

行政院環境保護署

103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年-鄰苯二甲酸酯塑 化劑污染底泥之快速檢測與模場試驗）

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 副教授

計 畫 執 行 期 間：102年11月25日起至

103年11月24日

中 華 民 國 103 年 11 月 印製

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（第四年－鄰苯二甲酸酯塑化劑污染底泥之快速檢測與模場試驗）

二、英文計畫名稱：

Remediation pilot study of the contaminated sediments in Er-Ren River
(Year 4 - Rapid detection and remediation of phthalate
ester-contaminated river sediments)

三、計畫編號：

EPA-103-SE

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：

102/11/25

七、執行結束時間：

103/11/24

八、報告完成日期：

103/11/20

九、報告總頁數：

82

十、使用語文：

中文

十一、報告電子檔名稱：

EPA103F105

十二、報告電子檔格式：

WORD 2007

十三、中文摘要關鍵詞：

鄰苯二甲酸酯、塑化劑、底泥整治、快速檢測、模場試驗、拉曼光譜。

十四、英文摘要關鍵詞：

Pthalates; Plasticizers; Sediment remediation; Rapid detection; Pilot study; Raman Scattering.

十五、中文摘要（約三百至五百字）

鄰苯二甲酸酯（phthalate esters, PAEs）通常用於塑膠製程中充當塑化劑之用，可增加塑膠製品之撓曲程度與黏性，但具有相當之毒性，因添加方式為物理性加入，並未形成化學鍵結，於使用時可陸續釋放至空氣、土壤與水體中，造成人體健康危害。我國目前毒性化學物質管理法所管制 PAEs 即達到 26 種之多，其中使用量最大的當屬 di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)，目前台灣居家空氣中塵粒之塑化劑濃度為全球最高，土壤、底泥與魚體中 DEHP 濃度與世界各國比較均偏高。以我國二仁溪為例，底泥中 DEHP 濃度在 94 年之最高測值為 26.2 mg/kg (乾重) 為當年所有檢測河川底泥中之最高者，已經超過法規之上限值 19.7 mg/kg (乾重)，有進行整治技術研發之必要。並且鑒於底泥中 PAEs 之檢測分析標準方法曠日廢時，並且同樣面臨整治效果驗證之困難性。先期之二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析結果顯示，4 種受法規規範之 PAEs 有 2 種平均濃度已經超過底泥品質指標上限值。第一階段模場試驗結果顯示二仁溪底泥中微生物對 DEHP 之降解能力的確比國際間之試驗結果為佳，其半生期為國際文獻數值之 1/20 至 1/30 之間；第二階段模場試驗則顯示現場風化之 PAEs 以 BBP 最容易回收，以總去除率而言，乳化液與釋氧劑添加之工程干預仍是較佳之方案，但在 DEHP 為主要污染物且為風化型態時應謹慎使用；未進行積極整治與源頭管理，PAEs 塑化劑在二仁溪底泥中濃度可能會繼續升高。表面增強拉曼光譜用奈米金薄膜之方式進行 SERS 檢測後，

靈敏性與專一性經過 40 樣品測試後均可達 100%，方法偵測極限為 6.67 mg/L，若以萃取液進行檢測，應可達到 0.67 mg/kg 之法偵測極限。

十六、英文摘要：

River sediments play an imperative role in ecosystems, such as self-cleaning capacity, planktonic habitat, and benthic organismal habitat. Once contaminated by persistent organic pollutants (POPs), the contaminant may enter human body or other organisms through food chains resulting adverse health effects and detriment of ecosystems. Taking Er-Ren River as an example according to the literatures, it is heavily polluted. In its sediment, PAEs, especially di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), are above the regulated standard. However, a cost-effective *in-situ* remediation technology does not exist yet. In the lab, the half-lives of the four regulated PAEs under aerobic conditions are less than 1 month but much longer under anaerobic conditions, which is the prevailing condition in river sediments. For example, the half-life of DEHP in sediment is as long as 347 days. Since sediment is the ultimate accumulation environmental media of PAEs, successful remediation of PAEs in sediments will substantially cut down the mass of PAEs in our surroundings and contribute greatly to the health of human. This project is aimed to remove PAEs in river sediment by implementing a pilot study at the Er-Ren River in the southern Taiwan. To meet the demand of rapid detection and quantification of DEHP in river sediment, surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection technology is continuously developed in this research project. The results indicate that the current PAEs concentration in Er-Ren River sediment exceeds the historical values indicating the river may be polluted more heavily in recent years. Result on pilot study showed that engineering intervention may be better than natural recovery and emulsion-recovery operation yielded the best result. If DEHP is the predominant contaminant and weathered, engineering intervention should be assessed before implementation. Method of detection limit of SERS can reach down to 6.67 mg/L in solvent extract of DEHP which could be interpreted as 0.67 mg/kg in sediment. This result indicated that SERS is probably feasible on rapid detection of DEHP in river sediments. It is recommended that PAEs concentration in Er-Ren river sediment should be monitored and the health risk should be assessed in the near future.

（空白頁）

.

報告大綱

本報告為執行行政院環境保護署「103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案工作」項下之二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年－鄰苯二甲酸酯塑化劑污染底泥之快速檢測與模場試驗）之期中報告，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，即前言、研究目的、文獻探討、研究方法與過程、結果與討論；於第五章之後為參考文獻與附錄；附錄之後為附件三計畫成果自評表。

（空白頁）

第一章 前言

章節摘要：本章主要針對計畫之背景進行說明，共分為河川底泥重要性、二仁溪底泥污染現況、計畫目標污染物、計畫主要方法與計畫經費期程。

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 已經不再以蔡濃度為最高，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；而鄰苯二甲酸酯類塑化劑（phthalate esters, PAEs）近年來也在底泥中屢屢檢出，且濃度偏高¹。PAEs 之種類至少有 20 種以上²，我國目前毒性化學物質所管制 PAEs 即達到 26 種之多。其中使用量最大的當屬 di-(2-ethylhexyl) phthalate（DEHP），且因台灣地窄人稠、使用塑化製品程度高以及不肖商人將塑化劑違法替代食品用起雲劑等原因³，使國人暴露於高濃度之塑化劑環境中，導致居家空氣中塵粒之塑化劑濃度為全球最高⁴，土壤、底泥與魚體中 DEHP 濃度與世界各國比較均偏高¹，依據目前全球相關研究顯示，PAEs 在環境中之持久性以 DEHP 最高⁵，在人體中之累積則似乎以較為短鏈之以 di-n-butyl phthalate（DBP）較高⁶。我國早在 1999 年即已經

將 DEHP 列入毒性化學物質公告清單中，目前以第 1 及第 2 類毒化物進行管制，並於 2012 年 1 月將 DEHP、DBP、benzyl butyl phthalate (BBP) 及 diethyl phthalate (DEP) 共 4 種 PAEs 列入「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管制物質，以我國二仁溪為例，底泥中 DEHP 濃度於 2005 年之測值為 **26.2 mg/kg (乾重)** 為當年所有檢測河川底泥中之最高；2009 年測值為 **20.6 mg/kg (乾重)**，為當年所有檢測河川底泥中測值之次高，顯示二仁溪底泥中 DEHP 含量於全國底泥中均屬名列前茅¹，同時其平均測值有逐年升高之趨勢，本實驗室今（2013）年於二仁溪採樣之底泥測值則介於 **10.9 至 249.3 mg/kg (乾重)** 之間，均已經超過「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之上限值 **19.7 mg/kg (乾重)**，實有進行進一步生態健康風險評估或整治之必要。並且鑒於底泥中 PAEs 之檢測分析標準方法曠日廢時，並且同樣面臨整治效果驗證之困難性，本計畫團隊因 2013 年執行「二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(第三年—苯(a)駢苊與多溴二苯醚污染整治與驗證技術開發)」，已經累積充分之表面增強拉曼光譜 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 技術能量，目前已經可以兩種方式進行十溴聯苯醚 (BDE209) 之 SERS 檢測，一是以實驗室自行合成植接銀奈米顆粒於有機物 3-aminopropyltriethoxysilane (簡稱 APTES) 改質之磁鐵礦奈米顆粒 (nanosilver at APTES at magnetite nanoparticle, MNP，簡稱為 nAg@APTES@MNP) 進行樣品之吸附並以磁力濃縮提高靈敏度；一是在微流體晶片中應用 polydimethylsiloxane (簡稱 PDMS) 之有機表面進行銀鏡反應並利用微通道中藥劑可保持固定梯度之特殊現象優化特定梯度進行 SERS 檢測分析，初步獲得可行之結果，本計畫則繼續發展此技術，應用此技術進行底泥中 PAEs 塑化劑之快速檢測。因此，本計畫針對我國目前底泥品質標準中列管之 **4 種 PAEs** 於二仁溪進行現地模場整治試驗並於實驗室中進行 PAEs 之 SERS 檢測技術開發。

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)、活性碳吸附與生物復育 (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、加蓋處理與活性碳吸附均不適合，只有自然回復與生物復育較為可行。生物復育又可分為植生復育 (phytoremediation) 與現址生

物整治 (in-situ bioremediation)。因植生復育僅能以河岸及淺灘地為限，無法有效降低河道中底泥之污染，現址生物整治為較全面性之整治工法。其他常應用於土壤與地下水之物理化學方法較未被應用，其可能之原因為一般所使用之藥劑或是吸附材均需在水相中進行，針對固著於固相之污染物不易進行且極容易河水所稀釋而無法達到預期效果，除非有一項技術可以有效地藉由污染物本身之物理化學特性加以應用先大量減少其質量，再將剩餘少數污染濃度由現地微生物進行生物分解而降低。

因此，本計畫提出藉由 PAEs 塑化劑具有較高之 K_{ow} 之特性，提供一乳化液之油相與相對較高之比表面積，在單位油質量之碰撞接觸下，將底泥中之 PAEs 重新分布於所提供之油相中，再將此油相與水相分離回收去除之。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)⁷。由表 1 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 1 與表 2 之數據可發現：表 2 中 PAEs 之 $\log K_{ow}$ 值較表 1 中之化學物相對較高，且蒸氣壓與水中溶解度則遠低於表 1 中之有機物。可以推論得知：PAEs 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，而且本研究團隊針對多溴二苯醚已經有實驗室及模場試驗成果，預期也可有效應用於 PAEs。

表 1 特定氯化有機物之物理化學特性及地下水中乳化液回收去除率⁷

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)	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%

表 2 PAEs 之物理化學特性²

化合物	分子式	分子量	熔點(°C)	比重 (20°C)	Log K_{ow} 平均值	水溶解度 (mg/L)	蒸氣壓 (mmHg)	亨利常數 K_H (atm-m ³ /mol)
DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.2	-40	1.118	2.38	1100	1.0E-3	2.66E-7
DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.4	-35	1.042	4.45	11.2	2.7E-5	8.83E-7
BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.4	-35	1.111	4.59	2.7	5.0E-6	7.61E-7
DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6	-47	0.986	7.50	0.003	1.0E-7	1.71E-5

本研究將藉由乳化液之碰撞頻率與較大比表面積，在適度之攪動下，使底泥中之 PAEs 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 PAEs 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 PAEs 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 PAEs 濃度應是其在底泥水相中之數百倍以至千萬倍，所以可有效去除底泥中之 PAEs。剩餘未能回收之食用油可供現地微生物進行 PAEs 生物分解助劑之用⁸。

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。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 PAEs 快速檢測。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）⁹。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¹⁰。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¹¹。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。待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，進一步之共振增大來自雷射波長與待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 1 與圖 2 所示。

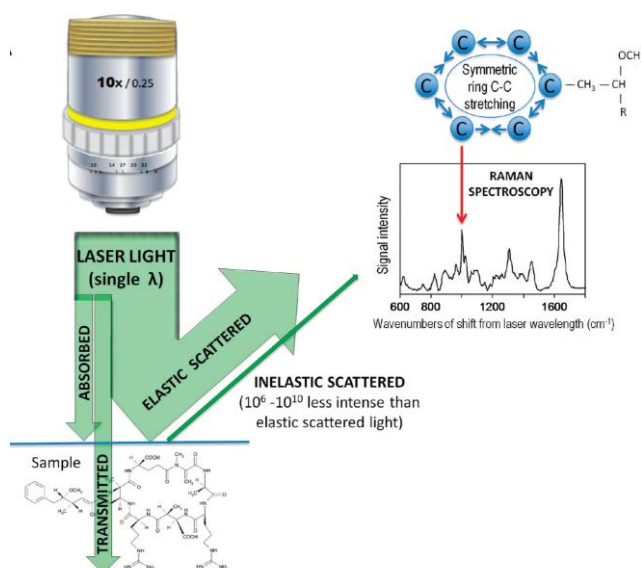


圖 1 拉曼光譜儀示意圖¹²

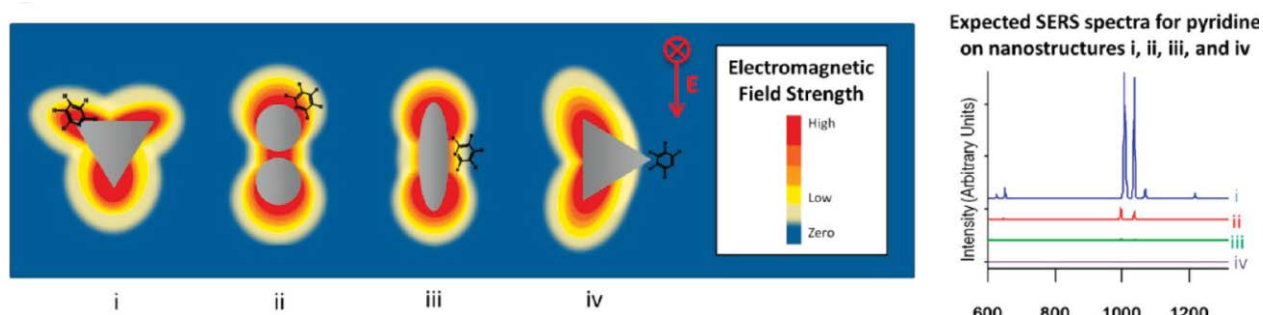


圖 2 SERS 示意圖，粒子形狀、大小、間距以及待測物分子所在之位置均會影響其增強拉曼散射光效果，在左圖之四種不同情況下所量測得之信號如右圖所示¹³

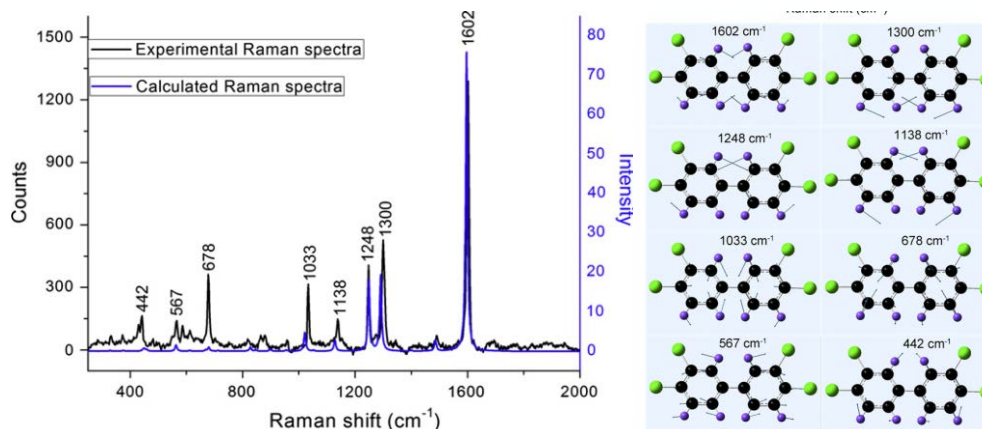


圖 3 209 種多氯聯苯同源物之理論計算拉曼光譜已經完成且部分已經與實測所得光譜比對，左圖為 PCB77 之理論計算值與實測值比較圖，右圖為 PCB77 可能之振動型態¹⁴

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¹⁴，如圖 3 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）¹⁵，如圖 4 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。

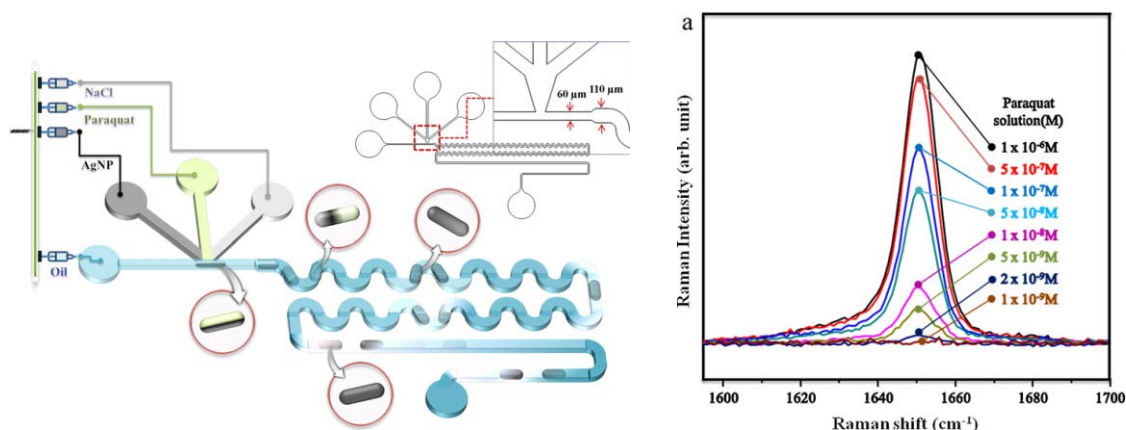


圖 4 用於偵測百草枯農藥（paraquat）之微流體晶片與偵測所得訊號圖¹⁵

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 5）¹⁶，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 6）¹⁷；(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 4），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如圖 7 所示¹⁸；(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，較傳統索氏萃取法處理底泥樣品之方法更加快速，平均每一樣品萃取時間由 12-18 小時縮減至平均 40-50 分鐘，故針對底泥中檢測方法之發展與比對，具有優勢。

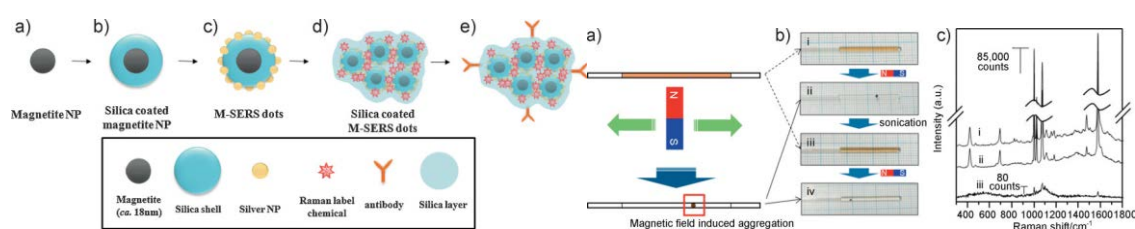


圖 5 奈米銀顆粒包覆磁性奈米氧化鐵顆粒並於毛細管中進行 SERS 量測之信號增強情況¹⁶

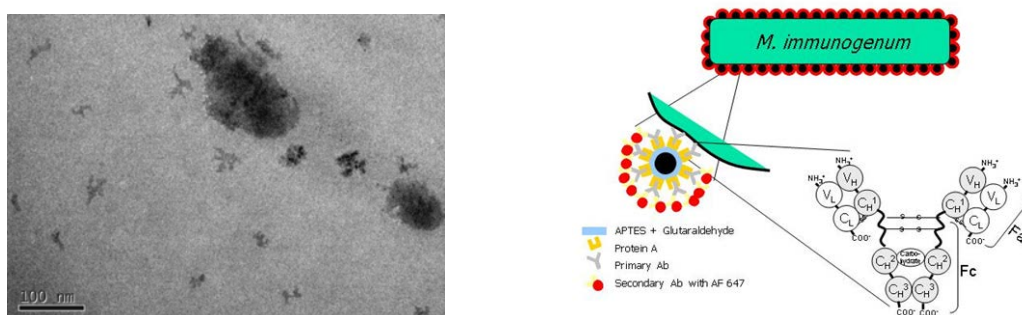


圖 6 以 Silant coupling agent 所完成之樹枝狀之奈米氧化鐵複合材料之 HR-TEM 影像與用以偵測結核桿菌用之奈米氧化鐵與抗體結合之複合體示意圖（張書奇實驗室提供）

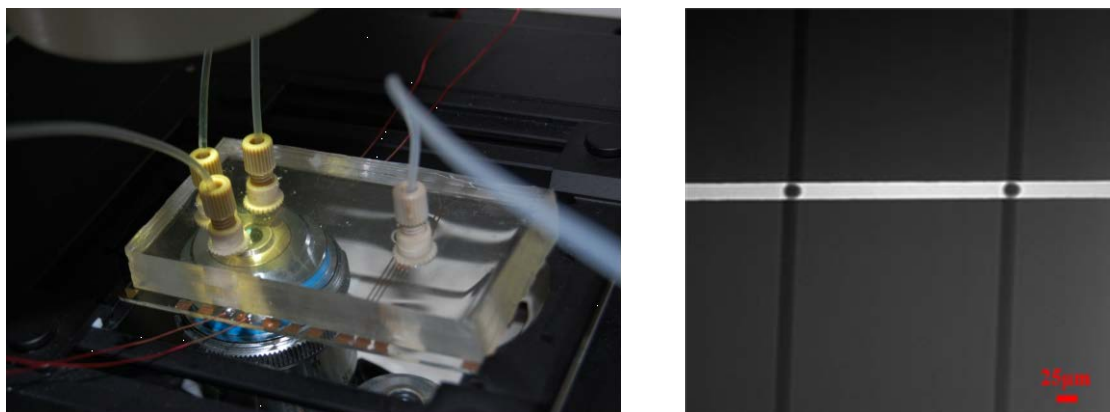


圖 7 產生微水珠之生物晶片進行試驗之情況及所產生之微水珠之光學顯微鏡影像（張書奇實驗室提供）

本計畫以我國受 PAEs 污染最嚴重之二仁溪底泥為研究對象，以食品級乳化液回收具生態毒性之 PAEs，先行移除較高濃度之 PAEs，再以殘留之乳化液中之食用油做為現地微生物生物降解 PAEs 之提高生物可及性與共代謝基質。雖然此研究之原理簡易，但底泥中成分複雜，除了水、土壤顆粒與 PAEs 外，也同時存在其他污染物及生物，如多環芳香烴類（PAHs）¹⁹、多氯聯苯（PCBs）²⁰、戴奧辛（Dioxin）²¹、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²²；生物方面有底棲生物、水底植物、藻類、原生動物，細菌等²³。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²⁴。因此，本計畫以二仁溪中下游受 PAEs 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 PAEs 量測驗證技術。

本計畫藉由以食品級之配方製作植物油乳化液，在適度攪動下，使底泥 PAEs 與油顆粒接觸，因 PAEs 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 PAEs 油層之回收，以有效去除底泥中之 PAEs，並利用未能有效回收之殘餘奈米乳化液加速 PAEs 之生物分解，生物分解之條件區分為自然回復、單純厭氧、單純好氧（曝氣）、厭氧與好氧輪流序列（添加乳化液與曝氣）之四種方式；並且同步發展以微流體為載具，奈米銀為基質之微量 DEHP 之 SERS 檢測技術。

本計畫之執行期程為一年，自民國 102 年 11 月 25 日至 103 年 11 月 24 日止，經費來源為行政院環境保護署，計畫總經費為新台幣 250 萬元整。

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

（空白頁）

第二章 研究目的

章節摘要：本章主要針對計畫之研究目的進行說明。

本計畫之目的在於比較使用植物油奈米乳化液及好氧處理對於 PAEs 生物降解之影響，以小顆粒與大比表面積，在適度攪動下，使底泥中 PAEs 與油顆粒接觸，因 PAEs 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 PAEs 油層之回收，以快速有效去除底泥中之 PAEs，並針對未能有效回收之植物油乳化液進行生物分解 PAEs 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、厭氧與好氧輪流序列（反復添加乳化液與曝氣）之四種方式；並且同步發展以微流體為通道之聚二甲基矽氧烷（polydimethylsiloxane, PDMS）為吸附載具以及奈米金為基質之 SERS 微量 PAEs 快速檢測技術。

每年全球約製造 2 百萬噸之 DEHP，以歐洲為例，每年約產出 1 百萬噸之 PAEs，其中有 50% 是 DEHP，以德國為例，則有約 60% 是 DEHP，每年約有 10 萬噸之 DEHP 以含有 DEHP 之廢棄物之方式排入環境中。在美國 DEHP 則是用於醫療製品（約 40%）、消費者食品用品（約 30%）及營建用品（約 30%）²⁵。依據田等（2008）之研究報告顯示：所有採樣檢驗之台灣條河川底泥中多半有 PAEs 之存在，其中以二仁溪、淡水河、急水溪與愛河等之底泥中濃度最高²⁶。工業生產用之 PAEs 極易進入水體而蓄積於底泥中，底泥中之 PAEs 可藉由食物鏈或進入人體（二仁溪中下游以污染河水作為養殖魚池水源者隨處可見），對國人健康產生長遠且重大之衝擊，更因為台灣地狹人稠，紡織、塑化、電子電機與半導體產業密度極高且沿海養殖漁業發達，導致 PAEs 在我國環境中之食物鏈循環與美國等大國相比較則相對時間周期較短，人體重覆地接受暴露之頻率也可能相對較高。因此，亟需針對受到高度污染之河川底泥進行污染整治之可行性研究。本實驗室目前擁有領先全球之超小粒徑之食用油奈米乳化液配方、奈米氧化鐵合成與奈米過氧化鈣量產技術，以乳化液回收方式業經證明可有效去除大部分具有高度親油性之 PBDEs，應該已可以有效去除具有高度親油性之 PAEs。此外，本研究團隊擁有快速光電檢測、微流體、奈米銀粒子合成、奈米氧化鐵複合材製備與拉曼光譜偵測技術，可發展出針對底泥中 PAEs 高靈敏度與快速回饋之現場檢測技術。

2.1. 學術卓越性

成功大學李俊璋老師團隊雖自 2002 年起即對我國河川底泥中之主要毒性化學物質進行環境監測，但始終以環境衛生及流行病學角度進行研究，並未針對可能之整治方式進行進一步之工程研究，東吳大學張碧芬老師團隊則自 2002 年即陸續發表實驗室規模之 PAEs 之生物分解研究相關之論文，但始終以實驗室之研究為主，從未進行現地或是模場規模之研究。經查所有相關文獻，目前文獻中均尚未有研究團隊發表底泥中直接進行生物整治或是物化回收之研究；針對底泥中 PAEs 之檢測，早在 1970 年代即陸續有 PAEs 之拉曼光譜相關研究發表²⁷，但至今尚未有效普及利用。本計畫將以獨立研發之奈米基質進行局部雷射激發拉曼光譜以有效增強其訊號，將可有效降低目前針對底泥中 PAEs 檢測成本、提升可信度與縮短採樣檢測時間。因此，本研究在學術卓越性部分應屬無庸置疑。由於本實驗室已經針對 BDE209 完成實驗室回收研究且具有獨特之食品級奈米乳化液之專門配方技術、奈米磁性顆粒合成與複合材料製作、微流體晶片中微水珠之高靈敏度快速偵測技術，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。本計畫可產出至少 2 篇 SCI 期刊論文、至少 2 篇國際學術研討會論文、至少 4 篇國內學術研討會論文。目前已經完成 1 篇 SCI 期刊論文投稿、及 2 篇國內學術研討會論文

2.2. 科技創新性

由於本實驗室目前製備超小之食用油奈米乳化液技術已居世界領先群團隊之一，其相關之應用自然也屬創新。目前，文獻中至今尚未有任何研究以食品級奈米乳化液做為河川底泥當中 PAEs 去除之相關研究，此為科技創新之一；尚無任何研究嘗試以不穩定乳化液系統回收底泥中 PAEs 污染物，此為創新之二；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之回收與分解，此為創新之三；也尚未見到將表面增強拉曼光譜應用於底泥中 PAEs 之快速檢測，此為創新之四。雖尚未見到序列式厭氧-好氧程序對 PAEs 生物整治之研究，可能有實驗室正在進行相關實驗中，但是添加乳化液以增進序列式厭氧-好氧對 PAEs 生物分解影響之研究，則絕對屬於創新之舉。因此，預計本計畫至少可產生 1 項專利。本實驗室業於過去 7 年中完成 6 項中華民國專利申請及 1 項美國專利申請；已獲得 1 項中華民國專利。同時，本

實驗室也已經完成 1 項技術授權移轉，目前正進行第 2 項技術授權移轉中。因此，本計畫之技術創新必能達成。目前預計於 104 年 1 月進行專利申請。

2.3. 研究領域衝擊與國際競爭力

由於本實驗室已研發出文獻中最小尺寸之食品級之奈米植物油乳化液，對於 PAEs 處理效率而言，目前仍無任何科技可在數小時或數日之內移除並濃縮河川或是湖泊底泥當中之 PAEs，本技術有機會可在 24 小時之內移除 50%以上之 DEHP、BBP、DBP 與 DEP，此結果將造成 PAEs 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，因此預期本計畫所研發之乳化液產品與微量化學污染物之現地快速偵測及其衍生之技術服務具有相當高之國際競爭力。

（空白頁）

第三章 文獻探討

*章節摘要：*本章針對本計畫相關之文獻進行探討，國內外有關本計畫之研究情況、PAEs 污染整治以及微量污染物之拉曼光譜檢測研究情況，分節進行文獻回顧，並於文獻回顧之後，針對模場現況進行介紹及說明。

以下針對 PAEs 毒性、物理化學特性、環境流布與宿命、環境中 PAEs 之處理技術、PAEs 之檢測技術、高 K_{ow} 污染物之回收技術進行文獻探討，最後針對二仁溪模場進行說明。

3.1. PAEs 之毒性

考慮 PAEs 對人體之毒性之前，應對其暴露途徑有所了解。由於 PAEs 加入塑膠製品之方式為物理性之添加，其間並無化學鍵結之結合，故於使用塑膠製品過程中會不斷地釋出，在高溫高壓使用條件下，有可能加速其釋出。以往對於 PAEs 之人體暴露途徑多以 PVC 保鮮膜、醫療用 PVC 製品（如心導管、氣切管、輸血與靜脈注射用塑膠管線等）、兒童塑膠玩具、塑膠食品容器、塑膠地板等，最主要之暴露途徑應以食入遭受污染食物或是飲水等²⁸，但是吸入與皮膚接觸仍是應當加以注意的²⁹。以下針對生殖系統毒性、內分泌系統毒性、成長發育毒性、致癌毒性依序說明之。依據學者研究發現人類暴露於 PAEs 之劑量應可對男人或女人發生生殖毒害，歸納對小鼠與大鼠試驗結果，暴露於 DEHP 與 DBP 可造成睪丸與生殖器官發育不全³⁰。DEHP 在大鼠實驗中顯示具有延緩動情期循環與降低血漿中雌三醇之效應並可能造成雌性成鼠不排卵³¹，也有學者指出暴露於 DEHP 與 DBP 可造成不孕，也可能提高流產之機率³²。對胚胎之毒性及其成長發育而言，暴露於 DBP 與 DEHP 可造成畸形，但因試驗小鼠之種別不同而有所不同，通常若有畸形，多以骨骼內臟異常居多³³。大鼠實驗則並未發現有畸形之效應^{32a}。國內成功大學李俊璋老師團隊針對新生兒之研究指出在出生前暴露於 DBP 可造成抑制雄激素之效應，對女嬰而言，羊水中 DBP 代謝物 MBP 濃度與其性器至肛門間距離縮短承顯著之負相關；羊水中 MBP 與母親尿液中 MBP 成正相關，顯示胎兒可能暴露於 MBP³⁴；國外類似研究指出羊水中 DEHP 代謝物 MEHP 與母親尿液中 MEHP 成正相關，顯示胎兒也可能暴露於 DEHP 之代謝物³⁵。研究也指出新生兒若是接受新生兒加護病房照護者，其暴露於 DEHP 之劑量可能超

出每日可攝取量之 20 倍，此種暴露量很可能造成其後續發育過程之干擾³⁶。雖然以往之文獻對於 PAEs 致癌之可能性大多是否定的，但是進 2 年來之研究卻發現 PAEs 可能對人類仍是具有致癌性³⁷，也可能與心臟、肝臟、內分泌及泌尿系統疾病相關³⁸，BBP 則被指出具有內分泌干擾能力³⁹。PAEs 中以 DEHP 塑化劑之使用量大且分布廣，其對植物、動物及人類相關之毒性可大致可歸納如圖 8 所示⁴⁰。DEHP 在人體內之氧化代謝物毒性較原本 DEHP 之毒性更高，其在人體中之主要代謝路徑如圖 9 所示⁴⁰。

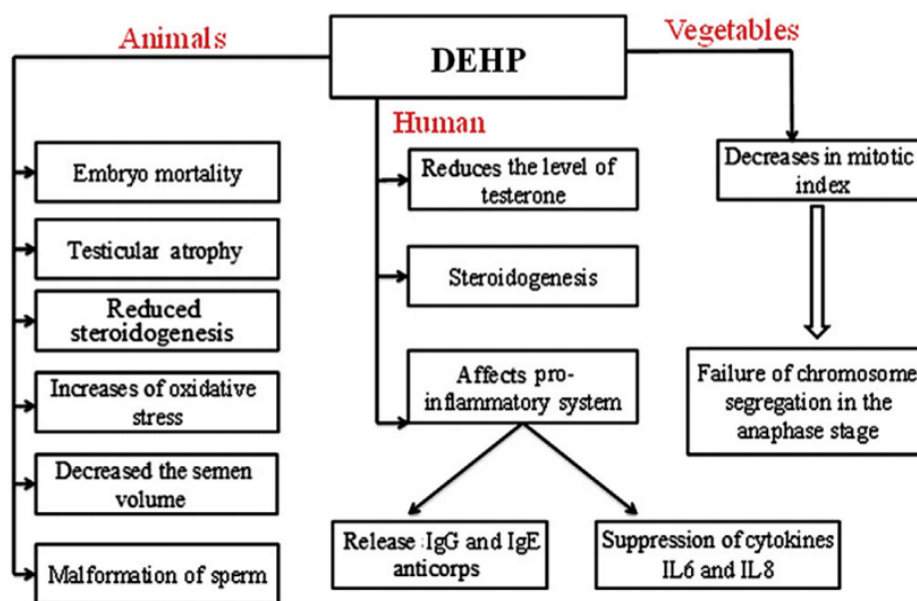


圖 8 DEHP 在環境中對動植物以及人類之可能毒性效應⁴⁰

3.2. PAEs 之物理化學特性

此處僅針對本計畫相關之 4 種 PAEs 之物理化性質進行說明，茲將文獻中相關數據整理如表 2 所示²。由此表之數據可知，PAEs 可視為非水相液體（nonaqueous phase liquid, NAPL），其中除了 DEHP 之外，均可視為重質非水相液體（dense nonaqueous phase liquid, DNAPL），依其分子式判斷，應屬較還原態物質，在一般情況下以氧化分解較為適宜，因其 $\log K_{ow}$ 值偏高，研判微高度疏水性物質，不容易溶於水但是很容易吸附於有機表面，在空氣相中可能多半以附著在顆粒上進行傳輸，一旦進入土壤，可能為表土有機質吸持而不易溶出，若經雨水沖刷進入表面水體將隨顆粒沉降至底泥中，若未能在表面好氧環境有效分解，一旦進入底泥較深層部位，將面臨厭氧環境而可能

有較持久存在之情形；復因其蒸氣壓低且亨利常數相當低，將不易以曝氣或是氣提方式去除。

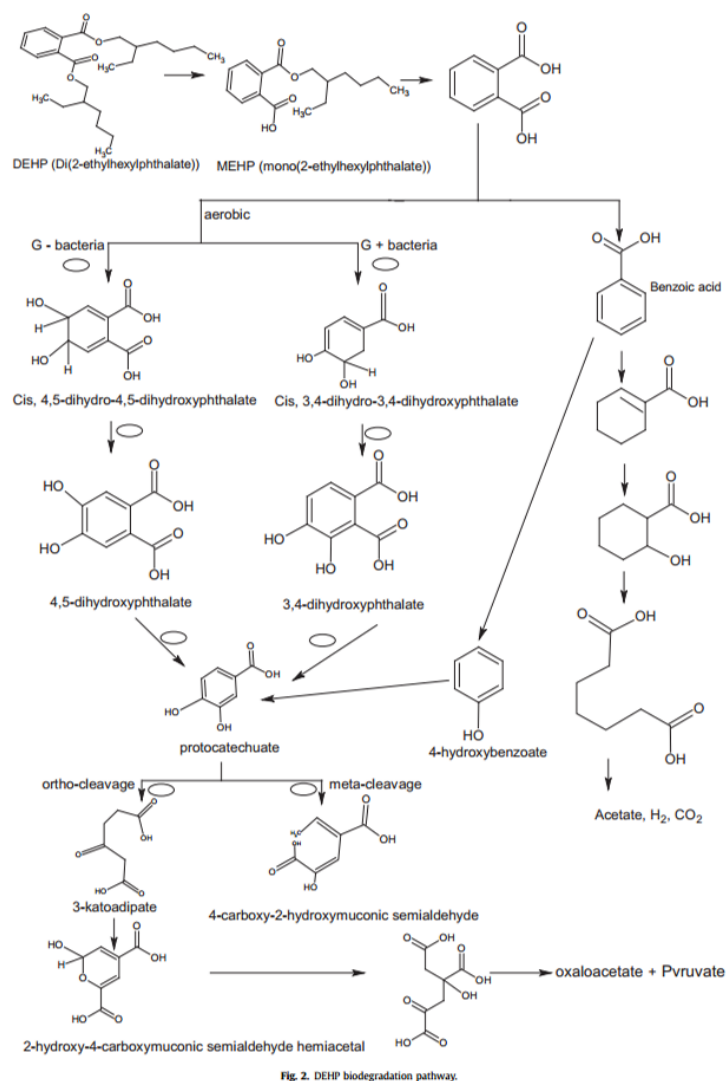


Fig. 2. DEHP biodegradation pathway.

圖 9 DEHP 之人體內分解路徑⁴⁰

3.3. PAEs 之環境流布與宿命

DEHP 在環境中之生物分解路徑如圖 10 所示，目前絕大部分探討 PAEs 生物降解之文獻都是在實驗室配製之基質中完成，其半生期（half-lives）之報導多半較短，通常在數天至數星期之間²，但近 2 年來，加拿大學者針對 PAEs 在實際底泥中進行實際之降解實驗發現 DEHP 之半生期可長達 347 天左右，而也曾經被用於充當起雲劑之 DINP 半生期更長達 12,000 天，推測其最可能之原因在於生物可及性太低所造成，本計畫相關之 4 種 PAEs 之生物降

解相關數據如表 3 所示⁴¹。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 PAEs 模擬之結果（Fugacity modeling Level III）如表 4 所示。PAEs 因蒸氣壓低，空氣中濃度相對都低，DEP、DBP 與 BBP 水溶性較高，Log K_{ow} 比 DEHP 稍低，故較有機會進入並停留於水相。若將 DEHP 以三等分分別釋放至空氣、水及土壤中則有將約三成 DEHP 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 96.4% 蓄積在底泥中。以台灣近 20 年來將 DEHP 與 DINP 充當起雲劑摻入食品中之特殊情況，DEHP 之釋放路徑可能並非三等份自三種不同環境介質釋放而是側重以生活污水排放方式進入環境中；此外，台灣另有一獨特情形，即一般廢棄物與事業廢棄物均可能棄置於河床與水及底泥直接接觸，相當於直接釋放至水體之比例也相對較高；而且通常污染土壤之面積與體積均遠大於底泥且較為分散（此可由釋放致空氣中之 DEHP 有將近 93.4% 因乾沉降與溼沉降進入土壤並且滯留得知）。因此，針對蓄積高濃度 PAEs 且區位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。PAEs 在環境中若是暴露於陽光下，也有機會進行光解反應，且以烷基較長者分解速率愈快，其光解反應可分為直接與間接兩種，直接光解反應係指 PAEs 分子直接接收紫外光所產生之反應，間接光解則是自然界中其他分子（如水）接收高能紫外光後形成活化物種（如 singlet oxygen 或是氫氧自由基）再進行分解反應所致。BBP 光解半生期可能大於 100 天或是介於 0.5-5.0 年之間，而 DEP 與 DBP 之光解半生期各約為 2.4 與 12 年，DEHP 則介於 0.12 至 1.5 年之間⁴²。PAEs 在自然界中也可進行水解反應，文獻中記載之 DEP、DBP、BBP 與 DEHP 之水解半生期分別為 8.8、22、>0.3 與 2,000 年⁴³。由以上文獻可知，對 PAEs 而言，水解反應非屬重要分解路徑，而光解反應因為 PAEs 之高 K_{ow} 與低蒸氣壓特性，容易附著於氣膠顆粒隨著乾溼沉降進入土壤、水體或是底泥中，故在環境自然條件下也不是主要分解路徑，大部分學者均認為生物降解是關鍵分解路徑。1970-1990 年代已經有許多學者針對 PAEs 之生物降解進行研究，一般認為

PAEs 在好氧與厭氧下均可進行分解，如圖 3 所示。不論好氧或厭氧，皆會先水解為產生相對應之單酯類與醇類，再分解為 phthalic acid，然後依照好氧厭氧而有不同之分解方式。若是循好氧途徑進行分解，則是繼續在 3,5 或 4,5 位置上進行分解形成 procatechuate 後再進行開環反應。若在 ortho 位置上進行開環則形成 pyruvate 與 oxaleacetate，可進一步進入中心代謝路徑 TCA cycle 分解為 CO_2 與 H_2O ；若是在 meta 位置進行開環則形成 β -ketoadipate，再繼續分解為 acetyl-CoA 與 succinate，即可進入中心代謝路徑 TCA cycle 分解為 CO_2 與 H_2O 。若是循厭氧分解路徑，學者則是認為在形成 phthalic acid 之後即循類似 benzoate 苯酸之代謝路徑分解之，先脫去 1 個羧基成為類似 benzoate 之分子加上 CoA，故能循類似 benzoate 之代謝路徑進行分解為乙酸、氫氣與 CO_2 ⁴⁴。

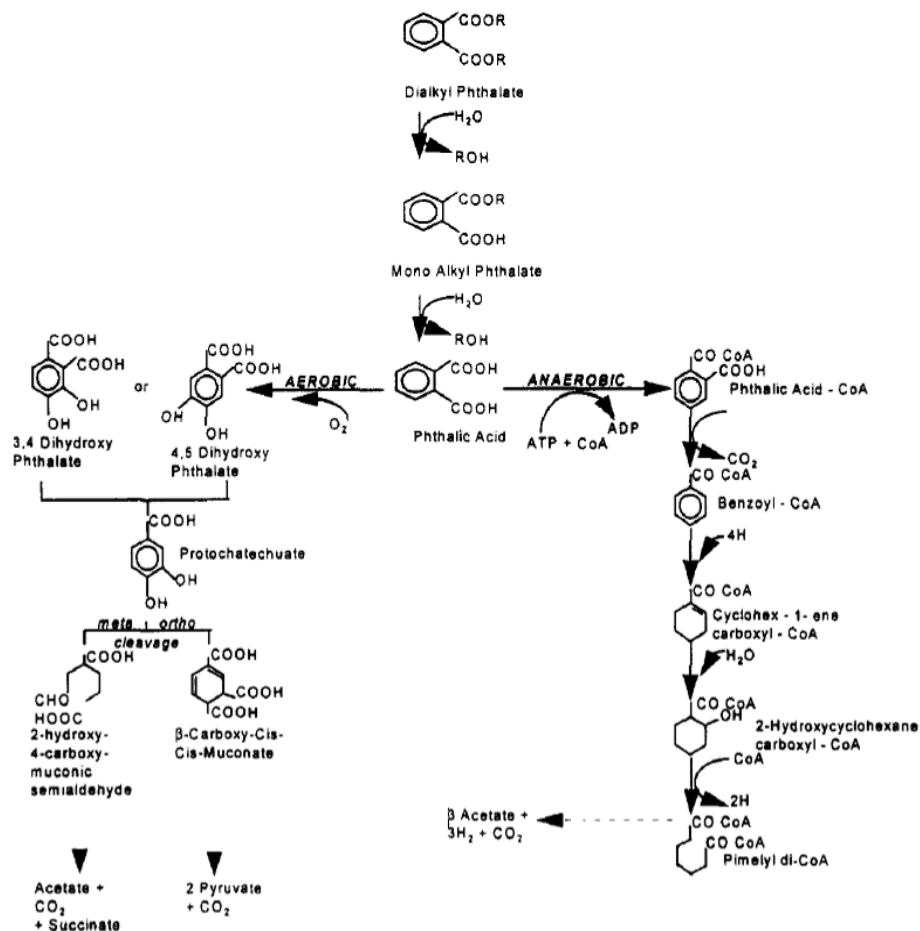


圖 10 PAEs 在自然環境中之生物分解路徑²

表 3 PAEs 之一階生物降解速率常數與估計半生期⁴¹

化合物	k(d ⁻¹)	t _{1/2} (d)	備註
DEP	0.15(±0.05)	4.6	已規範
DBP	0.015(±0.009)	46	已規範
BBP	0.24(±0.07)	2.9	已規範
DEHP	0.002(±0.0008)	347	已規範
DiNP	0.00006	12,000	未規範

表 4 Level III 逸度模式下 PAEs 運算預測結果

PAEs	排放介質	Steady state 下之百分比(%)				停留時間(d)
		空氣	水	土壤	底泥	
DEP	空氣	11.3	4.5	84.2	93.8	15
	水	<0.1	99.3	0.1	0.6	8.3
	土壤	<0.1	1.3	98.6	<0.1	32
	小計	3.0	17.0	79.8	0.1	18
DBP	空氣	13.8	2.0	83.5	0.7	12
	水	<0.1	74.3	0.2	25.5	11
	土壤	<0.1	1.3	98.6	<0.1	100
	小計	1.3	6.7	89.7	2.3	42
BBP	空氣	14.4	0.7	84.6	0.3	5.4
	水	<0.1	74.6	<0.1	25.4	4.1
	土壤	<0.1	<0.1	>99.9	<0.1	100
	小計	0.7	2.8	95.6	0.9	37
DEHP	空氣	0.5	0.2	93.4	5.9	100
	水	<0.1	3.9	<0.1	96.4	190
	土壤	<0.1	<0.1	>99.9	<0.1	330
	小計	0.1	1.1	68.7	30.1	210

3.4. 環境中 PAEs 之處理技術

PAEs 之處理技術可分為物理化學處理方法與生物處理方法。物理化學處理方法有可以分為一般之物理化學方法與高級氧化程序。一般之物理化學處理方法包括活性碳吸附、混凝膠凝、樹脂吸附、高比表面積碳布吸附、甲殼素顆粒吸附等，其效率約在 30-90%不等，效果並不是非常好，且應用於現地底泥整治上因藥劑稀釋與河水流動與底泥攪動導致污染擴散而有其困難；高級氧化程序則如 UV/H₂O₂、O₃/H₂O₂、電化學氧化、超音波分解、光解、超音波加強式光解、UV/TiO₂/O₃、UV/TiO₂/O₃@γ-Al₂O₃、

UV/Si-FeOOH/H₂O₂、ZnO_x/ZnO/UV/Microwave、O₃/活性碳、O₃/Fe-Silica(SBA-15)、O₃/UV、O₃/Ru-Al₂O₃、UV/H₂O₂、UV/TiO₂、O₃/Zeolite 等，均須加入藥劑、臭氧或是 UV，對於現地底泥整治之進行方式均不太適用；且因屬於強氧化劑之型態，對於底泥生態性之破壞恐難以回復；且底泥中 PAEs 之濃度多半偏中低濃度，以高級氧化法處理恐所費不貲。文獻中針對 PAEs 之生物處理彙整如表 5 所示，截至目前為止，以廢水處理與污水處理之傳統生物處理程序進行生物分解之效果不佳，若是在實驗室控制環境下進行實驗之方式則效果顯著，其中以國內東吳大學張碧芬老師研究團隊所發表之好氧反應器下 DEHP 半生期介於 2.9-6.3 天，可能是目前文獻分解速率最快之例子⁴⁵，但是其實驗使用連續式散氣裝置之作法恐無法完全應用於現地之底泥生物整治。

表 5 目前 PAEs 之生物處理技術

處理方式	PAEs	條件	效果	文獻
污泥厭氧消化	DBP	200 mL 之厭氧污泥於燒瓶中進行厭氧分解實驗	7 天內移除 90%以上	46
細菌好氧分解	DEP, DEHP	以活性污泥分離出之好氧菌 <i>Pseudomonas fluorescences</i> FS1 進行好氧分解實驗	3 天後 99%DEP 完成分解，20%DEHP 完成分解	47
活性污泥及污水塘污泥	含 DEHP、BBP、DBP、DEP、DMP 等之混合物	污水塘污泥於厭氧下進行分解實驗，活性污泥於好氧下進行分解實驗	污水塘污泥半生期為 45.4 天，活性污泥中半生期為 28.9 天。	48
馴養後之活性污泥	DBP	以 2.0L 之好氧反應器進行批次反應並探討動力學	去除率>90%	49
細菌好氧分解	DBP	以活性污泥分離出之好氧菌 <i>Pseudomonas fluorescences</i> B1 進行好氧分解實驗	去除率 94.9%	50
滴濾池生物分解	DEHP、BBP、DBP	滴濾池之樣品經一年連續採樣定量	DEP 去除率 94-99% DEHP 為<1-44%	51
白腐真菌	DBP	使用 3 種 fungi 進行試驗	DBP 去除率>90%	52
污泥分離菌	BBP、DEHP	使用 2 種細菌進行分解反應	BBP 半生期為 0.3-1.6 天，DEHP 半生期為 2.9-6.3 天	45

3.5. PAEs 之檢測技術

PAEs 之檢測方法相當多元，以目前我國「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」所要求之管制標準均在 1.0 mg/kg 以上，亦即在 ppm 等級，無須使用到液相層析串聯質譜儀（LC/MS/MS）等級之儀器，通常將樣品以完整萃取、淨化與濃縮程序後以氣相層析儀-火焰離子偵測器（GC-FID）或氣相層析儀-電子捕捉偵測器（GC-ECD）分析即可，有學者曾針對 5 個國家之實驗室對 PAEs 交叉檢測結果進行比較，其中針對標準盲樣之檢測，似乎以日本實驗室之檢測結果較佳，其所使用之萃取、淨化與濃縮程序與本實驗室相似，由於必須使用加速溶劑萃取儀，但是即使以氣相層析質譜儀（GC-MS）分析仍有無法檢測出 5.04 µg/L 之低濃度盲樣之情形，因為其方法偵測極限約在 10 µg/L⁵³。我國行政院環境保護署環境檢驗所（以下簡稱環檢所）針對 PAEs 提供三種標準方法，即其中鄰苯二甲酸酯類檢測方法－氣相層析儀／電子捕捉偵測器法（NIEA R811.20C）、塑膠中鄰苯二甲酸酯類檢測方法－氣相層析質譜儀法（NIEA T801.10B）⁵⁴及毒性化學物質鄰苯二甲酸二丁酯及鄰苯二甲酸二（2 - 乙基己基）酯檢測方法－氣相層析儀／火焰離子偵測器法（NIEA T505.30B）⁵⁵，這些標準方法中似乎以 NIEA R811.20C 之 GC-ECD 法之偵測極限已經相當好，對 DEHP 可達 130 µg/L，本實驗室已經擁有 GC-ECD，可自行檢測，為進一步確認其分析結果，也將利用 GC-FID 進行檢測以正確定性。由於以上方法均受到採樣無法具有真正代表性或是必須採取更多樣品進行分析以確認整治效果之問題，本計畫也將針對 4 種 PAEs 進行拉曼光譜檢測技術之開發。

3.6. 表面增強式拉曼光譜

以下針對本計畫相關之表面增強式拉曼光譜進行文獻評述，其相關原理請參見第二章之說明。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¹⁴，如圖 6 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）¹⁵，如圖 7 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。國內有關 SERS 研究大概在 2000 年左右開始，但並非專注於環境化學分析檢測上，如成功大學化學工程學系陳東煌教授針對其所製備之高分子微球 poly(St-co-MAA) 上批覆鎳與銀之薄膜，其光學特性量測實有

明顯之紅位移現象，推估是因為 SERS 之關係⁵⁶；成功大學生醫工程學系張憲彰教授透過結合多孔氧化矽材製作表面無保護劑之奈米金屬複合微粒，並用增強拉曼光譜來擷取微生物指紋圖譜⁵⁷；成功大學陳顯禎教授則應用 SERS 拉曼光譜飄移的頻帶特性（強度和頻率）具有相當好的專一特性來鑑定蛋白質成分與構形的詳細資訊以及此蛋白質轉譯後的修飾⁵⁸；中興大學化學系楊吉斯教授應屬國內較早針對化學物質分析用 SERS 之奈米基質（substrate）進行研究之學者，研究內容集中於探討何種基質可以有較佳之增強效應，目前大多以含有硫醇官能基之物質為主，尚未涉及環境污染物之檢測。綜合而言，目前國內相關研究較侷限於奈米基材製備與增強效應關係探討以及生物醫學之應用。而國際間將 SERS 應用於環境污染物相關之檢測已經行之有年，如應用於水體中 TNT（2,4,6-trinitrotoluene）與富勒烯⁵⁹及許多其他物質之檢測，其中尤以簡單地添加金離子溶液於已經吸附有 benzenethiol、1-naphthylamine 與 pyridine 之腐植酸中即可測得約 10^{-5} M 濃度之待測物最為令人矚目⁶⁰。其他已經被量化測試之污染物包括水中農藥、尼古丁、氰化物⁶¹、甲基巴拉松（methyl parathion）⁶²、蛤蚌毒素（saxitoxin）⁶³等。近來頗受注意之研究為利用氧化鋁材質之微過濾膜，在其孔隙表面塗佈 polyelectrolyte 與金奈米顆粒，即可大幅增強所偵測之 TNT 的訊號；另外一項則是利用微流體晶片製造技術將待測物與奈米銀顆粒在微通道中進行混合後再加以偵測⁶⁴；將奈米磁性顆粒進行表面改質後即可進行方向性之抗體結合，再結合特定之 SERS 基質分子，可用來測定水樣中之微生物，例如飲用水中相當棘手之隱孢子蟲（*Cryptosporidium*）和梨形鞭毛蟲（*Giardia*）⁶⁵（如圖 7 所示）。近兩年來，應用磁性奈米顆粒進行 SERS 之浪潮方興未艾，如中國大陸學者以奈米銀顆粒皆合於磁性顆粒表面，與水樣中之待測物吸附結合後，可以磁鐵將其富集濃縮後置於載玻片上進行 SERS 偵測（如圖 11 所示）。此方法已經被用來偵測微量之塑化劑 DEHP、五氯酚與 TNT，偵測極限均可達約 10^{-12} M，即 1 ppt 以下⁶⁶，這些檢測是在以乙醇稀釋之標準溶液中進行。但是，目前 SERS 尚未應用於底泥中 PAEs 之現場微量檢測，本計畫將採奈米氧化鐵富集與 PDMS 吸附雙重方式進行底泥中 PAEs 檢測，雖然目前已有純物質之相關圖譜資料存在，仍需進一步測試在實際複雜之二仁溪底泥中之可行性。

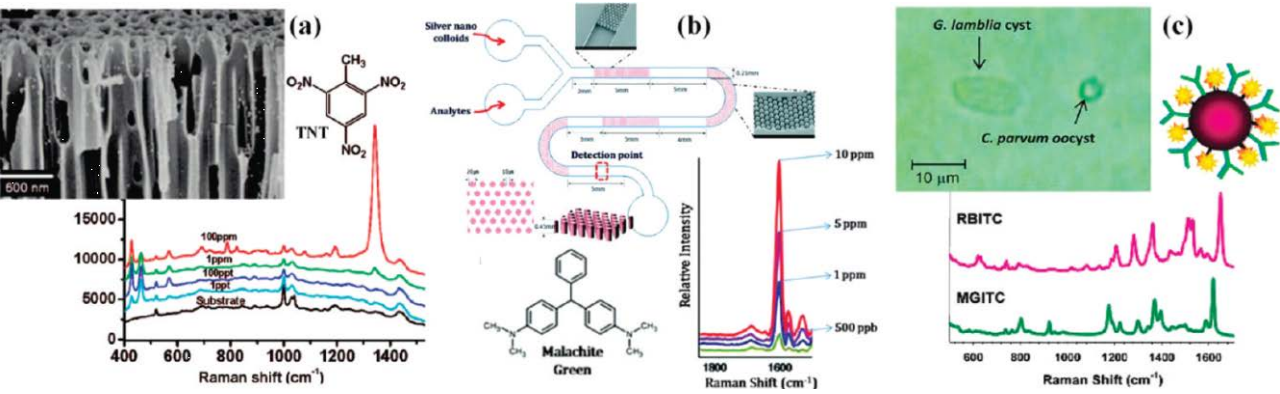


圖 11 SERS 偵測方式:以表面改質之氧化鋁過濾膜偵測 TNT (a); 在微流體晶片中微水珠內偵測 Malachite Green (b); 磁性氧化鐵顆粒上以方向性連接抗體完成之複合材料進行特定微生物 *Cryptosporidium* 和 *Giardia* 之鑑定 (c)

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	67
水力剪斷式產生法	70~260	< 2	43.3	68
空氣壓縮式產生法	10.76	9.9	17	69
抽吸導式產生法	46	4.1	不詳	70
T 型接頭式產生法	52	2.7	不詳	71
十字型產生法	20	< 10	不詳	72
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

高 K_{ow} 污染物之回收技術：本實驗室針對高 K_{ow} 污染物已經成功發展出以大豆油乳化液進行回收之技術，於實驗室中以模擬二仁溪底泥進行乳化液回收實驗之結果顯示，在接近二仁溪底泥之有機碳與海水鹽度下，BDE209 之回收率介於 90-95% 之間（見圖 12）。此技術於本計畫之第三年計畫中於現地進行 BDE47、BDE99 與 BDE209 之回收試驗發現，初步於二仁溪模場底泥測試之結果與實驗室之情況非常不同。在僅添加 Benzo(a)pyrene (BaP) 之組別中，BDE209 僅回收 8%，顯示原先已經存在於底泥中之 BDE209 可能與底泥中之有機質強烈結合，並非大豆油乳化液所能有效影響，此部分因為已經添加 BaP，也可能是添加 BaP 造成之影響，現在已經另外以三槽進行完全未添加任何藥劑之二仁溪底泥進行測試，結果尚在分析中；然而 BDE47 約回收 53.7，BDE99 回收高達 91.4%，此現象無法以 PBDEs 起始濃度低不易進行回

收之理由解釋。觀察第二組僅添加 PBDEs 之組合，則可見到三者之去除率介於 25.7%-68.9%之間，其中 BDE99 之回收率最高而 BDE209 之回收率最低；而第三組 BaP 與 PBDEs 均添加之組合，則又以 BDE47 之回收率最高達 76.1%，BDE209 次之，為 61.8%；BDE99 之回收率最低為 47.5%（見圖 13）。本計畫以我國受 PAEs 污染嚴重之二仁溪底泥為研究對象，以食品級乳化液回收具生態毒性之 PAEs，先行移除較高濃度之 PAEs，再以殘留之乳化液中之食用油做為現地微生物生物降解 PAEs 之共代謝基質，提高生物分解作用之進行，同時也加入過氧化鈣或過氧化氫，在不擾動底泥之情況下，監測底泥中 4 種 PAEs 之濃度變化。雖然此研究之原理簡易，但底泥中成分複雜，除了水、土壤顆粒與 PAEs 外，也同時存在其他污染物及生物，如多環芳香烴類（PAHs）¹⁹、多氯聯苯（PCBs）²⁰、戴奧辛（Dioxin）²¹、腐植質、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）、腐植質及其他物質²²；生物方面有底棲生物、水底植物、藻類、原生動物，細菌等²³。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²⁴。因此，本計畫以二仁溪中下游受 PAEs 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，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 PAEs 量測驗證技術，此技術不僅止於實驗室中檢測，本年度將進行底泥分析試驗。

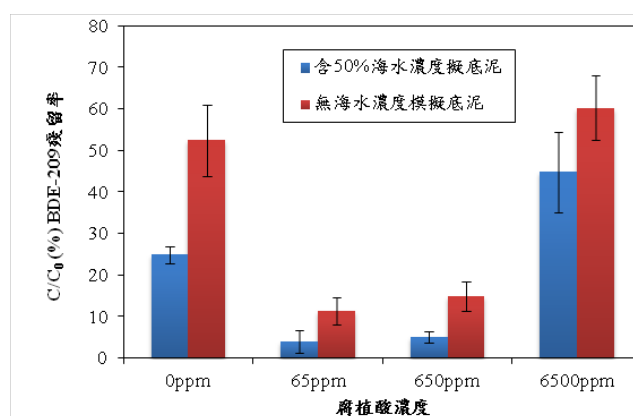


圖 12 BDE 209 進行初步油水分離回收之結果（張書奇實驗室提供）

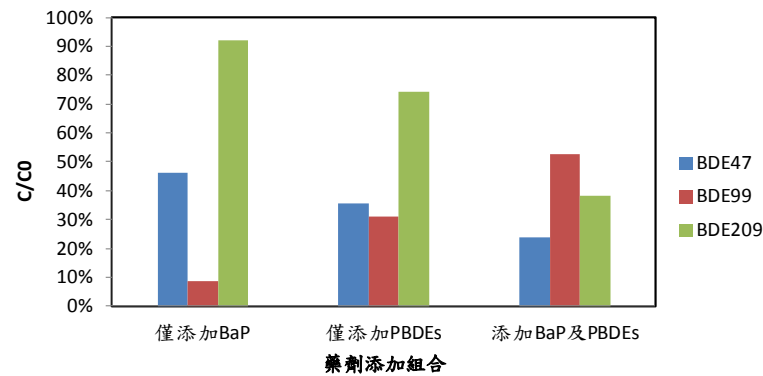


圖 13 於實際二仁溪底泥中進行 PBDEs 回收之結果（張書奇實驗室提供）

3.7. 底泥整治工法介紹

目前針對底泥污染整治方面，國內技術發展尚處於嬰兒期，國外則有相當多場址已經進行整治，其中較為常見者有疏濬法（dredging）、水域掩埋（confined disposal facility）、自然回復（natural recovery）、水下掩埋（confined aquatic disposal）、現址加蓋處理（in situ capping）及深海棄置（deep ocean dumping），如圖 14 所示（Adriaens et al., 2006）。較早期經常使用者即為疏濬法（dredging），此方法是將高污染濃度之底泥挖除，將其運送至合格處理機構處理（如掩埋場）或是經過處理後進行深海棄置，但此方法在挖除時容易造成高污染濃度之底泥揚起隨河水向下游及側面擴散遷移，造成污染面積擴大。因疏濬法有上述缺點，故發展出就地掩埋處置法，亦即在高污染地點附近構築鋼筋混凝土結構，進行掩埋後即封閉之，可分為水域掩埋與水下掩埋，即受污染之底泥不再挖除處理，而是在污染地點附近進行最終處置，並未加以處理。自然回復法則是針對可以進行生物性或非生物性之自然降解者，方可使用。現址加蓋處理為近十年來國外應用最廣之方法，即在污染底泥之上方鋪設加蓋物，希望能夠降低底泥之生物可利用性與遷移擴散程度，通常在河道寬廣且流速較緩之情形下較為適用，因加蓋物容易受到下方厭氧微生物產氣作用之影響而鼓起或是受到洪水侵襲失去錨定而破壞。近年來也有在加蓋物下方加入奈米零價鐵進行主動處理之例子，稱之為主動式加蓋處理（active capping）；此外，也有將飛灰或是活性碳吸附物質加入底泥中以降低其生物可利用性之研究（Burgess et al., 2009; Jonker et al., 2009）。但以台灣之河川多為河面狹窄，坡陡流急，且每年均有數次颱風及較高頻率之暴雨侵襲之氣候條件，以上方法大多無法有效適用，茲列表如表 7 所示，故應另謀有效積極之處理方法。由以上敘述可知本模場試驗之重要性可歸納為

(1) 因二仁溪之污染物非常廣泛，本模場試驗之結果足以有效提供台灣其他受到類似污染之河川底泥整治參考；(2) 本模場試驗為針對我國典型氣候與流況進行之整合式復育試驗，所獲得之數據及經驗可切合台灣之需求；(3) 本模場試驗所使用之試驗組合為獨特創舉，可提供國際間底泥整治之不同策略，即包括自然衰減 (natural recovery)、生物刺激 (biostimulation) 及乳化液回收等多種不同策略之對照；(4) 本模場試驗為本土化之底泥整治模場試驗，可有效培養我國底泥污染調查與整治人才及累積其實務經驗。

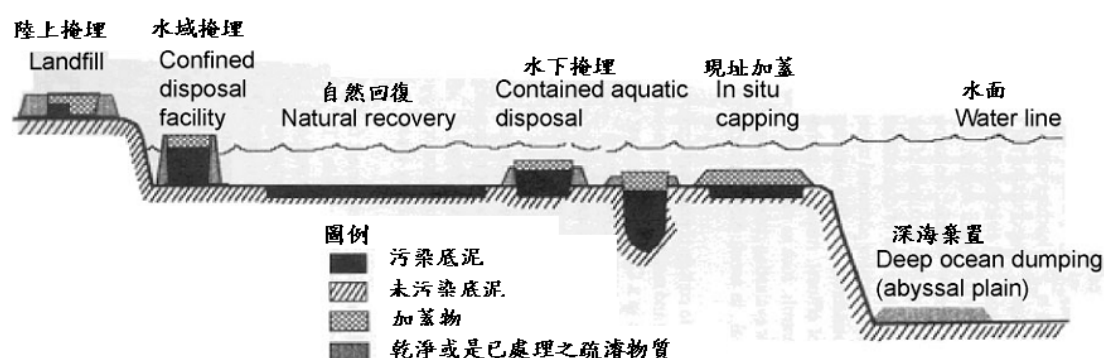


圖 14 國外目前所使用之底泥整治工法 (Adriaens, et al., 2006)

表 7 目前國際間使用之底泥整治方法在台灣之適用性評價

整治方法	對我國河川底泥之適用性				整體 評價	備註
	河道 狹小	坡陡 流急	暴雨 頻仍	污染 廣泛		
浚漂法	中	低	低	低	低	高濃度大範圍污染，後續處理成本過高且可能擴大污染。
水域掩埋	低	中	中	低	中低	河道狹窄而適用。
自然回復	中	中	中	中	中	因河川底泥污染物通常為難分解污物。
水下掩埋	中	低	中	低	中低	河道狹窄且淺故較不適用。
現址加蓋	中	低	低	中	中低	因坡陡流急及暴雨容易損壞。
加入吸附物	中	低	低	中	中	因坡陡流急及暴雨容易冲刷流失，除非如本計畫所使用之氧化鐵具有快速動力學及可磁力回收之特性。
深海棄置	中	中	中	低	中	我國政策不鼓勵海洋棄置之最終處置且浚漂時可能擴大污染。

3.8. 模場現況說明

以下針對模場試驗場址之背景，試驗之目的、重要性、及國內外有關之相關執行情況進行說明。如同計畫背景中所述，二仁溪污染源有畜牧廢水、燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等。歷經多年之學者與環保署調查資料顯示，二仁溪底泥中 PAHs 濃度顯然過高，有整治復育之必要¹⁹。多氯聯苯部份，因已經遠超我國之土壤污染管制標準（ 0.09 mg kg^{-1} ）約 5 ~ 50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育²⁶。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 $0.369 \sim 66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ ，平均值為 $17.8 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ ²¹，在沒有顯著健康風險下，宜以監看式自然衰減方式進行。重金屬污染部份，以三爺溪（台南市仁德區境內）沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重，以鉻與砷之濃度與毒性相對較高而有較顯著風險，有必要針對其在二仁溪底泥中之可能離子型態轉換與毒性降低方法進行研究。此外，文獻中亦曾經指出二仁溪底泥中含有高量之多溴二苯醚與壬基苯酚等污染物^{20, 26}。事實上，二仁溪底泥中尚有許多污染物未經有效鑑定。二仁溪支流三爺溪流域工廠及人口密集，流域所經之地有八個污染區塊，亦即大灣工業區、太子工業區、乙甲工業區、太乙工業區、仁德區工廠聚落、新田工業區、保安工業區、嘉南藥理科技大學旁工廠聚落。主要污染源為電鍍業與金屬表面處理業之廢水，次要污染源為皮革業、印染業、水洗業、酸洗業之工業廢水；另外生活污水部分粗估約有十萬人口之生活污水也排入三爺溪。其重金屬污染據稱是全台灣最嚴重者，據計畫主持人張書奇於三爺溪永寧橋下進行底泥採樣之經驗，此溪之底泥有明顯之偏黃與偏綠之顏色，初步研判是重金屬鉻及銅之污染非常嚴重所致。

3.8.1. 水文地質方面：二仁溪全長約 65.18 公里，流域面積達 350.4 平方公里，由於河道迂迴，故在台灣主要河川中是屬於緩降河川，坡度較為平緩。二仁溪之上游為著名之月世界，流域上游集水區以第三紀上新世之古亭坑泥岩為主。每逢大雨，大量砂粒與沙礫被沖蝕帶入河川並沖刷至下游，其沖蝕程度為全國河川之冠，此現象也驗證本實驗室於 98 年 11 月與 99 年 4 月兩度至二仁溪採集底泥樣本時發現經八八水災（民國 99 年莫拉克颱風過境引起）之後，二仁溪河床之表層底泥之顆粒粒徑分佈、色澤與污染程度與較深層底泥有明顯差別。二仁溪流域之平均雨量約 1850 公釐，多集中於豐水期（4-9 月）。此降雨集中現象似乎也導致二仁溪水質於豐水期期間之溶氧相對

較高（行政院環境保護署全國環境水質監測資訊網，2010）。二仁溪與三爺溪之流域與主要水質測站、底泥採樣點之名稱等如下圖 15 所示。左上角落之地圖可以顯示二仁溪（較粗之藍色曲線）與三爺溪（較細之藍色曲線）中下游，右下角之大圖中，於五空橋下游有一道大排水溝由東向西，最後在三爺溪與二仁溪匯流處一同匯入二仁溪。實際選定之模場試驗位置之考量因子為：（1）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；（2）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（南茆橋下底泥中與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度過高）；（3）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。基於以上考量，選定匯流處北岸為模場試驗場址，其位置在永寧橋下游。

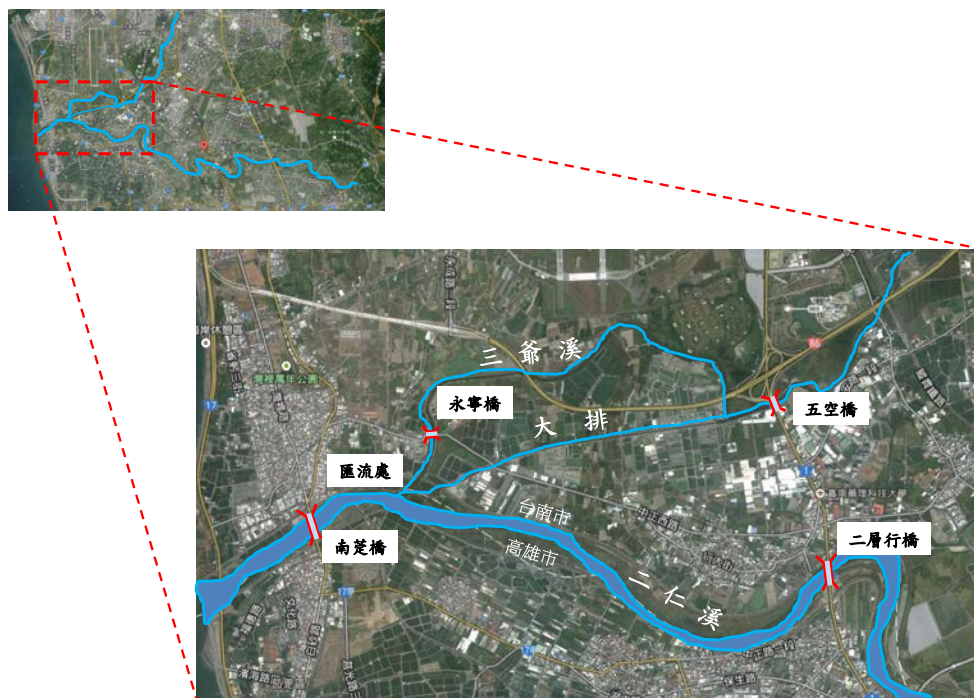


圖 15 二仁溪與三爺溪主要流域圖（摘錄自 Google.com 並加以標示）

3.8.2. 水質及底泥背景資料：以下就預定場址三爺溪與二仁溪匯流處上游之永寧橋附近之水質及底泥背景資料說明如下，三爺溪之永寧橋附近為行政院環境保護署水質監測站之一，此處以永寧橋、橫跨三爺溪且位居永寧橋上游之五空橋、二仁溪之二層行橋以及位居永寧橋上游之南茆橋共四測站之 2008-2010 水質做一簡單之比較，如圖 17 為所示，比較所採樣之河水中酸鹼

度（pH 值）、導電度、溶氧、生化需氧量、大腸桿菌群與氯鹽。由圖中可以看出，水質之酸鹼度均在中性偏鹼，但多分布在 pH 值 7.5-8.5 之間；導電度



圖 16 二仁溪支流三爺溪永寧橋下游於豐水期（左）與枯水期（右）河面情況（兩者水位差約有 0.5-1.0 公尺，張書奇實驗室提供）

均相當高，顯示離子濃度高，永寧橋之數值居中；溶氧部份，永寧橋與五空橋均較二層行橋與南荳橋為低，顯示較偏厭氧情況；生化需氧量部分，永寧橋與五空橋均較二層行橋與南荳橋為高，顯示有機污染物可能較多，且可觀察到規律之季節性變化；大腸桿菌群部分，四測站數值均相當高，永寧橋之數值居中，其細菌密度（cell density）似乎也有季節性變化；氯鹽部分，由於五空橋已非屬感潮河段，故未加以檢測，以其餘三測站之數值比較，永寧橋之數值稍低，其中雨季月份中有數次降低之情況，應是大量降雨造成。由各項指標看來，自 2008 年以來，無論是二仁溪或是三爺溪，污染並無明顯降低情況。由此歷史性資料，也足以支持永寧橋下由之匯流處之水質污染特性在整體二仁溪流域中，應屬具有代表性之地點。其次針對行政院環境保護署環境檢驗所於 2005 年 3 月、2005 年 8 月與 2008 年 3 月在二仁溪與三爺溪之底泥重金屬進行採樣檢測之數據加以比較，此處僅摘錄南荳橋、三爺溪與二仁溪匯流處、二層行橋以及永寧橋四個採樣點之資料進行比較（如圖 18 所示）。由於縱軸尺度一致，故各圖形之數值可直接比較之。比較四個檢測點之資料，永寧橋之重金屬污染明顯超過其他三個採樣點，其中最高的是鉻與鋅。所有底泥樣品中，均以鉻、鋅、銅、鉛與鎳為大宗。其中三爺溪永寧橋之底泥中之砷濃度明顯超出其他地點，若將八種重金屬濃度視作指紋分佈，可以發現二仁溪主流由較上游之二層行橋至較下游匯流處、南荳橋一帶之底泥中重金屬之分佈非常類似。由底泥樣品看來，即使有可能有不均質性存在而導致不確定性較高。但整體而言，2005-2008 年之間，底泥污染程度

似有持平或增加之趨勢。此次模場試驗地點選擇永寧橋下游匯流處地點，也正因其重金屬濃度較高，可有效觀察高重金屬濃度是否會抑制微生物降解污染物活性之可能。

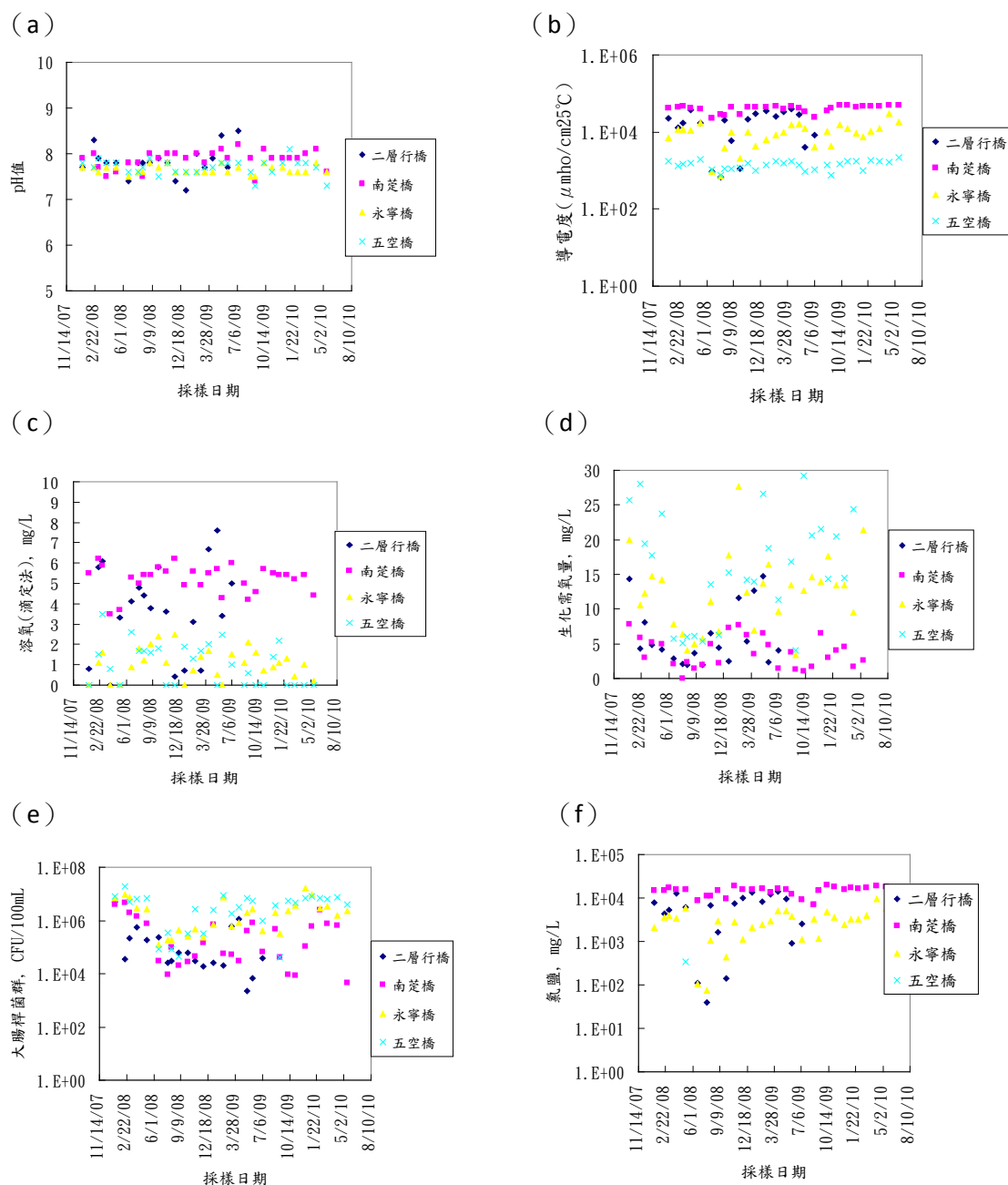


圖 17 二仁溪之四水質測站之主要指標檢測結果，(a) pH 值 (b) 導電度 (c) 溶氧 (d) 生化需氧量 (e) 大腸桿菌群 (f) 氯鹽
(資料來源：行政院環境保護署水質監測資訊網)

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

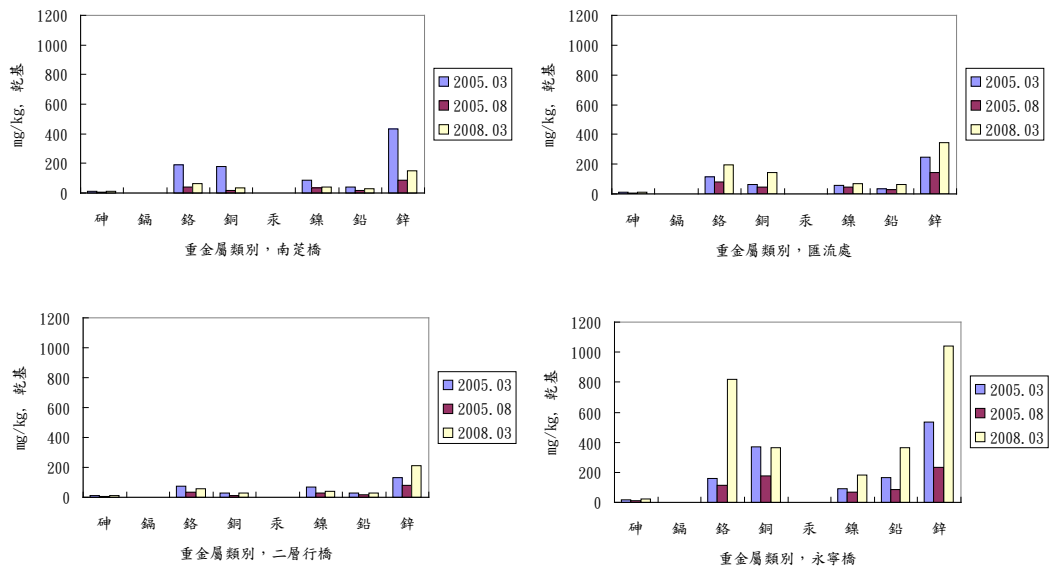


圖 18 二仁溪之四底泥採樣點之重金屬污染濃度檢測結果
(資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所)

3.8.3. 底泥粒徑分布：以底泥粒徑分布而言，根據本計畫主持人親自採樣之經驗而言，三爺溪永寧橋下游至匯流處之底泥屬於較少砂土顆粒與黏土顆粒者，其中黏土顆粒最高者為南楚橋一帶，其次為三爺溪與二仁溪匯流處(如圖 19 所示)。南楚橋 2 之樣品非常特殊，位於南楚橋上游北側接近岸旁，該處為明顯之砂土與黏土質之土壤，且似乎有廢油傾倒之情況，表面泛綠且有極重之重油氣味。匯流處北岸之底泥樣品粒徑分佈較適中，就現場以手指觸感（簡易之土壤顆粒分級方法）而言，與其他採樣地點較無太明顯差別，故較適合做為模場試驗地點。

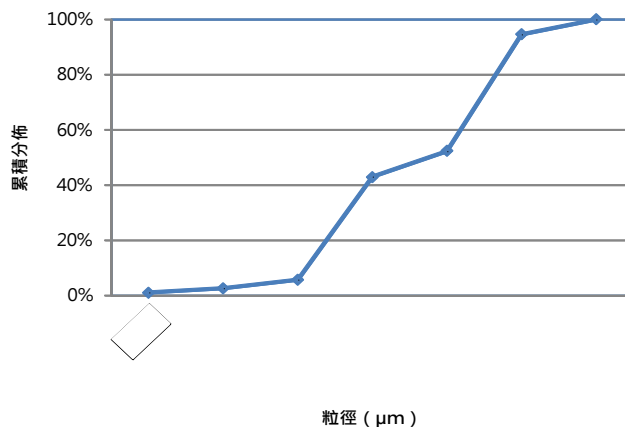


圖 19 二仁溪底泥粒徑分布情形（張書奇實驗室提供）

第四章. 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，分為計畫架構與技術關聯與執行方法，分段說明如下。

4.1. 計畫架構與技術關聯

4.1.1. 本計畫執行架構：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、SERS 技術建立以及採樣分析與報告，執行架構如圖 20 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。

4.1.2. 技術關聯：底泥污染復育之技術關聯圖如圖 21 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球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，且在國際間具有絕對之優勢。在技術層面上，具有獨立

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

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。

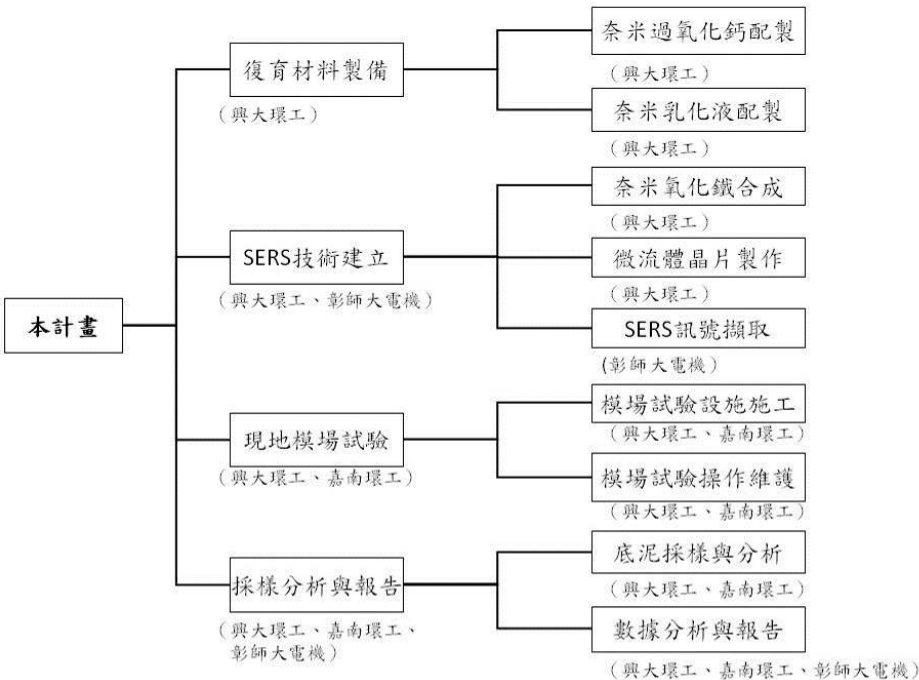


圖 20 本計畫執行架構圖

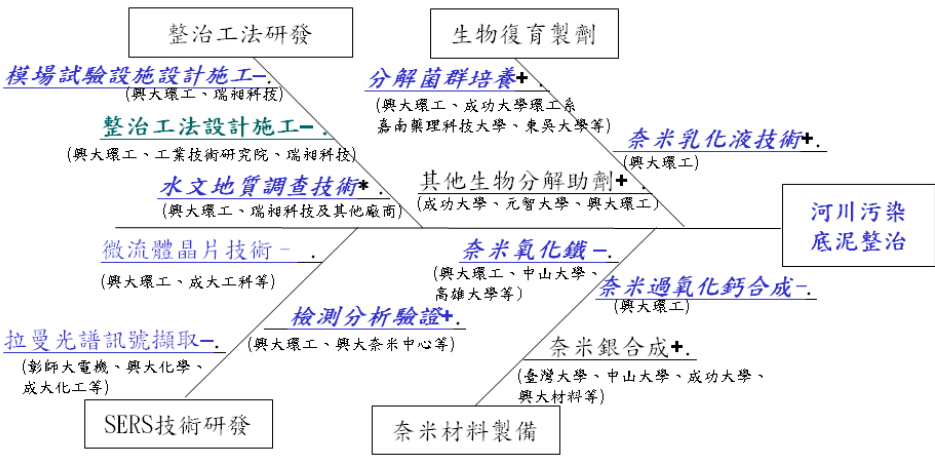


圖 21 底泥污染整治之技術關聯圖

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。

4.2. 執行方法：

4.2.1. 推動策略：本計畫之推動策略為興大環工系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研究時程。因此，現地採樣調查與實驗室之奈米材料製備同時進行，並且以多組實驗同時進行，以免造成實驗進度延宕。

4.2.2. 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 22 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。現地模場試驗設施主要結構為貨櫃屋。相關之配套措施包括（1）試驗設施比照公共工程標示，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，以工人辨識及緊急聯絡用；（2）並將試驗設施上方設平台與欄杆（附設救生圈），以保護實驗人員之安全，（3）為避免因此結構物造成危險，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；（4）此設施之上方加裝蓋板與上鎖，將試驗期間之任何人為破壞可能性降到最低；（5）因加蓋後空氣無法流通，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，應先進行通風作業；（6）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、現場氣溫、天氣等基本資料並詳實紀錄之，進行清洗去污作業（decontamination）避免交互污染。

4.3. 試驗方法與原因

本計畫之主要工作項目如圖 20 所示，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。

4.3.1. 復育材料製備

4.3.1.1. 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 PAEs，必須針對 DEP、DBP、BBP 與 DEHP 進行現場底泥之採樣分析，針對污染較為



圖 22 模場試驗地點（圖中北側堤防附近為模場位置，底圖摘自 Google.com）

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，預計採集 20 支管柱樣品，分為上層底泥與下層底泥進行分析。本團隊業於二個月前進行部分岸邊表面底泥採樣（grab sampling）所測得之 6 種 PAEs 之濃度如圖所示。在確認該處之 PAEs 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。

4.3.1.2. 藥品購買與運作許可：為避免重蹈上年度計畫購買毒性化學物質，卻因本校尚未取得運作許可之窘境以及申請過程延宕約 3 個月，導致計畫時程受阻，今年申請計畫以前已經在進行先期研究並且確認本校有 DEP、DBP、DEP 與 DEHP 等 4 種 PAEs 之許可證，可以確保順利展開研究。

4.3.2. PAEs 之分解菌群培養與鑑定：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，作為實驗室厭氧分解實驗之微生物來源。處理方式簡述如下：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 4 種 PAEs，使濃度分別達 10 ppm 及 100 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 PAEs。經馴化增殖培養混合菌經 1 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，分為四個不同濃度之奈米乳化液添加量 10%、1%、0.1%（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，使菌群直接利用 PAEs 為碳源。DGGE 及菌種鑑定程序請參見附件 6。

4.3.3. 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⁷³，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。

4.3.4. 奈米乳化液配製：所有奈米乳化液之原液都是以去離子水、礦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)。製備奈米氧化鐵顆粒之方式為改良式共沉澱法，其優點為設備成本低、不須高溫高壓、製得之奈米粉體純度高且粒徑均一以及製得之粉體經簡單清洗與乾燥即可使用。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形試管中，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多分散指數 (Polydispersity Index)。水與植物油之折射指數分別設定為 1.330 及 1.460。

4.3.5. 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。

4.3.5.1. 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計畫已經完成絕大部分，本計畫針對必須擴建與既定設施部分進行補強。

4.3.5.2. 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、回收後單純厭氧分解、回收後單純好氧分解以及回收後厭氧好氧循環方式進行。自然回復為本試驗之空白組，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曝氣及加入必要之氮、磷及其他營養份，以刺激現地之微生物進行生物分解反應。PAEs 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，僅進行曝氣。

4.3.5.3. 採樣與量測頻率：於試驗剛開始前與開始後每 2-4 周進行一次採樣，送興大環工張書奇實驗室進行 DEP、DBP、DEP 與 DEHP 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水槽中之水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位等基本資料並詳實紀錄之，此部份之工作由協同計畫主持人余光昌與蔡利局教授與其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（專任助理）進行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各項主要污染標的之降解與移除情形。

4.3.5.4. 採樣分析報告

4.3.5.4.1. 底泥採樣分析：以下針對底泥採樣頻率與方法、PCBs 與 PAHs 之濃度監測分析、重金屬檢測分別說明之。

4.3.5.4.1.1. 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 週另外針對四種不同實驗組合進行採樣，依據行政院環境保護署底泥採樣方法（NIEA S104.30C）進行底泥

表 8 本計畫模場試驗組別

組別	W/F*	槽池編號	PAEs	乳化液回收	曝氣作業
對照組	W	1			
	W	2			
	W	3		X	
	W	4			X
自然回復	F	5	X		
	F	6	X		
厭氧分解	F	7	X	X	
	F	8	X	X	
好氧分解	F	9	X		X
	F	10	X		X
厭氧-好氧	F	11	X	X	
	F	12	X	X	

*：W=weathered，只有原本存在於底泥中之 PAEs

F=fresh，除原本存在於底泥中之 PAEs 外，再添加 PAEs 至目標濃度

表面以下 0-30 公分之採樣。因模場試驗之面積有限，採樣工具以興大環工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。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，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 PAEs 分析之用。每次於每個試驗組合中至少取樣三個管柱樣品進行分析。

4.3.5.4.1.2. 分析方法：因本研究將檢驗樣品中 PAEs 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。秤取 5.0 g 底泥放置於抽風櫃中風乾一晚，再以快速萃取儀進行萃取（BÜCHI Speed Extractor E-916），條件為溫度 100°C、壓力 120 bar、正己烷與丙酮 4:1 之比例下進行樣品萃取，其具有同步快速萃取底泥樣品之功能，再由減壓濃縮機（N-1100 series, EYELA, Japan）進行將樣品之濃縮後，並以矽酸鎂及中性氧化鋁進行樣品之淨化處理，最後減壓濃縮到 0.5 ml 後再定容至 1.5 ml，即可於 GC-ECD（Agilent 7890A, USA），在注射口溫度 250°C、定流量 3.0 mL/min，烘箱初溫 100°C，每分鐘加溫 5°C 達最終溫度 275°C，偵測器溫度為 320°C 下，以每針 1.0 μ L 之體積進行分析。

4.3.6. SERS 技術建立：此部分實驗分為四部分，即奈米氧化鐵製備、微流體晶片製造、奈米金銀薄膜製備與 SERS 訊號擷取。

4.3.6.1. 奈米氧化鐵製備：本實驗室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，添加 NaOH 作為還原劑，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 奈米粉體。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，如圖 23 所示。奈米氧化鐵顆粒之特性量測包括穿透式電子顯微鏡觀察及尺寸量測、X 光繞射儀確認表面晶形結構、BET 比表面積量測、不同 pH 值之下之界達電位量測及表面鍵結情況量測。X 光繞射儀鑑定結果確認為 Magnetite 結晶。

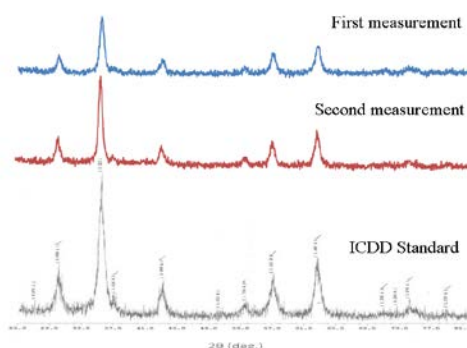


圖 23 奈米氧化鐵之 Powder XRD 圖譜與 ICDD 標準圖譜（張書奇實驗室提供）

4.3.6.2. 微流體晶片製造：分光微影製程及軟微影製程，簡述如下。

4.3.6.2.1. 光微影製程：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 24）。

4.3.6.2.2. 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）為製作晶片之材料，PDMS 為一聚矽氧烷類高分子聚合物，其為透明無色之軟性材料，由於表面沒有任何親水基，因此其表面性質為疏水性，與水之接觸角為 94° ，當進行完氧氣電漿表面改質後水與表面之接觸角降低至 45° 之下。結合氧氣電漿將 PDMS 表面改質為親水性，再與玻片接合，完成微流體生物晶片之製作（Winnie et al., 2005）。詳細製程如圖 25 所示。

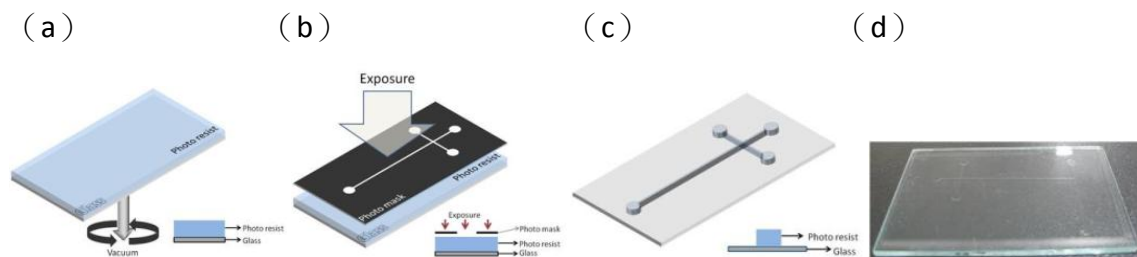


圖 24 光微影製程基本步驟：光阻塗佈（a）、曝光（b）、顯影（c）及母模成品（d）

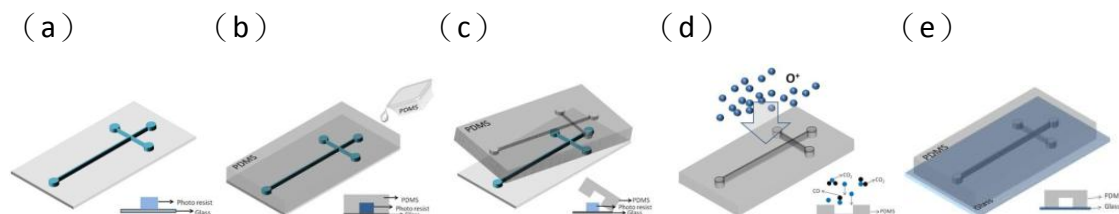


圖 25 軟微影製程步驟：母模製備（a）、灌模（b）、翻模（c）、氧氣電漿表面改質（d）與接合完成微流體生物晶片（e）

4.3.6.2.3. 奈米金銀薄模基板製作：使用之化學物質除乙醇(C_2H_5OH , #9229-03, J.T.Baker, Center Valley, PA, U.S.A.)外，其餘均購自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)，四氯金酸($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$, CAT#16903-35-8)；3-氨基丙基三甲氧基矽烷(3-aminopropyltriethoxysilane, APTMS, CAT#919-30-2)；硝酸銀($AgNO_3$, CAT#209139)。SERS 基材的製備簡述如下。首先須準備乾淨矽基板，以鑽石刀切割約略 1 cm^2 大小，順晶格向 (1,1,1) 切面斷裂，然後以去離子水沖洗後浸泡並超音波震洗 20 min，重複五次。再依序以乙醇，丙酮，乙醇分別清洗後，再以去離子水清洗，用氮氣吹乾後，以烘箱烘乾。然後將基板泡入雙氧水 30%與硫酸混合液中加熱 1 小時，再以超純水清洗後，用氮氣吹乾基，以氧氣電漿機進行改質壓力為 0.5 Torr 下處理，以 10% APTMS/乙醇溶液浸泡 8 小時，然後取出以氮氣吹乾並與膠體溶液接觸後馬上離心使用。奈米金膠體制被製備方法簡述如下：取 3%四氯金酸溶於 1.35mL，加入 450 mL 將 0.5 g 檸檬酸鈉溶解於 22.5 mL，將磁石攪拌加熱至膠體由黃色轉為紅色。將 0.5 mM MUA/乙醇溶液進行修飾兩天，再以離心機進行濃縮，使用前調整 pH 值至 4.5 混和 1:1 (v/v)。成膜法是將事先準備表面吸附有 APTMS 的矽基板放入高速離心管內，金膠體放入高速離心 12000 rpm 20 min 後以氮氣槍吹乾，完成後基板固定存於培養皿內阻絕污染備用。

4.3.6.2.4. 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 23 mm 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）。針對 SERS 應用，將使用本校貴重儀器中心之振動光譜顯影系統主要功能說明簡列如下：原子力顯影功能(Atomic Force Microscope, AFM)、針尖增強拉曼光譜顯影功能(Tip-enhanced Raman Scattering, TERS)、霍式紅外光譜共焦平面陣列顯影功能(Focal Plane Array, FPA-FTIR)與近場光學顯影功能(Near-field Scanning Optical Microscope, NSOM)等。此外，也會使用本校奈米科技中心之三維奈米拉曼螢光顯微鏡系統進行測試。

4.3.6.3. SERS 方法驗證：本實驗室基於過去一年針對 BDE209 之 SERS 技術研發，已經掌握若干關鍵技術，目前可將自行配製之標準液在短時間內完成分析，且與所配製之標準液有良好線性關係（ $R^2 > 0.99$ ）且至少可測得 90 ppb 之濃度，接近 GC-ECD 之靈敏程度快速檢測方法，目前正在測試真實底泥樣品中，測試其省略萃取步驟下之方法偵測極限。本年度針對 PAEs 進行 SERS 技術研發，為證明其靈敏度及可靠性，也會進行個別污染物之方法偵測極限測定，以及針對相同及不同來源底泥進行多次測定，進行方法再現性之測定並比對標準萃取與儀器檢測方法與本計畫所研發 SERS 方法之測值。方法偵測極限測定系依據行政院環保署環檢所之環境檢驗方法偵測極限測定指引（NIEA PA107），取用 SERS 方法能夠測定 PAEs 之最低濃度之 2.5~5.0 倍之濃度樣品至少 7 個，完成 SERS 檢測分析後依照以下公式進行標準差 S 計算。

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / n - 1}$$

其中： X_i = 待測樣品之個別測定值， $\bar{X}$ = 待測樣品測定值之平均， n = 測定次數（7 次）。將其計算所得之值乘以 3 即為其方法偵測極限。乘以 3 之理由係以信心度 0.99 之 t 分布 $t(n-1, 1-\alpha=0.99) \cong 3$ 而來。由於底泥重複分析之誤差通常較水質分析大，此技術之再現性以測定同一樣品時是否仍能維持類似之方法偵測極限、添加內標準品以及其 RSD（相對標準偏差）進行判定。此技術之可靠性部分針對國內不同河流底泥中 SERS 方法與現行底泥測定方法（萃取濃縮、淨化、再濃縮、上機分析）之 PAEs 測定值進行比較來認定。

4.3.6.4. 數據分析報告：本計畫所取得之數據包括以下數項，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，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，採集之底泥也於張書奇實驗室進行 PAEs 之測定。模場試驗開始時與計畫結束前，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，所採得之底泥於張書奇實驗室進行 PAEs 之測定；試驗終止之前，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，採集之底泥也於張書奇實驗室進行之 PAEs 測定。而張書奇實驗室所執行之分析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，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，PAEs 之濃度變化趨勢加以比對分析，同時也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，詳細之結果與討論於本計畫之期中與期末報告中詳細說明。本計畫也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。

4.4. 工作進度與甘特圖

本計畫工作進度與甘特圖如下圖所示，目前已經完成第 7 個月之進度，進度應屬超前。

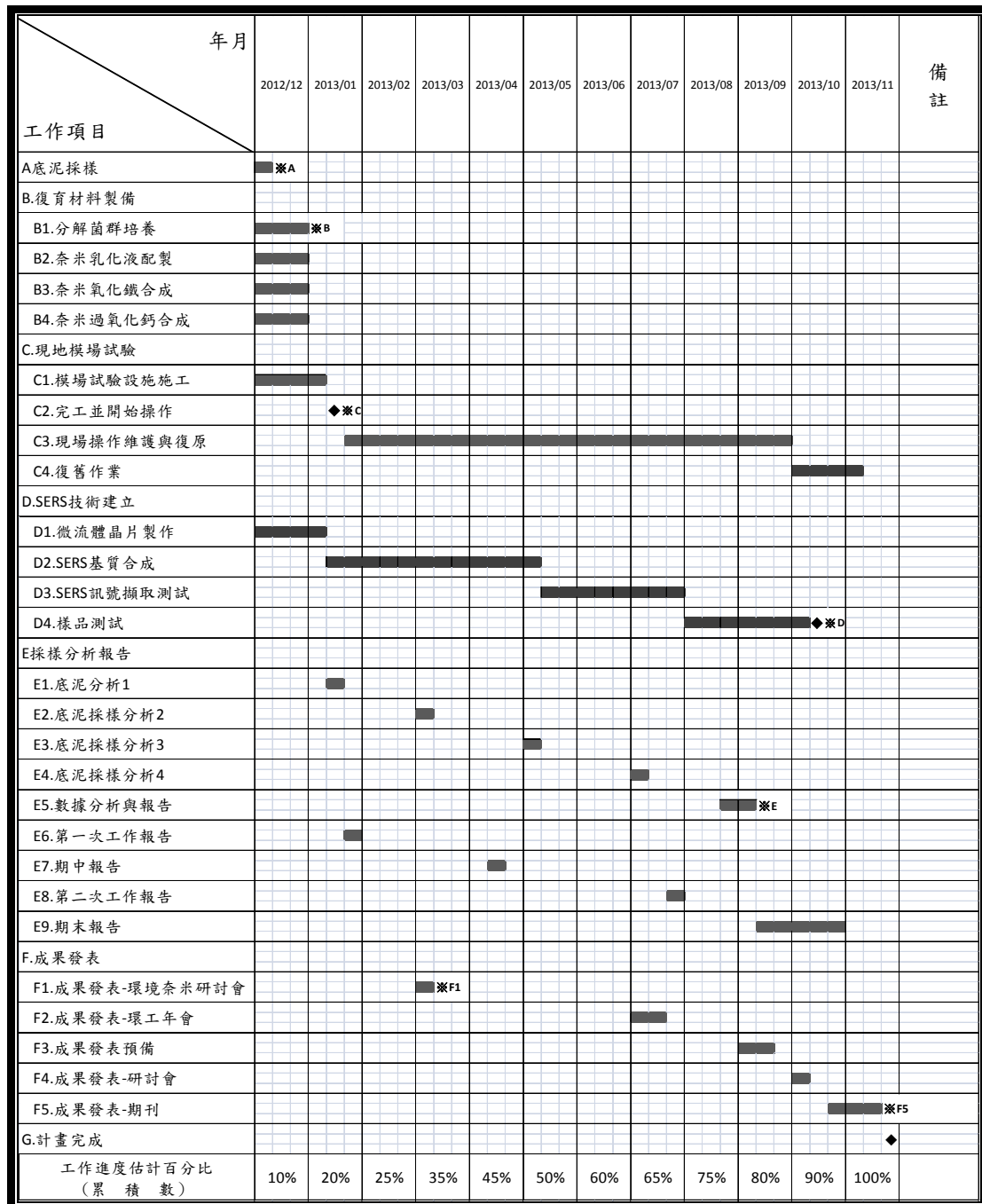


圖 26 本計畫工作進度與甘特圖

預定查核點	期中	以微軟公司之 Project 2007 專案計畫管理軟體進行要徑分析（critical path analysis）後，可得工作項目 B4、C4 及 C5 為要徑管制工作項目。以※標記於甘特圖中。期中之前應注意查核點 A、B、C 及 E1，說明如下： A: 按計畫時間前完成底泥採樣 B: 底泥採樣完成後應立即進行分解菌群馴養 C: 現地模場試驗設施完工日期應確實掌握 E1: 完成第 11 屆環境保護與奈米研討會論文後隨即進行本計畫之期中報告撰寫，因已經有至少兩次採樣分析結果，將可避免期中報告中資料不足之窘境。
	期末	期末結束之前應注意查核點 D 及 E5，說明如下： D: 第四次採樣分析應確定於 9/25 前完成，才能夠有足夠時間進行最終之資料分析與探討。 E5: 期末報告初稿應在資料分析完成後立即進行，方能有足夠時間進行期末成果發表之準備。

說明：

- 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。
- 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因選擇一估計訂定：（1）工作天數，（2）經費之分配，（3）工作量之比重，（4）擬達成目標之具體數字。
- 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。

期中至期末之主要工作項目為（1）進行第二次模場試驗以驗證四種 PAEs 在不同批次採集之二仁溪底泥樣品中之乳化液回收效果與生物降解速率，目前已經完成 8 次礫樣及 6 次樣品之檢測分析，如期中報告中所言，採樣次數為第一次試驗之 2 倍；（2）繼續現場維護操作與監測；（3）繼續進行 SERS 訊號擷取、基質製作與樣品測試並完成 4 種 PAEs 之檢測；（4）完成環工年會成果發表，原預計將可在 2014 年環工年會進行兩篇論文之發表，已完成投稿及獲得審稿結果，2 篇論文都將以口頭形式發表；（5）完成期末報告及成果發表會之發表部分將於 103 年 11 月完成，目前已經提出會場展出之需

求，成果發表會之論文與海報已完成；(6) 完成期刊論文投稿，今年之成果則業於期末報告定稿前完成投稿，符合規定。

(空白頁)

第五章. 結果與討論

章節摘要：本計畫按預定期程完成工作項目為實驗用毒性化學物質採購、奈米乳化液配製、奈米氧化鐵合成、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、各工作項目之主要發現分節敘述之。

5.1. 採樣與樣品處理

5.1.1. 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，目前完成之採樣次數與時間如表 9 所示。實際採樣時間為上午 9 時至 12 時之間，所有實驗槽池均取 3-4 個樣品，所有樣品均立即密封遮光並冷藏於 10℃ 以下，於當日即送達中興大學環境工程學系張書奇老師之實驗室 4℃ 恆溫室進行冷藏，於五個工作日內即進行底泥萃取，再分別進行總菌數、DNA 萃取之樣品處理。各項檢測所採取之方法如表 10 所示。

5.1.2. 本年度計畫各項分析均於中興大學環境工程學系張書奇老師實驗室進行，並以具有同步快速萃取底泥樣品之 Speed Extractor 進行樣品萃取及進行減壓濃縮，並以矽酸鎂及中性氧化鋁進行淨化處理、減壓濃縮到 0.5 ml 後再定量至 1.5 ml、即可於 GC-ECD 上機進行分析。

表 9 本計畫之第一階段試驗採樣日期

採樣時段	採樣日期	備註
時間 0	102/12/27	採樣後注入定量污染物，已完成分析
第 1 次	103/1/3	採樣後進行乳化液回收，已完成分析
第 2 次	103/1/6	已完成分析
第 3 次	103/1/10	已完成分析
第 4 次	103/1/17	已完成分析

表 10 本計畫之第二階段試驗採樣日期

採樣時段	採樣日期	備註
時間 0	103/07/29	採樣後注入定量污染物，已完成分析
第 1 次	103/07/30	採樣後進行乳化液回收，已完成分析
第 2 次	103/07/31	已完成分析
第 3 次	103/08/01	已完成分析
第 4 次	103/08/04	已完成分析
第 5 次	103/08/15	已完成分析
第 6 次	103/09/19	已完成分析

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
PAEs	萃取方法	Determination of PAEs in Sediment Samples using the SpeedExtractor E-914	BÜCHI, 2009/10
	前處理方法	矽酸鎂淨化法	NIEA M182.01C
		礬土管柱淨化法	NIEA M181.00C
	分析方法	鄰苯二甲酸酯類檢測方法－氣相層析儀／電子捕捉偵測器法	NIEA R811.21C

5.2. 背景 PAEs 檢測分析結果

5.2.1. 底泥中 PAEs 檢測分析結果：本計畫已經針對二仁溪上游至下游一系列橋樑上游位置與表層底泥進行背景 PAEs 之採樣檢測分析，所採樣之橋梁自上游至下依序為崇德橋、南雄橋、石安橋、二層行橋、南楚橋與接近出海口之二仁溪橋；三爺溪部分則採取五空橋與永寧橋西岸，其位置標示如圖 27 所示，檢測之項目包括 Dimethyl phthalate (DMP)、DEP、DBP、BBP、DEHP、Di(n-octyl) phthalate (DNOP) 共六項。其中，DMP 與 DNOP 均尚未受到法規管制，故並無上下限值。

5.2.2. 檢測分析結果：背景濃度分析結果如表 11 所示，其中已超過下限值者以淡灰色為網底，已經超過上限值者以深灰色為網底。由此表可見，二仁

溪主流中 PAEs 污染最為嚴重者二層行橋附近之底泥，由於整體二仁溪底泥中之 PAEs 塑化劑濃度並不高，二層行橋卻有最高之 DBP 與 DEP 濃度，且其濃度高出 1 至 2 個數量級，頗令人意外。最上游崇德橋也已經有塑化劑之污染且超出下限值，六種塑化劑中僅 DMP 未檢出，可見二仁溪上游底泥中並非完全未受污染。三爺溪之底泥則以五空橋較永寧橋高出甚多，除 DBP 外，其他均高出約 10 倍以上。由於塑化劑中除 DEHP 之半生期較長之外，其餘之降解速率均相當快，所以從底泥污染程度可部分反映其上游相對污染程度。因此，二仁溪中可能以石安橋至二層行橋間之塑化劑污染程度較高；三爺溪則以五空橋以上之上游塑化劑污染程度較為嚴重。**五空橋 DEHP 之測值為 118.2 mg/kg，已經達下限值之 60 倍與上限值之 6 倍**，顯示在未有效控制源頭之情況下，有必要進行環境生態影響與人體健康風險評估。就整體而言，9 個測點中已經有 6 個測點至少有一項塑化劑濃度已經超過法規規範之下限值，污染程度已經相當嚴重；其中三爺溪三個測點均遭受至少一項塑化劑污染。此結果顯示三爺溪之塑化劑污染似乎較二仁溪更為嚴重。針對 PAEs 總量而言，其順序為二層行橋>五空橋>匯流處；針對現行濃度與下限值之比值而言，其順序為五空橋>二層行橋>匯流處。



圖 27 二仁溪背景 PAEs 檢測之採樣點

表 12 二仁溪底泥中背景 PAEs 檢測分析結果（單位：mg/kg）

測點與限值		DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
上限值		無	22	160	300	19.7	無
下限值		無	1.26	22	22	1.97	無
二仁溪	崇德橋	ND	0.04	0.29	0.00	5.32	0.02
	南雄橋	ND	ND	0.01	ND	ND	ND
	石安橋	ND	ND	0.05	ND	ND	ND
	二層行橋	ND	2.16	299.4	0.27	1.16	ND
	南楚橋	ND	0.05	3.71	0.01	ND	0.01
	二仁溪橋	0.17	0.03	0.15	0.00	5.01	0.03
三爺溪	五空橋	19.53	2.02	6.99	0.45	118.20	2.47
	永寧橋	ND	0.23	34.10	ND	ND	ND
	匯流處	-	0.21	52.5	0.04	3.29	-
註:			表示超過下限值				
			表示超過上限值				

5.3. PAEs 污染底泥整治模場試驗結果

本計畫之模場試驗於期中報告時已經完成第一階段試驗之四次樣品之分析，但第一次樣品之分析為尚未添加任何污染物之前的背景濃度測定，其結果呈現於表 11 之三爺溪項目下之匯流處，由其數值可知 DEHP 與 DBP 濃度已經超過下限值，顯示其污染程度相當高，無論是以檢測 4 種 PAEs 總量比較或是以超出下限值之倍數和比較，模場試驗所使用之底泥均排名第三高，僅次於五空橋與二層行橋。因此，就分解菌馴養而言，應該是已經大致完成 DEHP 與 DBP 之馴養。第一階段試驗時為確認起始值，曾針對背景之控制組樣品進行採樣檢測，DEHP、BBP、DEP 與 DBP 之初始平均值分別為 2.98 ± 0.20 mg/kg（平均±標準差，乾重）、 0.016 ± 0.003 mg/kg（平均±標準差，乾重）、 0.244 ± 0.123 mg/kg（平均±標準差，乾重）與 51.3 ± 37.6 mg/kg（平均±標準差，乾重）；其中 DEHP 與 DBP 均超過下限值。第二階段試驗時也為確定起始值，曾針對背景之控制組樣品進行採樣檢測，DEHP、BBP、DEP 與 DBP 之

初始平均值分別為 5.62 ± 1.26 mg/kg（平均 $\pm$ 標準差，乾重）、 0.083 ± 0.020 mg/kg（平均 $\pm$ 標準差，乾重）、 0.097 ± 0.031 mg/kg（平均 $\pm$ 標準差，乾重）與 0.330 ± 0.093 mg/kg（平均 $\pm$ 標準差，乾重）；其中僅 DEHP 超過下限值。雖然兩次試驗均取自同一地點，但比較兩次之起始值可發現有相當大之差異（兩次採樣之底泥已經事先分別均勻混合），其中尤以 DBP 之差異最大，可達 155 倍，可見底泥採樣可受其不均質性、源頭持續排入與生物降解之影響至鉅。以下針對第一階段與第二階段之採樣分析結果進行分析說明。

5.3.1. 第一階段模場試驗結果討論

5.3.1.1. PAEs 之降解情形如圖 28 至 31 所示，其中尤以進行乳化液添加之第 3、7、8、11 與 12 槽降解較為明顯，其原因為這些槽池在第 0 天與第 3 天採樣期間有進行乳化液回收所致。綜觀所有 PAEs 去除情形，可發現以乳化液回收後進行厭氧分解之第 7 與 8 槽最為穩定且在所有之 PAEs 均有明顯降低濃度之情形。較令人意外的是以背景濃度直接進行乳化液回收之第 3 槽，似乎原本已經存在於底泥中之 PAEs 較難進行有效回收，僅有濃度原本即偏高之 DBP 才有較佳之去除結果。為了有效呈現乳化液回收與生物降解之效率差異，特別將第 3、7、8、11 與 12 槽之數據整理如圖 31 所示。

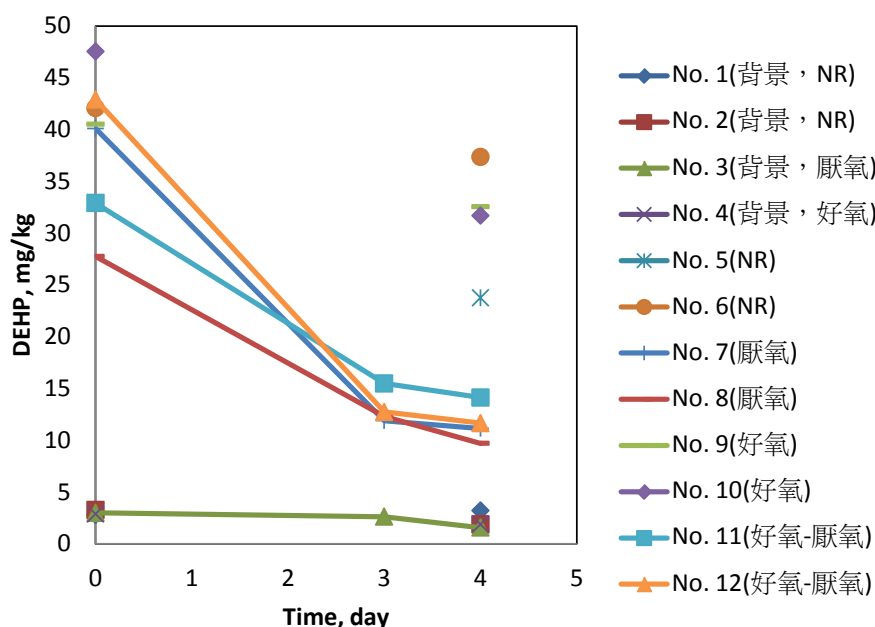


圖 28 第一階段模場試驗 DEHP 於不同條件下降解情形

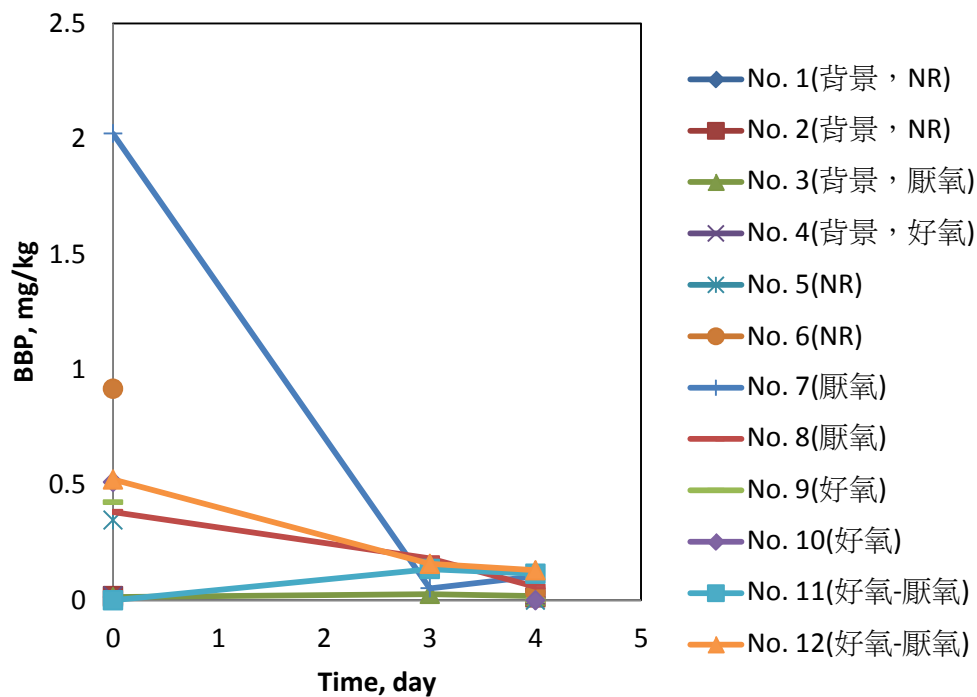


圖 29 第一階段模場試驗 BBP 於不同條件下降解情形

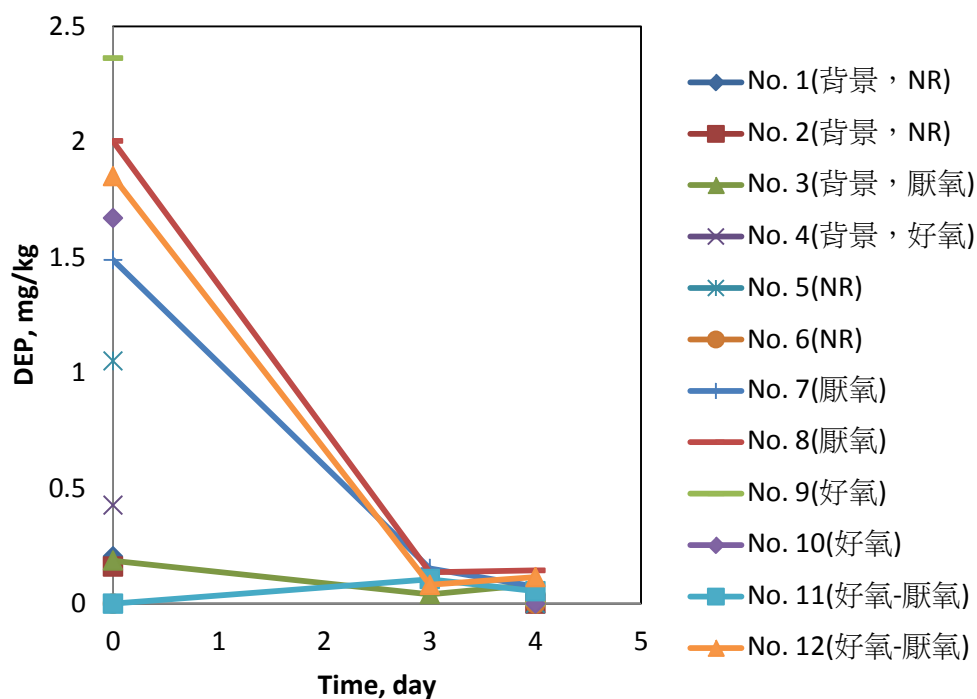


圖 30 第一階段模場試驗 DEP 於不同條件下降解情形

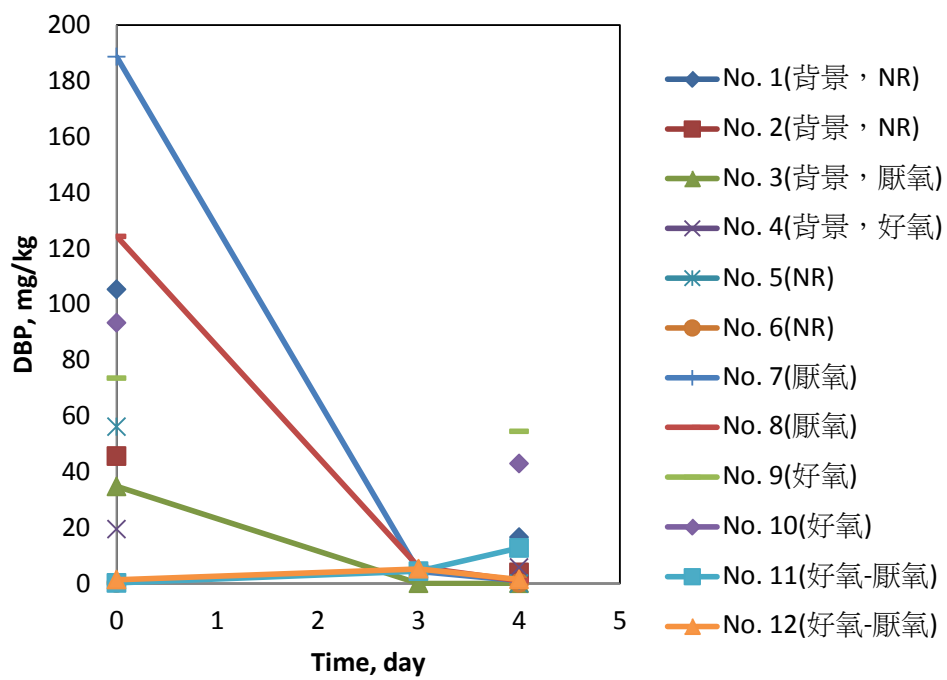


圖 31 第一階段模場試驗 DBP 於不同條件下降解情形

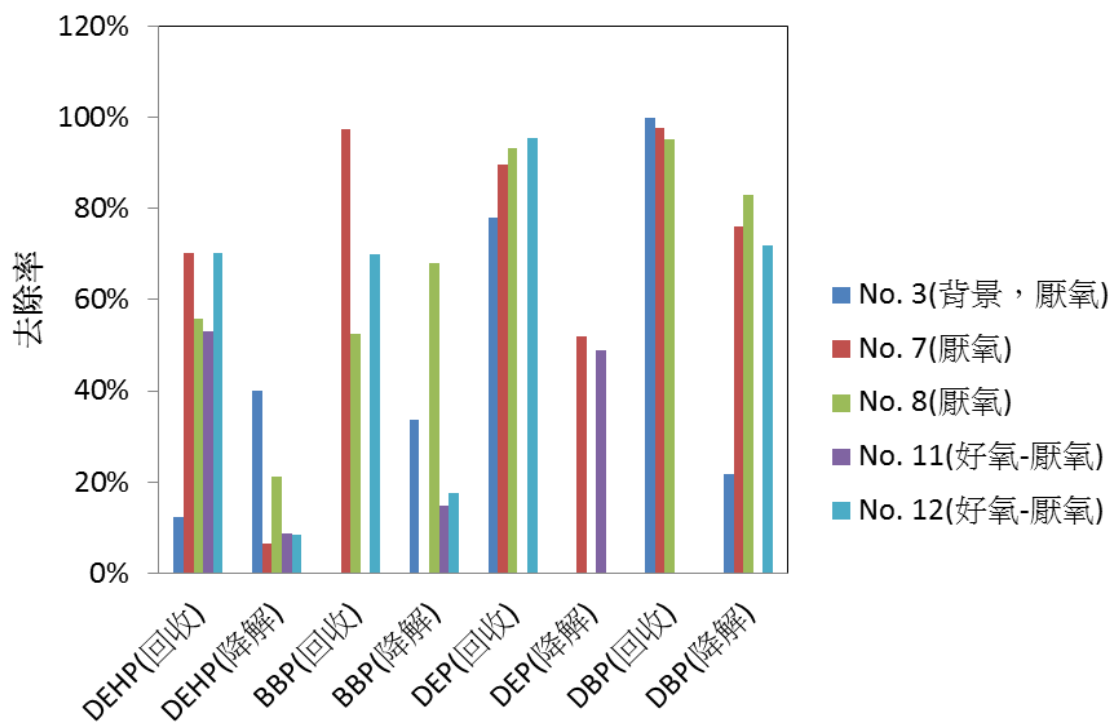


圖 32 模場試驗 PAEs 於不同條件下之去除率

由圖 31 可見到有進行回收之組別之去除率普遍優於後來之生物降解部分，DEHP、BBP、DEP 與 DBP 之回收去除率對降解去除率之比率分別為 3.08、2.19、1.76 與 1.54 倍，此趨勢也顯示 DEHP 對於乳化液回收之相對可行性高於其他三組，此與原計畫預期結果相符，即 DEHP 之 K_{ow} 值相對較高，故預期以乳化液回收之效果也相對較佳。

由於文獻中針對 PAEs 之半生期 $t_{1/2}$ 報導相差甚多，不過大致均以 DEHP 之半生期應屬最長。依照本報告中表 2 之 DEHP 之半生期在 347 天，其餘三種法規規範之 PAEs 之半生期則在 2.9-46 天之間。東吳大學張碧芬教授曾發表 1 篇有關塑化劑在本地底泥中生物降解之論文顯示 DEHP 之半生期約在淡水河底泥中為 7.6 天（好氧）與 22.8 天（厭氧），在中港溪底泥中為 22.1 天（好氧）與 35.0 天（厭氧）⁷⁴。此次資料點僅 2 至 3 點，尚無法有效計算其半生期，但可嘗試針對添加污染物部分進行一階降解速率常數進行粗估計算，其結果為 DEHP 半生期在好氧情況下約為 9.7 天，厭氧情況下約為 15.9 天，此數值與張碧芬教授淡水河底泥中實驗之結果相似。也顯示在台灣底泥中微生物對 DEHP 之降解能力的確比國際間之試驗結果為佳，其半生期為國際文獻數值之 1/20 至 1/30 之間，但須注意此數據是依據添加污染物進行試驗之結果，有高估之可能，詳細解釋見第二階段試驗之結果與討論。

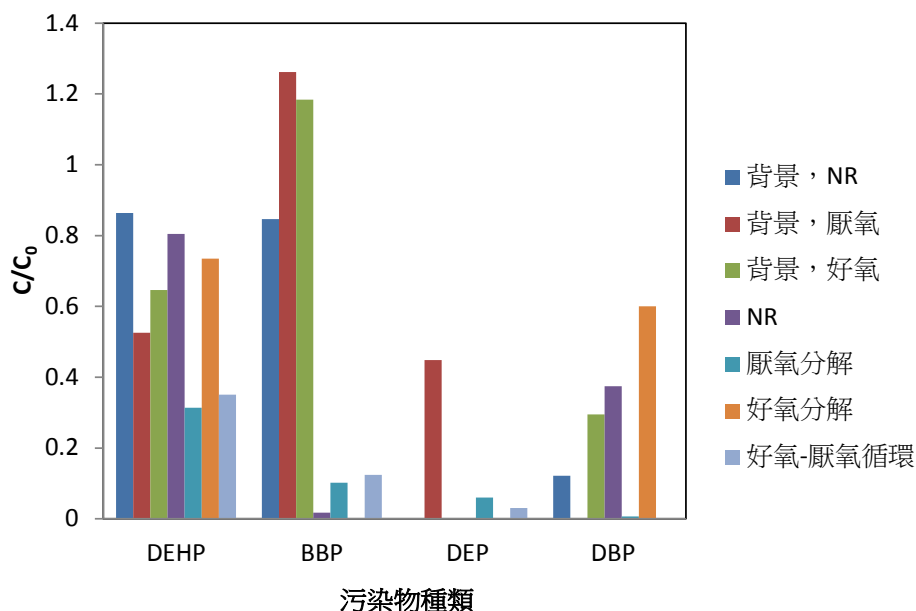


圖 33 模場試驗 PAEs 於不同條件下降解情形比較

若針對不同之處理條件下之濃度降低效果比較，可將數據整理如圖 33 所示，由此圖可見 DEHP 在有進行乳化液回收之組別（厭氧分解組與耗氧—厭氧循環組）有較佳之效果；對 BBP 而言，也是同樣是背景 BBP 較能移除，外加 BBP 均可在短時間內有效移除；對 DEP 而言，則似乎因為非常容易分解或是回收而濃度急遽下降；對 DBP 而言，則是工程干預似乎並無太大助益，但厭氧分解似乎較好氧分解明顯較佳。整體而言，工程干預仍是較佳選擇，且有進行乳化液回收者尤佳。

5.3.2. 第二階段試驗結果討論

第二階段之模場試驗之組合如表 13 所示，所有試驗組合均以雙重複進行，即背景之對照組中增加背景之厭氧與背景好氧各一槽。將所有進行乳化液回收之試驗槽的回收前後濃度比較，可得到各槽之乳化液回收去除比率；再就回收後之濃度最為初始濃度與第 54 天所檢測之最終濃度比較可得到降解率（此降解率可能包含生物、非生物降解以及隨著河水流入與流出之總和）；而不論有無進行乳化液回收之所有槽池均可以最終濃度與初始濃度比較得一總去除，如表 14 所示，針對乳化液回收率作圖如圖 34 所示，比較 DEHP、BBP、DEP、DBP 之對照組乳化液回收可發現除了 BBP 之乳化液回收率顯著較另兩組添加後回收者高之外（由於添加厭氧分解與添加厭氧—好氧在回收階段並無區別，故可併入一組進行統計分析），其他三種 PAEs 均顯著較差，尤其是 DBP 之背景厭氧僅有 3% 回收率，此與第一階段試驗結果（100%）有非常顯著之差別，唯一較可能之解釋為第一階段之 DBP 平均濃度高達 50 mg/kg 以上，故相對較容易回收；而在第二階段之 DBP 在底泥中之背景濃度僅有 0.330 ± 0.093 mg/kg。由於第二階段之所有 PAEs 之外加濃度均在背景濃度約 10 倍以上，故背景之回收與添加污染物之回收差異相對較容易觀察，由圖 34 除可比較背景較難回收之外，針對不同 PAEs 濃度大約 DEHP:BBP:DEP:DBP=67.1:1.0:1.2:4.0 之比例下，回收難易度為 BBP>>DEP $\approx$ DEHP>DBP；而就添加後 DEHP:BBP:DEP:DBP=5:1:1:1 之情況下，其回收率除了 DEHP 顯著優於 DBP 之外，其餘均無顯著差異。比較背景濃度各 PAEs 與添加後 PAEs 比例即可回收之程度，可發現以目前乳化回收方式進行回收去除可能對於已經風化 PAEs 相對困難，但對於添加之 PAEs 則相對有相當好之效率。較其回收率，目前之回收步驟尚需進一步優化才能有效回收已經風化之 PAEs

表 13 第二階段模場試驗之條件組合

組別	槽池 編號	W/F*	PAEs 添加	乳化液回收	曝氣作業
G1 背景自然回復	1	W			
	2	W			
G2 背景厭氧	3	W		X	
	4	W		X	
G3 背景好氧	5	W			X
	6	W			X
G4 添加自然回復	7	F	X		
	8	F	X		
G5 添加厭氧分解	9	F	X	X	
	10	F	X	X	
G6 添加好氧分解	11	F	X		X
	12	F	X		X
G7 添加厭氧-好氧	13	F	X	X	
	14	F	X	X	

*：W=weathered，只有原本存在於底泥中之 PAEs

F=fresh，除原本存在於底泥中之 PAEs 外，再添加 PAEs 至目標濃度

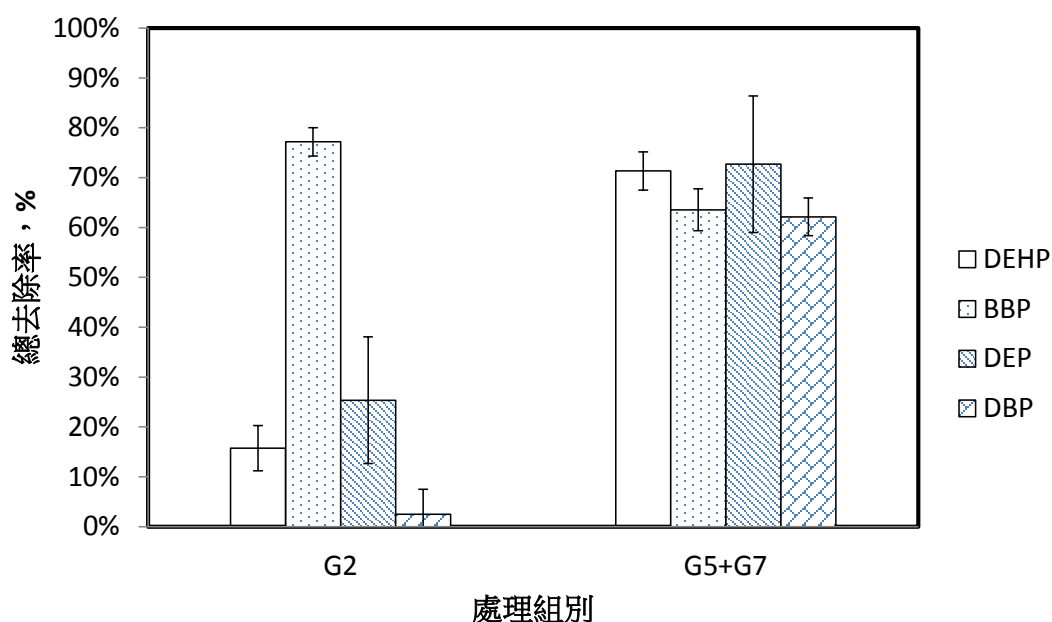


圖 34 第二階段模場試驗 PAEs 經乳化液回收之去除率比較，誤差線（Error Bars）為信賴區間 95%（Confidence interval 95%）

表 14 第二階段模場試驗各槽之去除率

試驗條件	DEHP			BBP			DEP			DBP		
	回收率	降解率	總去除	回收率	降解率	總去除	回收率	降解率	總去除	回收率	降解率	總去除
No. 1(背景自然回復)			48%			91%			7%			-133%*
No. 2(背景自然回復)			56%			74%			-185%*			6%
No. 3(背景厭氧)	13%	7%	19%	76%	17%	80%	32%	100%	100%	0%	84%	84%
No. 4(背景厭氧)	18%	16%	31%	79%	55%	90%	19%	100%	100%	5%	81%	82%
No. 5(背景好氧)			71%			88%			-10%*			-151%*
No. 6(背景好氧)			85%			88%			100%			33%
No. 7(添加自然回復)			90%			100%			100%			80%
No. 8(添加自然回復)			89%			100%			100%			89%
No. 9(添加厭氧)	70%	86%	96%	61%	100%	100%	56%	100%	100%	63%	69%	88%
No. 10(添加厭氧)	75%	66%	91%	66%	100%	100%	68%	100%	100%	67%	60%	87%
No. 11(添加好氧)			87%			100%			100%			90%
No. 12(添加好氧)			90%			100%			100%			88%
No. 13(添加好氧-厭氧)	66%	60%	87%	59%	100%	100%	89%	100%	100%	59%	83%	93%
No. 14(添加好氧-厭氧)	74%	42%	85%	68%	100%	100%	77%	100%	100%	59%	69%	88%

註：回收率為 $1 - (\text{回收後濃度} / \text{回收前濃度})$ ；降解率為 $1 - (\text{最終濃度} / \text{回收後濃度})$ ；總去除為 $1 - (\text{最終濃度} / \text{回收前濃度})$ ；*總去除為負值代表最終濃度高於回收前濃度。

。若將表 14 中之去除率與降解率比較，可知對 DEHP、BBP、DEP 與 DBP 而言，其乳化液回收質量對降解質量之比例分別為 1.6、9.6、0.34 與 0.031，亦即適合乳化液回收之排列為 BBP>DEHP>DEP>DBP。若將表 14 中之總去除率作圖則得圖 35 所示，其中 DEP 與 DBP 有部分組別無資料顯示是因為最終濃度有高於初始濃度之情況，故無法定義其總去除率，由此圖可輕易得知，添加污染物組別之總去除率大都高於背景污染物之組別，而就有添加污染物之組別而言，總去除率由優至劣之排列為 DEP $\approx$ BBP>DBP>DEHP；而就背景污染物而言，BBP 可能優於 DEHP，但 DBP 與 DEP 則無定論，因為此兩者有部分背景組別之最終濃度均高出初始濃度，應是因為由河水流入試驗槽池中的 DBP 與 DEP 進入底泥中之總質量超出底泥中微生物與相關程序所能移除之質量，所亦即使其半生期並不長，仍有在底泥中累積之情形，比較表 14 中之數值，推論 DBP 在二仁溪底泥中之累積情況可能是四者之中最嚴重者，其次是 DEP。

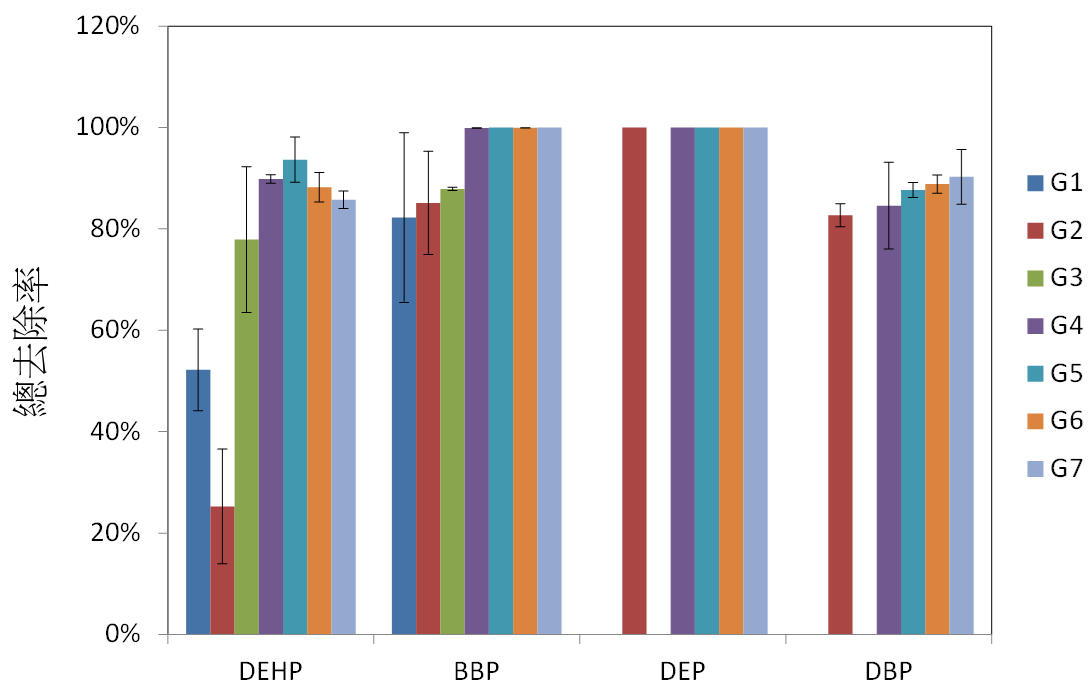


圖 35 第二階段模場試驗 PAEs 總去除率比較，DEP 與 DBP 有部分組別無資料顯示是因為最終濃度有高於初始濃度之情況

若將所有組別之四種 PAEs 在第二階段模場試驗隨時間之濃度變化可得圖 36-39。其共同趨勢為外加污染物之組別，均有隨時間下降之情況，但是

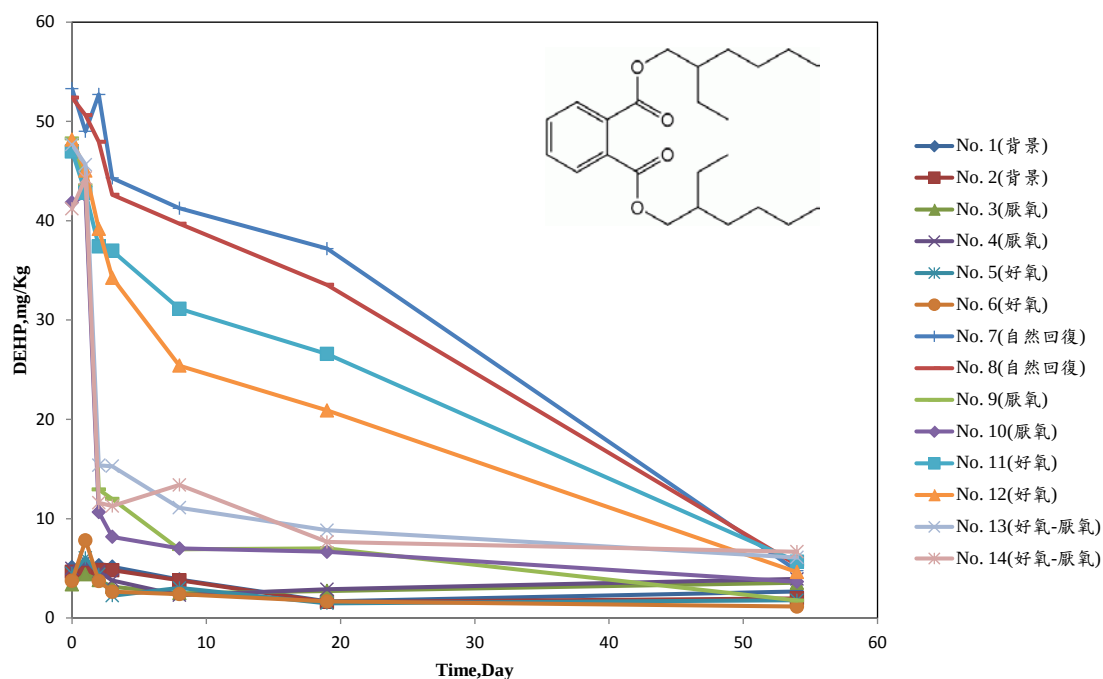


圖 36 第二階段模場試驗 DEHP 於不同條件下降解情形

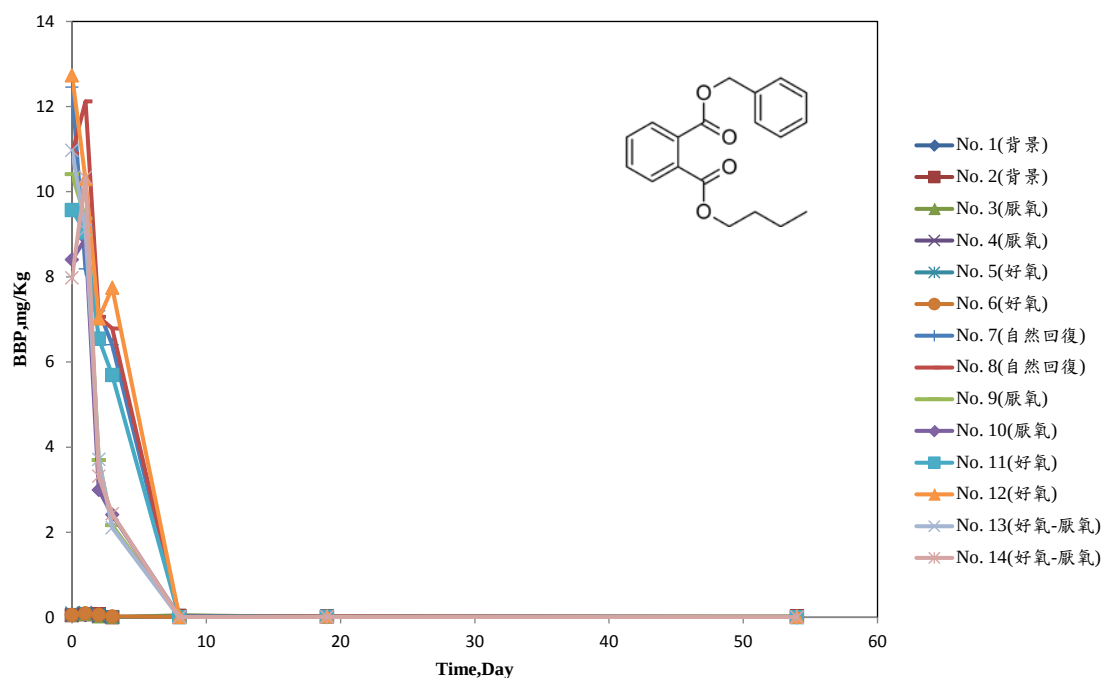


圖 37 第二階段模場試驗 BBP 於不同條件下降解情形

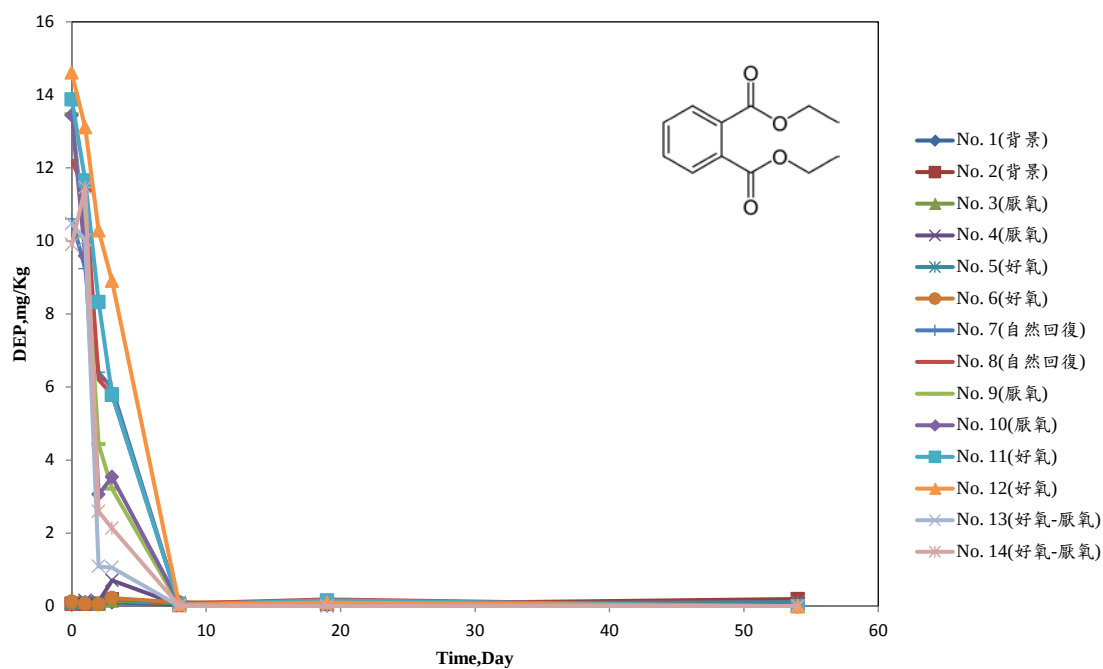


圖 38 第二階段模場試驗 DEP 於不同條件下降解情形

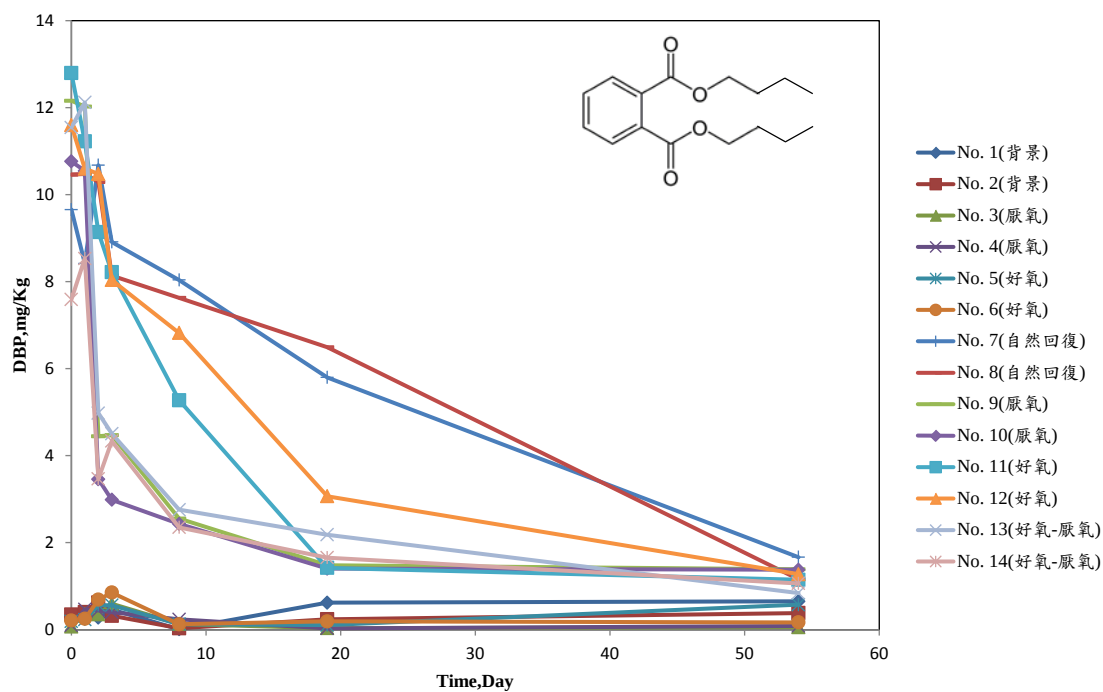


圖 39 第二階段模場試驗 DBP 於不同條件下降解情形

就背景對照之六槽中濃度變化則是上下起伏，而降低情況不一。將所有資料嘗試以一階動力方程式進行其嘗試推估與半生期評估列表如表 15 與表 16 所示。表 15 中若決定係數 R^2 小於 0.5 者，均以陰影標註，可見所有背景對照組之 R^2 均相當小，顯示其主要降解行為並非一階動力方程式所能描述，即生物降解可能不是主要降解機制。所有添加污染物之組別除了 BBP 之外，大致均符合一階動力方程式，其中尤以 DEHP 之相關係數最高。由於部分相關係數並不高，也曾嘗試以零階或是二階動力方程式模擬，除了 DBP 之添加厭氧、添加好氧與添加厭氧-好氧的三個組別（共 6 槽）在二階動力方程式有明顯較佳之 R^2 之外，其餘並無明顯較佳，推論就 DBP 之添加污染物之槽池而言，可能生物降解或其他一階反應並非其速率決定步驟。

表 15 不同試驗條件下 4 種 PAEs 之一階反應速率常數

試驗條件	DEHP		BBP		DEP		DBP	
	K	R^2	K	R^2	K	R^2	K	R^2
No. 1(背景自然回復)	0.0147	0.4233	0.0396	0.4115	0.0006	0.0014	-0.0220	0.0892
No. 2(背景自然回復)	0.0184	0.6069	0.0127	0.0600	-0.0164	0.2306	-0.0022	0.0020
No. 3(背景厭氧)	-0.0018	0.0057	0.0012	0.1126	0.0134	0.0763	0.0371	0.3289
No. 4(背景厭氧)	-0.0012	0.0497	-0.0008	0.1420	0.0938	0.1553	0.0310	0.2801
No. 5(背景好氧)	0.0179	0.4385	0.0272	0.2878	-0.0019	0.0106	-0.0088	0.0537
No. 6(背景好氧)	0.0252	0.6306	0.0297	0.4034	0.0058	0.0072	0.0156	0.1718
No. 7(添加自然回復)	0.0435	0.9536	0.1276	0.5129	0.2788	0.6638	0.0327	0.9813
No. 8(添加自然回復)	0.0410	0.9702	0.1327	0.4721	0.2502	0.6518	0.0399	0.9737
No. 9(添加厭氧)	0.0360	0.9537	0.3766	0.5979	0.3890	0.8332	0.0212	0.6552
No. 10(添加厭氧)	0.0174	0.9104	0.3725	0.8107	0.3264	0.8981	0.0161	0.6666
No. 11(添加好氧)	0.0370	0.9809	0.1371	0.4838	0.2702	0.6283	0.0447	0.7703
No. 12(添加好氧)	0.0413	0.9814	0.1312	0.4703	0.3062	0.6772	0.0407	0.9387
No. 13(添加好氧-厭氧)	0.0171	0.8890	0.3512	0.5877	0.8989	0.9773	0.0320	0.9471
No. 14(添加好氧-厭氧)	0.0117	0.7283	0.3732	0.6808	0.8742	0.9852	0.0237	0.8268

由於所有背景對照組之 R^2 均不高，繼續計算其半生期意義不大，所以僅就所有添加實驗之組別進行半生期估算如表 16 所示。就添加新鮮之 PAEs 而言，添加乳化液對 DEHP 降解造成反效果，究其原因應該是微生物二次生長現象（diauxic growth），即微生物會先利用較容易或去能量之基質後才開始利用次佳之基質。其中除添加之自然復育組顯著優於添加好氧-厭氧組外，其餘各組間無明顯差異。BBP 之情形則有所不同，就風化之 BBP 而言，背景好氧組顯著優於背景厭氧組，其餘各組間無顯著差異；但就添加污染物 BBP 與 DEP 者，則以有進行乳化液回收之組別明顯優於其他兩組，顯示對於新污染之 BBP 而言，以乳化液進行回收後之生物刺激具有顯著正面之效果。添加 DBP 污染之各組中則以好氧與自然復育組最佳，且兩者均顯著優於添加厭氧組。參酌整體結果與各污染物之毒性，在 DEHP 與 DBP 新近污染之場址建議以好氧方式進行可能較佳；若是 DBP 或 DEP 為最大宗之污染物之新近污染場址，則建議以乳化液回收並進行厭氧方式處理較佳。

表 16 不同試驗條件下四種 PAEs 之平均半生期 $t_{1/2}$

試驗條件	$t_{1/2}$, day (mean $\pm$ SD)			
	DEHP	BBP	DEP	DBP
G4(添加自然回復)	16.6 $\pm$ 0.7	5.37 $\pm$ 0.15	2.65 $\pm$ 0.20	19.5 $\pm$ 2.7
G5(添加厭氧)	29.8 $\pm$ 14.7	1.87 $\pm$ 0.01	1.97 $\pm$ 0.24	38.2 $\pm$ 7.5
G6(添加好氧)	17.9 $\pm$ 1.4	5.22 $\pm$ 0.16	2.44 $\pm$ 0.21	16.4 $\pm$ 1.1
G7(添加好氧-厭氧)	50.3 $\pm$ 13.2	1.93 $\pm$ 0.08	0.79 $\pm$ 0.02	25.7 $\pm$ 5.4

註：NA 表示數值有負值存在，故未列出；*表示數值之標準差過大，僅以平均值表示供參考。

比較本研究與文獻中所報導之半生期，如表 3 與表 17 所示，由表 3 可發現在底泥中，DEHP、BBP、DEP 與 DBP 之半生期分別為 347、2.9、4.6 與 46 天，因該研究是取底泥樣品在實驗室中進行培養與降解實驗室之結果之結果，較類似本研究之添加污染物組，故以添加自然復育組之結果與其比較，即 DEHP、BBP、DEP 與 DBP 之半生期分別為 16.6 $\pm$ 0.7、5.37 $\pm$ 0.15、2.65 $\pm$ 0.20 與 19.5 $\pm$ 2.7 天，本研究之結果顯示並不遜色。如果與文獻中其他於污泥中所做之研究，可發現 DEHP 之半生期介於 1.0-198 天之間，而本研究在開放系統情況下進行，半生期介於 16.6-50.3 天之間；污泥中 BBP 半生期約為 2.1 天，本研究底泥中為 1.87-5.37 天；污泥中 DEP 半生期約為 2.7-8.6，本研究

底泥中為 0.79-2.65 天；污泥中 DBP 半生期約為 1.2-7.1 天，本研究底泥中為 16.4-19.5 天。依據文獻中有關 PAEs 生物降解路徑報導，DBP 降解產物為 DEP⁷⁵，所以本研究中之 DEP 半生期大致均較 DBP 為短是合理的；而本研究中之 DEP 之半生期與文獻比較相對較短，顯示二仁溪底泥中有相當好之 DEP 降解菌群存在。

表 17 文獻中 PAEs 之半生期 $t_{1/2}$

Culture sources	PAEs	Conc.	Conditions	Kinetic parameters		References
				K, d ⁻¹	$t_{1/2}$, d	
Digested sludge	DMP	10 mg/L	Anaerobic, mesophilic (37°C)	0.696	1.0	76
	DBP			0.518	1.4	
	DOP			0.034	19.4	
Digested sludge (primary)	DEP	5 mg/L	Anaerobic, mesophilic	0.080	8.6	77
	DBP	7 mg/L		0.137	5.1	
	DEHP	7 mg/L		0.0035-0.036	19-198	
Activated sludge	DEHP	6.3 mg/Kg	Composting	2.40	28.9	48
Lagoonin sludge	DEHP	28.7 mg/kg	Composting	105	45.4	
Sewage sludge	DBP/DEHP	2 mg/kg	(1) inoculated control	0.581/0.111	1.2/6.2	78
			(2) Nitrate reducing	0.121/0.053	5.7/13.1	
			(3) Sulfate reducing	0.17/0.057	4.1/12.2	
			(4) Methanogenic	0.098/0.046	7.1/15.1	
Sludge cake	DEHP	296 mg/kg	Composting		1.89	79
		250 mg/kg			1.73	
		213 mg/kg			2.54	
Secondary sludge	DEP	50 mg/kg	Aerobic, 30°C, pH 7	25.7	2.7	80
	DBP			37.9	1.8	
	BBP			33.2	2.1	
	DEHP			18.2	3.8	

截至目前為止，模場試驗之操作之較佳條件簡要說明如下：所有進行模場試驗之槽池於裝填底泥後均經過靜置至少 1 週以上才進行試驗。加入目標污染物後為避免微生物快速分解，於第二天即針對需要進行回收之槽池進行乳化液相關操作。所有添加污染物之槽池均將其與添加之目標污染物均勻混合後才開始試驗。針對加入乳化液之槽池，添加量為 0.84:1 (m/m)，加入後將其以攪拌機進行充分混合後，靜置 30 分鐘，加入破乳劑 (最終濃度 0.78 M)，加入後將其以攪拌機進行充分混合後進行 30 分鐘氮氣曝氣作業已加快

油水分離，靜置 16 小時進行表面浮油回收後即與一般槽池共同進行採樣，以後之採樣週期如表 10 所示。

5.4. SERS 試驗結果

5.4.1. SERS 初步結果

依照原計畫書中所預定之 SERS 應用分兩種形式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 40(b)所示，已經初步完成 DEHP 之 1 至 50 ppm 之檢量線如圖 41 所示，原本最低濃度為 0.5 ppm，但目前尚無法有效測定 0.5 ppm 之濃度，若將 0.5 ppm 之檢測值也納入，其 R^2 值則下降到 0.94 以下。但須注意此結果是在選取相對最有利之波峰位置進行檢量線之結果。

(a)



(b)



圖 40 於燒杯中(a)及微通道(b)中進行銀鏡反應之成品

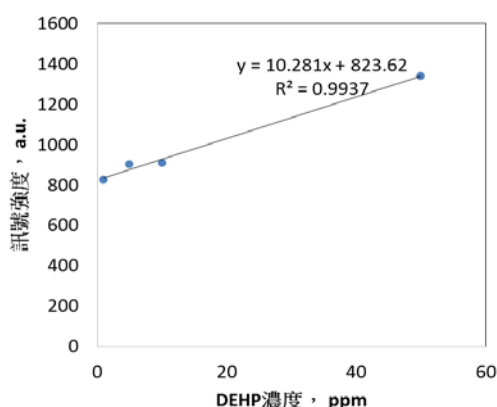


圖 41 期中報告前已完成之初步 DEHP 檢量線

由期中報告提出實驗中發現：在微流體通道中進行之銀鏡反應在表面上看來似乎相當均勻，但在顯微鏡下可發現有部分區域並未完全為奈米銀粒子所覆蓋，造成檢測時之訊號再現性無法提升。故於 103 年 6 月起，改為於矽基板上製作奈米金銀薄膜之方式進行，最終將其合成至均勻度相當高之程度，在掃描式電子顯微鏡下之觀察如圖 42 所示，經隨機取樣量測其平均粒徑為 28.6 ± 2.4 nm（平均值 $\pm$ 標準差）。

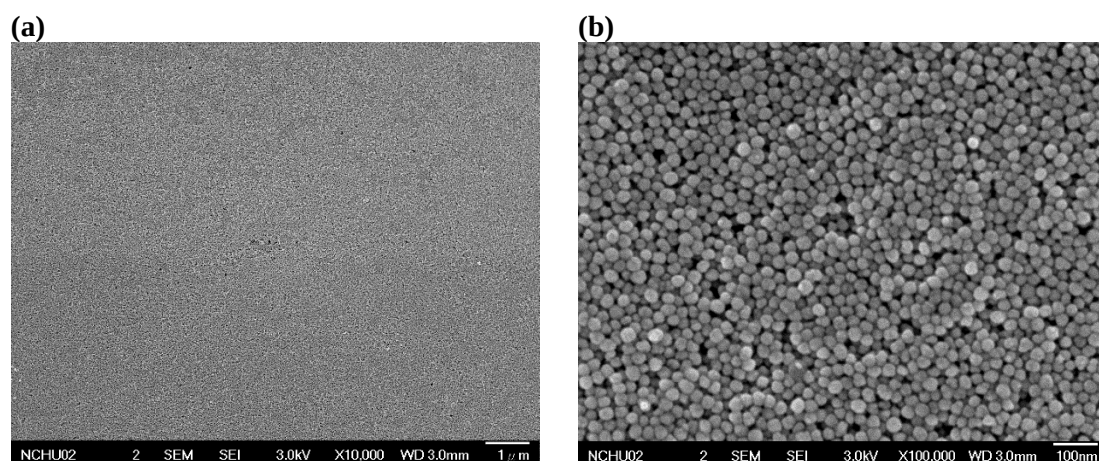


圖 42 以 SEM 觀察奈米金顆粒自組裝於矽基板放大 10,000 倍(a)以及 100,000 倍(b)之影像

5.4.2. 純 PAEs 之拉曼光譜量測結果

將目前計畫中四種 PAEs（DEHP、DBP、BBP 與 DEP）外加一種鄰苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-octyl phthalate, DNOP)之特徵拉曼光譜檢測得圖 43。五種 PAEs 液滴之拉曼光譜:(a) 鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl Phthalate, DBP)、(b) 鄰苯二甲酸二乙酯 (Diethyl Phthalate, DEP)、(c) 鄰苯二甲酸二甲酯(Dimethyl Phthalate, DMP)、(d) 鄰苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-octyl phthalate, DOP) (e) 鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di(2-ethylhexyl)Phthalate, DEHP) 於底泥樣品中常出現的 5 種純 PAEs 液滴 (DBP、DEP、DMP、DOP 及 DEHP)的拉曼光譜，鄰苯二甲酸類物質所具有之共同的拉曼光譜特徵峰值，以推估如圖 43 所示，特徵峰波峰位於 403 、 654 、 1041 、 1126 、 1166 、 1581 、 1602 、 1727 cm^{-1} 。

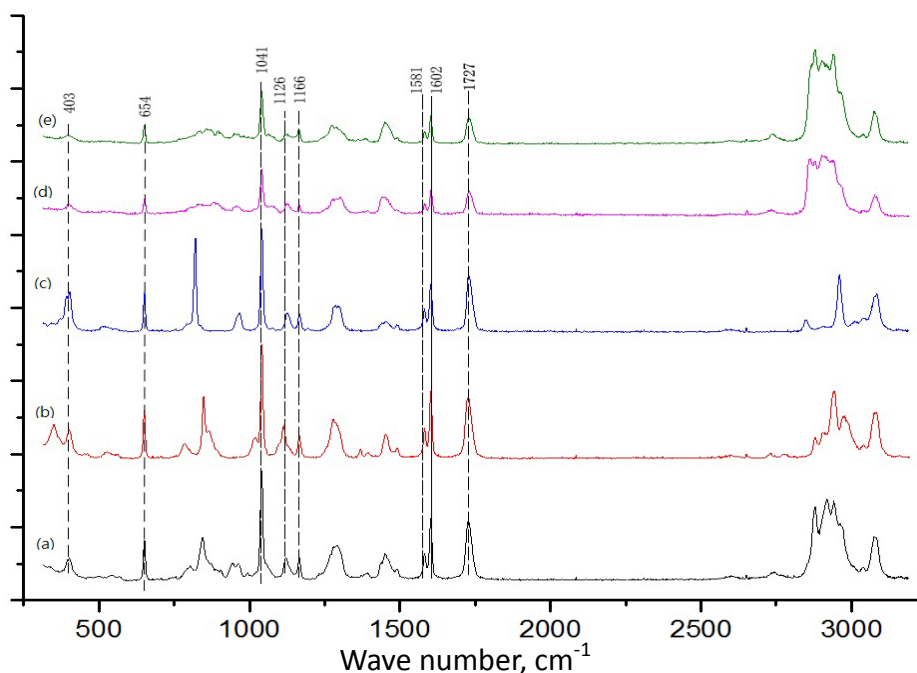


圖 43 五種 PAEs 液滴之拉曼光譜:(a) DBP、(b) DEP (c) DMP (d) DNOP 與(e) DEHP

5.4.3. 奈米金銀薄膜用於 SERS 檢測之結果

由於先前所測試之樣品均為相當簡易且乾淨之實驗室樣品，可以單一波峰進行單一化學物種之鑑別，但在目前要應用於多種 PAEs 確認以及定量，就必須利用多波峰方式記形鑑別與確認，以下針對目前已經完成之 SERS 檢測結果：高再現性 DEHP 之 SERS 檢測技術成果、專一性與靈敏性結果進行說明。

5.4.3.1. 高重現性 DEHP 之 SERS 檢測技術成果：要克服再現性，首先必須要有能夠增強待測物之拉曼光譜之均勻也完整排列之奈米金屬薄膜最為吸附待測物之用，此部分因已經能夠在實驗室自行製作奈米金薄膜而順利解決，但下一步則是在量測方法與資料分析上突破。因為在以往量測時發現，一次偵測之面積為 $5.0 \times 5.0 \mu\text{m}$ ，如果量測時掃描面積不足，可導致局部熱點資料扭曲最終資料之情形，可造成定性上的誤判與定量上之靈敏性不佳。所以，此次製作之 20 個陽性樣品與 20 個陰性樣品。在陽性樣品之每一個完成 PAEs 吸附之晶片上均進行 500 個 $5.0 \times 5.0 \mu\text{m}$ 面積之拉曼光譜激發與收集，每一個點所收集之資料擷取筆數為 1025 個波數值，亦即一個樣品可產生 500 個文字檔 (text file)，20 個樣品經過檢測後即獲得 10,000 個檔案，經過整理之後

針對每個樣品進行相對應波數之平均，即可獲得 20 個平均後之拉曼光譜之波數曲線，如圖 44 所示。由此圖可以看出，在奈米金銀薄膜有效增強其訊號之情況下，每一波數 500 個值經過平均也不至於鈍化其特徵波峰，所以其再現性已經大幅提升。

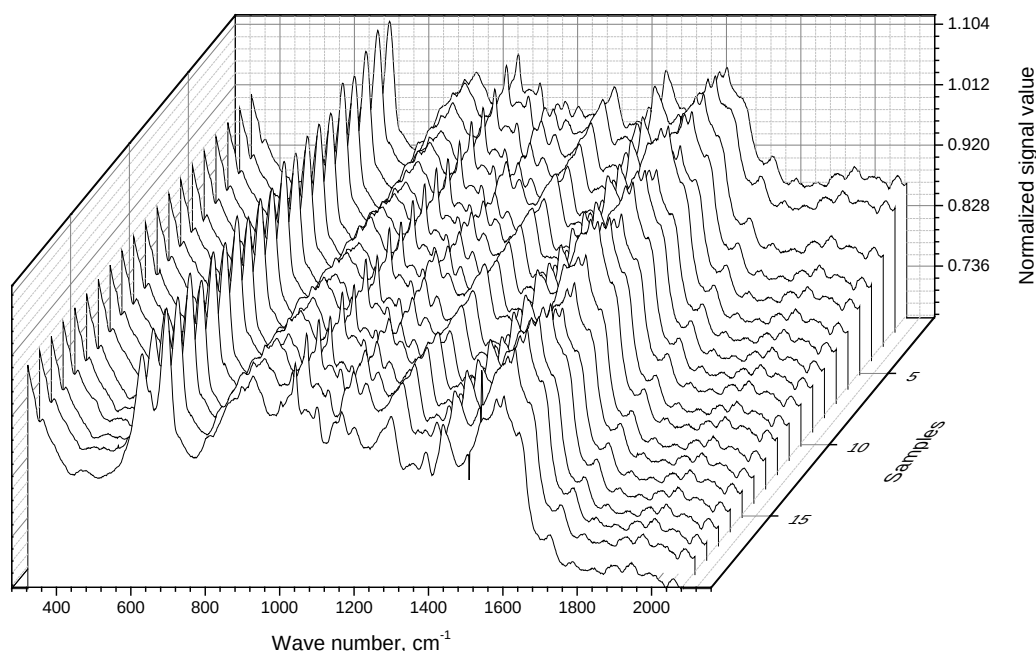


圖 44 所有 20 個陽性獨立樣品進行表面增強拉曼光譜檢測之結果

5.4.3.2. 靈敏性與專一性確認：作為快篩用途之 SERS 檢測，必須先確認能夠將樣品中陽性樣品能夠完全挑選出來，並且盡量剷除陰性樣品。快篩之結果絕不容許將陽性樣品誤判為陰性（稱之為偽陰，false negative），而將少數之陰性樣品誤判為陽性（稱之為偽陽，false positive）則是容忍的。靈敏性（Sensitivity）與專一性（Specificity）之定如下：

$$\text{Sensitivity} = \frac{TP}{TP + FN}$$

$$\text{Specificity} = \frac{TN}{FP + TN}$$

其中， TP= true positive，陽性樣品驗出為陽性
 TN= true negative，陰性樣品驗出為陰性
 FP= false positive，陰性樣品驗出為陽性
 FN= false negative，陽性樣品驗出為陰性

實際進行法為先將陽性樣品之特徵曲線與陰性樣品比較（如圖 45 所示），可再度確認其特徵波峰處在陰性樣品之波峰中相對未出現或是波峰未重疊，在此 7 個特徵波峰兩旁界定峰底位置，將波峰面積加以計算與峰底面積比較，有波峰者其比值較大，以 7 個特徵波峰必須有 4 波峰通過此比例值測試方鑑定為陽性樣品，否則即為陰性樣品。目前以比例值 1.5 測試之結果為 TP=20、TN=20、FP=0 與 FN=0，經計算得其靈敏性（Sensitivity）為 100%，專一性（specificity）為 100%。

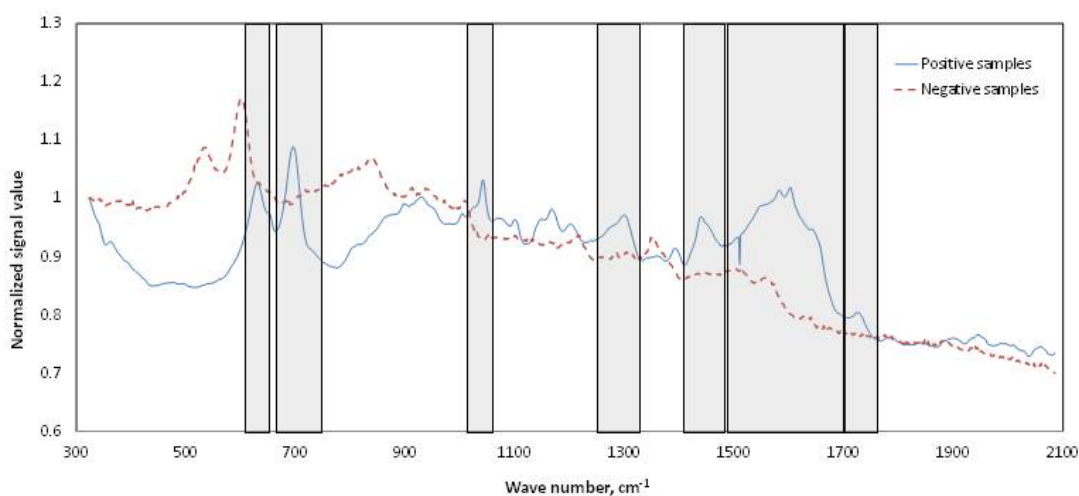


圖 45 陽性與陰性樣品之面增強拉曼光譜檢測平均值比較圖，實線為陽性樣品，虛線為陰性樣品

5.4.3.3. 方法偵測極限測定：依據行政院環境保護署「環境檢驗方法偵測極限測定指引」(NIEA-PA107)：在進行前須先建立檢量線，再另外準備 7 個獨立樣品，均經單一 SERS 基板進行吸附後進行 SERS 檢測，此次採取 4 個波數進行檢量線建立：654、1041、1450 與 1727 cm^{-1} 。完成檢測之 7 個樣品在上述 4 個特徵波峰位置之訊號強度如圖 46 所示。經過算得其在此 4 個的波峰位置之方法偵測極限分別為 5.22、5.90、5.71 與 6.67 mg/L 。若較保守以 6.67 mg/L 作為偵測極限，以目前本實驗室之底泥採樣進行萃取之方式來進行，應可輕易將樣品濃度濃縮 10-100 倍於萃取液中，亦即將 5.0 乾燥土壤樣品轉換 0.5 ml 之萃取液，所以若以目前之裝置用於萃取液中，理論上應當可達到 0.67 mg/kg 之底泥中 DEHP 偵測極限，此極限值已經與目前本人實驗室中以氣相層析儀進行 DEHP 之偵測極限（0.2 mg/kg ）相距不遠。目前以三維

拉曼光譜儀進行樣品量測，單一樣品取 500 點全光譜之時間約為 5 分鐘，因此技術之取代上應有相當之潛力。

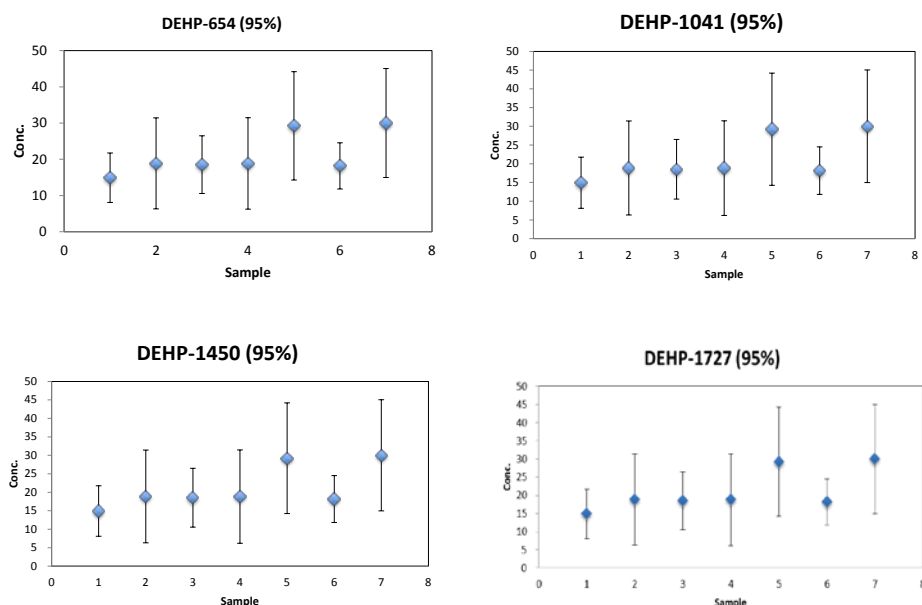


圖 46 方法偵測極限檢測之 7 個獨立樣品結果

5.4.3.4. SERS 檢測於實際底泥樣品與萃取液中之測試結果：於完成上述工作後，依據於計畫書所預定之目的再進行一次萃取液與底泥真實樣品之測試，以了解目前技術距離實場應用之可行性及亟需改善之重點。雖然目前尚未針對底泥萃取方法進行任何更動前即進行測試其結果必定不盡理想，但仍值得一試並且於此報告中加以說明。因為目前實際底泥樣品萃取液之溶劑為正己烷與丙酮（4:1）而目前所使用之 SERS 基材檢測之溶劑為甲醇，兩者並不相同，故無法直接引用檢量線，並且檢量線製作至少需要 15 片基板（5 個不同濃度且三重複），目前趕製不及，僅能針對在目前之萃取液系統下進行三組不同樣品測試，即萃取液空白樣品、底泥萃取液樣品及實際底泥樣品。進行之方式簡述如下：萃取液空白樣品為取自純溶劑配製而成；底泥之萃取液樣品則採用 7 月 30 日第 7 槽之樣品進行測試，經分析後之萃取液樣品體積相當小，必須加入一倍之溶劑後方能浸泡整片 SERS 基材；底泥樣品之測試則是將 SERS 基材直接置入底泥中。以上三者須經過一夜（overnight，至少 10 小時）之浸泡後，前兩者已風乾方式進行乾燥，後者則以去離子水清洗後風乾進行 SERS 檢測，每一片基材至少經過 441 次掃描，即獲得 441 個掃描檔（共有 4,428 個檔案），每一檔案均有完整之 SERS 波數及其強度，由於

整理相當耗時，研究團隊也自行完成 Visual Basic 之巨集寫作以加速資料整理，將原本需耗時 2-3 天之資料整理縮短於數十分鐘內完成。結果如圖 47 與 48 所示。圖 47 為經過平均後之萃取液空白樣品與底泥萃取液樣品之比較圖，由圖中清晰可見在不同溶劑系統下，有可能造成 SERS 圖譜之差異， 635 cm^{-1} 、 703 cm^{-1} 、 1013 cm^{-1} 、 1277 cm^{-1} 與 1607 cm^{-1} 五處之波峰依舊可見，其他均偏移或不明顯，故僅選取此五波峰進行判讀。由於萃取液中尚有其他物質存在，採用較為保守之篩選原則，應該是合理的選擇。全部五個波峰必須有三個波峰為基底面積之 1.5 倍以上方視為通過檢驗，與之前之檢驗標準相同。針對三組樣品進行同樣資料處理後之結果為：所有底泥萃取液樣品均為陽性反應，所有萃取液空白樣品均為陰性反應，但是所有底泥樣品中只有一樣品呈現陽性（見圖 48 中之 sediment 3），仔細查看個別圖譜發現此組樣品之圖譜與其他兩組樣品差異甚大且三樣品間之差異也相當大，如圖 48 所示。由此可見，在尚未有適當之高選擇性之吸附材作為輔助之前，能否測到底泥中之 DEHP 似乎取決於插入 SERS 基材之位置是否有 DEHP 存在，因為 DEHP 之 $\log K_{ow}$ 值較高且水溶性甚低，可預期其在底泥中之分布可能非常不均勻。但是由此次經驗顯示，SERS 基材作為現地直接測試用仍需三方面之條件配合，一為應將 SERS 基材做得更具有較大表面積之型式以避免過度受到目標污染物非均勻分布之影響；一為應積極發展具有高選擇性之吸附材，可在較短時間完成吸附及立即進行光譜掃描；一為應積極發展手提式 SERS 光譜儀，以及早實現可於現地進行高效率檢測之技術目標。

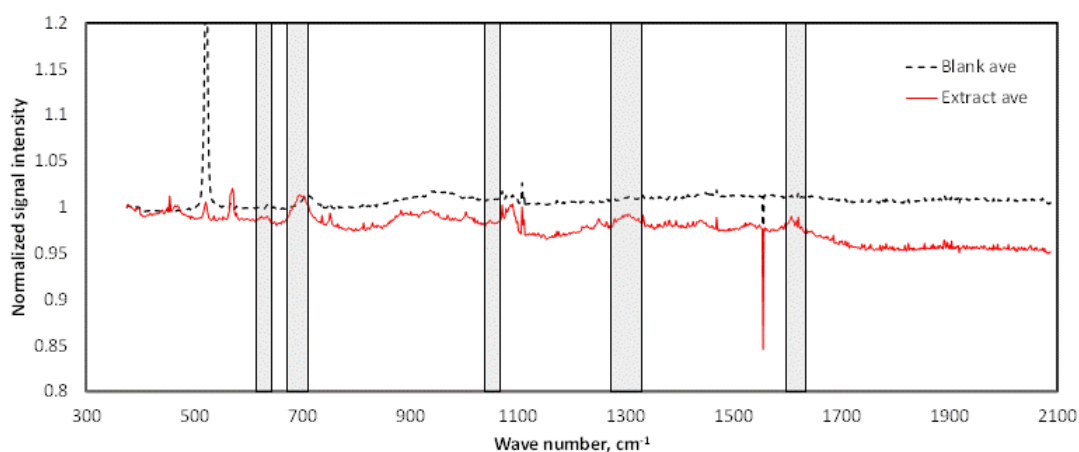


圖 47 萃取液空白樣品與底泥萃取液樣品之比較及篩選波峰

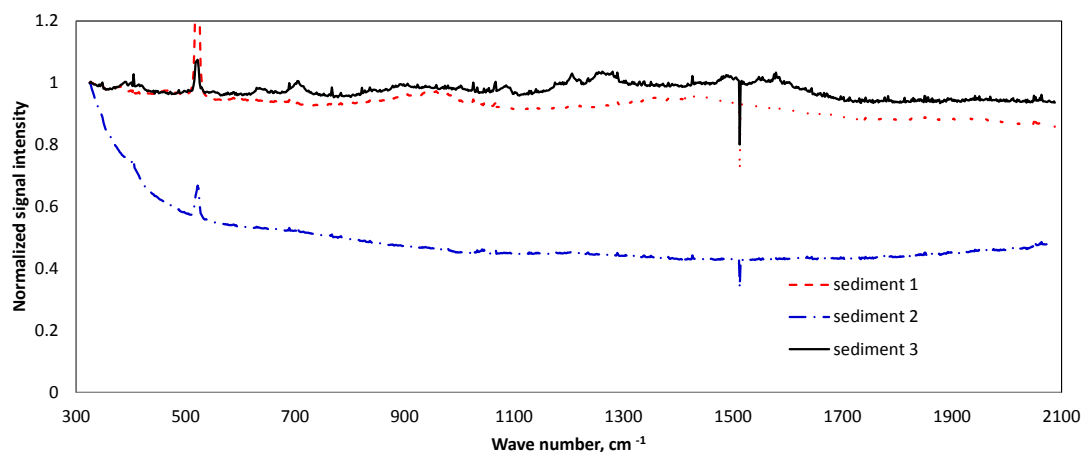


圖 48 實際底泥樣品以 SERS 基材直接進行檢測之結果

5.4.4. SERS 檢測作業相關估算：由於標準之底泥檢測需經過樣品採樣（約 4 小時）、保存運送（約 4 小時）、加速溶劑萃取（約 1 小時）、減壓濃縮（約 0.5 至 1 小時）、管柱淨化（約 2 小時）、減壓濃縮（約 1 小時）、上機檢測（約 0.5 至 1 小時），合計至少 2 個工作天方能完成，若以傳統之索氏萃取法進行，將至少 3 個工作天才能完成。SERS 檢測則是希望能夠做到直接將事先做好之特殊選擇性吸附基質插入底泥中，當底泥中污染物質（如 DEHP）達擴散吸附平衡後，即在現地利用可攜式光譜儀於進行檢測即可，最多所需耗費之時間在於等待吸附平衡之時間，單一樣品光譜儀檢測時間以分鐘計。此部分尚待針對實際底泥樣品進行測試之後才有定論，這部分將於期末報告中說明成果。以 SERS 進行現地檢測之成本而言，光譜儀與特製之吸附基質為最主要之成本要項，精密光譜儀之要價大致在 200 萬新台幣，吸附基質為本計畫自行研發，成本相對較低，預估單一樣品檢測成本在不計入人事費用情況下，儀器耗損與吸附基質大約在每樣品新台幣 200-400 元左右；但目前以標準作業程序估算單一樣品檢測成本在未計入人事費用前約為 800-1,500 元之間。預估單一樣品處理所需人事費用依照每人時薪新台幣 200 元計算，以每批次 100 樣品估算單一樣品之 SERS 大約是新台幣 100 元；而標準程序之單一樣品處理所需人事費用大約是新台幣 800 元（以檢測 100 個樣品估算）。因此，無論在時間與耗材儀器成本上，SERS 均較為經濟。

5.5. 結論

本計畫截至目前為止，已執行約 12 個月，工作項目均依進度完成。先期之二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析結果顯示，4 種受法規規範之 PAEs 有 2 種平均濃度已經超過底泥品質指標上限值，針對 PAEs 總量而言，其順序為二層行橋>五空橋>匯流處；與現行法規規範之濃度下限值之比值而言，其順序為五空橋>二層行橋>匯流處。第一階段模場試驗結果顯示二仁溪底泥中微生物對 DEHP 之降解能力的確比國際間之試驗結果為佳，其半生期為國際文獻數值之 $1/20$ 至 $1/30$ 之間；此階段模場試驗顯示工程干預是較佳選擇，且有進行乳化液回收者尤佳；第二階段模場試驗則顯示現場風化之 PAEs 以 BBP 最容易回收，以總去除率而言，乳化液與釋氧劑添加之工程干預仍是較佳之方案，但在 DEHP 為主要污染物且為風化型態時應謹慎使用；添加污染物組別與背景濃度組別在污染物移除速率有相當大之差異，與文獻中所載之半生期比較顯示，二仁溪底泥中微生物降解能力相對較高；但若未進行積極整治與源頭管理，PAEs 塑化劑在二仁溪底泥中濃度可能會繼續升高。表面增強拉曼光譜之氧化鐵奈米顆粒已改質完成，微流體生物晶片也已經完成初步之晶片組裝與微通道內直接合成奈米銀顆粒，針對 DEHP 之偵測初步已經可以偵測到 1.0 mg/L 之濃度，但再現性不高。經改用奈米金薄膜之方式進行 SERS 檢測後，靈敏性與專一性經過 40 樣品測試後均可達 100%，方法偵測極限為 6.67 mg/L，若以萃取液進行檢測，理論上應可達到 0.67 mg/kg 之法偵測極限。

5.6. 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，整理出立即及中長期建議事項說明如表 18 及 19 所示。

表 18 立即可行建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1.	經濟部水利署目前已經開始進行底泥檢測示範計畫，因應未來環資部即將成立，原規範之目的事業主管機關成為環資部之一部份，如何避免球員兼裁判，恐須及早規劃因應之道。
2.	針對底泥污染之 potential responsible parties 之責任分擔制度 (responsibility allocation) 與科學基礎研究宜盡早建立，包括數值分析能力 (numerical modeling)、地質統計與污染物降解與分布模式 (如 polytopic vector analysis) 一併建立。建議環保署法務部門亦應介入共同建立法規制度。
3.	建議針對 site specific conceptual model 建立規則及早引進歐美先進制度並參酌本土情況進行修正，建立本土化與亞洲化之指導方針。
4.	最近國際間似乎針對以活性碳作為底泥中有害之有機污染物強吸附劑固著於底泥中之研究方向頗受重視，但此種研究方法畢竟為圍堵之方式而非疏通之方式，污染物只是暫時半固定或是穩定化或是降低其生物可及性，但其質量並未減少；降低生物可及性之負面效應為污染物更不容易為微生物所接觸而分解，在特定污染事件發生時有可能重新釋出於環境中，如大量有機溶劑洩漏或是界面活性劑洩漏等。
5.	本計畫所研發之技術可應用於其他較高 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，如戴奧辛等。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，故若能與目前發展之拉曼光譜檢測技術結合，將可作為相輔相成之技術。

表 19 中長程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1.	建議針對我國灌溉溝渠、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。

（空白頁）

參考文獻

1. 田倩蓉; 李俊璋; 孫逸民 98—99 年毒性化學物質環境流布背景調查計畫期末報告; EPA-98-J104-02-205; 國立成功大學: 2009.11.25, 2009; p 250.
2. Staples, C. A.; Dome, P. B.; Klecka, G. M.; Oblock, S. T.; Harris, L. R., A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* 1998, 36 (10), 2149-2173.
3. (a) Lu, J.-Y., Plasticizer event in Taiwan. *Journal of the Formosan Medical Association* 2011, 110 (9), 553-554; (b) Yen, T.-H.; Lin-Tan, D.-T.; Lin, J.-L., Food safety involving ingestion of foods and beverages prepared with phthalate-plasticizer-containing clouding agents. *Journal of the Formosan Medical Association* 2011, 110 (11), 671-684; (c) Yang, J.; Hauser, R.; Goldman, R. H., Taiwan food scandal: The illegal use of phthalates as a clouding agent and their contribution to maternal exposure. *Food and Chemical Toxicology* 2013, 58 (0), 362-368.
4. 李俊璋 環境健康風險評估、管理及溝通計畫; 國立成功大學: 台北市, 台灣, 2010.
5. Cousins, I.; Mackay, D.; Parkerton, T., Physical-Chemical Properties and Evaluative Fate Modelling of Phthalate Esters. In *Series Anthropogenic Compounds*, Staples, C., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2003; Vol. 3Q, pp 57-84.
6. Cahill, T. M.; Cousins, I.; Mackay, D., Development and application of a generalized physiologically based pharmacokinetic model for multiple environmental contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2003, 22 (1), 26-34.
7. Kwon, T.-S.; Yang, J.-S.; Baek, K.; Lee, J.-Y.; Yang, J.-W., Silicone emulsion-enhanced recovery of chlorinated solvents: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 2006, 136 (3), 610-617.
8. Kanaly, R. A.; Bartha, R., Cometabolic mineralization of benzo[a]pyrene caused by hydrocarbon additions to soil. *Environmental toxicology and chemistry* 1999, 18 (10), 2186-2190.
9. Raman, C. V.; Krishnan, K. S., A new class of spectra due to secondary radiation. Part I. Indian Association for the Cultivation of Science: 1928.
10. Halvorson, R. A.; Vikesland, P. J., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) for Environmental Analyses. *Environmental Science & Technology* 2010, 44 (20), 7749-7755.
11. Moskovits, M., Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief perspective. In *Surface-Enhanced Raman Scattering*, Kneipp, K.; Moskovits, M.; Kneipp, H., Eds. Springer: Berlin, Germany, 2006; pp 1-17.
12. Pelletier, M. J., *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Blackwell Science: Malden, MA, 1999.
13. Hao, E.; Schatz, G. C., Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *Journal of Chemical Physics* 2004, 120 (1), 357-366.
14. Lai, Y.; Pan, W.; Ni, S.; Zhang, D.; Zhan, J., Theoretical evaluation of the configurations and Raman spectra of 209 polychlorinated biphenyl congeners. *Chemosphere* 2011, 85 (3), 412-417.
15. Gao, R.; Choi, N.; Chang, S.-I.; Kang, S. H.; Song, J. M.; Cho, S. I.; Lim, D. W.; Choo, J., Highly sensitive trace analysis of paraquat using a surface-enhanced

- Raman scattering microdroplet sensor. *Analytica Chimica Acta* 2010, 681 (1–2), 87-91.
16. Jun, B.-H.; Noh, M. S.; Kim, J.; Kim, G.; Kang, H.; Kim, M.-S.; Seo, Y.-T.; Baek, J.; Kim, J.-H.; Park, J.; Kim, S.; Kim, Y.-K.; Hyeon, T.; Cho, M.-H.; Jeong, D. H.; Lee, Y.-S., Multifunctional Silver-Embedded Magnetic Nanoparticles as SERS Nanoprobes and Their Applications. *Small* 2010, 6 (1), 119-125.
 17. Chang, S. C.; Adriaens, P., Nano-immunodetection and quantification of mycobacteria in metalworking fluids. *Environmental Engineering Science* 2007, 24 (1), 58-72.
 18. Chang, S.-C.; Yang, T. J.; Cheng, C.-J. In *FlowOmic, a high throughput microbial identification and quantification - generation of microdroplet.*, The 21st Annual Symposium of Yunlin, Taiwan, Nov 6-7, ; Chinese Institute of Environmental Engineering: Yunlin, Taiwan, 2009.
 19. 余光昌; 凌慧紋 生物淋溶處理河川底泥時 PAH 之釋出; 嘉南藥理科技大學: 台南, 台灣, 2004.
 20. 王一雄 台灣河川底泥中多氯聯苯汙染變遷之研究; 國立台灣大學: 台北, 台灣, 2000.
 21. 潘復華 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; 行政院環境保護署環境檢驗所: 中壢, 台灣, 2002.
 22. 凌慧紋. 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. 碩士論文, 嘉南藥理科技大學, 台南, 台灣, 2004.
 23. 何先聰 二仁溪各河段底泥污染質與底棲生物之相關研究; 嘉南藥理科技大學: 台南, 台灣, 1992.
 24. Borja, J.; Taleon, D. M.; Aurensenia, J.; Gallardo, S., Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry* 2005, 40 (6), 1999-2013.
 25. Bizzari, S. N.; Blagoev, M.; Kishi, A., Plasticizers. In *Chemical Economics Handbook*, SRI Consulting: Menlo Park, CA, 2007; p 148. Online edition.
 26. 田倩蓉 *The Establishment of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals*; EPA-97-J103-02-204; Environmental Protection Agency, Republic of China: Taipei, 2008/12/31, 2008.
 27. Nyquist, R. A., Raman Group Frequency Correlations: Phthalate Esters. *Appl. Spectrosc.* 1972, 26 (1), 81-85.
 28. Wittassek, M.; Koch, H. M.; Angerer, J.; Brüning, T., Assessing exposure to phthalates – The human biomonitoring approach. *Molecular Nutrition & Food Research* 2011, 55 (1), 7-31.
 29. Martino-Andrade, A. J.; Chahoud, I., Reproductive toxicity of phthalate esters. *Molecular Nutrition & Food Research* 2010, 54 (1), 148-157.
 30. (a) Mahood, I. K.; McKinnell, C.; Walker, M.; Hallmark, N.; Scott, H.; Fisher, J. S.; Rivas, A. N. A.; Hartung, S.; Ivell, R.; Mason, J. I.; Sharpe, R. M., Cellular origins of testicular dysgenesis in rats exposed in utero to di(n-butyl) phthalate. *International Journal of Andrology* 2006, 29 (1), 148-154; (b) Sharpe, R. M., Hormones and testis development and the possible adverse effects of environmental chemicals. *Toxicology Letters* 2001, 120 (1–3), 221-232.
 31. Davis, B. J.; Maronpot, R. R.; Heindel, J. J., Di-(2-ethylhexyl) Phthalate Suppresses Estradiol and Ovulation in Cycling Rats. *Toxicology and Applied Pharmacology* 1994, 128 (2), 216-223.

32. (a) Lorz, P. M.; Towae, F. K.; Enke, W.; Jäckh, R.; Bhargava, N., Phthalic Acid and Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000; (b) Wolf, C.; Lambright, C.; Mann, P.; Price, M.; Cooper, R. L.; Ostby, J.; Gray, L. E., Administration of potentially antiandrogenic pesticides (procymidone, linuron, iprodione, chlozolate, p,p'-DDE, and ketoconazole) and toxic substances (dibutyl- and diethylhexyl phthalate, PCB 169, and ethane dimethane sulphonate) during sexual differentiation produces diverse profiles of reproductive malformations in the male rat. *Toxicology and Industrial Health* 1999, 15 (1-2), 94-118.
33. Tyl, R. W.; Price, C. J.; Marr, M. C.; Kimmel, C. A., Developmental toxicity evaluation of dietary di(2-ethylhexyl)phthalate in Fischer 344 rats and CD-1 mice. *Fundamental and Applied Toxicology* 1988, 10 (3), 395-412.
34. Huang, P.-C.; Kuo, P.-L.; Chou, Y.-Y.; Lin, S.-J.; Lee, C.-C., Association between prenatal exposure to phthalates and the health of newborns. *Environment International* 2009, 35 (1), 14-20.
35. (a) Wittassek, M.; Angerer, J.; Kolossa-Gehring, M.; Schäfer, S. D.; Klockenbusch, W.; Dobler, L.; Günsel, A. K.; Müller, A.; Wiesmüller, G. A., Fetal exposure to phthalates – a pilot study. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 2009, 212 (5), 492-498; (b) Calafat, A. M.; Brock, J. W.; Silva, M. J.; Gray Jr, L. E.; Reidy, J. A.; Barr, D. B.; Needham, L. L., Urinary and amniotic fluid levels of phthalate monoesters in rats after the oral administration of di(2-ethylhexyl) phthalate and di-n-butyl phthalate. *Toxicology* 2006, 217 (1), 22-30.
36. Latini, G.; Del Vecchio, A.; Massaro, M.; Verrotti, A.; De Felice, C., Phthalate exposure and male infertility. *Toxicology* 2006, 226 (2-3), 90-98.
37. (a) Cho, W.-S.; Jeong, J.; Choi, M.; Park, S.; Han, B.; Son, W.-C., 26-Week carcinogenicity study of di-isodecyl phthalate by dietary administration to CB6F1-rasH2 transgenic mice. *Arch Toxicol* 2011, 85 (1), 59-66; (b) Santana, J.; Giraudi, C.; Marengo, E.; Robotti, E.; Pires, S.; Nunes, I.; Gaspar, E., Preliminary toxicological assessment of phthalate esters from drinking water consumed in Portugal. *Environ Sci Pollut Res* 2013, 1-11.
38. Singh, S.; Li, S. S.-L., Phthalates: Toxicogenomics and inferred human diseases. *Genomics* 2011, 97 (3), 148-157.
39. Peñalver, A.; Pocurull, E.; Borrull, F.; Marcé, R. M., Method based on solid-phase microextraction–high-performance liquid chromatography with UV and electrochemical detection to determine estrogenic compounds in water samples. *Journal of Chromatography A* 2002, 964 (1-2), 153-160.
40. Magdouli, S.; Daghrir, R.; Brar, S. K.; Drogué, P.; Tyagi, R. D., Di 2-ethylhexylphthalate in the aquatic and terrestrial environment: A critical review. *Journal of Environmental Management* 2013, 127 (0), 36-49.
41. Kickham, P.; Otton, S. V.; Moore, M. M.; Ikonou, M. G.; Gobas, F. A. P. C., Relationship between biodegradation and sorption of phthalate esters and their metabolites in natural sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2012, 31 (8), 1730-1737.
42. (a) Wolfe, N. L.; Burns, L. A.; Steen, W. C., Use of linear free energy relationships and an evaluative model to assess the fate and transport of phthalate esters in the aquatic environment. *Chemosphere* 1980, 9 (7-8), 393-402; (b) Howard, P. H.,

- Handbook of Environmental Degradation Rates*. Lewis Publishers Inc.: Chelsea, MI, 1991.
43. (a) Wolfe, N. L.; Steen, W. C.; Burns, L. A., Phthalate ester hydrolysis: Linear free energy relationships. *Chemosphere* 1980, 9 (7-8), 403-408; (b) Gledhill, W. E.; Kaley, R. G.; Adams, W. J.; Hicks, O.; Michael, P. R.; Saeger, V. W.; LeBlanc, G. A., An environmental safety assessment of butyl benzyl phthalate. *Environmental Science & Technology* 1980, 14 (3), 301-305.
 44. Ejlerstsson, J.; Svensson, B. *A review of the possible degradation of polyvinyl chloride (PVC) plastics and its components phthalic acid esters and vinyl chloride under anaerobic conditions prevailing in landfills*; Department of Water and Environmental Studies: Linköping University, Sweden, 1995; p 20.
 45. Yuan, S. Y.; Lin, Y. Y.; Chang, B. V., Biodegradation of phthalate esters in polluted soil by using organic amendment. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 2011, 46 (5), 419-425.
 46. Jianlong, W.; Lujun, C.; Hanchang, S.; Yi, Q., Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere* 2000, 41 (8), 1245-1248.
 47. Zeng, F.; Cui, K.; Li, X.; Fu, J.; Sheng, G., Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescences* FS1. *Process Biochemistry* 2004, 39 (9), 1125-1129.
 48. Amir, S.; Hafidi, M.; Merlina, G.; Hamdi, H.; Jouraiphy, A.; El Gharous, M.; Revel, J. C., Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and activated sludges. *Process Biochemistry* 2005, 40 (6), 2183-2190.
 49. Wang, J.; Liu, P.; Shi, H.; Qian, Y., Kinetics of phthalic acid ester degradation by acclimated activated sludge. *Process Biochemistry* 1997, 32 (7), 567-571.
 50. Xu, X.-R.; Li, H.-B.; Gu, J.-D., Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical di-n-butyl phthalate ester by *Pseudomonas fluorescens* B-1. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2005, 55 (1), 9-15.
 51. Oliver, R.; May, E.; Williams, J., Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms. *Science of The Total Environment* 2007, 372 (2-3), 605-614.
 52. Lee, S.-M.; Koo, B.-W.; Lee, S.-S.; Kim, M.-K.; Choi, D.-H.; Hong, E.-J.; Jeung, E.-B.; Choi, I.-G., Biodegradation of dibutylphthalate by white rot fungi and evaluation on its estrogenic activity. *Enzyme and Microbial Technology* 2004, 35 (5), 417-423.
 53. Ikononou, M. G.; Kelly, B. C.; Blair, J. D.; Gobas, F. A. P. C., An interlaboratory comparison study for the determination of dialkyl phthalate esters in environmental and biological samples. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2012, 31 (9), 1948-1956.
 54. 行政院環境保護署環境檢驗所，塑膠中鄰苯二甲酸酯類檢測方法—氣相層析質譜儀法。行政院環境保護署：中壢市，台灣，2011; Vol. NIEA T801.10B, pp 1-12.
 55. 行政院環境保護署環境檢驗所，毒性化學物質鄰苯二甲酸二丁酯及鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯檢測方法—氣相層析儀／火焰離子偵測器法。行政院環境保護署：中壢市，台灣，2006; Vol. NIEA T505.30B, pp 1-6.
 56. 陳東煌 奈米複合薄膜之製備與特性分析(二); 國立成功大學：台南市，2000.

57. 尤鎮芻. 結合混金多孔氧化矽材奈米微粒與拉曼光譜法於細菌指紋圖譜分析之研究. 成功大學, 2009.
58. 陳顯禎 利用奈米光電生醫感測與分子影像分析 WWOX/WOX1 之功能(1/3); 國立成功大學工程科學系: 台南市, 2008.
59. Luo, Z.; Fang, Y., Investigation of the mechanism of influence of colloidal gold/silver substrates in nonaqueous liquids on the surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) of fullerenes C60 (C70). *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 301 (1), 184-192.
60. Ko, H.; Chang, S.; Tsukruk, V. V., Porous Substrates for Label-Free Molecular Level Detection of Nonresonant Organic Molecules. *ACS Nano* 2008, 3 (1), 181-188.
61. Bell, S. E. J.; Sirimuthu, N. M. S., Quantitative surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews* 2008, 37 (5), 1012-1024.
62. Lee, D.; Lee, S.; Seong, G. H.; Choo, J.; Lee, E. K.; Gweon, D.-G.; Lee, S., Quantitative Analysis of Methyl Parathion Pesticides in a Polydimethylsiloxane Microfluidic Channel Using Confocal Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 2006, 60 (4), 373-377.
63. Pearman, W. F.; Angel, S. M.; Ferry, J. L.; Hall, S., Characterization of the Ag Mediated Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Saxitoxin. *Appl. Spectrosc.* 2008, 62 (7), 727-732.
64. Quang, L. X.; Lim, C.; Seong, G. H.; Choo, J.; Do, K. J.; Yoo, S.-K., A portable surface-enhanced Raman scattering sensor integrated with a lab-on-a-chip for field analysis. *Lab on a Chip* 2008, 8 (12), 2214-2219.
65. Rule, K. L.; Vikesland, P. J., Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy for the Rapid Detection of *Cryptosporidium parvum* and *Giardia lamblia*. *Environmental Science & Technology* 2009, 43 (4), 1147-1152.
66. An, Q.; Zhang, P.; Li, J.-M.; Ma, W.-F.; Guo, J.; Hu, J.; Wang, C.-C., Silver-coated magnetite-carbon core-shell microspheres as substrate-enhanced SERS probes for detection of trace persistent organic pollutants. *Nanoscale* 2012, 4 (16), 5210-5216.
67. Haeberle, S.; Zengerle, R.; Duccée, J., Centrifugal generation and manipulation of droplet emulsions. *Microfluid Nanofluid* 2006, 6, 776-781.
68. Jeong, W. J.; Kim, J. Y.; Choo, J.; Lee, E. K.; Han, C. S.; Beebe, D. J.; Seong, G. H.; Lee, S. H., Continuous fabrication of biocatalyst immobilized microparticles using photopolymerization and immiscible liquids in microfluidic systems. *Langmuir* 2005, 21 (9), 3738-3741.
69. Hsiung, S. K.; Chen, C. T.; Lee, G. B., Micro-droplet formation utilizing microfluidic flow focusing and controllable moving-wall chopping techniques. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2006, 16 (11), 2403-2410.
70. Huang, S. H.; Tan, W. H.; Tseng, F. G.; Takeuchi, S., A monolithically three-dimensional flow-focusing device for formation of single/double emulsions in closed/open microfluidic systems. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2006, 16 (11), 2336-2344.
71. Nisisako, T.; Torii, T.; Higuchi, T., Droplet formation in a microchannel network. *Lab on a Chip* 2002, 2 (1), 24-26.
72. Keng-Shiang, H.; Ming-Kai, L.; Chun-Han, W.; Yu-Tang, Y.; Yu-Cheng, L., Calcium alginate microcapsule generation on a microfluidic system fabricated

- using the optical disk process. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2007, 17 (8), 1428.
73. Khodaveisi, J.; Banejad, H.; Afkhami, A.; Olyaie, E.; Lashgari, S.; Dashti, R., Synthesis of calcium peroxide nanoparticles as an innovative reagent for in situ chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 2011, 192 (3), 1437-1440.
 74. Yuan, S. Y.; Liu, C.; Liao, C. S.; Chang, B. V., Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere* 2002, 49 (10), 1295-1299.
 75. Liang, D.-W.; Zhang, T.; Fang, H. P.; He, J., Phthalates biodegradation in the environment. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2008, 80 (2), 183-198.
 76. Wang, J.; Chen, L.; Shi, H.; Qian, Y., Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere* 2000, 41 (8), 1245-1248.
 77. Gavala, H. N.; Alatrste-Mondragon, F.; Iranpour, R.; Ahring, B. K., Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere* 2003, 52 (4), 673-682.
 78. Chang, B. V.; Liao, C. S.; Yuan, S. Y., Anaerobic degradation of diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, and di-(2-ethylhexyl) phthalate from river sediment in Taiwan. *Chemosphere* 2005, 58 (11), 1601-1607.
 79. Cheng, H.-F.; Kumar, M.; Lin, J.-G., Degradation kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and organic matter of sewage sludge during composting. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 154 (1-3), 55-62.
 80. Chang, B. V.; Wang, T. H.; Yuan, S. Y., Biodegradation of four phthalate esters in sludge. *Chemosphere* 2007, 69 (7), 1116-1123.

附 錄

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

(空白頁)

附錄一 二仁溪沿岸底泥中 6 種 PAEs 之檢測原始資料

採樣點		重量g	含水率	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
崇德橋	JH	5.02	31.8%	217.6	173.1	1498.6	72.7	24446.3	69.6
南雄橋	NS	5.09	30.7%	195.8	-	89.2	-	56.2	-
石安橋	SH	5.05	37.1%	328.8	-	817.8	-	149.4	-
二層行橋	ET	5.01	33.3%	211.1	231.8	47241.7	144.6	847.6	-
五空橋	FE	5.01	40.2%	744.7	186	885.8	195.2	13545.7	205.7
永寧橋	YN	5.1	41.1%	322.1	81.1	9805.4	-	499	-
南荳橋	NT	5.08	28.4%	257	203.8	20434.7	177.9	642.9	28.2
二仁溪橋	EJ	5.03	25.9%	507	140.4	922.8	78.2	26806.9	103
採樣點		DMP(ppm)	DEP(ppm)	DBP(ppm)	BBP(ppm)	DEHP(ppm)	DOP(ppm)	BB	回收率
崇德橋	JH	0.5	0.14	0.91	0.013	16.86	0.064	37011.9	93%
南雄橋	NS	<0.5	ND	0.054	ND	<0.2	ND	83370	208%
石安橋	SH	<0.5	ND	0.50	ND	<0.2	ND	126835.9	317%
二層行橋	ET	<0.5	0.21	28.8	0.026	0.11	ND	1149.7	3%
五空橋	FE	1.51	0.16	0.54	0.035	9.12	0.19	1031.1	3%
永寧橋	YN	<0.5	0.04	5.97	ND	<0.2	ND	2332.2	6%
南荳橋	NT	<0.5	0.18	12.4	0.032	<0.2	0.026	36868	92%
二仁溪橋	EJ	0.63	0.11	0.56	0.014	18.53	0.095	39698.7	99%
採樣點		DMP(mg/kg)	EP(mg/kg)	DBP(mg/kg)	BBP(mg/kg)	DEHP(mg/kg)	DOP(mg/kg)		
崇德橋	JH	ND	0.04	0.29	0.00	5.32	0.02		
南雄橋	NS	ND	ND	0.01	ND	ND	ND		
石安橋	SH	ND	ND	0.05	ND	ND	ND		
二層行橋	ET	ND	2.16	299.44	0.27	1.16	ND		
五空橋	FE	19.53	2.02	6.99	0.45	118.20	2.47		
永寧橋	YN	ND	0.23	34.10	ND	ND	ND		
南荳橋	NT	ND	0.05	3.71	0.01	ND	0.01		
二仁溪橋	EJ	0.17	0.03	0.15	0.00	5.01	0.03		

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

(空白頁)

附錄二 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（PAEs）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、BDE-209 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 BDE-209（ $y=133702x$, $R=0.997$ ）。
- (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、BDE-209 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。

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

（空白頁）

附錄三 本計畫發表於第十一屆環境保護與奈米科技學術研討會論文

(空白頁)

應用奈米銀與微流體晶片進行 PBDEs 之表面增強拉曼光譜快速檢測

張書奇¹、陳威捷¹與楊吉斯²

¹中興大學 環境工程學系 台中 台灣

²中興大學 化學系 台中 台灣

前言

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，多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 即為 POPs 之一種。以我國污染嚴重之二仁溪為例，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，實有整治之必要。本研究應用國際間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顆粒合成能力，開發即時高靈敏度之目標 BDE209 檢測技術。本研究成功整合微流體晶片製作、奈米銀合成與 SERS 訊號增強基材製備以及拉曼光譜訊號截取等技術，目前已經可以檢測到 0.09 ppm 之 BDE209。

研究方法

藥品 光阻 JSR THB 121N(JSR 株式会社)、顯影液 AZ 400K (Clariant K.K. Technical & Production Dept.)、硝酸銀 (J.T. Baker)、氨水 (Sigma-Aldrich)、氫氧化鈉 (ALDRICH)、丙酮 (Sigma-Aldrich)、異丙醇(J.T. Baker)、去離子水。

實驗儀器 超音波震盪機(2510R-MT)、旋轉塗佈機 (SCD-6000)、紅外線雙面對準曝光機 (OAI-500)、油式真空幫浦(GVD050A, ULVAC)、三維奈米拉曼螢光顯微鏡系統(Tokyo Instruments, INC.)、場發射電子掃描顯微鏡 (JEOL JSM-6700F)。

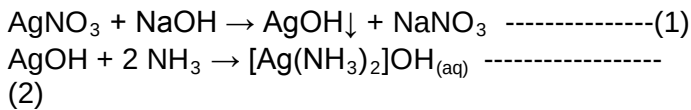
母模製作 微流體晶片之母模是以光微影製程進行，光微影為高科技產業中常見之製程，本實驗室以此製程於國立中興大學孟堯晶片中心 class 100 無塵室中之黃光室來進行微流體生物晶片母模之製作。光微影製程分為三大步驟：光阻塗佈、曝光、顯影；細節又可分為：去水烘烤、上光阻、光阻均勻塗佈、軟烤、曝光、曝光後烘烤、顯影、硬烤以及去光阻等，以下針對每一步驟進行說明。玻璃基板的清潔是製程中的首要步驟，玻璃基板表面的微塵粒子、殘留油脂及有機物等污染物可能對之後的製程產生影響，包括了光阻塗佈的平坦度、光阻附著於基板上之能力、晶片的良率等，因此，確實的

清潔玻璃基板表面是極為重要的步驟，清洗方法件數如下。先以高壓氮氣將玻璃基板表面之微小顆粒初步去除，再將玻璃基板浸泡於已加入去離子水之清洗盒中，以超音波清洗 5 分鐘；將去離子水清洗過之基板浸泡在已加入 1.0 M 氫氧化鈉溶液之清洗盒中，以超音波清洗去除玻璃基板上之油脂；之後將基板浸泡在已加入丙酮溶液之清洗盒中，以超音波再次清洗後再將玻璃基板浸泡在已加入異丙醇溶液之清洗盒中，同樣以超音波清洗，最後以去離子水淋洗後，再用高壓氮氣去除玻片表面水滴並將玻片置於加熱平台上進行烘乾，待冷卻後收至盒內，即完成玻璃基板清洗步驟。將玻璃基板放置於於光阻塗佈機 (SCD-6000, 詠欣儀器, 台灣) 上以幫浦抽真空，使玻璃基板固定，在玻璃基板上倒上直徑負光阻劑，並去除光阻內氣泡，利用離心力原理，\進行兩階段進行塗佈，第一階段慢速旋轉使光阻覆蓋整個玻璃基板，第二階段利用轉速控制光阻厚度，使光阻劑達到均勻塗佈之效果。隨後進行軟烤，去除光阻內大部份溶劑，使其轉為固態，即完成光阻塗佈。光阻塗佈完成後，將玻璃基板置於紅外線雙面對準曝光機 (OAI-500)，利用光學投影將光罩上的圖樣轉移至均勻塗佈之光阻上，使光罩可透光區域下之光阻結構因受 UV 光的影響而改變。依照結構改變的不同，可將光阻分為正光阻與負光阻二種。負光阻受到 UV 光照射的部分其結構會加強，不會在顯影步驟時被去除，故經顯影步驟後能會保留在基板表面；反之為正光阻，本研究母模製作採用負光阻 (JSR THB-121N) 製作。完成曝光後，將玻璃基板與光阻浸泡於顯影液 (AD-TMAH 0.5)，將未受 UV 光影響之負光阻去除。最後透過硬烤之步驟，將光阻內殘餘之溶劑去除並減少小孔洞的發生及增加光阻平坦度並增強結構，同時可加強光阻與玻璃基板的附著力。

微流體晶片製作 軟微影製程減述如下，疏水性矽膠-聚二甲基矽氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 為本研究製作晶片之材料，PDMS 為一聚矽氧烷類高分子聚合物，其為透明無色之可塑性材料，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°。本實驗利用單層負光阻之母模翻模得到微流道結構，藉以完成微流體生物晶片，翻模材料為 PDMS，PDMS 的製備是利用主劑 A 劑 (Base) 及固化劑 B 劑 (curing agent,) 以 9:1 (w/w) 比例充分混合後 (攪拌至呈乳白色或佈滿氣泡)，A 劑中含有 Pt 催化劑使 Silicon hydride 與乙烯的雙鍵交聯⁽¹⁾，之後將其放入真空乾燥鍋內以回轉式真空幫浦 (GVD050A, 乾曜科技公司, 台灣) 抽真空，以除去稠狀 PDMS 液

體在混合攪拌時所產生之氣泡，最後，將 PDMS 澆注（casting）母模上，置於加熱平台（CO-PC600D, Corning, USA）上以 85°C 加熱 3.0 小時使之固化，待 PDMS 固化完成並冷卻後，將其由母模取下即可得到將母膜上突出之圖案轉移至 PDMS 成為凹入微流道結構之晶片。

銀粒生成 由於拉曼訊號過於微弱，故本研究將在微流體晶片之微流道上附著奈米銀顆粒，做成 SERS 基材，藉此讓拉曼訊號增強，使拉曼光譜儀能夠量測到更低濃度的目標污染物 BDE-209。在硝酸銀溶液中加入幾滴氫氧化鈉稀溶液，即可產生棕色的氧化銀沉澱。向溶液中滴加濃氨水，直至棕色沉澱剛好溶解。所得的溶液即為銀氨溶液，含 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3(\text{aq})$ 。



加氫氧化鈉時，會產生氫氧化銀白色沉澱，但是很不穩定，會馬上分解為褐色的氧化銀。此反應為銀化合物配成的溶液被還原為金屬銀的化學反應，由於生成的金屬銀附著在容器內壁上，光亮如鏡，故稱為銀鏡反應。

注入 BDE-209 樣品 以正己烷、正戊烷、甲醇、乙醇、丙酮、異丙醇等六種有機溶劑，分別加入 BDE-209 粉末藥品達飽和，進行稀釋 100 倍之後，以氣相層析儀量測濃度，選擇飽和濃度最高者為最佳溶劑，繼續進行實驗，故本實驗採用乙醇為樣品之溶劑。由於以乙醇當溶劑時，氣相層析儀測量出的飽和濃度值為 16.0 ppm，故決定配製濃度為 8.0 ppm 的樣品將進行方法偵測極限的試驗，以確定此方法可偵測的濃度值具有再現性。將配製完成的 BDE-209 樣品以針筒從入口端注入附有銀粒的微流道，並將微流道之另一端接上抽氣幫浦，讓樣品順利流過通道，持續 30 分鐘，且須處於避光環境下。

結果與討論

量測製作完成的微流體晶片大小，以決定壓克力板的切割大小與形狀。兩塊壓克力板切割設計為對角線 9 cm × 13 cm 之菱形。使用電鑽在其中一塊接近四個角的位置鑽洞。準備好四組螺絲，每組含墊片 2 個、螺絲及螺絲帽各一個。將兩塊壓克力板、微流體晶片，用 4 組螺絲組合起來。如圖 1 所示。



圖 1. 微流體成品

常見的銀鏡反應是銀氨溶液（銀氨錯合物），或稱多倫試劑，被醛類化合物還原成銀，而醛被氧化為羧酸根離子的反應。向配製好的銀氨溶液中加入數滴的醛，接著進行加熱，約一分鐘後就可以看到，玻璃容器內壁上附著了一層光亮如鏡的銀，實作結果如圖 2 所示。



圖 2. 燒杯內銀鏡反應結果

以針筒將製備完成的銀氨溶液注入流道之入口端，再將另一端接上抽氣幫浦，使溶液順利進入流道。再將甲醛注入流道內，銀鏡反應將立即發生，此時須立刻啟動抽氣幫浦，將正在反應的部分帶動至整個流道。將反應完成的流道用去離子水沖洗，以帶走銀鏡反應進行後流道內多餘的反應物及產物，並確定微流道是否因為附著銀粒產生堵塞現象。沖洗時間約 20 分鐘，使用的去離子水需以濾膜過濾。完成後之微流體內通道以 SEM 圖觀察銀顆粒大小，結果如圖 3 所示。

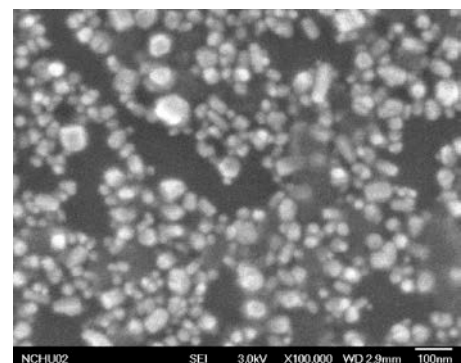


圖 3. 微流道表面奈米銀之 SEM 圖

將方法偵測極限所需的 7 條光譜圖取平均值之後，與 BDE-209 粉末藥品(純度 99%)之光譜圖做比對，如圖 4 所示。在波數 1170 cm^{-1} 至 1250 cm^{-1} 的範圍內，為醚鍵之官能基位置⁽¹⁾；而在波數 1514 cm^{-1} 的地方為苯環的官能基位置。圖中顯示，在純 BDE-209 粉末藥品的光譜圖中的醚鍵之波峰與苯環之波峰，對應到自行配製的 BDE-209 樣品的光譜圖時，還是能夠看到波峰，但由於含有 SERS 訊號增強時使用之基材，使樣品中的官能基種類增加，且由於銀粒對於不同官能基產生的訊號增強幅度並不一致，使得樣品之 SERS 訊號被增強後之光譜圖上的波峰會較多且較雜亂。目前已經可以偵測達 0.09 ppm 之 BDE209，且其檢量線之 $R^2 > 0.99$ ，檢量線濃度範圍介於 0.09-90 ppm。

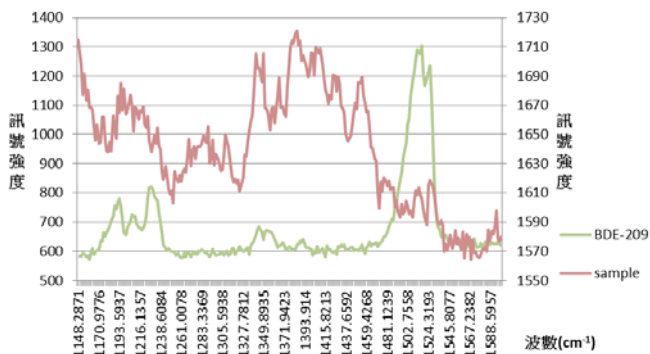


圖 4.純藥品與樣品之光譜圖

結論

本研究製備出一種能夠增強 SERS 訊號，同時可吸附親油性污染物 BDE-209 之基材，由實驗結果可看出雖然增強後的 SERS 光譜圖較為雜亂，但與純藥品之光譜圖仍可對應出 BDE-209 官能基之波峰，對於後續以 PDMS 為材料製備 SERS 基材來量測疏水性物質之拉曼光譜圖的實驗，有了初步的研究成果。

誌謝

感謝行政院環境保護署「102 年度土壤及地下水污染整治基金補(捐)助技術開發及模場試驗專案工作」之經費補助，使得本研究得以順利進行。

參考文獻

1. George S. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies ; John Wiley & Sons Ltd,2004; Chapter 10, pp 133.

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

（空白頁）

附錄四 本計畫擬發表於 **2014** 環境工程年會論文兩篇

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

（空白頁）

以表面增強拉曼光譜進行鄰苯二甲酸酯類之快速檢測

張書奇，中興大學環境工程學系副教授
陳冠宇，中興大學環境工程學系碩士班研究生

摘要

生活中使用許多不同種類的塑膠產品，其中鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters, PAEs)作為塑膠之增塑劑使用，可增加塑膠產品之彈性、透明度、耐用性等，由於塑膠產品普遍使用在各種用途上，因此普遍存在於環境之中，且因具有低蒸氣壓與高 K_{ow} 之特性，使其容易蓄積在土壤及河川底泥中，並透過食物鏈之循環傳遞回人體及各生態圈物種中。目前底泥中 PAEs 之檢測，需經由現地採樣後，將樣品保存於低溫環境下，在進行樣品之前處理，其前處理步驟包含萃取、濃縮、淨化等，才可進行分析，過程耗時且耗費大量人力，一批樣品需經三至四個工作天之前處理，因此於底泥檢測時無法進行大量採樣分析，往往導致分析的樣品過少而不易即時了解污染現況。因此，本研究採用一種非破壞性的表面增強拉曼光(surface-enhanced Raman scattering, SERS)進行底泥中污染物之快速檢測，拉曼散射(Raman scattering)為非彈性散射之一種，係利用污染物與表面基質特性相互作用達到增強拉曼散射之基度，以偵測分子的官能基並分析化合物分子結構，並以已知污染物濃度於自組裝金薄膜上進行表面增強拉曼光譜偵測。本研究以矽基板作為基材，並以高分子化合物植接奈米金與奈米銀於矽基板表面，並利用其鋪排均勻之特性，以 R6G 指標分子進行基材穩定性的測量，目前最低可偵測到 $10^{-7}M$ ，並應用於訊號之量測，且已完成已知濃度樣品之分析的測試。

關鍵字：表面增強拉曼散射、鄰苯二甲酸酯、奈米金、奈米銀、自組裝薄膜

一、前言

鄰苯二甲酸酯 (Phthalate Esters, PAEs)，又稱酞酸酯，縮寫 PAEs，用途廣泛且產量大，已在各大領域中使用廣泛，如塑膠材料的合成中做為增塑劑之使用，可以增加產品的可塑性和柔韌性，由於人們當今的日常生活中普遍使用塑膠材料，使得這類的污染物普遍存在環境及生態系統之中，如透過食物鏈中的食物進入人體，或經由水和空氣之途徑。其中根據世界衛生組織估計 PAEs 年產量中，其中 DEHP 佔 50%，因此由於廣泛的使用使得 PAEs 散佈於自然界中。

PAEs 之毒性具有雌性激素之毒性，為干擾人體中之內分泌，影響人體身體健康，如導致女性兒童早熟、生殖能力損害、引發畸胎性及引發腫瘤等，由於此類污染會會經由生物體內引發濃縮的現象，多種分泌干擾物質會產生相加或協同的情況，導致人體在內分泌系統上產生異常有增強的效果。

我國公告 PAEs 之污染物中，近年將 PAEs 之化合物由第四類改列為第一或二類毒性化學物管理並增列其他 PAEs，如鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)從第四類改列為第一類、第二類毒性化學物質管理；鄰苯二甲酸二甲酯(DMP)從第四類改列為第一類毒性化學物質管理等。目前底泥中 PAEs 的檢測方法有氣相層析儀連接電子捕捉偵測器 (gas chromatography with electron capture detector, GC ECD) 或連接高解析質譜儀 (high resolution mass spectrometry, HRMS) 等方法，分析樣品須經由萃取、濃縮、淨化等步驟的前處理程序，單一樣品至少需要 2~3 天的前處理時間及檢測效率，進而限制能夠處理的樣品數目；且因檢測數據因底泥之非均質性而變異甚大，導致不確定性 (uncertainty) 相對較高。因目前檢測分析技術難以迅速掌控 PAEs 污染情況，故發展更加方便快速且敏感度高的檢測技術就十分重要。

拉曼光譜 (Raman scattering)，為印度物理學家拉曼 (C.V. Raman) 所發現的非彈性散射光，當光子與化合物分子碰撞而產生不同頻率的散射光子，其所生成的光子能量稱為拉曼光譜 (Raman spectrum)，可用來分析化合物分子的結構，判斷官能基的位置及化學鍵的類型。但其強度十分微弱，因此不易被偵測。但現在已能利用金或銀等具有電漿子性 (plasmonic) 的奈米顆粒做為增強拉曼光譜的基材並搭配不同的雷射光，可將散射光的訊號增強 10^{14} 倍，使得拉曼光譜用於微量物質檢測的研究有跳躍性的進步。進行 SERS 分析時，待測物必須能吸附或鍵結於基材或是非常接近基材表面，SERS 才有較佳的偵測效果。但環境中許多的有害化學物質對於金或銀的表面缺乏良好的親和性。許多研究將金屬奈米顆粒加以修飾，或是合成奈米複合材料，使得待測物能靠近於 SERS 基質表面。有研究將銀表面以官能化的方式改植硫醇基物質 (thiol)，使其能吸附多環芳香烴，並且測得良好的拉曼光譜訊號。

進行拉曼光譜檢測十分簡易，不需花費長久時間、龐大人力及物力，且相較於 GC 或高效能液態層析儀 (high performance liquid chromatography, HPLC) 等分析方式，進行 SERS 分析的樣品無需複雜前處理，且僅需少量樣品即可進行檢測，甚至有可能發展為可攜式裝置。SERS 也能同時偵測多種不同特性、分子量的污染物，甚至是結構相似的有機物或是菌株，SERS 皆可偵測其中細微的變化，這是許多現有的偵測技術無法達到的。而現今尚未有文獻針對底泥中 PAEs 進行完整研究，故本研究將以檢測底泥中 PAEs 為研究對象，並使用自組裝於矽基板的奈米金與奈米銀，探討以 SERS 進行快速檢測之可行性。

二、研究步驟與方法

1. 材料：所研究所使用之化學物質為羅丹明 6G (Rhodamine 6G, Cat #989388, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)；鄰苯二甲酸酯(Bis(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP, CAT #117-81-7)；四氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CAT#16903-35-8, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)；3-氨基丙基三甲氧基矽烷(3-aminopropyltriethoxysilane, APTMS, 66563 CAT#919-30-2 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)；硝酸銀(AgNO_3 , CAT#209139, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)；乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, #9229-03, J.T.Baker, Center Valley, PA, U.S.A.)。

2. SERS 基材的製備:

(a) 奈米銀膠體

以 Lee - Meisel 法進行合成 NaBH_4 還原法製備銀膠體:1% 檸檬酸鹽 20mL 和去離子水 75mL 加熱 15min, 並以 1% AgNO_3 1.7mL 加入 0.1% NaBH_4 2mL, 並煮沸大約 1 小時, 使其分解多餘的 NaBH_4 , 並於冷卻時加入以 1% PVP 溶液 10mL, 再定容至 100mL。並保存於攝氏 4 度, 防止團聚沉澱。欲使用時以乙醇與銀膠體(1:1 v/v 混合), 使用離心機 5000rpm 用以清洗奈米銀, 以去除 PVP 分子。

(b) 奈米金膠體

取四氯金酸 120mg 溶解於去離子水 250mL 加熱沸騰, 加入 1% 檸檬酸鹽 25mL, 使膠體顏色由黃色轉為酒紅色, 將膠體放置冷卻至室溫, 並保存於攝氏 4 度, 防止團聚沉澱。

(c) 矽基板製備

裁切約 1 cm^2 之矽基板, 並以 RCA clean 法清洗, 以去除矽基板表面之有機及無機物質, 完成清洗後, 再以去離子水已超音波震洗 20 分鐘 5 次, 並以高分子材料 10% APTM 浸泡矽基板 8 小時, 並以去離子水超音波震洗 20 分備用。將附有高分子材料之矽基板, 與奈米金銀以(1:1 v/v)混合, 使用離心機 12000rpm 幫助奈米金銀直接於矽基板表面, 再以去離子水沖洗矽基板, 可保存於去離子水中, 使用前以氮氣槍吹乾。

3. 分析儀器: 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, 簡稱 SEM); 三次元奈米級拉曼磷光共軛雷射顯微光度計, 使用雷射激發光源為 633 nm, 雷射強度為 0.004 mW 之能量, 積分時間 30 秒。

4. SERS 分析方法 :

(a) 基材 SERS 特性測試:選用 R6G 作為指標分子。R6G 為一拉曼活性物質, 受雷射光照射時, 容易產生拉曼散射, 可利用此測試 SERS 基質的增強效果。配製濃度為 10^{-4} M — 10^{-7} M 的 R6G 溶液, 將取 20 μL 之 R6G 溶液滴在基材表面, 並待其自然乾燥後, 於隔日量測 R6G 拉曼光譜訊號, 鑑定矽基板材料是否具有 SERS 特性。

(b) 定性鄰苯二甲酸酯標準品資料建立: 建立 DBP、DMP、DEHP、DEP、DOP 純液體的拉曼光譜, 用以建立定性時的光譜圖庫, 以區分 PAEs 的不同官能基光譜位置, 於未來使用於底泥樣品時, 能提供資訊用以確認鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的定量判讀。

(c) 以不同濃度的鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯進行定量分析: 配製不同濃度的鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯, 以配製已知濃度分別為 50、10、5、1、0.5 mg/L; 將製備完成之 SERS 增強矽基板滴上污染物, 分析不同濃度下, 拉曼光譜訊號之差異。

三、 結果與討論

1. SERS 用之基材製備

圖 1 為 SEM 觀測之結果，圖(a)為自組裝薄膜表面以一萬倍量測，可得一均勻的薄膜，其奈米顆粒粒徑約 50 nm~70 nm，部分分佈不均的區域，推論為膠體溶液濃度不足及電性分佈不良所導致。圖(b)為純金膠體下製備奈米金薄膜，圖(c)與圖(d)薄膜以五萬倍及十萬倍下所量測

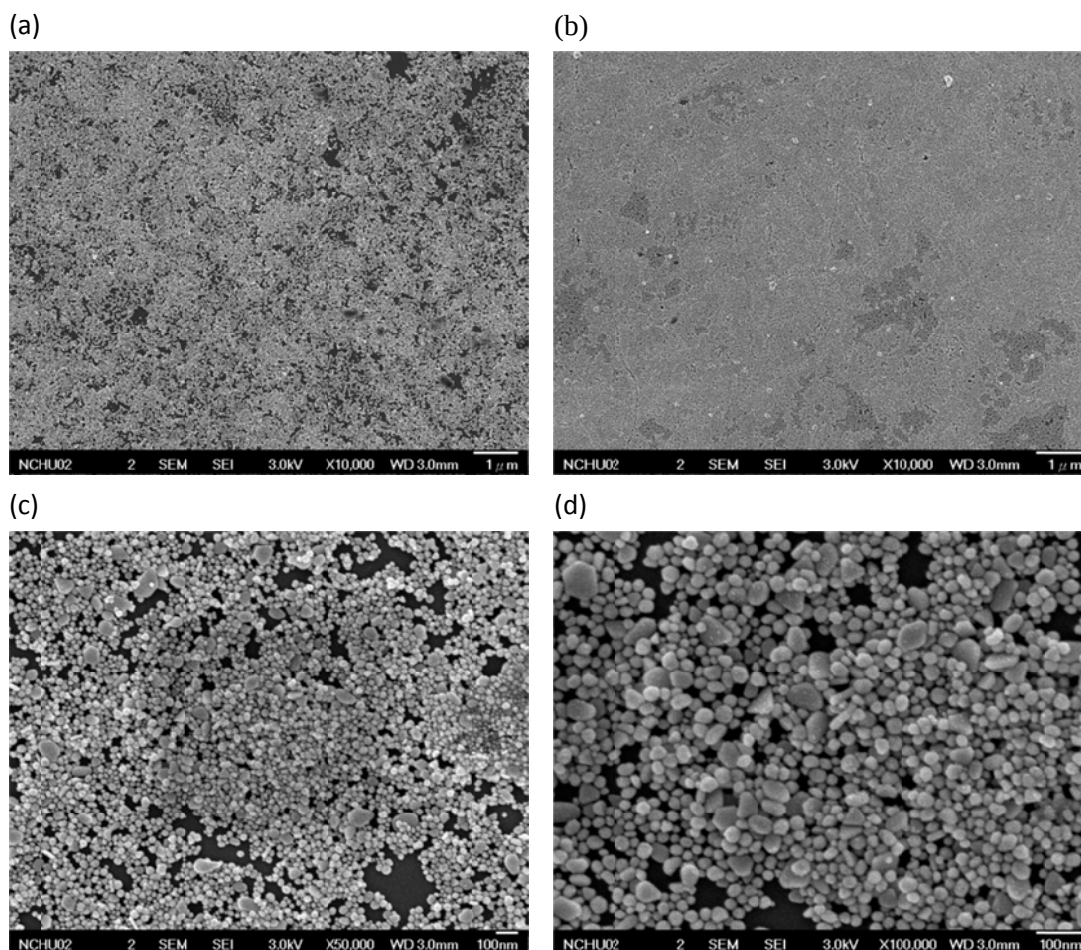


圖 1 SEM 量測奈米銀金顆粒自組裝於矽基板(a)、金銀膠體 v/v 1:1 混合(b)、金膠體放大 10,000 倍(c)以及 100,000 倍(d)之影像

2. 表面增強拉曼光譜(SERS)分析結果

為了確認矽基材本身在 SERS 檢測時是否存在一特定訊號，因此在進行 PAEs 樣品量測前須先進行基材背景訊號量測，以確認製程中是否存在污染或是否為基材本身訊號，其中波數 520.4 cm^{-1} 為矽基板本身訊號，其餘均為奈米金與奈米銀所產生之背景訊號。

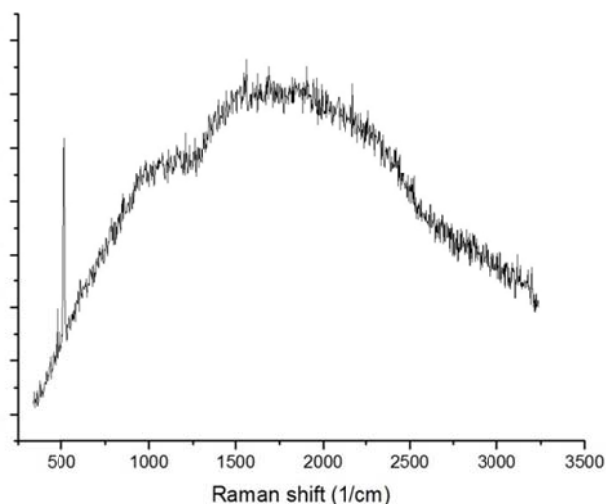


圖 2 奈米金與奈米銀所自組裝之薄層所產生的斜背景雜訊

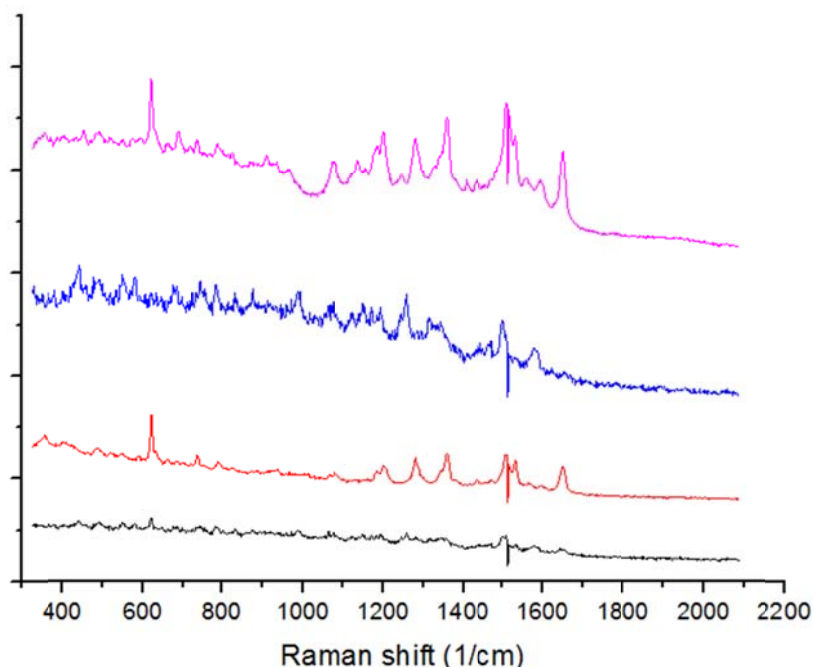


圖 3 金銀薄膜以 R6G 濃度 10^{-4}M ~ 10^{-7}M (由上而下)

在進行真實樣品測試前，通常會先進行 Rhodamin 6G (R6G) 之測試，圖 3 為以 R6G 做表面增強程度測試，測試濃度為 10^{-4}M ~ 10^{-7}M ，藉由待測分子 R6G 與金屬奈米粒子表面的物理化學特性，測試其增強的效果，得到薄膜基材於 10^{-7}M 時增強效果即不甚顯著。可能是由於奈米金與奈米銀顆粒鋪排並非完全均勻，導致訊號偵測值經過平均後即不顯著。但是可肯定確認，此奈米金與奈米銀顆粒所結合之基材能有效地偵測到 $1.0 \times 10^{-6}\text{M}$ 的 R6G

在進行實際底泥樣品測試之前，應針對各該 PAEs 純液體進行樣品測試，建立基本資料檔以利進行實際測試時之定性比對之用。以水鏡方式進行量測，區分 PAEs 的不同官能基光譜位置，五種 PAEs 之拉曼光譜圖譜如圖 4 所示。由圖 4 可見，五種 PAEs 之 SERS 圖譜相當近似。欲於未來使用於底泥環境樣品中時，

能提供資訊用以確認鄰苯二甲酸酯類的定性判讀，取用之特徵峰之波長為 PAEs 類共同擁有的，並選用八個波長做為定性之參考標準。

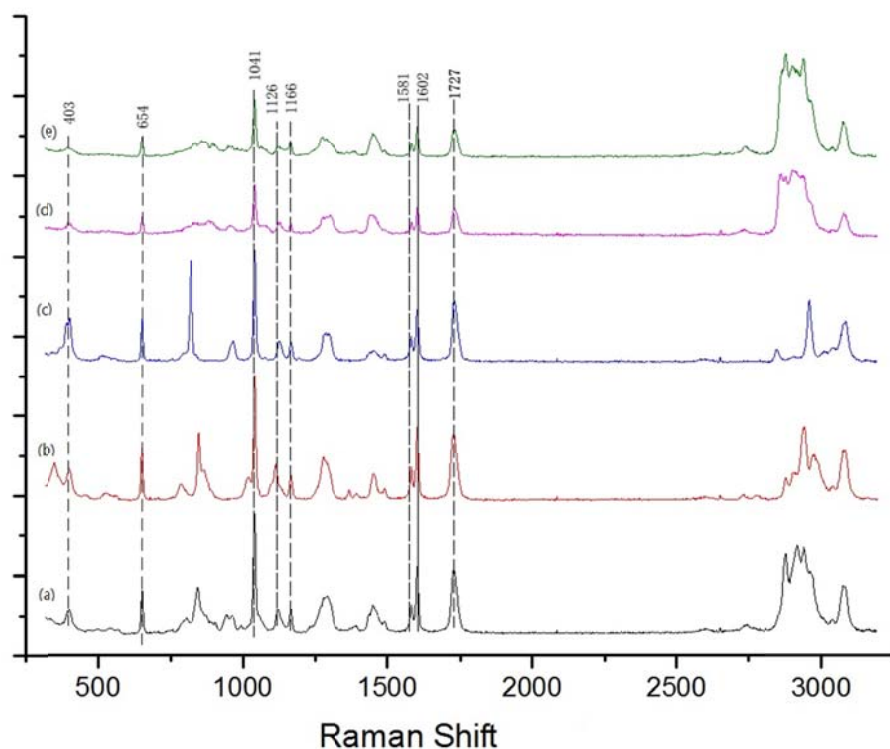


圖 4 五種純 PAEs 液滴之拉曼光譜:(a) 鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl Phthalate, DBP)、(b)鄰苯二甲酸二乙酯 (Diethyl Phthalate, DEP)、(c) 鄰苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl Phthalate, DMP)、(d) 鄰苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-octyl phthalate, DOP) (e) 鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di(2-ethylhexyl)Phthalate, DEHP)

於底泥樣品中常出現的 5 種純 PAEs 液滴 (DBP、DEP、DMP、DOP 及 DEHP) 的拉曼光譜，鄰苯二甲酸類物質所具有之共同的拉曼光譜特徵峰值，以推估如圖 4 所示，特徵峰波長 403、654、1041、1126、1166、1581、1602、1727 cm^{-1} 。

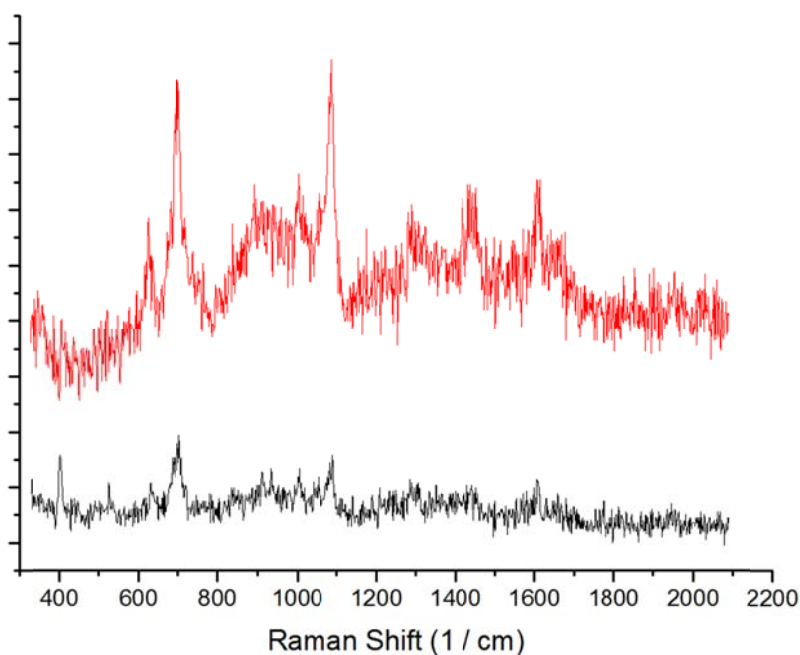


圖 6 一般拉曼光譜與表面增強拉曼光譜比較，上方為 10 ppm DMP 之 SERS 圖譜；下方為 1,000 ppm DMP 普通拉曼光譜圖

上圖 6 為一般拉曼光譜與表面增強拉曼光譜之比較，為了解增強效應對於量測訊號上之關係，可得於波長 654、1041、1581、1602 cm^{-1} 有顯著的增強效果，且濃度偵測可差異 100 倍，因此表面增強拉曼光譜能改善一般拉曼光譜訊號不顯著的問題。

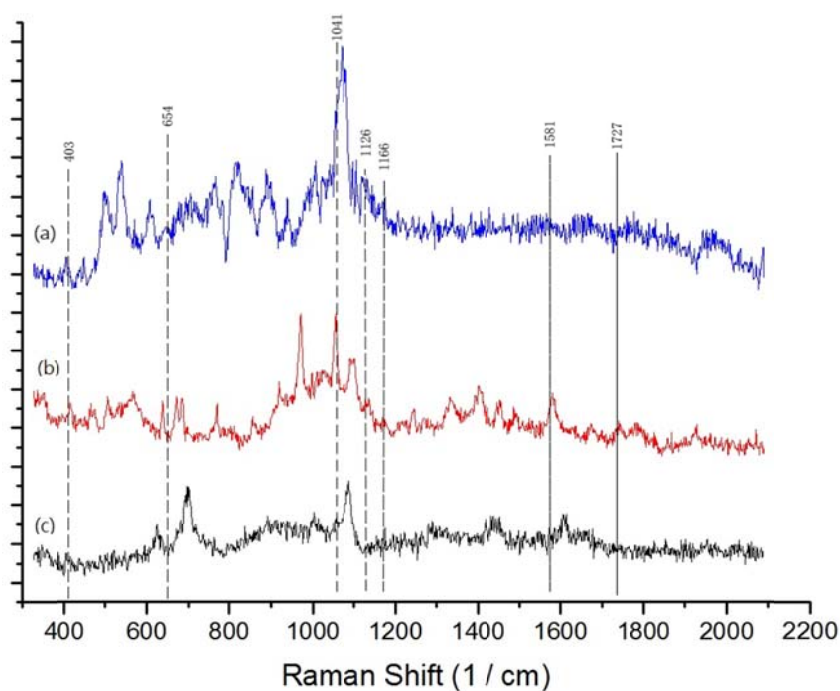


圖 7 三種 PAEs 之表面增強拉曼光譜: 10 ppm DBP (a) 、10 ppm DEHP(b) 及 10 ppm DMP(c)

圖 7 為濃度為 10 ppm 之 DMP DEHP DBP 之表面增強拉曼光譜，並做特徵峰波長之比對，做定性確認之 PAEs 於八個特徵峰波長，其他未選用之特徵峰並非為 PAEs 類之共有之特徵峰，以及部分峰值出現偏移的現象，推論可能為分子振動形式不同導致波峰位置出現偏移的情況。

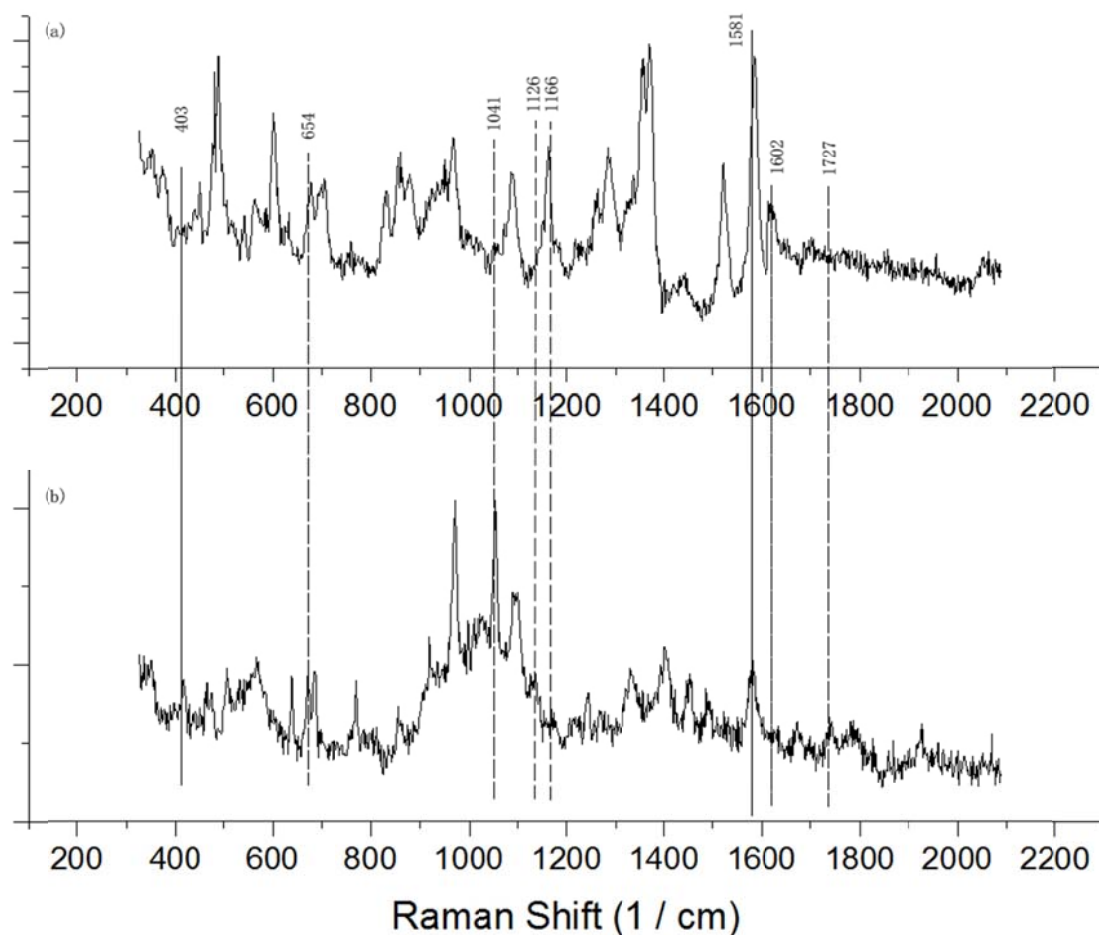


圖 8 PAEs, 表面增強拉曼光譜：混合 PAEs 10 ppm (a)、DEHP 10 ppm (b)

圖 8 可確認 PAEs 混合液 DMP、DBP 及 DEHP 均含有 PAEs 之特徵峰值，如特徵峰波長 403、654、1041、1126、1166、1581、1602、1727 cm^{-1} ，可以確認三種 PAEs 之濃度於 10 ppm 溶液時仍可檢測，因此表面增強拉曼光譜 SERS 技術可應用於快速之定性檢測。

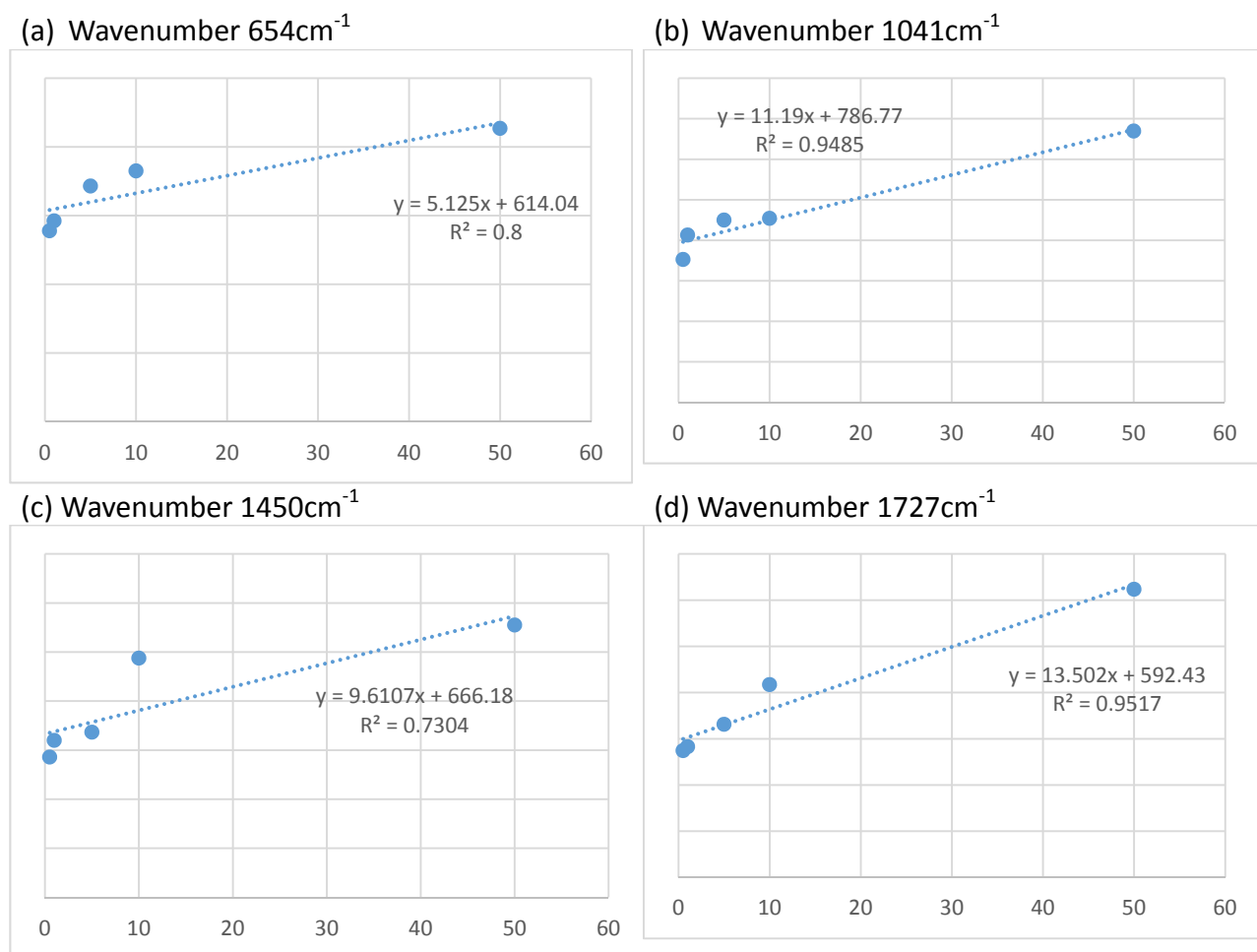


圖 9 DEHP 特徵峰之定量分析檢量線

其濃度分別為 50、10、5、1、0.5 mg/L，可以確認檢量線在波數的強度不太一致，為特徵峰出現偏移導致峰值強度的訊號降低，若以相關理論進行特徵峰偏移修正，仍有可進行快速檢測之可行性。

四、結論

本實驗以矽基板作為基底，並於上以高分子植接奈米金銀粒子，成功地製備具有薄膜狀之表面增強拉曼光譜效應的基材，以指標分子羅丹明 10^{-4}M ~ 10^{-7}M 可測試得具有 SERS 特性效應，可用以做為拉曼光譜的分析；PAEs 定性分析可以確認特徵峰波長，能有效的定性分析在濃度為 10 ppm；定量測試以鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的 SERS 分析，得其檢量線結果僅 R^2 值約 0.8 左右，結果不盡理想，因此若需應用表面增強拉曼光譜於定量分析，需先行克服 SERS 基材的增強效果，但由上述之結果可確認，此方法能有效快速的做定性分析。

未來相關研究，將朝 PAEs 之濃度 0.1ppm 快速定性檢測之研究，以符合國內相關法規之需求；建議可改以其他對鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯有更高親和性的高分子物，將污染物做抓取，或將本實驗的基質以不同官能化分子修飾表面，以有效的增強對於鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的吸附性。

五、參考資料

1. Zhou, T., et al., "Developmental Exposure to Brominated Diphenyl Ethers Results in Thyroid Hormone Disruption". *Toxicological Sciences*, Vol. 66, pp. 105-116. (2002)
2. Li Z., et al., " Self-assembly Ag nanoparticle monolayer film as SERS Substrate for pesticide detection". *Applied Surface Science*, Vol. 270, pp. 292-294. (2013)
3. 張世松。奈米金微粒製備碎形薄膜之研究，碩士論文，(2006)
4. 楊素卿。利用離心法製作金奈米顆粒薄膜探討其形成與顆粒間交互作用的關係，碩士論文，(2010)
5. Halvorson, R.A. and P.J. Vikesland, "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) for Environmental Analyses". *Environmental Science & Technology*, Vol. 44, pp. 7749-7755. (2010)
6. Etchegoin, E.C.L.R.a.P.G., "Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", 1st ED, Elsevier B.V, UK (2009)
7. Jones, C.L., K.C. Bantz, and C.L. Haynes, "Partition layer-modified substrates for reversible surface-enhanced Raman scattering detection of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Anal Bioanal Chem*, Vol. 394, pp. 303-11. (2009)
8. Yu, W., et al., " Quasi-spherical silver nanoparticles: Aqueous synthesis and size control by the seed-mediated Lee – Meisel method". *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 394, pp.263-268. (2013)
9. Zhang, W. and Yao. Y, Ying. C, "Influence of dissolved oxygen on aggregation kinetics of citrate-coated silver nanoparticles". *Environmental Pollution*, Vol. 159, pp. 3757-3762. (2011)
10. Han, X.X., et al., "Magnetic Silver Hybrid Nanoparticles for Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopic Detection and Decontamination of Small Toxic Molecules". *ACS Nano*, Vol. 7, pp. 3212-3220. (2013)
11. Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J."Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode". *Chemical Physics Letters*, 26:163 – 166. (1974)
12. Wang, Y.Q., et al., "Size-dependent SERS detection of R6G by silver nanoparticles immersion-plated on silicon nanoporous pillar array". *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 5881-5885. (2012)
13. Shuoqi L., Lu L., and Jingbo H., " An approach for fabricating self-assembled monolayer of gold nanoparticles on NH_2^+ ion implantation modified indium tin oxide as the SERS-active substrate". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 86, pp. 533-537. (2012)

應用乳化液進行底泥中鄰苯二甲酸酯類回收及 生物降解模場試驗

張書奇，國立中興大學環境工程學系副教授
陳鴻偉，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
李滄男，國立中興大學環境工程學系碩士班研究生

摘要

鄰苯二甲酸酯類化合物 (phthalate esters, PAEs) 通常用於塑膠製程中充當塑化劑之用。我國目前毒性化學物質管理法所管制PAEs即達到26種之多。其中使用量最大的當屬鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)，復因台灣地窄人稠、使用塑化製品程度高以及不肖商人將塑化劑違法替代食品用起雲劑等原因，使國人暴露於高濃度之塑化劑環境中，台灣居家空氣中塵粒之塑化劑濃度為全球最高，土壤、底泥與魚體中DEHP濃度與世界各國比較均偏高。依據目前全球相關研究顯示，PAEs在環境中之持久性以DEHP最高（底泥中半生期可達347天），在人體中之累積則似乎以較為短鏈之以di-n-butyl phthalate (DBP) 較高。本模場試驗以乳化液處理方法去除底泥中之PAEs，結果發現單次操作可去除DEHP、BBP、DEP及DBP之去除率分別為62.3%、73.2%、92.9%及96.5%，以中低 K_{ow} 之DEP及DBP去除之效果較佳；生物分解部分似以好氧分解較佳，但與厭氧生物分解差異並不明顯，DEP與DBP之濃度過低無法有效量化生物分解結果，可量化之DEHP與BBP中，仍以DEHP為較難分解者。

關鍵字：鄰苯二甲酸酯、底泥、乳化液回收、生物降解、模場試驗

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，污染物將循食物鏈造成生態系之損壞，人體健康也因此受到危害。

鄰苯二甲酸酯類化合物 (phthalate esters, PAEs) 常用於塑膠製程中充當增塑劑之用，可增加塑膠製品之撓曲程度與黏性，由於PAEs的蒸氣壓低，在日常生活中使用之PVC材質，容易因溫度高而釋放至空氣、土壤與水體中，造成人體健康危害。因台灣人口密度稠密，又因塑膠製品在現代生活中隨手可見，相對國人暴露於高濃度之塑化劑風險也隨之提高，在台灣空氣中塵粒之塑化劑濃度為全球最高，土壤、底泥DEHP濃度也與世界各國比較均偏高。每年全世界約製造2百萬噸之DEHP，以歐洲為例，每年約產出1百萬噸之PAEs，其中有50%是DEHP，以德國為例，則有約60%是DEHP，每年約有10萬噸含有DEHP之廢棄物之方式排入環境中。在美國約有40%DEHP用於醫療製品、約60%為消費者食品用品及營

建用品(Bizzari, Blagoev et al. 2007)。工業生產用之PAEs極易進入水體而蓄積於底泥中，在94年河川底泥調查PAEs之含量，二仁溪DEHP濃度為26.2 mg/kg，是當年所有檢測河川底泥中之最高者，其超過法規之上限值19.7 mg/kg；調查河川魚體中PAEs之結果，其中DEHP之濃度24.5 mg/kg為最高，鄰苯二甲酸丁基苯甲酯(Butyl benzyl phthalate, BBP) 為次之(田倩蓉，2008)。底泥中之PAEs可藉由食物鏈進入人體，對國人健康產生長遠且重大之衝擊。

本研究主要利用PAEs塑化劑具疏水特性，藉由乳化液之油相與土顆粒相對較高之比表面積，在乳化液由顆粒與底泥中PAEs之碰撞下，將底泥中之PAEs重新分布於所提供之油相中，再將油相與水相分離回收之，並比較自然回復、厭氧分解、好氧分解以及好氧-厭氧循環分解對PAEs之去除效率。

二、研究方法

1、模場架設

本實驗架設模場試驗於二仁溪，並在二仁溪與三爺宮溪之匯流處採集表層底泥(0~15 cm)，將其混合攪拌均勻後，置入模場模槽中，模場試驗組別為對照組、自然回復、厭氧分解、好氧分解、厭氧-好氧(如表1)。模場試驗開始後即進行現地溪水進流與出流，以模擬現場情況。

表1、本計畫模場試驗組別

組別	W/F*	槽池編號	PAEs	乳化液回收	曝氣
對照組	W	1			
	W	2			
	W	3		○	
	W	4			○
自然回復	F	5	○		
	F	6	○		
厭氧分解	F	7	○	○	
	F	8	○	○	
好氧分解	F	9	○		○
	F	10	○		○
厭氧-好氧	F	11	○	○	
	F	12	○	○	

*W=weathered，只有原本存在於底泥中之PAEs

F=fresh，除原本存在於底泥中之PAEs再添加PAEs達目標濃度

對照組槽池中以底泥中原有以風化之PAEs直接進行監測，並未加入任何污染物，其他各組均加入PAEs，污染物添加如下：DEHP最終濃度為50 mg/kg、鄰苯二甲酸二乙酯(Diethyl phthalate, DEP)與DBP以及BBP最終濃度皆為10 mg/kg，添加污染物後靜置一週以確認污染已經大致與底泥中含碳有機物質件以達吸附平衡，再進行乳化液破乳回收試驗（第3、7、8、11與12槽），並針對底泥上方與底

泥中進行pH、水溫、DO、ORP之水質參數監測。

2、模場操作

本實驗之對照組為原二仁溪底泥PAEs濃度進行試驗，操作組之部分，分為自然回復、厭氧分解、好氧分解、厭氧-好氧。進行乳化液回收之方式，加入底泥與乳化液1:0.84之比例，攪勻7分鐘後，加入破乳劑攪勻3分鐘，再進行曝氣30分鐘並靜置等待油相與水相分離，回收上層浮油完成乳化液破乳回收；回收後利用殘餘之底泥中食用油進行厭氧生物降解試驗。好氧生物降解試驗則使用空氣幫浦將空氣打入底泥中，增加底泥中溶氧量。厭氧-好氧生物降解試驗則先使用乳化液進行破乳回收污染物後，再定期由空氣幫浦曝氣至底泥中增加溶氧量，使底泥微生物可以兼具厭氧菌與好氧菌。

3、採樣與樣品處理

本研究採樣方式為玻璃管採樣，所有實驗槽池均取3-4個樣品，所有樣品均立即密封遮光並保存於4℃，於當日即送達實驗室4℃恆溫室進行冷藏，於五個工作日內即進行底泥萃取，再分別進行總菌數之樣品處理。並以Speed Extractor (BÜCHI E-619, USA) 在條件為溫度100℃、壓力120 bar、正己烷與丙酮4:1之比例下進行樣品萃取，其具有同步快速萃取底泥樣品之功能，再由減壓濃縮機 (N-1100 series, EYELA, Japan) 進行將樣品之濃縮後，並以矽酸鎂及中性氧化鋁進行樣品之淨化處理，最後減壓濃縮到0.5 ml後再定容至1.5 ml，即可於GC-ECD (Agilent 7890A, USA)，在注射口溫度250℃、定流量3.0 mL/min，烘箱初溫100℃，每分鐘加溫5℃達最終溫度275℃，偵測器溫度為320℃下，以每針1.0 µL之體積進行分析。

三、結果與討論

本研究使用乳化液去除PAEs之情形，其中以進行乳化液添加之第3、7、8、11與12槽之回收與生物降解較為明顯，其原因為這些槽池在第0天與第3天採樣期間有進行乳化液回收所致，以乳化液回收後進行厭氧分解之第7與8槽最為穩定且在所有之PAEs均有明顯降低濃度之情形，較令人意外的是以背景濃度直接進行乳化液回收之第3槽，似乎原本已經存在於底泥中之PAEs較難進行有效回收；好氧分解之第4、9及10槽之降解效果較厭氧佳，但其差異不明顯，除了採樣點不夠只能粗估其降解速率外，第11與12槽厭氧-好氧分解情況較厭氧分解佳，但其效果差異並不明顯，推斷厭氧-好氧之循環間隔之時間太短，導致微生物無法迅速適應轉變之環境，使得微生物生長無法穩定，也間接影響降解之效率。但是為了有效呈現乳化液回收與生物降解之效率差異，特別將第3、7、8、11與12槽之數據整理如圖1所示。

由圖1可見到回收之去除普遍優於生物降解部分，DEHP、BBP、DEP與DBP之回收去除率對降解去除率之比率分別為3.08、2.19、1.76與1.54倍，此趨勢也顯示DEHP對於乳化液回收之相對可行性高於其他三組，由於DEHP之Kow值相對較高，故以乳化液回收之效果也相對較佳。東吳大學張碧芬教授曾發表1篇有關塑化劑在底泥中生物降解之論文顯示DEHP之半生期約在淡水河底泥中為

7.6天（好氧）與22.8天（厭氧），在中港溪底泥中為22.1天（好氧）與35.0天（厭氧）(Yuan, Liu et al. 2002)。此次資料點僅2至3點，尚無法有效計算其半生期，但可嘗試針對添加污染物部分進行一階降解速率常數進行粗估計算，其結果為DEHP半生期在好氧情況下約為9.74天，厭氧情況下約為15.91天，此數值與張碧芬教授淡水河底泥中實驗之結果相似，但較國外底泥研究明顯較短。顯示在台灣底泥中微生物對DEHP之降解能力的確比國際間之試驗結果為佳，其半生期為國際文獻數值之1/20至1/30之間。

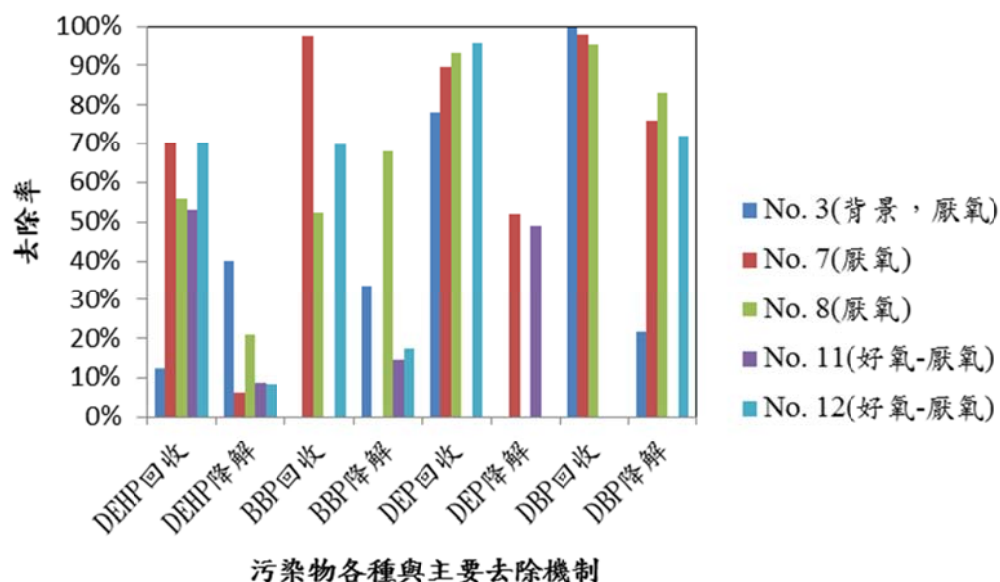


圖 1 模場試驗 PAEs 於不同條件下之去除率

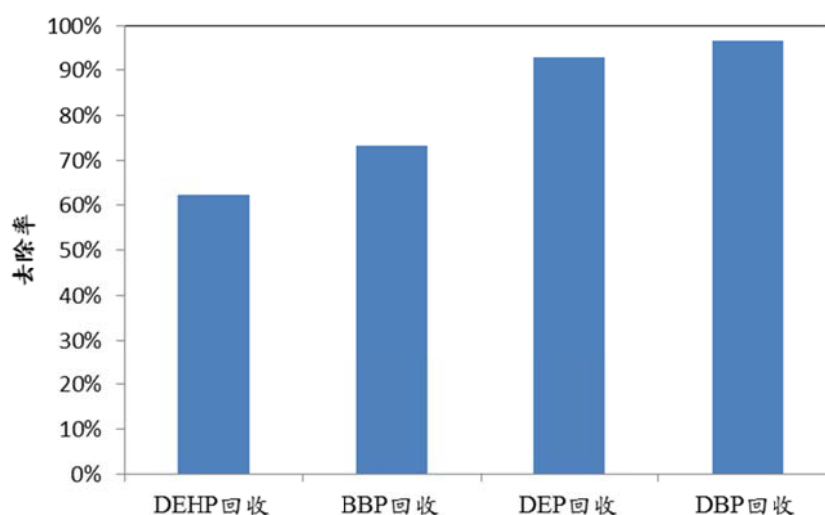


圖 2 模場試驗不同 PAEs 乳化液去除效率

由圖2可見到乳化液回收之去除效果，對於PAEs之去除率都達60%以上，DEHP、BBP、DEP及DBP之去除率分別為62.3%、73.2%、92.9%及96.5%，研判可能是底泥顆粒、底泥顆粒表層有機質、底泥中碳黑物質及乳化液之油相間之平衡，導致對於具有較高Kow值之DEHP較為不利，若需要提高DEHP之去除率，則可以進行多次乳化液回收及破乳之處理。

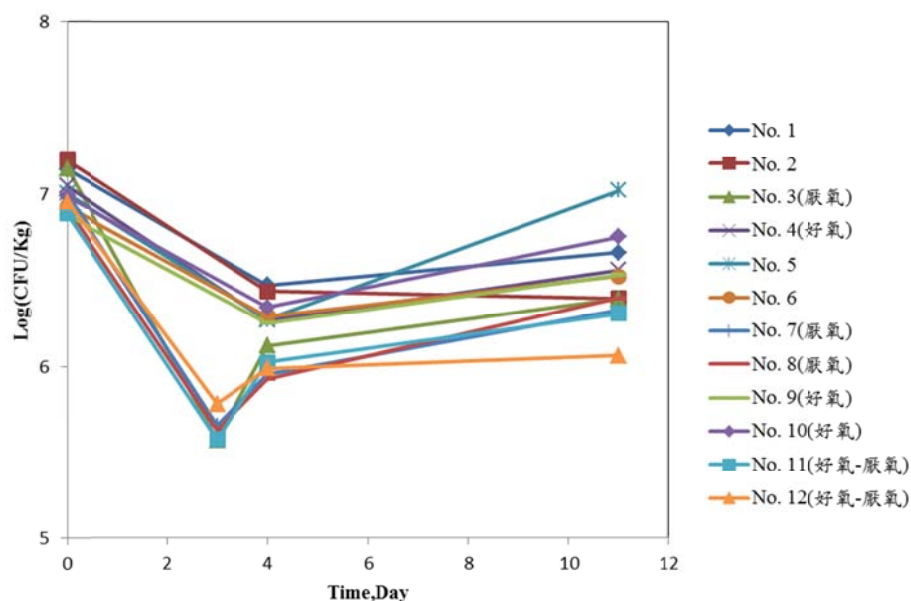


圖 3 模場試驗不同條件下底泥之總菌數

由圖3可知經乳化液回收之模槽，總菌數急速下降，原因是所添加之破乳劑偏鹼致使槽內底泥pH為10左右；而在第4天經過乳化液處理之槽體，其總菌數皆有增加之趨勢，試驗初期因受水溫影響導致各槽內菌數下降。整體而言，有乳化液處理之槽體，雖初期微生物數量有下降，但乳化液所殘留之油脂將能提供足夠之電子供給者，供給微生物生長所需，故於圖3可看出菌數於第4天後有增加的趨勢。

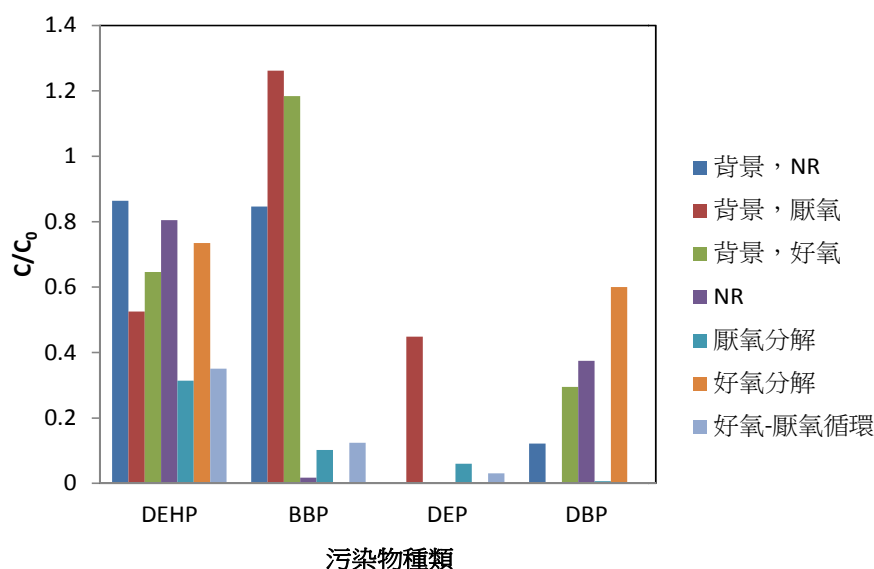


圖 4 模場試驗 PAEs 於不同條件下降解情形比較

針對不同之處理條件下之濃度降低效果比較如圖4所示，由此圖可見DEHP在進行乳化液回收之組別（厭氧分解組與好氧－厭氧循環組）有較佳之效果；對BBP而言，也同樣是背景BBP較難移除，外加BBP均可在極短時間內有效移除；

對DEP而言，則似乎因為非常容易分解或是回收而濃度急遽下降；對DBP而言，則是工程干預似乎並無太大助益，但好氧分解似乎較厭氧分解為佳。整體而言，工程干預仍是較佳選擇，且有進行乳化液回收者尤佳。

四、結論

依據本研究結果顯示乳化液之處理PAEs的確是有明顯之助益，尤其對於中低Kow值之DBP與DEP去除效果最佳；由於資料量尚不足，無法有效計算其半生期，嘗試針對添加污染物部分進行一階降解速率常數粗估，仍以DEHP之降解較慢。整體而言，仍以進行工程干預之乳化液回收處理之方式較佳。

五、誌謝

感謝行政院環保署103年度土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案之經費補助。

參考文獻

1. 田倩蓉；李俊璋；謝佳禕；陳重羽；孫逸民 A Review of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals in Taiwan EPA-98-J104-02-205; 國立成功大學: 2009.11.25, 2009; p 250.
2. 張碧芬；廖健森,環境荷爾蒙鄰苯二甲酸酯類化合物於台灣水體環境中含量調查與微生物分解之研究,台灣，2002
3. 田倩蓉 The Establishment of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals; EPA-97-J103-02-204; Environmental Protection Agency, Republic of China: Taipei, 2008/12/31, 2008.
4. 行政院環境保護署環境檢驗所，塑膠中鄰苯二甲酸酯類檢測方法—氣相層析質譜儀法. 行政院環境保護署：中壢市，台灣, 2011; Vol. NIEA T801.10B, pp 1-12.
5. 行政院環境保護署環境檢驗所，毒性化學物質鄰苯二甲酸二丁酯及鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯檢測方法—氣相層析儀／火焰離子偵測器法. 行政院環境保護署：中壢市，台灣, 2006; Vol. NIEA T505.30B, pp 1-6.

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

（空白頁）

附錄五 本計畫擬發表於 **SCI** 期刊論文投稿確認信與初稿

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第四年）

（空白頁）

張書奇

寄件者: ees.chem.0.2cc966.0a428707@eesmail.elsevier.com 代理 Chemosphere <chem-
eo@elsevier.com>
寄件日期: 2014年10月24日星期五 上午 3:47
收件者: shuchichang@nchu.edu.tw
主旨: Acknowledgement of receipt of your submitted article

Research Paper

Dear Dr. Chang,

Your submission entitled "A field study on enhanced removal of phthalates in river sediment" has been received by Chemosphere

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to <http://ees.elsevier.com/chem/> as Author.

Your manuscript will be given a reference number in due course.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal Office Staff
Chemosphere

Elsevier Editorial System(tm) for Chemosphere
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: A field study on enhanced removal of phthalates in river sediment

Article Type: Research Paper

Section/Category: Science for Environmental Technology

Keywords: Phthalates; Sediment remediation; Emulsion recovery; Aeration; Natural recovery.

Corresponding Author: Dr. Shu-Chi Chang, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: National Chung Hsing University

First Author: Shu-Chi Chang, Ph.D.

Order of Authors: Shu-Chi Chang, Ph.D.; Hong-Wei Chen; Yun-Sung Luo, M.S.; Tzu-Wen Chen, M.S.; Li-Chu Tsai, M.S.; Kuan-Chung Yu, M.S.

Suggested Reviewers: Sabine E Apitz
Scripps Institution of Oceanography, SEA Environmental Decisions Ltd
drsea@cvrl.org
She is a renowned scholar in the field of sustainable sediment management.

Bea-Ven Chang
Department of Microbiology, Soochow University
bvchang@scu.edu.tw
She is a famous researcher in biodegradation of contaminants in sediments.

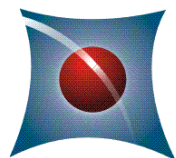
Hariklia N. Gavala Ph.D.
Associate Professor, Department of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Aalborg University Copenhagen
hng@bio.aau.dk
She is an expert in biodegradation of phthalates.

Jianlong Wang
Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University
wangjl@tsinghua.edu.cn
He has been working on phthalates for decades.

Jih-Gaw Lin Ph.D.
Professor, Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University
jglin@mail.nctu.edu.tw
He is a famous professor working biodegradation of environmental contaminants.

FRANK A.P.C. GOBAS
Professor, School of Resource and Environmental Management, Simon Fraser University
gobas@sfu.ca

Dr. Gobas is an famous environmental chemist and toxicologist.



國立中興大學

National Chung Hsing University

Room 513, Department of Environmental Engineering
National Chung Hsing University
250 Kuo Kuang Road, Taichung 40227
Taiwan

October 23, 2014

Dear Editor,

I am submitting a research manuscript titled "A field study on enhanced removal of phthalates in river sediment". We believe this field study on four different remedial approaches on the removal four phthalates has successfully demonstrated the possibility for better management of phthalate- contaminated river sediment.

Phthalate compounds have been around for decades but did get much attention until recent years. Now phthalates are of high concerns due to their potential endocrine disrupting functions. Phthalates were added into polyvinyl-chloride (PVC) plastics as plasticizers to enhance flexibility and other properties. Taiwan is a small island country packed with large petrochemical industries with world capacity on producing polyvinyl-chloride (PVC) plastics. In the life cycle of these plastics, phthalates are released into the environment continuously because they are not strongly bounded. Today, we can find phthalates in almost all river sediment in the western coast of Taiwan and the concentrations of phthalates could be higher than 200 mg/kg posing enormous health risk to the younger generations.

Here, we employed four different approaches on phthalate removal from sediment, i.e., natural recovery, emulsion recovery followed by anaerobic biodegradation, aeration, and emulsion recovery followed by aeration. Four different phthalates were tested, i.e., di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), butyl benzyl phthalate (BBP), and diethyl phthalate (DEP). The results showed emulsion recovery and aeration are quite promising methods but the species distribution of phthalates needs to be assessed before deciding what method is the best approach.

We hope that we will have the opportunity to share our findings with your readers. If you have any question about this manuscript, please feel free to contact me. Thank you very much for your attention.

Sincerely yours,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Shu-Chi Chang".

Shu-Chi Chang, Ph.D., P.E.

Assistant Professor

Department of Environmental Engineering
National Chung Hsing University

Enclosure: A manuscript.

Highlights:

- A field study demonstrated the suitability of four sediment remediation approaches.
- Emulsion recovery can remove BBP as high as 76% in a single operation.
- The half-lives of DEP and BBP are as short as 1.97 ± 0.24 d and 1.87 ± 0.01 d, respectively, after emulsion recovery.
- The half-lives of DEHP and DBP are 17.9 ± 1.4 d and 16.4 ± 1.1 d, respectively, under intermittent aeration condition.

1 **A field study on enhanced removal of phthalates in river sediment**

2

3 Shu-Chi Chang^{a,*}, Hong-Wei Chen^a, Yun-Sung Luo^a, Tzu-Wen Chen^a, Li-Chu Tsai^b,
4 Kuan-Chung Yu^b

5

6

7 ^a Department of Environmental Engineering, National Chung Hsing University, No.
8 250, Kuo-Kuang Road, Taichung 40227, Taiwan

9 ^b Department of Environmental Engineering and Science, Chia Nan University of
10 Pharmacy & Science, No.60, Sec. 1, Erren Rd., Tainan 71710, Taiwan

11

12 *Corresponding author:

13 Email address: shuchichang@nchu.edu.tw (S.-C. Chang)

14 Phone: +1-886-4-22840441 ext. 513

15 Fax: +1-886-4-22862587

16 Complete correspondence address to which the proofs should be sent:

17 Dr. Shu-Chi Chang

18 Room 513, Department of Environmental Engineering,

19 250 Kuo-Kuang Road, Taichung 40227, Taiwan

Abstract

River sediments play an imperative role in river ecosystems. Once contaminated by recalcitrant organic pollutants, they may enter human body or other organisms through food chains resulting adverse effects on ecosystem wellbeing and human health. Recently, among these infamous organic pollutants, phthalates (PAs) are getting more and more attention due to high volume production and emerging health concerns. In light of the high levels of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and dibutyl phthalate (DBP) in Er-Ren River in Taiwan, it is chosen for a field study. In this study, the removal efficiency of four PAs, DEHP, DBP, butyl benzyl phthalate (BBP), and diethyl phthalate (DEP), are investigated under different approaches of natural recovery, emulsion recovery followed by anaerobic biodegradation, intermittent aeration, and emulsion recovery followed by intermittent aeration. The results showed that weathered PAs are much harder to remove than freshly-added PAs. Emulsion removal may not be a good choice for weather DEHP and DBP but is quite excellent for fresh DEHP and DBP. Degradation of weathered DEP and DBP are greatly enhanced by the residual emulsion left after recovery. Aeration seemed to be a good approach to remove weathered DEHP and BBP. Almost all the removal of fresh PAs fitted well with first-order kinetic and their half-lives are quite short

39 comparing to previously reported values. Since no single approach can effectively
40 remove all four PAs, their distribution in sediment should be assessed prior to large
41 scale remediation.

42

43 **Key words:** Phthalates; Sediment remediation; Emulsion recovery; Aeration; natural
44 recovery.

45

46

1. Introduction

River sediment plays an imperative role in ecosystems and provides valuable natural functions, such as river water self-cleaning, habitats for planktons and benthic organisms, fish spawning sites like salmonids, and feeding substrate for water fowls (U.S. Environmental Protection Agency, 1999; Apitz, 2012). Once contaminated, the contaminants may be biomagnified through trophic levels and harm the health of plants, animals, and humans. In Taiwan, in the past few decades, industries rapidly developed and outpaced the development of environmental protection laws. Thus, in the 1970s and 1980s, a lot of wastes were discharged into rivers and Er-Ren River is one of the most heavily polluted. In its sediment, high levels of organic pollutants were detected, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), dioxins, and phthalates (PAs). Among them, PAs has drawn much attention in recent years due to its increasing levels and persistence in river sediments (Chang unpublished data), profound toxicity effects on human development (Kamrin, 2009), and a recent food scandal using DEHP as a clouding agent in drinks and food preparation in Taiwan (Lu, 2011).

66 Most of PAs are used as plasticizers to enhance flexibility of plastics. Due to
67 lower cost of DEHP, they are the most predominantly used plasticizer for polyvinyl
68 chloride (PVC) in plastic tubing, gloves, bags, and toys (Kamrin, 2009). DBP is
69 mostly used for epoxy resins, cellulose esters, and specialized adhesive formulations
70 (Stales et al., 1997). BBP is mainly applied in foamed PVCs and resins with end
71 products such as plastic flooring materials and other household plastics (Gledhill et al.,
72 1980). DEP is a PA with shorter chains and is a preferred solvent in cosmetics and
73 fragrance application (Api, 2001). Most PAs have been around for more than 30
74 years and the human carcinogenicity of DEHP is determined as “cannot be classified
75 as to its carcinogenicity in humans” and other PAs are even less concerned (Kamrin,
76 2009) However, recent toxicological and epidemiological studies showed that PAs are
77 of high concerns due to potentially high developmental and reproductive toxicity and
78 are recognized as potential endocrine disrupting chemicals (Ohtani et al., 2000; Rudel
79 et al., 2003). These four PAs exhibited quite different physicochemical properties
80 with log K_{ow} ranging from 2.38 to 7.50, water solubility from 0.003 to 1,100 mg l⁻¹
81 and relatively low Henry’s constants, 2.66×10^{-7} to 1.71×10^{-5} atm-m³/mol. By
82 comparing their abiotic half-lives in air (through direct and indirect photolysis) (Wolfe
83 et al., 1980a; Howard, 1991), water (through hydrolysis) (Gledhill et al., 1980; Wolfe
84 et al., 1980b), and biotic half-lives (Kickham et al., 2012), biological degradation is

the most promising pathway to remove these contaminants in sediment.

Biodegradability of PAs has been studied for decades but their biodegradation in sediment and sludge has just started and drawn more research attention since last decade (Jianlong et al., 2000; Wang et al., 1997; Xu et al., 2005; Oliver et al., 2007; Lee et al., 2004). However, neither field bioremediation study nor an open pilot bioremediation study has been undertaken yet. Here, we tested a variety of removal technologies, natural recovery (NR), soy-bean oil emulsion recovery (SOER) followed by anaerobic biodegradation, intermittent aeration (IA), and SOER followed by intermittent aeration (SOERIA) on four PAs in a tidal river sediment.

2. Materials and Methods

2.1. Site description

The Er-Ren River is located at the southwestern Taiwan and is infamous for heavy contamination since 1970s. The total length of this river is about 65.2 km with a catchment area about 350.0 km². The study site is located at the north bank of the confluence of San-Yeh Creek and Er-Ren River in southern Taiwan. The polluting sources of Er-Ren River include wasted oil, scrap metal recovery, and discharges from

animal farms, electroplating, acid washing, leather processing, and textile finishing.

One of its largest tributary, Sun-Yeh Creek, is winding through an old industrial area of Tainan city where is now densely populated. The main pollution of San-Yeh Creek is sewage, industrial wastewater, and scrap metal processing. At the downstream section of the river, major sediment contamination sources probably are from Wan-Li, a small village at the north of the river. In the past, the residents had imported retired home appliances and cables to retrieve valuable metals by using strong acid and open burning. The highly acidic liquids were directly discharged into the river without any treatment. Since this creek merges with Er-Ren River at its north bank, the sediment at the north part is heavily contaminated by heavy metals, polybrominated biphenyls, dioxins, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), as well as PAs. According to ongoing periodical sampling and analysis of the water quality at the nearest sampling station to this site, the ranges of water temperature, dissolved oxygen concentration, chloride concentration, and pH are 19.0 - 33.9°C, 0.2- 3.5 mg L⁻¹, 845 - 26,300 mg L⁻¹, and 7.3 - 7.9 (EPA, Taiwan, 2014). The temperature and pH are adequate for microbial growth. The dissolved oxygen may not be good for aerobic microorganisms and high chloride levels are probably because this section of the river is within tidal reach.

2.2. *Emulsion preparation*

Direct mix method was used to prepare a food-grade soybean oil emulsions. Soybean oil (Cat.#0102010005, Taiwan Sugar Corporation, Tainan, Taiwan) is purchased from a local supermarket and all surfactants are nonionic surfactants, Span 80 and Tween 20, purchased from Sigma-Aldrich (85548, and P1379, respectively, Sigma-Aldrich, Co. LLC., St. Louis, Missouri, USA). Tween 20 (21.6 ml) was mixed with water (1058.6) for 5 min at 160 rpm on a magnetic stirrer (Vortex-Genie 2, Scientific Industries, Inc., Bohemia, NY, USA) with deionized water to reach a final concentration of 2% (w/w). Span 80 was mixed with soybean oil at 1:3.1 ratio (w/w) for 10 min as 350 rpm using a high speed mixer (D9KC-H350, Dogger Science, Inc., New Taipei, Taiwan) with a total volume at about 1,360 ml. Then, these two mixture were mixed together to yield an emulsion. The droplet sizes of both emulsions were measured by using Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). The refraction indexes for water and oil were set as 1.330 and 1.460, respectively.

2.3. *Sediment preparation*

DEHP (A10415), DEP (A17529), and DBP (A13257) were purchased from Alfa

141 Aeser (Ward Hill, MA, USA). BBP (44-2503) was purchased from Sigma-Aldrich
142 (Suppelco Cat.#44-5203, St. Louis, MS, USA). Those PAs were only added into the
143 groups of tanks for testing removal of freshly-amended PAs. All sediment was
144 manually taken from the surface of the sediment (about 0-30 cm below sediment
145 surface) at the confluence point of Er-Ren River and San-Yeh Creek and mixed
146 evenly before distributed into 14 tanks with dimensions of 29.0×19.0×45.0 cm. All
147 tanks were filled with the mixed sediment to a depth of 18.0 cm. There are two
148 tanks for each group and seven groups in total. The testing conditions for Group 1, 2,
149 and 3 were background PAs tested for natural recovery, emulsion recovery followed
150 by anaerobic degradation, and intermittent aeration, respectively. Group 4, 5, 6, and
151 7 were added purchased PAs (in alcohol) to reach the final concentrations of DEP,
152 BBP, DEP, and DBP at 50, 10, 10, and 10 mg/kg, respectively, and test for natural
153 recovery, emulsion recovery followed by anaerobic degradation, intermittent aeration,
154 and intermittent aeration after emulsion recovery, respectively. After left
155 undisturbed for 24 hours, group 2, 5, and 7 were added emulsion to test the recovery
156 efficiency and then only group 7 were intermittently aerated. Before starting the test,
157 all tanks were sampled by taking at least three core samples by using
158 specially-cleaned glass tubes and stored at 4°C in the dark before analysis. The
159 sediment in the tanks was overlaid by river water from Er-Ren River and the river

water is introduced into tanks continuously with a flow rate similar to the flow rate in the river. All tanks were sampled on day 0, 1, 2, 3, 8, 19, and 54. The aeration frequency is about 3 times apart in a week and kept on for 3 hours at a time. The aeration is done by using air diffusers and small air pump purchased from a local aquarium store.

2.4. On-site measurement and sediment sampling:

Before sampling, all tanks were measure for dissolved oxygen, pH, temperature, and redox potential at the position about 5 cm above and below the sediment surface. For sediment sampling in the water tank, a 1.27-cm diameter glass tube was inserted into the sediment and a silica gel stopper was inserted on the top after it is submerged to touch the bottom of the tank. Thus, when retrieving the tube, a vacuum condition is created and the sediment would not be lost. After the glass tube is removed from the overlaid river water, another stopper is inserted at the bottom of the tube. At least three core samples were taken from each tank to minimize the variation resulting from heterogeneity.

2.5. Sediment pretreatment and analysis

Before quantification, sediment samples were extracted by using an accelerated

179 solvent extraction instrument (Speed Extractor E-916, BÜCHI Labortechnik AG,
180 Switzerland). Extraction conditions are described below. Temperature was set at
181 100°C and pressure was 120 bar. Extraction solvent is a mixture of 80% n-Hexane
182 and 20% acetone (#32293 and #34850, respectively, Sigma-Aldrich, Co. LLC., St.
183 Louis, Missouri, USA). The volume for extraction cell and collection bottle is 20 and
184 60 ml, respectively. Extraction cycle is set at two. The two cycles were
185 implemented exactly the same way with 1 min for heating up, 10 min for holding, and
186 2 min for discharging. The post-run solvent flush is 1 min and nitrogen flush is 2
187 min. Then the samples were cleaned up by passing through a column packed with
188 magnesium silicate (60-100 mesh, #6877-08, Macron Fine Chemicals, Avantor
189 Performance Materials, Center Valley, PA, USA) and neutral aluminum oxide
190 (Aluminiumoxid 90 Neutral, #815020.5, Macherey-Nagel, GmbH & Co. KG, Düren,
191 Deutschland). The volumes of all samples were reduced to 1 ml by using a rotary
192 evaporator (N-1100 series, EYELA, Tokyo Rikakikai Co., Ltd., Tokyo, Japan) and
193 then analyzed with a gas chromatography instrument (Agilent 7890A, Agilent
194 Technology, Santa Clara, CA, USA) coupled with an electron capture detector.
195 Because BDE-209 may decompose at high temperature, a 15-meter DB-5 column
196 with 0.15-mm internal diameter and 0.1-µm film thickness is used. Carrier gas is high
197 purity nitrogen (99.999%) with a flow rate at 3.0 ml per min. Injection port

198 temperature was 250°C and the injection volume is 1.0 µl. Oven initial temperature
199 was set at 100°C and held for 0.5 min. Then the temperature ramped up to 275°C at
200 5°C per min. The detector temperature was 320°C.

201

202 2.6. Operation description:

203 There are seven different groups in the field study. Group 1 and 4 are under the
204 same condition, natural recovery, but differs in the contaminants. PAs in group 1 are
205 from background sediment (referred to as weathered PAs) while PAs in group 4 are
206 from the purchased PAs (referred to as fresh PAs). Group 2, 5, and 7 were
207 implemented with emulsion recovery and group 3 and 6 were intermittently aerated.
208 For the emulsion recovery, the operation steps were optimized in lab based on testing
209 the same sediments and are briefly described below. The in-house prepared
210 emulsion was added into the sediment tank at 1:0.84 (emulsion mass to dried mass of
211 sediment) after draining the top layer water to about 2 cm above the sediment surface.
212 Then a mixer is used to mix for 7 min and left undisturbed for 30 min. A
213 de-emulsifier solution, Na₂CO₃ dissolved in water, is added to reach a final
214 concentration in the water phase at 0.78M and mixed well for 3 min. After left
215 undisturbed for 16 hours, a 30-min sparging of nitrogen (99.9% N₂, Toyogas, Inc.,
216 Taichung, Taiwan) is applied to enhance emulsion breaking and separated oil was

recovered. After recovery, sediment in these tanks were sampled to define the recovery efficiency. For group 7 only, it is intermittently aerated with air with the frequency as group 3 and 6.

3. Results and discussion

3.1 Emulsion characterization

For our previous studies on soybean oil nanoemulsion (SONE) and mineral oil nanoemulsion (MONE), the oil droplet sizes of those emulsion are much less than 100 nm. Due to the superfine droplet sizes rendering metastable status of the emulsion system, SONE and MONE can roughly maintain the same size for at least 28 days and 2 years, respectively (Chang et al., 2012).. However, the emulsion formulated in this study is to make it so unstable that it can be easily broken after mixed with sediment. Thus, bigger oil droplet size and multiple peaks on droplet size distribution are preferred. The measurement results of a typical emulsion droplet size are as shown in Figure 1. Five independent samples were prepared and each has been measure three times. The results showed that there are two major peaks at 393.9 ± 150.6 nm and 2765.0 ± 1230.5 nm (mean $\pm$ standard deviation). This is very different from the droplet size of SONE (about 13 nm) of mineral oil nanoemulsion (11.35 ± 0.08 nm)

which exhibit high emulsion stability. Upon application to the sediment, several factors may favor demulsification to occur, such as the oil droplets encountering sediment particles, the emulsion being diluted with river water, the emulsion being mixed with the river water high ionic strength as described in the section for site characterization. Addition of demulsifier, sodium bicarbonate, is to speed up the phase-separation process.

*3.2 Removal of weathered and fresh PAs by emulsion recovery method *

Only group 2, 5, and 7 were undergone emulsion recovery. The results of these three groups can be compared. Further, there no difference for group 5 and 7 before the onset of aeration of group 7. Thus, the data of group 5 and 7 can be pooled together as fresh PAs to obtain small standard deviation (as well as the 95% confidence interval) and then compared with the data from group 2 as weathered PAs. The results are presented in Figure 2. Comparing the removal after emulsion recovery, it is very clear that weathered PAs are much harder to be removed except BBP. The removal of weathered BBP is significantly higher than fresh BBP and the difference is about 14%. For the other three, the fresh PAs are removed significantly higher for about 47% to 60%. The log K_{ow} of DEHP, BBP, DEP, and DBP are 7.50, 4.59, 2.38, and 4.45, respectively, and the water solubility are 0.003,

2.7, 1100, and 11.2, respectively. Since PAs is not partitioned between water and organic phases but among pore water with high ionic strength, sediment organic matters, solids, and other major organic pollutants, e.g., PAHs, PCBs, etc. Their partitioning behavior cannot easily be deduced from those physicochemical properties measure in a highly controlled and clean environment. Similar trend was also observed when we applied emulsion recovery method to different congeners of polybrominated diphenyl ethers in tidal river sediments. However, one plausible explanation is that BBP may neither adsorb to organic matter as strong as DEHP nor partition into water phase as readily as DEP and DBP. Therefore, BBP becomes the most available PA to be partitioned into soybean oil phase and subsequently removed.

3.3 Total removal of all test conditions

After monitored for 54 days, for the tanks freshly amended with PA, all has quite significant removal, ranging from 80.2% to 100%. However, for the 6 tanks of weathered PA, at the end, DEP in tank 2 and DBP in tank 1 and 5 increased to 2.85, 2.32 and 2.51 folds, respectively. This result implies that there may be some sources at the upstream of the river. All removal percentages for four PAs and 14 tanks were grouped and presented in Figure 3. From Figure 3, weather DEHP was the hardest to remove by emulsion recovery and natural recovery but intermittent aeration

may significantly improve its removal. However, for freshly-amended DEHP, emulsion recovery may enhance its removal but with significant difference. Weathered BBP is also harder to be removed than fresh BBP. For weathered DEP and DBP, both natural recovery and aeration did not show any removal after the final concentrations of two tanks were averaged. Thus emulsion recovery seemed to be the solution for them. Put it together, emulsion recovery may only negatively impacted the removal of weathered DEHP but positively enhanced that for the other three. For fresh PAs, BBP and DEP seemed to be easily degraded which is in agreement with the literature (Wang et al., 2000; Gavala et al., 2003; Amir et al., 2005; Chang et al., 2005; Chang et al., 2007; Cheng et al., 2008) because most of these studies is implemented lab by using acclimated bacteria from sediments or sludge. By comparing Figure 2 and 3, one can find that the following points. Even though weathered BBP achieved the similar total removal, actually the degradation after emulsion recovery is quite limited. On the contrary, for weathered DEP and DBP, degradation after emulsion recovery contributed to the biggest share of the total removal. Without emulsion-enhanced degradation, weathered DEP and DBP may not get any significant removal at all. However, for fresh DBP and DEHP, this situation is totally different. Emulsion recovery and afterward degradation seemed to contribute equally to the final removal. But for fresh BBP and DEP, emulsion seemed to enhance the

293 degradation so that both can achieve 100% removal at the end. Overall, single
294 operation of emulsion recovery can remove weathered PAs from 3% to 77% and fresh
295 PAs from 62% to 73%. One thing to be noted is that these results are obtained under
296 an open system study. Thus, it may be greatly improved when implemented in lab
297 environment. If multiple operations can be performed, much higher removal might
298 be achievable in a short period of time.

299

300 All PA concentrations detected through the whole study are grouped and
301 presented as shown in Figure 4. For DEHP, it is evident that group 4 and 6 did not
302 perform as well as group 5 and 7 until the last sampling event. Without seeing these
303 curves, one may misjudged that the residual emulsion in group 5 and 7 did not show
304 much help. Thus, it is clear that emulsion recovery is still beneficial for DEHP
305 removal. Very similar trend can also be seen for DBP and DEP. For BBP, group 4
306 and group 6 seemed to overlap each other as well as group 5 and 7. This implied
307 that BBP behaved almost the same under natural recovery and aeration conditions.
308 Again, it behaved nearly identical under emulsion recovery and intermittent aeration
309 after emulsion recovery.

310 According to these data, zero order, first order, and second order kinetics are
311 tried to fit the data and first order still yield the best fit for most data. Thus, the

results are presented in Table 1 and grouped half-lives are shown in Table 2. The shaded cells in Table 1 indicate the rate constants were fitted with a determination coefficient lower than 0.5 indicating poor correlation. One may argue that the system is not a batch reactor and this statistical processing is not meaningful. However, if the data can be fitted very well with first order kinetic, one cannot deny that with multiple reactions in the tank, certain reaction may still determine the final reaction rate similar to a first order expression. Rate constants for the groups undergone emulsion recovery were obtained by fitting the data after recovery was done. From this table, one can see that most degradation kinetics of fresh PAs exhibited good fit with the first-order kinetic expression and almost all weathered PA did fit well. This also indicates that the half-lives of weathered PAs may not be good references and the overall removal kinetics cannot be modeled by using first order.

By taking only the K values with determination coefficient higher than 0.5, the half-lives were computed and tabulated as shown in Table 2. One can see that emulsion addition did significantly enhance the degradation of fresh BBP and DEP but may impact the degradation of fresh DEHP and DBP. For fresh DEHP, no significant difference can be observed. However, for fresh BBP, the half-lives under natural recovery and intermittent aeration were significantly shorter than that under

331 anaerobic conditions after emulsion recovery. A comparison is provided in Table 3
332 between this study (only the values from natural recovery) and the values previously
333 reported (Chang et al., 2005; Kickham et al., 2012). Kickham and his colleagues
334 used sediment samples spiked with prepared PAs and the concentration is quite low.
335 For example, DEHP was only 170 µg/g (wet weight), which could be way higher than
336 170 mg/kg (dry weight). Chang and her colleagues took sediment samples from two
337 rivers in the northern Taiwan and spike PAs into the sediment in serum bottles and
338 tested under several different pH and temperatures. Here we only showed her result
339 under similar condition as in our field study, i.e., pH 8 and temperature at 30°C. They
340 started with initial concentration at 5 mg/kg (dry weight), which is closer to our study.
341 In our study, we add DEHP into the sediment to reach a final concentration 50 mg/kg
342 and the three others at 10 mg/kg (dry weight). From Table 3, it seemed that the
343 half-lives of fresh PAs (as how the other two groups did in the lab) in Er-Ren River
344 sediment exhibited quite short half-lives even under an open system. The
345 microorganisms in Er-Ren river sediments may have been exposed to the
346 concentration of PAs at the range of 1.0 to higher than 200 mg/kg for tens of years
347 (highly acclimated) at a temperature ranging from 19 to 33°C within a tidal reach area
348 (plenty of electron acceptors). Furthermore, this study showed that in real world
349 situation, without right technology and good source control, PAs in sediment may not

be removed at all. The values obtained in lab could too optimistic to be applied to the field.

4. Conclusion

In this study, a field study is implemented to test several different remedial approaches on either weathered or fresh PAs in highly polluted river sediment. The results showed that weathered PAs are much harder to remove, especially for DEHP. Emulsion removal may not be a good choice for weather DEHP and DBP but is quite excellent for fresh DEHP and DBP. Degradation of weathered DEP and DBP are greatly enhanced by the residual emulsion left after recovery. Aeration seemed to be a good choice to remove weather DEHP and BBP. Almost all the removal of fresh PAs fitted first-order kinetic well and the computed half-lives are quite short comparing to previously reported values. However, the fractions of different PAs in sediment may seriously impact the decision on suitable approach for large scale remediation. Thus, site characterization and contaminant identification and quantification are still the most important step in a remedial scheme.

Acknowledgement

369

370 The authors would like to thank Taiwan Environmental Protection
371 Administration for partial financial support of this research.

372

373 **References**

- 374 Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., Jouraiphy, A., El Gharous, M., Revel,
375 J.C., 2005. Fate of phthalic acid esters during composting of both lagooning and
376 activated sludges. *Process Biochemistry* 40, 2183-2190.
- 377 Api, A.M., 2001. Toxicological profile of diethyl phthalate: a vehicle for fragrance
378 and cosmetic ingredients. *Food and Chemical Toxicology* 39, 97-108.
- 379 Apitz, S.E., 2012. Conceptualizing the role of sediment in sustaining ecosystem
380 services: Sediment-ecosystem regional assessment (SEcoRA). *Science of The*
381 *Total Environment* 415, 9-30.
- 382 Chang, B.V., Liao, C.S., Yuan, S.Y., 2005. Anaerobic degradation of diethyl phthalate,
383 di-n-butyl phthalate, and di-(2-ethylhexyl) phthalate from river sediment in
384 Taiwan. *Chemosphere* 58, 1601-1607.
- 385 Chang, B.V., Wang, T.H., Yuan, S.Y., 2007. Biodegradation of four phthalate esters in
386 sludge. *Chemosphere* 69, 1116-1123.
- 387 Chang, S.-C., Lin, S.-J., Chen, T.-W., Lin, Y.-T., 2012. A biocide-free mineral oil
388 nanoemulsion exhibiting strong bactericidal activity against *Mycobacterium*
389 *immunogenum* and *Pseudomonas aeruginosa*. *International Biodeterioration &*
390 *Biodegradation* 70, 66-73.
- 391 Cheng, H.-F., Kumar, M., Lin, J.-G., 2008. Degradation kinetics of di-(2-ethylhexyl)
392 phthalate (DEHP) and organic matter of sewage sludge during composting.
393 *Journal of Hazardous Materials* 154, 55-62.
- 394 Gavala, H.N., Alatraste-Mondragon, F., Iranpour, R., Ahring, B.K., 2003.
395 Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of
396 sludge. *Chemosphere* 52, 673-682.
- 397 Gledhill, W.E., Kaley, R.G., Adams, W.J., Hicks, O., Michael, P.R., Saeger, V.W.,
398 LeBlanc, G.A., 1980. An environmental safety assessment of butyl benzyl
399 phthalate. *Environmental Science & Technology* 14, 301-305.
- 400 Howard, P.H., 1991. *Handbook of Environmental Degradation Rates*. Lewis
401 Publishers Inc., Chelsea, MI.

- Kamrin, M.A., 2009. Phthalate Risks, Phthalate Regulation, and Public Health: A Review. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 12, 157-174.
- Kickham, P., Otton, S.V., Moore, M.M., Ikonomou, M.G., Gobas, F.A.P.C., 2012. Relationship between biodegradation and sorption of phthalate esters and their metabolites in natural sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 1730-1737.
- Lu, J.-Y., 2011. Plasticizer event in Taiwan. *Journal of the Formosan Medical Association* 110, 553-554.
- Ohtani, H., Miura, I., Ichikawa, Y., 2000. Effects of dibutyl phthalate as an environmental endocrine disruptor on gonadal sex differentiation of genetic males of the frog *Rana rugosa*. *Environmental Health Perspectives* 108, 1189-1193.
- Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G., 2003. Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. *Environmental Science & Technology* 37, 4543-4553.
- Stales, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F., Adams, W.J., 1997. The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* 35, 667-749.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1999. Protocol for developing sedime TMDLs. Office of Water (4503F), United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., p. 132 pp.
- Wang, J., Chen, L., Shi, H., Qian, Y., 2000. Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge. *Chemosphere* 41, 1245-1248.
- Wolfe, N.L., Burns, L.A., Steen, W.C., 1980a. Use of linear free energy relationships and an evaluative model to assess the fate and transport of phthalate esters in the aquatic environment. *Chemosphere* 9, 393-402.
- Wolfe, N.L., Steen, W.C., Burns, L.A., 1980b. Phthalate ester hydrolysis: Linear free energy relationships. *Chemosphere* 9, 403-408.

Table 1. First-order rate constant of PAs in all tanks

No. of Tanks/Conditions	DEHP		BBP		DEP		DBP	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²	K	R ²
No. 1/NR, BG	0.0147	0.4233	0.0396	0.4115	0.0006	0.0014	-0.0220	0.0892
No. 2/NR, BG	0.0184	0.6069	0.0127	0.0600	-0.0164	0.2306	-0.0022	0.0020
No. 3/ANA, BG	-0.0018	0.0477	0.0012	0.0014	0.0134	0.0987	0.0371	0.4570
No. 4/ANA, BG	-0.0012	0.0092	-0.0008	0.0007	0.0938	0.3340	0.0310	0.3510
No. 5/AE, BG	0.0179	0.4385	0.0272	0.2878	-0.0019	0.0106	-0.0088	0.0537
No. 6/AE, BG	0.0252	0.6306	0.0297	0.4034	0.0058	0.0072	0.0156	0.1718
No. 7/NR, FA	0.0435	0.9536	0.1276	0.5129	0.2788	0.6638	0.0327	0.9813
No. 8/NR, FA	0.0410	0.9702	0.1327	0.4721	0.2502	0.6518	0.0399	0.9737
No. 9/ANA, FA	0.0360	0.9537	0.3766	0.5979	0.3890	0.8332	0.0212	0.6552
No. 10/ANA, FA	0.0174	0.9104	0.3725	0.8107	0.3264	0.8981	0.0161	0.6666
No. 11/AE, FA	0.0370	0.9809	0.1371	0.4838	0.2702	0.6283	0.0447	0.7703
No. 12/AE, FA	0.0413	0.9814	0.1312	0.4703	0.3062	0.6772	0.0407	0.9387
No. 13/ANA-AE, FA	0.0171	0.8890	0.3512	0.5877	0.8989	0.9773	0.0320	0.9471
No. 14/ANA-AE, FA	0.0117	0.7283	0.3732	0.6808	0.8742	0.9852	0.0237	0.8268

Note: R = removal; D = degradation; Total = Total removal; NR = natural recovery; ANA = emulsion recovery and then anaerobic conditions; AE = Aerobic through aeration; ANA-AE = sequential aerobic-anaerobic conditions after emulsion recovery; BG = background PAs; FA = freshly-amended PAs. $R = 1 - (\text{concentration after emulsion recovery} / \text{concentration before emulsion recovery})$; $D = 1 - (\text{final concentration} / \text{concentration after emulsion recovery})$; $\text{Total} = 1 - (\text{final concentration} / \text{concentration before emulsion recovery})$; * Negative value indicates that the final concentration is higher than the initial concentration.

Table 2. Half-lives of PAs in this study

Groups/Conditions*	t _{1/2} , day (mean±SD)			
	DEHP	BBP	DEP	DBP
G4/NR, FA	16.6±0.7	5.37±0.15	2.65±0.20	19.5±2.7
G5/ANA, FA	29.8±14.7	1.87±0.01	1.97±0.24	38.2±7.5
G6/AE, FA	17.9±1.4	5.22±0.16	2.44±0.21	16.4±1.1
G7/ANA-AE, FA	50.3±13.2	1.93±0.08	0.79±0.02	25.7±5.4

Note: * For the abbreviation of conditions, please refer to Table 1. **Only one positive number is chosen to shown here. Thus, no standard deviation is available.

Table 3. Comparison of the first-order rate constants with the values in literature

PAs	$k(d^{-1})$	$t_{1/2}$ (d)	Reference
DEHP	0.002 ± 0.0008	347	Kickham et al., 2012
BBP	0.24 ± 0.07	2.9	Kickham et al., 2012
DEP	0.15 ± 0.05	4.6	Kickham et al., 2012
DBP	0.015 ± 0.009	46	Kickham et al., 2012
DEHP	0.025	27.7	Chang et al., 2005
DEP	0.042	16.5	Chang et al., 2005
DBP	0.062	11.2	Chang et al., 2005
Fresh DEHP	0.042 ± 0.002	16.6 ± 0.7	This study
Fresh BBP	0.130 ± 0.004	5.4 ± 0.2	This study
Fresh DEP	0.265 ± 0.020	2.6 ± 0.2	This study
Fresh DBP	0.036 ± 0.005	19.5 ± 2.7	This study

Note: NA means the values are negative and cannot be computed.

Figure 1

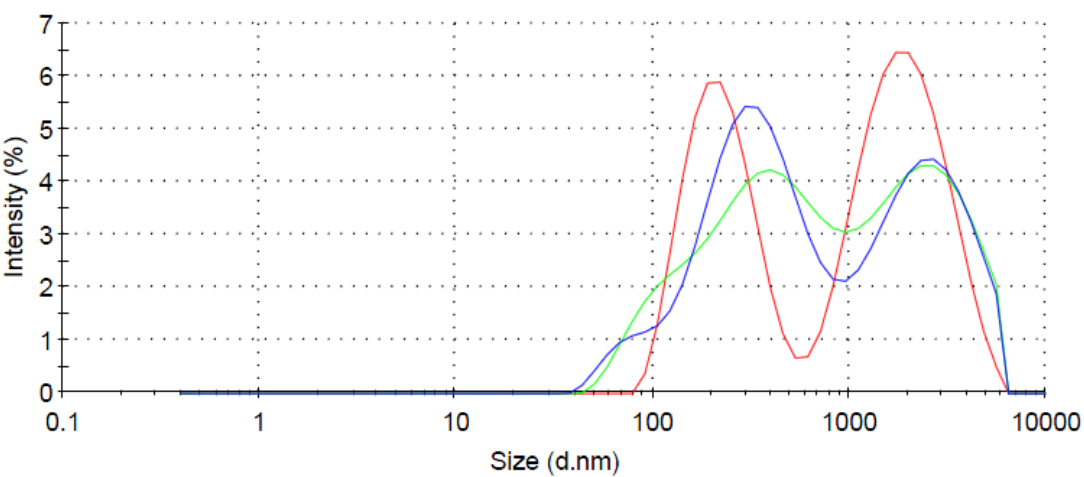


Figure 2

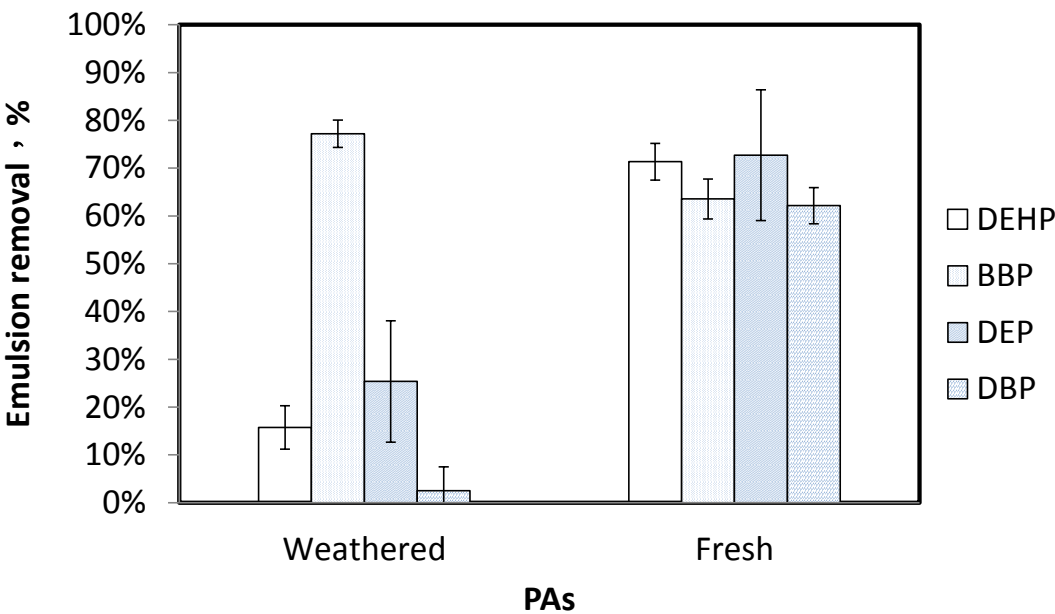


Figure 3

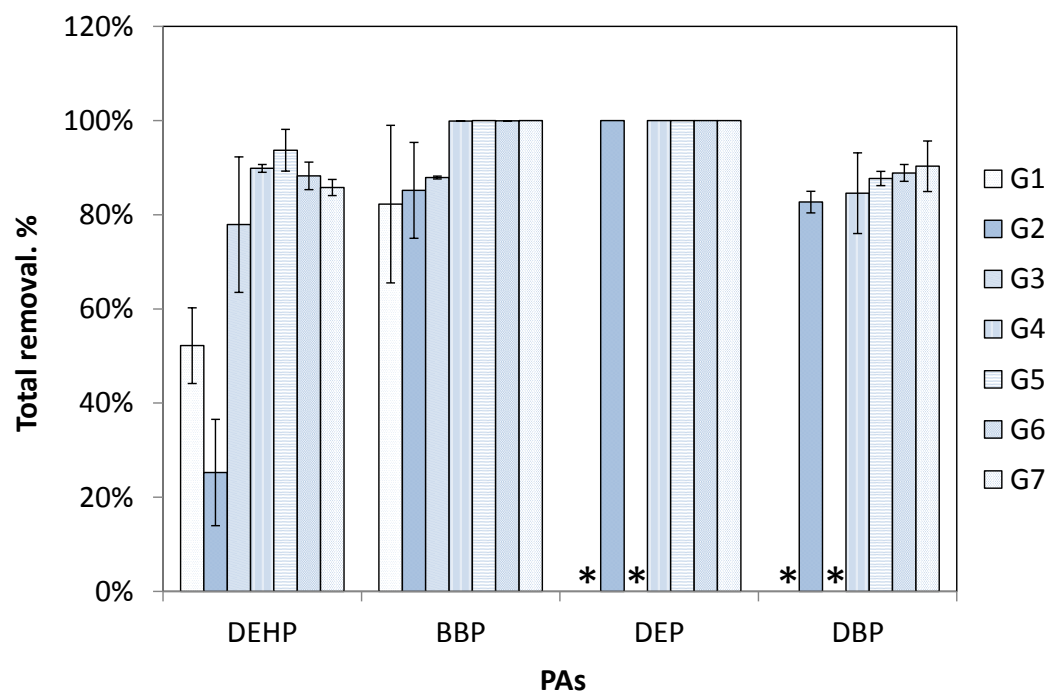


Figure 4 a

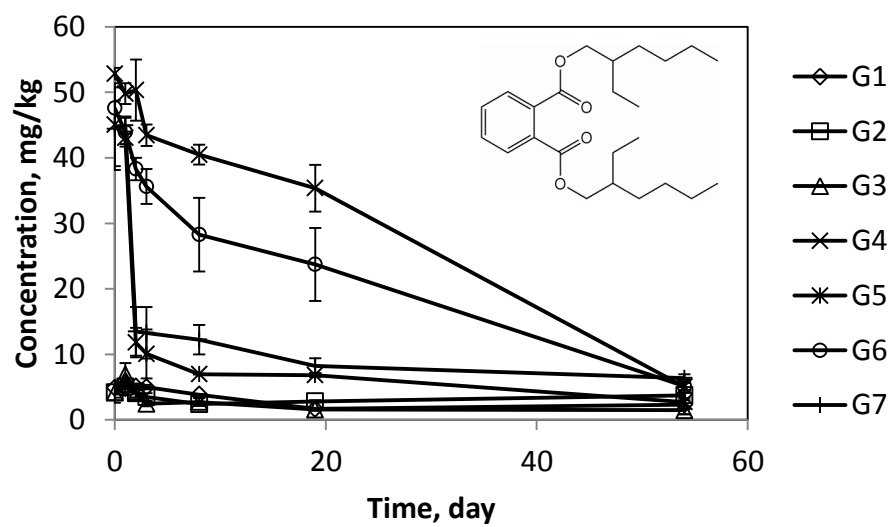


Figure 4 b

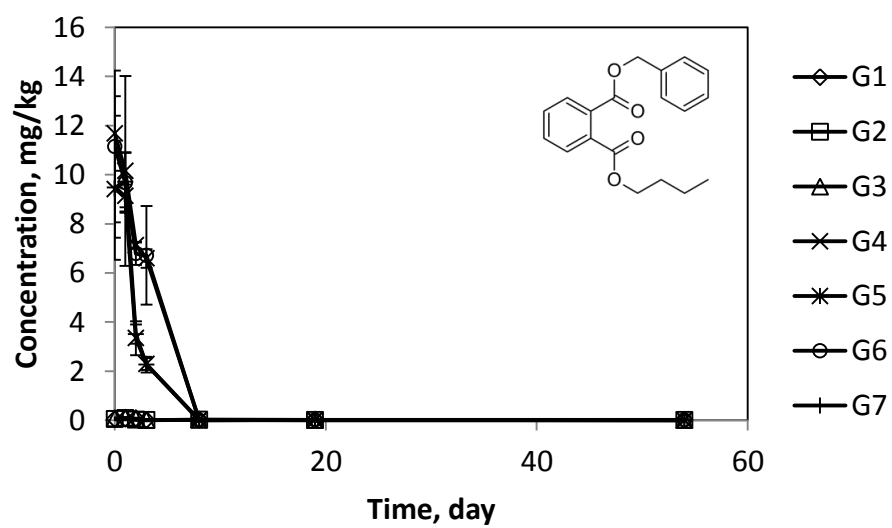


Figure 4 c

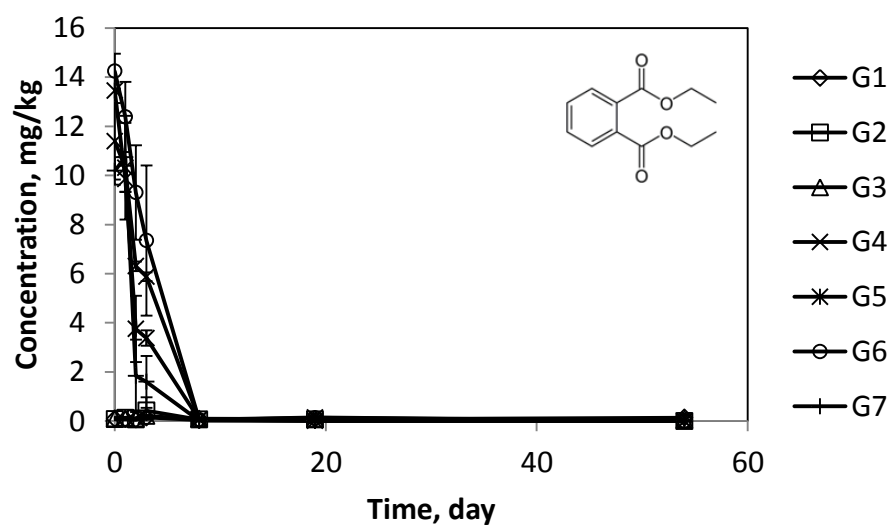
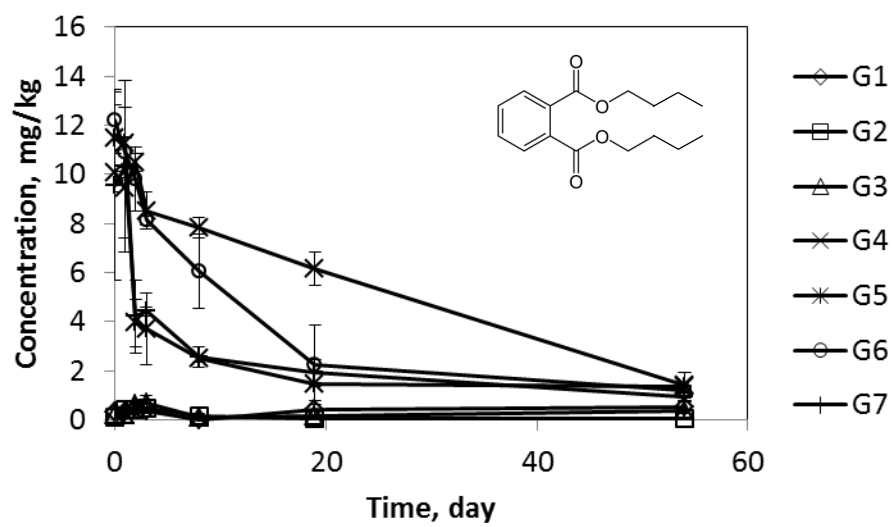


Figure 4 d



Figures captions

Figure 1. Oil particle size distribution.

Figure 2. Emulsion recovery efficiency. The error bars represent 95% confidence intervals.

Figure 3. Total removal compariosn between different groups. The error bars represent 95% confidence intervals. * indicates the average is negative and is not presented here.

Figure 4. The concentrations of PAs in different groups of tanks through the study period. DEHP (a), BBP (b), DEP (c), and DBP (d)

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

計畫成果自評表

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：

原計畫預定進行之模場試驗已完成兩次之試驗，較原先預定者多進行一次，超出原計畫預定產出成果，SERS 檢測部分感謝審查委員意見，進一步釐清作為快速檢測之定性法中之靈敏度與專一度以及方法偵測極限之測定，均已經完成，也克服 SERS 常為人詬病之再現性不佳之情況。

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 _____ 篇； ☒未發表之文稿 3 篇； ☒撰寫中 1 篇； ☐無

專利：☐已獲得 _____ 件； ☒申請中 1 件； ☐無

技轉：☐已技轉； ☒洽談中； ☐無

其他：（100 字為限）SERS 檢測部分將繼續精進，預計半年後可完成專利申請程序，乳化液回收技術已經於前一年度計畫中進行專利申請，本年度計畫預計產出專利 1 項，與計畫原定目標相同。SCI 期刊已完成投稿 1 篇，預計將完成 2 篇；上年度計畫也已經完成投稿 1 篇，預計完成 2 篇；此系列計畫已經完成 1 篇國內期刊論文發表，日前也已經完成第 2 篇國內期刊論文投稿。

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

計畫目前初步成果可顯示出二仁溪底泥的確遭受鄰苯二甲酸酯塑化劑污染，且本計畫之測值超過以往之歷史性測值，顯示塑化劑污染情況可能持續惡化中，濃度較高區域可能在二層行橋上游及其附近以及三爺溪之五空橋上游直到匯流處；以目前模場試驗初步資料顯示工程介入方式一般較自然回復為佳，但實施時應針對 DEHP 先行測試；表面增強拉曼光譜檢測 DEHP 之法偵測極限為 6.67 mg/L 或是 0.67 mg/kg 濃度，顯示表面增強拉曼光譜在快速檢測 DEHP 是可行的。此結果已經足以證明二仁溪在塑化劑污染上宜考慮增加檢測頻率與進行風險評估。本計畫成果將完成至少一項專利申請，可為我國土水底泥整治產業技術奠定厚實基礎，且因為是目前世界上少數以發展乳化液進行底泥整治技術者，宜繼續進一步進行相關研究，延續發展，以保持技術領先優勢。