



行政院環境保護署

108 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

綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗 成效評估：以聚麩胺酸為例

期末報告（定稿本）

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
專案主持人：陳谷汎 教授
專案執行期間：108 年 01 月 04 日起至
108 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 108 年 12 月 印製



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)		☒ 研究型 ☐ 模場型	
研究主題		☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 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		南投縣埔里鎮大學路1號					
專案主持人		陳谷汎		職等/職稱		教授	
協同主持人		彭彥彬		職等/職稱		副教授	
專案名稱	中文	綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估:以聚麩胺酸為例					
	英文	Evaluation of heavy metal removal efficiency from contaminated soil by green washing agent: taking γ -PGA as an example					
	關鍵字	重金屬、聚麩胺酸、土壤質地、綠色洗劑、鍵結型態、廢水處理					
執行期程		自 民 國 1 0 8 年 1 月 0 4 日 起 至 民 國 1 0 8 年 1 1 月 3 0 日 止					
專案主持人		姓名：陳谷汎		Email：kfchen@ncnu.edu.tw		專線：049-2910960#4983 手機：0931984275	
專任助理		姓名：張育禎		Email：yuchen73108@gmail.com		專線：049-2910960#4215 手機：0911679362	
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)		專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明	
		1.	人事費用	172,000	-	(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	438,964	-	(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用	0	-	(含差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用	25,400	-	(1~6項相加之5%為限)	
		6.	行政管理費	63,636	-	(1~5項相加之10%為限)	
		7.	自籌款	0	-	(自行籌備款項)	
		申請補助金額(1~6項)		700,000	-	總金額：700,000	
計畫總金額(1~7項)		700,000	-	總金額：700,000			

專案主持人(簽名及蓋章)： 陳谷汎 日期：2019/12/18



陳谷汎

(請蓋上申請單位大小章)



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**

計畫年度	108 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它	主持人： 陳谷汎 NO：C5	
計畫名稱	綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 清洗劑已有許多研究，請能補充比較本計畫使用之清洗劑和其他已被使用的清洗劑在清洗效率等各方面的優缺點。 2. 清洗後之廢水處理是另一問題，此部分之結果嫌薄弱，使得本計畫研發技術之可行性不是很大。		1. 感謝委員寶貴意見。目前常見的土壤清洗液(如鹽酸、硫酸、磷酸、檸檬酸、螯合劑等)，卻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)，清洗液對生物具有毒性等(Zou et al., 2009; Jho et al., 2015)，使得土壤地力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。本試驗土壤經 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，已於期末報告(修正稿)，請參閱 P.16-18。 2. 感謝委員寶貴意見，本試驗土壤清洗後含重金屬廢水處理，提高 pH 值時，可增進溶液中銅之降解。當 pH>10 時，溶液中 Cu 去除率分別為 56.4%、64%及 31.8%。目前提高 pH 值後，僅以靜置沉澱方式即可明顯去除水重金屬，未來建議配合攪拌，在高 pH 下以混凝與膠凝程序(不添加其他混凝劑)，提升廢水中之金屬沉澱效能。	
委員二 1. 請統一土壤名稱：紅壤、黃壤即可，壤、土，為贅字。 2. 土壤基本性質測 ORP 意義不大。		1. 遵照辦理，已將土壤名稱統一，感謝委員寶貴意見。 2. 感謝委員寶貴意見。本試驗之土壤(黑壤、黃壤及紅壤)清洗前後之 ORP，僅做為實驗過程中監測參考之用。	



3. PGA 吸水性強，製備萃取液時，完全溶解與否是關鍵，但這部分在報告中未詳述，請補充。	3. 感謝委員寶貴意見，本試驗用聚麩胺酸則為味丹公司生產味精過程之副產物(因此聚麩胺酸含量較低，僅 3.5%)。因此本研究無法針對 PGA 製備成萃取液過程中，聚麩胺酸在水中是否可完全溶解對重金屬移除之影響進行評估。
委員三 報告內容充實並獲具體結論，惟第四章 4.9 節經濟可行性評估之內容宜再充實，報告中以去除 1 單位金屬之成本計算並不客觀，建議改以處理單位土壤之成本為基準，較為具體。	感謝委員肯定。經濟效益分析已依照 r-PGA 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.97-98。PGA 洗劑重覆使用結果顯示，以同一洗劑清洗 5 批土壤時，黑壤、及紅壤中銅的去除率從 66.4%降低至 49.4%；從 52.8%降低至 42.7%；從 60.7%降低至 59.5%，顯示本洗劑具有重複使用之可行性。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。
委員四 1. 第四章 4.10 整治作業程序制定乙節(p.98)，請依 p.41 再予補充(如場址性質及現地微生物可能影響...等)。 2. 4.11 結論與建議，可另以第五章說明。	1. 遵照辦理，已將場址性質及現地微生物可能影響因素補充於 4.12 小章節(P.99)，感謝委員寶貴意見。 2. 遵照辦理，感謝委員寶貴意見。
委員五 1. 未來建議請朝污染場址實作之可行進行。 2. 4.11 節結論與建議，建請獨立一章並增加檢討項。	1. 感謝委員寶貴意見。本團隊將依委員建議，朝污染場址實作方向進行。 2. 遵照辦理，已補於期末報告(修正稿)中。



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

計畫年度	108 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它	主持人：陳谷汎 NO：C5	
計畫名稱	綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 於期末報告時針對處理後廢水，除審慎評估再利用於農田中外，可否朝向公園、綠地之澆灌？		感謝委員寶貴意見。土壤清洗後所產生之含重金屬廢水，若能有效將重金屬移除，應可應用於各方面之澆灌。本研究後續將進行廢水中重金屬去除實驗，獲得相關操作參數，以利洗滌後廢水再利用。	
委員二 1. 使用 γ -PGA 聚麩胺酸淋洗時，土壤酸性對重金屬去除效果間關係，請補充。土壤 PH 值是否會是選用限制因素，請說明。 2. 請比較常用酸洗方法與使用 γ -PGA 聚麩胺酸方法，如成本效益、去除重金屬成效、與改善時間等方面。		1. 感謝委員寶貴意見，目前實驗數據顯示，低 pH 下有助於重金屬之移除，但土壤質地與重金屬鍵結型態亦會影響重金屬之移除，土壤酸性對重金屬去除效果間關係及土壤 pH 值選用限制因素，將待後續實驗完成後於期末報告中補充說明。 2. 感謝委員寶貴意見。本研究以酸洗搭配 γ -PGA 淋洗試驗之目的，酸洗土壤去除重金屬污染為目前業界常用的方法，其優點為價格相對便宜及重金屬去除效率佳，但相對的對土壤性質破壞影響較大。因此，本研究擬以檸檬酸調整 pH，在弱酸環境條件下(pH 4-5)進行土壤洗滌前處理，再以 γ -PGA 淋洗，以進一步提升重金屬之去除效率，並藉由 γ -PGA 中性 pH 之特性，提升處理後土壤之 pH 值。委員所提之各項比較，將於期末報告彙整說明。	
委員三 1. 以聚麩胺酸宜除土壤重金屬，在出發點上確具有 GSR 精神。		1. 感謝委員肯定。	



2. 在實用上，聚麩胺酸在醫藥保健與食品業的應用上較多且具有說服力，但其不易大量在土壤萃取上操作的原因是其分子特性、水溶解度與不夠強的螯合能力，這些缺點，在近 20 年的文獻都可以查到，而如果需要極高的水土比條件下才有較高的重金屬移除率，則移除機制係水力作用？或是真的發生有效的螯合或微胞反應，是後續需要關注的。尤其在需要較多的萃取液實場裡，龐大的高 TOC 廢水處理成本，可能需要納入計算。	2. 目前實驗數據顯示，若單純以水洗，土壤重金屬去除效果並不如 PGA，惟如委員所言，目前技術限制為高土水比與廢液處理，因此本團隊規畫進行稀酸輔助處理，期能提高 PGA 應用於實場之可行性。本團隊將依照委員審查意見將 TOC 廢水處理成本計算及應用上各樣考量因子納入期末報告中，感謝委員寶貴意見。
委員四 1. 圖 4-12 顯示 DIW 與 3.5%PGA 對黑壤、紅壤及黃壤中 Cr、Zn 及 Ni 之移除效率差異不大，但是對 Cu 之移除效率卻出現巨大落差，3.5%PGA 之移除效率遠大於 DIW，原因為何？ 2. 以聚麩胺酸移除污染土壤中之重金屬，其成本效益為何？又是否造成二次污染？宜詳加評估。	1. 感謝委員寶貴意見。因聚麩胺酸可與有機物競爭 Cu 之鍵結，使得清洗後 Cu 之有機物鍵結態明顯下降。聚麩胺酸為一生物高分子聚合物，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。 2. 感謝委員寶貴意見。本研究選用 γ-PGA 清洗試劑主要原因包含生產技術成熟且具有價格優勢，為一經濟可行之整治藥劑。相較於目前外運掩埋處理之花費，使用 γ-PGA 可降低中高濃度重金屬污染土壤之整治經費。此外，與酸洗及非生物降解性螯合劑相較，γ-PGA 可避免土壤性質改變及土壤肥力流失，減少整治後土壤改良所需之時間及花費。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。本團隊後續將依實驗成果，針對委員所提建議詳加評估。
委員五 本計畫污染處理技術與其他酸洗法比較，(先不考慮生態因素，達到同樣重金屬去除率，所需費用)經濟效益如何？	感謝委員寶貴意見。本研究以 γ-PGA 清洗試劑受重金屬污染之土壤，此藥劑為味精製程中產生之副產物。目前技術限制為高土水比與廢液處理，因此本團隊規畫進行稀酸輔助處理，期能提高 PGA 應用於實場之可行性。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。



委員六

- | | |
|---|---|
| 1. 黃土 2%PGA 的試驗，重金屬銅去除率高達 58.2%，比 3.5%PGA 去除率 48.5%還高，試驗結果是否合理，建議重新檢視或再做一次，以釐清可能原因。 | 1. 遵照辦理，此組實驗結果將進行再確認，並補述於期末報告中。 |
| 2. 後續現地先導試驗建議可尋求現行已有大型清洗機具之整治顧問公司討論與合作，了解實際操作可能遇到的困難。 | 2. 感謝委員寶貴建議，本團隊將與顧問公司討論，評估大型機具清洗測試之可行性。 |
| 3. 國內外投稿部分建請儘早規劃。 | 3. 遵照辦理。 |

專案主持人： 陳谷丸  (簽名及蓋章)



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

計畫年度	108 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他	主持人：陳谷汎 教授 NO：	
計畫名稱	綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. 計畫將評估處理後廢水施灌於農地再利用，建議要依不同批次實驗，不同土壤進行廢水性質的評估，採取嚴格的評估。 2. 建議進行，整體去除污染及廢棄妥善處理之成本效益評估。		委員一： 1. 感謝委員寶貴建議。本團隊亦將依不同土壤批次實驗成果獲得 γ -PGA 淋洗最佳條件，評估 γ -PGA 淋洗後所產生之含重金屬廢水性質，並依本研究規劃找出重金屬去除最佳條件後，評進一步估處理後之廢水施灌於農地再利用之可行性，以確保廢水再利用之安全性。 2. 遵照辦理，未來將於成果報告中進行相關討論，感謝委員寶貴意見。	



委員二： 1. 建議補充說明 γ-PGA 可降低中高濃度重金屬的濃度範圍。 2. 請補充說明利用綠色洗劑 γ-PGA 清洗重金屬污染土壤是否可在現地進行。 3. 本案使用之 γ-PGA 為 30 萬道耳吞，建議考量聚麩胺酸分子對於重金屬污染去除影響。	委員二： 1. 感謝委員寶貴意見，本團隊過去曾執行 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，針對一受重金屬污染之場址，以 γ-PGA 清洗該場址中高濃度污染土壤，其中銅含量為 1,180 mg/kg (超標 5.9 倍)、鉻含量為 316 mg/kg (超標 1.3 倍)、鋅含量為 1,450 mg/kg (超標 2.4 倍)、鎳含量為 287 mg/kg (超標 1.4 倍)，以 γ-PGA 3.5%、水/土比 15/1、清洗時間 60 分鐘及轉速 200 rpm 之條件清洗該場址之土壤，超標最高之 Cu 去除率最高可達 50.7 %，若清洗三次可將去除率提升至 74.3%，可有效將中高濃度重金屬降低。 2. 遵照辦理，γ-PGA 之現地應用可設置清洗槽體、固液分離槽及廢液重金屬去除槽進行，待相關操作參數評估完畢後，未來將於成果報告中進行相關討論，感謝委員寶貴意見。 3. 遵照辦理，未來將於成果報告中進行相關討論，感謝委員寶貴意見。
---	---



- | | |
|---|---|
| <p>4. 建議補充說明食品業味精生產之 γ-PGA 中的其他可以影響本案研究之組成。</p> <p>5. 請補充酸洗搭配 γ-PGA 淋洗實驗的目的，吸附實驗已有 pH 值的影響參數探討。</p> | <p>4. 感謝委員寶貴意見。本計畫將依照委員意見持續彙整關於食品業味精生產 γ-PGA 中可能會影響重金屬移除效能之相關文獻。</p> <p>5. 感謝委員寶貴意見。本研究以酸洗搭配 γ-PGA 淋洗試驗之目的，酸洗土壤去除重金屬污染為目前業界常用的方法，其優點為價格相對便宜及重金屬去除效率佳，但相對的對土壤性質破壞影響較大。因此，本研究擬以檸檬酸調整 pH，在弱酸環境條件下 (pH 4-5) 進行土壤洗滌前處理，再以 γ-PGA 淋洗，以進一步提升重金屬之去除效率，並藉由 γ-PGA 中性 pH 之特性，提升處理後土壤之 pH 值。</p> |
|---|---|

委員三：

1. 分析菌相對實際場址改善時，是否有其必要性。

委員三：

1. 菌相分析項目原預計瞭解場址中微生物族群之變化，惟其對於改善成效並未有直接之影響，因此此項目將於計畫中刪除，感謝委員寶貴意見。



2. 廢水產生量仍大，又加入 NaOH，增加污泥處理，是否限制此研究運用性。	2. 感謝委員寶貴意見。本團隊擬以鹼液 (NaOH、CaCO₃ 或 MgO)處理 r-PGA 淋洗後所產生之含重金屬廢水，將廢水之 pH 質提升至 8-9，以利金屬沉澱。欲去除重金屬必會有相對的污泥產生，目前規劃之方法將以液態之 NaOH 添加，以減少污泥量，若以 CaCO₃ 或 MgO，將以其產生之鹼液進行廢水 pH 之調整，避免過多污泥產生。沉澱後之污泥將先風乾妥善貯存，後續交由校內環安衛中心併同其他實驗室廢棄物，委託合格廠商清運處理，以降低二次污染之風險。
3. 耗材費用偏高。	3. 感謝委員寶貴意見，本團隊將依委員意見重新編列計畫經費。
委員四： 1. 主持人的學術研究能力與土水污染技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本計畫。主持人近五年研究與土水污染技術發展績效亦佳。	委員四： 1. 感謝委員肯定。



2. 本計畫執行團隊的學術研究能力與土水污染技術發展能力佳，其研發能力足以勝任本研究計畫。本計畫執行團隊近五年執行與土水污染相關計畫的執行績效佳。	2. 感謝委員肯定。
3. 本計畫的執行對國內未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動有其貢獻，但工程實務應用的可行性仍待進一步評估。本專案的屬性為” 補助研究與模場試驗專案”，本計畫為延續性計畫，本計畫所擬執行的工作已有其他計畫執行(含土污基金會)，部分工作項目重複。分生技術在此計畫中的重要性與意義，建議再評估。由計畫書中所敘述的情境不易理解分生技術在本計畫中的意義。	3. 感謝委員肯定。菌相分析項目原預計瞭解場址中微生物族群之變化，惟其對於改善成效並未有直接之影響，因此此項目將於計畫中刪除，感謝委員寶貴建議。
4. 依申請計畫書內所提出的成果績效自評表，可推估本專案所預估的執行成果對國內土水污染的技術研發有其貢獻。	4. 感謝委員肯定。
5. 本計畫書撰寫具體，計畫書中對研究方法的說明具可行性。但計畫執行成果對未來土水污染的實場實務應用性仍待評估。成效評估的參數與其意義建議討論。	5. 遵照辦理，未來將於成果報告中進行相關討論，感謝委員寶貴意見。



6. 本計畫書中對相關文獻蒐集尚完整。計畫主持人對國內外本研究領域現況了解。 7. 本計畫書所規畫之執行期限合理，本計畫書對預期成果已有適當的說明。 8. 本計畫屬於延續性計畫，主持人已將所執行過計畫的研發成果彙整，並已有相關的論文發表，並已提出專利申請。 9. 本計畫書已將原初審意見加以說明(或修正)。	6. 本團隊將持續蒐集相關文獻，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。
本署審查意見	計畫單位回覆
行政管理費用超出編列說明標準，請修正。	遵照辦理，已將行政管理費用調整為計畫經費編列標準，感謝委員寶貴意見。



**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**

108 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：108 年 10 月 28 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究型 ☐ 模場型
研究主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他		
申請機構系所	國立暨南國際大學 土木工程學系	專案主持人	陳谷汎教授
專案名稱	綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例		
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欄位中。

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產 出發表名稱)
A 學術 產出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	1	0	0		已彙整研究成果，撰寫中。
		(2)研討會論文	1	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	0		已彙整研究成果，撰寫中。
		(2)研討會論文	1	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		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					
		(2)技術平台					
B 人 才 培	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2		
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					



目標達成程度 項目			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產 出發表名稱)
育		(3)形成研究中心					
		(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	結案後半年 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	結案後半年 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)		(請自填)					

(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	結案後半年 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）

本研究以綠色洗劑 γ -PGA 清洗不同重金屬及不同質地污染土壤，預期可達成之效益包括：

1. **在學術成就及技術創新方面**，本研究以環境友善型聚麩胺酸為新型土壤整治藥劑，屬新型整治技術，並以洗劑完全利用及土壤資源永續利用做為計畫目標。未來計畫執行完成後，除可提供不同受污染場址整治之用外，廢水亦可於現地處理並再利用，試驗執行成果可發表於國際期刊上，提升台灣在土壤重金屬污染整治方面之國際能見度。
2. **在經濟效益方面**， γ -PGA 生產技術成熟且具有價格優勢，為一經濟可行之整治藥劑。相較於目前外運掩埋處理之花費，使用 γ -PGA 可降低中高濃度重金屬污染土壤之整治經費。此外，與酸洗及非生物降解性螯合劑相較， γ -PGA 可避免土壤性質改變及土壤肥力流失，減少整治後土壤改良所需之時間及花費。
3. **在社會影響方面**，由於受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的。

本計畫兼具學術及應用價值，發展出之技術屬於綠色整治技術，兼具經濟性、有效性及環境友善性，同時可解決土壤外運二次污染風險疑慮及目前掩埋場負荷過大等問題，並符合永續發展之目標。



中文摘要

本研究選擇彰化與桃園不同受污染農地土壤(壤質砂土、紅壤、黃壤)，以綠色洗劑 γ -PGA (poly- γ -glutamic acid) 評估其對不同重金屬在不同性質土壤之去除效率，並評估 γ -PGA 清洗前後土壤性質、重金屬鍵結型態之變化。本研究主要目的為(1)評估 γ -PGA 對土壤中不同重金屬之去除成效；(2)評估不同性質土壤對 γ -PGA 去除不同重金屬之影響；(3)評估 γ -PGA 清洗對土壤性質之影響；及(4)評估弱酸性條件對 γ -PGA 去除重金屬效率之影響。試驗土壤(黑壤、黃壤及紅壤)銅金屬含量已超過土壤污染管制標準的 5.11、8.50 及 4.05 倍。因此，後續試驗分析以銅金屬做為目標污染物，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。 γ -PGA 清洗劑對受重金屬污染之土壤(黑壤、紅壤及黃壤)Cu 去除率為 54.7-59.7 %。田口實驗結果顯示，黑壤於不同操作因子對 Cu 去除之影響分別為 pH>清洗時間>濃度>水土比、黃壤及紅壤以清洗時間>濃度>水土比>pH。PGA 重覆使用結果顯示，以同一洗劑清洗 5 批土壤時，黑壤中銅的去除率從 66.4% 降低至 49.4%；紅壤中銅的去除率從 52.8% 降低至 42.7%；黃壤中銅的去除率從 60.7% 降低至 59.5%，顯示本洗劑具有重複使用之可行性。以 NaOH 調整 pH 處理 γ -PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之廢水，當 pH >10 時，溶液中 Cu 去除率分別為 56.4%、64% 及 31.8%，顯示提升 pH 對廢水中重金屬之移除具有相當之成效。整體研究成果顯示， γ -PGA 對不同質地土壤之清洗皆具適用性。本研究發展一套迅速有效且環境友善之土壤清洗綠色整治技術，未來可提供受污染場址進行整治參考之用。此外，未來處理後廢水若能更進一步提升重金屬移除效率，將可於現地處理並再利用於農田中，達到洗劑完全利用之目標。

關鍵字:重金屬、聚麩胺酸、土壤質地、綠色洗劑、鍵結型態、廢水處理



Abstract

In this study, black, red, and yellow soils of different contaminated agricultural land from Changhua County and Taoyuan City were treated by green γ -PGA (poly- γ -glutamic acid). The soil properties, heavy metal bonds before and after γ -PGA washing, and changes of microbial patterns were evaluated. The aims of this study were to:

- (1) evaluate the removal efficiency on different heavy metals in the soil by γ -PGA;
- (2) evaluate the effects of different soils on the removal of different heavy metals by γ -PGA;
- (3) evaluate the effect of different heavy metal bonding types on the removal efficiency of heavy metals by γ -PGA; and
- (4) evaluate the effect of weak acidic conditions on the efficiency of heavy metal removal by γ -PGA.

The results show that γ -PGA is able to remove Cr, Ni, Cu, and Zn. Cu removal in black, red, and yellow soil by γ -PGA reached 54.7, 58.7, and 59.7%, respectively. The effect of different parameters on heavy metal removal of black soil follow the sequence of pH > washing time > γ -PGA concentration > water/soil ratio. The effect of different parameters on heavy metal removal of red and yellow soil follow the sequence of washing time > γ -PGA concentration > water/soil ratio > pH. When pH is adjusted to above 10, the removal efficiency of Cu in wastewater from black, yellow, and red soil washing reached 56.4, 64, and 31.6%, respectively, indicating that the increase in wastewater pH can remove Cu effectively. The results show that γ -PGA is an efficient washing reagent for the treatment of contaminated soil with different textures. The results of this study can provide valuable information for site remediation in the future.

Keywords: Heavy metal, polyglutamic acid (PGA), soil texture, green washing agent, bonding type, wastewater treatment





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.....	3
第二章 文獻探討.....	5
2.1 土壤重金屬污染.....	5
2.2 重金屬污染來源及危害.....	8
2.3 重金屬於土壤中的質流與擴散.....	12
2.4 重金屬於土壤中的吸附與脫附.....	12
2.5 重金屬於土壤中的沉澱與溶解.....	13
2.6 影響重金屬宿命之因素.....	14
2.7 重金屬污染土壤整治/復育技術.....	14
2.8 土壤清洗技術.....	16
2.9 聚羧胺酸.....	18
2.10 重金屬於土壤中的型態與特性.....	23
2.11 微生物對重金屬移去除之吸附潛在性相關文獻.....	23
第三章 研究方法與過程.....	29
3.1 研究流程.....	29
3.2 γ -PGA 來源與基本特性.....	30
3.3 試驗土壤來源與基本特性.....	30
3.3.1 試驗土壤採樣.....	30
3.3.2 土壤基本性質分析.....	31
3.3.2.1 土壤粒徑分析.....	32
3.3.2.2 質地分析(比重計法).....	32
3.3.2.3 土壤酸鹼值測定.....	32
3.3.2.4 土壤氧化還原及導電度值測定.....	33



3.3.2.5 土壤含水率.....	33
3.3.2.6 土壤陽離子交換容量分析.....	33
3.3.2.7 土壤有機質含量分析.....	35
3.3.2.8 土壤中重金屬分析.....	35
3.3.2.9 重金屬型態分析.....	36
3.4 實驗室批次實驗.....	37
3.5 洗劑重複使用之可行性評估.....	39
3.6 弱酸前處理搭配 γ -PGA 清洗重金屬污染土壤	39
3.7 現地先導試驗.....	40
3.8 土壤清洗後含重金屬廢水處理.....	40
3.9 重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化影響評估	41
3.10 γ -PGA 整治受重金屬污染土壤作業程序評估	41
第四章 結果與討論	43
4.1 試驗土壤基本特性分析.....	43
4.2 田口式實驗設計.....	49
4.3 實驗室批次試驗結果.....	65
4.3.1 不同濃度 γ -PGA 對土壤重金屬去除之影響	65
4.3.2 不同水土比與清洗時間萃取對土壤重金屬之影響	67
4.3.3 不同質地土壤對土壤重金屬去除之影響	69
4.4 弱酸前處理搭配 γ -PGA 清洗重金屬污染土壤	71
4.4.1 以檸檬酸調整去離子水/聚麩胺酸萃取土壤中 Cr 金屬	71
4.4.2 以檸檬酸調整去離子水萃取土壤中 Ni 金屬	72
4.4.3 以檸檬酸調整去離子水萃取土壤中 Cu 金屬	72
4.4.4 以檸檬酸調整去離子水萃取土壤中 Zn 金屬	73
4.5 以連續清洗方式改善聚麩胺酸清洗效率試驗	76
4.6 不同土壤清洗前後重金屬型態分佈探討	79
4.6.1 不同土壤中 Zn 型態分析	79
4.6.2 不同土壤中 Cr 型態分析.....	82
4.6.3 不同土壤中 Cu 型態分析	85
4.6.4 不同土壤中 Ni 型態分析.....	88
4.7 重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化影響評估	90



4.8 現地先導試驗.....	92
4.9 不同質地土壤對土壤重金屬去除之影響	93
4.10 土壤清洗後含重金屬廢水處理.....	94
4.11 經濟可行性評估	97
4.12 現場整治作業程序制定.....	99
第五章結論與建議	103
5.1 結論.....	103
5.2 建議.....	104
5.3 檢討.....	104
參考文獻.....	105



圖次

圖 1.1 γ -PGA 結構圖	2
圖 2.1 國內重金屬污染概況(a)控制場址；(b)整治場址	7
圖 2.2 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	22
圖 3.1 本研究架構圖	29
圖 3.2 土壤採樣地理位置(a)彰化；(b)桃園	31
圖 3.3 美國土壤質地三角形圖	32
圖 3.4 瓶杯試驗示意圖	39
圖 3.5 水泥攪拌器	40
圖 4.1 試驗土壤重金屬含量分析結果	45
圖 4.2 以 γ -PGA 清洗重金屬污染土壤 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖 (實驗條件： L/S 5/1, 1、2、3.5 % PGA, 黃壤, 200 rpm)	66
圖 4.3 不同水土比萃取對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化	68
(實驗條件：L/S 5/1, 10/1, 15/1, 1 % PGA, 黃壤, 200 rpm)	68
圖 4.4 以 DIW、PGA 於不同質地土壤對 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖 (實驗條 件：3.5 % PGA, 15/1, 黑壤、黃壤、紅壤, 200 rpm)	70
圖 4.5 以檸檬酸/DIW/PGA 於不同質地土壤對 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖 (a) 黑壤；(b)黃壤及(c)紅壤	75
圖 4.6 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 (a)黑壤； (b)黃壤；及(c)紅壤	78
圖 4.7 以 PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之 Zn 重金屬型態分佈圖 (實驗條件:黑壤與 黃壤 3.5 % PGA, L/S 5:1, pH 4, 120 min)	81
圖 4.8 以 PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之 Cr 重金屬型態分佈圖 (實驗條件:黑壤與 黃壤 3.5 % PGA, L/S 5:1, pH 4, 120 min)	84
圖 4.9 以 PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之 Cu 重金屬型態分佈圖 (實驗條件:黑壤與 黃壤 3.5 % PGA, L/S 5:1, pH 4, 120 min)	87
圖 4.10 以 PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之 Ni 重金屬型態分佈圖 (實驗條件:黑壤 與黃壤 3.5 % PGA, L/S 5:1, pH 4, 120 min)	89
圖 4.11 現地先導試驗流程	92
圖 4.12 不同質地土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化(實驗條件:3.5% PGA, L/S 5/1, 120 min)	93
圖 4.13 以鹼劑調整廢水之 pH 試驗	94



圖 4.14 黑壤清洗後含重金屬廢水處理	95
圖 4.15 黃壤清洗後含重金屬廢水處理	95
圖 4.16 紅壤清洗後含重金屬廢水處理	96
圖 4.17 現場整治作業程序制定(砂質壤).....	100
圖 4.18 現場整治作業程序制定(黃壤與紅壤).....	101



表次

表 2.1 國內重金屬污染場址類別	6
表 2.2 國內重金屬污染類型類別	8
表 2.3 常見重金屬之污染來源	9
表 2.4 常見之土壤整治技術分類	15
表 2.5 影響土壤清洗技術成效之因子	17
表 2.6 聚麩胺酸應用之工業	21
表 2.7 重金屬允許濃度.....	25
表 2.8 不同細菌培養對金屬離子去除之吸附潛在性	28
表 3.1 污染場址位置與現況	30
表 3.2 田口方法批次實驗設計參數	38
表 3.3 γ -PGA 對不同重金屬污染土壤之清洗成效之田口實驗設計直交表(L9)....	38
表 4.1 土壤基本特性分析(1/3).....	46
表 4.1 土壤基本特性分析(2/3).....	47
表 4.1 土壤基本特性分析(3/3).....	48
表 4.2 Cu 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黃壤).....	49
表 4.3 Cr 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黃壤).....	51
表 4.4 Zn 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黃壤).....	52
表 4.5 Ni 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黃壤).....	53
表 4.6 實驗設計 γ -PGA 清洗黃壤重金屬之重要因子排序	54
表 4.7 Cu 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黑壤).....	55
表 4.8 Cr 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黑壤).....	56
表 4.9 Zn 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黑壤).....	57
表 4.10 Ni 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黑壤).....	58
表 4.11 實驗設計 γ -PGA 清洗黑壤重金屬之重要因子排序	59
表 4.12 Cu 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(紅壤).....	60
表 4.13 Cr 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(紅壤).....	61
表 4.14 Zn 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(紅壤).....	62
表 4.15 Ni 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(紅壤).....	63
表 4.16 實驗設計 γ -PGA 清洗紅壤重金屬之重要因子排序	64



第一章 前言

1.1 計畫緣起

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。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)，使得整治後需耗費時間及經費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。

聚麩胺酸(Poly- γ -glutamic acid, γ -PGA)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、生物可分解性及生物體相容性等特性(Sung et al., 2005; Ho et al., 2006)。 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 $pK\alpha = pK1 = 2.13 \sim 2.2$ 、 $pK\gamma = pK2 = 4.25 \sim 4.32$ 、 $pK3 = 9.7 \sim 9.95$ ，其各官能基活性依序為 $\alpha-NH_2 > \alpha-COOH > \gamma-COOH$ ，這些官能基團可提供聚麩胺酸進行化學或生物反應的活性。目前在環境工程上，已將其應用於污水處理之絮凝劑及淨水處理之重金屬吸附劑，顯示其具有移除水中污染物之能力(Shih et al., 2001; Taniguchi et al., 2005; Mark et al., 2006; Bodnar et al. 2008; Bajaj and Singhal, 2011)。 γ -PGA 之結構如圖 1.1 所示。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

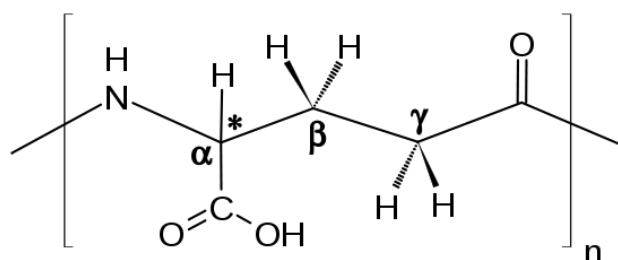


圖 1.1 γ -PGA 結構圖

由於 γ -PGA 具有金屬螯合性、生物可分解性、無毒且 pH 接近中性等特性，為一相當具有發展潛力之綠色洗劑。本團隊過去曾執行 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，針對一受重金屬污染之場址，以氫型聚麩胺酸(poly- γ -glutamic acid, H- γ -PGA)清洗該場址中高濃度污染土壤，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，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(陳谷汎等，2017)。田口實驗結果顯示，不同操作因子對重金屬去除之影響為 γ -PGA 濃度>水土比>清洗時間>轉速，最佳操作條件為 γ -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 γ -PGA 清洗三次，Cu 去除率可提升至 74.3%，Cr、Zn、Ni 之去除率也隨之增加，去除率各為 50%、**53.1%**及 **56.5%**。研究結果顯示，經 γ -PGA 清洗一次後，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 γ -PGA 清洗後，pH 值接近中性、氮含量提高，且土壤菌相變化不大，顯示 γ -PGA 相當具環境友善性。

由前述實驗成果顯示， γ -PGA 應用於土壤清洗之可行性相當高，惟過去研究中該場址僅銅濃度超過管制標準 5 倍，其他金屬之濃度/超標倍數較低。若能評估 γ -PGA 對不同重金屬在高濃度下之去除能力，將可更進一步瞭解 γ -PGA 清洗不同重金屬污染土壤之可行性。土壤質地亦可能影響 γ -PGA 清洗重金屬之效率，若能選取不同質地之受污染土壤進行評估，將可瞭解 γ -PGA 應用於不同特性場址之適用性。此外，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)， γ -PGA 之 pH 值約為 6，若能嘗試以輔以稀酸先對土壤進行洗滌，再以 γ -PGA 進行後續之清洗，或可進一步提升重金屬去除效率，並維持清洗後土壤接近中性範圍。土壤清洗成效與重金屬型態亦有相當密切之關聯，過去本團隊研究成果顯示， γ -PGA 可去除一定比例之鐵錳氧化態之銅，因此 γ -PGA 對不同重金屬及不同性質土壤之清洗



成效，若能與清洗前後之重金屬型態進行比較，將可瞭解 γ -PGA 對不同型態之各種重金屬清洗去除之效力。本團隊過去曾以彰化受重金屬污染農地為清洗對象，獲得良好之成果。由於彰化農地之土壤質地主要為壤質砂土，細顆粒黏土所佔比例甚少，且 pH 為中性。考量除彰化外，桃園亦為農地污染之主要區域，桃園農地之土壤主要為紅壤及黃壤，具較多黏粒且 pH 偏酸，與彰化土壤性質迥異，因此今年度希望能擴大評估 γ -PGA 對不同重金屬在不同性質土壤之去除效率，以使 γ -PGA 未來可應用之重金屬種類及場址更為廣泛。

1.2 計畫目的

本研究評估 γ -PGA 對不同重金屬在不同性質土壤之去除效率，並評估 PGA 清洗前後土壤性質、重金屬型態之變化。本研究主要目的如下：

1. 評估 γ -PGA 對土壤中不同重金屬之去除成效；
2. 評估不同性質土壤對 γ -PGA 去除不同重金屬之影響；
3. 評估不同重金屬型態分布對 γ -PGA 去除重金屬效率之影響；
4. 評估弱酸性條件對 γ -PGA 去除重金屬效率之影響；
5. 評估 γ -PGA 清洗對土壤性質之影響；
6. 以現地先導試驗評估 γ -PGA 清洗受重金屬污染土壤之成效；及
7. 發展實用性現場廢水處理方法。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例



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，然而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，其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以農地為最大數，其中農地有 3,035 筆、工廠 81 筆、非法棄置場 8 筆、其他則有 13 筆(如表 2.1)。國內控制場址中農地重金屬污染占了最大數，其比例高達 96.7%，而全台農地當中又屬桃園市及彰化縣占最大比例，分別為 1,443 筆及 1,474 筆，其餘各污染場址種類百分比分別如圖 2.1(a)。當中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)為整治場址，可見非法棄置場與工廠址各分別佔 17.9 及 82.1%。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，歷經多年風化而形成嚴重污染情形。此外，由表 2.2 可見污染場址中之重金屬類型。

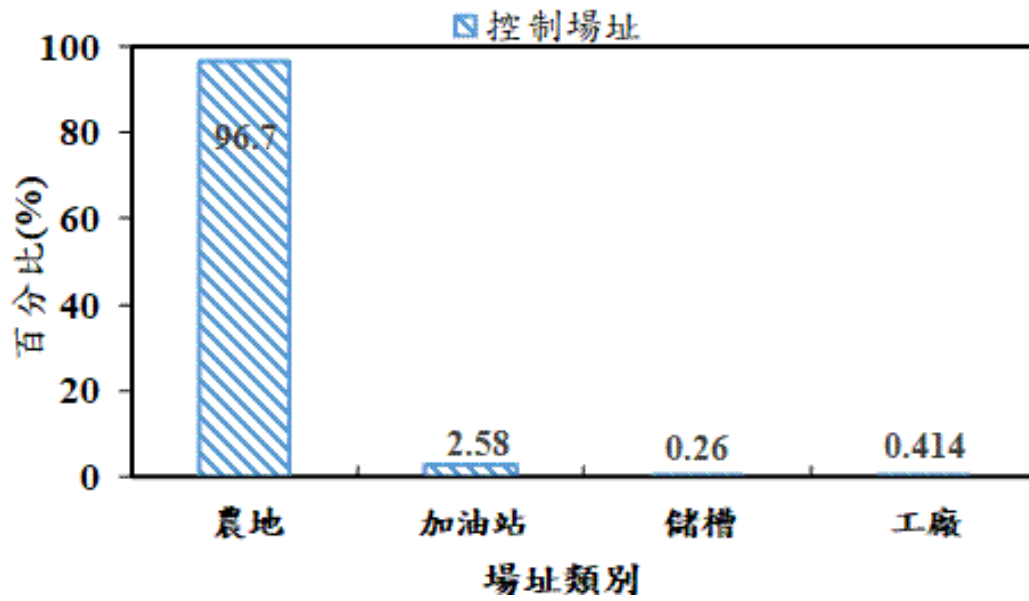


綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚羧胺酸為例

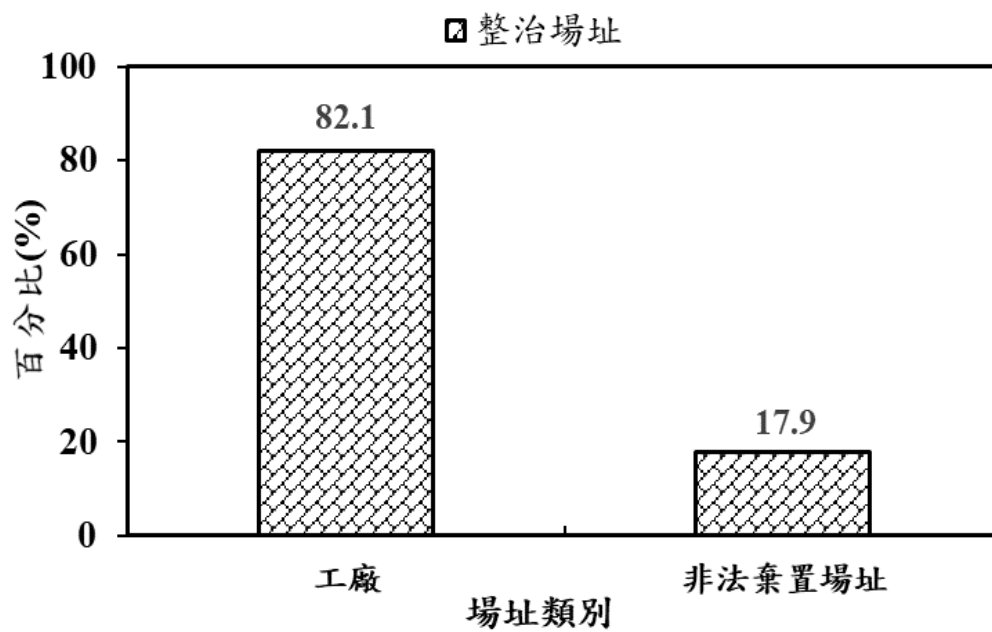
表 2.1 國內重金屬污染場址類別

場址類別	控制場址數(筆)	整治場址數(筆)
農地	3035	0
加油站	0	0
儲槽	0	0
工廠	81	23
非法棄置場址	8	5
其他	13	0

資料來源:土壤及地下水污染整治基金管理會(2018.11.21)



(a)控制場址



(b)控制場址

圖 2.1 國內重金屬污染概況(a)控制場址；(b)整治場址



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

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	64	5
鎘	118	9
鉻	432	20
銅	2732	20
鉛	46	13
鋅	871	19
汞	12	4
鎳	744	18

資料來源:土壤及地下水污染整治基金管理會(2018.11.21)

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，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，環保局針對常見之 8 大重金屬訂定其污染管制標準，以防範環境遭受危害。各金屬污染主要來源及對人體健康危害如下所述，國內土壤污染管制標準則如表 2.3。

表 2.3 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; Varela et al, 2016；行政院環境保護署，2017。

(1) 砷(arsenic, As)



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

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、韃皮、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、



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

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。

2.3 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。

2.4 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)。

2.5 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(K_a)及溶液的 pH 值， K_a 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(K_{sp})和土壤溶液中之離子積(I_{sp})，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



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

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)。

2.6 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
6. 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。
7. 黏土礦物種類
8. 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。
9. 污染物之特性與污染情況
10. 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。

2.7 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多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 2.4。

表 2.4 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



2.8 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 2.5 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。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 2.5 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)
	金屬銻分(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



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

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)。

2.9 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 -氨基(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 $(-[\text{NH}-\text{CH}(\text{COOH})-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}]_n-)$ ，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 $\text{pK}\alpha = \text{pK1}=2.13\sim 2.2$ 、 $\text{pK}\gamma = \text{pK2}=4.25\sim 4.32$ 、 $\text{pK3}=9.7\sim 9.95$ ，其各官能基活性依序為 $\alpha\text{-NH}_2 > \alpha\text{-COOH} > \gamma\text{-COOH}$ ，這些官能基團提供聚麩胺酸進行化學或生物反應的活性。

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(Manriquezet 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 2.6 為聚麩胺酸於工業上的應用。

Yang et al. (2018) 以 γ -PGA 作為土壤洗劑整治受重金屬污染土壤，探討條件包括： γ -PGA 濃度、清洗時間、pH 及水土比。使用 H 型 γ -PGA (200 mM)，洗滌時間為 40 分鐘，水土比為 10:1 的單次和連續清洗方法，分別可達到 46%和 74%的重金屬去除效率。主要的重金屬去除機制 γ -PGA 促進土壤金屬溶解和 γ -PGA 中重金屬與游離羧基的錯合，導致重金屬從土壤中脫附。此研究證明，土壤中的金屬物種在 γ -PGA 洗滌後會重新分佈，污染之土壤得到修復而不破壞土壤結構和生產力。其研究結論為(1) 與 Na 型 PGA(NHP 和 NLP)相比，H 型 PGA(RB)的重金屬去除效率更高。200 mM RB 型 γ -PGA 大約可自污染土壤中去除 30%的



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

Cr, 27%的 Ni, 45%的 Cu 和 43%的 Zn (洗滌時間= 30 分鐘, 液固比= 10 / 1)。
H-bonding γ -PGA 是一種有潛力的土壤清洗劑, 可有效清除重金屬污染土壤。(2) RB 濃度的增加, 可以提高重金屬的去除率。pH 值對 γ -PGA 土壤洗滌過程中陽離子交換基團的解離及金屬錯合物穩定性和金屬形態分佈有顯著影響。(3) 土壤經洗滌後會有金屬再分佈之現象。影響金屬從土壤中吸附的機制包括 γ -PGA 促進土壤金屬的溶解, 和金屬與 γ -PGA 之間的 γ -PGA 錯合。(4) 多重土壤洗滌技術可用於實際應用, 以改善土壤重金屬去除效率。

Mark et al. (2008) 從地衣芽孢桿菌 ATCC 9945 獲得 γ -PGA, 並應用作為水溶液中去除重金屬的潛在生物吸附材料。此研究選擇 Cu^{2+} 作為目標重金屬, 因為 Cu^{2+} 被電鍍和其它工業廣泛使用, 並且容易測定。此研究使用特別設計的透析裝置測定純化的生物聚合物在不同 pH、溫度、離子強度和存在其他重金屬離子條件下的 Cu^{2+} - γ -PGA 結合參數。Langmuir 吸附等溫線模型顯示, γ -PGA 在 pH=4.0 和 25°C 下的銅容量接近 77.9 mg / g, 結合常數為 32 mg/L (0.5mM)。 Cu^{2+} - γ -PGA 吸附在 7-40°C 之間相對溫度獨立, 而離子強度的增加導致金屬離子結合的降低。 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 離子與 Cu^{2+} 競爭 γ -PGA 生物聚合物上的結合位點。使用 500 mL 的 0.2% γ -PGA 溶液, γ -PGA 生物聚合物可以吸附高達 97% 的 50 mg/L 硫酸銅溶液。

Chang et al. (2013) 使用共沉澱法成功地製備了 γ -PGA 塗覆的 Fe_3O_4 磁性奈米顆粒 (γ -PGA/ Fe_3O_4 MNPs)。平均尺寸和比表面積結果顯示, γ -PGA/ Fe_3O_4 MNPs (52.4 nm, 88.41 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 比 Fe_3O_4 MNPs (62.0 nm, 76.83 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 具有更小的粒徑和更大的比表面積。由於 γ -PGA 的比表面積較大, γ -PGA/ Fe_3O_4 MNPs 可去除 99% 以上的 Cr^{3+} , Cu^{2+} 和 Pb^{2+} , 以及去離子水中 77% 以上的 Ni^{2+} , 遠高於 γ -PGA 和 Fe_3O_4 MNPs。當溶液 pH 高於 6.0 時, γ -PGA/ Fe_3O_4 MNPs 有更好的去除活性。 γ -PGA/ Fe_3O_4 MNPs 對 Cr^{3+} 的吸附等溫線符合 Freundlich 模型, 吸附容量為 24.60 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 γ -PGA/ Fe_3O_4 MNPs 被永磁體強烈吸引, 因此很容易將它們與水完全分離。 γ -PGA/ Fe_3O_4 MNPs 具有高效去除重金屬和易分離的優點, 在水處理方面具有很大的應用潛力。



表 2.6 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 polyacrylamide 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

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(biofilm)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



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

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 3.6(a)及(b)所示。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 2.2 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)。

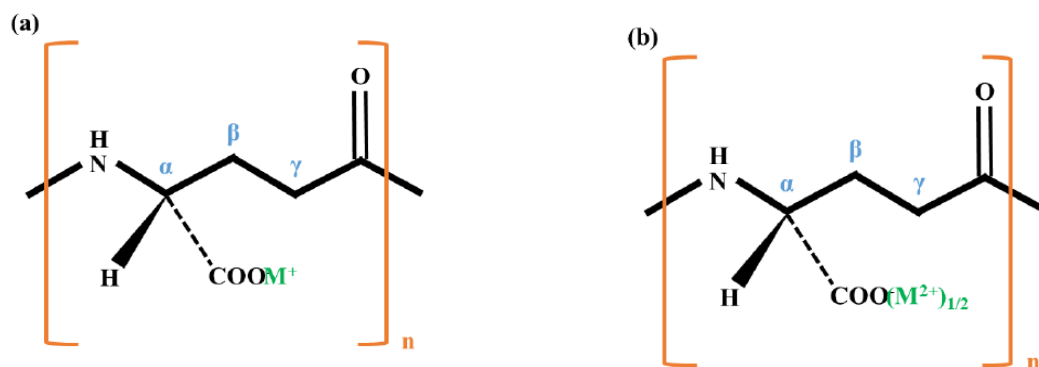


圖 2.2 聚麩胺酸鍵結金屬之機制示意圖(a)鍵結一價金屬；(b)鍵結二價金屬

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 0.05 g 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。

2.10 重金屬於土壤中的型態與特性

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-soluble)；(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。

2.11 微生物對重金屬移去除之吸附潛在性相關文獻

一般而言，重金屬、無機性化合物及合成之有機物對生物除程序會產生抑制，但亦有研究指出，生物合成某些酵素時需微量重金屬(Cu^{2+} , Zn^{2+})作為微量元素(Cabrero et al., 1998)；然而，在污水中之重金屬含量超過某一限度時，則會對各種生物造成不同程度之毒性，活性污泥法允許重金屬濃度如表 2.7(歐陽氏，2003；U.S.EPA, Nitrogen Control)所示。微生物會利用生物體內之轉換作用或藉酵素進行重金屬毒性催化以分解重金屬，或使重金屬於生物體內、外進行累積，以去除重金屬等。這表示活性污泥具有去除重金屬效果，且不會造成二次污染或操作成本增加的問題(Cheng et al., 1975)。因此，利用微生物之特性，結合生物技術，用以去除污染物之技術，儼然成為一個兼併效益及效率的新興處理技術(Mejare et al., 2001)。

不同濃度及種類重金屬會抑制某一菌種生長，但亦可能成為其他菌種之生長條件。因此微生物菌群之優勢菌種，會隨廢污水中之重金屬種類及濃度而有所變化(Dilek et al., 1996)。Poon and Bhayani (1971)亦曾獲相同論證，其研究指出重金屬鉻在濃度低於 25 mgL^{-1} 時，對微生物無明顯毒性，而當濃度提升至 100 mgL^{-1} 時便具高毒害，而此時之優勢菌種為好氧槽之 *Zooglea ramigera masses*. 菌株，其



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

具對重金屬吸附能力，因此常用於重金屬吸附之研究(Friedman and Dugan, 1968；Parson and Dugan, 1971；Norberg and Molin, 1983)。

Kong et al. (1996)利用 OUR 實驗探討銅、CN、3,5 DCP 對異營菌及自營菌之影響，結果發現在加入銅的環境下，異營菌衰退的速度較自營菌快。另外，Madoni et al. (1999)以氨氮利用率(AUR)及比攝氧率(SOUR)探討重金屬(鎘、鉻、銅、鉛、鋅)對硝化及異營菌的抑制與影響，結果發現重金屬對異營菌有較大之抑制效果，與 Kong et al. (1996)之研究結果不謀而合。

Juliastuti et al. (2003)也以相同實驗探討重金屬(銅、鋅)及毒性物質(chlorobenzene、trichloroethylene、phenol、ethylbenzene)對自營菌最大比生長速率之影響，結果發現當銅在濃度為 0.05 mgL^{-1} 時，便開始對產生抑制效應，鋅則於濃度為 0.3 mgL^{-1} 才有明顯抑制現象，而兩者皆於濃度為 1.2 mgL^{-1} 時完全抑制硝化作用，由此可知，對活性污泥而言銅比鋅更具抑制效應。



表 2.7 重金屬允許濃度(歐陽氏，2003；U.S.EPA, Nitrogen Control)

項目	對活性污泥法發生影響濃度	
	連續負荷	分批負荷
Cd	1	10
Cr	2~3	2~3
Cu	0.5~1	1.5
Fe	35	100
Pb	1	-
Mn	1	-
Hg	0.002	0.5
Ni	1~2	5
Ag	0.03	0.25
Zn	1~1.5	25
Co	1	-
CN	1	1~10
As	0.7	-

單位：mgL⁻¹

Tsai et al. (2005)研究指出，以不同濃度之重金屬鎘馴養之模廠系統，重金屬鎘由低濃度加至高濃度時會先抑制生物除磷作用，且會隨濃度增加而逐漸影響去氮能力，但對於碳的去除影響較不明顯。

重金屬對 SBR 系統中混合微生物族群(活性污泥)之毒性，主要受重金屬種類及濃度的影響。一般認為，只有溶解性之金屬離子，才對活性污泥有毒害(Sujarittanonta and Sherrard, 1981)。Chang et al. (1986)研究顯示，當活性污泥長期承受固定濃度之重金屬，其對溶解性有機物之去除效果仍高；另外，Battistoni et al. (1993)提出突增之重金屬負荷則會對污泥造成較大影響。由此得之，微生物在經含重金屬之環境馴養後，重金屬對其毒性可明顯降低。

袁氏(2003)以含不同濃度重金屬銅、鋅之培養基，觀察旋轉生物盤上生物膜生長受重金屬抑制之情形，結果發現，銅、鋅離子在生物膜生長初期具抑制性，但當微生物經一段時間適應後，將有助於生物膜生長。

Lim et al. (2002)以濃度 10 mgL⁻¹ 的銅濃度與 30 mgL⁻¹ 的鎘對馴養穩定之 SBR



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

添加，觀測時間達 120 天，期間測定模廠循環之比攝氧率(Specific Oxygen Utilization Rate, SOUR)以了解重金屬負荷對活性污泥活性(bio-activity)之影響，以及系統各階段對重金屬之耐受性比較。結果顯示，當重金屬濃度添加至 5 mgL^{-1} 時，COD 去除率自 92%降至 70%，而對 SOUR 的抑制達 50%；而當銅濃度添加至 10 mgL^{-1} 時，COD 去除率降至 60%，SOUR 的抑制達 75%。但期間水質狀況可觀察，MLSS 未降低(活性污泥並未死亡)，且在適應重金屬後有明顯增加的趨勢，對於重金屬銅的吸附亦有明顯的增加。

Moulton and Shumate(1963)研究指出少量的重金屬對活性污泥反而有刺激的效果，而經重金屬馴養後之活性污泥對重金屬銅之耐受性即使濃度達 45 mgL^{-1} 仍未對活性污泥產生明顯影響；在 U.S. Public Health Service 指出重金屬銅濃度達 10 mgL^{-1} 對活性污泥系統的處理成效僅降低 5 %效率。Cabrero et al. (1998)亦觀察指出重金屬銅濃度達 20 mgL^{-1} 時，即明顯抑制基質水解速率降低微生物之增長。

Su et al.(1995)指出 pH 為 7 時，活性污泥對於重金屬鎘、鎳、鋅三種重金屬的吸附能力依序為 $\text{Ni} < \text{Cd} < \text{Zn}$ ，另外，Cheng et al.(1975)的研究結果顯示在 pH 為 6.7 時，重金屬吸附能力依序為 $\text{Pd} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni}$ ，而在水中溶解度之順序為 $\text{Pd} < \text{Cu} < \text{Cd} < \text{Ni}$ ，正好與吸附能力相反。

Cabrero et al.(1998)利用批次實驗，探討重金屬銅(Cu^{2+})與鋅(Zn^{2+})對活性污泥生長動力參數影響，其研究發現鋅對於這些參數並無明顯影響，直到濃度超過 10 mgL^{-1} 以上才會有顯著之影響，但對銅而言，對於活性污泥動力參數即有顯著性之影響。

曾氏(1980)指出重金屬吸附量可因 MLSS 及 F/M 值不同，因此，毒性亦有所不同，金屬之毒性依序為鋅 > 銅 > 鎳，而吸附量之依序為銅 > 鎳 > 鋅，重金屬混合存在時，其毒性較單一相同濃度單一存在之情形為低。在連續式操作下，重金屬濃度小於 30 mgL^{-1} 時，污泥吸附重金屬約二天達平衡，COD 之去除率則於 3~5 日達平衡，並發現廢水處理廠連續進流含有重金屬廢水時，廢水中之銅、鋅、鎳濃度宜分別小於 3 mgL^{-1} 、 5 mgL^{-1} 、 5 mgL^{-1} 。

Tsai, Y.P. and Chen, H.T. (2011) 研究在提升生物除磷能力的系統中污泥停留時間及磷蓄積菌(PAOs)當有銅離子入侵時之影響反應。實驗數據顯示，在厭氧時污泥中 PHA 儲存，在銅的入侵下 SRT10 天的影響比 SRT 5 天和 15 天較小。在銅 2 mgL^{-1} 情況下，在 SRT 5 天或 15 天中 PAOs 均有發現好氧攝磷反應，而 PAOs 在 SRT10 天時攝取磷酸鹽能力的僅只有一半。無論在哪個 SRT 下，PHAs 的降解與合成率是隨著銅離子濃度增加而下降。然而，銅前者的抑制作用大於後期。在



EBPR 中除磷受重金屬銅的影響是顯著的，即使銅離子濃度只有 1 mgL^{-1} 。在 EBPR 中污泥停留時間是一個重要的影響銅入侵時 PAOs 的耐受性。然而，其效果是複雜以及機制不同。

Xie et al. (2010) 研究污水處理廠中對活性污泥槽的影響因子：金屬離子、負離子、正磷酸鹽、聚磷酸鹽和有機磷的活性和鹼性磷酸酯酶反應動力學進行了調查。結論為在鹼性磷酸活性(alkaline phosphatase activity, APA)上的重金屬有三種模式並且得知無機離子對活性污泥槽中微生物無害的濃度為 0 to 5.0 mM。如此在 APA 下特別是有存在焦磷酸鹽將會發生抑制的行為，當在控制焦磷酸鹽濃度為 5.0 mM 時，鹼性磷酸活性會發生顯著的減少至 34.8%。在低濃度的 Cu^{2+} 存在時會抑制鹼性磷酸活性，但在高濃度下，並無非競爭或缺乏競爭的情況存在。

在微生物中，細菌具有特定的遺傳機制並在其中發揮重要作用減輕環境污染。一些重要的細菌菌株如芽孢桿菌和假單胞菌屬。已經廣泛使用在廢水與土壤中金屬去除，因它具有很高的金屬鍵結親和力(Ullah et al., 2015; Arivalagan et al., 2014; Bachate et al., 2013; Li and Ramakrishna, 2011)。細菌官能基(如羥基、羧基、磺酸鹽、酰胺與磷酸酯)於吸附水中金屬過程中產生之官能基(Arivalagan et al., 2014; Huang and Liu, 2013)。表 2.8 不同細菌培養對金屬離子去除之吸附潛在性。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

表 2.8 不同細菌培養對金屬離子去除之吸附潛在性

細菌	金屬	吸附能力(mg/g)	文獻
Bacillus licheniformis	Cr ⁺⁶	62	Zouboulis et al., 2004
Bacillus firmus	Pb, Cu, Zn	467, 381, 418	Salehizadeh and Shojaosadati, 2003
Bacillus coagulans, Bacillus megaterium	Cr ⁺⁶	39.9	Srinath et al., 2002
Enterobacter sp. JI	Cd	46.2	Lu et al., 2005
Bacillus licheniformis	Cd	142.7	Zouboulis et al., 2004
Bacillus licheniformis, Escherichia coli, Pseudomonas fluorescens, Salmonella typhi	Cd, Pb, Zn	-	Basha and Rajaganesh, 2014
Bacillus cereus	Hg	104.1	Sinha et al., 2012
Desulfovibrio desulfuricans	Cu, Ni, Cr	98.2, 90.1, 99.8	Kim et al., 2015
Enterobacter cloacae	Pb	2.3	Kang et al., 2015
Kocuria rhizophila	Cd, Cr	9.07, 14.4	Haq et al., 2016
Micrococcus luteus	Cu, Pb	408, 1965	Puyen et al., 2012
Lactobacillus sp	Cu	0.046	Schut et al., 2011
Pantoea agglomerans	Cr	-	Sikander et al., 2012
Alcaligenes sp	Pb	56.8	Jin et al., 2017
Ochrobactrum intermedium, Cupriavidus metallidurans	Cu, Cr	-	Fan et al., 2014



第三章 研究方法與過程

3.1 研究流程

本計畫擬基於團隊 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成果，選取彰化與桃園不同受污染農地土壤(壤質砂土、紅壤、黃壤)，擴大評估 γ -PGA 對不同重金屬在不同性質土壤之去除效率，並評估 γ -PGA 清洗前後土壤性質、重金屬型態之變化，期能使 γ -PGA 可應用之金屬種類及場址更為廣泛。本計畫將採取不同場址中不同性質與污染情形之土壤(彰化與桃園地區)，進行土壤重金屬清洗試驗。本研究之架構如圖 3.1 所示。

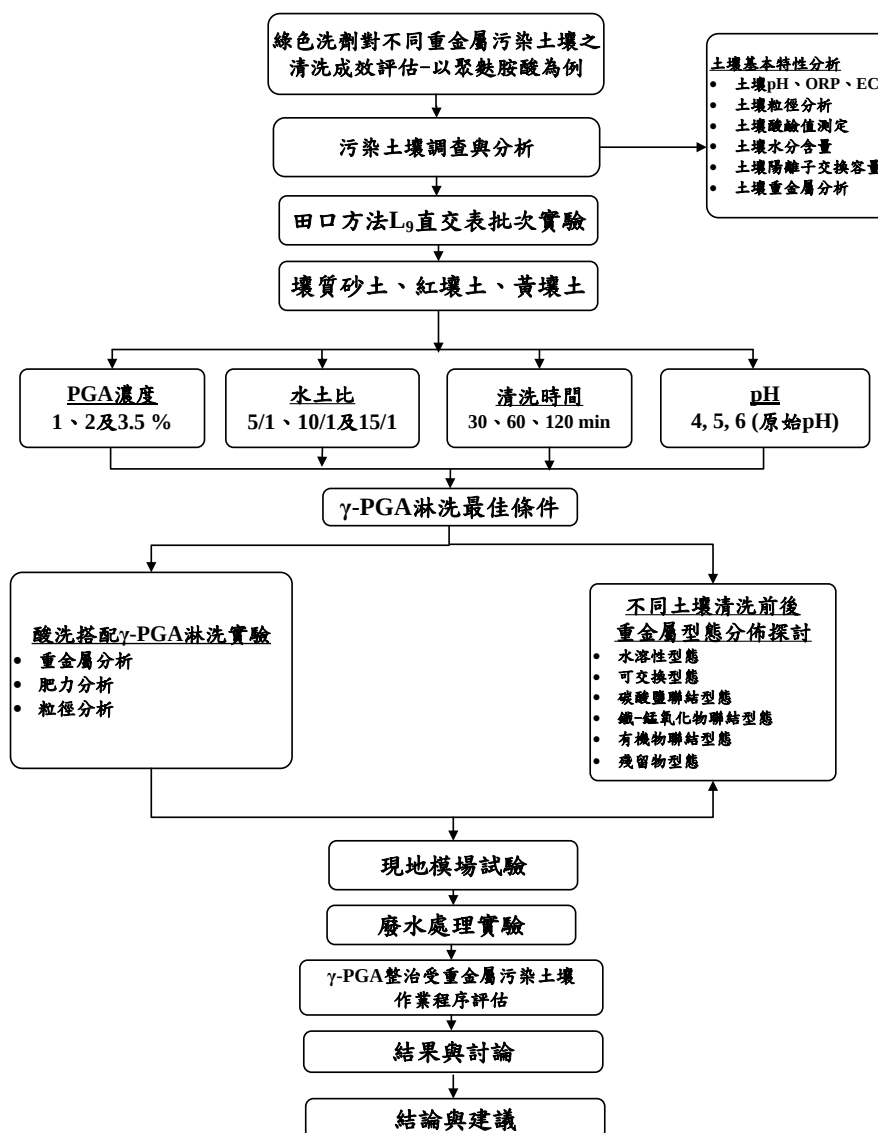


圖 3.1 本研究架構圖



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

3.2 γ -PGA 來源與基本特性

本研究以 γ -PGA 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。

3.3 試驗土壤來源與基本特性

3.3.1 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、桃園大園區埔心段三塊厝小段 1 地號與桃園大園區埔心段海豐波小段 127-11、294 地號採集。該地號皆為農地用途，彰化市荊桐段 1892-0000 地號檢測出銅、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；大園區埔心段三塊厝小段 1 地號與海豐波小段 127-11、294 地號檢測出銅超過食用作物土壤污染管制標準。表 3.1 污染場址位置與現況。本研究試驗土壤採集以網格佈點方式進行採樣。採樣後之土壤以夾鏈袋密封保存。圖 3.2 為土壤採樣地理位置。

表 3.1 污染場址位置與現況

場址現況	彰化(黑壤)	桃園(紅壤)	桃園(黃壤)
場址名稱	彰化縣彰化市荊桐段 1892-0000 地號	桃園大園區埔心段三塊厝小段 1 地號	桃園大園區埔心段海豐波小段 127-11、294 地號
座標	X : 200144 , Y : 2661533	X:273651 , Y :2661533	X:271978 , Y:2772621
場址種類	農地	農地	農地
場址地址	-	-	-
場址地號	彰化市荊桐段 1892-0000 地號	大園區埔心段三塊厝小段 1 地號	大園區埔心段海豐波小段 127-11、294 地號
土壤污染物	銅、鉻、鋅、鎳	銅	銅



第三章 研究方法與過程

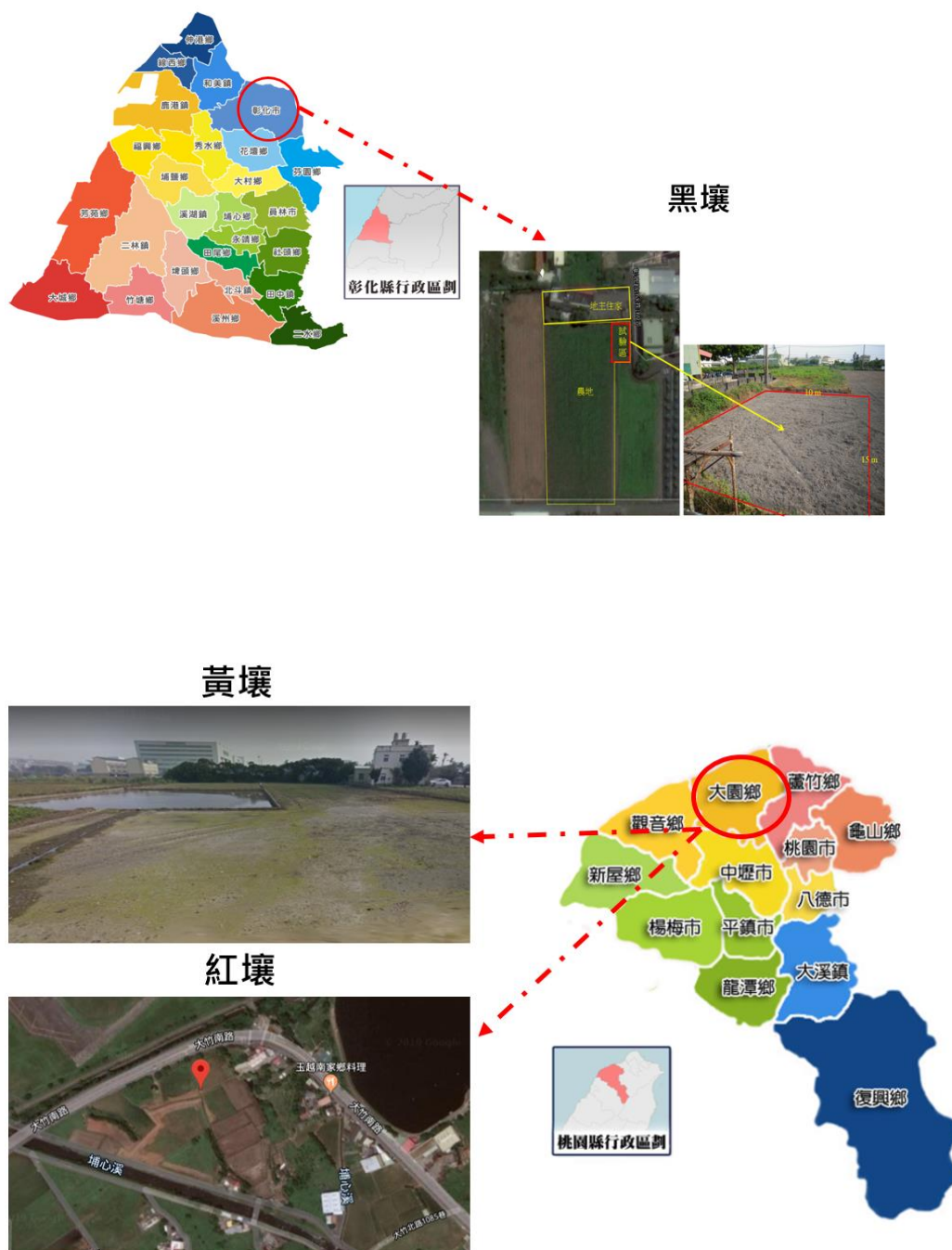


圖 3.2 土壤採樣地理位置(a)彰化；(b)桃園

3.3.2 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。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

3.3.2.1 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 3.3 繪製土壤粒徑分佈曲線。

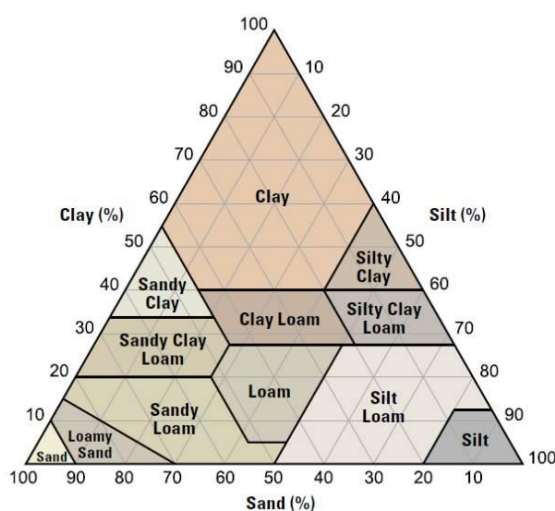


圖 3.3 美國土壤質地三角形圖(ASTM D452-91,2002)

3.3.2.2 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 P24h。

3.3.2.3 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。

3.3.2.4 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。

3.3.2.5 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)。
5. 土壤含水份之計算方法如式

$$\text{水分含量 } W_{H_2O} \left(\frac{m}{m}, \% \right) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \quad (3.1)$$

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)

3.3.2.6 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

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。)



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

1. 醋酸鈉溶液，1 M：溶解 136 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。)
2. 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)。



3.3.2.7 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

3.3.2.8 土壤中重金屬分析

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 ± 5°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。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

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 $0.22 \mu\text{m}$ 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。

3.3.2.9 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) 可交換態(F1)：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；
- (2) 碳酸鹽鍵結態(F2)：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；
- (3) 鐵錳氧化物鍵結態(F3)：於含第三步驟殘留物之離心管內加入 20 mL 之 0.04 N $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ，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；
- (4) 有機物鍵結態(F4)：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 mL，連續振盪30 min，離心固液分離後置於冰箱保存；

(5)殘留態(F5)：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；

(6)以 ICP 分析上澄液重金屬濃度。

3.4 實驗室批次實驗

本計畫擬以田口方法 L_9 直交表實驗設計進行批次實驗評估聚麩胺酸對土壤重金屬之去除效率。批次實驗使用土壤為 50 克，以瓶杯試驗裝置進行，實驗設計如表 3.2 所示，其田口實驗設計直交表(L_9)如表 3.3 所示。各項控制條件將視各步驟實驗進行結果而有所調整。本步驟評估之重點包括：

1. 評估 γ -PGA 濃度對重金屬去除效率之影響；
2. 評估以低水土比去除重金屬之可行性；
3. 評估土壤種類對重金屬濃度及重金屬去除效率之影響；
4. 評估不同粒徑土壤之重金屬濃度及清洗成效；
5. 評估 γ -PGA 在不同 pH 下對重金屬去除效率之影響；及
6. 找出 γ -PGA 清洗重金屬污染土壤之最佳綜合參數。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

表 3.2 田口方法批次實驗設計參數

控制因子	控制條件	萃取劑	污染物
濃度(%)	1, 2, 3.5		
水/土比	5/1, 10/1, 15/1		
清洗時間(min)	30、60、120	γ -PGA	Cr, Ni, Cu, Zn
pH	4, 4.5, 6		

表 3.3 γ -PGA 對不同重金屬污染土壤之清洗成效之田口實驗設計直交表(L9)

Exp.	濃度(%)	水/土比	清洗時間	pH
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

本研究以田口實驗方法探討不同質地土壤(壤質砂土、紅壤、黃壤)對 γ -PGA 清洗土壤重金屬(Cr, Ni, Cu, Zn)之影響。田口實驗操作如表 3.2 所示，控制因子為 γ -PGA 濃度(1, 2, 3.5%)、水/土比(5/1, 10/1, 15/1)、清洗時間(30, 60, 120 min)及 pH 值(4, 4.5, 5.2)，並以 L9 直交表實驗設計進行田口實驗，以望大特性找出 Cr、Ni、Cu 及 Zn 等金屬之最佳去除條件。根據本團隊之研究結果(陳谷汎，2017)，清洗轉速設定為 200 rpm。每個控制因子各有 3 個變數，依據表 3.3 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。田口實驗以 Cu, Cr, Zn, Ni 等金屬之去除率做為最佳去除條件探討之依據。土壤清洗結束後，進行固液分離，測量上層液 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之變化。土壤分析項目包含：pH、含水率、重金屬型態、比電導度、CEC、鈣、鎂、鉀等；上層液分析項目包含：pH、比電導度等。



圖 3.4 瓶杯試驗示意圖

3.5 洗劑重複使用之可行性評估

依田口試驗結果選取最佳之參數，以不同性質土同一洗劑清洗 5 個批次之土壤，評估各批次土壤重金屬去除效率，以評估洗劑重複使用降低洗滌成本之可行性。

3.6 弱酸前處理搭配 γ -PGA 清洗重金屬污染土壤

本研究擬以檸檬酸調整 pH，在弱酸環境條件下(pH 4-5.2)進行土壤洗滌前處理，再以 γ -PGA 淋洗，以進一步提升重金屬之去除效率，並藉由 γ -PGA 中性 pH 之特性，提升處理後土壤之 pH 值。實驗中亦將評估土壤肥力、土壤有機質之變化，以瞭解弱酸前處理及 γ -PGA 複合式土壤淋洗之成效及影響。

1. 評估弱酸前處理及 γ -PGA 複合式土壤淋洗對重金屬去除效率之影響；
2. 評估弱酸前處理及 γ -PGA 複合式土壤淋洗對土壤肥力之影響；
3. 評估弱酸前處理及 γ -PGA 複合式土壤淋洗對土壤有機質之影響。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

3.7 現地先導試驗

依步驟二實驗結果，獲得 γ -PGA 淋洗最佳條件後。本步驟預計選取最佳可行之條件進行清洗，將選取一代表性場址進行現地先導試驗，以水泥攪拌器進行較大量之土壤清洗(如圖 3.5)，以評估土壤量體放大後， γ -PGA 對土壤重金屬之清洗成效，做為未來大規模現地模場試驗流程及參數設計參考。因污染物濃度與土壤粒徑分布具相關性，無論是吸附於土壤有機質或是土壤表面官能機之錯合，污染物主要皆存在於粒徑較小之土壤中(黃等, 2011)。因此，為提升整治效率並降低成本，本步驟亦將評估不同粒徑土壤清洗之效能。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。



圖 3.5 水泥攪拌器

3.8 土壤清洗後含重金屬廢水處理

本試驗主要產生之污水來源為土壤洗滌，造成廢水問題。目前重金屬處理方法包含 pH 調整、吸附、混凝與沉澱(Cundy et al., 2008; Lee et al., 2012; Mahdavi et al., 2013; Pang et al., 2009)、薄膜法與過濾方法(Gherasim and Mikulášek, 2014; Jung et al., 2008)；及離子交換法等技術，但由於以述之處理成本過高與對重金屬去除效果有限。Makino et al. (2016)所提之方法以鹼劑如 NaOH、CaCO₃ 或 MgO 將廢水之 pH 值提升至 8-9，以利金屬沉澱。相關操作參數將於本計畫中進行評估，期能獲得重金屬去除率最高且污泥產生量最少之最佳操作條件。沉澱後之污泥將先風乾妥善貯存，後續交由校內環安衛中心併同其他實驗室廢棄物，委託合格廠商清運處理，以降低二次污染之風險。



3.9 重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化影響評估

依前述實驗之分析結果，計算上澄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、土壤肥力等。

3.10 γ -PGA 整治受重金屬污染土壤作業程序評估

本研究之成果，擬定 γ -PGA 整治受重金屬污染土壤作業程序。此設計準則將包括：(1)先期土壤調查評估方法；(2)先期技術評估流程；(3)技術應用可能面臨到的問題及解決之道；(4)施行方法；(5)整治技術對場址性質及現地微生物可能影響及改善方法；(6)整治過程及成效監測需求；(7)污染防治需求；(8)成效評估；(9)經費評估；及(10)法規之要求等。此設計準則將可作為未來實場應用前之設計依據。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚羧胺酸為例



第四章 結果與討論

4.1 試驗土壤基本特性分析

本研究試驗之土壤分別採自於彰化縣彰化市荊桐段 1892-0000 地號、桃園大園區埔心段三塊厝小段 1 地號與桃園大園區埔心段海豐波小段 127-11、294 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 4.1 (1/3) ~ 表 4.1(3/3) 所示。土壤的 pH 是判斷金屬移動性的重要指標。本研究試驗之土壤黑壤、黃壤及紅壤 pH 值分別為 6.71、4.28 及 4.91，顯示黑壤中金屬不易於脫附的趨勢；黃壤與紅壤金屬易移動。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。

土壤為氧化態或環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，屬於環原態土壤(Sparks 2003f)。環原態土壤中硫酸根離子(SO_4^{2-})會因環原作用環原成硫離子(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 ~ 398.8 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。本試驗黑壤、黃壤及紅壤之電導度為 75.1 ~ 152.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 範圍，小於灌溉用水水質標準(750 $\mu\text{S}/\text{cm}$)，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(黑壤、黃壤及紅壤)的有機質含量分別為 6.64、6.80 及 3.96 %，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。

試驗土壤粒徑分佈結果為黑壤的黏粒(< 2 μm)佔 1 %、粉粒(2~50 μm)佔 19 %、砂粒(50~2000 μm)佔 80 %，多為粉粒與砂粒土，較少部分為黏粒，土壤屬



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

於砂質壤；黃壤黏粒($<2\ \mu\text{m}$)佔 64 %、粉粒($2\sim50\ \mu\text{m}$)佔 4 %、砂粒($50\sim2000\ \mu\text{m}$)佔 32 %；紅壤黏粒($<2\ \mu\text{m}$)佔 41 %、粉粒($2\sim50\ \mu\text{m}$)佔 17 %、砂粒($50\sim2000\ \mu\text{m}$)佔 42 %，多為黏粒與砂粒土，較少部分為粉粒，土壤屬於黏土。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。本試驗黑壤黏粒僅佔 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；黃壤及紅壤黏粒含量多，相對重金屬易存在土壤中。本團隊將針對黑壤、黃壤及紅壤，進行重金屬型態分析。

批次試驗土壤(黑壤、黃壤與紅壤)重金屬含量分析結果如圖 4.1 所示，其中銅含量分別為 1,022、1,699 與 810 mg/kg、鉻含量分別為 214、130 與 92 mg/kg、鋅含量分別為 1,155、144 與 251 mg/kg、鎳含量分別為 248、40 與 30 mg/kg。檢測結果可得知，黑壤之銅、鉻、鋅、鎳含量各分別為土壤污染管制標準值的 5.11、0.86、1.93 及 1.24 倍；黃壤之銅、鉻、鋅、鎳含量各分別為土壤污染管制標準值的 8.50、0.52、0.24 及 0.2 倍與紅壤之銅、鉻、鋅、鎳含量各分別為土壤污染管制標準值的 4.05、0.37、0.42 及 0.15 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。



第四章 結果與討論

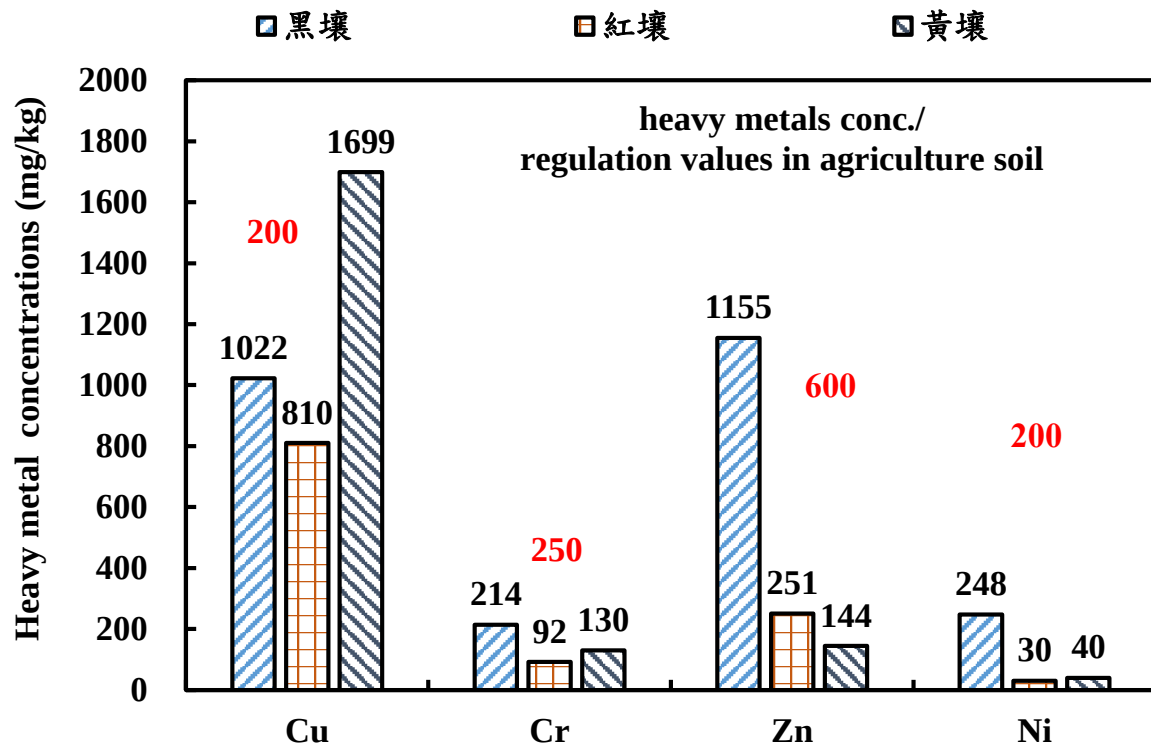


圖 4.1 試驗土壤重金屬含量分析結果

表 4.1 土壤基本特性分析(1/3)

Soil	Soil parameter	value
黑壤	pH	6.71
	ORP(mV)	208
	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	152.2
	Moisture content (%)	2.6
	Soil Organic Matter (%)	6.64
	CEC (meq/100 g)	4.4
	Particle Size (μm)	%
	< 2 μm (黏土)	1
	2 μm ~0.05 mm(粉土)	19
	0.05 mm ~ 2 mm(砂土)	80
	Texture	Loamy Sand

表 4.1 土壤基本特性分析(2/3)

Soil	Soil parameter	value
黃壤	pH	4.28
	ORP(mV)	398.8
	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	75.1
	Moisture content (%)	18.3
	Soil Organic Matter (%)	6.80
	CEC (meq/100 g)	3.7
	Particle Size (μm)	%
	< 2 μm (黏土)	64
	2 μm ~0.05 mm(粉土)	4
	0.05 mm ~ 2 mm(砂土)	32
	Texture	Clay

表 4.1 土壤基本特性分析(3/3)

Soil	Soil parameter	value
紅壤	pH	4.91
	ORP (mV)	363.8
	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	134.5
	Moisture content (%)	10.7
	Soil Organic Matter (%)	3.96
	CEC (meq/100 g)	3.7
	Particle Size (μm)	%
	< 2 μm (黏土)	41
	2 μm ~0.05 mm(粉土)	17
	0.05 mm ~ 2 mm(砂土)	42
	Texture	Clay



4.2 田口式實驗設計

本研究以田口實驗設計直表(L9)進行黑壤、黃壤與紅壤之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，控制因子為 γ -PGA 濃度(1, 2, 3.5%)、水/土比(5/1, 10/1, 15/1)、清洗時間(30,60,120 min)及 pH 值(4, 4.5, 5.2 (原始 pH))。每個控制因子各有 3 個變數，依據表 3.3 所示，本研究可藉由 9 次實驗完成 L9 直交表之實驗設計，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平均值(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、Zn 及 Ni 之最佳去除條件分別討論如下。

(1)銅-黃壤

以 γ -PGA 清洗黃壤中銅金屬之田口試實驗結果如表 4.2 所示，本實驗之原土 Cu 濃度為 1,778 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 6 及 Exp 9 之平均去除率(y)最高，分別為 48.87 及 55.27 %；S/N 值亦以 Exp 6 及 Exp 9 為最大，分別為 38.6 及 39.6。

表 4.2 Cu 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黃壤)

Exp.	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	44.1	48	41.6	44.5667	2.6335	37.7514
2	21.3	32.7	37.6	30.5333	6.8285	34.4667
3	23.3	26.7	20.3	23.4333	2.6145	32.1679
4	25.2	22.3	26.7	23.4333	2.6145	32.1679
5	44.6	51.5	50.5	24.7333	1.8264	32.6369
6	30.2	30.2	56.4	48.8667	3.0445	38.5515
7	48	46.5	44.6	38.9333	12.3508	36.5776
8	18.8	26.7	25.2	46.3667	1.3912	38.0953
9	55.9	54.5	55.4	55.2667	0.5793	39.6205

由表 4.2 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 EA→2，以此類推，可得結果表 4.3 所示。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Cu 去除之 S/N 值會產生



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

顯著的影響，可將表(表 4.3)去除之因子效應表整理成(表 4.4)Cu 去除之 S/N 比的因子反應表及圖 4.2 Cu 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(表 4.4)和(圖 4.2)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 3.30、1.28、4.34 及 2.53。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 Cu 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

由表 4.2 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 EA1→2，以此類推，可得結果如(表 4.5)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Cu 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(表 4.5)Cu 去除之品質特性效應表整理成(表 4.6)Cu 去除之品質特性反應表及(表 4.4)Cu 去除之品質特性反應圖。由(表 4.6)和(表 4.4)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 14.01、6.88、17.57 及 10.44。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 Cu 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

(2)鉻-黃壤

以 γ -PGA 清洗土壤中鉻金屬之田口實驗結果如表 4.3 所示，本實驗之原土之 Cr 濃度為 202 mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Cr 去除率(C-C0)/C0，L9 三次重複實驗結果顯示，以 Exp 5 及 Exp9 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 70.4%及 71.6%；S/N 值以 Exp 5 及 Exp9 為最大，分別為 41.72 及 41.87。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 EA1→2，以此類推，可得結果(表 4.8)所示。



表 4.3 Cr 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黃壤)

E	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	59.5	59.2	60.2	59.6333	0.4190	40.2810
2	60.7	62	65.8	62.8333	2.1638	40.7350
3	53.4	51.2	49.1	51.2333	1.7556	38.9623
4	58.6	57.1	58.8	58.1667	0.7587	40.0647
5	71.5	71.2	68.5	70.4000	1.3491	41.7227
6	68.2	62.6	69.2	66.6667	2.9044	41.2494
7	68.1	65.4	66.3	66.6000	1.1225	41.2407
8	46.7	53.4	51.8	50.6333	2.8570	38.8599
9	11.88119	12.37624	3.960396	9.4059	3.8559	19.4680

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Cr 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將(表 4.8) Cr 去除之因子效應表整理成表(表 4.9)Cr 去除之 S/N 比的因子反應表及(圖 4.4)Cr 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(表 4.9)和(圖 4.4)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 0.67、0.17、0.51 及 2。由上述結果可知，四個因子中，pH 為影響 Cr 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

由表 4.7 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 EA1→2，以此類推，可得結果如(表 4.10)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Cr 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(表 4.11)Cr 去除之品質特性效應表整理成表(表 4.11)Cr 去除之品質特性反應表及圖 4.5 Cr 去除之品質特性反應圖。由表 4.11)和(圖 4.5)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 5.06、1.71、3.77 及 13.88。由上述結果可知，四個因子中，pH 濃度為影響 Cr 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

(3) 鋅-黃壤

以 γ -PGA 清洗土壤中鎘金屬之田口實驗結果如表 4.4 所示，本實驗之原土之 Zn 濃度為 172 mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Zn 去除率(C-C0)/C0，L9 三次重複實驗結果顯示，以 Exp 5 及 Exp 9 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 54.07%及 51.53%；S/N 值亦以 Exp 4 及 Exp 8 為最大，分別為 39.43 及 39.01。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

表 4.4 Zn 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黃壤)

Exp	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	48.3	45.9	48.8	47.6667	1.2658	38.3355
2	45.3	50	52.9	49.4000	3.1316	38.6458
3	27.9	27.3	27.3	27.5000	0.2828	33.5579
4	29.1	26.7	28.5	28.1000	1.0198	33.7453
5	55.2	54.1	52.9	54.0667	0.9393	39.4298
6	50	43.6	57.6	50.4000	5.7225	38.8198
7	48.3	47.1	49.4	48.2667	0.9393	38.4442
8	23.3	31.4	33.7	29.4667	4.4604	34.1578
9	49.4	51.7	53.5	51.5333	1.6780	39.0130

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 EA1→2，以此類推，可得結果(表 4.13)。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Zn 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將(表 4.13) Zn 去除之因子效應表整理成(表 4.14) Zn 去除之 S/N 比的因子反應表及(圖 4.6) Zn 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(表 4.14)和(圖 4.6)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 0.36、0.29、0.04 及 5.11。由上述結果可知，四個因子中，pH 濃度為影響 Zn 去除之重要因子，其次為清洗時間。

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 EA1→2，以此類推，可得結果如(表 4.15)所示。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Zn 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(表 4.15) Zn 去除之品質特性效應表整理成表 4.16 Zn 去除之品質特性反應表及圖 4.7 Zn 去除之品質特性反應圖。由(表 4.16)和(圖 4.7)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 1.57、1.80、0.77 及 22.73。由上述結果可知，四個因子中，pH 為影響 Zn 去除之重要因子，其次為水土比。

(4)鎳-黃壤



第四章 結果與討論

以 γ -PGA 清洗土壤中鎳金屬之田口實驗結果如表 4.5 所示，本實驗之原土之 Ni 濃度為 58 mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Ni 去除率(C-C0)/C0，L9 三次重複實驗結果顯示，以 Exp 5 及 Exp7 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 64%及 62.3%；S/N 值亦以 Exp 5 及 Exp 7 為最大，分別為 40.89 及 40.97。

表 4.5 Ni 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黃壤)

Exp	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	58.9	45.1	55.4	53.1333	5.8574	39.2786
2	41.7	67.4	57.1	55.4000	10.5606	39.6414
3	38.3	52	19.4	36.5667	13.3652	36.0329
4	33.1	33.1	31.4	32.5333	0.8014	35.0178
5	64	65.7	62.3	64.0000	1.3880	40.8948
6	72.6	48.6	65.7	62.3000	10.0886	40.6610
7	74.3	50.3	69.1	64.5667	10.3090	40.9714
8	16	31.4	57.1	34.8333	16.9537	35.6111
9	14.28571	5.714286	14.28571	11.4286	4.0406	9.0309

由表 4.5 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(表 4.18)。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Ni 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將表 4.18 Ni 去除之因子效應表整理成(表 4.19) Ni 去除之 S/N 比的因子反應表及圖 4.8 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(表 4.19)和(圖 4.8)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 0.92、0.85、0.78 及 4.88。由上述結果可知，四個因子中，pH 比為影響 Ni 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

由表 4.5 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 EA1→2，以此類推，可得結果如(表 4.19)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Ni 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(表 4.19) Ni 去除之品質特性效應表整理成(表 4.20) Ni 去除之品質特性反應表及(圖 4.9) Ni 去除之品質特性反應圖。由(表 4.20)和(表 4.19)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 6.67、4.78、4.96 及 26.3。由上述結果可知，四個因子中，pH 濃度為影響 Ni 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

綜合本試驗實驗結果，田口實驗設計直交表(L9)對 γ -PGA 清洗黃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(1, 2, 3.5%)、水土比(5/1, 10/1, 15/1)、清洗時間(30, 60, 120 min)及 pH 值(4, 4.5, 5.2 (原始 pH))。以 jar-test 對各實驗組別進行重複三次清洗實驗結果，各因子對本研究目標金屬去除之重要性排序可彙整如表 4.6，四個因子對銅、鉻、鋅、鎳去除之重要性依序為 pH > 濃度 > 清洗時間 > 水土比。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 pH 最為重要；清洗時間與 γ -PGA 濃度為次要因素，然而為了現場施作效率及後續廢水處理之考量， γ -PGA 濃度與清洗時間可視情況調整；水土比對土壤以去除重金屬之影響最小。

表 4.6 實驗設計 γ -PGA 清洗黃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)	pH
銅	Rank	2	4	1	3
鉻	Rank	2	4	3	1
鋅	Rank	3	2	4	1
鎳	Rank	2	4	3	1
	Ave	2.3	3.5	2.8	1.5

黑壤

(1)銅

以 γ -PGA 清洗壤中銅金屬之田口試實驗結果如表 4.7 所示，本實驗之原土 Cu 濃度為 1,022 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 8 及 Exp 9 之平均去除率(y)最高，分別為 46.37 及 55.27%；S/N 值亦以 Exp 8 及 Exp 9 為最大，分別為 38.1 及 39.6。

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 EA1→2，以此類推，可得結果表 4.23 所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Cu 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將表(表 4.23)去除之因子效應表整理成(表 4.24) Cu 去除之 S/N 比的因子反應表及圖 4.2 Cu 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(表 4.24)和(圖 4.22)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range



分別為 1.13、0.82、5.91 及 4.75。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 Cu 去除之重要因子，其次為 pH。

表 4.7 Cu 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黑壤)

Exp.	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	24.679	4.4872	96.154	41.7734	39.3265	37.1892
2	24.038	7.3718	20.513	17.3076	7.1715	29.5359
3	11.859	19.551	8.9744	13.4615	4.4641	27.3531
4	11.538	24.038	11.538	13.4615	4.4641	27.3531
5	39.744	29.487	21.795	15.7047	5.8926	28.6918
6	14.103	14.103	26.603	30.3420	7.3525	34.4121
7	25	32.372	13.141	18.2697	5.8926	30.0058
8	18.8	26.7	25.2	46.3667	1.3912	38.0953
9	55.9	54.5	55.4	55.2667	0.5793	39.6205

由表 4.7 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 EA1→2，以此類推，可得結果如(表 4.25)所示。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Cu 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(表 4.25)Cu 去除之品質特性效應表整理成(表 4.26)Cu 去除之品質特性反應表及(表 4.24) Cu 去除之品質特性反應圖。由(表 4.26)和(表 4.24)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 0.89、1.25、16.06 及 13.5。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 Cu 去除之重要因子，其次為 pH。

(2) 鉻

以 γ -PGA 清洗土壤中鉻金屬之田口實驗結果如表 4.8 所示，本實驗之原土之 Cr 濃度為 292 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 5 及 Exp9 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 62.8%及 65.9%；S/N 值以 Exp 5 及 Exp9 為最大，分別為 40.73 及 41.14。由表 4.27 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(參閱附錄)所示。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

表 4.8 Cr 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黑壤)

E	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	40.602	41.281	41.766	41.2163	0.4774	37.0726
2	47.978	41.281	44.581	44.6133	2.7341	37.7605
3	44.484	47.784	48.56	46.9427	1.7672	38.2026
4	42.543	48.075	50.404	47.0073	3.2968	38.2145
5	65.933	63.41	58.945	62.7627	2.8893	40.7252
6	50.695	53.122	56.325	53.3807	2.3057	39.3189
7	57.878	57.975	50.792	55.5483	3.3635	39.6646
8	52.831	56.034	54.869	54.5780	1.3237	39.5116
9	64.186	70.107	63.313	65.8687	3.0181	41.1448

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Cr 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄)Cr 去除之因子效應表整理成表(參閱附錄)Cr 去除之 S/N 比的因子反應表及(參閱附錄)Cr 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 2.43、1.24、0.9 及 1。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。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 EA1→2，以此類推，可得結果如(表 4.10)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Cr 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(表 4.11)Cr 去除之品質特性效應表整理成表(表 4.11)Cr 去除之品質特性反應表及圖 4.5 Cr 去除之品質特性反應圖。由表 4.11)和(圖 4.5)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 14.41、7.47、5.36 及 7.11。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) 鋅

以 γ -PGA 清洗土壤中鎘金屬之田口實驗結果如表 4.39 所示，本實驗之原土之 Zn 濃度為 1,155 mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Zn 去除率(C-C0)/C0，L9 三次重複實驗結果顯示，以 Exp 4 及 Exp 8 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 43.26 %及 43.09 %；S/N 值亦以 Exp 4 及 Exp 8 為最大，分別為 37.49 及 37.46。



表 4.9 Zn 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黑壤)

Exp	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	24.523	18.277	20.706	21.1687	2.5708	31.2851
2	11.163	11.683	14.893	12.5797	1.6495	26.7646
3	5.6972	19.318	16.455	13.8234	5.8638	27.5835
4	46.038	44.043	39.705	43.2620	2.6438	37.4933
5	24.783	29.728	29.295	27.9353	2.2360	33.6943
6	36.061	36.842	26.085	32.9960	4.8972	35.1404
7	19.144	25.738	19.491	21.4577	3.0300	31.4029
8	40.486	47.86	40.92	43.0887	3.3785	37.4585
9	24.523	18.277	20.706	21.1687	2.5708	31.2851

由表 4.9 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(表 4.33)。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Zn 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄) Zn 去除之因子效應表整理成(參閱附錄) Zn 去除之 S/N 比的因子反應表及(參閱附錄) Zn 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 4.294、0.71、0.41 及 7.42。由上述結果可知，四個因子中，pH 濃度為影響 Zn 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。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 EA1→2，以此類推，可得結果如(參閱附錄)所示。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Zn 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄) Zn 去除之品質特性效應表整理成表 4.9 Zn 去除之品質特性反應表及圖 4.7 Zn 去除之品質特性反應圖。由(參閱附錄)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 12.6、3.6、4.48 及 21.5。由上述結果可知，四個因子中，pH 為影響 Zn 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

(4)鎳

以 γ -PGA 清洗土壤中鎳金屬之田口實驗結果如表 4.10 所示，本實驗之原土之 Ni 濃度為 248 mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Ni 去除率(C-C0)/C0，L9 三次重複



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

實驗結果顯示，以 Exp 5 及 Exp9 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 48.92%及 50.54 %；S/N 值亦以 Exp 5 及 Exp 9 為最大，分別為 38.56 及 38.84。

表 4.10 Ni 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(黑壤)

Exp	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	36.039	35.714	36.688	36.1470	0.4049	35.9327
2	42.208	34.416	38.961	38.5283	3.1957	36.4868
3	37.338	31.494	35.39	34.7407	2.4296	35.5880
4	23.377	39.935	36.688	33.3333	7.1639	35.2288
5	50	50.325	46.429	48.9180	1.7650	38.5606
6	33.117	41.234	44.156	39.5023	4.6700	36.7037
7	44.805	46.753	33.117	41.5583	6.0217	37.1444
8	35.714	44.481	35.065	38.4200	4.2940	36.4624
9	47.078	58.117	46.429	50.5413	5.3634	38.8441

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 EA1→2，以此類推，可得結果(參閱附錄)。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Ni 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將表 4.18 Ni 去除之因子效應表整理成(參閱附錄) Ni 去除之 S/N 比的因子反應表及圖 4.8 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 1.48、0.94、0.73 及 2.02。由上述結果可知，四個因子中，pH 比為影響 Ni 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

由表 4.17 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 EA1→2，以此類推，可得結果如(表 4.19)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Ni 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(表 4.19) Ni 去除之品質特性效應表整理成(表 4.20) Ni 去除之品質特性反應表及(圖 4.9) Ni 去除之品質特性反應圖。由(表 4.20)和(表 4.19)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 7.03、4.58、3.72 及 9.7。由上述結果可知，四個因子中，pH 濃度為影響 Ni 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

綜合本試驗實驗結果，田口實驗設計直交表(L9)對 γ -PGA 清洗黑壤以去除重



第四章 結果與討論

金屬進行最佳化條件探討，其實驗因子包括： γ -PGA 濃度(1, 2, 3.5%)、水土比(5/1, 10/1, 15/1)、清洗時間(30,60,120 min)及 pH 值(4, 4.5, 5.2 (原始 pH))。以 jar-test 對各實驗組別進行重複三次清洗實驗結果，各因子對本研究目標金屬去除之重要性排序可彙整如表 4.11，四個因子對銅、鉻、鋅、鎳去除之重要性依序為 pH > 清洗時間 > 濃度 > 水土比。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 pH 最為重要；清洗時間與 γ -PGA 濃度為次要因素，然而為了現場施作效率及後續廢水處理之考量， γ -PGA 濃度與清洗時間可視情況調整；水土比對土壤以去除重金屬之影響最小。

表 4.11 實驗設計 γ -PGA 清洗黑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)	pH
銅	Rank	3	4	2	1
鉻	Rank	3	4	2	1
鋅	Rank	2	4	3	1
鎳	Rank	4	3	2	1
	Ave	3.0	3.8	2.3	1.0

紅壤

(1) 銅

以 γ -PGA 清洗壤中銅金屬之田口試實驗結果如表 4.12 所示，本實驗之原土 Cu 濃度為 764 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 3 及 Exp 5 之平均去除率(y)最高，分別為 43.57 及 49.77%；S/N 值亦以 Exp 3 及 Exp 5 為最大，分別為 37.6 及 38.7。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

表 4.12 Cu 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(紅壤)

Exp.	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	36.7	30	21.3	29.3333	6.3047	34.1184
2	26	30	26	27.3333	1.8856	33.5051
3	42.7	42.7	45.3	43.5667	1.2257	37.5543
4	54	42	53.3	43.5667	1.2257	37.5543
5	26	15.3	13.3	49.7667	5.4993	38.7100
6	12.7	25.3	14.7	18.2000	5.5755	29.9726
7	30	34.7	34.7	17.5667	5.5289	29.6650
8	12.7	11.3	19.3	33.1333	2.2156	35.1765
9	22	27.5	34	27.8333	4.9046	33.6625

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 EA1→2，以此類推，可得結果表 4.23 所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，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)去除之因子效應表整理成(參閱附錄) Cu 去除之 S/N 比的因子反應表及圖 4.2 Cu 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(表 4.24)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 2.22、0.05、2.22 及 1.26。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 4.12 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 EA1→2，以此類推，可得結果如(參閱附錄)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，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)Cu 去除之品質特性效應表整理成(參閱附錄)Cu 去除之品質特性反應表及(參閱附錄) Cu 去除之品質特性反應圖。由(參閱附錄)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 7.23、0.29、10.08 及 4.44。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 Cu 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

(3) 鉻

以 γ -PGA 清洗土壤中鉻金屬之田口實驗結果如表 4.13 所示，本實驗之原土



第四章 結果與討論

之 Cr 濃度為 150 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 3 及 Exp5 之平均去除率 $(\bar{y})$ 最高，分別為 67.57%及 68.4%；S/N 值以 Exp 3 及 Exp5 為最大，分別為 41.37 及 41.47。由表 4.13 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(參閱附錄)所示。

表 4.13 Cr 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(紅壤)

E	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	52	60.9	60.1	57.6667	4.0202	39.9897
2	60.5	44.5	61.9	55.6333	7.8932	39.6779
3	69.1	67.1	66.5	67.5667	1.1116	41.3659
4	67.5	66.8	66	66.7667	0.6128	41.2624
5	65.2	69.6	70.4	68.4000	2.2862	41.4723
6	45.7	52.9	50.9	49.8333	3.0346	38.7216
7	57.5	67.1	70.4	65.0000	5.4717	41.0295
8	44.2	42.5	47.6	44.7667	2.1203	37.7903
9	57.1	42.7	69.2	56.3333	10.8322	39.7865

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Cr 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄)Cr 去除之因子效應表整理成表(表 4.29)Cr 去除之 S/N 比的因子反應表及(參閱附錄圖 4.4)Cr 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 0.81、0.8、2.46 及 0.28。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 Cr 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

由表 4.13 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 EA1→2，以此類推，可得結果如(參閱附錄)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，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)Cr 去除之品質特性效應表整理成表(參閱附錄 Cr 去除之品質特性反應表及 Cr 去除之品質特性反應圖(參閱附錄)。可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性 $(\bar{y})$ 影響 range 分別為 4.92、5.23、16.23 及 1.1。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 Cr 去除之重要因子，其次為水土比。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

(3) 鋅

以 γ -PGA 清洗土壤中鎘金屬之田口實驗結果如表 4.14 所示，本實驗之原土之 Zn 濃度為 254mg/kg，P1-P3 為各組實驗之 Zn 去除率 $(C-C_0)/C_0$ ，L9 三次重複實驗結果顯示，以 Exp 3 及 Exp 5 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 67.57%及 68.4%；S/N 值亦以 Exp 3 及 Exp 5 為最大，分別為 41.37 及 41.47。

表 4.14 Zn 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(紅壤)

Exp	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	52	60.9	60.1	57.6667	4.0202	39.9897
2	60.5	44.5	61.9	55.6333	7.8932	39.6779
3	69.1	67.1	66.5	67.5667	1.1116	41.3659
4	67.5	66.8	66	66.7667	0.6128	41.2624
5	65.2	69.6	70.4	68.4000	2.2862	41.4723
6	45.7	52.9	50.9	49.8333	3.0346	38.7216
7	57.5	67.1	70.4	65.0000	5.4717	41.0295
8	44.2	42.5	47.6	44.7667	2.1203	37.7903
9	57.1	42.7	69.2	56.3333	10.8322	39.7865

由表 4.14 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(參閱附錄)。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Zn 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄) Zn 去除之因子效應表整理成(參閱附錄) Zn 去除之 S/N 比的因子反應表及(參閱附錄) Zn 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 0.81、0.8、2.46 及 0.28。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 Zn 去除之重要因子，其次為 γ -PGA 濃度。

由表 4.14 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 EA1→2，以此類推，可得結果如(參閱附錄)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Zn 去除之品質特性($\bar{y}$)值會產生顯著的影響，可將(參閱附錄) Zn 去除之品質特性效應表整理成表 4.16 Zn 去除之品質特性反應表及(參閱附錄) Zn 去除之品質特性反應圖。由(參閱附錄)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、



清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 4.92、5.23、16.23 及 1.1。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 Zn 去除之重要因子，其次為水土比。

(4) 鎳

以 γ -PGA 清洗土壤中鎳金屬之田口實驗結果如表 4.15 所示，本實驗之原土之 Ni 濃度為 51.3 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 5 及 Exp 7 之平均去除率($\bar{y}$)最高，分別為 70.77%及 64.93%；S/N 值亦以 Exp 5 及 Exp 7 為最大，分別為 41.77 及 41.02。

表 4.15 Ni 去除之田口實驗設計直交表(L9)實驗結果(紅壤)

Exp	P1	P2	P3	y	S	S/N
1	43.5	53.2	64.9	53.8667	8.7492	39.3976
2	61	24	57.1	47.3667	16.5993	38.2807
3	74.7	0	68.8	47.8333	33.9089	38.3658
4	55.2	61	68.8	61.6667	5.5722	40.5722
5	72.7	74.7	64.9	70.7667	4.2279	41.7678
6	-3.2	33.8	26	18.8667	15.9251	30.2851
7	51.3	70.8	72.7	64.9333	9.6714	41.0206
8	31.8	20.1	4.5	18.8000	11.1830	30.2544
9	33.8	66	68.8	56.2000	15.8804	39.7659

由表 4.15 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(表 4.15)。

為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，何者對 Ni 去除之 S/N 值會產生顯著的影響，可將表 4.18 Ni 去除之因子效應表整理成(參閱附錄) Ni 去除之 S/N 比的因子反應表及圖 4.8 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖。由(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之 S/N 影響 range 分別為 1.67、4.19、7.07 及 3.91。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間比為影響 Ni 去除之重要因子，其次為水土比。

由表 4.15 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



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

如(參閱附錄)所示。為了解 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH，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) Ni 去除之品質特性效應表整理成(參閱附錄) Ni 去除之品質特性反應表及(圖 4.9) Ni 去除之品質特性反應圖。由(參閱附錄)和(參閱附錄)可知，調整各水準對 γ -PGA 濃度、水土比、清洗時間及 pH 之品質特性($\bar{y}$)影響 range 分別為 3.04、19.19、30.67 及 17.51。由上述結果可知，四個因子中，清洗時間為影響 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 清洗紅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(1, 2, 3.5%)、水土比(5/1, 10/1, 15/1)、清洗時間(30, 60, 120 min)及 pH 值(4, 4.5, 5.2 (原始 pH))。以 jar-test 對各實驗組別進行重複三次清洗實驗結果，各因子對本研究目標金屬去除之重要性排序可彙整如表 4.16，四個因子對銅、鉻、鋅、鎳去除之重要性依序為清洗時間 > 濃度 > 水土比 > pH。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 pH 最為重要；清洗時間與 γ -PGA 濃度為次要因素，然而為了現場施作效率及後續廢水處理之考量， γ -PGA 濃度與清洗時間可視情況調整；水土比對土壤以去除重金屬之影響最小。

表 4.16 實驗設計 γ -PGA 清洗紅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)	pH
銅	Rank	2	4	1	3
鉻	Rank	3	2	1	4
鋅	Rank	2	4	1	3
鎳	Rank	4	2	1	3
	Ave	2.8	3.0	1.0	3.3



4.3 實驗室批次試驗結果

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 γ -PGA 清洗劑、土水比與清洗時間等實驗因子下，對土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 去除效能。

4.3.1 不同濃度 γ -PGA 對土壤重金屬去除之影響

本試驗組別以不同濃度 γ -PGA 清洗劑清洗土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 去除能力。試驗所用黃壤中銅、鉻、鋅、鎳濃度分別為 1,778、202、172 及 58 mg/kg，當使用不同濃度 γ -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 γ -PGA 清洗劑、水土比為 5/1 時，對 Cu、Cr、Zn 及 Ni 去除效率分別為 34.4、9.1、14.7 及 10 %；58.2、24.8、28.1 及 32.6 %；48.5、21.3、26.6 及 25.1 % (圖 4.2)。實驗結果顯示，當 γ -PGA 清洗黃壤，對 Cu、Cr、Zn 及 Ni 皆有去除效果。PGA 對(黑壤、紅壤、黃壤)超標倍數最高的 Cu 之清洗效率最高可達 54.7、58.7、59.7%，使其黑壤自超標 5.11 倍降低至超標 2.32 倍；紅壤自超標 4.05 倍降低至超標 1.68 倍；黃壤自超標 8.50 倍降低至超標 3.43 倍有助於翻轉稀釋法之成功率，無需將高污染土壤外運處理，亦無需利用大量乾淨土壤進行稀釋。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

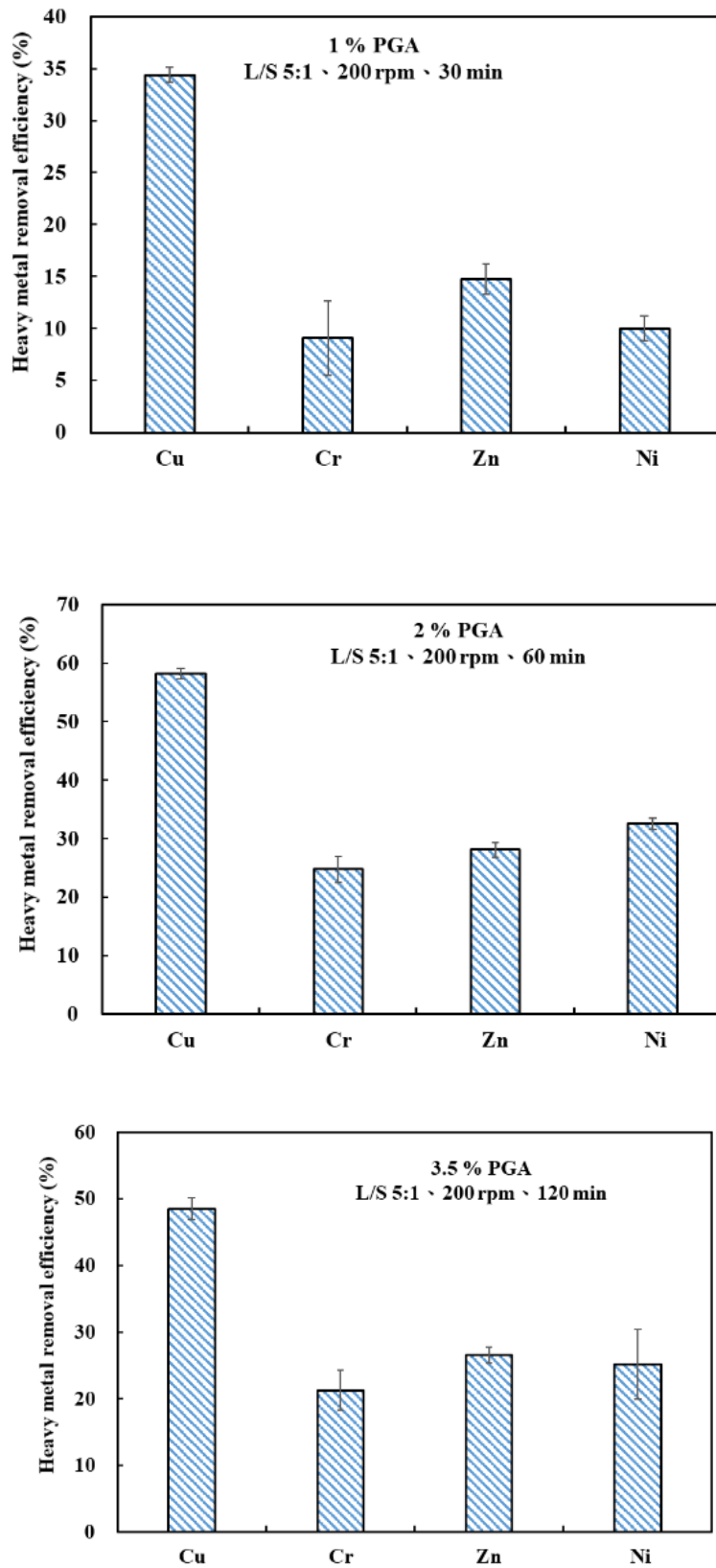


圖 4.2 以 γ -PGA 清洗重金屬污染土壤 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖
(實驗條件：L/S 5/1, 1、2、3.5 % PGA, 黃壤, 200 rpm)



4.3.2 不同水土比與清洗時間萃取對土壤重金屬之影響

本試驗將進行清洗劑與土壤不同水土比與清洗時間之研究，研究結果如圖 4.3 所示。水土比組分別為 5/1、10/1、15/1 及添加 1% PGA 清洗劑時，5/1、10/1、15/1 對 Cu 之去除率分別為 34.4、43.56 及 51.22 %；Cr 之去除率分別為 9.07、12.37 及 23.43 %；Zn 之去除率分別為 14.73、18.02 及 27.5 %；Ni 之去除率分別為 10、25.1 及 36.57 %。實驗結果顯示，Cu 及 Ni 於不同土水比下去除率皆為 15/1 > 10/1 > 5/1。當水土比增加為 15/1 時，對 Zn 之去除率則無明顯增加。此結果可推測並非所有的 PGA 參與 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(黑壤、黃壤、紅壤)清洗前後之 PGA 溶液的 pH 值分別為 5.67~6.79；5.40~5.67；，ORP 值-66.1~54.8 mV 左右(如表 4.22 (1/2)~(2/2))，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。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

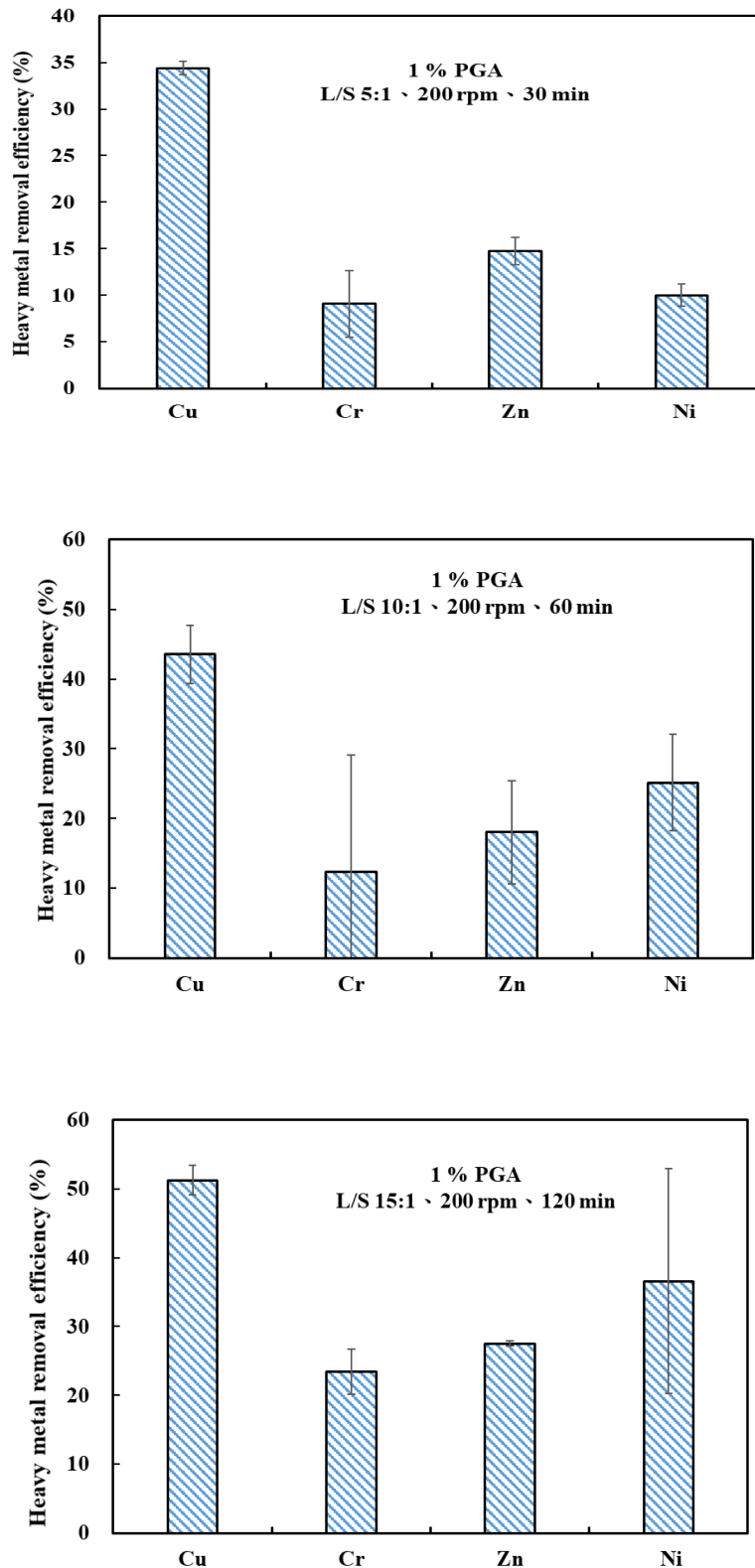


圖 4.3 不同水土比萃取對土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化
(實驗條件：L/S 5/1,10/1,15/1, 1 % PGA,黃壤, 200 rpm)



4.3.3 不同質地土壤對土壤重金屬去除之影響

依上述實驗結果，本試驗將進行清洗劑對不同質地土壤之研究，研究結果如圖 4.4 所示。由圖得知，當土水比為 15/1、轉速為 200 rpm 及清洗時間為 60 分鐘時，黑壤以去離子水(DIW)及 γ -PGA 清洗後土壤重金屬(Cu、Cr、Zn 及 Ni)之去除分別為 13.5、15.3、15.6 及 15.2 %；54.7、16.9、25.1 及 28.9 %。黃壤之 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之去除分別為 28.1、44.6、27.3 及 38.2 %；59.7、47.5、30.5 及 39.5 %。以 DIW 清洗紅壤對 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之去除分別為 32.8、42.4、28.1 及 35.8 %；以 3.5 % γ -PGA 清洗土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之去除分別為 58.7、40.6、36.1 及 26.7 %。實驗結果顯示，以 γ -PGA 清洗劑對受重金屬污染之土壤(黑壤、紅壤及黃壤)Cu 去除率為 54.7-59.7 %。 γ -PGA 對 Cr、Zn、Ni 清洗效果，黑壤為 16.9-28.9 % 間，紅壤為 26.7- 40.6 %，黃壤為 30.5-47.5 %，可能與重金屬鍵結型態有關。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

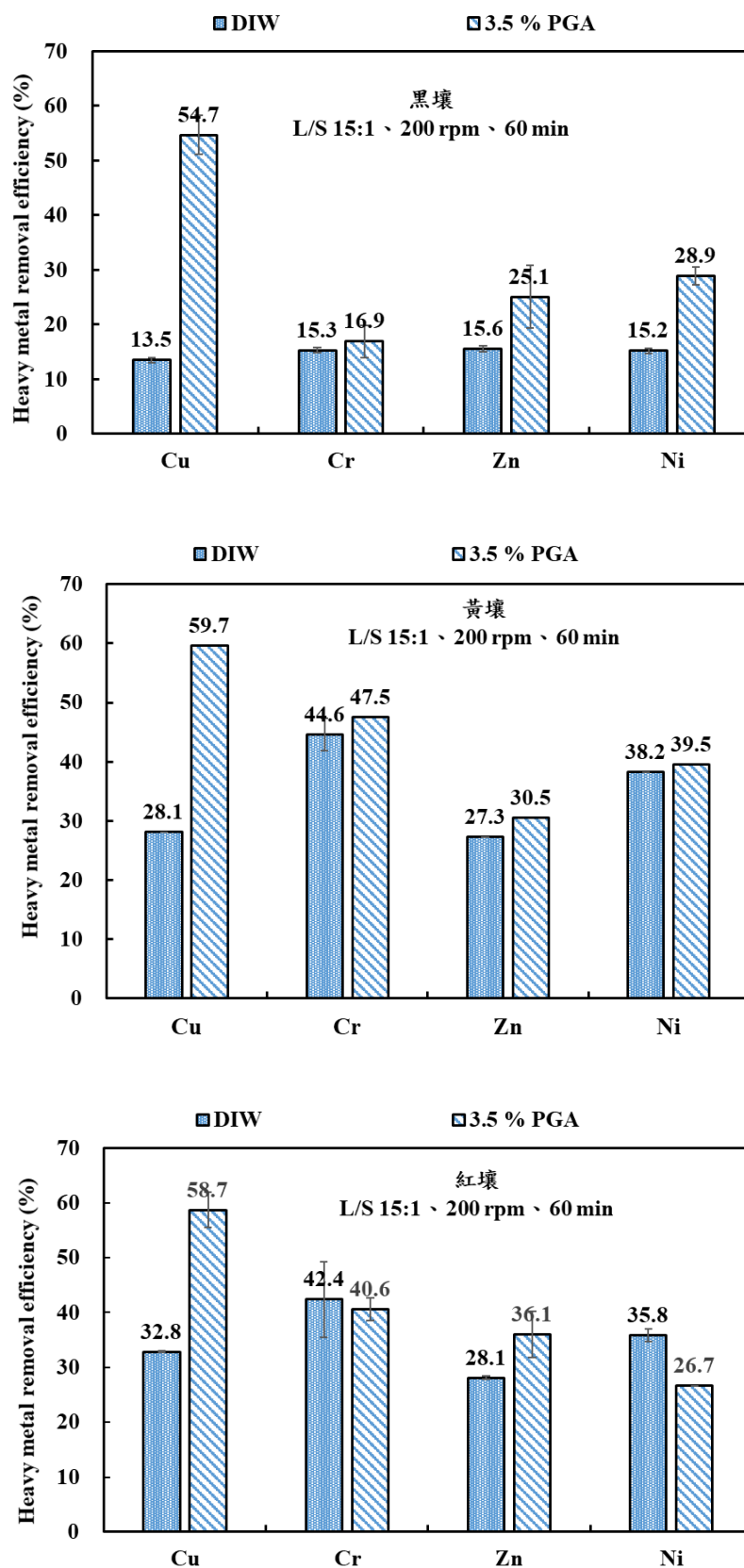


圖 4.4 以 DIW、PGA 於不同質地土壤對 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖
(實驗條件：3.5 % PGA, 15/1, 黑壤、黃壤、紅壤, 200 rpm)



4.4 弱酸前處理搭配 γ -PGA 清洗重金屬污染土壤

由前述聚麩胺酸最佳條件試驗可知，針對黑壤、黃壤及紅壤中 Cr、Ni、Cu、Zn 等金屬之最佳清洗試驗條件分別為聚麩胺酸濃度為 3.5%、清洗時間為 60 min、以及清洗水土比為 15/1；黃壤最佳條件為聚麩胺酸濃度為 3.5%、清洗時間為 60 min、以及清洗水土比為 15/1 及紅壤最佳條件為 3.5%、清洗時間為 60 min、以及清洗水土比為 10/1。於此條件下以聚麩胺酸清洗可獲得最佳去除效益之結果。由田口試驗結果得知，60 分鐘清洗時間為最佳之反應時間，惟若延長清洗時間或可使重金屬去除效率再提升，因此本試驗清洗時間以 120 分鐘對不同土壤中金屬影響。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)。文獻指出，pH 對土壤中金屬的移動性有強烈的影響(Sparks 2003e; Chen et al., 2008; Pearson 2005; Li et al., 2006; Yeh et al., 2015)。大部分的重金屬污染物在低 pH 的酸性條件下溶解度及移動性都會提高，因此藉助酸處理的方法可以有效地去除土壤中的重金屬。因此，本節研究以檸檬酸調整調整聚麩胺酸(PGA)之酸鹼值，來探討與評估不同 pH 條件下，聚麩胺酸(PGA)對土壤中金屬之萃取效率。本試驗為了瞭解檸檬酸對重金屬去除之貢獻度。在進行弱酸前處理搭配 γ -PGA 清洗重金屬污染土壤試驗時，先以檸檬酸調整 DI 水在 pH 為 4 與未調整 pH 清洗，配合後面檸檬酸調整 PGA 在 pH4，可瞭解檸檬酸與 PGA 移除重金屬的個別貢獻。

4.4.1 以檸檬酸調整去離子水/聚麩胺酸萃取土壤中 Cr 金屬

以檸檬酸調整去離子水進行不同質地土壤中 Cr 萃取之研究，其結果如圖 4.5 所示。圖 4.5 (a)~(c)中可知，以檸檬酸調整去離子水在 pH 為 4 與未調整去離子水萃取土壤中 Cr 之影響，其結果如圖 x 所示。由圖 x 中得知，未調整與以檸檬酸調整後之去離子水萃取黑壤中 Cr 去除效果不明顯。然而，當聚麩胺酸 pH 調整為 4 時，黑壤中 Cr 去除有提升(30.2%)。黃壤於 DI 水、以檸檬酸調整後去離子水及聚麩胺酸萃取土壤中 Cr 去除效率分別為 11.1、12.2 及 41.6%。當聚麩胺酸於 pH4 時，紅壤中 Cr 去除率為 20.3%。當 H^+ 濃度上升時，其會促進金屬氧化物的溶解，因此能使土壤中的重金屬更容易被脫附。此外，溶液中的 H^+ 與其他陽離子對萃取/螯合劑的競爭效應也較小，因此不會干擾土壤中金屬脫附後與萃取/螯合劑上官能基與金屬之螯合作用。因此在 pH 偏低的條件下，土壤金屬的萃取效率會有顯著的提升。然而，當金屬因 H^+ 濃度上升而增加溶解度或脫附後，游離的金屬便容易與聚麩胺酸上之羧基進行螯合作用，此可能為聚麩胺酸對 Cr 之去除率優於去離子水之原因(Ho et al., 2006; Siao et al., 2009; Chang et al., 2013)。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

4.4.2 以檸檬酸調整去離子水萃取土壤中 Ni 金屬

圖 4.5(a) ~ (c) 中可見，以檸檬酸調整去離子水在 pH 為 4 與未調整去離子水萃取土壤中 Ni 之影響。由圖 x 中得知，未調整與以檸檬酸調整後之去離子水萃取黑壤中 Ni 去除效果不明顯。當聚麩胺酸 pH 調整為 4 時，黑壤中 Ni 去除有提升 (37.5%)。黃壤於 DI 水、以檸檬酸調整後去離子水及聚麩胺酸萃取土壤中 Ni 去除效率分別為 7.4、17.7 及 46.6%。當聚麩胺酸於 pH4 時，紅壤中 Ni 去除率為 22.4%。當 H^+ 濃度上升時，其會促進金屬氧化物的溶解，因此能使土壤中的重金屬更容易被脫附。隨著 pH 的下降，PGA 對土壤中 Ni 的去除也隨之提升，最佳的去除率為當 PGA 之 pH 4 時，其可去除黑壤、紅壤及黃壤中 Ni 分別為 50.5、37.7 及 65.7%，相較於未調整 pH 時之 PGA，分別提升了約為 12.1、11.7 及 21.4% (pH 5.6 時去除分別為 38.4、26 及 44.3%)。此原因與前述相同，當 H^+ 濃度上升時，其會促進金屬氧化物的溶解，因此能使土壤中的重金屬更容易脫附。且溶液中的 H^+ 與其他陽離子對萃取/螯合劑的競爭效應也較小，因此不會干擾土壤中金屬脫附後與萃取/螯合劑上官能基與金屬之螯合作用。因此在 pH 偏低的條件下，土壤金屬的萃取效率會有顯著的提升。此外，在 $pH > 5$ 時 PGA 對土壤中 Ni 之去除率則無顯著變化。此表示 Ni 與聚麩胺酸之鍵結並未因 Na^+ 的增加而受到明顯影響。

4.4.3 以檸檬酸調整去離子水萃取土壤中 Cu 金屬

圖 4.5(a) ~ (c) 中可見，以檸檬酸調整去離子水在 pH 為 4 與未調整去離子水萃取土壤中 Cu 之影響。以檸檬酸調整去離子水萃取土壤中之 Cu 時，由於 H^+ 的質子化作用，使得土壤中金屬被脫附，增加了金屬的溶解度，因此當其在 pH4 時，黑壤、黃壤及紅壤中 Cu 去除率分別為 15.2、19.1 及 23.8%。此結果相較於 $pH > 6$ 之黑壤 (Cu 去除率約 0.6%) 時，提升 14.6%。此可明顯看出 Cu 因質子化作用增加溶解度之緣故。黃壤及紅壤溶於水中 pH 為偏酸性 (4.38 及 4.75) 與未調整去離子水組別 Cu 去除有明顯提升。然而，隨著 pH 的上升，可以觀察到去離子水對 Cu 之去除率為 0.6%。此可能之原因為，當 pH 上升時，土壤表面的官能基將帶更多負電荷，因此將吸附更多 Cu 於土壤表面，使得金屬的溶解度下降，因此去離子水對土壤中金屬的去除效率降低 (Gusiatin and Klimiuk 2012; Leleyter et al., 2012; Maity et al., 2013; Zhang et al., 2014b)。當 pH 4 ~ 4.5 時，PGA 對土壤中 Cu 的去除也隨之提升，最佳的去除率為當 PGA 之 pH 4 時，其可去除黑壤、紅壤及黃壤中 Cu 分別為 66.4、52.8 及 60.7%，相較於未調整 pH 時之 PGA，分別提升了約為 42.9、8 及 10.1% (pH 5.6 時去除分別為 23.5、44.8 及 50.6%)。

此原因與前述相同，當 H^+ 濃度上升時，其會促進金屬氧化物的溶解，因此能



使土壤中的重金屬更容易脫附(Zeng et al., 2011; Zhang et al., 2014a)。且溶液中的 H^+ 與其他陽離子對萃取/螯合劑的競爭效應也較小，因此不會干擾土壤中金屬脫附後與聚麩胺酸上官能基之螯合作用。因此在 pH 偏低的條件下，土壤金屬的萃取效率會有顯著的提升(Kashiwakura et al., 2010; Begum et al., 2012; Jelusic et al., 2014; Jho et al., 2015)。此外，在 $pH > 6$ 時 PGA 對土壤中 Cu 之去除率也有提升作用。Cu 與聚麩胺酸之鍵結並未因 Na^+ 的增加而受到明顯影響之外，則可能是因 Cu 易與溶液中 OH^- 形成氫氧化銅而產生金屬沉澱作用(Zhang et al., 2013)，使得土壤中的 Cu 被去除。

4.4.4 以檸檬酸調整去離子水萃取土壤中 Zn 金屬

圖 4.5(a) ~ (c) 中可見，以檸檬酸調整去離子水在 pH 為 4 與未調整去離子水萃取土壤中 Zn 之影響。由圖 4.5(a) ~ (c) 中得知，未調整與以檸檬酸調整後之去離子水萃取黑壤中 Zn 去除效果不明顯。由於 H^+ 的質子化作用，使得土壤中金屬被脫附，增加了金屬的溶解度，因此當其在 pH 4 時，黑壤、黃壤及紅壤中 Zn 去除率分別為 15.7、20.9 及 19.2%。此結果相較於 pH 6 (去除約 0% Zn) 時，提升了 15.7%。此可看出 Zn 因質子化作用增加溶解度，使得去離子水對 Zn 的去除率上升。黃壤及紅壤溶於水中 pH 為偏酸性(4.38 及 4.75)與未調整去離子水組別 Zn 去除有明顯提升。然而，隨著 pH 的上升，可以觀察到去離子水對 Zn 之去除率則無明顯變化，皆界於 0-17.6% 之間。此原因可能與前述相同，因當 pH 上升時，土壤表面的官能基將帶更多負電荷，因此將吸附更多 Zn 於土壤表面，使得金屬的溶解度下降，因此去離子水對土壤中金屬的去除效率降低。當 pH 4 ~ 4.5 時，PGA 對土壤中 Zn 的去除也隨之提升，最佳的去除率為當 PGA 之 pH 4 時，其可去除黑壤、紅壤及黃壤中 Zn 分別為 50.6、37.9 及 40.9%，相較於未調整 pH 時之 PGA，分別提升了約為 21.4、17.7 及 11.4% (pH 5.6 時去除分別為 21.5、20.2 及 29.5%)。此原因推測與前述相同，當 H^+ 濃度上升時，其會促進金屬氧化物的溶解，因此能使土壤中的重金屬更容易脫附。且溶液中的 H^+ 與其他陽離子對萃取/螯合劑的競爭效應也較小，因此不會干擾土壤中金屬脫附後與聚麩胺酸上官能基之螯合作用。因此在 pH 偏低的條件下，土壤金屬的萃取效率會有顯著的提升。當 pH 5.2 時 PGA 對黑壤、黃壤及紅壤中 Zn 之去除率為 20.2 ~ 29.5% 之間。當 pH 4 - 4.5 時 PGA 對黑壤、黃壤及紅壤中 Zn 去除率為 27.9-43.1%、50.2-50.4% 及 32.5-37.9% 之間。綜合本試驗實驗結果，聚麩胺酸 pH 清洗 Cr、Ni、Cu、Zn 之結果可發現，當清洗溶液之 pH 值降低時($pH < 6$)，將會使土壤產生質子化作用，增加土壤中重金屬之溶解度，進而使聚麩胺酸有更多機會與溶解態金屬進行結合，提升其去除率。然而當 pH 5.2 時，雖文獻提出 Na^+ 濃度的增加會影響螯合劑與目標金屬的結



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

合，但在本研究中可發現，當 Na^+ 增加時，對於 PGA 並無顯著影響。由此可見，聚麩胺酸 pH 6 時(或以上)，有最多可與金屬鍵結之配位體(即 PGA 上之羧基)可與金屬作結合，此與土壤清洗技術所需的清洗劑 pH 不謀而合。因土壤清洗技術之最大問題在於清洗後的地力難以回復，常見之螯合劑(EDTA、EDTA、HCl)等，對土壤中的最佳清洗 pH 為 4，此酸度將對土壤微生物造成破壞。因此，本研究使用之聚麩胺酸將有取代常用之 EDTA 或 HCl 之潛力。因此建議未來在現場整治時，則以中性條件之聚麩胺酸(pH 6)進行不同質地土壤清洗土壤，以降低檸檬酸藥劑使用成本。



第四章 結果與討論

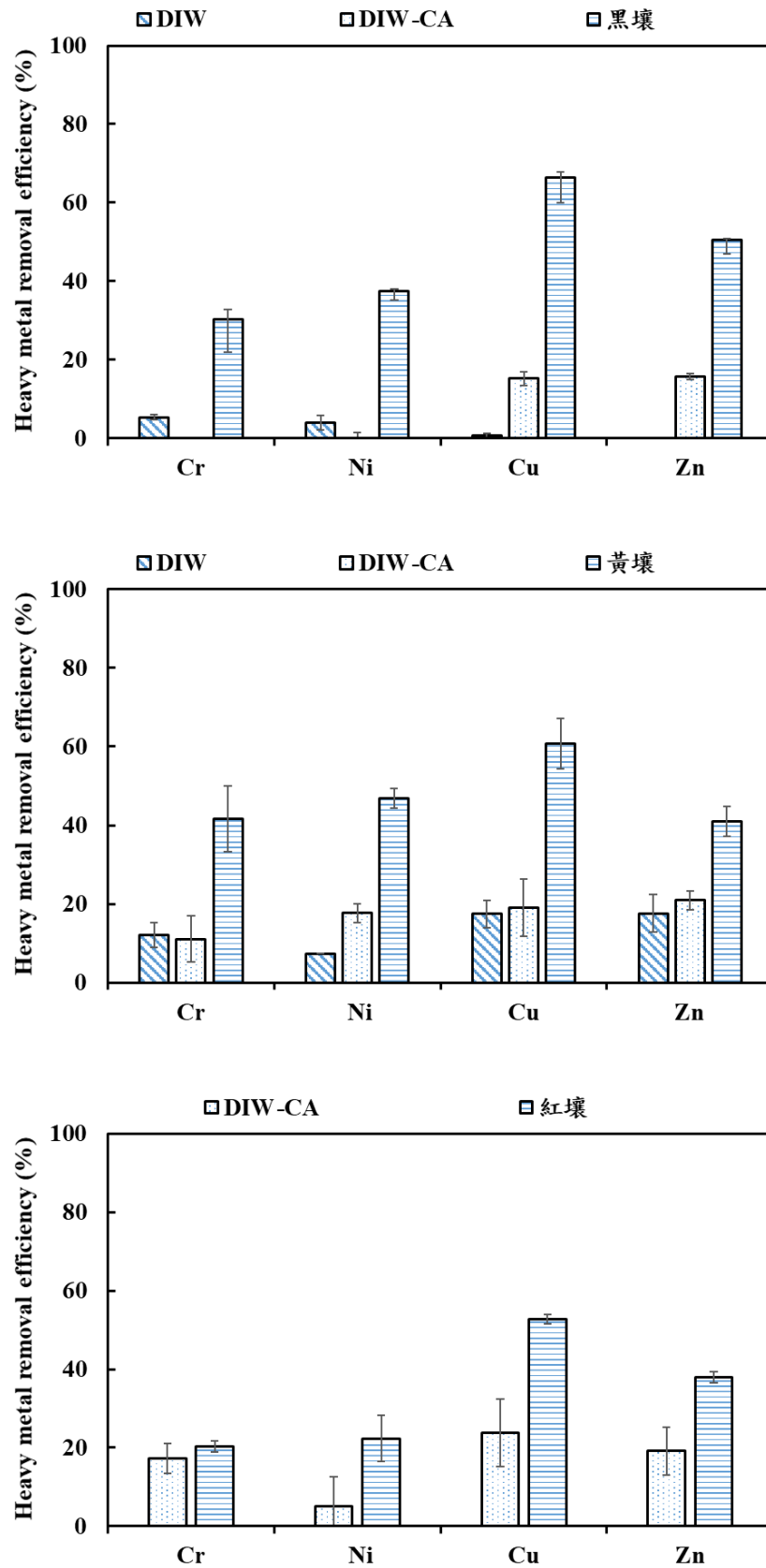


圖 4.5 以檸檬酸/DIW/PGA 於不同質地土壤對 Cu、Cr、Zn、Ni 之清洗效率圖
(a)黑壤；(b)黃壤及(c)紅壤



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

4.5 以連續清洗方式改善聚麩胺酸清洗效率試驗

依 4.2 章節之研究結果可知，聚麩胺酸在 3.5%、120 min、水土比 15/1、轉速為 200 rpm 及 pH 4 條件下，對黑壤與黃壤中金屬之萃取效率為最佳條件。紅壤中金屬最佳萃取條件為 2% PGA、水土比 10/1、120 min、轉速為 200 rpm 及 pH 4。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 4.6 (a)得知，聚麩胺酸清洗次數增加時，黑壤中 Cu、Zn、Ni 之去除率可達到 49.4-66.4%間；39.4-50.6%間；24.4-37.5%間。Cr 去除效率不明顯。在清洗 5 次後，其去除率各為 49.4%、39.4%、24.4%及 0%。實驗結果顯示，洗 1 次黑壤重金屬含量其中銅含量 334 mg/kg 與清洗 5 次後銅含量 508 mg/kg。PGA 重覆使用 5 次結果可得知，黑壤自超標 5.11 倍降低至超標 2.54 倍，已可配合後續翻土稀釋法進行更進一步之整治。

由圖 4.6 (b)得知，聚麩胺酸清洗次數增加時，黃壤中 Cu、Zn、Ni、Cr 之去除率可達到 56.8-61.8%間；34-41%間；18.6-46.9%間及 11.4-41.6%。在清洗 5 次後，其去除率各為 59.4%、41.0%、28.9%及 11.4%。相較於洗 1 次之結果可見，聚麩胺酸連續清洗 5 次對黃壤中 Cu 之去除效率未變差。由圖 x(c)得知，聚麩胺酸清洗次數增加時，紅壤中 Cu、Zn、Ni、Cr 之去除率可達到 56.8-61.8%間；34-41%間；18.6 - 46.9%間及 11.4 - 41.6%。在清洗 5 次後，其去除率各為 59.4%、41.0%、28.9%及 11.4%。相較於洗 1 次之結果可見，聚麩胺酸連續清洗 5 次對黃壤中 Cu 之去除效率未變差。實驗結果顯示，洗 1 次黃壤重金屬含量其中銅含量 597 mg/kg 與清洗 5 次後銅含量 679 mg/kg。PGA 重覆使用 5 次結果可得知，黃壤自超標 8.50 倍降低至超標 3.43 倍。

由圖 4.6 (c)得知，聚麩胺酸清洗次數增加時，紅壤中 Cu、Zn、Ni、Cr 之去除率可達到 40.9-52.8%間；27.5-37.9%間；6.8-24.1%間及 0-20.3%。在清洗 5 次後，其去除率各為 42.7%、29.4%、24.1%及 19.3%。相較於洗 1 次之結果可見，聚麩胺酸連續清洗 5 次對黃壤中 Cu 之去除效率未變差。實驗結果顯示，洗 1 次黃壤重金屬含量其中銅含量 354 mg/kg 與清洗 5 次後銅含量 476 mg/kg。PGA 重覆使用 5 次結果可得知，黃壤自超標 8.50 倍降低至超標 2.38 倍，已可配合後續翻土稀釋法進行更進一步之整治。

綜合本試驗實驗成果，PGA 重複使用結果顯示，以同一 PGA 清洗 5 批土壤時，黑壤中銅的去除率從 66.4%降低至 49.4%。PGA 重複使用 5 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(2.32 倍)，黃紅壤自超標 4.05 倍降低至超標 1.68 倍；黃壤自超標 8.50 倍降低至超標 3.43 倍有助



第四章 結果與討論

於翻轉稀釋法之成功率，無需將高污染土壤外運處理，亦無需利用大量乾淨土壤進行稀釋。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。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

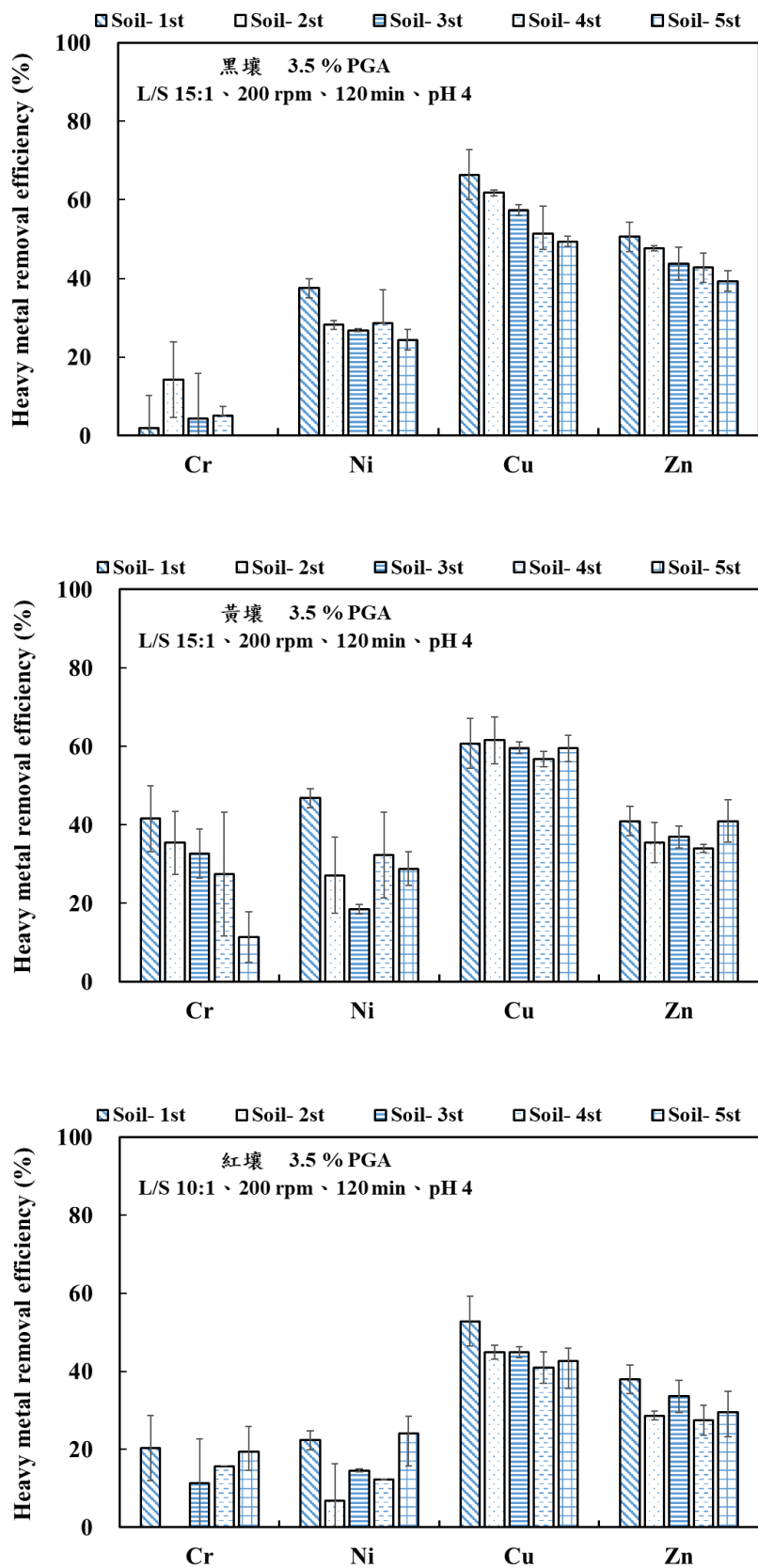


圖 4.6 以連續清洗方式萃取土壤重金屬 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化圖
(a)黑壤；(b)黃壤；及(c)紅壤



4.6 不同土壤清洗前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-soluble)；(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 之最佳去除組別於不同土壤中型態分析結果分別討論如下：

4.6.1 不同土壤中 Zn 型態分析

圖 4.7(a)~(c)為以聚麩胺酸清洗土壤前後之鋅金屬型態。黑壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態分別為 0、10.1 與 0 mg/kg；可交換態含量分別為 59.0、25.1 與 81 mg/kg；碳酸鹽態含量分別為 230.4、4.4 與 15.1 mg/kg；鐵錳氧化態含量分別為 651.4、38.5 與 76.9 mg/kg；有機物態含量分別為 87.8、15.4 與 20.2 mg/kg；殘留態含量分別為 20.9、5.3 與 14.8 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率黑壤為 0%、5.63%、22%、62.1%、8.34%及 1.99%，因此，該試驗黑壤 Zn 主要型態為鐵錳氧化態(62.1%)、碳酸鹽聯結型態(22%)及有機物(8.34%)，鐵錳氧化態以及碳酸鹽聯結型態兩者比例共佔 84.1%，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，水溶性型態比例增加為 42.1%、可交換態比例增加為 16.2%、碳酸鹽聯結型態及鐵錳氧化態比例分別下降為 6.13 與 25.9% (參閱附錄 N)。本試驗場區土壤之生物可利用型態(可交換性及碳酸鹽二種型態)佔鉻含量總和的比例分別為 5.63%及 22%。此表示清洗後之土壤，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。

黃壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 10.1 mg/kg；可交換態含量為 25.1 mg/kg；碳酸鹽態含量為 4.4 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 38.5 mg/kg；有機物態含量分別為 15.4 mg/kg；殘留態含量為 5.3 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率黃壤為 0%、38.95%、7.27%、36.99%、9.70%及 7.09%，該試驗土 Zn 主要型態為鐵錳氧化態(36.99%)、可交換型態(38.95%)及有機物(9.70%)，鐵錳氧化態以及有機物兩者比例共佔 46.7%，因此可預期鋅之清洗效果將會受到限制。清洗後 Zn 型



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

態可見，水溶性型態比例增加為 30.4% 比例增加為 16.2%、碳酸鹽聯結型態及有機物態比例分別下降為 1.78 與 9.43 % (參閱附錄 B)。本試驗場區黃壤之生物可利用型態(可交換性及碳酸鹽二種型態)佔鉻含量總和的比例分別為 5.63% 及 22%。此表示清洗後之土壤，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。

紅壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 0 mg/kg；可交換態含量為 80.99 mg/kg；碳酸鹽態含量為 15.11mg/kg；鐵錳氧化態含量為 76.9 mg/kg；有機物態含量分別為 20.2 mg/kg；殘留態含量為 14.8 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率黃壤為 0 %、38.95%、7.27%、36.98%、9.70% 及 7.09 %，該試驗土 Zn 主要型態為鐵錳氧化態(36.98%)、可交換型態(38.95%)及有機物(9.70%)，鐵錳氧化態以及有機物兩者比例共佔 46.7%，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，水溶性型態比例增加為 6.4%、殘留物型態比例下降為 5.76% (參閱附錄 N)。



第四章 結果與討論

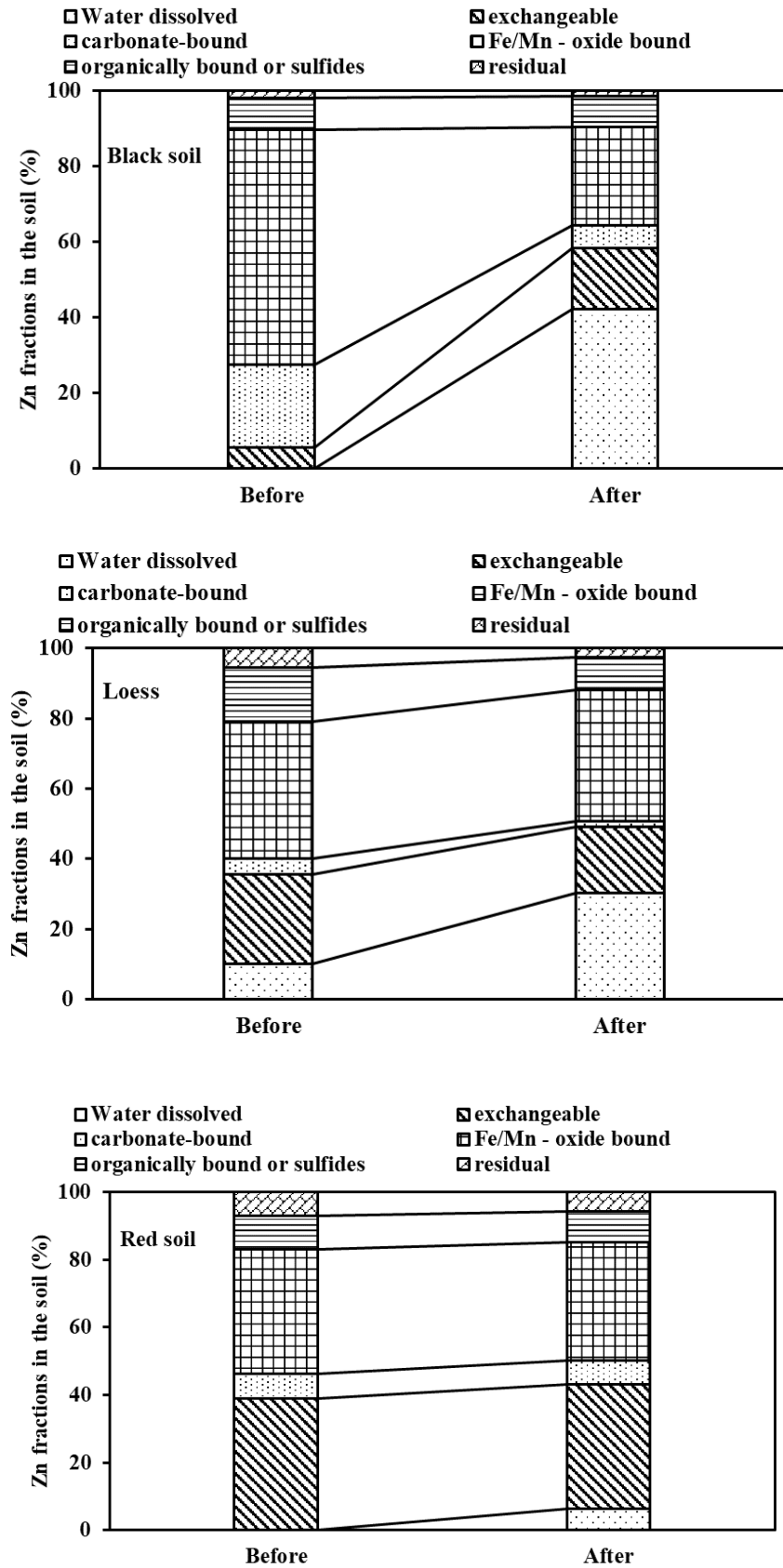


圖 4.7 以 PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之 Zn 重金屬型態分佈圖
(實驗條件:黑壤與黃壤 3.5 % PGA , L/S 5:1 , pH 4 , 120 min)



4.6.2 不同土壤中 Cr 型態分析

圖 4.8(a)為以聚麩胺酸清洗土壤前後之鉻金屬型態。試驗黑壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 0 mg/kg；可交換態含量為 8.56 mg/kg；碳酸鹽態含量為 0.9 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 68.8mg/kg；有機物態含量為 95.3 mg/kg；殘留態含量為 17.3 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率為 0%、4.49%、0.47%、36.1%、49.9%及 9.05%，因此，該試驗土壤 Cr 主要型態為有機態(49.9%)、鐵錳氧化態(36.1%)及可交換態(4.49%)，鐵錳氧化態以及有機態兩者比例共佔 86%，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 3.01%及 25.98%(參閱附錄 B)。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 4.8 (b)可得知，黃壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 0 mg/kg；可交換態含量為 8.86mg/kg；碳酸鹽態含量為 0.49 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 30.5 mg/kg；有機物態含量為 60.2 mg/kg；殘留態含量為 8.71 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率為 0%、8.15%、0.45%、28.1%、55.3%及 8.00%，因此，該試驗土壤 Cr 主要型態為有機態(55.3%)、鐵錳氧化態(28.1%)及可交換態(8.15%)，鐵錳氧化態以及有機態兩者比例共佔 83.4%，因此可預期鉻之清洗效果將會受到限制(參閱附錄 B)。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有降低，分別為 2.56%及 11.2%；水溶態的比例有提升 61.7%，此表示清洗後之壤，其 Cr 之移動性會受聚麩胺酸清洗後而產生變化而增加移動性。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 Cr 金屬。

圖 4.8 (c)可得知，紅壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 0 mg/kg；可交換態含量為 8.88mg/kg；碳酸鹽態含量為 0 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 40.9 mg/kg；有機物態含量為 18.8 mg/kg；殘留態含量為 18.7 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率為 0%、10.1%、0%、46.9%、21.6%及 21.5%，因此，該試驗土壤 Cr 主要型態為鐵錳氧化態(46.9%)、有機態(21.6%)及殘留態(21.5%)，鐵錳氧化態以及有機態兩者比例共佔 68.5%，因此可預期鉻之清洗效果將會受到限制(參閱附錄 B)。



第四章 結果與討論

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 13.4%及 14.4% (參閱附錄 B)。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。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

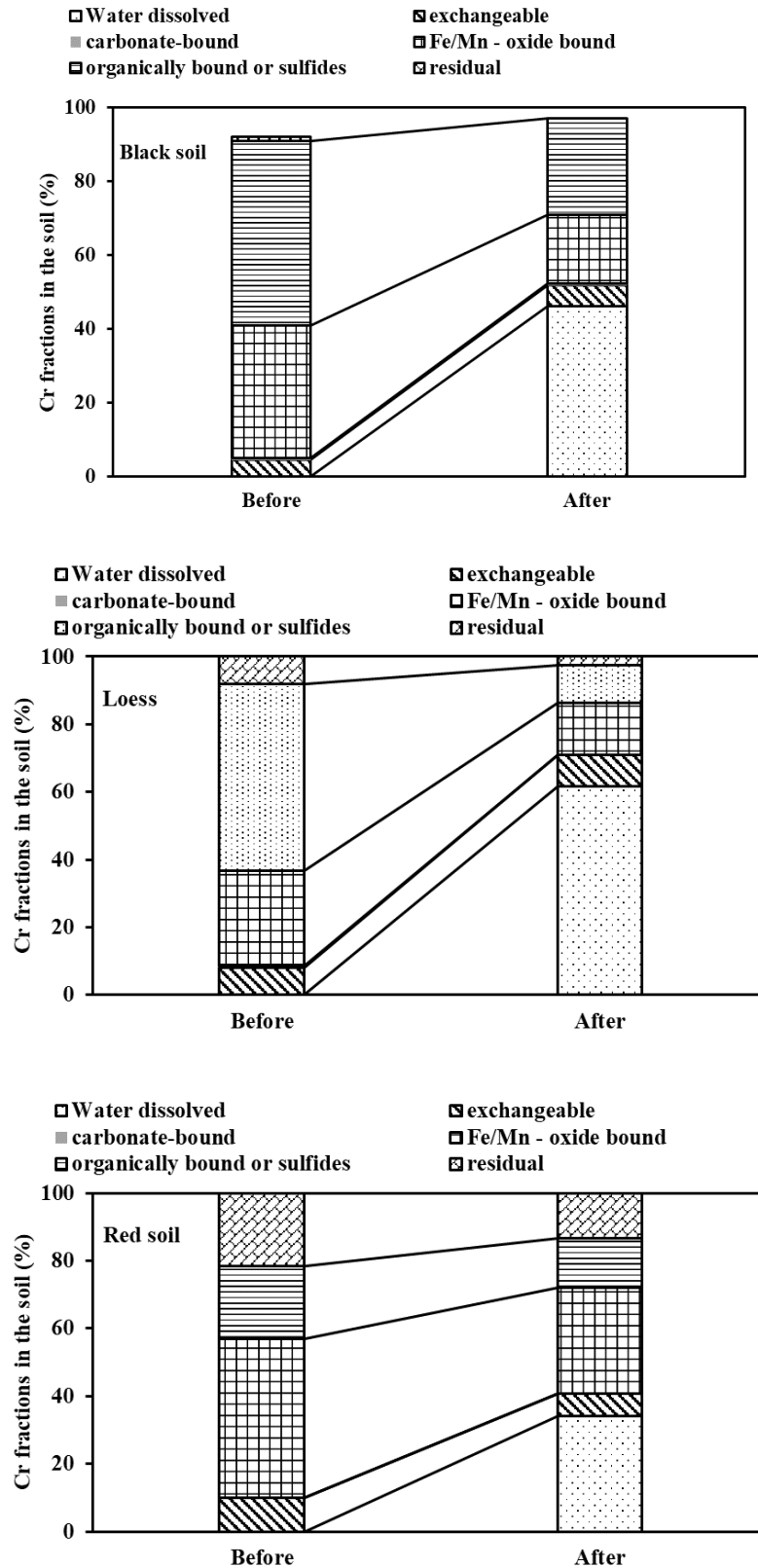


圖 4.8 以 PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之 Cr 重金屬型態分佈圖
(實驗條件:黑壤與黃壤 3.5 % PGA , L/S 5:1 , pH 4 , 120 min)



4.6.3 不同土壤中 Cu 型態分析

圖 4.9 (a) 為以聚麩胺酸清洗土壤前後之鉻金屬型態。試驗黑壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 6.64 mg/kg；可交換態含量為 7.19 mg/kg；碳酸鹽態含量為 707.1 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 604.3 mg/kg；有機物態含量為 212.3 mg/kg；殘留態含量為 8.48 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率為 0.43%、0.47%、45.7%、39.1%、13.7% 及 0.55%，因此，該試驗土壤 Cr 主要型態為碳酸鹽態(45.7%)、鐵錳氧化態(39.1%) 及有機態(13.7%)，鐵錳氧化態以及碳酸鹽態兩者比例共佔 84.6%，因此可預期 Cu 之清洗效果將會受到限制。然而，清洗後之 Cu 型態可見，水溶態與交換態比例分別增加為 19.7 及 5.93%、鐵錳氧化態比例上升為 51.1%、有機物鍵結態比例上升為 17.96%、殘留態比例維持於 0.50%(參閱附錄 B)。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 4.9 (b) 可得知，黃壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 38.9%；可交換態含量為 366.6 mg/kg；碳酸鹽態含量為 1165.7 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 587.6 mg/kg；有機物態含量為 376.6 mg/kg；殘留態含量為 366.6 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率為 1.34 %、12.6%、40.2%、20.25%、12.9 % 及 12.63 %，因此，該試驗土壤 Cr 主要型態為碳酸鹽態(40.2%)、鐵錳氧化態(20.2 %)、有機態(12.9 %) 及殘留態(12.6%) 等四種型態，碳酸鹽態(40.2%) 以及鐵錳氧化態(20.2%) 兩者比例共佔 60.4 %，因此可預期 Cu 之清洗效果將會受到限制。然而，清洗後之 Cu 型態可見，水溶態比例分別增加為 42.0%、碳酸鹽態比例下降為 11.2 %、有機態比例上升為 14.2%(參閱附錄 B)。由於聚麩胺酸為一生物高分子聚合物，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 4.9 (c) 可得知，紅壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前水溶態為 0%；可交換態含量為 8.78 mg/kg；碳酸鹽態含量為 0 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 40.9 mg/kg；有機物態含量為 18.7 mg/kg；殘留態含量為 18.7 mg/kg，其六種型態各別萃出百分率為 0 %、10.1 %、0 %、46.9%、21.6 % 及 21.4%，因此，該試驗土壤 Cr 主要型態為鐵錳氧化態(40.9%)、有機態(21.6 %) 及殘留態(21.4 %) 等三種型態，鐵錳氧化態(46.9%) 以及有機態(21.6 %) 兩者比例共佔 68.5%，因此可預期 Cu 之清洗效果將會受到限制。然而，清洗後之 Cu 型態可見，水溶態比例分別增加為 64.5%、鐵錳氧化態比例下降為 17.2%、殘留態比例及有機態比例下降為 14.5% (參閱附錄 B)。由



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

於聚麩胺酸為一生物高分子聚合物，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。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。



第四章 結果與討論

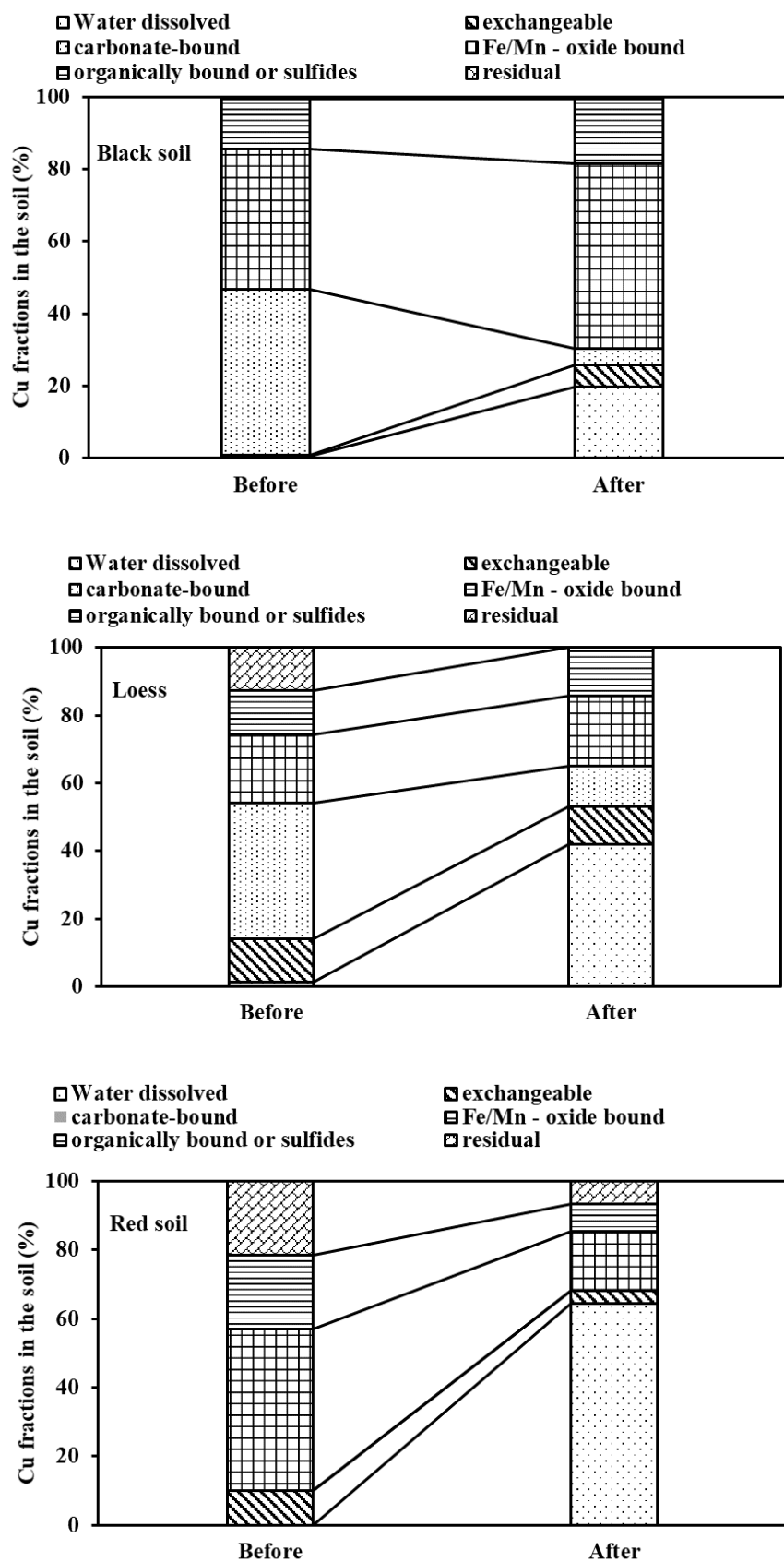


圖 4.9 以 PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之 Cu 重金屬型態分佈圖
(實驗條件:黑壤與黃壤 3.5 % PGA, L/S 5:1, pH 4, 120 min)



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

4.6.4 不同土壤中 Ni 型態分析

圖 4.10(a) 為以聚麩胺酸清洗土壤前後鎳金屬型態。試驗黑壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前；可交換態含量為 9.22 mg/kg；碳酸鹽態含量為 8.73 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 188.6 mg/kg；有機物態含量為 45.5 mg/kg；殘留態含量為 27.1 mg/kg，其五種型態各別萃出率為 3.30%、3.13%、67.6%、16.3 %及 9.72 %，因此，該試驗土壤 Ni 主要型態為鐵錳氧化態(67.6%)、有機物態(16.3%)及殘留態(9.72%)，鐵錳氧化態以及有機態兩者比例共佔 83.9%，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 48.8%、有機物態比例下降為 11.8%、水溶性型態比例增加為 27.4%及殘留態比例下降 6.95%(參閱附錄 B)。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 4.10(b) 可得知，黃壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前可交換態含量為 0.85 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 14.7 mg/kg；有機物態含量為 34.8 mg/kg；殘留態含量為 27.2 mg/kg，其四種型態各別萃出率為 1.10%、18.9%、44.9%及 35.1%。因此，該試驗土壤 Ni 主要型態為殘留態(35.1%)、有機物態(44.9%)及鐵錳氧化態(18.9%)，有機物態及殘留態兩者比例共佔 80%，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，水溶態及鐵錳氧化態比例上升分別為 12.2%及 32.5%、有機態與殘留態比例下降為 43.2% (參閱附錄 B)。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 4.10(c) 可得知，紅壤以聚麩胺酸清洗劑清洗前可交換態含量為 1.10 mg/kg；鐵錳氧化態含量為 27.5 mg/kg；有機物態含量為 54.9 mg/kg；殘留態含量為 23.7 mg/kg，其四種型態各別萃出率為 1.02%、25.7%、51.2%及 22.1%。因此，該試驗土壤 Ni 主要型態為有機態(51.2%)、殘留態(22.1%)及鐵錳氧化態(25.7%)，有機態及鐵錳氧化態兩者比例共佔 76.9%，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，水溶態比例上升為 18.4%、可交換態及鐵錳氧化態比例略微下降為 0.86%及 21.6%、有機態與殘留態比例下降分別為 43.1%及 16.0% (參閱附錄 N)。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。



第四章 結果與討論

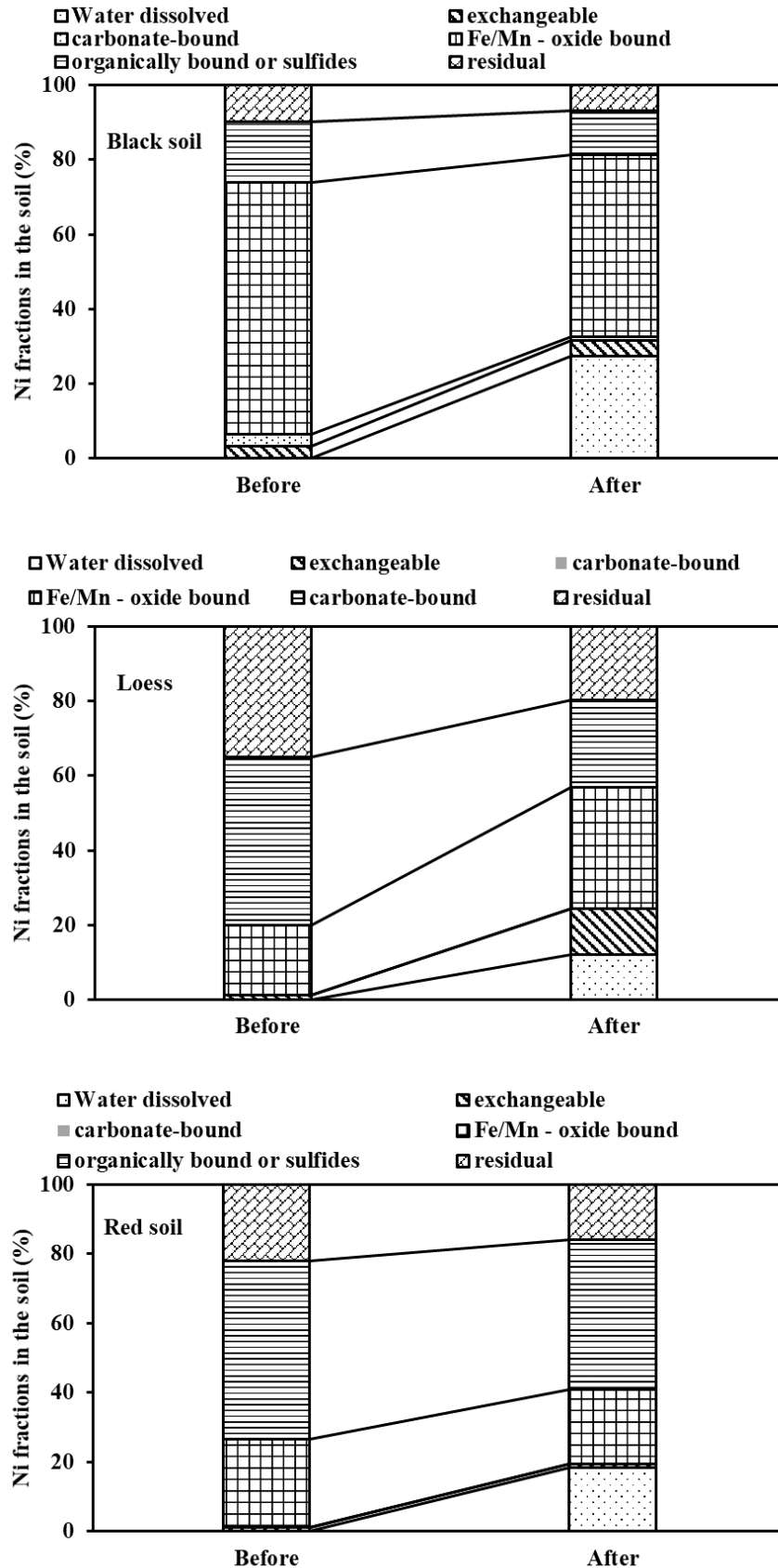


圖 4.10 以 PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之 Ni 重金屬型態分佈圖
(實驗條件:黑壤與黃壤 3.5 % PGA , L/S 5:1 , pH 4 , 120 min)



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

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，清洗前後黑壤土中 Cu、Cr、Zn、Ni 之化合物型態分佈以鐵-錳氧化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。聚麩胺酸清洗前後黃壤中 Cu、Zn、Cr 之化合物型態分佈以鐵-錳氧化聯結態及有機態為主，土壤中 Ni 及 Zn 之化合物型態分佈分別以鐵-錳氧化聯結態、碳酸鈣及殘留態；鐵-錳氧化聯結態、可交換態及有機態為主。清洗前後紅壤中 Zn 之化合物型態分佈以鐵-錳氧化聯結態、碳酸鈣及有機態；Ni 之化合物型態分佈以鐵-錳氧化聯結態、可交換態及殘留態；Cu、Cr 之化合物型態分佈以鐵-錳氧化聯結態、有機態及殘留態為主。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 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 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。

4.7 重金屬質量平衡、清洗前後土壤性質變化影響評估

依 4.2 及 4.3 章節田口試驗設計與批次試驗成果，找出最佳實驗組別黑壤及黃壤為 3.5% PGA、水土比例為 5/1、清洗時間為 120 分鐘及 pH 4；及紅壤最佳操作條件 2% PGA、水土比例為 5/1、清洗時間為 120 分鐘。本試驗黑壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度分別為 1022 mg/kg、292 mg/kg、1155 mg/kg 及 248 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 443 mg/kg、191 mg/kg、667 mg/kg 及 197 mg/kg；上層溶液中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 含量分別為 113.1 mg/L、17 mg/L、96.1 mg/L 及 18.1 mg/L。然而，水體/土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 金屬回收率分別為 98.7%、94.5%、99.3% 及 50.5 %。

黃壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度分別為 1778.3 mg/kg、202 mg/kg、172 mg/kg 及 58.3 mg/kg；以 r-PGA 試劑清洗後土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度為 832 mg/kg、141 mg/kg、126 mg/kg 及 35 mg/kg；上層溶液中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 含量分別為



第四章 結果與討論

176.7 mg/L、6.86 mg/L、8.54 mg/L 及 1.43 mg/L。水體/土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 金屬回收率分別為 96.5%、86.8%、98.1%及 72.3%。

紅壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度分別為 764 mg/kg、150 mg/kg、253.7 mg/kg 及 51.3 mg/kg；以 r-PGA 試劑清洗後土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度為 354 mg/kg、118 mg/kg、155 mg/kg 及 42 mg/kg；上層溶液中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 含量分別為 66.5 mg/L、1.20 mg/L、15.4 mg/L 及 0.14 mg/L。水體/土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 金屬回收率分別為 89.8%、82.7%、91.4%及 83.2%。

水質基本參數方面(參閱附錄 N)，添加聚麩胺酸試劑組之黑壤、黃壤及紅壤原始 pH 值從 6.71 略降至 5.21 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。黃壤與紅壤原始 pH 值 4.28 - 4.91 上升 5.73，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。有文獻指出，當土壤 ORP 在 118 ~ -141 mV 時，屬於還原態土壤(Sparks 2003f)。黑壤、黃壤及紅壤清洗前後之 ORP 分別為 208 ~ 8.6 mV、7.5 ~ -7.3 mV 及 134.5 ~ -25 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。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

4.8 現地先導試驗

依田口試驗結果，找出最佳可行操作條件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 5/1，PGA 濃度 3.5%，清洗時間為 120 min。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。現地先導試驗，以水泥攪拌器進行較大量之土壤清洗(如圖 4.11)，以評估土壤量體放大後， γ -PGA 對土壤重金屬之清洗成效，做為未來大規模現地模場試驗流程及參數設計參考。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 4.11 所示。

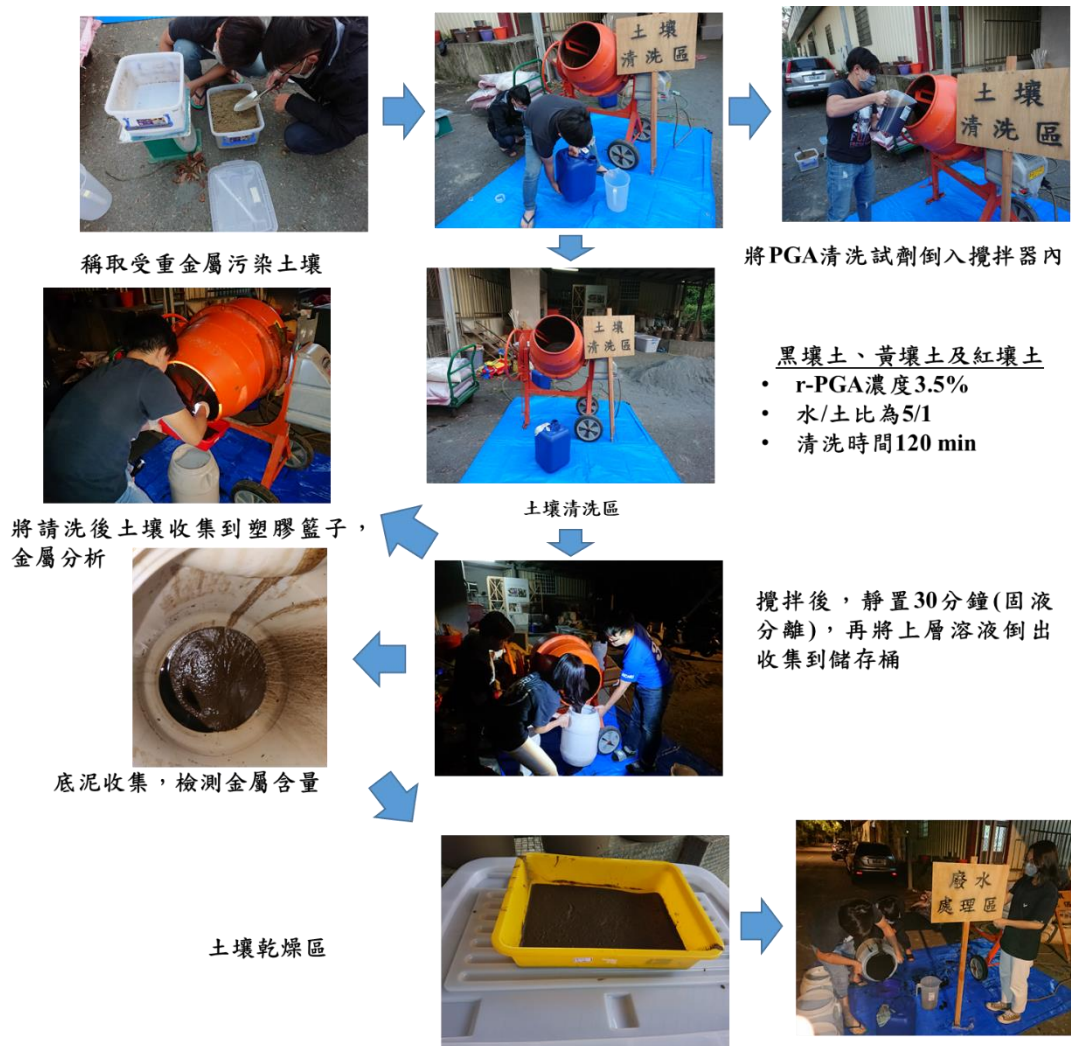


圖 4.11 現地先導試驗流程



4.9 不同質地土壤對土壤重金屬去除之影響

依批次實驗結果，本試驗將進行清洗劑與不同質地土壤之研究，研究結果如圖 4.12 所示。由圖 4.12 得知，黑壤、黃壤及紅壤於土水比為 5/1 時，r-PGA 對土壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之去除率分別為 30.3%、18%、9.1%及 21.9%；黃壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之去除率分別為 58%、32%、38%及 52%；及紅壤中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之去除率分別為 46%、16%、20.2%及 28%。實驗結果，以 γ -PGA 清洗劑對受重金屬污染之土壤(黑壤、紅壤及黃壤)Cu 去除率為 30.3 - 58%。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 試劑組之黑壤壤原始 pH 值 6.71 略降至 5.21 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。黃壤與紅壤原始 pH 值 4.28 - 4.91 上升 5.73，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。

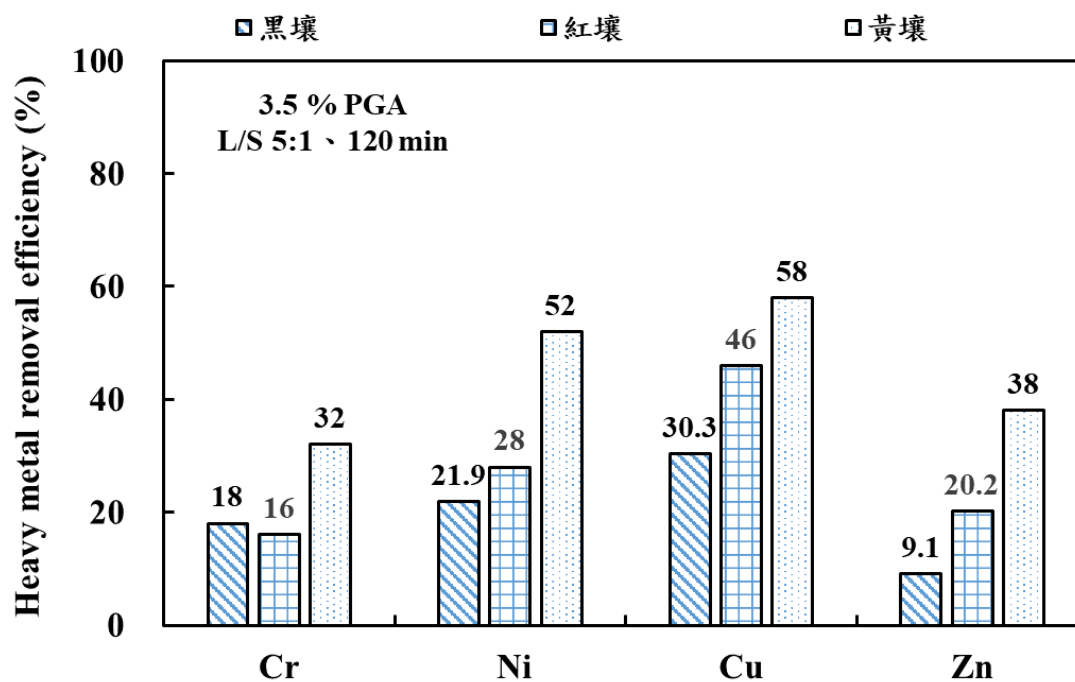


圖 4.12 不同質地土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除率變化

(實驗條件: 3.5% PGA, L/S 5/1, 120 min)



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

4.10 土壤清洗後含重金屬廢水處理

本試驗為了解決聚麩胺酸洗劑清洗不同質地土壤(黑壤、黃壤及紅壤)淋洗後所產生之含重金屬廢水。目前重金屬處理方法包含 pH 調整、吸附、混凝與沉澱(Cundy et al., 2008; Lee et al., 2012; Mahdavi et al., 2013; Pang et al., 2009)、薄膜法與過濾方法(Gherasim and Mikulášek, 2014; Jung et al., 2008); 及離子交換法等技術, 但由於以述之處理成本過高與對重金屬去除效果有限。依 4.2 及 4.3 章節實驗結果, 找出最佳操作條件, 進行批次實驗及現地先導試驗。因此, 本試驗以化學藥劑(NaOH)調整 PGA 洗劑清洗後廢水之 pH 值調整為 8~12, 使廢水中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 金屬溶出試驗。PGA 淋洗土壤(黑壤、黃壤及紅壤)所產生之廢水, 以 10 M NaOH 調整 PGA 廢水之 pH 4、9、10、11 及 12, 黑壤於 3.5% PGA、土水比 5/1 及清洗時間 120 分鐘條件下, 以 r-PGA 試劑清洗後污水中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度為 113.1 mg/L、17 mg/L、96 mg/L 及 18.1 mg/L, 當廢水從 pH 4 調整於 9~12 時, 水中 Cu (113.1 – 49.3 mg/L)、Cr (1.7- 0.38 mg/L)、Zn (96 – 20.7 mg/L) 及 Ni (9.2 – 18.1 mg/L)濃度有降低(如圖 4.14)。黃壤於 r-PGA 試劑清洗後廢水中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度為 176.7 mg/L、6.86 mg/L、8.54 mg/L 及 1.43 mg/L, pH 4 調整於 8~11 時, 水中 Cu (8.54 - 2.39 mg/L)、Cr (176.7 – 63.4 mg/L)、Zn (8.54 - 2.39 mg/L)及 Ni (1.43 – 0 mg/L)濃度有略有降低(如圖 4.15)。紅壤於 r-PGA 試劑清洗後廢水中 Cu、Cr、Zn 及 Ni 濃度為 66.5 mg/L、15.4 mg/L、1.2 mg/L 及 0.14 mg/L, pH 4 調整於 8~10 及 12 時, 水中 Cu (66.5 – 45.3 mg/L)、Cr (1.2 – 0 mg/L)、Zn (15.4 – 1.33 mg/L)及 Ni (0.14 – 0 mg/L)濃度略有降低(如圖 4.16)。當 pH > 10 時, 有沉澱之現象(如圖 4.13)。實驗結果顯示, 以 NaOH 調整 r-PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤廢水, 當 pH > 10 時, 溶液中 Cu 去除率分別為 56.4%、64%及 31.8%。未來或可用氧化鈣提升溶液中目標污染物降低。

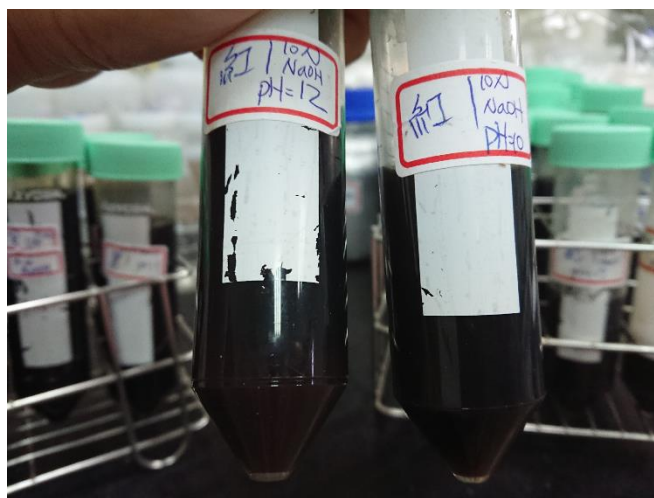


圖 4.13 以鹼劑調整廢水之 pH 試驗



第四章 結果與討論

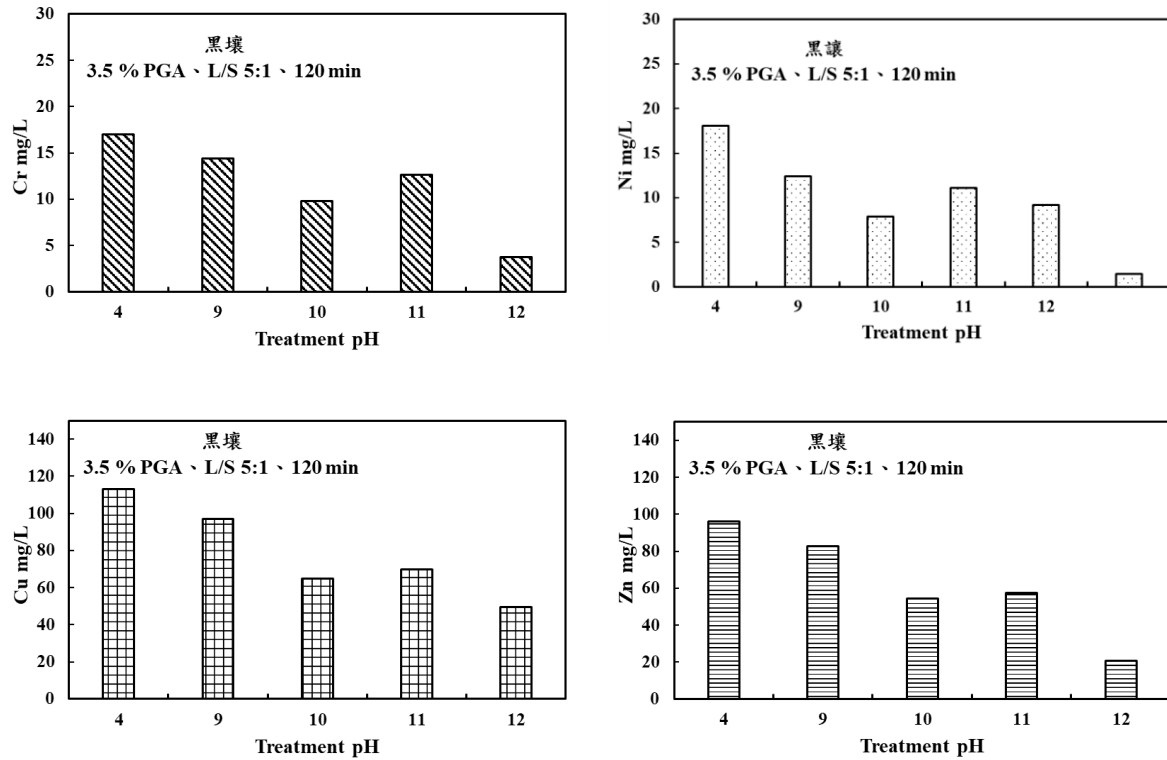


圖 4.14 黑壤清洗後含重金屬廢水處理

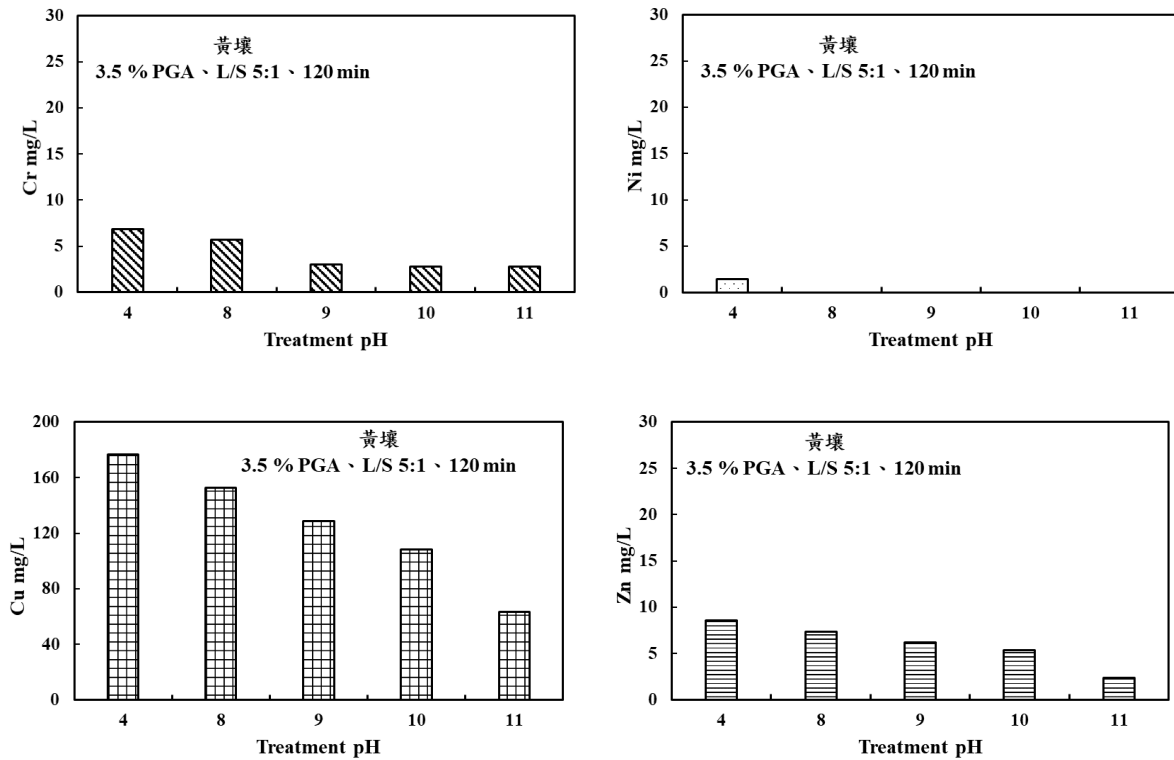


圖 4.15 黃壤清洗後含重金屬廢水處理



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

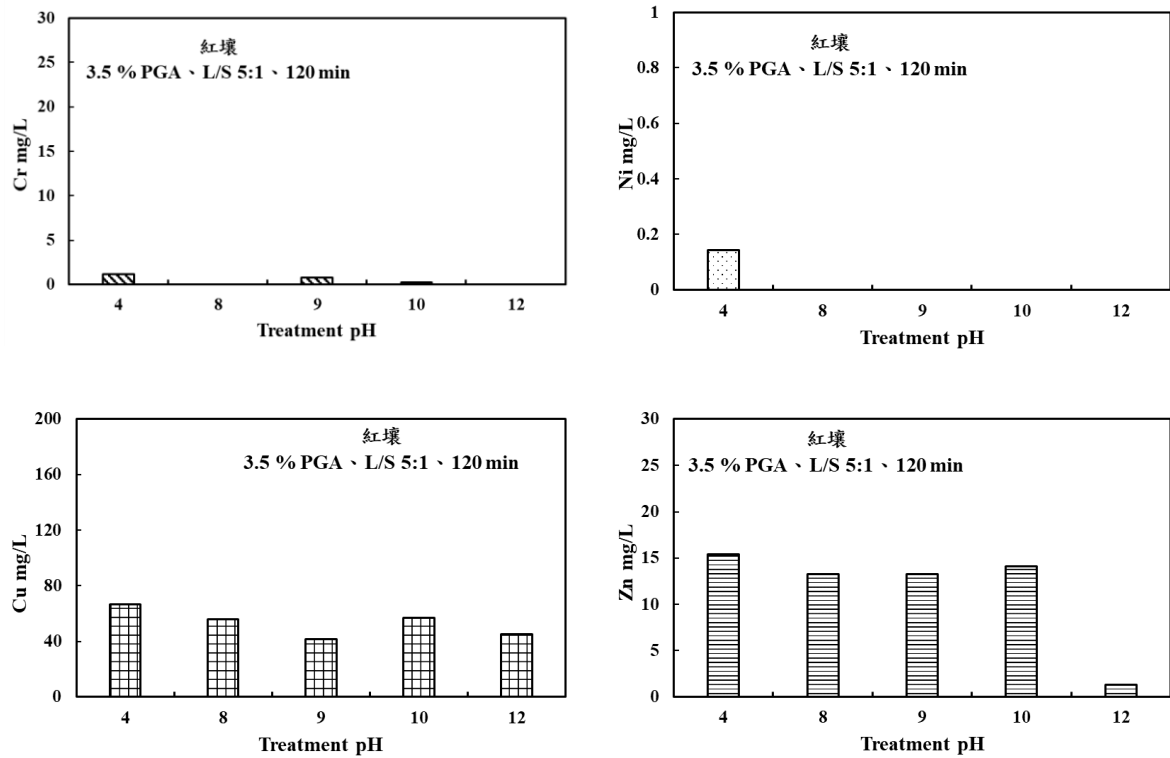


圖 4.16 紅壤清洗後含重金屬廢水處理



4.11 經濟可行性評估

本研究計算將金屬由清洗劑鹼脫附出之成本。黑壤經由清洗劑所去除之金屬量，分別可對 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除 113 mg、17mg、96 mg 及 18 mg，共去除目標金屬 244 mg；黃壤經由清洗劑所去除之金屬量，分別可對 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除 176.7mg、6.8mg、8.5 mg 及 1.4 mg，共去除目標金屬 193.4 mg；紅壤經由清洗劑所去除之金屬量，分別可對 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除 66.5mg、1.2mg、15.4mg 及 0.1mg，共去除目標金屬 83.2 mg。

使用 10 M NaOH 來改變清洗劑的 pH，來降低清洗劑中重金屬之含量。當 pH 調整至 9 時，黑壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 206.5 mg，每單位金屬 NaOH 花費為 0.51 元；黃壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 138.2mg，每單位金屬 NaOH 花費為 0.34 元；紅壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 55.4mg，每單位金屬 NaOH 花費為 0.43 元，當 pH 調整至 10 時，黑壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 137.1mg，每單位金屬 NaOH 花費為 0.26 元；黃壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 116.4mg，每單位金屬 NaOH 花費為 0.35 元；紅壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 71.4mg，每單位金屬 NaOH 花費為 1.18 元，當 pH 調整至 11 時，黑壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 151 mg，每單位金屬 NaOH 花費為 0.32 元；黃壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 68.6 mg，每單位金屬 NaOH 花費為 0.25 元，當 pH 調整至 12 時，黑壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 83 mg，每單位金屬 NaOH 花費為 0.21 元；紅壤經由清洗劑所去除之金屬量降低至 46.6mg，每單位金屬 NaOH 花費為 0.52 元，由結果顯示，紅壤較為容易改變 pH，相對，調整愈多每單位金屬 NaOH 之成本愈多。

本研究計算同一洗劑清洗 5 批土壤成本。同一 PGA 洗劑清洗後，清洗去除之金屬量。清洗各分別可對 Cu、Cr、Zn、Ni 之去除 579 mg、101 mg、488 mg 及 51 mg，共去除目標金屬 1,219 mg。此中可見，黑壤中銅的去除率從 66.4%降低至 49.4%。PGA 重複使用 5 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(2.32 倍)，黃紅壤自超標 4.05 倍降低至超標 1.68 倍；黃壤自超標 8.50 倍降低至超標 3.43 倍有助於翻轉稀釋法之成功率，無需將高污染土壤外運處理，亦無需利用大量乾淨土壤進行稀釋。亦可降低清運成本與藥劑清洗成本。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

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 1022、292、1155 及 248 mg/L

以 3.5% PGA、水/土比 15/1、清洗時間 120 分鐘操作條件，處理受重金屬污染之黑壤(1 kg)為清洗試劑使用成本為範例。

黑壤

Cu 濃度為 443 mg/kg；Cr 濃度為 191 mg/kg；Zn 濃度為 667 mg/kg；Ni 濃度為 197 mg/kg

$$Cu = \left(1022 \frac{mg}{kg} - 443 \text{ mg/kg} \right) \times 1 \text{ kg} = 579 \text{ mg}$$

$$Cr = \left(292 \frac{mg}{kg} - 191 \text{ mg/kg} \right) \times 1 \text{ kg} = 101 \text{ mg}$$

$$Zn = \left(1155 \frac{mg}{kg} - 667 \text{ mg/kg} \right) \times 1 \text{ kg} = 488 \text{ mg}$$

$$Ni = \left(248 \frac{mg}{kg} - 197 \text{ mg/kg} \right) \times 1 \text{ kg} = 51 \text{ mg}$$

去除目標金屬為 1,219 mg

本試驗用聚麩胺酸則為味丹公司生產聚麩胺酸之副產物，PGA 洗劑為應用於受重金屬污染之土壤再利用。因此，PGA 藥劑費用為 1 元/公升。

PGA 藥劑使用之成本計算

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

PGA 重覆，以同一洗劑清洗 5 批土壤

r-PGA 清洗劑量為 15 升，3.5% PGA \$1 元/升，5 kg 土壤清洗之清洗劑花費為 3 元(15 升×\$1 元/升/ 5kg 土壤)



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(黑壤、黃壤及紅壤)。

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) 依不同場址土壤性質及現地微生物可能影響評估試驗。
- (4) 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。
- (5) 依照從批次試驗中獲得的最佳條件，以 r- PGA 試劑清洗土壤後，當土壤中金屬濃度低於管制標準 3 倍以下，則可以使用乾淨土壤翻土稀釋。
- (6) 再將稀釋過後之土壤，再進行土壤金屬含量分析。

不同質地土壤現地整治作業程序流程如圖 4.17~4.18 所示。



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

黑壤(砂質壤)

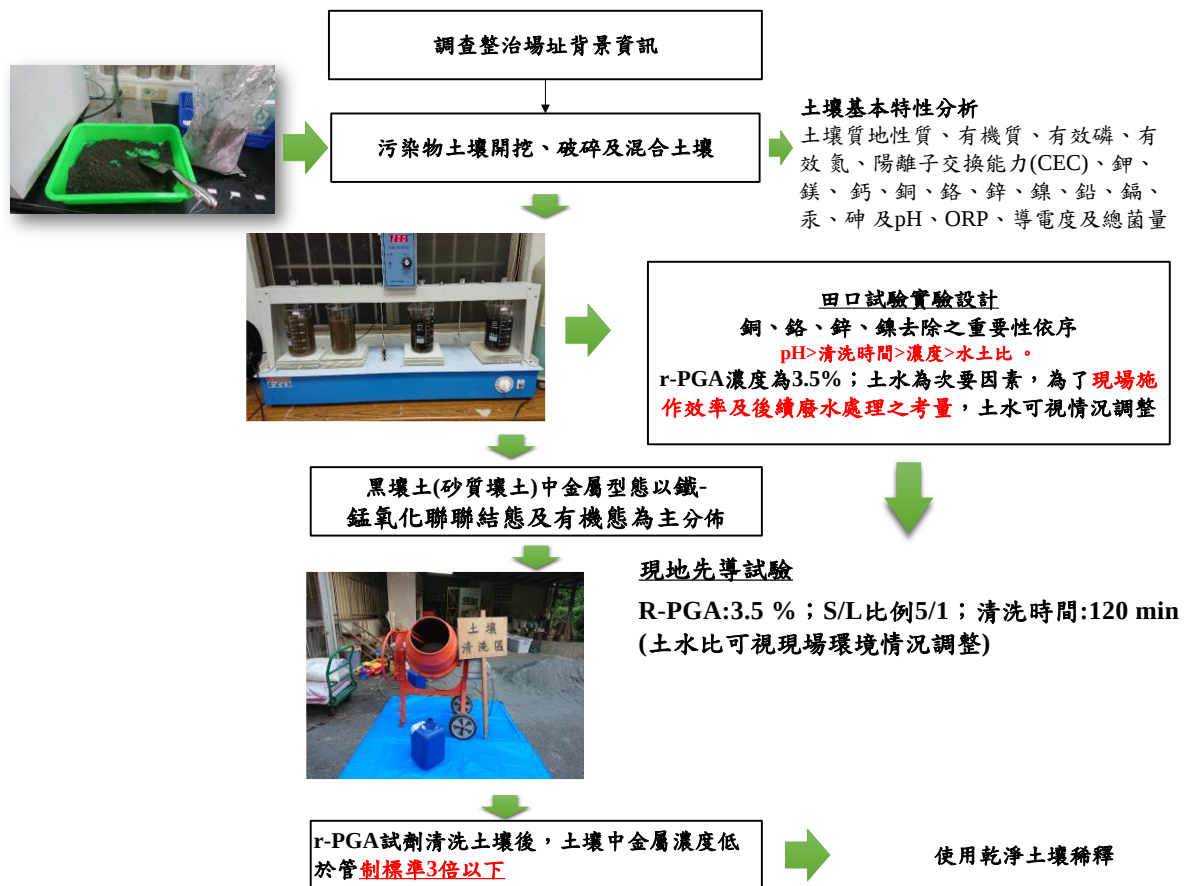


圖 4.17 現場整治作業程序制定(砂質壤)



第四章 結果與討論

黃壤與紅壤(黏土)

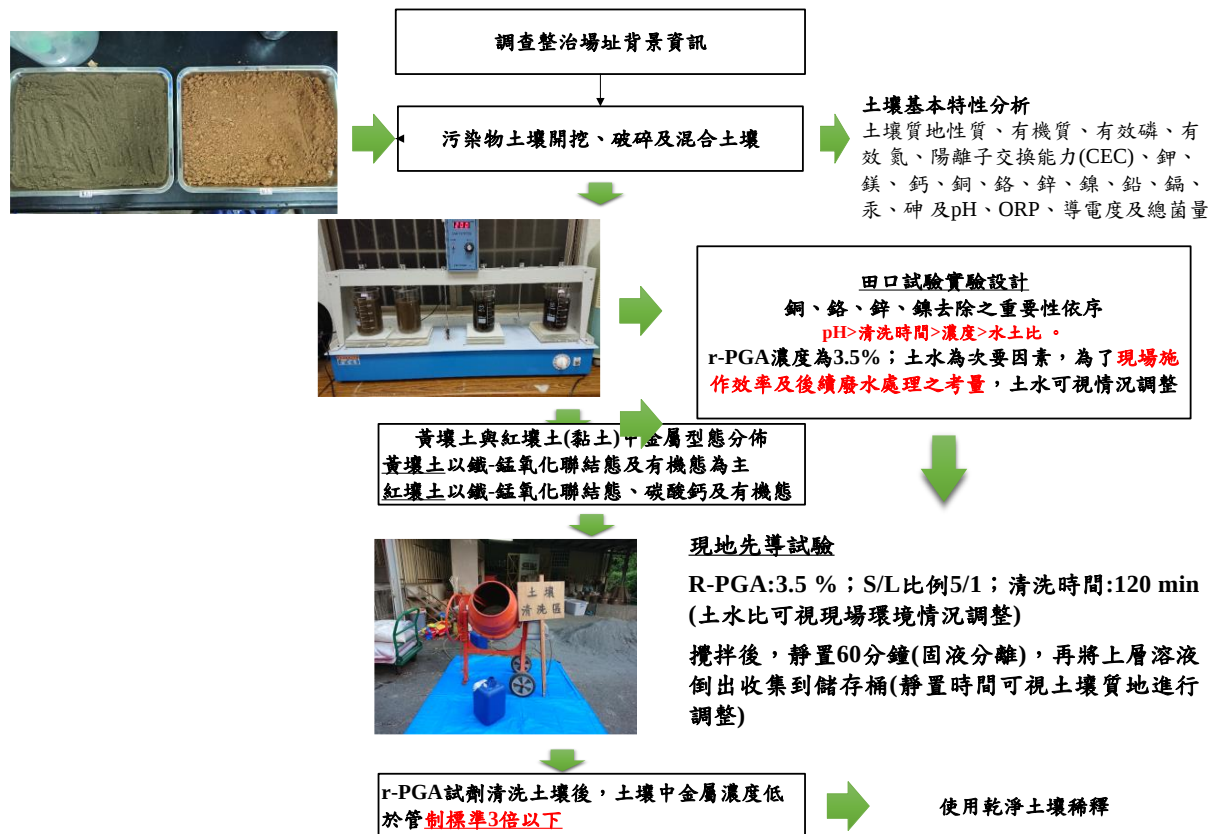


圖 4.18 現場整治作業程序制定(黃壤與紅壤)



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚羧胺酸為例



第五章結論與建議

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先導試驗，尋找其清洗土壤中 Cu、Cr、Zn、Ni 等金屬之最佳清洗條件。此外，洗劑重複使用與以弱酸前處理搭配 γ -PGA 清洗重金屬污染土壤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。聚麩胺酸洗劑清洗受污染之土壤，所產生之污水。以鹼劑調整廢水之 pH 值提升至 8-9，以利金屬沉澱。研究成果下：

5.1 結論

1. 試驗土壤粒徑分佈結果為黑壤、黃壤及紅壤的黏粒($< 2 \mu\text{m}$)分別佔 1、64 及 41%、粉粒($2\sim 50 \mu\text{m}$)分別佔 19、4 及 17%、砂粒($50\sim 2000 \mu\text{m}$)分別佔 80、32 及 42%，黑壤多為粉粒與砂粒土，較少部分為黏粒，土壤屬於砂質壤；黃壤及紅壤多為黏粒與砂粒土，較少部分為粉粒，土壤屬於黏土。
2. γ -PGA 對(黑壤、紅壤、黃壤)超標倍數最高的 Cu 之清洗效率最高可達 54.7、58.7、59.7%，使其黑壤自超標 5.11 倍降低至超標 2.32 倍；紅壤自超標 4.05 倍降低至超標 1.68 倍；黃壤自超標 8.50 倍降低至超標 3.43 倍有助於翻轉稀釋法之成功率，無需將高污染土壤外運處理，亦無需利用大量乾淨土壤進行稀釋。
3. γ -PGA 清洗劑對受重金屬污染之土壤(黑壤、紅壤及黃壤)Cu 去除率為 54.7-59.7 %。
4. γ -PGA 對 Cr、Zn、Ni 清洗效果，黑壤為 16.9-28.9%間，紅壤為 26.7-40.6%，黃壤為 30.5-47.5 %，可能與重金屬鍵結型態有關。
5. 以田口實驗設計直交表(L9)對 γ -PGA 清洗黑壤、黃壤及紅壤之去除銅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 pH 值。最佳操作條件為黑壤 PGA 濃度 3.5%、水/土比 15/1、pH 4、60 分鐘清洗時間；黃壤為 PGA 濃度 3.5%、水/土比 15/1、pH 4、60 分鐘清洗時間；及紅壤 PGA 濃度 2%、L/S 15:1、pH 4、120 分鐘清洗時間。
6. 土壤清洗技術之最大問題在於清洗後的地力難以回復，常見之螯合劑(EDTA、EDTA、HCl)等，對土壤中的最佳清洗 pH 為 4，此酸度將對土壤微生物造成破壞。因此，本研究使用之聚麩胺酸將有取代常用之



綠色洗劑對不同重金屬污染土壤之清洗成效評估：以聚麩胺酸為例

EDTA 或 HCl 之潛力。因此建議未來在現場整治時，則以中性條件之聚麩胺酸(pH 6)進行不同質地土壤清洗土壤，以降低檸檬酸藥劑使用成本。

7. 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。
8. 本試驗黑壤、黃壤及紅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。
9. 土壤清洗後含重金屬廢水處理實驗結果顯示，提高 pH 值時，可增進溶液中銅之降解。當 pH >10 時，溶液中 Cu 去除率分別為 56.4%、64%及 31.8%。未來建議配合攪拌在高 pH 下以混凝與膠凝程序，提升廢水中之金屬沉澱效能。

5.2 建議

1. 未來可針對不同土壤粒徑(<0.076、0.076 - 2、2- 4 mm)清洗，以評估 γ -PGA 對不同土壤粒徑之適應性。
2. 未來可評估後 γ -PGA 經去除重金屬後，應用到地下水整治之可行性。
3. 未來處理後廢水若能更進一步提升重金屬移除效率，將可於現地處理並再利用於農田中，達到洗劑完全利用之目標。

5.3 檢討

土壤清洗後含重金屬廢水處理，目前提高 pH 值後，僅以靜置沉澱方式即可明顯去除水重金屬，未來建議配合攪拌，在高 pH 下以混凝與膠凝程序(不添加其他混凝劑)，提升廢水中之金屬沉澱效能。



參考文獻

- Bajaj, I. and Singhal, R. Poly (glutamic acid) - An emerging biopolymer of commercial interest. *Bioresource Technology* 102(10), 5551-5561, 2011.
- Basha, S.A., Rajaganesh, K. Microbial bioremediation of heavy metals from textile industry dye effluents using isolated bacterial strains. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 3, 785-794 , 2014.
- 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.
- Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Sci. Total Environ.* 400, 42–51, 2008.
- Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Sci. Total Environ.* 400, 42–51, 2008.
- Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Sci. Total Environ.* 400, 42–51, 2008.
- 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.
- Fan, J., Onal Okyay, T., Frigi Rodrigues, D. The synergism of temperature, pH and growth phases on heavy metal biosorption by two environmental isolates. *J. Hazard. Mater.* 279, 236-243 , 2014.
- Gherasim, C.-V., Mikulášek, P. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination* 343, 67–74 , 2014.
- Gherasim, C.-V., Mikulášek, P., 2014. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination* 343, 67–74, 2014.
- Gherasim, C.-V., Mikulášek, P., 2014. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination* 343,



- 67–74, 2014.
- 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.
- Haq, F., Butt, M., Ali, H., Chaudhary, H.J. Biosorption of cadmium and chromium from water by endophytic *Kocuria rhizophila*: equilibrium and kinetic studies. *Desalin. Water Treat.* 57, 19946-19958, 2016.
- 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.
- Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68(1), 167-182 , 2003.
- Jho, E.H., Im, J., Yang, K., Kim, Y.-J. and Nam, K. Changes in soil toxicity by phosphate-aided soil washing: Effect of soil characteristics, chemical forms of arsenic, and cations in washing solutions. *Chemosphere* 119(0), 1399-1405 , 2015.
- Jin, Y., Yu, S., Teng, C., Song, T., Dong, L., Liang, J., Bai, X., Xu, X., Qu, J. Biosorption characteristic of *Alcaligenes* sp. BAPb.1 for removal of lead(II) from aqueous solution. *3 Biotech.* 7, 123,2017.
- Jung, J., Yang, J.-S., Kim, S.-H., Yang, J.-W. Feasibility of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) or the heavy metal removal in soil washing effluent. *Desalination* 222, 202–211 , 2008.
- Jung, J., Yang, J.-S., Kim, S.-H., Yang, J.-W. Feasibility of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) or the heavy metal removal in soil washing effluent. *Desalination* 222, 202–211, 2008.
- Kang, C.-H., Oh, S.J., Shin, Y., Han, S.-H., Nam, I.-H., So, J.-S. Bioremediation of lead by ureolytic bacteria isolated from soil at abandoned metal mines in South Korea. *Ecol. Eng.* 74, 402-407, 2015.
- Kim, I.H., Choi, J.-H., Joo, J.O., Kim, Y.-K., Choi, J.-W., Oh, B.-K. Development of a microbe-zeolite Carrier for the effective elimination of heavy metals from seawater.



- J. Microbiol. Biotechnol. 25, 1542-1546 ,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.
- Lee, S.-M., Laldawngliana, C., Tiwari, D. Iron oxide nano-particles-immobilized sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) contaminated waste waters. *Chem. Eng. J.* 195-196, 103–111, 2012.
- Lee, S.-M., Laldawngliana, C., Tiwari, D. Iron oxide nano-particles-immobilized sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) contaminated waste waters. *Chem. Eng. J.* 195-196, 103 – 111 , 2012.
- Liu, C.-C. and Lin, Y.-C. Reclamation of copper-contaminated soil using EDTA or citric acid coupled with dissolved organic matter solution extracted from distillery sludge. *Environmental Pollution* 178(0), 97-101,2013.
- Lu, W.B., Shi, J.J., Wand, C.H., Chang, J.S. Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 processing high heavy metal resistance. *J. Hazard. Mater.* 134, 80-86, 2005.
- Mahdavi, S., Jalali, M., Afkhami, A.. Heavy metals removal from aqueous solutions using TiO₂, MgO, and Al₂O₃ nanoparticles. *Chem. Eng. Commun.* 200, 448 – 470 , 2013.
- Mahdavi, S., Jalali, M., Afkhami, A.. Heavy metals removal from aqueous solutions using TiO₂, MgO, and Al₂O₃ nanoparticles. *Chem. Eng. Commun.* 200, 448 – 470 , 2013.
- Makino , T., Maejima , Y., Akahane , I., Kamiya , T., Ibaraki , T ., Takano, H ., Fujitomi ,S., Ibaraki , S., Ibaraki , T., Kunhikrishnan ,A., Bolan N. A practical soil washing method for use in a Cd-contaminated paddy field, with simple on-site wastewater treatment. *Geoderma* 270 3-9 , 2016.
- Makino, T., Maejima , Y., Akahane , I., Kamiya , T., Takano , H., Ibaraki , T., Kunhikrishnan , A ., Bolan , N. A practical soil washing method for use in a Cd-contaminated paddy field, with simple on-site wastewater treatment. *Geoderma* 270 , 3–9, 2016.
- 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., Iorio .D.A.A. A Heavy Metal Biotrap for Wastewater Remediation Using Poly- γ -Glutamic Acid. *Biotechnol. Prog.* 2006, 22, 523–531.
- 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.
- 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.
- Pang, F., Teng, S., Teng, T., Omar, A. Heavy metals removal by hydroxide precipitation and coagulation–flocculation methods from aqueous solutions. *Water Qual. Res. J.* 44, 174–182, 2009.
- Puyen, Z.M., Villagrasa, E., Maldonado, J., Diestra, E., Esteve, I., Sole, A. Bio- sorption of lead and copper by heavy-metal tolerant *Micrococcus luteus* DE2008. *Bioresour. Technol.* 126, 233-237, 2012.
- 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.
- 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.
- Salehizadeh, H., Shojaosadati, S.A., 2003. Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*. *Water Res.* 37, 4231-4235 , 2003.
- Schut, S., Zauner, S., Hampel, G., Konig, H., Claus, H. Biosorption of copper by wine-relevant lactobacilli. *Int. J. Food Microbiol.* 145, 126-131, 2011.
- 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.
- Sikander, S., Khansa, M., Mohammad, F. Uptake of toxic Cr (VI) by biomass of exopolysaccharides producing bacterial strains. *Afr. J. Microbiol. Res.* 6, 3329-



- 3336 , 2012.
- Singh, A., Kumar, D., Gaur, J.P. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor. *Water Res.* 46, 779-788 ,2012.
- Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P.W., Garg, S.K. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere* 48, 427-435 , 2002.
- 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.
- Tanaka, K., M. Tada, T. Kimata, S. Harada, Y. Fujii, and T. Mizuguchi, (1991) "Development of New Nitrogen Removal System using Nitrifying Bacteria Immobilized in Synthetic Resin Pellets." *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 23, pp. 681-690.
- 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.
- Tsai, Y.P. and Chen, H.T., (2011). Influence of sludge retention time on tolerance of copper toxicity for polyphosphate accumulating organisms linked to polyhydroxyalkanoates metabolism and phosphate removal. *Bioresource Technology*, 102, 11043–11047.
- 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.
- 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.
- Xie, C., Lu, R., Huang, Y., Wang, Q., Xu, X, (2010). Effects of ions and phosphates on alkaline phosphatase activity in aerobic activated sludge system. *Bioresource Technology*, 101, 3394-3399.
- 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.
- Yang,Z.H., Dong ,C.D., Chen ,C.W ., Sheul, Y.T., Kao , C.M. Using poly-glutamic acid



- as soil-washing agent to remediate heavy metal-contaminated soils. Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 17 January 2017/Accepted: 8 May 2017.
- Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, T., Wei, X. and Cai, X. The study of operating variables in soil washing with EDTA. *Environmental Pollution* 157(1), 229-236, 2009.
- Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Matis, K.A., 2004. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochem.* 39, 909-916, 2004.
- 陳谷汎、彭彥彬、張育禎、王靖翔，環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗，行政院環境保護署，2017。
- 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。
- 環保署，土壤及地下水污染整治網，<https://sgw.epa.gov.tw/public/default.aspx>。
- 蘇紹瑋、陳尊賢，土壤清洗法整治重金屬污染土壤國內外最新研究與整治案例之回顧. 台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊 27, 4-12，2008。



附件

附錄 A. 田口式實驗設計因子效應結果-Cu 金屬(黃壤)

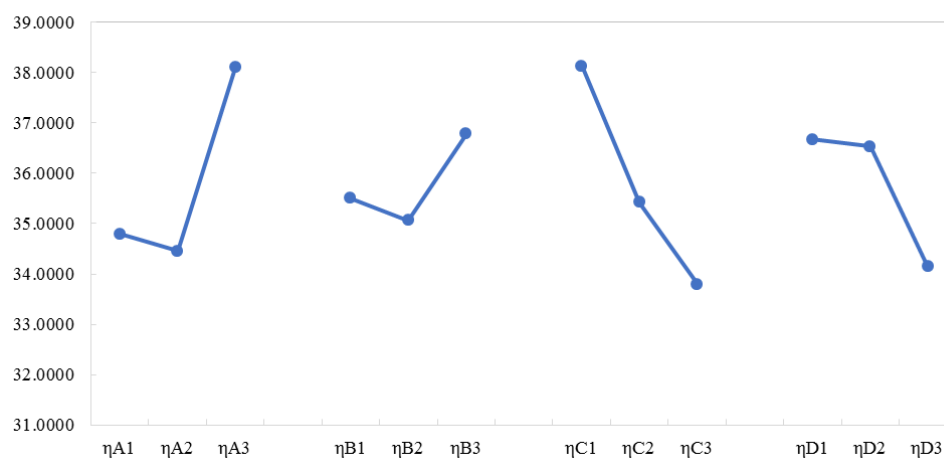
附錄 A-1 Cu 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
34.7953	34.4521	38.0978	-0.3433	3.6457
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
35.4990	35.0663	36.7799	-0.4327	1.7136
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
38.1327	35.4184	33.7941	-2.7144	-1.6242
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
36.6696	36.5319	34.1437	-0.1377	-2.3882

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)	pH
Level 1	34.7953	35.4990	38.1327	36.6696
Level 2	34.4521	35.0663	35.4184	36.5319
Level 3	38.0978	36.7799	33.7941	34.1437
$E^{1 \rightarrow 2}$	-0.3433	-0.4327	-2.7144	-0.1377
$E^{2 \rightarrow 3}$	3.6457	1.7136	-1.6242	-2.3882
Range	3.3025	1.2810	4.3386	2.5259
Rank	2	4	1	3
Significant				

銅 S/N反應圖



錄 A-圖 1 Cu 去除之 S/N 比的因子反應圖



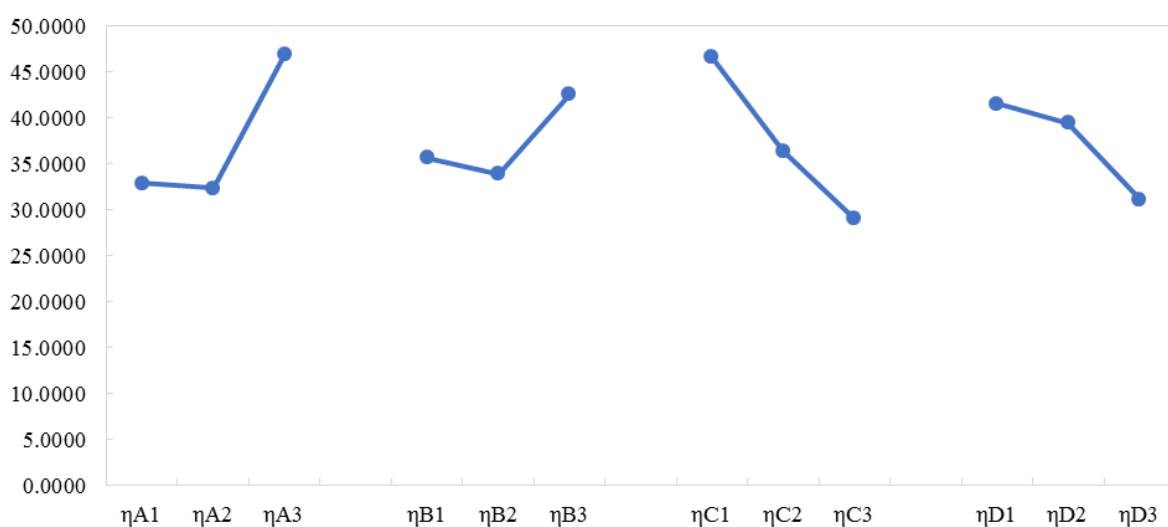
附錄 A-3 Cu 去除之品質特性效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
32.8444	32.3444	46.8556	-0.5000	14.5111
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
35.6444	33.8778	42.5222	-1.7667	8.6444
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
46.6000	36.4111	29.0333	-10.1889	-7.3778
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
41.5222	39.4444	31.0778	-2.0778	-8.3667

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)	pH
Level 1	32.8444	35.6444	46.6000	41.5222
Level 2	32.3444	33.8778	36.4111	39.4444
Level 3	46.8556	42.5222	29.0333	31.0778
$E^{1 \rightarrow 2}$	-0.5000	-1.7667	-10.1889	-2.0778
$E^{2 \rightarrow 3}$	14.5111	8.6444	-7.3778	-8.3667
Range	14.0111	6.8778	17.5667	10.4444
Rank	2	4	1	3
Significant				

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}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
39.9928	41.0122	40.6581	1.0195	-0.3542
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
40.5288	40.4392	40.6951	-0.0896	0.2558
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
40.1301	40.8911	40.6419	0.7610	-0.2492
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
41.2924	41.0750	39.2956	-0.2174	-1.7794

附錄 B-2 Cr 去除之 S/N 比的因子反應表

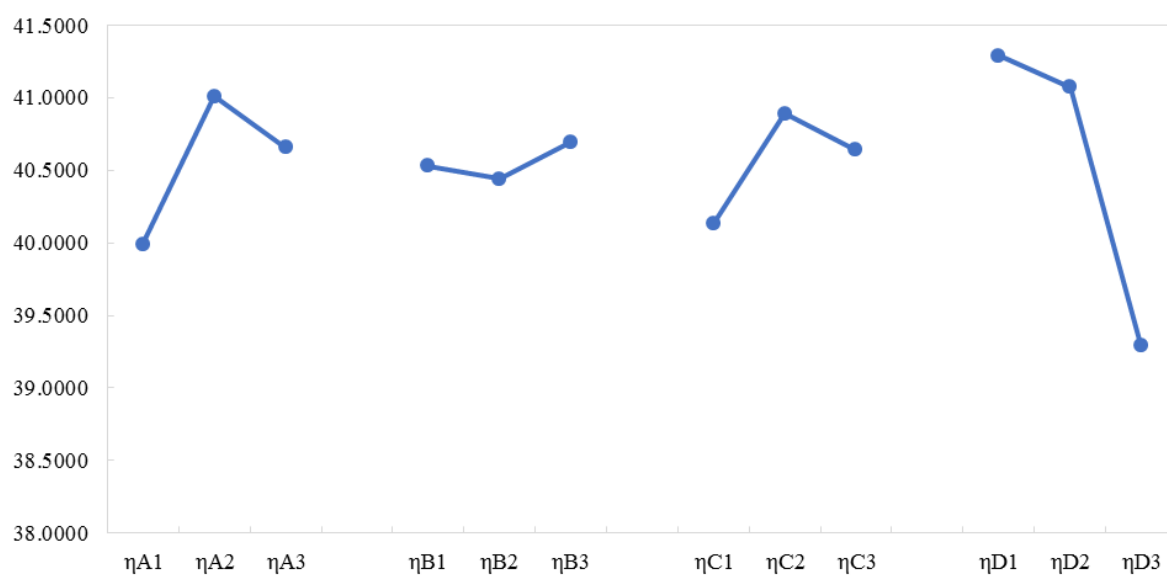
S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	轉速(rpm)
Level 1	-27.3411	-24.0242	-27.0415	-27.3179
Level 2	-24.7668	-23.0797	-24.7673	-24.5416
Level 3	-18.3490	-23.3531	-18.6481	-18.5975
$E^{1 \rightarrow 2}$	2.5743	0.9445	2.2742	2.7763
$E^{2 \rightarrow 3}$	6.4178	-0.2734	6.1192	5.9441
Range	8.9921	0.9445	8.3934	8.7203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

附錄 B-3 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)	pH
Level 1	39.9928	40.5288	40.1301	41.2924
Level 2	41.0122	40.4392	40.8911	41.0750
Level 3	40.6581	40.6951	40.6419	39.2956
$E^{1 \rightarrow 2}$	1.0195	-0.0896	0.7610	-0.2174
$E^{2 \rightarrow 3}$	-0.3542	0.2558	-0.2492	-1.7794
Range	0.6653	0.1663	0.5118	1.9968
Rank	2	4	3	1
Significant				



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 C. 田口式實驗設計因子效應結果-Cr 金屬 Cd

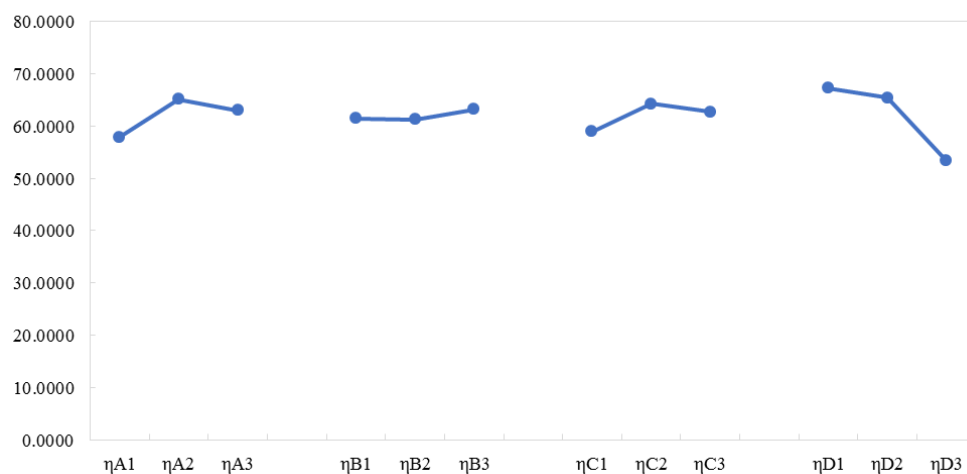
附錄 C-1 Cr 去除之品質特性效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
57.9000	65.0778	62.9556	7.1778	-2.1222
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
61.4667	61.2889	63.1778	-0.1778	1.8889
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
58.9778	64.2111	62.7444	5.2333	-1.4667
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
67.2222	65.3667	53.3444	-1.8556	-12.0222

附錄 C-2 Cu 去除之 S/N 比的因子反應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	57.9000	61.4667	58.9778	67.2222
Level 2	65.0778	61.2889	64.2111	65.3667
Level 3	62.9556	63.1778	62.7444	53.3444
$E^{1 \rightarrow 2}$	7.1778	-0.1778	5.2333	-1.8556
$E^{2 \rightarrow 3}$	-2.1222	1.8889	-1.4667	-12.0222
Range	5.0556	1.7111	3.7667	13.8778
Rank	2	4	3	1
Significant				

鉻 品質特性反應圖



附錄 C-圖 1 Cr 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-Zn 金屬

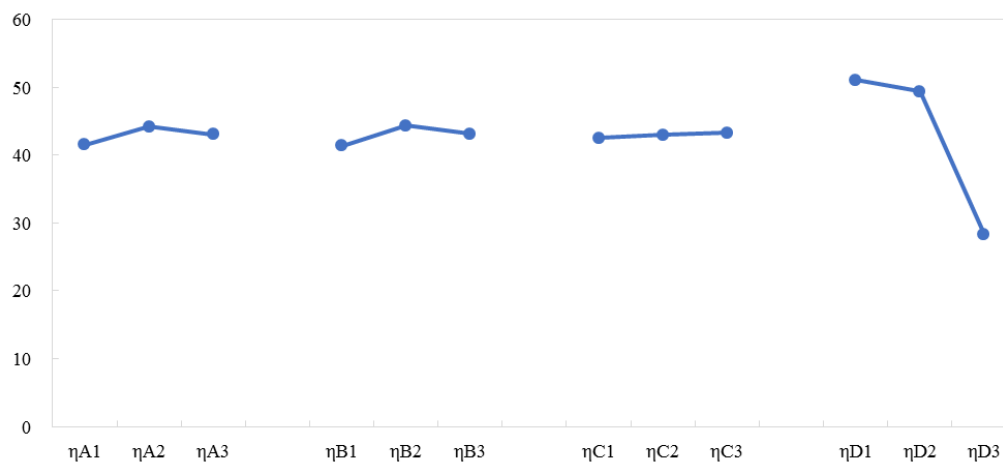
附錄 D-1 Zn 去除之品質特性效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
41.5222	44.1889	43.0889	2.6667	-1.1000
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
41.3444	44.3111	43.1444	2.9667	-1.1667
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
42.5111	43.0111	43.2778	0.5000	0.2667
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
51.0889	49.3556	28.3556	-1.7333	-21.0000

附錄 D-2 Zn 去除之品質特性效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	41.5222	41.3444	42.5111	51.0889
Level 2	44.1889	44.3111	43.0111	49.3556
Level 3	43.0889	43.1444	43.2778	28.3556
$E^{1 \rightarrow 2}$	2.6667	2.9667	0.5000	-1.7333
$E^{2 \rightarrow 3}$	-1.1000	-1.1667	0.2667	-21.0000
Range	1.5667	1.8000	0.7667	22.7333
Rank	3	2	4	1
Significant				

鋅 品質特性反應圖



附錄 D-圖 1 Zn 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 金屬

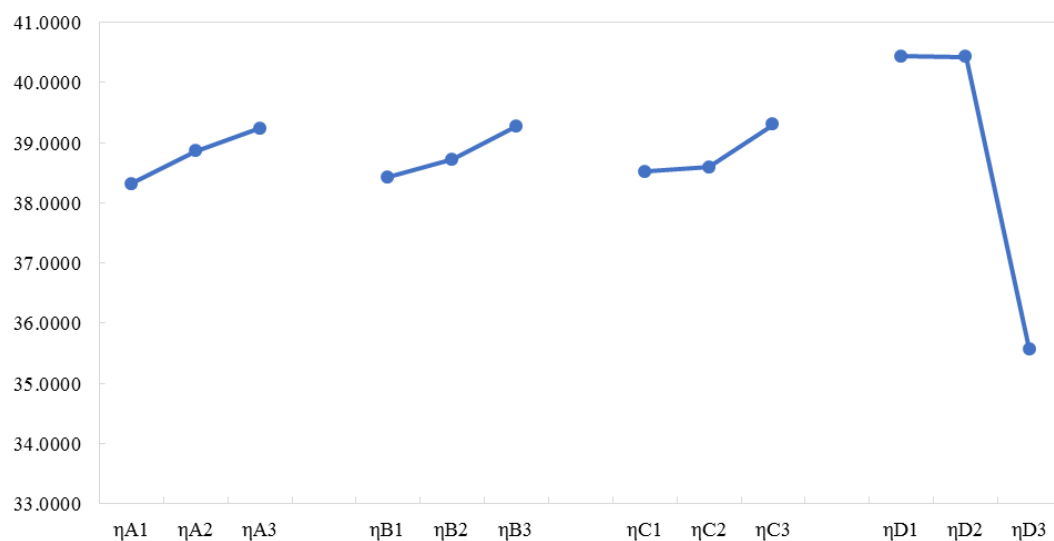
E-1 Ni 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
38.3176	38.8579	39.2350	0.5402	0.3771
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
38.4226	38.7158	39.2721	0.2932	0.5564
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
38.5169	38.5939	39.2997	0.0770	0.7058
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
40.4320	40.4246	35.5539	-0.0074	-4.8706

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)	pH
Level 1	38.3176	38.4226	38.5169	40.4320
Level 2	38.8579	38.7158	38.5939	40.4246
Level 3	39.2350	39.2721	39.2997	35.5539
$E^{1 \rightarrow 2}$	0.5402	0.2932	0.0770	-0.0074
$E^{2 \rightarrow 3}$	0.3771	0.5564	0.7058	-4.8706
Range	0.9174	0.8496	0.7828	4.8780
Rank	2	3	4	1
Significant				

鎳 S/N反應圖



附錄 E-圖 1 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖



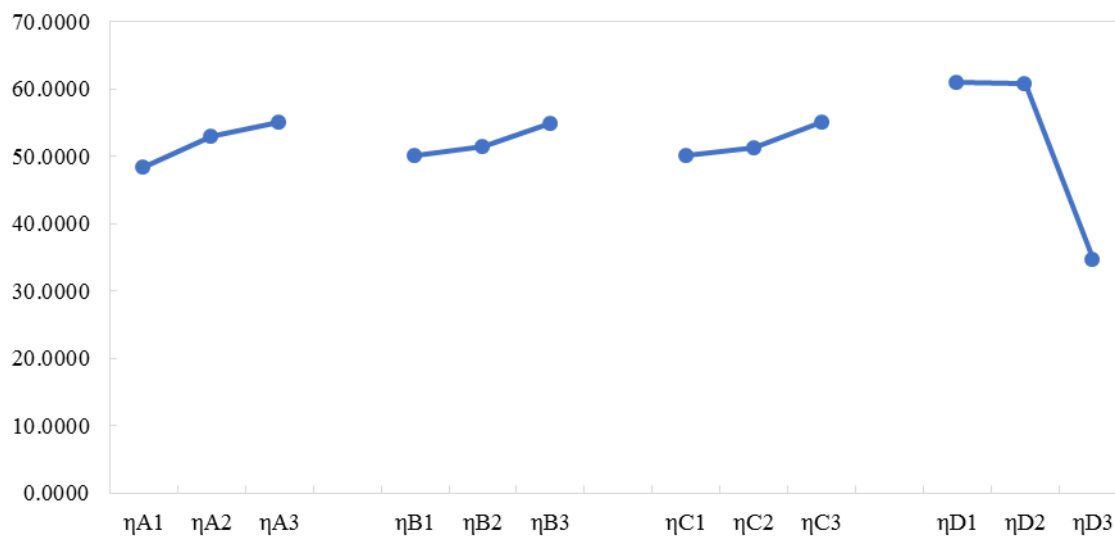
E-3 Ni 去除之品質特性效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
48.3667	52.9444	55.0333	4.5778	2.0889
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
50.0778	51.4111	54.8556	1.3333	3.4444
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
50.0889	51.2111	55.0444	1.1222	3.8333
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
60.9444	60.7556	34.6444	-0.1889	-26.1111

E-4 Ni 去除之品質特性效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	48.3667	50.0778	50.0889	60.9444
Level 2	52.9444	51.4111	51.2111	60.7556
Level 3	55.0333	54.8556	55.0444	34.6444
$E^{1 \rightarrow 2}$	4.5778	1.3333	1.1222	-0.1889
$E^{2 \rightarrow 3}$	2.0889	3.4444	3.8333	-26.1111
Range	6.6667	4.7778	4.9556	26.3000
Rank	2	4	3	1
Significant				

鎳 品質特性反應圖



附錄 E-2 Ni 去除之品質特性反應圖



附錄 F. 田口式實驗設計因子效應結果-Cu 金屬(黑壤)

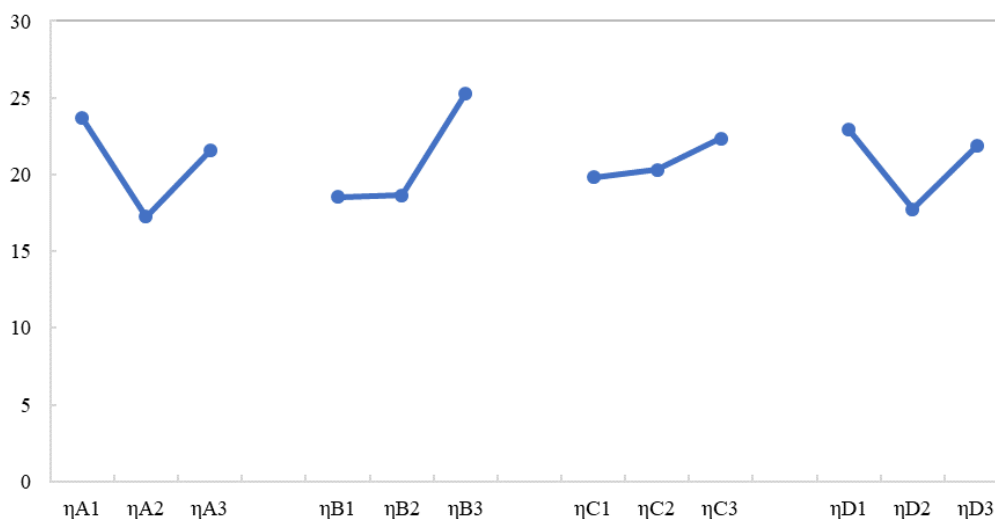
F-1 Cu 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
31.3594	30.1523	32.4855	-1.2071	2.3332
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
31.5160	32.6917	32.3406	1.1757	-0.3511
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
34.5985	33.2663	28.6836	-1.3322	-4.5827
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
33.7125	33.8690	28.9668	0.1565	-4.9023

F-2 Cu 去除之因子效應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	31.3594	31.5160	34.5985	33.7125
Level 2	30.1523	32.6917	33.2663	33.8690
Level 3	32.4855	32.3406	28.6836	28.9668
$E^{1 \rightarrow 2}$	-1.2071	1.1757	-1.3322	0.1565
$E^{2 \rightarrow 3}$	2.3332	-0.3511	-4.5827	-4.9023
Range	1.1261	0.8246	5.9149	4.7458
Rank	3	4	1	2
Significant				

銅 S/N反應圖



附錄 F-圖 1 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖(黑壤)



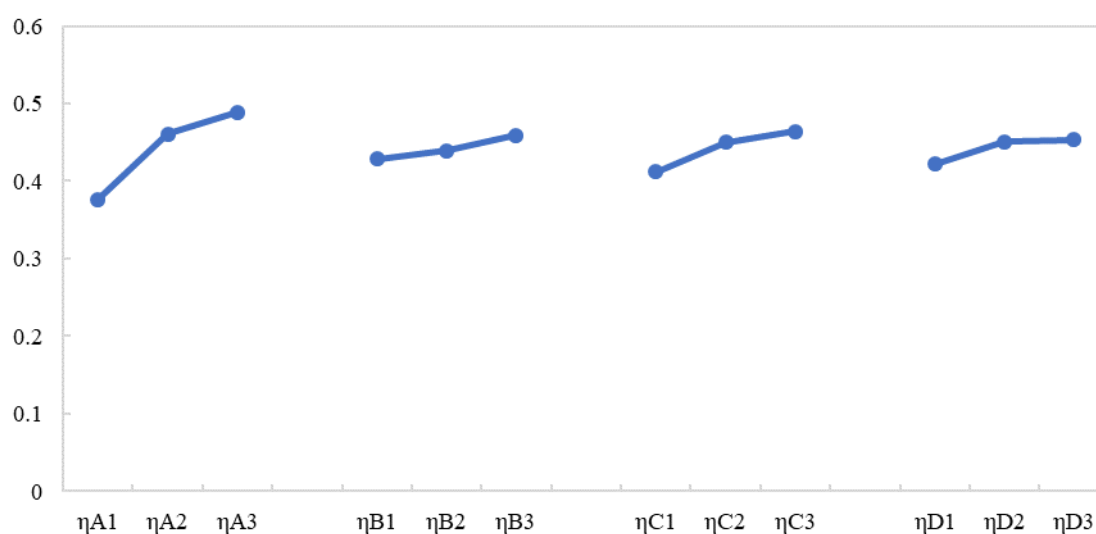
F-3 Cu 去除之品質特性效應表(黑壤)

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
24.1808	19.8360	25.0714	-4.3448	5.2354
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
24.5015	18.8389	25.7479	-5.6626	6.9091
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
31.8732	21.4031	15.8119	-10.4701	-5.5912
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
30.3061	21.9731	16.8091	-8.3330	-5.1640

F-4 Cu 去除之因子效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	24.1808	24.5015	31.8732	30.3061
Level 2	19.8360	18.8389	21.4031	21.9731
Level 3	25.0714	25.7479	15.8119	16.8091
$E^{1 \rightarrow 2}$	-4.3448	-5.6626	-10.4701	-8.3330
$E^{2 \rightarrow 3}$	5.2354	6.9091	-5.5912	-5.1640
Range	0.8906	1.2464	16.0613	13.4970
Rank	4	3	1	2
Significant				

銅 品質特性反應圖



附錄 F-圖 2 Cu 去除之 S/N 比的因子反應圖(黑壤)



附錄 G. 田口式實驗設計因子效應結果-Ni 金屬(黑壤)

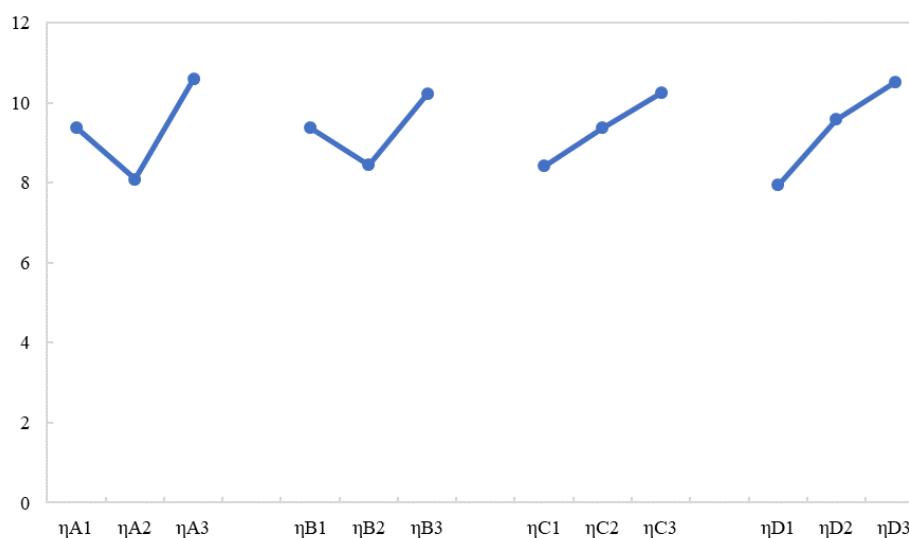
G-1 Ni 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
36.0025	36.8310	37.4836	0.8285	0.6526
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
36.1019	37.1699	37.0453	1.0680	-0.1247
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
36.3662	36.8533	37.0976	0.4870	0.2444
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
37.7791	36.7783	35.7597	-1.0008	-1.0186

G-2 Ni 去除之因子效應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	36.0025	36.1019	36.3662	37.7791
Level 2	36.8310	37.1699	36.8533	36.7783
Level 3	37.4836	37.0453	37.0976	35.7597
$E^{1 \rightarrow 2}$	0.8285	1.0680	0.4870	-1.0008
$E^{2 \rightarrow 3}$	0.6526	-0.1247	0.2444	-1.0186
Range	1.4811	0.9433	0.7314	2.0194
Rank	2	3	4	1
Significant				

鎳 S/N反應圖



附錄 G-圖 1 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖(黑壤)



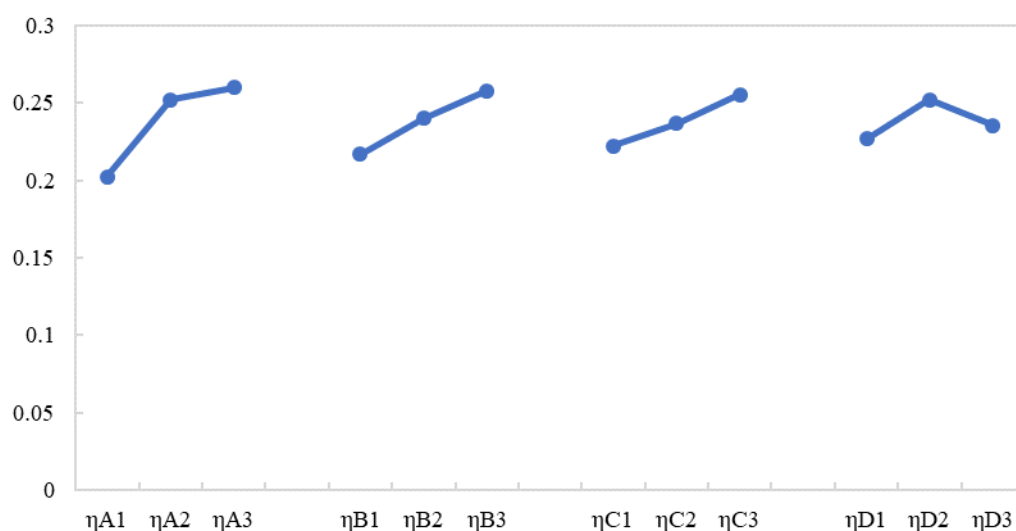
G-3 Ni 去除之品質特性效應表(黑壤)

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_{A^{1 \rightarrow 2}}$	$E_{A^{2 \rightarrow 3}}$
36.4720	40.5846	43.5066	4.1126	2.9220
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_{B^{1 \rightarrow 2}}$	$E_{B^{2 \rightarrow 3}}$
37.0129	41.9554	41.5948	4.9426	-0.3607
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_{C^{1 \rightarrow 2}}$	$E_{C^{2 \rightarrow 3}}$
38.0231	40.8010	41.7390	2.7779	0.9380
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_{D^{1 \rightarrow 2}}$	$E_{D^{2 \rightarrow 3}}$
45.2021	39.8630	35.4980	-5.3391	-4.3650

G-4 Ni 去除之因子效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	36.4720	37.0129	38.0231	45.2021
Level 2	40.5846	41.9554	40.8010	39.8630
Level 3	43.5066	41.5948	41.7390	35.4980
$E^{1 \rightarrow 2}$	4.1126	4.9426	2.7779	-5.3391
$E^{2 \rightarrow 3}$	2.9220	-0.3607	0.9380	-4.3650
Range	7.0346	4.5819	3.7159	9.7041
Rank	2	3	4	1
Significant				

鎳 品質特性反應圖



附錄 G-圖 2 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖(黑壤)



附錄 H. 田口式實驗設計因子效應結果-Cr 金屬(黑壤)

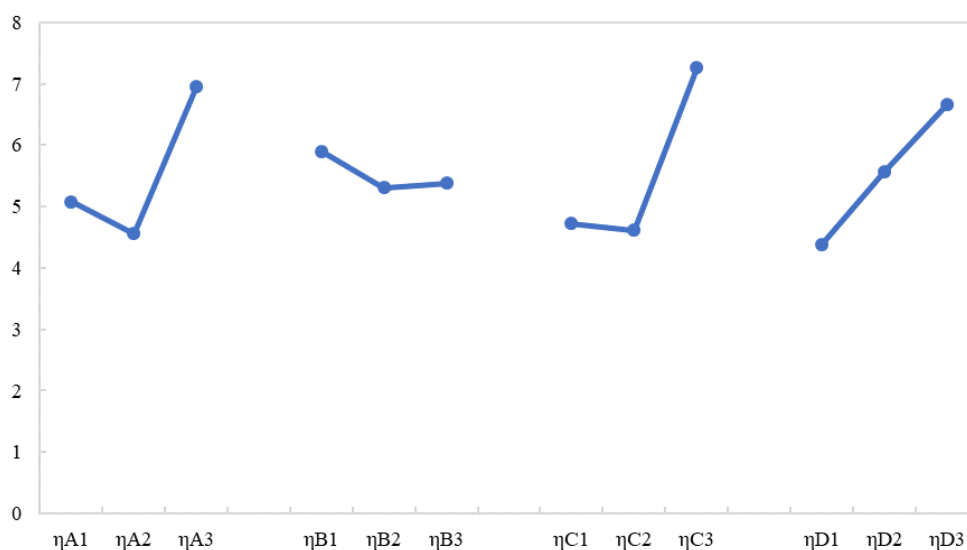
H-1 Cr 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
37.6786	39.4196	40.1070	1.7410	0.6874
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
38.3173	39.3324	39.5554	1.0152	0.2230
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
38.6344	39.0399	39.5308	0.4056	0.4909
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
39.6475	38.9147	38.6429	-0.7329	-0.2718

H-2 Cr 去除之因子效應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	37.6786	38.3173	38.6344	39.6475
Level 2	39.4196	39.3324	39.0399	38.9147
Level 3	40.1070	39.5554	39.5308	38.6429
$E^{1 \rightarrow 2}$	1.7410	1.0152	0.4056	-0.7329
$E^{2 \rightarrow 3}$	0.6874	0.2230	0.4909	-0.2718
Range	2.4284	1.2382	0.8965	1.0047
Rank	1	2	4	3
Significant				

鉻 S/N反應圖



附錄 H-圖 1 Cr 去除之 S/N 比的因子反應圖(黑壤)



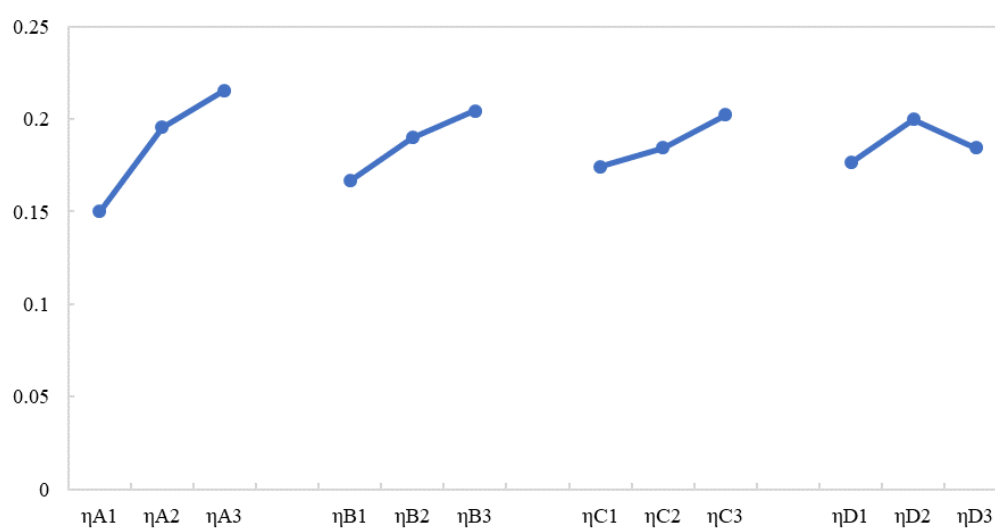
H-3 Cr 去除之品質特性效應表(黑壤)

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
44.2574	54.3836	58.6650	10.1261	4.2814
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
47.9240	53.9847	55.3973	6.0607	1.4127
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
49.7250	52.4964	55.0846	2.7714	2.5881
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
56.6159	51.1808	49.5093	-5.4351	-1.6714

H-4 Cr 去除之因子效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	44.2574	47.9240	49.7250	56.6159
Level 2	54.3836	53.9847	52.4964	51.1808
Level 3	58.6650	55.3973	55.0846	49.5093
$E^{1 \rightarrow 2}$	10.1261	6.0607	2.7714	-5.4351
$E^{2 \rightarrow 3}$	4.2814	1.4127	2.5881	-1.6714
Range	14.4076	7.4733	5.3596	7.1066
Rank	1	2	4	3
Significant				

鉻 品質特性反應圖



附錄 H-圖 2 Cr 去除之 S/N 比的因子反應圖(黑壤)



附錄 I. 田口式實驗設計因子效應結果-Zn 金屬(黑壤)

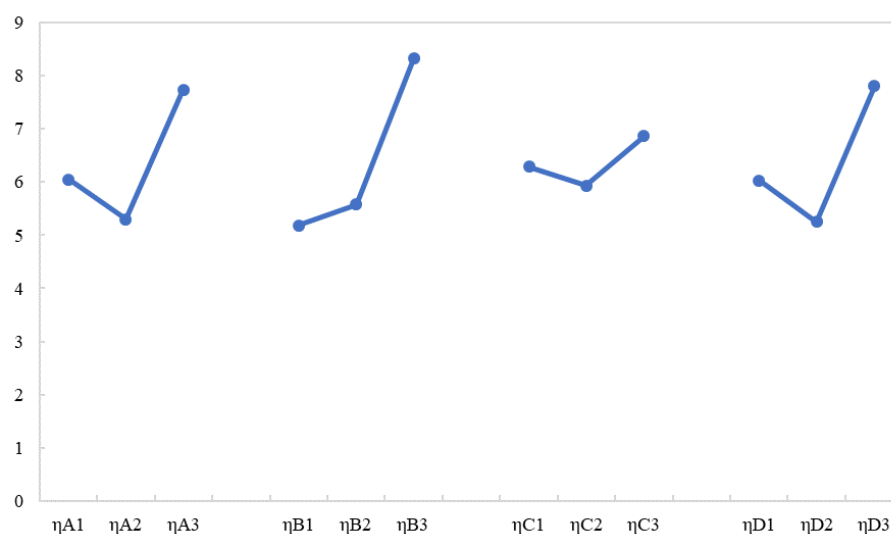
I-1 Zn 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
30.3732	32.9237	34.6673	2.5505	1.7435
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
31.9313	33.3938	32.6391	1.4625	-0.7546
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
32.7224	32.1090	33.1328	-0.6133	1.0238
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
36.0072	33.3733	28.5837	-2.6340	-4.7896

I-2 Cr 去除之因子效應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	30.3732	31.9313	32.7224	36.0072
Level 2	32.9237	33.3938	32.1090	33.3733
Level 3	34.6673	32.6391	33.1328	28.5837
$E^{1 \rightarrow 2}$	2.5505	1.4625	-0.6133	-2.6340
$E^{2 \rightarrow 3}$	1.7435	-0.7546	1.0238	-4.7896
Range	4.2941	0.7078	0.4104	7.4236
Rank	2	3	4	1
Significant				

鋅 S/N反應圖



附錄 I-圖 1 Zn 去除之 S/N 比的因子反應圖(黑壤)



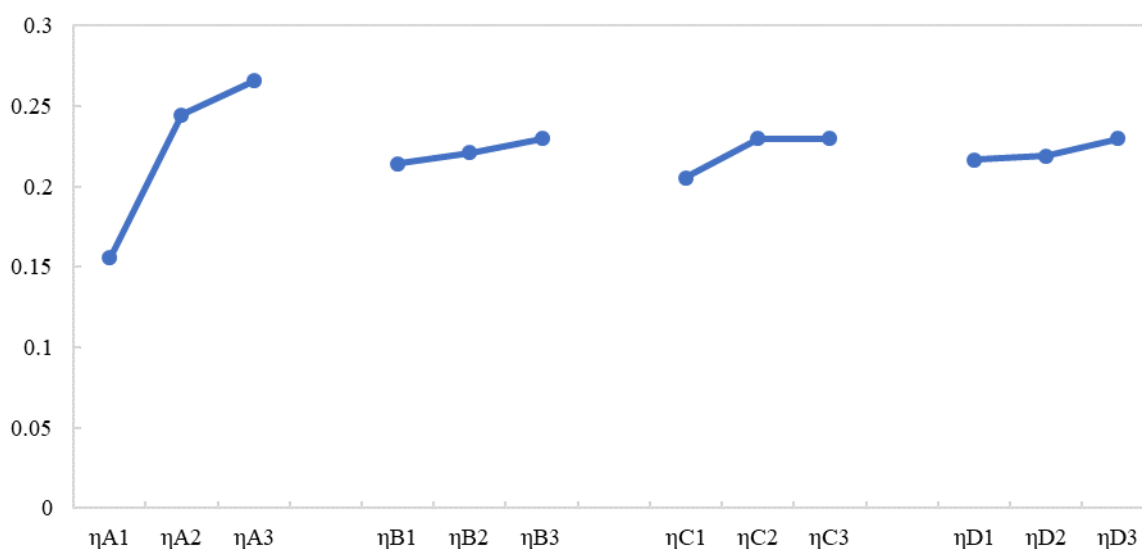
I-3 Zn 去除之品質特性效應表(黑壤)

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
19.9153	28.3402	32.5141	8.4249	4.1739
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
24.2724	28.6294	27.8679	4.3571	-0.7616
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
25.1302	26.0269	29.6126	0.8967	3.5856
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
37.4494	27.3667	15.9536	-10.0828	-11.4131

H-4 Zn 去除之因子效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	19.9153	24.2724	25.1302	37.4494
Level 2	28.3402	28.6294	26.0269	27.3667
Level 3	32.5141	27.8679	29.6126	15.9536
$E^{1 \rightarrow 2}$	8.4249	4.3571	0.8967	-10.0828
$E^{2 \rightarrow 3}$	4.1739	-0.7616	3.5856	-11.4131
Range	12.5988	3.5955	4.4823	21.4959
Rank	2	4	3	1
Significant				

鋅 品質特性反應圖



附錄 I-圖 2 Zn 去除之 S/N 比的因子反應圖(黑壤)



附錄 J. 田口式實驗設計因子效應結果 Cu 金屬(紅壤)

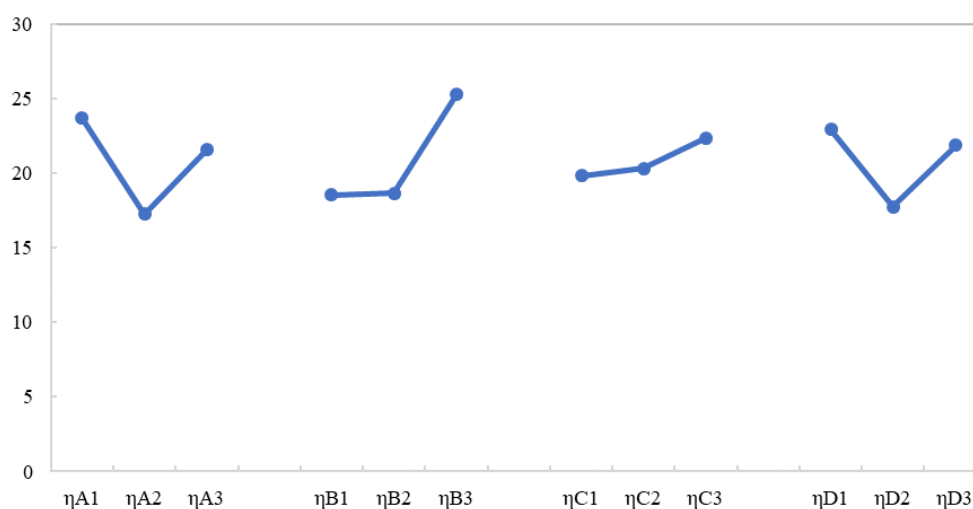
J-1 Cu 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
35.0593	35.4123	32.8347	0.3530	-2.5776
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
33.7792	35.7972	33.7298	2.0179	-2.0674
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
33.0892	34.9073	35.3098	1.8181	0.4025
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
35.4970	31.0476	36.7617	-4.4494	5.7141

J-2 Cu 去除之因子效應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	35.0593	33.7792	33.0892	35.4970
Level 2	35.4123	35.7972	34.9073	31.0476
Level 3	32.8347	33.7298	35.3098	36.7617
$E^{1 \rightarrow 2}$	0.3530	2.0179	1.8181	-4.4494
$E^{2 \rightarrow 3}$	-2.5776	-2.0674	0.4025	5.7141
Range	2.2246	0.0494	2.2206	1.2647
Rank	1	4	2	3

銅 S/N反應圖



附錄 J-圖 Cu 去除之 S/N 比的因子反應圖(紅壤)



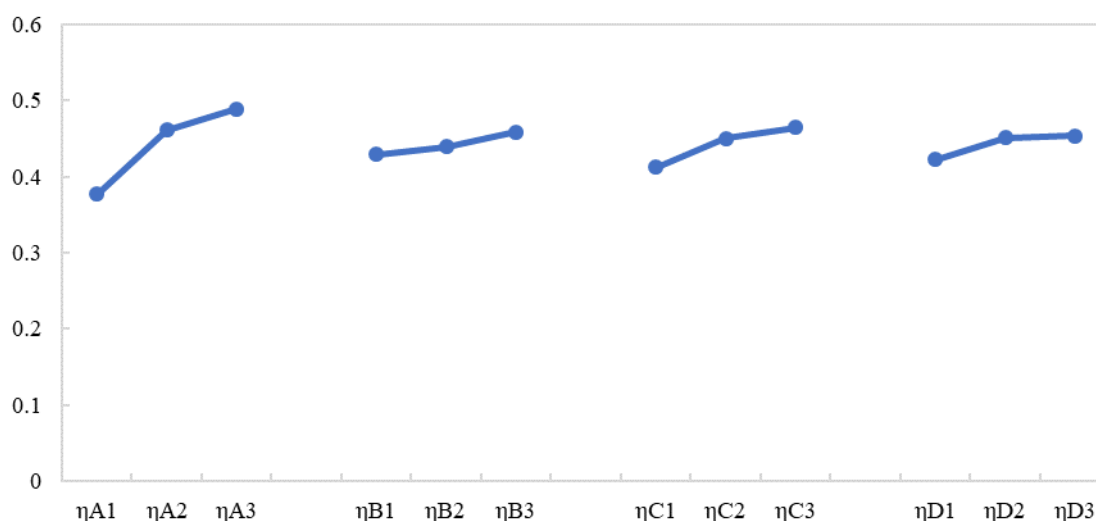
J-3 Cu 去除之品質特性效應表(紅壤)

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
33.4111	37.1778	26.1778	3.7667	-11.0000
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
30.1556	36.7444	29.8667	6.5889	-6.8778
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
26.8889	32.9111	36.9667	6.0222	4.0556
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
35.6444	21.0333	40.0889	-14.6111	19.0556

J-4 Cu 去除之因子效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	33.4111	30.1556	26.8889	35.6444
Level 2	37.1778	36.7444	32.9111	21.0333
Level 3	26.1778	29.8667	36.9667	40.0889
$E^{1 \rightarrow 2}$	3.7667	6.5889	6.0222	-14.6111
$E^{2 \rightarrow 3}$	-11.0000	-6.8778	4.0556	19.0556
Range	7.2333	0.2889	10.0778	4.4444
Rank	2	4	1	3

銅 品質特性反應圖



附錄 J-圖 2 Cu 去除之 S/N 比的因子反應圖(紅壤)



附錄 K. 田口式實驗設計因子效應結果 Ni 金屬(紅壤)

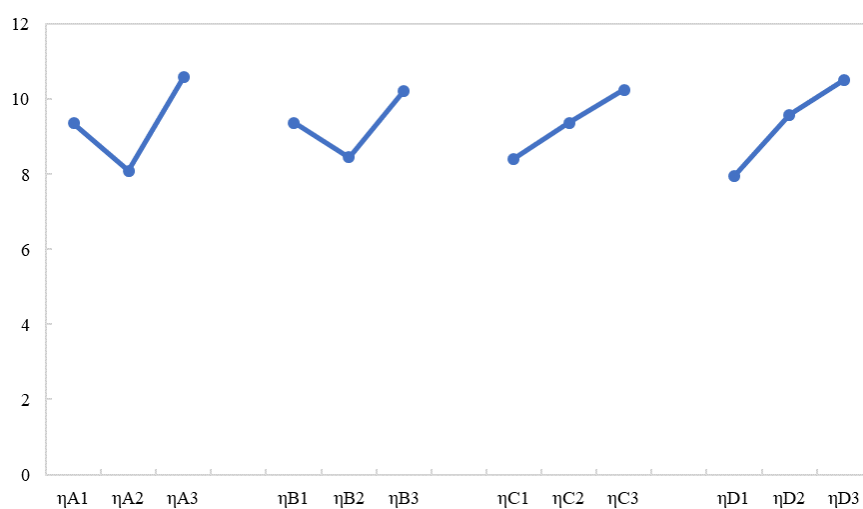
K-1 Ni 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
38.6814	37.5417	37.0136	-1.1397	-0.5281
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
40.3301	36.7676	36.1390	-3.5625	-0.6286
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
33.3124	39.5396	40.3847	6.2272	0.8451
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
40.3104	36.5288	36.3975	-3.7817	-0.1313

K-2 Ni 去除之因子效應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	38.6814	40.3301	33.3124	40.3104
Level 2	37.5417	36.7676	39.5396	36.5288
Level 3	37.0136	36.1390	40.3847	36.3975
$E^{1 \rightarrow 2}$	-1.1397	-3.5625	6.2272	-3.7817
$E^{2 \rightarrow 3}$	-0.5281	-0.6286	0.8451	-0.1313
Range	1.6677	4.1912	7.0724	3.9130
Rank	4	2	1	3
Significant				

鎳 S/N反應圖



附錄 K-圖 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖(紅壤)



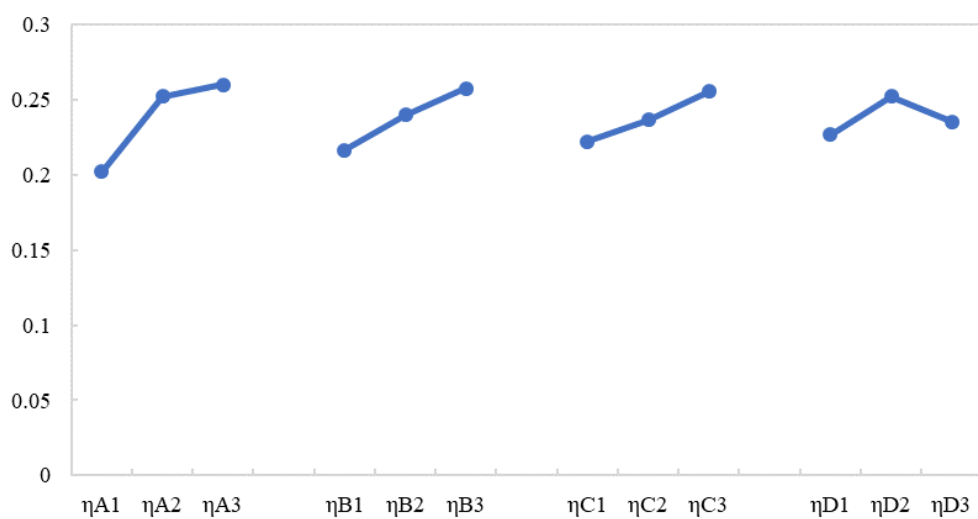
K-3 Ni 去除之品質特性效應表(紅壤)

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
49.6889	50.4333	46.6444	0.7444	-3.7889
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
60.1556	45.6444	40.9667	-14.5111	-4.6778
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
30.5111	55.0778	61.1778	24.5667	6.1000
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
60.2778	43.7222	42.7667	-16.5556	-0.9556

K-4 Ni 去除之因子效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	49.6889	60.1556	30.5111	60.2778
Level 2	50.4333	45.6444	55.0778	43.7222
Level 3	46.6444	40.9667	61.1778	42.7667
$E^{1 \rightarrow 2}$	0.7444	-14.5111	24.5667	-16.5556
$E^{2 \rightarrow 3}$	-3.7889	-4.6778	6.1000	-0.9556
Range	3.0444	19.1889	30.6667	17.5111
Rank	4	2	1	3
Significant				

鎳 品質特性反應圖



附錄 K-圖 2 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖(紅壤)



附錄 L. 田口式實驗設計因子效應結果 Cr 金屬(紅壤)

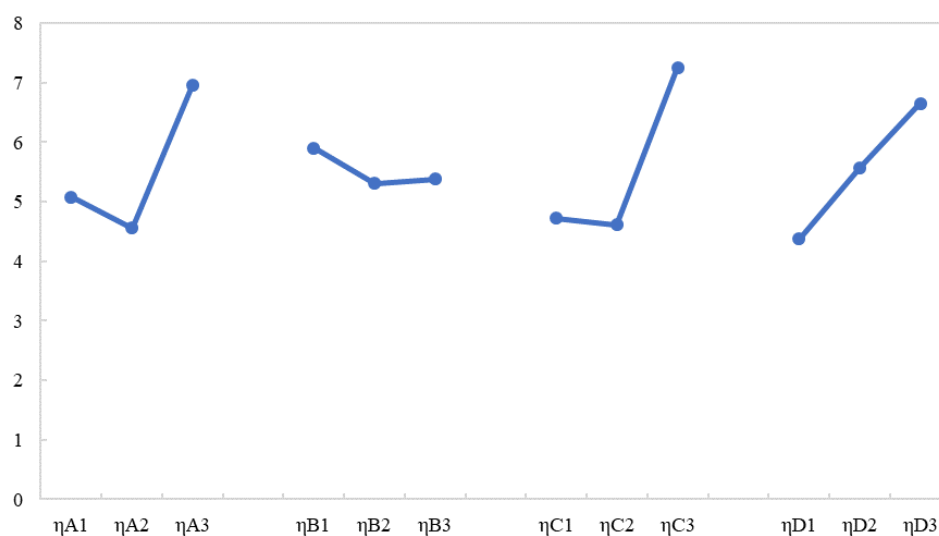
L-1 Cr 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
40.3445	40.4855	39.5354	0.1410	-0.9500
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
40.7605	39.6469	39.9580	-1.1137	0.3111
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
38.8339	40.2423	41.2892	1.4084	1.0469
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
40.4162	39.8097	40.1395	-0.6065	0.3299

L-2Cr 去除之因子效應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	40.3445	40.7605	38.8339	40.4162
Level 2	40.4855	39.6469	40.2423	39.8097
Level 3	39.5354	39.9580	41.2892	40.1395
$E^{1 \rightarrow 2}$	0.1410	-1.1137	1.4084	-0.6065
$E^{2 \rightarrow 3}$	-0.9500	0.3111	1.0469	0.3299
Range	0.8091	0.8025	2.4553	0.2767
Rank	2	3	1	4
Significant				

鉻 S/N反應圖



附錄 L 圖 Ni 去除之 S/N 比的因子反應圖(紅壤)



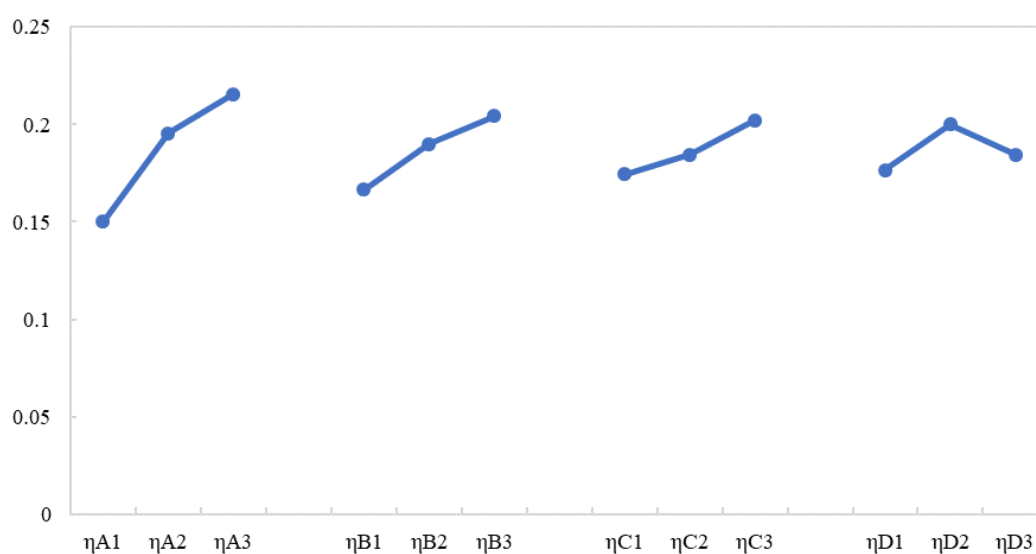
L-3 Cr 去除之品質特性效應表(紅壤)

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
60.2889	61.6667	55.3667	1.3778	-6.3000
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
63.1444	56.2667	57.9111	-6.8778	1.6444
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
50.7556	59.5778	66.9889	8.8222	7.4111
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
60.8000	56.8222	59.7000	-3.9778	2.8778

L-4 Cr 去除之因子效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	60.2889	63.1444	50.7556	60.8000
Level 2	61.6667	56.2667	59.5778	56.8222
Level 3	55.3667	57.9111	66.9889	59.7000
$E^{1 \rightarrow 2}$	1.3778	-6.8778	8.8222	-3.9778
$E^{2 \rightarrow 3}$	-6.3000	1.6444	7.4111	2.8778
Range	4.9222	5.2333	16.2333	1.1000
Rank	3	2	1	4
Significant				

鉻 品質特性反應圖



附錄 L-圖 2 Cr 去除之 S/N 比的因子反應圖(紅壤)



附錄 M. 田口式實驗設計因子效應結果 Zn 金屬(紅壤)

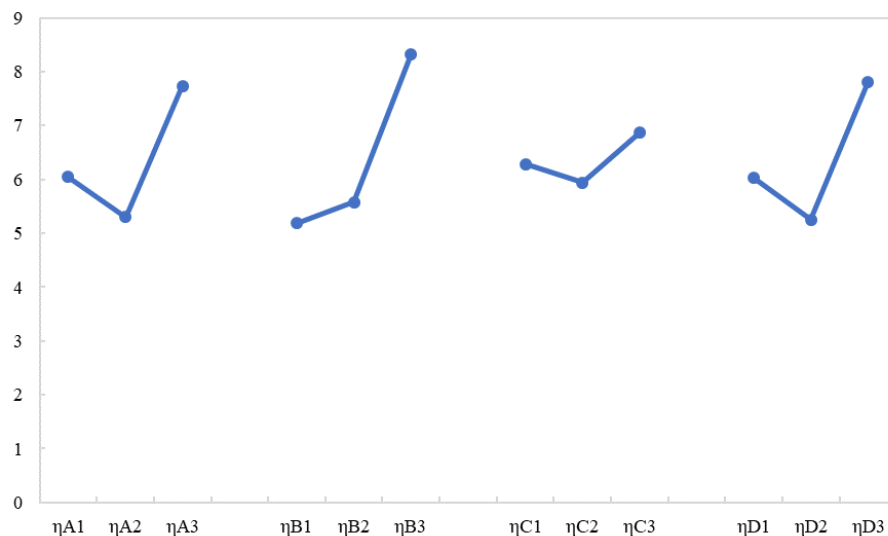
M-1 Zn 去除之因子效應表

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
38.4833	37.9969	35.8566	-0.4864	-2.1403
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
38.8116	36.2116	37.3136	-2.6001	1.1020
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
34.7769	38.2408	39.3190	3.4639	1.0782
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
38.7031	37.2494	36.3843	-1.4537	-0.8651

M-2 Zn 去除之因子效應表

S/N 比因子反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	38.4833	38.8116	34.7769	38.7031
Level 2	37.9969	36.2116	38.2408	37.2494
Level 3	35.8566	37.3136	39.3190	36.3843
$E^{1 \rightarrow 2}$	-0.4864	-2.6001	3.4639	-1.4537
$E^{2 \rightarrow 3}$	-2.1403	1.1020	1.0782	-0.8651
Range	2.6267	1.4981	4.5421	2.3188
Rank	2	4	1	3
Significant				

鋅 S/N反應圖



附錄 M 圖 Zn 去除之 S/N 比的因子反應圖(紅壤)



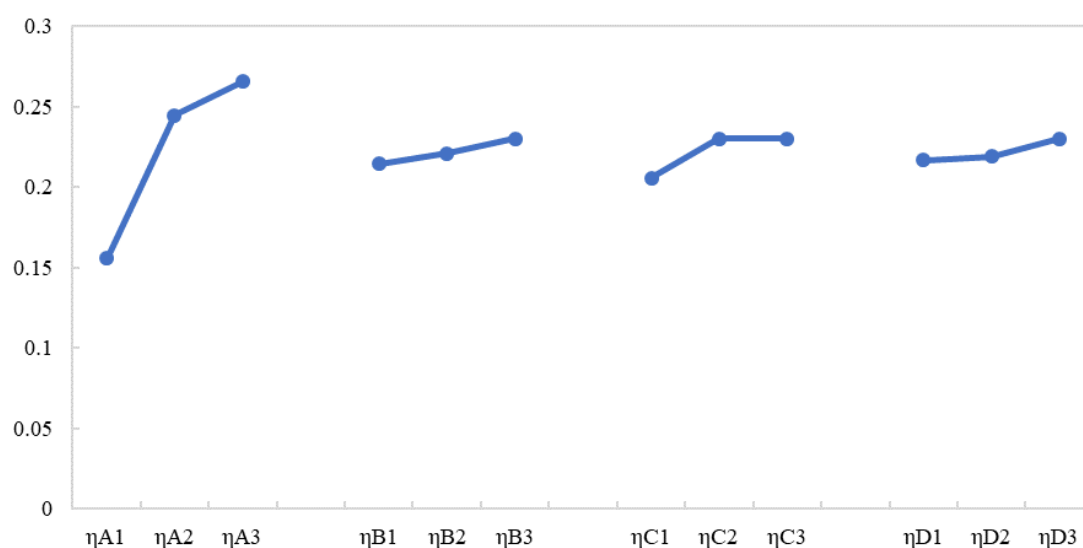
M-3 Zn 去除之品質特性效應表(紅壤)

η_{A1}	η_{A2}	η_{A3}	$E_A^{1 \rightarrow 2}$	$E_A^{2 \rightarrow 3}$
48.5778	47.1778	38.6000	-1.4000	-8.5778
η_{B1}	η_{B2}	η_{B3}	$E_B^{1 \rightarrow 2}$	$E_B^{2 \rightarrow 3}$
50.3778	40.7778	43.2000	-9.6000	2.4222
η_{C1}	η_{C2}	η_{C3}	$E_C^{1 \rightarrow 2}$	$E_C^{2 \rightarrow 3}$
33.6444	47.2667	53.4444	13.6222	6.1778
η_{D1}	η_{D2}	η_{D3}	$E_D^{1 \rightarrow 2}$	$E_D^{2 \rightarrow 3}$
49.9889	42.8000	41.5667	-7.1889	-1.2333

M-4 Zn 去除之因子效應表

品質特性反應表	濃度(%)	水/土比	時間(min)	pH
Level 1	48.5778	50.3778	33.6444	49.9889
Level 2	47.1778	40.7778	47.2667	42.8000
Level 3	38.6000	43.2000	53.4444	41.5667
$E^{1 \rightarrow 2}$	-1.4000	-9.6000	13.6222	-7.1889
$E^{2 \rightarrow 3}$	-8.5778	2.4222	6.1778	-1.2333
Range	9.9778	7.1778	19.8000	8.4222
Rank	2	4	1	3
Significant				

鋅 品質特性反應圖



附錄 M-圖 2 Zn 去除之 S/N 比的因子反應圖(紅壤)



附錄 N 實驗室批次試驗結果

附錄 N-1.土壤清洗前後之水質分析結果(清洗前後上層液) (1/2)

組別		p H	EC (μ S/cm)	ORP (mv)
PGA		5.77	31,400	-66.1
黑壤	DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-1	6.29	209.8	209.8
黑壤	DI water / 土水(15:1)/ 60 min-2	6.49	216.6	255.3
黑壤	DI water / 土水(15:1)/ 60 min-3	6.79	216.1	270.7
黑壤	3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-1	5.72	34,300	8.6
黑壤	3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-2	5.69	34,200	7.2
黑壤	3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-3	5.73	33,800	15.7
黃壤	DI water / 土水(15:1)/ 60 min-1	4.38	33,390	335.9
黃壤	DI water / 土水(15:1)/ 60 min-2	4.3	34,020	337.7
黃壤	1 % PGA/土水(5:1) / 30 min-1	5.28	16,020	122
黃壤	1 % PGA/土水(5:1) / 30 min-2	5.28	17,420	122.3
黃壤	1 % PGA/土水(5:1) / 30 min-3	5.27	16,660	122.2
黃壤	1 % PGA/土水(10:1) / 60 min-1	5.34	16,840	55.9
黃壤	1 % PGA/土水(10:1) / 60 min-2	5.34	15,480	69.1
黃壤	1 % PGA/土水(10:1) / 60 min-3	5.43	15,480	64.3
黃壤	1 % PGA/土水(15:1) / 120 min-1	5.42	16,840	105.8
黃壤	1 % PGA/土水(15:1) / 120 min-2	5.43	16,500	86.2
黃壤	1 % PGA/土水(15:1) / 120 min-3	5.43	16,290	123.4
黃壤	2 % PGA/土水(10:1) / 120 min-1	5.45	25,800	57.4
黃壤	2 % PGA/土水(10:1) / 120 min-2	5.44	27,100	56.2
黃壤	2 % PGA/土水(10:1) / 120 min-3	5.45	24,200	62.5
黃壤	2 % PGA/土水(15:1) / 60 min-1	5.40	26,800	29.8
黃壤	2 % PGA/土水(15:1) / 60 min-2	5.43	26,000	32.6
黃壤	2 % PGA/土水(15:1) / 60 min-3	5.42	26,700	28.5
黃壤	3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-1	5.73	34,900	-7.3
黃壤	3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-2	5.72	34,900	-0.3
紅壤	DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-1	3.74	169.6	404.2
紅壤	DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-2	3.92	164.4	383.5



附錄 N-1.土壤清洗前後之水質分析結果(清洗前後上層液) (2/2)

組別		p H	EC (μ S/cm)	ORP (mv)
紅壤	DI water / 土水(15:1)/ 60 min-3	3.79	123.6	393.2
紅壤	3.5 % PGA / 土水(15:1)/ 60 min-1	5.72	93	-25
紅壤	3.5 % PGA / 土水(15:1)/ 60 min-2	5.72	107	-33.6



附錄 N-2.上層溶液-一般水質監測結果

組別	pH	EC(μ S/cm)	ORP
DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-1(黑壤)	6.29	209.8	209.8
DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-2(黑壤)	6.49	216.6	255.3
DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-3(黑壤)	6.79	216.1	270.7
3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-1(黑壤)	5.72	34.3	8.6
3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-2(黑壤)	5.69	34.2	7.2
3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-3(黑壤)	5.73	33.8	15.7
DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-1 (黃壤)	4.38	33.39	335.9
DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-2 (黃壤)	4.3	34.02	337.7
3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-1 (黃壤)	5.73	34.9	-7.3
3.5 % PGA/土水(15:1)/60 min-2 (黃壤)	5.72	34.9	-0.3
DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-1 (紅壤)	4.75	169.6	404.2
DI water / 土水 (15:1)/ 60 min-2 (紅壤)	4.75	164.4	383.5
3.5 % PGA / 土水 (15:1)/ 60 min-1 (紅壤)	5.72	93	-25
3.5 % PGA / 土水 (15:1)/ 60 min-2 (紅壤)	5.72	107	-33.6

附錄 O 批次試驗與逐步萃取型態分佈結果

C. 批次試驗與逐步萃取型態分佈

Heavy Metals	Sample	A		B		C		D		E		F	
	Unit	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
	Fraction												
Zn	Water dissolved (F1)	0	0	451.7	42.1	10.1	10.2	30.15	30.38	0	0	14.1	6.40
	Exchangeable (F2)	59.0	5.63	173.9	16.2	25.1	25.5	18.49	18.63	80.9	38.9	80.9	36.8
	carbonate-bound (F3)	230.5	21.97	65.68	6.13	4.39	4.45	1.77	1.78	15.1	7.27	15.1	6.87
	Fe/ Mn - oxide bound (F4)	651.4	62.08	277.9	25.9	38.5	38.9	36.96	37.24	76.9	36.9	76.9	34.9
	organically bound or sulfides (F5)	87.5	8.34	87.5	8.16	15.4	15.6	9.36	9.43	20.2	9.70	20.2	9.17
	Residual (F6)	20.9	1.99	15.4	1.43	5.29	5.36	2.53	2.55	14.8	7.09	12.7	5.76
Cu	Water dissolved (F1)	6.64	0.43	233.2	19.7	38.9	1.34	531.3	42.0	0	0	152.9	64.5
	Exchangeable (F2)	7.19	0.47	70.1	5.93	366.6	12.6	141.3	11.17	8.78	10.1	8.78	3.70
	carbonate-bound (F3)	707.1	45.7	55.8	4.72	1165.7	40.2	151.7	11.99	0	0	0	0
	Fe/ Mn - oxide bound (F4)	604.3	39.09	604.3	51.1	587.6	20.3	261.3	20.66	40.9	46.9	40.86	17.2
	organically bound or sulfides (F5)	212.3	13.7	212.3	17.9	376.6	12.9	179.3	14.2	18.8	21.6	18.8	7.95

	Residual (F6)	8.48	0.55	5.92	0.50	366.6	12.6	8.56	0.68	18.7	21.4	15.6	6.57
Cr	Water dissolved (F1)	0	0	169.3	46.17	0	0	0	0	0	0	44.6	34.2
	Exchangeable (F2)	8.56	4.49	20.65	5.63	8.9	8.15	8.56	4.49	8.78	10.1	8.78	6.72
	carbonate-bound (F3)	0.90	0.47	1.63	0.45	0.49	0.45	0.90	0.47	0	0	0	0
	Fe/ Mn -oxide bound (F4)	68.8	36.05	68.79	18.76	30.5	28.1	68.8	36.05	40.8	46.9	40.7	31.3
	organically bound or sulfides (F5)	95.3	49.94	95.30	25.98	60.2	55.32	95.3	49.94	18.8	21.6	18.8	14.4
	Residual (F6)	17.28	9.05	11.05	3.01	8.71	8.00	17.28	9.05	18.7	21.5	17.5	13.4
Ni	Water dissolved (F1)	0	0	106.1	27.4	0	0	0	0	0	0	23.5	18.4
	Exchangeable (F2)	9.22	3.30	16.2	4.18	0.85	1.10	9.22	3.30	1.09	1.03	1.09	0.86
	carbonate-bound (F3)	8.73	3.13	3.48	0.90	0	0	8.73	3.13	0	0	0	0
	Fe/ Mn -oxide bound (F4)	188.6	67.6	188.6	48.6	14.7	18.9	188.6	67.6	27.5	25.67	27.5	21.6
	organically bound or sulfides (F5)	45.5	16.3	45.50	11.8	34.8	44.9	45.5	16.3	54.9	51.2	54.9	43.09
	Residual (F6)	27.13	9.72	26.9	6.9	27.2	35.1	27.13	9.72	23.7	22.1	20.4	16.0

註:A 組為黑壤(原土)；B 組為黑壤 3.5% PGA, L/S 5/1, pH 4,120 min, 200 rpm；C 組為黃壤(原土)；D 組為黃壤 3.5% PGA, L/S 5/1, pH 4,120 min, 200 rpm；E 組為紅壤(原土)；F 組為紅壤 3.5% PGA, L/S 5/1, pH 4,120 min, 200 rpm