

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

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和 層管制重金屬、三氯酚、萘、柴油、硝酸 鹽氮之效能評估

期末報告(定稿)

主 辦 單 位 :  行政院環境保護署
專案執行單位 : 國立宜蘭大學／環境工程學系
專案主持人 : 劉鎮宗 教授
專案執行期間 : 109 年 1 月 30 日起至
109 年 12 月 4 日止

中 華 民 國 109 年 12 月 印製

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究型 ☐ 模場型	
研究主題		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		國立宜蘭大學環境工程學系					
機構地址		宜蘭市神農路一段 1 號					
專案主持人		劉鎮宗		職等／職稱		教授	
協同主持人		無		職等／職稱		無	
專案 名稱	中文	以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、萘、柴油、硝酸鹽氮之效能評估					
	英文	Reactive permeable barrier made of wine-processing waste sludge blocking mixture plume of toxic metals, trichlorophenols, naphthalene, diesel, and N-nitrate in aquifer					
	關鍵字	透水性反應牆、污泥、重金屬、三氯酚、萘、柴油					
執行期程		自民國 109 年 1 月 30 日起 至民國 109 年 12 月 4 日止					
專案主持人		姓名：劉鎮宗		E-mail：ccliu@niu.edu.tw		專線：03-9317584 手機：0932359320	
專任助理		姓名：無		E-mail：		專線： 手機：	
經費 分 析 總 表 (僅模場試驗專 案需填寫兩年 度金額)	專 案 預 估 經 費		第一年 金額	第二年 金額	編列說明		
	1.	人事費用		253,000		(1~5 項相加之 50% 為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費		30,000		(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用		342,455		(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用		10,000		(含差旅與租賃費用)	
	5.	雜支費用		10,000		(1~6 項相加之 5% 為限)	
	6.	行政管理費		64,545		(1~5 項相加之 10% 為限)	
	7.	自籌款		0		(自行籌備款項)	
	申請補助金額(1~6 項)			710,000		總金額：710,000	
	計畫總金額(1~7 項)			710,000		總金額：710,000	

專案主持人（簽名及蓋章）：_____

日期：109.10.30

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 31 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	國立宜蘭大學環境工程學系(所)	專案主持人	劉鎮宗
專案名稱	以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、萘、柴油、硝酸鹽氮之效能評估		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

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

(一) 學術面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學術 產出 及 活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	0	100%	試驗仍進行中
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	100%	試驗仍進行中
		(2)研討會論文	1	0	0	100%	試驗仍進行中
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著(本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
B 人才 培育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2	100%	
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
	9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)				

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 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)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已核准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申請中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
(2)品種/系(件數)								
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數						
		金額(仟元)						
	7.促成投資	件數						
		投資金額(仟元)						
	8.促成取得 業界科專	件數						
		業界投資金額(仟元)						
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						

(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因 或 其他詳細資料)
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數	1	0	>6	100%	土壤重金屬檢測
		收入(仟元)	20,000	0	>120,000	100%	土壤重金屬檢測
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

成果績效綜合評估

截至期末報告定稿，研究內容與原計畫相符度達 100%。以重金屬污染團攔截的研究為例，我們發現砂層粒子對陽離子重金屬有很高的吸附力，本項試驗不得不接近拉近污染團和反應牆的距離，並加倍其濃度，否則污染團還沒移動到反應牆前便已被砂層吸附殆盡。由這結果我們獲得幾項極具價值的結論：(1) 於工業區監測井測得地下水重金屬濃度若近監測標準，其實已有 90% 以上重金屬被吸附在砂層粒子上了，這些重金屬將長久滯留原址，難以移除；(2) 設置吸附性反應牆攔阻陽離子重金屬須儘量靠近污染團，才能發揮它的效能；(3) 以酒廠污泥反應牆攔阻砷酸和鉻酸，則是明智的選擇。

另一項具有應用價值的研究成果，便是對柴油污染團在土壤地下水中的存在方式更加清楚，透過透明大水槽的試驗配置與觀察，出乎意料之外，漂浮的柴油層竟然可逆地下水流往上游擴散，雖其發生機制不難解釋，但卻少有人留意此現象。大多土水污染監測與整治者，認為大部份的柴油污染團只會往下游擴散，卻不知上游區域也遭受污染。由此推論，任何難溶於水的油品洩漏，都有可能污染洩漏點的上游區域。

本計畫研究成果極適合在學術期刊或研討會中發表，未來也將申請專利。

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）

經過十幾年的研究，我們發現酒廠污泥可有效吸附水中鉻、銅、鋅、鎳、鉛、鎘、六價鉻，且其吸附行為可數值模式化處理，後來又發現它對甲烯藍染料、苯、甲苯、乙苯、二甲苯有極佳的吸附移除效果。過去一年的新研究，證實酒廠污泥裡的原生菌種可加速汽柴油的降解，可謂找到了它的新功能。透水性反應牆近年廣泛應用於地下水污染之防治，是一種有效和具經濟價值的工程手法，但傳統的反應牆大多是單一功能的，當它遇上混合性污染團時，攔阻效能便打了折扣。譬如具化學氧化功能的反應牆遇上有機污染物和重金屬離子時，它多無法阻擋重金屬的擴散；若是只具吸附功能的反應牆遇上相似的污染團時，它可能只阻擋有機污染物或是只阻擋重金屬擴散；若只具吸附功能的反應牆雖然阻擋了有機污染團擴散，但被吸附的污染物不發生降解，則它們永遠仍存在於地下水層，解決之道是再動用鉅資將反應牆拆除並將吸附劑取出處理。以酒廠污泥建構透水性反應牆，攔阻地下水層混合型污染團是最新穎的防制技術，它可同時吸附管制的八大重金屬，也可以吸附並降解有機污染物，其成效不僅立竿見影，操作容易且成本極為低廉。本計畫之試驗將完善其各項操作流程，產出的研究數值與結果，環保署可和各大工程顧問公司檢視其可行性，作為整治工法一項新的選擇。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告 ☒審查意見回覆對照表
☐修正計畫書 ☒期末報告

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：劉鎮宗 NO：	
計畫名稱	以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、苯、柴油、硝酸鹽氮之效能評估		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 本計畫欲探討的議題甚多，企圖解決的問題與污染種類甚多，試驗設計與檢測分析也很詳實，值得肯定。 2. 各種重金屬之測試是否有效，涉及重金屬的型式，實驗室配置之重金屬與現地污染場址之重金屬，在型式上可能區別甚大。 3. 硝酸根的去處僅討論吸附影響，實際上可能脫氮之生物反應才是主導現象，應納入考慮。		1. 感謝委員對本計畫執行的肯定。 2. 本計畫最重要的現發現，便是地下水層中重金屬團間的競爭吸附明顯影響各類金屬離子的移動性和移動的質量。建議日後不論何種方式整治地下水重金屬之污染，最好先於實驗室作先導試驗，評估各類金屬未來可能之動態。 3. 委員的建議英明睿智，指引後學一項未來的研究目標。或許可以於污泥反應牆植入商品化的菌種或當地土壤篩選菌種，便可將攔截的硝酸鹽逐步降解，此時，反應牆便是扮演緩衝者，爭取時效，阻止其污染團擴大。未來也可以針對酒廠污泥的原生菌種是否能將其吸附的硝酸鹽降解，作深入的研究。	
委員二 1. 本計畫以「酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、苯、柴油、硝酸鹽氮之效能評估」為主要目標，期望能發展並建立攔阻地下水層混合型污染團新穎的防制技術；本計畫已依預定期程與項目執行實驗及研究工作，並如期提出期末報告。 2. 本計畫經採用酒廠污泥建構透水性反應牆並進行不同組別之實驗後獲得下列成果： (1) 酒廠污泥反應牆可有效攔阻 Cu、		1. 感謝委員對本計畫執行的肯定。 2. (1)對於 As、Cd、Ni 之攔阻表現不甚理想的理由；(a)實驗濃度故意營製超高濃度境況，工業區的污染實際上難以達到這種程度；(b)競爭吸附所致，鎳幾乎無法停滯於細砂層上，便集中質量企圖穿透污泥牆，污泥牆上的吸附位置，鎳也因不敵競爭而被排斥，造成低吸附率。推測若反應牆只單獨處理此三金屬，攔阻效果應會變得比較好。砷酸根帶負電，原本就預期其攔阻效率不良，本研究卻已得到其量化成果，作為未來	

Zn、Cr，但對於 As、Cd、Ni 之攔阻表現則不甚理想。

(2) 污泥牆無法有效攔阻所有供試金屬之可能原因，分析應與使用的酒廠污泥粒子有關，本計畫為了維持水流的通透性，無法使用較細緻的污泥粒子，因而降低了牆體的比表面積值，吸附位置總量也大幅降低。

(3) 本計畫實驗結果發現花蓮酒廠污泥中的菌種可降解茶，但無法降解 2,4,5-三氯酚；宜蘭酒廠污泥中的菌種也無法降解 2,4,5-三氯酚。因此建議此污泥反應牆使用前混入能降解 2,4,5-三氯酚的土壤成分或菌種。

3. 本計畫所獲致之相關成果具有實場應用推展之潛力，若能進一步發展成地下水污染整治之技術，將有助於提升本土整治技術之多樣化，並提供酒廠污泥再利用之另一選項。

4. 有關本研究之期末報告，建議補充下列說明：

(1) 污泥反應牆攔阻茶和三氯酚(由酚取代)之成效試驗結果呈現明顯差異，其可能的原因為何？建議提供相關說明。

(2) 若以酒廠污泥製作透水性反應牆，完成污染整治工作後反應牆材料(酒廠污泥)是否需再次處置或可置於現地？其是否為高生物分解性物質？等實際應用時需考量之因素與問題探討。

改良之依據。由主持人以往之研究顯示，反應牆裡若添加 Fe(II) 或 Fe(III)，可能改善其攔截效能。

(2) 未來研究將改用南投酒廠的污泥，它乎對水有較佳的親和性，即使粒徑很小(140-200 mesh)，也可以讓水流通過厚達 10 cm 的反應牆。

(3) 後來才知三氯酚可用來殺菌，難怪酒廠污泥中的菌種無法降解它。

3. 新發展的技術，今的工程整治界可能仍不知其優點，希望未來能實場應用。

4. (1) 委員之提問已獲解決，原先的試驗因茶與酚的初濃度不足，導致大部份實驗時程沒有污染物進入反應牆，無法檢檢測反應牆的阻截能力。在重做的試驗中我們配製了高達 10 ppm 的初濃度，雖然細砂層的吸附仍強，但最後牆前污染物濃度可以高達管制值十倍左右的濃度進入牆體。試驗結果顯示，茶與 2,4,5 三氯酚在牆後的濃度皆為 ND，污泥反應牆攔截茶與三氯酚的擴散完全成功。內容詳見 5-4-1 和 5-4-2。

(2) 由於重金屬不會轉變成氣體逸散，若以酒廠污泥攔飽和層中的重金屬，整治結束後，這個反應牆就必須拆除取出吸附大量重金屬的污泥，然後再將污泥送到磚廠或水泥廠處理，就像環保署處理重金屬污染農地一樣。若攔截對像可被污泥中的菌種降解，譬如茶，則此反應牆可免拆除，十餘年後其有機組成會自然分解，剩下的無機組成則和砂礫層融合在一起。因計畫期程有限，尚未建立試驗設計，測試酒廠污泥降解代表性有機污染物的能力，因此無法判定酒廠污泥是否為高生物分解性物質，但委員的建議可作為後學未來研究的項目。

委員三 1. 研究似未完成？ 2. 研究結果應能具體彙整說明。 3. 污泥的吸附重金屬與降解有機污染物的實際機制，仍待分析說明。 4. 使用後的污泥如何處理？而本研究的污泥功能為“攔截“？將污染物移轉至污泥後？長期使用污泥後是否會在釋出？應有驗證研究？	1. 交繳交期末報告，發現鉛、苯、酚(取 恣,4,5 三氯酚)的檢測數據異常，慎重起見，於期末報告初稿查期間，後學重測鉛的度，苯、2,4,5 三氯酚的攔截試驗則重做(未再用酚來取代)，新的結果相當滿意，符合科學邏輯，內容詳見 5-4-1 和 5-4-2 章節。 2. 摘要和結論已更新，並重新彙整說明。 3. 污泥吸附重金屬是以帶負電的羧基吸附引重金屬陽離子，或者是發生離子交換。至於它吸附苯與 2,4,5-三氯酚，應與分配作用或凡得瓦爾力有關。 4. 結報內文已陳述：污泥 PRB 若是吸附重金屬，則反應牆必須拆除取出污泥，否則很久之後，污泥的有機質也分解時，這些重金屬會重返孔隙流；若只是用來攔截苯，則反應牆不必拆除，苯可被污泥的微生物降解掉，若是吸附到 2,4,5-三氯酚，由於污泥菌種無法降解它，反應牆多年後發生分解時，此 2,4,5-三氯酚也會重返孔隙流。以上說明便可支持無須作驗證研究了。
委員四 1. 以 PRB 處理污染物之技術使用砂箱做試驗，現場地下水是流動的且其水位也是變動的，因此目前結果 PRB 可有效攔阻 Cu, Zn, Cr，為何對 As, Cd, Ni 無效，建議加強討論。 2. 可否以污泥作 PRB 攔阻重金屬或有機污染物之研究結果擴大評估應用至污染現場之整治討論，評估期末報告結果與計畫理論結果有何差異，例如依目前結論可否評估可有效應用重金屬或有機污染物之污染濃度與整治多少 %之效率？ 3. PRB 內部加了酒廠污泥，當初有考量菌種的功效，但結果無法發揮對有機污染物之整治效果，請討論是否試驗	1. 報告書內文皆有陳述委員的疑問。Cr 離子為三價，電荷吸引力最強；Cu 則因電子組態的結構可變化，在過渡性元素裡，它對有機質的親和力最強；Zn 的攔阻效果不錯蠻令後學意外，在眾多文獻以及後學以前對它的研究，Zn 對有機質的親和力並不強，所以這有待進一步的研究。As 在本研究裡以多氧陰離子型態存在，先天上與帶負電的羧基排，所以攔截力不佳是意料中事，至於 Cd 和 Ni，應是競爭吸附趨於下風，所以較少被污泥羧基吸附。 2. 酒廠污泥之實場使用基本是可行的，

控制的系統環境無法發揮其效益？它在發揮整治效果上有哪些效益與功能之限制？ 4. 更正執行進度與預期完成工作項目甘特圖置放期末報告位置。 5. 更正執行109年度專業成果績效自評表置放期末報告位置。	雖然本研究對若干重金屬的攔截效果不佳，其原因包括：(1)競爭吸附的排擠；(2)以超高金屬濃度進行試驗；(3)污泥牆只有 10 cm 厚。若於實場整治，酒廠污泥應可攔截所有類型污染物，其原因如下：(1)真實地下水污染其濃度不若本研究那麼高，也沒那麼多重金屬一併競爭，因此攔截能力勢必優於本研究；(2)實場上的反應牆，受挖掘機具尺度影響，反應牆厚度少則也應有 50 cm，有足夠的縱深將絕大部份的重金屬吸附。 3. 後學後來發現2,4,5-三氯酚根本就是殺菌劑，抑制污泥菌種的存活，所以土壤地下水的原生菌種也對它無可奈何。若想以酒廠污污泥防制有機污染團的擴散，可先試驗其菌種能否降解污染物。酒廠污泥反應牆其最大功效益在於它可同時攔阻性質差異甚大的重金屬和有污染物，其最大限制就是若是吸附重金屬及無法被降解的有機污染物，污染團消失後污泥務必取出，送至水泥廠或磚場處理。 4. 甘特圖內容已更新。 5. 自評表置放位置已遵行。
委員五 本研究對以酒廠污泥製作的 PRB 針對多項重金屬及有機污染物的攔截作效能評估，結果只對 Cu、Zn、Cr 有效攔阻，但多項發現可為往後類似主題研究之參數。	委員見解與後學相同，本次研究發現了若干未曾見過的吸附結果，已成為未來研究的素材，並可作為改良污泥牆之依據。

二、計畫摘要（請分別以中、英文就本專案作一概述，以 1000 字為限）

(一)中文部分：

本計畫研究內容分成三大部份：(1) 攔阻Cu、Zn、Ni、Pb、Cd、As、Cr(VI)、NO₃⁻、萘、2,4,5三氯酚之試驗；(2) 污泥對萘與2,4,5三氯酚之生物降解試驗；(3) 攔阻柴油擴散之試驗。反應牆可有效攔阻 Cu、Zn、Cr(VI)，牆後所有樣點的濃度皆在管制值以下，但對於As、Cd、Ni 之攔阻表現則不理想，牆後若干樣點的濃度在管制值之上，尤其以攔阻Ni的效果最差。但已削減 18~45% 的 As、84~93% 的 Cd 以及 16~77% 的 Ni。Ni因競爭吸附較弱，完全不被砂層吸附，以高濃度進入反應牆，增加其攔阻負荷。Pb因砂層強烈的吸附，反應牆前的Pb濃度過低，無法證實污泥反應牆對Pb的攔阻能力。攔阻效能與牆前砂層吸附重金屬的程度，以及污泥牆中競爭吸附的結果有關，各金屬在飽和層之分佈與移動趨勢，不一定與其密度有直接的關連。污泥本身也含有硝酸鹽，但大多於試驗起 24 小時內隨孔隙流釋出，待反應牆結構穩定後，它可持久阻擋濃度小於 20 ppm 的硝酸鹽污染團；此外，污泥中可被淋洗出的氨態氮含量約硝酸態氮的一半。污泥反應牆可完全攔阻柴油的擴散，牆後飽和層的TPH_d 皆為ND。柴油層僅浮於水面，若飽和層水流緩慢時，柴油層可擴散至洩漏點上游，柴油層於不飽和層有5 cm以上的毛細上升，顯示水下的洩漏可污染至上方土壤。污泥反應牆可以完全攔截水中高濃度的萘和2,4,5-三氯酚污染團。本計畫共篩選出三種污泥原生菌種可降解萘，其菌落分別呈現橙色、白色、半透明，但牠們卻無法降解 2,4,5 三氯酚。污泥粒徑直接影響透水度和吸附重金屬的程度。。

關鍵詞：透水性反應牆、污泥、重金屬、三氯酚、萘、柴油

(二)英文部分：

This project contains three parts: (1) investigation of blocking of diesel diffusion; (2) investigation of blocking of Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, AsO₄³⁻, HCrO₄⁻, NO₃⁻, naphthalene, and 2,4,5-trichlorophenol diffusions; (3) biodegradation of naphthalene and 2,4,5-trichlorophenol by wine-processing waste sludge (WPWS). The permeable reactive barrier PRB prevented the diffusions of Cu²⁺, Zn²⁺, and HCrO₄⁻ effectively, their concentrations in pore water behind the barrier showing below the control standard levels. On the other hand, the PRB was failure in blocking the diffusions of Ni²⁺, Cd²⁺, and AsO₄³⁻, and

their concentrations were sometimes higher than the control standard levels. However, 18% to 45% of As, 84% to 93% of Cd, and 16% to 77% of Ni were removed by the barrier. Ni ions were not adsorbed upon the fine sand layer due to its disadvantage in competitive adsorption, and therefore they infiltrate the barrier with a high concentration, increasing a loading for the block of barrier. The block of Pb was obscure due to too low concentration of Pb front the barrier. Block efficiency are relative to the adsorption degree of heavy metals in sand layer and the results in their competitive adsorption. The distribution and trend of movement of heavy metal is necessarily relative with their density. The sludge also contained nitrate, but most of them were released away by the pore current with 24 hr. The PRB was able to weaken nitrate plume diffusion when its concentration was less 20 ppm. The PRB block the gasoline diffusion absolutely. The TPH_d of all samples behind the barrier were not found. All leaked diesel floated on water surface. If flow rate in aquifer is relatively small, the leaked diesel is able to form an oil layer and diffuse forward the upstream area. Moreover, the oil layer of diesel penetrated the vadose zone to form a 5-cm thickness of capillary fringe. This reveals leakage of diesel in aquifer contaminates the above soil eventually. Diesel in pore water was not detected behind the WPWS PRB during reaction. The WPWS PRB absolutely blocked the diffusions of naphthalene and 2,4,5-trichlorophenol. Three kinds of microbes have been found that they degraded the naphthalene for growth. Their colony showed orange, white, and translucent. However, they was not able to degrade 2,4,5-trichlorophenol. Particle size of sludge affects the infiltration and adsorption of heavy metal directly.

Keywords: Diesel; Heavy metals; Naphthalene; Permeable reactive barrier; Sludge; Trichlorophenols,

目錄

(一)前言	1
(二)研究目的	2
(三)文獻探討	3
(四)研究方法與過程	7
4-1 污泥取得與預備試驗	11
4-2 重金屬離子於污泥反應牆內的吸附分佈研究	24
4-3 混合重金屬離子團於牆前細砂層的競爭吸附研究	27
4-4 苯和 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定試驗	27
4-5 苯與 2,4,5-三氯酚之降解試驗	35
4-6 污泥中硝酸態氮和氨態氮的淋洗溶出試驗	35
4-7 牆前細砂層供試重金屬的殘存量分析	36
(五)結果與討論(含結論與建議)	37
5-1 污泥反應牆攔阻重金屬之成效	37
5-2 污泥反應牆內重金屬之分佈	53
5-3 反應牆前細砂層重金屬之吸附	56
5-4 污泥反應牆攔阻苯和三氯酚(由酚取代)之成效	56
5-5 PRB 攔阻柴油能力研究	63
5-6 苯與 2,4,5-三氯酚的降解試驗	67
5-7 結論與建議	72
(六)參考文獻	74

圖目錄

圖 4.1	本計畫研究流程與架構	7
圖 4.2	酒廠污泥牆遇水膨脹的證據	12
圖 4.3	膨轉土乾季時的裂縫(1)	12
圖 4.4	膨轉土乾季時的裂縫(2).....	13
圖 4.5	污泥透水性初級試驗	14
圖 4.6	左側反應槽填充 16-35 mesh 污泥，右側反應槽填充 35-50 mesh 污泥	15
圖 4.7	污泥透水性進階試驗上視圖.....	15
圖 4.8	污泥牆透水性進階試驗近景	16
圖 4.9	實驗用大水槽	20
圖 4.10	原先反應牆攔阻試驗之操作配置：(上)俯視圖；(下)側視圖	21
圖 4.11	採樣管與監測管末端皆套上矽膠管	22
圖 4.12	充填中的污泥反應牆(牆前砂層尚未填入)	22
圖 4.13	污泥反應牆與牆後三組採樣管	23
圖 4.14	牆後三組採樣管與後方砂層及水槽	23
圖 4.15	牆前的兩支監測管(未變更位置時拍攝)	24
圖 4.16	反應牆重金屬吸附分佈區塊示意圖(↙水流方向	24
圖 4.17	污泥反應牆樣本之有機質消化能力測試 (左為使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，右為使用 KMnO_4)	25
圖 4.18	各區塊污泥牆樣本之均質化處理.....	26
圖 4.19	各區塊污泥牆樣本之有機質消化處理	27

圖 4.20	荼的測定與濃度迴歸計算	28
圖 4.21	25 ppb 荼的 GC/FID 測定圖譜	28
圖 4.22	40 ppb 荼的 GC/FID 測定圖譜	29
圖 4.23	1000 ppm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜.....	30
圖 4.24	100 ppm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜	30
圖 4.25	400 ppm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜(面積 1878666)	32
圖 4.26	1 ppm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜(面積 4913).....	32
圖 4.27	400 ppb 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜(面積 15875)	33
圖 4.28	2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜的疊圖	33
圖 4.29	NIEA W520.52A 法測定 2,4,5-三氯酚之結果	34
圖 4.30	NIEA W520.52A 法測定酚之結果	35
圖 5.1	40 ppb 荼標準溶液的 GC 圖譜	58
圖 5.2	反應後第三天牆前飽和層出現最高荼濃度 396 ppb	58
圖 5.3	反應後第八天牆前飽和層出現最低荼濃度 34 ppb.....	59
圖 5.4	反應後第三天牆後飽和層荼濃度為 ND	59
圖 5.5	400 ppb 2,4,5-三氯酚標準溶液的 GC 圖譜	61
圖 5.6	反應後第四天牆前飽和層出現最高 2,4,5-三氯酚濃度 5629 PPB	61
圖 5.7	反應後第八天牆前飽和層出現最低 2,4,5-三氯酚濃度 361 ppb	62
圖 5.8	反應後第四天牆後飽和層 2,4,5-三氯酚濃度為 ND	62
圖 5.9	反應牆攔阻試驗裡全面擴散的柴油浮油層	63
圖 5.10	反應牆攔阻試驗裡全面擴散的柴油浮油層	64
圖 5.11	柴油的毛細上升及擴散 pm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜.....	65

圖 5.12	地下水毛細上升作用造成的 Capillary Fringe.....	65
圖 5.13	地下水毛細上升高度與質地的關係.....	66
圖 5.14	反應牆後方水樣柴油成份檢驗.....	67
圖 5.15	酒廠污泥懸浮液培養之原始菌落形態.....	67
圖 5.16	能存活於茶溶液的酒廠污泥菌株.....	68
圖 5.17	第一種茶降解菌.....	69
圖 5.18	第二種茶降解菌.....	69
圖 5.19	第三種茶降解菌.....	70
圖 5.20	酒廠污泥菌種降解 2,4,5-三氯酚.....	71

表目錄

表 4.1	實驗用細砂對供試重金屬離子的吸附.....	19
表 4.2	荼的 GC/FID 測定值	28
表 5.1	混合金屬污染團之 HCRO_4^- 於飽和層孔隙水的動態變化(CR 濃度 PPM)	38
表 5.2	混合金屬污染團之 CU 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 PPM)	40
表 5.3	混合金屬污染團之 ZN 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 PPM)	42
表 5.4	混合金屬污染團之 NI 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 PPM)	44
表 5.5	混合金屬污染團之 PB 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 PPM).....	46
表 5.6	混合金屬污染團之 CD 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 PPM)	48
表 5.7	混合金屬污染團之 AS 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 PPM).....	50
表 5.8	混合金屬污染團之 NO_3^- 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 PPM)....	52
表 5.9	供試重金屬於反應牆體內的吸附分佈(F:前半部，R: 後半部)	54
表 5.10	混合金屬污染團之荼於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 PPB)	57
表 5.11	混合金屬污染團之酚於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 PPM).....	58

(一)前言

行政院環保署自民國 100 年開始，分三期執行全國高污染潛勢工業區地下水質預警監測井規劃建置計畫，主要目的為優先篩選高污染潛勢工業區，評估既有監測資源效益，辦理土壤、地下水調查工作及規劃建置整體地下水質預警監測井網，並依據此計畫調查評估結果，提供後續分級監測管理、污染源調查查證及應變處理建議，辦理污染擴大調查。調查結果顯示，各工業區之土壤及地下水普遍遭受污染。在飽和層區域，其污染特徵可歸納為：(1)污染物類型包含有機氯化物、酚類(含氯酚類)、萘、BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)、TPH-d、重金屬、硝酸鹽；(2)大多為混合型的污染；(3)污染物主要以有機氯化物為主。103 年 4 月底土基會「土壤及地下水管理資訊系統」提供的資料顯示，以大園工業區為例，其飽和層總酚、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、苯、三氯乙烯、乙苯、TPH-d、鎳、萘的含量皆超過管制標準；彰濱工業區地下水的三氯酚、硝酸鹽氮、鎘含量均超過管制標準；中壢工業區飽和層的順 1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、三氯酚、銅、鎳、四氯乙烯含量也都超過管制標準。要有效防制這類污染團的擴散，則需使用數種整治技術，花費較高的操作成本。

先前研究證實乾燥的酒廠污泥微粒能有效吸收溶於水中飽和的苯、甲苯、乙苯、二甲苯與 MTBE，以及高濃度的鉻、銅、鋅、鎳、鉛、鎘、六價鉻、砷酸等。而另一項研究也顯示由酒廠污泥萃取的可溶性有機碳溶液，可以洗淨土壤中高濃度的柴油(108 年度的科技部研究計畫)。酒廠污泥有機組成實際由豐富的微生物生質量殘體所構成，故推測其應含有眾多菌種的孢子等繁殖體，牠們經試驗能加速降解地下水中汽油以及土壤中的柴油種。綜合上述結果，酒廠污泥實在是一種多功能的廉價、高效能、易操作的生物吸附劑，不管是土中或水中的陰、陽離子和有機污染物皆可被其一網打盡。面對國內工業區地下水的混合型污染團，使用酒廠污泥粒子作為污染防治材料，可能優於市面現有的商業材料，本計畫則作為測試其能耐的研究平台。

(二)研究目的

本計畫擬使用污泥斗內半脫水之污泥作為 RPB 材料，攔阻飽和層成分複雜的污染團。此污泥其實是花蓮酒廠污水處理流程中，厭氧污泥、活性污泥與化學混凝污泥三者的混合物，有機質成分約 40~60%。富含氮、磷等營養元素，鄰近農民常索取當作有機肥使用，但過剩的污泥仍被當成廢棄物處置，增加了營運成本。當今每公噸的收受價格於 6000~7,000 元，由於台灣能作為棄置掩埋的場域逐年減少，收受價必將持續上漲。本計畫之主要目的如下所列：

1. 為酒廠污泥之去化，另闢新的途徑。
2. 配合政府政策，實踐循環經濟之理念。
3. 提供土壤地下水整治業者一個廉價、有效、永續的工程新法作選擇。
4. 進行一系列實驗測試酒廠污泥反應牆的工作效能。
5. 建立酒廠污泥反應牆的最佳操作參數。
6. 由試驗中找出酒廠污泥反應牆的缺點，於實場應用前找出改善之道。
7. 由試驗中發掘出酒廠污泥反應牆更新穎的應用方式。

(三)文獻探討

目前國內整治地下水有機污染團最常用的方法包括空氣注入(air sparging, AS)、土壤氣體抽取法(soil vapor extraction, SVE)、生物復育法(bioremediation)、化學氧化法及化學還原法(chemical reduction)。其中 AS 和 SVE 法需耗費龐大電力，尤其遇到緻密的地層時，整治效能便明顯降低。至於生物復育法，商業用的菌種只對特定污染的降解較為有效，但仍須配合氣體灌注甚至營養鹽的添加始能加強其降解；以上是整治單一種類污染團須面對的問題，一旦遇上混合型污染團，注入營養液或菌種後，各類污染物產生不同程度的降解，達解除列管可能需較長的時間。若是污染團中含有重金屬，因其無法被生物降解便束手無策，這場址依然無法被解除列管。化學氧化或化學還原法能以直接裂解有機污染物之方式將其移除，但畢竟是反應性化學藥劑的使用，若施用過量或注入點位偏離污染團時，它們便有污染地下水之虞。

防制與整治土壤飽和層污染，最經濟並有效的技術便屬透水性反應牆(Permeable Reactive Barrier, PRB)的設置。在確定污染團位置及地下水流向後，於擴散方向的下游處設立反應牆，便能阻斷其擴散，縮小危害範圍。這種等待污染物自動上門的整治方法，確實能節省可觀的整治經費。透水性反應牆可根據欲處理的污染物種類，設計成填裝不同的材料，例如以零價鐵或沸石處理重金屬；以活性碳或泥炭吸附有機污染物(Guerin et al. 2002; Bortone et al. 2013)。若是用來處理含氯有機物，趁它們未深度下沉時，牆體可填裝還原劑，當它接觸有機氯化物時便可將其脫氯還原，但這些還原劑也可以跟飽和層中的氧氣反應而損耗，喪失其效能。因此，牆體填裝吸附劑才能持久發揮功效。許多無機材料雖可吸附重金屬，但它們對於有機氯化物、芳香族或酚類的吸附並不好，況且被污染地下水層可能同時存在陽離子型和多氧陰離子型(如 HCrO_4^- 和 AsO_4^{3-})的重金屬，但極少有單一材料可同時吸附這兩類金屬離子，除非整治業者將多種吸附素材混合使用來建構反應牆體。本計畫擬使用的吸附材料—酒廠污泥，便具備這種特性。

透水性反應牆(Permeable Reactive Barrier, PRB)是近年最受重視的土壤地下水整治技術，常用於攔阻地下水中的有機污染物或重金屬污染物，減緩污染物的擴散。利用地下水的流動性於污染團下游設置反應牆，將污染物攔截與降解。而作為反應牆的填充材料，則多為傳統廢水處理所使用者。Zhao et al. (2016) 在靠近陰極槽處設置活性碳透水性反應牆，處理重金屬的效率比起未使用透水性反應牆的情況下還要好，而且在陰極槽的銅量也被有效的控制。Ma et al. (2010) 於實驗室以竹炭

作為吸附劑，進行複合式電動力復育，土壤 2,4 二氯酚的初濃度為 100 mg/kg，鎘則為 500 mg/kg。經過 10.5 天處理鎘的移除率達 97%，2,4-二氯酚的移除率為 55%，處理前後的土壤 pH 變化不大。Chung and Lee (2007) 以原子化的爐石作為透水性反應牆材料，模擬移除地下水中的三氯乙烯和鎘，供試土壤體積為 10cm × 10cm × 11.5cm，反應牆設置於靠陰極槽端，在 2V/cm 下處理 200 小時後二者的移除率皆高達 90%，而且出流水的鎘可減少 20%。Zhang et al. (2012) 以燒結的水滑石 (hydrotalcite) 作為反應牆合併電動力法處理人工添加含六價鉻土壤，土塊尺度 10cm × 10cm × 12cm。經 70 小時的處理後，六價鉻的分時剖面動態顯示，沒設立反應牆之土壤，剖面內的六價鉻濃縮在靠近陽極端，含量竟達原濃度的 3.5 倍，但靠近陰極端的六價鉻則降至原來的 10% 以下；而具有反應牆的處理者，剖面中六價鉻的降幅平均，實驗終止時全剖面其值均降至原來的 10% 以下。Mena et al. (2016) 於供試土塊 (25cm × 10cm × 10cm) 中段放置一生物性反應槽 (厚度 5 cm)，處理含柴油之土壤，處理時土壤添加介面活性劑協助柴油於土層中移動，分解柴油的微生物初始培養於反應牆中，反應開始後逐漸擴散於土層中；以 1.5 V/cm 電壓梯度處理，14 天後柴油的移除率達 36%。Peng et al. (2015) 以聚丙烯腈奈米濾膜為反應牆搭配電動力處理鋅污染土壤，兩個反應牆分別座落於試驗土柱兩端，在 pH 1.2、25V 下操作 300 小時後，鋅的移除高達 99.2%。Cappai et al. (2012) 以鹵化的紅泥漿 (brine transformed red mud) 混合土壤作為反應牆，結合電動力法處理受砷、鉻酸雙重污染的土壤 (人工添加，鉻 1000 mg/kg、砷 100 mg/kg)，土柱長 30 cm，直徑 6.2 cm，反應牆設置在靠陽極側的土柱末端，以鍍鉑鈦為電極，電壓梯度 1 V/cm。在 pH 3 的條件下，經 12 天處理後 86% 的鉻與 29% 的砷被移除。由這項研究可知，若要整治含砷酸與鉻酸的土壤，反應牆需設立土體靠近陽極槽那端的置。Han et al. (2010) 分別使用碳化的廚餘和沸石作反應牆，以電動力法處理含銅高嶺土 (人工添加)。土體尺寸為 38 × 4 × 5 cm，石墨板為電極，單一的反應牆設在近陰極槽處，在 pH 2~3 及 1 V/cm 下操作約 450 小時，使用的電解質液分別為鹽酸、醋酸、檸檬酸、EDTA 和 SDS (sodium dodecyl sulfate)。結果顯示以碳化廚餘為反應牆者其銅的移除率為以沸石者的 4~8 倍，銅的移除率在 53.4~84.6%。以醋酸為電解質液之處理者計算，處理的費用為美金 13.3~40/m³。

已知酒廠污泥對水中甲基藍染劑的吸附極強 (Liu et al., 2012)，其作用機制是以污泥富含的有機質以分配作用捕捉其分子，達成移除效果。其室溫下的最大吸附量 Q_m 值高達 285.7 mg/g，雖然酒廠污泥的陽離子交換容量 (CEC) 達 64.2 cmol_c kg⁻¹，但這高的吸附量並不被認為是單純羧基 (—COOH) 對甲烯藍的吸附，分配作用扮演

更重要的角色—污泥其有機組成以複雜的網狀結構捕捉或纏繞大型有機分子。此時，污染物本身的電荷便與其吸附作用無關了。

由 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「以酒廠污泥微粒吸附降解地下水中汽油之研究」成果顯示，除 MTBE 外，在批次試驗中，酒廠污泥對汽油中苯、甲苯、乙苯、二甲苯的吸附移除達 96%、76%、97%、96%，MTBE 則僅有 40%。RPB 試驗則顯示，厚度 9 cm 的酒廠污泥反應牆可完全阻攔飽和層苯、甲苯、乙苯、二甲苯。如此高效率的吸附，可驗證酒廠污泥的網狀結構以分配作用圈捕了 BTEX。萘和三氯酚的結構與 BTEX 相近，因此推測酒廠污泥對二者也具吸附的能力，三氯酚和萘的最大差別在於三氯酚密度達 1.678 g/ml，水溶解度為 800 mg/L，屬於 DNAPL，在飽和層中會持續下沉，萘的密度僅有 1.14 g/ml，水溶解度為 30 mg/L 可能呈水平移動。至於柴油為 C₁₀ 至 C₄₀ 間的直鏈烷、環狀烷的混合物，幾乎不溶於水，在飽和層飄浮在水面上移動。此類大型有機分子，也相當有利酒廠污泥有機質對柴油分子團的分配作用。

根據紅外線光譜的研究，酒廠污泥的有機質富含羧基與胺基(Liu et al., 2005; Liu et al., 2012)，這兩種官能基便是它能吸附水中金屬陽離子的主要位址。酒廠污泥在水溶液對管制金屬有好的吸附效果，對鉻、銅、鎳吸附的最大吸附量在室溫時 Q_m 值分別為 15.45 mg/g、11.59 mg/g、3.16 mg/g (劉鎮宗，2008)。4 g 的酒廠污泥投入 1L 400 mg/L 的硝酸鉛溶液，達平衡時可吸附移除 91%的鉛，10 g 酒廠污泥投入 1L 100 mg/L 的硝酸鋅溶液，則可移除 70%的鎳。雖然未曾做過酒廠污泥吸水中鎘離子的試驗，但以此污泥製成的可溶性有機碳溶液，卻可移除鎘污染農地表土(原始濃度 21 mg/kg)75%的鎘 (Liu and Chen, 2013)。

至於酒廠污泥對於有機陰離子六價鉻和砷酸的吸附，除了有良好移除效果，其吸機制則相當特殊。將 10 g 污泥投入 1L 25 mg/L 重鉻酸鉀溶液，反應六小時後可移除近 40%的鉻，而且經同步輻射研究證實，被吸附的六價鉻在 1.5 秒內便和污泥有機質反應並氧化成三價鉻(Liu et al., 2006)。雖然未做過酒廠污泥吸水中砷酸的試驗，但以此污泥製成的可溶性有機碳溶液，卻可移除砷污染農地表土(原始濃度 390 mg/kg) 88%的砷 (Lin et al., 2017)。在鹼性條件下，可溶性有機碳帶負電的羧基可憑藉鐵離子橋接同樣帶負電的砷酸分子，而予以移除(Mikutta and Kretzschmar, 2011)。

歸納酒廠污泥或其組成對管制重金屬的吸附研究，皆是以少量的污泥去處理大量的重金屬溶液，且其吸附皆是在高濃度下進行。然而，工業區受污染地下水中的重金屬離子濃度遠低於這些研究條件，因此，若以酒廠污泥築成厚實的透水性反應

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、茶、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

牆，必能完全攔阻水中金屬離子擴散。酒廠污泥它可以有效吸附共同存在的陰離子型(如 HCrO_4^- 、 AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-})和陽離子型重金屬，應用上能輕易取代昂貴的活性碳，是未來，用來攔截地下水混合型重金屬污染團的首選材料。若於緊鄰酒廠污泥反應牆後方加疊一淺薄的活性碳層，則可消除其下游飽和層可能有異味的疑慮，畢竟酒廠污泥的碳氮比僅約 5:1，是相當穩定的有機物質，能產生異味反應的程度有限。

若干文獻指出，一些廉價的有機素材可用來移除地下水中的硝酸鹽，諸如污水處理廠之污泥、落葉、木屑、泥炭、堆肥等(Schipper et al., 2010; ITRC, 2011)。寄居其中的 *Pseudomonas* 菌屬裡的去硝化菌(denitrifying bacteria)扮演降解的要角。酒廠污泥的有機組成類似廢水廠污泥，可能有功能類似的微生物族群，當污染團裡的 NO_3^- 穿越酒廠污泥反應牆體時，利用而降解的可能性極高，其削減程度應與牆體厚度成正相關。

(四)研究方法與過程

本計畫研究範疇包括兩大部分：(1) PRB 攔阻能力；(2) PRB 降解有機污染物效能評估，其主體架構如圖 4.1 所示：

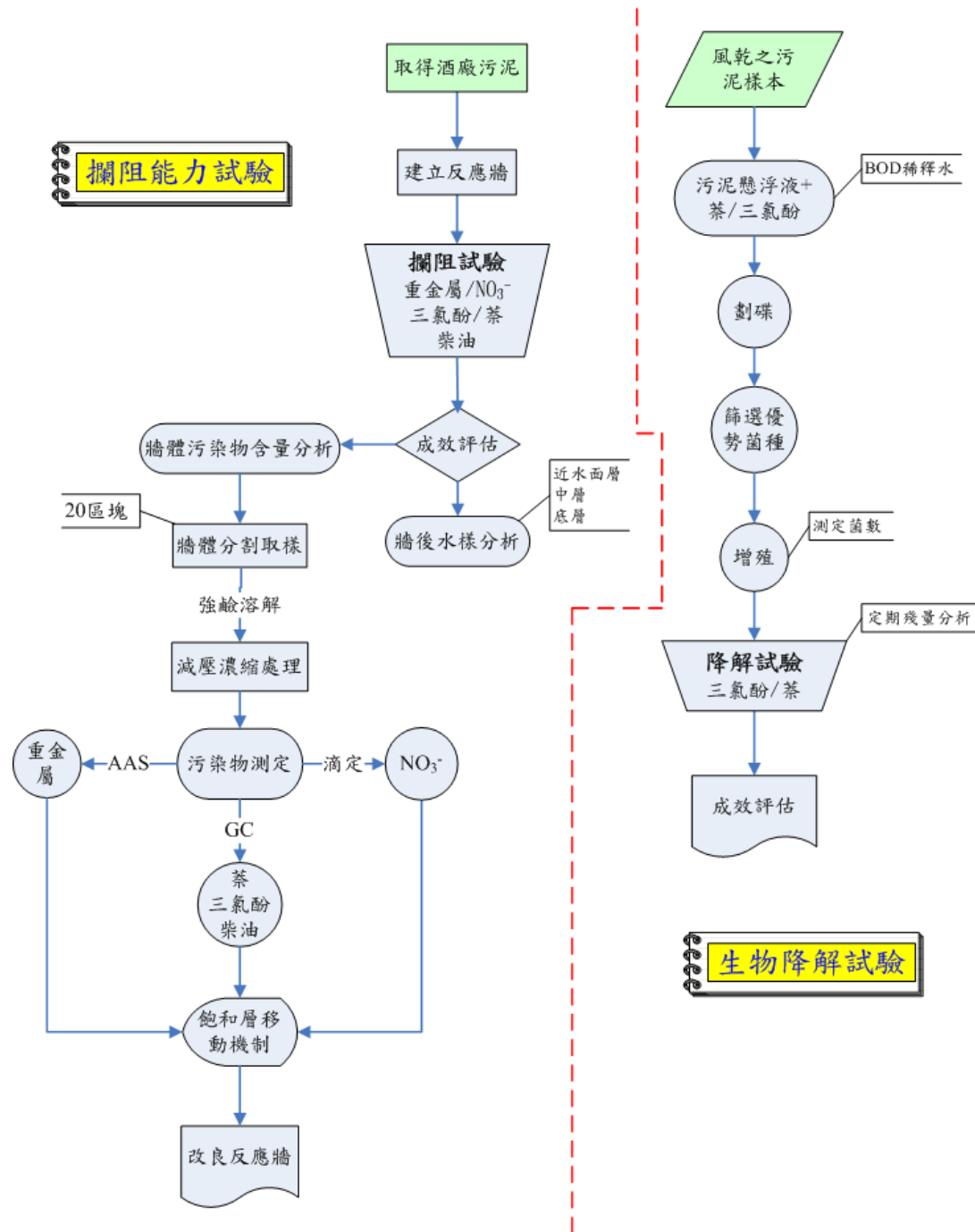


圖 4.1 本計畫研究流程與架構

※完成工作項目

本專案預計在十二個月內達成下列指標性的工作項目：

1. 污泥 PRB 攔阻重金屬與 NO_3^- 的試驗。
2. 污泥 PRB 攔阻三氯酚與萘的試驗。
3. 污泥 PRB 攔阻柴油的試驗。
4. 污染物在 PRB 內的分佈研究，探索其進入牆體的模式。
5. 篩選培育可分解三氯酚和萘的污泥菌種
6. 三氯酚和萘的降解研究
7. 提出結論與建議並撰寫期末報告。

※執行成果方面之貢獻及成果效益

1. 使用酒廠污泥構築吸附反應牆阻截含重金屬、三氯酚、萘、硝酸態氮、汽油的混合型污染團之擴散，是一項嶄新的整治技術，本專案將證明它的應用是廉價且有效的。
2. 若證實被捕集的有機污染物能於牆體內降解，酒廠污泥便有更高的使用價值。
3. 試驗成果可投稿 SCI 論文1 篇，研討會論文1篇。
4. 因具實際應用價值，未來可依產學合作和環境工程顧問公司進行技術轉移，或提出專利申請。

進度甘特圖

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目													
藥品與器材之訂購	■												
污泥PRB攔截重金屬與硝酸鹽氮			■	■	■							■	重測鉛
污泥 PRB 攔截三氯酚與萘					■	■	■				■	■	11&12 月 補做試驗
污泥 PRB 攔截柴油		■	■	■									
污泥 PRB 生物降解硝酸鹽 氮、三氯酚、萘、柴油之評估		■	■	■	■	■	■	■	■	■			
提出結論與建議並撰寫期末報告											■	■	
查核點 期中報告							※						
查核點 期末報告												※	
工作進度估計百分比 (累 積 數)	1%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	96%	100%	

預定查核點	期中	完成 PRB 攔截柴油、重金屬、三氯酚、萘、硝酸鹽的研究
	期末	完成所有生物降解非金屬污染物之研究；重做攔截萘和三氯酚的試驗；重測鉛。
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。		

4-1 污泥取得與預備試驗

4-1-1 酒廠污泥的取得及其透水性試

由於酒廠污泥的有機質含量主宰所有污染物的吸附與吸收，本計畫擬使用有機含量較高的**花蓮酒廠污泥**，採集其廢污水處理設施**污泥斗內的半脫水污泥**，取回後不必等脫水，便直接構築 PRB，或直接取其懸浮液作三氯酚和萘的降解試驗。污泥的組成分則以 SEM 的能量分析儀和元素分析儀測定，可得其化學組成和有機質含量。其酸鹼值也以 pH 計測得。

但在第一次柴油攔阻試驗時，第四天起污泥牆的滲透率就逐漸降低，第七天後甚至完全阻塞，探究其原因，可能是污泥浸水後發生膨脹，使平均孔隙度縮小所致。如圖 4.2 所示，當實驗結束污泥牆自然乾燥後，發生極明顯的龜裂，這是濕污泥牆脫水收縮的結果。自然界有一種土壤稱為膨脹土(Vertisols)，因含豐富膨潤石(Smectite)，致使膨脹土在雨季時地表凹凸不平，乾季時產生既寬且深的裂縫，深度可達 1 m，這些裂縫在雨季時全部合併消失(圖 4.3 與 4.4)。裂縫的消長便是物質膨脹與收縮作用的表徵，但酒廠污泥遇水膨脹的機制應與膨脹土無關。



圖 4.2 酒廠污泥牆遇水膨脹的證據



圖 4.3 膨轉土乾季時的裂縫(1)

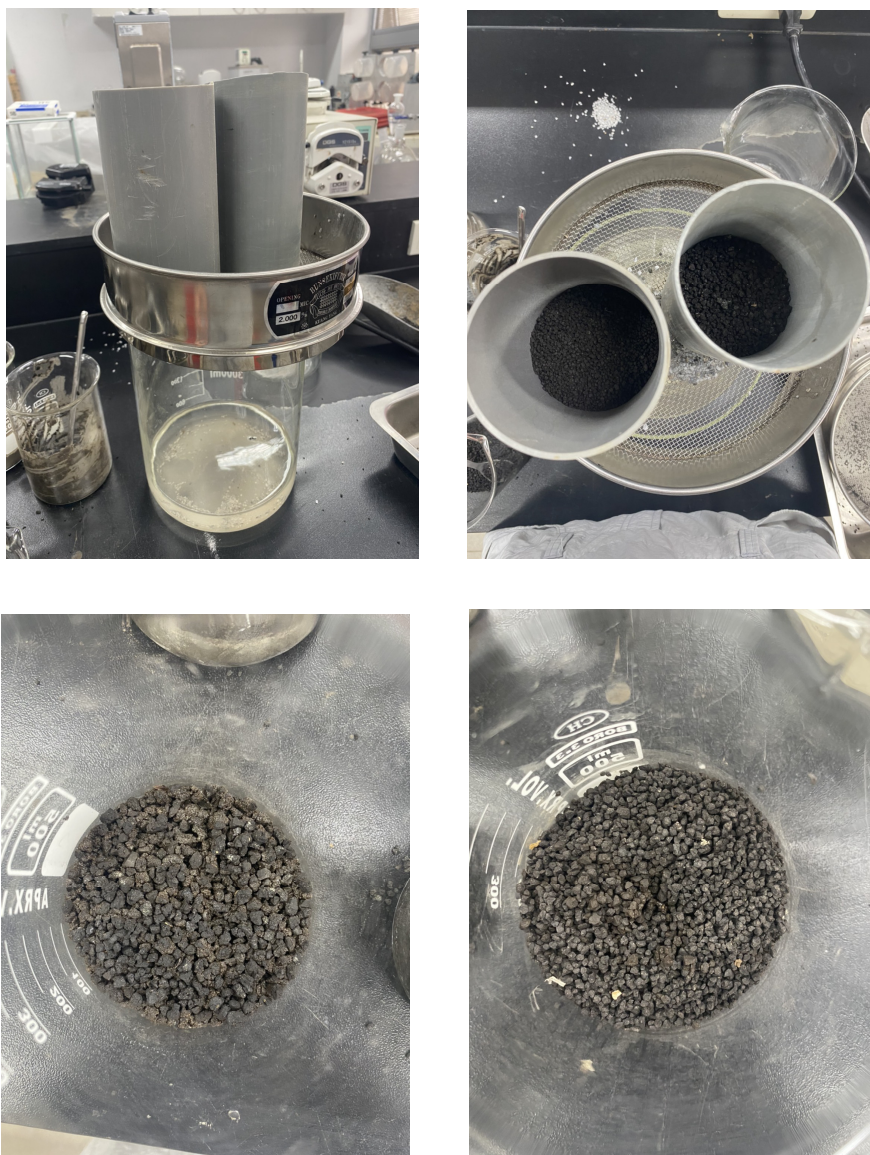


圖 4.4 膨轉土乾季時的裂縫(2)

為克服此問題，再次取得半脫水污泥先經自然風乾後，以打碎機擊碎成較小粒徑，並以酒瓶適度研磨成各種粒徑後，便開始進入其透水性試驗。

透水性初級測試

污泥反應牆能否讓地下水流通過是污泥反應牆能否實場應用之成敗關鍵，有鑑於第一次柴油攔阻試驗時，第四天起反應牆開始阻塞，不得已終止試驗，因此新一輪試驗務必先試驗污泥反應牆的透水性。初步試驗的裝置如圖 4.5 所示，於 PE 塑膠管置於 100 mesh 的篩網上，並於其中放置厚度 10 cm 的各種粒徑的污泥顆粒，倒入適量的水，以重力流測試哪一種粒徑污泥適合作為反應牆。



粒徑 4 mm 的污泥

粒徑 2 mm 的污泥

圖 4.5 污泥透水性初級試驗

透水性進階測試

初級透水性試驗裡，最後挑選了 16-35 & 35-50 mesh 之污泥置入中型反應槽作水平流之透水性測試，微型污泥牆的徑向厚度為 10 cm，反應牆夾於細砂層之中。其配置如圖 4.6、4.7、4.8 所示。砂層右側為進水區，水流方向為由右至左，傾倒大量自來水於進水區至與污泥牆齊高，以水力頭差促成水體流動以測試污泥透水性。

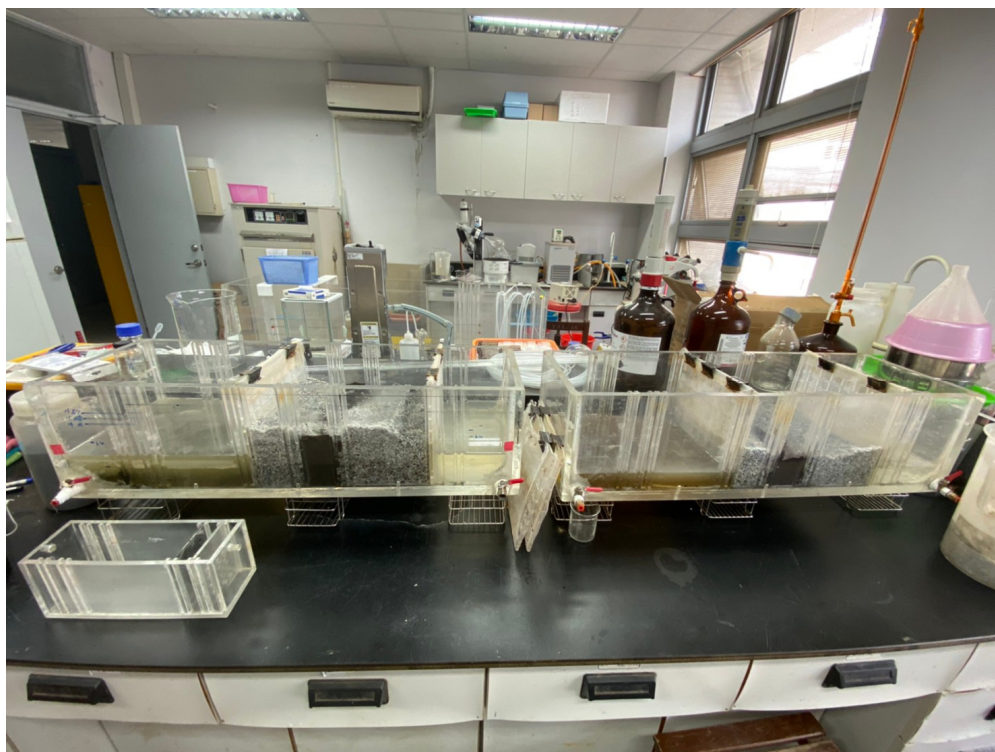


圖 4.6 左側反應槽填充 16-35 mesh 污泥，右側反應槽填充 35-50 mesh 污泥

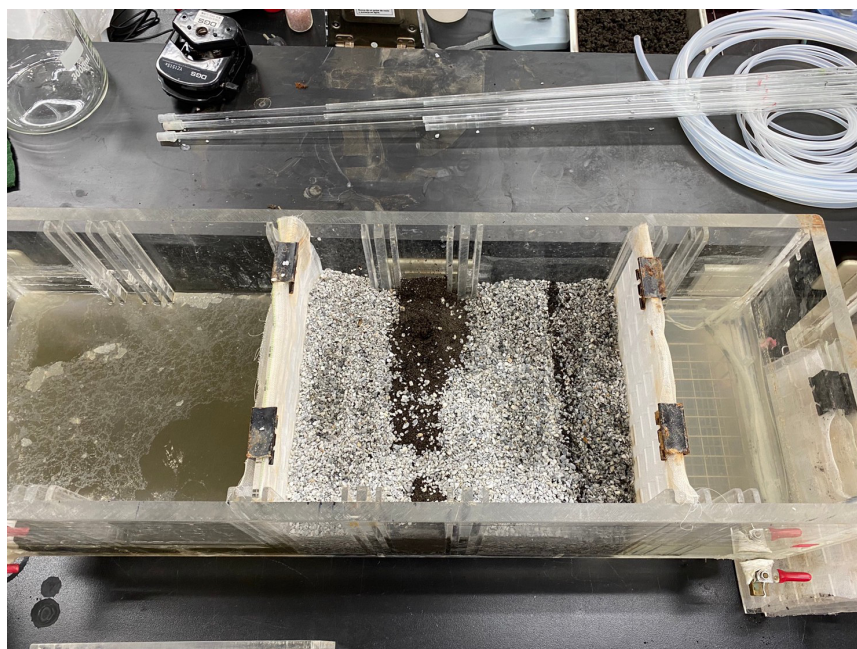


圖 4.7 污泥透水性進階試驗上視圖



圖 4.8 污泥牆透水性進階試驗近景

結果顯示，16-35 mesh 污泥的透水性相當高，無論加入多少水量，約十分鐘牆前牆後的水位就可達到平衡，遠高於大水槽的水流設定控制值 0.5 m/day。35-50 mesh 污泥的透水性則遠小於前者，粗估小於 16-35 mesh 者的 10 倍以上。

因擔憂污泥顆粒泡水數天後可能因膨脹而導致透水性下降，因此上述二者再經五天的泡水處理後，再試其通透性，發現 16-35 mesh 者透水性約減少 15%，但其流速仍遠高於 0.5 m/day；35-50 mesh 者約減少 30%。由於污泥粒徑影響污染物的吸附能力，經評估後，將二者作適當比例混合較符合控制污染團之目的。將 16-35 & 35-50 mesh 以 1:1、2:1、3:1 混合作反應牆，發現其透水性以 3:1 者，最適合用來作大水槽試驗的反應牆體。但很不幸的，大槽中的環境仍與中槽者有所差異，在反應的第三天開始，牆前牆後開始出現水位差，污泥反應牆的透水性開始降低，到第四天其透水性變得非常低，我們不得不停止試驗。檢討這次失敗，我們最後擬定使用純 16-35 mesh 的污泥建置反應牆。

4-1-2 PRB 攔阻能力研究與預期效能

根據各污染物間化學性質的不同，本單元之試驗擬分三階段進行

- 重金屬污染團與硝酸鹽之吸附(飽和層水面高度維持恆定)
- 三氯酚與萘(飽和層水面高度維持恆定)
- 柴油(飽和層水面變化上下變動共15 cm)

HCrO_4^- 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 AsO_4^{3-} 、 NO_3^- 可均勻混合成單一污染團進行試驗， Cr^{3+} 因價電數高，極易被帶正電的土壤粒子緊密吸著，故不作為試驗對象，水中較具移動性的反而是六價鉻陰子。三氯酚與萘因屬性差異不大，可混成單一污染團進行試驗。柴油的水溶性極低，多浮在水面上，本專案想瞭解當地下水位因季節發生上下振盪時，PRB 如何攔阻柴油。供試污染物分別使用試藥級的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 H_3AsO_4 、2,4,5-trichlorophenol、Naphthalene 配製至代表性濃度，硝酸根濃度則取決於 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 於試驗系統中的使用量，柴油則使用中油公司的高級柴油。

各污染物孔隙水的初始試驗的期望濃度值如下：

- 重金屬離子：地下水監測標準值的三倍到四倍間。
- 三氯酚與萘： $> 85\%$ 水中最大溶解濃度。
- 柴油：適量。

本計畫實驗金屬的地下水監測標準值分別為：

砷：0.5 mg/L

鎘：0.05 mg/L

鉻：0.5 mg/L

銅：10 mg/L

鉛：0.1 mg/L

鎳：1.0 mg/L

鋅：50 mg/L

硝酸鹽：100 mg/L

萘：0.4 mg/L

2,4,5-三氯酚：3.7 mg/L

TPH：10 mg/L

前者的管制標準值為監測標準值的 1/10。我們冀望憑藉污泥 PRB 的阻隔，牆後上述污染物之濃度皆控制在管制值之下。

砷：0.05 mg/L

鎘：0.005 mg/L

鉻：0.05 mg/L

銅：1 mg/L

鉛：0.01 mg/L

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、萘、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

鎳：0.1 mg/L

鋅：5 mg/L

硝酸鹽：10 mg/L

萘：0.04 mg/L

2,4,5-三氯酚：0.37 mg/L

TPH：1 mg/L

4-1-3 細砂層對陰陽重金屬離子的吸附能力試驗—「PRB 攔阻能力研究」之前置作業

為能符合混合型污團具有代表性的初濃度—孔隙水污染物濃度為水質監測標準的 3-4 倍，須進行一系列污染物與細砂的吸附研究，由於細砂與各污染的吸附能力差異很大，加上各水質監測標準數值間的差異也很巨大，故此項試驗執行起來相當不容易。目前已完成銅、鋅、鎳、砷、鎘、鉛的吸附研究，其結果如表 4.1 所示。表中所有數據將對反應牆試驗各污染物初濃度的調配有很大的幫助，但此研究沒有想像的那麼簡單，砂層對各種重金屬的吸附能力差異極大，因此未來的初濃度調配工作相當具有挑戰性。總體來說，在低濃度的條件下，供試細砂對所有陽離子重金屬的吸附皆高於 90%，此乃細砂表面皆為負電荷所致，因此它對砷酸 15~30% 的低吸附也就不足為奇了。

由於砂層對陽離子重金屬有這麼強大的吸附力，若能由監測井採樣後測得其含量超過管制標準時，那肯定代表當初業者以高濃度的金屬廢液傾入地下水層，此舉相當不道德，換句話說，當地砂層很可能吸附了 80~90% 的傾入量，這種重金屬污染較難整治，除非把土層挖掘出來進行離場酸液清洗。

由這項試驗啟發另一重要概念：於重金屬污染團下游築反應牆，可能吸收不到太多的重金屬，尤其反應牆距污染團較遠時。倘若反應牆距離污染團 40 cm (實場可能高於 3 m)，這區間的細砂很可能將孔隙水中“殘餘”的陽離子重金屬攔截殆盡，以致沒有多少可到達反應牆緣，但砷酸根和重鉻酸根離子則可能直驅反應牆。本計畫擬修正試驗設計：擴大污染團範圍，縮短混合污染團距離至 30 cm，牆前監測管分別移至距牆緣 3 cm 與 16 cm 處，並增高污染團內孔隙水銅、鋅、鎳、砷、鎘、鉛的初始濃度。

表 4.1 實驗用細砂對供試重金屬離子的吸附

重金屬	水溶初濃度 (ppm)	孔隙水濃度 (ppm)	吸附率%
銅	2.6	0.16	93.8
	3.9	0.19	95.1
	5.2	0.21	96.0
鋅	15.3	0.19	98.8
	19.7	0.35	98.2
	25.2	0.46	98.2
鎳	0.3	0.0059	98.0
	0.4	0.0118	97.1
	0.5	0.0236	95.3
砷	9.2	6.16	33.0
	15	11.08	26.1
	19.6	16.55	15.6
鎘	6.25	0.06	99.0
	9.38	0.09	99.0
	12.51	0.1	99.2
鉛	1.23	0.08	93.5
	2.46	0.1	95.9
	4.92	0.11	97.8

根據表 4.1 結果，為了能製作每樣污染團中每樣金屬濃度均高於管制值的四倍，添加於污染團原液的金屬含量分別為：鉻 14.12 g、銅 203.0 g、鋅 745.2 g、鎳 30.50 g、鎘 24.52 g、鉛 25.00 g、砷 23.24 g。其中以鋅的添加量最高，主要是它的管制標準值高達 5 mg/L。各類金屬的濃度高低差異，影響其在細砂層的競爭吸附結果，因而左右它們在孔隙流中的濃度與集中度，再而影響反應牆的負荷度。

4-1-4 試驗模組之配置與操作

本計畫擬延用前期專案的壓克力大水槽(200 cm × 55 cm × 100 cm)(如圖 4.9)，模擬酒廠污泥 PRB 攔截飽和層的混合型污染團。槽內填充細質砂粒，填充高度約 75 cm，上方再填 10 cm 泥土，以減少三氯酚與萘在長時間的試驗中逸散，試驗時水深維持 70 cm。構築之 PRB 高 75 cm，與細砂層相同，厚度 10 cm，橫斷整個槽體。污染團初始為矩形體，前端距 PRB 30 cm，頂端距水面 15 cm，底端距槽

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、萘、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

底 15 cm，縱深 25 cm，寬度橫斷整個槽體。以蠕動幫浦搭配軟管導入與抽離前後水槽的水，調控飽和層水流速為 100 cm/day。在 PRB 正後方 3 cm 處同一點位埋設三支採樣管，以採集近水面層、中層、底層的孔隙水，每隔 24 小時採集一次。此外，在 PRB 正前方 16 cm 與 3 cm 處分別埋設一支採樣管，分別命名為「第 1 監測管」與「第 2 監測管」，僅採集飽和層一半深度的孔隙水，以監測污染團的移動趨勢(圖 4.10)，尤其可由第 2 監測管剖析重金屬陽離即將進入反應牆前的濃度，也可推算砂層對污染團濃度衰減的影響。牆前採樣管數量儘可能減少，以免過大的採樣管截面影響污染團自然擴散。採樣管與監測管皆使用外徑 8 mm，內徑 6 mm 的玻璃管切割而成，於插入砂層的末端套上矽膠管，矽膠管末端突出玻璃管末端約 1 cm，將矽膠管局部剪出缺口，可使取樣軟管伸入時更順利吸取代表性水樣，其外觀如圖 4.11 所示。未測得污染團到達時於監測管每天採樣一次，一旦測得污染團成分則改為若干天採樣一次，以免把過多質量的污染物抽離飽和層，干擾污染團正常擴散，當發現污染物濃度為 ND 時，結束實驗。

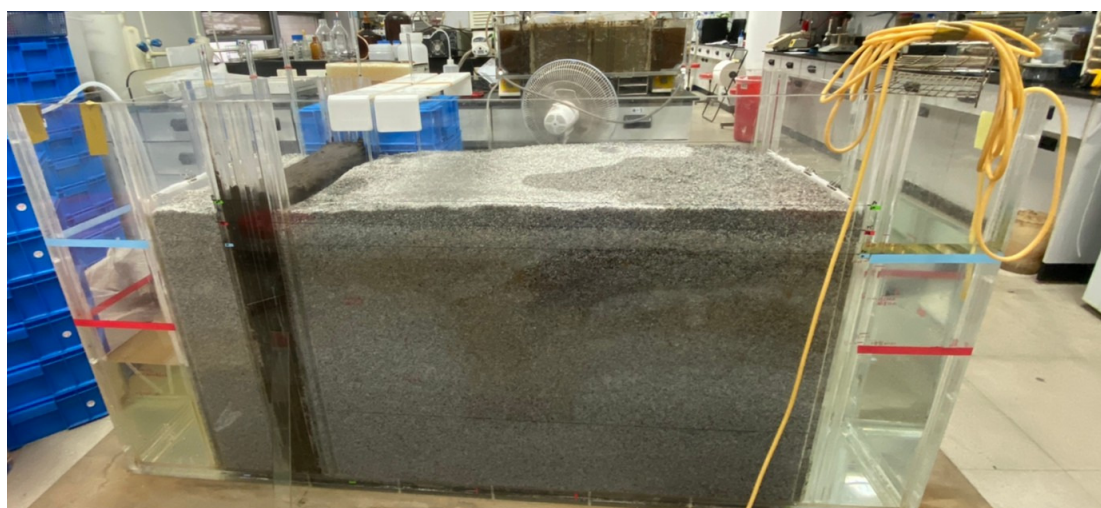


圖 4.9 實驗用大水槽

萘和 2,4,5-三氯酚屬於半揮發性有機物質，緻密的砂層本身就可降低其揮發，加上砂層上方尚覆有 10 cm 的土壤，可確保試驗期間二者不會逸散損失。前期研究以相同條件操作，揮發性強大的汽油並未由砂層中揮發(汽油飽和蒸氣壓為 258.5~775.5 mmHg)。

在中性的條件下，酒廠污泥的羧基大多呈現帶負電荷，也就是說此時污泥的構造裡帶的正電荷稀少，對硝酸根的吸附較微弱，10 cm 厚的反應牆是否能完全攔截硝酸根需由試驗證實。萘和三氯酚是否會發生穿破(breakthrough)，由於尚缺乏批次試驗的吸附結果，則只能由這次的試驗作驗證，由於萘的密度接近水，所以推測它可能被污泥牆由上層到下層均勻吸附，三氯酚則因密度達

1.68 g/cm^3 ，推測它會被吸附聚集於反應牆的下方。至於柴油因水溶性偏低且密度僅約 0.85 g/cm^3 ，因此它會集中於近水面處進入反應牆，這種集中式的移動，試驗之前的確較難評估 10 cm 厚的反應牆是否有能力攔阻柴油污染團。

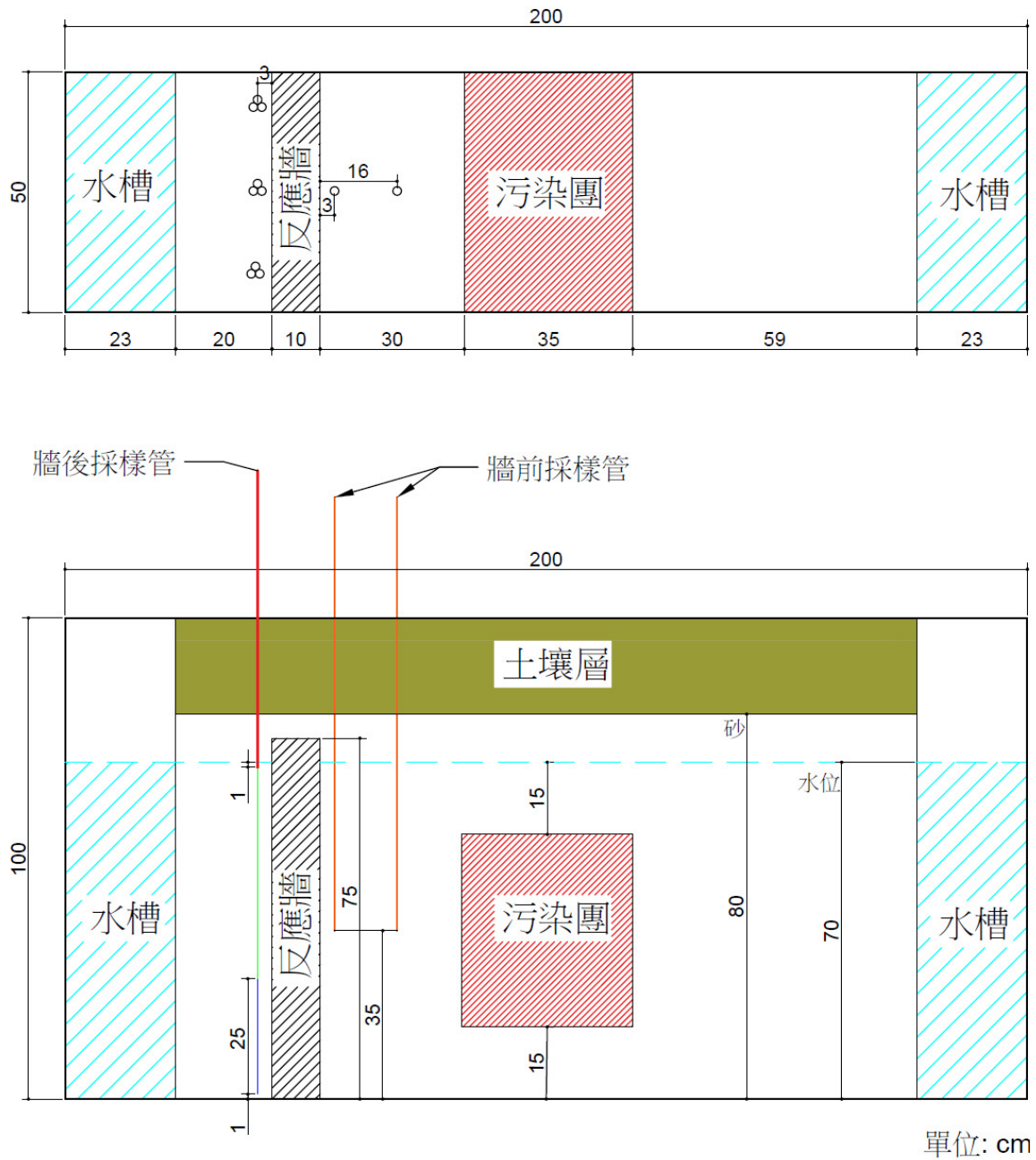


圖 4.10 原先反應牆攔阻試驗之操作配置：(上)俯視圖；(下)側視圖



圖 4.11 採樣管與監測管末端皆套上砂膠管

圖 4.12~4.15 為本項試驗埋設污泥反應牆與採樣管的過程與配置示意圖。

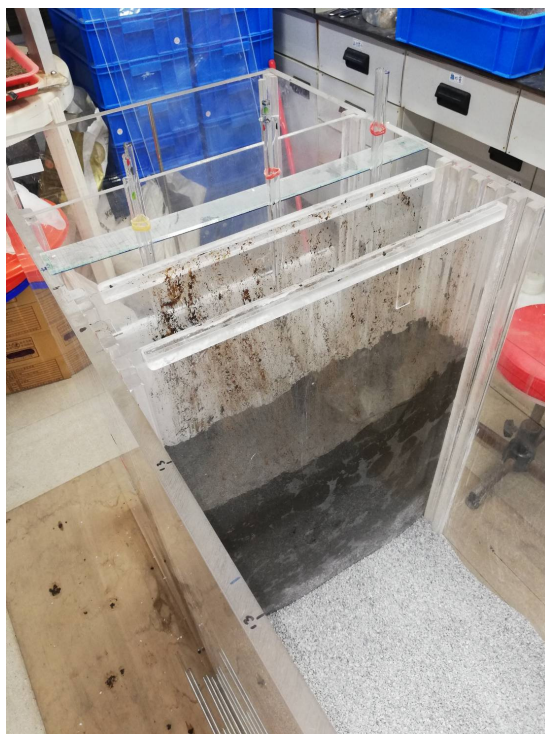


圖 4.12 充填中的污泥反應牆(牆前砂層尚未填入)

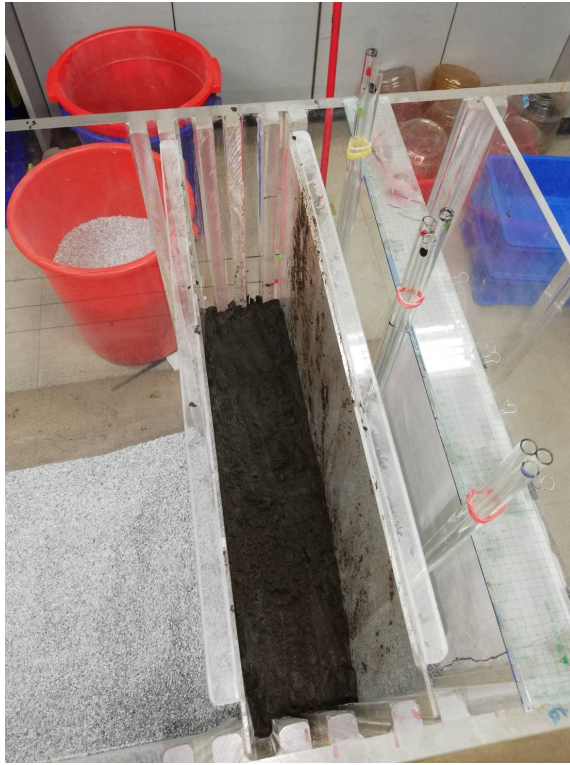


圖 4.13 污泥反應牆與牆後三組採樣管



圖 4.14 牆後三組採樣管與後方砂層及水槽



圖 4.15 牆前的兩支監測管(未變更位置時拍攝)

4-2 重金屬離子於污泥反應牆內的吸附分佈研究

由於重金屬有較高的密度，於飽和層隨水流平移移動時，可能也同時進行沉降的運動，本研究雖然在反應牆前設有三個不同深度的監測與採樣點，但想瞭解重金屬群是如何進入反應牆內，以及它們徑向深入反應牆內的程度，分析反應牆內各重金屬含量則是唯一手段了。反應牆規劃分割為十個區塊，其分割方式如圖 4.16 所示：

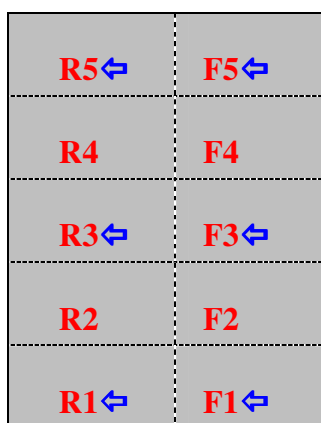


圖 4.16 反應牆重金屬吸附分佈區塊示意圖(↔水流方向)

我們擬消化分解污泥牆之有機質，使之釋出所有吸附的各種金屬元素，再以 ICP-AES 檢測。消化有機質的條件，包括強氧化劑、強酸、催化劑、高熱、時間。知名的強氧化劑包括過硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、重鉻酸鉀、高錳酸鉀，強酸則有過氯酸、王水等，由於本專案的污染團包含 HCrO_4^- ，因此使用重鉻酸鉀消化污泥並不恰當。催化劑則可考慮使用 Ag^+ ，在 COD 的反應裡，便是使用 Ag_2SO_4 加速有機質的分解。

由圖 4.17 左之錐型瓶是以作為 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 強氧化劑，右側錐型瓶則是使用了高錳酸鉀。由於 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 遇高熱會先行裂解，因此溫度控制在 60°C ，而高錳酸鉀則以 150°C 消化。經過兩天的消化， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 處理者，仍有若干有機小碎片存在，而右者則呈現深紫色。事實上在消化過程中，高錳酸鉀的紫色曾三次消失，顯示前者被瓶中有機質完全損耗，必須加以添加，才能使所有有機質全部消失。當消化程序結束後，加入硫酸羥胺，消除殘存的有機組成，紫色消失。

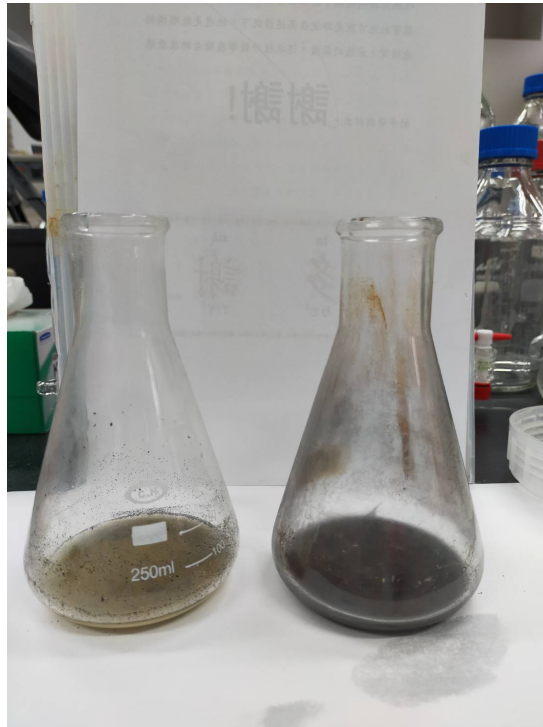


圖 4.17 污泥反應牆樣本之有機質消化能力測試 (左為使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，右為使用 KMnO_4)

以上預試驗經慎評估後，本研究決定使用高錳酸鉀消化含重金屬的反應牆污泥。

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、苯、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

重金屬吸附實驗後，將反應牆切割成十個區塊，切割時應格外留意，取下的污泥塊先將其風乾與擊碎，以旋轉方式將各區塊成份混合均勻(圖 4.18)，旋轉混合時間為八小時。均質化之試樣再度移入烘箱，並以 105°C 烘 24 小時使之完全乾燥。每個區塊的烘乾污泥各秤取 5 g，將其置入 500 ml 錐型瓶，隨後加入 100 ml 5N 高錳酸鉀及 0.3 g 硫酸銀，隨後緩慢小心加入 5 ml 濃硫酸，將本試驗每個樣品加入 30 ml 濃硫酸，持續於 150°C 下加熱樣品，並於錐型瓶口蓋上錶玻璃進行迴流消化(圖 4.19)。當反應過程中紫色消失時，表示原有的高錳酸鉀已全部被有機質耗盡，應補充入 30 ml 的 5N 高錳酸鉀溶液，使之持續反應。紀錄高錳酸鉀加入的量與瓶內紫色持續的時間作為監控反應狀態之參考，往後當紫色再度消失時，便加入適量的高錳酸鉀溶液，直到紫色不再消失為止，表示污泥的有機質被消化殆盡。至此，將其冷卻至室溫，加入適量硫酸羥胺至紫色恰好消失為止。將錐型瓶內的懸浮液完全沖入 250 ml 量瓶，以去離子水定量至刻度後，使用 TOYO 5C 濾紙過濾，收集的濾液以 AA 測定供試金屬的濃度，最後推算出各區塊中的重金屬含量。



圖 4.18 各區塊污泥牆樣本之均質化處理

4-3 混合重金屬離子團於牆前細砂層的競爭吸附研究

4-1-3 節裡描述的研究成果雖可作污染團裡重金屬施用量之參考，但那些試驗設計都是單一重金屬對砂層吸附能力的表現，但在混合型的重金屬污染團其吸附行為則較難預測。本計畫擬在攔阻試驗停止後，收集牆前細砂層，先以 pH 7.0 去離子水洗淨殘存孔隙水後，以王水消化法分析細砂層所有供試重金屬的含量，以瞭解重金屬進入牆體前的動態。若一重金屬在競爭吸附中不易搶佔細砂表面時，則它將以較高濃度入滲反應牆，增加反應牆的負荷，增加攔阻失敗的風險。



圖 4.19 各區塊污泥牆樣本之有機質消化處理

4-4 萘和 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定試驗

4-4-1 萘的測試

萘分子的外型為雙苯環以邊相連的結構，既然本實驗室的 GC/FID 偵測 BTEX 有良好的迴歸，萘的測定也應不成問題。由於萘的管制標準與監測標準值分別為 40 ppb 與 400 ppb，為能偵測涵蓋牆前與牆後飽和層中的萘濃度，本試驗配製 25、40、50、100、200、400 ppb 的萘水溶液，注入吹氣捕捉裝置後，以 GC/FID 測得，其結果如表 4.2、圖 4.20、4.21、4.22 所示。濃度與面積的線性迴歸 R^2 達 0.998，顯示本計畫的儀器設備與操作技術，足以勝任萘含量的測定。

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、萘、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

表 4.2 萘的 GC/FID 測定值

濃度(ppb)	面積
25	175898.5
40	286755.2
50	340066.5
100	718133.6
200	1791130.2
400	3462501.1

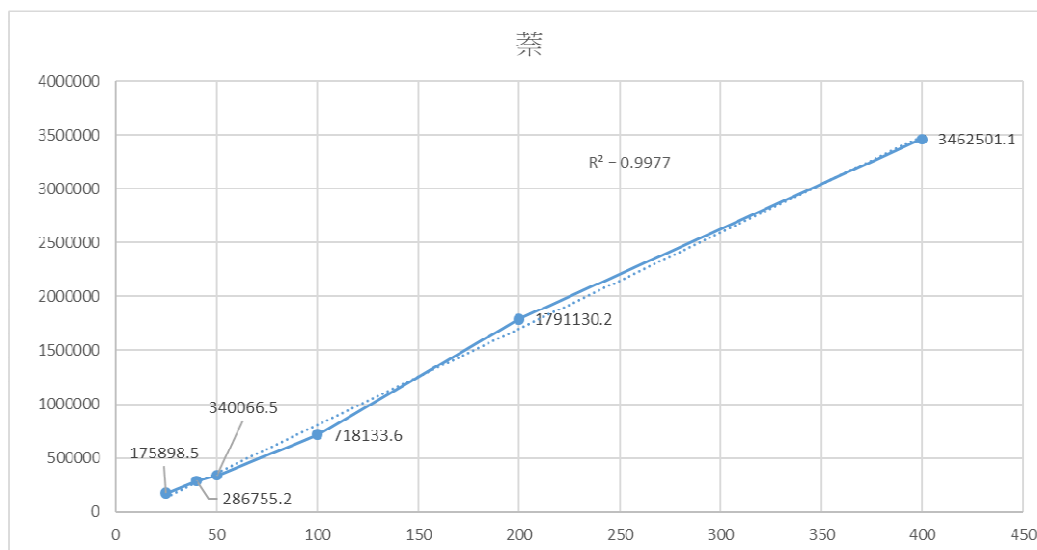


圖 4.20 萘的測定與濃度迴歸計算



圖 4.21 25 ppb 萘的 GC/FID 測定圖譜

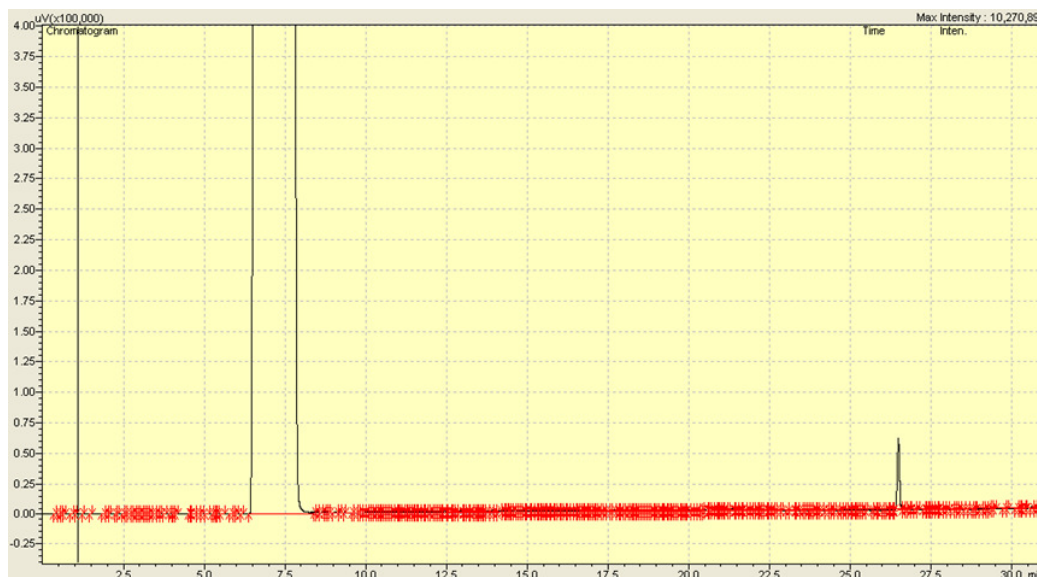


圖 4.22 40 ppb 萘的 GC/FID 測定圖譜

4-4-2 2,4,5-三氯酚萘的測試

原本被歸類為總酚的地下水污染物質，後來才被確認為是三氯酚。其結構有酚的官能機，但也含有三個氯，含氯的烴烯類化合物，須以電子捕捉偵測器(ECD)才有較高的偵測靈敏度以及線性迴歸，由於本實驗室並無此設備，但它有一半的結構是苯環，或許 FID 仍可拿來測定它。2,4,5-三氯酚難溶於水和甲醇，便先以二氯甲烷將它順利溶解，並配製成 1000 ppm 和 100 ppm 的溶液，直接注入 GC/FID，發現於此條件，FID 不僅對其有相當高的感度，而且二溶液的面積值也呈線性關係(圖 4.23 與圖 4.24)。由於 2,4,5-三氯酚的監測標準與管制標準分別僅有 3.7 ppm 和 0.37 ppm，唯有配合吹氣捕捉裝置的使用，才能提高檢測感度，以利在這麼低濃度的範圍內取得信賴的測值。倘若 GC/FID 無法測得可信賴的數值，本研究將改用水中總酚檢測方法 NIEA W521.52A，使用傳統的可見光分光計檢測其濃度。

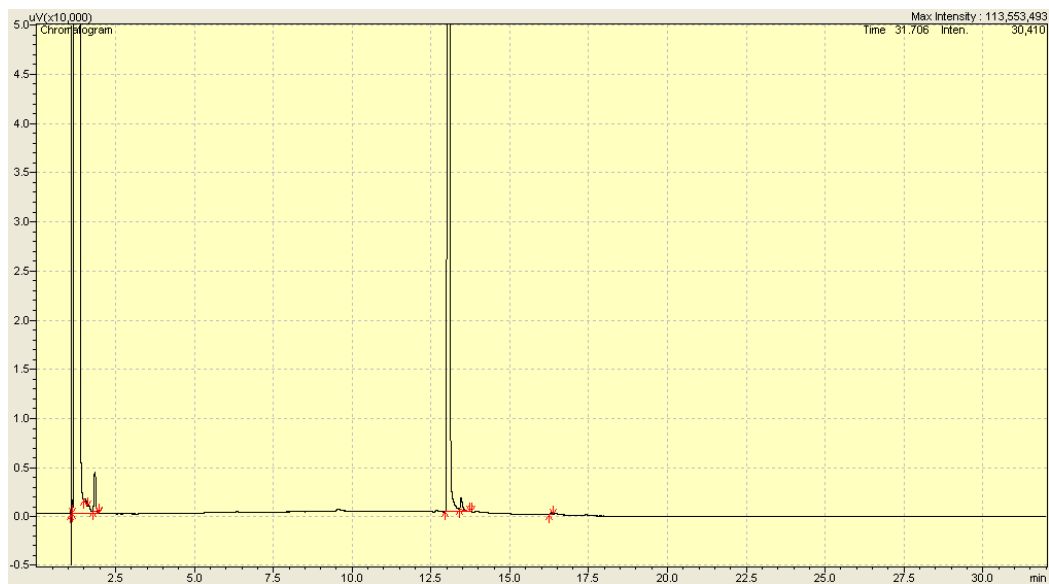


圖 4.23 1000 ppm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜



圖 4.24 100 ppm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜

GC/FID 測定

1. 吹氣捕捉測定法

以吹氣捕捉法測定水中三氯酚，並非環檢所的建議方法，因適合吹氣捕捉法測定者為 VOCs，2,4,5-三氯酚的沸點達 253°C，可能因蒸氣壓過低而無法在捕捉裝置中被曝氣吹出，因未能收集到前人這方面的試驗資訊，故於本計畫中進行測試。

將先前以甲醇溶解的 400 ppm 2,4,5-三氯酚溶液，以去離子水稀釋至 1 ppm 後，取 5 ml 注入吹氣捕捉裝置，可發現於 15.5 min 處有一小的特徵峰出現，我們判斷它是三氯酚的出現位址，但其積分面積小於 5000。由此結果我們認為，想要以吹氣捕捉裝置測定濃度小於 370 ppb(管制標準值)的水樣是不精確的。

2. 溶劑萃取法

以甲醇配製 2,4,5-三氯酚至 400 ppm、1 ppm、40 ppb 後，以 20 ml 二氯甲烷於分液漏斗萃取 50 ml 的各溶液，經異丙醇置換後，直接注入 GC，其結果分別如下圖 4.25~4.27 所示。

操作條件如下：

初溫 80 度維持 2 分鐘

每分鐘升 8 度至 150 度，維持 10 分鐘

每分鐘升 10 度至 200 度，維持 3 分鐘

2,4,5-三氯酚 400 ppm 結果如圖 4.25 所示，可發現在 15.5 min 處有強大的特徵峰，故初步認定三氯酚的峰在此操作條件時會出現於這個位址。但管制值標準僅有 400 ppb，故須做低濃度的檢驗。

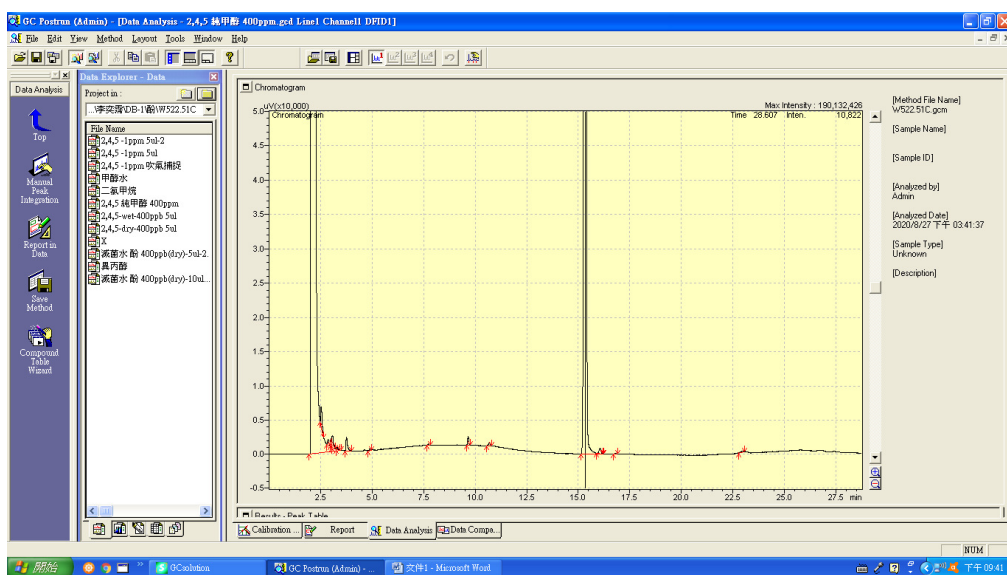


圖 4.25 400 ppm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜(面積 1878666)

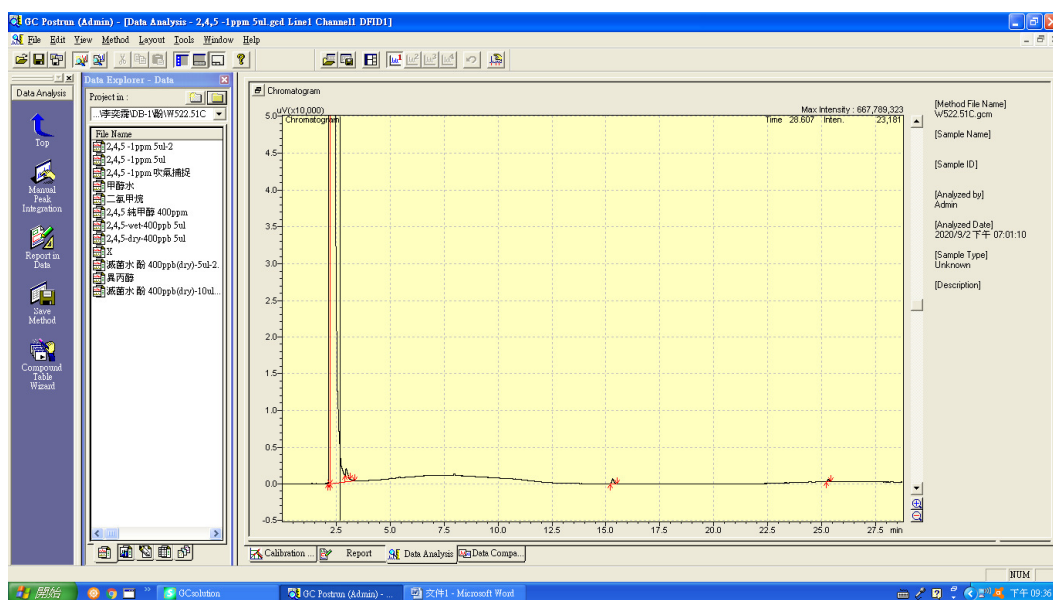


圖 4.26 1 ppm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜(面積 4913)

圖 4.26 中發現在 15.5 min 處有一微弱的特徵峰，積分面積僅 4913，但仍可作定量分析參考。

圖 4.27 顯示，於 15.5 min 處出現一個仍可辨識的峰，我們判斷它仍是 2,4,5-三氯酚的特徵峰。至於 2.5 至 14.0 min 之間的雜峰，可能是其它有機分子，可忽略它們。其積分面積較 1 ppm 者為高，可能是 1 ppm 水樣萃取程序時發生質量損失所造成。

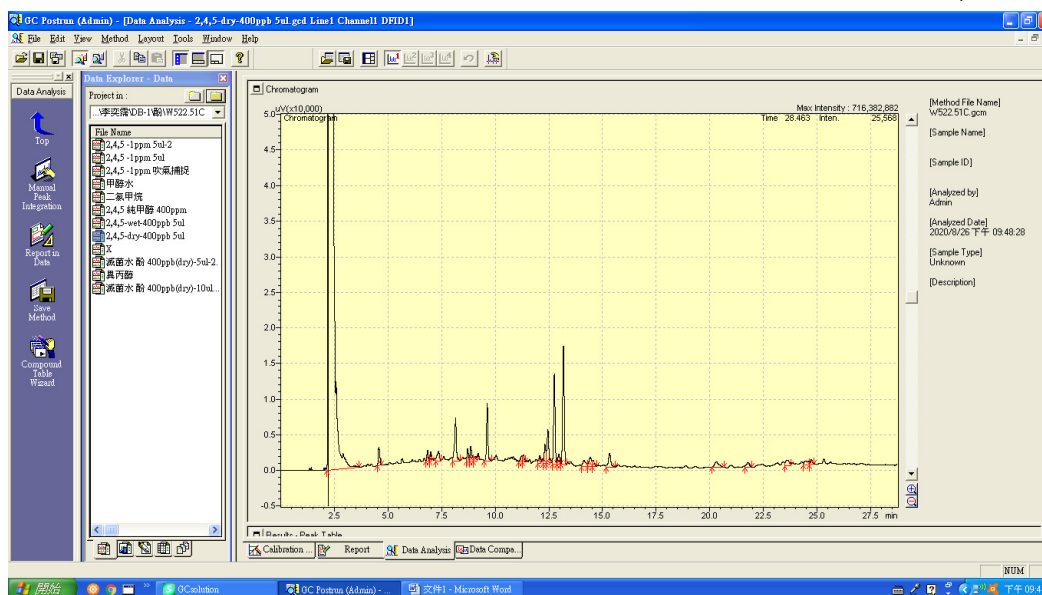


圖 4.27 400 ppb 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜(面積 15875)

將圖 4.24、4.25、4.26 作疊圖處理後得圖 4.28，可確認 15.5 min 出現的峰為 2,4,5-三氯酚。

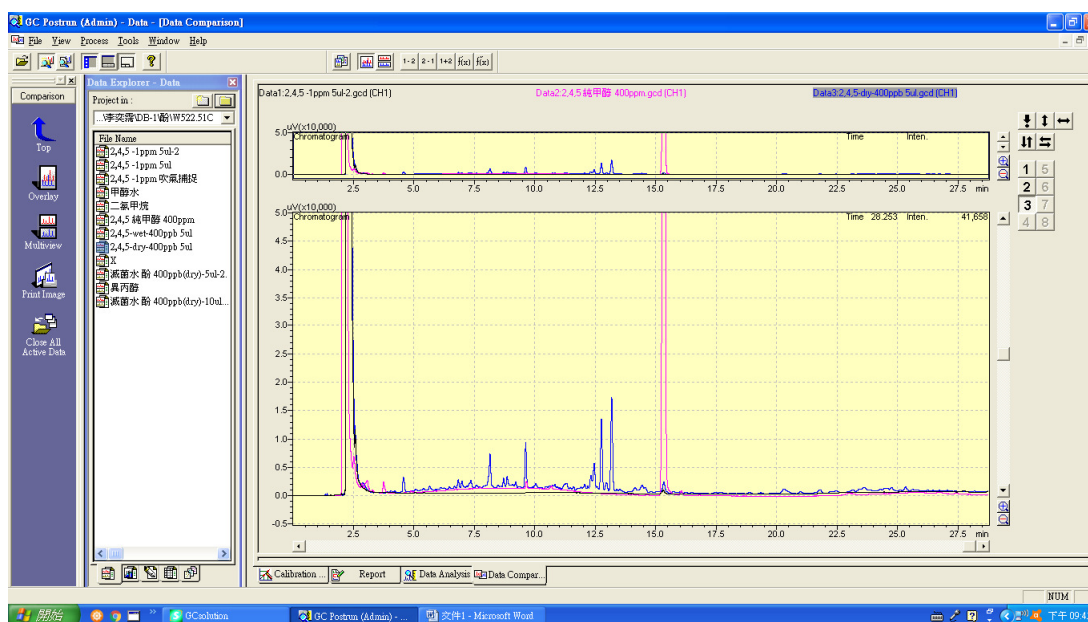


圖 4.28 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜的疊圖

分光光度計法

由於本實驗室並沒有 ECD，可能無法將其定量到管制標準值 400 ppb 以下，此時就必須採用此法檢測。本試驗依據環檢所公告的 **NIEA W520.52A** 方法進行測試，

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、苯、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

因本方法可測定鄰位、間位取代之酚類，在適當 pH 下，亦可測定對位為羧基 (Carboxyl)、鹵素(Halogen)、甲氧基(Methoxyl)及磺酸(Sulfonic acid)取代之酚類，但無法測定對位為烷基(Alkyl)、芳香烴基(Aryl)、苯甲醯基(Benzoyl)、硝基(Nitro)、亞硝基 (Nitroso)或醛基(Aldehyde)所取代之酚類，此法之偵測極限在 50 ppb 以下，能滿足本研究之需求。本試驗配製 10 ppb、20 ppb、30 ppb、40 ppb、50 ppb 之三氯酚標準溶液，結果顯示(圖 4.29)，所有三氯酚標準溶液皆沒變色，故此法無法用來測定水中三氯酚之含量。



圖 4.29 NIEA W520.52A 法測定 2,4,5-三氯酚之結果

假設無法由 GC/FID 與分光光度計法檢測本研究水樣中之 2,4,5-三氯酚含量，將會以酚替代它作為供試藥品。本試驗依據環檢所公告的 **NIEA W520.52A** 方法進行測試，配製 0 ppb、0.2 ppb、0.5 ppb、1.0 ppb 之酚標準溶液，結果顯示(圖 4.30)，酚標準溶液呈深淺變化，經分光計測得各標準溶液吸光度後，發現濃度與吸光值的相關 $R^2=1.0$ ，故此法將用來測定大水槽污泥攔阻污染團試驗中飽和層中酚的含量。



圖 4.30 NIEA W520.52A 法測定酚之結果

4-5 萘與 2,4,5-三氯酚之降解試驗

由於酒廠污泥柴油降解菌之研究已在科技部計畫(以酒廠污泥與廚餘液肥產製的可溶性有機碳溶液修復柴油污染土壤，**108-2313-B-197-006-**)中執行，經 60 天的篩選，只取得 1 種柴油降解菌。此外，硝酸根是基礎的營養鹽，所有微生物皆會利用它，因此本計畫僅作污泥菌種對 2,4,5-三氯酚和萘的降解研究。由圖 4.1 的流程顯示，取酒廠污泥的懸浮液經 TOYO 5C 濾紙過濾後，混入 BOD 稀釋水和適量三氯酚/萘，在室溫條件下振盪 30 天，取少量混合液至培養基培養，靜置 24 小時後，觀察菌落形態。分別培養不同菌落之菌，經四代純化後，取適量菌液(已知菌數)，分別加入 2,4,5-三氯酚和萘的溶液，經培育後，觀察是否有菌落生長，並紀錄其形態。

4-6 污泥中硝酸態氮和氨態氮的淋洗溶出試驗

本單元試驗單元原先並未想到要做，但在分析硝酸鹽攔阻試驗的數據時，發現在反應的第一天內，牆後孔隙水樣中硝酸態氮的濃度竟可遠高於牆前原始濃度，便開始懷疑污泥中原先就含有可量測的硝酸鹽，並在在反應初期短時間內隨孔隙流大量釋出。取 10 g 未經任何反應的污泥置於燒結漏斗中，以 100 ml 去離子水以自然重力方式進行淋洗，收集其濾液，移入玻璃蒸餾管，加入 NaOH 調整其酸鹼度至 pH 10 以上，以凱氏蒸氮機蒸餾處理，以硼酸吸收液收集氨氣，再以靛酚比色法定量氨態氮濃度，但保留蒸餾後之原液。加入 0.2 g Devarda 粉末於原先的玻璃蒸餾管，使 NO_3^- 還原為 NH_3 ，再次蒸餾，以硼酸吸收液收集氨氣，再以靛酚比色法定量硝酸態氮濃度。

結果顯示，淋洗流出液中的硝酸態氮濃度為 150.9 mg/L，氨態氮則為 75.5 mg/L。證實了污泥牆在使用初期的確在短時間內釋放了可觀的硝酸鹽，這在它的實場應用上似乎產生了疑慮，所幸此硝酸鹽極易溶出，建議酒廠污泥埋設為透水性反應牆之前，於地面或鄰近農地上作簡單的淘洗即可克服。若無須顧慮埋入地下後只造成地下水層僅有一天的硝酸鹽濃度偏高，可省去硝酸鹽淘洗流程，以降低操作成本。

4-7 牆前細砂層供試重金屬的殘存量分析

由於 ICP-AES 所測牆前水樣鉛濃度大多呈現 ND (表 5.5)，原先猜測大多數的 Pb^{2+} 都被細砂層吸附了，但如果全部被吸附，反應牆內就不該有鉛被測出，但根據表 5.9 所示，反應牆內吸附不少的鉛，因此追蹤鉛的去向便變得迫切。分析牆前細砂層鉛的吸附，便值得獲得關注。

攔阻實驗終止後，收集所有牆前細砂層，以 pH 7.0 去離子水清除孔隙殘存液體後烘乾，以攪拌機將砂樣混勻，取適量細砂作王水消化分析，最後以 AA 分析陽離子重金屬含量，砷含量則需外加氫化裝置測得。

(五)結果與討論（含結論與建議）

5-1 污泥反應牆攔阻重金屬之成效

5-1-1 六價鉻

由表 5.1 顯示，污泥反應牆對 HCrO_4^- 的攔截有極佳的表現，牆後一半以上的取樣點其鉻的濃度皆為 ND，牆後飽和層鉻的濃度皆低於管制標準值。先前酒廠污泥對六價鉻的吸附研究顯示， HCrO_4^- 接觸污泥的有機質時發生氧化還原反應，在極短的時間內被還原成 Cr(III)，由於 Cr(III) 電荷度在供試重金屬中最高，故酒廠污泥對它有極佳的吸附效果。

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、苯、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

表 5.1 混合金屬污染團之 HCrO_4^- 於飽和層孔隙水的動態變化(Cr 濃度 ppm)

取樣序	牆 前			牆 後		
	S	M	L	S	M	L
1	0.0255	0.0375	0.014	0.016	0.013	ND
2	-----	-----	-----	0.013	ND	ND
3	-----	-----	-----	ND	ND	ND
4	0.027	0.023	ND	0.004	ND	ND
5	-----	-----	-----	0.004	ND	ND
6	-----	-----	-----	0.004	0.002	ND
7	0.098	0.097	0.033	0.009	0.023	ND
8	-----	-----	-----	0.009	ND	ND
9	-----	-----	-----	0.009	0.007	ND
10	0.093	0.086	0.016	0.008	0.011	0.003
11	-----	-----	-----	ND	ND	ND
12	-----	-----	-----	ND	ND	ND
13	0.117	0.106	0.071	ND	ND	ND
14	-----	-----	-----	ND	ND	ND
15	-----	-----	-----	ND	ND	ND
16	0.142	0.115	0.060	ND	ND	ND
17	-----	-----	-----	ND	ND	0.002
18	-----	-----	-----	ND	ND	0.003
19	0.045	0.048	0.044	ND	ND	ND
20	-----	-----	-----	ND	ND	ND
21	-----	-----	-----	ND	ND	ND
22	-----	-----	-----	ND	ND	0.003

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(0.05 ppm)。

每次採樣相隔 8 小時；採樣位置 S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

5-1-2 銅

由表 5.2 顯示，與 HCrO_4^- 相比較，污泥反應牆對 Cu^{2+} 的攔截能力僅次於前者，雖然牆後並未有 ND 樣點出現，但牆後飽和層的銅濃度皆低於管制標準值，但以飽和層表層的濃度較低，可能和它的密度高達 8.96 g/cm^3 有關，使它增加沉降移動的分量。根據前人研究顯示，有機質對於二價的過渡性元素的吸附，以 Cu^{2+} 最高，此結果也與先前酒廠污泥吸附 Cu^{2+} 的結果相同，這與其電子組態和可調整的電子軌域有關。由於細砂層對銅也有明顯的吸附，所以牆前飽和層 Cu^{2+} 最高濃度僅有 1.775 ppm，小於管制標準值的 2 倍。

表 5.2 混合金屬污染團之 Cu 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 ppm)

取樣序	牆 前			牆 後		
	S	M	L	S	M	L
1	0.640	1.177	0.629	0.050	0.080	0.264
2	-----	-----	-----	0.081	0.081	0.184
3	-----	-----	-----	0.089	0.137	0.273
4	0.891	1.196	0.497	0.079	0.028	0.034
5	-----	-----	-----	0.108	0.064	0.153
6	-----	-----	-----	0.029	0.084	0.148
7	1.250	1.775	1.012	0.137	0.575	0.098
8	-----	-----	-----	0.081	0.115	0.147
9	-----	-----	-----	0.166	0.245	0.201
10	1.258	1.487	0.583	0.073	0.136	0.243
11	-----	-----	-----	0.029	0.102	0.074
12	-----	-----	-----	0.025	0.085	0.071
13	1.173	1.439	0.854	0.030	0.075	0.065
14	-----	-----	-----	0.019	0.154	0.131
15	-----	-----	-----	0.027	0.066	0.044
16	0.471	0.871	0.366	0.022	0.112	0.153
17	-----	-----	-----	0.032	0.139	0.192
18	-----	-----	-----	0.011	0.023	0.026
19	0.309	0.707	0.274	0.017	0.050	0.081
20	-----	-----	-----	0.017	0.032	0.055
21	-----	-----	-----	0.013	0.019	0.050
22	-----	-----	-----	0.014	0.014	0.119

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(1.0 ppm)。

每次採樣相隔 8 小時；採樣位置 S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

綠底：相同採樣序中，採自 S、M、L 濃度最高者。

5-1-3 鋅

由表 5.3 顯示，污泥反應牆有效攔阻鋅的擴散，牆後孔隙水在試驗全程皆低於管制標準值，但其分佈偏重於飽和層中層和下層，這應是重金屬離子水平方向移動的特性。根據先前酒廠污泥吸附水中鋅的研究結果顯示，污泥對鋅的吸附並不強，在有競爭吸附的條件下更為明顯，但那些試驗是在較高濃度下進行(水中鋅濃度達 100 ppm)，但本計畫之研究鋅原始濃度不超過 15 ppm，或許，在低濃度時，酒廠污泥對 Zn^{2+} 的吸附會有較好的表現。分析牆前與牆後的數值，可發現污泥反應牆平均可攔截 96% 的鋅。

表 5.3 混合金屬污染團之 Zn 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 ppm)

取樣序	牆 前			牆 後		
	S	M	L	S	M	L
1	0.709	1.135	0.830	0.091	0.185	0.231
2	-----	-----	-----	0.209	0.251	0.537
3	-----	-----	-----	0.308	0.295	0.369
4	0.671	1.410	0.304	0.063	0.048	0.177
5	-----	-----	-----	0.043	0.109	0.095
6	-----	-----	-----	0.131	0.111	0.216
7	4.638	5.028	0.675	0.203	0.439	0.098
8	-----	-----	-----	0.110	0.113	0.174
9	-----	-----	-----	0.219	0.273	0.195
10	4.489	3.945	0.338	0.097	0.153	0.154
11	-----	-----	-----	0.185	0.270	0.173
12	-----	-----	-----	0.086	0.285	0.173
13	6.495	7.752	2.295	0.146	0.276	0.200
14	-----	-----	-----	0.062	0.198	0.202
15	-----	-----	-----	0.068	0.061	0.103
16	7.033	8.713	5.090	0.057	0.120	0.139
17	-----	-----	-----	0.045	0.111	0.139
18	-----	-----	-----	0.049	0.080	0.096
19	4.549	5.734	6.411	0.118	0.130	0.075
20	-----	-----	-----	0.050	0.037	0.053
21	-----	-----	-----	0.043	0.041	0.049
22	-----	-----	-----	0.024	0.039	0.257

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(5.0 ppm)。

每次採樣相隔 8 小時；採樣位置 S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

綠底：相同採樣序中，採自 S、M、L 濃度最高者。

5-1-4 鎳

由表 5.4 顯示，污泥反應牆對七種試驗金屬之攔阻，以對鎳的效果最差，實驗開始不久 Ni^{2+} 便以高濃度穿透反應牆，且擴散於整個飽和層。檢視牆前孔隙水的鎳濃度，許多時刻高於管制值的 4~6 倍，且上、中、飽和層皆超標，推測細砂層對於鎳的吸附較弱，增加了反應牆對鎳攔阻上的負荷。先前以酒廠污泥吸附水中鎳的試驗，以及以源自污泥的可溶性有機碳清洗鎳污染土壤的試驗，酒廠污泥對鎳的吸附能力沒有很好，此說法也反應在本項試驗之結果。反應後期中、上飽和層的 Ni^{2+} 濃度降至管制標準以下，可發現此時較高濃度的鎳都在底層流動，或許與其密度有關(8.9 g/cm^3)，此外污染團同時含有六種金屬，它們對於細砂表面以及污泥表面都有競爭吸附的行為，從而產生許多它們難以釐清的運動現象。

表 5.4 混合金屬污染團之 Ni 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 ppm)

取樣序	牆 前			牆 後		
	S	M	L	S	M	L
1	0.097	0.149	0.459	0.189	0.282	0.684
2	-----	-----	-----	0.175	0.253	0.649
3	-----	-----	-----	0.175	0.249	0.459
4	0.261	0.270	0.280	0.166	0.230	0.295
5	-----	-----	-----	0.196	0.245	0.283
6	-----	-----	-----	0.183	0.236	0.292
7	0.635	0.672	0.267	0.152	0.169	0.234
8	-----	-----	-----	0.173	0.185	0.270
9	-----	-----	-----	0.159	0.175	0.267
10	0.552	0.604	0.216	0.169	0.203	0.274
11	-----	-----	-----	0.133	0.140	0.207
12	-----	-----	-----	0.118	0.127	0.193
13	0.572	0.644	0.502	0.111	0.101	0.189
14	-----	-----	-----	0.104	0.100	0.163
15	-----	-----	-----	0.097	0.092	0.157
16	0.434	0.445	0.490	0.081	0.078	0.154
17	-----	-----	-----	0.083	0.086	0.142
18	-----	-----	-----	0.086	0.067	0.135
19	0.241	0.237	0.297	0.080	0.073	0.116
20	-----	-----	-----	0.082	0.067	0.115
21	-----	-----	-----	0.069	0.060	0.111
22	-----	-----	-----	0.073	0.058	0.099

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(0.1 ppm)。

每次採樣相隔 8 小時；採樣位置 S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

綠底：相同採樣序中，採自 S、M、L 濃度最高者。

5-1-5 鉛

期末報告初稿指出，七種供試金屬以鉛的數據最詭異，後來發現是以 ICP-AES 測定時，操作者選錯譜線所致，經過重測，所呈現的數據就較為合理了。由表 5.5 顯示，反應牆前飽和層的 Pb^{2+} 濃度只有在第一天超過管制標準，如此低的濃度代表大多數的 Pb^{2+} 被砂層吸附了，但對照表 5.9 的數值，發現 Pb 滯留在砂層的量與其他元素相比，並不怎麼高， Pb^{2+} 也確實移到反應牆裡，但在反應牆裡的濃度也不太高。鉛在本系統中的行為仍有不解之處。

總而言之，這次試驗所施用的 Pb 濃度不夠高，無法讓它在反應牆前維持數天的高濃度，尤其在這種極複雜的競爭吸附系統裡，常無法用一般的科學邏輯解釋，因此結論是我們不能斷言酒廠污泥反應牆可以有效阻水中鉛的擴散。文獻指出，有機質對於 Pb^{2+} 有良好的吸附，目前推測可能水樣在以 ICP-AES 測定時受到其他元素或物質干擾，以致於出現一些無法解釋的數據。

表 5.5 混合金屬污染團之 Pb 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 ppm)

取樣序	牆 前			牆 後		
	S	M	L	S	M	L
1	0.0021	0.0185	0.037	0.0039	0.0037	0.0027
2	-----	-----	-----	ND	0.0019	ND
3	-----	-----	-----	0.0101	0.0018	0.0099
4	0.0063	0.0046	0.0037	ND	0.0038	0.0024
5	-----	-----	-----	0.0024	ND	0.0021
6	-----	-----	-----	0.0027	0.0048	ND
7	0.0049	0.0052	0.0050	ND	0.0017	ND
8	-----	-----	-----	0.0024	ND	0.0021
9	-----	-----	-----	0.0028	ND	0.0025
10	0.0059	0.0048	0.0047	0.0046	0.0048	0.0098
11	-----	-----	-----	0.0025	0.0047	0.0056
12	-----	-----	-----	0.0025	0.0050	0.0023
13	0.0051	0.0060	0.0070	ND	0.0045	0.0057
14	-----	-----	-----	0.0023	ND	0.0023
15	-----	-----	-----	0.0027	0.0048	0.0026
16	0.0041	0.0059	0.0038	0.0021	0.0016	0.0023
17	-----	-----	-----	0.0024	0.0024	0.0022
18	-----	-----	-----	ND	0.0081	ND
19	0.0044	0.0041	0.0036	0.0049	0.0031	0.0024
20	-----	-----	-----	0.0020	0.0025	0.0030
21	-----	-----	-----	0.0028	0.0030	0.0028
22	-----	-----	-----	0.0025	0.0030	ND

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(0.01 ppm)。

每次採樣相隔 8 小時；採樣位置 S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

5-1-6 鎘

由表 5.6 顯示,污染團中的 Cd^{2+} 的分佈較集中於飽和層的中上層,細砂對於 Cd^{2+} 的吸附頗強,牆前污染團中的濃度皆在 0.1 ppm 以下,但因其毒性強烈,地下水中的管制值僅 0.005 ppm,故污染團中的鎘濃度竟可高過管制值的 4.8~18.6 倍。當反應進入第 3 天時,濃度高達 0.093 和 0.088 ppm 的鎘離子團到達後,污泥反應牆便無法完全攔阻其前進,累積 80 小時超過管制標準值,但以飽和層中間深度的濃度最高,行為模式與砷酸並不相同。有趣的是,其密度高達 8.69 g/cm^3 ,遠較砷酸根為高,移動時卻沒有沉降至飽和層底部,頗耐人尋味。污泥反應牆阻擋鎘的滲透仍有相當的能力,在如此高濃度的鎘污染團的滲透下,牆後表層與底層砂層中的 Cd^{2+} 濃度仍出現許多 ND 值。估算反應牆攔阻鎘穿透的能力,牆後濃度降至牆前的 7~16%,牆體削減 84~93% 的鎘。

表 5.6 混合金屬污染團之 Cd 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 ppm)

取樣序	牆 前			牆 後		
	S	M	L	S	M	L
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	-----	-----	-----	ND	ND	ND
3	-----	-----	-----	ND	ND	ND
4	0.004	0.003	ND	ND	ND	ND
5	-----	-----	-----	ND	ND	ND
6	-----	-----	-----	ND	ND	ND
7	0.093	0.088	0.010	0.011	0.019	ND
8	-----	-----	-----	0.005	0.009	ND
9	-----	-----	-----	0.013	0.013	0.004
10	0.075	0.053	0.002	0.004	0.005	ND
11	-----	-----	-----	0.004	0.011	ND
12	-----	-----	-----	ND	0.009	0.004
13	0.074	0.075	0.034	ND	0.012	0.006
14	-----	-----	-----	ND	0.009	0.008
15	-----	-----	-----	ND	0.003	ND
16	0.043	0.054	0.023	ND	0.006	0.006
17	-----	-----	-----	ND	0.005	0.007
18	-----	-----	-----	ND	ND	ND
19	0.038	0.052	0.024	ND	ND	0.002
20	-----	-----	-----	ND	ND	ND
21	-----	-----	-----	ND	ND	ND
22	-----	-----	-----	ND	ND	0.004

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(0.005 ppm)。

每次採樣相隔 8 小時；採樣位置 S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

5-1-7 砷

由表 5.7 顯示，污染團中的砷酸根的分佈較集中於飽和層的中下層，反應牆後方普遍可測得砷的存在，且當砷酸根的濃度高於管制值的兩倍時，牆後孔隙水的砷含量竟累積 80 小時超過管制標準值，證實這次的污泥牆並未能有效阻擋砷酸的滲透。與其他金屬相比，砷酸較容易穿透污泥反應牆乃意料中事，因為污泥粒子的帶負電的羧基與帶負電的砷酸離子相排斥。牆後飽和層砷酸其質量較集中於底部流動，這應與其密度高達 2.5 g/cm^3 有關。雖然污泥反應牆無法完全阻擋砷酸前進，畢竟讓牆後的砷濃度減少至牆前濃度的 18~45%。

表 5.7 混合金屬污染團之 As 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 ppm)

取樣序	牆 前			牆 後		
	S	M	L	S	M	L
1	0.036	0.061	0.279	0.102	0.098	0.141
2	-----	-----	-----	0.075	0.094	0.129
3	-----	-----	-----	0.063	0.075	0.111
4	0.114	0.163	0.125	0.054	0.068	0.063
5	-----	-----	-----	0.059	0.057	0.062
6	-----	-----	-----	0.048	0.052	0.065
7	0.121	0.161	0.222	0.036	0.043	0.061
8	-----	-----	-----	0.038	0.039	0.064
9	-----	-----	-----	0.036	0.044	0.068
10	0.076	0.175	0.157	0.040	0.045	0.070
11	-----	-----	-----	0.028	0.032	0.053
12	-----	-----	-----	0.020	0.025	0.049
13	0.113	0.204	0.214	0.023	0.023	0.053
14	-----	-----	-----	0.018	0.021	0.051
15	-----	-----	-----	0.017	0.017	0.041
16	0.051	0.080	0.130	0.015	0.016	0.048
17	-----	-----	-----	0.017	0.017	0.041
18	-----	-----	-----	0.015	0.014	0.034
19	0.042	0.029	0.065	0.016	0.016	0.033
20	-----	-----	-----	0.018	0.012	0.029
21	-----	-----	-----	0.013	0.013	0.029
22	-----	-----	-----	0.017	0.011	0.027

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(0.05 ppm)。

每次採樣相隔 8 小時；S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

綠底：相同採樣序中，採自 S、M、L 濃度最高者。

5-1-8 硝酸根

由於重金屬攔截實驗裡的重金屬溶液，皆是由硝酸鹽類重金屬配製，因此孔隙水中也含了可觀的硝酸根離子。由於酒廠污泥的有機組成主要由活性污泥轉變而來，原本就不缺乏氮素，再加上源自好氧的環境，故含較豐的硝酸鹽化合物為可能，由污泥的淋洗試驗得知，它確實含有一定量的硝酸鹽。學理上，酒廠污泥的羧基對硝酸根的吸附較弱，但試驗結果卻出乎意料之外。由表 5.8 顯示，試驗初期，由於牆前蓄積了高濃度的硝酸根離子團，加上污泥本身硝酸鹽的溶解釋出，發生攔阻失效的狀況，此現象第二採樣序時得到證實，牆後底層濃度竟高達 25.0 ppm，遠高於牆前污染團中的濃度。但到了第四個取樣起(第二天)，反應牆後的硝酸鹽濃度開始降至管制值以下，並且一直持續至實驗終了，可見污泥原有的硝酸鹽極易釋出，但在 16 小時內就快速減少，此外，污泥牆可能在吸水變性後，開始削減硝酸鹽的穿透濃度，其削減機制目前無法得知，需以其他研究加以驗證。此外，硝酸鹽在牆後的深度分佈並沒有集中於某一層次。

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、茶、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

表 5.8 混合金屬污染團之 NO_3^- 於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 ppm)

取樣序	牆 前				牆 後		
	S	M	L		S	M	L
1	-----	24.5	-----	—	18.6	17.4	21.0
2	-----	17.5	-----	—	14.0	18.7	25.0
3	-----	14.0	-----	—	12.0	9.3	11.0
4	-----	13.5	-----	—	7.5	9.1	7.8
5	-----	14.3	-----	—	2.3	3.8	3.8
6	-----	16.5	-----	—	3.8	1.3	1.3
7	-----	13.2	-----	—	1.3	2.5	2.5
8	-----	14.3	-----	—	2.2	4.7	3.8
9	-----	14.3	-----	—	3.2	2.5	4.2
10	-----	13.2	-----	—	4.3	4.7	3.5
11	-----	11.8	-----	—	6.4	4.1	7.6
12	-----	14.0	-----	—	5.7	4.1	5.7
13	-----	15.1	-----	—	1.3	3.5	4.2
14	-----	16.2	-----	—	4.1	3.7	3.7
15	-----	18.7	-----	—	5.1	5.8	5.1
16	-----	18.0	-----	—	5.4	5.4	4.7
17	-----	17.0	-----	—	5.4	5.8	3.5
18	-----	17.5	-----	—	8.6	4.7	4.7
19	-----	13.0	-----	—	3.2	4.3	3.2
20	-----	8.0	-----	—	4.3	4.3	3.9
21	-----	7.5	-----	—	6.4	6.4	5.1
22	-----	7.2	-----	—	5.1	5.1	5.1

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(10 ppm)。

每次採樣相隔 8 小時；採樣位置 S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

5-2 污泥反應牆內重屬之分佈

各類重金屬經污泥反應牆攔截吸附後，於牆體內的分佈顯示於表 5.9 內。很明顯地，後半部牆體吸附重金屬的含量比原先估計高很多，Cr、Ni 二者甚至略高於前半部牆體，這當然很可能是實驗誤差範圍。工作良好的反應牆理應在前半部就將大部份污染物攔截下來，若前半部攔不下，則就會往後半部累積，也就加速了污染物的 Breakthrough 行為。所以表 5.9 呈現的結果，大致上呼應了表 5.1~5.7 的牆後孔隙水重金屬動態。

除了鋅以外，鉻在污泥牆裡的含量為最高，這實質反應了易於砂層移動的 HCrO_4^- 進入牆體後，絕大部份和污泥的有機質發生氧化還原反應後轉變為 Cr(III)，並緊密吸附於其上，由於牆體內的孔隙率高達 50%，所以仍有高量的 HCrO_4^- 移至後半牆體才被還原吸附，最後能穿牆體在牆後孔隙流裡的 HCrO_4^- 則相當稀少。本試驗證實了若使污泥反應牆用防制地下水六價鉻的擴散，將相當有效。

銅在污泥牆裡的吸附量也相當地多，主要是銅是二價過渡元素中和有機質親和性最高的金屬，也因為如此，較多的銅被吸附在前半部牆體，漏網之餘則可由後半部吸附，二者的吸附比為 1:0.85。依科學邏輯推理，比例差距大者，牆後孔隙水中污染物的量會越少；表 5.2 顯示 Cu^{2+} 在牆後全時與全區，濃度皆在管制標準值之下。

鋅在污泥牆體內的濃度相當地高，這與其原始施用量有極大的關係。以往的研究顯示，污泥有機質對 Zn^{2+} 的吸附較弱，但在本研究裡其吸附卻相當地好，原因值得探討，也因為如此， Zn^{2+} 在牆後全時與全區，濃度皆在管制標準值之下。鋅在牆體內的分佈相當均勻，其分佈也顯示，鋅進入牆斷面時是以相當均勻的方式進入。

鎳在後半污泥牆的兩個區域(R4 與 R2)的累積含量遠高於相對應的前半部，且前半部鎳總量與半後部總量的比值為 0.93:1，顯示有相當量的 Ni^{2+} 穿過反應牆進入其後方飽和層，此結果也反應在表 5.4 的數值：反應全程近底層的鎳濃度超標。先前的研究顯示，酒廠污泥對 Ni^{2+} 的吸附力並不強，再加上鎳的毒性也不弱，因而被訂定較低的管制標準值。

由表 5.5 顯示，鉛在水樣中的測定值異常，但鉛在污泥牆裡的含量測定則相當正常，污泥牆鉛樣本是以 AA 測定的。水樣以 ICP 測定是因為 AA 的偵測極限無法應付水樣中極低的 Pb^{2+} 濃度，但酒廠污泥可吸附濃縮水流中的鉛，再因取較多質量的污泥進行消化釋放，大幅增加待測液中的鉛濃度。由牆體內的鉛分佈可推測，鉛主要集中於牆面的下半部進入牆體，前半部鉛總量與半後部鉛總量的比值為 1.18:1，可推測牆後飽和層孔隙水中的鉛濃度應該相當地低。污泥牆吸附鉛的總量不高原因為施用量較少，鉛的毒性高，管制標準值也較低，高比例的鉛被吸附於砂層也是重要素。

鎘被污泥牆吸的量約為鉛的兩倍，相同的是較多的鎘被吸附於前半部牆體，前半部鎘含量是後半部的 1.25 倍，顯示酒廠污泥牆吸附 Cd^{2+} 是相當有效的，削減率達 84%~93%，但因鎘的毒性極強，故管制標準值訂定極低，僅 5 ppb，本試驗仍有一半時序在牆後飽和層鎘的濃度是超標的。未來若減少牆體污泥孔隙率，或者再加厚牆體，將牆後孔隙水 Cd^{2+} 濃度降至 5 ppb 則相當可行。

砷被污泥牆體吸收是所有供試金屬中最少的，平均僅有 2 ppm，顯示污泥的有機質較難吸附帶負電的砷酸根，更不會像跟重鉻酸根一樣發生氧化還原反應，因而有一半的時程，牆後飽和層砷的濃度超過管制標準。由表 5.9 顯示，砷在牆體內的分佈較為均勻。

表 5.9 供試重金屬於反應牆體內的吸附分佈(F:前半部，R:後半部)

Cr (ppm)	R5	347	F5	296
	R4	432	F4	218
	R3	321	F3	448
	R2	295	F2	349
	R1	424	F1	337
平均值		364		330

Cu (ppm)	R5	191	F5	172
	R4	211	F4	310
	R3	148	F3	261
	R2	181	F2	192
	R1	167	F1	117
平均值		179		210

Zn (ppm)	R5	1630	F5	1625
	R4	1615	F4	1600
	R3	1630	F3	1600
	R2	1610	F2	1630
	R1	1495	F1	1615
平均值		1596		1614

Ni (ppm)	R5	112	F5	132
	R4	216	F4	137
	R3	168	F3	235
	R2	199	F2	132
	R1	186	F1	186
平均值		176		164

Pb (ppm)	R5	5.0	F5	3.0
	R4	6.5	F4	5.0
	R3	5.0	F3	12.5
	R2	6.5	F2	13.5
	R1	11.0	F1	6.0
平均值		6.8		8.0

Cd (ppm)	R5	12.0	F5	16.0
	R4	15.0	F4	19.5
	R3	10.0	F3	17.5
	R2	13.5	F2	12.5
	R1	13.0	F1	14.0
平均值		12.7		15.9

As (ppm)	R5	1.4	F5	2.1
	R4	2.1	F4	2.2
	R3	2.1	F3	1.1
	R2	2.3	F2	2.3
	R1	2.2	F1	2.3
平均值		2.0		2.0

5-3 反應牆前細砂層重金屬之吸附

經王水消化處理，攔阻試驗終止後殘存牆前細砂層吸附的供試重金屬平均含量分別為： $\text{HCrO}_4^- = \text{ND}$ 、 $\text{Cu} = 9.1 \text{ ppm}$ 、 $\text{Zn} = 69.4 \text{ ppm}$ 、 $\text{Ni} = \text{ND}$ 、 $\text{Pb} = 0.28 \text{ ppm}$ 、 $\text{Cd} = 0.67 \text{ ppm}$ 、 $\text{As} = 0.17 \text{ ppm}$ 。本項試驗原先並未規劃，但因想解釋 ICP 測定異常的水樣鉛測值，為了追蹤 Pb^{2+} 跑到哪裡去了，才補做這項研究，卻有意外發現。由以上數據及表 5.9 顯示， Pb^{2+} 的確通過牆前細砂層並進入牆體，牆前細砂層也吸附了若干鉛離子，相信調整偵測所用的波長後，ICP-AES 將可得到正常的數據，並於期末報告修正稿中呈現。

HCrO_4^- 在牆前細砂層的濃度為 ND 較不意外，帶負電的砂層畢竟對 HCrO_4^- 產生排斥，另外， AsO_4^{3-} 極可能對 HCO_3^- 產生極強的競爭吸附，而造成這樣的現象。細砂礦物存在少量帶正電的位址，常在礦物晶格的斷裂緣處出現；礦物晶格中發生高價取低價的同構取代時，也會產生局部區域的永久性正電區。

最令人感到意外的則是砂層中竟然測不到 Ni^{2+} 的存在，已知有機質對鎳的吸附較弱，沒想到砂層對它的吸附更弱，重金屬彼此間的競爭吸附應是主因。這樣的特性足以說明為何牆後飽和層鎳含量幾乎全程且不分表層、中層與底層，統統超標，這可用三部曲的方式說明：(1) 牆前砂層因不利於競爭吸附，使它於孔隙水中維持最高濃度推進，最後進入污泥牆內，增加牆體的吸附負荷；(2) 牆內污泥對鎳的吸附原本就較弱，較弱勢的競爭吸附同樣也發生在此，最後造成高量的鎳移出牆體，進入牆後細砂層；(3) 牆後細砂層對鎳的吸附微弱，使鎳在孔隙流維持高濃度，並超過管制標準值。此項研究可得一嶄新的結論：日後處理飽和層中的鎳污染，務必留意競爭吸附所帶來的變異與挑戰！

5-4 污泥反應牆攔阻萘和三氯酚之成效

本計畫重新執行的萘與三氯酚混合污染團攔阻試驗，改用新的配置，砂層的範圍縮小，但擴大了前水槽的容積，而且更換不同功能的上游隔板，它是一片完整的矩型壓克力板，但於其下方建構一 $20 \times 20 \text{ cm}$ 的立體矩型出口，埋設後可深入砂層 10 cm ，它是污染團以連續統方式由上水槽進入細砂飽和層之通道，以模擬污染物由源頭洩露後形成污染團於飽和層中移動。上游水槽中的萘、三氯酚初濃度皆配為 10 ppm ，其後再以連續流方式導入只含水的飽和砂層三天，三天後開始注入自來水於上游水槽，注入的量與流出的量相同，污染團開始被稀釋，流入飽和砂層的萘、三氯酚濃度開始下降。槽內平均孔隙流速調控在 100 cm/天 ，每隔 24 小時採集牆前飽和中層的水樣，再以吹氣捕捉裝置與 GC/FID 測定萘含量，三氯酚則使用二氯甲烷萃取後以異兩醇置換(NIEA W522.50T)，再打入 GC 測定。當二者牆前採樣管的濃度降至管制標準時，結束試驗。

5-4-1 萘

由表 5.10 顯示，污泥反應牆前的萘濃度第一天僅有 5 ppb，第二天便超過管制標準了，到第三天已快速上升至管制標準的十倍，在第四天開始污染團稀釋後，濃度也逐漸降低，到第八天度濃度降回管制標準以下。本試驗牆前萘的最高濃度僅有上游水槽的 4%，顯示萘也非常容易被細砂層吸附，可能是凡得瓦爾力的作用所致。令人驚訝的是，整個實驗全程，反應牆後的萘濃度全部為 ND 值，酒廠污泥反應牆可以阻擋 10 倍管制標準濃度的萘。由上述結果可推論，工業區地下水層若發現萘超過管制標準時，那務必要非常龐大的污染量始能達成。攔截反應中代表性萘 GC 圖譜詳見圖 5.1、5.2、5.3、5.4，萘 GC 峰出現的位置大約在第 23.7 min 處，40 ppb 標準品可能被低濃度且具 SVOC 性質可溶性有機碳污染，但不致影響其檢測，反應牆裡的孔隙水反而沒有出現其他可溶性有機碳。

表 5.10 混合金屬污染團之萘於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 ppb)

取樣序	牆 前			牆 後		
	S	M	L	S	M	L
1	-----	5	-----	-----	ND	-----
2	-----	48	-----	-----	ND	-----
3	-----	396	-----	-----	ND	-----
4	-----	202	-----	-----	ND	-----
5	-----	192	-----	-----	ND	-----
6	-----	53	-----	-----	ND	-----
7	-----	48	-----	-----	ND	-----
8	-----	34	-----	-----	ND	-----

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(40 ppb)。

每次採樣相隔 24 小時；採樣位置 S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、茶、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

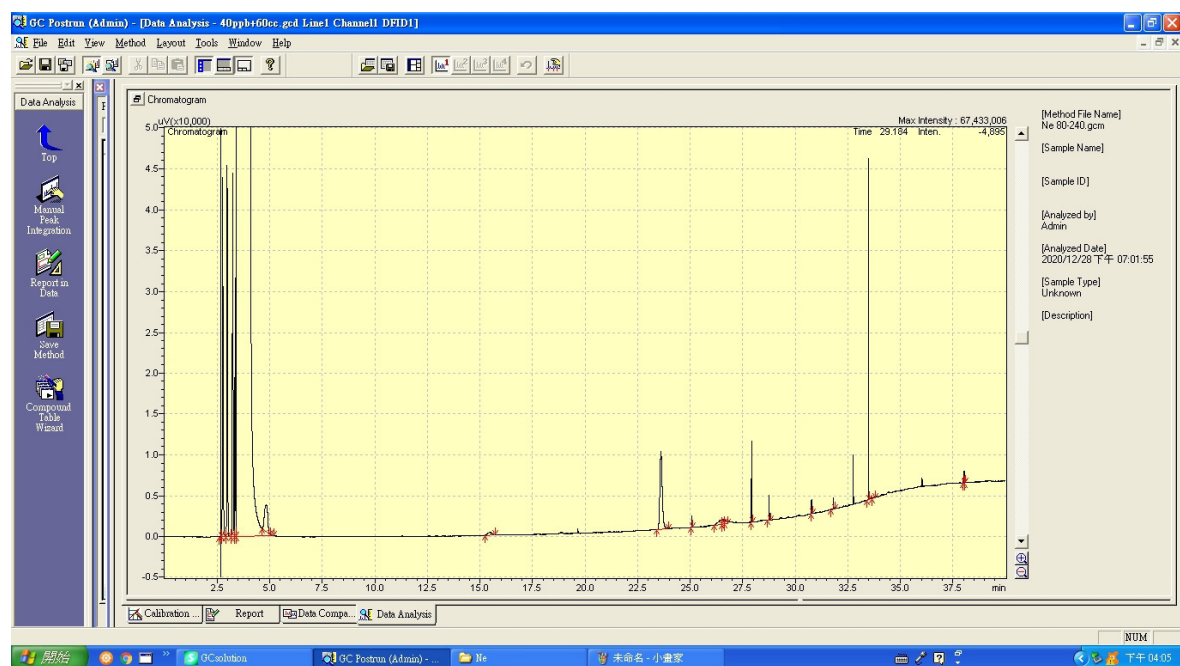


圖 5.1 40 ppb 茶標準溶液的 GC 圖譜

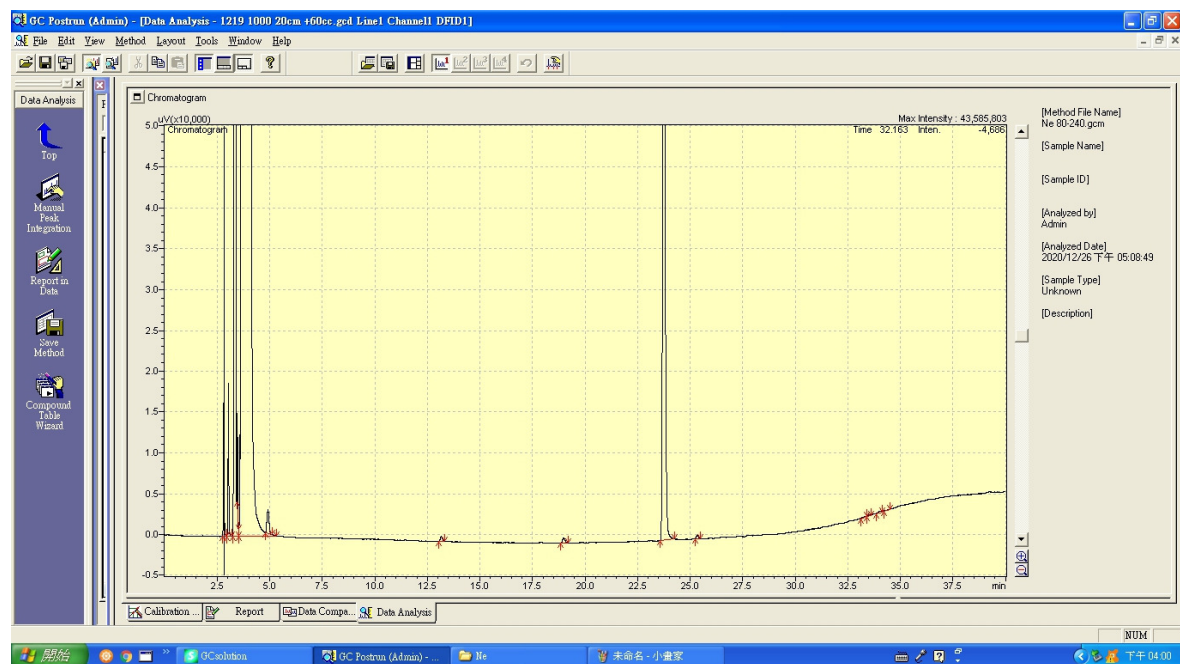


圖 5.2 反應後第三天牆前飽和層出現最高茶濃度 396 ppb

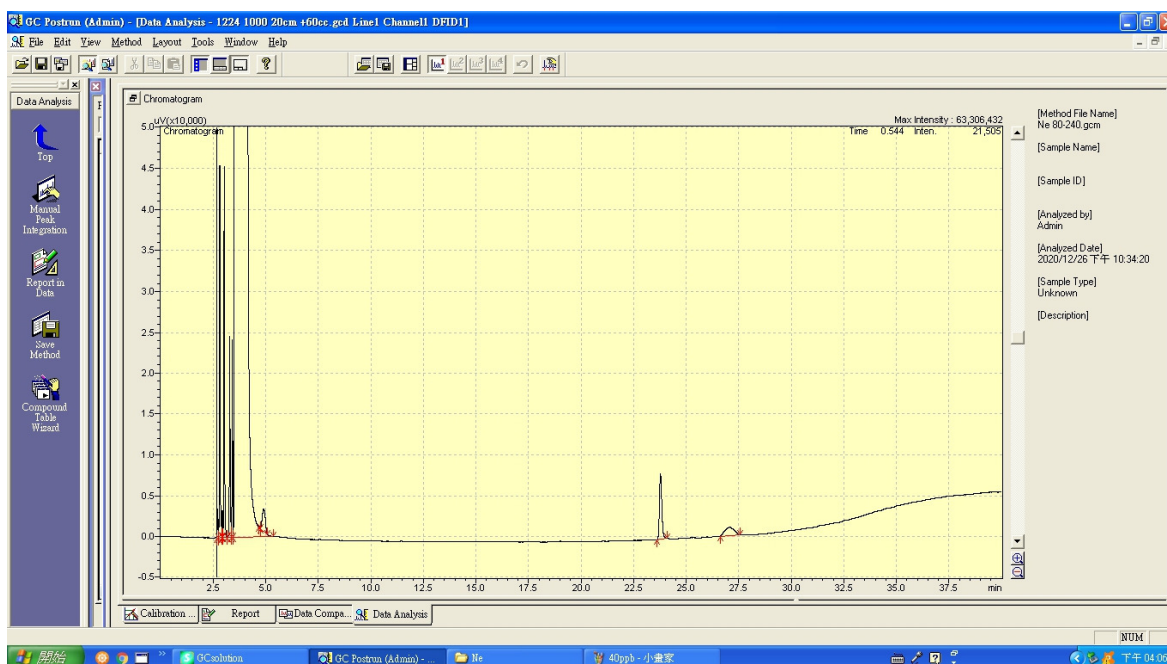


圖 5.3 反應後第八天牆前飽和層出現取最低茶濃度 34 ppb

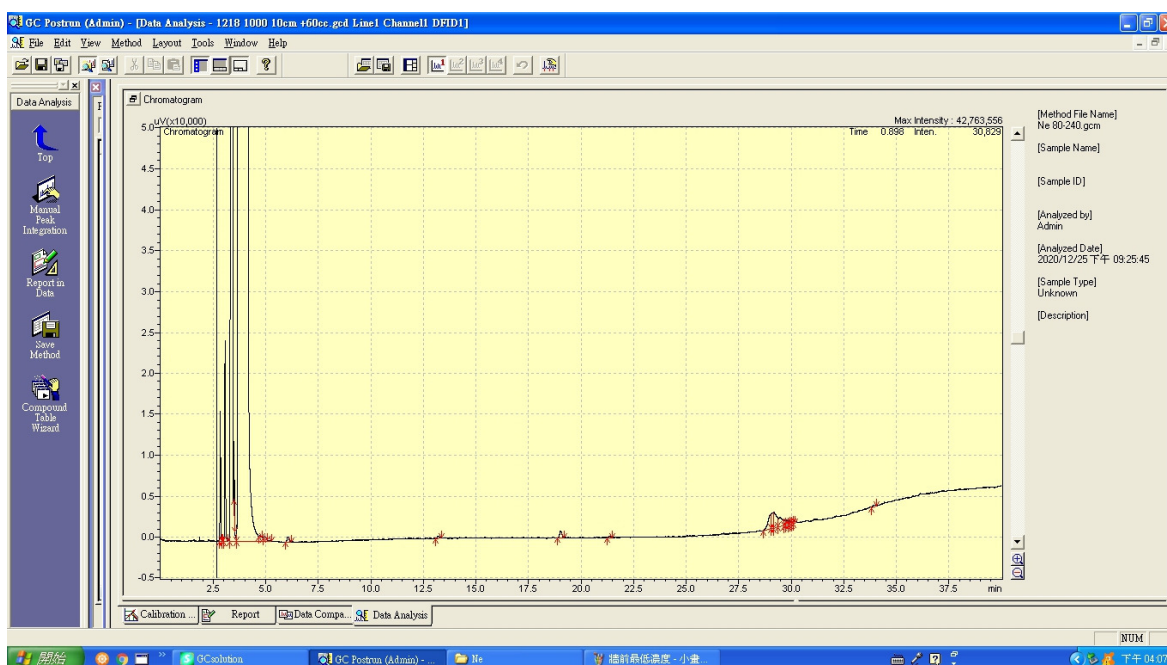


圖 5.4 反應後第三天牆後飽和層茶濃度為 ND

5-4-2 2,4,5-三氯酚

原本以為三氯酚因含有三個氯，FID 對它的靈敏度不高，無法偵測管制標準值以下的三氯酚，但我們將原先使用的 BP-20 管柱更換為適合離 SVOC 的 OPTIMA 5 MS 後，2,4,5 三氯酚的峰便明顯增強，可作為濃度辨識之用了，因此重做的實驗不再使用酚代替了。由表 5.11 顯示，實驗啟動 24 小時後，牆前已可偵測到三氯酚了，不過其濃度仍遠低於管制標準 375 ppb，但 48 小時後其濃度便突破管制值了，這點與苯濃度的變化相似，不過，三氯酚在第應第四天才達到最高濃度 5629 ppb，較管制值高約 15 倍，三氯酚的移動速率似乎略慢於苯。反應第四天起三氯酚污染團的濃度被稀釋，到反應第八天終了時，濃度降到管制值以下。反應全程牆後三氯酚濃度全部為 ND，與苯的攔阻相同，酒廠污泥反應牆對有機污染物的攔截相當有效，重金屬可能因其體積太小，捕集效果就不若對苯與 2,4,5 三氯酚了。攔截反應中代表性苯 GC 圖譜詳見圖 5.5、5.6、5.7、5.8，2,4,5 三氯酚 GC 峰出現的位置大約在第 32 min 處，而苯的峰也出現在圖 5.6 與 5.7 中的第 28.5 min 處，但使用 BP-20 管柱測苯時會得到較高的靈敏度。

表 5.11 混合金屬污染團之 2,4,5 三氯酚於飽和層孔隙水的動態變化(濃度 ppb)

取樣序	牆 前			牆 後		
	S	M	L	S	M	L
1	-----	61	-----	-----	ND	-----
2	-----	574	-----	-----	ND	-----
3	-----	1151	-----	-----	ND	-----
4	-----	5629	-----	-----	ND	-----
5	-----	3302	-----	-----	ND	-----
6	-----	1552	-----	-----	ND	-----
7	-----	1043	-----	-----	ND	-----
8	-----	361	-----	-----	ND	-----

紅粗體字為濃度超過第一類地下水管制標準者(370 ppb)。

每次採樣相隔 24 小時；採樣位置 S：水面下 1 cm、M：飽和層 1/2 深度、L：底部上方 1 cm。

-----：未採樣

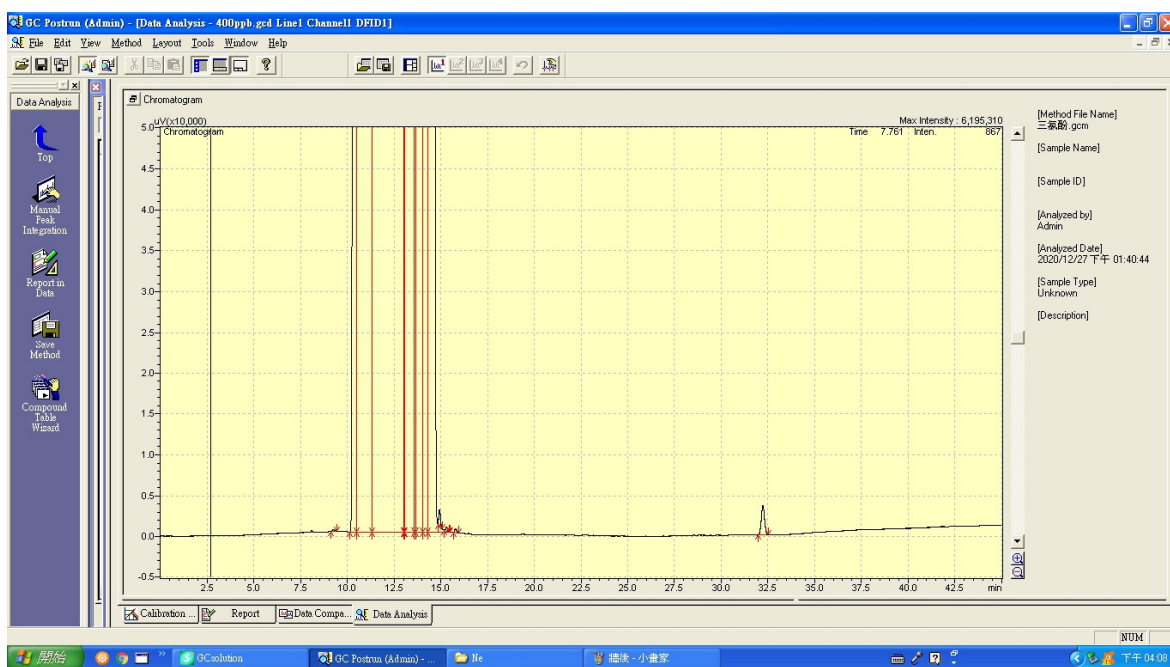


圖 5.5 400 ppb 2,4,5-三氯酚標準溶液的 GC 圖譜

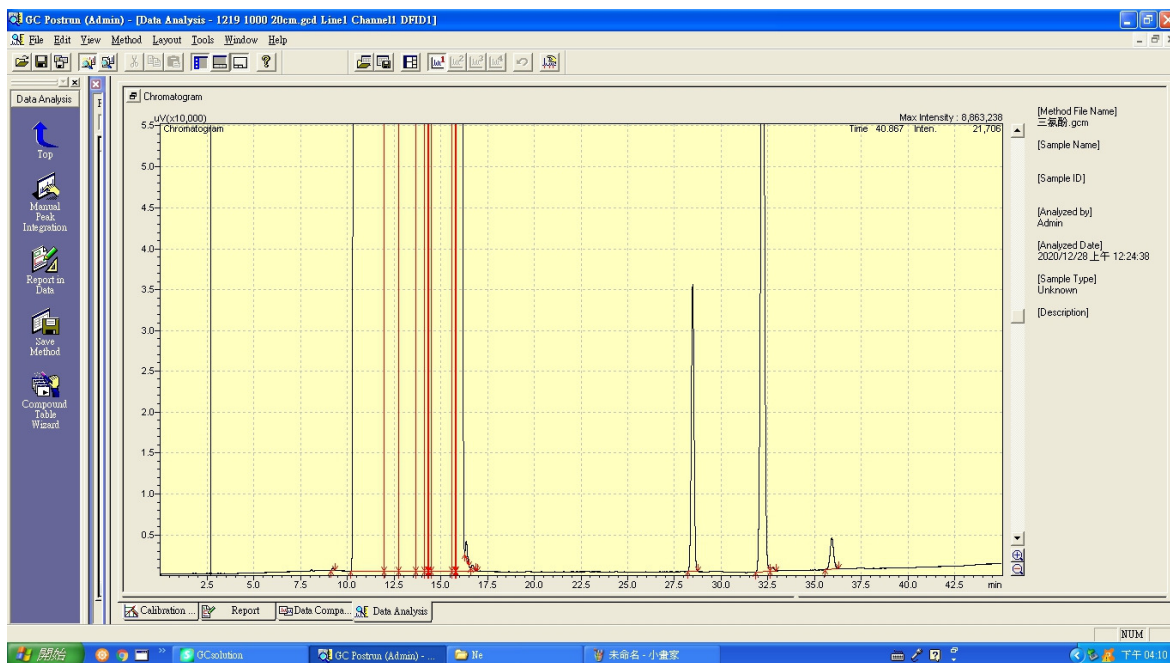


圖 5.6 反應後第四天牆前飽和層出現最高 2,4,5-三氯酚濃度 5629 ppb

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、萘、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

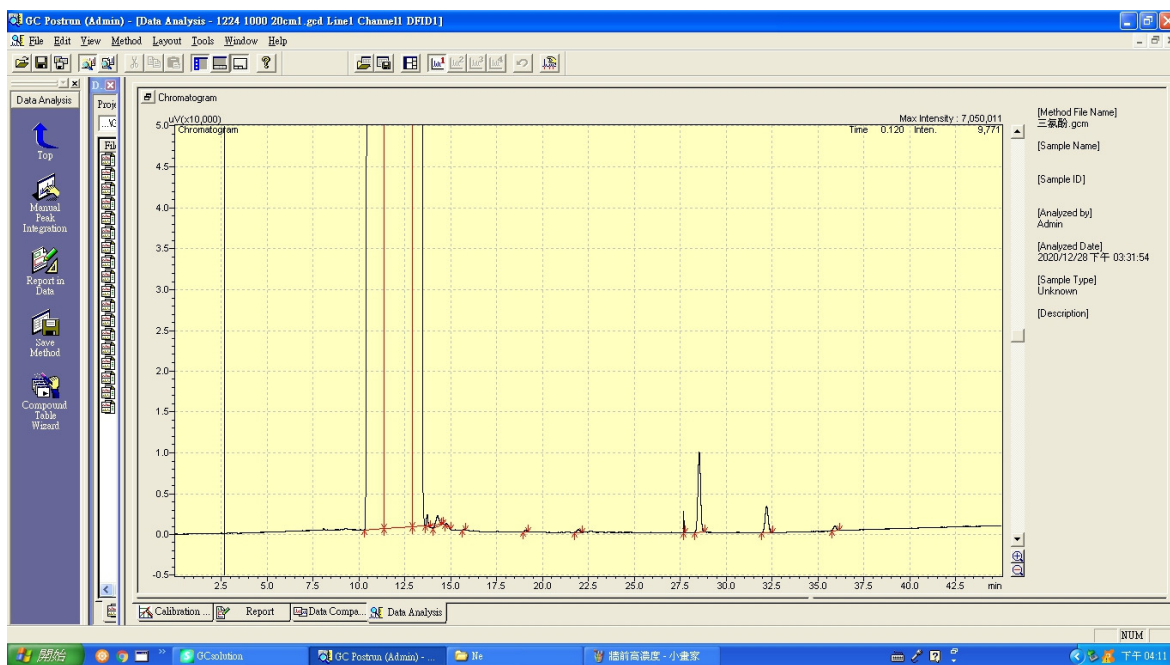


圖 5.7 反應後第八天牆前飽和層出現最低 2,4,5-三氯酚濃度 361 ppb

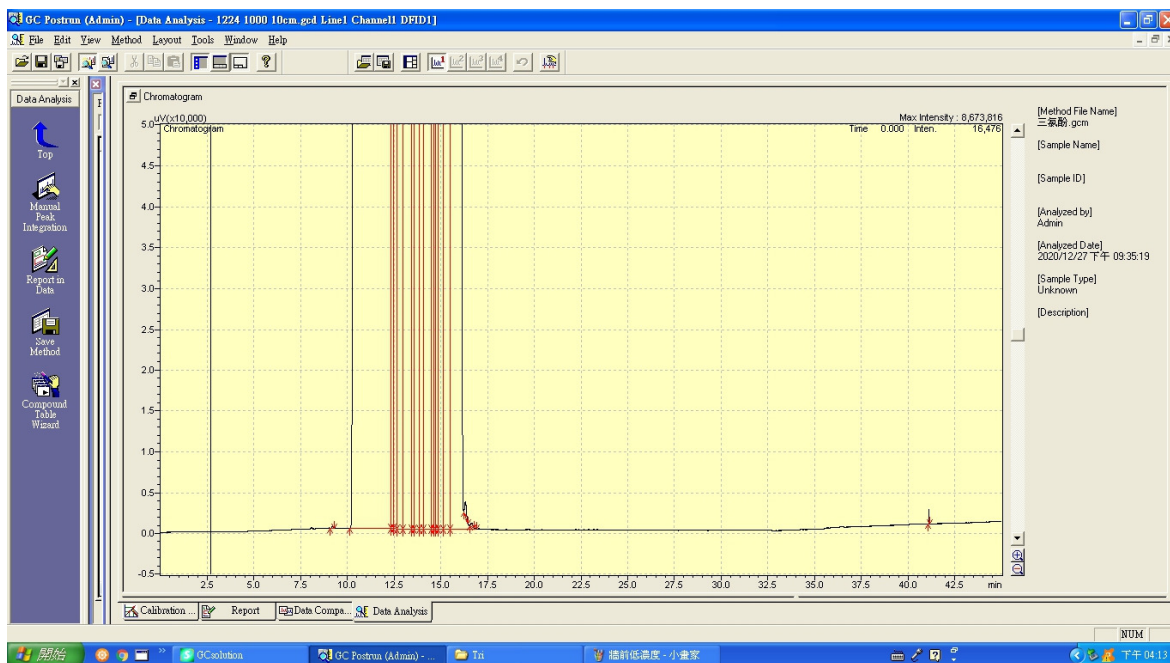


圖 5.8 反應後第四天牆後飽和層 2,4,5-三氯酚濃度為 ND

5-5 PRB 攔阻柴油能力研究

5-5-1 第一次執行

這是本計畫最先執行的大型試驗，共灌注了 10 L 的柴油至指定區域，這些柴油迅速上浮至水面並向四方擴散，甚至很輕易地逆水流向上游區擴散，形成厚達 5.2 cm 的大浮油層(圖 5.9)，推測其原因：

- (1) 柴油難溶於水，形成油層飄於水上，故不受水的運動影響。
- (2) 高濃度往低濃度的擴散，滲透勢能高於水面單薄的阻力。
- (3) 細砂層對油層有強的水平毛細作用力，此力也遠大於水面單薄的阻力。

這種現象給予土水整治工作一個啟示：柴油污染團可擴散至其洩漏點上游區域，監測與整治不應侷限於洩漏點的下游端。柴油浮油層被污泥反應牆攔阻，牆後水體未見任何浮油。

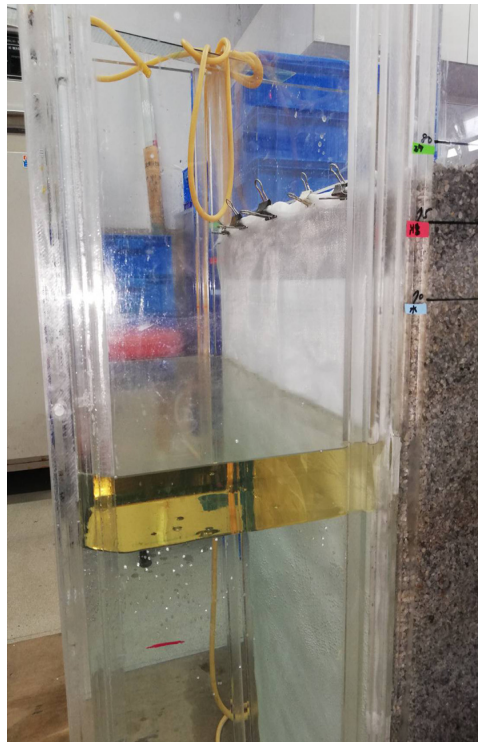


圖 5.9 反應牆攔阻試驗裡全面擴散的柴油浮油層

由於本試驗模擬了地下水位之振盪(每隔 24 小時水位達最高或最低，振幅 15 cm)，柴油浮油層的厚度竟然隨水位的變化而變化，其厚度變化如下：第一天最高水位時 5.2 cm；第二天最低水位時 4.5 cm；第三天最高水位時 4.8 cm；第四天最低

水位時 3.8 cm (圖 5.10)。也就是說高水位時，油層變厚，反之亦然，推測可能與砂粒對柴油的吸附有關。柴油不喜歡和水在一起，但柴油並不會不喜歡砂粒，試驗系統中只有砂和水，既然水也不歡迎柴油時，柴油就只好往砂層裡跑，因此本系統砂礫上層的砂粒表面都包覆了一層油膜。當水位自最高點下降的過程中，不少柴油被砂層攔截留下，因此匯集於大油層的量便隨水位的降低而減少，計算水位下降時約有 27% 的柴油被砂層攔截。這種油膜變化的現象給予土水整治工作一項重要的啟示：抽取柴油浮油儘可能選擇雨季高水位時施工。

原先的試驗設計想在砂層上覆蓋一層厚 10 cm 的土壤，因柴油揮發性低，覆土與否並不會影響試驗結果，覆了土則會增加善後清理的工作量，就是因為沒覆土，讓我們有機會觀察到砂層對大油層產生顯著的毛細上升運動。圖 5.11 顯示，試驗第二天柴油污染痕跡僅局部分佈，但到了第六天已擴展成一大片，污染面積增加約 3 倍。土壤孔隙狹小時原本就會使地下水發生毛細上升運動，尤其以乾季時最為明顯，並形成濕潤但不飽和的 Capillary Fringe (圖 5.12)。水位上升的高度(h)與孔隙大小(r)呈反比(圖 5.13)，可依下列公式估算： $h = 0.15 / r$ ， r 為土壤孔隙半徑， h 的單位皆為 cm。由柴油毛細上升運的現象給予土水監測整治工作一個重要啟示：油槽破裂洩露造成的柴油污染，必然污染到其上方土壤(不飽和區)，其污染厚度在實地調查前可依數學公式估算，臨近油槽的上游土壤也難逃被污染的命運。

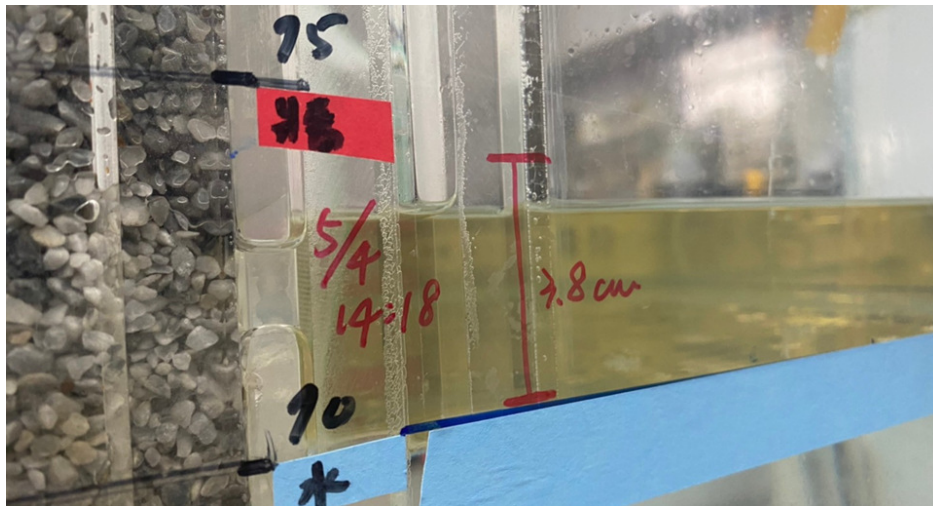


圖 5.10 反應牆攔阻試驗裡全面擴散的柴油浮油層

此外，本研究在試驗的前四天，每日於牆前監測管採集飽和層的水樣，發現每個水樣都有薄薄的油膜(尚未定量)。既然柴油不溶於水，那為何在地下水位線以下採集的水樣仍有不少柴油泥？推測是當水位降低時，大量柴油被砂層粒子吸附攔截，但當水位再度上升時，這些被吸附的柴油並未隨水的上升被帶上去，而以薄的油膜包覆於砂粒之上，少量於採樣時被抽取至採樣瓶內。這項結果給予土水監測整

治工作者另一項啟發：一旦發生柴油污染，其污染範圍最深可達最低地下水位線，最高到土壤層的毛細上升最高點，且必須進行多次的浮油抽除，才能移除大部分的外洩柴油。

本試驗自第四天開始，飽和層水流的滲透率開始下降，到了第六天滲透度降至不到原來的 1/8 (12.5 cm/s)，推測可能是污泥牆體吸水多天後發生結構性的變化，使其孔徑縮小，剛開始我們也曾懷疑是否為柴油油膜阻塞了反應牆孔隙(牆緣滲入區)，但來另以小模組污泥牆作測試，發現以污泥發生質變有關。前一年度的酒廠污泥透水性反應牆試驗，使用了經風乾磨碎且過篩的污泥粒子作牆體，本計畫則想省略這過程，以自污泥斗採回的脫水污泥再經 15 天冷藏脫水處理後直接構築牆體，其質地過於細密，長期泡水後可能因膨脹便逐漸堵塞大部份孔隙。未來未完成的試驗，本計畫將改用往年的方式收集粒徑合適的污泥顆構築牆體，以利試驗完成。反應前六天也於牆後的採樣管收集孔隙水樣，測定後並未含有任何的柴油成分，顯示此污泥反應牆這段時間內有效阻擋柴油污染團的擴散。

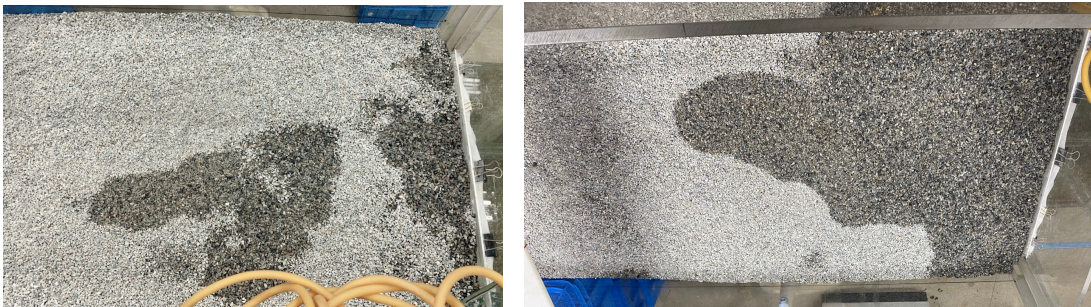


圖 5.11 柴油的毛細上升及擴散 pm 2,4,5-三氯酚的 GC/FID 測定圖譜



圖 5.12 地下水毛細上升作用造成的 Capillary Fringe

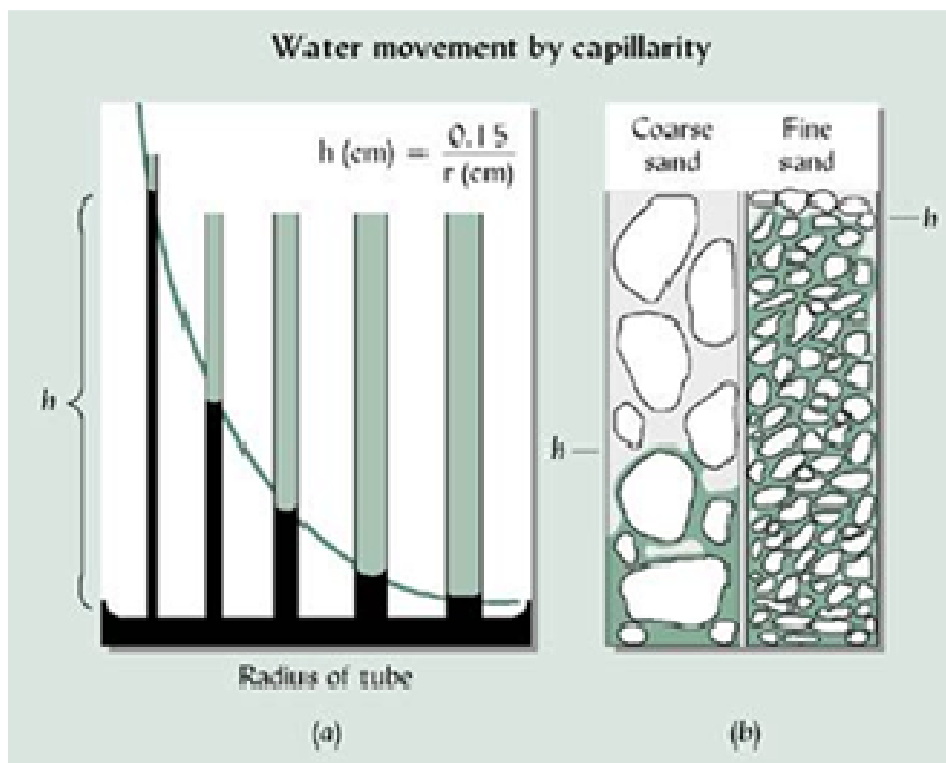


圖 5.13 地下水毛細上升高度與質地的關係

5-5-2 第二次執行

在調整污泥的通透性之後，重新執行此項模組試驗，這次使用的柴油量減為 2 L，並灌注指定區域，像第一次試驗一樣，這些柴油迅速上浮至水面並向四方擴散，甚至很輕易地逆水流向上游區擴散，形成近 1 cm 的浮油層。本試驗模擬了地下水位之振盪(每隔 24 小時水位達最高或最低，振幅 15 cm)，實驗時程共十天，每隔 12 小時於牆後表層取樣一次，孔隙流速初始達 60 cm/天，但滲透速率跟第一次執行時相似，每日逐漸降低，到試驗終止時，孔隙流速僅剩下 35 cm/天。試驗結束後剖析反應牆體，認定流速之減慢與油膜逐漸填塞有關。攔阻反應的十天內，牆後所有採集的水樣中未見任何浮油或油膜七彩反光，所有水樣仍以 **NIEA W802.51B** 法測定其 TPH_d ，結果顯示，所有水樣的 TPH_d 值皆為 ND，證實污泥反應牆完全阻擋柴油油膜向下游的擴散。由圖 5.14 顯示，8~12 分鐘的雜峰為可溶性有機碳的特徵峰，源自污泥牆低分子量有機質受孔隙流作用而溶出。由標準品圖譜得知 C10 峰的位置在 13 分鐘處，我們使用的柴油其 TPH_d 介於 C10 和 C28 之間，C28 峰的位置在 35 分鐘處，在這兩個時間點之間幾乎沒有任何特徵峰出現，顯示水樣裡不存在柴油的成分。

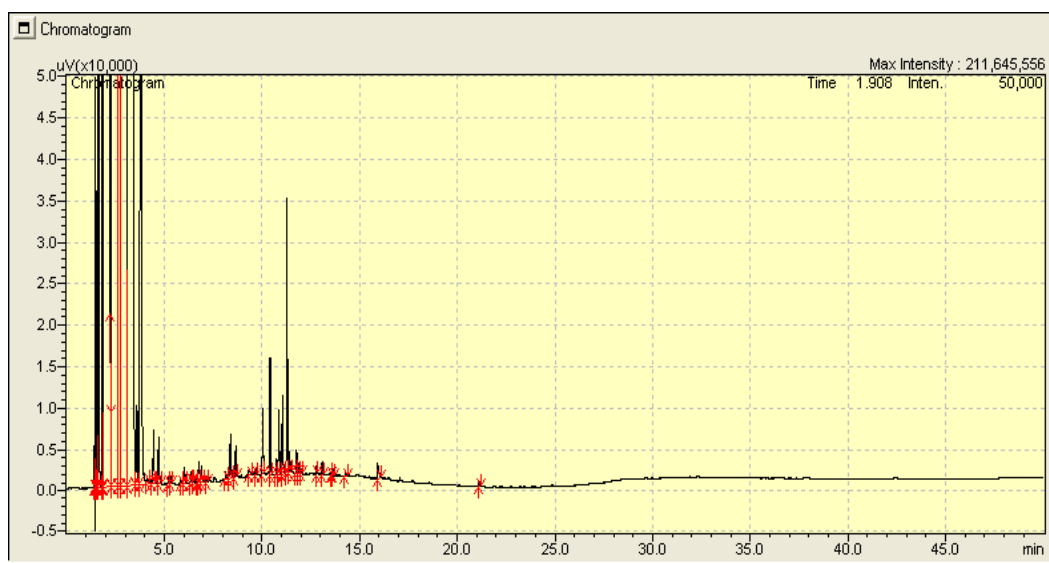


圖 5.14 反應牆後方水樣柴油成份檢驗

5-6 萘與 2,4,5-三氯酚的降解試驗

萘並非毒化物管制藥品，取得容易。圖 5.15 是將酒廠污泥懸浮液塗抹於 PCA 培養基，35°C 下培養 24 小時後的菌落分佈。

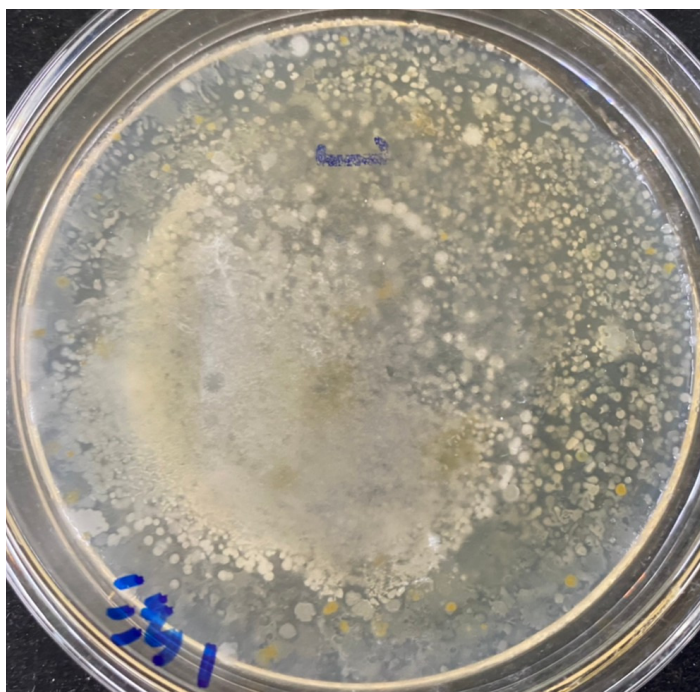


圖 5.15 酒廠污泥懸浮液培養之原始菌落形態

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、萘、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

由圖 5.15 中之培養皿挑選所有可明顯辨識的菌落，加入只含萘的 BOD 稀釋水中，緩慢振盪培養達 40 天後，發現僅有三種菌株存活(圖 5.16)，在此稱牠們為「萘降解菌」。圖 5.16 下半部的三只培養皿內未見菌落存在，那些皆是無法於 40 天內利用萘當作碳源的菌種，全體滅亡者！

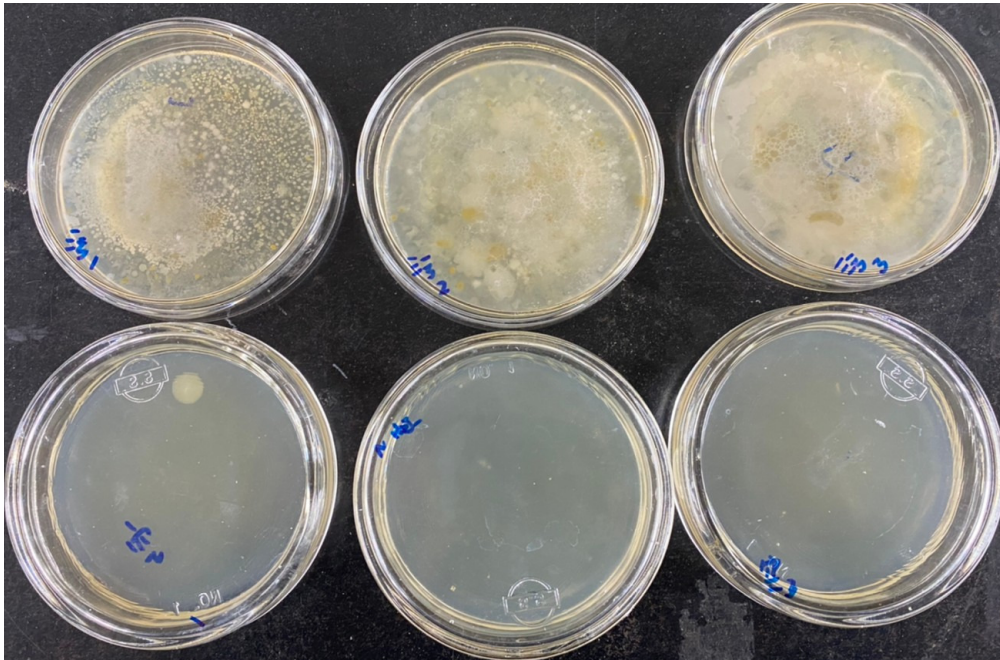


圖 5.16 能存活於萘溶液的酒廠污泥菌株

隨後針對圖 5.16 上半部的三只培養皿中的菌落作純化處理，可得三種顏色和形狀相異的菌落(圖 5.17～圖 5.19)。

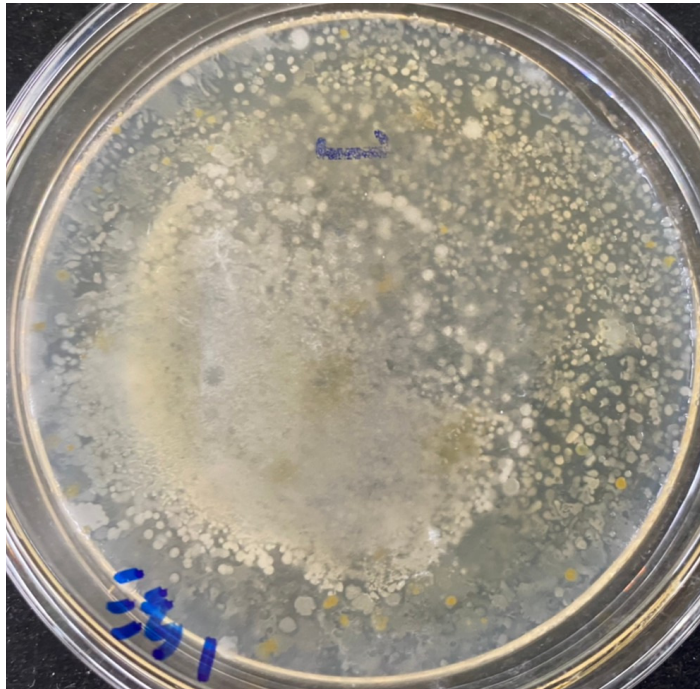


圖 5.17 第一種茶降解菌

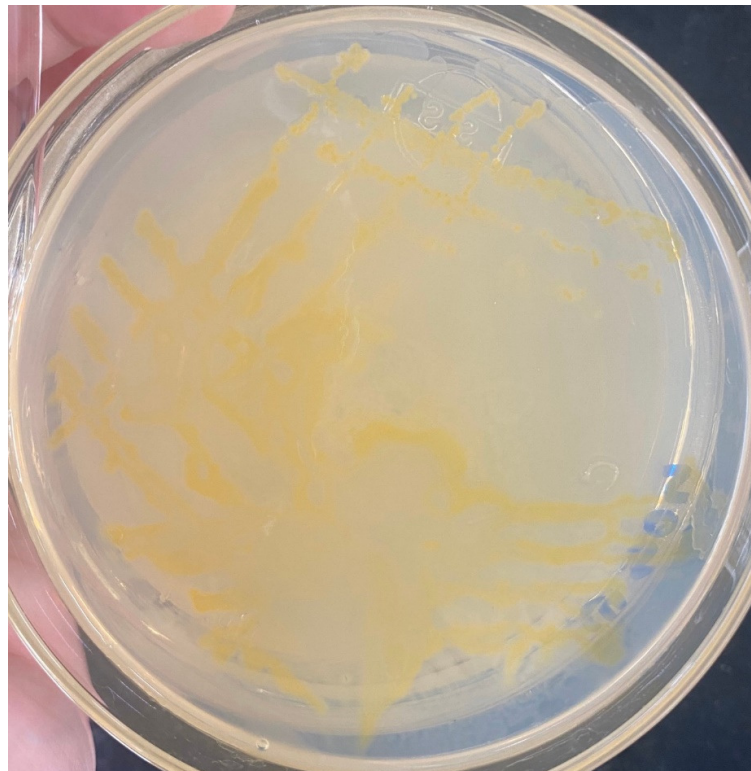


圖 5.18 第二種茶降解菌



圖 5.19 第三種萘降解菌

由本項試驗證實，酒廠污泥裡確實存在萘降解菌。這將有利於酒廠污泥透水性反應牆吸收水中的萘污染團後，萘可以逐日於地下水體中被污泥裡的原生微生物降解並消失，這增加了此反應牆的實用價值。

取花蓮酒廠污泥懸浮液，加入以無菌 BOD 稀釋水配製的 2,4,5-三氯酚飽和液，在室溫經振盪培養 45 天後劃碟，結果顯示在二重覆試驗裡，污泥懸浮液培養皿裡均無菌落出現。

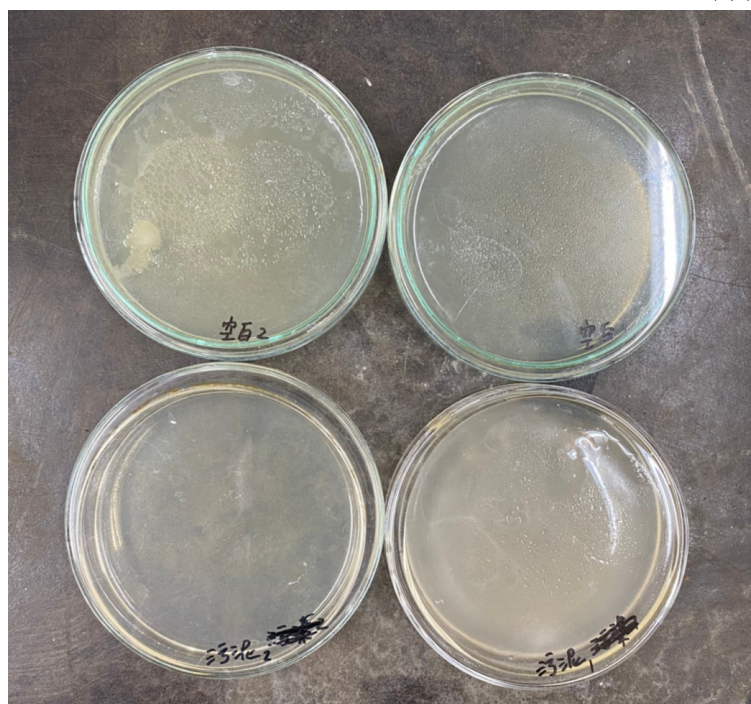


圖 5.20 酒廠污泥菌種降解 2,4,5-三氯酚

既然花蓮酒廠污泥的菌種無法利用 2,4,5-三氯酚作為碳源，便取宜蘭酒廠污泥的懸浮液試驗，再經 45 天的培養後，發現宜蘭酒廠污泥的菌種也無法降解此類三氯酚(圖 5.20)。這結果顯示，酒廠污泥反應牆吸附三氯酚後，雖可防止其向下游擴散，但也會永久停滯於該處。建議未來可混合可降解三氯酚之物質或土壤至反應牆裡，協助其降解。

5-7 結論與建議

1. 細砂層對重金屬陽離子的吸附力強，實場的重金屬污染團在移至吸附反應牆前，可能就被細砂層吸附殆盡，但也顯示這些重金屬若不挖除，將永遠停留在污染源附近。
2. 油槽外洩的柴油污染，垂直範圍可介於飽和層內的最低地下水位線與上方土壤層毛細上升作用的最高點，臨近洩露點的上游週遭也是污染高風險區。柴油浮油層的厚度在最高水位時最大，反之亦然，故抽取油層時選豐水期效率較高。柴油雖疏水性極高，但因和砂層粒子有高親和性，故有高量的柴油以油膜形態存在於地下水位線以下的土層中。
3. 反應牆可有效攔阻 Cu、Zn、Cr，但對於 As、Cd、Ni 之攔阻表現則不太理想。混合污染團因對污泥和細砂層的競爭吸附錯綜複雜，可能造成較難預料的吸附結果。單一重金屬污染團的攔阻成效，應與多重污染團之攔阻有不同結果。建議以任何材料作實場整治前，務必確實調查污染團之組成分，並事先以較大比例之模組進行模擬，以預知可能的整治結果。各金屬在飽和層之分佈與移動趨勢不一定與其密度有直接的關連，推測與競爭吸附行為有關，改變了它們的移動趨勢。
4. 本計畫污泥牆無法有效攔阻所有供試金屬之原因，仍應與使用的酒廠污泥粒子有關，為了維持水流的通透性，無法使用較細緻的污泥粒子，因而降低了牆體的比表面積值，吸附位址總量也大幅降低。對比 108 年土基會計畫使用的污泥牆(吸附水中汽油與 BTEX 與 MTBE)，那次的污泥粒徑為 140~200 mesh，卻有良好的通透性，反觀這次的污泥粒徑大於 35 mesh 時，便發生阻塞。108 年的使用的污泥仍有殘存，拿來與今年度採集的污泥比較後發現，今年的污泥疏水度遠較 108 年度者高，這是首次發現污泥有這種變異的特性，因此污泥是否親疏水，可影響它的使用成效。
5. 建構反應牆的酒廠污泥目前使用經自然風乾、磨碎、過篩，粒徑不小於 16-35 mesh 者，以避免發生阻塞飽和層水流之事，但此處理程序較複雜，增加工作成本。使用粒徑大於 16-35 mesh 的污泥，對於污染物之吸附能力肯定降低。未來仍建議使用未經自然風乾之污泥斗污泥，降低前處理成本，但必須對其進行改質，例如於其他增進其通透性的物質混合後再使用於實場，此為未來的研究重點。
6. 原先使用 BP-20 管柱測定 2,4,5-三氯酚時，其偵測靈敏度相當差，400 ppb 僅可勉強測得，後來換為 SVOC 適用的管柱 OPTIMA-5 MS，偵測靈敏度大為提升，可以順利檢測極低的濃度，使研究順利完成。
7. 酒廠污泥可以完全攔截萘和 2,4,5-三氯酚的擴散。污泥反應牆若只是用來攔截萘，則未來反應牆免拆除，萘可被其微生物降解掉，若是攔截了 2,4,5-三氯酚，因污泥菌種無法降解它，日後反應牆之有機組成分解時，2,4,5-三氯酚會重返孔隙流。

8. 砂層對鉛的吸附頗為強烈，使得牆前 Pb^{2+} 污染團只有在試驗第一天達管制值以上，未來要重新測試時，應提高其初濃度十倍以上才能見效。
9. 花蓮酒廠污泥中的菌種可降解茶，但無法降解 2,4,5-三氯酚；宜蘭酒廠污泥中的菌種也無法降解 2,4,5-三氯酚。建議此污泥反應牆使用前混入能降解 2,4,5-三氯酚的土壤成分或菌種。
10. 酒廠污泥之實場使用基本是可行的，雖然本研究對若干重金屬的攔截效果不佳，其原因包括：(1)競爭吸附的排擠；(2)以超高金屬濃度進行試驗；(3)污泥牆只有 10 cm 厚。若於實場整治，酒廠污泥應可攔截所有類型污染物，其原因如下：(1)真實地下水污染其濃度不若本研究那麼高，也沒那麼多重金屬一併競爭，因此攔截能力勢必優於本研究；(2)實場上的反應牆，受挖掘機具尺度影響，反應牆厚度少則也應有 50 cm，有足夠的縱深將絕大部份的重金屬吸附。
11. 未來可設計「抽取式污泥反應牆」，以對應吸附無法降解的重金屬離子或有機污染物等。
12. 水樣中鉛濃度重新測定中，茶與 2,4,5-三氯酚的攔阻試驗重新進行中，其結果皆可於期末報告修正版中補充完成，使本年度的計畫的執行更加完善。

(六)參考文獻

劉鎮宗，”以酒廠污泥移除水中鉻銅鋅鎳之研究”，國立台灣大學農業化學系博士論文，2005 年 1 月。

Bortone I, Di Nardo A et al. (2013) Remediation of an aquifer polluted with dissolved tetrachloroethylene by an array of wells filled with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 260:914–920

Cheng-Chung Liu, Yuan-Shen Li, Yue-Min Chen, Hsuan-Hua Li, Ming-Kuang Wang. 2012. Removal of methylene blue from aqueous solution using wine-processing waste sludge. *Water Science & Technology* 65(12): 2191-2199.

Cheng-Chung Liu, Ming-Kung Wang,* Yuan-Shen Li. 2005. Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44: 1438-1445.

Cheng-Chung Liu, Ming-Kung Wang,* Yuan-Shen Li, Chyow-San Chiou, Yu-An Lin, Shu-Shan Huang. 2006. Chromium removal and sorption mechanism from aqueous solutions by wine processing waste sludge. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45: 8891-8899.

Cheng-Chung Liu, Guan-Bu Chen. 2013. Reclamation of cadmium-contaminated soil using dissolved organic matter solution originating from wine-processing waste sludge. *Journal of Hazardous Materials* 244-245: 645-653.

Cheng-Chung Liu, Yue-Ming Chen, Ming-Kuang Wang, Yu-An Lin. 2012. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by wine processing waste sludge. *Water Environment Research* 84(9): 733-743.

Guerin TF, Horner S et al (2002) An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. *Water Res* 36(1):15–24

ITRC (2011), Permeable Reactive Barrier: Technology Update PRB5, Interstate Technology Regulatory Council, 1–234.

Kao-Yung Lin, Yueh-Min Chen, Lih-Fu Chen, Ming-Kuang Wang, Cheng-Chung Liu.

2017. Remediation of arsenic-contaminated soil using alkaline extractable organic carbon solution prepared from wine-processing waste sludge. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 26(6) 569–583.

Mikutta, C., and Kretzschmar, R. 2011. Spectroscopic evidence for ternary complex formation between arsenate and ferric iron complexes of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 45(22), 9550–9557.

Schipper L.A., Robertson W.D., Gold A.J., Jaynes D.B. and Cameron S.C. (2010), Denitrifying bioreactors-An approach for reducing nitrate loads to receiving waters, *Ecological Engineering*, 36, 1532–1543.

Yuan-Shen Li, Cheng-Chung Liu, Chyow-San Chiou. 2006. Kinetic studies of adsorption of lead (II) from aqueous solution by wine-processing waste sludge. *Water Environment Research* 78(3): 263-268.

Cappai, G., DeGioannis, G., Muntoni, A., Spiga, D., Zijlstra, J.J.P. 2012. Combined use of a transformed red mud reactive barrier and electrokinetics for remediation of Cr/As contaminated soil. *Chemosphere* 86, 400–408.

Chung, H.I., Lee, M.A. 2007. A new method for remedial treatment of contaminated clayey soils by electrokinetics coupled with permeable reactive barriers. *Electrochimica Acta* 52, 3427–3431.

Han, J.G., Hong, K.K., Kim, Y.W., Lee, J.Y. 2010. Enhanced electrokinetic (E/K) remediation on copper contaminated soil by CFW (carbonized foods waste). *Journal of Hazardous Materials* 177: 530–538.

Mena, E., Villaseñor, j., Rodrigo. M.A., Cañizares, P. 2016. Electrokinetic remediation of soil polluted with insoluble organics using biological permeable reactive barriers: Effect of periodic polarity reversal and voltage gradient. *Chemical Engineering Journal* 299: 30-36.

Ma, J.W., Wang, F.Y., Huang, Z.H., Wang, H. 2010. Simultaneous removal of 2,4-dichlorophenol and Cd from soils by electrokinetic remediation combined with activated bamboo charcoal. *Journal Hazardous Materials* 176 (1-3): 715-720.

Peng, L., Chen, X., Zhang, Y., Du, Y., Huang, M., Wang, J. 2015. Remediation of metal

以酒廠污泥製作透水性反應牆攔截飽和層管制重金屬、三氯酚、茶、柴油、硝酸鹽氮之效能評估

contamination by electrokinetics coupled with electrospun polyacrylonitrile nanofiber membrane. *Process Safety and Environmental Protection* 98: 1-10.

Zhang, J., Xu, Y., Li, W., Zhou, J., Zhao, J., Qian, G., Xu, Z.P. 2012. Enhanced remediation of Cr(VI)-contaminated soil by incorporating a calcined-hydrotalcite-based permeable reactive barrier with electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials* 239–240: 128-134.

Zhao, S., Fan, L., Zhou, M., Zhu, X., Li, X. 2016. Remediation of Copper Contaminated Kaolin by Electrokinetics Coupled with Permeable Reactive Barrier. [*Procedia Environmental Sciences* 31: 274-2](#)