

行政院環境保護署
109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

結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡
渣整治重金屬污染底泥之可行性

期末報告（定稿）

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立臺灣大學／生物環境系統工程學系
專案主持人： 廖秀娟 教授
專案執行期間： 109 年 01 月 30 日起至
109 年 12 月 04 日止
中 華 民 國 109 年 12 月 印製

專案基本資料表

一、專案基本資料表

申請編號： (由本署填寫)

專案性質		■實驗性質 □非實驗性質		專案技術編碼		LAB-R-R-R2-B (如非實驗性質含氣溶劑之生物整治模場為 NLAB-S-R-C1-B，填寫請參考附件1-4)	
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		國立臺灣大學／生物環境系統工程學系					
機構地址		台北市大安區羅斯福路四段1號					
專案主持人		廖秀娟		職等／職稱		教授	
協同主持人		無		職等／職稱			
專案名稱	中文	結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性					
	英文	Remediation of heavy metals contaminated sediments by combining Taiwan in situ isolated acidophilic sulfur-oxidizing bacterium and coffee grounds					
	關鍵字	嗜酸硫氧化菌、咖啡渣、整治、重金屬、底泥					
執行期程		自民國 109 年 01 月 30 日起 至民國 109 年 12 月 04 日止					
專案主持人		姓名：廖秀娟 E-mail：vivianliao@ntu.edu.tw 專線：02-33665239					
專任助理		姓名：侯俊銘 E-mail：d05622006@ntu.edu.tw 專線：02-33663440					
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 總經費		第一年 申請金額		編列說明		
	1.	人事費用	319,000		(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	455,400		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	50,000		(含差旅與租賃費用)		
	5.	雜項費用	12,000		(1~6項相加之5%為限)		
	6.	行政管理費	83,600		(1~5項相加之10%為限)		
	7.	自籌款	0		(申請單位自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~6項)		920,000		總金額：920,000		
計畫總金額(1~7項)		920,000		總金額：920,000			

專案主持人：_____ (簽名及蓋章) 日期：中 華 民 國 109 年 12 月

(請蓋上申請單位大







研究成果(期末)摘要

重金屬污染為全球面臨的環境隱憂。河川底泥不僅為重金屬污染物之累積終點，亦為潛在的污染物釋出來源，最終可能危害水中生物或人體健康。由行政院環保署的歷年調查結果得知，臺灣許多重要的河川底泥含有不同程度的重金屬污染物，部分重金屬污染物甚至超過底泥品質指標上限值。為達成土壤及地下水資源之永續利用，改善臺灣河川底泥品質為重要的課題。然而現行整治技術受限於費用昂貴、所需時程長、技術尚未成熟及適用範圍等缺點。因此發展低成本、高效率且對環境友善之整治技術仍為重要的課題。本研究計畫透過瞭解結合生物淋洗法及生物吸附法整治重金屬污染底泥之可行性，期能建立符合經濟效益及有效之整治技術，協助降低河川底泥重金屬對環境之衝擊。

本研究計畫期末報告，依計畫內容已完成桃園老街溪與臺南二仁溪的底泥採樣，並以序列萃取法分析底泥中重金屬的化學形態分布。此外，也確定嗜酸硫氧化菌 SV5 的硫氧化功能，並進行現地底泥的生物淋洗試驗。經生物淋洗處理的底泥，則進一步以序列萃取法分析經生物淋洗後底泥中重金屬的化學形態分布之改變。研究結果顯示，老街溪與二仁溪底泥中含有多種重金屬，包括 As、Cr、Cu、Ni、Pb 與 Zn 總濃度超過底泥品質的下限或上限值，其中 Cu、Ni 與 Zn 為老街溪與二仁溪底泥最主要的污染物。此外研究結果發現，二仁溪底泥可能因嚴重污染，比起老街溪對 SV5 的硫氧化功能造成較明顯的抑制。生物淋洗試驗結果顯示，底泥中生物可獲性較高的 Ni、Zn 與 Mn 能夠被有效去除。

生物淋洗出的重金屬則進一步利用咖啡渣進行移除。本研究收集廢棄咖啡渣，首先以模擬生物淋洗液探討咖啡渣對 Ni、Zn 與 Mn 的管柱吸附特性，並利用 Thomas model 擬合吸附曲線，計算出吸附能力 q 、吸附常數 K_{Th} 等關鍵參數。由於生物淋洗液中也有一定濃度的 Cu、Al 與 Fe，因此被納入試驗考量。在參數建立的過程中也發現 Al 對咖啡渣的重金屬吸附能力有負面影響。因此進一步利用 Thomas model 與上述參數推算固定條件下達到 80% 重金屬移除率所需咖啡渣量，並以現地底泥淋洗液進行生物吸附試驗，發現咖啡渣對老街溪與二仁溪現地底泥的 Cu、Ni、Zn、Fe 與 Al 具有穩定吸附能力，移除率達 90% 以上。此外咖啡渣對 Mn 的移除效率會受 Al 與 Fe 的影響，因此移除效率不穩定。綜上所述，本研究利用咖啡渣處理現地底泥生物淋洗液，可有效移除重金屬，未來可望以 Thomas model 為基礎提供有用的參數進一步嘗試將咖啡渣應用於實務操作。

本專案計畫期末報告內容符合預期執行進度，期望本研究計畫之成果，未來有助於推動生物整治在重金屬污染底泥整治的實務方法應用。



Abstract

Heavy metal pollution is a global environmental concern. Sediment is not only the ultimate sink for heavy metal pollutants, but also the potential source for the re-release of pollutants, thereby posing potential risks to aquatic organisms or human health. Recent EPA reports have shown that various levels of heavy metal pollutants contaminated several major rivers sediments in Taiwan and some heavy metal contaminants exceeded the upper limits of sediment quality guideline. In order to sustain the use of soil and groundwater resources, it is important to improve the quality of sediments for the rivers in Taiwan. However, there are several limitations for current remediation technologies, including high cost, long process time, unrefined technology, and limited applications. Therefore, development of a low cost, high efficiency, and environment friendly remediation technologies is an important issue. Hence, this research aims to develop a cost-effective bioremediation strategy based on bioleaching and biosorption technique in order to mediate sediment heavy metals pollution, thereby decreasing the ecological impacts posed by heavy metals.

In this final report, we have collected sediment samples from Laojie river and Erren river. Heavy metals in the sediment samples were analyzed using a 4-step sequential extraction procedure. In addition, the activity of the in situ isolated acidophilic sulfur-oxidizing bacterium, SV5 was confirmed before proceeding to bioleaching for the sediments. Subsequently, the residual heavy metals in the sediments were analyzed using the 4-step sequential extraction procedure. The results showed that sediment samples from Laojie river and Erren river contain multiple heavy metals and concentrations of As, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn exceed the lower or upper limits of sediment quality guideline. In addition, Cu, Ni, and Zn were identified as major pollutants in sediments from both Laojie river and Erren river. Moreover, comparing with Laojie river, a more significant inhibition of SV5 sulfur-oxidizing activity was observed in Erren sediment. This suggests that more severe heavy metal pollution in Erren river. Furthermore, bioleaching procedure using SV5 effectively removed the bioavailable fraction of Cd, Ni, Zn, and Mn from the sediments.

Furthermore, heavy metals in the bioleachate were further removed by spent coffee ground (SCG). We collected SCG and initially assessed the fixed-bed column sorption capacity of SCG to Mn, Ni and Zn using simulated wastewater. Cu, Al and Fe were taken into account due to their existence in the bioleachate. The sorption kinetics of SCG



in fixed-bed column was fitted by Thomas model, generating important parameters including q (sorption capacity) and K_{Th} (Thomas sorption constant). We found that Al in the solution adversely affected the sorption capacity of SCG. Therefore, we initially estimated the required amount of SCG for heavy metal removal of 80% based on Thomas model. The results showed that removal of Cu, Ni, Zn, Fe and Al from the bioleachate was above 90%, which exceeded the original targeted 80% removal. In addition, we found that the removal efficiency of Mn was unstable due to the effects of Al and Fe. Taken together, results from this study showed that SCG is able to successfully remove heavy metals from the bioleachate in sediment and Thomas model provides useful parameters for further application of SCG in practical pollution treatment.

In this final report, we have fulfilled the progress as proposed in the grant proposal. We anticipate the findings from this research would make contribution to the development of practically feasible bioremediation strategy for heavy metals contaminated sediment.



目錄

(一) 研究動機	1
(二) 研究目的	3
(三) 文獻探討	5
3.1 研究背景	5
3.2 研究之重要性	10
(四) 研究方法與過程	13
4.1 現地採樣分析	15
4.2 底泥重金屬濃度分析	16
4.3 以本土菌種嗜酸性硫氧化菌 SV5對現地底泥進行生物淋洗	17
4.4 以咖啡渣吸附生物淋洗液之重金屬	17
(五) 結果與討論	19
5.1 現地底泥採樣分析	19
5.2 底泥重金屬分析	21
5.3 本土菌種 SV5培養	34
5.4 SV5對底泥生物淋洗試驗之 PH 值變化	34
5.5 現地底泥生物淋洗對重金屬之變化	41
5.6 咖啡渣吸附生物淋洗液	53
(六) 結論與建議	70
(七) 參考文獻	71
(八) 專案成果績效自評表	85
(九) 附件	90
附件一、底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法	90
附件二、實驗相關照片	91
附件三、嗜酸性硫氧化菌 SV5生長環境條件與生物淋洗操作參數	92
附件四、SV5之生產成本	93
附件五、審查意見回覆對照表	94



表次

表一、老街溪與二仁溪採樣地點資訊。	15
表二、底泥 pH 測定結果。	20
表三、各底泥採樣點重金屬濃度總量 (單位：mg/kg)。	29
表四、生物淋洗之 pH 變化。	40
表五、生物淋洗之 pH 變化平均速率 (單位： $\Delta\text{pH}/\text{day}$)。	40
表六、各底泥採樣點經生物淋洗後重金屬去除百分比 (單位：%)。	45
表七、各底泥採樣點經生物淋洗後重金屬濃度總量 (單位：mg/kg)。	46
表八、(A) LJ1 和 (B) LJ2底泥生物淋洗後重複試驗淋洗液濃度 (單位： mg/L)。	47
表九、(A) ER1 和 (B) ER2底泥生物淋洗後重複試驗淋洗液濃度 (單位： mg/L)。	48
表十、咖啡渣吸附 Cu、Mn、Ni、Zn 之初始濃度、吸附量與模式常數計 算。	58
表十一、咖啡渣吸附 Cu、Mn、Ni、Zn、Al、Fe 之初始濃度、吸附量與 模式常數計算。	58
表十二、點位 LJ1所需咖啡渣量推估計算表。	61
表十三、點位 LJ2所需咖啡渣量推估計算表。	62
表十四、點位 ER1所需咖啡渣量推估計算表。	63
表十五、點位 ER2所需咖啡渣量推估計算表。	64
表十六、咖啡渣吸附淋洗液重金屬濃度前後比較 (單位：mg/L)。	67



圖次

圖一、研究概念示意圖。	14
圖二、老街溪與二仁溪底泥樣點地理位置。	16
圖三、各點位重金屬之化學形態分布 (綠色虛線為底泥品質下限值)。 ..	30
圖四、SV5 生長曲線。	36
圖五、SV5 硫氧化試驗之 pH 變化。	37
圖六、(A) ER1 和 (B) ER2 底泥生物淋洗試驗之 pH 變化。	38
圖七、(A) LJ1 和 (B) LJ2 底泥生物淋洗試驗之 pH 變化。	39
圖八、各底泥採樣點經生物淋洗後 Cd 移除量。	49
圖九、各底泥採樣點經生物淋洗後 As 移除量。	49
圖十、各底泥採樣點經生物淋洗後 Cr 移除量。	50
圖十一、各底泥採樣點經生物淋洗後 Cu 移除量。	50
圖十二、各底泥採樣點經生物淋洗後 Pb 移除量。	51
圖十三、各底泥採樣點經生物淋洗後 Ni 移除量。	51
圖十四、各底泥採樣點經生物淋洗後 Zn 移除量。	52
圖十五、各底泥採樣點經生物淋洗後 Mn 移除量。	52
圖十六、咖啡渣掃描式電顯圖。	54
圖十七、咖啡渣傅里葉轉換紅外光譜圖。	55
圖十八、咖啡渣吸附 Cu、Mn、Ni、Zn 之貫穿曲線。	59
圖十九、咖啡渣吸附 Cu、Mn、Ni、Zn、Al、Fe 之貫穿曲線。	59
圖二十、點位 LJ1 所需咖啡渣量對目標移除率作圖。	61
圖二十一、點位 LJ2 所需咖啡渣量對目標移除率作圖。	62
圖二十二、點位 ER1 所需咖啡渣量對目標移除率作圖。	63
圖二十三、點位 ER2 所需咖啡渣量對目標移除率作圖。	64
圖二十四、點位 LJ1 淋洗液重金屬初始濃度 (左) 與移除效率 (右)。	68
圖二十五、點位 LJ2 淋洗液重金屬初始濃度 (左) 與移除效率 (右)。	68
圖二十六、點位 ER1 淋洗液重金屬初始濃度 (左) 與移除效率 (右)。	69
圖二十七、點位 ER2 淋洗液重金屬初始濃度 (左) 與移除效率 (右)。	69



(一) 研究動機

重金屬污染為全球面臨的環境隱憂。河川底泥不僅為重金屬污染物之累積終點，亦為潛在的污染物釋出來源，最終可能危害水中生物或人體健康。由行政院環保署的歷年調查結果得知，臺灣許多重要的河川底泥含有不同程度的重金屬污染物，部分重金屬污染物甚至超過底泥品質指標上限值。為達成土壤及地下水資源之永續利用，改善臺灣河川底泥品質為重要的課題。然而現行整治技術受限於費用昂貴、所需時程長、技術尚未成熟及適用範圍等缺點。因此發展低成本、高效率且對環境友善之整治技術仍為重要的課題。

本研究計畫以老街溪重金屬污染底泥及二仁溪重金屬污染底泥為例，藉由結合生物淋洗 (bioleaching) 及生物吸附 (biosorption) 方法，探討重金屬污染底泥整治之可行性。本研究計畫透過瞭解結合生物淋洗法及生物吸附法整治重金屬污染底泥之可行性，期能建立符合經濟效益及有效之整治技術，期望降低河川底泥重金屬對環境之衝擊。本研究將協助完善河川底泥整治方法，研究結果期能為環保署提供河川底泥污染整治之參考依據及可行性。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



(二) 研究目的

本研究計畫預計結合「生物淋洗」法及「生物吸附」法整治重金屬污染底泥之可行性，藉由結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣移除重金屬污染底泥，期望降低河川底泥重金屬對環境之衝擊。研究概念示意圖如圖一。

本研究計畫包括以下的目標：

- (1) 利用本研究室先前自陽明山硫磺谷分離出之嗜酸硫氧化菌株 SV5 淋洗重金屬污染底泥，瞭解不同重金屬之釋出情形並探討最佳淋洗條件；
- (2) 利用序列萃取法分析生物淋洗前後，重金屬污染底泥中不同形態重金屬含量變化；
- (3) 利用咖啡渣進一步吸附淋洗液之重金屬，探討不同重金屬的移除效率並獲得最佳吸附條件。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



(三) 文獻探討

3.1 研究背景

3.1.1 重金屬污染及毒性

「重金屬」一般定義為有相對較大密度(大於5 g/cm³)的金屬元素，而考慮到低濃度暴露即可造成毒性效應的特性，重金屬也包含了類金屬元素，例如砷(As)。此外，有些重金屬也是許多生化及生理功能的必須元素，其中包含：銅(Cu)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎂(Mg)、錳(Mn)、鎳(Ni)、鎘(Cd)及鋅(Zn)等。重金屬主要自然存在在環境及地球地殼當中，且因地區會有不同的分布比例 (Caussy et al., 2003)。近年來因為工業化、都市化、人口成長等因素，重金屬的使用大量增加，污染也隨之發生 (Hossain et al., 2018)。重金屬在環境中難以降解，對環境造成持久性地污染，加上重金屬的毒性及濃度會經過生物放大作用污染生態系統，因此可能導致生態系統的風險 (Islam et al., 2018)。1950年代以來，由於發生日本的痛痛病(Cd)及水俣病(Hg)等重大事件，重金屬污染的研究一直持續受到重視 (Bi et al., 2017)。

重金屬污染來源包含大氣沉積、燃煤殘留物、農藥、化肥、工業區及礦區廢水及石化產品洩漏等 (Wuana and Okieimen, 2011)，並透過空氣、土壤與水等介質傳輸 (He et al., 2005)，進而對環境造成嚴重影響。例如交通工具使得環境空氣中 Cr、Pb、Cu、Zn 及 Cd 等重金屬濃度增加，工業廢氣中含有 As、Mn、Hg、Cd 及 Zn，燃煤排放則有 As、Hg 及 Cr 等 (Suvarapu and Baek, 2017)。大氣中的重金屬會吸附於微細懸浮顆粒 (PM₁₀與 PM_{2.5})，透過大氣循環或水循環沉降到土壤、水體及植被 (Li et al., 2013)。採礦、鑄造廠及冶煉廠等金屬工業對環境的污染非常明顯，土壤及糧食受到 Ni、Zn、Pb 及 Cr 等重金屬污染，使居民健康風險提高 (Briki et al., 2017)。除此之外，在農業活動中，農藥中亦可能含有 Cu、Zn、Fe、Mn 及 As，含磷肥料則有 Cd、As、Pb 及 Hg，因此農藥和肥料的應用將導致土壤中重金屬濃度的濃度提高 (Roberts, 2014)。

儘管全球用水需求逐年增加，但各種形式的污染已經損害了潛在的水源。根據聯合國的資料，約80%發展中國家的工業和都市廢水未經事先處理即被排放到環境中 (Uhlenbrook et al., 2018)。重金屬會通過工業、生活廢水等點源以及表面徑流、侵蝕及大氣沉降等進入水生生態系統 (Akçay et al., 2003; Armstrong-Altrin et al., 2015; Bi et al., 2017)。工業及家庭廢物會因為排污系統的洩漏直接或間接排放到水源中，導致地表及地下水的過度污染 (Akçay et al., 2003)。研究報告以印尼東邊的骨河為例，該河川流過採礦區，因此水中的 As、Hg 及 Pb 遠超出了 WHO 規定的飲用水安全極限，不能用於飲用或烹飪。然而，當地由於缺乏其他清潔水源，這條河被沿河居住的居民用作水源，顯示居民的健康受到極大



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

的威脅 (Gafur et al., 2018)。此外，進入水體的重金屬最終會沉降至河川底泥 (Zhang et al., 2017)。

河川底泥可提供生物所需的營養，亦可作為有害物質的沉降終點 (Akçay et al., 2003)，曾有研究指出底泥中的重金屬濃度比水體高100到10000倍 (Yi et al., 2008)。重金屬在底泥的分布受礦物學、化學組成、人類活動、沉積作用、吸附作用、生物及各種物理化學特性的影響 (Jain, 2004; Peng et al., 2009)。水生生態系統中超過90%的重金屬與水中懸浮顆粒物和底泥有關 (Amin et al., 2009; Zheng et al., 2008)。此外，河川底泥中的重金屬也可能通過物理、化學及生物過程釋放到水柱中，進而再度污染水體 (Islam et al., 2018)。由於底棲無脊椎動物更接近受污染的底泥，其組織中的重金屬濃度相對較高，因而底棲食肉魚類體內的重金屬含量比攝食浮游生物的魚類來的高 (Yi et al., 2008)，顯示許多淡水無脊椎動物將沉積物作為食物來源，再透過生物累積作用影響到食物鏈頂端的許多物種。一項研究比較水體及底泥重金屬對植物及底棲生物之影響，結果發現底泥重金屬對植物根的生長抑制、造成底棲生物死亡的不利影響比水體中的重金屬更顯著 (Baran and Tarnawski, 2015)。除此之外，重金屬在河川底泥中的分布亦可做為人類活動對生態系統影響的證據 (Wright and Mason, 1999)。由美國哥倫比亞河川底泥研究得知，該河川底泥因上游的冶煉廠而受到重金屬(Pb 及 Zn)污染，進而對底棲無脊椎端足目動物 (*Hyaella azteca*) 的生長、繁殖及存活率造成不利影響，說明底泥造成的毒性效應和冶煉廠的爐渣相關重金屬有關 (Besser et al., 2018)。

綜合上述，底泥除了是重金屬的匯集處 (sink)，仍可以成為污染源。底泥中的重金屬亦會透過底棲生物經由生物放大作用和食物鏈傳輸至更高等的生物，造成潛在的水中生態或人類健康的風險，而且造成的影響可能是長期的，因此底泥重金屬的整治是必要的。

3.1.2 臺灣河川底泥污染

臺灣曾因經濟開發而導致環境破壞，而隨著環保意識抬頭，政府也開始訂定相關政策保護臺灣環境資源。根據行政院環境保護署，自2002年起開始監測全國環境水質並建立資料庫。2018年的各項資料顯示現今臺灣河川污染問題已有改善 (行政院環境保護署, 2018)。

然而值得注意的是，河川水質獲得改善後，雖然底泥中重金屬濃度不再進一步增加，但底泥中的重金屬仍可能重新釋出至水體。因此，了解底泥中的重金屬的分布和濃度顯得重要 (Chen et al., 2019)。行政院環境保護署自民國86年起，



陸續整合相關部門(水質保護處、環境監測及資訊處、環境衛生及毒物管理處及環境檢驗所等)進行河川底泥重金屬與有機污染物支監測。發現在調查之27條河川中，約有1/3河川水體與底泥達到嚴重污染之等級。前人於民國102年彙整了11條主要河川中，發現大漢溪、新店溪、淡水河本流、南崁溪、老街溪、鹽水溪、二仁溪、阿公店溪及愛河底泥 Pb、Cr、Cd、Cu 及 Hg 等超標，又以 Cu、Zn 及 Ni 超標頻率較高 (陳建宏, 2013)。依據「土壤及地下水污染整治法」及「目的事業主管機關檢測底泥品質備查作業辦法」，民國103年起，各目的事業主管機關需定期檢測底泥品質。在「107年度化學物質環境流布背景調查專案工作計畫」調查的臺灣本島主要河川：淡水河本流、大漢溪、新店溪、基隆河、大甲溪、濁水溪、八掌溪、急水溪、將軍溪、曾文溪、高屏溪、林邊溪、花蓮溪、秀姑巒溪及卑南溪等底泥中的重金屬濃度。發現八掌溪底泥 Hg 濃度超標(2.77 mg/kg)；鹽水溪 Hg 及 As 也有超標的情況，且枯水期的污染比豐水期更為嚴重 (李俊璋 et al., 2018)。另外，在老街溪底泥重金屬調查結果顯示 Cu、Pb 及 Zn 部分樣品測值偏高，在13個取樣點中，有9個取樣點的 Cu 濃度(271-571 mg/kg)超標，7個取樣點的 Zn 濃度(407-2557 mg/kg) 超標，2個取樣點的 Pb 含量(172及283 mg/kg)超標 (童心欣, 2017)。此外，本研究室於枯水期(2019年1月)以及豐水期(2019年6月)進行老街溪流域底泥採樣，並分析底泥重金屬的濃度及分布。利用逆王水微波消化法分析底泥得知，枯水期及豐水期時，Cu、Ni、Pb、Zn 在部分樣點超過底泥品質標準。由序列萃取法分析底泥得知，部分樣點 Cu、Zn、Pb 的可交換相、可還原相及可氧化相濃度於偏高。

3.1.3 生物淋洗

生物淋洗係利用細菌催化，將不可溶之金屬轉換為可溶的型態 (Martinez et al., 2015)。現今已有研究應用在不同固體的重金屬移除，例如垃圾焚化後灰渣 (Auerbach et al., 2018)、廢水污泥 (Ban et al., 2018)、電鍍污泥 (Zhou et al., 2019)、豬糞 (Wei et al., 2018)、廢棄電池 (Naseri et al., 2019)等。

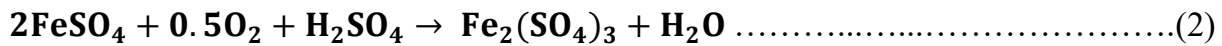
在重金屬的生物淋洗中，*Acidithiobacillus* sp. 是最常見的菌屬 (Wang et al., 2018)，其運作機制可分為直接與間接反應 (Roy and Roy, 2015)。直接反應利用 *A. thiooxidans* 將不可溶之金屬硫化物氧化成可溶性金屬硫酸鹽 (Naresh Kumar and Nagendran, 2009)。



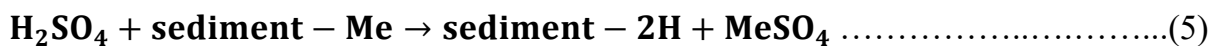


結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

間接生物淋洗又可分為兩種，其一為利用 *A. ferrooxidans* 將二價鐵氧化成三價鐵，三價鐵再將土壤中之金屬硫化物氧化成金屬硫酸鹽溶出 (Kim et al., 2005)。



其二為利用 *A. thiooxidans* 將元素硫氧化成硫酸，造成 pH 值下降，硫酸的氫離子與土壤顆粒中金屬進行置換反應而將金屬溶出 (Löser et al., 2005)。



影響生物淋洗效率的因子有硫粉濃度 (Chen and Cheng, 2019)、接種細菌的比例 (Zhang et al., 2018)、溫度 (Tsai et al., 2003)、反應系統的營養成分 (NareshKumar and Nagendran, 2008) 等，針對不同特性之目標需做調整以達到最佳淋洗效果。

生物淋洗與傳統的化學淋洗原理相似，後者為相對快速且簡單的操作，具有移除效率高的優點 (Khalid et al., 2017)，但螯合藥劑和酸洗液的殘留使得底泥生物受到影響，且在滲透性差時會抑制其效果 (Löser et al., 2005)，若改用生物淋洗則不受滲透率限制。生物淋洗具有低成本、低能量需求、高環境安全與操作靈活性等優點 (Peng et al., 2018)。研究顯示生物淋洗已成功應用於整治底泥重金屬污染 (Akinci and Guven, 2011; Gan et al., 2015a)，因此本研究計畫利用本研究室先前已分離之臺灣現地嗜酸硫氧化菌，淋洗底泥重金屬。

3.1.4 生物吸附

生物吸附係利用生物材料，藉由物理性吸附、離子交換、螯合、錯合及沉澱等機制移除目標污染物 (Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2015)，大多應用在移除液體中的重金屬。生物材料上的官能基如羧基、磷酸基、氫氧基、氫硫基及胺基等可與金屬結合達到吸附的效果 (Fomina and Gadd, 2014)。生物材料的範圍相當廣泛，包含微生物 (Hansda et al., 2016)、藻類 (He and Chen, 2014)、天然幾丁質 (Wang and Chen, 2014)、生物炭 (Li et al., 2017) 及農業廢棄物 (Demirbas,



2008)等，其中，農業廢棄物具有成本低、吸附效率高、取得容易等優點，是生物吸附的主要材料。

影響生物吸附的因子有 pH、吸附材料大小、吸附質濃度、吸附溶液初始濃度以及吸附時間 (Lata and Samadder, 2014)。因此在進行大尺度應用前，必須藉由實驗設計與模式擬合找到最佳吸附條件。吸附動力模式可用來研究平衡時間與特定條件下的反應機制，常見的模式有假一級 (pseudo-first order) (式1) 和假二級 (pseudo-second order) (式2) 反應 (Simonin, 2016)；等溫吸附模式用來描述吸附平衡時兩相之間的關係，可用來計算吸附質的最大可吸附量，常見的模式有假設單層吸附的 Langmuir 模式 (式3) 以及假設多層異層表面吸附的 Freundlich 模式 (式4) (Papirio et al., 2017)。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(7)$$

where q_e = amount of adsorbed heavy metal on biosorbent at equilibrium (mg/g), q_t = amount of adsorbed heavy metal on biosorbent at time “t” (mg/g), k_1 and k_2 = rate constant (1/min).

$$q = q_m \frac{kCt}{1+kC} \dots\dots\dots(8)$$

$$q = kCt^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(9)$$

where C_e = concentration of heavy metal in solution at equilibrium (mg/L). q_e = amount of adsorbed heavy metal on biosorbent at equilibrium (mg/g). q_m = maximum amount of adsorbed heavy metal on biosorbent (mg/g).

咖啡渣為常見之生活廢棄物，主要含有 23.9 % w/w 的木質素與 39.1 % w/w 的半纖維素組成，其中，木質素含有大量的官能基如酚羥基、甲氧基、羰基以及磺酸鹽 (Ballesteros et al., 2014)，具有生物吸附的潛力。目前已有研究成功使用咖啡渣為材料吸附重金屬，Futalan et al. (2019) 將咖啡渣應用於土壤淋洗液的重金屬吸附，根據批次實驗得出在 2.5 g 咖啡渣、300分鐘、55°C 的條件下，對於 Cu(II)、Pb(II)、Zn(II) 分別可達68.73%、57.23%、84.55% 的移除率；Davila-Guzman et al. (2016) 則使用管柱實驗，探討在不同流速與管柱長度的最大吸附量，並進一步指出咖啡渣可利用硝酸處理後重複利用四次，吸附力都不會下降。依



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

據行政院農委會統計，臺灣於2018年總計進口43,866噸咖啡，廢棄物總量相當可觀。咖啡渣具有容易取得且低成本之優點，適合作為整治環境重金屬之生物吸附材料。

3.2 研究之重要性

目前對於土壤污染整治大多以物理性及化學性整治技術處理，包含離地處理法(抽出處理法、開挖處理法)、現地物理整治技術(土壤氣體抽除法(soil vapor extraction, SAE)、空氣注入法(air sparging, AS))以及現地化學整治技術(現地化學氧化法, in situ chemical oxidation, ISCO)、界面活性劑沖排法(surface enhanced aquifer remediation, SEAR)等，但不僅處理費時且處理費用昂貴，並且過程消耗大料化學藥劑，造成成本的浪費。因此近年來生物整治受到學界及產業的高度重視。

生物整治也被視為對環境最為友善及最具成本效益的一種污染整治技術(Gan et al., 2015a)。其中生物淋洗作用(bioleaching process)則是最受關注的一種關鍵生物整治技術。然而生物淋洗的效率受到許多生物及非生物因子影響，例如微生物、生長介質、溫度、污染物組成及濃度等(Fonti et al., 2016)。目前大多數的研究對於底泥的地質條件缺乏較深入的研究，因此限制了生物整治的成效。本研究首先利用序列萃取法(sequential extraction)分析底泥中重金屬的種類以及分布比例，並且利用陽明山硫磺谷分離出的嗜酸性硫氧化菌 *Acidithiobacillus* sp. strain SV5 進行生物淋洗作用，最後再利用咖啡渣作為生物吸附之材料，希望能建立完整的生物整治技術流程，做為未來模場試驗之參考依據。

3.2.1 國內外相關執行情形

已有許多研究報告利用生物淋洗作用移除底泥重金屬污染。Fang et al. (2011) 發展結合生物淋洗以及生物沉澱來移除底泥金屬污染。其研究所用之硫氧化菌 *Acidithiobacillus* spp. 原本是廣泛應用在礦場金屬回收上，目前則是應用在生物淋洗作用上。研究結合硫氧化菌進行生物淋洗以及硫還原菌進行生物沉澱可將超過 65% 的底泥主要金屬污染物移除(鋅、銅和鉻)(Fang et al., 2011)。此外亦有研究探討不同菌種間的交互作用對於重金屬移除的效率的影響。Gan et al. (2015b) 共同培養中度嗜熱共生菌 *A. caldus* 以及 *Sulfobacillus thermotolerans* 進行生物淋洗，移除底泥中的多種重金屬污染，發現結合兩種共生菌相較於單一菌種，可以經由協同作用更有效提高生物淋洗作用的效率(Gan et al., 2015b)。

國內亦有研究利用生物淋洗移除底泥污染。Chen and Lin (2004) 利用硫氧化菌在氣升式生物反應器(air-lift bioreactor)生物淋洗二仁溪底泥。研究發現金屬溶



解效率和底泥中的金屬物種(speciation)相關。[Chang et al. \(2019\)](#) 利用原生底泥與外源土壤所馴養的硫氧化菌分別進行生物淋洗來移除港口底泥的重金屬污染。研究發現利用外源土壤馴養的硫氧化菌相較原生底泥馴養之硫氧化菌具有較高的生物淋洗效率，顯示菌種的馴養條件可能會造成其生物活性的差異進而影響生物淋洗的效率。然而上述研究皆不是使用現地分離之菌種，因此本研究預計使用污染場址現地分離之嗜酸硫氧化菌進行生物淋洗。

在生物淋洗後，溶解的重金屬會釋出到水體當中，因此必須進一步處理。目前有許多的方法用以移除水體中的重金屬，包含化學沉澱、離子交換、吸附、反滲透、電化學以及電透析等，其中吸附被認為是有效率且經濟的方法([Magnacca et al., 2014](#); [Yan et al., 2014](#))。[Ayala and Fernández \(2018\)](#) 研究顯示咖啡渣可以有效吸附採礦廢棄滲濾液中的鋅、鎳、鉻等重金屬。此外也有研究顯示咖啡渣可以有效吸附土壤淋洗廢水中的銅、鉛、鋅等重金屬([Futalan et al., 2019](#))。咖啡渣是生活中容易取得之廢棄物，因此本研究預計利用咖啡渣作為生物吸附材料，以移除生物淋洗作用後所產生的廢液。

生物淋洗以及生物吸附等相關研究，目前大部分都是在實驗室規模等級，且考量將來大範圍的模場應用，大部分的研究較少考量到現地的地質條件探討，因此本計畫希望整合前端的土壤分析，到後端的生物淋洗以及生物吸附等關鍵技術，以期建立完整的生物整治流程。

3.2.2 研究之可行性

本研究室先前已於陽明山硫磺谷的土壤中，篩選出嗜酸性硫氧化菌 *Acidicaldus* sp. strain SV5，由試驗結果得知，SV5的硫氧化酵素可將元素硫氧化成硫酸，進而降低水溶液之 pH 值([楊淳皓, 2017](#))。過去曾有研究利用馴養之硫氧化菌生物淋洗底泥重金屬([Chen and Lin, 2004](#); [Chang et al., 2019](#))，其作用機制與本研究室分離之硫氧化菌 SV5相似。因此利用臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌 SV5 生物淋洗河川底泥重金屬，應為可行之整治方法。

由於微生物將溶解的重金屬釋回水體後，溶解的金屬離子將會危害水中生物([Gan et al., 2015a](#))，淋洗液中的重金屬勢必需要妥善處理。已有研究指出未處理的咖啡渣可有效移除廢水中的鎘([Azouaou et al., 2010](#))，亦可吸附土壤淋洗廢水中的銅、鉛、鋅等重金屬([Futalan et al., 2019](#))。除此之外，咖啡渣為生活中容易取得之廢棄物，因此適合作為生物吸附材料，用於降低淋洗液之重金屬含量。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

3.2.3 研究之新穎性

國內河川底泥污染物之調查與整治規劃已發展多年，然而針對主要河川底泥整治方法仍有很大的發展空間。過去曾有研究利用馴養之硫氧化菌生物淋洗底泥重金屬 (Chen and Lin, 2004; Chang et al., 2019)，但並非使用臺灣現地分離之嗜酸硫氧化菌單一菌株。此外，過去研究並未進一步探討移除淋洗液重金屬之可行性。

因此本研究計畫預計結合「生物淋洗」法及「生物吸附」法之優點移除底泥重金屬，藉由利用臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌生物淋洗重金屬污染底泥，之後利用生物廢棄物咖啡渣移除淋洗液之重金屬。此外，本研究亦利用序列萃取法分析生物萃取前後，河川底泥中的不同形態重金屬含量 (Ma et al., 2016)，瞭解生物淋洗對底泥重金屬生物可獲性之影響。本研究嘗試結合本土菌種及生活廢棄物整治河川底泥，同時將成本效益、環境友善及移除效率等納入考量。因此，本研究內容具有新穎性。

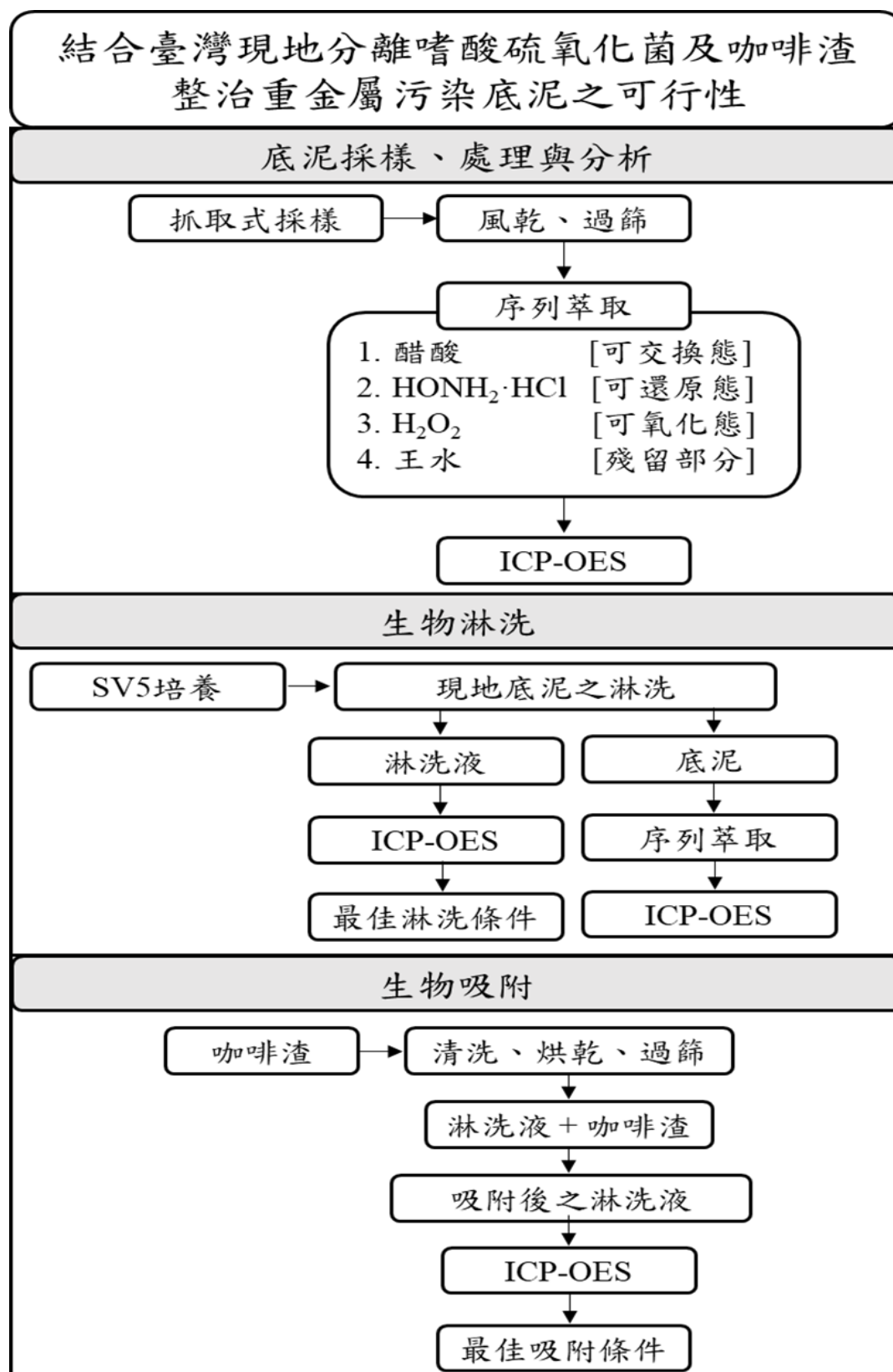
3.2.4 研究之未來性

依據前人及本研究室調查結果顯示，二仁溪及老街溪水質屬於嚴重及中度污染且底泥中有多項重金屬濃度超過底泥品質指標上限，適合作為整治重金屬污染底泥的案例。因此本研究計畫初步以老街溪重金屬污染底泥及二仁溪重金屬污染底泥為例，透過結合生物淋洗及生物吸附方法，建立符合經濟效益之整治技術，使河川底泥整治方法更加完善。期許2年後，能將研究計畫成果進一步申請模場型專案。期許本研究成果作為主管機關整治作業之參考依據，未來應用於其他主要河川之底泥污染整治參考。



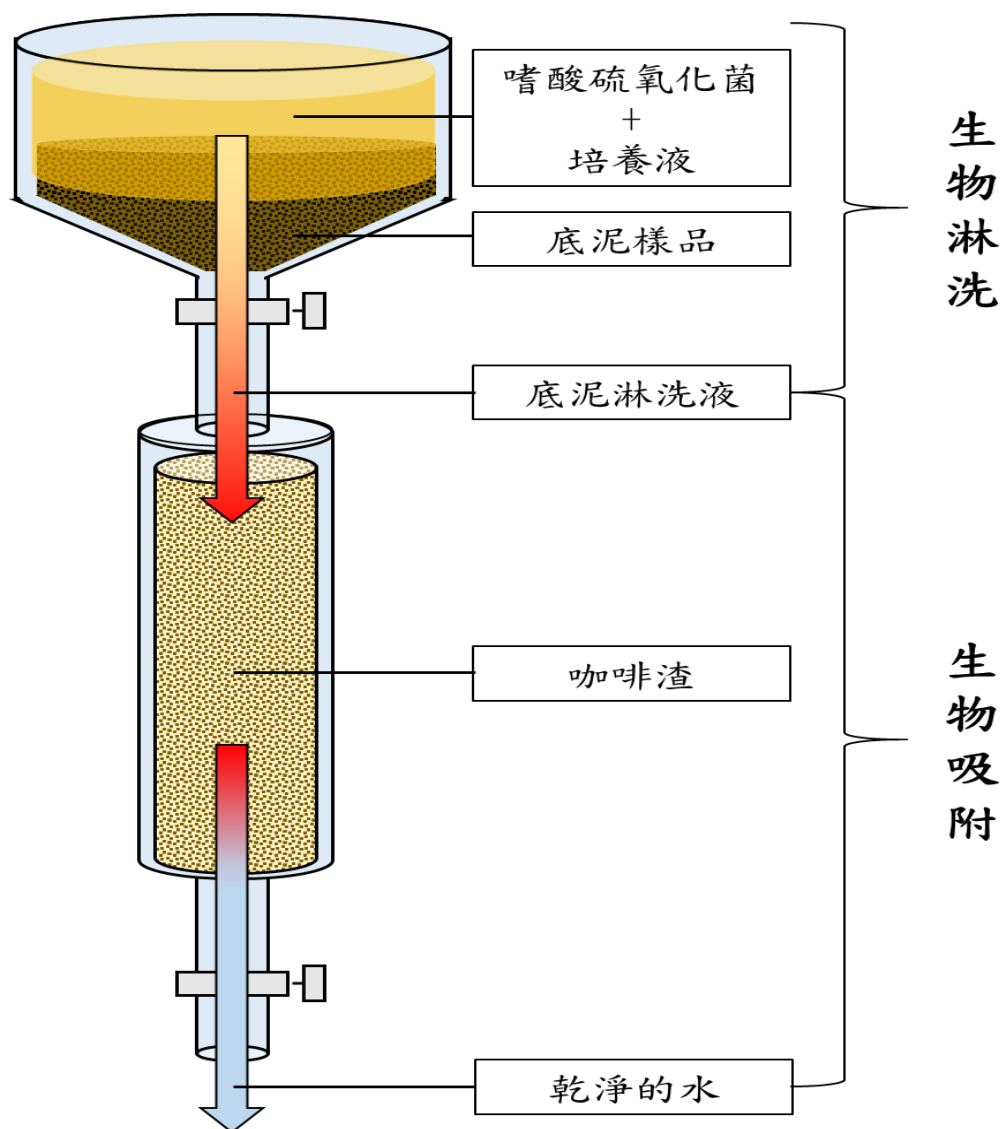
(四) 研究方法與過程

實驗流程架構





結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



圖一、研究概念示意圖。



4.1 現地採樣分析

由本研究室執行的 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「生態風險評估參數建置：以老街溪底泥重金屬污染為例」成果顯示，老街溪底泥重金屬污染以中壢區芝和橋 (C12) 及大園區海峰大橋 (D17-1) 最嚴重，兩處底泥的總銅 (Cu) 及總鋅 (Zn) 量均超過底泥品質指標上限值，總鎘 (Cd)、總鎳 (Ni) 及總鉛 (Pb) 量亦超過底泥品質指標下限值。其中，由序列萃取法獲得之可交換相中，銅及鋅濃度已超過底泥品質指標下限值，具有高度的潛在生態風險，因此本研究利用選定之 2 個老街溪底泥樣本為整治之對象。此外，為了探討生物整治效率是否會因底泥的來源而異，所以亦利用 2 個二仁溪底泥做為生物整治之對象，因依據 2019 年環境保護署「底泥品質檢測資料」，二仁溪底泥有銅、汞、鎳等重金屬超過底泥品質指標下限。

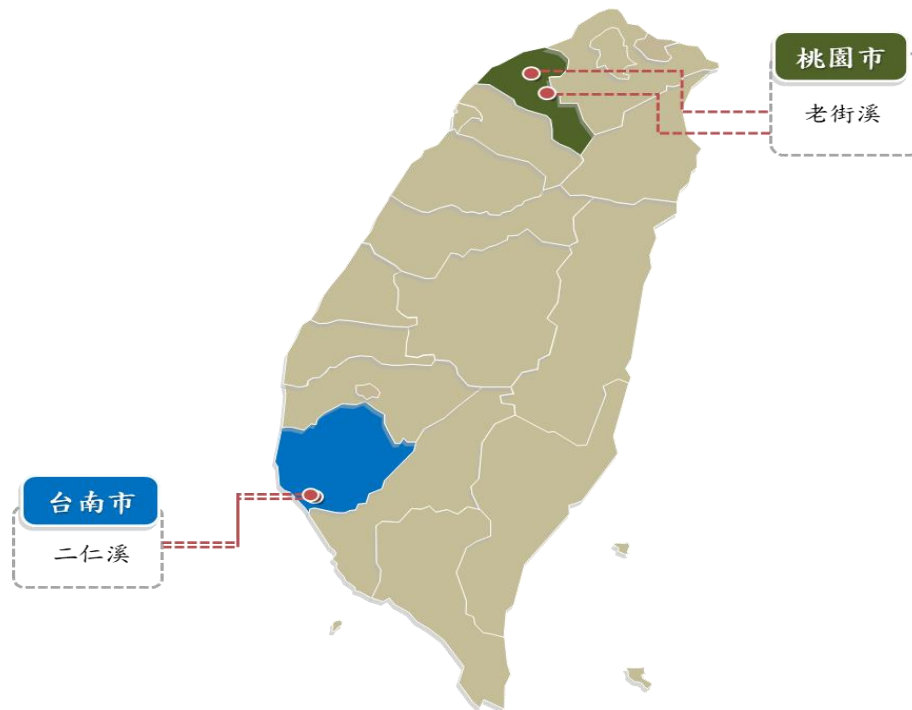
本研究底泥採樣依環保署-底泥採樣方法 (NIEA S104.31B) 執行。詳細採樣資訊如表一，地理位置如圖二。

表一、老街溪與二仁溪採樣地點資訊。

編號	溪流	點位	日期	天氣	時間	行政區	緯度	經度
ER1	二仁溪	鯽魚橋	2020/03/22	晴天	14:00	臺南市東區	22.922087	120.192933
ER2	二仁溪	南荳橋	2020/03/22	晴天	15:10	臺南市東區	22.919264	120.184631
LJ1	老街溪	芝和橋	2020/03/29	陰天	12:14	桃園縣中壢區	24.984361	121.213075
LJ2	老街溪	海峰大橋	2020/03/29	陰天	13:27	桃園縣大園區	25.033785	121.209576



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



圖二、老街溪與二仁溪底泥樣點地理位置。

4.2 底泥重金屬濃度分析

現地底泥經風乾後，以 100 mesh 篩網篩除大顆粒碎石及木屑，利用序列萃取法分析底泥之重金屬 (As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Hg) 濃度。以序列萃取法 (sequential extraction) 可探討底泥中不同形態重金屬的比例 (Ma et al., 2016)，利用不同溶劑處理可分別萃取出底泥中可交換、可還原、可氧化及殘留相部分之重金屬，最後以感應耦合電漿原子發射光譜法 ICP-OES (NIEAM104.02C) 偵測樣品各形態重金屬濃度。方法如下：

2.1 可交換相 (exchangeable fraction)：秤取 1 g 風乾過篩後之底泥與 40 mL 0.11 M CH_3COOH 以 150 rpm 轉速混合至隔夜後，以 3000 rpm 離心後提取上清液，以 0.22 μm 過濾器過濾後保存到另一個新的容器再進行後續檢測。

2.2 可還原相 (reducible fraction)：可交換相底泥殘渣與 40 mL 0.5 M $\text{HONH}_2\cdot\text{HCl}$ 混合，以 HNO_3 調整其 pH 值到 1.5，同樣以 150 rpm 的轉速混合至隔夜後，以 3000 rpm 離心提取上清液以 0.22 μm 過濾器過濾後保存到另一個新的容器，作後續檢測。

2.3 可氧化相 (oxidizable fraction)：可還原相底泥殘渣與 5 mL 8.8 M H_2O_2 以 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 蒸乾，重複以上動作一次後，混合 50 mL 1.0 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ，以 HNO_3



調整其 pH 值到 2，同樣以 150 rpm 的轉速混合至隔夜後，以 3000 rpm 離心提取上清液，以 0.22 μm 過濾器過濾後保存到另一個新的容器，作後續檢測。

2.4 殘留相 (residual fraction)：可氧化相底泥殘留與 20 mL 王水以微波輔助法處理後，以二次去離子水稀釋至 50 mL 體積。消化液經過 3000 rpm 離心提取上清液，以 0.22 μm 過濾器過濾後保存到另一個新的容器，作後續檢測。

4.3 以本土菌種 *Acidicaldus* sp. strain SV5 對現地底泥進行生物淋洗

本研究將以臺灣本土菌種 SV5 對現地底泥進行生物淋洗。SV5 為本實驗室前人於陽明山硫磺谷採樣並經分離及鑑定的嗜酸性硫氧化菌菌株 (楊淳皓, 2017)。本研究參考先前研究培養 SV5 (Yang et al., 2016)，並依照 SV5 特性修正方法：於 250 mL 錐形瓶內加入 5 g 含重金屬底泥 (土水比為 1:20 w/v), 1 g sulfur powder (10 g/L), 1 mL 250 mM 葡萄糖溶液 (2.5 mM), 1 mL NMB (1%), 5 mL SV5 ($\text{OD}_{600} = 3$), 93 mL 去離子水，將以上混合液置於 37°C 轉速 260 rpm 培養箱中，定期取樣檢測 pH 值變化並以 ICP-OES 檢測淋洗液之重金屬濃度。

生物淋洗試驗後，底泥再次經序列萃取法處理，並以 ICP-OES 檢測各形態重金屬濃度。上述淋洗條件為根據實驗室先前研究而設定，本研究將進一步探討不同土水比例與淋洗時間的效率，以提供未來擴大規模之參考參數。此外，將於實驗過程確定潛在變數如底泥原重金屬種類與濃度對淋洗效率之影響。

4.4 以咖啡渣吸附生物淋洗液之重金屬

本研究參考實驗室前人研究 (沈建佑, 2014)，於管柱設備進行生物淋洗液中重金屬之吸附。於管柱底部鋪上孔徑 300 μm 之濾布，並在生物吸附之咖啡渣前後端分別堆疊相同厚度經酸洗之玻璃珠，以保持淋洗液入流及吸附後出流保持均勻。將固定重量咖啡渣填充於管柱，先將填充好玻璃珠、咖啡渣及濾布之管柱通入 300 mL 去離子水沖洗，以確保水流穩定。管柱完成沖洗後，再通入待處理之生物淋洗液，於固定時間收集管柱出流水，以 ICP-OES 檢測各重金屬濃度。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目												
蒐集資料	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	※	
底泥採樣		※										
底泥重金屬濃度分析 (序列萃取法)		※	※	※	※							
本土菌種 SV5培養	※	※	※	※	※							
SV5對底泥生物淋洗試驗		※	※	※	※							
底泥 pH 值測定		※	※	※								
收集咖啡渣及處理					※	※						
咖啡渣對底泥生物吸附試驗						※	※	※	※	※		
資料統整及分析			※	※				※	※	※	※	
撰寫報告			※	※					※	※	※	
工作進度估計百分比 (累 積 數)	15 %	25 %	35 %	45 %	50 %	55 %	65 %	75 %	85 %	95 %	100 %	
預定查核點	期中		1. 底泥採樣。 2. 分析底泥重金屬不同相位濃度。 3. 分析本土菌種 SV5對底泥釋出之重金屬種類及濃度。									
	期末		1. 分析咖啡渣對底泥釋出之重金屬之吸附率。 2. 分析不同重金屬組合之吸附特性。 3. 利用 Thomas model 擬合計算最適合咖啡渣量。 4. 現地生物淋洗液以咖啡渣吸附移除率分析。									
說明：												
1、 工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。												
2、 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。												
3、 「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。												



(五) 結果與討論

5.1 現地底泥採樣分析

本研究於 2020 年 3 月 22 號至二仁溪鯽魚橋與南茆橋進行底泥採樣，分別編號為 ER1 和 ER2；於 2020 年 3 月 29 號至老街溪芝和橋與海峰大橋進行底泥採樣，分別編號為 LJ1 和 LJ2。因河水深不超過 1 m，皆使用採樣鏟並至少裝滿兩袋採樣袋。採樣詳細地點資訊列於表一中。

二仁溪部分在鯽魚橋岸邊可見布袋蓮與拋石，而在南茆橋岸邊有紅樹林可見彈塗魚與招潮蟹。老街溪部分在芝和橋水流湍急，石頭含量高，最後於河岸凹陷邊角採集底泥，而海峰大橋同樣流速較快底泥含量少，最後採集多處底泥並均勻混合。

底泥經初步風乾處理並過篩後，首先依照土壤酸鹼值 (pH 值) 測定法 - 電極法 (NIEA S410.62C) 測定底泥 pH，分析結果如表二中，除 LJ2 底泥 pH 為 6.850，其他三個樣點 pH 皆大於 7.500，呈中偏鹼性。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

表二、底泥 pH 測定結果。

編號	溪流	點位	pH
ER1	二仁溪	鯽魚橋	7.747
ER2	二仁溪	南荳橋	8.166
LJ1	老街溪	芝和橋	7.606
LJ2	老街溪	海峰大橋	6.859



5.2 底泥重金屬分析

本研究採用序列萃取法，分別萃取底泥中存在於可交換相 (F1)、可還原相 (F2)、可氧化相 (F3) 及殘留相 (F4) 的重金屬，以此探討底泥中重金屬的分布形態 (Tessier et al., 1979)。屬於 F1 的重金屬具有高度生物可獲性，大多和人為污染相關；F2 與 F3 具中等生物可獲性，會因為氧化還原、酸鹼及有機物等環境條件而改變相位；F4 的生物可獲性最低，大多和地殼組成元素相關 (Salomons, 1995)。因此，利用序列萃取法除了能夠檢測底泥重金屬總量 (F1 – F4 總和)，也能夠反映底泥中重金屬的生物可獲性。本研究所探討的四個點位底泥中各重金屬總量如表三所示。

5.2.1 砷(As)

本研究所探討四個點位皆有 As 檢出 (表三)，其中三個點位 LJ1、ER1 及 ER2 的 As 總濃度超出行政院環保署所公告「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」的下限值 (11 mg/kg)，顯示有必要提高檢測頻率，注意以上點位 As 污染之變化。

As 在各個點位的相位分布如圖三 A 所示。LJ1 與 LJ2 的 As 主要分布於 F4，ER1 的 As 分布於 F2 – F4，ER2 的 As 則主要分布於 F3 與 F4。以上結果顯示不同流域底泥中 As 的相位分布有顯著差異。

本研究室過去所執行之土基會計畫「生態風險評估參數建置：以老街溪底泥重金屬污染為例」，曾探討老街溪底泥重金屬污染情況 (廖秀娟, 2019)。本研究老街溪點位 LJ1 與 LJ2 分別對應前述計畫的點位 C-12 與 D-17。由本年度樣品檢測結果可發現，LJ1 底泥中 As 濃度由去年同時期的 8.69 mg/kg 增加至 13.97 mg/kg，LJ2 則由去年的 26.43 mg/kg 降低至今年的 6.31 mg/kg。由於採樣時老街溪水水流湍急且底泥量少，推測含 As 底泥透過溪流沖刷至下游，造成兩次採樣分析結果之差異。過去有研究指出老街溪口北側近岸藻礁礁體檢出平均 117.3 mg/kg 的 As (劉靜榆, 2017)，因此老街溪底泥中的重金屬可能隨溪流往溪口累積。

二仁溪是臺灣嚴重污染河流之一，研究指出二仁溪水中重金屬主要源自於工業污染 (Putri et al., 2018)。過去研究顯示二仁溪的支流三爺溪因常年污染，河水與底泥幾乎全年處於厭氧狀態 (張書奇 et al., 2012)。長期厭氧環境可能會透過底泥中 As 與 Fe 的還原提高 As 之移動性 (Fendorf et al., 2010)，因此能夠改變底泥中 As 相位分布。ER1 之底泥採集自三爺溪鯽魚橋下，採集過程中可聞到硫化氫氣味；過去研究指出三爺溪底泥氧化還原電位 (ORP) 值為負值 (張書奇 et al., 2012)，因此 ER1 底泥處於還原態。另外，該區域底泥硫化物濃度偏高 (張書奇 et



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

al., 2012)，推測在此厭氧及還原態環境下釋出的 As 容易與酸揮發硫化物 (acid-volatile sulfides, AVS) 結合，造成 F3 的 As 比例增加 (Kalyvas et al., 2018)。

綜上所述，本研究所探討四個點位雖然有較高濃度的 As 檢出，但因為兩地流域環境因子影響，造成 As 相位分布的顯著差異。

5.2.2 鎘(Cd)

研究結果顯示 Cd 只在 LJ2 與 ER1 有檢出 (表三)，濃度皆低於底泥品質指標的下限值 (0.65 mg/kg)。此外，所有檢出的 Cd 都屬於 F1，顯示兩地的 Cd 可能來自人為活動污染 (圖三 B)。以 LJ1 而言，本年度結果與去年同期相似 (0.4 mg/kg) (廖秀娟，2019)，顯示老街溪可能有穩定的 Cd 排放源。

前人研究顯示底泥中 Cd 比起 As、Pb 及 Zn 具有更佳的移動性 (Tlustoš et al., 2005)，可能是因 Cd 對於固相的親和力較弱所致 (Davranche and Bollinger, 2000)。因 LJ2 與 ER1 所檢測的 Cd 均為 F1 相位，可能是因人為直接排放所致。

5.2.3 鉻(Cr)

本次採集底泥樣品中，只有 ER1 底泥中 Cr 濃度 (187.03 mg/kg) 超過底泥品質下限值 (76 mg/kg) (表三)。由序列萃取之結果可發現，老街溪及二仁溪底泥中 Cr 的相位分布明顯不同：Cr 在 LJ1、LJ2 主要分布於 F4；在 ER1、ER2 則有大部分分布於 F2 與 F3 (圖三 C)，與 As 在不同點位的相位分布類似。

Cr 在底泥中易與 Mn、acid-volatile sulfide (AVS) 及其他有機物質 (organic matter, OM) 產生反應，影響其相位分布及氧化形態 (Besser et al., 2004)。在厭氧環境下，若底泥含有高濃度 AVS，Cr(VI) 容易還原成毒性與溶解度較低的 Cr(III)，並可能與有機物鍵結而沉降 (Berry et al., 2004; Besser et al., 2004)，以上情況可能造成 Cr 傾向於分配在 F3。然而，底泥表層或受擾動的底泥也可能形成局部的有氧微環境，若底泥同時富含 Mn(IV) (例如 MnO_2)，則可能造成 Cr(III) 氧化形成 Cr(VI)，造成 Cr 的溶解度及毒性增加 (Fendorf and Zasoski, 1992)。ER1 底泥雖然呈厭氧、還原態且富含 AVS，但仍有高達 65 mg/kg 的 Cr 分配於 F2 (圖三 C)，顯示此處可能有較多有氧微環境、受擾動較多或有持續的排放。ER1 的 Cr 亦有較明顯的 F1 分配 (圖三 C)，可支持人為排放之觀點。

除了上述條件，底泥中的 Fe 也可能影響 Cr 的相位分布。Cr 在不同 pH 條件下易與 Fe(III) 形成沉澱 (Olazabal et al., 1997)。此外，水中的 Fe(II) 在 pH 4.4–7.2 也可有效還原 Cr(VI)，形成溶解度相對低的 Cr(III) (Sedlak and Chan, 1997)。根據



童心欣 (2017) 之研究計畫結果，可發現老街溪水中 Fe 濃度都偏高 (平均 0.53 mg/L，範圍 0.28 – 1.95 mg/L)，可能促進排放至水中 Cr 的還原。另外，FeS 礦物亦可在礦物表面還原 Cr(VI)，並形成 Cr(OH)_3 與 Fe(OH)_3 沉澱 (Patterson et al., 1997)。根據本研究室研究成果，老街溪底泥含高濃度的 Fe ($10^4 - 10^5$ mg/kg) (廖秀娟, 2019) (表三)，推測老街溪底泥 Cr 因 Fe 之影響，傾向於往難以萃取的 F4 分配。根據本研究底泥測定的 pH 值，所有底泥 $\text{pH} > 6.5$ (表二)，因此底泥中的 Cr 確實主要應以 CrO_4^{2-} 或 Cr(OH)_3 的形式存在 (Palmer and Wittbrodt, 1991)。

綜上所述，ER1 的 Cr 濃度超出底泥品質下限值，應予以加強監測。ER1 仍可能存在 Cr 持續排放，在厭氧的底泥環境下 Cr 性質仍相對安定，但若底泥環境改變，則 Cr 可能被氧化釋出，因此也需要注意 ER1 中 Mn(IV) 的濃度增長。

5.2.4 銅(Cu)

根據底泥總重金屬濃度之結果，LJ1、LJ2 與 ER2 的 Cu 濃度超出底泥品質下限值 (50 mg/kg)，而 ER1 (284.28 mg/kg) 則遠超出底泥品質上限值 (157 mg/kg) (表三)，顯示 Cu 是兩條溪流的重要污染物之一。LJ1 與 LJ2 的 Cu 濃度較去年同期顯著降低，LJ1 由去年的 148.86 mg/kg 降至今年的 91.78 mg/kg，LJ2 由去年的 538.99 mg/kg 降至今年的 76.91 mg/kg (廖秀娟, 2019)，推測老街溪底泥因本次計畫採樣期間適逢降雨，溪流運沙量較高造成大幅差異，然而 Cu 濃度仍然超出底泥品質下限值。Cu 在老街溪、二仁溪之相位分布趨勢相近，只有小部分分配於 F4，其餘則平均分配於 F1–F3 (圖三 D)。以 ER1 而言，F1–F3 中單一相位的 Cu 即已超出底泥品質下限值，凸顯此處污染之嚴重 (圖三 D)。

Cu 在水體中要以 Cu^{2+} 形式存在，且極易與水中可溶性有機物的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 及 $-\text{OH}$ 等官能基鍵結，有研究指出水中 98% 的 Cu 將因為此作用沉降於底泥 (Rader et al., 2019)。研究指出大部分的 Cu 在底泥會與有機質鍵結形成 CuS 等物質 (F3)，其餘部分也能夠鍵結於 Fe-Mn 氫氧化物 (F2) (Jayachandran et al., 2018)。過去研究顯示三爺溪與二仁溪底泥中 Fe 濃度介於 4700 – 7800 mg/kg (蔡利局, 2012)，本研究則測得 > 20000 mg/kg 之濃度 (表三)，且附近區域底泥中 AVS 濃度 (473.4 mg/kg)、總有機碳 (6549.4 mg/kg) 濃度偏高 (張書奇 et al., 2012)，因此確實有利於 Cu 往 F2 與 F3 分配。此外，研究顯示厭氧環境、鹽度增加及優養化 (N、P 等營養源) 都有可能將 F2、F3 的 Cu 重新釋出至可溶解相 (Liu et al., 2019)。由於本次採樣點接近溪口，水中鹽度偏高，例如二仁溪底泥水相 Cl⁻ 即高達 7894.0 mg/L (張書奇 et al., 2012)，而老街溪 LJ1 – LJ2 之間的河段 Cl⁻ 也從 10^2 mg/L 遞增至 10^3 mg/L (童心欣, 2017)，因此有利於 Cu 之釋出。然而，又因兩地底泥可能富



結合臺灣現地分離嗜酸硫酸氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

含 Fe-Mn 元素、富含有機質、高度厭氧或三者兼具，有利於 Cu 分配於 F2 與 F3，因此推測兩地底泥中的 Cu 可能不斷於 F1 – F3 之間交換。另一方面，由於 CuS 性質較為穩定，相對難以氧化 (Eggleton and Thomas, 2004)，因此處於 F3 的 Cu 在短時間內應不會釋出。ER2 很接近溪口，因此 Cl⁻濃度高達 10⁴ mg/L (張書奇 et al., 2012)，估計因而造成 Cu 自底泥釋出至水體，造成底泥檢出濃度偏低。

由於近海底泥的 Cu 生物可獲性增加，可造成底棲生物的攝入濃度增加。過去二仁溪因嚴重的綠牡蠣事件，其溪口區域已被禁止飼養及捕撈牡蠣。有研究將老街溪溪口的牡蠣進行採樣調查，可發現牡蠣體內平均 Cu 乾重濃度為 3955.75 mg/kg (陳佳欣，2018)，顯示老街溪底泥中 Cu 可能自底泥釋出回到食物鏈，並導致生物累積。

綜上所述，本研究所探討四個點位底泥 Cu 濃度皆超出底泥品質下限值，其中以 ER1 最為嚴重，總濃度超出底泥品質上限值。以上底泥樣品的 Cu 因環境因子的交互作用而動態分配於 F1 – F3 之間，且生物可獲性較高，應特別注意並加強日後監測。

5.2.5 汞(Hg)

本研究結果顯示所有點位皆無 Hg 檢出 (表三)。

5.2.6 鎳(Ni)

Ni 在四個點位污染情況與 Cu 類似，所有點位的 Ni 總濃度超出底泥品質下限值 (24 mg/kg)，且 ER1 的 Ni 總濃度 (101.02 mg/kg) 超出底泥品質上限制 (80 mg/kg) (表三)。LJ1 與 LJ2 的 Ni 濃度較去年同期有所改變，LJ1 由去年的 36.28 mg/kg 增加至今年的 77.62 mg/kg，LJ2 由去年的 99.74 mg/kg 降至今年的 27.31 mg/kg (廖秀娟，2019)。若以不易萃取的 F4 進行比較，可發現 LJ1 與 LJ2 的 F4 濃度比起去年確實不同，尤其 LJ2 的變化最為明顯，由去年同期的 32.54 mg/kg 降至本年度的 12.32 mg/kg (廖秀娟，2019)，顯示老街溪底泥性質確實發生明顯改變。

Ni 在老街溪與二仁溪之間有部分差異，但兩地底泥中 F1 – F3 的 Ni 皆在最接近溪口的點位 LJ2 與 ER2 明顯降低 (圖三 E)，推測鹽度上升對 Ni 的相位造成顯著影響。LJ1 的 Ni 不規則分布於四個相位，其中 F2 的 Ni 超出底泥品質下限值 (圖三 E)。ER1 的 Ni 主要分布於 F1 與 F2，且 F1 與 F2 單一相位中的 Ni 即已超過底泥品質下限值 (圖三 E)。F1 中有高濃度 Ni 顯示人為排放可能存在，有加強



監測之必要。

Ni 在底泥的環境宿命主要受控於 AVS、Fe-Mn 氧化物、底泥粒徑、懸浮固體與溶解有機碳 (Binet et al., 2018)。有研究指出 Ni 在底泥環境傾向於形成性質穩定的複合物，造成移動性降低 (Kouassi et al., 2019)。其中，Fe-Mn 氧化物是 Ni 重要的鍵結物質，在還原態的環境下因 Fe 與 Mn 氧化物的還原，造成鍵結的 Ni 隨之釋出，導致 Ni 的可交換相增加 (Rinklebe and Shaheen, 2017)。在高 AVS 與有機碳濃度環境下，Ni 與 AVS 反應形成 NiS 的反應較為緩慢，而 NiS 又極易受氧化降解 (Brumbaugh et al., 2013)，因而造成 Ni 在 F3 的分配較低。在 ER1 呈厭氧還原態、高 AVS、高濃度 Fe 與 Mn (203.14 mg/kg) 及高濃度有機碳環境下，確實有大部分 Ni 處於 F1 (可交換相位)，且 F2 (Fe-Mn 氧化物鍵結) 濃度高於 F3 (鍵結於有機碳、硫化物) 的情況 (圖三 E)。有研究指出海洋環境的高鹽度環境可造成總溶解 Ni、 NiCl^+ 與 NiCl_2 的濃度增加，其中溶解的 Ni 佔大部分 (> 50%) (Sadiq, 1989)，因此推測近溪口的點位 LJ2 與 ER2 底泥中 Ni 濃度降低可能是因 Ni 隨鹽度增加溶解釋放到水體所致 (圖三 E)。

綜上所述，Ni 在四個點位皆超出底泥品質下限值，且 ER2 最為嚴重。Ni 的相位分布主要受環境因子影響，在本研究所探討之點位可能有利於 Ni 往 F1 分配並釋放到水體。

5.2.7 鉛(Pb)

Pb 在 LJ1、LJ2 與 ER1 的濃度超出底泥品質下限值 (48 mg/kg)，其中仍以 ER1 的總 Pb 濃度最高 (137.61 mg/kg) (表三)。Pb 在所有點位的相位分布高度相似，絕大部分都分配於 F2，但在 ER1 的 F1 可檢出較高濃度 (21.87 mg/kg) 的 Pb (圖三 F)。

Pb 對於 Fe-Mn 氧化物具有良好親和性 (Chakraborty et al., 2012; Davranche and Bollinger, 2000)，因此可見 Pb 確實傾向分配於 F2 (圖三 F)。雖然在還原態的環境下 Fe-Mn 氧化物容易還原而溶解，Pb 會快速地重新吸附到未溶解的 Fe-Mn 氧化物、土壤顆粒及有機質等 (Davranche and Bollinger, 2000)，因而侷限 Pb 的生物可獲性。然而，ER1 的 F1 可檢測出較高濃度的 Pb，顯示排放活動或極端的還原態導致此處 Pb 具有較高生物可獲性。

綜上所述，本研究所有點位的 Pb 主要分配於 F2，處於生物可獲性相對較低的狀態。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

5.2.8 鋅(Zn)

與 Cu、Ni 的污染情況類似，Zn 在所有點位的濃度超出底泥品質下限值 (140 mg/kg)，且 ER1 的總 Zn 濃度 (562.69 mg/kg) 為四個點位最高，且超出底泥品質上限值 (384 mg/kg) (表三)，有進行整治之需要。點位 LJ1 的測值 (330.46 mg/kg) 與去年同期 (307.72 mg/kg) 相近，LJ2 (239 mg/kg) 則明顯低於去年測值 (1077.97 mg/kg) (廖秀娟，2019)，顯示 LJ1 附近可能有穩定的排放源，而 LJ2 的 Zn 可能因排放降低、潮汐、溪水輸沙量及其他環境因子所影響，造成顯著落差。此外，Cu、Ni 與 Zn 的污染情況在所有點位相同，符合本研究室先前研究主成分分析 (PCA) 之結果，顯示三種元素來自相同污染源 (廖秀娟，2019)。

Zn 的相位分布除了 LJ2，都呈 $F1 > F2 > F3$ 之情形 (圖三 G)。Zn 在 LJ2 分布明顯與其他點位不同，顯示 Zn 可能已溶解於水體，或有其他變因影響 Zn 的相位分配。LJ1 的 F1 所含 Zn 超出底泥品質下限值，需要加強監測；ER1 的 F1 所含 Zn 則接近底泥品質上限值，需要進行整治 (圖三 G)。此外，由於各底泥樣品 F1 檢測出較高濃度的 Zn，顯示 Zn 有可能來自人為排放。

前人研究指出人為排放的 Zn 在底泥常以可交換相或鍵結於碳酸根的形式存在 (Gao and Chen, 2012; Kouassi et al., 2019)，由於本研究所使用之序列萃取法的 F1 包括鍵結於碳酸根的金屬 (Mossop and Davidson, 2003)，因此 F1 的 Zn 濃度都偏高，同時也佐證 Zn 可能來自人為排放。Zn 被排放到底泥環境，主要受硫化物吸附，同時也容易吸附於 Fe-Mn 氧化物 (Eggleton and Thomas, 2004)。有研究指出 Cu 對於硫化物的親和性比 Zn 強 (Hutchins et al., 2009; Li et al., 2000)，有可能在表層底泥有機物質有限的情況下造成金屬鍵結的競爭。考慮到兩地 Cu 污染程度偏高，以上現象皆可能造成 Zn 主要分配於 F1 與 F2。

總上所述，Zn 主要分配於 F1 與 F2，且 LJ1 與 ER1 的 F1 中 Zn 即已超出底泥品質下限值，需要加強監測。

5.2.9 錳(Mn)

依本研究室 2019 針對老街溪的研究發現，Mn 在底泥的濃度偏高 (廖秀娟，2019)，然而目前法規並未將 Mn 底泥的濃度列為底泥管制標準。Mn 是人體必須的微量元素，但也是工業污染物之一，工業排放可導致 Mn 在環境中富集至遠高於環境背景值的濃度，構成潛在生態風險 (Barrio-Parra et al., 2018; Huang et al., 2016; Li et al., 2014)。因此本研究亦將 Mn 列為檢測項目及探討物質。

在四個點位除了 LJ1 明顯最高 (918.07 mg/kg)，檢測濃度皆介於 200 – 250



mg/kg (表三)。觀察相位分布，LJ1 明顯不同於其他點位，有一大部分 Mn 分配於 F2，其次為 F1；其他點位則有較多的 Mn 分配於 F1，其他相位無明顯差異 (圖三 H)。LJ1 的 Mn 比去年 (102.57 mg/kg) 明顯增加，LJ2 則比去年 (3467.92 mg/kg) 大幅降低 (廖秀娟，2019)。

Mn 在底泥會影響其他金屬的吸附與釋出，因此在底泥的重金屬污染問題具有重要角色 (Davranche and Bollinger, 2000; Eggleton and Thomas, 2004)。當 Mn 進入水體中，能夠以解離形態存在於水相。在好氧環境下，Mn(II) 會被氧化形成 Mn(IV) 並沉降到底泥；當 Mn(IV) 沉降至足夠的深度且底泥環境處於充分還原態，Mn(IV) 會被還原為 Mn(II) (Graham et al., 2012)。另外，Mn 氧化物在水環境中具有「電子幫浦」之功能，在好氧環境下可將多種陽離子如 Cu、Pb、Ni、Co 與 Cr 等氧化形成沉澱，自水相去除 (Caporale and Violante, 2016; de Paiva Magalhães et al., 2015)。底泥中的 Mn(IV) 在厭氧還原的過程中，產生的 Mn(II) 會以擴散的方式回到表層底泥，旋即被氧化成 Mn(IV)，或與碳酸根達到平衡並逐漸掩埋於底泥 (Anschutz et al., 2005)。因此，高度還原態的底泥中因氧化物的降解，Mn 有可能往 F1 分配；在非還原態的底泥中富含 Mn(IV)，由於 F2 的萃取過程使用還原劑，則 Mn 容易在 F2 萃取。以上推測符合 LJ1 的 Mn 多分配於 F2，而二仁溪的 Mn 多分配於 F1 之情形 (圖三 H)。由於鹽度能夠促進 Mn 的移動性 (Zhao et al., 2013)，因此在靠近溪口的底泥中 Mn 傾向於分配在 F1，符合 LJ2、ER1 與 ER2 之情形 (圖三 H)。

微生物的代謝活動對於水環境與底泥環境中的 Mn 循環扮演極為重要的角色，真菌、藻類以及細菌皆可透過 Fe 與 Mn 的氧化獲取能量 (Ghiorse, 1984; Nealson, 2006)。在好氧、高 pH 值與高 Eh 環境下，許多細菌可將 Mn(II) 氧化為 Mn(IV)；反之亦然 (Nealson, 2006)。由於 Mn(IV) 是重要的重金屬吸附劑，微生物的代謝能夠透過 Mn 的氧化還原影響重金屬的相位分配。由於細菌的多銅氧化酶 (multicopper oxidase) 可能參與 Mn(II) 氧化，因此富含 Cu 的環境下可促進 Mn(II) 的氧化 (Francis et al., 2001)。過去研究利用基因功能分類 (Gene Ontology, GO) 進行基因的屬性比對，發現老街溪底泥中因重金屬污染使 Fe、Cu、Mn 及 Zn 相關的分子功能基因豐度增加 (童心欣, 2017)，顯示重金屬污染也可能透過改變底泥菌相，間接改變部分重金屬 (e.g., Mn 與 Fe) 的氧化還原反應，進而造成其他金屬的相位分配改變。菌相的變化亦可能影響本研究的硫氧化實驗，因此在後續試驗可以進一步探討底泥中其他微生物是否對硫氧化與重金屬氧化還原造成影響。

綜合以上分析，可總結 Cu、Ni 與 Zn 為四個點位底泥最主要的污染物，由於各種金屬化學性質的不同，又以 Ni 與 Zn 的生物可獲性最強，Cu 則因為主要分配於 F3，在淡水環境風險相對較低。然而，若溪水鹽度增加，可能促進以上



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

金屬的釋出。其次主要的污染物包括 As、Cr 與 Pb，雖然部分點位檢測值超出底泥品質下限值，卻因為主要分配於 F3、F4，生物可獲性有限。Cd 雖然生物可獲性極高，但檢測濃度偏低，未來仍需注意 Cd 在底泥濃度的增長。過去研究指出底泥重金屬如 Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 及 Mn 等在 pH 降低時溶解度會顯著增加 (Tack et al., 1996; Zhang et al., 2018)，因此需要留意兩地河川 pH 的變化，若 pH 顯著降低，將可能大幅增加重金屬釋出構成生態風險。



表三、各底泥採樣點重金屬濃度總量 (單位：mg/kg)。

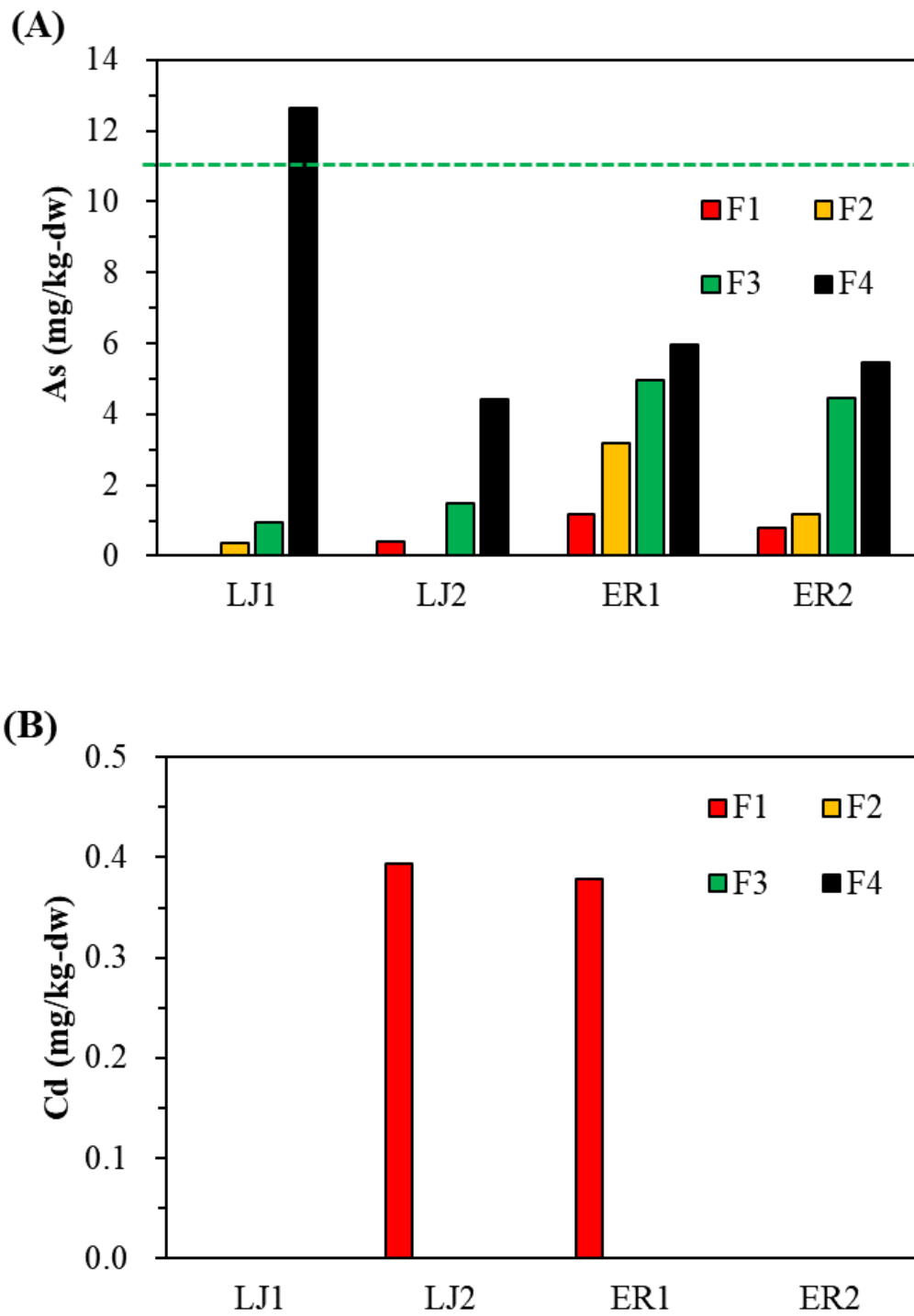
(藍色字體: 超出底泥品質標準下限值；紅色字體: 超出底泥品質標準上限值)

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
LJ1	13.97	N. D.	56.06	91.78	N. D.	77.62	57.28	330.46	918.07
LJ2	6.31	0.39	31.35	76.91	N. D.	27.31	53.93	239.00	253.25
ER1	15.31	0.38	187.03	284.28	N. D.	101.02	137.61	562.29	203.14
ER2	11.88	N. D.	47.72	89.01	N. D.	37.03	25.44	159.20	227.12

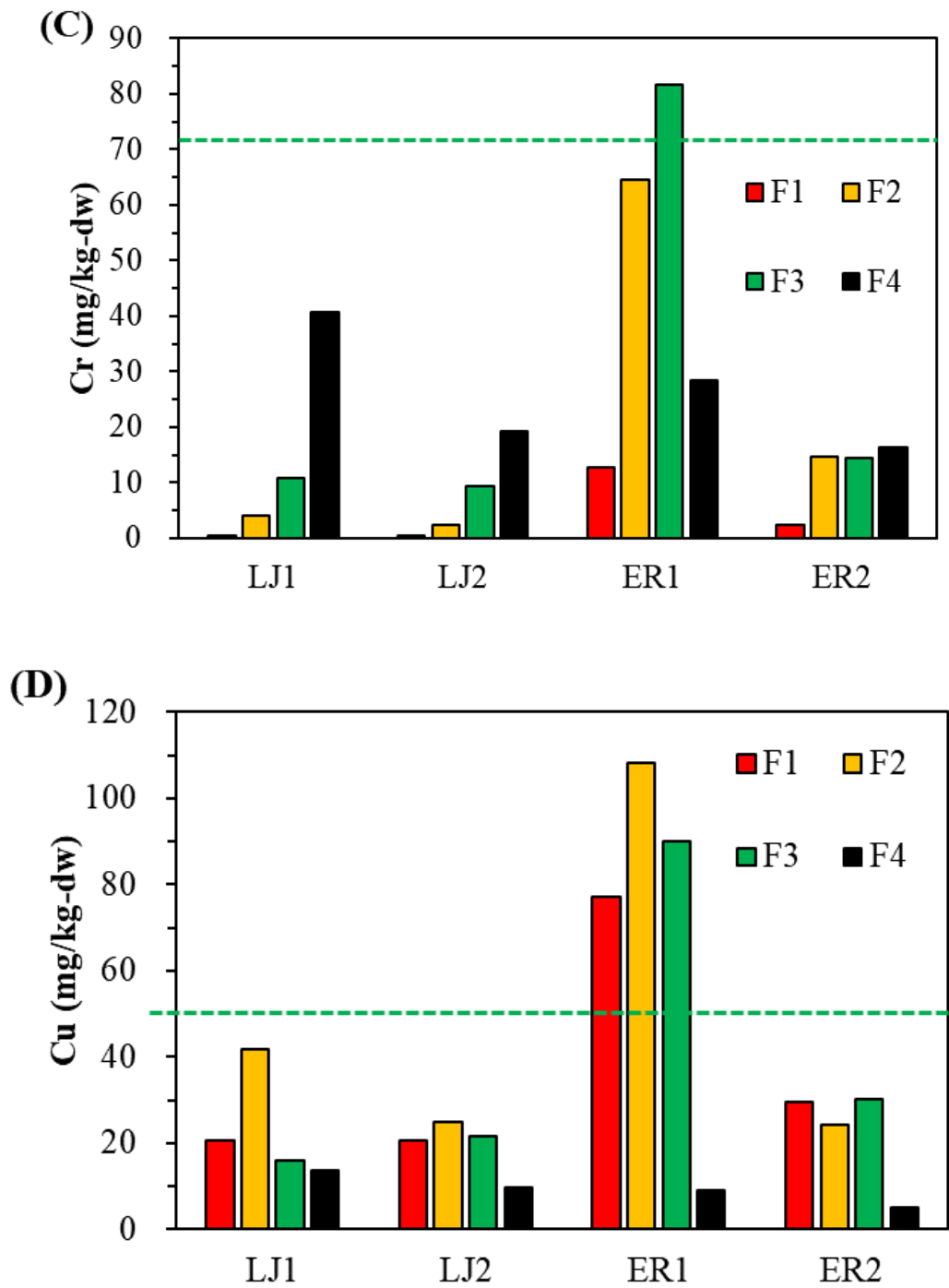
	Al	Fe
LJ1	36693.6	46793.8
LJ2	25694.3	22030.7
ER1	23762.1	23861.5
ER2	17467.7	23492.3



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



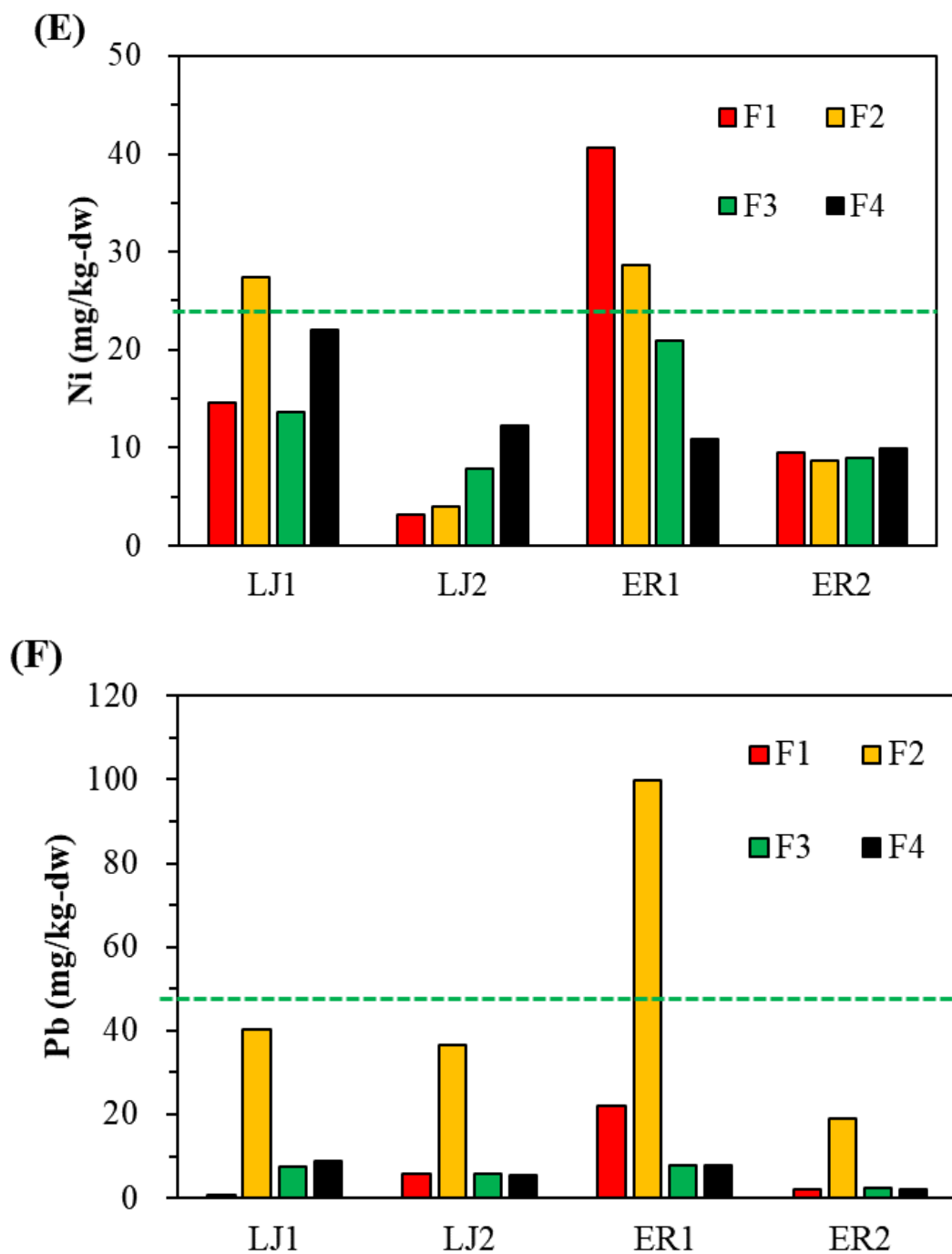
圖三、各點位重金屬之化學形態分布 (綠色虛線為底泥品質下限值)。



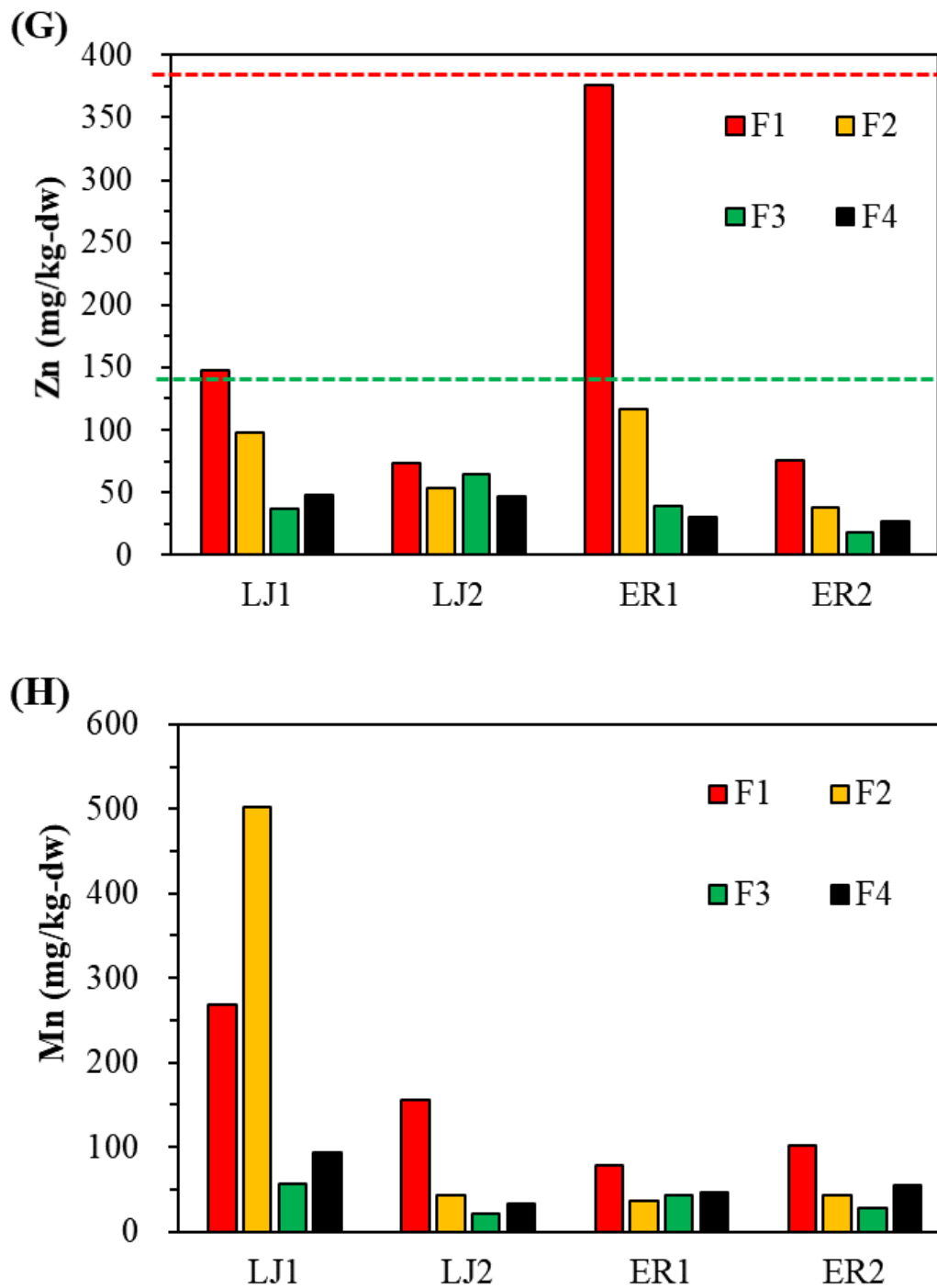
圖三(續)、各點位重金屬之化學形態分布 (綠色虛線為底泥品質下限值)。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



圖三(續)、各點位重金屬之化學形態分布 (綠色虛線為底泥品質下限值)。



圖三 (續)、各點位重金屬之化學形態分布 (綠色虛線為底泥品質下限值，紅色虛線則為底泥品質上限值)。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

5.3 本土菌種 SV5培養

本土菌種 SV5分離自陽明山硫磺谷，為嗜酸性硫氧化菌，使用 Ferrous sulfate/Yeast extract medium (FYM) 添加 glucose 培養，並可保存於-80 °C。

5.3.1 生長曲線

分析生長曲線可瞭解細菌的基本特性，並提供應用上的參考時間點 (Barer, 2012)，細菌在一封閉系統，生長曲線可分為遲滯期 (lag phase)、對數期 (exponential phase)、靜止期 (stationary phase)、死亡期 (death phase)，其中對數期之細胞數目成長最快速 (Maier, 2009)。本研究將冷凍菌液接種至玻璃試管進行液態培養，確認 SV5恢復生長後，使用125 mL 錐形瓶進行液體放大培養，每24小時測定 OD₆₀₀並繪製生長曲線。測定結果如圖四，SV5在48 h 以前為遲滯期，48 h 至120 h 為對數期，120 h 後漸入死亡期，顯示使用72 h 至96 h 之菌液活性較佳，本研究選擇此生長階段之 SV5進行後續試驗。

5.3.2 硫氧化能力

SV5具有將硫粉氧化成硫酸並使 pH 下降之能力，為本研究生物淋洗之原理基礎。因此本研究首先進行確認 SV5經-80 °C 保存後，SV5的硫氧化能力。

硫氧化能力試驗使用250 mL 錐形瓶，於硫粉濃度10 g/L、葡萄糖濃度2.5 mM、NMB 濃度1%條件下加入濃縮之 SV5，置於37 °C 轉速260 rpm 培養箱，定期量測 pH 值變化。結果如圖五，控制組 pH 無明顯下降，而實驗組 pH 於第四天下降至4.45，於第七天下降至3.26，並於第十天下降至2.76，顯示在此一條件下，SV5具有硫氧化能力使系統 pH 顯著下降，提供後續生物淋洗試驗之參考。

5.4 SV5對底泥生物淋洗試驗之 pH 值變化

本研究利用 SV5對台南二仁溪以及桃園老街溪進行生物淋洗，試驗條件與硫氧化能力試驗相同 (圖五)，同時並加入5 g 現地底泥樣品 (土水比為1:20 w/v)，之後定期量測 pH 值變化。結果如圖六、圖七，控制組均下降至 pH 5.00到6.00之間，可能為底泥本身含有的污染物或受到底泥原本微生物的影響；SV5實驗組部分，ER1於第四天下降至 pH 5.22，於第十天下降至 pH 3.79 (圖六 A)；ER2於第四天下降至 pH 5.16，於第十天下降至 pH 4.28 (圖六 B)；LJ1於第四天下降至 pH 6.38，於第十天下降至 pH 4.50 (圖七 A)；LJ2於第四天下降至 pH 4.38，於第十天下降至 pH 4.34 (圖七 A)。

和未加入底泥之硫氧化試驗相比 (於第四天下降至 pH 4.45，第十天下降至 pH 2.76) (圖五)，加入底泥後，SV5硫氧化能力似乎受到影響，在含有二仁溪底泥環境下，SV5硫氧化能力較含有老街溪底泥差 (圖六、圖七)。此外，LJ1 SV5



組於第五天和 Ctrl 組出現差距 (圖七 A)；LJ2 SV5組於第二天和 Ctrl 組出現差距 (圖七 B)，顯示 SV5在 LJ2底泥環境下，硫氧化作用較快。根據表四，LJ2底泥 pH 較 LJ1底泥低，推測其底泥環境較適合嗜酸性菌 SV5生長。

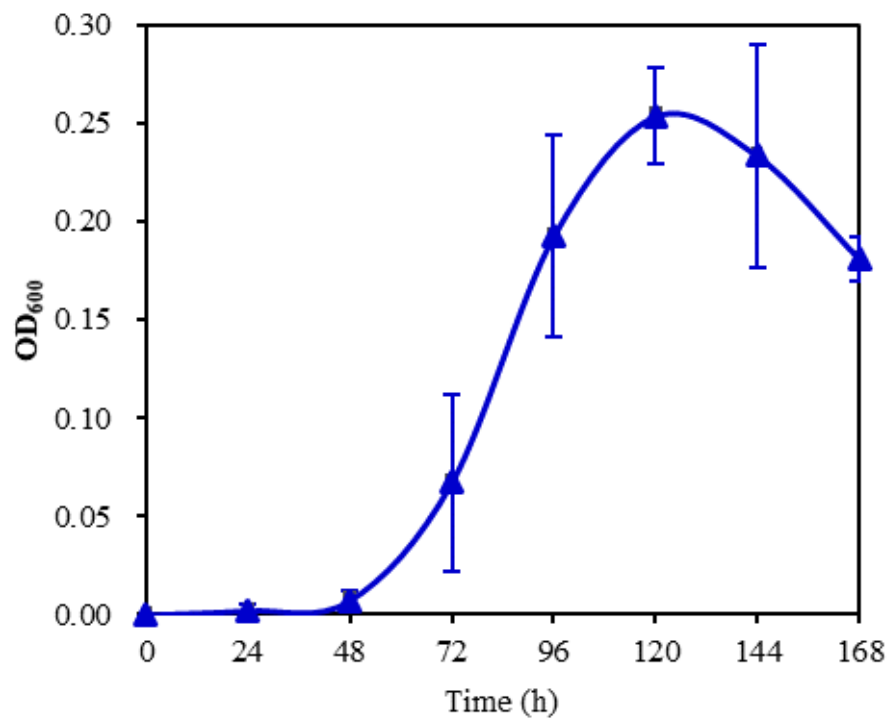
本實驗室前人研究指出 As、Cd 與 Cr 會抑制 SV5硫氧化能力，其中又以 Cr 最為明顯 (楊淳皓, 2017)，由表三可見，ER1和 ER2底泥 Cr 含量分別為187.03及 47.72 mg/kg-dw，可交換相與還原相 Cr 含量分別為77.16及17.03 mg/kg-dw (圖三 C)，濃度明顯高於樣點 LJ1和 LJ2，此可能為抑制 SV5硫氧化作用的原因，而 LJ1 雖 Cr 含量達56.06 mg/kg-dw，其可交換相與還原相只占4.50 mg/kg-dw，對 SV5 造成的影響可能較不顯著。

在生物淋洗系統中，底泥含量是一重要因素，底泥可提供系統緩衝 pH 之能力，含量愈高 pH 愈不容易下降 (Chen and Lin, 2010)，然而若單一批次處理底泥含量少，會增加施作成本，增加底泥含量則會降低效率拉長反應時間 (Chang et al., 2019)。本研究底泥含量為50 g/L (5 g/100 mL，土水比為1:20 w/v)，在含量較高的條件下，實驗組 pH 下降速率 (表五) 優於 Chang et al. (2019) 研究之40 g/L，而在淋洗第十天；本研究實驗組 pH 下降速率 (表五) 僅差於 Chang et al. (2019) 研究之10 g/L，顯示 SV5在高底泥含量之二仁溪與老街溪底泥的試驗條件下，仍能有快速使 pH 下降之能力。另一重要因素為硫粉濃度，硫酸產生為硫氧化菌在硫粉表面催化氧化反應，因此 pH 下降與初始硫粉濃度成正比 (Löser et al., 2005)。若同時考量底泥含量與硫粉濃度，Tsai et al. (2003) 指出硫粉濃度與底泥含量比值在0.413與0.199可顯著提升 pH 下降速率。本研究硫粉濃度為10 g/L，硫粉濃度對底泥濃度比值為0.200，顯示此試驗設計濃度在良好範圍內。

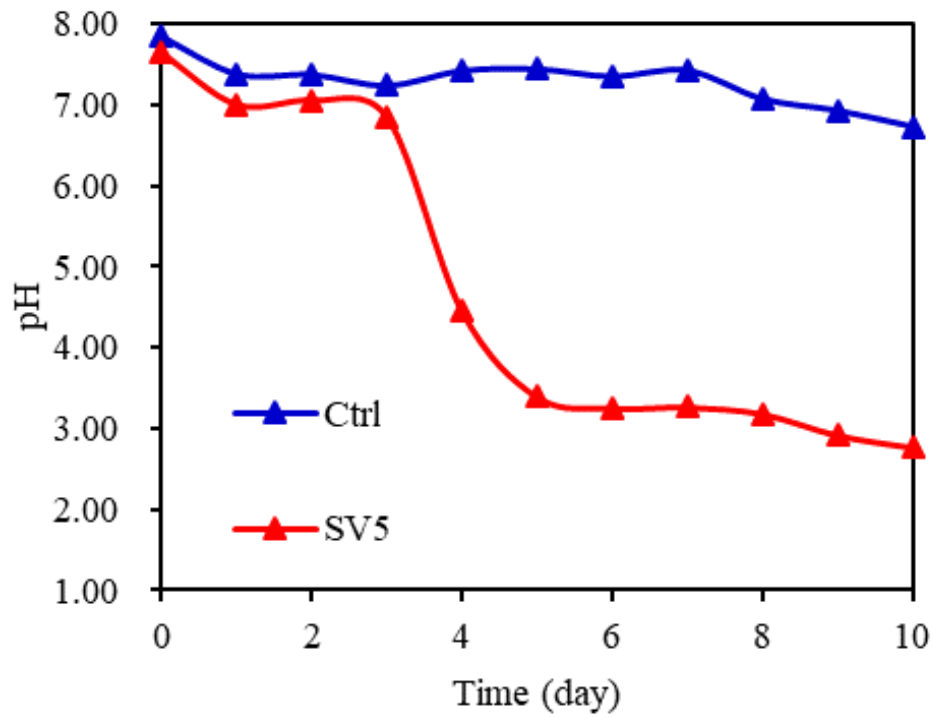
本研究將在後續試驗分析不同時間點淋洗液之重金屬濃度，並選一樣點分析不同底泥濃度對淋洗效率造成的影響，以提供未來放大尺度之參數參考與成本計算。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



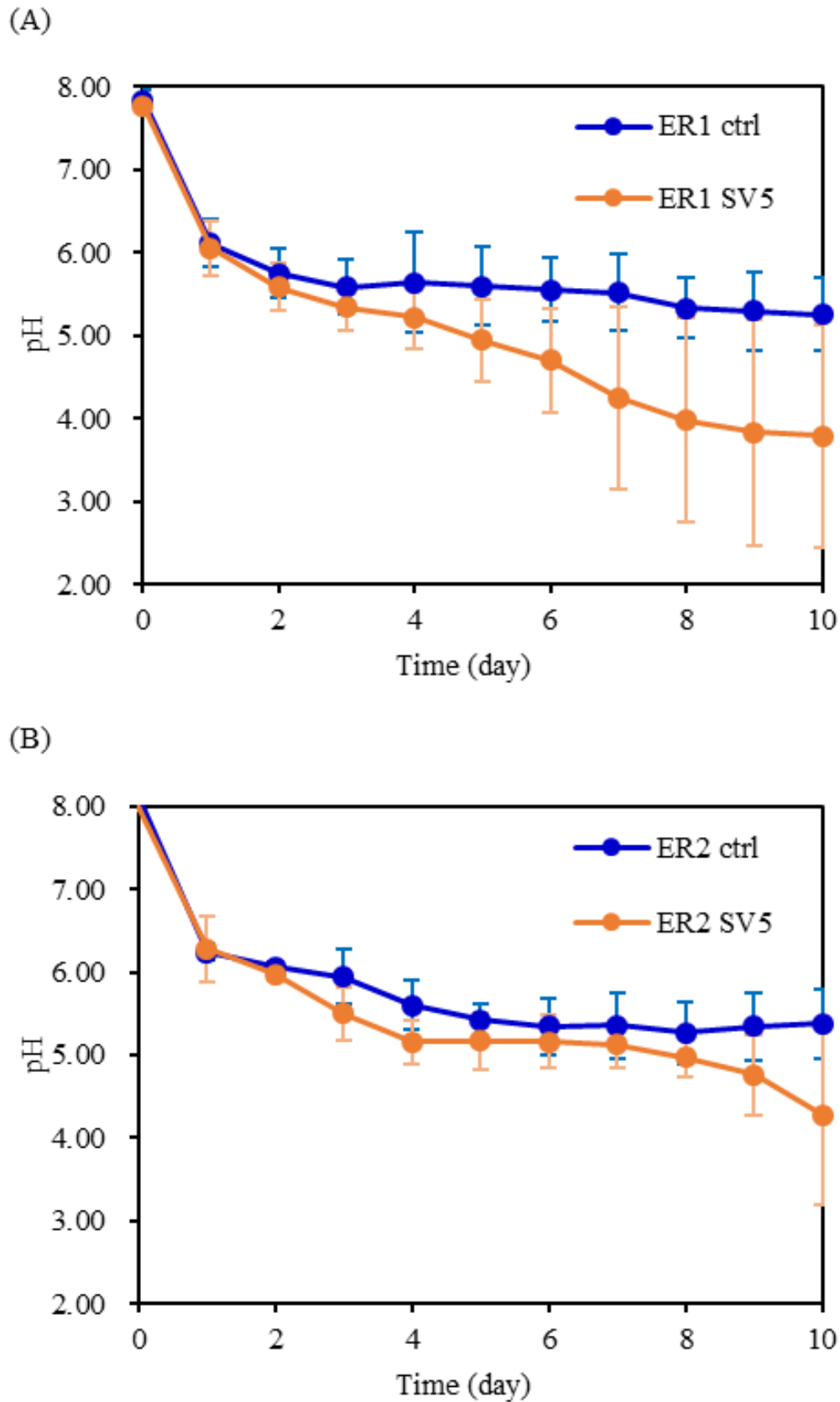
圖四、SV5 生長曲線。



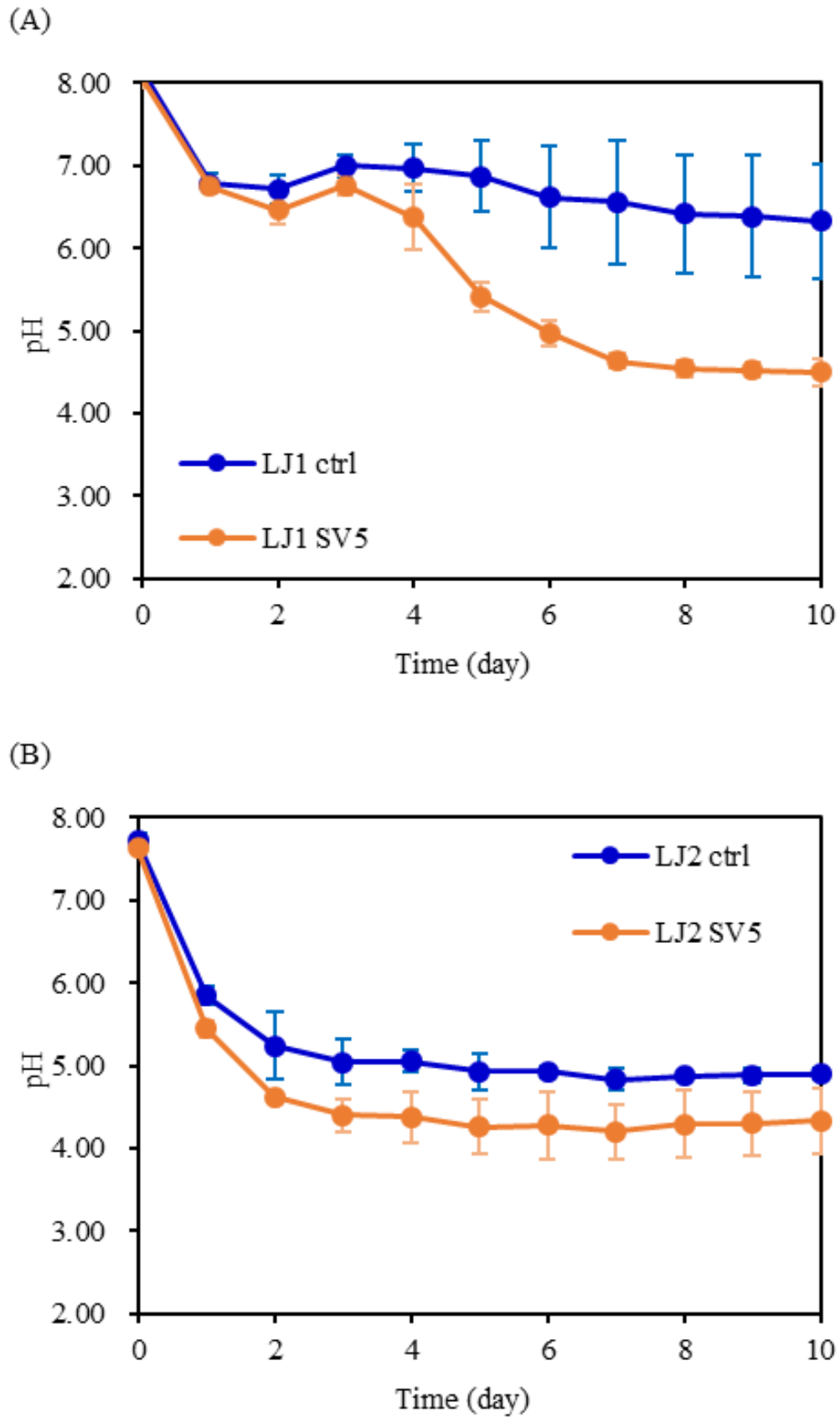
圖五、SV5 硫氧化試驗之 pH 變化。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



圖六、(A) ER1 和 (B) ER2 底泥生物淋洗試驗之 pH 變化。



圖七、(A) LJ1 和 (B) LJ2 底泥生物淋洗試驗之 pH 變化。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

表四、生物淋洗之 pH 變化。

		Time (day)										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ER1	Ctrl	7.84	6.12	5.76	5.59	5.64	5.60	5.56	5.52	5.34	5.30	5.26
	SV5	7.77	6.06	5.59	5.35	5.22	4.95	4.71	4.25	3.99	3.84	3.79
ER2	Ctrl	8.13	6.24	6.07	5.95	5.60	5.42	5.34	5.36	5.27	5.35	5.38
	SV5	8.01	6.28	5.98	5.50	5.16	5.17	5.16	5.13	4.98	4.76	4.28
LJ1	Ctrl	8.13	6.78	6.71	7.00	6.97	6.87	6.62	6.56	6.42	6.38	6.33
	SV5	8.04	6.75	6.46	6.76	6.38	5.42	4.97	4.64	4.54	4.52	4.50
LJ2	Ctrl	7.71	5.85	5.24	5.04	5.05	4.93	4.93	4.83	4.87	4.88	4.90
	SV5	7.63	5.45	4.62	4.40	4.38	4.26	4.28	4.20	4.29	4.30	4.34

表五、生物淋洗之 pH 變化平均速率 (單位： $\Delta\text{pH}/\text{day}$)。

ER1		ER2		LJ1		LJ2	
Ctrl	SV5	Ctrl	SV5	Ctrl	SV5	Ctrl	SV5
0.179	0.355	0.282	0.330	0.258	0.398	0.275	0.373



5.5 現地底泥生物淋洗對重金屬之變化

所有底泥樣品經過 10 天的生物淋洗處理後，再度風乾，並以序列萃取法分析底泥中重金屬殘留量。經生物淋洗處理後底泥中重金屬去除百分比如表六所示。研究結果顯示，在未添加 SV5 的條件下，底泥樣品在經過 10 天的培養後，可釋出一定量的特定重金屬，顯示底泥中重金屬會因環境改變，或受到底泥原本微生物的影響 (表六)。過去研究指出溫度升高會促進重金屬自底泥釋出 (Li et al., 2013)，由於本研究生物淋洗試驗是在 37 °C 下進行，因此確實有可能導致部分重金屬的釋出。此外，底泥疏浚 (dredging) 是行之有年的底泥重金屬污染處理手段之一 (Chen et al., 2019; Förstner et al., 1986)，將厭氧底泥升溫與曝氣即可達到一定的重金屬移除率，因此本研究控制組也呈現一定移除率為合理現象。本研究亦分析所有底泥樣品的生物淋洗液中重金屬的濃度，以進行後續生物吸附實驗。各個點位在不同生物性獨立試驗的淋洗液重金屬濃度如表八與表九所示。

5.5.1 Cd

將現地底泥添加 SV5 進行培養，在 LJ2 可完全將 Cd 自底泥去除；而在 ER1 亦有明顯的釋出 (表六、圖八)。過去研究顯示 Cd 自土壤釋出的速率在 pH < 5 會逐漸增加 (Sukreeyapongse et al., 2002)，推測在 pH 5 左右 Cd 將難以從土壤顆粒釋出。生物淋洗實驗結束時，ER1 與 LJ2 的 pH 皆低於 5 (表四)，因此確實有利於 Cd 的釋出。

5.5.2 As、Cr、Cu、Pb

As、Cr、Cu 與 Pb 在未添加 SV5 之條件下，除了 LJ1 的 Cu，皆有一定程度的釋出 (表六)。As 的釋出明顯 (22–44%)，然而 Ctrl 與 SV5 之間並無明顯差異，在各個點位差異 < 7% (表六)。Cr、Cu 與 Pb 的釋出量較低，除了 ER1 的 Cu，Ctrl 與 SV5 的重金屬釋出並無明顯差異，並且在一些情況下，SV5 的釋出反而略低於 Ctrl (表六)。根據本研究重金屬相位分布之結果，可發現 As、Cr、Cu 與 Pb 主要分布於 F3 與 F4，是移動性較差難以釋出的金屬 (圖三)。

As 的各相位去除量如圖九所示，可見 F3 與 F4 之 As 減少最明顯。本研究因使用王水微波消化法，因此 F4 不包括矽酸鹽所吸附的重金屬 (Gaudino et al., 2007)，因此推測 F4 應由難處理未氧化的有機物與未溶解的 Fe(III) 相關物質所組成 (Filgueiras et al., 2002)。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

過去有研究指出，若將厭氧底泥加以曝氣，將造成金屬硫化物 (metal sulfides, F3) 的氧化釋出，並造成底泥 pH 下降 (Satawathananont et al., 1991)。此時若底泥的緩衝能力不足則會有明顯 pH 變化。本研究在生物淋洗過程中，因為底泥都以好氧方式培養，推測處理過程已促進金屬硫化物的氧化，並使 pH 下降，促進 F3 金屬的移除。以上推測亦符合 Ctrl 也有 pH 下降之結果 (圖六、圖七)。此外，當溶液中 pH 降低，有可能將 Fe(III) 還原為 Fe(II) 並溶於水中 (Schwertmann, 1991)。因此，推測在較高的溫度 (37°C) 下，曝氣首先推動底泥的 pH 降低，pH 的降低再進一步促進底泥中部分重金屬 (F3) 釋出，且可能造成 Fe(III) 的溶解釋出，進而造成吸附其上的重金屬 (F4) 釋出。另一方面，過去有研究將二仁溪與三爺溪匯流處 (ER1) 底泥進行生物淋洗試驗，從當地底泥培養出硫氧化菌 (Tsai et al., 2003)，因此可見現地底泥可能存在其他可利用元素硫的微生物，影響生物淋洗試驗。

以 Cr 而言，LJ1 與 LJ2 的 Cr 去除主要來自 F4，ER2 則從 F1 – F3 都有釋出 (圖十)。根據前文所述，LJ1、LJ2 的 Cr 釋出可能與 Fe(III) 的還原溶解有關。在 ER1，除了易於交換的 F1，也出現 F2 – F4 的去除。Cr 的去除可能涉及多種反應，其中包括前文所述，硫化物的降解與 Fe(III) 的溶解所造成的釋出。雖然前人研究指出低 pH 不利於土壤 Cr 的釋出，低 pH 卻促進 Mn(IV) 對 Cr 的氧化作用，產生 Cr(VI) 並增加溶解度 (Palmer and Wittbrodt, 1991; Richard and Bourg, 1991)。由於本次試驗各地底泥皆有 Mn 釋出，因此確實可能有利上述反應產生。根據前文敘述，Cr 易與 Fe 產生沉澱，因此底泥中的 Fe 可能會阻礙 Cr 的釋出。另一方面，由於 SV5 對於 Cr 的毒性較為敏感 (楊淳皓, 2017)，可能造成 SV5 無法對 Cr 進行直接氧化，甚至抑制 SV5 的整體硫氧化功能。

根據圖十一，Cu 在 LJ1 與 LJ2 無明顯釋出。在 ER2，F1 - F3 皆有 Cu 釋出。而 ER1 的 Cu 釋出主要來自 F2 與 F3。同時，ER1 的 SV5 在 F1 也有 Cu 釋出。pH 降低可增加 Fe 與 Mn 的溶解度 (Schwertmann, 1991)，Cu 可能因此自 Fe-Mn 氧化物中釋出。然而，過去研究顯示在 pH 4 – 5 之間土壤釋出 Cu 的效率極低 (Sukreeyapongse et al., 2002)，加之在 pH 3.8 – 5.0 之間 Cu 容易吸附於有機質因而阻礙其釋出 (Strobel et al., 2001)，因而造成本研究中除了生物淋洗最低達到 pH 2 左右的 ER1，整體的 Cu 釋出比例偏低。

Pb 以總量而言，在 LJ1、LJ2 與 ER2 皆無明顯釋出，在 ER1 則主要來自 F1 與 F2 (圖十二)。根據前文敘述，Pb 對於 Fe-Mn 氧化物具有良好親和性 (Chakraborty et al., 2012; Davranche and Bollinger, 2000)，因此隨着溶液 pH 降低，Fe-Mn 氧化物溶解，Pb 即隨之釋出。



綜上所述，由於 As、Cr、Cu 與 Pb 釋出在 Ctrl 與 SV5 之間無明顯差異，推測主要因金屬硫化物曝氣降解所造成的 pH 降低而釋出。由實驗前期的 pH 下降，可後續造成 Fe-Mn 氧化物的還原及溶解，以及有機物質的氧化降解，造成其他相位的金屬釋出。

經 SV5 生物淋洗後底泥中各重金屬總量如表七所示。由於 As、Cr、Cu 與 Pb 的釋出量有限，因此 SV5 淋洗並未明顯改善以上四種重金屬的污染程度。

5.5.3 Ni、Zn、Mn

Ni 的去除總量如圖十三所示。Ni 在 LJ2 與 ER2 的釋出總量並不明顯，有少量來自 F1 或 F4；LJ1 的 Ni 主要來自 F1 與 F2，ER1 的 Ni 釋出則絕大部分來自 F1。添加 SV5 後 LJ1 的 Ni 釋出比 Ctrl 增加 6.4%，在 ER1 則比起 Ctrl 增加約 14.9%，顯示 SV5 確實幫助去除底泥中的 Ni，且可見生物可獲性較高的相位獲得有效去除(表六)。若僅考慮 F1 的去除率，Ni 的去除率分別是 51.2% (LJ1)、34.7% (LJ2)、67.3% (ER1) 及 66.3% (ER2)。

Zn 的去除總量如圖十四所示。LJ2 與 ER2 在 Zn 釋出總量相對不明顯。在 LJ1 可發現 Zn 的釋出狀況與 Ni 相似，主要分布於 F1 與 F2。ER1 可見大量的 Zn 釋出，且絕大部分屬於 F1。各個點位在添加 SV5 後，皆明顯比 Ctrl 釋出更多 Zn，其中 LJ1 增加 8.9%、LJ2 增加 6.6%，ER1 增加 16.6%，ER2 則增加 8.3% (表六)。以上結果顯示 SV5 的作用能夠有效去除底泥中 Zn，且以 F1 為主。若僅考慮 F1 之去除率，Zn 經 SV5 生物淋洗後自底泥去除率分別為 45.5% (LJ1)、47.5% (LJ2)、67.6% (ER1) 及 65.1% (ER2)，可見生物淋洗可有效去除生物可獲性較高的 Zn。

Mn 的釋出以 LJ1 最為明顯，主要是因為 LJ1 的底泥 Mn 濃度最高，LJ2、ER1 與 ER2 釋出量較低(表三、表六、圖十五)。LJ1 的 Mn 主要來自 F1 與 F2，其他點位則絕大部分來自 F1；各個點位在添加 SV5 後，Mn 釋出顯著增加，其中 LJ1 增加 31.2%，LJ2 增加 12.2%，ER1 增加 9.0%，ER2 則增加 8.3% (表六、圖十五)。若僅考慮 F1 之去除率，經 SV5 生物淋洗作用可分別去除 48.1% (LJ1)、67.9% (LJ2)、80.8% (ER1) 及 77.5% (ER2)。綜合上述結果，可見雖然點位之間有些微差異，添加 SV5 後可有效去除底泥中分配於 F1 的 Ni、Zn 與 Mn。

根據前文敘述，由於 Ni 與 Zn 主要分配於 F1、F2，其釋出主要仰賴系統的 pH 降低。過去研究也證實 Ni 與 Zn 在底泥的移動性與 pH 高度相關，總有機物質與總金屬含量則是次要因素，其中 Ni 對於 pH 改變的敏感度又比 Zn 高 (Sauvé et al., 2000)。以 Mn 而言，在 pH 降低且好氧的環境下有利於 Mn 釋出 (Schwertmann, 1991)，但是因為 Mn 本身能夠將多種重金屬氧化 (Anschutz et al., 2005)，導致 Mn



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

再度沉澱，同時妨礙其他金屬的釋出。因此，各個金屬在不同點位 SV5 生物淋洗效率有差異的原因可能：(1) LJ2 因為處於可交換相的 Ni 濃度低，能夠隨 pH 降低釋出的總量有限；(2) ER2 系統因 SV5 造成的 pH 降低最少，加之 Zn 對於 pH 改變的敏感度不如 Ni，因此 Zn 釋出沒有明顯增加；(3) ER1 本身已釋出大量其他重金屬，釋出的 Mn 可能與其他金屬如 As、Pb 與 Zn 再度沉澱，除了影響金屬釋出，也降低 Mn 本身的最終釋放量。

經 SV5 生物淋洗後，Ni、Zn 與 Mn 的污染情況有所改善 (表七)。其中 ER1 的改善情況最明顯，經 SV5 生物淋洗後原先超出底泥品質上限值的 Ni 與 Zn 總濃度都降低至介於底泥品質上下限值。

綜上所述，SV5 對於 Ni、Zn 與 Mn 的底泥生物淋洗效率較佳，對 Cd 則仰賴整體 pH 下降程度而定，對 As、Cr、Cu 與 Pb 則效果不明顯。Mn 與 Fe 本身隨 pH 降低溶解可促進重金屬釋出，但也因為本身容易再度和重金屬形成沉澱，可能因此干擾生物淋洗的效率。部分重金屬包括 As 與 Cr 的釋出可能對 SV5 造成毒性效應，進而導致整體的生物淋洗效果降低。最後，不排除底泥原本存在的菌種對生物淋洗過程造成影響。本研究結果顯示 SV5 之生物淋洗作用可將 Ni 與 Zn 的濃度降低至低於底泥品質上限值。未來若需進一步提升生物淋洗效率，可嘗試透過延長淋洗時間、增加接種菌量等方式加以改善。

生物淋洗應用於礦業已發展多年，未來可參照生物冶礦 (biomining) 經驗，應用於模場操作之設計。除了傾倒浸漬 (dump bioleaching)，目前也有堆集浸漬 (heap bioleaching) 與連續曝氣攪拌槽反應器 (Aerated continuous stirred-tank reactor, CSTR) 等常用方法，其中又以堆積浸漬與攪拌反應槽最具發展潛力與效益 (Brierley, 2008; Jafari et al., 2019)，因此未來可參考相關參數設計底泥重金屬淋洗之反應槽。此外，考量到操作成本的節省，未來可持續探討以下要點以利大規模之操作利用：

- 1、可利用發酵槽進行菌種大量培養，且可考慮在生物淋洗過程添加 Fe(III) 促進生物淋洗效率 (Jafari et al., 2019)；
- 2、在進行生物淋洗前，預先以低濃度現地底泥培養硫氧化菌，加強其適應力 (Hedrich et al., 2016)；
- 3、利用覆蓋熱熔硫粉之生物炭加強硫氧化菌的菌落附生與硫氧化效率，且方便硫粉與硫氧化菌回收再利用 (Wu et al., 2020)。



表六、各底泥採樣點經生物淋洗後重金屬去除百分比(單位：%)。

		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
LJ1	Ctrl	33.8	-	15.3	-1.5	20.6	5.7	18.0	17.5
	SV5	31.9	-	13.2	-14.7	27.0	0.3	26.9	48.7
LJ2	Ctrl	43.7	67.5	14.1	18.4	16.4	10.8	20.1	39.8
	SV5	42.8	100.0	16.2	17.0	20.0	8.9	26.7	52.0
ER1	Ctrl	29.5	2.7	24.2	30.5	29.4	28.5	37.7	35.5
	SV5	22.9	61.1	23.3	40.4	44.3	17.5	54.3	44.5
ER2	Ctrl	25.1	-	10.6	46.5	20.3	15.0	29.8	31.7
	SV5	23.3	-	13.9	48.6	27.7	14.4	38.1	40.0



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

表七、各底泥採樣點經生物淋洗後重金屬濃度總量(單位：mg/kg)。

(藍色字體: 超出底泥品質標準下限值；紅色字體: 超出底泥品質標準上限值)

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn
LJ1	13.21	0.00	48.69	95.24	N. D.	56.63	57.10	241.58	470.79
LJ2	6.88	0.00	26.29	63.85	N. D.	21.85	49.14	175.10	124.80
ER1	11.80	0.15	143.48	169.46	N. D.	56.32	113.50	256.84	112.73
ER2	9.11	0.00	41.10	45.76	N. D.	26.79	21.78	98.55	136.24



表 八、(A) LJ1 和 (B) LJ2 底泥生物淋洗後重複試驗淋洗液濃度 (單位：mg/L)。

(A) LJ1

Trial	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe
1	0.01	0.01	N. D.	0.13	N. D.	0.78	N. D.	3.53	21.85	0.62	0.15
2	N. D.	0.01	N. D.	0.11	N. D.	0.90	N. D.	4.42	29.91	0.53	0.18
3	0.01	N. D.	N. D.	0.10	N. D.	0.71	N. D.	3.38	28.07	0.48	0.15
平均	0.01	0.01	N. D.	0.11	N. D.	0.80	N. D.	3.78	26.61	0.54	0.16

(B) LJ2

Trial	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe
1	N. D.	0.01	N. D.	0.28	N. D.	0.22	N. D.	3.27	8.04	2.28	0.30
2	0.01	N. D.	N. D.	0.06	N. D.	0.10	N. D.	1.55	5.99	0.49	0.16
3	N. D.	0.01	N. D.	0.13	N. D.	0.12	N. D.	2.28	6.86	1.06	0.20
平均	N. D.	0.01	N. D.	0.16	N. D.	0.15	N. D.	2.37	6.96	1.28	0.22



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

表九、(A) ER1 和 (B) ER2 底泥生物淋洗後重複試驗淋洗液濃度 (單位：mg/L)。

(A) ER1

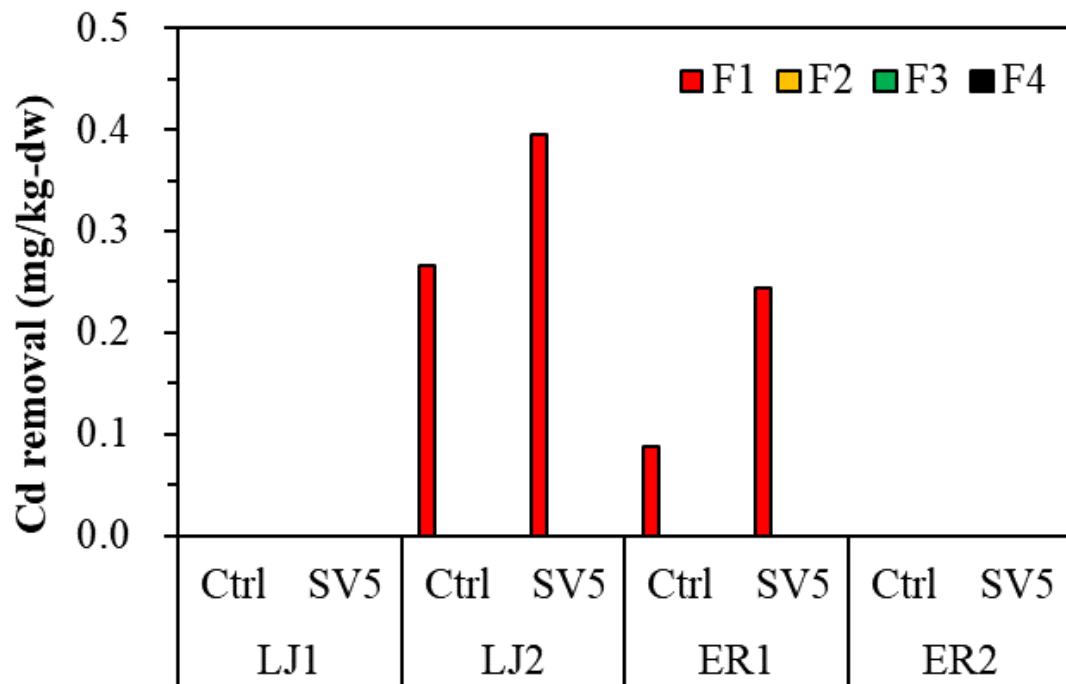
Trial	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe
1	0.02	0.01	0.03	0.44	N. D.	1.20	N. D.	7.32	2.67	2.32	8.19
2	0.02	0.01	0.04	0.55	N. D.	1.15	N. D.	8.23	2.84	2.90	8.58
3	0.01	0.01	0.02	0.23	N. D.	0.81	N. D.	3.49	2.55	1.21	5.73
4	0.02	0.02	0.41	7.30	N. D.	1.99	0.17	12.76	4.81	38.51	14.19
5	N. D.	0.02	1.36	8.49	N. D.	3.81	0.49	18.76	4.83	67.29	55.87
平均	0.01	0.01	0.37	3.40	N. D.	1.79	0.17	10.11	3.54	22.45	18.51

(B) ER2

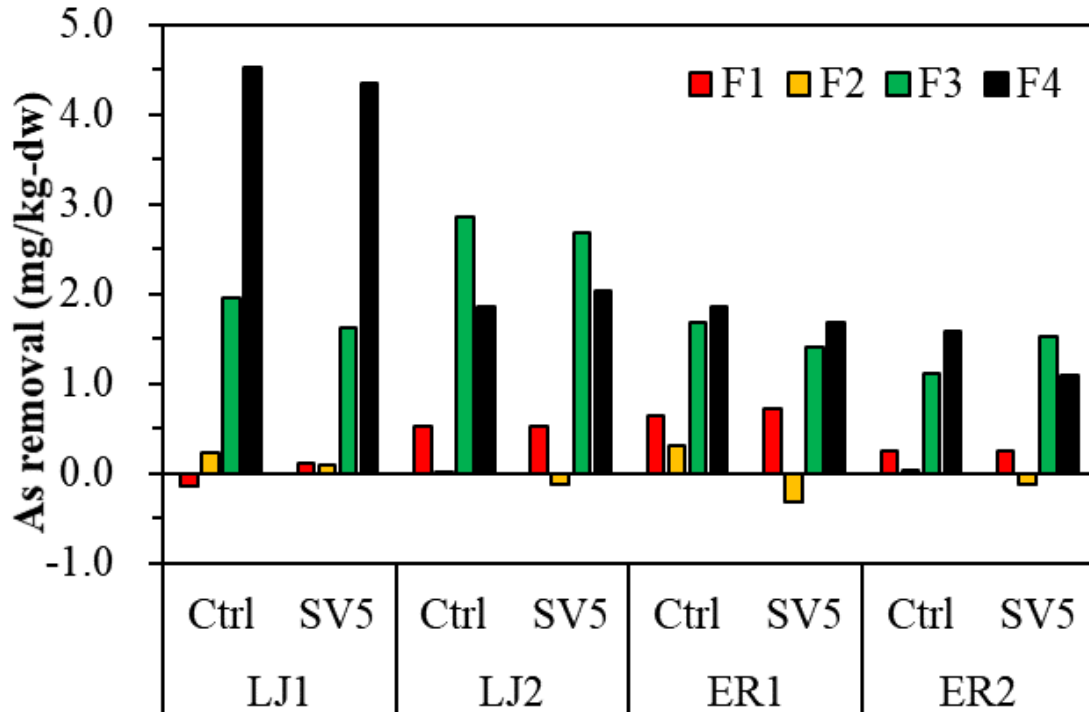
Trial	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Mn	Al	Fe
1	0.02	N. D.	N. D.	0.26	N. D.	0.20	N. D.	0.44	3.12	1.15	0.90
2	N. D.	N. D.	N. D.	1.02	N. D.	0.30	N. D.	1.13	4.43	4.52	1.47
3	0.02	0.01	0.02	1.19	N. D.	0.49	N. D.	2.67	5.49	5.28	2.45
4	N. D.	0.01	0.02	1.64	N. D.	0.38	0.01	2.54	6.64	7.27	2.32
5	N. D.	0.01	N. D.	0.92	N. D.	0.19	N. D.	0.64	5.26	0.21	4.32
平均	0.01	0.01	0.01	1.01	N. D.	0.31	N. D.	1.48	4.99	3.69	2.29



結果與討論



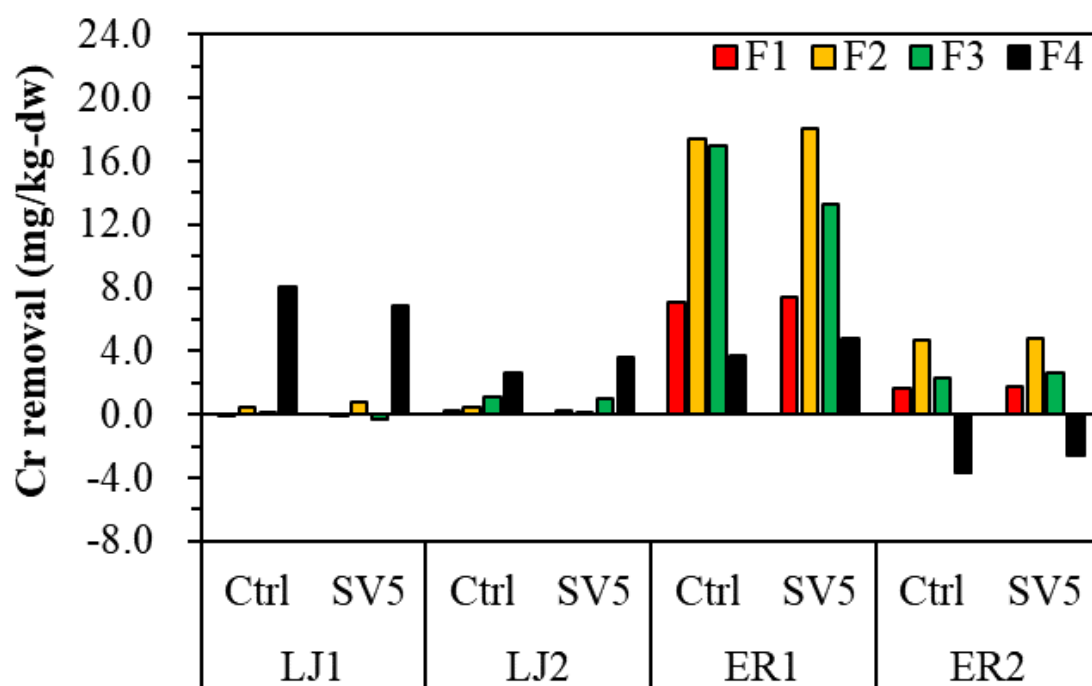
圖八、各底泥採樣點經生物淋洗後 Cd 移除量。



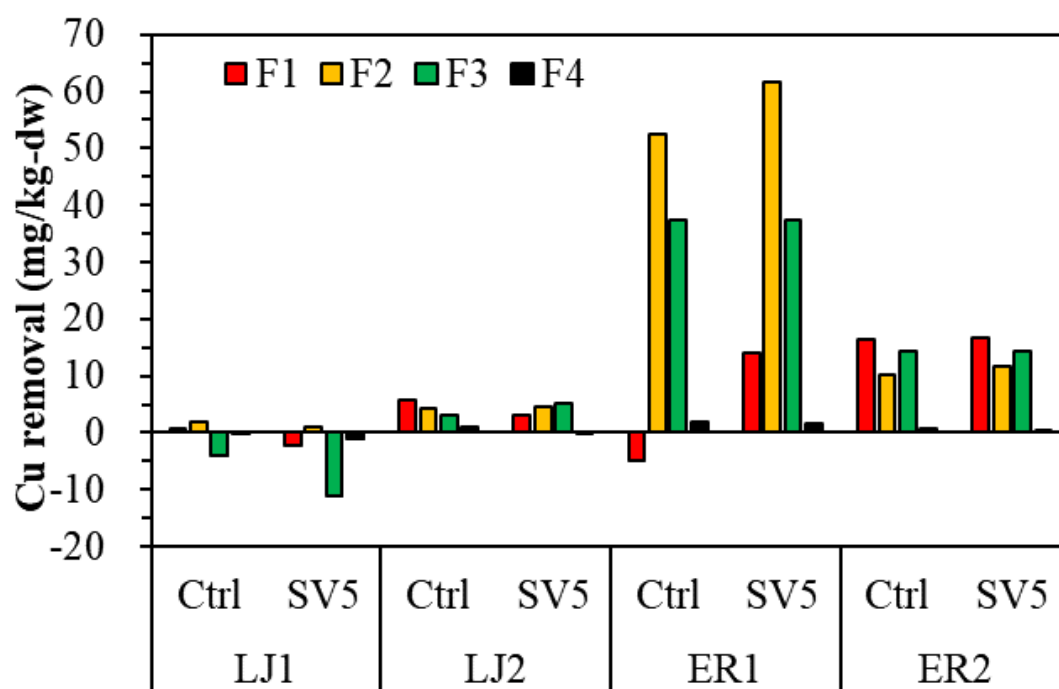
圖九、各底泥採樣點經生物淋洗後 As 移除量。



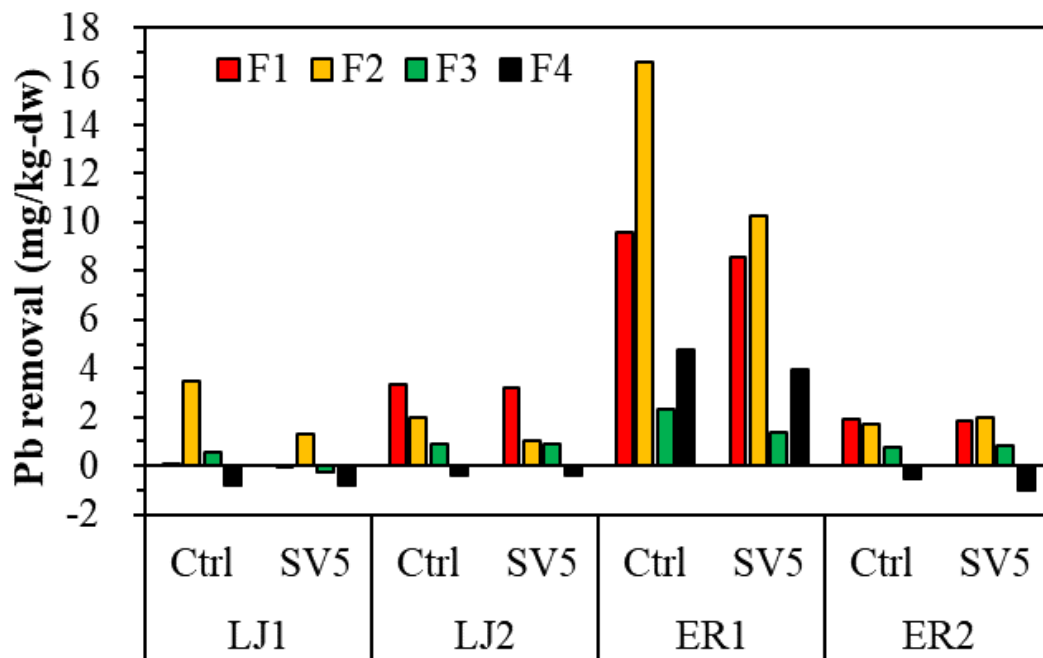
結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



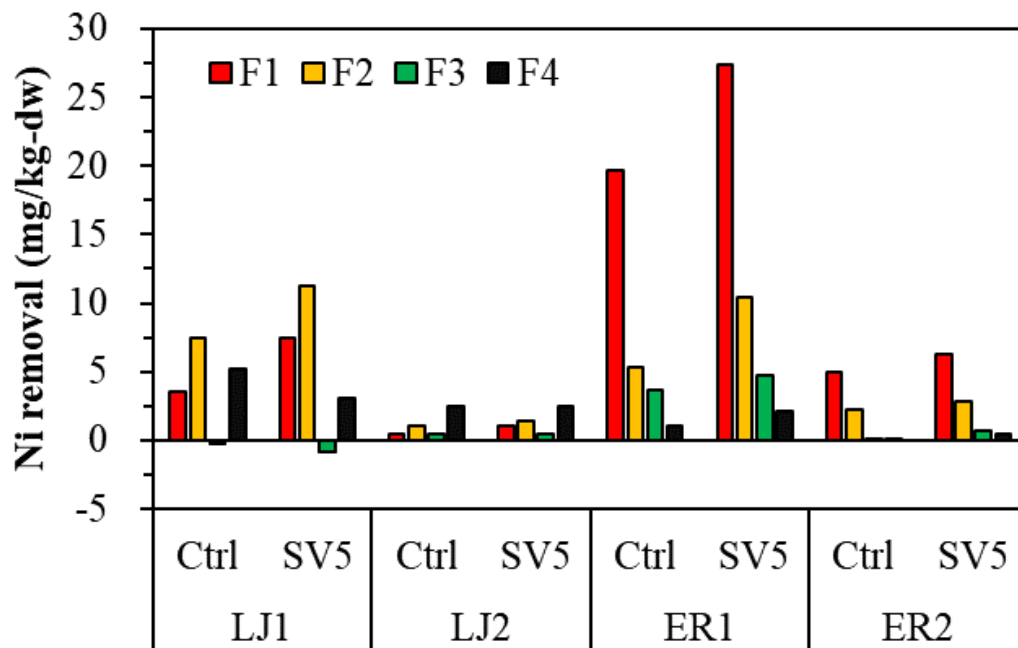
圖十、各底泥採樣點經生物淋洗後 Cr 移除量。



圖十一、各底泥採樣點經生物淋洗後 Cu 移除量。



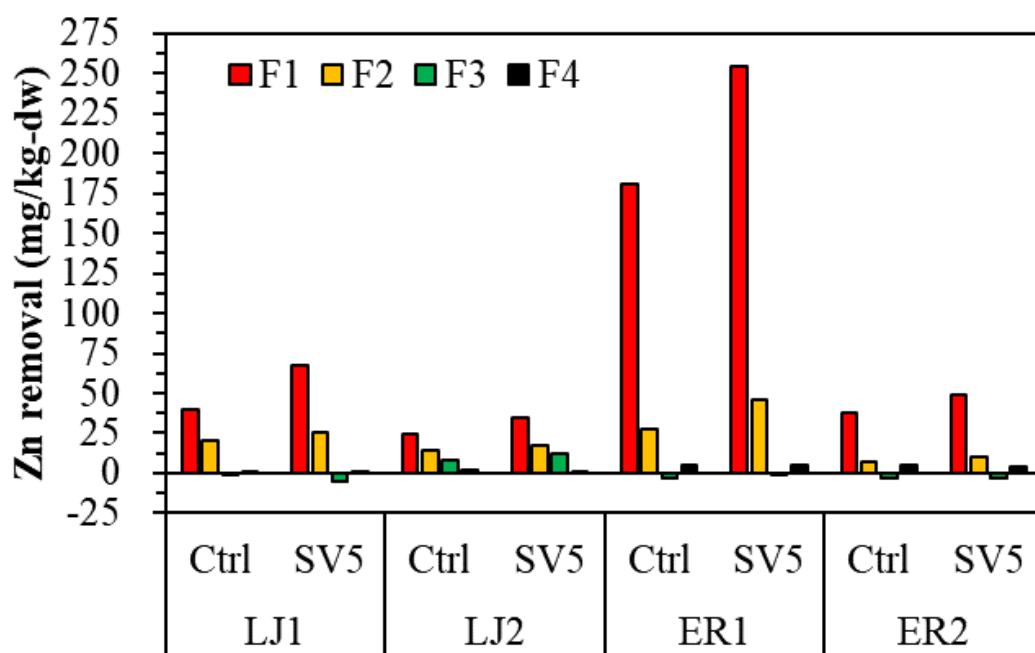
圖十二、各底泥採樣點經生物淋洗後 Pb 移除量。



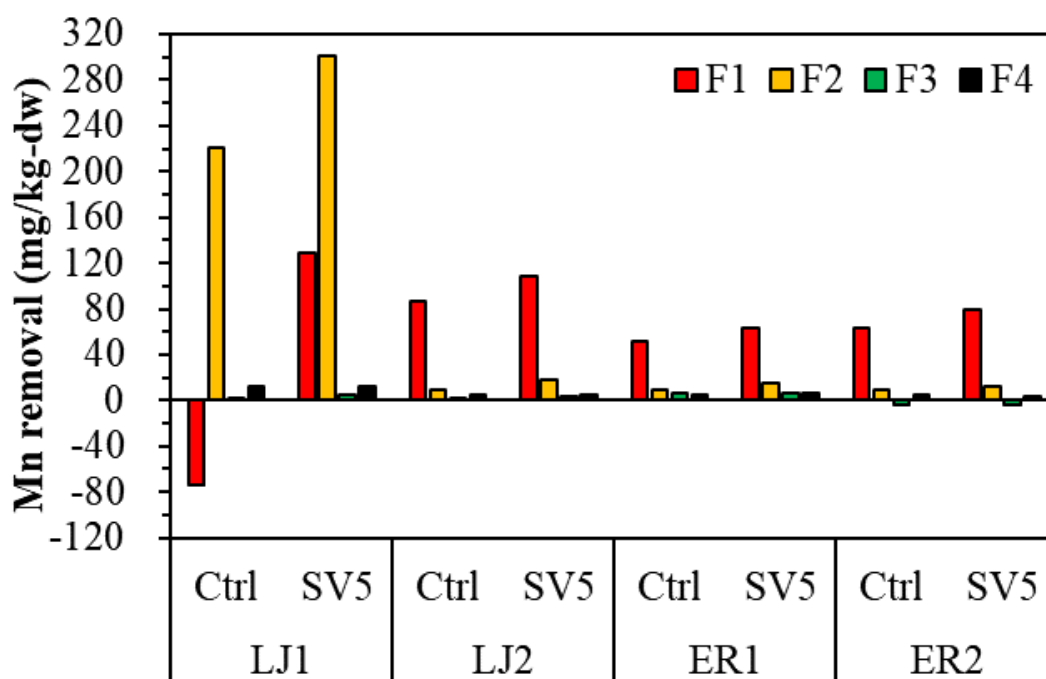
圖十三、各底泥採樣點經生物淋洗後 Ni 移除量。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



圖十四、各底泥採樣點經生物淋洗後 Zn 移除量。



圖十五、各底泥採樣點經生物淋洗後 Mn 移除量。



5.6 咖啡渣吸附生物淋洗液

5.6.1 咖啡渣前處理及表面官能基分析

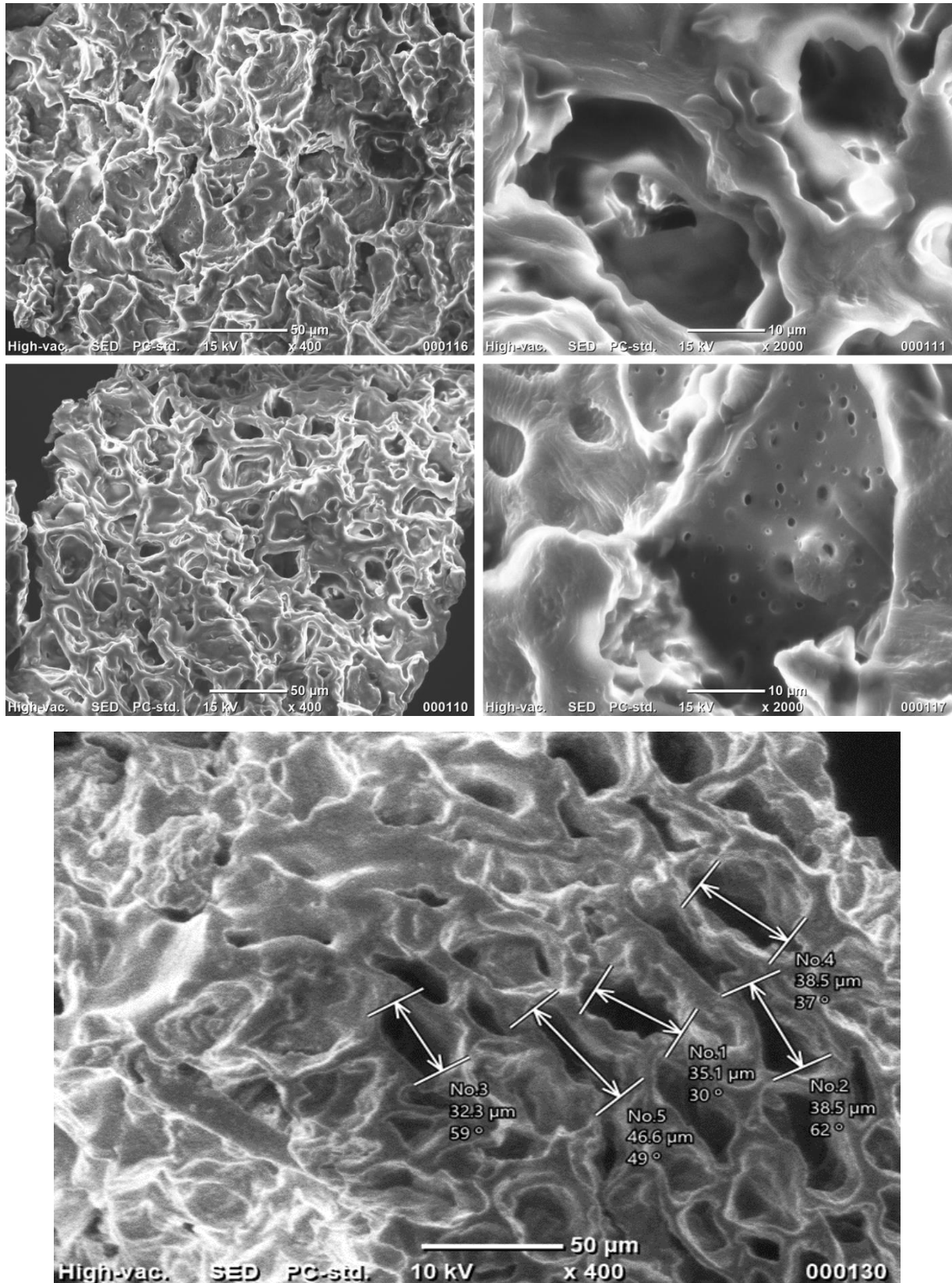
本研究所使用之咖啡渣乃收集自國內連鎖便利商店，咖啡豆種類主要為深焙阿拉比卡豆。收集的咖啡渣首先以蒸餾水清洗至不再釋出深色咖啡液，於55 – 60 °C 烘乾，以篩網篩選出粒徑為149 – 420 μm (介於40 – 100號篩網) 的咖啡渣進行後續試驗。

本研究首先以掃描式電子顯微鏡 (JCM-6000Plus Versatile Benchtop SEM, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) 觀察咖啡渣的表面外觀。由圖十六可看出咖啡豆細胞在烘焙處理後被掏空所留下豐富的孔隙。初步分析發現本研究所使用的咖啡渣表層孔隙直徑介於32 – 47 μm 之間 (圖十六)。進一步在高倍率下觀察可發現除了主要的大型孔隙，也有許多孔徑更微小的孔洞，此與前人研究提出的「微孔隙 (micropore)」特性相符 (Schenker et al., 2000)。該研究也顯示咖啡的孔隙率與烘焙程度有關，其中深焙豆的孔隙率比中焙度高 (Schenker et al., 2000)。有研究顯示咖啡渣比表面積介於0.305 – 3.58 m^2/g ，總孔隙體積介於 0.004 – 0.07 cm^3/g (Ballesteros et al., 2014; Demir Delil et al., 2019; Hsieh et al., 2020)。另外，咖啡渣的介達電位於 $\text{pH} > 3.5$ 時為負值 (Shen and Gondal, 2017)，於 $\text{pH} = 7$ 時為 -32.1 mV (Demir Delil et al., 2019)，顯示咖啡渣在本研究條件下，為適合吸附帶正電的金屬離子的生物材質。

本研究進一步使用傅里葉轉換紅外光譜 FT-IR (Spectrum Two, Perkin Elmer Inc., USA) 分析咖啡渣表面官能基，結果如圖十七。其中，3344.59 cm^{-1} 為 O-H 伸縮振動，2923.42 cm^{-1} 及 2853.36 cm^{-1} 為 C-H 對稱與不對稱伸縮振動，1744.73 cm^{-1} 為 C=O 伸縮振動，1646.97 cm^{-1} 為 C=N 伸縮振動，1464.66 cm^{-1} 及 1377.39 cm^{-1} 為 O-H 與 C-H 彎曲振動，1161.32 cm^{-1} 為 C-O 伸縮振動，1028.19 cm^{-1} 為 C-N 伸縮振動。本研究結果與 Azouaou et al. (2010) 研究相似，顯示咖啡渣主要成分並無太大差異且富含羧基、羥基等官能基，然而另有研究顯示不同產地來源的咖啡渣因成分比例不同吸附效率會有差異 (Nieva et al., 2019)。因此，未來在實際應用上，需考量咖啡渣的來源與烘焙程度，以利後續重金屬吸附之效率推估。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性



圖十六、咖啡渣掃描式電顯圖。



結果與討論

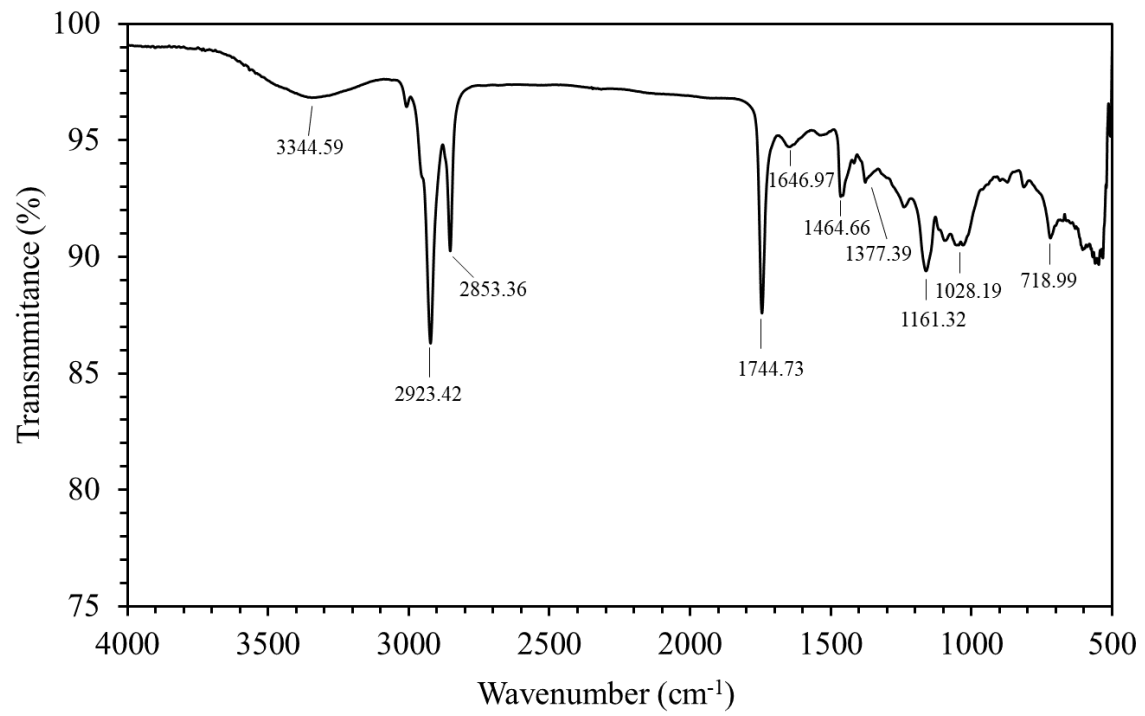


圖 十七、咖啡渣傅里葉轉換紅外光譜圖。



結合臺灣現地分離嗜酸硫酸氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

5.6.2 咖啡渣管柱吸附特性探討與參數建立

生物淋洗出的重金屬則進一步利用咖啡渣進行移除。本研究收集廢棄咖啡渣，有研究指出，連續操作系統相較於批次操作，可以更有效率進行循環再利用，對於未來放大尺度的應用也相對簡單 (Aksu and Gönen, 2004)，因此本研究選用管柱進行咖啡渣吸附試驗，並利用 Thomas model 擬合吸附曲線，計算出吸附能力 q 、吸附常數 K_{Th} 等關鍵參數。

影響管柱吸附的因子包含 pH、吸附質填充量、初始濃度、流速等 (Patel, 2019)，文獻指出咖啡渣吸附重金屬符合 Langmuir 等溫吸附模式及 Pseudo-second order 動力吸附模式 (Azouaou et al., 2010)，因此本研究選用假設此條件的 Thomas model (式 1) 擬合重金屬混合之貫穿曲線，根據式 2 以 $\ln(C_0/C_t - 1)$ 對時間 t 作圖，分別計算 K_{Th} (min mg/L) 及最大吸附量 q (mg/g)，再使用式 3 推估不同初始濃度的淋洗液需要使用多少公克咖啡渣能達到指定之吸附效果並進行實驗驗證。

$$\text{Thomas model: } \frac{C_0}{C_t} = 1 + e^{\left(\frac{K_{Th}qm}{Q} - K_{Th}C_0t\right)} \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Linear form of Thomas model: } \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th}qm}{Q} - K_{Th}C_0t \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{Predictive sorbent amount equation derived from Eq. (2): } m = \frac{Q}{q} \left(\frac{\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)}{K_{Th}} - C_0t \right) \dots\dots(3)$$

C_0 ：初始濃度 (mg/L)， C_t ：時間點 t 之濃度 (mg/L)， Q ：流速 (L/min)， q ：最大吸附量 (mg/g)， m ：吸附質使用量 (g)， K_{Th} ：Thomas 常數 (mL/min mg)

本研究根據淋洗液測得主要金屬的最大釋出量 (表八、表九) 配置重金屬混合溶液，並調整淋洗液 pH 至 4，進行咖啡渣管柱吸附預實驗，初始條件設定為咖啡渣 2 g、流速 2 mL/min，於固定時間收集出流溶液，並以 ICP-OES 檢測各重金屬濃度，繪製貫穿曲線 (breakthrough curve)。雖然現地底泥經過生物淋洗後只有 Ni、Zn 與 Mn 有效被去除，淋洗液中也有一定濃度的 Cu、Fe 與 Al (表八、表九)，因此後續的生物吸附試驗將同時考量以上六種重金屬。結果如圖十七，在只有四種重金屬 Cu、Mn、Ni、Zn 的情境下，Mn 於 $t = 170$ min 達到飽和，並有被洗出的現象；Ni、Zn 表現相似，分別於 $t = 280$ 及 290 min 達到飽和；Cu 吸附效果最佳，在 250 min 仍未達到飽和，出流濃度僅 23.8% 初始濃度。

由於底泥生物淋洗出的金屬種類因不同現地而可能有所不同，因此本研究進一步探討「非目標重金屬」可能對吸附能力的影響，將廣泛大量存在於底泥的 Al 及 Fe 納入考量，進行第二批次的預實驗。結果如圖十八，Mn 於 $t = 17.5$ min 達到飽和；Zn、Ni 均在 $t = 22.5$ min 達到飽和；新加入的 Al、Fe 分別在 240 及 35 min 達到飽和。比較兩種情境預實驗的結果 (表十及表十一)，Cu、Mn、Ni、



Zn 最大吸附量 q (mg/g) 均大幅下降，其中 Mn、Zn、Ni 吸附較不穩定，皆有出流濃度大於初始濃度之現象 (圖十七、圖十八)。有文獻指出 Al 會形成多核鋁化合物如 $Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$ 和 $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ 佔據吸附點位，在 $pH = 4.5$ 時造成其他金屬吸附量大幅降低 (Lee et al., 2004)，本研究條件雖使用偏低的 $pH = 4$ 仍可觀察到此現象，顯示 Al 為設計吸附條件重要的考量因素。

利用農業廢棄物進行生物吸附主要機制為經由材料上的官能基進行離子交換 (Demirbas, 2008)。咖啡渣含 12.4%纖維素、39.10%半纖維素、23.9%木質素 (Ballesteros et al., 2014)，主要吸附官能基為酸基、羧基及羥基 (Azouaou et al., 2010)，根據達飽和所需時間，本研究之咖啡渣於六種重金屬的吸附親和性為 $Cu > Al > Fe > Ni = Zn > Mn$ 。吸附能力及對金屬親和性的差異與材料成分相關，例如纖維素吸附貢獻較差 (Lindholm-Lehto, 2019)，常須經由前處理來增加吸附量，如經丁二酸酐前處理之纖維素，吸附重金屬親和性為 $Cd > Cu > Zn > Co > Ni$ (Hokkanen et al., 2013)，而木質素含大量羧基及酚基可直接吸附重金屬，親和性為 $Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$ (Guo et al., 2008)。文獻指出多種重金屬同時存在會競爭吸附位置 (Davila-Guzman et al., 2016)，吸附親和性與電引力 (electrogravity)、水解常數 (hydrolysis constant) 及柔軟度 (softness value) 有關 (Futalan et al., 2019)，在咖啡渣同時吸附 Pb、Cu、Zn 時，Pb 因為擁有較高的電引力、柔軟度及較低的水解常數，親和性大於 Cu 和 Zn (Futalan et al., 2019)，在海藻同時吸附 Pb、Cu、Zn、Mn 時，親和性為 $Pb > Cu > Zn > Mn$ (Vijayaraghavan et al., 2009)，而土壤對金屬吸附親和性為 $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd$ (Usman, 2008)。綜上所述，本研究咖啡渣對六種重金屬的親和性與其他研究相似，可用於未來推測吸附效果傾向與試驗設計考量的基礎。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

表 十、咖啡渣吸附 Cu、Mn、Ni、Zn 之初始濃度、吸附量與模式常數計算。

	初始濃度 (C_0 , mg/L)	實驗吸附量 (q , mg/g)	模式吸附量 (q , mg/g)	K_{Th} (L/min mg)	R^2
Cu	8.64	2.04	2.28	0.0039	0.9642
Mn	33.02	1.65	1.75	0.0031	0.9767
Ni	5.67	0.49	0.51	0.0125	0.9640
Zn	21.305	1.87	1.96	0.0033	0.9604

表 十一、咖啡渣吸附 Cu、Mn、Ni、Zn、Al、Fe 之初始濃度、吸附量與模式常數計算。

	初始濃度 (C_0 , mg/L)	實驗吸附量 (q , mg/g)	模式吸附量 (q , mg/g)	K_{Th} (L/min mg)	R^2
Cu	8.65	0.48	0.50	0.0023	0.6245
Mn	32.71	0.29	0.34	0.0163	0.9477
Ni	5.28	0.06	0.07	0.0699	0.9881
Zn	21.16	0.24	0.29	0.0212	0.9548
Al	67.40	0.90	0.83	0.0005	0.6855
Fe	43.63	0.50	0.75	0.0059	0.9543

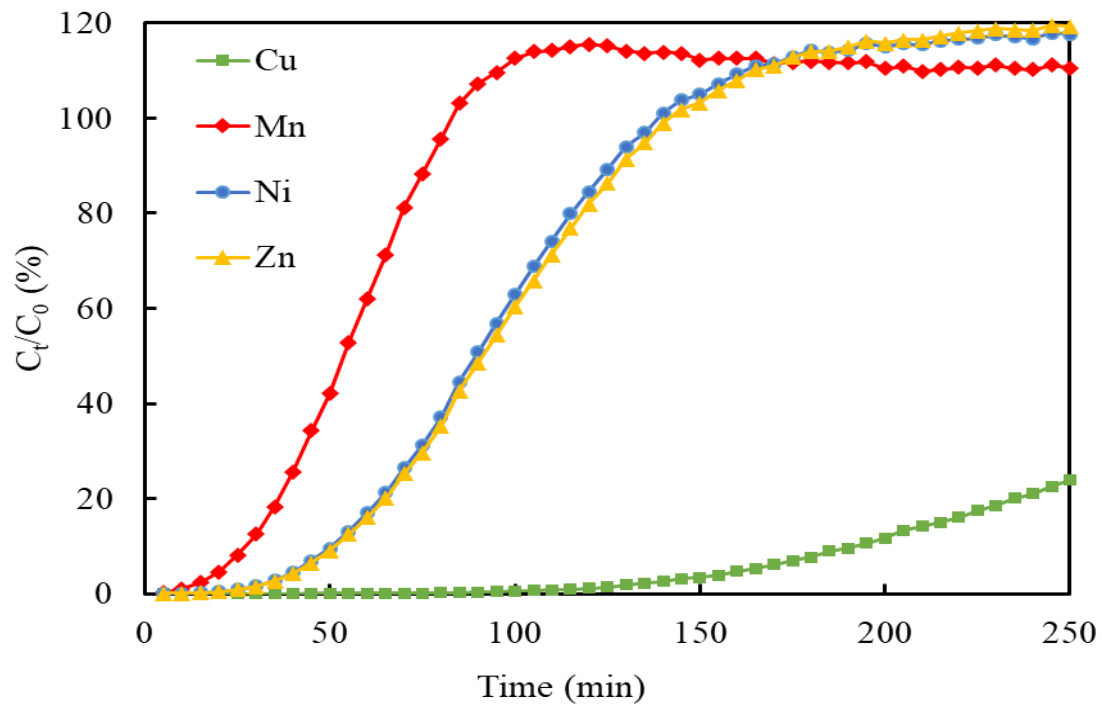


圖 十八、咖啡渣吸附 Cu、Mn、Ni、Zn 之貫穿曲線。

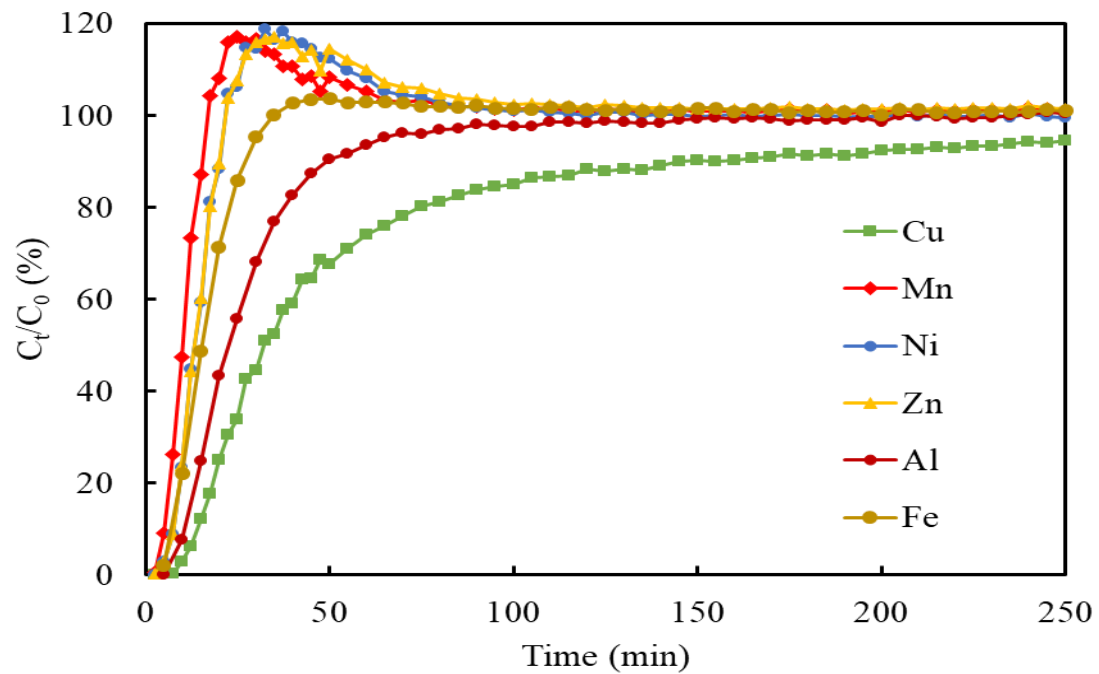


圖 十九、咖啡渣吸附 Cu、Mn、Ni、Zn、Al、Fe 之貫穿曲線。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

5.6.3 Thomas model 推估現地樣品所需咖啡渣量

利用 Thomas model (式 1) 擬合六種重金屬混合之貫穿曲線，根據式 2 以 $\ln(C_0/C_t - 1)$ 對時間 t 作圖，分別計算 K_{Th} (min mg/L) 及最大吸附量 q (mg/g)，再使用式 3 推估不同初始濃度的淋洗液需要使用多少公克咖啡渣能達到指定之吸附效果並進行實驗驗證。

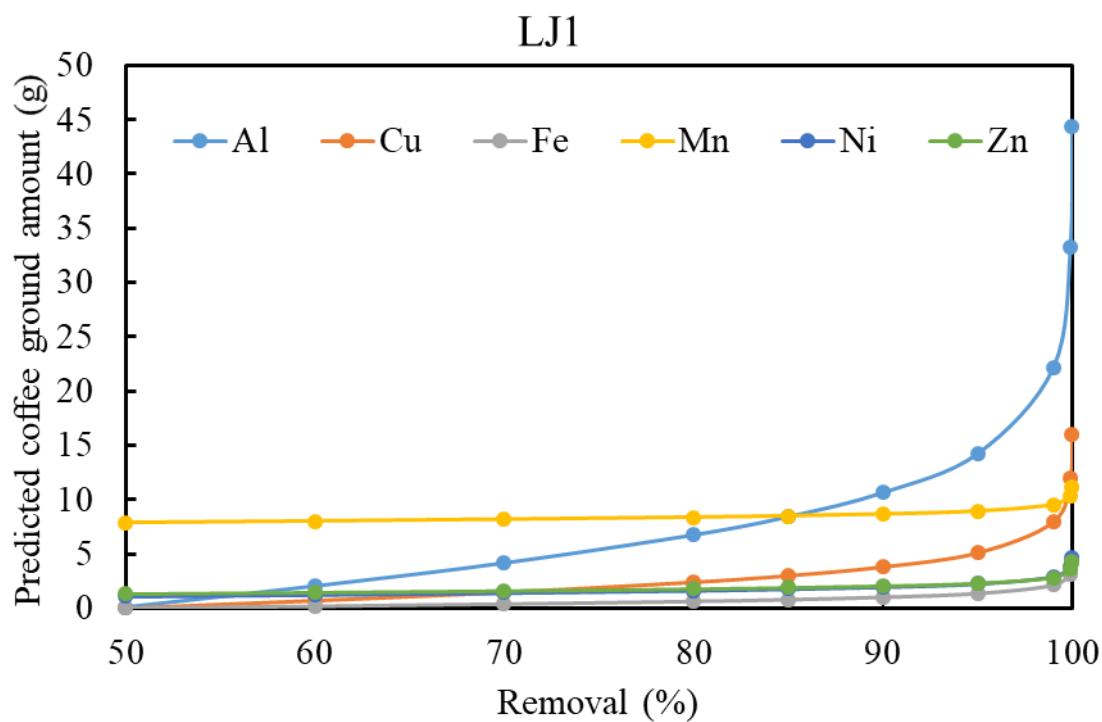
擬合結果如表十八，除了 Cu 及 Al，其他重金屬 R^2 皆大於 0.94，六種重金屬之最大吸附量在模式計算與實驗結果之間並沒有太大落差，顯示此模式的適用性。各點位平均淋洗液濃度試算結果如表十二至表十五及圖十九至圖二十二，吸附條件為 $pH = 4$ 、 $t = 50$ min 與 $Q = 2$ mL/min，其中可以發現各重金屬隨著目標移除率增加，所需咖啡渣量呈指數增加。結果顯示，在點位 LJ1、LJ2 及 ER2 所需咖啡渣量主要根據 Al 及 Mn，分別在目標去除率為 85%、60%、55% 以下時，Mn 所需咖啡渣的量最大，若再提高目標去除率時，則是 Al 所需咖啡渣量最大。點位 ER1 因初始 Mn 濃度較低，所需咖啡渣量主要根據 Al 及 Zn，目標移除率在 54% 以下，Zn 所需咖啡渣量最大，目標移除率大於 54% 時，Al 所需咖啡渣量最大。綜上所述，在不同初始金屬濃度狀況下，所需咖啡渣量考量對象也不同。

本研究後續將目標移除率定在 80%，假設流速 Q 、 K_{Th} 及 q 不變，針對各個初始濃度 (C_0) 不相同的現地生物淋洗液，以式 3 設計適當的咖啡渣使用量進行生物吸附。然而，實際上 K_{Th} 及 q 會因溶液 C_0 、咖啡渣量等 (填充高度) 參數改變而浮動 (Patel, 2019)，加上現地樣品 C_0 比較低使吸附推動力變小 (Han et al., 2008)，後續將會進一步確定此算法之正確性。



表十二、點位 LJ1 所需咖啡渣量推估計算表。

	C_0 (mg/L)	0.54	0.11	0.16	26.61	0.80	3.78	
	K_{th} (mL/min mg)	0.502	2.317	5.865	16.344	69.910	21.168	
	q (mg/g)	0.830	0.498	0.749	0.338	0.073	0.288	
Removal (%)	$\ln(C_0/C_t - 1)$	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Max. m (g)
50	0.00	0.07	0.02	0.02	7.86	1.09	1.31	7.86
60	0.41	2.01	0.73	0.21	8.01	1.25	1.44	8.01
70	0.85	4.14	1.49	0.41	8.17	1.43	1.59	8.17
80	1.39	6.73	2.42	0.65	8.36	1.64	1.76	8.36
85	1.73	8.40	3.03	0.81	8.49	1.77	1.88	8.49
90	2.20	10.62	3.83	1.02	8.66	1.96	2.03	10.62
95	2.94	14.21	5.12	1.36	8.93	2.25	2.28	14.21
99	4.60	22.15	7.98	2.11	9.52	2.90	2.82	22.15
99.9	6.91	33.26	11.99	3.16	10.36	3.80	3.57	33.26
99.99	9.21	44.32	15.98	4.21	11.19	4.71	4.33	44.32



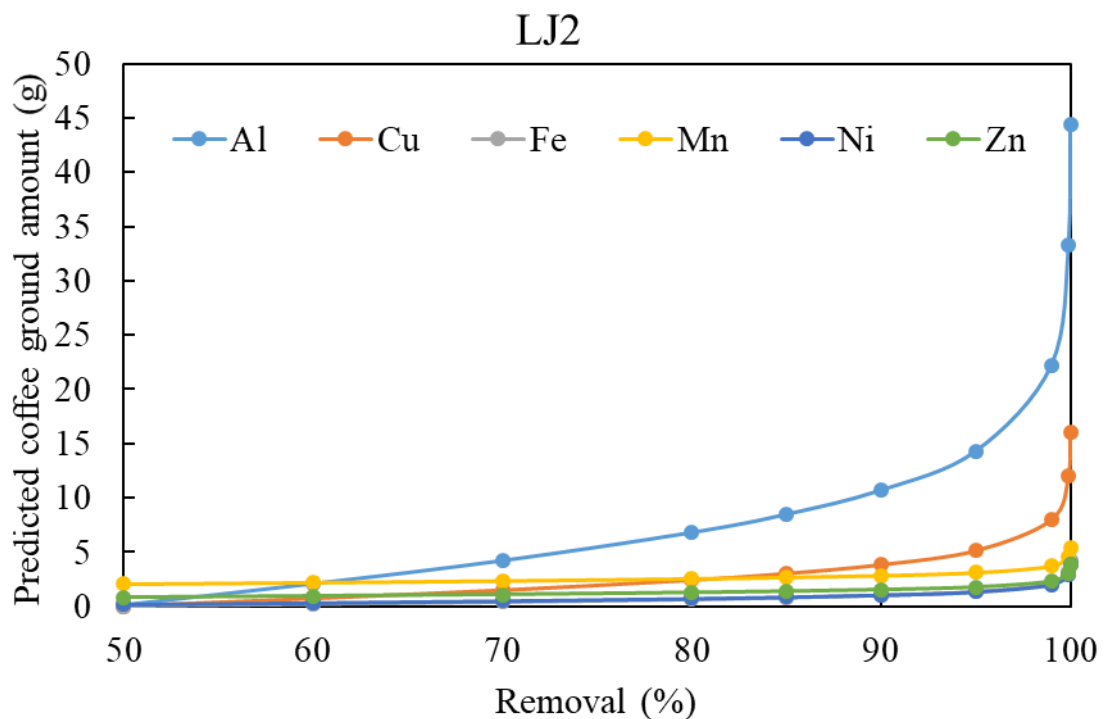
圖二十、點位 LJ1 所需咖啡渣量對目標移除率作圖。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

表十三、點位 LJ2 所需咖啡渣量推估計算表。

	C_0 (mg/L)	1.28	0.16	0.22	6.96	0.15	2.37	
	K_{th} (mL/min mg)	0.502	2.317	5.865	16.344	69.910	21.168	
	q (mg/g)	0.830	0.498	0.749	0.338	0.073	0.288	
Removal (%)	$\ln(C_0/C_t - 1)$	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Max. m (g)
50	0.00	0.15	0.03	0.03	2.06	0.20	0.82	2.06
60	0.41	2.10	0.73	0.21	2.20	0.36	0.95	2.20
70	0.85	4.23	1.50	0.41	2.36	0.53	1.10	4.23
80	1.39	6.82	2.43	0.66	2.56	0.75	1.28	6.82
85	1.73	8.49	3.04	0.82	2.68	0.88	1.39	8.49
90	2.20	10.71	3.84	1.03	2.85	1.06	1.54	10.71
95	2.94	14.30	5.13	1.37	3.12	1.36	1.79	14.30
99	4.60	22.24	7.99	2.12	3.72	2.01	2.33	22.24
99.9	6.91	33.34	12.00	3.17	4.55	2.91	3.08	33.34
99.99	9.21	44.41	15.99	4.22	5.39	3.82	3.84	44.41

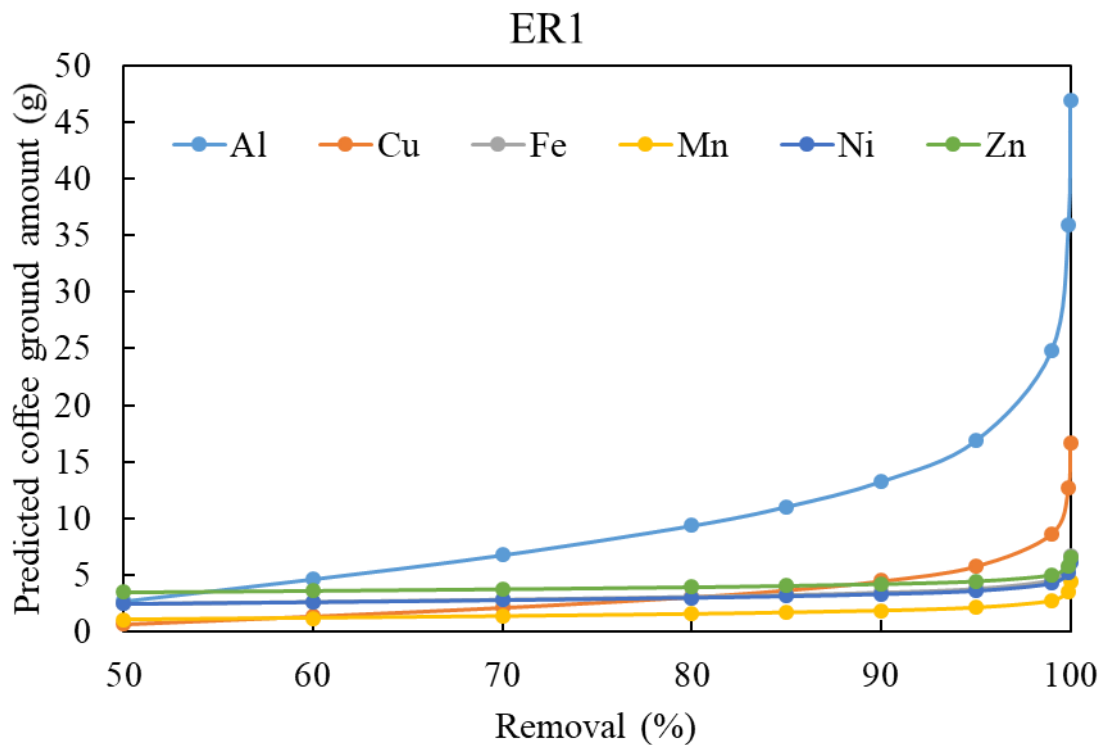


圖二十一、點位 LJ2 所需咖啡渣量對目標移除率作圖。



表十四、點位 ER1 所需咖啡渣量推估計算表。

	C_0 (mg/L)	22.45	3.40	18.51	3.54	1.79	10.11	
	K_{th} (mL/min mg)	0.502	2.317	5.865	16.344	69.910	21.168	
	q (mg/g)	0.830	0.498	0.749	0.338	0.073	0.288	
Removal (%)	$\ln(C_0/C_t - 1)$	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Max. m (g)
50	0.00	2.70	0.68	2.47	1.05	2.46	3.51	3.51
60	0.41	4.65	1.39	2.66	1.19	2.62	3.64	4.65
70	0.85	6.78	2.15	2.86	1.35	2.79	3.79	6.78
80	1.39	9.37	3.08	3.10	1.55	3.00	3.96	9.37
85	1.73	11.04	3.69	3.26	1.67	3.14	4.08	11.04
90	2.20	13.26	4.49	3.47	1.84	3.32	4.23	13.26
95	2.94	16.85	5.78	3.81	2.11	3.61	4.47	16.85
99	4.60	24.79	8.64	4.56	2.71	4.26	5.01	24.79
99.9	6.91	35.89	12.65	5.61	3.54	5.17	5.77	35.89
99.99	9.21	46.96	16.64	6.66	4.38	6.07	6.53	46.96



圖二十二、點位 ER1 所需咖啡渣量對目標移除率作圖。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

表 十五、點位 ER2 所需咖啡渣量推估計算表。

	C_0 (mg/L)	3.69	1.01	2.29	4.99	0.31	1.48	
	K_{th} (mL/min mg)	0.502	2.317	5.865	16.344	69.910	21.168	
	q (mg/g)	0.830	0.498	0.749	0.338	0.073	0.288	
Removal (%)	$\ln(C_0/C_t - 1)$	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Max. m (g)
50	0.00	0.44	0.20	0.31	1.47	0.43	0.51	1.47
60	0.41	2.39	0.90	0.49	1.62	0.59	0.65	2.39
70	0.85	4.52	1.67	0.69	1.78	0.76	0.79	4.52
80	1.39	7.11	2.60	0.94	1.98	0.97	0.97	7.11
85	1.73	8.78	3.21	1.10	2.10	1.11	1.08	8.78
90	2.20	11.00	4.01	1.31	2.27	1.29	1.23	11.00
95	2.94	14.59	5.30	1.65	2.54	1.58	1.48	14.59
99	4.60	22.53	8.16	2.40	3.14	2.23	2.02	22.53
99.9	6.91	33.63	12.17	3.45	3.97	3.14	2.78	33.63
99.99	9.21	44.70	16.16	4.50	4.80	4.04	3.53	44.70

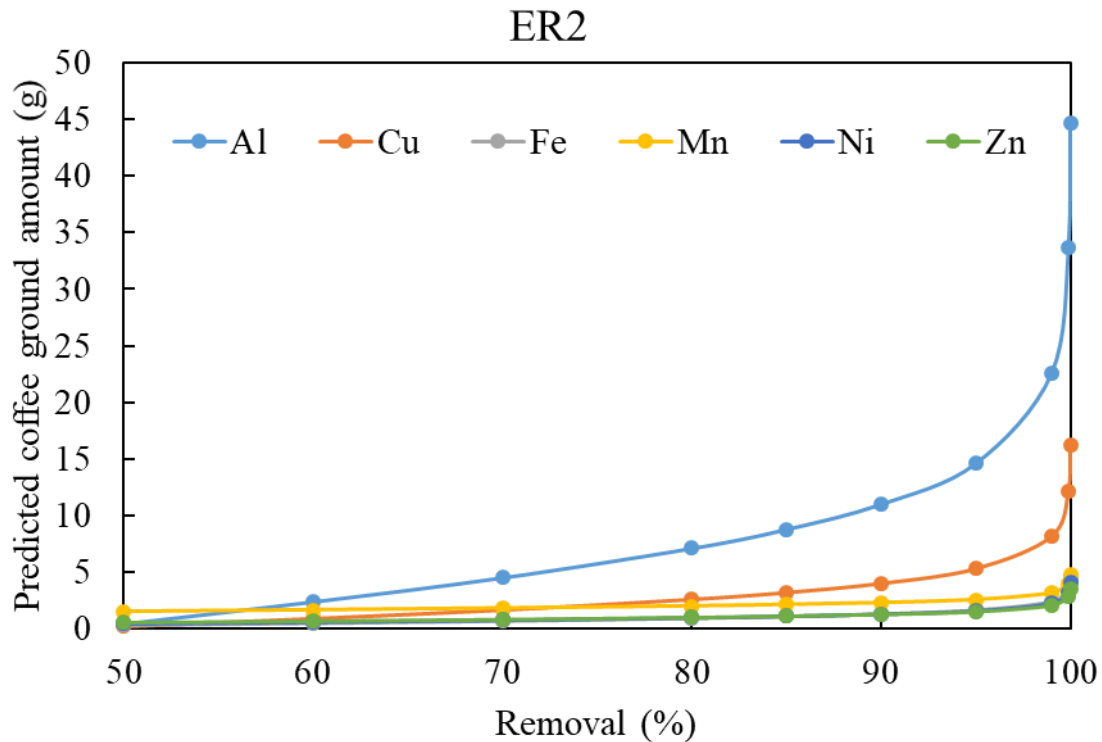


圖 二十三、點位 ER2 所需咖啡渣量對目標移除率作圖。



5.6.4 利用咖啡渣吸附現地淋洗液樣品

根據前文所述，本研究利用 Thomas model 推估在固定重金屬去除率與固定污染液體積下，推算各個樣點底泥生物淋洗液所需的咖啡渣使用量。由於技術上的限制與方便後續討論，本研究選定 80% 的目標去除率進行後續試驗。為了減少調整 pH 值時額外加入系統的離子總量，本研究以 pH 4 作為咖啡渣的工作環境，因此避免對於初始 pH 介於 2–5 的淋洗液作出大幅調整。另外，過去本研究室發現咖啡渣在 pH 4 時已接近對重金屬的最大吸附能力（資料未顯示），因此以上 pH 環境屬於合理範圍。

研究結果顯示，利用 Thomas model 推估咖啡渣使用量，可自所有測試樣點的淋洗液有效去除 Cu、Ni、Zn、Al 與 Fe (圖二十三至圖二十六)。雖然各個點位的重金屬初始濃度不相同，咖啡渣對以上五種金屬的吸附效率高於預期，顯示此推估方式確實可能低估咖啡渣的吸附能力。研究結果顯示，咖啡渣對 Mn 的吸附在 LJ1 與 LJ2 皆有良好的效果，去除率分別達到 $72 \pm 10\%$ 與 $92 \pm 4\%$ (圖二十三、圖二十四)；而在 ER1 與 ER2 效果沒有達到目標，僅為 $34 \pm 9\%$ 與 $41 \pm 5\%$ (圖二十五、圖二十六)。綜上所述，利用本研究所得參數對於現地底泥淋洗液的 Cu、Ni、Zn、Al 與 Fe 具有良好去除效果，對於 Mn 則可能因現地底泥釋出物質不同而容易受到影響。雖然咖啡渣對 Mn 的吸附會受底泥性質影響，然而當所有樣點的淋洗液經咖啡渣吸附處理後，剩餘重金屬含量皆低於行政院環保署所訂定污水處理放流水標準 (表十六)。此外，除了 Mn 以外，所有底泥樣品淋洗液的五種重金屬濃度亦達到飲用水標準 (表十六)。顯示利用咖啡渣吸附底泥生物釋出的多種重金屬具有良好效果。

根據本研究所得參數，可見在多種重金屬共存的條件下，Mn 對咖啡渣的親和性較差 (表十一)，影響最終的吸附表現。LJ1 的 Mn 平均濃度最高 ($> 20 \text{ mg/L}$)，Mn 移除率達 73% (圖二十三)；而 ER 兩地顯著較低 ($3 - 5 \text{ mg/L}$) (圖二十五、圖二十六)，移除率只有 30 – 40%，顯示 Mn 的初始濃度並非主要造成吸附率下降的原因。過去研究也顯示利用生物炭吸附溶液中 Mn 於 pH 4 便可達到良好效果 (Omri and Benzina, 2012)，另一研究則認為 Mn(II) 的移除應在 pH > 9 才達到較好的效果 (Taffarel and Rubio, 2010)，因此仍需針對使用的吸附材質調整 pH，才能夠對 Mn 有最佳的吸附效果。另外，由於 ER1 與 ER2 底泥經淋洗後釋出的 Al 與 Fe 比 LJ1 與 LJ2 高 (表八、表九)，可能也因此影響 Mn 的吸附效率。前文提到 Al 會形成多核鋁化合物佔據吸附點位，因而降低其他金屬吸附量 (Lee et al., 2004)。因此在實務應用上，需要考慮以上非底泥品質標準所管制的金屬 (Al、Fe 與 Mn) 釋出，以評估後續對底泥重金屬移除可能造成的影響。



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

目前管柱吸附被視為較適合發展為工業規模之吸附方法，未來可考量將管柱串聯以提升重金屬移除率 (Patel, 2019)。此外，咖啡渣在進行吸附後，後續具有重複利用之潛力，未來也可作為環境中重金屬回收之介質。已有研究顯示可使用 pH 2 酸液將咖啡渣所吸附的重金屬釋出回收再利用，而且咖啡渣在 10 次吸附-釋出循環後僅損失 7 - 10% 的吸附能力，比起活性炭的重複利用更為便宜便利 (Kyzas, 2012)。此外，也可根據前人研究經驗，配合使用螯合劑與緩衝溶液，也可能進一步增加咖啡渣吸附再利用可行性 (Lata et al., 2015)，亦是未來可進行之研究方向。未來在應用上，可將吸附後咖啡渣運送並集中進行重金屬釋出，並再度烘乾、清洗並送往淋洗液或污水處理場址，回到污染處理循環。



表 十六、咖啡渣吸附淋洗液重金屬濃度前後比較 (單位：mg/L)。

(紅色字體: 超出放流水標準；綠色字體: 符合飲用水標準)

	LJ1		LJ2		放流水 標準	飲用水 標準
	Before	After	Before	After		
Cu	0.11	< 0.01	0.16	< 0.01	3.00	1.00
Mn	26.61	7.07	6.96	0.50	10.00	0.05
Ni	0.80	< 0.01	0.15	0.00	1.00	0.02
Zn	3.78	0.03	2.37	0.01	5.00	5.00
Al	0.54	0.06	1.28	0.01	-	0.20
Fe	0.16	< 0.01	0.22	0.01	10.00	0.30

	ER1		ER2		放流水 標準	飲用水 標準
	Before	After	Before	After		
Cu	2.66	0.01	1.03	0.01	3.00	1.00
Mn	3.34	2.13	5.08	3.02	10.00	0.05
Ni	1.33	0.01	0.36	< 0.01	1.00	0.02
Zn	7.86	0.04	1.88	0.03	5.00	5.00
Al	20.97	0.05	4.57	0.07	-	0.20
Fe	9.37	< 0.01	1.89	0.01	10.00	0.30



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

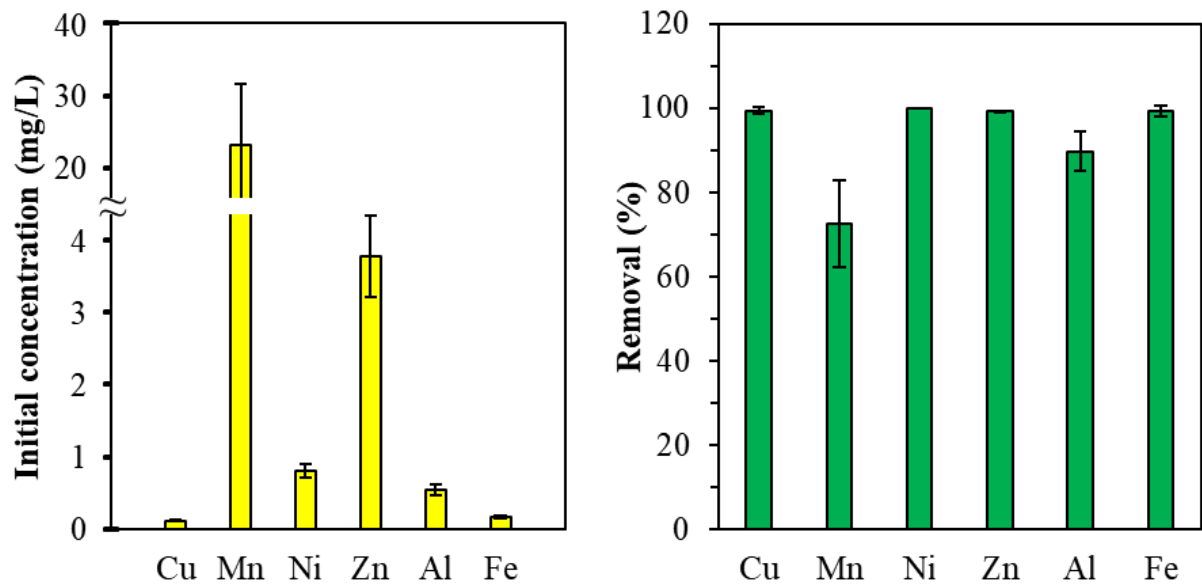


圖 二十四、點位 LJ1 淋洗液重金屬初始濃度 (左) 與移除效率 (右)。

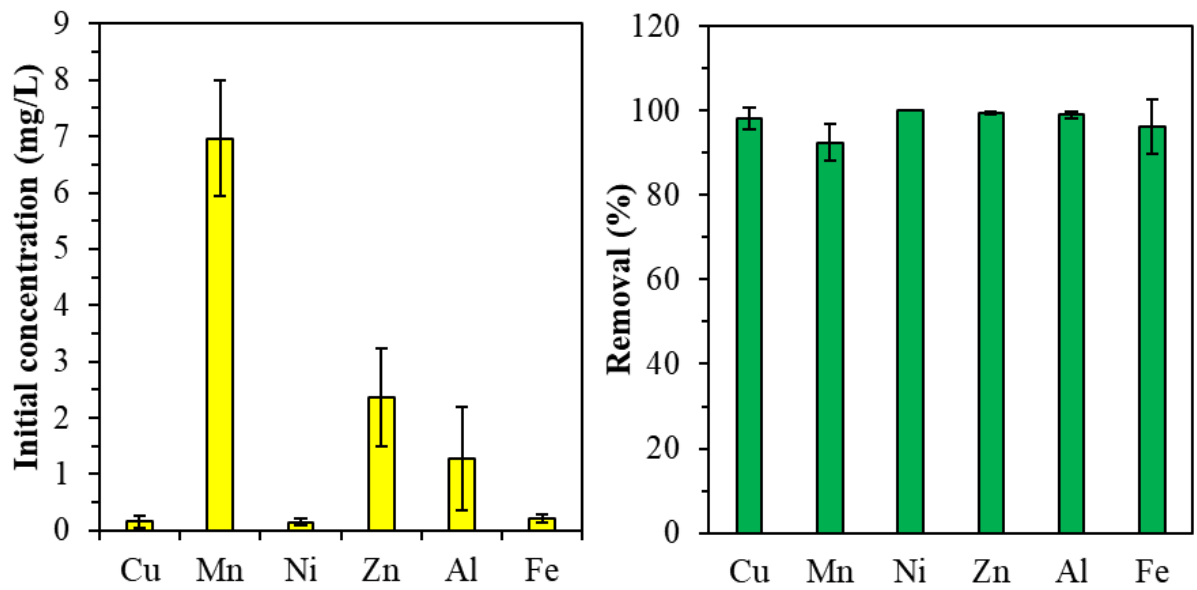


圖 二十五、點位 LJ2 淋洗液重金屬初始濃度 (左) 與移除效率 (右)。



結果與討論

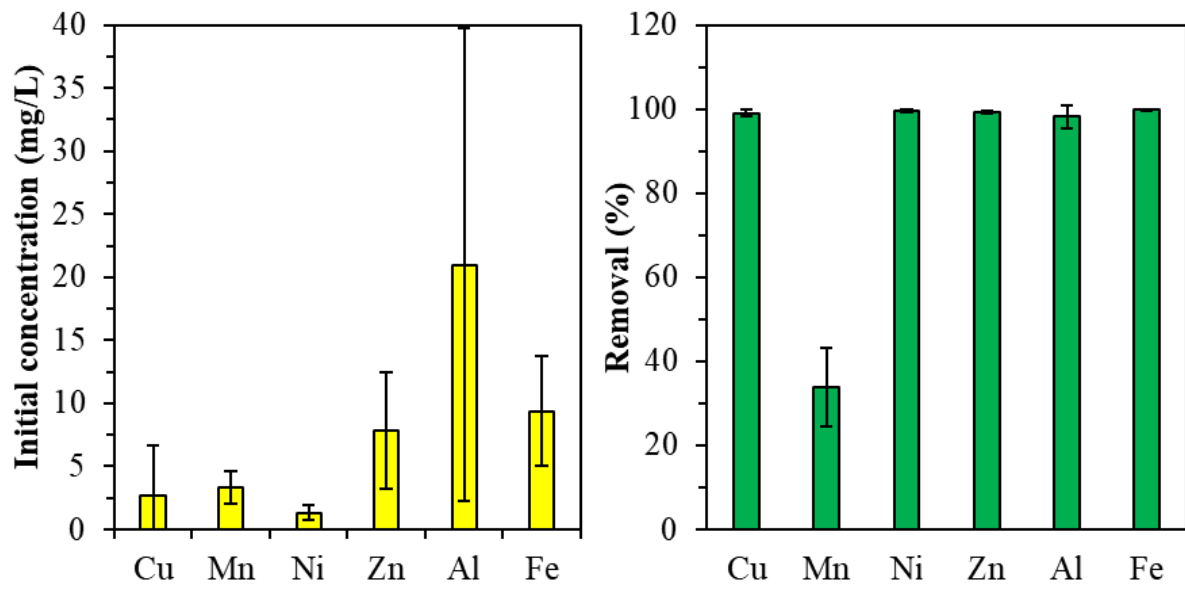


圖 二十六、點位 ER1 淋洗液重金屬初始濃度 (左) 與移除效率 (右)。

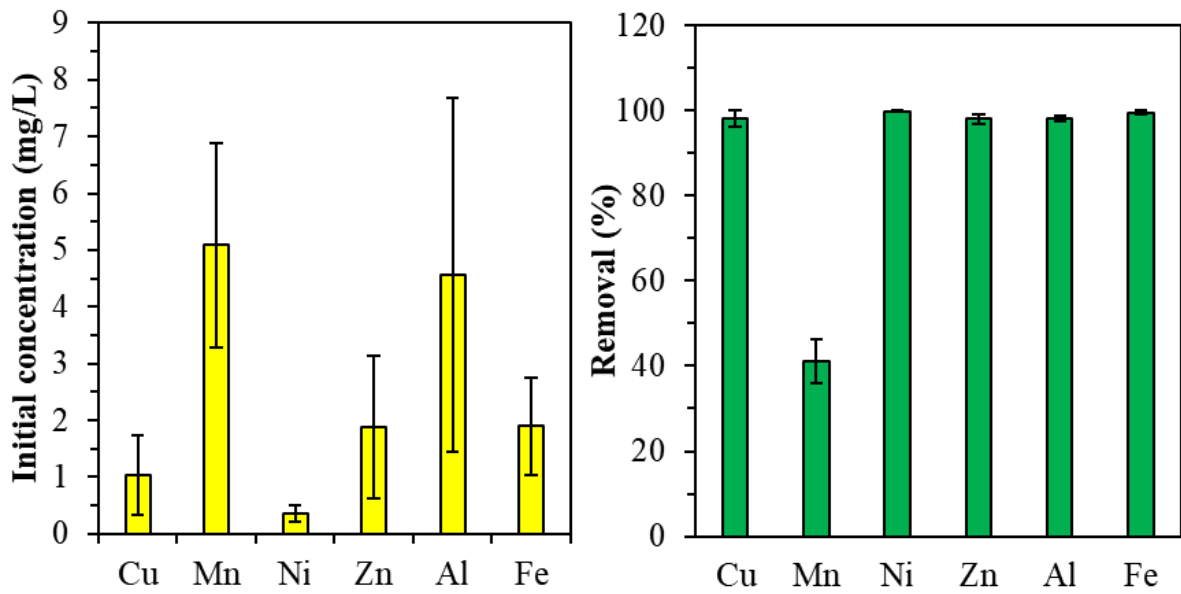


圖 二十七、點位 ER2 淋洗液重金屬初始濃度 (左) 與移除效率 (右)。



(六) 結論與建議

本研究期末報告依計畫內容，已完成現地採樣、底泥 pH 值與重金屬濃度分析，並已完成底泥樣品的生物淋洗試驗。此外，也完成咖啡渣吸附現地生物淋洗液中重金屬試驗及相關參數建立。本研究結果發現老街溪與二仁溪底泥中多種重金屬超出底泥品質限值，其中 Cu、Ni 與 Zn 為最主要的污染物。二仁溪底泥因污染嚴重，明顯抑制 SV5 的硫氧化能力，進而影響生物淋洗效率。本研究生物淋洗技術可將底泥中生物可獲性較高的 Cd、Ni 與 Zn 自底泥去除。

在生物吸附方面，本研究利用 Thomas model 擬合咖啡渣在管柱模式與多種重金屬共存情境下的吸附動力學，以主要參數 q (mg/g) 與 K_{Th} (吸附常數) 代入線性 Thomas equation，可得出在固定的吸附效率 (%) 與吸附體積下所需的咖啡渣總量。本研究以此方式計算出咖啡渣使用量，發現 Cu、Ni、Zn、Fe 與 Al 的去除率達到 90% 以上，整體上超出預期。然而咖啡渣在此條件下 Mn 吸附效率會因地區而異，容易低於移除目標。本研究亦發現隨生物淋洗釋出的 Fe 與 Al 會影響生物吸附之效率。綜上所述，本研究提出以下建議：

1. 生物淋洗前進行底泥性質分析，以評估對生物淋洗效率的影響。
2. 未來可參考 biomining 之實務經驗設計現地底泥模場規模整治。
3. 應用於生物吸附之咖啡渣來源應統一。
4. 在實務應用上，需要考慮非底泥品質標準所管制的金屬 (Al、Fe 與 Mn) 釋出，以評估後續對底泥重金屬移除可能造成的影響。
5. 在進行生物吸附之前，可事先將 Al 去除 (例如：絮凝作用) 以利其他重金屬之吸附。
6. Thomas model 擬合咖啡渣吸附重金屬之動力學所產生參數具有現地應用性，但可能低估咖啡渣吸附能力。
7. 咖啡渣吸附重金屬後可重複利用，未來應用除了可減少廢棄物的二次污染，也可進一步進行重金屬純化再利用，具有永續環境管理之潛力。

本研究結案時最終動用總經費之 93% 以上。

本研究符合預期目標，期末完成度為 100%。



(七) 參考文獻

- 張書奇, 余光昌, 蔡利局, 陳姿文, 江蓬鈺 (2012). 河川底泥污染整治技術研究—以二仁溪為例。工業污染防治 121, 145-165。
- 蔡利局 (2012). 南臺灣河川底泥中各種鍵結態磷之遷移 (計畫編號 NSC100-2221-E-041-003)。行政院國家科學委員會，臺灣。
- 陳建宏 (2013). 底泥污染來源及傳輸模式調查計畫—以重點河川為例 (計畫編號 EPA-100-GA102-02-A232)。行政院環境保護署，臺灣。
- 沈建佑 (2014). 環境中重金屬的環境風險評估及生物吸附：以硒、砷、鎘為例。臺灣大學生物環境系統工程學研究所學位論文。
- 童心欣 (2017). 以菌群分布作為鑑識污染源技術建立 (1/2) (計畫編號 EPA-106-E3S5-02-03)。行政院環境保護署，臺灣。
- 楊淳皓 (2017). 以嗜酸性硫氧化細菌作為生物感測器檢測環境污染物。臺灣大學生物環境系統工程學研究所學位論文。
- 劉靜榆 (2017). 臺灣西北部藻礁海岸重金屬污染分析。臺灣生物多樣性研究 19, 49-95。
- 行政院環境保護署 (2018). 2018年環境水質年報。
- 李俊璋, 田倩蓉, 陳秀玲 (2018). 107年度化學物質環境流布背景調查專案工作計畫 (計畫編號 TCSB-107-EM02-02-A012)。行政院環境保護署，臺灣。
- 陳佳欣 (2018). 107年桃園市河川流域污染整治綜合管理計畫 (計畫編號 107060374)。桃園市政府環境保護局，臺灣。
- 廖秀娟 (2019). 生態風險評估參數建置：以老街溪底泥重金屬污染為例 (計畫編號 PG10801-0476)。行政院環境保護署，臺灣。
- Akçay, H., Oguz, A., and Karapire, C. (2003). Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. Water Research 37, 813-822.
- Akinci, G., and Guven, D.E. (2011). Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp. Desalination 268, 221-226.
- Aksu, Z., and Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. Process Biochemistry 39, 599-613.
- Amin, B., Ismail, A., Arshad, A., Yap, C.K., and Kamarudin, M.S. (2009). Anthropogenic impacts on heavy metal concentrations in the coastal sediments of Dumai, Indonesia. Environmental Monitoring and Assessment 148, 291-305.
- Anschutz, P., Dedieu, K., Desmazes, F., and Chaillou, G. (2005). Speciation, oxidation



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

- state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chemical Geology* 218, 265-279.
- Armstrong-Altrin, J.S., Machain-Castillo, M.L., Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Sanchez-Cabeza, J.A., and Ruíz-Fernández, A.C. (2015). Provenance and depositional history of continental slope sediments in the Southwestern Gulf of Mexico unraveled by geochemical analysis. *Continental Shelf Research* 95, 15-26.
- Auerbach, R., Ratering, S., Bokelmann, K., Gellermann, C., Bramer, T., Baumann, R., and Schnell, S. (2018). Bioleaching of valuable and hazardous metals from dry discharged incineration slag. An approach for metal recycling and pollutant elimination. *Journal of Environmental Management* 232, 428-437.
- Ayala, J. and Fernández, B. (2018). Treatment of mining waste leachate by the adsorption process using spent coffee grounds. *Environmental Technology* 40, 2037-2051.
- Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., and Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 184, 126-134.
- Ballesteros, L.F., Teixeira, J.A., and Mussatto, S.I. (2014). Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and Bioprocess Technology* 7, 3493-3503.
- Ban, Y., Li, L., Liu, C., Yan, Y., Gao, J., Zhang, J., and Gao, J. (2018). Enhancing sludge dewatering and heavy metal removal by bioleaching with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ as substrates. *Water Science and Technology* 78, 1545-1555.
- Baran, A., and Tarnawski, M. (2015). Assessment of heavy metals mobility and toxicity in contaminated sediments by sequential extraction and a battery of bioassays. *Ecotoxicology* 24, 1279-1293.
- Barer, M.R. (2012). Bacterial growth, physiology and death. In *Medical Microbiology*, pp. 39-53.
- Barrio-Parra, F., Elío, J., De Miguel, E., García-González, J.E., Izquierdo, M., and Álvarez, R. (2018). Environmental risk assessment of cobalt and manganese from industrial sources in an estuarine system. *Environmental Geochemistry and Health* 40, 737-748.
- Berry, W.J., Boothman, W.S., Serbst, J.R., and Edwards, P.A. (2004). Predicting the toxicity of chromium in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 2981-2992.
- Besser, J.M., Brumbaugh, W.G., Kemble, N.E., May, T.W., and Ingersoll, C.G. (2004).



- Effects of sediment characteristics on the toxicity of chromium(III) and chromium(VI) to the amphipod, *Hyalella azteca*. *Environmental Science & Technology* 38, 6210-6216.
- Besser, J.M., Steevens, J., Kunz, J.L., Brumbaugh, W.G., Ingersoll, C.G., Cox, S., Mebane, C., Balistrieri, L., Sinclair, J., and MacDonald, D. (2018). Characterizing toxicity of metal-contaminated sediments from the Upper Columbia River, Washington, USA, to benthic invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37, 3102-3114.
- Bi, S., Yang, Y., Xu, C., Zhang, Y., Zhang, X., and Zhang, X. (2017). Distribution of heavy metals and environmental assessment of surface sediment of typical estuaries in eastern China. *Marine Pollution Bulletin* 121, 357-366.
- Binet, M.T., Adams, M.S., Gissi, F., Golding, L.A., Schlekot, C.E., Garman, E.R., Merrington, G., and Stauber, J.L. (2018). Toxicity of nickel to tropical freshwater and sediment biota: a critical literature review and gap analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37, 293-317.
- Brierley, C.L. (2008). How will biomining be applied in future? *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18, 1302-1310.
- Briki, M., Zhu, Y., Gao, Y., Shao, M., Ding, H., and Ji, H. (2017). Distribution and health risk assessment to heavy metals near smelting and mining areas of Hezhang, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 189, 458.
- Brumbaugh, W.G., Besser, J.M., Ingersoll, C.G., May, T.W., Ivey, C.D., Schlekot, C.E., and Garman, E.R. (2013). Preparation and characterization of nickel-spiked freshwater sediments for toxicity tests: toward more environmentally realistic nickel partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32, 2482-2494.
- Caporale, A.G., and Violante, A. (2016). Chemical processes affecting the mobility of heavy metals and metalloids in soil environments. *Current Pollution Reports* 2, 15-27.
- Caussy, D., Gochfeld, M., Gurzau, E., Neagu, C., and Ruedel, H. (2003). Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, 45-51.
- Chakraborty, P., Babu, P.V.R., and Sarma, V.V. (2012). A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. *Chemical Geology* 294-295, 217-225.
- Chang, C.-Y., Chen, S.-Y., Klipkhayai, P., and Chiemchaisri, C. (2019). Bioleaching of heavy metals from harbor sediment using sulfur-oxidizing microflora acclimated



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

- from native sediment and exogenous soil. *Environmental Science and Pollution Research* 26(7), 6818-6828.
- Chen, M., Ding, S., Gao, S., Fu, Z., Tang, W., Wu, Y., Gong, M., Wang, D., and Wang, Y. (2019). Efficacy of dredging engineering as a means to remove heavy metals from lake sediments. *Science of Total Environment* 665, 181-190.
- Chen, C.-W., Lim, Y.C., Chen, C.-F., Ju, Y.-R., and Dong, C.-D. (2019). Spatial distribution and ecological risk assessment of sediment metals in a highly industrialized coastal zone southwestern Taiwan. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 14717-14731.
- Chen, S.Y., and Cheng, Y.K. (2019). Effects of sulfur dosage and inoculum size on pilot-scale thermophilic bioleaching of heavy metals from sewage sludge. *Chemosphere* 234, 346-355.
- Chen, S.Y., and Lin, J.G. (2014). Bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by indigenous sulfur-oxidizing bacteria in an air-lift bioreactor: effects of sulfur concentration. *Water Research* 38(14-15), 3205-3214.
- Chen, S.Y., and Lin, P.L. (2010). Optimization of operating parameters for the metal bioleaching process of contaminated soil. *Separation and Purification Technology* 71, 178-185.
- Davila-Guzman, N.E., Cerino-Córdova, F.J., Loredó-Cancino, M., Rangel-Mendez, J.R., Gómez-González, R., and Soto-Regalado, E. (2016). Studies of adsorption of heavy metals onto spent coffee ground: equilibrium, regeneration, and dynamic performance in a fixed-bed column. *International Journal of Chemical Engineering* 2016, 1-11.
- Davranche, M., and Bollinger, J.C. (2000). Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: effect of reductive conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 227, 531-539.
- de Paiva Magalhães, D., da Costa Marques, M.R., Baptista, D.F., and Buss, D.F. (2015). Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. *Environmental Chemistry Letters* 13, 69-87.
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of Hazardous Materials* 157, 220-229.
- Demir Delil, A., Gülçiçek, O. and Gören, N. (2019). Optimization of Adsorption for the removal of cadmium from aqueous solution using Turkish coffee grounds. *International Journal of Environmental Research* 13, 861-878.
- Eggleton, J., and Thomas, K.V. (2004). A review of factors affecting the release and



- bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* 30, 973-980.
- Fang, D., Zhang, R., Zhou, L., and Li, J. (2011). A combination of bioleaching and bioprecipitation for deep removal of contaminating metals from dredged sediment. *Journal of Hazardous Materials* 192, 226-233.
- Fendorf, S., Nico, P.S., Kocar, B.D., Masue, Y., and Tufano, K.J. (2010). Chapter 12 - Arsenic chemistry in soils and sediments. In *Developments in Soil Science*, B. Singh, and M. Gräfe, eds. (Elsevier), pp. 357-378.
- Fendorf, S.E., and Zasoski, R.J. (1992). Chromium(III) oxidation by δ -manganese oxide (MnO_2). 1. Characterization. *Environmental Science & Technology* 26, 79-85.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., and Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 823-857.
- Fomina, M., and Gadd, G.M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology* 160, 3-14.
- Fonti, V., Dell'Anno, A., and Beolchini, F. (2016). Does bioleaching represent a biotechnological strategy for remediation of contaminated sediments? *Science of the Total Environment*, 563-564, 302-319.
- Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Kersten, M., and Salomons, W. (1986). *Mobility of heavy metals in dredged harbor sediments* (New York, NY: Springer New York).
- Francis, C.A., Co, E.M., and Tebo, B.M. (2001). Enzymatic manganese(II) oxidation by a marine α -proteobacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 67, 4024-4029.
- Futalan, C.M., Kim, J., and Yee, J.J. (2019). Adsorptive treatment via simultaneous removal of copper, lead and zinc from soil washing wastewater using spent coffee grounds. *Water Science and Technology* 79, 1029-1041.
- Gafur, N.A., Sakakibara, M., Sano, S., and Sera, K. (2018). A case study of heavy metal pollution in water of Bone River by artisanal small-scale gold mine activities in Eastern part of Gorontalo, Indonesia. *Water* 10, 1507.
- Gan, M., Jie, S., Li, M., Zhu, J., and Liu, X. (2015b). Bioleaching of multiple metals from contaminated sediment by moderate thermophiles. *Marine Pollution Bulletin* 97(1-2), 47-55.
- Gan, M., Zhou, S., Li, M., Zhu, J., Liu, X., and Chai, L. (2015a). Bioleaching of multiple heavy metals from contaminated sediment by mesophile consortium. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 5807-5816.



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

- Gao, X., and Chen, C.-T.A. (2012). Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Research* 46, 1901-1911.
- Gaudino, S., Galas, C., Belli, M., Barbizzi, S., de Zorzi, P., Jaćimović, R., Jeran, Z., Pati, A., and Sansone, U. (2007). The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results. *Accreditation and Quality Assurance* 12, 84-93.
- Ghiorse, W.C. (1984). Biology of iron- and manganese-depositing bacteria. *Annual Review of Microbiology* 38, 515-550.
- Graham, M.C., Gavin, K.G., Kirika, A., and Farmer, J.G. (2012). Processes controlling manganese distributions and associations in organic-rich freshwater aquatic systems: the example of Loch Bradan, Scotland. *Science of the Total Environment* 424, 239-250.
- Guo, X., Zhang, S., and Shan, X.Q. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials* 151, 134-142.
- Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y., and Zou, L. (2008). Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology* 99, 2938-2946.
- Hansda, A., Kumar, V., and Anshumali (2016). A comparative review towards potential of microbial cells for heavy metal removal with emphasis on biosorption and bioaccumulation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 32, 170.
- He, J., and Chen, J.P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology* 160, 67-78.
- He, Z.L., Yang, X.E., and Stoffella, P.J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19, 125-140.
- Hedrich, S., Guézennec, A. G., Charron, M., Schippers, A., and Joulain, C. (2016). Quantitative monitoring of microbial species during bioleaching of a copper concentrate. *Frontiers in Microbiology* 7, 2044.
- Hokkanen, S., Repo, E., and Sillanpää, M. (2013). Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. *Chemical Engineering Journal* 223, 40-47.
- Hossain, M.B., Ahmed, A.S.S., and Sarker, M.S.I. (2018). Human health risks of Hg, As, Mn, and Cr through consumption of fish, Ticto barb (*Puntius ticto*) from a tropical river, Bangladesh. *Environmental Science and Pollution Research* 25,



- 31727-31736.
- Hsieh, P.F., and Wen, T.Y. (2020). Evaluation of ozone removal by spent coffee grounds. *Scientific Reports* *10*, 124.
- Huang, Z., Tang, Y., Zhang, K., Chen, Y., Wang, Y., Kong, L., You, T., and Gu, Z. (2016). Environmental risk assessment of manganese and its associated heavy metals in a stream impacted by manganese mining in South China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* *22*, 1341-1358.
- Hutchins, C.M., Teasdale, P.R., Lee, S.Y., and Simpson, S.L. (2009). The effect of sediment type and pH-adjustment on the porewater chemistry of copper- and zinc-spiked sediments. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* *18*, 55-73.
- Islam, M.S., Hossain, M.B., Matin, A., and Islam Sarker, M.S. (2018). Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. *Chemosphere* *202*, 25-32.
- Jafari, M., Abdollahi, H., Shafaei, S.Z., Gharabaghi, M., Jafari, H., Akcil, A., and Panda, S. (2019). Acidophilic bioleaching: a review on the process and effect of organic–inorganic reagents and materials on its efficiency. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* *40*, 87-107.
- Jahanban-Esfahlan, A., Jahanban-Esfahlan, R., Tabibiazar, M., Roufegarinejad, L., and Amarowicz, R. (2020). Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia* L.) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials. *RSC Advances* *10*, 7026-7047.
- Jain, C. (2004). Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research* *38*, 569-578.
- Jayachandran, S., Chakraborty, P., Ramteke, D., Chennuri, K., and Chakraborty, S. (2018). Effect of pH on transport and transformation of Cu-sediment complexes in mangrove systems. *Marine Pollution Bulletin* *133*, 920-929.
- Kalyvas, G., Gasparatos, D., and Massas, I. (2018). A critical assessment on arsenic partitioning in mine-affected soils by using two sequential extraction protocols. *Archives of Agronomy and Soil Science* *64*, 1549-1563.
- Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N.K., Murtaza, B., Bibi, I., and Dumat, C. (2017). A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration* *182*, 247-268.
- Kim, S.D., Bae, J.E., Park, H.S., and Cha, D.K. (2005). Bioleaching of cadmium and nickel from synthetic sediments by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Environmental*



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

- Geochemistry and Health 27, 229-235.
- Kouassi, N.G.L.B., Yao, K.M., Sangare, N., Trokourey, A., and Metongo, B.S. (2019). The mobility of the trace metals copper, zinc, lead, cobalt, and nickel in tropical estuarine sediments, Ebrie Lagoon, Côte d'Ivoire. *Journal of Soils and Sediments* 19, 929-944.
- Kyzas, G.Z. (2012). Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials* 5, 1826-1840.
- Lata, S., and Samadder, S.R. (2014). Removal of heavy metals using rice husk: a review. *International Journal of Environmental Research and Development* 4, 165-170.
- Lata, S., Singh, P.K., and Samadder, S.R. (2015). Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12, 1461-1478.
- Lee, H.S., Suh, J.H., Kim, I.B., and Yoon, T. (2004). Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent. *Minerals Engineering* 17, 487-493.
- Li, H., Dong, X., da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., and Ma, L.Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178, 466-478.
- Li, H., Qian, X., and Wang, Q.g. (2013). Heavy metals in atmospheric particulate matter: a comprehensive understanding is needed for monitoring and risk mitigation. *Environmental Science & Technology* 47, 13210-13211.
- Li, H., Shi, A., Li, M., and Zhang, X. (2013). Effect of pH, temperature, dissolved oxygen, and flow rate of overlying water on heavy metals release from storm sewer sediments. *Journal of Chemistry* 2013, 434012.
- Li, P., Qian, H., Howard, K.W.F., Wu, J., and Lyu, X. (2014). Anthropogenic pollution and variability of manganese in alluvial sediments of the Yellow River, Ningxia, northwest China. *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 1385-1398.
- Li, X., Shen, Z., Wai, O.W.H., and Li, Y.-s. (2000). Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. *Chemical Speciation & Bioavailability* 12, 17-25.
- Lindholm-Lehto, P. (2019). Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis. *BioResources* 14(2), 4952-4995.
- Liu, J.J., Diao, Z.H., Xu, X.R., and Xie, Q. (2019). Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments. *Science of the Total Environment* 666, 894-901.
- Löser, C., Zehnsdorf, A., Görsch, K., and Seidel, H. (2005). Bioleaching of heavy metal



- polluted sediment: kinetics of leaching and microbial sulfur oxidation. *Engineering in Life Sciences* 5(6), 535-549.
- Ma, X., Zuo, H., Tian, M., Zhang, L., Meng, J., Zhou, X., Min, N., Chang, X., and Liu, Y. (2016) Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere* 144, 264-272.
- Magnacca, G., Allera, A., Montoneri, E., Celi, L., Benito, D. E., Gagliardi, L. G., Gonzakez, M.C., Mártire, D. O., and Carlos, L. (2014). Novel magnetite nanoparticles coated with waste-sourced biobased substances as sustainable and renewable adsorbing materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(6), 1518–1524.
- Maier, R.M. (2009). Chapter 3 - Bacterial growth. In *Environmental Microbiology* (Second Edition), R.M. Maier, I.L. Pepper, and C.P. Gerba, eds. (San Diego: Academic Press), pp. 37-54.
- Martinez, P., Vera, M., and Bobadilla-Fazzini, R.A. (2015). Omics on bioleaching: current and future impacts. *Applied Microbiology Biotechnology* 99, 8337-8350.
- Mossop, K.F., and Davidson, C.M. (2003). Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta* 478, 111-118.
- NareshKumar, R., and Nagendran, R. (2008). Changes in nutrient profile of soil subjected to bioleaching for removal of heavy metals using *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Journal of Hazardous Materials* 156, 102-107.
- NareshKumar, R., and Nagendran, R. (2009). Fractionation behavior of heavy metals in soil during bioleaching with *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1119-1126.
- Naseri, T., Bahaloo-Horeh, N., and Mousavi, S.M. (2019). Environmentally friendly recovery of valuable metals from spent coin cells through two-step bioleaching using *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Journal of Environmental Management* 235, 357-367.
- Nealson, K.H. (2006). The manganese-oxidizing bacteria. In *The Prokaryotes: Volume 5: Proteobacteria: Alpha and Beta Subclasses*, M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, and E. Stackebrandt, eds. (New York, NY: Springer New York), pp. 222-231.
- Nieva, A.D., Buenafe, R.J.Q., Guinto, D.R., Leaño, J.C.F. (2019). Biosorption of copper (II) from simulated wastewater using spent coffee grounds: a column study.



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

- International Journal of Environmental Science and Development 10(9), 261-265.
- Omri, A., and Benzina, M. (2012). Removal of manganese (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: *Ziziphus spina-christi* seeds. Alexandria Engineering Journal 51, 343-350.
- Olazabal, M.A., Nikolaidis, N.P., Suib, S.A., and Madariaga, J.M. (1997). Precipitation equilibria of the chromium (VI)/iron (III) system and spectroscopic characterization of the precipitates. Environmental Science & Technology 31, 2898-2902.
- Palmer, C.D., and Wittbrodt, P.R. (1991). Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. Environmental Health Perspectives 92, 25-40.
- Papirio, S., Frunzo, L., Mattei, M.R., Ferraro, A., Race, M., D'Acunto, B., Pirozzi, F., and Esposito, G. (2017). Heavy metal removal from wastewaters by biosorption: mechanisms and modeling. In Sustainable Heavy Metal Remediation: Volume 1: Principles and Processes, E.R. Rene, E. Sahinkaya, A. Lewis, and P.N.L. Lens, eds. (Cham: Springer International Publishing), pp. 25-63.
- Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. Applied Water Science 9, 45.
- Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., and Kulkarni, B. D. (2015). Fruit peel waste as a novel low-cost bio adsorbent, Reviews in Chemical Engineering 31(4), 361-381.
- Patterson, R.R., Fendorf, S., and Fendorf, M. (1997). Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. Environmental Science & Technology 31, 2039-2044.
- Peng, J.-f., Song, Y.-h., Yuan, P., Cui, X.-y., and Qiu, G.-l. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. Journal of Hazardous Materials 161, 633-640.
- Peng, W., Li, X., Xiao, S., and Fan, W. (2018). Review of remediation technologies for sediments contaminated by heavy metals. Journal of Soils Sediments 18, 1701-1719.
- Putri, M.S.A., Lou, C.-H., Syai'in, M., Ou, S.-H., and Wang, Y.C. (2018). Long-term river water quality trends and pollution source apportionment in Taiwan. Water 10, 1394.
- Rader, K.J., Carbonaro, R.F., van Hullebusch, E.D., Baken, S., and Delbeke, K. (2019). The fate of copper added to surface water: field, laboratory, and modeling studies. Environmental Toxicology and Chemistry 38, 1386-1399.
- Richard, F.C., and Bourg, A.C.M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review. Water Research 25, 807-816.



- Rinklebe, J., and Shaheen, S.M. (2017). Redox chemistry of nickel in soils and sediments: a review. *Chemosphere* 179, 265-278.
- Roberts, T.L. (2014). Cadmium and phosphorous fertilizers: the issues and the science. *Procedia Engineering* 83, 52-59.
- Roy, S., and Roy, M. (2015). Bioleaching of heavy metals by sulfur oxidizing bacteria: a review. *International Research Journal of Environment Sciences* 4(9), 75-79.
- Sadiq, M. (1989). Nickel sorption and speciation in a marine environment. *Hydrobiologia* 176, 225-232.
- Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration* 52, 5-23.
- Satawathananont, S., Patrick, W.H., and Moore, P.A. (1991). Effect of controlled redox conditions on metal solubility in acid sulfate soils. *Plant and Soil* 133, 281-290.
- Sauvé, S., Hendershot, W., and Allen, H.E. (2000). Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology* 34, 1125-1131.
- Schenker, S., Handschin, S., Frey, B., Perren, R., and Escher, F. (2000). Pore structure of coffee beans affected by roasting conditions. *Journal of Food Science* 65, 452-457.
- Schwertmann, U. (1991). Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil* 130, 1-25.
- Sedlak, D.L., and Chan, P.G. (1997). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2185-2192.
- Seidel, H., Löser, C., Zehnsdorf, A., Hoffmann, P. and Schmerold, R. (2004) Bioremediation process for sediments contaminated by heavy metals: feasibility study on a pilot scale. *Environmental Science & Technology* 38, 1582-1588.
- Shen, K., Gondal, M.A. (2017) Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *Journal of Saudi Chemical Society* 21, S120-S127
- Simonin, J.-P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 300, 254-263.
- Strobel, B.W., Hansen, H.C.B., Borggaard, O.K., Andersen, M.K., and Raulund-Rasmussen, K. (2001). Cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1233-1242.
- Sukreeyapongse, O., Holm, P.E., Strobel, B.W., Panichsakpatana, S., Magid, J., and



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

- Hansen, H.C.B. (2002). pH-dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 31, 1901-1909.
- Suvarapu, L.N., and Baek, S.O. (2017). Determination of heavy metals in the ambient atmosphere. *Toxicology and Industrial Health* 33, 79-96.
- Tack, F.M., Callewaert, O.W.J.J., and Verloo, M.G. (1996). Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution* 91, 199-208.
- Taffarel, S.R., and Rubio, J. (2010). Removal of Mn^{2+} from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Minerals Engineering* 23, 1131-1138.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851.
- Tlustoš, P., Száková, J., Stárková, A., and Pavlíková, D. (2005). A comparison of sequential extraction procedures for fractionation of arsenic, cadmium, lead, and zinc in soil. *Central European Journal of Chemistry* 3, 830-851.
- Tsai, L.J., Yu, K.C., Chen, S.F., and Kung, P.Y. (2003). Effect of temperature on removal of heavy metals from contaminated river sediments via bioleaching. *Water Research* 37, 2449-2457.
- Tsai, L.J., Yu, K.C., Chen, S.F., Kung, P.Y., Chang, C.Y., and Lin, C.H. (2003). Partitioning variation of heavy metals in contaminated river sediment via bioleaching: effect of sulfur added to total solids ratio. *Water Research* 37, 4623-4630.
- Uhlenbrook, S., Connor, R., Koncagul, E., and Coates, D. (2018). Nature-based solutions for water (Paris: the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization).
- Usman, A.R.A. (2008). The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma* 144, 334-343.
- Vijayaraghavan, K., and Balasubramanian, R. (2015). Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management* 160, 283-296.
- Vijayaraghavan, K., Teo, T.T., Balasubramanian, R., and Joshi, U.M. (2009). Application of *Sargassum* biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solutions and urban storm water runoff. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1019-1023.



- Wang, J., and Chen, C. (2014). Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology* 160, 129-141.
- Wang, R., Lin, J.Q., Liu, X.M., Pang, X., Zhang, C.J., Yang, C.L., Gao, X.Y., Lin, C.M., Li, Y.Q., Li, Y., Lin, J.Q., and Chen, L.X. (2018). Sulfur oxidation in the acidophilic autotrophic *Acidithiobacillus* spp. *Frontiers in Microbiology* 9, 3290.
- Wei, X., Liu, D., Liao, L., Wang, Z., Li, W., and Huang, W. (2018). Bioleaching of heavy metals from pig manure with indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of sulfur concentration. *Heliyon* 4, e00778.
- Wright, P., and Mason, C.F. (1999). Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries, the Orwell and the Stour, in eastern England. *Science of the Total Environment* 226, 139-156.
- Wu, C., Jiang, M., Ye, Z., Cai, Y., Shen, Y., Wang, H., Lin, Q., Shen, C., Hu, B., and Lou, L. (2020). Exploring the recycling of bioleaching functional bacteria and sulfur substrate using the sulfur-covered biochar particles. *Environmental Sciences Europe* 32, 70.
- Wuana, R.A., and Okieimen, F.E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology* 2011, 20.
- Yan, H., Li, H., Tao, X., Li, K., Yang, H., Li, A., Xiao, S., and Cheng, R. (2014). Rapid removal and separation of iron(II) and manganese(II) from micropolluted water using magnetic graphene oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(12), 9871-9880.
- Yang, Z., Zhang, Z., Chai, L., Wang, Y., Liu, Y., and Xiao, R. (2016) Bioleaching remediation of heavy metal-contaminated soils using *Burkholderia* sp. Z-90. *Journal of Hazardous Materials* 301, 145-152.
- Yi, Y., Wang, Z., Zhang, K., Yu, G., and Duan, X. (2008). Sediment pollution and its effect on fish through food chain in the Yangtze River. *International Journal of Sediment Research* 23, 338-347.
- Zhang, G., Bai, J., Xiao, R., Zhao, Q., Jia, J., Cui, B., and Liu, X. (2017). Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. *Chemosphere* 184, 278-288.
- Zhang, Q., Yang, W., Yang, Q., Wang, T., Chen, S., Zou, M., and Yang, Z. (2018). Effect of using different proportions of inoculum during bioleaching on sludge



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

dewaterability. *Water Science and Technology* 2017, 802-811.

Zhang, Y., Zhang, H., Zhang, Z., Liu, C., Sun, C., Zhang, W., and Marhaba, T. (2018). pH effect on heavy metal release from a polluted sediment. *Journal of Chemistry* 2018, 7597640.

Zhao, S., Feng, C., Wang, D., Liu, Y., and Shen, Z. (2013). Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: relative role of sediments' properties and metal speciation. *Chemosphere* 91, 977-984.

Zhou, W., Zhang, L., Peng, J., Ge, Y., Tian, Z., Sun, J., Cheng, H., and Zhou, H. (2019). Cleaner utilization of electroplating sludge by bioleaching with a moderately thermophilic consortium: a pilot study. *Chemosphere* 232, 345-355.



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

(八) 專案成果績效自評表

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 109年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：109年10月26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	國立臺灣大學/生物環境系統工程學系	專案主持人	廖秀娟 教授
專案名稱	結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性		
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

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)
項目							
A 學術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0				
		(2)研討會論文	0				
	2.國外投稿 (篇數)						
		(1)期刊論文	1		1	100%	Mei-Lun Huang, Pei-Ling Yen, Vivian Hsiu-Chuan Liao* A combined approach to remediate cadmium contaminated sediment using the acidophilic



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

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)
							sulfur-oxidizing bacterial SV5 and untreated coffee ground. Chemosphere (2020)(under revision)
		(2)研討會論文	0				
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0				
		(2)研究報告	1	1	1	100%	
	4.專著(本數)		0				
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0				
		(2)成果發表會	0				
		(3)論壇	0				
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	0				
		(2)技術平台	0				
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	1	1	100%	
		(2)博士	1	1	1	100%	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0				
		(2)跨機構團隊	0				
		(3)形成研究中心	0				
		(4)形成實驗室	0				
	9.其他指標 (請自行命名)	環保署土水媒合 會議海報發表	0				

(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	0				
			新型/設計	0				
			合計	0				
		申 請 中	發明	0				
			新型/設計	0				
			合計	0				
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數	0					
		授權金(仟元)	0					
		衍生利益金(仟元)	0					
	3.技術移轉 (專利)	件數	0					
		授權金(仟元)	0					
		衍生利益金 (仟元)	0					
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數	0					
		授權金(仟元)	0					
		衍生利益金(仟元)	0					
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)	0					
		(2)品種/系(件數)	0					
	C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數	0				
金額(仟元)			0					
7.促成投資		件數	0					
		投資金額 (仟元)	0					
8.促成取得 業界科專		件數	0					
		業界投資金額 (仟元)	0					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)	0					



結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性

(三) 政策面

目標達成程度			申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因 或 其他詳細資料)
項目							
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數	0				
		收入(仟元)	0				
	2.諮詢服務	次數	0				
		收入(仟元)	0				
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策	0				
		(2)法規	0				
		(3)規範	0				
		(4)標準	0				
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0				
	5.獲得獎項(件數)		0				
	6.提升能源效率(%)		0				
	7.節能減碳效率(%)		0				
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)	0				



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）

國內河川底泥重金屬污染物之調查已發展多年，本次期中報告也發現 As、Cr、Cu、Ni、Pb 與 Zn 總濃度超過底泥品質管制標準之限值，然而國內尚未發展低成本、高效率且對環境友善之整治技術。本計畫於期中報告結果確認本土嗜酸性硫氧化菌 SV5 可於多種重金屬污染之河川底泥進行生物淋洗，其中生物可獲性較高的 Cd、Ni、Zn 與 Mn 可被有效移除，此成果可供未來設定整治目標之參考，協助降低河川底泥重金屬污染之生態風險。利用咖啡渣進行生物吸附，可有效去除大部分生物淋洗釋出的重金屬，且相關參數可應用於不同的樣品，未來有望進一步擴展至實際應用方面。

在學術成就方面，本計畫成果預計將可投稿一篇國外期刊及一篇研究報告，並培育一名碩士及一名博士。本研究計畫以台南二仁溪與桃園老街溪底泥為例，研究方法可以應用於其他底泥重金屬污染之河川，並提供相關參數之設定，助於生物淋洗的實務應用，期許國內底泥重金屬整治技術能夠更加完善，為主管機關整治之依據。



(九) 附件

附件一、底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法

第一條 本辦法依土壤及地下水污染整治法(以下簡稱本法)第六條第六項規定訂定之。

第二條 本辦法專用名詞定義如下：一、毫克／公斤：指每一公斤底泥中（乾基）所含污染物之毫克數。二、奈克-毒性當量／公斤：指每一公斤底泥中（乾基）所含之污染物奈克-毒性當量（TEQ）數。三、上限值：指底泥品質分類時，底泥品質指標項目之高濃度限值。四、下限值：指底泥品質分類時，底泥品質指標項目之低濃度限值。

第三條 目的事業主管機關或各級主管機關依本法辦理各項底泥品質之監測、檢測或調查查證等工作時，應與底泥品質指標進行比對，並依第五條及第六條規定辦理。

第四條 底泥品質指標項目及其上、下限值規定如下：

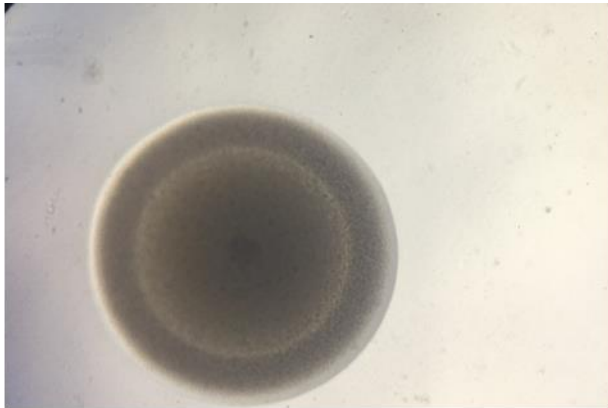
底泥品質 指標項目	上限值	下限值
重金屬		
砷 (As)	三三・〇 毫克／公斤	一一・〇 毫克／公斤
鎘 (Cd)	二・四九 毫克／公斤	〇・六五 毫克／公斤
鉻 (Cr)	二三三 毫克／公斤	七六・〇 毫克／公斤
銅 (Cu)	一五七 毫克／公斤	五〇・〇 毫克／公斤
汞 (Hg)	〇・八七 毫克／公斤	〇・二三 毫克／公斤
鎳 (Ni)	八〇・〇 毫克／公斤	二四・〇 毫克／公斤
鉛 (Pb)	一六一 毫克／公斤	四八・〇 毫克／公斤
鋅 (Zn)	三八四 毫克／公斤	一四〇 毫克／公斤

* 圖表說明：

- 一、說明底泥品質指標項目及其上、下限值及本辦法中戴奧辛污染物之指標值計算基準。
- 二、底泥品質指標值之上、下限值主要係以人體健康及生態安全上之意義作為考量，參考國外長期研究調查結果，經統計後取可能對敏感底棲小型生物造成最大影響機率五十%及二十五%的濃度分別訂出上、下限值。而針對戴奧辛等高累積性污染物則由魚體對底泥累積關係推估人體食用致癌風險之基準值，分別以萬分之一及十萬分之一訂出上、下限值。



附件二、實驗相關照片



解剖顯微鏡下嗜酸性硫氧化菌SV5單一菌落外型。



老街溪底泥採樣。



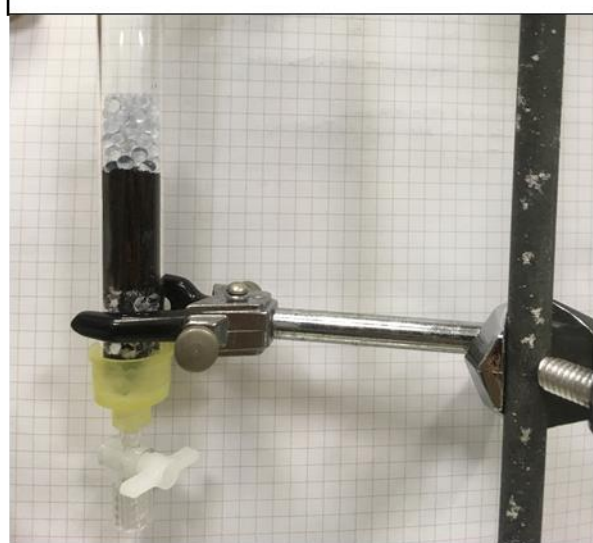
底泥採集完畢於實驗室分裝並風乾。



底泥序列萃取。



生物淋洗實驗。



咖啡渣生物吸附效率測試。



附件三、嗜酸性硫氧化菌 *Acidicaldus* sp. strain SV5 生長環境條件

與生物淋洗操作參數

Acidicaldus sp. strain SV5 生長條件*

生長溫度	37 – 45 °C
pH	2.5
倍增生殖期間	2.78 h

Acidicaldus sp. strain SV5 碳源與硫源利用情形*

碳源	生長	硫源	生長
Glucose	+	S ⁰	-
Citric acid	-	S ⁰ + Yeast extract	+++
Glycerol	-	S ₄ O ₆ ²⁻	-
Glutamic acid	-	S ₄ O ₆ ²⁻ + Yeast extract	++
Yeast extract	+++		

Acidicaldus sp. strain SV5 生物淋洗操作參數

潛在因子	參數	備註
初始菌量	OD600 = 0.15	
溫度、光照	37 °C/無光照	
氧氣供給	一般空氣/旋轉混勻曝氣	
碳源	Glucose 2.5 mM	
S ⁰ 濃度	10 g/L	
最高土水比	50 g/L	
土壤顆粒大小	< 149 μm	
抑制劑	As, Cd, Cr, Cu, Ni	部分數據未呈現於報告、論文

*數據參考自 [楊淳皓 \(2017\)](#)



附件四、SV5之生產成本

Ferrous iron/yeast extract/glucose liquid medium (FYGM)			
	FeSO ₄	10 mM	
	Yeast extract	0.02% w/v	
	Glucose	2.5 mM	

	NTD	NTD/g	NTD/mL FYGM
FeSO ₄	5900/kg	5.9	0.0090
Yeast extract	11800/kg	11.8	0.0024
Glucose	1080/kg	1.08	0.0005

*價錢參考自 Sigma-Aldrich



附件五、審查意見回覆對照表

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	109年度	計畫類型	■ 研究型 □ 模場型
計畫類別	□ 調查 ■ 整治 □ 其他		主持人：廖秀娟 教授
計畫名稱	結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一		委員一	
1. 主持人與計畫執行團隊		1.	
(1) 主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。		(1) 謝謝委員意見。	
(2) 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。		(2) 謝謝委員意見。	
(3) 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。		(3) 謝謝委員意見。	
2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性		2.	
(1) 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。		(1) 謝謝委員意見。	
(2) 由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。		(2) 謝謝委員意見，本研究將於成果報告進一步說明研究成果對土水污染整治之貢獻。	
(3) 本專案計畫書撰寫具體，所研擬		(3) 謝謝委員意見，本研究將基於研究成果說明此技術之實際可能應用性。此外，本研究會參考國內已有的研究基礎，並基於國內研究經驗加強評估本研究之工程施作模式。	
		(4) 謝謝委員意見。	
		(5) 謝謝委員意見。	



的研究方法(流程)可行。研究成果於未來實場的實際可能應用性則未具體說明(確切的應用性有待執行成果中加以明確說明)(原計畫書中說明：“... 本研究計畫...藉由結合生物淋洗及生物吸附方法，探討重金屬污染底泥整治之可行性，包含以下研究目標...”)(生物淋洗國內已有研究基礎，建議參考)。(本計畫的”工程”施作方式建議加以評估。土污基金已執行過的計畫已是模場規模，建議參考)。 (4) 本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完整。主持人對國內外本研究領域的發展現況了解。 (5) 本專案計畫的執行期限合理，計畫書中對執行的預期成果也已說明。 (6) 本專案計畫非屬延續性計畫，但主持人已執行過類似計畫(土污基金)。	(6) 謝謝委員意見。
委員二 1. 計畫實驗設計符合生物淋洗+生物吸附工法程序，相關作業及檢測項目亦符合研究目標。 2. 底泥重金屬污染為目前土壤及地下水污染整治所面臨之重要議題，本計畫研發成果將有助於提升本土整治技術水平，並增加環境友善工法選項。 3. 本計畫所使用之嗜酸硫氧化菌，對於底泥重金屬淋洗之效益若如預期，建議可考慮發展商業化土壤淋洗液，供做農地污染整治之用途。 4. 計畫內容完整，項目期程明確；前期	1. 謝謝委員意見。 2. 謝謝委員意見。 3. 謝謝委員建議，本研究會評估發展商業化土壤淋洗液之可行性。 4. 謝謝委員意見。



審查意見已回復審查意見已回復並提出說明資料。	
委員三 1. 進行生物淋洗之實驗步驟，操控參數/潛在變數，未具體說明。 2. 實驗、現場工作負荷(量)與助理分工(3位)未充分說明。	1. 謝謝委員意見，已在內文實驗步驟中補充說明，預計操控參數主要為土水比與淋洗時間，而潛在變數為底泥原重金屬濃度與種類。 2. 謝謝委員意見，已修改內文並補充說明助理分工及工作負荷事宜。此外，助理人員更改為兩位兼任助理且聘期皆為 11 個月。
委員四 計畫書中有關受其他機管補助之同性質計畫，應填寫清楚，以證明主持人對方法與技術之掌握度。	謝謝委員意見。



委員五 已就本人初審意見詳實回答，無進一步意見。	謝謝委員意見。
委員六 1. 人事費請以 11 個月編列。 2. (一)人事費-計畫主持人月支酬金建議編列以 15,000 元為限；兼任助理合計有誤，請再確認。 3. (五)雜項費用-報告書印刷建議編列以 12,000 元為限。	1. 謝謝委員意見，已修改人事費編列，依照計畫執行期限(109 年 1 月 30 日至 109 年 12 月 4 日)以 10 個月編列。 2. 謝謝委員意見，已確認並按委員建議修改，計畫主持人月支酬金改為 15,000 元。 3. 謝謝委員建議，報告書印刷已修改為 12,000 元。



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	109年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		主持人：廖秀娟 教授
計畫名稱	結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一		委員一	
3. 主持人與計畫執行團隊		3.	
(4) 主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。		(4) 謝謝委員意見。	
(5) 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。		(5) 謝謝委員意見。	
(6) 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。		(6) 謝謝委員意見。	
4. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性		4.	
(1) 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。		(7) 謝謝委員意見。	
(2) 由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。		(8) 謝謝委員意見，本研究將於成果報告進一步說明研究成果對土水污染整治之貢獻。	
(3) 本專案計畫書撰寫具體，所研擬的研究方法(流程)可行。研究成果於未來實場的實際可能應用性		(9) 謝謝委員意見，本研究將基於研究成果說明此技術之實際可能應用性。此外，本研究會參考國內已有的研究基礎，並基於國內研究經驗加強評估本研究之工程施作模式。	
		(10) 謝謝委員意見。	
		(11) 謝謝委員意見。	
		(12) 謝謝委員意見。	



則未具體說明(確切的應用性有待執行成果中加以明確說明)(原計畫書中說明：“...本研究計畫...藉由結合生物淋洗及生物吸附方法，探討重金屬污染底泥整治之可行性，包含以下研究目標...”)(生物淋洗國內已有研究基礎，建議參考)。(本計畫的”工程”施作方式建議加以評估。土污基金已執行過的計畫已是模場規模，建議參考)。 (4) 本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完整。主持人對國內外本研究領域的發展現況了解。 (5) 本專案計畫的執行期限合理，計畫書中對執行的預期成果也已說明。 (6) 本專案計畫非屬延續性計畫，但主持人已執行過類似計畫(土污基金)。	
委員二 5. 計畫實驗設計符合生物淋洗+生物吸附工法程序，相關作業及檢測項目亦符合研究目標。 6. 底泥重金屬污染為目前土壤及地下水污染整治所面臨之重要議題，本計畫研發成果將有助於提升本土整治技術水平，並增加環境友善工法選項。 7. 本計畫所使用之嗜酸硫氧化菌，對於底泥重金屬淋洗之效益若如預期，建議可考慮發展商業化土壤淋洗液，供做農地污染整治之用途。 8. 計畫內容完整，項目期程明確；前期審查意見已回復審查意見已回復並提出說明資料。	5. 謝謝委員意見。 6. 謝謝委員意見。 7. 謝謝委員建議，本研究會依成果進一步評估發展商業化土壤淋洗液之可行性。 8. 謝謝委員意見。



委員三 3. 進行生物淋洗之實驗步驟，操控參數/潛在變數，未具體說明。 4. 實驗、現場工作負荷(量)與助理分工(3位)未充分說明。	3. 謝謝委員意見，已在內文實驗步驟中補充說明，預計操控參數主要為土水比與淋洗時間，而潛在變數為底泥原重金屬濃度與種類。 4. 謝謝委員意見，已修改內文並補充說明助理分工及工作負荷事宜。此外，助理人員更改為兩位兼任助理且聘期皆為 11 個月。
委員四 計畫書中有關受其他機管補助之同性質計畫，應填寫清楚，以證明主持人對方法與技術之掌握度。	謝謝委員意見。



委員五 已就本人初審意見詳實回答，無進一步意見。	謝謝委員意見。
委員六 4. 人事費請以 11 個月編列。 5. (一)人事費-計畫主持人月支酬金建議編列以 15,000 元為限；兼任助理合計有誤，請再確認。 6. (五)雜項費用-報告書印刷建議編列以 12,000 元為限。	4. 謝謝委員意見，已修改人事費編列，依照計畫執行期限(109 年 1 月 30 日至 109 年 12 月 4 日)以 11 個月編列。 5. 謝謝委員意見，已確認並按委員建議修改，計畫主持人月支酬金改為 15,000 元。 6. 謝謝委員建議，報告書印刷已修改為 12,000 元。



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 **審查意見回復對照表**

計畫年度	109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：廖秀娟 NO：A5
計畫名稱	結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 執行進展呈現明確，建議補增照片。 2. 取得樣本代表性宜掌握。 3. 操作參數變異性宜掌握。		委員一 1. 謝謝委員意見，會將實驗相關照片增列於期末報告。 2. 謝謝委員意見。本次研究所使用樣品為過去本研究室發現在老街溪與二仁溪嚴重污染的樣本，對於該流域污染情形具有代表性，並於內文章節 4.1 敘述。 3. 謝謝委員意見。本研究將於期末報告基於各獨立實驗之成果分析參數之變異性。	
委員二 1. 本研究的進度，已於報告中論述相關明確，看起來似屬合理。 2. 本研究初步結果發現僅老街溪與二仁底泥中三種重金屬即 Cu、Ni 及 Zn 為主要污染物，惟超標情形並不嚴重，是否會影響去除效果。 3. 是否採樣數量不夠多，可以增加？ 4. 未見經費動支情形之描述。		委員二 1. 謝謝委員意見。 2. 謝謝委員意見，本研究發現影響去除效果之因素主要為重金屬的相位分布、重金屬濃度與 pH 之變化。若重金屬主要分布於性質較穩定的 F3 與 F4，淋洗效果會明顯下降。此外，若重金屬濃度過高，則可能因造成生物毒性或產生交互作用，對淋洗作用造成負面影響，推測低濃度重金屬未對生物淋洗造成負面影響。 3. 謝謝委員意見，本研究利用已知嚴重污染之樣品探討結合生物淋洗與生物吸附進行底泥整治之可行性，若本研究計畫確立適合的操作參數，未來可望同時處理數量更多的樣品。 4. 謝謝委員意見。有關經費動支情形將於期末報告補上。	



委員三 1. P.3 宜加強所分離細菌合適生長環境分析。 2. P.14 宜解析生物與吸附作用分別貢獻量。 3. P.35、40 重金屬濃度設計宜按 P.29 時劑量測結果進行規劃與測試。 4. P.45 目前生物淋洗成效不佳，大部分不到 30%。宜設法改善。	委員三 1. 謝謝委員意見。本研究室過去已有論文深入討論嗜酸性菌 SV5 之生長環境分析，其關鍵內容將增列於期末報告。 2. 謝謝委員意見。本研究將於完成生物淋洗與生物吸附試驗後，解析兩種試驗對重金屬去除率之貢獻。 3. 謝謝委員意見，本研究在吸附測試將參考重金屬釋出濃度設計實驗，後續將直接使用淋洗液進行咖啡渣生物吸附作用之可行性。 4. 謝謝委員意見。由於本研究總結淋洗釋出百分比時是以所有相位重金屬計算，因此整體上釋出效率看似不佳。然而，分配於 F3 與 F4 之重金屬本身性質穩定，不易造成生態風險；而分配於 F1 之重金屬則生物可獲性最高，若只考慮 F1 之去除率，可發現本研究生物淋洗作用可將 Ni、Zn 與 Mn 去除 40-70%，可有效降低生物可獲性最高 (F1) 的重金屬。相關敘述將於內文補上。另外，生物淋洗效率可透過延長淋洗時間、增加接種菌量、進行二次淋洗來加以改善，後續將嘗試探討。
委員四 1. P.18 進度查核表中列出數十個預定查核點※符號，請確認後修正。 2. (三)文獻探討段落，卻用 1.1、1.2... 及 2.1、2.2... 編排，而其他章節也無一般慣用文章編排方式，造成章節及圖、表目錄審閱不易，請修正。 3. P.47~P.50 圖八請逐個編排圖次，以利比對內容本文審閱；圖八係依 P.46 表七繪製，但是說明卻不同，圖例說明為生物淋洗對重金屬釋出效果?濃度總量?或移除量?請確認後統一修正。 4. P.7 第 11 行文字「巴掌溪」文字應為	委員四 1. 謝謝委員意見，已於內文修正。 2. 謝謝委員意見，已於內文修正。 3. 謝謝委員意見，已於內文修正圖八編排並更改圖例為「移除量」。 4. 謝謝委員意見，已於內文修正。 5. 謝謝委員意見，表中結果為兩次生物性重複試驗之平均值，內文 P. 41 ~ P. 44 已說明此結果，將於期末報告補齊至少三次生物性重複後進行統計檢定分析。



誤植，請修正。 5. P.45 表六去除百分比，為本計畫研究成果，請統計分析數據並說明之。	
委員五 1. 本研究擬以桃園老街溪與臺南二仁溪的底泥為對象，並以序列萃取法分析底泥中重金屬的化學形態分佈。 2. 本研究亦探討結合生物淋洗法及生物吸附法整治重金屬污染底泥之可行性。 3. 本研究結果顯示 SV5 之生物淋洗作用可將 Ni 與 Zn 濃度下降。惟仍應確認底泥原本存在的菌種對生物淋洗過程造成影響。 4. 二仁溪底泥因污染嚴重，明顯抑制 SV5 的硫氧化能力。建議未來可以探討如何克服此問題，以利於相關技術應用的推廣。 5. 本計畫未來將探討咖啡渣對淋洗液中重金屬吸附的能力。由於咖啡渣的不均質特性，建議先針對咖啡渣可能具有的官能基進行分析，以確立本案所提技術的基本原理依據。	委員五 1. 謝謝委員意見。 2. 謝謝委員意見。 3. 謝謝委員意見。底泥原本存在的菌種可能增強或減弱淋洗效果，可將底泥滅菌後再進行試驗來探討。 4. 謝謝委員意見。生物淋洗效率可透過延長淋洗時間、增加接種菌量、進行二次淋洗來加以改善，但仍需透過實驗確認效益。 5. 謝謝委員意見。本研究預計使用 SEM 與 FTIR 等技術分析咖啡渣可能具有的吸附官能基。
委員六 1. 部分文字請修正如下： 台灣→臺灣 臺灣環保署→行政院環境保護署\ 計劃→計畫 分佈→分布 部份→部分 2. p.7，第 7 行，『各主關機關』，請修正為『各目的事業主管機關』。 3. p.7、p.8，反應公式及方程式應依序編號。 4. p.9，假一級及假二級為通用公式，其公式的說明不能用特定金屬(鎘)代表。 5. p.10，提到利用現地分離出的嗜酸性硫氧化菌，p.11 及 p.34 提到陽明山硫	委員六 1. 謝謝委員意見，已於內文修正。 2. 謝謝委員意見，已於內文修正。 3. 謝謝委員意見，已於內文修正。 4. 謝謝委員意見，已於內文修正。 5. 謝謝委員意見，已於內文修正。 6. 謝謝委員意見。OD₆₀₀ 可代表細菌濃度，本研究生物淋洗試驗使用 OD₆₀₀ = 3.0 之 SV5 菌液可達到圖六之淋洗效率。 7. 謝謝委員意見。圖四為確認 SV5 在酸性培養液 (FYGM) 裡生長狀態之試驗，與含有底泥的生物淋洗試驗有所不同，從圖四可看出於第五天已達飽和並開始進入死亡期，在封閉系統下並不需要將量測時間延長至 10 天。圖



磺谷中分離培養的，有所不同，所以 p.10，提到利用現地分離出，應予修正。

6. 另有無嗜酸性氧化菌 SV5 的濃度(或菌數)數據，OD600 代表意義為何?要達到多少的濃度(或菌數)，才能達到表六的淋洗效率?
7. 圖四的量測時間為何不取一致 10 天? 圖七的 A 圖，部分數據忽高忽低，數據有做重複驗證?

六與圖七為兩次生物性重複之平均，部分數據上下震盪可能為淋洗系統尚未穩定，並受金屬釋出影響，將於期末報告補上第三次生物性重複數據以驗證結果。

專案主持人：_____ (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

審查意見回復對照表

計畫年度	109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：廖秀娟 NO：A5
計畫名稱	結合臺灣現地分離嗜酸硫氧化菌及咖啡渣整治重金屬污染底泥之可行性		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一		委員一	
4. 咖啡渣亦具吸附效能，相關物、化特徵應請說明。		1. 謝謝委員意見。內文章節 5.6.1 (P. 53)已敘述咖啡渣表面孔隙特徵，並增加圖十七 FT-IR 結果並分析表面官能基。	
5. 圖十七、十八，銅、鋅等項貫穿曲線差異甚大，應請檢核原因(如：競爭吸附效應...等)。		2. 謝謝委員意見。內文章節 5.6.2 (P. 56-57)已敘述 Al 的影響及不同金屬親和性之可能原因。	
6. 以 Thomas model 分析不同重金屬吸附現象之契合度，請說明。		3. 謝謝委員意見。表十及十一已列出各金屬擬合之 R ² 值，Cu 及 Al 在六種金屬情境下擬合較差，原因可能為從貫穿曲線可觀察到其吸附型態並不符合 Thomas model 中動力模式為假二級反應之假設。	
委員二		委員二	
1. 本研究計畫就目的、方法及結果，非常有邏輯性的說明非常清楚，有一定之參考價值。		1. 謝謝委員肯定。	
2. 本計畫之執行尚有按照原訂之期程進行，為經費之報支至報告繳交時，僅執行 50%。宜盡速執行並報支。		2. 謝謝委員意見。經費至結案時已核銷約 93%。	
3. 咖啡渣吸附重金屬之後續處理，仍宜考量，否則則是二次污染，只是污染物之轉移而已。		3. 謝謝委員意見。本研究之目的為底泥整治，嘗試經由生物淋洗及生物吸附將生物可獲性高之重金屬污染從生態環境中移除，以降低生態風險。已有研究顯示可使用 pH 2 酸液將咖啡渣所吸附的重金屬釋出回收再利用，而且咖啡渣的吸附能力在 10 次吸附-釋出循環後僅損失 7—10% 的吸附能力，比起活性炭的重複利用更為便宜便利 (Kyzas, 2012)。此外，也可根據前人研究經驗，配合使用螯合劑與緩衝溶液，也可能進一步增加咖啡渣吸附再利用可行性 (Lata et al., 2015)，亦是未來可進行之研究方向。未來在應用上，可將吸附後咖啡渣運送並集中進行重金屬釋出，並再度烘乾、清洗並送	
4. 未來如擬進入模場型，宜考慮實場操作之可行性。			



	往淋洗液或污水處理場址，回到污染處理循環。 4. 謝謝委員意見。由於生物淋洗應用於礦業已發展多年，未來可參照相關礦業經驗，應用於模場操作之設計。除了傾倒浸漬 (dump bioleaching)，目前也有堆集浸漬 (heap bioleaching) 與連續曝氣攪拌槽反應器 (Aerated continuous stirred-tank reactor, CSTR) 等常用生物採礦 (biomining) 方法，其中又以堆積浸漬與攪拌反應槽最具發展潛力與效益 (Brierley, 2008; Jafari et al., 2019)，因此之後可能參考相關參數設計底泥重金屬淋洗之反應槽。此外，考量到操作成本的節省，之後可能續探討以下要點以利大規模之操作利用： a. 可利用發酵槽進行菌種大量培養，且可考慮在生物淋洗過程添加 Fe(III) 促進生物淋洗效率 (Jafari et al., 2019)； b. 在進行生物淋洗前，預先以低濃度現地底泥培養硫氧化菌，加強其適應力 (Hedrich et al., 2016)； c. 利用覆蓋熱熔硫粉之生物炭加強硫氧化菌的菌落附生與硫氧化效率，且方便硫粉與硫氧化菌回收再利用 (Wu et al., 2020)。 另外，目前管柱吸附被視為較適合發展為工業規模之吸附方法，且有以下因素可考量： a. 將管柱串聯以提升重金屬移除率 (Patel, 2019)； b. 吸附後管柱咖啡渣以少量酸液萃取所吸附重金屬，並將管柱重複利用 (Kyzas, 2012)。 相關敘述已於內文章節 5.5 (P. 44)、5.6 (P. 66) 分別補充說明。
委員三 1. 原期中審查意見 3：進行生物淋洗之操控參數與潛在變數尚未列明，宜再補充相關資料。 2. P.41-45：宜有現地底泥生物淋洗對重金	委員三 1. 謝謝委員意見。已於內文附件三 (P.92) 增加操控參數與潛在變數相關資料。 2. 謝謝委員意見。因部分金屬含量極低，進行序列萃取時會有操作誤差，且環境



屬之移除效能合理性分析，部分控制組移除效率大於實驗組移除效率(如 As, Cr, Pb 等)。 3. P.47-48：部分重複試驗差異頗大(如使用 LJ2 與 ER1 對銅金屬移除)，宜列明原因。 4. P.53：宜有咖啡渣特性分析(如比表面積與碘值)及介達電位，以利瞭解咖啡渣性質與最適操作 pH 範圍。 5. P. 57：Al 吸附量效果佳，易改變土壤中 Al 含量特性，不利重金屬去除，宜再探討重金屬(密度大於 4.5 g/cm³ 金屬)選擇性吸附問題。 6. P.62-63：咖啡渣量單位有誤，應予以修正；另宜分析處理重金屬所需相對應咖啡渣量。	樣品非完全均質，因此在較低的移除率下，會有控制組移除率大於處理組之情形，是為誤差範圍內的差異，實則無統計意義上顯著差異。此外，底泥疏浚(dredging)是行之有年的底泥重金屬污染處理手段之一 (Chen et al., 2019; Förstner et al., 1986)，可見將厭氧底泥升溫與曝氣即可達到一定的重金屬移除率，因此控制組也呈現一定移除率為合理現象。相關敘述已補充於內文章節 5.5 (P. 41)。 3. 謝謝委員意見。因環境樣品變異性大，本研究於底泥前處理時進行研磨、過篩且混合均勻，亦固定 SV5 初始濃度，但 OD₆₀₀ 並無法完全代表細菌活性。本研究推測重複試驗間差異較大原因可能為底泥本身有機成分與重金屬分佈不均勻對細菌 SV5 每次測試的效率造成顯著影響，反映現地整治的不確定性。未來可在淋洗前將細菌 SV5 與少量現地底泥培養以加強適應能力，或於淋洗過程添加其他物質、改善硫粉可獲性等方式，可望提升生物淋洗的穩定性。相關敘述如內文章節 5.5.3 (P. 44) 所述。 4. 謝謝委員意見。本研究未分析比表面積、碘值與介達電位，但已有研究顯示咖啡渣比表面積介於 0.305 – 3.58 m²/g，總孔隙體積介於 0.004 – 0.07 cm³/g (Ballesteros et al., 2014; Demir Delil et al., 2019; Hsieh et al., 2020)。另外，咖啡渣的介達電位於 pH > 3.5 時為負值 (Shen and Gondal, 2017)，於 pH = 7 時為 -32.1 mV (Demir Delil et al., 2019)，顯示咖啡渣在本研究條件下，為適合吸附帶正電的金屬離子的生物材質。相關敘述已補充於內文章節 5.6.1 (P. 53)。 5. 謝謝委員意見。生物淋洗及生物吸附分為兩個步驟操作，此貫穿曲線為吸附淋洗液非底泥，並不會在吸附過程改變底泥中 Al 含量特性，選擇性吸附問題已於內文章節 5.6.2 (P. 56-57) 說明， 6. 謝謝委員意見。已於內文修正單位。內文表十二至十五已分析針對各個點位釋出的重金屬量，給定目標移除率所需咖
--	--



	啡渣量的結果。
委員四 6. 建議 P.27 最末二行，有關 Mn 造成帕金森氏症之關聯性並未確認，且非本計畫研究，建議刪除相關敘述；另請一併刪除 P.28 第一行及 P.68 結論「將 Mn 列入底泥品質標準」建議；台灣土壤及地下水天然背景地質條件即存在錳，品質標準修訂尚需進行完善健康風險評估，及比對國外管制狀況等因素。 7. P.18 進度查核表請補充文字說明。 8. P.49~P.52 圖九至圖十五，有部分點位經生物淋洗後，重金屬移除量為負值，請確認及說明原因；建議以去除率百分比，彙整成一份總表。	委員四 1. 謝謝委員意見。已刪除 Mn 相關敘述。 2. 謝謝委員意見，已補充文字說明。 3. 謝謝委員意見。因部分金屬含量極低，進行序列萃取時會有操作誤差，且環境樣品非完全均質，因此計算結果有負值的狀況已再次確認計算過程無誤。此外，由於在生物淋洗過程中，重金屬之間可能產生沉澱作用 (例如 Cr-Fe 沉澱) 或重新吸附 (例如 Cu 自 F2 釋出後因 pH 高於 3.8 重新吸附於底泥)，造成重金屬在不同相位間轉移。例如，序列萃取中 F1 以低於 pH 3 的溶液 (0.11 M CH₃COOH) 進行萃取，可將自 F2 釋出再重新吸附的 Cu 萃取，因此可發現 F1 中 Cu 增加。相關討論如內文章節 5.5 (P.42) 所述。另外，去除率百分比總表如表六所示。
委員五 1. 本研究利用咖啡渣進一步吸附淋洗液之重金屬，並探討重金屬的移除效率及吸附條件。有鑑於不同咖啡來源的表面活性官能基不同，建議未來在實際應用上，進一步考量咖啡渣的來源，以利後續重金屬吸附之效率推估。 2. 請補充說明生物淋洗前後，重金屬污染底泥中不同形態重金屬含量變化。 3. 建議補充咖啡渣的表面官能基分析。 4. 眾多研究指出底泥重金屬在 pH 降低時溶解度會顯著增加。期末報告建議需要留意兩地河川 pH 的變化，建議評估研究場域，可能造成 pH 值變化的因素。 5. 研究結果顯示 SV5 具有硫氧化能力使系統 pH 顯著下降，未來採用本技術於模場整治，是否會造成 pH 值的變化，進而影響重金屬污染的擴散。 6. 建議補充 SV5 的生產成本，以做為未來模場試驗的評估。 7. 建議未來可以考慮除了咖啡渣，其他生	委員五 1. 謝謝委員意見。有研究指出不同咖啡產地來源吸附效率會有差異 (Nieva et al., 2019)，本研究使用之咖啡渣取自超商，不僅取得容易且來源穩定，內文章節六 (P. 70) 已建議未來應用來源應統一。 2. 謝謝委員意見。內文圖八至圖十五與內文章節 5.5 (P. 41 – 44) 已有不同點位重金屬 F1 至 F4 含量變化。 3. 謝謝委員意見。已增加圖十七 FT-IR 結果並於內文章節 5.6.1 (P. 53) 分析表面官能基。 4. 謝謝委員意見。內文表二有不同點位底泥初始 pH。淋洗過程中，主要影響酸化的底泥性質為碳酸含量，其次為氧化態 (Fonti et al., 2016)，具有較高緩衝能力的底泥會使酸化較困難而增加成本，雖然本研究並未對底泥性質做進一步分析，已於內文章節 6 (P. 70) 增加建議，以利實際應用成本及參數評估。 5. 謝謝委員意見。本研究設計假設為離地



物質來源對於淋洗後，重金屬的去除效率。	整治，內文圖六與圖七為淋洗過程 pH 值變化。生物淋洗後的底泥仍會是酸性，因此有研究指出透過添加 5% 石灰粉與 3% 堆肥至淋洗後的底泥，可調整 pH 並使底泥恢復至可利用的狀態 (Seidel et al., 2004)。 6. 謝謝委員意見。已於內文附件四 (P. 93) 補充培養 SV5 的成本。 7. 謝謝委員意見。已有研究顯示其他農業廢棄物有良好的重金屬吸附能力如稻殼 (Lata, and Samadder, 2014)、果皮 (Pathak et al., 2015)、核桃殼 (Jahanban-Esfahlan et al., 2020) 等，可考慮未來測試其對淋洗液的吸附能力。
----------------------------	--