

行政院環境保護署

「99 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

期末報告

EPA-99-GA103-03-A236-17

主 辦 單 位 ：  行政院環境保護署

受 託 單 位 ： 國立中興大學環境工程學系

計 畫 執 行 人 員 ： 張書奇、余光昌、游雨涵、林昆德、張心謙

計 畫 執 行 期 間 ： 99/12/31 ~ 100/12/30

中 華 民 國 100 年 12 月 24 日

行政院環境保護署計畫成果中英文摘要（簡要版）

一、中文計畫名稱：

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

二、英文計畫名稱：

Remediation pilot study of the contaminated sediment in Er-Ren River

三、計畫編號：

EPA-99-GA103-03-A236-17

四、執行單位：

國立中興大學環境工程學系

五、計畫主持人（包括共同主持人）：

張書奇、余光昌

六、執行開始時間：

99/12/31

七、執行結束時間：

100/12/30

八、報告完成日期：

100/12/19

九、報告總頁數：

64

十、使用語文：

中文，英文

十一、報告電子檔名稱：

EPA99GA10303A2361.DOC（例如 EPA88U3E103001.DOC）

十二、報告電子檔格式：

WORD 2007

十三、中文摘要關鍵詞：

二仁溪，底泥，模場試驗，多氯聯苯，多環芳香烴，重金屬

十四、英文摘要關鍵詞：

Er-Ren River, sediment, pilot study, polychlorinated biphenyl, polynuclear aromatic hydrocarbons, heavy metals

十五、中文摘要（約三百至五百字）

河川底泥在生態系中扮演重要功能，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。以我

國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈上游以畜牧廢水為最大宗，下游以燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油為大宗，其下游灣裡一帶即為當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。最引人注意之污染物包括重金屬、多環芳香烴類、多氯聯苯等。多環芳香烴類已達有害程度，多氯聯苯明顯超過標準，重金屬污染以鉻與砷有顯著風險，應進行復育，但經濟有效之復育技術付之闕如。本計畫之目的在於開發低成本高效率之奈米材料進行生物、物理化學整合之復育，去除底泥中之重金屬、萘與Aroclor1242。整體而言，本計畫於現地模場試驗設施完成後執行五個月試驗之初步成果顯示積極式工程復育之效果(最佳者重金屬移除 22.6%，萘移除 100%，Aroclor1242 移除 91.4%) 普遍優於自然回復(重金屬移除 7.2%，萘移除 99%，Aroclor1242 移除 61.4%)，單獨添加奈米氧化鐵或奈米乳化液不如同時添加之效果，本計畫已確認中低加量之乳化液與氧化鐵之配合為一可行之低成本高效益底泥整治技術，本計畫衍生效益為提昇本土河川底泥整治水準，了解實場整治之技術問題與克服途徑，並能保護底泥生態品質及國人健康。

十六、英文摘要：

Sediments play a vital role in ecosystems. Once contaminated by persistent pollutants, the contaminants can gain access to human, plants, and other animals. This will increase human health risk and degradation of natural ecosystem. Taking the heavily-polluted Er-Ren River as an example, the sources at the upstream are farming and livestock raising, while at the downstream scrap metal burning, metal plating, acid wash, and waste oils. Historically, the vicinity of Er-Ren River is the notorious site for scrap metal open burning. The particulate matters in the smoke and the acid wash waste water may either deposit or settle down in the river sediments. Among these pollutants, the concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), arsenic, and chromium are either above or near to the regulated standards. The sediments in this river is in a urgent demand for a cost-effective technology to reduce the pollutant concentrations. Here we proposed to compare the removal of different approach, natural recovery, magnetite nanoparticle adsorption, nanoemulsion addition for biostimulation, and integrated remediation. The results showed that engineering intervene is better than natural recovery. The best of engineering intervene approaches can remove PAHs up to near 100%, PCBs at around 91.4% and heavy metal up to 38.8% while the natural recovery can remove 99% of PAHs, 61.4% of PCBs, and 7.2% of heavy metals. The results suggest that addition of median to low quantity of soybean oil nanoemulsion and low quantity of magnetite nanoparticle could be a cost-effective method for sediment remediation in

Er-Ren River. This study can also elevate the domestic technology level in sediment remediation, gain better understanding of the scale-up remediation, and protect the health of our ecosystems and our citizens.

(空白頁)

報告大綱

本報告為中興大學環境工程學系接受行政院環境保護署委託進行二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫之期末成果報告，本報告第一章為計畫緣起與目的，第二章為文獻回顧，第三章為研究方法與過程，第四章為主要發現與結論，第五章為主要建議意見及未來或後續執行建議。於第五章之後為誌謝、參考文獻與附錄。

(空白頁)

計畫成果摘要（詳細版）

計畫名稱：二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-17

計畫執行單位：國立中興大學環境工程學系

計畫主持人(包括協同主持人)：張書奇、余光昌

計畫期程：99 年 12 月 31 日至 100 年 12 月 30 日止

計畫經費：新台幣 990,000 元

摘 要

河川底泥在生態系中扮演重要功能，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈上游以畜牧廢水為最大宗，下游以燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油為大宗，其下游灣裡一帶即為當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。最引人注意之污染物包括重金屬、多環芳香烴類、多氯聯苯等。多環芳香烴類已達有害程度，多氯聯苯明顯超過標準，重金屬污染以鉻與砷有顯著風險，應進行復育，但經濟有效之復育技術付之闕如。本計畫之目的在於開發低成本高效率之奈米材料進行生物、物理化學整合之復育，去除底泥中之重金屬、萘與 Aroclor1242。整體而言，本計畫於現地模場試驗設施完成後執行五個月試驗之初步成果顯示積極式工程復育之效果(最佳者重金屬移除 22.6%，萘移除 100%，Aroclor1242 移除 91.4%) 普遍優於自然回復(重金屬移除 7.2%，萘移除 99%，Aroclor1242 移除 61.4%)，單獨添加奈米氧化鐵或奈米乳化液不如同時添加之效果，本計畫已確認中低加量之乳化液與氧化鐵之配合為一可行之低成本高效益底泥整治技術，本計畫衍生效益為提昇本土河川底泥整治水準，了解實場整治之技術問題與克服途徑，並能保護底泥生態品質及國人健康。

Abstract

Sediments play a vital role in ecosystems. Once contaminated by persistent pollutants, the contaminants can gain access to human, plants, and other animals. This will increase human health risk and degradation of natural ecosystem. Taking the heavily-polluted Er-Ren River as an example, the sources at the upstream are

farming and livestock raising, while at the downstream scrap metal burning, metal plating, acid wash, and waste oils. Historically, the vicinity of Er-Ren River is the notorious site for scrap metal open burning. The particulate matters in the smoke and the acid wash waste water may either deposit or settle down in the river sediments. Among these pollutants, the concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), arsenic, and chromium are either above or near to the regulated standards. The sediments in this river is in a urgent demand for a cost-effective technology to reduce the pollutant concentrations. Here we proposed to compare the removal of different approach, natural recovery, magnetite nanoparticle adsorption, nanoemulsion addition for biostimulation, and integrated remediation. The results showed that engineering intervene is better than natural recovery. The best of engineering intervene approaches can remove PAHs up to near 100%, PCBs at around 91.4% and heavy metal up to 38.8% while the natural recovery can remove 99% of PAHs, 61.4% of PCBs, and 7.2% of heavy metals. The results suggest that addition of median to low quantity of soybean oil nanoemulsion and low quantity of magnetite nanoparticle could be a cost-effective method for sediment remediation in Er-Ren River. This study can also elevate the domestic technology level in sediment remediation, gain better understanding of the scale-up remediation, and protect the health of our ecosystems and our citizens.

1.前 言

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲生物棲地與洄游魚類覓食等，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態損害。以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈以上游畜牧廢水為最大宗，下游匯合三爺宮溪後入海，下游之污染源為燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等。經歷年學者調查，主要之污染物包括重金屬、PAHs、PCBs與戴奧辛（Dioxins）。就PAHs而言，二仁溪下游底泥中之濃度約為 45 mg kg^{-1} （乾重），以二環之萘（Naphthalene）與四環之螢蒽（Fluoranthene）佔最高百分比（凌慧紋，2004），其中萘之濃度為 $8.79\sim 18.86 \text{ mg kg}^{-1}$ （乾重）為最高；我國與美國均未設定PAHs在底泥中之污染限值，我國現行之土壤污染管制標準雖有總石油碳氫化合物之限值（ 1000 mg kg^{-1} ），但未針對萘設立標準。依據Tabak et al.（2003）研究顯示，美國紐約州之East River 底泥中PAHs濃度為 4-190 ppm，即對淡水及海水生物即顯出急毒性，二仁溪底

泥中PAHs濃度顯然過高，有整治復育之必要。就多氯聯苯而言，其底泥表層（0~15 公分）底泥中之多氯聯苯之主要成分為Aroclor 1240，深層則接近Aroclor 1242 和 Aroclor 1254（16 ~ 35 公分），其濃度為 $0.48 \sim 4.32 \text{ mg kg}^{-1}$ （王一雄，2000），已經遠超過我國土壤污染管制標準（ 0.09 mg kg^{-1} ）約 5 ~ 50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育（環保署，2008）。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 $0.369 \sim 66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ （潘復華，2002），尚未達到美國最嚴格之密西根州之 90 ppt-TEQ土壤戴奧辛污染管制標準（Action level），可暫不列入復育標的。重金屬污染部份，以三爺宮溪沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重。將環境保護署環境檢驗所 2005 年（6 個採樣點）及 2008 年（十個採樣點）二仁溪底泥中重金屬含量之檢測數據與我國現行土壤污染管制標準比較顯示：以鉻之含量比例最高，鎳、銅與砷次之。參考我國現行重金屬土壤污染管制標準，以鉻與砷之濃度與毒性相對較高，有必要針對其在二仁溪底泥中去除方法進行研究。

因此，本計畫之目的在於開發低成本之河川污染底泥之現地整合式復育技術，將於二仁溪下游污染場址進行模場試驗。以底泥中之 PAHs（以佔最大百分比之萘為標的）、PCBs（以 Aroclor 1242 為比對之標的）與重金屬（以鉻與砷為主要標的）。此研究之特色在於以一全面整合方式進行生物復育，避免因完成某一種特定污染物之降解，卻造成其他污染物之累積或釋放而增加整體環境毒性風險。

2.研究方法

2.1. 復育材料製備

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

2.1.2 奈米氧化鐵製備：製備奈米氧化鐵的方法為共沈澱法，共沈澱法主要是將 FeCl_3 以及 FeCl_2 水溶液依 2:1 的比例加以混合，接著將混合好 FeCl_3 、 FeCl_2 以及 NaOH 之水溶液置入超音波震盪機，以 80°C 震盪 30 分鐘後取出待溫度降至室溫，以純水清洗三至四次，最後再以真空乾燥機加以乾燥，製備出

Fe₃O₄奈米粉體。本研究所製備之Fe₃O₄奈米粉體經過穿透式電子顯微鏡（TEM）的觀測後，其粒徑約為 1 至 3 nm。

2.1.3 現地模場試驗：模場試驗部分主要分為模場試驗設施設計施工、現場操作維護兩大項，分別說明如下。

2.1.3.1 模場試驗設施設計施工：模場試驗設施因為經費限制與現地因素經過五次更改設計後確認以水族箱中添加現地已調勻之底泥並以三爺溪之河水持續流入方式進行試驗。每一水族箱中底泥量約為 22 公分深、20 公分寬與 40 公分長，每一水族箱知底泥上方均有約 23 公分高之現地河水覆蓋自一端緩慢流入，再自另一端流出。試驗之水族箱共 12 槽，實驗條件如表 1 所示。

2.1.3.2 現場操作維護與復原：如前所述，現場操作分為四組不同操作條件，即自然回復、生物刺激、吸附移除及整合式復育。自然回復為本試驗之空白組，將不進行任何干預，僅監測其各項環境參數與污染濃度；生物刺激與生物起始試驗，則是加入奈米乳化液，以刺激現地之微生物進行厭氧還原脫氯反應；吸附移除組則是加入奈米氧化鐵顆粒進行重金屬回收，並觀察其對背景之還原脫氯反應之影響；整合式復育則同時加入奈米乳化液與奈米氧化鐵。於試驗前中後，進行底泥採樣，除於興大環工張書奇實驗室進行 PAHs（針對萘）、PCBs 與重金屬檢測外，也將檢送樣品至合格檢測機構進行萘、PCBs 與重金屬檢測，以驗證數據之可靠性。平日現場之操作維護項目包括查驗設施之完整性，並固定檢測試驗設施內水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位等基本資料並詳實紀錄。

2.2.採樣分析報告

2.2.1 底泥採樣頻率與方法：如前所述，除於試驗前中後進行底泥採樣之外，每 2 週將另外針對四種不同實驗組合進行採樣。因模場試驗之底泥有限，採樣工具將以張書奇實驗室所自行組裝之簡易管柱進行採樣，以避免因多次採樣造成底泥過度擾動情況。採樣管之管柱材質為透明玻璃管，管柱直徑約為 0.5 英吋，每次將於每個試驗組合中至少取樣三個管柱樣品進行分析。

2.2.2 底泥分析：因本研究將在樣品中直接檢驗 PCBs 與萘之濃度，萘屬於易揮發物質，無法於混樣之後再次充分混合再分析，必須直接採取底泥上方濕基樣品，避免擾動，直接以甲醇萃取後即進行分析。PCBs 部分則以加速溶劑萃取（accelerated solvent extraction）進行萃取，在萃取之前加入十氯聯苯作為回收率測定之內標準品。完成萃取後以濃縮裝置進行樣品濃縮至大約 1 ml，完成濃縮之後加入硫酸/高錳酸鉀去除雜質干擾，加入銅粉進行除

硫之處理，再以矽膠進行部分淨化分離作業。經過上述兩步驟之樣品注入 GC-ECD 進行分析，GC-ECD 分析方法主要參考陳意銘等（2005）之方法。

2.2.3 重金屬分析：主要藉由火焰式原子吸收光譜儀(AA)或是感應耦合電漿質譜儀（ICP-MS）來量測底泥中之砷與鉻。將底泥樣品送入 AA 或 ICP-MS 前，須先進行前處理與消化程序將樣品內容物、雜質等離子化。前處理為底泥陰乾進行研磨，研磨後之顆粒應完全通過 100 號篩，以確保消化程序之完整性；消化處理是將固定量乾燥樣品放入經泡酸清洗處理之鐵氟龍消化瓶，再加入 2.5ml 超純硝酸（70%）及 1.0ml 過氧化氫，接著將鐵氟龍消化瓶放入不鏽鋼罐中，將不鏽鋼罐螺旋蓋及不鏽鋼襯墊密閉栓緊，最後再將不鏽鋼罐放入密合的加熱器中，以 180°C 加熱 3 小時放冷至室溫。在消化完成後，取出密閉的消化瓶並以去離子水稀釋清洗消化瓶，最後將消化液倒入 10ml 或其他體積定量量瓶中，以去離子水調整至刻度，再進行 AA 或 ICP-MS 進行砷與鉻之量測，分析方法依照環檢所標準方法進行。

3.結果

本試驗自 2011 年 5 月間完成模場試驗設施後獲得以下結果，茲分節簡述之。

3.1 現地模場試驗逐日量測數據結果：每日量測結果顯示底泥上方之溫度在 25°C-32°C 之間，pH 值在 7.0-8.1 之間，溶氧在 0.5-4.0 mg L⁻¹ 之間，氧化還原電位在 -400 與 100 mV 之間；底泥中之溫度在 25°C-32°C 之間，pH 值在 6.9-7.8 之間，溶氧在 0.5- 1.5 mg L⁻¹ 之間，氧化還原電位在 -440 與 -180 mV 之間。由這些量測數據可知，不同槽體間之底泥上方或底泥中之各項環境變數之變化相當一致。若比較相同參數在底泥上方與底泥中數據，可發現溫度無明顯差異，底泥中之 pH 似乎較底泥上方稍低（顯示可能微生物代謝作用旺盛），底泥中溶氧已呈現厭氧而底泥上方則大多呈現好氧狀態，底泥中氧化還原電位顯示絕大部份時間已經是硫酸還原或是甲烷生成階段；而底泥上方則處在較為初步厭氧或是好氧與厭氧代謝互相交替發生之情況。

3.2 有機污染物降解結果：採樣後於實驗室中均進行混合樣品之操作，但此作法容易導致蔡之逸散流失以致測值偏低，第二次分析前之操作已經較能有效防止流失，故其可信度較高，此處針對蔡之說明將以第二次測值為主；Aroclor 1242 在常溫下不易揮發，故進行混樣可使其測值可信度相對較佳。依據分析所得原始資料與控制組之移除率見表 1。由表 1 可見二仁溪底泥中

有極佳之萘分解菌群，添加任何外來奈米物質，並無明顯助益，單獨添加奈米乳化液則產生明顯之抑制效果，由於大豆油之脂肪酸較萘更容易代謝且濃度更高，此一抑制作用之產生是可以預期的。Aroclor 1242 之分解則以工程干預明顯優於自然回復，所有結果中僅有單獨添加奈米氧化鐵之吸附移除組之去除效率較自然回復組為差，其原因可能為未能有效回收之氧化鐵中三價鐵可與 PCBs 競爭電子接受者之角色而導致其降解速率較低。

3.3 重金屬移除結果：重金屬之檢測是以 AA 或是 ICP-MS 進行，由於金屬離子在底泥中極易混合，且無揮發流失可能，其測值相對可信度高，結果見表 2。由期中測值可發現，自然回復組之砷濃度已較期初之濃度高出約 44%，顯示現地場址之二仁溪河水中仍有砷排放之源頭存在。期末採樣自然回復組之砷濃度仍為期初之濃度高出約 60.8%，顯示自第三至第四個月中砷濃度有持續上升趨勢。根據期中採樣結果，比較各種處理方法砷之標準化移除率（即該槽砷濃度/自然回復組砷濃度平均值），可發現以奈米氧化鐵之吸附移除組與整合復育組去除效果稍佳；比較各處理方法鉻之標準化移除率，仍以吸附移除組與整合復育組較佳。期末之數據顯示砷部分之移除率均相當低，僅吸附移除組之高加量氧化鐵、生物刺激組之低加量乳化液、整合復育組之高加量之氧化鐵配合中加量或是低加量之乳化液者仍有正面之移除效果，其他均不甚理想。期中檢測結果顯示鉻部分之移除率較砷之移除率普遍稍高，其中以整合復育組之 14% 去除率為最高。期末檢測資料顯示鉻移除效果仍較砷為佳，整合復育組之結果顯然最佳。以今年七至八月間曾有數次暴雨導致河水暴漲以及底泥翻攪情況，可推論期中至期末間所汲取之河水中重金屬濃度可能相對偏高且流入各試驗槽池中。本計畫也針對汞、銅、鉛、鎘、鋅與鎳進行檢測，所有重金屬去除率最高者為整合復育組之低加量氧化鐵與中加量乳化液之第 11 槽，可去除 22.6% 之鉛。

3.4 綜合評價：若將所有之降解或式移除效果以排名方式進行比較，可得表 3。由表 3 可知，以整體排名而言，由優至劣之順序為：整合式復育>吸附移除>自然回復>生物刺激。若加計所有曾經檢測之八種重金屬之去除率，並且以萘移除排名、Aroclor 1242 移除排名及重金屬移除排名權重均為 1 之情況下，則整體排名由優至劣之順序為：整合式復育>吸附移除>生物刺激>自然回復。

4. 結論

根據以上所述，本計畫執行至今可歸納以下結論：現地模場試驗顯示各不同組別在各項環境參數上均相當一致，但所有組別在底泥上方與底泥中之氧化還原電位及溶氧值有明顯之差異。對萘之降解而言，單獨添加奈米乳化液有抑制降解之效果。對 Aroclor 1242 之降解而言，則以工程干預明顯優於自然回復。對於砷與鉻之移除而言，目前之操作方式無法有效移除砷與鉻，但可有效移除鎘。綜合評價而言，整合式復育方法明顯優於其他方法。

5. 建議事項

建議將此次所有計畫之計畫成果除於行政院環保署之成果發表會發表之外，也應鼓勵至國內外相關學術研討會或學術期刊發表成果。行政院環保署針對下一年度模場試驗已經決定擴大單一計畫經費是非常正確的做法，因本計畫在執行初期曾進行五次設計變更，其最主要原因即是經費不足。

參考文獻

1. Tabak, H. H.; Lazorchak, J. M.; Lei, L.; Khodadoust, A. P.; Antia, J. E.; Bagchi, R.; Suidan, M. T. Studies On Bioremediation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Sediments: Bioavailability, Biodegradability, And Toxicity Issues. *Environ. Toxicol. and Chem.* 2003, 22, 473-482.
2. 王一雄（2000），“台灣河川底泥中多氯聯苯汙染變遷之研究”，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，NSC-87-2313-B-002-011，NSC-88-2313-B-002-001，NSC-89-2313-B-002-001。
3. 行政院環境保護署（2008）中華民國97年5月1日行政院環境保護署環署土字第0970031435號令修正發布“土壤污染管制標準”。
4. 凌慧紋（2004）“以生物淋溶法處理受重金屬污染之河川底泥過程中底泥物化因子的變化”，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文。
5. 張書奇、林耀東、林上傑（2007）“Nanoemulsion as A Novel In-Process Biostable and Off-Process Biodegradable Industrial Fluid – A Preliminary Study”，第四屆環境保護與奈米科技學術研討會，2007年5月25日於國立中興大學，台中市，台灣。
6. 張書奇、游雨涵、吳錦景（2009）“運用超小奈米氧化鐵合成之微米顆粒之砷吸附效應研究”，第六屆環境保護與奈米科技學術研討會，2009年5月22日於國立高雄大學，高雄市，台灣。
7. 陳意銘、林建榮、許菁珊、黃皇文、黃淑郁（2005），“二仁溪底泥微生物對商品化多氯聯苯Aroclors之脫氯作用”，嘉南學報31 :209-217。
8. 潘復華（2002），“二仁溪、高屏溪底泥樣品中戴奧辛及平面狀毒性多氯聯苯濃度現況背景調查”，環境檢驗所環境調查研究年報9:89-110。

表 1 現地試驗之組別與有機物移除率

實驗組別		自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP 添加		0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業		無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE 添加		0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
原始測值	茶	0.28	0.16	0.07	0.28	2.67	5.88	2.1	2.94	0	1.81	0.07	0.16
	A1242 (1)	6.9	8.9	4.1	3.7	8.6	3.2	8	2.3	7.8	6.4	7.4	5.3
	A1242 (2)	2.49	5.24	3.55	8.23	1.38	1.17	3.32	1.28	1.93	1.28	1.16	0.86
移除率	茶	99.6%		99.9%	99.4%	94.7%	88.2%	95.8%	94.1%	100.0%	96.4%	99.9%	99.7%
	A1242 (1)	21.0%		59.0%	63.0%	14.0%	68.0%	20.0%	77.0%	22.0%	36.0%	26.0%	47.0%
	A1242 (2)	61.4%		64.5%	17.7%	86.2%	88.3%	66.8%	87.2%	80.7%	87.2%	88.4%	91.4%

註：A1242= Aroclor 1242，A1242(1)= Aroclor 1242 期中採樣結果，A1242(2)= Aroclor 1242 期末採樣結果

表 2 現地試驗之組別與重金屬移除率

實驗組別		自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP 添加		0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業		無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE 添加		0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
原始測值(1)	砷	13.6	13.3	13.2	13.5	12.9	13.2	13.6	13.6	12.9	13.3	16.1	12.7
	鉻	330	335	331	313	307	306	304	313	309	314	306	286
原始測值(2)	砷	15.1	14.9	14.6	14.9	14.3	14.2	14.8	15.3	14.3	15	14.7	14.3
	鉻	396	396	377	381	379	381	394	403	382	375	370	370
標準化移除率 (1)	砷	0%		2%	0%	4%	2%	-1%	-1%	4%	1%	-20%	6%
	鉻	0%		0%	6%	8%	8%	9%	6%	7%	6%	8%	14%
標準化移除率 (2)	砷	0%		3%	1%	5%	5%	1%	-2%	5%	0%	2%	5%
	鉻	0%		5%	4%	4%	4%	1%	-2%	4%	5%	7%	7%

表 3 現地試驗之組別與綜合評價

實驗組別	自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP 添加	0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業	無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE 添加	0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
檢測項目	各該項目處理效果排序											
NAP	6	4	2	6	10	12	9	11	1	8	2	4
PCBs	8	11	10	12	6	3	9	4	7	4	2	1
砷	11	8	5	8	2	1	7	12	2	10	6	2
鉻	10	10	4	6	5	6	9	12	8	3	1	1
砷與鉻總計	21	18	9	14	7	7	16	24	10	13	7	3
排名	11	10	5	8	2	2	9	12	6	7	2	1
砷與鉻(1)+PCB(1)	19	21	15	20	8	5	18	16	13	11	4	2
排名	10	12	7	11	4	3	9	8	6	5	2	1
砷與鉻(1)+PCB(1)+NAP(1)	25	25	17	26	18	17	27	27	14	19	6	6
總排名	8	8	4	10	6	4	11	11	3	7	1	1
8 種重金屬總計	71	60	43	42	35	55	62	67	61	35	39	39
排名	12	8	6	5	1	7	10	11	9	1	3	3
8 種重金屬(1)+PCB(1)+NAP(1)	26	23	18	23	17	22	28	26	17	13	7	8
總排名	10	8	6	8	4	7	12	10	4	3	1	2

(空白頁)

第一章. 計畫緣起與目的

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲生物棲地與迴游魚類覓食場所等，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態損害。我國河川底泥之污染由於 60 與 70 年代工業迅速發展，環保法規尚未齊備，多種污染物經由未處理之廢水直接排入河川中，這些化學物質中有許多是比重較重之非水相液體（DNAPLs），可持久地存在於河川、湖泊與水庫之底泥中，經大雨沖刷揚起後流入中下游與河口處；具有高濃度重金屬之廢水進入河川後，匯流至感潮河段可與具有高離子濃度之海水混合，導致許多重金屬離子沉澱於河口感潮段之底泥中，豐富之浮游生物與魚群聚集覓食，造成迴游生物與養殖魚貝類暴露於高濃度之重金屬與氯化有機物之底泥與水體中，其中具有生物累積性質之污染物，則經由食物鏈，最終造成人體健康風險與生態系之毒害。

以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈以上游畜牧廢水為最大宗，下游匯合三爺宮溪後入海，下游之污染源為燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等，其下游北岸灣裡一帶即為當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。經歷年學者調查，最引人注意之污染物包括重金屬、多環芳香烴類（Polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs）、多氯聯苯（Polychlorobiphenyls, PCBs）與戴奧辛（Dioxins）。就PAHs而言，二仁溪下游底泥中之濃度約為 45 mg kg^{-1} （乾重），以二環之萘（Naphthlene）與四環之螢蒽（Fluoranthene）佔最高百分比（凌慧紋，2004；余光昌老師指導），其中萘之濃度為 $8.79 \sim 18.86 \text{ mg kg}^{-1}$ （乾重）為最高；我國與美國均未設定PAHs在底泥中之污染限值，我國現行之土壤污染管制標準雖有總石油碳氫化合物之限值（ 1000 mg kg^{-1} ），但無法呈現個別污染物之情況；但依據Tabak *et al.*（2003）之研究顯示，在美國紐約州之East River 底泥中PAHs濃度之高值為 4-190 ppm 之情況下，對淡水及海水生物即顯出急毒性而言，二仁溪底泥中PAHs濃度顯然過高，有整治復育之必要。就多氯聯苯而言，其底泥表層（0~15 公分）底泥中之多氯聯苯之主要成分為Aroclor 1240，深層則接近Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 之特徵（16~35 公分），其濃度為 $0.48 \sim 4.32 \text{ mg kg}^{-1}$ （王—雄，2000）。多氯聯苯部份，因已經遠超我國之土壤污染管制標準（ 0.09 mg kg^{-1} ）約 5 ~ 50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育（環保署，2008）。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 $0.369 \sim 66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ ，平均值為 $17.8 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ （潘復華，2002），尚未達到全美國最嚴格之密西根州之 90 ppt-TEQ土壤戴奧辛污染管制標準（Action level），遑論我國目

前土壤管制法規標準之 1000 ppt-TEQ（此標準與美國聯邦政府規定整治之標準相同）。以戴奧辛而言，在沒有顯著健康風險下，宜以監看式自然衰減方式進行。其他環境中常見之含氯有機溶劑污染物如四氯乙烯、三氯乙烯、三氯乙烷、四氯化碳等均尚未確認。

表 1 二仁溪底泥中重金屬含量對我國現行之土壤污染管制標準之比值

採樣時間	砷(As)	鎘(Cd)	鉻(Cr)	銅(Cu)	汞(Hg)	鎳(Ni)	鉛(Pb)	鋅(Zn)
2005 年 3 月	0.203	0.023	0.405	0.277	0.005	0.305	0.025	0.126
2005 年 8 月	0.124	0.057	0.217	0.113	0.005	0.184	0.014	0.056
2008 年 3 月	0.185	ND	0.579	0.197	0.004	0.286	0.034	0.127
平均值	0.170	0.040	0.400	0.196	0.004	0.258	0.024	0.103

資料來源：行政院環保署環境檢驗所

重金屬污染部份，其中以三爺宮溪（台南縣仁德鄉境內）沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重，依據我國行政院環境保護署環境檢驗所 2005 年（6 個採樣點）及 2008 年（十個採樣點）針對二仁溪底泥中重金屬含量之檢測數據與我國現行土壤污染管制標準比較之結果，如表 1 所示。其中以鉻之含量比例最高（平均底泥中重金屬含量/土壤污染管制標準），鎳、銅與砷次之。參考我國現行重金屬土壤污染管制標準，四者之中，也以鉻與砷之濃度與毒性相對較高而有較顯著風險，有必要針對其在二仁溪底泥中之可能離子型態轉換與毒性降低方法進行研究。

本計畫主持人張書奇業於 98 年向國科會申請開發型產學合作計畫-「整合式河川底泥復育技術開發計畫」（NSC 98-2622-E-005-024-CC2），以二仁溪為研究主體，針對整合式之底泥污染整治技術進行研發，執行期限為民國 98 年 10 月 1 日至 99 年 9 月 30 日，針對二仁溪底泥中多氯聯苯與重金屬之整治進行實驗室中之復育方案研究，初步結論為：（1）二仁溪底泥在經歷八八水災後之取樣分析結果顯示多氯聯苯在表層(0-15 cm)底泥中濃度有降低之情況；（2）二仁溪底泥中仍存在有效之還原脫氯菌群；（3）食品級之奈米植物油乳化液確實能增進還原脫氯菌群之呼吸作用；（4）該計畫預定使用之 1-3 奈米粒徑之氧化鐵在吸附重金屬砷時，具有相當快之吸附與脫附特性（在 30 分鐘內即可達平衡）。預計該計畫將於 99 年 9 月完成後，將能夠提供本計畫在現地進行模場試驗之相關參數與條件之調控。

因此，本計畫之目的在於開發低成本之河川污染底泥之現地整合式復育技術，將於二

仁溪下游污染場址進行模場試驗，將實驗室中所獲得之數據與資料，於現地場址中印證。處理之標的與目前本計畫主持人張書奇業於 98 年向國科會申請開發型產學合作計畫-「整合式河川底泥復育技術開發計畫」（NSC 98-2622-E-005-024-CC2）之標的物相同，即底泥中之 PAHs（以佔最大百分比之萘為標的）、PCBs（以 Aroclor 1242 為比對之標的）與重金屬（以六價鉻與三價砷為主要標的）。此研究之特色在於以一全面整合方式進行生物復育，避免因完成某一種特定污染物之降解，卻造成其他污染物之累積或釋放而增加整體環境毒性風險。

本計畫之執行期程為一年，自民國 99 年 12 月 31 日至 100 年 12 月 30 日止，經費來源有二，一為行政院環境保護署之委託計畫經費新台幣 99 萬元整，自籌經費為新台幣 98.99 萬元整，合計新台幣 197.99 萬元整。

(空白頁)

第二章. 文獻回顧

章節摘要：本章針對本計畫相關之文獻進行系統系回顧，國內外有關本計畫之研究情況，即 PAHs（以佔最大百分比之萘為標的）、PCBs（以 Aroclor 1242 為比對之標的）與重金屬（以六價鉻與三價砷為主要標的）之污染整治研究情況，分段回顧如下。

底泥中 PAHs 之生物降解方面，國外已經有相當多之文獻（Tabak *et al.*, 2003; Park *et al.*, 2001; ），好氧菌 *Pseudomonas putida* G7, *Pseudomonas putida* NCIB 9816-4, 厭氧之硫酸還原菌群（近似 *Desulfobacterim* sp.）均有能力分解 Naphthalene，其完全礦物化之中間生物分解路徑如圖 1 所示（University of Minnesota, 2009）待分解為丙酮酸鹽（Pyruvate）與乙醛（Acetaldehyde），即可進入中央代謝路徑進行礦物化（Mineralization）而形成二氧化碳與水。國內在河川底泥生物整治方面，目前僅有東吳大學張碧芬教授等曾利用紅樹林底泥微生物進行 PAHs 之生物分解，主要針對 Phenanthrene 與 Pyrene 為主要研究標的，獲得**好氧環境下二者之半衰期分別為 1.9 及 3.1 天，厭氧下則為 89.6 及 93.4 天**（Chang *et al.*, 2008）；本計畫協同主持人嘉南藥理科技大學余光昌教授及其指導之研究生凌慧紋也曾針對 PAHs 及重金屬進行生物淋溶試驗，發現在無特別滅菌但有添加基質的條件下，PAHs 隨著 pH 值下降而有明顯釋出的現象。此外，比較生物淋溶前後重金屬溶出效率之結果，則發現十種重金屬之溶出率高低依次為：鎳(63.50%) > 鐵(59.83%)、銅(59.01%)、鋅(57.60%) > 鉻(47.05%) > 鉛(39.23%)、錳(38.69%)、鈣(38.40%) > 鎘(25.37%)、鈷(18.02%)（凌慧紋，2004）。據計畫主持人所了解，除此以外，國內尚未有其他老師進行底泥 PAHs 生物分解相關研究。依據以上文獻，二仁溪底泥中，應存在類似菌種可有效進行 Naphthalene 之生物分解，但仍應考慮在環境參數改變下，是否也提高多氯聯苯及具有毒性之重金屬離子濃度之變化，亦即是否提高其生物可利用性（Bioavailability）。本模場試驗計畫將針對 Naphthalene 之好氧生物分解調整環境條件，並且同時監測多氯聯苯及具有毒性之重金屬離子濃度，以評估最佳操作條件，做為二仁溪底泥復育之重要技術依據。

底泥中 PCBs 之生物降解方面，在國外方面，本計畫主持人張書奇之指導教授 Prof. Peter Adriaens（University of Michigan at Ann Arbor）為極少數於 1980 年代即進行 PCBs 生物分解實驗之前驅研究學者之一（Adriaens *et al.*, 1989），並且近年來也致力於河川底泥之研究（Adriaens *et al.*, 2006），PCBs 之生物分解可分為礦物化（Mineralization）與共代謝

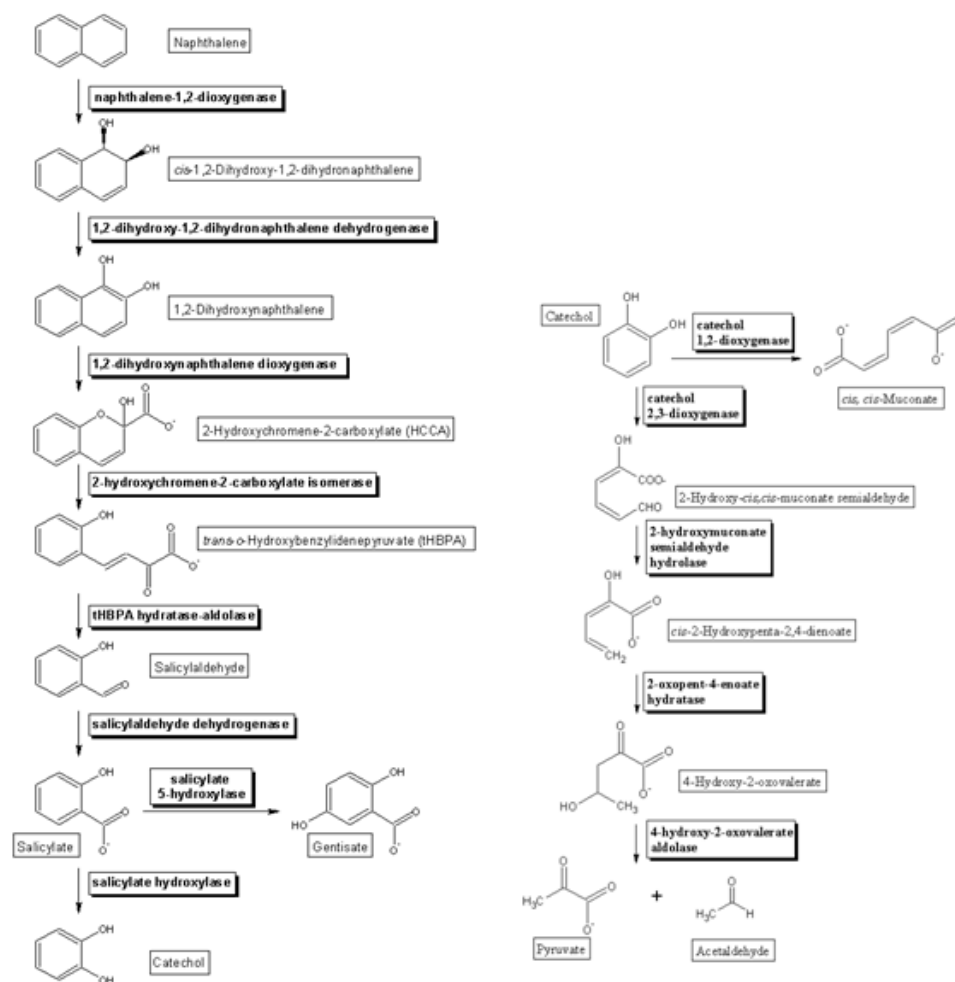


圖 1 萘之生物分解路徑（University of Minnesota, 2009）

（Cometabolism）兩種，礦物化是指將 PCBs 完全分解為氯離子、二氧化碳與水，共代謝則是微生物在進行結構相似之其他污染物分子分解時也同時將 PCBs 分解，共代謝之結果通常只累積中間產物，而無法達到完全礦物化，但在某些情況下，曾經有不同菌種可相繼以共代謝方式，將目標污染物礦物化之情況。環境中影響 PCBs 生物分解之因子至少包括化學物結構、官能基鍵結情況、水中溶解度、底泥吸附情況、其他 DNAPL 存在與否、污染物濃度、水溫、可利用之電子供應者、競爭之電子接受者、pH 值等（Borja *et al.*, 2005）。厭氧與好氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑如圖 2 與圖 3 所示。其餘詳細之可能生物分解路徑可參考相關文獻，如 Borja *et al.*（2005）及王一雄教授（2000）。

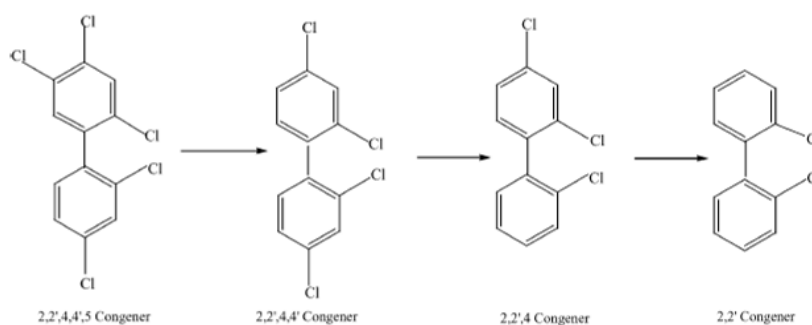


圖 2 厭氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑 (Borja *et al.*, 2005)

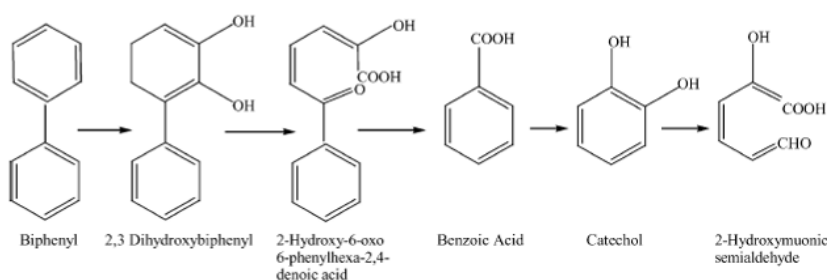


圖 3 好氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑 (Borja *et al.*, 2005)

於厭氧情況下，微生物可有效脫除位處於對位與間位之氯（*para* and *meta*），而好氧情況下，則較容易脫除鄰位（*ortho*）位置上之氯，故有學者提出以厭氧－好氧序列式處理之方式降解多氯聯苯，如圖 4 所示（Abramowicz, 1990）

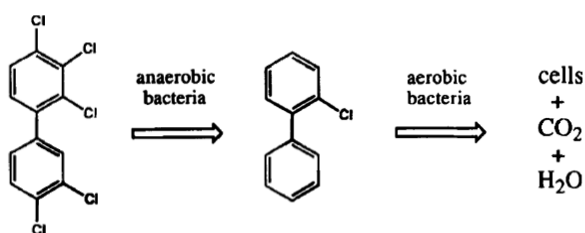


圖 4 厭氧－好氧序列式處理之方式降解多氯聯苯 (Abramowicz, 1990)

國內底泥中 PCBs 之生物降解方面，則以東吳大學張碧芬與袁紹音教授曾以基隆河底泥進行 PCBs 生物分解研究（Chang *et al.*, 2001）、台灣大學王一雄教授曾調查底泥中 PCBs 之變遷（王一雄，2000）及嘉南藥理科技大學錢紀銘、陳意銘、林健榮教授等曾以二仁溪底泥進行 PCBs 生物分解相關研究（錢紀銘等，2005；陳意銘等，2005），這些學者之研究證明台灣地區基隆河底泥與二仁溪受污染河段底泥微生物均對於 PCBs 具有一定之分

解能力；張碧芬與袁紹音教授證明其所培養之菌群在硫酸還原及甲烷生成情況下可有效進行還原脫氯作用；王一雄教授說明 PCBs 中 congeners 分解活性與 HPLC 及 GC 分離時間有正相關關係存在；錢紀銘、陳意銘、林健榮教授等則對二仁溪中底泥之污染分佈及商品化多氯聯苯之脫氯作用進行探討，再次證明二仁溪底泥中之多氯聯苯與 Aroclor 1242 近似，且以 3,4,5-TCB 所馴養之菌種針對 Aroclor 1242 之脫氯量有明顯提升。因此，本計畫主持人刻正執行「整合式河川底泥復育技術開發計畫」（NSC 98-2622-E-005-024-CC2），已經針對二仁溪底泥之模擬樣品加入 Aroclor 1242 為實驗樣品，並參酌錢紀銘、陳意銘、林健榮教授等之馴養方式，已成功培養有效還原脫氯菌群。

重金屬土壤污染而言，除以植物復育（Phytoremediation）方式以外，少有任何技術可以進行有效復育，針對河川中底泥而言，因處於水底，植物復育困難重重，目前有臺灣大學、中山大學、成功大學、中央研究院及農業試驗所等教學及研究單位的學者進行研究中，大多以現地河岸邊對高濃度重金屬底泥耐受性較高之植物進行研究。由於這些植物並非水底植物，而是河灘地所生長之植物，所以植物復育可能無法有效處理河道中水深較深處之底泥，本研究將不會進行植物復育相關技術研發。文獻中已經證實，水溶液中 Magnetite（磁鐵礦）表面可使高毒性之六價鉻離子有效還原為較低毒性之三價鉻離子，且奈米尺寸之氧化鐵顆粒更可有效吸附三價砷與五價砷離子（Peterson *et al.*, 1996; Shipley *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2009）。本計畫主持人張書奇已經使用其自行合成之氧化鐵奈米顆粒成功進行三價砷與五價砷之吸附實驗，證實其氧化鐵奈米顆粒具有超高之五價砷吸附能力，其單位吸附量高達 206 mg g⁻¹，超過目前文獻中所記載之最高單位吸附量，對三價砷之吸附能力則與文獻中最高者相差無幾（如表 2 所示）。

表 2 張書奇實驗室所合成之氧化鐵奈米顆粒尺寸與單位吸附量

項目	國內外技術	本實驗室技術
最小粒徑	約 1~2 nm	單一粒徑約 1.0~1.3 nm 聚集團約 3.0 nm
As(III) 吸附量	172.5 mg/g ^{*1}	168.8 mg/g
As(V) 吸附量	≤200 mg/g ^{*2}	206 mg/g

^{*1}Auffan *et al.* 2008. ^{*2}Yavuz *et al.* 2006.

同時，這些自行合成之氧化鐵奈米顆粒具有目前文獻記載中最快之吸附速率，在所測試之濃度範圍內，均可於 30 分鐘內達到吸附平衡，約為文獻記載之吸附平衡時間之

四分之一 (Yavuz *et al.* 2006)。因此，本計畫除將針對萘與 PCBs 生物分解過程中可能導致之重金屬物種之變遷與如何降低其生態毒性影響，也將嘗試加入新式奈米氧化鐵吸附材達到同時去除砷及促成六價鉻還原為三價鉻反應進行技術研發。

茲將本計畫擬整治污染物之物理特性列表如表 3 所示。PAHs 中環數愈低，則密度愈低、Log K_{ow} 較低且溶解度較高，因此以河川表層底泥富含有機質之情況下，環數愈高者可能因吸附作用而累積愈多，在超過其吸附容量之情況下，則會向下移動。其中，因 Log K_{ow} 之差異，較多環者應有較強之趨勢停留在有機質中；復因密度差異，向下移動之速度，多環者應較快且侵入之深度應較深；而溶解度有可能使得苯環數較低者存留於上層底泥中，因上層底泥較為鬆散而孔隙中含水量較高 (Yamazaki, 1992)。

表 3 本計畫擬整治污染物之物理特性

污染物	密度 (g cm^{-3})	Log K_{ow}	水中溶解度 (mg L^{-1})
Naphthalene	1.14	3.37	~30
Aroclor 1242	1.24	5.58 (4.50~7.00)	0.085~0.340
Cr ⁶⁺ /Cr ³⁺	-	-	視環境情況而定
As ⁵⁺ /As ³⁺	-	-	視環境情況而定

由前述之底泥中 PAH 檢測濃度達 45 mg kg^{-1} ，估計應有屬於 PAHs 之 DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquid) 相存在 (水中飽和溶解度 < 底泥乾基檢測值)，即在土壤孔隙中應有純 PAHs 之液態相存在。就 PCBs 而言，Aroclor 1242 在商品化多氯聯苯中屬於相對較輕質，其單一分子所鍵結氯之數量由 1 至 6 不等 (見表 4)，所以其 Log K_{ow} 及水中溶解度均以一範圍表示之，氯取代基愈少者，則其密度、Log K_{ow} 較低，而溶解度較高。因 PAHs 濃度高於其在水中之溶解度，底泥中將存在純 PAHs 部分 PCBs 將有可能分佈於 PAHs 之 DNAPL 相內；也因為 PCBs 之底泥檢測濃度已超過其可能水中溶解度，估計也可能有 PCBs 之 DNAPL blobs 存在，部分 PAHs 也可能分佈於 PCBs 之 DNAPL 相內。但由於 PAHs 之濃度為 PCBs 約 10 倍，故以 PCBs 分佈於 PAHs 之 DNAPL 相內之情況應較為普遍。由於單一相之 NAPL 在水中之溶解度較多種 NAPL 共存情況下更低 (Wiedemeier *et al.*, 1999)，預計在水中 PAHs 及 PCBs 之生物便利性 (Bioavailability) 尚須考慮 (1) 各該污染物在所存在之相中進行土壤孔隙中擴散速率、(2) 土壤顆粒表面液態層進入外層水相之傳輸速率、(3)

表 4 Aroclor 1242 所含氯聯苯成分

Peak no.	IUPAC no.	Congener	Homolog no.	Measured mass percent	Computed mole percent
1	1	2-	1	0.000	0.000
2	2	3-	1	0.000	0.000
3	3	4-	1	0.000	0.000
4	4,10	2,2', 2,6-	2	2.745	3.284
5	7,9	2,4', 2,5-	2	1.000	1.197
6	6	2,3'-	2	1.342	1.606
7	8,5	2,4', 2,3-	2	6.191	7.407
8	19	2,2', 6-	3	0.906	0.939
9	12,13	3,4-, 3,4'-	2	0.000	0.000
10	15,18	2,2', 5-, 4,4' (70:30)	3	9.896	10.258
11	17	2,2', 4-	3	4.490	4.654
12	27,24	2,3', 6-, 2,3 6-	3	0.850	0.881
13	16,32	2,2', 3-, 2,4', 6-	3	5.090	5.276
14	26	2,3', 5-	3	1.239	1.284
15	25	2,3', 4-	3	0.916	0.950
16	31	2,4', 5-	3	6.785	7.033
17	28	2,4', 4-	3	8.676	8.993
18	33,20,21	2', 3,4-, 2,3,3', 2,3,4-	3	6.288	6.518
19	22	2,3,4'-	3	2.891	2.997
20	45	2,2', 3,6-	4	1.093	0.999
21	46	2,2', 3,6'-	4	0.790	0.722
22	52	2,2', 5,5'-	4	3.231	2.954
23	49	2,2', 4,5'-	4	2.569	2.348
24	47	2,2', 4,4'-	4	1.097	1.003
25	48	2,2', 4,5-	4	1.471	1.345
26	44	2,2', 3,5'-	4	3.225	2.948
27	37,42	3,4,4'-, 2,2', 3,4'- (60:40)	4	3.294	3.414
28	41,64,71	2,2', 3,4-, 2,3,4', 6-, 2,3', 4', 6-	4	3.115	2.847
29	40	2,2', 3,3'-	4	1.039	0.950
30	58,63	2,3,3', 5'-, 2,3,4', 5-	4	0.000	0.000
31	74	2,4,4', 5-	4	1.605	1.467
32	70,76,61	2,3', 4', 5-, 2', 3,4,5-, 2,3,4,5-	4	3.403	3.111
33	66,93,95	2,3', 4,4'-, 2,2', 3,5,6-, 2,2', 3,5', 6- (96:04)	5	3.657	3.343
34	91,55	2,2', 3,4', 6-, 2,3,3', 4- (80:20)	5	0.744	0.609
35	56,60	2,3,3', 4-, 2,3,4,4'-	4	2.594	2.372
36	84,92	2,2', 3,3', 6-, 2,2', 3,5,5'-	5	0.740	0.605
37	101,90	2,2', 4,5,5'-, 2,2', 3,4', 5	5	0.880	0.720
38	99	2,2', 4,4', 5-	5	0.751	0.614
39	83,109	2,2', 3,3', 5-, 2,3,3', 4,6-	5	0.000	0.000
40	97,86	2,2', 3', 4,5-, 2,2', 3,4,5-	5	0.719	0.588
41	87,111,115	2,2', 3,4,5'-, 2,3,3', 5,5'-, 2,3,4,4', 6-	5	0.783	0.640
42	85,116	2,2', 3,4,4'-, 2,3,4,5,6-	5	0.725	0.593
43	136	2,2', 3,3', 6,6'-	6	0.000	0.000
44	110,77	2,3,3', 4', 6-, 3,3', 4,4'- (70:30)	5	0.977	0.799
45	82	2,2', 3,3', 4-	5	0.671	0.549
46	151	2,2', 3,5,5', 6-	6	0.000	0.000
47	135,124,144	2,2', 3,3', 5,6-, 2', 3,4,5,5'-, 2,2', 3,4,5', 6-	6	0.000	0.000
48	107,108,147	2,3,3', 4', 5-, 2,3,3', 4,5'-, 2,2', 3,4', 5,6- (85:15)	6	0.000	0.000
49	106,118,149	2,3,3', 4,5-, 2,3', 4,4', 5-, 2,2', 3,4', 5', 6-	5	0.777	0.635
50	134,143,114	2,2', 3,3', 5,6-, 2,2', 3,4,5,6'-, 2,3,4,4', 5-	6	0.000	0.000
51	146,161	2,2', 3,4', 5,5'-, 2,3,3', 4,5', 6-	6	0.000	0.000
52	105,132	2,3,3', 4,4'-, 2,2', 3,3', 4,6'-	5	0.744	0.550

Note: Underline indicates possible principal constituents of coeluting congeners for Aroclor 1242.

資料來源: Luthy *et al.*, 1997

土壤介質中水之流速以及生物分解速率，方能確認何者控制各該污染化學物質之生物便利性（Ramaswami and Luthy, 2002）。由於本計畫研究對象為混合物，生物便利性之推估將不易由學理方面推估而得，必須於底泥水樣中直接進行檢測分析。同時，參考本實驗室在二仁溪底泥採樣之實際經驗，在所有河段底泥中均有油質液體存在，自採樣鏟穿透底泥層約 5 公分時，即可見到有油質液體浮出水面之情形。此現象說明，底泥中不僅有 DNAPL 存在，也有超出溶解度之 LNAPL（Light Non-Aqueous Phase Liquid）存在。

對微生物而言，PAHs 有可能扮演電子供應者之角色而 PCBs 扮演電子接受者，經由鹵呼吸作用（Halorespiration）而達到還原脫氯之目的。但就工程實際經驗而言，通常需要 25~100 倍污染物質之基質當作電子供應者才能有效消耗其他電子供應者以達到硫酸還原或是甲烷生成之氧化還原狀態（Adriaens, 2003；Wiedemeier *et al.*, 1999）。經由簡易之化學當量計算可知（以二環之萘與四氯聯苯為基準），PAHs 所提供之電子當量數應足以提供所有多氯聯苯進行還原脫氯之用（以鹵呼吸菌之 $f_s=0.3$, $f_{RDC}=0.7$ 計算），但由文獻可知 PAHs 降解之最佳環境為好氧，而非厭氧，其冗長分解路徑可能成為遂行鹵呼吸作用之瓶頸，且二仁溪底泥環境中未必存在最理想之 PAHs 分解菌。因此，為有效進行 PCBs 之還原脫氯反應，本計畫將以計畫主持人張書奇所發明之奈米植物油乳化液作為容易分解之基質及電子供應者，使厭氧發酵菌進行反應產生氫氣，有效提供鹵呼吸菌群進行 PCBs 之還原脫氯反應。計畫主持人張書奇所發明之奈米植物油乳化液具有以下特性：（1）其配方為完全之食品級配方，可直接注入復育整治之土壤、地下水或底泥中，可完全為微生物所分解利用；（2）其粒徑在 100 奈米以下，比表面積較一般市售之乳化液高出 10 倍以上；（3）由於粒徑小，在地下水或底泥中之傳輸速度與離子型態追蹤劑相當（如表 5 所示）。其在顆粒大小經動態光散射儀量測結果與實際在電子顯微鏡下之型態分佈如圖 5 所示。

表 5 張書奇實驗室所調製之食品級奈米乳化液特性

*¹以目前市場上最有名之 EOS[®] 為比較對象

項目	市場技術* ¹	本實驗室技術
油顆粒粒徑	約 1000 nm	100 nm 以下
地下水層中傳輸距離	1~2 m	> 5m
傳輸速度	<<V _{追蹤劑}	約等於V _{追蹤劑}

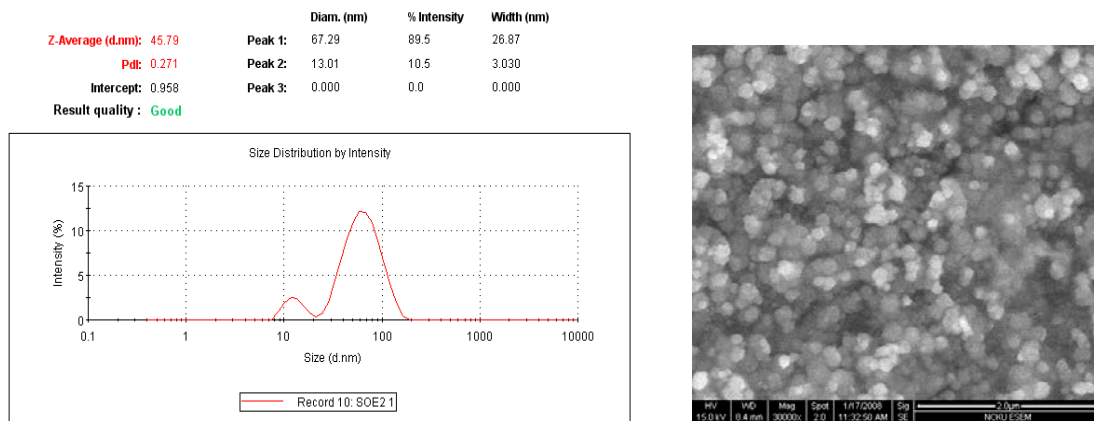


圖 5 奈米乳化液動態光散射儀量測結果與電子顯微鏡影像（張書奇實驗室提供）

此外，微生物對苯（及其他PAHs）之分解將產生脂肪酸而降低底泥中pH值，此舉可能增加重金屬在水中之濃度及存在型式（Speciation）。而且還原脫氯作用也有可能造成氯離子在水中濃度升高與pH值下降，導致重金屬離子與氯離子形成錯化合物。由於三價鉻在高濃度之氯離子水溶液中，將極容易與氯離子形成錯合物（ CrCl^{2+} ）而降低 Cr^{3+} 濃度，此舉有可能有助於土壤溶液中 CrO_4^{2-} 進行還原反應（Morel and Hering, 1993），且在表層底泥（約3-5公分）以下之厭氧環境中，也有可能被微生物做為電子接受者使用而還原。以物理吸附作用而言，在較低pH值之情況下，砷酸及亞砷酸較易被帶正電之物質吸附，如鐵氧化物與鋁氧化物（Park *et al.*, 2006）；氧化還原環境下，三價砷與五價砷可能轉換型態，如在氧化鐵magnetite表面上，但多數學者指出，三價砷在氧化鐵（如magnetite、magnetite）表面不會轉化為五價砷，而即使轉化為五價砷，其鍵結更強而不易脫附（Coker *et al.*, 2006）。本計畫將針對PAHs與PCBs降解過程中鉻與砷在底泥孔隙水中（sediment pore water）之總量進行檢測分析與探討，以了解在進行生物復育過程中是否增加有毒重金屬離子釋出之危險性並擬訂可行之防制對策

以下針對模場試驗場址之背景，試驗之目的、重要性、及國內外有關之相關執行情況進行說明。如同計畫背景中所述，二仁溪污染源有畜牧廢水、燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等。歷經多年之學者與環保署調查資料顯示，二仁溪底泥中 PAHs 濃度顯然過高，有整治復育之必要（余光昌，2004）。多氯聯苯部份，因已經遠超我國之土壤污染管制標準（ 0.09 mg kg^{-1} ）約 5 ~ 50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育（環保署，2008）。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 $0.369 \sim 66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ ，平均值為 $17.8 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ （潘復華，2002），在沒有顯著健康風險下，宜以監看式自然衰減方式進行。重金屬污染

部份，以三爺宮溪（台南縣仁德鄉境內）沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重，以鉻與砷之濃度與毒性相對較高而有較顯著風險，有必要針對其在二仁溪底泥中之可能離子型態轉換與毒性降低方法進行研究。此外，文獻中亦曾經指出二仁溪底泥中含有高量之多溴二苯醚與壬基苯酚等污染物（田倩蓉，2008；王正雄等，2002）。事實上，二仁溪底泥中尚有許多污染物未經有效鑑定。二仁溪支流三爺宮溪流域工廠及人口密集，流域所經之地有八個污染區塊，亦即大灣工業區、太子工業區、乙甲工業區、太乙工業區、仁德鄉工廠聚落、新田工業區、保安工業區、嘉南藥理科技大學旁工廠聚落。主要污染源為電鍍業與金屬表面處理業之廢水，次要污染源為皮革業、印染業、水洗業、酸洗業之工業廢水；另外生活污水部分粗估約有十萬人口之生活污水也排入三爺宮溪。其重金屬污染據稱是全台灣最嚴重者，據計畫主持人張書奇於三爺宮溪永寧橋下進行底泥採樣之經驗，此溪之底泥有明顯之偏黃與偏綠之顏色，初步研判是重金屬鉻及銅之污染非常嚴重所致。

水文地質方面，二仁溪全長約 65.18 公里，流域面積達 350.4 平方公里，由於河道迂迴，故在台灣主要河川中是屬於緩降河川，坡度較為平緩。二仁溪之上游為著名之月世界，流域上游集水區以第三紀上新世之古亭坑泥岩為主。每逢大雨，大量粉粒與沙礫被沖蝕帶入河川並沖刷至下游，其沖蝕程度為全國河川之冠，此現象也驗證本實驗室於 98 年 11 月與 99 年 4 月兩度至二仁溪採集底泥樣本時發現經八八水災（民國 99 年莫拉克颱風過境引起）之後，二仁溪河床之表層底泥之顆粒粒徑分佈、色澤與污染程度與較深層底泥有明顯差別。二仁溪流域之平均雨量約 1850 公釐，多集中於豐水期（4-9 月）。此降雨集中現象似乎也導致二仁溪水質在豐水期期間之溶氧相對較高（行政院環境保護署全國環境水質監測資訊網，2010）。二仁溪與三爺宮溪之流域與主要水質測站、底泥採樣點之名稱等如下圖所示。左上角落之地圖可以顯示二仁溪（較粗之藍色曲線）與三爺宮溪（較細之藍色曲線）中下游，右下角之大圖中，於五空橋下游有一道大排水溝由東向西，最後在三爺宮溪與二仁溪匯流處一同匯入二仁溪。

實際選定之模場試驗位置之考量因子為：（1）底泥之粒徑分佈適中，針對全部污染河段而言較具有代表性；（2）底泥與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度較適中，顯示為輕度之感潮河段，對全部污染河段而言較具有代表性（南楚橋下底泥中與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度過高）；（3）河水與底泥因污染嚴重，幾乎全年均處於厭氧狀態，針對厭氧與好氧狀態調控較為簡易。基於以上考量，選定三爺宮溪永寧橋下游之匯流處西北方河岸旁為試驗場址。

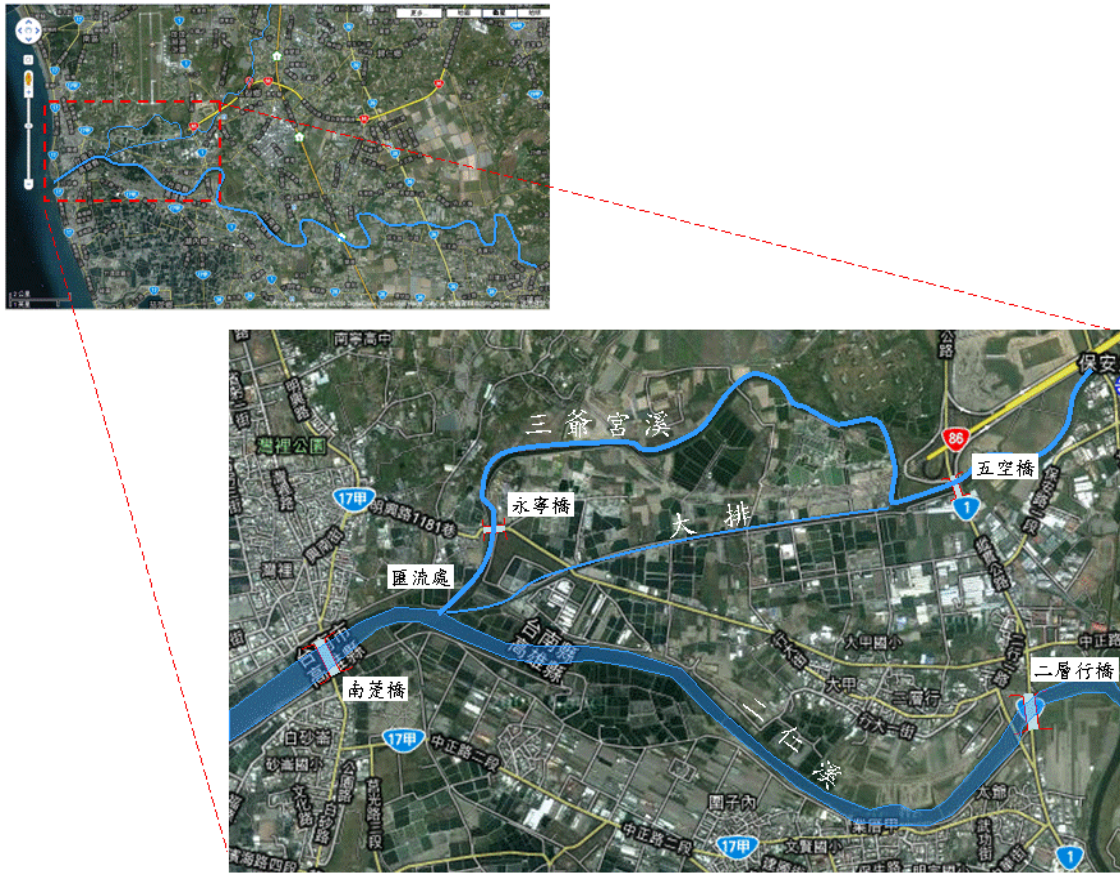


圖 6 二仁溪與三爺宮溪主要流域圖（摘錄自 Google.com 並加以標示）

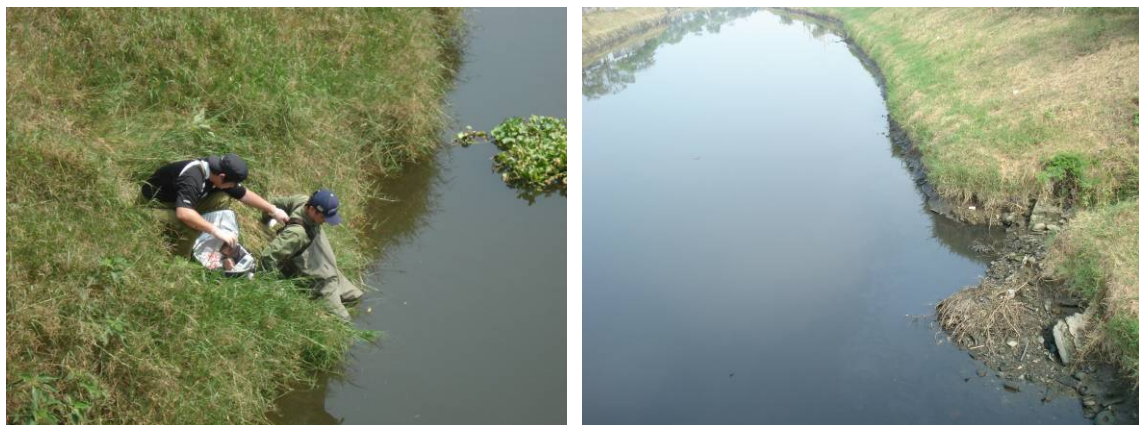


圖 7 二仁溪支流三爺溪永寧橋於豐水期（左）與枯水期（右）河面情況兩者水位差約有 0.5-1.0 公尺，張書奇實驗室提供）

以下就試驗場址附近之水質及底泥背景資料說明如下，由於試驗場址最靠近永寧橋，以下以永寧橋附近之水質應與試驗場址較為接近。三爺宮溪之永寧橋附近為行政院環境保護署水質監測站之一，此處以永寧橋、橫跨三爺宮溪且位居永寧橋上游之五空橋、二仁溪之二層行橋以及位居永寧橋下游之南荳橋共四測站之 2008-2010 水質做一簡單之比較，如圖 8 為所示，比較所採樣之河水中酸鹼度（pH 值）、導電度、溶氧、生化需氧量、大腸桿菌群與氯鹽。由圖中可以看出，水質之酸鹼度均在中性偏鹼，但多分布在 pH 值 7.5-8.5 之間；導電度均相當高，顯示離子濃度高，永寧橋之數值居中；溶氧部份，永寧橋與五空橋均較二層行橋與南荳橋為低；生化需氧量部分，永寧橋與五空橋均較二層行橋與南荳橋為高，顯示有機污染物可能較多，且可觀察到規律之季節性變化；大腸桿菌群部分，四測站數值均相當高，永寧橋之數值居中，其細胞密度似乎也有季節性變化；氯鹽部分，由於五空橋已非屬感潮河段，故未加以檢測，以其餘三測站之數值比較，永寧橋之數值稍低，其中雨季月份中有數次降低之情況，應是大量降雨造成。由各項指標看來，自 2008 年以來，無論是二仁溪或是三爺宮溪，污染並無明顯降低情況。由此歷史性資料，也足以支持永寧橋之水質污染特性在整體二仁溪流域中，應屬具有代表性之地點。

其次針對行政院環境保護署環境檢驗所於 2005 年 3 月、2005 年 8 月與 2008 年 3 月在二仁溪與三爺宮溪之底泥重金屬進行採樣檢測之數據加以比較，此處僅摘錄南荳橋、三爺宮溪與二仁溪匯流處、二層行橋以及永寧橋四個採樣點之資料進行比較（如圖 9 所示）。由於縱軸尺度一致，故各圖形之數值可直接比較之。比較四個檢測點之資料，永寧橋之重金屬污染明顯超過其他三個採樣點，其中最高的是鉻與鋅。所有底泥樣品中，均以是鉻、鋅、銅、鉛與鎳為大宗。其中三爺宮溪永寧橋之底泥中之砷濃度明顯超出其他地點，若將八種重金屬濃度視作指紋分佈，可以發現二仁溪主流由較上游之二層行橋至較下游匯流處、南荳橋一帶之底泥中重金屬之分佈非常類似。由底泥樣品看來，即使有可能有不均質性（heterogeneity）存在而導致不確定性較高，但整體而言，2005-2008 年之間，底泥污染程度似有持平或增加之趨勢。此次模場試驗地點選擇永寧橋地點，也正因其重金屬濃度，可有效觀察重金屬降低程度，避免濃度過低難以檢測之困擾。本模場試驗之目的在於比較有無使用外加電子供應者與吸附劑之情況下，如砷之濃度在其他地點恐有不易檢測之情形。同時，也可觀察高重金屬濃度是否會抑制微生物降解污染物活性之可能。

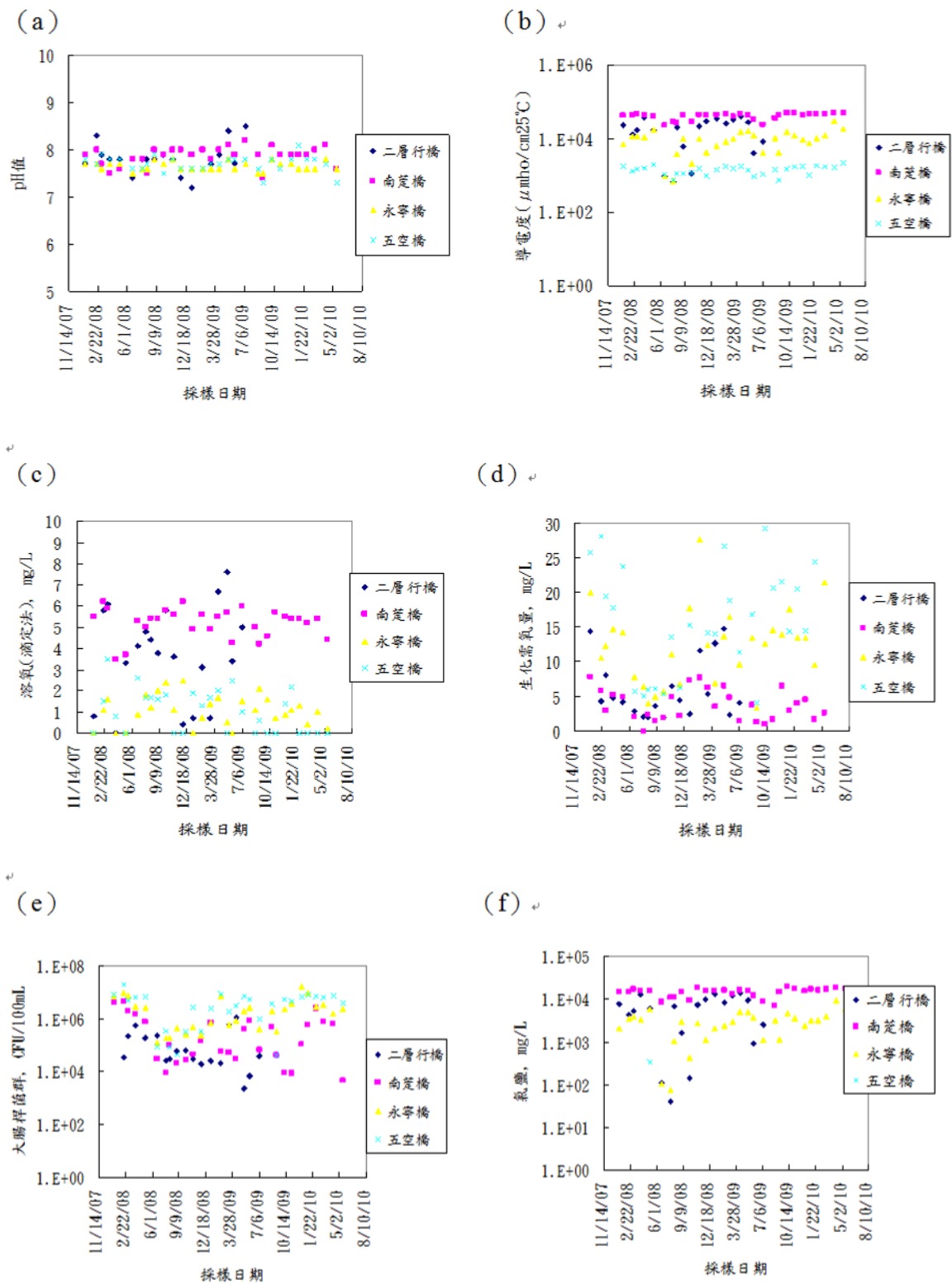


圖 8 二仁溪之四水質測站之主要水質指標檢測結果，(a) pH 值 (b) 導電度 (c) 溶氧 (d) 生化需氧量 (e) 大腸桿菌群 (f) 氯鹽
(資料來源：行政院環境保護署水質監測資訊網)

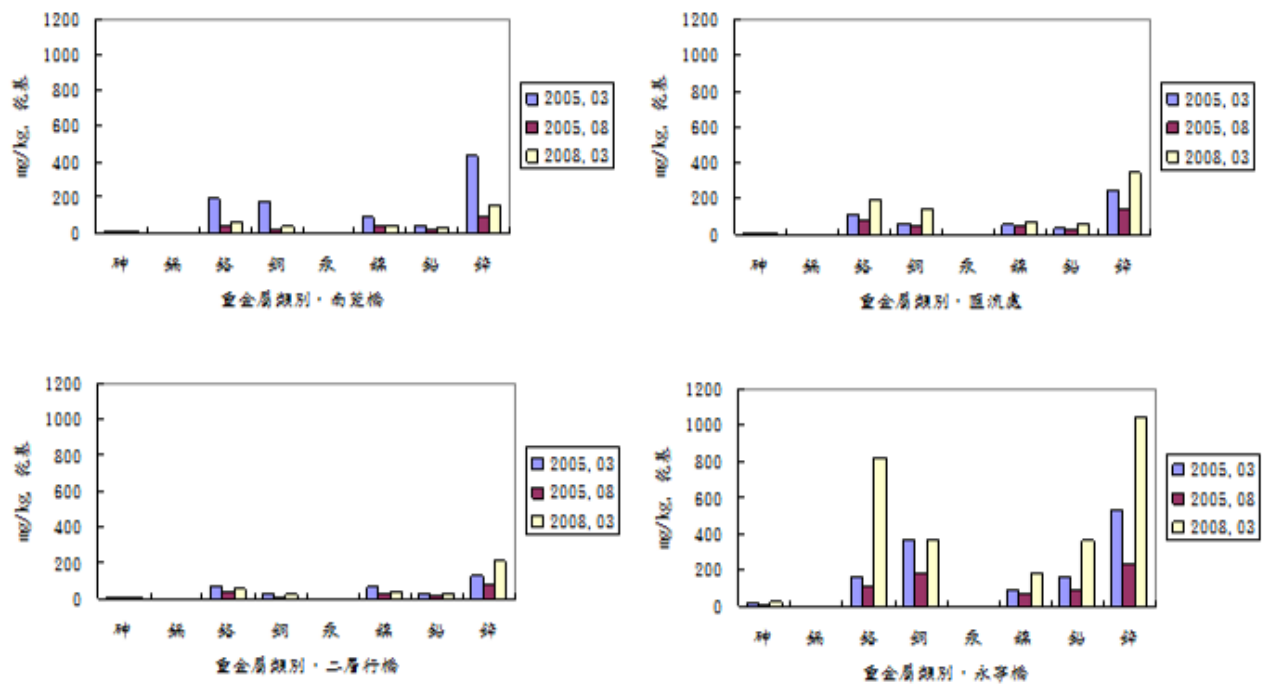


圖 9 二仁溪之四底泥採樣點之重金屬污染濃度檢測結果
(資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所)

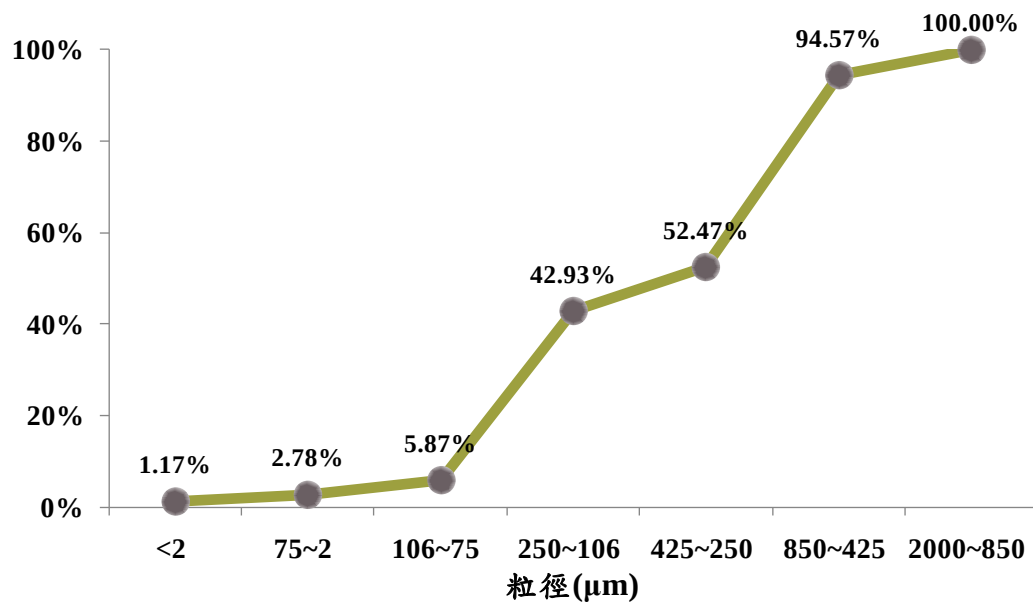


圖 10 二仁溪底泥粒徑分布情形 (張書奇實驗室提供)

以底泥粒徑分布而言，三爺宮溪永寧橋附近之底泥屬於較少砂土顆粒與黏土顆粒者，其中黏土顆粒最高者為南楚橋一帶，其次為三爺宮溪與二仁溪匯流處（如圖 10 所示）。南楚橋上游北岸之樣品非常特殊，位於南楚橋上游北側接近岸旁，該處為明顯之砂土與黏

土質之土壤，且似乎有廢油傾倒之情況，表面泛綠且有極重之重油氣味。永寧橋之底泥樣品非常難以採集，因為每次採樣勺撈起之底泥中有太多垃圾，待摒除大顆粒之垃圾之後，剩下之底泥相當有限，單一採樣瓶之樣品通常需採集 10 次以上方能完成。因此，其粒徑分佈較難呈現現地樣品之實際情況，就現場以手指觸感（簡易之土壤顆粒分級方法）而言，與其他採樣地點並無太明顯差別。

本計畫針對**PAHs、PCBs與重金屬之濃度演變情況**，以提供未來底泥整治上一項**低成本高去除效率之選項**。主要策略為使用最新底泥生物整治助劑-食品級植物油奈米乳化液做為電子供應者進行PCBs之厭氧還原脫氯反應，於PCBs降解至 1-2 個氯之情況下，將環境調整為好氧，以有效進行PAHs與低氯PCBs之好氧分解，同時也可有效分解殘餘之植物油奈米乳化液；同時監控重金屬離子之可能溶出情況，並於厭氧狀態下進行鉻與砷之吸附移除。**模場試驗將進行以下四種不同試驗：**（1）完全未加入任何植物油奈米乳化液與氧化鐵奈米顆粒之實驗（厭氧）、（2）只加入植物油奈米乳化液（厭氧）、（3）只加入奈米氧化鐵（厭氧）與（4）加入植物油奈米乳化液與奈米氧化鐵，並調整厭氧與好氧狀態（厭氧之後轉換為好氧），以有效比較**PAHs、PCBs與重金屬在底泥中降低之情況**。雖然河水中溶氧有時可達到好氧之情況（一般以 0.5 mg L^{-1} 為分界），但通常在底泥表面以下 3-5 公分即呈現厭氧狀態。

目前針對底泥污染整治方面，國內技術發展尚處於嬰兒期，國外則有相當多場址已經進行整治，其中較為常見者有疏濬法（dredging）、水域掩埋（confined disposal facility）、自然回復（natural recovery）、水下掩埋（confined aquatic disposal）、現址加蓋處理（in situ capping）及深海棄置（deep ocean dumping），如圖 11 所示（Adriaens et al., 2006）。較早期經常使用者即為浚渫法（dredging），此方法是將高污染濃度之底泥挖除，將其運送至合格處理機構處理（如掩埋場）或是經過處理後進行深海棄置，但此方法在挖除時容易造成高污染濃度之底泥揚起隨河水向下游及側面擴散遷移，造成污染面積擴大。因浚渫法有上述缺點，故發展出就地掩埋處置法，亦即在高污染地點附近構築鋼筋混凝土結構，進行掩埋後即封閉之，可分為水域掩埋與水下掩埋，即受污染之底泥不再挖除處理，而是在污染地點附近進行最終處置，並未加以處理。自然回復法則是針對可以進行生物性或非生物性之自然降解者，方可使用。現址加蓋處理為近十年來國外應用最廣之方法，即在污染底泥之上方鋪設加蓋物，希望能夠降低底泥之生物可利用性與遷移擴散程度，通常在河道

寬廣且流速較緩之情形下較為適用，因加蓋物容易受到下方厭氧微生物產氣作用之影響而

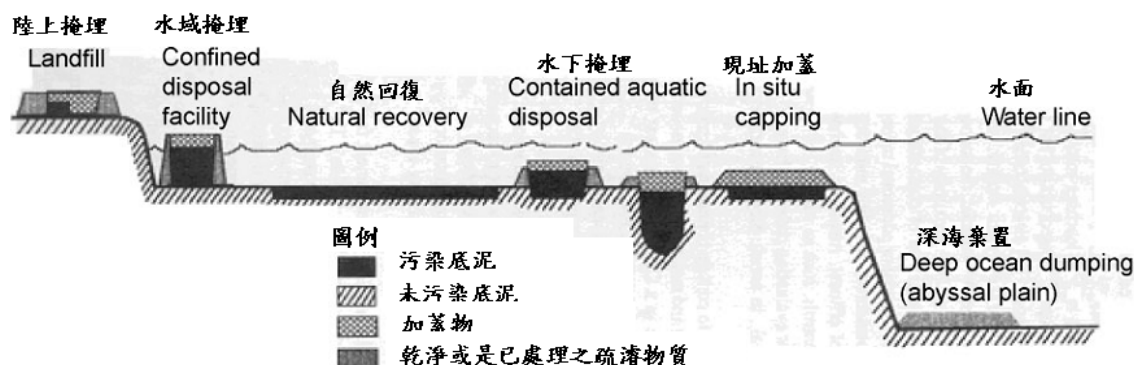


圖 11 國外目前所使用之底泥整治工法 (Adriaens, *et al.*, 2006)

鼓起或是受到洪水侵襲失去錨定而破壞。近年來也有在加蓋物下方加入奈米零價鐵進行主動處理之例子，稱之為主動式加蓋處理 (active capping)；此外，也有將飛灰或是活性碳吸附物質加入底泥中以降低其生物可利用性之研究 (Burgess *et al.*, 2009; Jonker *et al.*, 2009)。但以台灣之河川多為河面狹窄，坡陡流急，且每年均有數次颱風及較高頻率之暴雨侵襲之氣候條件，以上方法均無法有效適用，茲列表如表 6 所示，故應另謀有效積極之處理方法。

表 6 目前國際間使用之底泥整治方法在台灣之適用性評價

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

由以上敘述可知本模場試驗之重要性可歸納為（1）因二仁溪之污染物非常廣泛，本模場試驗之結果足以有效提供台灣其他受到類似污染之河川底泥整治參考；（2）本模場試驗為針對我國典型氣候與流況進行之整合式復育試驗，所獲得之數據及經驗將切合台灣之需求；（3）本模場試驗所使用之試驗組合為獨特創舉，將可提供國際間底泥整治之不同策略，即包括自然衰減（**natural attenuation**）、生物刺激與生物起始（**biostimulation and bioaugmentation**）、物理化學吸附回收及整合式復育四種不同策略之對照；（4）本模場試驗為第一個本土化之底泥整治模場試驗，可有效培養我國底泥污染調查與整治人才及累積其實務經驗。

綜合以上所述，本計畫擬針對二仁溪支流三爺宮溪之永寧橋下游河床進行污染底泥模場試驗並且（1）以食品級之植物油奈米乳化液加入底泥之中，提供現地厭氧微生物進行鹵呼吸作用之電子供應者以分解多氯聯苯，並同時監測 PAHs 中萘（**Naphthalene**）降解情況及鉻離子與砷離子之變化；（2）以新式奈米氧化鐵吸附材進行重金屬吸附；（3）結合上述兩種技術，藉由模場試驗，研發整合式之河川底泥整治技術。

第三章 研究方法與過程

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

(1) 計畫架構與技術關聯：

本計畫之成員包括中興大學環境工程學系張書奇實驗室（以興大環工簡稱之）、嘉南藥理科技大學環境工程與科學系余光昌教授實驗室（以嘉南環工簡稱之）與瑞昶科技股份有限公司（以瑞昶科技簡稱之），計畫工作項目概分為三項，即復育材料製備、現地模場試驗與採樣分析報告，執行架構如下圖所示。復育材料製備為計畫主持人張書奇實驗室之專長，故完全由興大環工主導，現地模場試驗部份包括模場試驗設施施工吊掛裝置、現場操作與每日操作量測與最後之復原工作，此部分將以興大環工為主，嘉南環工與瑞昶科技為輔；因整體計畫與模場試驗設施設計均由張書奇實驗室負責，仍宜由計畫主持人主導；但因現地模場試驗需要有實驗人員進行每日固定項目量測與調整，興大環工恐有鞭長莫及之情況，此部分將借重余光昌教授實驗室研究人員進行，而實際工程實施則將借重瑞昶科技之專長。採樣分析與報告項目下之採樣分析主要由興大環工張書奇實驗室完成之，現場採樣所需之聯絡協調由嘉南環工余光昌老師協助，各季與期中、期末之報告則由興大環工為主，嘉南環工與瑞昶科技共同參與討論完成。張書奇老師實驗室擁有最新之底泥復育專用之奈米科技，余光昌老師研究二仁溪底泥已有十年以上經驗，瑞昶科技為國內首先進行底泥背景資料調查相關研究之工程顧問公司，此一團隊實為針對二仁溪底泥進行模場試驗之最佳組合。

底泥污染復育之技術關聯圖如下圖所示，主要可分為生物復育助劑研發、整治工法研發、河川底泥之毒性風險評估與重金屬污染移除，本計畫所從事之研究以藍色粗斜體字標示，主要著重於生物復育助劑研發、整治工法研發與重金屬污染移除。由此圖可見，本計畫所研發之大部分技術在國內均為尚未開發或是正在發展之服務。本計畫所提出之構想在全世界環境工程界亦屬新穎，目前文獻中尚未見到類似之報導。對我國產業而言，絕對能夠增加國際競爭力。而且目前應用於本計畫之奈米乳化液與奈米氧化鐵配方技術均屬張書奇老師實驗室所自行開發，無須他人授權，且在全世界具有絕對之優勢。在技術層面上，具有獨立自主能力，經開發完成技術轉移後，可有效提高我國底泥整治之技術能力。

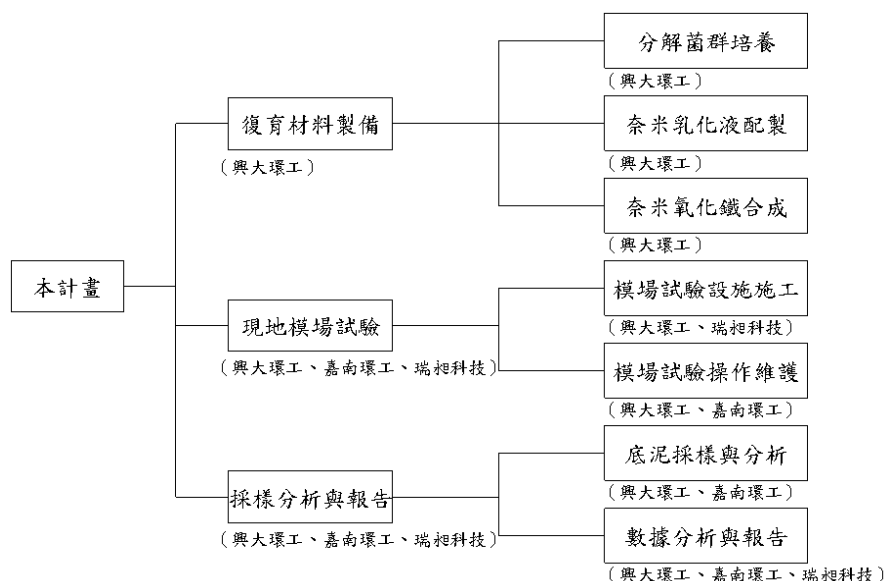


圖 12 本計畫執行架構圖

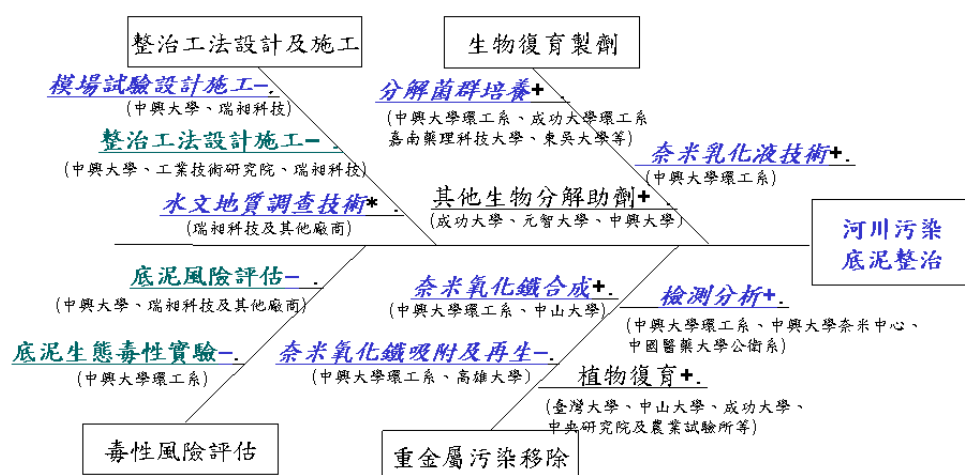


圖 13 底泥污染整治之技術關聯圖

(2) 執行方法：

A. 推動策略：本計畫之推動策略為興大環工之研發、嘉南環工之實場操作與瑞昶科技採樣調查技術互相支援、同時並進以有效縮短試驗時程。因此，分解菌群之培養與實驗室之奈米材料製備將同時進行，並且以多組實驗同時進行，以免因現地厭氧菌馴養造成實驗進度延宕。

B. 模場規模大小及相關配套措施：預定之模場實驗場址位於二仁溪支流三爺宮溪之永寧橋上游或是下游，經現地檢視河床及橋樑安全狀況後，以設置於下游為第一優先（如圖

14 所示)，因在颱風季節可避免因模場實驗設施造成之渦流淘空橋樑基礎。選定永寧橋附近之原因為底泥之粒徑分佈適中，針對全部污染河段而言較具有代表性；底泥與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度較適中，顯示為輕度之感潮河段，對全部污染河段而言較具有代表性；河水與底泥因污染嚴重，幾乎全年均處於厭氧狀態，針對厭氧與好氧狀態調控較為簡易；三爺宮溪之上游較少泥沙沖蝕淤積之情況，污染分佈接近表層，容易操作；三爺宮溪之流量與二仁溪主流比較相對較小，設置模場試驗設施之安全性較佳。現地模場試驗設施之設計三視圖如圖 15 所示。其主要結構為輕質之鋼筋混凝土，形狀類似船隻之造型，但底部為透空。中間矩形之空間為主要之試驗區域，目前先暫定為 12 平方公尺。該三視圖左上方圖形為上視圖，尖端之方向面向三爺宮溪上游，在豐水期與洪水期間可有效將水流分流，降低水流直接衝擊之力道。此結構之下方自底部起算約 60 公分處設有類似屋簷或是襟翼之結構物以增加此結構物停滯於底泥表面之能力，避免整個結構沉入底泥。內部區隔為四個獨立空間，由於是平行面向上游，可儘量減少彼此之間實驗條件不同所造成之干擾，污染復育試驗之深度為 30 公分，以下預留 30 公分為緩衝帶（即嵌入深度約為 60 公分）。高度之設計則以 20 年洪峰水位乘上 1.5 之安全因子設計。此外，將在河岸兩側設樁錨定此臨時性之模場設施，進一步避免因暴雨、洪水或是強風之影響。相關之配套措施包括（1）試驗設施將比照公共工程標示，明列名稱、工程概要、工期、委託單位、執行單位、電話等相關資料，以工人員辨識及緊急聯絡用；（2）並將試驗設施上方設平台與欄杆（附設救生圈），內部則設有爬梯，以保護實驗人員之安全，（3）為避免因此結構物安置於河道中央造成舢舨航行阻礙或是危險，將在此設施周圍白天以紅色旗幟、夜間以閃爍警示燈方式標示；（4）錨定鋼索也將以螢光或是閃光物標示；（5）此設施之上方將加裝蓋板與上鎖，將試驗期間之任何人為破壞可能性降到最低；（6）因加蓋後空氣無法流通，可因生物厭氧反應造成缺氧或充滿硫化氫或是沼氣（甲烷），實驗人員若需進入內部，應先進行通風作業；（7）每日查驗設施之完整性，並固定檢測試驗設施內及其上下游之水溫、溶氧、pH 值、導電度、氧化還原電位、現場氣溫、天氣等基本資料並詳實紀錄之，為安全起見，針對每日量測部分，將以自行設計製作之量測輔助管進行，其設計為透明長管狀，量測管前方有檢測之探針伸出，但其他部位為完全封閉（避免交互污染），且前端設有 LED 照明，以確認量測位置為底泥表面，進行不同試驗區塊量測前，將進行清洗去污作業（Decontamination）避免交互污染。



圖 14 模場試驗預定地點（圖中小方框即預定架設模場試驗設施處，空照圖摘自 Google.com）

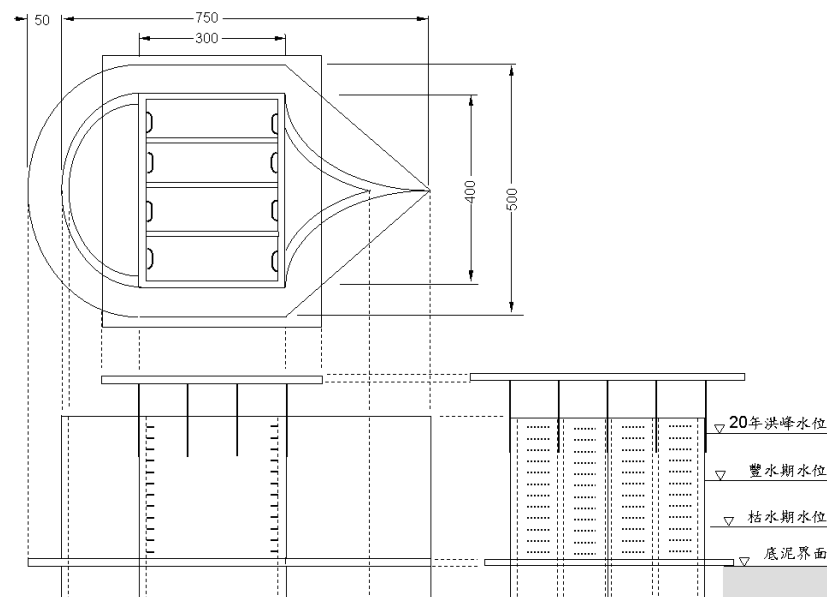


圖 15 模場試驗平台之示意圖

（單位為公分，實際尺寸與長寬比例將視現地情況修正）

C. 試驗方法與原因：本計畫之主要工作項目如圖十二所示，分為復育材料製備、現地模場試驗與採樣分析報告，茲分段敘述如下。

(i) 復育材料製備

甲、 分解菌群培養：厭氧混合菌已經自台南市二仁溪下游曾受多氯聯苯污染之河底沉積物中採集，採集與儲存過程均與空氣中之氧氣隔絕。底泥微生物在厭氧環境下經馴化增殖培養處理後，作為脫氯實驗之微生物來源，目前處理方式如下：於厭氧操作箱內取 400 ml 底泥放入含 400 ml 厭氧培養基的血清瓶（容量 1 L）中，

在 30°C 恒溫培養箱靜置培養，分組定期加入商品化多氯聯苯 Aroclor 1242 及萘，使濃度分別達 0.2 ppm 及 2 ppm。在 30°C 恒溫培養箱靜置培養，每隔兩週再次加入可達相同濃度的多氯聯苯。經 Aroclor 1242 馴化增殖培養混合菌對 Aroclors 之脫氯作用經 1-2 個月之馴化培養後，自 Aroclor 1242 馴化增殖培養菌液取出 5 ml 之懸浮混合液，放入含 45 ml 培養基的血清瓶（容量 120ml）中，控制組則不加入混合菌液而以 5 ml 已滅菌之培養基取代，分別加入先前馴化時所添加的 Aroclor 1242（溶解於丙酮中）及萘，使 Aroclor 1242 及萘濃度分別為 5 mg kg⁻¹ 及 50 mg kg⁻¹（相當於文獻資料中相對較高值）。所有程序皆在厭氧條件下操作，將分為四個不同濃度之奈米乳化液添加量 1%、0.1%、0.01%、0.001%（奈米乳化液質量對總質量）進行。添加完成後，密封容器並於 30°C 溫度下靜置培養（因河川底泥除表面 3-5 公分有經常性擾動外，較深層者均無擾動之可能）。

乙、奈米乳化液配製：所有奈米乳化液之原液都是以去離子水、礦物油及界面活性劑配製而成。測試前，所有原液仿照一般金屬切削液先稀釋 20 倍再進行測試。界面活性劑為購自 Aldrich-Sigma 之食品級之 Triton X-100（SI-X100），Tween 80 與 Brij 30。油相為植物油，水相為中興大學環工系自行製造之去離子水。所有原液都以相反轉法（phase-inversion method）在不同加熱與降溫條件下製備而得（張書奇等, 2007）。製備奈米氧化鐵顆粒之方式為改良式共沉澱法，其優點為設備成本低、不須高溫高壓、製得之奈米粉體純度高且粒徑均一以及製得之粉體經簡單清洗與乾燥即可使用。特性量測：奈米油顆粒之尺寸是以 Zetasizer® Nano ZS（Malvern Instruments, Worcestershire, UK）量測而得。經稀釋之乳化液置入一容量 4 毫升之特定光學量測之方型試管中，再置入該儀器之量測位置。此儀器以動態光散射方式進行量測，所得之數據為平均粒徑與聚合分佈指數（Polydispersity Index）。水與植物油之折射指數分別設定為 1.330 及 1.460。

丙、本實驗室製備奈米氧化鐵（Magnetite nanoparticle, MNP）的方法為共沈澱法，共沈澱法主要是將 FeCl₃ 以及 FeCl₂ 水溶液依 2:1 的比例加以混合，添加 NaOH 作為還原劑，接著將混合好 FeCl₃、FeCl₂ 以及 NaOH 之水溶液置入超音波震盪機，以 80°C 震盪 30 分鐘後取出待溫度降至室溫，以純水清洗三至四次，最後再以真空乾燥機加以乾燥，製備出 Fe₃O₄ 奈米粉體。本研究所製備之 Fe₃O₄ 奈米粉體經過穿透式電子顯微鏡（TEM）的觀測後，其粒徑約為 1 至 3 nm，如圖 16 所示。奈米氧化鐵顆粒之特性量測包括穿透式電子顯微鏡觀察及尺寸量測、X 光繞射儀確認表面晶形結構、BET 比表面積量測、不同 pH 值之下之界達電位量測及表面鍵結情況量測。X 光

繞射儀初步鑑定結果確認為Magnetite結晶（張書奇等，2009）。

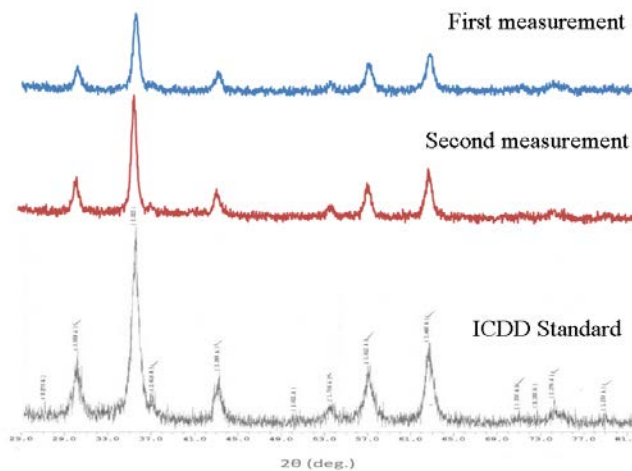


圖 16 奈米氧化鐵之 Powder XRD 圖譜與 ICDD 標準圖譜（張書奇實驗室提供）

（ii） 現地模場試驗：模場試驗部分主要分為模場試驗設施設計施工與安放錨定、現場操作維護與復原兩大項，分別說明如下。

甲、 模場試驗設施設計施工與安放錨定：模場試驗設施之設計已經在模場試驗規模中說明，此節將針對施工與安放錨定說明之。原設計設施之結構以預鑄鋼筋混凝土方式進行，因該結構物寬約五至六公尺，其寬度遠超過一般車道寬度，不適合於他處完成澆灌成型之後，才進行運送，故將於永寧橋東側之寬闊路面進行，該處之路寬約有 30 公尺，有足夠空間進行工程施工。由於有襟翼般之向側面突出結構物，故可能需要分兩次澆灌混凝土，工期預計為 45 天，待結構強化後才進行吊裝置放。預計以輕質混凝土澆灌即可，由於底部透空，整體結構除在暴雨時因內外水位高差未能及時平衡可能產生之浮力作用外，其餘時間應不至於承受太大之剪力或是應力。總重量預估約為 34-46 公噸（輕質與一般鋼筋混凝土比重以 1.75 g cm^{-3} 及 2.40 g cm^{-3} 計算），吊裝時將租用 50 噸以上之大型吊車進行吊裝。吊裝之前須針對預定置放處之底泥先以不銹鋼採樣棒進行探測，避免實際吊裝時才發現河床底部有障礙物之情況。為避免在暴雨或颱風來襲時因瞬間流量過大造成試驗設施漂移，將進行錨定作業，預定在設施置放位置上游河道兩側設置基樁，並以鋼索錨定，鋼索將以黃黑相間之施工警告用塑膠套管套入，避免有人因鋼索之設置而受傷，夜間將以閃光標示。此設施因經費與實際狀況有所變更，詳見下一章敘述。

乙、 現場操作維護與復原：如前所述，現場操作分為四組不同操作條件，即

自然衰減、生物刺激與生物起始（biostimulation and bioaugmentation，生物起始部分因時程限制，將於第二年實施，所使用之菌種為二仁溪原有菌種）、物理化學重金屬回收及整合式復育。自然衰減為本試驗之空白組，將不進行任何干預，僅監測其各項環境參數與污染濃度；生物刺激與生物起始試驗，則是加入奈米乳化液及加入必要之氮、磷及其他營養份，以刺激現地之微生物進行厭氧還原脫氯反應，同時觀察可能之生物淋溶作用對重金屬離子濃度之影響；物理化學重金屬回收則是加入奈米氧化鐵顆粒進行重金屬回收，並觀察其對背景之還原脫氯反應之影響；整合式復育則是加入奈米乳化液、必要之氮磷及其他營養份與奈米氧化鐵顆粒，並監測 PCBs 降解情形，預計至少需要 6-8 個月後才可能觀察到顯著降解情況，再改變底泥環境為好氧狀態，繼續進行 PAHs、PCBs 及殘餘奈米乳化液之好氧分解。奈米乳化液與奈米氧化鐵顆粒加量將視計畫主持人張書奇執行國科會計畫之結果應用之。試驗設施如圖 15 所示，將依上下游平行方向，在內部區隔為四個獨立之實驗空間，預定區隔深度約為 60 公分，而試驗深度為 30 公分，以避免交互影響，並將於試驗期初、期中與期末進行底泥採樣，除於興大環工張書奇實驗室進行 PAHs（針對蔡）、PCBs 與重金屬檢測外，也將檢送樣品至合格檢測機構進行 PAHs、PCBs 與重金屬檢測，以驗證數據之可靠性。平日現場之操作維護項目包括金屬回收作業、查驗設施之完整性，並固定檢測試驗設施內及其上下游之水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位等基本資料並詳實紀錄之，此部份之工作將由協同計畫主持人余教授與其一位兼任研究助理負責進行。重金屬回收作業以張書奇實驗室所製備之 MNP 進行實驗，此 MNP 業經證實在厭氧情況下，可於 5-15 分鐘內達到吸附平衡，先將每一實驗區塊劃分為 6 個小區塊，並於 6 個小區塊之三不同深度進行注射（自底面起算 2、10、18 公分處），並於 15 分鐘之後進行強磁鐵之回收作業。強次鐵之回收係以張書奇老師實驗是自行製作之內藏有超強稀土磁鐵之鋁耙（外有矽膠附蓋，避免重金屬或有機物吸附）在底泥中進行緩慢來回三次之耙動進行回收。此外，每 2 週由興大環工派員進行四種不同試驗區塊之底泥採樣並進行 PAHs（針對蔡）、PCBs 與重金屬檢測分析，以確認模場試驗場址中三項主要污染物之降解與移除情形。

（iii） 採樣分析報告

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

a. 底泥採樣頻率與方法：如前所述，除於試驗初開始及結束前行底泥採樣之外，每 1-2 週將另外針對四種不同實驗組合進行採樣，將依據行政院

環境保護署底泥採樣方法 (NIEA S104.30C) 進行底泥表面以下 0-30 公分之採樣。因模場試驗之面積有限，採樣工具將以張書奇實驗室所自行組裝之管柱採樣器進行，以避免因多次採樣造成底泥過度擾動情況。此採樣器構造簡述如下，採樣管之管柱材質為透明 PVC 管，上方有加裝一逆止閥，供壓入採樣管之河水流出且採樣管柱仍可順利壓入底泥。管柱直徑為 1.5 英吋，為避免因 PVC 材質對有機物檢測結果之影響，樣品在現場除進行加藥與並立即加蓋保持厭氧外，待運送至興大環工時，當日即於厭氧箱中進行樣品分裝，將以 1 英吋不鏽鋼套環套於管柱之一端，並將底泥推出，於推出過程中，切除分割外部與 PVC 接觸之底泥作為重金屬分析之用，內部之未接觸底泥則作為 PCBs 與 PAHs 分析之用。每次將於每個試驗組合中至少取樣三個管柱樣品進行分析。

b. 因本研究將在樣品中直接檢驗 PCBs 與 PAHs 之濃度，兩者必須在進入分析儀器檢驗前進行預先分離步驟，以避免共流出 (Coelution) 之情況，導致無法確實定量。預先分離步驟將採用固液態微萃取方式 (Solid-liquid phase microextraction) 進行分離。將先以正己烷-丙酮溶劑 (80:20, v/v) 進行三小時之萃取後 (兩小時沸騰接觸，一小時之冷凝接觸)，所有溶劑將蒸發，萃取物將以氮氣進行濃縮。為求有效萃取之進行，樣品將先經過冷凍乾燥。針對底泥之處理，應去除硫元素之干擾，因為上述萃取步驟會將硫元素也一同萃取出來，而硫元素會嚴重干擾氣相色層分析儀電子捕獲檢出器 (GC-ECD) 分析。硫元素之去除將以 Tetrabutylammonia sulfite 進行反應，將元素硫轉化硫代硫酸鹽後，可利用其溶於水之特性而去除之。完成去除元素硫之後，必須再進行清理步驟，此步驟在於去除樣品中可能存在之生物性巨分子 (biological macromolecule)、磷脂及色素等，因為這些生物性分子仍可能干擾分析結果，此步驟通常以加入高濃度之硫酸達成，但並不適用於仍具有低反應性之 PAHs，較佳之處理方法為管柱層析法 (column chromatography)，此方法使用鋁化物與矽化物之凝膠進行層析，詳細步驟將不在此詳述 (Jaouen-Madoulet et al., 2000)。經過上述兩步驟之樣品應先進行高精密液相層析儀之分離後，再將分離之 PAHs 及 PCBs 注入 GC-ECD 進行分析，GC-ECD 分析方法主要參考陳意銘等 (2005) 之方法。GC 樣品注射量為 2 μ l，氣相色層分析儀之分析條件為注射部溫度 280°C，偵測器溫度為 300°C，載行氣體 (carrier gas) 與輔助氣體 (make-up gas) 為超高純度氮氣，管柱初溫為 170°C，

維持 2 分鐘，再以每分鐘 3°C 速率升溫至 260°C 並維持 30 分鐘，全部時間共 62 分鐘。管柱氣體流速為 3 ml min⁻¹，輔助氣體流速為 40 ml min⁻¹，分流比為 10:1。

c. 重金屬分析：主要是以奈米氧化鐵（Magnetite）顆粒進行，再藉由感應耦合電漿質譜儀（ICP-MS）來量測水樣中之砷經過吸附之後的殘留量；將水樣送入 ICP-MS 前，須先經過消化程序將樣品內容物、雜質等離子化，以下就消化處理及 ICP-MS 簡要說明之。消化處理是先吸取 2ml 水樣放入經泡酸清洗處理之鐵氟龍消化瓶，再加入 2.5ml 超純硝酸（70%）及 1.0ml 過氧化氫，接著將鐵氟龍消化瓶放入不鏽鋼罐中，將不鏽鋼罐螺旋蓋及不鏽鋼襯墊密閉栓緊，最後再將不鏽鋼罐放入密合的加熱器中，以 180°C 加熱 3 小時放冷至室溫。在消化完成後，先鬆開不鏽鋼罐螺旋蓋及不鏽鋼襯墊，取出密閉的消化瓶並以去離子水稀釋清洗消化瓶，最後將消化液倒入 10ml 或其他體積定量量瓶中，以去離子水調整至刻度，待 ICP-MS 進行水中砷之殘留量之量測。ICP-MS 的基本原理乃是利用 ICP 產生之高溫可達 9000-10000°K，破壞其中吸入之樣品使經產生離子狀態，該離子碎裂物再進入質譜儀偵測。由於高溫，形成之離子主要為原子態之離子或是與基質結合之離子。因此，ICP-MS 對於量測金屬含量特別靈敏，但是 ICP-MS 在量測過程中可能會受到 Ar（氬氣）基質形成之化合物之干擾而使測值產偏差。ICP-MS 高溫焰炬設計的原理是利用含有高正負電荷密度的離子化氣體，電漿（plasma）因磁場隨時間的變化而產生感應耦合的現象為原理作為設計，並將樣品由 ICP 焰炬中心通過，經過氣化、原子化而致游離形成離子，再將離子送入質量分析器與偵測器進行量測。砷吸附實驗主要是以奈米氧化鐵顆粒進行，再藉由 ICP-MS 來量測水樣中之砷殘留量並加以比較兩者之吸附效率；再將水樣送入 ICP-MS 前，須先經過消化程序將樣品內容物、雜質等離子化。重金屬分析：主要藉由火焰式原子吸收光譜儀(AA)或是感應耦合電漿質譜儀（ICP-MS）來量測底泥中之砷與鉻。將底泥樣品送入 AA 或 ICP-MS 前，須先進行前處理與消化程序將樣品內容物、雜質等離子化。前處理為底泥陰乾進行研磨，研磨後之顆粒應完全通過 100 號篩，以確保消化程序之完整性；消化處理是將固定量乾燥樣品放入經泡酸清洗處理之鐵氟龍消化瓶，再加入 2.5ml 超純硝酸（70%）及 1.0ml 過氧化氫，接著將鐵氟龍消化瓶放入不鏽鋼罐中，將不鏽鋼罐螺旋蓋及不鏽鋼襯墊密閉栓緊，最後再將不鏽鋼罐放入密合的加熱器中，以 180°C 加熱 3 小時放冷至

室溫。在消化完成後，取出密閉的消化瓶並以去離子水稀釋清洗消化瓶，最後將消化液倒入 10ml 或其他體積定量量瓶中，以去離子水調整至刻度，再進行 AA 或 ICP-MS 進行砷與鉻之量測，分析方法依照環檢所標準方法進行。相關方法詳見表 8（第 31 頁）。

乙、 數據分析報告：本計畫所取得之數據將包括以下數項，計畫開始時數據、試驗進行中所收集數據與計畫結束前數據。計畫開始時，將收集各研究區塊內底泥之溶氧、溫度、氧化還原電位、pH 值等，採集之底泥也將於張書奇實驗室進行苯、PCBs、鉻與砷之測定；同時底泥樣品也將送合格之外部檢測機構進行法規規定之 PAHs、PCBs 與重金屬之測定。模場試驗開始時與計畫結束前，將於現場每日檢測每一區塊內及其上下游之水位、水溫、溶氧、pH 值、導電度、氧化還原電位、現場氣溫、天氣、檢測日期時間等基本資料並詳實紀錄之。每 1-2 週進行一次依網格位置進行之底泥採樣，所採得之底泥將於張書奇實驗室進行苯、PCBs、鉻與砷之測定；試驗終止之前，將再次進行底泥採樣並現場測量底泥之溶氧、溫度、氧化還原電位、pH 值等，採集之底泥也將於張書奇實驗室進行苯、PCBs、鉻與砷之測定；同時底泥樣品也將送合格之外部檢測機構進行法規規定之 TPH、PCBs 與重金屬之測定。凡屬於外部合格檢測機構進行之檢測，將依規定提送品管品保文件。而張書奇實驗室所執行之分析將依照其標準作業程序與行政院環境保護署環境檢驗所公告方法進行，將於提送資料時，明列依據之方法及其版本。試驗進行中所收集數據部份，因本計畫模場試驗有四種不同之試驗組合，故可針對四種不同條件下，苯、PCBs、鉻與砷之濃度變化趨勢加以比對分析，同時也將針對同一個時間點下之降解程度不同加以分析。本計畫也將依據行政院環境保護署之「土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫申請作業要點」與「土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫報告編寫須知」之規定撰寫期中與期末報告，依上開規定提送審查。

第四章 主要發現與結論

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

一、採樣與樣品處理

1. 本計畫之採樣時間分為期初、期中與期末三次。時間如下表 7 所示。期初採樣均為上午 11 時，期中及其抹彩樣時間均為上午 9 時至 11 時之間。所有樣品均立即密封冷藏 10℃ 以下並於次工作日送達合格檢測機構上準公司進行萘、多氯聯苯與八種重金屬檢測。各項檢測所採取之方法如表 8 所示。各項檢測結果如圖 17-26 所示

表 7 本計畫之採樣、送樣與報告時間

採樣時段	採樣時間	送樣時間	報告時間
期初	100/05/06	100/05/10	100/05/18
期中	100/08/05	100/08/06	100/08/29
期末	100/09/23	100/09/28	100/10/17

表 8 本計畫之樣品處理與分析方法

分析項目	檢驗方法名稱	檢驗方法編號
萘	土壤及事業廢棄物中揮發性有機物檢測之樣品製備與萃取方法－密閉式吹氣捕捉法	NIEA M155.00C
	土壤及事業廢棄物中揮發性有機物檢測方法－氣相層析質譜儀法	NIEA M711.01C
多氯聯苯 (Aroclor 1242)	硫酸/高錳酸鉀淨化法	NIEA M187.00C
	去硫淨化法	NIEA M186.00C
	矽膠淨化法	NIEA M183.00C
	土壤及事業廢棄物中多氯聯苯檢測方法－氣相層析儀/電子捕捉偵測器/電解導電感應偵測器法	NIEA M619.02C
汞	土壤及廢棄物中總汞檢測方法－冷蒸氣原子吸收光譜法	NIEA M317.02C
砷	土壤中砷檢測方法-砷化氫原子吸收光譜法	NIEA S310.63C
銅、鉻、鎘、鉛、 鋅、鎳	土壤中重金屬檢測方法－王水消化法	NIEA S321.63B
	火焰式原子吸收光譜法	NIEA M111.00C

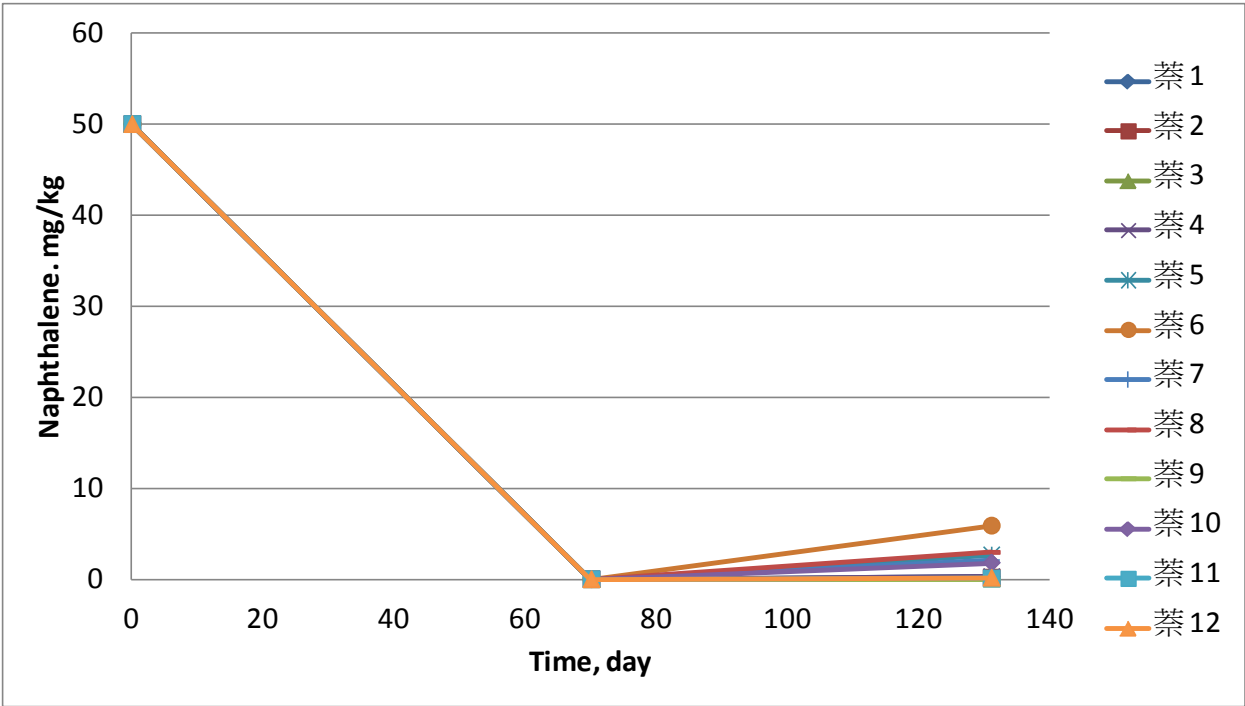


圖 17 萘隨時間降解趨勢圖

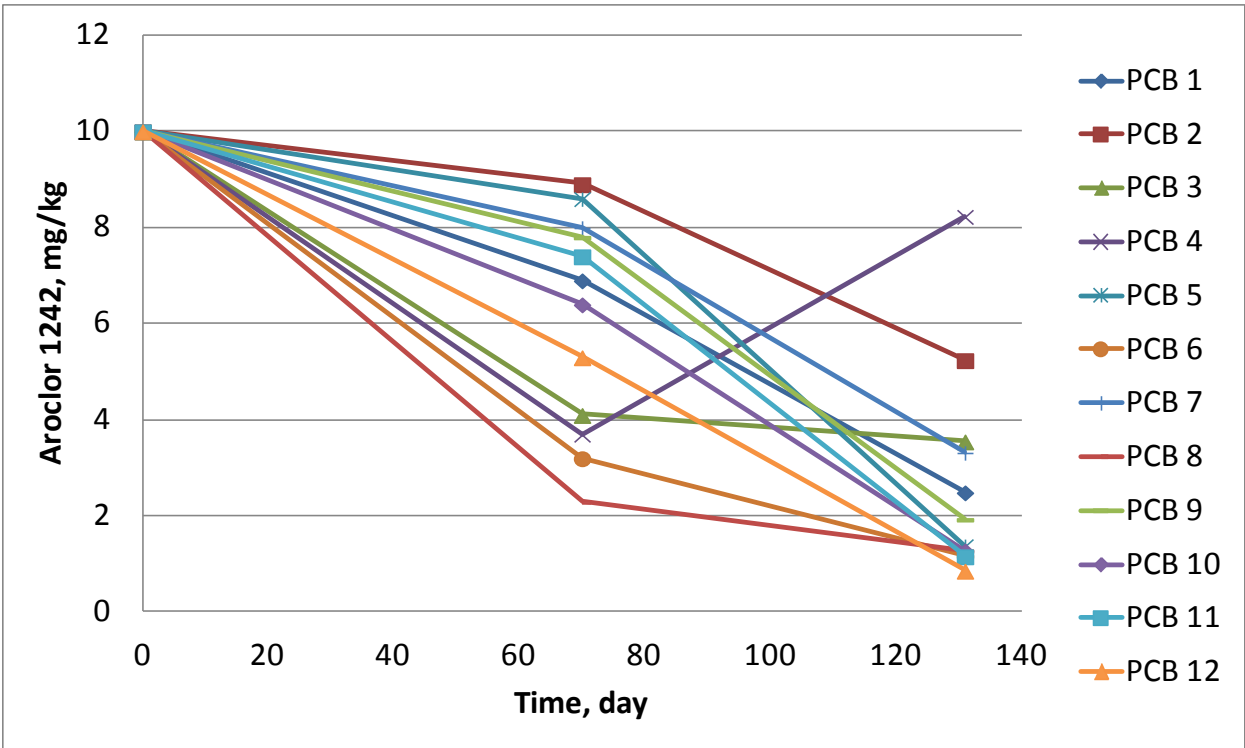


圖 18 Aroclor1242 隨時間降解趨勢圖

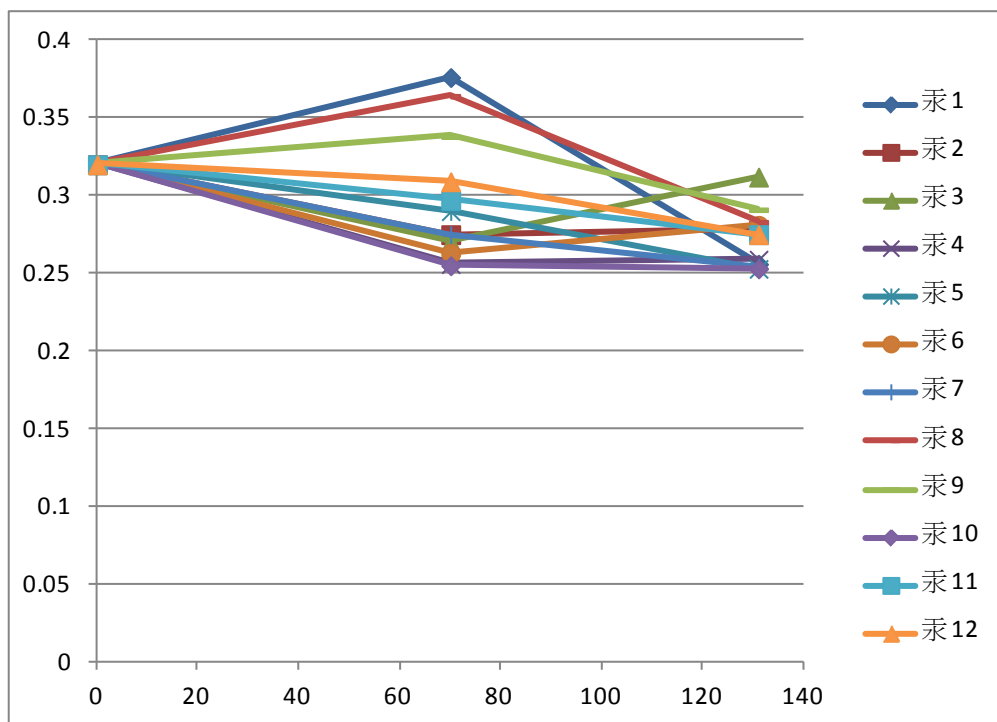


圖 19 重金屬汞趨勢圖

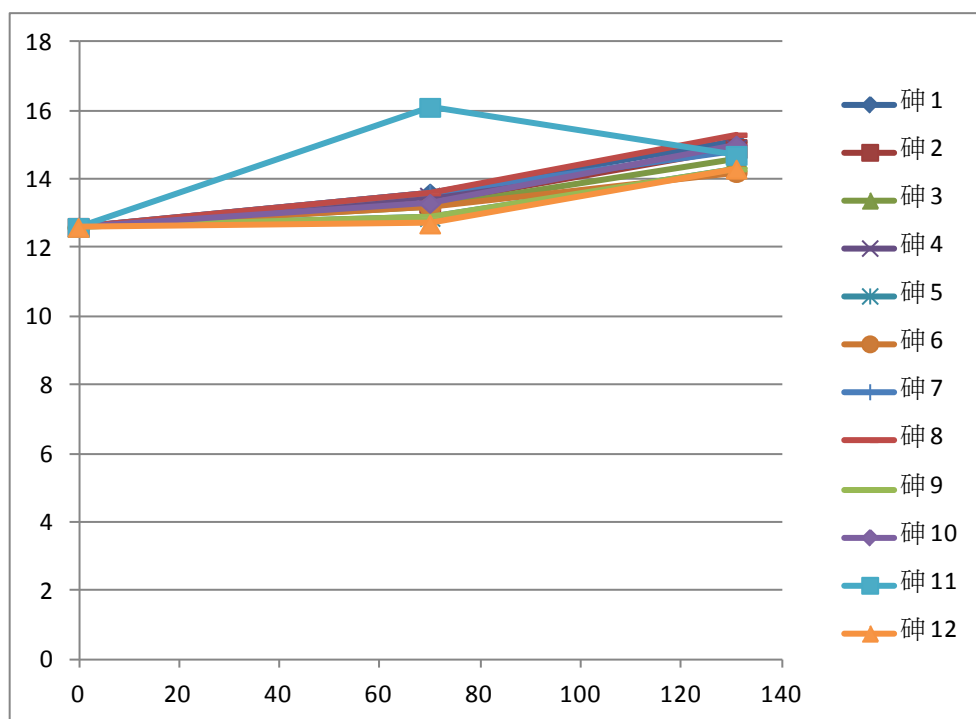


圖 20 重金屬砷趨勢圖

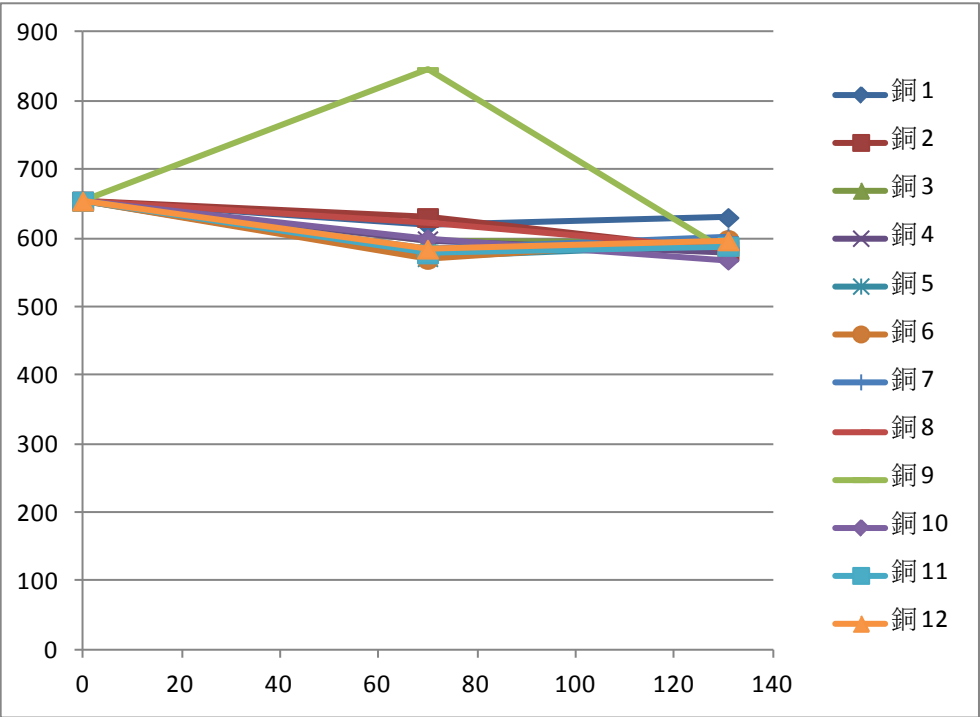


圖 21 重金屬銅趨勢圖

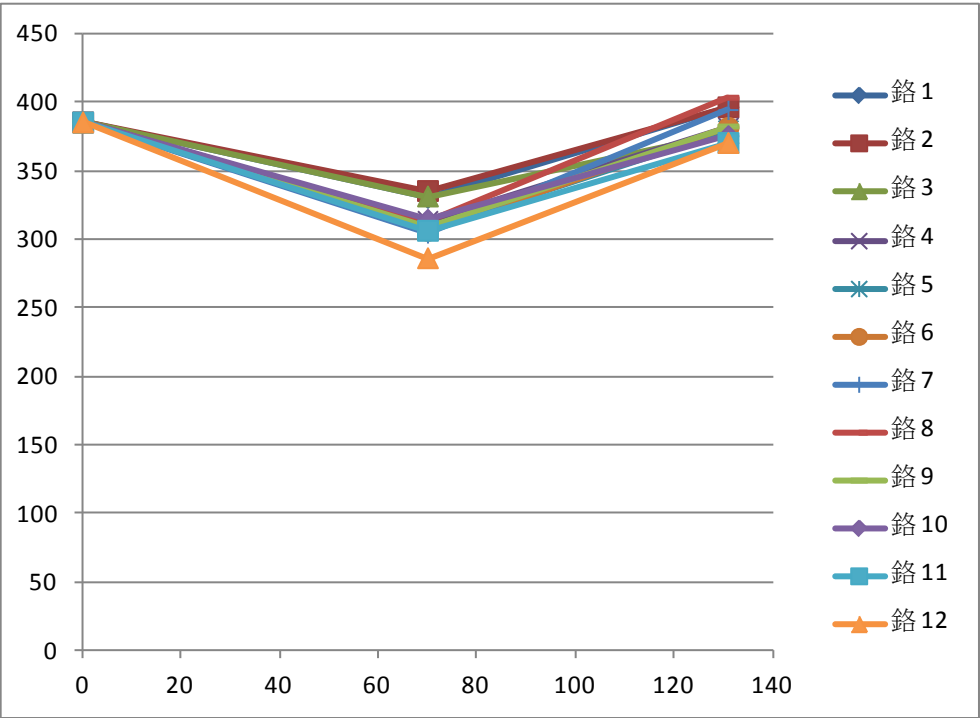


圖 22 重金屬鉻趨勢圖

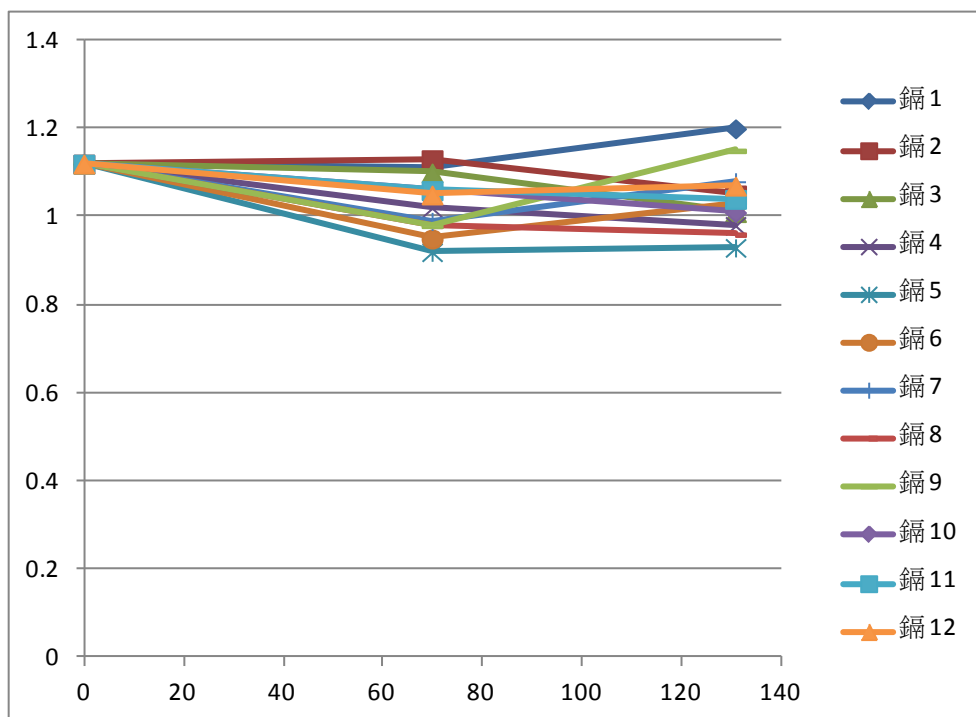


圖 23 重金屬鎘趨勢圖

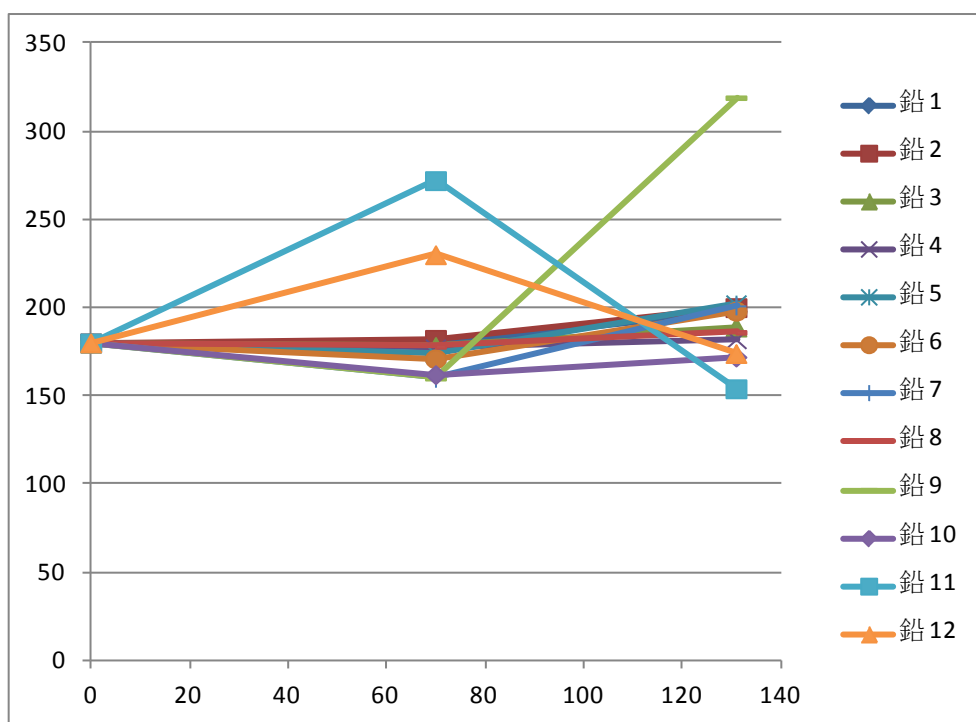


圖 24 重金屬鉛趨勢圖

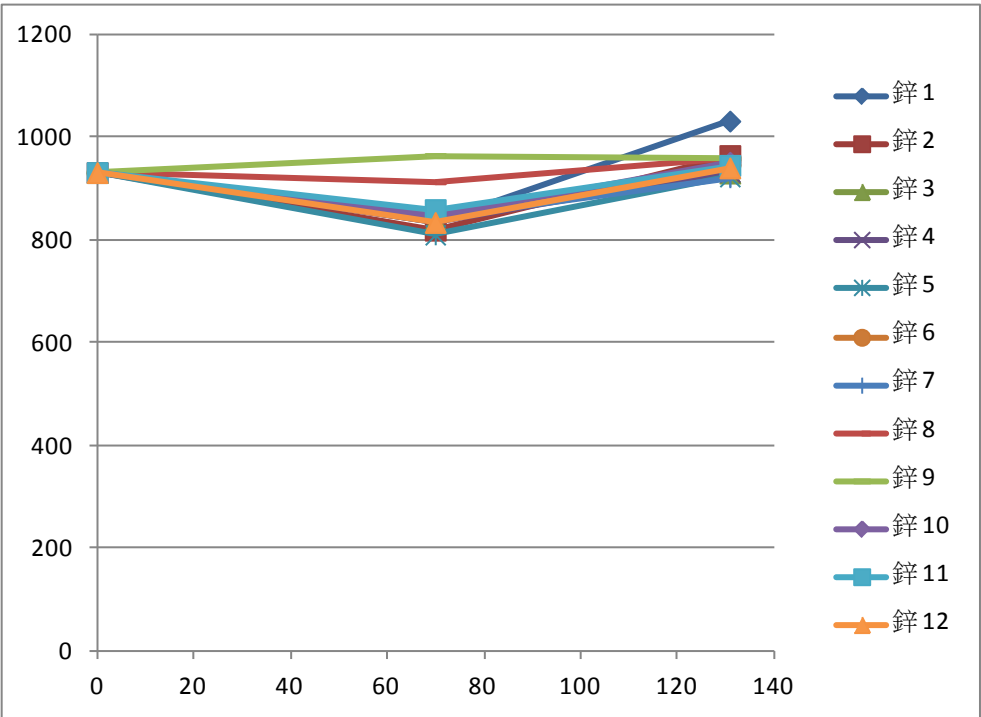


圖 25 重金屬鋅趨勢圖

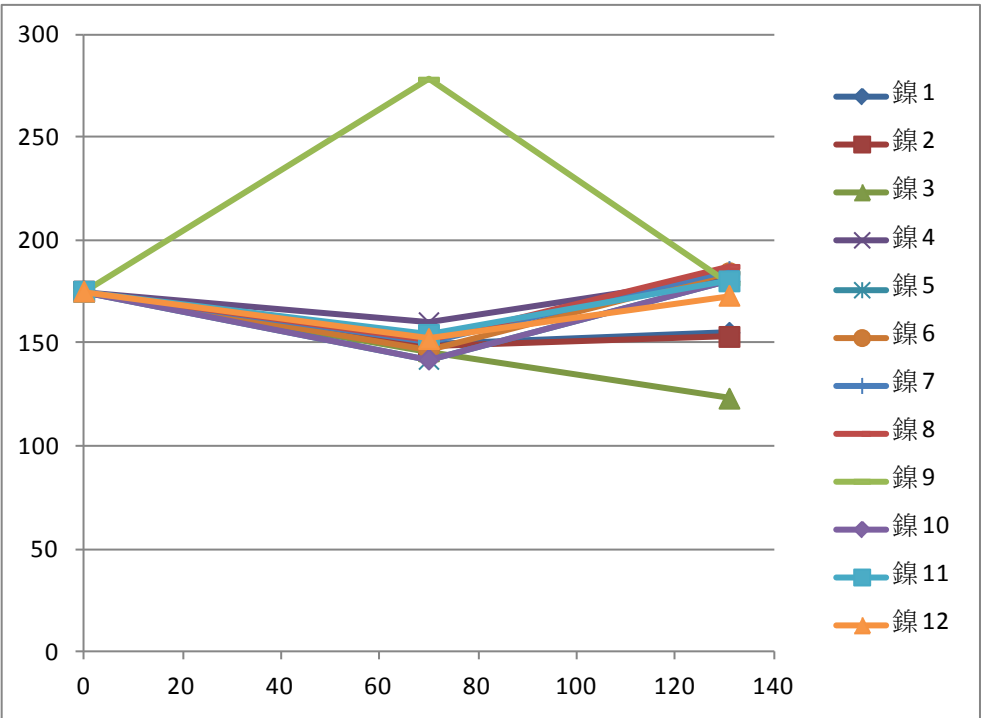


圖 26 重金屬鎳解趨勢圖

2. 初步數據分析：由各種污染物之趨勢圖可以發現有機物萘與 Aroclor1242 均有明顯降解之情形，而重金屬部分除了銅與汞之外並無明顯之下降情況，針對兩個自然回復組之數據觀察，在未進行任錫工程干預之情況下，兩個自然回復組織重近署均有明顯累積上升之情況，可見河水中仍然不斷有重金屬之注入。因此，在無法阻止重金屬流入情況下，以下所有有關重金屬之討論以其他三大試驗組別與自然回復之平均值比較進行討論，去除率係以[1-單一試驗之數據/自然回復組平均值]為準。

二、主要發現

1. 現地模場試驗設施每日量測記錄：模場設施如圖 17-18 所示。本計畫針對現場所有室驗組合中之底泥上方與底泥中之溫度、溶氧、pH與ORP（氧化還原電位）均進行逐入量測，除非因雨天無法在現場發動手提式發電機進行抽水作業外，其餘均每天進行抽水補水作業。各項量測結果見圖 19 至圖 26。每日量測結果顯示底泥上方之溫度在 25℃-32℃之間，pH值在 7.0-8.1 之間，溶氧在 0.5-4.0 mg L⁻¹之間，氧化還原電位在-400 與+100 mV之間；底泥中之溫度在 25℃-32℃之間，pH值在 6.9-7.8 之間，溶氧在 0.5- 1.5g L⁻¹之間，氧化還原電位在-440 與-180 mV之間。由這些量測數據圖可知，各不同槽體間之底泥上方或底泥中之各項環境變數之變化相當一致。若比較相同參數在底泥上方與底泥中數據，可發現溫度無明顯差異，底泥中之pH似乎較底泥上方稍低（顯示可能微生物代謝作用旺盛），底泥中溶氧已呈現厭氧而底泥上方則大多呈現好氧狀態，底泥中氧化還原電位顯示絕大部份時間均相當一致且已經處於硫酸還原或是甲烷生成階段；而底泥上方則處在較為初步厭氧或是好氧與厭氧代謝互相交替發生之情況。底泥中之量測結果顯示其溫度、pH值、溶氧與OPR均非常適合微生物進行厭氧脫氯反應。
2. 分解菌培養：分解菌培養部分完成採樣並已完成培養，此分解菌業經實驗室內之血清瓶內進行 Aroclor 1242 分解實驗，實驗條件分為擾動與非擾動兩大組，每一組中再依據是否添加三種濃度之奈米乳化液與兩種濃度之奈米氧化鐵，經分析實驗數據，得到以下兩點結論。
 - 針對多氯聯苯擾動厭氧脫氯部分，似乎低劑量之奈米乳化液配合高劑量之氧化鐵可得到較高之產氣量及較佳之氣體類別組合。且奈米氧化鐵與奈米乳化液添加似乎有加乘效應。加入奈米乳化液的確創造較適合鹵呼吸菌群生長之環境，而且似乎是低加量之奈米乳化液所提供之環境最為適合。



圖 27 模場試驗設施之外觀圖（張書奇實驗室提供）



圖 28 模場試驗設施內部槽池配置圖（張書奇實驗室提供）

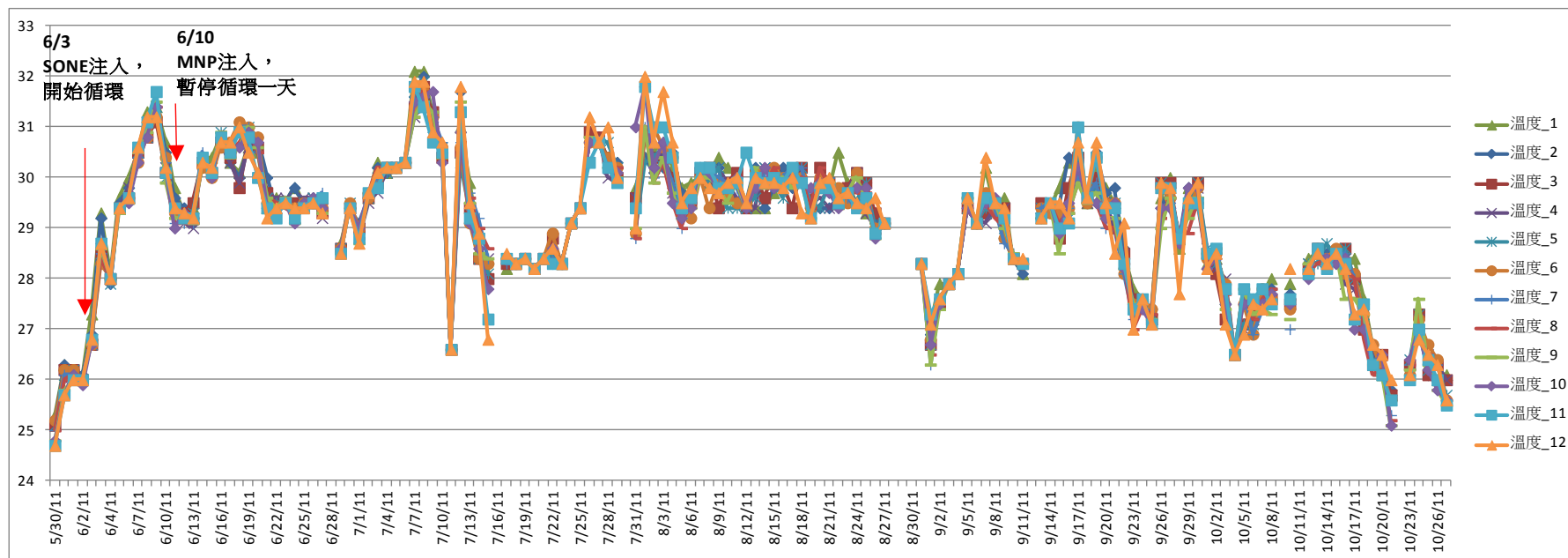


圖 29 底泥上方溫度量測記錄圖

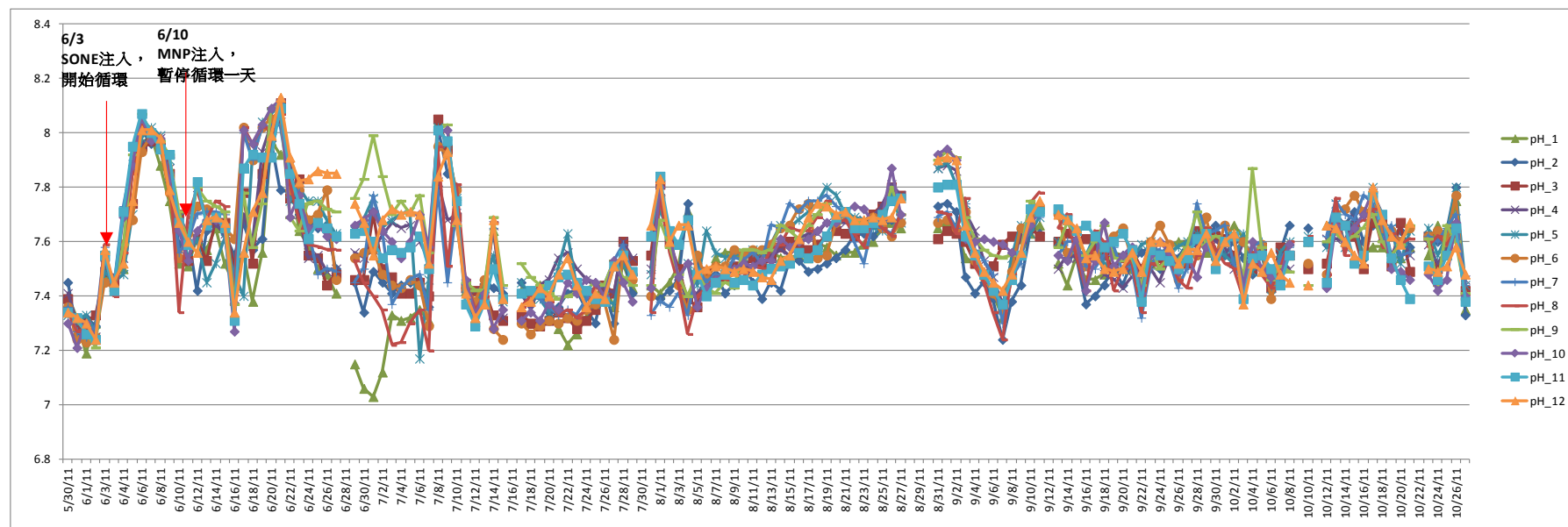


圖 30 底泥上方 pH 值量測記錄圖

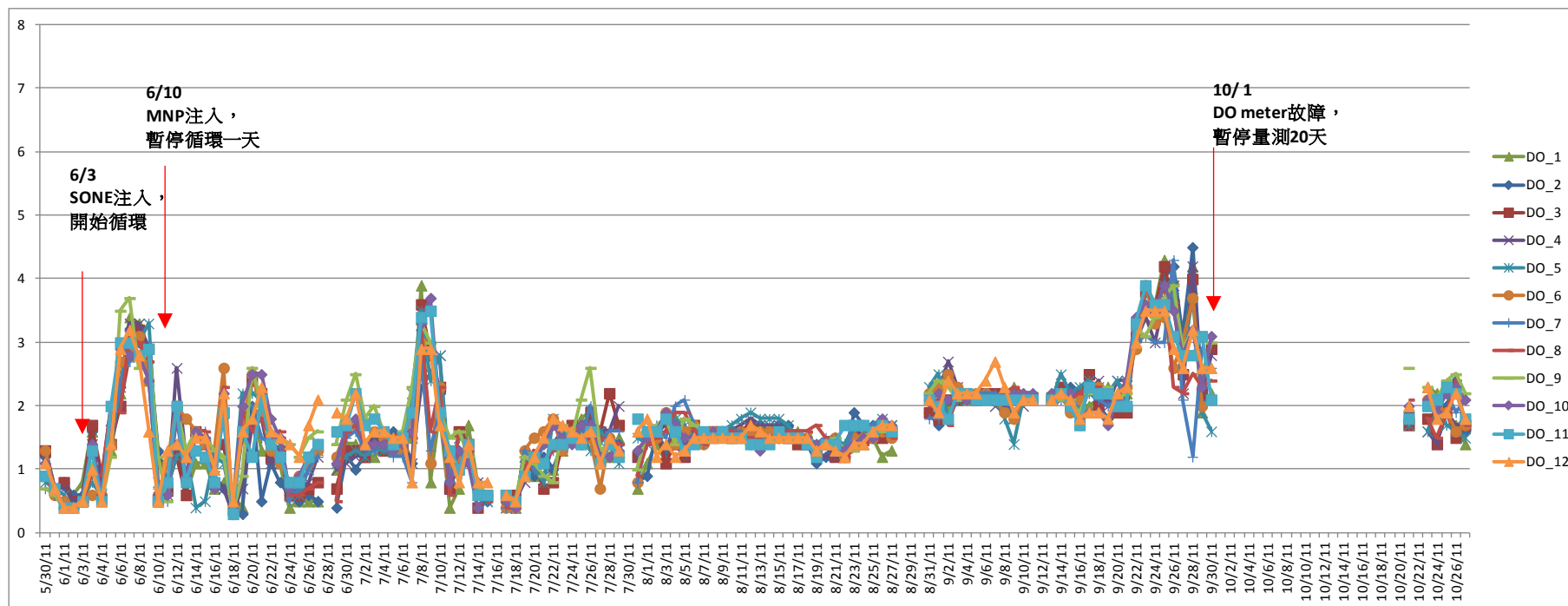


圖 31 底泥上方 DO 值量測記錄圖

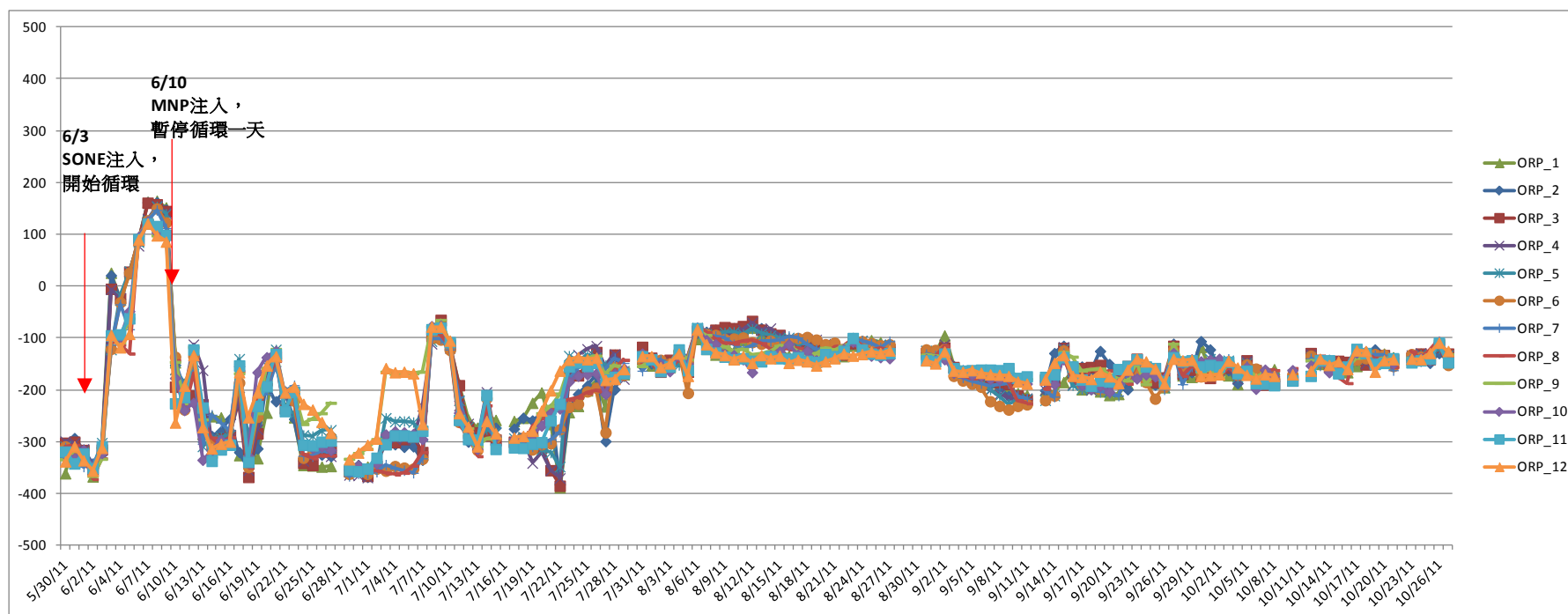


圖 32 底泥上方 ORP 值量測記錄圖

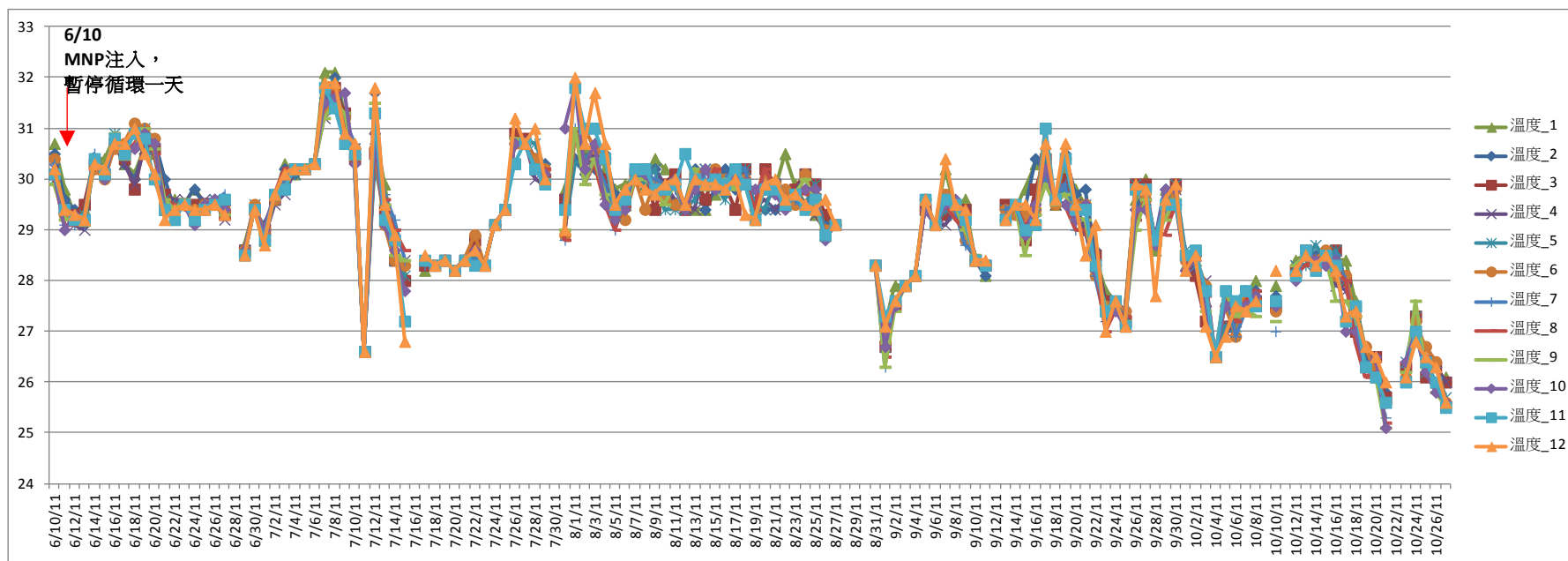


圖 33 底泥中溫度量測記錄圖

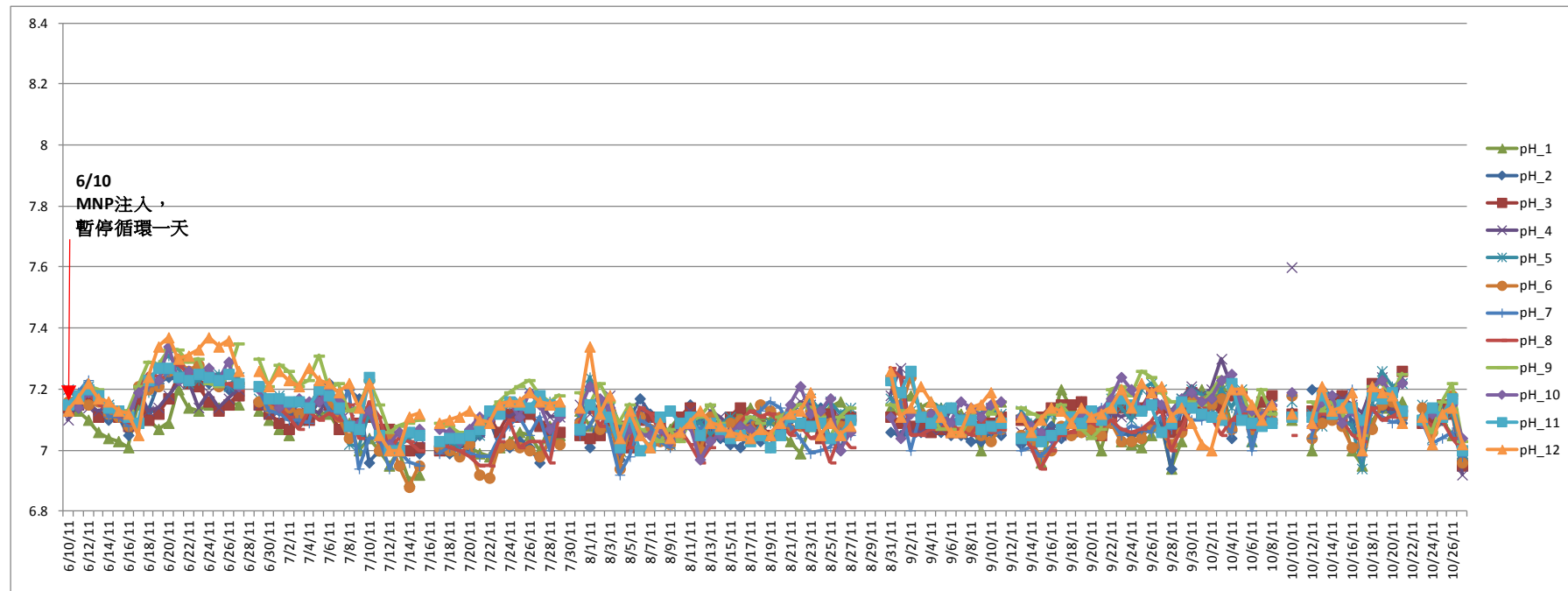


圖 34 底泥中 pH 值量測記錄圖

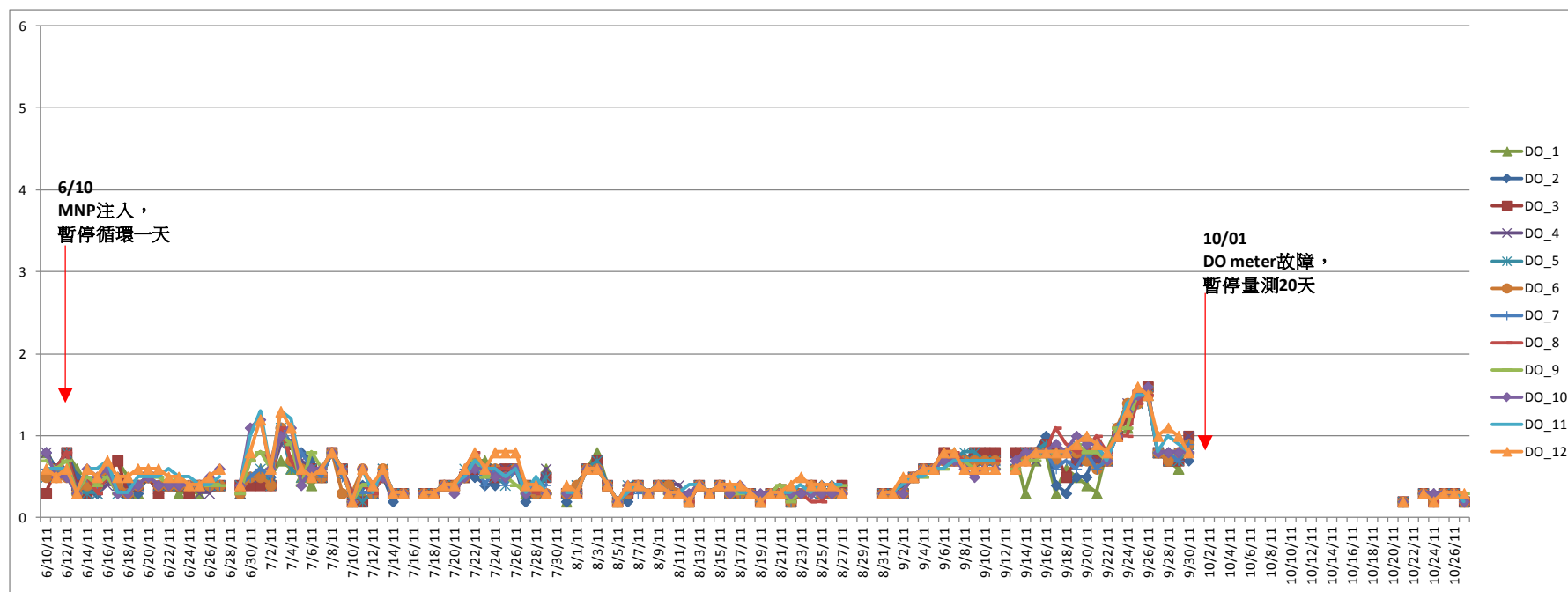


圖 35 底泥中 DO 值量測記錄圖

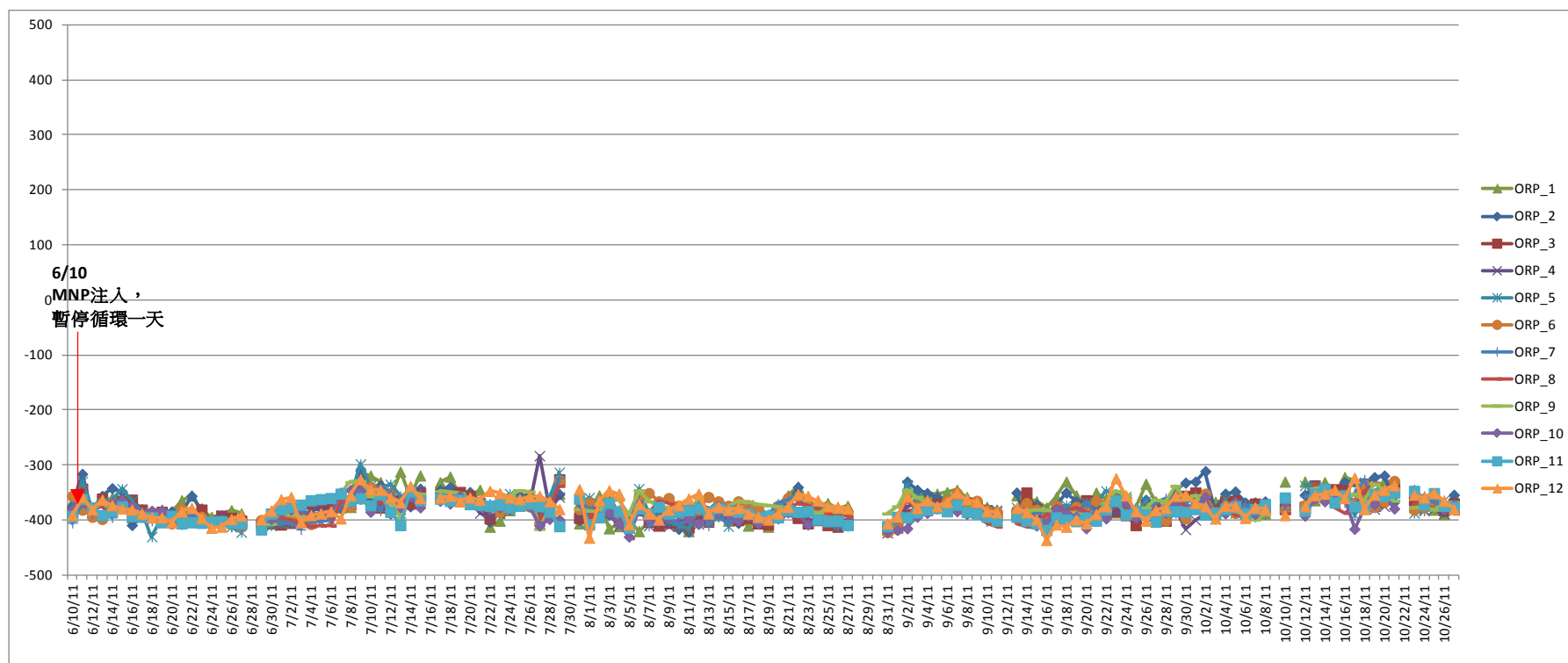


圖 36 底泥中 ORP 值量測記錄圖

- 對多氯聯苯無擾動厭氧脫氯部分，低加量乳化液之各組之產氣量較高，而高劑量之乳化液有抑制呼吸作用之情形。未擾動之情況下其實有助於整體情況維持於甲烷生成階段且總體產氣量較高，有利於鹵呼吸作用反應之進行。可能是微生物在未擾動情況下，其實可能有更適合其附著生長情況，導致較佳之呼吸代謝能力，也再次證明奈米氧化鐵與奈米乳化液共同添加方式較為有利。
3. 奈米乳化液與奈米氧化鐵合成：目前本人實驗室之奈米乳化液之合成依照前一章所述進行，每次完成之粒徑均可達到主要粒徑 100 nm 以下，本模場試驗近進行一次之乳化液注入，注入前已量測其粒徑，如圖 27 所示。由此圖可知，主要粒徑只有一個波峰（此波峰占有所有粒徑分佈之 100%），平均粒徑微 90.74 nm。。奈米氧化鐵之合成均已經按照預期進度進行，但由於每周操作一次回收試驗之使用量相當大，所以目前均以每兩周合成一次之周期進行製備。為確保目前使用中磁鐵礦奈米氧化鐵之品質，實驗室中所合成之磁鐵礦奈米氧化鐵經過穿透式電子顯微鏡（Transmission electron microscope, TEM）攝影結果如圖 28 所示。由於所合成之奈米顆粒非常微小，此電子顯微鏡無法獲得清晰之影像，必須仔細觀察此圖正中央之微小黑點，每一顆微小黑點均為一單顆之奈米氧化鐵，右下角大小約 20 nm 顆粒其實是由大小在 1 nm 左右之奈米氧化鐵形成之團聚（aggregates）。為避免將來更大規模之模場試驗或是實際整治之情況下無法大量供應奈米氧化鐵之窘況，目前本實驗室也正在進行量產技術開發。此外，奈米氧化鐵之合成則較為頻繁，因為無法每星期均進行 SEM 或是 TEM 檢測（因校內貴重儀器中鉍之電子顯微鏡甚難達到每月預約一次以上），本實驗室依據文獻發展出以紫外線－可見光吸收光譜（UV-Vis Absorbance）進行品質管制，如圖 29 所示。該圖上方之曲線為經過 TEM 觀察得知粒徑約為 1.0-1.3 nm 之奈米氧化鐵（Magnetite nanoparticles），下方之曲線為新配製之奈米氧化鐵，若已經氧化為 maghemite，則曲線會有明顯不同之曲率與小波峰，此圖中新配製之奈米氧化鐵與經過驗證之奈米氧化鐵之吸收光波長特徵已相當接近，其吸光度之差別是由於濃度之差異所造成。
4. 模場試驗設施設計施工：模場試驗設施設計施工與安放錨定部分因河川局申請使用許可經過約一年之努力終於獲得准予使用四年之許可。模場試驗設施設計施工與安放錨定部分因河川局申請使用許可耗日費時，而且外界物價不斷上漲，以計畫申請之經費已經無法製造當初所提出之模場設施。而且由於三爺溪之河床堆積大量建築廢棄物，本計畫人員由永寧橋上游向下游探測河床情況，發現三爺溪與二

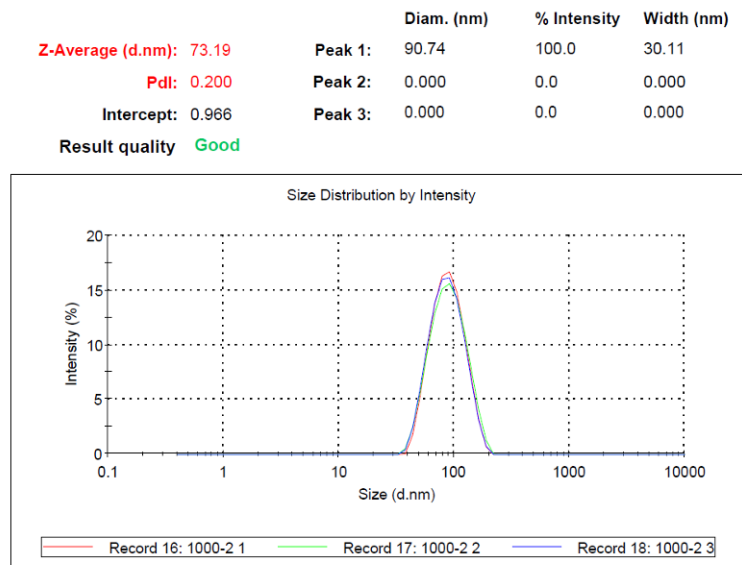


圖 37 模場試驗注入之奈米乳化液粒徑分佈圖（張書奇實驗室提供）

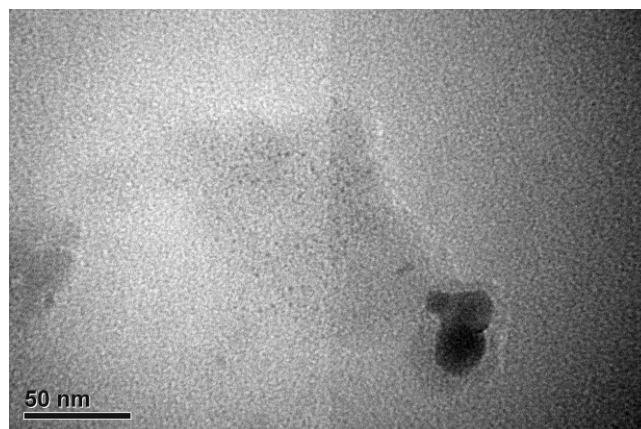


圖 38 奈米氧化鐵之 TEM 影像圖（張書奇實驗室提供）

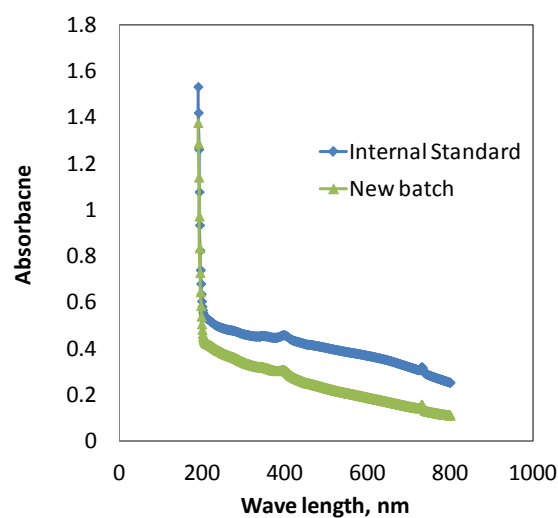


圖 39 模場試驗注入之奈米氧化鐵吸收光譜圖（張書奇實驗室提供）

仁溪匯流處北岸為較佳之地點，該處之底泥後渡平均為 1.5-1.8 公尺。但因為經分析檢測後發現該處之萘濃度為無法檢出（ND）且PCBs之Aroclor 1242 小於 1.0 mg kg^{-1} ，若要進行降解實驗，勢必要另行加入萘及Aroclor 1242。直接加入河床底泥視為污染行為，故做決定將底泥以最小擾動之人工方式採取置入水族箱中進行試驗，但已現地二仁溪之河水進行循環，每一水槽中有一截流槽，並以小於 0.01 l min^{-1} 進行進流與溢流，可有效截停絕大部分被擾動之底泥顆粒，降低任何可能之環境影響。茲將更改設計之歷程紀錄摘錄如表 9 所示，所有變更設計之設計圖因頁數過多，請詳見附錄。

5. 採樣分析結果：本計畫業於 100 年 5 月 30 日完成底泥採取混合及分裝至各試驗槽池中，完成混合之同時，也採取三個樣品並送國內合格檢測機構進行多氯聯苯、萘與八項重金屬之測定，檢測結果見表 10。綜觀所有三個樣品之重金屬項目測值除汞與砷之外均相當接近，多氯聯苯檢測值之變異係數最大，顯示底泥中重金屬已經混合得相當均勻，但是多氯聯苯可能與有機質結合較不易混合均勻且檢測分析步驟繁複較容易造成誤差。由最後一欄中測值與標準值之比例可見多氯聯苯、銅與鉻已經超過標準，再次證明底泥有整治之必要。多氯聯苯之測值較以往測值有偏低之情形，可能於與八八水災與八一九水災之底泥遷移有因果關係。較令人意外者是萘之測值為低於偵測極限，遠低於歷史性測值之 $8.79\text{-}18.86 \text{ mg kg}^{-1}$ （乾重），可能所選取之地點恰好未被PAHs污染。實際模場試驗進行時，為有效比較試驗前後之污染物降解情形，故將所有槽池底泥中PCBs調整為 10.0 mg kg^{-1} （乾重），以有效測定PCBs之降解情形。萘之測值為ND，為有效比較試驗前後之降解情形，故將所有槽池底泥中PCBs調整為 50.0 mg kg^{-1} （乾重）。重金屬部分則未進行任何調整。
6. 有機污染物降解結果：在進行結果說明之前，應先針對萘之檢測可能出現較大誤差進行說明。因本計畫希望能夠取得較具代表性之數值，採樣後於實驗室中均進行混合樣品之操作，但此作法容易導致萘之逸散流失以致測值偏低，第二次分析前之操作已經較能有效防止流失，故其可信度較高，此處針對萘之說明將以期末採樣測值為主；Aroclor 1242 在常溫下不易揮發，故進行混樣可使其測值可信度相對較佳。依據分析所得原始資料與控制組之移除率見表 13。由表 13 可見二仁溪底泥中有極佳之萘分解菌群，添加外來奈米物質，並無明顯助益，單獨添加奈米乳化液則產生明顯之抑制效果，由於大豆油之脂肪酸較萘更容易代謝且濃度更高，此

表 9 模場試驗設施之設計變更歷程（張書奇實驗室提供）

編號	設計摘要說明	設計變更原因
A	1. 主要材料：輕質鋼筋混凝土 2. 造型：船型結構 3. 詳見附錄中設計圖集一	1. 因原預定位置因底部有大量建築廢棄物，導致底泥深度過淺，無法進行底泥整治試驗，必須更改位置。 2. 確定有平均底泥深度達 1 公尺以上之位置距離岸邊有 20 公尺，吊車吊裝此約 50 噸重之構造物有非常高難度。故更改以玻璃纖維為主要材料之結構。
B	1. 主要材料：輕質鋼筋混凝土 2. 造型：船型結構 3. 詳見附錄中設計圖集二	1. 因河川局要求應減少通洪斷面遮蔽率，將側面進行開窗及降低高度。 2. 仍採輕質鋼筋混凝土材質。 3. 經實地探測河床地形發現有許多建築廢棄物，無法安放此構造物，必須另覓地點。最後決定於三爺溪與二仁溪匯流北面設置。 4. 河川局相關申請文件也重新修改。 5. 測量技師重新測量附近地形以符合河川局規範。
C	1. 主要材料：玻璃纖維 2. 造型：船型結構 3. 詳見附錄中設計圖集三	1. 由於新地點距離岸邊更遠，且有堤防阻隔與進出道路狹窄，必須更換為較輕材質，並以水路運送至現場。 2. 因玻璃纖維漲價且廠商報價超出原預算近兩倍。 3. 經縮小尺寸後仍然超出預算過多，必須另尋方案。
D	1. 主要材料：PVC 管 2. 造型：無固定造型 3. 詳見附錄中設計圖集四	1. 嘗試以大尺寸 PVC 管直接插入底泥中進行試驗。 2. 但因底泥之非均質性，無法確認 30 公分直徑之 PVC 管中底泥是否一定有 PCBs 存在，且不可能在河川中加入 PCBs 進行試驗，故更改設計。
E	1. 主要材料：PP 或是玻璃。 2. 造型：實驗槽池 3. 詳見附錄中設計圖集五	1. 嘗試以 PP 板進行反應槽池之設計。 2. 將底泥自河川中挖出後置於此反應槽池中進行試驗。 3. 已經順利完成，目前進行試驗中。

表 10 二仁溪底泥檢測結果（張書奇實驗室提供）

項目	樣品分析值, mg kg ⁻¹						測值/標準**
	1	2	3	平均值	標準差	變異係數	
苯	<0.01	<0.01	<0.01	NA	NA	NA	NA
PCBs*	0.369	0.155	0.209	0.244	0.111	45.5%	271.5%
汞	0.378	0.274	0.304	0.319	0.054	16.8%	1.6%
砷	7.72	9.97	10.3	9.33	1.40	15.0%	15.6%
銅	648	641	640	643	4.36	0.7%	160.8%
鉻	352	360	354	355	4.16	1.2%	142.1%
鎘	1.18	1.14	1.15	1.16	0.021	1.8%	5.8%
鉛	194	193	196	194	1.53	0.8%	9.7%
鋅	818	796	830	815	17.2	2.1%	40.7%
鎳	167	166	164	166	1.53	0.9%	82.8%

*多氯聯苯係以Aroclor 1242 標準品比對。

**係以現行之土壤污染管制標準為比較基準。

一抑制作用之產生是可以預期的。Aroclor 1242 之分解則以工程干預明顯優於自然回復，所有結果中僅有單獨添加奈米氧化鐵之吸附移除組之去除效率較自然回復組為差，其原因可能為未能有效回收之氧化鐵中三價鐵可與 PCBs 競爭電子接受者之角色而導致其降解速率較低。

7. 重金屬移除結果：重金屬之檢測是以 AA 或是 ICP-MS 進行，由於金屬離子在底泥中極易混合，且無揮發流失可能，其測值相對可信度高，結果見表 14。由期中與期末之測值可發現，自然回復組之砷濃度已較期初之濃度各高出約 6.7% 與 19.0%，顯示現地場址之二仁溪河水中仍有砷排放之源頭存在。期末採樣數據顯示自第三至第四個月中砷濃度有持續上升趨勢。根據期中採樣結果，比較各種處理方法砷之標準化移除率（即 1-該槽砷濃度/自然回復組砷濃度平均值），可發現以奈米氧化鐵之吸附移除組與整合復育組去除效果稍佳；比較各處理方法鉻之標準化移除率，仍以吸附移除組與整合復育組較佳。期末之數據顯示砷部分之移除率均相當低，僅吸附移除組之高加量氧化鐵、生物刺激組之低加量乳化液、整合復育組之高加量之氧化鐵配合中加量或是低加量之乳化液者仍有正面之移除效果，其他均不甚理想。期中檢測結果顯示鉻部分之移除率較砷之移除率普遍稍高，其中以整合復育組之 14% 去除率為最高。期末檢測資料顯示鉻移除效果仍較砷為佳，整合

復育組之結果顯然最佳。以今年七至八月間（期中至期末採樣期間）曾有數次暴雨導致河水暴漲以及底泥翻攪情況，可推論期中至期末間所汲取之河水中重金屬濃度可能相對偏高且流入各試驗槽池中。本計畫也針對汞、銅、鉛、鎘、鋅與鎳進行檢測，所有重金屬去除率最高者為整合復育組之低加量氧化鐵與中加量乳化液之第 11 槽，可去除 22.6%之鉛。

8. 重金屬移除效果不佳之可能因子與克服方法：重金屬移除效果不佳之可能因子有（1）重金屬排入之源頭仍無法根絕、（2）MNP 之每周一次操作次數可能過低、（3）游離且溶解於水中之重金屬離子濃度偏低與（4）不鏽鋼製之水槽嚴重鏽蝕釋出鉻與鎳造成重金屬離子濃度升高且與氧化鐵鍵結之重金屬不易回收。以砷之普遍增加趨勢而言，河水中應該仍有相當高之含砷廢水排入，以三爺溪流經大台南地區之數個舊型工業區而言，此可能性頗高。除非在進流河水中先進行除砷之動作，否則將難以去除其影響；MNP 操作次數不足可能導致回收效率偏低，目前已經於 100 年 11 月開始進行每周兩次之回收，由於目前本實驗室正在進行量產技術研發，預期 101 年 1 月起可進行每周三次以上之操作頻率；游離且溶解於水中之重金屬離子可與底泥物質中硫化物與鐵氧化物鍵結而不易釋出，故 MNP 吸附之重金屬僅為溶於孔隙水中之重金屬離子，此部分可藉由刺激硫氧化菌形成硫酸鹽類、其他可交換型態及降低 pH 值以釋出較多金屬離子，但以污染河段底泥中物質複雜且為感潮河段鹼度偏高，pH 值降低恐不容易，硫氧化菌之好氧生存條件恐與 PCBs 還原菌衝突而不易施行；不鏽鋼製之水槽嚴重鏽蝕釋出鉻與鎳造成重金屬離子濃度升高且與氧化鐵鍵結之重金屬不易回收，此部分之問題將以該水槽殘餘部分進行重金屬元素分析（一般不鏽鋼中含有高量之鉻與鎳），以釐清期中至期末間之重金屬濃度升高是否與此有關。目前，所有水槽均已汰換為 PE 材質，但此舉雖可有效去除不鏽鋼鏽蝕之干擾，但可能因 PE 之塑膠成分部分溶出而小幅增加河水中 TOC 濃度並影響有機物移除之分析結果，此部分之問題可由實驗室中進行水槽材質溶出試驗得知。PE 材質一般而言不溶於水，但長期使用下表面可形成氫氧基及其他官能基而轉為略具親水性質。此外，因進流河水中仍有重油等污染物，有可能將 PE 及其塑化劑溶出（如 DEHP）
9. 達成整治目標工程經費粗估：以重金屬而言，若無法有效根絕繼續排入之源頭，目前之操作將無法達成整治目標；但以 Aroclor 1242 及蔡而言，則是可行的。由於目前資料有限，故暫以三個資料點以及最佳條件粗估整治時程與工程經費如表 11 所

示。整治目標暫以 100 年 11 月 15 日公告之「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法(草案)」之上限值 0.55 mg/kg 為準，Aroclor 1242 則以該標準多氯聯苯之上限 1.12 mg/kg 值為準。若同以低加量之奈米乳化液（0.1%加量）計算，則萘與鉻需 Aroclor 1242 各需 85-190 與 134-267 天可完成。假設條件如下：（1）污染河段長度為 14.3 km、整治深度 0.5 m、整治寬度平均為 90 m、（2）以目前三組數據粗估、（3）假設萘及 Aroclor 1242 均無源頭繼續排入且可以一階反應式估計、（4）整治期間底泥無水力遷移或劇烈擾動之問題。估計需要整治底泥約 634,500 m³，含水率 90% 計算，則需 579,150kg 之奈米乳化液。以目前市價每公升約為 1000 元計算，藥劑成本需要約為 5.71 億，若加計 1.5 倍施工與監測費用，總成本約在 14.3-15.0 億元左右，較高之經費係因冬季水溫降低可能導致反應速率降低一倍所致。

表 11 整治時程與經費估算

污染標的物	起始濃度 (mg/kg)	整治目標濃度 (mg/kg)	整治時程* (天)	整治時程§ (天)	整治經費 (億元)
萘	50	0.55	85	190	14.3
Aroclor 1242	10	1.12	134	267	15.0

*係指處於 25-31°C 間溫度之估算

§係指處於 15-21°C 間溫度之估算，雖然時間拉長，但僅加計人事及機具租用成本。

10. 綜合評價：若將所有之降解或移除效果以排名方式進行比較，可得表 15。表 12 為期中採樣結果，由於萘之結果相對可信度較低外，若比較砷與鉻之移除，可發現添加奈米氧化鐵之組別顯然優於其他組別，且似乎中加量之乳化液與加量之氧化鐵有加乘作用（synergism），若以 8 種重金屬（權重 1）及 Aroclor 1242（權重 1）共同考量，可發現優劣排序為：吸附移除＝自然回復>整合式復育>生物刺激。當時所獲得之結論為目前所獲得初步結論為（1）萘於 3 個月內已減少 99.8% 以上，添加奈米乳化液與氧化鐵對萘之生物降解抑制作用幾乎可以忽略；（2）奈米氧化鐵之回收操作對於重金屬降低有顯著正面影響；（3）奈米乳化液添加對 PCBs 降解有助益；（4）添加較高量奈米乳化液對重金屬移除似乎有負面效果；（5）添加高量奈米氧化鐵對 PCBs 降解似乎有負面效果；（6）回收作業似乎對 PCBs 降解有明顯助益；（7）整體而言，添加低量奈米乳化液或是添加低量奈米氧化鐵效果佳；（8）進行工程干預較自然回復之效果為佳。這些初步結論到了期末檢測時已經有所改變。由表 13-15 可知，可得到將完整之結論如下：（1）萘於 5 個月內已減少 95% 以上，單獨添加奈米乳化液與氧化鐵對萘之生物降解似乎有抑制作用，其中尤以單獨添加奈米乳化液者最為明顯；（2）奈米氧化鐵之回收操作對於重金

屬降低有正面影響，但因受到水槽銹蝕影響，此效應在期末檢測時較不明顯；（3）奈米乳化液添加對 PCBs 降解有助益；（4）添加較高量奈米乳化液對重金屬移除似乎有負面效果；（5）添加高量奈米氧化鐵對 PCBs 降解似乎有負面效果；（6）回收作業似乎對萘之降解有明顯助益，在期末檢測資料中似乎對 PCBs 降解無明顯助益。（7）整體而言，進行工程干預較自然回復之效果為佳。

整體而言，考慮砷鉻、萘與 PCBs 移除權重各為 1 之情況下，由優至劣排名之順序為：整合式復育>吸附移除>自然回復>生物刺激。若加計所有檢測之 8 種重金屬之去除率，並且移除萘排名，僅以 Aroclor 1242 移除排名及重金屬移除排名權重為 1 之情況下，則整體排名由優至劣之順序為：整合式復育>吸附移除>生物刺激>自然回復。

表 12 本計畫期中採樣分析結果之處理方式排名

實驗組別	自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP添加	0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業	無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE添加	0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
檢測項目	各該項目處理效果排序											
NAP	12	1	1	1	1	11	10	9	1	1	8	1
PCBs	7	12	4	3	11	2	10	1	9	6	8	5
汞	12	5	4	2	7	3	5	11	10	1	8	9
砷	9	6	4	8	2	4	9	9	2	6	12	1
銅	9	11	6	6	2	1	4	10	12	8	3	4
鉻	10	12	11	7	5	3	2	7	6	9	3	1
鎘	11	12	10	6	1	2	5	3	3	8	8	7
鉛	9	10	7	6	5	4	1	7	1	3	12	11
鋅	3	2	6	3	1	9	7	11	12	8	10	3
鎳	6	5	3	11	1	4	7	8	12	1	10	9
砷與鉻總計	19	18	15	15	7	7	11	16	8	15	15	2
排名	12	11	6	6	2	2	5	10	4	6	6	1
砷與鉻(1)+PCB(1)	26	30	19	18	18	9	21	17	17	21	23	7
排名	11	12	7	5	5	2	8	3	3	8	10	1
砷與鉻(1)+PCB(1)+NAP(1)	38	31	20	19	19	20	31	26	18	22	31	8
總排名	12	9	5	3	3	5	9	8	2	7	9	1
8種重金屬總計	69	63	51	49	24	30	40	66	58	44	66	45
排名	12	9	7	6	1	2	3	10	8	4	10	5
8種重金屬(1)+PCB(1)+NAP(1)	31	22	12	10	13	15	23	20	18	11	26	11
總排名	12	9	4	1	5	6	10	8	7	2	11	2
8種重金屬(1)+PCB(1)	19	21	11	9	12	4	13	11	17	10	18	10
排名	11	12	5	2	7	1	8	5	9	3	10	3

註: NAP 微萘, PCB 為 Aroclor 1242。括弧中數字代表權重。

表 13 現地試驗之組別與有機物移除率

實驗組別		自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP 添加		0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業		無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE 添加		0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
原始測值	蔡(期末)	0.28	0.16	0.07	0.28	2.67	5.88	2.1	2.94	0	1.81	0.07	0.16
	A1242 (期中)	6.9	8.9	4.1	3.7	8.6	3.2	8	2.3	7.8	6.4	7.4	5.3
	A1242 (期末)	2.49	5.24	3.55	8.23	1.38	1.17	3.32	1.28	1.93	1.28	1.16	0.86
移除率	蔡(期末)	99.6%		99.9%	99.4%	94.7%	88.2%	95.8%	94.1%	100.0%	96.4%	99.9%	99.7%
	A1242 (期中)	21.0%		59.0%	63.0%	14.0%	68.0%	20.0%	77.0%	22.0%	36.0%	26.0%	47.0%
	A1242 (期末)	61.4%		64.5%	17.7%	86.2%	88.3%	66.8%	87.2%	80.7%	87.2%	88.4%	91.4%

表 14 現地試驗之組別與重金屬移除率

實驗組別		自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP 添加		0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業		無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE 添加		0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
原始測值(期中)	砷	13.6	13.3	13.2	13.5	12.9	13.2	13.6	13.6	12.9	13.3	16.1	12.7
	鉻	330	335	331	313	307	306	304	313	309	314	306	286
原始測值(期末)	砷	15.1	14.9	14.6	14.9	14.3	14.2	14.8	15.3	14.3	15	14.7	14.3
	鉻	396	396	377	381	379	381	394	403	382	375	370	370
標準化移除率 (期中)	砷	0%		2%	0%	4%	2%	-1%	-1%	4%	1%	-20%	6%
	鉻	0%		0%	6%	8%	8%	9%	6%	7%	6%	8%	14%
標準化移除率 (期末)	砷	0%		3%	1%	5%	5%	1%	-2%	5%	0%	2%	5%
	鉻	0%		5%	4%	4%	4%	1%	-2%	4%	5%	7%	7%

表 15 現地試驗之組別與綜合評價

實驗組別	自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP 添加	0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業	無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE 添加	0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
檢測項目	各該項目處理效果排序											
NAP	6	4	2	6	10	12	9	11	1	8	2	4
PCBs	8	11	10	12	6	3	9	4	7	4	2	1
砷	11	8	5	8	2	1	7	12	2	10	6	2
鉻	10	10	4	6	5	6	9	12	8	3	1	1
砷與鉻總計	21	18	9	14	7	7	16	24	10	13	7	3
排名	11	10	5	8	2	2	9	12	6	7	2	1
砷與鉻(1)+PCB(1)	19	21	15	20	8	5	18	16	13	11	4	2
排名	10	12	7	11	4	3	9	8	6	5	2	1
砷與鉻(1)+PCB(1)+NAP(1)	25	25	17	26	18	17	27	27	14	19	6	6
總排名	8	8	4	10	6	4	11	11	3	7	1	1
8 種重金屬總計	71	60	43	42	35	55	62	67	61	35	39	39
排名	12	8	6	5	1	7	10	11	9	1	3	3
8 種重金屬(1)+PCB(1)+NAP(1)	26	23	18	23	17	22	28	26	17	13	7	8
總排名	10	8	6	8	4	7	12	10	4	3	1	2

二、結論

根據以上所述，本計畫執行至今可歸納以下結論。

1. 現地模場試驗顯示各不同組別在各項環境參數上均相當一致，但所有組別在底泥上方與底泥中之氧化還原電位及溶氧值有明顯之差異。
2. 對萘之降解而言，單獨添加奈米乳化液有抑制降解之效果。對 Aroclor 1242 之降解而言，則以工程干預明顯優於自然回復。
3. 對於砷與鉻之移除而言，目前之操作方式無法有效移除砷與鉻，但可有效移除鎘。
4. 萘於 5 個月內已減少 95%以上，單獨添加奈米乳化液與氧化鐵對萘之生物降解似乎有抑制作用，其中尤以單獨添加奈米乳化液者最為明顯。
5. 奈米氧化鐵之回收操作對於重金屬降低有正面影響，但因受到水槽銹蝕影響，此效應在期末檢測時較不明顯。
6. 奈米乳化液添加對 PCBs 降解有助益。
7. 添加較高量奈米乳化液對重金屬移除似乎有負面效果。
8. 添加高量奈米氧化鐵對 PCBs 降解似乎有負面效果。
9. 回收作業似乎對萘之降解有明顯助益，在期末檢測資料中似乎對 PCBs 降解無明顯助益。
10. 整體而言，進行工程干預較自然回復之效果為佳。
11. 以目前有限之資料並且無額外萘或是 Aroclor 1242 源頭繼續排入河川之前提下，整治目標以底泥品質上限值為準時，本計畫之技術可以達成整治目標且成本粗估為 15 億元以內，但重金屬部分尚無解決方案。
12. 考慮砷鉻、萘與 PCBs 移除權重課為 1 之情況下，由優至劣排名之順序為：**整合式復育>吸附移除>自然回復>生物刺激**。
13. 若加計所有檢測之 8 種重金屬之去除率，並且移除萘排名，僅以 Aroclor 1242 移除排名及重金屬移除排名權重為 1 之情況下，則整體排名由優至劣之順序為：**整合式復育>吸附移除>生物刺激>自然回復**。

第五章 主要建議意見及未來或後續執行建議

章節摘要：本章為主要建議意見及未來或後續執行建議。

針對本計畫之執行所產生之問題，整理出建議事項說明如表 16 及 17 所示。

表 16 近程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1	經濟部水利署河川局審查使用許可作業手續繁雜，耗費計畫大量人力與時間，建議將來進行底泥相關之模場試驗時，針對須取得河川局許可者，應儘早進行。
2	誠如第一次工作報告審查委員意見，本模場試驗計畫為國內相關學研機構第一次進行，有許多不確定因素必須克服。建議將來進行河川底泥模場試驗之計畫可給予較長之計畫時間進行河川實際底泥採樣與深度探測之時間。以目前執行計畫之經驗，應有 3-6 個月前置準備期，較為可行。此採樣與探測步驟可去除許多不確定因素，節省後續整體計畫執行時間。

表 17 中長程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1	宜針對底泥檢測、監測、復育與整治建立全國資料庫。
2	建議針對模場試驗計畫考慮給予多年期計畫之申請，以獲得較為充分有效之資料。

誌 謝

本計畫承蒙嘉南藥理科技大學余光昌教授慨允擔任共同計畫主持人並鼎力襄助所有現場計畫細節運作，否則計畫無法順利成功；同時也非常感謝嘉南藥理科技大學蔡利局教授自計畫開始即積極參與此計畫，提供許多寶貴意見並一起參與全程計畫，對計畫之成功實有關鍵之作用。本計畫因經費有限，幸蒙瑞昶科技股份有限公司提供資金共同參與，否則計畫中期恐將面臨無米之炊。三爺溪與二仁溪河段底泥與斷面之探勘以及河道中工作架搭設因二仁溪舢舨協會蘇水龍會長知道本計畫經費拮据且係學術性計畫，完全提供免費之船筏載運服務，本人在此謹致十二萬分謝意。計畫中有許多需要人力操作之工作項目，幸賴中興大學環工系本人實驗室之楊書豪、陳姿文、江蓬鈺、李承濤、王維鼎與宋景樺同學協助；現場量測及相關工作則感謝嘉南藥理科技大學環工系葉哲呈、楊承鴻、郭昱宗、王紹安同學之幫忙。

此外，感謝行政院環境保護署委託本人此計畫，才得以進行各項試驗；感謝審查委員詳細審查本計畫相關計畫書與工作報告，使計畫進行更臻完善；感謝模場試驗所在地主管機關改制前台南縣政府與改制後台南市政府核准本計畫之進行；感謝模場試驗土地所有人經濟部水利署第六河川局核准本計畫在公有河川地上進行試驗。

參考文獻

9. Abramowicz, D.A. (1990). Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review. *Critical Review in Biotechnology* 10:241-251.
10. Adriaens P, M-Y. Li, and A.M. Michalak (2006) Scaling methods of sediment bioremediation processes and application. *Engineering in Life Sciences* 3:21-227.
11. Adriaens, P., Kohler, H.-P. E., Kohler-Staub, D., and D. D. Focht. (1989). Bacterial dehalogenation of chlorobenzoates and co-culture biodegradation of 4,4'-dichlorobiphenyl. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 887-892.
12. Burgess, R.M., Perron, M.M., Friedman, C.L., Suuberg, E.M., Pennell, K.G., Cantwell, M.G., Pelletier, M.C., Ho, K.T., Serbst, J.R., Ryba, S.A. (2009). Evaluation of the effects of coal fly ash amendments on the toxicity of a contaminated marine sediment. *Environ Toxicol Chem.* 28:26-35.
13. Dixit, S. and J. Hering, (2003) Comparison of Arsenic(V) and Arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ Sci Technol* 37: 4182–4189.
14. AEESP (2009) <http://www.aeesp.org/>
15. Bennet, J. and J. Cubbage. (1992). Review and evaluation of Microtox test for freshwater sediments. Washington State Department of Ecology. Olympia, Washington. <http://www.ecy.wa.gov/pubs/92e04.pdf>.
16. Borja, J., D.M. Taleon, J. Auresenia and S. Gallardo, (2005), Polychlorinated biphenyls and their biodegradation, *Process biochem.* 40: 1999–2013.
17. Chang, B.V., Chang, I.T., and Yuan, S.Y. (2008). Anaerobic degradation of phenanthrene and pyrene in mangrove sediment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80: 145-149
18. Chang, B.V., Liu, W.G., and Yuan, S.Y. (2001). Microbial dechlorination of three PCB congeners in river sediment. *Chemosphere* 45:849-856
19. Coker, V.S., Gault, A.G. Pearce, C.I., van der Laan, G., Telling, N.D. and J.M. Charnock (2006), XAS and XMCD evidence for species-dependent partitioning of arsenic during microbial reduction of ferrihydrite to magnetite, *Environ Sci Technol* 40: 7745–7750.
20. EOS Remediation, Inc. (2008) <http://eosremediation.com/remediation/16/Products/>
21. Field, J.A. and R. Sierra-Alvarez (2008) Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls, *Environmental Pollution* 155:1-12.
22. Förstner, U. and S.E. Apitz (2007) Sediment remediation: U.S. focuses on capping and monitored natural recovery. Fourth International Battelle Conference on Remediation of Contaminated Sediments. *J Soil Sediments* 7:351–358
23. Harkness, M.R., J.B. McDermott, D.A. Abramowicz, J.J. Salvo, W.P. Flanagan, M.L. Stephens, F.J. Mondello, R.J. May, J.H. Lobos, K.M. Carroll, M.J. Brennan, A.A. Bracco, K.M. Fish, G.L. Warner, P.R. Wilson, D.K. Dietrich, D.T. Lin, C.B. Morgan and W.L. Gately, (1993). In situ

- stimulation of aerobic PCB biodegradation in Hudson River sediment. *Science* 259 :503–507.
24. Jaouen-Madoulet, A. A. Abarnou, A.-M. Le Cuellec, V. Loizeau, F. Leboulenger. (2000). Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 886:153-173.
 25. Jonker, M. T. O., Suijkerbuijk, M. P. W., Schmitt, H. and Sinnige, T. L. (2009) Ecotoxicological Effects of Activated Carbon Addition to Sediments. *Environmental Science & Technology* 43, 5959-5966.
 26. Kuo, C.Y., Jiang, S.J., and A.C. Sahayam. (2007) . Speciation of chromium and vanadium in environmental samples using HPLC-DRC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22:634-641.
 27. Morel, F.M.M. and J.G. Hering (1993) . Principles and applications of aquatic chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
 28. Park, S.S., Y.J. Kim and C.H. Kang, (2002) , Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos, Environ.* 36: 2917–2924.
 29. Park,C., Fenter, P.A., Nagy, K.L. and N.C. Sturchio (2006) , Hydration and distribution of ions at the mica–water interface, *Phys. Rev. Lett.* 97:016101.
 30. Peterson, M. L. Brown, Jr.,G.E. and G.A. Parks (1996) . Direct XAFS evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107: 77-88.
 31. Ramaswami, A. and R.G. Luthy (2002) . Measuring and modeling physicochemical limitations to bioavailability and biodegradation. Page 916-924. In “Manual of Environmental Microbiology”, 2nd Edition., Hurst, C.J., Crawford, R.L., McInernery, M.J., Knudsen, G.R., and L.D. Stetzenbach (Editors) , ASM Press, Washington D.C., USA.
 32. Regenesys, Inc. (2006) <http://www.regenesys.com/products/enhAna/3DMe/>
 33. Robichaud, C.O., D. Tanzil, and M.R. Wiesner (2007) . Assessing life-cycle risks of nanomaterials. Page 481-524 in “Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials”, M.R. Wiesner and J-Y. Bottero (editors) The McGraw Hills Company, New York, USA.
 34. Shipley, H. J., Yean, S., Kan, A.T., and M. B. Tomson (2009) Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28:509-515.
 35. Tabak, H. H.; Lazorchak, J. M.; Lei, L.; Khodadoust, A. P.; Antia, J. E.; Bagchi, R.; Suidan, M. T. Studies On Bioremediation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Sediments: Bioavailability, Biodegradability, And Toxicity Issues. *Environ. Toxicol. and Chem.* 2003, 22, 473-482.

36. University of Minnesota, 2009. http://umbbd.msi.umn.edu/naph/naph_image_map.html.
37. Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., and J.T. Wilson. (1999). Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
38. Yamazaki, T. (1992) Water content of surface sediments in the south of Nova-Canton Trough, central equatorial Pacific (GH82-4 area): relevance to acquisition of depositional remanent magnetization.
39. Geological Survey of Japan Cruise Report 22:127-133.
40. Yuan, P., Fang, M., Yahng, D., HE, H., Liu, D., Yuan, A., Zhu, J., and T. Chen (2009) Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 166:821-829.
41. Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Prakash, A., Falkner, J.C., Yean, S., Cong, L., H Shipley, J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., and V.L. Colvin, (2006) Lowfield magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals, *Science* 314: 964–967.
42. 王一雄 (2000), “台灣河川底泥中多氯聯苯汙染變遷之研究”, 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告, NSC-87-2313-B-002-011, NSC-88-2313-B-002-001, NSC-89-2313-B-002-001。
43. 王正雄 張小萍 黃壬瑰 李宜樺 王世冠 洪文宗 陳珮珊 (2002), 環境荷爾蒙-壬基苯酚殘留調查及其對雄鯉魚生理效應之研究, 環境檢驗所環境調查研究年報 9: 291-312
44. 田倩蓉 The Establishment of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals; EPA-97-J103-02-204; Environmental Protection Agency, Republic of China: Taipei, 2008/12/31, 2008.
45. 行政院環境保護署 (2008) 中華民國97年5月1日行政院環境保護署環署土字第0970031435號令修正發布“土壤污染管制標準”。
46. 行政院環境保護署全國環境水質監測資訊網, 2010, <http://wqshow.epa.gov.tw/>. accessed on 07/15/2010.
47. 凌慧紋 (2004) “以生物淋溶法處理受重金屬污染之河川底泥過程中底泥物化因子的變化”, 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文。
48. 張書奇、林耀東、林上傑 (2007) “Nanoemulsion as A Novel In-Process Biostable and Off-Process Biodegradable Industrial Fluid – A Preliminary Study”, 第四屆環境保護與奈米科技學術研討會, 2007年5月25日於國立中興大學, 台中市, 台灣。
49. 張書奇、游雨涵、吳錦景 (2009) “運用超小奈米氧化鐵合成之微米顆粒之砷吸附效應研究”, 第六屆環境保護與奈米科技學術研討會, 2009年5月22日於國立高雄大學, 高雄市, 台灣。
50. 陳意銘、林建榮、許菁珊、黃皇文、黃淑郁 (2005), “二仁溪底泥微生物對商品化多氯聯苯Aroclors之脫氯作用”, 嘉南學報31:209-217。
51. 潘復華 (2002), “二仁溪、高屏溪底泥樣品中戴奧辛及平面狀毒性多氯聯苯濃度現況背景

調查”，環境檢驗所環境調查研究年報9:89-110。

52. 錢紀銘、萬孟璋、黃漢哲、郭馨文、陳意銘（2006）“二仁溪底泥多氯聯苯汙染分佈之研究”，嘉南學報32 :54-63。

附 錄 一

樣品檢測原始數據

分析項目與槽別	起始濃度	期中濃度	期末濃度
蔡 1	50	0.0004	0.28
蔡 2	50	0	0.16
蔡 3	50	0	0.07
蔡 4	50	0	0.28
蔡 5	50	0	2.67
蔡 6	50	0.002	5.88
蔡 7	50	0.0012	2.1
蔡 8	50	0.0006	2.94
蔡 9	50	0	0
蔡 10	50	0	1.81
蔡 11	50	0.0004	0.07
蔡 12	50	0	0.16
PCB 1	10	6.9	2.49
PCB 2	10	8.9	5.24
PCB 3	10	4.1	3.55
PCB 4	10	3.7	8.23
PCB 5	10	8.6	1.38
PCB 6	10	3.2	1.17
PCB 7	10	8	3.32
PCB 8	10	2.3	1.28
PCB 9	10	7.8	1.93
PCB 10	10	6.4	1.28
PCB 11	10	7.4	1.16
PCB 12	10	5.3	0.86
汞 1	0.32	0.376	0.256
汞 2	0.32	0.275	0.278
汞 3	0.32	0.27	0.312
汞 4	0.32	0.256	0.259
汞 5	0.32	0.29	0.253
汞 6	0.32	0.263	0.281
汞 7	0.32	0.275	0.254
汞 8	0.32	0.364	0.283
汞 9	0.32	0.338	0.291

汞 10	0.32	0.255	0.253
汞 11	0.32	0.297	0.275
汞 12	0.32	0.309	0.275
砷 1	12.6	13.6	15.1
砷 2	12.6	13.3	14.9
砷 3	12.6	13.2	14.6
砷 4	12.6	13.5	14.9
砷 5	12.6	12.9	14.3
砷 6	12.6	13.2	14.2
砷 7	12.6	13.6	14.8
砷 8	12.6	13.6	15.3
砷 9	12.6	12.9	14.3
砷 10	12.6	13.3	15
砷 11	12.6	16.1	14.7
砷 12	12.6	12.7	14.3
銅 1	654	619	630
銅 2	654	630	582
銅 3	654	597	593
銅 4	654	597	579
銅 5	654	572	590
銅 6	654	569	598
銅 7	654	584	602
銅 8	654	623	585
銅 9	654	846	578
銅 10	654	599	568
銅 11	654	577	588
銅 12	654	584	596
鉻 1	385	330	396
鉻 2	385	335	396
鉻 3	385	331	377
鉻 4	385	313	381
鉻 5	385	307	379
鉻 6	385	306	381
鉻 7	385	304	394
鉻 8	385	313	403

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

鉻 9	385	309	382
鉻 10	385	314	375
鉻 11	385	306	370
鉻 12	385	286	370
鎘 1	1.12	1.11	1.2
鎘 2	1.12	1.13	1.05
鎘 3	1.12	1.1	1.01
鎘 4	1.12	1.02	0.98
鎘 5	1.12	0.92	0.93
鎘 6	1.12	0.95	1.03
鎘 7	1.12	0.99	1.08
鎘 8	1.12	0.98	0.96
鎘 9	1.12	0.98	1.15
鎘 10	1.12	1.06	1.01
鎘 11	1.12	1.06	1.04
鎘 12	1.12	1.05	1.07
鉛 1	180	180	198
鉛 2	180	182	200
鉛 3	180	178	189
鉛 4	180	177	182
鉛 5	180	174	202
鉛 6	180	171	198
鉛 7	180	160	201
鉛 8	180	178	186
鉛 9	180	160	319
鉛 10	180	162	172
鉛 11	180	272	154
鉛 12	180	230	174
鋅 1	930	833	1030
鋅 2	930	818	963
鋅 3	930	838	929
鋅 4	930	833	931
鋅 5	930	809	922
鋅 6	930	849	944
鋅 7	930	840	920
鋅 8	930	912	957

鋅 9	930	963	958
鋅 10	930	846	950
鋅 11	930	858	944
鋅 12	930	833	939
鎳 1	175	149	155
鎳 2	175	148	153
鎳 3	175	146	123
鎳 4	175	160	182
鎳 5	175	142	180
鎳 6	175	147	184
鎳 7	175	150	185
鎳 8	175	151	187
鎳 9	175	278	179
鎳 10	175	142	180
鎳 11	175	154	180
鎳 12	175	152	173

(空白頁)

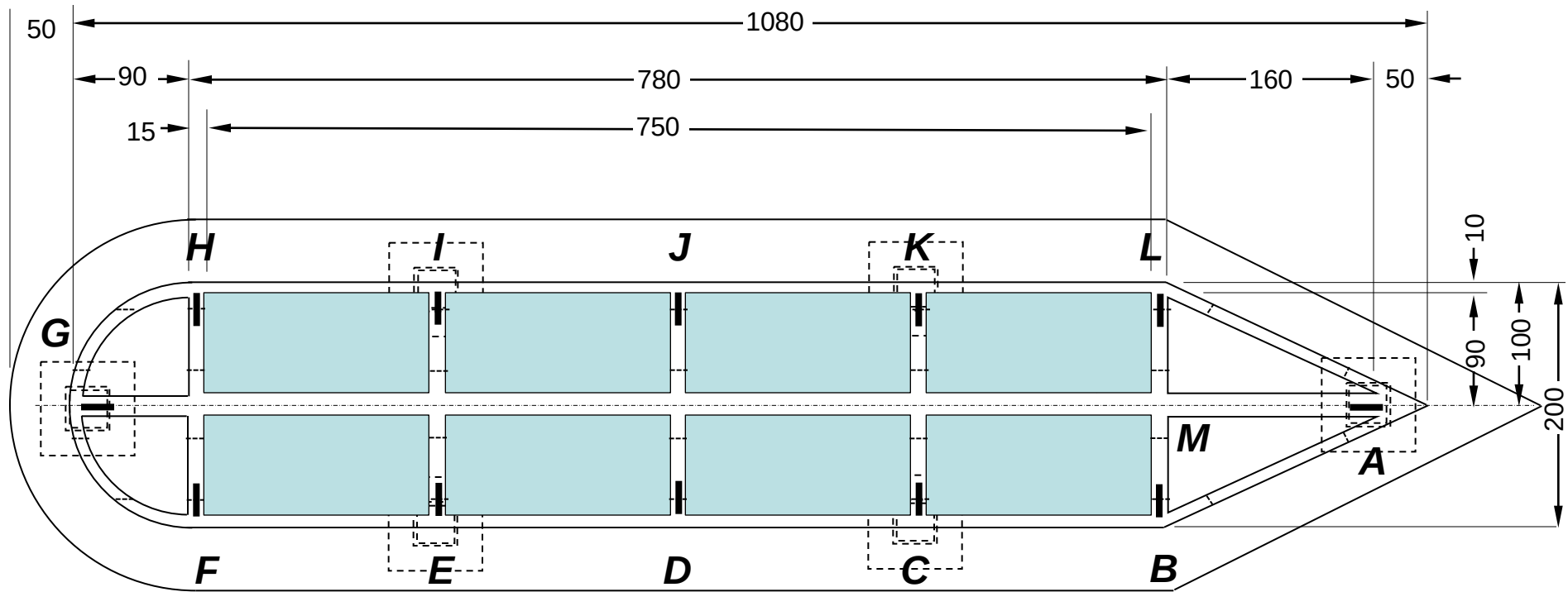
附 錄 二

模場試驗設施設計圖

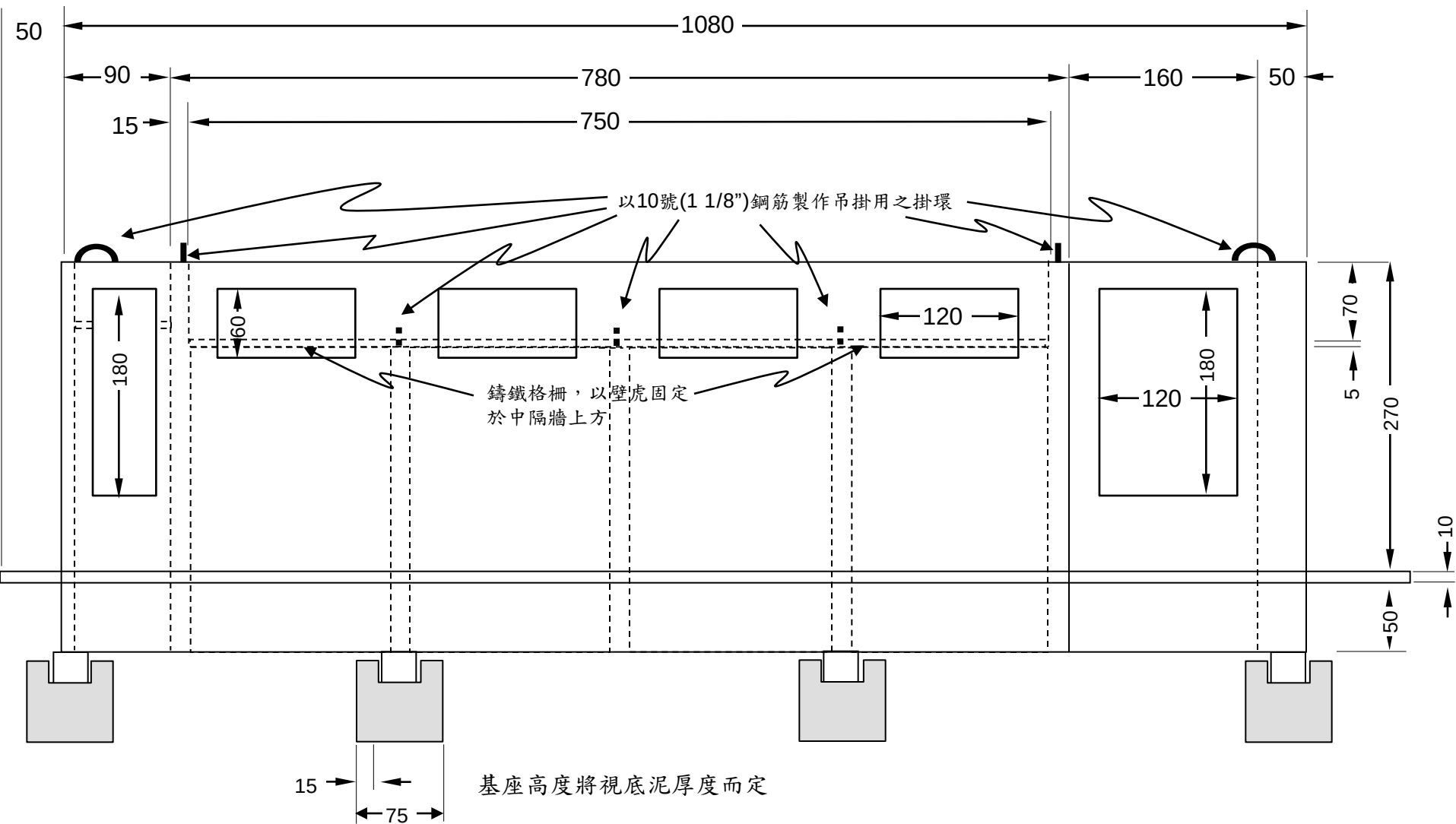
(空白頁)

設計圖集一

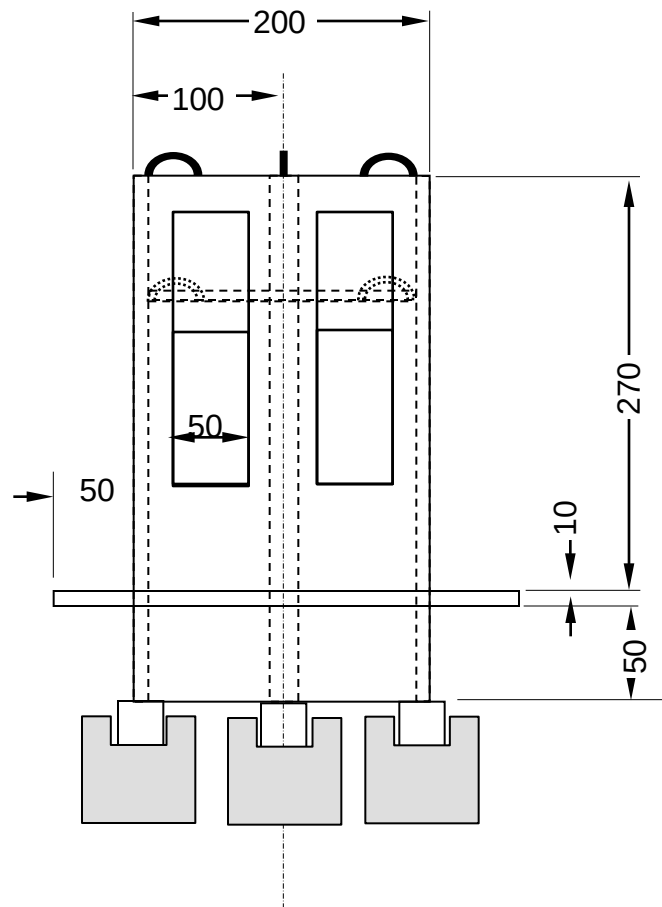
試驗設施上視圖 (單位：公分)



試驗設施側視圖 (單位：公分)

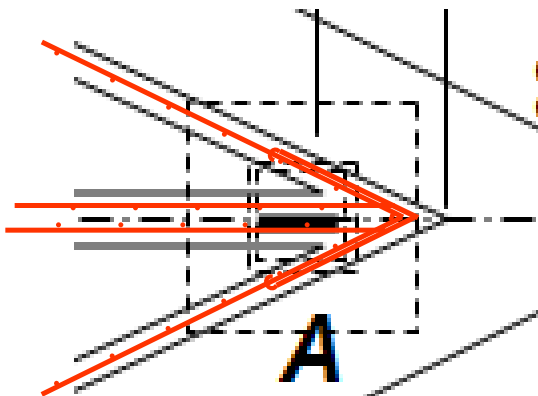


試驗設施後視圖 (單位：公分)

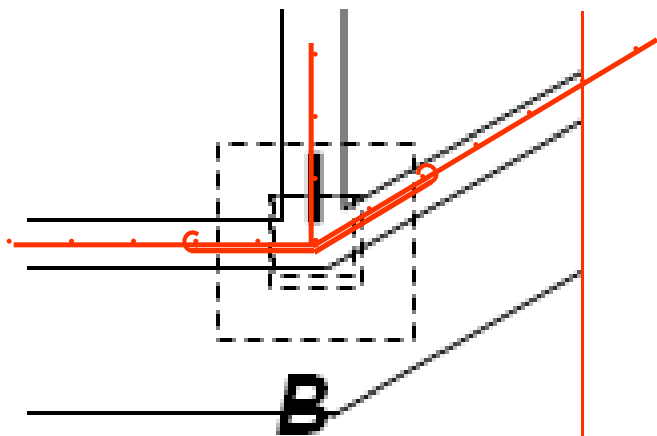


外牆(含圓弧段)與襟翼(含底版)配筋

龍骨牆以5號(5/8")
鋼筋以間隔10公分
雙層網狀澆灌混凝
土厚度20公分

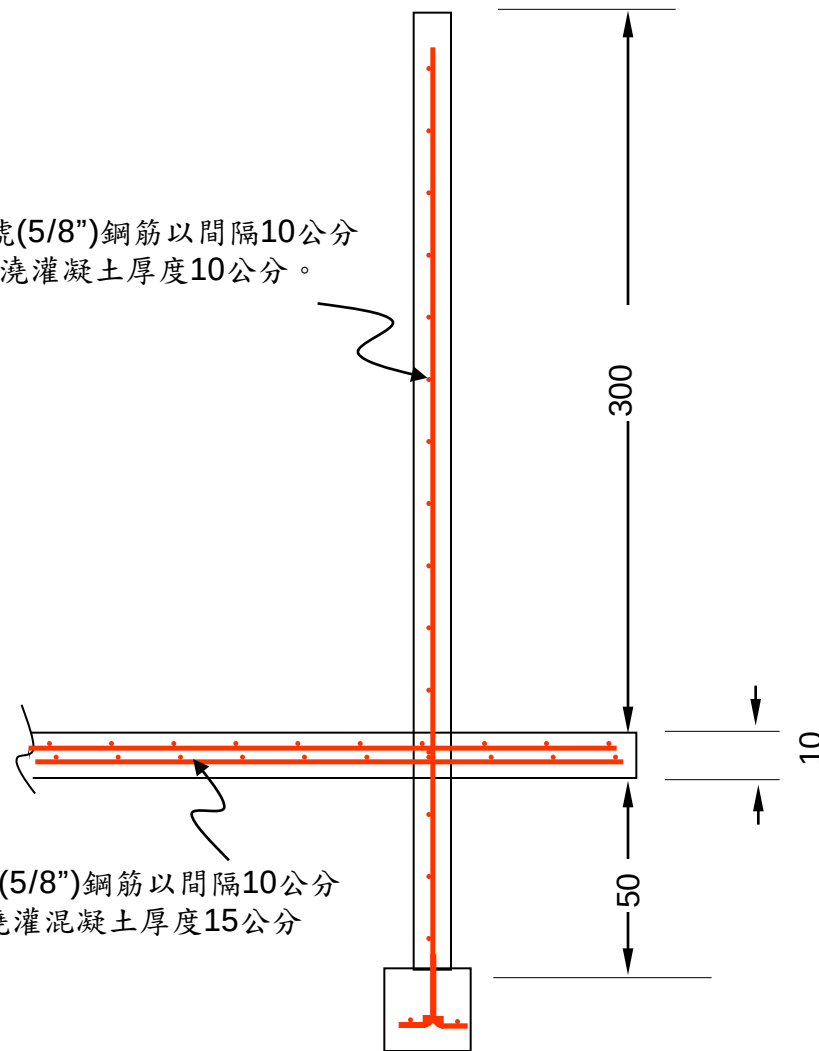


外牆以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分
單層網狀澆灌混凝土厚度10公分，以4號鋼筋
依角度作箍筋間隔10公分。



外牆以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分
單層網狀澆灌混凝土厚度10公分，以3號鋼
筋依角度作箍筋間隔10公分。

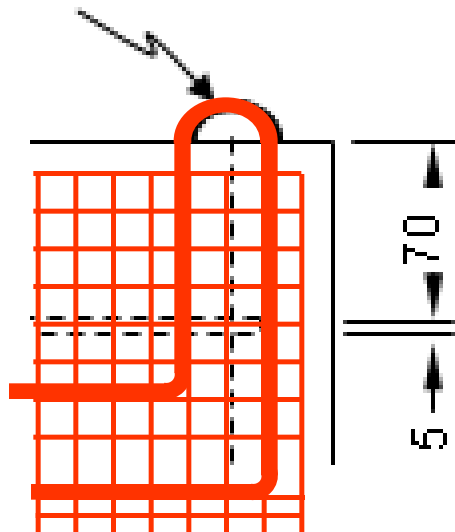
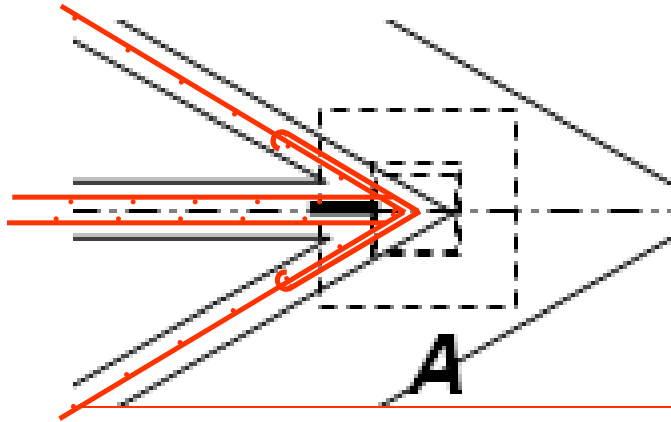
外牆以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分
單層網狀澆灌混凝土厚度10公分。



底版以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分
雙層網狀澆灌混凝土厚度15公分

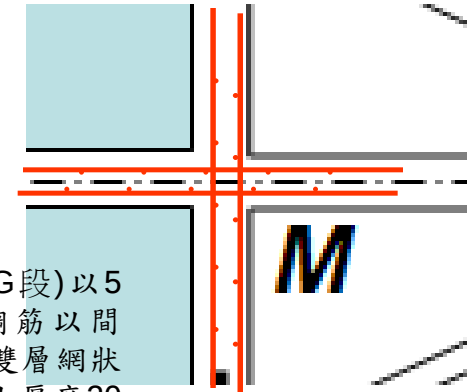
龍骨牆與中隔牆配筋

龍骨牆以5號(5/8")
鋼筋以間隔10公分
雙層網狀澆灌混凝
土厚度20公分



10號鋼筋掛鉤與龍骨牆
(A,B,C,D,E,F,G,H,I,J,K,
與L點)之5號(5/8")雙層
鋼筋網必須以焊接方式
確實接合，直角彎角後
之水平部位長度至少60
公分

龍骨牆(AG段)以5
號(5/8")鋼筋以間
隔10公分雙層網狀
澆灌混凝土厚度20
公分



中隔牆(BL, CK, DJ,
EI與FH段)以5號
(5/8")鋼筋以間隔
10公分雙層網狀澆
灌混凝土厚度15公
分

基座配筋圖



基座以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分網狀澆灌混凝土厚度45公分以上，實際厚度視底泥深度而定。

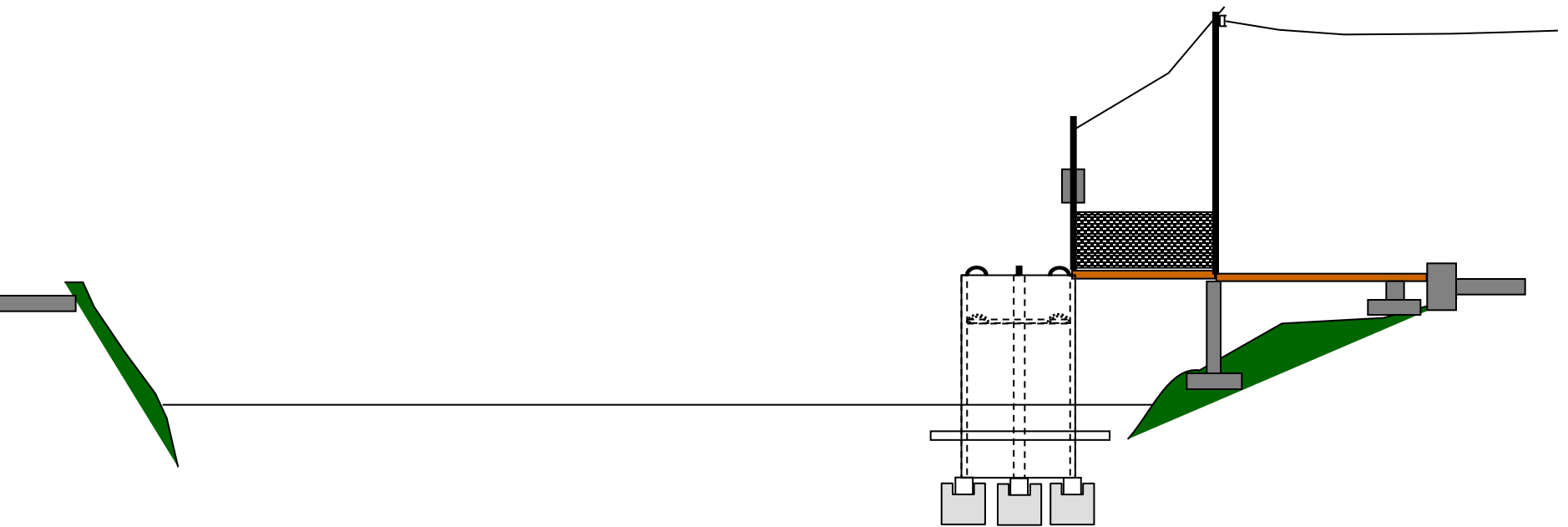


基座底部以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分網狀；以4號鋼筋作箍筋間隔10公分，45度角箍筋以3號鋼筋施作，間隔10公分。

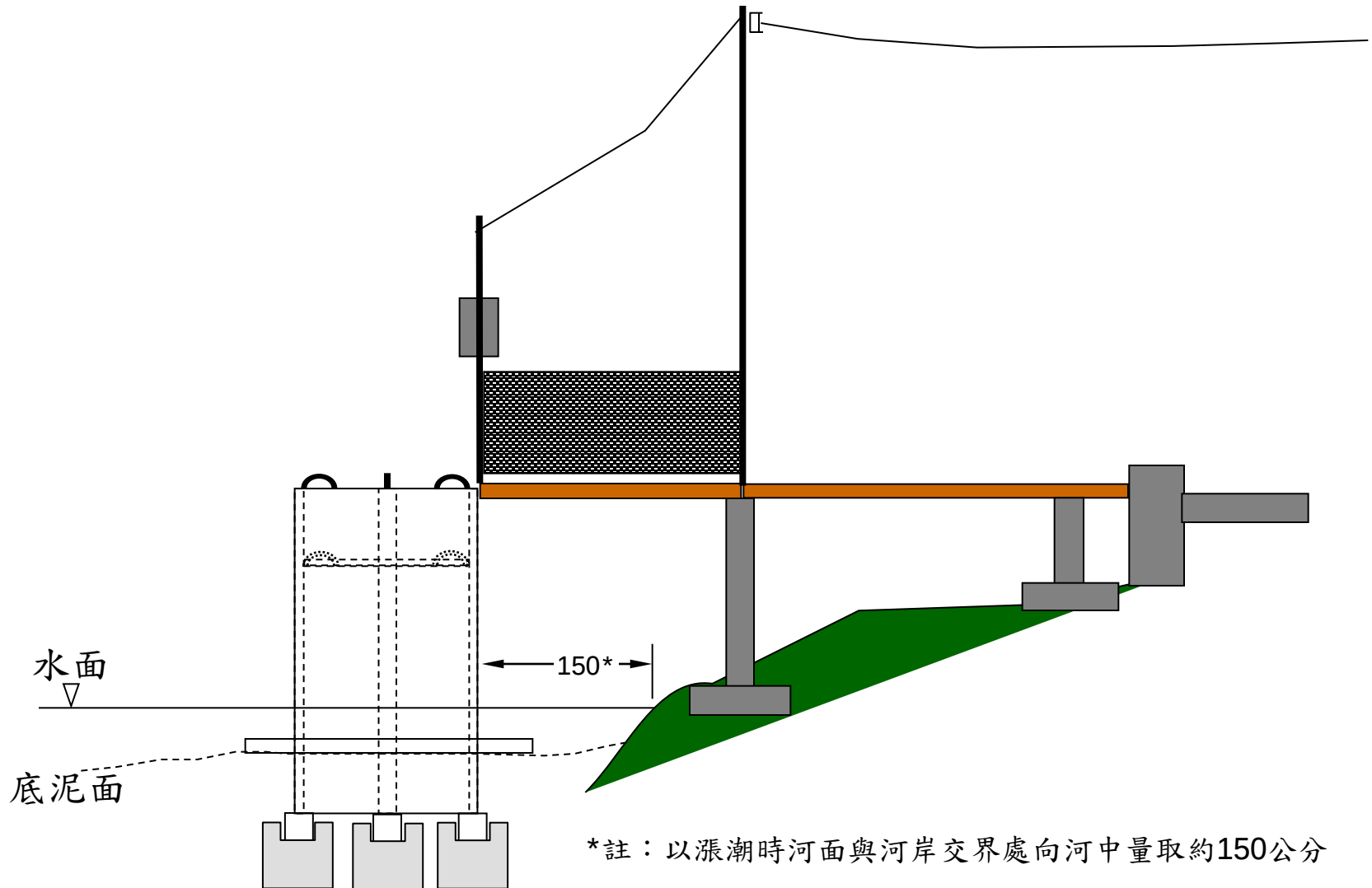
模場試驗設施於河道中設置與錨定示意圖



設置於河道中剖面圖

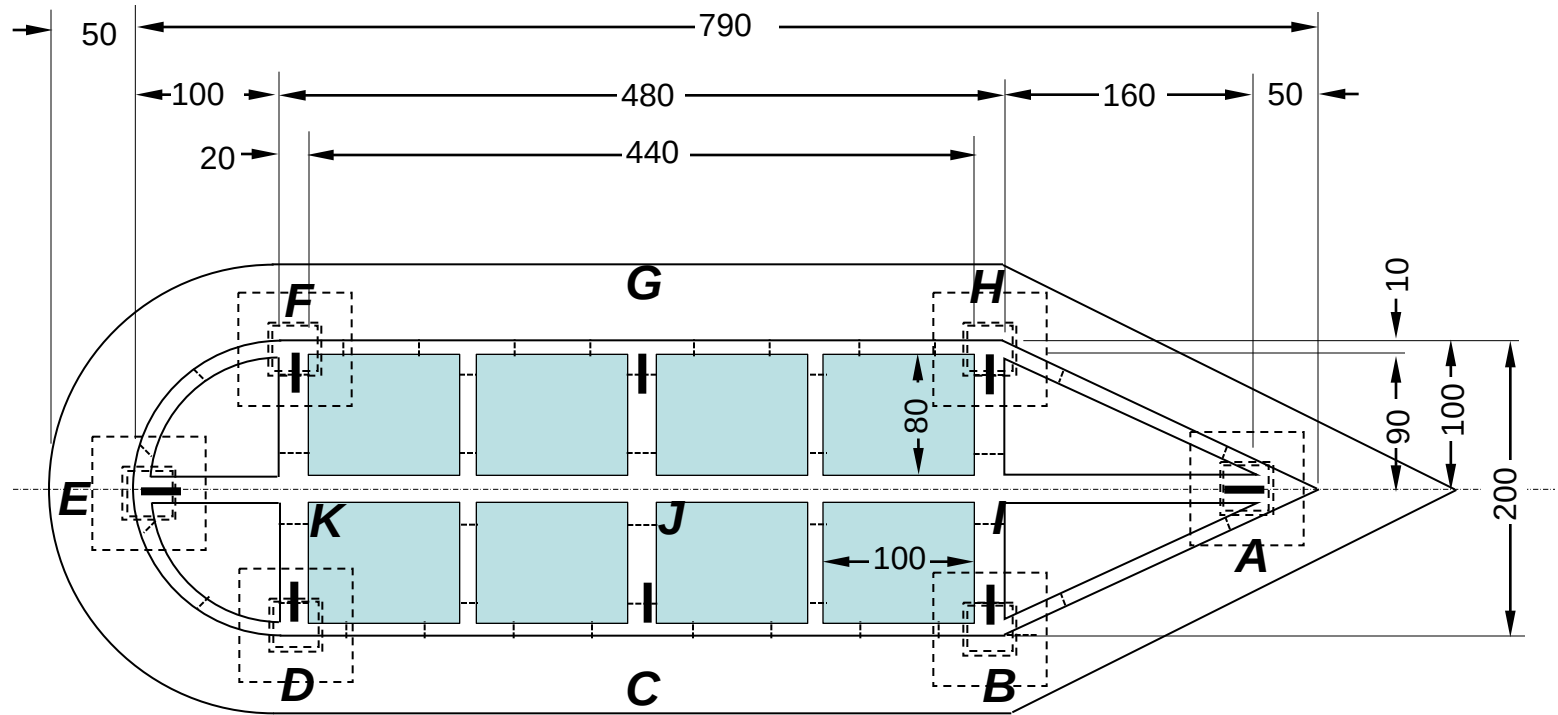


設置於河道中剖面放大圖

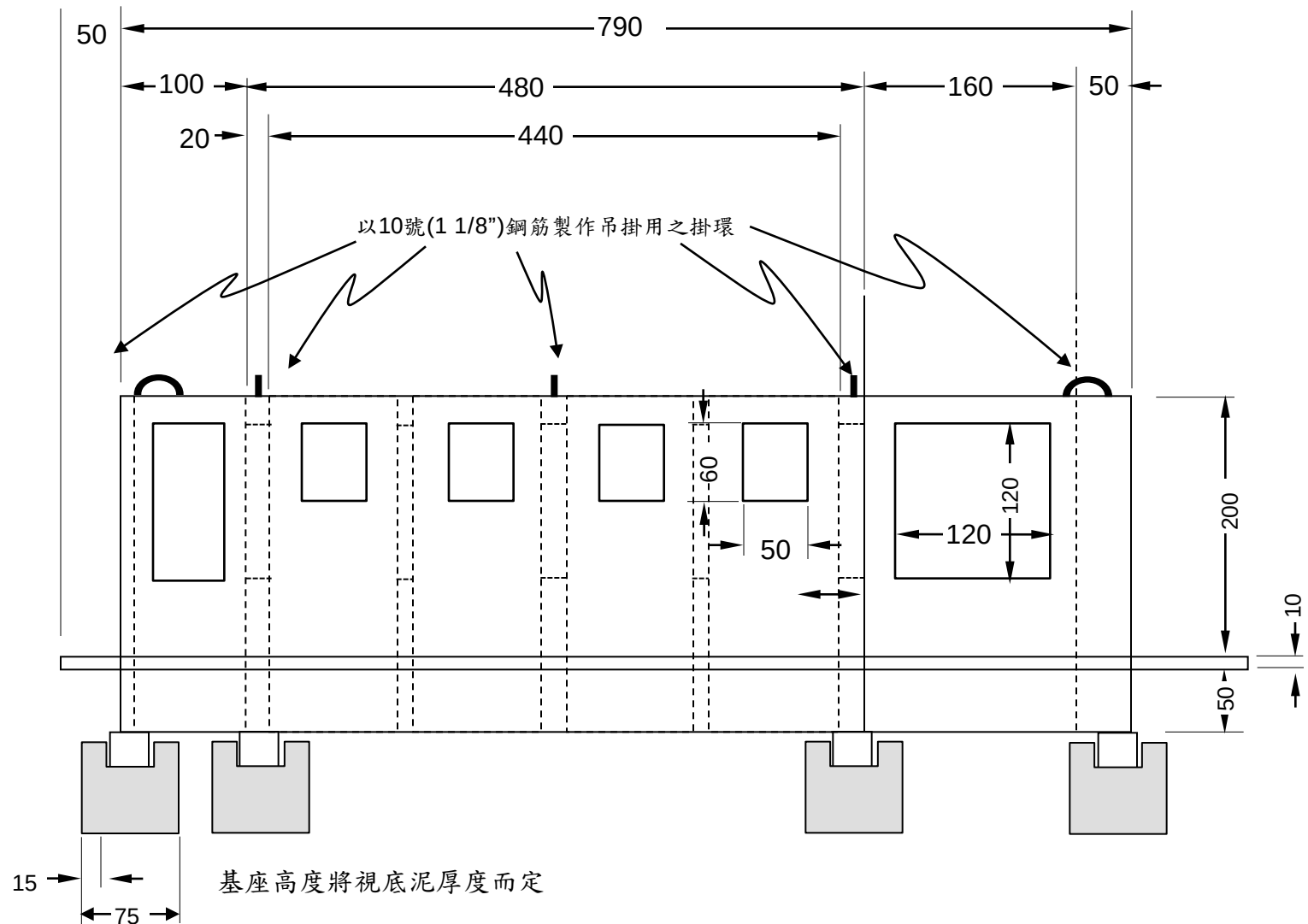


設計圖集二

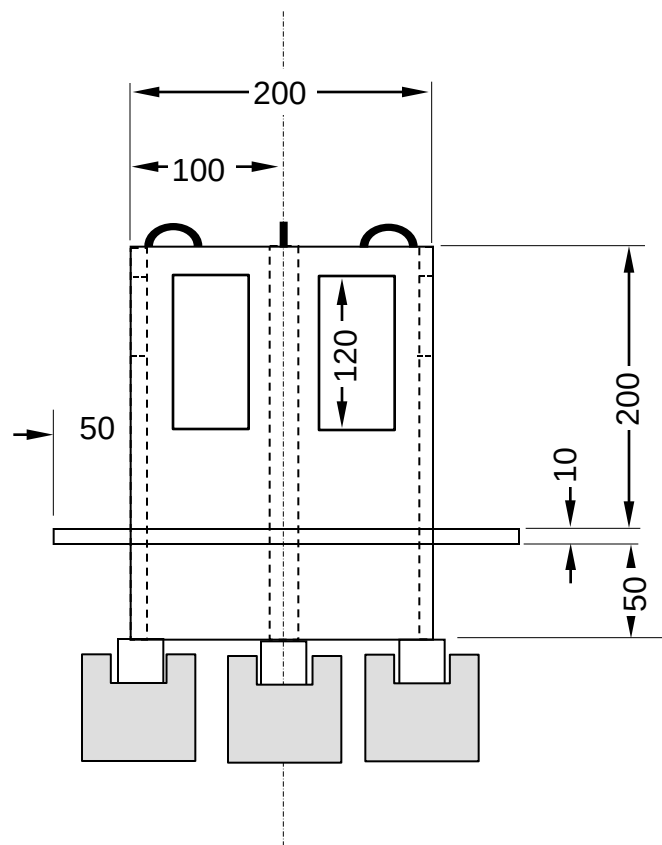
試驗設施上視圖 (單位：公分)



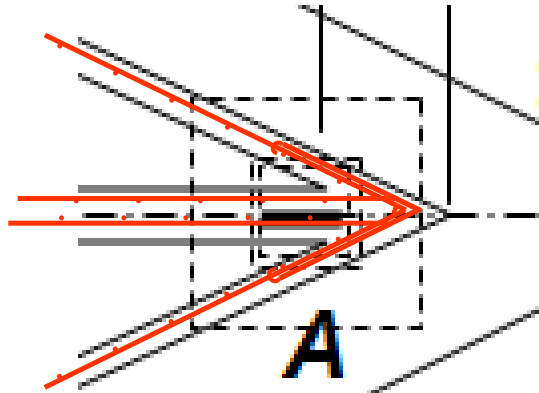
試驗設施側視圖 (單位：公分)



試驗設施後視圖 (單位：公分)

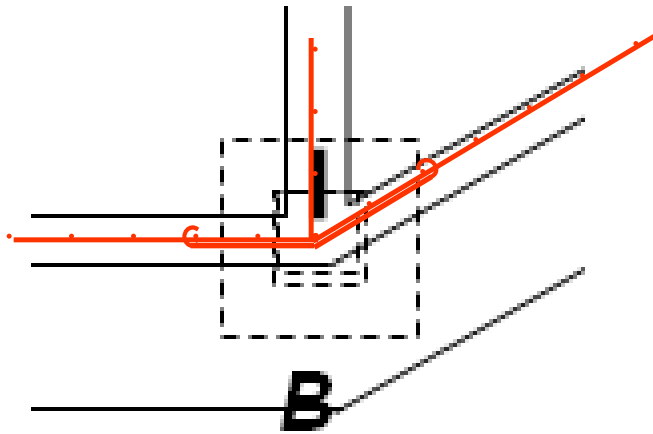


外牆(含圓弧段)與襟翼(含底版)配筋



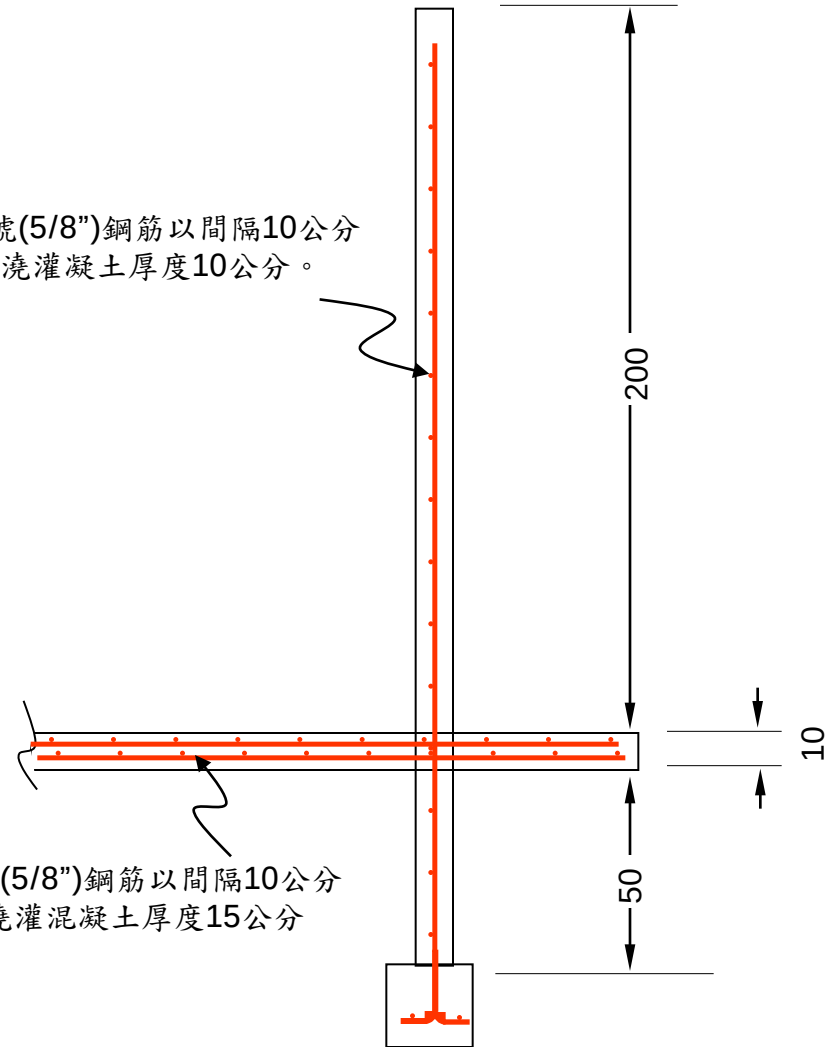
外牆以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分
單層網狀澆灌混凝土厚度10公分，以4號鋼筋
依角度作箍筋間隔10公分。

外牆以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分
單層網狀澆灌混凝土厚度10公分。

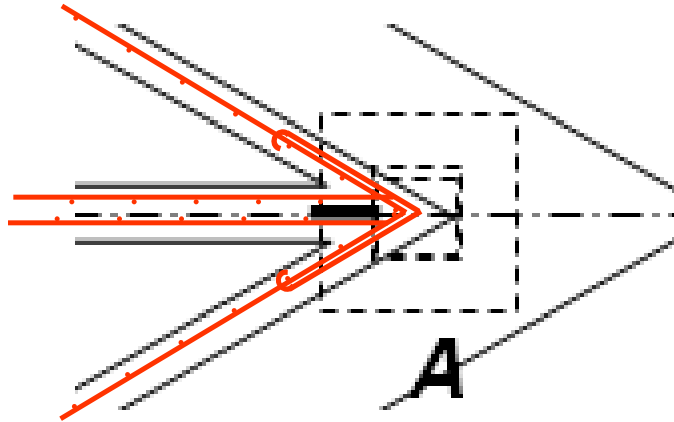


外牆以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分
單層網狀澆灌混凝土厚度10公分，以3號鋼
筋依角度作箍筋間隔10公分。

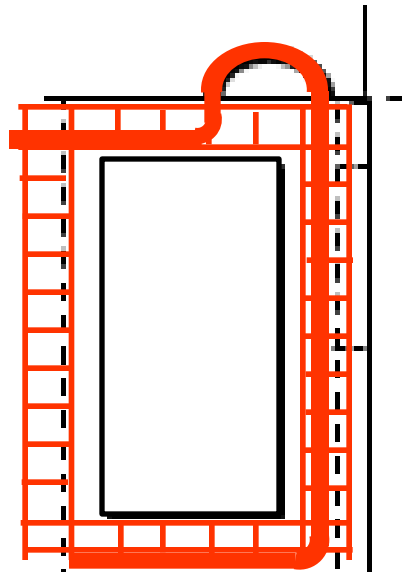
底版以5號(5/8")鋼筋以間隔10公分
雙層網狀澆灌混凝土厚度15公分



龍骨牆與中隔牆配筋

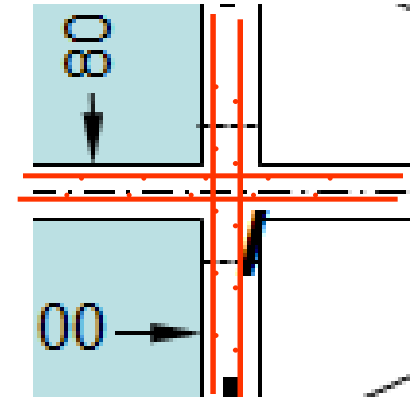


龍骨牆以5號(5/8")
鋼筋以間隔10公分
雙層網狀編結，澆灌
混凝土厚度20公
分。



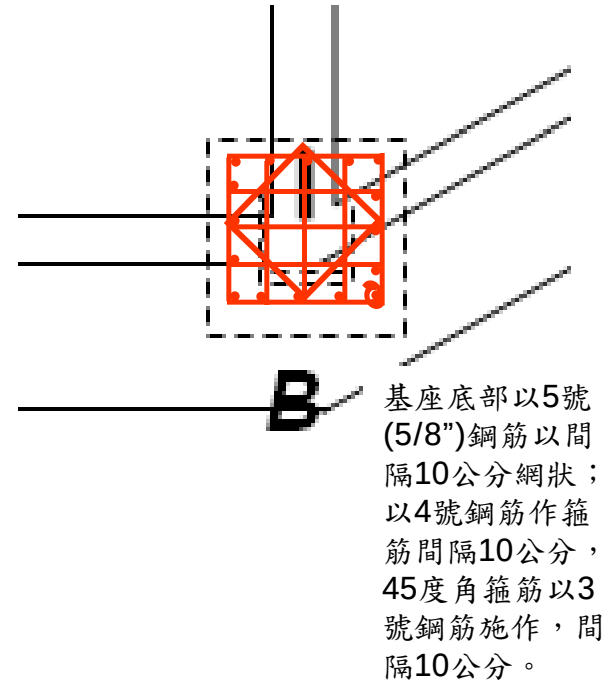
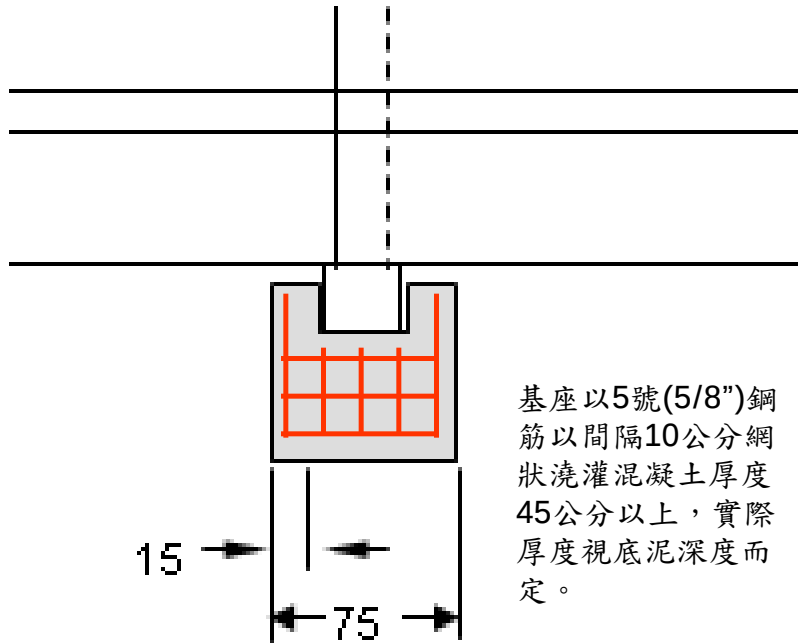
10號鋼筋掛鉤與龍骨牆
(A,B,C,D,E,F,G,與H點)之
5號(5/8")雙層鋼筋網必
須以焊接方式確實接合，
直角彎角後之水平部位
長度至少60公分。

龍骨牆(AE段)以5
號(5/8")鋼筋以間
隔10公分雙層網狀
澆灌混凝土厚度20
公分



中隔牆(BH, CG, DF,
以5號(5/8")鋼筋以
間隔10公分雙層網
狀澆灌混凝土厚度
20公分。

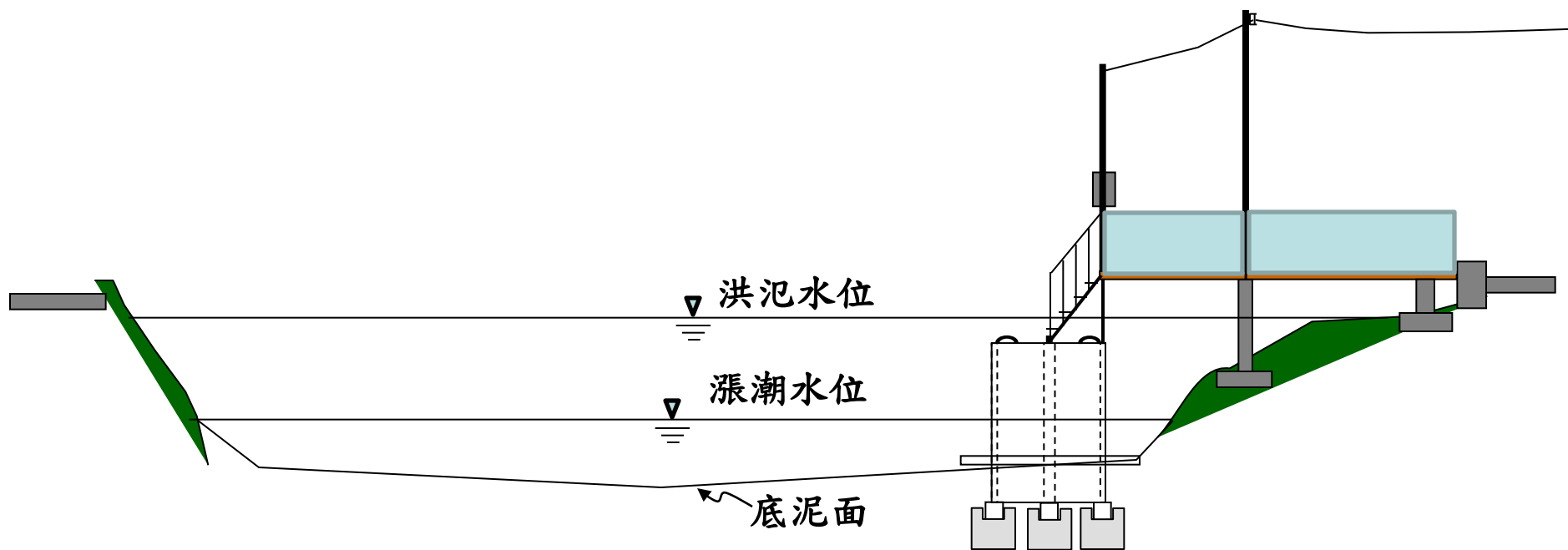
基座配筋圖



模場試驗設施於河道中設置與錨定示意圖



設置於河道中剖面圖



(空白頁)

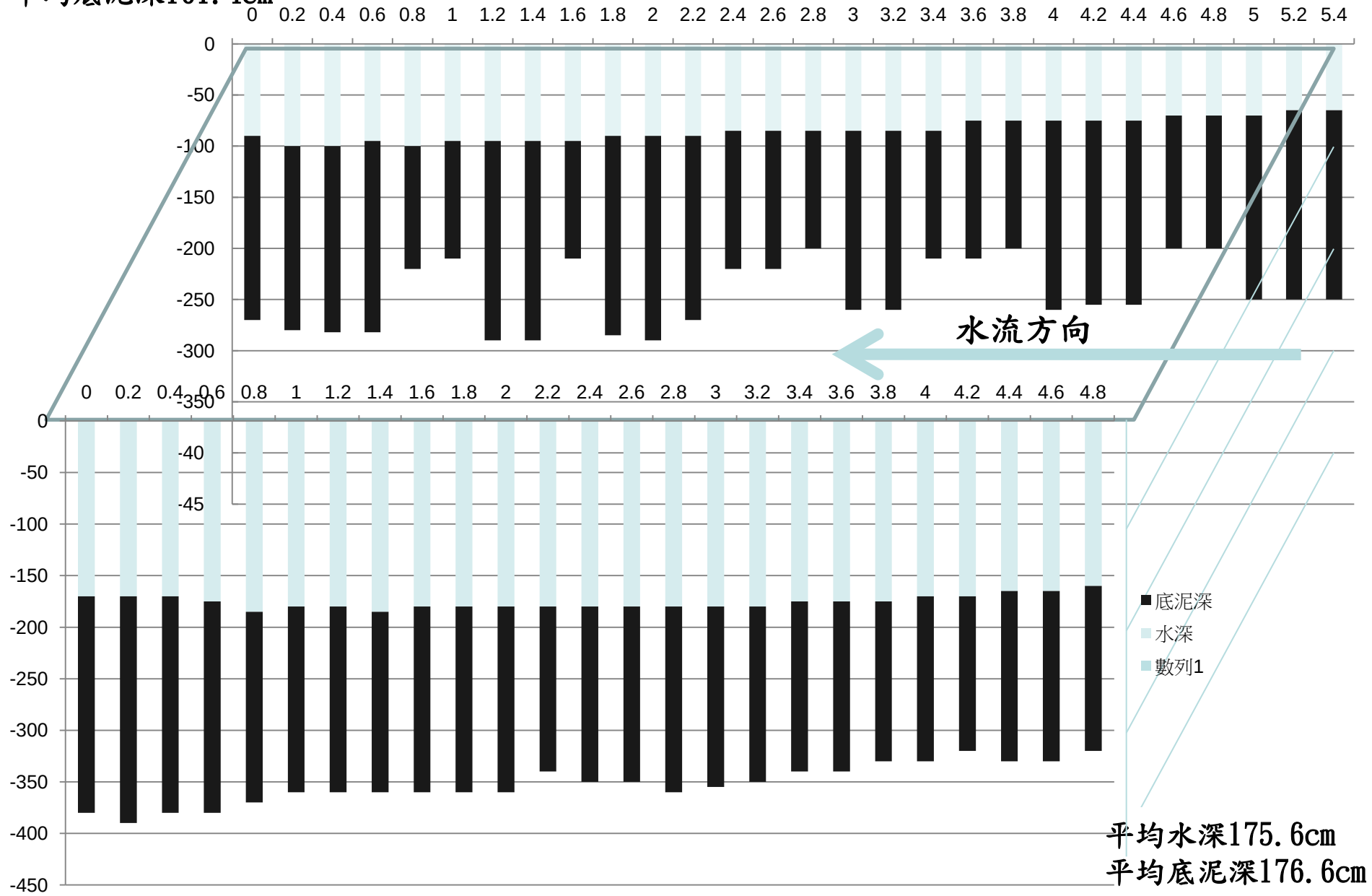
設計圖集三

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

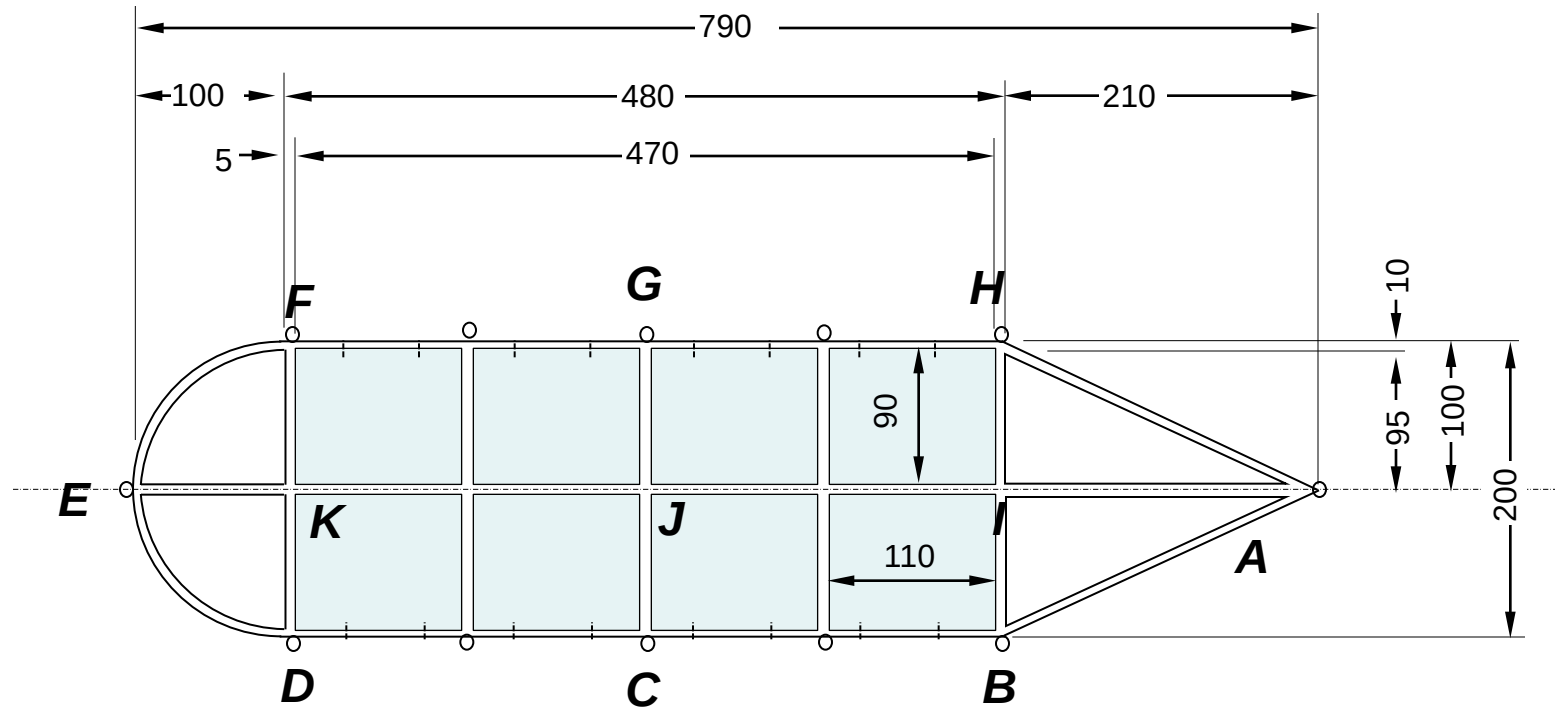
試驗設施場址之水深與底泥深度

平均水深84.3cm

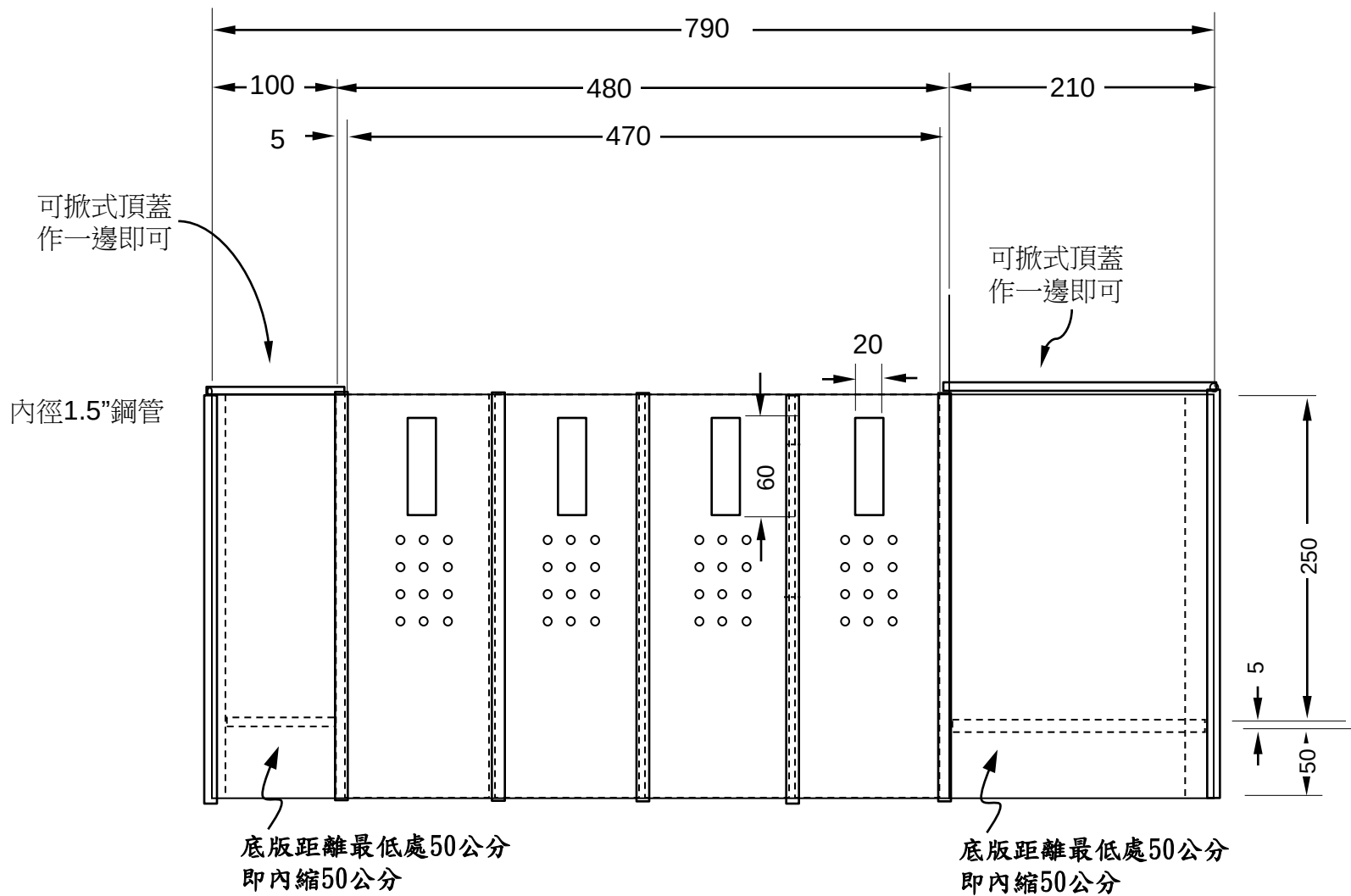
平均底泥深161.4cm



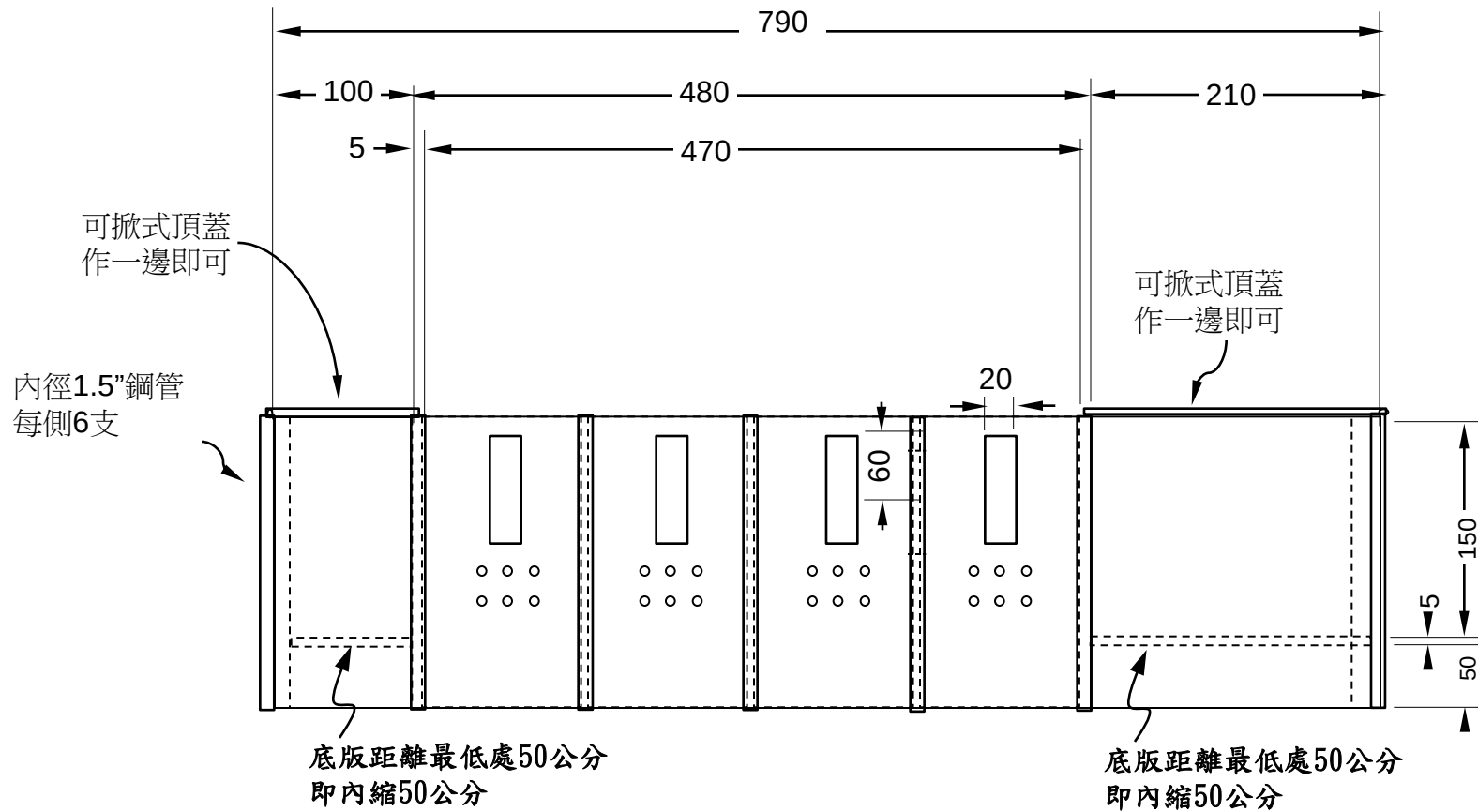
試驗設施上視圖 (單位：公分)



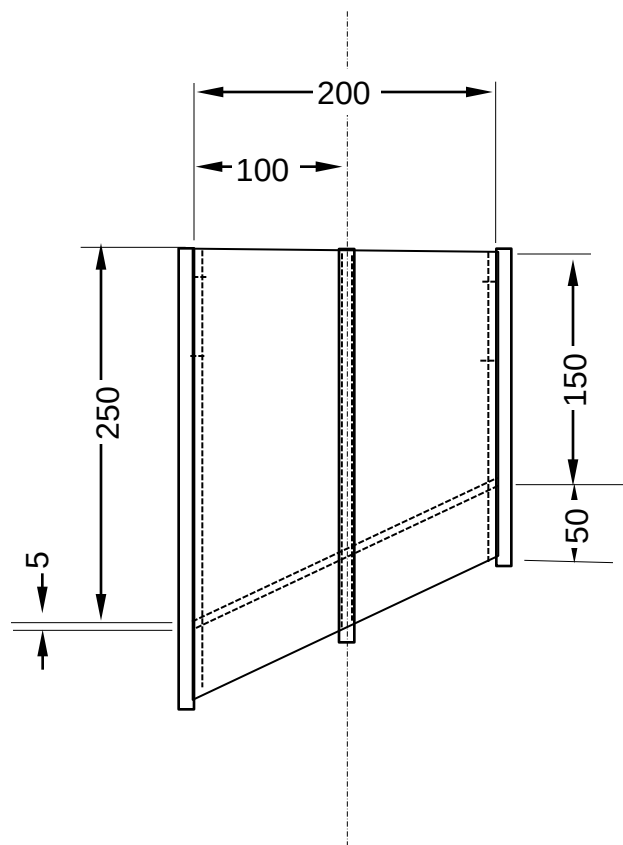
試驗設施側視圖一 (單位：公分)



試驗設施側視圖二 (單位：公分)

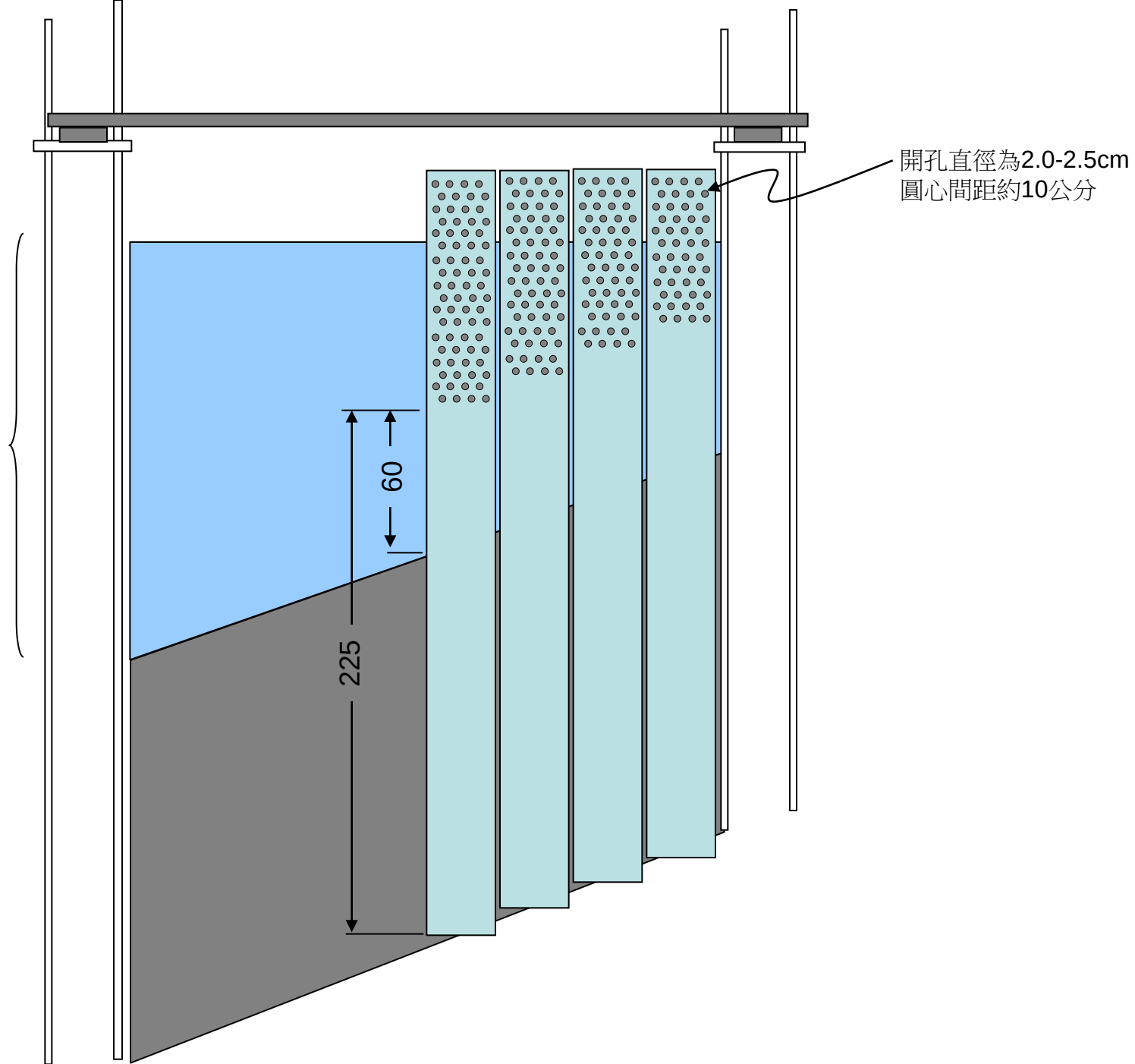


試驗設施前視圖 (單位：公分)

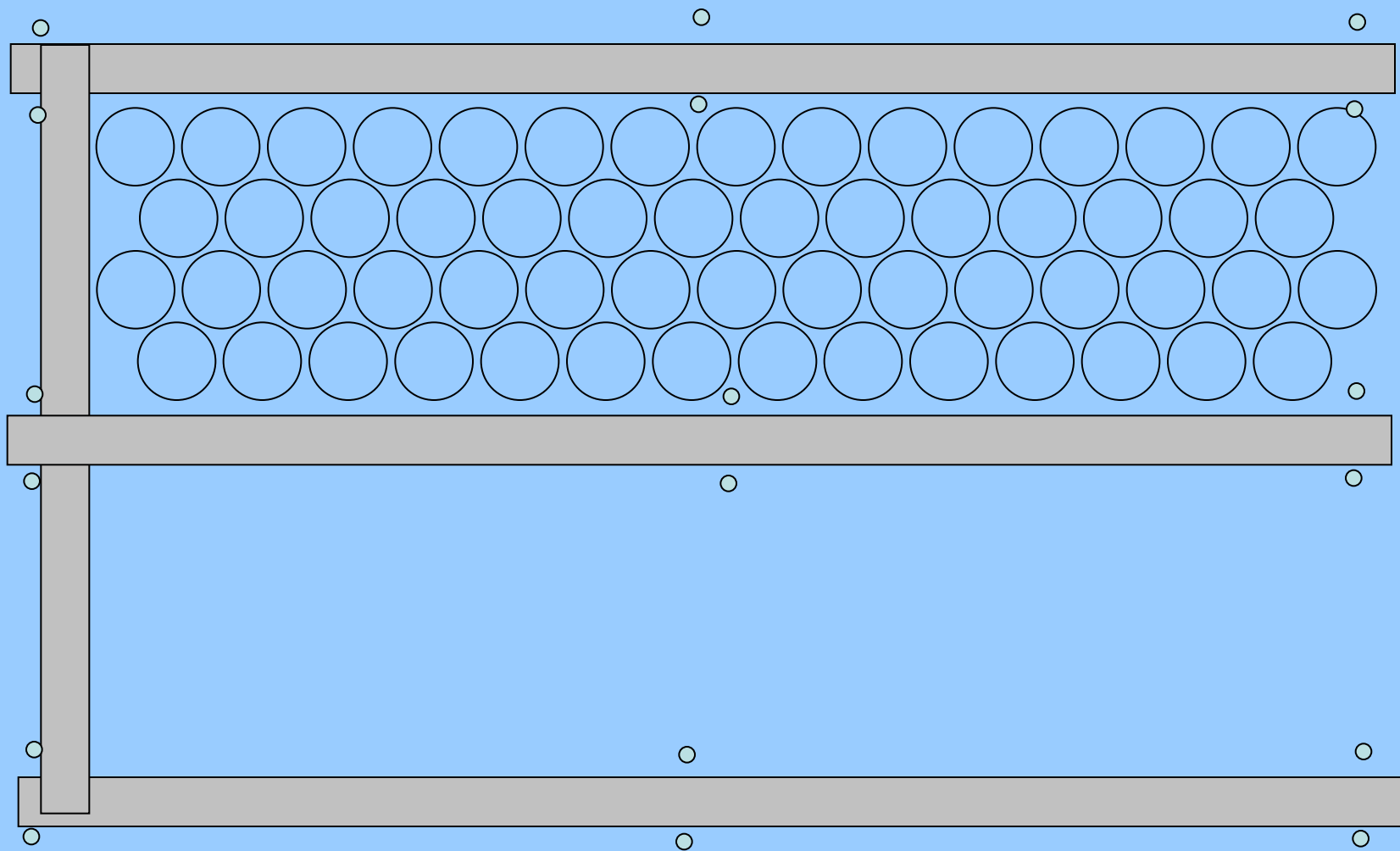


設計圖集四

側視圖



上視圖

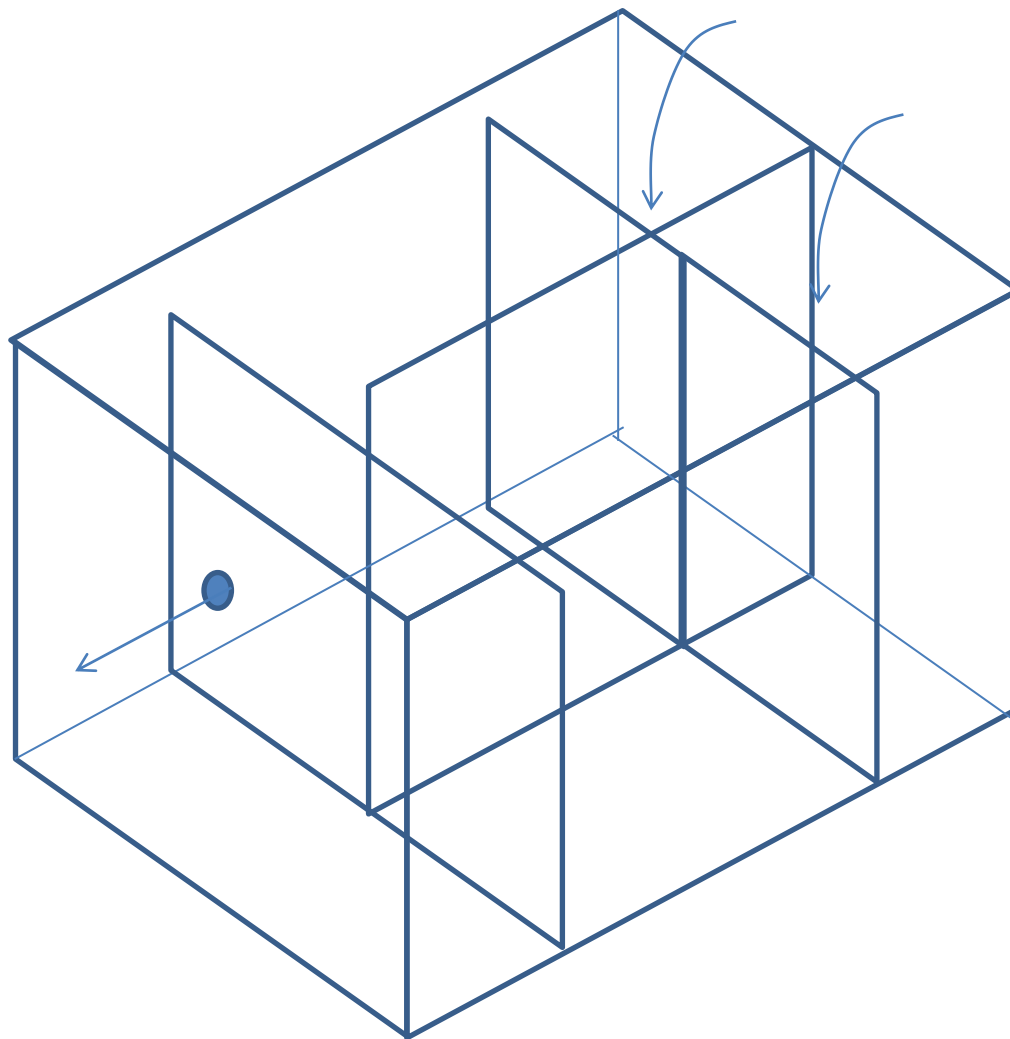


現地上視圖



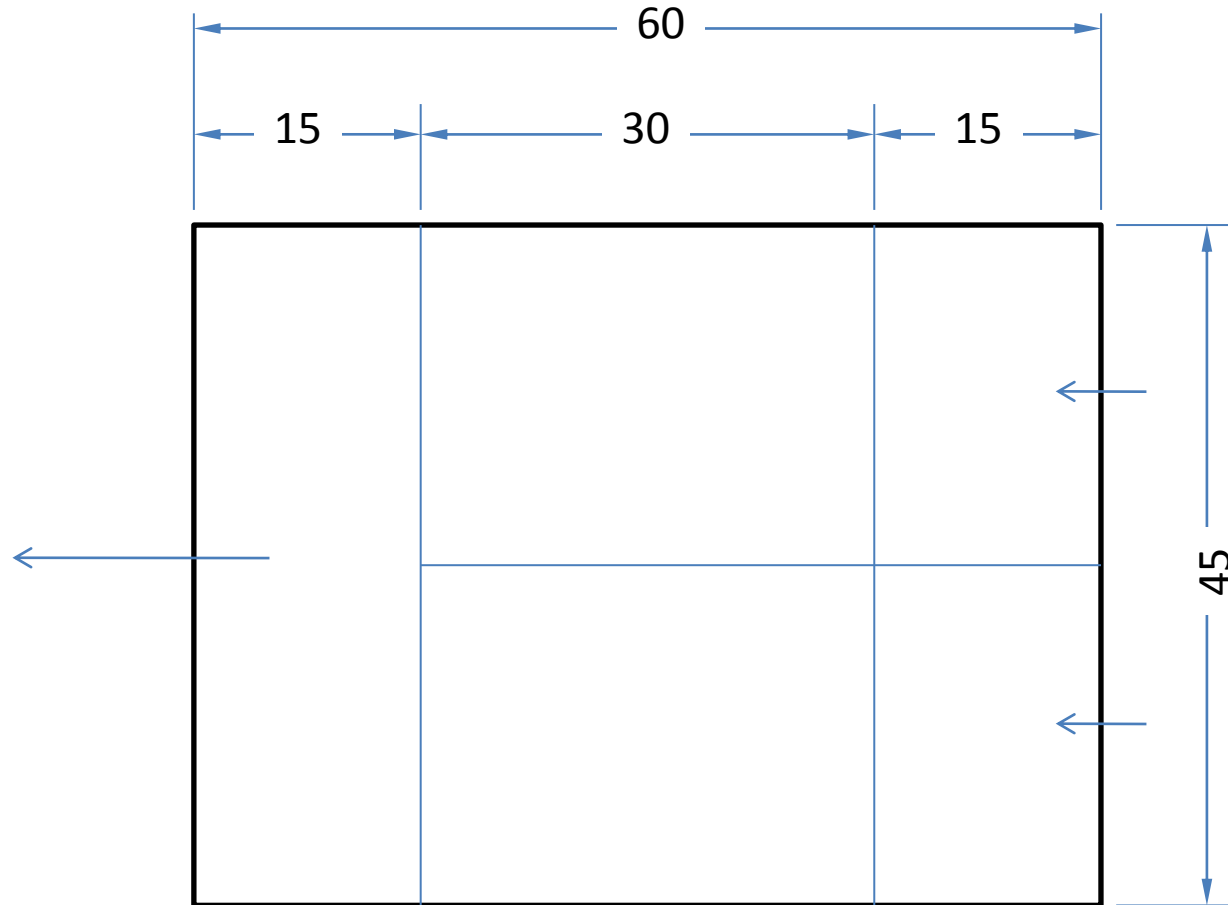
設計圖集五

3D 示意圖



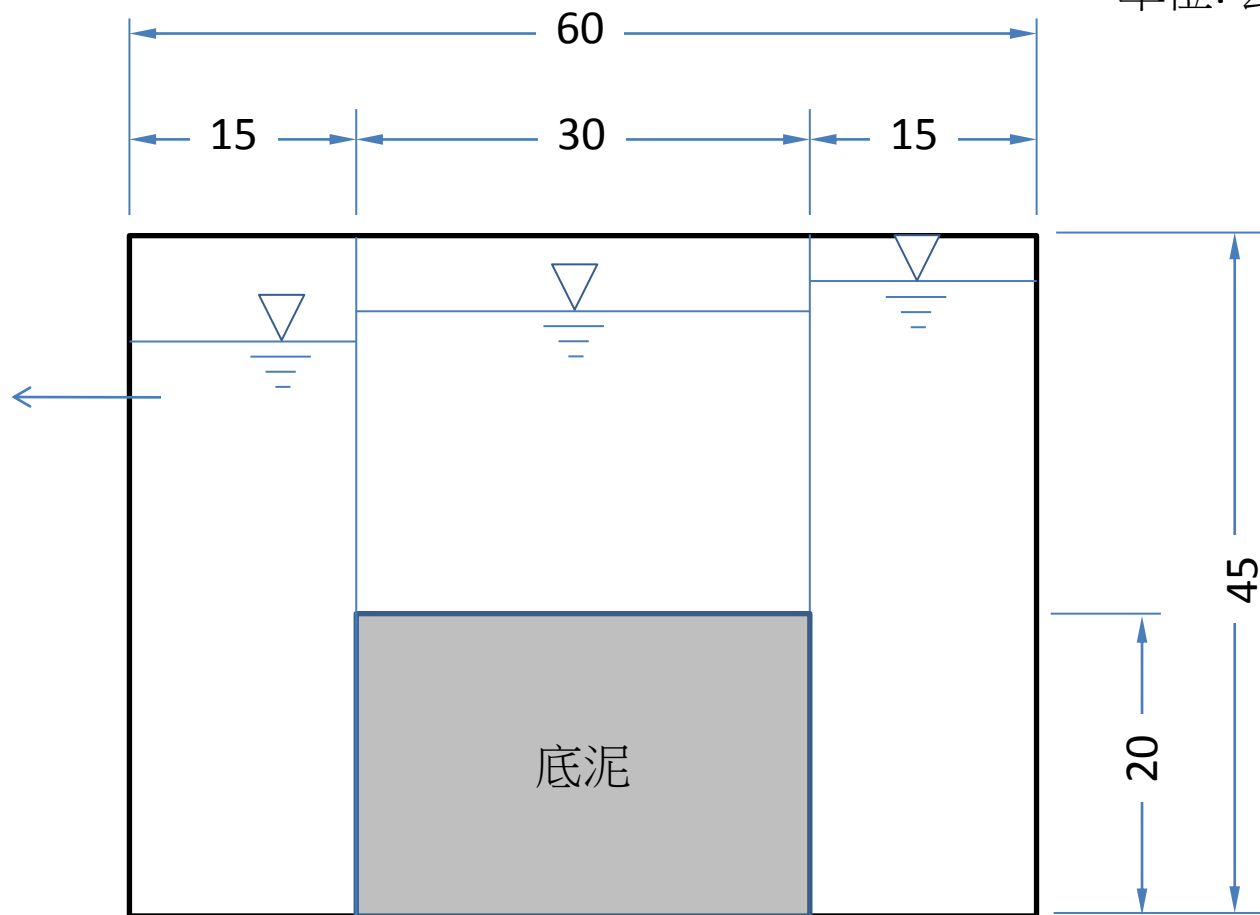
水族箱之隔間設計 上視圖

單位: 公分



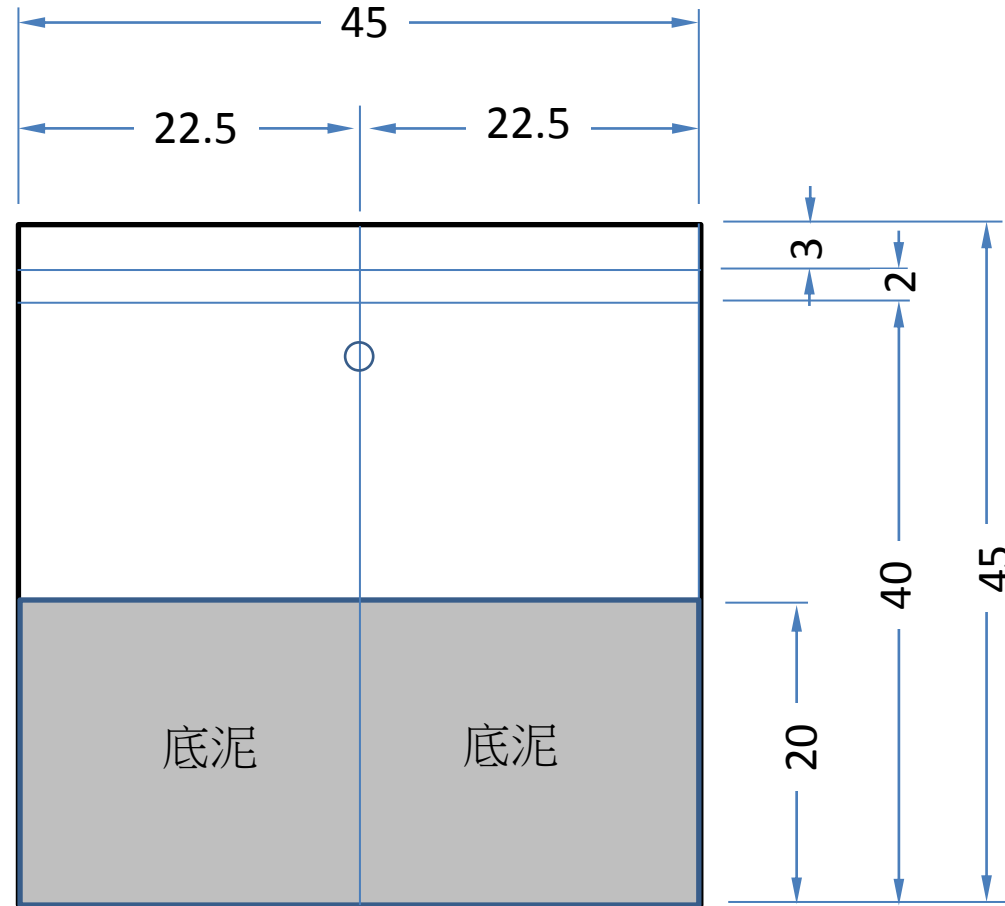
水族箱之隔間設計 側視圖

單位: 公分



水族箱之隔間設計 側視圖

單位: 公分



(空白頁)

附錄三

計畫預定進度與查核點

(空白頁)

一、契約書中計畫預定進度及查核點

預定進度（以甘特圖表示）														
工作內容項目	月次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
	年別	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
A. 復育材料製備														
A1. 分解菌群培養				※ A1										
A2. 奈米乳化液配製				※ A2										
A3. 奈米氧化鐵合成				※ A3										
B 現地模場試驗														
B1. 模場試驗設施設計 施工與安放錨定					※ B1									
B2. 現場操作維護與復 原							※ B21			※ B22			※ B23	。
C 採樣分析報告														
C1. 底泥採樣分析						※ C11		※ C12		※ C13		※ C14		
C2. 數據分析與報告						※ C21		※ C22		※ C23		※ C24		
(以下空白)														
工作進度估計百分比 (累 積 數)		10%	20%	30%	35%	40%	45%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	
預定查核點	第 1 季：	共有 A1-A3 三項查核點。												
	期中：	共有 B1、B21、C11 及 C21 四項查核點。												
	第 3 季：	共有 B22、C12、C13、C22 及 C23 五項查核點。												
	期末：	共有 B23、C14 及 C24 三項查核點。												

備註：一、上表經執行單位確認，並明定於契約書中。二、期中、期末應明列查核重點。

二、實際預定進度及查核點說明

契約書預定進度百分比 (%)		100%			實際執行進度 (%)	100%	
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			
A1. 分解菌群培養	100%，已完成	v					
A2. 奈米乳化液配製	100%，已完成	v					
A3. 奈米氧化鐵合成	100%，已完成	v					
B1. 模場試驗設施設計施工與安放錨定	100%，已完成	v					
B2. 現場操作維護與復原	100%，已完成	v					
C1. 底泥採樣分析	100%，已完成	v					
C2. 數據分析與報告	100%，已完成	v					
查核點	預定完成時間	查核點內容說明					
A1. 分解菌群培養	100/03/31	已依預定進度完成					
A2. 奈米乳化液配製	100/03/31	已依預定進度完成					
A3. 奈米氧化鐵合成	100/03/31	已依預定進度完成					
B1. 模場試驗設施設計施工與安放錨定	100/04/30	已依預定進度完成					
B21. 現場操作維護與復原	100/06/30	已依預定進度進行操作。					
B22. 現場操作維護與復原	100/09/30	已依預定進度進行操作。					
B23. 現場操作維護與復原	100/12/15	已依預定進度進行操作。					
C11. 底泥採樣分析 1	100/06/30	已依預定進度完成。					
C12. 底泥採樣分析 2	100/07/31	已依預定進度完成。					
C13. 底泥採樣分析 3	100/08/31	已依預定進度完成。					
C14. 底泥採樣分析 4	100/10/31	已依預定進度完成。					
C21. 數據分析與報告 1	100/05/31	已依預定進度完成。					
C22. 數據分析與報告 2	100/07/31	已依預定進度完成。					
C23. 數據分析與報告 3	100/09/31	已依預定進度完成。					
C24. 數據分析與報告 4	100/10/31	已依預定進度完成數據分析及報告撰寫。					

備註：上表於期中、期末審查時，由執行單位提出實際執行情形，明列於報告中，做為審查依據。

附錄四

計畫重要成果效益報告

(空白頁)

附件

行政院環境保護署 99 年度委託計畫執行摘要

(請本署委託單位撰寫計畫之具體應用情形，以 A4 一頁為原則，於結案時影送主秘室及科顧室)

計 畫 名 稱：二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

計畫執行期程：99 年 12 月 31 日至 100 年 12 月 30 日

執行單位：國立中興大學環境工程學系

計畫主持人：張書奇

計畫經費：新台幣 99 萬元整

執行摘要：河川底泥在生態系中扮演重要功能，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈上游以畜牧廢水為最大宗，下游以燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油為大宗，其下游灣裡一帶即為當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。最引人注意之污染物包括重金屬、多環芳香烴類、多氯聯苯等。多環芳香烴類已達有害程度，多氯聯苯明顯超過標準，重金屬污染以鉻與砷有顯著風險，應進行復育，但經濟有效之復育技術付之闕如。本計畫之目的在於開發低成本高效率之奈米材料進行生物、物理化學整合之復育，去除底泥中之重金屬、萘與 Aroclor1242。整體而言，本計畫於現地模場試驗設施完成後執行五個月試驗之初步成果顯示積極式工程復育之效果(最佳者重金屬移除 22.6%，萘移除 100%，Aroclor1242 移除 91.4%) 普遍優於自然回復(重金屬移除 7.2%，萘移除 99%，Aroclor1242 移除 61.4%)，單獨添加奈米氧化鐵或奈米乳化液不如同時添加之效果，本計畫已確認中低加量之乳化液與氧化鐵之配合為一可行之低成本高效益底泥整治技術，本計畫衍生效益為提昇本土河川底泥整治水準，了解實場整治之技術問題與克服途徑，並能保護底泥生態品質及國人健康。

承辦處(室、所)主管簽名：