

行政院環境保護署

102 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第三年—苯(a)駢芘與多 溴二苯醚污染整治與驗證技術開發） 期末報告

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位：國立中興大學／環境工程學系

計 畫 主 持 人：張書奇 教授

計 畫 執 行 期 間：101年12月10日起至

102年12月09日

中 華 民 國 102 年 12 月 印製

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

- ☒ 達成目標
- ☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）
- ☐ 實驗失敗
- ☐ 因故實驗中斷
- ☐ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

- 論文：☐已發表 ☐未發表之文稿 ☒撰寫中 ☐無
- 專利：☐已獲得 ☒申請中 ☐無
- 技轉：☐已技轉 ☒洽談中 ☐無
- 其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

3.1 學術卓越性：目前國際間尚無針對底泥苯(a)駢芘（benzo(a)pyrene, BaP）及多溴二苯醚（polybrominated diphenyl ethers, PBDEs）污染整治進行相關工程方案之可行性研究，本研究是首先嘗試針對受 BaP 及 PBDEs 污染底泥進行工程整治方案研究之計畫。由於本計畫完成回收研究、奈米複合材料製作、微流體晶片快速檢測，相對產出之研究結果在國內學術界與產業界絕對是獨一無二，且有機會超越國際間其他競爭團隊。

3.2 技術創新：本計畫之創新如下：目前全世界尚無任何研究是以食品級乳化液做為河川底泥當中 BaP 及 PBDEs 去除之相關研究；尚無任何研究嘗試以不穩定乳化液系統回收底泥中高油溶性污染物；尚無任何研究使用單一整治藥劑可同時有助於底泥中污染物回收與分解；也尚未見到將表面增強拉曼光譜應用於底泥中 PBDEs 之快速檢測。

3.3 社會影響：目前全世界仍無任何科技可在數小時之內移除並濃縮河川或是湖泊底泥當中之 BaP 與 PBDEs，本技術經證實可在 4 小時之內可有效移除 BaP、BDE47、BDE99 與 BDE209，此結果將造成國際間 BaP 及 PBDEs 污染底泥處理之重大衝擊。由於國際間並無相關之技術研發，因此本計畫所研發之乳化液產品、微量 BDE209 污染物之現地快速檢測技術及其衍生之技術服務具有極高之國際競爭力，預期可對國內相關產業提供實質技術提升，並對社會經濟具有正面貢獻。

行政院環境保護署計畫成果中英文摘要（簡要版）

一、中文計畫名稱：

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第三年－苯(a)駢芘與多溴二苯醚污染整治與驗證技術開發）

二、英文計畫名稱：

Remediation pilot study of the contaminated sediment in Er-Ren River (Year 3 - remediation and validation technology development for benzo(a)pyrene and polybrominated diphenylether contaminated sediments)

三、計畫編號：

EPA-102-

四、執行單位：

國立中興大學環境工程學系

五、計畫主持人（包括共同主持人）：

張書奇、余光昌、蔡利局、張譽鐘

六、執行開始時間：

101/12/10

七、執行結束時間：

102/12/09

八、報告完成日期：

102/11/28

九、報告總頁數：

100

十、使用語文：

中文

十一、報告電子檔名稱：

102C03.DOC

十二、報告電子檔格式：

WORD 2003

十三、中文摘要關鍵詞：

二仁溪、底泥、模場試驗、苯(a)駢芘、多溴二苯醚。

十四、英文摘要關鍵詞：

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

十五、中文摘要（簡要版）

河川底泥在生態系中扮演重要功能，一旦遭受持久性有機污染物（persistent

organic pollutants, POPs) 污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。近來本團隊進行二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析發現 PAHs 以苯(a)駢芘 (benzo(a)pyrene, BaP) 等五環類最高且超出指標上限值 10 倍；PBDEs 測值屢屢高居全國前三名，魚體脂質濃度更高居全國第一，污染程度在全世界名列前茅，此二者實有整治之必要。本計畫以 BaP 與 PBDEs 中相對濃度較高之 BDE-47、BDE-99 與 BDE209 為目標污染物，將食品級乳化液加入混合之後，進行油水分離回收，並以殘留之乳化液或是外加奈米過氧化鈣加速目標污染物之生物分解。依據本實驗室之先期研究結果顯示，在適當條件下之單次乳化液回收操作可回收 95%之 BDE 209，多次操作下應可快速降低目標污染物濃度。本計畫執行至今，已經完成初步之底泥採樣與分析，確認目前底泥中之 16 種主要 PAHs 之濃度分布以五環 PAHs 為主，其中 BaP 濃度介於 0.09-13.84 mg/kg 將作為模場試驗用底泥中 BaP 濃度高達 1.45 ± 0.60 mg/kg，已經超出我國現行管制辦法之上限值 1.34 mg/kg 與下限值 0.16 mg/kg。而 BDE-47、BDE-99 與 BDE209 之濃度為 20.87 ± 11.71 µg/kg、 27.63 ± 10.89 µg/kg 與 64.36 ± 29.29 µg/kg (mean±SD, n=5)，與國際文獻測值比較，顯然偏高。二仁溪底泥中 BaP 與 PBDEs 之乳化液回收效果均相當良好，BaP 單次可回收達 31.4%至 73.6%，BDE47、BDE-99 與 BDE209P 單次可回收分別可達 53.7%至 76.1%、47.5 至 91.4%與 10.4 至 61.8%。另外以現場底泥在未添加外來污染物情況下回收 PBDEs 發現乳化液可回收達 BDE209 達 92.7%。BaP 之生物降解最佳之組別為有加入乳化液之第 4 組 ($t_{1/2}=68.6$ 天)，最差者為自然回復組 ($t_{1/2}>462$ 天)。BDE47、BDE99 與 BDE209 之生物降解情況仍以 BDE209 最難降解，但有添加乳化液者之生物分解速率有明顯提升，自然回復組之在同時添加兩種污染物情況下之 BDE209 分解速率最高之情況有待進一步確認。表面增強拉曼光譜檢測 BDE209 部分以微流體晶片部分已經完成至少可有效檢測至 90 ppb 之技術，且有效線性範圍可至少達 4 個數量級。

十六、英文摘要（簡要版）：

River sediments play an imperative role in ecosystems. Once contaminated by persistent organic pollutants (POPs), the contaminant may enter human body or other organisms through food chains resulting adverse effects on human health and ecosystems. According to our recent sampling and analysis, the distribution of PAHs in Er-Ren River sediments has shifted from lower ring numbers to higher ring numbers and 5-ring PAHs seemed to be the most predominant ones. Further, the difficulty on confirming the remediation performance usually results from the heterogeneous distribution of high k_{ow} compounds in sediments. Thus, this research project is aimed to development removal

technology of PBDEs removal with target compounds BDE-47, BDE-99, and BDE209 and also a new technology to reliably quantification of BDE209 using surface-enhanced Raman scattering. Up to now, the data showed that the sediment we are going to conduct pilot test has been analyzed to have 1.45 ± 0.60 mg/kg (mean $\pm$ SD, n=5) of benzo(a)pyrene, which is higher than the regulated values, upper limit 1.34 mg/kg and lower limit 0.16 mg/kg. The BDE-47, BDE-99, and BDE209 in the same sediment samples were 20.87 ± 11.71 μ g/kg、 27.63 ± 10.89 μ g/kg, and 63.61 ± 29.71 μ g/kg, respectively. These values are also at the high end of most reported values in the literatures. The results of emulsion recovery of BaP and PBDEs are rather good. Single recovery operation can remove 31.4% to 73.6% of BaP, 53.7% to 76.1% of BDE47, 47.5 to 91.4% of BDE99, and 10.4 to 61.8% of BDE209. Without addition of any BaP or PBDEs, this emulsion recovery technology can remove aged BDE209 in the real sediment up to 92.7%. It seems that fresh BDE209 is harder to remove than aged BDE209 in the sediments. For the biodegradation of BaP, it is found that the 4th tank with emulsion addition achieved the highest removal with a half-life at 68.6 days and the natural recovery group exhibited a half-life longer than 462 days. In the bioremediation of PBDEs, BDE209 is the most difficult one to remove. The natural recovery group showed the best removal in BDE209 but needs to be identified by a repeat test. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) on microfluidic chip can rapidly detect BDE209 down to 90 ppb or lower concentration and the linear relationship is good for over 4 orders of magnitude.

（空白頁）

目次

報告大綱與執行摘要

第一章. 計畫緣起與目的-----1

第二章. 研究方法與過程-----17

第三章. 主要發現與結論-----29

第四章. 主要建議意見及未來或後續執行建議-----65

誌謝

參考文獻

附錄

圖 次

圖 1	多溴二苯醚（PBDEs）結構式之通式（ $x+y=1\sim 10$ ）	2
圖 2	年度河川底泥 PBDEs 同源物濃度分佈圖(田倩蓉 2008)	7
圖 3	本實驗室所製備之奈米乳化液之粒徑量測結果	8
圖 4	溴化鈉追蹤劑	8
圖 5	拉曼光譜儀示意圖	10
圖 6	SERS 示意圖	10
圖 7	209 種多氯聯苯同源物之理論計算拉曼光譜	11
圖 8	用於偵測百草枯農藥（paraquat）之微流體晶片與偵測所得訊號圖	12
圖 9	奈米銀顆粒包覆磁性奈米氧化鐵顆粒並於毛細管中進行 SERS 量測之信號增強情況(Jun, Noh et al. 2010).....	12
圖 10	以 Silant coupling agent 所完成之樹枝狀之奈米氧化鐵複合材料之 HR-TEM 影像與用以偵測結核桿菌用之奈米氧化鐵與抗體結合之複合體示意圖	12
圖 11	產生微水珠之生物晶片及所產生之微水珠之光學顯微鏡影像	13
圖 12	本計畫執行架構圖	18
圖 13	底泥污染整治之技術關聯圖	18
圖 14	模場試驗地點	21
圖 15	光微影製程基本步驟	25
圖 16	軟微影製程步驟	26
圖 17	二仁溪沿岸底泥中 16 種多環芳香烴濃度	33
圖 18	底泥中不同濃度之腐植酸情況下經乳化液移除之 BDE209 殘留率	36
圖 19	於燒杯中(a)及微通道(b)中進行銀鏡反應之成品	37
圖 20	已完成表面改質之氧化鐵奈米顆粒	37
圖 21	不同條件下完成之成品之 TEM 觀察結果	38
圖 22	XRD 之結果， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{Ag(a)}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES(b)}$	39
圖 23	以微流體 SERS 檢測 BDE209 之結果	40
圖 24	以 SERS 檢測 BDE209 之結果	41
圖 25	本計畫之技術於實場應用之示意圖	42
圖 26	模場試驗注入之乳化液粒徑分佈圖	42
圖 27	模場試驗注入之乳化液之位相差光學顯微鏡影像圖	43
圖 28	底泥上方溫度量測記錄圖	45
圖 29	底泥中溫度量測記錄圖	46
圖 30	底泥上方 pH 值量測記錄圖	47
圖 31	底泥中 pH 值量測記錄圖	48

圖 32 底泥上方 DO 量測記錄圖	49
圖 33 底泥中 DO 量測記錄圖	50
圖 34 底泥上方 ORP 量測記錄圖	51
圖 35 底泥中 ORP 量測記錄圖	52
圖 36 模場試驗設施之外觀圖	53
圖 37 模場試驗設施內部槽池配置圖	53
圖 38 BaP 之乳化液回收之去除率與污染物添加情況	54
圖 39 萘隨時間降解趨勢圖 (第二年計畫成果).....	55
圖 40 BaP 隨時間降解趨勢圖 (第三年計畫成果)	55
圖 41 以乳化液回收 PBDEs 結果	58
圖 42 PBDEs 隨時間降解趨勢圖	60

表 次

表 1	市售之多溴二苯醚（PBDEs）成分(Darnerud, Eriksen et al. 2001).....	2
表 2	沈積物中總 PBDEs（不含 BDE 209）與 BDE 209 濃度分布（單位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）	4
表 3	BaP 與 PBDEs 之物理化學特性	5
表 4	依據逸度模式 Fugacity modeling Level III 之模擬結果(CEPA 2006)	6
表 5	特定氯化有機物之物理化學特性(Kwon, Yang et al. 2006).....	7
表 6	微水珠產生方法比較（張書奇實驗室提供）	13
表 7	本計畫模場試驗組別	23
表 8	BDE-99 運作許可申請之時程表	29
表 9	本計畫工作項目完成進度表	30
表 10	本計畫之採樣日期與分析進度	31
表 11	本計畫之樣品處理與分析所參照之方法	32
表 12	本計畫後期針對 8 座橋樑上游測底泥採樣之座標	32
表 13	二仁溪與三爺溪沿岸底泥中法規規範之 16 種芳香烴類濃度（ mg/kg ）	34
表 14	充分混合底泥中之 BaP、BDE-47、BDE-99 與 BDE209 之濃度值	35
表 15	BDE209 之半生期 $t_{1/2}$ 比較	36
表 16	BaP 之乳化液回收結果	54
表 17	BaP 之一階生物降解常數 K 與推估之半生期 $t_{1/2}$	56
表 18	BDE209 在不同溶劑系統中之溶解度	57
表 19	PBDEs 之一階生物降解常數 $K(\text{day}^{-1})$ 與推估之半生期 $t_{1/2}(\text{day})$	59
表 20	近程建議意見及未來或後續執行建議	65
表 21	中長程建議意見及未來或後續執行建議	66

附 錄 次

- 附錄一 二仁溪沿岸底泥中 16 種多環芳香烴之檢測原始資料
- 附錄二 Bap 與 PPBDEs 之檢測原始資料
- 附錄三 本計畫之品保品管作業程序
- 附錄四 本計畫發表於 2013 年第十屆環境保護與奈米科技學術研討會論文摘要
- 附錄五 本計畫發表於 2013 年第一屆新興污染物學術研討會論文摘要
- 附錄六 本計畫發表於 2013 年第 25 屆環工年會論文摘要
- 附錄七 本計畫申請書及期中報告審查意見回覆表

(空白頁)

報告大綱

本報告為執行行政院環境保護署 102 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫項下之二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第三年—苯(a)駢芘與多溴二苯醚污染整治與驗證技術開發）之期末報告，本報告以下分為計畫成果摘要（詳細版）與計畫報告本文兩大部分。計畫報告本文下分五章說明，分別為計畫緣起與目的、文獻回顧、研究方法與過程、主要發現與結論、主要建議意見及未來或後續執行建議，於第五章之後為誌謝、參考文獻與附錄。

計畫成果摘要（詳細版）

計畫名稱：二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第三年—苯(a)駢芘與多溴二苯醚污染整治與驗證技術開發）

計畫編號：

計畫執行單位：國立中興大學環境工程學系

計畫主持人(包括協同主持人)：張書奇、余光昌、蔡利局、張譽鐘

計畫期程：101 年 12 月 10 日至 102 年 12 月 09 日

計畫經費：新台幣 2,600,000 元

摘 要

河川底泥在生態系中扮演重要功能，一旦遭受持久性有機污染物（persistent organic pollutants, POPs）污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。近來本團隊進行二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析發現 PAHs 以苯(a)駢芘（benzo(a)pyrene, BaP）等五環類最高且超出指標上限值 10 倍；PBDEs 測值屢屢高居全國前三名，魚體脂質濃度更高居全國第一，污染程度在全世界名列前茅，此二者實有整治之必要。本計畫以 BaP 與 PBDEs 中相對濃度較高之 BDE-47、BDE-99 與 BDE209 為目標污染物，將食品級乳化液加入混合之後，進行油水分離回收，並以殘留之乳化液或是外加奈米過氧化鈣加速目標污染物之生物分解。依據本實驗室之先期研究結果顯示，在適當條件下之單次乳化液回收操作可回收 95%之 BDE 209，多次操作下應可快速降低目標污染物濃度。本計畫執行至今，已經完成初步之底泥採樣與分析，確認目前底泥中之 16 種主要 PAHs 之濃度分布以五環 PAHs 為主，其中 BaP 濃度介於 0.09-13.84 mg/kg 將作為模場試驗用底泥中 BaP 濃度高達 1.45 ± 0.60 mg/kg，已經超出我國現行管制辦法之上限值 1.34 mg/kg 與下限值 0.16 mg/kg。而 BDE-47、BDE-99 與 BDE209 之濃度為 20.87 ± 11.71 µg/kg、 27.63 ± 10.89 µg/kg 與 64.36 ± 29.29 µg/kg（mean±SD, n=5），與國際文獻測值比較，顯然偏高。二仁溪底泥中 BaP 與 PBDEs 之乳化液回收效果均相當良好，BaP 單次可回收達 31.4%至 73.6%，BDE47、BDE-99 與 BDE209P 單次可回收分別可達 53.7%至 76.1%、47.5 至 91.4%與 10.4 至 61.8%。另外以現場底泥在未添加外來污染物情況下回收 PBDEs 發現乳化液可回收 BDE209 達 92.7%。BaP 之生物降解最

佳之組別為有加入乳化液之第 4 組 ($t_{1/2}=68.6$ 天)，最差者為自然回復組 ($t_{1/2}>462$ 天)。BDE47、BDE99 與 BDE209 之生物降解情況仍以 BDE209 最難降解，但有添加乳化液者之生物分解速率有明顯提升，自然回復組在同時添加兩種污染物情況下之 BDE209 分解速率最高之情況有待進一步確認。表面增強拉曼光譜檢測 BDE209 部分以氧化鐵奈米顆粒進行快速檢測部分目前仍在進行中；但微流體晶片部分已經完成至少可有效檢測 90 ppb 之技術，且有效線性範圍可至少達 4 個數量級。本計畫執行至今已經三年，已經可以確定現地底泥中具有高 K_{ow} 之污染物可以用乳化液先行回收至相對較低濃度再持續進行生物分解是一項高度可行之整治工法。

Abstract

River sediments play an imperative role in ecosystems. Once contaminated by persistent organic pollutants (POPs), the contaminant may enter human body or other organisms through food chains resulting adverse effects on human health and ecosystems. According to our recent sampling and analysis, the distribution of PAHs in Er-Ren River sediments has shifted from lower ring numbers to higher ring numbers and 5-ring PAHs seemed to be the most predominant ones. Further, the difficulty on confirming the remediation performance usually results from the heterogeneous distribution of high k_{ow} compounds in sediments. Thus, this research project is aimed to development removal technology of PBDEs removal with target compounds BDE-47, BDE-99, and BDE209 and also a new technology to reliably quantification of BDE209 using surface-enhanced Raman scattering. Up to now, the data showed that the sediment we are going to conduct pilot test has been analyzed to have 1.45 ± 0.60 mg/kg (mean $\pm$ SD, n=5) of benzo(a)pyrene, which is higher than the regulated values, upper limit 1.34 mg/kg and lower limit 0.16 mg/kg. The BDE-47, BDE-99, and BDE209 in the same sediment samples were 20.87 ± 11.71 μ g/kg、 $27.63\pm$ $\square$ 10.89 μ g/kg, and 64.36 ± 29.29 μ g/kg (mean $\pm$ SD, n=5), respectively. These values are also at the high end of most reported values in the literatures. The results of emulsion recovery of BaP and PBDEs are rather good. Single recovery operation can remove 31.4% to 73.6% of BaP, 53.7% to 76.1% of BDE47, 47.5 to 91.4% of BDE99, and 10.4 to 61.8% of BDE209. Without addition of any BaP or PBDEs, this emulsion recovery technology can remove aged BDE209 in the real sediment up to 92.7%. It seems that fresh BDE209 is harder

to remove that aged BDE209 in the sediments. For the biodegradation of BaP, it is found that the 4th tank with emulsion addition achieved the highest removal with a half-life at 68.6days and the natural recovery group exhibited a half-live longer than 462 days. In the bioremediation of PBDEs, BDE209 is the most difficult one to remove. The natural recovery group showed the best removal in BDE209 but need to be identified by a repeat test. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) test for magnetic nanoparticle has not reached a final conclusion yet but microfluidic SERS has achieved very good advancement. Now, the microfluidic SERS can rapidly detect BDE209 down to 90 ppb or lower concentration and the linear relationship is good for over 4 orders of magnitude. This research project has already lasted for 3 years and it has been confirmed that coupling emulsion recovery and enhanced bioremediation by residual emulsion is a highly feasible remediation technology for high K_{ow} contaminants in sediments.

一、前言

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物與底棲生物棲地、魚類覓食與繁衍場所、涉水禽類覓食地等，一旦遭受持久性有機污染物（persistent organic pollutants, POPs）污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。我國行政院環境保護署業於今（2012）年初發布施行「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，將 POPs 名單中之含氯有機農藥、多環芳香烴（polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs）、多氯聯苯（polychlorinated biphenyls, PCBs）與戴奧辛（polychlorinated dibenzo-p-dioxins）等 POPs 納入管制，但同為 POPs 之多溴二苯醚（polybrominated diphenyl ethers, PBDEs）尚未納入。以我國污染嚴重之二仁溪為例，戴奧辛濃度未達管制標準；農藥除毒殺芬測值偶爾超過下限值外，其他測值偏低；PAHs 與 PCBs 已有部分污染物明顯超過指標上限值，近來本團隊進行二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析發現 PAHs 已經不再以萘濃度最高，而是苯(a)駢芘（benzo(a)pyrene, BaP）等五環類最高且超出指標上限值 10 倍；PBDEs 測值屢屢高居全國前三名，魚體脂質濃度更高居全國第一，污染程度在全世界名列前茅，此二者實有整治之必要。二仁溪底泥中 PAHs 之萘與 Aroclor 1242 業經本團隊試驗證實可有效降解；Aroclor 1254 正進行試驗中，初步結果顯示可有效降解。然而，BaP 與 PBDEs 在底泥中之回收與整治技術卻是付之闕如。國際間 PBDEs 之處理技術主要以水相 PBDEs 為對象，如光分解或是加入還原劑，但底泥透光率低且成分複雜，恐均不適用；BaP 與 PBDEs 在厭氧環境下（如底泥）生物降解半衰期估計在 2 年以上，對高濃度污染恐緩不濟急。本計畫提出以 BaP 與 PBDEs 中相對濃度較高之 BDE 47、BDE 99 與 BDE 209 為目標污染物，將食品級乳化液加入混合之後，進行油水分離回收，並以殘留之乳化液或是外加奈米過氧化鈣加速目標污染物之生物分解。依據本實驗室之先期研究結果顯示，在適當條件下之單次乳化液回收操作可回收 95%之 BDE 209，多次操作下應可快速降低目標污染物濃度。此外，模場試驗中發現採樣分析數據有跳動之情形，雖然以多管柱採樣分析，仍難縮小誤差且曠日廢時，故本計畫將引進國際間正極力發展之表面增強拉曼光譜（surface-enhanced Raman scattering, SERS）檢測技術，發展適合台灣底泥之基質並結合本實驗室微流體晶片製造能力與奈米氧化鐵改質能力，開發即時高靈敏度之目標 PBDEs 檢測技術。預期本計畫將完成至少 2 項低成本高效益之底泥中 POPs（以 BaP、BDE 47、BDE 99 與 BDE 209 為目標物）回收降解整

治技術與驗證技術開發，有效促進產業技術提升，改善底泥品質及維護國人健康，並且可提供政策方針擬訂之參考。

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

二、研究方法

2.1 現地採樣分析及菌群培養：由於此次進行試驗之項目主要為 BaP 與 PBSEs，必須針對 BaP、BDE 47、BDE 99 與 BDE 209 進行現場底泥之採樣分析，預計將針對污染較為嚴重之二層行橋、永寧橋、匯流處、匯流處下游、南荳橋上游與南荳橋下游進行較密集之採樣，預計採集 6 樣品進行分析。在確認該處之 PBDEs 濃度較高處將進行底泥中微生物增生培養並將其植入後續進行試驗之底泥中。BaP 之分解菌群也將以同樣方式進行。厭氧菌群採集與儲存過程均與空氣中之氧氣隔絕。底泥微生物在厭氧環境下經馴化增殖培養處理後，作為脫氯實驗之微生物來源，目前處理方式如下：於厭氧操作箱內取 400 ml 底泥放入含 400 ml 厭氧培養基的血清瓶（容量 1 L）中，在 30°C 恆溫培養箱靜置培養，分組定期加入三種 PBDEs 或 BaP，使濃度分別達 1 ppm 及 10 ppm。在 30°C 恆溫培養箱靜置培養，每隔兩週再次加入可達相同濃度的 PBDEs 或 BaP。經馴化增殖培養混合菌經 1-2 個月之馴化培養後，自馴化增殖培養菌液取出 5 ml 之懸浮混合液，放入含 45 ml 培養基的血清瓶（容量 120ml）中，控制組則不加入混合菌液而以 5 ml 已滅菌之培養基取代，分別加入先前馴化時所添加的目標污染物，使濃度分別為 5 mg kg⁻¹及 50 mg kg⁻¹（相當於文獻資料中相對較高值）。所有程序皆在厭氧條件下操作，將分為四個不同濃度之奈米乳化液添加量 1%、0.1%，0.01%（奈米乳化液質量對總質量）進行。添加完成後，密封容器並於 30°C 溫度下靜

置培養（因河川底泥除表面 3-5 公分有經常性擾動外，較深層者均無擾動之可能），另一組將添加乳化液進行厭氧培養。好氧菌群之培養，則無需在厭氧箱中操作，且可以不必添加乳化液，使菌群以 BaP 與 PBDEs 為碳源。

2.2 復育材料製備

2.2.1 奈米乳化液配製：所有奈米乳化液之原液都是以去離子水、植物油及界面活性劑配製而成。測試前，所有原液稀釋 20 倍再進行測試。界面活性劑為食品級之 Tween 20, Tween 80 與 Span 80。油相為植物油，水相為中興大學環工系自行製造之去離子水。所有原液都以相反轉法（phase-inversion method）在不同加熱與降溫條件下製備而得（張書奇等, 2007）。奈米油顆粒之尺寸是以 Zetasizer® Nano ZS（Malvern Instruments, Worcestershire, UK）量測而得，水與植物油之折射指數分別設定為 1.330 及 1.460。

2.2.2 奈米氧化鐵製備：製備奈米氧化鐵的方法為共沈澱法，共沈澱法主要是將 FeCl_3 以及 FeCl_2 水溶液依 2:1 的比例加以混合，接著將混合好 FeCl_3 、 FeCl_2 以及 NaOH 之水溶液置入超音波震盪機，以 80°C 震盪 30 分鐘後取出待溫度降至室溫，以純水清洗三至四次，最後再以真空乾燥機加以乾燥，製備出 Fe_3O_4 奈米顆粒。本研究所製備之 Fe_3O_4 奈米粉體經過穿透式電子顯微鏡（TEM）的觀測後，其粒徑約為 1 至 3 nm。

2.2.3 奈米過氧化鈣製備：本研究修改文獻中奈米過氧化鈣之製備方法，將 3 g CaCl_2 加入 30 mL 之去離子水、15 mL 氨水溶液（1 M）與 120 ml polyethylene glycol 200 (PEG 200) 中，混合均勻後加入 H_2O_2 (30%) 15 mL 以控溫 40°C 混合 2 小時，溶液顏色會從無色漸漸轉變成黃色 ($\text{pH} \approx 9$)，接著利用濃度 1 N 之 NaOH 使溶液之 pH 值上升至 11.5 產生 CaO_2 沉澱，沉澱後的 CaO_2 以過濾的方式用 1 N 之 NaOH 清洗三次後，再以去離子水清洗三次。目前，本實驗室已經基於此文獻方法發展出自有配方，可確保所配製之過氧化鈣為食品級。

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

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

2.3.2. 現場操作維護與復原：本計畫現場操作分為四組不同操作條件，即自然回

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

2.4. 採樣與量測頻率：將於試驗剛開始前與開始後每 4 週進行一次採樣，送計畫主持人張書奇實驗室進行 BaP、BDE-47、BDE-99 與 BDE209 檢測分析。平日現場之操作維護項目包括查驗設施之完整性，並固定檢測試驗設施內及其上下游之水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位、現場天氣等基本資料並詳實紀錄之，並且維持固定之工作日誌，此部份之工作將由協同計畫主持人余光昌與蔡利局教授與其兩位兼任研究助理負責進行。此外，預計每 4 週由興大環工派員（專任助理）進行各不同試驗區塊之底泥採樣並進行檢測分析，以確認模場試驗場址中三項主要污染標的之降解與移除情形。期中與期末將針對各槽進行較顯著降解物之 GC-MS 定性分析。

2.5. 採樣分析報告：底泥採樣分析：以下將針對底泥採樣頻率與方法、PBDEs 與 PAHs 之濃度監測分析、重金屬檢測分別說明之。

2.5.1 底泥採樣與分析方法：如前所述，除於試驗初開始及結束前進行底泥採樣之外，每 2-4 週將另外針對四種不同實驗組合進行採樣，將依據行政院環境保護署底泥採樣方法（NIEA S104.30C）進行底泥表面以下 0-15 公分之採樣。因模場試驗之面積有限，採樣工具將以張書奇實驗室所自行組裝之管柱採樣器進行，以避免因多次採樣造成底泥過度擾動情況。每次將於每個試驗組合中至少取樣 3 個管柱樣品進行分析。

2.5.2 分析方法：因本研究將檢驗樣品中 PAHs 之濃度，須先進行萃取步驟後再經適當淨化、濃縮等處理，再以氣相層析儀分析其濃度，步驟簡述如下。取均勻混合之濕基底泥樣品以高壓溶劑快速萃取儀（Speed Extractor, BÜCHI E-916）進行萃取，萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑（50:50 v/v），萃取溫度為 100°C，萃取前加入內標準品作為回收率測定。PBDEs 樣品萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑（75：25, v/v），萃取溫度為 100°C，靜態萃取 13 分鐘，動態萃取 2 分鐘，萃取循環為兩次，萃取前加入內標準品作為回收率測定。針對底泥之處理，應去除硫元素之干擾，因為上述萃取步驟會將硫元素也一同萃取出來，而硫元素會嚴重干擾氣相色層分析儀電子捕捉檢測器（GC-ECD）分析。硫元素之去除將以銅粉進行反應，混合 1 分鐘後分離萃取液與銅粉，並將萃取液移至乾淨的樣品瓶。完成去除元素硫之後，必須再進行清理步驟，此步驟在於去除樣品中可能存在之生物性巨分子（biological macromolecule）、磷脂及色素等，因為這些生物性分子仍可能干擾分析結果，此步驟通常以加入高濃度之硫酸達成，但並不適用於仍具有低反應性之 PAHs，較佳之處理方法為管柱層析法（column chromatography），此方法使用鋁化物與矽化物之凝膠進行層析。經過上述步驟處理之萃取液注入 GC-ECD（PerkinElmer Clarus580）分析 PBDEs 濃度，主要參考環境檢驗所公告（NIEA T506.30B）之方法；使用之分離管柱為 DB-5HT (15 m×0.25 mm 0.1 µm film)，以 99.999%之高純度氮氣做為載流氣體，注射口溫度為 310°C，偵測器溫度為 340°C，烘箱升溫程序為初始溫度 150°C 維持 0.5 分鐘，接著以每分鐘 25°C 之升溫速率升溫至末溫 320°C 維持 5 分鐘，氣體流速為每分鐘 7.0 mL。BaP 之檢測方法則以 GC-FID 分析，使用管柱為 J&W DB-5（60m×0.25mm, 0.25 µm），管柱流量為 40 cm/s，注射口與偵測器溫度為 290°C 與 300°C，烘箱升溫程序為初始溫度 65°C 維持 2 分鐘，接著以每分鐘 25°C 升溫至 140°C，再以每分鐘 6°C 升溫至 310°C，終溫維持在 310°C 下 10 分鐘。

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

2.6.1 微流體晶片製造：分光微影製程及軟微影製程

2.6.1.1 所謂的光微影製程，簡單的說就是希望將設計好的線路圖形，完整且精

確地複製到晶圓上。首先需將設計好的圖形製作成光罩（Photo mask），應用光學成像的原理，將圖形投影至晶圓上。由光源發出的光，只有經過光罩透明區域的部分可以繼續通過透鏡，而成像在晶圓表面。晶圓表面事先需經清潔處理，再塗抹上類似底片功能的感光化學物質，稱為光阻劑（Photoresist）。通過光罩及透鏡的光線會與光阻劑產生反應，通常我們稱此步驟為曝光。曝光後的晶圓需再經顯影（Development）步驟，以化學方式處理晶圓上曝光與未曝光的光阻劑，即可將光罩上的圖形完整地轉移到晶片上。

2.6.1.2 軟微影製程：本研究以疏水性矽膠類的聚二甲基矽氧烷（Polydimethylsiloxane, PDMS）為製作品片之材料，PDMS 為一聚矽氧烷類高分子聚合物，其為透明無色之軟性材料，由於表面沒有任何親水基，因此其表面性質為疏水性，與水之接觸角為 94° ，當進行完氧氣電漿表面改質後水與表面之接觸角降低至 45° 之下。結合氧氣電漿將 PDMS 表面改質為親水性，再與玻片接合，完成微流體生物晶片之製作（Winnie et al., 2005）。

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

三、結果與討論

本試驗自 2012 年 12 月中得知獲得補助，即立刻提出依計畫進度自 2013 年 1 月中完成模場試驗設施，但因為採購 BDE-99 之過程延宕，故將於 2013 年 5 月中進行模場試驗，以下針對已執行部分，分節簡述之。

3.1 初期現地底泥採樣分析結果：本計畫已經針對二層行橋北岸、永寧橋西岸、匯流處西岸、匯流處下游北岸、南荳橋上游北岸以及南荳橋下游北岸進行底泥採樣並分析，底泥中之多環芳香烴已經由歷史文獻中之萘（naphthalene）與螢蒽（fluoranthene 或稱苯駢芴）為主之情況轉變為以五環及六環為主之情況。其中應當注意的是三環之芴（Aceaphthene）與芴（Fluorene），兩者屬於三環之

芳香烴但其濃度普遍仍高，可能是三爺溪沿岸仍有新排放之源頭存在。法規規範之 16 種多環芳香烴均已經超過指標之下限值，而超過指標上限值者有芴（Aceaphthene）、芴（Fluorene）、屈（Chrysene）、苯(b)苯駢芴（Benzo(b)fluoranthene）、苯(k)苯駢芴（Benzo(k)fluoranthene）、苯(a)駢芴（Benzo(a)pyrene）、茛(1,2,3-cd)芴（Indeno(1,2,3-cd)pyrene）、二苯(a,h)駢蒽（Dibenzo(a,h)anthracene）與苯(g,h,i)芴（Benzo(g,h,i)perylene）共 9 種。若依據各採樣點之原始數據與品質指標上限值比較，可發現匯流處之樣品中除萘（naphthalene）與芴烯（Acenaphthylene）之外，其餘 14 種多環芳香烴均超過上限值，為所有樣品污染濃度超過標準最多者，而且匯流處也是總多環芳香烴濃度（total PAHs）最高者，永寧橋次之。

3.2 實驗室中以雙層乳化液回收 BDE209 測試結果：為了解乳化液在底泥中進行回收 BDE209 之效率，遂先進行在無離子強度下不同腐植酸濃度對回收率之影響之實驗，結果顯示中低濃度之腐植酸實際有助於 BDE209 之回收。在 50%海水鹽度下，更有助於回收 BDE209，單次操作下即可回收 90 至 95%以上，耗時約 0.45 小時。與文獻中相關研究比較可知本技術之效率已經可在國際間名列前茅。

3.3 實驗室中以雙層乳化液進行生物降解測試結果：為了解上述乳化液在回收作業完成後殘存於底泥中之乳化液對於 BDE209 之厭氧生物分解之效果，故繼續進行實驗室中以已經馴養完成之二仁溪菌群植入裝有固定濃度 BDE209、殘餘乳化液與底泥樣品之血清瓶中，在不同之腐植酸添加量下進行試驗。比較添加乳化液之實驗組之平均一階反應常數與未添加乳化液之對照組之平均一階反應常數，前者為後者之 2.39 倍；若是比較各別腐植酸添加量下有乳化液與無乳化液反應常數可得 0、65、650 與 6500ppm 之腐植酸濃度下，兩組差異分別為 3.44、2.05、2.58 與 1.85 倍之差異。

3.4 表面增強拉曼光譜 SERS 試驗：本計畫已經成功地製備出包覆 APTES 的奈米氧化鐵，其厚度約為 2.8 nm；並且成功地植接銀奈米顆粒於複合材表面，並可利用不同反應時間控制銀奈米顆粒生長大小以及密度，本研究之奈米複合材料同時具有磁性與 SERS 特性，且分析單一樣品僅需 30 秒，與傳統分析方法比較，具有快速分析之優勢。微流體 SERS 研究之初步結論為銀鏡反應可以微流體晶片方式進行，且可控制其形成之分布密度；流入微流體晶片中之 BDE209 可有效

吸附於微通道表面；銀奈米顆粒可以有效增強拉曼光譜訊號；目前偵測極限已經可達到 90 ppb 且其線性關係可達 4 個數量級（4 orders of magnitude）。

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

3.6 乳化液回收：原預計使用之奈米乳化液過於穩定無法有效破乳化，故另行開發極為不穩定之乳化液配方，此乳化液主要粒徑有兩個波峰，平均粒徑為 379.6 nm。BaP 之乳化液回收部分以僅添加 PBDEs 者之去除率明顯較佳（平均達 73.6%），兩者均添加者（平均 31.4%）與僅添加 BaP（平均 40.2%）較差。推論其可能原因為乳化液較難回收新添加之 BDE209 而相對地有益於 BaP 之回收所致。PBDEs 之乳化液回收部分：僅添加 BaP 有助於原本即存在於底泥中之 BDE47 與 BDE99 之回收，但對 BDE209 回收似乎有明顯負面效果；因原始底泥中已經含有 PBDEs，外加之 PBDEs 對乳化液有不同之接觸機會與再分布能力，似乎溶於水相之 BDE47 與 BDE99 在這方面較 BDE209 佔優勢；僅添加 PBDEs 時，乳化液所回收的似乎是外加之 BDE47 與 BDE99 以及原本即存在於底泥中之 BDE209；兩者均添加時，大幅提高 BDE209 之回收率，但仍不如原本即存在於底泥中之 BDE209 容易回收；兩者均添加時，也可提高 BDE47 之回收率，但對 BDE99 之影響不明確。

3.7 生物降解部份：上年度計畫中蔡之自然回復生物降解常數平均值為 0.0111 day^{-1} 而 $t_{1/2}$ 為 62.4 day；本計畫之 BaP 之自然回復降解常數平均值為 $<0.0015 \text{ day}^{-1}$ （三槽中僅有一槽中有數據）而 $t_{1/2}$ 為 $>462.1 \text{ day}$ ，BaP 之數據與文獻相吻合且明顯較蔡更難降解。若依此降解常數推估 BaP 起始濃度為 16.38 mg/kg（見表 13 之永寧橋旁之底泥中濃度值），在自然回復情況下，至少需要 1,669 年與 3,086 年方能達到目前底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法之上限值與下限值；若以單純加入乳化液後之降解促進效果約可縮短復育時間達 6.7 倍，若加上先以乳化液回收方式進行可去除約 51.4%，則可進一步縮短時間達 9.5 倍；若是純

粹以 4 小時進行回收作業乙次，則可於 0.6 及 1.11 年達成上限值與下限值。PBDEs 之生物降解部分：自然回復在有外來同時添加 PBDEs 與 BaP 之情況下，方能進行生物降解；BDE209 在即使已經添加乳化液知況下仍較 BDE47 及 BDE99 難以降解；有添加乳化液之組別的確有生物降解增強之情況，顯示添加乳化液仍有助於 PBDEs 之降解。

四、結論

本計畫執行至今，確認目前底泥中之 16 種主要 PAHs 之濃度分布以五環 PAHs 為主，其中 BaP 濃度介於 0.09-13.84 mg/kg 將作為模場試驗用底泥中 BaP 濃度高達 1.45 ± 0.60 mg/kg，已經超出我國現行管制辦法之上限值 1.34 mg/kg 與下限值 0.16 mg/kg。而 BDE-47、BDE-99 與 BDE209 之濃度為 20.87 ± 11.71 $\mu\text{g/kg}$ 、 27.63 ± 10.89 $\mu\text{g/kg}$ 與 64.36 ± 29.29 $\mu\text{g/kg}$ (mean $\pm$ SD, n=5)，與國際文獻測值比較，顯然偏高。二仁溪底泥中 BaP 與 PBDEs 之乳化液回收效果均相當良好，BaP 單次可回收達 31.4%至 73.6%，BDE47、BDE-99 與 BDE209P 單次可回收分別可達 53.7%至 76.1%、47.5 至 91.4%與 10.4 至 61.8%。另外以現場底泥在未添加外來污染物情況下回收 PBDEs 發現乳化液可回收達 BDE209 達 92.7%。BaP 之生物降解最佳之組別為有加入乳化液之第 4 組 ($t_{1/2}$ =68.6 天)，最差者為自然回復組 ($t_{1/2}$ >462 天)。BDE47、BDE99 與 BDE209 之生物降解情況仍以 BDE209 最難降解，但有添加乳化液者之生物分解速率有明顯提升，自然回復組之在同時添加兩種污染物情況下之 BDE209 分解速率最高之情況有待進一步確認。表面增強拉曼光譜檢測 BDE209 部分以氧化鐵奈米顆粒進行快速檢測部分目前仍在進行中；但微流體晶片部分已經完成至少可有效檢測 90 ppb 之技術，且有效線性範圍可至少達 4 個數量級。

五、建議事項

模場試驗計畫有許多不確定因素必須克服，建議將來進行更大規模之河川底泥實際整治之計畫可給予較長之計畫時間進行河川實際底泥採樣與底泥深度探測之時間，並建議應針對法規中已規範之塑化劑類污染物進行模場整治試驗與快速檢測之技術研發，並可結合環境鑑識學與地質統計學相關研究人員專長，以有效掌握污染物於底泥中之濃度、深度及位置。方能有效估算整治經費與期程。詳細之建議事項請參閱成果報告。

(空白頁)

第一章. 計畫緣起與目的

章節摘要：本章主要針對計畫之背景以及整體計畫目的進行說明，共分為河川底泥重要性、污染現況、計畫目標污染物、計畫主要方法與計畫經費期程進行說明。

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物與底棲生物棲地、魚類覓食與繁衍場所、涉水禽類覓食地等，一旦遭受持久性有機污染物（persistent organic pollutants, POPs）之污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態損害。我國河川底泥之污染由於 60 與 70 年代工業迅速發展，環保法規尚未齊備，多種污染物經由未處理之廢水直接排入河川中，這些化學物質中有許多是比重較重且溶解度低之非水相液體（DNAPLs），可持久地存在於河川、湖泊與水庫之底泥中，經大雨沖刷揚起後流入中下游與河口處，豐富之浮游生物聚集覓食，經由食物鏈，造成迴游生物與養殖魚貝類暴露於高濃度 POPs 之底泥與水體中，其中具有生物累積性質之污染物，則經由食物鏈，最終造成人體健康風險與生態系之毒害。

以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，POPs 中之戴奧辛之檢測濃度未達管制標準；農藥除毒殺芬測值偶爾超過下限值外，其他測值均偏低；PAHs 與 PCBs 已有部分污染物明顯超過指標上限值；近來本團隊進行二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析發現 PAHs 已經不再以萘濃度最高，而是苯(a)駢芘（Benzo(a)pyrene, BaP）等五環類最高且超出指標上限值 10 倍以上；PBDEs 在二仁溪底泥測值屢屢高居全國前三名，魚體脂質濃度更高居全國第一，在全世界名列前茅。以上污染物中，PAHs 之萘與 PCBs 之 Aroclor 1242 業經本團隊在實驗室及模場試驗證實可有效降解；Aroclor 1254 目前正進行試驗中，初步結果顯示也可有效降解，但相對降解程度不如 Aroclor 1242；但 BaP 與 PBDEs 在底泥中之整治與回收技術付之闕如。國際間 PBDEs 之處理技術主要以水中 PBDEs 為對象，如光分解或是加入還原劑，但底泥透光率低且成分複雜，恐均不適用；BaP 與 PBDEs 厭氧生物降解半生期在 1 年以上，對高濃度污染恐緩不濟急。

多溴二苯醚（Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs）屬於新興污染物

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

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

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

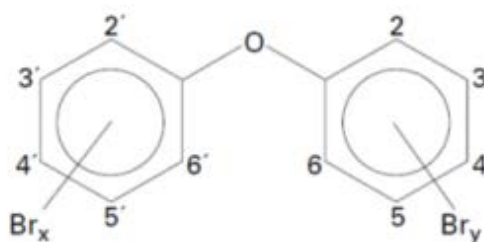


圖1 多溴二苯醚（PBDEs）結構式之通式（ $x+y=1\sim10$ ）

PBDEs 主要用途為阻燃劑，可降低材料易燃性及降低起火後之火勢蔓延速度，經歷史資料統計，PBDEs 確實有效降低火災引起之生命財產損失(Vonderheide 2009)。在工業製程上，PBDEs 加入方式有兩種，反應性 PBDEs 通常在材料聚合過程中加入（形成共價鍵），而添加性 PBDEs 是在聚合之後添加（未形成共價鍵）。PBDEs 可存在於塑膠製品、紡織品、電纜、電氣絕緣材料、電子電機連結器及其他日用品中(Ward, Mohapatra et al. 2008)，這些物質在使用期間或棄置後，均可釋放至環境中。目前 PBDEs 已被美國環境保護署正式列入新興污染物名單中，其毒性雖然不屬於極高毒性（一般而言，其 $LD_{50}>1g/kg$ body weight）(Moeller 2005)，但因具有致畸胎性、內分泌干擾能力（甲狀腺、性腺等）、致癌性、神經發展毒性(McDonald 2002)及高度之生物累積性，在環境中不易分解，故獲得國際間高度重

視。BaP 主要在有機物之不完全燃燒下產生，也在許多工業製程中產生。BaP 循食物鏈進入人體後，可與 DNA 形成 BaP-DNA 加合物，造成 DNA 複製錯誤，據信與多種癌症形成有關。此外，BaP 主要之健康風險在於 BaP 在生物體內之代謝物形成，可持久影響免疫系統發展，在懷孕期間之暴露可影響子代之繁衍能力等。

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

就其環境宿命而言，PBDEs 具有相當高之辛醇-水分布係數 (Octanol-Water Partition Coefficient, K_{ow} ，見表 3)，故具有高度之親油性與疏水性，不易揮發（蒸氣壓甚低），在水中之溶解度甚低，容易蓄積在生物性顆粒（如廢水生物污泥）或是水域之底泥中。居家用品可能於使用中即釋放 PBDEs 外，另一可能是經由垃圾收集之後，經焚化或掩埋過程中，從煙道氣中釋出或是垃圾滲出水中流出。焚化煙道氣理應是 PBDEs 進入大氣環境中主要途徑(Darnerud, Eriksen et al. 2001)，但經實驗室焚化研究發現，焚化可分解 99.9%以上之 PBDEs，並通常將高溴數之 PBDEs

破壞殆盡，留下較低溴數之 PBDEs(Sakai, Watanabe et al. 2001)。若是進入廢水處理場中，經研究發現已知整體廢水處理可去除約 93%之 PBDEs，但是所有單一處理單元幾乎都無法有效降解 PBDEs，而是因其本身之物理化學特性而吸附在沉降之污泥中(Ikonomou and Rayne 2005, Rayne and Ikonomou 2005)。在國外生物性污泥（Biological sludge）或是污水污泥（sewage sludge）則可作為土壤改良劑，台灣因為污水下水道接管率逐年提升，也倡議將來可將污泥作為土壤改良劑，因此未來將面臨類似問題。此外，台灣有一獨特現象，即河川行水區被作為暫時垃圾堆置場之情況比比皆是，直到今日仍有不肖業者隨意傾倒事業廢棄物於河川中。因此，台灣地區之 PBDEs 有可能直接進入河川中，河水中之 PBDEs 因台灣河川坡陡流急及 PBDEs 本身之物理化學性質，而多半蓄積於河川中下游坡度較平緩河段或是出海口附近之底泥中。台灣西南沿海之沈積物中，其總 PBDEs（不含 BDE209）濃度最高可達 1.82 ng/g(Jiang, Lee et al. 2011)。同時可見 BDE 209 濃度均為總 PBDEs 之數倍至數百倍；此種現象在全世界均相當常見，如表 2所示(Zhao, Zhang et al. 2011)。

表2 沈積物中總 PBDEs（不含 BDE 209）與 BDE 209 濃度分布（單位: $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）
(Jiang, Lee et al. 2011)

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

^a BDE-209 not included.

^b BDL = below detection limit.

依據我國環境保護署環境檢驗所（以下簡稱環檢所）於 2005 檢驗結果顯示，我國各河川魚體中之 PBDEs 濃度以二仁溪中之含量最高，可達 281 ng/g 脂質(行政院環境保護署環境檢驗所 2005)。依據田倩蓉教授等 2004-2008 年於 41 條台灣主

要河川底泥中 PBDEs 污染濃度調查結果顯示：二仁溪底泥中之總 PBDEs 濃度最高，可達 $800\mu\text{g/kg}$ (乾重)，淡水河次高(田倩蓉 2008)，此檢測值與國際間之檢測值比較，已經屬於名列前茅，且以底泥與食物鏈之緊密關聯以及國土狹小且人口稠密之特性，可知國人之健康正遭受嚴重威脅。若以表 3 之水中溶解度觀察，某些 PBDE 同源物在底泥之土壤顆粒中可能以單獨相或吸附相之型態存在。

另一項與環境宿命相關研究是有關逸度模式運算預測結果 (Fugacity modeling and prediction)，所謂逸度 (Fugacity) 係指一化學物質由某一相逸散進入另一相之趨勢程度，而逸度模式 (Fugacity Model) 主要利用其化學物質之逸度關係進行多種環境介質間的分佈情形預測。一般之逸度模式均採用加拿大 Trent University 之環境模式與化學中心 (Center for Environmental Modeling and Chemistry) 之逸度模式進行運算。該模式分為三種不同之層次 (Levels)，第三層次與前兩層次較不同處在於納入介質間之質傳速率，且介質間之平衡是非必要的，最接近實際環境情況。依據第三層次逸度模式針對 PBDEs 模擬之結果 (Fugacity modeling Level III) 之如

表 4 所示。若將 PBDEs 三等分分別釋放至空氣、水及土壤中則有將近六成 PBDEs 會蓄積在底泥當中。釋放到空氣中則大多蓄積在土壤中；若釋放至水中，則有 98.1% 蓄積在底泥中；若是釋放至空氣中則有 99.9% 蓄積在土壤中(CEPA 2006)。而 BaP 之環境流布與宿命也曾經有學者進行模擬，其結果為 99% 以上會進入底泥系統中(Mackay and Hickie 2000)。以台灣之特殊情況（一般廢棄物與事業廢棄物均可能棄置於河床），直接釋放至水體之比例相當高；而且通常污染土壤之面積與體積均遠大於底泥且較分散之情況，針對蓄積高濃度 PBDEs 且集中之底泥首先進行污染整治應屬事半功倍與當務之急，並且也較為經濟可行。

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

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

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

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

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

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

之溶液中。因此，將奈米尺度油顆粒之乳化液（簡稱奈米乳化液）加入河川底泥當中，再適度擾動底泥以移除 PBDEs 之工程構想絕對是可行的，而且在本實驗室已經有初步先期回收研究成果。

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

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

本研究選定 PBDEs 目標污染物係針對我國底泥中 PBDEs 同源物之濃度高低以及對環境危害程度進行考量。由圖 2 可知，田姓學者等對我國六條河川底泥中之 PBDEs 同源物之濃度分布進行比較發現 BDE、206、BDE 207 與 BDE 209 必須分別乘以 0.01、0.01 與 0.001 方能與其他污染物一同比較，可見其質量可能佔總 PBDEs 之 98%以上。參考表 1 中各商品化之多溴二苯醚中各種同源物之分布，不難發現此三者應均屬十溴二苯醚之污染。而其他未乘任何因子之同源物中以 BDE 47 與 BDE 99 較高，參考其他文獻後也發現 BDE 47 與 BDE 99 之環境濃度高也相對毒性大，故本研究之 PBDEs 污染物以 BDE 47、BDE 99 與 BDE 209 為目標污染物。PAHs 經本團隊前兩年研究發現在現地底泥中之半衰期甚短，可能在數天之間，此結果經比較張碧芬教授針對 3 環以下之 PAHs 的底泥微生物生物降解結果應屬合理，但 BaP 之濃度高且毒性與致癌性強，在一般底泥環境中可存留時間非常長，故也列為本研究之目標污染物。

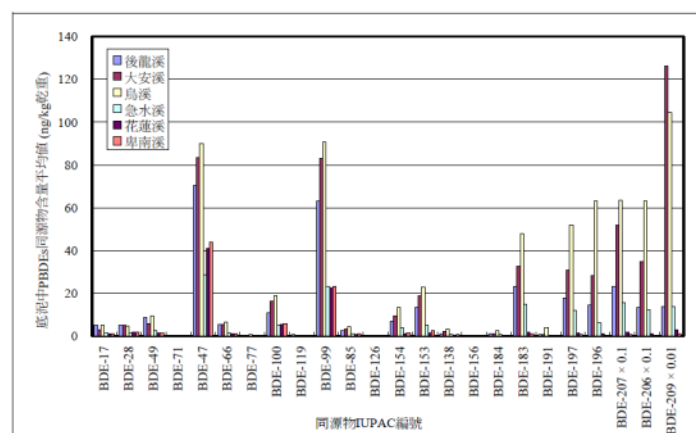


圖2 年度河川底泥 PBDEs 同源物濃度分佈圖(田倩蓉 2008)

奈米乳化液係指藉由適當之界面活性劑將油乳化為直徑在 100 奈米以下之油顆粒

後均勻分散在水相中之溶液，以食品級之界面活性劑乳化食用油之乳化液已經在市面上出售，作為地下水含氯有機溶劑污染整治之電子供應者，但其粒徑在 500 奈米或是 1,000 奈米以上(Coulibaly, Long et al. 2006, Long and Borden 2006)。本實驗室已經完成食品級之奈米乳化液，食用油顆粒之粒徑介於 13 至 67 奈米(張書奇, 陳姿文 et al. 2009)（見圖 3，動態散射光儀器量測結果），經管柱傳輸研究發現，奈米乳化液在中細砂層中傳輸速度與離子溶液追蹤劑之傳輸速度相當，細砂層幾乎完全無法阻礙其在土壤孔隙中之傳輸速度（見圖 4，管柱實驗結果）(張書奇, 陳姿文 et al. 2009)。而以碰撞理論而言，顆粒愈小之奈米乳化液在相同質量濃度下有相對較高之機率與溶液中其他顆粒碰撞(Camp and Stein 1943)。此外，在相同之質量下，較小顆粒乳化液具有較高之比表面積，可提供較多之表面供 PBDEs 進行油水兩相之間之重新分布（Repartitioning）。因此，愈小之油顆粒愈能夠提高 PBDEs 進入油相中之速率，亦即同時具有動力學（Fast kinetics）與熱力學（Contaminant fugacity and emulsion metastability）之優勢。

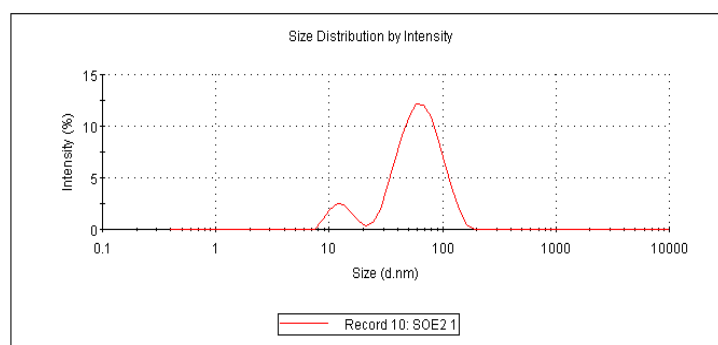


圖3 本實驗室所製備之奈米乳化液之粒徑量測結果
（張書奇實驗室提供）

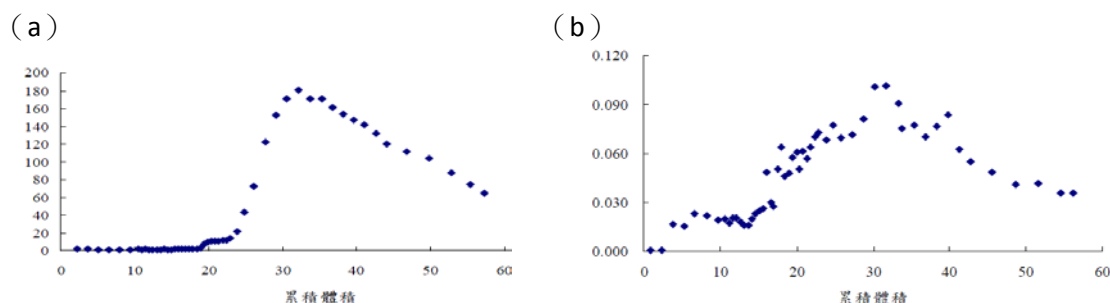


圖4 溴化鈉追蹤劑

（圖 a，縱軸為出流水導電度）與奈米乳化液（圖 b，縱軸為出流水總碳量）在細砂裝填之管柱中傳輸實驗結果(張書奇, 陳姿文 et al. 2009)

本研究將藉由乳化液之超高碰撞頻率與較大比表面積，在適度之攪動下，使底泥中之 PBDEs 與乳化油顆粒接觸，因其本身之親油（疏水）特性而絕大部份質量溶入油顆粒中，也正因為 PBDEs 溶入油顆粒，可造成乳化液系統之不穩定，再藉著油顆粒與底泥土壤顆粒之碰撞而更加速破壞此乳化液之穩定達到油水分層之目的後，再進行表面油層之回收。如果油水分離速度過慢，則加入碳酸鈣或氯化鈣以提高硬度進行油水分離，將可有效促成油水分層。將表面之油份回收後，可有效濃縮 PBDEs 之濃度，再做後續之回收、焚化、固化或掩埋等相關處理。依 $\log K_{ow}$ 計算，油相中之 BaP 與 PBDEs 濃度應是其在底泥水相中之數十萬倍以至一百萬倍，所以可有效去除底泥中之 BaP 與 PBDEs。剩餘未能回收之食用油可供現地微生物進行 PBDEs 還原脫溴作用所需之電子供應者 (Electron donor) 之用或是做為 BaP 共代謝之用(Kanaly and Bartha 1999)。

本團隊在過去兩年所執行之二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫時發現 K_{ow} 值愈高之污染物在底泥環境中之分布愈不均勻，即使在所進行試驗之槽池中將採樣點數目由 3 點增加到 5 點或是 6 點，仍無法有效避免誤差與數值跳動之情況。而本研究之目標污染物 BDE 47、BDE 99 與 BDE 209 之 $\log K_{ow}$ 值為 5.9-6.2、6.5-7.0 與 10.0，較 Aroclor 1242（平均 $\log K_{ow}$ 為 5.58）與 Aroclor 1254（平均 $\log K_{ow}$ 為 6.5）有過之而無不及。為避免最後之模場試驗因為無法取得具代表性樣品而導致難以獲得結論之情況，本計畫也網羅密西根大學電機博士張譽鐘老師（目前任教於國立彰化師範大學電機系）並引進國際間目前廣為研發之表面增強拉曼光譜（surface-enhanced Raman scattering, SERS）技術進行微量 PBDEs 同源物快速檢測，同時結合本人實驗室特有之微流體晶片中產生微水珠並於微水珠進行快速單分子偵測之技術，研發可攜式之底泥中微量污染物快速檢測技術(Chang, Yang et al. 2009, Chang, Yang et al. 2010)。如此一來，即可針對局部之濃度降低做即時之檢測比對。拉曼光譜首先於 1928 年為 Raman 與 Krishnan 所發現之非彈性散射光，及任何化學物質之官能基可以顯示出不同之散射光譜，此光譜經收集後可呈現出來即稱為拉曼光譜（Raman spectrum）(Raman and Krishnan 1928)。拉曼光譜具有收集容易、樣品無須複雜前處理、不致破壞樣品、且可以在水中、溶劑中、透過透明之玻璃或是塑膠進行檢測等優點，但是因為強度較弱，一直未被環境監測技術研發者所重視(Halvorson and Vikesland 2010)。但因為科技進步，現在已經可以利用激發用雷射光、被檢測化學物與表面基質間的交互作用將拉曼光譜有效放大，最佳情況下可放大 10^{14} 倍(Moskovits 2006)。其放大之效應有三：即結合電磁、電荷傳遞與 SERS

基質。結合電磁效應是因為入射之雷射光激發表面電漿子（Surface plasmon）在表面向外約 20 nm 產生一電磁場，此電磁場可將拉曼散射光增強約 10^4 倍；但也有報導指出在奈米顆粒間隙之間因電磁場重疊，可將其增大至 10^{11} 倍。代分析物分子與金屬表面之電荷傳遞可將其再增大約 10-100 倍，進一步之共振增大可來自雷射波長與代分析物分子吸收光波長相當靠近之情形。拉曼光譜儀與表面增強拉曼光譜之示意圖如圖 5 與圖 6 所示。

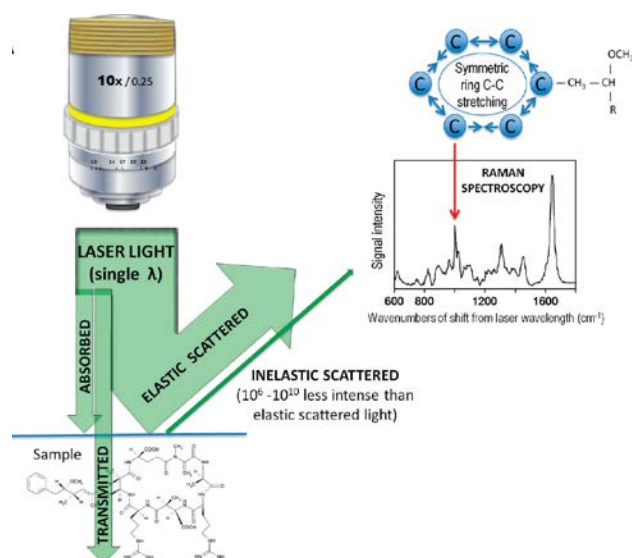


圖5 拉曼光譜儀示意圖
(Pelletier 1999)

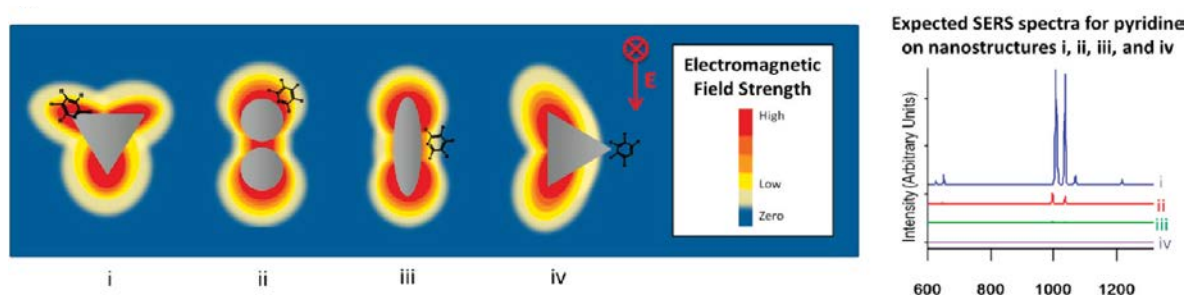


圖6 SERS 示意圖

粒子形狀、大小、間距以及待測物分子所在之位置均會影響其增強拉曼散射光效果，在左圖之四種不同情況下所量測得之信號如右圖所示。(Hao and Schatz 2004)

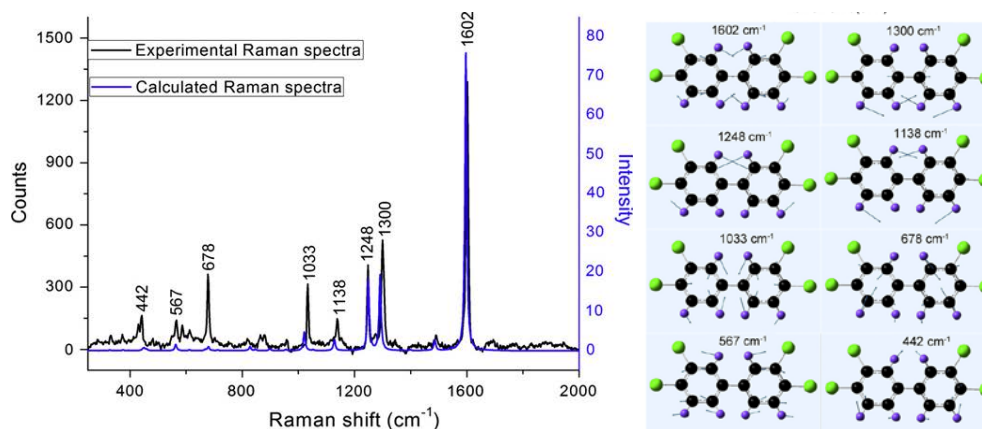


圖7 209 種多氯聯苯同源物之理論計算拉曼光譜

已經完成且部分已經與實測所得光譜比對，左圖為 PCB77 之理論計算值與實測值比較圖，右圖為 PCB77 可能之振動型態(Lai, Pan et al. 2011)

近兩年來，已經有學者將多氯聯苯 209 種同源物之拉曼光譜計算出來並且陸續加以實測印證(Lai, Pan et al. 2011)，如圖 7 所示。並且韓國學者已經證實微水珠為進行拉曼光譜偵測之最佳平台，目前已經可以偵測到 10^{-9} M (約 257 ppb) 之百草枯農藥 (paraquat) (Gao, Choi et al. 2010)，如圖 8 所示。因此，在不久之未來，必定會有可攜式之高靈敏度拉曼光譜儀可在現地進行快速檢測，我國不應在此科技競賽中缺席。

本研究團隊具有以下優點：(1) 本計畫協同計畫主持人張譽鐘教授精通非線性光學及光電偵測介面，於美國密西根大學期間即從事高敏感度之飛秒脈衝雷射 (femto-second pulsed laser) 應用於偵測相關研究，目前主持國科會之「以超連續譜進行全頻域全光纖時間解析生物螢光感測」研究計畫並與本人實驗室在微流體快速檢測上進行合作研究，在以 SERS 檢測微量化學物相關工作項目上提供相關專長協助；(2) SERS 基質中最常被使用之奈米銀顆粒合成為本校工學院院長薛富盛教授之專長，並且已經提供本實驗室小量樣品，目前測試中；(3) 近來國際間以奈米銀顆粒包覆磁性奈米氧化鐵顆粒進行 SERS，發現可以大幅增強之拉曼散射光 (見圖 9) (Jun, Noh et al. 2010)，而磁性奈米氧化鐵顆粒之製備與包覆技術 (conjugation) 恰為張書奇實驗室之專長並且已經發表於期刊 (見圖 10) (Chang and Adriaens 2007)；(4) 研究學者以微水珠裝載待測物質與奈米銀顆粒膠體進行 SERS 偵測，發現也可大幅增強其拉曼散射光 (見圖 8)，而在微流體晶片中產生微水珠及進行偵測為人實驗室之專長，本人實驗室所完成產生微水珠之晶片及產生微水珠大小與目前文獻結果之比較如圖 11 與表 6 所示 (Chang, Yang et al. 2009)；(5) 本實驗室擁有瑞士 BÜCHI 公司之 Speed Extractor 高壓加速溶劑萃取設備，較傳統索

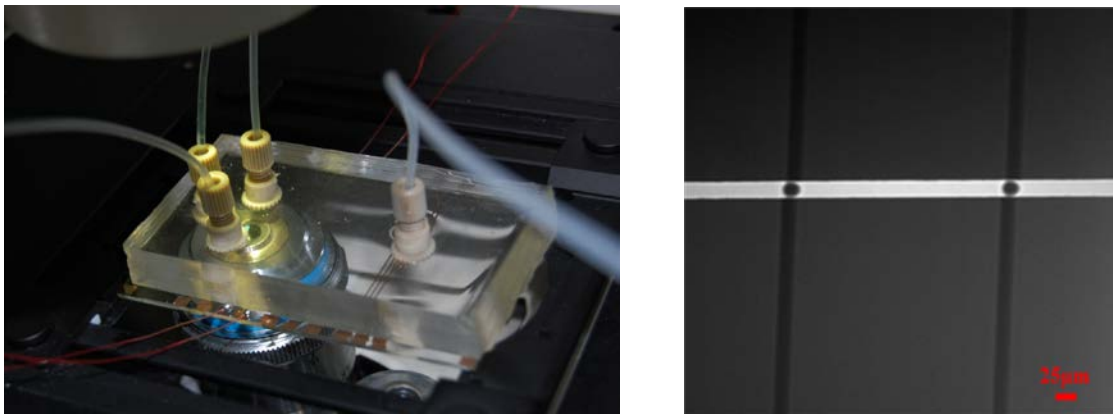


圖11 產生微水珠之生物晶片及所產生之微水珠之光學顯微鏡影像
(張書奇實驗室提供)

表6 微水珠產生方法比較 (張書奇實驗室提供)

方法	平均直徑 (μm)	直徑 CV 值 (%)	產生速率 (Hz)	參考文獻
旋轉式產生法	221	0.84	12	(Haeberle, Zengerle et al. 2006)
水力剪斷式產生法	70~260	<2	43.3	(Jeong, Kim et al. 2005)
空氣壓縮式產生法	10.76	9.9	17	(Hsiung, Chen et al. 2006)
抽吸導式產生法	46	4.1	不詳	(Huang, Tan et al. 2006)
T 型接頭式產生法	52	2.7	不詳	(Nisisako, Torii et al. 2002)
十字型產生法	20	<10	不詳	(Keng-Shiang, Ming-Kai et al. 2007)
十字型產生法	11.9	8.1	>2	本實驗室
十字型產生法	14.7	7.1	>2	本實驗室
十字型產生法	16.1	0.5	>2	本實驗室

戴奧辛 (Dioxin) (潘復華 2002)、腐植酸、脂質 (Lipids)、蛋白質 (Proteins)、元素硫、氨氮、重金屬 (如汞、鉻、砷、鎘、鉛、銅、鎳、鋅等)、礦物質 (如鐵氧化物、硝酸鹽、碳酸鹽、硫酸鹽類等)、腐植酸及其他物質(凌慧紋 2004)；生物方面有底棲生物、水底植物、藻類、原生動物、細菌等(何先聰 1992)。同時，必須考慮溫度、含水率、氧化還原電位、離子濃度及酸鹼度之影響(Borja, Taleon et al. 2005)。因此，本計畫將以二仁溪中下游受 BaP 與 PBDEs 嚴重污染之底泥為對象，配合主要之環境變數及底泥特性變異範圍，進行實驗設計與實驗執行，以有效掌握此項技術在現地整治時之可行性；同時為確切了解模場試驗與現地整治之成效，降低不確定性，將發展以表面增強拉曼光譜結合微流體與奈米顆粒合成技術為主軸之現地 PBDEs 量測驗證技術。

本計畫主持人張書奇業於民國 98 年向國科會申請開發型產學合作計畫-「整合式河川底泥復育技術開發計畫」(NSC 98-2622-E-005-024-CC2)，以二仁溪為研究主體，針對整合式之底泥污染整治技術進行研發，主要結論為（1）二仁溪底泥在經歷八八水災後之取樣分析結果顯示多氯聯苯在表層(0-15 cm)底泥中濃度有降低之情況；（2）二仁溪底泥中仍存在有效之還原脫氯菌群；（3）食品級之奈米植物油乳化液確實能增進還原脫氯菌群之呼吸作用；（4）該計畫預定使用之 1-3 奈米粒徑之氧化鐵在吸附重金屬砷時，具有相當快之吸附速率（在 5-15 分鐘內即可達平衡）。該計畫於 99 年 9 月完成後，其相關結論已經提供本計畫之第一年計畫之相關參數與條件之調控。故於 99 年獲行政院環境保護署委託進行第一年之二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（EPA-99-GA103-03-A236-17），針對 Aroclor 1242、萘及重金屬砷與鉻進行污染整治模場試驗（pilot study），主要結論為（1）萘於 3 個月內已減少 99.8%以上，添加奈米乳化液與氧化鐵對萘之生物降解抑制作用幾乎可以忽略；（2）奈米氧化鐵之回收操作對於重金屬降低有顯著影響；（3）奈米乳化液添加對 PCBs 降解有顯著助益；（4）添加較高量奈米乳化液對重金屬移除似乎有負面效果；（5）添加高量奈米氧化鐵對 PCBs 降解似乎有負面效果；（6）回收作業似乎對 PCBs 降解有明顯助益；（7）整體而言，添加低量奈米乳化液或是添加低量奈米氧化鐵效果最佳，（8）進行工程干預之試驗組別較自然回復之效果為佳。並於 100 年獲行政院環境保護署補助進行第二年之二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫，主要結論為（1）現地模場試驗顯示各不同組別在各項環境參數上均相當一致，但所有組別在底泥上方與底泥中之氧化還原電位及溶氧值有明顯之差異；（2）對萘之降解而言，添加奈米乳化液似乎並無抑制降解之效果；（3）對 Aroclor 1254 之降解而言，則以工程干預明顯優於自然回復；（4）對於砷、鉻與銅之移除而言，目前之操作方式可移除砷，但移除率偏低，必須先控制河水中之源頭才能奏效；（5）整體而言，工程干預方法明顯優於自然回復方法。

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

並且同步發展以微流體微水珠為載具，奈米氧化鐵複合奈米銀為基質之微量 PBDEs 之 SERS 檢測技術。

本計畫之執行期程為一年，自民國 101 年 12 月 10 日至 102 年 12 月 09 日止，經費來源為行政院環境保護署，計畫總經費為新台幣 260 萬元整。

（空白頁）

第二章. 研究方法與過程

章節摘要：本章針對本計畫相關研究方法與過程進行介紹，計畫架構與技術關聯、執行方法，分段說明如下。其中模場設施變更部分將於第四章說明。

一、計畫架構與技術關聯

本計畫之成員包括中興大學環境工程學系張書奇實驗室（以興大環工簡稱之）、嘉南藥理科技大學環境工程與科學系余光昌與蔡利局教授實驗室（以嘉南環工簡稱之）與彰化師範大學電機工程學系張譽鐘教授（以彰師大電機簡稱之），計畫工作項目概分為四項，即復育材料製備、現地模場試驗、現地採樣分析與 SERS 技術建立，執行架構如圖 12 所示。復育材料製備為計畫主持人張書奇實驗室之專長，故完全由興大環工主導，現地採樣分析部份包括模場試驗設施施工、現場操作與每日操作量測與最後之復原工作，此部分將以興大環工為主、嘉南環工為輔，因現地模場試驗需要有實驗人員進行每日固定項目量測與調整，興大環工恐有鞭長莫及之情況，此部分將借重余光昌與蔡利局教授實驗室研究人員進行。採樣分析與報告項目下之採樣分析主要由興大環工張書奇實驗室負責完成，現場採樣所需之聯絡協調由嘉南環工余光昌與蔡利局老師協助；SERS 檢測技術研發部分則由興大環工為主，彰師大電機為輔。各季與期中、期末之報告則由興大環工為主，嘉南環工與彰師大電機共同參與討論完成。張書奇老師實驗室擁有最新之底泥復育專用之奈米科技，余光昌老師與蔡利局老師研究二仁溪底泥已有十五年以上經驗，彰師大電機張譽鐘老師則具有光電檢測化學物質專長，此一團隊實為針對二仁溪底泥進行模場試驗之最佳組合。底泥污染復育之技術關聯圖如圖 13 所示，主要可分為生物復育製劑研發、整治工法研發、奈米材料研發、SERS 檢測技術建立與本計畫所從事之研究以藍色粗斜體字標示，主要著重於生物復育助劑研發、整治工法研發與重金屬污染移除。由此圖可見，本計畫所研發之大部分技術在國內均為尚未開發或是正在發展之服務。本計畫所提出之構想在全世界環境工程界亦屬新穎，目前文獻中尚未見到類似之報導。對我國產業而言，絕對能夠增加國際競爭力。而且目前應用於本計畫之奈米乳化液、奈米氧化鐵、奈米過氧化鈣配方以及微流體晶片技術均屬張書奇老師實驗室所自行開發，無須他人授權，且在全世界具有絕對之優勢。在技術層面上，具有獨立自主能力，經開發完成技術轉移後，可有效提高我國底泥整治及檢測之技術能力。

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第三年）

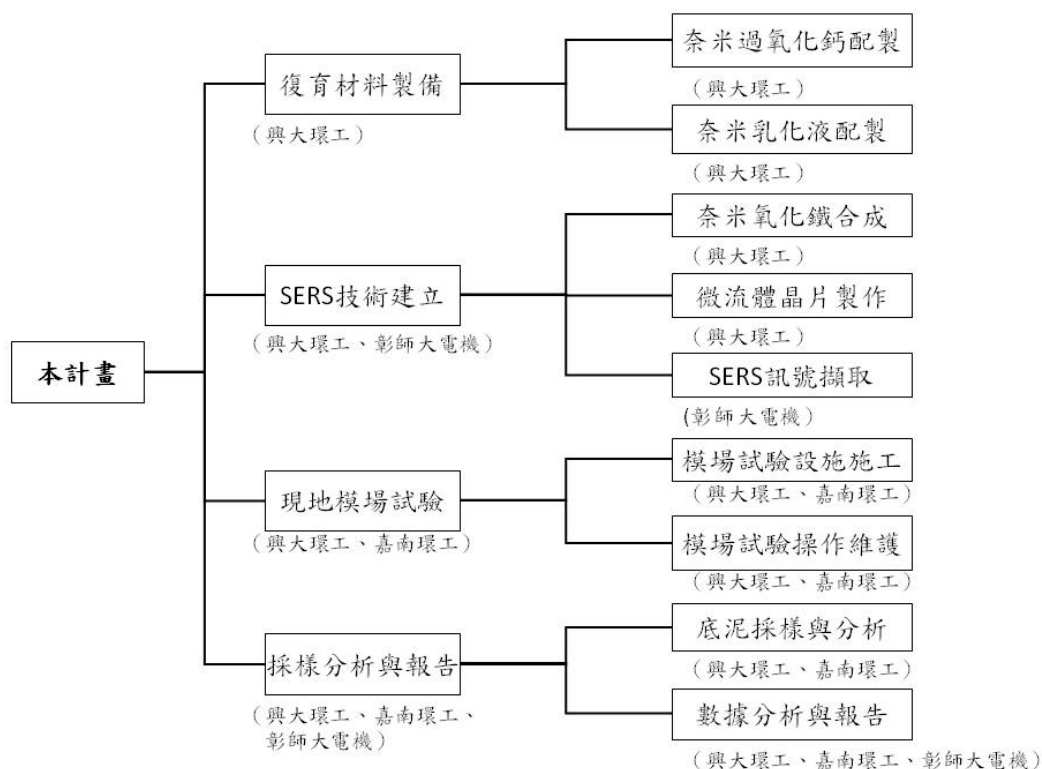


圖12 本計畫執行架構圖

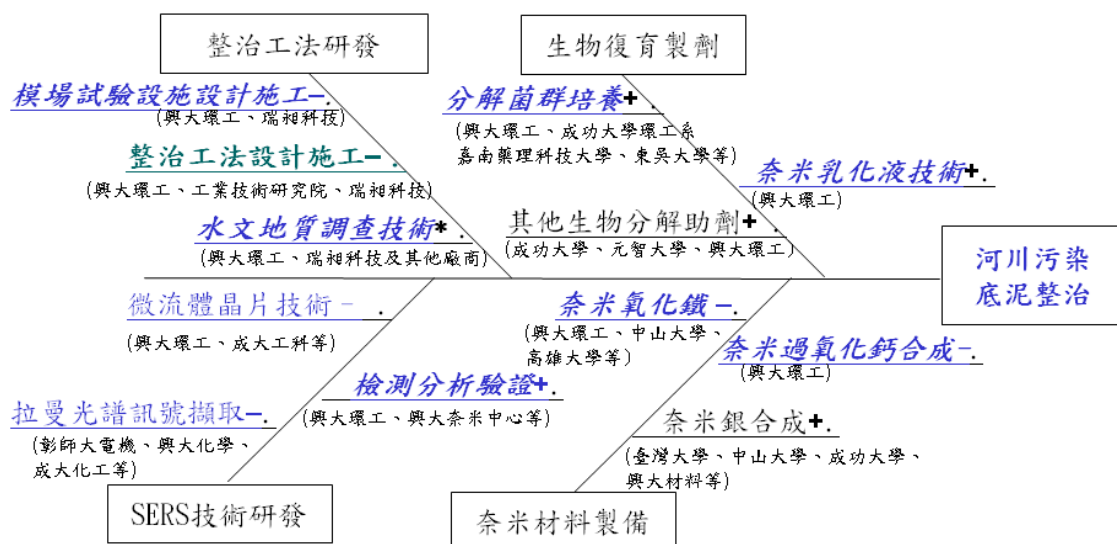


圖13 底泥污染整治之技術關聯圖

（粗斜體字部分為本計畫範圍，風險評估部分為下年度計畫範圍）

註：『*』表示我國已有之服務、技術或產品（並註明企業或機構名稱）『+』表示我國正在發展之服務、技術或產品（並註明企業或機構名稱）『-』表示我國尚未發展之服務、技術或產品。

一、執行方法：

本計畫之推動策略為興大環工劑進行材料研發與工法設計、嘉南環工之實場操作與彰師大電機之光電檢測技術互相支援、同時並進以有效縮短試驗時程。因此，現地採樣調查與實驗室之奈米材料製備將同時進行，並且以多組實驗同時進行，以免造成實驗進度延宕。

(一) 模場規模大小及相關配套措施：模場試驗場址位於二仁溪與三爺溪匯流處北岸，經現地檢視河床及橋樑安全狀況後，以設置於北岸為第一優先（如圖 26 所示），因在颱風季節可避免因模場實驗設施造成通洪斷面遮蔽。此外，選定匯流處附近之原因為底泥之粒徑分佈適中，針對全部污染河段而言較具有代表性；底泥與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度較適中，顯示為輕度之感潮河段，對全部污染河段而言較具有代表性；河水與底泥因污染嚴重，幾乎全年均處於厭氧狀態，針對厭氧與好氧狀態調控較為簡易；三爺溪之上游較少泥沙沖蝕淤積之情況，污染分佈接近表層，容易操作；三爺溪之流量與二仁溪主流比較相對較小，設置模場試驗設施之安全性較佳。相關之配套措施包括（1）試驗設施將比照公共工程標示，明列名稱、工程概要、工期、委託單位、執行單位、電話等相關資料，以供人員辨識及緊急聯絡用；（2）為避免因此結構物造成危險，將在此設施周圍白天以紅色旗幟、夜間以閃爍警示燈方式標示；（3）將所有透光之窗戶均加裝黑色壁報紙以隔絕陽光，避免 PBDEs 因光解造成濃度下降；（4）現場平日密閉，可因生物厭氧反應造成缺氧或充滿硫化氫或是沼氣（甲烷），實驗人員若需進入內部，應先進行簡易通風作業；（5）每日查驗設施之完整性，並固定檢測試驗設施內及其上下游之水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位、天氣等基本資料並詳實紀錄之，並進行清洗去污作業（decontamination）避免交互污染。

(二) 試驗方法與原因：本計畫之主要工作項目如分為復育材料製備、SERS 技術建立、現地模場試驗與採樣分析報告，茲分段敘述如下。

1、復育材料製備：

(1) 乳化液配製：所有乳化液之原液都是以去離子水、植物油及界面活性劑配製而成。測試前，所有原液仿照一般金屬切削液先稀釋 20 倍再進行測試。界面活性劑為購自 Aldrich-Sigma 之食品級之 Triton X-100（SI-X100），Tween 80 與 Brij 30。油相為植物油，水相為中興大學環工系

自行製造之去離子水。所有原液都以相反轉法（phase-inversion method）在不同加熱與降溫條件下製備而得（張書奇等, 2007）。特性量測：奈米油顆粒之尺寸是以 Zetasizer® Nano ZS（Malvern Instruments, Worcestershire, UK）量測而得。經稀釋之乳化液置入一容量 4 毫升之特定光學量測之方型試管中，再置入該儀器之量測位置。此儀器以動態光散射方式進行量測，所得之數據為平均粒徑與聚合分佈指數（Polydispersity Index）。水與植物油之折射指數分別設定為 1.330 及 1.460。本計畫在試驗過程中發現奈米乳化液過於穩定，非常不容易破乳化（breaking emulsion），遂改變配方為雙層乳化液(王維鼎 2012)。但復因雙層乳化液之製備耗時且不易量產，遂再度改變配方為製備雙粒徑之且較大顆粒之乳化液，其粒徑分布詳見圖 26，其主要粒徑範圍已經超過 100 奈米尺寸，故本節標題改為乳化液製備，而非奈米乳化液製備。

- (2) 奈米過氧化鈣製備：本研究修改文獻中奈米過氧化鈣之製備方法 (Khodaveisi, Banejad et al. 2011)，將 3 g CaCl_2 加入 30 mL 之去離子水、15 mL 氨水溶液 (1 M) 與 120 ml polyethylene glycol 200 (PEG 200) 中，混合均勻後加入 H_2O_2 (30%) 15 mL 以控溫 40°C 混合 2 小時，溶液顏色會從無色漸漸轉變成黃色 ($\text{pH} \approx 9$)，接著利用濃度 1 N 之 NaOH 使溶液之 pH 值上升至 11.5 產生 CaO_2 沉澱，沉澱後的 CaO_2 以過濾的方式用 1 N 之 NaOH 清洗三次後，再的去離子水清洗三次。目前，本實驗室已經基於此文獻方法發展出自有配方，可確保所配製之過氧化鈣為食品級。所有奈米物質均為本實驗室自行配製，成本低廉，預計奈米過氧化鈣上市價格可壓低至 1000-2500 元/公斤之間（製程已達量產程度），乳化液之價格可能落在 500-1500 元/公斤之間（製程已達量產程度）。實際成本因為部分已經技術移轉給外界公司，不便在此批露。不過，可以確定的是，其成本效益已經優於國外進口之相對應競爭對手。
- (3) 現地採樣分析及菌群培養：由於此次劑型試驗之項目主要為 BaP 與 PBSEs，現地採樣分析及菌群培養必須針對 BaP、BDE 47、BDE 99 與 BDE 209 進行現場底泥之採樣分析，預計將針對污染較為嚴重之二層行橋、永寧橋、匯流處、匯流處下游、南楚橋上游與南楚橋下游進行較密

集之採樣進行分析。本團隊業於二周前進行部分岸邊表面底泥採樣（



圖14 模場試驗地點

（圖中小方框即預定架設模場試驗設施處，空照圖摘自 Google.com）

grab sampling) 所測得之 16 種 PAHs 之濃度如圖 17 所示。在確認該處之 PBDEs 濃度較高處將進行底泥中微生物增生培養並將其植入後續進行試驗之底泥中。BaP 之分解菌群也將以同樣方式進行。厭氧菌群採集與儲存過程均與空氣中之氧氣隔絕。底泥微生物在厭氧環境下經馴化增殖培養處理後，作為脫氯實驗之微生物來源，目前處理方式如下：於厭氧操作箱內取 400 ml 底泥放入含 400 ml 厭氧培養基的血清瓶（容量 1 L）中，在 30°C 恆溫培養箱靜置培養，分組定期加入三種 PBDEs 或 BaP，使濃度分別達 1 ppm 及 10 ppm。在 30°C 恆溫培養箱靜置培養，每隔兩週再次加入可達相同濃度的 PBDEs 或 BaP。經馴化增殖培養混合菌經 1-2 個月之馴化培養後，自馴化增殖培養菌液取出 5 ml 之懸浮混合液，放入含 45 ml 培養基的血清瓶（容量 120ml）中，控制組則不加入混合菌液而以 5 ml 已滅菌之培養基取代，分別加入先前馴化時所添加的目包污染物，使濃度分別為 5 mg kg⁻¹及 50 mg kg⁻¹（相當於文獻資料中相對較高值）。所有程序皆在厭氧條件下操作，將分為四個不同濃度之奈米乳化液添加量 1%、0.1%，0.01%（奈米乳化液質量對總質量）進行。添加完成後，密封容器並於 30°C 溫度下靜置培養（因河川底泥除表面 3-5 公分有經常性擾動外，較深層者均無擾動之可能），另一組將添加乳化液進行厭氧培養。好

氧菌群之培養，則無需厭氧箱中操作，且可以不必添加乳化液，使菌群利用 BaP 與 PBDEs 為碳源。

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

- (1) 模場試驗設施設計施工：模場試驗設施之設計已經在模場試驗規模中說明並於第一年已經完成絕大部分，本計畫將針對必須擴建與增建設施部分進行補強(見圖 14)。
- (2) 現場操作維護與復原：本計畫現場操作分為四組不同操作條件，即自然回復、單純厭氧、單純好氧以及厭氧好氧循環方式進行（見表 7）。自然回復為本試驗之空白組，將不進行任何干預，僅監測其各項環境參數與污染濃度；其他三組屬於生物刺激試驗組則是加入奈米乳化液或奈米過氧化鈣及加入必要之氮、磷及其他營養份，以刺激現地之微生物進行生物分解反應。BaP 與 PBDE 各有分開處理與混合處理之組合以確認是否因為混合處理而有所不同。厭氧分解組與厭氧-好氧組均先進行乳化液直接回收後才進入正式分解試驗。好氧分解組則不進行乳化液回收，僅加入奈米過氧化鈣。乳化液之添加量為與底泥乾基量 1:1 之比例加入進行回收，此比例是基於實驗室試驗所得之較佳比例。奈米過氧化鈣之加量以計算底泥中 TOC 與所添加污染物之耗氧量乘上至少 5.0 之安全因子（考量其他 PAHs 及還原性物質之存在情況下）做為添加量參考。添加方式為以注射針筒在底泥水平面上選定 6 等之後，在中央點位置再選定三個不同深度進行等量注入。
- (3) 採樣與量測頻率：將於試驗剛開始前與開始後每 2-4 週進行一次採樣，送興大環工張書奇實驗室進行 BaP、BDE 47、BDE 99 與 BDE 209 檢測分析。平日現場之操作維護項目包括查驗設施之完整性，並固定檢測試驗設施內及其上下游之水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位、現場天氣等基本資料並詳實紀錄之，並且維持固定之工作日誌，此部份之工作將由協同計畫主持人余光昌與蔡利局教授與其兩位兼任研究助理負責進行。此外，預計每 2-4 週由興大環工派員進行四種不同試驗區塊之底泥採樣並進行檢測分析，以確認模場試驗場址中四項主要污染標的物之降解與移除情形。

表7 本計畫模場試驗組別

組別	槽池	BaP	PBDEs	乳化液回收	乳化液添加	過氧化鈣添加
自然回復	1	X				
	2		X			
	3	X	X			
厭氧分解	4	X		X	X	
	5		X	X	X	
	6	X	X	X	X	
好氧分解	7	X				X
	8		X			X
	9	X	X			X
厭氧-好氧	10	X		X	X	X
	11		X	X	X	X
	12	X	X	X	X	X

3、採樣分析報告

- (1) 底泥採樣分析：以下將針對底泥採樣頻率與方法、PBDEs 與 BaP 之濃度監測分析、重金屬檢測分別說明之。
- (2) 底泥採樣與分析方法：如前所述，除於試驗初開始及結束前進行底泥採樣之外，每 2-4 週將另外針對四種不同實驗組合進行採樣，將依據行政院環境保護署底泥採樣方法（NIEA S104.30C）進行底泥表面以下 0-30 公分之採樣。因模場試驗之面積有限，採樣工具將以張書奇實驗室所自行研發組裝之管柱採樣器進行，以避免因多次採樣造成底泥過度擾動情況。此採樣器構造簡述如下，採樣管之管柱材質為透明 PVC 管，上方有加裝一逆止閥，供壓入採樣管之河水流出且採樣管柱仍可順利壓入底泥。管柱直徑為 1.5 英吋，為避免因 PVC 材質對有機物檢測結果之影響，樣品在現場除進行加藥與並立即加蓋保持厭氧外，待運送至興大環工時，當日即於厭氧箱中進行樣品分裝，將以 1 英吋不鏽鋼套環套於管柱之一端，並將底泥推出，於推出過程中，切除分割外部與 PVC 接觸之底泥作為重金屬分析之用，內部之未接觸底泥則作為 PBDEs 與 PAHs 分析之用。每次將於每個試驗組合中至少取樣三個管柱樣品進行分析。
- (3) 分析方法：因本研究將檢驗樣品中 PAHs 之濃度，須先進行萃取步驟

後再經適當淨化、濃縮等處理，再以氣相層析儀分析其濃度，步驟簡述如下。取均勻混合之濕基底泥樣品以高壓溶劑快速萃取儀（Speed Extractor, BÜCHI E-916）進行萃取，萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑（50:50 v/v），萃取溫度為 100°C，萃取前加入內標準品作為回收率測定。PBDEs 樣品萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑（75：25, v/v），萃取溫度為 100°C，靜態萃取 13 分鐘，動態萃取 2 分鐘，萃取循環為兩次，萃取前加入內標準品作為回收率測定。為進行有效萃取，萃取之樣品將先經過冷凍乾燥。針對底泥之處理，應去除硫元素之干擾，因為上述萃取步驟會將硫元素也一同萃取出來，而硫元素會嚴重干擾氣相色層分析儀電子捕獲檢出器（GC-ECD）分析。硫元素之去除將以銅粉進行反應，混合 1 分鐘後分離萃取液與銅粉，並將萃取液移至乾淨的樣品瓶。完成去除元素硫之後，必須再進行清理步驟，此步驟在於去除樣品中可能存在之生物性巨分子（biological macromolecule）、磷脂及色素等，因為這些生物性分子仍可能干擾分析結果，此步驟通常以加入高濃度之硫酸達成，但並不適用於仍具有低反應性之 PAHs，較佳之處理方法為管柱層析法（column chromatography），此方法使用鋁化物與矽化物之凝膠進行層析，詳細步驟將不在此詳述。經過上述步驟處理之萃取液注入 GC-ECD（PerkinElmer Clarus580）分析 PBDEs 濃度，主要參考環境檢驗所公告（NIEA T506.30B）之方法；使用之分離管柱為 DB-5HT (15 m×0.25 mm 0.1 µm film)，以 99.999% 之高純度氮氣做為載流氣體，注射口溫度為 310°C，偵測器溫度為 340°C，烘箱升溫程序為初始溫度 150°C 維持 0.5 分鐘，接著以每分鐘 25°C 之升溫速率升溫至末溫 320°C 維持 5 分鐘，氣體流速為每分鐘 7.0 mL。BaP 之檢測方法則以 GC-FID 分析，使用管柱為 J&W DB-5（60m×0.25mm, 0.25 µm），管柱流量為 40 cm/s，注射口與偵測器溫度為 290°C 與 300°C，烘箱升溫程序為初始溫度 65°C 維持 2 分鐘，接著以每分鐘 25°C 升溫至 140°C，再以每分鐘 6°C 升溫至 310°C，終溫維持在 310°C 10 分鐘。

- 4、SERS 技術建立：此部分之實驗將分為三部分，一為奈米氧化鐵製備、一為微流體晶片製造、一為 SERS 訊號擷取。將在微水珠中進行偵測或是以氧化鐵富集濃縮後於玻片上進行。

- (1) 奈米氧化鐵製備：本計畫之奈米氧化鐵顆粒 SERS 部分實驗所需用之奈米氧化鐵原定自己合成，但是因所合成奈米氧化鐵顆粒較小，目前改為直接向 Sigma-Aldrich 訂購 25 nm 之奈米氧化鐵進行試驗，奈米氧化鐵之表面改質完全依照計畫主持人張書奇於博士論文研究期間使用之方法，已發表於期刊，不在此贅述(Chang and Adriaens 2007)。奈米銀顆粒原定由中興大學薛富盛教授提供，但後來改由自行以銀鏡反應進行，銀鏡反應簡述如下：在潔淨燒杯中加入少許稀硝酸銀(2%)溶液。加入一滴至兩滴氫氧化鈉溶液(2.5 M)，此時白色的氫氧化銀沉澱會生成。(氫氧化銀不穩定，很快分解為黑色的氧化銀沉澱，然後向燒杯中加入稀氨水(2%)，直至沉澱恰好溶解。這時的溶液稱為銀氨溶液，其中的銀主要以 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的形式存在。向配製好的銀氨溶液中加入數滴甲醛，並加以震盪。最後將試管放在熱水浴約一分鐘即可。
- (2) 微流體晶片製造：分為光微影製程及軟微影製程，所謂的光微影製程，簡單的說就是希望將設計好的線路圖形，完整且精確地複製到晶圓上。首先需將設計好的圖形製作成光罩 (Photo mask)，應用光學成像的原理，將圖形投影至晶圓上。由光源發出的光，只有經過光罩透明區域的部分可以繼續通過透鏡，而成像在晶圓表面。晶圓表面事先需經清潔處理，再塗抹上類似底片功能的感光化學物質，稱為光阻劑 (Photo resist)。通過光罩及透鏡的光線會與光阻劑產生反應，通常我們稱此步驟為曝光。曝光後的晶圓需再經顯影 (Development) 步驟，以化學方式處理晶圓上曝光與未曝光的光阻劑，即可將光罩上的圖形完整地轉移到晶片上 (見圖 15)。

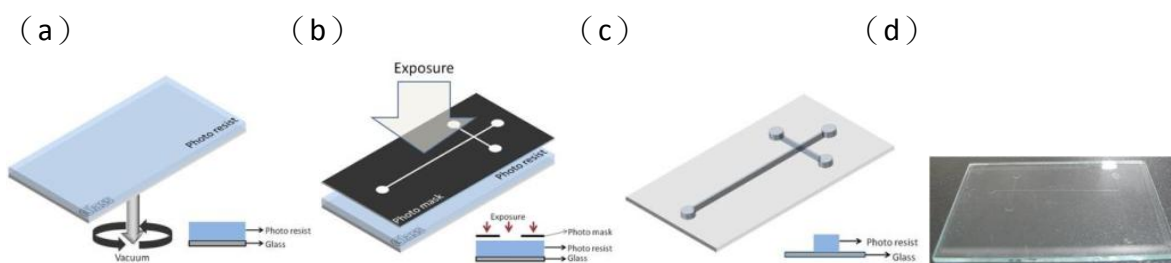


圖15 光微影製程基本步驟

即光阻塗佈 (a)、曝光 (b)、顯影 (c) 三步驟及母模成品 (d)

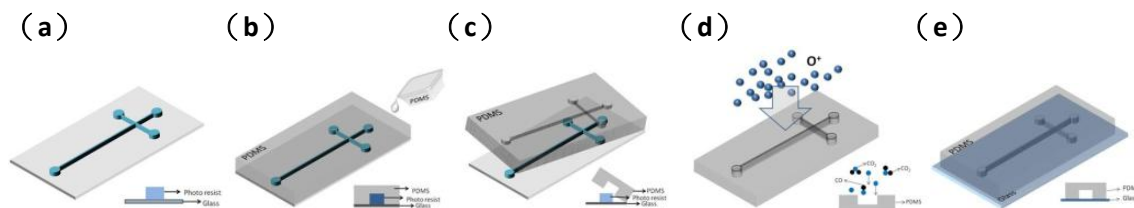


圖16 軟微影製程步驟

母模製備 (a)、灌模 (b)、翻模 (c)、氧氣電漿表面改質 (d) 與接合完成微流體生物晶片 (e)

- (3) 軟微影製程：本研究以疏水性矽膠類的聚二甲基矽氧烷（Polydimethylsiloxane, PDMS）為製作品片之材料，PDMS 為一聚矽氧烷類高分子聚合物，其為透明無色之軟性材料，由於表面沒有任何親水基，因此其表面性質為疏水性，與水之接觸角為 94° ，當進行完氧氣電漿表面改質後水與表面之接觸角降低至 45° 之下。結合氧氣電漿將 PDMS 表面改質為親水性，再與玻片接合，完成微流體生物晶片之製作（Winnie et al., 2005）。詳細製程如圖 16 所示。
- (4) SERS 訊號擷取：高速感光耦合元件攝影機與倒立式螢光顯微鏡。本研究以高速感光耦合元件（Charge Coupled Device, CCD）攝影機進行光學偵測，CCD 為一種可記錄光線變化的半導體元件，通常以像素（Pixel）為計算解析度的單位。例如：數位相機規格中之多少百萬像素，指的就是 CCD 的解析度，也代表著這台數位相機的 CCD 上有多少感光元件。而 CCD 的原理為利用 P 型與 N 型半導體結合，形成空乏層（depletion layer），上方加上電極。當光源照進來時，光能使得空乏層產生電子，並因為電極的作用而留在原地，之後利用極性的快速交換，以及註冊機（register）的作用，使得這些電子能傳出 CCD 之外，在電腦上構成影像。倒立式螢光顯微鏡之物鏡在觀測物的下方，方便進行微流道中流況之觀察。且本研究中所使用之倒立式螢光顯微鏡（Carl Zeiss, Axiovert 200）聚有 23mm 超廣角視野目鏡，全電腦操控驅動顯微鏡之電動轉換，穿透光，螢光檔板切換。可做一般細胞及組織之螢光、明視野、phase contrast 及 DIC 觀察及數位影像抓取。為有效擷取 SERS 訊號，本研究也將使用本實驗室之具有寬廣光譜功能之雪崩式光學感應器，可將微小光源訊放大並傳輸到訊號盒並可接

收紅外光訊號，本實驗室也已經具備光電訊號擷取設備，如高速界面卡以及 LabVIEW 專業軟體（National Instruments, Texas, USA）。

- 5、數據分析報告：本計畫所取得之數據將包括以下數項，計畫開始時數據、試驗進行中所收集數據與計畫結束前數據。計畫開始時，將收集各研究區塊內底泥之粒徑分佈情形、底泥含水率、溶氧、溫度、氧化還原電位、pH 值等，採集之底泥也將於張書奇實驗室進行 BaP 與 PBDEs 之測定。模場試驗開始時與計畫結束前，將於現場每日檢測每一區塊內及其上下游之水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位、天氣、檢測日期時間等基本資料並詳實紀錄之。每 2-4 週進行底泥採樣，所採得之底泥將於張書奇實驗室進行 BaP 與 PBDEs 之測定；試驗終止之前，將再次進行底泥採樣並現場測量底泥之溶氧、溫度、氧化還原電位、pH 值等，採集之底泥也將於張書奇實驗室進行之 BaP 與 PBDEs 測定。而張書奇實驗室所執行之分析將依照其標準作業程序與行政院環境保護署環境檢驗所公告方法進行，將於提送資料時，明列依據之方法及其版本。試驗進行中所收集數據部份，因本計畫模場試驗有四種不同之試驗組合，故可針對四種不同條件下，BaP 與 PBDEs 之濃度變化趨勢加以比對分析，同時也將針對同一個時間點下之降解程度不同加以分析。分析之結果應可顯示不同處理條件之效果，詳細之結果與討論將於本計畫之期中與期末報告中詳細說明。本計畫也將依據行政院環境保護署之作業要點與計畫報告編寫須知之規定撰寫期中與期末報告，依規定提送審查。

（空白頁）

第三章. 主要發現與結論

章節摘要：本計畫按預定期程完成工作項目為奈米乳化液配製、奈米氧化鐵合成、現場逐日量測記錄、模場試驗設施設計施工、底泥採樣分析、總菌數測定。以下即就採樣與樣品處理以及各工作項目之主要發現分節敘述之。

一、實驗用毒性化學物質採購

本計畫模場試驗所需用之主要化學物質為萃取用溶劑、分析用氣體以及實驗注入底泥之 BaP、BDE-47、BDE-99 與 BDE209，其中 BDE-47、BDE-99 與 BDE209 為列管毒性化學物質。其中，BDE-99 為中興大學並無運作許可者，且校內規定未取得計畫前不得申請運作許可。由於前兩次向環保局申請許可證時恰好原承辦人員受訓，由代理人進行辦理，產生要求資料格式不同而遭多次退文之情形，本計畫自 2012 年 12 月中旬獲通知計畫通過後立即循校內程序提出申請，但是直到 2013 年 3 月 18 日方取得許可證，耗時約 3 個月，復因該化學品屬於期貨，於訂購後，尚需 4 週方能由國外進貨，故於 2013 年 4 月 15 日方收到藥品，收到藥品後，須先進行實驗室中乳化液回收之簡易測試後，將於 2013 年 5 月 10 日進行現場注入即開始現地之模場試驗。關於 BDE-99 許可證申請歷程日期如表 8 所示。

表8 BDE-99 運作許可申請之時程表

日期	進度
2012/12/14	完成 BDE-47、BDE209 及相關標準品訂購。
2012/12/21	向本校環安中心以電話提出申請，但承辦人員請假。
2012/12/31	本校環安中心要求相關文件。
2012/01/03	備齊環安中心要求文件。
2013/01/15	本校環安中心發文至台中市環保局申請毒化物 BDE-99 使用許可證。
2013/01/23	因資料不全遭台中市環保局退文。
2013/01/25	本校環安中心收到退文。
2013/01/28	本校環安中心第二次發文申請許可證。
2013/02/08	因同公文內其他藥品資料不全，再次遭環保局退文。
2013/02/11-15	本校放年假，實際放假日為 2013/02/9-17
2013/02/19	環安中心收到退文。
2013/02/22	第三次發文申請許可證。
2013/03/08	環安中心收到核定許可之電子公文。實驗室完成申請毒化物管制卡。
2013/03/13	環安中心收到許可證紙本 (距最初提出申請已約 3 個月)
2013/03/18	本實驗室收到紙本許可後，向 Sigma-Aldrich 公司訂購藥品 BDE-99。
2013/03/22	Sigma-Aldrich 公司向國外公司下訂單。
2013/04/15	本實驗室收到藥品 BDE-99，經確認後將於 5 月 10 日開始現地試驗。

二、本計畫工作項目完成情況說明

本計畫原定工作項目與目前完成進度如表 9 所示。

表9 本計畫工作項目完成進度表

項次	項目內容	進度	備註
1.	A 底泥採樣	完成	
2.	B.復育材料製備	完成	
3.	B1.分解菌群培養	完成	
4.	B2.奈米乳化液配製	完成	
5.	B3.奈米氧化鐵合成	完成	
6.	B4.奈米過氧化鈣合成	完成	
7.	C.現地模場試驗	完成	
8.	C1.模場試驗設施施工	完成	
9.	C2.完工並開始操作	完成	
10.	C3.現場操作維護與復原	完成	
11.	C4.復舊作業	不適用	因有次年計畫而未進行復舊作業。
12.	D.SERS 技術建立	完成	
13.	D1.微流體晶片製作	完成	
14.	D2.SERS 基質合成	完成	
15.	D3.SERS 訊號擷取測試	完成	
16.	D4.樣品測試	完成	
17.	E 採樣分析報告	完成	
18.	E1.底泥分析 1	完成	
19.	E2.底泥採樣分析 2	完成	
20.	E3.底泥採樣分析 3	完成	
21.	E4.底泥採樣分析 4	完成	
22.	E5.數據分析與報告	完成	
23.	E6.第一次工作報告	完成	
24.	E7.期中報告	完成	
25.	E8.第二次工作報告	完成	
26.	E9.期末報告	完成	
27.	F.成果發表	完成	
28.	F1.成果發表-環境奈米研討會	完成	
29.	F2.成果發表-環工年會	完成	
30.	F3.成果發表預備	完成	
31.	F4.成果發表-研討會	進行中	於 2013 年 12 月 10 日完成。
32.	F5.成果發表-期刊	進行中	於 2013 年 12 月 10 日完成投稿。

三、污染底泥整治模場試驗之採樣與樣品處理

本計畫原設定之採樣次數為 4 次，但實際操作時視情況增加採樣次數，目

前完成次數較預期之次數為 12 次，採樣日期如所表 10 示。實際採樣時間均為當日上午 9 時至 12 時之間，所有實驗槽池均取 4-5 個樣品，所有樣品均立即密封冷藏於 4°C 下並於當日即送達中興大學環境工程學系 4°C 恆溫室進行冷藏，通常於五個工作日內即進行混樣分裝，再分別進行 BaP、BDE-47、BDE-99 及 BDE209 之樣品之萃取、濃縮、淨化、再濃縮及上機分析。各項檢測所採取之方法如表 11 所示。另外，本計畫後期也於 2013 年 10 月 18 日針對二仁溪與三爺溪沿岸上中下游 8 座主要橋樑：石安橋、南雄橋、崇德橋、二層行橋、南楚橋、二仁溪橋、五空橋與永寧橋之上游端進行抓取採樣（grab sampling），目前樣品正在前處理中，預計定稿本時可提供所有完整資料，針對 8 座橋樑上游側底泥採樣之座標如

表 12 所示。

表10 本計畫之採樣日期與分析進度

採樣時段	採樣日期	分析進度	
		PBDEs	BaP
第 1 次	2013/5/31(前)	○	○
第 2 次	2013/5/31(後)	○	○
第 3 次	2013/6/14	○	×
第 4 次	2013/6/21	○	×
第 5 次	2013/7/1	○	○
第 6 次	2013/7/18	○	×
第 7 次	2013/8/2	○	○
第 8 次	2013/10/4	×	○
第 9 次	2013/10/11	○	×

註：○表示已完成，×表示未完全通過 QA/QC，目前重複檢測分析中。

- （一）本年度計畫所有樣品均於中興大學環境工程學系張書奇老師之實驗室進行各項檢測分析，目前實驗室已經擁有同步快速萃取底泥樣品之 Speed Extractor（BÜCHI E-916, BÜCHI Labortechnik AG, Switzerland），可有效縮減大量樣品萃取所必須花費之時間、人力與物力。原本以索氏萃取法必須進行 12-18 小時之底泥養品萃取工作，目前以 Speed Extractor 進行，可同時處理 6 個樣品，且萃取時間縮短為 40-60 分鐘，故較原本預期之樣品處理時間大幅縮短並且耗用相當少量之溶劑即可完成樣品萃取工作。

表11 本計畫之樣品處理與分析所參照之方法

污染物類型	項目	參考方法	來源
多溴二苯醚	萃取方法	Determination of PBDEs in Sediment Samples using the SpeedExtractor E-914	BÜCHI, 2009/10
		加壓流體萃取方法	NIEA M189.00C
	處理方法	硫酸/高錳酸鉀淨化法	NIEA M187.00C
		去硫淨化法	NIEA M186.00C
		矽膠淨化法	NIEA M183.00C
	分析方法	毒性化學物質中多溴二苯醚類檢測方法—氣相層析質譜儀法	NIEA T506.30B
		多溴二苯醚檢測方法—氣相層析/高解析質譜法	NIEA M802.00B
多環芳香烴	萃取方法	Extraction of Sediment using the SpeedExtractor E-916 for the determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)	BÜCHI, 2009/08
		加壓流體萃取方法	NIEA M189.00C
	處理方法	矽膠淨化法	NIEA M183.01C
		礬土管柱淨化法	NIEA M181.00C
	分析方法	多環芳香族碳氫化合物檢測方法—氣相層析法	NIEA R812.21C

表12 本計畫後期針對 8 座橋樑上游測底泥採樣之座標

地點	經度	緯度
崇德橋	120.213636	22.523731
南雄橋	120.201788	22.532196
石安橋	120.183674	22.542940
二層行橋	120.133464	22.545833
五空橋	120.132082	22.554221
永寧橋	120.113967	22.553117
南楚橋	120.114500	22.559370
二仁溪橋	120.104006	22.545533

四、初期底泥檢測分析與實驗室結果

(一) 底泥中 PAHs 檢測分析結果：本計畫初期已經針對二層行橋北岸、永寧橋西岸、匯流處西岸、匯流處下游北岸、南楚橋上游北岸以及南楚橋下游北岸進行底泥採樣並分析，獲得結果如圖 17 所示。由此圖可清楚看出底泥中之多環芳香烴已經由歷史文獻中之萘（naphthalene）與螢蔥（fluoranthene 或稱苯駢芴）為主之情況轉變為以五環及六環為主之情況，此情形表示底泥中之多環芳香烴可能是陳年（aged）或風化（weathered）後之污染物，所以較低環數之多環芳香烴以大多被分解，剩下較高環數之多環芳香烴。其中應當注意的是三環之芴（Acephthene）與芴（Fluorene），兩者屬於三環之芳香烴但其濃度普遍仍高，可能是三爺溪沿岸仍有新排放之源頭存在，以致濃度較高之樣品均出現在永寧橋與匯流處，由此可見，選取永寧橋下游之匯流處之底泥進行模場試驗是正確之選擇。將六個採樣點之數值彙整如表 13 所示，此表也將各採樣點之濃度與現行底泥品質指標之上限值與下限值進行比較，可以明顯看出所有法規規範之 16 種多環芳香烴均已經超過指標之下限值，而超過指標上限值者有芴（Acephthene）、芴（Fluorene）、屈（Chrysene）、苯(b)

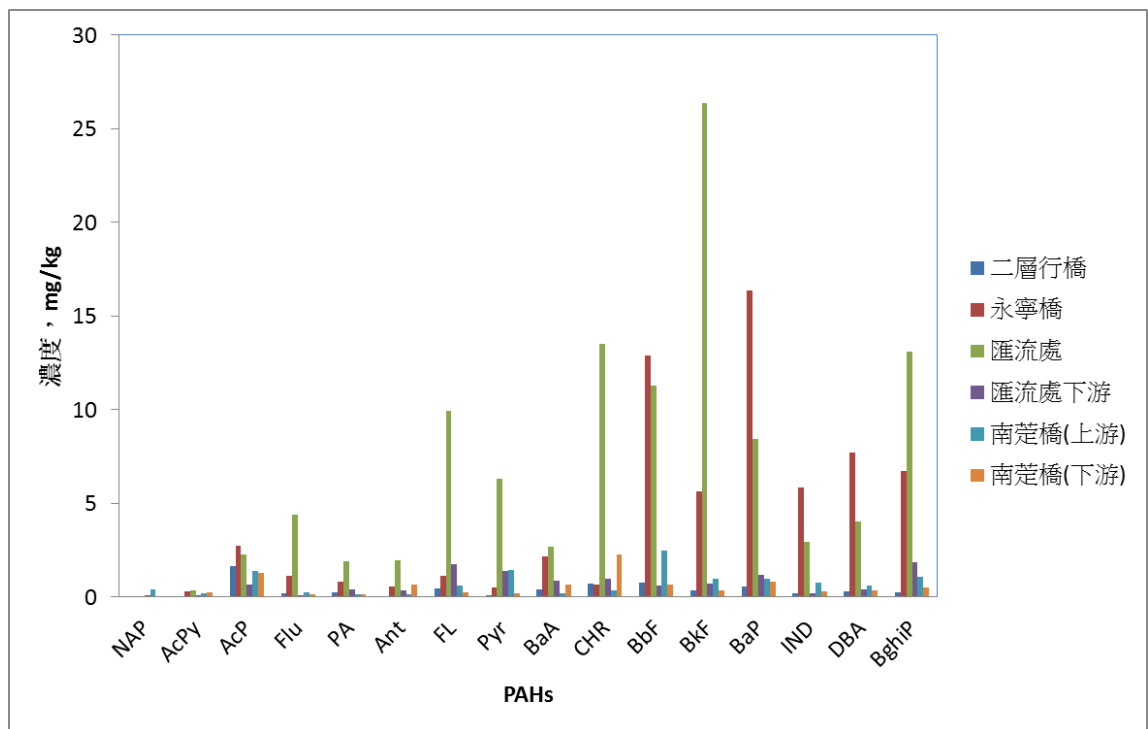


圖17 二仁溪沿岸底泥中 16 種多環芳香烴濃度

苯駢芘（Benzo(b)fluoranthene）、苯(k)苯駢芘（Benzo(k)fluoranthene）、苯(a)駢芘（Benzo(a)pyrene）、茛(1,2,3-cd)芘（Indeno(1,2,3-cd)pyrene）、二苯(a,h)駢蒽（Dibenzo(a,h)anthracene）與苯(g,h,i)芘（Benzo(g,h,i)perylene）共 9 種。若依據各採樣點之原始數據與品質指標上限值比較，可發現匯流處之樣品中除萘（naphthalene）與芴烯（Acenaphthylene）之外，其餘 14 種多環芳香烴均超過上限值，為所有樣品污染濃度超過標準最多者，而且匯流處也是總多環芳香烴濃度（total PAHs）最高者，永寧橋次之。

表13 二仁溪與三爺溪沿岸底泥中法規規範之 16 種芳香烴類濃度（mg/kg）

PAHs	環數	二層 行橋	永寧 橋	匯流 處	匯流 下游	南荳 (上游)	南荳 (下游)	平均濃度 /上限	平均濃度 /下限
Naphthalene	2	ND	ND	ND	0.11	0.39	ND	0.15	1.19
Acenaphthylene	3	0.06	0.32	0.35	0.11	0.18	0.23	0.49	5.19
Aceaphthene	3	1.66	2.73	2.25	0.66	1.40	1.29	6.17	41.64
Fluorene	3	0.21	1.13	4.41	0.07	0.25	0.16	4.00	25.98
Phenanthrene	3	0.23	0.80	1.90	0.42	0.15	0.16	0.55	4.07
Anthracene	3	0.04	0.58	1.98	0.33	0.12	0.66	0.77	7.73
Fluoranthene	4	0.44	1.13	9.92	1.75	0.60	0.27	0.82	8.11
Pyrene	4	0.11	0.53	6.28	1.39	1.42	0.20	0.69	5.71
Benzo(a)anthracene	4	0.40	2.18	2.67	0.86	0.19	0.65	0.96	8.27
Chrysene	4	0.70	0.68	13.49	0.96	0.36	2.26	1.78	16.18
Benzo(b)fluoranthene	5	0.78	12.89	11.26	0.63	2.46	0.67	1.58	14.94
Benzo(k)fluoranthene	5	0.35	5.66	26.34	0.73	0.96	0.36	4.10	35.83
Benzo(a)pyrene	5	0.56	16.38	8.46	1.18	0.96	0.80	3.52	29.50
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	6	0.19	5.86	2.92	0.22	0.77	0.32	1.39	10.71
Dibenzo(a,h)anthracene	6	0.31	7.70	4.03	0.39	0.61	0.36	8.58	55.79
Benzo(g,h,i)perylene	6	0.27	6.73	13.07	1.85	1.06	0.49	3.06	26.08

故於匯流處採取足夠此次模場試驗所需之底泥，並將其充分混合後，隨機取 5 個樣品，檢測其中之 BaP、BDE-47、BDE-99 與 BDE209 之濃度值經平均後列表如表 14 所示。

表14 充分混合底泥中之 BaP、BDE-47、BDE-99 與 BDE209 之濃度值

項目	BaP (mg/kg)	BDE-47 (µg/kg)	BDE-99 (µg/kg)	BDE209 (µg/kg)
平均濃度	1.27	20.9	27.6	64.4
標準差	0.45	11.7	10.9	29.3

註：BaP 之平均濃度仍超出下限值 0.16 mg/kg，唯尚未超過上限值 1.34 mg/kg。

由文獻可知，BDE-47、BDE-99 與 BDE209 三者往往是底泥中 PBDEs 最主要成分，若將所有三種 PBDEs 之濃度和視為所有同源物總量之近似值，則 BDE209 約占 57%，此數值與文獻中英國之河水底泥中之同源物分布情形相當類似，也顯示其污染可能較近期之排放且可能仍有源頭繼續進入底泥中。BaP 之測值較之前取樣所測得之值略低，但仍高於品質指標之下限值。由於 BaP 之五個樣品測值均相當低，故在實驗前加入 BaP 至 50 mg/kg，在槽與槽之間所可能造成之差異相當有限。而 BDE-47、BDE-99 與 BDE209 之計畫添加量分別為 1.0 mg/kg、0.1mg/kg 與 1.0 mg/kg，其中 BDE-99 與 BDE209 之添加量與目前測值相當接近，故將以添加過後之實際測值作為初始濃度值，避免因為各槽初始濃度可能不同造成後續處理成效比較之困難。

(二) 實驗室中以雙層乳化液回收 BDE209 測試結果：為了解乳化液在底泥中進行回收 BDE209 之效率，遂先進行在無離子強度下但不同腐植酸濃度對回收率之影響之實驗，結果如圖 18 所示。不同腐植酸之濃度之測試目的在於了解底泥中若含有不同有機質成分多寡對於回收結果之影響，此部分實驗基於土壤中一般有機質大約 50% 為腐植酸所構成（國立成功大學邱成財講座教授，personal communication），進行腐植酸之測試具有較高之代表性；通常腐植酸對於有機物具有吸附之效果，故預期腐植酸對於乳化液回收應具有抑制效果。但是，實驗結果顯示中低濃度之腐植酸實際有助於 BDE209 之回收。因測試時是以濕基計算腐植酸含量，若以乾基計算，則為放大 10 倍，其中 650 ppm 換算乾基後，成為 6500 ppm，而 6500 ppm 是二仁溪底泥 TOC 之平均濃度。鑑於二仁溪在匯流處附近均為感潮河段，進一步以不同鹽度之海水進行測試，發現在 50% 海水鹽度下，其實更有助於回收 BDE209，單次操作下即可回收 90 至 95% 以上，耗時約 0.45 小時。與文獻中相關研究比較可知本技術之效率已經可在國際間名列前茅。

(三) 實驗室中以雙層乳化液進行生物降解測試結果：為了解上述乳化液在回收

作業完成後殘存於底泥中之乳化液對於 BDE209 之厭氧生物分解之效果，故繼續進行實驗室中以已經馴養完成之二仁溪菌群植入裝有固定濃度 BDE209、殘餘乳化液與底泥樣品之血清瓶中，在不同之腐植酸添加量下進行試驗，結果與目前文獻報導數值比較如表 15 所示。可依此推算並比較添加乳化液之實驗組之平均一階反應常數與未添加乳化液之對照組之平均一階反應常數，前者為後者之 2.39 倍；若是比較個別腐植酸添加量下有乳化液與無乳化液反應常數可得 0、65、650 與 6500ppm 之腐植酸濃度下，兩組差異分別為 3.44、2.05、2.58 與 1.85 倍之差異，由此可見，當腐植酸濃度增加時，添加乳化造成之正面影響似有減弱之情形。此外，由於結果較文獻報導之數值有非常明顯差距，目前於實驗室中進行再次之重複試驗。

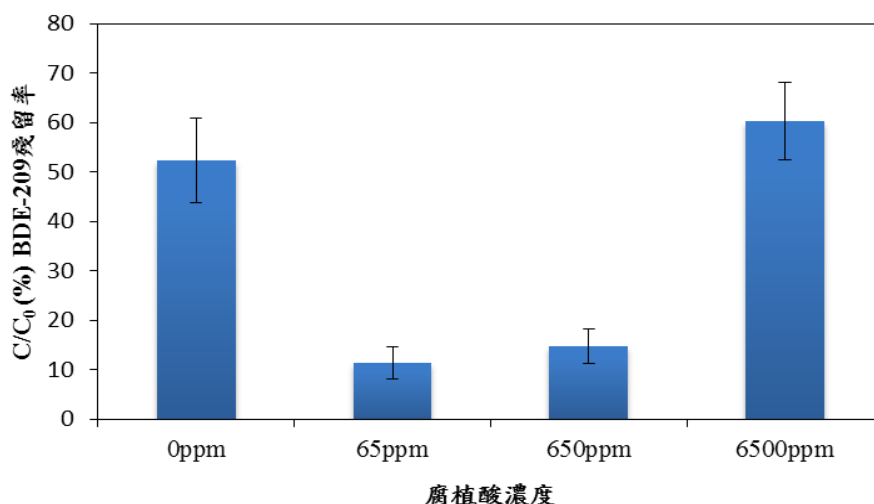


圖18 底泥中不同濃度之腐植酸情況下經乳化液移除之 BDE209 殘留率 (BDE209 添加濃度為 1 ppm, 離子強度為 0%)

表15 BDE209 之半生期 $t_{1/2}$ 比較

$t_{1/2}$, 天	條件	植種	環境介質	參考文獻
>400	厭氧與好氧	市鎮污泥、活性污泥	土壤	Nyholm <i>et al.</i> , 2010
462	厭氧	市鎮污泥	基質	Gerecke <i>et al.</i> , 2005
>3650	厭氧	底泥	microcosm	Tokarz <i>et al.</i> , 2008
12.6-18.7	厭氧	底泥	基質+乳化液	This study
33.0-43.3	厭氧	底泥	基質	This study

(四) SERS 結果：目前 SERS 所應用之兩種形式均依照計畫書完成，一為奈米氧化鐵改質，一為微流體晶片製造。將在微水珠中進行偵測或是以氧化鐵富集濃縮後於玻片上進行。微流體晶片已經完成，但是在微通道中直接進行銀鏡反應有其難度存在，但目前均已經克服，所完成之生物晶片如圖 19 (b)所示。另依照張書奇之博士論文應用 silane coupling agent 進行氧化鐵奈米顆粒表面改質方法完成之成品如圖 20所示。

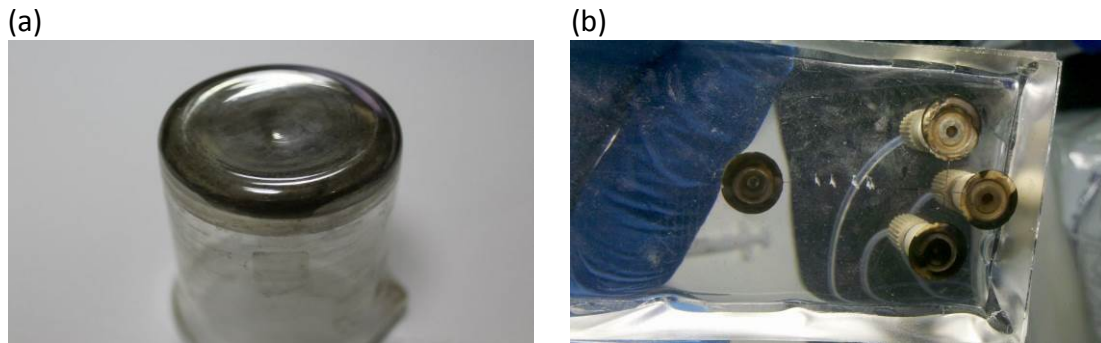


圖19 於燒杯中(a)及微通道(b)中進行銀鏡反應之成品



圖20 已完成表面改質之氧化鐵奈米顆粒

1. SERS 專用之奈米複合基質製備結果: 圖 21為 TEM 觀測之結果，圖 a 為奈米氧化鐵，為達到足夠讓奈米銀附著之尺寸，故粒徑增大為 20 至 30 nm，在此粒徑下有部份團聚之現象。圖 b 為外層包覆 APTES(一種 silant coupling agent) 的奈米氧化鐵，可觀測到氧化鐵表層包覆一層薄薄的膜，其厚度約為 2.8 nm，此有機層是供 BDE209 吸附之用。圖 c 為 Ag-15 之觀測結果，可觀察到許多銀奈米顆粒生成於氧化鐵表面，銀奈米顆粒的粒徑約為 7 至 10 nm。圖 d 為 Ag-30 (反應 30 分鐘)之結果，可發現粒徑較大的銀顆粒生成，粒徑約 13 至 20 nm。Ag-45 (反應 45 分鐘)之結果，仍可觀測到粒徑大小為 13 至 20 nm 之銀顆粒，且粒徑較小之銀顆粒又開始生成，如圖 e 所示。銀奈米顆粒生成的現象，在

Ag-60（反應 60 分鐘）的結果更為顯著，且生長密度更為密集，如圖 f 所示。

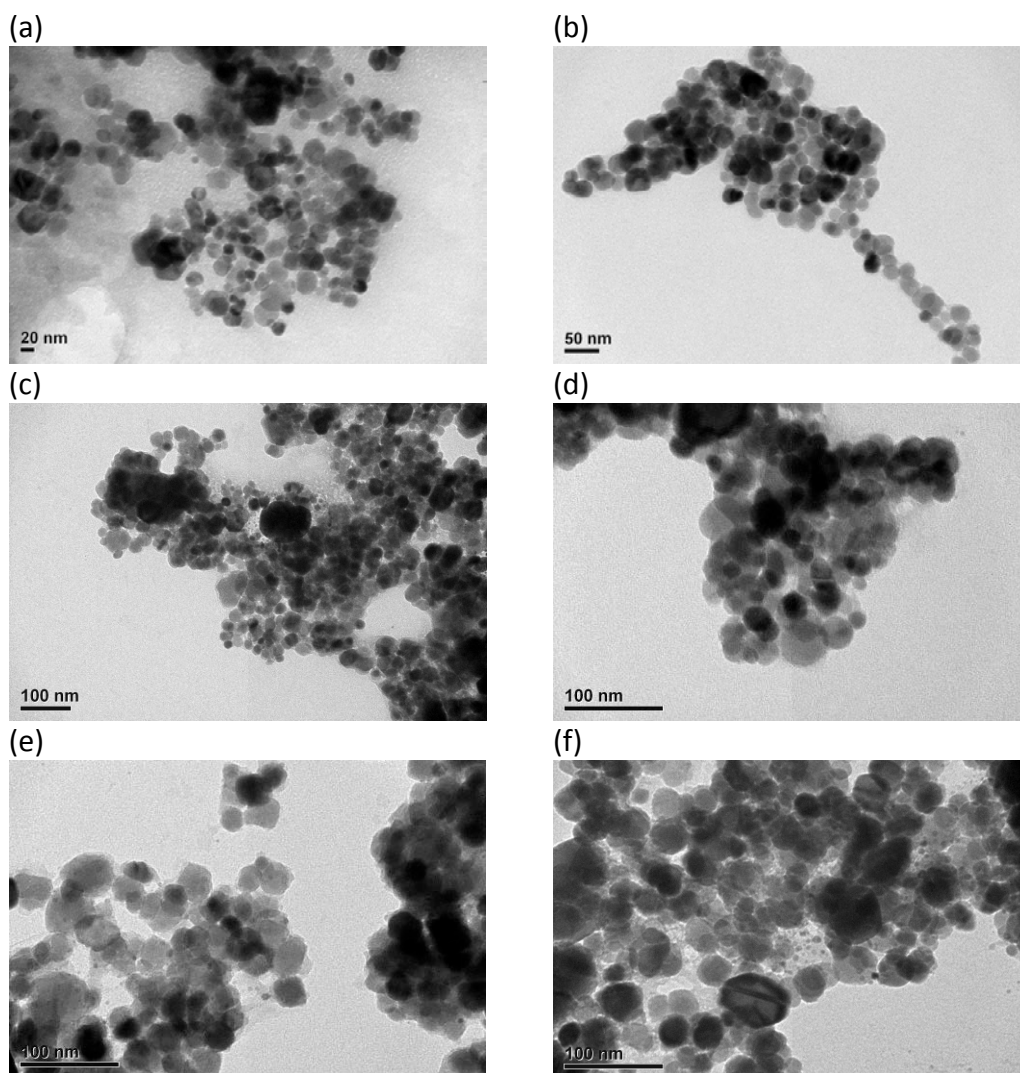


圖21 不同條件下完成之成品之 TEM 觀察結果

Fe_3O_4 (a)、 Fe_3O_4 @APTES (b)、Ag-15 (c)、Ag-30 (d)、g-45 (e)與 Ag-60 (f)

2. XRD 鑑定結果：如圖 22 所示，可於 30.28° 、 35.70° 、 43.36° 、 53.70° 、 57.36° 與 62.84° 觀測到具有氧化鐵特性的波峰，其對應的晶面為(2 2 0)、(3 1 1)、(4 0 0)、(4 2 2)、(5 1 1)、(4 4 0)。植接銀奈米顆粒後，亦出現銀特徵的波峰，為 38.22° 、 44.44° 、 64.58° ，對應的晶面為(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)(Du and Jing 2011)。此技術也已經嘗試在 Rhodamine 6G (R6G) 分析上，因為直接測試 BDE209 之難度較高，故先以 R6G 作為測試對象，尚未加入 R6G 之 Fe_3O_4 @APTES，並未測得任何特徵波峰；然加入 R6G 後可測得些微的螢光訊號，但 R6G 的特徵波峰並未出現； Fe_3O_4 @APTES 植接上銀奈米顆粒後，再進行 R6G 的拉曼訊號分析，

即可明顯地觀測到 R6G 的特徵波峰；所使用基質分別為 Ag-60、Ag-45、Ag-15、Ag-30；而 $\sim 1358\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 1503\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 1647\text{ cm}^{-1}$ 的波峰訊號，是因為 C-H 鍵結的伸展振動(stretching vibration)所產生， $\sim 1572\text{ cm}^{-1}$ 則是 C=O 的伸展振動所致(Wang, Ma et al. 2012)。此結果表示本實驗所用之基質，確實可以增強 R6G 的拉曼光譜訊號，可進行 SERS 分析；此試驗亦發現 Ag-60 具有最佳的增強效果，並將使用

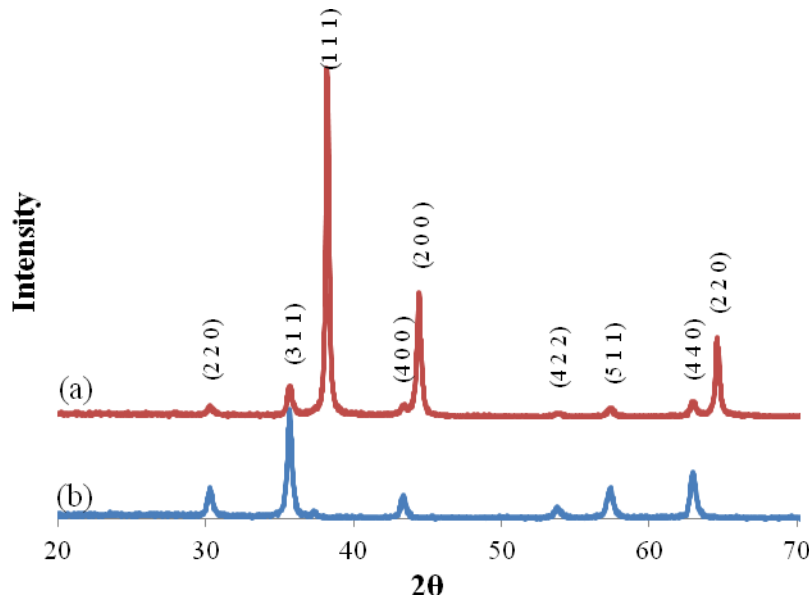


圖22 XRD 之結果， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{Ag(a)}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES(b)}$

其進行不同濃度之 BDE209 溶液之 SERS 分析。有一文獻提及銀奈米顆粒之粒徑在 10 nm 以上，具有較好之偵測效果。然而本試驗中，Ag-15 之增強效果卻優於 Ag-30。推測是因為熱點效應所導致之結果，Ag-15 銀顆粒的粒徑雖較小，然其生長密度與 Ag-30 相比較為緊密，故推測使用 Ag-15 進行測試時，發生熱點效應的機率較高，使得測得的拉曼光譜訊號較 Ag-30 好。而 Ag-45、Ag-60 皆具有粒徑為 7~10 nm 以及粒徑為 13~20 nm 的銀奈米顆粒，因此測得結果應為二者的加成現象，且 Ag-60 的銀顆粒排列較為緊密，所產生的熱點效應會比 Ag-30 更為顯著，因此其增強效果是為最強。

目前大致有以下結論：(1)本實驗成功地製備出包覆 APTES 的奈米氧化鐵，其厚度約為 2.8 nm；(2)成功地植接銀奈米顆粒於複合材表面，並利用不同反應時間控制銀顆粒生長大小以及密度，製成基質分別為 Ag-15、Ag-30、Ag-45、Ag-60；(3) R6G 試驗中，本實驗製備的基質可有效增強 R6G 之拉曼光譜訊號，

表示可利用其進行 SERS 之分析；(4)在 R6G 試驗，亦發現基質 Ag-60 具有最佳的增強效果，決定選用其進行不同濃度 BDE209 之分析試驗。且 Ag-15 之增強效果優於 Ag-30，推測是熱點效應所導致之結果；(5)本實驗之奈米複合材料同時具有磁性與 SERS 特性，且分析單一樣品僅需 30 秒，與 GC 或 HPLC 方法相比，具有快速分析之優勢。

4. 微流體 SERS 結果：目前進度已經完成在微流體晶片中 BDE209 檢測之拉曼光譜圖及其標準曲線如圖 23 及圖 24 所示，其中使用之標準樣品濃度為 0.09、0.9、9 及 90 ppm，其 R^2 可達 0.9913，目前仍在進行進一步方法偵測極限之試驗中。此部分將申請專利，故詳細技術資料擬於完成專利請後再行批露。此部分之結論為(1)銀鏡反應可以微流體晶片方式進行，且可控制其形成之分布密度；(2)流入微流體晶片中之 BDE209 可有效吸附；(3)銀奈米顆粒可以有效增強拉曼光譜訊號；(4)目前偵測極限已經可達到 90 ppb 且其線性關係可達 4 個數量級（4 orders of magnitude）。此項成果為工作團隊所知之目前文獻中有關 PBDE 之拉曼光譜檢測最佳者。此外，同時以較大數值孔徑（numerical aperture, NA）之光纖進行尖端改質之後進行奈米銀之銀鏡反應，再將固定標準濃度之 BDE209 進行檢量線測定，目前正在進行中，預計提送定稿本時可完成純淨基質中之測定並且開始嘗試在實際底泥中之測試。

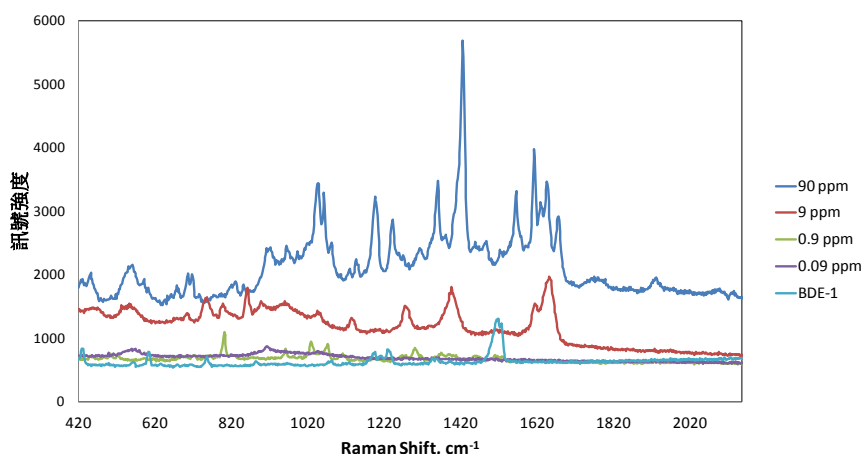


圖23 以微流體 SERS 檢測 BDE209 之結果

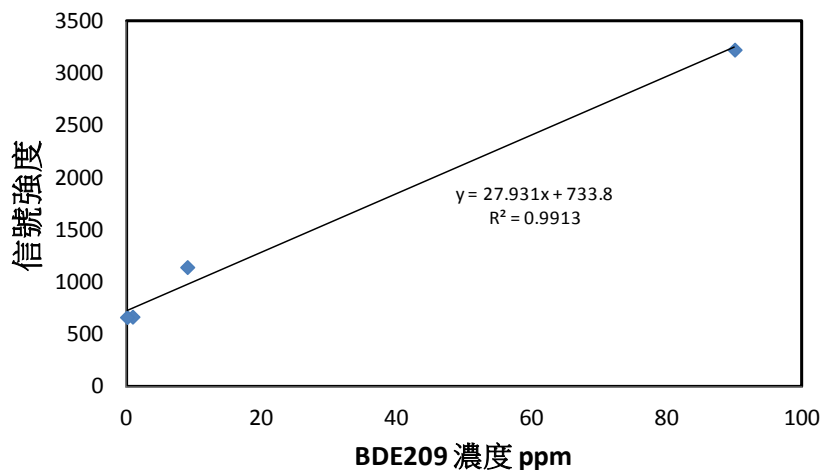


圖24 以 SERS 檢測 BDE209 之結果

(五) 本計畫發展技術之應用性與延伸性說明：本計畫提出以乳化液作為初步之底泥中高 K_{ow} 污染物回收並且以殘餘之乳化液作為降解這些污染物之電子供給者。其實場應用時可以現地整治與離場整治方式進行均可，但依照本計畫之計畫書原始規劃係以現地整治為主，離場整治為輔。為因應現場添加乳化液後須充分混合、混合後進行破乳化將產生大量浮油必須進行回收等步驟，故於實際於實場進行現地整治時，必須訂製大型機具方可（見圖 25），此大型機具必須具備以下功能：(a) 一大型套筒裝置插入鬆軟之底泥中並將內部之底泥與外部之水體隔離；(b) 在此套筒中注入氮氣（避免造成好氧情況）造成頂空；(c) 注入乳化液進行攪拌；(d) 30 分鐘後注入破乳化劑進行油水分離；(e) 對上層已經富集污染物之油相進行回收另行處理；(f) 將此套筒內抽出一至下一個地點進行同樣之作業。其作業之示意圖如圖 25 所示。目前計畫中之作法即是將每一槽池當作是與外界隔絕之套筒內之情況進行操作，再與其他未進行操作之槽池進行比較。此外，針對未進行任何變動之槽池將另外增加 3 個以便進行完全未添加外來之污染物情況下之回收操作(未添加任何污染物但進行回收與生物降解)與自然回復(未添加任何污染物也未進行回收)之比對基線。此技術在現場之底泥特性複雜，如含有過多建築廢棄物及其他障礙物之情況下，並不排除將底泥障礙物清除後再進行類似之整治步驟，但是在該情況下厭氧菌可能會受到些許衝擊。富集於油相中之污染物可考慮依照現行法規有害事業廢物處理途徑進行處理，若是以焚化處理時應避免多溴二苯醚形成溴化呋喃及溴化戴奧辛之形成。

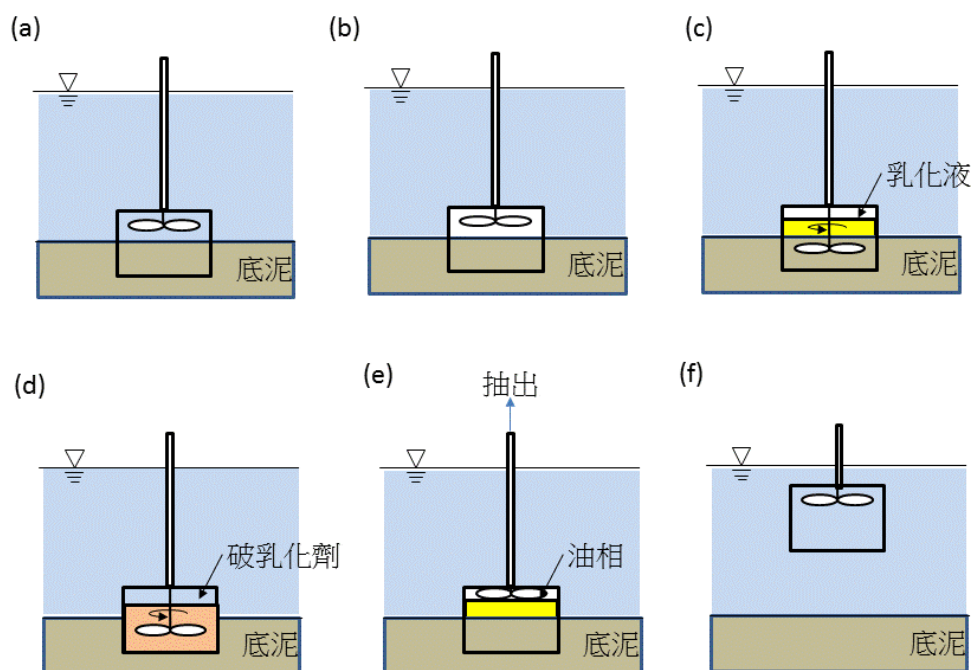


圖25 本計畫之技術於實場應用之示意圖

五、模場試驗之乳化液製備

(一.) 乳化液製備：目前本人實驗室之奈米乳化液之合成所完成之粒徑均可達到 100 nm 以下，但因應本模場試驗之底泥特性，發現原雙層乳化液不僅製作較為費時且在真實底泥中難以破乳化；因而發展出極為不穩定之乳化液配方。本計畫僅進行一次乳化液注入，注入前已量測其粒徑，如圖 26 所示。由此圖可知，主要粒徑有兩個波峰，平均粒徑為 379.6 nm。攝影結果如圖 27 所示。由於所合成之部分乳化液顆粒非常微小，仍小於 200 nm，光學顯微鏡無法獲得個別清晰之影像。

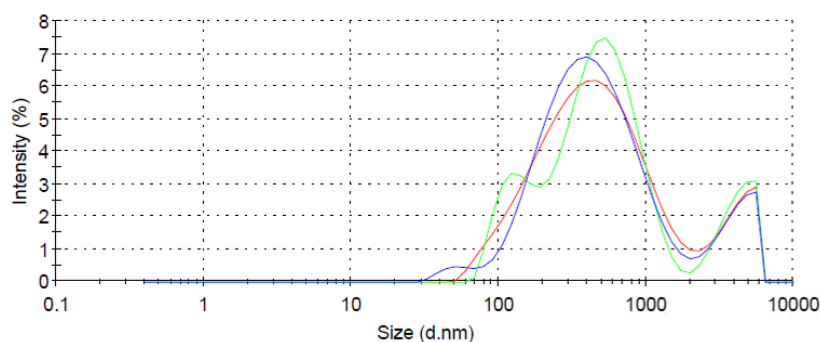


圖26 模場試驗注入之乳化液粒徑分佈圖
(張書奇實驗室提供)

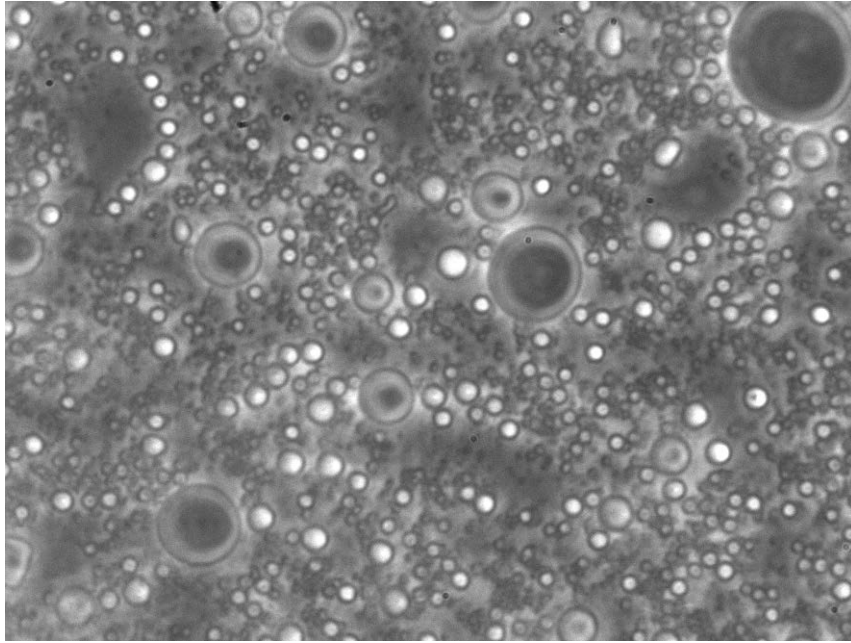


圖27 模場試驗注入之乳化液之位相差光學顯微鏡影像圖
(張書奇實驗室提供)

六、模場試驗現場量測結果

1. 現地模場試驗設施每日量測記錄及其主要發現：現地模場試驗逐日量測數據結果如圖 28至圖 35所示，現地設施如圖 36及圖 37所示，模場設施之外部與內部見圖圖 36及圖 37。第 40 至 60 天之間未能進行量測是因為監測儀器送修所致，在第 101 天對第 7 至 12 槽進行第 1 次過氧化鈣加藥，第 105 天對第 7 至 9 槽進行第 2 次過氧化鈣加藥，第 108 天對第 7 至 9 槽進行第 3 次過氧化鈣加藥及第 10 至 12 槽進行第 2 次過氧化鈣加藥，第 129 天(2013 年 11 月 1 日)對第 7 至 12 槽再進行過氧化鈣加藥乙次；因此，在 pH 值、DO 與 ORP 在加藥之後有較明顯變化。每日量測結果顯示底泥上方之溫度在 25°C 至 32°C 之間，高溫部分提高約有 7°C 之多，且今（2013）年夏季有多個颱風侵襲台灣，也造成河水溫度變化較大，可能是受到降雨逕流之溫度較低之影響，比較底泥上方與底泥中之溫度走勢可以發現在 0-80 天之間之溫度相當一致，但在 80-100 天之間底泥中溫度顯然較高且變異較大，可能是底泥中微生物在該段時間內代謝較為旺盛所致；底泥上方之河水中 pH 值在時間 0 時介於 6.0-8.0 之間，底泥中之 pH 值則介於 6.0-7.0 之間，顯示底泥中有較佳之酸鹼緩衝能力，故能有較為一致之 pH 值，隨著時間增加，可觀察到底泥中 pH5 質有略微升高之趨勢，到 80-120 天之間，底泥中之 pH 值可略高 0.1-0.2 之間，可能是脫溴反應較為順利而 BaP 分解緩慢造成水中氫離子減少所致；底泥中

與底泥上方之 pH 值在加藥之後均大幅上揚，是因為過氧化鈣在釋出氧氣同時生成氫氧化鈣，造成 pH 值明顯上升，但底泥中之 pH 值可在數天之內快速回復，相較之下，底泥上方之 pH 值需要較長時間才會下降。底泥上方水中溶氧（DO）在加入過氧化鈣之前介於 $0.0\text{--}3.3\text{ mg L}^{-1}$ 之間（平均值為 1.0 mg L^{-1} ），呈部分好氧情況，大致與期中報告之數值區間相近，但各槽之間所顯示之變異相當大，以底泥上方水中溶氧單次量測結果進行差異分析，可發現最大差異可達 3.3 mg L^{-1} ，平均差異為 1.3 mg L^{-1} ；相對地，底泥中溶氧加藥之前幾乎均呈厭氧狀態，平均值為 0.1 mg L^{-1} ，對現場量測而言，DO 值低於 0.5 mg L^{-1} ，即可視為厭氧，單次量測值之最大差異僅 0.8 mg L^{-1} ，平均差異僅為 0.2 mg L^{-1} ；而在過氧化鈣加藥之後，底泥上方之 DO 迅速增加到接近飽和溶氧情況，最高可達 7.7 mg L^{-1} ，底泥中之 DO 也可達 8.3 mg L^{-1} 。但是，很明顯地底泥中微生物仍能很快即耗盡 DO，且經過幾次添加之後，底泥消耗 DO 之速率有明顯提升之跡象。ORP 量測值在過氧化鈣加藥之前均呈現還原態，底泥中之 ORP 顯然較底泥上方為低，兩者相差約為 150 mV ，但加藥之後，底泥下方仍能快速回復至原先之狀態，僅有持續加藥之 7 至 9 槽之 ORP 可以保持數天在較高數值，但參考 7 至 9 槽之 pH 值始終處於相當高之 9-11 之間，並不適合微生物生長，故在 pH 值仍過高時，暫停加藥，須待 pH 值下降再加入。雖然也可以加入有機酸或是無機酸進行 pH 值調整，但加入有機酸可能導致 BaP 降解之阻礙，機入無機酸則恐怕過度增加離子濃度，可能對微生物有負面影響。

綜合以上現場量測結果可有以下初步結論：(1)溫度變化範圍較第二年計畫稍大，但仍以底泥中之溫度較底泥上方之溫度穩定；(2)pH 值部分，底泥上方之 pH 值較底泥中 pH 值變化範圍較大，顯示底泥中緩衝酸鹼變化能力較佳；(3)未加入過氧化鈣之前，底泥上方之 DO 為好氧及厭氧交替變化之情形且變動較為劇烈，底泥中 DO 則幾乎全屬厭氧狀態；(4)加入過氧化鈣之後，底泥上方與底泥中 DO 均可接近飽和狀態，但底泥中之 DO 較容易轉變為厭氧狀態，應係耗用氧氣之微生物相當活躍所致；(5)底泥中之 ORP 顯然較底泥上方為低，兩者相差約為 150 mV ，但加藥之後，底泥下方仍能快速回復至原先之狀態。

七、模場試驗主要發現

（一） BaP 之移除與降解

1. 乳化液回收結果：由於在實驗室中進行以乳化液回收模擬底泥中 BDE209 之結果甚佳，可達 95%以上，故也將此技術應用於 BaP，以進一步檢視其可行性，

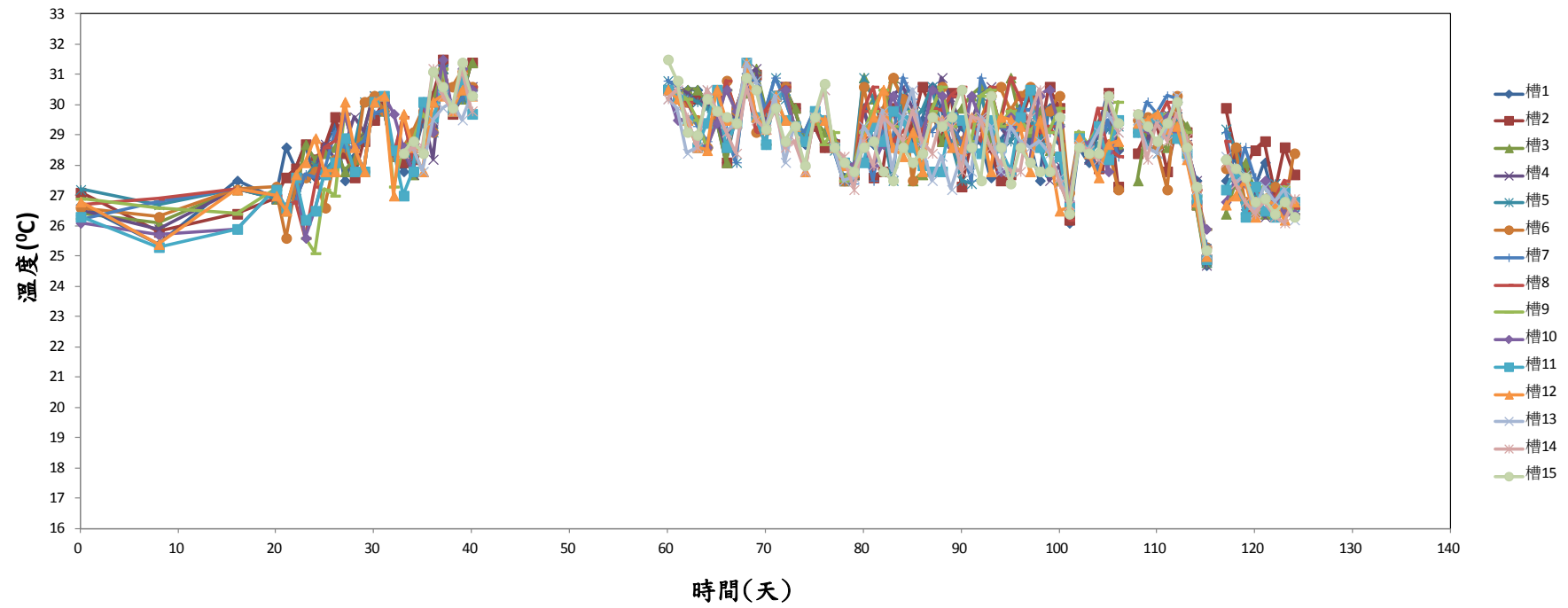


圖28 底泥上方溫度量測記錄圖

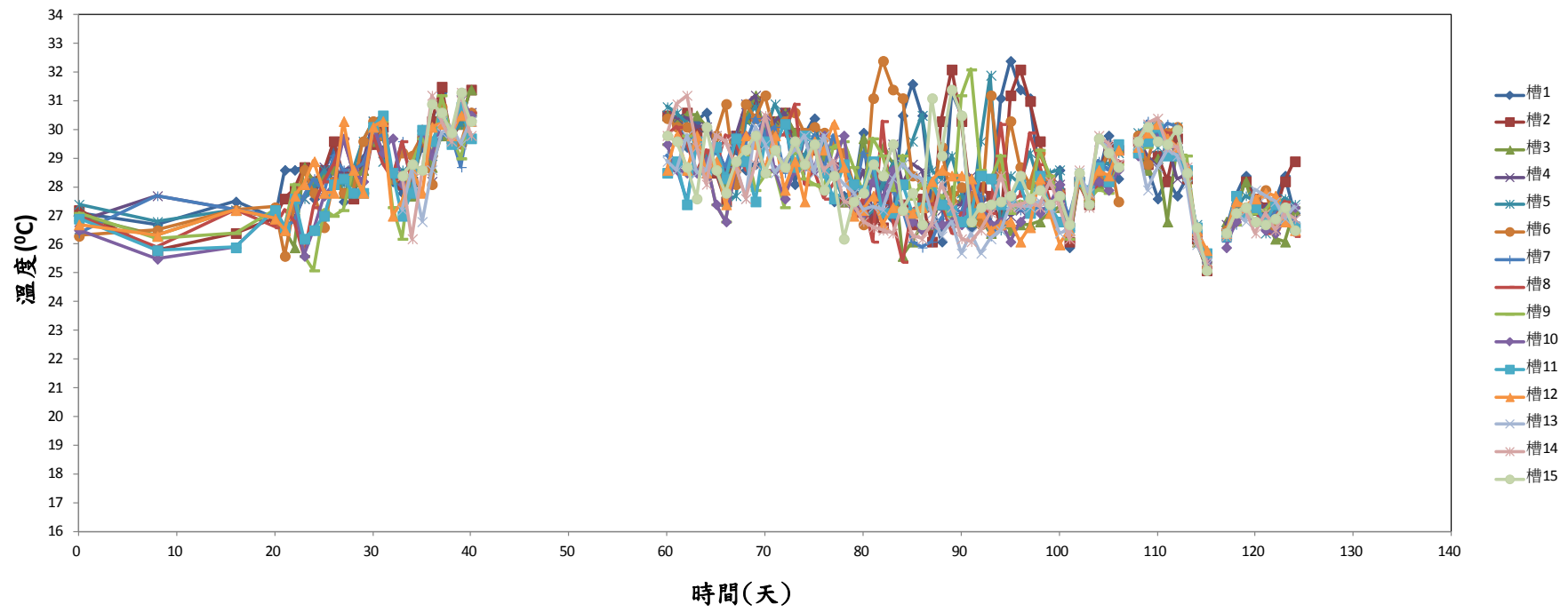


圖29 底泥中溫度量測記錄圖

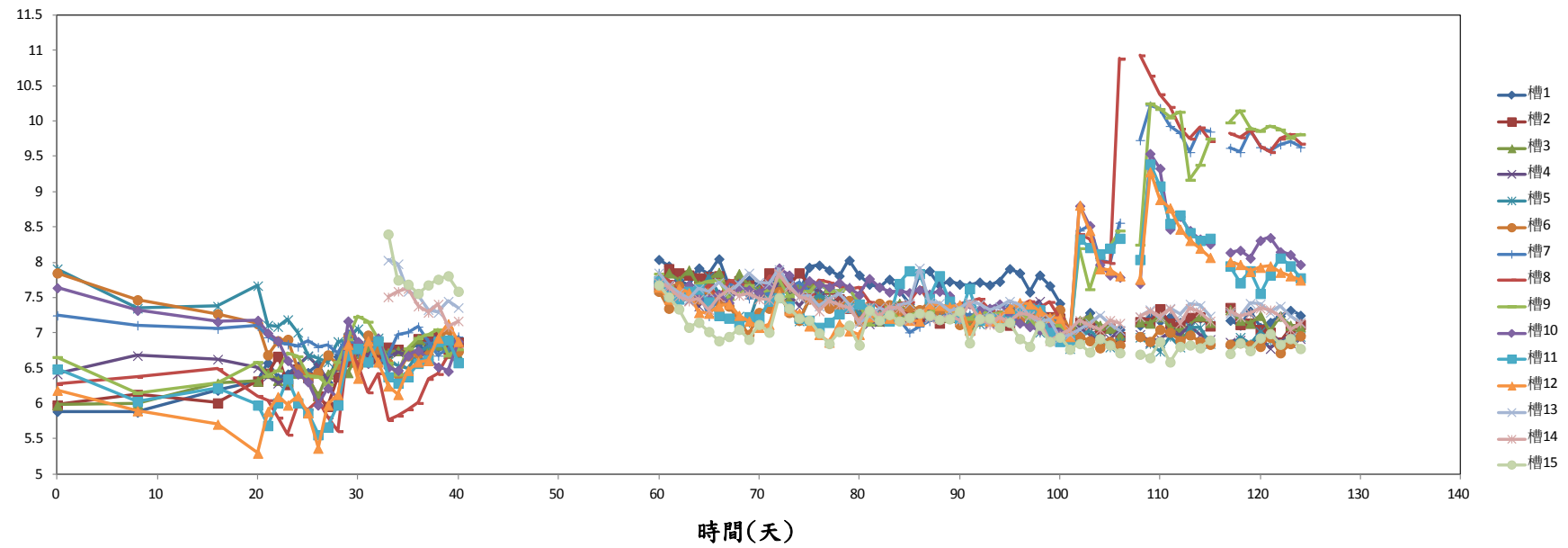


圖30 底泥上方 pH 值量測記錄圖

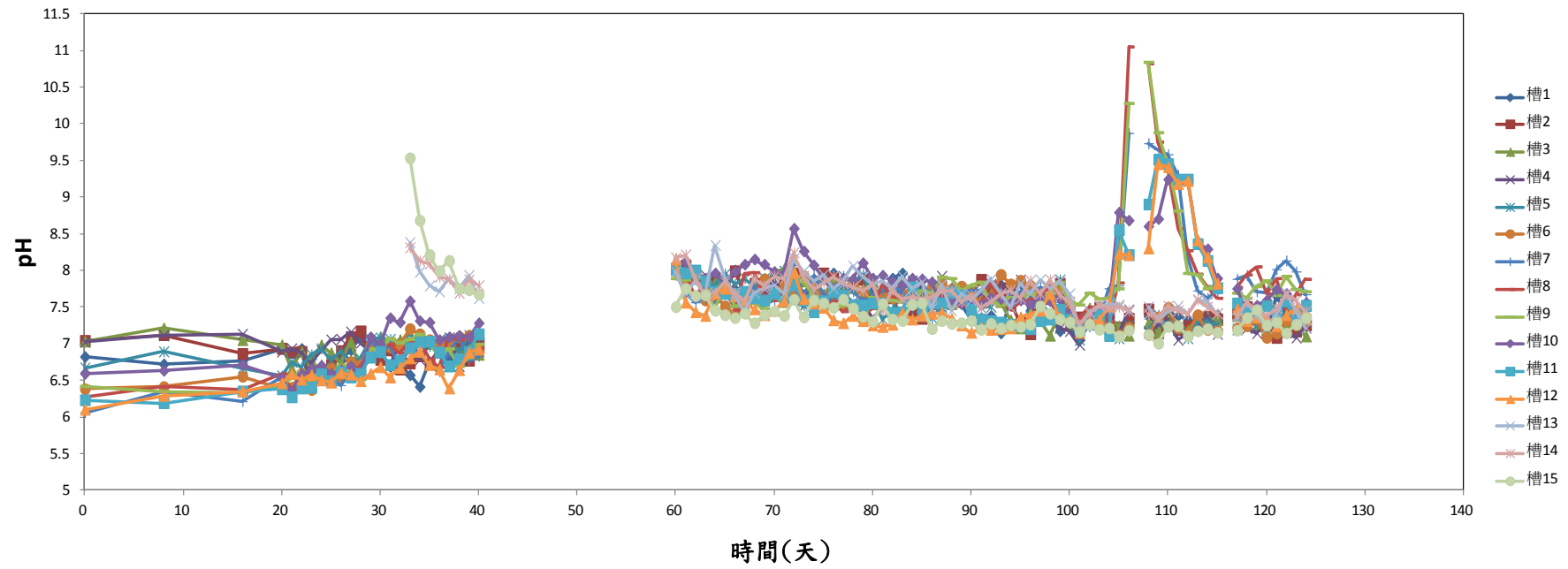


圖31 底泥中 pH 值量測記錄圖

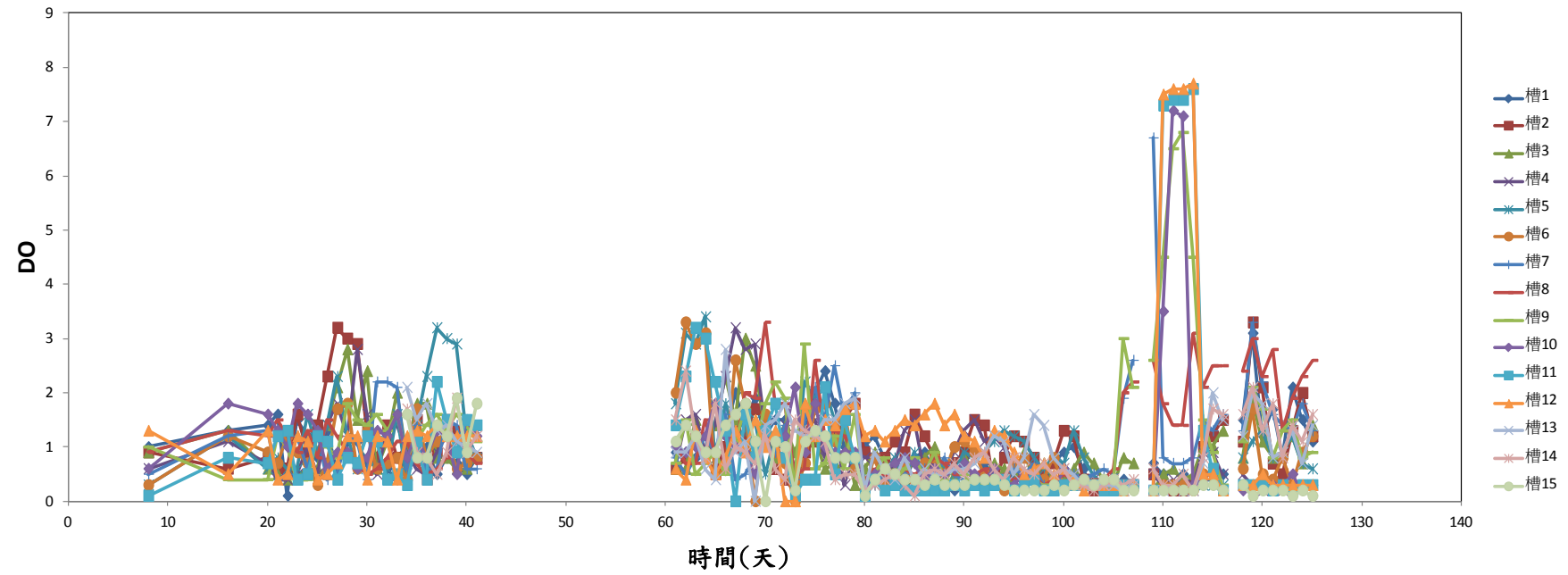


圖32 底泥上方 DO 量測記錄圖

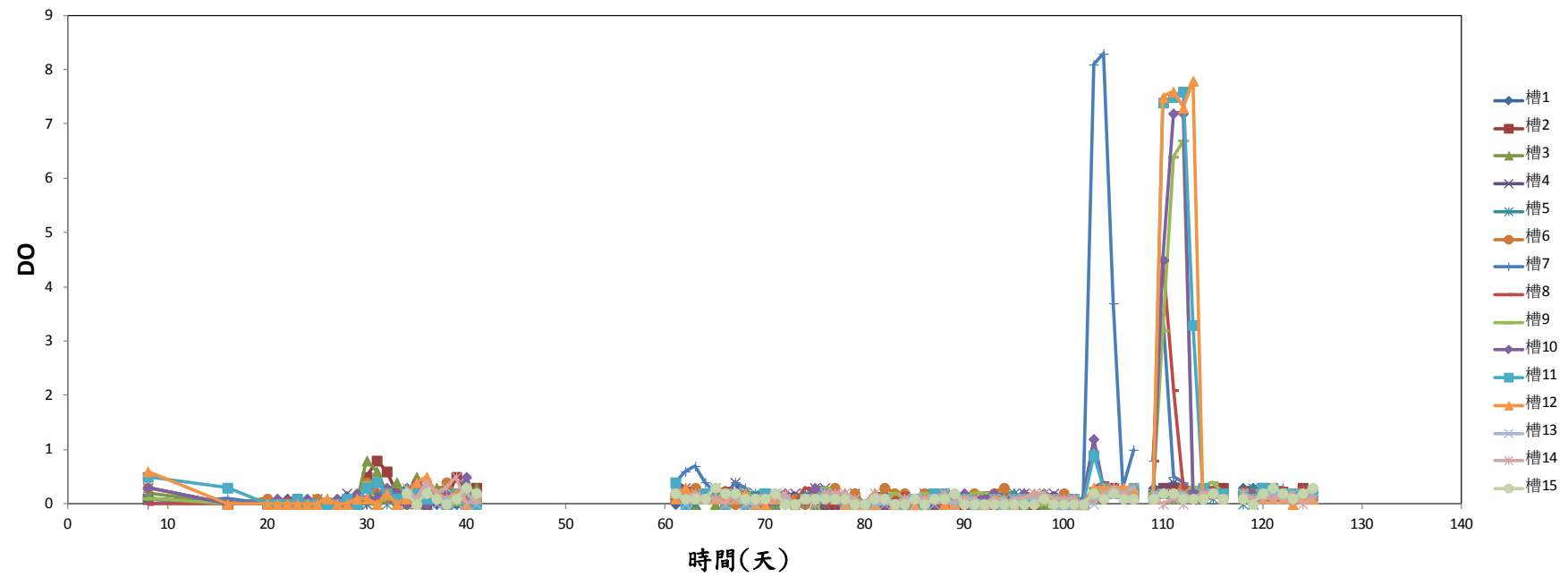
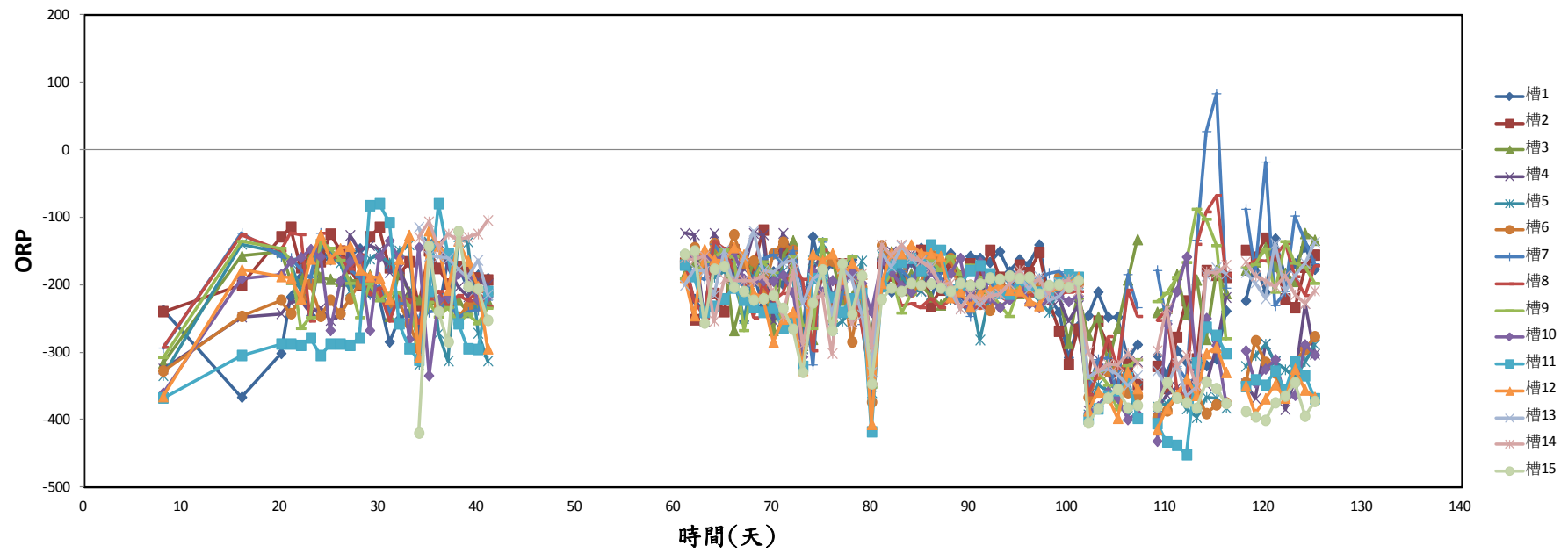


圖33 底泥中 DO 量測記錄圖



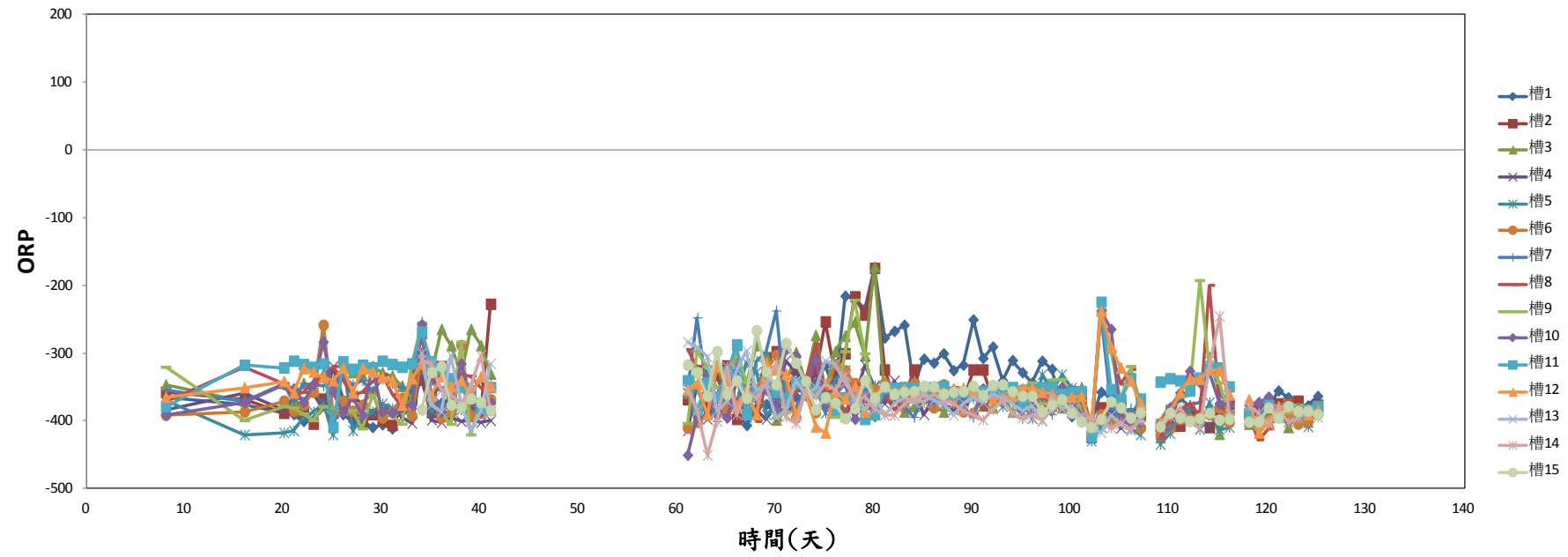


圖35 底泥中 ORP 量測記錄圖



圖36 模場試驗設施之外觀圖
(張書奇實驗室提供)



圖37 模場試驗設施內部槽池配置圖
(張書奇實驗室提供)

性，測試結果如表 16及圖 38所示。由去除率觀察可以發現，僅添加 PBDEs 者之去除率明顯較佳（平均達 73.6%），兩者均添加者（平均 31.4%）與僅添加 BaP（平均 40.2%）較差。經比較 PBDEs 之乳化液回收資料後推論其可能原因

為乳化液較難回收新添加之 BDE209 而相對地有益於 BaP 之回收所致。而乳化液能夠較有效回收已經在底泥中存在多時之 BDE209 之理由推論如下：有可能是因為存在時間較長、極度疏水且熔點較高（約 295°C），故在底泥中若無非水相液體(non-aqueous phase liquids, NAPL)之純相（pure phase）存在或是這些 NAPL 已經風化而極性已經提高，導致 BDE209 可能以純固體相或是溶入極性較高之 NAPL 之情況下存在，此兩種情形均極有利於乳化液回收。

表16 BaP 之乳化液回收結果

槽別	回收前濃度 (mg/kg)	回收後濃度 (mg/kg)	去除率	備註
槽 4	77.3	37.5	51.4%	僅添加 BaP
槽 5	7.3	1.5	79.4%	僅添加 PBDEs
槽 6	18.6	16.0	14.0%	兩者均添加
槽 10	24.8	17.6	29.0%	僅添加 BaP
槽 11	10.9	3.5	67.9%	僅添加 PBDEs
槽 12	95.2	48.8	48.7%	兩者均添加

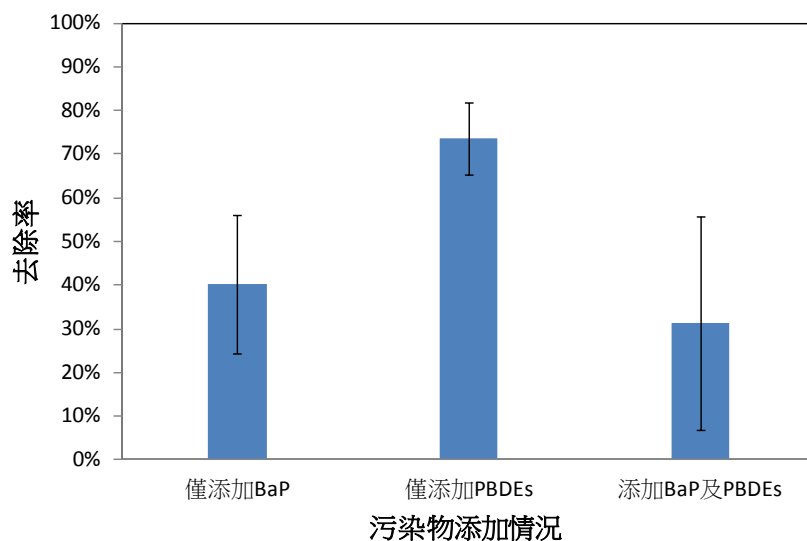


圖38 BaP 之乳化液回收之去除率與污染物添加情況

2. BaP 之生物降解結果：BaP 之降解情況與上一年度計畫中蔡之降解情況大相逕庭。蔡之生物降解情況經過一階降解動力方程式進行模擬可得各槽池之生物降解常數 (day^{-1})、決定係數 R^2 與推估之半生期 $t_{1/2}$ (day)。蔡之所有槽

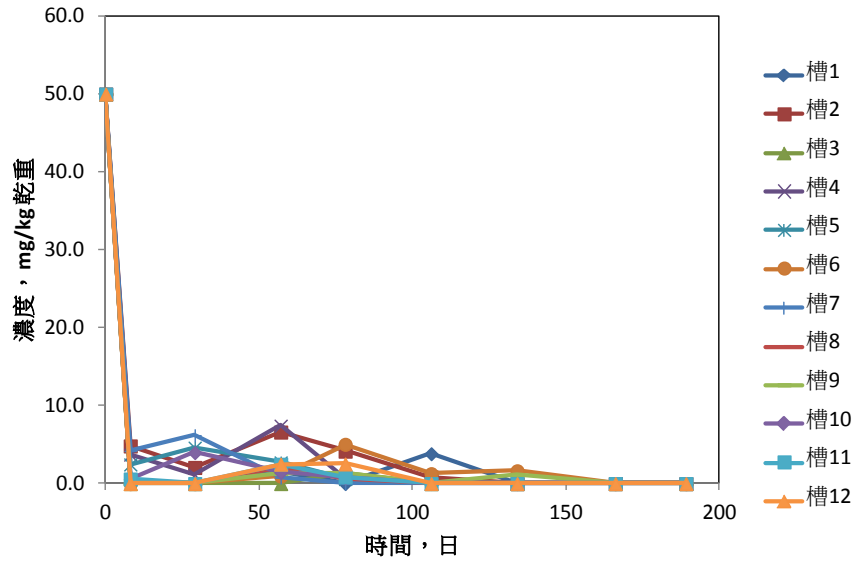


圖39 茶隨時間降解趨勢圖 (第二年計畫成果)

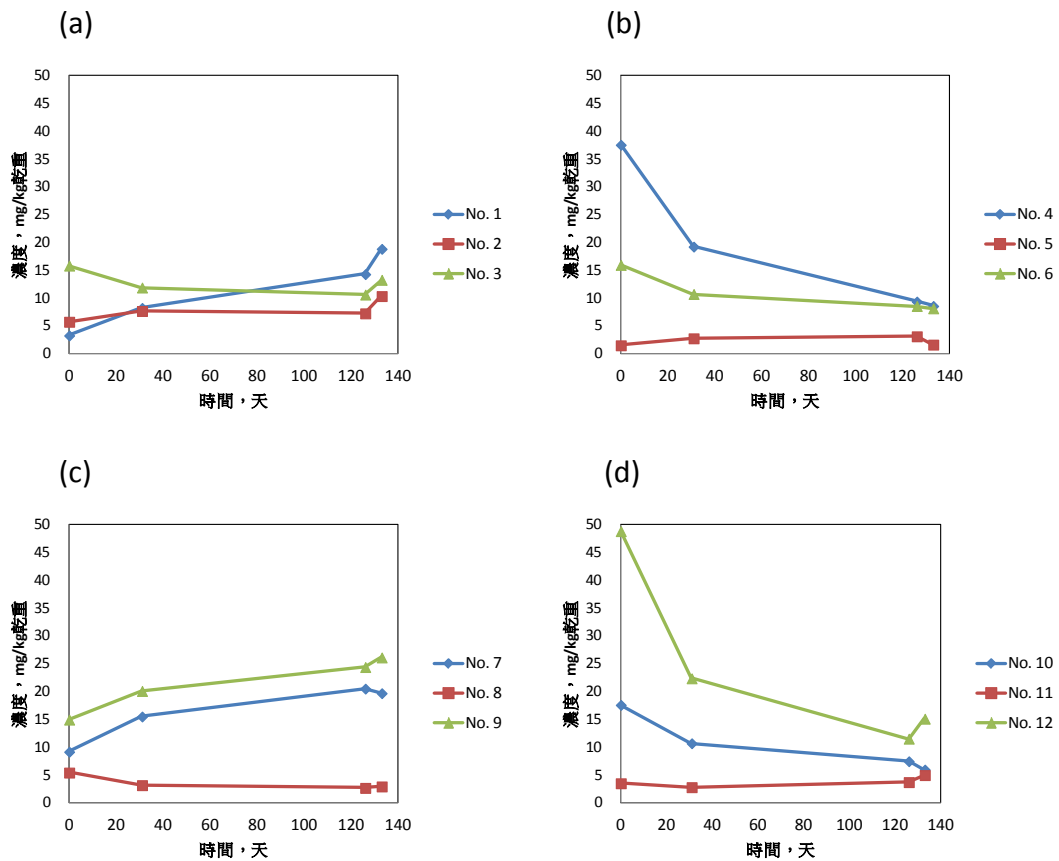


圖40 BaP 隨時間降解趨勢圖 (第三年計畫成果)

槽 1 至 3 自然回復(a)；槽 4 至 6 回收後厭氧分解(b)；槽 7 至 9 未回收厭氧後好氧(c)；槽 10 至 12 回收後反復式厭氧與好氧(d)

池降解常數平均值為 $0.171 \pm 0.007 \text{ day}^{-1}$ ， $t_{1/2}$ 為 $48.3 \pm 21.9 \text{ day}$ ；BaP 之所有槽池降解常數平均值為 $0.0059 \pm 0.0032 \text{ day}^{-1}$ ， $t_{1/2}$ 為 $175.6 \pm 147.0 \text{ day}$ 。此數據顯示萘之降解速率為 BaP 之 29 倍；而且 BaP 在不同槽池間相對之變異較大，也顯示工程干預手段對 BaP 之降解助益相對較大。其中，以自然回復之情況最容易互相比對，萘之自然回復降解常數平均值為 0.0111 day^{-1} 而 $t_{1/2}$ 為 62.4 day ；BaP 之自然回復降解常數平均值為 $<0.0015 \text{ day}^{-1}$ （因三槽中僅有一槽中有數據）而 $t_{1/2}$ 為 $>462.1 \text{ day}$ ，BaP 之數據與文獻相吻合且明顯較萘更難降解。若依此降解常數推估 BaP 起始濃度為 16.38 mg/kg （見表 13 之永寧橋旁之底泥中濃度值），在自然回復情況下，至少需要 1,669 年與 3,086 年方能達到目前底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法之上限值與下限值；若以單純加入乳化液後之降解促進效果約可縮短復育時間達 6.7 倍，若加上先以乳化液回收方式進行可去除約 51.4%，則可進一步縮短時間達 9.5 倍；若是純粹以 4 小時進行回收作業乙次，則可於 0.6 及 1.11 年達成上限值與下限值。

表 17 BaP 之一階生物降解常數 K 與推估之半生期 $t_{1/2}$

條件別	污染物添加	槽別	K(day^{-1})	R ²	$t_{1/2}(\text{day})$	備註
自然回復	BaP	1	-	-	-	不適用
	PBDEs	2	-	-	-	不適用
	BaP+PBDEs	3	0.0015	0.3454	462.	R ² 偏低
回收後厭氧	BaP	4	0.0101	0.9538	68	
	PBDEs	5	-	-	-	不適用
	BaP+PBDEs	6	0.0043	0.8691	161	
無回收+好氧	BaP	7	-	-	-	不適用
	PBDEs	8	0.0039	0.6773	177	R ² 偏低
	BaP+PBDEs	9	-	-	-	不適用
回收後厭氧+好氧	BaP	10	0.0067	0.911	103	
	PBDEs	11	-	-	-	不適用
	BaP+PBDEs	12	0.0086	0.8388	81	

註解：「-」代表資料無法以一階生物降解模式解釋。

（二） PBDEs 之移除與降解

1. PBDEs 乳化液回收結果：以單次加入乳化液回收不同之多溴二苯醚之測試結果如圖 41 所示。由此圖可見，BDE99 在不同添加條件下無明顯之差異可言，其回收率在僅添加 BaP 或是 PBDEs 之情況下相對較 BDE209 為佳。BDE209 之回收率與實驗室之結果（>95%）明顯乖離，最佳情況是同時添加 BaP 與 PBDEs 之組別，此情況也與 BDE47 之回收率情況相似，即同時

添加 BaP 與 PBDEs 之組別明顯較其他添加方式為佳。如果觀察不同添加方式下各污染物之回收情況，可發現僅添加 BaP 之組別中，BDE99 明顯優於 BDE47 且 BDE47 明顯優於 BDE209；僅添加 PBDEs 組別中，則以 BDE47 與 BDE99 無明顯差別，但兩者均優於 BDE209；若是 BaP 與 PBDEs 均添加之組別，則是 BDE209 與 BDE99 無明顯差異，但 BDE47 明顯優於 BDE209。此外，為釐清在並無添加 BaP 之情況下以乳化液回收 PBDEs 之效果，故於未添加任何外來 PBDEs 及 PAHs 污染物下進行回收試驗，BDE47 與 BDE99 之回收率約為 0，而 BDE209 之回收率為 93%。就 BDE209 而言（見表 18），

表18 BDE209 在不同溶劑系統中之溶解度

溶劑種類	溶解度 g/l
Anisole	9.4
Tetrahydrofuran (THF)	8.8
Xylene	~8.7
Soya phospholipone:Lutrol (16:34 mixture) in water (concentration 0.11 g/l)	7.0
Dimethylamine (DMA)	6.6
Toluene	4.1
Benzene	~4.8
Methylene bromide	~4.2
Anisole/peanut oil (30:70 mixture)	3.8
Dimethyl sulphoxide (DMSO)	3.5
Dimethyl sulphoxide:peanut oil (50:50 mixture)	2.5
Dimethylamide:polyethylene glycol:water (4:4:1 mixture)	1.9
Peanut oil	<1
Ethyl acetate	<0.8
Acetone	~0.5

註解：此溶解度數據未標示溫度。

觀察其在不同溶劑系統中之溶解度，可知其在類似乳化液之組成溶劑中有相對較高之溶解度(ACHS 2010)，以其在水中溶解度小於 0.1 µg/L 而在其他溶劑中之溶解度相對較大而言，在此操作下應該非常容易進入乳化液之油相中，雖然理論如此，但實際操作時遇到極大困難，經過多次嘗試終於可以有效進行油水分層及回收。由這些結果可導出以下結論（1）僅添加 BaP 有助於原本即存在於底泥中之 BDE47 與 BDE99 之回收，但對 BDE209 回收似乎有明顯負面效果；（2）因原始底泥中已經含有 PBDEs，

外加之 PBDEs 對乳化液有不同之接觸機會與再分布能力，似乎溶於水相之 BDE47 與 BDE99 在這方面較 BDE209 佔優勢；（3）僅添加 PBDEs 時，乳化液所回收的似乎是外加之 BDE47 與 BDE99 以及原本即存在於底泥中之 BDE209；（4）兩者均添加時，大幅提高 BDE209 之回收率，但仍不如原本即存在於底泥中之 BDE209 容易回收；（5）兩者均添加時，也可提高 BDE47 之回收率，但對 BDE99 之影響不明確。且就圖 41 加以分析，可知現場加入乳化液以及回收操作對於誤差之影響應該相對較小，此可由不同條件之組別中誤差情況並不一致得知。

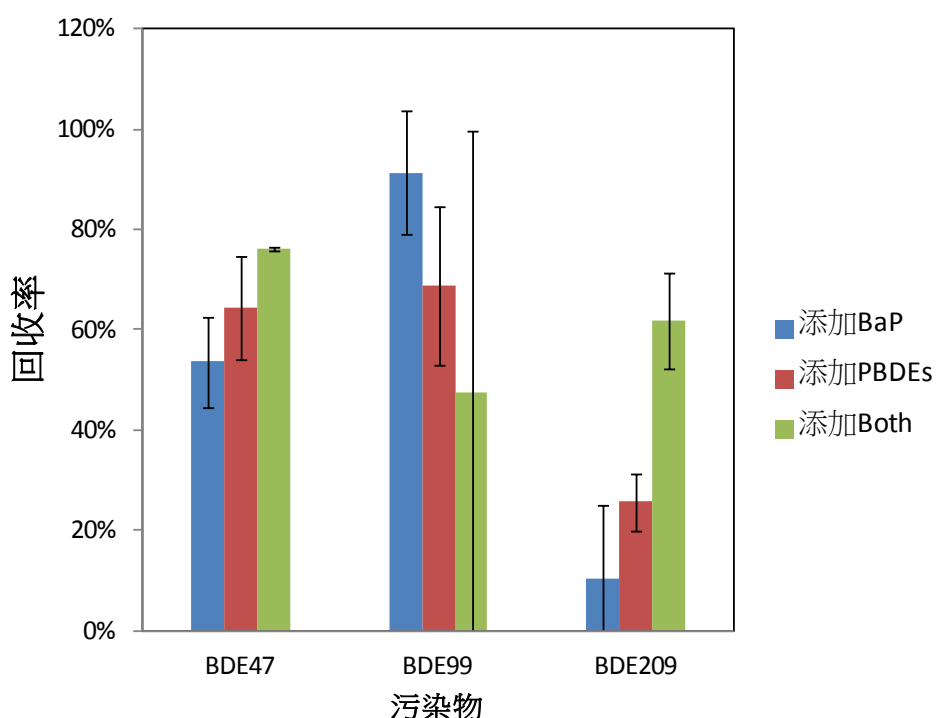


圖41 以乳化液回收 PBDEs 結果

PBDEs 生物降解結果：PBDEs 生物降解情形如圖 42 所示。該圖由左至右為 BDE47、BDE99 及 BDE209；由上至下分別為槽 1 至 3 自然回復組、槽 4 至 6 回收後厭氧分解組、槽 7 至 9 未回收厭氧後好氧分解組（但目前資料僅顯示尚未轉為好氧之前之情況）及槽 10 至 12 回收後反復式厭氧與好氧分解組（但目前資料僅顯示尚未轉為好氧之前之情況）。原始數據之跳動仍然甚大，此圖之數據已經經過統計方法上之移動平均法（moving average）加以修正後繪圖。經過比對一階與二階動力方程式之結果仍以遵循一階動力方程式之決定係數

較佳，估將所有可以適用之組別之降解常數 K 、決定係數 R^2 以及半生期 $t_{1/2}$ 計算表列如表 19 所示。可觀察到自然回復組之第 3 槽中所有 PBDEs 均可有效降解，推論是因為 BaP 可扮演電子供給者而 PBDEs 可扮演電子接受者所致，此與第 3 槽中 BaP 之生物降解結果相互呼應，但須注意到 BDE209 之降解雖然受益，但是 BaP 之分解速率則相對較差，同時是否真得自然回復情況下真能如此次模場試驗之結果所示，可能需要重覆試驗進行驗證。若不計條件差異，可得 BDE47、BDE99 與 BDE209 之平均半生期分別為 54.3 天、60.6 天與 242.7 天。由可以進行動力方程式模擬之槽池數可推知有添加乳化液回收之組別仍然明顯優於未進行之組別。所有資料可進行一階生物降解模式模擬（curve fitting）者中，有大約 48% 之 R^2 小於 0.700，其最主要之原因並非二階反應或是動力學模式可提供較佳解釋，而是資料本身變動較大所致，這也是為何本計畫要進行污染物拉曼光譜檢測之主要原因。

此部份之初步結論為(1)自然回復在有外來同時添加 PBDEs 與 BaP 之情況下，方能進行生物降解；(2)BDE209 在即使已經添加乳化液知況下仍較 BDE47 及 BDE99 難以降解；(3)有添加乳化液之組別的確有生物降解增強之情況，顯示添加乳化液仍有助於 PBDEs 之降解；(4)由於加入過氧化鈣之資料尚未完成檢測分析，其效果尚待觀察。

表19 PBDEs 之一階生物降解常數 $K(\text{day}^{-1})$ 與推估之半生期 $t_{1/2}(\text{day})$

條件	添加	槽	BDE47			BDE99			BDE209		
			K	R^2	$t_{1/2}$	K	R^2	$t_{1/2}$	K	R^2	$t_{1/2}$
自然回復	BaP	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PBDE	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Both	3	0.0184	0.8633	37.7	0.0170	0.7272	40.8	0.0350	0.8192	19.8
回收後厭氧	BaP	4	0.0240	0.7956	28.9	-	-	-	-	-	-
	PBDE	5	0.0115	0.5939	60.3	0.0332	0.8163	20.9	0.0045	0.6195	154.0
	Both	6	0.0125	0.5662	55.5	0.0187	0.7833	37.1	0.0007	0.0049	990.2
無回收+好氧	BaP	7	0.0226	0.7969	30.7	0.0142	0.2350	48.8	-	-	-
	PBDE	8	-	-	-	0.0097	0.5736	71.5	-	-	-
	Both	9	-	-	-	-	-	-	0.0028	0.1172	247.6
回收後厭氧+好氧	BaP	10	-	-	-	-	-	-	0.0057	0.7181	121.6
	PBDE	11	0.0053	0.3505	130.8	0.0060	0.7863	115.5	0.0055	0.3582	126.0
	Both	12	0.0190	0.7241	36.5	0.0077	0.6982	90.0	0.0172	0.9411	40.3

註解：「-」代表資料無法以一階生物降解模式解釋。

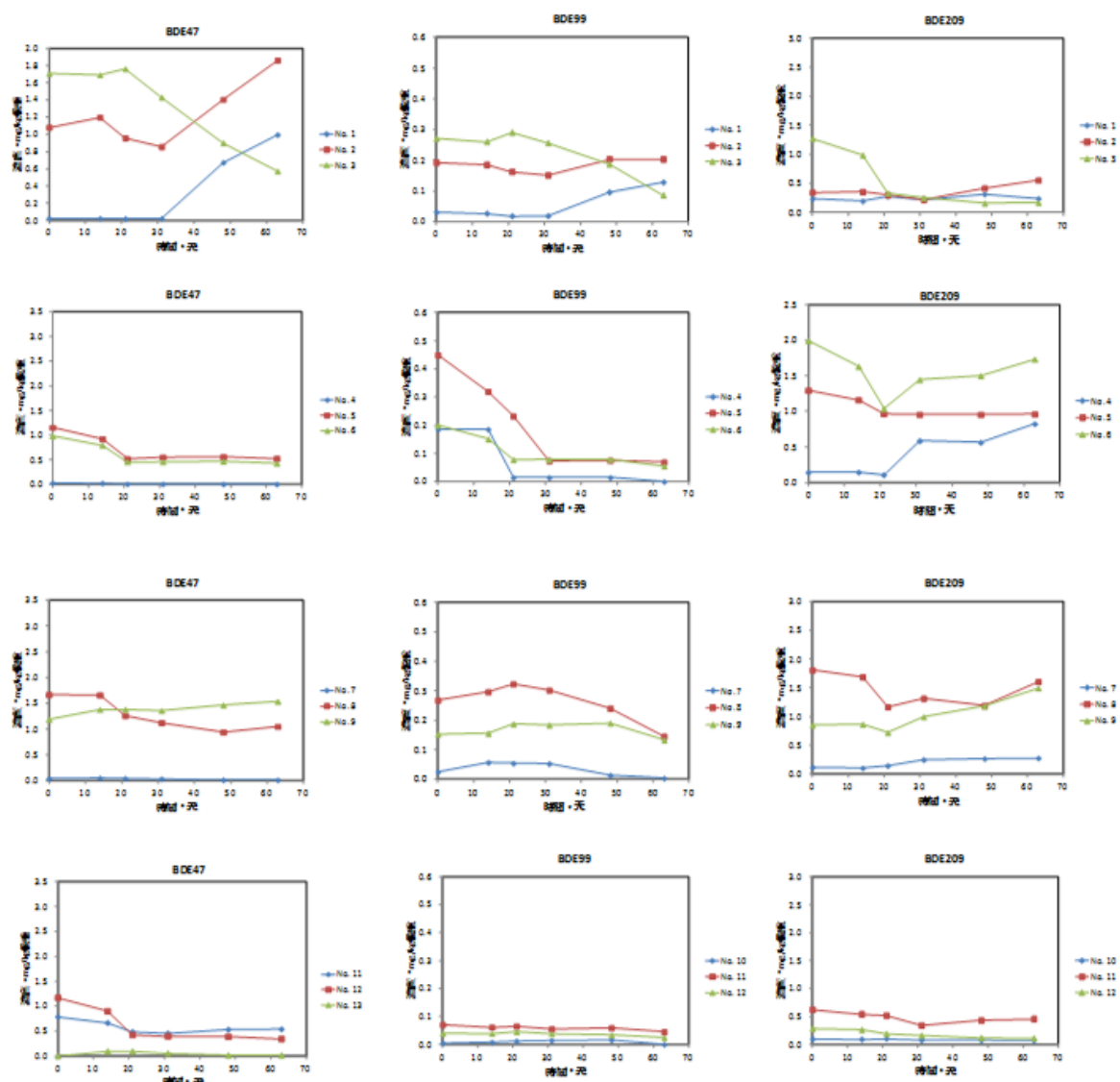


圖42 PBDEs 隨時間降解趨勢圖

八、本計畫所發展技術之實用性

本計畫所發展之技術可分為三個主要項目，第一項為不穩定乳化液用於快速回收底泥中之具有高 K_{ow} 值得污染物；第二項為利用殘餘之乳化液加強現地微生物分解多溴二苯醚污染物；第三為結合奈米顆粒合成技術與微流體技術進行 BDE209 之快速檢測。第一項技術業經實驗室測試以及現地模場測試居均為可行，實用性極高，預計將於 2014 年 3 月底前完成此技術之專利申請程序；此技術可進一步測試底泥中各種具有高 K_{ow} 值得污染物，其可行性應仍非常高。第二項利用殘餘之乳化液加強現地微生物分解多溴二苯醚污染物之技術在實驗室之測試結果非常好，但在現地則略為降低，但與完全未添加之組別比較仍較佳，此項技術經現地測試

後已經確認可以有效促進 **BaP** 與 **PBDEs** 之生物降解，僅有 **BDE209** 一項在 **BaP** 與 **PBDEs** 均添加之情況下反而有較佳之降解效果，此部分結果僅有以 **BaP** 為電子供給者且 **BDE209** 為電子接受者之情況下較有可能，但檢測結果與此一可能之推論相反，故仍須進一部重複試驗進行釐清。第三項技術目前已經完成實驗室中之測試證實可行，目前仍在進行底泥中之測試，下一步為進行實際現地底泥測試與現行 **NIEA** 方法驗證；同時也進行光纖尖端改質後之拉曼散射試驗，初步結果證實可行；此部分技術之原創性相當高，將先行申請專利，預計於 **2014 年 3 月底前完成專利申請**，進一步之基質改良將可確保其在現地測試之實用性與可靠性。

九、本模場試驗計畫進行三年以來之主要貢獻

依照期末報告審查委員意見，歸納三年計畫之主要貢獻如下：

- (一) 證實在二仁溪複雜底泥環境中，添加奈米乳化液可有效加強多氯聯苯 **Aroclor 1242** 與 **Aroclor 1254** 之生物降解。添加奈米氧化鐵進行重金屬回收之效果相當有限。
- (二) 證實在二仁溪複雜底泥環境中，添加乳化液可有效加強 **PAHs** 中二環之萘與五環之 **BaP** 之生物降解。
- (三) 證實以乳化液進行高 **Kow** 污染物之回收構想是可行的，且具有非常高之實用性。
- (四) 證實在底泥中以拉曼散射進行 **PBDEs** 污染物快速檢測是可行的。

十、結論

根據以上所述，本計畫執行至今可歸納以下結論。

1. 先期之二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析結果顯示，**16** 種受法規規範之多環芳香烴都已經超出法規規範之底泥品質指標下限值，其中有 **9** 種平均濃度已經超過底泥品質指標上限值，其中以匯流處北岸之總體濃度 (**Total PAHs**) 最高。數據顯示底泥中之多環芳香烴已經由歷史文獻中之萘 (**naphthalene**) 與螢蔥 (**fluoranthene** 或稱苯駢芴) 為主之情況轉變為以五環及六環為主，其可能之原因為多環之芳香烴類之生物可及性相對較低且微生物較不易進行生物分解。
2. 模場試驗用底泥經混合後隨機取樣分析結果為苯(a)駢芴 (**Benzo(a)-pyrene**) 仍然超過現行底泥品質指標下限值。該樣品經檢測 **BDE-47**、**BDE-99** 與 **BDE209**

之結果顯示 BDE209 濃度最高，約占 57%，與文獻報導相符。

3. 實驗室內進行之 BDE209 乳化液回收試驗結果顯示：在中低腐植酸濃度下與 50%海水鹽度條件下單次操作回收率可達 90 至 95%以上；殘餘之乳化液有助於 BDE209 厭氧生物分解，其一階反應常數為無乳化液之對照組之 1.85 至 3.44 倍，其正面增強之效應似隨腐植酸濃度升高而有下降之趨勢。
4. 本計畫已經成功地植接銀奈米顆粒於 APTES 包覆的奈米氧化鐵；在 R6G 試驗，亦發現基質 Ag-60 具有最佳的增強效果；本研究之奈米複合材料同時具有磁性與 SERS 特性，且分析單一樣品僅需 30 秒，與傳統分析方法比較，具有快速分析之優勢。
5. 微流體 SERS 研究之初步結論為銀鏡反應可以微流體晶片方式進行，且可控制其形成之分布密度；流入微流體晶片中之 BDE209 可有效吸附於微通道表面；銀奈米顆粒可以有效增強拉曼光譜訊號；目前偵測極限已經可達到 90 ppb 且其線性關係可達 4 個數量級（4 orders of magnitude）。
6. 原預計使用之奈米乳化液過於穩定無法有效破乳化，故另行開發極為不穩定之乳化液配方，此乳化液主要粒徑有兩個波峰，平均粒徑為 379.6 nm。開發極不穩定之較大顆粒乳化液之原因是為進行快速油水分離及污染物回收。
7. 現場量測結果顯示溫度變化範圍較第二年計畫稍大，底泥上方之 pH 值較底泥中 pH 值變化範圍較大，顯示底泥中緩衝酸鹼變化能力佳；加入過氧化鈣之前底泥上方之 DO 為好氧及厭氧交替變化之情形且變動較為劇烈，底泥中 DO 則幾乎全屬厭氧狀態；加入過氧化鈣之後，底泥上方與底泥中 DO 均可接近飽和，但底泥中之 DO 較容易轉變為厭氧狀態，應係耗用氧氣之微生物相當活躍所致；底泥中之 ORP 顯然較底泥上方為低，兩者相差約為 150 mV。
8. Bap 之乳化液回收部分以僅添加 PBDEs 者之去除率明顯較佳（平均達 73.6%），兩者均添加者（平均 31.4%）與僅添加 BaP（平均 40.2%）較差。推論其可能原因為乳化較難回收新添加之 BDE209 而相對地有益於 BaP 之回收所致。
9. 上年度計畫中蔡之自然回復生物降解常數平均值為 0.0111 day^{-1} 而 $t_{1/2}$ 為 62.4 day；本計畫之 BaP 之自然回復降解常數平均值為 $<0.0015 \text{ day}^{-1}$ （三槽中僅有一槽中有數據）而 $t_{1/2}$ 為 $>462.1 \text{ day}$ ，BaP 之數據與文獻相吻合且明顯較蔡更難降解。
10. PBDEs 之乳化液回收部分：僅添加 BaP 有助於原本即存在於底泥中之 BDE47 與 BDE99 之回收，但對 BDE209 回收似乎有明顯負面效果；僅添加 PBDEs 時，

乳化液所回收的似乎是外加之 BDE47 與 BDE99 以及原本即存在於底泥中之 BDE209；兩者均添加時，大幅提高 BDE209 之回收率，但仍不如原本即存在於底泥中之 BDE209 容易回收；兩者均添加時，也可提高 BDE47 之回收率，但對 BDE99 之影響不明確。

11. PBDEs 之生物降解部分：自然回復在有外來同時添加 PBDEs 與 BaP 之情況下，方能進行生物降解；BDE209 在即使已經添加乳化液知況下仍較 BDE47 及 BDE99 難以降解；有添加乳化液之組別的確有生物降解增強之情況，顯示添加乳化液仍有助於 PBDEs 之降解；由於加入過氧化鈣之資料尚未完成檢測分析，其效果尚待觀察。

（空白頁）

第四章. 主要建議意見及未來或後續執行建議

章節摘要：本章為主要建議意見及未來或後續執行建議。

針對本計畫之執行所產生之問題，整理出建議事項說明如表 20及表 21所示。

表20 近程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1	經濟部水利署河川局審查使用許可作業手續繁雜，耗費計畫大量人力與時間，建議將來進行底泥相關之模場試驗時，針對須取得河川局許可者，宜儘早進行。
2	模場試驗計畫有許多不確定因素必須克服。建議將來進行更大規模之河川底泥實際整治之計畫可給予較長之計畫時間進行河川實際底泥採樣與深度探測之時間，並建議結合環境鑑識學與地質統計學相關研究人員專長，以有效掌握污染物於底泥中之濃度、深度及位置。
3.	針對毒化物運作許可申請之行政程序可能延宕計畫進度部分，建請 行政院環境保護署行文相關縣市環保局提供協助，避免公文往返費時之情況。
4	本計畫所研發之技術有可能可應用於其他較高 K_{ow} 污染物，建議此技術可應用於其他較高 K_{ow} 之污染物之回收研究，如戴奧辛、塑化劑（DEHP）等。
5	本計畫所研發之技術在實場應用階段，若能確定現地之高污染濃度區塊（hot spots）將可提高其成本效益，故若能與目前發展至拉曼光譜檢測技術結合，將可作為相輔相成之技術。
6	一般光學偵測經常使用之 DAQ Card 均至少可提供 10 個埠 (ports) 可進行同步檢測，故本計畫拉曼光譜相關檢測技術研究之延伸性極佳，建議應繼續進行相關研究，如應用於戴奧辛、塑化劑（DEHP）等。

表21 中長程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1	宜針對我國灌溉溝渠、養殖池、水庫及近海河口底泥進行採樣檢測、監測、復育與整治，並建立全國資料庫。
2	建議針對底泥模場試驗計畫考慮給予多年期計畫之申請，以獲得較為充分有效之資料。
3	建議針對底泥品質建立底泥調查與資訊彙整之中心，以收集彙整國內相關底泥檢測結果，並完善跨平台可行之底泥資料品質相容機制，並可隨時做為政府施政決策諮詢之用。

誌 謝

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

(空白頁)

參考文獻

- ACHS (2010). ACHS opinion on the Final Environmental Risk Assessment Report for Decabromodiphenyl ether (DecaBDE) (CAS 1163 19 5). . CO USA, Department for Environment, Food and Rural Affairs, Advisory Committee on Hazardous Substances, IHS, Inc.
- Borja, J., D. M. Taleon, J. Auresenia and S. Gallardo (2005). "Polychlorinated biphenyls and their biodegradation." Process Biochemistry 40(6): 1999-2013.
- Buxton, H. (2006). Emerging contaminants in our water resources: Research–assessment–monitoring. New Jersey Water Monitoring and Assessment Technical Workshop. New Jersey, U.S. Geological Survey.
- Camp, T. R. and P. C. Stein (1943). "Velocity gradients and internal work in fluid motion." Journal of the Boston Society of Civil Engineers. 30: 219-237.
- CEPA (2006). Ecological screening assessment report on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Canada Environmental RegistryTM. C. E. P. Agency. Ottawa, Ontario, Canada, Environment Canada: 4-7.
- Chang, S.-C., T. J. Yang and C.-J. Cheng (2009). FlowOmic, a high throughput microbial identification and quantification - generation of microdroplet. The 21st Annual Symposium of Yunlin, Taiwan, Chinese Institute of Environmental Engineering.
- Chang, S.-C., T. J. Yang and C.-J. Cheng (2010). FlowOmic, a high throughput microbial identification and quantification, - cell lysis. . The 22nd Annual Symposium of Chinese Institute of Environmental Engineering, Pintung, Taiwan., Chinese Institute of Environmental Engineering.
- Chang, S. C. and P. Adriaens (2007). "Nano-immunodetection and quantification of mycobacteria in metalworking fluids." Environmental Engineering Science 24(1): 58-72.
- Coulibaly, K. M., C. M. Long and R. C. Borden (2006). "Transport of Edible Oil Emulsions in Clayey Sands: One-Dimensional Column Results and Model Development." Journal of Hydrologic Engineering 11(3): 230-237.
- Darnerud, P. O., G. S. Eriksen, T. Jóhannesson, P. B. Larsen and M. Viluksela (2001). "Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology." Environmental Health Perspectives 109(S1): 49-68.
- Du, J. and C. Jing (2011). "Preparation of Fe₃O₄@Ag SERS substrate and its application in environmental Cr(VI) analysis." J Colloid Interface Sci 358: 54-61.
- Gao, R., N. Choi, S.-I. Chang, S. H. Kang, J. M. Song, S. I. Cho, D. W. Lim and J. Choo (2010). "Highly sensitive trace analysis of paraquat using a surface-enhanced Raman scattering microdroplet sensor." Analytica Chimica Acta 681(1–2): 87-91.

- Haeberle, S., R. Zengerle and J. Durré (2006). "Centrifugal generation and manipulation of droplet emulsions." Microfluid Nanofluid 6: 776-781.
- Halvorson, R. A. and P. J. Vikesland (2010). "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) for Environmental Analyses." Environmental Science & Technology 44(20): 7749-7755.
- Hao, E. and G. C. Schatz (2004). "Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers." Journal of Chemical Physics 120(1): 357-366.
- Haritash, A. K. and C. P. Kaushik (2009). "Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review." Journal of Hazardous Materials 169(1-3): 1-15.
- Hites, R. A. (2004). "Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations." Environmental Science & Technology 38(4): 945-956.
- Hotchkiss, A. K., C. V. Rider, C. R. Blystone, V. S. Wilson, P. C. Hartig, G. T. Ankley, P. M. Foster, C. L. Gray and L. E. Gray (2008). "Fifteen Years after "Wingspread"--Environmental Endocrine Disrupters and Human and Wildlife Health: Where We are Today and Where We Need to Go." Toxicol. Sci. 105(2): 235-259.
- Hsiung, S. K., C. T. Chen and G. B. Lee (2006). "Micro-droplet formation utilizing microfluidic flow focusing and controllable moving-wall chopping techniques." Journal of Micromechanics and Microengineering 16(11): 2403-2410.
- Huang, S. H., W. H. Tan, F. G. Tseng and S. Takeuchi (2006). "A monolithically three-dimensional flow-focusing device for formation of single/double emulsions in closed/open microfluidic systems." Journal of Micromechanics and Microengineering 16(11): 2336-2344.
- Ikonomou, M. G. and S. Rayne (2005). "Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 2: Potential effects on a unique aquatic system." Journal of Environmental Engineering & Science 4(5): 369-383.
- Jeong, W. J., J. Y. Kim, J. Choo, E. K. Lee, C. S. Han, D. J. Beebe, G. H. Seong and S. H. Lee (2005). "Continuous fabrication of biocatalyst immobilized microparticles using photopolymerization and immiscible liquids in microfluidic systems." Langmuir 21(9): 3738-3741.
- Jiang, J.-J., C.-L. Lee, M.-D. Fang, F.-C. Ko and J. E. Baker (2011). "Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in sediments of southwest Taiwan: Regional characteristics and potential sources." Marine Pollution Bulletin 62(4): 815-823.
- Jun, B.-H., M. S. Noh, J. Kim, G. Kim, H. Kang, M.-S. Kim, Y.-T. Seo, J. Baek, J.-H. Kim, J. Park, S. Kim, Y.-K. Kim, T. Hyeon, M.-H. Cho, D. H. Jeong and Y.-S. Lee (2010). "Multifunctional Silver-Embedded Magnetic Nanoparticles as SERS Nanoprobes and Their Applications." Small 6(1): 119-125.
- Kanally, R. A. and R. Bartha (1999). "Cometabolic mineralization of benzo[a]pyrene caused by

- hydrocarbon additions to soil." Environmental toxicology and chemistry 18(10): 2186-2190.
- Keng-Shiang, H., L. Ming-Kai, W. Chun-Han, Y. Yu-Tang and L. Yu-Cheng (2007). "Calcium alginate microcapsule generation on a microfluidic system fabricated using the optical disk process." Journal of Micromechanics and Microengineering 17(8): 1428.
- Khodaveisi, J., H. Banejad, A. Afkhami, E. Olyaie, S. Lashgari and R. Dashti (2011). "Synthesis of calcium peroxide nanoparticles as an innovative reagent for in situ chemical oxidation." Journal of Hazardous Materials 192(3): 1437-1440.
- Kwon, T.-S., J.-S. Yang, K. Baek, J.-Y. Lee and J.-W. Yang (2006). "Silicone emulsion-enhanced recovery of chlorinated solvents: Batch and column studies." Journal of Hazardous Materials 136(3): 610-617.
- La Guardia, M. J., R. C. Hale and E. Harvey (2006). "Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures." Environmental Science & Technology 40(20): 6247-6254.
- Lai, Y., W. Pan, S. Ni, D. Zhang and J. Zhan (2011). "Theoretical evaluation of the configurations and Raman spectra of 209 polychlorinated biphenyl congeners." Chemosphere 85(3): 412-417.
- Lilienthal, H., A. Hack, A. Roth-H 瓣辭 rer, S. W. Grande and C. E. Talsness (2006). "Effects of developmental exposure to 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (PBDE-99) on sex steroids, sexual development, and sexually dimorphic behavior in rats." Environmental Health Perspectives 114(2): 194-201.
- Long, C. M. and R. C. Borden (2006). "Enhanced reductive dechlorination in columns treated with edible oil emulsion." Journal of Contaminant Hydrology 87(1-2): 54-72.
- Mackay, D. and B. Hickie (2000). "Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec." Chemosphere 41(5): 681-692.
- McDonald, T. A. (2002). "A perspective on the potential health risks of PBDEs." Chemosphere 46(5): 745-755.
- Moeller, D. W. (2005). Environmental Health. London, England, Harvard University Press.
- Moskovits, M. (2006). Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief perspective. Surface-Enhanced Raman Scattering. K. Kneipp, M. Moskovits and H. Kneipp. Berlin, Germany, Springer: 1-17.
- Nisisako, T., T. Torii and T. Higuchi (2002). "Droplet formation in a microchannel network." Lab on a Chip 2(1): 24-26.
- Pacyniak, E., B. Hagenbuch, C. D. Klaassen, L. Lehman-McKeeman and G. L. Guo (2011). "Organic anion transporting polypeptides in the hepatic uptake of PBDE congeners in mice." Toxicology and Applied Pharmacology 257(1): 23-31.
- Pelletier, M. J. (1999). Analytical applications of Raman spectroscopy. Malden, MA, Blackwell Science.
- Raman, C. V. and K. S. Krishnan (1928). A new class of spectra due to secondary radiation. Part I, Indian

- Association for the Cultivation of Science.
- Rayne, S. and M. G. Ikonou (2005). "Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 1: Concentrations, patterns, and influence of treatment processes." Journal of Environmental Engineering & Science 4(5): 353-367.
- Sakai, S.-i., J. Watanabe, Y. Honda, H. Takatsuki, I. Aoki, M. Futamatsu and K. Shiozaki (2001). "Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts." Chemosphere 42(5-7): 519-531.
- Tapie, N., K. L. Menach, S. Pasquaud, P. Elie, M. H. Devier and H. Budzinski (2011). "PBDE and PCB contamination of eels from the Gironde estuary: From glass eels to silver eels." Chemosphere 83(2): 175-185.
- Vonderheide, A. P. (2009). "A review of the challenges in the chemical analysis of the polybrominated diphenyl ethers." Microchemical Journal 92(1): 49-57.
- Wang, Y. Q., S. Ma, Q. Q. Yang and X. J. Li (2012). "Size-dependent SERS detection of R6G by silver nanoparticles immersion-plated on silicon nanoporous pillar array." Applied Surface Science 258(15): 5881-5885.
- Ward, J., S. P. Mohapatra and A. Mitchell (2008). "An overview of policies for managing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Great Lakes basin." Environment International 34(8): 1148-1156.
- Zhao, X., H. Zhang, Y. Ni, X. Lu, X. Zhang, F. Su, J. Fan, D. Guan and J. Chen (2011). "Polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Daliao River Estuary, China: Levels, distribution and their influencing factors." Chemosphere 82(9): 1262-1267.
- 王一雄 (2000). 台灣河川底泥中多氯聯苯汙染變遷之研究. 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告. 台北，台灣，國立台灣大學.
- 王維鼎 (2012). 以乳化液進行底泥中十溴聯苯醚移除之可行性研究. 碩士，國立中興大學.
- 田倩蓉 (2008). The Establishment of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals. Taipei, Environmental Protection Agency, Republic of China.
- 行政院環境保護署環境檢驗所 (2005). 臺灣河魚生物濃縮檢測出溴化阻燃劑，環保署將公告列管，行政院環境保護署環境檢驗所. 1.
- 何先聰 (1992). 二仁溪各河段底泥污染質與底棲生物之相關研究. 國家科學委員會專題計畫研究成果報告. 台南，台灣，嘉南藥理科技大學.
- 余光昌 and 凌慧紋 (2004). 生物淋溶處理河川底泥時 PAH 之釋出. 專題研究計畫成果報告 NCEE93-02 子計畫. 台南，台灣，嘉南藥理科技大學.
- 凌慧紋 (2004). 以生物淋溶法處理受重金屬污染之河川底泥過程中底泥物化因子的變化. 碩士 碩士論文，嘉南藥理科技大學.

- 張書奇, 陳姿文, 游雨涵 and 林耀東 (2009). 植物油奈米乳化液在地下水層中傳輸現象探討. 中華民國環境工程學會第 21 屆年會, 雲林科技大學, 雲林, 台灣, 中華民國環境工程學會.
- 潘復華 (2002). 二仁溪、高屏溪底泥樣品中戴奧辛及平面狀毒性多氯聯苯濃度現況背景調查. 環境檢驗所環境調查研究年報 9:89-110. 中壢, 台灣, 行政院環境保護署環境檢驗所.

(空白頁)

附 錄

(空白頁)

附錄一 二仁溪沿岸底泥中 16 種多環芳香烴之檢測原始資料

樣品名稱	HCB		NAP	AcPy	AcP	Flu	PA	Ant	FL	Pyr	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BghiP	16 PAHs	
	ng/g	Recover	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	Recover	ug/g
二層行橋			0.0	0.0	0.5	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.6	0.4	0.24	0.2	0.3	0.3	29.1%	3.2
			0.0	0.1	1.1	0.1	0.1	0.0	0.3	0.0	0.3	0.5	0.2	0.0	0.32	0.0	0.0	0.0	70.6%	3.1
平均			0.0	0.0	0.8	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.2	0.3	0.4	0.2	0.28	0.1	0.2	0.1	49.9%	3.1
永寧橋		3.0	0.0	0.2	1.6	0.8	0.7	0.5	1.0	0.4	2.0	0.2	11.5	5.8	13.84	2.8	7.2	6.5	30.8%	54.9
		3.0	0.0	0.1	1.3	0.5	0.2	0.2	0.3	0.1	0.4	0.6	2.6	0.4	4.01	3.6	1.2	0.8	78.2%	16.3
平均		3.0	0.0	0.2	1.5	0.6	0.4	0.3	0.6	0.3	1.2	0.4	7.0	3.1	8.93	3.2	4.2	3.7	54.5%	35.6
匯流處			0.0	0.2	1.1	2.5	1.3	1.5	7.3	4.9	1.9	10.7	9.9	23.5	3.53	2.4	3.6	9.3	21.0%	83.5
			0.0	0.1	1.0	1.6	0.4	0.3	1.8	0.9	0.6	1.7	0.5	0.8	4.26	0.2	0.1	2.8	71.0%	17.2
平均			0.0	0.2	1.0	2.0	0.9	0.9	4.6	2.9	1.2	6.2	5.2	12.1	3.89	1.3	1.9	6.0	46.0%	50.3
南荳橋(上游)			0.3	0.1	0.8	0.1	0.1	0.1	0.4	1.2	0.1	0.2	2.0	0.8	0.52	0.5	0.3	0.7	22.4%	8.3
			0.0	0.0	0.4	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.35	0.2	0.3	0.2	68.2%	2.4
平均			0.2	0.1	0.6	0.1	0.1	0.1	0.3	0.6	0.1	0.2	1.1	0.4	0.43	0.3	0.3	0.5	45.3%	5.4
南荳橋(下游)		0.8	0.0	0.1	0.8	0.1	0.1	0.7	0.2	0.1	0.3	2.4	0.5	0.2	0.55	0.2	0.2	0.3	26.9%	6.9
		0.8	0.0	0.1	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.33	0.2	0.2	0.2	83.5%	2.9
平均		0.8	0.0	0.1	0.7	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.4	1.2	0.4	0.2	0.44	0.2	0.2	0.3	55.2%	4.9
匯流處下游		1.2	0.0	0.0	1.0	0.1	0.2	0.1	0.4	0.3	0.4	0.4	0.1	0.2	0.09	0.3	0.5	0.8	66.9%	4.8
		0.9	0.2	0.2	0.2	0.1	0.6	0.5	2.8	2.3	1.2	1.4	1.0	1.1	2.07	0.1	0.2	2.6	116.6%	16.6
平均		1.1	0.1	0.1	0.6	0.1	0.4	0.3	1.6	1.3	0.8	0.9	0.6	0.7	1.08	0.2	0.4	1.7	91.8%	10.7

(空白頁)

附錄二 Bap 與 PBDEs 之檢測原始資料

Bap 之檢測原始資料

樣品編號	BaP 濃度
	mg/kg
BK	ND
No. 1	1.35
No. 2	1.19
No. 3	0.85
No. 4	2.00
No. 5	0.96
No. 4 R	2.35
平均	1.27
標準差	0.45

PBDEs 之檢測原始資料

	BDE-47	BDE-99	BDE209
	μg/kg	μg/kg	μg/kg
1	13.52	24.88	45.84
2	15.25	29.13	50.31
3	42.75	34.63	54.05
4	14.05	16.98	39.45
5	13.81	15.79	117.30
6	25.81	44.39	79.23
平均	20.87	27.63	64.36
標準差	11.71	10.89	29.29

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第三年）

日期：2013.05.31

槽子編號	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BaP 濃度 (mg/kg)	2.18	3.83	105.53	51.53	4.87	12.38	6.12	3.62	99.66	16.52	7.29	63.50

日期：2013.05.31

槽子編號	NO.4	NO.5	NO.6	NO.10	NO.11	NO.12
BaP 濃度 (mg/kg)	25.03	1.00	10.64	11.73	2.34	32.55

上表為乳化液破乳回收後濃度

日期：2013.07.01

槽子編號	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BaP 濃度 (mg/kg)	5.21	1.04	5.32	10.96	6.11	9.42	22.15	2.17	20.95	10.46	1.19	4.35

日期：2013.10.04

槽子編號	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BaP 濃度 (mg/kg)	16.21	16.24	14.52	9.22	0.68	6.81	15.19	1.91	24.40	4.06	3.72	13.94

日期：2013.10.11

槽子編號	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BaP 濃度 (mg/kg)	21.46	4.46	12.03	7.94	2.59	9.49	24.21	3.97	27.84	7.89	6.24	16.29

日期：2013.05.31

槽子編號	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BDE47 濃度 (mg/kg)	0.04	1.22	1.34	0.05	1.85	1.56	0.04	1.92	1.32	0.01	1.06	1.89
BDE99 濃度 (mg/kg)	0.06	0.27	0.30	0.19	0.35	0.35	0.04	0.35	0.21	0.0024	0.07	0.03
BDE209 濃度 (mg/kg)	0.22	0.31	2.10	0.16	1.52	2.82	0.11	1.92	0.98	0.04	0.44	0.35

日期：2013.05.31

槽子編號	NO.4	NO.5	NO.6	NO.10	NO.11	NO.12
BDE47 濃度 (mg/kg)	0.03	0.54	0.36	0.0039	0.46	0.43
BDE99 濃度 (mg/kg)	0.03	0.07	0.05	ND	0.03	0.03
BDE209 濃度 (mg/kg)	0.12	1.11	0.85	0.05	0.35	0.15

上表為乳化液破乳回收後濃度

註: ND 為未偵測到濃度

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第三年）

日期：2013.06.14

槽子編號	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BDE47 濃度 (mg/kg)	0.01	0.94	2.07	0.01	0.46	0.40	0.04	1.42	1.06	0.01	0.51	0.44
BDE99 濃度 (mg/kg)	0.0038	0.11	0.24	ND	0.55	0.05	0.01	0.19	0.10	0.01	0.07	0.05
BDE209 濃度 (mg/kg)	0.25	0.38	0.44	0.13	1.07	1.17	0.12	1.70	0.72	0.13	0.80	0.21

日期：2013.06.21

槽子編號	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BDE47 濃度 (mg/kg)	0.02	1.43	1.66	0.02	0.46	0.41	0.07	1.65	1.76	0.01	0.42	0.36
BDE99 濃度 (mg/kg)	0.02	0.17	0.24	ND	0.06	0.05	0.12	0.35	0.16	0.01	0.04	0.04
BDE209 濃度 (mg/kg)	0.11	0.38	0.42	0.15	0.89	0.90	0.07	1.45	0.89	0.08	0.37	0.21

註: ND 為未偵測到濃度

日期：2013.07.01

槽子編號	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BDE47 濃度 (mg/kg)	0.03	0.50	1.55	0.01	0.64	0.55	0.02	0.72	1.32	0.01	0.51	0.48
BDE99 濃度 (mg/kg)	0.03	0.20	0.39	0.01	0.09	0.13	0.03	0.43	0.30	0.02	0.09	0.05
BDE209 濃度 (mg/kg)	0.47	0.15	0.13	0.04	0.95	1.04	0.24	0.35	0.55	0.08	0.37	0.13

日期：2013.07.18

槽子編號	NO. 1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BDE47 濃度 (mg/kg)	0.01	0.64	1.08	0.0048	0.56	0.41	0.02	1.00	0.99	0.01	0.43	0.35
BDE99 濃度 (mg/kg)	0.01	0.08	0.14	ND	0.07	0.05	0.0036	0.12	0.09	ND	0.03	0.02
BDE209 濃 度(mg/kg)	0.08	0.13	0.20	1.57	1.02	2.39	0.43	2.15	1.54	0.06	0.27	0.12

日期：2013.08.02

槽子編號	NO.1	NO.2	NO.3	NO.4	NO.5	NO.6	NO.7	NO.8	NO.9	NO.10	NO.11	NO.12
BDE47 濃度 (mg/kg)	1.97	3.08	0.07	0.01	0.49	0.45	0.01	1.10	2.09	0.01	0.64	0.34
BDE99 濃度 (mg/kg)	0.25	0.33	0.03	ND	0.06	0.06	0.0025	0.17	0.18	ND	0.06	0.03
BDE209 濃 度(mg/kg)	0.40	0.98	0.14	0.08	0.90	1.07	0.12	1.07	1.46	0.07	0.64	0.09

（空白頁）

附錄三 本計畫之品保品管作業程序

二仁溪污染底泥整治模廠試驗計畫採樣分析品保品管流程

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

一、採樣作業品保品管

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

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

而底泥取樣方式乃參照底泥採樣方法（NIEA S104.31B），其採樣器具於使用前以丙酮及甲醇進行潤洗，最後以去離子水洗淨並自然風乾；依據建議最少樣品量進行採集，以玻璃材質器皿盛裝底泥，於 4 ± 2 °C 暗處下，進行保存、運送樣品；並於污染物指定保存期限內（採樣後 14 天內進行萃取、40 天內完成萃取至分析部分）完成污染物分析。

二、內部分析品保品管

攜回實驗室之樣品，本試驗以丙酮與正己烷進行高壓溶劑萃取-快速萃取儀（Speed Extractor E-916, BUCHI）萃取，經由濃縮後依據多溴二苯醚檢測方法-氣相層析/高解析質譜法（NIEA M802.00B）進行干擾物之淨化流程（濃硫酸、銅粉及酸性矽膠管柱）進行淨化。此外，依據環境檢驗檢量線製備及查核指引（NIEA-PA103）進行污染物之檢量線建立；並以 PCB-209 做為回收標準品，依環境檢驗品管分析執行指引（NIEA-PA104）進行分析方法之方法空白樣品分析、重複樣品分析、查核樣品分析及添加樣品分析，詳如下述說明：

- (1) 檢量線建立：本研究針對 BDE-47、BDE-99、BDE209 進行檢測，其檢量線以直線模式通過原點校正，線性關係各別為 BDE-47（ $y=451649x$, $R=0.999$ ）、BDE-99（ $y=430660x$, $R=0.999$ ）及 BDE209（ $y=133702x$, $R=0.997$ ）。
- (2) 方法空白樣品分析 (Method blank sample)：每 10 個樣品，執行一個空白分析；用以監測分析流程有無遭受污染，與分析樣品一同進行萃取、分析；於本實驗中僅添加回收標準品，測試樣品是否有遭受污染。
- (3) 重複樣品分析 (Duplicate analysis)：底泥樣品每 20 個樣品，進行一次重複分析；選取一個樣品進行重複樣品萃取、分析，測定相對差異百分比。
- (4) 查核樣品分析 (Quality check sample)：每 10 個樣品，執行一個查核分析，僅添加已知濃度之 BDE-47、BDE-99、BDE209 及回收標準品，測定於萃取及分析中查核濃度是否與待測物濃度相當。
- (5) 添加樣品分析 (Spike sample)：每 10 個樣品，執行一個添加樣品分析，為添加原樣品中待測濃度之 1-5 倍，由於為未知樣品，因此以背景值之 1-5 倍作為添加濃度，一同進行萃取、分析。

附錄四

本計畫發表於 **2013** 年第十屆環境保護與奈米科技學術研討會
論文摘要

環境復育用奈米過氧化鈣製備方法研究

張書奇¹、楊書豪¹、李承濤¹、連珮妤¹與蕭方歌¹

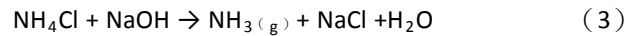
¹國立中興大學 環境工程學系 台中 台灣

前言

土壤及地下水中常見的有機污染物以氯化有機溶劑為主，而地下水中最常見的含氯有機污染物常以四氯乙烯與三氯乙烯為主，其經過生物分解後的產物包含順式-1, 2-二氯乙烯、反式-1, 2-二氯乙烯、氯乙烯、乙烯等。由於現場一般污染濃度相當低，故於整治此種地下水污染場址時，常以生物處理方法進行，其中又以提供電子供給者來促進現地還原脫氯反應為常見的方法。在厭氧環境下，四氯乙烯與三氯乙烯會還原為毒性更高的氯乙烯，由於氯乙烯之物理化學特性，可導致厭氧降解時程拉長而累積；因密度較低而分散於全部含水層；因溶解度較高導致污染團中濃度增高；因不易為土壤有機物質吸附而流布迅速。種種原因造成使用電子供給者之技術受限，因此如何在厭氧的環境中供應氧氣給好氧菌利用是一個很大的問題。目前市售之釋氧劑均須由國外進口且要價不菲，本研究所研發之奈米過氧化鈣可提供好氧反應所需之氧氣來源，顆粒粒徑約為 37 nm，比市售之釋氧劑更有利於其在地下水層中傳輸，較能符合氯乙烯污染團迅速擴散之需求。本研究已成功掌握製備奈米過氧化鈣的技術，並經過改良後自行發展出低成本的製備方法，目前已將原本每公斤新台幣 3,000 元以上的製備成本降低至遠低於每公斤新台幣 1,000 元，可望提供本土之含氯有機溶劑污染的地下水之整治工程所需，並大幅降低整治成本。

研究方法

奈米過氧化鈣顆粒製備：本研究修改文獻中奈米過氧化鈣之製備方法（楊, 2012），將 3 g CaCl₂ 加入 30 mL 之去離子水、15 mL 氨水溶液（1 M）與 20 mL Polysorbate 20（Tween 20）中，混合均勻後加入 H₂O₂（30%）45 mL 以溫度 25℃ 混合 2 小時，溶液顏色會從無色漸漸轉變成乳白色（pH ≈ 9），接著利用濃度 1 N 之 NaOH 使溶液之 pH 值上升至 11.5 產生 CaO₂ 沉澱，沉澱後的 CaO₂ 以 1 N 之 NaOH 清洗三次後，再以去離子水清洗三次即可得到奈米過氧化鈣。其反應方程式如下：



場發式掃描式電子顯微鏡（Field-emission scanning electron microscope, FESEM）觀察：基本原理為在真空電子腔內，電子源在高度真空狀態下發射出電子後，電子束對試片室內的試片表面作掃描，當電子束作用於試片表面時會激發出電子訊號，再由偵測器偵測其訊號後經數位放大顯像於螢幕上，掃描之區域越大則顯示於螢幕上的倍率越小，反之則越大。本研究所製備之奈米過氧化鈣經過掃描式電子顯微鏡檢測（JEOL JSM-6700F, JEOL, Ltd., Tokyo, Japan），以確認顆粒大小。

X 光能量散射光譜儀（X-ray Energy Dispersive Spectrometer, EDS）觀察：X-ray EDS 之基本原理為當原子的內層電子受到外來電子的激發而脫離軌道，外層電子將躍遷至內層軌道並釋放特定波長的 X 光，透過分析此特定 X 光能量或波長即可鑑定材料的組成元素；檢測步驟為先將樣品黏附在碳膠上並固定於銅塊基板上，為了增加導電度，在確定樣品已貼牢後利用電鍍機將樣品鍍上白金，儀器加入液態氮且抽真空後開始觀察，從小倍率往上提高至所需觀察倍率。本研究所製備之奈米過氧化鈣經過能量散射光譜儀鑑定（OXFORD INCA ENERGY 350, Oxford Instruments PLC, Oxfordshire, UK）以確定其元素組成。

高解析度 X 光繞射儀（High Resolution X-ray Diffractometer, HRXRD）鑑定：其基本原理為每種化合物皆有特定的晶體結構，因此透過 X 光的激發，在不同的繞射角度會產生不同強度之繞射光譜，將此光譜經繞射圖譜與粉末繞射標準聯合委員會（Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS）資料庫內的標準圖譜進行比對後即可判定化合物之鍵結狀況及各鍵結狀況之純度。儀器使用靶材為旋轉陽極銅靶，待測樣品需為均勻粉末且已過篩，樣品量需足夠平鋪於 1.5 cm × 1.5 cm 之基板上，本樣品分析方法為 $\theta/2\theta$ ，角度量測範圍為 10-80°。本研究所製備之奈米過氧化鈣均經高解析度 X 光繞射儀分析（D8 Discover SSS, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany）以鑑定產物及純度。

結果與討論

添加釋氧化合物至污染場址中以供應現地好氧微生物進行代謝所需的氧氣，是一項被廣泛使用的環境復育技術，有文獻指出在美國 46 州中就有 2000 個污染場址使用添加過氧化氫（hydrogen peroxide, H₂O₂）、過碳酸鈉（Sodium percarbonate, 2Na₂CO₃·3H₂O₂）、過氧化金屬等釋氧化合物（oxygen release compounds, ORC）來整治受到污染

附錄五

本計畫發表於 **2013** 年第一屆新興污染物學術研討會摘要

Emulsion-enhanced biodegradation of decabrominated diphenyl ether

Shu-Chi Chang¹, Yi-Ru Chen¹, Tzu-Wen Chen¹

¹Department of Environmental Engineering,
National Chung Hsing University, Taichung,
Taiwan, 40227

Abstract

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are belong to one type of fire retardants and have been applied to textile, printed circuit board, the shell of electronic products, furniture, etc. Currently, among all PBDEs, decabrominated diphenyl ether (BDE-209) is ranked at the top consumption annually. There are two major ways to add PBDEs into the above final products. One is to directly mix PBDEs into the plastics and the other way it to form covalent bonds with the materials. However, the former is more popular than the latter and, subsequently, PBDEs are easily released into environments during usage. Fugacity modeling showed that most PBDEs will be accumulated in sediments and soils. River sediment is located in a more confined area and may offer much shorter turn-around time due to the food chain in river ecosystem. Health studies also indicated that BDE-209 and its biological metabolites, lower brominated PBDEs, have profound endocrine disrupting potentials. In the meantime, historical data showed that BDE-209 often accounts for more than 90% of the total PBDEs in sediments. Thus, it is imperative to develop an effective recovery and degradation technology to remove BDE-209 from river sediment. This study is based on the fact that BDE-209 is highly hydrophobic rendering low bioavailability and emulsion can increase its partitioning into oil phase and the accessibility of microbial degradation as well. The results showed that the half-lives of emulsion-enhanced biodegradation of BDE-209 range from 12.6-18.7 days (for humic acid from 0 to 6,500 ppm) which are much shorter than the values reported in the literature, greater than 400 days. Therefore, it is highly feasible to enhance biodegradation rate of BDE-209 through emulsion addition.

Introduction

In the past two decades, to prevent fire from happening, flame retardants have been added into fabrics, furniture, printed circuit boards, electronics, plastics and building materials. Among them, brominated organic compounds is the most popular ones due to their cheap cost, good flame-retarding effect, and ease to use (Moon et al., 2007). They can prevent fire propagation because the bromine atoms released from these brominated compounds combine with the high-energy free radicals generated in fire and thus prevent oxygen from reacting with them (Rahman et al., 2001). Due to the major way to add PBDEs into the products is direct mixing instead of covalent bonding, PBDEs is continuously released into the environment in the usage stage of its lifecycle (Söderström et al., 2003).

On the market, PBDEs are categorized as commercial pentabrominated diphenyl ethers (c-pentaBDEs), commercial octabrominated diphenyl ethers (c-octaBDEs), and commercial decabrominated diphenyl ethers (c-decaBDEs). Each of them is a mixture of several PBDE congeners. Their unique physicochemical properties such as low volatility, high lipophilicity, low aqueous solubility, and high stability resulted in easy accumulation in soils and sediments. Subsequently, they can enter food chain and cause bioaccumulation and bioconcentration in organisms. Due to their molecular structure and highly oxidized form, they can exist in the environments for a long period and thus were included in the Stockholm Convention in 2009 as “persistent organic pollutants” (POPs). They are possible carcinogens, endocrine disruptors, teratogens, and neuron toxicants. Thus, all three commercial PBDE products are now regulated as toxic substances in Taiwan. In addition, European Union and some state government in USA have now banned the usage of penta- and octa-brominated diphenyl ether (Pan et al., 2011).

Many researchers pointed out the existence of PBDEs in the environments and organisms. For example, PBDE levels in organisms have increased 100 time in the past 30 years (Hites, 2004). The

附錄六

本計畫發表於 **2013** 年第 **25** 屆環工年會之論文摘要

以奈米材料進行污染底泥整治之模場試驗

張書奇，國立中興大學環境工程學系 副教授
江蓬鈺，國立中興大學環境工程學系 研究助理
陳姿文，國立中興大學環境工程學系 博士班研究生
宋景樺，國立中興大學環境工程學系 碩士班研究生
羅雲松，國立中興大學環境工程學系 碩士班研究生

計畫編號：EPA-100-SE008

摘要

國內嚴重污染之河川二仁溪，早期隨著工業發展受燃燒廢五金、酸洗、電鍍業之廢水排放，致使污染物進入河川中；而持久性有機污染物將逐漸累積於河川底泥當中，進而依循食物鏈進入動植物體內，造成生態系及人體健康之危害。二仁溪污染物包含多氯聯苯、多環芳香烴與重金屬等，於歷史測值中多氯聯苯、多環芳香烴皆已超過法規管制標準，而重金屬中以砷與鉻之濃度與毒性相對較高。本研究以開發低成本高效率之奈米材料進行復育為目的，以自然回復、生物刺激、物理化學吸附回收及整合式復育進行去除底泥中之 Aroclor 1254、萘之效率研究。萘之分解在添加奈米乳化液或奈米氧化鐵中無明顯差異 Aroclor1254 移除之由優至劣之順序為：生物刺激>吸附移除>整合式復育。

關鍵詞：底泥整治、模場試驗、多氯聯苯、奈米乳化液、奈米氧化鐵

一、前言

我國河川中以二仁溪之污染最為嚴重，河川上游之污染源以畜牧業廢水為主；下游則是早期廢五金燃燒、電鍍業、酸洗業之污染排放所導致。長期以來，隨著重金屬污染、多環芳香烴、多氯聯苯及持久性有機污染物等排放到河川，逐漸沈澱累積於河川底泥當中，導致河川底棲生物棲地遭受破壞，河川底棲生物及魚類藉由覓食過程使污染物進入食物鏈，進一步使河川生態系受到影響並對人體健康造成危害。

歷年來各學者針對二仁溪底泥進行污染物之濃度調查，其多環芳香烴在下游底泥含量高達 45 mg kg^{-1} (乾重)，多環芳香烴中又以二環之萘 (Naphthalene) 有最高濃度 $8.79 \sim 18.86 \text{ mg kg}^{-1}$ (乾重)、四環之螢蒽 (Fluoranthene) 次之[1]。而多氯聯苯部份，我國土壤污染管制標準為 0.09 mg kg^{-1} ，而二仁溪底泥表層 (0 ~ 15 公分) 中多氯聯苯之主要成分為 Aroclor 1240，而深層 (16 ~ 35 公分) 則以 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 為主，其濃度為 $0.48 \sim 4.32 \text{ mg kg}^{-1}$ [2]約為標準之 5 ~ 50 倍，急需積極進行隔離與工程復育[3]。重金屬污染部份，長期受廢五金酸洗、工廠電鍍業廢水之排放，使二仁溪重金屬污染甚重。我國環境檢驗所於 2005 年及 2008 年針對二仁溪底泥中重金屬濃度進行檢測分析發現鉻之含量比例最高，

底泥中不同復育法下菌相變化與菌種鑑定研究

張書奇，國立中興大學環境工程學系 副教授
林昆德，國立中興大學環境工程學系 碩士班研究生
宋景樺，國立中興大學環境工程學系 碩士班研究生
陳姿文，國立中興大學環境工程學系 博士班研究生
江蓬鈺，國立中興大學環境工程學系 研究助理

計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-17

摘要

河川底泥為河川生態系中重要一環，當河川遭受污染時，污染物可經由生態系食物鏈重新進入人體，危害生態及人體健康。以我國二仁溪為例，由於早年為台灣廢五金露天焚燒與回收盛行，所產生之廢棄物及酸洗廢水未經處理即流入河川，導致底泥中沉積了許多的有機污染物及重金屬。根據歷年來之研究，二仁溪中最值得注意的污染物包含了戴奧辛、多溴聯苯醚、多氯聯苯、多環芳香烴及重金屬等污染物。本研究專注於二仁溪污染底泥中相對較高濃度之多氯聯苯 Aroclor 1242 與萘進行整治之模場試驗，以固定體積之污染底泥中加入最終濃度為 10 ppm Aroclor 1242 與 50 ppm 之萘，在遮光條件下抽取二仁溪之河水進流循環，以模擬二仁溪之底泥環境，整治技術則分為自然回復（完全未干預），生物刺激（僅加入大豆油奈米乳化液），吸附移除（僅加入奈米氧化鐵吸附材）與整合復育（同時加入大豆油奈米乳化液與奈米氧化鐵吸附材）四種處理方式。模場試驗中於時間 0、42、70、114 與 140 天進行 5 次採樣，針對底泥樣品中細菌進行 DNA 萃取、聚合酶鏈鎖反應、變性梯度凝膠電泳以及回溶純化並進行定序，發現主要優勢菌種有大於 50% 為核糖體資料庫(Ribosomal Database Project, RDP)無法有效比對之菌種，可能屬於新種；而且可利用奈米乳化液進行 Aroclor 1242 有效降解之菌種也有約 70%-80% 屬於這些無法有效鑑定之可能新種。

關鍵詞：底泥、整治、菌相變化、DGGE、菌種鑑定

一、前言

河川底泥為河川生態系中相當重要之一環，其中具有相當豐富之微生物菌相，不但是底棲原生動物與浮游生物之營養來源，也擔任分解者之角色。因此一旦河川底泥遭受持久性污染物之污染，這些污染物即可藉由食物鏈，造成人體健康及生態系的損害。由於持久性有機污染物具備高 K_{ow} 值，進入河川之後即累積在河川底泥中，不易被水體中之微生物降解。而河川底泥中之環境通常為厭氧之環境，一般生物處理常用之好氧反應無法降解污染物。因此持久性有機污染物一旦進入河川底泥造成污染，將需要非常長的時間才能清除，對環境生態造成長期之影響及破壞。以我國高度污染的二仁溪為例，1980 年代為台灣主要的廢五金回收及

（空白頁）