



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

利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多 重重金屬污染底泥

期末報告書 (定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：國立臺灣大學／環境工程學研究所
專案主持人：席行正 教授
專案執行期間：110 年 3 月 19 日起至
111 年 2 月 28 日止

中華民國 111 年 3 月 印製



(本頁空白)



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

☒構想書 ☐申請計畫書

☐期中報告 ☐期末報告

審查意見回復對照表

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： 席行正 NO：	
計畫名稱	利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. 技術發展的旨在於解決實務問題，利用之目標除中石化安順廠外，是否有其他場址可滋利用。		1. 活性覆蓋法之整治原理適用於流速較慢之水體，目前除了中石化安順廠外，亦適用於持久性有機物及多重重金屬(汞、銅、鎳、鉻，及鋅等)之污染湖泊、港灣等場址，其應用可謂廣泛。本團隊正亦尋找適合場址之底泥進行未來實場合作。	
委員二： 1. 適用污染場址型態，污染物特性應先釐清(河川底泥)		1. 謝謝委員建議。活性覆蓋法之整治原理適用於流速較慢之水體。本團隊亦有考量國內河流流速過快及週期性暴雨之特性；但也正因此特性，污染物多沉降於湖泊或海洋等低流速之匯集地，使活性覆蓋法具有相當之潛力。	
委員三： 1. 國內河川特性(底泥的行為)建議列入評估(土污基金已執行底泥相關研究，建議參考) 2. 因為是土污基金的模場計畫，建議將可行性與成本效益列入評估(含 TRL) 3. 本計畫與前期計畫之間的關係建議說明(管柱試驗如何反應實際狀況?)		1. 謝謝委員建議。本團隊將參考國內底泥化學特性設計重金屬添加之底泥，並在期中報告及期末報告中以過去土污基金相關研究累積之經驗予以討論。物理特性方面，我國河流流速過快及週期性暴雨之特性，將使污染物多沉降於湖泊或海洋等低流速之匯集地。本團隊於 107 年度模廠試驗計畫中有著重探討橫向水流及生物擾動對於覆蓋層之影響。本研究將擷取前期研究之經驗進行本期研究之設計。 2. 謝謝委員建議。本技術具有相當之成本效益競爭力，並於本計畫書章節 3.6 之「整治成本與工程實務」中提出。 3. 本團隊於 106 年期(上流式管柱試驗)與 107 年期模廠試驗計畫(橫向水流及底泥擾動之擬環境系統)中累積許多可貴經驗，並發現上流式管柱	



	系統之結果與橫向流擬環境具高度一致性，反映出上流式管柱系統為有效之吸附材評估研究設計。本期研究延續 108 年度模廠試驗計畫之成果，持續開發新穎吸附材整治多重重金屬污染底泥，並為之後模場型計畫建立完整之覆蓋材料技術。
委員四： 1. 本研究具新穎性。 2. 以台灣桂竹為原料探討四種衍生生物炭做為覆蓋材料之可行性，相當周全。 3. 在大規模整治之下，使用成本較低且較環境友善的生物炭做為覆蓋材，具有應用價值。 4. 建議在實驗室模擬底泥環境，要注意溶氧及 pH 值之變化（底泥環境偏還原態）。 5. 台灣在暴雨時河流流速很快此鋪蓋料也可以當作河川水相重金屬之吸附材。 6. 台灣豪大雨時，河川流速大，比重相當輕的生物炭，是否留得住？值得考量。	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員肯定。 4. 謝謝委員建議。本期研究之上流式管柱系統為偏還原態之實驗條件。將經常性監測 ORP 及 pH，以控制實驗條件。 5. 活性覆蓋法之整治原理適用於流速較慢之水體，並於國外多處場址適用於污染湖泊、港灣等場址。本團隊亦有考量國內河流流速過快及週期性暴雨之特性；但也正因此特性，污染物多沉降於湖泊或海洋等低流速之匯集地，使活性覆蓋法具有相當之潛力。 6. 本研究所採用之桂竹生物炭之結構密度 (skeletal density) 大於 1，並經實測能沉降於本研究用之人工海水。實場考量方面，生物炭的確可能因橫向水流流速及擾動而造成沉降困難。因此，未來將使用造粒技術結合本期及前期研究發展專屬之覆蓋材料科技。
委員五： 1. 本研究型計畫，建議直接進入模場型專案。 2. 國外相關技術已達 TRL 7，已商業化於 25 個場址。	1. 謝謝委員建議。本團隊已累積充分經驗並逐步規劃下一年度之實場研究。本期之研究型計畫為實驗室最後一哩之計畫，其目的為探討磁性回收材料之可能，並評估之後模場研究材料回收之可能。 2. 國外商業化之場址皆著重於持久性有機物及汞之整治。本團隊以根據前期經驗發展出有效整治重金屬汞、銅、鎳，及鋅之吸附材料，並期望在本期研究後發展出差異化之吸附材料。並於之後模場型計畫達成商業化之目的。



委員六： 1. 符合徵求主題。	1. 謝謝委員肯定。
委員七： 1. 實際施用時，覆蓋材是否會隨水流而移動而污染擴散或回收困難？建議納入具適用潛力之場址條件來設計實驗。	1. 謝謝委員建議。活性覆蓋法之整治原理適用於流速較慢之水體，並於國外多處場址適用於污染湖泊、港灣等場址，其應用可謂廣泛。本團隊亦有考量國內河流流速過快及週期性暴雨之特性；但也正因此特性，污染物多沉降於湖泊或海洋等低流速之匯集地，使活性覆蓋法具有相當之潛力。中石化安順廠即為相當適合本技術之場址。本團隊亦積極接觸可能之國內場址，並期望發展出具商業化之技術應用於國內外。
委員八： 1. 針對目前技術相對成熟，案場測試徵求困難，可思考改為模場型專案。	1. 謝謝委員建議。本團隊已累積充分經驗並逐步規劃下一年度之實場研究。本期之研究型計畫為實驗室最後一哩之計畫，其目的為探討磁性回收材料之可能，並評估之後模場研究材料回收之可能以求符合綠色整治及成本效益。



(本頁空白)



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

☐構想書 ☒申請計畫書 ☐期中報告 ☐期末報告 **審查意見回復對照表**

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：	席行正 NO：SA4
計畫名稱	利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一		1. 謝謝委員建議。本團隊將以此期計畫為模場研究前最後一哩研究型計畫，並預計將在下期研究中整合本期研究成果，發展出適合現地條件之操作參數及相關經驗積累。	
委員二：		1. 謝謝委員肯定。	
委員三		一、	
一、主持人與計畫執行團隊		1. 謝謝委員肯定。	
1. 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。		2. 謝謝委員肯定。	
2. 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。(屬於延續性計畫)		二、	
二、本專案對土水污染及整治的潛在價值與意義		1. 謝謝委員肯定。	
1. 本專案計畫對國內底泥整治工作的發展具有貢獻。		2. 謝謝委員肯定。	
2. 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。		3. 謝謝委員建議，本期研究之成果將在期末報告中撰寫邁入實場研究之具體建議及操作參數。	
3. 本計畫成果的實場應用性,期末報告中建議具體說明。		4. 謝謝委員肯定。	
4. 本計畫為同一類型的模場試驗計畫,具計畫的延續性。		5. 謝謝委員建議，本團隊將以此期計畫為模場研究前最後一哩研究型計畫，並預計將在下期研究中整合本期研究成果，發展出適合現地條件之 操作參數及相關經驗積累。	
5. 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。		6. 謝謝委員建議。已增列此種技術之適用情境於章節 3.3 如下:「活性覆蓋法之整治原理適用於流速較慢之水體，並於國外多處場址適用於污染湖泊、港灣等場址，其應用可謂廣	
6. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境(例如：水體與河川特性...等)與應用的限制條件(例如：流速的影響...等)。已執行類似計畫多年,建議評估(或試驗)實場應用性。			
7. 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。			
8. 初期計畫構想書的意見已說明。			



泛。此外，污染物多沉降於湖泊或海洋等低流速之匯集地，使活性覆蓋法具有相當之潛力。例如，中石化安順廠即為相當適合本技術之場址。活性覆蓋法除了可處理已經造成污染的底泥外，也對新沉降的污染有潛在的去除效果。實場研究也逐漸證實活性覆蓋法能有效隔離並降低底泥中到表層水中污染物之通量達一年之久(Cornelissen et al. 2011)，顯示活性覆蓋法運用在污染底泥整治是相當具潛力的。直到 2013 年，全球已經有超過 25 個相關實場研究陸續被發表(表 3-4)，但多為應用於有機污染物之整治，針對含重金屬底泥使用活性材料之活性覆蓋法至今尚少有完整文獻可供參考。」此外，本研究將以此期計畫為模場研究前最後一哩研究型計畫，並預計將在下期研究中整合本期研究成果，發展出適合現地條件之 操作參數及相關經驗積累。

7. 謝謝委員建議。本研究技術欲取代(或部份取代)傳統疏濬技術對於整治過程造成高額成本及二次污染疑慮，並於本計畫書章節 3.6 以國外案例說明未來實地施作之整治成本與工程實務。簡言之，使用活性覆蓋之整治成本約為新台幣 500-600 萬元/公頃，遠低於疏濬法整治之成本(約為新台幣 2000-6000 萬元/公頃)。整治實務方面，國外其他研究團隊正朝向噴灑式覆蓋層與機具混合式覆蓋層，並皆以取得顯著成效。

8. 謝謝委員肯定。

委員四

1. 在實驗室模擬底泥環境,偏還原態之實驗條件,可經常性監測 ORP 及 pH ,以控制實驗條件。
2. 台灣在暴雨時河流流速快,此鋪蓋材料也可以當作河川水相重金屬之吸附材;

1. 謝謝委員建議。本實驗將經常性監測 ORP 與 pH，以此監控底泥環境之穩定。

2. 謝謝委員肯定。



3. 台灣豪大雨時,河川流速大,桂竹生物炭之結構密度雖大於 1,但泡於水中過久,仍會浮上,值得注意此現象。	3. 謝謝委員建議。本團隊將持續關注此現象。本研究所採用之桂竹生物炭之結構密度(skeletal density)大於 1,並經實測能沉降於本研究用之人工海水。實場考量方面,生物炭的確可能因橫向水流流速及擾動而造成沉降困難。因此,未來將使用造粒技術結合本期及前期研究發展專屬之覆蓋材料科技。
委員五： 無	
委員六 1. 此計畫強調"回收",希望能看到回收效率的評估。	1. 謝謝委員建議。本團隊將藉由磁性回收試驗進行材料回收之評估,並預計將於期末報告中撰寫相關研究成果。
委員七 1. 研究方法依未來實場應用性規劃與設計。 2. 本專案對未來底泥污染預防擴散具實用性。	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。
委員八 1. 審查意見多建議實場研究,下一年度應採納申請實場。	1. 謝謝委員建議。本團隊已累積充分經驗並逐步規劃下一年度之實場研究。本期之研究型計畫為實驗室最後一哩之計畫,其目的為探討磁性回收材料之可能,並評估之後模場研究材料回收之可能以求符合綠色整治及成本效益。本團隊並預計將在下期研究中整合本期研究成果,發展出適合現地條件之操作參數及相關經驗積累。
委員九 1. 自我檢核表請簽名及蓋章。 2. 考量預計計畫執行期程建議(一)人事費用以編列 11 個月為上限。另請補充合計(二)金額。 3. 建議(三)消耗性器材及主要費用部分品項,參考 108 年計畫實際核銷費用修正並酌減。	1. 謝謝委員指正。本團隊將會在修正稿提出時改正。 2. 謝謝委員指正。已將人事費用改為 11 個月為上限,並已補上人事費中合計(二)之金額。 3. 謝謝委員建議。已將消耗性器材及主要費用品項依之前核銷費用進行修正至新台幣 558,033 元。



(本頁空白)



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告

☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	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：席行正 NO：A4	
計畫名稱	利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 由於本計畫使用自製的生物炭與衍生生物炭材料，非商品規格之材料，所以必須考量如何將產製之生物炭及其衍生生物炭有一個制式的規格說明，才能夠將後續實驗做出來的參數在將來應用時候能夠得到推廣的適用性。 2. 本計畫使用自行配置的多重重金屬底泥進行試驗，重金屬的濃度或許可以控制，但是重金屬存在各真實環境中的型態會影響到各種化學物理的反應機制，應該加以探討。 3. 微型系統實驗所使用之污泥量僅 200 公克，將來在應用在實際場址時現地的異質性以及邊界所產生的干擾效應，可能與實驗條件差異極大，如何在實際案場應用能夠發揮效用，宜納入實驗設計考量。		1. 已將合成材料的條件詳列於計劃當中（4.1 節），未來將考慮提出獨立針對生物炭製程之生命週期評估計畫並探討內部及外部成本以利未來商業化推廣。 2. 由於底泥複雜的環境實難以確實辨別重金屬之型態。本計畫於 5.4 節附上實驗用底泥之序列萃取結果，由結果可得知底泥中知重金屬主要位於哪一個相態。 3. 本次實驗所使用之底泥僅 200 g，且水深與真實情況亦有很大的差距。故建議在進入實場之前可再進行模廠試驗，根據模廠試驗的結果再針對此方法進行改良。	
委員二 1. 技術研究具前瞻性。計畫期中已完成材料合成及分析。顯示磁性生物炭及硫化磁性生物炭的比表面積有 5 到 8 倍遠大於生物炭及硫化生物炭，微孔比表面積甚至增加 80 倍。但是對鉻銅鋅的水相吸附效果卻不及磁化之前，甚至降低一半以上，高比表面積低吸附效果的巨大落差僅僅由含氧的形態所造成？宜說明其機制及相關文獻。		1. 謝謝委員的肯定。關於磁性生物炭以及硫化磁性生物炭吸附效果較差的結果，主要的差異性取決於含氧官能基多寡、材料本身對水體 pH 值之影響及 Fe_3O_4 結晶阻隔有效吸附位置，詳細解釋及相關文獻已呈現於 5.3 小節。	
委員三 1. 建議報告之圖表儘量中文化。 2. 建議定義何謂「可磁性回收」，並概要分析磁性回收之成本與效益。 3. 請補充說明「覆蓋材」之「綠色度」衡量方式。 4. 請釐清為何採安順廠底泥再加入人工海水配置之重金屬溶液為實驗對象？陸域實場污染底泥搭配人工海水配置之溶液，其實驗設計原理為何？		1. 已盡量將圖表中文化，其他英文部分於內文補充敘述。 2. 本計劃定義之「可磁性回收」為在覆蓋實驗結束後能夠以磁吸之方式來回收覆蓋材。磁性回收覆蓋材之效益最主要是在污染物之移除，使活性覆蓋法不僅僅是停留在風險的控管，更能達到「整治」的目標。關於磁性回收成本，由於模廠及實廠試驗之回收成本	



	為許多外在因素（如潮汐、降雨及人力）及所影響，暫難以實驗室規模結果評估實廠應用成本。未來除了考慮進行實廠試驗外，預計與生命週期評估領域專家合作，進行更細部的內部與外部成本解析。 3. 本次實驗之覆蓋材料為生物炭，其原物料為農業竹材之桂竹下腳料，由於原物料為天然產物，生物炭也被認為是「環境友善」之材料。此外，與活性炭相比，生物炭生產過程無須活化步驟，四種生物炭皆僅須透過一次熱處理便可製造，故可認定為「綠色覆蓋材料」。 4. 本計畫為了使實驗室規模試驗呈現最佳的實驗代表性，故採取中石化安順廠海A池底泥進行試驗。然而，採取大量實驗所需的安順廠海水於實際執行上有所困難且實廠海水水質無法穩定，故於實驗時搭配人工海水來模擬近海底泥污染之情況。
委員四 1. 期中報告尚看不出”回收”之效益，請在期末報告說明。	1. 在微型系統實驗結束後本團隊利用市售磁鐵成功的將覆蓋材料回收。覆蓋材的成功回收代表了污染物於污染場址去除，使傳統活性覆蓋法脫離了風險控管的範疇，進一部達成「污染物去除」及「環境整治」之目的。
委員五 1. 期中報告有依委員意見參採執行。 2. 執行進度有依預定時程執行。 3. 本計畫以台灣桂竹為原料探討四種衍生生物炭作為覆蓋材料，若能在考量以農廢(稻草、稻殼、廢樹枝等)其來源多且可能降低成本，可否於下階段中參採，並於期末報告時提出可行性及成本分析。	1. 謝謝委員的肯定。 2. 謝謝委員的肯定。 3. 本次實驗中所使用之桂竹來自農業竹材下腳料之廢棄物，實驗成果證明本土的農業廢棄物（生質材料）確實可加值成為新穎的環境整治材料。以不同的生質材料製備生物炭，最佳合成參數亦有所不同，需重新測試及評估。本計畫生物炭的合成參數可供未來其他研究參考，利用不同的農業廢棄物進行生物炭合成。另一方面，成本分析需考量內部（如能耗、材料、設備、人力及空間等）與外部（如碳排及副產物產生等）成本，範疇過於龐大，未來將考慮提出獨立的研究計



	畫，以生命週期評估搭配內/外部成本分析 進行更具有代表性的成本探討。



(本頁空白)



專案基本資料表

案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案技術編碼		LAB-R-R-R2-M		
專案類別(單選)		☒ 研究型 ☐ 模場型		研究主題		☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他		
申請機構系所		國立臺灣大學環境工程學研究所						
機構地址		台北市大安區舟山路 71 號						
專案主持人		席行正		職等／職稱		教授		
協同主持人				職等／職稱				
專案名稱	中文	利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥						
	英文	Using magnetic recoverable green capping materials to remediate multiple heavy metal contaminated sediment						
	關鍵字	磁性生物炭、含硫生物炭、重金屬、底泥 magnetic biochar, sulfurized biochar, heavy metal, sediment						
執行期程		自 民 國 1 1 0 年 0 3 月 1 9 日 起 至 民 國 1 1 1 年 0 2 月 2 8 日 止						
專案主持人		姓名：席行正		E-mail：hchsi@ntu.edu.tw		專線：02-3366-4374 手機：0958-499-588		
專/兼任人員		姓名：王映筑		E-mail：coco90007@gmail.com		專線：02-3366-4398 手機：0939-737-834		
經費分析總表	專 案 預 估 總 經 費		第一年 申請金額		第二年 申請金額		編列說明	
	1.	人事費用	330,840				(1~5 項相加之 50%為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費	25,400				(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用	558,033				(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用	0				(含差旅與租賃費用)	
	5.	雜項費用	13,000				(1~6 項相加之 5%為限)	
	6.	行政管理費	92,727				(1~5 項相加之 10%為限)	
	7.	自籌款	0				(申請單位自行籌備款項)	
	申請補助金額(1~6 項)		1,020,000				總金額：1,020,000	
	計畫總金額(1~7 項)		1,020,000				總金額：1,020,000	

專案主持人：_____（簽名及蓋章） 日期：_____



(本頁空白)



**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 10 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他		
申請機構系所	國立臺灣大學/環境工程學研究所	計畫主持人	席行正
專案名稱	利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥		
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「結案達成數」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 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	1	100	鄭雍樺、王映筑、丁昱、席行正，利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥，中華民國環境工程學會 2021 土壤與地下水研討會，台中，November 26-27, 2021。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	0	目前稿件已完成，但尚未投稿。
		(2)研討會論文	1	0	0	0	因受疫情影響，故尚未參加國外研討會，待疫情趨緩後參加
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	1	0	1	100	
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					



目標達成程度			申請 預估數	期中 達成 數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
項目							
		(3)論壇					
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2		2	100	鄭雍樺、王映筑兩位 學生
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
	9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)					



(二) 產業面

項目			目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申 請 中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系(件數)						
	C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數					
金額(仟元)								
7.促成投資		件數						
		投資金額 (仟元)						
8.促成取得 業界科專		件數						
		業界投資金額 (仟元)						
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						



(三) 政策面

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

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

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)

本計畫所得之學術成果及預期效益包括：

1. 藉由水相吸附實驗了解吸附材對於不同重金屬之吸附能力；
2. 在擬環境實驗中，探討磁性生物炭覆蓋層對特定重金屬之抑制能力並同時抑制多種重金屬之效果與長期穩定性；
3. 進行材料磁性回收試驗，建立可回收材料之現地底泥整治方法。
4. 建立活性覆蓋法整治多重重金屬污染底泥實場化之研究基礎。

產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)



目前尚未洽談合作研發、申請專利，及技術轉移。此部分將於本年度計畫執行時提出。

政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準核、場址管理等政策及法規研訂之參考)

本研究將有助於改良與推廣新穎台灣汞污染底泥之整治工法，並可推動以風險為策略的整治藍圖。安順中石化場址為台灣著名之汞污染場址，並已屆整治年限。惟此場址單純以開挖法搭配濕處理或熱處理在達成底泥品質標準將有相當大之挑戰。活性覆蓋法將有助於此場址在無法達成底泥品質標準時，以風險管理之角度將場址進行風險管控並解列。此過程將連帶促進台灣底泥風險管理之政策推行。



(本頁空白)



計畫中文摘要

伴隨著數十年來之工業化發展，有害重金屬持續釋出於環境中，對自然環境及人類之健康產生迫切之風險。其中，汞(Hg)、銅(Cu)、鉻(Cr)、鋅(Zn)、鎳(Ni)、鎘(Cd)、鉛(Pb)及砷(As)等八大重金屬因其高毒性，於國內外皆為土壤地下水重點管制對象。自然水體底泥之整治在技術上及經濟層面皆有極高之挑戰，除了整治費用昂貴的疏浚法外，目前唯有現地活性覆蓋法較具有實務潛力。活性覆蓋法之核心概念為將污染底泥之表層鋪設薄層之活性覆蓋材料，以降低污染物釋出之風險。本團隊在過去針對活性覆蓋法之研究中，已逐步證實本技術能有效抑制 Hg、Cu、Cr、Zn 及 Ni 的釋出，使此技術具有模場潛力。儘管如此，現地整治後重金屬之長期穩定性為需要克服之隱憂。爰此，本研究將開發磁性可回收之吸附材料，期使現地活性覆蓋材料在整治後得以回收，更確保此技術之實用價值及符合綠色永續整治之理念。本研究將鎖定台灣常見之 Hg、Cu、Cr、Zn 及 Ni 為重點重金屬進行整治研究。

本期研究可分為三大部分。第一部分為將開發之材料進行水相吸附試驗，以了解各吸附材料對於重金屬之吸附能力，做為材料選用之依據。第二部分為利用上流式反應管柱組成之微型系統試驗，探討活性覆蓋層對於抑制多重重金屬之能力及穩定性。第三部分則為覆蓋材料之磁性回收效率試驗，以期能有效回收吸附污染物之覆蓋材料。最後本研究亦將比較傳統技術，討論此種可回收之吸附材料是否能更有效符合綠色及永續整治之宗旨。在比表面積方面，磁性生物炭以及硫化磁性生物炭的比表面積遠大於生物炭及硫化生物炭。從 XRD 結果可以發現磁性生物炭以及硫化磁性生物炭皆有 Fe_3O_4 的晶相存在，而硫化磁性炭更發現 FeS 的晶相。水相吸附結果顯示四種生物炭對於鎳皆無效果，鉻、銅、鋅的吸附結果則呈現生物炭及硫化生物炭效果遠大於兩種磁性炭。在微型系統的實驗中發現四種生物炭皆能降低水中銅、汞、甲基汞的濃度，但只有硫化磁性炭能夠降低水中鎳及鋅的濃度，而所有生物炭對於鉻皆沒有抑制能力。在實驗的後期硫化炭以及磁性炭有一波汞的釋出，磁性炭以及硫化磁性炭也有著一波甲基汞的釋出。實驗的最後對於兩種帶有磁性的生物炭利用磁鐵進行回收，結果顯示在經過三個月的覆蓋後兩種材料仍能有效的被磁鐵吸引回收。本期研究之成果期望能克服活性覆蓋法在實場化過程之最後一哩挑戰，並期望能實現活性覆蓋法應用於重金屬底泥實場整治之終極目標。

關鍵字：磁性生物炭、含硫生物炭、重金屬、底泥



計畫英文摘要

Accompanying decades of industrial activities is the consistent discharge of hazardous heavy metals into the natural habitats, posing urgent risks toward environmental and human health. Among all, mercury (Hg), chromium (Cr), zinc (Zn), nickel (Ni), lead (Pb), and arsenic (As) are eight primary heavy metals under deep concern throughout the globe due to their high biotoxicity. The remediation of natural sediment has been facing dramatic challenges in terms of technical and financial aspects. Disregarding the costly dredging technology, active capping is among the limited alternatives with real-site potential. With the progressive proof of active cappings' leaching inhibition of Hg, Cu, Cr, Zn, and Ni, our team's previous results have corroborated the feasibility of this technology. However, the concern for heavy metals' long-term stability has been continuously raised and ought to be overcome. For this reason, it is our primary goal in this proposed research to develop magnetic recoverable capping materials to allow the reclaim of the after-used materials, ensuring the technology's commercial value and sustainable virtue. This research will focus on the heavy metals Hg, Cu, Cr, Zn, and Ni for sediment remediation.

The proposed research can be divided into three parts. The first part involves the aqueous batch experiments to determine the developed materials' sorption affinity to each heavy metal. The second part utilizes the up-flow reactors to perform microcosm experiments of which the materials' ability in heavy metal leaching inhibition would be evaluated. The third part is the materials recovery test, anticipated to obtain the valuable data for the feasibility of the materials to be reclaimed and reused. Also, the comparison of different technologies would be conducted to evaluate their compatibility with the "green and sustainable remediation" virtue.

The materials' synthesis and analysis results show that the specific area of magnetic biochar and sulfurized magnetic biochar is much higher than those of biochar and sulfurized biochar. The XRD results show the crystal of Fe_3O_4 in magnetic biochar and sulfurized magnetic biochar. The crystal of FeS is also found in sulfurized magnetic biochar. The batch adsorption experiments reveal that the four materials are not able to remove Ni. The removal efficiencies of biochar and sulfurized biochar toward Cr, Cu, and Zn are much higher than those for magnetic biochar and sulfurized magnetic biochar.



In the microcosm experiment, all the materials were able to reduce the concentration of Hg, MeHg, and Cu. Only SMB could reduce the concentration of Ni and Zn. No amendments could effectively reduce the Cr concentration. In the later period of the microcosm, there were short Hg breakthroughs for SB and MB, and MeHg breakthroughs for MB and SMB. At the end of the microcosm, magnetic materials could be collected through commercial magnets successfully.

This study's results are expected to overcome the last-mile challenges during the scaling-up process, achieving the ultimate goal of remediating heavy metal-contaminated sediment in actual sites.

Keywords: magnetic biochar, sulfurized biochar, heavy metal, sediment



(本頁空白)



目次

第一章、研究背景介紹.....	1
第二章、研究目的.....	5
第三章、文獻回顧.....	7
3.1 污染底泥法規與管理.....	7
3.2 污染底泥整治策略與架構.....	9
3.3 活性覆蓋法之現況與展望.....	14
3.4 底泥中的重金屬.....	15
3.5 生物炭吸附材.....	17
3.6 整治成本與工程實務.....	20
3.7 前期研究與本期研究重要性.....	23
第四章、研究方法與過程.....	27
4.1 材料製備.....	28
4.2 底泥酸鹼值分析.....	28
4.3 底泥性質分析.....	28
4.4 底泥陽離子交換容量.....	30
4.5 底泥有機質含量.....	30
4.6 吸附材比表面積、孔體積與孔徑分布測定.....	31
4.7 高解析度場發射掃描電子顯微鏡.....	31
4.8 元素分析.....	32
4.9 吸附材表面官能基分析.....	32
4.10 X-光單晶繞射儀.....	32
4.11 振動樣品磁力計.....	33
4.12 水相等溫吸附批次實驗.....	33
4.13 微型系統實驗.....	34
4.14 水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛、鋅檢驗方法-火焰式原子吸收光譜法.....	35



4.15 總汞及甲基汞分析.....	35
4.16 研究進度及預期完成之工作項目.....	38
4.16.1 應完成之工作項目.....	38
4.16.2 預期成果與貢獻.....	38
4.16.3 預期成果與貢獻.....	39
第五章、 結果與討論	41
5.1 底泥採樣及性質分析.....	41
5.2 吸附材物化性質分析.....	43
5.2.1 比表面積及元素分析	43
5.2.2 XPS	44
5.2.3 XRD	45
5.2.4 VSM.....	46
5.2.5 SEM-EDS.....	47
5.3 水相吸附實驗.....	48
5.4 擬環境系統架設以及底泥培養.....	52
5.5 擬環境系統實驗.....	55
5.5.1 水質條件.....	56
5.5.2 水中重金屬濃度.....	59
5.5.3 吸附材回收.....	61
第六章、 結論與建議	63
6.1 結論.....	63
6.2 建議.....	63
第七章、 參考文獻.....	65



圖次

圖 3-1、美國超級基金整治應變程序.....	8
圖 3-2、Kupryianchyk 等人(2015)所提出之污染底泥管理架構.....	13
圖 3-3、底泥環境中 AVS 與重金屬反應的機制圖	17
圖 3-4、生物炭對無機污染物的去除機制.....	19
圖 3-5、Menzie 等人(2016)針對 Canal Creek 底泥整治多種選項之整治總成本 比較.....	20
圖 3-6、噴灑式薄層覆蓋工法之施作設備.....	22
圖 3-7、機械混合覆蓋工法之施作設備.....	22
圖 3-8、106 年度上流式微系統總汞(左)及甲基汞(右)抑制成效	24
圖 3-9、擬環境系統操作期間表水總汞(a)以及甲基汞(b)濃度變化	24
圖 3-10、擬環境系統操作期間金屬濃度隨時間的變化.....	25
圖 4-1、本期研究架構圖	27
圖 4-2、美國農部土壤質地三角圖.....	29
圖 4-3、往復式恆溫水浴機.....	34
圖 4-4、擬環境系統反應器示意圖	35
圖 5-1、底泥質地分類圖	43
圖 5-2、四種生物炭在 C1s(a)以及 S2p(b)區段之 XPS 圖譜.....	45
圖 5-3、MB 以及 SMB 之 XRD.....	45
圖 5-4、磁性材料之 VSM 曲線	46
圖 5-5、利用磁鐵吸引 SMB	46
圖 5-6、B(a)、SB(b)、MB(c)以及 SMB(d)之 SEM 以及 EDS 結果	47
圖 5-7、生物炭(B)、硫化生物炭(SB)、磁性生物炭(MB)以及硫化磁性生物炭 (SMB)對於 Cr(a)、Cu(b)及 Zn(c)的去除效率	51
圖 5-8、生物炭(B)、硫化生物炭(SB)、磁性生物炭(MB)以及硫化磁性生物炭 (SMB)之界達電位圖	52
圖 5-9、上流式管柱架設圖.....	53
圖 5-10、底泥培養過程.....	53
圖 5-11、培養後底泥之序列萃取.....	55
圖 5-12、運行之微型系統.....	55
圖 5-13、微型模擬系統水質 pH 變化.....	56



圖 5-14、微型模擬系統水質導電度變化.....	57
圖 5-15、微型系統水質溶氧變化.....	58
圖 5-16、微型系統水質氧化還原電位變化.....	58
圖 5-17、擬環境系統水質重金屬濃度變化.....	60
圖 5-18、利用磁鐵回收生物炭示意圖	61



表次

表 3-1、底泥品質指標項目及其上、下限值規定.....	7
表 3-2、對於污染底泥進行風險管理之建議原則.....	9
表 3-3、含汞底泥整治方法及實場研究.....	12
表 3-4、活性覆蓋法應用之實場研究案例.....	15
表 4-1、底泥與水體總汞分析之品保品管結果.....	37
表 4-2、底泥與水體甲基汞分析之品保品管結果.....	37
表 5-1、台南中石化安順場址底泥採樣報告.....	41
表 5-2、底泥性質分析結果.....	42
表 5-3、比表面積、孔體積及元素分析結果.....	44
表 5-4、四種生物炭之 pH 值.....	51
表 5-5、培養前後之底泥重金屬濃度.....	54
表 5-6、培養後底泥之序列萃取.....	54
表 5-7、材料回收情況.....	61
表 5-8、材料上之重金屬.....	612





第一章、研究背景介紹

隨著人口持續增長，近數十年的工業、農業活動及都市化已導致大量有害重金屬持續釋出於自然環境中，並對自然環境及人類健康產生迫切的風險。其中，汞(Hg)、銅(Cu)、鉻(Cr)、鋅(Zn)、鎳(Ni)、鎘(Cd)、鉛(Pb)及砷(As)等八大重金屬因其對生物毒性危害高、殘留性高等因素，於國內外皆為土壤地下水污染重點管制之對象。根據我國環保署在 107 年的調查，在 16 條調查的河流中有 12 條出現底泥重金屬超過上限值的紀錄。在民國 109 年的報告，全台 118 主要水系當中對於八大重金屬污染超過下限值的排名為鎳(256 筆)、砷(66 筆)、鋅(62 筆)、銅(41 筆)、汞(20 筆)、鉻(10 筆)、鎘(6 筆)、鉛(3 筆)(臺灣行政院環保署 2020)。除了淡水系統之外，沿海地區的底泥亦有重金屬污染的蹤跡，而沿海地區的重金屬主要來自人為排放。人為排放的重金屬透過地表逕流、大氣沉降、雨水沖刷等方式從都市進入湖泊，最終匯入海洋。重金屬在水相中經由吸附、離子交換、共沉澱等機制為懸浮固體物所吸收(Peng et al. 2009)，並沉澱在出海口及沿海地區(de Mora et al. 2004, Ip et al. 2007)。在底泥中，重金屬會經過固化作用而逐漸降低生物可利用性，但環境條件的改變(例如氧化還原電位、pH 值、離子強度等)，或是物理擾動(例如潮汐、海浪以及人為鑽探、漁業等)皆已被證實會使底泥中重金屬再釋出(Dhanakumar et al. 2015, Eggleton and Thomas 2004)形成二次污染。

鉻、鎳、銅及鋅一般以工業排放像是電鍍業、合金業等，或農田逕流 (agricultural runoff)，以直接排放或間接入滲至地下水等方式，排入河川水體中，其中部分毒性物質與重金屬物質吸附於懸浮固體後沉積成為底泥。鉻，常以三價鉻(Cr^{3+})或六價鉻(Cr^{6+})形式存在於環境中。三價鉻是人體需求的微量元素，但六價鉻則是具有生物毒害性。六價鉻化合物常具有腐蝕性及毒性，易造成皮膚潰瘍、呼吸道疾病或是肺癌等致癌的風險。鎳，通常以金屬態、二價鎳(Ni^{2+})的化合物型態出現。無機或有機鎳化物均具有毒性，二價無機鎳對人體危害較輕，有機鎳中毒症狀類似一氧化碳中毒，有致癌風險。鎳也是常見的致敏性金屬，約有 20% 左右人對鎳離子過敏，鎳離子可以通過毛孔和皮脂腺滲入皮膚，引起皮膚過敏發炎(ATSDR 2005)。銅，常以一價亞銅(Cu^+)或二價銅(Cu^{2+})之化合物型態存在。銅為人體必要之微量元素，但過量攝取銅主要影響肝臟，引起肝病變及溶血作用，甚至腎衰竭及腦部病變。症狀可能發展為昏迷，肝壞死，血管坍塌和死亡(Winge and Mehra 1990)。鋅，通常以金屬態或二價鋅(Zn^{2+})的化合物形式存在。最常見的有氧化鋅(ZnO)、難溶於水的硫化鋅(ZnS)、易溶於水的氯化鋅(ZnCl_2)等。水溶液鋅具有黏膜刺激性，誤食將導致呼吸窘迫、腎



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

衰竭等作用。鋅雖為人體必要之微量元素，惟瞬間過量攝取，將導致噁心、嘔吐、發燒、血液中高密度脂蛋白減少導致心血管疾病發生；若長期過量攝取，恐導致貧血、免疫力下降等鋅中毒現象。

汞，與前者所敘述的四種金屬不同，是唯一在常溫下為液體的重金屬，同時也能揮發成氣態元素汞(Hg^0)。人為汞重金屬污染源包括煤炭發電、礦場、掩埋場及鹼氯工業中等工業活動(Cheng and Hu 2012, Lindqvist et al. 1991, Yu et al. 2016)，藉由沉降或逕流污染土壤、底泥或地下水體。汞因為具有高毒性、揮發性、生物累積性，被認為最具生物毒性之金屬。汞能以不同型態進入人體，食用受甲基汞 $[(\text{CH}_3\text{Hg}^+)\text{X}^-]$ 污染的海鮮或地下水可能破壞人體的神經組織，發展出神經退化相關疾病，例如：阿茲海默症、帕金森氏症，以及脊髓側索硬化症等等(Mutter et al. 2004)。元素汞為揮發態，會通過汞蒸氣呼吸進入人體造成肺病變及腫瘤、肌肉萎縮、腦部病變等等(Yau et al. 2014)。長期曝露在汞污染環境中會造成腎臟、心臟，甚至是免疫系統的病變(Hsiao et al. 2011)。

自然水體底泥之整治(海域底泥尤甚)在技術上和經濟上之挑戰性皆極高，目前唯有現地活性覆蓋工法(active capping)在國際上較具有可行性。離地底泥整治之技術挑戰來自於上層水體造成之龐大開挖成本(本團隊由 Menzie et al. (2016)及 NRC (2007)估算約新台幣 2000–6000 萬元/公頃)及開挖時的污染物再逸散風險。除了疏浚法(dredging)之外，在 2010 年以前僅存在無作為(no action)、監控自然恢復法(monitored natural recovery)、現地封存(in situ containment)等消極手段。近十年來，以風險為基礎(risk-based)並以污染物在底泥中之潛勢為終點之管理策略，逐漸取代污染物的總量管制策略。使用活性吸附材料(reactive materials)以現地添加(in-situ amendment)方式之活性覆蓋法也逐漸成為整治主流。活性覆蓋法利用吸附材料物理阻隔、吸附、吸收或甚至降解等方式阻止底泥的污染物散佈到水體中，以期減少污染物的移動性(mobility)、毒性(toxicity)及生物可利用性(bioavailability)。因不需進行開挖，活性覆蓋法之施作成本僅為疏浚法之十分之一。此外，活性覆蓋法泛用於重金屬汞及持久性有機汙染物之整治。直到 2013 年，在北美及北歐等地區已經有超過 25 個相關實場研究陸續被發表，其中包含各式淡海水水域(例如湖泊、海灣、港口及溼地等；Patmont et al. 2015)。

雖然活性覆蓋法在許多案例中皆展現顯著成效，但此種現地添加策略之長期穩定性(超過十年)為學界所疑慮。此外，覆蓋層對於環境條件的耐受度甚至是覆蓋層失效後吸附污染物的材料是否會成為另一種釋放源，也是學界討論及研究之重點。本團隊因此考量在模場試驗之前，若能開發出將活性材料在吸



附後回收之技術，將會使此工法更具商用價值及競爭力。

本專案做為模場試驗之前導實驗室研究，亦將考量「綠色整治」之策略方向，以期成果符合先進整治思維。美國環保署(USEPA)在 2010 年前後為制定土壤管制框架，發表了「綠色整治」之創新概念。此概念包含整治污染場址時使用之綠色科技及永續材料回收等範疇(USEPA 2008, ITRC 2011)。在此概念前，過去傳統整治思維忽視了施作過程中之負面環境效應(例如：生成廢棄物、能源消耗及水資源耗損等)，及其超過社會、環境經濟層面可接受度之可能。相對之下，「綠色整治」在 USEPA 之定義為：「考量工法施作時所有環境因素以及整合方案以最小化整治過程中環境足跡之整治策略」(USEPA 2008)，並有包含六大層面及 27 項細目之核心概念。此六大層面包含：「能源需求」、「氣體排放」、「水資源需求及對其影響」、「土地及生態系統影響」、「物質使用及廢棄物生成」及「長期管制措施」。本團隊評估，相較於傳統疏浚法及其延伸技術，活性覆蓋法在此六大層面均較有機會符合「最佳管制措施」(Best Management Practices, BMPs)之範疇(Kupryianchyk et al. 2015)。其中，活性覆蓋法在「物質使用及廢棄物生成」層面有許多研發創新之空間，也將是本專案之研究重點項目。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

(本頁空白)



第二章、研究目的

為使活性覆蓋法更具成本效益及促進綠色整治之宗旨，本專案之主要目的為研發創新磁性生物炭技術，以致力發展可回收材料並處理多重重金屬之覆蓋工法。本團隊歷經前期研究已證實活性覆蓋技術能大幅抑制本土實場底泥中之多種重金屬溶出潛勢(於操作 2-4 個月之數項微環境系統中達 50-98.9%抑制效率)。在過往計畫執行期間，本團隊多次與環保署委外專家學者交換意見，並討論此技術在整治後回收吸附材料之可行性。爰此，本期研究將開發帶有磁性之生物炭材料作為覆蓋材料，並改良前期研究之上流式管柱系統進行微環境試驗，探討其作為覆蓋材抑制重金屬釋出之效果以及在覆蓋後利用磁性方法回收覆蓋材料之可行性。

本研究新穎性方面：過去文獻及實場尚未有探討磁性覆蓋材料於多種重金屬污染底泥進行整治之研究。本研究將作為此項技術於底泥微環境研究之先驅。此外，本研究開發之改質方法將同時進行磁化及硫化反應，進一步提升材料吸附效率及減少能源消耗。本實驗亦為首次利用四種生物炭探討硫化以及磁化改質對於材料吸附重金屬以及抑制釋出之效果及回收效益評估。

本研究實務性方面：近年來，以風險為基礎(risk-based)之管理策略使活性覆蓋法逐漸成為底泥整治主流。陸續有將活性覆蓋之觀念應用於實場化研究。相較其他整治方法，活性覆蓋法具有相當潛力，尤其為應用於工業廢水排放最終匯集地之出海口底泥。爰此，本期研究之底泥選用與模擬環境將著重在近海重金屬污染底泥。在大規模整治之前提下使用成本較低且較環境友善的生物炭作為覆蓋材，期望能以單一材料整治多重重金屬污染的底泥，而最終又能以磁性回收活性覆蓋材後對其進行最終處置或再生。本期研究結果將對於未來模場計畫有實際評估價值，亦可作為其他淡水污染底泥整治時的方法評估及材料選用之依據。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

(本頁空白)



第三章、文獻回顧

本章節將整理過去研究與底泥相關法規，以建構本研究之思維脈絡。目前國內外底泥管理多以風險為導向而非污染物總量，美國在這方面具有相關管理指引值得我國在處理底泥污染時借鑑(本章 3.1 節)。現地整治方法多以降低危害風險為目的，相較於離地整治因不需要開挖較具有經濟可行性，但其有效性(降低風險)與長期效益皆須許多研究佐證。本研究內容為利用活性覆蓋法整治具高潛在風險之多重重金屬污染底泥，因此相關整治策略與技術也整理於文中(本章 3.2 節)。活性覆蓋法作為目前最新之整治技術，本文也收錄較具代表性的整治範例(本章 3.3 節)。重金屬在底泥中型態受到環境條件改變，造成釋出到水體之影響(本章 3.4 節)。活性材料因具有化學及物理吸附的特性，且不同材料對於重金屬之吸附能力皆有不同程度效果。本文整理所關切之重金屬及生物炭上之探討(本章 3.5 節)。以實場化為目標，本團隊亦整理出此工法所需要之實務細節及成本粗估(本章 3.6 節)。本章最後也將說明本期研究之核心理念及與前期研究呼應之處(本章 3.7 節)。

3.1 污染底泥法規與管理

污染底泥管理法規底泥品質標準(sediment quality guidelines, SQGs)為一項重要之底泥管理用之工具，並廣為各國作為制定其底泥整治目標之依據。我國環保署依「土壤及地下水污染法」於 101 年 1 月發布「底泥品質指標分類管理及用途限制辦法」，並規範四大類之底泥品質指標項目：重金屬(8 種)、有機化合物(19 種)、農藥(8 種)及其他有機化合物(6 種)，底泥重金屬之品質指標見表 3-1。其中濃度超過上限值時即啟動環境影響與健康風險評估與整治可行性評估。而在 101 年調查報告中，目前台灣 11 條重點河川中對於八大重金屬的污染超過上限值者排名依序為銅(9 條)、鋅(9 條)、汞(8 條)、鎳(7 條)、鉻(6 條)、鎘(4 條)、鉛(3 條)和砷(2 條)(臺灣行政院環保署 2011)。因此，對於重金屬污染底泥的管理與整治相當迫切且重要。

表 3-1、底泥品質指標項目及其上、下限值規定

底泥品質 指標項目	砷 (As)	鎘 (Cd)	鉻 (Cr)	銅 (Cu)	汞 (Hg)	鎳 (Ni)	鉛 (Pb)	鋅 (Zn)
上限值 (mg/kg)	33	2.49	233	157	0.87	80	161	384
下限值 (mg/kg)	11	0.65	76	50	0.23	24	48	140

註：[底泥品質指標、分類管理及用途限制辦法]是環保署與民國101年1月4日發佈施行，其中針對底泥品質訂定各種污染物的上下限



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

美國則在 1997 年即開始調查底泥污染，發現污染之水域超過整體 70%，估計污染底泥高達 10 億立方米(USEPA 1997)。美國針對污染底泥之管理，先以人體健康風險或生態風險計算 Preliminary Remediation Goal (PRG)，做為底泥整治必要性之依據。其整治應變步驟如下圖 3-1 所示。

美國在此污染底泥管理架構下，另外有 11 原則作為執行準則(USEPA 2002)，從場址篩選到整治方法選用與整治後續管理，如下表 3-2 所示。

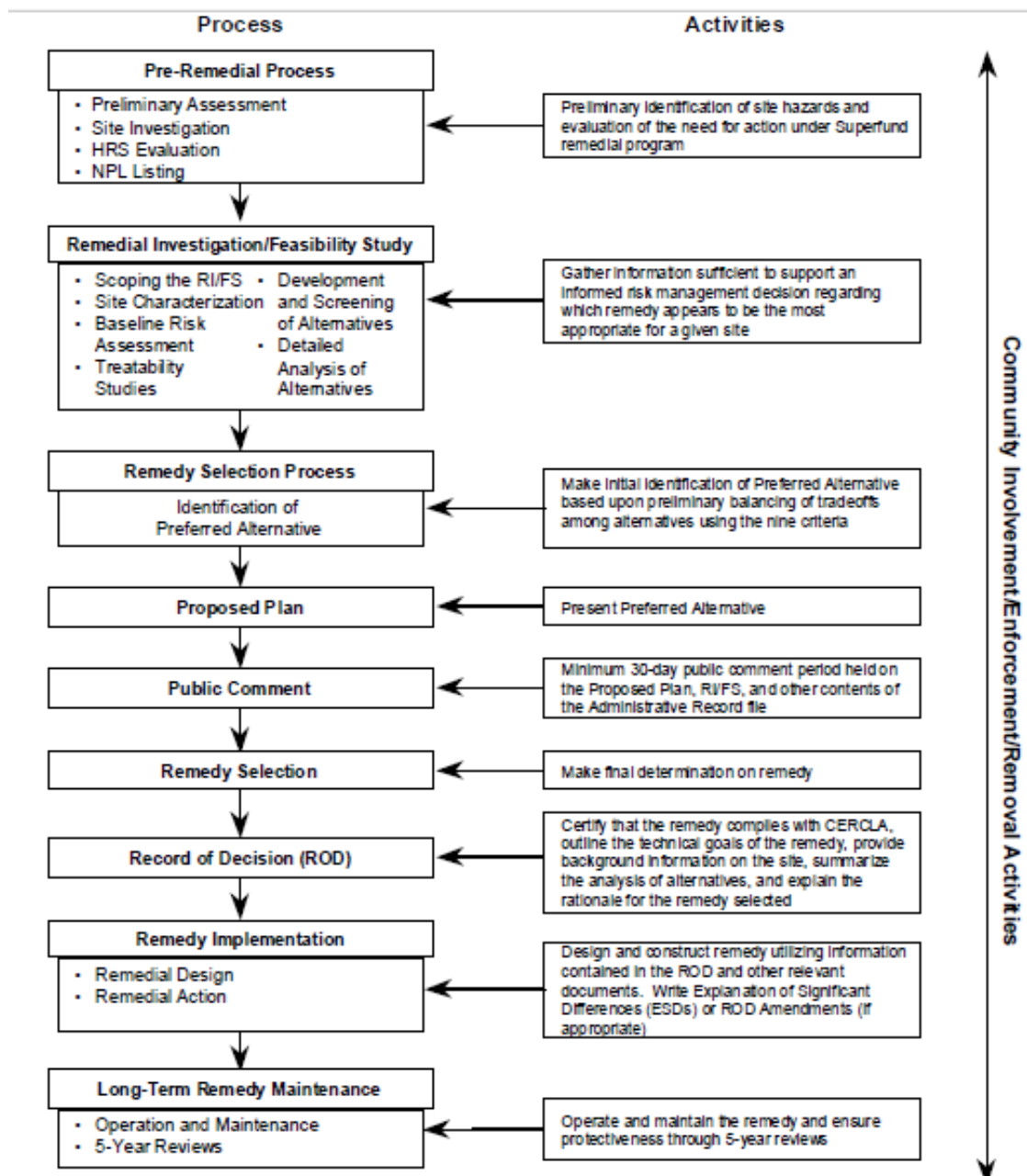


圖 3-1、美國超級基金整治應變程序



表 3-2、對於污染底泥進行風險管理之建議原則(USEPA 2002)

1.	Control sources early
2.	Involve the community early and often
3.	Coordinate with states, local government, Indian tribes, and natural resource trustees
4.	Develop and refine a conceptual site model that considers sediment stability
5.	Use an iterative approach in a risk-based framework
6.	Carefully evaluate the assumptions and uncertainties associated with site characterization data and site models
7.	Select site-specific, project specific, and sediment-specific risk management approaches that will achieve risk-based goals
8.	Ensure that sediment cleanup levels are clearly tied to risk management goals
9.	Maximize the effectiveness of institutional controls and recognize their limitations
10.	Design remedy to minimize short-term risks while achieving long-term protection
11.	Monitoring during and after sediment remediation to assess and document remedy effectiveness

3.2 污染底泥整治策略與架構

全球人類活動造成重金屬排放到環境造成土壤及底泥的嚴重污染，污染土壤與底泥的管理也成為目前全球重要且急迫的議題之一，並在技術上與成本效益上面臨很大的挑戰。以現有技術來說，重金屬污染底泥有四種主要的整治方法：開挖法(dredging)、電化學法(electrochemical)、覆蓋法(capping)，和監控自然恢復法(monitored natural recovery)。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

一般重金屬污染底泥以開挖法配合淋洗法(washing)，將受污染底泥中重金屬轉移至淋洗液。為提高淋洗對底泥重金屬移除，常搭配添加劑的使用如王水酸淋洗法、金屬螯合劑或活性界面劑。此類添加劑可促進底泥中金屬溶解及脫附等作用。汞因在常溫為液態，其沸點比其他重金屬較低，一般在高濃度汞污染的場址中，開挖法配上熱脫附技術(thermal desorption)是能在短時間內達到高去除率的方法。熱脫附技術利用高溫使汞從土壤中脫附，並藉由尾氣回收裝置產生有經濟效益的汞(Wang et al. 2012)。Morris et al. (1995)展示了利用熱脫附法將汞污染土壤加熱到 600°C，成功將 90%汞從土壤中去除，而且在尾氣中能有效率的回收。而台灣的中石化安順廠在第一階段的整治中，先用化學淋洗將汞與戴奧辛濃縮成濾餅，再使用旋轉窯處理程序進行熱脫附(張氏 2014)。雖然熱脫附程序能有效去除高濃度汞污染底泥，但其成本高昂，也對底泥環境本身造成相當大的傷害，除此之外，也有處理不完全導致汞殘留造成的二次風險(張氏 2014；Zhang et al. 2016)；而當被處理的污染場址屬於中低度污染時，開挖並使用熱脫附法便不具經濟效益，因此必須提出其他更環境友善且較低成本的做法。為彌補現行汞底泥整治技術的不足，許多新興方法開始被發展出來，包括：活性覆蓋法(active capping)、植生復育法(phytoremediation)、硝酸添加法(nitrate addition)、硒添加法(selenium addition)、稀釋客土法(enhance natural recovery, ENR)等等。各種方法應用於場址整治研究如表 3-3。

電化學法為利用直流電壓和電流通過兩極間包圍底泥區域，通電使置入底泥中電極形成磁場，產生電滲透(electroosmosis)，電遷移(electromigration)等電化學現象，使底泥中污染物朝向電極移動。在電極上累積之污染物最終以電鍍、共沉澱等方式移除(Reddy et al. 2001)。底泥中細顆粒因吸附性佳、親和力高，溶液吸附有機質或重金屬等，且有較大值表面積，故對污染物承載相對較高(Jones and Turki 1997)。故在電極的作用下，污染物較高之細顆粒受電場的作用顯著，對細顆粒具有較佳的移除效果。

現地覆蓋法(in-situ capping, ISC)指在重金屬污染土壤上覆蓋一層乾淨材料以隔離污染物，不需要攪拌開挖，主要以材料隔離之機制阻止汞釋出到環境中，是目前處理中低濃度重金屬污染或避免經處理後底泥二次污染常用的方法(Anishinabek et al. 2016)。傳統的現地覆蓋法多採用約 50 公分厚的低污染土壤或沙子覆蓋在污染土壤表層，但由於其降低污染的機制僅是藉由隔離延遲污染物從土壤中釋出的時間，而較少有吸附的效果，因此覆蓋法需在一段時間後更換材料，加上需要利用到高厚度的材料，將造成可觀成本，在應用上也有許多限制(Eek et al. 2008)。監控自然恢復法則是僅以對污染底泥施以監控管理，仰



賴微生物自我復原的作用將土壤淨化。但該方法僅適用於當底泥中重金屬不會對環境生物產生毒性或累積性，不足以作為主流的整治方法，一般僅限於污染程度極低，或者已經過積極整治後之後續長期作為。

由於底泥環境複雜，且各式整治工法皆有其優勢以及可能之弊端，因此當污染底泥在進行整治時需先建立一個決策架構以整體考量最適合之工法。Kupryianchyk et al. (2015)提出了污染底泥之管理架構，並將活性覆蓋法未來之藍圖放入其中(圖 3-2)。架構中說明當移除底泥為不可或缺之措施時，開挖法為最佳之手段，開挖出來之污染底泥可藉由脫水程序或其他程序進行再利用。如果底泥濃度可藉由生物自然降解，則可使用監測自然降解法。但若污染物濃度高，且評估開挖後可能依舊存在環境風險例如：底泥中污染物再逸散，使環境風險不可忽略時，則需採用現地手段進行整治。傳統之現地覆蓋法為較常用之工法，但由於傳統覆蓋法對於污染物之生物有效性及穩定化並無顯著作用，因此若需考量降低健康風險並期望減少底泥至水體之污染物通量時，便可考量活性覆蓋法，而活性覆蓋法又可使用活性碳或有機黏土等覆蓋層。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

表 3-3、含汞底泥整治方法及實場研究(Anishinabek et al. 2016)

整治方法	方法概述	參考場址	文獻
活性覆蓋法	鋪設活性材料於汞污染底泥表面以減少汞及甲基汞釋出	North Fork Holston River，維州，美國 South River，維州，美國(模場) Puget Sound Naval Shipyard Bremerton，西雅圖，美國 中型生態環境實驗 微型生態環境實驗	Turner (2009) Patmont (2015) Chadwick et al. (2014) Lewis et al. (2016) Gilmour et al. (2013)
植生復育法	利用植物吸收汞、穩定化汞，或氣狀汞	Idaho Falls，愛德華州，美國	USEPA (2002)
硝酸添加法	利用添加硝酸抑制汞甲基化的菌群	Onondaga River，加州，美國	Turner (2009)
硒添加法	甲基化微生物吸收硒，減少汞的吸收與甲基化	Clay Lake，安大略省，加拿大(模場)	Turner and Rudd (1983)
稀釋客土法	稀釋土壤使微生物能夠生長自然降解環境中汞	Clay Lake，安大略省，加拿大(模場)	Turner and Rudd (1983)
化學淋洗 熱脫附法	將底泥經過水洗或化學淋洗的方式濃縮成濾餅，再以旋轉窯加熱脫附	中石化安順廠，台灣	(張氏 2014)

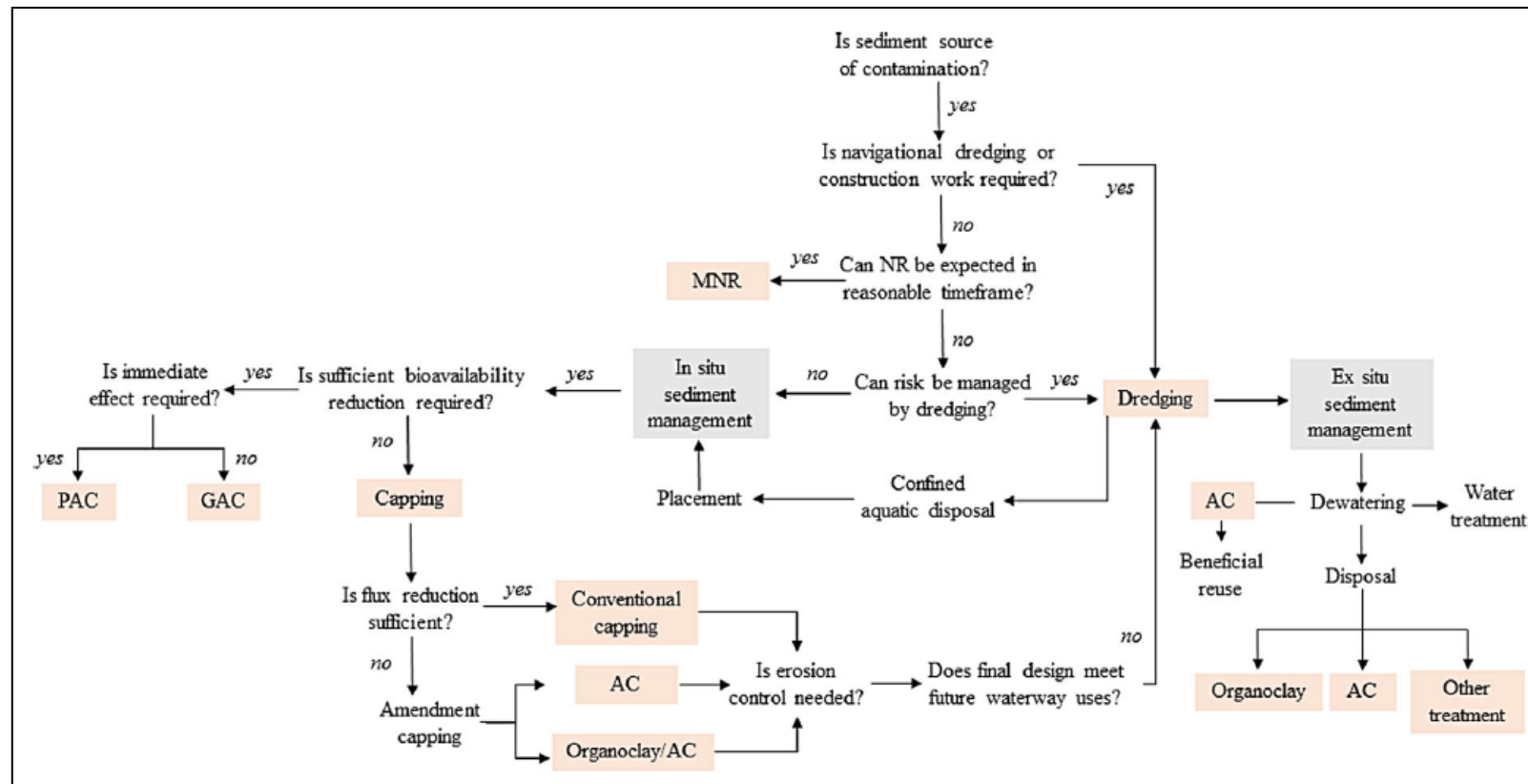


圖 3-2、Kupryianchyk 等人(2015)所提出之污染底泥管理架構



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

3.3 活性覆蓋法之現況與展望

重金屬污染底泥整治除了須考量整治成效外也需考量成本，因此以風險為基礎(risk-based)的整治需求較符合目前底泥整治趨勢。傳統處理重金屬污染底泥工法通常包含開挖(dredging)，並配合溼處理(化學淋洗)去除底泥中的污染物。但這樣的離地處理(ex-situ)策略除了可能造成龐大成本(約新台幣 2000–6000 萬元/公頃；由 Menzie et al. (2016)及 NRC (2007)估算)也可能在處理過程中造成大量的污染物再逸散(Balchand and Rasheed 2000, Crowe et al. 2010, de Leeuw et al. 2010)，或因水深太高而不具可行性(Ghosh et al. 2011)，甚至在整治後依然有殘留而無法達到整治標準(NRC 2007, Zhang et al. 2016, 張氏 2014)，因這些原因和限制常使利益相關者卻步。以風險為基礎的管理策略較傳統策略不同，乃以污染物在底泥中的風險潛勢為主要考量而非總量，因此更具彈性，更能綜合考量利益相關人、社會層面，以及環境功能制定整治目標(Kwok et al. 2014)。此外，風險為基礎的管理策略使得除了離地整治策略外，讓現地(in-situ)整治策略能提供離地整治方法的不足，且因為不需要開挖的昂貴成本，通常比起傳統工法更具經濟可行性。

活性覆蓋法在近年逐漸受到重視。活性覆蓋法跟傳統覆蓋法不同之處在於所使用的材料，活性覆蓋法使用活性材料(例如：活性碳，生物炭等)而非傳統細砂或低污染土壤。活性材料能藉由吸收、吸附等化學或物理活性降低土壤中污染物的移動性(mobility)、生物毒性(toxicity)，以及生物可利用性(bioavailability) (Zhang et al. 2016)，而非單純的隔離機制，故可產生更好的阻絕效果。也因為有更好的阻擋效果，活性覆蓋法所使用的材料比起傳統覆蓋法較為節省進而節省成本。舉例來說，12 mm 厚的活性材料理論上可以取代 1 m 厚的沙子達到同樣覆蓋效果(Olsta 2007)。

活性覆蓋法之整治原理適用於流速較慢之水體，並於國外多處場址適用於污染湖泊、港灣等場址，其應用可謂廣泛。此外，污染物多沉降於湖泊或海洋等低流速之匯集地，使活性覆蓋法具有相當之潛力。例如，中石化安順廠即為相當適合本技術之場址。活性覆蓋法除了可處理已經造成污染的底泥外，也對新沉降的污染有潛在的去除效果。實場研究也逐漸證實活性覆蓋法能有效隔離並降低底泥中到表層水中污染物之通量達一年之久(Cornelissen et al. 2011)，顯示活性覆蓋法運用在污染底泥整治是相當具潛力的。直到 2013 年，全球已有超過 25 個相關實場研究陸續被發表(表 3-4)，但多為應用於有機污染物整治，針對含重金屬底泥使用活性材料之活性覆蓋法至今尚少有完整文獻可供參考。



表 3-4、活性覆蓋法應用之實場研究案例(Patmont et al. 2015)

地點	目標污染物	施工方法	文獻
Trondheim Harbor，挪威	多環芳香烴、多氯聯苯	將漿狀(slurry)活性碳預拌後用農業噴灑器直接施加於底泥上	Cornelissen et al. (2011)
Greenlandsfjords，挪威	戴奧辛、呋喃	將漿狀(slurry)活性碳預拌後直接施加於底泥上	Cornelissen et al. (2012)
Bailey Creek，維吉尼亞，美國	多氯聯苯	將活性碳(SediMite [®])以噴灑器直接噴灑	Ghosh et al. (2012)
Tittabawassee River，密西根，美國	戴奧辛、呋喃	將活性碳(AquaGate TM)和生物炭使用旋轉盤噴灑	Chai et al. (2013)
Lower Canal Creek，馬里蘭，美國	汞、多氯聯苯	將活性碳(SediMite [®])以噴灑器直接噴灑	Menzie et al. (2014)
Puget Sound Shipyard，華盛頓州，美國	汞、多氯聯苯	將活性碳(AquaGate TM)和生物炭直接施加	Johnston et al. (2013)

3.4 底泥中的重金屬

實場廢水中經常含有種類複雜的重金屬，廢水排出後重金屬常以游離態進入河川與海口，並透過化沉澱、膠結、錯合、離子交換及吸附等物理化學作用而沈降於河川底部，累積於底泥中。同時，底泥可透過不同環境因子(例如 pH、ORP、底泥粒徑大小)使重金屬再釋出而進入水體，接著經由食物鏈進入動植物體內，甚至進入人體造成健康危害與生態損害。在底泥中，重金屬的毒性深受環境中配位基的存在與隨時間沉積老化所影響。一般以游離態的重金屬離子是最具生物可利用性，而隨著沉積時間拉長，重金屬之生物毒性與生物可利用性將可能降低，其他不穩定的金屬物種對生物可利用性亦有不容小覷的影響力(Chapman et al. 1998, Costello et al. 2015)。部分金屬(例如 Cu、Ni 和 Zn)在底泥與水體環境中的生物可及性，則受其對固相硫化物、有機碳和金屬氧化物的親和力影響(Danner et al. 2015)。因此對於重金屬的整治，了解場址底泥特性與環境因子是非常重要的(Hou et al. 2013, Nizoli and Luiz-Silva 2012)。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

底泥環境中存在許多能與重金屬鍵結的固相影響因子，進而影響重金屬的生物可利用性與生物毒性，如酸可揮發性硫化物(AVS)、有機物、鐵錳氧化物與底泥性質。在厭氧環境下，底泥中的硫酸鹽還原菌(SRB)可還原硫酸鹽形成 AVS (De Jonge et al. 2011)，底泥深度越深 AVS 濃度越高，在底泥中的分布隨著孔隙水中的物化特性、季節性的變化而有所不同。在缺氧環境中，諸如二價硫(S^{2-})、硫化亞鐵(FeS)、四方硫鐵礦 (FeS)、硫複鐵礦 (Fe_3S_4)的硫化物種因為鐵可被其他重金屬(如： Cu 、 Zn)置換而形成不溶性的金屬硫化物(CuS 、 ZnS)，因此 AVS 被認為是金屬分配至固相上重要的影響因子，通常這些不溶性顆粒可降低重金屬的生物可利用性，其相關機制如圖 3-3 所示(Zhang et al. 2014)。另外，二價汞與還原態硫結合而成的硫化汞(HgS)穩定係數可高達 10^{53} ，比起汞與溶解性有機物結合物(穩定係數約 10^{22-28})還高(Ravichandran 2004)，因此能和溶解性有機物(DOM)競爭汞的吸附位置，減少孔隙水中二價汞的濃度，並穩定的貯存在土壤中而大幅減少甲基化的風險(Kampalath et al. 2013, Wang et al. 2012)。許多相關研究曾報導底泥顆粒中的有機碳含量越高則重金屬在底泥中的濃度越高，此現象在底泥顆粒越細時更加明顯。因為有機物的配位基與金屬有很好的親和力，易形成金屬複合物(metal complex)而分配到固相上，有些研究則是以「吸附」解釋金屬與有機物的鍵結(Burton et al. 2006 a, Zhang et al. 2014)。鐵錳氧化物是底泥表層常見的礦物主成分，由於其表面積大，對金屬 Fe 、 Cr 、 Mn 和 Ni 甚至是 TOC 都具有高顯著吸附容量(Fernandes et al. 2011)。此外，底泥顆粒性質不同，對重金屬的吸附與傳輸有顯著的影響。像是蒙脫石是底泥環境中常見的黏土礦物主成分，其粒徑小含有較大的表面積，且擁有許多吸附點位，因此被認為是自然界中良好的金屬吸附劑。

在底泥環境中，對重金屬具有影響力的水相因子有 pH、氧化還原電位(ORP)、鹽度與 DOM。這些環境因子皆有可能改變重金屬存在的形式，而增加或是降低其生物可利用性與環境的危害。通常在高 pH 值之環境下有助於吸附材料吸附重金屬或是促進重金屬沉澱反應，而在低 pH 之酸性條件下會降低有機物、鐵錳氧化物、黏土礦物及溶解性硫化物表面帶負電荷，減弱金屬的結合強度，使金屬難以被保留在底泥中而釋放至水體中(Guven and Akinci 2013)。在低 pH 下，水體中的 Cr 以三價為主，並以絡合(complexation)或離子形式存在，穩定地分散在溶液中。底泥環境中 ORP 也是影響重金屬移動性的重要因子，ORP 增加會促使硫化物的氧化與有機物的降解，進而導致重金屬的溶出，在 Speelmans et al. (2010)的研究中指出濕地中的 Cu 、 Zn 的生物累積性受 ORP 之影響。底泥中的硫酸鹽還原菌、鐵還原菌等厭氧菌會將重金屬汞轉會為強力神經毒甲基汞，因此對於汞的轉換 ORP 也是重要的影響關鍵之一。ORP 同時也

是決定水體中 Cr^{3+} 與 Cr^{6+} 分配的因素，更是決定了 Cr 在環境中的生物毒性 (Magar et al. 2008)。水體環境中的鹽度越高，會抑制 SRB 的生長與活性，減少 SO_4^{2-} 的還原，使水中游離態重金屬不易轉換至固相而提高了生物可利用性 (Hou et al. 2013)。溶解態中的二價汞會和水中的氯結合形成氯汞化合物，並隨著鹽度的增加而形成帶三個與四個氯的化合物 (HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-})，進而影響被吸附的效果。DOM 之表面含有微量的含氧官能基 (如: carboxyls 與 phenols)、含硫官能基和含氮官能基，皆對重金屬有很好的親和力。根據 Yan et al. (2017) 的研究結果，作者發現在淡水環境下眾多與 DOM 親和力很強的重金屬中，其中溶解態的 Zn、Hg 和 Ni 與 DOM 的總吸附位 (binding sites) 有很好的相關性。當水體環境中存在二價硫與 DOM 時，會形成 Hg-S-DOM 奈米晶體，並被認為對其生物有效性有巨大影響 (Graham et al. 2012)。另外，在酸性條件下，DOM 對 Cr^{6+} 有強還原能力，並且能與 Cr^{3+} 形成複合物 (Leita et al. 2009)。

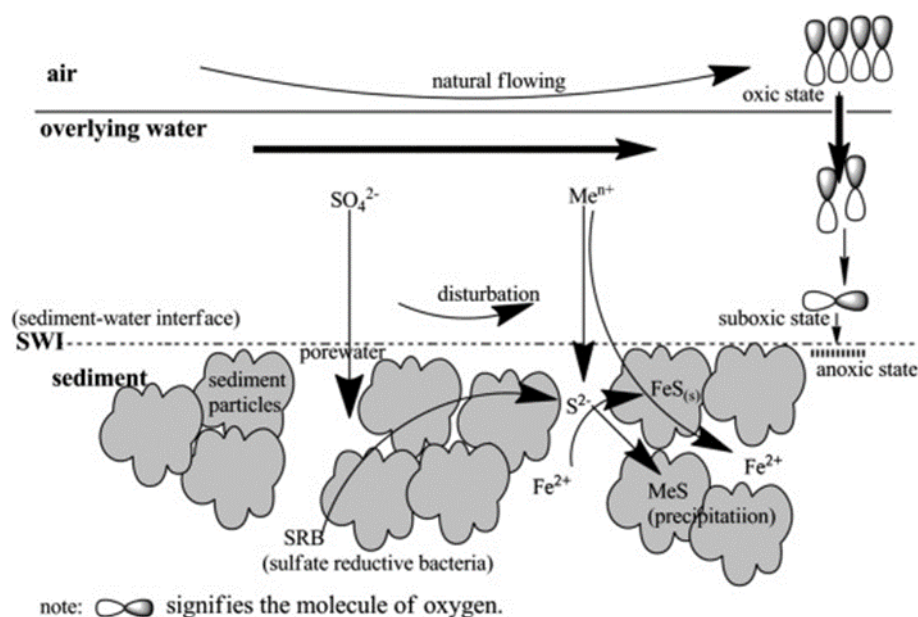


圖 3-3、底泥環境中 AVS 與重金屬反應的機制圖(Zhang et al. 2014)

3.5 生物炭吸附材

碳黑材料(CB)(如生物炭及活性碳等)的封存機制多以吸附為主，因此比表面積與其表面官能基對於其封存成效有重要影響。碳黑對於有機污染物、汞以及重金屬皆被報導在底泥環境中有顯著吸附效果。Huang 等人(2017)發現當底泥施加生物炭時，底泥中可萃取態中的 Cd 與 Zn 皆有顯著下降，但當施加大



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

於 50 mg/kg 時，便會減少微生物菌群的豐富度。本研究團隊在前期研究探討活性碳對汞的吸附，發現 3%之活性碳添加量在批次實驗中對總汞溶出抑制達 99.88% (4 天)，並在上流式微環境系統中之甲基汞溶出抑制效果達 77.8–99.8% (17–40 天)。國外研究亦顯示在實場規模整治有機污染物下(PCBs、PAHs，及 DDT 等)，2–5%添加量之活性碳皆有良好的溶出抑制效率(Cho et al. 2009, Cho et al. 2007, Cornelissen et al. 2012, Ghosh et al. 2011)。除了整治成效，亦須考量活性碳添加對於水體底棲生物之負面效應。Nybom 等人(2012)比較了不同劑量與大小之活性碳對於加州黑蟲(*Lumbriculus variegatus*)生物負面效應之影響，並發現 *L. variegatus* 隨著添加量越高、顆粒越細而有較顯著之生物負面效應(生物量減少、生殖力下降)。在之前研究中，我們採用廢輪胎作為碳黑材料的來源，廢輪胎經過粉碎和高溫裂解後成為碳黑，是一種成本較低且能實現廢棄物循環利用和資源效益最大化的材料。根據本研究團隊已有的測試，這種碳黑材料的吸附效果與同期實驗中使用的商業活性碳材料相當，比經過高溫開孔處理後的廢輪胎碳黑材料更好，無需再經過更高溫的活化處理，即可達到良好的吸附汞的效果，去除率可達到 60–80%。

本研究使用之活性吸附材料為生物炭及其硫化、磁化改質材料。生物炭為生物質(biomass)在無氧的環境下熱裂解的多孔性材料，其應用包含了土壤調節、碳貯存、土壤及水污染整治等等。通常而言，相比於前期計畫所使用的活性碳，生物炭比表面積較低但卻有著豐富的表面官能基(Zhang et al. 2019)。文獻研究指出生物炭不僅利用表面及孔洞進行物理吸附，生物炭本身的有機組成以及環境中的離子對於穩定重金屬也扮演著重要的角色(Uchimiya et al. 2011, Xu et al. 2016)。此物化特性使生物炭成為在液相及土壤底泥中對於有機及無機污染物深具潛力之吸附材料。在近期研究中發現，生物炭在環境條件下可以促進被吸收(sorbed)的污染物的氧化還原以及水解反應(Pignatello et al. 2017)。

而生物炭對於本期研究所探討的重金屬(汞、銅、鉻、鋅、鎳)皆有良好的水相去除能力(Chen et al. 2011, Inyang et al. 2012, Kong et al. 2011, Tong et al. 2011)。Dong 等人(2011)發現生物炭對於液相中的 Cr^{6+} 有良好的去除能力，其去除機制為 Cr^{6+} 被生物炭表面的電子提供者還原成較不具毒性的 Cr^{3+} ，而部份 Cr^{3+} 釋放到液相中部分和生物炭表面官能基錯和，以此達到 Cr^{6+} 的去除。下圖 3-4 為生物炭對於無機污染物的去除機制。

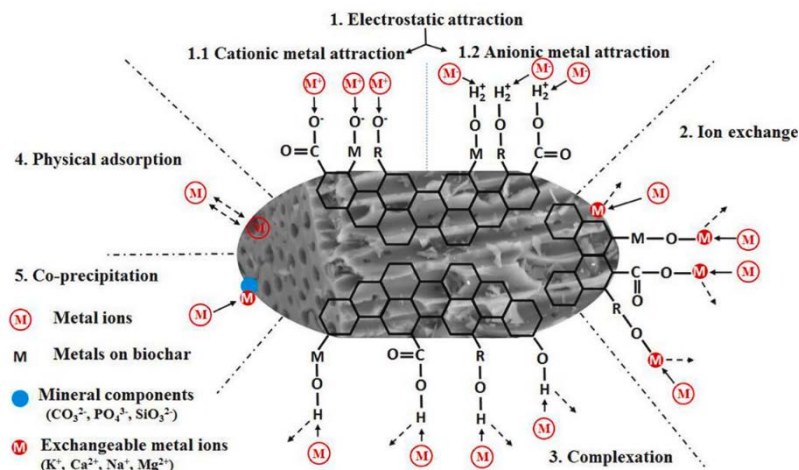


圖 3-4、生物炭對無機污染物的去除機制(Zhang et al. 2019)

除了單純熱裂解所製成的生物炭，本期研究將探討磁性生物炭、硫化生物炭以及硫化磁性生物炭三種經過改質過後的生物炭對於多重重金屬污染底泥的重金屬抑制效果。生物炭在經過磁化反應後因為存在 Fe_3O_4 晶體，使其可被帶有磁性的物質所吸引，此特質為活性覆蓋工法回收吸附材料提供了具高度可行性的解決方法。此外，經過磁化後比表面積會升高，對於重金屬的吸附能力也會有所提升(Feng et al. 2020, Li et al. 2020)。Qiao et al. (2020)提到，磁性生物炭可以藉由吸附去除液相中的 Cr^{3+} ，亦可藉由吸附以及還原來清除液相中的 Cr^{6+} 。Nyamunda et al. (2019)亦發現利用風信子為材料的磁性生物炭對於水中的 Zn 和 Cu 有非常好的吸附效果。Ifthikar et al. (2017)利用廢棄污泥製造而成的磁性生物炭來去除液相中的 Pb^{2+} 。Wu et al. (2018)利用稻草燒製成的磁性生物炭有效的去除液相中的 As^{3+} 及 Cd^{2+} 。Wang et al. (2019)則是利用松木製成的磁性生物炭去除液相中的 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 。磁性生物炭在各液相批次實驗中對各種重金屬皆有良好的去除效果，但在底泥方面卻缺乏磁性生物炭對於整治實場底泥的研究。硫化生物炭表面硫官能基可使其與液相中的二價汞形成穩定的鍵結，其穩定係數高達 10^{53} 。過去亦有許多研究證實硫化改質能提高生物炭對於汞的化學吸附能力，進而增加整體對於汞的去除效力(Huang et al. 2019, Jeon et al. 2020, Park et al. 2019)。而硫化磁性生物炭則是結合了上述兩種方法的優點，同時帶有含硫官能基又具磁性之特性將有利於材料之吸附及回收。值得一提的是，硫化磁性炭之合成方式可以單步驟熱裂解(one-step synthesis)合成，相較於傳統需要碳化再硫化及磁化的合成方式，one-step synthesis 只需要一次加熱步驟就能使生物炭帶有磁性以及硫官能基，更能減少能源消耗。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

3.6 整治成本與工程實務

目前應用於實場之活性覆蓋法皆以碳黑材料為主之混和材料，例如 SediMite® 或 AquaGate®，其中材料之混和成分並未公開，因此本章節將單就成本與實務施作進行案例分析。

以碳黑之活性覆蓋法作為底泥整治手段時，材料成本與施作成本為最主要的整治成本。以下將針對國外研究報告進行整治費用之估算，其中美金換算臺幣之匯率以 30 估計，而歐元之匯率以 40 估計。

Menzie 等人(2016)針對一項在 Canal Creek (Maryland)的整治計畫進行了成本效益評估，並詳細比較了使用專利技術之 SediMite® 或 AquaGate® 碳材之活性覆蓋法與疏濬整治工法。在 Menzie 等人(2016)的評估中，SediMite® 材料成本約為 3730 美元/噸(約新台幣 111.9 元/公斤)，略高於一般商業化之活性碳(新台幣 60–100 元)，而施加量為 4.53 公斤/平方米，因此材料費用 18.43 美元/平方米(約 553.0 元/平方米)；設備費用約為 23,000 美元(約新台幣 69 萬元)；施作成本為 14.085 美元/平方米(約新台幣 422.5 元/平方米)；實驗室研究成本大約為 23500 美元(約新台幣 70 萬元)。

Menzie 等人(2016)並計算出利用不同整治方法整治 10 英畝底泥之總整治成本。使用 SediMite® 進行整治之費用為 89,600 美元/英畝(約新台幣 664 萬元/公頃)，而使用疏濬法(挖除 3 英呎)整治之費用近 800,000 美元/英畝(約新台幣 5,930 萬元/公頃)。顯示活性覆蓋法比起疏濬整治具有成本上的優勢。其他方法之整治成本如下圖 3-5 所示。

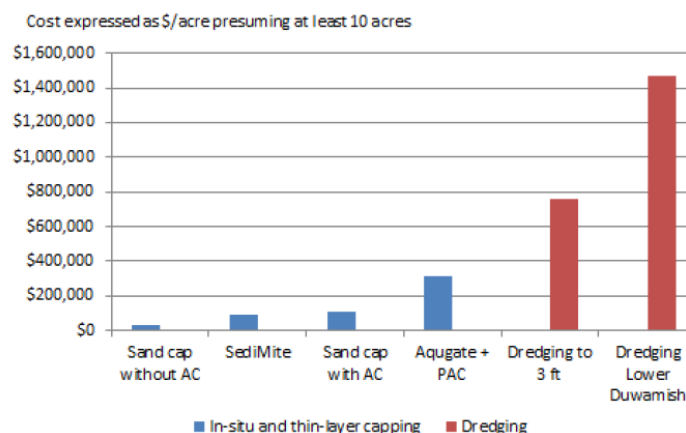


圖 3-5、Menzie 等人(2016)針對 Canal Creek 底泥整治多種選項之整治總成本比較



Kupryianchyk 等人(2015)也嘗試提出底泥整治成本之參數，做為評估底泥整治可能的參考。

活性覆蓋法:

材料費用: 3 歐元/公斤

施作成本: 30 歐元/立方米

疏濬法:

疏濬: 1-10 歐元/立方米

熱處理: 60 歐元/立方米

廢棄: 10-20 歐元/立方米

假設潛在污染深度為 50 公分；活性碳施加量為 3.5 公斤/平方米 (Ghosh et al. 2011)。則應用活性覆蓋法之整治成本約為新台幣 480 萬元/公頃，其中材料成本約為新台幣 420 萬元/公頃而施作成本約為新台幣 60 萬元/公頃。同樣以 Kupryianchyk 等人(2015)之參數計算，疏濬法之總整治成本約為新台幣 1420-1800 萬元/公頃。

由 Kupryianchyk 等人(2015)及 Menzie 等人(2016) 研究報告推算，使用活性覆蓋法整治底泥之費用約為新台幣 500-600 萬元/公頃，而疏濬整治差異較大約為新台幣 2000-6000 萬元/公頃。其中必須註明，使用 Kupryianchyk 等人(2015)參數計算僅考慮材料費用、施作費用及部分搬運費，因此此粗估之數值應可能低估。此外，NRC (2007)估計疏濬法整治之成本範圍約在 145-530 美元/立方碼 (約新台幣約為 1662-6077 萬元/公頃)，與本研究估算之範圍相符。

在整治實務方面，活性覆蓋法可分為不將活性覆蓋層與底泥混合的(1)噴灑式薄層覆蓋法(thin-layer capping)；和用機具混合的(2)機械混合覆蓋法(mechanical mixing amendment) (丁和席氏，2017)。噴灑式薄層覆蓋法將材料預拌後直接施加於底泥中，並仰賴底棲生物垂直活動使覆蓋層拌入底泥。而機械混合覆蓋法利用人工方式將活性碳混合進底泥，因此只適用於表水深度低或除水之場址。舉例來說，Menzie 等人(2016)使用自製的噴灑器，以 250 磅進料斗與柴油噴灑裝置組成(圖 3-6)。Cornelissen 等人(2012)整治水深約 100 m 之港灣時，使用裝載 275 m³ 水槽和 500 馬力幫浦的船隻，將活性碳與黏土混合成漿狀材料後施加(圖 3-6)。Cho 等人(2009)則使用機械式混合覆蓋法將活性碳混入底



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

泥，其使用兩種機具進行覆蓋，分別是轉軸式鬆土機(Aquatic Environment, Inc.)以及注射式系統(Compass Environmental, Inc., GA) (圖 3-7)。



圖 3-6、噴灑式薄層覆蓋工法之施作設備

((左)Menzie 等人(2016)使用之自製噴灑裝備；(右上及右下) Cornelissen 等人(2012)施作船隻)

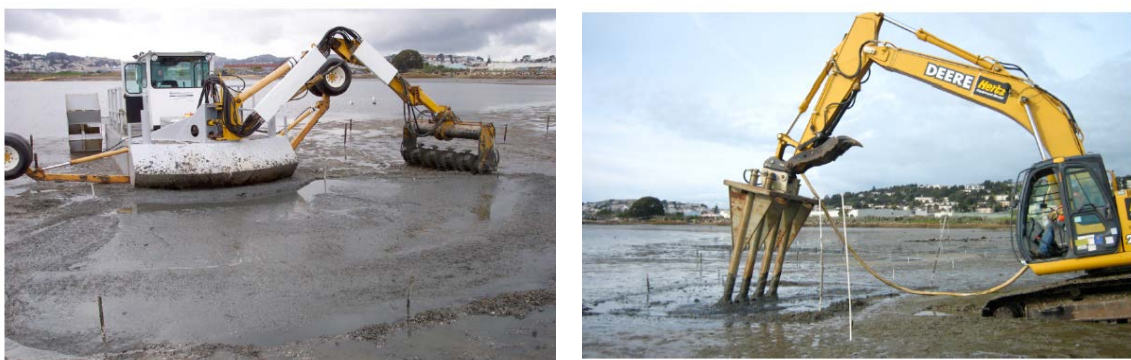


圖 3-7、機械混合覆蓋工法之施作設備

(Cho 等人(2009)使用之(左)轉軸式鬆土機與(右)注射式系統)



3.7 前期研究與本期研究重要性

在前期(106、107 及 108 年度)研究計畫中，本團隊以上流式微環境系統與橫流式擬環境反應槽探討活性覆蓋法對於抑制含汞底泥釋放至水體環境之可行性研究。在 106 年度，微環境系統實驗中發現活性覆蓋法能降低表層水中總汞與甲基汞濃度，成功抑制了甲基汞溶出抑制效果達 77.8–99.8% (圖 3-8)。在 107 年度研究中，以可模擬橫向水流及底泥擾動之擬環境反應槽，以三種活性碳/黏土覆蓋層整治國內知名汞污染場址底泥。在操作 40 天的橫向流實驗中，活性碳與 bentonite、kaolinite 覆蓋層(B 與 C)對於總汞及甲基汞有較好的抑制(圖 3-9)。在 108 年度中，五種不同配比的管柱相較於控制組皆有正向的抑制效果，其中雖然以成本為考量的第四組對於甲基汞及 Ni 的抑制效果不佳，但對於其他金屬皆有非常好的抑制效果，由此可知佔第四組配比 80%的牡蠣殼粉不失為一種低成本、高效、環保的活性覆蓋材料。而以總成效來看，第五組的配方為最佳的配方(圖 3-10)。

研究成果已發表於國際知名期刊，如下所示。

1. Chen, C., Ting, Y., Ch'ng, B. L., and Hsi, H. C.* (2020) Sustain. Environ. Res., 30(1), 1-15. (SCI IF = 4.030)
2. Ou, M. Y., Ting, Y., Ch'ng, B. L., Chen, C., Cheng, Y. H., Chang, T. C., and Hsi, H. C.* (2020) Water, 12(7), 1886. (SCI IF = 2.709)
3. Ch'ng, B. L., Hsu, C. J., Ting, Y., Wang, Y. L., Chen, C., Chang, T. C., and Hsi, H. C.* (2020) Water, 12(7), 1991. (SCI IF = 2.709)
4. Ting, Y., Ch'ng, B.L., Chen, C., Ou, M.Y., Cheng, Y. H., Hsu, C.J., and Hsi, H.C.* (2020) Sci. Total Environ., 708, 135068. (SCI IF = 5.727)
5. Ting, Y., Chen, C., Ch'ng, B.L., Wang, Y.L., and Hsi, H.C.* (2018) J. Hazard. Mater. 2018, 354, 116–124. (SCI IF = 6.434)。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

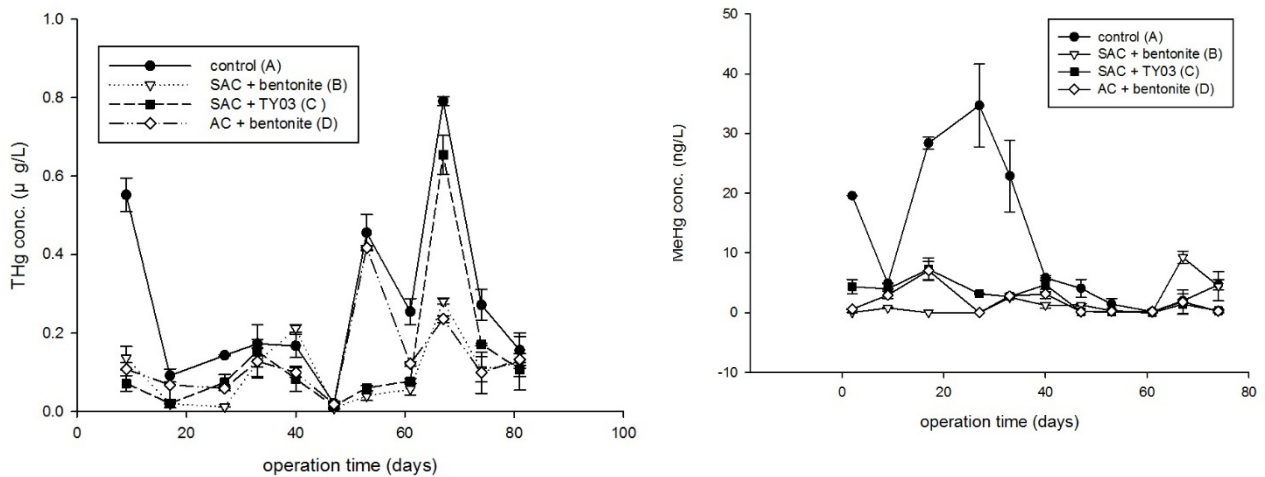


圖 3-8、106 年度上流式微系統總汞(左)及甲基汞(右)抑制成效

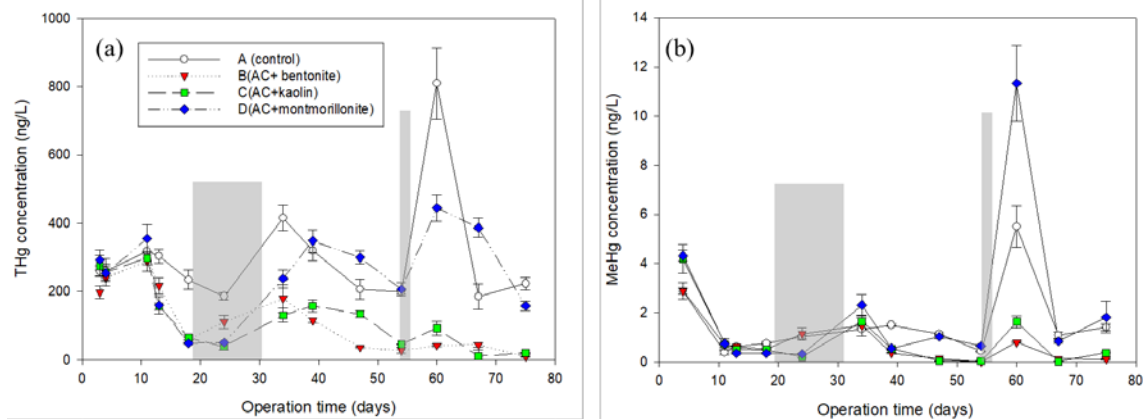


圖 3-9、擬環境系統操作期間表水總汞(a)以及甲基汞(b)濃度變化

(在 day 18–31 間的灰色區塊代表震盪馬達停止以造成間歇式震盪之效果，而在 day 54 之灰色區塊代表採集底泥樣本造成的非預期底泥擾動行為)

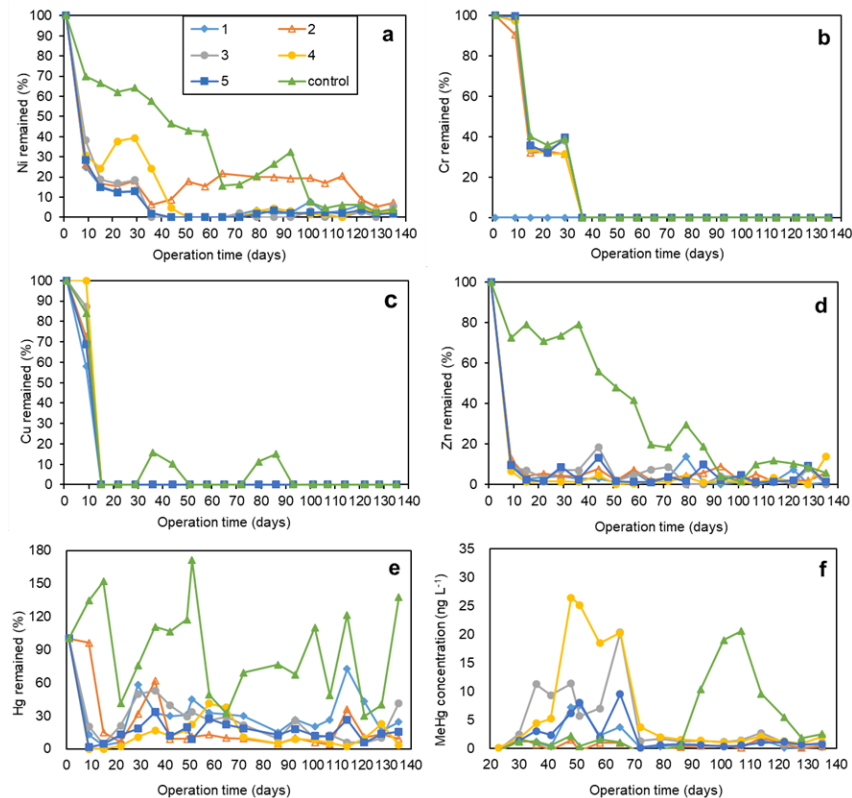


圖 3-10、擬環境系統操作期間金屬濃度隨時間的變化

(Cu(a)、Cr(b)、Ni(c)、Zn(d)和 Hg(e)以初始濃度為 100%，甲基汞(f)濃度單位為 ng/L)

延續前期篩選之重點重金屬種類，本期研究將針對台灣沿岸逸散潛勢較高之重金屬：汞、銅、鉻、鋅、鎳等重金屬進行試驗。另外，將以台灣常見農業廢棄物(桂竹)為原料探討四種衍生生物炭(生物炭、含硫生物炭、磁性生物炭以及含硫磁性生物炭)做為覆蓋材料之可行性。四種吸附材料將進行綜合五種重金屬之競爭吸附實驗以初探各材料對於多重重金屬狀態時的吸附能力。此外，本研究將改良上流式管柱系統進行微環境試驗以模擬各覆蓋層對於重金屬的抑制效果，並以磁性回收試驗探討磁性材料之回收效率。本研究亦將此技術納入「綠色整治」架構，並對比於傳統工法評估此綠色整治技術之可行性，以期因應當今整治趨勢。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

(本頁空白)



第四章、研究方法與過程

本次研究主要分為四部分，其研究架構如下圖 4-1 所示。本研究將結合本團隊之經驗與過去文獻回顧改良並設計材料/底泥製備方法、水相競爭吸附試驗(批次試驗)及微環境試驗(以上流式管柱系統操作進行)；材料在經改質處理後，將進行物理化學特性分析；利用水相競爭吸附試驗，將可初步探討各吸附材在多重重金屬狀態下之吸附效果；在分析水相試驗之結果後，將架設上流式管柱系統以進行微環境試驗，模擬在長期操作下重金屬溶出抑制之效率；在微環境試驗期程結束後，將以磁性試驗測試磁性材料之回收效率。在數據蒐集及分析後，本研究將根據研究結果整合綠色整治概念進行效益評估與未來實場化之建議。

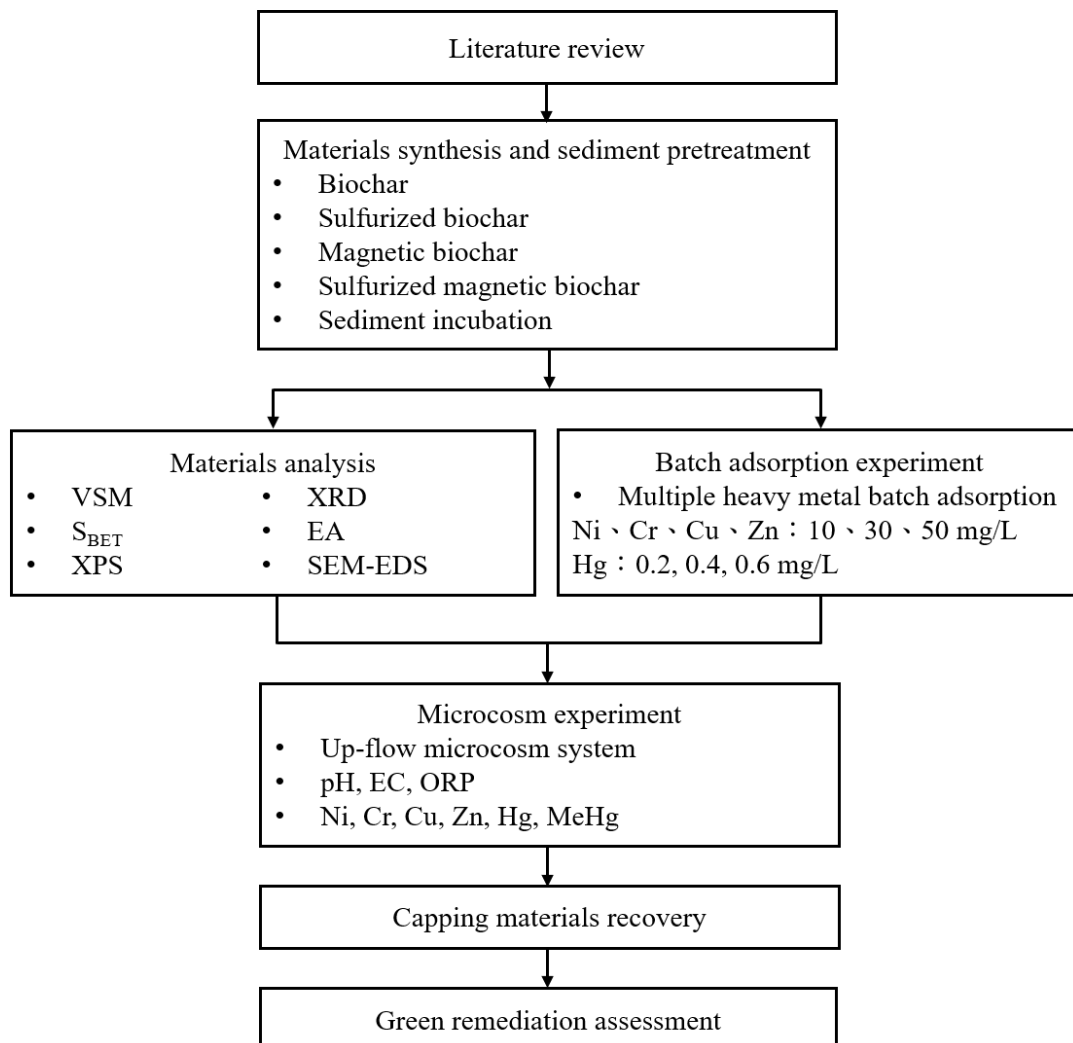


圖 4-1、本期研究架構圖



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

4.1 材料製備

本研究使用之藥品或重金屬試劑均為試藥級。本研究製備生物炭原料為桂竹。竹材將先進行破碎、清洗並乾燥等前處理，之後將前處理過之竹材在管式高溫爐中進行熱裂解，其裂解條件為：先以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之升溫速率在無氧環境 (N_2) 加熱到 600°C ，並在 600°C 維持一小時，之後以徐冷方式降至室溫，即為完成製備之生物炭(biochar)。磁性生物炭(Fe-biochar)之製備手法與 biochar 相似，但在熱裂解前，先將竹材浸泡在 FeCl_3 的溶液中以震盪水浴槽震盪兩天，過濾後以冷凍乾燥法乾燥，最後再進行前述之熱裂解。含硫生物炭(S-biochar)為將清洗乾燥後的竹材以 5:1 碳硫比(C:S)混合硫粉，最後再進行前述熱裂解。硫化磁性生物炭(S/Fe-biochar)為將浸泡過 FeCl_3 並前處理後之竹材混以硫粉 (C:S=5:1)，最後再以同樣條件進行熱裂解。

本研究將使用前期研究所使用之台南安順底泥。底泥採樣方法將參照環檢所方法(NIEA S102.63B)，以採樣鏟採取低污染表層底泥(0–15 cm)後全數倒入鐵氟龍盤內測定氧化還原電位。之後避光盡速運送回實驗室(約 4 小時)，取部分以 -20°C 保存，其餘作為實驗用底泥在抽氣櫃中風乾(約 10 天)。乾燥後之底泥先挑出枯枝和螺殼等雜物後，以均質機粉碎研磨 20 秒至細粒，以塑膠袋盛裝至於陰暗處備用。

4.2 底泥酸鹼值分析

根據表準方法(NIEA S410.62C)秤取乾燥底泥 20 g 放入 50 mL 燒杯中，加入 20 mL 去離子水(水土比 1:1)，攪拌數次後靜置 1 小時，再以 pH meter (SunTex SP-2300)量測之。測量前 pH meter 先以 $\text{pH}=7.0\pm0.5$ 之中性緩衝溶液進行零點校正，再以相差 2 至 4 個 pH 值單位之酸性或鹼性緩衝溶液進行斜率校正。

4.3 底泥性質分析

將土壤過篩後(通過 2 mm 篩網者)，秤取土壤 50 g 加入去離子水 200 mL 充分攪拌。將土壤用蒸餾水加入金屬攪拌容器中，加入 10 mL 5%偏磷酸鈉溶液，並加蒸餾水至離杯口約 2/3 處。將杯攪拌 10 分鐘，並用 1000 mL 量筒定量至 1000 mL。將攪拌漿上下攪拌 20 次後取出計時。20 秒後輕放入比重計，不使上下振動，待 40 秒時記錄讀值 P_s ，此值為 clay and silt 之含量。重新攪動，



並靜置 2 小時。此時放入比重計讀取的值為 P_C ，此值為 clay 量。

$$\text{砂粒}\% = 100 - \frac{P_s}{w} \times 100\%$$

$$\text{黏粒}\% = \frac{P_c}{w} \times 100\%$$

$$\text{粉粒}\% = 100\% - (\text{砂粒}\% + \text{黏粒}\%)$$

空白校正：於土壤中加入 10 mL 偏磷酸鈉後會影響懸浮溶液，故應另測定每 1000 mL 蒸餾水中含 10 mL 偏磷酸鈉溶液之比重計讀數 P_B 。將底泥烘乾後，可求得土壤重 w 。

溫度校正：每次測比重時，應同時測定懸液之溫度。如高於 19.4°C ，每增加 1°C 比重計讀數應加 0.3；如低於 19.4°C ，每減低 1°C 應減 0.3，校正後讀數為 P_s 、 P_c 。

經上述實驗求得之砂粒、粉粒與黏粒百分比，再依美國農業部土壤質地三角圖(如圖 4-2)求得土壤質地種類。

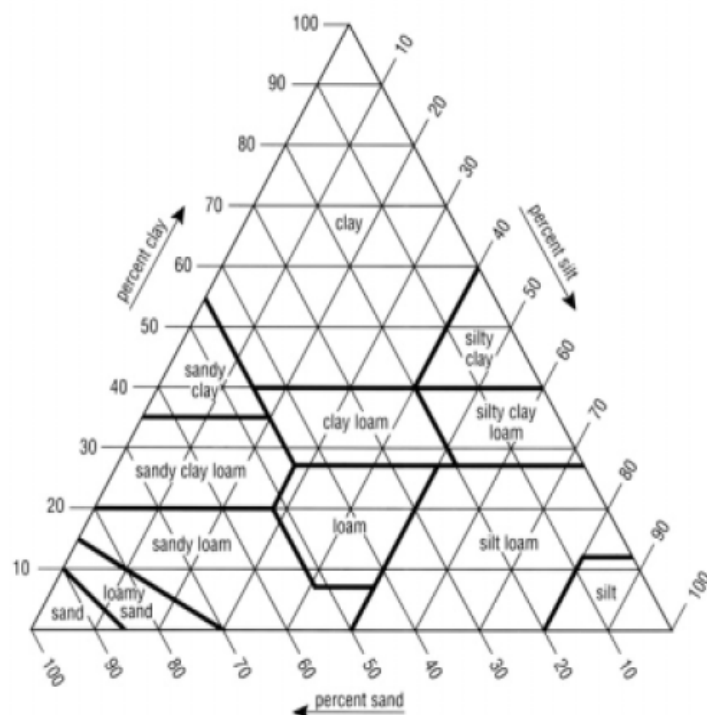


圖 4-2、美國農部土壤質地三角圖



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

4.4 底泥陽離子交換容量

底泥陽離子交換容量(Cation Exchange Capacity, CEC)依照標準方法(NIEA S201.61C)，將保存之底泥室溫解凍後，置於乾淨塑膠盤中，除去所含之石礫等雜物，避光在空氣流通處自然風乾3至7天。之後以木槌打碎壓成粉末狀，過篩(2 mm)，並均勻混合，保存在塑膠罐中以備分析。

秤取完成前處理 10.00 g 之風乾底泥至 500 mL 錐形瓶中，加入 250 mL 中性 1 M 醋酸銨，充分振盪錐形瓶，並靜置過夜。以 55 mm 瓷漏斗配合輕微抽氣以過濾樣本(勿使樣本乾燥龜裂)。以中性醋酸銨溶洗樣本。直到洗出液無法測出鈣為止。(鈣的測定方法為取 10 mL 洗出液至試管中，加入數滴中性 1 M 氯化銨溶液、10%草酸銨溶液及氫氧化銨稀釋液，再加熱至沸騰，若有白色混濁則表示尚存在鈣)以 50 mL 中性 1 M 氯化銨溶洗樣本四次，再以 50 mL 中性 0.25 M 氯化銨溶液溶洗一次。以 99%異丙醇 150–200 mL 洗出電解質，至於振盪器振盪 5 分鐘後離心，去除上層清液，重複此步驟兩次。之後加入 80 mL 中性 1 M 醋酸銨，用振盪器振盪 5 分鐘後離心，將上層清液倒入 200 mL 量瓶中，重複兩次。以中性 1 M 醋酸銨定量至 200 mL，以原子吸收光譜儀測定鈉離子濃度，並換算成陽離子交換容量。

陽離子交換容量之計算方法如下(Rhoades, 1982):

$$CEC(meq/100g) = \frac{(C \times V)}{\left[\frac{W}{(1 + R)} \right]} \times 100$$

其中，鈉離子濃度為 C，V 為上澄清液以中性 1 M 醋酸銨溶液稀釋後之最終體積(mL)。W 為秤取之底泥重(g)。R 為風乾底泥之水分含量。

4.5 底泥有機質含量

依據 Walkley-Black 之溼式氧化法進行分析，秤取經前處理之陰乾底泥 0.5 g，研磨並通過 100 mesh 篩網。將底泥置於 500 mL 的三角瓶，加入 10 mL 重鉻酸鉀溶液(1 N)，充分振盪使溶液與底泥充分混合，再迅速加入 20 mL 濃硫酸(95–97%)，充分搖盪後靜置 30 分鐘。靜置後加入 200 mL 的去離子水及 10 mL 濃磷酸溶液(85%)，並加入 3–4 滴的二苯胺指示劑(0.5% diphenylamine, 20%硫



酸)，並以硫酸亞鐵銨溶液滴定，其顏色由暗綠色逐漸轉為暗藍色，再轉回綠色，即達到滴定終點，並計算有機質含量。

$$\text{土壤中有機物含量(\%)} = 10 \times \left\{ 1 - \left(\frac{S}{B} \right) \right\} \times 1.0 \times \left(\frac{12}{4000} \right) \times \left(\frac{1.724}{0.77} \right) \times \frac{100}{\text{土重}(g)}$$

10: 重鉻酸鉀用量(mL)

S: 樣本之亞鐵液滴定數(mL)

B: 空白試驗亞鐵滴定數

1.0: 重鉻酸鉀濃度(mL)

1.724: 有機碳與有機物之轉換係數(Van Bemmelen factor)

0.77: 回收率

4.6 吸附材比表面積、孔體積與孔徑分布測定

本研究選定四種吸附材，而表面積是影響吸附能力的重要因素，必須依吸附原理加以測定。計算表面積的方程式有許多種，而最廣為採用者為 BET (Brunauer, Emmett, and Teller) 方程式。而本實驗用來分析表面積的儀器為比表面積分析儀(Micromeritics, ASAP 2020)，其原理為在 77K 下量測氮氣等溫吸附曲線。在進行分析前先將樣品以 150°C, 10–20 μTorr 壓力下去氣(out gas) 90 min，以確保樣品內無多餘水汽，之後進行氮氣等溫吸附，藉由氮氣等溫吸附曲線之數值求得吸附材之比表面積、微孔體積、總孔體積以及孔徑分佈，比表面積計算根據 ASTM D4820-96a 所建議之 BET 方程式；而微孔表面積與微孔體積之計算則根據 Lippens et al. (1965) 所建議之 t-plot 法，其所根據之方程式為 $t(\text{統計厚度}) = [13.99 / (0.034 - \log(P/P_o))] 0.5$ (又稱為 Jura-Harkins equation)，統計厚度應用於線性迴歸之範圍為 0.35–0.5 nm；總孔體積之測定方法則是在相對壓力為 0.9814 時所測定之活性碳總吸附體積，其餘孔徑大於 2 nm 孔表面與孔體積均以總孔數值減去微孔數值求得；微孔之孔徑分佈則以 DFT 模擬；中孔及大孔的孔徑分佈則藉由 BJH (Barret, Joyner and Halenda) 方法測定。

4.7 高解析度場發射掃描電子顯微鏡

將已磨成粉狀的吸附材均勻至於具有雙面膠之圓形薄片上，即可置入高解析度場發射掃描電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)中觀察吸附材之構造。掃描式電子顯微鏡除具有一般場發式超高解像力及快速分析的功能外，鏡像解析度範圍約 15 Å (at 15 kV)–25 Å (at 1 kV)，高倍率放大觀察元件、



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

薄膜等微細結構或剖面結構，加裝能量分散式光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)，可作微區元素定性及半定量分析。

4.8 元素分析

元素分析儀可分析物質中之化學成分，以確認物質所含元素的重量百分比。通常分析時是使用垂直式燃燒管，將樣品置於錫金屬容器內，再置於樣品自動供給器上，利用重力原理，定期加入 1045°C 之燃燒管，在錫的助燃下使試樣燃燒溫度高達 1800°C，而使試樣完全燃燒，再經銅還原處理，生成之 N_2 、 CO_2 、 H_2O 混合物經特殊分離管分離後，使用熱傳導偵檢器分別測定其含量，經過資料處理機運算即可自動列計碳(C)、氫(H)、氮(N)、硫(S)之重量百分比。

4.9 吸附材表面官能基分析

本研究係委託貴重儀器使用中心所提供之 X 光能量散佈儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)進行表面官能基之定性與半定量分析。取適當的吸附材先行以油壓機壓成(壓力：10 ton)錠狀，樣品於進行測試前均於 10–20 torr 真空，150°C 下進行 24 小時脫附以去除吸附於樣品表面之水蒸氣與有機物質，之後樣品於 10^{-8} – 10^{-10} torr 之超真空環境下進行測定，並使用 400 W，15 kV 之 Al α 射線做為 X 光源進行全區與微區測定，全區測定之結果可得知活性碳表面所存在之元素與相對含量，微區測定分別針對 C1s (280–294 eV)與 S2p (158–172 eV)之峰值，將 C1s 與 S2p 圖譜掃描進行解析(deconvolution)，以便進行後續吸附材表面官能基判讀之工作。

4.10 X-光單晶繞射儀

X 光繞射(X-ray diffraction, XRD)是透過 X 光入射到晶體中，原子中的電子和原子核受入射電磁波的作用而產生振動，其中原子核的振動因其質量很大可以忽略不計振動的電子成為次生 X 光的波源，其波長、頻率與入射光相同。由於晶體結構具有週期性，而晶體中各個電子散射波可相互干涉，空間某些方向上的波始終保持相互疊加，於是在這個方向上可以觀測到繞射線，在另一些方向上的波始終保持相互抵銷，而在這個方向上沒有衍射線產生。散射波相位一致相互加強的方向稱為繞射方向。繞射方向取決於晶體的週期或晶胞(unit



cell)的大小；繞射強度取決於晶胞中各個原子及其位置。因此，測定繞射波的方向和強度，則可測定晶體中原子的空間排列方向及晶體結構。

本研究使用 X-ray diffractometer (Rigaku MiniFlex)在測量角度 $0.7\text{--}95^\circ$ 間進行測量。

4.11 振動樣品磁力計

樣品置於單一磁場中會被感應出磁矩，而將樣品置於振動樣品磁強計的拾取線圈中作正弦振動時，由於通過樣品的磁通量的變化在檢測線圈中便會感應出電壓信號，該信號與磁矩成比例，所以振動樣品磁強計可以用來測量材料的磁特性。本研究使用 VSM (vibrating sample magnetometer, VSM；MPMS3 SQUID, Quantum Design)在 298 K 溫度下，磁場範圍-100000 Oe 到 100000 Oe，每 500 Oe 為間隔測試。

4.12 水相等溫吸附批次實驗

本期實驗將使用生物炭、硫化生物炭、磁性生物炭及硫化磁性生物炭作為吸附劑，重金屬則為 Cu、Cr、Zn、Ni 與 Hg，進行多重重金屬吸附實驗。

此部分研究之試劑水皆採用 $18.2\ \Omega$ 去離子水，重金屬溶液及其他試劑皆用試藥級等級，各吸附材之製備與來源詳見(章節 4.1)。汞溶液使用分析級 ASS Hg 標準液(1000 mg/L Hg； $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ；AccuStandard®)，銅、鎳、鋅溶液皆使用濃度為 1000 ppm 之 ICP 標準液，鉻溶液則為 1000 ppm 之總鉻 ICP 標準液。

此部分實驗採用 50 mL 厭氧培養玻璃瓶，並加入 25 mg 精秤之單一吸附材料及 50 mL 之重金屬溶液。不同重金屬溶液以實驗標準品稀釋成濃度為 10–50 ppm，分別加入 10 mM 之 NaCl 與 KNO_3 溶液調整離子強度，定量後以 NaOH 與 HCl 調整 pH 值至 5.0 ± 0.1 (使用 pH meter SunTex SP-2300 量測)。當重金屬溶液及吸附材料加入批次玻璃瓶後，使用橡膠塞塞住瓶口，並用鋁蓋固定封口。批次瓶以溫度 30°C 且震盪頻率 125 rpm 之條件置於往復式恆溫水浴機(圖 4-3)進行 24 小時之水相吸附實驗。每組實驗皆會做空白樣本及控制組，並做三重複。震盪後之 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之樣本溶液經 $0.45\ \mu\text{m}$ 膜過濾後以 HCl 酸化，並以 4°C 保存，再以火焰式原子吸收光譜儀(flame atomic absorption spectrometry, FLAAS)分析重金屬濃度。Hg 樣本經 $0.45\ \mu\text{m}$ 膜過濾後保存於玻璃瓶中並加



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

入 0.1% 氯化溴溶液，接著以冷原子螢光光譜(CVAFS, cold vapor atomic fluorescence spectroscopy)分析總汞。



圖 4-3、往復式恆溫水浴機

4.13 微型系統實驗

本研究之重金屬底泥使用台南中石化安順廠底泥並依據台灣西南沿海底泥重金屬污染相關研究設定重金屬種類及濃度(Chen et al. 2019, Chen and Liu, 2013, Gao et al. 2016)。首先將經前處理之乾燥底泥 200 g 倒入 400 mL 玻璃均質瓶，加入 18.2 Ω 去離子水以及重金屬溶液至半滿水位，使用均質機均質 20 秒，之後加入 18.2 Ω 去離子水至滿水位(總體積約 410 mL)，蓋上有鐵氟龍內襯的金屬蓋，以石蠟膜封口。靜置在 25°C 環境中兩個月。

混合式覆蓋微系統改良自 Ting et al. (2018)所使用設備，由上流式反應管柱組成如下圖 4-4 所示。上流式管柱反應器總共高度約為 30 cm，內部高度 15 cm，內徑約 6 cm。本實驗使用人工海水做為水源補注至水調勻池(1 L)，之後由蠕動幫浦各以 1.0 mL/min 之流量進流至各個上流式管柱反應器中，並回流至調勻池中。反應器底層高約 3 cm 處以石英多孔材為整流器，先從上放置入約 200 g 重金屬底泥，以馬達緩緩注入水流一天後，將預拌好的覆蓋層均勻鋪放於底泥之上，設為時間零點。A 管柱為控制組沒有加覆蓋層，B、C、D、E 管柱分別加入生物炭、硫化生物炭、磁性生物炭及硫化磁性生物炭作為覆蓋層。之後反應器維持操作 2-3 個月，並定期採集出流水並以 0.45 μm 之濾膜過濾，



濾液以 4°C 保存作為重金屬分析使用。

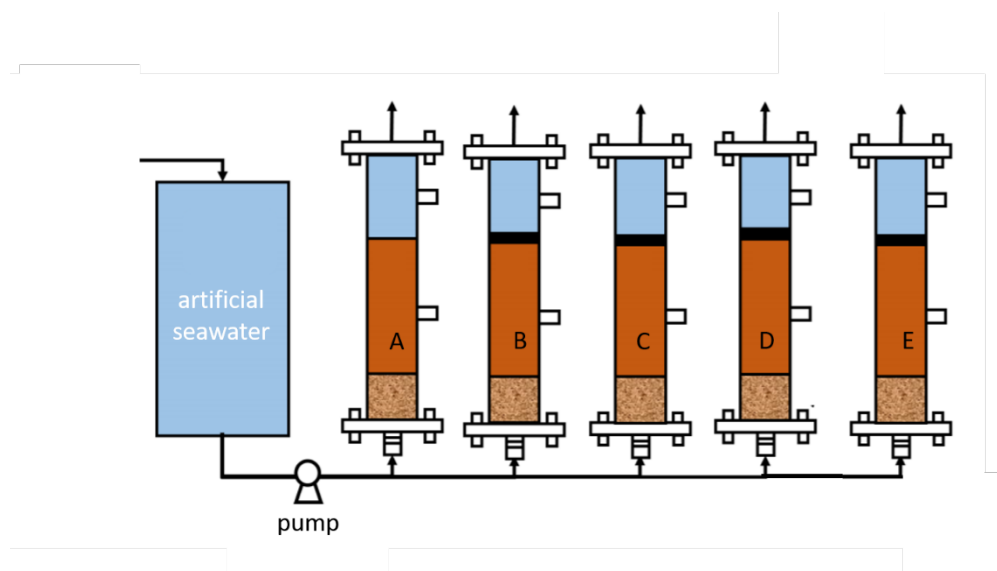


圖 4-4、擬環境系統反應器示意圖

4.14 水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛、鋅檢驗方法-火焰式原子吸收光譜法

水相重金屬濃度採用環檢所(NIEA W 306.55A)所規定之火焰式原子吸收光譜法，樣品前處理後之消化液經霧化後，由載流氣體送入火焰中，在適當火焰條件下進行原子化。由中空陰極燈管或無電極放電燈管所產生的特性光，穿過火焰時被原子化後之特定金屬元素所吸收，經由單光分光器處理後，由偵測器測量特定波長的強度，再換算求得樣品中待測金屬元素的濃度。

底泥之重金屬濃度分析，則是根據環檢所所公告之方法(NIEA S301.60B)先取樣欲分析之底泥，並進行王水消化之前處理步驟，簡述如下。將配置好的王水[HCl:HNO₃=6 mL:2 mL]微波消化) 0.25 g 之底泥樣本。消化後經 0.45 μ m 過濾。消化後之樣本稀釋後，以水相量測重金屬步驟進行底泥中重金屬濃度之定量。

4.15 總汞及甲基汞分析

水相總汞方面採用環檢所(NIEA W331.50B)所規定的氧化/吹氣捕捉/冷蒸



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

氣原子螢光光譜法其原理為將水樣中的汞經氯化溴溶液完全氧化成二價汞離子，接著加入鹽酸羥胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)去鹵素，在加入氯化亞錫將二價汞還原成 Hg^0 。取 20 mL 水樣，或經稀釋後製備 20 mL 水樣。加入配好的氯化溴溶液(10.8 g 溴化鉀+1 L 低濃度鹽酸+15.2 g 溴酸鉀) 0.5 mL，使水樣含有 0.5%氯化溴溶液，混合均勻，靜置。靜置後若淡黃色消失，代表氯化溴完全反應，則應再多加氯化溴以確保汞之氧化反應完全，直到靜置 12 小時淡黃色不消失。之後取 20 mL 樣本加入玻璃 vial 瓶中，加入 0.15 mL 鹽酸羥胺溶液(30% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)，靜置 5 分鐘，加入 0.1 mL 氯化亞錫(3% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)並迅速蓋上瓶蓋，之後以 CVAFS 進行汞之定量分析。

底泥之總汞分析與水相中類似，但在底泥前處理部分需經由王水消化，簡述如下。將配置好的王水[$\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 6\text{ mL}:2\text{ mL}$]微波消化 0.25 g 之底泥樣本。消化後經 0.45 μm 過濾。之後步驟與水相中總汞的方法相同，加入 0.5%氯化溴靜置。稀釋後加入玻璃 vial 瓶中，加入鹽酸羥胺溶液，靜置 5 分鐘，再加入 0.1 mL 氯化亞錫後，即可上機進行定量分析。

甲基汞之水樣分析則使用 NIEA W540.50B 所規定的蒸餾/液相乙基化/吹氣捕捉/冷蒸氣原子螢光光譜法。主要原理為將水樣中之甲基汞經蒸餾，調整 pH 值後，置於密閉的反應瓶中，與液態四乙基硼化鈉(NaBEt_4)進行乙基化反應，產生氣體經由惰性氣體載送至管柱捕捉，在熱脫附至等溫氣相分析儀，經物種分離，熱裂解成汞蒸氣，再經由 CVAFS 進行定量分析。精取 50.0 mL 經鹽酸處理之水樣於蒸餾瓶中，分別加入 0.2 mL 之 20% KCl /0.2% L-Cysteine 溶液及 0.5 mL 9 M H_2SO_4 。每個樣品另外再準備一個接收瓶，並加入，並加入 15 mL 試劑水。蒸餾器通入氮氣並以 $60 \pm 20\text{ mL/min}$ 流量流通，加熱溫度為 $125 \pm 3^\circ\text{C}$ 。將蒸餾瓶放入蒸餾器中，將接收瓶放於冰浴槽中，蓋緊樣品瓶蓋、連接管線，完成所有樣品連接後，將蒸餾器蓋子蓋妥，開始蒸餾。當蒸出液達到 50 mL 標線時，使用 pH 試紙進行測時，若 pH 小於 3.5，則需增加緩衝溶液用量至 pH 大於 3.5。完成蒸餾之樣品必須儲存在室溫黑暗處，於 48 小時內利用甲基汞分析儀(MERX integrated automated MeHg analyzer, Brooks Rand)分析甲基汞。

底泥中的甲基汞採用環檢所之標準方法(NIEA S341.60B)，原理為利用二氯甲烷萃取底泥樣本中的甲基汞，再以試劑水進行反萃取。與水相中甲基汞萃取方法相同，萃取液之後與四乙基硼化鈉進行乙基化反應，藉由管柱吸脫附至恆溫氣相分析儀分離出甲基汞，最後熱解成汞蒸氣，由 CVAFS 進行定量分析。欲分析甲基汞的底泥應先進行前處理，首先藉由重量法乾燥底泥，精秤至 0.5 至 1.0 g，置於萃取瓶中。分別加入 5 mL 溴化鉀/硫酸萃取溶液及 1 mL 硫酸銅



第四章 研究方法與過程

溶液於樣本萃取瓶中，緊蓋瓶蓋靜置於室溫 1 hr。再加入 10 mL 二氯甲烷，靜置於室溫 1 hr。接著劇烈振盪 1 hr，將萃取液以 2000–3000 rpm 離心 15 min。另取乾淨反萃取瓶，加入 40 mL 試劑水以及些微沸石。小心以移液管取 2 mL 萃取瓶底層之二氯甲烷，加入反萃取瓶中，蓋上綾紋錶玻璃，置於 60°C 加熱板上加熱 4 hr 以上。完成萃取後，在 48 小時內上機分析。

底泥與水體總汞與甲基汞分析之品保品管結果呈現於表 4-1 與 4-2。

表 4-1、底泥與水體總汞分析之品保品管結果

檢測項目	檢驗方法	方法偵測極限	重複樣品分析結果		查核樣品分析結果		添加樣品分析結果	
			差異百分比 (%)	重複管制標準 (%)	回收率 (%)	查核管制標準 (%)	回收率 (%)	添加管制標準 (%)
底泥總汞	USEPA 1630	0.05 µg/kg	<30	<35	92.4–105.1	80–120	85.0–115.2	70–130
水體總汞	NIEA W331.50B	0.26 ng/L	<30	<35	85.3–108.8	80–120	82.5–118.5	70–130

表 4-2、底泥與水體甲基汞分析之品保品管結果

檢測項目	檢驗方法	方法偵測極限	重複樣品分析結果		查核樣品分析結果		添加樣品分析結果	
			差異百分比 (%)	重複管制標準 (%)	回收率 (%)	查核管制標準 (%)	回收率 (%)	添加管制標準 (%)
底泥甲基汞	NIEA S341.60B	0.008 µg/kg	<30	<35	90.0–118.7	80–120	83.8–113.0	70–130
水體甲基汞	NIEA W540.50B	0.02 ng/L	<30	<35	85.7–116.4	80–120	91.0–115.5	70–130



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

4.16 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)

4.16.1 應完成之工作項目

- (1) 底泥前處理與製備；
- (2) 吸附材料製備；
- (3) 底泥與吸附材物理化學性質分析；
- (4) 多重重金屬底泥製備；
- (5) 水相吸附實驗；
- (6) 改良式微環境系統架設及試運轉；
- (7) 微型系統實驗；
- (8) 吸附材回收；
- (9) 數據整理及報告撰寫。

4.16.2 預期成果與貢獻

- (1)藉由水相吸附實驗了解吸附材對於不同重金屬之吸附能力；
- (2)在擬環境實驗中，探討混合式活性覆蓋層對特定重金屬之抑制能力並同時抑制多種重金屬之效果與長期穩定性；
- (3)磁性材料在覆蓋實驗後利用磁性回收的可行性；
- (4)建立未來活性覆蓋法整治多重重金屬污染底泥實場化之研究基礎。



4.16.3 預期成果與貢獻

工作項目	年月												備註	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
1. 文獻收集與整理														
2. 吸附材製備														
3. 材料物化分析														
4. 水相吸附實驗														
5. 底泥培養														
6. 微環境系統架設														
7. 微環境系統實驗														
8. 數據整理及報告撰寫														
工作進度估計百分比 (累積數)	5%	10%	20%	30%	35%	45%	50%	60%	70%	85%	90%	100%		
預定查核點	期中	文獻收集完成、吸附材製備完成、底泥與吸附材物化性質分析完成、水相吸附實驗完成、多重重金屬底泥培養完成、微環境系統架設及測試完成												
	期末	水相吸附實驗完成、微環境系統實驗完成、數據解析與整理完成、結案報告撰寫完成。												
說明： 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。														



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

(本頁空白)



第五章、結果與討論

5.1 底泥採樣及性質分析

本計畫所使用之底泥為 2018/04/03 於台南中石化安順廠址採集之底泥，採樣方法參考環檢所標準方法(NIEA S104.32B)。利用取土鑽於汞汙染海水池之排污口取表層 0-15 公分之底泥，經塑膠桶調勻後測量 ORP 以及 pH 並將底泥放入夾鏈袋密封保存，且於室溫五小時內送抵實驗室。表 5-1 為當時之採樣紀錄表。

表 5-1、台南中石化安順場址底泥採樣報告

基本資料	採樣單位		國立臺灣大學環境工程學研究所席行正教授研究群
	組長		丁昱
	樣品採集成員		陳祺、莊文歷
	樣品運送成員		丁昱、陳祺、莊文歷、陳昱偲
	樣品運送方式		汽車
	監測日期		107.4.3（星期二）
	監測時間		14:46
	天氣狀況		晴朗、大太陽
	氣溫		25°C
	近期降雨情形		無降雨
水體環境觀察及感受	水體外觀	水質地質	泥（軟）（黑底泥）
		氣味	無特殊氣味
		顏色	透明
		外觀	微濁
		水草、漂流物	淡菜、生物、枯枝
	對水體感受度		水溫 25°C
	採樣地點		海 A
	採樣工具		取土鑽、塑膠桶
	樣品盛裝保存		塑膠水桶 20L、桶子、vial 瓶 x2（MeHg、THg）
	採樣深度		0~15 cm
	保存與運送條件		5 小時內避光送回實驗室。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

樣本資料				
樣本編號		ORP	坐標	備註
Site 1	底泥	-271.3	WGS84 (23.032060, 120.120813) TWD97 (159891, 2548103)	-

底泥性質分析結果如下表 5-2。安順廠底泥為弱鹼性之環境，pH 對於底泥中重金屬的物種有著決定性的影響，一般在鹼性的環境中金屬容易形成氫氧化物沉澱，減少重金屬的移動性。反之在較為酸性的環境中重金屬較易溶出，對於底泥環境造成負面影響。陽離子交換容量會影響到底泥中的陰陽離子的移動性，對於砂質底泥而言 CEC 值普遍較低，其可與重金屬鍵結之位址相對於黏質底泥少，而安順之 CEC 為 3.3 cmol/kg，其土壤質地三角圖如下圖 5-1。底泥中的有機質除了會對有機污染物有良好的親和性，其亦有活性位址會吸附重金屬，而安順底泥的總有機碳比例為 0.80%。

表 5-2、底泥性質分析結果

Characteristics	Results
Water content (wt%)	2.33±0.01
pH	7.52±0.03
Total organic carbon (wt%)	0.80±0.65
CEC (cmol(+)/kg soil)	3.3±0.2
Sand (wt%)	71.4±2.9
Silt (wt%)	14.3±0.0
Clay (wt%)	14.3±2.9

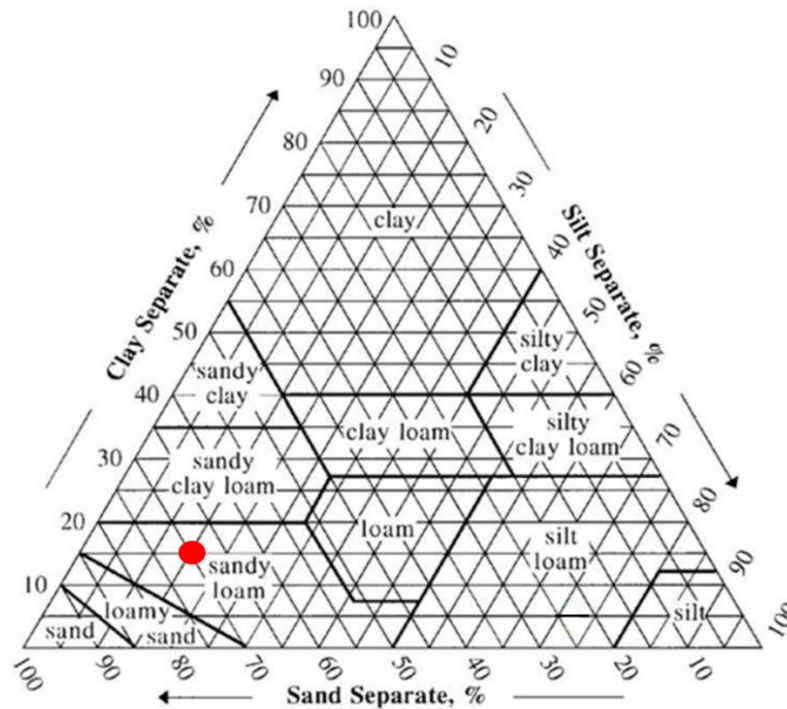


圖 5-1、底泥質地分類圖

5.2 吸附材物化性質分析

5.2.1 比表面積及元素分析

表 5-3 為生物炭(B)、硫化生物炭(SB)、磁性生物炭(MB)以及硫化磁性生物炭(SMB)四種生物炭的元素分析、比表面積以及孔體積的分析結果。從元素分析結果來看四種材料含碳量皆超過八成，SB 及 SMB 的硫含量(分別為 5.95% 及 4.04%)則明顯高於 B 及 MB (分別為 0.08% 及 0.06%)。

由比表面積以及孔體積的結果可以發現 SB 的比表面積大於 B (63.9%)，此可歸因於硫化的過程促進了孔洞的生成(Park et al. 2019)。而 MB 以及 SMB 的比表面積以及孔體積皆遠大於 B 以及 SB，此結果可由(式 5-1 至 5-5) (Hsu et al. 2021)解釋， FeCl_3 和水會形 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 並在熱裂解的過程中形成 $\text{FeO}(\text{OH})$ ((式 5-1)及(式 5-2))， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 會進一步和表面的碳反應形成 Fe_3O_4 (式 5-3 至 5-5)，同時此步驟因帶走材料表面的碳(CO 及 CO_2)，進而達到活化的效果並使比表面積大幅增加。





利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

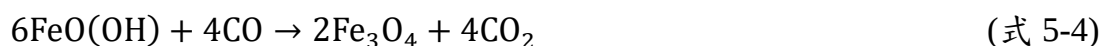


表 5-3、比表面積(S_{BET})、孔體積(V)及元素分析結果

	B	SB	MB	SMB
S_{BET} (m^2/g)	39.64	65.04	324.86	346.29
S_{micro} (m^2/g)	2.0149	47.99	158.15	297.16
V_{total} (cm^3/g)	0.039	0.035	0.197	0.164
V_{micro} (cm^3/g)	0.019	0.02	0.088	0.116
N (%)	0.53	0.53	0.36	0.44
C (%)	88.54	84.73	82.61	82.43
S (%)	0.08	5.95	0.06	4.04
H (%)	2.71	2.49	2.23	2.49
O (%)	6.98	5.35	7.1	4.45

5.2.2 XPS

圖 5-2 為四種生物炭在(a)C1s 以及(b)S2p 區段的 XPS 圖譜。在 C1s 區段中可以發現 SB 以及 SMB 相較於 B 以及 MB 多出了 C-S 鍵結的存在。而 S2p 區段則顯示 SB 以及 SMB 的 S 主要是以 C-S 以及 S-C-S 的鍵結存在，唯一的差別是 SMB 圖譜中有 FeS 的 S(II)存在。

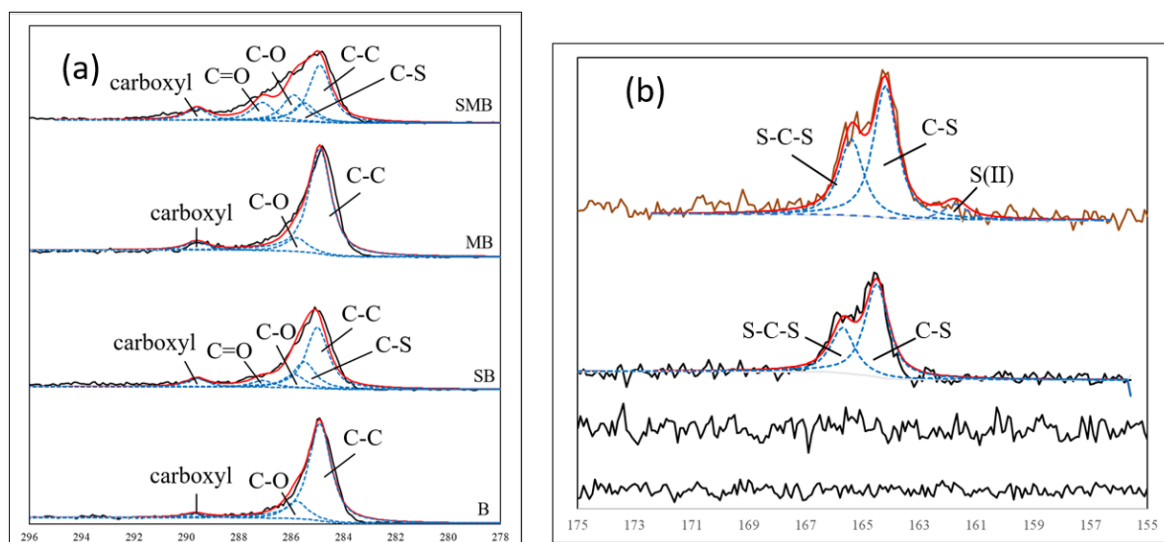


圖 5-2、四種生物炭在 C1s(a)以及 S2p(b)區段之 XPS 圖譜

5.2.3 XRD

圖 5-3 為 MB 以及 SMB 的 XRD 圖譜。從 MB 的結果可以看到明顯的 Fe_3O_4 晶相，此晶相亦是材料的磁性來源。而 SMB 除了 Fe_3O_4 以外，亦有 FeS 的晶相存在。 FeS 在缺氧環境中鐵可被其他二價重金屬(如： Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+})置換而形成不溶於水的金屬硫化物，因而被認為是金屬分配至固相上重要的影響因子，這些不溶性顆粒通常可降低重金屬的生物可利用性(Wharton et al. 2000, Wolthers et al. 2003, Morse and Arakaki 1993, Ito et al. 2004, Özverdi and Erdem 2006, Zhang et al. 2014)。

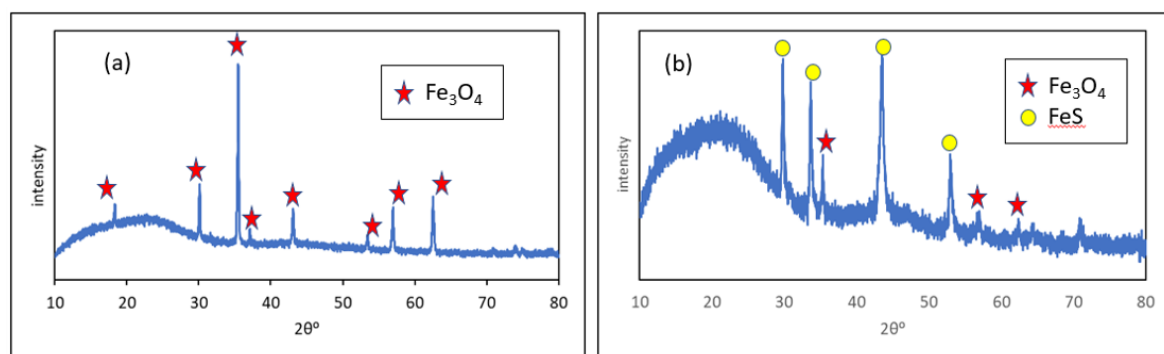


圖 5-3、MB 以及 SMB 之 XRD



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

5.2.4 VSM

經由 VSM 的結果可以了解材料磁化程度的強弱。圖 5-4 顯示 SMB 的飽和磁力矩(saturated magnetic moment)較 MB 低，其原因為 FeS 的生成減少了 Fe_3O_4 的分布。以圖 5-5 之實測結果而言，我們仍能利用市售磁鐵隔著玻璃吸取海水中的 SMB。

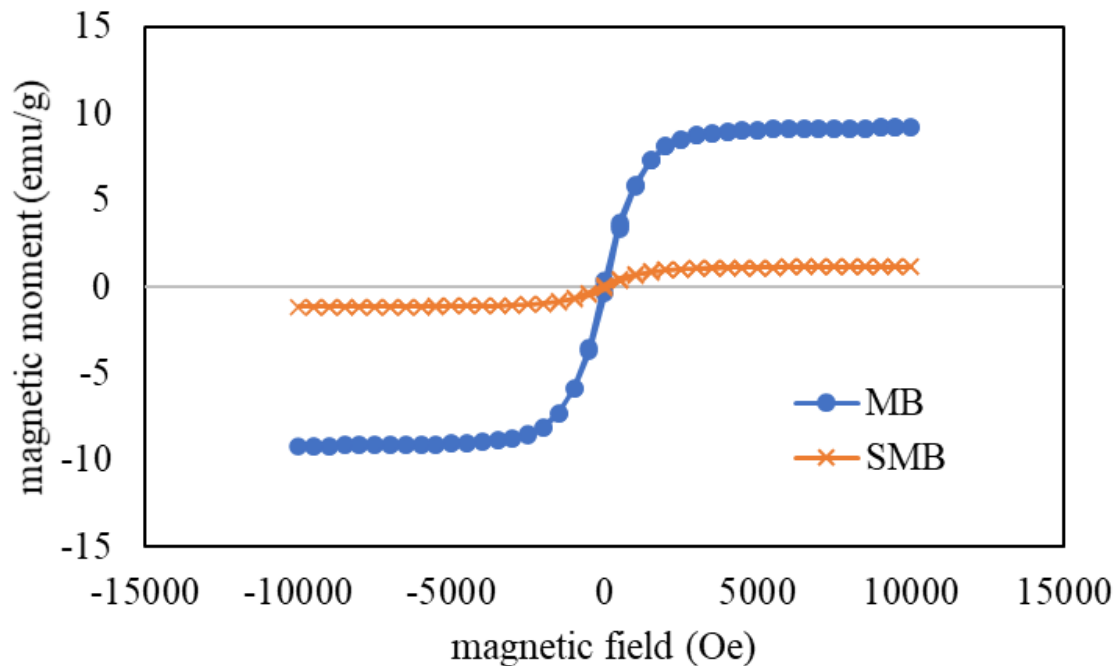


圖 5-4、磁性材料之 VSM 曲線

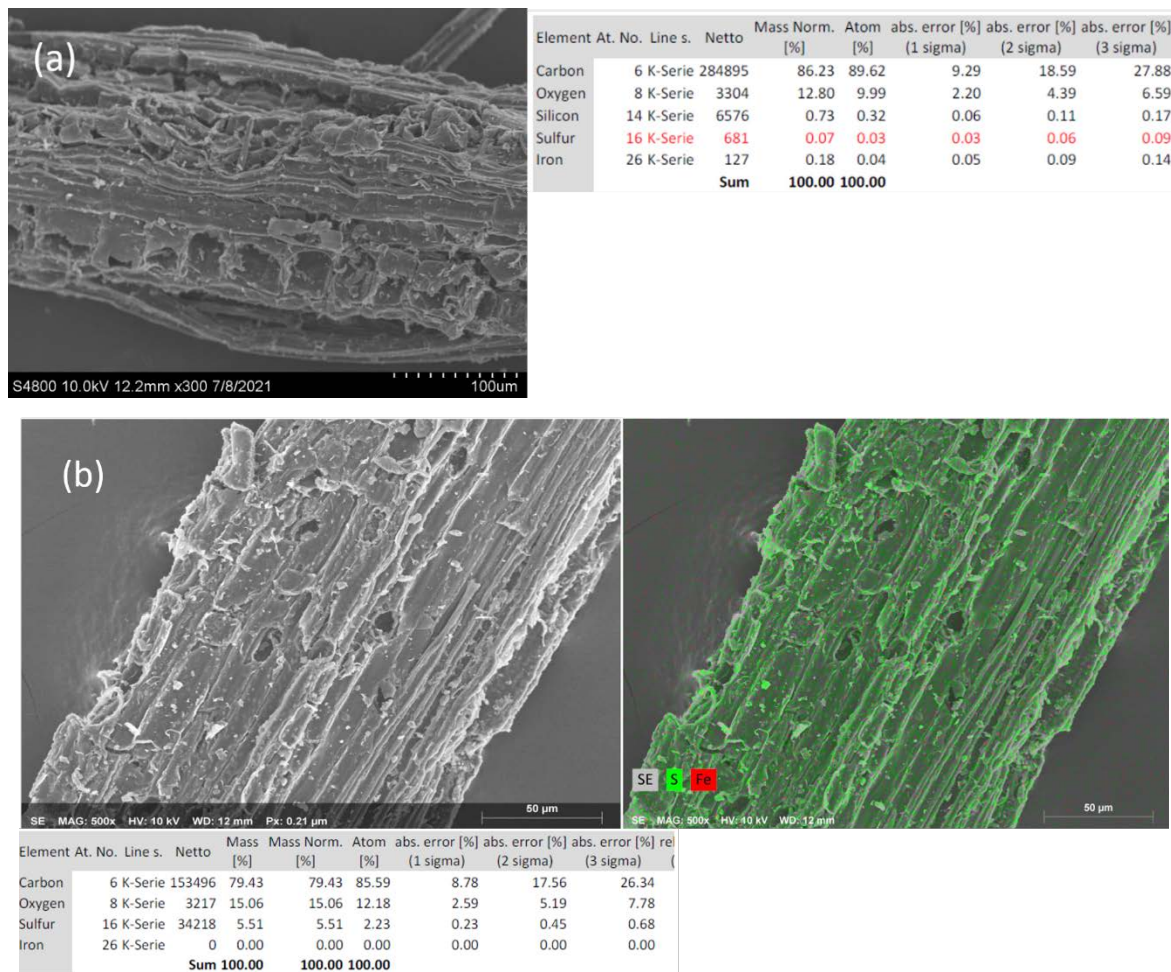


圖 5-5、利用磁鐵吸引 SMB



5.2.5 SEM-EDS

圖 5-6 為四種生物炭的 SEM 以及 EDS 結果。四種生物炭外型皆成針狀且具有纖維狀的紋理，其中 MB 以及 SMB 有許多顆粒散佈其表面，對照 EDS mapping 結果發現此顆粒分布與 Fe 的分布重疊，因此可推測為 Fe_3O_4 以及 FeS 之結晶。而從 EDS 的結果可以看出 MB 的鐵含量、SB 的硫含量以及 SMB 的硫和鐵含量是明顯較高的。





利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

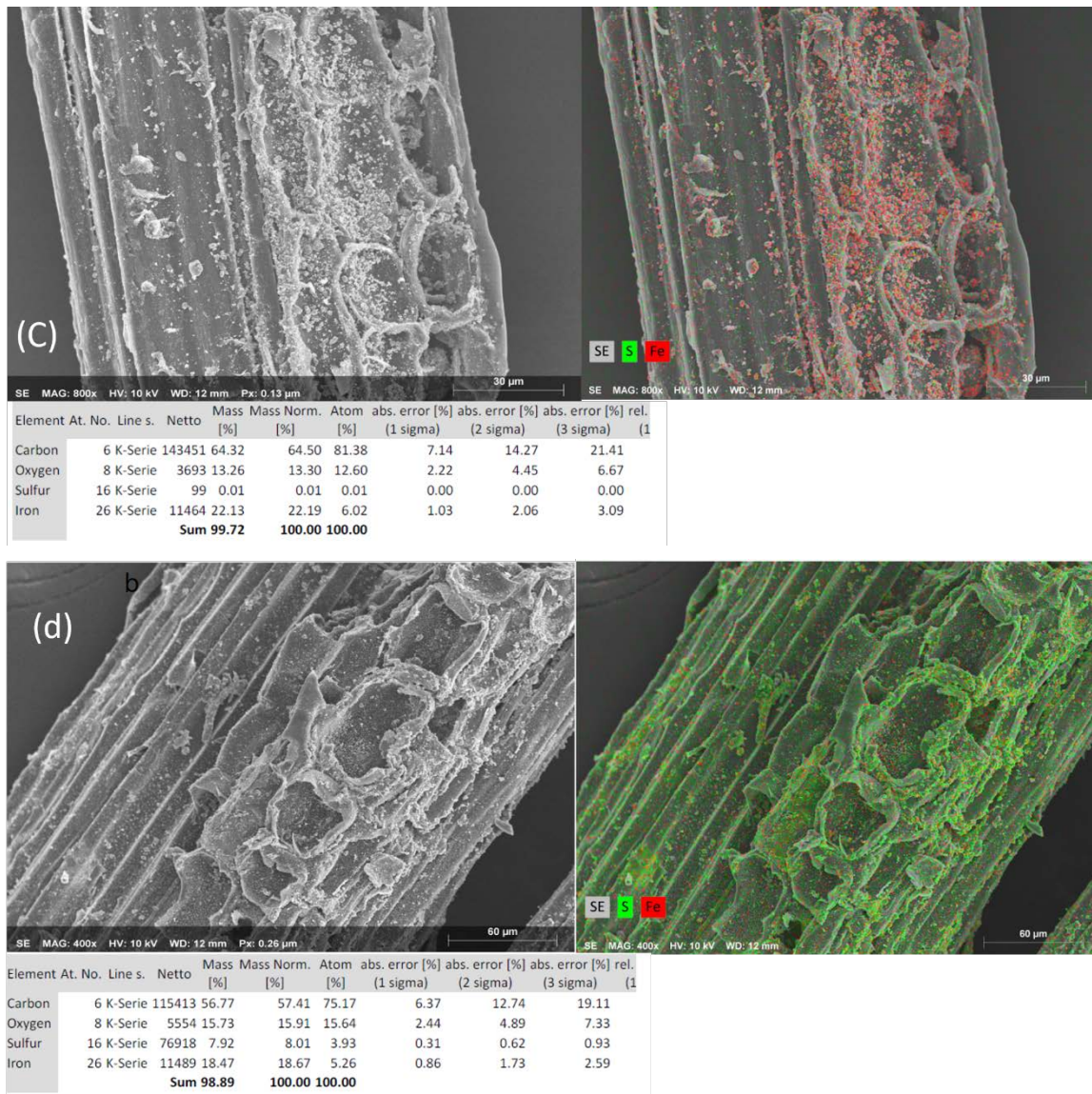


圖 5-6、B(a)、SB(b)、MB(c)以及 SMB(d)之 SEM 以及 EDS 結果

5.3 水相吸附實驗

目前本研究之水相吸附試驗已完成了四種吸附材料對於 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 及 Zn^{2+} 的吸附，圖 5-7 為四種材料吸附四種重金屬後的去除率，去除率計算公式為(式 5-6)。

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (\text{式 5-6})$$

式中 C_0 和 C_e 分別為起始和平衡時之重金屬離子質量濃度(mg/L)。

首先四種生物炭對於 Ni^{2+} 皆無效果。對於 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 以及 Zn^{2+} ，以 B 的效



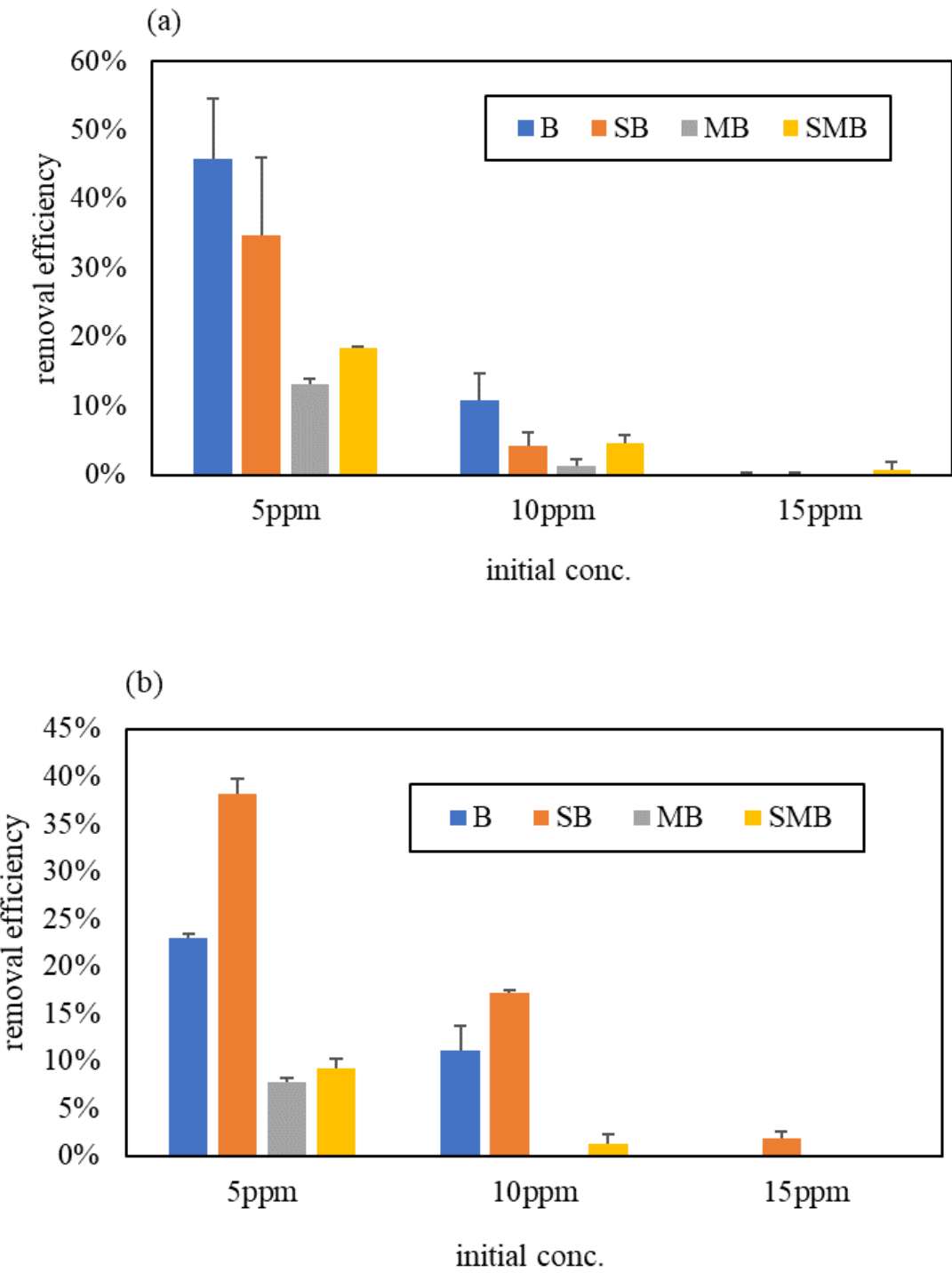
果最佳，其次為 SB，MB 及 SMB 的效果最差，SMB 則高於 MB。

此趨勢的產生推測有三個原因：(1)含氧官能基(例如： OH 、 C-O 、 C=O 、 O-C=O)為吸附重金屬的主要途徑之一，從元素分析的結果可以發現 B 的含氧量為最高，達到 6.98%，其次為 SB 的 5.35%，最差為 SMB 的 4.45%。而雖然 MB 的含氧量高達 7.1%，然而此含氧應有一大部分是由 Fe_3O_4 所提供。(2) Fe_3O_4 對有效吸附位置的阻隔。Li 等人(2018)比較了生物炭及磁化過後之生物炭對於液相中鉻的吸附效力。結果顯示磁化過後的生物炭對於鉻的吸附效果小於原始生物炭。Li 等人推測為磁化材料表面的 Fe_3O_4 顆粒阻擋了材料表面的活性吸附位址，進而降低了材料的吸附效果。而從圖 5-6(c)的照片中可以發現磁性生物炭有許多細小顆粒，且其散佈狀況剛好與 mapping 結果中的 Fe 重疊，由此推測磁性生物炭表面的顆粒為 Fe_3O_4 結晶，符合 Li et al. (2018)的推測。(3)材料本身的 pH 影響吸附時溶液的 pH。表 5-4 是將 10 g 生物炭加入 250 mL 水中所測得的 pH 值。由表可知生物炭以及硫化生物炭的 pH 值較高，兩種磁性炭的 pH 偏低。此特性可能會造成水相吸附實驗時系統內溶液的 pH 變動。pH 值對於吸附的影響有二：(1)含氧官能基在生物炭吸附重金屬中扮演很重要的角色，而在高 pH 值時能夠讓官能基解離(如 OH 、 COOH)，藉此吸附更多的重金屬(Tong et al. 2011)。(2)材料表面的所帶負電荷越多，對於金屬陽離子的吸引效果越好，由圖 5-8 可對照材料的表面電荷的變化。因此在環境 pH 愈高的狀況下是較有利於重金屬的吸附。

綜上所述，含氧官能基的多寡、 Fe_3O_4 的阻隔以及材料本身對水體 pH 的改變造成了兩種磁性炭的吸附效果偏弱的結果。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥



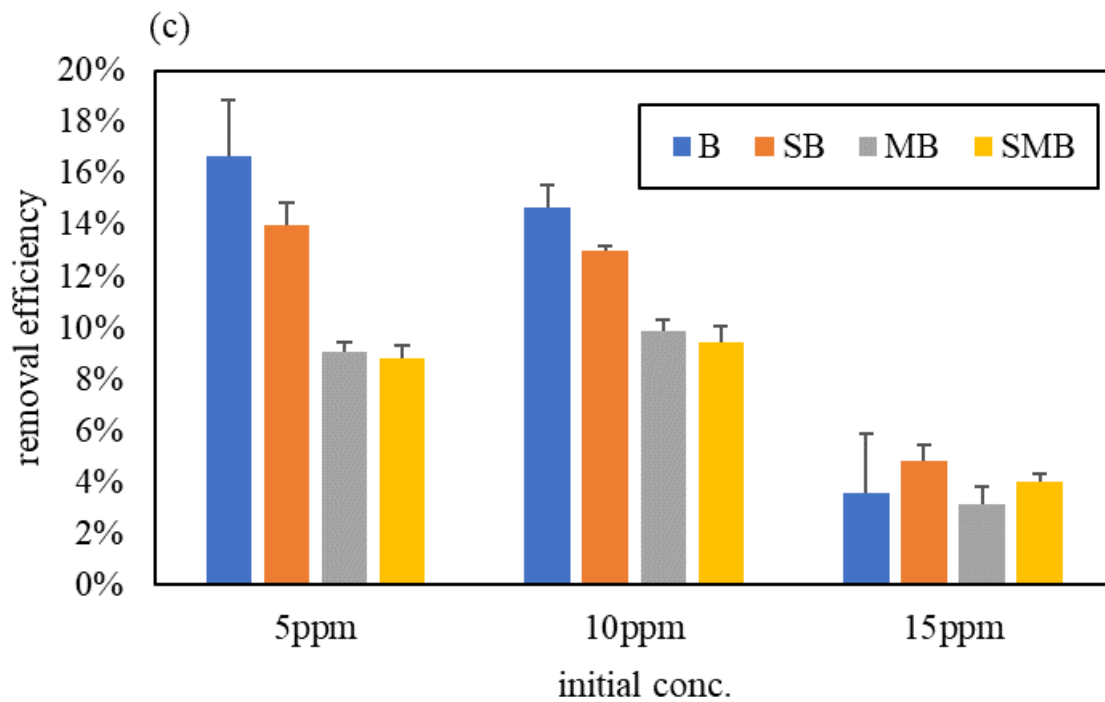


圖 5-7、生物炭(B)、硫化生物炭(SB)、磁性生物炭(MB)以及硫化磁性生物炭(SMB)對於 Cr(a)、Cu(b)及 Zn(c)的去除效率

表 5-4、四種生物炭之 pH 值

生物炭	pH
生物炭	8.88
硫化生物炭	9.38
磁性生物炭	2.43
硫化磁性生物炭	4.23



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

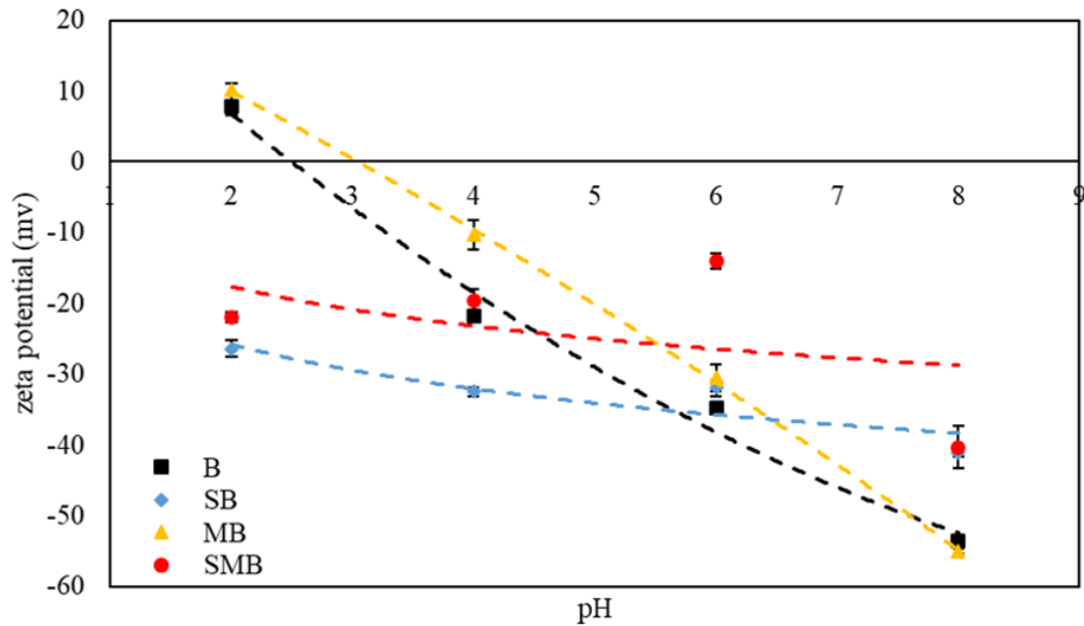


圖 5-8、生物炭(B)、硫化生物炭(SB)、磁性生物炭(MB)以及硫化磁性生物炭(SMB)之界達電位圖

Burton 等人提出在含氧化環境下, FeS 的存在反而會造成重金屬從底泥當中釋出(Burton et al. 2006b)。因此, 雖然可以從水相批次吸附實驗了解到材料對重金屬的吸附效果, 但是覆蓋的效果仍需進行接下來的上流式管柱實驗來了解。

5.4 擬環境系統架設以及底泥培養

本次擬環境系統選用改良自 Ting 等人(2018)研究所使用之上流式管柱系統(圖 5-9), 以模擬地下水加強底泥中污染物的釋出效應, 使海水由下往上灌出底泥, 造成底泥污染物再釋出之情形, 且此法對於上流水的採樣也能間接的代表底泥之間的孔隙水(Ting et al. 2018)。本系統以海鹽調配之人工海水作為系統水源, 並使用氮氣曝氣降低其溶氧量。定期採取水樣及測試水質條件如溫度、溶氧、氧化還原電位等水質參數。本次實驗總共測試四種生物炭作為覆蓋材的效果, 每種生物炭皆做二重複的管柱實驗, 加上一組控制組, 共有 9 支管柱。

本實驗將安順廠底泥加入用人工海水配製的多重重金屬溶液進行培養, 使底泥所含 Cr 及 Cu 的濃度約為 300 mg/kg、Ni 濃度約為 200 mg/kg, Zn 的濃度約為 1500 mg/kg, 培養底泥之混合情形如圖 5-10 所示。培養中所使用的重金屬分別來自於 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 。



9H₂O 的試藥級粉末。

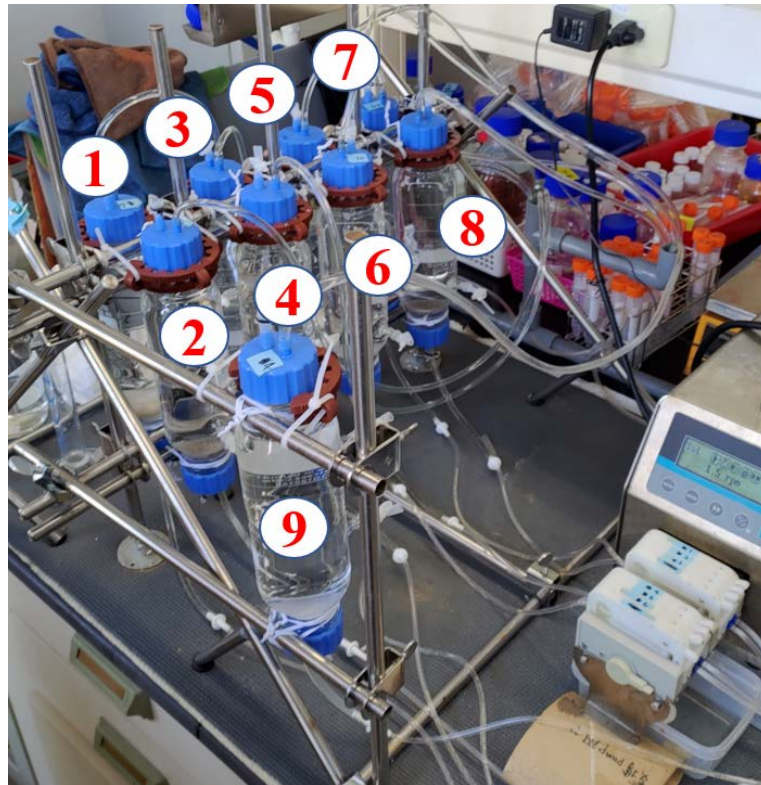


圖 5-9、上流式管柱架設圖



圖 5-10、底泥培養過程

表 5-5 為培養前後之底泥重金屬濃度。由結果可知培養後之濃度大致符合預設之重金屬濃度。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

表 5-5、培養前後之底泥重金屬濃度

	底泥重金屬濃度(mg/kg)		
	培養前	預設濃度	培養後
Cr	45.39 ± 0.6	300	282.56 ± 3.17
Cu	24.56 ± 0.38	300	319.93 ± 10.02
Ni	27.57 ± 0.99	200	156.06 ± 3.17
Zn	83.25 ± 2.21	1500	1264.32 ± 30.69
Hg	107.82 ± 2.99	-	82.31 ± 11.29

表 5-6 及圖 5-11 為培養後之底泥的序列萃取結果。從結果可已明顯地看到 Cr、Cu、Ni 以及 Zn 四種另外添加培養的重金屬雖然經過了兩個月的培養，但其大部分還是位於 F1(酸可溶及交換態)以及 F2(可還原結合態)。相反的安順廠址底泥本身就含有大量的汞，長時間下來有超過 98%的汞是屬於 F4(殘餘態)。

表 5-6、培養後底泥之序列萃取(2 g 底泥)

	Cr (mg)	Cu (mg)	Ni (mg)	Zn (mg)	Hg (mg)
F1	0.141±0.006	0.224±0.010	0.156±0.008	1.583±0.073	0.000±0.000
F2	0.317±0.003	0.383±0.000	0.124±0.002	0.908±0.005	0.001±0.000
F3	0.024±0.001	0.011± 0.001	0.005±0.001	0.016± 0.001	0.000±0.000
F4	0.064±0.009	0.007±0.001	0.026±0.001	0.070±0.001	0.112±0.005
總和	0.546±0.001	0.625± 0.012	0.310± 0.01	2.577±0.078	0.114±0.005
回收率	96.67±0.21%	97.63±1.85%	99.41±3.05%	101.92±3.07%	69.17±3.02%

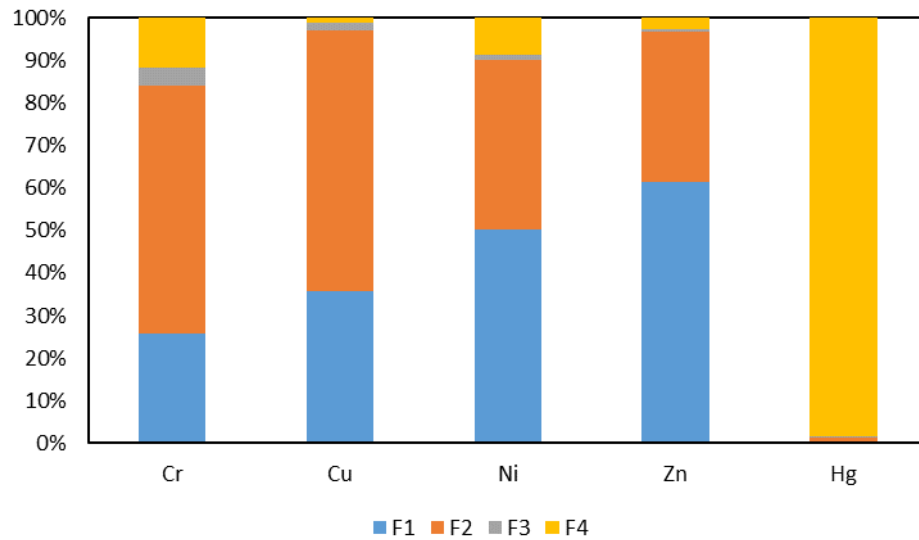


圖 5-11、培養後底泥之序列萃取

5.5 擬環境系統實驗

圖 5-12 為實際運行之擬環境系統。本系統由蠕動幫浦將進流桶之人工海水注入至 9 支管柱底部，並從管柱頂部出流。在為期 95 天之實驗期間，定期從管柱頂部量測基本水質以及採樣分析重金屬濃度。在實驗進行至 91 天時調整進流的海水 pH 值至 3 以模擬極端污染之狀況發生。

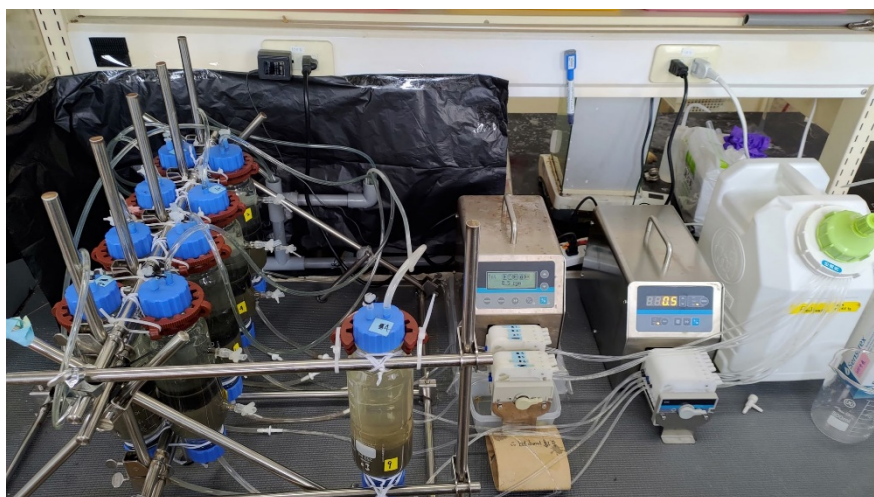


圖 5-12、運行之微型系統



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

5.5.1 水質條件

圖 5-13 為本次微型模擬系統實驗時的 pH 值變化。在實驗初期每支管柱裡的 pH 值皆受到管柱內材料的影響(表 5-4)。SB 以及 B 的 pH 在四種生物炭中偏高，含有此兩種材料的管柱水質在實驗前期 pH 值也相對偏高。相反地，MB 以及 SMB 兩種材料的 pH 值偏酸性，兩種材料對應的管柱水質也偏酸性。而控制組的水質則是反應了安順廠底泥的 pH 值。隨著實驗的進行，所有管柱的 pH 值皆落在 7-7.4 的範圍內並維持到實驗結束。值得一提的是在實驗的尾端(第 92 天)進流海水的 pH 值被調整為 3 以模擬極端污染的狀況，然而從結果來看所有管柱的水質並沒有因此有偏酸性的趨勢。

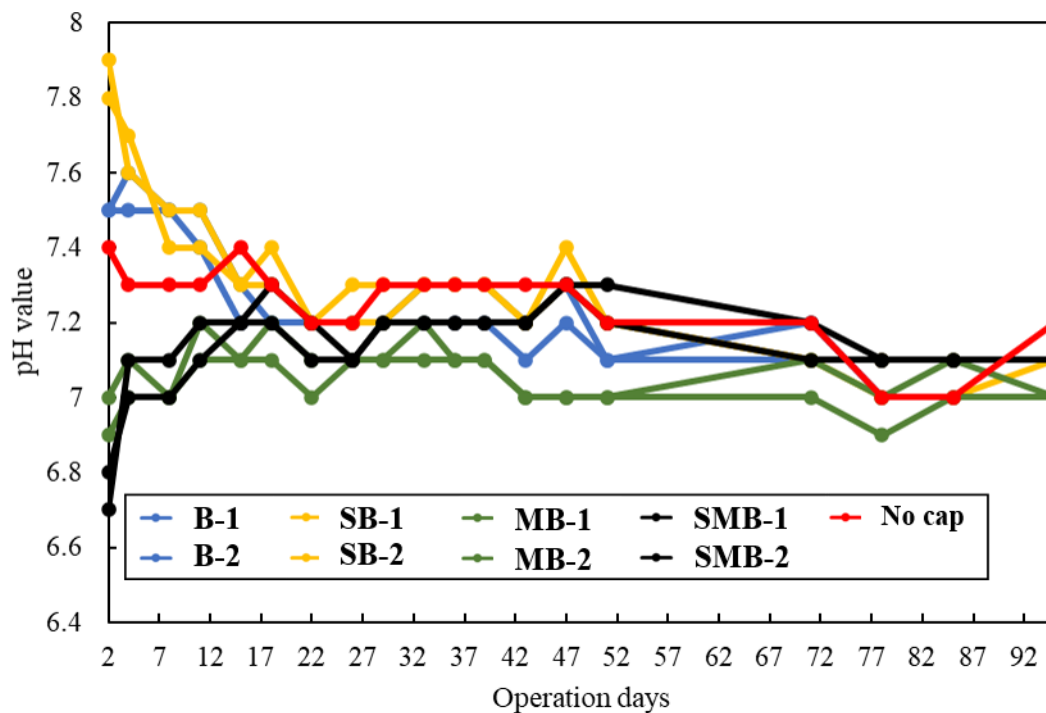


圖 5-13、微型模擬系統水質 pH 變化

圖 5-14 為微型系統實驗中的導電度(EC)的變化。在實驗剛開始的階段(前 12 天),9 支管柱的 EC 皆劇烈的上升,從大約 50000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 上升到 65000 $\mu\text{S}/\text{cm}$,此趨勢推測為前期海水將底泥中的可溶解性物質溶出。12 天之後所有管柱的 EC 皆下降,並持續平穩微幅上升至實驗結束。

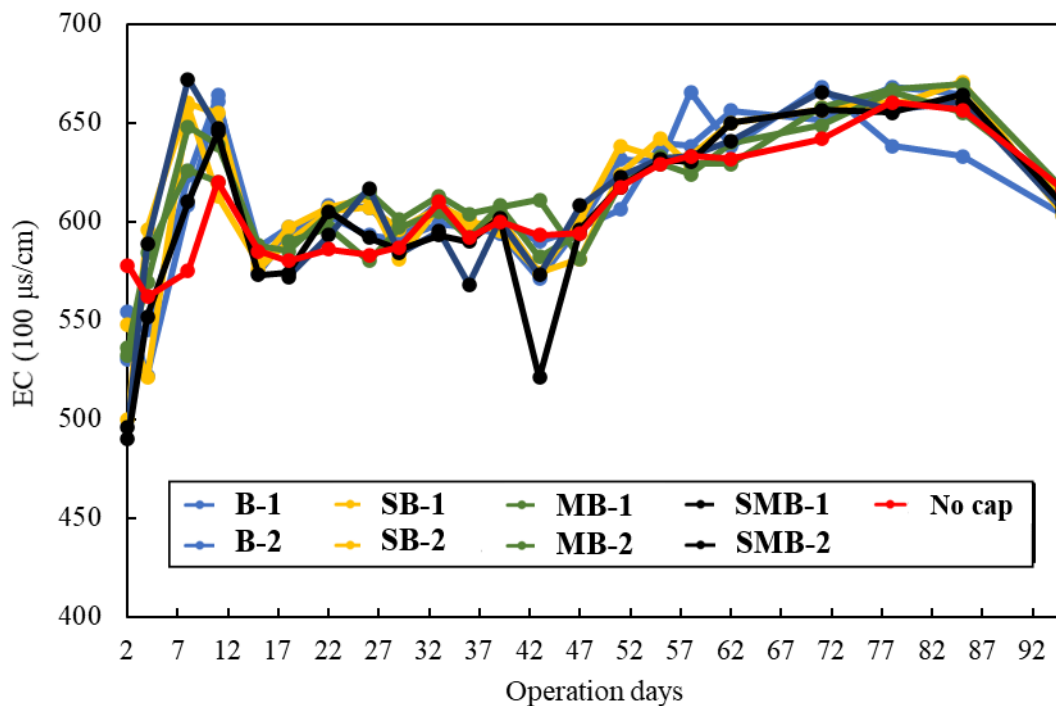


圖 5-14、微型模擬系統水質導電度變化

圖 5-15 與 5-16 是微型系統實驗期間溶氧(DO)以及氧化還原電位(ORP)的變化。微型系統在 95 天的實驗期間中 DO 皆介於 0.1 mg/L 及 1 mg/L 之間，顯示此系統一直處於缺氧的環境。控制組(no capping)、B、SB 以及 MB 管柱內的 ORP 在實驗初期處於較高的狀態，隨著實驗的進行，所有管柱內的 ORP 皆呈現下降的趨勢，並在實驗的中後期保持穩定。而 SMB 也呈現和其他管柱水質相同的變化趨勢，但是 SMB 管柱的 ORP 在實驗過程幾乎都低於其他管柱，代表 SMB 會讓管柱環境呈現較還原的狀態。



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

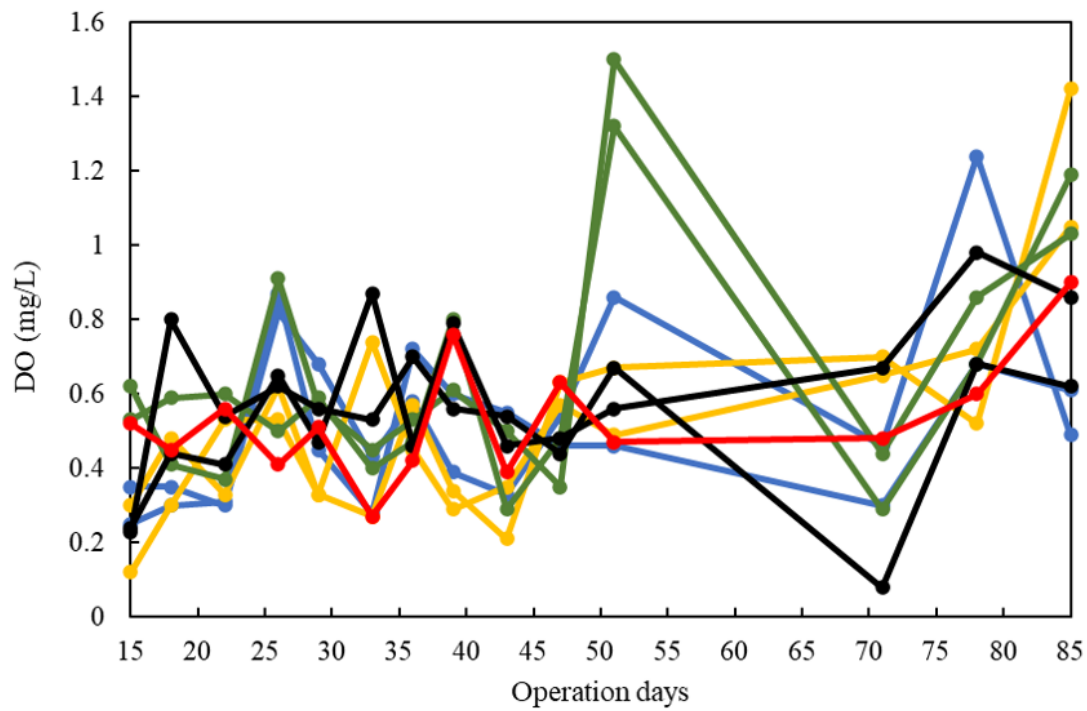


圖 5-15、微型系統水質溶氧變化

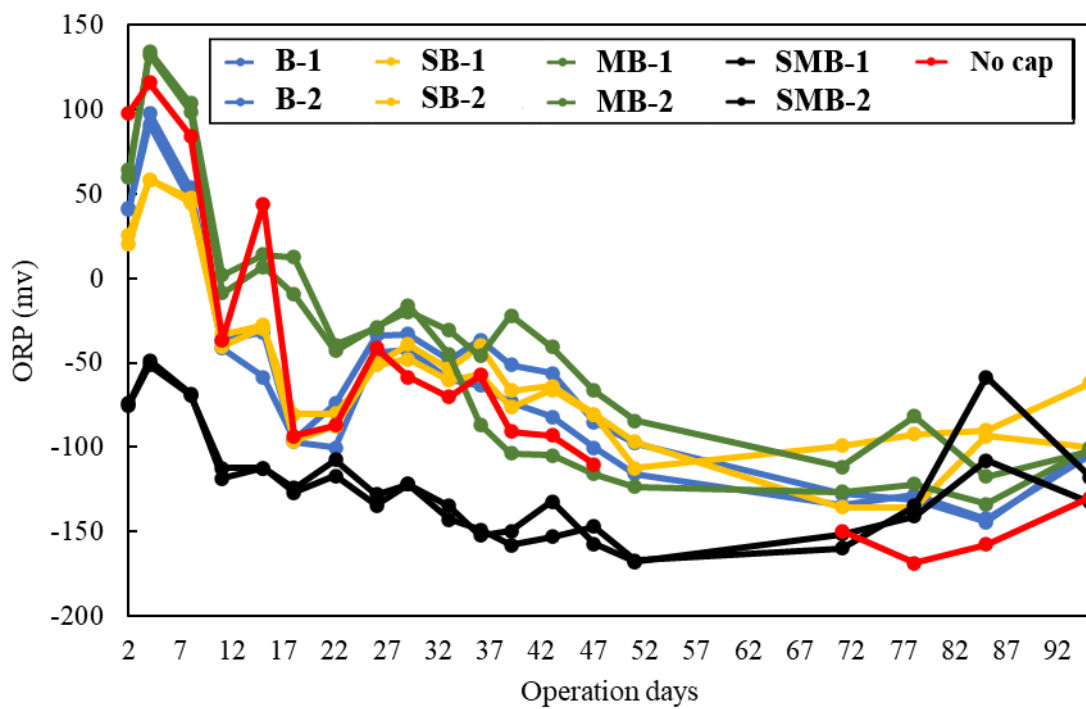


圖 5-16、微型系統水質氧化還原電位變化



5.5.2 水中重金屬濃度

圖 5-17 為微型系統實驗期間重金屬濃度隨著時間的變化情形。在實驗初期，無覆蓋組(no capping)的銅大量從底泥釋出到水體當中(圖 5-17(a))，其他八支管柱的四種生物炭皆能有效的降低液相中的銅濃度，最高能降低液相中 75% 的銅釋出，此趨勢維持到 22 天後所有管柱的銅濃度維持在相對低且平穩的狀態直到實驗結束。

圖 5-17(b)顯示在四種生物炭中僅有 SMB 能夠降低部分底泥中鎳的釋出，其他三種生物炭相較於無覆蓋組(no capping)，液相中鎳濃度並沒有下降的趨勢。而鋅和鎳也有相同的趨勢(圖 5-17(c))，在四種生物炭中只有 SMB 能夠降低液相中的鋅濃度。雖然只能抑制部分鎳釋出，SMB 能夠大幅抑制鋅從底泥逸散到水體中，與無覆蓋組(no capping)相比，抑制幅度可達 90%。而由 5-17(d)則可看出四種生物炭皆無法抑制鉻的釋出。

在水相吸附實驗時，B 及 SB 對鉻、銅及鋅的吸附效果優於 SMB，然而在微型系統實驗時卻僅有 SMB 能夠抑制鋅的釋出。其原因推測為鹽度所間接造成的影響，微型系統實驗是在海水環境下所進行的模擬實驗，在鹽度高的狀態下，氯離子和金屬形成的錯合物且水中鈉、鉀、鈣以及鎂等陽離子皆有可能競爭吸附材表面的吸附位址(Du Laing et al. 2009)，因此在水相吸附實驗中效果較好的 B 以及 SB 在微型實驗中金屬釋出的抑制效果並不顯著。FeS 在缺氧的底泥環境中已經被證實是固定二價重金屬重要的機制之一(Zhang et al. 2014)，而含有 FeS 的硫化磁性生物炭推測是藉由此機制來抑制二價金屬的逸散。值得一提的是 Burton 等人認為在好氧環境下 FeS 中的 Fe(II)以及 S(II)會造成環境中的 pH 值下降，進而促進底泥中的重金屬釋出或是降低材料吸附效果，而這也是 SMB 在水相吸附實驗中(震盪造成好氧環境)效果不佳之原因(Burton et al. 2006b)。

圖 5-17(e)及(f)分別是液相中汞以及甲基汞隨著時間的濃度變化。從圖中可以明顯看到相比於無覆蓋組四種生物炭皆能抑制汞以及甲基汞的釋出。隨著實驗的持續進行，除了 SB 以及 MB 各有一支管柱呈現短暫的汞釋出外，其他管柱均無顯著的汞釋出。甲基汞釋出方面，除了無覆蓋組在實驗後期有比較明顯的甲基汞濃度上升外，MB 及 SMB 也各有一支管柱的甲基汞濃度有短暫的高峰。甲基汞主要是藉由生物代謝並甲基化所產生，許多研究指出鐵還原菌將鐵還原的過程中會造成汞的甲基化(Fleming et al. 2006, Si et al. 2015, Yu et al. 2012)。MB 及 SMB 上 Fe_3O_4 的三價鐵可能是造成鐵還原菌的活躍且促使甲基



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

汞生成的主因。

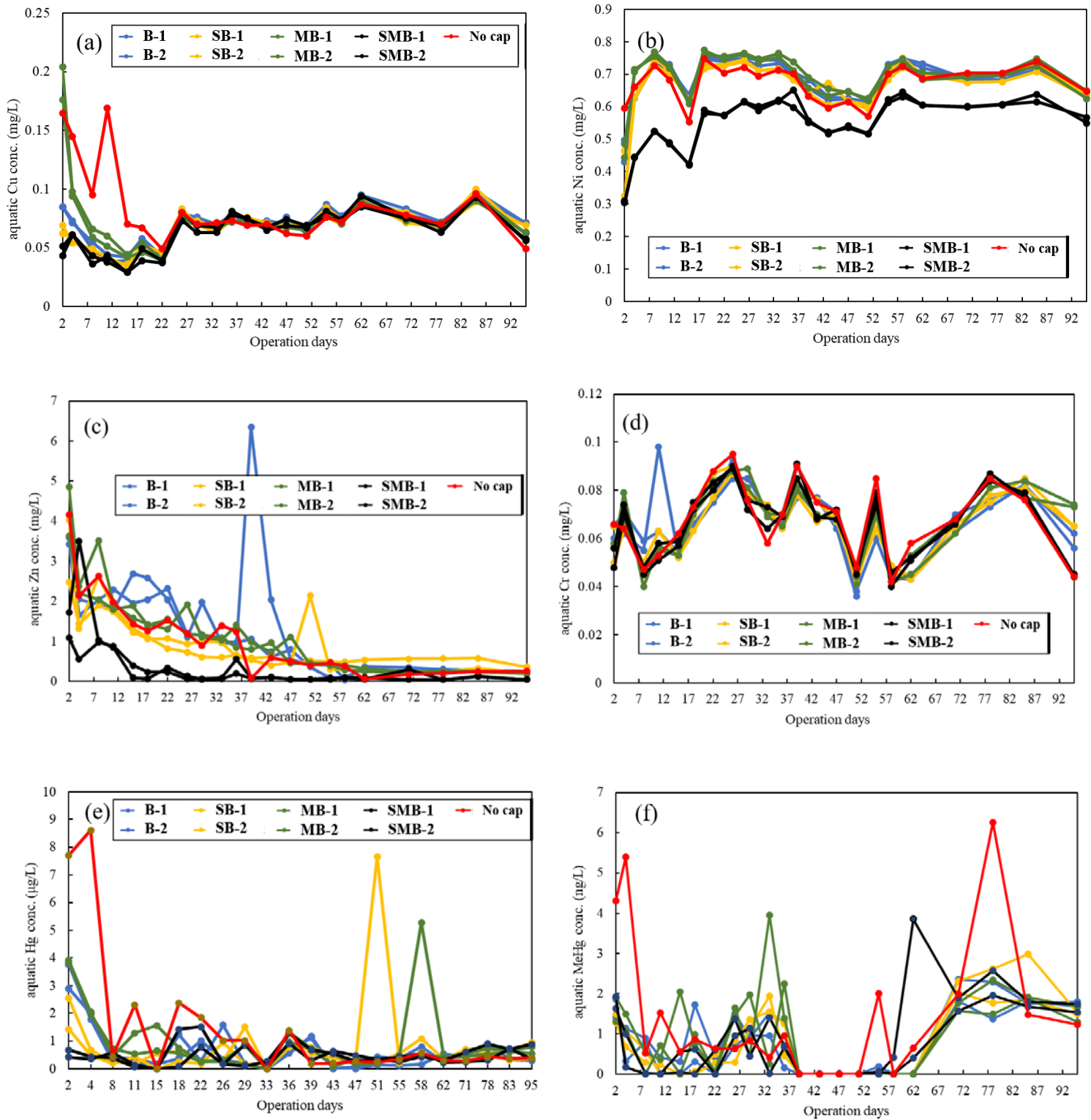


圖 5-17、擬環境系統水質重金屬濃度變化
(Cu(a)、Ni(b)、Zn(c)、及 Cr(d)、Hg(e)及甲基汞(f))



5.5.3 吸附材回收

本計畫在微型系統實驗結束後利用市售磁鐵進行磁性生物炭以及硫化磁性生物炭的回收，其回收過程如圖 5-18 所示，將磁鐵置於塑膠袋中放進管柱即可將材料回收。表 5-7 為材料回收情況，由表可知四支管柱內的兩種生物炭皆能用市售磁鐵有效的回收。而由 VSM 的結果知道 MB 的磁化程度優於 SMB，因此回收狀況亦是磁性炭稍好。在材料的回收過程當中會夾雜一些底泥造成磁性炭的回收比例超過了 100%。

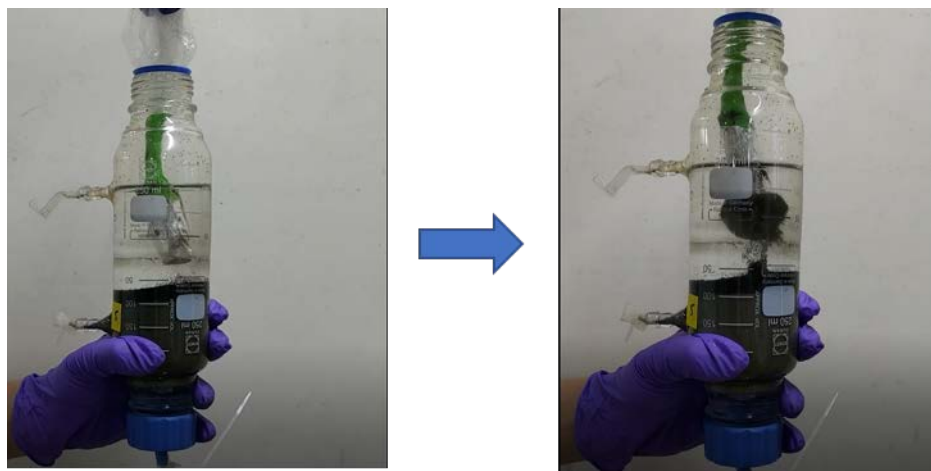


圖 5-18、利用磁鐵回收生物炭示意圖

表 5-7、材料回收情況(每支管柱含有 10 g 材料)

材料	回收量(g)	回收比例(%)
MB-1	11.55	115.5%
MB-2	11.84	118.4%
SMB-1	9.11	91.1%
SMB-2	8.25	82.5%



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

表 5-8 為 8 支管柱所回收覆蓋材經微波消化及分析所得重金屬吸附量。於四種生物炭上皆有檢測出五種重金屬，由此可知，重金屬從底泥釋出之後確實吸附在生物炭上。由此表可知兩組 SMB 的材料上吸附的 Ni 及 Zn 遠大於其他三種生物炭，此部分符合微型系統的結果。其中四種生物炭上皆有鉻的存在，然而在微型系統中四種生物炭對於鉻皆沒有抑制效果，此結果推測為回收的生物炭上所附著的少部分底泥經微波消化後所溶出。

表 5-8、材料上之重金屬

生物炭	重金屬吸附量(mg/10g)				
	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg
B-1	0.102±0.001	0.182±0.122	0.042±0.017	1.542±0.153	0.046±0.004
B-2	0.117±0.01	0.293±0.023	0.066±0.003	0.847±0.048	0.046±0.005
SB-1	0.269±0.02	0.531±0.022	0.140±0.005	2.378±0.063	0.088±0.004
SB-2	0.254±0.035	0.447±0.01	0.133±0.011	3.084±0.072	0.104±0.026
MB-1	1.260±0.05	0.613±0.053	0.522±0.000	1.808±0.108	0.094±0.011
MB-2	1.115±0.031	0.502±0.018	0.459±0.011	1.183±0.017	0.076±0.014
SMB-1	1.404±0.032	1.967±0.056	2.013±0.016	8.707±0.23	0.151±0.007
SMB-2	1.004±0.019	1.502±0.023	1.836±0.007	6.989±0.062	0.068±0.022



第六章、結論與建議

6.1 結論

本計劃合成了四種生物炭，並對其進行一系列的物化分析。由 S_{BET} 的結果可知磁性生物炭以及硫化磁性生物炭的比表面積遠大於其他兩種生物炭。由 XRD 結果可以發現磁性生物炭以及硫化磁性生物炭上的 Fe_3O_4 ，而在硫化磁性生物炭上亦發現 FeS 晶相。在水相吸附實驗中四種生物炭對於金屬鎳皆無吸附效果。而生物炭以及硫化生物炭對於鉻、銅以及鋅的吸附效果是優於比表面積較大的磁性生物炭以及硫化磁性生物炭的。其原因推測為含氧官能基多寡、材料本身 pH 值影響以及 Fe_3O_4 的阻擋。硫化磁性炭的 FeS 晶相也因為處於氧化環境反而降低了其吸附效果。在微型系統實驗中硫化磁性生物炭相較於其他管柱會讓環境處於較還原的狀態。且僅有硫化磁性生物炭能夠抑制鎳以及鋅的釋出。四種生物炭對於銅、汞以及甲基汞在初期的釋出都有很好的抑制效果，而隨著實驗進行，硫化生物炭以及磁性生物炭在實驗的中後期各有一波汞的釋出，而磁性生物炭以及硫化磁性生物炭在實驗的中後期亦有甲基汞的峰值出現。在微型實驗結束後磁性材料皆能被有效的回收。

本計畫研究之成果期望能使活性覆蓋法擺脫傳統風險控管之範疇進而達到污染物去除之整治目的，同時也解決了傳統活性覆蓋法之覆蓋材料無法回收及最終處置的問題。以研究結果而言，本計畫於實驗室規模試驗成功達成預期成果。實驗過程中所使用之硫化磁性生物炭能夠有效降低銅、鋅、鎳、汞及甲基汞的釋出，其抑制效果遠優於其他生物炭。此外，在重金屬去除完畢之後，材料能以磁性分離方法成功回收。以上的成果完善了活性覆蓋法在實驗室規模下的短板。然而包括覆蓋材料的施作以及回收等操作上的技術缺口仍應進行模場試驗及評估，接著才能進一步應用至實場。

6.2 建議

(1) 從本計畫實驗結果來看硫化磁性生物炭作為一新興覆蓋材有非常大的潛力。

在本次所實驗的六種重金屬中，SMB 可以非常有效地抑制鋅的釋出。針對於其他重金屬，則建議搭配附加措施以達最佳效果。例如 SMB 對於鎳效果並非常顯著且對鉻並無效果，這部分或許可以搭配本團隊 108 年計畫內容中利用「混合式覆蓋層」做更進一步之探討。而以實驗中後期覆蓋材對銅釋出抑制的不顯著而言，建議搭配連續式的覆蓋材施放及回收來強化污染物移除



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

的效果。另一方面，SMB 對於汞及甲基汞的釋出皆有非常優異的抑制效果，然而三價鐵的存在凸顯了覆蓋時間設定的重要性，將來若能藉由實驗室或模場試驗探討汞及甲基汞釋出的時間點並加以回收，如此能有效降低汞及甲基汞由覆蓋材釋出的風險。

- (2) 本計畫目前僅針對重金屬污染進行研究。然而從文獻可知有機污染物亦是台灣底泥常見的污染，再者，生物炭對許多有機污染物亦有一定程度的吸附能力，因此建議在之後的實驗中納入有機污染物作為底泥整治對象。
- (3) 藉由覆蓋材料的回收使的活性覆蓋法不再侷限於風險控管，進而達到污染物移除的效果。建議將來針對覆蓋材「回收」進行更多探討，例如搭配連續式的覆蓋材施放及回收來強化污染物移除。



第七章、參考文獻

- Anishinabek, A.N., Rudd, J., Harris, R. and Sellers, P. (2016) Advice on Mercury Remediation Options for the Wabigoon-English River System Final Report.
- Balchand, A. and Rasheed, K. (2000) Assessment of short term environmental impacts on dredging in a tropical estuary. *Terra et Aqua*, 16-25.
- Burton, E.D., Phillips, I.R. and Hawker, D.W. (2006a) Factors controlling the geochemical partitioning of trace metals in estuarine sediments. *Soil & Sediment Contamination* 15(3), 253-276.
- Burton, E.D. Burton, R.T. Bush, L.A. Sullivan (2006b) Acid-volatile sulfide oxidation in coastal floodplain drains: iron-sulfur cycling and effects on water quality *Environ. Sci. Technol* 40(4), 1217-1222
- Chapman, P.M., Wang, F.Y., Janssen, C., Persoone, G. and Allen, H.E. (1998) Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55(10), 2221-2243.
- Chen, C.W., Lim, Y.C., Chen, C.F., Ju, Y.R. and Dong, C.D. (2019). Spatial distribution and ecological risk assessment of sediment metals in a highly industrialized coastal zone southwestern Taiwan. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26(15), 14717-14731.
- Chen, P. and Liu, T.K. (2013). Temporal and spatial variations of heavy metal concentrations in sediments of the tainan coastal area, anping harbor and tainan canal, southwestern taiwan. *Irrig. Drain.* 62, 1-9.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B. and Hay, A.G. (2011) Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology* 102(19), 8877-8884.
- Cheng, H. and Hu, Y. (2012) Mercury in municipal solid waste in China and its control: a review. *Environmental Science and Technology* 46(2), 593-605.
- Cho, Y.M., Ghosh, U., Kennedy, A.J., Grossman, A., Ray, G., Tomaszewski, J.E., Smithenry, D.W., Bridges, T.S. and Luthy, R.G. (2009) Field application of activated carbon amendment for in-situ stabilization of polychlorinated biphenyls in marine sediment. *Environmental Science and Technology* 43(10), 3815-3823.
- Cho, Y.M., Smithenry, D.W., Ghosh, U., Kennedy, A.J., Millward, R.N., Bridges, T.S. and Luthy, R.G. (2007) Field methods for amending marine sediment with activated carbon and assessing treatment effectiveness. *Marine Environmental Research* 64(5), 541-555.



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

- Cornelissen, G., Amstaetter, K., Hauge, A., Schaanning, M., Beylich, B., Gunnarsson, J.S., Breedveld, G.D., Oen, A.M. and Eek, E. (2012) Large-scale field study on thin-layer capping of marine PCDD/F-contaminated sediments in Grenlandfjords, Norway: physicochemical effects. *Environmental Science and Technology* 46(21), 12030-12037.
- Cornelissen, G., Krusa, M.E., Breedveld, G.D., Eek, E., Oen, A.M.P., Arp, H.P.H., Raymond, C., Samuelsson, G., Hedman, J.E., Stokland, O. and Gunnarsson, J.S. (2011) Remediation of contaminated marine sediment using thin-layer capping with activated carbon-a field experiment in Trondheim Harbor, Norway. *Environmental Science and Technology* 45(14), 6110-6116.
- Costello, D.M., Hammerschmidt, C.R. and Burton, G.A. (2015) Copper sediment toxicity and partitioning during oxidation in a flow-through flume. *Environmental Science and Technology* 49(11), 6926-6933.
- Crowe, S.E., Gayes, P.T., Viso, R.F., Bergquist, D.C., Jutte, P.C. and Van Dolah, R.F. (2010) Impact of the Charleston Ocean Dredged Material Disposal Site on nearby hard bottom reef habitats. *Marine Pollution Bulletin* 60(5), 679-691.
- Danner, K.M., Hammerschmidt, C.R., Costello, D.M. and Burton, G.A., Jr. (2015) Copper and nickel partitioning with nanoscale goethite under variable aquatic conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34(8), 1705-1710.
- De Jonge, M., Eyckmans, M., Blust, R. and Bervoets, L. (2011) Are accumulated sulfide-bound metals metabolically available in the benthic oligochaete *Tubifex tubifex*? *Environmental Science and Technology* 45(7), 3131-3137.
- de Leeuw, J., Shankman, D., Wu, G., de Boer, W.F., Burnham, J., He, Q., Yesou, H. and Xiao, J. (2010) Strategic assessment of the magnitude and impacts of sand mining in Poyang Lake, China. *Regional Environmental Change* 10(2), 95-102.
- de Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Wyse, E., Azemard, S. and Cassi, R. (2004) An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 48(1-2), 61-77.
- Dhanakumar, S., Solaraj, G. and Mohanraj, R. (2015) Heavy metal partitioning in sediments and bioaccumulation in commercial fish species of three major reservoirs of river Cauvery delta region, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 113, 145-151.
- Dong, X., Ma, L.Q. and Li, Y. (2011) Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. *Journal of Hazardous Materials* 190(1-3), 909-



- 915.
- Eek, E., Cornelissen, G., Kibsgaard, A. and Breedveld, G.D. (2008) Diffusion of PAH and PCB from contaminated sediments with and without mineral capping; measurement and modelling. *Chemosphere* 71(9), 1629-1638.
- Eggleton, J. and Thomas, K.V. (2004) A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* 30(7), 973-980.
- Feng, Y., Liu, P., Wang, Y., Finfrook, Y.Z., Xie, X., Su, C., Liu, N., Yang, Y. and Xu, Y. (2020) Distribution and speciation of iron in Fe-modified biochars and its application in removal of As(V), As(III), Cr(VI), and Hg(II): An X-ray absorption study. *Journal of Hazardous Materials* 384, 121342.
- Fernandes, L., Nayak, G.N., Ilangoan, D. and Borole, D.V. (2011) Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 91(3), 388-399.
- Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G. and Nelson, D.C. (2006). Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 72(1), 457-464.
- Gao, X., Zhou, F., Lui, H.-K., Lou, J.-Y., Chen, C.-T.A. and Zhuang, W. (2016). Trace metals in surface sediments of the Taiwan Strait: geochemical characteristics and environmental indication. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23(11), 10494-10503.
- Ghosh, U., Luthy, R.G., Cornelissen, G., Werner, D. and Menzie, C.A. (2011) In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management. *Environmental Science and Technology* 45(4) 1163–1168
- Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Riedel, G., Kwon, S., Landis, R., Brown, S.S., Menzie, C.A. and Ghosh, U. (2013) Activated carbon mitigates mercury and methylmercury bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Science and Technology* 47(22), 13001-13010.
- Graham, A.M., Bullock, A.L., Maizel, A.C., Elias, D.A. and Gilmour, C.C. (2012) Detailed assessment of the kinetics of Hg-cell association, Hg methylation, and methylmercury degradation in several *desulfovibrio* species. *Applied and Environmental Microbiology* 78(20), 7337-7346.
- Guven, D.E. and Akinci, G. (2013) Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay. *Journal of Environmental Sciences-China* 25(9),



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

1784-1794.

- Hou, D., He, J., Lu, C., Ren, L., Fan, Q., Wang, J. and Xie, Z. (2013) Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 93, 135-144.
- Hsiao, H.W., Ullrich, S.M. and Tanton, T.W. (2011) Burdens of mercury in residents of Temirtau, Kazakhstan I: hair mercury concentrations and factors of elevated hair mercury levels. *Science of the Total Environment* 409(11), 2272-2280.
- Hsu, C.J., Cheng, Y.H., Huang, Y.P., Atkinson, J.D. and Hsi, H.C. (2021) A novel synthesis of sulfurized magnetic biochar for aqueous Hg(II) capture as a potential method for environmental remediation in water. *Sci. Total Environ.*, 784, 147240
- Huang, D., Liu, L., Zeng, G., Xu, P., Huang, C., Deng, L., Wang, R. and Wan, J. (2017) The effects of rice straw biochar on indigenous microbial community and enzymes activity in heavy metal-contaminated sediment. *Chemosphere* 174, 545-553.
- Huang, S.Z., Liang, Q.W., Geng, J.J., Luo, H.J. and Wei, Q. (2019) Sulfurized biochar prepared by simplified technic with superior adsorption property towards aqueous Hg(II) and adsorption mechanisms. *Materials Chemistry and Physics* 238, 121919.
- Ifthikar, J., Wang, J., Wang, Q., Wang, T., Wang, H., Khan, A., Jawad, A., Sun, T., Jiao, X. and Chen, Z. (2017) Highly efficient lead distribution by magnetic sewage sludge biochar: sorption mechanisms and bench applications. *Bioresource Technology* 238, 399-406.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y. and Zimmerman, A.R., Pullammanappallil, P. and Cao, X. (2012) Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology* 110, 50-56.
- Ip, C.C., Li, X.D., Zhang, G., Wai, O.W. and Li, Y.S. (2007) Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution* 147(2), 311-323.
- ITRC (2011) Green and sustainable remediation: State of the science and practice.
- Jeon, C., Solis, K.L., An, H.R., Hong, Y., Igalavithana, A.D. and Ok, Y.S. (2020) Sustainable removal of Hg(II) by sulfur-modified pine-needle biochar. *Journal of Hazardous Materials* 388, 122048.
- Jones, B. and Turki, A. (1997) Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, north-east England. *Marine Pollution Bulletin* 34(10), 768-779.



- Kampalath, R.A., Lin, C.C. and Jay, J.A. (2013) Influences of Zero-Valent Sulfur on Mercury Methylation in Bacterial Cocultures. *Water Air and Soil Pollution* 224(2), 1-14.
- Kong, H., He, J., Gao, Y., Wu, H. and Zhu, X. (2011) Cosorption of phenanthrene and mercury(II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(22), 12116-12123.
- Kupryianchyk, D., Rakowska, M.I., Reible, D., Harmsen, J., Cornelissen, G., van Veggel, M., Hale, S.E., Grotenhuis, T. and Koelmans, A.A. (2015) Positioning activated carbon amendment technologies in a novel framework for sediment management. *Integrated Environmental Assessment and Management* 11(2), 221-234.
- Kwok, K.W., Batley, G.E., Wenning, R.J., Zhu, L., Vangheluwe, M. and Lee, S. (2014) Sediment quality guidelines: challenges and opportunities for improving sediment management. *Environmental Science and Pollution Research International* 21(1), 17-27.
- Leita, L., Margon, A., Pastrello, A., Arcon, I., Contin, M. and Mosetti, D. (2009) Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. *Environmental pollution* 157(6), 1862-1866.
- Lewis, A.S., Huntington, T.G., Marvin-DiPasquale, M.C. and Amirbahman, A. (2016) Mercury remediation in wetland sediment using zero-valent iron and granular activated carbon. *Environmental Pollution* 212, 366-373.
- Li, R., Zhang, Y., Deng, H., Zhang, Z., Wang, J.J., Shaheen, S.M., Xiao, R., Rinklebe, J., Xi, B., He, X. and Du, J. (2020) Removing tetracycline and Hg(II) with ball-milled magnetic nanobiochar and its potential on polluted irrigation water reclamation. *Journal of Hazardous Materials* 384, 121095.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Hakanson, L., Iverfeldt, A., Meili, M. and Timm, B. (1991) Mercury in the Swedish environment - recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air and Soil Pollution* 55(1), xi-261.
- Magar, V.S., Martello, L., Southworth, B., Fuchsman, P., Sorensen, M. and Wenning, R.J. (2008) Geochemical stability of chromium in sediments from the lower Hackensack River, New Jersey. *Science of the Total Environment* 394(1), 103-111.
- Menzie, C., Amos, B., Ghosh, U., Gilmour, C. and Driscoll, S. (2016) A Low Impact Delivery System for In Situ Treatment of Sediments Contaminated with Methyl Mercury and other Hydrophobic Chemicals, Exponent Inc Alexandria VA Alexandria United States.



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

- Morris, M., Sams, R., Gillis, G., Helsel, R., Alperin, E., Geisler, T., Groen, A. and Root, D. (1995) Bench-and pilot-scale demonstration of thermal desorption for removal of mercury from the Lower East Fork Poplar Creek floodplain soils, Oak Ridge National Lab.
- Mutter, J., Naumann, J., Sadaghiani, C., Walach, H. and Drasch, G. (2004) Amalgam studies: disregarding basic principles of mercury toxicity. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 207(4), 391-397.
- Nizoli, E.C. and Luiz-Silva, W. (2012) Seasonal AVS-SEM relationship in sediments and potential bioavailability of metals in industrialized estuary, southeastern Brazil. *Environmental Geochemistry and Health* 34(2), 263-272.
- Nyamunda, B.C., Chivhanga, T., Guyo, U. and Chigondo, F. (2019) Removal of Zn (II) and Cu (II) ions from industrial wastewaters using magnetic biochar derived from water hyacinth. *Journal of Engineering* 2019.
- Nybom, I., Werner, D., Leppanen, M.T., Siavalas, G., Christanis, K., Karapanagioti, H.K., Kukkonen, J.V. and Akkanen, J. (2012) Responses of *Lumbriculus variegatus* to activated carbon amendments in uncontaminated sediments. *Environmental Science and Technology* 46(23), 12895-12903.
- Olsa, J. (2007) *Ports 2007: 30 Years of Sharing Ideas: 1977-2007*, pp. 1-9.
- Özverdi, A. and Erdem, M. (2006) Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 626-632.
- Park, J.-H., Wang, J.J., Zhou, B., Mikhael, J.E. and DeLaune, R.D. (2019) Removing mercury from aqueous solution using sulfurized biochar and associated mechanisms. *Environmental Pollution* 244, 627-635.
- Patmont, C.R., Ghosh, U., LaRosa, P., Menzie, C.A., Luthy, R.G., Greenberg, M.S., Cornelissen, G., Eek, E., Collins, J., Hull, J., Hjartland, T., Glaza, E., Bleiler, J. and Quadri, J. (2015) In situ sediment treatment using activated carbon: a demonstrated sediment cleanup technology. *Integrated Environmental Assessment and Management* 11(2), 195-207.
- Peng, J.F., Song, Y.H., Yuan, P., Cui, X.Y. and Qiu, G.L. (2009) The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 633-640.
- Pignatello, J.J., Mitch, W.A. and Xu, W. (2017) Activity and reactivity of pyrogenic carbonaceous matter toward organic compounds. *Environ Sci Technol* 51(16), 8893-8908.
- Qiao, K.L., Tian, W.J., Bai, J., Zhao, J., Du, Z.Y., Song, T.T., Chu, M.L., Wang, L. and Xie, W.L. (2020) Synthesis of floatable magnetic iron/biochar beads for the removal of chromium from



- aqueous solutions. *Environmental Technology and Innovation* 19, 100907.
- Ravichandran, M. (2004) Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere* 55(3), 319-331.
- Reddy, K.R., Xu, C.Y. and Chinthamreddy, S. (2001) Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *Journal of Hazardous Materials* 84(2-3), 279-296.
- Si, Y., Zou, Y., Liu, X., Si, X. and Mao, J. (2015). Mercury methylation coupled to iron reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Chemosphere* 122, 206-212.
- Ting, Y., Chen, C., Ch'ng, B.L., Wang, Y.L. and Hsi, H.C. (2018) Using raw and sulfur-impregnated activated carbon as active cap for leaching inhibition of mercury and methylmercury from contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* 354, 116-124.
- Tong, X.J., Li, J.Y., Yuan, J.H. and Xu, R.K. (2011) Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal* 172(2-3), 828-834.
- Turner, M.A. and Rudd, J.W. (1983) The English–Wabigoon River system: III. Selenium in lake enclosures: its geochemistry, bioaccumulation, and ability to reduce mercury bioaccumulation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 40(12), 2228-2240.
- Turner, R. (2009) Remediation of Hg-contaminated Sites: Selected Case Studies of Sites with Fluvial Receiving Environments. Report.
- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H. and Lima, I.M. (2011) Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere* 82(10), 1431-1437.
- USEPA (1997) The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States.
- USEPA (2002) Phytoremediation at Argonne National Laboratory - West, Waste Area Group 9, Operable Unit 21, Idaho Falls, Idaho.
- USEPA (2008) Green remediation: Incorporating sustainable environmental practices into remediation of contaminated sites.
- Wang, J., Feng, X., Anderson, C.W., Xing, Y. and Shang, L. (2012) Remediation of mercury contaminated sites - A review. *Journal of Hazardous Materials* 221-222, 1-18.
- Wang, S., Zhao, M., Zhou, M., Zhao, Y., Li, Y.C., Gao, B., Feng, K., Yin, W., Ok, Y.S. and Wang, X. (2019) Biomass facilitated phase transformation of natural hematite at high temperatures and sorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} . *Environment International* 124, 473-481.



利用可磁性回收之綠色覆蓋材料整治多重重金屬污染底泥

- Wharton, M.J., Atkins, B., Charnockab, J.M., Livens, F.R., Pattrick, R.A.D. and Collison, D. (2000) An X-ray absorption spectroscopy study of the coprecipitation of Tc and Re with mackinawite (FeS). *Applied Geochemistry*, 15(3), 347-354.
- Winge, D.R. and Mehra, R.K. (1990) Host defenses against copper toxicity. *International Journal of Experimental Pathology* 31, 47-83.
- Wolthers, M., Van der Gaast, S.J. and Rickard, D. (2003) The structure of disordered mackinawite. *American Mineralogist*, 88(11-12), 2007-2015.
- Wu, J., Huang, D., Liu, X., Meng, J., Tang, C. and Xu, J. (2018) Remediation of As(III) and Cd(II) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar. *Journal of Hazardous Materials* 348, 10-19.
- Xu, X., Schierz, A., Xu, N. and Cao, X. (2016) Comparison of the characteristics and mechanisms of Hg(II) sorption by biochars and activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 463, 55-60.
- Yan, M., Ma, J., Zhang, C., Zhou, Y., Liu, F., Han, X., Li, M. and Ni, J. (2017) Optical property of dissolved organic matters (DOMs) and its link to the presence of metal ions in surface freshwaters in China. *Chemosphere* 188, 502-509.
- Yau, V.M., Green, P.G., Alaimo, C.P., Yoshida, C.K., Lutsky, M., Windham, G.C., Delorenze, G., Kharrazi, M., Grether, J.K. and Croen, L.A. (2014) Prenatal and neonatal peripheral blood mercury levels and autism spectrum disorders. *Environmental Research* 133, 294-303.
- Yu, J.G., Yue, B.Y., Wu, X.W., Liu, Q., Jiao, F.P., Jiang, X.Y. and Chen, X.Q. (2016) Removal of mercury by adsorption: a review. *Environmental Science and Pollution Research International* 23(6), 5056-5076.
- Yu, R.-Q., Flanders, J.R., Mack, E.E., Turner, R., Mirza, M.B. and Barkay, T. (2012). Contribution of coexisting sulfate and iron reducing bacteria to methylmercury production in freshwater river sediments. *Environmental Science & Technology*, 46(5), 2684-2691.
- Zhang, C., Yu, Z.G., Zeng, G.M., Jiang, M., Yang, Z.Z., Cui, F., Zhu, M.Y., Shen, L.Q. and Hu, L. (2014) Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International* 73, 270-281.
- Zhang, C., Zeng, G.M., Huang, D.L., Lai, C., Chen, M., Cheng, M., Tang, W.W., Tang, L., Dong, H.R., Huang, B.B., Tan, X.F. and Wang, R.Z. (2019) Biochar for environmental management: Mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts. *Chemical Engineering Journal* 373, 902-922.



- Zhang, C., Zhu, M.Y., Zeng, G.M., Yu, Z.G., Cui, F., Yang, Z.Z. and Shen, L.Q. (2016) Active capping technology: a new environmental remediation of contaminated sediment. *Environmental Science and Pollution Research International* 23(5), 4370-4386.
- 丁昱及席行正 (2017) 應用活性覆蓋法針對污染底泥中有害物質溶出抑制介紹. *土木水利* 44(6), 36-42.
- 臺灣行政院環保署 (2011) 底泥污染來源及傳輸模式調查計畫－以重點河川為例，EPA-100-GA102-02-A232。
- 臺灣行政院環保署 (2020) 水體底泥品質潛勢預警介質調查計畫，EPA034108032。
- 張皇珍 (2014) 中石化安順廠土壤污染整治管理監督之探討. *土壤及地下水污染整治* 1(1), 1-13.