

行政院環境保護署

「104 年土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」

前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及 現地加強式生物整治結合電動力法之研究

期末報告 (定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：國立中山大學／新興污染物研究中心
專案主持人：楊金鐘 教授
專案執行期間：103 年 12 月 1 日起至
104 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 104 年 11 月 印製

「104 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書

□期中報告

□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	104 年度	專案類型	■ 研究計畫 □ 模場試驗	
計畫主持人	楊金鐘	研究類別	□ 調查 □ 整治 □ 評估 ■ 底泥	
計畫名稱	前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及現地加強式生物整治結合電動力法之研究			
專案連絡人	楊金鐘	連絡專線	(07) 525-2000 ext. 4407	
政策性審查意見		計畫單位回覆		
1. 電動力法雖目前成效仍有待商榷，但可嘗試做結合生物整治工法。		感謝 貴署的指教及支持。		
2. 依本專案 104 年度計畫徵求書之申請經費編列基準第五項規定「國內外電話不予以補助」。		感謝 貴署的指正，相關修正內容請參見“修正計畫書”第 39 頁。		
技術性審查意見		計畫單位回覆		
1. 本計畫延續前二年土基會補助之典寶溪以及後勁溪底泥中環境荷爾蒙之調查，今年度則調查前鎮河底泥。又前二年研究現地化學氧化程序結合電動力法來整治環境荷爾蒙之工法，今年則研究現地加強式生物整治電動力法。		感謝委員之認同及支持。		
2. 本計畫成果應可建立本土化之河川底泥環境荷爾蒙污染整治技術，並掌握前鎮河底泥受環境荷爾蒙污染資料，作為後續整治之參考。		感謝委員之肯定及支持。		
3. 主持人曾參與底泥及電動力相關計畫，其經驗可勝任本計畫之執行。此外，本計畫之執行成果應對河川底泥整治技術之發展應有貢獻。		感謝委員之肯定及支持。		
4. 計畫書撰寫具體詳盡，研究方法及步驟具可行性。		感謝委員之肯定及支持。		
5. 本案係屬延續性計畫之變法，改變研究對象河川底泥為前鎮河，並擬利用電動力法加強輸氧以促進環境荷爾蒙類污染物之降解，可供底泥整治工法之參考。		感謝委員之肯定及支持。		

6. 研究過程於添加 H₂O₂ 情況下，宜檢討其對底泥中微生物之影響，再探討結合電動力法後之變化。另亦宜分析底泥中重金屬類之基本資料，以及採用此整合技術工法後之變化，以利綜合評估。	(1) 感謝委員的意見。 (2) 針對此整治工法對微生物之影響相關內容請參見“修正計畫書(初稿)”第 21 頁“5.2 過氧化氫配製”及第 23 頁“5.6 組合技術整治試驗前後菌相變化分析”章節。 (3) 底泥中的重金屬分析及相關探討雖具有其重要性，但並不屬本計畫之研究範疇，且所需研究資源及人力不足，因此，恕難照辦，建議另案研究。
7. 104 年度計畫內容與前 2 年有系統性關連，今年度加強電動力整治法與加強式生物整治法之效果，值得試驗，成果可預期。	感謝委員之肯定及支持。
8. 計畫書內容完整，方法與步驟具體可行。	感謝委員之肯定及支持。
9. 研究成果對未來實場應用的說明未具體說明，是與既有的系統配合（例如：傳統的整治技術？）是否需有可靠的 SOP？	(1) 感謝委員的意見。 (2) 本研究之新穎整治工法其原理雖然建構在現地加強式生物整治及電動力法之結合，但此組合技術尚屬萌芽階段，相關整治效仍有待測試與探討。 (3) 由於不同河川其底質、水理及污染不同，即使同一條河川之不同河段也可能有極大差異，因此，必須針對不同河川或不同河段之底質、水理及污染差異性調整此新穎整治工法之相關操作參數（相當於 Site Specific），故應無 SOP。
10. 建議計畫主持人宜多評估本計畫與既有的研究成果間的關係與差異？尤其是實場應用的潛力為何？計畫主持人已執行類似的計畫多年（含科技部與 EPA），建議評估此技術的實場應用性。既有成果於實場應用的主要限制因子建議討論。	(1) 感謝委員之建議。 (2) 將遵照委員之建議於期末報告較完整地針對本計畫與既有的研究成果間的關係與差異、實場應用潛力及實場應用的主要限制因子加以說明及討論。
11. 預期成果評估與應用建議多加說明，研究成果是否以既有的實場（或模場）結果驗證？評估此技術實務應用時的限制因子，本計畫擬克服的項目為何？計畫書中建議具體說明。	(1) 感謝委員之建議。 (2) 預期成果評估與應用相關說明及修正內容請參見“修正計畫書(初稿)”第 24 頁“六、研究預期效益及績效指標”章節。 (3) 國內目前尚無河川底泥中之環境荷爾蒙污染整治的實場（或模場）結果可供驗證。

	(4) 本計畫擬克服實務應用時的限制因子包括：穩定之電源供應、可抗電化學腐蝕且導電性良好之電極、天候因素等，相關修正內容請參見“修正計畫書（初稿）”第 23 頁。
12. 本技術適用條件與限制條件（例如不同底泥物化的限制？其他離子的干擾?...）建議討論，其驗證方式也建議說明。	(1) 感謝委員之建議。 (2) 將遵照委員之建議於期末報告較完整性地針對本技術適用條件與限制條件加以說明及討論，並針對驗證方式提出建議。
綜合性審查意見	計畫單位回覆
原則同意所送計畫，請依審查意見提送修正計畫書。	感謝 貴署 的支持。
委員複審意見	計畫單位回覆
實場的應用性應是本計畫的重點（類似計畫已執行多年）。	(1) 感謝委員的意見。 (2) 承上述問題 10 之回覆。
本署複審意見	計畫單位回覆
經費無違規編列項目。	感謝 貴署 的支持。

**行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」
期中報告初審意見對照表**

計畫年度	104 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 現地試驗
計畫類別	☐ 調查 ☐ 整治復育 ☐ 評估 ☒ 底泥	主持人：楊金鐘 NO：04	
計畫名稱	前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及現地加強式生物整治結合電動力法之研究		

委員審查意見	計畫單位回覆
(一) 第 1 位委員審查意見及回覆	
1. 已達預定之工作進度與目標。	感謝委員之肯定。
2. 期中報告撰寫完整清楚。	感謝委員之肯定。
3. 添加之 H ₂ O ₂ 稱為「釋氧劑」？或稱為「氧化劑」？何者較為適當，請再考量。	(1) 感謝委員之意見。 (2) H ₂ O ₂ 於本計畫中定位為提供氧氣來源，故應以「釋氧劑」稱之，已遵照委員之意見，於期中報告（修訂稿）進行修正。
(二) 第 2 位委員審查意見及回覆	
1. 本研究調查前鎮河底泥中之環境荷爾蒙之殘留濃度，並開發加強式生物整治程序結合電動力法整治環境荷爾蒙污染底泥，以建立一本土化可行的現地整治技術。	感謝委員之肯定及支持。
2. 主要成果符合計畫書之內容，目前進度並無落後情形。	感謝委員之肯定。
3. 本報告文獻收集及相關資料收集完整，成果具相當實用性和應用價值。	感謝委員之肯定及支持。
4. 建議針對操作成本進行評估，並和目前整治方法比較。	(1) 感謝委員之意見。 (2) 於期中報告（修訂稿）“2.11 整治技術之可行性評估”章節中已有操作費用評估及不同整治工法比較之規劃，其結果將呈現於期末報告中。
(三) 第 3 位委員審查意見及回覆	
1. 確實已依計畫書項目執行。	感謝委員之肯定。
2. 於 3 組電動力試驗中，利用施加電場加入氧化劑及相關處理，確實可提高降解標的污染物之效果。	感謝委員之肯定。
3. 已提出未來工作說明，無困難點。	感謝委員之肯定。
(四) 第 4 位委員審查意見及回覆	

1. 執行現況、流程及方法的說明具體詳盡。	感謝委員之肯定。
2. 計畫後續執行工作項目及內容已於第 4.2 節簡要說明。	感謝委員之肯定。
3. 計畫執行進度與預定進度相符。	感謝委員之肯定。
4. 初步的成果（電動力部分）與土污基金補助之前期計畫類似。	前期計畫「利用奈米級施威曼石懸浮液及過氧化氫注入結合電動力法整治含鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥」，而本計畫「電動力法傳輸釋氧劑所產生之氧氣促進現地微生物整治受鄰苯二甲酸酯類污染底泥」，前者屬高級氧化處理程序結合電動力法，後者則為生物處理程序結合電動力法。本計畫之初步成果顯示，電動力法的傳輸機制及現象，確實具有多功能性，可與不同之整治工法結合。
5. 前期計畫所獲的研究成果如何於本計畫中應用？建議說明。若已有可應用的成果，本計畫不宜再重覆。	(1) 感謝委員之建議。 (2) 針對此建議，期中報告（修訂稿）已增加“2.5 整治試驗組別規劃”章節（第 25-26 頁）加以闡述，請參閱。
6. 過氧化氫在本計畫中是氧化劑或是 DO 的供應源？建議於報告書中宜一致（Chap 3 中說是 DO 供應源，但 Chap 4 卻將其視為氧化劑）。	(1) 感謝委員之建議 (2) H ₂ O ₂ 於本計畫中定位為溶氧的供應源，故應以「釋氧劑」稱之，已遵照委員之建議，於期中報告（修訂稿）進行修正。
7. 目前的成果仍是實驗室的條件下所得，現場的其他環境因子干擾仍待討論（應用條件）。	(1) 感謝委員之意見。 (2) 現階段，本計畫仍是實驗室規模之研究試驗，尚非模場試驗，未來若提出模場試驗計畫申請，勢必要針對應用條件之各種環境影響因子盡可能納入考量，加以評估。
8. 單位成本建議評估。	(1) 感謝委員之建議 (2) 於期中報告（修訂稿）“2.11 整治技術之可行性評估”章節中已有操作費用評估，其結果將呈現於期末報告中。
貴署審查意見及回覆	
1. 請檢附缺失項目自評表。	(1) 感謝長官之指正。 (2) 已檢附缺失項目自評表於期中報告（修訂稿）。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」

期末報告初審意見對照表

計畫年度	104 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 現地試驗
計畫類別	☐ 調查 ☐ 整治復育 ☐ 評估 ☒ 底泥	主持人：楊金鐘 NO：04	
計畫名稱	前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及現地加強式生物整治結合電動力法之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
(一) 第 1 位委員審查意見及回覆			
4. 已達預定之工作進度與目標。		感謝委員之肯定。	
5. 期末報告撰寫完整清楚。		感謝委員之肯定。	
(二) 第 2 位委員審查意見及回覆			
5. 本研究計畫開發之現地加強式生物整治結合電動力法之整治技術，主要作用提高污染物的生物有效性，增加營養鹽、電子供給者及電子接受者的微生物可利用性，進而衍生活性微生物促進生物降解，有助於污染場址整治設計之參考。		感謝委員之肯定及支持。	
6. 整體研究成果符合預期。		感謝委員之肯定。	
7. 主要成果符合計畫書之內容，進度並無落後情形。		感謝委員之肯定。	
8. 本報告文獻收集及相關資料收集完整，成果具實場之應用價值。		感謝委員之肯定。	
9. 計畫執行良好，文獻及方法說明具體詳盡。		感謝委員之肯定。	
(三) 第 3 位委員審查意見及回覆			
未參與審查作業。			
(四) 第 4 位委員審查意見及回覆			
9. 期末報告格式均依規定撰寫，符合規定。		感謝委員之肯定。	
10. 研究項目及進度符合計畫內容，已達到計畫目標。		感謝委員之肯定。	
11. 初步成果已達預期。已找到四株菌可降解河川底泥 PAEs 物質。加強式現地微生物結合電動力法整治 PAEs 污染是可行技術，可再加強分析與評估。		感謝委員之肯定。	
12. 未來可依初步成果應用於污染實場之操作試驗之可行性。		感謝委員之肯定。	
(五) 第 5 位委員審查意見及回覆			
1. 各機制間的關係是否可能區分釐清？是環境因子改變(如 DO 增加)即可達成？或是一定要配合電動力？或是需相輔相成？...		(1) 感謝委員之意見。 (2) 由“3.3 過氧化氫溶液對現地微生物之影響”章節 (P. 34) 得知，添加釋氧劑 (提供 DO) 可促進現地微生物生長而提高 PAEs 之降解效率，且文獻 (P. 14) 顯示，生物整治	

	法在現地整治應用上的限制包括：(1) 電子接受者與進行生物降解的特定微生物所需營養鹽之間的質量傳輸；(2) 污染物的生物有效性；及 (3) 現地微生物對特定污染物質適應及降解能力，據此，本研究之整治系統係以電動力法克服生物整治之限制。由 P. 60 表 3-7 電動力試驗結果得知，第 1 組試驗單純施加電場結合現地微生物即可提高 PAEs 之去除效率，且第 2-5 組試驗為添加釋氧劑 (提供 DO) 組別，顯示其 PAEs 之去除效率皆顯著高於第 1 組試驗者。綜合上述試驗結果得知，提高 DO 並結合電動力作用為一相輔相成之整治技術。
2. 有效傳輸範圍為何？即 4.4 節中的建議分段整治要以何種尺度分段？二維方向區分即可或是需以三維空間評估？建議討論。	(1) 感謝委員之意見。 (2) 增修內容請參見期末報告 (修訂稿) P. 67 “4.4 本工法現地整治應用潛力及限制因子” 章節。
3. 電動力所造成的 pH 變化，是擬以緩衝劑調整或是以極性轉換調整？若是前者，緩衝劑的添加與離子強度的變化對微生物的影響為何？若是後者，“及時與即時”的控制因子為何？需配合即時線上監測？	(1) 感謝委員之意見。 (2) 添加緩衝溶液係以中和反應的方式溫和地減緩陰、陽極槽液於電動力試驗過程之變化，因此，可維持現地微生物之存活；而極性轉換會使槽液 pH 值在短時間內快速變化，因此，底泥反應室鄰近陰、陽極槽液端之現地微生物會因槽液 pH 值劇烈變化而導致死亡。綜合以上所述及本團隊以往之研究成果，添加緩衝溶液較適合用於電動力結合生物整治；極性轉換則適用於電動力結合化學整治。緩衝液的添加及離子強度的變化對陰、陽極槽液之影響較為直接 (皆為液相)，而現地微生物則因底泥對於 pH 值之緩衝能力而無顯著改變，此現象可由圖 3-26 (P. 58) 得以證實。
4. 依實際檢測所得的濃度(實場所測得)，有必要大費周章的以此複雜工法整治？或是生物刺激即可？	(1) 感謝委員之意見。 (2) 本整治工法係以生物刺激為基礎，一般而言，當污染物存在於底泥中，其現地整治困難度高，故本研究結合電動力法以克服傳統生物整治之缺點，以求提高整治效率。另外，根據文獻報導，於本研究試驗底泥中所發現之可降解 PAEs 菌種，可適用於 ppm 等級之污染物濃度 (見表 3-6)，因此，本整治工法其適用之環境荷爾蒙濃度範圍廣泛。
5. 計畫執行進度與預定進度相符。	感謝委員之肯定。

6. 進度並無落後。	感謝委員之肯定。
7. 執行現況、研究流程及方法說明具體。	感謝委員之肯定。
貴署審查意見及回覆	
2. 請檢附修正計畫書、期中報告之委員意見表。	(3) 感謝長官之指正。 (4) 已檢附修正計畫書、期中報告之委員意見表於期末報告 (修訂稿)。

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗	
研究主題		☐ 調查 ☐ 整治 ☐ 評估 ☒ 底泥					
申請機構系所		國立中山大學新興污染物研究中心					
機構地址		高雄市 80424 鼓山區蓮海路 70 號					
計畫主持人		楊金鐘		職等/職稱		教授兼中心主任	
協同主持人				職等/職稱			
專案名稱	中文	前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及現地加強式生物整治結合電動力法之研究					
	英文	Investigation on occurrence of environmental hormones in the Cianjhen River sediment and its treatment by <i>in situ</i> enhanced bioremediation coupled with electrokinetic process					
	關鍵字	前鎮河、底泥、環境荷爾蒙、流布、加強式生物整治、電動力法、分子生物技術					
執行期程		自 民 國 103 年 12 月 1 日 起 至 民 國 104 年 11 月 30 日 止					
計畫主持人		姓名：楊金鐘 E-mail: gordon@mail.nsysu.edu.tw		專線：07-5252000 ext. 4407 手機：0930-938-187			
專任助理		姓名： Email：		專線： 手機：			
計畫經費概算	專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明		
	1.	人事費用	328,000		(1~5 項相加之 50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	288,000		(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	407,455		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	0		(差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	22,000		(1~6 項相加之 5%為限)		
	6.	行政管理費 (含二代健保補充保險費用)	104,545		(1~5 項相加之 10%為限)		
專案計畫申請總金額		1,150,000					

專案主持人(簽名及蓋章):

楊金鐘



日期:

104/11/19

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案
104 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：104 年 10 月 21 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☐ 調查 ☐ 整治 ☐ 評估 ☒ 底泥		
申請機構系所	國立中山大學 新興污染物研究中心	計畫主持人	楊金鐘
專案名稱	前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及現地加強式生物整治結合電動力法之研究		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。

(一) 學術面

項目		目標達成程度				備註 (說明未達成原因或學術產出發表日期、發表處、發表名稱、影響指數等)
		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	
A 學術 產出 及 活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文				
		(2)研討會論文	2	0	2	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	已投稿於 Chemosphere
		(2)研討會論文	1	0	1	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告				
		(2)研究報告	1	0	1	
	4.專著 (本數)					
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會				
		(2)成果發表會				
		(3)論壇	1	0	1	第 2 屆新興污染物國際研討會
B 人才 培育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術				
		(2)技術平台				
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2	
		(2)博士	1-2	1	1	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊				
		(2)跨國團隊				
		(3)跨機構團隊				
		(4)形成研究中心	1	1	1	既有

項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產出發表日期、發表處、發表名稱、影響指數等)
		(5)形成實驗室	1	1	1		既有
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 專利、技術轉移相關 詳細資料)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已核准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申請中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系(件數)						
	6.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

(三) 政策面

目標達成程度			申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
項目							
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					

B 支 援 合 作	3.協助政府 制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
4.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（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）

本研究計畫開發之現地加強式生物整治結合電動力法之整治技術，主要作用方式包括：

(1) 提高污染物的生物有效性，增加營養鹽、電子供給者及電子接受者的微生物可利用性，進而衍生活性微生物促進生物降解 (Wick, 2009)。此作用方式主要是藉由電動力的傳輸減少空間位阻，促使反應物與多孔性物質所釋出的污染物接觸，提高反應效率 (Wick et al., 2007)；

(2) 促使吸附在黏土顆粒、土壤及底泥上的有機污染物釋出 (Maini et al., 2000; Luo et al., 2005a)。Shi et al. (2008a) 研究指出，藉由電滲透流破壞土壤顆粒的表面電荷，阻斷了污染物與土壤的結合，使污染物釋出；及 (3) 電動力的施加會使靠近電極兩端的區域形成氧化區與還原區，此氧化/還原環境因素皆有利於生物降解的進行 (Kim et al., 2010; Lohner et al., 2011)。施加電場於同級別之細菌可刺激腺苷三磷酸 (Adenosine Triphosphate, ATP) 的生成，且對於細菌的表面電荷無顯著影響 (Shi et al., 2008b)。綜合文獻研究成果結合本研究所配製之釋氧劑（以營養鹽為基質之 0.01 M 過氧化氫稀釋溶液）之注入可有效降低標的污染物濃度，故本研究之整治手段實具有現地整治底泥污染之潛能。此外，應用分子生物技術已篩出可於施加電場之底泥環境中降環境荷爾蒙之優勢菌種 4 株，為國內功能性之微生物菌種資料庫增添新的資料。

摘要

本研究計畫旨在調查前鎮河（含鳳山溪）底泥中之環境荷爾蒙（包括：8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚 A）之殘留濃度，並嘗試開發加強式生物整治程序結合電動力法（簡稱“現地加強式生物-電動力整治技術”）整治環境荷爾蒙污染底泥，期盼建立一本土化可行的現地整治技術。於前鎮河（含鳳山溪）底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚 A 殘留濃度調查工作方面，已完成針對選定之 5 個採樣點位進行 4 梯次（枯水期）採集底泥樣品，綜合調查結果發現，於底泥中可檢出雙酚 A、5 種鄰苯二甲酸酯類及 7 種鄰苯二甲酸酯類代謝物化合物。其中，於紅毛港路橋處檢出 mg/kg 濃度（ppm 濃度）等級之鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP) 殘留量，其最高濃度 (2.944 mg/kg) 為「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」管理下限值之 1.49 倍。而屬於鳳山溪流域的各採樣點位之鄰苯二甲酸二異壬酯 (DiNP) 殘留濃度有相近之趨勢（甚至高於 DEHP）。於現地加強式生物-電動力整治技術方面，電動力反應系統之底泥反應器所充填之底泥係採集自紅毛港路橋處，試驗期間則分別在陽極槽及底泥反應室中添加釋氧劑（以營養鹽為基質之稀釋過氧化氫溶液），並施加定電壓 (1.5 V/cm) 進行為期 14 日及 28 日期程之 5 組電動力試驗（含 1 組對照組）。試驗結果顯示：(1) 單純施加電場 (1.5 V/cm) 結合現地微生物，有助於鄰苯二甲酸酯類之去除，因施加電場所產生之電滲透流可促使吸附於底泥之有機污染物釋出，提高污染物之生物可利用度；(2) 釋氧劑於底泥反應室注入不僅能減緩底泥 pH 值受電動力之酸鋒與鹼鋒之影響（平均 pH = 7.50），並降低釋氧劑於傳輸過程中之損失，使其更直接被生物利用為生長碳源及氧氣來源，藉此提高降解標的污染物之效果；(3) 將釋氧劑注入於陽極槽液雖可藉由電動力傳輸供微生物利用，但於傳輸過程中之損失，將降低促進微生物生長之效果；(4) 由分子生物技術 (PCR-DGGE) 分析得知，添加釋氧劑及施加電場皆可促進現地微生物之生長，使菌相較為豐富；及 (5) 由定序結果發現，電動力輔助生物降解系統中，*Flavobacterium sp.*、*Bacillus sp.*、*Pseudomonas sp.*及 *Rhodococcus sp.*為可降解鄰苯二甲酸酸酯類 (PAEs) 之菌株。此外，本研究專案之組合整治技術其操作成本粗估約為 1,298 元/噸，具經濟可行性。綜合上述結果顯示，本組合整治技術應是一種可行的整治技術。

關鍵詞：前鎮河、底泥、環境荷爾蒙、流布、加強式生物整治、電動力法、分子生物技術

Abstract

The objectives of this study are two-fold: (1) to investigate the residual concentrations of environmental hormones including eight phthalate esters (PAEs), 11 phthalate esters metabolites (PAEMs), nonylphenol (NP), and bisphenol A (BPA) in sediment samples collected from the Cianjhen River; and (2) to develop an *in situ* enhanced bioremediation coupled with electrokinetic process (in short, “the *in situ* enhanced bio-EK remediation technology”) for the removal of environmental hormones of concern in sediments of the Cianjhen River. To meet the first objective, four batches of sediment have been sampled at five sampling sites along the Cianjhen River during the low water season. Total of BPA, five PAEs and seven PAEM were detected in the sediment samples. On the other hand, NP were below their method detection limits (i.e., < 100 ng/L). However, the level of parts per million (mg/kg) of residual di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) was detected for sediment samples collected at Hungmaokang-Road Bridge. The relevant highest concentration (2.944 mg/kg) is 1.49 times greater than the lower management level of the “Regulations for Systematic Management of Quality Indices of Sediments and Their Use Restrictions” promulgated by Taiwan EPA. To meet the second objective, five tests (including one control test) with a remediation time of 14 d and 28 d, were carried out using the *in situ* enhanced bio-EK remediation technology under an electric potential gradient of 1.5 V/cm for sediment samples collected at Hungmaokang-Road Bridge. During the test period, diluted hydrogen peroxide in the nutrient matrix was injected into the anode compartment and sediment compartment, respectively. Test results are given as follows: (1) enhanced removal of PAEs was obtained by simply coupling EK and intrinsic microbial because the electroosmotic flow would render the desorption of organic pollutants from sediment particles resulting in an increased bioavailability; (2) injection of oxidant into the sediment compartment not only would alleviate the pH variation due to acid front and base front (maintaining at neutral pH), but would be directly utilized as the carbon source and oxygen source for microbial growth resulting in an enhanced degradation of organic pollutants; (3) as compared with the case of injecting oxidant into the sediment compartment, injection of oxidant into the anode compartment would yield a lower degree of microbial growth due to a loss of oxidant during the transport by EK; (4) through the analysis of molecular biotechnology (specifically, PCR-DGGE) it was found that both addition of oxidant and application of external electric field would be beneficial to the growth of intrinsic microbial and abundance of microflora; (5) the sequencing result showed that PAEs could be degraded by the following four strains: *Flavobacterium* sp., *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., and *Rhodococcus* sp. It was also determined that “*in situ* enhanced bio-EK remediation technology” is economically feasible because of its low operating cost of no greater than 40 USD/ton. Based on the preliminary test results obtained, the *in situ* enhanced bio-EK remediation technology appears to be promising.

Keywords: Cianjhen River, Sediment, Environmental hormone, Occurrence, Enhanced bioremediation, Electrokinetic process, Molecular biotechnology

目錄

	頁次
摘要.....	i
Abstract.....	ii
目錄.....	iii
圖目錄.....	v
表目錄.....	vii
第一章 計畫緣起與目的.....	1
1.1 計畫緣起.....	1
1.2 研究目的.....	2
1.3 文獻回顧.....	3
1.4 執行期程.....	18
1.5 經費.....	19
第二章 材料與方法.....	21
2.1 前鎮河底泥採樣調查.....	21
2.2 過氧化氫配製.....	22
2.3 批次試驗.....	23
2.4 整治系統建置.....	24
2.5 整治試驗組別規劃.....	25
2.6 前鎮河（含鳳山溪）整治試驗用底泥基本特性分析.....	25
2.7 組合技術整治試驗前後底泥 pH 值及標的污染物濃度監測.....	27
2.8 組合技術整治試驗前後菌相分析.....	27
2.9 組合技術整治過程各種現象監測.....	27
2.10 環境荷爾蒙污染去除反應機制探討.....	28

2.11 整治技術之可行性評估.....	28
第三章 結果與討論.....	29
3.1 前鎮河（含鳳山溪）底泥污染調查.....	29
3.2 整治試驗底泥來源及其基本性質分析.....	32
3.3 過氧化氫溶液對現地微生物之影響.....	34
3.4 電動力試驗.....	38
3.5 操作成本估算.....	61
第四章 結論.....	63
4.1 前鎮河（含鳳山溪）底泥中之環境荷爾蒙殘留量調查.....	63
4.2 加強式現地微生物結合電動力法之試驗.....	63
4.3 本研究與既有研究成果之關係與差異.....	64
4.4 本工法現地整治應用潛力及限制因子.....	67
參考文獻.....	69
附錄.....	附 1-1
附錄一 前鎮河（含鳳山溪）底泥中環境賀爾蒙殘留濃度之調查結果...	附 1-1
附錄二 電動力試驗之每日電流變化.....	附 2-1
附錄三 電動力試驗之陰、陽極槽液導電度變化.....	附 3-1
附錄四 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）.....	附 4-1

圖目錄

	頁次
圖 1-1 現地電動力整治技術原理示意圖.....	10
圖 1-2 現地電動力結合生物整治技術原理示意圖.....	15
圖 2-1 前鎮河（含鳳山溪）流域之底泥採樣點位圖.....	21
圖 2-2 實驗室規模新穎組合技術整治系統示意圖.....	24
圖 3-1 每日添加0.001 M過氧化氫對標的污染物之降解效果（A組）.....	35
圖 3-2 每日添加0.01 M過氧化氫對標的污染物之降解效果（B組）.....	35
圖 3-3 添加營養鹽及每日添加0.01 M過氧化氫對標的污染物之降解效果（C組）.....	36
圖 3-4 添加營養鹽及每日添加0.01 M過氧化氫對標的污染物之降解效果（D組）.....	36
圖 3-5 批次試驗過程之總菌落數變化圖.....	37
圖 3-6 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1（對照組）—陰、陽極槽液pH值之變化.....	38
圖 3-7 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1（對照組）—累積電滲透流流量之變化.....	39
圖 3-8 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1（對照組）—反應後底泥pH值之分布.....	39
圖 3-9 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1（對照組）—反應後底泥PAEs殘留濃度之分布.....	40
圖 3-10 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2—陰、陽極槽液pH值之變化.....	41
圖 3-11 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2—累積電滲透流流量之變化.....	42
圖 3-12 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2—反應後底泥pH值之分布.....	43
圖 3-13 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2—反應後底泥PAEs殘留濃度之分布.....	44

圖 3-14 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別3 — 陰、陽極槽液pH值之變化.....	45
圖 3-15 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別3 — 累積電滲透流流量之變化.....	46
圖 3-16 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別3 — 反應後底泥pH值之分布.....	47
圖 3-17 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別3 — 反應後底泥PAEs殘留濃度之分布.....	48
圖 3-18 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別4 — 陰、陽極槽液pH值之變化.....	49
圖 3-19 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別4 — 累積電滲透流流量之變化.....	50
圖 3-20 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別4 — 反應後底泥pH值之分布.....	51
圖 3-21 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別4 — 反應後底泥PAEs殘留濃度之分布.....	52
圖 3-22 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別5 — 陰、陽極槽液pH值之變化.....	53
圖 3-23 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別5 — 累積電滲透流流量之變化.....	54
圖 3-24 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別5 — 反應後底泥pH值之分布.....	55
圖 3-25 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別5 — 反應後底泥PAEs殘留濃度之分布.....	56
圖 3-26 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥 — 反應前後底泥菌相分析圖.....	60
圖 4-1 電動力結合現地微生物現地整治受污染河川底泥其電極佈設方式 平面示意圖 (a) 方式一; (b) 方式二及 (c) 方式三.....	69

表目錄

	頁次
表1-1 計畫經費編列.....	19
表2-1 批次試驗條件一覽表.....	23
表2-2 現地微生物加強式生物整治結合電動力法試驗之參數一覽表.....	26
表3-1 前鎮河 (含鳳山溪) 底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類 代謝物、雙酚A及壬基酚殘留濃度之第1次調查結果.....	30
表3-2 前鎮河 (含鳳山溪) 底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類 代謝物、雙酚A及壬基酚殘留濃度之第2次調查結果.....	31
表3-3 前鎮河 (含鳳山溪) 底泥基本性質分析結果.....	32
表3-4 前鎮河 (含鳳山溪) 底泥基本性質分析結果 (配製後)	33
表3-5 電動力輔助加強式生物整治受鄰苯二甲酸酯類污染河川底泥之 5組試驗結果比較.....	58
表3-6 DGGE 樣品順序表.....	60
表3-7 定序結果及菌種功能性比對 (編號14號樣品).....	61
表3-8 有機污染物土壤及底泥整治費用之比較.....	63
表3-9 本研究團隊近4年來研究成果彙整與比較.....	68

第一章 計畫緣起與目的

1.1 計畫緣起

隨著台灣由原本的農業社會轉型為工商業社會，經濟快速起飛，整個社會經濟結構也隨之改變，塑膠製品（含食物容器）大量製造及使用的結果，使得排放的事業廢水及民生污水潛藏有許多傳統的污染物及新興污染物（例如：塑化劑及各種界面活性劑），進而造成許多承受水體（包括：河川及湖泊）之水質及底質受到污染，這些污染物對環境的危害與日俱增，因此，底泥中的重金屬及許多有機化合物的含量及種類深受各界的重視。行政院環境保護署乃於民國 89 年 2 月 2 日頒布施行「土壤及地下水污染整治法」，另有鑑於國內著名污染場址「中石化安順廠」，其海水貯水池底泥受到汞及戴奧辛嚴重污染，底泥因有機碳含量偏高故對水體中污染物具有較強的鍵結能力，即使水質條件改變時也不易脫附而進入水體，但污染物在底泥中的聚積行為常被忽略而潛藏更高的環境危害風險。因此，行政院環境保護署於民國 99 年 2 月 3 日增修「土壤及地下水污染整治法」，將底泥納入此法中規範，環境保護因此又邁入新的歷程，為達到污染整治成效，期能藉由發展污染整治工法，解決長年累積的污染問題。

由於環保意識的抬頭，科技日新月異及儀器檢驗技術的提升，各種微量的新興污染物 (Emerging Contaminants) 被逐一檢出，新興污染物主要之定義為「新認定或之前未確認」、「未完全受法規規範」及「對人體健康及生態環境具有風險性」的化學污染物，甚至包括微生物，其所涵蓋的範圍非常廣泛。其中，鄰苯二甲酸酯類 (Phthalate Esters, PAEs)、雙酚 A (Bisphenol A, BPA) 及壬基酚 (Nonylphenol, NP) 與人類之日常生活密切相關，此類物質大量使用於塑膠製品（含食物容器），因以往未受法規管制，故其濫用之結果已造成此類物質充斥在各種環境介質中。

高雄市主要河川包括：後勁溪、愛河及前鎮河（含鳳山溪）。高雄市政府水利局 2013 年統計資料指出，後勁溪之污染來源及所佔比率分別為生活污水 50.2% 及事業廢水 49.8%（畜牧廢水佔 0.2%）；愛河之污染來源及所佔比率分別為生活污水 94.3% 及事業廢水 5.7%（畜牧廢水佔 0.2%）；而前鎮河（含鳳山溪）污染來源及所佔比率分別為生活污水 71.8% 及事業廢水 28.2%（畜牧廢水佔 0.1%）。其中，以往有關前鎮河（含鳳山溪）之污染調查大多是針對法規規範之傳統污染物進行，對於新興污染物方面之調查相對則較少，因此，本計畫乃選定前鎮河（含鳳山溪）作為研究對象，調查其底泥中之環境荷爾蒙流布並開發新穎整治技術。

前鎮河（含鳳山溪）流域全長約 19 公里，流域面積達 54 平方公里，呈狹長

近十餘年來，國內外於河川水及底泥中檢出各種環境荷爾蒙之報導層出不窮，其濃度等級分布分別為 ng/L-μg/L (ppt-ppb) 及 μg/kg-mg/kg (ppb-ppm)，雖然其水體環境中含量不高，但其環境持久性、生物累積性及潛在的內分泌干擾性等特性，以及人類長期暴露之因素考量，此類物質對人類之潛在健康風險性絕不容忽視，因此，歐美等先進國家皆進行大規模之調查，且已針對部分新興污染物（包括：鄰苯二甲酸酯類、壬基酚、 、 等）加以立法管制。近數年來，國內雖然已有學者關切到新興污染物殘留於河川底泥、環境水體及民生用水之問題，並投入此領域之調查，但國內底泥調查資料有限，即使行政院環境保護署於民國 101 年 1 月 4 日所發布的「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，亦僅將部分鄰苯二甲酸酯類 (BBP、DnBP、DEHP 及 DEP) 納入規範。

電動力法適用於各種質地的土壤及底泥，不僅可移除重金屬、放射性物種及含氯碳氫化合物等污染物質，還能傳輸微生物所需營養鹽，使現地微生物增長促進污染物降解，可克服傳統生物整治因矽質及黏質土壤及底泥滲透性較差，導致營養鹽、電子接受者及電子供給者傳輸不佳等缺點。施加電動力法時，於陰陽極槽端分別會產生氫氣及氧氣，其中，氧氣及水中溶氧可藉由電滲透流傳輸至土體及底泥中，供微生物利用，以促進污染物降解效率。本研究擬以現地微生物進行環境荷爾蒙降解並輔以電動力法傳輸氧氣（以注入過氧化氫所產生）作為電子接受者，希冀更能促進其降解效率。

河底泥中之環境荷爾蒙，並結合分子生物技術監測降解過程中菌相的變化，篩選出可於施加電場之底泥環境中降解環境荷爾蒙之優勢菌種，以利國內後續大量培養應用之參考。

1.2 研究目的

本研究之目的有二：(1) 增加國內河川底泥調查基本資料—於研究期間，調查高雄市轄區內的前鎮河（含鳳山溪）底泥，藉此瞭解底泥受環境荷爾蒙（包括：鄰苯二甲酸酯類及其代謝物、壬基酚及雙酚 A）污染情形，以及進一步瞭解這些環境荷爾蒙遭受大自然微生物代謝/降解之狀況；及 (2) 現地加強式微生物整治—藉由實驗室規模之組合技術整治系統，利用電動力法傳輸氧氣（注入過氧化氫所產生），同時刺激現地微生物生長之組合技術進行前鎮河底泥中之環境荷爾蒙污染現地整治模擬試驗，探討其相關之反應機制；此外，並在外加電場之作用下，運用分子生物技術監測河川底泥中環境荷爾蒙降解過程之菌相變化，並篩選出優勢菌種，可作為未來模場整治試驗及/或實場大規模整治之參考。

1.3 文獻回顧

1.3.1 鄰苯二甲酸酯類

隨著工業合成及聚合技術的發展，使得塑膠產品被大量且普遍的使用於日常生活中，為使塑膠材料具有多種造型，則會添加塑化劑—鄰苯二甲酸酯類 (Phthalate Esters, PAEs)，此外，於塗料、個人保養品、清潔用品及彩妝品等，PAEs 可作為溶劑，不僅保有產品的色、香、味，亦可增加其賣相 (ECB, 2003; 2004; 2006)。常見的 PAEs 包括：鄰苯二甲酸丁基苯甲酯 (Butyl Benzyl Phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-Butyl Phthalate, DnBP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate, DEHP)、鄰苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl Phthalate, DMP)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (Di-iso-Nonyl Phthalate, DiNP) 及鄰苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-Octyl Phthalate, DnOP) 等 6 種。許多研究顯示，鄰苯二甲酸酯類可通過胎盤進入到其子代體內，為動物的致癌物質且會造成動物胎兒死亡或畸型、睪丸與肝臟受損、抗雄性素活性及毒害生殖系統 (ATSDR, 1995; 1997; 2001; 2002)。

近十餘年來，國外陸續有針對河川底泥中之塑化劑調查相關研究報導。Fromme et al. (2002) 於德國布蘭登堡及柏林的 35 條河川底泥中曾被檢出 DEHP，其濃度約為 0.21-8.44 mg/kg；Wang et al. (2008) 於中國武漢長江底泥中亦被檢出 5 種鄰苯二甲酸酯類，其濃度約為 76.3-450.0 mg/kg；Zeng et al. (2008) 於廣州的 15 條河川亦被檢出含有 16 種鄰苯二甲酸酯類，其中，DEHP 及 DiBP 濃度高達 14.16 mg/kg 及 71.20 mg/kg；Fatoki et al. (2010) 曾於南非文達水壩底泥中

檢出 DEP、DnBP 及 DEHP，其濃度分別為 0.16-0.32 mg/kg、0.19-6.50 mg/kg 及 0.02-1.12 mg/kg。

有關國內的河川底泥中之塑化劑調查相關研究報導，行政院環境保護署成果報告 (2002) 指出，於 9 條河川的底泥檢出 7 種鄰苯二甲酸酯類，其中，DEHP 濃度約為 0.72-26.26 mg/kg；Huang et al. (2008) 研究指出，於 17 條河川底泥分別檢出 DEHP、BBzP 及 DnBP，其濃度分別為 1.20-4.10 mg/kg、0.13-0.22 mg/kg 及 0.09-0.14 mg/kg；Lin et al. (2009) 於後勁溪的底泥檢出 DEHP，其平均濃度約為 3.81 mg/kg；行政院環境保護署成果報告 (2011) 指出，於 33 條河川的底泥中檢出 6 種鄰苯二甲酸酯類，其中，DEHP 濃度高達 221 mg/kg；楊金鐘等人 (2012a; 2012b) 曾於典寶溪的底泥檢出 6 種鄰苯二甲酸酯類，其中，DnBP、DEHP 及 DiNP 平均濃度分別為 0.40-1.87 mg/kg、0.49-1.95 mg/kg 及 0.36-1.28 mg/kg；楊金鐘 (2013) 於後勁溪底泥中檢出 DEHP、DnBP、DiNP 及 DiDP，其濃度分別為 0.15-2.89 mg/kg、0.06-0.12 mg/kg、0.15-3 mg/kg 及 ND-0.007 mg/kg；楊金鐘 (2014) 於典寶溪底泥中檢出 DEHP、DnBP 及 DiNP，其濃度分別為 0.19-1.10 mg/kg、0.15-0.42 mg/kg 及 0.16-0.94 mg/kg。

在底泥中，本研究所關切的环境荷爾蒙 (亦即，8 種鄰苯二甲酸酯類與 11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚 A) 僅有 4 種鄰苯二甲酸酯類率先受到政府重視。為了監測國內之底泥品質現況以及是否持續惡化，行政院環境保護署於民國 101 年 1 月 4 日以環署土字第 1000116349 號令訂定發布「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，針對重金屬、有機化合物、農藥及其他有機化合物等四大類污染物質加以規範，其中，鄰苯二甲酸酯類之上限值及下限值分別如下：(1) 鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP) — 19.7 mg/kg 及 1.97 mg/kg；(2) 鄰苯二甲酸二丁酯 (DBP) — 160 mg/kg 及 22.0 mg/kg；(3) 鄰苯二甲酸二乙酯 (DEP) — 22.0 mg/kg 及 1.26 mg/kg；及 (4) 鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯 (BBP) — 300 mg/kg 及 22.0 mg/kg。為加強掌握底泥品質及污染潛勢資訊，行政院環境保護署於 102 年 7 月 17 日再發布「目的事業主管機關檢測底泥品質備查作業辦法」，未來各地面水體之目的事業主管機關除了每 5 年應定期檢測所轄水體之底泥品質 1 次外，並於每年 3 月 31 日前將其檢測結果申報至中央主管機關備查。

1.3.2 壬基酚

壬基酚聚乙氧基醚醇 (Nonylphenol Ethoxylates, NPEOs) 為非離子界面活性劑之原料，被廣泛應用於化工產業及民生洗潔用品中，當含有壬基酚聚乙氧基醚醇之清潔劑使用並排入河流或污水處理廠後，會被分解成壬基酚 (Nonylphenol, NP) (Johnson et al., 2005)。非離子界面活性劑使用後，約有 35% 以上排放於水體

環境中，其代謝衍生產物 NP 在水環境中不易被分解，使得此類有機物質在世界各國河川皆被檢測到，其濃度足以影響水中生態 (Ying et al., 2002)。NP 其化學結構與動物及人類之雌性荷爾蒙相似，具環境荷爾蒙效應，一旦進入雄性動物體內，即會干擾內分泌之正常生理作用。因此，環保署於 2009 年 7 月 31 日將壬基酚公告為第一類毒性化學物質。台灣地區以往每年生產約 3 萬公噸壬基酚類非離子型界面活性劑，其中，30-40% 供國內使用，主要用途為界面活性劑、橡膠及塑膠抗氧化劑等特定化學品基本材料 (丁望賢，2002)。

由於 NP 廣泛存在環境水體中，故引起國內外官方政府及研究學者的關注，已有許多針對 NP 之調查研究報告證實 NP 的存在。Jin et al. (2004) 於中國天津海河河水中測得壬基酚，其濃度約為 0.10-0.30 $\mu\text{g/L}$ ；Oketola et al. (2013) 於奈及利亞奧貢河河水中測得壬基酚濃度約 0.04 -79.4 $\mu\text{g/L}$ ，在底泥中壬基酚檢出濃度約 0.001 $\mu\text{g/g}$ -0.08 $\mu\text{g/g}$ ；Stasinakis et al. (2008) 於希臘某污水處理場進流水測得壬基酚，濃度約為 230 ng/L ，於污泥濃度約 170 $\mu\text{g/g}$ (Dry Weight)；Loyo-Rosales et al. (2007) 於美國巴爾的摩港區域的污水處理廠進水口中檢出壬基酚，濃度約為 0.49 $\mu\text{g/L}$ ；Reid et al. (2009) 於愛爾蘭中部香儂流域之底泥檢出壬基酚濃度約 1.14 $\mu\text{g/g}$ ，於該區域之滲出水沉積物則測出 1.57 $\mu\text{g/g}$ ，於污泥之檢出濃度高達 22.8 $\mu\text{g/g}$ ；Kurihara et al. (2007) 於日本東京灣污水處理廠附近之底泥樣品檢出壬基酚濃度，最高可達 20.7 $\mu\text{g/g}$ (Dry Weight)；Fen et al. (2007) 於中國北京貝帕明渠的底泥中檢出壬基酚，最高濃度可達 3.54 $\mu\text{g/g}$ 。

於國內的研究報導，Lee et al. (2013) 於 5 條河川 (老街溪、濁水溪、新虎尾河、二仁溪及愛河) 之水質樣品檢出 NP 濃度約 0.02-3.94 $\mu\text{g/L}$ ，底泥樣品檢出濃度約 6.59-47797.69 $\mu\text{g/g}$ (Dry Weight)。Ding et al. (2000b) 於 1999 年 5-12 月針對台灣 5 大污染河川 (淡水河、頭前溪、朴子溪、高屏溪及東港溪) 進行調查分析，發現水體中 NP 含量分別為 0.8-2.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.3-1.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.9-1.9 $\mu\text{g/L}$ 、0.6-1.9 $\mu\text{g/L}$ 及 0.5-2.4 $\mu\text{g/L}$ 。此外，Ding et al. (1998; 2000a) 亦針對老街溪和桃園縣水源區進行調查，結果顯示，水體中 NP 濃度分別為 3.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.6 $\mu\text{g/L}$ ，底泥中 NP 濃度則為 18 $\mu\text{g/g}$ 和 ND；該研究團隊 (Ding et al., 1999) 另將老街溪流域依不同環境型態劃分採樣區進行調查發現，位於工業區附近之下游水體中的 NP 和 Total NPnEO (NP1EO-NP3EO) 濃度最高，分別為 10.0 $\mu\text{g/L}$ 和 25.7 $\mu\text{g/L}$ 。王正雄等人 (2001) 針對台灣 40 條河川水質及底泥進行壬基酚殘留調查得知，台灣 40 條河川中的壬基酚平均濃度為 4.87 $\mu\text{g/L}$ (0.89-50.0 $\mu\text{g/L}$)，其中，以南部河川較為嚴重，平均濃度為 7.54 $\mu\text{g/L}$ (1.08-50.0 $\mu\text{g/L}$)；另 6 條河川底泥平均檢出濃度 2.63 $\mu\text{g/g}$ (Dry Weight)(0.25-8.58 $\mu\text{g/g}$ (Dry Weight))。Ding et al. (1998) 於臺北市污水處理廠

放流水中檢出 NP 濃度為 1.6 $\mu\text{g/L}$ 。吳建誼與丁望賢 (2004) 的研究結果顯示，台灣 5 條主要河川 (淡水河、頭前溪、朴子溪、高屏溪、東港溪) 水樣的 NP 濃度範圍為 0.5-2.4 $\mu\text{g/L}$ ，其中，有 99% 的樣本已超過歐盟所設定的標準 0.7 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.3 雙酚 A

雙酚 A (Bisphenol A，簡稱 BPA)，又稱為二酚基丙烷，是一種人工合成的有機化學物，其為環氧樹脂、聚碳酸酯、聚芳酯、酚醛樹脂、不飽和聚酯樹脂、阻燃劑等產品的重要原料 (Alaee et al., 2003)。雙酚 A 在日常生活中主要被用於製造聚碳酸酯塑膠 (Polycarbonate，簡稱 PC)，擔任塑化過程的抗氧化劑或塑化劑，用以強化塑膠的防碎性及透明度。聚碳酸酯類的塑膠製品具有質輕、透明、耐熱及耐衝擊等優點，因此，生活週遭充斥著以雙酚 A 為材料所製成的產品 (例如：奶瓶、水瓶、運動器材、醫療器材、防火材料、黏合劑、冰箱、罐頭防腐內膜及家用電器、、、等)，用途相當廣泛 (Alaee et al., 2003)。另外，雙酚 A 是環氧樹脂內附膜成分之一，常被用於各類食品及飲料 (金屬) 容器的內襯，這些容器可能因加熱、接觸酸鹼、接觸酒精、經微波處理或強力洗潔劑清洗，導致雙酚 A 由食物容器的內襯釋出，而隨著食物或飲料進入人體 (Darnerud et al., 2001; Knutsen et al., 2008)。2009 年 7 月 31 日行政院環保署將受到國際注目關心之雙酚 A 公告為第四類毒性化學物質；另外，衛生福利部及經濟部標準檢驗局規定奶瓶之雙酚 A 溶出濃度限制在 30 ppb 以下。歐盟食物科學委員會 (European Commission Scientific Committee on Food) 則規定，以聚合物 (Polymer) 接觸食物，從聚合物釋放出的化學物質 (包括：雙酚 A) 不得超過 3 mg/kg，每天可接受的攝入量 (Tolerable Daily Intakes) 為每公斤體重每天 50 μg (50 $\mu\text{g/kg/day}$) (黃壬瑰，2002)。

由於雙酚 A 的廣泛存在，國內外已有許多相關調查研究報導。於國外研究部份，Kitada et al. (2008) 於日本沖繩島市區底泥中可測得較高的 BPA 濃度約 (<1.2 - 22.0 $\mu\text{g/kg}$)；於農村區域的底泥中則測得較低濃度 BPA，約 (ND - 6.8 $\mu\text{g/kg}$)。Ma et al. (2006) 於中國黃浦江水檢出 BPA 濃度約 4.36 $\mu\text{g/L}$ 。Song et al. (2014) 於中國 30 座城市收集的 52 個污泥樣品，測出 BPA 平均濃度約 4.69 ng/g (Dry Weight)。Fromme et al. (2002) 於德國北萊茵威斯伐倫、萊茵蘭普法爾茨及布蘭登堡與柏林採集了 116 個樣品，可測得 BPA 濃度於地表水濃度約 0.0005-0.41 $\mu\text{g/L}$ ，於放流水濃度約 0.02-0.70 $\mu\text{g/L}$ ，於底泥濃度約 10-190 mg/kg，以及於污泥可測得濃度約 4-1363 $\mu\text{g/kg dw}$ 。Peng et al. (2007) 則於中國南方的珠江三角洲之三個底泥樣品檢出 BPA，濃度分別約 0.20 $\mu\text{g/g}$ (Dry Weight)、0.25 $\mu\text{g/g}$ (Dry Weight) 及 0.32 $\mu\text{g/g}$ (Dry Weight)。Selvaraj et al. (2014) 於印度南部的兩條河川檢出 BPA 濃度約 ND-2.20 $\mu\text{g/L}$ 。

至於國內有關雙酚 A 的研究報導，吳建誼及丁望賢 (2000) 指出，臺灣地區 5 條主要河川(淡水河、頭前溪、朴子溪、高屏溪、東港溪) 所含 BPA 之濃度範圍為 $<0.10-3.0 \mu\text{g/L}$ 。丁望賢 (2003) 另外的調查結果亦顯示，台灣河川水中雙酚 A 含量約為 $0.05-3.0 \mu\text{g/L}$ 。Lee et al. (2013) 於老街溪、濁水溪、新虎尾河、二仁溪及愛河等 5 條河川之水質樣品檢出 BPA 濃度約 $0.01-44.7 \mu\text{g/L}$ ，底泥樣品則檢出濃度約 $0.37-4924 \mu\text{g/g}$ (Dry Weight)。

1.3.4 底泥整治技術及相關研究

大體而言，底泥與污染土壤之整治技術相似，可分為現地整治技術及離地整治技術二大類。前者以物理/化學處理方法為主，包括：Capping、Containment Barriers、Solidification/Stabilization 及 Confined Disposal Facility；後者可再細分為：(1) 物理/化學處理方法，包括：Chelation、Oxidation、Dechlorination、Solidification/Stabilization、Basic Extractive Sludge、Solvent Extraction、Carver-Greenfield Process、Soil Washing 及 Containment Barriers、(2) 生物處理方法，包括：Bioslurry、Containment Land 及 Composting、(3) 熱處理方法，包括：熱破壞技術(例如：Incineration、Pyrolysis、Vitrification、等) 及熱脫附技術(例如：Desorption and Vaporization Extraction、High-Temperature Thermal System、Low-Temperature Thermal System、Low-Temperature Thermal Aeration、等) (Reis et al., 2007)。另外，根據 US EPA (2014)，底泥之整治方式大致可分為“疏浚”(Dredging)及“非移除技術”(Non-Removal Technologies) 二大類，後者可細分為覆蓋 (Capping)、圍堵 (Containment)、現地處理 (Treatment in situ) 及現地固定化或稱現地固化/穩定化(Immobilization or Solidification/Stabilization in situ)。至於浚泥的處理技術則包括：(1) 熱破壞技術(焚化及熱裂解)、(2) 固定化技術(固化/穩定化及玻璃化)、(3) 溶劑萃取技術(主要處理對象為有機污染物)、(4) 化學處理技術(目的在破壞污染物)、(5) 生物整治、及 (6) 底泥清洗(Sediment Washing)。

在國外，已有許多文獻報導底泥整治之相關研究，例如：Pazos et al. (2012) 利用電動力-芬頓技術 (Electrokinetic - Fenton) 整治受總石油碳氫化合物 (TPH) 及重金屬污染之海洋底泥，反應 30 天後 TPH 去除率可達 90%，鋅、鉛、銅及汞之去除率分別可達 57.3%、59.8%、59.4%及 54.5%；Rajić et al. (2012)分別以傳統電動力法及加強式電動力法移除泰晤士河底泥中之重金屬 (Pb)，其去除率分別可達 38%及 62%；Brosillon et al. (2014) 利用光催化降解海洋底泥中之三丁基錫 (TBT)，反應 2 小時其去除效果可達 32-37%；Yan et al. (2012) 利用底泥中之微生物結合非晶質氫氧化鐵，去除中國東太湖底泥所含之菲 (Phenanthrene) 和芘 (Pyrene)，其去除效果分別可達 $99.47 \pm 0.15\%$ 及 $94.79 \pm 0.63\%$ 。Chun et al. (2013) 以

電刺激的方式促進現地微生物降解美國威斯康辛州福克斯河底泥中之多氯聯苯 (PCBs)，其去除效果可達 40-60%。Zhao et al. (2013) 以熱處理方式去除底泥中之多氯二聯苯戴奧辛 (PCDDs) 及多氯二聯苯呋喃 (PCDFs)，其去除效果可達 98%。Wang et al. (2014) 以生物降解處理中國文裕河底泥中之壬基酚 (NP)，6 天內降解效果可達 54.7%，反應 9 天則達 93.2%。

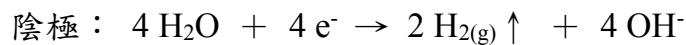
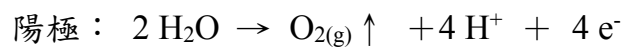
相較於國外，國內對於底泥整治技術之研究則以生物降解較為普遍，其中也有一些有關底泥中之環境荷爾蒙污染整治之報導，例如：Chang et al. (2012) 以好氧生物降解處理台灣南部二仁溪中之四溴雙酚 A，其降解效果可達 80% 以上。羅彥城 (2013) 以生物降解底泥中之磺胺類抗生素 (SAs)，結果顯示，添加營養鹽於經馴養後之微生物，反應 3 小時其降解效果可達 90%。劉璟樺 (2011) 利用微生物降解底泥中雙酚 A 及雙酚 F，實驗結果顯示，雙酚 A 於原始粒徑之底泥及粒徑為 2-50 μm 之底泥分別可降解 91.3% 與 66.2%；雙酚 F 於原始粒徑之底泥及粒徑為 2-50 μm 之底泥分別可降解 97.7% 及 81.7%。Chang et al. (2011) 利用微生物降解二仁溪底泥中之雙酚 A (添加雙酚 A 濃度為 350 $\mu\text{g/g}$)，於好氧環境反應 5 天雙酚 A 可降解 71.9-96.5%。高博緒 (2003) 針對含有鄰苯二甲酸酯類污染的台灣 3 條河川底泥試驗中發現，於未滅菌之底泥試驗組別中，其鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl Phthalate, DnBP) 及鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (Di- (2-ethylhexyl) Phthalate, DEHP) 的去除率分別為 24% 及 13%，但於滅菌之底泥試驗組別中，其去除率則甚低。林秉寬 (2005) 於含 DnBP 之河川底泥分離出的放線菌，超過 55% 具有降解鄰苯二甲酸二丁酯的能力。陳桂貞 (2008) 於台灣 4 條河川 (淡水河支流外雙溪、客雅溪下游、蘭陽溪中游及二仁溪全段) 底泥中分離純化之放線菌菌株，將其培養於含有鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸及苯甲酸之無機鹽培養液中 14 天，其結果發現部分鏈黴菌屬的分離株具有降解鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸及苯甲酸之能力。張柏偉 (2010) 於實驗室以微生物處理法整治受鄰苯二甲酸二丁酯污染之後勁溪底泥，反應時間 1 天內，其添加於培養系統中之鄰苯二甲酸二丁酯可去除 90% 以上。

由上述文獻得知，以生物整治法去除底泥中環境荷爾蒙為一具有潛力之整治工法，另外，本研究團隊則已經在環保署補助之 102 年度及 103 年度專案計畫陸續分別針對遭受新興污染物 (例如：鄰苯二甲酸酯類及其代謝物) 污染之底泥研發成功二種新穎整治技術：(1) 電動力結合奈米級 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化程序之現地整治工法及 (2) 電動力結合奈米級施威特曼石催化過氧化氫之新穎之 EK-Fenton like 氧化程序之現地整治工法，未來，若能結合電動力法傳輸氧氣 (注入過氧化氫所產生) 同時刺激現地微生物生長，應可提高環境荷爾蒙之去除效率。

1.3.5 電動力技術

(1) 電動力技術原理

電動力法原理是將正負電極置於待處理之污染介質（例如：土壤）中，並施加適當直流電壓或電流或直流電與交流電交互施加後，藉由離子遷移（或謂“電遷移”）機制，驅使帶正電荷的離子被吸引到負極（陰極）；相反地，帶負電荷之離子則向正極（陽極）移動；此外，溶解性非離子物種另可藉由電滲透流 (Electroosmotic Flow) 的傳輸，來引導土壤中電解質溶液的移動，進而達到去除土壤中污染物之目的，其原理示意圖如圖 1-1 所示 (Leinz et al., 1998)。在電化學反應過程中，電極鄰近會發生水的電解反應，其反應式如下所示：



隨著在陽極區產生的 H^+ 會向陰極遷移而形成一酸鋒 (Acid Front)，反之，在陰極區產生的 OH^- 亦將促使其鹼鋒 (Base Front) 的形成。由於大部分土壤顆粒表面都帶負電，當陽極附近的酸鋒開始在土壤間隙移動，會迫使接觸到的污染物與土壤分離，此時，土壤間隙水則以電滲透方式在土壤介質中流動，即可將溶解於土壤溶液中的污染物去除。

電動力技術不僅可適用於未飽和層土壤，亦可應用於飽和層土壤與底泥，其中，污染物之傳輸方向與量，受到污染物濃度與污染物離子移動性、土壤結構與性質及土壤孔隙水界面化學與傳導性所影響。電動力程序主要會產生電滲透流、離子遷移、酸鋒，及鄰近電極的水電解反應等，但通常必須考量的兩個範疇則是：（一）電動力傳輸－電滲透 (Electroosmosis)、電遷移 (Electromigration) 與電泳 (Electrophoresis) 等三種主要之傳輸機制；（二）土體中誘發之電化學反應 (Rahner et al., 2002)。此外，利用電動力原理傳輸污染物的過程中或傳輸至電極區後，亦可結合其他藥劑（例如： H_2O_2 ）及材料（例如：奈米鐵）的注入或其他整治技術（例如：生物法、抽取處理）將污染物種予以有效去除。

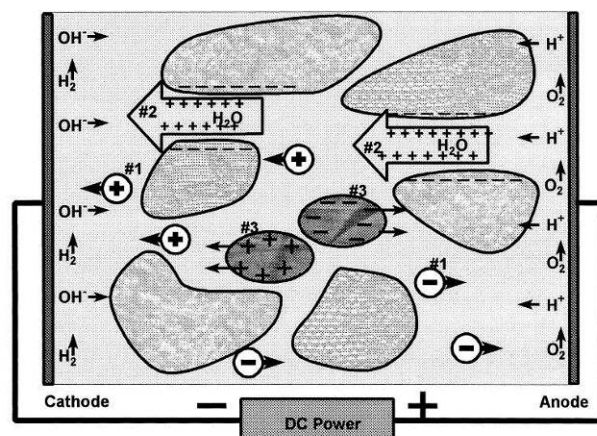


圖 1-1 現地電動力整治技術原理示意圖 (Leinz et al., 1998)

(2) 電動力法之影響因子

影響電動力法之移除污染物的因子，主要包含：鄰近電極的化學反應、土壤含水率或飽和度、土壤型態與結構、pH 值、污染物種類與濃度及施加之電流密度等 (經濟部工業局，2003)，其說明如下：

a. 鄰近電極之化學反應 (Yu and Neretnieks, 1997)

於電動力法操作期間，鄰近電極處所產生極化現象，將造成能量傳輸的障礙與電流密度的降低，因而降低污染物移除的效率。極化現象包含：活性極化 (Activation Polarization)、濃度極化 (Concentration Polarization) 及歐姆極化 (Ohmic Polarization) 等三種。

b. 土壤含水率或飽和度 (Yu and Neretnieks, 1997)

土壤含水率的多寡將影響電動力技術對於污染物種移除的成效，含水率須符合最小需求值，以促使電遷移 (Electromigration) 的產生。

c. 土壤型態與結構 (Reddy et al., 1997)

土壤型態與構成可影響污染物之移動速率與整治效率。研究顯示，當土壤的碳酸鹽含量較高時，會阻礙酸鋒的形成，並於處理過程中，使土壤呈鹼性；而當土壤的碳酸鹽含量較低時，明顯地會有酸鋒形成，且土壤由陽極至陰極處產生 pH 值梯度之變化。

d. pH 值 (Lee and Yang, 2000)

當水電解反應所生成的 H^+ 與 OH^- 未被移除或中和時，將顯著影響土壤的界達電位、物種溶解度、離子狀態與電荷數及污染物種的吸附等。

e. 污染物種類與濃度 (Hamed and Bhadra, 1997)

電動力法除了對於高溶解性無機離子物種具成效外，即使是低滲透性土壤仍

具效果；對於不溶解或非離子性之有機物種，則可利用其電化學反應機制或其他改善技術（例如：界面活性劑的添加）達到整治成效。

f. 施加之電流密度 (Hamed and Bhadra, 1997)

研究顯示，當施加的電流密度愈大，其電滲透流率愈大，可縮短酸鋒由陽極至陰極所需的時間。

選用電動力法時，應一併考量電力需求、深度及土壤中可能改變之化學特性，例如：礦物質之分解、沉澱物之生成、pH 值之改變等因素。大多重質非水相液體 (Dense Non-Aqueous Phase Liquid, DNAPLs) 皆屬於非極性物質，若僅是於污染區域施加電場，恐不足以促使 DNAPLs 之移動，可利用其電化學反應機制或其他改善技術（例如：化學氧化法）以達到整治成效 (Thepsithar and Roberts, 2006)。

(3) 電動力技術優點

Nyer 等人 (1996) 曾指出電動力技術在現地整治技術上具有下列優點：(1) 適用於各種污染土壤，對於底泥、黏土等低滲透性的土壤介質效果亦十分顯著，且可同時應用於飽和層及未飽和層土壤；(2) 在電動力處理過程中會誘發化學反應，故無化學藥品的耗費，整治所需的經費亦較傳統技術為低；(3) 除可整治一般重金屬之外，尚可針對輻射核種、有機污染物及毒性陰離子進行整治等。

(4) 電動力技術之應用

於眾多的土壤及地下水污染整治技術中，電動力整治 (Electrokinetic Remediation) 技術是屬於一種相對新穎的現地 (In Situ) 整治技術，可直接於污染場址現地將污染物加以移除、處理及局限 (Acar and Alshawabkeh, 1993)，另外，此技術亦可以離地 (Ex Situ) 方式進行應用。電動力法多應用於低滲透性土壤中重金屬與有機污染物的移除，或結合其他技術將污染土壤中的有害物質去除。由於電動力法操作毋需進行大規模土壤開挖，且較無生物毒害的問題，在過去十餘年來，其高移除效率與具安全性已持續地引起研究人員與美國政府官員的注意，並將此種技術應用於污染場址中有機污染物的去除 (Shapiro and Probst, 1993; Reddy and Chinthamreddy, 1999; Saichek and Reddy, 2005)。

相較於許多其他的現地整治技術，電動力法可應用的範圍更為廣泛，因為該技術並不會因土壤或污染物種類不同而受到限制。Suèr 等人 (2003) 利用電動力技術將黏土質土壤中的鎘、鎂、鉛、銅、鎳及鉻等重金屬去除，達到土壤整治的效果。電動力技術對高溶解性之無機離子特具成效，即使是低滲透性土壤仍具效果；對於不溶解性或非離子性之有機污染物，則可利用其電化學反應機制或配合

其他改善技術達到整治成效 (Acar and Alshawabkeh, 1993; Li et al., 1998; 經濟部工業局, 2003)。Lageman (1993) 於荷蘭利用電動力技術將土體中的銅、鎘、鉛、鋅及鉛等重金屬加以去除；而 Virkutyte 等人 (2004) 則利用電動力將砂土中的銅去除。Acar 與 Alshawabkeh (1993) 指出，電動力技術不僅適用於飽和層土壤，亦可應用於未飽和層土壤，相對於一般污染處理技術而言，更能於黏土質地的污染土體有效處理下列污染物質：苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三氯乙烯、苯酚及六氯苯等 (Virkutyte et al., 2002; Reddy and Chinthamreddy, 1999)。

Cox 等人 (1996) 藉由添加 I_2/I^- 於汞離子污染源中使形成 HgI_4^{2-} ，再利用電動力法將其自污染源移出去除；Thöming 等人 (2000) 亦曾利用電動力的電化學方法提升砂質土壤中汞的氧化反應，獲得相當不錯的成效；García-Rubio 等人 (2007) 曾利用添加碘化物來提升電動力法對含汞污染土壤的去除效率，約可以達到 35%；Gallego-Blanca 等人 (2009) 曾利用串聯不同的電動力法，應用於西班牙採礦區含汞污染土壤的整治，於實驗室規模試驗，其使用碘化物當作螯合劑來提升電動力法的整治效果。

另外，文獻上亦有一些電動力整治技術應用於底泥之研究，Virkutyte and Silanpää (2007) 於芬蘭奧盧湖利用離子交換膜結合電動力法整治銅污染底泥，其去除效率可達 85%；Genc et al. (2009) 於美國俄亥俄州利用 EK 整治 Mg、Pb 及 Cu 污染的凱霍加河底泥，其去除效率分別為 18%、12%及 20%；Li et al. (2010) 於中國武漢地區利用羥丙基- β -環糊精 (HPCD) 注入結合電動力法整治經化學工廠廢水排放 20 年以上的溝渠底泥，其六氯苯去除效率約可以達到 40%；Rajic et al. (2010) 於塞爾維亞利用 EK 整治 Zn、Ni、Cu 及 Cd 污染的運河底泥，其去除效率分別為 37%、15%、14%及 10%；Colacicco et al. (2010) 於義大利利用螯合劑結合電動力法整治威尼斯北部運河中 PAHs 污染的底泥，其去除效率可達 84%；Haroun et al. (2010) 於實驗室利用 EK 整治阿拉伯聯合大公國阿布達比海港底泥，其 29 種不同濃度的污染元素去除效率約為 20%。

反觀國內，環工業界對於電動力法之瞭解甚少，對於電動力法應用於實場大多抱持觀望態度，然而過去台灣亦曾有一些電動力法整治之模場及實場成功案例，例如：葉國樑 (1999) 曾針對台灣北部某原油污染場址，以模場規模 (長 12 公尺，寬 5 公尺，深 1 公尺) 之離地方式，利用電動力法整治含碳氫化合物污染的土壤 (濃度約為 398 mg/kg)，其反應 21 天後，去除率可達 90%以上，若結合微生物處理法，亦可有效處理含高濃度 (15,459 mg/kg) 碳氫化合物污染的土壤。工業技術研究院與國立中山大學的合作團隊 (車明道等人, 2002; 洪源駿, 2002) 曾於台灣北部某污染場址現地利用電動力法-Fenton-催化性鐵粉牆組合技術現地模場整治含氯烴類及烯類化合物之污染地下水，其反應 9 天後，氯乙烯、1,1-二氯

乙烷及三氯乙烯等主要污染物去除效率皆可達 75% 以上。Wang 等人 (2010) 曾於台灣北部某電子業污染場址利用檸檬酸輔助電動力法整治受銅污染 (濃度約 147 mg/L) 的地下水 (約 10,000 噸)，經過 18 個月的反應時間後，可將銅污染濃度降低至符合地下水管制標準 (10 mg/L)。

1.3.6 生物整治法

生物整治法 (Bioremediation) 是指以微生物將污染物降解或轉化成較低毒性或無害之型態，生物降解主要分為好氧降解、厭氧降解及共代謝降解三種方式 (經濟部工業局，2004)。好氧降解的過程中，微生物以氧氣為最終電子接受者來進行生物分解的氧化還原反應 (Mineta et al., 2011)，一般提供氧氣的方式包括空氣 (或氧氣) 注入、過氧化氫稀釋液注入或釋氧劑注入法、、、等，其中，釋氧劑注入法較常用之釋氧劑為二氧化鎂，而較常使用的氧氣供給方式是過氧化氫稀釋液注入 (Anid et al., 1993)。厭氧分解過程中通常利用硝酸鹽當作最終電子接受者來進行氧化還原反應，厭氧生物整治技術中，大部分以添加有機營養源 (例如：糖蜜及醇類等) 之方式於地下水、土壤以及底泥中 (Lin et al., 2013)，最大優點是各項影響生物處理之因子 (例如：pH、DO、氮及磷等) 可被人為所控制，使地下環境產生足夠的氫氣與低分子量的脂肪酸，藉此提供碳源及提高厭氧生物分解之能力，便於處理飽和之土壤、地下水及底泥之污染，此類營養源具有可溶性、低黏滯性、固態性與多樣試驗性等特性。在厭氧條件下可藉由產氫作用而更有效降解含氯有機物，當不同階段之還原脫氯時，反應所生成之能量則可被微生物所利用生長，若添加營養基質促進微生物生長，則降解污染物效率較佳 (Chee, 2011)。共代謝生物整治方法可處理含氯有機物，補充微生物成長所需之主要基質，以促進生物降解作用，亦可注入氫氣或釋氫劑 (HRC) 刺激共代謝作用 (Brandt et al., 2003)。一般而言，好氧生物降解的過程通常較厭氧生物降解快，且有機物的降解亦較完全。現地整治是現今受生物整治專家重視之方法，因整治期間不需挖掘地下水位以上之土壤，對大範圍污染區域只需以打氣、抽氣及灌注、、、等步驟重複操作，可節省大量成本操作。

進行生物整治時，需考慮的因素包括：生物化學、生物有效性 (生物可用度) 及生物活性，分述如下：

(1) 生物化學 (Biochemistry) (Sturman et al., 1995)

生物化學是指將污染物轉化成較低毒性或對環境無害化物質的反應過程，這是每個污染場 (廠) 址是否適用生物整治技術的首要條件。生物整治法需在特定的生物化學程序下進行，構成程序之條件包括：微生物、營養鹽、污染物及電子接受/供給者之間的交互作用。

(2) 生物有效性/生物可用度 (Bioavailability) (Semple et al., 2004).

生物有效性係指污染物成分被生物體利用之實際程度，與污染物存在之形態有直接關係，且污染物的物化特性可決定生物有效性。通常，非水相液體 (Non-aqueous Phase Liquids, NAPLs) 具較高毒性，無法直接被生物降解，因疏水性污染物極易吸附至水中固體上，減少了化合物之間的運動，而降低生物可利用性。受污染點位因長時間與污染物接觸，逐漸培養出能以特定化學物質為生長碳源之微生物 (菌種)，當營養條件充分時，降解菌群能將污染物逐步降解。影響生物有效性的因素尚包括：地表下環境均一性、水力傳導係數、污染物分布特性、污染物初始濃度及有機質含量，而結塊的土壤也會減緩生物降解速率，將其破碎增加接觸面積，可提高生物可利用性促進生物降解。

(3) 生物活性 (Bioactivity) (Rey, 1998)

生物活性是指在各種生物整治技術中微生物的代謝活性，以適當措施改善生物活性可提高生物降解效率，例如：於好氧環境提供氧氣及厭氧環境提供營養源 (例如：糖蜜及醇類等) 皆可提高微生物的代謝活性；而在現地污染整治中，包尚含許多影響因素 (例如：pH、DO、氮及磷等) 造成生物活性無法達到最大值，因而降低了污染物的降解效率。

由上述得知，生物整治法在應用上的限制包括：(1) 電子接受者與進行生物降解的特定微生物所需營養鹽之間的質量傳輸 (Simoni et al., 2001)；(2) 污染物的生物有效性 (Lohner et al., 2009)；及(3) 現地微生物對特定污染物質適應及降解能力 (Mrozik and Piotrowska-Seget., 2010)。

為克服生物整治之某些限制，可利用電動力法促進生物整治的降解效果，主要作用方式包括：(1) 提高污染物的生物有效性，增加營養鹽、電子供給者及電子接受者的生物可利用性，進而衍生活性微生物促進生物降解 (Wick, 2009)。此作用方式主要是藉由電動力的傳輸減少空間位阻，促使反應物與多孔性物質所釋出的污染物接觸，提高反應效率 (Wick et al., 2007)；(2) 促使吸附在黏土顆粒、土壤及底泥上的有機污染物釋出 (Maini et al., 2000; Luo et al., 2005a)。Shi et al. (2008a) 研究指出，藉由電滲透流破壞土壤顆粒的表面電荷，阻斷了污染物與土壤的結合，使污染物釋出；及 (3) 電動力的施加會使靠近電極兩端的區域形成氧化區與還原區，此氧化/還原環境因素皆有利於生物降解的進行 (Kim et al., 2010; Lohner et al., 2011)。施加電場於同級別之細菌可刺激腺苷三磷酸 (Adenosine Triphosphate, ATP) 的生成，且對於細菌的表面電荷無顯著影響 (Shi et al., 2008b)。而高強度(> 40 mA)電流則會使細胞表面更具疏水性，且造成細胞型態的

改變 (Luo et al., 2005b)。

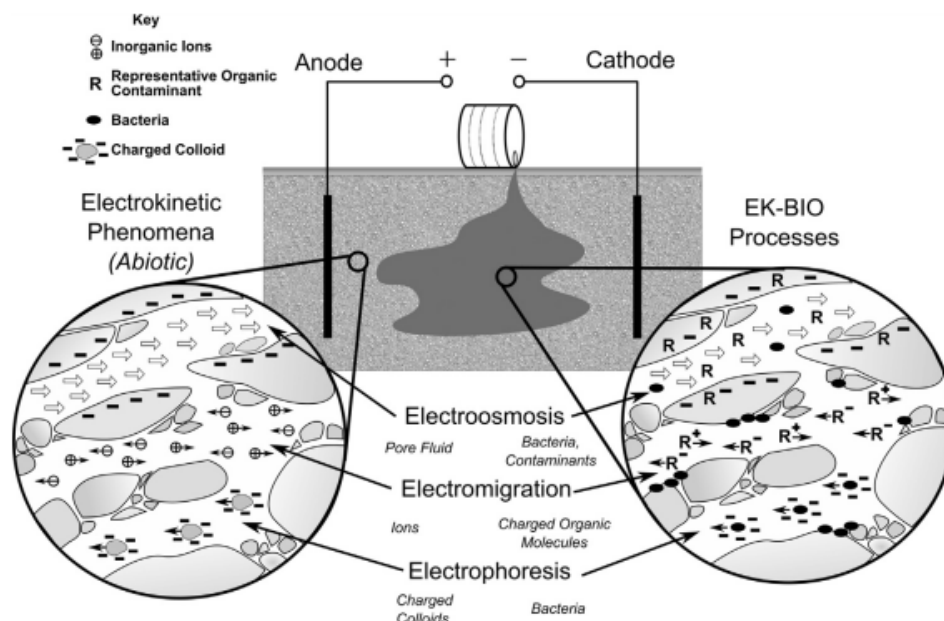


圖 1-2 現地電動力結合生物整治技術原理示意圖 (Gill et al., 2014)

1.3.7 分子生物技術之應用

傳統上研究生物多樣性主要依賴於菌種培養技術，藉由菌株分離純化、形態觀察及生理生化特徵等環節獲得部分資訊後再進行菌株分類鑑定，該過程步驟繁瑣，且對於生理生化特性相似之菌株無法正確區別及鑑定，且易遺漏生態環境中難以培養的微生物，降低了所觀察到的生物多樣性。為了方便觀察生物多樣性，進而發展出了分子生物技術，其藉由核糖體序列描述生物之間演化的關係，利用核糖體廣泛地表現在各生物細胞中，且序列之一級結構是由交替的保留區域及可變異區域所組成，其中，保留區域適合設計專一性的引子，用於偵測及辨識細菌種類。近年來，研究人員已發展出以 16s rDNA 序列比較分析來探討細菌族群的多樣性 (簡華逸, 2010)，相較於 5s rDNA 的一百二十對鹼基太短而無法提供有效資訊，或 23s rDNA 有三千對鹼基需要多次定序步驟，16s rDNA 約一千五百對鹼基剛好足以提供有效資訊並有利於定序長度。在 DNA 分子中 G、C 鹼基對比 A、T 鹼基對結合牢固，G、C 鹼基含量高的區域具有較高的解鏈溫度，為區別序列差異發生在最高解鏈溫度區域的 DNA 片段，因此設計了 GC 夾板 (GC-Clamp)。所謂 GC 夾板是將一段長度為 30~50 bp 富含 G、C 的 DNA 序列連接到雙鏈的一端以形成一人工高溫鏈解區，而 DNA 片段其固有的部分處於低溫鏈解區，進而獲得更較佳的分離效果。16s rDNA 針對不同菌種所設計的引子，經聚合酵素連鎖反應 (Polymerase Chain Reaction, PCR) 後，其產物會外加一個 GC 夾板使其分

離效率提升。藉由 PCR 程序將欲探討之序列擴增到更容易進行後續分析之濃度，PCR 是一種將原樣本的 DNA 不斷複製的步驟，藉加入適當的引子 (Primer)、dNTP、聚合酵素 (Polymerase) 等反應物，利用機器反覆的升溫降溫，便可將原始 DNA 濃度以 2 的次方倍數增加 (Saiki et al., 1988)。PCR 的原理相當簡單，首先在 95°C 下聚合酵素將被活化，而後雙股 DNA 於 95°C 被開鏈分解成單股 DNA，隨後利用引子在適當的溫度下 (約 54°C) 與目標 DNA 結合，再於 72°C 下利用 DNA 聚合酵素將混合液中的 dNTP 一一連接上去，便完成了第一次的複製，如此重複 N 次便可得到 2^n 個 DNA 的 PCR 產物。

得到 PCR 產物後，藉由變性梯度膠體電泳 (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis, DGGE) 技術 (Duhamel and Edwards, 2007) 進行族群指紋譜 (Community Finger-Printing) 分析，族群指紋譜是指一個混合菌群 (Mixed Culture) 經變性明膠電泳所呈現的分佈情形。相同大小的 16S rDNA 片段，經由在末端修飾 30 至 50 個 G、C 豐富的引子，靠 PCR 技術大量複製出來，使得產物在聚丙烯醯胺膠片 (Polyacrylamide Gel) 的電泳過程中，雙股 DNA 序列不至於被完全打開，形成單股 DNA。然而，DNA 中核酸序列 (A、T、G、C) 的組成與排序不同，受到尿素變性 (Denature) 的程度不同，此變性程度相異的 DNA，因 DNA 變性後的幾何結構不同在網狀結構的膠片中移動的速度也會因此不同，變性程度低的移動比較快，變性程度大的移動比較慢，因此，可將片段大小相同但鹼基序列差異的 DNA 片段予以分離 (Fischer and Lerman, 1979)。不同的樣本在經過 DGGE 處理之後，在電泳膠片上所呈現多個停留於不同位置之條帶 (Band) 即代表不同的 DNA 序列，藉分析在電泳膠片上之條帶多寡與位置的差異，來瞭解系統中微生物族群的多樣性。簡言之，DGGE 之技術可用來評估研究過程中菌相變化。

上述技術已成為研究微生物群落組成及親緣關係的主要分子工具之一，其不依賴培養過程所花的時間，進而減短了樣品的分析時間，而且還能顯示環境樣品中不可培養的微生物的遺傳信息 (Sung et al., 2006)。

1.3.8 本研究團隊過去研究經驗

本計畫主持人鑽研電動力 (EK) 整治工法已有 20 年經驗，於 1999 年率先在 Journal of Hazardous Materials 學術期刊發表電動力法及類 Fenton 法創新技術去除土壤飽和層中的酚污染物，後來，亦陸續發表多篇 EK 整治研究相關文獻。另外，於 2008 年及 2009 年針對利用電動力法結合奈米顆粒懸浮液現地整治受有機化合物污染飽和層土壤技術，亦陸續取得美國與台灣之發明專利 (詳見 Gordon C. C. Yang, 2008, "Method for Treating a Body of a Polluted Porous Medium", 美國發明專利證書第 US 7334965 B2 號 & 楊金鐘, 2009, "於多孔隙介質中之奈米顆粒懸

浮液傳輸法”(中華民國專利證書 發明第 I 316150 號)。茲列舉近 20 年來，本研究團隊發表利用電動力技術整治地下環境污染的部分研究文獻，例如：Yang 與 Chen (1999) 利用電動力技術結合生物分解處理受五氯酚污染之土壤；Yang 與 Long (1999) 利用電動力技術結合類 Fenton 法去除土壤飽和層中的酚污染物；Yang 與 Liu (2001) 利用電動力技術結合 Fenton 法去除土體中的三氯乙烯；Yang 與 Yeh (2011) 利用電動力法輔助 nano-Fe₃O₄/S₂O₈²⁻ 程序有效降解土壤中三氯乙烯及 1,2-二氯乙烷；Yang 與 Wu (2011) 利用奈米級 Fe₃O₄ 懸浮液注入結合電動力法，可有效現地整治地下環境中之 NO₃⁻；Yang 與 Chang (2011) 利用奈米級零價鐵漿液、食品級大豆油及非離子型界面活性劑製備出乳化奈米級零價鐵漿液，並結合電動力法整治土壤中三氯乙烯；Yang et al. (2012; 2013) 利用電動力法結合碘化物溶液輔助整治土壤中的汞污染物，可成功移除約 63% (1,896 mg/kg) 之總汞濃度，且無汞氣體逸散問題。最近，Yang et al. (2014; 2015) 則利用電動力法輔助 nano-Fe₃O₄/S₂O₈²⁻ 氧化程序整治河川底泥中之鄰苯二甲酸酯類。近數年來，本研究團隊亦利用電動力技術結合奈米級鈮／鐵雙金屬材料成功地地下環境中傳輸，並有效地降解三氯乙烯，且證實利用電動力傳輸懸浮液於污染環境中不會對環境本體造成危害 (Yang and Chang, 2006; Yang et al., 2007, 2008; Yang, 2008, 2009; Yang and Wu, 2010)。

1.3.9 延續計畫之必要性

104 年度的專案計畫，則將研究標的河川選定為“前鎮河”，主要因過去國內之河川底泥污染調查工作偏重於流量大之主要河川，高雄市三條主要河川僅“愛河”及“後勁溪”有較多之污染調查資料，“前鎮河”之污染調查資料少，更遑論有關新興污染物(例如：環境荷爾蒙、藥物及個人保健用品)的污染調查資料。因此，本研究團隊在 102 年度、103 年度及 104 年度的專案計畫，陸續將研究標的河川選定為高雄市轄區內之“後勁溪”、“典寶溪”及“前鎮河”，希冀提供環保主管機關及關心國內河川底泥新興污染物污染一個較全面性的參考資料。

此外，針對遭受到環境荷爾蒙、藥物及個人保健用品等新興污染物污染之河川底泥，本研究團隊在 102 年度及 103 年度的專案計畫陸續分別研發新穎之電動力結合奈米級 Fe₃O₄/S₂O₈²⁻ 氧化程序之現地整治工法以及電動力結合奈米級施威特曼石催化過氧化氫之新穎之 EK-Fenton like 氧化程序之現地整治工法。102 年度專案計畫的試驗結果顯示，於陽極槽液中注入過硫酸鈉及 Fe₃O₄ 懸浮液，並由電滲透流移向陰極端，同時藉由反應產生之 SO₄^{•-}、OH[•] 及 H₂SO₅ 等強氧化劑，可將底泥中鄰苯二甲酸酯類予以有效降解，即使其電極槽液之鄰苯二甲酸酯類化

合物殘留濃度也很低 (ppt 濃度等級)；至於 103 年度專案計畫的試驗結果顯示，於陽極槽液中注入奈米級施威特曼石懸浮液及過氧化氫，並分別藉由電泳及電滲透流移向陰極端，同時藉由反應產生之 $\text{OH}\cdot$ 強氧化劑，可將底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類予以降解，其 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 之平均去除率分別為 88%、37%、28%及 100%，同時，其電極槽液之鄰苯二甲酸酯類及藥物類化合物在電極槽液之殘留濃度極低 (ppt 濃度等級)。

延續 102 年度及 103 年度的專案計畫，104 年度的專案計畫則評估利用電動力法結合現地加強式生物整治可能遭受到環境荷爾蒙 (包括：8 種鄰苯二甲酸酯類與 11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚 A) 污染河川底泥之可行性。104 年度專案計畫研發的整治技術若驗證可行，再加上 102 年度及 103 年度的專案計畫分別研發之 2 種整治技術，本研究團隊將可提供國內土壤及地下水整治工程業者一套完善之河川底泥污染整治工法，無論是選用電動力法結合新穎現地化學氧化程序或利用電動力法結合加強式生物整治的環境友善性工法。此外，104 年度專案計畫將在外加電場之作用下，運用分子生物技術監測河川底泥中環境荷爾蒙降解過程之菌相變化，並篩選出優勢菌種，可作為未來模場整治試驗及/或實場大規模整治之參考。

1.4 執行期程

本研究計畫執行期程自民國103年12月1日起至民國104年11月30日止。

1.5 經費

本研究計畫經費編列如表1-1所示。

表1-1 計畫經費編列

金額單位：新臺幣元

計畫經費編列		金額	備註
計畫經費計算	人事費用	328,000	
	貴重儀器使用含維護費	288,000	
	消耗性器材與主要費用	407,455	
	其它研究相關費用	0	
	雜支費用	22,000	
	行政管理費 (含二代健保補充保險費用)	104,545	
	合計	1,150,000	

第二章 材料與方法

本研究計畫調查前鎮河底泥中環境荷爾蒙 (包括：8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚 A) 殘留量，藉此瞭解該河川底泥受環境荷爾蒙污染情形，以及環境荷爾蒙受大自然微生物代謝/降解之狀況；接著，再依據前鎮河底泥中鄰苯二甲酸酯類初步調查結果，選定適當之底泥採樣點位採集底泥樣品，探討利用在單一反應槽中結合現地加強式生物整治法及電動力法整治受環境荷爾蒙污染底泥之技術可行性，以建立本土化之新穎污染整治技術，作為後續應用之參考。相關的研究方法與步驟說明分述如下：

2.1 前鎮河底泥採樣調查

前鎮河 (含鳳山溪) 全長約19公里，流域面積達54平方公里，呈狹長型。發源於高雄市九曲堂山區之湖底溝，自鳳山區高速公路末端入境，直到前鎮區臨海橋改向西流注入高雄港。流域境內事業主要以製革業、食品製造業、金屬表面處理業及醫院、醫事機構等為主，其污染來源及各佔比率分別為生活污水71.8%、事業廢水28.2% (畜牧廢水佔0.1%)。上述廢污水，雖然大多已納入污水下水道，但過去長年累月排放的廢污水污染物仍存在於底泥中，況且沿岸尚有零星工廠之廢水排放。

據此，本研究選定前鎮河為調查對象，並選定5個適當的採樣點位 (圖2-1) 進行採樣，利用艾克曼採泥器 (Ekman Dredge) 進行表層 (0-15 cm) 底泥樣品採集，預計於豐水期 (5-10月份) 及枯水期 (11月份至隔年4月份) 分別採集2次，合計為20個底泥樣品。採集時，使用120 mL直筒型螺旋蓋 (附鐵氟龍墊片) 玻璃樣品瓶裝盛，並保存於4℃且暗處條件下，樣品於14天內進行分析。



圖2-1 前鎮河 (含鳳山溪) 流域之底泥採樣點位圖

採集之底泥樣品添加適量甲醇溶劑 (1 g : 10 mL)，並使用超音波 (Sonics, VCX 750, 750 watts, 20 kHz) 萃取、矽膠淨化及吹氮濃縮 (Eyela, MGS-2200) 等樣品前處理程序，再使用甲醇溶劑、25% 甲醇水溶液及 25% 乙腈水溶液回溶且定量，樣品分析儀器 LC-MS/MS 主要使用美國 Agilent 公司 1290 型號之超高效能液相層析儀及 6430 型號之三重串聯四極桿質譜儀 (搭配電噴灑離子源)，而層析儀分離管柱則使用美國 Agilent 公司分離管柱 (Eclipse-plus-C18, 2.1 mm ID × 100 mm, 1.8 μm) 及 Phenomenex 公司分離管柱 (Gemini-C18, 2.00 mm ID × 100 mm, 3 μm)。

本研究利用 LC-MS/MS 檢測之環境荷爾蒙項目涵蓋三大類別：(1) 塑化劑及其代謝物，包括：鄰苯二甲酸丁基苯甲酯 (Butyl Benzyl Phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-Butyl Phthalate, DnBP)、鄰苯二甲酸二異癸酯 (Di-iso-Decyl Phthalate, DiDP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate, DEHP)、鄰苯二甲酸二乙酯 (Diethyl Phthalate, DEP)、鄰苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl Phthalate, DMP)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (Di-iso-Nonyl Phthalate, DiNP)、鄰苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-Octyl Phthalate, DnOP)、鄰苯二甲酸單正丁酯 (Mono-n-Butyl Phthalate, MnBP)、鄰苯二甲酸單苯甲基酯 (Mono-Benzyl Phthalate, MBZP)、鄰苯二甲酸單(3-羧丙基)酯 (Mono-(3-Carboxypropyl) Phthalate, MCPPE)、鄰苯二甲酸單(5-羧基-2-乙戊基)酯 (Mono-(5-Carboxy-2-Ethylpentyl) Phthalate, MECPPE)、鄰苯二甲酸單(2-乙基-5-羥己基)酯 (Mono-(2-Ethyl-5-Hydroxyhexyl) Phthalate, MEHHP)、鄰苯二甲酸單(2-乙基己基)酯 (Mono-(2-Ethylhexyl) Phthalate, MEHP)、鄰苯二甲酸單(2-乙基-5-羧己基)酯 (Mono-(2-Ethyl-5-Oxohexyl) Phthalate, MEOHP)、鄰苯二甲酸單乙基酯 (Mono-Ethyl Phthalate, MEP)、鄰苯二甲酸單甲基酯 (Mono-Methyl phthalate, MMP)、鄰苯二甲酸單異壬酯 (Mono-iso-Nonyl Phthalate, MiNP)、鄰苯二甲酸單辛酯 (Mono-Octyl Phthalate, MOP) 等 19 種化合物；(2) 雙酚 A (Bisphenol A, BPA)；及 (3) 壬基酚 (Nonyl Phenol, NP)。

2.2 過氧化氫配製

本研究主要參考 Pardieck et al. (1992) 及美國環保署之整治範例 (EPA/600/2-90/006) 所提及之過氧化氫濃度，進行不同濃度過氧化氫配製，配製濃度分別為以去離子水為基質之 0.001 M 及 0.01 M 過氧化氫，並以批次試驗評估過氧化氫濃度對現地微生物降解標的污染物效果之影響，後續則將其試驗結果應用於現地加強式生物整治結合電動力法之整治系統。

2.3 批次試驗

批次試驗之配製方式係將10克試驗底泥（原始底泥）樣品裝盛於24 mL棕色玻璃樣品瓶（附螺旋蓋及鐵氟龍墊片）中，並加入10 mL去離子水，最後分別加入0.01 M及0.001 M過氧化氫於反應瓶中，於200 rpm參數條件下，以迴轉式培養振盪器（SK-6, Shin Kwang Machinery, Taiwan）連續振盪14天，並每日添加0.01 M (A組) 及0.001 M (B組) 過氧化氫，藉此提供微生物氧氣，促進標的污染物之降解，而添加營養鹽的組別 (C組)，其配製方式與B組相似，僅將去離子水置換為營養鹽，該組別為瞭解營養鹽對結合過氧化氫及微生物降解標的污染物之效果。另設一對照組 (D組)，其配製方法為取10克試驗底泥（配製底泥）樣品裝盛於24 mL棕色玻璃樣品瓶（附螺旋蓋及鐵氟龍墊片）中，並加入10 mL營養鹽，最後加入0.01 M過氧化氫於反應瓶中，於200 rpm參數條件下，以迴轉式培養振盪器（SK-6, Shin Kwang Machinery, Taiwan）連續振盪14天，並每日添加0.01 M過氧化氫，該組別所用之配製底泥已不含微生物，藉此評估單純添加過氧化氫及營養鹽對標的污染物之降解效果。批次試驗組別及條件詳見表2-1。

表2-1 批次試驗組別及條件一覽表

組別	反應時間 (d)	添加的基質
A	14	(1) 10 g 底泥樣品 (2) 10 mL DI Water (3) 每日添加 20 μ L 過氧化氫稀釋溶液
B	14	(1) 10 g 底泥樣品 (2) 10 mL DI Water (3) 每日添加 200 μ L 過氧化氫稀釋溶液
C	14	(1) 10 g 底泥樣品 (2) 10 mL 營養鹽 (3) 每日添加 200 μ L 過氧化氫稀釋溶液
D	14	(1) 10 g 配製底泥樣品（不含微生物） (2) 10 mL 營養鹽 (3) 每日添加 200 μ L 過氧化氫稀釋溶液

註：(1) 底泥樣品於2015年2月3日採自高雄市鳳山溪流域紅毛港路橋。

(2) D組別使用之底泥樣品為以紅毛港路橋底泥為基質額外添加DnBP、DiDP、DnOP、壬基酚 (NP) 及雙酚A (BPA) (濃度皆為500 μ g/kg) 之底泥樣品，配製過程亦同時去除現地微生物。

(3) 營養鹽為含有 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、 NH_4Cl 、 $CaCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 及 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 之混合溶液。

(4) 過氧化氫為以去離子水為基質之0.1 M H_2O_2 。

2.4 整治系統建置

本研究之整治試驗係屬實驗室規模，使用的電動力反應系統主要由直流電源供應器及管柱型底泥反應器組合而成的EK反應系統。底泥反應器之主體材質將使用不含鄰苯二甲酸酯類之Pyrex玻璃，其構造將區分為陽極槽、陰極槽及底泥反應室三部分，其示意圖如圖2-2所示。建置之底泥反應器總長為33公分，其底泥反應器尺寸為長21公分、直徑6.5公分的管柱（容積約為697立方公分），底泥反應室管柱兩端與陰、陽極槽所相接處皆以濾布及玻璃纖維濾紙（0.6 μm 孔徑）作為阻隔，其兩端電極位置相距32公分，選用之電極材質為長15公分及直徑0.6公分之鈦金屬棒。

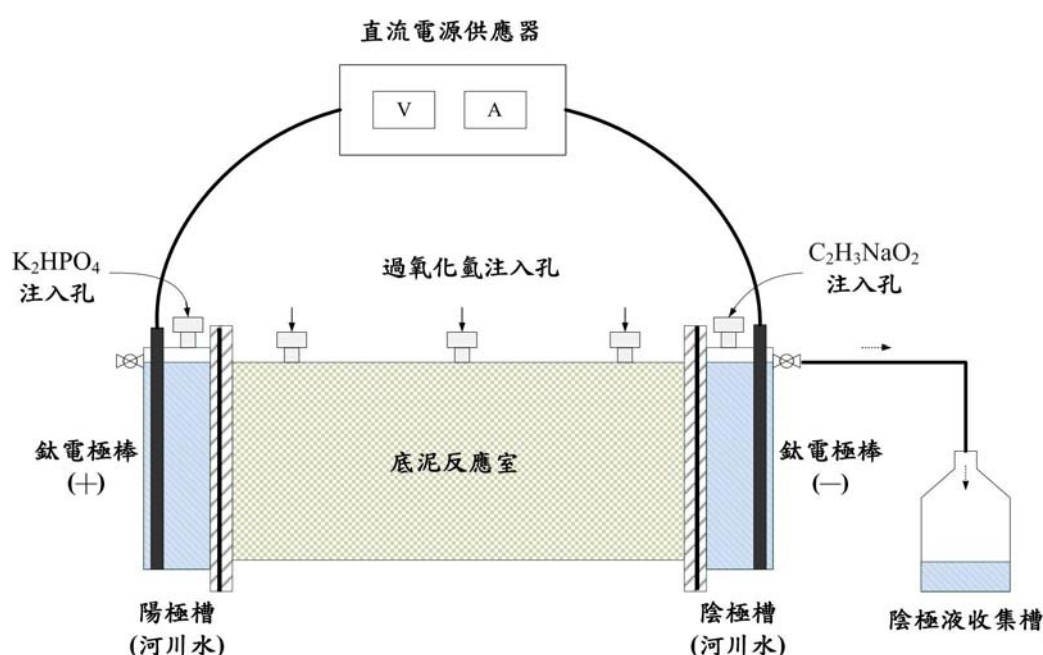


圖2-2 實驗室規模新穎組合技術整治系統示意圖

電動力反應系統之電場將由一外接之直流電源供應器提供，選用鈦金屬材質之電極在定電壓（1.5 V/cm）之條件下進行環境荷爾蒙污染底泥之整治試驗，電極槽液則為前鎮河水，每日定時補注電極槽液，使電極槽液與底泥反應室有相等之水頭壓力。而底泥反應室將填充受環境荷爾蒙污染的前鎮河底泥來進行模擬試驗（為符合利用現地微生物之原則，故電動力試驗係以含現地微生物之原始底泥樣品進行試驗，其基本性質分析結果如表3-3所示），每組實驗為期至少2週，試驗期間每日定時於陽極槽及底泥反應室注入適量的過氧化氫與營養鹽之混合溶液，藉由電動力作用將其傳輸至底泥反應室中供給底泥中微生物電子接受者促進降解環境荷爾蒙，其詳細參數及條件如表2-2所示。

2.5 整治試驗組別規劃

本研究試驗組別之規劃係融合前期計畫「典寶溪底泥中之新興污染物流布調查及新穎現地整治技術開發」之成果，並進行延伸，前期計畫之成果包括：(1) 於陽極槽液中注入的新穎氧化劑，可分別藉由電泳及電滲透流移向陰極端，同時藉由反應產生之 $\text{OH}\cdot$ 強氧化劑，可將底泥中標的污染物（鄰苯二甲酸酯類及藥物類）予以降解；(2) 電動力空白試驗結果發現，單純施加電場（1.5 V/cm）有助於標的污染物的去除；(3) 電極極性轉換有助於鄰近初始陰極端底泥中標的污染物之去除；(4) 新穎氧化劑以5等分平均注入陽極槽及底泥反應室的4個注入孔中可提高標的污染物之去除效率；(5) 延長電動力反應時間，有助於標的污染物的去除。因此，本（104）年度之研究計畫乃仿效前期計畫較佳之操作條件，並以生物整治手段結合電動力法進行底泥污染物整治，其試驗組別（見表2-2）設計概念為 (1) 於陽極槽液注入釋氧劑藉由電滲透流傳輸釋氧劑及其所產生之氧氣向陰極端移動；(2) 以總菌落數及分子生物技術分析，先行檢驗單純施加電場（1.5 V/cm）促進現地微生物降解環境荷爾蒙之效果及可能發生之現象，作為其餘試驗組別整治成效評估之對照組；(3) 利用電極極性轉換防止底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的酸化及鹼化現象，減緩底泥pH值改變對現地微生物所造成之衝擊，提高加強式生物整治之成效；(4) 將釋氧劑分別注入底泥反應室之注入孔，減少釋氧劑於傳輸過程之損耗，提高釋氧劑之現地微生物利用率，並得以減緩底泥pH值之變化；(5) 延長電動力反應時間，以提高現地微生物對施加電場及釋氧劑之環境的適應，藉此，促使優勢菌種之增長，以提高標的污染物之去除及篩選出可降解標的污染物之菌種；(6) 於陰、陽極槽液直接添加緩衝溶液，以減緩底泥pH值變化，維持現地微生物之生長效率。

2.6 前鎮河（含鳳山溪）整治試驗用底泥基本特性分析

本研究整治試驗用之底泥樣品係取自於遭受環境荷爾蒙污染之前鎮河（含鳳山溪）的紅毛港路橋，底泥樣品除粒徑分布、比重、pH值、有機質含量等基本性質檢測項目外，亦將檢測所含之環境荷爾蒙濃度，以作後續處理效能評估之初始濃度。

表2-2 現地微生物加強式生物整治結合電動力試驗之參數及條件一覽表

組別	反應時間 (d)	極性轉換	陽極槽液	底泥反應室注入孔	陰極槽液
1	14	無	前鎮河水		前鎮河水
2	14	無	(1) 前鎮河水 (2) 每日添加 10 mL 0.03 M K_2HPO_4	每日添加2 mL釋氧劑	(1) 前鎮河水 (2) 每日添加 10 mL 0.1 M $C_2H_3NaO_2$ 緩衝溶液
3	14	無	(1) 前鎮河水 (2) 每日添加 2 mL 釋氧劑		前鎮河水
4	28	有 (第15日)	(1) 前鎮河水 (2) 每日添加 2 mL 釋氧劑		前鎮河水
5	28	有 (第15日)	(1) 前鎮河水 (2) 每日添加 10 mL 0.03 M K_2HPO_4	每日添加2 mL釋氧劑	(1) 前鎮河水 (2) 每日添加 10 mL 0.1 M $C_2H_3NaO_2$ 緩衝溶液

註：(1) 施加電場係採用定電壓模式，電位梯度為1.5 V/cm。

(2) 陽極及陰極材質皆為鈦。

(3) 電源供應器輸出功率為720 Watts。

(4) 2 mL釋氧劑為以去營養鹽為基質之0.1 M H_2O_2 。

(5) 營養鹽為含有 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、 NH_4Cl 、 $CaCl_2$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 及 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 之混合溶液。

2.7 組合技術整治試驗前後底泥 pH 值及標的污染物濃度檢測

為瞭解底泥中環境荷爾蒙（註：標的污染物種類根據調查結果而定）的去除效率，針對新穎組合技術整治系統中之底泥反應室裝填前取適量底泥樣品進行環境荷爾蒙濃度檢測，並在各整治試驗後，分別沿底泥反應室長軸方向將底泥等分成3段，再將每段底泥樣品及電極槽液進行環境荷爾蒙濃度檢測。檢驗方法為：(a) 反應後底泥pH值之分布，主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「土壤酸鹼值 (pH值) 測定方法—電極法 (NIEA S410.62C)」；及 (b) 反應後底泥PAEs殘留濃度之分布，主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法 (NIEA S280.62C)」、「超音波萃取法 (NIEA M167.01C)」及「矽膠淨化法 (NIEA M183.01C)」進行樣品前處理後，委託國立中山大學貴重儀器中心共用實驗室以液相層析三重串聯四極桿質譜儀 (Agilent 1290 HPLC/6430 Triple Quadrupole Mass Spectrometry-ESI) 進行底泥中DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP含量分析。

2.8 組合技術整治試驗前後菌相變化分析

將整治試驗前之底泥樣品及整治試驗後沿底泥反應室長軸方向將底泥等分成3段之底泥樣品，藉由分子生物技術分析底泥中之菌相變化，先將底泥樣品進行DNA萃取，萃取之DNA樣品經聚合酵素連鎖反應 (Polymerase Chain Reaction, PCR) 將原始DNA濃度以2的N次方倍數增加，得到PCR產物後，以變性梯度膠體電泳 (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis, DGGE) 技術進行分析 (Duhamel and Edwards, 2007) 及族群指紋譜 (Community Finger-Printing) 分析。

2.9 組合技術整治過程各種現象監測

檢驗項目及方法為：(a) 陰、陽極槽液pH值之變化，主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「水之氫離子濃度指數 (pH值) 測定方法—電極法 (NIEA W424.52A)」；(b) 累積電滲透流流量之變化，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。(c) 利用三用電表每日定時量測整治過程的電流變化並記錄之。

2.9.1 電滲透流流量量測

在電動力反應期間，每日定時量測/記錄電滲透流流量，並予以累計，以瞭解電滲透流流量隨整治時間變化之情形。為儘可能保持底泥反應室內有恆定水頭壓力，每日視情況加入適量之電極槽液，以保持二個電極槽室水位面之平衡。

2.9.2 電極槽液及各監測點之 pH 值量測

在電動力反應期間，每日定時取固定體積之電極槽液，檢測其 pH 值，以瞭解電極槽液之 pH 值變化情形。

2.9.3 電場狀況與電流變化記錄

反應過程中，每日定時量測電流或電壓之變化，據以探討整治系統中可能之反應，並解釋相關之整治結果。

2.10 環境荷爾蒙污染去除反應機制探討

本研究將針對上述反應結果綜合探討利用電動力法傳輸氧氣（注入過氧化氫所產生）於現地微生物分解環境荷爾蒙污染的相關反應機制。

2.11 整治技術之可行性評估

針對試驗結果，本研究則評估結合電動力法傳輸氧氣（注入過氧化氫所產生）給現地微生物整治環境荷爾蒙污染之效能及技術可行性，同時，亦根據操作電費及化學藥劑費用評估本工法之操作費用，並進一步與其他整治工法比較。

第三章 結果與討論

本研究依照原先規劃完成前鎮河（含鳳山溪）底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚 A 污染調查 4 次、組合技術整治系統建置、底泥基本性質分析、過氧化氫稀釋溶液配製、電動力試驗 5 組及菌相分析。以下則分別說明其調查及試驗結果：

3.1 前鎮河（含鳳山溪）底泥污染調查

本研究於計畫其間，於枯水期（2015年1月8日及4月27日）及豐水期（2015年7月3日及9月16日），本研究團隊根據行政院環境保護署環境檢驗所公告之「底泥採樣方法（NIEA S104.31B）」採集自鳳山溪流域—美山路30巷（橋）、凱旋橋及紅毛港路橋，前鎮河流域—媽祖港橋及前鎮橋等5個採樣點位（見圖2-1）之底泥樣品，合計共20個底泥樣品。

本研究係利用艾克曼採泥器（Ekman Dredge）進行表層底泥樣品採集，且使用 120 mL 直筒型螺旋蓋（附鐵氟龍墊片）玻璃樣品瓶裝盛，並保存於 4℃ 且暗處條件下，樣品於 14 天內進行分析。底泥樣品前處理主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法（NIEA S280.62C）」、「超音波萃取法（NIEA M167.01C）」及「矽膠淨化法（NIEA M183.01C）」進行樣品前處理，再經由吹氮濃縮（Eyela, MGS-2200）、回溶及定量，最後，委託國立中山大學貴重儀器中心共用實驗室以液相層析三重串聯四極桿質譜儀（Agilent 1290 HPLC/6430 Triple Quadrupole Mass Spectrometry-ESI）進行底泥中 8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚 A 含量分析（詳細數據詳見附錄一）。

經4批次底泥採集及分析結果顯示（見表3-1），前鎮河（含鳳山溪）底泥中可檢出雙酚A、5種鄰苯二甲酸酯類及7種鄰苯二甲酸酯類代謝物化合物。其中，第1次調查結果發現，鳳山溪流域的紅毛港路底泥樣品，其DEHP殘留濃度（2.944 mg/kg）達到「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」下限值（1.97 mg/kg）之 1.49倍，但未達到管理上限值（19.7 mg/kg），且4批次採樣之DEHP平均濃度（756 µg/kg）亦趨近mg/kg濃度（ppm濃度）等級。此外，值得關注的是，鳳山溪流域的各採樣點位之DiNP殘留濃度有相近之趨勢（甚至高於DEHP），其中，凱旋橋之DiNP平均濃度為mg/kg濃度等級（平均濃度1,024 µg/kg），有相關研究指出，DiNP與DEHP之性質與功能相似，且較易被人體代謝，因此，逐漸被用以取代DEHP（Koch et al., 2007）。DiNP雖未列入管制辦法之規範中，但其較高之殘留濃度亦值得關注。

由鳳山溪流域及前鎮河流域比較可以發現，鳳山溪流域之各種化合物之平均濃度普遍高於前鎮河流域，係因前鎮河流域全長較短且鄰近出海口，較易受感潮河段之影響，且於前鎮河流域上游與鳳山溪流域之交界處有一高公截流站，有效地阻攔廢污水之排入，使前鎮河流域之殘留濃度較低，所檢出之鄰苯二甲酸酯類殘於濃度皆符合上述底泥品質指標管制下限值，且鄰苯二甲酸酯類及種鄰苯二甲酸酯類代謝物之殘留濃度皆為數十個 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 濃度以下。

表3-1 前鎮河（含鳳山溪）底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物、雙酚A及壬基酚殘留濃度調查結果

檢驗項目	方法定量極限 ($\mu\text{g/kg}$)	底泥平均濃度 ($\mu\text{g/kg}$)				
		鳳山溪流域			前鎮河流域	
		美山路30巷 ($n = 4$)	凱旋橋 ($n = 4$)	紅毛港路橋 ($n = 4$)	媽祖港橋 ($n = 4$)	前鎮橋 ($n = 4$)
<u>阻燃劑、阻聚劑、抗氧化劑及界面活性劑類</u>						
Bisphenol A (BPA)	1	ND	2 (25)	ND	1 (50)	ND
<u>鄰苯二甲酸酯類</u>						
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	19 (75)	12 (75)	11 (75)	ND	2 (25)
Di-iso-decyl phthalate (DiDP)	1	32 (100)	28 (100)	43 (100)	37 (100)	49 (100)
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	406 (100)	437 (100)	756 (100)	74 (75)	61 (75)
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	580 (100)	1024 (100)	831 (100)	158 (100)	240 (100)
Di-n-octyl phthalate (DnOP)	1	43 (100)	63 (100)	77 (75)	18 (75)	15 (75)
<u>鄰苯二甲酸酯代謝物類</u>						
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)	1	68 (25)	44 (25)	35 (25)	40 (25)	ND
Monobenzyl phthalate (MBZP)	1	2 (25)	2 (50)	2 (25)	1 (25)	ND
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	4 (25)	10 (50)	3 (25)	ND	ND
Monoethyl phthalate (MEP)	1	5 (50)	3 (25)	6 (50)	4 (50)	4 (25)
Monomethyl phthalate (MMP)	2	11 (25)	37 (75)	15 (50)	6 (75)	10 (25)
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	1	38 (50)	22 (50)	10 (25)	12 (50)	ND
Monooctyl phthalate (MOP)	1	2 (50)	5 (50)	3 (50)	1 (50)	3 (50)

註：(1) 底泥樣品採集時間為：2015年1月8日、4月27日、7月3日及9月16日，"n"為樣品採集次數。

(2) 括號內數值表示為檢出率"(%)"。

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

比較豐水期及枯水期之結果顯示 (見 表3-2)，枯水期所檢出之化合物種類明顯較豐水期多，其中，鳳山溪流域於豐水期之DiDP、DEHP、DiNP及DnOP之檢出濃度約為枯水期之8.86-33倍，該豐水期之平均濃度主要來自於第一次調查結果所貢獻，因此，不排除為一偶發現象。於前鎮河流域之檢出化合物濃度，其枯水期及豐水期無顯著差異，該結果與4次調查結果之平均濃度相似，係因前鎮河流域全長較短且鄰近出海口，較易受感潮河段之影響，且於前鎮河流域上游與鳳山溪流域之交界處有一高公截流站，有效地阻攔廢污水之排入，使前鎮河流域之殘留濃度於各時期之檢出濃度較為平均。

表3-2 前鎮河 (含鳳山溪) 底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物、雙酚A及壬基酚殘留濃度於豐水期及枯水期之比較

檢驗項目	方法定量極限 ($\mu\text{g/kg}$)	底泥平均濃度 ($\mu\text{g/kg}$)			
		鳳山溪流域		前鎮河流域	
		豐水期 ($n = 6$)	枯水期 ($n = 6$)	豐水期 ($n = 4$)	枯水期 ($n = 4$)
阻燃劑、阻聚劑、抗氧化劑及界面活性劑類					
Bisphenol A (BPA)	1	ND	1 (34)	ND	1 (25)
鄰苯二甲酸酯類					
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	11 (51)	17 (100)	ND	2 (25)
Di-iso-decyl phthalate (DiDP)	1	62 (100)	7 (100)	48 (100)	38 (100)
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	1043 (100)	32 (100)	104 (100)	32 (50)
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	1198 (100)	437 (100)	193 (100)	206 (100)
Di-n-octyl phthalate (DnOP)	1	99 (100)	24 (85)	25 (100)	7 (50)
鄰苯二甲酸酯代謝物類					
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)	1	ND	98 (51)	ND	40 (25)
Monobenzyl phthalate (MBZP)	1	ND	4 (68)	ND	1 (25)
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	ND	11 (68)	ND	ND
Monoethyl phthalate (MEP)	1	ND	9 (85)	ND	7 (75)
Monomethyl phthalate (MMP)	2	1 (17)	41 (85)	2 (25)	14 (75)
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	1	ND	47 (85)	ND	12 (50)
Monooctyl phthalate (MOP)	1	ND	7 (100)	ND	4 (100)

註：(1) 底泥樣品採集時間為：2015年1月8日、4月27日、7月3日及9月16日，"n"為樣品採集次數。

(2) 括號內數值表示為檢出率"%"。

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

3.2 整治試驗底泥來源及其基本性質分析

本研究電動力試驗用之底泥樣品係2015年2月3日採集自前鎮河（含鳳山溪）紅毛港路橋處（根據第1次調查結果，紅毛港路橋之底泥中DEHP含量最高），採集後混合均勻，取部分底泥樣品進行DnBP、DiDP、DnOP、壬基酚及雙酚A（濃度皆為500 µg/kg）的添加（因2次調查結果，皆未檢出壬基酚及雙酚A且DnBP、DiDP及DnOP殘留濃度較低），再進行基本性質分析，其分析結果如表3-3（原始底泥樣品）及表3-4（添加後）所示，底泥樣品除pH值（電極法）、水分含量（重量法）、比重（重量法）、孔隙率（重量法）、粒徑分布（篩分法）、總菌落數（混合稀釋法）及有機物含量（乾燒法）等基本性質檢測項目外，亦利用LC-MS/MS分析所含之鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚A濃度，當作後續電動力試驗處理效能評估之初始濃度。

表3-3 前鎮河（含鳳山溪）底泥基本性質分析結果

項目	檢測值
pH 值	7.50
水分含量	26.4%
比重	1.23
孔隙率	37%
粒徑分布	
<0.002 mm	0.23%
0.002-0.05 mm	0.03%
0.05-2 mm	99.74%
質地	砂土 (Sand)
有機物含量	2.18%
總菌落數	1.53×10^7 CFU/g
有機物殘留濃度	
DnBP 含量	2 µg/kg
DiDP 含量	45 µg/kg
DEHP 含量	523 µg/kg
DiNP 含量	496 µg/kg
DnOP 含量	43 µg/kg

註：底泥樣品 2015 年 2 月 3 日採自紅毛港路橋。

表3-4 前鎮河 (含鳳山溪) 底泥基本性質分析結果 (配製後)

項目	檢測值
pH 值	6.84
水分含量	26.4%
比重	1.23
孔隙率	37%
粒徑分布	
<0.002 mm	0.23%
0.002-0.05 mm	0.03%
0.05-2 mm	99.74%
質地	砂土 (Sand)
有機物含量	2.18%
總菌落數	< 1 CFU/g
有機物殘留濃度	
DnBP 含量	508 µg/kg
DiDP 含量	501 µg/kg
DEHP 含量	521 µg/kg
DiNP 含量	494 µg/kg
DnOP 含量	506 µg/kg
NP 含量	499 µg/kg
BPA 含量	494 µg/kg

註：原始底泥樣品 2015 年 2 月 3 日採自紅毛港路橋，額外添加 DnBP、DiDP、DnOP、壬基酚 (NP) 及雙酚 A (BPA) (濃度皆為 500 µg/kg) 之底泥樣品，配製過程亦同時去除現地微生物。

3.3 過氧化氫溶液對現地微生物之影響

以批次試驗評估過氧化氫濃度對現地微生物降解標的污染物效果之影響，其結果如圖 3-1 至圖 3-4 所示，由圖 3-1 (A 組) 及圖 3-2 (B 組) 可以發現，標的污染物之加強式生物降解效果，隨過氧化氫濃度提高而增加，反應 14 天後，其去除效率分別為 70-100 % 及 83-100%。比較 B 組與 C 組 (圖 3-3) 可以得知，添加營養鹽能更進一步促進生物降解標的污染物，反應 14 天之去除效率為 89-100%。由 D 組 (圖 3-4) (不含微生物之對照組) 可以得知添加營養鹽 (含 0.01 M 過氧化氫) 於反應 14 天後之標的污染物降解效率為 20-94%，又 DnBP 屬較易去除之標的污染物，其去除效率皆可達 90%。

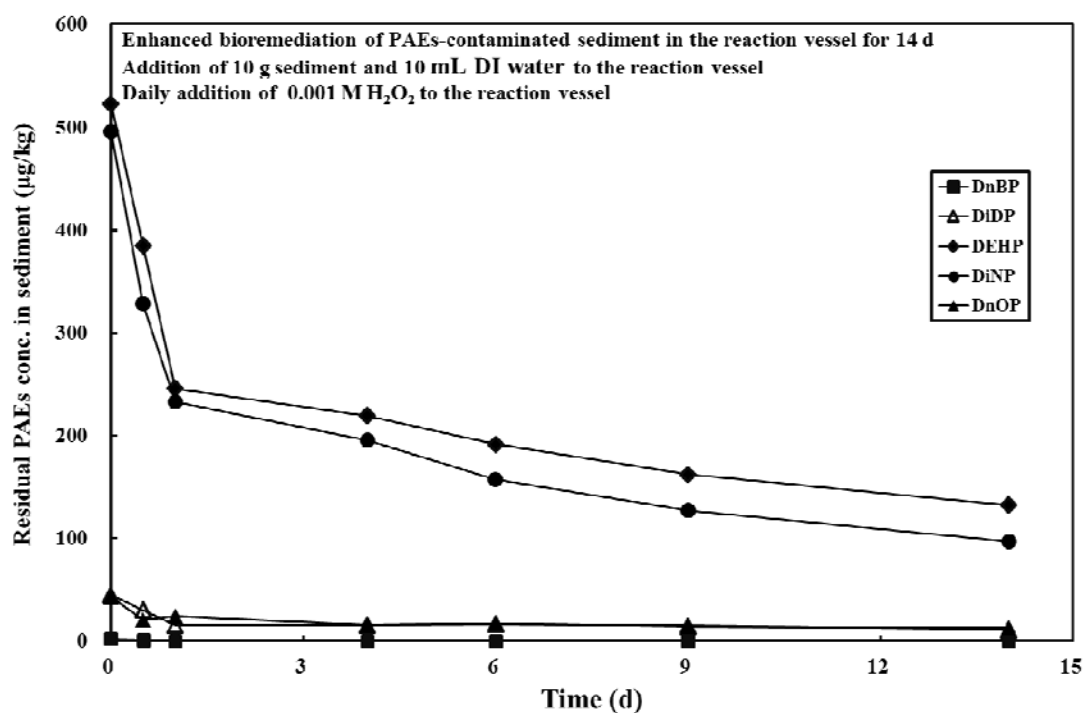


圖3-1 每日添加0.001 M過氧化氫對標的污染物之降解效果 (A組)

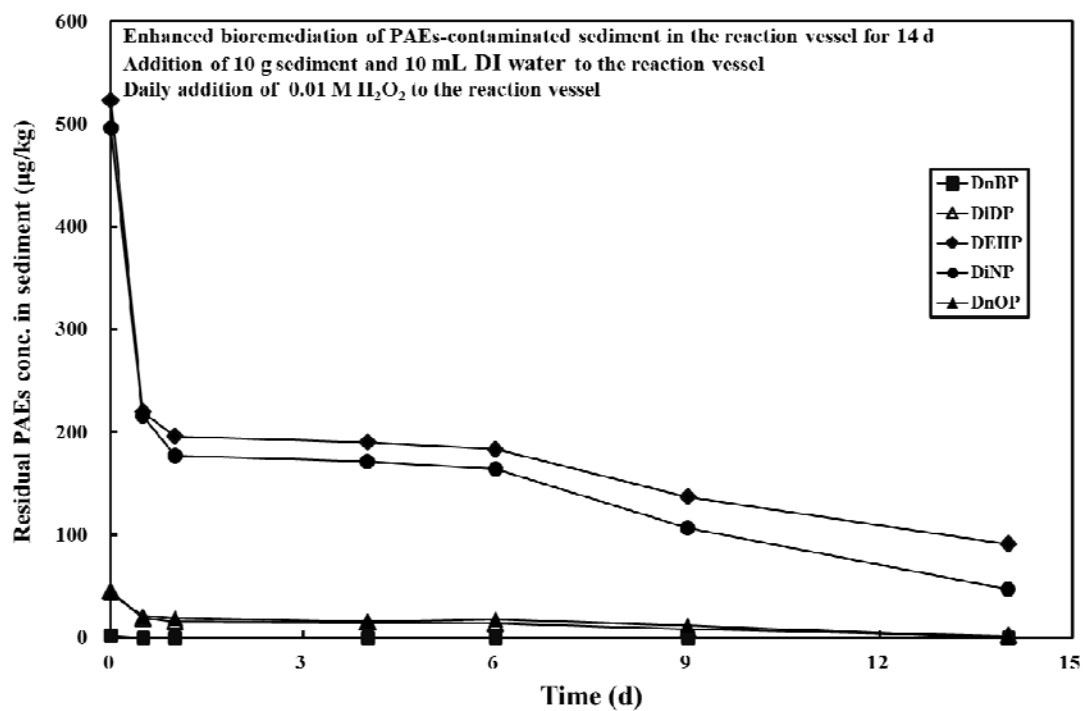


圖3-2 每日添加0.01 M過氧化氫對標的污染物之降解效果 (B組)

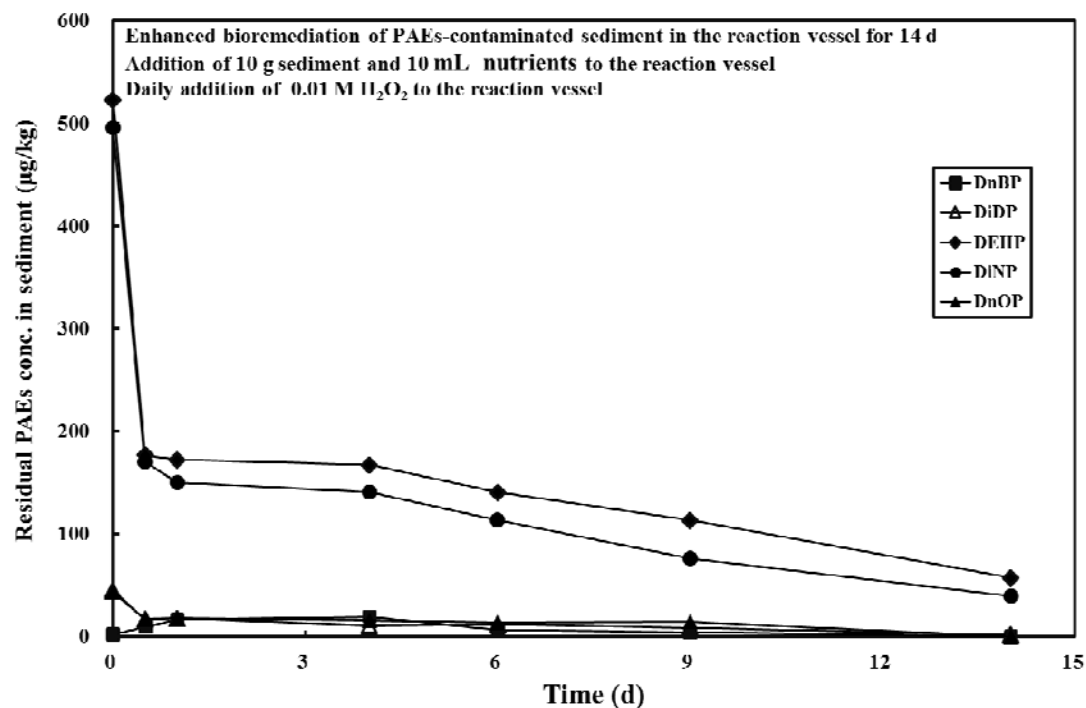


圖3-3 添加營養鹽及每日添加0.01 M過氧化氫對標的污染物之降解效果 (C組)

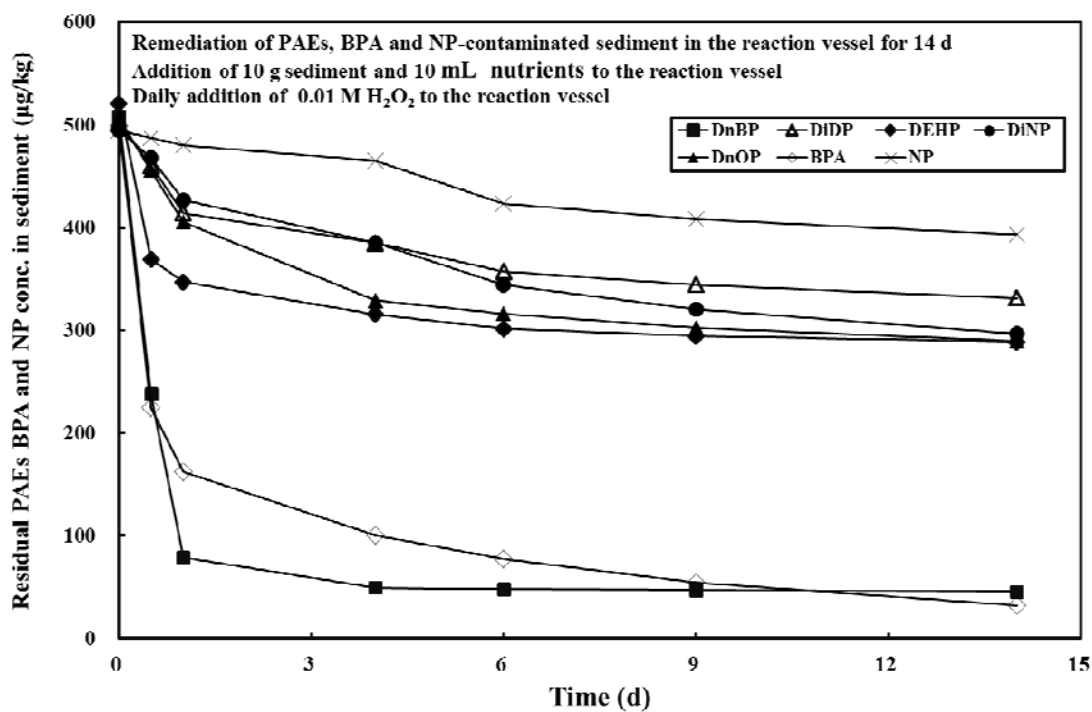


圖3-4 添加營養鹽及每日添加0.01 M過氧化氫對標的污染物之降解效果 (D組)

圖3-5為批次試驗過程之總菌落數變化圖，由圖可以發現，初期過氧化氫的添加會使現地環境改變而抑制微生物的生長，因此，總菌落數呈現減少的現象，反應1天後逐漸恢復生長。反應第0.5天，總菌落數隨過氧化氫濃度之提高及營養鹽之添加而有增加（減緩微生物死亡）的情形，此時A、B、C三組試驗之總菌落數分別為 2.87×10^3 CFU/g、 7.43×10^3 CFU/g及 2.24×10^4 CFU/g，於反應第4天，添加0.01 M過氧化氫組別（B組）及營養鹽（含0.01 M過氧化氫）組別（C組），其總菌落數相似且大於添加0.001 M過氧化氫之組別（A組）。各組別於反應第6天達最大總菌落數，反應後期則總菌落數隨過氧化氫濃度提高而增加，且添加營養鹽（含0.01 M過氧化氫）更有助於微生物之生長。

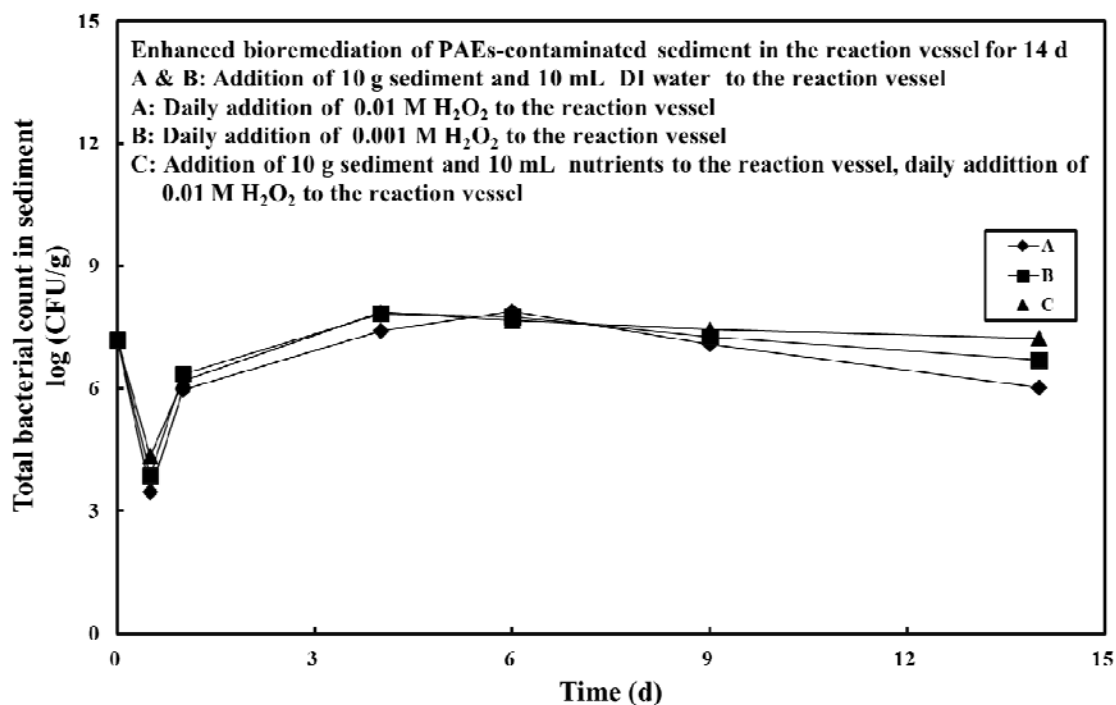


圖3-5 批次試驗過程之總菌落數變化圖

由批次試驗結果得知，提高過氧化氫濃度及添加營養鹽可促進為微生物之增長，進一步提高標的污染物之去除效率，故後續之電動力試驗係以添加過氧化氫與營養鹽之混合溶液為釋氧劑，輔以電動力法之傳輸以提高現地微生物與釋氧劑之接觸，促進現地微生物降解標的污染物之效果。

3.4 電動力試驗

3.4.1 第1組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用前鎮河（含鳳山溪）採集之河川水（pH值為7.65、導電度為0.79 mS/cm），電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓（1.5 V/cm）方式施加。

於電動力反應14日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥鄰苯二甲酸酯類（PAEs）殘留濃度之相關結果分述如下：

(1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-6結果顯示，於電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別變為11.9及2.12，於1-14日間，陰極槽液之pH值呈現緩慢上升趨勢（14日後，pH值為12.42），而陽極槽液之pH值呈現緩慢下降趨勢（14日後，pH值為1.48）。

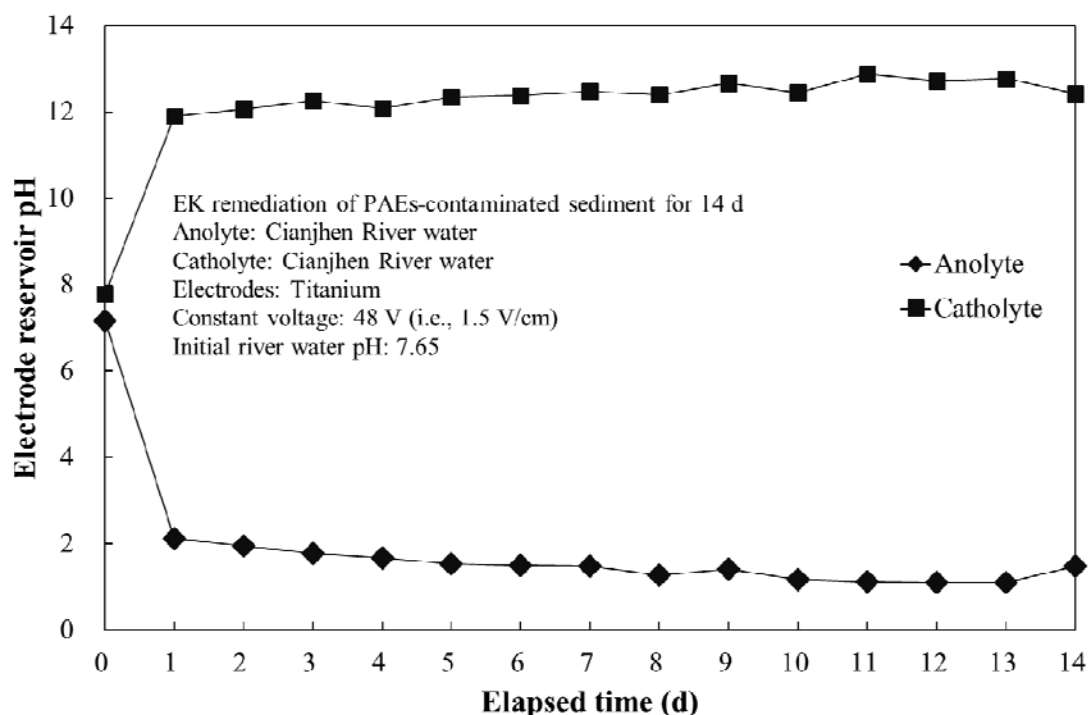


圖3-6 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1（對照組）—陰、陽極槽液pH值之變化

(2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-7結果顯示，經電動力反應14日後，其累積電滲透流流量為166.1 mL。

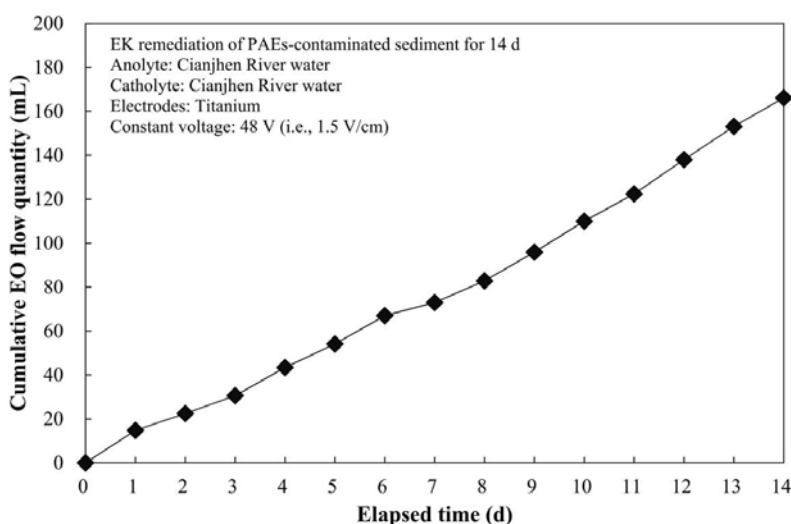


圖3-7 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1（對照組）—累積電滲透流流量之變化

(3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-8結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥pH值受到酸鋒及鹼鋒影響，呈現鄰近陽極端之pH值（pH = 5.40）有略為下降之現象，而鄰近陰極端之pH值（pH = 10.95）則有略為上升之現象。

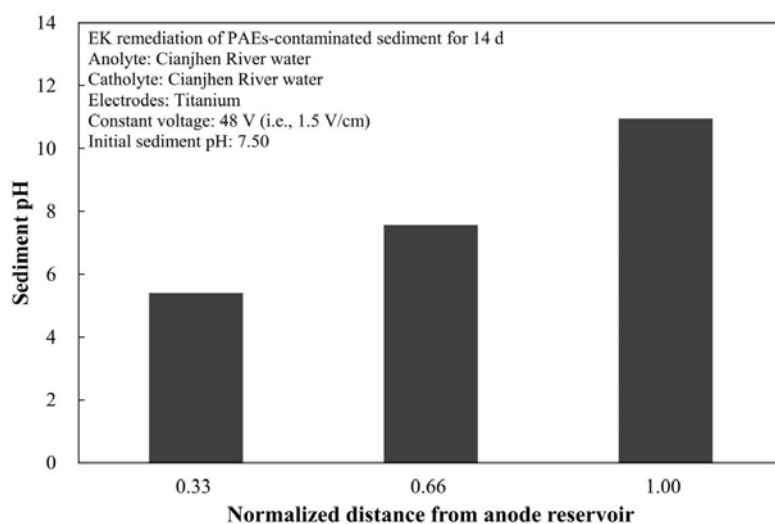


圖3-8 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1（對照組）—反應後底泥pH值之分布

(4) 反應後底泥 PAEs 殘留濃度之分布

根據圖3-9結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥中DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP殘留濃度之分布相似於電動力反應前之分布情況，但於單純施加電場 (1.5 V/cm) 條件下，DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP之平均去除率分別為68%、42%、15%、20%及22%，其詳細的去除機制有待進一步確認。此組試驗為現地微生物結合電動力組別，其結果主要作為其他電動力試驗組別之對照組。

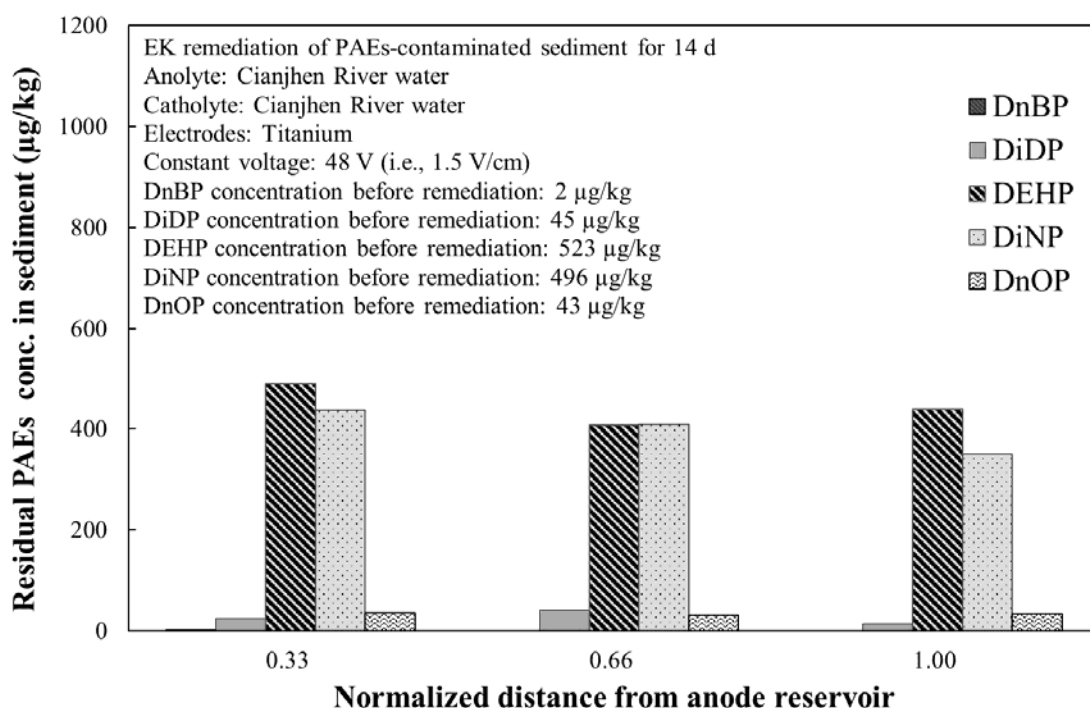


圖3-9 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1（對照組）—反應後底泥PAEs殘留濃度之分布

3.4.2 第2組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用前鎮河（含鳳山溪）採集之河川水（pH值為7.65、導電度為0.79 mS/cm），另外，於陽極槽液及陰極槽液每日分別添加10 mL 0.03 M 磷酸氫二鉀及10 mL 0.1 M醋酸鈉緩衝溶液，添加後，陽極槽液初始pH = 7.31及導電度為1.70 mS/cm，陰極槽液初始pH = 4.76及導電度為2.36 mS/cm，並於底泥反應室注入孔分別注入0.67 mL以營養鹽為基質之0.01 M過氧化氫，電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓（1.5 V/cm）方式施加。

電動力反應14日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥PAEs殘留濃度之相關結果分述如下：

(1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-10結果顯示，電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別變為11.08及2.05，於1-14日間，陰極槽液之pH值變化呈現緩慢上升趨勢（14日後，pH值為12.55），而陽極槽液之pH值緩慢下降趨勢（14日後，pH值為1.44）。

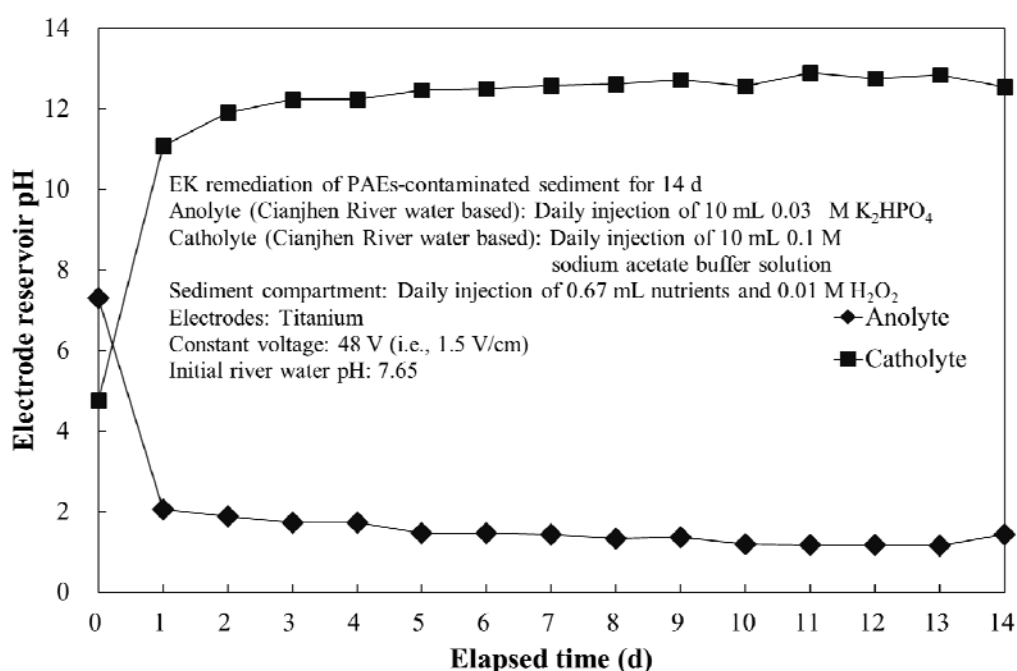


圖3-10 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2
—陰、陽極槽液pH值之變化

(2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-11結果顯示，經電動力反應14日後之累積電滲透流流量為109.9 mL。

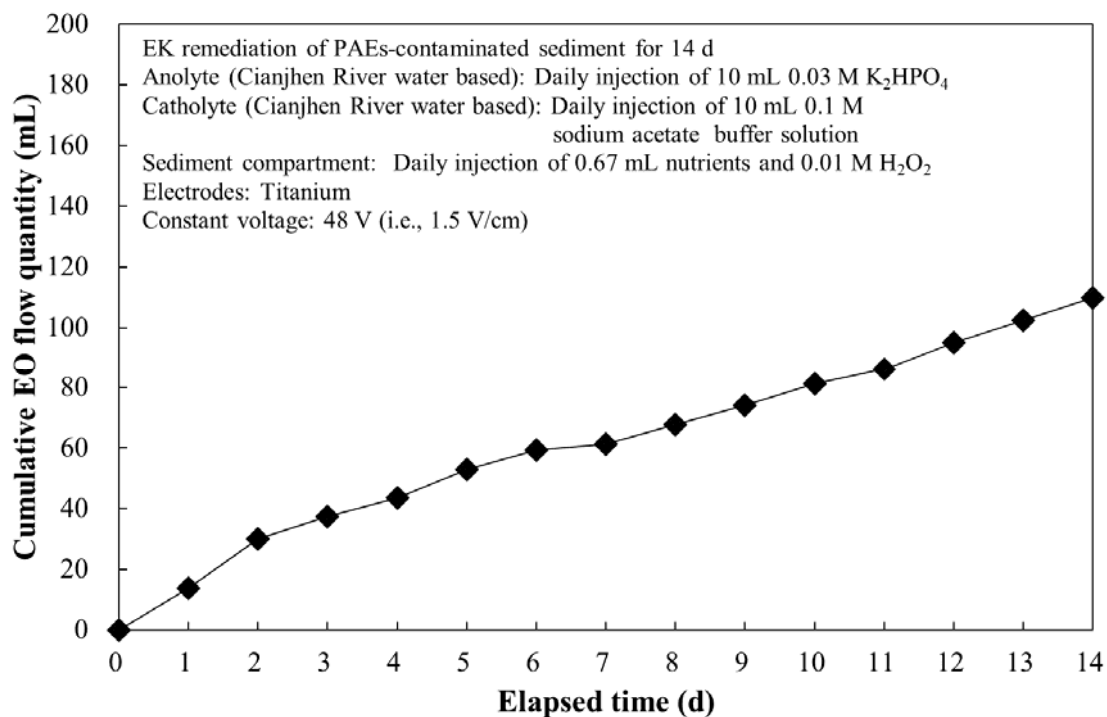


圖3-11 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2
—累積電滲透流流量之變化

(3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-12結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥pH值受到酸鋒及鹼鋒影響，呈現鄰近陽極端之pH值 ($\text{pH} = 5.76$) 有略為下降之現象，而鄰近陰極端之pH值 ($\text{pH} = 9.81$) 則有略為上升之現象。試驗組別2於陽極槽液及陰極槽液中分別添加磷酸氫二鉀及醋酸鈉緩衝溶液，並每日將釋氧劑於底泥反應室注入，藉此可減緩電動力反應後之底泥pH值變化，因此，與試驗組別1 (圖3-8) 相較下，其底泥pH值變化較小，反應後底泥pH平均值為7.53，相似於反應前之pH值 ($\text{pH} = 7.50$)。

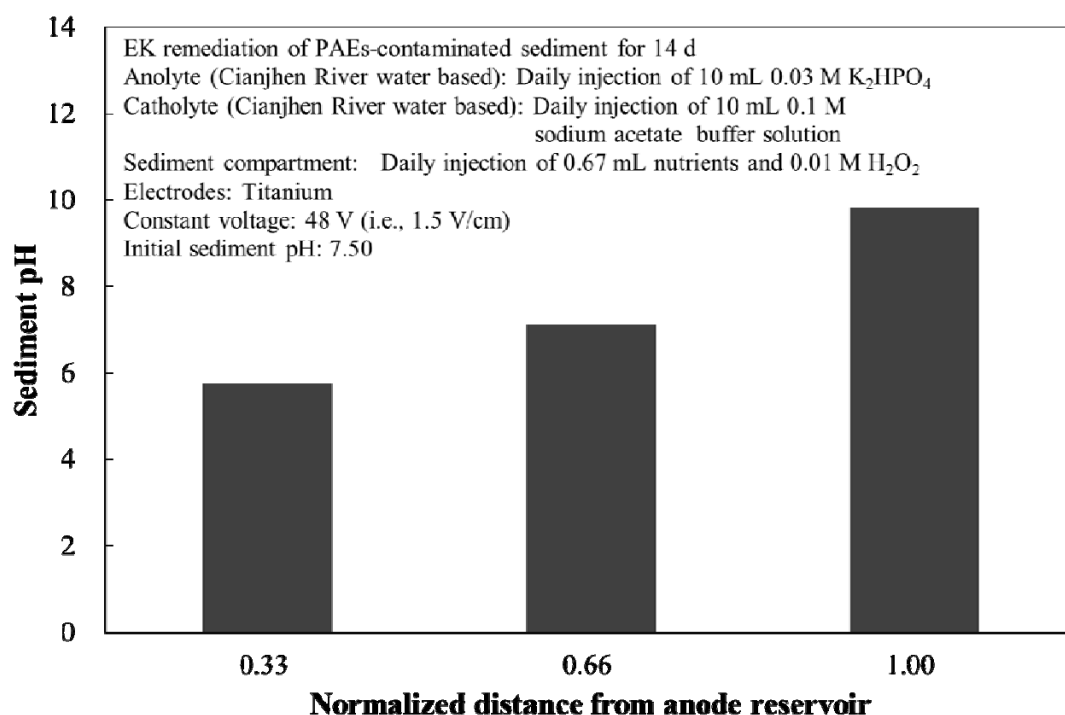


圖3-12 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2
—反應後底泥pH值之分布

(4) 反應後底泥 PAEs 殘留濃度之分布

根據圖3-13結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥中DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP殘留濃度皆有所下降之趨勢，其殘留濃度分布情形為愈鄰近陰、陽極端，殘留濃度較低，DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP之平均去除率分別為100%、77%、37%、33%及41%。

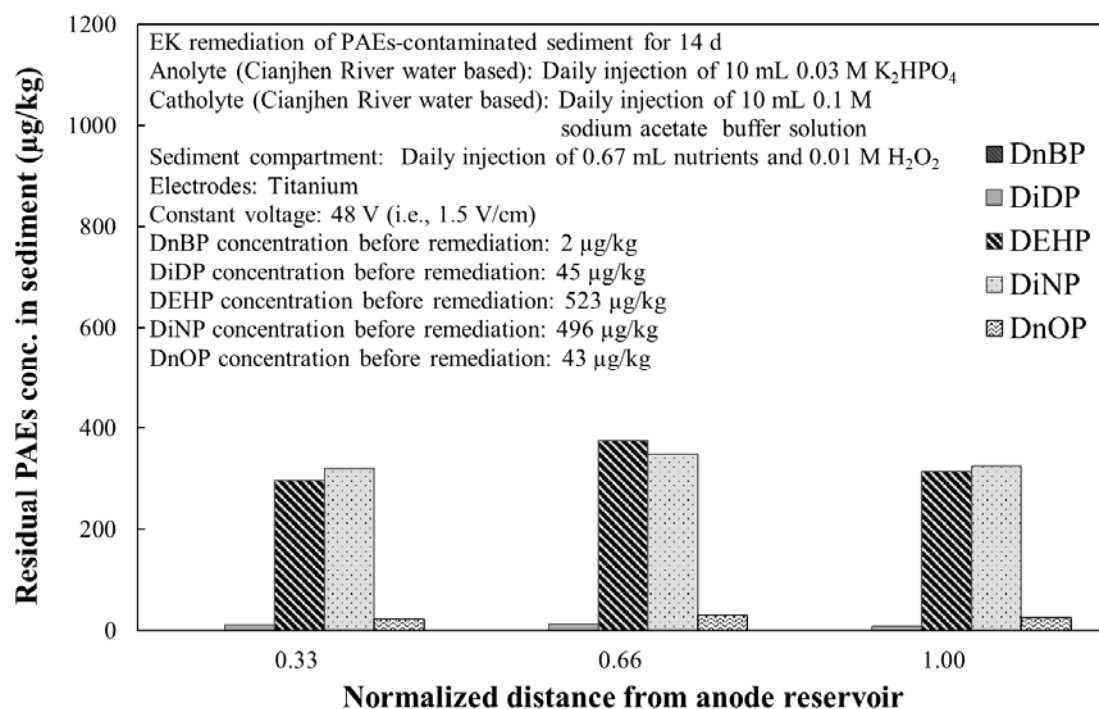


圖3-13 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2
—反應後底泥PAEs殘留濃度之分布

3.4.3 第3組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用前鎮河（含鳳山溪）採集之河川水（pH值為7.65、導電度為0.79 mS/cm），另外，於陽極槽液每日添加2 mL以營養鹽為基質之0.01 M過氧化氫，添加後，陽極槽液初始pH = 7.12及導電度為1 mS/cm，電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓（1.5 V/cm）方式施加。

電動力反應14日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥PAEs殘留濃度之相關結果分述如下：

(1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-14結果顯示，電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別變為11.8及2.03，於1-14日間，陰極槽液之pH值變化呈現緩慢上升趨勢（14日後，pH值為12.55），而陽極槽液之pH值緩慢下降升趨勢（14日後，pH值為1.44）。

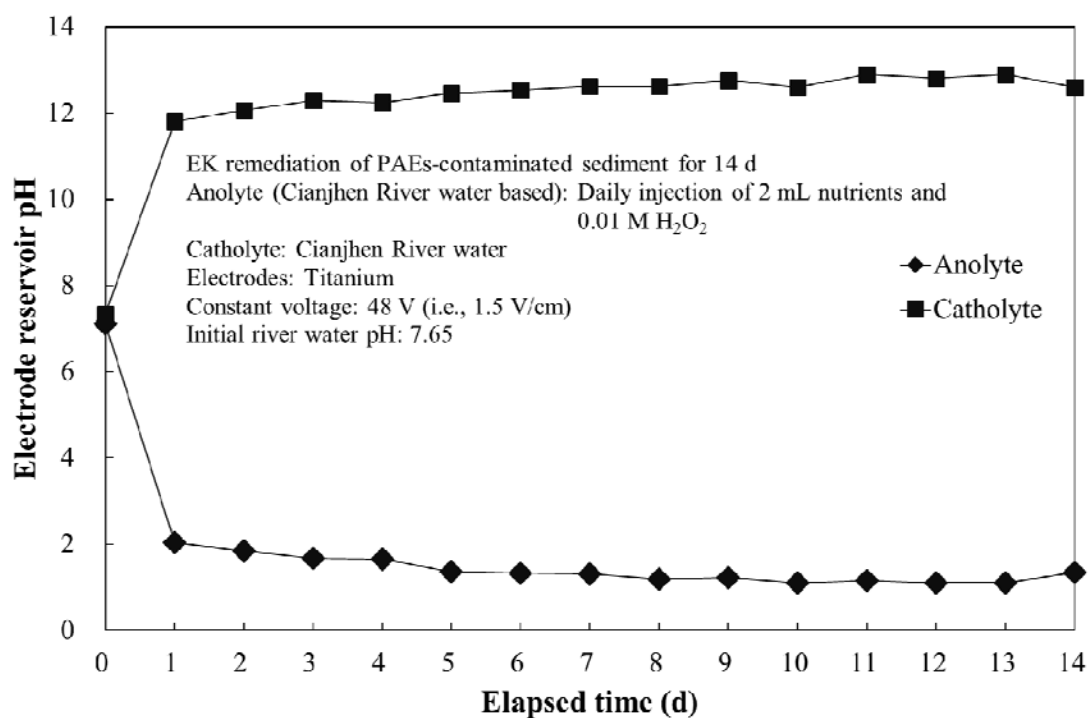


圖3-14 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別3
—陰、陽極槽液pH值之變化

(2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-15結果顯示，經電動力反應1日後，開始產生電滲透流流量，而反應1-5日間，其電滲透流流量停滯且無增加，直至反應5日後又開始出現電滲透流流量，於反應14日後之累積電滲透流流量為69.3 mL，造成此現象之原因推測為於陽極槽所添加之釋氧劑，其pH值相對於陽極槽液之pH值 (pH = 2.03) 高，造成緩衝的現象，使導電度下降，進而使電滲透流流量減少。

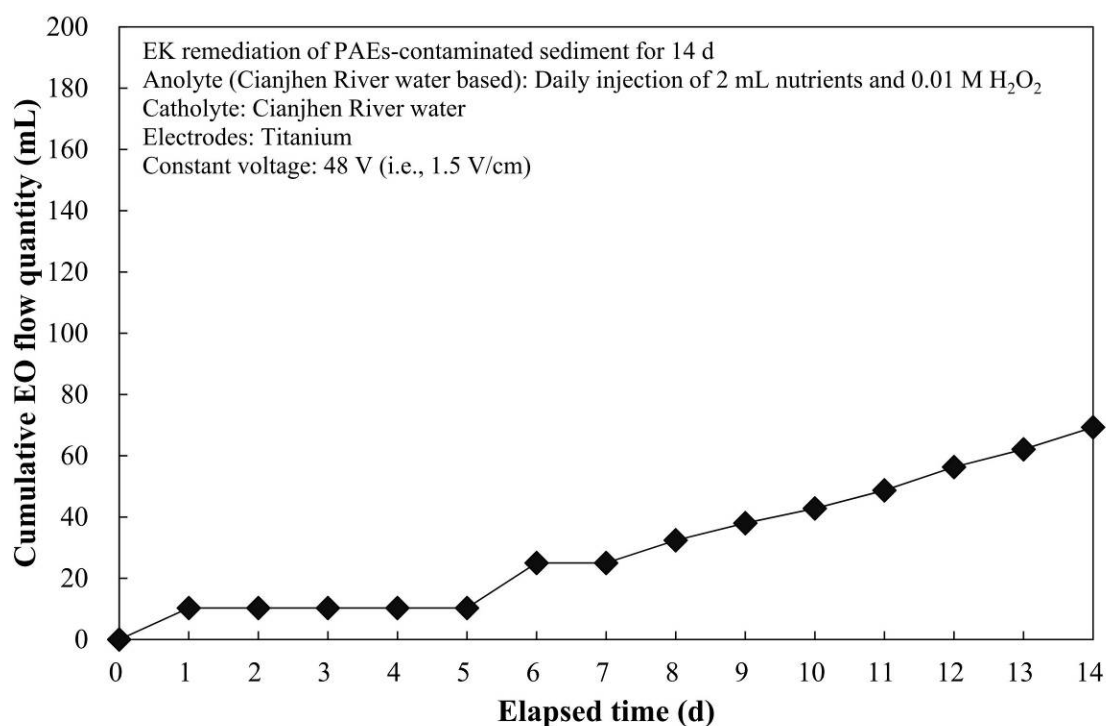


圖3-15 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別3
—累積電滲透流流量之變化

(3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-16結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥pH值鄰近陽極端略受到酸鋒影響，鄰近陰極端則受鹼鋒影響較為明顯，因所添加之釋氧劑pH值相對較陽極槽液高，造成緩衝現象，使鄰近陽極端之pH值 (pH = 5.62) 有略為下降之現象，而鄰近陰極端之pH值 (pH = 11.30) 則呈顯著上升之現象。

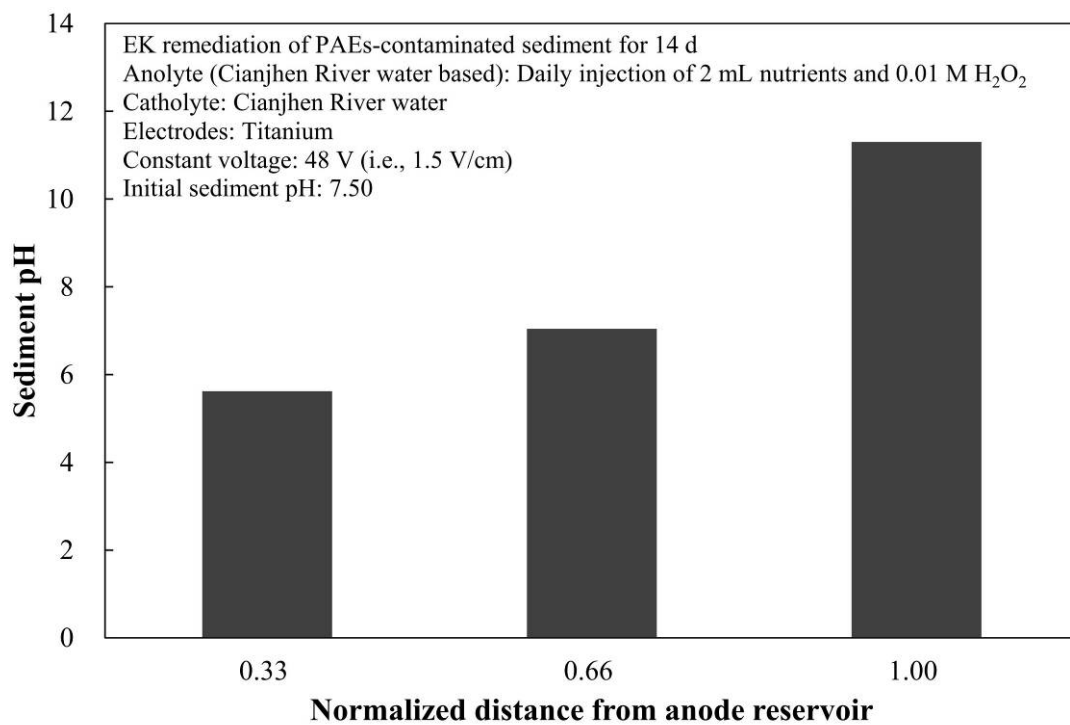


圖3-16 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別3
—反應後底泥pH值之分布

(4) 反應後底泥 PAEs 殘留濃度之分布

根據圖3-17結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥中DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP殘留濃度皆有所下降之趨勢，其殘留濃度分布情形為愈鄰近陽極端，殘留濃度愈低，DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP之平均去除率分別為100%、76%、24%、27%及27%，其去除率略差於第2組試驗結果（見圖3-13）。

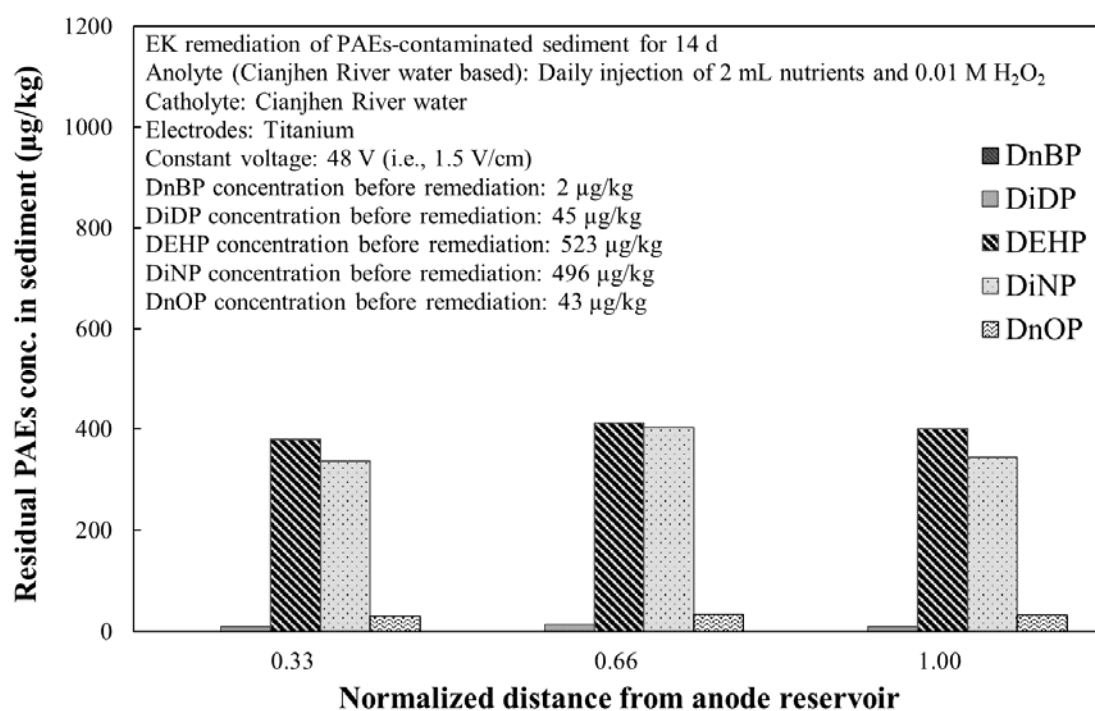


圖3-17 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別3
 一反應後底泥PAEs殘留濃度之分布

3.4.4 第4組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用前鎮河（含鳳山溪）採集之河川水（pH值為7.65、導電度為0.79 mS/cm），另外，於陽極槽液每日添加2 mL以營養鹽為基質之0.01 M過氧化氫，添加後，陽極槽液初始pH = 7.17及導電度為1 mS/cm，電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓（1.5 V/cm）方式施加，且於第15日進行電極極性轉換，本研究為避免電極轉換後造成的陰、陽極槽液定義上的問題，此處乃以初始之陰、陽極槽液稱之。

電動力反應28日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥PAEs殘留濃度之相關結果分述如下：

(1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-18結果顯示，電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別變為11.92及1.89，於1-14日間，陰、陽極槽液之pH值呈現緩慢上升趨勢（14日後，pH值分別為12.6及1.36），於第15日開始進行電極極性轉換，於轉換後之16-22日間，陰、陽極槽液pH值呈現劇烈變化，至23日後維持穩定，其反應28日後之pH值分別為12.16及1.23。

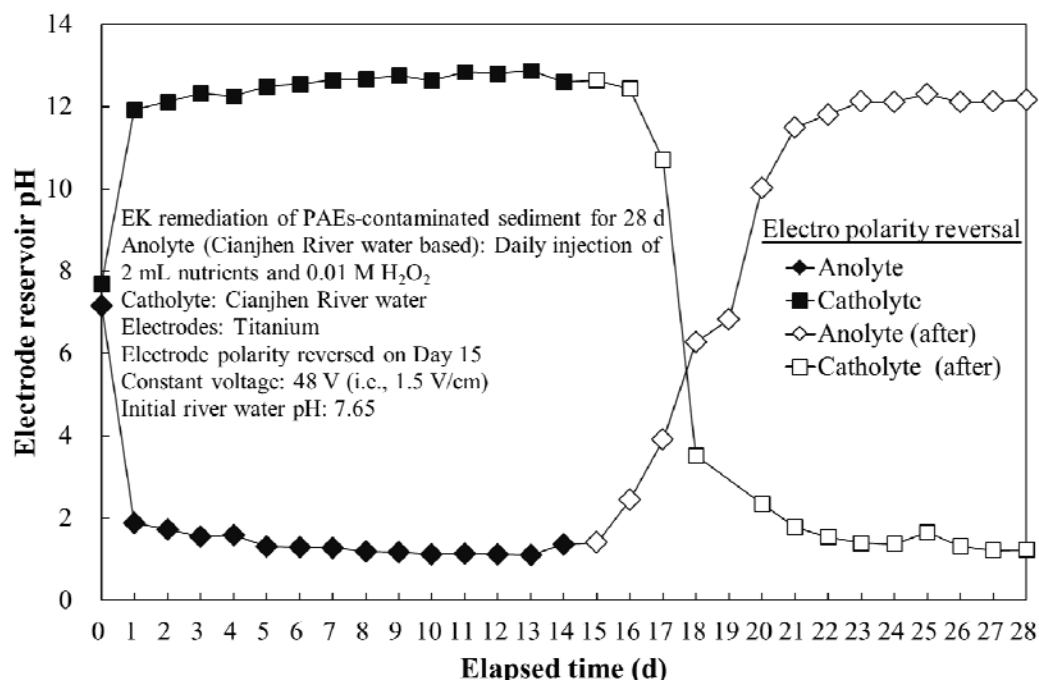


圖3-18 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別4
—陰、陽極槽液pH值之變化

(2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-19結果顯示，經電動力反應5日後，開始產生電滲透流流量，而反應11日後，其電滲透流流量減少，直至第15日因電極極性轉換而電滲透流流量逐漸增加，於反應28日後之累積電滲透流流量為396 mL。造成反應1-5之電滲透流量較少之原因推測為於陽極槽所添加之釋氧劑，其pH值相對於陽極槽液之pH值 (pH = 2.03) 高，造成緩衝的現象，使導電度下降，進而使電滲透流流量減少，而於第15日進行電極極性轉換時，所添加之釋氧劑，其pH值顯著低於初始陰極槽液 (轉換後為陽極)，因此，有助於轉換後之pH值 (見圖3-18) 及導電度變化，使電滲透流流量增加。

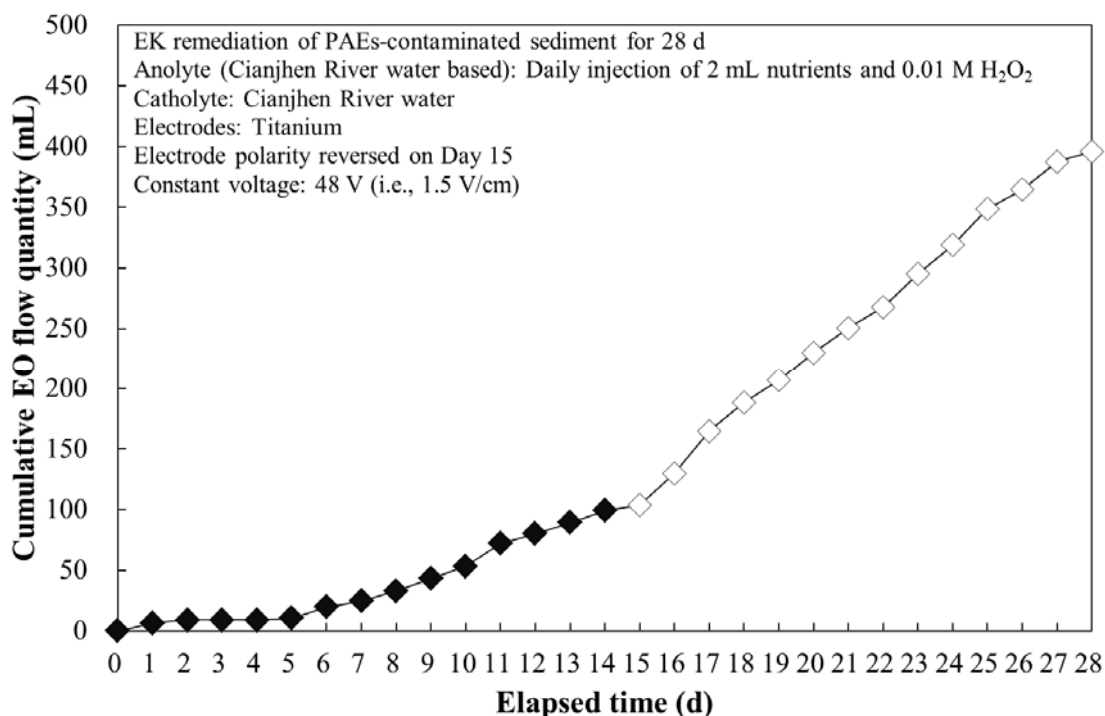


圖3-19 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別4
— 累積電滲透流流量之變化

(3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-20結果顯示，經電動力反應28日後，其底泥pH值鄰近陽極端略受到酸鋒影響，因電極極性轉換之故，呈現鄰近初始陽極端之pH值 (pH = 9.26) 有略為上升之現象，而鄰近初始陰極端之pH值 (pH = 7.13) 受鹼鋒影響較不明顯，反應後底泥平均pH值為7.83，相似於反應前之pH值 (pH = 7.50)。與第3組試驗進行比較可以得知，電極極性轉換有助於減緩底泥pH值之變化，且將釋氧劑注入於初始陰極槽液，亦有助於維持電極極性轉換後之初使陰極端底泥pH值 (pH = 7.13)。

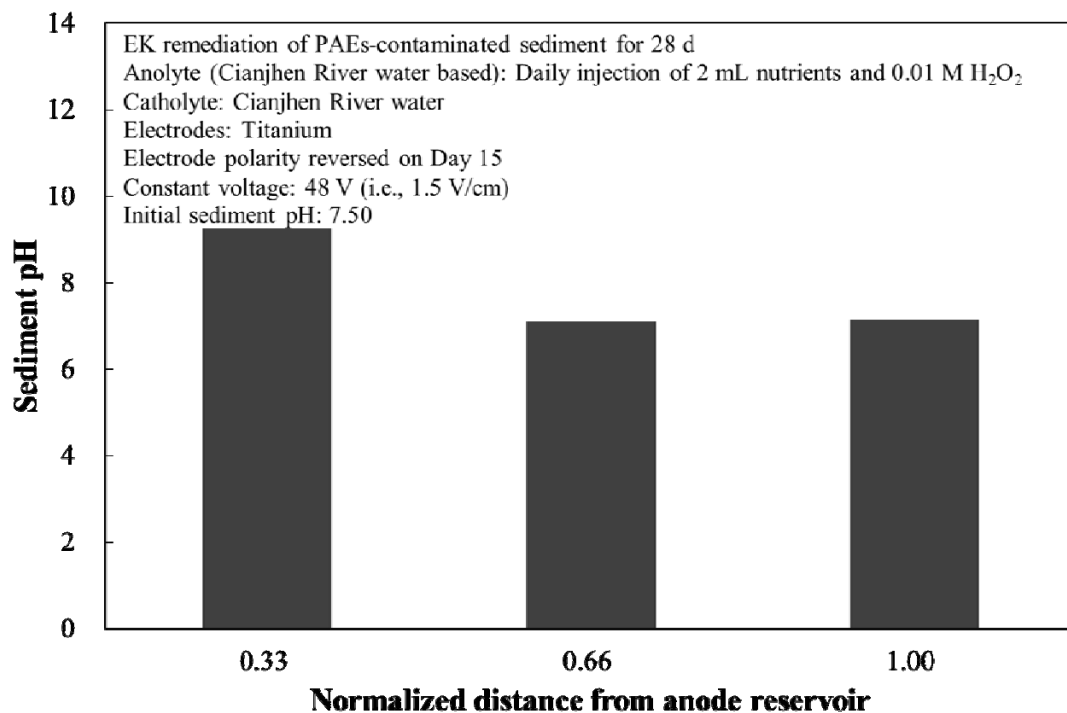


圖3-20 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別4
—反應後底泥pH值之分布

(4) 反應後底泥 PAEs 殘留濃度之分布

根據圖3-21結果顯示，經電動力反應28日後，其底泥中DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP殘留濃度皆有所下降之趨勢，其殘留濃度分布情形為愈鄰近初始陽極端，殘留濃度愈低，DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP之平均去除率分別為100%、79%、59%、57%及63%，與第3組試驗比較，其PAEs之去除率可增加0-36%，可以得知，延長電動力反應時間、有極性轉換及添加釋氧劑於陽極槽液，藉由電動力傳輸促進現地微生物生長，可顯著提升標的污染物之去除效率。

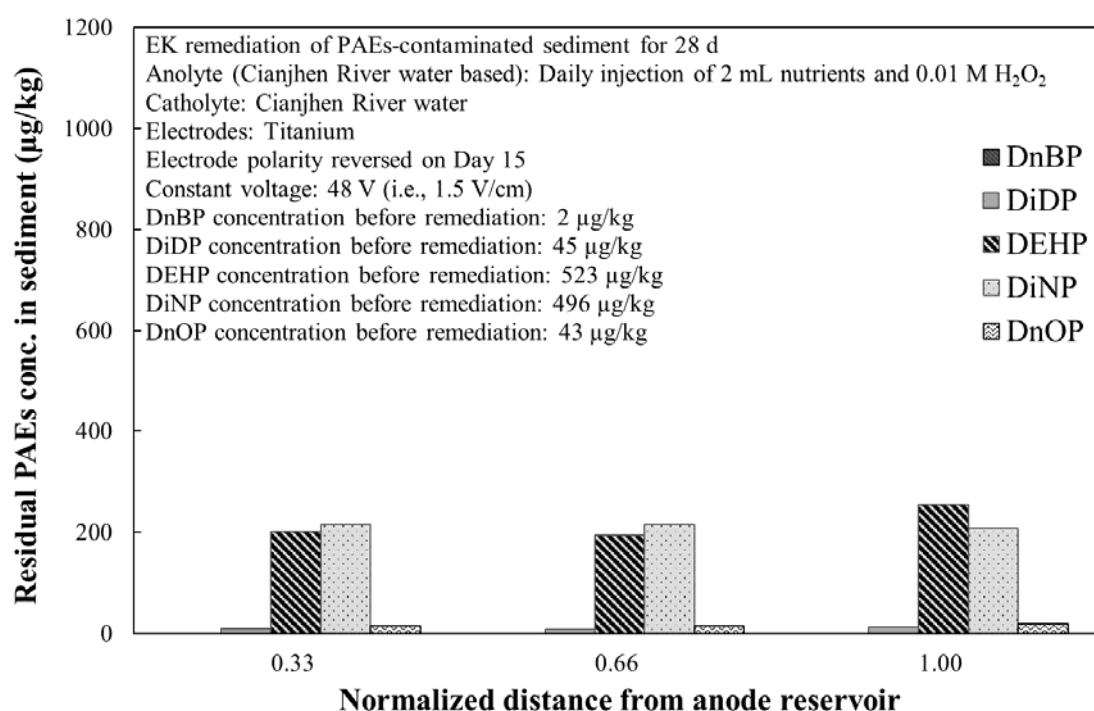


圖3-21 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別4
 —反應後底泥PAEs殘留濃度之分布

3.4.5 第5組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用前鎮河（含鳳山溪）採集之河川水（pH值為7.65、導電度為0.79 mS/cm），另外，於陽極槽液及陰極槽液每日分別添加10 mL 0.03 M 磷酸氫二鉀及10 mL 0.1 M醋酸鈉緩衝溶液，添加後，陽極槽液初始pH = 7.25及導電度為1.70 mS/cm，陰極槽液初始pH = 4.70及導電度為2.36 mS/cm，並於底泥反應室注入孔分別注入0.67 mL以營養鹽為基質之0.01 M過氧化氫，電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓（1.5 V/cm）方式施加，且於第15日進行電極極性轉換，本研究為避免電極轉換後造成的陰、陽極槽液定義上的問題，此處仍以初始之陰、陽極槽液稱之。

電動力反應28日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥PAEs殘留濃度之相關結果分述如下：

(1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-22結果顯示，由於緩衝溶液之添加，使電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別為6.87及2.26，反應至第2日開始呈現穩定趨勢，於2-14日間，陰、陽極槽液之pH值呈現緩慢上升趨勢（14日後，pH值分別為12.56及1.41），於第15日開始進行電極極性轉換，轉換後受到緩衝溶液的影響，直至第16日開始有顯著變化，陰、陽極槽液分別於23日及20日開始趨於穩定，其反應28日後之pH值分別為12.44及1.27。

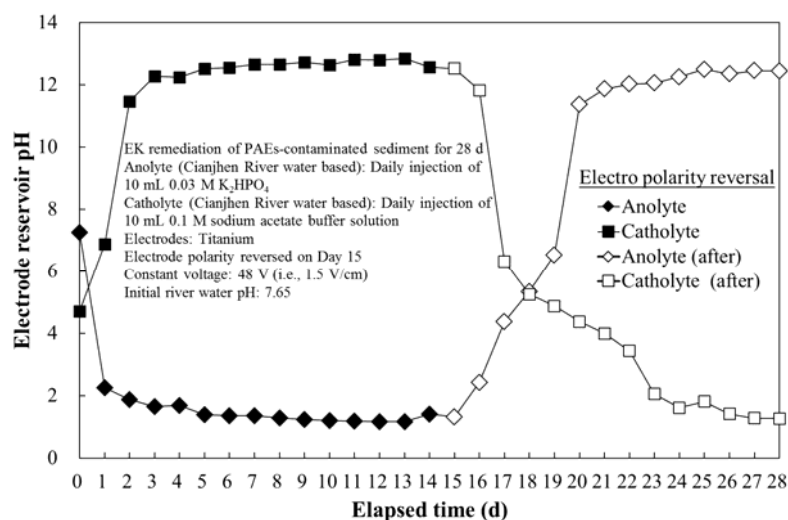


圖3-22 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別5
—陰、陽極槽液pH值之變化

(2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-19結果顯示，經電動力反應2日後，開始產生電滲透流流量，而反應5日後，其電滲透流流量緩慢增加，第15日電極極性轉換，因緩衝溶液之作用，使電滲透流流量仍維持緩慢增加，於反應28日後之累積電滲透流流量為210.2 mL。本組試驗因緩衝溶液之作用，使陰、陽極槽液之pH及導電度變化較為緩和，進而抑制電滲透流流量之產生，使累積電滲透流量緩慢上升。

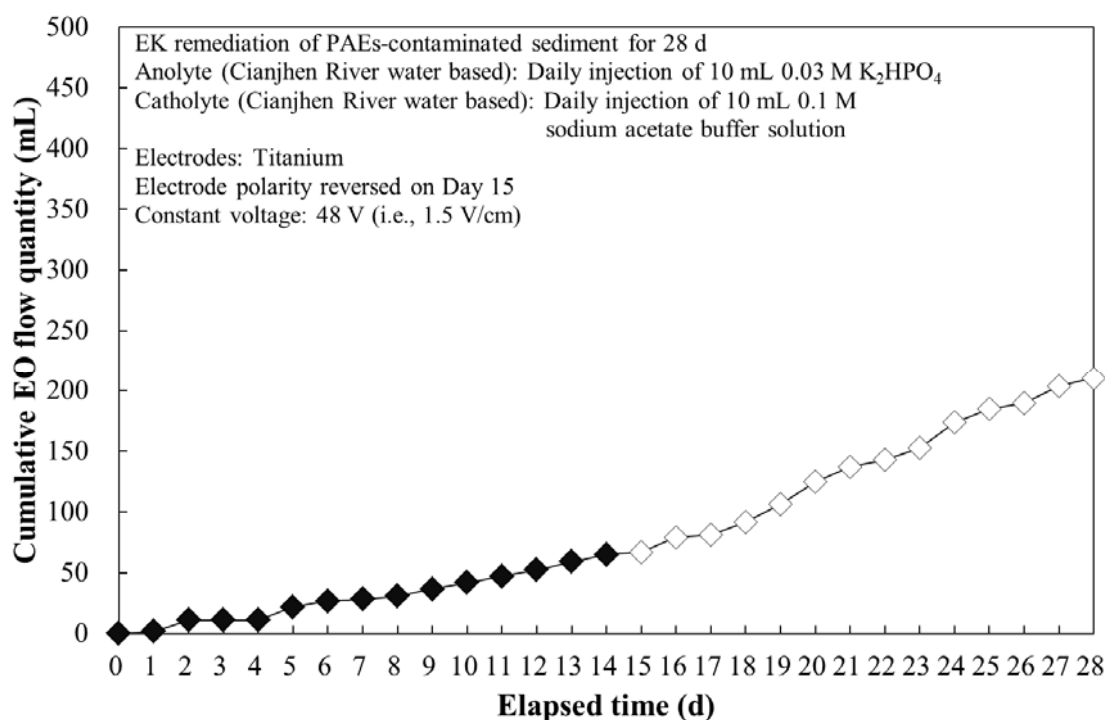


圖3-23 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別5
—累積電滲透流流量之變化

(3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-24結果顯示，經電動力反應28日後，其底泥pH值鄰近陽極端略受到酸鋒影響，因電極極性轉換之故，呈現鄰近初始陽極端之pH值 (pH = 8.80) 有略為上升之現象，而鄰近初始陰極端之pH值 (pH = 7.30) 受鹼鋒影響較不明顯，反應後底泥平均pH值為7.87，相似於反應前之pH值 (pH = 7.50)。與第2組試驗進行比較可以得知，電極極性轉換有助於減緩底泥pH值之變化，此外，與第4組進行比較可以發現，釋氧劑分別由底泥反應室之注入孔注入，亦有助於維持底泥pH值 (第4組之底泥pH值分別為9.26、7.10及7.13；第5組之底泥pH值分別為8.80、7.50及7.30)。

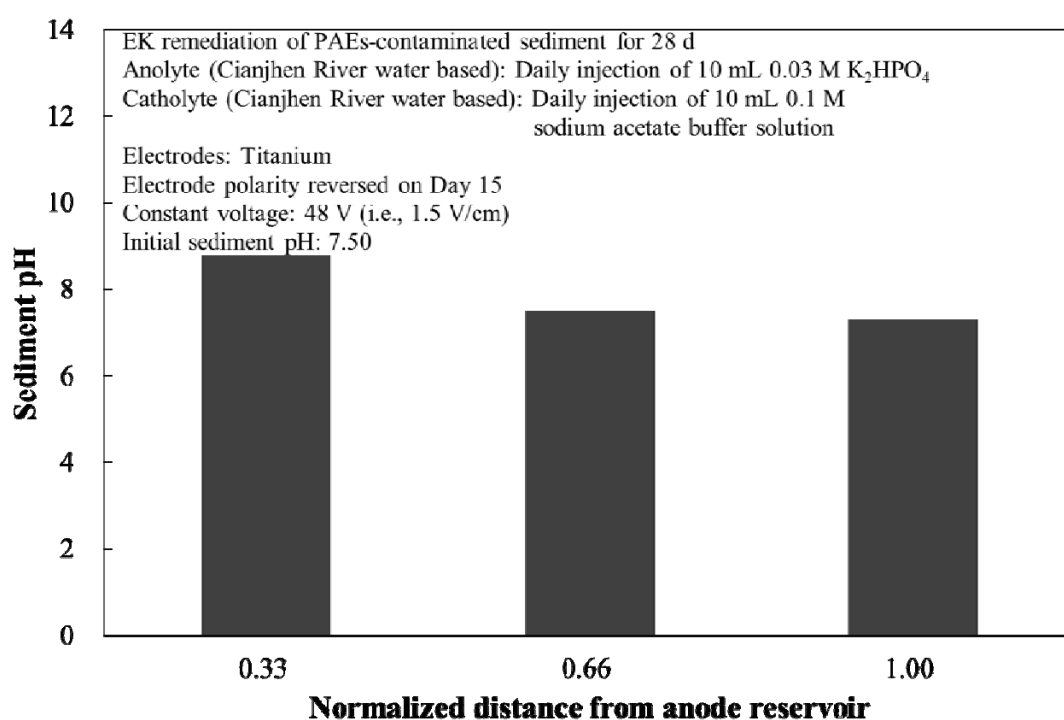


圖3-24 加強式生物整治PAEs污染前鎮河 (含鳳山溪) 底泥試驗組別5
—反應後底泥pH值之分布

(4) 反應後底泥 PAEs 殘留濃度之分布

根據圖3-25結果顯示，經電動力反應28日後，其底泥中DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP殘留濃度皆有下降之趨勢，其殘留濃度呈平均分布，DnBP、DiDP、DEHP、DiNP及DnOP之平均去除率分別為100%、86%、56%、62%及61%，與第2組試驗比較，其PAEs之去除率可增加0-29%，可以得知，延長電動力反應時間、有極性轉換及釋氧劑於底泥反應室注入孔注入可促進現地微生物生長，進而提升標的污染物之去除效率。

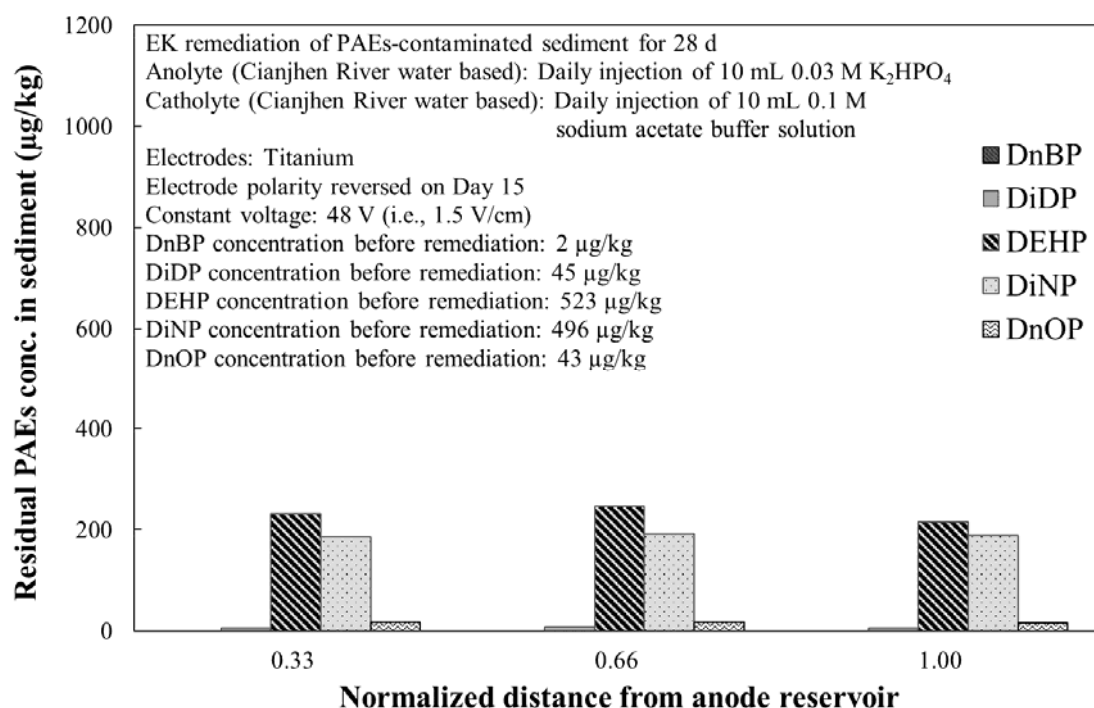


圖3-25 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別5
 —反應後底泥PAEs殘留濃度之分布

綜合上述5組電動力試驗結果如表3-5所示：(1) 由第1組試驗結果發現，單純施加電場 (1.5 V/cm) 結合現地微生物，有助於PAEs之去除，因施加電場所產生之電滲透流破壞了污染物與底泥顆粒之表面電荷 (Shi et al., 2008a)，可促進吸附於底泥之有機污染物釋出 (Maini et al., 2000; Luo et al., 2005a)，提高污染物之生物可利用度；(2) 由第2組試驗結果發現，釋氧劑 (過氧化氫及營養鹽之混合溶液) 於底泥反應室注入不僅能減緩底泥pH值受電動力之酸鋒與鹼鋒之影響 (平均pH = 7.50)，並降低釋氧劑於傳輸過程中之損失，使其更直接被生物利用為生長碳源及氧氣來源，藉此提高降解標的污染物之效果；(3) 由第2及第3組試驗結果發現，將釋氧劑注入於陽極槽液雖可藉由電動力傳輸供微生物利用(Thevanayagam and Rishindran, 1998)，但於傳輸過程中之損失，將降低促進微生物生長之效果，因此，標的污染物之去除效果略差於第2組；(4) 比較第3組與第4組之試驗結果得知，電極極性轉換可減緩底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的酸化及鹼化現象，將釋氧劑注入於初始陽極槽液 (轉換後之陰極槽液) 可促進極性轉換過程之槽液pH值變化。此外，極性轉換亦使標的污染物於底泥反應室各區塊之去除效率平均分布。(5) 比較第2組與第5組試驗結果得知，緩衝溶液於極性轉換過程中可減緩電動力整治試驗及電極極性轉換過程之槽液pH變化，使底泥pH值變化較為溫和，藉此維持適合現地微生物生長之環境，提高標的污染物之去除效率。及 (6) 比較第4組及第5組試驗結果得知，將釋氧劑於底泥反應室注入孔注入可提高被現地微生物使用之效率，再配合緩衝溶液之作用，有效地減緩槽液pH值變化所造成的底泥pH值改變，使各區塊之標的污染物去除率分布較為平均，第4組亦具有極性轉換及延長反應時間所帶來的優勢，惟將釋氧劑注入於陽極槽液雖可藉由電動力傳輸供微生物利用，但於傳輸過程中之損失，會降低促進微生物生長之效果，因此，標的污染物之去除效果略差於第5組。

表 3-5 電動力輔助加強式生物整治受鄰苯二甲酸酯類污染河川底泥之 5 組試驗結果比較

試驗組別	底泥平均 pH 值	標的污染物	底泥中污染物由陽極端至陰極端之濃度分布情形 (µg/kg)			污染物平均濃度		整體去除效率 ^c (%)
			0.33	0.66	1	底泥 ^a (µg/kg)	陰、陽極槽液 ^b (µg/L)	
1	7.97	DnBP	2	<1	<1	1	0.02	68
		DiDP	24	41	14	26	<0.01	42
		DEHP	489	407	439	445	0.01	15
		DiNP	437	408	350	398	0.01	20
		DnOP	36	30	34	33	<0.01	22
2	7.56	DnBP	<1	<1	<1	<1	0.02	100
		DiDP	11	13	8	10	<0.01	77
		DEHP	297	374	314	328	0.01	37
		DiNP	320	348	324	330	0.01	33
		DnOP	22	29	24	25	<0.01	41
3	7.99	DnBP	<1	<1	<1	<1	0.04	100
		DiDP	9	14	9	11	<0.01	76
		DEHP	379	412	400	397	<0.01	24
		DiNP	335	403	344	361	0.01	27
		DnOP	29	33	32	32	<0.01	27
4	7.83	DnBP	<1	<1	<1	<1	0.01	100
		DiDP	9	8	12	10	<0.01	79
		DEHP	201	194	255	217	0.01	59
		DiNP	241	214	207	212	0.01	57
		DnOP	14	14	20	16	<0.01	63
5	7.87	DnBP	<1	<1	<1	<1	0.01	100
		DiDP	7	7	6	6	<0.01	86
		DEHP	232	247	216	231	<0.01	56
		DiNP	186	192	189	189	0.01	62
		DnOP	17	17	16	17	<0.01	61

^a DnBP、DiDP、DEHP、DiNP 及 DnOP 於槽液之初始濃度，分別為 0.02 µg/L、<0.01 µg/L、<0.01 µg/L、<0.01 µg/L 及 <0.01 µg/L。

^b DnBP、DiDP、DEHP、DiNP 及 DnOP 於底泥之初始濃度，分別為 2 µg/kg、45 µg/kg、523 µg/kg、496 µg/kg 及 43 µg/kg。

^c 整體去除效率 = {[底泥污染物濃度 (µg/kg) × 底泥重量 (kg) + (電極槽液+電滲透流) 污染物濃度 (µg/L) × (電極槽液 + 電滲透流) 體積 (L)] / [(底泥初始污染物濃度 (µg/kg) × 底泥重量 (kg) + 初始河川水污染物濃度 (µg/L) × 0.5 L]} × 100%。

3.4.6 電動力整治試驗前後菌相分析

將整治試驗前及整治試驗後之底泥樣品，藉由分子生物技術分析底泥中之菌相變化，其樣品順序及分析結果如表 3-6 及圖 3-26 所示。由試驗結果得知，添加釋氧劑及施加電場皆可促進現地微生物之生長。第 1 組試驗之分析結果可以發現鄰近陰、陽極端區域分別呈還原與氧化狀態，皆有助於微生物生長並促進污染物降解，因此，菌相較為豐富。第 2 組試驗則因釋氧劑注入於底泥反應室，不僅提供現地微生物生長碳源及氧氣，且減緩 pH 值因施加電場所造成之酸化及鹼化現象，營造出適合微生物生長的環境，故該試驗組別之菌相較第 1 組試驗及第 3 組試驗豐富。第 3 組試驗係因釋氧劑注入於陽極槽，並藉由電滲透流傳輸至底泥反應室中央時，受酸鋒及鹼鋒交會之影響，因此，鄰近陰、陽極端之菌相與第 1 組試驗相似，惟底泥反應室中央區域較第 1 組試驗之菌相豐富。第 4 組試驗及第 5 組試驗之操作參數與第 2 組試驗及第 3 組試驗相似，但額外進行電極極性轉換及延長反應時間，在電極極性轉換初期之 pH 值劇烈變化，將導致鄰近陰、陽極端之微生物死亡，因此，鄰近陰、陽極端之菌種較第 2 組試驗及第 3 組試驗少，但底泥反應室中央區域則因底泥基質對於 pH 變化之緩衝能力，使現地微生物受 pH 值影響較小，則菌相無顯著差異。

表 3-7 為根據 DGGE 分析結果，選定第 5 組試驗之底泥反應室中央區域樣品 (Lane 14) 的十個亮帶 (Band) 進行 DNA 序列比對，由比對結果得知，所選定的十個亮帶，包含下列菌株：*Flavobacterium* sp., *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Rhodococcus* sp. *Herminiimonas* sp., *Zoogloea* sp., *Naxibacter* sp., *Massilia* sp. *Actinobacterium*, *Burkholderiales*, 及 *Duganella* sp.。其中，*Flavobacterium* sp., *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., 及 *Rhodococcus* sp. 已有相關文獻證實此 4 種菌株具有降解 PAEs 之能力 (Patil et al., 2006; Chao et al., 2006; Kido et al., 2007; Lu et al., 2009)。此外，*Herminiimonas* sp., *Zoogloea* sp., *Naxibacter* sp., *Massilia* sp., *Actinobacterium*, *Burkholderiales*, 及 *Duganella* sp. 亦有相關文獻證實可降解其他有機污染物 (Li et al., 2005; Kim et al., 2010; Bajaj et al., 2012; Kim et al., 2014; Liu et al., 2014; Tong et al., 2015)，但此 6 菌株長期存在於受 PAEs 污染之環境中，可能因環境之馴化而具有可降解環境污染物之能力 (Wang et al., 2010)。

綜合菌種鑑定及 DGGE 分析結果得知，菌株 4 (*Flavobacterium* sp.)、菌株 6 (*Burkholderiales*)、菌株 7 (*Massilia* sp.) 及菌株 9 (*Rhodococcus* sp.) 存在於各電動力整治試驗組別中，顯示其具有克服環境壓力之能力，因此，這些菌種應可接種應用於電動力輔助生物降解系統。

表3-6 DGGE 樣品順序表

Test No.	OS ^a	1			2			3			4			5		
Normalized distance from arode reservoir	—	0.33	0.66	1	0.33	0.66	1	0.33	0.66	1	0.33	0.66	1	0.33	0.66	1
DGGE Lane No.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

^a Original sediment.

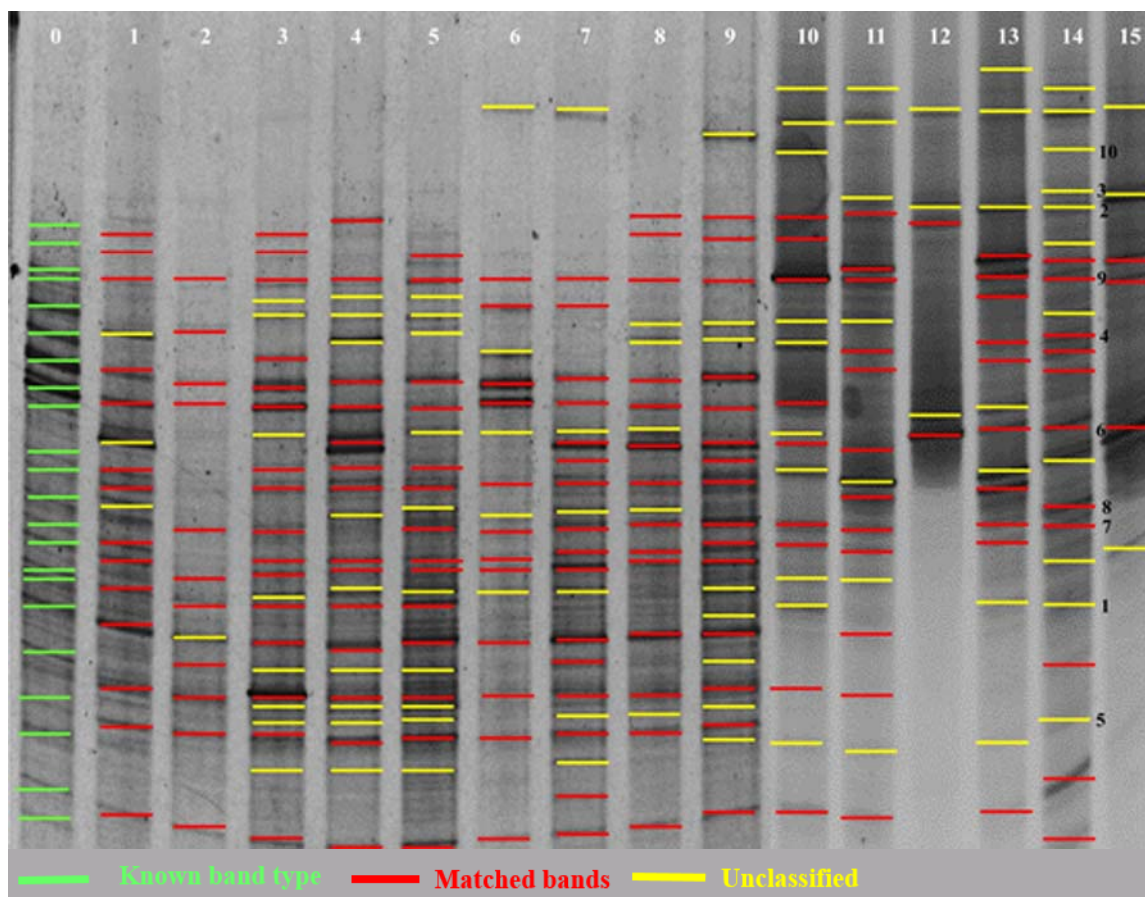


圖3-26 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥
—反應前後底泥菌相分析圖

表 3-7 定序結果及菌種功能性比對 (編號 14 號樣品)

菌株	本研究之同源菌	種類	DNA序列相似度	環境介質	污染物濃度	參考文獻
<u>可降解鄰苯二甲酸酯類之菌種</u>						
4	<i>Flavobacterium</i> sp. SIF5	<i>Flavobacterium</i> sp.	92%	水	DMP: 1000 mg/L	Kido et al., 2007
5	<i>Bacillus</i> sp. A1148	<i>Bacillus</i> sp.	85%	水	DMP and DnBP: 20 mM	Patil et al., 2006
8	<i>Pseudomonas</i> sp. HUK21 gene	<i>Pseudomonas</i> sp.	99%	土壤	DBP :100 mg/kg	Chao et al., 2006
9	<i>Rhodococcus</i> sp. VITSNK6	<i>Rhodococcus</i> sp.	99%	廢水	DMP: 200 mg/L DEP: 200 mg/L DBP: 200 mg/L	Lu et al., 2009
<u>可降解其他有機化合物之菌種</u>						
1	<i>Herbaspirillum</i> sp. UKPF17 gene	<i>Herminiimonas</i> sp.	97%	水	Toluene: 0.96 mM	Kim et al., 2014
2	<i>Zoogloea</i> sp. PW-7	<i>Zoogloea</i> sp.	99%	土壤	Phenanthrene and pyrene: 100 mg/kg	Li et al., 2005
3	<i>Naxibacter</i> sp. X16-7	<i>Naxibacter</i> sp.	99%	土壤	Chlorpyrifos: 100 mg/kg	Kim et al., 2010
6	<i>Burkholderiales</i> bacterium enrichment culture clone AP-FeEnrich10	<i>Burkholderiales</i>	99%	土壤	Pentachlorophenol: 200 mg/kg	Tong et al., 2015
7	<i>Massilia</i> sp. YMA4	<i>Massilia</i> sp.	99%	土壤	Phenanthrene: 8.62 mg/kg	Liu et al., 2014
10	<i>Duganella</i> sp. BD-a14	<i>Duganella</i> sp.	99%	土壤	Selenium: 11.6 mg/kg	Bajaj et al., 2012

3.5 操作成本估算

本研究選定底泥中鄰苯二甲酸酯類去除效率較為優異之第5組電動力試驗組別進行操作成本的估算。以裝設之瓦時計 (Kaga Electric, KEC-1) 測得電動力試驗過程所消耗之電力為0.10 kWh, 依台灣電力公司之電價表 (2014年10月1日實施) 中“非時間”電價之營業用 (330度以下計算) 的夏月及非夏月平均電費2.58元/kWh計算, 電費約為0.3元; 試驗過程添加釋氧劑 (以營養鹽為基質之0.01 M過氧化氫) 所需之材料過氧化氫 (日本試藥壹級35%) 劑量為 188.496×10^{-4} g, 以200元/kg計算, 其投入過氧化氫費用約為 3.77×10^{-3} 元, 營養鹽所需材料磷酸氫二鈉、七水合硫酸鎂、氯化銨、磷酸氫二鉀、磷酸二氫鉀、氯化鈣及六水合氯化鐵, 劑量合計為 0.071×10^{-3} g以 30.1646×10^{-3} 元/kg計算, 其費用約為 1.689×10^{-2} 元, 配製緩衝溶液之磷酸氫二鉀及醋酸鈉計量分別為1.456g及38.105g, 分別以420元/kg及340元/kg計算, 所需費用分別為0.612元及12.956元, 以所需費用總計為13.889元。若以底泥反應器中填充之底泥重量1.18 kg計算, 平均處理費用約為11,770.05元/噸。上述估算成本中, 添加藥劑費用佔99.8%以上, 若以工業級藥劑費用估算, 其釋氧劑及緩衝溶液費用分別為 7.972×10^{-5} 元/kg及1.298元/kg, 則操作成本可降低至1,298元/噸, 其費用相較於其他現地整治技術費用為低廉 (見表3-8), 若於現地應用時, 尚可節省龐大之開挖工程費用, 且利用現地微生物降解標的污染物較符合綠色整治之概念, 此外, 結合電動力法及釋氧劑注入可提高現地微生物降解污染物之效率。

表 3-8 有機污染物土壤及底泥整治費用之比較

整治技術類別	污染物質	去除效率 (%)	整治費用 (NTD/ton)	參考文獻
超臨界流體萃取 (Supercritical Fluid Extraction)	PCBs	>99	3,713-4,687	Zhou et al. (2004)
土壤氣體抽除法 (Soil Vapor Extraction)	PCE, TCE, DCE	>80	19,582	Uhl III (2005)
高溫分解 (Pyrolysis)	PCDDs, PCDFs	>99	11,846	Wijesjara et al. (2007)
熱脫附 (Thermal Desorption)	TPH	70	2898	Ha and Choi (2010)
生物復育 (Bioremediation)	Toxaphene, DDT	86-93	4,205-8,765	US EPA (2010)
電動力輔助 nano-Fe ₃ O ₄ /S ₂ O ₈ ²⁻	3 PAEs	65-100	11,846	楊金鐘等人 (2013)
電動力輔助 nano-SHM/H ₂ O ₂	6 PAEs, 1 Antibiotic, 4 Non-Antibiotics	70-100	5,681	楊金鐘等人 (2014)
電動力輔助 加強式現地微生物整治	5 PAEs	56-100	1,298	本研究 (2015)

註：1 美金 (USD) = 32.344 新台幣 (NTD)。

1 韓圀 (KRW) = 0.029 新台幣 (NTD)。

第四章 結論

本研究計畫旨在調查前鎮河（含鳳山溪）底泥中之環境荷爾蒙（包括：8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚 A）之殘留濃度，並嘗試開發加強式生物整治程序結合電動力法（簡稱“現地加強式生物-電動力整治技術”）整治環境荷爾蒙污染底泥，綜合研究內容之各項試驗結果其主要發現及結論如下。

4.1 前鎮河（含鳳山溪）底泥中之環境荷爾蒙殘留量調查

- (1) 前鎮河（含鳳山溪）底泥中可檢出雙酚 A (BPA)、5 種鄰苯二甲酸酯類 (DnBP、DiDP、DEHP、DiNP 及 DnOP) 及 7 種鄰苯二甲酸酯類代謝物化合物 (MnBP、MBZP、MEHP、MEP、MMP、MiNP 及 MOP)。
- (2) 紅毛港路橋底泥樣品，其 DEHP 殘留濃度 (2.944 mg/kg) 達到「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」下限值 (1.97 mg/kg) 之 1.49 倍，值得關注。
- (3) 鳳山溪流域的各採樣點位之 DiNP 殘留濃度有相近之趨勢（甚至高於 DEHP），DiNP 雖未列入管制辦法之規範中，但其較高之殘留濃度亦值得關注。

4.2 加強式現地微生物結合電動力法之試驗

- (1) 釋氧劑注入於底泥反應室或陽極槽，皆可提高電動力輔助生物降解河川底泥中 PAEs 之效能，其中，前者具有較佳效果。
- (2) 極性轉換及延長反應時間不僅可提高現地微生物之生長，亦可提高 PAEs 之降解效率。
- (3) PCR-DGGE 分析結果顯示添加釋氧劑及額外施加電場可促進現地微生物生長及菌群的增加。
- (4) 本研究發現 *Flavobacterium* sp.、*Bacillus* sp.、*Pseudomonas* sp. 及 *Rhodococcus* sp. 四種菌株可降解河川底泥 PAEs。
- (5) 根據本研究之成果，加強式現地微生物結合電動力法整治受 PAEs 污染之河川底泥為一可行之技術。
- (6) 本研究專案之現地整治技術其操作成本粗估約為 1,298 元/噸，具經濟可

行性。

4.3 本研究與既有研究成果之關係與差異

本研究團隊近 4 年來之研究成果彙整及比較如表 3-9 所示：

I. 利用電動力法現地整治汞污染土壤先期研究 (100 年度)

(1) 汞與碘化鉀形成水溶性離子態之 HgI_4^{2-} 移向陽極端為主要處理機制，而以形成水溶液相之 Hg_2I_2 且藉由電滲透流移向陰極端為次要處理機制；(2) 經由總汞質量平衡分析，推測碘化鉀輔助電動力整治工法尚有穩定化的處理機制足以使得汞形成殘餘態金屬化合物，而無法由王水消化法予以前處理及分析；(3) 本整治工法對於汞污染土壤在整治過程並不會有汞氣體逸散之虞；及 (4) 本整治工法 8 組試驗之平均總汞去除率為 27.96-62.77%，具有技術可行性，且其整治費用 (27-77 元/每公克汞) 與其他工法相當，具經濟可行性。

II. 後勁溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類殘留量調查及利用新穎組合技術現地整治之可行性研究 (102 年度)

(1) 於楠梓溪支流三奶壇橋處檢出 mg/kg 濃度 (ppm 濃度) 等級之 DEHP 殘留量，其平均濃度 ($2,886 \mu\text{g/kg}$) 及最大濃度 ($5,477 \mu\text{g/kg}$) 分別為「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管制下限值 1.46 倍及 3.69 倍；(2) 於陽極槽液中注入過硫酸鈉及奈米級四氧化三鐵，並由電滲透流移向陰極端，同時藉由反應產生之 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$ 及 H_2SO_5 等強氧化劑，可將底泥中鄰苯二甲酸酯類予以降解；(3) 經由電動力第 1-2 組試驗 (空白試驗) 組別發現，單純提高施加之電場強度 ($1 \text{ V/cm} \rightarrow 2 \text{ V/cm}$)，亦有助於鄰苯二甲酸酯類之去除，其詳細的去除機制有待進一步確認；及 (3) 本整治工法對於鄰苯二甲酸酯類污染底泥整治過程，其鄰苯二甲酸酯類化合物在電極槽液之殘留濃度極低 (ppt 濃度等級)。據此可知，本新穎整治工法確實可有效整治底泥中之鄰苯二甲酸酯類。另外，本整治工法之操作成本粗估約在 12,000 元/噸以下，具經濟可行性。

III. 典寶溪底泥中之新興污染物調查及新穎現地整治技術開發 (103 年度)

(1) 於角宿支流角宿橋處檢出 mg/kg 濃度 (ppm 濃度) 等級之 DEHP 殘留量，其最高濃度 ($2,458 \mu\text{g/kg}$) 為「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管理下限值 1.25 倍；(2) 於陽極槽液中注入的奈米級施威特曼石 (Nano-SHM) 及過氧化氫 (簡稱「新穎氧化劑」)，可分別藉由電泳及電滲透流移向陰極端，同時藉由反應產生之 $\text{OH}^{\cdot}$ 強氧化劑，可將底泥中標的污

染物（鄰苯二甲酸酯類及藥物類）予以降解；(3) 電動力空白試驗結果發現，單純施加電場 (1.5 V/cm) 有助於標的污染物的去除；(4) 電極極性轉換有助於鄰近初始陰極端底泥中標的污染物之去除；(5) 新穎氧化劑以 5 等分平均注入陽極槽及底泥反應室的 4 個注入孔中可提高標的污染物之去除效率；(6) 延長電動力反應時間，有助於標的污染物的去除；(7) 氧化劑會造成整治試驗底泥之結構尺寸變小，利用電動力法可有效輔助 nano-SHM/H₂O₂ 氧化劑傳輸於底泥顆粒間隙，增加標的污染物之去除效率；及 (8) 本研究採用之工法對於整治過程，其標的污染物在電極槽液之殘留濃度極低 (ppt 濃度等級)。另外，本研究專案所開發的新穎現地整治技術其操作成本粗估約低於 5,681 元/噸，具經濟可行性。

IV. 前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及現地加強式生物整治結合電動力法之研究 (104 年度)

(1) 於前鎮河（含鳳山溪）底泥中可檢出雙酚 A (BPA)、5 種鄰苯二甲酸酯類 (DnBP、DiDP、DEHP、DiNP 及 DnOP) 及 7 種鄰苯二甲酸酯類代謝物化合物 (MnBP、MBZP、MEHP、MEP、MMP、MiNP 及 MOP)；(2) 紅毛港路橋底泥樣品，其 DEHP 殘留濃度 (2,944 mg/kg) 達到「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」下限值 (1.97 mg/kg) 之 1.49 倍，值得關注；(3) 鳳山溪流域的各採樣點位之 DiNP 殘留濃度有相近之趨勢（甚至高於 DEHP），DiNP 雖未列入管制辦法之規範中，但其較高之殘留濃度亦值得關注；(4) 釋氧劑注入於底泥反應室或陽極槽，皆可提高電動力輔助生物降解河川底泥中 PAEs 之效能，其中，前者具有較佳效果；(5) 極性轉換及延長反應時間不僅可提高現地微生物之生長，亦可提高 PAEs 之降解效率；(6) PCR-DGGE 分析結果顯示添加釋氧劑及額外施加電場可促進現地微生物生長及菌群的增加；及 (7) 本研究發現 *Flavobacterium* sp.、*Bacillus* sp.、*Pseudomonas* sp. 及 *Rhodococcus* sp. 四種菌株可降解河川底泥 PAEs。根據本研究之成果，加強式現地微生物結合電動力法整治受 PAEs 污染之河川底泥為一可行之技術，其操作成本粗估約為 1,928 元/噸，具經濟可行性。

表 3-9 本研究團隊近 4 年來研究成果彙整與比較

年度	研究專案名稱	關鍵技術	差異分析
100	利用電動力法現地整治汞污染土壤先期研究	(碘化鉀 + 電動力) 組合技術	環境介質為土壤；標的污染物為無機汞；電遷移及電滲透流為污染物主要及次要去除機制。
102	後勁溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類殘留量調查及利用新穎組合技術現地整治之可行性研究	(奈米級 Fe_3O_4 活化過硫酸鹽 + 電動力) 組合技術	環境介質為河川底泥；標的污染物為鄰苯二甲酸酯類；現地化學氧化法（屬反應較緩和及長效型整治工法）為污染物主要去除機制。
103	典寶溪底泥中之新興污染物調查及新穎現地整治技術開發	奈米級施威特曼石合成技術、(奈米級施威特曼石催化過氧化氫 + 電動力) 組合技術	環境介質為河川底泥；標的污染物為鄰苯二甲酸酯類及藥物類；現地化學氧化法（屬反應速率中等及長效型整治工法）為污染物主要去除機制。
104	前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及現地加強式生物整治結合電動力法之研究(本研究)	分子生物技術（現地微生物菌相分析 + 優勢菌種的篩選）、(加強式生物整治 + 電動力) 組合技術	環境介質為河川底泥；標的污染物為鄰苯二甲酸酯類、壬基酚及雙酚 A；現地好氧性微生物（由注入之 H_2O_2 提供 O_2 ；屬反應溫和且緩慢型的綠色整治工法）分解或轉化污染物為主要去除機制。

4.4 本工法現地整治應用潛力及限制因子

本研究開發的電動力輔助生物降解之整治技術於現地整治應用時，建議：(1) 以鋼板樁隔離之方式將河川分段整治，並於整治前進行三維空間評估 (因污染物於底泥中以三維狀態存在)，其有效傳輸範圍係由陰極與陽極兩端之距離及施加電場強度所定 (例如：本研究之電場強度為 1.5 V/cm ，使用 220 V 電壓，其有效傳輸範圍約為 1.5 m)，而電極可能之佈設方式如圖 4-1 所示，於地表下之現地電動力結合生物整治反應則如圖 1-2 所示。(2) 將釋氧劑注入於底泥反應室，以提高被現地微生物利用之效率，促進污染物之降解。(3) 於整治過程中進行極性轉換以避免因施加電場造成底泥的酸化及鹼化，並輔以緩衝溶液，減緩陰、陽極槽液之 pH 值變化，維持底泥 pH 值於適合現地微生物生長的範圍。(4) 將本研究所發現之菌株接種培養製成菌液，並結合電動力法及釋氧劑，以提高污染物之去除效率。

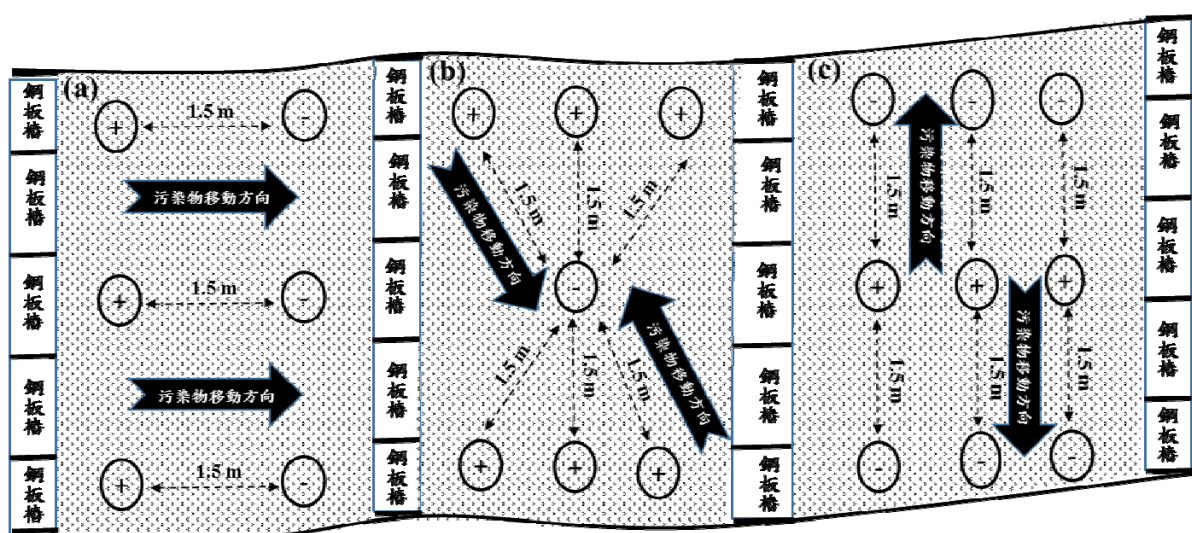


圖 4-1 電動力結合現地微生物現地整治受污染河川底泥其電極佈設方式
平面示意圖 (a) 方式一；(b) 方式二及 (c) 方式三

本整治工法於實務應用上之限制因子包括：穩定之電源供應、可抗電化學腐蝕且導電良好之電極、天候因素等，其中，尤以天候因素最難預料，屆時應視實際天候狀況調整必要的操作方式及參數，以克服當時的困境。

參考文獻

- Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh, "Principles of electrokinetic remediation," Environmental Science & Technology, Vol. 23, pp. 2638-2647 (1993).
- Anid, P. J., P. J.J. Alvarez, and T. M. Vogel, "Biodegradation of monoaromatic hydrocarbons in aquifer columns amended with hydrogen peroxide and nitrate," Water Research, Vol. 27, pp. 685-691 (1993).
- Alaee, M., P. Arias, A. Sjodin, and A. Bergman, "An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release," Environment International Vol. 29, pp. 683-689 (2003).
- ATSDR, "Toxicological profile for diethylphthalate," U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. (1995).
- ATSDR, "Toxicological profile for di-n-octylphthalate," U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. (1997).
- ATSDR, "Toxicological profile for di-n-butyl phthalate," U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. (2001).
- ATSDR, "Toxicological profile for di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)," U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. (2002).
- Bajaj, M., S. Schmidt, and J. Winter, "Formation of Se (0) nanoparticles by *Duganella* sp. and *Agrobacterium* sp. isolated from Se-laden soil of North-East Punjab, India," Microbial Cell Factories, Vol. 11, pp. 64-78 (2012).
- Brandt, B. W., I. M. M. van Leeuwen, and S. A. L. M. Kooijman, "A general model for multiple substrate biodegradation. Application to co-metabolism of structurally non-analogous compounds," Water Research, Vol. 37, pp. 4843-4854 (2003).
- Brosillon, S., C. B. Montigny, and J. Mendret, "Study of photocatalytic degradation of tributyltin, dibutyltin and monobutyltin in water and marine sediments," Chemosphere, Vol. 109, pp. 173-179 (2014).

- Cox, C. D., M. A. Shoesmith, and M. M. Ghosh, "Electrokinetic remediation of mercury contaminated soils using iodine/iodide lixiviant," *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, pp. 1933-1938 (1996).
- Chee, G. J., "Biodegradation analyses of trichloroethylene (TCE) by bacteria and its use for biosensing of TCE," *Talanta*, Vol. 85, pp. 1778-1782 (2011).
- Chao, W. L., C. M. Lin, I. I. Shiung, and Y. L. Kuo, "Degradation of di-butyl-phthalate by soil bacteria," *Chemosphere*, Vol. 63, pp. 1377-1383 (2006).
- Chun, C. L., R. B. P, K. R. Sowers and H. D. May, "Electrical stimulation of microbial PCB degradation in sediment," *Water Research*, Vol. 47, pp. 141-152 (2013).
- Chang. B. V., S. Y. Yuan, and Y. L. Ren, "Aerobic degradation of tetrabromobisphenol-A by microbes in river sediment," *Chemosphere*, Vol. 87, pp. 535-541 (2012).
- Chang, B. V., S. Y. Yuan, and C. C. Chiou, "Biodegradation of bisphenol-A in river sediment," *Journal of Environmental Science and Health*, Vol. 46, pp. 931-937 (2011a).
- Colacicco, A., G. D. Gioannis, A. Muntonic, E. Pettinao, A. Poletti, and R. Pomi, "Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs," *Chemosphere*, Vol. 81, No. 1, pp. 45-56 (2010).
- Ding, W.H. and S. H Tzing., "Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization", *Journal of Chromatography A*, Vol. 824, pp. 79-90 (1998).
- Ding, W. H. and J. C. H. Fann, "Application of pressurized liquid extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry to determine 4-nonylphenols in sediments," *Journal of Chromatography A*, Vol. 866, pp. 79-85 (2000a).
- Ding, W. H., and C. Y. Wu, "Determination of estrogenic nonylphenol and bisphenol A in river water by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol. 47, pp. 1155-1160 (2000b).
- Ding, W. H., S. H. Tzing, and J. H. Lo, "Occurrence and concentrations of aromatic

- surfactants and their degradation products in river waters of Taiwan”, *Chemosphere*, Vol. 38, pp. 2597-2606 (1999).
- Duhamel, M. and E. A Edwards, “Growth and yields of dechlorinators, acetogens, and methanogens during reductive dechlorination of chlorinated ethenes and dihaloelimination of 1,2-dichloroethane,” *Environment Science and Technology*, Vol. 41, pp. 2303–2310 (2007).
- Darnerud, P. O., G. S. Eriksen, T. Johannesson, P. B. Larsen, and M. Viluksela, “ Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology,” *Environmental Health Perspectives*, Vol. 109 pp. 49-68 (2001).
- ECB, “European Union risk assessment report for 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-"isononyl" phthalate (DINP),” *European Chemical Bureau*, Ispra, Italy (2003).
- ECB, “European Union risk assessment report for bis(2-ethylhexyl) phthalate,” *European Chemical Bureau*, Ispra, Italy (2004).
- ECB, “European Union risk assessment report for dibutyl phthalate,” *European Chemical Bureau*, Ispra, Italy (2004).
- ECB, “European Union risk assessment report for benzyl butyl phthalate,” *European Chemical Bureau*, Ispra, Italy (2006).
- Fen, J., H. Jian-ying, and Y. Min, “Vertical distribution of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sedimentary core from the Beipaiming Channel, North China,” *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 19, pp. 353–357 (2007).
- Fatoki, O. S., M. Bornman, L. Ravandhalala, L. Chimuka, B. Genthe, and A. Adeniyi, “Phthalate ester plasticizers in freshwater systems of Venda, south Africa and potential health effects,” *Water SA*, Vol. 36, No. 1, pp. 117-125 (2010).
- Fromme, H., T. Kuchler, T. Otto, K. Pilz, J. Müller, and A. Wenzel, “Occurrence of phthalates and bisphenol A and f in the environment,” *Water Research*, Vol. 36, pp. 1429-1438 (2002).
- Fischer, S. G. and L. S. Lerman, “Length-independent separation of DNA restriction fragments in two-dimensional gel electrophoresis,” *Cell*, Vol. 16, pp. 191-200 (1979).
- García-Rubio, A., J. M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, C. Vereda-Alonso, C.

- Gómez-Lahoz, J. M. Esbrí, and P. Higuera, "Implementation of a iodide enhanced EKR to a mercury contaminated soil," Book of Abstracts, The 6th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2007), p. 167, Vigo, Spain, June 12-15 (2007).
- Gallego-Blanca, R., A. García-Rubio, J. M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, C. Vereda-Alonso, and C. Gómez-Lahoz, "Sequetial application of different EKR enhancements to a mercury contaminated soil," Book of Abstracts, 8th Syposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2009), p. 38, Lisbon, Portugal, July 26-29 (2009).
- Genc, A., G. Chase, and A. Foos, "Electrokinetic removal of manganese from river sediment," Water, Air, Soil Pollution, Vol. 197, pp. 131-141 (2009).
- Gill, R. T., M. J. Harbottle, J. W. N. Smith, and S. F. Thornton, "Electrokinetic-enhanced bioremediation of organic contaminants: A review of processes and environmental applications," Chemosphere, Vol. 107, pp. 31-42 (2014).
- Hamed, J. T. and A. Bhadra, "Influence of current density and pH on electrokinetics," Journal of Hazardous Materials, Vol. 55, pp. 279-294 (1997).
- Huang, P. C., C. J. Tien, Y. M. Sun, C. Y. Hsieh, and C. C. Lee, "Occurrence of phthalates in sediment and biota: relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor," Chemosphere, Vol. 73, pp. 539-544 (2008).
- Haroun, M., G. V. Chilingar, and S. Pamukcu, "The efficacy of using electrokinetic transport in highly-contaminated offshore sediments," Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 40, pp. 1131-1138 (2010).
- Jahnson, A .C., H. R. Aerni, A. Gerritsen, M. Gilbert, W. Giger, and K. Hylland, "Comparing steroid estrogen, and nonylphenol vontent across a range of European sewage plants with different treatment and management practice," Water Research, Vol. 39, pp. 47-58 (2005).
- Kim, S. H., H. Y. Han, Y. J. Lee, C. W. Kim, and J. W. Yang,. "Effect of electrokinetic remediation on indigenous microbial activity and community within diesel contaminated soil," Science of the Total Environment, Vol. 408, pp. 3162-3168 (2010).
- Kim, S. J., S. J. Park, M. Y. Jung, J. G. Kim, E. L. Madsen, and S. K. Rhee, "An

- uncultivated nitrate-reducing member of the genus *Herminiimonas* degrades toluene,” *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 80, pp. 3233-3243 (2014).
- Kido, Y., T. Tanaka, K. Yamada, H. Hachiyanagi, H. Baba, T. Iriguchi, and M. Uyeda, “Complete degradation of the endocrine-disrupting chemical dimethyl phthalate ester by *Flavobacterium* sp.,” *Journal of Health Sciences*, Vol. 53, pp. 740-744 (2007).
- Koch, H. M. and J. Angerer, “Di-iso-nonylphthalate (DINP) metabolites in human urine after a single oral dose of deuterium-labelled DINP,” *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Vol. 210, pp. 9-19 (2007).
- Kitada, Y., H. Kawahata, A. Suzuki and T. Oomori “Distribution of pesticides and bisphenol A in sediments collected from rivers adjacent to coral reefs,” *Chemosphere*, Vol. 71, 2082-2090 (2008).
- Knutsen, H., H. Kvalem, C. Thomsen, M. Froshaug, M. Haugen, G. Becher, J. Alexander, and H. Meltzer, “Dietary exposure to brominated flame retardants correlate with male blood levels in a selected group of Norwegians with a wide range of seafood consumption,” *Molecular Nutrition and Food Research*, Vol. 52, pp. 217-27 (2008).
- Kurihara, R., E. Watanabe, Y. Ueda, A. Kakuno, K. Fujii, F. Shiraishi, and S. Hashimoto, “Estrogenic activity in sediments contaminated by nonylphenol in Tokyo Bay (Japan) evaluated by vitellogenin induction in male mummichogs (*Fundulus heteroclitus*),” *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 54, pp. 1315–1320 (2007).
- Li, Z., J. W. Yu, and I. Neretnieks, “Electroremediation: removal of heavy metals from soils by using cation selective membrane,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, pp. 394-397 (1998).
- Li, T., S. Yuan, J. Wan, and X. Lu, “Hydroxypropyl- β -cyclodextrin enhanced electrokinetic remediation of sediment contaminated with HCB and heavy metals,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 176, pp. 306-312 (2010).
- Li, P., X. Wang, F. Stagnitti, L. Li, Z. Gong, H. Zhang, X. Xiong, and C. Austin, “Degradation of phenanthrene and pyrene in soil slurry reactors with immobilized bacteria *Zoogloea* sp.,” *Environmental Engineering Science*, Vol. 22, pp. 390-399

- (2005).
- Lu , Y., F. Tang, Y. Wang, J. Zhao, X. Zeng, Q. Luo, and L. Wang, “Biodegradation of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and di-n-butyl phthalate by *Rhodococcus* sp. L4 isolated from activated sludge,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168, pp. 938-943 (2009).
- Lee, H. H. and J. W. Yang, “A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 77, Vol. 3, pp. 227-240 (2000).
- Lee, C. C., L. Y. Jiang, Y. L. Kuo, C. Y. Hsieh, C. S. Chen, and C. J. Tien, “The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems,” *Chemosphere*, Vol. 91, pp. 904–911 (2013).
- Lin, Y., X. Han, and J. Zhou, “Study of archaea community structure during the biodegradation process of nitrobenzene wastewater in an anaerobic baffled reactor ,” *International Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 85, pp. 499-505 (2013).
- Lin, C., C. J. Lee, W. M. Mao, and F. Nadim, “Identifying the potential sources of di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, pp. 270-275 (2009).
- Liu, J., S. Liu, K. Sun, Y. Sheng, Y. Gu, and Y. Gao, “Colonization on root surface by a phenanthrene-degrading endophytic bacterium and its application for reducing plant phenanthrene contamination,” *PLoS One*, Vol. 9, pp. e108249 (2014).
- Luo, Q., H. Wang, X. Zhang, and Y. Qian, “Effect of direct electric current on the cell surface properties of phenol-degrading bacteria,” *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 71, pp. 423-427 (2005a).
- Luo, Q., X. Zhang, H. Wang, and Y. Qian, “Mobilization of phenol and dichlorophenol in unsaturated soils by non-uniform electrokinetics,” *Chemosphere*, Vol. 59, pp. 1289–1298 (2005b).
- Leinz, R. W., D. B. Hoover, and A. L. Meier, “NEOCHIM: an electrochemical method for environmental application,” *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 64, pp. 421–434 (1998).

- Lohner, S. T., and A. Tiehm, "Application of electrolysis to stimulate microbial reductive PCE dechlorination and oxidative VC biodegradation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 43, pp. 7098-7104 (2009).
- Lohner, S. T., D. Becker, K. M. Mangold, and A. Tiehm, "Sequential reductive and oxidative biodegradation of chloroethenes stimulated in a coupled bioelectro-process," *Environment Science and Technology*, Vol. 45, pp. 6491-6497 (2011).
- Lageman, R., "Electroreclamation. applications in Netherlands," *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, pp. 2648-2650 (1993).
- Loyo-Rosales, J. E., C. P. Rice, A. Torrents, "Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry," *Chemosphere*, Vol. 68, pp. 2118-2117 (2007).
- Ma, X., B. Liu, D. Wang, G. Wang, S. Guan, and Z. Jiang, "Synthesis and characterization of fluorinated poly (aryl ether ether ketone) sterminated with a phenylethynyl group," *Materials Letters* Vol. 60, pp. 1369–1373 (2006).
- Maini, G., A. K. Sharman, C. J. Knowles, G. Sunderland, and S. A. Jackman, "Electrokinetic remediation of metals and organics from historically contaminated soil," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 75, pp. 657-664 (2000).
- Mineta, R., Z. Salehi, H. Yoshikawa, and Y. Kawase, "Oxygen transfer during aerobic biodegradation of pollutants in a dense activated sludge slurry bubble column: Actual volumetric oxygen transfer coefficient and oxygen uptake rate in *p*-nitrophenol degradation by acclimated waste activated sludge," *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 53, pp. 266-274 (2011).
- Mrozik, A., Z. Piotrowska-Seget, "Bioaugmentation as a strategy for cleaning up of soils contaminated with aromatic compounds," *Microbiological Research*, Vol. 165, pp. 363-375 (2010).
- Nyer, E. K., S. Fam, D. F. Kidd, P. L. Palmer, G. Boettcher, T. L. Crossman, and S. S. Suthersan, "In-situ treatment," CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp. 310-314 (1996).
- Oketola, A. A., T. K. Fagbemigun, "Determination of nonylphenol, octylphenol and bisphenol-a in water and sediments of two major rivers in Lagos, Nigeria,"

- Journal of Environmental Protection, Vol. 4, pp. 38-45 (2013).
- Peng, X., Z. Wang, B. Mai, F. Chen, S.Chen, J. Tan, Y. Yu, C. Tang, K. Li, and G. Zhang, C. Yang, “ Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores,” Science of the Total Environment, Vol. 384, pp. 393 – 400 (2007).
- Patil, N. K., Y. Veeranagouda, M. H. Vijaykumar, S. A. Nayak, and T. B. Karegoudar, “Enhanced and potential degradation of o-phthalate by Bacillus sp. immobilized cells in alginate and polyurethane,” International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 57, pp. 82-87 (2006).
- Pazos, M., O. Iglesias, J. Go´mez, E. Rosales, and M. A. Sanroma´n “Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic–Fenton technology,” Jurnal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 19, pp. 932–937 (2012).
- Rey, C., “Orthopedic biomaterials, bioactivity, biodegradation; A physical-chemical approach,” Journal of Biomechanics, Vol. 31, p. 182 (1998).
- Reid, A. M., C. A. Brougham, A. M. Fogarty, and J. J. Roche “Accelerated solvent-based extraction and enrichment of selected plasticisers and 4-nonylphenol, and extraction of tin from organotin sources in sediments, sludges and leachate soils,” Analytica Chimica Acta, Vol. 634, pp, 197-204 (2009).
- Reis, E., A. Lodolo, and S. Miertus, “Survey of sediment remediation technology,” Book 03 2008, International Centre for Science and High Technology, United Nations Industrial Development Organization, 124 p. (2007).
- Rahner, D., G. Ludwig, and J. Röhrs, “Electrochemically induced reactions in soils - a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils?: part 1: the microconductor principle,” Electrochimica Acta, Vol. 47, pp. 1395-1043 (2002).
- Raji´c, L., B. Dalmacija, M. Dalmacija, S. Ron´cevi´c, and S. U. Perovi´, “Enhancing electrokinetic lead removal from sediment: Utilizing the moving anode technique and increasing the cathode compartment length,” Electrochimica Acta, Vol. 86 pp. 36–40 (2012).
- Reddy, K. R. and S. Chinthamreddy, “Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments,” Waste Manage, Vol. 19, pp. 269-282 (1999).

- Reddy, K. R., U. S. Parupudi, S. N. Devulapalli, and Y. C. Xu, "Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 55, pp. 135-158 (1997).
- Shi, L., H. Harms, and L. Y. Wick, "Electroosmotic flow stimulates the release of alginate-bound phenanthrene," *Environment Science Technology*, Vol. 42, pp. 2105–2110 (2008a).
- Shi, L., S. Müller, H. Harms, L. Y. Wick, "Effect of electrokinetic transport on the vulnerability of PAH-degrading bacteria in a model aquifer," *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 30, pp. 177-182 (2008b).
- Suèr, P., K. Gitye, and B. Allard, "Speciation and transport of heavy metals and macroelements during electroremediation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, pp. 177-181 (2003).
- Sung, Y., K. M. Ritalahti, R. P. Apkarian, and F. E. Löffler, "Quantification PCR confirms purity of strain GT, a novel trichloroethene-to-ethene-respiring *Dehalococcoides* isolate," *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 72, pp. 1980-1987 (2006).
- Saiki, R. K., D.H. Gelfand, S. Stoffel, S. J. Scharf, R. Higuchi, G. T. Horn, K.B. Mullis, and H. A. Erlich, "primer-directed enzymatic amplification of DNA with a thermostable dna polymerase," *Science*, Vol. 239, No. 4839, pp. 487-491 (1988).
- Semple, K. T., K. J. Doick, K. C. Jones, P. Burauel, A. Craven, and H. Harms, "Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated," *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, pp. 228A–231A (2004).
- Simoni, S. F., A. Schäfer, H. Harms, and A.J. Zehnder, "Factors affecting mass transfer limited biodegradation in saturated porous media," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 50, pp. 99-120 (2001).
- Shapiro, A. P. and R. E. Probstein, "Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis," *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, pp. 283-291 (1993).
- Saichek, R. E. and K. R. Reddy, "Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: a review," *Critical Reviews in*

- Environmental Science and Technology, Vol. 35, pp. 115-192 (2005).
- Sturman, P. J., P. S. Stewart, A. B. Cunningham, E. J. Bouwer, and J. H. Wolfram, "Engineering scale-up of in situ bioremediation processes: a review," Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 19, pp. 171-203 (1995).
- Selvaraj, K. K., G. Shanmugam, S. Sampath, D. G. J. Larsson, and B. R. Ramaswamy, "GC-MS determination of bisphenol A and alkylphenol ethoxylates in river water from India and their ecotoxicological risk assessment," Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 99, pp. 13-20 (2014).
- Stasinakis, A. S., G. Gatidou, D. Mamais, N. S. Thomaidis, and T. D. Lekkas, "Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants," Water Research, Vol. 42, pp. 1796-1804 (2008).
- Tong, H., M. Hu, F. Li, M. Chen, and Y. Lv, "Burkholderiales participating in pentachlorophenol biodegradation in iron-reducing paddy soil as identified by stable isotope probing," Environmental Science: Processes & Impacts, Vol. 17, pp. 1282-1289 (2015).
- Thöming, J., B. K. Kliem, and L. M. Ottosen, "Electrochemically enhanced oxidation reactions in sandy soil polluted with mercury," Science of the Total Environment, Vol. 261, pp. 137-147 (2000).
- Thepsithar, P. and E. P. L. Roberts, "Removal of phenol from contaminated kaolin using electrokinetically enhanced in situ chemical oxidation," Environmental Science & Technology, Vol. 40, pp. 6098-6103 (2006).
- Thevanayagam, S. and T. Rishindran, "Injection of nutrients and TEAs in clayey soils using electrokinetics," Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 124, pp. 330-338 (1998).
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA), Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program: Cleaning Up Contaminated Sediment - A Citizens' Guide, <http://www.epa.gov/greatlakes/arcs/citizen/citizen.html>. (2014-8-29 擷取)
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA), "Reference guide to non-combustion technologies for remediation of persistent organic pollutants in stockpiles and soil, second edition-2010," EPA-542-R-09-007, USEPA, Washington, DC (2010).

- Uhl III, J. N., "Groundwater Remediation Technologies for Trichloroethylene and Technetium-99," Professional Degree, Department of Civil and Engineering, University of Louisville, August 2005, <http://ir.library.louisville.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2473&context=etd>
- Virkutyte, J. and M. Silanpää, "The hindering effect of experimental strategies on advancement of alkaline front and electroosmotic flow during electrokinetic lake sediment treatment," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, pp. 673-681 (2007).
- Virkutyte, J., M. Sillanpää, and P. Latostenmaa, "Electrokinetic soil remediation-critical overview," *Science of the Total Environment*, Vol. 289, pp. 97-121 (2002).
- Virkutyte, J., M. Sillanpää, P. Latostenmaa, and J. Martisius, "Electrode layout and process kinetics of electroremoval of copper from sand," *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment*, Vol. 18, pp. 220-231 (2004).
- Wang, F., X. Xia, and Y. Sha, "Distribution of Phthalic Acid Esters in Wuhan Section of the Yangtze River, China," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 154, pp. 317-324 (2008).
- Wang, I., T. L. Wang, J. H. Cheng, C. K. Fan, and K. W. Ju, "Electrokinetics enhancement for copper removal in groundwater at an electronic manufacturer," *The 9th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2010)*, Kaohsiung, Taiwan, July 27-30 (2010).
- Wang, Z., Y. Yang, W. Sun, S. Xie, and Y. Liu, "Nonylphenol biodegradation in river sediment and associated shifts in community structures of bacteria and ammonia-oxidizing microorganisms," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 106, pp. 1-5 (2014).
- Wick, L. Y., "Coupling electrokinetics to the bioremediation of organic contaminants: principles and fundamental interactions," In: *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater* (Edited by K. R. Reddy and C. Cameselle) Chapter 18, pp. 369-387, John Wiley & Sons, New Jersey, USA (2009).
- Wick, L. Y., L. Shi, and H. Harms, "Electro-bioremediation of hydrophobic organic soil-contaminants: A review of fundamental interactions," *Electrochimica Acta*,

- Vol. 52, pp.3441-3448 (2007).
- Wijesekara, S., R. R. Navarro, H.Zhan-Bo, and M. Matsumura, "Simultaneous treatment of dioxins and heavy metals in Tagonoura Harbor sediment by two-step pyrolysis," *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, Vol. 16, pp. 569-584 (2004).
- Yan, Z., N. Song, H. Cai, J. H. Tay, and H. Jiang, "Enhanced degradation of phenanthrene and pyrene in freshwater sediments by combined employment of sediment microbial fuel cell and amorphous ferric hydroxide," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 199–200, pp. 217–225 (2012).
- Yang, G. C. C., "Electrokinetic–chemical oxidation/reduction," In: *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soil Sediments and Groundwater* (Edited by K. R. Reddy and C. Cameselle), Chapter 21, pp. 439-471, John Wiley & Sons, New Jersey, USA (2009).
- Yang, G. C. C., "Electrokinetically enhanced removal and degradation of subsurface pollutants using nanosized Pd/Fe slurry," In: *Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles* (Edited by Cherie L. Geiger and Kathleen M. Carvalho-Knighton), Chapter 11, pp. 203-216, American Chemical Society, Washington, DC, USA (2009).
- Yang, G. C. C. and D. G. Chang, "Degradation of trichloroethylene in the subsurface by nanoscale bimetallic Pd/Fe slurry under an electric field," (Invited Paper) *EnviroNano 2006 環境奈米技術之進展：第三屆環境保護與奈米科技學術研討會暨環境奈米技術之進展論壇論文集* (楊金鐘 主編), 第 40-47 頁, 7 月 6 日, 高雄市 (2006)。
- Yang, G. C. C. and Y. I. Chang, "Remediation of trichloroethylene in saturated soil by emulsified nanoiron coupled with the electrokinetic process," *Separation and Purification Technology*, Vol. 79, pp. 278-284 (2011).
- Yang, G. C. C. and C. Y. Liu, "Remediation of TCE contaminated soils by in situ EK-Fenton process," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 85, pp. 317-331 (2001).
- Yang, G. C. C. and Y. W. Long, "Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and Fenton-like process," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 69, No. 3, pp. 259-271 (1999).

- Yang, G. C. C. and M. Y. Wu, "Injection of nanoscale Fe_3O_4 slurry coupled with the electrokinetic process for remediation of NO_3^- in saturated soil," The 9th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2010), June 27-30, Kaohsiung, Taiwan (2010).
- Yang, G. C. C. and M. Y. Wu, "Injection of nanoscale Fe_3O_4 slurry coupled with the electrokinetic process for remediation of NO_3^- in saturated soil: Remediation performance and reaction behavior," Separation and Purification Technology, Vol. 79, pp. 272-277 (2011).
- Yang, G. C. C., Y. H. Chiu, and C. L. Wang, "Intergration of electrokinetic process and nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process for remediation of phthalates in river sediment," The 13th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2014), Malaga, Spain, Septem 7-10 (2014).
- Yang, G. C. C., C. H. Hung, and H. C. Tu, "Electrokinetically enhanced removal and degradation of nitrate in the subsurface using nanosized Pd/Fe slurry," Journal of Environmental Science and Health Part A-The Special Issue for EREM 2007, Vol. 43, pp. 945-951 (2008).
- Yang, G. C. C., H. C. Tu, and C. H. Hung, "Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment," Separation and Purification Technology, Vol. 58, pp. 166-172 (2007).
- Yang, G. C. C., C. L. Wang, and Y. H. Chiu, "A comprehensive study on remediation of mercury-contaminated soil by the iodide-assisted electrokinetic process," The 11th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2012), Sapporo, Japan, July 8-11 (2012).
- Yang, G. C. C., C. L. Wang, and Y. H. Chiu, "A comprehensive study on remediation of mercury-contaminated soil by the iodide-assisted electrokinetic process," The 11th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2012), Sapporo, Japan, July 8-11 (2012).
- Yang, G. C. C., C. L. Wang, and Y. H. Chiu, "Remediation of subsurface mercury contamination using the iodide-assisted electrokinetic process," The 12th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2013), Boston, U.S.A., June 23-26 (2013).
- Yang, G. C. C., C. L. Wang, and Y. H. Chiu, "Remediation of subsurface mercury

- contamination using the iodide-assisted electrokinetic process,” The 12th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2013), Boston, U.S.A., June 23-26 (2013).
- Yang, G. G., B. Williams, and R. Kookana, “Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review,” *Environment International*, Vol. 28, pp. 215–226 (2002).
- Yang, G. C. C., Y. H. Chiu, and, C. L. Wang, “Integration of electrokinetic process and nano-Fe₃O₄/S₂O₈²⁻ oxidation process for remediation of phthalate esters in river sediment,” *Electrochimica Acta*. (In Press, 2015; <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.168>)
- Yu, J. W. and I. Neretnieks, “Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils,” *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 26, pp. 291-299 (1997).
- Zhao, L., H. Hou, K. Iwasaki, A. Terada, and M. Hosomi, “Removal of PCDD/Fs from contaminated sediment and released effluent gas by charcoal in a proposed cost-effective thermal treatment process,” *Chemosphere*, Vol. 93, pp. 1456–1463 (2013).
- Zhou, W., G. Anitescu, P. A. Rice, and L. L. Tavlarides, "Supercritical fluid extraction-oxidation technology to remediate PCB-contaminated soils/sediment: An economic analysis," Vol. 23, pp. 222-231 (2004).
- Zeng, F., K. Cui, Z. Xie, M. Liu, Y. Li, Y. Lin, Z. Zeng, and F. Li, “occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China,” *Environment International*, Vol. 34, pp. 372-380 (2008).
- 丁望賢，「國內界面活性劑類環境荷爾蒙的污染現況」，第二屆環境荷爾蒙及持久性有機物污染研討會 (2003)。
- 丁望賢、吳健誼、周瓊瑤、王正雄，「環境荷爾蒙—壬基苯酚及其相關化學物質在臺灣水環境中之分析與調查」，第一屆環境荷爾蒙與持久性有機污染物研討會論文集，第 153-155 頁 (2002)。
- 王正雄、張小萍、黃壬瑰、李宜樺、王世冠、洪文宗、陳佩珊，「環境荷爾蒙—壬基酚殘留調查及其對雄鯉魚生理效應之研究」，台灣衛誌，第 202-215 頁 (2001)。

行政院經濟部工業局，「工廠土壤及地下水污染整治技術手冊-石化業」，台北市 (2003)。

行政院經濟部工業局，「工廠土壤及地下水污染整治技術手冊-生物處理技術」，台北市 (2004)。

行政院環境保護署，「毒性化學物質環境流布調查成果手冊—100 年版」，行政院環境保護署成果報告 (2011)。

吳建誼、丁望賢，「環境荷爾蒙-壬基苯酚與雙酚 A 在台灣水環境中之分析與流佈調查」，環境檢驗雙月刊，39 期，第 12-21 頁 (2000)。

吳建誼、丁望賢，「環境荷爾蒙-壬基苯酚與雙酚 A 在台灣水環境中之分析與流佈調查」，環境檢驗雙月刊，33 期，第 6-12 頁 (2004)。

車明道、薛威震、楊金鐘、洪源駿，「電動力／現地氧化複合式復育技術應用於受含氯溶劑污染場址之研究」，工業污染防治，Vol. 21, No. 4 (第 84 期)，第 158-171 頁 (2002)。

林秉寬，「河川底泥放線菌對鄰苯二甲酸酯類之降解」，碩士學位論文，私立東吳大學微生物學系，台北市 (2005)。

洪源駿，「電動力法-Fenton 法-催化性鐵粉牆組合技術現地模場整治受含氯有機物污染之場址」，碩士學位論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄市 (2002)。

陳政德，「利用電動力技術結合生物分解處理受五氯酚污染之土壤」，碩士學位論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄市 (1999)。

高博緒，「鄰苯二甲酸酯類在河川底泥中之聚積性」，碩士學位論文，國立屏東科技大學環境工程與科學系，屏東縣 (2003)。

陳桂貞，「臺灣河水底泥中放線菌對鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸與苯甲酸降解能力之研究」，碩士學位論文，私立東吳大學微生物學系，台北市 (2008)。

高雄市政府水利局，「愛河、前鎮河及後勁溪水質水文監測及生態調查委託技術服務案」，定案報告 (2013)。

張柏偉，「鄰苯二甲酸二丁酯在後勁溪底泥中的生物降解」，碩士學位論文，私立義守大學土木與生態工程學系，高雄市 (2010)。

黃壬瑰，「環境荷爾蒙-雙酚 A」，環境檢驗雙月刊，43 期，第 4-7 頁 (2002)。

葉國樑，「原油污染土壤去除方式之研究」，博士學位論文，國立中央大學土木工程系，桃園縣 (1999)。

- 楊金鐘，「Method for Treating a Body of a Polluted Porous Medium」，美國發明專利證書第 US 7334965 B2 號；專利權期間：2008 年 02 月 26 日-2026 年 04 月 19 日；優先權日：2005 年 04 月 20 日 (2008)。
- 楊金鐘，「於多孔隙介質中之奈米顆粒懸浮液傳輸法」，中華民國發明專利證書第 I 316150 號；專利權期間：2009 年 10 月 21 日-2025 年 04 月 19 日 (2009)。
- 楊金鐘，「後勁溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類殘留量調查及其利用新穎組合技術現地整治之可行性研究」，行政院環境保護署成果報告 (2013)。
- 楊金鐘，「典寶溪底泥中之新興污染物流布調查及新穎現地整治技術開發」，行政院環境保護署成果報告 (2014)。
- 楊金鐘、王智龍、邱鈺涵，「塑化劑及藥物在典寶溪底泥中之流布」，中華民國環境分析學會 2012 年環境分析化學研討會論文摘要集，第 Oral-C-5 頁，2012 年 5 月 4-5 日，國立高雄海洋科技大學，高雄市 (2012a)。
- 楊金鐘、王智龍、邱鈺涵，「典寶溪底泥中之塑化劑及藥物流布探討」，2012 (第 2 屆) 新興污染物論壇手冊暨論文集，第 65-72 頁，2012 年 9 月 14 日，國立中山大學，高雄市 (2012b)。
- 楊金鐘、王智龍、黃聖智及任于昇，「典寶溪底泥中之新興污染物流布調查及新穎現地整治技術開發」，103 年度土壤及地下水污染整治基金會補助研究與模場試驗成果發表會會議手冊，第 155-161 頁 (2014)。
- 楊金鐘、王智龍、黃聖智、邱玉涵及李玄安，「後勁溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類殘留量調查及其利用新穎組合技術現地整治之可行性研究」，102 年度土壤及地下水污染整治基金會補助研究與模場試驗成果發表會會議手冊，第 106-110 頁 (2013)。
- 楊喜男、王漢泉、劉鎮山、王世冠、彭瑞華、郭季華、楊禮源、李俊宏、徐美榕，「台灣河川水體、底泥及生物監測分析研究」，行政院環境保護署成果報告 (2002)。
- 劉璟樺，「雙酚 A 與雙酚 F 在淡水河底泥中生物復育之研究」，碩士學位論文，東吳大學微生物學系，台北市 (2011)。
- 簡華逸，「應用現地生物整治技術處理受三氯乙烯污染之地下水」，博士學位論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄市 (2010)。
- 羅彥城，「磺胺類抗生素於河底泥生物降解之研究」，碩士學位論文，東吳大學微生物學系，台北市 (2013)。

附表 1 第 1 次採樣的前鎮河 (含鳳山溪) 底泥中環境賀爾蒙殘留濃度之調查結果

檢驗項目	方法定量極限 ($\mu\text{g/kg}$)	底泥平均濃度 ($\mu\text{g/kg}$)				
		鳳山溪流域			前鎮河流域	
		美山路30巷	凱旋橋	紅毛港路橋	媽祖港橋	前鎮橋
阻燃劑、阻聚劑、抗氧化劑及界面活性劑類						
Bisphenol A (BPA)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Nonylphenol (NP)	100	<100	<100	<100	<100	<100
鄰苯二甲酸酯類						
Butyl benzyl phthalate (BBP)	1					
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	26	20	17	<1	<1
Di-iso-decyl phthalate (DiDP)	1	94	100	161	60	66
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	1495	1620	2944	196	94
Diethyl phthalate (DEP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Dimethyl phthalate (DMP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	1556	2492	2866	186	315
Di-n-octyl phthalate (DnOP)	1	139	154	275	35	24
鄰苯二甲酸酯代謝物類						
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monobenzyl phthalate (MBZP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(3-carboxypropyl) phthalate (MCP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(5-carboxy-2-ethylpentyl) phthalate (MECPP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate (MEHHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monoethyl phthalate (MEP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monomethyl phthalate (MMP)	2	<2	5	<2	7	<2
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monooctyl phthalate (MOP)	1	<1	<1	<1	<1	<1

註：底泥樣品採集時間為2015年1月8日。

附表 2 第 2 次採樣的前鎮河 (含鳳山溪) 底泥中環境賀爾蒙殘留濃度之調查結果

檢驗項目	方法定量極限 (μg/kg)	底泥平均濃度 (μg/kg)				
		鳳山溪流域			前鎮河流域	
		美山路30巷	凱旋橋	紅毛港路橋	媽祖港橋	前鎮橋
阻燃劑、阻聚劑、抗氧化劑及界面活性劑類						
Bisphenol A (BPA)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Nonylphenol (NP)	100	<100	<100	<100	<100	<100
鄰苯二甲酸酯類						
Butyl benzyl phthalate (BBP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Di-iso-decyl phthalate (DiDP)	1	8	1	3	40	26
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	63	29	53	77	49
Diethyl phthalate (DEP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Dimethyl phthalate (DMP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	111	34	65	182	89
Di-n-octyl phthalate (DnOP)	1	9	4	8	24	18
鄰苯二甲酸酯代謝物類						
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monobenzyl phthalate (MBZP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(3-carboxypropyl) phthalate (MCP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(5-carboxy-2-ethylpentyl) phthalate (MECP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate (MEHHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monoethyl phthalate (MEP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monomethyl phthalate (MMP)	2	<2	<2	<2	<2	<2
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monooctyl phthalate (MOP)	1	<1	<1	<1	<1	<1

註：底泥樣品採集時間為2015年4月27日。

附表 3 第 3 次採樣的前鎮河 (含鳳山溪) 底泥中環境賀爾蒙殘留濃度之調查結果

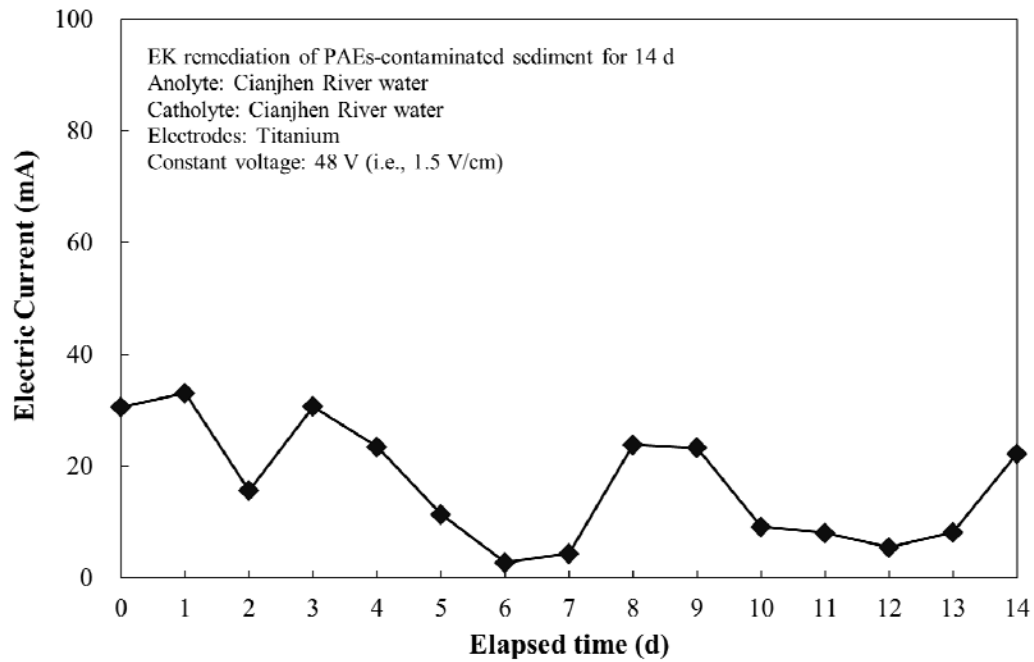
檢驗項目	方法定量極限 (μg/kg)	底泥平均濃度 (μg/kg)				
		鳳山溪流域			前鎮河流域	
		美山路30巷	凱旋橋	紅毛港路橋	媽祖港橋	前鎮橋
阻燃劑、阻聚劑、抗氧化劑及界面活性劑類						
Bisphenol A (BPA)	1	<1	<1	2	<1	<1
Nonylphenol (NP)	100	<100	<100	<100	<100	<100
鄰苯二甲酸酯類						
Butyl benzyl phthalate (BBP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	7	13	7	<1	7
Di-iso-decyl phthalate (DiDP)	1	8	1	3	40	26
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	11	81	16	25	102
Diethyl phthalate (DEP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Dimethyl phthalate (DMP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	150	1412	230	130	97
Di-n-octyl phthalate (DnOP)	1	16	92	27	12	17
鄰苯二甲酸酯代謝物類						
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)	1	272	176	140	161	<1
Monobenzyl phthalate (MBZP)	1	7	6	7	3	<1
Mono(3-carboxypropyl) phthalate (MCP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(5-carboxy-2-ethylpentyl) phthalate (MECP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate (MEHHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	16	27	10	<1	<1
Mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monoethyl phthalate (MEP)	1	17	12	16	12	14
Monomethyl phthalate (MMP)	2	45	120	38	9	39
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	1	31	34	40	22	<1
Monooctyl phthalate (MOP)	1	5	13	7	2	4

註：底泥樣品採集時間為2015年7月3日。

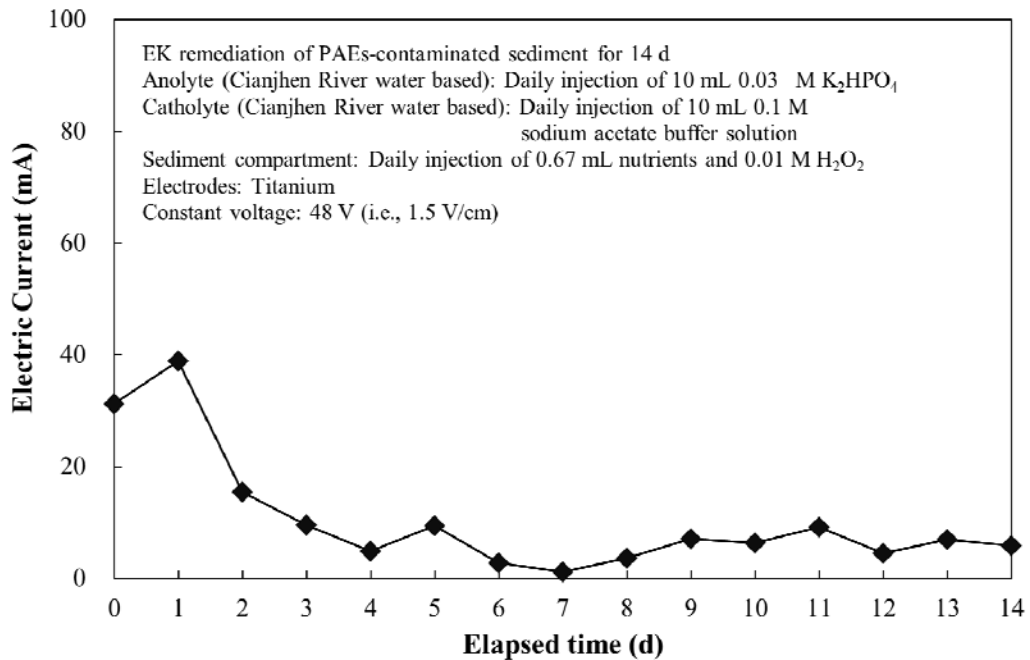
附表 4 第 4 次採樣的前鎮河 (含鳳山溪) 底泥中環境賀爾蒙殘留濃度之調查結果

檢驗項目	方法定量極限 (μg/kg)	底泥平均濃度 (μg/kg)				
		鳳山溪流域			前鎮河流域	
		美山路30巷	凱旋橋	紅毛港路橋	媽祖港橋	前鎮橋
阻燃劑、阻聚劑、抗氧化劑及界面活性劑類						
Bisphenol A (BPA)	1	<1	7	<1	2	<1
Nonylphenol (NP)	100	<100	<100	<100	<100	<100
鄰苯二甲酸酯類						
Butyl benzyl phthalate (BBP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	41	13	19	<1	<1
Di-iso-decyl phthalate (DiDP)	1	19	8	6	9	77
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	54	19	13	<1	<1
Diethyl phthalate (DEP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Dimethyl phthalate (DMP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	505	159	164	135	460
Di-n-octyl phthalate (DnOP)	1	7	2	<1	<1	<1
鄰苯二甲酸酯代謝物類						
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monobenzyl phthalate (MBZP)	1	<1	1	<1	<1	<1
Mono(3-carboxypropyl) phthalate (MCP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(5-carboxy-2-ethylpentyl) phthalate (MECP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate (MEHHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	<1	14	<1	<1	<1
Mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP)	1	<1	<1	<1	<1	<1
Monoethyl phthalate (MEP)	1	2	<1	10	2	<1
Monomethyl phthalate (MMP)	2	<2	22	22	7	<2
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	1	121	53	<1	27	<1
Monooctyl phthalate (MOP)	1	3	8	4	2	8

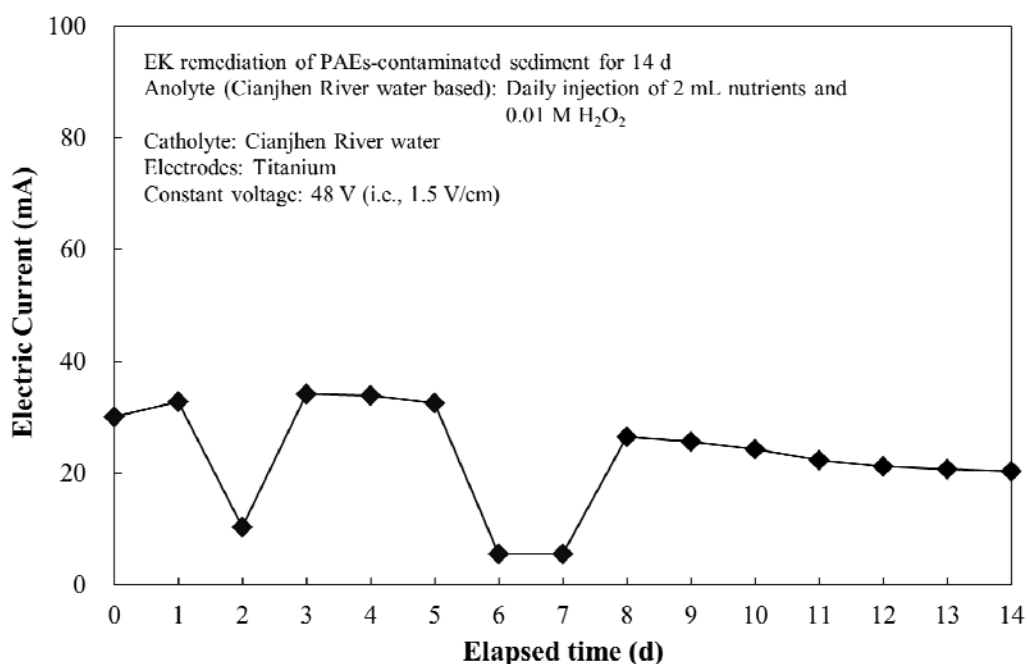
註：底泥樣品採集時間為2015年9月16日。



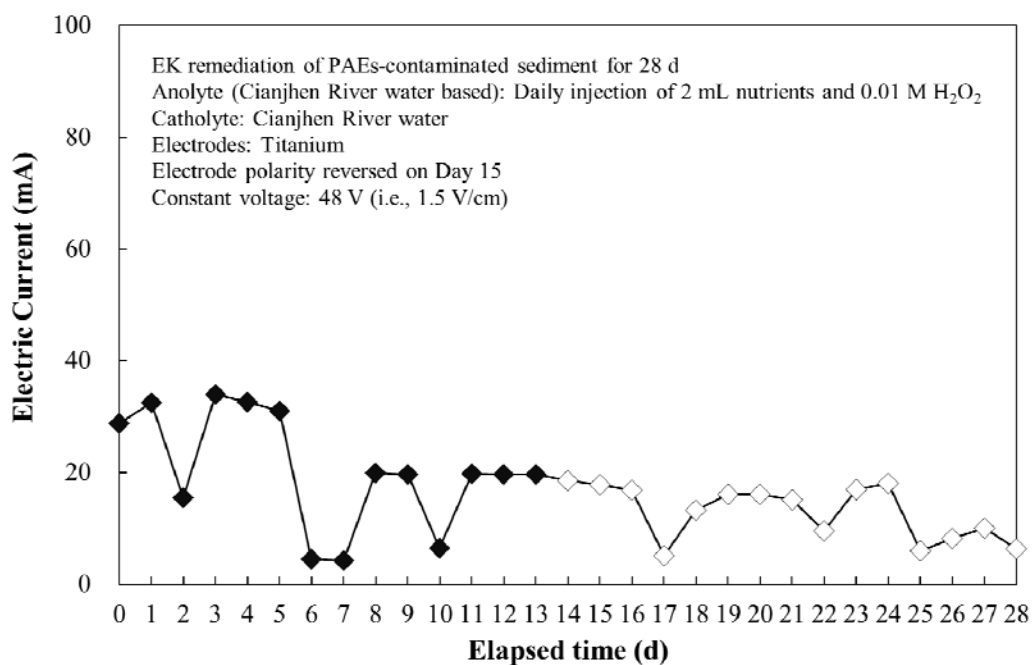
附圖1 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1
—每日電流變化



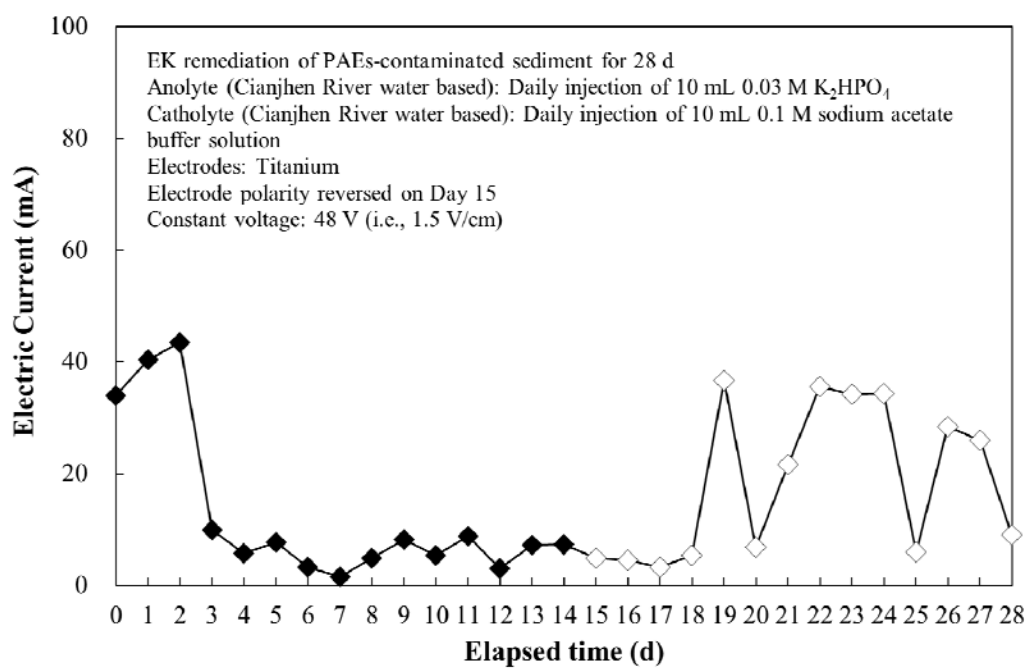
附圖2 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2
—每日電流變化



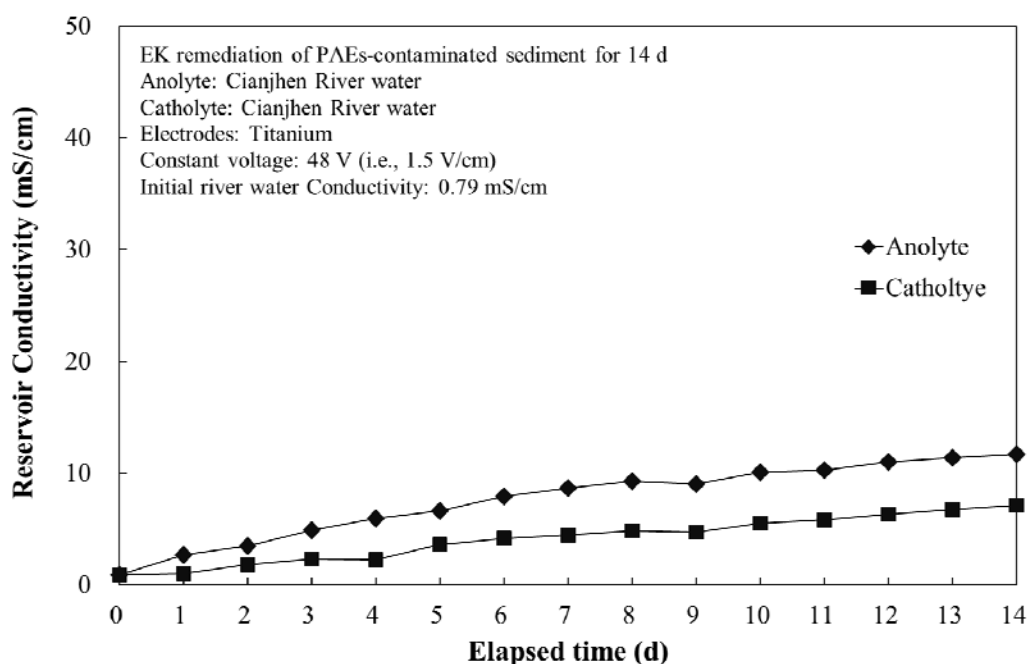
附圖3 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別3
—每日電流變化



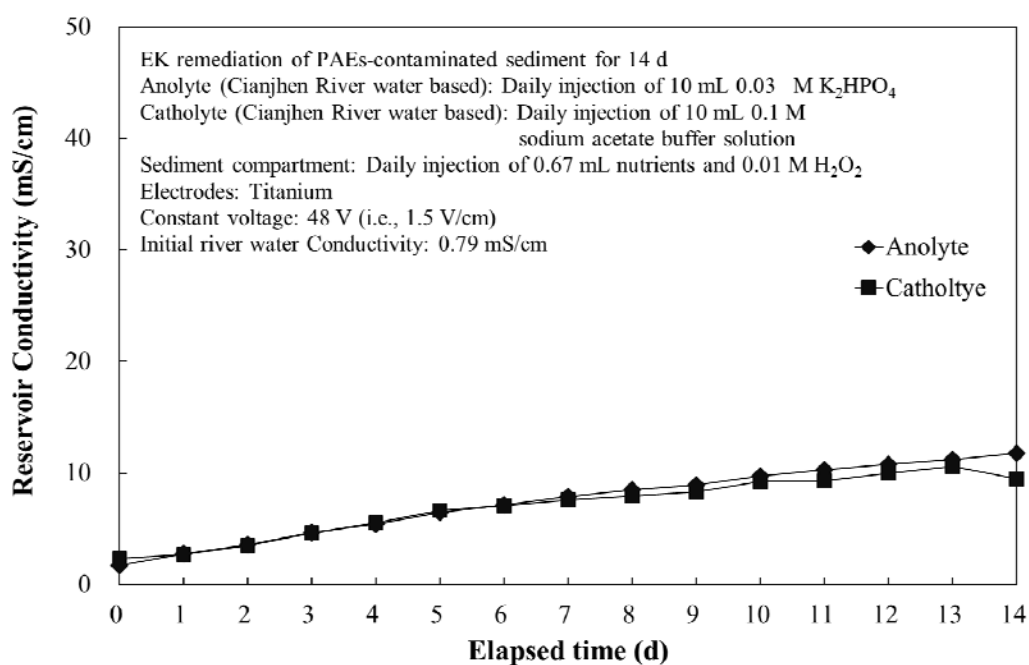
附圖4 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別4
—每日電流變化



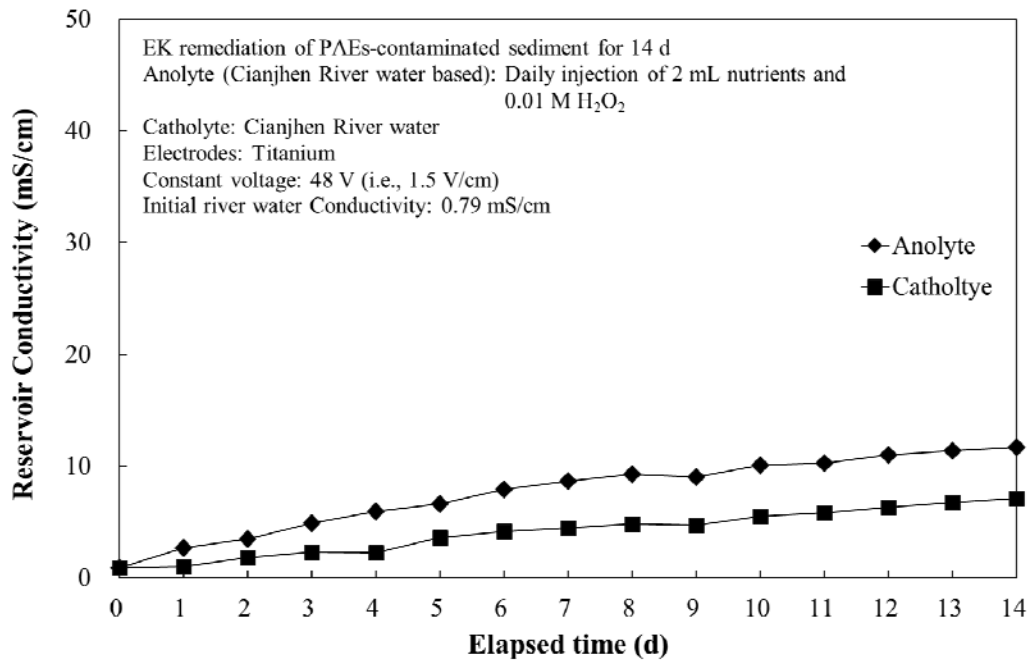
附圖5 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別5
—每日電流變化



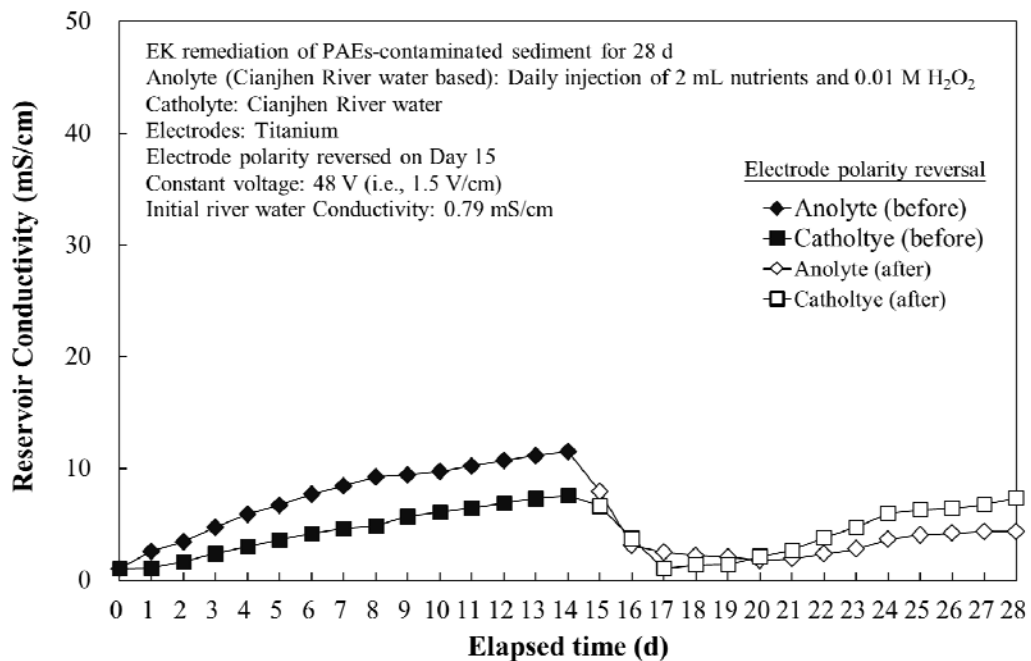
附圖1 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別1
 —陰、陽極槽液導電度之變化



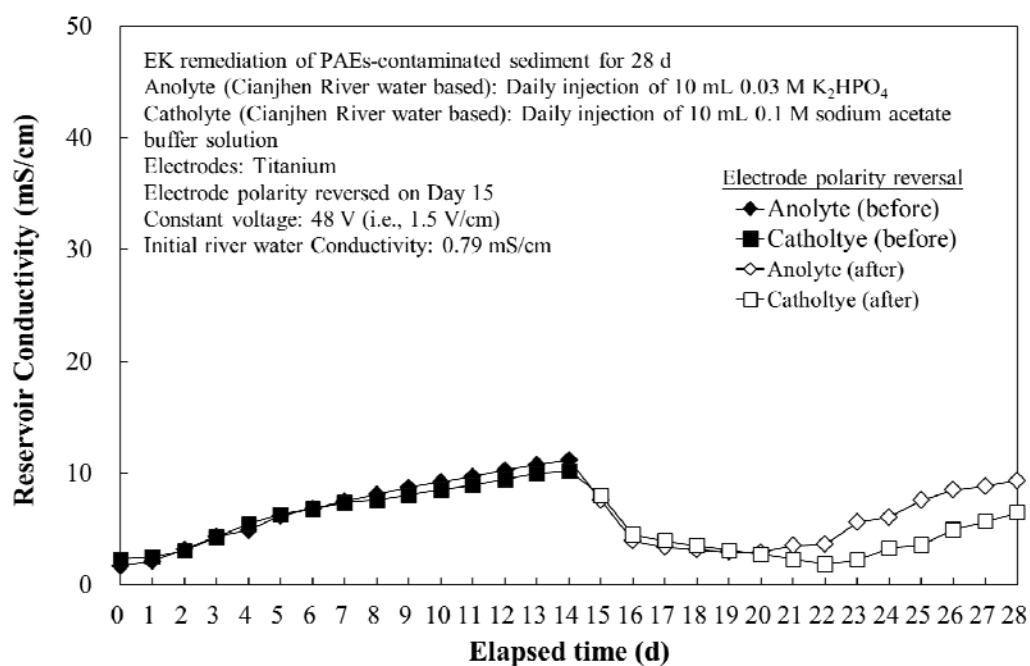
附圖2 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別2
 —陰、陽極槽液導電度之變化



附圖3 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別3
 —陰、陽極槽液導電度之變化



附圖4 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別4
 —陰、陽極槽液導電度之變化



附圖5 加強式生物整治PAEs污染前鎮河（含鳳山溪）底泥試驗組別5
 —陰、陽極槽液導電度之變化

研究進度及預期完成之工作項目 (甘特圖)

年月		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目														
前鎮河底泥採樣調查	預期進度													
	執行進度													
過氧化氫配製	預期進度													
	執行進度													
整治系統建置	預期進度													
	執行進度													
前鎮河整治試驗用底泥基本特性分析	預期進度													
	執行進度													
組合技術整治試驗前後檢測	預期進度													
	執行進度													
組合技術整治試驗前後菌相變化分析	預期進度													
	執行進度													
組合技術整治試驗過程檢測	預期進度													
	執行進度													
環境荷爾蒙去除反應機制探討	預期進度													
	執行進度													
整治技術之可行性評估	預期進度													
	執行進度													

期中報告撰寫/提送	預期進度						※							
	執行進度													

期末報告撰寫/提送	預期進度												※※	
	執行進度													

工作進度估計百分比 (累積數)	預期進度	10 %	15 %	25 %	35 %	45 %	60 %	70 %	75 %	80 %	90 %	95 %	100 %	
	執行進度	10 %	15 %	25 %	35 %	45 %	60 %	70 %	75 %	80 %	90 %	95 %	100 %	

預定查核點	期中 ※	(1) 完成 2 次前鎮河底泥中環境荷爾蒙之殘留量調查；(2) 完成組合技術整治系統建置；(3) 完成底泥基本特性分析；(4)完成 2 組組合技術整治試驗；及(5) 完成期中報告。												
	期末 ※※	(1) 完成 2 次前鎮河底泥中環境荷爾蒙之殘留量調查；(2) 完成 3 組組合技術整治試驗；(3) 環境荷爾蒙去除機制探討；(4)完成組合技術整治含環境荷爾蒙污染底泥之可行性評估；及(5) 完成期末報告。												

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素擇一估計訂定：(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。

