



行政院環境保護署

110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

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

(多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發)

(第2年)

期末報告(定稿)

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立中興大學／環境工程學系
專案主持人： 張書奇副教授
專案執行期間： 110年02月24日起至
111年02月28日止

中 華 民 國 111 年 01 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		國立中興大學環境工程學系					
機構地址		台中市南區興大路 145 號					
專案主持人		張書奇		職等／職稱		副教授／系主任	
協同主持人		蔡利局		職等／職稱		副教授	
專案 名稱	中文	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發）（第 2 年）					
	英文	A pilot study on the remediation of Er-Ren River sediment (Technology development and validation of remediation of soils and sediments contaminated by polybrominated diphenyl ethers and polycyclic aromatic hydrocarbons- Year 2)					
	關鍵字	底泥整治、土壤整治、二仁溪、模場試驗、相反轉法、多溴二苯醚、多環芳香烴					
執行期程		自民國 110 年 02 月 24 日起至民國 111 年 02 月 28 日止					
專案主持人		姓 名：張 書 奇		E-mail：shuchichang@nchu.edu.tw		專線：04-22840441#513 手機：0963439170	
專兼任人員		姓 名：黃 以 倫		E-mail：jasper201423@gmail.com		專線：04-22840441#507 手機：0988222257	
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		380,000	847,662	(1~5項相加之50%為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費		0	0	(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用		874,000	1,390,000	(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用		58,000	87,200	(含差旅與租賃費用)	
	5.	雜支費用		69,818	47,865	(1~6項相加之5%為限)	
	6.	行政管理費		138,182	237,273	(1~5項相加之10%為限)	
	7.	自籌款		0	0	(自行籌備款項)	
	申請補助金額(1~6項)			1,520,000	2,610,000	總金額：4,130,000	
	計畫總金額(1~7項)			1,520,000	2,610,000	總金額：4,130,000	

專案主持人：_____

日期：111年2月21日



(空白頁)



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

110 年度專案成果績效自評表

一、 專案基本資料

填表日期：111 年 1 月 11 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	國立中興大學環境工程學系	專案主持人	張書奇
專案名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發）（第 2 年）		
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	0	2	2		完成國內土 壤與地下水 期 刊 發 表 2 篇。
		(2)研討會論文	2	3	3		2020 與 2021 各完成3篇環 工 年 會 論 文 發 表，總共6 篇。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	(撰稿中)	第1年計畫已 達成，第2年 計畫預計依 規 定 於 2022/8/28 前 完成投稿
		(2)研討會論文	0	0	0		
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0		
		(2)研究報告	0	0	0		
	4.專著 (本數)		0	0	0		
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0		
		(2)成果發表會	0	0	0		
		(3)論壇	0	0	0		
	6.研發改良	(1)已開發技術	1	1	1		



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

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							
	技術(項數)	(2)技術平台	1	1	1		
B 人才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2		已完成2位碩士生論文口試，並於2021/8離校。
		(2)博士	0	0	0		
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	1	1	1		衍生校內計畫，與生科所胡仲祺教授與資工所吳俊霖教授共組跨領域研究團隊。
		(2)跨機構團隊	1	2	2		衍生與嘉南藥理科技大學蔡利局形成底泥研究團隊，另與屏東科技大學謝季吟教授形成戴奧辛研究團隊。
		(3)形成研究中心	0	0	0		
		(4)形成實驗室	1	2	2		除目前底泥整治研究實驗室外，另成立MBRE&AIMG實驗室，即運用AI與生物資訊學進行地下水整治研究。
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因 或專利、技術轉移 相關詳細資料)
項目								
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明	0	0	0		
			新型/設計	0	0	0		
			合計	0	0	0		
		申 請 中	發明	0	0	0		
			新型/設計	0	0	0		
			合計	0	0	0		
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0		
		授權金(仟元)		0	0	0		
		衍 生 利 益 金 (仟 元)		0	0	0		
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0		
		授權金(仟元)		0	0	0		
		衍生利益金 (仟元)		0	0	0		
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數		0	0	0		
		授權金(仟元)		0	0	0		
		衍 生 利 益 金 (仟 元)		0	0	0		
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		1	1	1		
(2)品種/系(件數)		0	0	0				
C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數		1	1	1		
		金額(仟元)		200	1,200	1,200		促成校內跨領域 研究計畫，經費 1,200 仟 元 已 於 2021/12/31結案。
	7.促成投資	件數		0	0	0		
		投資金額 (仟元)		0	0	0		
	8.促成取得 業界科專	件數		0	0	0		
		業界投資金額 (仟 元)		0	0	0		目前與工研院許 心蘭博士洽談合 作中，2022/1/7已 赴工研院演講。
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

(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	2	2	2		
		收入(仟元)	100	300	700		已完成對外服務收入700仟元
	2.諮詢服務	次數	5	5	5		此種諮詢為義務性質，未收費。
		收入(仟元)	0	0	0		
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策	0	0	0		
		(2)法規	0	0	0		
		(3)規範	0	0	0		
		(4)標準	0	0	0		
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0		
	5.獲得獎項(件數)		0	0	2		2021年獲得環工年會之土壤與地下水研討會最佳論文與大專生簡報比賽全國第1名。2022年獲得大專生論文競賽特優論文獎，該生並獲2022年環境工程學會學金。
	6.提升能源效率(%)		0	0	0		
	7.節能減碳效率(%)		0	0	0		
	8.其他指標 (請自行命名)	(請自填)					



三、 請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500 字為限）

台灣河川底泥及土壤中存在相對風險高之疏水性有機污染物，亟應發展本土化整治技術。本計畫是國際間第一個以台灣本土熱篩菌進行多溴聯苯醚及多環芳香烴之實驗室實驗及現地模場試驗。國際間，除本團隊外，尚無以現地相反轉法去除底泥及土壤中疏水性有機污染物之先例，故具有學術報導價值；除應用高溫乳化液進行現地相反轉外，也結合微生物熱篩後具有分層優勢菌之特性進行後續之主動式生物降解，在國際間是唯一進行此新技術研發的實驗室，文獻中尚無其他研究報導，技術實屬創新；以往單純加入乳化液之方法效果有限，本計畫是以熱乳化液直接注入方式進行，故有相當高經濟效益。此計畫延續過去計畫之研究所發現新菌種及菌群，可進一步提高本土菌應用之經濟效益；而本計畫所研發之技術尋求廠商進行技術授權移轉，可有效提升我國環保業界之底泥及土壤整治技術水準，有利於本土企業拓展海外事業版圖並有助國內青年就業。針對我國土壤及底泥保護政策而言，若能發展多種本土之先進整治技術，對未來政策制訂與規範執行，有更多餘裕空間，也可降低因整治勢在必行而必須引進國外技術，導致國內經濟受益有限之情況。本計畫之完成可有效升級技術水平及促進土水整治產業長期發展。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)



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 審查意見回復對照表
☐修正計畫書 ☒期末報告

計畫年度	110 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：張書奇 NO：D6
計畫名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發)(二)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
邱應志委員 1. 目前執行之計畫為第 2 年計畫，第 1 年完成應用不同乳化液配方與不同環境介質之 ISPIE/BiRD 技術，第 2 年著重於實場之底泥整治模場試驗與小型砂箱實驗，為創新度佳之綠色整治技術。 2. 剩餘未能回收之食用油可供現地微生物作為電子供應者或是共代謝之用，是否也可能造成河川中微生物之外的生態影響？ 3. 本期末報告第 4 章研究方法與過程中，部份(如 p.36)內容建議以實際完成方式說明，而非未來可能方式陳述。 4. 本計畫延續先前研究，主題具創新性與實用性，並得到更進一步成果，符合年度進度，並完成所預期之工作項目，計畫成果豐碩具體，值得肯定。結論可就未來大規模現地整治時，可以採用的方式作建議。		邱應志委員 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員指教，剩餘未能回收之食用油估計僅佔全部施用量之 10%以下，且顆粒大小依據以往製作經驗為奈米等級，極容易為微生物所利用；雖然有可能增加底泥中之 BOD，但在污染嚴重河段，其原始之 BOD 相當高，此增加部分應享有限；觀察菌相之變化，似乎回收操作之影響（有溫度差異與少許溶氧差異）較殘餘乳化液影響更加明顯。 3. 感謝委員指教，已修正。 4. 感謝委員肯定與指教，已修正結論，並且已將大規模施作考量納入討論，請參閱第 81-82 頁及結論。	
莊慶達委員 1. 本計畫所執行的工作項目及內容說明具體詳盡，整體的研究成果符合預期，		莊慶達委員 1. 感謝委員肯定。	



值得肯定。 2. 河川底泥的整治技術對於整個流域周邊土地，尤其對農田工作的社會影響甚鉅；在環境改善上，對於生物體影響也大，目前整體研發技術上已有部分結果，在人才培育與學術期刊發表上有績效。 3. 建議本計畫對於各種技術開發應用上，加強相關經濟效益及成本效益上的論述，並在政策上能提出技術發展後的實際應用建議。	2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員指教，依照指示已修正經濟效益及成本效益說明（第82頁）並且作成政策建議納入建議事項中，實際實場整治之應用建議（第89頁）。
曾迪華委員 1. P.1 報告大綱第3行，期中報告應該為期末報告，請修正。 2. 砂箱實驗(表5-2)之試驗設計各組別的說明，建議能更具體呈現，所謂風化組與添加組的定義宜明確，以供未來實際應用時，現場設計條件的參考。 3. 底泥模場試驗之各組別均以代碼說明，不易區分其差異，建議宜具體說明，以供後續現地整治之設計條件參考。 4. 對於優勢菌種的保存或增殖，未來預期如何進行，以供後續應用，此外現場分析出來之優勢菌種與原添加菌液中的菌種是否一致，建議能進一步說明。	曾迪華委員 1. 感謝委員指教，已修正。 2. 感謝委員指教，已在結果與討論之砂箱試驗前加強說明其定義，參見第51頁。 3. 感謝委員指教，已在結果與討論之模場試驗前加強說明其定義。 4. 感謝委員指教，已將關鍵之菌群保存與增殖之方法補充敘述(見第82頁)；現場菌群與添加菌群是出自同一菌群，經過馴養之後的確有差異，其差異可能是與實驗室環境及添加乳化液有關，土壤原生菌與二仁溪底泥馴養菌差異相當大，這與菌種來源有較大關係，可參閱第54頁之討論。
紀建良委員 1. 達成各項工具內容，符合預期效益。 2. 學術研究創新，並獲二項獎項肯定成果豐碩，惟模場型計畫希望達成實質產業鏈結，希望能如自評所述，達成國內廠商技轉，帶動產業變革進步。	紀建良委員 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定與指教，由於目前政府尚未針對可能污染嚴重區域進行生態健康風險評估，下一步之整治技術可行性評估也尚未進行，故尚未形成底



	泥整治市場，環境工程顧問業者俊處於觀望狀態，無法進行實質之技轉與產業鏈結。為彌補此部分，已經積極朝向此計畫所衍生之微生物群系再造技術（Microbiome reengineering, MBRE）進行地下水與土壤污染整治部分進行研發，已經完成3篇相關論文發表，且與1家國內顧問公司進行模場試驗，另有一家國內大型石化企業廠商洽談中。
宋浚評委員 1. 計畫執行工作項目及內容說明具體詳細。 2. 計畫進度達成預定目標。 3. 計畫成果已發表論文及專利申請，成效良好。 4. 有關以廢牡蠣殼及應用回收廢玻璃，將重金屬污染底泥玻璃化為有價環保多孔材，效益好部分，建議能有增加說明。 5. 操作之最佳條件，請列出，另有關技術成本效益，建議能有量化的數據。 6. 土基會基金補研究計畫已有多項涉及生物菌種，建議先將本年度計畫研究成果生物菌種，先提送土基會彙整，未來再建立平台。	宋浚評委員 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定。 4. 感謝委員肯定與指教，重金屬污染底泥玻璃化為有價環保多孔材部分請參考附錄九。 5. 感謝委員指教，技術成本效益與量化數據已增加說明於第82頁。 6. 感謝委員指教，本年度計畫研究成果生物菌種將先儲存於本校-80°C 菌種冷凍庫中，TGS 菌相資料將以 DVD 碟片方式呈交土基會。



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 審查意見回復對照表
☐修正計畫書 ☐期末報告

計畫年度	110 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：張書奇 NO：D6	
計畫名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發)(二)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 5. 試驗結果之呈現宜以實驗條件進行比較說明，以代號(如 WP-1, FB-3 等)進行討論，讀者可能產生混淆，不易理解。 6. NGS 分析之結果，與現地試驗之結果應有連結或深入討論。 7. 此現地技術之應用範圍或限制，宜有進一步討論與說明。		委員一 5. 感謝委員指教，試驗結果中各組別之代號皆是以實驗條件表示且定序送樣均沿用此代號，將於期末報告中加強說明。 6. 感謝委員指教，將於期末報告附上 NGS 分析之結果並加以說明及討論。 7. 感謝委員指教，將於期末報告進一步討論與說明。	
委員二 4. 河川底泥的整治技術對於整個流域周邊土地，尤其農田的影響甚鉅，對生物體影響也大，目前技術已有部分結果，值得肯定。 5. 本計畫對於各種技術開發應用提出相關成本效益分析，能提升技術發展後的實際應用性與效益。		委員二 4. 感謝委員肯定。 5. 感謝委員肯定。	
委員三 5. 本計畫以相反轉技術結合微生物生物篩選及降解技術(ISPIE/BiRD)，持續探討底泥中多溴二苯醚(PBDEs)和苯 a 駢芘(BaP)整治的模場試驗，預期研究成果具學術和實務上的參考價值。 6. 主持人在土基會補助計畫下，有相當豐碩的研究或成果發表值得肯定。 7. 建議本計畫能持續加強產學合作，以提升本土整治工程業者的技術水平。		委員三 5. 感謝委員肯定。 6. 感謝委員肯定。 7. 感謝委員肯定與指教，將持續尋找合適之廠商並建立通用技術平台。	



委員四 1. 成果於期中已完成多項目標，如：技術服務、促成合作研究等，值得期待整體成果。 2. 主要建議及中長程建議可供未來管制政策建議。 3. 經費使用說明宜補充。	委員四 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員指教，第 2 年計畫經費使用變更後如下。 <table><tr><th>項目</th><th>金額</th></tr><tr><td>人事費用</td><td>847,662</td></tr><tr><td>貴重儀器使用含維護費</td><td>-</td></tr><tr><td>消耗性器材與主要費用</td><td>1,446,546</td></tr><tr><td>其它研究相關費用</td><td>60,276</td></tr><tr><td>雜支費用</td><td>18,243</td></tr><tr><td>行政管理費</td><td>237,273</td></tr><tr><td>合計</td><td>2,610,000</td></tr></table> 消耗性器材與主要費用項目已核銷情況如下 <table><tr><th>項目</th><th>金額</th><th>占比(%)</th></tr><tr><td>現場採樣工具</td><td>109,180</td><td>7.55%</td></tr><tr><td>管柱填充材料</td><td>82,455</td><td>5.70%</td></tr><tr><td>標準品</td><td>100,900</td><td>6.98%</td></tr><tr><td>氣瓶</td><td>80,000</td><td>5.53%</td></tr><tr><td>溶劑</td><td>32,120</td><td>2.22%</td></tr><tr><td>定序</td><td>279,500</td><td>19.32%</td></tr><tr><td>器皿</td><td>173,900</td><td>12.02%</td></tr><tr><td>耗材</td><td>328,145</td><td>22.68%</td></tr><tr><td>文具</td><td>4,312</td><td>0.30%</td></tr><tr><td>合計</td><td>1,190,512</td><td>100%</td></tr></table>	項目	金額	人事費用	847,662	貴重儀器使用含維護費	-	消耗性器材與主要費用	1,446,546	其它研究相關費用	60,276	雜支費用	18,243	行政管理費	237,273	合計	2,610,000	項目	金額	占比(%)	現場採樣工具	109,180	7.55%	管柱填充材料	82,455	5.70%	標準品	100,900	6.98%	氣瓶	80,000	5.53%	溶劑	32,120	2.22%	定序	279,500	19.32%	器皿	173,900	12.02%	耗材	328,145	22.68%	文具	4,312	0.30%	合計	1,190,512	100%
項目	金額																																																	
人事費用	847,662																																																	
貴重儀器使用含維護費	-																																																	
消耗性器材與主要費用	1,446,546																																																	
其它研究相關費用	60,276																																																	
雜支費用	18,243																																																	
行政管理費	237,273																																																	
合計	2,610,000																																																	
項目	金額	占比(%)																																																
現場採樣工具	109,180	7.55%																																																
管柱填充材料	82,455	5.70%																																																
標準品	100,900	6.98%																																																
氣瓶	80,000	5.53%																																																
溶劑	32,120	2.22%																																																
定序	279,500	19.32%																																																
器皿	173,900	12.02%																																																
耗材	328,145	22.68%																																																
文具	4,312	0.30%																																																
合計	1,190,512	100%																																																



委員五 1. 期中報告進度符合預期進度。 2. 完成砂箱試驗及 NGS 分析。 3. 6 篇研究論文已發表及 2 項專利申請中，成果良好。 4. P.83 頁主要建議意見部分，請與會內先溝通。 5. P.130 頁適用技術...玻璃將[豬]金屬污染底泥...錯字請更正。	委員五 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定。 4. 感謝委員指教，已經與承辦人員溝通。 5. 感謝委員指教，錯字已改正。



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	110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：張書奇 NO：
計畫名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發） （第2年）		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 本計畫主持人與其團隊連續執行土基會模場計畫多期多年，獲得之專利項目亦甚多。每年對該年度計畫自評之技術與目標達成度亦甚高。惟模場計畫的目的是在解決問題導向下發展技術，故應在這個階段做一個評估，對二仁溪底泥污染的問題解決，由累積的調查與技術發展可以有怎樣的改變，包括工程難度、經費、時程等。		委員一 感謝委員肯定與指教，將在期中報告提出評估與說明，內容將包括不同污染物之解決方案及其相對應之工程難度、預估經費與時程。	
委員二 1. 具可行性。 2. 未對列說明計畫書修正（初審意見）。		委員二 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員指教，本計畫書為模場試驗計畫之第2年計畫申請書，於繳交申請計畫書時尚無初審意見，故未列初審意見回覆對照表。	
委員三 1. 主持人與計畫執行團隊 A. 主持人(協同主持人)與執行團隊的研究及技術研究發展績效良好。 B. 主持人與執行團隊的研究能力及技術發展能力佳，足以勝任本計畫(延續性)。 2. 本專案對土水污染及整治的潛在價值與意義 A. 本專案計畫對國內土壤及地下水污染		委員三 1. 主持人與計畫執行團隊 A. 感謝委員肯定。 B. 感謝委員肯定。 2. 本專案對土水污染及整治的潛在價值	



調查或整治工作的發展具有貢獻。 B. 本計畫書撰寫具體(延續性)，對研究方法的說明完整，研究方法與試驗流程具可行性。 C. 本計畫的成果具有潛在的實場應用性。 D. 本計畫為多年期的模場試驗計畫，具計畫的延續性。 E. 主持人與執行團隊曾執行過土污基金會的模場(或研究)研究計畫，之前的專案執行績效佳。 F. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境與應用的操作參數。 G. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境及該情境下與其他可行整治工法的成本效益比較。 H. 建議說明(初步的，簡要的)操作的SOP。	與意義 A. 感謝委員肯定。 B. 感謝委員肯定。 C. 感謝委員肯定。 D. 感謝委員肯定。 E. 感謝委員肯定。 F. 感謝委員指教，將於期中報告中加強說明本計畫成果實務應用的適用情境與應用的操作參數。 G. 感謝委員指教，將於期中報告中加強說明本計畫成果實務應用的適用情境及該情境下與其他可行整治工法的成本效益比較。 H. 感謝委員指教，將於期中報告提供SOP。
委員四 1. 本案為土壤及底泥之複合型整治技術研發，計畫書亦提出將進行跨土壤及底泥兩環境介質之技術開發及驗證，然而土壤為三相組織，和河川底泥兩相有所不同，是否乳化液系統行相反轉可以適用於土壤?請說明之。 2. 模場設施設計、測試與施工步驟相當詳盡，預期順利完成的機會很高。 3. 預計可能遭遇困難之三為實際底泥樣品差異可能非常大，數據分析比較可能較為困難，解決之道是現地試驗將以添加方式進行，但為避免污染，必須將底部先行封蓋外，再加一層外套，以避免任何污染	委員四 1. 感謝委員指教，依據第一年結果，乳化液系統作為土壤中 BDE-209降解之先決條件，必須是含水率高之環境，即如水田一般可將土壤淹在水面以下再進行作業。而一般有機物污染底泥因為厭氧微生物產氣旺盛，也有呈現三相之情況，與淹沒在水中之土壤之情況有類似之處。且一般田地中均無礫石及其他雜物，於進行回收作業與生物降解時之環境條件比實際污染底泥更加理想，進一步說明將納入期中報告。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員指教，由於添加污染物時是



產生。此方式難度相當高，而且以添加方式也不能解決底泥污染物分布均勻的問題。	先將 BDE-209與 BaP 先溶入甲醇成為親水溶液後，再將其注入底泥中，並且慢速混合均勻，依據以往採樣分析結果，確實分布較為均勻。
委員五 1. 第2年計畫經費（2,710,000元）與第1年（1,520,000元）差異甚大，報告內容看不出其第1年完成了什麼？ 2. 未對委員之建議列出並有所說明。	委員五 1. 感謝委員指教，第2年計畫之經費差異在於由台中至台南之差旅費（有時需租用卡車），現地模場構築、維護與最終拆除復原費用、現場進行回收(加熱混合、加壓等設備)及後續採樣相關設備耗材、次世代定序相關費用（第1年計畫未列入但已經施作），現地大型管柱中進行採樣之量與必須前處理之量較大（萃取溶劑耗用大），模場試驗需要之人力費較高（器材與底泥笨重，體力耗費大故需較多人協助）等。第1年計畫完成事項部分並未列入第1年申請計畫書至第1年計畫出現經費不足現象，該計畫已經如期完成第1年計畫查核點，含研討會論文發表4篇、中文期刊論文已完成投稿2篇並將於5月完成SCI 期刊投稿1篇。 2. 感謝委員指教，本計畫書為模場試驗計畫之第2年計畫申請書，此次審查為初審，故無法於原計畫書中列出初審意見回覆對照表。



委員六 技術可行，需注意成本效益分析。	委員六 感謝委員肯定，將於期末報告提出成本效益分析。
委員七 1. 本案為第2年計畫，將進行現地模場與砂箱試驗，成果值得期待。 2. 計畫成果除論文發表外，未來亦可尋求廠商進行技轉，有助底泥及土壤整治技術水準，預期成果明確。	委員七 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員指教，本計畫將持續尋求技術移轉機會，但因目前政府尚未針對底泥要求提出整治時程，故尚未有明顯整治市場成形，針對廠商技術移轉誘因過低，故技術移轉相當困難。



研究成果中文摘要

工業發達國家之底泥及土壤污染情況相當普遍，不論是在河川中下游之底泥、河口附近海水底泥及農地與工業用地土壤均已遭受污染，其中尤以疏水性有機物及重金屬污染嚴重，而台灣之土壤及農地污染物檢測濃度在全世界相關文獻報導中均名列前茅。如台南安順場址海水池底泥中戴奧辛與汞之污染、二仁溪底泥中之多氯聯苯、多溴聯苯醚、多環芳香烴類、聯苯二甲酸酯類塑化劑污染。這些污染也可藉由食物鏈破壞生態系及影響人體健康，急需經濟有效之整治技術。東南亞地區農地土壤也遭受相當高濃度之重金屬與有機物污染，農地污染直接衝擊食品安全及人體健康，而目前污染整治技術效果卻相對有限。由於本研究團隊於 107-108 年度計畫以相反轉技術結合微生物生物篩選及降解技術（ISPIE/BiRD）進行底泥整治之現地模場試驗及土壤污染整治之砂箱試驗，不僅對於已經風化之多氯聯苯污染物 Aroclor 1254 與六氯苯有極佳去除率，且對土壤中 DDT 可達到 99.9% 以上之 DDT 及 92.2% 以上之 Lindane。為進一步優化此技術，本專案計畫針對多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術進行研發之 2 年期計畫，第 1 年計畫已經完成所有預定進度並依規定已進入模場進行先期採樣等工作。全程計畫迄今已經完成 2 篇中文期刊論文發表（原定 1 篇）、6 篇研討會論文發表及投稿（原定 3 篇）、1 篇 SCI 期刊論文投稿（原定 2 篇，第 2 篇依規定於計畫結束後半年內完成）及 1 項專利申請（原定 0 項）。第 2 年計畫進度超前，目前已完成 2 次模場試驗，第 1 次模場試驗結果顯示風化組之整治效率顯著較添加組低，此與之前管柱實驗結果、六氯苯及多氯聯苯之模場試驗結果相左，第 2 次模場試驗結果仍顯示風化組之整治效率較添加組低，但不具統計顯著性，但第 2 次模場試驗結果顯示 WNR 效果最佳，此結果與管柱實驗結果、六氯苯及多氯聯苯之模場試驗結果相合，且因起始濃度較高而可以避免試驗末期濃度定量困難情形，故第 2 次模場試驗可信度較佳，故 ISPIE/BiRD 極可能可適用大多數遭到高度疏水性之鹵化有機污染物所污染之底泥。土壤砂箱實驗已經完成，其結果顯示：含水率為 BDE-209 及 BaP 生物整治之關鍵參數，表示只要灌水淹沒農田即有最佳初步效果，而適當添加有機質和乳化液可以提高降解效率。

關鍵詞：底泥整治、土壤整治、二仁溪、模場試驗、相反轉法、多溴二苯醚、多環芳香烴



研究成果英文摘要

Sediment and soil contamination in the developing and developed countries is a prevailing environmental problem. No matter in the sediment of the middle and lower sections of rivers, estuarine sediments, agricultural soils, and soils near the industries, they are often contaminated by hydrophobic organic compounds (HOCs) and heavy metals. In the soils and sediments in Taiwan, multiple contaminants concentrations were ranked at the top in the world, for example, the dioxins and mercury in at An-Sun site in Tainan, the hydrophobic organic compounds in the sediments of Er-Ren River, the heavy metals in the agricultural lands in Chang-Hua County. Similarly, this situation is also quite common in the southeastern Asia. This research team in the past two years has developed a new technology for soil and sediment remediation, i.e., *in situ* phase inversion emulsification and biological reductive dichlorination (ISPIE/BiRD). This method is not only very effective in removal of weathered polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene in river sediments but also achieved as high as 99.9% of DDT and 92.2% of lindane in soils. Up to now, in this 2-year project, we have finished 2 journal paper in Chinese (1 in original KPIs), 6 conference papers (3 in original KPIs), and 1 SCI journal papers (2 in original KPIs). The second SCI paper will be finished following the TWEPa rule. The results of the pilot study of BDE-209 in sediment indicated the removal efficiency of weathered BDE-209 is lower than that of fresh BDE-209. This is totally opposite to the previous column study on BDE-209 and pilot study of hexachlorobenzene and Aroclor 1254. Thus, a second pilot study was undertaken. the results of the second pilot study still show that the remediation efficiency of the weathered group is lower than that of the fresh group but without statistical significance. However, the 2nd pilot study results showed that the WNR is the best, which is consistent with that of PCBs and hexachlorobenzene. Because the initial concentration is higher in the 2nd pilot study, the difficulty in quantifying the concentration at the end of the pilot study can be avoided and the reliability of the 2nd pilot study is better. Thus, ISPIE/BiRD is very likely to be applicable to most sediments contaminated with highly hydrophobic halogenated organic compounds. The batch and sandbox study in soils showed that water content is the determining factor in better remediation of BDE-209 and BaP. Thus, flooding the contaminated rice paddy is the most important while appropriate level of soil organic matter and emulsion can enhance the remediation efficiency.



Keywords: Sediment Remediation; Er-Ren River; Pilot study; Phase inversion temperature method; Polybromodiphenyl ethers; Polycyclic aromatic hydrocarbons.



(空白頁)



目 次

報告大綱.....	1
第 1 章. 前言	3
第 2 章. 研究目的	7
第 3 章. 文獻探討	9
3.1. 文獻回顧與探討	9
3.2. 模場試驗背景說明	16
第 4 章. 研究方法與過程	33
4.1. 研究方法其原因	33
4.2. 預計可能遭遇之困難及解決途徑	43
4.3. 貴重儀器使用情形	44
4.4. 工作進度與甘特圖	45
第 5 章. 結果與討論	47
5.1. 土壤部分	47
5.2. 底泥部分	63
5.3. 實務應用的適用情境、操作參數、應用範圍、限制與成本效益說明	80
5.4. 本技術與以往技術之差異說明	83
5.5. 本專案衍生技術專利延續辦理情形	86
5.6. 結論	87
5.7. 主要建議意見及未來或後續執行建議	89



圖 次

圖 1-1 ISPIE/BiRD 技術示意圖(Chang et al., 2019a).....	4
圖 1-2 河川底泥之組成(Mulligan et al., 2010)	4
圖 3-1 多溴二苯醚 (PBDEs) 結構式之通式 ($x+y=1\sim 10$)	10
圖 3-2 年度河川底泥 PBDEs 同源物濃度分佈圖(田倩蓉, 2008).....	15
圖 3-3 本實驗室所製備之奈米乳化液之粒徑量測結果 (張書奇實驗室提供) .	15
圖 3-4 溴化鈉追蹤劑 (圖 a, 縱軸為出流水導電度) 與奈米乳化液 (圖 b, 縱軸 為出流水總碳量) 在細砂裝填之管柱中傳輸實驗結果 (張書奇實驗室提 供)	16
圖 3-5 二仁溪與三爺宮溪主要流域圖 (Google Map)	18
圖 3-6 二仁溪支流三爺宮溪永寧橋於豐水期 (左) 與枯水期 (右) 河面情況 ..	18
圖 3-7 近 32 個月之二仁溪水之 pH 值(a)、導電度(b) 、DO(c) 、BOD(d).....	19
圖 3-8 二仁溪底泥顆粒之粒徑分布圖 (張書奇實驗室)	19
圖 3-9 2014-2018 年中國大陸之土壤整治市場規模.....	20
圖 3-10 (a)北美洲、歐洲及日本歷年總 PBDEs 檢測結果(Hites, 2004), ▲為北 美洲樣品, O為歐洲樣品, ■為日本之樣品 (橫軸為公元紀年, 縱軸為總 PBDEs 濃度, 單位為 ng/g 脂質); (b)同源物之成份百分比比較, 由左至右 依序為市售之五溴二苯醚、一般人體樣品、職業暴露人體樣品、海生哺乳 動物、五大湖區鳥類、歐洲之魚類、北美之魚類及底泥樣品(Hites, 2004)	25
圖 3-11 PBDEs 厭氧生物降解之路徑, 灰色網底者為實驗起始基質.....	29
圖 3-12 PBDEs 在好氧條件下以 <i>Sphingomonas sp.</i> PH-07 生物降解之路徑 (a) , 依 Kim et al. (2007)之說明自行整理繪製) 及 BDE (二苯醚) 在好氧條件 下以 <i>Sphingomonas sp.</i> PH-07 生物降解之路徑 (b, 摘自 Kim et al. (2007))	30
圖 3-13 BaP 之細菌分解路徑.....	30
圖 3-14 國外目前所使用之底泥整治工法 (Adriaens, et al., 2006)	31
圖 4-1 河道中測量之斷面位置(資料來源: Google Map)	34
圖 4-2 計算近似斷面之斷面圖	34
圖 4-3 模場試驗流程圖	36
圖 4-4 現地試驗設施操作示意圖	39
圖 4-5 現地試驗設施之添加污染物試驗組別設施示意圖	40
圖 4-6 現地模場試驗之設施(以單一組為例).....	40
圖 5-1 本計畫之土壤採樣位置	47
圖 5-2 本計畫之土壤採樣之樣品分析結果	48
圖 5-3 桃園場址主要污染區域之濃度變化圖	48
圖 5-4 菌種馴養測試結果: (a) BDE-209 及(b) BaP	49
圖 5-5 土壤批次實驗結果: BDE-209 (a) and BaP (b).....	50



圖 5-6 添加 BDE-209(a)、風化 BDE-209(b)及添加 BaP (c)砂箱實驗結果.....	52
圖 5-7 砂箱實驗 BDE-209 (a) 及 weathered BDE-209 之菌屬豐度圖.....	57
圖 5-8 砂箱實驗 BaP 之菌屬豐度圖.....	58
圖 5-9 BDE-209 砂箱實驗之前 35 菌屬之交互作用圖.....	61
圖 5-10 BaP 砂箱實驗之前 35 菌屬之交互作用圖.....	62
圖 5-11 於 KEGG 資料庫中 BaP 之降解途徑(包含生物酶參與反應).....	63
圖 5-12 污染底泥採樣位置 (資料來源：Google Map)	64
圖 5-13 污染底泥之 BDE-209 分析結果.....	64
圖 5-14 BDE-209 (a) 與 BaP (b)之批次實驗結果	65
圖 5-15 BDE-209 批次實驗菌屬批次實驗熱圖.....	66
圖 5-16 管柱實驗之 BDE-209 生物降解趨勢.....	67
圖 5-17 管柱實驗之 BDE-209 風化組總去除率.....	68
圖 5-18 管柱實驗之 BDE-209 添加組總去除率.....	68
圖 5-19 管柱實驗之 BaP 生物降解趨勢.....	68
圖 5-20 管柱實驗之菌屬豐度熱圖	70
圖 5-21 管柱實驗之菌屬交互作用圖	72
圖 5-22 第 1 次模場試驗中 BDE-209 降解情況圖.....	74
圖 5-23 第 1 次模場試驗中 BDE-209 總移除率.....	74
圖 5-24 第 1 次模場試驗中 BaP 生物降解情況.....	74
圖 5-25 第 1 次模場試驗中 BaP 總移除率.....	74
圖 5-26 第 1 次模場試驗 TGS 菌種相對豐度圖.....	75
圖 5-27 第 1 次模場試驗 TGS 之前 35 名菌種豐度.....	76
圖 5-28 第 1 次模場試驗 TGS 之主成分分析 (PCA)	77
圖 5-29 三次採樣點位圖	78
圖 5-30 第 1 次採樣點位濃度圖	78
圖 5-31 第 2 次採樣點位濃度圖	78
圖 5-32 第 3 次採樣點位深度與濃度等高線圖	79
圖 5-33 第 2 次模場試驗中風化組 BDE-209 總移除率.....	80
圖 5-34 模場試驗中 BDE-209 總移除率.....	80
圖 5-35 不同粒徑玻璃砂之出流質量圖	87



表 次

表 2-1 本計畫擬進行之研究範圍	7
表 3-1 市售之多溴二苯醚 (PBDEs) 成分(Darnerud et al., 2001).....	10
表 3-2 BaP 與 PBDEs 之物理化學特性	12
表 3-3 底泥中總 PBDEs (無 BDE-209) 與 BDE-209 濃度分布 (單位: $\mu\text{g/kg}$)	12
表 3-4 依據逸度模式 Fugacity modeling Level III 之模擬結果	13
表 3-5 特定氯化有機物之物理化學特性(Kwon et al., 2006)	14
表 3-6 台灣西海岸 PBDEs 之環境宿命推估結果.....	23
表 3-7 世界各地之底泥中 PBDEs 同源物分布情形.....	25
表 3-8 世界各地底泥中 BaP 與總 PAHs 濃度(Juhasz and Naidu, 2000)	26
表 3-9 目前國際間使用之底泥整治方法在台灣之適用性評價	31
表 4-1 二仁溪斷面量測水深當時斷面面積	35
表 4-2 模場試驗之不同組別	35
表 4-3 重要儀器及配合使用情形	45
表 5-1 土壤批次試驗之 L9(3 ⁴) 型直交表	50
表 5-2 砂箱實驗之組別及對應條件(+: 添加 - : 未添加)	51
表 5-3 與添加組 BDE-209 去除率具有較高正相關之 ASVs	59
表 5-4 與風化組 BDE-209 去除率具有較高正相關之 ASVs	60
表 5-5 與 BaP 去除率具有較高正相關之 ASVs	60
表 5-6 底泥批次試驗之 L9(3 ⁴) 型直交表	64
表 5-7 BDE-209 之潛在降解菌群	71
表 5-8 三次採樣之不同數量與深度	78
表 5-9 第二次模場試驗生物降解速率常數值與半生期	79
表 5-10 BaP 與 PBDEs 之物理化學特性	82
表 5-11 本實驗室所發展技術成本效益說明	84
表 5-12 本研究團隊執行本專案衍生之專利辦理情形	86
表 5-13 立即可行建議意見及未來或後續執行建議	90
表 5-14 中長程建議意見及未來或後續執行建議	90



附錄次

- 附錄一 檢測原始資料
- 附錄二 本計畫獲得用地許可公文
- 附錄三 本研究團隊歷年研發之技術差異說明
- 附錄四 本計畫復舊作業程序
- 附錄五 本計畫之品保品管作業程序
- 附錄六 相關菌種在 KEGG 資料庫之降解途徑
- 附錄七 ISPIE/BiRD 技術之標準作業程
- 附錄八 不同污染物之解決方案之工程難度、預估經費與時程
- 附錄九 玻璃化技術與現行底泥整治技術之在綠色永續整治之比較



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)



報告大綱

本報告為執行行政院環境保護署「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」項下「二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發)(第2年)」之期末報告，本報告以下分為計畫成果摘要與計畫報告本文兩大部分。計畫報告本文下分五章說明，即前言、研究目的、文獻探討、研究方法與過程、結果與討論；於第五章之後為參考文獻與附錄；專案成果績效自評表置於專案基本資料表之後。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)



第1章. 前言

章節摘要：本章主要針對計畫之背景進行說明，共分為河川底泥重要性、研發技術原因、計畫主要方法與計畫經費期程進行簡要說明。

本研究團隊於 104 至 108 年度陸續完成磁性活性碳、污染底泥玻璃化（已獲得專利）、改良式凝膠分離法（已獲得專利）、現地相反轉結合生物分解法（已獲得專利）、現地土壤玻璃化（已獲得專利）、重金屬污染土壤轉化為有價多孔材（已申請專利）等共 10 項主要技術，其中現地相反轉結合生物分解法已經完成現地模場試驗，且證實對風化之污染物去除效果極佳。

有鑑於台灣土水整治市場漸趨飽和、地下水整治相關技術日趨成熟、國際土水市場可能以土壤整治技術需求較為迫切以及底泥整治技術具有相當高之跨環境介質應用潛力，結合本實驗室致力於土壤及底泥之複合型整治技術研發之能力，目前已經完成底泥中整合現地相反轉及生物還原脫氯（*in situ phase inversion emulsification and biological reductive dechlorination*, ISPIE/BiRD）整治技術之初步研發，並完成此技術。實驗室研究成果之SCI 期刊發表(Chang et al., 2019a)、現地模場試驗成果之SCI 期刊發表(Chang et al., 2019b)並獲得 1 項中華民國發明專利(張書奇 et al., 2019)，詳見附件一。雖然此技術在整治污染底泥中風化之多氯聯苯與六氯苯之效果已經是目前文獻中最佳成果（即在 70 天內可有效去除 98% 風化之多氯聯苯與六氯苯）仍需要進一步優化並確認是否可應用於不同介質與不同污染物。此技術主要是整合以下程序而成（見圖 1-1）：(1) 注入高溫之水在油中（*water-in-oil*）乳化液以加強疏水性污染物自土壤有機質脫附及重新分布進入油相中(Cornelissen et al., 1997a; Cornelissen et al., 1997b)；(2) 保溫 30 分鐘持續脫附並且可以有效篩選高效降解菌群(Chang and Lin, 2004; Mu et al., 2007)；(3) 注入冷水降溫可在現地完成相反轉成為較小顆粒之油在水中（*oil-in-water*）乳化液而利於其在底泥中向上傳輸，此富含污染物之油顆粒可被注入之冷水置換而向上傳輸(Chang et al., 2012; Förster et al., 1992)；(4) 藉由殘餘之乳化液做為電子供給者，而氯化有機污染物做為電子接受者進行有效之生物降解(Alvarez and Illman, 2006)。雖然經過證實，ISPIE/BiRD 可有效移除底泥中風化之多氯聯苯與六氯苯，但是此技術仍須不斷優化。目前至少有以下 6 方面應繼續進行研究：(1) 應用於不同污染物，除了多氯聯苯與六氯苯，其他鹵化之有機污染物均應嘗試，如多溴二苯醚；(2) 應用於不同環境介質，如土壤；(3) 應用於不同場址之現地菌群以確認是否熱篩可用於絕大部分之場址；(4) 不同環境因子對於風化污染物之影響，目前在實驗室中之實驗僅測試添加之污染物，尚未測試風化之污染物，而現地模場試驗雖



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

已嘗試1組環境因子之現地整治但並未測試多種環境因子之組合；(5)不同熱篩溫度下之效果，目前僅嘗試90°C與50°C之熱乳化液，尚未嘗試其他不同溫度與不同保溫時間下之回收效果及不同菌群生物降解效果；(6)不同之乳化液配方也應進行嘗試，目前僅使用了單一種乳化液配方，尚未嘗試不同之乳化液配方(Chang et al., 2019b)。因此，本計畫提出應至少就**不同乳化液配方(三種乳化液配方)**、**不同污染物(鹵化物與非鹵化物)**與**不同環境介質(土壤及底泥)**測試ISPIE/BiRD技術之有效性且進一步優化此技術並且持續領先國際研究。

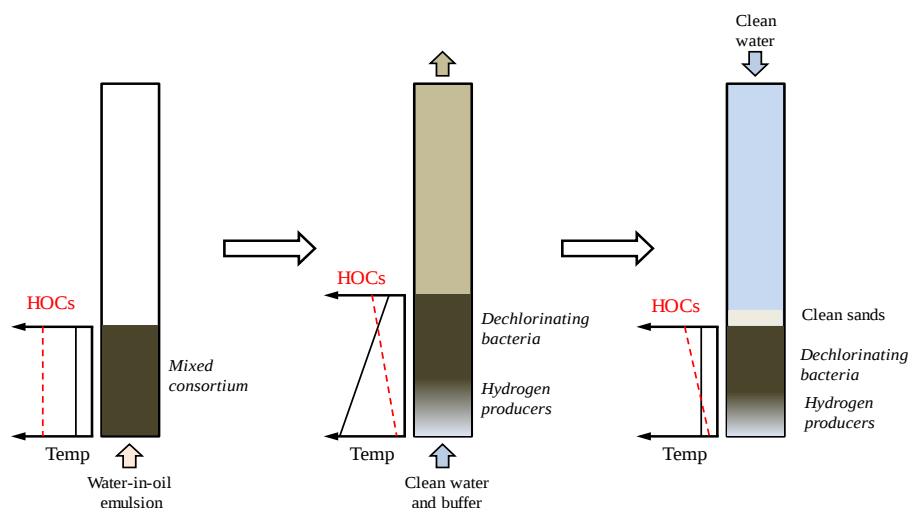


圖 1-1 ISPIE/BiRD 技術示意圖(Chang et al., 2019a)

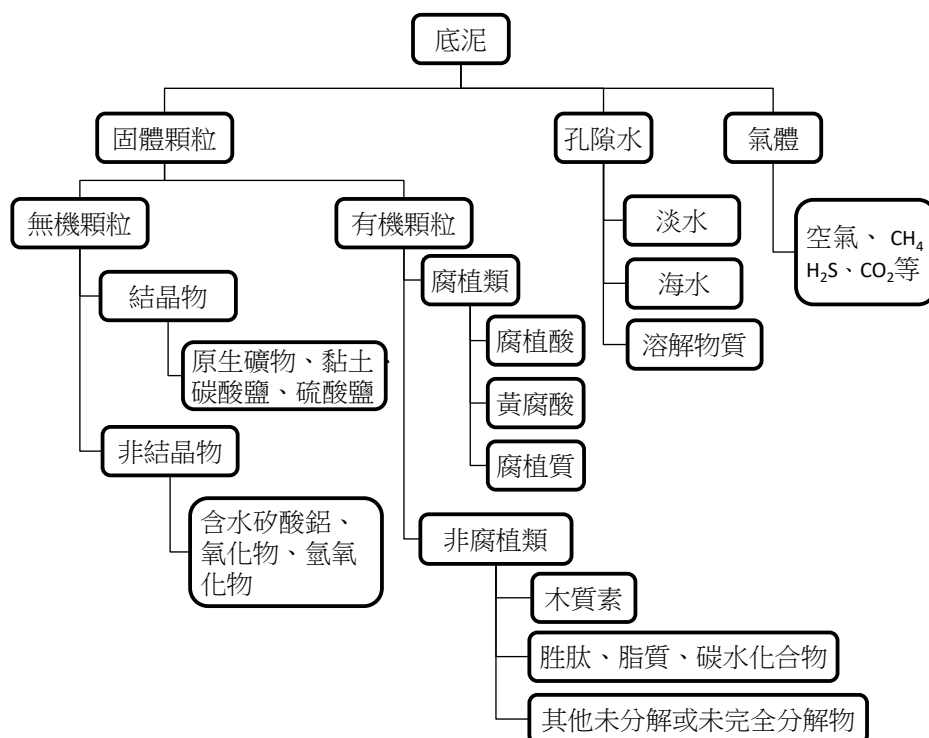


圖 1-2 河川底泥之組成(Mulligan et al., 2010)



因此，本計畫提出以 ISPIE/BiRD 進行跨介質及跨不同污染物之整治平台技術研發及模場試驗驗證。土壤污染整治部分針對遭受苯 a 駢芘 (benzo(a)pyrene, BaP) 及十溴二苯醚 (decabrominated diphenylethers, BDE-209) 有機物污染進行 ISPIE/BiRD 之實驗室中批次及小型砂箱試驗；底泥污染整治部分則是針對 BaP 及 BDE-209 有機物污染進行 ISPIE/BiRD 之實驗室及現地模場試驗。故本計畫針對兩種污染物執行實驗室之多項批次實驗、1 項小型土壤砂箱實驗與 1 項底泥整治之模場試驗，承襲 107-108 年度計畫成果繼續研究，分為 2 年執行。於第 1 年完成實驗室中 ISPIE/BiRD 技術，以不同乳化液配方應用於不同污染物(鹵化物與非鹵化物)與不同環境介質(土壤及底泥)，並於第 1 年中即開始進行實場之底泥整治模場試驗與小型砂箱實驗，全程計畫預計為期 2 年。

按照我國現行土壤與地下水污染整治法(99 年 2 月 3 日施行)之定義，底泥係指因重力而沉積於地面水體底層之物質，其定義偏向固體顆粒，因孔隙水與氣體應不至有明顯沉降行為。美國環保署定義底泥係指起源於岩石或未固結沉積物之碎裂物質經過水體傳輸、懸浮或是沉降之物質(Unknown, 2015a)，此定義似乎更局限於無機顆粒，本計畫之底泥定義以我國法規定義為準，底泥之組成如圖 1-2 所示(Mulligan et al., 2010)。河川底泥在河川生態系中扮演極為重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲 (benthic) 或是淺水棲 (epibenthic) 生物之棲地與洄游魚類覓食與繁衍地等。河川底泥既可成為河川污染之去處 (sinks) 也可成為污染源頭 (sources) (CCME, 2001)。現行土壤與地下水污染整治法也定義土壤係指陸上生物生長或生活之地殼岩石表面之疏鬆天然介質，可吸附濾除雜質而保育水資源，也是土壤微生物與各式生物之棲所與植物生長賴以憑藉之環境介質，在生態系中扮演重要角色。土壤底泥遭受 POPs 之污染後，污染物將可循食物鏈進入動植物及人體，造成生態系損害及人體健康危害。POPs 大多為疏水性之有機污染物，亦即水溶性較低而脂溶性高之有機污染物，通常具有較高之 $\log K_{ow}$ 值，容易蓄積於土壤與底泥有機質中，一旦進入生物體內，容易累積於脂肪組織。

本計畫之期程為 2 年，目前執行之計畫為第 2 年計畫，執行期間自民國 110 年 02 月 24 日至 111 年 02 月 28 日止，經費來源為行政院環境保護署，計畫經費為新台幣 261 萬元整。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)



第2章. 研究目的

章節摘要：本章主要針對計畫之研究目的進行說明。

本計畫提出以 ISPIE/BiRD 進行跨介質及跨不同污染物之整治平台技術研發及模場試驗驗證。土壤污染整治部分針對遭受苯 a 駢芘 (benzo(a)pyrene, BaP) 及多溴二苯醚 (polybrominated diphenylethers, PBDEs) 有機物污染進行 ISPIE/BiRD 之實驗室中批次及小型砂箱試驗；底泥污染整治部分則是針對 BaP 及 PBDEs 有機物污染進行 ISPIE/BiRD 之實驗室及現地模場試驗。故本計畫針對兩種污染物執行實驗室之多項批次實驗、1 項小型砂箱實驗與 1 項底泥整治之模場試驗，承襲 107-108 年度計畫成果繼續研究，分為 2 年執行。於第 1 年完成實驗室中 ISPIE/BiRD 技術，以不同乳化液配方(三種乳化液配方)應用於不同污染物(鹵化物與非鹵化物)與不同環境介質 (土壤及底泥)，並於第 1 年中即開始進行實場之底泥整治模場試驗與小型砂箱實驗，預計為期 2 年。

本計畫進行跨土壤及底泥兩不同介質之平台技術之開發及驗證，目前本實驗室在相關技術之發展進程及本計畫擬進行之研究範圍如表 2-1 所示。其中，選取 BaP 之理由為 PAHs 是目前中國大陸及東南亞土壤有機污染物之前三名且為與鹵化物完全不同之污染物(未具名, 2014)；而選取 PBDEs 則是因我國使用相當大，在底泥中累積之濃度名列世界前茅(Cheng and Ko, 2018)且是測試 ISPIE/BiRD 技術於不同鹵化物之整治效果之最佳標的。

表 2-1 本計畫擬進行之研究範圍

介質	實驗室規模試驗		模場或砂箱試驗	
	BaP	PBDEs	BaP	PBDEs
土壤	批次與田口試驗	批次與田口試驗	砂箱實驗	砂箱實驗
底泥	批次與田口試驗	批次與田口試驗	模場試驗	模場試驗

以下針對技術之學術性、創新性與產業應用價值說明計畫之重要性。就學術性而言，ISPIE/BiRD 從未有其他任何研究團體進行嘗試，且乳化液應用於底泥之研究僅有少數報導，本團隊先前以雙層乳化液進行底泥中十溴聯苯醚之去除與降解已經順利發表於 SCI 期刊(Chang et al., 2017)，由於目前尚無技術可在現地以溫和物理化學程序結合生物分解可在數十天內達到高度去除率之報導，此技術應具有繼續研發及在學術界發表之價值。就創新性而言，ISPIE/BiRD 屬於研究團隊全



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

新發想之技術，目前並無任何文獻有類似之構思或嘗試，應屬完全之創新，此部分應無疑問。就產業應用價值而言，目前台灣之河川底泥整治市場尚未興起，但在歐美地區已經是數十年之既有市場，而中國大陸市場目前已經因政府主導開始進行整治，如深圳地區在4年前即有河涌整治計畫進行（按：河涌包括底泥）。此技術目前已經證實可行，應可成功進攻國際市場。但仍應繼續發展擴及不同介質與不同污染物，以持續領先國際。

就綠色整治技術而言，應用現地底泥作為直接加蓋材料在整體環境衝擊上應較低。本計畫提出之方法整合物理化學與生物篩選及降解，除本實驗室所發表之論文外，文獻中尚未見到任何相關報導，應具有學術探討之價值；且此技術已經獲得2項中國民國專利（發明第 I658008 號及發明第 I684575 號），故的確具有創新與進步性，預計本計畫研發完成可發表2篇SCI期刊論文，並且尋求技術授權移轉之可能性亦高。



第3章. 文獻探討

章節摘要：本章主要針對與本計畫相關之文獻進行回顧與探討。

3.1. 文獻回顧與探討

河川底泥在河川生態系中扮演極為重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲（benthic）或是淺水棲（epibenthic）生物之棲地與洄游魚類覓食與繁衍地等。河川底泥既可成為河川污染之去處(sinks)也可成為污染源頭(sources) (CCME, 2001)。底泥不僅與地表水水質緊密互動，息息相關，也與地下水污染有互動關係。當地下水遭受污染時，枯水期地下水涵養河川時，污染物也可進入底泥孔隙中，在超越底泥涵容能力時可進而污染河川水質；同理，當河川水涵養地下水時，河川污染物也有機會進入地下水含水層中。底泥之組成如圖 1-2 所示 (Mulligan et al., 2010)，而按照我國現行土壤與地下水污染整治法（99 年 2 月 3 日施行）之定義，底泥係指因重力而沉積於地面水體底層之物質，其定義偏向固體顆粒，因孔隙水與氣體應不至有明顯沉降行為。美國環保署定義底泥係指起源於岩石或未固結沉積物之碎裂物質經過水體傳輸、懸浮或是沉降之物質(Unknown, 2015a)，本計畫之底泥定義以我國法規定義為準。

底泥遭受 POPs 之污染後，污染物將可循食物鏈進入動植物及人體，造成生態系損害及人體健康危害。POPs 大多為疏水性之有機污染物，亦即水溶性較低而脂溶性高之有機污染物，通常具有較高之 $\log K_{ow}$ 值，容易蓄積於底泥有機質中，一旦進入生物體內，容易累積於脂肪組織。一般以為，此類污染物質既存在於底泥中，則相對不易移動，對生態系與人體健康而言風險應不如存在土壤或地下水中者，但是以荷蘭所制定之環境嚴重風險濃度（serious risk concentration, SRC）而言，疏水性有機污染物則是以底泥中者之風險較處於土壤中者為高（按：此值愈低者，對環境或人體健康風險愈大），綜整該報告中所提供之污染物，多環芳香烴類則幾乎完全一致，表示風險程度大致相當，單環芳香族（如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯等）數值也相近，塑化劑部分則是高低互見，以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，POPs 中之戴奧辛之檢測濃度未達管制標準；農藥除毒殺芬測值偶爾超過下限值外，其他測值均偏低；PAHs 與 PCBs 已有部分污染物明顯超過指標上限值；近來本團隊進行二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析發現 PAHs 已經不再以萘濃度最高，而是苯(a)駢芘（Benzo(a)pyrene, BaP）等五環類最高且超出指標上限值 10 倍以上；PBDEs 在二仁溪底泥測值屢屢高居全國前三名，魚體脂質濃度更高居全國第一，在全世界名列前茅。以上污染物中，PAHs 之萘與 PCBs 之 Aroclor 1242 業經本團隊在實驗室及模場試驗證實可有效降解；Aroclor 1254 目



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

前正進行試驗中，初步結果顯示也可有效降解，但相對降解程度不如 Aroclor 1242；但 BaP 與 PBDEs 在底泥中之整治與回收技術付之闕如。國際間 PBDEs 之處理技術主要以水中 PBDEs 為對象，如光分解或是加入還原劑，但底泥透光率低且成分複雜，恐均不適用；BaP 與 PBDEs 厭氧生物降解半衰期在 2 年以上，對高濃度污染恐緩不濟急。

多溴二苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 屬於新興污染物 (Emerging contaminants) 之一種，工業上之生產通常以四溴二苯醚、五溴二苯醚、八溴二苯醚及十溴二苯醚為主要品名，生產方法多為直接觸媒溴化方式，故產生多種同分異構物，依理論計算有 209 種之多。雖然以四溴二苯醚、五溴二苯醚、八溴二苯醚及十溴二苯醚為名，實際上均為混合物 (見表 3-1) (Darnerud et al., 2001; La Guardia et al., 2006)，其結構通式如圖 3-1 所示。

表 3-1 市售之多溴二苯醚 (PBDEs) 成分(Darnerud et al., 2001)

同源物群 (Congeners)	市售產品名稱			
	四溴二苯醚 TetraBDE	五溴二苯醚 PentaBDE	八溴二苯醚 OctaBDE	十溴二苯醚 DecaBDE
未知物	7.6%		—	—
三溴二苯醚 TriBDEs	—	0-1%	—	—
四溴二苯醚 TetraBDEs	41-41.7%	24-38%	—	—
五溴二苯醚 PentaBDEs	44.4-45%	50-62%	—	—
六溴二苯醚 HexaBDEs	6-7%	4-8%	10-12%	—
七溴二苯醚 HeptaBDEs	—	—	43-44%	—
八溴二苯醚 OctaBDEs	—	—	31-35%	—
九溴二苯醚 NonaBDEs	—	—	9-11%	0.3-3%
十溴二苯醚 DecaBDE	—	—	0-1%	97-98%

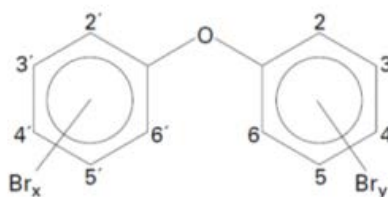


圖 3-1 多溴二苯醚 (PBDEs) 結構式之通式 ($x+y=1\sim10$)

PBDEs 主要用途為阻燃劑，可降低材料易燃性及降低起火後之火勢蔓延速度，經歷史資料統計，PBDEs 確實有效降低火災引起之生命財產損失(Vonderheide, 2009)。在工業製程上，PBDEs 加入方式有兩種，反應性 PBDEs 通常在材料聚合過程中加入 (形成共價鍵)，而添加性 PBDEs 是在聚合之後添加 (未形成共價鍵)。PBDEs 可存在於塑膠製品、紡織品、電纜、電氣絕緣材料、電子電機連結器及其他日用品中(Ward et al., 2008)，這些物質在使用期間或棄置後，均可釋放至環境中。



目前 PBDEs 已被美國環境保護署正式列入新興污染物名單中，其毒性雖然不屬於極高毒性（一般而言，其 $LD_{50} > 1\text{g/kg body weight}$ ）(Moeller, 2005)，但因具有致畸胎性、內分泌干擾能力（甲狀腺、性腺等）、致癌性、神經發展毒性(McDonald, 2002)及高度之生物累積性，在環境中不易分解，故獲得國際間高度重視。BaP 主要在有機物之不完全燃燒下產生，也在許多工業製程中產生。BaP 循食物鏈進入人體後，可與 DNA 形成 BaP-DNA 加合物，造成 DNA 複製錯誤，據信與多種癌症形成有關。此外，BaP 主要之健康風險在於 BaP 在生物體內之代謝物形成，可持久影響免疫系統發展，在懷孕期間之暴露可影響子代之繁衍能力等。

我國行政院環境保護署業於 1999 年 12 月 24 日將十溴二苯醚公告為第四類毒性化學物質，2005 年 12 月 30 日將較高毒性之五溴二苯醚及八溴二苯醚公告為第一類毒性化學物質。近來研究發現，河川及湖泊底泥中之 PBDEs 具有高度之生物可及性 (Bioavailability)，可經由食物鏈傳遞，造成人體中濃度累積(Hites, 2004)。法國學者指出法國吉輪特河口中之鰻魚含有高劑量 PCBs、PBDEs，可影響當地居民健康(Tapie et al., 2011)。大鼠動物實驗中顯示其具有擾亂懷孕中母鼠胚胎之性別發展之特性，導致雌性化或是雌雄同體之情況(Lilienthal et al., 2006)；而在小鼠之試驗中，則發現有 BDE-47 (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether) 累積於肝臟之情形(Pacyniak et al., 2011)；在河川底泥中之 PBDEs 可干擾魚類之內分泌系統，造成雄魚之雌性化(Buxton, 2006; Hotchkiss et al., 2008)。此外，PBDEs 屬於內分泌擾素，在極低濃度即可擾亂內分泌系統（通常內分泌物在血液中濃度均在 0.1-10 pg/L 等級，亦即 0.0001-0.01 ppt 以下），此點與傳統之較高量之化學污染物直接毒害人體情況大不相同（如 Dioxin 同源物 TCDD 之 LC_{50} 為 $1\text{ }\mu\text{g/kg body weight}$ ，為 ppb 等級）。因此，底泥中之高濃度 PBDEs 對人體健康福祉與生態環境之影響甚鉅，實有進一步探討以工程方法有效去除之必要。BaP 雖尚未被表列為毒性化學物質，但已經規範於現行之「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，且在石油化學類廢棄物之 PAHs 中公認為最具毒性及致癌性(Haritash and Kaushik, 2009)。

就其環境宿命而言，PBDEs 具有相當高之辛醇-水分布係數 (Octanol-Water Partition Coefficient, K_{ow} ，見表 3-2 (Kwon et al., 2006; Mackay and Hickie, 2000)，故具有高度之親油性與疏水性，不易揮發（蒸氣壓甚低），在水中之溶解度甚低，容易蓄積在生物性顆粒（如廢水生物污泥）或是水域之底泥中。居家用品可能於使用中即釋放 PBDEs 外，另一可能是經由垃圾收集之後，經焚化或掩埋過程中，從煙道氣中釋出或是垃圾滲出水中流出。焚化煙道氣理應是 PBDEs 進入大氣環境中主要途徑(Darnerud et al., 2001)，但經實驗室焚化研究發現，焚化可分解 99.9% 以上之 PBDEs，並通常將高溴數之 PBDEs 破壞殆盡，留下較低溴數之 PBDEs (Sakai et al., 2001)。若是進入廢水處理場中，經研究發現已知整體廢水處理可去除約 93%



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

表 3-2 BaP 與 PBDEs 之物理化學特性

同源物分組	分子量 (g/mole)	log K _{ow} 值	蒸氣壓 (Pa, 25°C)	水中溶解度 (µg/L)
BaP	252.3	6.04	7.0×10^{-7}	3.8
三溴二苯醚	406.9	5.47-5.58	$0.8-3.9 \times 10^{-3}$	380
四溴二苯醚	485.8	5.9-6.2	$2.6-3.3 \times 10^{-4}$ (20°C)	70
五溴二苯醚	564.8	6.5-7.0	4.69×10^{-5}	13.3
八溴二苯醚	801.5	8.4-8.9	6.59×10^{-6}	<1
十溴二苯醚	959.2	10.0	4.63×10^{-6}	<0.1

之 PBDEs，但是所有單一處理單元幾乎都無法有效降解 PBDEs，而是因其本身之物理化學特性而吸附在沉降之污泥中(Ikonomou and Rayne, 2005; Rayne and Ikonomou, 2005)。在國外生物性污泥（Biological sludge）或是下水污泥（sewage sludge）則可作為土壤改良劑，台灣因為污水下水道接管率逐年提升，也倡議將來可將污泥作為土壤改良劑，因此未來將面臨類似問題。此外，台灣有一獨特現象，即河川行水區被作為暫時垃圾堆置場之情況比比皆是，直到今日仍有不肖業者隨意傾倒事業廢棄物於河川中。因此，台灣地區之 PBDEs 有可能直接進入河川中，河水中之 PBDEs 因台灣河川坡陡流急及 PBDEs 本身之物理化學性質，而多半蓄積於河川中下游坡度較平緩河段或是出海口附近之底泥中。台灣西南沿海之沈積物中，其總 PBDEs（不含 BDE-209）濃度最高可達 1.82 ng/g(Jiang et al., 2011)。同時可見 BDE-209 濃度均為總 PBDEs 之數倍至數百倍；此種現象在全世界均相當常見，如表 3-3 所示(Zhao et al., 2011)。

表 3-3 底泥中總 PBDEs（無 BDE-209）與 BDE-209 濃度分布（單位: µg/kg）

Location	ΣPBDEs ^a	BDE-209	References
<i>Asia</i>			
Southwestern coast, Taiwan	BDL ^b -1.82	BDL-6.26	This study
Macao coast, China	0.6-41.3	6.7-149	Mai et al. (2005)
South China Sea, China	0.04-4.5	0.4-9.1	Mai et al. (2005)
Coast of Qingdao, China	0.12-5.5		Pan et al. (2007)
Coastal location, South Korea	0.05-0.90	0.22-493	Moon et al. (2007)
Tokyo Bay, Japan	0.05-3.6	0.89-85	Minh et al. (2007)
Osaka Bay, Japan	8-352		Ohta et al. (2002)
<i>America</i>			
Great Lake, USA	0.3-6.3	4-242	Song et al. (2004, 2005a,b)
San Francisco Bay, USA	BDL-212		Oros et al. (2005)
<i>Europe</i>			
Scheldt estuary, Netherlands	14-22	240-1650	Verslycke et al. (2005)
Spain	0.24-3.94	2.46-132	Eljarrat et al. (2005)
Portugal	0.5-20		Lacorte et al. (2003)
Rivers and estuaries, UK	1.3-1270	BDL-3190	Allchin et al. (1999)

^a BDE-209 not included.^b BDL = below detection limit.



依據我國環境保護署環境檢驗所（以下簡稱環檢所）於 2005 檢驗結果顯示，我國各河川魚體中之 PBDEs 濃度以二仁溪中之含量最高，可達 281 ng/g 脂質(行政院環境保護署環境檢驗所, 2005)。依據田倩蓉教授等 2004-2008 年於 41 條台灣主要河川底泥中 PBDEs 污染濃度調查結果顯示：**二仁溪底泥中之總 PBDEs 濃度最高，可達 800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (乾重)，淡水河次高(田倩蓉, 2008)**，此檢測值與國際間之檢測值比較，已經屬於名列前茅，且以底泥與食物鏈之緊密關聯以及國土狹小且人口稠密之特性，可知國人之健康正遭受嚴重威脅。若以表 3-2 之水中溶解度觀察，某些 PBDE 同源物在底泥之土壤顆粒中可能以單獨相或吸附相之型態存在。

另一項與環境宿命相關研究是有關逸度模式運算預測結果 (Fugacity modeling and prediction)，所謂逸度 (Fugacity) 係指一化學物質由某一相逸散進入另一相之趨勢程度，而逸度模式 (Fugacity Model) 主要利用其化學物質之逸度關係進行多種環境介質間的分佈情形預測。一般之逸度模式均採用加拿大 Trent University 之環境模式與化學中心 (Center for Environmental Modeling and Chemistry) 之逸度模式進行運算。該模式分為三種不同之層次 (Levels)，第三層次與前兩層次較不同處在於納入介質間之質傳速率，且介質間之平衡是非必要的，最接近實際環境情況。依據第三層次逸度模式針對 PBDEs 模擬之結果 (Fugacity modeling Level III) 之如表 3-4 所示(CEPA, 2006)。若將 PBDEs 三等分分別釋放至空氣、水及土壤中則有將近六成 PBDEs 會蓄積在底泥當中。釋放到空氣中則大多蓄積在土壤中；若釋放至水中，則有 98.1%蓄積在底泥中；若是釋放至空氣中則有 99.9%蓄積在土壤中(CEPA, 2006)。而 BaP 之環境流布與宿命也曾經有學者進行模擬，其結果為 99% 以上會進入底泥系統中(Mackay and Hickie, 2000)。以台灣之特殊情況（一般廢棄物與事業廢棄物均可能棄置於河床），直接釋放至水體之比例相當高；而且通常污染土壤之面積與體積均遠大於底泥且較分散之情況，針對蓄積高濃度 PBDEs 且集中之底泥首先進行污染整治應屬事半功倍與當務之急，並且也較為經濟可行。

表 3-4 依據逸度模式 Fugacity modeling Level III 之模擬結果

釋放情形	預測分布情況 (%)			
	空氣	水	底泥	土壤
三等分釋放至空氣、水及土壤	0.2	1.2	59	40
100%釋放至空氣中	1.07	0.4	21	77.5
100%釋放至水中	8×10^{-5}	1.93	98.1	0.006
100%釋放至土壤中	6.1×10^{-7}	0.002	0.11	99.9

整治底泥污染有數種工法，目前國際間最盛行之方法不外乎浚渫法、挖出掩埋、挖出處理後掩埋、水中封閉掩埋、深海棄置、自然回復 (natural recovery)、現址加蓋 (capping) 與生物復育 (bioremediation)。浚渫法與挖出法耗費鉅資且容易造成污染底泥再懸浮而擴大污染面積；復以我國河川之坡陡流急、河道狹小且有



疏洪要求以及近海漁場重要性，水中封閉掩埋、深海棄置與加蓋處理均不適合，只有自然回復與生物復育較為可行。生物復育又可分為植物整治(phytoremediation)與現址生物整治(in-situ bioremediation)。因植物整治僅能以河岸及淺灘地為限，無法有效降低河道中底泥之污染，現址生物整治為較全面性之整治工法。其他常應用於土壤與地下水之物理化學方法較未被應用，其可能之原因為一般所使用之藥劑或是吸附材均需在水相中進行，針對吸附於固相之污染物不易進行且極容易因河水所稀釋而無法達到預期效果，除非有一項技術可以有效地應用污染物本身之物理化學特性，先減少其大部分質量，再將剩餘少數污染質量交由現地微生物進行生物分解而降低。

因此，本計畫提出藉由主要 BaP 與 PBDEs 同源物均具有超高之 K_{ow} 之特性，提供一奈米尺度之油相與超高之比表面積，在單位油質量之高碰撞頻率下，將底泥中之 PBDEs 重新分布於所提供之油相中，再將此油相與水相分離回收之。南韓學者曾嘗試以大顆粒之乳化液處理氯化有機物污染之土壤，其批次實驗之結果顯示：可有效去除 90.7% 之三氯乙烯 (10,000 ppm)、97.3% 之四氯乙烯 (4,000 ppm) 及 99.7% 之 1,2-二氯苯 (7,800 ppm) (Kwon et al., 2006)。由表 3-5 之數據可以看出 $\log K_{ow}$ 值愈高，水中溶解度愈低，乳化液之批次去除率愈高。經比較表 3-3 與表 3-5 之數據可發現：BaP 及 PBDEs 之 $\log K_{ow}$ 值遠較表 6 中之所有有機物高，且蒸氣壓與水中溶解度則遠低於表 3-5 中之有機物。可以推論得知：BaP 及 PBDEs 應該比上述氯化有機物更容易分布於油相中，既不容易逸散至空氣中，更不容易停留在水相之溶液中。因此，將奈米尺度油顆粒之乳化液（簡稱奈米乳化液）加入河川底泥當中，再適度擾動底泥以移除 PBDEs 之工程構想絕對是可行的，而且在本實驗室已經有初步先期回收研究成果。

表 3-5 特定氯化有機物之物理化學特性(Kwon et al., 2006)

有機物名稱	分子量 (g/mole)	$\log K_{ow}$ 值	蒸氣壓 (Pa, 25°C)	水中溶解度 (mg/l, 25 °C)	批次去除率
三氯乙烯	131.3	2.29	9200	1099	90.7%
四氯乙烯	165.8	3.40	2467	200	97.3%
1,2-二氯苯	147.0	3.83	200	156	99.7%

本研究選定 PBDEs 目標污染物係針對我國底泥中 PBDEs 同源物之濃度高低以及對環境危害程度進行考量。由圖 3-2 可知，田姓學者等對我國六條河川底泥中之 PBDEs 同源物之濃度分布進行比較發現 BDE-206、BDE-207 與 BDE-209 必須分別乘以 0.1、0.1 與 0.01 方能與其他污染物一同比較，可見其質量可能佔總 PBDEs 之 98% 以上。參考表 3-1 中各商品化之多溴二苯醚中各種同源物之分布，不難發現此三者應均屬十溴二苯醚之污染。而其他未乘任何因子之同源物中以 BDE-47 與 BDE-99 較高，參考其他文獻後也發現 BDE-47 與 BDE-99 之環境濃度高也相對



毒性大，故本研究之 PBDEs 污染物以 BDE-47、BDE-99 與 BDE-209 為目標污染物。PAHs 經本團隊前兩年研究發現在現地底泥中之半衰期甚短，可能在數天之間，此結果經比較張碧芬教授針對 3 環以上 PAHs 底泥微生物生物降解結果應屬合理，但 BaP 之濃度高且毒性與致癌性強，在一般底泥環境中可存留時間非常長，故也列為本研究之目標污染物。

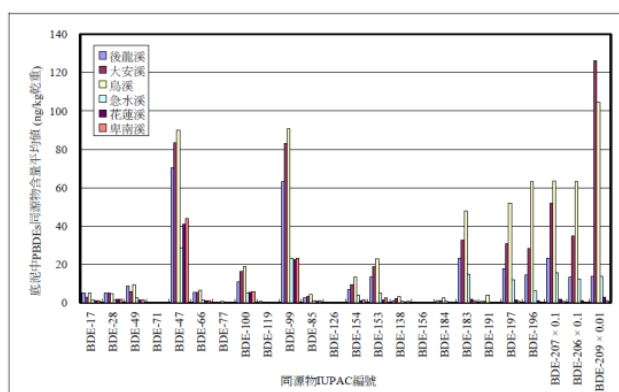


圖 3-2 年度河川底泥 PBDEs 同源物濃度分佈圖(田倩蓉, 2008)

奈米乳化液係指藉由適當之界面活性劑將油乳化為直徑在 100 奈米以下之油顆粒後均勻分散在水相中之溶液，以食品級之界面活性劑乳化食用油之乳化液已經在市面上銷售，作為地下水含氯有機溶劑污染整治之電子供應者，但其粒徑在 500 奈米或是 1,000 奈米以上(Coulibaly et al., 2006; Long and Borden, 2006)。本實驗室已經完成食品級之奈米乳化液，食用油顆粒之粒徑介於 13 至 67 奈米(張書奇 et al., 2009) (見圖 3-3，動態散射光儀器量測結果)，經管柱傳輸研究發現，奈米乳化液在中細砂層中傳輸速度與離子溶液追蹤劑之傳輸速度相當，細砂層幾乎完全無法阻礙其在土壤孔隙中之傳輸速度 (見圖 3-4，管柱實驗結果) (張書奇 et al., 2009)。而以碰撞理論而言，顆粒愈小之奈米乳化液在相同質量濃度下有相對較高之機率與溶液中其他顆粒碰撞(Camp and Stein, 1943)。此外，在相同之質量下，較小顆粒乳化液具有較高之比表面積，可提供較多之表面供 PBDEs 進行油水兩相之間之重新分布 (Repartitioning)。因此，愈小之油顆粒愈能夠提高 PBDEs 進入油

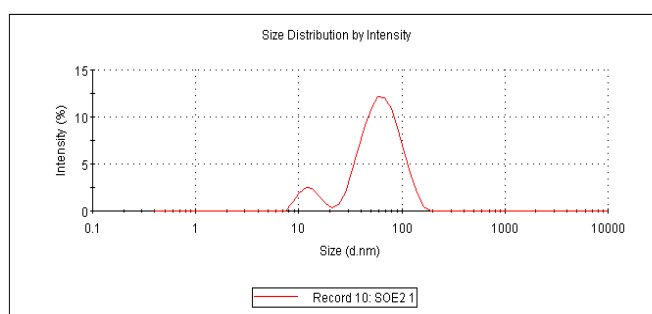


圖 3-3 本實驗室所製備之奈米乳化液之粒徑量測結果 (張書奇實驗室提供)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

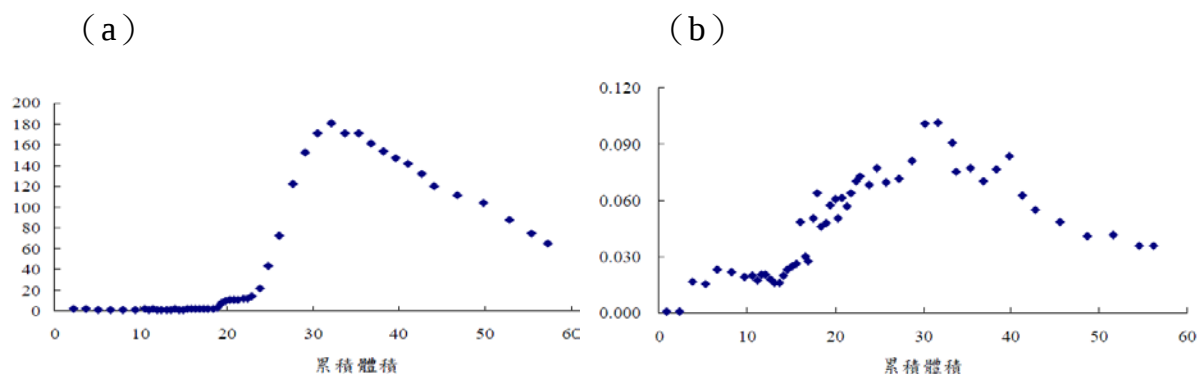


圖 3-4 溴化鈉追蹤劑（圖 a，縱軸為出流水導電度）與奈米乳化液（圖 b，縱軸為出流水總碳量）在細砂裝填之管柱中傳輸實驗結果（張書奇實驗室提供）

相中之速率，亦即同時具有動力學（Fast kinetics）與熱力學（Contaminant fugacity and emulsion metastability）之優勢。

本研究藉由乳化液之超高碰撞頻率與較大比表面積，在適度之攪動下，使底泥中之 PBDEs 與乳化油顆粒接觸，因其本身之親油（疏水）特性而使其絕大部份質量溶入油顆粒中，也正因為 PBDEs 溶入油顆粒，可造成乳化液系統之不穩定，再藉著油顆粒與底泥土壤顆粒之碰撞而更加速破壞此乳化液之穩定達到油水分層之目的後，再進行表面油層之回收。如果油水分離速度過慢，則加入碳酸鈣或氯化鈣以提高硬度進行油水分離，可有效促成油水分層。將表面之油份回收後，可有效濃縮 PBDEs 之濃度，再做後續之回收、焚化、固化或掩埋等相關處理。依 $\log K_{ow}$ 計算，油相中之 BaP 與 PBDEs 濃度應是其在底泥水相中之數十萬倍以至一百億倍，所以可有效去除底泥中之 BaP 與 PBDEs。剩餘未能回收之食用油可供現地微生物進行 PBDEs 還原脫溴作用所需之電子供應者（Electron donor）之用或是做為 BaP 共代謝之用(Kanally and Bartha, 1999)。

3.2. 模場試驗背景說明

以下針對進行模場試驗之底泥場址與土壤場址進行說明。

3.2.1. 底泥場址背景說明

如同計畫背景中所述，二仁溪污染源有畜牧廢水、燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等。歷經多年之學者與環保署調查資料顯示，二仁溪底泥中 PAHs 濃度顯然過高，有整治復育之必要(余光昌 and 凌慧紋, 2004)。PCBs 部份，因已經遠超我國之現行底泥品質指標下限值 (0.09 mg kg^{-1}) 約 5~50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育(行政院環境保護署, 2012)。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 $0.369\sim66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ ，平均值為 $17.8 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ （潘復華，2002），在沒有顯著健康風險下，宜以監看式自然衰減方式進行。重金屬污染部份，以三爺宮溪（台



南市仁德區境內)沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重。此外，文獻中亦曾經指出二仁溪底泥中含有高量之多溴二苯醚與壬基苯酚等污染物(田倩蓉, 2008)。事實上，二仁溪底泥中尚有許多污染物未經有效檢測及鑑定。二仁溪支流三爺宮河流域工廠及人口密集，流域所經之地有八個污染區塊，亦即大灣工業區、太子工業區、乙甲工業區、太乙工業區、仁德區工廠聚落、新田工業區、保安工業區、嘉南藥理科技大學旁工廠聚落。主要污染源為電鍍業與金屬表面處理業之廢水，次要污染源為皮革業、印染業、水洗業、酸洗業之工業廢水；另外生活污水部分粗估約有十萬人口之生活污水也排入三爺宮溪。其重金屬污染據稱是全台灣最嚴重者，據計畫主持人張書奇於三爺宮溪永寧橋下進行底泥採樣之經驗，此溪之底泥有明顯之偏黃與偏綠之顏色，初步研判是重金屬鉻及銅之污染非常嚴重所致。

水文地質方面，二仁溪全長約 65.18 公里，流域面積達 350.4 平方公里，由於河道迂迴，故在台灣主要河川中是屬於緩降河川，坡度較為平緩。二仁溪之上游為著名之月世界，流域上游集水區以第三紀上新世之古亭坑泥岩為主。每逢大雨，大量粉粒與砂礫被沖蝕帶入河川並沖刷至下游，其沖蝕程度為全國河川之冠，此現象也驗證本實驗室於 98 年 11 月與 99 年 4 月兩度至二仁溪採集底泥樣本時發現經八八水災（民國 99 年莫拉克颱風過境引起）之後，二仁溪河床之表層底泥之顆粒粒徑分佈、色澤與污染程度與較深層底泥有明顯差別。二仁溪流域之平均雨量約 1850 公釐，多集中於豐水期（4-9 月）。此降雨集中現象似乎也導致二仁溪水質在豐水期期間之溶氧相對較高（行政院環境保護署全國環境水質監測資訊網，2010）。二仁溪與三爺宮溪之流域與主要水質測站、底泥採樣點之名稱等如圖 3-15 所示。左上角落之地圖可以顯示二仁溪（較粗之藍色曲線）與三爺宮溪（較細之藍色曲線）中下游，右下角之大圖中，於五空橋下游有一道大排水溝由東向西，最後在三爺宮溪與二仁溪匯流處一同匯入二仁溪。實際選定之模場試驗位置之考量因子為：(1)底泥之粒徑分佈適中，針對全部污染河段而言較具有代表性；(2)底泥與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度較適中，顯示為輕度之感潮河段，對全部污染河段而言較具有代表性(南楚橋下底泥中與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度過高)；(3)河水與底泥因污染嚴重，幾乎全年均處於厭氧狀態，針對厭氧與好氧狀態調控較為簡易。基於以上考量，選定三爺宮溪永寧橋下游為第一優先場址，二層行橋上下游為第二優先場址。此外，復因三爺宮溪之上游較少泥沙沖蝕淤積之情況，污染分布接近表層，容易操作；且三爺宮溪之流量與二仁溪主流比較相對較小，設置模場試驗設施之安全性較佳，故以三爺宮附近為較佳之選擇。永寧橋上下游於豐水期及枯水期之照片如圖 3-5 及圖 3-6 所示。

以下就預定場址匯流處之水質及底泥背景資料說明如下，此處以三爺宮溪永



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

寧橋及其上游之五空橋、二仁溪之二層行橋以及匯流處下游之南茆橋共四測站之2017-2019年之水質做一簡單比較，如圖3-7為所示。由圖中可以看出，水質酸鹼度中性偏鹼，多分布在pH值7.4-8.2之間；導電度均相當高，顯示離子濃度高，可能是處於感潮河段之影響，似有隨季節變化之情形；溶氧部份，永寧橋與五空橋（平均值2.0 mg/L）均較二層行橋與南茆橋（平均值6.1 mg/L）為低，顯示三爺宮溪污染程度較高且偏厭氧；生化需氧量部分，永寧橋與五空橋均較二層行橋與南茆橋為高，顯示有機污染物可能較多，且永寧橋與五空橋BOD似乎有季節性規律變化。由各項指標看來，近三年來，無論是二仁溪或是三爺宮溪，污染尚無明顯降低情況。

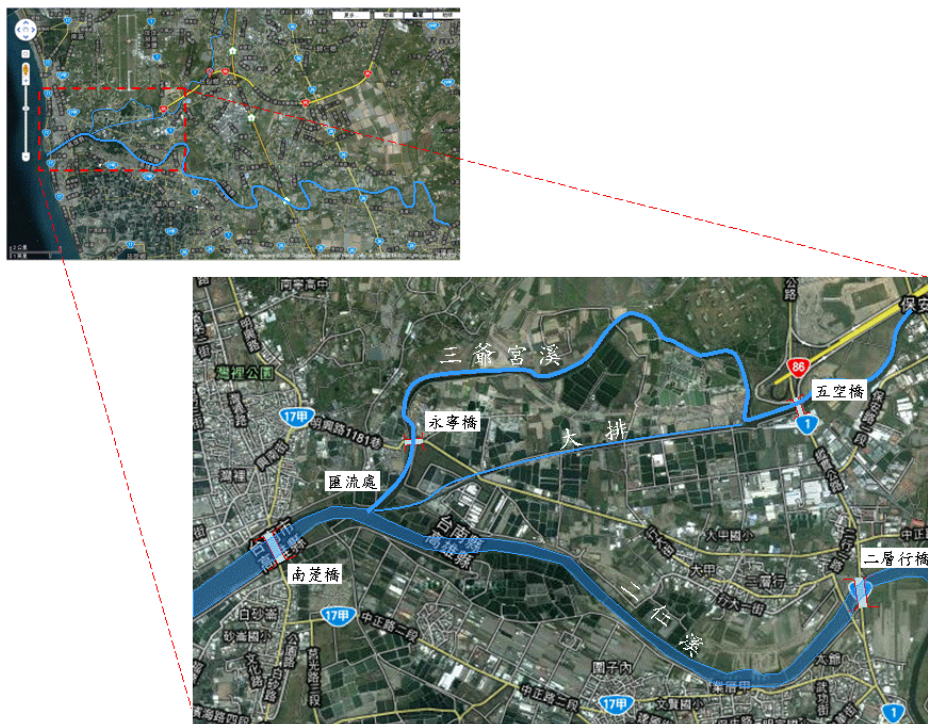


圖 3-5 二仁溪與三爺宮溪主要流域圖（Google Map）



圖 3-6 二仁溪支流三爺宮溪永寧橋於豐水期（左）與枯水期（右）河面情況

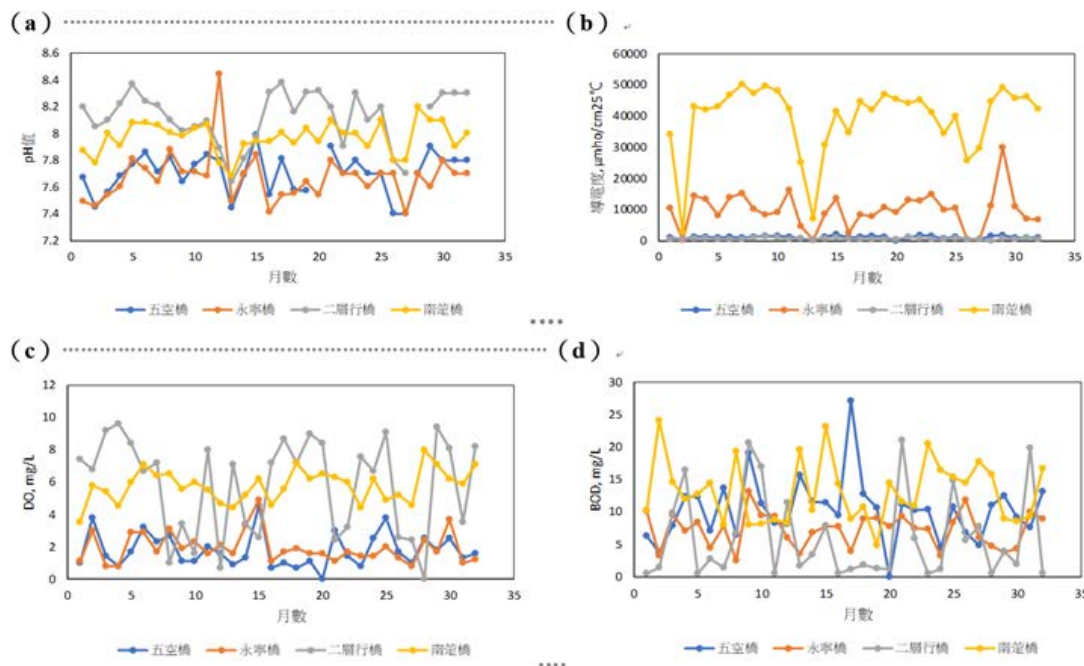


圖 3-7 近 32 個月之二仁溪水之 pH 值(a)、導電度(b)、DO(c)、BOD(d)
(行政院環境保護署, 2019)

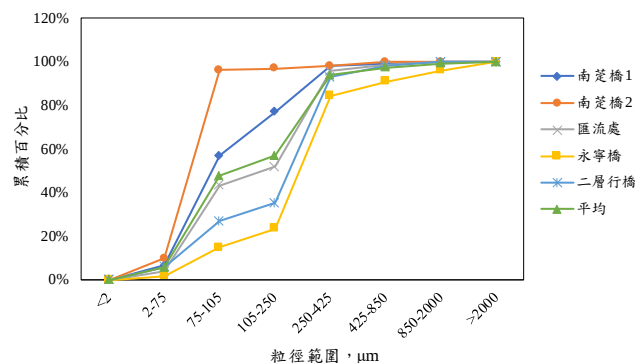


圖 3-8 二仁溪底泥顆粒之粒徑分布圖 (張書奇實驗室)

PBDEs 濃度以淡水河及二仁溪較高，二仁溪通常位於前三名 (田倩蓉 et al., 2009)。二仁溪支流三爺宮溪流域工廠及人口密集，流域所經之地有數個污染來源，即大灣、太子、乙甲、太乙、新田、保安等工業區以及仁德區與嘉南藥理科技大學附近工廠聚落，其重金屬及有機物污染堪稱是全台灣最嚴重河川之一。以底泥粒徑分布而言，根據本計畫主持人親自採樣之經驗而言，三爺宮溪永寧橋附近之底泥屬於較少粉土顆粒與黏土顆粒者，其中黏土顆粒最高者為南楚橋一帶，其次為三爺宮溪與二仁溪匯流處 (如圖 3-8 所示)。南楚橋 2 之樣品非常特殊，位於南楚橋上游北側接近岸旁，該處為明顯之粉土與黏土質之土壤，且似乎有廢油傾倒之情況，表面泛綠且有極重之重油氣味。永寧橋之底泥樣品非常難以採集，因為每次採樣勺撈起之底泥中有太多垃圾，待摒除大顆粒之垃圾之後，剩下之底泥相



當有限，單一採樣瓶之樣品通常需採集 10 次以上方能完成。因此，其粒徑分佈較難呈現現地樣品之實際情況，就現場以手指觸感（簡易之土壤顆粒分級方法）而言，與其他採樣地點較無太明顯差別，故較適合做為模場試驗地點。

3.2.2. 專案之可行性、新穎性、進步性及未來性

本計畫進行跨土壤及底泥兩環境介質之技術開發及驗證，主題為整合現地相反轉去除疏水污染物與後續生物降解之複合式整治技術。其可行性、新穎性、進步性及未來性簡述如下。

本計畫所需要發展之技術均為延續性計畫之跨平台應用與再改良應用，其可行性因已經有部分成果，幾乎可確定是必定可行。相反轉及後續生物降解係屬前 2 年度底泥計畫之相反轉法之改良，最大差異為利用不同之乳化液系統行相反轉，目前已完成第 2 種乳化液系統之初步測試，對於PCBs之回收率可達到 78-92%（平均約 85%），遠遠超出前一乳化液系統之 55%-62%。但此乳化液尚未嘗試於BaP與PBDEs之回收及生物降解，雖然BaP與乳化液中之碳水化合物均為電子供給者，但乳化液仍然可以大幅提高BaP之生物可及性。

本計畫擬繼續研發之ISPIE/BiRD技術為本實驗室所首創並且首先發表，目前國際間尚無其他文獻記載，故以乳化液相反轉方式進行污染底泥及土壤中BaP與PBDEs之ISPIE/BiRD，此研究絕對為首創。但目前本實驗室之相反轉技術需要在現場以將近沸騰之熱水與乳化液進行調配後立即灌入之方式操作，工程施作相對複雜且具危險性。此次研發之技術以相反轉溫度約為 90°C或以下之乳化液進行現地底泥或砂箱土壤之相反轉然後接續生物降解，此技術在土壤及底泥整治領域均為本實驗室首創，新穎性應無庸置疑。

本計畫之進步性可由所申請獲得之專利為一明證。凡無進步性之技術均不可能獲得發明專利，因為獲得發明專利之最重要先決條件即在於必須證明該技術具有進步性。本計畫所使用之發明技術為本實驗室在土基會補助下獨立研發獲得，已經獲得中華民國專利，專利名稱為「適用於整治污染底泥之相反轉型乳化液、及污染底泥之整治方法」，證書字號為發明第I658008 號。

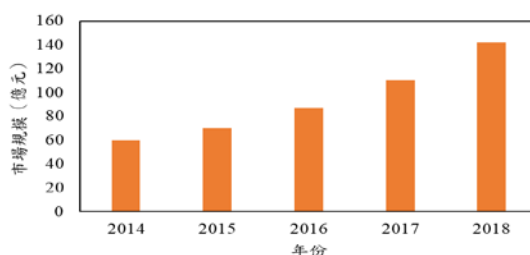


圖 3-9 2014-2018 年中國大陸之土壤整治市場規模
(資料來源：觀研天下數據中心 www.chinabaogao.com)



未來性應指此技術是否有後續技術研發、專利申請及商品化之可能性，此計畫所研發技術在計畫完成後仍可繼續研究開發其所需機具及自動控制軟體，並且預計可再完成至少 1 項可移轉技術。由於中國大陸於 2014 年發布第一次的「全國土壤污染狀況調查公報」(未具名, 2014)，此報告揭露耕地調查點位之污染比例高達 19.4%，主要為重金屬污染、農藥與多環芳香烴（含BaP）污染，據估計整體土壤污染約需 7 兆人民幣(約 32.9 兆新台幣)方能完成土壤污染整治，其過去 5 年之土壤污染整治之市場成長情形如圖 3-9 所示，其單位為億元人民幣。本計畫目標污染物即為目前土壤及底泥整治之首要目標污染物，若經研發且驗證成功，未來市場應用價值相當高。

3.3. 以下僅就國內及國外有關本計畫之研究情況與重要參考文獻，分節評述。

3.3.1. 國內有關 PBDEs 之研究大致可分為檢測分析、動物及人體暴露研究與處理方法研究。以下分別敘述之。

- i. 檢測分析方面：國內最早進行 PBDEs 研究者為彭瑞華先生（其指導教授為鄭建業教授與黃金旺教授），早在 2002 年即完成環境基質中 PBDEs 以 GC-MS 檢測方法之研究(彭瑞華, 2002)。中央大學丁望賢教授與鍾尹如曾對海岸及河川底泥中 PBDEs 進行檢測，發現二仁溪底泥中之 PBDEs 濃度明顯高於北港溪及曾文溪，其中尤以 BDE-209 最高，達到 25.8 ng/g（乾重）(Jhong and Ding, 2008)。環檢所彭瑞華先生曾對焚化爐煙道氣中之 PBDEs 進行檢測，發現 BDE-49、BDE-99 及 BDE-28 佔大宗。環檢所也曾於 2004 年針對進行蘭陽溪、後龍溪、大甲溪、烏溪、八掌溪及鳳山溪六條河川及三條河川出海口，新竹香山河口、鹿港溪河口及二仁溪河口進行魚體樣品之 PBDEs 檢測，發現最低是蘭陽溪，而最高是二仁溪河口，可達 281 ng/g（脂質乾重）(Peng et al., 2007)。清華大學凌永健教授與賴萬豪先生曾對工作及居家環境中 PBDEs 濃度分佈及曝露量進行評估研究，研究結果顯示室內空氣部份，較美國與英國為低，但較西班牙、葡萄牙與比利時為高。室外空氣部份，較中國與英國為低，與日本相當(凌永建 and 賴萬豪, 2008)。中山大學李宗霖教授與江政傑先生於 2006 年曾對台灣西南海域沉積物中之 PBDEs 進行採樣檢測，發現在所有檢測之 PBDEs 中，BDE-209 之含量最高，總 PBDEs 介於 ND-1.82 ng/g 之間，最高值出現在二仁溪出海口西方海域中(江政傑, 2006)。李俊璋教授與陳重羽先生於 2005 年研究台灣地區 12 條河川 PBDEs 分布情形之結果顯示，底泥中 PBDEs 濃度介於 0.828-80.120 ng/g 之間，其中以八掌溪濃度最高（二仁溪未在研究範圍內），卑南溪最低，所有檢測之 PBDEs 中，BDE-209 之含量最高，BDE-197、BDE-47、BDE-183、BDE-99 次之；魚體中 PBDEs 濃度介於 1.280-33.724 ng/g（脂質



乾重)之間,所有檢測之PBDEs中,BDE-209之含量最高,BDE-47、BDE-100、BDE-154次之(陳重羽,2005);李俊璋教授與林翊嘉於2006年研究台灣地區廢棄家電與電腦處理業39名勞工進行PBDEs暴露評估研究,其結果顯示:行政人員組、廢電子電器組與廢資訊物品組勞工血中PBDEs平均濃度分別為48.11、39.22與128.13 ng/g(脂質乾重),明顯高於國外文獻中之研究族群之血中PBDEs平均濃度;血液中22種不同之PBDEs成分中以BDE-209最高,BDE-197、BDE-153及BDE-47等PBDEs次之(林翊嘉,2006)。成功大學田倩蓉教授於2008年進行環保署97年度毒性化學物質環境流布背景調查資料計畫:針對台灣地區41條河川進行底泥中PBDEs採樣檢測結果顯示二仁溪之底泥中PBDEs總量濃度最高,最高濃度超過800 ng/g,平均濃度超過120 ng/g(田倩蓉,2008)。BaP之檢測方法已經相當成熟,可參考環檢所NIEAA801.90C及NIEAR812.21C方法,此處不再贅述。

- ii. 動物及人體暴露研究方面:國立屏東科技大學趙浩然教授進行有關新生兒與PBDEs暴露之關聯性之研究,發現新生兒之體重減輕與PBDEs在母乳中之劑量有相當強之關聯,即體內劑量高者,其新生兒之體重明顯較輕;所檢測之12種PBDEs中,以四溴二苯醚(BDE-47)、五溴二苯醚(BDE-99及BDE-100)、六溴二苯醚(BDE-153及BDE-154)及十溴二苯醚(BDE-209)相對較高(Chao et al., 2007);而針對體內暴露的研究指出,產前或新生兒接觸多溴聯苯醚(PBDEs)之暴露將會影響甲狀腺激素和臍血中IGF-1之平衡(Shy et al., 2012)。國立高雄第一科技大學許曷奇教授曾針對四溴二苯醚(BDE-47)透過胎盤以致小鼠胚胎受到暴露之情況下,研究BDE-47對小鼠成長後自發性行為、學習與記憶進行研究,其研究結果顯示:成鼠記憶能力明顯受損,同時對神經發展也有毒性影響,且對雌鼠影響較雄鼠更為顯著(陳立瑋,2009)。國立東華大學陳德豪教授從針對BDE-47對斑馬魚幼魚生長、發育、基因表現與蛋白質表現進行研究,發現BDE-47的確對斑馬魚幼魚成長、發育、CYP1A1基因之表現與蛋白質之表現有影響(Cheng et al., 2008)。中原大學王雅玢教授曾針對母乳中PBDEs濃度與飲食習慣及人口統計之關聯,發現孕婦BMI<22.0 kg/m²者之BDE-47之濃度明顯高於BMI≥22.0 kg/m²者(p=0.041),食用甲殼類水生動物較頻繁者,其PBDEs總量濃度明顯高於較少攝食者(p=0.002)(Wang et al., 2008)。陽明大學翁芸芳教授團隊曾對中藥黃芩抑制BaP致癌機轉之相關研究有所著墨;中興大學林伯雄教授團隊曾對benzo[a]pyrene於人類乳腺腫瘤細胞株誘發氧化壓力及核酸損壞作用進行研究;東華大學陳德豪教授曾就多環芳香烴benzo(a)pyrene對萼柱珊瑚(Stylophorapistillata)之生理及基因表現之影響進行研究。國內成功大學陳陽益教授團隊曾以逸度模式針對台灣西海岸之



PBDEs 之環境宿命進行研究並提出結論如表 3-6 所示，其中 BDE-209 在土壤及底泥中之佔比各為 42.0%及 54.5%(O'Driscoll et al., 2016)，也證實本計畫針對土壤及底泥中 BDE-209 進行整治是極有意義的，已經概括 96.5%之 BDE-209。東華大學柯風溪教授團隊則是針對淡水河河系進行採樣分析發現可達 10,464 ng/g，其中 BDE-209 佔比為 40.5-99.8% (Cheng and Ko, 2018)，此結果已再次證實針對 BDE-209 進行整治技術研發具有相當重要意義。台灣大學施養信教授團隊針對台灣北部某 PBDEs 土壤污染場址進行 4 年調查發現表土中之 BDE-209 佔比為 91.1-97.1% (BDE-209/(BDE-206+BDE-207+BDE-209)) 且 BDE-209 佔比有逐年升高之趨勢，急需有效整治(Chou et al., 2019)。其他研究較偏重於醫學方面之研究，將不贅述。

表 3-6 台灣西海岸 PBDEs 之環境宿命推估結果

Congener						
Compartment	BDE-47		BDE-99		BDE-209	
	Mass [kg]	Percent	Mass [kg]	Percent	Mass [kg]	Percent
Air	0.286	2.32	0.269	0.786	6.96	1.98
Water	0.528	4.28	1.36	3.97	5.57	1.58
Soil	10.0	81.2	19.3	56.4	148	42.0
Sediment	1.51	12.2	13.3	38.9	192	54.5
Total	12.3	100	34.2	100	352	100

- iii. BaP 及 PBDEs 之處理方面：台灣大學王一雄教授曾以南港溪與二仁溪之底泥中之厭氧微生物進行四溴二苯醚 (BDE-47)、五溴二苯醚 (BDE-99 及 BDE-100) 及六溴二苯醚 (BDE-153 及 BDE-154) 之生物降解實驗，經過 70 天之批次反應顯示，五種 PBDEs 之減量均小於 20%，顯示 PBDEs 在台灣河川底泥之厭氧環境中可能不易快速進行厭氧生物降解(Yen et al., 2009)；但以 70 天進行厭氧生物分解，可能研究觀察之時間稍有不足。東吳大學張怡塘教授曾針對 BDE-209 以混合菌群進行好氧降解，發現此混合菌群在有紫外線或是無紫外線照射之情況下均能降解十溴二苯醚 (BDE-209)，其降解之產物分佈於三至七溴二苯醚之間；此研究之結果相當特殊，因為少有好氧菌群能夠有效進行高度溴化之二苯醚 (如八至十溴二苯醚) 之還原脫溴作用(廖怡芬 et al., 2009)。台灣大學施養信教授曾以奈米零價鐵進行十溴二苯醚 (BDE-209) 之降解研究，發現在 40 分鐘內可有效降解達 80%，效果相當好；但在實場應用時，恐有其他物種競爭，而不易達到此效果，如二仁溪底泥中之 PCBs 及 PAHs 之濃度均為 PBDEs 之十倍至千倍以上(戴侑宗, 2006)。國內曾針對底泥中 BaP 生物降解進行探討者可能只有張碧芬教授團隊，其嘗試在 12 天之短期分解實驗中為觀察到任何降解作用發生(Yuan et al., 2001)；東吳大學張碧芬教授團隊曾經在實驗室中嘗試以底泥微生物



菌群進行 BDE-209 之厭氧生物降解，發現再添加零價鐵之情況下比未添加者為佳並可在約 60 天內完全降解(Yang et al., 2017a)。

綜合以上國內研究結果，我國底泥樣品中，BDE-209（十溴二苯醚）常是所有 PBDEs 中濃度最高者，而二仁溪底泥中 PBDEs 濃度是國內所有河川中最高者；無論在魚體或人體中所累積之 PBDEs 中，BDE-209 通常最高，而 BDE-47（四溴二苯醚）、BDE-99（五溴二苯醚）、BDE-153（六溴二苯醚）及 BDE-154（六溴二苯醚）也相當常見，依據 La Guardia *et al.* 研究顯示市售之兩種廠牌之五溴二苯醚所有成分中以 BDE-99（44.8%及 48.6%）及 BDE-47（38.2%及 42.8%）最高，所以 BDE-99 與 BDE-47 可能並非降解產物，而是生物累積之結果，大部分之分析結果中，BDE-47 均高於 BDE-99，其原因不明，有可能是 BDE-47 之蒸氣壓較低，而有較高之生物可及性(Hites, 2004)。而 BDE-153（5.44%，5.32%）及 BDE-154（4.54%，2.68%）也在市售之兩種廠牌之五溴二苯醚所有成分中名列第四至第五高之成份，而 BDE-209（十溴二苯醚）佔市售之十溴二苯醚之絕大部份（96.8%及 91.6%），也佔其中一廠牌之八溴二苯醚之 49.6%，而多組動物實驗均證實十溴二苯醚在環境中並不易分解，也支持此一推論。而這五種 PBDEs 在台灣河川底泥之厭氧環境中可能不易快速分解(Yen et al., 2009)，但 BDE-209 在某些好氧環境下可能可以被分解，在特殊實驗室環境下也可能被奈米零價鐵快速分解。國內在 PBDEs 處理方面目前在起步階段，已有少數幾位教授在進行實驗室中生物降解與物理化學處理之研究。國內目前對於以奈米乳化液快速移除 PBDEs 及促進微生物降解方面之研究仍付之闕如，本研究之結果可補足目前相關研究之知識空缺（Knowledge gap）。

3.3.2. 國外有關 BaP 與 PBDEs 之研究也大致可分為檢測分析、動物及人體暴露研究與處理方法研究。以下分別敘述之。

- i. 檢測分析方面，國外之起步甚早，相關之分析方法文獻至少可以回推至 1979 年，DeCarlo 在 40 件人體毛髮樣品中，檢測到兩件具有 PBDEs 之濃度，最高可達 5 μ g/kg（乾重）(DeCarlo, 1979)。1986 年瑞士之 Buser 博士發現在 PBDEs 之燃燒產物中有多溴戴奧辛與多溴呋喃之存在（約佔產物之 10%），於進行產物分析之同時，他以高解析度之氣相層析質譜儀（HRGC-MS）分析 PBDEs 中各種同源物(Buser, 1986)。動物及人體暴露研究方面，過去三十餘年來，北美洲、歐洲及亞洲歷年之檢測分析結果見圖 3-10a。一般而言，人體中濃度為北美洲>歐洲>亞洲；同時體內濃度逐年升高（似乎有指數性成長之趨勢），濃度倍增時間約為 4.9 年（即每 4.9 年即升高一倍）；在過去 30 年之間，人體中 PBDEs 濃度大約增加 100 倍，而且北美洲倍增時間較其他地區更短(Hites, 2004)。將北美與歐洲人體樣品加以比較之結果發現北



美洲之母親血液中之濃度大約是瑞典的 10 倍，在所有樣品中所得之總 PBDEs 濃度數據加以比較如圖 3-10b，以總 PBDEs 濃度為分母之情況下，將各同源物濃度以百分比方式呈現。因 BDE-209 在 2000 年前之分析經常被忽略（因樣品分析技術困難），所以無數值並不代表 BDE-209 不存在。其中最為可信者為底泥樣品中 BDE-209 為最大宗（多為 2000 年之後之分析結果），此點與台灣地區之底泥採樣分析結果類似。全世界底泥採樣結果摘要彙整如表 3-7 所示(Allchin and Boer, 2001; Allchin et al., 1999; Dodder et al., 2001; Hites, 2004; K et al., 1992; Lacorte et al., 2003; Sellström et al., 1998; Zegers et al., 2003)。其中，河川底泥採樣結果，BDE-209 百分比可達 55.3-98.8%，其可能原因為 BDE-209 一旦

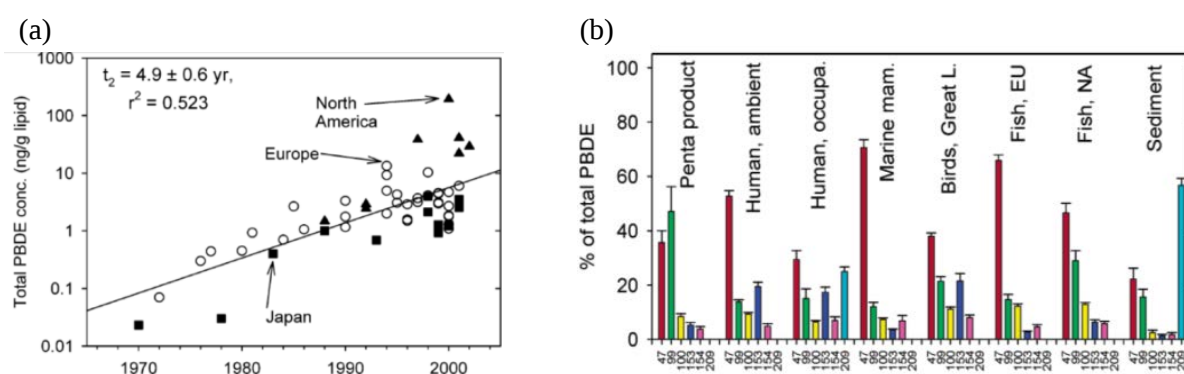


圖 3-10 (a)北美洲、歐洲及日本歷年總 PBDEs 檢測結果(Hites, 2004)，▲為北美洲樣品，○為歐洲樣品，■為日本之樣品（橫軸為公元紀年，縱軸為總 PBDEs 濃度，單位為 ng/g 脂質）；(b)同源物之成份百分比比較，由左至右依序為市售之五溴二苯醚、一般人體樣品、職業暴露人體樣品、海生哺乳動物、五大湖區鳥類、歐洲之魚類、北美之魚類及底泥樣品(Hites, 2004)

表 3-7 世界各地之底泥中 PBDEs 同源物分布情形

location	type	date	reps	47	99	100	153	154	209	ΣPBDE	% 47	% 99	% 100	% 153	% 154	% 209
Sweden	rivers	1995	7	56.6	14.9	13.7			7100	7190	0.8	0.2	0.2			98.8
U.K.	rivers	1996	27	8.47	14.9					23.3	36.3	63.7				
Netherlands	rivers	2000	22	1.10	0.60				22.0	23.7	4.6	2.5				92.8
U.K.	rivers	2000	7	3.80	7.10				16.0	26.9	14.1	26.4				59.5
U.K.	rivers	2000	15	7.20	9.60				119	136	5.3	7.1				87.6
U.K.	rivers	2000	6	0.24	0.22				0.57	1.03	23.3	21.4				55.3
Portugal	rivers	2001	32	0.39	0.40	0.24				1.02	37.9	38.9	23.2			
averages				2.48	1.82	0.84	0.19	0.23	359	203	32.2	22.6	3.6	1.9	2.5	82.5
standard errors				1.58	0.67	0.76	0.13	0.16	337	189	5.8	4.2	1.3	0.9	1.1	3.6
geometric means				0.18	0.18	0.05	0.03	0.06	5.67	1.02	13.4	12.1	1.9	1.1	1.5	80.1

備註：表頭由左至右分別為地區、樣品形式、時間、樣品數、BDE-47 濃度、BDE-99 濃度、BDE-100 濃度、BDE-153 濃度、BDE-154 濃度及 BDE-209 濃度、總 PBDEs 濃度、BDE-47 濃度百分比、BDE-99 濃度百分比、BDE-100 濃度百分比、BDE-153 濃度百分比、BDE-154 濃度百分比及 BDE-209 濃度百分比

進入河川中即吸附在土壤顆粒中，其生物可及性可能遠較其他 PBDEs 低，故能持續累積，此外依照樣品之年代與濃度作圖，可以發現底泥中之濃度倍增時間約為 3-4 年(Hites, 2004)，但於 1985 年以後有較為緩慢之趨勢，以瑞



典及美國五大湖區樣品之濃度分析，其倍增時間拖長為 8-9 年(Hites, 2004; Li et al., 2006)。Guan 等於 2009 年針對珠江三角洲八個主要出海口一帶檢測底泥中之 PBDEs，發現在底泥中之固相中之濃度以 BDE-209 最高，BDE-206 及 BDE-207 次之；溶解相中之 PBDEs 以 BDE-209 最高，BDE-207、BDE-47 及 BDE-99 次之(Guan et al., 2009)。

- ii. BaP 之檢測自 1970 年代即不斷有成熟之方法相繼發表，較 PBDEs 之分析技術容易進行，其一部份原因可能是其在環境中所發現之濃度一般比 PBDEs 高出數十倍至數千倍。由表 3-8 之世界各地底泥中 BaP 與總 PAH 濃度可見 BaP 在總 PAHs 中之比例可由小於 1%至超出 35%，以本團隊近來針對二仁溪沿岸之六個採樣點進行 16 種 PAHs 檢測結果，其比例為 1.85-25.2%，BaP 最高值為永寧橋採樣點之 13.8 mg/kg，總 PAHs 最高是在匯流處之 83.5 mg/kg，與國際間之測值比較，也是相當高之污染濃度。

表 3-8 世界各地底泥中 BaP 與總 PAHs 濃度(Juhasz and Naidu, 2000)

Site	BaP (mg kg ⁻¹)	Total PAHs (mg kg ⁻¹)
Boston Harbour, USA	0.07-95	0.5-718
Malburger Haven, The Netherlands	39	2353
Rijks Binnenhaven, The Netherlands	78	3335
Giltoyees Inlet, British Columbia, Canada	0.1 ^a	—
Grosser Ploner, See, Germany	1.6	—
Ajaccio Harbour, Corsica	1.6	20
Rhine-Meuse Delta	5.2	60.1
Charles River, Boston, USA	33 ^b	87
Kitimat Arm, BC, Canada	< 0.135-1100	1.31-9890
Kildala Arm, BC, Canada	< 0.02	0.057

^a BaP concentration in the top 10 cm of sediment core.

^b Sum of benzo[a]fluorenes, benzopyrenes and perylene.

- iii. 動物及人體暴露研究方面：Frederiksen 等曾就近年來之人體暴露途徑研究進行文獻回顧，同時對外部路徑（如灰塵、飲食及空氣）與內部路徑（母乳與血液）之暴露進行比較。由於 PBDEs 具有高度親油性而容易累積在脂肪組織，因此食物鏈中較高層消費者之魚類及生物脂肪含量較高之油製品均含有相對較高濃度之 PBDEs，食用或使用這些製品是人體暴露之重要途徑。此外，家中灰塵可能是室內暴露之主要來源，而食入含有高濃度 BDE-209似乎是最主要之暴露途徑。對學步期之幼兒而言，因其食入較多家中塵土而體內濃度顯然高於成人，尚未斷奶之嬰兒則以母乳為最主要之暴露途徑。北美地區人體之內部暴露之劑量比歐洲與亞洲約高出十倍，此差異無法完全以飲食差異解釋，因為只有少數幾種肉類在北美地區之 PBDEs 濃度較高，但北美之室內空氣與灰塵中之 PBDEs 濃度則為歐洲與亞洲之十倍以上，似乎較能解釋人體劑量之差異。近來發現母體血與臍帶血中 PBDEs 之同源物比例也有隨時間演變之現象，與母體血液相比較，臍帶血中之 BDE-



209（特別是胎盤中）之比例愈來愈高(Frederiksen et al., 2009)。家貓因有舔舐毛髮之習慣，也可能因此食入較多家中塵土，經研究發現其血液中平均 PBDEs 濃度約為一般美國成人血液中平均 PBDEs 濃度之20-100倍，因此居家塵土有可能是相當重要之人體暴露來源(Dye et al., 2007)。在一般環境中之其他生物之暴露相關研究方面，斑馬魚 (*Danio rerio*) 之研究也發現幼魚可由母系之血液中承受母體血液中之 PBDEs，所檢驗之八種 PBDEs 在所有樣本中均可發現(Nyholm et al., 2008)。大鼠動物實驗中顯示其具有擾亂懷孕中母鼠胚胎之性別發展，導致雌性化或是雌雄同體之情況(Lilienthal et al., 2006)。在河川底泥中之 PBDEs 可干擾魚類之內分泌系統，造成雄魚之雌性化(Buxton, 2006; Hotchkiss et al., 2008)。

- iv. 在生物分解部份，PBDEs 被證明可進行好氧生物分解及厭氧生物分解。加拿大之維多利亞大學 Whale 教授團隊曾在2003年針對4,4'-二溴二苯醚進行厭氧微生物降解實驗，發現在固定膜之柱流式生物反應器 (Plug flow bioreactor) 中，以停留時間3.4及6.8小時之條件下，可將上述之二溴二苯醚生物分解為4-單溴二苯醚及二苯醚，且由實驗觀察得知，4,4'-二溴二苯醚分解為4-單溴二苯醚為速率決定步驟，一旦成為4-單溴二苯醚後，可迅速分解為二苯醚(Rayne et al., 2003)。中國學者研究指出十溴二苯醚的生物降解受有氧生物轉化之影響，在中國廣東省廉江市河之底泥中發現具十溴二苯醚脫溴能力之好氧菌株 DB-1，此 DB-1可以有效利用碳源、乳酸、丙酮酸和醋酸來降解十溴二苯醚(Deng et al., 2011)。瑞士之 Kohler 教授之團隊曾經以生活污水污泥之菌群進行 DecaBDE (十溴二苯醚) 之生物降解實驗，發現降解速率非常慢，實驗必需持續超過70天以上才能觀察到較明顯之九溴二苯醚之生成，據其估計十溴二苯醚在該實驗系統中之半衰期(Half-lives) 約為700天(有馴養情況下)及1,400天(未馴養情況下)(Gerecke et al., 2006)。加州大學柏克萊分校之 Alvarez-Cohen 教授之研究團隊在2006年以 *Dehalococcoides ethenogenes* 195、*Dehalococcoides* sp. Strain BAV1、*Dehalococcoides ethenogenes* EC195、*Dehalococcoides* spp. (ANAS 菌群) 及 *Sulfurospirillum multivorans* (DSM #12446) 等菌株及菌群進行 DecaBDE 及 OctaBDE 生物降解實驗，發現所有實驗組均須經過約3個月後，方能見到較明顯之降解結果，經過連續12個月之實驗，*S. multivorans* 與 *D. spp.* (ANAS 菌群) 可部份降解 DecaBDE 及 OctaBDE，*S. multivorans* 可將 DecaBDE 降解為 Hepta-及 Octa-BDEs，但是 *S. multivorans* 無法降解釋市售之八溴二苯醚混合物；相對地，*D. spp.* (ANAS 菌群) 則可將八溴二苯醚混合物降解為 Hepta-至 Di-BDEs，但無法降解十溴二苯醚(He et al., 2006)。該研究團隊針對微生物在厭氧條件下降解 PBDEs 之路徑歸納如圖3-11所示



(Robrock et al., 2008)。PBDEs 好氧生物分解方面，Schmidt 等人曾於1992及1993年以 *Sphingomonas* sp. 對 PBDEs 之好氧生物降解進行實驗，發現 *Sp.* sp. 菌株群可有效降解一溴二苯醚及二溴二苯醚，*Sp.* sp. SS3可降解4-單溴二苯醚而 *Sphingomonas* sp. SS33 可降解4,4'-二溴二苯醚但無法以其為生長基質。該團隊復於2007年進行 *Sp.* sp. PH-07對 PBDEs 之好氧生物降解進行實驗（結果如圖3-12所示）。發現此菌株可部分降解4-單溴二苯醚、2,4-二溴二苯醚、4,4'-二溴二苯醚及2,4,4'-三溴二苯醚，但無法降解2,4,6-三溴二苯醚。加州大學柏克萊分校之 Alvarez-Cohen 教授之研究團隊在2009年發表了好氧條件下分解四溴、五溴及六溴二苯醚之結果，該團隊所使用之菌種為多氯聯苯分解菌 *Rhodococcus jostii* PHA1及 *Burkholderia xenovorans* LB400、以及相關菌種 *Rhodococcus* sp. RR1 與乙醚分解菌 *Pseudomonas dioxanivorans* CB1190，結果發現前兩者皆可分解一至五溴二苯醚 *Burkholderia xenovorans* LB400則可分解六溴二苯醚，溴數愈高分解程度愈低；後兩者則只能分解一至二溴二苯醚。比較此結果與國內張怡塘教授團隊之結果相較，張怡塘教授之菌群可分解 BDE-209(廖怡芬 et al., 2009)，此發現較中國大陸學者之發現更早。

- v. 非生物分解研究部分，加拿大之維多利亞大學 Whale 教授團隊曾在2002年針對4,4'-二溴二苯醚進行光化學降解（Photochemical degradation）實驗，發現300nm 之紫外線可將4,4'-二溴二苯醚光解脫溴為二苯醚，但不會形成聯苯類物質。Li 等在2007年曾以附著於樹脂上之奈米零價鐵進行 BDE-209之分解研究，發現 BDE-209可在八小時之後完全分解為較低溴數之溴化二苯醚，在五天以內所有七溴以上溴化二苯醚均已消失，其動力學探討結果為 Pseudo first order(Li et al., 2007)，此結果與國內中興大學施養信教授在2006年以奈米零價鐵還原降解十溴聯苯醚之研究所得之結果相較，施養信教授研究團隊之結果似乎更佳(戴侑宗, 2006)。Keum 與 Li 於2005以非奈米尺寸零價鐵進行，但結果不盡理想(Keum and Li, 2005)。北京大學彭劍飛等則針對 BDE-47在五種不同之自然土壤中之脫附進行初步研究(Jian-fei et al., 2009)，中國理工研究院學者以二氧化鈦附著於高嶺土進行降解反應，效果相當好，但要應用於底泥整治仍有障礙(An et al., 2008)，清華大學李等學者則以光降解界面活性劑中之 BDE-47發現在90分鐘以內，可降解約70%總 PBDEs（含 BDE-47及其光降解產物）。因此，國外文獻也尚無任何以奈米乳化液處理 PBDEs 之報導，本研究對國際間對於 PBDEs 污染底泥整治相關領域將具有重大貢獻。

- vi. BaP 之微生物分解可分為三部分，即細菌、真菌與藻類。以底泥環境而言，



當以細菌最為貼切，因為 BaP 之水溶性甚低且絕大部分吸附於底泥中。對藻類而言，在無日照之下與非常低之生物可及性情況下，藻類之分解途徑應屬次要；真菌之研究則主要針對土壤污染，在底泥中則因屬厭氧環境較不可能成為主要途徑。圖3-13為近期針對 BaP 之生物降解途徑之回顧。目前相關研究多半只能顧及 BaP 之移除，但因為其代謝產物也具有相當高之毒性，故應對其產物也進行研究較為適宜。紐約州立大學之學者曾以土壤中分離出來之細菌 *Sphingomonas paucimobilis*, strain EPA505 進行 BaP 之生物降解實驗，在以 BaP 為唯一碳源並且添加酵母萃取物之情況下，可在168小時內觀察到約33.3%之去除率(Ye et al., 1995)，但並未針對代謝產物深入研究。澳洲學者曾針對 BaP 生物分解進行文獻回顧，曾被報導具有降解能力之細菌有 *Mycobacterium* sp. Strain RGJII-135、*Beijernicka* strain B-836、混合菌群（含 *Pseudomonas putida*、*P. aeruginosa*、*Flavobacterium* sp.）、未經鑑定海洋菌群、*P. saccharophila* P15、*Burkholderia cepacia*、*Rhodococcus* sp.、*Rhodococcus* sp. UW1、*Strenotrophomonas maltophilia*、*Pseudomonas* sp.、*Agrobacterium* sp.、*Bacillus* sp.、*Sphingomonas* sp. 等(Juhasz and Naidu, 2000)。這些菌種大多屬於好氧菌，可知在厭氧之底泥環境中要觀察到顯著之生物降解是相當困難的。

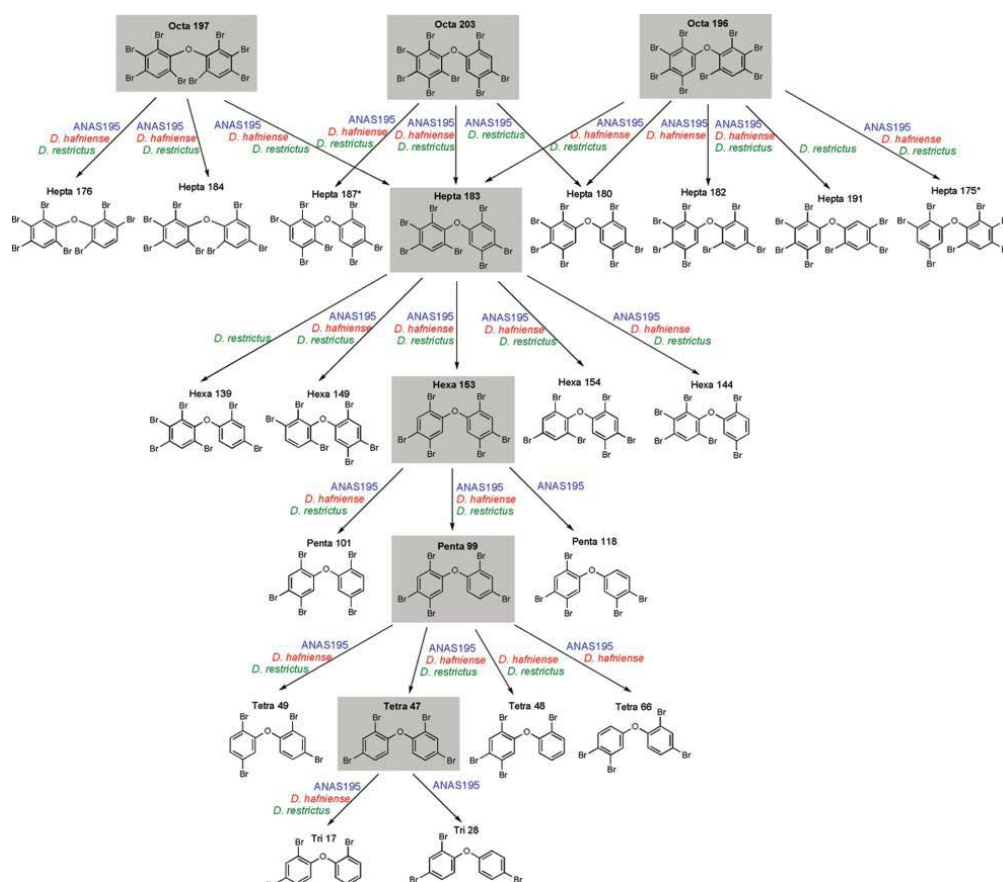


圖 3-11 PBDEs 厭氧生物降解之路徑，灰色網底者為實驗起始基質



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

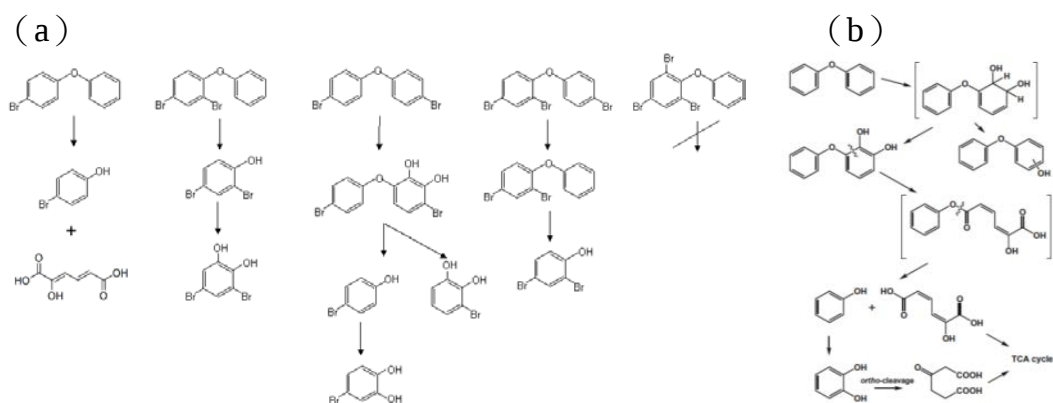


圖 3-12 PBDEs 在好氧條件下以 *Sphingomonas sp.* PH-07 生物降解之路徑 (a), 依 Kim et al. (2007) 之說明自行整理繪製) 及 BDE (二苯醚) 在好氧條件下以 *Sphingomonas sp.* PH-07 生物降解之路徑 (b, 摘自 Kim et al. (2007))

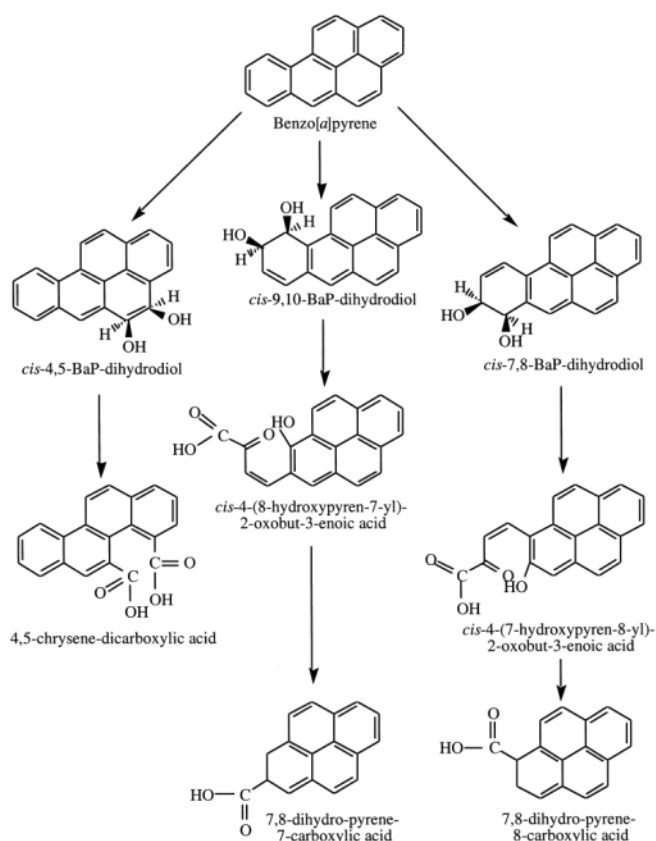


圖 3-13 BaP 之細菌分解路徑

目前針對底泥污染整治方面，國內技術發展尚處於嬰兒期，國外則有相當多場址已經進行整治，其中較為常見者有疏濬法 (dredging)、水域掩埋 (confined disposal facility)、自然回復 (natural recovery)、水下掩埋 (confined aquatic disposal)、現址加蓋處理 (in situ capping) 及深海棄置 (deep ocean dumping)，如圖 3-14 所示(Adriaens et al., 2006)。較早期經常使用者即為疏濬法 (dredging)，此方法是將高污染濃度之底泥挖除，將其運送至合格處理機構處理 (如掩埋場) 或是經過處理後進行深海棄置，但此方法在挖除時容易造成



高污染濃度之底泥揚起，隨河水向下游及側面擴散遷移，造成污染面積擴大。因疏濬法有上述缺點，故發展出就地掩埋處置法，亦即在高污染地點附近構築鋼筋混凝土結構，進行掩埋後即封閉之，可分為水域掩埋與水下掩埋，即受污染之底泥不再挖除處理，而是在污染地點附近進行最終處置，並未加以處理。自然回復法則是針對可以進行生物性或非生物性之自然降解者，方可使用。現址加蓋處理為近十年來國外應用最廣之方法，即在污染底泥之上方鋪設加蓋物，希望能夠降低底泥之生物可利用性與遷移擴散程度，通常在河道寬廣且流速較緩之情形下較為適用，因加蓋物容易受到下方厭氧微生物產氣作用之影響而鼓起或是受到洪水侵襲失去錨定而破壞。近年來也有在加蓋物下方加入奈米零價鐵進行主動處理之例子，稱之為主動式加蓋處理（active capping）；此外，也有將飛灰或是活性碳吸附物質加入底泥中以降低其生物可利用性之研究(Burgess et al., 2009; Jonker et al., 2009)。但以台灣之河川多為河面狹窄，坡陡流急，且每年均有數次颱風及較高頻率之暴雨侵襲之氣候條件，以上方法大多無法有效適用，茲列表如表 3-9 所示，故應另謀有效積極之處理方法。

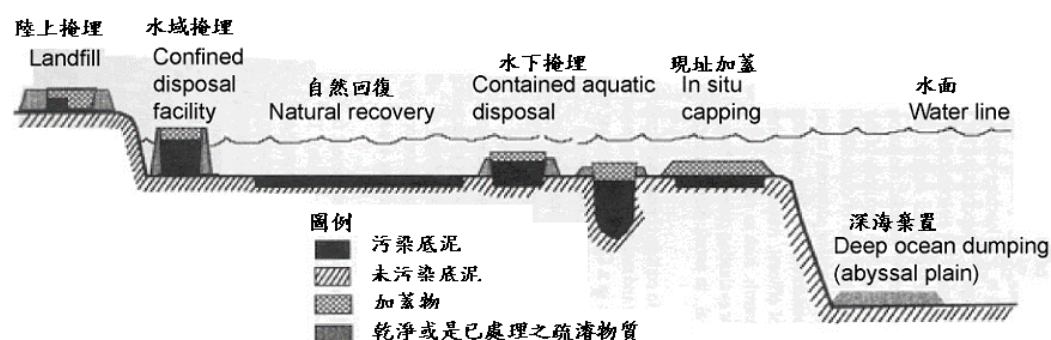


圖 3-14 國外目前所使用之底泥整治工法 (Adriaens, et al., 2006)

表 3-9 目前國際間使用之底泥整治方法在台灣之適用性評價

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



3.4. 目標及內容

本計畫為2年期計之第2年計畫，目標及內容分年簡述如下。

- (1).完成模場底泥採樣及分析
- (2).完成模場設施設計與測試。
- (3).完成模場設施現場施工。
- (4).完成現地相反轉與微生物添加。
- (5).完成加蓋測試與後續監測
- (6).完成第2年計畫成果發表



第4章. 研究方法與過程

章節摘要：本章針對本計畫相關研究方法與過程，如底泥樣品分析、菌種馴養、實驗室分析、管柱內相反轉回收實驗、管柱內加蓋處理實驗、加蓋後持續監測實驗、成果發表與報告撰寫以及工作進度與甘特圖進行介紹並分段說明。

4.1. 研究方法及原因

本計畫為2年期計畫，以下僅敘述第2年計畫施行方法、預計可能遭遇之困難及解決途徑，貴重儀器使用情形將於本章節最後綜合敘述。協同計畫主持人蔡利局老師則是負責模場之先期準備事宜，如協調當地設施之架設、底泥採樣配合、底泥樣品貯存、現場底泥挖取與混合、現場設施維護等；計畫主持人則是負責整體計畫構思、實驗設計、實驗室內所有實驗測試之監督執行、資料彙整及成果彙整，並且居間協調整體計畫之順利進行。除每季至少開會一次進行研究協調及進度查核外，也建立專屬 Line 群組以便隨時聯繫協調。第2年部分將依序說明模場試驗執行方法、模場規模及相關配套措施以及土壤之砂箱試驗。

4.1.1. 現場設施說明

本年度計畫為模場試驗，亦即將第1年度成果應用於模場試驗，現地情況簡述如下。目前完成申請之位置在圖 4-1 之斷面 1 之西側河岸邊，亦即三爺溪、大排與二仁溪互留處西北側，由於該處已經為二仁溪之堤防線內，故屬於二仁溪水利地。斷面量測係於現地進行實際量測，依據白沙崙漁港潮汐參考表，當時潮汐為中潮漲潮期間，水位應略高於枯水期之平均水位。模場用地許可申請時原始模場試驗設施設計，針對二仁溪流向而言，最大遮斷面長度為之側面長度之半，即 1.20 公尺，且以當時水深最高為 1.90 公尺，故最大通流遮斷面積為 2.28 平方公尺。測量之斷面位置標示如圖 4-1。用以計算近似斷面之斷面圖如圖 4-2 所示。測量水深方式是以聲納偵測，並以衛星定位系統確定測定之位置。測定之位置與水深如表 4-1 所示；圖 4-2 之斷面積逐一計算結果如表所示。以當時枯水期之三爺溪通洪斷面三爺溪通洪斷面為 150.0 平方公尺，試驗設施之最大通洪遮斷面積為 1.56 平方公尺，即此試驗設施之通洪遮斷面積百分比為 1.0%。若以三斷面總合為 410.2 平方公尺，則此試驗設施之通洪遮斷面積百分比為 0.38%。進行模場規模之現地相反轉去除測試，同時測定熱篩效果。於現地採取至少 16 根(每組至少 2 重複)大型 PVC 管之管柱（預計為 6 英吋透明 PVC 管），插入深度至少為 30 公分，上方應預留至少 25 公分之頂空，16 根管柱分配如表 4-2 之 8 組使用，亦



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

即每組 2 根管柱，安置管柱需先將管柱以滑動手錘將管柱錘入底泥中約 30 公分。管柱取樣設備使用本實驗室自行開發之玻璃管柱採樣器，可以有效吸持底泥於管柱中，並將管柱提出水面後下方立即加上管帽，此管柱於第 1 年已完成設計與製備，目前構想為在 30 公分中段處預設一類似涼風扇支架之中空支架可供均勻注入高溫乳化液，並且提供後續採樣深度之標定位位置。執行工作項目包括模場底泥採樣及分析、場址選定、試驗設施預先施工、預先組裝、現場施工、現地相反轉試驗、現地去除底泥加蓋試驗與持續監測採樣分析、模場試驗後復原工作、成果發表，請參見圖 4-3 之模場試驗流程，依序說明如下。



圖 4-1 河道中測量之斷面位置(資料來源：Google Map)

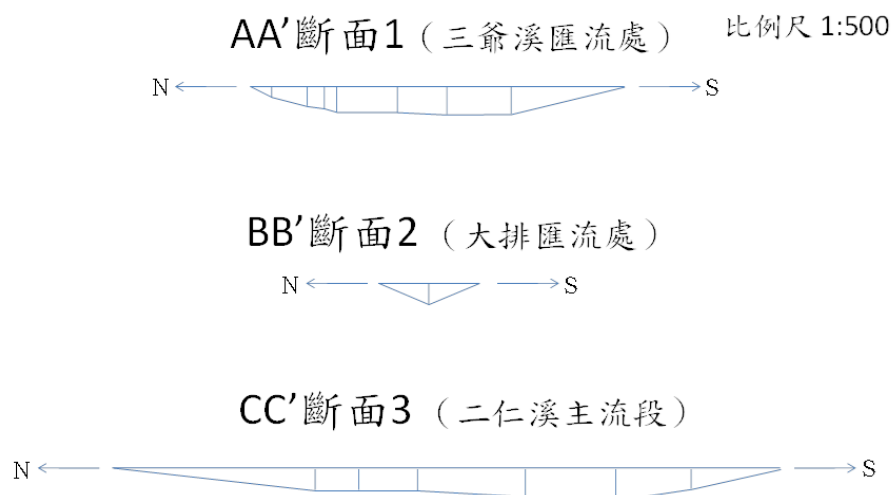


圖 4-2 計算近似断面之断面圖



表 4-1 二仁溪斷面量測水深當時斷面面積

斷面	經度	緯度	水深(m)	面積(m ²)
1	120.1928140	22.9218340	0.0	150.0
	120.1927000	22.9217500	1.5	
	120.1927000	22.9217000	2.7	
	120.1927167	22.9216833	3.1	
	120.1927167	22.9216667	3.6	
	120.1927333	22.9215833	4.0	
	120.1926833	22.9215333	3.9	
	120.1926500	22.9214500	3.8	
	120.1927000	22.9213000	0.0	
2	120.1924000	22.9209000	0.0	20.5
	120.1924500	22.9208500	2.9	
	120.1925000	22.9208000	0.0	
3	120.1924000	22.920300	0.0	239.7
	120.1923833	22.9200167	2.9	
	120.1923500	22.9199667	2.9	
	120.1923500	22.9198833	3.1	
	120.1923333	22.9197333	3.7	
	120.1922833	22.9196167	4.3	
	120.1922500	22.9195167	2.7	
	120.1922000	22.9194000	0.0	
合計 斷面面積 (m ²)				410.2

表 4-2 模場試驗之不同組別

組別	添加污染物	進行 PIT 回收	生物刺激	生物強化
風化背景	無	無	無	無
風化回收加蓋	無	有	無	無
風化回收加蓋刺激	無	有	有	無
風化回收加蓋刺激加強	無	有	有	有
添加背景	有	無	無	無
添加回收加蓋	有	有	無	無
添加回收加蓋刺激	有	有	有	無
添加回收加蓋刺激加強	有	有	有	有

模場底泥採樣及分析：針對試驗場址必須進行現地採樣，至少完成 BDE-209 及 BaP 之檢測、總菌數定量、PCR-DGGE 與菌種鑑定。底泥採樣方法、BDE-209 及 BaP 檢測方法均與第 1 年計畫相同，總菌數定量、PCR-DGGE 與菌種鑑定等也都與第 1 年計畫相同，唯一不同處是此初次採樣是要確定後續之模場試驗確定之底泥來源，BDE-209 及 BaP 背景濃度愈高者愈佳，因為有 1 組(8 管之底泥)是必須測試目前方法對已經風化之 BDE-209 及 BaP 的去除效果。為盡量找到



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

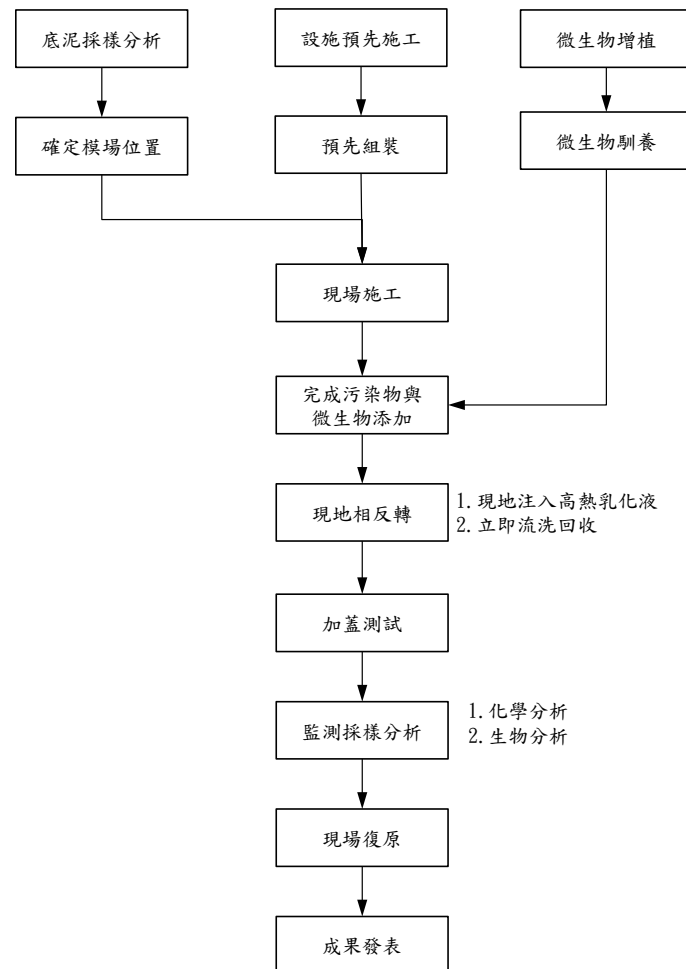


圖 4-3 模場試驗流程圖

高濃度之位置，在匯流處上游、匯流處、匯流處下游、匯流處至南楚橋北岸（歷史資料顯示相對高濃度之位置）採取至少 3 組樣品，此 3 組樣品至少各自採取 0.5 公升之樣品，將各自樣品置入桶槽中以人力進行緩慢均質化，避免曝氣；再從已均質化之底泥樣品中取出至少 10.0 g 之底泥樣品 3 個，總共至少 9 個樣品，帶回實驗室進行萃取分析，所有樣品以三爺溪溪水覆蓋以保持厭氧狀態後先送到協同主持人蔡利局教授實驗室靜置暫存，因為三爺溪溪水已經呈厭氧，可當作如同無氧水（deoxygenated water）使用，且因其本為現地背景之水，可當作最佳之隔離水層，無須擔心稀釋底泥中污染物濃度。完成分析並比較結果後，再決定試驗位置。由於測試組別分 8 組，即(1)風化控制組（不加任何干擾進行持續監測，也可稱為風化背景組）、(2)風化回收加蓋組（近似現地已風化污染物進行回收後加蓋）、(3)風化回收加蓋刺激組（進行回收後加蓋與生物刺激）、(4)風化回收加蓋刺激加強組（除改變環境條件也加入生物強化）、(5)添加背景組（添加後不加任何干擾進行持續監測）、(6)添加回收加蓋組（添加後進行回收及加蓋）、(7)添加回收加蓋刺激組（進行回收後加蓋與生物刺激）與(8)添加回收加蓋刺激加強組（除改變環境條件也加入生物強化），如表 4-2 所示。



4.1.2. 確定模場位置

目前申請之位置在匯流處，可依目前稍微挪移，只要仍屬同一地號即可。為確保進行模場試驗時是在採樣時之同一地點，於採樣時以 GPS 進行採樣點定位並佐以釘立木樁方式進行，以確定實際試驗時能夠在相當類似之位置進行。前 4 組必須在現地進行，因為不能外加污染物進入現地底泥環境，故於第一次採樣所得之 3 個地點之底泥暫存於嘉南藥理科技大學蔡老師實驗室，俟獲知分析結果並且考量出入通路以及架設設施便利性等因素再確定模場試驗之地點（若無更高濃度則仍以目前位置為首選）。在地點確定後安放工作架，主要支柱鋼管之安放可能需要舢舨進行協助（本實驗室備有 2 艘充氣艇也可協助），惟進行安放時視經費考慮聘請當地之救生教練從旁協助以維護計畫主持人（本身具有長泳 3000 公尺以上實力與 CMAS 認證潛水員資格）與研究生之安全。至少安放四根支柱形成一正方形或菱形並且以角鋼將支柱共同固定，對於河川有洪水氾濫時可具有較佳之抵抗能力，且由於部分鬆軟底泥厚度相當深，可達 2.0 公尺，此橫置之角鋼也可做為繫留固定試驗用管柱容器在固定高度，不致發生持續沉陷之現象。

4.1.3. 微生物預備

為確定實驗室結果確實能夠在現場實現，先進行微生物菌種預備之工作，說明如下。

4.1.3.1. 微生物增殖：自第一年實驗室規模實驗所獲得之適合之微生物培養至少 10 公升且達至少 10^5 cells/cm³ 之細胞濃度，因為生物加強(bioaugmentation)方式進行者所需使用之 6 個柱狀管中至少含有 25 公升之孔隙水，為確保植種至少可達 10^5 cells/cm³ 之細胞濃度，故須先預備較多之菌種，簡述如下：微生物馴養部分分為兩部分，一是利用乳化液成分進行 4 種 HOCs 降解之菌群，一是以乳化液進行厭氧暗發酵之菌群，前者以厭氧培養基成分為 1 公升去離子水中加入 0.35 g 的 KH_2PO_4 、0.27 g 的 K_2HPO_4 、2.7 g 的 NH_4Cl 、0.10 g 的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.10 g 的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.02 g 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、5 g 的 Yeast Extract 以及 0.005 g 的 Resazurin soium (redox dye)，並加上 3.0 ml of vitamin solution；以及 10 ml 的 trace element 溶液(Brunner et al., 1980)；後者特定基質進行增殖培養，該基質組成參見文獻(Bai, 1999; Owen et al., 1979; Wang et al., 2011)。使用時是將 1.8 mL S1、2.2 mL S2、0.67 mL S3 與 2.4 mL S4 混合並加入 12,000 mg/L 葡萄糖（作為碳源）與 4,000 mg/L 蛋白胨配製成 1.0 L 產氫用之基質。首先收集前一年熱篩完成之菌群菌體，以冷凍控溫離心機於 4°C、6,000 rpm 下離心 15 分鐘收集菌體，倒去上層液後，隨後以 PBS buffer 或生理食鹽水以再懸浮與再離心方式清洗菌體兩次，清



洗目的在於洗去殘存於菌體外的有機物質以免影響後續實驗結果。隨後以上述測試基質懸浮菌體，並調整 OD 600 nm 之值至實驗起始值約 0.2-0.3，將菌液分裝於 125-mL 血清瓶中，每瓶裝填 40 mL，以橡膠墊片與鋁蓋密封血清瓶，再以氮氣置換瓶中之瓶頂空氣以模擬地下水厭氧環境。最後將製備完全之系列血清瓶培養於室溫下，並定期採樣分析瓶頂之氣體組成與發酵產物組成。瓶頂氣體與發酵產物組成分別以 GC(PerkinElmer Clarus 580) 配備 thermal conductivity detector (TCD) 分析，使用之分離管柱為不銹鋼管柱塗佈 carboxen-100 (Supelco, USA)，烘箱、注射埠及偵測器溫度設定分別為 80°C, 150°C 及 200°C，載行氣體為高純度氮氣，流量為 15.9 mL/min。光密度量測是以分光光度計進行，波長為 660 nm。poly(β -hydroxybutyrate) 通常視為生物產氫菌之貯能物質，其檢測方式也是以上述之 GC-FID 進行。載行氣體為氮氣，流速為 106 mL/min，注射埠與偵測器溫度為 250°C，GC 烘箱初始溫度為 80°C，維持 4 min，然後以每分鐘增溫 8°C 至 160°C 為止，最終溫度為 160°C，維持 6 分鐘，並利用檢量線定量濃度。確認現地菌相內含有目標產氫菌後，即可進行後續乳化劑馴養，並再確認結合乳化劑產氫的表現。增值培養預計在 1.0-1.5 個月左右可完成。

4.1.3.2. 微生物馴養：微生物馴養部分分為兩部分，一是利用乳化液成分進行 HOCs 降解之菌群，一是以乳化液進行厭氧暗發酵之菌群。前者係利用上述之另外預備新鮮基質中加入 1.0 mg/kg 之 BDE-209 與 1.0 mg/kg 之 BaP，再植入至少起始濃度在 10^5 cells/mL (另準備 3 組空白組)，之後每 10 天採樣 1 次進行 HOCs 及總菌數測定，以確認污染物確實降解且微生物的確有生長情形。後者馴養則加入乳化液做為產氫基質，且因乳化液雖可供給碳源，但並無氮源，故將 yeast extract 與乳清蛋白加以馴養。並且馴養文獻中曾經提到在使用較複雜基質進行暗發酵時可利用一些陽離子或陰離子進行乙酸生成之抑制以增加氫氣產量，如 pH 小於 6 時以未解離之乙酸具有較強之抑制作用，pH 值較高時則以解離之乙酸根具有抑制效果(Wang and Wang, 1984)。所以在使用如前述特定基質時加入少許醋酸鈉 (不可加入過多，以免造成微生物利用乙酸做為產氫基質)，此部分也會至少 2 周分析一次產氫情況，以確認達到馴養之目的。預計兩部分之馴養可再 1.0 至 1.5 個月內完成

4.1.4. 模場設施設計與測試

考量現場安裝柱狀實驗容器需要直接插入底泥中且安放於現地達 6-8 個月之久，試驗期間遇到 4 月至 10 月間之梅雨期與颱風季節，為避免任何河水暴漲造成試驗設施破壞，故以較小口徑之 4 吋透明 PVC 管作為內管 (外徑 114 mm，內



徑 100 mm，管帽外徑 133 mm)，6 吋透明 PVC 管作為外套管（外徑 165 mm，內徑 146 mm）之雙層套管之設計，如圖 4-4 所示。如此一來，管帽外徑與 6 吋透明 PVC 管內徑有約 13 mm 之間隙（即單側有 6.5 mm 之間隙）。此設計可在採樣時將外套管壓入底泥中形成如同鑽井時鑽孔之保護套，如此即可將水面下約 1.0 至 1.5 公尺之試驗內管提出水面進行採樣。由於內套管下方以管帽封死，故外界底泥中之污染物之擴散進入之情況可阻絕，但內套管上方之鑽孔容許河水流入與流出。圖 4-5 中由左至右分別為試驗中內套管插入底泥中情況、採樣時將外套管壓入底泥中情況以及最後將內管提出水面進行採樣之情況。由於外套管已經嵌在原來孔洞，故無坍塌之疑慮，而且完成採樣後可輕易將內套管安放至原來之孔洞內。此設施在切管完成管帽接合後於採樣時攜至現場先試操作，必須順利操作 10 次以上，方能確定適合現地安裝。此階段不排除需要變更設計及再次測試，故預留 1.0 個月時間。

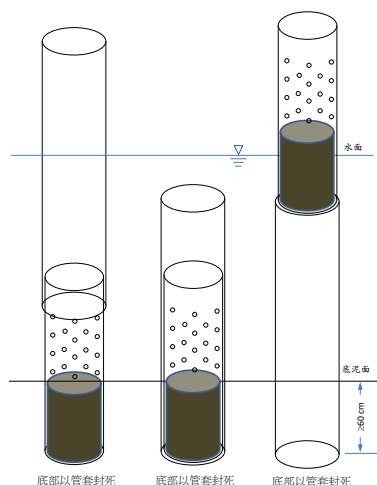


圖 4-4 現地試驗設施操作示意圖

4.1.4.1. 預先組裝測試：前 4 組因屬現底風化底泥，後 4 組則屬於添加污染物之試驗，因外加污染物不得在裝置於河道底泥中，故於同一地號內之高灘地進行試驗，此部分之容器因無需壓入水下底泥面以下，故較為簡易，且因匯流處之高灘地即使在八八水災也並未淹水，故可將 4 吋透明 PVC 管作為內管，此外套管為一般不透明之 6 英吋 PVC 管，以避免不合理之光解情況發生。同樣以管帽將底部封死後，即可進行添加 PBDEs 與 PAHs，將其緩慢攪拌均勻後即可開始進行試驗。為避免底泥上方溪水乾涸造成實驗誤差（高灘地之水窪處積水約為 5-15 cm），在現地裝設簡易水塔並以重力流方式將溪水導入後在自然溢流之方式進行，惟導入之水管應沒入內套管之水面以下，避免曝氣情況發生。同樣，必須確定現場位置後，將已經均質化之底泥填裝入試驗設施中，並豎立於高灘地之底泥中，如圖 4-6 所示。針對風化組之設施及添加污染物組之設施在實驗室即先組裝一套進行測試，在測



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

試完成後再完成所有設施之預先組裝，以避免將無法順利施作之設施在運至現場後才發現無法在現場有效解決之問題。

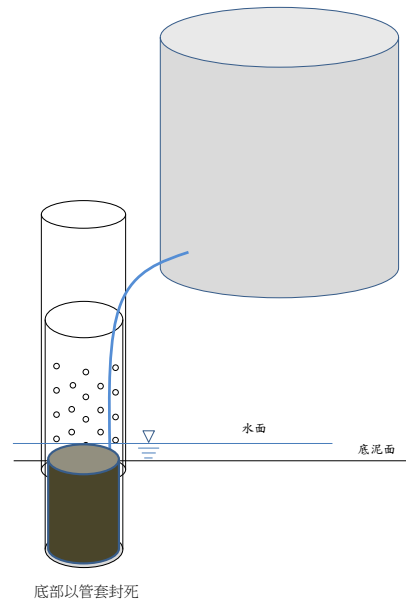


圖 4-5 現地試驗設施之添加污染物試驗組別設施示意圖

4.1.4.2. 模場設施現場施工：現場施工分兩部分，一為風化實驗部分，一為添加污染物實驗部分。各有 4 個組別，每一組別安裝 2 個試驗容器，風化實驗部分安裝在現地已經預備好之工作平台之 4 根錨定之鋼管上，每一鋼管上固定同一組別之 2 個試驗容器，如圖 4-6a 所示。且以河流上下游方向做為長軸方向以降低洪氾之水流衝擊力道。個別內套管設計如圖 4-6b 所示。必須有上下層分

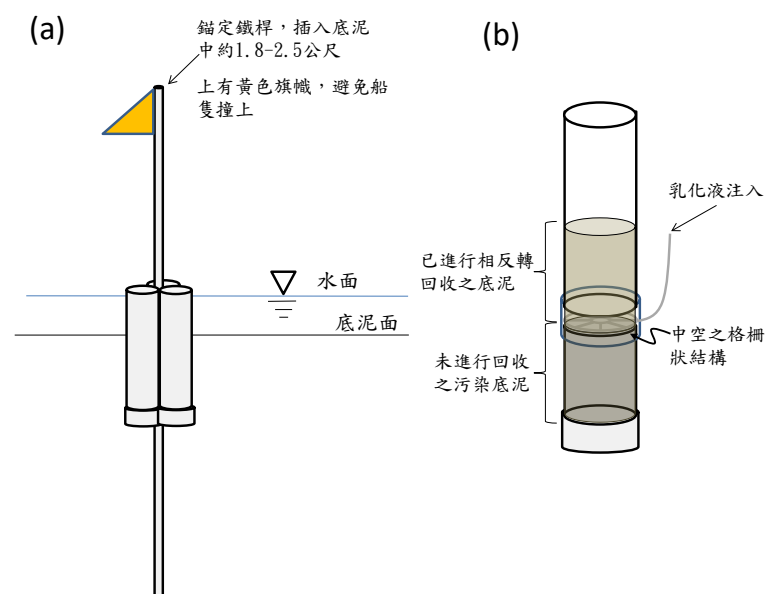


圖 4-6 現地模場試驗之設施(以單一組為例)



層設計，上層供進行相反轉測試用，2層之間置入固定式之向上之多重噴嘴裝置，並預留乳化劑進流之塑膠接頭，注入時以隔膜幫浦進行以避免壓力不足無法推送高熱乳化液之情況。現場一旦完成施工後可先暫置於工作架上，先完成所有設施之組裝後再一起進行底泥裝填。

4.1.4.3. 污染物添加與底泥裝填：因為底泥已經暫存於蔡利局老師實驗室，故在確定使用之底泥，在蔡老師實驗室進行污染物添加作業，先將該批底泥進行均質化攪拌後再分為兩半，取用其中一半加入 BDE-209 及 BaP 達到約 5 mg/kg（乾基，依之前量測含水率進行計算）之濃度，並以人力再次進行均質化攪拌，並於蔡老師實驗室完成各個試驗容器之底泥裝填。

4.1.5. 現地相反轉與微生物添加

完成裝填之容器載運至現場並於現場進行相反轉試驗，乳化液之製備如同地一年所描述，利用本實驗室所擁有之大型高速攪拌器（30 公升）及大型電熱水機（30 加侖，水溫可控溫達 95°C），於現場進行高溫乳化液灌注與流洗回收，追加水至少 4.0 PV，有約 120-180 公升之回收水須依照個別組別進行收集，即 12 個試驗容器需要個別回收近 10-15 公升之出流水，這些出流水中之 BDE-209 及 BaP 均須加以定量。完成追加水流洗後，針對 bioaugmentation 之組別進行微生物添加，微生物添加在現場進行，所有需要添加之微生物以冷藏方式載運至現場，並以滅菌之大型針筒及長約 30 公分之不銹鋼針管進行至少 9 點且 3 個不同深度之注射加入，加入後不再擾動以維持與未加入微生物之組別較接近之情況下進行試驗。

4.1.6. 加蓋測試

完成相反轉與微生物添加後之底泥會略為膨脹，故必須將其向下壓實以回復原先之較為緻密之情況，把上層原先約 30 公分厚之底泥壓實到 27 公分左右再繼續進行試驗，並視第 1 年計畫最後之相反轉測試優化結果，如果上層底泥仍然是與原先濃度相近則必須在上方覆蓋約 10 公分之經過實驗室洗淨之乾淨石英砂避免上層較高濃度之污染物直接擴散進入水相而造成結果過分樂觀之情況。

4.1.7. 監測採樣分析

監測採樣頻率依照以往模場試驗之方式，採樣時間為 7、14、28、42、70 天（預計自 3 月開始採樣至 10 月止）。採樣時以本實驗室特製之細玻璃管進行採樣，底泥採樣深度至少 45 公分，上層約 30 公分，下層約 15 公分。採樣後之孔洞以同樣直徑之玻璃棒插入或是以 bentonite 顆粒塞入避免遺留污染物循著孔洞向上擴散進入水相，導致結果過於樂觀（高估去除效果）。分析方法依照本實驗室以往進行模場試驗底泥採樣前處理與分析方法進行。方法與第一年計畫雷同，不在此



贅述。

4.1.8. 實驗室分析

實驗室分析分為物理性分析、化學性分析與生物分析，分述如下。

4.1.8.1. 物理分析：主要為粒徑分析與含水率分析，簡述如下。底泥粒徑分析已經完成，前期土壤粒徑分析也已經完成。若有是新土壤，本計畫使用較為普遍之土篩法進行粒徑分析，針對粉粒與黏粒以較容易進行之吸管法換算之(林佳燕 et al., 2009)。含水率分析依據行政院環境保護署公告之「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法」(NIEA S280.62C)之方法進行。

4.1.8.2. 化學分析：化學分析部分則針對 PBDEs 與 BaP 之分析方法分別說明如下。

4.1.8.2.1. 底泥及土壤前處理：取均勻混合之濕基底泥樣品以高壓溶劑快速萃取儀 (Speed Extractor, BÜCHI E-916) 進行萃取，萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑 (50:50 v/v)，萃取溫度為 100°C，萃取前加入內標準品作為回收率測定。PBDEs 樣品萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑 (75:25, v/v)，萃取溫度為 100°C，靜態萃取 13 分鐘，動態萃取 2 分鐘，萃取循環為兩次，萃取前加入內標準品作為回收率測定。針對底泥之處理，應去除硫元素之干擾，因為上述萃取步驟會將硫元素也一同萃取出來，而硫元素會嚴重干擾氣相色層分析儀電子捕捉檢測器 (GC-ECD) 分析。硫元素之去除以銅粉進行反應，混合 1 分鐘後分離萃取液與銅粉，並將萃取液移至乾淨的樣品瓶。完成去除元素硫之後，必須再進行清理步驟，此步驟在於去除樣品中可能存在之生物性巨分子 (biological macromolecule)、磷脂及色素等，因為這些生物性分子仍可能干擾分析結果，此步驟通常以加入高濃度之硫酸達成，但並不適用於仍具有低反應性之 PAHs，較佳之處理方法為管柱層析法 (column chromatography)，此方法使用鋁化物與矽化物之凝膠進行層析。

4.1.8.2.2. BDE-209 檢測方法：經過上述步驟處理之萃取液注入 GC-ECD (PerkinElmer Clarus580) 分析 PBDEs 濃度，主要參考環境檢驗所公告 (NIEA T506.30B) 之方法；使用之分離管柱為 DB-5HT (15 m×0.25 mm 0.1 µm film)，以 99.999% 之高純度氮氣做為載流氣體，注射口溫度為 310°C，偵測器溫度為 340°C，烘箱升溫程序為初始溫度 150°C 維持 0.5 分鐘，接著以每分鐘 25°C 之升溫速率升溫至末溫 320°C 維持 5 分鐘，氣體流速為每分鐘 7.0 mL。



4.1.8.2.3. BaP 檢測方法：BaP 之檢測方法則以 GC-FID 分析，使用管柱為 J&W DB-5 (60m×0.25mm, 0.25 m)，管柱流量為 40 cm/s，注射口與偵測器溫度為 290°C 與 300°C，烘箱升溫程序為初始溫度 65°C 維持 2 分鐘，接著以每分鐘 25°C 升溫至 140°C，再以每分鐘 6°C 升溫至 310°C，終溫維持在 310°C 下 10 分鐘。

4.1.8.3. 微生物分析：主要進行總菌數與次世代定序 (next generation sequencing, NGS) 菌相分析，以確認處理方式對於周遭微生物生態系之豐盛度之衝擊，實施步驟說明如下。總菌數分析先取適當之底泥於 15.0 mL 離心管中並加入 5.0 mL 之 PBS 緩衝溶液，以 Vortex 均勻混合後，取 1.0 mL 之混合液，再以離心取上層液 0.5 mL，再加入 0.5 mL 緩衝溶液，再混勻離心取上層液 0.5 mL，再加入螢光染料 PicoGreen® (P11496, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA)，並以 30°C 水浴 30 分鐘，使螢光染料與微生物雙股 DNA 結合，最後再以特殊濾紙與抽氣幫浦過濾樣品，完成過濾後，將濾紙存放在蓋玻片與載玻片當中並確實存放，當下操作須避免光線照射，最後再以螢光顯微鏡 (Axiovert 200, Carl Zeiss, Germany) 觀察並逐一將菌數數量統計。

4.1.9. 模場規模及相關配套措施：模場試驗之詳細執行方法已經於前一節說明，模場規模及相關配套措施說明如下。

4.1.9.1. 模場規模：模場規模為佔地大約 2 公尺長與 3 公尺寬，但實際申請用地達 35 平方公尺，以避免無法在該固定面積中無法找到濃度較高之位置，設施相關圖說如附件。

4.1.9.2. 相關配套措施：相關配套措施包括應取得土地所有人許可 (如附件二)、場址所在地主管機關同意函 (如附件二)、復舊計畫及污染防治及場址衛生安全措施與維護管理措施 (如附件三) 以及行水區應具備之汛期緊急應變計畫 (如附件四) 現場復原：現場復原作業依據本實驗室進行模場試驗用地許可申請時向第六河川局切結試驗完成後應完全復原之規定完成復原工作。復舊計畫如附錄三。

4.1.10. 成果發表：含環保署成果發表會應完成之期中與期末報告、海報、簡報與論文各 1 份，SCI 期刊論文 1 份，國內外研討會論文 2 份

4.2. 預計可能遭遇之困難及解決途徑

4.2.1. 可能遭遇之困難一：因研發技術工作既多且費時，時程與人力負荷大。

解決途徑：因第一年計畫中有許多是屬於生物性之研究，必須事先完成較長



時間之馴養，否則不易於1年時程內全部完成，且現場取樣人員體力負荷壓力較大。為避免執行時程過於緊迫之問題，於108年12月即先行進行底泥與土壤取樣與馴養工作，預計3個月內（109年2月底前）可完成還原脫氯菌之馴養以及產氫菌之事先確認。避免在獲得計畫核定後才進行第1項步驟而導致計畫延宕之情形。現地採樣部分因體力負荷較大，較需要男性碩士研究生進行，今年本實驗室已經進用2名男性碩士研究生，足可負擔較耗體力之外業工作；而內業部分因處理較大量之現場樣品，恐有人手不足情況，故擬進用其他碩士生協助樣品之前處理、萃取、淨化、濃縮、上機分析與資料處理等工作。

4.2.2. 可能遭遇之困難二：因底泥中 BDE-209 及 BaP 之前處理與分析較為費時且費用較高。

解決途徑：實際底泥中分析 BDE-209 及 BaP 困難度高，此困難分為兩方面，一為自樣品中萃取清潔之困難，一為分析困難。依計畫主持人張書奇執行前述科技部計畫與環保署計畫之經驗，以人工方式進行實際底泥樣品 BDE-209 及 BaP 樣品之萃取、濃縮與清潔步驟，相當耗時且容易有人為誤差發生，且回收率容易偏低。解決方法為本實驗室已經購置 SpeedExtractor (SpeedExtractor E-916, BÜCHI Labortechnik AG, Switzerland) 加壓流體萃取設備可有效提高回收率、降低誤差及節省時間。另一方面則是分析之代價較昂貴，以本計畫經費額度而言，實在無法租用所需 GC-MS 進行分析，因此分析結果無法完全確定每一波峰所代表之物質成分，但以雙管柱方式進行週期性定性確認 BDE-209 及 BaP。

4.2.3. 可能遭遇之困難三：實際底泥樣品差異可能非常大，數據分析比較可能較為困難。

解決途徑：由於計畫期程相當短，不可能將現地模場試驗之底泥做任何調整再進行實驗，可預期在同一試驗組合之底泥中，其 BDE-209 及 BaP 濃度分布不可能均一（即 heterogeneous）。因此，每次採樣分析結果可預期會有較大之差異與波動。背景濃度過低，無法提供有效比對部分可能造成部分檢驗值為 ND（not detectable，低於偵測極限）對結果分析造成困擾。因此，現地試驗將以添加方式進行，但為避免污染，必須將底部先行封蓋外，再加一層外套，以避免任何污染產生。

4.3. 貴重儀器使用情形



表 4-3 重要儀器及配合使用情形

儀器名稱	用途	配合使用單位	備註
GC-ECD	BDE-209 及 BaP 定量	本實驗室	編列耗材費用支應。
GC-FID	氫氣定量	本實驗室	編列耗材費用支應
NanoSizer	乳化液顆粒量測	校內貴儀中心	編列業務費用支應。
加速萃取設備	底泥萃取前處理	本實驗室	編列耗材費用支應。

4.4.工作進度與甘特圖

第 2 年計畫之工作進度與甘特圖如下所示，目前已經完成第 2 年計畫第 5 個月之進度，除成果發表部分，有 6 篇研討會論文（KPIs 原定 3 篇）以完成，其中 3 篇業於 110 年 11 月口頭發表，中文期刊論文已完成發表 2 篇（KPIs 原定 1 篇），SCI 期刊論文已經完成投稿 1 篇，第 2 篇目前撰寫中（KPIs 原定 2 篇），另有 1 項專利申請（KPIs 原定 0 項），目前查核點均已經達成，進度應屬符合。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

第2年

工作項目		年月													備註
		110/3	110/4	110/5	110/6	110/7	110/8	110/9	110/10	110/11	110/12	111/1	111/2		
A.底泥採樣、分析與馴養		※A													
A1. 底泥及土壤採樣															
A2. 菌群馴養鑑定															
B. 模場設計與設施安裝					※B										
B1. 模場設施陸上組裝															
B2. 模場設施水中組裝															
C. 現地相反轉試驗					※C										
C1. 模場採樣															
C2. 相反轉試驗															
C3. 採樣化學及生物分析															
D. 回收後生物降解持續監測												※D			
E.土壤砂箱試驗													※E		
F.成果發表與報告撰寫													※F		
F1.期中報告							※F1								
F2.環工年會論文									※F2						
F3. 期末報告												※F3			
F4.成果發表-研討會													※F4		
F5.成果發表-期刊														※F5	
G.第2年計畫完成與結案													※G		
工作進度估計百分比 (累 積 數)		10%	20%	25%	35%	45%	50%	60%	65%	75%	85%	95%	100%		
預定查核點	期中	期中之前應注意查核點 A、B、C 及 F1，說明如下： A: 按計畫時間前完成底泥採樣及檢測分析。 B: 完成模場設施設計與組裝 C: 完成現地相反轉試驗並開始監測。 F1: 完成期中報告。													
	期末	期末結束之前應注意查核點 D、E、F2、F3、F4、F5 與 G，如下： D: 回收後加蓋持續監測。 E: 完成復原工作。 F2: 完成環工年會論文 1 篇。 F3: 完成本計畫之期末報告撰寫。 F4: 完成本計畫之成果發表論文與海報。 F5: 完成本計畫 1 篇期刊論文投稿。 G: 結案。													



第5章. 結果與討論

章節摘要：本計畫按預定期程第1年完成工作項目為現地採樣及分析、菌群馴養及測試、土壤中有機物污染物批次試驗、污染底泥機物污染物批次試驗與管柱實驗；第2年迄今應完成部分土壤砂箱實驗與底泥模場試驗。以下即就各工作項目之主要成果及發現分節敘述之，並於最後兩節敘述本計畫目前之結論與主要建議意見及未來或後續執行建議。

5.1. 土壤部分

5.1.1. 第1年成果提要說明

第1年計畫主要完成現地土壤採樣分析、三處菌群降解能力比較實驗、批次田口實驗，依序說明如下。

5.1.1.1. 現地土壤採樣分析

為使實驗工作能夠順利進行，故於計畫核定通過後，立即進行污染底泥及土壤採樣，污本計畫也針對桃園南崁地區之 PBDEs 污染土壤進行採樣分析，原本台灣大學施養信教授所發表文獻中採樣位置如圖 5-1 之所示，本次土壤採樣即按圖索驥，針對該坵塊中較高濃度之處進行採樣，採樣方式為挖取採樣，取表層 0-20 cm 深度之土壤，其 BDE-209 在南北兩不同坵塊之濃度分析結果如圖 5-2 所示。此次採樣要感謝台灣大學施養信老師代為居中連絡，否則無法順利進行採樣。該坵塊之歷史性測值可由施養信老師之文獻獲得，如表 5-2 所示，由圖 5-3 之結果可知，桃園土壤污染場址之 BDE-209 濃度似乎並未因為長期休耕及雨水沖淋與排放而有任何顯著之下降，見圖 5-3。且此次採樣本方坵塊之平均值為 685 ± 27



圖 5-1 本計畫之土壤採樣位置



$\mu\text{g/kg}$ ，可見 BDE-209 在一般土壤中因為極度疏水性質且在降雨過程若無外力擾動，也不會輕易移動；且此濃度與目前二仁溪中 BDE-209 濃度比較，約為其濃度之 10 分之 1，相對較低。同理，因濃度甚低，未達 $1,000 \mu\text{g/kg}$ ，以化學方法整治所費不貲，故除了挖除之外（挖方體積仍相當可觀），就只剩下現地生物整治。

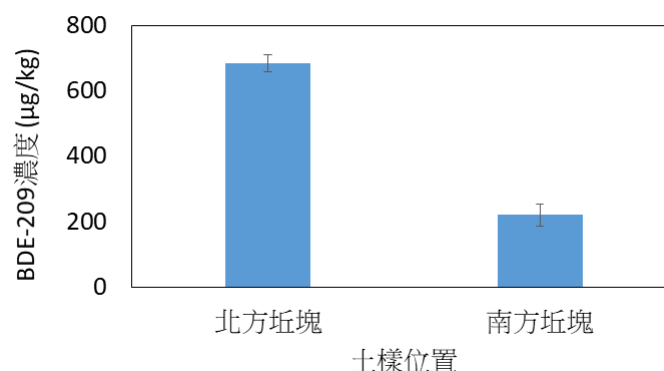


圖 5-2 本計畫之土壤採樣之樣品分析結果

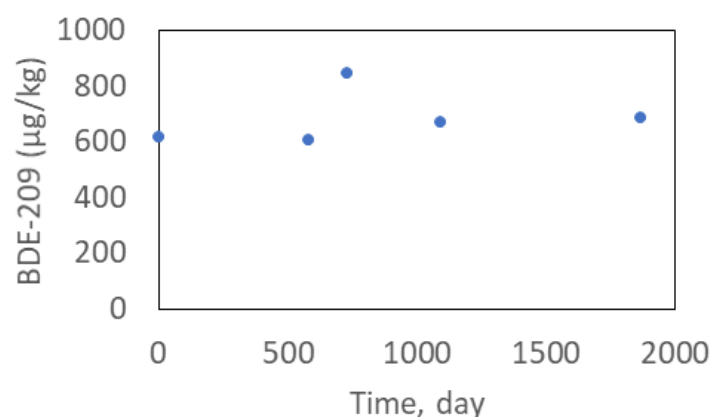


圖 5-3 桃園場址主要污染區域之濃度變化圖

5.1.1.2. 菌群降解能力比較

菌種馴養及測試部分是因為之前進行農地土壤中 Lindane 與 DDT 之生物降解實驗，發現已經風乾之未污染農地土壤中之菌群菌相竟比底泥中經過馴養後之菌群豐富與龐雜度均高出甚多，且此未經馴養之農地菌群降解 DDT 之能力猶勝已馴養之底泥微生物。因此本計畫為避免重蹈覆轍，必須先進行 1 次現地土壤、其他農地土壤與底泥微生物之馴養測試，以確定何處所取得之微生物較適合進行生物整治實驗。其結果如圖 5-4 所示，ERR 為二仁溪菌群，HSO 為其他農地土壤菌群，TYC 為桃園污染場址菌群。至第 35 天之結果，可明顯看出二仁溪菌群表現最佳，可初步去除約 $70.7 \pm 1.2\%$ 之 BDE-209。後續實驗繼續使用二仁溪菌群。二仁溪菌群表現就其他菌群為佳之可能原因為前一節中底泥樣品中 BDE-209 濃度甚高有關，其平均值超過 $6,818 \mu\text{g/kg}$ ，而桃園農地土壤中平均濃度為 $685 \mu\text{g/kg}$ ，



故二仁溪菌群始終處於高濃度之 BDE-209 之壓力下，故其菌群已經具備較佳之降解能力。DDT 部分則是因 DDT 在底泥中也已經相當罕見，故未必能擁有較土壤菌群有較佳之降解能力。

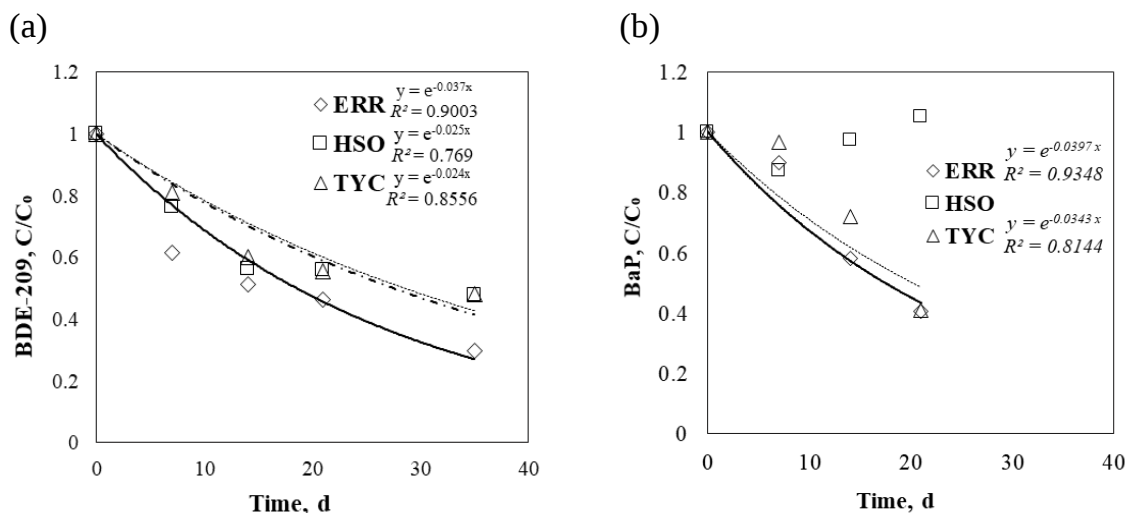


圖 5-4 菌種馴養測試結果：(a) BDE-209 及(b) BaP

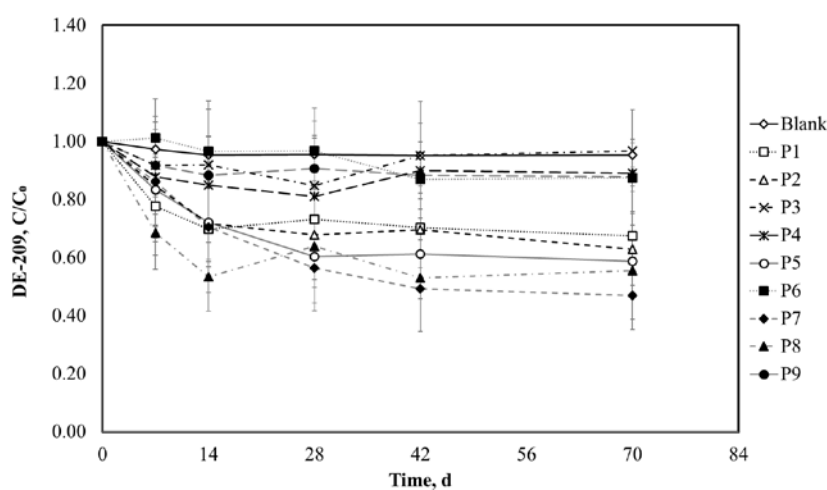
5.1.1.3. 田口式批次實驗

此次進行土壤及底泥批次試驗均採用田口方法之 L9(3⁴) 型直交表進行，如表 5-1 所示。其結果如圖 5-5 所示，目前完成 70 天之結果，於 70 天內可去除 52%，t_{1/2} 為 64 天，其條件為含水率 25.0%、無有機質含量、乳化液濃度 10.0% 及中性 pH 值；而降解效果最差的是第 3 組，於 70 天內僅去除 3% 左右，其條件為含水率 5.0%、有機質含量 1.0%、乳化液濃度 10.0% 及 pH 值 8.5。BDE-209 批次實驗之降解率並不如菌種馴養測試之結果來的高，推測可能原因為其環境並未保持在厭氧條件下，液體(培養基、乳化液、菌液)可能經由蒸發、為菌群所利用，導致實驗後期降解成效不彰。由於在自然環境中田間土壤不可能始終保持在厭氧條件下，因此透過好氧菌群分解乳化液來消耗廣口瓶內水中溶氧是個不錯的辦法。故本次試驗之降解率明顯低於厭氧培養條件下之 BDE-209 菌種馴養測試。由圖 5-5b 之 BaP 降解趨勢，可以很明顯地發現第 9 組條件之結果最佳，70 天之內已經去除 57% 之 BaP，其 t_{1/2} 為 57.5 天；次佳者為第 6 組，70 天內可降解 35% 之 BaP；而去除效果最差的是第 3 組，與 BDE-209 批次實驗情況相同，其條件為含水率 5.0%、有機質含量 1.0%、乳化液濃度 10.0% 及 pH 值 8.5。至於最佳組別第 9 組之條件為含水率 25.0%、有機質 1.0%、乳化液 1.0% 及 pH 值為 5.5。BaP 批次實驗之降解效果之所以不如菌種馴養測試，同樣與上一段 BDE-209 批次實驗之討論有著相同原因，因此導致該結果並未優於菌種馴養測試。

表 5-1 土壤批次試驗之 L9(3⁴) 型直交表

組別	含水率(%)	有機質(%)	乳化液(%)	pH
1	5	0	0	5.5
2	5	0.1	1	7
3	5	1	10	8.5
4	15	0	1	8.5
5	15	0.1	10	5.5
6	15	1	0	7
7	25	0	10	7
8	25	0.1	0	8.5
9	25	1	1	5.5

(a)



(b)

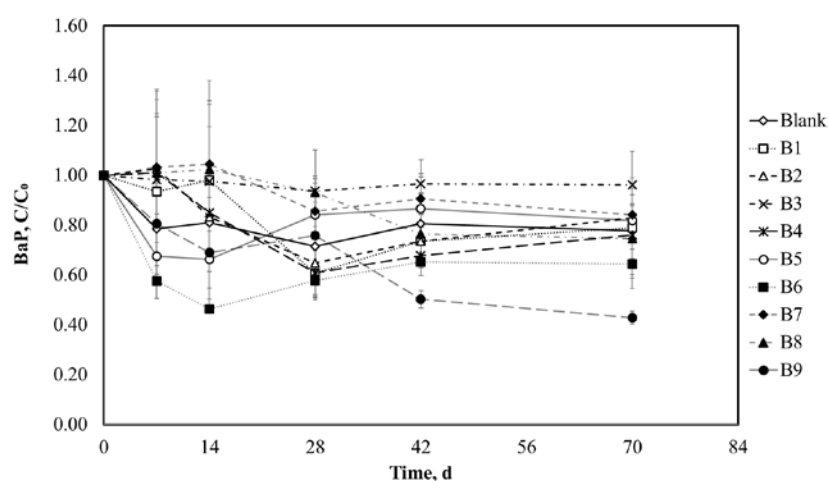


圖 5-5 土壤批次實驗結果：BDE-209 (a) and BaP (b)

5.1.2. 第2年計畫結果與討論

第2年計畫主要完成砂箱實驗及 NGS 分析，依序說明如下。樣品命名規則



如表 5-2 所示，W 代表為風化組 (weathered)，即該組污染物為現地已經經過至少 5 年監測濃度無明顯降低之污染物，P 代表是 BDE-209，即所有可鍵結的位置上都是 Cl，F 代表新鮮添加的意思 (fresh addition)，B 代表 BaP。阿拉伯數字 1、2、3 及 4 代表不同實驗條件，1 為菌液與乳化液均添加，2 為僅添加菌液，3 為僅添加乳化液，4 為菌液與乳化液均不添加。

表 5-2 砂箱實驗之組別及對應條件(+：添加 —：未添加)

實驗組別		菌液	乳化液	污染物濃度(mg/kg)
BDE-209 風化組	WP1	+	+	0.0
	WP2	+	—	0.0
	WP3	—	+	0.0
	WP4	—	—	0.0
BDE-209 添加組	FP1	+	+	2.0
	FP2	+	—	2.0
	FP3	—	+	2.0
	FP4	—	—	2.0
BaP 添加組	FB1	+	+	2.0
	FB2	+	—	2.0
	FB3	—	+	2.0
	FB4	—	—	2.0

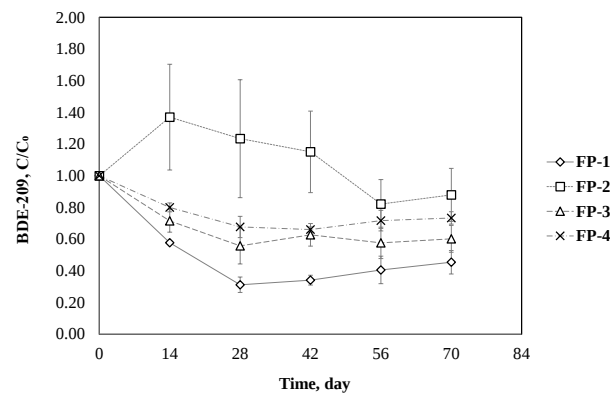
5.1.2.1.砂箱實驗

砂箱實驗之 BDE-209 添加組別降解結果如圖 5-6 所示，可以發現 FP1 降解結果最佳，70 天內降解 BDE-209 約 55%，其條件為添加馴養菌群以及乳化液。降解次佳之組別為 FP3，70 天內降解 BDE-209 約 40%，其條件為僅添加乳化液。以上添加乳化液之組別之降解成效很明顯地優於另外兩組未添加乳化液之組別，可見乳化液確實有增強微生物降解污染物之功用。FP1 具有最佳之降解情況與原本預期相符，因為此條件為 BDE-209 批次實驗之最佳條件。至於 FP3 之情況，推測現地菌群也是具有降解 BDE-209 之能力，只是馴養時間不如二仁溪菌群(ERR)長，也因此生長狀況不如 ERR 數量多，而導致降解效果稍差，除此之外現地菌群也存在於 FP1 中。FP2 之降解情況為最差，可能是由於二仁溪菌群已長期適應添加乳化液作為碳源，因此當未添加乳化液時，降解效果反而變差。

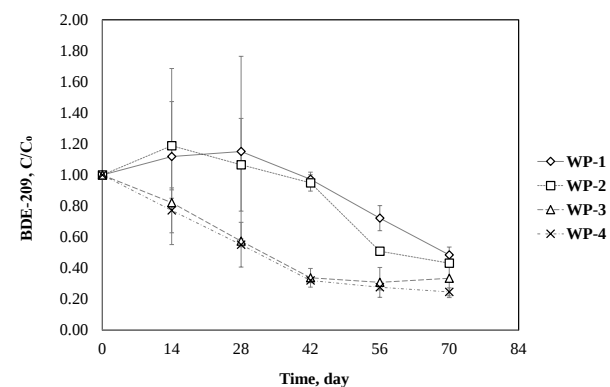
BDE-209 風化組降解結果如圖 5-6a 所示，根據前一節結果可知，桃園污染場址之土壤受 BDE-209 污染，此實驗採用的土壤為北方坵塊，其初始濃度為 685 $\mu\text{g/kg}$ ，而這也是台灣目前已知受 BDE-209 污染風化濃度最高之土壤。由圖可知，WP4 降解效果最佳，70 天內降解 BDE-209 約 75%，半衰期為 32.0 天，其條件為：



(a)



(b)



(c)

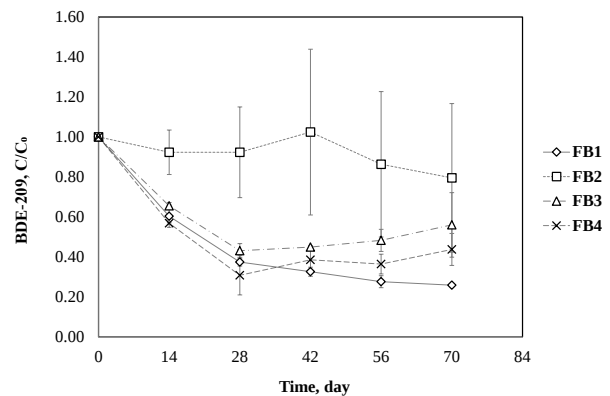


圖 5-6 添加 BDE-209(a)、風化 BDE-209(b)及添加 Bap (c)砂箱實驗結果

無添加馴養菌群及乳化液，反倒是 WP1 有添加馴養菌群及乳化液之組別表現最差。WP3（僅添加乳化液）與 WP4 沒有顯著差異，表示乳化液並不會增強風化組之 BDE-209 生物降解。觀察圖 5-6a 中的四條曲線，實驗開始至第 28 天為止，WP1 及 WP2 皆無明顯下降趨勢，而 WP3 及 WP4 則沒有這種遲滯情形。有如此之差異意味著 ERR 可能會與原生土壤菌群競爭，且大約需要四週才能結束這種情況。若是對各組別用一階動力方程式來解釋，而 WP1 及 WP2 從第 28 天後開始計算，則 WP1、WP2、WP3 及 WP4 的速率常數(k 值)為 0.207 d^{-1} ($R^2 = 0.969$)、



0.0238 d^{-1} ($R^2 = 0.921$)、 0.0183 d^{-1} ($R^2 = 0.883$)和 0.0217 d^{-1} ($R^2 = 0.958$)。因此，當 ERR 具有遲滯情形時，此菌群可能仍然具有邊際效益。

將砂箱實驗與批次實驗、菌種馴養測試之結果進行比較，菌種馴養測試及批次實驗是將 BDE-209 溶於 DMSO 中，再將其加至液體介質或酸洗石英砂中，因此，添加之 BDE-209 (fresh BDE-209) 具有較高的生物可及性。砂箱實驗中，風化組之 BDE-209 去除率均高於添加組之 BDE-209 去除率(圖 5-6b)，僅 WP1(52%)稍低於 FP1(54.5%)之降解率，而 WP4 之降解效果 (75.3%) 甚至優於菌種馴養測試之 ERR ($70.4 \pm 1.2\%$) 之成效。其可能原因為：風化組之 BDE-209 從有機質中釋出並傳輸至乳化液之油相中的比例更高，因此提升生物可及性而使降解成效較佳，但也導致已適應 fresh BDE-209 的 ERR 較具挑戰性。在菌種馴養測試中，可以發現 TYC 也就是土壤原生菌群，在含厭氧培養基、fresh BDE-209 及經稀釋之乳化液環境下，TYC 似乎適應不良，降解效果不佳。也可以從風化組別中發現，WP4 之去除率 (75.3%) 高於 WP3 之去除率 (67%)，因此當乳化液存在時，土壤原生菌群降解 BDE-209 之能力反而變差。

據文獻報導，一種新型菌群 GY1 在水及底泥之系統中於 4 週後可降解 37.3% 的 BDE-209，其初始濃度為 1 mg/L (Yu et al., 2019)。而在台灣紅樹林底泥中的微生物能夠在 75 天內降解 40-81% 的 BDE-209，其初始濃度為 10 mg/kg (Yang et al., 2017b)。一純菌株 Y2 在 BDE-209 初始濃度為 1 mg/L 及 pH 值為 pH 3 到 10 區間之情況下，污染物之生物降解率為 15.3% 至 57.6% 之間。最高去除率是在 pH 值為 7 時，這個部分跟我們研究結果是一樣的，因為中性環境較適合一般微生物之生長 (Yu et al., 2020)。將砂箱實驗結果與上述文獻比較，本研究在 42 天內即可將 68% 之風化組 BDE-209 及 66% 之添加組 BDE-209 去除。但比較特別的是，文獻中所提到的研究皆在完全厭氧狀態下進行，而本研究之砂箱實驗並未與環境中之空氣隔離，因此本實驗若應用在現場整治中將更有可能重現此結果。

砂箱實驗之 BaP 添加組別降解結果見圖 5-6c，之所以沒有 BaP 風化組是因為桃園污染土壤中的 BaP 低於儀器檢測極限。可以發現 FB1 降解結果最佳，70 天內已降解 74% 的 BaP，其條件為：添加馴養菌群以及乳化液。添加馴養菌群而未添加乳化液的 FB2 去除效果最差，這表示 ERR 之馴養菌群若是要增強 BaP 之降解，則需有乳化液之存在下進行。而這也代表著 ERR 有效生物降解 BaP 之關鍵要素為乳化液。從 FB3 及 FB4 兩組別之差異來看，結果表示對於原生土壤菌群而言，添加乳化液可能會對 BaP 的生物降解產生負面影響。FB4 在前 28 天之降解效果與 FB1 相同，並無顯著差異，表示原生土壤菌群無需馴養即可降解 PAHs。

根據過去文獻指出，在活性污泥系統中添加 0.5% 的生物界面活性劑，其污泥



馴養菌群在 90 天內可去除 65.4% 的 BaP，從初始值 2 mg/L 降至 0.675 mg/L。結果表示生物界面活性劑明顯提高 BaP 水溶性，並促進 PAHs 轉移至微生物細胞，提升生物降解作用(Guo and Wen, 2021; Zhang and Zhu, 2014)。Kocuria sp. P10 能在 75 天內降解土壤中 41.75% 之 BaP，其初始濃度為 8.55 mg/kg(Xu et al., 2014)。而本研究之 BaP 砂箱實驗結果顯示，ERR 與原生土壤菌群在含有乳化液之增強效果下，可以有效去除真實土壤中 74% 之 BaP。此結果與 BDE-209 砂箱實驗結果都證實著以下觀點，利用乳化液來進行生物強化(Bioaugmentation)應為可行之整治方法

5.1.2.2. 砂箱實驗之 NGS 分析

砂箱實驗之物種豐度聚類熱圖如圖 5-7、圖 5-8 所示，圖 5-7 中包含 4 組風化組及 4 組添加組之 BDE-209 砂箱實驗，而圖 5-8 中包含 4 組添加組之 BaP 砂箱實驗，每組別各有 3 個時間點，分別為第 0 天(D0)、第 28 天(D28)及第 70 天(D70)。由群集分析可見，此定序結果共有兩種群集，一種是針對不同的樣品，指的是在不同優勢菌屬中表現出相似的演變型態，其結果顯示於熱圖的頂端；另一種則是針對不同的菌屬，意旨在不同的樣品中表現出相似的演變型態，其結果顯示於熱圖的右側。由 FP.2.D0（僅添加馴養菌）與 FP.4.D0（馴養菌與乳化液均未添加）之距離以及 WP.2.D0（僅添加馴養菌）與 WP.4.D0（馴養菌與乳化液均未添加）之距離可見馴養菌之菌相與現地菌之菌相相當不同，再由第 70 天之資料判斷，可知加入在風化組中馴養菌可導致後續影響非常有限，但在添加組卻距離愈來愈遠。由 FP.1.D0（僅添加馴養菌）與 FP.3.D0（馴養菌與乳化液均未添加）之距離研判，是否添加馴養菌對初始優勢菌群幾乎無影響，但在第 70 天也是演變差異甚大。此段討論可發現 ERR 馴養菌菌相的確與土壤現地菌菌相有相當大差異，而在新鮮添加樣品中有見見收攏或是欲來愈相似之情況，但在風化組恰好相反。

於 BDE-209 砂箱實驗之菌相分析中，縱向分析跨屬分布之型態，可以發現熱圖的頂端，分成三大群集。由左至右分別為：FP.4.D70 為第一個群集，FP.1.D70 至 FP.3.D0 之間為第二個群集，而第三個群集在 WP.3.D28 至 FP.3.D70 之間。在前兩個群集中，大部分屬於添加組(FP 組)約佔 78%，而第三個群集中，大部分屬於風化組(WP 組)約佔 67% 左右。這表示 BDE-209 砂箱實驗兩組別中有不同的微生物特徵。在第一與第二群集中，前七種菌屬，從 *Azospirillum* 到 *Pseudogulbenkiania* 為優勢菌群，而在第三群集中，其他 28 個菌屬較佔優勢。若是將此菌相分析與 4-4-1 節之 BDE-209 降解趨勢進行比對，則可觀察到兩種演變型態。其一，若 *Sporomusa*、*Ruminococcaceae_NK4A214_group* 及 *Ruminoclostridium_1* 為優勢菌群，則 BDE-209 去除率在添加組別中位居前兩名，



例如 FP.1.D28、FP.1.D70、FP.3.D28 及 FP.3.D70。其二，若以 *Candidatus_Solibacter* 與 *Nitrospira* 或 *Agathobacter* 與 *Lachnospira* 為優勢菌群，其去除率則在風化組中位居前兩名，像是 WP.3.D28、WP.3.D70、WP.4.D28 及 WP.4.D70。

據過去文獻報導，*Candidatus_Solibacter* 與 Lindane 及 DDT 的生物降解密切相關(Chang et al., 2021a)，且可能降解包括 PCBs 與 PBDEs 在內的持久性污染物(Song et al., 2015)(Song et al., 2015)。*Agathobacter* 及 *Lachnospira* 均屬於 *Lachnospiraceae* 科，此為 *Clostridiales* 目中的厭氧產孢菌科，可將多種植物多醣發酵成短鏈脂肪酸及醇類(Boutard et al., 2014)。曾有文獻指出，高濃度的 BDE-100 暴露與 *Lachnospiraceae* UCG-003 科中四種未馴養細菌之相對豐度較高有關(Laue et al., 2019b)。

於 BaP 砂箱實驗之菌相分析中，縱向分析各屬演變之型態，可從熱圖的頂端得知，分成三大群集。由左至右分別為：FB.1.D28 及 FB.2.D28 為第一個群集，FB.4.D28 至 FB.2.D70 之間為第二個群集，而第三個群集在 FB.1.D0 至 FB.4.D0 之間。可以發現同個時間點不同組別下之菌群演變型態較為相近，這個部分與以往不太相同，但綜觀來看，四個組別似乎一同往向某種趨勢演變其菌相型態。此外，可從縱向群集分析得知，FB.1.D0 及 FB.2.D0 具有相近的菌相型態，FB.1.D28 與 FB.2.D28 以及 FB.1.D70 與 FB.2.D70 也是如此，若單純就此圖來解釋，可能是因為兩組別均為添加 ERR 菌群而有這般現象；反之，未添加馴養菌群(僅原始土壤菌群)之組別亦是如此，例如 FB.3.D0 與 FB.4.D0 以及 FB.3.D70 與 FB.4.D70。在第一群集中，*Pseudomonas*、*Methylophilus*、*Desulfosporosinus*、*Geothrix*、*Geacter*、*Sulfurospirillum* 及 *Pseudogulbenkiania* 為較優勢菌屬，並且具有菌群相依之關係。而在第三群集中，四組別之第 0 天之菌相均在此分類，*RB41*、*Candidatus_Udaeobacter*、*Nitrospira* *Bacillus* 及 *Ammoniphilus* 為優勢菌群。

從 BaP 之去除率可以發現 FB1 之去除效果最好，FB2 則最差，但從熱圖分析可以觀察到 FB.1.D70 與 FB.2.D70 兩者之菌相型態是最為相近的，因此從這個角度來看熱圖分析其實還是有盲點之存在。此圖排出各樣品之豐度前 35 名之菌屬，並不代表這些數量占優勢之菌株具有降解污染物之能力。而若將 FB.1.D70 與 FB.2.D70 各個 ASVs 之 COPY 數相除，可以發現 *Blvii28_wastewater_sludge_group*、*Pseudomonadaceae*、*Azospirillum* 及 *Bacteroides_fragilis* 才是真正具有造成 BaP 降解成效顯著之菌種，這些菌株因 COPY 數不高及豐度太低而無法排進熱圖中，僅 *Azospirillum* 及 *Bacteroides* 兩菌株於熱圖中出現。

與添加組 BDE-209 去除率具有最高正相關之 ASVs 如表 5-3 所示，據報導，*Bacillus* 已被證實能夠降解 BDE-209，如 *Bacillus cereus* 能夠利用 BDE-209 作為



唯一之碳源(Lu et al., 2013; Wu et al., 2018)。一些固氮細菌如 *Azospirillum* 能促進紅樹林底泥中 BDE-209 之降解(Chen et al., 2018b)。*Geobacter* 則與底泥中 PBDEs 之生物降解密切相關(Chen et al., 2018a)。*Anaeromyxobacter* 與 *Sedimentibacter* 為已知參與芳香族化合物脫氯或脫碘之菌株，其也能厭氧降解台灣紅樹林底泥中 BDE-209(Yang et al., 2017b)。*Faecalibacterium* 是一種能產生短鏈脂肪酸之菌屬，據文獻報導，此菌株隨著鯉魚腸道菌群中 BDE-209 濃度之增加而減少(Chang et al., 2021b)。*Ruminococcaceae* 能降解 1,1-二氯乙烯及氯乙烯並作為厭氧污泥中 TCE 降解之菌群(Chen and Chang, 2020; Liu et al., 2017)。*Oxobacter* 為一種厭氧乙酸化菌株，而 *Anaerovorax* 可能是一種發酵厭氧菌，據報導指出這兩隻菌株與受 PBDEs 同源物污染之底泥菌群呈負相關(Xu et al., 2012)。*Alloprevotella* 暴露於 PCB 126 及 PCB 77 時受到負面影響，但暴露於 1,1-雙(對氯苯基)-2,2-二氯乙烯(DDE)及 β -六氯環己烷(β -HCH)時則數量增加，至於 *Alistipes* 暴露於 PCB 26 及 PCB 77 則呈正相關(Chi et al., 2019a; Chi et al., 2019b; Li et al., 2020)。*Propionicicella* 則無相關文獻報導與 PBDEs 之降解有關。*Ruminococcaceae* NK4A214 菌屬曾被報導，與暴露於高 BDE-99 污染之孩童腸道中之細菌減少有關(Laue et al., 2019a)。*Desulfosporosinus* 可能為降解 BDE-28 及 BDE-209 之關鍵菌群，而於受 BDE-47 污染之底泥中，扮演著降解 PBDEs 之重要角色(Chen et al., 2017; Yang et al., 2017a)。*Parabacteroides* 若於人體暴露於 PBDEs 時，則促進此菌株在人類腸道中之生長(Cruz et al., 2020)。*Clostridium_sensu_stricto_1* 於二仁溪底泥之現地模場整治研究中，與 PCBs 之去除率呈正相關(Chang et al., 2019)。

與風化組 BDE-209 去除率具有最高正相關之 ASVs 如表 5-4 所示，*Muribaculaceae* 科則是於人類腸道中受 PBDEs 不同劑量程度影響最大的菌株，而這與本研究所觀察到的有所不同(Cruz et al., 2020)。抗藥性 *Staphylococcus aureus* 與非抗藥性 *Staphylococcus aureus* 據文獻指出可能受 PBDEs 嚴重抑制(Sun et al., 2015)，而 *Staphylococcus* 與 PBDEs 之降解呈正相關(Yang et al., 2017b)。*Staphylococcus haemolyticus* LY1 於 12 天內可去除 29.8% 之 BDE-209(Wang et al., 2016)，*Desulfarculaceae* 於 PCBs 厭氧降解實驗之對照樣品中為主要菌株之一(Matturro et al., 2020)。*Clostridia* 是河流底泥中 PBDEs 厭氧生物降解中最主要之菌株(Yang et al., 2017a)。*Ruminiclostridium* 在斑馬魚暴露於 DE-71 之腸道中消失，並在暴露於 PCB 126 及 PCB 77 時減少(Chen et al., 2018c; Chi et al., 2019a; Chi et al., 2019b)。

BaP 去除率與菌群豐度之相關性分析，結果如表 5-5 所示，共採計與 BaP 去除率有最高正相關之十種菌株，這也代表此十種菌群為降解 BaP 之優勢關鍵菌群。



據先前文獻報導，*Parabacteroides* 可以生存於具有 BaP 之環境中(Liu et al., 2019; Ribière et al., 2016)。 *Gracilibacteraceae* 科中的 *Lutispora* 屬、*Candidatus_Koribacter* 及 *Muribaculaceae* 則是尚未有文獻指出與 BaP 降解相關。*Pyrinomonadaceae* 為受柴油污染土壤中的優勢菌株(Gran-Scheuch et al., 2020)。*Methylophilaceae* 在受苯(a)駢蒽污染土壤中及木質素增強其降解之情況下，為主要優勢菌群(Zhu et al., 2020)。*Lachnospiraceae* 為受 PAHs 污染之海洋底泥中數量佔比最高(57.2%)的物種(Korlević et al., 2015)。據報導，*Azospirillum* 與根際中的 *Pseudomonas stutzeri* 能有效降解 PAHs，而 *Azospirillum* 則有可能具有固氮作用並產生生物界面活性劑以促進生物降解(Anna Gałazka, 2012)。*Geothrix* 為 PCBs 及 PBDEs 厭氧降解研究中的主要優勢菌株之一(Song et al., 2015)。

對於上述微生物之降解途徑，於 KEGG 資料庫中選取出同屬之相關菌株，詳細資訊見附錄六表 S1 至表 S3。

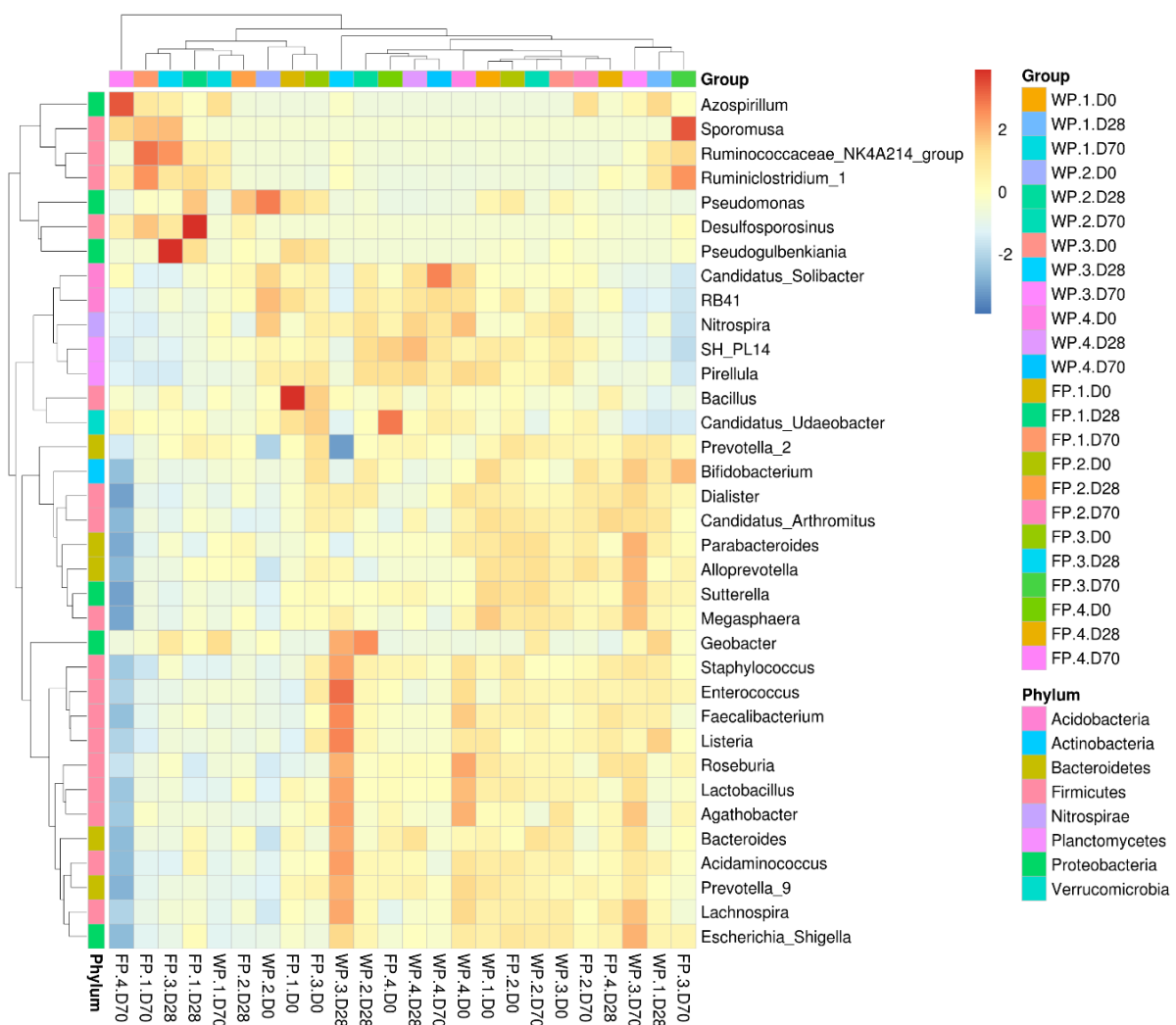


圖 5-7 砂箱實驗 BDE-209 (a) 及 weathered BDE-209 之菌屬豐度圖

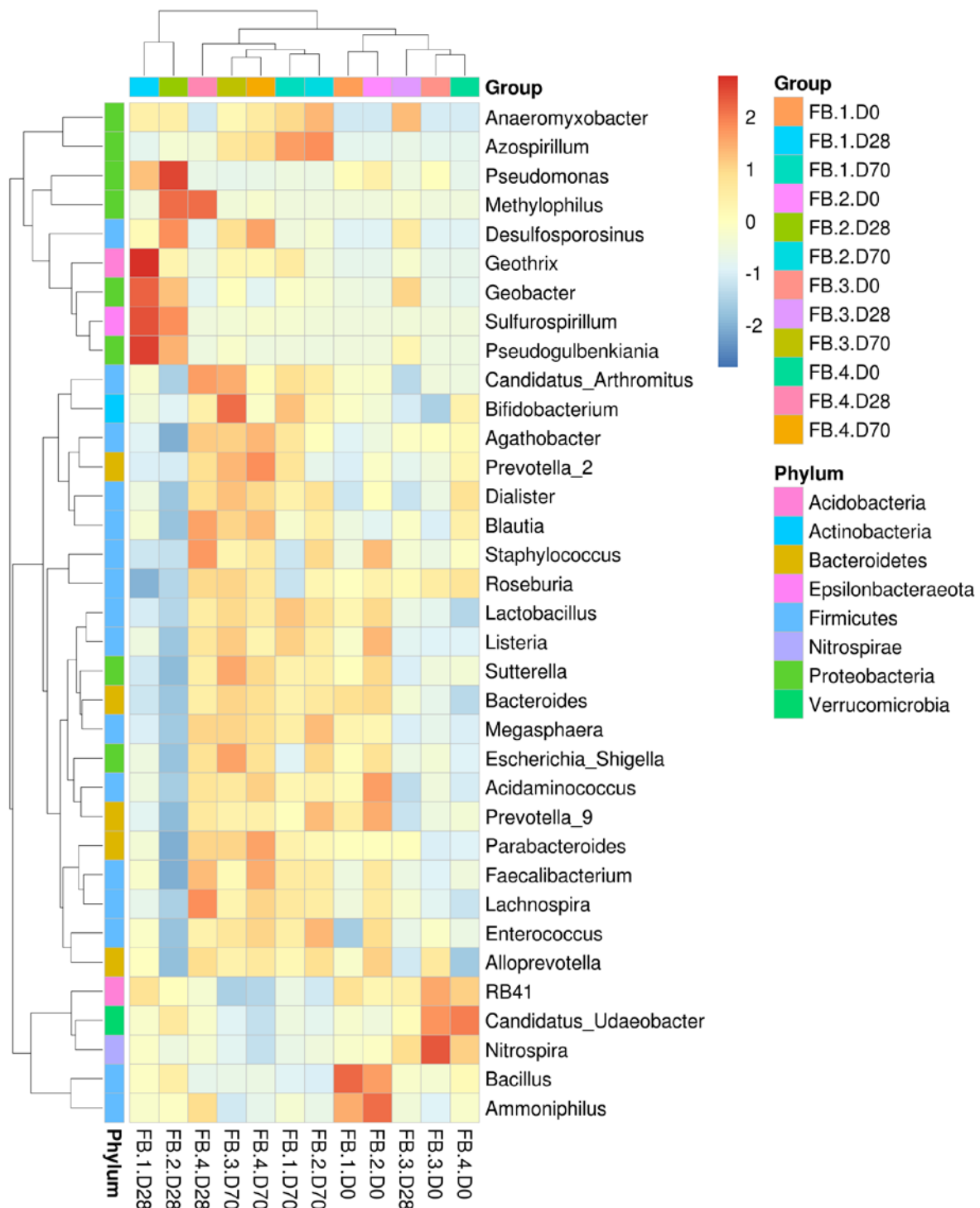


圖 5-8 砂箱實驗 BaP 之菌屬豐度圖

表 5-3 與添加組 BDE-209 去除率具有較高正相關之 ASVs

ASV #	Slope	R ²	Kingdom	Phylum	Class	Order	Family	Genus
ASV_1566	0.2115	0.9440	Bacteria	Firmicutes	Bacilli	Bacillales	Bacillaceae	Bacillus
ASV_51	0.0900	0.7860	Bacteria	Proteobacteria	Alphaproteobacteria	Azospirillales	Azospirillaceae	Azospirillum
ASV_1321	0.2020	0.7309	Bacteria	Proteobacteria	Deltaproteobacteria	Desulfuromonadales	Geobacteraceae	Geobacter
ASV_170	0.1092	0.7200	Bacteria	Proteobacteria	Deltaproteobacteria	Myxococcales	Archangiaceae	Anaeromyxobacter
ASV_151	0.0929	0.7132	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Ruminococcaceae	Faecalibacterium
ASV_968	0.1318	0.7021	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Ruminococcaceae	Ruminiclostridium_1
ASV_1960	0.1817	0.6961	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Clostridiaceae_1	Oxobacter
ASV_670	0.1721	0.6730	Bacteria	Bacteroidetes	Bacteroidia	Bacteroidales	Prevotellaceae	Alloprevotella
ASV_699	0.1037	0.6716	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Family_XIII	Anaerovorax
ASV_734	0.1016	0.6445	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Family_XI	Sedimentibacter
ASV_804	0.1019	0.6373	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Christensenellaceae	
ASV_524	0.1087	0.6367	Bacteria	Bacteroidetes	Bacteroidia	Bacteroidales	Rikenellaceae	Alistipes
ASV_1018	0.1215	0.6177	Bacteria	Actinobacteria	Actinobacteria	Propionibacteriales	Propionibacteriaceae	Propionicicella
ASV_70	0.0596	0.6156	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Ruminococcaceae	Ruminococcaceae_NK4A214_group
ASV_143	0.0760	0.6101	Bacteria	Proteobacteria	Deltaproteobacteria	Desulfuromonadales	Geobacteraceae	Geobacter
ASV_114	0.0677	0.6091	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Ruminococcaceae	Ruminococcaceae_NK4A214_group
ASV_1373	0.1138	0.5990	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Peptococcaceae	Desulfosporosinus
ASV_110	0.0967	0.5762	Bacteria	Bacteroidetes	Bacteroidia	Bacteroidales	Tannerellaceae	Parabacteroides
ASV_106	0.0840	0.5584	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Clostridiaceae_1	Clostridium_sensu_stricto_1
ASV_454	0.1282	0.5574	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Ruminococcaceae	Ruminococcus_6

表 5-4 與風化組 BDE-209 去除率具有較高正相關之 ASVs

ASV#	Slope	R ²	Kingdom	Phylum	Class	Order	Family	Genera
ASV_1766	0.3188	0.7333	Bacteria	Bacteroidetes	Bacteroidia	Bacteroidales	Muribaculaceae	Staphylococcus
ASV_612	0.1160	0.7057	Bacteria	Firmicutes	Bacilli	Bacillales	Staphylococcaceae	
ASV_1211	0.1381	0.6881	Bacteria	Proteobacteria	Deltaproteobacteria	Desulfarculales	Desulfarculaceae	
ASV_440	0.0898	0.5516	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Ruminococcaceae	Ruminiclostridium
ASV_292	0.0708	0.4901	Bacteria	Verrucomicrobia	Verrucomicrobiae	Pedosphaerales	Pedosphaeraceae	ADurbBin063_1

表 5-5 與 BaP 去除率具有較高正相關之 ASVs

ASV#	Slope	R ²	Kingdom	Phylum	Class	Order	Family	Genera	Species [↵]
ASV_420	0.1429	0.7360	Bacteria	Bacteroidetes	Bacteroidia	Bacteroidales	Tannerellaceae	Parabacteroides	Parabacteroides_merdae [↵]
ASV_79	0.1099	0.6690	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Gracilibacteraceae	Lutispora [↵]	
ASV_185	0.2107	0.6681	Bacteria	Acidobacteria	Acidobacteriia	Acidobacteriales	Koribacteraceae	Candidatus_Koribacter [↵]	
ASV_248	0.1483	0.6170	Bacteria	Bacteroidetes	Bacteroidia	Bacteroidales	Muribaculaceae [↵]		
ASV_224	0.1496	0.6111	Bacteria	Acidobacteria	Blastocatellia_Subgroup_4	Pyrinomonadales	Pyrinomonadaceae	RB41 [↵]	
ASV_362	0.1713	0.5740	Bacteria	Acidobacteria	Acidobacteriia	Acidobacteriales	Koribacteraceae	Candidatus_Koribacter [↵]	
ASV_157	0.1228	0.5729	Bacteria	Proteobacteria	Gammaproteobacteria	Betaproteobacteriales	Methylophilaceae	MM2 [↵]	
ASV_540	0.1664	0.5503	Bacteria	Firmicutes	Clostridia	Clostridiales	Lachnospiraceae	Lachnospiraceae_NK4A136_group [↵]	
ASV_218	0.1210	0.5234	Bacteria	Proteobacteria	Alphaproteobacteria	Azospirillales	Azospirillaceae	Azospirillum [↵]	
ASV_163	0.1286	0.5197	Bacteria	Acidobacteria	Holophagae	Holophagales	Holophagaceae	Geothrix [↵]	

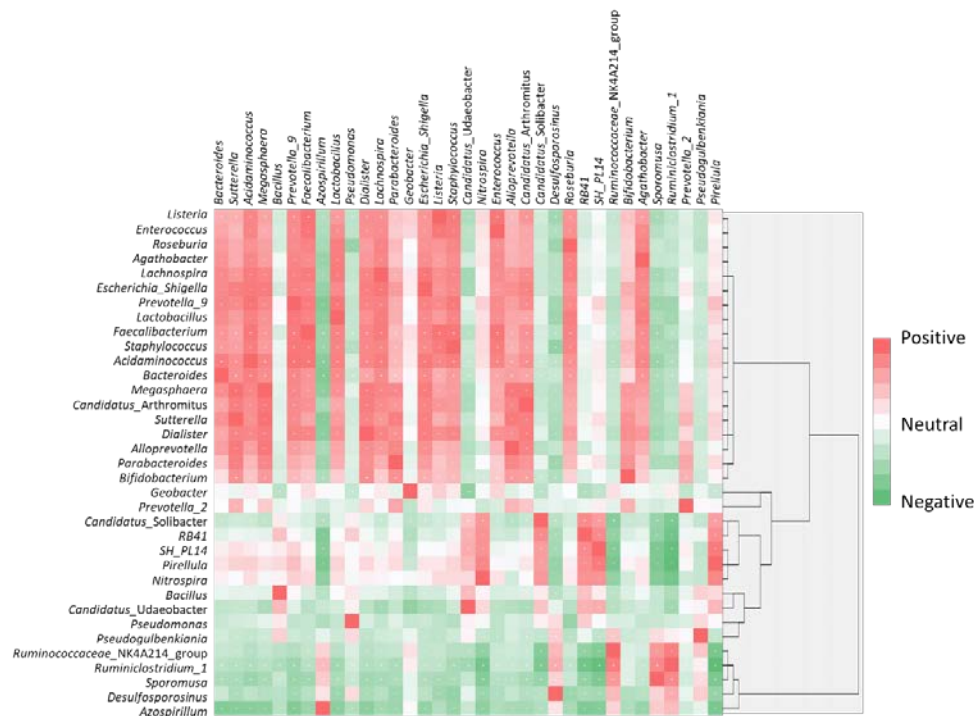


圖 5-9 BDE-209 砂箱實驗之前 35 菌屬之交互作用圖

圖 5-9 為 BDE-209 砂箱實驗之菌種間交互關係圖，可藉由此圖了解豐度排名前 35 名之菌種間的重要模式與關係，例如依存或拮抗關係。圖中紅色色塊表示正相關，綠色色塊表示負相關。根據其交互模式將群集分析應用於 35×35 矩陣中。因此，具有相似交互模式之菌屬則被歸類成同一群集。在圖 5-9 中，主要分成兩大群集，一群集在圖的上方部分，含 30 株菌屬，另一群集僅含 *Ruminococcaceae_NK4A214_group*、*Ruminiclostridium_1*、*Sporomusa*、*Desulfosporosinus* 及 *Azospirillum* 之 5 株菌屬。然而，可從這 5 株菌屬之交互作用呈紅色色塊之分布情形觀察到，此群集似乎形成了強大的聯盟。也就是說，它們具有依存關係且良性生長，但此關係抑制了另一群集之菌屬生長。值得一提的是，雖然其他菌屬與這 5 株菌屬呈負相關，但在砂箱實驗結束時，該群集在降解效果較好的組別中佔 3.0-6.5%，即 BDE-209 風化組中的 WP1 與 WP3；而在 BDE-209 添加組別中，此群集佔總 COPY 數 12.9-14.0%。至於該群集之豐度也能在熱圖中發現。如上述所討論，此群集之優勢與 BDE-209 去除率呈高度正相關。若與表 5-3 比較，於添加組 BDE-209 組別中僅發現 *Bacillus*、*Azospirillum*、*Geobacter*、*Faecalibacterium*、*Ruminiclostridium_1*、*Alloprevotella*、*Ruminococcaceae_NK4A214_group*、*Desulfosporosinus* 及 *Parabacteroides* 菌株，代表 *Ruminococcaceae_NK4A214_group* 及 *Ruminiclostridium_1* 既豐度高且為 BDE-209 關鍵降解菌屬。若與表 5-4 比較，於風化組 BDE-209 組別中僅發現 *Staphylococcus* 及與 *Ruminiclostridium* 同科之 *Ruminiclostridium_1* 菌株。



圖 5-10 為 BaP 砂箱實驗之菌種間交互關係圖，由圖可以發現，左邊從 *Bifidobacterium* 至 *Alloprevotella* 與上方 *Bacteroides* 至 *Prevotella_2* 具有正相關性，僅 *Bacillus*、*Pseudomonas*、*Desulfosporosinus*、*Geobacter*、*Candidatus_Udaeobacter*、*Sulfurospirillum*、*Methylophilus* 及 *Nitrospira* 呈現負相關。若與表 5-5 比較，於添加組 BaP 組別中僅發現 *Parabacteroides*、*RB41*、*Azospirillum* 及 *Geothrix* 菌株，*Parabacteroides* 與 *Azospirillum* 呈正相關，但於 BDE-209 添加組中卻呈負相關；*RB41* 則與 *Azospirillum* 及 *Parabacteroides* 呈負相關，代表若 *Parabacteroides* 生長良好，則 *Azospirillum* 之豐度也有可能提高，進而提升 BaP 之降解率，但若在 BDE-209 添加組中則抑制了 *Azospirillum*，使得含 *Azospirillum* 群集豐度減少，可能導致 BDE-209 去除率降低；*Geothrix* 與另外三株菌 *Parabacteroides*、*RB41* 及 *Azospirillum* 則無相關性。另外，前曾提及，在熱圖分析中無法觀察出何為降解優勢菌株，但若單獨僅從 FB.1.D70 及 FB.2.D70 兩組別來看，將 FB.1.D70 與 FB.2.D70 各個 ASVs 之 COPY 數相除，可以發現 *Blvii28_wastewater_sludge_group*、*Pseudomonadaceae*、*Azospirillum* 及 *Bacteroides_fragilis* 才是真正具有降解 BaP 顯著成效之菌種，且其 COPY 數至少高了 40 倍以上，在這 4 菌屬中僅 *Azospirillum* 出現於表 5-5，雖然此 ASV 已包含在熱圖中為豐度前 35 名菌屬之一，但從 FB1 及 FB2 之 *Azospirillum* 色調來看，可能有誤導之情形，因為從圖可以發現



圖 5-10 BaP 砂箱實驗之前 35 菌屬之交互作用圖

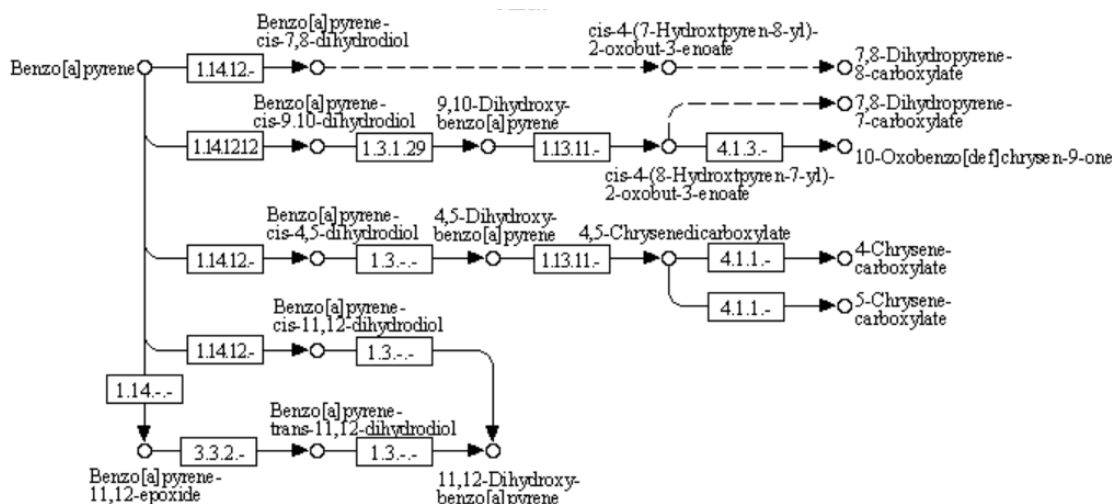


圖 5-11 於 KEGG 資料庫中 BaP 之降解途徑(包含生物酶參與反應)

Azospirillum 總 COPY 數在 FB1 當中是小於 FB2 的，然而經過實際計算，*Azospirillum*(ASV_218)於第 70 天時之 COPY 數在 FB1 組別中至少比 FB2 組別高 100 倍。這個結果也暗示著所有組別中豐度前 35 名之菌屬(圖 5-8)可能無法顯示關鍵降解菌群，而是呈現主要或最常見之菌屬。另外，*Azospirillum* 及 *Bacteroides* 在 BaP 砂箱實驗之菌種間交互關係圖呈正相關，而在 BDE-209 砂箱實驗之菌種間交互關係圖呈負相關，可見菌群於不同環境下相對應之關係也有所不同。而 *Parabacteroides distasonis* 及 *Azospirillum brasilense* Az39 於 KEGG 資料庫中發現具有降解 PAHs 之基因體，其中包含了 BaP 之降解途徑如圖 5-11 所示。

5.2. 底泥部分

5.2.1. 第 1 年成果

底泥部分之第 1 年計畫主要分為底泥採樣分析、田口式批次實驗(含 NGS 結果)與管柱實驗(含 NGS 結果)。為第一年期末報告依據原計畫內容提送 PCR-DGGE 結果，此處將後來完成之 NGS 結果納入。

5.2.1.1. 底泥採樣分析

污染底泥是以目標模場試驗場址之三爺溪與二仁溪匯流處西北側之位置進行 1.5 m 之管柱採樣，此種深層採樣是希望確認較為深層(>30 cm)底泥中污染物之濃度，採樣位置如圖 5-12 之圓圈所示之處，其 BDE-209 在管柱中不同深度分析結果如圖 5-13 所示。

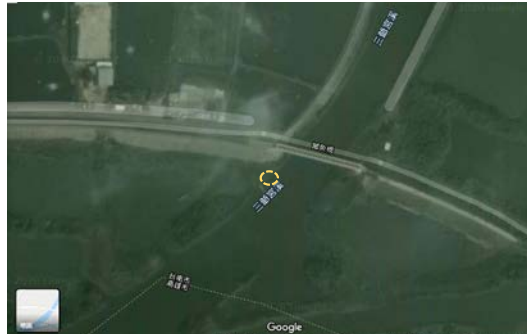


圖 5-12 污染底泥採樣位置（資料來源：Google Map）

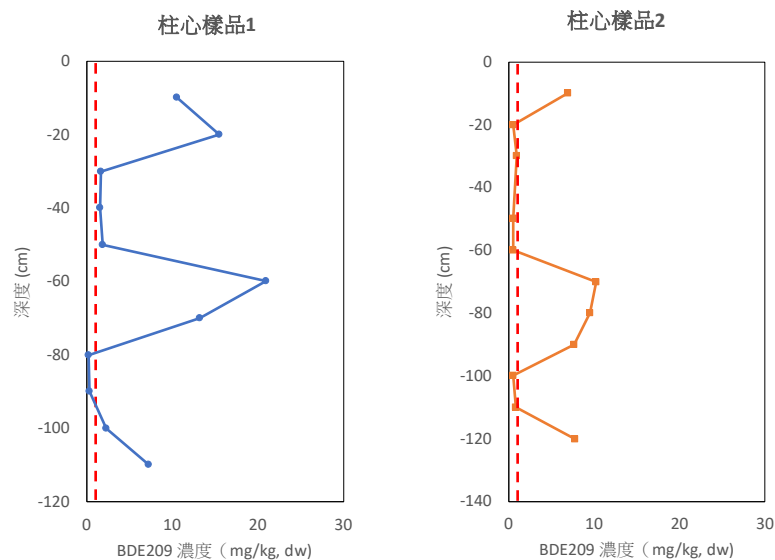


圖 5-13 污染底泥之 BDE-209 分析結果

5.2.1.2. 田口式批次實驗

此次進行底泥批次試驗也採用田口方法之 $L9(3^4)$ 型直交表進行，但條件略有不同，如表 5-6 所示。

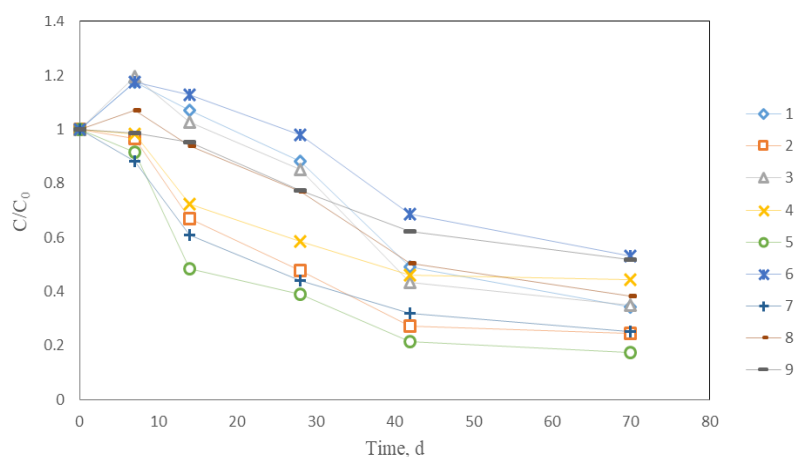
表 5-6 底泥批次試驗之 $L9(3^4)$ 型直交表

組別	有機質 (%)	乳化液 (%)	pH	溫度
1	1.0	0	5.5	10
2	1.0	1.0	7.0	20
3	1.0	10.0	8.5	30
4	3.0	0	7.0	30
5	3.0	1.0	8.5	10
6	3.0	10.0	5.5	20
7	10.0	0	8.5	20
8	10.0	1.0	5.5	30
9	10.0	10.0	7.0	10



其結果如圖 5-14 所示，BDE-209 及 BaP 的降解趨勢可以如圖 5-14 所示，從圖 5-14a 可以看到全部組別皆有降解，其中在第 70 天時 BDE-209 降解最好的組別為第五組的 82 %（有機質含量 3.0%、乳化液濃度 1.0%、pH 8.5、溫度 10.0°C，參見表 5-6），其次為第二組的 76 %（有機質含量 1.0%、乳化液濃度 1.0%、pH 7.0、溫度 20.0°C），降解最差的組別為第 6 組 47 %（有機質含量 3.0%、乳化液濃度 10.0%、pH 5.5、溫度 20.0°C）及第 9 組 48 %（有機質含量 10.0%、乳化液濃度 10.0%、pH 7.0、溫度 10.0°C）。從圖 5-14b 可以看到在第 70 天時 BaP 降解最好的組別為第 8 組的 50%（有機質含量 10.0%、乳化液濃度 1.0%、pH 5.5、溫度 30.0°C），最差的為第 5 組的 4%（有機質含量 3.0%、乳化液濃度 1.0%、pH 8.5、溫度 10.0°C）。BDE-209 降解率最具影響的因子為乳化液濃度，其次為 pH 值，且從其因子反應圖（參見第 1 年報告）可以得知對於提升降解率較佳的組合為有機質含量為 1.0 %、乳化液濃度 1.0 %、pH 值為 8.5、溫度 20 °C。對 BaP 降解率影響較大的控制因子為溫度，其次為 pH 值，降解最好的組別為第 8 組的 50 %，其條件為有機質 10.0 %、乳化液濃度 1.0 %、pH 值 5.5、溫度 30.0°C。

(a)



(b)

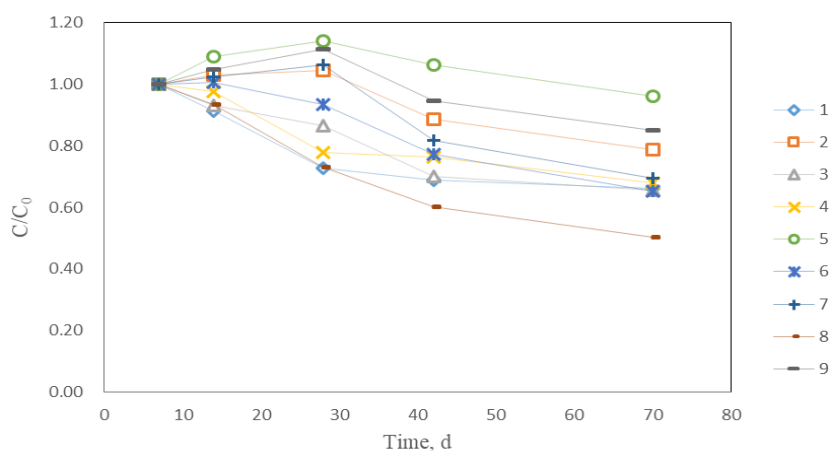


圖 5-14 BDE-209 (a) 與 BaP (b)之批次實驗結果



5.2.1.3. 批次實驗之 NGS 結果 (第2年成果)

將實驗第 0、35 及 70 天的樣品進行 DNA 萃取後，挑出三個 BDE-209 降解最好的組別，將其送至專業機構進行 NGS 定序後，得到熱圖，如圖 5-15 所示，由熱圖可以看出各個組別在不同時間點菌群的變化或增減，由此可以找出相關的降解菌群。

從熱圖可以看出在實驗初期三個組別的菌群較為相似，第 0 天到第 35 天開始往不同菌群發展，而 BDE-209 的降解趨勢也是到 35 天最為快速，即可從中可以找出相關的降解菌群，如：有文獻指出 *Sulfurospirillum* 可以藉由 PCE 還原脫鹵酶 (PCE dehalogenases) 將三溴乙烯脫溴為溴乙烯(Ye et al., 2010)；*Desulfuromonas* 也被指出具有降解三氯乙烯的能力(Guerrero-Barajas et al., 2011)；*Magnetospirillum* sp. 之 TS-6 被指出具有降解芳香族的能力；*Desulfovibrio* 有文獻報導在與 *Dehalococcoides* 共培養下，可以在 14 天內去除 100 % 的 BDE-47，88 % 的 BDE-99 和 92 % 的 BDE-100(Lee et al., 2011)；此外，有文獻也指出 *Dehalobacter* 與 *Sedimentibacter* 共培養下可以降解靈丹(van Doesburg et al., 2005)。

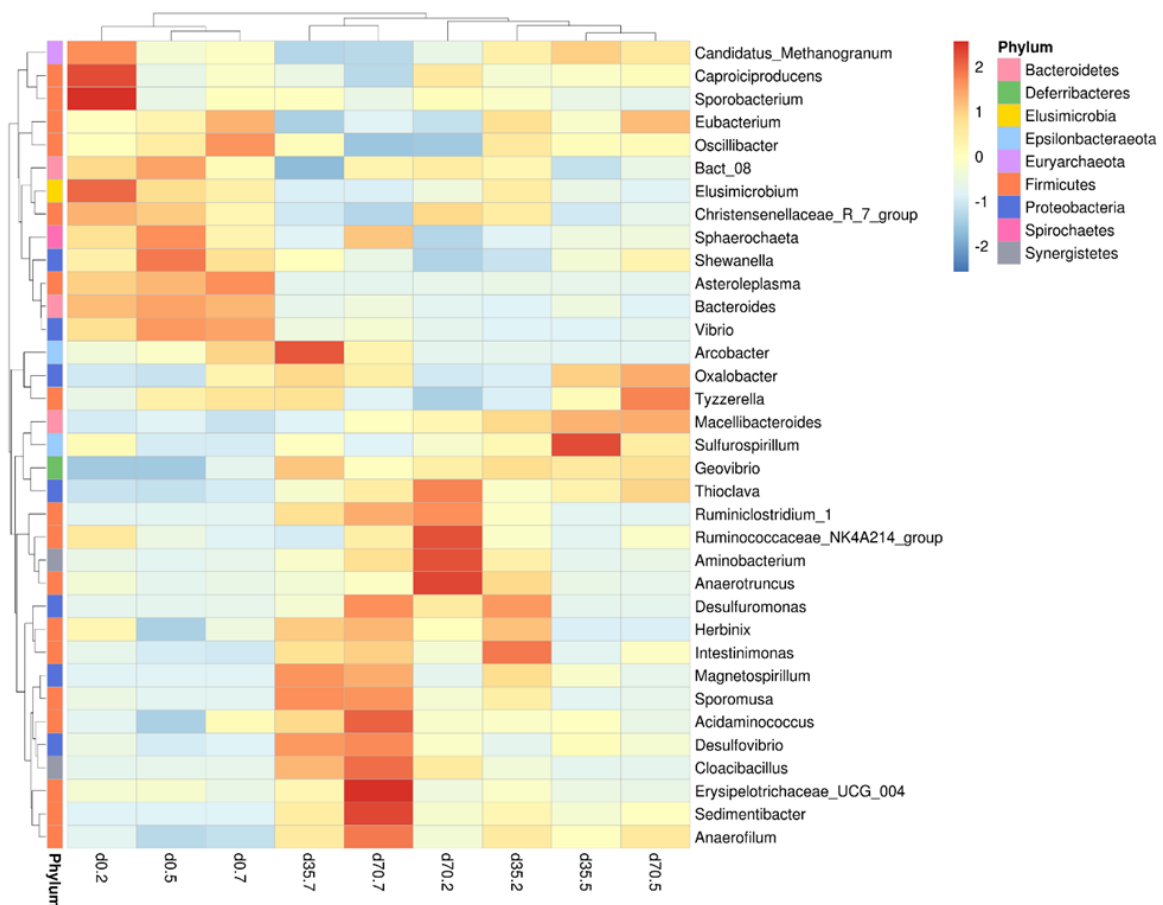


圖 5-15 BDE-209 批次實驗菌屬批次實驗熱圖



5.2.1.4. 管柱實驗

BDE-209 生物降解趨勢如圖 5-16 所示，風化組生物降解最好的組別為 WBK 組的 52 %，其次為 WBA 組的 40 %，添加組最好的則是 FBS 組的 43%，由圖中可以看到經過生物刺激及強化的組別效果幾乎都較好，表示添加營養鹽及馴養後的菌群對降解污染物是有效的。而風化組中 WBK 為生物降解最佳的組別，推測原因是由於風化組其他組別的污染物在 ISPIE 時已經去除一大部分，剩下污染物的濃度較低，微生物較難去利用，如圖 5-17 所示，圖中 WBA-B 為尚未進行 ISPIE 操作，WBA-I 為 ISPIE 已進行 ISPIE 操作，WBA-A 則為生物還原脫溴後的總去除率。但以總去除率來看，降解最好的組別為 WBA 與 WNR 組的 65 %，其次則為 FBA 組的 62 %，如圖 5-18 所示。個別比較圖 5-17 與 5-18 以同樣方式操作者，發現所有風化組均優於添加組，顯示 ISPIE/BiRD 更適合風化污染物之現地整治應用。

管柱實驗之 BaP 生物降解趨勢圖如圖 5-19 所示，由圖中可以看出，所有組別都有降解的情形，降解最好的組別為 FBA 組的 47 %，推測 BaP 雖在 ISPIE 時去除率較低，但由於水中溶解度增加，可以使微生物更利於使用這些污染物，使得所有組別皆有降解的趨勢，且可以看出使用 ISPIE 對於 BaP 的降解應有顯著正面影響。

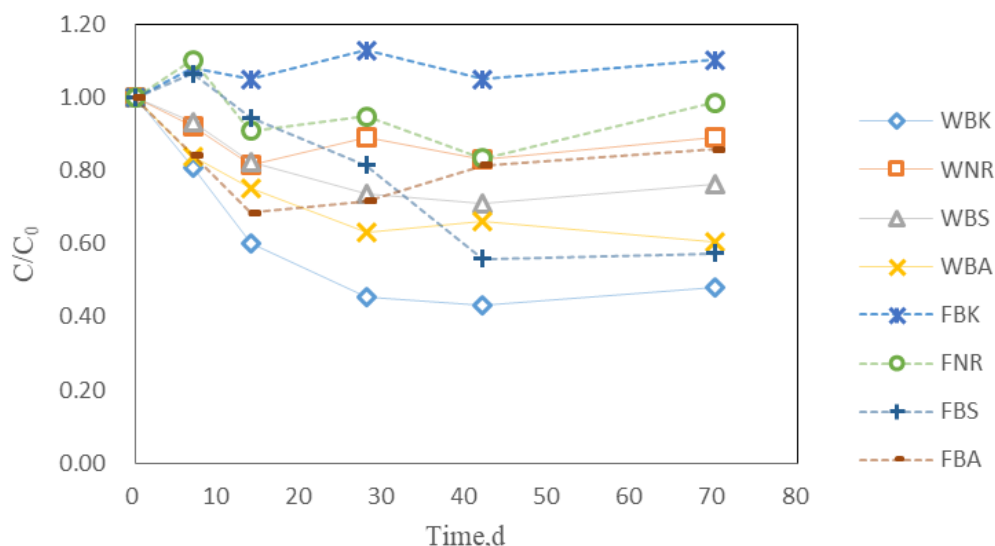


圖 5-16 管柱實驗之 BDE-209 生物降解趨勢

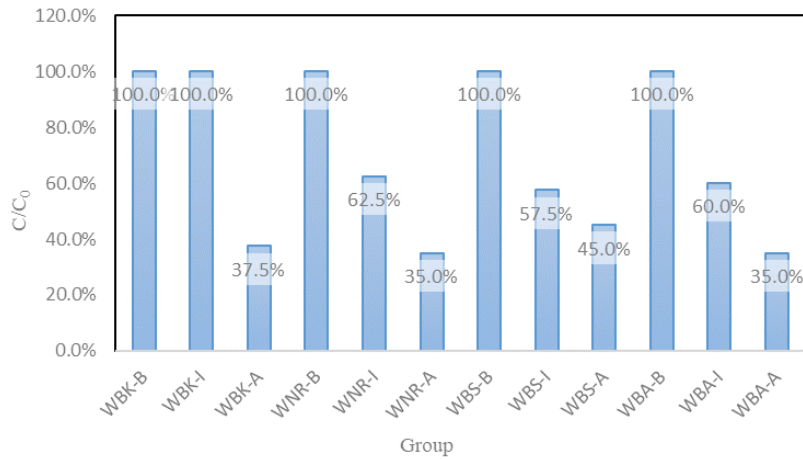


圖 5-17 管柱實驗之 BDE-209 風化組總去除率

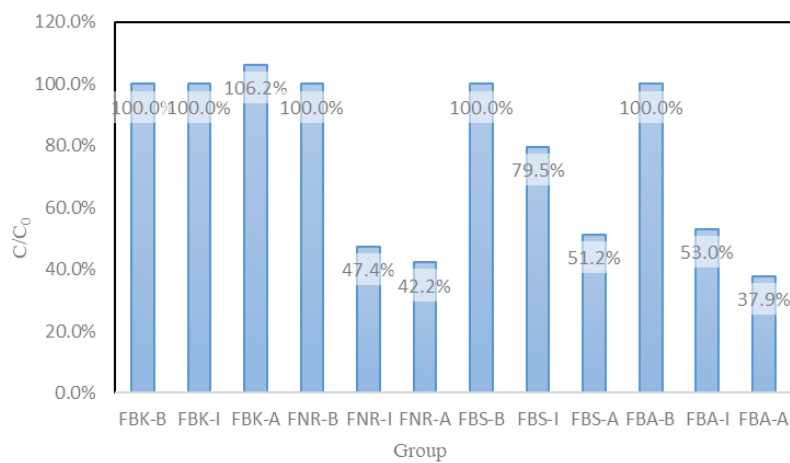


圖 5-18 管柱實驗之 BDE-209 添加組總去除率

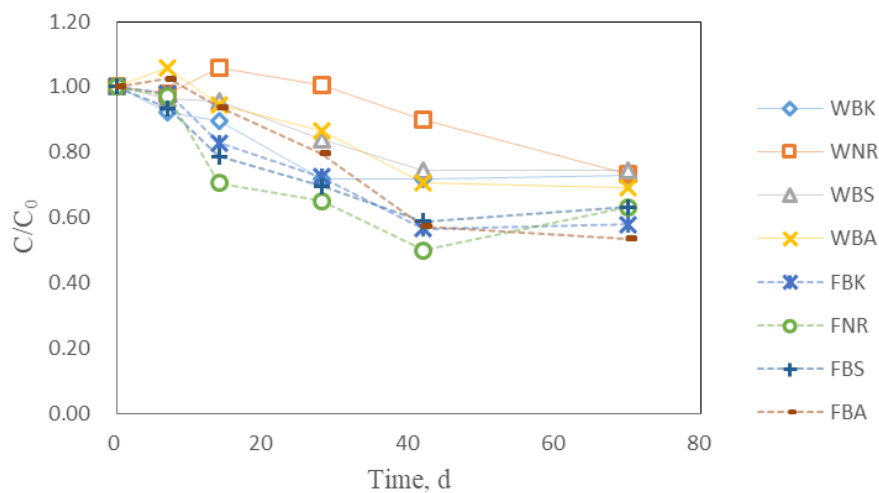


圖 5-19 管柱實驗之 BaP 生物降解趨勢

5.2.1.5. 管柱實驗之 NGS 分析 (第2年成果)

實驗第 70 天後，將生物降解較好的組別進行 NGS 定序再與 BK 組進行比較，



定序結果之熱圖如圖 5-20 所示，與降解污染物有關的菌群有：*Fusibacter* 為一種厭氧菌，有文獻指出 *Fusibacter* 與多氯聯苯的降解有關(Gomes et al., 2014)；*Pseudomonas* 為兼性厭氧菌，有文獻指出其可以在好氧或厭氧的條件下降解 BDE-209(Qiu et al., 2012; Shi et al., 2013)；*Desulfovibrio* 如同之前批次實驗的菌相分析所述，在與 *Dehalococcoides* 共培養下可降解 PBDEs (Lee et al., 2011)；文獻指出 *Sulfurimonas* 的相對豐度與 BDE-153 的去除率呈正相關，可能與 BDE-153 的降解有關(Pan et al., 2018)；文獻指出 *Porticoccus* 能夠以碳氫化合物作為碳和能量的唯一來源，並可以降解 PAHs(Gutierrez et al., 2012; Gutierrez et al., 2015)；*polycyclovorans* 被指出可以以 PAH 作為碳源並降解二環或三環的 PAHs(Gutierrez et al., 2013; Thompson et al., 2018)；*Arenibacter* 被指出可以降解 PAHs 中萘與菲，且萘的礦化率高於菲(Gutierrez et al., 2014)。

將 NGS 定序後的菌群與 BDE-209 降解率進行分析整理後可以得到表 5-7，其中與降解率有正相關且 R^2 值最高的菌群為 *Arenibacter*，從基因體(genome)的觀點來看，*Arenibacter* 具有降解靈丹、1,2-二氯乙烷和 3-氟苯甲酸(3-Fluorobenzoate)的基因體，如附錄一、二、三所示，而 R^2 值次高的 *Marinobacter* 具有降解靈丹、1,2-二氯乙烷、戴奧辛、苯甲酸的基因體，如附錄四、五、六、七所示，表示這些菌群對於脫鹵是有幫助的。從文獻中可以得知 TOP35 中的 *Pseudomonas* 與 BDE-209 降解有關且可以觀察到中間產物 BDE-47 及 BDE-28 的產生(Qiu et al., 2012)，且 *Pseudomonas* 可再將 BDE-47 持續降解成苯酚、溴酚、鄰苯二酚等產物(Lv et al., 2016)，其中苯酚、溴酚等物質結構與苯甲酸結構十分相似，推測 *Arenibacter*、*Marinobacter* 能持續降解這些中間產物，且與低溴化的 PBDEs 降解有關。然而目前並未發現 *Porticoccus*、SCGC-AB-539-J10 與 PBDEs 的降解有關。

將 TOP 35 之菌相進行群集分析後可得到圖 5-21，由圖中可以看到菌群分為四大群集，大部分的菌群在最上面一群集，而與 BDE-209 降解最為相關的 *Arenibacter* 及 *Marinobacter* 則在最下面的群集，且從圖中可以看出最下面的群集大部分為綠色，只有少部分紅色，可以理解為降解菌群與大部分菌群具有競爭關係，只與自己群集之菌群有共生關係，表示若要增加污染物之降解率，要營造降解菌群適合之環境，使降解菌群成為優勢菌種，競爭掉其他與降解無關之菌群。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

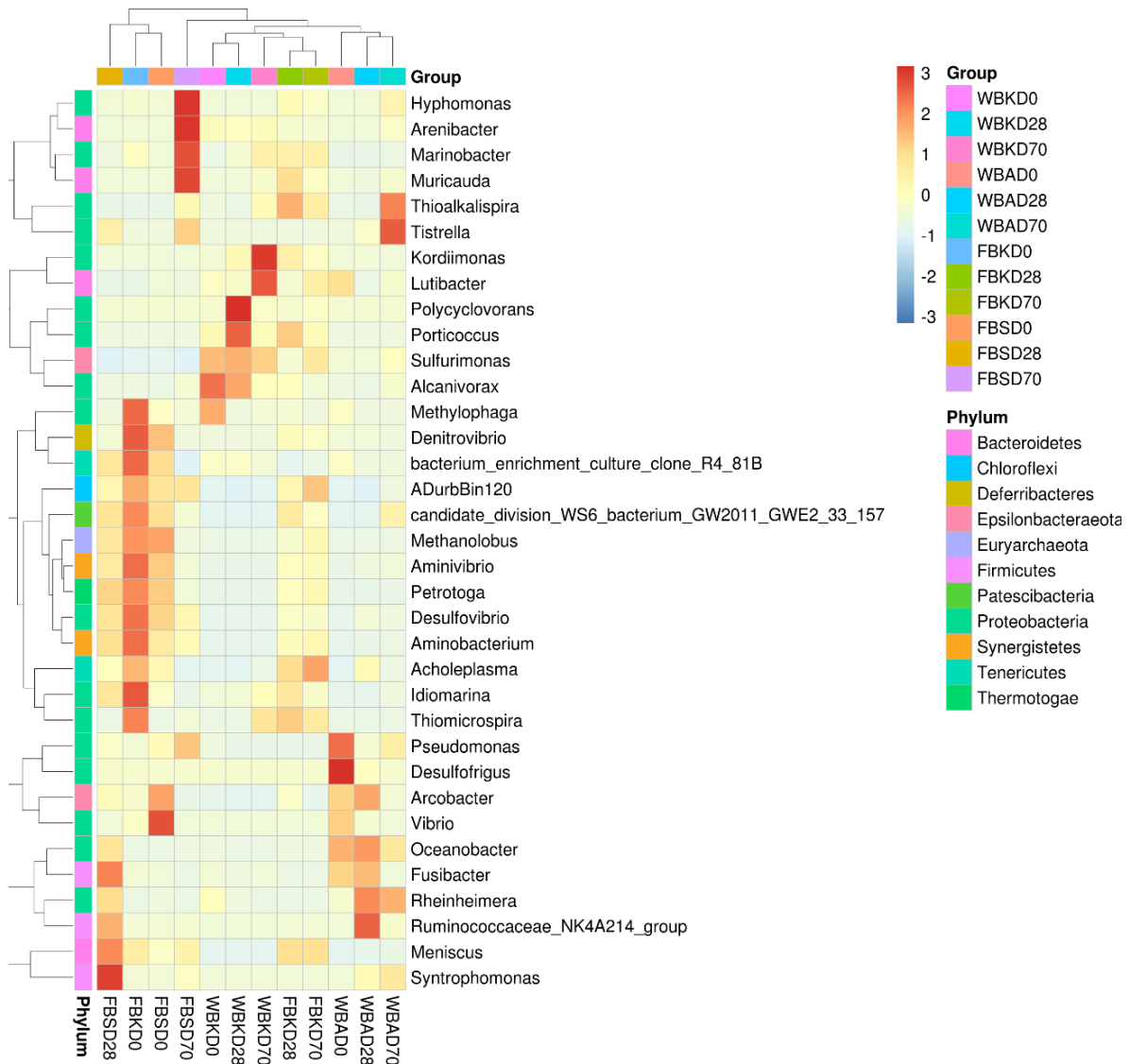


圖 5-20 管柱實驗之菌屬豐度熱圖

表 5-7 BDE-209 之潛在降解菌群

OTU_num	slope	R ²	界	門	綱	目	科	屬	種
ASV_149	0.083	0.628	<i>Bacteria</i>	<i>Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Flavobacteriales</i>	<i>Flavobacteriaceae</i>	<i>Arenibacter</i>	
ASV_214	0.089	0.567	<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Alteromonadales</i>	<i>Marinobacteraceae</i>	<i>Marinobacter</i>	<i>salsuginis</i>
ASV_254	0.091	0.567	<i>Bacteria</i>	<i>Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Cellvibrionales</i>	<i>Porticoccaceae</i>	<i>Porticoccus</i>	
ASV_848	0.148	0.553	<i>Bacteria</i>	<i>Chloroflexi</i>	<i>Dehalococcoidia</i>	GIF9	AB-539-J10	SCGC-AB-539-J10	

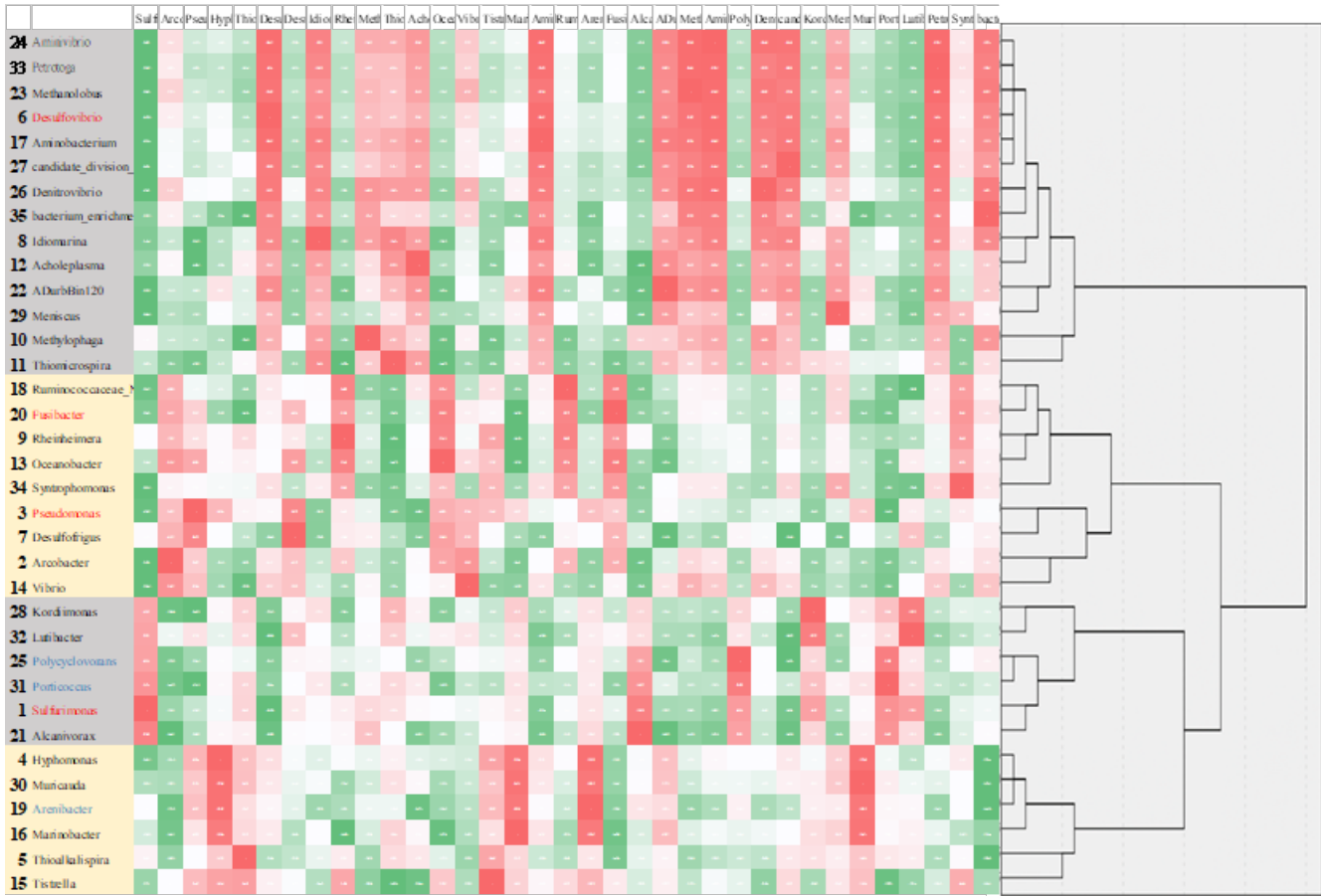


圖 5-21 管柱實驗之菌屬交互作用圖



5.2.2. 第 2 年計畫底泥部分之結果與討論

第 2 年計畫底泥部分為模場試驗及 TGS 結果討論，說明如下。

5.2.2.1. 第 1 次模場試驗結果

第 1 次模場試驗結果之 BDE-209 與 BaP 之降解情形分別如圖 5-22 與圖 5-23 所示。BDE-209 組別中以添加組普遍較風化組佳且有統計意義之顯著差異 ($\alpha=0.05$ 或 confidence interval=95%)，此差異不僅存在於所有風化組與添加組之間 ($n=4$)，也存在於有進行現地相反轉之組別之間 ($n=3$)，即比較 FNR、FBS 及 FBA 為一組 ($n=3$) 與 WNR、WBS 及 WBA 為另一組之平均值與 95% 信心區間；而前者之比較則是將 FBK 與 WBK 也納入計算。其中以 FNR 之生物降解最佳，可在 70 天內去除 81.7%，如果將 ISPIE 所去除部分加入，仍是以 FNR 之 88.3% 去除率最佳，其次為 FBA 之 79.7%，以及 FBS 之 78.9%。風化組之生物降解則是以 FBA 最佳，如果將 ISPIE 所去除部分加入，則以 WNR 之 59.7% 最佳，其次為 WBS 之 52.6% 與 WBA 之 52.2%。兩組當中，均以 NR 組表現最佳，此結果與先前模場試驗之六氯苯以及多氯聯苯之結果高度相似；但是風化組之去除效率顯著低於添加組之結果卻是與之前研究相左 (Chang et al., 2019)，同時也與使用現地底泥進行管柱實驗之圖 5-17 與圖 5-18 之結果相左。為確認 BDE-209 之現地降解確實是添加組優於風化組，故決定進行第 2 次模場試驗。

BaP 模場試驗的降解曲線如圖 5-24 所示，BaP 的風化組因起始濃度偏低，部分組別在第 28 至 70 天測值均為低於偵測極限，此處以文獻中所提供以“方法偵測極限/2”進行計算，但此計算結果恐無法完全反映真實情況，因為所有風化組之組別在第 70 天均已經達到低於偵測極限之情況，雖然實際降解情況應優於圖中所示且最終可能因生物降解而移除超過 80%，但未能獲得證實。若加入最初之 ISPIE 操作之效果進行計算，則可知在 8 種試驗條件下，FNR 之總移除率 82.3% 為最高。就風化組而言，WBS 之總移除率 76.7% 為最高（圖 5-25）。

5.2.2.2. 第 1 次模場試驗 TGS 分析結果

第 2 年計畫部分為模場試驗，第 1 次模場試驗之 16S rRNA 基因之第三代定序 (TGS) 已經完成定序，第 1 次模場試驗之 TGS 資料也已經完成分析。

第 1 次模場試驗第三代定序結果之 BDE-209 如圖 5-26 所示，共分析了風化組的 WBA 與 WBK 之上下管柱以及添加組的 FBK 與 FNR 的上下管柱，並且時間點分為第 0 天與第 70 天，總共定序了 16 組樣品。由下圖中比對豐度前 10 名

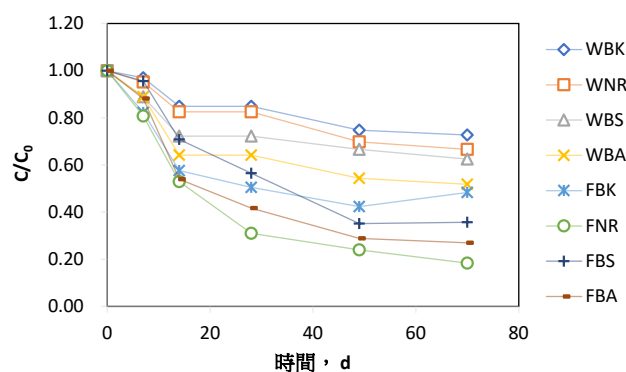


圖 5-22 第 1 次模場試驗中 BDE-209 降解情況圖

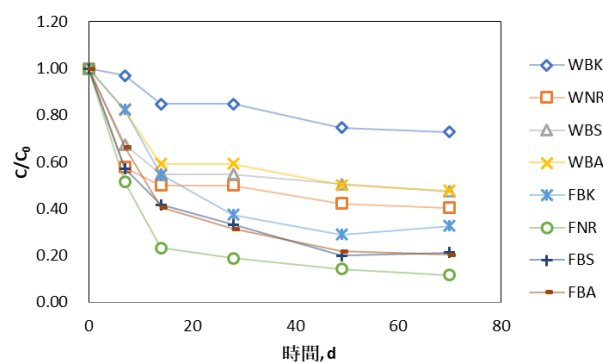


圖 5-23 第 1 次模場試驗中 BDE-209 總移除率

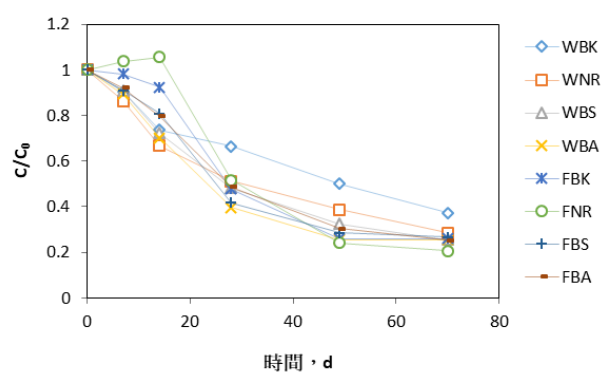


圖 5-24 第 1 次模場試驗中 BaP 生物降解情況

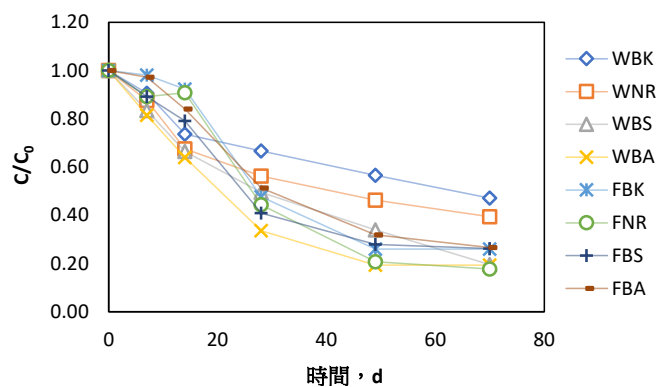


圖 5-25 第 1 次模場試驗中 BaP 總移除率



的菌種，可見風化組與添加組菌相截然不同，尤其是在第 0 天時，及下圖中自左邊數第 1-4 根柱狀圖與第 5-8 根柱狀圖之差異非常明顯，推測有可能是添加組在加入污染物時之攪拌動作仍然造成底泥有些許曝氣現象，導致部分兼氣菌或號為養菌群（*Hydrogenovibrio crunogenus* 與 *Thioalkalispira microaerophila*）如較佔優勢。WBKd0U、WBKd0D、WBKd70U 及 WBKd70D 差異甚小，顯示該管柱之菌相自始至終變化相當有限；WBA d0U、WBA d0D 與 WBA d70U、WBA d70D 差異甚大，且似乎與 WBK 菌相在第 70 天時高度類似，代表 WBA 之菌群似乎無法在與現地菌群競爭，這也可能是其降解速度減緩原因之一。此外，似乎以 *Sulfurimonas paralvinellae* 及 *Sulfurimonas crateris* 為優勢菌群之管柱，降解 BDE-209 效果就較佳，此兩菌種均屬於兼性厭氧菌，前者是在海底地熱噴口（Hydrothermal vent）分離出來(Takai et al., 2006)，後者是在泥火山之泥潭中分離出來(Ratnikova et al., 2020)，均屬於硫氧化菌，可藉由氧化零價硫元素獲得能量。*Sulfurimonas* 屬曾經在 BDE-209 生物降解文獻中被提及，但扮演角色不明 (Liu et al., 2015)。

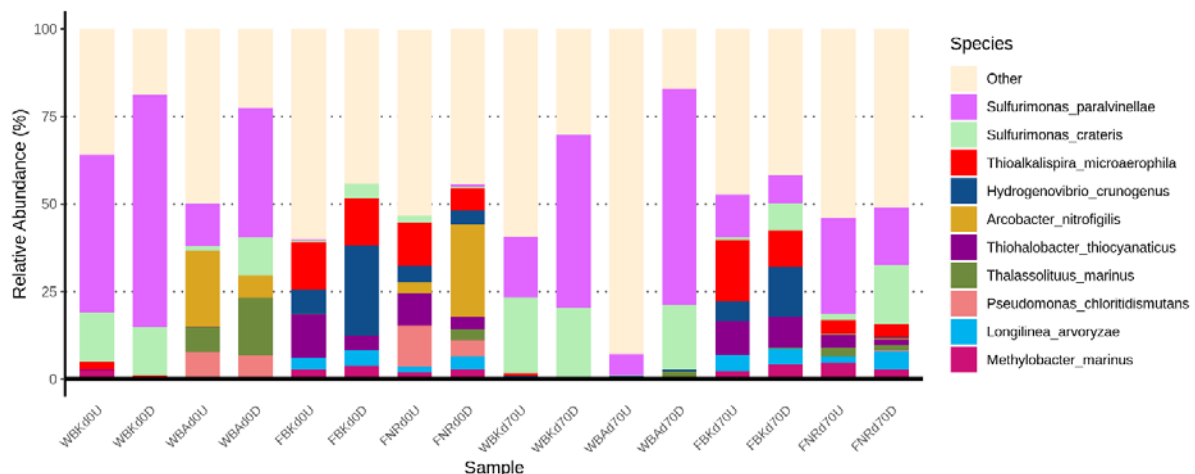


圖 5-26 第 1 次模場試驗 TGS 菌種相對豐度圖

第 1 次模場試驗 TGS 之前 35 名菌種豐度如圖 5-27 所示，此圖已經經過群集分析處理（cluster analysis），圖左方之群集分析所區分之各個群集是以菌種在不同的樣品間是否展現類似豐度變化為演算距離之根據，圖上方之之群集分析所區分之各個群集是以樣品之不同的前 35 名菌種之豐度變化相似程度來區分（也可進行距離演算）。由樣品之群集分析（見圖上方）可知樣品其實可分為三大群集，即 WBA d0U 與 WBA d0D 單獨成一群集，左自 FNRd0D 至 FNRd0U 為第 2 群集，其餘為第 3 群集。由此可見，加入馴養菌群之 WBA d0U 與 WBA d0D 之菌相與其他未加入外來菌群者有相當大之差異；第 2 群集則全部都是添加組樣品，FBKd0U、



FBKd0D、FBKd70U、FBKd70D 歸類在同一個第 2 群集，顯示其菌相在 70 天內變化相當有限；FNRd0U 與 FNRd0D 也歸在同一個第 2 群集，表示在第 0 天時，FNR 組樣品與 FBK 組樣菌相相當類似；而 FNRd70U 與 FNRd70D 卻被歸在另一群集，此現象表示 ISPIE 之操作確實對菌相有相當大之改變。FBKd0U、FBKd0D 與 WBKd0U、WBKd0D 分開在 2 大群集，表示此添加 BDE-209 之攪拌作業對菌相產生相當大影響。WBKd0U、WBKd0D、WBKd70U 與 WBKd70D 歸類在同一個第 3 群集表示 WBK 組菌相在 70 天模場試驗期間無太大變化。較令人意外的是 FNRd70U、FNRd70D、WBAd70U 與 WBAd70D 被歸在同一群集，此結果似乎顯示風化組與添加組中生物降解最佳之樣品在第 70 天的菌相趨向一致。

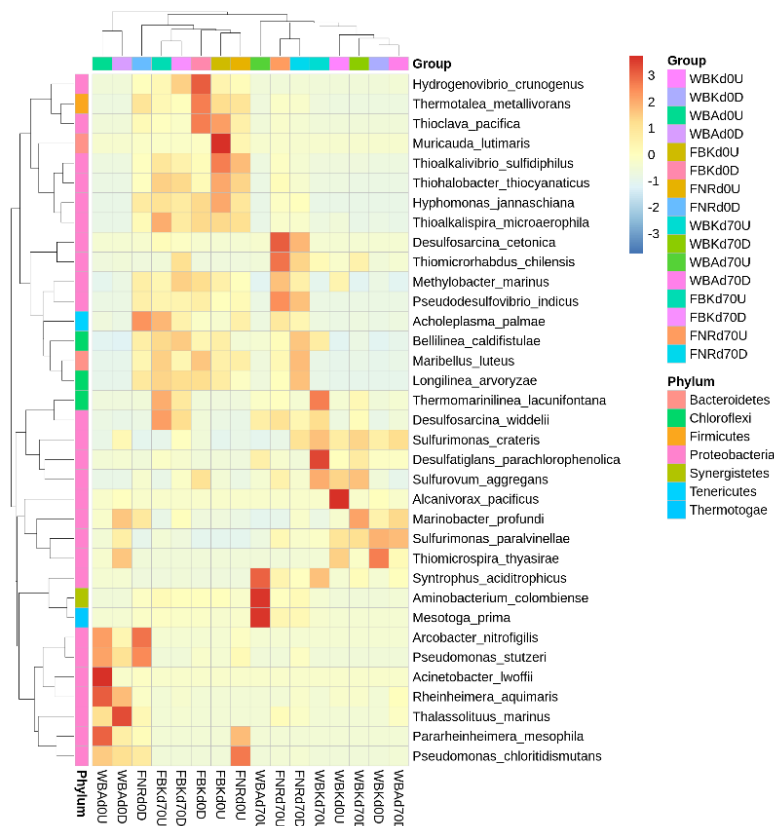


圖 5-27 第 1 次模場試驗 TGS 之前 35 名菌種豐度

TGS 資料之主成分分析顯示（見圖 5-28），第一主成分可解釋 63.78%之變異且與 *Sulfurimonas paralvinellae* 之豐度變化幾乎完全一致，表示 *Sulfurimonas paralvinellae* 之豐度變化主導了樣品間之變異，第二主成分可解釋 15.8%之變異且與 *Arcobacter nitrigilis* 之豐度變化較為一致，*Arcobacter nitrigilis* 屬於格蘭氏陰性，彎曲狀桿菌，具有單一鞭毛可形成如開瓶器之旋轉式移動，為微氧兼性菌；在微氧情況下可以氧為電子接受者，厭氧下也可生存但需要延胡索酸(fumarate)或天門冬胺酸(aspartates) (Pati et al., 2010)。

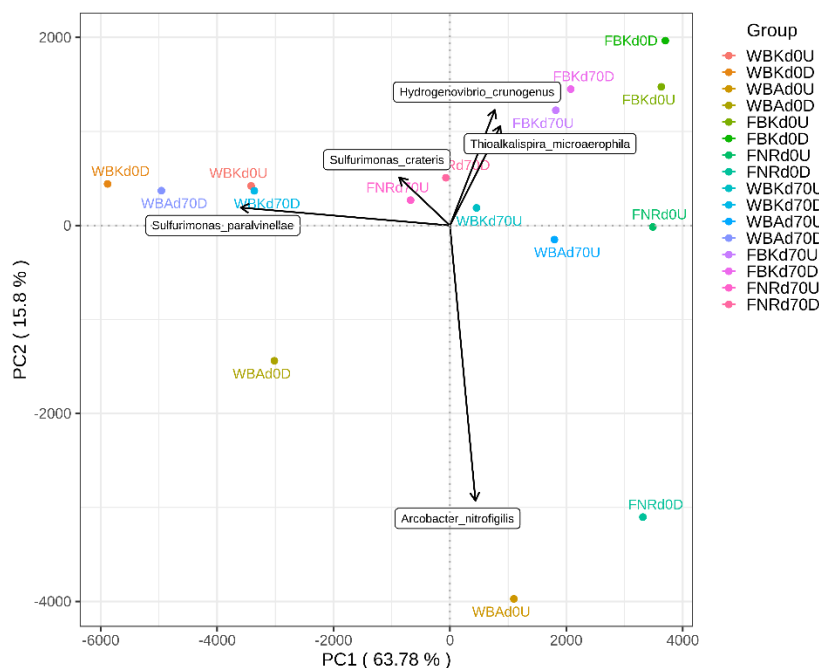


圖 5-28 第 1 次模場試驗 TGS 之主成分分析 (PCA)

5.2.2.3. 第 2 次模場試驗前底泥採樣

由於第 1 次模場試驗之風化 BDE-209 最終結果與之前研究相左(Chang et al., 2019)，同時也與使用現地底泥進行管柱實驗之圖 5-17 與圖 5-18 之結果相左，為確認 BDE-209 之現地降解確實是添加組優於風化組，故決定進行第 2 次模場試驗。因為風化 BDE-209 之初始濃度過低可能是原因之一，為取得較高濃度之現場風化 BDE-209 污染濃度之底泥，故進行預先底泥採樣，以確認在何位置以及深度可取得高濃度底泥並且進行第 2 次模場試驗。採樣時間分別為 3 月 11 日，4 月 9 日與 6 月 25，由於採樣日期必須配合新冠肺炎疫情警戒升級狀況與當天潮汐，配合潮汐是因為該污染河段位於感潮河段，一天之內之河面水位差異可達到 60-100 公分不等，須在大潮之退潮期間進行採樣較為安全且效率較高。採樣點之位置如圖 5-29 所示，條件如表 5-8。第 1 次採樣基於第 1 年計畫之經驗(見圖 5-13)，在 0-30 公分之間應有相當高濃度，且位於工作平台附近支點位所採得。故第 1 次採樣之點位設置於靠近工作平台中央(圖 5-30)，但是濃度與原先第 1 年計畫採樣相去甚遠，最高僅有 0.091 mg/kg (圖 5-31)；故進行第 2 次採樣，共採取 6 個點，基於第 1 次採樣經驗，最高值出現在 60 公分以下，故採取 60-90 及 90-120 兩不同深度，但是濃度仍不如預期，最高僅有 0.256 mg/kg (圖 5-31)；故繼續進行第 3 次採樣，共採取 8 個點，位置較靠近河岸，以管柱式採樣方式進行，採取 0-150 公分深之樣品，回到實驗室再分割為 5 等分進行前處理與上機分析，其結果如圖 5-32 所示，其中最高濃度為 0.866 mg/kg，且分布於第 3 點與第 4 點的深度 60-120 公分之間，由此結果也可以了解，類似 BDE-209 的高疏水性污染物在河川底泥中



之分布非常不均勻，且表層濃度通常較低，60 公分以下出現高濃度機會較高，此情況仍與第 1 年採樣結果相對符合；若以離岸遠近比較同樣深度之樣品，則可發現離岸較近，似乎濃度較高；由於靠近河道中央底泥較容易遭到高流速河水沖刷流失，靠近河岸之底泥顆粒較易長期累積。第 2 次模場試驗之底泥將採取 0.5 mg/kg 以上分布區域之底泥。

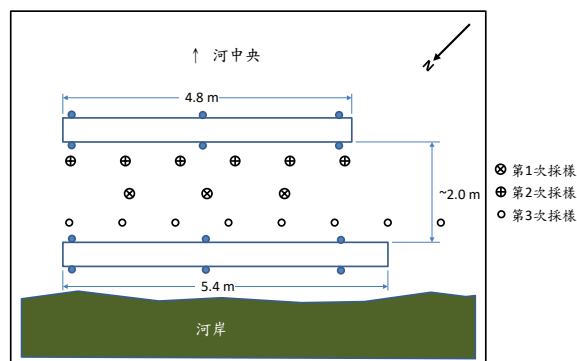


圖 5-29 三次採樣點位圖

表 5-8 三次採樣之不同數量與深度

採樣次	點數	深度	深度別(公分)
1	3	2	0-30, 30-60
2	6	2	60-90, 90-120
3	8	5	0-30, 30-60, 60-90, 90-120, 120-150

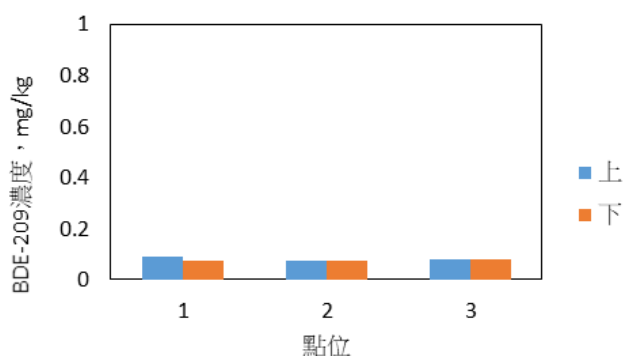


圖 5-30 第 1 次採樣點位濃度圖

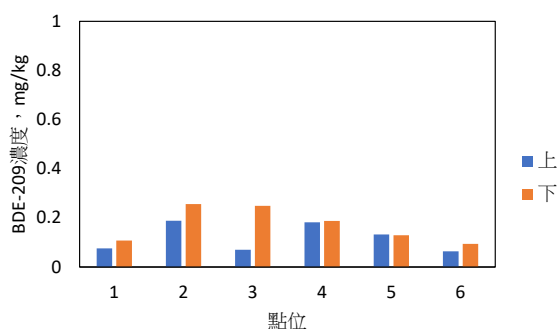


圖 5-31 第 2 次採樣點位濃度圖

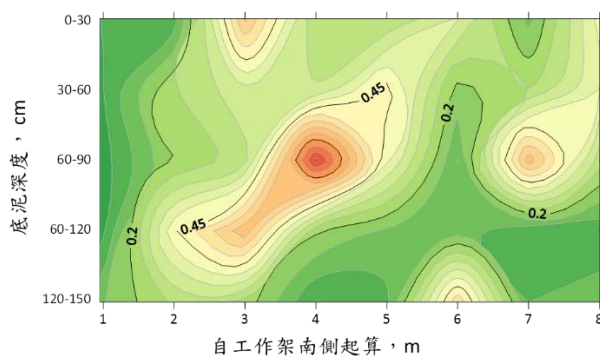


圖 5-32 第 3 次次採樣點位深度與濃度等高線圖

5.2.2.4. 第 2 次模場試驗

第 2 次模場試驗結果之 BDE-209 如圖 5-33 所示。與第 1 次不同的是，BDE-209 組別中添加組與風化組並無統計意義之顯著差異 ($\alpha=0.05$ 或 confidence interval=95%)。此現象不僅存在於所有風化組與添加組之間 ($n=4$)，也存在於有進行現地相反轉之組別之間 ($n=3$)，即比較 FNR、FBS 及 FBA 為一組 ($n=3$) 與 WNR、WBS 及 WBA 為另一組之平均值與 95%信心區間。以上結果表示：無論是否加入背景控制組，添加組與風化組在移除率上都無顯著差異。

由於第二次模場試驗僅進行風化之 BDE-209 之試驗，以下針對此次試驗之結果討論。BDE-209 風化組之生物降解部分是以 WNR 之 69.6%最佳；WBS 次之，降解率為 57.4%；WBA 再次之，降解率為 41.3%。如果將第一部分之 ISPIE 回收作業所去除部分加入，仍是以 WNR 之 70 天內達到除率 83.3%最佳，其次為 WBS 之 74.5%與 WBA 之 53.9%。此結果與本實驗室以往所進行之 Aroclor 1254 結果高度類似，其整體移除效果也是以 $WNR \cong WBA > WBS > WBK$ ，可見同屬於疏水性鹵化有機污染物，其去除效果之先後順序高度相似(Chang et al., 2019)。假設風化之 BDE-209 生物降解依循一階反應動力學(見表 5-9)，WNR 之 k 值可達 0.0182 d^{-1} ， $t_{1/2}$ 為 38 天。如欲達到 95%去除率（即整體去除率約為 97.5%）需要 164 天；欲達到 90%去除率（即整體去除率約為 95%）需要 126 天，此種時間長度均可能在一次枯水期間內達成，表示此技術在現場的確是實際可行。

表 5-9 第二次模場試驗生物降解速率常數值與半生期

組別	$k \text{ (d}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (d)}$	R^2
WBK	0.0061	114	0.661 (0.944)*
WNR	0.0182	38	0.978**
WBS	0.0130	53	0.990**
WBA	0.0066	106	0.594 (0.977)*

*註：以前三次採樣濃度進行計算所得之 R^2 ；以全部資料點進行計算所得之 R^2



第二次實驗結果證實：風化組之去除效率略低於添加組之結果，但無統計學上之明顯差異，此結果與之前多氯聯苯與六氯苯研究結果有所不同，最可能之原因是目前底泥中風化之 BDE-209 濃度已經相當低（起始濃度 0.51 mg/kg），並且模場試驗是在現地底泥中進行，其降解即可能受到現地底泥中其他濃度較高之鹵化有機污染物之影響所致。由此結果可知，ISPIE 對於現地底泥中 BDE-209 之去除有相當好的效果（圖 5-34）。當乳化液存在時，不僅能去除現地底泥中之 BDE-209，也能增加底泥原生菌群降解 BDE-209 之能力。應用在現地整治當中，僅藉由加入乳化液即可達到較佳之去除效果，與其他現有技術相比，具有相當的優勢。因此 ISPIE/BiRD 技術未來可多加運用在現地底泥污染整治中。

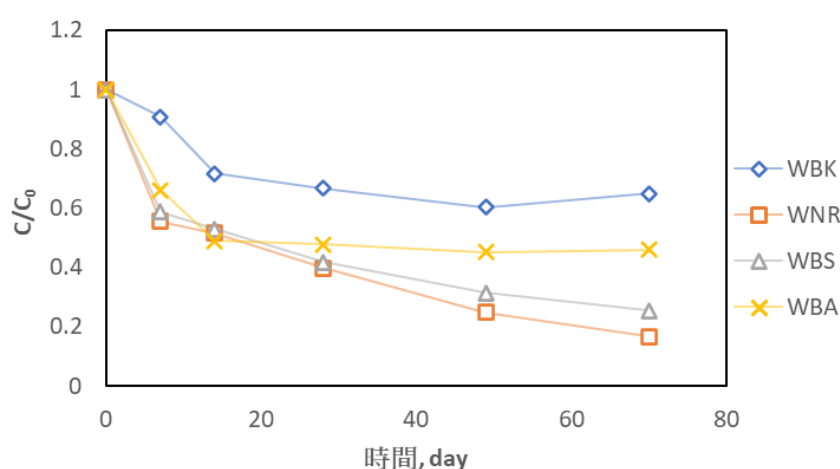


圖 5-33 第 2 次模場試驗中風化組 BDE-209 總移除率

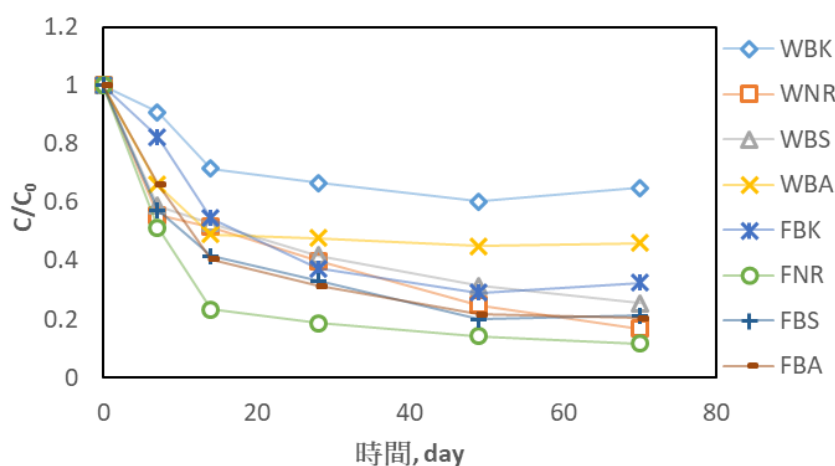


圖 5-34 模場試驗中 BDE-209 總移除率

5.3. 實務應用的適用情境、操作參數、應用範圍、限制與成本效益說明

本計畫所使用之技術為本實驗室獨創之 ISPIE/BiRD，其在應用情境部分可分



為三方面：污染物、底泥條件、水文天候、大規模施作條件與設計，以下依序說明。

污染物部分：目前經過驗證可應用於靈丹 (γ -HCH)、DDT、六氯苯、多氯聯苯、BaP 與 BDE-209。已經是試驗過之污染物相關物理化學特性列表如表 5-10 (Kwon et al., 2006; Mackay and Hickie, 2000; Unknown, 2015b)，由此表可見，適用之污染物均屬於疏水性有機污染物，有鹵化與非鹵化之污染物，結構式可含苯環或不含苯環（如 γ -HCH），最主要之因子是 $\log K_{ow}$ 值應介於 3.7-10.0 之間，水中溶解最好小於 10.0 mg/L（或是 10,000 μ g/L）且屬於在自然條件下難以降解之污染物，此為目前所知的污染物應範圍與限制。底泥條件部分，較為適合之底泥溫度不宜過低，最好是在均溫在 20°C 以上，30°C 左右尤佳（參見田口實驗結果）且黏粒成分建議應在 15% 以下，其餘 pH 值與乳化液濃度是工程上可調整之參數有機質不是顯著因子，亦即其變動不致影響結果過多，故大部分均可適用；水文天候部分則是應避開洪汛期間，因為一則現地整治設施易遭破壞且底泥可能流失，一則增加操作難度與人員安全風險。由於大部分地區均有枯水期與豐水期之分，本技術適用於枯水期進行，且因工期短（70-140 天之間即完成整治），故可於單一枯水期即完成，此為現地水地質條件之應用範圍與限制。

現地整治之大規模施作時應考慮以下因素：(1) 確定現地污染濃度之熱區 (hot spot)；(2) 確定底泥深度 0 至 30 公分並無明顯阻礙物；(3) 預先完成可插入底泥中進行熱乳化液灌注與回收之設備；(4) 可吊掛該設備之船隻；(5) 可在該船隻上進行現場加熱與稀釋之設備。

欲確定現地污染濃度之熱區 (hot spot)，可由底泥中總有機碳 (total organic carbon, TOC) 掃描結果得知。另一主要限制可能在於目前部分底泥環境過於髒亂，有大型建築廢棄物者將較不易進行，因為灌注設施仍需壓入底泥中才能施作，如有混凝土塊或是巨石將阻礙機具壓入之施作程序，此部分必須排除。預先完成可插入底泥中進行熱乳化液灌注與回收之設備，本技術因為須將熱乳化劑直接注入底泥中，故必須要有客製化之半封閉式灌注及回收設施。本技術仍然有其限制，因為是將溫熱之水在油中乳化液自底泥下方向上傳輸，故底泥之水力傳導係數必須在合理範圍內，如果是屬於黏土質，則可能等候 4.0 PV 追加水之流經 25 公分時間可能過長。因此，在表層底泥為砂質壤土之場址最為可行，如台南安順廠之海水池底泥就是一極為理想之應用場址。依據目前在現場整治之經驗，每次颱風暴雨之後，河道中之底泥搬遷與重新沉降之厚度可超過 10 公分，由於本試驗有事先在實驗底泥上方加鋪一層白色石英砂，尚可區辨新近沉降之底泥現場底泥，在大規模整治時應該考慮此點，應在完成自然回收作業後，在底泥上方也加鋪一



層乾淨之石英砂。本技術研發初衷即希望能在枯水期完成整治，避免最後整治成果驗證之困難度。可吊掛該設備之船隻與船隻上進行現場加熱與稀釋之設備均屬於既有船隻之設備或是購置固定於船隻上使用即可，無須再行研發。

在乳化液配製方面，與執行方法所述相同，使用之非離子型疏水性界面活性劑與大豆油先行混合 15 分鐘，親水性界面活性劑先混合 30 分鐘，再加入熱水以大型攪拌機混合，比率約為稀釋 5 倍，待降溫後即保存備用。由於量過大無法滅菌，通常於使用前才製備。現場使用時，再另行以加熱至約 70°C 之自來水或是清水進行稀釋至 20 倍後，立即加壓灌入底泥中，維持 30 分鐘後，追加 4.0 PV 之清水，即可完成單次現地相反轉之污染物回收作業，依照實驗室實驗結果，多次與單次相反轉之效果無顯著差異，故進行一次即可。每一管柱所施加之壓力依底泥之質地組成略有不同，需視情況加壓。詳細 SOP 請參閱附錄七。

表 5-10 BaP 與 PBDEs 之物理化學特性

污染物	分子量 (g/mole)	log K _{ow} 值	蒸氣壓 (Pa, 25°C)	水中溶解度 (µg/L)
HCB	284.78	5.73	1.09×10 ⁻⁵	6
Aroclor 1254	328	6.5	7.71×10 ⁻⁵	12, 57
γ-HCH	290.83	3.72	4.20×10 ⁻⁵	7300
DDT	354.51	5.18; 6.91	1.60×10 ⁻⁷	25
BaP	252.3	6.04	7.0×10 ⁻⁷	3.8
BDE-209	959.2	10.0	4.63×10 ⁻⁶	<0.1

本專案所發展技術至今之成本效益說明如表 5-11，此處先做較為概略之說明，期末報告將提出完整數字比較，由此比較可知 ISPIE/BiRD 是目前整治持久性有機污染物最佳技術之一；結合廢牡蠣殼及應回收廢玻璃將重金屬污染底泥玻璃化為有價環保多孔材則為重金屬污染底泥整治之最佳技術之一。各項技術差異說明詳見下節與附錄三。現場操作參數詳見附錄七中之標準作業程序，不同污染物的解決方案之工程難度、預估經費與時程提供於附錄八。有關本技術之成本效益以自然回復組為例，僅需加入熱乳化液並加以回收即可，估計藥劑費用、租船費用、施作費用與機具租賃費用，粗估每平方公尺（深度 0-30 公分）之整治成本約為 1,500-2,500 元之間，施工公司之利潤與驗證費用另計，此技術應屬成本效益相當高之技術。

針對本研究所鑑定之可能見菌群目前均已大量繁殖後進行冷凍保存於國立中興大學之黃介辰教授與徐薇莉老師之 -80°C 之冷凍庫中，大量繁殖之方法可參見菌群培養方式(第 37 頁)。



5.4. 本技術與以往技術之差異說明

本實驗室於 2009 年與瑞昶科技公司合作申請科技部（原行政院國科會）產學合作計畫進行實驗室內之奈米乳化液與奈米氧化鐵之整合式底泥整治技術研發，在實驗室內依據二仁溪之底泥條件自行製作模擬底泥並加入多氯聯苯進行試驗，發現奈米乳化液的確可以有助於 Aroclor 1242 之降解(Chang et al., 2014)，而奈米氧化鐵的確可以相當快速的去除水相中的砷與鉻，其中尤以砷之單位吸附量為文獻中氧化鐵類吸附材中最高者，可達 340 mg/g (Chang et al., 2012)；本技術於 2011 及 2012 申請土壤及地下水污染整治基金管理會之計畫獲補助後即開始進行現地之污染整治模場試驗，嘗試以奈米乳化液與奈米氧化鐵進行實場整治之模場試驗，結果顯示於試驗期間且最佳條件與開放系統下，140 天內可將重金屬鉛移除約 26%，苯降解 100%，Aroclor 1242 去除率為 91.4%，Aroclor 1254 則是在 189 天之內可降解 75%以上。

後來針對 BDE-209 等高 LogK_{ow} 物質進行高油量乳化液之直接回收技術研發，發現單次操作有效回收具有致癌性之 BaP 達 31.4 至 73.6%，BDE-47 達 53.7 至 76.1%，BD-E99 達 47.5 至 91.4%，BDE-209 達 10.4 至 61.8%；且 Bap 降解最佳者為加入乳化液之組別，其半生期 ($t_{1/2}$) 為 68.6 天，自然回復組則為大於 462 天，以微流體晶片進行 BDE-209 快速檢測以實驗室樣品進行檢測之偵測極限可達 90 ppb，線性範圍可達 4 個數量級。其後將此技術應用於塑化劑之回收與降解，第一階段模場試驗結果顯示二仁溪底泥中微生物對 DEHP 之降解能力的確比國際間之試驗結果為佳，其半生期為國際文獻數值之 1/20 至 1/30 之間；第二階段模場試驗則顯示現場風化之 PAEs 以 BBP 最容易回收，以總去除率而言，乳化液與釋氧劑添加之工程干預仍是較佳之方案。表面增強拉曼光譜用奈米金薄膜之方式進行 SERS 檢測後，靈敏性與專一性經過 40 樣品測試後均可達 100%，方法偵測極限為 6.67 mg/L，若以萃取液進行檢測，應可達到 0.67 mg/kg 之方法偵測極限。

2015 年則是針對底泥中之重金屬與有機污染物進行磁性活性碳吸附與回收、針對局部高污染成分底泥進行現地玻璃化與針對容易懸浮之微小顆粒底泥則以改良式凝膠過濾法進行去除。三項技術研發均已顯現成效，磁性活性碳經證實對砷及汞重金屬具有良好吸附效果且遵循擬二階動力方程式，添加於底泥後之較佳回收時間為 1 至 4 小時，Aroclor1254 之最佳去除率達 81.9%。電磁感應加熱玻璃化之重金屬可固定 97.0-100.0%之重金屬，1400°C 下直接玻璃化法經測試三處之底泥均能達到標準，進一步改良添加玻璃砂方法可將溫度進一步降至 1000°C，經測試三處底泥樣品，也均能達到標準。改良之凝膠已可初步分離粒徑不同之底泥顆粒，對 25 μm 以下之顆粒去除率可達 85%。

表 5-11 本實驗室所發展技術成本效益說明

技術項次及名稱	成本效益評估說明
1. 奈米乳化液促進微生物降解泥中萘、苯(a)駢芘與PCBs(已獲專利)	1. 藥劑機具成本：含奈米乳化液之大豆油與界面活性劑成本、高速攪拌機成本、升溫降溫成本，整體而言，成本低廉。 2. 施作成本：於河面上現場灌注設備成本、加壓灌注機具成本，船筏租賃成本。 3. 監測驗證成本：監測可由一般具檢測能力機構進行；驗證由合格代檢測機構進行。 4. 總評：成本低廉，但需長期整治，總體效益中等。
2. 以奈米氧化鐵進行重金屬回收	1. 藥劑機具成本：含 FeCl ₂ 、FeCl ₃ 與鹼劑成本、自動空溫攪拌機成本、清洗成本。整體而言，成本中等。 2. 施作成本：於河面上現場灌注設備成本、加壓灌注機具成本，船筏租賃成本，因不適合攪拌(恐揚起而散失)，僅能灌注且灌注點細密，成本較第 1 項技術高，但適用污染物不同。 3. 監測驗證成本：同第 1 項，但單項重金屬檢測價格較低。 4. 總評：成本低廉，但需長期整治，總體效益中等。
3. 整合奈米氧化鐵與奈米乳化液進行萘、苯(a)駢芘與PCBs 整治與重金屬回收	1. 藥劑機具成本：含奈米乳化液之大豆油與界面活性劑成本、高速攪拌機成本、升溫降溫成本；含 FeCl ₂ 、FeCl ₃ 與鹼劑成本、自動空溫攪拌機成本、清洗成本。整體而言，成本中低。 2. 施作成本：於河面上現場灌注設備成本、加壓灌注機具成本，船筏租賃成本。因不適合攪拌(恐揚起而散失)，僅能灌注且灌注點細密，成本較第 1 項技術高，但可適用重金屬與有機污染物。 3. 監測驗證成本：同第 1 項。 4. 總評：成本低廉，但需長期整治，但可同時整治有機與重金屬污染物，總體效益中高。。
4. 以高油量乳化直接回收 PBDEs 及 phthalates，並以殘餘乳化液促進微生物降解 PBDEs(已獲專利)	1. 藥劑機具成本：含奈米乳化液之大豆油(較大量)與界面活性劑成本、高速攪拌機成本(無須升溫降溫)。整體而言，成本低廉。 2. 施作成本：於河面上現場灌注設備成本、加壓灌注機具成本，船筏租賃成本。 3. 監測驗證成本：同第 1 項。 4. 總評：成本低廉，但需長期整治，總體效益中等。

表 5-11 本實驗室所發展技術成本效益說明（續）

技術項次及名稱	成本效益評估說明
5. 底泥玻璃化(已獲專利)	1. 藥劑機具成本：含坭堦、添加劑、高速攪拌機成本、大型高週波加熱機具成本，顯著之電力成本，整體而言，成本偏高。 2. 施作成本：於河面上現場直接進行玻璃化之設備成本、船筏租賃成本。整體而言，成本偏高。 3. 監測驗證成本：同第 1 項。 4. 總評：成本偏高，但整治期縮短，總體效益中等。
6. 磁性活性碳去除底泥中重金屬與 Aroclor 1254	1. 藥劑機具成本：含 FeCl_2 、 FeCl_3 與鹼劑、活性碳成本、自動空溫攪拌機成本、清洗成本。整體而言，成本中等 2. 施作成本：於河面上現場灌注設備成本、加壓灌注機具成本，強磁鐵回收機具、船筏租賃成本，成本偏高。 3. 監測驗證成本：同第 1 項。 4. 總評：成本偏高，但整治期縮短，總體效益中等。
7. 污染底泥之凝膠過濾法(已獲專利)	1. 藥劑機具成本：含凝膠原料成本，自動控溫攪拌機成本，成品檢驗成本，整體而言，成本中等。 2. 施作成本：特殊機具成本，船筏租賃成本，成本中等。。 3. 監測驗證成本：同第 1 項。。 4. 驗證成本：將由合格代檢測機構進行，同第 1 項。
8. 現地相反轉法與再加蓋處理(已獲專利)	1. 藥劑機具成本：含奈米乳化液之大豆油與界面活性劑成本、高速攪拌機成本、升溫降溫成本，整體而言，成本低廉。 2. 施作成本：於河面上現場加熱灌注設備成本、加壓灌注機具成本，船筏租賃成本。 3. 監測驗證成本：同第 1 項。 4. 總評：成本偏中低且整治期縮短，效果相當高，總體效益高。
9. 以廢牡蠣殼及應回收廢玻璃將重金屬污染底泥玻璃化為有價環保多孔材	1. 藥劑機具成本：含坭堦、添加劑、高速攪拌機成本、大型高週波加熱機具成本，顯著之電力成本，整體而言，成本原本偏高，但應使用應處理底泥、廢牡蠣殼及應回收廢玻璃，故成本為負值，具高經濟效益。 2. 施作成本：可於現地進行或挖起後於址外進行，因材料成本為負，施作成本。 3. 監測驗證成本：同第 1 項。 4. 總評：整體成本低且成品可販售獲利，且整治期縮短，總體效益高。



茲將各項技術之適用情況及其優缺點詳列如附錄三所示。由該表可見，本計畫與之前研發技術最大之差異在於利用原理、所需要投入材料、機具與能量相對較低，所需時間較短，且利用非生物整治技術之快速降解但成本較高與生物技術之分解速率較慢但成本較低之特性，在初期以非生物處理方快速降低其較高濃度，較低濃度則交由微生物進行後續降解處理。本技術兼採兩種技術之長，試圖以其最佳之互補形式進行污染場址整治，同時節省時間及節省經費，並且達成污染整治目標。**尤其重要的是，在底泥中兩次模場試驗均顯示現地風化污染物之底泥均以使用自然回復(WNR)之結果最佳，將更為節省經費，故其成本效益猶勝一籌。**

5.5. 本專案衍生技術專利延續辦理情形

本專案歷年衍生之專利技術共有 10 件，已獲專利 8 件，申請中 1 件，撰寫中 1 件，如表 5-12 所示。底泥玻璃化方法專利之申請經過與專利事務所多次討論，確認將對 800-1600°C 之範圍進行專利權利項請求，業於 2017 年 2 月獲得發明專利；以改良式凝膠進行底泥顆粒分離之方法專利也在 2016 年初有突破性進展，已經可以在 24 秒內完成至少 85% 以上之粒徑在 25 μm 以下之底泥之截留，小於 25

表 5-12 本研究團隊執行本專案衍生之專利辦理情形

專利項次及名稱	辦理情形	證書字號	期限
1. 環境介質整治方法	已獲專利	發明第 I478876 號	2015/04/01-2033/01/09
2. 乳化液作為土壤、地下水、底泥及其他環境介質之整治用劑	已獲專利	發明第 I511935 號	2015/12/11-2030/04/29
3. 環境整治用乳化原液、及受污染環境之整治方法	已獲專利	發明第 I558671 號	2016/11/21-2035/1/15
4. 污染底泥玻璃化方法	已獲專利	發明第 I571444 號	2017/02/21-2036/5/11
5. 微流體通道型 SERS 檢測用基材之製備方法、探針型 SERS 檢測用基材之製備方法、平面型 SERS 檢測用基材之製備方法、及有機污染物之檢測方法	已獲專利	發明第 I579554 號	2017/04/21-2035/07/05
6. 污染底泥之凝膠分離方法	已獲專利	發明第 I602606 號	2017/10/21-2036/05/29
7. 適用於整治污染底泥之相反轉型乳化液、及污染底泥之整治方法	已獲專利	發明第 I658008 號	2019/05/01-2037/11/16
8. 現地玻璃化轉換裝置、以及玻璃瀝青組合物	已獲專利	發明第 I71859 號	2021/02/11-2039/11/13
9. 重金屬污染土壤轉化為環保多孔材之方法	審查中	2021/7/21 提出申請	NA
10. 重金屬污染底泥轉化為環保多孔材之方法	撰寫中	預計 2022/1/31 提出	NA



μm 、 $25\sim 45\ \mu\text{m}$ 與大於 $45\ \mu\text{m}$ 之玻璃砂，各進樣 $0.5\ \text{g}$ 經過分離後之粒徑分布與時間關係如圖 5-35 所示。假設在 $25\ \mu\text{m}$ 以下之底泥顆粒具有 90% 之疏水性有機污染物質吸附（國內某場址之情況），此方法將可望在單次操作達到 75% 以上之去除率，此專利於 2017 年 10 月 21 日獲得發明專利。105-106 年執行計畫產出之結合現地相反轉與生物還原脫氯整治底泥中疏水性有機污染物之技術，於 2019 年 5 月 1 日獲得專利。污染土壤現地玻璃化技術之專利也已經於 2021 年 02 月 11 日獲得專利，證書字號為發明第 I71859 號。截至目前為止，在土基會補助計畫下，已經獲得 8 項專利，第 9 項目前已提出申請，目前審查中；第 10 項撰寫中。

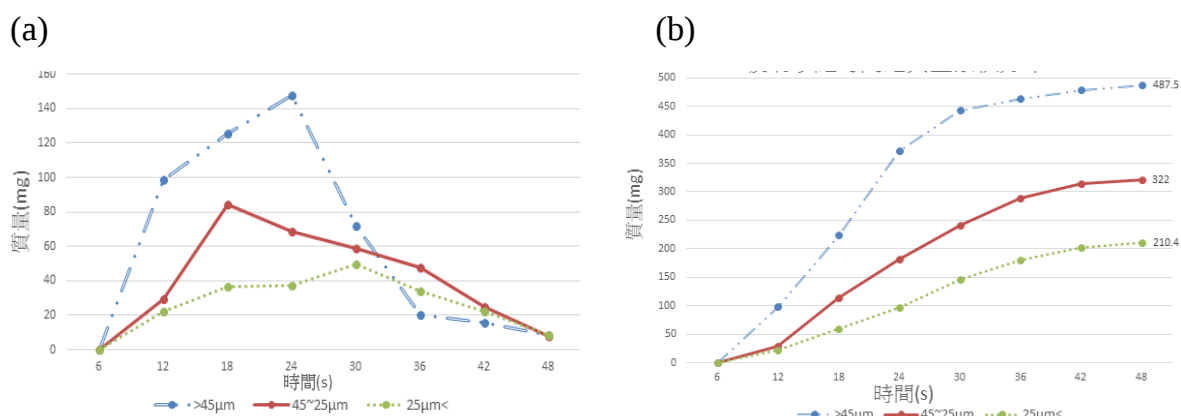


圖 5-35 不同粒徑玻璃砂之出流質量圖

5.6. 結論

本計畫執行至今，初步結論條列如下：

1. 根據台灣桃園市污染場址之 5 年調查，BDE-209 濃度並無明顯下降趨勢，可見土壤中 BDE-209 未因為長期休耕及雨水沖淋與排放而有任何下降，這也表示現地土壤微生物無法在不調整目前土壤條件之情況下有效地降解 BDE-209，故急需有效之整治。
2. BDE-209 及 BaP 菌種馴養測試結果顯示，ERR 菌群降解效果最佳，可能與底泥中污染物濃度較高及暴露時間較長有關。TYC 菌群似乎於含厭氧培養基、fresh BDE-209 及經稀釋之乳化液環境下適應不良而導致降解成效不佳。
3. 根據批次實驗結果可知，含水率為 BDE-209 及 BaP 生物整治之關鍵參數，表示只要灌水淹沒農田即有最佳初步效果，而適當添加有機質和乳化液可以提高降解效率。
4. 砂箱實驗之 BDE-209 添加組降解結果顯示，FP1（菌液與乳化液均添加）降解結果最佳，70 天內降解 BDE-209 約 55%。添加乳化液之組別降解成效明顯優於另外兩組未添加乳化液之組別，可見乳化液確實有增強微生物降解污染



物之功用。

5. 砂箱實驗之 BDE-209 風化組降解結果顯示，WP1（菌液與乳化液均添加）及 WP2（僅添加菌液）至第 28 天為止皆無明顯下降趨勢，而 WP3（僅添加乳化液）及 WP4（均未添加）則沒有這種遲滯情形，表示 ERR 可能與原生土壤菌群競爭，且約需四週時間才能結束此情況。若計算各組別之速率常數，而 WP1 及 WP2 從第 28 天後開始計算，WP1 之速率常數為 0.207 d^{-1} ，大於其他組別，因此當 ERR 具有遲滯情形時，此菌群可能仍然具有邊際效益。
6. 砂箱實驗中，風化組之 BDE-209 去除率大多高於添加組之 BDE-209 去除率，推測可能原因為：風化組之 BDE-209 從有機質中釋出並傳輸至乳化液之油相中的比例更高，因此提升生物可及性而使降解成效較佳，但也導致已適應新鮮添加 BDE-209 之 ERR 菌群較具挑戰性。
7. 砂箱實驗之 BaP 添加組別降解結果顯示，FB1（菌液與乳化液均添加）降解結果最佳，70 天內已降解 74% 之 BaP。ERR 之馴養菌群若是要增強 BaP 之降解，則需有乳化液之存在下進行，也就是說，ERR 有效生物降解 BaP 之關鍵要素為乳化液。對於原生土壤菌群而言，添加乳化液則可能對 BaP 之生物降解造成負面影響。
8. 砂箱實驗中 NGS 之物種豐度聚類熱圖其實還是有盲點之存在，此圖排出各樣品之豐度前 35 名之菌屬，並不代表這些數量占優勢之菌屬具有降解污染物的能力，而這也造成無法突顯具有顯著降解成效之菌屬，其原因為這些菌株 COPY 數不高及豐度太低而無法排進熱圖中。
9. 根據菌種間交互關係圖與去除率正相關之前十種 ASVs 相互比較，可以推斷出 *Ruminococcaceae_NK4A214_group* 及 *Ruminiclostridium_1* 為添加組 BDE-209 之優勢關鍵降解菌株；風化組 BDE-209 之優勢關鍵降解菌株為 *Staphylococcus* 及 *Ruminiclostridium*；添加組 BaP 則為 *Parabacteroides_RB41*、*Azospirillum* 及 *Geothrix* 菌株。
10. BaP 添加組別中若 *Parabacteroides* 生長良好，則 *Azospirillum* 之豐度有可能提高，而提升 BaP 之降解率；但若在 BDE-209 添加組中，則將抑制 *Azospirillum* 生長，使得含 *Azospirillum* 之關鍵降解群集豐度減少，可能導致 BDE-209 去除率降低。
11. 底泥管柱實驗 NGS 菌相進行群集分析後，可以得知與文獻中有關之降解菌群與大部分菌數有競爭關係。



12. 與過去研究文獻菌相比較得知二仁溪菌群較過去改變非常多，推測原因為模場試驗上游 100-600 公尺間正在進行河川環境改善工程與其他開發工程，導致河岸土壤被沖刷淤積，使得原本經現地污染物馴養已久的菌相改變，而此結果也可能導致管柱實驗中 BA 組降解能力不如預期。
13. BDE-209 降解率與 NGS 定序之菌群進行分析後，可以發現與降解率為正相關且 R^2 值最高之菌種為 *Arenibacter* 其次則是 *Marinobacter*，推測此二菌群為 BDE-209 降解之關鍵菌群。
14. 底泥模場試驗 BDE-209 初步結果顯示：風化組之去除率顯著低於添加組之去除率，此結果與之前研究相左(Chang et al., 2019)及使用現地底泥進行管柱實驗之結果相左。為確認 BDE-209 之現地降解確實是添加組優於風化組，故進行第 2 次模場試驗。
15. 綜合底泥 2 次模場試驗結果顯示：BDE-209 風化組之去除率仍略低於添加組之去除率，但無顯著差異，且風化組仍以 WNR 最佳，與以往之 Aroclor 1254 及六氯苯之結果相符。可見底泥中疏水性有機污染物之去除可能都以「單次 ISPIE 操作加上自然回復」方式最佳。
16. 底泥模場試驗 BaP 初步結果顯示：FNR 之總移除率 82.3% 為最高。就風化組而言，WNR 之總移除率 76.7% 為最高，故初步結論為 ISPIE 對於 BaP 之降解仍有正面助益。
17. ISPIE/BiRD 適用情境為污染物之 $\log K_{ow}$ 值應介於 3.7-10.0 之間，水中溶解度低於 10.0 mg/L (或是 10,000 $\mu\text{g/L}$) 且屬於在自然條件下難以降解之污染物；現地底泥均溫在 20°C 以上，30°C 左右尤佳且黏粒成分建議應在 15% 以下；而水文天候條件則是應避開洪汛期間。
18. 綜合而言，ISPIE/BiRD 技術為目前處理風化持久性有機污染物與難以降解疏水性有機污染物之最佳技術之一；結合應回收廢玻璃及廢牡蠣殼將重金屬污染底泥轉化為有價環保多孔材為目前處理重金屬污染底泥及土壤之最為經濟可行技術之一。
19. 針對未來大規模現地整治，應用 ISPIE/BiRD 技術需要以下條件：確定現地污染濃度之熱區 (hot spot)、確定 0 至 30 公分並無明顯阻礙物、預先完成可插入底泥中進行熱乳化液灌注與回收之設備與可配合作業之船隻與設備 (相關說明見 82 頁)。

5.7. 主要建議意見及未來或後續執行建議

針對本計畫之執行所獲得之經驗與國際間發展方向，整理出建議事項說明如表 5-13 及 5-14 所示。



表 5-13 立即可行建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1.	鑒於我國底泥中 PBDEs 濃度過高卻尚未進行法規管制，恐有害國人身體健康並危及未來世代繁衍，建議將多溴二苯醚納入目前之「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管制項目中。
2.	建議建立我國土水環境生物質體庫，以掌握土壤、地下水及底泥中具有高度降解目標污染物之本土菌種及菌群基因資料大型數據庫（data warehouse），並利用生物資訊學與生物統計技術進行高效率資料驅動型式（data-driven）之研發，可望建立台灣自有之 environmental genomics 專家群，提升國內廠商之生物整治能力。
3.	本 ISPIE/BiRD 技術發展至今已經在土壤、地下水與底泥整治均顯出較以往方法更佳有效且成本較低，且已經發表多篇文章，引用數也逐年增加中，在國際間逐漸有能見度與知名度，建議在土基會在國內選定特定場址進行示範性整治並且媒合廠商走向國際底泥整治市場之推廣應用。

表 5-14 中長程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1.	建議針對我國養殖池底泥、近海河口底泥、埤塘底泥進行長期採樣檢測、監測、風險評估、復育與整治技術研發，並建立全國資料庫。
2.	目前已經確認可結合應回收廢玻璃及廢牡蠣殼將重金屬污染底泥轉化為有價環保多孔材，建議政策配合土壤與底泥污染物經加工作為大宗工業產品有用資材之循環經濟建立。
3.	ISPIE/BiRD 技術對大多數持有性有機污染物與地下水中 NAPL 污染整治均顯示效果極佳，可建立通用技術平台。



參考文獻

- Adriaens, P., Li, M.Y., Michalak, A.M., 2006. Scaling methods of sediment bioremediation processes and applications. *Engineering in Life Sciences* 6, 217-227.
- Allchin, C.R., Boer, J.d., 2001. Results of a comprehensive survey for PBDEs in the River Tees. UK, Organohal. Compds. 52, 30-34.
- Allchin, C.R., Law, R.J., Morris, S., 1999. Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. *Environmental Pollution* 105, 197-207.
- An, T., Chen, J., Li, G., Ding, X., Sheng, G., Fu, J., Mai, B., O'Shea, K.E., 2008. Characterization and the photocatalytic activity of TiO₂ immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts: Degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Catalysis Today* 139, 69-76.
- Anna Gałązka, M.K., Andrzej Perzyński, 2012. The Efficiency of Rhizosphere Bioremediation with *Azospirillum* sp. and *Pseudomonas stutzeri* in Soils Freshly Contaminated with PAHs and Diesel Fuel. *Polish Journal of Environmental Studies* 21, 345-353.
- Bai, M.D., 1999. Mechanism study and operating strategy of hydrogen production in anaerobic biological process, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan.
- Boutard, M., Cerisy, T., Nogue, P.-Y., Alberti, A., Weissenbach, J., Salanoubat, M., Tolonen, A.C., 2014. Functional diversity of carbohydrate-active enzymes enabling a bacterium to ferment plant biomass. *PLoS Genet* 10, e1004773-e1004773.
- Brunner, W., Staub, D., Leisinger, T., 1980. Bacterial Degradation of Dichloromethane. *Appl. Environ. Microbiol.* 40, 950-958.
- Burgess, R.M., Perron, M.M., Friedman, C.L., Suuberg, E.M., Pennell, K.G., Cantwell, M.G., Pelletier, M.C., Ho, K.T., Serbst, J.R., Ryba, S.A., 2009. Evaluation of the effects of coal fly ash amendments on the toxicity of a contaminated marine sediment. *Environmental toxicology and chemistry* 28, 26-35.
- Buser, H.R., 1986. Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants. *Environmental Science & Technology* 20, 404-408.
- Buxton, H., 2006. Emerging contaminants in our water resources: Research–assessment–monitoring., *Proceedings of the New Jersey Water Monitoring and Assessment Technical Workshop*, New Jersey.
- Camp, T.R., Stein, P.C., 1943. Velocity gradients and internal work in fluid motion. *Journal of the Boston Society of Civil Engineers.* 30, 219-237.
- CCME, 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Introduction. Updated., Canadian environmental quality guidelines, 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Canada.
- CEPA, 2006. Ecological screening assessment report on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), In: Agency, C.E.P. (Ed.), *Canada Environmental Registry™*. Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada, pp. 4-7.
- Chang, S.-C., Chiang, P.-Y., Yu, Y.-H., Chen, T.-W., Luo, Y.-S., Tsai, L.-C., Yu, K.-C., 2014. Soybean oil nanoemulsion and magnetite nanoparticle as remediation enhancers for river sediment: from lab to field. *Journal of Soil and Groundwater Remediation* 1, 141-164.



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫—多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

- Chang, S.-C., Wang, W.-T., Chen, Y.-J., Chen, T.-W., Chiang, P.-Y., Lo, Y.-S., 2017. Emulsion-enhanced recovery and biodegradation of decabrominated diphenyl ether in river sediments. *Journal of Soils and Sediments* 17, 1197-1207.
- Chang, S.-C., Wu, M.-H., Chen, T.-W., 2021a. Emulsion-enhanced remediation of lindane and DDT in soils. *Journal of Soils and Sediments* 21, 469-486.
- Chang, S.-C., Yeh, C.-W., Lee, S.-K., Chen, T.-W., Tsai, L.-C., 2019. Efficient remediation of river sediments contaminated by polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene by coupling *in situ* phase-inversion emulsification and biological reductive dechlorination. *International Biodeterioration & Biodegradation* 140, 133-143.
- Chang, S.-C., Yu, Y.-H., Li, C.-H., Wu, C.-C., Lei, H.-Y., 2012. Highly Efficient Arsenic Removal Using a Composite of Ultrafine Magnetite Nanoparticles Interlinked by Silane Coupling Agents. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 9, 3711-3723.
- Chang, X., Kang, M., Feng, J., Zhang, J., Wang, X., 2021b. Effects of BDE-209 exposure on growth performance, intestinal digestive enzymes, and intestinal microbiome in common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Aquaculture and Fisheries*.
- Chao, H.-R., Wang, S.-L., Lee, W.-J., Wang, Y.-F., Pöpke, O., 2007. Levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk from central Taiwan and their relation to infant birth outcome and maternal menstruation effects. *Environment International* 33, 239-245.
- Chen, J., Wang, C., Shen, Z.-J., Gao, G.-F., Zheng, H.-L., 2017. Insight into the long-term effect of mangrove species on removal of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from BDE-47 contaminated sediments. *Science of The Total Environment* 575, 390-399.
- Chen, J., Wang, P.-F., Wang, C., Liu, J.-J., Gao, H., Wang, X., 2018a. Spatial distribution and diversity of organohalide-respiring bacteria and their relationships with polybrominated diphenyl ether concentration in Taihu Lake sediments. *Environmental Pollution* 232, 200-211.
- Chen, J., Wang, P.-F., Wang, C., Wang, X., Gao, H., 2018b. Effects of decabromodiphenyl ether and planting on the abundance and community composition of nitrogen-fixing bacteria and ammonia oxidizers in mangrove sediments: A laboratory microcosm study. *Science of The Total Environment* 616-617, 1045-1055.
- Chen, L., Hu, C., Lai, N.-L.-S., Zhang, W., Hua, J., Lam, P.K., Lam, J.C., Zhou, B., 2018c. Acute exposure to PBDEs at an environmentally realistic concentration causes abrupt changes in the gut microbiota and host health of zebrafish. *Environmental Pollution* 240, 17-26.
- Chen, T.-W., Chang, S.-C., 2020. Potential Microbial Indicators for Better Bioremediation of an Aquifer Contaminated with Vinyl Chloride or 1,1-Dichloroethene. *Water, Air, & Soil Pollution* 231, 239.
- Cheng, J.-O., Cheng, Y.-M., Chou, C.-T., Hsiao, Y.-C., Ko, F.-C., Chen, T.-H., 2008. Protein Expression Profile in Juvenile Zebrafish (*Danio rerio*) Exposed to PBDE-47. *Platax* 5, 39-46.
- Cheng, J.-O., Ko, F.-C., 2018. Occurrence of PBDEs in surface sediments of metropolitan rivers: Sources, distribution pattern, and risk assessment. *Science of The Total Environment* 637-638, 1578-1585.
- Chi, Y., Lin, Y., Lu, Y., Huang, Q., Ye, G., Dong, S., 2019a. Gut microbiota dysbiosis correlates with a low-dose PCB126-induced dyslipidemia and non-alcoholic fatty liver disease. *Science of The Total Environment* 653, 274-



282.

- Chi, Y., Wang, H., Lin, Y., Lu, Y., Huang, Q., Ye, G., Dong, S., 2019b. Gut microbiota characterization and lipid metabolism disorder found in PCB77-treated female mice. *Toxicology* 420, 11-20.
- Chou, T.-H., Ou, M.-H., Wu, T.-Y., Chen, D.-Y., Shih, Y.-h., 2019. Temporal and spatial surveys of polybromodiphenyl ethers (PBDEs) contamination of soil near a factory using PBDEs in northern Taiwan. *Chemosphere* 236, 124117.
- Coulibaly, K.M., Long, C.M., Borden, R.C., 2006. Transport of Edible Oil Emulsions in Clayey Sands: One-Dimensional Column Results and Model Development. *Journal of Hydrologic Engineering* 11, 230-237.
- Cruz, R., Palmeira, J.D., Martins, Z.E., Faria, M.A., Ferreira, H., Marques, A., Casal, S., Cunha, S.C., 2020. Multidisciplinary approach to determine the effect of polybrominated diphenyl ethers on gut microbiota. *Environmental Pollution* 260, 113920.
- Darnerud, P.O., Eriksen, G.S., Jóhannesson, T., Larsen, P.B., Viluksela, M., 2001. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ Health Perspect* 109, 49-68.
- DeCarlo, V., 1979. Studies on brominated chemicals in the environment. *Ann NY Acad Sci* 320, 678-681.
- Deng, D., Guo, J., Sun, G., Chen, X., Qiu, M., Xu, M., 2011. Aerobic debromination of deca-BDE: Isolation and characterization of an indigenous isolate from a PBDE contaminated sediment. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 465-469.
- Dodder, N.G., Strandberg, B., Hites, R.A., 2001. Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers and Several Organochlorine Compounds in Fishes from the Northeastern United States. *Environmental Science & Technology* 36, 146-151.
- Dye, J.A., Venier, M., Zhu, L., Ward, C.R., Hites, R.A., Birnbaum, L.S., 2007. Elevated PBDE Levels in Pet Cats:??Sentinels for Humans? *Environmental Science & Technology* 41, 6350-6356.
- Frederiksen, M., Vorkamp, K., Thomsen, M., Knudsen, L.E., 2009. Human internal and external exposure to PBDEs - A review of levels and sources. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212, 109-134.
- Gerecke, A.C., Giger, W., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H.-P.E., Schmid, P., Zennegg, M., Kohler, M., 2006. Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 64, 311-317.
- Gomes, B.C., Adorno, M.A., Okada, D.Y., Delforno, T.P., Lima Gomes, P.C., Sakamoto, I.K., Varesche, M.B., 2014. Analysis of a microbial community associated with polychlorinated biphenyl degradation in anaerobic batch reactors. *Biodegradation* 25, 797-810.
- Gran-Scheuch, A., Ramos-Zuñiga, J., Fuentes, E., Bravo, D., Pérez-Donoso, J.M., 2020. Effect of Co-contamination by PAHs and Heavy Metals on Bacterial Communities of Diesel Contaminated Soils of South Shetland Islands, Antarctica. *Microorganisms* 8, 1749.
- Guan, Y.-F., Wang, J.-Z., Ni, H.-G., Zeng, E.Y., 2009. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: Assessment of mass loading, input source and environmental fate. *Environmental Pollution* 157, 618-624.
- Guerrero-Barajas, C., Garibay-Orijel, C., Rosas-Rocha, L.E., 2011. Sulfate reduction and trichloroethylene biodegradation by a marine microbial community from hydrothermal vents sediments. *International*



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

Biodeterioration & Biodegradation 65, 116-123.

Guo, J., Wen, X., 2021. Performance and kinetics of benzo (a) pyrene biodegradation in contaminated water and soil and improvement of soil properties by biosurfactant amendment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 207, 111292.

Gutierrez, T., Green, D.H., Nichols, P.D., Whitman, W.B., Semple, K.T., Aitken, M.D.J.A., Microbiology, E., 2013. *Polycyclovorans algicola* gen. nov., sp. nov., an aromatic-hydrocarbon-degrading marine bacterium found associated with laboratory cultures of marine phytoplankton. 79, 205-214.

Gutierrez, T., Nichols, P.D., Whitman, W.B., Aitken, M.D.J.A., microbiology, e., 2012. *Porticoccus hydrocarbonoclasticus* sp. nov., an aromatic hydrocarbon-degrading bacterium identified in laboratory cultures of marine phytoplankton. 78, 628-637.

Gutierrez, T., Rhodes, G., Mishamandani, S., Berry, D., Whitman, W.B., Nichols, P.D., Semple, K.T., Aitken, M.D.J.A., microbiology, e., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation of phytoplankton-associated *Arenibacter* spp. and description of *Arenibacter algicola* sp. nov., an aromatic hydrocarbon-degrading bacterium. 80, 618-628.

Gutierrez, T., Whitman, W.B., Huntemann, M., Copeland, A., Chen, A., Kyrpides, N., Markowitz, V., Pillay, M., Ivanova, N., Mikhailova, N.J.G.a., 2015. Genome sequence of *Porticoccus hydrocarbonoclasticus* strain MCTG13d, an obligate polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacterium associated with marine eukaryotic phytoplankton. 3, e00672-00615.

Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1-15.

He, J.-z., Robrock, K.R., Alvarez-Cohen, L., 2006. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). *Environmental Science & Technology* 40, 4429-4434.

Hites, R.A., 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. *Environmental Science & Technology* 38, 945-956.

Hotchkiss, A.K., Rider, C.V., Blystone, C.R., Wilson, V.S., Hartig, P.C., Ankley, G.T., Foster, P.M., Gray, C.L., Gray, L.E., 2008. Fifteen Years after "Wingspread"--Environmental Endocrine Disrupters and Human and Wildlife Health: Where We are Today and Where We Need to Go. *Toxicol. Sci.* 105, 235-259.

Ikonomou, M.G., Rayne, S., 2005. Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 2: Potential effects on a unique aquatic system. *Journal of Environmental Engineering & Science* 4, 369-383.

Jhong, Y.-J., Ding, W.-H., 2008. Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Coastal and River Sediments by Pressurized Liquid Extraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of the Chinese Chemical Society* 55, 335-344.

Jian-fei, P., Jun-wen, R., Yong-mei, S., Jing, H., Wen-xin, L., Shu, T., 2009. Preliminary Study on Desorption Procedures of Typical PBDE from Natural Soils. *Journal of Agro-Environment Science* 28, 1404-1409.

Jiang, J.-J., Lee, C.-L., Fang, M.-D., Ko, F.-C., Baker, J.E., 2011. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in sediments of southwest Taiwan: Regional characteristics and potential sources. *Marine Pollution Bulletin* 62, 815-823.



參考文獻

- Jonker, M.T.O., Suijkerbuijk, M.P.W., Schmitt, H., Sinnige, T.L., 2009. Ecotoxicological Effects of Activated Carbon Addition to Sediments. *Environmental Science & Technology* 43, 5959-5966.
- Juhasz, A.L., Naidu, R., 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation* 45, 57-88.
- K, N., L, A., B, J., P, J., K, L., U, S., 1992. Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere* 24, 1721-1730.
- Kanally, R.A., Bartha, R., 1999. Cometabolic mineralization of benzo[a]pyrene caused by hydrocarbon additions to soil. *Environmental toxicology and chemistry* 18, 2186-2190.
- Keum, Y.-S., Li, Q.X., 2005. Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Zerovalent Iron. *Environmental Science & Technology* 39, 2280-2286.
- Kim, Y.-M., Nam, I.-H., Murugesan, K., Schmidt, S., Crowley, D., Chang, Y.-S., 2007. Biodegradation of diphenyl ether and transformation of selected brominated congeners by *Sphingomonas* sp. PH-07. *Applied Microbiology and Biotechnology* 77, 187-194.
- Korlević, M., Zucko, J., Dragić, M.N., Blažina, M., Pustijanac, E., Zeljko, T.V., Gacesa, R., Baranasic, D., Starcevic, A., Diminic, J., Long, P.F., Cullum, J., Hranueli, D., Orlić, S., 2015. Bacterial diversity of polluted surface sediments in the northern Adriatic Sea. *Systematic and Applied Microbiology* 38, 189-197.
- Kwon, T.-S., Yang, J.-S., Baek, K., Lee, J.-Y., Yang, J.-W., 2006. Silicone emulsion-enhanced recovery of chlorinated solvents: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 136, 610-617.
- La Guardia, M.J., Hale, R.C., Harvey, E., 2006. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environmental Science & Technology* 40, 6247-6254.
- Lacorte, S., Guillamon, M., Martinez, E., Viana, P., Barcelo, D., 2003. Occurrence and Specific Congener Profile of 40 Polybrominated Diphenyl Ethers in River and Coastal Sediments from Portugal. *Environmental Science & Technology* 37, 892-898.
- Laue, H.E., Brennan, K.J., Gillet, V., Abdelouahab, N., Coull, B.A., Weisskopf, M.G., Burris, H.H., Zhang, W., Takser, L., Baccarelli, A.A., 2019a. Associations of prenatal exposure to polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls with long-term gut microbiome structure: a pilot study. *Environmental Epidemiology* 3.
- Laue, H.E., Brennan, K.J.M., Gillet, V., Abdelouahab, N., Coull, B.A., Weisskopf, M.G., Burris, H.H., Zhang, W., Takser, L., Baccarelli, A.A., 2019b. Associations of prenatal exposure to polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls with long-term gut microbiome structure: a pilot study. *Environ Epidemiol* 3, e039.
- Lee, L.K., Ding, C., Yang, K.L., He, J., 2011. Complete debromination of tetra- and penta-brominated diphenyl ethers by a coculture consisting of dehalococcoides and desulfovibrio species. *Environ Sci Technol* 45, 8475-8482.
- Li, A., Rockne, K.J., Sturchio, N., Song, W., Ford, J.C., Buckley, D.R., Mills, W.J., 2006. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Sediments of the Great Lakes. 4. Influencing Factors, Trends, and Implications. *Environmental Science & Technology* 40, 7528-7534.



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫—多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

- Li, A., Tai, C., Zhao, Z., Wang, Y., Zhang, Q., Jiang, G., Hu, J., 2007. Debromination of Decabrominated Diphenyl Ether by Resin-Bound Iron Nanoparticles. *Environmental Science & Technology* 41, 6841-6846.
- Li, N., Li, J., Zhang, Q., Gao, S., Quan, X., Liu, P., Xu, C., 2020. Effects of endocrine disrupting chemicals in host health: Three-way interactions between environmental exposure, host phenotypic responses, and gut microbiota. *Environmental Pollution*, 116387.
- Lilienthal, H., Hack, A., Roth-H 瓣 rer, A., Grande, S.W., Talsness, C.E., 2006. Effects of developmental exposure to 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (PBDE-99) on sex steroids, sexual development, and sexually dimorphic behavior in rats. *Environ Health Perspect* 114, 194-201.
- Liu, H., Yin, H., Tang, S., Wei, K., Peng, H., Lu, G., Dang, Z., 2019. Effects of benzo [a] pyrene (BaP) on the composting and microbial community of sewage sludge. *Chemosphere* 222, 517-526.
- Liu, J., He, X.-x., Lin, X.-r., Chen, W.-c., Zhou, Q.-x., Shu, W.-s., Huang, L.-n., 2015. Ecological Effects of Combined Pollution Associated with E-Waste Recycling on the Composition and Diversity of Soil Microbial Communities. *Environmental Science & Technology* 49, 6438-6447.
- Liu, N., Li, H., Li, M., Ding, L., Weng, C.-H., Dong, C.-D., 2017. Oxygen exposure effects on the dechlorinating activities of a trichloroethene-dechlorination microbial consortium. *Bioresource Technology* 240, 98-105.
- Long, C.M., Borden, R.C., 2006. Enhanced reductive dechlorination in columns treated with edible oil emulsion. *Journal of Contaminant Hydrology* 87, 54-72.
- Lu, M., Zhang, Z.-Z., Wu, X.-J., Xu, Y.-X., Su, X.-L., Zhang, M., Wang, J.-X., 2013. Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by a metal resistant strain, *Bacillus cereus* JP12. *Bioresource Technology* 149, 8-15.
- Lv, Y., Li, L., Chen, Y., Tang, Z., Hu, Y., 2016. Effects of glucose and biphenyl on aerobic cometabolism of polybrominated diphenyl ethers by *Pseudomonas putida*: Kinetics and degradation mechanism. *International Biodeterioration & Biodegradation* 108, 76-84.
- Mackay, D., Hickie, B., 2000. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec. *Chemosphere* 41, 681-692.
- Matturro, B., Mascolo, G., Rossetti, S., 2020. Microbiome changes and oxidative capability of an anaerobic PCB dechlorinating enrichment culture after oxygen exposure. *New Biotechnology* 56, 96-102.
- McDonald, T.A., 2002. A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere* 46, 745-755.
- Moeller, D.W., 2005. *Environmental Health*, Third ed. Harvard University Press, London, England.
- Mulligan, C.N., Fukue, M., Sato, Y., 2010. *Sediment contamination and sustainable remediation*. Taylor & Francis Group. LLC, London, UK.
- Nyholm, J.R., Norman, A., Norrgren, L., Haglund, P., Andersson, P.L., 2008. Maternal transfer of brominated flame retardants in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere* 73, 203-208.
- O'Driscoll, K., Robinson, J., Chiang, W.-S., Chen, Y.-Y., Kao, R.-C., Doherty, R., 2016. The environmental fate of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in western Taiwan and coastal waters: evaluation with a fugacity-based model. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 13222-13234.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy Jr, J.B., Young, L.Y., McCarty, P.L., 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research* 13, 485-492.



參考文獻

- Pacyniak, E., Hagenbuch, B., Klaassen, C.D., Lehman-McKeeman, L., Guo, G.L., 2011. Organic anion transporting polypeptides in the hepatic uptake of PBDE congeners in mice. *Toxicology and Applied Pharmacology* 257, 23-31.
- Pan, Y., Chen, J., Zhou, H., Tam, N.F.Y., 2018. Changes in microbial community during removal of BDE-153 in four types of aquatic sediments. *Sci Total Environ* 613-614, 644-652.
- Pati, A., Gronow, S., Lapidus, A., Copeland, A., Glavina Del Rio, T., Nolan, M., Lucas, S., Tice, H., Cheng, J.-F., Han, C., Chertkov, O., Bruce, D., Tapia, R., Goodwin, L., Pitluck, S., Liolios, K., Ivanova, N., Mavromatis, K., Chen, A., Palaniappan, K., Land, M., Hauser, L., Chang, Y.-J., Jeffries, C.D., Detter, J.C., Rohde, M., Göker, M., Bristow, J., Eisen, J.A., Markowitz, V., Hugenholtz, P., Klenk, H.-P., Kyrpides, N.C., 2010. Complete genome sequence of *Arcobacter nitrofigilis* type strain (CI). *Stand Genomic Sci* 2, 300-308.
- Peng, J.-H., Huang, C.-W., Weng, Y.-M., Yak, H.-K., 2007. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan. *Chemosphere* 66, 1990-1997.
- Qiu, M., Chen, X., Deng, D., Guo, J., Sun, G., Mai, B., Xu, M., 2012. Effects of electron donors on anaerobic microbial debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). *Biodegradation* 23, 351-361.
- Ratnikova, N.M., Slobodkin, A.I., Merkel, A.Y., Kopitsyn, D.S., Kevbrin, V.V., Bonch-Osmolovskaya, E.A., Slobodkina, G.B., 2020. *Sulfurimonas crateris* sp. nov., a facultative anaerobic sulfur-oxidizing chemolithoautotrophic bacterium isolated from a terrestrial mud volcano. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 70, 487-492.
- Rayne, S., Ikononou, M.G., 2005. Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 1: Concentrations, patterns, and influence of treatment processes. *Journal of Environmental Engineering & Science* 4, 353-367.
- Rayne, S., Ikononou, M.G., Whale, M.D., 2003. Anaerobic microbial and photochemical degradation of 4,4'-dibromodiphenyl ether. *Water Research* 37, 551-560.
- Rivière, C., Peyret, P., Parisot, N., Darcha, C., Déchelotte, P.J., Barnich, N., Peyretailade, E., Boucher, D., 2016. Oral exposure to environmental pollutant benzo[a]pyrene impacts the intestinal epithelium and induces gut microbial shifts in murine model. *Scientific Reports* 6, 31027.
- Robrock, K.R., Korytár, P., Alvarez-Cohen, L., 2008. Pathways for the anaerobic microbial debromination of polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science & Technology* 42, 2845-2852.
- Sakai, S.-i., Watanabe, J., Honda, Y., Takatsuki, H., Aoki, I., Futamatsu, M., Shiozaki, K., 2001. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere* 42, 519-531.
- Sellström, U., Kierkegaard, A., Wit, C.d., Jansson, B., 1998. Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river. *Environment Toxicology and Chemistry* 17, 1065-1072.
- Shi, G., Yin, H., Ye, J., Peng, H., Li, J., Luo, C., 2013. Aerobic biotransformation of decabromodiphenyl ether (PBDE-209) by *Pseudomonas aeruginosa*. *Chemosphere* 93, 1487-1493.
- Shy, C.-G., Huang, H.-L., Chao, H.-R., Chang-Chien, G.-P., 2012. Cord blood levels of thyroid hormones and IGF-1 weakly correlate with breast milk levels of PBDEs in Taiwan. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 215, 345-351.



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫—多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

- Song, M., Luo, C., Li, F., Jiang, L., Wang, Y., Zhang, D., Zhang, G., 2015. Anaerobic degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polychlorinated Biphenyls Ethers (PBDEs), and microbial community dynamics of electronic waste-contaminated soil. *Science of The Total Environment* 502, 426-433.
- Sun, S., Canning, C.B., Bhargava, K., Sun, X., Zhu, W., Zhou, N., Zhang, Y., Zhou, K., 2015. Polybrominated diphenyl ethers with potent and broad spectrum antimicrobial activity from the marine sponge *Dysidea*. *Bioorganic & medicinal chemistry letters* 25, 2181-2183.
- Takai, K., Suzuki, M., Nakagawa, S., Miyazaki, M., Suzuki, Y., Inagaki, F., Horikoshi, K., 2006. *Sulfurimonas paralvinellae* sp. nov., a novel mesophilic, hydrogen- and sulfur-oxidizing chemolithoautotroph within the Epsilonproteobacteria isolated from a deep-sea hydrothermal vent polychaete nest, reclassification of *Thiomicrospira denitrificans* as *Sulfurimonas denitrificans* comb. nov. and emended description of the genus *Sulfurimonas*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 56, 1725-1733.
- Tapie, N., Menach, K.L., Pasquaud, S., Elie, P., Devier, M.H., Budzinski, H., 2011. PBDE and PCB contamination of eels from the Gironde estuary: From glass eels to silver eels. *Chemosphere* 83, 175-185.
- Thompson, H.F., Lesaulnier, C., Pelikan, C., Gutierrez, T.J.J.o.m.m., 2018. Visualisation of the obligate hydrocarbonoclastic bacteria *Polycyclovorans algicola* and *Algiphilus aromaticivorans* in co-cultures with microalgae by CARD-FISH. 152, 73-79.
- Unknown, 2015a. Sediments. USEPA, Washington D.C.
- Unknown, 2015b. Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, USA.
- van Doesburg, W., van Eekert, M.H., Middeldorp, P.J., Balk, M., Schraa, G., Stams, A.J., 2005. Reductive dechlorination of beta-hexachlorocyclohexane (beta-HCH) by a *Dehalobacter* species in coculture with a *Sedimentibacter* sp. *FEMS Microbiol Ecol* 54, 87-95.
- Vonderheide, A.P., 2009. A review of the challenges in the chemical analysis of the polybrominated diphenyl ethers. *Microchemical Journal* 92, 49-57.
- Wang, B.-N., Yang, C.-F., Lee, C.-M., 2011. The factors influencing direct photohydrogen production and anaerobic fermentation hydrogen production combination bioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 14069-14077.
- Wang, G., Wang, D.I.C., 1984. Elucidation of Growth Inhibition and Acetic Acid Production by *Clostridium thermoaceticum*. *Applied and Environmental Microbiology* 47, 294-298.
- Wang, L., Li, Y., Zhang, W., Niu, L., Du, J., Cai, W., Wang, J., 2016. Isolation and characterization of two novel psychrotrophic decabromodiphenyl ether-degrading bacteria from river sediments. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 10371-10381.
- Wang, Y.F., Wang, S.L., Chen, F.A., Chao, H.A., Tsou, T.C., Shy, C.G., P 鄰 ke, O., Kuo, Y.M., Chao, H.R., 2008. Associations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk and dietary habits and demographic factors in Taiwan. *Food and Chemical Toxicology* 46, 1925-1932.
- Ward, J., Mohapatra, S.P., Mitchell, A., 2008. An overview of policies for managing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Great Lakes basin. *Environment International* 34, 1148-1156.
- Wu, Z., Xie, M., Li, Y., Gao, G., Bartlam, M., Wang, Y., 2018. Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209) by a newly isolated bacterium from an e-waste recycling area. *AMB Express* 8, 27-27.



參考文獻

- Xu, M., Chen, X., Qiu, M., Zeng, X., Xu, J., Deng, D., Sun, G., Li, X., Guo, J., 2012. Bar-Coded Pyrosequencing Reveals the Responses of PBDE-Degrading Microbial Communities to Electron Donor Amendments. *PLOS ONE* 7, e30439.
- Xu, Y., Sun, G.-D., Jin, J.-H., Liu, Y., Luo, M., Zhong, Z.-P., Liu, Z.-P., 2014. Successful bioremediation of an aged and heavily contaminated soil using a microbial/plant combination strategy. *Journal of Hazardous Materials* 264, 430-438.
- Yang, C.-W., Huang, H.-W., Chang, B.-V., 2017a. Microbial communities associated with anaerobic degradation of polybrominated diphenyl ethers in river sediment. *Journal of Microbiology, Immunology and Infection* 50, 32-39.
- Yang, C.-W., Lee, C.-C., Ku, H., Chang, B.-V., 2017b. Bacterial communities associated with anaerobic debromination of decabromodiphenyl ether from mangrove sediment. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 5391-5403.
- Ye, D., Siddiqi, M.A., Maccubbin, A.E., Kumar, S., Sikka, H.C., 1995. Degradation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by *Sphingomonas paucimobilis*. *Environmental Science & Technology* 30, 136-142.
- Ye, L., Schilhabel, A., Bartram, S., Boland, W., Diekert, G., 2010. Reductive dehalogenation of brominated ethenes by *Sulfurospirillum multivorans* and *Desulfotobacterium hafniense* PCE-S. *Environ Microbiol* 12, 501-509.
- Yen, J.H., Liao, W.C., Chen, W.C., Wang, Y.S., 2009. Interaction of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) with anaerobic mixed bacterial cultures isolated from river sediment. *Journal of Hazardous Materials* 165, 518-524.
- Yu, Y., Yin, H., Peng, H., Lu, G., Dang, Z., 2019. Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) using a novel microbial consortium GY1: Cells viability, pathway, toxicity assessment, and microbial function prediction. *Science of The Total Environment* 668, 958-965.
- Yu, Y., Yin, H., Peng, H., Lu, G., Dang, Z., 2020. Proteomic mechanism of decabromodiphenyl ether (BDE-209) biodegradation by *Microbacterium* Y2 and its potential in remediation of BDE-209 contaminated water-sediment system. *Journal of Hazardous Materials* 387, 121708.
- Yuan, S.Y., Chang, J.S., Yen, J.H., Chang, B.-V., 2001. Biodegradation of phenanthrene in river sediment. *Chemosphere* 43, 273-278.
- Zegers, B.N., Lewis, W.E., Booij, K., Smittenberg, R.H., Boer, W., de Boer, J., Boon, J.P., 2003. Levels of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in Sediment Cores from Western Europe. *Environmental Science & Technology* 37, 3803-3807.
- Zhang, D., Zhu, L., 2014. Controlling microbiological interfacial behaviors of hydrophobic organic compounds by surfactants in biodegradation process. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 8, 305-315.
- Zhao, X., Zhang, H., Ni, Y., Lu, X., Zhang, X., Su, F., Fan, J., Guan, D., Chen, J., 2011. Polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Daliao River Estuary, China: Levels, distribution and their influencing factors. *Chemosphere* 82, 1262-1267.
- Zhu, Q., Wu, Y., Zeng, J., Zhang, T., Lin, X., 2020. Influence of organic amendments used for benz[*a*]anthracene remediation in a farmland soil: pollutant distribution and bacterial changes. *Journal of Soils and Sediments* 20, 32-41.



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

田倩蓉, 2008. The Establishment of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals.

Environmental Protection Agency, Republic of China, Taipei.

江政傑, 2006. 台灣西南海域沉積物中持久性有機化合物含量分布之研究, 碩士論文, 國立中山大學, 高雄.

行政院環境保護署, 2012. 底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法, In: 行政院環境保護署 (Ed.), 14-0250. 行政院環境保護署, 台灣台北市.

行政院環境保護署環境檢驗所, 2005. 臺灣河魚生物濃縮檢測出溴化阻燃劑, 環保署將公告列管. 行政院環境保護署環境檢驗所.

余光昌, 凌慧紋, 2004. 生物淋溶處理河川底泥時 PAH 之釋出, 專題研究計畫成果報告 NCEE93-02 子計畫. 嘉南藥理科技大學, 台南, 台灣.

林佳燕, 蔡義誌, 林俐玲, 2009. 土壤粒徑分析實驗方法之比較. 水土保持學報 41, 139-152.

林翊嘉, 2006. 廢棄家電與電腦處理業勞辜多溴聯苯醚暴露評估研究, 碩士論文, 國立成功大學, 台南.

凌永建, 賴萬豪, 2008. 工作及居家環境中多溴聯苯醚濃度分佈與曝露量評估, In: 嘉南藥理科技大學 (Ed.), 第五屆環境荷爾蒙健康效應國際學術研討會, 台南, 台灣.

張書奇, 陳姿文, 游雨涵, 林耀東, 2009. 植物油奈米乳化液在地下水層中傳輸現象探討, 中華民國環境工程學會第 21 屆年會. 中華民國環境工程學會, 雲林科技大學, 雲林, 台灣, p. 490.

陳立瑋, 2009. 經胎盤暴露 PBDE-47 影響子代成鼠自發行為、學習與記憶 碩士論文, 國立高雄第一科技大學, 高雄, 台灣.

陳重羽, 2005. 台灣地區主要河川多溴聯苯醚污染分布研究, 碩士論文, 國立成功大學, 台南.

彭瑞華, 2002. 環境基質中溴化戴奧辛及多溴聯苯醚之高解析度氣相層析質譜分析, 碩士論文, 中原大學, 中壢, 台灣.

廖怡芬, 林呈翰, 周希鈺, 張怡瑋, 李俊福, 2009. Aerobic biodegradation of deca-brominated diphenyl ether by novel group bacteria in soil/water systems, 中華民國環境工程學會 2009 土壤與地下水研討會, 雲林科技大學, 雲林, 台灣, p. 454.

戴侑宗, 2006. 奈米零價鐵還原降解十溴聯苯醚之研究, 國立中興大學, 台中.



附錄

附 錄



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)

附錄一 檢測原始資料

1. 土壤採樣分析資料

[illegible]

2. 底泥採樣分析資料

	鋁+土	土	鋁+乾土	含水率		L-1	土重	實際土重		area	ppm	real ppm		回收率			濃度(ppm)	深度(cm)		
L10-2	10.822	9.3878	7.9208	0.309039	0.690961		6.0044	4.148804		61714	32.16703	7.753327	超過	125			6.9702608	-10	10	
L20-2	9.5381	8.1103	7.2509	0.282012	0.717988		5.9068	4.241013		6531.4	3.603623	0.849708		107			0.5218321	-20	20	
L30-2	10.0143	8.6004	7.2639	0.319799	0.680201		6.4186	4.365938		3948.2	2.266517	0.519136		106			0.9937028	-30	30	
L40-2	10.1836	8.7573	7.3982	0.318066	0.681934		6.4355	4.388586		64844	33.78717	7.698874	超過	106			0.583111	-50	50	
L50-2	10.5021	9.0743	8.1139	0.263183	0.736817		6.3126	4.651232		84655.4	44.04187	9.468861	超過	108			0.5737326	-60	60	
L60-2	11.6749	10.2322	9.0249	0.258986	0.741014		6.7286	4.985985		98406	51.15941	10.26064	超過	108			10.260643	-70	70	
L70-2	11.2728	9.8519	8.3014	0.301607	0.698393		6.7844	4.738179		4821.3	2.718448	0.573733		119			9.4688614	-80	80	
L80-2	11.5258	10.0968	6.891	0.459037	0.540963		6.9079	3.736922		3779.2	2.17904	0.583111		111			7.6988742	-90	90	
L90-2	11.3974	9.9649	7.4072	0.400425	0.599575		7.5756	4.542137									0.5191364	-100	100	
L100-2	9.4999	8.074	5.593	0.483887	0.516113		6.517	3.363511		6026.6	3.342331	0.993703		114			0.8497082	-110	110	
L110-2	11.6207	10.1871	7.906	0.364647	0.635353		6.8482	4.351021		3955.9	2.270503	0.521832		107			7.7533266	-120	120	
L120-2	10.0305	8.6085	6.6385	0.394029	0.605971		6.234	3.777622		50439.2	26.33101	6.970261	超過	123						
						M-1											10.548969	-10	10	
M10-2	11.2097	9.8068	8.3376	0.292868	0.707132		6.5395	4.624288		64641.1	33.68215	7.283747	超過				15.464401	-20	20	
M20-2	11.7217	10.2943	8.7203	0.291559	0.708441		6.2895	4.455737		19260.8	10.19257	2.287515		88			1.6587784	-30	30	
M30-2	11.3107	9.882	8.0363	0.33135	0.66865		6.5236	4.362006		2403.2	1.4668	0.336267		90			1.5797588	-40	40	
M40-2	10.7996	9.3727	7.8915	0.310273	0.689727		6.3017	4.34645		1634.7	1.069012	0.245951		104			1.8732103	-50	50	
M50-2	10.8237	9.4005	8.4182	0.255891	0.744109		7.1958	5.354462		135957.4	70.59662	13.18463	超過	109			21.005858	-60	60	
M60-2	10.5566	9.1225	7.9134	0.289745	0.710255		6.8593	4.871851		197278.5	102.3374	21.00586	超過	108			13.184633	-70	70	
M70-2	11.3533	9.925	7.9202	0.345904	0.654096		7.4607	4.880012		17229.8	9.141289	1.87321		115			0.2459506	-80	80	
M80-2	11.2303	9.8098	7.2494	0.405808	0.594192		5.9573	3.539777		10372.8	5.591994	1.579759		104			0.3362674	-90	90	
M90-2	11.254	9.8121	7.7248	0.359678	0.640322		6.36	4.072446		12620.2	6.755285	1.658778		120			2.2875153	-100	100	
M100-2	12.8964	11.4856	9.6235	0.284957	0.715043		6.9658	4.980848		148378.2	77.02583	15.4644	超過	115			7.2837469	-110	110	
M110-2	10.3588	8.9342	7.1732	0.356562	0.643438		6.4186	4.129968		83737.8	43.56691	10.54897	超過	121						

3. 菌群馴養資料

OCB			17328.8			10CB			9002.7			12843.6		
3/6	面積値	回収率	3/13	面積値	回収率	3/20	面積値	回収率	3/27	面積値	回収率	4/10	面積値	回収率
2P1	12225.1	70.5%	2P1	16087.2	92.8%	2P1	13195.6	76.1%	2P1	7142.41	79.3%	2P1	11652.8	91%
2P2	13704.4	79%	2P2	14281.2	82.4%	2P2	17875.9	103.2%	2P2	5881.7	65.3%	2P2	10637.2	83%
2P3	11407	65.8%	2P3	13247.7	76.4%	2P3	16826.8	97.1%	2P3	9135.94	101.5%	2P3	13374.1	104%
HP1	15888.5	92%	HP1	21255	122.7%	HP1	14126.7	81.5%	HP1	11919.8	132.4%	HP1	9274.9	72%
HP2	15494.5	89.4%	HP2	13872.9	80.1%	HP2	13954.9	80.5%	HP2	6807.5	75.6%	HP2	10998.6	86%
HP3	16655.6	96%	HP3	14377	83.0%	HP3	13408.9	77.4%	HP3	6709.7	74.5%	HP3	10524.1	82%
TP1	16711.3	96.4%	TP1	14578.6	84.1%	TP1	12540.3	72.4%	TP1	8952.96	99.4%	TP1	9860.7	77%
TP2	16723.7	97%	TP2	13804.8	79.7%	TP2	18492.7	106.7%	TP2	7928.84	88.1%	TP2	9923.5	77%
TP3	15509.7	89.5%	TP3	11779.6	68.0%	TP3	14319	82.6%	TP3	10109.4	112.3%	TP3	10432.7	81%
3/6	面積値	ppm	3/13	面積値	ppm	3/20	面積値	ppm	3/27	面積値	ppm	4/10	面積値	ppm
2P1	2140.56	0.88724	2P1	1578.06	0.69313	2P1	473.36	0.31192	2P1	590.65	0.3524	2P1	296.81	0.251
2P2	1026.65	0.50285	2P2	155.32	0.20217	2P2	720.484	0.3972	2P2	591.9	0.35283	2P2	9.92	0.152
2P3	2200.21	0.90782	2P3	1320.88	0.60438	2P3	631.58	0.36652	2P3	345.48	0.26779	2P3	369.55	0.2761
HP1	1551.96	0.68412	HP1	1679.82	0.72824	HP1	1299.7	0.59707	HP1	950.68	0.47663	HP1	518.2	0.3274
HP2	1752.9	0.75346	HP2	801.88	0.42529	HP2	726.72	0.39935	HP2	687.62	0.38586	HP2	588.3	0.35159
HP3	1524.67	0.67471	HP3	860.63	0.44556	HP3	131.85	0.19408	HP3	476.84	0.31312	HP3	521.68	0.3286
TP1	764.9	0.41253	TP1	538.65	0.33445	TP1	571.2	0.34568	TP1	233.08	0.22901	TP1	171.33	0.2077
TP2	683.07	0.38429	TP2	475.47	0.31265	TP2	87.11	0.17864	TP2	80.91	0.1765	TP2	78.89	0.1758
TP3	1665.37	0.72326	TP3	1253.96	0.58129	TP3	622.35	0.36334	TP3	948.55	0.4759	TP3	591.44	0.35267

4. 土壤批次實驗資料

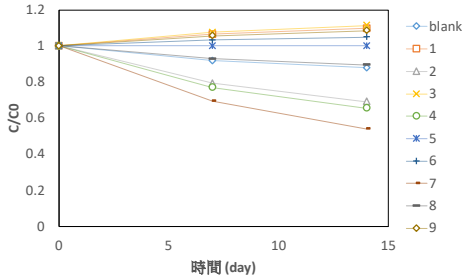
時間, 日	PBI	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
7	1.0	0.6	0.85	0.95	1.0	0.65	0.7	0.75	0.35	0.7



附錄

5. 底泥批次實驗資料

組別	area	real ppm	OCB	回收率	mean		group	d0	d7	d14		0	7	14		0	7	14
BK1 D0	2076.7	1.30	9911.9	72.35%			blank		1.28	0.34	1.91	1	0.265625	1.492188	1	0.919271	0.878906	
BK2 D0	789	0.63	12577.3	91.81%	1.28			1	3.22	2.62	4.45	1	0.813665	1.381988	1	1.065217	1.097826	
BK3 D0	3259.7	1.91	13621	99.43%				2	5.05	3.25	3.73	1	0.643564	0.738614	1	0.794059	0.691089	
1-1 D0	6000.5	3.33	10177.6	74.29%				3	4.08	3.25	5.83	1	0.796569	1.428922	1	1.075163	1.112745	
1-2 D0	4036.4	2.31	7808.1	57.00%	3.22			4	6.05	3.43	4.5	1	0.566942	0.743802	1	0.770248	0.655372	
1-3 D0	7323.4	4.01	8719.44	63.65%				5	5.35	3.82	6.88	1	0.714019	1.285981	1	1	1	
2-1 D0	5485.27	3.06	9408	68.67%				6	4.6	3.48	6.17	1	0.756522	1.341304	1	1.032609	1.048913	
2-2 D0	9545.52	5.16	10203.4	74.48%	5.05			7	6.71	3.85	3.42	1	0.573777	0.509687	1	0.694486	0.541729	
2-3 D0	12949	6.93	13667.6	99.77%				8	4.52	3.32	4.77	1	0.734513	1.05531	1	0.929941	0.894912	
3-1 D0	9918.08	5.36	11884.1	86.75%				9	3.75	4.28	3.86	1	1.141333	1.029333	1	1.056889	1.085333	
3-2 D0	8377.3	4.56	11430.4	83.44%	4.08													
3-3 D0	4061.5	2.33	11544.2	84.27%														
4-1 D0	9441.6	5.11	12088	88.24%														
4-2 D0	7421.55	4.06	10244.8	74.78%	6.05													
4-3 D0	16931.4	8.99	14289.1	104.30%														
5-1 D0	39929.8	20.89	11125.7	81.21%														
5-2 D0	106157	55.17	11798.3	86.12%	28.17													
5-3 D0	15897.7	8.45	12306	89.83%														
6-1 D0	7792.51	4.26	13616.6	99.39%														
6-2 D0	8829.5	4.79	11380.2	83.07%	4.60													
6-3 D0	8774.6	4.76	11343.3	82.80%														
7-1 D0	13179.2	7.04	10887.7	79.48%														
7-2 D0	11732.6	6.30	9586.9	69.98%	6.71													
7-3 D0	12693.1	6.79	9779	71.38%														
8-1 D0	8716.8	4.73	9582.2	69.95%														
8-2 D0	10606.6	5.71	11050.1	80.66%	4.52													
8-3 D0	5574.8	3.11	9775.8	71.36%														
9-1 D0	6709.21	3.70	10087	73.63%														
9-2 D0	7206.1	3.95	9714.6	70.91%	3.75													
9-3 D0	6537.9	3.61	10098	73.71%														
OCB	13699.5																	
BK1 D7	567.2	0.52	9110.57	66.50%														
BK2 D7	87.3	0.27	8018.8	58.53%	0.34													
BK3 D7	0	0.22	10948.1	79.92%														
1-1 D7	2671.9	1.61	9818.3	71.67%														
1-2 D7	5707.18	3.18	10209.4	74.52%	2.62													
1-3 D7	5538.82	3.09	10040.6	73.29%														
2-1 D7	7249	3.98	9651.3	70.45%														
2-2 D7	6100	3.38	6708.2	48.97%	3.25													
2-3 D7	4203	2.40	5718.95	41.75%														
3-1 D7	7392.73	4.05	9885.6	72.16%														
3-2 D7	5277.73	2.95	7851.19	57.31%	3.25													
3-3 D7	4851.61	2.73	9104.1	66.46%														
4-1 D7	4448.5	2.53	8637.04	63.05%														
4-2 D7	6053.9	3.36	9083.4	66.30%	3.43													
4-3 D7	8094.2	4.41	10592.9	77.32%														
5-1 D7	8590.8	4.67	9128.9	66.64%														
5-2 D7	6825.8	3.76	7074.4	51.64%	3.82													
5-3 D7	5413.1	3.02	7139.1	52.11%														
6-1 D7	4502	2.55	11008.4	80.36%														
6-2 D7	5693.9	3.17	8728.7	63.72%	3.48													
6-3 D7	8697.9	4.73	12808.1	93.49%														
7-1 D7	7314.4	4.01	7662.3	55.93%														
7-2 D7	8208.9	4.47	8447.7	61.66%	3.85													
7-3 D7	5472.36	3.06	8413.59	61.42%														
8-1 D7	7933.3	4.33	8840.7	64.53%														
8-2 D7	5936.4	3.30	9167.8	66.92%	3.32													
8-3 D7	4101.9	2.35	7647.3	55.82%														
9-1 D7	7680.6	4.20	12001.1	87.60%														
9-2 D7	7378.3	4.04	7162.2	52.28%	4.28													
9-3 D7	8483.3	4.61	8075	58.94%														
BK1 D14	4671.6	2.64	9521.5	69.50%														
BK2 D14	3251.55	1.91	7731.1	56.43%	1.91													
BK3 D14	1836.9	1.17	8651.8	63.15%														
1-1 D14	7130.4	3.91	10844.3	79.16%														
1-2 D14	8393.3	4.57	12626.7	92.17%	4.45													
1-3 D14	8976.4	4.87	9752.6	71.19%														
2-1 D14	5296	2.96	8550.5	62.41%														
2-2 D14	8016.9	4.37	8059.6	58.83%	3.73													
2-3 D14	6989.1	3.84	8901	64.97%														
3-1 D14	10100.1	5.45	10836.2	79.10%														
3-2 D14	11613.1	6.23	11125.4	81.21%	5.83													
3-3 D14	10762.9	5.79	13536	98.81%														
4-1 D14	11213.9	6.03	13025	95.08%														
4-2 D14	7296.3	4.00	12099.4	88.32%	4.50													
4-3 D14	6287.5	3.48	10717.4	78.23%														
5-1 D14	15145.6	8.06	10170.7	74.24%														
5-2 D14	9765	5.28	11199.6	81.75%	6.88													
5-3 D14	13676.7	7.30	11598	84.66%														
6-1 D14	9617.2	5.20	11607.7	84.73%														
6-2 D14	7780.8	4.25	11010.2	80.37%	6.17													
6-3 D14	17094.4	9.07	15737.9	114.88%														
7-1 D14	5741.8	3.19	10714.7	78.21%														
7-2 D14	7694.3	4.21	7672.2	56.00%	3.42													
7-3 D14	5090.5	2.86	6014.9	43.91%														
8-1 D14	6353.8	3.51	7940.1	57.96%														
8-2 D14	11325.9	6.09	12067.7	88.09%	4.77													
8-3 D14	8646.3	4.70	10291.9	75.13%														
9-1 D14	4691.5	2.65	8174.4	59.67%														
9-2 D14	9297.7	5.04	10128.7	73.93%	3.86													
9-3 D14	7068.8	3.88	10984.5	80.18%														





二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)



附錄二 本計畫獲得用地許可公文



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)



附錄

正本

 檔 號：1904
 保存年限：10年

工 學 院

經濟部水利署 函

 機關地址：高雄市岡山區柳橋西路15號
 聯絡人：洪榮中
 聯絡電話：07-6279015
 電子信箱：wra06066@wra06.gov.tw
 傳 真：07-6250982

40227

臺中市南區興大路145號

受文者：國立中興大學 **環境工程學系**

發文日期：中華民國105年1月30日

發文字號：水授六字第10586000800號

速別：普通件

密等及解密條件或保密期限：

附件：如主旨

 一、奉函敬悉。
 二、已併件抽存備辦。
 三、文陣閱後存查。

主旨：檢送貴校申請「二仁溪汙染底泥整治模場試驗計畫」河川區域使用許可書乙紙暨會勘紀錄一份，請依許可書及本函各點辦理，並不得違反水利法及河川管理辦法等相關規定，並請善盡申請使用範圍之管理責任，請查照。

說明：

- 一、復貴校104年11月23興工字第1041900611號函暨105年01月11日會勘紀錄辦理。
- 二、經現勘結果，在以不影響原有堤防堤身穩定、結構安全與灘地使用，原則同意辦理。
- 三、本案若需破堤施工應避開汛期施工，如汛期來臨時尚無完成復建，應有加強防護之措施。
- 四、本工程施工期間不得於河川區域內有盜採砂石及設置工寮等違反水利法及海堤管理辦法之行為，並做必要之施工安全告示，嗣後該構造物之安全、維護、巡防、保固、管理工作由貴公司負責；且工程完成後，請報請本署第六河川局派員查驗備查。
- 五、依河川管理辦法第55條規定，於使用期間對施設之建造物或其使用範圍應負責維護管理；如因設置或管理之欠缺，造成他人損害，應負賠償責任。如另有損及第三者權益、或因情事變更致響河防安全或河川環境，經本署第六河川局通知改善或拆除者，

 符合本校「文書處理要點」第18條、
 33條規定，以紙本公文辦理。

國立中興大學



1050050425

 總收文
 105.2.01

 工學院
 105.2.2
 收件章



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

興建機關應遵照指示立即辦理，且不得要求任何補償。另本案施設地點，若涉及第三者權益，請妥與協調，俾避免糾紛。

六、餘請依105年1月11日會勘紀錄辦理。

正本：國立中興大學
副本：本署第六河川局

吳王瑞德



105年1月11日

3



經濟部水利署(第六河川局) 河川區域 公(私)地 使用許可書

中華民國105年01月18日 水授六字第1058600080號

姓 名	國立中興大學	住 址	(402)臺中市南區興大路145號
使用位置	二仁溪臺南市南區同安段917-0地號		
施工面積	公0.0035 私0公頃	使用種類	其他
使用面積	公0.0035 私0公頃		

據申請人 國立中興大學 申請使用上開 河川區域 公(私)地經核符合規定准予使用，茲發給許可書為憑，並將應遵守條款列於後：

- 第一條： 使用期限：自中華民國105年01月18日起至110年01月17日為止，施工期限自105年01月18日至105年03月17日。許可期間不得超過5年及土石可採區公告之執行期限。期滿仍欲繼續時，應於期限屆滿前3個月起之30日內（應自109年10月17日至109年11月16日止），檢齊相關書件向本署（經濟部水利署第六河川局）重新申請使用。逾期未申請者，其許可於期限屆滿時失其效力。使用地應整復後交還本署。（視申請施設類別而定，依河川管理辦法第33條第4、5項規定辦理。）
- 第二條： 本許可書所指之 河川區域 公(私)地使用標的為 二仁溪汙染底泥整治樣場試驗計畫使用，其他非經核准不得變更使用目的。
- 第三條： 許可使用人應切實依照核定圖說及位置施工，開（竣）工時應將開（竣）工日期報核。如有改建拆除均應事先報由 經濟部水利署第六河川局 核准。
- 第四條： 使用期間，許可使用人對施設之建造物或其使用範圍應負責維護管理；如造成他人之損害，應負責賠償。
- 第五條： 許可使用人施設之越堤路、運輸路及便橋係屬公共設施，凡經申請核准有案之其他使用行為，若願意共同維護均得通行，許可使用人不得阻撓或設卡收費。若無法取得協議時，由 經濟部水利署第六河川局 依河川管理辦法第52條規定進行協調。
- 第六條： 政府機關或其他有關單位如為水利設施整治、管理、公共使用或其他防救緊急危險之要時，需使用本許可書所列 河川區域 公地時，本署得隨時收回，對許可使用人所設施之構造物及其他損失一概不予補償，許可使用人應於接獲通知後立即無條件交還土地，不得藉任何理由拒絕或拖延。
- 第七條： 若涉及開挖河防建物應在汛期外辦理為原則，應依「申請開挖中央管河川河防建造物審核要點」規定申請，於取得許可始得為之。
- 第八條： 施工時不得於 河川區域 內有盜採砂石及設置工寮等違反水利法及 河川 管理辦法之行為，並做好必要之施工安全告示，如因本案工程設施造成之災害，一切損失由申請人負責。
- 第九條： 如上游水库管理機關(構)依規定洩洪，致淹水、流失、或毀損，不得向水库管理機關(構)及相關單位請求賠償。
- 第十條： 除應依上項規定履行外，其他未規定事項，悉依水利法、河川管理辦法、排水管理辦法及海堤管理辦法暨有關法令之規定辦理。

已繳保證金50,000元(聯單編號:160600090)

上給申請人：國立中興大學



署長王瑞德

本案授權經濟部水利署第六河川局執行

中華民國105年01月26日

2



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

經濟部水利署第六河川局 申請使用河川區域 公(私)地一般使用案件 會勘紀錄(新申請案)

申請人姓名	國立中興大學		地址	(402)臺中市南區興大路145號		
土地標示	河川別	縣市別	鄉鎮別	段別	地(先)號	面積
	二仁溪	臺南市	南區	同安	917-0	使:0.00350 施:0.00350

會勘日期：105/01/11

會勘地點：臺南市南區同安段917-0號(假編號/地先)

會勘單位：經濟部水利署第六河川局

相關單位：

現場勘查審核項目	審查結果			
	是√	否×	免審\	備註
引用水利署水準系統基點檢測現況地形、標高與實測圖內標示相符。	√			
申請範圍四週已樹立臨時界樁。	√			
檢測土石數量與申請數量相符。	√			
申請區域內無堆置砂石及其他違規使用情形。	√			
依照計畫書圖尚不影響河防安全及河相穩定。	√			
申請新設建築物無擅自設置使用。	√			
不妨礙引水、取水及排水設施。	√			
無水利法第78條禁止之使用行為。	√			
	×			

綜合結論：

1. 本案申設位置位於二仁溪與三爺溪匯流口高灘土地。
2. 經現場會勘結果，申設位置目前對堤防河防安全尚無影響，不妨礙引水、取水及排水設施。
3. 請申設單位需自行考量構造物處附近堤防結構之安全及其穩定性，採取適當保護措施；若因申設構造物施設造成鄰近堤防及其附屬設施損壞，需負責修復。
4. 本案施工期間材料機具放置不得妨礙堤防安全，本工程如打除之混凝土不得放置於河川區域內。
5. 本案不得有違反水利法、河川管理辦法及妨礙堤防安全之行為，並請作必要工程安全警告標示及救生設施，如申設範圍造成第三人損傷或涉及他人權益，概由申設單位負責。
6. 嗣後申請範圍內該構造物(含堤防及其附屬構造物)之安全、維護管理、巡防及保固工作由申設單位負責辦理，如造成他人損傷或傷害，亦概由申設單位負責。
7. 檢附現場照片1份。

申請人：

張書奇

書奇(簽章認證)



附錄三 本研究團隊歷年研發之技術差異說明



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)

附錄三 本計畫團隊以往所研發之底泥整治技術差異分析

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
奈米乳化液促進微生物降解泥中萘、苯(a)駢芘與PCBs(已獲專利)	1. 適用於有高度PAHs 與PCBs 污染之底泥 2. 底泥之通透性不可太差，黏粒為主底泥恐不適用	1. 施工容易即使底泥中有障礙物也可進行。 2. 不僅有效加強PCBs 降解，同時提高PAHs 之可及性，也可提高其降解程度	1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷可能在短時間內造成 河道厭氧情況加重。 2. 污 染 物 降 解 產 物 之 水 溶 性 提 高，若未能及時完成清除，恐提高生態風險。 1. 僅適用於水相。
以奈米氧化鐵進行重金屬回收	1. 僅適用於水相中重金屬去除 2. 對砷、鉛、銅與鉻效果較佳	1. 方法簡易。 2. 器具製作簡易。	2. 重 金 屬 去 除 率 過 低 (<30%)尚未具實場應用 價值
整合奈米氧化鐵與奈米乳化液進行萘、苯(a)駢芘與PCBs 整治	1. 適用於有高度PAHs 與PCBs 污染之底泥 2. 底泥之通透性不可太差，黏粒為主底泥恐不適用	1. 兩種同時添加有助於PCBs 降解，可能是亞鐵離子與 H ₂ S 形成 FeS ₂ 而降低硫化 物對細菌之毒害 2. 施工容易即使底泥中有障 礙物也可進行。 3. 不僅有效加強PCBs 降解，同時提高PAHs 之可及性，也可提高其降解程度	1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷可能在短時間內造成 河道厭氧情況加重。 2. 降解物之水溶性提高，若未能及時完成清除恐有生態風 險。

附錄三 本計畫團隊所研發之底泥整治技術差異說明(續)

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
整合奈米氧化鐵與奈米 乳化液進行重金屬回收	1. 較適用於水相。 2. 適用於在酸性條件下容易解離之重金屬。 3. 乳化液分解酸化有助於重金屬之釋出，但在感潮河段受海水影響 具有高離子強度(共同離子效應) 與酸鹼中和能力，較不適用。	1. 僅添加乳化液者有助於重金屬離子之釋出。 2. 添加最高量乳化液與加入較高量奈米氧化鐵者為重金屬回收效率最佳者。 3. 可能因微生物分解乳化液造成微酸性環境有助於重金屬自底泥中釋出。 4. 操作應屬簡易,器具製作也簡易。	1. 僅適用於水相。 2. 重金屬去除率過低,尚未具實場應用價值。 3. 感潮河段恐較不適用。
以高油量乳化直接回收 PBDEs,並以殘餘乳化液促 進微生物降解 PBDEs(已獲專利)	1. 適用於Log Kow 在3.0 以上之污染物較佳。 2. 因必須進行攪拌、靜置、分離等步驟,工程程序較複雜,若底泥中混有磚塊、石頭、鋼筋等雜物將難以進行 3. 黏粒為主之底泥恐不適用。 4. 50%鹽度仍可適用。 5. 中度有機質仍可適用。	1. 分離迅速,針對高Log Kow 值之污染物,特別適用,且這些污染物多為持久性有機污染物。 2. 可有效提高生物分解效率。	1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷,可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。 2. 污染物降解產物之水溶性提高,若未能及時完成清除,恐提高生態風險。

附錄三 本計畫團隊所研發之底泥整治技術差異說明(續)

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
以高油量乳化直接回收 phthalates，並以殘餘乳化液促進微生物降解 phthalates(已獲專利)	1. 適用於 DEHP 與 DBP 污染濃度高於 BBP 與 DEP 之底泥。因 Phthalates 非屬氯化有機物，乳化液僅有助於提高其生物可及性，一般而言應以好氧反應較佳，但其中 BBP 與 DEP 則以厭氧或序列表厭氧好氧較佳。因必須進行攪拌、靜置、分離等步驟，工程程序較複雜，若底泥中混有磚塊、石頭、鋼筋等雜物將難以進行。 2. 50%鹽度仍可適用。 3. 中度有機質仍可適用。 4. 黏粒為主之底泥恐不適用。	1. 分離迅速，針對高 Log Kow 值之污染物，特別適用，且這些污染物多為持久性有機污染物。 2. 可有效提高生物分解效率。	1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷，可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。 2. 污染物降解產物之水溶性提高，若未能及時完成清除，恐提高生態風險。
底泥玻璃化(已獲專利)	1. 一般砂質之表層底泥。 2. 50%鹽度仍可適用。 3. 底泥中應避免混有磚塊、石頭、鋼筋等雜物，否則將難以進行 4. 現址進行尚須模場試驗確認。	1. 一般表層底泥砂質顆粒較多，適用性高 2. 確認可應用於海水鹽度 50%之底泥中。	1. 矽酸鹽成分過低(非砂質)，如黏土土質之底泥恐不適合。 2. 基本設施較為複雜，如必須有工業及電磁感應裝置與至少備有或是租用 50KW 之發電機。

附錄三 本計畫團隊所研發之底泥整治技術差異說明(續)

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
磁性活性碳去除底泥中重金屬與Aroclor 1254	1. 確認在 2.0 小時之單次操作可去除超過80%之PCBs。 2. 可去除部分重金屬。	1. 確認在2.0 小時之單次操作可去除超過80%之PCB。 2. 快速有效。	1. 需製作磁性活性碳較為費時。 2. 雖然可以再利用但成本仍可能較高。
污染底泥之凝膠過濾法(已獲專利)	1. 已經完成浚渫法之址上底泥。 2. 絕大部分污染物為有機污染物且多吸附於細顆粒上。	1. 確認可在30 秒內完成有效分離。 2. 操作簡單且機具容易製作。	1. 尚須模場試驗進行驗證。 2. 製作凝膠費時且成本可能較高。 3. 對重金屬可能無效。
現地相反轉法與再加蓋處理(審查中)	1. 應可適用於大部分之表層底泥，有少許障礙物仍可施作。 2. 水力傳導係數不宜太低，黏土質底泥不適用。	1. 工程手段簡易。 2. 操作簡單且機具容易製作。	1. 成本相對低廉。 2. 模場整治試驗尚未完成。

註：以表面增強拉曼散射進行PBDEs 與Phthalates 污染物快速檢測技術(已獲專利)因非屬整治技術，故未列入比較。



附錄四 本計畫之復舊作業程序



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫 復舊計畫

中華民國九十九年十一月二十六日制定
中華民國一〇四年八月二十七日修訂
中華民國一〇四年十一月十三日修訂

版別C003-03

- 一、二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（以下簡稱本計畫）之復舊計畫依據經濟部水利署（99.07.22）第六河川局水六管字第 09902009610 號函制定。
- 二、本復舊計畫所涉及之範圍為本計畫位於台南縣二仁溪支流三爺宮溪中之現地模場設施之所在場址。
- 三、本計畫於現地施工之前應進行所在場址之攝影及測量，以完成場址施工前現況地表、地貌及邊坡之實景圖，匯集成冊後留存乙份備查；待計畫完成後應就現地地表、地貌及邊坡進行攝影留存以供主管機關查驗。
- 四、計畫完成時之最後一次底泥檢測應確認試驗作為並未造成二次污染，若有二次污染之虞者，應立即清除。
- 五、本計畫於現地試驗期間若有因汛期、颱風、豪雨、洪水、地震等天然不可抗力因素或是其他人為工程或不明之人為破壞導致現場之地表地貌及邊坡等顯著改變時，應立即攝影（並要時應進行測量工作）匯集成冊後，由計畫主持人張書奇簽章後留存，作為未來復舊工作之基礎依據。
- 六、本計畫於試驗工作完成後，應以最後攝影及圖面為準，進行復舊工作。
- 七、復舊工作以恢復上述依據之地表地貌及邊坡為原則，除必須移除現地所有之試驗設施外，若造成邊坡植被不全，應恢復綠化情況，若有刮除邊坡之情況應以與現地土壤性質近似之乾淨砂土或砂壤土先行填回復原後，再進行綠化。
- 八、本復舊計畫經計畫參與人員共同商議制定，經計畫主持人張書奇函請經濟部水利署第六河川局核備後實施，修訂時亦同。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)



附錄五 本計畫之品保品管作業程序

本研究依據環境檢驗品質管制指引通則（NIEA-PA101）進行底泥採樣作業品保、品管及污染物內部分析品保品管，且確保樣品取樣、分析流程之精密度及準確度。

一、採樣作業品保品管

本試驗之採集樣品保存作業，以環境樣品採集及保存作業指引（NIEA-PA102）為基礎進行建立，於採集底泥樣品同時，進行製作現場空白樣品、運送空白樣品、設備空白樣品之採集動作，詳細說明如下：

- (1) 現場空白樣品（Field blank sample）以酸洗過後之石英砂作為無待測物之空白底泥樣品，裝於採樣用之棕色玻璃瓶中並蓋緊密封，攜至採樣現場，在現場開封並模擬採樣過程，但未實際進行採樣，並加以密封；與待測樣品一同攜回實驗室進行分析。
- (2) 運送空白樣品（Trip blank sample）以酸洗過後之石英砂作為空白之底泥樣品，裝於採樣用之棕色玻璃瓶中並蓋緊密封，攜至採樣現場，但在現場並不開封，直接與待測樣品一同攜回實驗室進行分析。
- (3) 設備空白樣品（Equipment blank sample）將現場使用過後之採樣設備及器皿，先行去除殘留於設備上之底泥，並以不含待測物之溶劑（丙酮與甲醇）個別進行淋洗取樣設備，清洗後以去離子水淋洗設備三次，並收集最終淋洗之去離子水溶液做為設備空白樣品。而底泥取樣方式乃參照底泥採樣方法（NIEA S104.31B）其採樣器具於使用前以丙酮及甲醇進行潤洗，最後以去離子水洗淨並自然風乾；依據建議最少樣品量進行採集，以玻璃材質器皿盛裝底泥，於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 暗處下，進行保存、運送樣品；並於污染物指定保存期限內（採樣後14 天內進行萃取、40 天內完成萃取至分析部分）完成污染物分析。

二、內部分析品保品管 攜回實驗室之樣品，本試驗以丙酮與正己烷進行高壓溶劑萃取-快速萃取儀（Speed Extractor E-916, BUCHI）萃取，經由濃縮後依據多NIEA 方法進行干擾物之淨化流程（濃硫酸、銅粉及酸性矽膠管柱）進行淨化。此外，依據環境檢驗 檢量線製備及查核指引（NIEA-PA103）進行污染物之檢量線建立；並以標準樣品 做為標準品，依環境檢驗品管分析執行指引（NIEA-PA104）進行分析方法之方法 空白樣品分析、重複樣品分析、查核樣品分析及添加樣品分析，詳如下述說明：

- (1) 檢量線建立：本研究針對污染物進行檢測，其檢量線以直線模式通過原



點校正，線性關係之檢量線。

- (2) 方法空白樣品分析 (Method blank sample)：現地底泥樣品，執行一個空白分析；用以監測分析流程有無遭受污染，與分析樣品一同進行萃取、分析；於本實驗中僅添加回收標準品，測試樣品是否有遭受污染。
- (3) 重複樣品分析 (Duplicate analysis)：現地底泥樣品每20 個樣品，進行一次重複分析；選取一個樣品進行重複樣品萃取、分析，測定相對差異百分比。
- (4) 查核樣品分析 (Quality check sample)：現地底泥樣品每10 個樣品，執行一個查核分析，僅添加已知濃度之污染物及回收標準品，測定於萃取及分析中查核濃度是否與待測物濃度相當。
- (5) 添加樣品分析 (Spike sample)：現地底泥樣品每10 個樣品，執行一個添加樣品分析，為添加原樣品中待測濃度之1-5 倍，由於為未知樣品，因此以背景值之1-5 倍作為添加濃度，一同進行萃取。



附錄六 相關菌種在 KEGG 資料庫中降解途徑

Table S1 Lookup for the microorganisms

1.	<i>Alistipes finegoldii</i>
2.	<i>Lachnospira eligens</i>
3.	<i>Nitrospira moscoviensis</i>
4.	<i>Achromobacter xylosoxidans</i>
5.	<i>Acinetobacter baumannii</i>
6.	<i>Alcaligenes faecalis</i>
7.	<i>Alloprevotella</i> sp. E39
8.	<i>Anaerolinea thermophila</i>
9.	<i>Anaeromyxobacter dehalogenans</i>
10.	<i>Azospirillum brasilense</i> Az39
11.	<i>Bacillus subtilis</i>
12.	<i>Bacteroides fragilis</i> NCTC 9343
13.	<i>Candidatus Koribacter versatilis</i>
14.	<i>Candidatus Solibacter usitatus</i>
15.	<i>Desulfitobacterium hafniense</i>
16.	<i>Desulfosporosinus orientis</i>
17.	<i>Geobacter sulfurreducens</i>
18.	<i>Lysinibacillus sphaericus</i>
19.	<i>Methylobacter</i> sp. 4-46
20.	<i>Nitrospira defluvii</i>
21.	<i>Parabacteroides distasonis</i>
22.	<i>Petrimonas mucosa</i>
23.	<i>Pseudogulbenkiania</i>
24.	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
25.	<i>Ruminiclostridium cellulolyticum</i>
26.	<i>Sedimentibacter</i> sp. zth1
27.	<i>Sporomusa termitida</i>
28.	<i>Staphylococcus aureus</i>
29.	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>
30.	<i>Symbiobacterium thermophilum</i>
31.	<i>Thermincola potens</i>

Tabe S2 Lookup for the pathways

00361 Chlorocyclohexane and chlorobenzene degradation
00362 Benzoate degradation
00363 Bisphenol degradation
00364 Fluorobenzoate degradation
00365 Furfural degradation
00621 Dioxin degradation
00622 Xylene degradation
00623 Toluene degradation
00624 Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation
00625 Chloroalkane and chloroalkene degradation
00626 Naphthalene degradation
00627 Aminobenzoate degradation
00633 Nitrotoluene degradation
00642 Ethylbenzene degradation
00643 Styrene degradation
00791 Atrazine degradation
00903 Limonene and pinene degradation
00930 Caprolactam degradation
00980 Metabolism of xenobiotics by cytochrome P450
00982 Drug metabolism - cytochrome P450
00983 Drug metabolism - other enzymes
00984 Steroid degradation

Table S3 The degradation pathways of the potential critical microorganisms in this study

Pathways	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
00361	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00362	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00363	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V		V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00364	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00365	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00621	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00622	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00623	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00624	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00625	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00626	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00627	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00633	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00642	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V		V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00643	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00791	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00903																			V													
00930	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00980	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V		V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00982	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V		V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V
00983	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V		V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V	V	V
00984	V	V	V	V	V	V	V	V	V		V		V	V	V	V	V		V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V

Note: For the pathways (in the column) and microorganisms (in the row), please refer to Table S1 and S2.



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)



附錄七 ISPIE/BiRD 技術之標準作業程

永續生物科技實驗室 ISPIE/BiRD 標準作業程序

編號	M003	版別	A	發行日期	2021/8/4
撰稿人	羅宜萱			核定人	張書奇

一、目的：建立統一 ISPIE/BiRD 標準作業程，以確定實驗室所有研究人員能確實操作 ISPIE/BiRD 時，能夠確實達到整治效果，並確保研究人員之安全衛生權益，並且確保核心技術與資料傳承之完整性。

二、範圍：本實驗室所有博士後研究員、約聘僱研究助理、博士班研究生、碩士班研究生(含碩專班及試用之新進碩士班研究生)、大學部專題生及一般生。

三、定義：

1. 研究人員：研究人員為本實驗室之相關進行研究之人員，含以上範圍所規定之人員，新進碩士班研究生為入學年度之新生在進入本實驗室之前 30 天內適用，大學部專題生為接受張書奇老師指導之參與國科會或是中興大學專題研究計畫之大學部同學，一般生為尚未參與國科會專題研究計畫之大學部同學但經張書奇老師同意見習者。
2. ISPIE/BiRD 係指 in situ phase inversion emulsification and biological reductive degradation.

三、技術適用時機：

1. $\log K_{ow}$ 值應介於 3.7-10.0 之間，水中溶解度低於 10.0 mg/L (或是 10,000 $\mu\text{g/L}$) 且屬於在自然條件下難以降解之污染物。
2. 現地底泥均溫在 20°C 以上，30°C 左右尤佳。
3. 水文天候條件則是應避開洪汎期間。
4. 底泥黏粒成分宜在 15% 以下。

四、設備需求：

1. 加熱設施：可以快速爐或其他快速加熱設備進行加熱者均可。
2. 高速攪拌機：至少 500 RPM 以上，容積至少 30 公升。
3. 隔膜加壓幫浦
4. 保溫毯或其他保溫設備
5. 廢液桶（回收高污染濃度廢液）
6. 採樣用玻璃管柱
7. 矽膠塞
8. 模場試驗用 PVC 管柱



9. 模場試驗用外套管

五、實施方式

1. 相反轉乳化液配製

1.1. 三種不同相反轉溫度乳化液，分別為高溫(90 °C)、中溫(60-70 °C)及低溫(30-40 °C)，皆由植物油、水、界面活性劑所組成。高溫乳化液配置方法為：將油與界面活性劑以 10:1 的比例混和，其中界面活性劑是由 Tween 20、Tween 80、Span 80 以 34.7:42.4:23 組成，接著將油與界面活性劑先用均質機以 600 rpm 攪拌均勻後，再加入四個等體積的去離子水(稀釋五倍)且用均質機攪拌均勻，最後加入 3 個等體積的熱水(總共稀釋二十倍)，使其相反轉。中溫乳化液配置方法為：油與界面活性以 10:1 的比例混和，界面活性劑則是由 Tween 20、Tween 80、Span 80 以 48:26:26 的比例混和，其餘步驟同高溫乳化液。低溫乳化液配置方法為：油與界面活性以 1:1 的比例混和，界面活性劑則是由 Tween 20、Tween 80、Span 80 以 3:2:95 的比例混和，其餘步驟同高溫乳化液。

1.2. 由於成分均為可食用且易生物分解，若不立即使用，應置於 4°C 之 cold room 冷藏，以免腐敗。

1.3. 若不是立即使用，可不必稀釋或加熱，可減少倉儲空間需求。

2. ISPIE/BiRD 操作

1.1 現場加熱乳化液：於現場進行乳化液加熱至相反轉溫度以上，並立即接上隔膜加壓幫浦。

1.2 注入乳化液：自試驗用管住底端入高於相反轉溫度以上之熱乳化液 1.0 OV。

1.3 保溫 30 分鐘：若是氣溫在 25°C 以上，無須保溫；但是，若氣溫低於 25°C，建議應將管住進行保溫，以免油相與污染物接觸時間過短。

1.4 NR 組加入冷水：30 分鐘過後，以隔膜加壓幫浦推入 4.0 PV 冷水，即完成 NR 組之 ISPIE。

1.5 BS 組加入營養基質：30 分鐘過後，以隔膜加壓幫浦推入 3.0 PV 冷水，最後 1.0PV 為營養基質，即完成 BS 組之 ISPIE。

1.6 BA 組加入馴養菌群與營養基質：：30 分鐘過後，以隔膜加壓幫浦推入 3.0 PV 冷水，最後 1.0PV 為馴養微生物與營養基質，即完成 BA 組之 ISPIE。

1.7 BiRD：此部分即利用殘餘之乳化液進行生物分解，維持後續監測，時間至少 70 天。



附錄

- 1.8 採樣與監測：採樣時以每管柱採樣至少 3 個樣品為準，在現場完成封裝標示，並且置於於 4°C 以下 cooler 攜回實驗室。
- 1.9 前處理與分析：依照實驗室底泥與土壤分析前處理標準作業程序進行，分析則依據環檢所相關方法進行。
3. 本作業程序經張書奇老師核定日起實施，修正時亦同。

五、相關文件：

1. 永續生物科技實驗室 30 公升高速攪拌機 標準作業程序



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 2 年)

(空白頁)

附錄八 不同污染物之解決方案之工程難度、預估經費與時程

附表 8-1 不同污染物之解決方案之工程難度、預估經費與時程

污 染 物 類 別	適 用 技 術	預 計 時 程	技 術 成 熟 度	經 費 預 估
六氯苯、多氯聯苯、Lindane、DDT、多溴二苯醚、戴奧辛等鹵化有機污染物	奈米乳化液促進生物降解	1 至 5 年	TRL8	材料費用約 NT\$2,700/m ³ 機具設備費用另計，大約 NT\$8,100/m ³ 。
	高油量乳化直接回收 PBDEs 及 phthalates，並以殘餘乳化液促進微生物降解 PBDEs	1 至 2 年	TRL8	材料費用約 NT\$3,000/m ³ 機具設備費用另計，大約 NT\$9,000/m ³ 。
	污染底泥之凝膠過濾法	3 至 6 個月	TRL3	材料費用約 NT\$5,000/m ³ ，整體費用尚無法預估。
	ISPIE/BiRD	3 至 6 個月	TRL8	材料費用約 NT\$1,000/m ³ ，粗估整體費用為 NT\$7,000/ m ³
Phthalates (鄰苯二甲酸酯類)、多環芳香烴類 (如萘與苯(a)駢茛)	高油量乳化直接回收 PBDEs 及 phthalates，並以殘餘乳化液促進微生物降解 PBDEs	1 至 2 年	TRL8	材料費用約 NT\$3,000/m ³ 機具設備費用另計，大約 NT\$9,000/m ³ 。
	ISPIE/BiRD	3 至 6 個月	TRL8	材料費用約 NT\$1,000/m ³ ，粗估整體費用為 NT\$7,000/ m ³

污 染 物 類 別	適 用 技 術	預 計 時 程	技 術 成 熟 度	經 費 預 估
重金屬鉻、銅、 鎳、鉛、鋅	電磁感應加熱玻璃化 (砷、鎘、汞因沸點較 低不適用)	平均 <1.0 天 (大 型加熱設施下)	TRL6	粗估整體費用為 NT\$16,500/m ³
	以廢牡蠣殼及應回收廢 玻璃將金屬污染底泥玻 璃化為有價環保多孔材	平均 <1.0 天	TRL6	無須花費(經費為負值)，整體 應為獲利，估計每公噸之毛利 100.1-109.3%，收取原料已經賺 錢，製造為成品銷售再獲利。
重金屬砷、鎘、 鉻、銅、汞、 鎳、鉛、鋅	現地奈米氧化鐵進行重 金屬回收	預計 3-6 月	TRL3	目前無法預估。
重金屬砷、鎘、 汞	磁性活性碳	預計 3-6 月	TRL3	目前無法預估。

註：經費預估均以處理量至少 1000 m³ 為基礎計算。



附錄九 玻璃化技術與現行底泥整治技術之在綠色永續整治之比較

綠色永續整治之綠色永續整治之目的在於使用完整生命週期之環境衝擊低、能源用量少、碳足跡與水足跡小之技術進行污染土壤、底泥及地下水之整治，且應考慮對社會與經濟之影響(Hadley and Harclerode, 2015)。此種衡量整治技術永續性之方式將嚴重衝擊傳統固化技術，因固化技術雖可以有效穩定重金屬污染之土污泥，但通常都是高耗能且產出之固體物僅能進行安定掩埋之最終處置，有害之重金屬底泥在目前台灣掩埋場極度缺乏之情況下，其清除處理價格可達每公噸 30,000 至 50,000 元之譜；重金屬污染土壤則是每公噸 25,000-35,000 元之間；最輕微污染之台灣自來水公司之淨水無機污泥處理費用也需要每噸 4,000 元以上且平均年產生量在 25 萬噸以上，估計台灣自來水公司年處理費用在 10 億元左右，但仍苦無足夠廠商可加以清除或回收處理(林志鴻, 2010)。為了符合綠色永續整治宗旨之要求及進一步降低處理費用並提高附加價值，國際間學者已經開始嘗試將污染底泥、一般污泥及廢棄物進行資源化之研究(Chen et al., 2018; Wang et al., 2018a; Wang et al., 2015; Wang et al., 2018b)。因為固化技術可能需要較多能源投入，但在製成有價資材部分，在社會面以及經濟面均為正面之貢獻，此種資源再生之效益是傳統物化整治與生物整治技術所無法達到的。

茲將目前市面上常見之多孔材料產品進行市價訪查結果如下表 5-21 所示，由此表可看出多孔材之最終應用產品之價格差異相當大，在假設毛利率均為 20% 之情況下，可計算得到各個產品之毛利，因為採用廢棄物與污染固體物做為主要之玻璃化原料之一，故可節省原料成本，在廢玻璃回收價格扣抵回收所需投入成本後，其取得成本應為正數（即需要投入金錢進行回收），但是承接有害事業廢棄物作為原料，其取得成本應為負數，即不僅無須投入金錢進行回收，尚可因收取此種廢棄物而有額外收入，此部分以每公斤平均新台幣 20 元計算（即每公噸 20,000 元），假設摻配比例為 50%，則節省成本每公斤 10 元，將此部分計入毛利之後，在除以原本之毛利，則可發現在部分產品之毛利可提升 2.0 倍以上；而且是以**原本單價愈低之產品，其獲利提高倍數愈高**。亦即**回收之廢棄物愈是投入毛利率偏低之較低價大宗產品，其獲利改善程度愈高**。例如，過濾材部分若是更動其毛利率為 10%，則改以廢棄物作為原料，其毛利改善可超過 4.3 倍；且通常單價低之產品為較**容易去化之大宗產品，且對產品原料來源要求較低，亦即對由廢棄物轉化而成之產品相對接受度較高；且在毛利大幅提升之下，製造廠商有較大之降價行銷空間**。

因此，將污染土壤玻璃化並資源化為有價之資材將可大幅扭轉對固化技術之不適合作為污染整治技術之印象，其在自然資源保護與減少開採部分有顯著



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第2年)

之助益。

附表 9-1 市場上資源回收再製多孔材可取代之產品及其毛利估算

產品	市售價格 (元/公斤)	毛利* (元/公斤)	原料節省** (元/公斤)	調整毛利 (元/公斤)	毛利倍數
透氣石	25-60	5-12	10	15-22	1.8-3.0
吸水蛭石	100-200	20-40	10	30-50	1.25-1.5
擴香石	100-800	20-160	10	30-170	1.06-1.5
過濾材	30-150	6-30	10	16-36	1.3-2.6
建材	40	8	10	18	2.25
隔音/吸音材	120	24	10	34	1.4
隔熱材	120	24	10	34	1.4