

行政院環境保護署

106 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

環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染 土壤之模場試驗

期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立暨南國際大學／土木工程學系所

專案主持人：陳谷汎 教授

專案執行期間：106 年 1 月 9 日起至
106 年 11 月 30 日止

中華民國 106 年 12 月 印製

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表[委員一]

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 NO：	
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動有所貢獻。 (1) 本系統設計是否為一泥漿相的水洗(含螯合劑)系統? (2) 固液分離程序? (3) Cr: 一般環境中的 Cr 相對較不易清洗分離，本系統是否含 Cr 的處理? (4) H-γ-PGA 的來源與經濟效益?		謝謝委員寶貴建議，審查意見回覆如下： 1. (1) 本研究擬應用聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗，其系統是一泥漿相的水洗系統，詳見 P40。 (2) 本研究擬使用靜置重力沈澱法進行固液分離，如 P40~41。 (3) 本研究現地土壤中之主要污染物為銅 1,160 mg/kg；鋅 1,310 mg/L；鉻 277 mg/L 及鎳 290 mg/kg，故本系統包含鉻的處理。若鉻清洗未達預期效果，我們將增加清洗次數或視處理情況少量添加檸檬酸或其他酸，讓土壤中金屬產生質子化作用，使土壤中金屬溶解而使去除率上升。鉻的移除問題，我們將於批次實驗中特別留意探討。 (4) γ-PGA 由味丹公司提供，此藥劑為味精製程中產生之副產物，因此價格具有競爭性。依據計畫執行成果，我們將可評估以聚麩胺酸處理受重金屬污染土壤所需之成本，提供未來整治應用之參考。	

(5) 清洗分離後部分黏粒會被移除，質地變化對地力是否有影響？ (6) 處理後肥力的變化？ (7) 適用的重金屬為何？	(5) 如委員所言，清洗法多少會使土壤中細顆粒流失進而影響地力，然而本研究之土壤清洗量僅限部分受污染之土壤而非整片農地，我們會注意監測清洗後之土壤地力及其之影響。 (6) γ-PGA 為一中性洗劑，對土壤肥力的影響比一般酸洗法較小，本研究仍會對模場試驗區整治前後之土壤肥力進行採樣分析。 (7) 過去研究顯示，γ-PGA 具有強大對重金屬之螯合能力，可有效去除土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn 等金屬，且 γ-PGA 為生物可分解材料，清洗後無土壤二次污染問題，對地力之回復具有相當之優勢，因此適合將其運用於現場土壤整治作業。
2.本專案預估之成果績效的評估方式？ (建議與文獻上的其他清洗劑比對)。	2.如委員建議，本研究將與文獻上的其他清洗劑比對，探討γ-PGA 洗劑之優缺點。
3.預期成果評估原則與評估條件的說明似不具體。	3.本研究在實務上，預計會有現場作業程序之產出，提供未來現地整治之用(P43)。在學術上，預期完成之研究成果為 SCI 論文期刊至少 1 篇；國際研討會論文 1 篇；國內研討會論文 1 篇；及培育 1-2 名碩士生，已於研究預期效益及績效指標說明如 P47。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表[委員二]

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 NO：	
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. (PGA)，作為重金屬螯合劑，處理土壤中重金屬。該生物可降解新藥劑之使用，符合綠色整治申請人應用新型、環境友善生物聚合物之趨勢，如果能低成本、成功應用，對於國內土壤重金屬污染提供另外一個技術選擇方案。		1.謝謝委員肯定。	
2. 本計畫擬應用 PGA 作為洗計，將土壤中重金屬清洗出，主要工作內如包括操作參數選擇、對土壤特性之影響、重金屬型態之分布、對微生物族群之影響、以及經濟可行性，研究兼具實驗室及模場實驗，具有前瞻技術開發特性、及實場應用潛力。		2.謝謝委員肯定。	
3. 本計畫文獻回顧包括材料特性及應用案例完整，研究步驟及實驗規劃清楚，並已與環保局簽訂使用公文，預期完成可行性高。		3.謝謝委員肯定。	
4. 本研究因為僅開始，建議集中精力於技術可行性測試、及經濟性評估。有關微生物族群改變部分，理論上應該會變動，端視採樣時間，建議謹慎規劃，以獲得的代表性結果。		4.謝謝委員建議，本研究將會注意技術可行性測試及經濟性評估。對於微生物族群影響之評估，亦會謹慎規劃採樣時間。	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表[委員三]

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他		主持人：陳谷汎 NO：
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 計畫書內容詳盡，內容可執行性。		1. 謝謝委員肯定。	
2. 預期成果應用性。		2. 謝謝委員肯定。	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表[委員四]

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他		主持人：陳谷汎 NO：
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 本計劃為使用聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗，建議評估使用此方法清洗土壤後，廢水經處理後產生「含重金屬污泥」之性質及去化管道，以及污泥處理成本問題。 2. 本計劃擬選定彰化縣受重金屬污染之某農地內，小範圍約 10 m x 15 m 範圍作為模場試驗計劃，惟依該農地遭環保署列管公告，污染項目主要是危害並不高的銅、鋅兩項目，且超標污染狀況僅約 2~6 倍；故建請審慎斟酌成本有效性之考量。		1. 謝謝委員建議。廢水處理之污泥風乾曝曬後先暫存於現場並覆蓋，再由國立暨南國際大學委託之清除處理機構進行清運處理。由於總試驗土壤重量 應在 2 噸以下，其產生之重金屬污泥若由本校委託之機構進行清運處理，尚於可負擔範圍之內(P40)。廢棄物處理規劃詳見附件二模場試驗專案工作污染防治及場址衛生措施(四)固體廢棄物清理。 2. 謝謝委員建議，本研究除了現地污染之整治外，亦會進行實驗室實驗，以 γ-PGA 清洗模擬重金屬污染土壤，提供 γ-PGA 去除高濃度重金屬污染土壤之可行性及經濟性探討。在討論成本有效性考量時會仔細審慎評估。	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表[委員一]

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 NO：19	
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 執行現況、流程及方法已具體說明。		1.感謝委員肯定。	
2. 計畫後續執行工作項目已於P. 78中說明。		2.感謝委員肯定。	
3. 本計畫的執行進度並無落後。		3.感謝委員肯定。	
4. 進度符合，依結案標準本計畫應可達成原計畫標的。		4.感謝委員肯定。	
5. 研究內容與計畫目的相符。		5.感謝委員肯定。	
6. 本計畫為執行中的計畫，目前已有的成果，執行成果的討論與建議的合理性尚待期末報告中進一步說明。		6.感謝委員寶貴建議，本研究執行成果將於期末報告中依序條列說明。	
7. 整體研究成果符合預期。		7.感謝委員肯定。	
8. 學術產出及活動、人才培育等符合預期(依據以往的成果研析)。		8.感謝委員肯定。	

9. 本計畫仍在執行中，研究成果獲得專利、技術轉移等尚待期末報告中提出。	9.感謝委員寶貴建議。未來本研究成果獲得專利、技術轉移之狀況將於期末報告提出。
10. 本計畫的預期成果對社會經濟發展(土壤與地下水污染的產業)的效益尚待期末報告中提出。	10.感謝委員寶貴建議，本研究預期成果對社會經濟發展的效益將於期末報告中補充。
11. 對Cr的去除部分，建議評估是Cr(III)或是Cr(VI)。	11.感謝委員寶貴建議。土壤中鉻以 Cr(III)與Cr(VI)為較穩定的氧化價數，其他的價數則不穩定。Cr(III)對動物及人體必須元素；Cr(VI)具有致癌性與腐蝕性。而目前我國對土壤中鉻污染管制以總鉻為主，尚未訂定 Cr(III)與Cr(VI)管制。因此目前本研究批次實驗及現地清洗土壤中鉻污染，以總鉻為主，再以土壤監測基準 175 mg/kg 與土壤管制標準 250 mg/kg 判定監測結果是否符合管制標準。本團隊後續將依照委員建議，針對去除之鉻物種為何進行評估。
12. 對不同金屬物質的去除成效不同，建議討論其機制。	12.感謝委員寶貴建議。本團隊後續將依重金屬型態分析結果，配合 PGA 特性與文獻比較，探討PGA 對不同重金屬之去除機制。
13. 酸性條件有利於去除，此為長久以來既知的情況，似乎不宜將此列為研究重點。	13. .感謝委員寶貴建議，酸性條件之影響方面，將不列入本團隊之研究重點。。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告 審查意見回覆對照表[委員二]
☐修正計畫書 ☐期末報告

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 NO：19	
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 工作項目進度落後部分，請加強辦理。 2. 審查意見回覆情形，未附報告中。 3. 目前的PGA去除效率，有待提升。 4. 期末報告建議將論文期刊文件附冊。		1. 感謝委員寶貴建議。 2. 遵照辦理，已補上申請計畫書審查意見回覆表於期中報告(修正稿)中。 3. 感謝委員寶貴建議，本團隊後續將測試延長清洗時間、多次清洗及其他可行之條件，以增進重金屬去除效率。 4. 感謝委員寶貴建議。	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告 審查意見回覆對照表[委員三]
☐修正計畫書 ☐期末報告

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 NO：19	
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 請修正、更新書面報告P.7表2.3各國土壤污染管制標準—日、韓等國家為管制重金屬「六價格」不同於臺灣管制「總鉻」；德、荷等歐盟國家係採用啟動值或介入配合風險評估方式，亦不同於臺灣土壤污染管制標準意義。請逐一確認修正及說明。另外，此表有關日本之鉻管制值為空白？		1. 感謝委員寶貴建議。目前先進國家針對土壤中金屬污染管制標準與方式各不相同。各國訂定土壤管制相關法則時，以避免危害生活環境與人體健康為目標，嚴格管制各污染物進入土壤制定管制標準。已將各國土壤污染管制標準修正並於表格下註記**為風險評估方式、*針對六價格管制(請參閱 P.7～P.9)。	
2. 書面報告P.57多處字誤「環原態」，是否應為「還原態」？請檢視修正之。		2. 遵照辦理，已將書面報告 P.59「環原態」修正為「還原態」。	

3. 書面報告P.60及圖4.4，以五個樣品分析線性回歸，即定論XRF篩檢可取代王水消化法，似乎不夠嚴謹，是否有前提之條件限制?亦或實驗已測試過不同水分含量、粒徑大小或土壤種類等可能影響因素。	3.感謝委員寶貴建議。XRF 篩檢目的在於迅速評估土壤重金屬污染程度與處理成效，做為清洗土樣決定與操作參數調整之參考，本團隊後續亦會以王水消化法分析清洗後之樣品，以正確評估處理成效。
4. 目錄P.iiir及P.79標題「4.7.3後續工作重要」是否為錯字誤植?請修正，並分項敘明。	4.感謝委員寶貴建議，已將「4.7.3 後續工作重要」修正為「4.7.3 後續工作說明」,於 Piii 及 P.81。
5. P.60提到有良好的「線性迴歸係數」以及P.78結論4.7.1第3點提到「線性回歸係數」分別達0.9969、0.9972....統計學上似乎沒有「線性迴歸係數」這個名詞?此處數值是指「相關係數」r (Correlation coefficient)?或是P.61圖表所示「決定係數」R^2 (Coefficient of determination)?請修正之。	5.感謝委員寶貴建議，在 P.62 及 P.80 結論 4.7.1 第 3 點所提到具有良好的「線性迴歸係數」係指 P.63 圖表所示「決定係數」R^2 (Coefficient of determination)。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告 審查意見回覆對照表[委員四]
☐修正計畫書 ☐期末報告

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 NO：19	
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 本研究已完成包括污染場址選定特性調查、重金屬污染物分析、以及實驗室初步測試等工作，整體工作內容豐富，符合進度。 2. 實驗室成果顯示，所擬選用之配方，對土壤中銅之去除率最高，接近5成，但是對其他三種重金屬多不到兩成，建議應考慮如何提高其分離效果，以增加實務應用性。 3. 後續進行時模場去除實驗時，建議應考量廢水量及如何處理之問題。 4. 在計畫報告中提及後續將完成整治作業程序，相信會很具實用性；建議能夠那如其適用情境(例如土壤特性、重金屬種類及濃度)、添加配方、施作方式，並與傳統酸洗法比較，以供實務參考。		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員寶貴建議。目前實驗室批次實驗成果顯示，PGA 清洗劑對土壤中銅之去除效率最佳，其他金屬去除效果不明顯。本團隊後續將測試延長清洗時間、多次清洗及其他可行之條件，以增進重金屬去除效率，並藉由金屬型態分析結果，評估影響不同金屬去除成效之原因。待相關數據收集彙整完成後，提出經濟可行性及作業操作程序，期能提供未來整治應用之參考。 3. 遵照辦理，感謝委員寶貴建議。 4. 遵照辦理，感謝委員肯定。	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☒期末報告 審查意見回覆對照表[委員一]

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 NO：19	
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 專案研究計畫執行現況、流程及方法已具體說明 2. 計畫申請經費使用已說明 3. 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 104 說明 4. 計畫執行進度與預定進度符合 5. 執行進度並未落後 6. 結案標準與原計畫相符 7. 研究內容與原計畫目的相符 8. 根據研究內容所提出之討論與建議合理，整體研究成果符合預期 9. 學術產出及活動、人才培育等是符合預期 10. 成果研發獲得專利、技術轉移：準備中 11. 本計畫的研究成果具應用潛力，對污染整治的技術與應用發展具有效益		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定。 4. 感謝委員肯定。 5. 感謝委員肯定。 6. 感謝委員肯定。 7. 感謝委員肯定。 8. 感謝委員肯定。 9. 感謝委員肯定。 10. 感謝委員寶貴建議，本計畫成果已發表國外期刊，未來若有需要申請專利與技術轉移將會發文至署內，再進行申請。 11. 感謝委員肯定。	

12. 經濟效益分析宜先敘明其情境，並與其他工法比較	12 感謝委員寶貴建議。經濟效益分析已依照現地模場試驗 r-PGA 連續多次清洗處理 1kg 之土壤去處金屬量、清洗試劑費用計算過程已補於期末報告(修正稿)，請參閱 P.101-102。
13. 實務操作方式建議說明	13.感謝委員寶貴建議。藉由本專案計畫批次試驗與現地模場試驗成果，r-PGA 試劑濃度 3.5%、水土比例 1/15、清洗時間為 60 min 實驗條件對重金屬去除效果佳。可視整治場址之土壤基本性質及金屬型態分佈，而調整 r-PGA 試劑劑量、水土比及清洗時間)。本場址使用 r-PGA 清洗受污染農地時，可先針對農地污染進行調查，將高污染區域農地土壤進行分選。分選後高污染土壤在於現場設置之反應槽中以 r-PGA 清洗。低污染濃度土壤則可進行翻轉稀釋或排土客土法。未來可使用混擬土車攪拌，亦可增加處理量。
14. 二次污染防治建議說明	14.感謝委員寶貴建議。本計畫為了瞭解 r-PGA 對重金屬污染去除能力。因此，現地模場試驗所產生含重金屬之廢水收集到廢水儲存桶內再由本校國立暨南國際大學污水處理廠進行處理後再排放。未來建議以混擬處理法去除重金屬後排放，惟操作參數將持續評估。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☒期末報告 審查意見回覆對照表[委員二]

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 NO：19	
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1.計畫執行工作項目及內容說明完整。		1.感謝委員肯定。	
2.計畫進度達成原訂目標。		2.感謝委員肯定。	
3.自評表計畫成果發表國內外期刊，請於定稿本備註欄說明發表處，名稱等。		3.遵照辦理，已於自評表計畫成果發表國內外期刊備註欄說明發表處及名稱(定稿本)中。	
4.自評表期末達成數及達成率請填寫。		4.遵照辦理，感謝委員寶貴建議。	
5.計畫成果專利申請情形，請於定稿本註明。		5.感謝委員寶貴建議，本計畫成果已發表國外期刊，未來若有需要申請專利將會發文至署內，再進行申請。	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☒期末報告 審查意見回覆對照表[委員三]

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 NO：19	
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1.本研究旨在應用 r-PGA 溶液，洗出重金屬，研究中進行包括實驗室及模場測試，整體工作內容豐富，具應用價值。 2.透過多次清洗，重金屬移除效率確實有改善，惟此部分經費增加情形，建議考量。尤其經濟評估中使用單位金屬成本，此部分應會取決於汙染濃度，建議亦能加入單位土壤重量處理成本。 3.本計畫提供現場整治作業程序，相當好；但建議能更加詳細些，建議以現有實驗為案例，加入詳細數字/步驟，例如藥劑配比、土壤特性、清洗方式、後續水回收處理等，以增加實用性。 4.P.90 提及 r-PGA 有助於現地微生物長趨勢，惟由該段中所提及的總生菌數，似乎看不出其增減情形，敬請確認。		1.感謝委員肯定。 2.感謝委員寶貴建議。已將多次清洗會造成經費增加之問題，加入期末報告內述明。此外，PGA 重複使用結果顯示，以同一 PGA 清洗 3 批土壤時，銅的去除率從 40.8%降低至 35.4%。PGA 重複使用 3 次雖造成銅去除率些微下降，惟仍已有效將污染物濃度降低至管制標準 3 倍以下，已可配合後續翻土稀釋法進行更進一步之整治。因此建議未來在現場整治時，可重複使用 PGA 清洗土壤，以降低整治成本(P.90)。 3.遵照辦理，已補於期末報告修正稿，感謝委員寶貴建議。本研究實驗室試驗及現地模場試驗成果，r-PGA 清洗劑濃度 3.5 %、水土比例為 15/1、清洗時間為 60 min(水土比與清洗時間可視不同場址環境情況調整)請參閱 P.105(圖 4.38)。 4.感謝委員寶貴建議，已將此段文句修正(如 P.89)。	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☒期末報告 審查意見回覆對照表[委員四]

計畫年度	106 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他		主持人：陳谷汎 NO：19
計畫名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1.請填報自評表中期末達成數。 2.同意修正後結案。		1.已遵照辦理，感謝委員寶貴建議。 2.感謝委員肯定。	

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		☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他					
申請機構系所		國立暨南國際大學 土木工程學系					
機構地址		54561 南投縣埔里鎮大學路 1 號					
計畫主持人		陳谷汎		職等/職稱		教授	
協同主持人		彭彥彬		職等/職稱		助理教授	
專案名稱	中文	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗					
	英文	A field pilot - scale study on heavy metal - contaminated soil washing by using an environmental friendly agent - polyglutamic acid					
	關鍵字	聚麩胺酸、重金屬、土壤清洗、綠色整治、土壤肥力、變性梯度膠體電泳					
執行期程		自 民國 106 年 1 月 9 日 起 至 民國 106 年 11 月 30 日 止					
計畫主持人		姓名：陳谷汎 Email：專線：049-2910960#4983 kfchen@ncnu.edu.tw 手機：0931984275					
專任助理		姓名：張育禎 Email：專線：049-2910960#4215 yuchen73108@gmail.com 手機：0911679362					
經費分析總表	專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明		
	1.	人事費用	481,866		(1~5 項相加之 50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	0		(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	1,101,558		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	12,940		(差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	40,000		(1~6 項相加之 5%為限)		
	6.	行政管理費	163,636		(1~5 項相加之 10%為限)		
	專案計畫申請總金額		1,800,000				

專案主持人(簽名及蓋章):

陳谷汎



日期: 2017/12/15

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

106 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：106 年 10 月 28 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	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他		
申請機構系所	國立暨南國際大學土木工程學系	計畫主持人	陳谷汎
專案名稱	環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗		
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

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)
項目							
A 學術 產出 及 活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	1	0	0	0	已彙整研究成果，撰寫中。
		(2)研討會論文	1	0	0	0	已彙整研究成果，撰寫中。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	投稿期刊 Pedosphere
		(2)研討會論文	1	0	0	0	已彙整研究成果，撰寫中。
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	1	0	0	0	已彙整研究成果，撰寫中。
		(2)研究報告					
	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					
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	0	0	0	0	
		(2)技術平台					
B 人才 培育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2	100%	
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					

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)
項目							
		(4)形成實驗室					
9.其他指標 (請自行命名)			(請自填)				

(二) 產業面

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 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
項目							
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)					
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數					
		金額(仟元)					
	7.促成投資	件數					
		投資金額(仟元)					
	8.促成取得	件數					

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)
	業界科專 業界投資金額 (仟元)					
9.其他指標 (請自行命名)						

(三) 政策面

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 其他詳細資料)
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				
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)					
	5.獲得獎項(件數)					
	6.提升能源效率(%)					
	7.節能減碳效率(%)					
8.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）

本研究批次實驗及現地模場試驗成果結果顯示，經 PGA 清洗後，各項重金屬濃度皆有下降，雖未低於管制標準，但對於超標倍數最高的銅已大幅降低其濃度，有助於翻轉稀釋法之成功率，毋需將高污染土壤外運處理。由於中高濃度污染之土壤可於現場進行處理，無須外運處理或掩埋，因此本技術可有效降低受污染土壤外運處理過程發生二次污染之風險，並減輕國內掩埋場之負荷。此外，處理後之土壤將同時保留其肥力，可於現場繼續使用，達成土壤資源永續利用之目標。

中文摘要

在台灣，土壤受到重金屬之污染已成為一嚴重之問題，尤其是農地的污染，往往導致其生產作物亦受到污染，對食品安全造成極大的威脅。本研究選擇一受中高濃度銅、鋅、鎳、鉻污染之農地，以氫型聚麩胺酸(polyglutamic acid, H- γ -PGA)清洗受重金屬污染之土壤。研究將先進行批次實驗，評估不同清洗條件對土壤重金屬移除之影響，再以最佳可行操作條件進行現地模場試驗，並做適度的參數調整，以提供現場整治之參考。本研究之主要目的為(1)評估不同操作參數(洗劑濃度、土水比、清洗時間等)對 H- γ -PGA 去除重金屬之影響；及(2)評估 H- γ -PGA 清洗對土壤性質及土壤肥力之影響。本場址面積為 3,158 m²，本團隊以 15 m × 15 m 網格進行現地細密調查結果顯示，各項重金屬污染最高濃度分別為 Cu：784 mg/kg、Cr：256 mg/kg、Zn：1,050 mg/kg 及 Ni：195 mg/kg，高污染區域集中於 1892-19 及 1892-20 兩靠近溝渠之點位，顯示該農地之污染可能來自溝渠。XRF 分析結果與王水消化總量之間的相關性，結果發現對於銅、鉻、鋅及鎳的決定係數(R²)分別達 0.9969、0.9972、0.9986 及 0.9943，未來進行現地整治時，可利用 XRF 分析，輔以本研究建立的公式迅速評估現地整治成效。PGA 清洗土壤中 Cr、Ni、Cu 及 Zn 等金屬之試驗結果顯示，PGA 對各種目標金屬皆有去除能力，PGA 濃度升高，Cu、Cr、Zn 及 Ni 去除效果亦增進。田口實驗結果顯示，不同操作因子對重金屬去除之影響為 PGA 濃度>水土比>清洗時間>轉速，最佳操作條件為 PGA 3.5%、水/土比 15/1、清洗時間 60 分鐘及轉速 200 rpm。在此操作條件下，主要污染物 Cu 去除率最高可達 50.7%。若以 PGA 清洗三次，Cu 去除率可提升至 74.3%。研究結果顯示，經 PGA 清洗後，各項重金屬濃度皆有下降，雖未低於管制標準，但對於超標倍數最高的銅已大幅降低其濃度，有助於翻轉稀釋法之成功率，毋需將高污染土壤外運處理。土壤經 PGA 清洗後，pH 值接近中性、氮含量提高至 114 mg/kg，且土壤菌相變化不大，顯示 PGA 相當具環境友善性。本研究結果，將可提供受污染場址進行整治之參考。

關鍵字:聚麩胺酸、重金屬、土壤清洗、綠色整治、土壤肥力

Abstract

In Taiwan, soil contaminated by heavy metals has become a serious problem. The contamination of agricultural lands results in the polluted produce, causing a great threat to food safety. In this study, a farmland contaminated by heavy metals (Cu, Zn, Ni, and Cr) was selected to evaluate the performance of H-type polyglutamic acid (H- γ -PGA) on the removal of heavy metals in soil washing. Batch experiments were conducted first to assess the effect of different washing conditions on the removal of heavy metals in laboratory. In situ pilot study will be then performed by using the optimum operating parameter obtained from the batch experiments. The main objectives of this study are to (1) evaluate the effect of different operating conditions (washing agent concentration, water/soil ratio, washing time) on the removal of heavy metals by H- γ -PGA; and (2) assess the effect of H- γ -PGA on the soil property and fertility. The area of the site was 3,158 m² and soil sampling was conducted using a 15 m $\times$ 15 m grid soil sampling procedure. The results show that the highest heavy metal concentrations at this site were Cu: 784 mg/kg, Cr, 256 mg/kg, Zn : 1,050 mg/kg, and Ni : 195 mg/kg. The most seriously polluted area located at two sampling points near a trench, 1892-19 and 1892-20, indicating that water from the ditch may be the source of the heavy metals. The analytical results of soil between X-ray Fluorescence (XRF) and aqua regia digestion had a good relationship. Therefore, XRF analysis can be used during site remediation to evaluate the remedial performance in the future. The results of soil washing experiments show that PGA was capable of removing the target metals. The removal efficiency of heavy metals increased with increasing PGA concentrations. The results of Taguchi Method show that factors that affected the removal efficiency of heavy metals was of the order PGA concentration > water/soil ratio > washing time > rotational speed. The optimal operating parameters for heavy metal removal were: PGA 3.5%, water/soil ratio 15/1, washing time 60 min, and rotational speed 100 rpm. Under the optimal conditions, up to 50.7% of the major target metal, Cu was removed. When the soil was washed 3 times by PGA, the removal efficiency of Cu was improved to 74.3%. Although heavy metal concentrations in soil did not meet the soil control standards, Cu concentrations were reduced significantly. The washed soil could be further treated by the turn-over dilution method to achieve the success in remediation. Therefore, off-site treatment of soil was not needed. After the treatment, pH of soil was around neutral, total nitrogen content increased to 114

mg/kg, and the change in soil bacterial community was moderate, indicating that PGA is an environmental friendly washing reagent. The results of this study can provide valuable information for site remediation in the future.

Keywords: polyglutamic acid (PGA); heavy metal; soil washing; green remediation; soil fertility

目次

目次.....	i
圖次.....	iv
表次.....	vi
第一章 前言.....	1
1.1 計畫緣起.....	1
1.2 計畫目的.....	2
第二章 文獻探討.....	3
2.1 土壤重金屬污染.....	3
2.2 重金屬污染來源及危害.....	10
2.3 重金屬於土壤中之傳輸、宿命與分佈.....	14
2.3.1 重金屬於土壤中的質流與擴散.....	16
2.3.2 重金屬於土壤中的吸附與脫附.....	16
2.3.3 重金屬於土壤中的沉澱與溶解.....	17
2.3.4 重金屬於土壤中的氧化與還原.....	18
2.3.5 重金屬於土壤中的錯合.....	18
2.3.6 影響重金屬宿命之因素.....	19
2.4 重金屬污染土壤整治/復育技術.....	20
2.4.1 物理處理技術.....	21
2.4.2 化學處理技術.....	21
2.4.3 生物處理技術.....	23
2.4.4 土壤清洗技術.....	24
2.4.5 地力回復.....	27
2.4.6 聚麩胺酸.....	29
2.4.7 以 16S rDNA 為基礎之分子生物技術.....	33
第三章 研究方法與過程.....	35
3.1 研究流程.....	35
3.2 現地模場試驗區作業流程.....	36
3.3 聚麩胺酸來源與基本特性.....	37
3.4 試驗土壤來源與基本特性.....	37
3.4.1 試驗土壤採樣.....	37
3.4.2 土壤基本性質分析.....	38
3.4.2.1 土壤粒徑分析.....	39
3.4.2.2 質地分析(比重計法).....	39
3.4.2.3 土壤酸鹼值測定.....	39
3.4.2.4 土壤氧化還原及導電度值測定.....	40
3.4.2.5 土壤含水率.....	40
3.4.2.6 土壤陽離子交換容量分析.....	40

3.4.2.7 土壤有機質含量分析	42
3.4.2.8 土壤中總菌落數測定	42
3.4.2.9 土壤中重金屬	43
3.4.2.10 土壤中鉀、鈣、鎂、鈉之測定方法	43
3.4.2.11 土壤中有效磷	44
3.4.2.12 土壤中有效態氮	44
3.5 批次實驗	45
3.6 重金屬型態分析	46
3.7 分子生物技術	47
3.8 現地模場試驗	48
3.9 本計畫工作執行進度	49
第四章 結果與討論	51
4.1 細密調查規畫	51
4.1.1 網格大小及深度	51
4.1.2 全量分析與 XRF 快篩結果	52
4.2 試驗土壤基本特性分析	59
4.3 XRF 篩測與王水消化分析結果之線性迴歸關係線	62
4.4 模場試驗區重金屬污染範圍及污染程度	64
4.4.1 土壤污染程度及範圍	64
4.4.2 受重金屬污染之面積及土方量	73
4.5 田口式實驗設計	74
4.6 實驗室批次試驗結果	80
4.6.1 不同清洗時間與轉速對土壤重金屬去除之影響	85
4.6.2 以連續清洗方式改善聚麩胺酸清洗效率試驗	88
4.7 現場清洗作業	90
4.7.1 不同水土比萃取土壤重金屬之影響	90
4.7.2 以連續清洗方式改善聚麩胺酸清洗效率試驗	91
4.8 清洗後重金屬型態分佈探討	92
4.8.1 土壤中 Zn 型態分析	92
4.8.2 土壤中 Cr 型態分析	93
4.8.3 土壤中 Cu 型態分析	94
4.8.4 土壤中 Ni 型態分析	95
4.9 重金屬質量平衡	97
4.10 菌相之分析結果	97
4.11 經濟可行性評估	100
4.12 現場整治作業程序制定	103
4.13 結論與建議	105
4.13.1 結論	105

4.13.1 建議	106
參考文獻	107
附件	

圖次

圖 2.1 國內重金屬污染概況分佈圖(a)控制場址；(b)整治場址	5
圖 2.2 國內各種重金屬污染分佈圖(a)控制場址；(b)整治場址	6
圖 2.3 美國環保署建議之土壤清洗技術操作流程圖片	27
圖 2.4 γ -PGA 結構圖	30
圖 2.5 聚麩胺酸鍵結金屬之機制示意圖(a)鍵結一價金屬；(b)鍵結二價 金屬	32
圖 3.1 實驗架構圖	35
圖 3.2 模場試驗區位置	36
圖 3.3 現地試驗流程	37
圖 3.4 現場採樣現況	38
圖 3.5 美國土壤質地三角形圖	39
圖 3.6 田口試驗設計直交表	45
圖 3.7 瓶杯試驗示意圖	46
圖 4.1 模場試驗區(採樣)	51
圖 4.2 細密調查佈點規劃	52
圖 4.3 試驗土壤重金屬含量分析結果	61
圖 4.4 不同金屬分析相關性(a) Cu；(b) Cr；(c) Zn；(d) Ni	63
圖 4.5 採樣點 1892-0000 之銅污染分佈範圍(0-20 cm)	65
圖 4.6 採樣點 1892-0000 之銅污染分佈範圍(20-40 cm)	66
圖 4.7 採樣點 1892-0000 之銅污染分佈範圍(40-60 cm)	66
圖 4.8 採樣點 1892-0000 之銅污染分佈範圍(60-80 cm)	67
圖 4.9 採樣點 1892-0000 之鉻污染分佈範圍(0-20 cm)	67
圖 4.10 採樣點 1892-0000 之鉻污染分佈範圍(20-40 cm)	68
圖 4.11 採樣點 1892-0000 之鉻污染分佈範圍(40-60 cm)	68
圖 4.12 採樣點 1892-0000 之鉻污染分佈範圍(60-80 cm)	69
圖 4.13 採樣點 1892-0000 之鎳污染分佈範圍(0-20 cm)	69
圖 4.14 採樣點 1892-0000 之鎳污染分佈範圍(20-40 cm)	70
圖 4.15 採樣點 1892-0000 之鎳污染分佈範圍(40-60 cm)	70
圖 4.16 採樣點 1892-0000 之鎳污染分佈範圍(60-80 cm)	71
圖 4.17 採樣點 1892-0000 之鋅污染分佈範圍(0-20 cm)	71
圖 4.18 採樣點 1892-0000 之鋅污染分佈範圍(20-40 cm)	72
圖 4.19 採樣點 1892-0000 之鋅污染分佈範圍(40-60 cm)	72
圖 4.20 採樣點 1892-0000 之鋅污染分佈範圍(60-80 cm)	73
圖 4.21 以 PGA 清洗重金屬污染土壤 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖 (1% PGA 濃度清洗劑)	82
圖 4.22 以 PGA 清洗重金屬污染土壤 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖(2% PGA 濃度清洗劑)	83

圖 4.23 以 PGA 清洗重金屬污染土壤 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖(3.5 % PGA 濃度清洗劑).....	84
圖 2.24 以 PGA 於不同萃取時間對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖	87
圖 4.25 以 PGA 於不同萃取時間對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖	87
圖 4.26 以 PGA 於不同萃取時間對土壤中微生物之變化圖(實驗條件: 3.5% PGA, L/S 15/1,10-240 min,轉速為 100 及 200 rpm).....	88
圖 4.27 以連續清洗方式萃取土壤重金屬 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖(實驗條件: 3.5% PGA, 15/1, 60min, 100rpm,換 PGA 清洗劑 1-3 次).....	89
圖 4.28 以連續清洗方式萃取土壤重金屬 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖	89
圖 4.29 現地清洗作業流程圖	90
圖 4.30 不同水土比萃取對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化(實驗條件: 3.5% PGA, L/S 15/1,5/1, 60min)	91
圖 4.31 以連續清洗方式萃取土壤重金屬 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖	92
圖 4.32 以 PGA 清洗土壤之 Zn 重金屬型態分佈圖(實驗條件: 3.5%, 15/1, 60min, 200rpm)	93
圖 4.33 以 PGA 清洗土壤之 Cr 重金屬型態分佈圖.....	94
圖 4.34 以 PGA 清洗土壤之 Cu 重金屬型態分佈圖	95
圖 4.35 以 PGA 清洗土壤之 Ni 重金屬型態分佈圖.....	96
圖 4.36 實驗室批次試驗及現地模場試驗之菌項分析圖	99
圖 4.37 批次實驗、現地模場試驗各組別與原土之差異性分析	99
圖 4.38 現場整治作業程序流程.....	104

表次

表 2.1 國內重金屬污染場址類別.....	4
表 2.2 國內重金屬污染類型類別.....	6
表 2.3 各國土壤管制標準(1/2).....	8
表 2.3 各國土壤管制標準(2/2).....	9
表 2.4 常見重金屬之污染來源.....	11
表 2.5 土壤重金屬污染物監測與管制標準.....	14
表 2.6 常見之土壤整治技術分類.....	20
表 2.7 影響土壤清洗技術成效之因子.....	26
表 2.8 農地控制場址地力回復標準.....	29
表 2.9 聚麩胺酸應用之工業.....	31
表 3.1 試驗場址位置與現況.....	38
表 3.2 批次實驗設計參數.....	45
表 3.3 本計畫各項執行進度甘梯圖.....	49
表 3.4 實際預定進度及查核點說明.....	50
表 4.1 現地模場試驗土壤重金屬 XRF 篩檢結果(深度為 0 ~ 20 cm).....	55
表 4.2 現地模場試驗土壤重金屬 XRF 篩檢結果(深度為 20 ~ 40 cm).....	56
表 4.3 現地模場試驗土壤重金屬 XRF 篩檢結果(深度為 40 ~ 60 cm).....	57
表 4.4 現地模場試驗土壤重金屬 XRF 篩檢結果(深度為 60 ~ 80 cm).....	58
表 4.5 土壤重金屬全量分析結果.....	59
表 4.6 土壤基本特性分析.....	61
表 4.8 Cu 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果.....	74
表 4.9 Cr 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果.....	76
表 4.10 Cd 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果.....	77
表 4.11 Pb 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果.....	78
表 4.12 Ni 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果.....	79
表 4.13 實驗設計 γ -PGA 清洗土壤重金屬之重要因子排序.....	80
表 4.14 土壤清洗前後之水質分析結果(清洗前後上層液).....	85
表 4.15 不同重金屬去除最佳條件.....	85
表 4.16 聚麩胺酸處理成本概算表.....	102

第一章 前言

1.1 計畫緣起

近年來台灣針對受重金屬污染土壤之整治，低濃度污染土壤多以翻轉稀釋法進行；在高濃度污染土壤部分，通常以離場處理為主要方法。離場處理雖可於短期間內迅速將受污染土壤清除，但運送過程中可能造成的二次污染，及固化、掩埋處理所需的龐大經費，皆為此技術應用上最大的缺點。此外，台灣地小人稠，在掩埋場容量有限，新場址取得不易之情形下，離場固化掩埋亦造成掩埋場相當大的負擔。因此，若能發展可有效處理高濃度污染土壤之技術，於受污染場址中進行現場處理，除可解決離場處理所衍生的二次污染及經費的問題外，處理後的土壤亦可於場址中繼續使用，達成受污染土壤資源永續利用之目標。

各種整治方法中，土壤清洗法可迅速完成高濃度重金屬污染土壤之整治，並確實將重金屬於短期內自場址污染土壤中移除，且整治費用相對較低廉，因此當污染場址土壤受高濃度重金屬污染且急需短時間完成整治時，土壤清洗法即為值得加以評估考量的整治技術之一(蘇氏，2008)。然而，常見的土壤清洗液(如鹽酸、硫酸、磷酸、檸檬酸、螯合劑等)，有使用後改變土壤環境 pH、清洗液難被生物分解形成殘留(Liu and Lin, 2013)及清洗液對生物具有毒性等問題(Zou et al., 2009; Jho et al., 2015)，使得整治後需耗費更大精神方能回復土壤基本功能。因此，尋找具有不影響土壤環境 pH 且生物可分解的土壤清洗液是目前土壤清洗技術所面臨的挑戰。

本團隊曾於先期研究針對氫型(H- γ -PGA)、鈉型高分子(Na_H- γ -PGA)及鈉型低分子(Na_L- γ -PGA)聚麩胺酸對土壤中鉻、鎳、銅、鋅等重金屬進行清洗。實驗結果顯示，H- γ -PGAy 在中性條件附近對土壤中不同重金屬之移除具相當良好之效率(去除率介於 35-75%)，可使去除效率更為提升。相較於目前常用之清洗劑，H- γ -PGA pH 值約為 6.6，具螯合能力，並可被生物分解，為一相當具環境友善性之清洗劑。因此本研究擬在既有研究基礎上，更進一步進行放大規模之模場試驗，現地評估 H- γ -PGA 對受中高濃度重金屬污染土壤(管制標準 3-5 倍或以上)清洗效率，以取得未來整治應用之操作參數，並瞭解 H- γ -PGA 清洗對土壤性質及現地微生物之影響。

1.2 計畫目的

本模場試驗之土壤，主要受到銅、鋅、鎳、鉻之污染，其中銅、鋅濃度分別超過食用作物農地之管制標準 5.5 及 2.2 倍；鎳、鉻濃度分別超過管制標準 1.5 及 1.1 倍。本研究之主要目的為：

1. 評估不同操作參數(洗劑濃度、土水比、清洗時間)對 H- γ -PGA 去除重金屬之影響；
2. 評估 H- γ -PGA 清洗對土壤性質及土壤肥力之影響；
3. 評估 H- γ -PGA 清洗對土壤重金屬型態分布之影響；
4. 評估 H- γ -PGA 清洗對現地微生物數量及族群變化之影響；
5. 評估 H- γ -PGA 清洗之經濟可行性；及
6. 發展環境友善性型 H- γ -PGA 土壤清洗技術。

第二章 文獻探討

2.1 土壤重金屬污染

台灣自過去三十年間，工商業蓬勃發展，早期環保法令大多偏於水和空氣污染管制，但空氣、水、廢棄物處理不當最終會導向土壤污染，因土壤為各種污染物的最終載體，導致土壤和地下水污染問題逐漸浮出。依土壤及地下水污染管理資料結果顯示，目前國內受重金屬影響控制場址總數中，農地有 2,799 筆、工廠 74 筆、非法棄置場 9 筆、其他則有 11 筆(如表 2.1)。國內控制場址中農地重金屬污染佔了最大數，其比例高達 97%，而全台農地當中又屬桃園市及彰化縣佔最大比例，分別為 1,335 筆及 1,273 筆，其餘各污染場址種類百分比分別如圖 2.1(a)。農地污染佔控制場址之比例顯著之原因，係由於國內部份灌溉用水引自受污染河川、埤池、或因事業單位廢水須借用灌溉渠道排放，使得農業灌溉用水含污染物質，或於渠道底泥累積污染物，導致部份農田及其生產農作物遭受污染。其中又以民國 102 年 12 月高雄楠梓日月光 K7 廠驚傳偷排廢水至後勁溪與民國 103 年 1 月彰化電鍍廠藉由預埋暗管將廢水排放至福馬圳最為大家所關注。圖 2.1 (b)為重金屬污染整治場址，可見非法棄置場與工廠址各分別佔 25 及 62%，其他類型場址則佔了 13%。此可看出工廠與非法棄置場址類型污染，因多為污染源排放或係棄置廢棄物使得廢液滲漏至土壤，而形成嚴重污染情形。此外，由表 3.2 可見污染場址中之重金屬類型。土壤重金屬污染控制場址中以銅、鎳、鋅、鉻為多數，其占總比例高達 51%(如圖 2.2 (a))，其中以受銅污染的場址數最多、共有 2,478 筆、其次為鎳污染場址共 890 筆、鋅污染場址 781 筆、鉻污染場址 561 筆。在整治場址中，重金屬污染類型分佈則較為均勻(如圖 2.2 (b))。由於國內農地周遭多有電鍍工廠設立，當其電鍍廢水未經妥善處置隨意排放時，即造成農地嚴重污染。

表 2.1 國內重金屬污染場址類別

場址類別	控制場址數(筆)	整治場址數(筆)
農地	2799	0
加油站	0	0
儲槽	0	0
工廠	74	15
非法棄置場址	9	6
其他	11	3

資料來源:土壤及地下水污染整治基金管理會(2016.09.12)

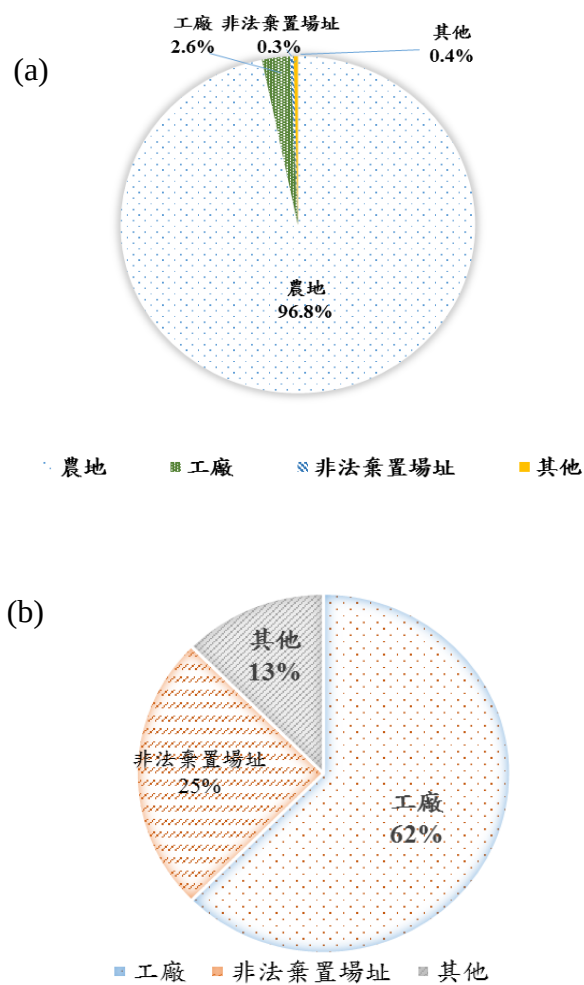


圖 2.1 國內重金屬污染概況分佈圖(a)控制場址；(b)整治場址

資料來源:土壤及地下水污染整治基金管理會(2016.09.12)

表 2.2 國內重金屬污染類型類別

場址污染類別	控制場址數(筆)	整治場址數(筆)
砷	32	3
鎘	62	9
鉻	561	17
銅	2478	17
鉛	55	12
鋅	781	17
汞	8	2
鎳	890	17

資料來源:土壤及地下水污染整治基金管理會(2016.09.12)

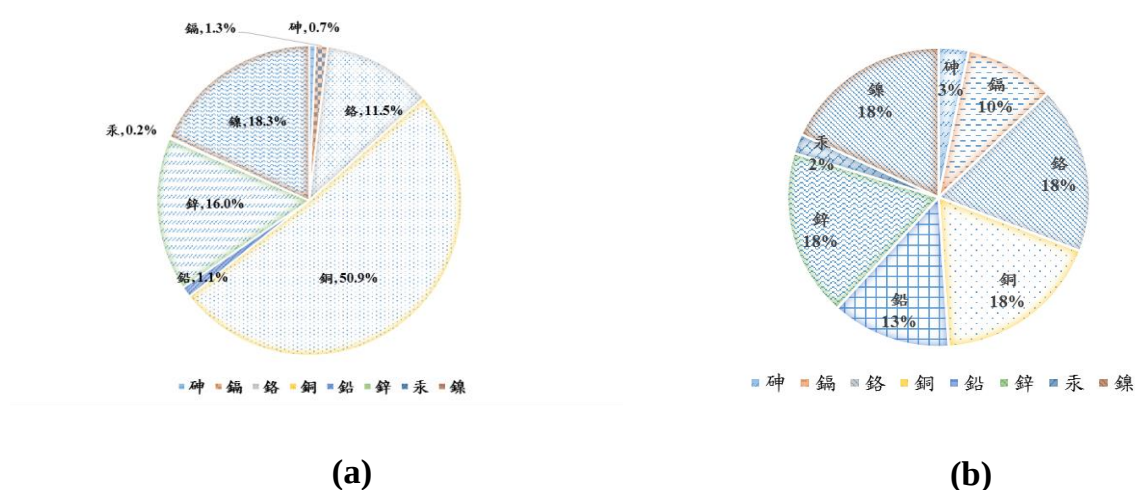


圖 2.2 國內各種重金屬污染分佈圖(a)控制場址；(b)整治場址

隨著人口快速增加、以及生活品質和工業化不斷增加，生產並導致許多危險固體廢棄物釋放到環境中(Esfandyari et al. 2014; Jaafari et al. 2014)，造成許多非生物降解的污染物(如重金屬)釋放至環境土壤中，已經變成嚴重的社會問題之一(Kamani et al. 2014)。值得注意的是，環境中的空氣和土壤的主要污染源是由於人類行為。事實上，世界各地的重金屬污染區域大多都和人類所活動的區域有正相關性，環境中的重金屬對於人體健康有潛在性的影響，因此針對重金屬和可能性的重金屬污染區域應當制定污染控制法規，並有效地提供管土地整治和管理建議(Ghozikali et al. 2014; Jaafari et al. 2015; Naghipour et al. 2015)。土壤重金屬主要源自土壤母質風化及人類活動，例如工業使用、農業化學品的應用以及廢棄物的不當處置(Romic and Romic, 2003; Gil et al., 2004; Zhao et al., 2008)。從中國的珠江三角洲表層土壤的調查中顯示，土壤中的砷、鎳和汞的主要來源為母質土，但鎘、鋅、銅和鉛的來源大部分是來是人為因素(Hu and Cheng, 2013)。在各種人類活動及排放的影響下，土壤重金屬污染往往會和工業化程度、都市化以及農藥的使用有著密不可分的關係，以西班牙的杜羅盆地為例，土壤中的汞大部分都是受空氣中的污染排放以及工業廠房的污染沉積所影響(Nanos and Rodríguez Martín, 2012)。目前先進國家對土壤重金屬管制標準與方式各不相同。美國、英國、荷蘭及德國針對土壤重金屬管制基準以風險評估來制定土壤中金屬管制方式；然而日本及韓國對土壤中鉻污染管制以六價鉻為主。台灣以總鉻為土壤管制標準。

雖然各國對土壤重金屬管制標準不同，在訂定土壤管制相關法則時，以避免危害生活環境與人體健康為目標，嚴格管制各污染物進入土壤制定管制標準。我國以採用單一管制(土壤污染監測基準及管制標準)針對控制場址進行初步評估，若因地質、污染物特性、污染整治技術等因素，無法整治至污染物濃度低於土壤、地下水污染管制標準者，可依土污法第 17 條依環境影響與健康風險評估結果，提出整治目標。表 2.3 (1/2) – (2/2)為各國土壤管制標準。

表 2.3 各國土壤管制標準(1/2)

污 染 物 項 目	砷 (As)	鎘 (Cd)	鉻 (Cr)	汞 (Hg)	銅 (Cu)	鎳 (Ni)	鉛 (Pb)	鋅 (Zn)
<u>美國</u> **								
累 積 載 入 速 率 (公斤/公頃)	41	39	--	17	1500	420	300	2800
<u>英國</u> **								
土 壤 指 標 值 (毫克/公斤)								
居住區(有植物攝取)	20	2	130	8	--	50	450	--
居住區(無植物攝取)	20	30	200	8	--	50	450	--
農 業 區	20	2	130	15	--	75	450	--
商 業/工 業 區	20	1400	5000	480	--	5000	700	--
<u>荷蘭</u> **								
干預值(毫克/公斤) 標準土壤(10% O.M and 25% 黏土)	55	12	380	10	190	210	530	720
<u>德國</u> **								
土 壤 - 人 類 健 康 途 徑 啟動值(毫克/公斤)								
遊樂場所	25	10	200	10	--	70	200	--
居住區	50	20	400	20	--	140	400	--
公園和休閒娛樂設施	125	50	1000	50	--	350	1000	--
用於工業或商業目的 的土地	140	60	1000	80	--	900	2000	--
<u>台灣</u>								
總含量(毫克/公斤)								
農 業 用 地	60	5	250	5	200	200	500	600
一般用地	60	20	250	20	400	200	2000	2000
背景值	18	3	50	0.5	35	60	60	120
<u>中國</u>								
總含量(毫克/公斤)								
展覽場址	80	22	610	50	600	2400	600	1500
農 業 用 地(pH6.5-7.5)	25	0.3	200	0.3	100	50	50	250
	30	0.3	300	0.5	200	50	80	250
溫室土壤(pH6.5-7.5)	25	0.3	200	0.3	100	50	50	250

表 2.3 各國土壤管制標準(2/2)

污 染 物 項 目	砷 (As)	鎘 (Cd)	鉻 (Cr)	汞 (Hg)	銅 (Cu)	鎳 (Ni)	鉛 (Pb)	鋅 (Zn)
<u>日本</u>								
土壤濃度標準 (毫克/公斤)	150	150	250*	15	--	--	150	--
土壤滲出水標準	0.01	0.01	0.05*	0.005	--	--	0.01	--
<u>韓國</u>								
糾正措施標準 (毫克/公斤)								
農業用地	15	4	10*	10	125	100	300	700
工廠/產業用地	50	30	30	40	500	400	1000	2000

** 風險評估方式；*針對 Cr^{+6}

資料來源:行政院環保署第 8 屆東亞及東南亞土壤科學聯盟(ESAFS8)國際研討
會議出國報告書

2.2 重金屬污染來源及危害

重金屬污染(heavy metals pollution)係指由重金屬或其他化合物造成的環境污染，在土壤及地下水中最常見之金屬包含有銅(Cu)、鎘(Cd)、鉻(Cr)、汞(Hg)、鉛(Pb)、鎳(Ni)、鋅(Zn)、銀(Ag)、鋇(Ba)、銻(Sb)、鐵(Fe)、錳(Mn)等。而砷(As)與硒(Se)等雖不是金屬元素，但因其物理化學特性與重金屬相似，因此常與重金屬共同討論。自然的土壤中含有各式各樣的元素、礦物質與重金屬，其中，重金屬主要存在於土壤中的母質及粘土礦物之中，然而，除了較特殊成分的母岩外，其餘自然界中的土壤重金屬含量並不高。此外，重金屬會與土壤中各種鹽類分子形成金屬沉澱物，於土壤表面被吸附，或溶解於土壤溶液中形成可移動、具活性之分子而被微生物或動植物吸收，進而累積於生物體內(Guo et al., 2006)。雖然某些金屬元素是生物體生命活動所需之微量元素(如鐵、錳、銅、鋅等)，但大多數重金屬(如汞、鉛、鎘等)並非生命活動所必需，因此當生物體累積過多重金屬濃度時，將對人體產生致命毒性。除了自然界中既有之重金屬外，人類頻繁的活動也造就重金屬經由不同途徑，不斷進入土壤環境中。其途徑包括：(1)農業肥料及農藥的施用，(2)都市及工業廢水的不當排放，(3)交通工具及工業廢氣的排放，(4)礦場的開發及冶煉，(5)各種廢棄物的不當掩埋棄置，(6)污泥、家畜糞便的再利用等(Järup 2003; Luo et al., 2012; Xu et al., 2015)。重金屬的污染與其他有機化合物的污染不同，許多有機物可以藉自然界本身之物理、化學或生物作用來達成削減、淨化或降低其危害之效果。而重金屬因具有富集性，故很難於環境中降解。重金屬污染因工業與農業活動引起，亦造成土壤中微生物抑制，損害土壤生態系統並可能導致嚴重的土地退化問題(Mao et al. 2015; Wang et al. 2015)。此外，土壤中重金屬可能藉由食物鏈途徑進入，並產生對人體健康有害的影響(Roy and McDonald 2015)。土壤是地球系統中重要的生物、水文與地球化學系統的調節者，亦可作為商品與服務人類的來源(Robinson et al. 2013)。因此，受銅、鋅、鎘及汞重金屬污染之土壤生態系統是否具有穩定性能力被受到極大關注(Griffiths and Philippot, 2013)。

重金屬可透過飲食、呼吸或是直接接觸的路徑進入人體，但其與其他可在肝臟分解代謝而排出之毒素不同。重金屬極易積存在大腦、腎臟等器官，逐漸損壞身體的正常功能。重金屬進入人體後，大部分會與我們體內的蛋白質、核酸結合。當重金屬與蛋白質結合時，會影響蛋白質在生物體內分泌酵素的作用，導致酵素的活性消失或減弱。此外，當重金屬和核酸結合時，會導致核酸的結構發生變化，使基因突變、影響細胞遺傳，產生畸胎或癌症(Wuana and Okieimen 2011; Devi and Saroha 2014; Lee et al., 2015; Omar et al., 2015; 經濟部工業局,

2006)。然而，不同產業中，經由不同製程及後續產品的處理程序，所產生廢水中包含的重金屬種類與性質差異甚大，所導致的環境及生物的危害的程度與範圍並不相同。因此，環保署針對常見之 8 大重金屬訂定其污染管制標準，以防範環境遭受危害。常見重金屬污染來源如表 2.4 所示，國內土壤污染管制標準則如表 2.5。各金屬污染主要來源及對人體健康危害如下所述。

表 2.4 常見重金屬之污染來源

重金屬	污染來源
砷	肥料工廠、農藥製造業、農業活動、玻璃業
鎘	電鍍業、染整業、化工廠、冶煉業、肥料工廠
鉻	電鍍業、染整業、皮革業、冶煉業
銅	電鍍業、冶煉業、農藥製造業
汞	化工廠、農藥製造業、電池製造業
鎳	電鍍業、染整業、冶煉業
鉛	電鍍業、染整業、化工廠、冶煉業、電池製造業
鋅	電鍍業、化工廠、冶煉業、肥料工廠、農藥製造業、電池製造業

資料來源：經濟部, 2006; Vareda et al, 2016。

(1) 砷(arsenic, As)

砷及其化合物屬要來自礦冶、工業之木材處理、防腐劑、殺蟲劑、農藥、化學製品、顏(染)料、船底處理劑、玻璃器皿、陶瓷、製革或廢棄物釋出等。在水中，一般以砷化合物型態存在，如砷酸鹽(AsO_4^{3-} 或 AsO_3^{3-})或硫化砷形式存在。砷化合物可能會對於人體具有長期之危害如烏腳病、肝病變、至癌性(肝、皮膚、肺、膀胱)、周邊與中樞神經受損、心臟病、糖尿病與高血壓等。砷主要受土壤性質而影響其有效性，進而影響植物對砷的吸收。在砂質地且有機質含量較低的土壤中，植物對土壤中砷含量的反應較為敏感。目前對於食用作物農地砷的管制標準 60 mg/kg 屬於安全範圍，牧草、蔬菜或是穀類作物內吸收累積的砷濃度會在 1 mg/kg 以下，並不會對人體造成健康之危害(陳氏, 2003)。

(2) 鎘(cadmium, Cd)

鎘及其化合物主要來自工業之電池、電鍍、合金、油漆顏料、照相材料、塑膠添加劑、廢棄物釋出等。鎘金屬是一種累積性毒物，人體若長期累積鎘金屬濃

度，則會造成痛痛病、呼吸道產生刺激；長期暴露將造成嗅覺喪失、牙齦黃斑或漸成黃圈。鎘化合物不易被腸道吸收，但可經呼吸道被人體吸收，積存於肝或腎臟造成危害。在1930-1960年間，日本富山縣神通川流域發生之痛痛病，即係由於煉鋅廠排放廢水污染周圍耕作用地與水源所致。當食米中鎘的含量到達食品衛生標準之0.5 mg/kg時，土壤中鎘之總量為5.7 mg/kg，因此現行食用作物農地土壤鎘的全量管制標準5 mg/kg對於穀類作物而言仍屬安全之範圍，且食米中鎘的含量0.5 mg/kg並未到達穀類作物減產之臨界濃度(陳氏，2003)。

(3) 鉻(chromium, Cr)

鉻主要來自環境中之鉻鐵礦、工業之鉻鐵化合物、合金、耐火材、電度防蝕、催化劑、油漆、染料、製革、木材防腐處理、實驗用酸洗液或氧化劑、廢棄物釋出等。三價鉻(Cr^{3+})是許多生物體中維持醣代謝的一種微量金屬元素；六價鉻(Cr^{6+})則對人體有強烈的毒性，會造成皮膚粗糙、肝臟受損，具有至癌性並會在體內累積。鉻較穩定的氧化價數為+6及+3價，其他的+5，+4，+2價則不穩定。 Cr(III) 對動物而言是必需元素且有益人類健康，特別是有助於糖分的移動，而 Cr(VI) 是人類致癌物質，是刺激及腐蝕的物質。當土壤中鉻濃度到達目前食用作物農地之管制標準250 mg/kg以上時，穀粒作物小麥及大麥穀粒中的鉻濃度會維持在5 mg/kg以下，因此米類穀粒中的鉻濃度應也會維持在5 mg/kg以下，目前對於穀類作物鉻含量仍未有相關之管制標準，若是以米類每人每天取食量0.148 kg加以計算(林浩潭等，1992)，則每人每天攝取的鉻會在740 μg ，美國國家科學院(USNAS)鉻之推薦可攝取量為50~200 $\mu\text{g/day}$ (National Academy of Sciences, 1980)，因此當種植於食用作物農地之管制標準250 mg/kg之土壤中，穀類作物穀粒中的鉻含量可能會過高。

(4) 銅(copper, Cu)

銅主要來自礦冶、化石燃料燃燒、工業之銅線、合金、機械、建材、運輸、製藥、化學、日常生活器具、農業(硫酸銅殺菌劑)、廢棄物釋出等。河川中的銅約50 - 80%被吸附固定在水中懸浮固體物上，形成不溶解狀態。銅為人體必須元素之一，美國環保署IRIS將此類歸為非致癌物(經濟部，2006; USEPA, IRIS)，其毒性對人體不具累積性危害，但吸收過量亦會造成肝腎和中樞神經傷害。若以現行食用作物農地管制標準的200 mg/kg考慮時，葉菜類作物或是穀類作物植物體中所累積的銅仍維持一定之濃度，而當土壤中銅濃度上升至250 mg/kg以上時，葉菜類作物或是穀類作物植物體中所累積的銅亦仍維持一定之濃度。

(5) 汞(mercury, Hg)

汞及其化合物來自礦砂提煉金元素、工業之電池、整流器、農藥、燈管、儀器（壓力計、氣壓表、溫度計）、汞觸媒、苛性鹼製造、汞消毒劑、軟膏、雷汞、顏料、韌皮、船底防藻處理等。進入水域的汞物質主要有三種形式：分別為金屬汞、無機汞化合物及有機汞化合物。無機汞可藉由水中微生物作用而轉成有機汞，毒性增加。汞是累積性毒物對人體健康傷害極大，有機汞和無機汞主要影響分別為中樞神經系統和腎臟傷害等。

(6) 鎳(nickel, Ni)

主要的污染來源為鎳電鍍工廠之廢水，近年來電池與電子產品及石化燃料的使用亦為污染來源之一。鎳用於電鍍時多使用瓦茲鎳鍍浴，其成分含硫酸鎳及少數的硼酸與其他各中光澤劑。鎳離子對人體的毒性危害主要是會造成細胞組織壞死，引起過敏性接觸性皮膚炎，雖然美國環保署尚未完成鎳離子的致癌性評估，但是近年來有研究發現鎳精煉廠工人的喉癌、腸癌、組織肉瘤的發生機率都有增加的趨勢。由於土壤中的有機酸、鐵鋁錳氧化物與黏土礦物表面對鎳離子有較強的吸附力，因此其在土壤中的移動性較差，且其生物有效性也相當低，對植物危害較低(USEPA, 2005)。

(7) 鉛(lead, Pb)

鉛主要來自油漆、色料、彈藥、合金製品製造、電子業、醫藥、陶瓷、玻璃、鉛蓄電池製造之廢水等。另汽油中添加之鉛化合物(四甲基鉛、四乙基鉛)，於燃燒時形成含鉛之粒狀物逸散至空氣，最後沉降至地表或因雨水清洗被帶進水體。鉛具有累積性，代謝性毒性。

(8) 鋅(zinc, Zn)

鋅及其化合物來自工業之鐵金屬鍍鋅防鏽、合金、電池、農藥、觸媒、橡膠、紡織、油漆、色料、油墨、化妝品、肥料等。鋅亦為人體所必需之身體微量元素之一，但若食入大量的鋅(約 300 mg 以上)會有腸胃不適、頭痛、視覺受影響，嚴重者可能休克。

表 2.5 土壤重金屬污染物監測與管制標準

污染物項目	監測標準值(mg/kg)	管制標準值(mg/kg)
砷(As)	30	60
鎘(Cd)	10 (食用作物農地標準為2.5)	20 (食用作物農地標準為5)
鉻(Cr)	175	250
銅(Cu)	220 (食用作物農地標準為120)	400 (食用作物農地標準為200)
汞(Hg)	10 (食用作物農地標準為2)	20 (食用作物農地標準為5)
鎳(Ni)	130	200
鉛(Pb)	1000 (食用作物農地標準為300)	2000 (食用作物農地標準為500)
鋅(Zn)	1000 (食用作物農地標準為260)	2000 (食用作物農地標準為600)

資料來源:行政院環境保護署土壤及地下水污染整治法

2.3 重金屬於土壤中之傳輸、宿命與分佈

土壤中重金屬的移除包括植物自土壤中吸收重金屬以及重金屬淋洗入滲至下層土壤。二者有時亦彼此相關，Martin and Coughtrey (1982)表示根部由較下土層(如 A 層)吸收的金屬會轉移至莖幹而藉由淋洗、腐爛或老化加入至較上土層(如 O 層)，被移到 O 層的金屬會跟活的或死的有機物質形成錯合物，又緩緩釋出向下回到 A 層。Hanadi and Sijaola (1998)表示重金屬間的交互作用，例如在土壤顆粒表面的鎘和鋅，在控制淋洗漏失到地下水及植物毒性上扮演了重要的角色。以下就植物吸收與重金屬淋洗入滲分述之。

1.植物吸收

植物由土壤中吸收金屬經由根部到地上部或地下部端賴土壤中總量、總量中根部可接受的比率、植物將金屬轉移過土根界面的能力。植物對元素的可接

受度受到其化學形態和在土壤中位置的影響。植物吸收和土壤中總量的關係很少接近(Berrow and Burridge, 1991)。

離子移動到根部表面有質流(mass flow)和擴散(diffusion)兩種主要過程，質流是藉由植物蒸散把水分由土壤中移除(Collins, 1981)。Nye and Tinker (1977)指出吸收包括四個過程：由自由空間輸送到根皮層，吸收進入細胞內部，在細胞內部輸送；亦即由皮層移動進入木質部，在木質部內輸送。影響根吸收的因子包括根的半徑、根的位置、溫度、競爭離子、氧氣利用性、其他植物效應、蒸散作用和水分逆境、養分供應。在靠近根部吸收的表面，固相和液相間離子會互相交換，液相擴散和質流很快，固相擴散則非常慢。Chaney (1991)整理多篇報告指出由土壤至食物鏈的最限制步驟是由土壤至根部的移動。金屬由土壤輸送到根部包括兩個主要過程，一為質流，一為擴散。質流是元素溶解在土壤溶液中，當植物蒸散水分以冷卻葉子時，由根部吸收水分造成土壤溶液由土壤移動到根的表面，然後藉由根細胞膜含有之蛋白質擔體(carrier)進入根部，通常大量元素和低價離子以此方式進入根部。擴散則適用於需要的養分和毒性元素例如鎘、鉛、鋅。土壤中許多重要的過程瞬間發生於鄰近根部的根圈。

2. 重金屬淋洗入滲

重金屬在土壤剖面中的分布明顯的受到土壤性質(例如質地和導水度)和個別金屬化學性質的影響。重金屬由農田表土淋洗主要依賴其溶液總濃度(Harmson, 1992)。大部分到達土壤表面的金屬被強烈鍵結在膠體組成分，隨著時間過去，由於有機質分解或起因於土壤內部因素或酸性沉降造成之土壤酸化，某些量的金屬會移動，而增加了移動性金屬的濃度，導致金屬移動的最重要化學因子是土壤pH。明大孔隙會加速淋洗，這包括了水分和化學物質快速由表土穿過生物活動所造成的大孔隙而進入裏土。Yaron et al. (1996)也指出在田間污染物的移動並不遵循一般型式，在乾濕循環下，土壤中高量粘粒會收縮結塊，當污染物伴隨降雨或灌溉進入時，就會通過大孔隙或結塊，真正與土壤接觸以及留在土壤中之量相對很小。當土壤孔隙中水分含量低時，重金屬於土壤中之移動性會明顯地降低，但若在土壤孔隙含水量為飽和的狀態下，未被土壤顆粒吸附之重金屬便會隨著水分的流動而擴散至他處，或藉由滲漏、淋溶等作用使表層土壤之重金屬遷移至裏土處(土壤深度>1 m)，於深層土壤中累積，形成嚴重污染(Hellweg et al., 2005)。重金屬在土壤中的移動與土壤性質及重金屬本身特性有關，在粗質地、低吸附能力的土壤中較在黏質土中容易移動(Nezamzadeh-Ejhieh and Kabiri-Samani 2013; Di Palma et al., 2015; Omar et al., 2015)。重金屬進入土壤後會與土壤物質產生化學反應包括(1)

質流/擴散；(2)吸附/脫附；(3)沉澱/溶解；(4)氧化與還原；(5)土壤中的錯合。

2.3.1 重金屬於土壤中的質流與擴散

重金屬在土壤中主要作用為，當含有重金屬離子之溶液經過土壤剖面時，其所攜帶的溶質(即重金屬)可能受土壤膠體的吸附或交換而移動，也可能被植物的根及微生物吸收或是沈澱，因此，溶質的運移不只是因土壤水的對流所帶動，亦包括了對應於濃度梯度所引起的分子擴散，以及溶質之間可能的相互作用，甚至和土壤固體基質發生連續性的物理及化學反應(Di Giuseppe et al., 2014; Dragović et al., 2014; Fdez-Ortiz de Vallejuelo et al., 2014; Hong et al., 2007)。重金屬污染物於土壤中的移動主要為分子的擴散及藉土壤孔隙中水分子流動時產生的溶質對流。植物主要是靠質流(mass flow)與擴散作用(diffusion)吸收土壤中的養分，此傳輸作用之影響因子包括土壤質地、有機物含量、pH、導水度、擴散係數、降雨量及蒸發散量等。

2.3.2 重金屬於土壤中的吸附與脫附

重金屬之吸附作用可分為物理性、化學性與交換性等 3 種吸附類型(Sparks 2003a; Bolan et al., 2003)。(a)物理性吸附係藉由分子之間微弱的引力相互吸附而成，如靜電吸引力(Classical electrostatic interaction force)、倫敦力(London dispersion force) 及凡得瓦爾力(van der Waal's force)進行，物理性吸附通常並無專一性而且多是可逆的作用；(b)化學性吸附係因兩相吸附的物體表面之間產生了化學鍵結，其性質與化學鍵相似；通常化學鍵結的力量遠比物理的凡得瓦爾力吸附性強，且為不可逆的反應，除非加熱到極高之溫度，獲得極高能量時，所吸附的物質才會去除，故以化學性吸附為主的反應，其反應活化能較高，反應速率較慢；(c)交換性吸附係指靜電吸引力所產生的反應，離子交換則屬於此類，通常在電荷高、水合離子半徑較小的情形下，其靜電吸引力較大，與物理性的吸附相較之下，交換性吸附較具專一性(Sparks 2003a; Bolan et al., 2014; Li et al., 2006; Carrillo Zenteno et al., 2013)。

依土壤的荷電性可區分為專一性吸附(specific adsorption)及非專一性吸附(nonspecific adsorption)兩類。專一性吸附又稱化學性吸附，係指交換性陽離子與土壤基團形成化學鍵或與帶有可變電荷的礦物鍵結，此機制也可用來解釋土壤膠體所能吸附的重金屬總量可能高於其陽離子交換容量的現象。且專一性吸

附鍵結力較強，故不易被交換而脫附以致重金屬的移動性較小。非專一性吸附又稱物理性吸附，係指重金屬以靜電引力與土壤膠體表面存在之電荷互相吸附，其鍵結能力較弱，因此重金屬較易被交換出來。然而，不論是專一性或非專一性吸附，其受土壤性質的影響甚鉅，尤其 pH 值的改變對於其皆有明顯的影響 (Sparks 2003a; Tan et al., 2005)。雖然吸附作用分為三種類型，但大多吸附現象為同時存在二至三種型態之鍵結，主要係因為吸附體以不同的作用力使得吸附質濃縮或者吸附在其表面，而不同的作用力則造就了不同的吸附型態。例如台灣酸性土壤中，鎘與鉛、鉛與銅的配合至少都會共用土壤顆粒上一些吸附位置，而這些吸附位置上，鉛與銅會較鎘具有選擇性，在鉛與銅系統中，鉛受到銅存在的因素而抑制了吸附效果，而銅則不會因為鉛的加入影響其吸附能力 (Bolan et al., 2014)。

2.3.3 重金屬於土壤中的沉澱與溶解

重金屬的沉澱 (precipitation) 與溶解 (dissolution) 作用發生於重金屬濃度較高，且土壤 pH 高以及有陰離子如 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、或 HPO_4^{2-} 等存在時，帶正電之金屬離子容易與陰離子結合形成金屬沉澱物沉澱 (Naidu et al., 1997; Hong et al., 2007; Ok et al., 2010; Bolan et al., 2014)。例如，磷酸鹽/碳酸鹽之金屬沉澱物以被認為是金屬固定化之機制之一，當碳酸鹽類含量較高時，pH 亦相對的提高，而對重金屬的吸附效果亦提高，進而使得重金屬附著於土壤顆粒表面；而 pH 降低時，重金屬則形成離子及錯合的狀態存在於土壤之中 (Naidu et al., 1997; Hong et al., 2007; Ok et al., 2010)。但並非每種重金屬的情況都相同，在國內土壤重金屬污染調查的主要對象中：鎘、鉛、鋅、銅、鎳、汞在當 pH 高時較易被土壤吸附，低 pH 時以離子及錯合的狀態存在於土壤中；而鉻及砷則反之。此外，金屬離子 (M^{2+}) 在土壤溶液中經水解轉變成 MOH^+ ，此現象稱為水解作用。水解的程度決定於解離常數 (Ka) 及溶液的 pH 值，Ka 值越高表示其越易水解，pH 值也會影響水解的程度。土壤溶液中的鹽類離子會與重金屬形成如碳酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、磷酸鹽和矽酸鹽等化合物，這些鹽類之化合物，因溶解度極低而產生沉澱作用 (Sparks, 2003b)。沉澱反應之大小，決定於鹽類化合物之溶解度積 (Ksp) 和土壤溶液中之離子積 (Isp)，當土壤溶液中之離子積大於溶解度積時，則這些鹽類便發生沉澱，反之，則發生溶解。另外，土壤溶液中之化合物在發生沉澱時，可能與污染物結合而發生共沉澱作用，致使污染物沉澱於土壤中，例如土壤中之鐵、錳、鋁、鈣、鎂...等，當形成水合氧化物沉澱時，其邊緣表面可提供重金屬或過渡性重金屬元素之吸附位置，而將重金屬一併吸附。

無論重金屬在土壤溶液中發生沉澱作用或共沉澱作用，均會降低重金屬之溶解性，同時亦會使重金屬在土壤中之移動性及生物有效性降低，減少危害。此外，吸持作用尚包括了篩捕(sieving or trapping)，即當污染物移動至土壤中較小之孔隙時，可能被侷限於土壤顆粒或層狀矽酸鹽之層際間而滯留在土壤內(Sparks, 2003a;c)。

2.3.4 重金屬於土壤中的氧化與還原

重金屬在土壤中可經由微生物或是化學氧化還原作用(oxidation/reduction)轉變為氧化態或還原態，例如砷、鎘、銅與硒土壤的氧化還原狀態會影響金屬價數。例如鉻在土壤環境中，鉻主要以三價鉻(Cr^{3+})及六價鉻(Cr^{6+})的型態存在，鮮少以元素型態出現(McGowen et al., 2001)。此係依土壤環境中之 pH 及氧化還原條件而異，在低 pH 及高還原電位環境，鉻主要以三價的型態存在；在高氧化狀態下，鉻主要以六價的型態存在(Tan et al., 2005)。氧化還原反應可分為兩類，同化(assimilatory)與異化(dissimilatory)，在同化反應中，金屬與類金屬(metalloid)會加入生物體的代謝反應中，作為最終的電子接受者。相反地，異化反應中，金屬與類金屬物質在代謝的途徑中僅扮演間接引發氧化還原反應之角色(Ross, 1994; Battaglia-Brunet et al., 2002; Bachate et al., 2012; Choppala et al., 2013)。另外甲基化作用(methylation)是一生化轉變重金屬與類金屬形成甲基衍生物揮發，去除重金屬與類金屬毒性之機制(Frankenberger and Losi, 1995; Wuana and Okieimen, 2011)。砷、汞、與硒之甲基衍生物來自化學與生化機制，且其可改變金屬與類金屬之揮發性、溶解度、毒性以及移動性。雖然金屬與類金屬之之甲基化過程可由多種途徑產生，但生物甲基化(biomethylation)過程仍是土壤與水環境中金屬與類金屬之主要反應途徑。Thayer and Brinckman (1982)將甲基化作用分成兩種類型，各反甲基化作用(trans-methylation)以及裂變甲基化作用(fission-methylation)。反甲基化作用是將一完整甲基團由一化合物(甲基供給者)至另一化合物(甲基接受者)；裂變甲基化作用係指一化合物(甲基團來源)之裂變，裂變反應物不一定包含甲基團，常見之裂變反應物為甲酸(formic acid)，而裂變後之原化合物便會被缺少甲基之化合物所捕獲。

2.3.5 重金屬於土壤中的錯合

大多數金屬均會與不同形式的配位基(ligands)形成複合物(或稱錯合物)(complex)，產生許多帶正電、負電或中性的物質，由於其在電荷、大小及形狀

的不同，因此其化學行為也不相同，對某一特定金屬，其複合物可能對生物具有毒性，亦有些可以利用不同方法予以去除。對複合物的行程若有充分的了解，將有助於設計去除重金屬的處理系統。

2.3.6 影響重金屬宿命之因素

金屬於土壤中會因 pH 值高低、土壤中有機物含量、土壤黏粒含量、土壤地質、黏土礦物種類及之特性與污染情況等因素，造成重金屬於土壤中宿命。以下將分列敘述：

1. pH 值影響污染物之溶解度，大部分的金屬離子在 pH 5 以下的土壤中溶解度較高。
2. 有機物含量污染物主要之吸附作用之一，土壤有機物含量越高越容易形成錯合物，對環境危害越少。
3. 黏粒含量
4. 污染物之吸附位置及轉變之主要部分，土壤黏粒含量越高越容易被吸附固定，對環境危害越少。
5. 質地等級

影響土壤之通氣與排水及污染物之移動、吸附及轉變，砂質地之土壤，通氣與排水越好，污染物之移動越快。黏質地之土壤，通氣與排水較差，污染物之移動不易，較不易污染環境及地下水。

6. 黏土礦物種類

影響污染物移動及吸附，不同黏土礦物種類有不同之吸附量及吸附位置，因此會影響污染物之吸附量及未來之宿命。

7. 污染物之特性與污染情況

重金屬鉛較不易溶解及移動，不易污染農作物之品質及污染地下水。重金屬銅易與土壤中之有機物質形成錯合物，如有機物少則易溶解及移動於土壤中，較易污染農作物之品質及污染地下水。重金屬鎘與鋅則在一般土壤條件下，易溶解及移動於土壤中，較易污染農作物之品質及污染地下水。

2.4 重金屬污染土壤整治/復育技術

由於土壤及地下水污染細隱藏於地表底下不容易察覺，因此整治上較一般廢棄物或廢水污水為難。土壤重金屬污染整治復育工法可依處理方式劃分為：(a) 不經開挖，直接於現場處理污染物之現地處理(in-situ)；(b) 土壤開挖取出後，利用整治技術加以處理之離地處理(ex-situ)；(c) 土壤開挖取出後，運離污染場址後處理之離場處理(off-site)；以及(d) 土壤於污染場址內進行處理之現場處理(on-site)。其目標皆為減毒或轉化為無害物質、移除污染物、降低或防止污染物釋放擴散。

一般處理的方法包括物理、化學、生物反應。傳統方法在使用上經前人次的測試及研究之下，逐漸發展出加入其他的助劑或控制某一要素來處理以求得更加的處理效率，例如加入螯合劑或控制 pH 等。此外諸如電動力法等技術也已廣泛用於土壤污染整治復育的行列中。選擇處理方法的考慮因素有：處理成本、技術可行性、污染物特性、土壤性質等等因素，處理的程度也因土壤使用需求不同而不同。土壤重金屬污染整治經常使用的技術包括了化學萃取法(chemical extraction)、固定化技術、植物復育法(phytoremediation)、客土法與覆土法、土壤翻轉、玻璃化法(vitrification)及電動力法(electrokinetics)等整治技術，概分如表 2.6。

表 2.6 常見之土壤整治技術分類

類別	處理方法	技術說明
工程處理技術	現地排土客土法	將污染土壤搬運移除，在以他地乾淨之土壤回填
	現地覆土法	覆蓋其他地區乾淨之土壤
	現地翻轉稀釋	將上層污染土壤與下層乾淨土壤混合稀釋
	現地電動力法	現地通電
	土壤清洗法	現地(或離場)以水、酸/鹼、螯合劑清洗
化學處理技術	萃取法	現地(或離場)安定法(吸附、離子交換、沉澱)
	安定化/固化法	現地(或離場)安定法(沉澱、螯合、高分子化)
	還原法	現地固化/六價鉻之還原
生物處理技術	現地植生復育法	利用植物根區效應吸收污染物，在將植物收割去除

2.4.1 物理處理技術

1.物理分離法

美國環保署研究發現，大部分土壤污染附著於細小土壤顆粒(如黏土及砂土)表面上，在此一情形下，則可利用物理分離技術，先將大顆粒土壤先予分離，可大大降低待處理污染土壤之體積(Dermont et al., 2008)。物理分離技術係將移除土壤依其土壤物理性質(如粒徑、外觀、比重及磁性)予以分離之技術。在美國，有利用物理分離技術將污染土壤中之重金屬污染物濃縮後再送到重金屬回收處理之工廠予以回收之整治案例。物理分離一般需結合其他處理分法如土壤清洗法(soil washing)及回收處理等技術，方能達到土壤污染整治之目的。經分離大顆粒土壤或卵礫石上或其中之重金屬污染物去除之難易度，將會影響物理分離技術單價，如利用簡易水洗程序即可分離污染物，則可降低處理費用；如污染物非僅附於表面，則需進行破碎、研磨等程序，則處理費用將會提高。

2.熱脫附法

熱脫附法用於將附著於固體物質之重金屬汞或有害性有機污染物揮發，脫附後的汞或有機物需要利用其他系統再處理。熱脫附系統包括前處理及進料單元，熱脫附室、排氣冷凝、分離及處理系統熱脫附系統將污染物自土壤中分離出來，在熱脫附室加熱，將水分、有機物及部分金屬揮發，藉著氣流或真空系統將揮發後的水分及污染物送入廢氣處理系統。

3.排客土法與翻轉稀釋法

客土法與覆土法相較於其他方法在時間上極為短暫，成本亦較低。客土法僅將土壤表面刨除 20 公分以上，再利用乾淨土壤回填，覆土法則不刨除表層土壤，直接將新土覆蓋於上，此法僅止於達到復耕的效果即可。該技術雖可快速將污染土壤移走，並立即從事復耕作業，但後續污染土壤處理以及是否會有二次污染問題是其待解決的項目。另外土壤翻轉稀釋法亦是在處理時間及持續的時效上較為經濟之技術，該技術可於短時間內迅速降低污染物濃度或將其移至土壤底層，但土壤中重金屬並未移除，其僅將表層土壤翻轉稀釋或至作物無法吸收到的土壤層之中，使受污染地區復耕，通常適用於污染程度較低的污染地區。

2.4.2 化學處理技術

1.固化/穩定化處理法

固化/穩定化處理技術無法破壞污染物，僅能儘量使污染物無法移動，降低其對環境的危害。固化法(solidification)係指以固化劑與土壤或廢棄物進行物理結合，達到限制有害成分溶出或移動之處理方法；穩定化法(stabilization)係指利用化學劑將土壤或廢棄物中之有害成分轉換成無害成分或降低其有害性之處理方法。固化/穩定化污染土壤大致可區分為現場固化處理與現地固化處理，前者是經由挖掘設備移除污染土壤後，依一般固化程序處理；後者則不經挖掘程序，直接於現地進行固化。離地土壤固化/穩定化處理技術，在國內已有多項整治實績，此技術並廣泛運用於我國有害事業廢棄物處理。惟我國對於土壤固化物並未定有相關處理標準或規範，目前國內實際運作方式多比照事業廢棄物處理方式辦理，並將固化後之固化物，進入事業廢棄物掩埋場進行分區掩埋。其影響固化/穩定化法的因素包括：土壤特性、土壤顆粒大小、含水量、重金屬濃度、硫酸鹽濃度、有機物濃度、密度、滲透性等。固化/穩定化法之優點為可將液狀或半固體土壤轉化為固體，以改善土壤之物理特性、降低污染物之溶解度、污染物暴露面積與限制水分與污染物接觸等。然而，固化/穩定化法亦具有受環境條件影響長期固定之污染物質、增加最終產物面積、某些污染物(如 Cr^{6+} 、Hg)之處理後穩定性不佳以及長時間對固定/穩定化後產物之影響仍未知等缺點存在。

2.玻璃化法(vitrification)

玻璃化法為將廢棄物於高溫(1600-2000°C)下處理之技術，是以電能轉變成熱能的物理方法，將土壤中污染物質破壞分解或固定於成玻璃狀的矽酸鹽物質中，而降低污染物的移動性(Navarro et al., 2013)。玻璃化法與其他固化方式的不同之處在於所需熱能之供給方式的不同。主要應用於玻璃化法的加熱方式包括電漿加熱(plasma heating)、電熱加熱(electric heating)、化石燃料燃燒(fossil fuel combustion)、感應加熱(induction)和微波加熱(microwave heating)等方式(Harrison 2014)。現地玻璃化法的操作方式是將電極棒插入待處理區域的土壤中，在通入高壓電後，因土壤的高電阻特性而將電能轉變為熱能，以熔化待處理區域的土壤。當熔化物質逐漸冷卻後，即成為類似玻璃狀的穩定物質。現行玻璃化技術可產生重達 1,400 噸的土壤玻璃結塊，而處理深度可達 20 英尺。

3.電動力法(electrokinetics)

電動力法為一新穎技術，該技術以外加低電壓直流電於環境介質中，產生離子、粒子與水的移動，當液體流經荷電之多介質時，即產生電動現象，將土壤及地下水中重金屬或其他污染物加以驅動移除。在施加電場下陰陽電極設立於土壤中，多數帶正電荷的重金屬陽離子會朝負價電價電荷之陰極移動，金屬

性陰離子則朝陽極移動，於陰陽極間土壤中產生濃度梯度現象(Guedes et al., 2014; Yang et al., 2014; Zhu et al., 2015)。電動力法一般用於處理銅、鉛、鋅、鉻與鎘等重金屬。當添加化學物質在溶液中形成離子時，可在電場的影響下有效的遷移和濃縮。一般而言，電動力法具有以下優點：(1)能於現地將污染物由污染介質中去除；(2)不受污染物種類限制；(3)可有效控制電滲透流之流向；(4)高移除效率及具安全性；(5)對於低滲透性之土壤其處理效果亦十分顯著；(6)具有與其他整治技術搭配之彈性。雖然電動力法為一新穎之整治技術，但其仍有以下缺點：(1)電流或促進溶解之萃取劑可能造成土壤生態環境改變；(2)金屬沉澱物導致電滲透流速率降低；(3)土壤不均質性影響處理效率等(Suzuki et al., 2014; Rosestolato et al., 2015)。

4.化學萃取法(chemical extraction technologies)

化學萃取法為一種使用酸鹼溶液、界面活性劑(surfactant)、螯合劑、鹽類溶劑(salt)或氧化還原劑(redox agent)等萃取劑來將重金屬污染物由土壤轉換至溶液中，達到分離土壤中重金屬之化學處理技術。化學萃取法之原理系利用酸或是螯合劑對金屬之鍵結與螯合能力，將其與受污染土壤進行充分混合，再固液分離讓重金屬從土壤中脫附、溶出，使土壤中金屬濃度下降。化學萃取法常搭配用於土壤清洗技術，以稀酸溶液(如稀鹽酸、檸檬酸、磷酸、醋酸等)、高含氯溶劑(high-concentration chloride solutions)或螯合劑(如乙二胺四乙酸(ethylenediamine tetraacetic acid, EDTA))作為萃取劑。

2.4.3 生物處理技術

1.生物淋溶法(bioleaching)

金屬及其鹽類具有抑制微生物活動的能力，雖然如鈷、銅、鐵、鎘、鋁、鋅是其基本的微量營養源，但如微量元素濃度過高時，對微生物而言則變為具有毒性。每一種微生物的敏感度並不相同，某些微生物在金屬毒性影響下可發展出某些機制加以保護自己，包括吸附、氧化、還原及甲烷化等，雖然這些方法是微生物用於保護自己不受重金屬的危害，但也巧妙地使用於發展重金屬處理技術。生物處理技術的機制為生物體將污染之重金屬傳輸至體內，並藉由不同生命有機體或低活性生物種類加以蓄積不同的重金屬；或是藉由可氧化或還原重金屬的微生物，利用其活性加以復育各種類型的重金屬污染物。生物淋溶法係利用硫細菌屬(thiobacillus)的細菌，代謝氧化所添加的基質。過程中氧化產生酸，進而將土壤中重金屬溶出。硫細菌屬又可淋溶過程中需調整 pH 為 4 並添加硫酸亞鐵當基質之鐵硫桿菌(*T.thioferoxidants*)，以及不需調整 pH 至酸性，

但添加還原態硫當基質之硫氧化菌(*T.thiooxidans*)。

2.植生復育法(phytoremediation)

植生復育法係一種結合陽光、植物及自然界微生物之特性，直接利用綠色植物於現地或其他地點行光合作用後產生驅動及過濾能力，將污染土壤、底泥獲地下水中之重金屬移除、降解或安定(Török et al., 2015; Van Oosten and Maggio 2015)。利用植生復育法於重金屬污染土壤整治之同時，仍可兼顧土壤品質之維持，近年來已被廣泛的研究與應用。植生復育技術的機制包括植物本身及植物根圈(rhizosphere)存在的各種微生物兩方面，植物本身可透過植物萃取(phytoextraction)將污染物質從土壤中吸收、轉移及濃縮至植物之根、莖、葉中，最後收割植物地上部將重金屬移除；透過植物揮發(phytovolatilization)將轉化後產生的金屬蒸氣揮發致大氣；透過植物過濾(phytofiltration)的機制，吸收、濃縮或沉澱於根部區域之地下水中重金屬；透過植物穩定(phytostabilization)的機制，利用龐大纖維根系將重金屬保留在原污染土壤中，降低重金屬移動性及生物有效性(Van Oosten and Maggio 2015)。植物根部所分泌的根圈分泌物及所吸收的營養源可提供根圈微生物生長所需，而後生物則可以增加植物根部別收面積及植物吸收累積的污染物濃度，因此對於重金屬污染土壤整治而言，植生復育的效果會比單獨使用生物復育的效果佳。植生復育技術更有經濟、花費少的優點，對於大面積重金屬污染的土壤而言，若是以傳統整治技術進行整治，整治費用通常太高，利用植生復育技術進行整治，可降低所需的整治經費，包括開挖及運輸費用。植生復育技術受限於植物體吸收濃度而使所需的整治時間較長，但藉由增加重金屬生物有效性及植物別收濃度可以改善這項缺點(Malik et al., 2015; Van Oosten and Maggio 2015)。

2.4.4 土壤清洗技術

土壤重金屬污染之整治方法已於前述內容中介紹，各式方法皆有其優缺點與適用性。當中，利用萃取劑進行土壤重金屬萃取之土壤清洗法已被證實為可有效處理重金屬之整治工法(Mulligan et al., 2001; Dermont et al., 2008; Yao et al., 2012; Ye et al., 2014; Wu et al., 2015)。土壤清洗技術係將土壤挖除後，利用以水溶液為主的系統，將附著在土壤顆粒上之污染物與土壤分開，沖洗的過程中會將較細的泥土、泥沙粒子與較粗的沙子及砂礫土壤粒子分開，且將污染物集中於較小體積的土壤以便能更進一步處理及處置，所以重力分離(gravity separation)對於去除高比重的重金屬(如鉛)顆粒而言是有效的。土壤清洗技術的成效會因(1)

土壤地質化學特性(soil geochemistry)、(2)金屬污染特性(metal contamination characteristics)、(3)萃取/清洗劑的劑量與化學特性以及(4)清洗條件(washing conditions)等有關，各細項影響參數如表 2.7 所示。當中，土壤地質化學特性會代表重金屬與土壤間之鍵結強弱，當鍵結較弱時則較容易脫附或溶出，使土壤中重金屬濃度降低，亦會使土壤清洗效率提升。金屬污染特性則係與金屬濃度、金屬於土壤中之型態有關，當金屬形態為強鍵結型態(如殘留態)時，其會使土壤清洗成效降低。清洗劑與清洗條件則是在工程需求上可達到最佳化之條件，使整治成本降低並提高重金屬之移除能力，縮短整治期程以符合土壤污染管制標準，恢復土壤利用價值。

由美國環保署所建議之土壤清洗技術操作流程如圖 2.3 所示。首先將所挖掘之污染土壤進行前處理步驟，即將大型雜物及粒徑過大之礫石移除，以免損害清洗設備(一般酸洗設備可接受之固體粒子粒徑大小為 10~50 mm 以下)。接著進行清洗步驟，在適當的土液比下，將污染土壤與清洗劑混合攪拌，經過一定的反應時間，使清洗劑徹底將土壤重金屬溶解萃取出後，靜置一定時間使土壤粒子沉降，再進行固液分離。清洗後之土壤若符合管制標準，則可回填於場址中；含有懸浮細粒的清洗廢液經過適當處理後，所回收之清洗劑可再次運用於清洗步驟中，而殘餘之污泥則壓縮脫水成污泥餅，再送至中間處理場或最終處置場處理。常用於土壤重金屬處理的清洗劑包含界面活性劑、鹽酸、檸檬酸與螯合劑等，當使用界面活性劑時，可增加土壤中有機質的溶解度，間接使鍵結於有機質上之重金屬被移除(Torres et al., 2012; Gusiati 2014; Huguenot et al., 2015)。然而，當使用上述清洗劑處理土壤中重金屬時，會遇到(1)清洗劑本身化學特性對土壤中微生物造成毒性或其本身為生物難分解化合物、(2)清洗劑的酸或鹼的特性對土壤肥力的降低與土壤地力的破壞、(3)清洗劑清洗後的廢液難以清除，易殘留於土壤中形成二次污染、(4)清洗後的金屬-清洗劑錯合物會增加金屬的移動性，使金屬對微生物的毒性增加。上述清洗劑在土壤清洗時的缺點顯示了目前清洗劑所面臨的困境與挑戰，因此，學者們亦想方設法開發新穎且具生物可分解、可保留土壤地力之清洗劑。

表 2.7 影響土壤清洗技術成效之因子

影響參數	影響因子
土壤地質化學特性	土壤質地(soil texture)
	陽離子交換容量(cation exchange capacity, CEC)
	土壤緩衝容量(buffering capacity)
	土壤有機質含量(soil organic matter content)
金屬污染特性	金屬類型(type)
	金屬濃度(concentration)
	金屬餾分(fractionation)
	金屬形態(speciation)
萃取/清洗劑	劑量與化學特性
清洗條件	清洗劑的 pH
	清洗時間
	成功萃取的次數
	水土比例

國內外已有許多以土壤清洗技術處理重金屬污染的案例，南韓首爾附近之鐵礦場土壤受到砷、鋅及鎳污染，Ko 等人曾以單一酸液進行處理，結果顯示以磷酸作為淋洗液的效果優於硫酸及鹽酸，酸洗法主要將大部份的可交換性、鐵/錳鍵結、有機物/硫化物鍵結相之重金屬移除(移除率皆約 70%)，殘留相的重金屬則僅部份被移除(移除率約 30%) (Ko et al., 2005, 2006)。美國賓州費城附近的污染場址：King of Prussia Technical Site，其土壤受到重金屬鉻、銅、鎳污染，經過測試美國環保署於 1993 年開始進行土壤清洗處理，總計處理 19,200 噸的土壤，回收量達到 90%以上，清洗後的土壤金屬濃度皆低於 ROD 書(Record of Decision, ROD)標準(Peters, 1999)。加拿大魁北克省蒙特利爾市有七個場址之土壤受到重金屬、石油、及多環芳香烴化合物污染，於 1996 年 1 月正式進行處理，同年 7 月完成 22,300 噸污染土壤的整治工程，歷時約 7 個月。清洗後合乎法規標準之土壤則回填於合適地點(Mann, 1999)。國內亦有許多成功的土壤淋洗處理重金屬的案例及研究，程淑芬老師團隊應用電場的作用機制結合酸洗方法，探討其對土壤中重金屬去除效率之提昇情形。結果顯示在 0.1 M 的酸洗萃取液濃度之下，不論在原土部份或是經篩選後的小粒徑土壤，處理效率均有約 5%的提升(陳慶煒，2007)。在淋洗液選擇的研究方面，張尊國老師團隊曾探討 EDTA 及 NTA 螯合劑對土壤中鎘金屬的去除，並以 LIM(Langmuir Isotherm Model)及 FIM(Freundlich Isotherm Model)兩種平衡吸附模式進行模擬研究；結果顯示，以 900 ppm NTA 淋洗污染土，去除鎘率為 84%，土壤殘餘鎘量 4.6 ppm，已符合土壤安全標準 (林福泉，1990；杜曉娟，1990)。然而，螯合劑的價格偏高，

在現場上使用較不符合經濟效益，故一般工程界仍多使用稀酸進行淋洗處理受污染之土壤。許多研究以鹽酸、硫酸、檸檬酸、硝酸或混合酸淋洗土壤中重金屬，結果皆顯示有不錯的成效(郭文陽，2000；賴俊成，2002；林建祐，2015)。然而，酸洗法對土壤可能會造成破壞，導致有機質流失以及對土壤肥力造成衝擊。因此，使用中性洗劑進行土壤重金屬淋洗，成為了研究熱點。高志明老師研究團隊近年來提出以乳化油及聚麩胺酸等中性洗劑，進行處理受戴奧辛及重金屬污染之土壤，研究結果顯示，戴奧辛土壤經稀釋 200 倍之乳化油淋洗 60 PVs (pore volumes, PVs)後，OCDD/F 之殘留率分別為 33%及 36%，總 OCDD/F 之殘留率為 34%，若之後再接續生物處理，可使處理效率更為提昇(謝宗恩，2014)。聚麩胺酸具有強大對重金屬之螯合能力，可有效去除土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn 等金屬，且 RB 為生物可分解材料，清洗後無土壤二次污染問題，對地力之回復具有相當之優勢(楊宗翰，2015)。惟淋洗法處理後的土壤，易發生有機質含量或土壤肥力降低、pH 值下降等變化因此，整治後的土壤宜進行地力回復的檢測。

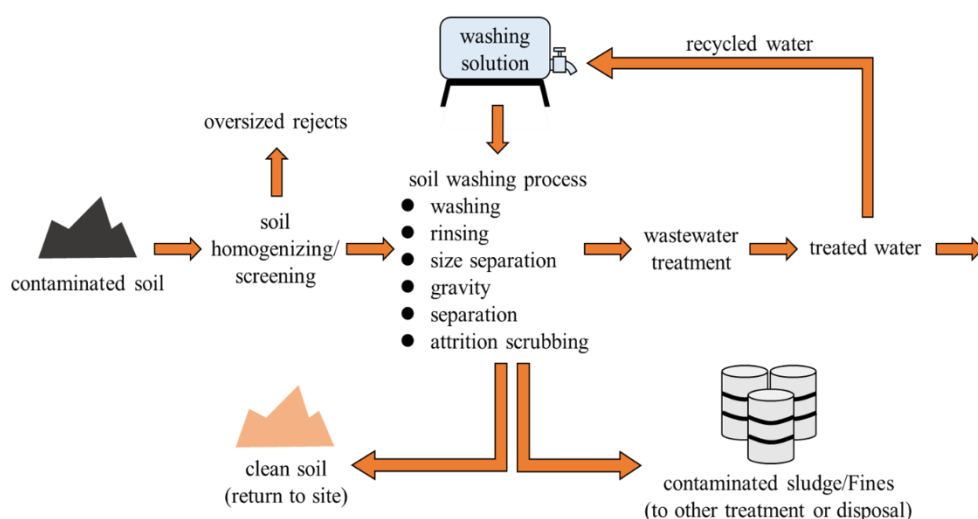


圖 2.3 美國環保署建議之土壤清洗技術操作流程圖片(自 FRTR 網頁重繪：

<http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-19.html>)

2.4.5 地力回復

農地重金屬污染不僅影響作物的生長，亦可能經由吸收，累積至作物的根、莖、葉或果實等部位，隨著食物鏈進入人體，進而對人體的健康造成影響。故重金屬污染的農田必須經過整治始能繼續耕作。經由排客土法、翻轉稀釋法或酸洗法整治後之農地土壤性質會發生有機質含量或土壤肥力降低、pH 值下降等變化。因此，整治後的土壤宜進行地力回復的檢測，若土壤中的有機質及磷、

鉀、鈣等元素過低，則必須進行地力回復工作以恢復土壤生產力。

農地土壤重金屬污染農地整治後之土壤地力回復是依據『土壤及地下水污染整治法』第二十六條及『土壤及地下水污染整治法施行細則』第二十五條規定辦理土地使用復育事宜，訂定農田土壤地力回復改善計畫標準作業程序及施工方法。經過環保主管機關認定土壤污染整治工程完成後之農地需符合地力回復作業之定義及範圍，在實施農地土壤地力回復改善工程後，回復農地地力至基本標準之限度，農地控制場址地力回復之標準如表2.8。

地力回復改善所應用之改良資材，應選擇改良後能持續效果較長、不增加土壤污染量及合乎法規之資材，以能維持至農田地力能達到平衡，同時不能明顯增加土壤之污染物質；以目前含有高量銅、鋅等物質的禽畜糞堆肥為例（黃山內，1992），以施用大量堆肥方法改善土壤地力，但也提高土壤中銅與鋅含量，而可能超過土壤污染管制標準，需要加以防範二次污染之事件發生。重金屬污染土壤可利用種植可累積高濃度重金屬之植物，將重金屬移除（陳尊賢，1992; Joner et al., 2001），其適用於大面積、中低污染濃度土壤，所需之費用極為低廉。翻轉稀釋後土壤中重金屬含量會降低，但是同時可能提高部份蔬菜移除重金屬之量。由於多數植物之生物量低，所需之整治時間極長，且植物有其可忍受之重金屬濃度限制（Nan et al., 2002; 程淑芬等，2003）。田間試驗之結果指出，部份據經濟價值之花卉植物可以累積高濃度重金屬且無產生毒害現象，適合種植於污染區（陳尊賢，1992）。此外添加螯合劑也可增加植生復育之效果，但可能增加地下水污染之風險（程淑芬等，2003）。酸洗法去除土壤中重金屬反應迅速、效果明顯且學理清楚，故近年來經常被利用在處理土壤重金屬污染。一般常利用稀酸如：稀鹽酸加以進行。然而，酸洗法對土壤性質的破壞較其他物理方法大，常見的問題包括對土壤中微生物的影響、土壤有機質的流失、pH值降低及營養鹽類的流失等。土壤酸洗後的pH約為2-3，若要使得土壤能夠耕作，必須施用農用石灰或是堆肥方能使土壤達到再利用之目的。賴鴻裕及陳尊賢等(1997)研究指出，於酸洗過後之土壤中添加堆肥、碳酸鈣或化肥，可以回復土壤之pH值、有機碳含量、Ca/Mg及Na/CEC比。本計畫在研究 γ -PGA對土壤重金屬去除效率的同時，亦擬探討H- γ -PGA對控制場址地力恢復的效果，此效果不但包括土壤物理、土壤化學，且應包括土壤生物性。

表 2.8 農地控制場址地力回復標準

土壤化學性質	單位	水田	旱田	備 註
pH(1:1)		≥5.5	≥6.0	種嗜酸性作物田另訂
犁底層				
(1)土銀法	g/cm ³	>1.45	無需	
(2)山中式硬度穿刺計	mm	> 27	無需	
有機質	%	≥1.0	≥1.5	
有效性磷, Bray No.1	mg/kg	≥10	≥15	
有效性磷, Melich 3	mg/kg	≥20	≥55	
交換性鉀(醋酸鉍pH 7.0)	mg/kg	≥80	≥100	
交換性鈣(醋酸鉍pH 7.0)	mg/kg	不訂	不訂	以石灰調整 pH 為基準
交換性鈣/鎂比值(莫耳比)		2:1-5:1	2:1-5:1	以鈣鎂為基準
交換性鈉飽和度ESP(醋酸鉍pH 7.0)	%	≤10	≤10	
微量元素不訂定標準				石灰用量高者需要注意微量要素管理

註：地力回復標準係參考農業試驗所提供之土壤養分分級表

2.4.6 聚麩胺酸

1.聚麩胺酸基本性質

聚麩胺酸(γ -PGA)利用天然或改質的微生物的生物聚合物作為污水處理絮凝劑已經是一種熱門的研究， γ -PGA (γ -聚麩胺酸)是一種有黏性的物質，是一種特殊的陰離子自然聚合物，是以 α -胺基(α -amino)和 γ -羧基(γ -carboxyl)之間經醯胺鍵結(amide linkage)所構成的同型聚醯胺(HOMO-polyamide) γ -PGA(Li et al, 1991)，PGA 為最早被發現存在於 *Bacillus anthracis* 之細胞壁內(Ivanovics et al)。在日本傳統食品—納豆的黏性物質中亦發現含有大量的 γ -PGA。聚麩胺酸為生物性高分子聚合物，具有保濕性、高黏性、無毒性、金屬螯合性、生物可分解性及生體相容性等特性(Sung et al., 2005; Ho et al., 2006)。聚麩胺酸(γ -PGA)是一種陰離子的水溶性聚合物，它可以透過枯草桿菌產生可食用的生物聚合物。它在實際的應用潛力上五花八門，包含製藥、食品、醫療、水處理等領域(Bajaj et al, 2011)，(γ -PGA)在生產上已經具備一定規模的工業生產能力，因此，已經被提出作為多數不同的工業應用，包含增稠劑、苦味消除劑、冷凍保護劑(Shih and Van, 2001)、持續釋放材料、藥物包覆劑(Li et al., 1998)、生物接著劑(Richard and Margaritis, 2001)、可降解生物纖維、高分子生物絮凝劑、(Shih et al., 2001)及重金屬吸附劑(Bhattacharyya et al., 1998)。

γ -PGA 的分子式為 $(-[-NH-CH(COOH)-(CH_2)_2-CO-])^n-$ ，其結構組成為 α -螺旋和 β -折疊，其分子鏈上具有活性較高的側鏈羧基(-COOH)、胺基(-NH)及羰基(-CO)等多種官能基團。三個官能基的 H^+ 解離常數各為 $pK_\alpha = pK_1 = 2.13 \sim 2.2$ 、 $pK_\gamma = pK_2 = 4.25 \sim 4.32$ 、 $pK_3 = 9.7 \sim 9.95$ ，其各官能基活性依序為 $\alpha-NH_2 > \alpha-COOH > \gamma-COOH$ ，這些官能基團提供聚麩胺酸進行化學或生物反應的活性。其結構如圖 2.4 所示。

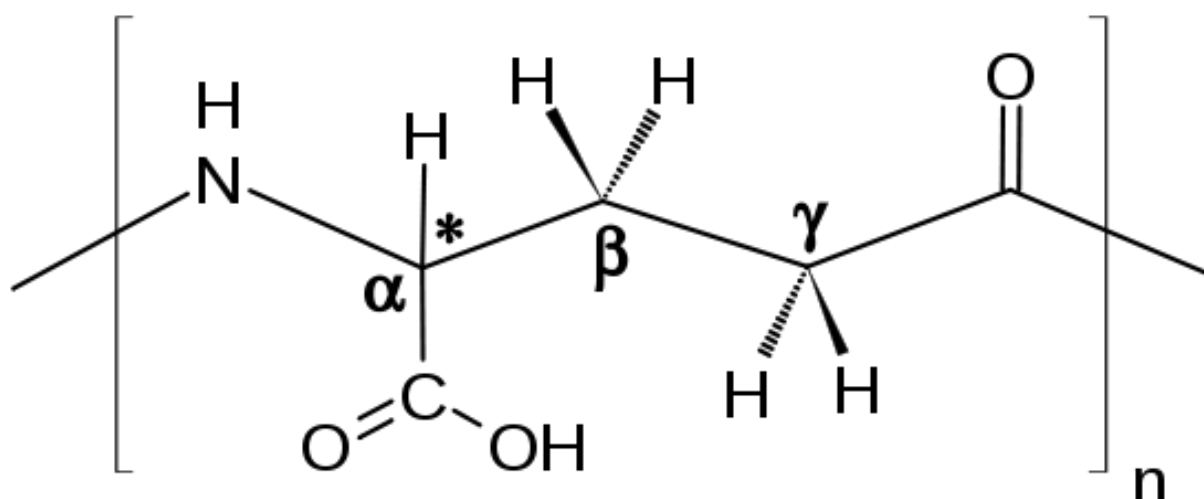


圖 2.4 γ -PGA 結構圖

2. 聚麩胺酸於環境上的應用

重金屬污染廢水來自農業、工業及污水處理等流程中 (Brady et al, 1994). (Chen et al, 1996) (Carvalho et al, 1995) (Jang et al, 1991)。重金屬的生態功能也會影響到經濟學和公共衛生 (Jang et al, 1991). 因此對於消費者和工業來說，環保意識也日益趨增，此外，隨著政府法規日益嚴格排放至環境中的有毒重金屬管制也日益嚴苛，這會導致排放的成本效益更加提高 (Manriquez et al, 1998) (Volesky et al, 1995) (Barba et al, 2001)，再排放入自然水體系統前含有重金屬和放射性核素的廢水需先透過物理和化學方法處理 (Hsien et al, 1995)。 γ -PGA 為一種近期成功開發的全天然的高分子生物可分解材料，其結構特殊且具有多功能特性，具高溶解、安全性、生物降解特性，且為一種有用的生物性材料，用途極為廣泛，適合應用於跨領域工業用途，非常具有經濟價值，可應用於醫學、美妝、食品工業、環境工程、農業，應用於醫學上可作為藥物載體、生物黏合以及組織工程 (Singer, 2005；Li et al., 1998；Otani et al 1999；Hsieh et al., 2005)，應用於化妝品及食品 (Ben-Zur and Goldman, 2007；Sakai et al. 2000；Tanimoto et al.)，應用於環境工程 (Bhattacharyya et al 1998；Mark et al., 2006；

Inbaraj et al 2009 ; Bodnar et al.2008 ; Shih et al., 2001 ; Taniguchi et al., 2005 ; Bajaj and Singhal, 2009c)。表 2.9 為聚麩胺酸於工業上的應用。

表 2.9 聚麩胺酸應用之工業

工業別	產品別	化學與生化功能特性
食品工業	增粘劑/安定劑	改進液體食品之粘性，改進食品質地及口感等
	動物飼料營養助劑	促進鈣吸收與骨質成長，增加蛋殼硬度，改善蛋白及蛋黃品質
	抗凍劑	提昇冷凍食品之抗凍性
健康與保健食品	健康營養助劑	促進鈣吸收,改善骨質疏鬆問題
化妝品工業	保溼劑	改善保養皮膚，減少皺紋
淨水處理/都市用水	吸附重金屬	去除水中重金屬和放射性金屬離子
污水處理工程	生物可分解性絮凝劑	可代替 polyacryamide 或 PAC
醫藥工業	緩釋藥物載體	癌症藥劑或基因療法之生物相容性的載體
農業應用	土壤改良,種子被覆	高吸水/保水功能/促進作物生長
衛生器材製品	尿布,衛生棉	高吸水劑
特種功能性製品	生物晶片,LCD 面板	生物體相容性
其他	生物可分解性塑膠	生物可分解特性
	生物可分解性纖維	

3.聚麩胺酸對金屬之機制

聚麩胺酸為陰離子型高分子聚合物，其結構組成為 α -螺旋和 β -折疊，它的分子鏈上具有活性較高的側鏈羧基(-COOH)、胺基(-NH)及羰基(-CO)等多種官能基團，這些官能基團提供聚麩胺酸進行化學或生物反應的活性。聚麩氨酸可螯合重金屬，對於二價、三價金屬離子 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cr^{2+}) 具有相當良好之整合效果(何氏，2006)。主要為聚麩胺酸之COOH官能基所帶的靜電會與金屬離子相互影響。亦逐步應用在生物膜(biofilim)上來處理水中重金屬。聚麩胺酸為多價陰離子，對二、三價金屬離子(鎂、鈣、鎳、銅、錳、鐵、鉛以及鉻)具有相當好的螯合能力，主要為聚麩胺酸之-COOH官能基的負電作用與金屬陽離子相互影響，所以聚麩胺酸對於吸附土壤、海洋、垃圾以及廢水重金屬有相當大的效果(陳文賢 2007; Siao et al., 2009; Bajaj and Singhal 2011; Kumar and Pal 2015;吳佩玲2015)。在水處理之應用上，因 γ -PGA 為多價陰離子聚合物，其結合

後所形成之鹽類結構如圖2.5 (a)及(b)所示。 γ -PGA是屬於多價陰離子聚合物，結合後會形成鹽類，且多數學者研究顯示，聚麩胺酸鍵結金屬時會受pH的影響 (Stephen Inbaraj et al., 2006; 陳文賢 2007; 林佩君2008; Siao et al., 2009)。

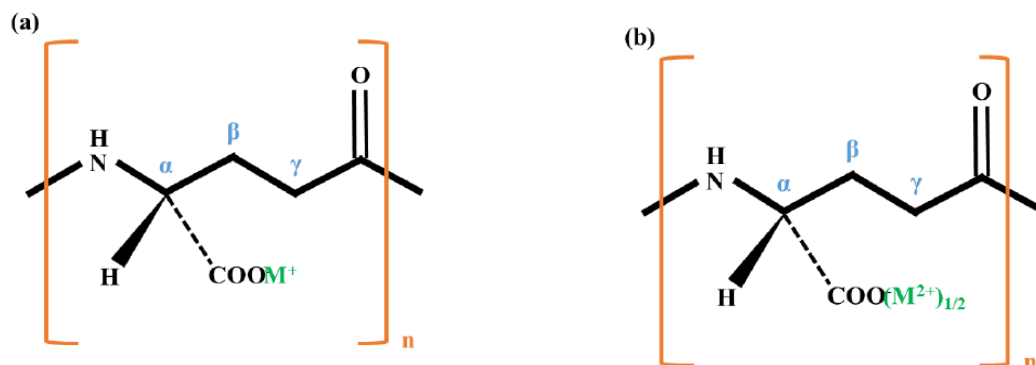


圖 2.5 聚麩胺酸鍵結金屬之機制示意圖(a)鍵結一價金屬；(b)鍵結二價金屬

Inbaraj (2009)利用一種自然生物可分解材料(聚麩胺酸)吸附鹼性染料吸附平衡及吸附動力之研究。實驗結果顯示，無論是輕的或重的金屬離子都會降低PG對汞(II)的鍵結而影響對汞(II)的去除。此外，結果顯示鈣離子比起鈉或鉀等單價離子更顯著地影響PGA的鍵結。而使用鹽酸調節 γ -PGA之pH值至2，可回收98%汞。陳文賢(2007)聚麩胺酸吸附於海砂之研究及應用於汞之清除。研究結果，pH值對PGA吸附于海砂具有影響作用，其中以pH 5時吸附量最多，對汞的吸附相對也最好。PGA於pH 5、0.4% (w.t)有最大吸附量7.0 mg sodium polyglutamate /每克海砂。Siao (2009)以一種聚麩胺酸吸附具有毒性之二價汞(II)。以不同pH、接觸時間、金屬濃度、 γ -PGA劑量等參數進行吸附試驗。試驗結果顯示， γ -PGA對Pb及Cd之最佳鍵結含量在pH 5.5時，各分別為213.58 以及41.85 mg metal/g PGA。Mark (2006)利用聚麩胺酸處理污水中重金屬。Langmuir試驗結果顯示， γ -PGA 對Cu 之吸附含量為77.9 mg/g，且其在25°C、pH 4.0時鍵結常數為32 mg/L (0.5 mM)。Cu²⁺與PGA的吸附與溫度之關係在7 - 40°C間無相關，且當增加離子強度將會減少金屬離子鍵結。Cd²⁺與Zn²⁺會與Cu²⁺競爭PGA的鍵結位置。Chang (2013)將PGA與Fe₃O₄交聯(γ -PGA/Fe₃O₄ MNPs)，並以此進金屬吸附試。試驗結果顯示 γ -PGA/Fe₃O₄ MNPs有較小的粒徑(52.4 nm)與較大的比表面積(88.41 m²g⁻¹)。其對去離子水中的Cr³⁺、Cu²⁺、Pb²⁺之去除皆可達99%，對Ni²⁺的去除則可達77%。吳佩玲(2015)以銅-氨錯離子吸光度探討聚麩胺酸移除水中銅離子之效果，pH值越高越利於吸附，先加入濃氨水產生銅-氨錯離子，讓pH值提高為11.3，吸附效果最佳，且吸附5分鐘可讓反應達平衡狀態。對於256 ppm銅離子溶液，吸附劑質量為0.25 g時吸附率最高75.6%，但吸附量則以0.05g吸附劑的41.73 mg/g最具效率。當固定

吸附劑0.1g時，銅離子濃度越高，吸附劑之吸附量增加但吸附率卻下降。

2.4.7 以 16S rDNA 為基礎之分子生物技術

分子生物利用分析核酸、磷脂、或其他的生物指標(microbial biomarker)來提供何種菌種及其數量能使污染物有效分解。因此，分子生物之監測技術可用以做為評估現地生物分解之方法之一。(Chen et al., 2005)分子生物技術亦可搭配其他方法以使現地生物分解之評估工作更為有效而完善。分子生物之技術在應用時，不但可將人工培養之菌群，或人工培養受限制的菌群偵測出，並且有高的特異性及敏感性。最常使用的偵測標的(target)是 16S rDNA 的基因，因為 16S rDNA 具有高度的保守性(conserved)，在長期演化後形成多樣性(polymorphism)，因此，可做為細菌之演化樹分析與菌種分類。在利用 16SrDNA 基因做為菌種分析之工具時，PCR (polymerase chain reaction)技術與核酸雜交技術，都已利用來發展快速偵測土壤中菌群的方法。然而，土壤內微生物族群之複雜性，使得這些技術都無法在數個反應中完成所有菌群之調查，只能針對數十種菌群分析，而有所疏漏。並且為了做成多種菌群之評估，增加時間與經濟成本。以往傳統的微生物監測，是以菌種培養的方式來進行各菌種的生菌數調查。然而，目前根據許多微生物學家的研究顯示，人類從自然環境中培育成功的細菌種類僅約 1%而已，尚有 99%的細菌無法以現行的培養技術於實驗室中培育成功(Davies, 1999)。而事實上，這眾多的微生物在整個污染處理系統中扮演了極重要的角色。但是隨著分子生物學研究技術的進步，許多應用 DNA 分析物種的技術，例如經由 PCR 的放大環境中的 DNA 然後進行 16S rDNA 的定序比對(O'Donnell and Gorres, 1999; Urakawa et al., 1999)以及 T-RFLP (terminal restriction fragment length polymorphism)分析技術(Dunbar et al., 2000; Marsh et al., 2000)等，已經可以有效的用來分析與評估自然界中微生物的種類並進行分類的工作，甚至那些無法培養的微生物也可以輕易的經由 DNA 的分析加以鑑及分類。而最近更可配合變性梯度明膠電泳法(Denaturing Gradient Gel Electrophoresis, DGGE)，將以 PCR 放大的整體環境微生物 16S rDNA 進行電泳分析與定序，不僅可以做到微生物的個別鑑定與分類，同時更能將之加以定量，使得環境微生物學與污染防治微生物學的研究進入一個嶄新的層次(Gelsomino et al., 1999; Liu et al., 2000; Watanabe et al., 2000)。DGGE 原理係利用尿素與甲醛(formamide)兩種變性劑，依不同比例之添加量使電泳膠片中產生變性梯度，將經由 PCR 大量複製後之 16S rDNA 進行電泳分離。擴增出之 16S rDNA 基因片段大小相同，但其序列組成與排列方式因不同微生物種類而有所相異，所以其於變性梯度電泳中會造成不同微生物之雙股 DNA 產生不同程度之鏈解，在相同的電壓下因鏈解程度

不同，使其於電泳膠體中泳動速度也就不同，藉此即可將不同微生物之 16S rDNA 分離。通常雙股的 DNA 片段(未變性)移動速度較快，部分變性的 DNA 片段則移動速度較慢，依膠體上之出現位置不同，作為分辨菌種之判別依據。我們可利用 16S rDNA 保守的特性，設計一組引子(primer)，夾出一段變異性較高的序列，利用 PCR 原理將此一序列增幅(amplification)，將 PCR 增幅後所得的產物利用 DGGE 鑑別不同序列的能力分析，便可以將不同物種的 16S rDNA 加以分離及定序鑑定。而以 PCR 技術擴大增幅環境中總微生物 16S rDNA，並配合 DGGE 的技術，不但得以將各個不同的微生物 16S rDNA 基因加以分離與定序鑑定，同時也可以將之定量。因此目前許多污染整治的程式與成效，可以做到菌相變化的定性與定量追蹤。不僅在時間上較以往生菌培養方法縮短許多，同時在精確度上也大為提高。更重要的是，許多以往不能培養而被忽略的菌種，也得以被含括到評估的系統中。對於污染整治的程式與改進上，有極大的貢獻。

PCR-DDGE 在整治之應用上，大部分研究主要在於瞭解整治過程中微生物菌相之變化，並鑑定可降解目標污染物之優勢菌種，冀能進而藉由菌相之調整控制，有效達到整治目的(Abed and Grötzschel, 2005; Díaz-Ramírez et al., 2008; Kao et al., 2010; Liu et al., 2011)。本計畫中，我們將利用上述之分子生物技術進行菌相分析，評估以聚麩胺酸清洗法整治受重金屬污染土壤前後之菌相菌種變化。

第三章 研究方法與過程

3.1 研究流程

本計畫於彰化縣彰化市荊桐段 1892-0000 地號進行現地模場試驗，本研究以聚麩胺酸(PGA)為清洗劑，進行土壤重金屬清洗試驗。可分為實驗室批次實驗及現地模場試驗兩部分。實驗室批次實驗於不同清洗劑濃度影響試驗、不同清洗時間影響試驗及不同清洗水土比影響試驗。試驗之結果將有助於後續評估聚麩胺酸對土壤清洗之成效。由批次試驗成果可作為現地模場試驗之操作條件參考。本研究架構如圖 3.1 所示。

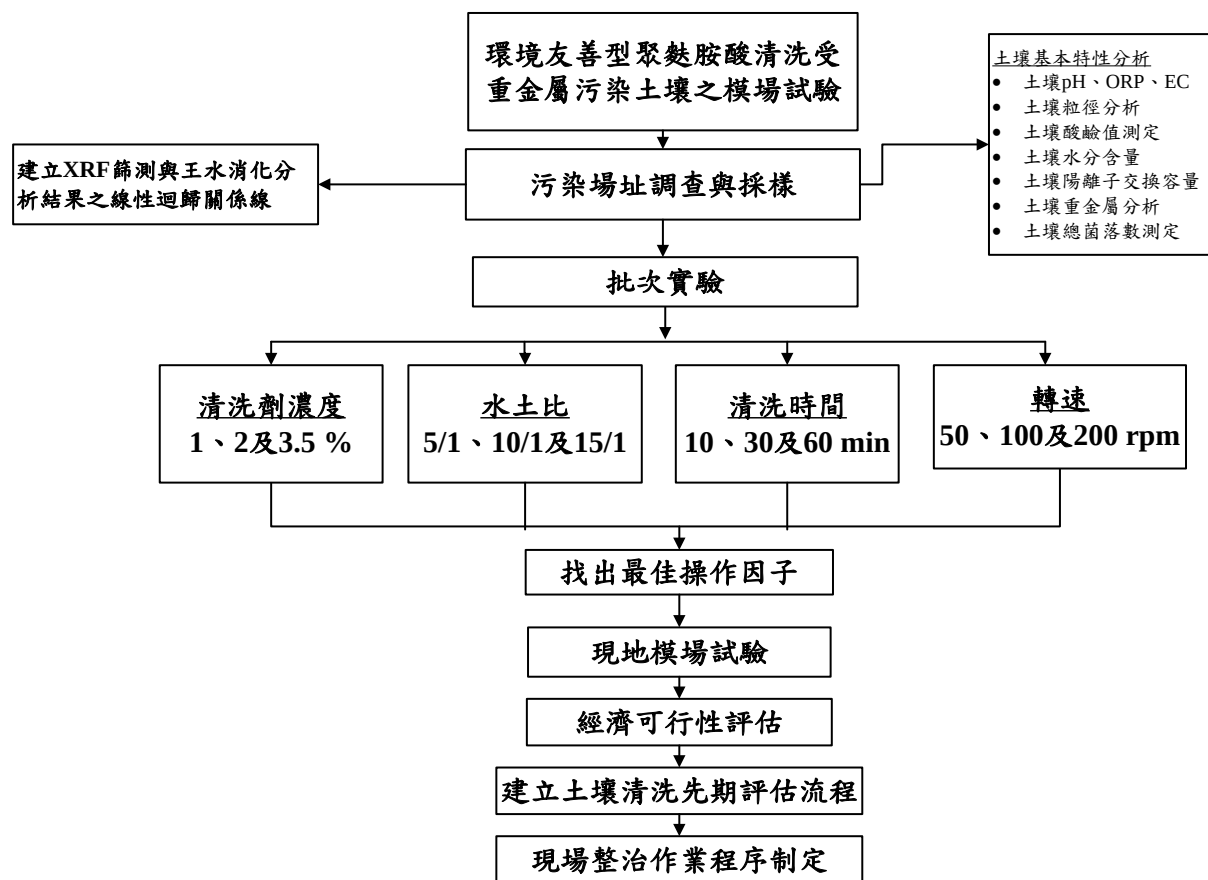


圖 3.1 實驗架構圖

3.2 現地模場試驗區作業流程

本計畫於彰化縣彰化市荊桐段 1892-0000 地號進行現地模場試驗，本場址於彰化縣環境保護局進行「105 年度彰化縣土壤及地下水污染調查及查證計畫」時，發現 1 點位(進水口)中土壤重金屬濃度超過土壤污染管制標準，該場址各種重金屬污染情形如后：銅 1,160 mg/kg，超過食用作物土壤污染管制標準 5.8 倍；鋅 1,310 mg/L，超過食用作物土壤污染管制標準 2.2 倍；鉻 277 mg/L，超過管制標準 1.1 倍；鎳 290 mg/kg，超過管制標準 1.5 倍(調查點位如圖 3.2 所示)。因此，本計畫以銅為土壤清洗之主要目標染物，並同時評估鉻、鉛及鋅之處理成效。過去本團隊曾以批次實驗評估聚麩胺酸對鉻、鎳、銅、鋅等重金屬進行清洗，獲得相當良好之處理成效。H- γ -PGA 在中性條件附近對土壤中不同重金屬之移除效率介於 35-75%。相較於目前常用之清洗劑，H- γ -PGA pH 值約為 6.6，具螯合能力，並可被生物分解，為一相當具環境友善性之清洗劑。然而，不同場址之土壤性質差異甚大，模場試驗執行之前，仍有必要於實驗室進行重金屬去除效率之評估，以確保後續模場試驗之執行成效。因此，本研究將分為實驗室批次實驗及現地模場試驗兩部分，先以實驗室批次實驗取得最佳可行之操作條件，再以該條件進行模場試驗做驗證。模場試驗將於農地進水口處一約 10 m $\times$ 15 m 之區域內，設置桶槽進行土壤清洗(圖 3.3)。



圖 3.2 模場試驗區位置

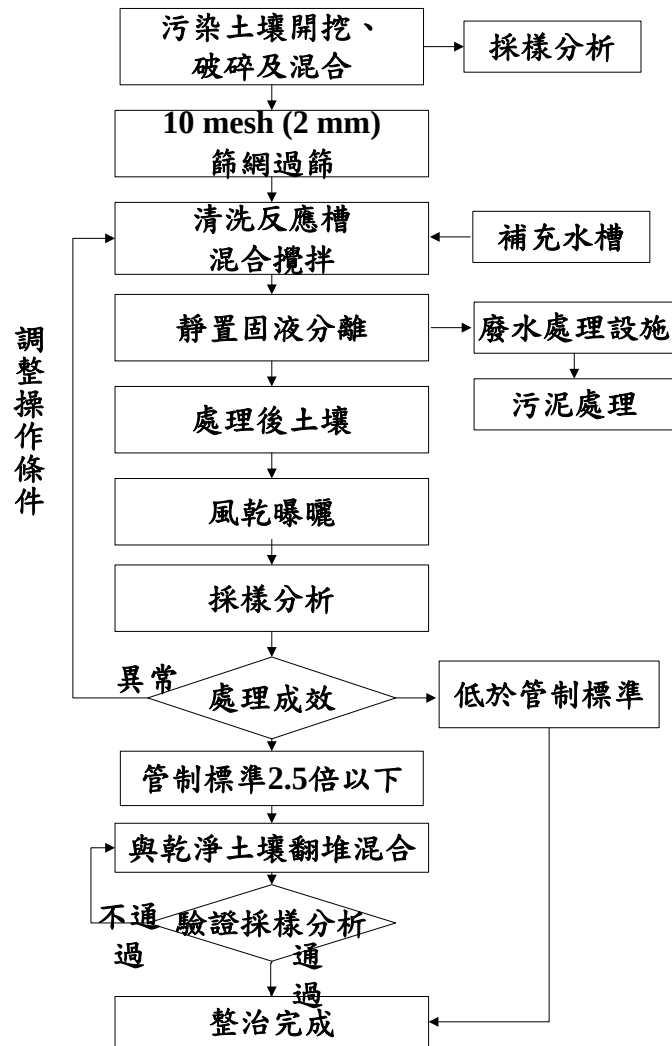


圖 3.3 現地試驗流程

3.3 聚麩胺酸來源與基本特性

本研究以聚麩胺酸為清洗劑進行土壤重金屬清洗試驗。試驗所使用之聚麩胺酸係由味丹公司所提供氫型聚麩胺酸(RB0001，以下簡稱 RB)。聚麩胺酸之 PGA 含量皆為 3.5%；pH 值則各分別為 6.56、分子量為道耳吞(Da)；黏度為 3.6；比重為 1.069；碳含量為 7%；氮含量為 1.5%；磷含量為 0.1%；微量金屬 Cu 含量為 0.40 mg/L 及 Zn 含量為 1.38 mg/L。

3.4 試驗土壤來源與基本特性

3.4.1 試驗土壤採樣

本研究之試驗土壤採至彰化縣彰化市荊桐段 1892-0000 地號採集。該地號

為農地用途，檢測出銅、鋅濃度超過食用作物土壤污染管制標準；鉻、鎳濃度超過管制標準值。彰化縣環境保護局於民國 105 年 6 月 28 日公告該地號列管為控制場址。表 3.1 試驗場址位置與現況。本研究共採集 0–20 cm、20–40 cm、40–60 cm 以及 60–80 cm 不同深度之土壤，以網格佈點方式進行採樣，總共採集 80 點位。採樣後之土壤以夾鏈袋密封保存。圖 3.4 採樣現況照片。

表 3.1 試驗場址位置與現況

場址現況	內容
場址名稱	彰化縣彰化市荊桐段 1892-0000 地號
座標	X : 200144, Y : 2661533
場址種類	農地
場址地址	-
場址地號	彰化市荊桐段 1892-0000 地號
場址面積	3,258 m ²
場址列管狀態	控制場址
土壤污染物	銅、鉻、鋅、鎳
改善整治進度	-



圖 3.4 現場採樣現況

3.4.2 土壤基本性質分析

土壤樣品經充份攪拌混合後經風乾、破碎後，先以 10 mesh，孔徑 2 mm 的篩網除石礫及雜質。陽離子交換容量、土壤粒徑分析及土壤有機質含量等此部份之研究主要先建立試驗土壤特性的資料，提供做為後續研究之基本參考。

3.4.2.1 土壤粒徑分析

1. 本方法係參考 ASTM 土壤粒徑分析法(ASTM D452-91,2002)，進行土壤之粒徑及質地分析；
2. 將標準篩清理乾淨，避免前一次實驗之遺留土壤。
3. 秤取 200 g 試驗土樣，置於 105℃ 烘箱中烘乾至翌日。
4. 自烘箱取出乾土壤，置於乾燥器中冷卻，秤至恆重。
5. 將篩組置搖篩機上震盪約 15 分鐘，以刷子清出各篩中的土，分別秤其質量。
6. 各粒徑依據之重量分佈資料，依據圖 3.5 繪製土壤粒徑分佈曲線。

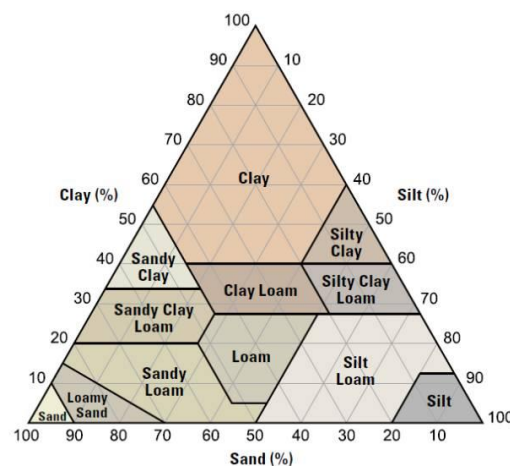


圖 3.5 美國土壤質地三角形圖(ASTM D452-91,2002)

3.4.2.2 質地分析(比重計法)

土壤質地分析實驗採用比重計法，先取 50 g 風乾後的土壤進行砂粒之篩選，再將土壤中的碳酸鹽、可溶性鹽以及有機質去除。將經過前處理後的土壤加入 500 mL 去離子水與 10 mL 磷酸鈉，均勻攪拌後，將懸浮液(包含土壤)倒入 1 L 之量筒，加水至 500 mL，並以攪拌棒上下均勻攪拌，靜置 24 小時後讀取比重計讀數 P_{24h} 。

3.4.2.3 土壤酸鹼值測定

本方法係參考行政院環保署所公佈的土壤中酸鹼值測定方法(NIEA S410.60T)

1. 精稱 10 g 的土壤樣品於 100 mL 的燒杯內，加入 50 mL 的去離子水，並在 30 分鐘內攪拌懸浮液數次。

2. 將混合液靜置約 1 小時，使懸浮的泥土沈澱。
3. 以酸鹼測定儀測定上澄液之 pH 值。

3.4.2.4 土壤氧化還原及導電度值測定

土壤氧化還原及導電度(EC)分析是以水土比 5:1 的方式，秤取 10 g 土壤至燒杯內，並加入 50 mL 的去離子水，均勻攪拌 1 hr 後再以 meter 進行參數量測。

3.4.2.5 土壤含水率

本方法係參考行政院環保署所公佈的土壤水分含量測定方法(NIEA S280.61C)

1. 取乾淨附蓋稱量瓶置於烘箱內，以 105 ± 5 °C 乾燥烘乾 2 小時，移至乾燥器內冷卻至少 45 分鐘，測定密閉稱量瓶的重量(m_0)。再將 10 至 15 g 土壤置入稱量瓶中，加蓋精秤稱量瓶及土壤重(m_1)。
2. 將土壤、稱量瓶及瓶蓋放入 105 °C 烘箱中乾燥，加熱 2 小時後，取出並移入乾燥器內，冷卻至室溫後秤重。
3. 稱量瓶加蓋於乾燥器中冷卻至少 45 分鐘。
4. 取出加蓋稱量瓶，即精秤乾燥後土壤及稱量瓶重量(m_2)。

土壤含水份之計算方法如式

$$\text{水分含量 } W_{H_2O} \left(\frac{m}{m}, \% \right) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \quad (3.x)$$

m_0 ：含蓋稱量瓶空重(g)

m_1 ：含蓋稱量瓶及風乾土重(g)

m_2 ：含蓋稱量瓶及烘乾土重(g)

3.4.2.6 土壤陽離子交換容量分析

土壤 CEC 的測定採用醋酸銨方法(NIEA S202.61C)

1. 配製試劑

- (1) 醋酸銨溶液，1.0 M：溶解 77.1 g 醋酸銨於試劑水中，定量至 1,000 mL。(此

溶液 pH 值應為 7，如有需要可加入 HOAc 調整 pH 值。)

- (2) 醋酸鈉溶液，1 M：溶解 77.1 g 醋酸鈉於試劑水中，定量至 1,000 mL。(此溶液 pH 值應為 8.2，如有需要可加入醋酸或氫氧化鈉溶液調整 pH 值。)
- (3) 滴定指示劑：取 1g 甲基紅及 1 g 溴甲酚綠溶於 250 mL 乙醇中，並儲存於褐色玻璃瓶內。

2.實驗步驟

- (1) 秤取 4 g 風乾之試驗土壤，放置於圓底窄口的離心管中。
- (2) 加入 25 mL 之 1 M 醋酸鈉溶液，用振盪器振盪 5 分鐘後離心，重覆前述步驟三次。
- (3) 加入 25 mL 之 95%乙醇，用振盪器振盪 5 分鐘後離心並丟棄上澄液，重覆前述步驟次。
- (4) 加入 25 mL 之 1 M 醋酸鈉溶液，振盪器振盪 5 分鐘後離心，將上澄液倒入 100 mL 定量瓶中，再重覆前述步驟二次，然後以凱氏氮裝置測定其中之銨氮量。
- (5) 取 25mL 上澄液至於蒸餾管中(另取一之作為空白誦驗)，加入 10mL 之 10N NaOH，置於蒸餾液收集位置上。
- (6) 取依之 100 mL 三角瓶置入 3 mL H_3BO_3 ，加入 3~8 滴指示劑後再加入 15 mL 蒸餾水（此時呈桃紅色），置於爭蒸餾液蒸餾位置上。
- (7) 開始蒸餾直到三角瓶中液體總量達 50 mL 為止。以 0.01 N 之 H_2SO_4 滴定，直到由藍綠色轉變為桃紅色。由下列公式計算陽離子交換容量：

$$CEC (meq/100 g) = \frac{(C \times (A - B))}{W/(1/R)} \times 100$$

C：硫酸滴定溶液之濃度(M)。

A：樣品消耗硫酸滴定溶液之體積(mL)。

B：空白試劑消耗硫酸滴定溶液之體積(mL)。

W：風乾土壤之水分含水量。

R：稱取之土壤重(g)。

3.4.2.7 土壤有機質含量分析

稱取 0.25 g 之土樣，置於 500 mL 三角燒瓶中。以吸管吸取 10 mL 之 1 N 重鉻酸鉀加入其中，搖晃均勻。迅速加入 20 mL 濃硫酸，搖晃均勻後靜置 30 min。另做空白試驗，即三角燒瓶中不加土樣而重覆以上步驟。加入約 200 mL 試劑水(水樣混濁影響辨色時需要過濾)及 10 mL 之 85%磷酸並靜置冷卻。滴入 3~4 滴二苯胺指示劑後，以 0.5 N 之硫酸亞鐵銨溶液滴定之(郭氏，1989)。

滴定過程顏色變化如下:暗褐色→濁藍色→鮮明藍色→深綠色→紅棕色(終點)。(Walkey – Black 濕氧化法(Nelson and Sommers,1982))

$$\text{有機碳含量(g/kg)} = V \times \left[1 - \frac{V_s}{V_b} \right] \times 1.3 \times \frac{12}{4000} \times \frac{1000}{\text{風乾土壤重}}$$

$$\text{有機質\%} = \text{有機碳\%} \times 1.724$$

V：1 N 重鉻酸鉀 10 mL(15 或 20 mL)

V_s ：土壤滴定 0.5 N 硫酸亞鐵銨之體積(mL)

V_b ：空白試驗 0.5 N 硫酸亞鐵銨之體積(mL)

1.3：方法之校正係數

3.4.2.8 土壤中總菌落數測定

本方法是參考行政院環境保護署所公告之總菌落數檢測方法(NIEA E203.55B)。

1. 秤取 1 g 土壤(濕重)。另取土壤測量土壤中之含水率，可換算得土壤乾重。
2. 將上述土壤至滅菌後之 10 mL 稀釋管。
3. 在瓶中加入 10 mL 之無菌水，進行稀釋。
4. 以 vortex 強力震盪，使土樣均勻分布於無菌稀釋水中。
5. 序列稀釋，進行稀釋步驟時，均需要更換無菌吸管尖，每一稀釋度做二重覆。
6. 混和法
7. 48 小時候計算介於 30 至 300 個之組別之菌落數。

3.4.2.9 土壤中重金屬

本方法係參考行政院環保署所公佈的土壤中重金屬檢測方法微波消化法 (NIEA S335.00C 及 NIEA M104.01C)，實驗步驟如下：

1. 秤取 0.5 g 通過 100 mesh 之風乾土樣，精稱至 0.01 g，於消化瓶中，加入 10 mL 濃硝酸使樣品完全分解。
2. 將樣品與酸液置入消化瓶後即予加蓋密封，並移至微波消化裝置中進行加熱。加熱程序為 600 W 80% 10 分鐘內加熱至約 $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 持續 10 分鐘。
3. 微波加熱步驟結束後，取出消化瓶秤重，若內容物重量較消化前減少 10% 以上，則需捨棄重做。
4. 取出消化瓶並移至抽氣櫃，轉鬆瓶蓋使氣體洩出，將溶液倒入 100 mL 量瓶中，以 0.5 M 稀硝酸沖洗反應瓶，並收集於此量瓶中，再以水定量至刻度，加蓋並搖勻。
5. 上澄液經過濾後以感應耦合電漿原子發射光譜儀量測土壤中重金屬濃度 (NIEA M104.01C, 2003)。

重金屬離子分析以感應耦合電漿光譜儀 (Inductively Coupled Plasma Optima Optical Emission Spectrometer JY2000-2, ICP) 進行分析，儀器主要可分為四部分：(1)樣品導入系統，(2)電漿產生器，(3)訊號處理系統，(4)電腦系統。利用感應耦合電漿的高溫激發原子達到激發態，當原子由激發態落回基態時即以光子形式放出能量。不同的元素具有不同的特性光譜，據此可進行定性分析；針對特定波長，在線性範圍內光強度正比於原子濃度，據此可進行定量分析。樣品取樣後，添加硝酸讓水樣維持於 $\text{pH} < 2$ 保存(7 天)。分析樣品利用 0.22 μm 過濾飛碟，以 ICP 分析樣品中元素含量。

以 ICP 等級標準品配置檢量線，濃度分別配置 0、2、4、6、8、10 mg/L；線性關係需達到 0.995 以上每個樣品皆分析三次並算其標準偏差，樣品間皆用 5 %硝酸洗過，減少記憶效應。

3.4.2.10 土壤中鉀、鈣、鎂、鈉之測定方法

本方法係參考土壤分析實驗手冊醋酸銨方法。取試驗土樣 4 g 置於離心管中，再離心管中加入 25 mL 之 1 M 醋酸銨溶液，再以往復式震盪器震盪 5 分鐘後離心，將上澄液移入 100 mL 定量瓶中，然後重複此步驟二次，且將上澄液全部收集於定量瓶中，並於定量至標線。將溶液經由過濾後，再以感應耦合電漿

光譜儀(ICP)進行分析。

3.4.2.11 土壤中有有效磷

稱取 2 g 之土樣置於離心管中，並加入 20 mL 之萃取劑(0.03 N NH_4F + 0.025 N HCl)。再將離心管置於往復式震盪器內震盪 10 分鐘後離心，取上澄液予以過濾後再以鉬藍法(NIEA W427.53B)測其萃取溶液中之磷濃度。

鉬藍法測定磷含量方法及步驟為取上述經萃取後之澄清液 2 mL (可視樣品中之磷含量調整量)置於 50 mL 定量瓶中，加試劑水 35 mL 後再加入 8 mL 呈色劑，混勻後定至 50 mL；靜置 10 分鐘後，取部分溶液置於分光光度計石英管中，並盡快以分光光度計(840 nm)測其吸光度。由下列公式計算土壤中磷之含量：

$$\text{磷含量}(\text{mg/kg}) = \frac{C \times V_d \times (V_d/V_c) \times D \times 1000}{W}$$

C:樣品溶液中之磷濃度(mg/L)

V_d :上機檢測液之體積(L)

V_t :消化液或萃取液之總量(mL)

V_c :取用於分析之萃取液之體積(mL)

D:稀釋倍數(若無稀釋則免)

W:取用試驗土之重量(g)

3.4.2.12 土壤中有有效態氮

取 5 g 土壤置於離心管中，並加入 25 mL 之 2 M KCl ，在於復式震盪器上震盪 1 小時後取出離心，將上澄液移入 50 mL 定量瓶中，再以 10 mL 去離子水洗滌離心管，離心後將上澄液併入定量瓶中，重覆此步驟一次，且將上澄液全部收集於定量瓶中，並於定量至標線。取此萃取液 25 mL 置於蒸餾管中並加入 0.2 g MgO ，然後將蒸餾管固定於蒸餾裝置上。另取 100 mL 三角瓶，加入 3 mL 之 H_3BO_3 及 5 滴指示劑於瓶中，再加入 15 mL 去離子水(溶液呈現桃紅色)；再將蒸餾管固定於自動蒸餾裝置上，蒸餾溶液收集至 50 mL，此時瓶中溶液會由桃紅色轉變為藍綠色。再以 0.005 N H_2SO_4 滴定，瓶中溶液由藍綠色轉變為桃紅色為止。由下列公式計算土壤有效態氮(NH_4^+)之含量：

$$\text{有效態氮量}(\%) = \frac{(S-B) \times N \times 14 \times 10^{-3}}{W} \times 100$$

N:硫酸滴定液之濃度

S:樣品試驗消耗硫酸滴定液之體積(mL)

B:空白試驗消耗硫酸滴定液之體積(mL)

W:烘乾土重(g)

3.5 批次實驗

本團隊前期實驗，以 200 mM H- γ -PGA、水土比 20：1、清洗時間 60 分鐘之最佳條件，清洗受鉻、鎳、銅、鋅污染土壤。考量水土比 20：1 於現場施作時需較大之用水量，本研究批次實驗將提高 H- γ -PGA 濃度，降低水土比，期能在較少用水量下有效處理土壤中重金屬。本步驟將探討 H- γ -PGA 濃度、清洗時間、清洗水土比、清洗轉速及對污染物去除效率之影響。批次實驗使用土壤為 50 克，以瓶杯試驗裝置進行(如圖 3.7)，實驗以田口試驗設計進行，實驗因子與水準如表 3.2 所示，實驗組別如圖 3.6 所示。本步驟評估之重點包括：

1. 評估不同基本控制條件(濃度、時間、水土比、轉速)對重金屬去除效率之影響；
2. 評估影響重金屬去除效率之主要因子；
3. 評估以低水土比去除重金屬之可行性。

表 3.2 批次實驗設計參數

組別	萃取劑	控制因子	控制條件	污染物
1	H- γ -PGA	濃度(%)	1,2,3,5	Cr,Ni,Cu,Zn
2		時間(min)	10,30,60	
3		水/土比	5/1,10/1,15/1	
4		轉速(rpm)	50,100,200	

Experiment Number	Column			
	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

圖 3.6 田口試驗設計直交表

土壤清洗結束後，以靜置重力沈澱法進行固液分離，分析上層液及土壤中之重金屬(土壤含 XRF 及王水消化分析)，並測量 pH 及比電導度。此外，我們將依實驗結果選取代表性組別，做更詳細之分析，以瞭解清洗前後土壤性質及土壤肥力之變化。

土壤分析項目包含：pH、含水率、重金屬型態、有機質、比電導度、CEC、氮、磷、鐵、鈣、鎂、鉀等；上層液分析項目包含：pH、TOC、COD、比電導度、氮、磷、鐵、鈣、鎂、鉀、鈉等。另分析土壤清洗前後之總生菌數及菌相。



圖 3.7 瓶杯試驗示意圖

步驟四重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化及微生物族群影響評估

依步驟三之分析結果，計算上層液及土壤中重金屬之質量平衡，並評估清洗前後土壤性質之變化，評估項目包括：pH、CEC、有機質、重金屬型態、土壤肥力、總生菌數、土壤菌相等。

步驟五建立 XRF 篩測與王水消化分析結果之線性迴歸關係線

建立 XRF 及 ICP 分析結果之迴歸線，期能提供後續現地試驗 XRF 篩測之參考。

3.6 重金屬型態分析

本研究參考 Tessier (1979)提出的重金屬連續萃取流程，並且將殘留態萃取方法改以環檢所公告之土壤重金屬檢測方法-王水消化法(NIEA S321.63B)取代之，試驗為以各種不同化學藥劑將不同結合型態之重金屬萃取出，並換算各種

金屬之含量後，分析元素包括 Cr、Ni、Cu 及 Zn，實驗步驟如下(Tessier et al., 1979)：

- (1) 水溶態(F1):取 1 g 土壤置於離心管內，加入 8 mL 之去離子水，於室溫下震盪 1 小時後離心並過濾，並將上澄液之 pH 值以 HNO_3 調整至小於 2 後，置於冰箱保存；
- (2) 可交換態(F2)：於含第一步驟殘留物之離心管內加入 8 mL 之 1 M MgCl_2 ，於室溫下振盪 1 hr 後離心固液分離，並將上澄液之 pH 值以 HNO_3 調整至小於 2 後，置於冰箱保存；
- (3) 碳酸鹽鍵結態(F3):於含第二步驟殘留物之離心管內加入 8 mL 之 1 M NaOAc ，混合均勻後，於室溫下振盪 6 hr 後離心固液分離，並將上澄液之 pH 值以 HNO_3 調整至小於 2 後，置於冰箱保存；
- (4) 鐵錳氧化物鍵結態(F4)：於含第三步驟殘留物之離心管內加入 20 mL 之 0.04 $\text{NNH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ，置於 96°C 水浴槽中加熱 6 hr，並偶爾搖勻之，之後離心固液分離，並將上澄液之 pH 值以 HNO_3 調整至小於 2 後，置於冰箱保存；
- (5) 有機物鍵結態(F5)：於含第四步驟殘留物之離心管內加入 3 mL 之 0.02 M HNO_3 和 5 mL 30%之 H_2O_2 ，並將離心管置於 85°C 水浴槽中加熱 2 hr，並偶爾搖勻之，之後再加入 3 mL 30%之 H_2O_2 ，並以 85°C 水浴中加熱 3 hr，偶爾搖勻之，冷卻後加入 5 mL 3.2 M 之 NH_4OAc ，並將樣品稀釋至 20 mL，連續振盪 20 min，連續振盪 30 min，離心固液分離後置於冰箱保存；
- (6) 殘留態(F6)：第五步驟殘留物進行王水消化，最後離心固液分離後，置於冰箱保存；
- (7) 以 ICP 分析上澄液重金屬濃度。

3.7 分子生物技術

於批次實驗及現地模場試驗，首先將採以聚麩胺酸清洗土壤前，測定場址土壤菌量及菌相；再於聚夫胺酸清洗後之土壤，比對場址土壤菌量及菌相變化。使用 GMclean Soil Genomic DNA Kit，使用從 0.25 g 土壤中萃取 DNA，萃取後定量 dsDNA 使用 Quant-iT 檢測試劑盒，高靈敏度(Invitrogen, Eugene, USA)。定量 Quant-iT 檢測試劑盒使用先進的螢光團(Alexa Fluor 488 dye)與 dsDNA 結合後會產生螢光，螢光強度就是樣品中 dsDNA 量。該法是具高度鑑別性的，對常見干擾物：如鹽、溶劑、介面活性劑、或蛋白質的影響是不明顯的（通常小於 10 %的干擾）。利用總 dsDNA 定量以及 16S rDNA 分析技術，持續觀察瞭解現地土壤中之優勢菌種，並瞭解聚麩胺酸洗清對現地微生物之影響。

3.8 現地模場試驗

本試驗將依實驗室批次試驗結果，找出最佳操作條件，進行現地模場試驗。本步驟預計選取最佳可行之條件進行清洗，為節省未來整治之用水量並降低廢水排放，本步驟亦將評估低水土比及洗劑重複使用之可行性。

現地試驗進行時，將於現場設置混凝土攪拌機，將土壤與清洗劑倒入之桶槽內混拌，清洗固定之時間後，進行固液分離。處理後土壤鋪於帆布上曝曬風乾後，暫存於現場並覆蓋，上層液則回收至國立暨南國際大學污水處理廠進行處理。廢水處理之污泥風乾曝曬後先暫存於現場並覆蓋，再由國立暨南國際大學委託之清除處理機構進行清運處理。現地試驗流程圖如圖 3.3 所示。

本步驟評估之重點包括：

1. 確認批次實驗最佳可行條件於模場規模之成效；
2. 評估低水土比於現場應用之可行性；
3. 評估洗劑重複使用之可行性。

第一組試驗將以最佳可行條件進行土壤清洗，依批次實驗結果，選取最佳可行條件應用於現地試驗，評估聚麩胺酸對土壤重金屬之清洗效率。

第二組試驗將以同一洗劑清洗多批土壤，以評估洗劑重複使用之清洗效率。本步驟將特別留意洗劑中 TOC 濃度變化及重金屬濃度累積與清洗效率間之相關性。

第三組試驗將以低水土比進行土壤清洗，依批次實驗結果，選取水土比低、清洗效率較佳(或可接受)之操作條件，進行土壤清洗。若清洗效率未符合預期，則考慮以提高洗劑濃度或增加清洗次數提升重金屬去除效率。

3.9 本計畫工作執行進度

本計畫之執行時間為自 2017 年 1 月 9 日起至 11 月 30 日止，截至目前為止，實際工作進度符合預期進度(如表 3.3-3.4)。

表 3.3 本計畫各項執行進度甘梯圖

年月 工作項目	1	2	3※	4	5※	6	7	8	9	10※	11	備註
相關文獻、資料收集與彙整												
污染場址調查與採樣												
以批次實驗評估聚麩胺酸對土壤重金屬之去除效率												
重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化及微生物族群影響評估(批次實驗)												
建立 XRF 篩測與王水消化分析結果之線性迴歸關係線												
現地模場試驗												
重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化及微生物族群影響評估(現地模場)												
經濟可行性評估												
建立土壤清洗先期評估流程												
現場整治作業程序制定												
期中、期末報告撰寫												
工作進度估計百分比 (累 積 數)	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	85%	95%	100%	
預定查核點	期中		1. 相關文獻、資料收集與彙整。 2. 完成污染場址調查與採樣。 3. 完成批次實驗評估聚麩胺酸對土壤重金屬之去除效率。 4. 完成批次實驗之重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化及微生物族群影響評估。 5. 完成建立 XRF 篩測與王水消化分析結果之線性迴歸關係線 6. 依批次實驗結果，找出最佳操作條件後。實際應運現地模場試驗前期整治； 7. 第 5 個月，提出期中報告。									
	期末		1. 相關文獻、資料收集與彙整。 2. 完成現地模場試驗，亦完成重金屬質量平衡、清洗後土壤性質、土壤肥力變化及微生物族群影響評估。 3. 完成經濟可行性評估；建立土壤清洗先期評估流程。 4. 完成現地整治作業程序制定。 5. 完成期末報告撰寫。									
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。「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。												

表 3.4 實際預定進度及查核點說明

契約書之預定進度累積百分率(%)		50%			實際執行進度 (%)	50%	
工作內容項目	實際執行情形	差異分析 (打 v)			落後原因	困難檢討及對策	預計改善完成日期
		符合	落後	超前			
1.相關文獻、資料收集與彙整。	1.相關文獻、資料收集與彙整。	√					
2.完成污染場址調查與採樣。	2.完成污染場址調查與採樣。	√					
3.完成批次實驗評估聚麩胺酸對土壤重金屬之去除效率。	3.完成批次實驗評估聚麩胺酸對土壤重金屬之去除效率。	√					
4.完成批次實驗之重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化及微生物族群影響評估。	4.完成批次實驗之重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化及微生物族群影響評估。	√					
5.完成建立 XRF 篩測與王水消化分析結果之線性迴歸關係線。	5.完成建立 XRF 篩測與王水消化分析結果之線性迴歸關係線。	√					
6.依批次實驗結果，找出最佳操作條件後。實際應運現地模場試驗前期整治。	6.依批次實驗結果，找出最佳操作條件後。實際應運現地模場試驗前期整治。	√					
7.經濟可行性評估。	7.經濟可行性評估。	√					
8.建立土壤清洗先期評估流程	8.建立土壤清洗先期評估流程	√					
9.現場整治作業程序制定	9.現場整治作業程序制定	√					
10. 報告撰寫	10. 報告撰寫	√					
查核點		預定完成時間					
第一次查核點 (工作進度報告)		106 年 3 月					
第二次查核點 (期中報告)		106 年 5 月					
第三次查核點 (工作進度報告)		106 年 9 月					
第四次查核點 (期末報告)		106 年 10 月					

第四章 結果與討論

4.1 細密調查規畫

本計畫於彰化縣彰化市荊桐段 1892-0000 地號進行現地模場試驗，此模場於 105 年 6 月 28 日被列為控制場址。此模場之土壤被檢測出銅 1,160 mg/kg，超過食用作物土壤污染管制標準 5.8 倍；鋅 1,310 mg/L，超過食用作物土壤污染管制標準 2.2 倍；鉻 277 mg/L，超過管制標準 1.1 倍；鎳 290 mg/kg，超過管制標準 1.5 倍。本團隊於 106 年 2 月 10 日至現地模場試驗區(如圖 4.1)，針對土壤進行細密調查採樣分析。調查區域涵蓋本場址全部區域進行細密佈點調查，共設置 20 個土壤採樣點進行細密調查分析。圖 4.2 為本團隊執行調查作業之佈設採樣點。茲將土壤採樣點佈設、採樣方法、分析項目及分析方法整理如下。



圖 4.1 模場試驗區(採樣)

4.1.1 網格大小及深度

細密調查網格為 15 m × 15 m，佈點點位(如圖 4.2)，佈設之 80 個土壤採樣點，每一個採樣點均有 4 個採樣深度，分別為 0 - 20 cm、20 - 40 cm、40 - 60 cm 及 60 - 80 cm 四個深度。土壤採樣點中依現場狀況採取 80 個土壤樣品先以 XRF

做現場重金屬含量篩測，然後，再以篩測結果取 5 個代表性樣品進行重金屬全量分析。

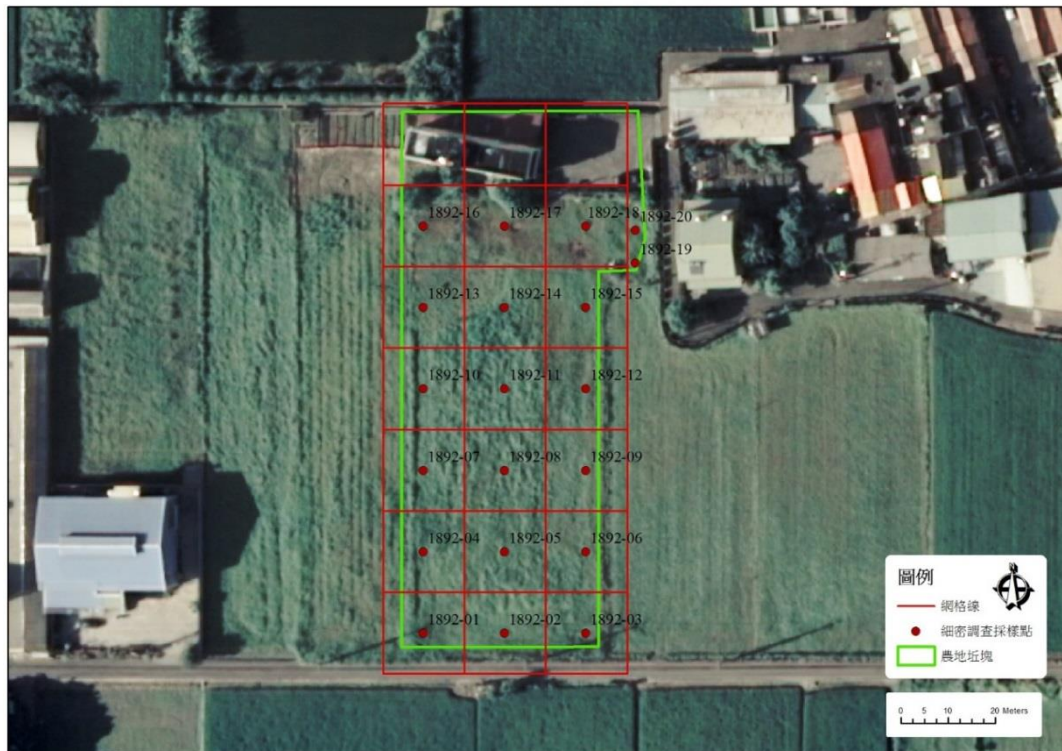


圖 4.2 細密調查佈點規劃

4.1.2 全量分析與 XRF 快篩結果

依上述細密調查佈點位置，進行土壤採樣分析。本團隊將以 XRF 篩檢及土壤重金屬分析，選取出金屬濃度最高之位置。而進行批次實驗之試驗土及現地模場試驗整治區域為優先整治之位置。茲將土壤重金屬 XRF 篩除及 ICP 重金屬分析結果彙整理如下。

(1) 土壤重金屬 XRF 篩檢

本場址共計進行 80 個土壤樣品(0 - 20 cm、20 - 40 cm、40 - 60 cm 及 60 - 80 cm) XRF 篩測，土壤重金屬 XRF 快篩結果如表 4.1 ~ 表 4.4。

採樣點 1892-12 (0-20 cm 及 20 - 40 cm)分別檢測出之銅及鋅濃度分別為 205 及 148 mg/kg；381 及 299 mg/kg，分別超過一般管制標準 1.7 倍及 1.2 倍；1.5 倍及 1.2 倍；於(0 - 20 cm)檢測出之銅濃度 205 mg/kg，超過食用作物土壤污染管制標準 1.0 倍。

採樣點 1892-13 (40 - 60 cm 及 60 -80 cm)檢測出之銅濃度皆為 5 mg/kg，

超過一般管制標準 2.5 倍。

採樣點 1892-14 (20 - 40 cm)檢測出之鋅濃度為 337 mg/kg，超過一般管制標準 1.3 倍。

採樣點 1892-15 (0-20 cm 及 20 - 40 cm)分別檢測出銅及鋅濃度分別為 393 及 349 mg/kg；581 及 539 mg/kg，分別超過一般管制標準 3.3 倍及 2.9 倍；1.94 倍及 1.80 倍。於 0-20 cm 及 20 - 40 cm 檢測出銅濃度已超過食用作物土壤污染管制標準 1.51 倍及 2.07 倍。

採樣點 1892-17 (0-20 cm、20 - 40 cm 及 40 - 60 cm)分別檢測出汞及銅濃度為 4、5 及 4 mg/kg；399、304 及 132 mg/kg，超過一般管制標準 3.25 倍、2.53 倍及 1.1 倍。1892-17 於 0 - 20 cm 及 20 - 40 cm 檢測出之鋅濃度分別為 603 及 491 mg/kg，分別超過一般管制標準 2.01 倍及 1.64 倍，於 0 - 20 cm 之鋅濃度已超過食用作物土壤污染管制標準 1.0 倍。

採樣點 1892-18 (0 - 20 cm、20 - 40 cm 及 40 - 60 cm)分別檢測出銅及鋅之濃度為 657、655 及 219 mg/kg；881、862 及 321 mg/kg，分別超過一般管制標準 5.5 倍、5.46 倍及 1.83 mg/kg；2.94 倍、2.87 倍及 1.07 倍，於 0-20 cm 及 20-40 cm 之銅及鋅濃度已超過食用作物土壤污染管制標準 1.47 倍及 1.44 倍，0-20 cm 及 20-40 cm 檢測出之鉻濃度分別為 210、220 mg/kg，分別超過一般管制標準 1.2 倍及 1.26 倍。

採樣點 1892-19 (0-20 cm、20 - 40 cm、40 - 60 cm 及 60 -80 cm)檢測出之銅濃度分別為 784、651 及 183 mg/kg，分別超過一般管制標準 6.53 倍、5.43 倍及 1.53 倍。於 0-20 cm 及 20-40 cm 之深度分別檢測出鉻及鋅濃度為 240 及 223 mg/kg；1050 及 884 mg/kg，分別超過一般管制標準 1.4 倍及 1.27 倍；3.5 倍及 2.95 倍。0-20 cm 及 20-40 cm 之深度檢測出之銅濃度已超過食用作物土壤污染管制標準 1.75 倍及 1.47 倍。

採樣點 1892-20 (0-20 cm、20 - 40 cm、40 - 60 cm 及 60 -80 cm)檢測出之汞濃度分別為 5、5、6 及 5 mg/kg，分別超過一般管制標準 2.5 倍、2.5 倍、3 倍及 2.5 倍，亦超過食用作物土壤污染管制標準 1 倍、1 倍、1.2 倍及 1 倍。於 0 - 20 cm 及 20 - 40 cm 分別檢測出銅、鉻及鋅濃度為 740、464 mg/kg；256、190 mg/kg；1020、653 mg/kg，分別超過一般管制標準 6.17 倍及 3.87 倍；1.46 倍及 1.09 倍；3.4 倍及 2.18 倍；其 0-20 cm 及 20-40 cm 之銅及鋅濃度已超過食用作物土壤污染管制標準 2.85 倍及 1.78 倍；1.7 倍及 1.09 倍。

依 XRF 篩出由低至高不同污染濃度之點位，進行土壤重金屬王水消化分析。本試驗選取 1892-01-20、1892-11-20、1892-17-20、1892-17-20 及 1892-19-20 五個點，進行土壤重金屬全量分析。

(2) 土壤重金屬分析

本場址土壤重金屬實驗室分析，主要以快篩結果為依據，選取適當之樣品，共進行 5 個樣品分析，分析樣品土壤之點位為，土壤中 Cr, Ni, Cu, Zn 含量超過管制標準，檢測分析結果如表 4.5。本研究以細密調查 XRF 篩檢出土壤金屬污染最高之位置，選取 1892-01、1892-11、1892-17-19 之土樣進行 ICP 全量分析。

採樣點 1892-01 (0-20 cm) 檢測出之銅、鉻、鋅、鎳濃度分別為 53.7、44.9、173 及 47.2 mg/kg 符合一般管制標準及食用作物土壤污染管制標準。

採樣點 1892-11 (0-20 cm) 檢測出之銅及鋅濃度分別為 147 及 316 mg/kg，分別超過一般管制標準 1.23 倍及 1.22 倍。

採樣點 1892-17 (0-20 cm) 檢測出之銅及鋅濃度分別為 439 及 661 mg/kg，分別超過一般管制標準 2.20 倍及 1.10 倍，亦超過監測標準 3.66 及 2.54 倍，於 0-20 cm 檢測出之鎳濃度為 140 mg/kg，鎳濃度超過監測標準值 1.08 倍。

採樣點 1892-18 (0-20 cm) 檢測出之銅及鋅濃度分別為 804 及 984 mg/kg，分別超過一般管制標準 4.02 及 1.64 倍，亦超過監測標準 6.7 及 3.78 倍。於 0-20 cm 分別檢測出鉻及鎳濃度為 228 及 197 mg/kg，分別超過監測值 1.30 及 1.52 倍。

採樣點 1892-19 (0-20 cm) 分別檢測出之銅、鉻、鋅及鎳濃度為 915、263、1130 及 230 mg/kg，分別超過一般管制標準 4.58、1.05、1.88 及 1.55 倍，也超過監測標準值 7.63、1.50、4.35 及 1.77 倍。

由以上土壤重金屬 ICP 全量分析結果，可從本場址選出土壤中重金屬濃度最高之位置(1892-19)。批次實驗試用之土壤採取 1892-19 位置，進行聚麩胺酸清洗土壤中之重金屬濃度去除效率。

表 4.1 現地模場試驗土壤重金屬 XRF 篩檢結果(深度為 0 ~ 20 cm)

樣品名稱	採樣深度	x	y	Hg	As	Cu	Cr	Cd	Pb	Zn	Ni
1892-01-20	(0~0.20m)	200106	2661464	4	8	47	85	<2	30	169	33
1892-02-20	(0~0.20m)	200121	2661464	4	8	51	74	<2	28	179	39
1892-03-20	(0~0.20m)	200136	2661464	5	11	49	75	4	25	186	48
1892-04-20	(0~0.20m)	200106	2661479	4	7	44	71	<2	31	171	33
1892-05-20	(0~0.20m)	200121	2661479	4	10	56	86	<2	34	209	50
1892-06-20	(0~0.20m)	200136	2661479	4	12	52	79	<2	29	184	34
1892-07-20	(0~0.20m)	200106	2661494	4	11	38	65	<2	23	151	35
1892-08-20	(0~0.20m)	200121	2661494	7	11	66	98	4	35	239	70
1892-09-20	(0~0.20m)	200136	2661494	4	11	65	88	<2	29	194	45
1892-10-20	(0~0.20m)	200106	2661509	6	10	59	78	<2	26	187	48
1892-11-20	(0~0.20m)	200121	2661509	4	12	138	108	<2	31	306	80
1892-12-20	(0~0.20m)	200136	2661509	4	12	205	118	<2	34	381	86
1892-13-20	(0~0.20m)	200106	2661524	4	11	96	87	<2	28	243	66
1892-14-20	(0~0.20m)	200121	2661524	<1	13	273	137	<2	35	455	95
1892-15-20	(0~0.20m)	200136	2661524	6	11	393	161	<2	38	581	118
1892-16-20	(0~0.20m)	200106	2661539	6	9	119	100	<2	31	263	67
1892-17-20	(0~0.20m)	200121	2661539	4	8	399	162	4	42	603	121
1892-18-20	(0~0.20m)	200136	2661539	<1	8	657	210	<2	46	881	166
1892-19-20	(0~0.20m)	200145	2661532	7	12	784	240	<2	48	1050	190
1892-20-20	(0~0.20m)	200145	2661538	5	13	740	256	<2	44	1020	195

表 4.2 現地模場試驗土壤重金屬 XRF 篩檢結果(深度為 20 ~ 40 cm)

樣品名稱	採樣深度	x	y	Hg	As	Cu	Cr	Cd	Pb	Zn	Ni
1892-01-40	(0.20~0.40m)	200106	2661464	<1	8	35	74	<2	27	129	22
1892-02-40	(0.20~0.40m)	200121	2661464	8	12	39	75	<2	27	157	41
1892-03-40	(0.20~0.40m)	200136	2661464	<1	8	28	55	<2	17	117	14
1892-04-40	(0.20~0.40m)	200106	2661479	6	10	32	73	<2	26	138	43
1892-05-40	(0.20~0.40m)	200121	2661479	5	11	39	73	<2	27	152	48
1892-06-40	(0.20~0.40m)	200136	2661479	4	8	35	70	<2	27	153	37
1892-07-40	(0.20~0.40m)	200106	2661494	6	12	39	78	<2	27	143	43
1892-08-40	(0.20~0.40m)	200121	2661494	4	12	47	84	<2	26	171	40
1892-09-40	(0.20~0.40m)	200136	2661494	5	12	44	80	<2	29	163	45
1892-10-40	(0.20~0.40m)	200106	2661509	4	8	47	73	<2	28	160	43
1892-11-40	(0.20~0.40m)	200121	2661509	6	10	106	97	<2	31	251	67
1892-12-40	(0.20~0.40m)	200136	2661509	5	12	148	89	<2	31	299	75
1892-13-40	(0.20~0.40m)	200106	2661524	<1	14	49	66	<2	18	131	30
1892-14-40	(0.20~0.40m)	200121	2661524	6	8	191	109	<2	34	337	83
1892-15-40	(0.20~0.40m)	200136	2661524	7	10	349	151	3	42	539	108
1892-16-40	(0.20~0.40m)	200106	2661539	4	9	75	71	<2	25	188	48
1892-17-40	(0.20~0.40m)	200121	2661539	5	13	304	149	<2	31	491	98
1892-18-40	(0.20~0.40m)	200136	2661539	<1	12	655	220	<2	45	862	165
1892-19-40	(0.20~0.40m)	200145	2661532	6	13	651	223	<2	41	884	177
1892-20-40	(0.20~0.40m)	200145	2661538	5	11	464	190	<2	37	653	127

表 4.3 現地模場試驗土壤重金屬 XRF 篩檢結果(深度為 40 ~ 60 cm)

樣品名稱	採樣深度	x	y	Hg	As	Cu	Cr	Cd	Pb	Zn	Ni
1892-01-60	(0.40~0.60m)	200106	2661464	<1	8	26	66	<2	24	108	37
1892-02-60	(0.40~0.60m)	200121	2661464	4	14	21	68	<2	20	108	35
1892-03-60	(0.40~0.60m)	200136	2661464	6	11	23	69	<2	21	106	40
1892-04-60	(0.40~0.60m)	200106	2661479	8	10	24	75	<2	24	112	38
1892-05-60	(0.40~0.60m)	200121	2661479	4	10	34	70	<2	23	130	34
1892-06-60	(0.40~0.60m)	200136	2661479	3	12	26	74	<2	19	105	19
1892-07-60	(0.40~0.60m)	200106	2661494	6	14	30	56	<2	22	118	30
1892-08-60	(0.40~0.60m)	200121	2661494	4	9	37	77	<2	23	143	38
1892-09-60	(0.40~0.60m)	200136	2661494	4	17	29	78	<2	24	122	37
1892-10-60	(0.40~0.60m)	200106	2661509	6	11	32	68	<2	25	111	42
1892-11-60	(0.40~0.60m)	200121	2661509	<1	8	42	72	<2	22	122	31
1892-12-60	(0.40~0.60m)	200136	2661509	7	16	62	87	<2	22	154	44
1892-13-60	(0.40~0.60m)	200106	2661524	5	20	28	60	<2	20	102	35
1892-14-60	(0.40~0.60m)	200121	2661524	4	9	45	67	<2	21	129	30
1892-15-60	(0.40~0.60m)	200136	2661524	5	12	106	88	<2	27	200	58
1892-16-60	(0.40~0.60m)	200106	2661539	6	11	48	70	<2	29	151	34
1892-17-60	(0.40~0.60m)	200121	2661539	4	13	132	94	<2	25	248	62
1892-18-60	(0.40~0.60m)	200136	2661539	7	11	219	124	3	32	321	76
1892-19-60	(0.40~0.60m)	200145	2661532	5	11	183	101	<2	26	297	70
1892-20-60	(0.40~0.60m)	200145	2661538	6	11	94	88	<2	23	188	51

表 4.4 現地模場試驗土壤重金屬 XRF 篩檢結果(深度為 60 ~ 80 cm)

樣品名稱	採樣深度	x	y	Hg	As	Cu	Cr	Cd	Pb	Zn	Ni
1892-01-80	(0.60~0.80m)	200106	2661464	7	11	29	68	<2	27	113	38
1892-02-80	(0.60~0.80m)	200121	2661464	6	12	21	69	<2	20	90	36
1892-03-80	(0.60~0.80m)	200136	2661464	5	11	22	58	<2	16	89	33
1892-04-80	(0.60~0.80m)	200106	2661479	6	11	22	70	<2	21	100	33
1892-05-80	(0.60~0.80m)	200121	2661479	5	10	21	52	<2	13	91	28
1892-06-80	(0.60~0.80m)	200136	2661479	6	12	21	68	<2	17	109	35
1892-07-80	(0.60~0.80m)	200106	2661494	4	5	19	64	3	23	101	16
1892-08-80	(0.60~0.80m)	200121	2661494	5	9	23	62	<2	16	84	37
1892-09-80	(0.60~0.80m)	200136	2661494	6	15	21	61	<2	20	93	34
1892-10-80	(0.60~0.80m)	200106	2661509	4	13	41	73	<2	21	107	42
1892-11-80	(0.60~0.80m)	200121	2661509	4	13	29	59	<2	19	104	36
1892-12-80	(0.60~0.80m)	200136	2661509	5	16	32	62	<2	18	105	35
1892-13-80	(0.60~0.80m)	200106	2661524	5	23	25	60	<2	20	103	37
1892-14-80	(0.60~0.80m)	200121	2661524	4	12	43	66	<2	22	121	43
1892-15-80	(0.60~0.80m)	200136	2661524	5	9	19	60	<2	12	75	19
1892-16-80	(0.60~0.80m)	200106	2661539	8	16	36	81	<2	21	109	38
1892-17-80	(0.60~0.80m)	200121	2661539	<1	10	39	72	<2	25	126	35
1892-18-80	(0.60~0.80m)	200136	2661539	5	7	69	74	<2	32	169	40
1892-19-80	(0.60~0.80m)	200145	2661532	8	11	71	78	<2	20	154	42
1892-20-80	(0.60~0.80m)	200145	2661538	5	10	65	70	<2	17	138	30

表 4.5 土壤重金屬全量分析結果

樣品名稱	採樣深度	Cu		Cr		Zn		Ni	
		管制	監測	管制	監測	管制	監測	管制	監測
		200	120	250	175	600	260	200	130
1892-01-20	(0~0.20m)	53.7		44.9		173		47.2	
1892-11-20	(0~0.20m)	147	147 (1.23)	82.6		316	316 (1.22)	89.1	
1892-17-20	(0~0.20m)	439 (2.20)	439 (3.66)	148		661 (1.10)	661 (2.54)	140	140 (1.08)
1892-18-20	(0~0.20m)	804 (4.02)	804 (6.70)	228	228 (1.31)	984 (1.64)	984 (3.78)	197	197 (1.52)
1892-19-20	(0~0.20m)	915 (4.58)	915 (7.63)	263 (1.05)	263 (1.50)	1130 (1.88)	1130 (4.35)	230 (1.15)	230 (1.77)

註:1.紅色、藍色粗體數字分別代表超過管制及監測標準值。

2.紅色、藍色括弧內數字代表超過管制及監測標準值之倍數。

4.2 試驗土壤基本特性分析

本研究試驗之土壤採自於彰化縣彰化市莿桐段 1892-0000 地號受重金屬污染之農地，採集後進行充分混和，並進行土壤前處理，經由風乾(3 至 7 天)、破碎及過篩後進行基本特性分析，其分析結果如表 4.6 所示。土壤的 pH 是判斷金屬移動性的重要指標。本研究試驗之土壤 pH 值為 6.71，顯示土壤中金屬不易於脫附的趨勢。文獻指出當土壤 pH 值在 5.0 – 5.5 以下時，Cu、Zn 及 Cd 等金屬將增加其溶解度，使土壤中金屬移動性增加。當土壤 pH 值大於 7 時，金屬的溶解度則會降低，當土壤 pH 值大於 8.5 時，金屬離子易因水解而發生沉澱作用。

土壤為氧化態或還原態可由氧化電位來測量。有文獻指出，當土壤 ORP 在 118 ~ -141 mV 時，屬於還原態土壤(Sparks 2003f)。還原態土壤中硫酸根離子(SO_4^{2-})會因環原作用還原成硫離子(S^{2-})，硫離子易與金屬陽離子反應形成硫化金屬沉澱，如硫化鋅(ZnS)、硫化汞(HgS)、硫化鎘(CdS)、硫化銅(CuS)、硫化鐵(FeS)等。試驗土壤之 ORP 為 208 mV，顯示試驗土壤不屬於還原態，因此不會有硫酸根離子被還原成硫離子，形成硫化金屬沉澱現象發生。

土壤電導度代表了土壤中水溶性鹽類的濃度。電導度越高代表土壤中的養分越多，但如果導電度太高，反而造成「鹽害」，對植物的生長不利。本試驗土

壤之電導度為 $152.2 \mu\text{S/cm}$ ，小於灌溉用水水質標準($750 \mu\text{S/cm}$)，表示土壤中鹽類含量並無異常。

一般土壤的有機質含量為 0.5-5.0%，但某些泥炭土可達近 100%。研究顯示，土壤對重金屬吸附能力與有機質含量成正比相關(Sparks 2003g; Peng et al., 2009; Zhong et al., 2011; Carrillo Zenteno et al., 2013)。因有機質中約有 85-90%係由腐植素、黃酸與腐植酸等可與重金屬形成強鍵結之物質，使得重金屬不易脫附。本研究試驗土壤的有機質含量為 4.75 %，屬於一般性質之土壤，並非高有機質含量土壤，因此利用土壤清洗技術進行處理仍有其優勢。

土壤粒徑分佈結果為黏粒($< 2 \mu\text{m}$)佔 1 %、粉粒($2\sim 50 \mu\text{m}$)佔 19 %、砂粒($50\sim 2000 \mu\text{m}$)佔 80 %，多為粉粒與砂粒土，較少部分為黏粒。文獻說明，黏粒含量與土壤對重金屬之吸附量成正比，且其對重金屬之吸附較粉粒與砂粒土要強。此外，亦有學者指出污染物多集中於粒徑 $< 63 \mu\text{m}$ (Cevik, 2009)，因黏粒具有較大的電荷，所以能吸附大量的金屬陽離子。本試驗土壤黏粒僅佔 1 %，顯示重金屬並非全部皆為強鍵結，因此採用土壤化學萃取技術仍有其適用性。本試驗土壤屬於砂質壤土。

批次試驗土壤重金屬含量分析結果如圖 4.3 所示，其中銅含量為 1,180 mg/kg、鉻含量為 316 mg/kg、鋅含量為 1,450 mg/kg、鎳含量為 287 mg/kg。檢測結果可得知，試驗土壤之銅、鉻、鋅、鎳含量各分別為土壤污染管制標準值的 5.90、1.26、2.42 及 1.44 倍。因此，後續試驗分析即將鉻、鎳、銅、鋅此四種金屬作為目標污染物，利用聚麩胺酸洗劑進行重金屬萃取試驗，探討各金屬之萃取效率。

表 4.6 土壤基本特性分析

Soil parameter	value
pH	6.71
ORP(mV)	208
EC(μ S/cm)	152.2
Moisture content (%)	2.6
Soil Organic Matter (%)	4.75
CEC (meq/100 g)	14.5
Effective nitrogen (mg/kg)	9.25
K (mg/kg)	409
Mg (mg/kg)	311
Total Bacterial Count (CFU/g)	7×10^5
Particle Size (μ m)	%
< 2 μ m (黏土)	1
2~50 μ m (粉土)	19
50~ 2000 μ m (砂土)	80
propertie	Loamy Sand

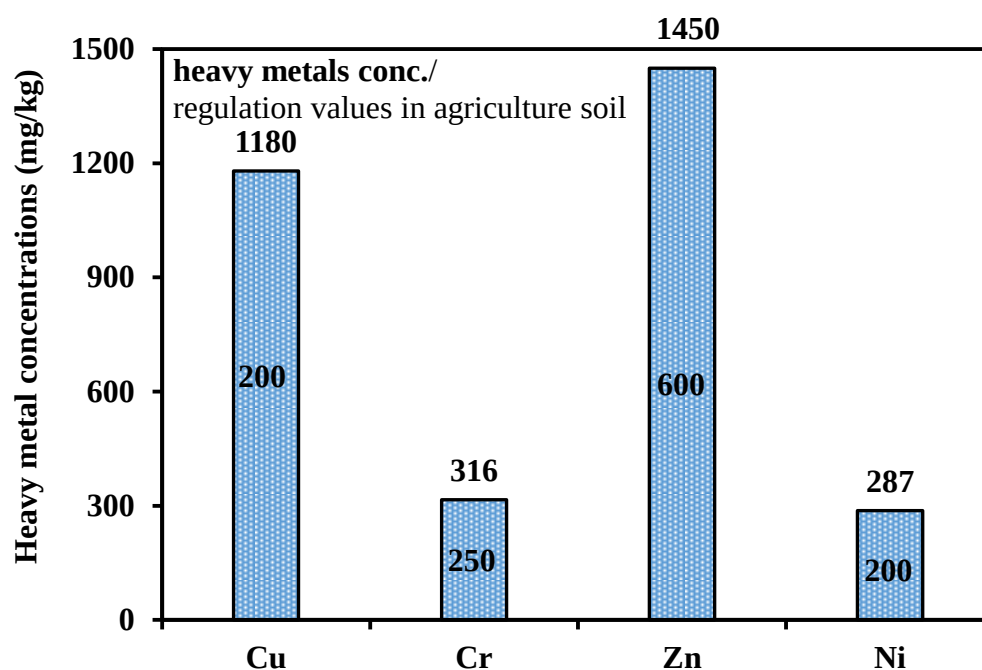


圖 4.3 試驗土壤重金屬含量分析結果

4.3 XRF 篩測與王水消化分析結果之線性迴歸關係線

依上述 XRF 篩測(表 4.1)與土壤重金屬 ICP 全量分析(表 4.5)結果，本研究選擇 5 個重金屬含量不同之土壤樣品(1892-01-20、1892-11-20、1892-17-20~19-20)，再依王水消化分析及 XRF 篩測之銅、鉻、鋅及鎳濃度進行線性迴歸關係線之建立。

圖 4.4 為 XRF 分析結果與王水消化總量之間的相關性，結果發現對於銅、鉻、鋅及鎳的 R^2 係數分別達 0.9969、0.9972、0.9986 及 0.9943。XRF 測定則顯示出與王水消化有良好的 R^2 係數。由於 XRF 的使用相當便利、迅速且費用低，因此依據上述線性迴歸係數結果，可被視為較理想之重金屬篩測儀器。XRF 篩檢可取代王水消化方式檢測土壤中重金屬濃度，能提共後續現地試驗重金屬濃度篩測及處理成效計算之參考。

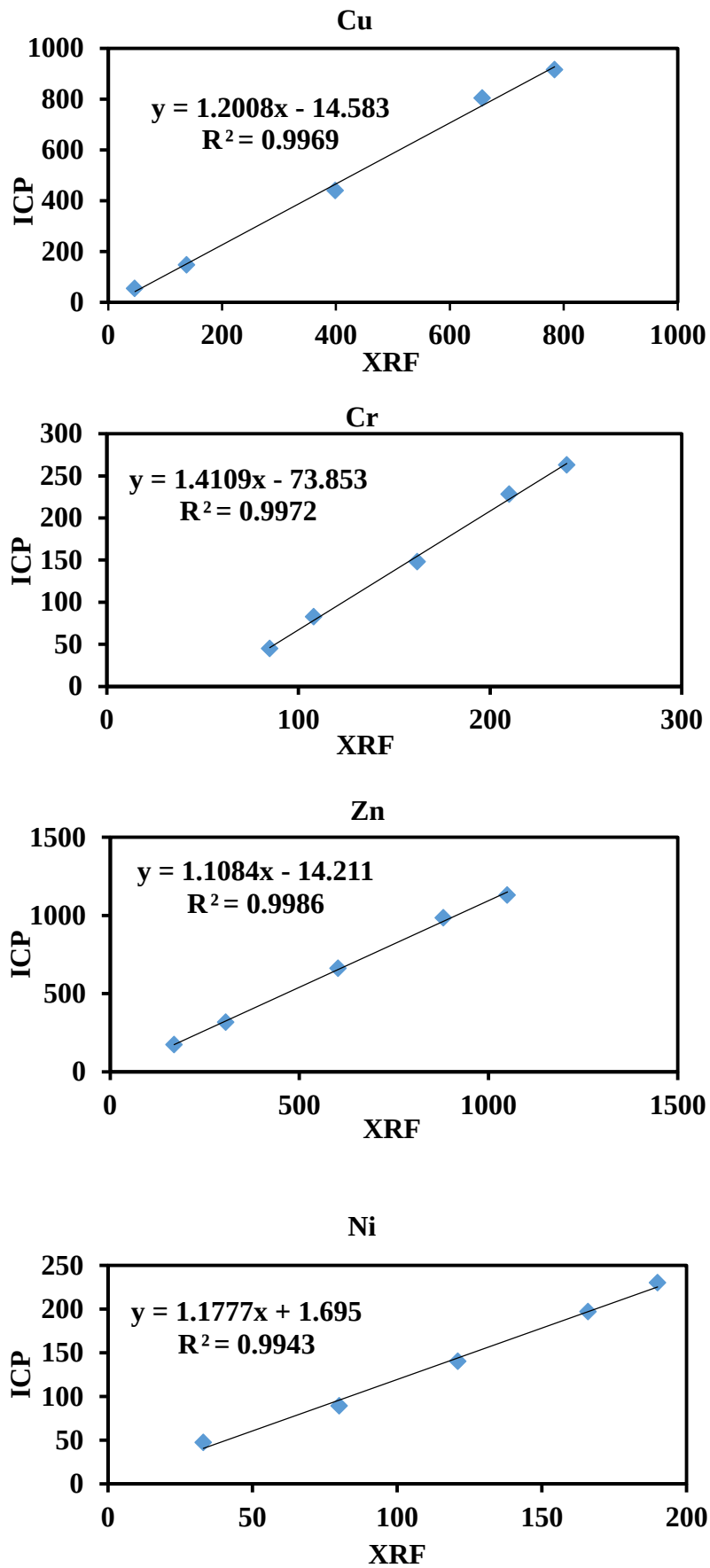


圖 4.4 不同金屬分析相關性(a) Cu；(b) Cr；(c) Zn；(d) Ni

4.4 模場試驗區重金屬污染範圍及污染程度

4.4.1 土壤污染程度及範圍

本團隊經由細密調查採土壤樣品 XRF 篩檢分析結果顯示，採樣點 1892-01~20 以及採取不同深度(0-20、20-40、40-60 及 60-80 cm)之土樣。進行土壤重金屬污染濃度及污染分佈範圍，本場址主要之土壤污染為銅、鉻、鎳及鋅。根據各採樣點之 XRF 檢測出銅、鉻、鎳及鋅濃度，以圖 4.4 各種重金屬之迴歸公式回推全量分析值，再利用商業用 surfer 軟體評估本場址之土壤中銅、鉻、鎳及鋅污染程度及分佈範圍。圖 4.5 - 4.20 為採樣點中各種重金屬污染分佈範圍模擬，由圖 4.5 - 4.8 可觀察出，網格中之 1892-11~12、1892-14~15 及 1892-17~20 採樣點於 0-20 cm 之銅濃度分別為 138、205、273、393、399、657、784 及 740 mg/kg，超過監測標準值(120 mg/kg)；也超過一般管制標準值(200 mg/kg)。20-40 cm 之銅濃度分別為 106、148、191、349、304、655、651 及 464 mg/kg，除 1892-11 採樣點之銅濃度未超過管制標準及監測標準值，其他亦超過監測標準值。採樣點 1892-17~19 (40-60 cm)之銅濃度分別 132、219 及 183 mg/kg，超過監測標準值；採樣點 18 之銅濃度超過一般管制及監測標準值。60-80 cm 之銅濃度未超過管制標準值及監測標準值。經由污染分佈模擬結果顯示，銅污染於表土層濃度為最高，於 1892-15、1892-17~20 之位置銅含量最高。

圖 4.9- 4.12 為採樣點 1892-0000 之鉻污染分佈範圍。由圖可觀察出，採樣點 1892-18~20 於 0-20 cm 之鉻濃度分別為 210、240 及 256 mg/kg，超過監測標準值(175 mg/kg)；採樣點 1802-20 之鉻濃度超過一般管制標準(250 mg/kg)及監測值。20-40 cm 之鉻濃度分別為 220、223 及 190 mg/kg，超過監測標準值；40-60 cm 以及 60-80 cm 之鉻濃度含量低。

圖 4.12 - 4.16 為鎳污染分佈範圍模擬圖，由圖可觀察出，採樣點 1892-18~20 於 0-20 cm 之鎳濃度分別為 166、190 及 195 mg/kg，超過監測標準值(130 mg/kg)。1892-18~195 (20-40 cm)之鎳濃度分別為 165 及 177 mg/kg，超過監測標準值；40-60 cm 以及 60-80 cm 之鎳濃度含量低。

圖 4.17 - 4.20 為鋅污染分佈範圍模擬圖，由圖可觀察出，採樣點 1892-11~12、1892-14~15、1892-17~20 於 0-20 cm 之鋅濃度分別為 306、381、455、581、603、881、1050 及 1020 mg/kg，超過監測標準值(260 mg/kg)；1892-17~20 之鋅濃度超過一般管制標準值(600 mg/kg)及監測標準值。1892-12、1892-14~15、1892-17~20 於 (20-40 cm)之鋅濃度分別為 299、337、539、491、862、884 及 653 mg/kg，超過監測標準值；1892-17~20 之鋅濃度超過一般管制標準值及監測

標準值之鋅濃度超過一般管制標準值(600 mg/kg)及監測標準值。採樣點 1892-18~19 於(40-60 cm)之鋅濃度分別為 321 及 297 mg/kg，超過監測標準值。採樣點 1892-11~12、1892-14~15、1892-17~20 於(60-80 cm)之鋅濃度含量低。



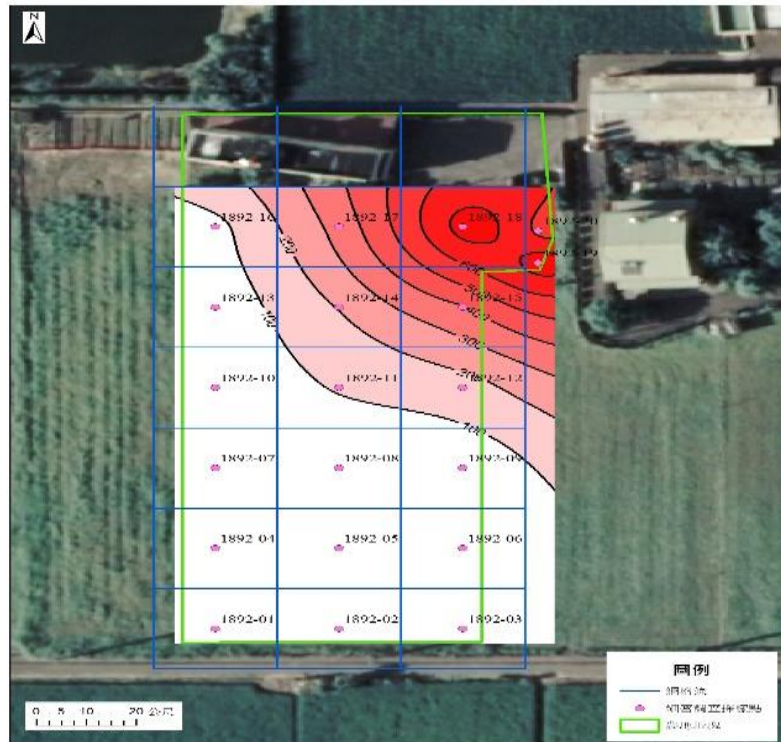


圖 4.6 採樣點 1892-0000 之銅污染分佈範圍(20-40 cm)

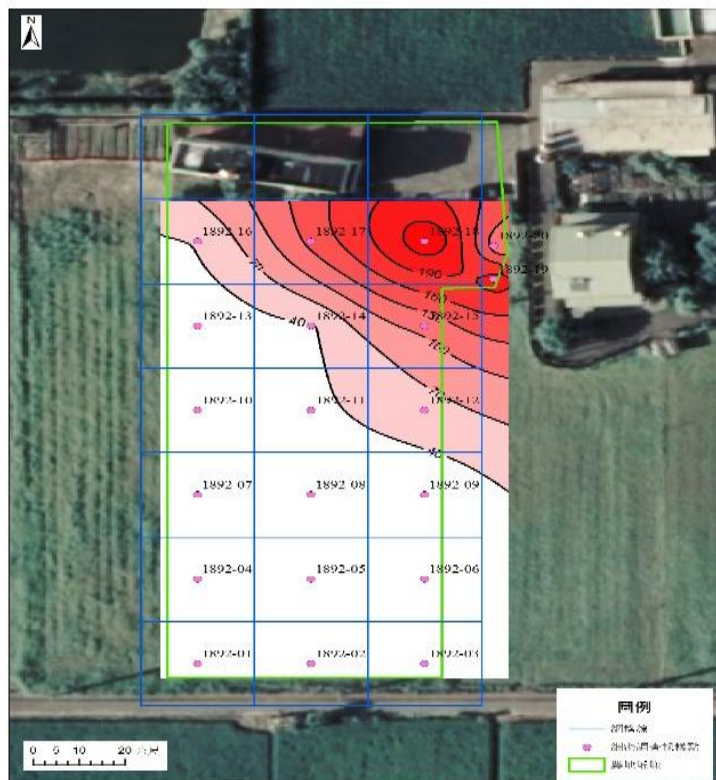


圖 4.7 採樣點 1892-0000 之銅污染分佈範圍(40-60 cm)



圖 4.8 採樣點 1892-0000 之銅污染分佈範圍(60-80 cm)

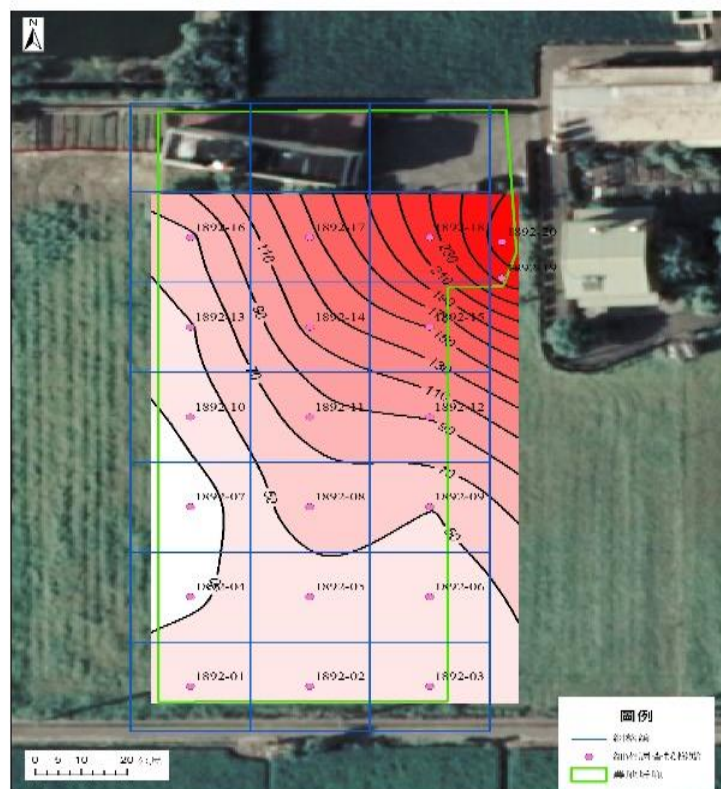


圖 4.9 採樣點 1892-0000 之鉻污染分佈範圍(0-20 cm)



圖 4.10 採樣點 1892-0000 之鉻污染分佈範圍(20-40 cm)

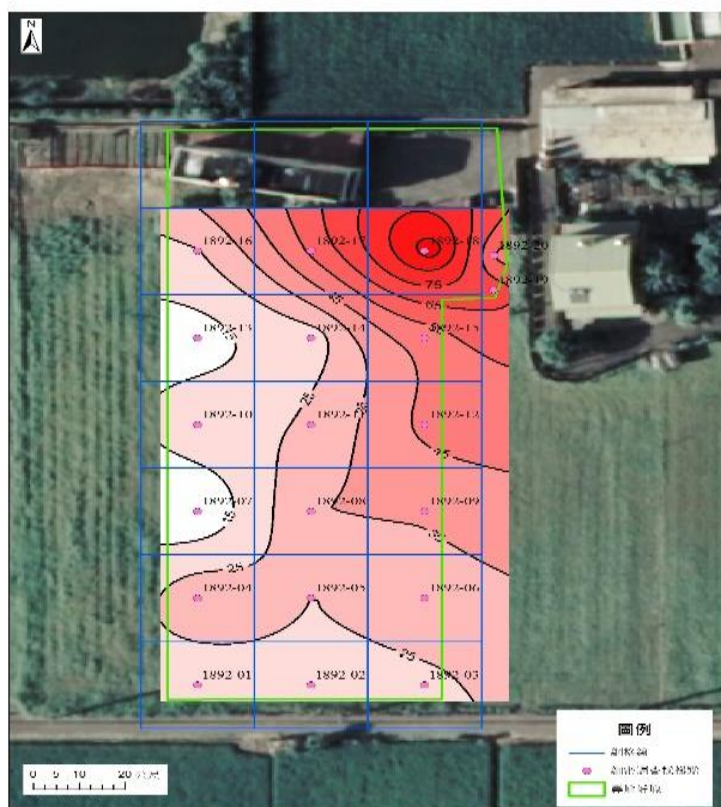


圖 4.11 採樣點 1892-0000 之鉻污染分佈範圍(40-60 cm)



圖 4.12 採樣點 1892-0000 之鉻污染分佈範圍(60-80 cm)

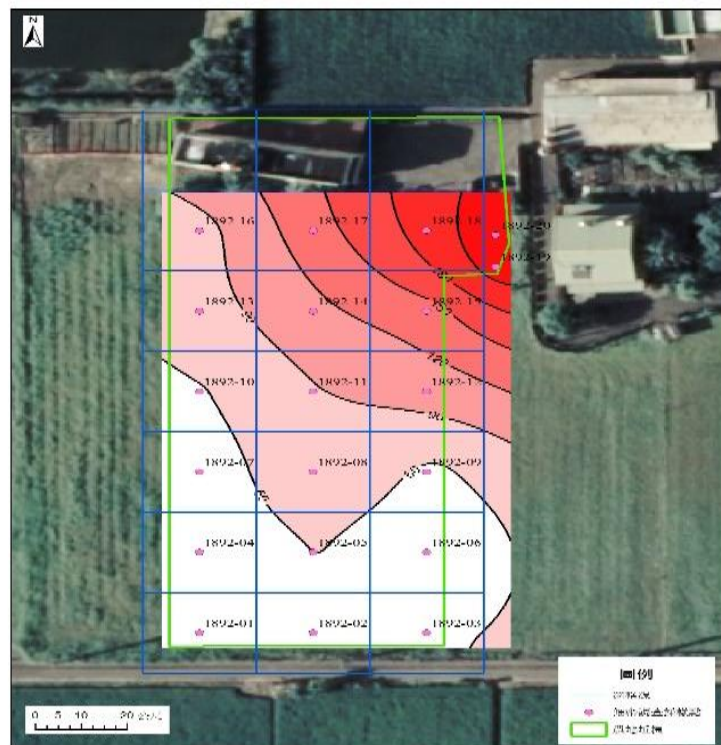


圖 4.13 採樣點 1892-0000 之鎳污染分佈範圍(0-20 cm)



圖 4.14 採樣點 1892-0000 之鎳污染分佈範圍(20-40 cm)

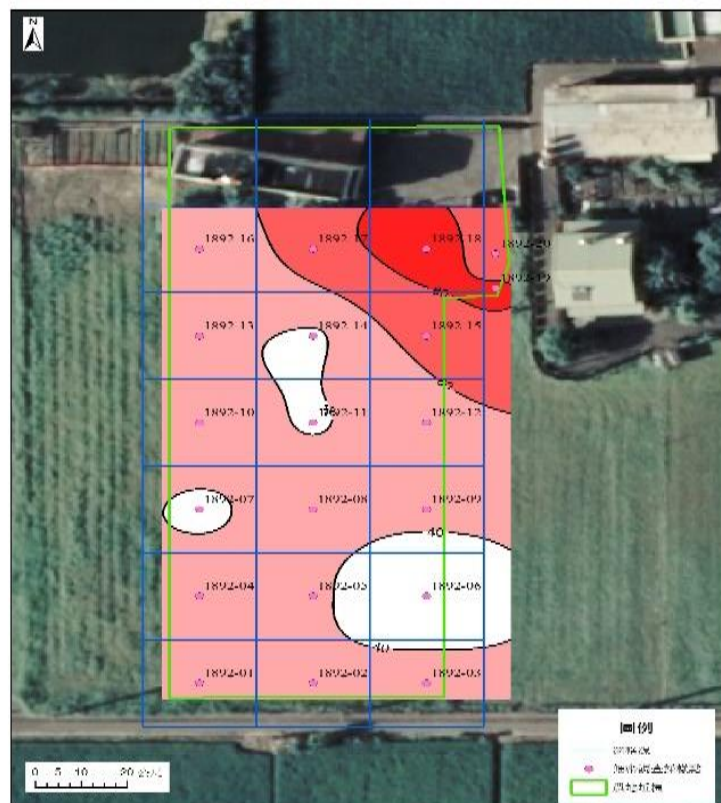


圖 4.15 採樣點 1892-0000 之鎳污染分佈範圍(40-60 cm)



圖 4.16 採樣點 1892-0000 之鎳污染分佈範圍(60-80 cm)

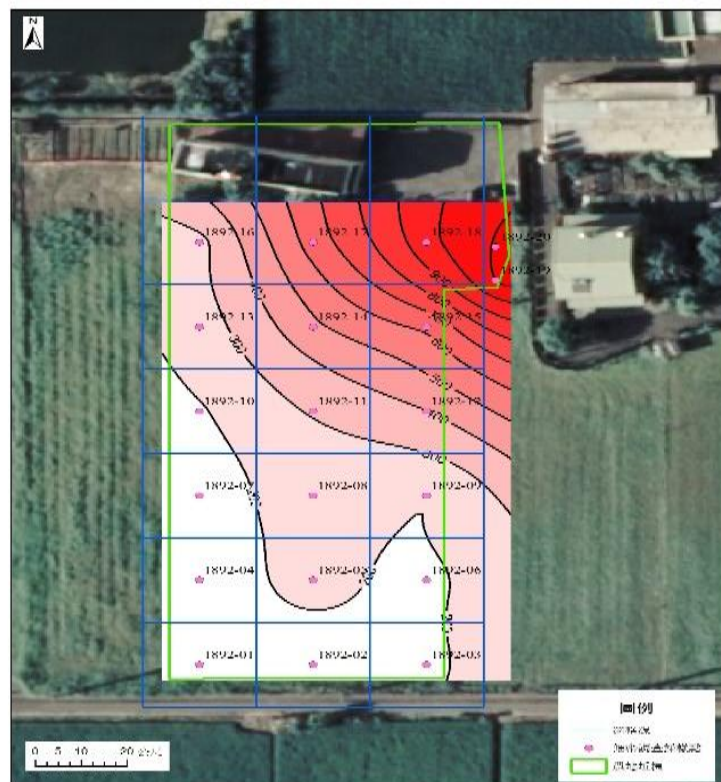


圖 4.17 採樣點 1892-0000 之鋅污染分佈範圍(0-20 cm)

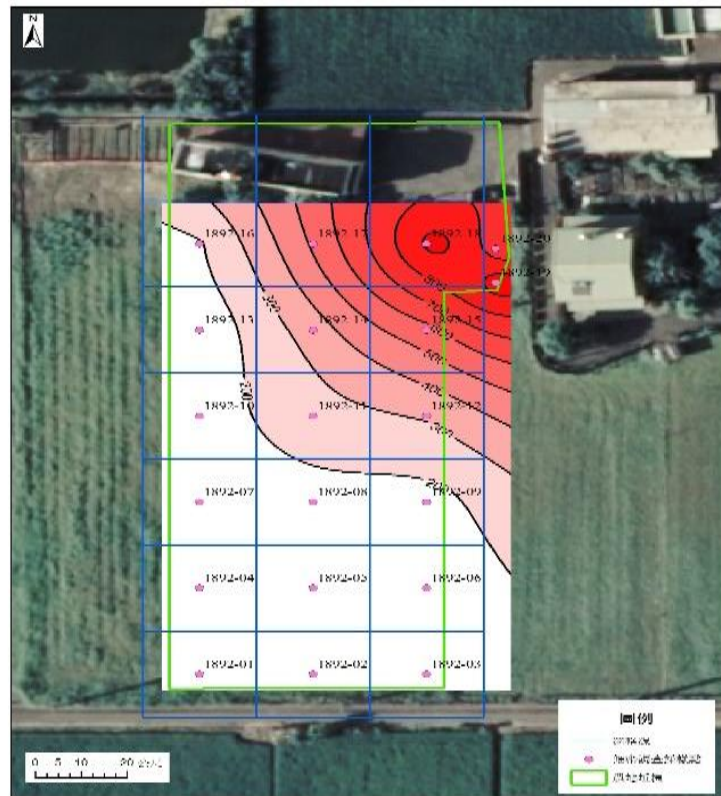


圖 4.18 採樣點 1892-0000 之鋅污染分佈範圍(20-40 cm)



圖 4.19 採樣點 1892-0000 之鋅污染分佈範圍(40-60 cm)

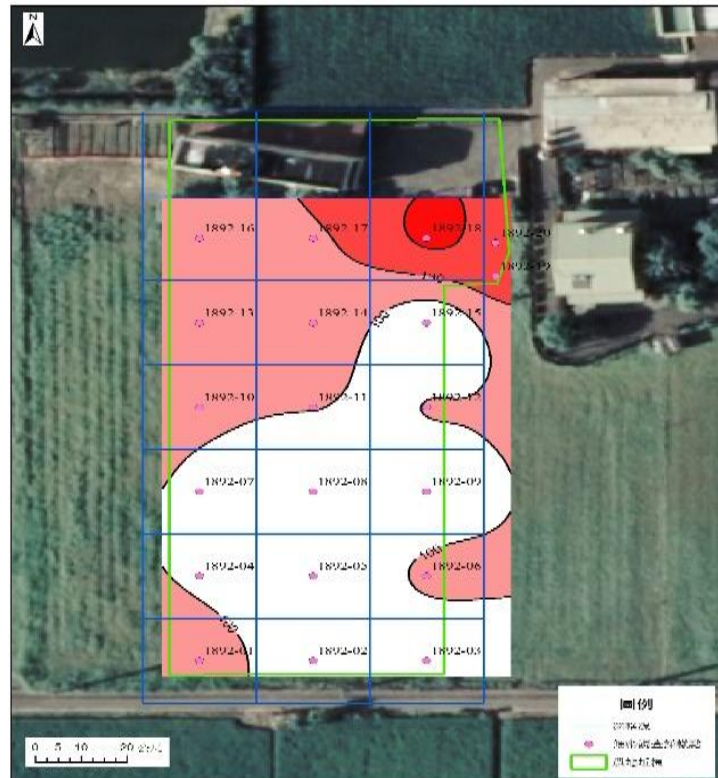


圖 4.20 採樣點 1892-0000 之鋅污染分佈範圍(60-80 cm)

4.4.2 受重金屬污染之面積及土方量

依 4.4.2 章節實驗結果，此場區金屬污染為 Cu、Zn、Cr 及 Ni 這四種為主。本試驗場址銅污染總面積為 1014.2 m^2 ，然而超過管制標準 3-5 倍面積為 265.5 m^2 ；低管制標準 3 倍以下面積為 265.5 m^2 。以銅為例計算在此場址所佔污染面積及污染場址採樣之土方量。採取不同深度(0-20、20-40、40-60 及 60-80 cm)之土壤，0-20 cm 土壤深度 Cu 濃度超過管制標準 3-5 倍面積為 53.1 m^2 ，低於管制標準 3 倍以下面積為 149.7 m^2 ；20-40 cm 土壤深度 Cu 濃度超過管制標準 3-5 倍面積為 43.2 m^2 ，低於管制標準 3 倍以下面積為 113.5 m^2 ；40-60 cm 土壤深度 Cu 濃度低於管制標準 3 倍以下面積為 35.7 m^2 。計算方式如以下所示：

0 - 20 cm

> 3-5 倍管制標準： $265.5 \text{ m}^2 \times 0.2 \text{ m} = 53.1 \text{ m}^3$

< 3 倍管制標準： $748.7 \text{ m}^2 \times 0.2 \text{ m} = 149.7 \text{ m}^3$

20-40 cm

> 3-5 倍管制標準： $216 \text{ m}^2 \times 0.2 \text{ m} = 43.2 \text{ m}^3$

< 3 倍管制標準： $567.4 \text{ m}^2 \times 0.2 \text{ m} = 113.5 \text{ m}^3$

40-60 cm

< 3 倍管制標準： $178.6 \text{ m}^2 \times 0.2 \text{ m} = 35.7 \text{ m}^3$

由以上 Cu 污染總土方量計算得知，當 Cu 濃度超過管制標準 3-5 倍之土方量為 96.3 m^3 ；低淤管制標準 3 倍以下之土方量為 298.9 m^3 ，總污染土方量為 395.2 m^3 。銅濃度最大污染深度為 0.6 m^3 。

4.5 田口式實驗設計

本研究以田口實驗設計直交表(L9)進行土壤重金屬濃度去除實驗條件最佳化探討，控制因子如表 3.2 所示，包括：H- γ -PGA 濃度(1, 2, 3.5 %)、水/土比(5/1, 10/1, 15/1)、清洗時間(10, 30, 60 min)及清洗轉速(50, 100, 200 rpm)共計四個控制因子。每個控制因子各有 3 個變數，依據圖 3.6 所示，本研究可藉由 9 次實驗完成 L9 直交標之實驗設計，惟為了進行田口實驗之最佳條件討論，必須計算各次實驗結果的平均值($\bar{y}$)與 S/N(signal to noise ratio, 信號雜訊比)，故各組實驗進行三次重複。Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Zn 之最佳去除條件分別討論如下。

(1) 銅

以 γ -PGA 清洗土壤中銅金屬之田口實驗結果如表 4.8 所示，本實驗之原土之 Cu 濃度為 1180 mg/kg ，P1-P3 為各組實驗之 Cu 去除率 $(C-C_0)/C_0$ ，L9 三次重複實驗結果顯示，以 Exp 7 及 Exp9 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 50.67%及 49.33%；S/N 值亦以 Exp7 及 Exp9 為最大，分別為 -6.10 及 -6.16。

表 4.8 Cu 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果

Exp.	P1	P2	P3	$\bar{y}$	S	S/N
1	0.28	0.33	0.33	0.3133	0.0289	-10.1593
2	0.35	0.46	0.36	0.3900	0.0608	-8.3686
3	0.41	0.43	0.44	0.4267	0.0153	-7.4095
4	0.38	0.57	0.45	0.4667	0.0961	-6.9727
5	0.4	0.53	0.45	0.4600	0.0656	-6.9162
6	0.4	0.54	0.43	0.4567	0.0737	-7.0150
7	0.46	0.6	0.46	0.5067	0.0808	-6.1029
8	0.40	0.48	0.52	0.4667	0.0611	-6.7787
9	0.47	0.49	0.52	0.4933	0.0252	-6.1595

由表 4.7 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對 S/N 比影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 $E_A^{1 \rightarrow 2}$ ，以此類推，可得結果(參

閱附錄 A)所示。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Cu 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將表(參閱附錄 A-1)去除之因子效應表整理成(參閱附錄 A-2)Cu 去除之 S/N 比的因子反應表及圖#1Cu 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄 A-2)和(參閱附錄 A-圖 1)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之 S/N 影響 range 分別為 2.30、0.88、1.17 及 0.69。由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Cu 去除之重要因子，其次為清洗時間。

由表 4.8 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對品質特性($\bar{y}$)影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 $E_A^{1 \rightarrow 2}$ ，以此類推，可得結果如(參閱附錄 A-3)所示。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Cu 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄 A-3)Cu 去除之品質特性效應表整理成(參閱附錄 A-4)Cu 去除之品質特性反應表及(參閱附錄 A-2)Cu 去除之品質特性反應圖。由(參閱附錄 A-4)和(參閱附錄 A-2)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 0.11、0.03、0.05 及 0.03。由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Cu 去除之重要因子，其次為清洗時間。

(2) 鉻

以 γ -PGA 清洗土壤中鉻金屬之田口實驗結果如表 4.9 所示，本實驗之原土之 Cr 濃度為 316 mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Cr 去除率 $(C-C_0)/C_0$ ，L9 三次重複實驗結果顯示，以 Exp 7 及 Exp9 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 22.33%及 22%；S/N 值以 Exp7 及 Exp8 為最大，分別為 -15.11 及 -16.61。由表#8 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對 S/N 比影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 $E_A^{1 \rightarrow 2}$ ，以此類推，可得結果(參閱附錄 B-1)所示。

表 4.9 Cr 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果

Exp.	P1	P2	P3	$\bar{y}$	S	S/N
1	0.01	0.13	0.18	0.1067	0.0874	-35.2677
2	0.02	0.26	0.21	0.1633	0.1266	-29.2728
3	0.09	0.18	0.27	0.1800	0.0900	-17.4829
4	0.05	0.18	0.28	0.1700	0.1153	-21.6989
5	0.04	0.28	0.29	0.2033	0.1415	-23.3556
6	0.02	0.35	0.27	0.2133	0.1721	-29.2460
7	0.12	0.31	0.24	0.2233	0.0961	-15.1060
8	0.1	0.19	0.32	0.2033	0.1106	-16.6108
9	0.04	0.3	0.32	0.2200	0.1562	-23.3303

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Cr 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄 B-1) Cr 去除之因子效應表整理成表(參閱附錄 B-2)Cr 去除之 S/N 比的因子反應表及(參閱附錄 B-圖 1) Cr 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄 B-2)和(參閱附錄 B-圖 1)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之 S/N 影響 range 分別為 9.00、0.94、8.39 及 8.72。由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Cr 去除之重要因子，其次為清洗轉速。

由表 4.9 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對品質特性($\bar{y}$)影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 $E_A^{1 \rightarrow 2}$ ，以此類推，可得結果如(參閱附錄 B-3)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Cr 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄 B-3)Cr 去除之品質特性效應表整理成表(參閱附錄 B-4)Cr 去除之品質特性反應表及圖#4Cr 去除之品質特性反應圖。由(參閱附錄 B-4)和(參閱附錄 B-圖 2)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 0.07、0.04、0.03 及 0.02。由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Cr 去除之重要因子，其次為水/土比。

(3) 鎘

以 γ -PGA 清洗土壤中鎘金屬之田口實驗結果如表 4.10 所示，本實驗之原土之 Cd 濃度為 1.05 mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Cd 去除率 $(C-C_0)/C_0$ ，L9 三次重複實驗結果顯示，以 Exp 7 及 Exp9 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 36.67%及 37.67%；S/N 值亦以 Exp7 及 Exp9 為最大，分別為-9.05 及-8.71。

表 4.10 Cd 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果

Exp.	P1	P2	P3	$\bar{y}$	S	S/N
1	-0.1	0.16	0.13	0.1450	0.0212	-18.2006
2	0.04	0.15	0.09	0.0933	0.0551	-24.2210
3	0.1	0.27	0.35	0.2400	0.1277	-16.0881
4	0.23	0.34	0.1	0.2233	0.1201	-16.2857
5	0.19	0.26	0.24	0.2300	0.0361	-12.9998
6	0.18	0.49	0.22	0.2967	0.1686	-12.6866
7	0.29	0.41	0.4	0.3667	0.0666	-9.0471
8	0.19	0.22	0.5	0.3033	0.1710	-12.4189
9	0.35	0.33	0.45	0.3767	0.0643	-8.7088

由表 4.10 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對 S/N 比影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 $E_A^{1 \rightarrow 2}$ ，以此類推，可得結果(參閱附錄 C-1)。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Cd 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄 C-1) Cd 去除之因子效應表整理成(參閱附錄 C-2)Cd 去除之 S/N 比的因子反應表及(參閱附錄 C-圖 1) Cd 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄 C-2)和(參閱附錄 C-圖 1)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之 S/N 影響 range 分別為 9.45、4.05、3.69 及 2.02。由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Cd 去除之重要因子，其次為水/土比。

由表 4.10 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對品質特性($\bar{y}$)影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 $E_A^{1 \rightarrow 2}$ ，以此類推，可得結果如(參閱附錄 C-3)所示。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Cd 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄 C-3)Cd 去除之品質特性效應表整理成表#17Cd 去除之品質特性反應表及圖#6Cd 去除之品質特性反應圖。由(參閱附錄 C-4)和(參閱附錄 C-圖 2)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 0.19、0.10、0.05 及 0.003。由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Cd 去除之重要因子，其次為水/土比。

(4) 鉛

以 γ -PGA 清洗土壤中鉛金屬之田口實驗結果如表 4.11 所示，本實驗之原土之 Pb 濃度為 66.5 mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Pb 去除率 $(C-C_0)/C_0$ ，L9 三次重複實驗結果

顯示，以 Exp 6 及 Exp9 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 23.33%及 21%；S/N 值以 Exp7 及 Exp9 為最大，分別為-14.32 及-14.07。

表 4.11 Pb 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果

Exp.	P1	P2	P3	$\bar{y}$	S	S/N
1	0.03	0.13	0.15	0.1033	0.0643	-26.0736
2	0.05	0.2	0.16	0.1367	0.0777	-21.8946
3	0.12	0.12	0.2	0.1467	0.0462	-17.3743
4	0.07	0.15	0.18	0.1333	0.0569	-19.6909
5	0.02	0.24	0.22	0.1600	0.1217	-29.2737
6	0.09	0.31	0.23	0.2100	0.1114	-17.0691
7	0.15	0.25	0.22	0.2067	0.0513	-14.3193
8	0.12	0.17	0.28	0.1900	0.0819	-15.9033
9	0.14	0.28	0.28	0.2333	0.0808	-14.0671

由表 4.11 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對 S/N 比影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 EA1→2，以此類推，可得結果如(參閱附錄 D-1)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Pb 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄 D-1)Pb 去除之因子效應表整理成(參閱附錄 D-2)Pb 去除之 S/N 比的因子反應表及圖#7Pb 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄 D-2)和(參閱附錄 D-圖 1)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之 S/N 影響 range 分別為 7.25、6.19、1.77 及 5.48。由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Pb 去除之重要因子，其次為水/土比。

由表 4.11 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對品質特性($\bar{y}$)影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 $E_A^{1 \rightarrow 2}$ ，以此類推，可得結果如(參閱附錄 D-3)所示。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Pb 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄 D-3)Pb 去除之品質特性效應表整理成表#22Pb 去除之品質特性反應表及圖#8Pb 去除之品質特性反應圖。由(參閱附錄 D-4)和(參閱附錄 D-圖 2)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 0.08、0.05、0.003 及 0.03。由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Pb 去除之重要因子，其次為水/土比。

(5) 鎳

以 γ -PGA 清洗土壤中鎳金屬之田口實驗結果如表 4.12 所示，本實驗之原土之 Ni 濃度為 287 mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Ni 去除率 $(C-C_0)/C_0$ ，L9 三次重複實驗結果顯示，以 Exp 6 及 Exp7 之平均去除率($\bar{y}$)最高，均為 27%；S/N 值以 Exp7 及 Exp9 為最大，分別為-12.37 及-13.25。

表 4.12 Ni 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果

Exp.	P1	P2	P3	$\bar{y}$	S	S/N
1	0.06	0.18	0.22	0.1533	0.0833	-20.4047
2	0.11	0.3	0.24	0.2167	0.0971	-15.6866
3	0.17	0.23	0.31	0.2367	0.0702	-13.2846
4	0.13	0.23	0.32	0.2267	0.0950	-14.6658
5	0.09	0.35	0.34	0.2600	0.1473	-16.6985
6	0.13	0.38	0.3	0.2700	0.1277	-14.1054
7	0.18	0.35	0.28	0.2700	0.0854	-12.3706
8	0.15	0.24	0.34	0.2433	0.0950	-13.7080
9	0.15	0.31	0.34	0.2667	0.1021	-13.2566

由表 4.12 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對 S/N 比影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 $E_A^{1 \rightarrow 2}$ ，以此類推，可得結果(參閱附錄 E-1)。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Ni 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將表#29 Ni 去除之因子效應表整理成(參閱附錄 E-2)Ni 去除之 S/N 比的因子反應表及圖#11Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄 E-2)和(參閱附錄 E-圖 1)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之 S/N 影響 range 分別為 3.35、2.26、1.95 及 2.90。由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Ni 去除之重要因子，其次為轉速。

由表 4.12 之實驗結果，可計算出各控制因子的變動對品質特性($\bar{y}$)影響的大小，其中因子 A(濃度)由水準 1 變動到水準 2 時記為 $E_A^{1 \rightarrow 2}$ ，以此類推，可得結果如(參閱附錄 E-3)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速，何者對 Ni 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄 E-3)Ni 去除之品質特性效應表整理成(參閱附錄 E-4)Ni 去除之品質特性反應表及(參閱附錄 E-2)Ni 去除之品質特性反應圖。由(參閱附錄 E-4)和(參閱附錄 E-2)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及轉速之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 0.06、0.04、0.03 及 0.03 由上述結果可知，四個因子中， γ -PGA 濃度為影響 Ni 去除之重要因子，其次為水/土比。

綜合本試驗實驗結果，田口實驗設計直交表(L9)對 γ -PGA 淋洗土壤以去除重金屬進行最佳化條件探討，其實驗因子包括： γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及清洗轉速。以 jar-test 對各實驗組別進行重複三次清洗實驗結果，對各金屬的平均最佳去除率分別為：Cu (50%)、Cr (22%)、Cd (37%)、Pb (23%)、Zn (27%) 及 Ni (27%)，最佳化實驗組別落在 Exp7 及 Exp9 (參考表#2)。各因子對本研究目標金屬去除之重要性排序可彙整如表 4.13，四個因子對銅、鉻、鎘、鉛、鋅、鎳去除之重要性依序為**濃度>水土比>清洗時間>轉速**。本實驗去除各個重金屬之最佳條件雖有差異但大致相同，其中以 γ -PGA 濃度最為重要，最佳去除濃度為 3.5%；水土比與清洗時間為次要因素，**然而為了現場施作效率及後續廢水處理之考量，水土比和清洗時間可視情況調整**；清洗轉速對 γ -PGA 淋洗土壤以去除重金屬之影響最小。楊(2015)指出 γ -PGA 可有效去除土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn 等金屬，且為生物可分解材料，清洗後無土壤二次污染問題，對地力之回復具有相當之優勢，可作為綠色土壤清洗法之參考。

表 4.13 實驗設計 γ -PGA 清洗土壤重金屬之重要因子排序

金屬	品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
銅	Rank	1	4	2	3
鉻	Rank	1	2	3	4
鎘	Rank	1	2	3	4
鉛	Rank	1	2	4	3
鋅	Rank	1	3	2	4
鎳	Rank	1	2	3	4
	Ave	1.0	2.5	2.8	3.7

4.6 實驗室批次試驗結果

依 4.1.2 章節實驗結果，本章節以探討聚麩胺酸清洗劑對土壤中之重金屬清洗效果進行批次試驗。聚麩胺酸(PGA)系一種經由生物發酵聚合而成的生物可分解的高分子材料。具有多種官能機而被廣泛應用。因此，本試驗組別以不同濃度聚麩胺酸清洗劑清洗土壤中 Cr、Ni、Cu 及 Zn 金屬之結果(如圖 4.21~圖 4.23)。本試驗所使用之土壤中銅、鉻、鋅、鎳濃度分別為 1,180、316、1,450 及 287 mg/kg，當使用不同濃度 PGA 清洗(1、2 及 3.5%)時，對不同金屬有不同之去除率。各別添加 1、2 及 3.5%之 PGA 清洗劑、水土比為 5/1 時，對 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之去除率分別為 28.2、1.3、2.1 及 5.9%；37.8、5.4、6.9 及 12.5 %；45.7、12.3、11.7 及 17.8%。實驗結果顯示，PGA 清洗劑濃度越高，Cu、Cr、Zn 及 Ni 去除

效果亦增進。

水土比組別分別為 5/1、10/1、15/1 及添加 1% PGA 清洗劑時，5/1、10/1 及 15/1 對 Cu 之去除率分別為 28.2、35 及 40.5 %；Cr 之去除率分別為 1.3、2.2 及 9.5%；Zn 之去除率分別為 2.1、2.1 及 9.7%；Ni 之去除率分別為 5.9、10.8 及 17.1%。實驗結果顯示，Cu 及 Ni 於不同土水比下去除效率皆為 15/1 > 10/1 > 5/1。當水土比例增加為 15/1 時，對 Cr 及 Zn 之去除率則無明顯增加。此結果可推測出並非所有的 PGA 都參與 Cr、Zn 的鍵結反應，因為土壤中仍有其他大量的金屬離子存在，如鈣、鎂、鐵、鋁等，會與目標金屬競爭而影響目標金屬與 PGA 羧基的鍵結位置(Ho et al., 2006; Inbaraj et al., 2006; Inbaraj et al., 2009; Siao et al., 2009)。土壤酸鹼值對土壤中金屬的移動性有強烈的影響(Sparks 2003; Chen et al., 2008; Pearson 2005; Li et al., 2006; Yeh et al., 2015)。本試驗土壤清洗前後之 PGA 溶液的 pH 值為 5.67 ~ 6.39，ORP 值 -66.1 ~ 54.8 mV 左右(如表 4.14)，PGA 初始 pH 值為 5.77，由於土壤具有緩衝能力，使得實驗結束後溶液之 pH 值維持於中性附近。

表 4.15 為不同重金屬去除最佳條件，實驗結果顯示，最佳操作條件為 PGA 濃度 3.5%、水/土比 15/1、60 分鐘清洗時間。在轉速部分，由於田口實驗結果顯示，轉速對重金屬去除之重要性最低，因此建議設定為 100 rpm 即可，以節省能源。

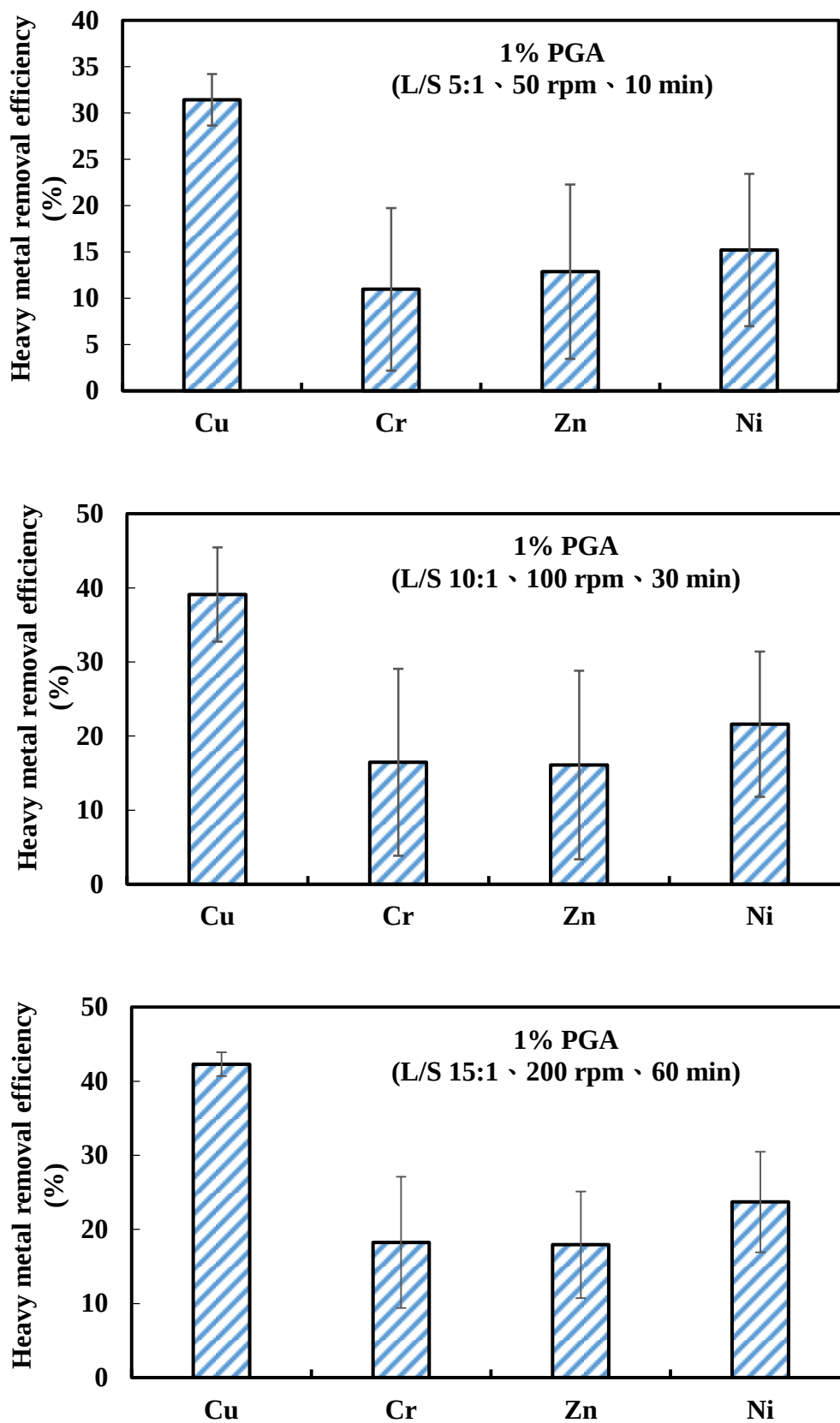


圖 4.21 以 PGA 清洗重金屬污染土壤 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖
(1% PGA 濃度清洗劑)

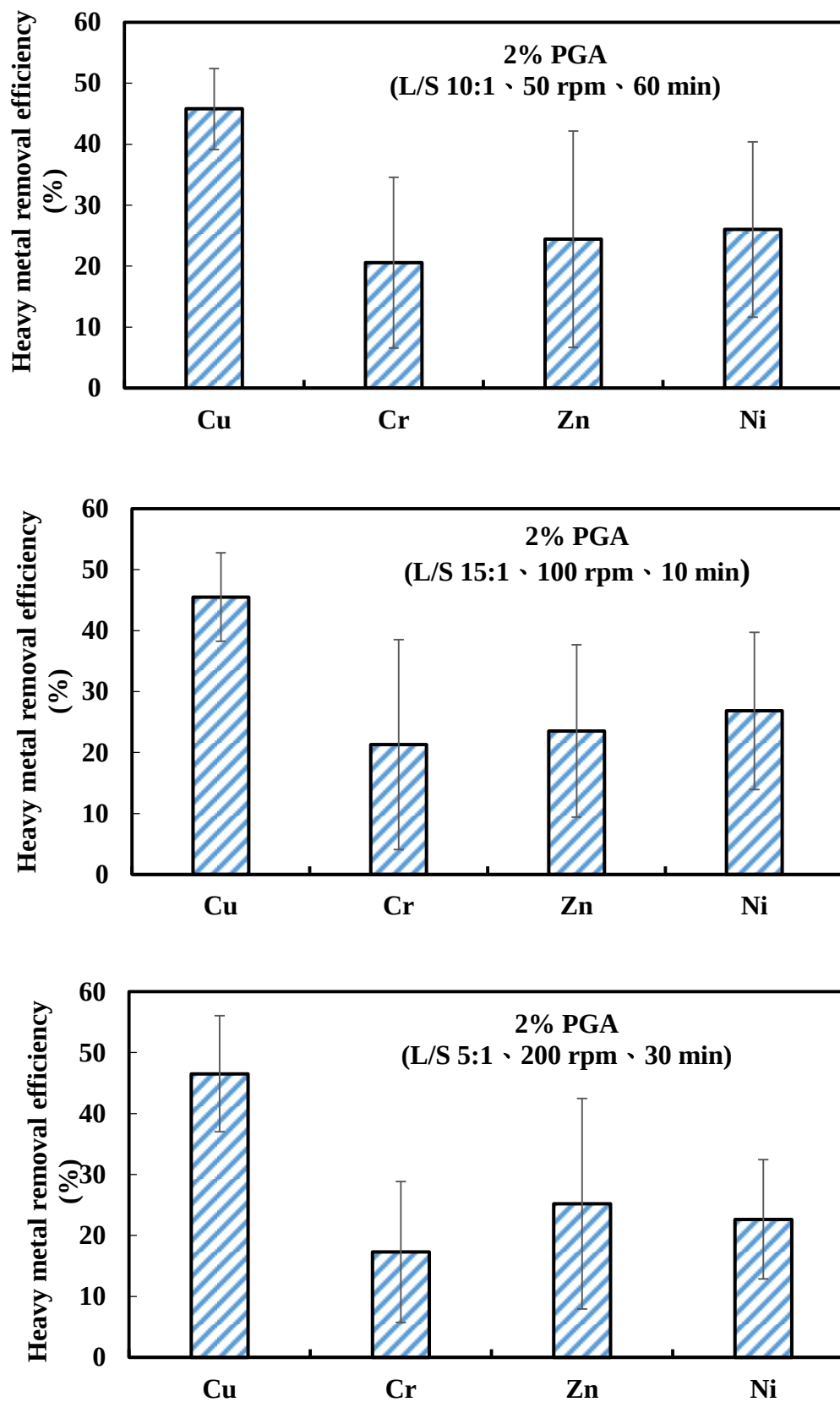


圖 4.22 以 PGA 清洗重金屬污染土壤 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖
(2% PGA 濃度清洗劑)

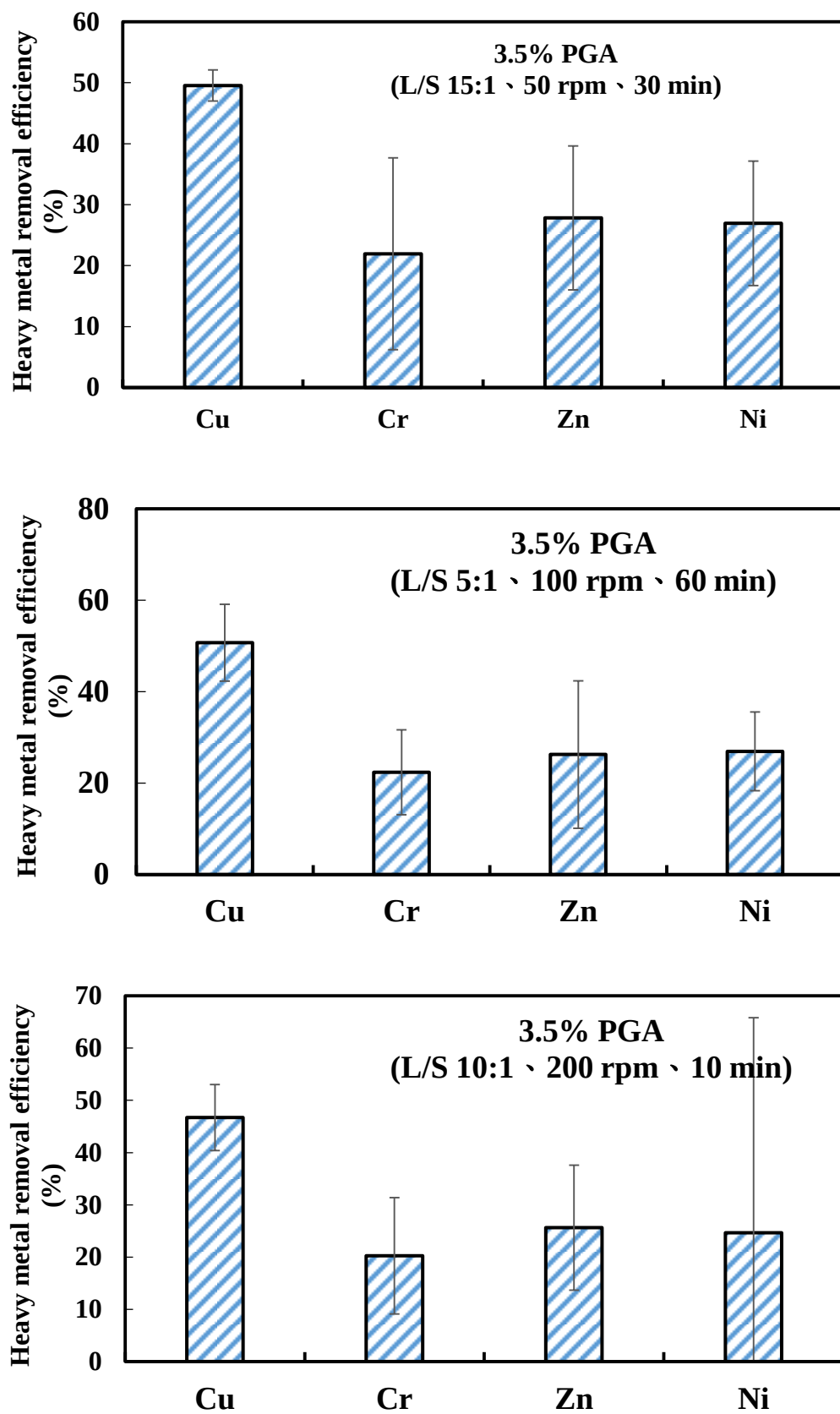


圖 4.23 以 PGA 清洗重金屬污染土壤 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖
(3.5 % PGA 濃度清洗劑)

表 4.14 土壤清洗前後之水質分析結果(清洗前後上層液)

分析項目		pH	ORP (mv)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
樣品名稱	PGA	5.77	-66.1	31.4
	1 % PGA (水土比 5:1、轉速 50 rpm、10 min)	6.29	34.5	15.97
	1 % PGA (水土比 10:1、轉速 100 rpm、30 min)	6.33	12.2	16.09
	1 % PGA (水土比 15:1、轉速 200 rpm、60 min)	6.21	5.5	16
	2 % PGA (水土比 10:1、轉速 50 rpm、60 min)	6.27	-28.6	24.6
	2 % PGA (水土比 15:1、轉速 100 rpm、10 min)	6.21	-16.5	24.4
	2 % PGA (水土比 5:1、轉速 200 rpm、30 min)	5.76	54.8	26.4
	3.5 % PGA (水土比 15:1、轉速 50 rpm、30 min)	6.39	-44.2	28.1
	3.5 % PGA (水土比 5:1、轉速 100 rpm、60 min)	6.28	-44	28.5
	3.5 % PGA (水土比 10:1、轉速 200 rpm、10 min)	5.67	15.7	35.2

表 4.15 不同重金屬去除最佳條件

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
銅	3.5	15/1	60	200
鉻	3.5	15/1	60	100
鎘	3.5	15/1	60	200
鉛	3.5	15/1	60	100
鋅	3.5	15/1	60	200
鎳	3.5	15/1	60	100

4.6.1 不同清洗時間與轉速對土壤重金屬去除之影響

依 4.1.2 實驗結果，60 分鐘清洗時間為田口實驗最佳之反應時間，惟若延長清洗時間或可使重金屬去除效率再提升，因此本章節探討不同清洗時間對土壤中重金屬影響。清洗時間相當於金屬與清洗劑的接觸反應時間，當給予充分的反應時間，金屬與清洗劑可充分反應，使螯合效果提升(Sears 2013；Ullmann et al., 2013；Sierra et al., 2014；Ye et al., 2014；楊氏，2015)。本組實驗聚麩胺酸

(PGA)清洗濃度為 3.5 %、水土比為 15/1、轉速為 100 rpm、不同清洗時間分別為 10、30、60、120、180 及 240 min，評估不同清洗時間萃取對土壤中銅、鉻、鋅、鎳之清洗效率。圖 2.24 為聚麩胺酸於不同萃取時間對土壤中銅、鉻、鋅、鎳去除率變化圖。由圖得知，在清洗 10、30、60、120、180 及 240 min 對 Cu 之去除率分別為 42.4、43.7、48、48.3、51.1 及 51.8%；對 Cr 之去除率分別為 7.5、6.8、14、12、12.3 及 10.6%；對 Zn 去除效率分別為 10.2、11.7、15.6、18 及 21.1%；對 Ni 去除效率分別為 13.1、ND、8.8、17.7、17.3 及 17.7%。實驗結果顯示，以聚麩胺酸處理土壤中重金屬 Cu 之最佳清洗時間為 180 min；Ni 之最佳清洗時間為 120 min；Zn 之最佳清洗時間 240 min；Cr 之最佳清洗時間 60 min。

圖 2.25 為以 PGA 於不同萃取時間對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖。本組實驗聚麩胺酸(PGA)清洗濃度為 3.5 %、水土比為 15/1、轉速為 200 rpm、不同清洗時間分別為 60 及 240 min，評估不同清洗時間萃取對土壤中銅、鉻、鋅、鎳之清洗效率。由圖得知，在清洗 60 及 240 min 對 Cu 之去除率分別為 44.5 及 50.9%；Cr 之去除率分別為 4.8 及 6.8%；Zn 之去除率分別為 11.7 及 15.6%；Ni 之去除率分別為 16.2 及 15.4%。實驗結果顯示，聚麩胺酸對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 金屬具有去除能力，清洗時間越長，對土壤中重金屬去除效率越佳。

聚麩胺酸添加對微生物影響方面，土壤中原始菌量為 4.1×10^5 CFU/g soil，由圖 4.26 可知，在不同清洗時間萃取(10-240 min)添加 r-PGA 試劑及轉速分別為 100 及 200 rpm 下，當轉速為 100 rpm 時，總菌量分別為 6.1×10^5 、 9.3×10^5 、 6.2×10^5 、 2.8×10^5 、 2.3×10^5 及 2.5×10^5 CFU/g soil 對微生物生長之影響不顯著。在 200 rpm 轉速下，總菌量分別為 1.9×10^5 、 1.7×10^5 、 1.6×10^5 、 3.5×10^5 、 2.0×10^5 及 4.1×10^5 CFU/g soil 對微生物生長之影響不顯著。清洗後之土壤放置 15 天反應時間後，100 rpm 組別(60 及 240 min)之總菌量分別為 1.5×10^5 及 7.5×10^7 CFU/g soil；在 200 rpm 組別(60 及 240 min)之總菌量分別為 3.7×10^6 及 1.5×10^5 CFU/g soil。由實驗結果可知，添加聚麩胺酸試劑對微生物生長之影響不顯著。

水質基本參數方面(參閱附錄 G)，添加聚麩胺酸試劑組之試驗土原始 pH 值從 6.71 略降至 5.26 左右，推測可能由微生物之分解反應，使得 pH 值下降。有文獻指出，當土壤 ORP 在 118 ~ -141 mV 時，屬於還原態土壤(Sparks 2003f)。試驗土壤清洗前後之 ORP 為 147.1-169.4 mV，顯示試驗土壤不屬於還原態，因此不會有硫酸根離子被還原成硫離子，形成硫化金屬沉澱現象發生。導電度值為 31.8 -115.3 μ S/cm，小於灌溉用水水質標準(750 μ S/cm)，表示土壤中鹽類含量並無異常。

綜合本試驗實驗成果，清洗時間越長，對各金屬去除效率最佳，轉速 100 及 200 rpm 條件下，對各金屬去除效率差異不明顯，故考量處理成本、污染物去除率與現場操作便利性下，水土比和清洗時間可視情況調整。

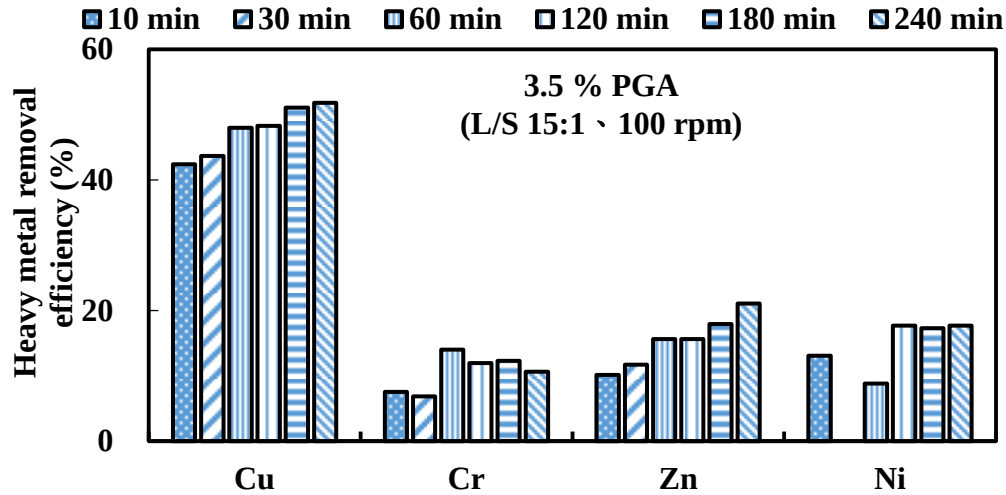


圖 2.24 以 PGA 於不同萃取時間對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖
(實驗條件: 3.5% PGA, 15/1, 10- 240 min, 100rpm)

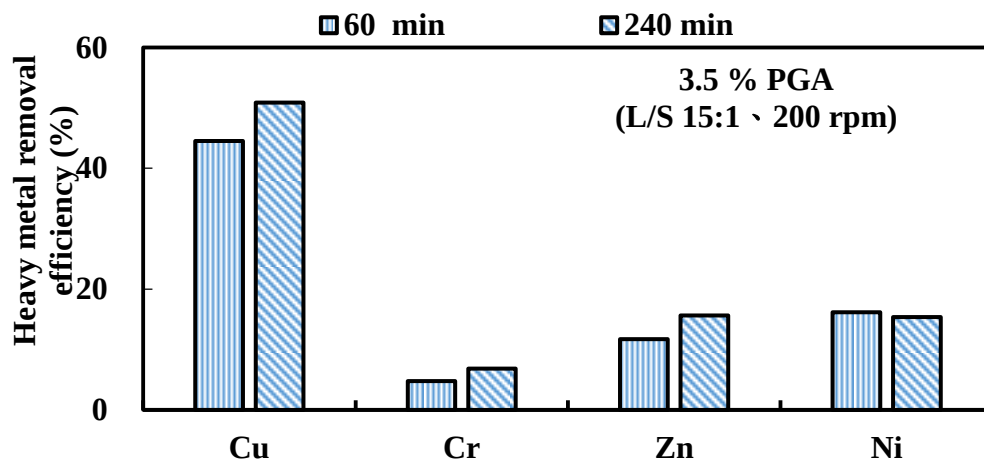


圖 4.25 以 PGA 於不同萃取時間對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖
(實驗條件: 3.5% PGA, 15/1, 60、240 min, 200rpm)

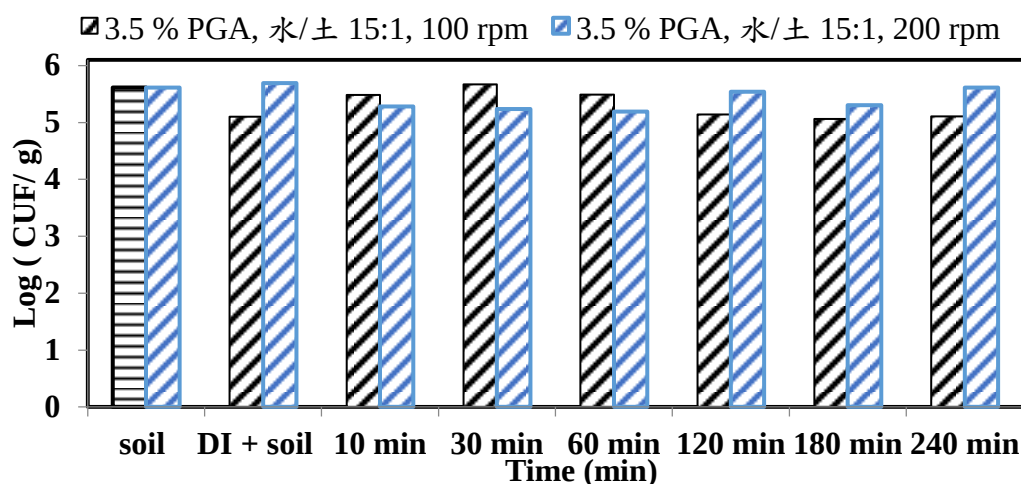


圖 4.26 以 PGA 於不同萃取時間對土壤中微生物之變化圖
(實驗條件: 3.5% PGA, L/S 15/1, 10-240 min, 轉速為 100 及 200 rpm)

4.6.2 以連續清洗方式改善聚麩胺酸清洗效率試驗

依 4.6.2 章節之研究結果可知，聚麩胺酸在 3.5%、60 min、水土比 15/1 及轉速為 100 rpm 條件下，對土壤中金屬之萃取效率為最佳條件。本試驗為了增進土壤中重金屬去除效率，因此，本研究採用連續清洗之方式，將每次清洗後之上層液清除並添加新鮮清洗劑進行萃取，其清洗效率如圖 4.27 所示。以聚麩胺酸連續清洗之結果如圖 4.27 所示。由圖得知，當聚麩胺酸清洗次數增加時，土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率也隨之增加。在清洗 3 次後，其去除率各為 39.6%、3.4%、8.6% 及 5%。相較於僅清洗 1 次之結果可見，聚麩胺酸連續清洗 3 次可對 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除各可提升 16.6%、11.36%、15.16% 及 6.9%。此結果顯示，利用連續清洗方式，亦即提供新鮮聚麩胺酸將有助於土壤中金屬之萃取，使得去除率提升。本試驗將重覆使用聚麩胺酸清洗劑清洗不同批之土壤，評估重覆使用清洗劑對土壤中金屬除效率。由圖 4.28 得知，清洗次數增加時，土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變差。在清洗 3 次後，其去除率各為 35.4%、5.5%、7.8% 及 0%。相較於僅清洗 1 次之結果可見，聚麩胺酸連續清洗 3 次對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除效果變差。實驗結果顯示，聚麩胺酸清洗次數增加時，土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率也隨之增加，清洗次數為 3 次。故考量處理成本、污染物去除率與現場操作便利性下，水土比和清洗時間可視情況調整。

聚麩胺酸添加對微生物影響方面，土壤中原始菌量為 4.1×10^5 CFU/g soil，由圖可知(參閱附錄 H)，以連續清洗方式萃取(換新鮮 r-PGA 試劑清洗 3 次)，在清洗 1-3 次組別，反應至第 15 天時總菌量分別為 9.5×10^4 、 7.25×10^5 及 2.0×10^5

CFU/g soil。實驗結果顯示，清洗次數越多次時，對土壤中微生物生長並無明顯差異。

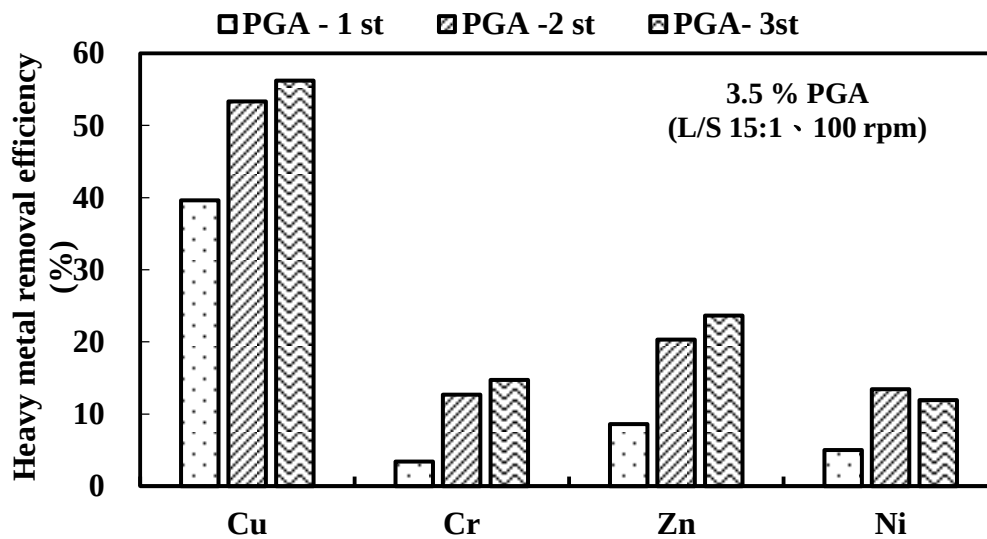


圖 4.27 以連續清洗方式萃取土壤重金屬 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖
(實驗條件: 3.5% PGA, 15/1, 60min, 100rpm, 換 PGA 清洗劑 1-3 次)

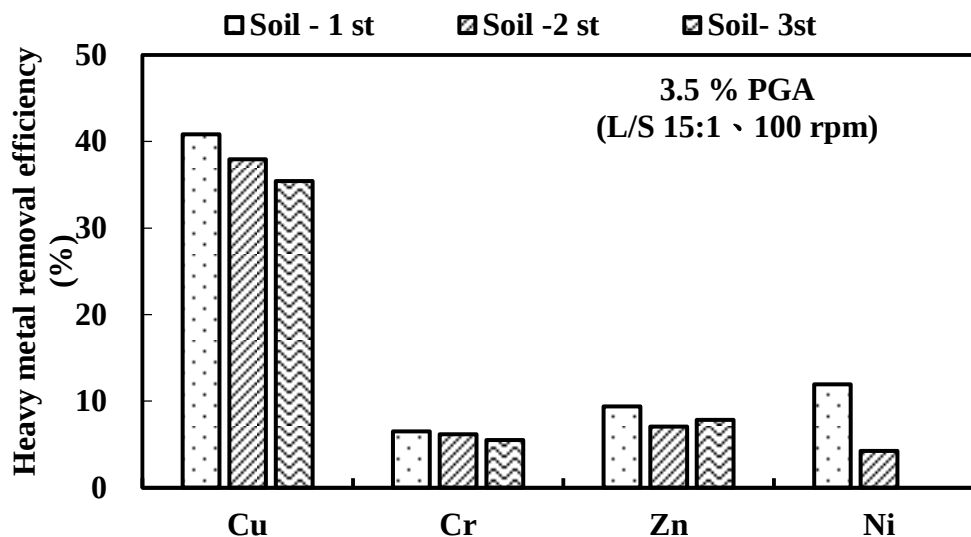


圖 4.28 以連續清洗方式萃取土壤重金屬 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖
(實驗條件: 3.5% PGA, 15/1, 60min, 100rpm, PGA 清洗劑重覆清洗 3 次)

綜合本試驗實驗成果，PGA 重複使用結果顯示，以同一 PGA 清洗 3 批土壤時，銅的去除率從 40.8% 降低至 35.4%。PGA 重複使用 3 次雖造成銅去除率些微下降，惟仍已有效將污染物濃度降低至管制標準 3 倍以下，已可配合後續翻土稀釋法進行更進一步之整治。因此建議未來在現場整治時，可重複使用 PGA 清洗土壤，以降低整治成本。

4.7 現場清洗作業

依 4.6 章節之實驗室試驗結果，找出最佳可行操作條件聚麩胺酸清洗劑與水/土處理比例為 15/1，PGA 濃度 3.5%。由於規模放大，土壤不均質之影響將增加，且亦可能有攪拌不均勻之風險，因此本步驟將進行三重複試驗。

現地試驗進行時，將於現場設置混凝土攪拌機，土壤與洗劑倒入之桶槽內進行混拌，清洗固定之時間後，以靜置重力沈澱法進行固液分離。處理後土壤鋪於帆布上曝曬風乾後，暫存於現場並覆蓋，上層液則進入廢水槽，以混凝處理去除重金屬後排放。廢水處理之污泥風乾曝曬後先暫存於現場並覆蓋，現地清洗作業流程如圖 4.29 所示。



圖 4.29 現地清洗作業流程圖

4.7.1 不同水土比萃取土壤重金屬之影響

依批次實驗結果，本試驗將進行清洗劑與土壤不同水土比之研究，研究結果如圖 4.30 所示。由圖得知，當水土比為 5/1 時，r-PGA 對土壤中 Cu、Cr、Zn

及 Ni 之去除率分別為 30.3%、3.1%及 21.9%，對 Cr 金屬未有去除能力。當水土比例增加為 15/1 時，r-PGA 對土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之去除率分別為 54%、26.7%、26.2%及 33.8%。當水土比例提升為 15/1 時，r-PGA 試劑對 Cr 可增加約 26%去除效率。由實驗結果顯示，水土比例 15/1 > 5/1 對土壤中重金屬有明顯去除能力。水質基本參數方面(參閱附錄 I)，當水土比例為 5/1 時，添加 r-PGA 試劑組之土壤原始 pH 值 6.71 提升至 8.197 左右，土壤呈現弱鹼性，使得土壤中重金屬不易釋出。當水土比例提升至 15/1 時，土壤之 pH 值略下降至 5.88 左右，推測可能由微生物之分解反應，使得 pH 值下降。亦可增進土壤中金屬被洗出，提升金屬去除效率。由圖為以 r-PGA 試劑清洗土壤前後對現地微生物生長之影響。本實驗所使用之原始土壤總生菌為 4.1×10^5 CFU/g soil，反應至 30 天後，水土比例分別為 5/1 及 15/1 時，總生菌數分別為 2.7×10^5 及 3.48×10^5 CFU/g soil(參閱附錄 G)，由實驗結果可知，r-PGA 對土壤中微生物生長並無明顯差異。

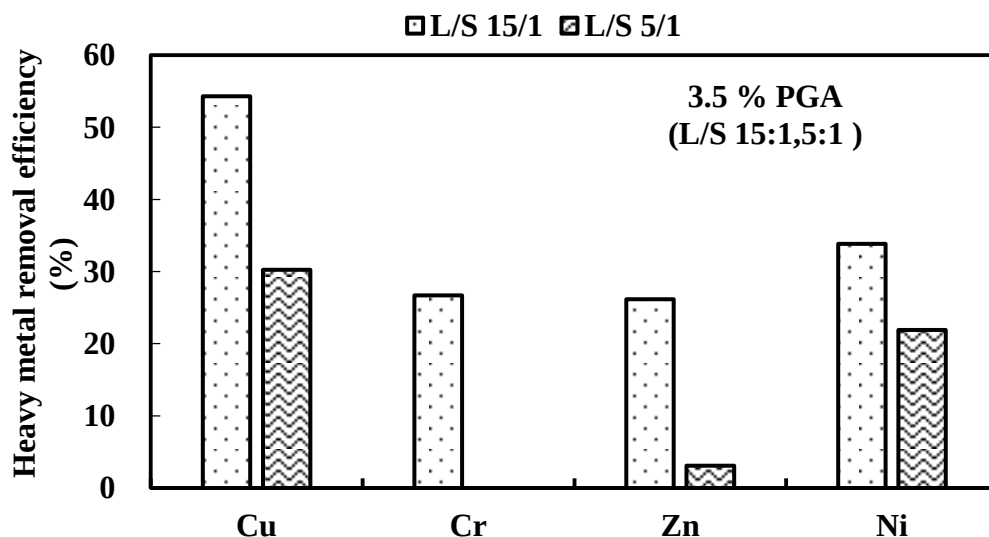


圖 4.30 不同水土比萃取對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化
(實驗條件: 3.5% PGA, L/S 15/1,5/1, 60min)

4.7.2 以連續清洗方式改善聚麩胺酸清洗效率試驗

本試驗為了增進土壤中重金屬去除效率，因此，本研究採用連續清洗之方式，將每次清洗後之上層液清除並添加新鮮清洗劑進行萃取，其清洗效率如圖 4.31 所示。以聚麩胺酸連續清洗之結果如圖 4.31 所示。由圖得知，當聚麩胺酸清洗次數增加時，土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率也隨之增加。在清洗 3 次後，其去除率各為 74.3%、50%、53.1%及 56.5%。此結果顯示，利用連續清洗方式，亦即提供新鮮聚麩胺酸將有助於土壤中金屬之萃取，使得去除率提升。由圖 4.31 得知，清洗次數增

環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗

加時，土壤中重金屬有去除能力。

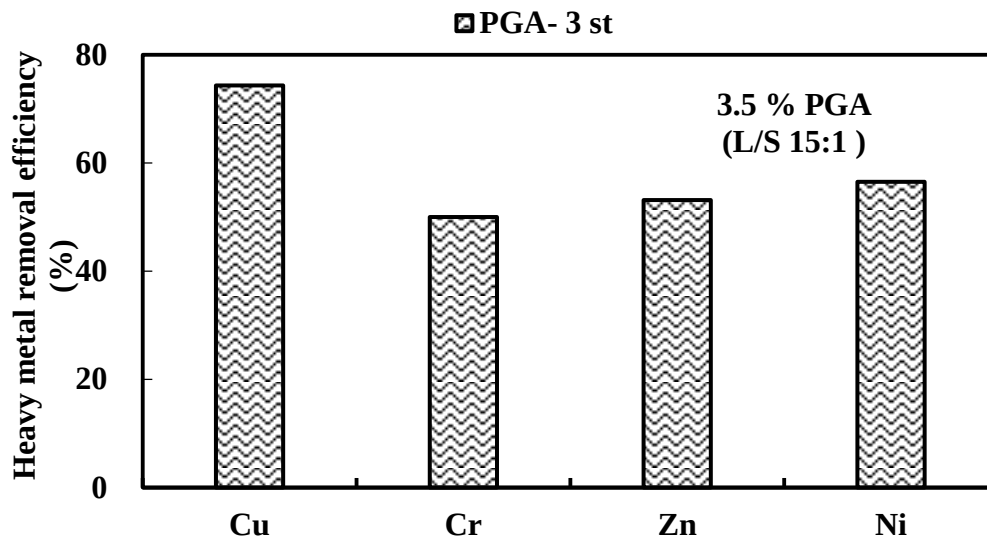


圖 4.31 以連續清洗方式萃取土壤重金屬 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖

4.8 清洗後重金屬型態分佈探討

本章節主要探討重金屬進入土壤後將因各種反應而影響其移動性，許多學者利用不同萃取劑來評估重金屬於土壤或底泥中的移動性及生物有效性，亦可瞭解金屬於土壤中的型態以及預測其是否釋放之潛能(Tessier et al., 1979；Pagnanelli et al., 2004；Jamali et al., 2009；Anju and Banerjee 2010；Horvath et al., 2013；楊氏，2015)。本試驗以 Tessier 序列萃取法，重金屬分佈型態區分為六種：(1)水溶性型態(Water-souble)；(2)可交換型態(exchangeable)；(3)碳酸鹽聯結型態(carbonate – bound)；(4)鐵-錳氧化物聯結型態(Fe- Mn oxide bound)；(5)有機物(或硫化物)聯結型態(organically bound)以及(6)殘留物型態(residual)。進行土壤中重金屬酸性消化萃取量與生物可利用型態(水溶解型態、可交換性型態、碳酸鹽聯結型態)含量差異之探討。Zn、Cr、Cu、Ni 之最佳去除組別於土壤中型態分析結果分別討論如下：

4.8.1 土壤中 Zn 型態分析

圖 4.32 為以聚麩胺酸清洗土壤前後之鋅金屬型態。試驗土壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 2.79 mg/kg；可交換態含量為 38.45 mg/kg；碳酸鹽態含量為 2.88 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 613.5 mg/kg；有機物態含量為 83.13 mg/kg；殘留態含量為 8.95 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率為 0.37%、5.1%、0.38%、81.8%、11.1%及 1.19%，因此，該試驗土壤 Zn 主要型態為鐵錳氧化態(81.8%)、

有機態(11.1%)及可交換態(5.1%)，鐵錳氧化態以及有機態兩者比例共佔 87%，因此可預期鋅之清洗效果將會受到限制。清洗後 Zn 型態可見，可交換態比例增加為 8.34%、水溶態比例增加為 2.3%及鐵錳氧化態比例下降為 76.7% (參閱附錄 F)。本試驗場區土壤之生物可利用型態(水溶解性、可交換性及碳酸鹽三種型態佔鉻含量總和的比例分別為 0.37%、5.13%及 0.383%。此表示清洗後之壤，其 Zn 之移動性不會受聚麩胺酸清洗後而產生變化而增加移動性，與一般螯合劑清洗後會使交換態金屬比例增加不同。

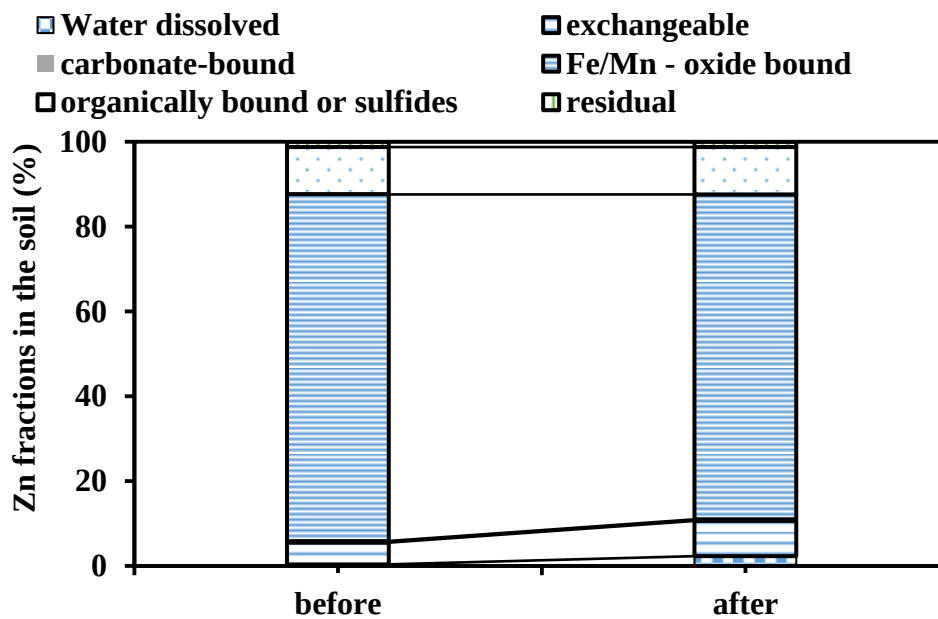


圖 4.32 以 PGA 清洗土壤之 Zn 重金屬型態分佈圖
(實驗條件: 3.5%, 15/1, 60min, 200rpm)

4.8.2 土壤中 Cr 型態分析

圖 4.33 為以聚麩胺酸清洗土壤前後之鉻金屬型態。試驗土壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 1.28 mg/kg；可交換態含量為 7.67 mg/kg；碳酸鹽態含量為 0.24 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 67.9 mg/kg；有機物態含量為 102 mg/kg；殘留態含量為 5.5 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率為 0.69%、4.15%、0.13%、36.7%、55.26%及 2.98%，因此，該試驗土壤 Cr 主要型態為有機態(55.26%)、鐵錳氧化態(36.7%)及可交換態(4.15%)，鐵錳氧化態以及有機態兩者比例共佔 92%，因此可預期鉻之清洗效果將會受到限制。由於有機態鍵結態多為強鍵結，因此當聚麩胺酸清洗時，必須與此型態競爭 Cr 的鍵結。土壤清洗後之 Cr 型態分佈可發現，殘留態與有機態的比例無明顯變化，分別為 1.96%及 58.7% (參閱附錄 F)。

殘留態的金屬被認定為因長期受風化作用影響而藏於土壤晶格中，在環境中難以自然釋出(Nemati et al.,2011；Asensio et al.,2013)。清洗後之土壤中 Cr 仍多以有機態及鐵錳氧化態等類型存在，此表示清洗後之壤，其 Cr 之移動性不會受聚麩胺酸清洗後而產生變化而增加移動性，與一般螯合劑清洗後會使交換態金屬比例增加不同。經聚麩胺酸清洗後之土壤型態無明顯變化，表示污染物不易移動與擴散。

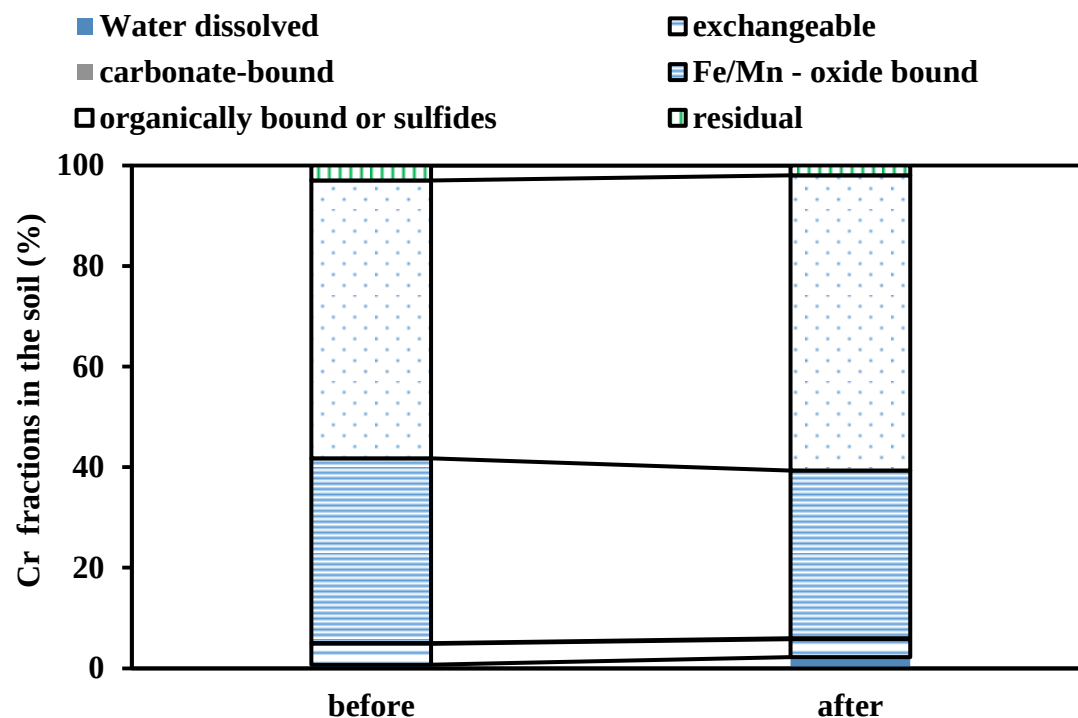


圖 4.33 以 PGA 清洗土壤之 Cr 重金屬型態分佈圖
(實驗條件: 3.5%, 15/1, 60min, 200rpm)

4.8.3 土壤中 Cu 型態分析

圖 4.34 為以聚麩胺酸清洗土壤前後銅金屬型態。試驗土壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 3.68 mg/kg；可交換態含量為 4.48 mg/kg 碳酸鹽態含量為 10.8 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 615 mg/kg；有機物態含量為 187 mg/kg；殘留態含量為 3.60 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率為 0.45%、0.54%、1.31%、74.6%、22.7%及 0.43%，因此，該試驗土壤 Cu 主要型態為鐵錳氧化態(74.6%)及有機態(22.7%)，鐵錳氧化態以及有機態兩者比例共佔 85.4%，因此可預期銅之清洗效果將會受到限制。然而，清洗後之 Cu 型態可見，水溶態比例增加為 12.3%、鐵錳氧化態比例下降為 53.1%、殘留態比例略上升及有機態比例上升為 32.3% (參閱附錄 F)。此結果顯示，聚麩胺酸可與有機物競爭 Cu 之鍵結，使得 Cu 濃度較其

他金屬去除較明顯。由於有機態在好氧情況下，有機物易被分解，重金屬才會被釋出；有機態鍵結強度僅次於殘留態，移動性與生物利用性不大；Cu 鍵結於有機態比例有上升的趨勢。由於聚麩胺酸為具有生物高分子聚合物，其與土壤中有機物(腐植質)之性質相似，皆具有大量官能基，因此能有效鍵結 Cu 金屬。

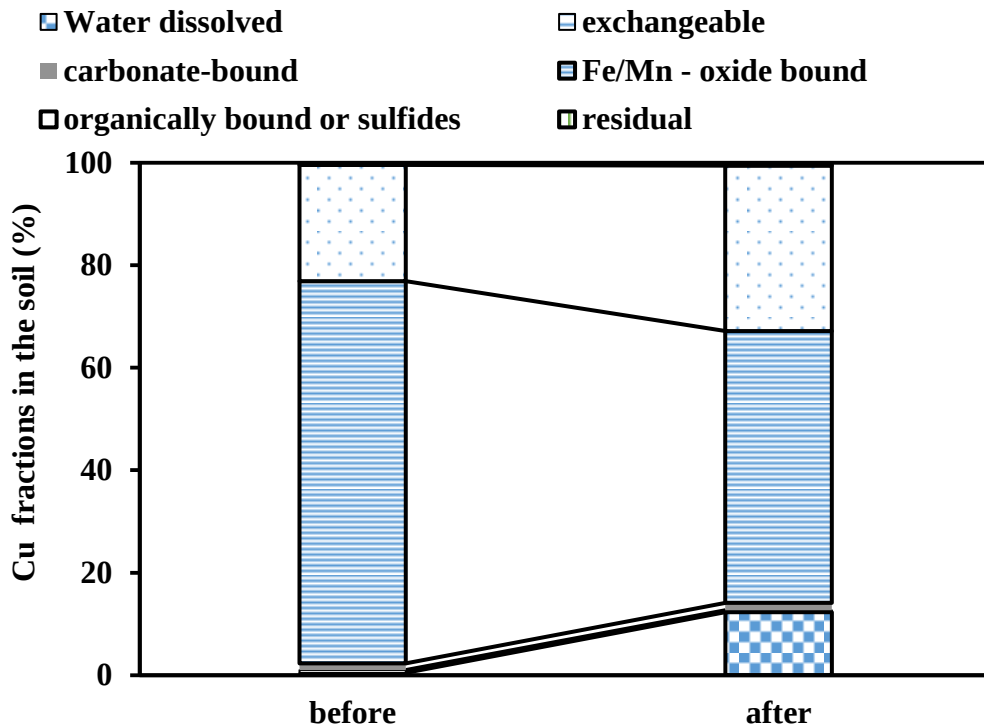


圖 4.34 以 PGA 清洗土壤之 Cu 重金屬型態分佈圖
(實驗條件: 3.5%, 15/1, 60min, 200rpm)

4.8.4 土壤中 Ni 型態分析

圖 4.35 為以聚麩胺酸清洗土壤前後鎳金屬型態。試驗土壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態含量為 2.56 mg/kg；可交換態含量為 6.95 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 171.9 mg/kg；有機物態含量為 43.8 mg/kg；殘留態含量為 31.1 mg/kg，其五種型態各別萃出率為 0.998%、2.71%、67.07%、17.1%及 12.1%，因此，該試驗土壤 Ni 主要型態為鐵錳氧化態(67.07%)、有機物態(17.1%)及殘留態(12.1%)，鐵錳氧化態以及有機態兩者比例共佔 84.2%，因此可預期鎳之清洗效果將會受到限制。然而，清洗後之 Ni 型態可見，鐵錳氧化態比例下降為 63.9%、有機物態比例增加為 32.3%、水溶性型態比例增加為 4.1%、可交換態含量為比例增加為 2.5%及殘留態比例 9.3% (參閱附錄 F)。清洗後之土壤中 Ni 仍多以有機態、殘留態及鐵錳氧化態等類型存在，此表示清洗後之壤，其 Ni 之移動性不會受聚麩胺酸清洗後而產生變化而增加移動性，與一般螯合劑清洗後會使交換態金屬

比例增加不同。

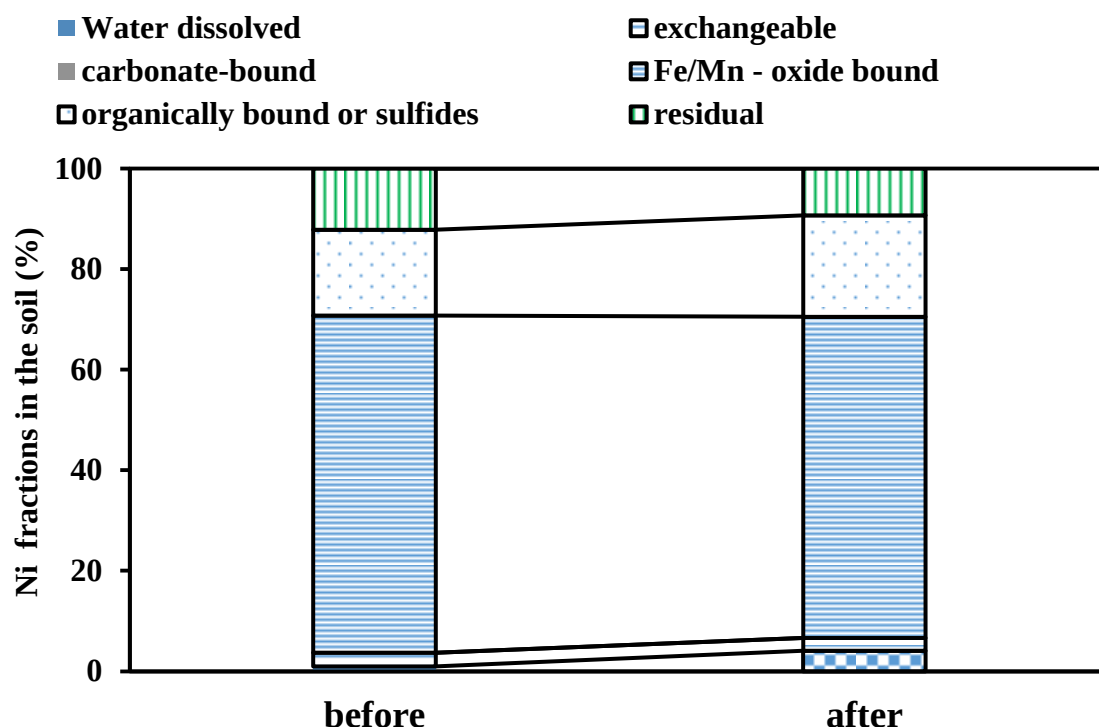


圖 4.35 以 PGA 清洗土壤之 Ni 重金屬型態分佈圖
(實驗條件: 3.5%, 15/1, 60min, 200rpm)

綜合本試驗實驗結果，由多重化學藥劑連續萃取結果發現，各個重金屬、各個型態在聚麩胺酸清洗前後土壤中分佈型態以及萃取濃度所佔百分比不完全相同，清洗前後土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之化合物型態分佈以鐵-錳氧化聯聯結態及有機態為主，上述結果除了與試驗土壤之基本性質有關之外，其區之土壤中的重金屬含量與周圍環境污染來源也可能是造成土壤屬化學型態分佈差異的重要原因之一。在所有重金屬中，Cu 之去除效率最佳，其他重金屬去除效率較差，其原因可能與 PGA 與不同重金屬之親和性及重金屬間互相競爭 PGA 上的鍵結位置有關。McLean (1990)指出，PGA 組成之 *B. licheniformis* 夾膜對不同重金屬之親和性為 Cr^{3+} (0.940) > Cu^{2+} (0.890) > Zn^{2+} (0.149) > Ni^{2+} (0.008 $\mu\text{mol/mg dry weight}$)。Mark et al. (2006)研究結果顯示，雖然 Zn 與 Cd 會與 Cu 競爭 PGA 上的鍵結位置，PGA 對 Cu 親和性較 Zn 與 Cd 高。雖然 Cr 對 PGA 之親和性略高於 Cu，但在本研究中 Cu 之濃度遠高於 Cr，大量的 Cu 佔據了 PGA 的鍵結位置使得 Cr 去除效率降低。Zn 濃度雖亦高，但其與 PGA 之親和性遠低於 Cu，造成去除效果亦不佳。Ni 與 PGA 親和性不高，且在本研究中濃度亦相當低，使得 PGA 對其去除效果不佳。

4.9 重金屬質量平衡

依 4.6 章節田口試驗設計與批次試驗成果，找出最佳實驗組別(3.5% PGA、水土比例為 15/1、反應時間為 60 min)，進行現地清洗作業試驗。本章節將探討以 3.5% r-PGA 試劑清洗現地土壤，水土比例為 15/1，攪拌清洗 60 min。本試驗土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度分別為 1110 mg/kg、292 mg/kg、1280 mg/kg 及 260 mg/kg；r-PGA 試劑中 Cu 及 Zn 金屬含量分別為 0.40 及 1.38 mg/kg。然而，以 r-PGA 試劑清洗後土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度為 530 mg/kg、214 mg/kg、945 mg/kg 及 172 mg/kg；上層溶液中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 含量分別為 21.1、ND、14.5 及 2.32 mg/L。然而，水體/土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 金屬回收率分別為 76.2%、73.2%、90.8% 及 79.5%。

4.10 菌相之分析結果

為了瞭解現地微生物之種類與特性，以及聚麩胺酸清洗劑清洗受重金屬污染之土壤過程中整體菌相之變化，因此本研究將在於實驗室批次試驗及現地模場試驗以聚麩胺酸清洗前後之菌相差異，利用 PCR 放大 16 Rdna 的 V6 – V8 region，進行批次試驗及現地整治試驗受重金屬污染環境各土樣的菌相分析。基因分析法是利用 PCR 針對特定的菌群及酵素測定之，可以準確偵測出特定的酵素及菌群(Nishimura et al., 2008)。

圖 4.36 為批次試驗及現地模場試驗於聚麩胺酸清洗劑清洗前後之菌相圖，此圖譜是利用 Quantity One 膠圖分析軟體將各組別之菌相標記，Lane 1 為添加 3.5% PGA、水土比 15/1、換試驗土，同批清洗劑重複使用第 3 次；Lane 2 為添加 3.5% PGA、水土比 15/1、更換清洗試劑，同一批試驗土重複使用第 3 次；Lane 3 為添加 3.5% PGA、水土比 15/1、更換試驗土，同一批清洗劑重覆使用第 1 次組別；Lane 4 為添加 3.5% PGA、水土比 15/1 組別；Lane 5 為添加 3.5% PGA、水土比 5/1 組別；Lane 6 為添加 3.5% PGA、水土比 15/1；Lane 7 為原土；Lane 8 為添加 3.5% PGA、水土比 15/1 換土(同批 PGA)清洗次數 3 次組別；Lane 9 為添加 3.5% PGA、水土比 15/1, 100 rpm (60 min)；Lane 10 為添加 3.5% PGA、水土比 15/1, 100 rpm (240 min)；Lane 11 為添加 3.5% PGA、水土比 15/1, 100 rpm (60 min) 換 PGA(同批土)第 3 次之組別。圖中用綠色 bar 為原土背景值，黃色之 bar 為現地土壤中沒有之微生物，紅色 bar 則是與背景值相同之微生物，不同位置出現之亮帶即為一個單一菌種。

圖 4.37 為 Lane 1 – Lane 6 為現地模場試驗組別，Lane 1、3 及 6 為換新鮮試驗土壤重覆使用同一批 r-PGA 試劑組別(1-3 次)，與 Lane 7 原土相似度甚低，

環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗

可說明以 r-PGA 有助於優勢菌種之生長。圖 4.35 亦顯示，以 r-PGA 試劑對現地整治前後菌群之相似度極低，此結果顯示，r-PGA 試劑明顯改變現地微生物之族群分布。Lane 8 – 11 為批次試驗組別，由圖可觀察出，聚麩胺酸清洗受重金屬污染之土壤中監測到之菌株多與背景值相似，僅 Lane 10 監測到新生成之菌株。未來應持續監測菌相，以瞭解聚麩胺酸於土壤中分解過程中，提供氮、磷、碳額外營養源給微生物生長，亦可將解目標之優勢菌種生長，進而增加菌相之豐富度。因此，未來如欲瞭解聚麩胺酸清洗受重金屬污染之土壤中優勢菌種，進行微生物之菌種定序。

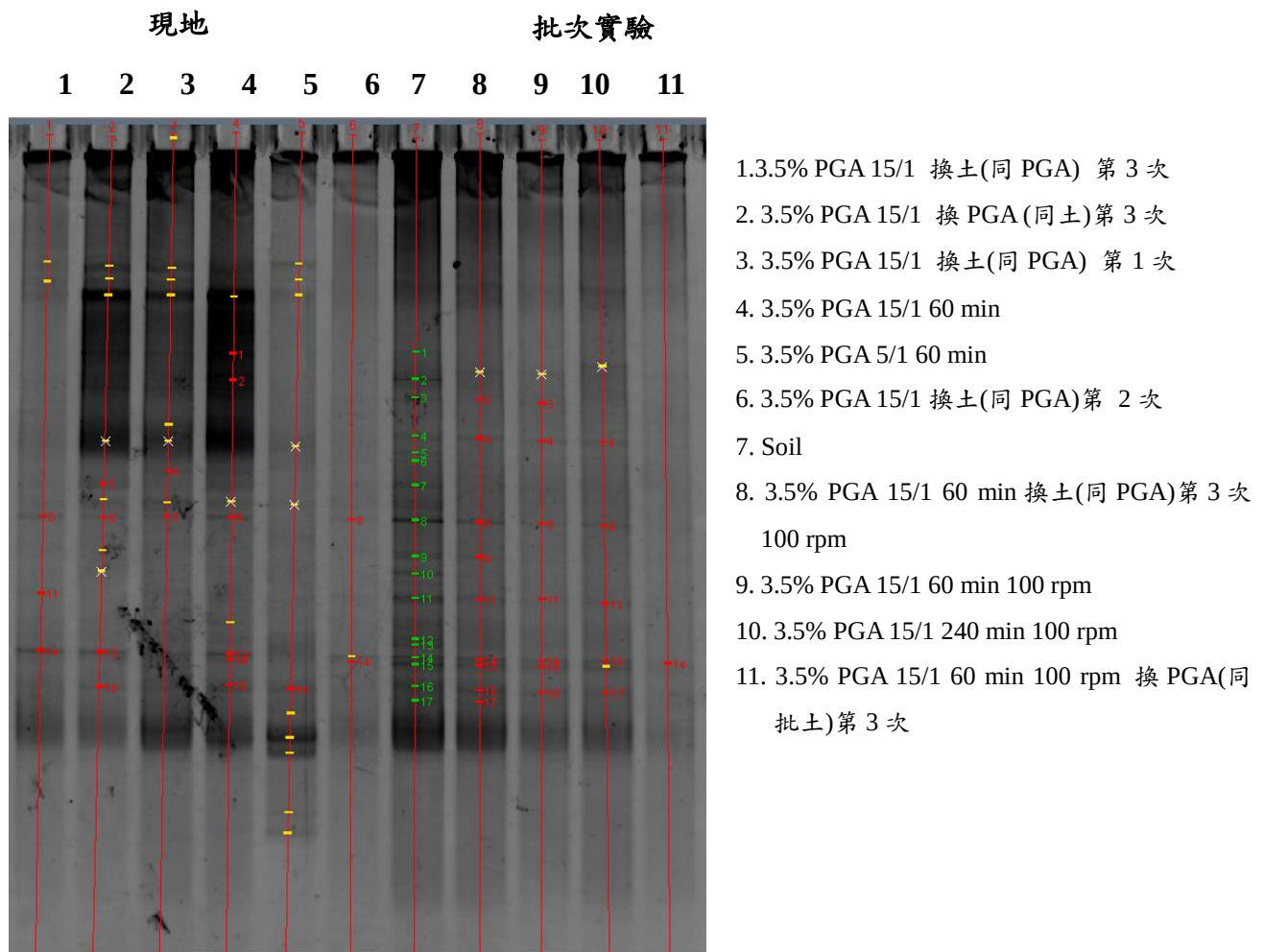


圖 4.36 實驗室批次試驗及現地模場試驗之菌項分析圖

Lane	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	100.0	2.3	3.2	13.7	7.6	37.8	25.6	29.9	31.5	28.2	66.4
2	2.3	100.0	74.7	10.3	17.3	1.4	7.7	1.4	2.0	1.0	0.0
3	3.2	74.7	100.0	6.7	19.0	1.1	1.8	1.3	1.8	2.0	0.0
4	13.7	10.3	6.7	100.0	17.0	6.3	22.8	8.7	11.7	2.2	3.2
5	7.6	17.3	19.0	17.0	100.0	0.0	5.8	4.3	6.3	0.0	0.0
6	37.8	1.4	1.1	6.3	0.0	100.0	16.9	25.4	20.5	34.9	17.6
7	25.6	7.7	1.8	22.8	5.8	16.9	100.0	43.1	45.7	34.0	3.7
8	29.9	1.4	1.3	8.7	4.3	25.4	43.1	100.0	59.4	45.5	11.7
9	31.5	2.0	1.8	11.7	6.3	20.5	45.7	59.4	100.0	42.2	13.6
10	28.2	1.0	2.0	2.2	0.0	34.9	34.0	45.5	42.2	100.0	0.0
11	66.4	0.0	0.0	3.2	0.0	17.6	3.7	11.7	13.6	0.0	100.0

圖 4.37 批次實驗、現地模場試驗各組別與原土之差異性分析

4.11 經濟可行性評估

本研究計算連續清洗後之清洗劑成本如表 4.16 所示。表中可見，經連續清洗後，各清洗階段去除之金屬量。清洗 1 次各分別可對 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除 2,200 mg、50 mg、550 mg 及 65 mg，共去除目標金屬 2,865 mg；清洗 2 次各分別可對 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除 2,960 mg、185 mg、1,300 mg 及 175 mg，共去除目標金屬 4,620 mg；清洗 3 次各分別可對 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除 3,120 mg、215 mg、1,515 mg 及 155 mg，共去除目標金屬 5,005 mg。此中可見，土壤中重金屬被去除的量隨清洗劑的使用量增多而增加，但每階段可增加的金屬去除量卻隨之減少。此表示當使用越多聚麩胺酸(RB)來清洗土壤時，雖然整體土壤金屬濃度會不斷減少，但每階段添加之新鮮聚麩胺酸(RB)的處理量則會遞減，此會使聚麩胺酸的 C/P (cost per performance)降低。

每階段聚麩胺酸(RB)使用之成本如表 4.15。其可知，針對 5 kg 土壤清洗 1 次之清洗劑花費為 3,150 元；清洗 2 次之清洗劑花費為 6,300 元；清洗 3 次之清洗劑花費為 9,450 元。將其除以各階段可處理之總金屬去除量後可見，清洗 1 次之單位清洗劑花費為 0.34 元/mg tatget metals；清洗 2 次之單位清洗劑花費為 1.36 元/mg tatget metals；清洗 3 次之單位清洗劑花費為 1.89 元/mg tatget metals。當水土比例為 5/1 時，清洗 1 次之各分別可對 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除 1,830 mg、0 mg、200 mg 及 285 mg，共去除目標金屬 2,315 mg。由表得知，土水比例降為 5/1 時，清洗劑花費為 3,150 元；清洗劑花費為 1.36 元/mg tatget metals。由結果顯示，水土比例 15/1 清洗 1 次劑量花費比 5/1 花費之成本低。相對，當清洗次數增多，每單位金屬所需的聚麩胺酸清洗劑花費也越高，因此，在工程上選擇聚麩胺酸做為清洗劑時，需考量其整治目標，選擇適當的清洗次數，可獲得更經濟的處理成效。

r-PGA 清洗劑成本計算過程如下：

本場址銅、鉻、鋅及鎳金屬濃度分別為 1110、292、1280 及 260 mg/L

以 3.5% PGA、水/土比 15/1、清洗時間 60 分鐘操作條件，處理受重金屬污染之土壤(1 kg)為清洗試劑使用成本為範例。

清洗 1 次

Cu 濃度為 670 mg/kg；Cr 濃度為 282 mg/kg；Zn 濃度為 1170 mg/kg；Ni 濃度為 247 mg/kg

$$\text{Cu} = \left(1110 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} - 670 \text{ mg/kg} \right) \times 1 \text{ kg} = 2,200 \text{ mg}$$

$$\text{Cr} = \left(292 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} - 282 \text{ mg/kg} \right) \times 1 \text{ kg} = 50 \text{ mg}$$

$$\text{Zn} = \left(1280 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} - 1170 \text{ mg/kg} \right) \times 1 \text{ kg} = 550 \text{ mg}$$

$$\text{Ni} = \left(260 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} - 247 \text{ mg/kg} \right) \times 1 \text{ kg} = 65 \text{ mg}$$

去除目標金屬為 2,865 mg

聚麩胺酸(RB)使用之成本計算

r-PGA 清洗劑量為 15 升，3.5% PGA \$42 元/升，1 kg 土壤清洗 1 次之清洗劑花費為 630 元(15 升 ×\$42 元/升)

表 4.16 聚麩胺酸處理成本概算表

Group	Washing frequency	Target metals removal mass ¹					γ -PGA (RB) performance ²		Cost ³
		Cu (mg)	Cr (mg)	Zn (mg)	Ni (mg)	Total target metals (mg)	Total PGA washing volume (L)	RB (3.5 %) Cost (NTD/L)	Total Washing Cost per unit target metals (NTD/mg target metals)
L/S 15/1	1	2,200	50	550	65	2,865	75	42	0.34
	2	2,960	185	1,300	175	4,620	150		1.36
	3	3,120	215	1,515	155	5,005	225		1.89
L/S 5/1	1	1,830	0	200	285	2,315	75		1.36

註:

1.[initial soil concentration (C_0 ,Mg/kg) – treated soil concentration (C, mg/kg)]×experiment soil (5kg)

2.total PGA washing volume (L) × RB Cost (NTD/L)

3. total RB washing Cost (NTD)/ total target metals (mg)

4.12 現場整治作業程序制定

適用範圍及標的:受重金屬污染之土壤。

現場整治作業流程步驟

1. 首先了解整治場址污染來源及場址附近是否有工廠及廢棄物堆放區，並調查整治場址背景資訊。
2. 採集場址土壤，進行土壤基本特性分析(包含土壤質地性質、有機質、有效磷、有效氮、陽離子交換能力(CEC)、鉀、鎂、鈣、銅、鉻、鋅、鎳、鉛、鎘、汞、砷及 pH、ORP、導電度及總菌量等項目)。
3. 將採取之土壤，進行酸性萃取程序六種步驟水溶態(F1)、可交換態(F2)、碳酸鹽聯結型態(F3)、鐵-錳氧化態(F4)、有機態(F5)及殘留態(F6)，評估此場址土壤中金屬型態分佈，依照土壤金屬型態分佈可評估是否適合使用 r-PGA 試劑清洗受重金屬污染之土壤。
4. 以 r-PGA 試劑清洗土壤後，土壤中金屬濃度低於管制標準 3 倍以下，可以使用乾淨土壤翻土稀釋。
5. 再將稀釋過後之土壤，再進行土壤金屬含量分析。

圖 4.38 為現場整治作業程序流程。

環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗



圖 4.38 現場整治作業程序流程

4.13 結論與建議

本計畫以聚麩胺酸為清洗劑進行環境復育之評估，以 r-PGA 進行實驗室批次試驗及現地模場試驗整治，尋找其清洗土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 等金屬之最佳清洗條件。此外，調整不同清洗時間萃取、改善清洗方式等方法提升聚麩胺酸對土壤中重金屬之去除率。再利用重金屬序列萃取方式進行金屬分佈探討。研究成果下：

4.13.1 結論

1. 土壤重金屬 ICP 全量分析結果，可從本場址選出土壤中重金屬濃度最高之位置(1892-19)。此區污染濃度為最高原因，與土壤之基本性質有關之外，其區之土壤中的重金屬含量與周圍環境污染來源也可能是造成土壤屬化學型態分佈差異的重要原因之一。
2. XRF 分析結果與王水消化總量之間的相關性，結果發現對於銅、鉻、鋅及鎳的 R^2 係數分別達 0.9969、0.9972、0.9986 及 0.9943。XRF 測定則顯示出與王水消化良好的線性迴歸係數。由於 XRF 的使用相當便利、迅速且費用低，因此依據上述 R^2 係數結果，可被視為較理想之重金屬篩測儀器。
3. 以田口實驗設計直交表(L9)對 γ -PGA 淋洗土壤以去除重金屬進行最佳化條件探討，其實驗因子包括： γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及清洗轉速。最佳操作條件為 PGA 濃度 3.5%、水/土比 15/1、60 分鐘清洗時間。
4. 實驗室批次試驗結果顯示，以 3.5 % PGA,15/1 組別為最佳因子，PGA 清洗對土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 去除率分別為 49.5%、21.9%、27.8% 及 26.9%，其中對超標倍數最高之銅去除效率最佳(45.7%)。現地模場試驗結果顯示，3.5% PGA 試劑、水土比例為 15/1 組別，清洗後對土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 去除率分別為 40.8%、6.5%、9.4%及 11.9%。批次試驗與現地清洗結果有差異，其因土壤不均質造成差異。實驗結果顯示，清洗劑濃度越高，Cu、Cr、Zn 及 Ni 去除效果亦增進。
5. 初步評估結果顯示，經 PGA 清洗後，各項重金屬濃度皆有下降，雖未低於管制標準，但對於超標倍數最高的銅已大幅降低其濃度，有助於翻轉稀釋法之成功率，毋需將高污染土壤外運處理。
6. 以連續清洗方式可增強目標金屬之去除效果。提高清洗劑濃度或增加

清洗次數後，便可將目標金屬清洗至符合法規標準。

7. 本試驗土壤清洗前後金屬型態以鐵-錳氧化態為主，此型態不易被去除。因此，造成有些金屬去除效率不明顯。
8. 成本評估結果可見，清洗 1 次之單位清洗劑花費為 0.34 元/mg tatget metals；清洗 2 次之單位清洗劑花費為 1.36 元/mg tatget metals；清洗 3 次之單位清洗劑花費為 1.89 元/mg tatget metals。此結果表示，當清洗次數增多，每單位金屬所需的聚麩胺酸清洗劑花費也越高，因此，在工程上選擇聚麩胺酸做為清洗劑時，需考量其整治目標，選擇適當的清洗次數，可獲得更經濟的處理成效。

4.13.1 建議

1. 未來可取中濃度污染土壤進行測試，評估 PGA 清洗達標之可行性。
2. 未來可針對不同質地土壤清洗，以評估 PGA 對不同土壤之適應性。
3. 聚麩胺酸的功能性眾多，其可應用於薄膜技術，將其與薄膜進行交聯，使其可攔截重金屬。應用於地下水整治技術則可借重聚麩胺酸高分子之特性，作為微生物之碳源，刺激現地微生物進行還原脫率作用，或促進生物沉澱作用去除地下水中重金屬。
4. 未來可評估使用後 PGA 經去除重金屬後，應用到地下水整治之可行性、使 PGA 可完全被利用。

參考文獻

- A Heavy Metal Biotrap for Wastewater Remediation Using Poly- γ -Glutamic Acid Sonny S. Mark,[†] Theodore C. Crusberg, Christopher M. DaCunha, and Alexander A. Di Iorio*Biotechnol. Prog. 2006, 22, 523-531.
- Abed, R.M.M.. Grötzschel, S. Applications of denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) and microsensor techniques in oil biodegradation studies. *Developments in Earth and Environmental Sciences*, 3, 75-91, 2005.
- Bajaj, I. and Singhal, R. Poly (glutamic acid) - An emerging biopolymer of commercial interest. *Bioresource Technology* 102(10), 5551-5561, 2011.
- Berrow, M. L. and J. C. Burridge. Uptake, distribution, and effects of metal compounds on plants. In E. Merian (ed.) *Metals and their compounds in the environment*. VCH Publishers, New York, p.399-410, 1991.
- Bhattacharyya, D., Hestekin, J.A., Brushaber, P., Cullen, L., Bachas, L.G. and Sikdar, S.K. Novel poly-glutamic acid functionalized microfiltration membranes for sorption of heavy metals at high capacity. *Journal of Membrane Science* 141(1), 121- 135, 1988.
- Bodnár, M., Kjøniksen, A.-L., Molnár, R.M., Hartmann, J.F., Daróczy, L., Nyström, B. and Borbély, J. Nanoparticles formed by complexation of poly-gammaglutamic acid with lead ions. *Journal of Hazardous Materials* 153(3), 1185-1192, 2008.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B. and Scheckel, K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266(0), 141-166, 2014.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Duraisamy, P., Mani, A. and Arulmozhiselvan, K. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil* 250(1), 83-94, 2003.
- Carrillo Zenteno, M.D., de Freitas, R.C.A., Fernandes, R.B.A., Fontes, M.P.F. and Jordão, C.P. Sorption of Cadmium in Some Soil Amendments for In Situ Recovery of Contaminated Soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 224(2), 1-9, 2013.
- Carvalho, R. P. D., Chong, K.H., Volesky, B. Evaluation of the Cd, Cu, and Zn Biosorption in Two-Metal Systems Using an Algal Biosorbent, *Prog.*, 11 (1), pp 39 – 44, 1995.
- Chaney, R. L. Metal speciation and interactions among elements affect trace element transfer in agricultural and environmental food-chain. In J. R. Kramer and H. E. Allen (ed.) *Metal speciation: Theory, analysis, and application*. Lewis Publishers, Chelsea, p.219-260, 1991.
- Chen, J.P., Chen, W.R., Hsu, R.C. Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Volume 81, Issue 5, pp. 458-463, 1996.

- Chen, K.F., Kao, C.M., Hsieh, C.Y., Chen, S.C., and Chen, Y. L. Natural biodegradation of MTBE under different environmental conditions: microcosm and microbial identification studies. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 74, 356-364, 2005.
- Collins, J. C. Zinc. In N. W. Lepp (ed.) *Effect of heavy metal pollution on plants. Vol.1: Effects of trace metals on plant function.* Applied Science Publishers, Liverpool , p.145-169 , 1981.
- Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes *nviron. Sci. Pollut. Res*, 22 , pp. 6288 – 6297 , 2014.
- Devi, P. and Saroha, A.K. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresource Technology* 162, 308-315 ,2014.
- Di Giuseppe, D., Vittori Antisari, L., Ferronato, C. and Bianchini, G. New insights on mobility and bioavailability of heavy metals in soils of the Padanian alluvial plain (Ferrara Province, northern Italy). *Chemie der Erde - Geochemistry* 74(4), 615-623 , 2014.
- Di Palma, L., Gueye, M.T. and Petrucci, E. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zerovalent iron. *Journal of Hazardous Materials* 281(0), 70-76 , 2015.
- Díaz-Ramírez, I.J. Escalante-Espinosa, E. Favela-Torres, E. Gutiérrez-Rojas, M. Ramírez-Saad, H. Design of bacterial defined mixed cultures for biodegradation of specific crude oil fractions, using population dynamics analysis by DGGE. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 62, ,21-30, 2008.
- Dragović, R., Gajić, B., Dragović, S., Đorđević, M., Đorđević, M., Mihailović, N. and Onjia, A. Assessment of the impact of geographical factors on the spatial distribution of heavy metals in soils around the steel production facility in Smederevo (Serbia). *Journal of Cleaner Production* 84, 550-562 , 2014.
- Dunbar, J., Ticknor, L.O., and Kuske, C.R. Assessment of microbial diversity in four southwestern United States soil by 16S rRNA gene terminal restriction fragment analysis. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 2943-2950, 2000.
- Esfandyari , Y., Mahdavi , Y., Seyedsalehi, M., Hoseini , M., Safari, G.H., Ghozikali , M.G., Kamani , H. Jaafari , J.
- Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Gredilla, A., de Diego, A., Arana, G. and Madariaga, J.M. Methodology to assess the mobility of trace elements between water and contaminated estuarine sediments as a function of the site physico-chemical characteristics. *Science*

- of The Total Environment 473–474, 359-371 , 2014.
- Gil, C., Boluda, R ., Ramos , J. Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almería (Spain). *Chemosphere*, May , 55(7):1027-34 , 2004.
- Griffiths, B.S., Philippot, L. Insights into the resistance and resilience of the soil microbial community. *FEMS Microbiol. Rev.* 37, 112 - 129 , 2013.
- Guo, G., Zhou, Q. and Ma, L. Availability and Assessment of Fixing Additives for The in Situ Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review. *Environmental Monitoring and Assessment* 116 (1-3), 513-528,2006.
- Hanadi, M. M. and J. Sijaola. Cadmium and zinc in acid tropical soils. I. Soil physicochemical properties effect on their adsorption. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29:1919-1931 , 1998.
- Harmson, K. Long-term behavior of metals in agricultural soils: A simple analytical model. In D. C. Adriano (ed.) *Biogeochemistry of trace metals*. Lewis Publishers, Boca Raton , p.217-247 , 1992.
- Hassani , S., Sepand , M., Jafari , A., Jaafari , J., Rezaee , R., Zeinali , M., Tavakoli, F. Azarkhiavi , K.R. Protective effects of curcumin and vitamin E against chlorpyrifos-induced lung oxidative damage *Hum. Exp. Toxicol* , pp. 1 – 9 , 2014.
- Hellweg, S., Fischer, U., Hofstetter, T.B. and Hungerbühler, K. Site-dependent fate assessment in LCA: transport of heavy metals in soil. *Journal of Cleaner Production* 13(4), 341-361 , 2005.
- Ho, G.-H., Ho, T.-I., Hsieh, K.-H., Su, Y.-C., Lin, P.-Y., Yang, J., Yang, K.-H. and Yang, S.-C. γ -Polyglutamic Acid Produced by *Bacillus Subtilis* (Natto): Structural Characteristics, Chemical Properties and Biological Functionalities. *Journal of the Chinese Chemical Society* 53(6), 1363-1384 , 2006.
- Hong, C., Lee, D., Chung, D. and Kim, P. Liming Effects on Cadmium Stabilization in Upland Soil Affected by Gold Mining Activity. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 52(4), 496-502 , 2007.
- Hsien , T.Y., Rorrer , G.L. Effects of Acylation and Crosslinking on the Material Properties and Cadmium Ion Adsorption Capacity of Porous. *Separation Science and Technology* , Volume 30, Issue 12 , 1995.
- Hu, Y., Cheng, H. Application of stochastic models in identification and apportionment of heavy metal pollution sources in the surface soils of a large-scale region *Environ. Sci. Technol* , 47 (8) , pp. 3752 – 3760 , 2013.
- Inbaraj, B.S., Wang, J.S., Lu, J.F., Siao, F.Y. and Chen, B.H. Adsorption of toxic mercury (II) by an extracellular biopolymer poly(γ -glutamic acid). *Bioresource Technology* 100(1),

- 200-207 , 2009.
- Jaafari , J., Mesdaghinia , A. R., Nabizadeh , M., Hoseini, A.H. Mahvi. Influence of upflow velocity on performance and biofilm characteristics of Anaerobic Fluidized Bed Reactor (AFBR) in treating high-strength wastewater. *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 12 , p. 139 , 2014.
- Jafari , J., Mesdaghinia , A., Nabizadeh, R ., Farrokhi, M., Mahvi , A.H. Investigation of Anaerobic Fluidized Bed Reactor/Aerobic Mov-ing Bed Bio Reactor (AFBR/MMBR) system for treatment of currant wastewater. *Iran. J. Publ. Health*, 42, pp. 860–867 , 2013.
- Jang, L. K., Lopez, S. L., Eastman, S.L ., Pryfogle , P. Pryfogle, Recovery of copper and cobalt by biopolymer gel. *Biotechnol Bioeng* , 5;37(3),pp.266-73,1991.
- Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68(1), 167-182 , 2003.
- Joner, E. J. and Leyval, C. Time-course of heavy metal uptake in maize and clover as affected by root density and different mycorrhizal inoculation regimes. *Biology & Fertility of Soils*. 33(5):351-357 , 2001.
- Joseph , M. Brady , J.M., Tobin , J.M. Adsorption of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass: Characterization studies. *Enzyme and Microbial Technology* , Volume 16, Issue 8 , pp. 671-675 , 1994.
- Kamani , H ., Hoseini , M., Safari , G.H ., Jaafari , J ., Mahvi , A.H . Study of trace elements in wet atmospheric precipitation in Tehran, Iran. *Environ Monit Assess* , Aug;186(8):5059-67 , 2014.
- Ko, I, C.H. Lee, K.P. Lee, S.W. Lee, and K.W. Kim. Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot-scale soil washing. *Environ. Prog.* 25:39-48 , 2005.
- Ko, I., Y.Y. Chang, C.H. Lee, and K.W. Kim. Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *J. Hazard. Mater.* 127:1-13 , 2005.
- Kumar, R. and Pal, P. Fermentative production of poly (γ -glutamic acid) from renewable carbon source and downstream purification through a continuous membrane-integrated hybrid process. *Bioresource Technology* 177(0), 141-148 , 2015.
- Lee, P.-K., Choi, B.-Y. and Kang, M.-J. Assessment of mobility and bioavailability of heavy metals in dry depositions of Asian dust and implications for environmental risk. *Chemosphere* 119, 1411-1421 , 2015.
- Li , C ., Yu , D.F ., Newman , F. Cabral , C. Stephens , N.R., Hunter , L ., Milas , S. Wallace .

- Complete Regression of Well-established Tumors Using a Novel Water-soluble Poly(L-Glutamic Acid)-Paclitaxel Conjugate. ICANCER RESEARCH , 58, 2404-2409 , 1998.*
- Li, H., Wang, J., Teng, Y. and Wang, Z. Study on the mechanism of transport of heavy metals in soil in western suburb of Beijing. *Chinese Journal of Geochemistry* 25(2), 173-177 , 2006.
- Luo, X.-s., Yu, S., Zhu, Y.-g. and Li, X.-d. Trace metal contamination in urban soils of China. *Science of The Total Environment* 421–422, 17-30 , 2012.
- Mann, M.J. Full-scale and pilot-scale soil washing. *J. Hazard. Mater.* 66:119-136 , 1999.
- Manríquez , A . R., Magaña , P.I ., López , V., Guzmán , R. Biosorption of Cu by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Bioprocess Engineering , Volume 18, Issue 2, pp 113–118 , 1998,*
- Mao, T.T., Yin, R., Deng, H. Effects of copper on methane emission, methanogens and methanotrophs in the rhizosphere and bulk soil of rice paddy. *Catena* 133, 233 – 240 , 2015.
- Mark, S.S., Crusberg, T.C., DaCunha, C.M. and Iorio, A.A.D. A Heavy Metal Biotrap for Wastewater Remediation Using Poly- γ -Glutamic Acid. *Biotechnology Progress* 22(2), 523-531 , 2006.
- Marsh, T.L., Saxman, P., Cole, J., Tiedje, J. Terminal restriction fragment length polymorphism analysis program, a web-based research tool formicrobial community analysis. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 3616-3620, 2000.
- Martin, M. H. and P. J. Coughtrey. Biological monitoring of heavy metal pollution. Land and air. Applied Science Publishers, New York , 1982.
- Metal-Binding Characteristics of the Gamma-Glutamyl Capsular Polymer of *Bacillus licheniformis* ATCC 9945t ROBERT J. C. McLEAN,DIANE BEAUCHEMIN, LYNANN CLAPHAM, AND TERRY J. BEVERIDGE. *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY*, Dec. 1990, p. 3671-3677
- Naidu, R., Kookana, R.S., Sumner, M.E., Harter, R.D. and Tiller, K.G. Cadmium Sorption and Transport in Variable Charge Soils: A Review. *Journal of Environmental Quality* 26(3), 602-617 , 1997.
- Nan, Z., Zhao, C., Li, J., Chen, F. and Sun, W. Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils. *Water, Air, & Soil Pollution*. 133(1/4):205-213, 2002.
- Nanos, N., Rodríguez , J.A., Multiscale , Martín. analysis of heavy metal contents in soils: spatial variability in the Duero river basin (Spain). *Geoderma*, 189-190, pp. 554–562 , 2012.

- Nezamzadeh - Ejhieh, A. and Kabiri-Samani, M. Effective removal of Ni(II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *Journal of Hazardous Materials* 260(0), 339-349 , 2013.
- Nye, P. H. and P. B. Tinker. *Studies in ecology volume 4. Solute movement in the soil-root system.* Blackwell Scientific Publications, Berkeley , 1977.
- O'Donnell, A.G., and Gorres, H.E. 16S rDNA methods in soil microbiology. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 10, 225-229, 1999.
- Ok, Y., Oh, S.-E., Ahmad, M., Hyun, S., Kim, K.-R., Moon, D., Lee, S., Lim, K., Jeon, W.-T. and Yang, J. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environmental Earth Sciences* 61(6), 1301- 1308 , 2010.
- Omar, N.A., Praveena, S.M., Aris, A.Z. and Hashim, Z. Health Risk Assessment using in vitro digestion model in assessing bioavailability of heavy metal in rice: A preliminary study. *Food Chemistry* 188, 46-50 , 2015.
- Peters, R.W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 66:151-210 ,1999.
- Richard , A ., Margaritis , A. Poly(glutamic acid) for biomedical applications. *Crit Rev Biotechnol.* 21(4):219-32 , 2001.
- Richardson S.D., Lebrum B.L., Miller, C.T., Aitken, M.D. Recovery of phenanthrene-degrading bacteria after simulated in situ persulfate oxidation in contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 719-725, 2011.
- Robinson, D.A., Hockley, N., Cooper, D.M., Emmett, B.A., Keith, A.M., Lebron, I., Reynolds, B., Tipping, E., Tye, A.M., Watts, C.W., Whalley, W.R., Black, H.I.J., Warren, G.P., Robinson, J.S. Natural capital and ecosystem services, developing an appropriate soils framework as a basis for valuation. *Soil Biol. Biochem.* 57, 1023 – 1033 , 2013.
- Romic , M., Romic , D. Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area *Environ. Geol* , 43 (7) , pp. 795–805 , 2003.
- Roy, M., Mcdonald, L.M. Metal uptake in plants and health risk assessments in metal-contaminated smelter soils. *Land Degrad. Dev.* 26, 785–792 , 2015.
- Shih, I.-L. and Van, Y.-T. The production of poly-(γ -glutamic acid) from microorganisms and its various applications. *Bioresource Technology* 79(3), 207- 225 , 2001.
- Siao, F.Y., Lu, J.F., Wang, J.S., Inbaraj, B.S. and Chen, B.H. In Vitro Binding of Heavy Metals by an Edible Biopolymer Poly(γ -glutamic acid). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(2), 777-784 , 2009.
- Sparks, D.L. *Environmental Soil Chemistry (Second Edition).* Sparks, D.L. (ed), pp.

- 133-186, Academic Press, Burlington , 2003a.
- Sparks, D.L. Environmental Soil Chemistry (Second Edition). Sparks, D.L. (ed), pp. 207-244, Academic Press, Burlington , 2003b.
- Sparks, D.L. Environmental Soil Chemistry (Second Edition). Sparks, D.L. (ed), pp. 1-42, Academic Press, Burlington , 2003c.
- Stephen Inbaraj, B., Chiu, C.P., Ho, G.H., Yang, J. and Chen, B.H. Removal of cationic dyes from aqueous solution using an anionic poly- γ -glutamic acid-based adsorbent. Journal of Hazardous Materials 137(1), 226-234 , 2006.
- Sung, M.-H., Park, C., Kim, C.-J., Poo, H., Soda, K. and Ashiuchi, M. Natural and edible biopolymer poly- γ -glutamic acid: synthesis, production, and applications. The Chemical Record 5(6), 352-366 , 2005.
- Tokuyama, H., Hisaeda, J., Nii, S., Sakohara, S., Removal of heavy metal ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers. Sep. Purif. Technol., 71, 83-88 ,2010.
- Urakawa, H., Kita-Tsukamoto, K., and Ohwada, K. Microbial diversity in marine sediments from Sagami Bay and Tokyo Bay, Japan, as determined by 16S rRNA gene analysis. Microbiology, 145, 3305-3315, 1999.
- Volesky , B ., Holan , ZR. Biosorption of heavy metals. Biotechnol Prog , May-Jun;11(3):235-50 , 1995.
- Wang, H.Q., Zhao, Q., Zeng, D.H., Hu, Y.L., Yu, Z.Y. Remediation of a magnesium-contaminated soil by chemical amendments and leaching. Land Degrad. Dev. 26, 613 – 619 , 2015.
- Watanabe, K., Kodama, Y., Syutsubo, K., and Harayama, S. Molecular characterization of bacterial populations in petroleum-contaminated groundwater discharged from underground crude oil storage cavities. Applied and Environmental Microbiology, 66, 4803-4809, 2000.
- Wuana, R.A. and Okieimen, F.E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. ISRN Ecology, 20 , 2011.
- Xu, J., Bravo, A.G., Lagerkvist, A., Bertilsson, S., Sjöblom, R. and Kumpiene, J. Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. Environment International 74(0), 42-53 , 2015.
- Yaghmaeian, K., Jaafarzadeh, N., Nabizadeh, R., Dastforoushan, G., Jaafari, J. CFD modeling of incinerator to increase PCBs removal from outlet gas. J. Environ. Health Sci. Eng , 13 , pp. 1–6 ,2015.

- Yanez, L. D., Calderon , O.J ., Batres , L., Carrizales, L., Mejia, J., Martinez, L., Nieto , E.G ., Barriga , F.D. Overview of human health and chemical mixtures: problems facing developing countries Environ. Health Perspect , 110 , pp. 901–909 ,2002.
- Yaron, B., R. Calvet, and R. Prost. Soil pollution: Processes and dynamics. Springer-Verlag, Berlin , 1996.
- Zhang, Y., Deng , H., Xue, H-J ., Chen , X-Y., Cai , C., Deng , Y-C ., Zhong , W-H . The effects of soil microbial and physiochemical properties on resistance and resilience to copper perturbation across China. Catena 147 , 678–685 , 2016.
- Zhao, Y., Xu, X. Sun, W. Huang, B. Darilek , J.L., Shi , X. Uncertainty assessment of mapping mercury contaminated soils of a rapidly industrializing city in the Yangtze River Delta of China using sequential indicator co-simulation Environ. Monit. Assess, 138 (1-3) , pp. 343–355 , 2008.
- 杜曉娟，NTA 淋洗受重金屬鎘污染土壤之研究，國立臺灣大學農業工程研究所 碩士論文，2000。
- 林佩君， γ -聚麩胺酸對重金屬銅、鉛、鎘之吸附效果，大葉大學生物產業科技學系碩士在職專班碩士論文，2008。
- 林建祐，探討汞污染土壤之化學淋洗與生物復育技術，國立中山大學生物科學系研究所 碩士論文，2015。
- 林福泉，EDTA 淋洗受重金屬鎘污染土壤之研究，國立臺灣大學農業工程研究所 碩士論文，1990。
- 郭文陽，酸萃取、淋洗受重金屬污染土壤之研究，國立臺北科技大學土木與防災技術研究所 碩士論文，2002。
- 陳尊賢、李達源、林楨坤、王銀波，篩選適宜種植於台灣北部鎘污染區之花卉與苗木，第三屆土壤污染防治研討會論文集 247-260，1992。
- 陳慶煒，電化學對土壤污染銅酸洗效率提升之研究，朝陽科技大學環境工程與管理系碩士論文，2007。
- 程淑芬、劉仁煜，污染場址中不同作物對重金屬累積吸附特性之研究，第一屆土壤與地下水處理技術研討會論文集 p369-374，2003。
- 黃山內，有機質肥料中重金屬含量及對作物生長之影響，第三屆土壤污染防治研討會論文集 219-232，1992。
- 黃智、吳勇興、林淑滿，土壤清洗可行性評估之開發，中興工程，第 111 期，107-111，2011。
- 楊宗翰，以聚麩胺酸為清洗劑進行環境復育之成效評估，國立中山大學環境工程研究所 碩士論文，2015。

經濟部工業局，重金屬土壤及地下水污染預防與整治技術手冊，經濟部工業局，2006。

賴俊成，混合酸淋洗處理重金屬污染土壤之研究，國立雲林科技大學環境與安全工程系 碩士論文，2002。

賴鴻裕、蘇紹瑋、林淳純、陳尊賢，酸洗法處理後重金屬污染土壤地力回復之研究，科技學刊，16 卷，第一期，39-46，1997。

環保署，土壤及地下水污染整治網，<https://sgw.epa.gov.tw/public/default.aspx>

謝宗恩，以乳化油淋洗結合生物降解處理受戴奧辛污染之土壤，國立中山大學環境工程研究所 碩士論文，2014。

附件

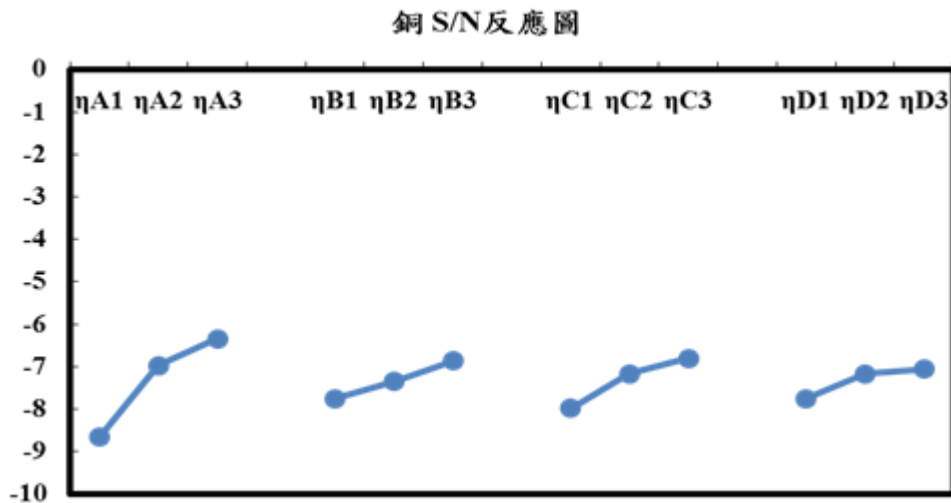
附錄 A. 田口式實驗設計因子效應結果-Cu 金屬

附錄 A-1 Cu 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
-8.6458	-6.9680	-6.3470	1.6778	0.6209
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
-7.7449	-7.3545	-6.8614	0.3905	0.4931
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
-7.9843	-7.1669	-6.8095	0.8174	0.3574
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
-7.7450	-7.1622	-7.0536	0.5828	0.1085

附錄 A-2 Cu 去除之 S/N 比的因子反應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	-8.6458	-7.7449	-7.9843	-7.7450
Level 2	-6.9680	-7.3545	-7.1669	-7.1622
Level 3	-6.3470	-6.8614	-6.8095	-7.0536
$E^{1 \rightarrow 2}$	1.6778	0.3905	0.8174	0.5828
$E^{2 \rightarrow 3}$	0.6209	0.4931	0.3574	0.1085
Range	2.2988	0.8836	1.1748	0.6914
Rank	1	3	2	4



附錄 A-圖 1 Cu 去除之 S/N 比的因子反應圖

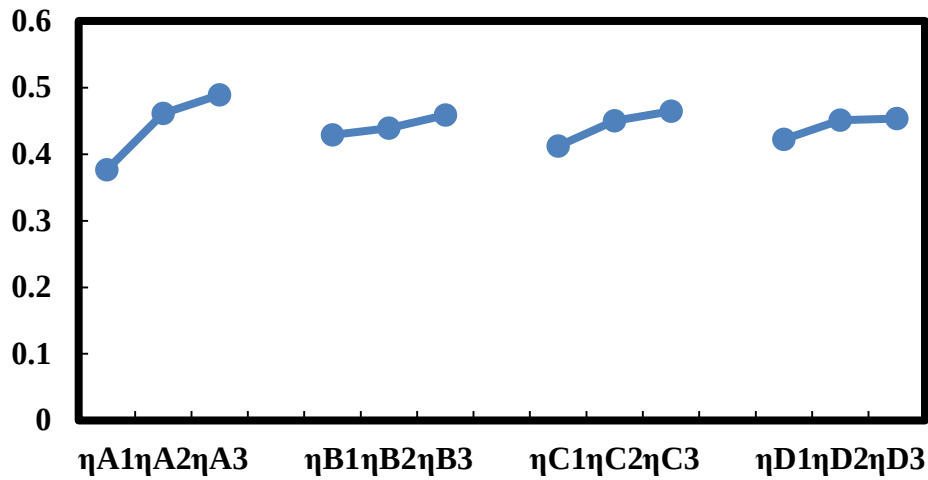
附錄 A-3 Cu 去除之品質特性效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
0.3767	0.4611	0.4889	0.0844	0.0278
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
0.4289	0.4389	0.4589	0.0100	0.0200
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
0.4122	0.4500	0.4644	0.0378	0.0144
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
0.4222	0.4511	0.4533	0.0289	0.0022

附錄 A-4 Cu 去除之品質特性反應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	0.3767	0.4289	0.4122	0.4222
Level 2	0.4611	0.4389	0.4500	0.4511
Level 3	0.4889	0.4589	0.4644	0.4533
$E^{1 \rightarrow 2}$	0.0844	0.0100	0.0378	0.0289
$E^{2 \rightarrow 3}$	0.0278	0.0200	0.0144	0.0022
Range	0.1122	0.0300	0.0522	0.0311
Rank	1	4	2	3

銅 品質特性反應圖



附錄 A-圖 1 Cu 去除之品質特性反應圖

附錄 B.田口式實驗設計因子效應結果-Cr 金屬

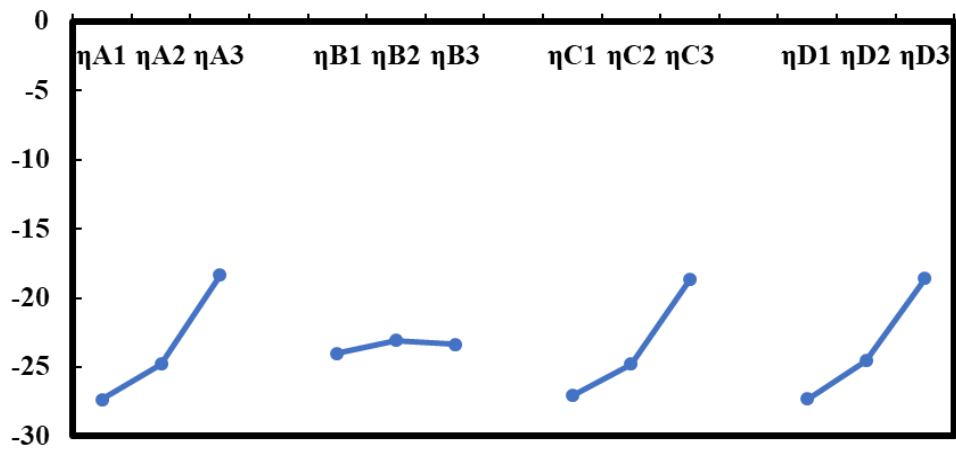
附錄 B-1 Cr 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
-27.3411	-24.7668	-18.3490	2.5743	6.4178
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
-24.0242	-23.0797	-23.3531	0.9445	-0.2734
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
-27.0415	-24.7673	-18.6481	2.2742	6.1192
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
-27.3179	-24.5416	-18.5975	2.7763	5.9441

附錄 B-2 Cr 去除之 S/N 比的因子反應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	-27.3411	-24.0242	-27.0415	-27.3179
Level 2	-24.7668	-23.0797	-24.7673	-24.5416
Level 3	-18.3490	-23.3531	-18.6481	-18.5975
$E^{1 \rightarrow 2}$	2.5743	0.9445	2.2742	2.7763
$E^{2 \rightarrow 3}$	6.4178	-0.2734	6.1192	5.9441
Range	8.9921	0.9445	8.3934	8.7203
Rank	1	4	3	2

鉻 S/N反應圖

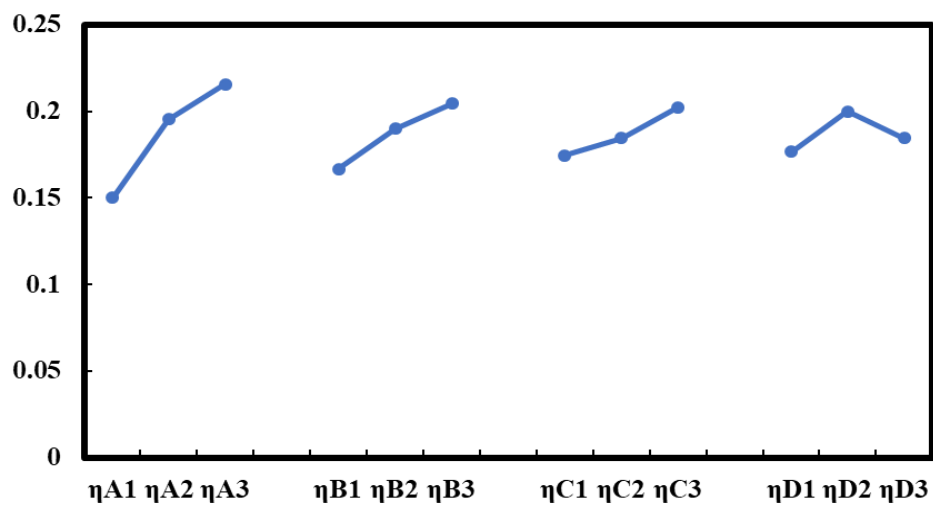


附錄 B-圖 1 Cr 去除之 S/N 比的因子反應圖

附錄 B-3 Cr 去除之品質特性效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
0.1500	0.1956	0.2156	0.0456	0.0200
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
0.1667	0.1900	0.2044	0.0233	0.0144
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
0.1744	0.1844	0.2022	0.0100	0.0178
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
0.1767	0.2000	0.1844	0.0233	-0.0156

鉻 品質特性反應圖



附錄 B-圖 2 Cr 去除之品質特性反應圖

附錄 C. 田口式實驗設計因子效應結果-Cr 金屬 Cd

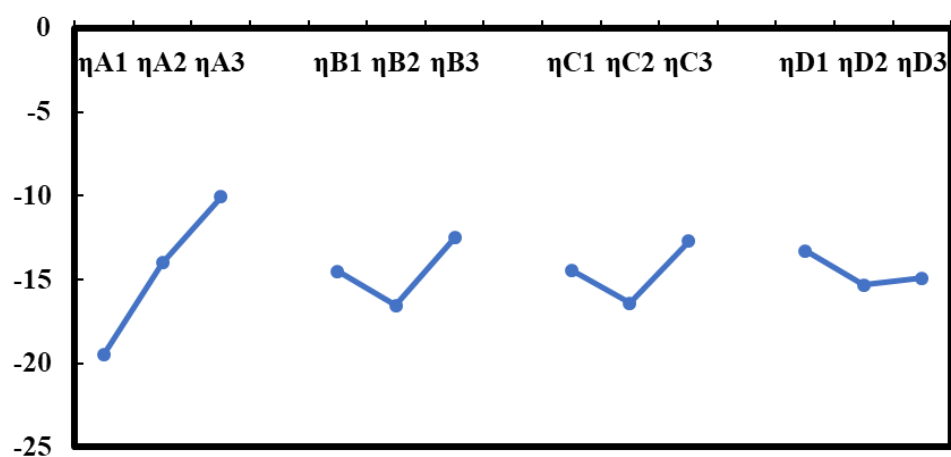
附錄 C-1 Cd 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
-19.5032	-13.9907	-10.0583	5.5125	3.9324
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
-14.5111	-16.5466	-12.4945	-2.0354	4.0521
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
-14.4354	-16.4052	-12.7117	-1.9698	3.6935
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
-13.3030	-15.3182	-14.9309	-2.0152	0.3873

附錄 C-2 Cd 去除之 S/N 比的因子反應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	-19.5032	-14.5111	-14.4354	-13.3030
Level 2	-13.9907	-16.5466	-16.4052	-15.3182
Level 3	-10.0583	-12.4945	-12.7117	-14.9309
$E^{1 \rightarrow 2}$	5.5125	-2.0354	-1.9698	-2.0152
$E^{2 \rightarrow 3}$	3.9324	4.0521	3.6935	0.3873
Range	9.4450	4.0521	3.6935	2.0152
Rank	1	2	3	4

鎘 S/N反應圖



附錄 C-圖 1 Cd 去除之 S/N 比的因子反應圖

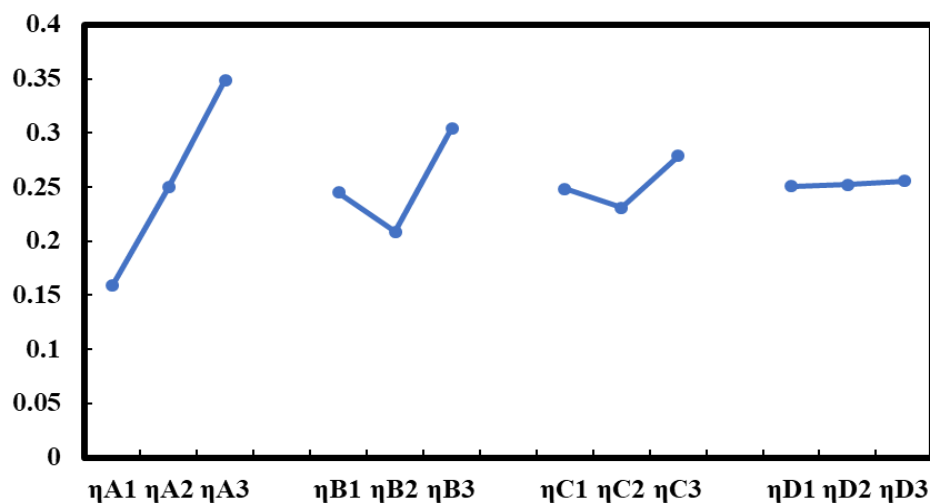
附錄 C-3 Cd 去除之品質特性效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
0.1594	0.2500	0.3489	0.0906	0.0989
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
0.2450	0.2089	0.3044	-0.0361	0.0956
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
0.2483	0.2311	0.2789	-0.0172	0.0478
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
0.2506	0.2522	0.2556	0.0017	0.0033

附錄 C-4 Cd 去除之品質特性反應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	0.1594	0.2450	0.2483	0.2506
Level 2	0.2500	0.2089	0.2311	0.2522
Level 3	0.3489	0.3044	0.2789	0.2556
$E^{1 \rightarrow 2}$	0.0906	-0.0361	-0.0172	0.0017
$E^{2 \rightarrow 3}$	0.0989	0.0956	0.0478	0.0033
Range	0.1894	0.0956	0.0478	0.0033
Rank	1	2	3	4

鎘 品質特性反應圖



附錄 C-圖 2 Cd 去除之品質特性反應圖

附錄 D．田口式實驗設計因子效應結果-Pb

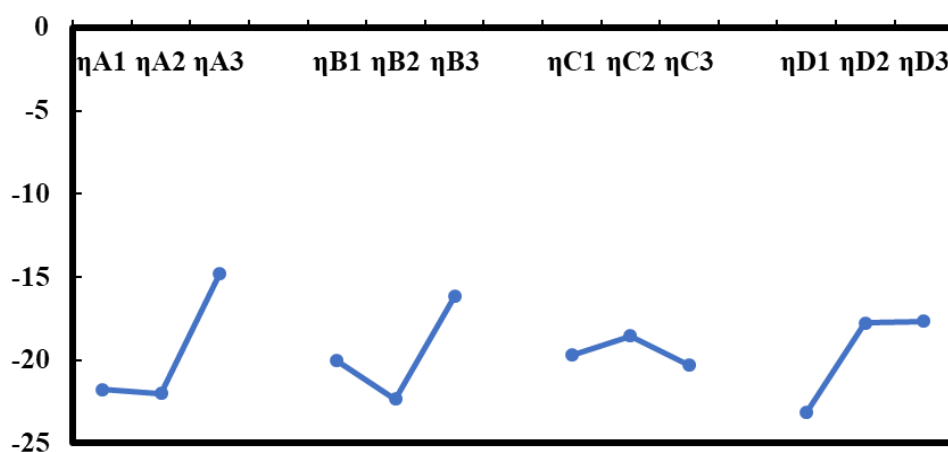
附錄 D-1 Pb 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
-21.7808	-22.0112	-14.7632	-0.2304	7.2480
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
-20.0279	-22.3572	-16.1702	-2.3293	6.1870
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
-19.6820	-18.5509	-20.3224	1.1311	-1.7716
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
-23.1382	-17.7610	-17.6562	5.3772	0.1048

附錄 D -2 Pb 去除之 S/N 比的因子反應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	-21.7808	-20.0279	-19.6820	-23.1382
Level 2	-22.0112	-22.3572	-18.5509	-17.7610
Level 3	-14.7632	-16.1702	-20.3224	-17.6562
$E^{1 \rightarrow 2}$	-0.2304	-2.3293	1.1311	5.3772
$E^{2 \rightarrow 3}$	7.2480	6.1870	-1.7716	0.1048
Range	7.2480	6.1870	1.7716	5.4820
Rank	1	2	4	3

鉛 S/N反應圖



附錄 D-圖 1 Pb 去除之 S/N 比的因子反應圖

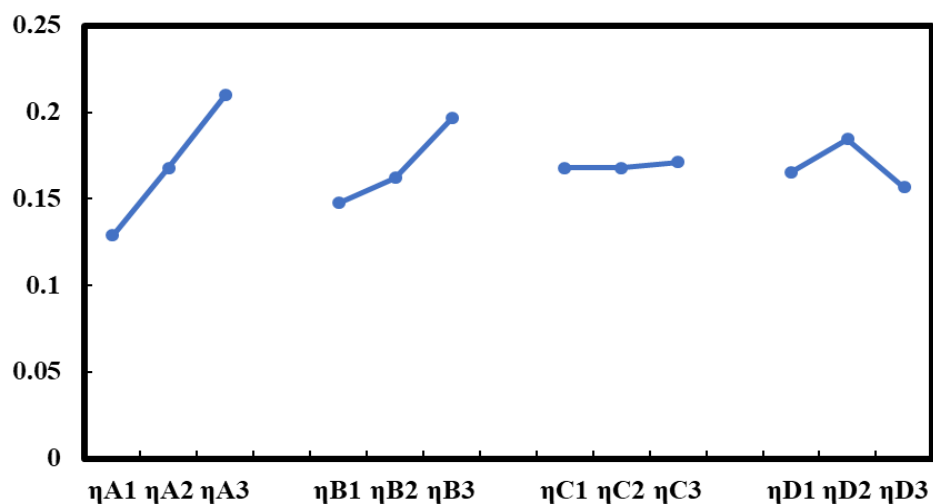
附錄 D -3 Pb 去除之品質特性效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
0.1289	0.1678	0.2100	0.0389	0.0422
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
0.1478	0.1622	0.1967	0.0144	0.0344
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
0.1678	0.1678	0.1711	0.0000	0.0033
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
0.1656	0.1844	0.1567	0.0189	-0.0278

附錄 D -4 Pb 去除之品質特性反應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	0.1289	0.1478	0.1678	0.1656
Level 2	0.1678	0.1622	0.1678	0.1844
Level 3	0.2100	0.1967	0.1711	0.1567
$E^{1 \rightarrow 2}$	0.0389	0.0144	0.0000	0.0189
$E^{2 \rightarrow 3}$	0.0422	0.0344	0.0033	-0.0278
Range	0.0811	0.0489	0.0033	0.0278
Rank	1	2	4	3

鉛 品質特性反應圖



附錄 D-圖 2 Pb 去除之品質特性反應圖

附錄 E.田口式實驗設計因子效應結果-Ni

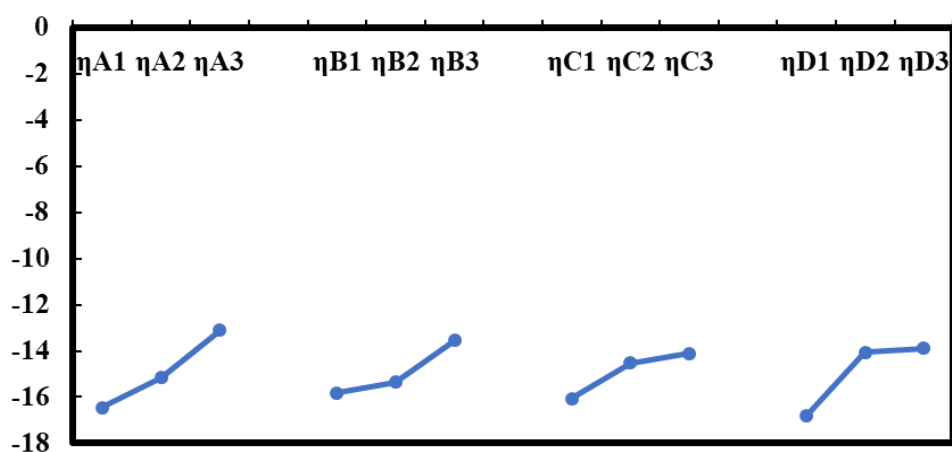
附錄 E-1 Ni 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
-16.4586	-15.1565	-13.1117	1.3021	2.0448
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
-15.8137	-15.3643	-13.5489	0.4494	1.8155
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
-16.0727	-14.5363	-14.1179	1.5364	0.4184
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
-16.7866	-14.0542	-13.8861	2.7324	0.1681

附錄 E-2 Ni 去除之 S/N 比的因子反應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	-16.4586	-15.8137	-16.0727	-16.7866
Level 2	-15.1565	-15.3643	-14.5363	-14.0542
Level 3	-13.1117	-13.5489	-14.1179	-13.8861
$E^{1 \rightarrow 2}$	1.3021	0.4494	1.5364	2.7324
$E^{2 \rightarrow 3}$	2.0448	1.8155	0.4184	0.1681
Range	3.3469	2.2649	1.9548	2.9005
Rank	1	3	4	2

鎳 S/N反應圖



附錄 E-圖 1 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖

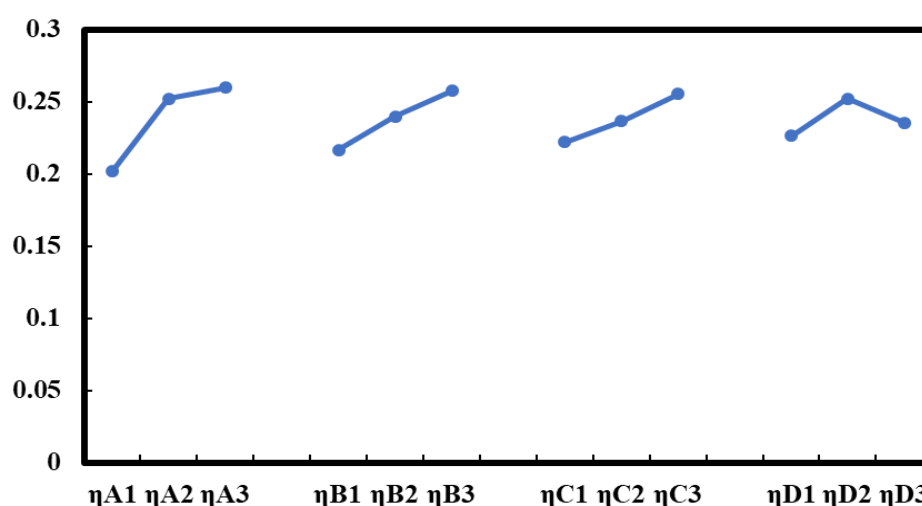
附錄 E-3 Ni 去除之品質特性效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
0.2022	0.2522	0.2600	0.0500	0.0078
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
0.2167	0.2400	0.2578	0.0233	0.0178
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
0.2222	0.2367	0.2556	0.0144	0.0189
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
0.2267	0.2522	0.2356	0.0256	-0.0167

附錄 E-4 Ni 去除之品質特性反應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	0.2022	0.2167	0.2222	0.2267
Level 2	0.2522	0.2400	0.2367	0.2522
Level 3	0.2600	0.2578	0.2556	0.2356
$E^{1 \rightarrow 2}$	0.0500	0.0233	0.0144	0.0256
$E^{2 \rightarrow 3}$	0.0078	0.0178	0.0189	-0.0167
Range	0.0578	0.0411	0.0333	0.0256
Rank	1	2	3	4

鎳 品質特性反應圖



附錄 E-圖 2 Ni 去除之品質特性反應圖

附錄 F. 批次試驗與逐步萃取型態分佈結果

批次試驗與逐步萃取型態分佈

Heavy Metals	Sample	A		B		C		D		E		F		G	
	Unit	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
	Fraction														
Zn	Water dissolved (F1)	2.8	0.4	15.7	2.3	15.8	2.5	10.4	1.6	11.4	1.6	11.5	1.9	10.2	1.8
	Exchangeable (F2)	38.4	5.1	56.7	8.3	53.6	8.6	54.6	8.4	59.6	8.2	45.2	7.3	46.3	8.2
	carbonate-bound (F3)	2.9	0.4	2.1	0.3	3.5	0.6	1.7	0.3	2.2	0.3	1.3	0.2	1.0	0.2
	Fe/ Mn - oxide bound (F4)	613.5	81.8	520.6	76.7	482	77.5	497.9	76.7	553.8	76.3	472.3	76.7	431.8	76.9
	organically bound or sulfides (F5)	83.1	11.1	76.0	11.2	59.0	9.5	75.6	11.6	89.4	12.3	78.9	12.8	65.2	11.6
	Residual (F6)	9.0	1.2	7.9	1.2	7.6	1.2	9.1	1.4	9.4	1.3	7.0	1.1	7.1	1.3
Cu	Water dissolved (F1)	3.7	0.4	62.7	12.3	62.0	13.6	29.1	6.6	48.1	8.6	39.9	9.3	23.6	6.8
	Exchangeable (F2)	4.5	0.5	1.9	0.4	14.5	3.2	12.2	2.8	20.2	3.6	13.6	3.2	10.3	3.0
	carbonate-bound (F3)	10.8	1.3	7.4	1.4	7.9	1.7	4.6	1.1	7.9	1.4	4.5	1.1	3.6	1.0
	Fe/ Mn - oxide bound (F4)	615.5	74.6	271.1	53.1	243.9	53.4	228.0	52.0	287.9	51.4	211.5	49.4	181.9	52.2
	organically bound or sulfides (F5)	187.3	22.7	164.8	32.3	125.9	27.6	161.2	36.8	192.3	34.3	155.7	36.4	126.9	36.4
	Residual (F6)	3.6	0.4	3.0	0.6	2.6	0.6	3.3	0.7	3.8	0.7	2.5	0.6	2.3	0.7
Cr	Water dissolved (F1)	1.3	0.7	4.7	2.2	4.5	2.5	3.8	1.8	4.1	1.9	5.0	2.6	4.3	2.4

	Exchangeable (F2)	7.7	4.2	7.5	3.5	7.5	4.2	7.9	3.7	7.8	3.6	7.8	4.1	7.9	4.4
	carbonate-bound (F3)	0.2	0.1	0.5	0.2	1.7	0.9	0.4	0.2	0.0	0.0	0.2	0.1	0.2	0.1
	Fe/ Mn - oxide bound (F4)	67.9	36.8	70.7	33.3	67.0	37.5	71.0	33.4	68.0	31.3	62.3	32.9	64.0	35.3
	organically bound or sulfides (F5)	102.1	55.3	124.6	58.7	93.7	52.5	124.4	58.5	131.4	60.5	110.3	58.2	101.5	56.0
	Residual (F6)	5.5	3.0	1.96	2.0	4.2	2.4	5.1	2.4	5.8	2.7	3.8	2.0	3.4	1.9
Ni	Water dissolved (F1)	2.6	1.0	10.0	4.1	11.3	5.2	6.6	2.9	8.2	3.5	9.1	1.5	6.8	3.2
	Exchangeable (F2)	7.0	2.7	6.2	2.5	6.1	2.8	5.9	2.6	6.5	2.8	5.5	0.9	5.9	2.8
	carbonate-bound (F3)	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Fe/ Mn - oxide bound (F4)	171.9	67.1	156.2	63.9	144.9	67.2	152.0	66.4	138.0	59.8	126.5	20.8	136.9	63.9
	organically bound or sulfides (F5)	43.8	17.1	49.3	20.2	30.0	13.9	47.6	20.8	43.8	19.0	432.0	71.0	43.2	20.2
	Residual (F6)	31.1	12.1	22.6	9.3	21.6	10.0	16.9	7.4	34.1	14.8	35.8	5.9	21.3	10.0

註:A 組為原土；B 組為 3.5% PGA, L/S 15/1, 60 min, 200 rpm；C 組為 3.5% PGA, L/S 15/1, 60 min, 100rpm；D 組為 3.5% PGA, L/S 15/1, 240min,200rpm；E 組為 3.5% PGA, L/S 15/1, 60 min, 100rpm (換 PGA)-1 次；F 組為 3.5% PGA, L/S 15/1, 60 min, 100rpm (換 PGA)-2 次；G 組為 3.5% PGA, L/S 15/1, 60 min, 100rpm (換 PGA)-3 次

附錄 G.不同清洗時間萃取實驗組之一般水質分析結果(批次實驗)

組別	pH	EC	ORP (mV)
Soil	6.71	115.3	147.1
3.5 % PGA, L/S 15/1, 60 min ,100 rpm	5.26	31.8	167.5
3.5 % PGA, L/S 15/1, 240 min ,100 rpm	5.28	32.4	169.4
3.5 % PGA, L/S 15/1, 60 min , 200 rpm	5.295	31.8	-
3.5 % PGA, L/S 15/1, 240 min , 200 rpm	5.29	32.3	-

註: -未監測

附錄 H.以連續清洗方式萃取對土壤中微生物之變化圖(批次實驗)

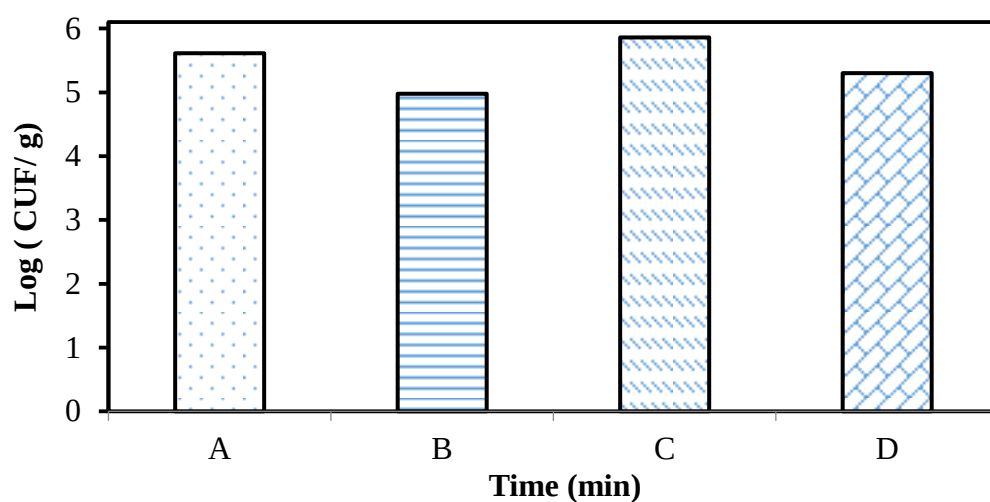


圖 1.以連續清洗方式萃取對土壤中微生物之變化圖

(實驗條件: 3.5% PGA, 15/1, 60min, 100rpm,換 PGA 清洗劑 1-3 次)

A:原土；B:清洗 1 次；C:清洗 2 次；D: 清洗 2 次

附錄 I.不同清洗時間萃取實驗組之一般水質分析結果(現地模場試驗)

組別	pH	EC	ORP (mV)
Soil	6.71	115.3	147.1
4.5 % PGA, L/S 5/1, 60 min	8.197	4.4	118.6
3.5 % PGA, L/S 15/1, 60 min	5.88	2.42	204.9
3.5% PGA 換土(同批 PGA)清洗 1 次	5.88	2.42	204.9
3.5% PGA 換土(同批 PGA)清洗 2 次	6.72	4.85	179
3.5% PGA 換土(同批 PGA)清洗 3 次	7.278	2.4	154.7

附錄 J.以不同土水比例及連續清洗方式萃取對現地微生物生長變化圖

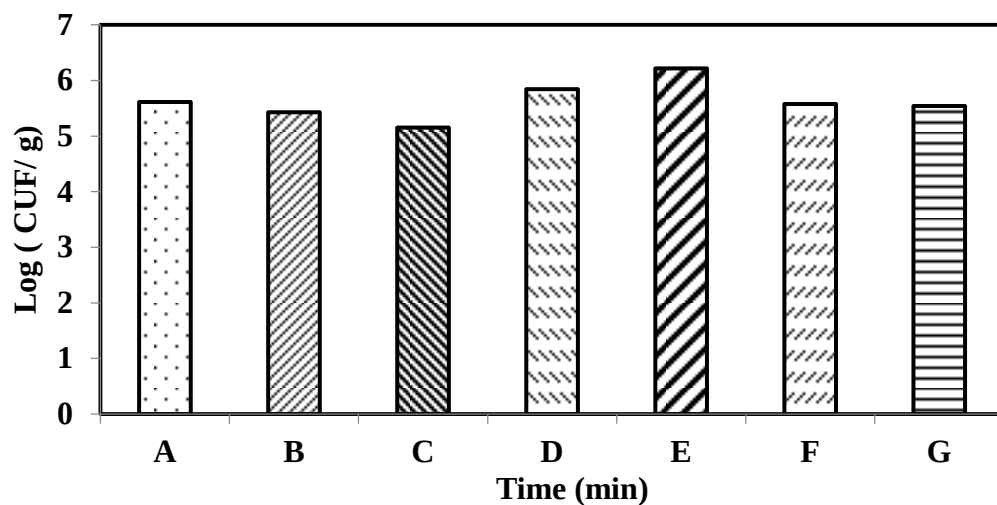


圖 1.以不同土水比例及連續清洗方式萃取對現地微生物生長變化圖

A:原土;B: 3.5% PGA, L/S 15/1;C: 3.5% PGA 換土(同批 PGA)清洗 1 次;D: 3.5% PGA 換土(同批 PGA)清洗 2 次;E: 3.5% PGA 換土(同批 PGA)清洗 3 次;F: .5% PGA, L/S 5/1 (反應時間為 60 min)