



環境部環境管理署

112 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

研發以碳化農業剩餘物整治多溴二苯醚 高濃度污染場址土壤之綠色技術及評估 其增加土壤碳匯之效益

期末報告 (定 稿)

主 辦 單 位：  環境部環境管理署

專案執行單位：國立臺灣大學／農業化學系

專案主持人：施養信 教授

專案執行期間：112 年 12 月 15 日起至

113 年 11 月 29 日止

中 華 民 國 113 年 12 月 印製





環境部環境管理署「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

☐修正計畫書

☒成果報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	112 年度		計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型	
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他			主持人：施養信 NO：E3	
計畫名稱	研發以碳化農業剩餘物整治多溴二苯醚高濃度污染場址土壤之綠色技術及評估其增加土壤碳匯之效益				
審查意見			執行單位回覆		
委員一					
1. 本計畫擬以碳化農業剩餘資材作為材料，整治多溴二苯醚污染之土壤，研究成果部分，對於生物炭可作為吸附材料之反應機制，以及多溴二苯醚於土壤之轉化機制，並未詳加討論；未來該項技術是否受到其他環境因子或條件之影響，亦須歸納與討論，以利技術後續應用之參考。			1. 感謝委員的建議，已於期末報告加入生物碳作為吸附材料之反應機制，pH 值、溫度、土壤有機質含量以及多溴二苯醚於土壤之轉化機制。期望後續研究有機會詳細評估環境因子對此技術的影響，並有望提供更全面的參考資料，確保技術在不同條件下的穩定性與適用性。		
2. 本計畫之生物炭未來施用於土壤，有關多溴二苯醚之傳輸反應機制為何?主要影響之因素包括那些?未來現地應用之限制條件，建議亦須一併列入評析。			2. 感謝委員的建議，PBDEs 為疏水性化學物質，其容易吸附於疏水性材料上，可透過不同介質間的親疏水性之差異決定其傳輸、分配機制，所以生物碳的親疏水性為主要影響因子，而未來現地應用之限制條件為是否土壤或作物有強吸附 PBDEs 之能力。		
3. 有關添加生物炭後之植物可利用性降低，是否表示多溴二苯醚被生物炭所吸附?另改變原本可以植物吸收(plant uptake)去除之持久性污染物，現被生物炭吸附於土壤，相關競合之關係，應有所論述為佳。			3. PBDEs 同時在土壤、生物碳以及植物吸收間進行三者的競爭，目前結果發現生物碳添加後會減少植物吸收，有利於施用於農地，減少作物吸收，進而達到汙染農地可以再利用之目的。		
委員二					
1. P38 RH 稻殼碳含量偏低似不合理，請了解原因。另剩餘之 50%為何?			1. 稻殼中矽為占比最高的元素，因此碳含量本就偏低。另剩餘之殘留物可能為高溫下燒不掉之矽化合物。		
2. 亦請比較其他 biomass 中 CHNS 占比。			2. 感謝委員的建議，會將其與其他生物碳進行比較。		



3. P41 稻殼在 479 度時尚有 45%未被分解，請分析殘留物為何？	3. 剩餘之殘留物可能為高溫下燒不掉之矽與碳等之化合物。
4. P43 針對吸附 DBDE 後之生物碳，後續如何處理？避免只是汙染物相的轉移。	4. 目前以生物碳將汙染物固定於土壤中，進而避免作物吸收，生物碳不一定要再處理，因農業上已在使用的生物碳，另外，若可以以碳形式長期留在土壤，則可有儲碳功能。
5. P46 圖 26 請再確認 R^2 是否正確？由圖分析，似乎 R^2 高估。	5. R^2 是經由電腦回歸線計算所獲得，經確認後為正確值。
6. P47 圖 27 請說明為何添加生物碳後在極短幾天內，pH 值明顯增加。	6. 由於添加之生物碳為鹼性物質，會將系統內 pH 值提高。
7. P51 報告說明添加 5%或 1%處理效果僅略降低，若為 0 結果為何？生質碳生產不易，若能找出最佳添加量對未來使用有更大助益。	7. 感謝委員的建議，若為 0 結果即為控制組，作物會有較高吸收量，目前發現添加 1%具有較好的經濟效益，為來將會持續研究添加劑量所造成的影響，以利實際應用的效益。
委員三	
1. 報告書中已說明計畫執行狀況、研究流程。	1. 感謝委員。
2. 計畫後續執行工作項已於 P.52(5.7 節)中簡要敘述。	2. 感謝委員。
3. 計畫執行進度與預定進度相符。	3. 感謝委員的肯定。
4. 報告書中所述的研究內容與原計畫目的相符。	4. 感謝委員的肯定。
5. 根據研究內容所提出之討論與建議建議應以實務的觀點討論，並建議討論(或研議)工程實務的可行性與可能的施作程序(例如：“…生物碳添加可能會增加土壤碳匯量，但仍需後續監測…” & “…添加生物碳能顯著提高土壤的碳含量，並降低植物中污染物的濃度…”)。	5. 感謝委員的建議，由於生物碳如本計畫所研究得知，生物碳會於土中降解，所以仍需後續監測，但生物碳添加可能會增加土壤碳匯量，目前研究也發現添加生物碳能顯著提高土壤的碳含量、降低植物中污染物的濃度，並且實務上建議以 1%生物碳添加有其效益。
6. 本計畫的整體研究成果符合預期，但基金會的模場試驗專案的研究性質以實務應用為導向，建議多討論實務可行性。	6. 感謝委員的建議，未來將以實務應用為主，並討論實務可行性。
7. 本計畫的成果偏重學術研究，已有研究生參與，達人才培育的目的。	7. 感謝委員的肯定。
8. 本計畫的研究成果並未申請專利，本計畫的成果尚未技術轉移。	8. 感謝委員的建議，但由於仍在實驗研究階段，目前尚未進行技術轉移。
9. 本計畫的研究成果對國內土壤地下水污染領域有貢獻(有益降低整治所需能源，並且達到綠色且永續整治。)，與環境政策的關係尚	9. 感謝委員的肯定，此技術可降低碳排並有復育汙染農田成為可耕作之可能，並有儲碳潛能，未來應可與環境政策進行綜合討論，達



待討論。	到永續整治的目的。
委員四 1. PBDEs 確具可怕的永久性有機污染物，然在土壤中沒管制標準，無法可管也不易去除，綠色技術確是可行方向之一。 2. 盆栽試驗中 control 是指市售培養土亦或原始 BDE209 污染土?通常為植物生長被單一參數影響，施肥是必要的，在表 11 中 control 在 28 天有營養不足狀況，確是沒有生物炭的原因? 3. 生物炭在土壤中不易分解，若 5%添加至少增加 200t/ha，結論中如何算出 35 及 42t/ha?	1. 感謝委員的肯定。 2. 盆栽試驗中 control 為原始 BDE209 污染土。因實驗過程中，皆無添加額外肥料，然而只有未添加生物炭的 control 中出現枝條凋零現象，因此推測為生物炭有無添加導致。 3. Carbon sequestration difference 計算公式已詳列在期末報告 P. 49 中的表十二下方之標註。
委員五 1. 成果報告內容撰寫完整，清楚呈現生物炭吸附多溴二苯醚、儲碳效果、執行困境及經費成本等，具有潛力的環境整治策略。 2. 本計畫目前以盆栽實驗證實，木材與稻稈生物炭的添加產生的效益，也需後續繼續監測，目前是在農地試驗，未來是否有規劃在其他模場試驗，以取得更多數據？	1. 感謝委員的肯定。 2. 感謝委員的建議。農民一直希望可以幫他們整治完成，以利他們農務施作，未來若有機會被獲模場補助，則可進行模場試驗。



112 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗 申請計畫書

一、專案基本資料表

申請編號：

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案技術編碼		LAB-R-R-NI-M (如非實驗性質含氣溶劑之生物整治模場為 NLAB-S-R-CI-B，填寫請參考附件 1-4)	
專案類別(單選)		☒ 研究型 ☐ 模場型		研究主題		☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他	
申請機構系所		國立台灣大學農業化學系					
機構地址		台北市大安區羅斯福路四段 1 號 台大農化系					
專案主持人		施養信		職等/職稱		教授	
協同主持人				職等/職稱			
專案名稱	中文	研發以碳化農業剩餘物整治多溴二苯醚高濃度污染場址土壤之綠色技術及評估其增加土壤碳匯之效益					
	英文	Agricultural waste biochars reduce the ecological risk of PBDE and promote carbon sequestration in PBDE-contaminated soil					
	關鍵字	土壤、多溴二苯醚、持久性有機污染物、復育、生物炭、碳匯					
執行期程		自民國 112 年 12 月 15 日起 至民國 113 年 11 月 29 日止					
專案主持人		姓名：施養信		E-mail：yhs@ntu.edu.tw		專線：02-3366-9442 手機：0930-105-629	
專/兼任人員		姓名：		E-mail：		專線： 手機：	
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專案預估 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	525,883		(1~5 項相加之 50% 為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	104,825		(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	303,531		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	15,761		(含差旅與租賃費用)		
	5.	行政管理費	120,000		(1~5 項相加之 15% 為限)		
	6.	自籌款	0		(申請單位自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~5 項)		1,070,000		總金額：1,070,000		
計畫總金額(1~6 項)		1,070,000		總金額：1,070,000			

說明：

1. 本署以部份補助為原則，得指定不補助項目，不補助項目應為自籌款項，應自行核結不得申請。
2. 非實驗性質之專案，若第一項費用編列金額超出比率，須於申請公文內向本署說明，俾利審查。
3. 補助專案經費編列自申請起經專案核准後，經費編列中各項費用單價與需求只可減少與下修。

專案主持人：



(簽名及蓋章)

日期：2024/12/2



112 年度專案成果績效自評表

填表日期: 113 年 12 月 06 日

一、 專案基本資料

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
研究主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他		
執行機構	國立臺灣大學農業化學系	專案主持人	施養信 教授
專案名稱	研發以碳化農業剩餘物整治多溴二苯醚高濃度汙染場址土壤隻綠色技術及評估其增加土壤碳匯之效益		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 成果		

二、 成果績效自評表

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

(一) 學術面

目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半 年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
項目							
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文					
	2.國 外 投 稿 (篇數)	(1)期刊論文	<u>1</u>	0	0		已撰寫中，將於 12 月份投稿。
		(2)國際研討會論 文發表					
	3.報告(篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告	<u>1</u>	1	1		
	4.專著 (本數)						
	5.辦 理 學 術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
6.研 發 改 良 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
B 人 才 培 育	7.研 發 人 員 (人數)	(1)碩士	<u>1</u>	1	1		
		(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							



(二) 產業面

項目			目標達成程度		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半 年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
A 智慧 財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明						
			新型/設計						
			合計						
		申 請 中	發明						
			新型/設計						
			合計						
B 研發 技術轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數							
		授權金(仟元)							
		衍 生 利 益 金 (仟元)							
	3.技術移轉 (專利)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金 (仟元)							
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍 生 利 益 金 (仟元)							
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)							
		(2)品種/系 (件數)							
	C 產學研 合作	6.促成合作 研究	件數						
金額(仟元)									
7.促成投資		件數							
		投資金額 (仟元)							
8.促成取得 業界科專		件數							
		業界投資金額 (仟元)							
9.其他指標									



(三) 政策面

目標達成程度			申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半 年達成率	備註 (說明未達 成原因或其 他詳細資 料)
項目							
A 服務 便民	1. 技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2. 諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 政策 推動	3. 協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4. 整治技術提升(%)						
	5. 整治成本降低(%)						
	6. 提升能源效率(%)						
7. 其他指標		(請自填)					

三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。

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)
多溴二苯醚 (polybrominated diphenylethers, PBDEs) 是一種溴化阻燃劑，常用於工業產品。斯德哥爾摩公約已將 PBDEs 列為持久性有機污染物 (persistent organic pollutants, POPs)，過去研究顯示 PBDEs 對於環境及人體都有害。本計畫將以生物炭吸附有機汙染物的小規模試驗，以利未來規劃汙染農田之整治參考。預計投稿國外期刊論文一篇，同時培育碩博士生。
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)
透過本計畫，評估以碳化農餘物吸附有機汙染物有效率與實施之效益，開發可行的現地土壤整治條件，可提供農田土壤再生使用，未來可以將此技術轉移給廠商。
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、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)
本計畫將透過農業廢棄物再利用成生物炭，可以吸附汙染物又可以減少碳排放。在整治效益與經濟效益中取得平衡。此方式有益降低整治所需能源，並且達到綠色且永續整治。



四、主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」、「兼任人員」及「臨時工」等類別之順序分別填寫

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性、項目及範圍	執行期間
施養信	國立臺灣大學 農業化學所	專案主持人	計畫主持、進度督導	112.12.15- 113.11.29
盧彥廷	國立臺灣大學 農業化學所	專任助理	實驗規劃、樣品分析、報告 撰寫	112.2.26- 113.5.31
黃凱令	國立臺灣大學 農業化學所	兼任助理	樣品採集、協助分析	112.12.15- 113.11.29

五、產業界資源投入表

投入資源類別	數量	說明
1. 自籌款	0 元	
2. 人力	0 人月	
3. 設備	無	
4. 其他資源	無	



摘要

多溴二苯醚（Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs）是一種常見且有害的阻燃劑，已被列為持久性有機污染物。不僅污染環境，還可能通過食物鏈進入人體，對健康造成威脅。為了解決土壤中的 PBDEs 污染問題，我們團隊計畫利用碳化農餘物（生物碳）來吸附這些污染物。這個方法不僅能有效淨化土壤，還能達到儲碳的效果，是一項具有潛力的環境整治策略。

本研究比較了稻稈、木材和稻殼三種生物碳添加對土壤的影響，三種生物碳的添加對於土壤酸鹼值與氧化電位影響不大。半年的監測結果顯示，生物碳在土壤中的分解速率相對緩慢，其中木材、稻稈和稻殼生物碳的分解速率常數分別為 0.0058 、 0.0044 和 0.0062 day^{-1} ，三種生物碳添加的土壤則是分別增加了 10.8 、 14.0 及 10.0 t/ha 的碳含量，生物碳添加可能會增加土壤碳匯量，但仍需後續監測。盆栽實驗則進一步證實，木材與稻稈生物碳的添加能有效降低植物體內多溴二苯醚的濃度， $5\% \text{ w/w}$ 的添加能夠減少 40% 的吸收。甚至僅添加 $1\% \text{ w/w}$ 也能夠減少 32% 的吸收。另外， $5\% \text{ w/w}$ 生物碳的添加亦能夠使土壤碳匯至目前增加 $35\sim 43 \text{ t/ha}$ ，也需後續繼續監測。

關鍵字：多溴二苯醚、持久性有機污染物、生物碳、植物整治、淨零減碳、土壤碳匯



Abstract

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), a common and harmful flame retardant, have been classified as persistent organic pollutants. These substances not only pollute the environment but also pose a threat to human health through the food chain. To address the issue of PBDEs contamination in soil, our team plans to utilize carbonized agricultural residues (biochar) to adsorb these pollutants. This approach not only effectively cleans up soil but also achieves carbon reduction, making it a promising environmental remediation strategy.

This study compared the effect of amending soil with three types of biochar: rice straw, wood, and rice husk. The addition of these biochars had a minimal impact on soil pH and redox potential. After a six-month monitoring period, the decomposition rates of biochar in soil were relatively slow, with decomposition rate constants of 0.0058, 0.0044, and 0.0062 day⁻¹ for wood, rice straw, and rice husk biochar, respectively. Soils amended with these biochars showed increases in carbon content of 10.8, 14.0, and 10.0 t/ha, respectively, providing strong evidence for the potential enhancement of soil carbon sequestration through biochar application although a long-term monitoring is still needed. Pot experiments further confirmed that amending soil with wood and rice straw biochar effectively reduced PBDE concentrations in plants. A 5% w/w application reduced plant uptake of PBDE by 40%, while even a 1% w/w application reduced uptake by 32%. Additionally, a 5% w/w application of biochar increased soil carbon sequestration by 35~43 t/ha, although further monitoring is needed.

Keywords: *PBDEs, POPs, Biochar, phytoremediation, net-zero, soil carbon sequestration*



目次

摘要..... i

Abstract..... ii

目次..... iii

圖次..... v

表次..... vii

一、前言..... 1

二、研究目的..... 3

三、文獻探討..... 5

 3.1 多溴二苯醚相關資料與法規..... 5

 3.2 環境中多溴二苯醚的排放來源與途徑..... 7

 3.3 國內多溴二苯醚環境流布..... 8

 3.4 國外多溴二苯醚分布情形..... 12

 3.5 多溴二苯醚、土壤與作物間的相互關係..... 15

 3.6 我國桃園區 PBDEs 高污染場址之污染情況..... 16

 3.7 土壤中多溴二苯醚污染的處理方式..... 20

 3.7.1 溶劑清洗法..... 21

 3.7.2 光照降解..... 21

 3.7.3 微生物降解..... 21

 3.7.4 零價鐵降解..... 22

 3.7.5 植生復育..... 23

 3.7.6 熱處理法..... 23

 3.7.7 生物碳整治..... 25

 3.8 專案重要性..... 26

四、研究方法與過程..... 27

 4.1 實驗規劃..... 27

 4.2 土壤樣品採集與保存..... 27

 4.3 土壤性質分析..... 28

 4.3.2 土壤酸鹼度..... 28

 4.3.2 土壤還原電位..... 28

 4.3.3 元素分析..... 28

 4.4 生物碳樣品製備..... 29

 4.5 生物碳特性分析..... 29

 4.5.1 物理性質分析..... 29

 4.5.2 化學性質分析..... 29



4.6 樣品中多溴二苯醚分析方法	30
4.6.1 擦拭試驗	30
4.6.2 器皿規範	30
4.6.3 樣品預處理	31
4.6.4 樣品萃取	31
4.6.5 空白測試	31
4.6.6 儀器分析條件	32
4.7 生物碳吸附處理法	32
4.7.1 多溴二苯醚吸附動力學研究	32
4.7.2 生物碳吸附多溴二苯醚等溫吸附研究	32
4.8 生物碳對植物培育與其 PBDEs 吸收探究	33
4.8.1 生態瓶模擬土壤環境試驗	33
4.8.2 植物培育盆栽試驗	33
4.9 研究進度與預計完成工作項目	34
五、結果與討論	35
5.1 執行進度	35
5.2 土壤特性分析	35
5.3 生物碳特性分析	35
5.3.1 物理性質分析	36
5.3.2 化學性質分析	38
5.4 多溴二苯醚吸附研究	43
5.4.1 動力學吸附試驗	43
5.4.2 等溫吸附曲線	44
5.5 生物碳-十溴二苯醚污染土模擬生態瓶	45
5.6 生物碳整治盆栽測試	47
參考文獻	53



圖次

圖一、多溴二苯醚從田間污染土壤轉移到食用植物示意圖	3
圖二、台灣桃園工廠附近多溴二苯醚 (PBDEs) 污染的分析調查.....	4
圖三、多溴二苯醚結構式與常見種類	5
圖四、台灣地區西半部地下水中多溴二苯醚同系物比例	9
圖五、台灣地區西半部表面水體中多溴二苯醚同系物比例	9
圖六、台灣地區河川環境底泥樣本多溴二苯醚濃度分布圖	10
圖七、台灣地區河川環境底泥與魚體中多溴二苯醚同系物濃度分布圖	10
圖八、2015 至 2018 年間台灣北部某工廠周遭多溴二苯醚濃度-時間分布圖(a)總 多溴二苯醚(b)十溴二苯醚及九溴二苯醚	11
圖九、(a)工廠周圍土壤九分區圖(b)土壤九分區示意圖(c)PBDEs 濃度垂直分布圖	11
圖十、105 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)	18
圖十一、106 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)	18
圖十二、107 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)	19
圖十三、108 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)	19
圖十四、109 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)	20
圖十五、105 至 109 年間桃園地區高污染場址土壤 PBDE 總濃度變化(mg/kg) ..	20
圖十六、熱處理法於不同溫度下十溴二苯醚之殘留量	24
圖十七、高解析掃描式電子顯微鏡觀察下之土壤樣態	35
圖十八-1、稻稈生物碳(RS)之表面顯微結構.....	36
圖十八-2、木材生物碳(BW)之表面顯微結構.....	37
圖十八-3、稻殼生物碳(RH)之表面顯微結構.....	37
圖十九-1、稻稈生物碳表面含量元素分布圖及元素分析結果	39
圖十九-2、稻殼生物碳表面含量元素分布圖及元素分析結果	39
圖十九-3、木材生物碳表面含量元素分布圖及元素分析結果	39
圖二十、三種生物碳之紅外光譜圖	40
圖二十一、生物碳之 ^{13}C 固態核磁共振(^{13}C Solid-state NMR)光譜圖	41
圖二十二-1、稻稈生物碳熱穩定分析	41
圖二十二-2、稻殼生物碳熱穩定分析	42
圖二十二-3、木材生物碳熱穩定分析	42



圖二十三、土及生物碳對水中 DBDE 吸附動力曲線(a), (c)與速率常數(b), (d) ...	43
圖二十四、25 °C下不同生物碳與污染土對水中十溴二苯醚的吸附平衡曲線 (a) 稻稈生物碳 (b) 木材生物碳 (c) 稻殼生物碳 及 (d) 土壤	44
圖二十五、生物碳-污染土壤生態瓶示意圖(左)加水前(右)加水後.....	45
圖二十六、(a)生物碳碳含量-時間關係圖 (b)土壤有機碳-時間關係圖 (c)生物碳 分解擬一級反應趨勢圖 (d)生物碳分解速率常數比較圖	46
圖二十七、添加 5% w/w 生物碳對土壤造成變化 (a) pH 值 (b)氧化還原電位 ...	47
圖二十八、添加 5% w/w 生物碳對盆栽土壤造成變化 (a)pH 值 (b)氧化還原電位	49
圖二十九、5%w/w 生物碳添加後(a)植物吸收十溴二苯醚濃度-時間圖 (b)第二十 八天濃度差異比較圖	50
圖三十、添加 1% w/w 生物碳對盆栽土壤造成變化 (a)pH 值 (b)氧化還原電位	50
圖三十一、1%w/w 生物碳添加後(a)植物吸收十溴二苯醚濃度-時間圖 (b)第三十 五天濃度差異比較圖	51



表次

表一、部分使用 PBDE 工廠附近作物中 PBDES 含量	2
表二、PBDE 物理性質	5
表三、國內、外多溴二苯醚相關法規進程	6
表四、台灣近年多溴二苯醚使用情形	8
表五、台灣地區西半部水體中多溴二苯醚濃度	9
表六、以元素分析儀分析不同溫度熱處理 30 min 後污染土壤中的 C、N 及 H 元素之重量百分比。	24
表七、三種碳材比表面積與孔洞體積分析	36
表八、生物碳之碳、氫、硫含量分析及 PH 值分析結果	38
表九、25 °C 下不同生物碳與土壤對水中十溴二苯醚的吸附平衡曲線方程式	45
表十、經生物碳添加 180 天後土壤及生物碳元素分析	47
表十一、控制組與生物碳處理組之植物生長情況	48
表十二、經 5% W/W 生物碳添加 28 天後之盆栽土壤有機碳含量分析	49



一、前言

隨著工業與經濟的蓬勃發展，電子產品與居家用品的需求日益增大，為了保障產品的安全性，製造過程中會添加阻燃劑以降低其對民生安全的危害性(Khaled et al., 2018)。多溴二苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是近年來被廣泛使用的溴化阻燃劑，根據不同的溴化程度有不同的同系物(congeners)，自一溴到十溴共有 209 種。此類化合物具有極其良好的防火與延遲燃燒特性，故在應用上相當廣泛，其中以電子產品為其大宗，如電腦及其零件、印刷版、電路版以及塑膠外殼等等，此外亦可添加在家居物品，如地毯、塗料或沙發等等。起初因安全因素，為求避免火災發生與增加逃生時間等等緣由，大量使用此類化合物，但近年來卻發現，此類化合物因其低水溶性、高脂溶性、高熔點及高穩定特性，其生物累積效應與長距離傳遞效應高，難以被分解、移除。透過呼吸、接觸或是攝入含有 PBDEs 的食物均是進入生物體的途徑，已有研究指出其對生物體有確切危害性，故美國環保署已將 PBDEs 列為人類的可能致癌物(Xu et al., 2002; Frenoy et al., 2022)。在斯德哥爾摩公約中已明定四至七溴二苯醚列入永久性有機污染物(persistent organic pollutants, POPs)。

由於認知到 PBDEs 對環境與生物具有危害性，全球各國對 PBDEs 開始明定使用規範，美國環保署在 2005 年明令禁用五溴聯苯醚(Pentabrominated diphenyl ethers, Penta-BDE)與八溴聯苯醚(Octabrominated diphenyl ethers, Octa-BDE)，而加拿大於 2016 年制定並管制任何包含 PBDEs 的產品，更預告將禁止四溴(Tetrabrominated diphenyl ether, Tetra-BDE)至十溴二苯醚及其相關產品的生產、使用、銷售及進口之擬議條例。而歐盟 REACH 法規中則提出有關 BDE-209 的濃度限制。相較於上述各國，我國環保署目前對 PBDEs 的管制為在 2005 年將 Penta-BDE 與 Octa-BDE 列為第一類毒性化學物質，在 2010 年將部分四溴、六溴以及七溴聯苯醚列為第一類毒性化學物質，對十溴二苯醚(Decabrominated diphenyl ether, Deca-BDE, DBDE, BDE-209)則仍列為第四類毒性化學物質，並自 2016 年 1 月 1 日起禁止將多溴二苯醚類物質使用於製造電子產品之阻燃劑。相較於他國法規，我國目前對 PBDEs 的管制相對較不嚴謹。

在近年對 PBDEs 的分布研究中，可觀察到在 PBDEs 物種中，BDE-209 占最大多數，並且 BDE-209 可能因受環境降解而脫溴成較低溴且毒性高之 PBDEs，故近年對 BDE-209 的關注逐年上升，美國環保署已將其列為致癌物質。而他國水相與土壤中 PBDEs 濃度，其數量級約為未偵測到濃度(Not determined, N.D.)至 ng/g 之間，多數僅達 ppb 等級(McGrath et al., 2017; Yun et al., 2008)。而我國農業部農委會在 2015 年進行的一項研究中發現，桃園地區部分工廠附近作物受 PBDEs 與 BDE-209 污染之濃度(表一)甚高，PBDEs 濃度可達數萬至數十萬 pg/g，且其中均



以 BDE-209 占大多數。該地區 DBDE 使用廠址附近農田調查中曾測得土壤中多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)濃度高達 2.0 ppm，並在此地距離約 2 公里外之另一農田測得高達 5.5 ppm 之濃度，遠高於他國規範濃度的 100-200 倍。且在其間有國小、農田以及房舍等，以後學之前植生吸收 PBDEs 研究成果推估，此農田土壤種植出來的作物會有 PBDEs 存在，將嚴重影響人民生活與食物安全，然而民眾卻求償無門，更無法源命令污染者做整治。

表一、部分使用 PBDE 工廠附近作物中 PBDEs 含量(農委會，2015)

目標工廠	採樣日期	農作物	樣本濃度 (pg/g)		DBDE/ Σ PBDE
			Σ PBDEs	DBDE	
A 廠(已搬遷)	102/03/28	萵苣	772	691	90%
B 廠	102/08/06	莧菜	26,757	25,103	94%
	102/08/06	空心菜	15,304	14,157	93%
	102/08/06	蔥	12,412	11,337	91%
C 廠	102/08/06	地瓜葉	36,980	33,669	91%
	<u>102/08/06</u>	<u>牧草</u>	<u>348,062</u>	<u>299,293</u>	<u>86%</u>
	102/10/31	構樹葉	13,176	11,139	85%
	102/10/31	地瓜葉	61,203	45,341	74%
	<u>102/10/31</u>	<u>牧草</u>	<u>260,925</u>	<u>185,010</u>	<u>71%</u>
	<u>102/10/31</u>	<u>牧草</u>	<u>245,334</u>	<u>136,562</u>	<u>56%</u>
D 廠	102/08/15	構樹葉	16,623	14,834	89%
E 廠	101/10/22	萵苣	22,236	19,694	89%

為了提出相應整治方法，本團隊在 105 至 109 年度連續進行土壤採樣分析後發現雖然此高濃度污染農田之 PBDEs 整體濃度上升趨緩，但在特定區域中仍含有高濃度的污染物，並且有往土壤深處擴散的趨勢。因此，本年度著手繼續進行整治技術的發展，並且持續調查此高污染場址之污染情形有否加重之情況。

對於此類污染物，本團隊曾陸續開發出不同的整治方法，包括溶劑清洗法、微生物降解、光照降解、還原鐵降解以及植生復育等，以熱處理為相對最優方案，我們發現在熱處理的試驗中，只要溫度與時間控制適當，在低溫熱處理對 DBDE 即具有相當程度的破壞力。以 450 °C 定溫兩小時可將土壤中之 DBDE 完全去除，不過評估耗電量及經濟效益後，以更低的 250 °C 進行處理，就能夠達到 70 % 以上的移除效果 (Ko et al., 2022)。然而這樣的整治方式，除了能源問題外，還會使土壤總有機質降低、改變土壤質地，進而影響根圈環境及微生物活性，最終不利於作物生長。因此，能有效整治土壤並兼顧環境永續的整治方法，是必不可少

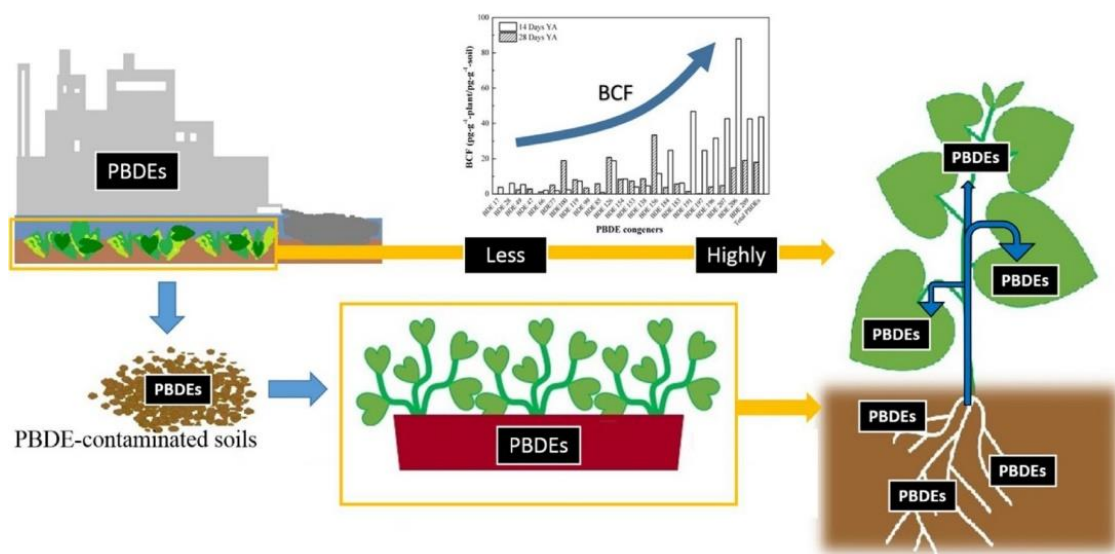


的課題。

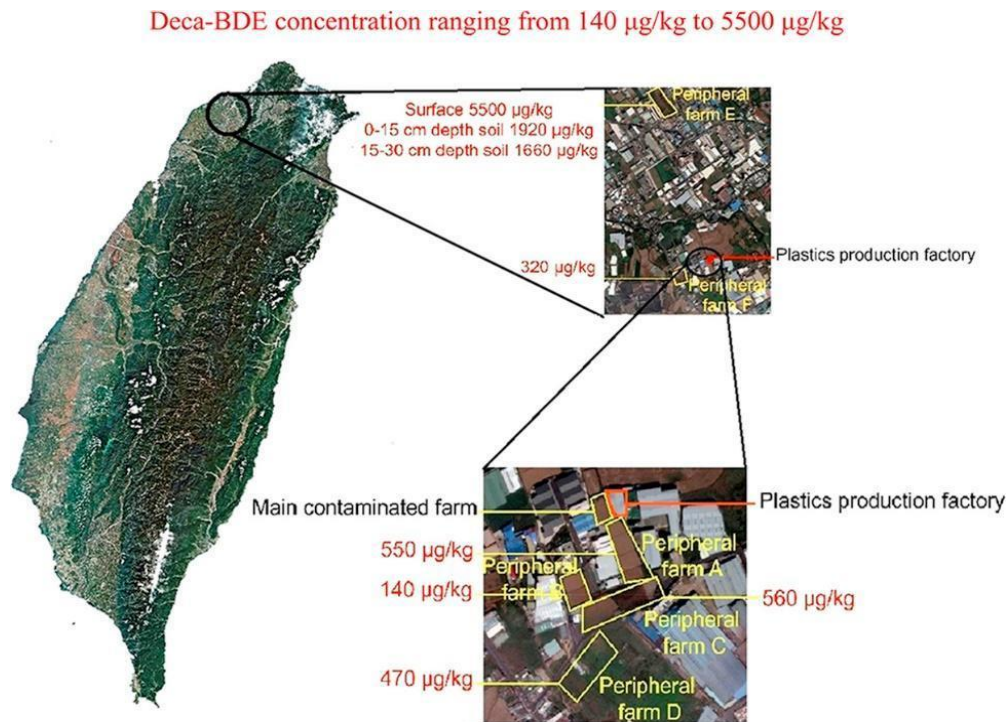
本團隊於本年度提出以添加農業剩餘物整治的方法，期許能找出適合用於整治的農餘物並藉由此添加物達到增加土壤碳匯的效果。發展出對自然環境及資源衝擊最小，符合經濟效益的處理方式，且符合綠色及永續型整治，最終將方法擴展至大型實場所用。

二、研究目的

農作物會吸收土壤中 PBDEs，並且累積於農作物體中 (Yang et al., 2017; Metcalfe et al., 2022)，PBDEs 可藉由作物而進入食物鏈，將影響國人生命健康安全，甚至 PBDEs 也被我們觀察到於作物體中有高濃度的累積 (Yang et al., 2018; Zhu et al., 2020)，可能造成食安風險 (圖一)。另外，本團隊甚至在工廠附近 2 公里外發現有高濃度 PBDEs 污染土壤 (圖二)，其周遭有小學和許多農家，將影響國人健康。雖然近年調查結果顯示，濃度並未再上升 (Chou et al., 2019)，卻有深入污染深層土壤的趨勢，對於當地作物與民眾食用安全有相當大的健康疑慮，需在該地區種植作物之農民們有危害健康的風險，因此持續監控並且開始進行整治將為下一步必需之作為。由於近年研究逐漸發現 BDE-209 於生物上之毒性不容小覷，因此國際間逐漸有法規的管制，如 2017 年歐盟宣布管制 BDE-209 添加於材料中的濃度。又斯德哥爾摩公約於 2017 年 5 月經過多國投票一致通過未來將禁用 BDE-209 (UNEP, 2017)。未來 BDE-209 將逐漸被禁用，受污染農田更是急需被監測與整治。我國目前的相關規範僅限於禁止將多溴二苯醚類物質使用於電子產品，因此我們希望能夠持續調查與監測桃園地區 PBDEs 污染之土壤，並繼續發展整治方法，以利未來解決 PBDEs 污染問題。



圖一、多溴二苯醚從田間污染土壤轉移到食用植物示意圖 (Yang et al., 2018)



圖二、台灣桃園工廠附近多溴二苯醚（PBDEs）污染的分析調查(Chou et al., 2019)

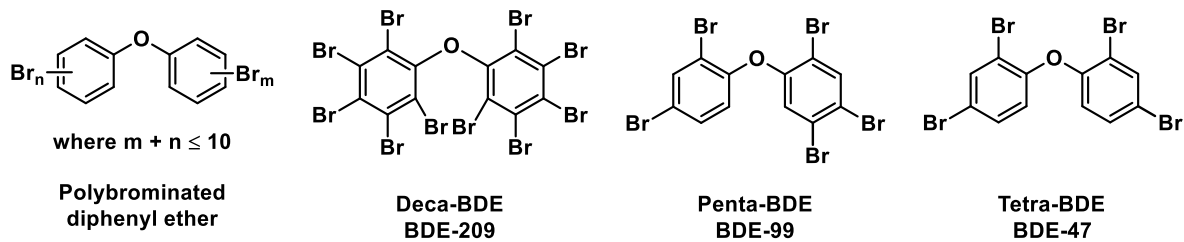
近年來的研究指出，生物碳具有較大的表面積，更高的養分含量並且富含有機碳，適合用作為土壤添加劑，以改善土壤質量和養分，以及刺激微生物生長(Shareef and Zhao, 2017; Liu et al., 2014)的功效。此外，也有研究證實生物碳能夠吸收相關有機污染物，從而降低土壤中的生物可利用度和生態風險(Xiang et al., 2023)。然而，目前尚不清楚不同種類的生物碳其特性及 PBDE 污染土壤整治機制與效果。故本計畫將開展生物碳整治多溴二苯醚污染土壤的方法，探討不同生物碳在吸附有機污染物的機制，以移除生物可利用的 PBDEs 為目標，因此本計畫會評估不同生物碳添加量對土壤中 DBDE 之去除效率做探討，並討論生物碳對植物體與土壤的影響，期許能找出適合用於整治的農餘物，復育受污染的土壤，並使土壤碳儲存增加。



三、文獻探討

3.1 多溴二苯醚相關資料與法規

溴化阻燃劑依照其使用方式分成添加型與反應型，反應型會與材料產生化學反應並和聚合物分子產生鏈結，阻燃性持久。而添加型阻燃劑僅僅在加工過程中摻入材料之中，並沒有和材料產生共價鍵，容易添加卻也較易揮發並釋放到環境中。其中多溴二苯醚(圖三)為一種添加型阻燃劑，其可以在燃燒中釋放自由基，阻斷燃燒機制，因此經常添加於電腦、電視、電器、家具、建築材料、地毯、汽車產品、發泡材料甚至是衣物之中。



圖三、多溴二苯醚結構式與常見種類

多溴二苯醚的辛醇-水分配係數(Octanol-Water Partition Coefficient, K_{ow})值較大，疏水性高(表二)，易堆積於生物體脂肪組織中，並由於其分子和產品間附著性不高，易脫落至空氣中，隨空氣及降雨散播至各處。由於過去 PBDEs 於國際間使用量相當可觀，根據匯整的數據發現，在世界各地的各種樣品中仍檢測到大量的 PBDEs 濃度，這表明 PBDEs 污染仍是一個存在的問題(Klinčić et al., 2020)。

表二、PBDE 物理性質 (Watanabe,1989 and WHO,1994)

Compound	Formula	Vaper pressure (Pa)	Henry const. (Pa·m ³ /mole)	log K_{ow}
Deca-BDE	C ₁₂ Br ₁₀ O	<10 ⁻⁴ , 20°C	44-1.58x10 ⁻⁸	9.9
Nona-BDE	C ₁₂ H ₁ Br ₉ O	5.4x10 ⁻¹⁰ , 25°C	0.01-849	9.3
Octa-BDE	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	(1.2-2.2)x10 ⁻⁷ , 25°C	7.9x10 ⁻³ -1.67 x10 ⁻⁴	8.4-8.9
Hepta-BDE	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	4.4x10 ⁻⁸ , 25°C	0.06-144	8-9.4
Hexa-BDE	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	(4.2-9.4)x10 ⁻⁶ , 25°C	0.15-1.5x10 ⁻³	6.9-7.9
Penta-BDE	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	(2.9-7.3)x10 ⁻⁵ , 25°C	0.36-5.2x10 ⁻²	6.5-7.0
Tetra-BDE	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	(2.6-3.3)x10 ⁻⁴ , 25°C	0.86-104	5.9-6.2

PBDEs 在食物來源和環境中皆具有生物累積性，攝入和皮膚接觸是進入人體的主要途徑(Yu et al., 2023)。因此許多研究者針對其毒性進行研究，PBDEs 除了具有神經毒性(Makey et al., 2016; Wu et al., 2020)，可能通過激活芳香烴受體(aromatic hydrocarbon receptor, AhR)的信息傳遞途徑來誘導，從而影響細胞增殖與



分化(Gu et al., 2020; Xiao et al., 2021)，也會造成免疫細胞功能性失調與自體凋亡(Chen et al., 2018)。動物實驗和流行病學觀察發現，PBDEs 具有細胞毒性和致癌性，可能導致乳腺癌(Wu et al., 2020)；並且對人類，特別是對兒童具有潛在的發育神經毒性(Tait et al., 2017; He et al., 2018)。

目前國內、外已禁止數種 PBDEs 的使用，試圖以毒性較低的十溴二苯醚(BDE-209)取代之，但已有大量研究指出，BDE-209 對人體造成的危害也不可輕視。BDE-209 會引起甲狀腺功能亢進症與肝毒性(Lee et al., 2010)。其被羥化後的型態 OH-BDEs 經有關細胞 DNA 修復功能影響的測試後，發現暴露於 OH-BDEs 後，細胞內會產生活性氧化物質(Reactive oxygen species, ROS)並間接地對 DNA 造成傷害(Ji et al., 2011)。而藉由檢測高度暴露於十溴二苯醚工作環境的工作者尿液推估得知十溴二苯醚之半衰期約一週左右。雖然十溴二苯醚之半衰期相較於其它 PBDE 短許多，由前所述其毒性仍然不容小覷。因此，不論斯德哥爾摩公約之會議結果與歐盟皆開始禁止、限制十溴二苯醚之使用量，各國也開始聲明管制、禁止該化合物之趨勢，聯合國更於 2017 年 5 月 1 日由全球表決一致通過禁用阻燃劑 BDE-209(表三)。綜觀未來經濟出口貿易，抑或國民健康之考量，我們應該重視並持續追蹤十溴二苯醚於環境中之流佈與濃度。

表三、國內、外多溴二苯醚相關法規進程

發表機構(單位)	時間	法規內容
我國環保署	1999 年	公告 BDE-209 為第四類毒化物。
歐盟	2003 年	2 月 13 日將 PBDEs 管制條例列入法規內，並規定各國成員必須於 2004 年 8 月 13 日前將此歐盟法律落實到國家法律體系中。根據該法案，自 2006 年 7 月 1 日起，所有在歐盟市場上出售的電子電器設備禁止使用 PBDEs 和多溴聯苯（polybrominated biphenyls, PBB）等阻燃劑。
歐盟	2004 年	全面禁用五溴二苯醚與八溴二苯醚。
美國環保署	2005 年	全面禁用五溴二苯醚和八溴二苯醚。
我國環保署	2005 年	將八溴聯苯醚與五溴聯苯醚公告列為第一類毒性化學物質，僅得使用於研究、試驗、教育及阻燃劑。
我國環保署	2010 年 12 月	2,2',4,4'-四溴聯苯醚、2,2',4,4',5,5'-六溴聯苯醚、2,2',4,4',5,6'-六溴聯苯醚、2,2',3,3',4,5',6-七溴聯苯醚和 2,2',3,4,4',5',6-七溴聯苯醚新增公告為具不易分解性及生物濃縮性之第一類毒性化學物質，同樣僅得使用於研究、試驗、教育及阻燃劑。



我國環保署	2014 年	管制多溴二苯醚類物質（列管編號 091，序號 02 至 08）（四至八溴）自 2016 年 1 月 1 日起禁止使用於製造電子產品之阻燃劑。（但對於電子產品以外的產品並未限制使用）
加拿大公報	2016 年 8 月	內文指出：「對於 PBDEs 的管制範圍應該擴及所有類型的 PBDEs，包含 BDE-209 和任何包含 PBDEs 的產品。除了部分加工製造產品」，預告將禁止四溴-十溴二苯醚及含其產品的生產、使用、銷售及進口之擬議條例。
歐盟	2017 年	REACH 法規附錄 17 第 67 項有關 BDE-209 的濃度限制
美國環保署	2017 年	有毒物質管制法已通過商用 BDE-209「重大新使用規則」，要求業者在製造或進口作為任何用途前 90 日須通知。
聯合國「持久性有機污染物斯德哥爾摩公約」	2017 年 5 月	新增 BDE-209 於附件 A 公約－締約國應採取必要措施，排除清單中化學物質的使用與製造，除非該物質取得締約國登記為特定用途。
美國環保署	2021 年 1 月	有毒物質管制法發布了五項最終規則，以減少對某些持久性、生物累積性有毒化學品的接觸（PBT）。以在切實可行的範圍內減少這些化學品的暴露。

3.2 環境中多溴二苯醚的排放來源與途徑

多溴二苯醚可能經由本身的製造、產品使用過程及含有 PBDEs 的產品廢棄後滲出而進入環境。就目前的研究顯示，PBDEs 釋放到環境中主要是利用水體和空氣兩大途徑。在全世界各種類型的環境基質中能夠檢測到，包括非生物環境基質，例如室內空氣(Malliari & Kalantzi, 2017)、室內灰塵(de la Torre et al., 2020; McGrath et al., 2018)、室外空氣(Ding et al., 2016)、地表水(Khairi & Lohmann, 2017)、地下水(Postigo & Barceló, 2015)、海水(Zhen et al., 2016)、污水處理廠廢水及污泥(Demirtepe & Imamoglu, 2019)、農地土壤(Chou et al., 2019; McGrath et al., 2017)以及沈積物(Huang et al., 2018; Yoon et al., 2020; Zhou et al., 2017; Peters et al., 2021)；另外，也包括生物樣品，例如植物(Morris et al., 2018; Yang et al., 2018; Sun et al., 2022)、無脊椎動物(Govaerts et al., 2018)、魚類(Jianxian et al., 2015)、鳥類(Tanaka et al., 2015)、哺乳動物(Morris et al., 2018)、海洋哺乳動物(Barón et al., 2015)、甚



至在人類樣本中(Čechová et al., 2017)、珊瑚 (Ranjbar Jafarabadi et al., 2021)、地衣 (Sun et al., 2022)都有 PBDEs 存在，足以佐證其長距離傳播的能力。

PBDEs 在水體的主要傳遞方式是來自污染源的排放水和垃圾滲漏水，其中包括不同階段的工業活動：上游工業如生產溴化耐燃劑的工廠的放流水，中游工業如生產防火聚合物的工廠的排放水，下游工業如生產塑膠製品和電子電器產品的工廠的排放水，以及垃圾掩埋場的滲濾水⁴⁴。這些從生產到凋亡的污染源放流水，都可能因為任一環節的疏忽，進而污染到河川環境。另一方面，PBDEs 在空氣中的傳遞則可分為室外空氣和室內空氣兩種類別。室外空氣的排放可能包括廢棄物焚化爐、塑膠回收場、露天燃燒、金屬回收廠。而室內空氣的排放則會經由含有溴化阻燃劑的產品隨著時間緩慢排出(Tamade et al., 2002)。

值得注意的是，藉由水體及空氣傳播的 PBDEs，其中的 50-60%會被排放到農業用途使用的環境中，污染農業用水、土壤。(BSEF Bromine Science and Environmental Forum, 2003)。這些 PBDEs 藉由被植物的根和芽吸收後，進一步的進入食物鏈。

3.3 國內多溴二苯醚環境流布

台灣近年來除 BDE-209 外，已無大量使用其他 PBDEs，且使用量有逐年下降(表四)。儘管已開始減少 PBDEs 的使用，但仍須注意 PBDEs 具高穩定性，若將含有 PBDEs 的產品掩埋或是將此類產品拆除、回收等，依然可能將 PBDEs 排放至環境中。

表四、台灣近年多溴二苯醚使用情形(陳怡伶, 2013)

類別 (單位: kg)	97 年	98 年	99 年	100 年	101 年	102 年
2,2',3,3',4,5',6-七溴二苯醚	0	0	0	0	< 1	0
2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	0	0	0	0	< 1	0
2,2',4,4,5,5'-六溴二苯醚	0	0	0	0	< 1	0
2,2',4,4,5,6'-六溴二苯醚	0	0	0	0	< 1	0
2,2',4,4'-四溴二苯醚	0	0	0	0	< 1	0
八溴二苯醚	< 1	< 1	< 1	0	0	0
五溴二苯醚	< 1	< 1	< 1	0	< 1	0
十溴二苯醚	80,266	220,984	331,065	279,176	102,142	74,527
總計	80,266	220,984	331,065	279,176	102,142	74,527

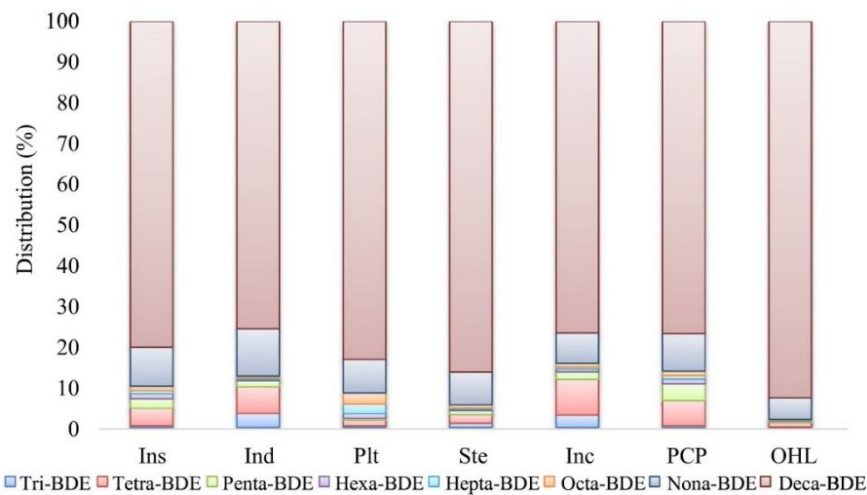
台灣地區以十溴二苯醚的為主使用情況，與水體污染研究結果相符合(Minh et al., 2019)。針對國內西半部地區 20 處地下水樣本及 7 處表面水體樣本進行檢驗，



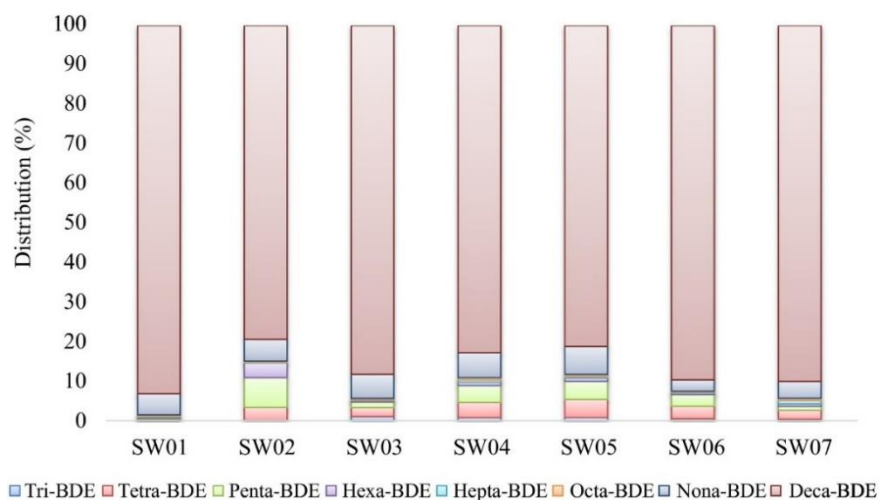
並將之分類為住宅區(Institution area, Ins)、工業區(Industrial area, Ind)、塑膠生產區(Plastic manufacture area, Plt)、鋼鐵生產區(Steel industry area, Ste)、垃圾焚燒區(Incinerators area, Inc)、五氯酚使用區(Pentachlorophenol contaminated area, PCP)、有機溶劑和危害廢棄物掩埋場(Organic solvent and hazardous waste landfills, OHL)，共七個區域(表五)，測得 18.5 至 4212 pg/L 及 30.2 至 1021 pg/L 之 PBDEs 濃度，不論是在地下水或是表面水體中主要同系物均為 BDE-209，在地下水(圖四)及表面水體(圖五)的 PBDEs 總濃度中各佔 75.7 至 92.7%及 79.4 至 93.2%，這反映了台灣十溴二苯醚商業混合物的高消費量。雖然大部分地下水樣品之 PBDEs 濃度與世界各處相比偏低，但位在塑膠生產區(Plt)或垃圾焚燒區(Inc)附近者還是明顯測得較高濃度，可見這些地區的廢水處理沒有受到良好控制。

表五、台灣地區西半部水體中多溴二苯醚濃度

Area	Ins	Ind	Plt	Ste	Inc	PCP	OHL
C _{PBDE} (pg/L)	18.5–68.2	9.91–32.7	10.2–652	34.3–184	19.5–4212	14.4–22.2	121–226



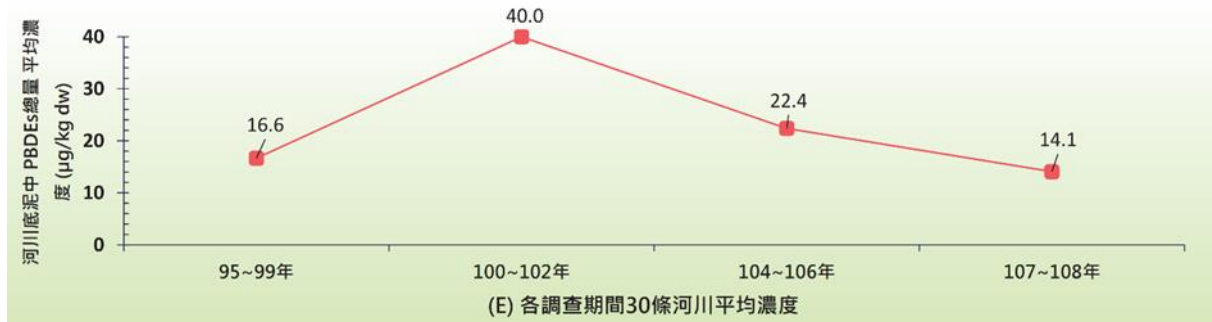
圖四、台灣地區西半部地下水中多溴二苯醚同系物比例



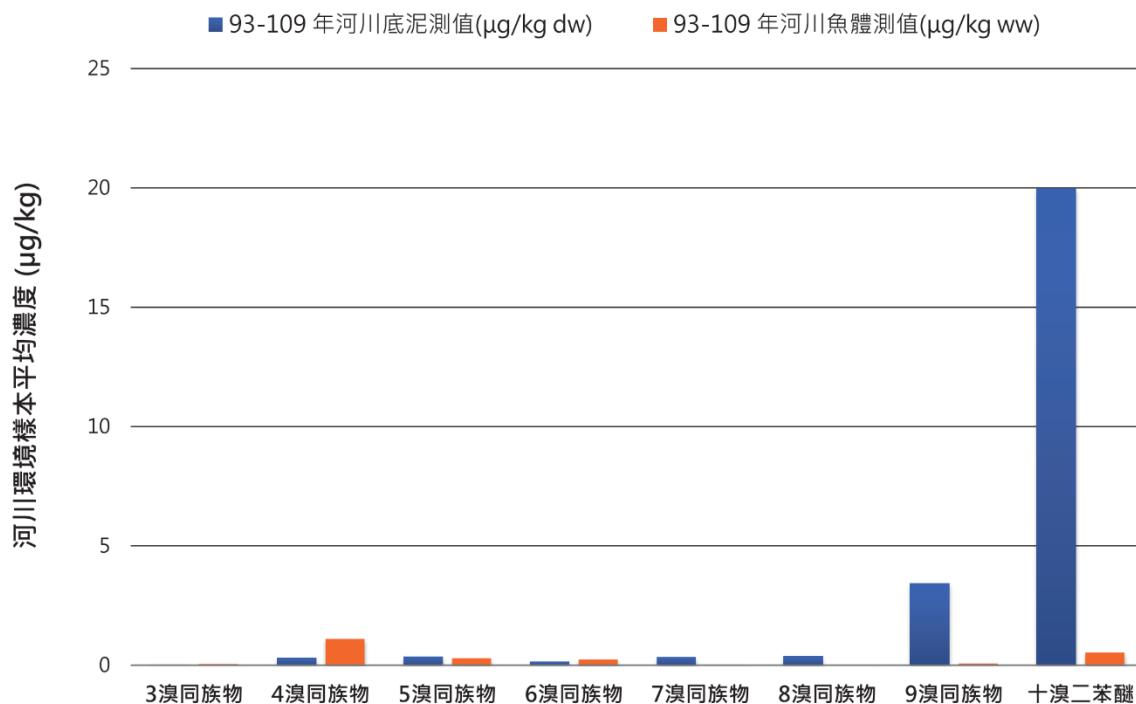
圖五、台灣地區西半部表面水體中多溴二苯醚同系物比例



除了水體本身外，我國環保署亦針對河川底泥進行研究，調查期間國內 30 條河川底泥中 PBDEs 總量平均濃度(圖六)。整體調查結果顯示，30 條河川底泥中 PBDEs 總量平均濃度在民國 100 年至 102 年最高，而在 108 年加嚴管制濃度及 109 年修正禁止運作事項及得使用用途等管制措施之成效後，濃度明顯降低。另外也針對河川魚體進行 PBDEs 濃度分析，對比後可以發現水體中大部分的污染為高溴數的十溴二苯醚以及九溴二苯醚，而在魚體中則是以四溴二苯醚為主要污染物(圖七)，其機制尚待探討(環保署, 2021)。



圖六、台灣地區河川環境底泥樣本多溴二苯醚濃度分布圖

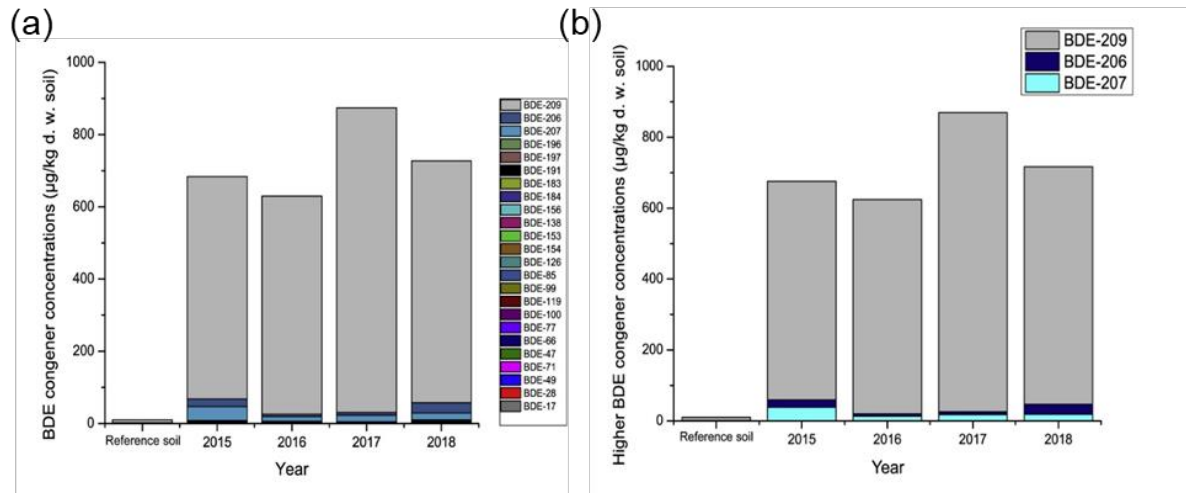


圖七、台灣地區河川環境底泥與魚體中多溴二苯醚同系物濃度分布圖

另外，本實驗室長期以來針對我國北部工廠附近一污染場址進行土壤中十溴二苯醚濃度隨時空變化之調查(Chou et al., 2019)，發現 2015 年至 2018 年間主要污染土壤中的 PBDEs 濃度差異不大，並且超過 90%都是 BDE-209，證明其污染仍然存在，不會隨著時間變化而減少(圖八)。另外，根據濃度與空間分布的分析結果顯示，越靠近工廠處的污染濃度越高，這揭示了污染可能是由工廠排放到大



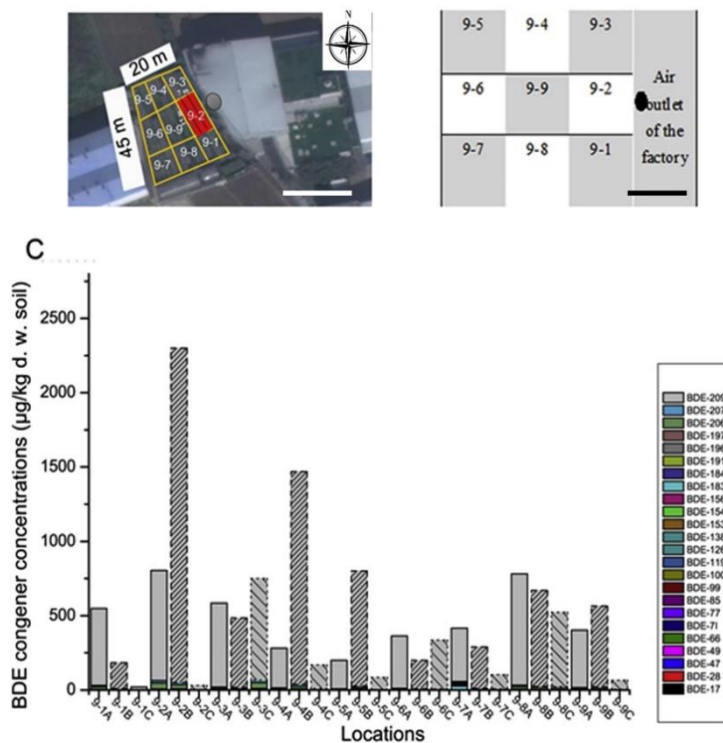
氣中後，沉降到土壤中所造成的。藉由比較不同深度(0 至 2 公分、2 至 15 公分、15 至 30 公分)的土壤，可以發現 2 至 15 公分累積污染濃度最高，並且在更深層土壤也能測到 BDE-209 存在，顯示其正從表面朝更深層移動(圖九)。BDE-209 深度濃度的垂直分佈表明，雨水淋濾後的表層土壤 BDE-209 已滲透到中層深度，迫切需要對污染土地進行修復。



圖八、2015 至 2018 年間台灣北部某工廠周遭多溴二苯醚濃度-時間分布圖(a)總多溴二苯醚(b)十溴二苯醚及九溴二苯醚

(a)

(b)



圖九、(a)工廠周圍土壤九分區圖(b)土壤九分區示意圖(c)PBDEs 濃度垂直分布圖



3.4 國外多溴二苯醚分布情形

近年國際間 PBDEs 的發展日甚，廣泛地作為阻燃劑來使用，例如中國有許多調查研究報告，也發表文獻對其國內不同地區進行 PBDEs 的分布調查及其主要物種的監測。儘管中國從 2018 年 1 月起實施了外國電子廢棄物進口禁令(Wong, 2018)，但中國本身仍然是電子廢棄物產生的大國，據估計到 2030 年其總量將達到約 2840 萬噸，並取代美國成為世界上最大的電子廢棄物生產國(Chen et al., 2021)。

電子廢棄物是中國地區 PBDEs 散布於環境中的主要來源之一，Zhang 等人(2015)在 2013 年以電子垃圾回收場作為中心採集當地表土，並評估 PBDEs 在土壤中的分布情況，發現 BDE-28、47、99、100、153、154、183 等濃度為 11 到 128 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，平均濃度為 $41 \pm 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，並以 BDE-47 為最主要物種。此外也發現由於電子廢棄物的移除，因此 PBDEs 在 2013 年所測得之濃度相較於 1996 至 2006 時測量之濃度有減少的趨勢。

Wu 等人(2021)對中國城市的大學宿舍和印刷廠等室內灰塵中的 PBDEs 進行了檢測。男性宿舍、女性宿舍和印刷工廠的粉塵中 $\Sigma_{13}\text{PBDEs}$ 的平均濃度分別為 $105 \pm 64.2 \text{ ng/g}$ 、 $31.7 \pm 26.4 \text{ ng/g}$ 和 $695 \pm 379 \text{ ng/g}$ 。值得注意的是，在印刷廠中發現的 PBDE 濃度明顯高於大學宿舍。其中 BDE-138、-153、-190 和 -71 在大學宿舍和印刷廠的室內灰塵中所佔比例較高。研究發現，大學宿舍塵埃中 PBDEs 的脫溴過程更多，而印刷廠中的 PBDEs 則可能直接來自外部電子設備，因為 PBDEs 含量與粉塵中電子設備的數量之間存在顯著的正相關關係，表明電子設備對室內環境中的 PBDE 污染具有顯著影響。

Li 等人(2016b)在 2008 至 2013 年連續六年監測中國東北地區，發現此地區內以 BDE-209 為最主要的 PBDEs，並且其分布會受到溫度、相對溼度以及風速的影響，根據周圍溫度的差異，BDE-209 以不同比例分布於氣相以及顆粒相中。另外，由於東北地區中哈爾濱為悠久的工業重鎮，故 Li 等人(2016a)研究此地之廢水廠中 PBDEs 的環境宿命與整治情形。Li 等人(2016a)測得廢水廠內進水、排水與污泥中所含之 PBDEs 濃度分別為 152 ng/L 、 16.2 ng/L 與 503 ng/g ，並表示此濃度相較於他國為低，而在此地所用之溴化阻燃劑中，BDE-209 為最主要物種，且佔 PBDEs 的九成。

中國黃河流域地區因受季風影響，故此地之污染源主要來自內陸以及朝鮮半島，Wang 等人(2016)調查監測此區域中各 PBDEs 之濃度，發現其中 BDE-28、47、99、100、153、154、183、209，前七者總和濃度為 0.245 ng/g ，而 BDE-209 則為 0.652 ng/g ，且濃度隨著沿海向內陸延伸而遞增；更有研究曾在北京收集到的鳥類



肌肉及羽毛樣品中分別測得 46 至 7.77×10^4 ng/g 濕重及 1.50 至 191 ng/g PBDEs 濃度(Yin et al., 2018)。由於中國東部一直以來是發展重地，因此從 1990 年代以來東方海域所受 PBDE 的污染普遍有上升的趨勢，Li 等人(2016c)針對其沿海地區進行 PBDEs 分佈的研究，BDE-28、47、99、100、138、153、154、183 等八種化合物其濃度總和為 34.2 至 141.5 pg/g，然而 BDE-209 則為 229 至 842 pg/g，遠高於其餘 PBDEs。Luo 等人(2021)同樣觀察 PBDEs 會受到季節影響同分異構物含量，於 2017 年的夏季(7 月)及冬季(12 月)於丹江口水庫採集 12 個不同地點的水樣及沉積物樣品。在本篇研究中，作者發現所採集的水樣品中監測到 PBDE 濃度分佈為 ND 至 287 ng/L，其中 BDE-209 (287 ng/L)為最高濃度的同分異構物。Luo 等人(2021)也觀察到在冬天的水樣品中監測到 52 同分異構物，相較夏天的水樣品監測到 45 種同分異構物，作者發現大多數的 PBDE 同分異構物 (尤其是含溴較少的 PBDE) 與冬季在水樣品中的總有機碳 (TOC)和化學需氧量 (CODMn) 呈現正相關。

Liu 等人(2018)採集中國安徽省巢湖盆地的水樣、沉積物以及生物樣品，進行 8 種 PBDEs 同系物的總濃度檢測，三者分別為 0.11 至 4.48 ng/L、0.06 至 5.41 ng/g 以及 0.02 至 1.50 ng/g，並藉由監控相連河流發現從西邊流入的河水是巢湖 PBDEs 主要來源，導致湖水中 PBDEs 濃度由西向東側遞減，此外也觀察到在秋季時污染物濃度較高；而分布在水樣及生物樣品中的 PBDEs 物種主要為 Penta-BDE (BDE-47、BDE-99 以及 BDE-153)，且大部分 PBDEs 累積在生物的腦部組織當中(Liu et al., 2018)。

相較於其他都市，上海發展尤其快速，Wang 等人以此地研究 PBDEs 的分佈，除 BDE-209 外，亦測得其餘 51 種 PBDE，BDE-209 之濃度為 N.D.至 189 ng/g，而其餘 51 種 PBDE 總和濃度則為 0.231 至 119 ng/g。除濃度監測外，Wang 等人(2015)亦表示在風險評估下，監測地區所含 PBDE 的污染對生態具有危害風險，其中以 penta-BDE、deca-BDE 與 tetra-BDE 等為主要危害污染物。

縱觀近年調查中國 PBDEs 污染地區的文獻，均可發現 PBDEs 的分佈物種中以 BDE-209 為大宗，占使用的溴化阻燃劑極大多數。儘管中國對多溴二苯醚進行管制，但這些化學品仍然是普遍存在的環境污染物。

做為第二大電子廢棄物生產國的美國，也發現到相同的問題存在，Hites 等人(2021)在 2005 年至 2018 年期間，對伊利諾伊州芝加哥和俄亥俄州克利夫蘭空氣中的 PBDEs 濃度進行了調查，每 12 天收集約 700 個大氣樣品中的 PBDEs 濃度，並提出了時間環境滯後(Temporal environmental hysteresis)的概念，是指污染物濃度恢復到接近零所花費的時間。這些 PBDEs 化合物分兩個步驟從北美市場撤出：



(1)2004 年底，撤消了 Penta-BDE 和 Octa-BDE 產品的製造；(2)2013 年底，也停止了 Deca-BDE 產品的生產。因此，從 2005 年至 2018 年，在芝加哥其 BDE-47 和 99 的濃度每 5.9 ± 0.9 年和 8.0 ± 1.4 年分別降低兩倍，而 BDE-209 的濃度每 7.6 ± 1.8 年增加一倍。在克利夫蘭其 BDE-47 和 99 的濃度分別每 5.1 ± 0.4 年和 5.7 ± 0.5 年減少 2 倍，BDE-209 的濃度每 9.2 ± 1.6 年減少 2 倍。故在芝加哥和克利夫蘭，PBDEs 的大氣濃度正在緩慢下降，相對於將這些化合物從市場上撤出時，這些持久性有機污染物對環境影響的延遲是數十年以上規模的時間環境滯後的結果。

Venier 等人(2015)針對北美洲五大湖區，採集空氣、禿鷹與人體血液樣品進行濃度監測，根據其統計北美洲的 PBDEs 在人體血液中濃度從 1990 年代到 2000 年以後均高於歐洲與日本等地區，結果顯示自 2005 年至 2013 年為止克里夫蘭地區有最高的 BDE-47 與 209 濃度。以 12 天為一周期測量當地 PBDEs 之濃度，經過長時間的觀測，也統計出 PBDEs 的物種會根據溫度而有季節性的變化，以溫度高的夏季會有較高的濃度分佈，但 BDE-209 濃度變化不大，其中 BDE-47 與 209 濃度約為 12 至 30 pg/m^3 與 20 pg/m^3 。

除中國與美國外，日本、韓國、印度半島，乃至其他非工業盛行的國家也有 PBDEs 的分布及污染問題。

Dien 等人(2016)連續於 2009 至 2012 年間在日本地區進行 PBDEs 的濃度監測，發現此類污染物分佈主要受溫度、雨量與人口密度所影響。雨量與 PBDEs 濃度呈負相關，人口密度則呈正相關，而不同物種會因季節而有不同變化，以氣相為主的 BDE-47 會在夏季提升濃度，濃度最高至 1 pg/m^3 ，以顆粒相的 BDE-209 則在冬季提升濃度，濃度最高可達約 35 pg/m^3 。

Kim 等人(2014)在 2010 至 2011 年間觀測南韓釜山城市各個不同相中共 27 種 PBDEs 之濃度，結果顯示表土中為 0.18 至 7.7 ng/g 、水中為 6.3 至 87 ng/L 、空氣中為 5.3 至 16 pg/m^3 以及植物中為 0.06 至 0.22 ng/g 。此外 Kim 等人也根據不同相中 PBDEs 衍生物的濃度進行討論，如 OH-BDEs 與 MeO-BDEs，並表示水與植物中所產生的主要衍生物不同於土壤與空氣，顯示在不同介質下 PBDEs 會因不同的形成機制生成不同的衍生物。而 Park 等人檢測南韓牙山湖附近地區 12 個樣點的 PBDEs 濃度，土壤及蔬菜樣品中測得之濃度範圍分別為 0 至 17.77 ng/g 及 0.07 至 21.17 ng/g (Park et al., 2018)。Gu 等人(2017)分析南韓地區沿海養殖的貝類、沿海沉積物以及海洋水樣，進行不同溴化阻燃劑的濃度檢測，發現在 2015 至 2016 年間，雙貝類中含有 2.39 ng/g 之 BDE-47，沉積物中含有 1.63 ng/g 之 BDE-209，而海洋水樣中則有 110 pg/L 之 PBDEs，並且觀察到養殖地區的 PBDEs 濃度高於非養殖地區。



Mahmood 等人(2015)分析巴基斯坦部分地區的糧食作物，以調查該地區 PBDEs 的濃度。實驗結果顯示該地區空氣中、土壤中、小麥以及水稻中所含的 PBDEs 總和濃度分別介於 0.59 至 7.80 pg/m³、6.88 至 37.7 ng/g、0.30 至 1.43 ng/g 以及 0.07 至 46.0 ng/g。

Rotander 與 Law 整理近年有關 PBDEs 的文獻，並觀察不同地區 PBDEs 污染的濃度趨勢。在歐洲方面，自 1998 年以來，英國與挪威地區有濃度下降的趨勢，而在瑞士的污水淤泥中 BDE-154 和 183 之濃度以每年約 20 % 的比例降低，然而 BDE-209 的濃度卻以 16 % 的比例增加，且增加比例逐年提升。在芬蘭海灣及鄰近地區，Metelkova 等人測量 23 處沉積物的 10 種 PBDEs 總濃度，海灣地區及涅瓦河分別為 0.004 至 1.3 ng/g 及 0.22 至 1.8 ng/g，其中有較高濃度 PBDEs 之樣品來自聖彼得堡及芬蘭海灣之貨輪區，而較低濃度者則採自工業活動較稀少的涅瓦河上游、海灣沿岸以及外海。此 PBDEs 濃度空間分布說明人類及工業活動很可能是環境中 PBDEs 污染之來源(Metelkova et al., 2019)。

阿根廷西南部近年歷經了工業的快速發展，Tombesi 等人(2017)以 2011 年之沿海沉積物與 2014 年之土壤為樣品，監測其內 10 種 PBDEs 之濃度，包括 BDE-29、47、66、85、99、100、153、154、183 以及 209。在沿海沉積物中 PBDEs 濃度範圍為 0.16 至 2.02 ng/g，而在土壤中則為 0.04 至 10.7 ng/g，且在沿海沉積物與土壤樣品中，BDE-209 均為最主要物種，分別占據 94 ± 7% 與 80 ± 12%。

Tran 等人研究越南北部工業工廠、辦公室和房屋的灰塵中 Σ_8 PBDEs 濃度。辦公室灰塵（中位數 270；範圍 230-300 ng/g）和工廠灰塵（170；89-510 ng/g）比室內灰塵（61；25 - 140 ng/g）濃度高，並認為越南目前仍需要提高適當勞動保護的措施(Tran et al., 2002)。

綜上所述，多溴二苯醚在全球環境中廣泛存在，不論是工業及非工業國家，都可能因為其於水體中、空氣中，甚至生物傳遞等方式造成污染。由於其具有環境持久性，遠距離傳輸，生物可累積性及對生物和人體具有毒害效應等特性，對其環境問題的研究已成為當前環境科學的一大熱點。

3.5 多溴二苯醚、土壤與作物間的相互關係

全球消費性 PBDEs 的使用量中 50-60% 被排放到污水、污泥以及作為農業用途使用的環境中。被排放的 PBDEs 被植物的根和芽吸收，並藉由植物進入食物鏈。然而，植物對 PBDEs 的吸收和內部運輸主要取決於土壤性質、植物特性以及 PBDEs 的溴化程度 (Dobslaw et al., 2020)。植物可以透過兩種方式吸收 PBDEs，分別是土壤—空氣—植物組織和土壤—土壤水—根—植株兩種途徑。



最初的研究並沒有指出，植物能夠藉由根部吸收 PBDEs 並轉移至其他器官，僅提出其親油性會造成土壤中 PBDEs 累積或吸附於植物根的表面，並假設在根內積累的 PBDEs 與根表面之間存在潛在關係，但並未進一步證實此假設(Wang et al., 2014)。而本團隊透過蘿蔔(*Raphanus sativus* L.)的種植發現植物會透過根部吸收，將土壤中的 PBDEs 吸入至植物體內(Yang et al., 2017)證實此一現象。之後許多研究也發現到相同的情況。

不同植物對 PBDEs 的吸收能力也有所不同，Huang 等人(2010)將六種植物置於含有 4700 ng/g BDE-209 的土壤進行盆栽試驗時，土壤中 BDE-209 的濃度在種植 60 天後下降了 12.1-38.5%，而植物體中的 BDE-209 濃度卻是增加的，其中紫花苜蓿對 PBDEs 的吸收能力最差(紫花苜蓿中僅測得 1822 ng/ g DM 的 PBDEs)，玉米對 PBDEs 的吸收能力最好(玉米中測得 10933 ng/ g DM 的 PBDEs)。Chen et al. (2021)在中國浙江省台州市兩處電子回收廠周圍的農田採收土壤及多種農作物進行 PBDE 含量分析，均觀察到 PBDEs 會累積在植物體內。Olorunfoba et al. (2021)等人在非洲奈及利亞的一處的電子廢棄廠周圍採集多種樣品，包含菠菜、番茄、南瓜和地瓜等，這些樣品當中都有檢測到 PBDEs，而根系的 PBDEs 含量都高於莖系。

此外，土壤性質也是影響植物吸收 PBDEs 的重要因素之一，增加土壤有機物含量會導致 PBDEs 在土相的積累量增加，從而減少 PBDEs 植物吸收(Zhao et al. 2017; Zhu et al., 2018)。在分別對土壤中總有機碳(Total organic carbon, TOC)及溶解有機碳(Dissolved organic carbon, DOC)進行測試，結果顯示增加土壤中的 TOC 可促進土相的 PBDEs 固定和積累，進而造成植物吸收 PBDEs 的含量下降。然而增加 DOC 濃度對植物吸收 PBDEs 則沒有影響(Cheng et al., 2014)。另外，Xiang 等人發現，在種植蘿蔔的土壤中添加不同比例豬糞，藉由增加土壤中的有機物質(Organic matter, OM)可以減少蘿蔔可食用部分減少吸收 31.5 至 69.8% 的 BDE-47，並加快土壤中 BDE-47 分解效率(Xiang et al., 2018)。

植物吸收多溴二苯醚這一現象，著實對生物造成危害性，因此開發出相關土壤整治方案是有迫切需求。

3.6 我國桃園區 PBDEs 高污染場址之污染情況

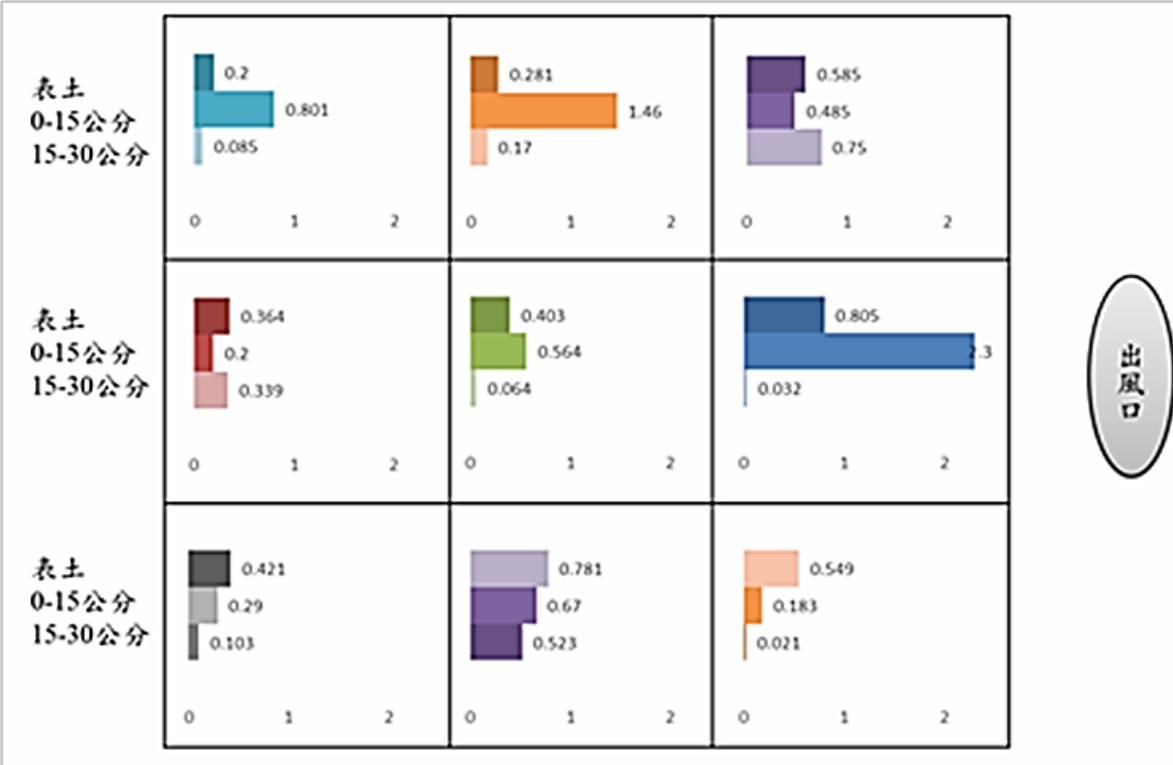
本團隊長期監測一處有使用 BDE-209，位於蘆竹區工廠旁的農田，已發現其受到高濃度污染。縱觀文獻研究各國 PBDEs 的濃度分布，其數量級均落於 N.D. 至數百 ng/g 之間，均小於 1 ppm。然而此桃園場址旁土壤中所含 PBDEs 濃度落於 ppm 等級遠高於文獻值。105 與 106 年度本團隊於當地進行 BDE-209 濃度監測，105 年土壤中以表土與 0 至 15 公分為主要分布深度，且近出風口處之區塊有



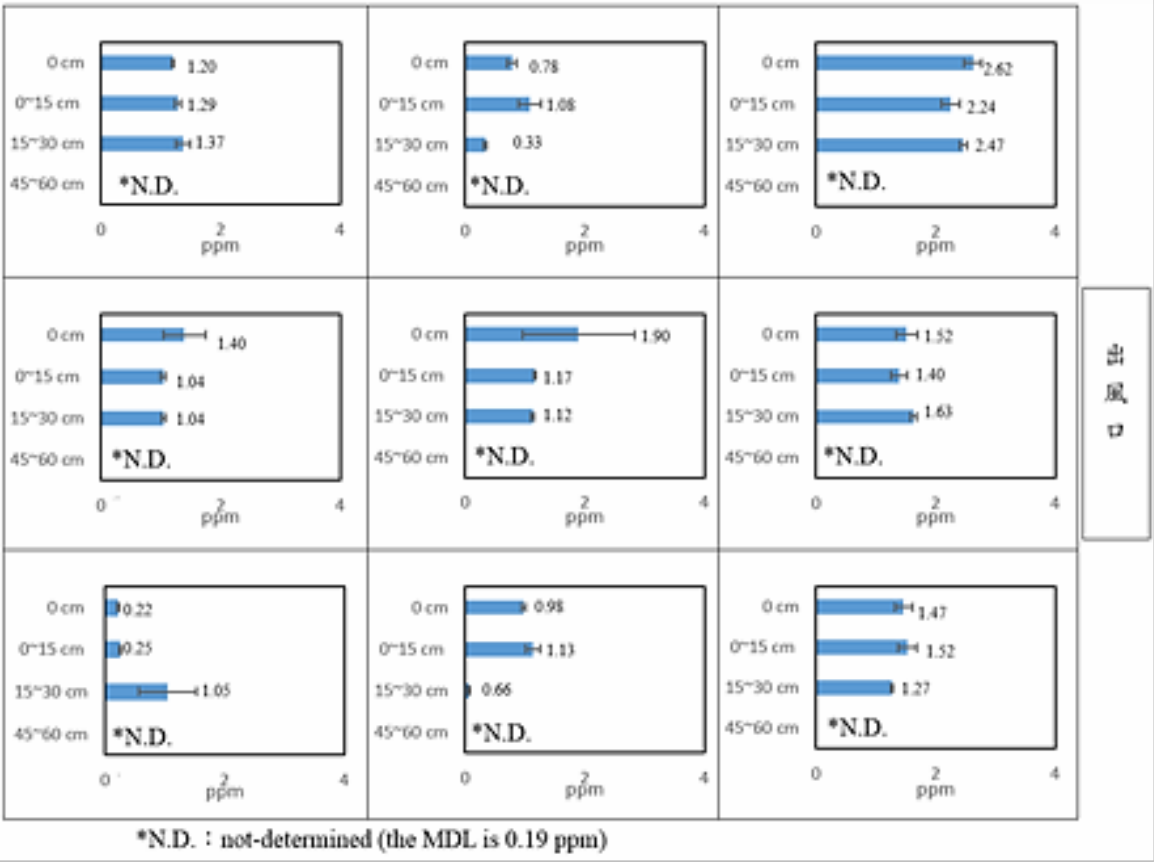
最高 2.3 mg/ kg 的 BDE-209 濃度(圖十)。而在 106 年土壤中從表土至 30 公分之土壤中皆含有 BDE-209，且靠近出風口處區塊濃度相對其他位置更高。值得注意的是，在部分區塊深度 15 至 30 公分處，量測到比前一年度更高的數值，意味著土地中 BDE-209 有向深處移動的趨勢(圖十一)。

107 年檢測濃度為 0.04 至 0.82 mg/kg (圖十二)，濃度有下降趨勢，但該濃度與中國大陸多處電子廢棄物回收場附近之土壤測值類似，均遠遠高於他國的 PBDEs 濃度分布。108 年檢測到最高濃度為 3 號土 0 至 15 公分處的 1.0885 mg/kg，最低濃度為 7 號 0 公分表土處的 0.3082 mg/ kg，且與過往相比 BDE-209 之分布有向較深處土壤移動之趨勢(圖十三)。109 年檢測到最高濃度為 3 號土 0 公分處的 1.264 mg/kg，最低濃度為 2 號土 30 至 60 公分處的 0.138 mg/kg，特定區域中的 DBDE 濃度有持續升高之趨勢(圖十一)。圖十二比較連續監測五年之 BDE-209 濃度變化，7 號、8 號以及最靠近出風口的 6 號土之 0 至 15 公分土壤，於 105 年均測得約 0.8 至 2.3 mg/ kg 之高濃度 BDE-209，然而 106 年以來，各區塊之表土 0 公分及 0 至 15 公分土壤中之 BDE-209 測值明顯下降，且 15 至 30 公分處所測得之 BDE-209 濃度開始增加，透過比較此歷年濃度變化，可清楚看出污染濃度有向深處移動的趨勢。雖然此高濃度污染農田之 PBDEs 整體濃度上升趨緩，但發現在特定區域中仍含有高濃度的 PBDEs，並且污染物有往土壤深處擴散的趨勢。因此，本年度著手進行整治技術的發展。

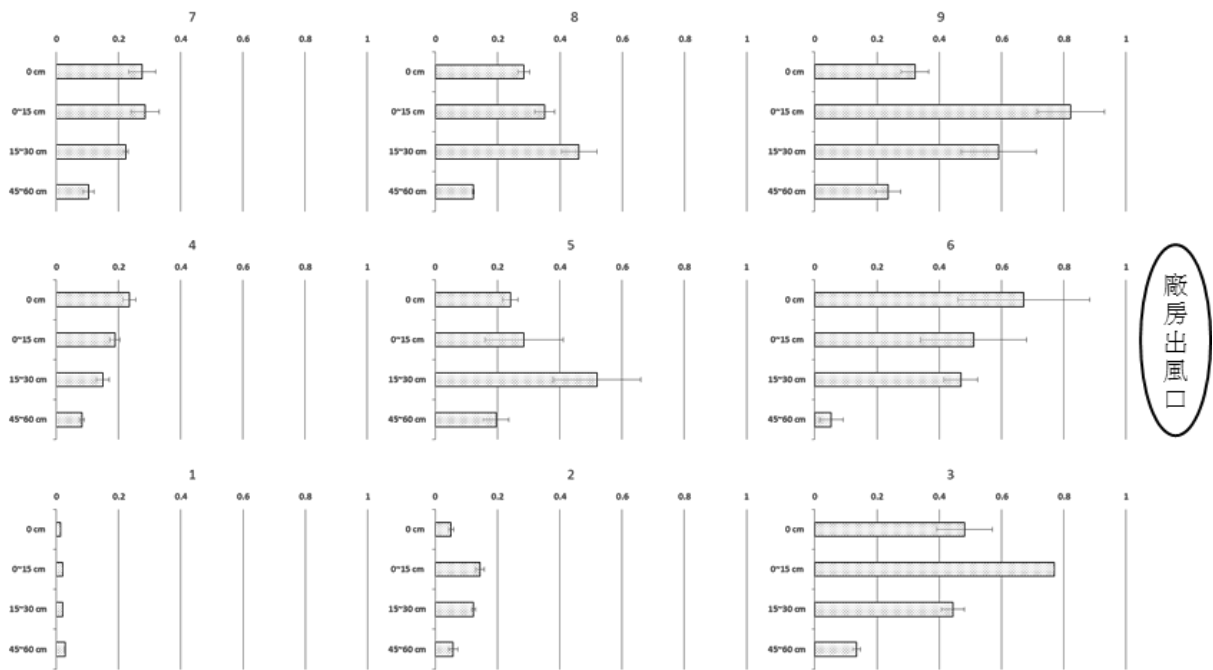
美國毒性物質及藥物管制局公告，PBDEs 最低危害值(Minimal Risk Levels, MRLs)為 0.01 mg/kg/day (急性)。此桃園地區工廠旁土壤之現況顯示農田受高濃度 PBDEs 之污染極可能高於作物可能吸收之濃度，而有進一步危害生物體之潛勢，且污染濃度有向下移動的趨勢而急需整治。在受污染的土壤地區其間有國小、農田以及房舍等，此污染將影響人民生活與食物安全。為避免將來 PBDEs 污染持續擴增而影響民生安全。本計劃將著手於整治技術之開發，以期能盡速解決現地之污染問題。



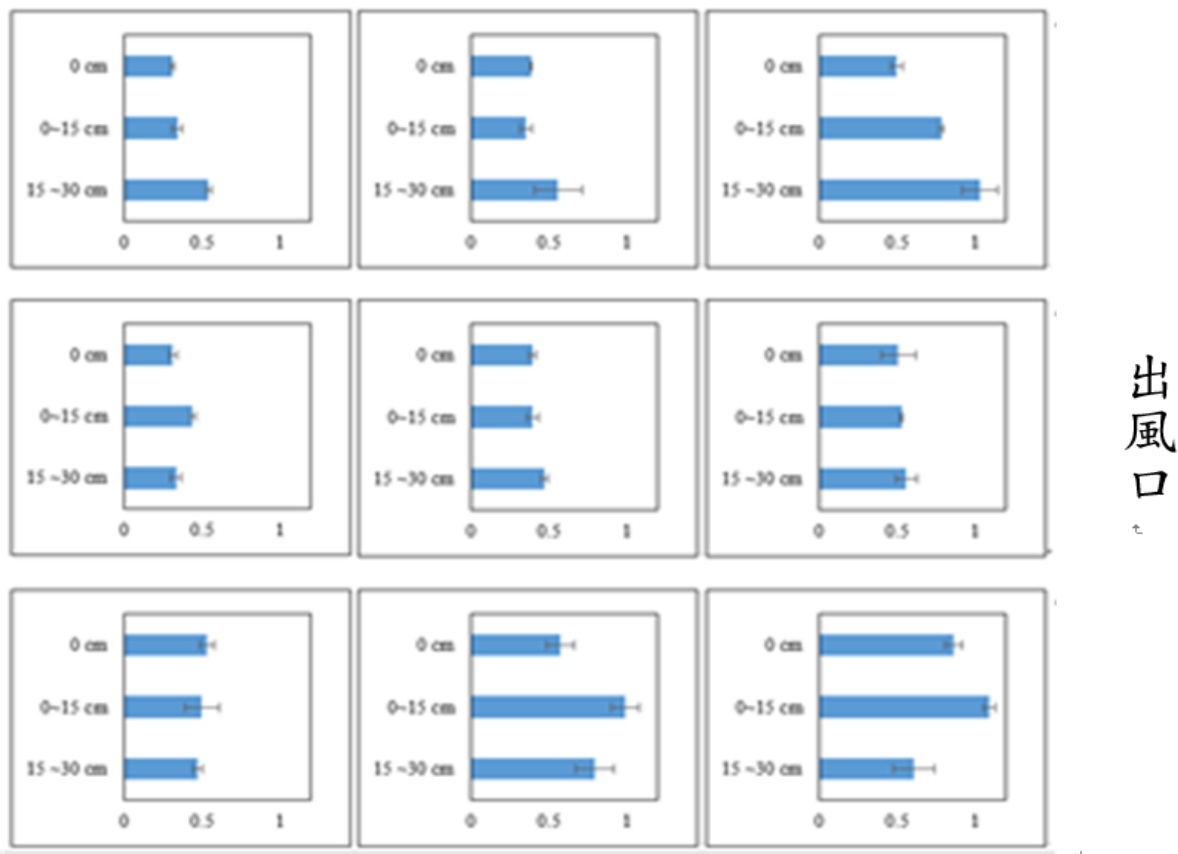
圖十、105 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)



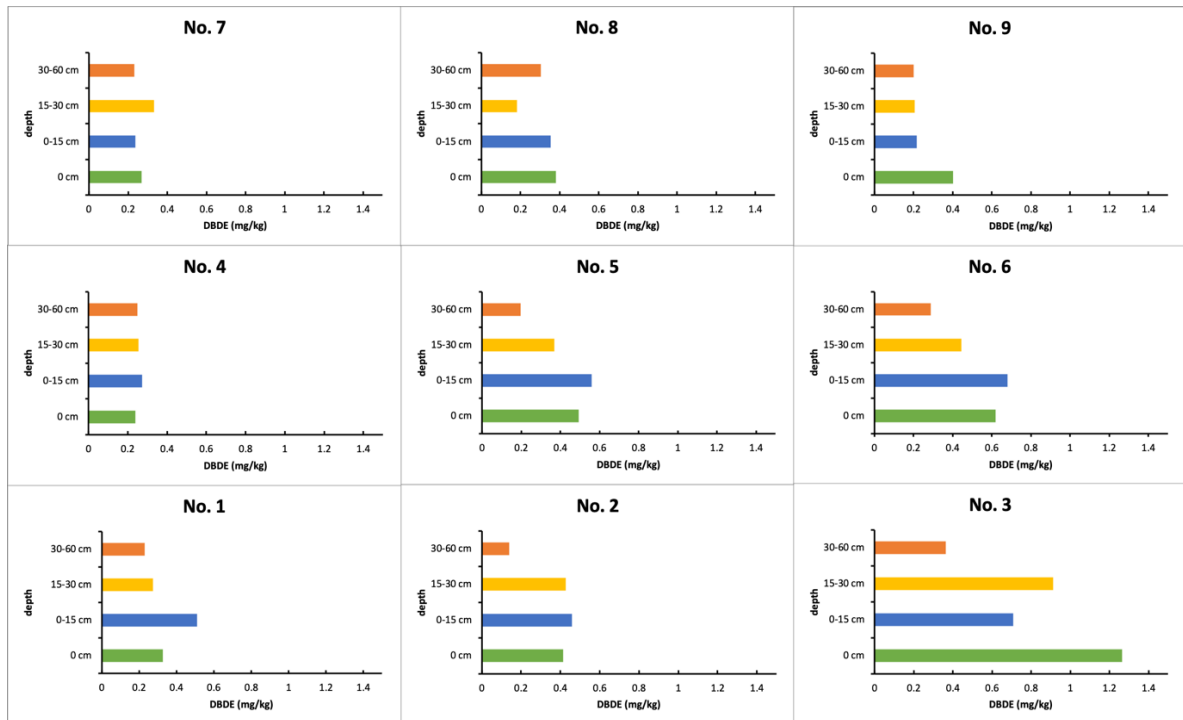
圖十一、106 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)



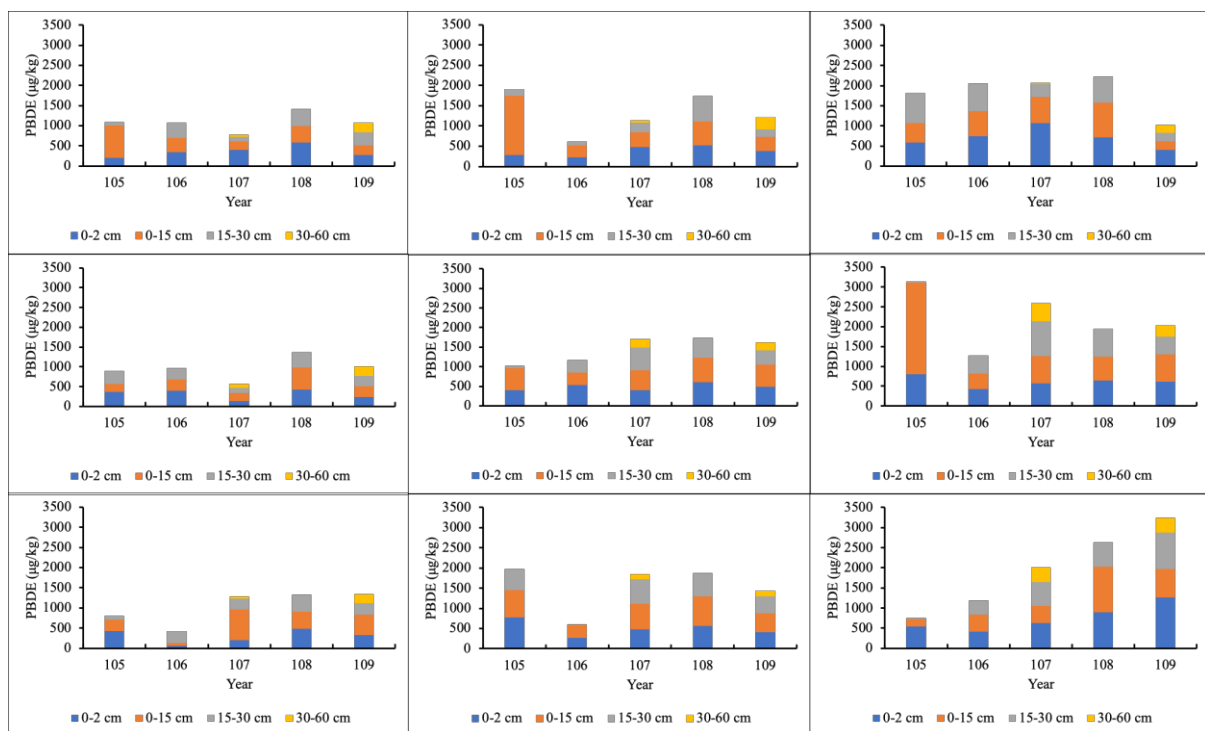
圖十二、107 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)



圖十三、108 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)



圖十四、109 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)



圖十五、105 至 109 年間桃園地區高污染場址土壤 PBDE 總濃度變化(mg/kg)

3.7 土壤中多溴二苯醚污染的處理方式

現今已有不少研究對於 PBDEs 等土壤中的有機污染物陸續開發出不同的整治方法，包括溶劑清洗法、光照降解、微生物降解、還原鐵降解、植生復育、熱處理法、生物碳整治等，而本團隊也已開發多種降解 PBDEs 之方法，並發表多篇



相關研究(Chen et al., 2010; Shih and Tai, 2010; Tso and Shih, 2017; Yang et al., 2018a; Ko et al., 2022)。

3.7.1 溶劑清洗法

PBDEs 之 Kow 值偏高，屬於疏水性高的有機污染物，容易吸附在土壤有機質上或存在於非水相液體中(Trellu et al., 2016)，導致低生物可利用性且不易與化學藥劑接觸，使其難以降解。以有機溶劑、介面活性劑、螯合劑或混合兩種以上化學藥劑進行土壤清洗(soil washing)是常見的污染土離地處理方式，用於去除黏附在土壤顆粒表面上的有機污染物。目前已有許多研究以各種化學藥劑組合，在不同條件下嘗試去除受污染土壤或廢棄電子塑膠用品中的疏水性有機污染物。在探討垃圾中 PBDEs 浸出情形之文獻中，Kim 等人比較了蒸餾水、20%甲醇以及 1000 mg-OC/L 腐植酸水溶液浸出塑膠樣品中 PDDEs 之效果，發現 20%甲醇從樣品中浸出的 PBDEs 濃度最高(Kim et al., 2006)。針對溶劑後續處理問題，Huang et al. (2020) 透過界面活性劑曲拉通清洗土壤中的溴四溴二苯醚(BDE-47)，其中 TX-100 移除率約 56%。作者再將界面活性劑透過光降解的方式移除，最佳效率能達到約 80%的移除效果(Huang et al., 2020)。

3.7.2 光照降解

光照降解 PBDEs 可分為直接光解與間接光解，前者是直接以高能量 UV 光直接照射 PBDEs，使其電子密度與化學組態改變，進而破壞分子結構，後者則是藉由 UV 光照射到觸媒或其他催化劑上，使其產生氫氧自由基進而攻擊 PBDEs 使其降解。在本團隊本團隊在 10 年前就曾就光解 PBDEs 方面進行研究，已有在台灣現地光降解 PBDE 之研究成果。若以太陽光進行 BDE-209 的直接光解，可觀察到 BDE-209 的降解速率常數隨著光照強度呈現線性增加，可由擬一階反應描述之。若以 UV 光進行直接光解，BDE-209 將降解為其他含溴數較低之 PBDEs，說明 UV 光照下 BDE-209 將還原並呈現連續性的脫溴反應，降解過程中將形成 BDE-206、BDE-207 以及 BDE-208，形成速率隨之遞增，顯示出脫溴位置以對位為主，其次是間位，最後則是鄰位(Shih and Wang, 2009)。然而，在現地的使用上，光照降解的方法無法完全穿透土壤而引發降解作用，也因此目前若欲用於土壤整治仍有困難。

3.7.3 微生物降解

許多研究發現環境中存在著可降解 PBDEs 的微生物，當中主要可區分為厭氧細菌與好氧細菌。一般認為厭氧微生物處理環境污染物的效率是更好的，儘管多數情況下厭氧環境的反應速率較慢，但是微生物還原脫溴仍然是厭氧環境中多溴



二苯醚的重要衰減過程之一(Wang et al., 2021)。另一方面來說，環境中許多低溴數的 PBDEs 可能是生物降解的產物。厭氧微生物降解 PBDEs 的途徑主要是透過脫溴反應，其中 *Dehalococcoides* 與 *Acinetobacter* 是 BDE-47 和 153 的常見的脫鹵厭氧菌(Wang et al., 2021)。過去本團隊曾研究淤泥中微生物對 PBDEs 的處理，亦開發出增進微生物降解 PBDEs 之方法，以及對此具降解能力之微生物進行辨認。我們的研究是利用厭氧淤泥對 BDE-3 進行降解並脫溴(Shih et al., 2012a)，亦發現添加葡萄糖有助於微生物降解 BDE-3。而關於好氧降解 PBDEs 的微生物目前的相關研究較少，已知者主要包含 *Sphingomonas* sp.、*Rhodococcus* sp.、*Burkholderia xenovorans*、*Pseudonocardia dioxanivorans*、*Lysinibacillus fusiformis*、*Pseudomonas* sp.、*Bacillus* sp.以及真菌類的雲芝等等。然而許多好氧降解途徑當中產生的副產物與厭氧條件下降解 PBDEs 時相當不同，顯示其有著不同的代謝途徑。近期紅樹林中的脫溴菌被認為擁有降解 PBDEs 的巨大潛力(Wang et al., 2016)。高溴數的 BDE-209 似乎較難被微生物降解，我們利用厭氧污泥也獲得類似結果(Shih et al., 2012b)。但 BDE-209 在未被規範前是 PBDEs 中使用量最大、環境中殘留量也多的 PBDEs，儘管其毒性被認為略低於其他較低溴數的 PBDEs，但其在環境中卻會被降解成毒性更高的低溴數 PBDEs，也因此對 BDE-209 的處理就顯得十分重要。目前已有少數團隊透過富集培養的方式，從受 PBDEs 污染的土壤或底泥中篩選出單株可降解 BDE-209 的菌種。然而微生物處理污染土壤，會有微生物不易傳輸與無法適應現地的問題。

3.7.4 零價鐵降解

零價鐵具有很高的還原電位與高比表面積，有研究觀察到零價鐵可迅速將 BDE-209 移除(Shih and Tai, 2010)，另外，本團隊發現零價鐵可吸附 PBDEs 持續降解 PBDEs (Peng et al., 2013)，另外我們已開發出穩定性零價鐵(Tso and Shih, 2017)，藉由羧甲基纖維素(carboxymethylcellulose, CMC)修飾零價鐵以避免絮聚沉降而減低對 BDE-209 移除效率。研究中以 CMC 修飾的零價鐵顆粒平均尺寸為 86.7 nm，其膠體穩定性將隨著 pH 降低而減低，進一步影響其降解能力，並表示在 CMC 修飾下可有效避免零價鐵因陰離子而降低其活性，而能保持相同的 BDE-209 移除能力。藉由此特性，CMC 修飾的零價鐵顯示出在現地中仍保有相同的移除能力而可實際應用於現地環境中(Tso and Shih, 2017)。近年來，有許多科學家開始作手研究硫化零價鐵(S-nZVI)，由於硫化所帶來的特性，硫化零價鐵相對零價鐵更疏水、更好的導電性且較佳選擇性(Wei et al., 2021)可能更適合用來降解有機溴化污染物。然而土壤中加入大量之零價鐵，卻會對作物有毒害。



3.7.5 植生復育

植生復育法(Phytoremediation)是利用綠色植物來轉移、容納或轉化污染物使其對環境無害。植物修復的對象是重金屬、有機物或放射性元素污染的土壤及水體。通過植物的吸收、揮發、根濾、降解、穩定等作用，可以淨化土壤或水體中的污染物，達到淨化環境的目的，因而植物修復是一種有潛力、正在發展的清除環境污染的綠色技術。Zhao 等人透過水蘆(Scirpus validus)來整治底泥十溴二苯醚，該團隊用 18 個月的時間測試在三種不同的底泥中分別可達到約 70-90%的移除效果(Zhao et al., 2017)，但累積大量 PBDEs 之植物植體，將需再設法處理之。且現地為開放空間，不易管控污染作物之去向。

3.7.6 熱處理法

熱脫附(thermal desorption)是常用於修復受污染土壤的方法之一。此法之優點為處理週期短、效率高，以及回收土壤和污染物的能力等，適用於處理土壤中大多數的半揮發性(semi-volatile organic compound, SVOC)和揮發性污染物(volatile organic compound, VOC)，例如柴油、多環芳香烴(PAHs)、多氯聯苯(PCBs)、二氯二苯基三氯乙烷(DDT)、戴奧辛/呋喃(PCDD/Fs)等，已被廣泛運用於修復受到高濃度污染、面積小以及有迫切需要的處理場所。

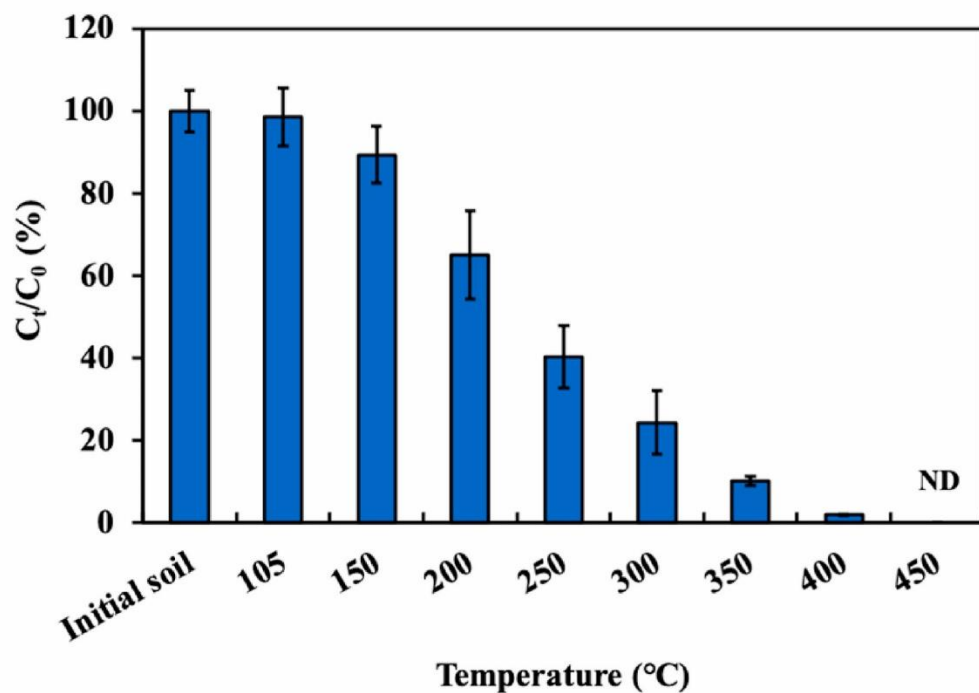
熱處理系統基本上可分為熱脫附階段(thermal desorption stage)和廢氣處理階段(off-gas treatment stage)，熱脫附過程除透過加熱令揮發性污染物與土壤分離外，污染物亦可能在高溫下發生氧化、裂解等反應而被破壞；廢氣當中可能含有未被破壞的污染物或有害副產物，故需將其收集並進一步處理。根據不同污染物，適用的理論溫度不同，故熱處理可分為 100-350°C 之低溫熱脫附(low temperature thermal desorption, LTDD)和 350-600°C 之高溫熱脫附(high temperature thermal desorption, HTDD)，邊界溫度介於 300-350°C之間從土壤中物理分離污染物，也包括涉及化學改性的熱破壞(600-1000°C)。由於熱處理技術發展成熟，相關整治設備有多元化之組合供選擇，分別用於處理低沸點及高沸點的揮發性有機污染物。又依照修復地點，可分為現地(in-site)及離地(ex-site)處理，現地處理不必挖掘及運輸土壤，操作簡單、成本較低，但需要較長時間進行修復；離地處理則適用於較高濃度的污染，處理效率高，但成本也偏高，並且在土壤運輸過程中可能產生洩露污染的問題。

目前熱處理 PBDEs 污染土壤進行整治的研究較少，多為非控制性高溫下的副產物分析(Weber and Kuch, 2003; Grause et al., 2011; Zhang et al., 2016; Altarawneh et al., 2019)或探討熱分解電子廢棄物中的 PBDEs (Moltó et al., 2011; Chen et al., 2012; Li et al., 2018a)，但由過去對於其他類型持久性有機鹵化污染物熱處理研究，



可以知道熱處理對於去除土壤中揮發性有機污染物確實為一種有效的整治手段。

本團隊過去的研究顯示透過離地處理的方式，將土壤以 10 °C/min 的升溫速率，升溫至 450 °C 並持溫 2 小時即可將土壤中的 BDE-209 完全移除(濃度低於方法偵測極限)，並且觀察到脫溴反應發生(圖十六) (Ko et al., 2022)。但同時在也觀察到土壤中原有的元素含量 (碳、氮及氫元素) 有所下降(表六)，這樣的結果導致土壤有機質含量降低、土壤質地改變，進而影響根圈環境及微生物活性，最終不利於作物生長。同時考量到高溫熱處理所需耗費之能源，不符合近期所推廣綠色整治。本團隊也將熱處理溫度降低，希望在處理效果與經濟效應上取得平衡，在溫度 250 °C 持溫 2 小時即可以移除土壤中 70% 以上的 BDE-209。



圖十六、熱處理法於不同溫度下十溴二苯醚之殘留量

表六、以元素分析儀分析不同溫度熱處理 30 min 後污染土壤中的 C、N 及 H 元素之重量百分比。

Sample	C (%)	N (%)	H (%)
6 號區-0 cm	1.450	0.137	0.614
300°C	0.967	0.142	0.477
300°C	1.025	0.159	0.472
350°C	0.645	0.123	0.437
350°C	0.631	0.133	0.441
400°C	0.333	0.083	0.428



400°C	0.309	0.076	0.430
450°C	0.155	0.048	0.399
450°C	0.160	0.062	0.395

雖然高溫熱脫附可以在短時間內非常有效地移除土壤的污染物，但人類對於能源負擔對於環境負擔意識越來越高的時代，此外台灣的發電結構組成，越提倡在整治與環境保護中取得平衡，以達到未來節能減碳的目標。

由於前述熱處理所導致的土壤問題尚待解決，本團隊利用常見的農業廢棄物-甘蔗渣埋入土壤，以期能恢復土壤肥力，作為熱處理後的修復。結果表明，添加甘蔗渣能使土壤有機質和微生物菌落恢復至未進行熱處理前之水準，並且透過盆栽試驗得知，經由 450°C 的熱處理搭配添加甘蔗渣能使生菜在 21 天後有較佳的生物量 (Liu et al., 2023)，此修復土壤的方法也為接著提出的生物碳整治法提供了良好範例，本團隊也將持續提出處理污染物及維護環境之對策。

3.7.7 生物碳整治

碳化農餘物，又被稱為生物碳，是經由農業廢棄物透過熱裂解(pyrolysis)而來。生物碳作為一種高效、低成本的吸附劑，已廣泛應用於水/廢水中的有機和無機污染物的吸附和去除，例如染料、抗生素、酚類等。因此，農業廢棄物熱解成生物碳用於土壤整治已是一種有效的固體廢棄物管理對策(Ghorbani et al., 2019; Sahoo et al., 2021)，以稻草的生物炭作為廢水處理的吸附劑有較低成本優勢，其吸附機制主要以氫鍵作用和孔隙填充效應為主(Qiu et al, 2022)。Xiang 等人 2023 年發表了來自糞便和稻草的生物炭在 PBDEs 污染土壤中的應用。結果指出生物炭具有較大的表面積，更高的養分含量，和富含有機碳，使其更適合用作土壤添加劑，以改善土壤質量和養分，以及刺激微生物生長 (Shareef and Zhao, 2017; Liu et al., 2014)。而添加有機碳至土壤後，其可將 2,2',4,4'-四溴二苯醚(BDE-47)吸附，從而降低 BDE-47 在土壤中的生物可利用度(Bioavailability)和生態風險(ecological risk)。並促使 PBDE 降解菌將 BDE-47 逐步脫溴為低溴的 PBDE (Xiang et al., 2023)。然而，目前尚不清楚不同的農業原料如何影響生物碳的特性及其 PBDE 污染土壤的整治效果。

目前許多研究指出，土壤有機質改良劑（如堆肥，動植物殘體，有機質廢物和生物碳）對土壤特性有優異影響，使用有機材料來支持植物生長已被視為替代使用合成肥料的有效替代方法。目前已知將生物碳應用於土壤，可提高土壤有機碳 (Soil organic carbon, SOC) 儲量，同時提高土壤肥力並減少溫室氣體排放。因為其高穩定性，生物碳具有封存碳的潛力(El-Naggar et al., 2019; Han et al., 2020; Xu et al., 2021)。然而，生物碳技術仍然相對較新穎，影響生物碳在環境中長期



留存的主要因素還尚待進一步探討。Gross 等人進行了 1-10 年的長時間的野外實驗，盆栽試驗與培養皿實驗，展示了不同生物碳能增加 SOC 儲量。也證明了生物碳的高碳封存潛力於不同地點和土壤特性的農業土壤(Gross et al., 2021)。生物碳整治方法，不但可以整治復育受污染的土壤，減少碳排放，也可以使土壤儲存碳增加的行為，進而達到淨零減碳與土壤碳增匯的目標。

3.8 專案重要性

目前已知的土壤整治方法，或多或少會對土壤生態系造成負面影響，而生物碳處理方式利用本就是自然界的物質進行整治，在資源的利用上達到了很好的平衡。同時，生物碳可以做為很好的土壤有機質提供者。土壤有機質提供了土壤結構、緩衝能力、養分循環和營養素的儲存等功能，是影響土壤功能和土壤品質的關鍵。農業用地的永續使用需要評估可降解的 SOM，因為它是土壤擁有肥力和供應植物營養的關鍵。另外，許多研究指出，土壤有機質改良劑（如堆肥，動植物殘體，有機質廢物和生物炭）對土壤特性有優益影響，使用有機材料來支持植物生長已被視為替代使用合成肥料的有效替代方法。我們期許能夠利用本專案，在小型的模擬試驗下找到適合用於整治的生物碳種類，同時兼顧污染物吸附及土壤改良的能力，經由今年的實驗結果可以做為日後實場大規模試驗的參考資料之一。



四、研究方法與過程

4.1 實驗規劃

本計畫預計執行目標以及可能結果包含 (1) 評估生物碳對 PBDEs 整治的成效以及檢測其造成的土壤有機質含量及物化特性之改變，(2) 嘗試透過不同生物碳之添加量來提升土壤總有機碳，(3) 將植物種植於有添加生物碳吸附過後之土壤，檢測植物體內 PBDEs 殘留量，以評估最適化處理。此外 (4) 農業廢棄物再利用成生物碳，可以減少碳排放並增加土壤總有機碳，我們將會每三個月會進行土壤碳含量監測，以觀察生物炭使土壤碳儲存增加的行為，期許能達到淨零減碳與土壤碳增匯的目標。透過本計畫開發可行之 PBDEs 污染農田之整治規劃，並提供針對 PBDEs 為目標污染物進行整治之參考與建議。

本計畫中土壤採樣方法參考環境研究院公告「土壤採樣方法(NIEA S102.63B)」，此外本單位將先自行分析土壤中 PBDEs 含量，再篩選其中樣品委外分析，分析方法為已公告之「多溴二苯醚檢測方法—氣相層析/高解析質譜法(NIEA M802.00B)」。所有試驗中之樣品經分析後，樣品回收均嚴格符合回收規範。

4.2 土壤樣品採集與保存

本計畫針對桃園地區多溴二苯醚高度污染之農田規劃土壤採樣，土壤採樣將參考環境研究院公告「土壤採樣方法(NIEA S102.63B)」進行採樣，採集後分裝入塑膠袋中並以區塊位置與編號標記之。採樣期間需戴上塑膠手套以策安全，並於採集不同深度間，須將土鑽以清水與己烷進行清洗。待確認土鑽表面無其他深度之土壤後，方可進行下次取樣，藉此避免污染之疑慮。

參考 BDE-209 物質安全資料表(chem service 公司)，採樣人員應穿著長袖、長褲及雨鞋，並配戴實驗用手套進行採樣工作。結束後以清水沖淨鞋底泥土，避免直接接觸多溴二苯醚污染土壤。樣品運送回實驗室途中，均妥善放置於密閉容器中，以免洩漏。後續處理土壤樣品時，人員均應配戴口罩、實驗衣、實驗護目鏡以及防護手套作為防護措施，並在通風處或抽風櫃中進行，以確保人員之健康及採樣安全性。

待測有機成份的樣品應保存在 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏箱中，並避免照光，儘速送至實驗室執行檢測分析。揮發性有機物最長可以保存 14 天應進行檢測分析；半揮發性有機物、有機氯系殺蟲劑類或除草劑類最長可以保存 14 天應進行萃取淨化處理（檢測多溴二苯醚土樣於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏，不規定保存期限），經處理後之樣品溶液，則可以保存 40 天。



4.3 土壤性質分析

本計畫將探討不同生物炭含量對土壤有機質的影響，針對農田土壤之質地與結構、色相、顆粒大小、pH 值、有機碳、等項目，分析生物炭吸附處理後土壤性質變化。

4.3.1 土壤質地與結構

秤取 50 g (W)乾燥土壤置入燒杯中，加入 300 mL 試劑水及 10 mL 偏磷酸鈉溶液。使用攪拌機攪拌約 10 分鐘後，將全部溶液洗入量筒並加試劑水至 1L 標線。封住量筒瓶口上下搖晃均勻，靜置 30 秒後輕輕插入比重計，等待 40 秒後記錄比重計讀數(Ps)取出比重計。封住量筒瓶口上下搖晃均勻，靜置 2 小時後讀取比重(Pc)。每次測量比重時，同時測量溶液溫度，當溫度高於 19.4 °C時 每增高 1 °C比重計讀數應加 0.3，PS 及 PC 經校正後讀數為 PS1 及 PC1。計算砂粒百分比： $\text{Sand \%} = 100 - (\text{PS1} / \text{W}) \times 100$ ；計算黏粒百分比： $\text{Clay \%} = 100 - (\text{PC1} / \text{W}) \times 100$ ；計算粉粒百分比： $\text{Silt \%} = 100 - (\text{Sand \%} + \text{Clay \%})$ ，再依土壤質地三角圖判定分類。

4.3.2 土壤酸鹼度

根據環境研究院公告之玻璃電極法(NIEA S410.62C)進行檢測，秤取 0.5 g 土壤置於 5.0 mL 之燒杯內，加入 0.5 mL 之試劑水攪拌均勻後，靜置 30 分鐘，再攪拌一次，再放置 30 分鐘後以玻璃電極測定，此步驟重複三次。

4.3.2 土壤還原電位

以三用電表調製 2 V 強度，連結參比電極與白金電極，將兩電極插至土壤深度約 2 公分處，兩電極間距離 0.5 公分，直到數值穩定後讀取讀數，並將同一批土壤執行三重複測定，取得土壤還原電位數值。

4.3.3 元素分析

根據環境研究院公告之廢棄物中碳、氫、硫、氧、氮元素含量檢測方法—元素分析儀法(NIEA M403.02B) 進行檢測。將樣品分類烘乾後，取各類可燃物樣品分別粉碎至 1 mm 以下，再分別進行以下步驟：(1)將標準品及粉碎後之樣品，於 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱中乾燥 2 小時，置於乾燥器中冷卻，取元素分析儀所需之適當量(約 40.00 mg) 置於錫箔壓錠前後，以分析天平精稱其重(至 0.01 mg)，以得知樣品重量。(2)將壓錠後之標準品及樣品置入元素分析儀樣品槽。(3) 以元素分析儀 - CHNS 模式直接測定樣品之碳、氫、氮、硫之百分組成，各樣品進行三重複。



4.4 生物碳樣品製備

1. 木材生物碳: 從日本杉 (*C. japonica*) 的廢木屑中, 以加熱速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加熱至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 並維持 2 小時, 降溫後收集固體(Lei et al., 2013)。
2. 稻桿生物碳: 將乾燥稻桿加入高溫爐, 以低流量空氣($1.02\text{ L}/\text{min}$)的條件下點火燃燒五分鐘後, 再以 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 悶燒三小時, 降溫後收集固體(Chen et al., 2011)。
3. 稻殼生物碳: 將新鮮稻殼經烘箱 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 乾燥兩小時後, 在裂解爐先加入少量烘乾稻殼, 以低流量空氣($1.02\text{ L}/\text{min}$)的條件下點火燃燒五分鐘後再將剩餘稻殼加入, 以 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 悶燒三小時, 降溫後收集固體(Chen et al., 2011)。

4.5 生物碳特性分析

為了評估生物碳吸附污染物的能力, 將進行生物碳的特性分析。

4.5.1 物理性質分析

4.5.1.1 孔洞分析

將樣品分別研磨並以 28 mesh 濾網過篩後, 置於 $105\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中乾燥 24 小時, 置於乾燥器中冷卻, 取出約 0.5 g 置於樣品管中, 以 ASAP2020 比表面積及孔徑分析儀分析其比表面積、氮氣吸脫附曲線、材料孔洞分布及中孔、微孔體積。

4.5.1.2 表面分析

將樣品分別研磨並以 28 mesh 濾網過篩後, 置於 $105\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中乾燥 24 小時, 置於乾燥器中冷卻, 將適量材料鋪於載台上, 使用離子濺射儀於載台及材料表面鍍上白金, 以高解析度場發射掃描式電子顯微鏡 7900F (Field Emission Scanning Electron Microscope 7900F, FE-SEM 7900F) 對材料表面進行掃描, 以取得其表面結構樣態。並同時利用 X 射線能量散布分析儀(Energy-dispersive X-ray spectroscopy), 掃描材料表面碳、氧、氮、硫、矽等元素分布情況。

4.5.2 化學性質分析

4.5.2.1 元素分析

根據環境研究院公告之廢棄物中碳、氫、硫、氧、氮元素含量檢測方法—元素分析儀法(NIEA M403.02B) 進行檢測。將樣品分類烘乾後, 粉碎至 1 mm 以下, 再進行以下步驟:(1)將粉碎後之樣品, 置於 $105\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中乾燥 2 小時, 於乾燥器中冷卻, 取元素分析儀所需之適當量(約 5.00 mg) 置於錫箔壓錠前後, 以分析天平精稱其重(至 0.01 mg), 以得知樣品重量。(2)將壓錠後之標準品及樣品



置入元素分析儀樣品槽。(3) 以元素分析儀 -CHNS 模式直接測定樣品之碳、氫、氮、硫之百分組成，各樣品進行三重複。

4.5.2.2 化學組成分析

將樣品分類烘乾後，研磨後以 28 mesh 篩網過篩。取微量樣品置於黃金載台後，利用鍍-全反射式傅立葉轉換紅外光譜儀顯微鏡(Ge-ATR-FTIR Microscopy)在可見光波段掃描下紀錄其外觀型態後，使用鍍探頭掃描 $800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 區域，以取得其官能基資訊。

4.5.2.3 酸鹼度分析

根據環境研究院公告之玻璃電極法(NIEA S410.62C)進行檢測，秤取 1.0 g 樣品置於 10.0 mL 之燒杯內，加入 1.0 mL 之試劑水攪拌均勻後，靜置 30 分鐘，再攪拌一次，再放置 30 分鐘後以玻璃電極測定，此步驟重複三次。

4.5.2.4 熱穩定性分析

將樣品分別研磨並以 28 mesh 濾網過篩後，置於 $105\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中乾燥 24 小時，置於乾燥器中冷卻，取出約 0.5 g 置於白金秤盤中，以熱重分析儀 TA Q500 測定，載氣為高純空氣，掃描範圍為攝氏 25°C 至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，變溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

4.6 樣品中多溴二苯醚分析方法

依據環境研究院公告之多溴二苯醚檢測方法編號 NIEA M802.00B 與美國 EPA 公告之檢測方法進行分析。採用氣相層析/高解析質譜法或 GC/ECD，使用 DB5-HT 管柱將樣品分離進行定性、定量之鑑定分析。

4.6.1 擦拭試驗

確認實驗室工作區有無潛在 PBDEs 污染，用乙醇沾濕濾紙擦拭 10×10 公分 ($10\times 10\text{ cm}=0.01\text{ m}^2$) 區域，經由萃取上機分析，計算濃度單位為 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ，濃度小於 $1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 表示實驗區未明顯受 PBDEs 污染，高於此濃度則需清理實驗區域，若濃度大於 $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 表示有立即的危害需進一步徹底清洗實驗區域，並且標示此區域無法進行實驗工作。

4.6.2 器皿規範

玻璃器皿浸入清潔液後以超音波震盪洗淨，再以熱水沖洗，後以試劑水淋洗晾乾後，器皿使用前以殘量級或試藥級二氯甲烷、正己烷及丙酮淋洗。索氏萃取裝置在使用前需再以萃取之溶劑預先迴流至少 3 小時以上。高濃度污染之樣品其玻璃器皿應額外清洗多次或直接丟棄，以避免樣品間的交叉污染。



4.6.3 樣品預處理

採樣後將萃取土壤中 PBDEs，以進行濃度之檢測，並對分析數據進行品質管制(quality control) 及品質評估 (quality assessment)。其中採樣後之樣品將進行編號以登記在樣品登錄紀錄表上，並且經由負責人將樣品存於適當位置，另外進行初步的分裝與均質作業。樣品均質與分裝後，進行樣品前處理，先將土壤樣品放置於乾淨的玻璃器皿中或鋁箔紙上置於乾淨區域，先剔除石礫、樹枝等雜物後，於室溫下自然風乾(約需 7 至 10 天)或冷凍乾燥。風乾過程需偶爾將團粒(如粒徑大於 15 mm)剝散，以免固態樣品因脫水而緊密膠結，並有利於乾燥速度。風乾完成後，以木鎚敲碎，用 2 mm (10 mesh)標準篩網過篩，再經過研磨使其通過 18 mesh(即孔徑 ≤ 1 mm)標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶內，待進行萃取處理程序。另取乾燥前之樣品進行含水率測試，經秤重之樣品以 $110\pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘 12 小時後，移入乾燥箱內冷卻，計算其含水率。

4.6.4 樣品萃取

4.6.4.1 土壤樣品萃取

取 0.1 g 乾燥土壤樣本放入棕色樣品瓶並加入 1.0 mL 正己烷採用超音波萃取法(Yang and Shih, 2013)，密封樣品瓶後使用超音波震盪機震盪 20 分鐘，再利用離心機 7000 rpm 離心 8 分鐘後，取出上清液至於棕色瓶中存放，等待後續進行儀器分析。此過程重複三次或低於偵測下限，並對每份土壤樣本進行三重複。

4.6.4.2 液相樣品萃取

取 1.0 mL 溶液樣本放入樣品瓶並以離心機 8000 rpm 離心 5 分鐘，取出上清液後置於另一樣品瓶。加入 2.0 mL 正己烷，密封樣品瓶後使用超音波震盪機震盪 30 分鐘，再利用離心機 5000 rpm 離心 5 分鐘後，取出上清液至於棕色瓶中存放，等待後續進行儀器分析。此過程重複三次或低於偵測下限，並對每份溶液樣本進行三重複。

4.6.5 空白測試

在每一批次分析之方法，依製備參考基質模擬樣品，製作空白。其分析程序包含前處理、萃取等均與真實樣品相同，以確認分析系統是否受污染。如果方法空白分析之測值大於最低限值或大於法規管制值之三分之一，此時該批次樣品分析應暫停，並進行修正，直到確定無污染之虞後再進行樣品分析。



4.6.6 儀器分析條件

樣本萃取後，以氣相層析儀(Gas chromatography, GC) 搭配電子捕捉偵測器(Electron capture detector, ECD) 進行定性及定量分析。依據美國環境保護局訂定之檢測方法標準編號 1614A (Environmental Protection agency method number 1614A, EPA M1614A)，待測物相對感應因子 (Relative response factor, RRF) 的相對平均標準差(Relative standard deviation, RSD%) 應小於或等於 20%，標準品以滯留時間最長的回收標準品作定量參考依據，並且 RSD 小於或等於 35%，當不符合上述標準時將重新建立並確認符合標準。

氣相層析條件：注射口：接毛細層析管柱，非分流模式，約 300 °C；偵測器：氣相層析儀電子捕獲偵測器。載流氣體：氮氣，約 1 mL/min；層析管柱：15 m DB-5HT；N₂ 流速：7 mL/min；注射端溫度 310 °C，偵測端溫度 340 °C；樣品注射量 1.0 µL；升溫程式初始溫度為 150 °C，滯留 0.5 分鐘，並以 40 °C/min 升溫至 320 °C，並於 320 °C 停留 3 分鐘，總分析時間為 7.75 分鐘。

4.7 生物碳吸附處理法

4.7.1 多溴二苯醚吸附動力學研究

配製 1.0 ppm DBDE 水溶液，其中，含有 2%四氫呋喃及 0.02%疊氮化鈉。分別稱取 2.5 g 稻桿生物炭、2.5 g 木材生物炭、2.5 g 稻殼生物炭、15.0 g 污染土壤於不同棕色瓶中。另取一空瓶作對照，每瓶各加入 100 mL 1.0 ppm DBDE 水溶液，渦旋震盪 10 秒鐘後，置 25 °C 恆溫培養箱中以 150 rpm 搖晃 28 天。按時每次每瓶取出 0.5 mL 水溶液，加入 1.0 mL 正己烷，置於超音波水浴中震盪萃取 30 分鐘，接以 4500 rpm 離心 5 分鐘後取上清液，以氣相層析儀分析其濃度。

4.7.2 生物碳吸附多溴二苯醚等溫吸附研究

分別稱取 100 mg 稻桿生物炭、100 mg 木材生物炭、100 mg 稻殼生物炭及 6.000 g 桃園污染土各十組於棕色瓶中。配製 0.25 ppm、0.4 ppm、0.5 ppm、0.6 ppm、0.7 ppm、0.8 ppm、0.9 ppm、1.0 ppm、1.25 ppm、1.5 ppm 及 5.0 ppm 的 DBDE 水溶液，其中，皆含有 2%四氫呋喃及 0.02%疊氮化鈉。於備有生物炭或土壤的棕色瓶中分別加入一系列 DBDE 水溶液各 30.0 mL，渦旋震盪 10 秒鐘後，置 25 °C 恆溫培養箱中以 150 rpm 搖晃。恆溫混勻 3 個月後，每瓶取出 0.50 mL 水溶液，加入 1.0 mL 正己烷，置超音波水浴中震盪萃取 30 分鐘，接以 4500 rpm 離 5 分鐘後取上清液，以氣相層析儀分析其濃度。



4.8 生物碳對植物培育與其 PBDEs 吸收探究

4.8.1 生態瓶模擬土壤環境試驗

均勻混合 5% w/w (4.0 g) 生物碳與 76.0 g BDE-209 污染土壤於可密封之生態瓶，另配置一瓶無加入生物碳材的污染土 80.0 g 作為對照組，每瓶加入 32.0 g 的水。於指定時間追蹤觀察其土壤 pH 值、土壤 ORP 值、土壤元素變化量。

4.8.2 植物培育盆栽試驗

植物會透過根系吸取大部分的營養元素，然而存在土壤中的阻燃劑也會透過植物根吸收並且累計在植物體內 (Zhang et al, 2021)。且本團隊之前研究也發現農作物會吸收土壤中 PBDEs，並且累積於農作物體中 (Yang et al., 2017)。本計畫預測生物碳能夠有效吸附 PBDE 而使其固定在土壤裡而不會被植株所吸收。因此需要進一步了解在土壤中的 PBDEs 殘留是否會被植物吸入，需要進一步探究農作物吸收有機污染物 PBDEs，以利確認經吸附處理過後土壤中的 PBDEs 是否會透過根系吸入植物體內。

將育苗後的植株分別栽於三種不同的生物碳處理後的污染土壤(1%或 5% w/w)、污染土壤及培養土共五株，隨時間(一個月一次)取等量土壤分析並紀錄土壤中污染物之濃度、土壤元素組成、土壤養分變化量，同時紀錄植物生長情形。

植株經過不同組培養過後，可以參照美國環保署訂定的 Method 1614A，本實驗室先前萃取方法 (Yang et al., 2018)，取 7 g 冷凍乾燥的植物樣本以正己烷/丙酮(1:1)溶劑透過索氏萃取，經迴流萃取 6 小時後，取出萃取液後濃縮至 5 mL 並且加入 1 匙無水硫酸鈉，將濃縮後的萃取液以正己烷定量至 40 mL。取 2 mL 的萃取液測定脂含量，其餘樣品以硫酸、酸性矽膠管柱及酸性氧化鋁管柱淨化，接著使用氣相層析儀進行定量。



4.9 研究進度與預計完成工作項目

年月 工作項目	112 年 12 月	113 年 1 月	113 年 2 月		113 年 3 月	113 年 4 月	113 年 5 月	113 年 6 月	113 年 7 月	113 年 8 月	113 年 9 月	113 年 10 月	113 年 11 月	備 註
相關文獻收集														
生物炭吸附處理 濃度分析														
土壤特性分析														
植物吸收 PBDEs 盆栽試驗														
土壤碳含量監測														
期末報告與投稿 文章撰寫及修正														
工作進度 累積百分比	5 %	10 %	15 %		20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	
預定查核點	期中		1. 吸附處理之效率分析。 2. 部分土壤特性分析。 3. 部分土壤碳含量監測。											
	期末		4. 完成監測土壤碳含量。 5. 完成植物吸收 PBDEs 盆栽試驗確立最適處理方法。 6. 完成報告撰寫。											



五、結果與討論

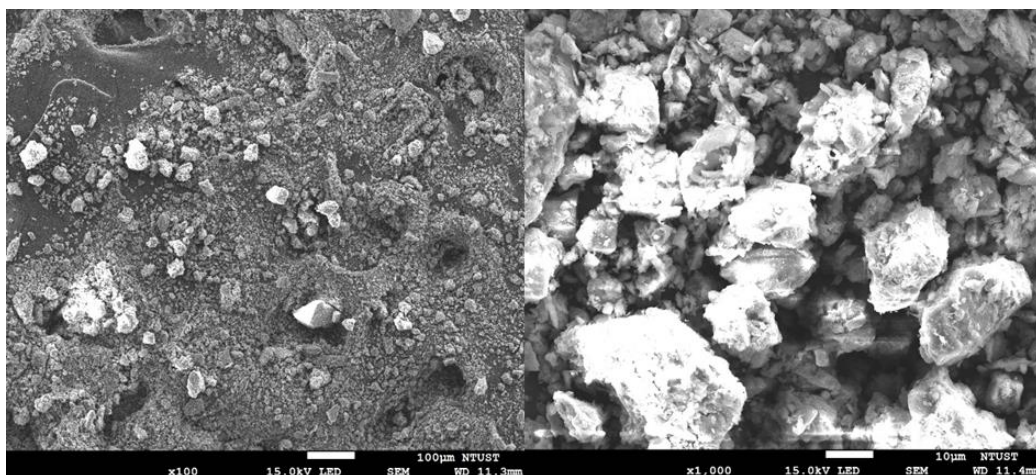
5.1 執行進度

本團隊於計劃前半年度完成土壤及生物碳特性分析，並針對三種生物碳樣本做十溴二苯醚吸附動力學、等溫吸附實驗。同時，配置完成生物碳-土壤生態瓶以模擬出生物碳對土壤的影響力，也以十溴二苯醚污染土進行盆栽測試，持續偵測碳儲存量。另外於後半年度，我們持續觀測生物碳的加入對土壤的影響，針對 pH 值、土壤氧化還原電位進行測定，同時也測量土壤碳儲存量的變化。此外，本團隊亦完成植物體中多溴二苯醚的吸附濃度分析，用以檢驗生物碳整治法，是否具備整治潛力。

5.2 土壤特性分析

實驗用土壤採樣於台灣桃園市，一處鄰近工廠之農田。其主要 PBDEs 污染為 BDE-209，來自於工廠排放之廢氣沉降於土壤表面，本次試驗以該區域 0 至 15 公分之表層土壤作為實驗材料，後續以 PS (Polluted Soil)代表污染土壤。

本區土壤由 54%砂粒、38%粉粒與 8%黏粒組成，可以被歸類為粉壤土(silty loam, SiL)，掃描式電子顯微鏡觀察之土壤樣態如圖十七所示。土壤 pH 值大約 6.2 為弱酸性土壤。以元素分析儀分析土壤中碳含量約為 1.28%，大約有 2.20%的土壤有機物 (Soil organic matter, SOM)，另外氫、氮和硫含量則分別為 0.664%、0.121%和 0.018%。



圖十七、高解析掃描式電子顯微鏡觀察下之土壤樣態

5.3 生物碳特性分析

本次實驗中選用三種不同來源的生物碳作為土壤添加物，分別以木材(Wood)、稻桿 (Rice Straw)及稻殼 (Rice Husk)經人工燒製而成，後續則以 BW、RS 及 RH 分別代表三種生物碳。



5.3.1 物理性質分析

根據表七的比表面積分析與孔洞分析結果，三種不同材料所製成的生物碳在比表面積和孔洞體積有顯著差異。稻稈生物碳（RS）的比表面積為 $60.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，總孔隙體積為 $0.0343 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，在三種生物碳中具有最大比表面積與最多孔洞，尤其微孔體積最大。相比之下，木材生物碳（BW）的比表面積為 $15.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔隙體積為 $0.00873 \text{ cm}^3/\text{g}$ 最小，但微孔體積第二高。稻殼生物碳（RH）雖然比表面積（ $3.81 \text{ m}^2/\text{g}$ ）為最低，總孔隙體積為 $0.0135 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，其中介孔體積佔據較大部分。

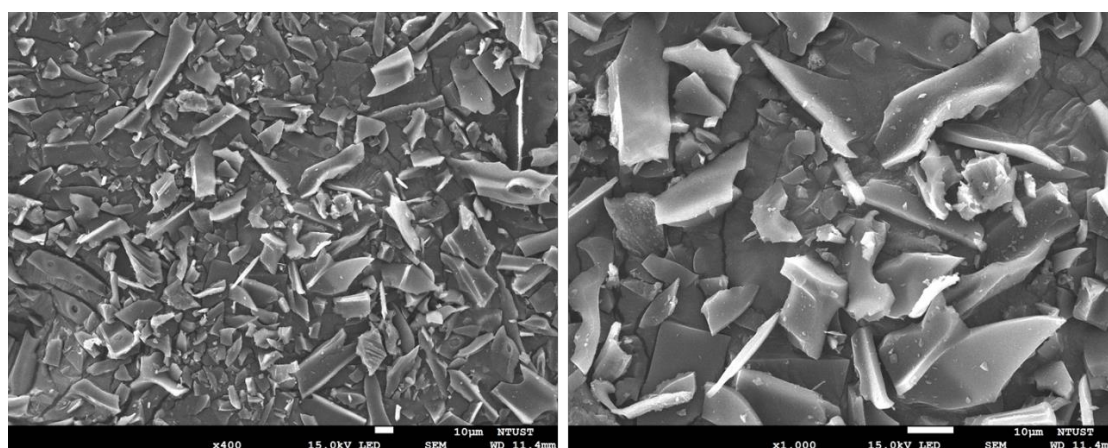
表七、三種碳材比表面積與孔洞體積分析

	Specific surface area ^a	Volume _{Total} ^b	Volume _{Meso} ^c	Volume _{Micro} ^d
BW	15.1 ± 0.182	0.00873	0.00296	0.00305
RS	60.2 ± 0.894	0.0343	0.0102	0.00610
RH	3.81 ± 0.038	0.0135	0.0131	0.00196

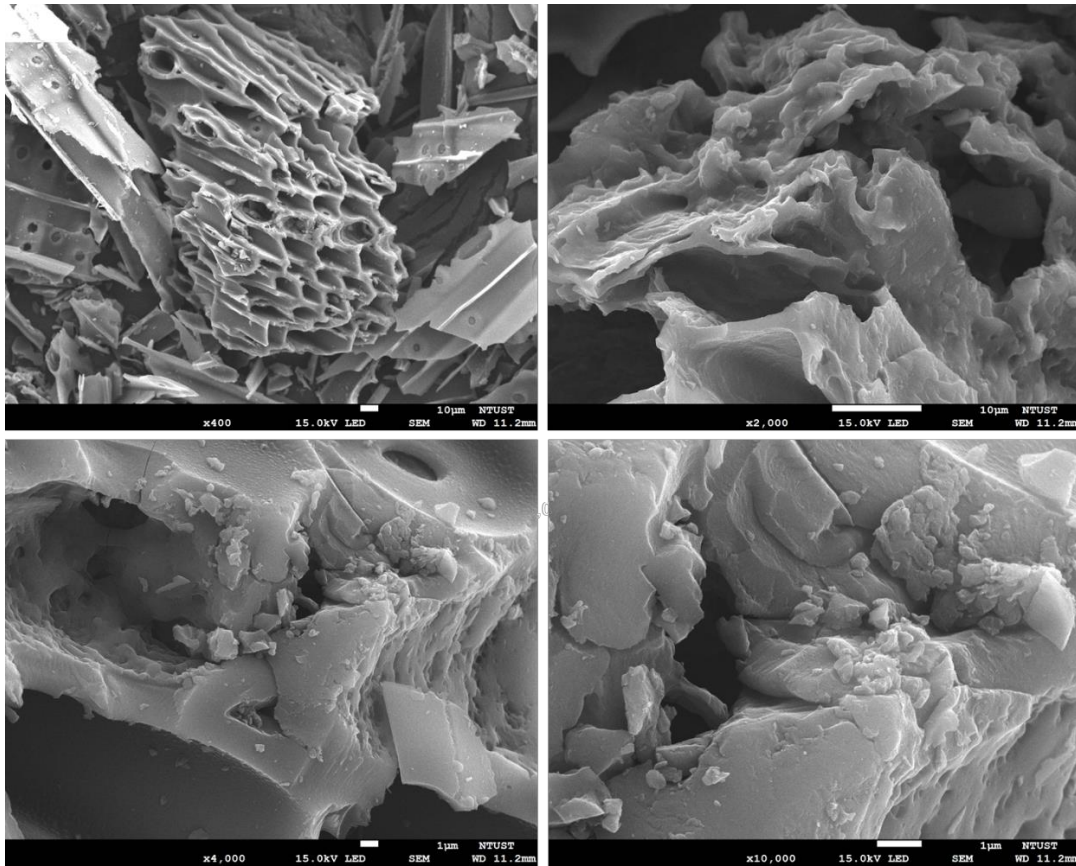
^a BET specific surface area (m^2g^{-1}). ^b The volume of total pores measured with N_2 (cm^3g^{-1}).

^c The volume of meso pores measured with N_2 (cm^3g^{-1}). ^d The volume of micro pores measured with N_2 (cm^3g^{-1}).

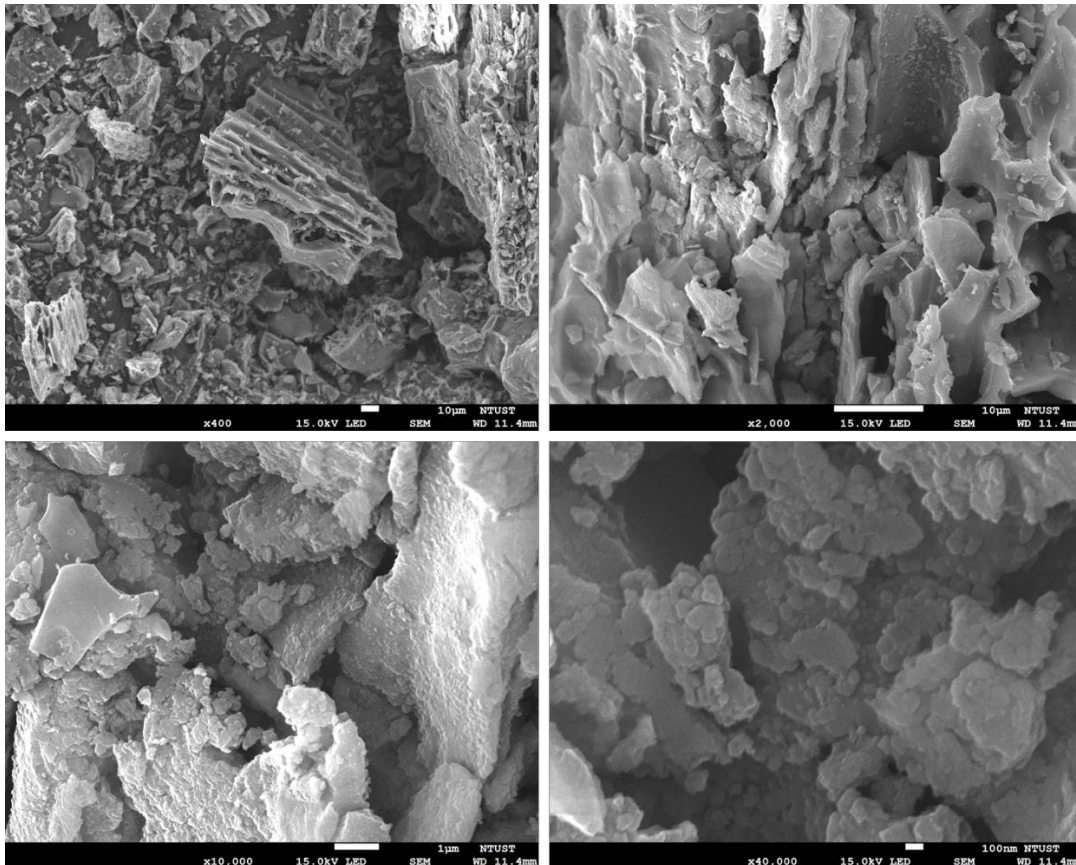
透過掃描式電子顯微鏡對碳材表面進行觀察（見圖十八），結果顯示不同類型碳材展現出多樣的表面特徵。稻稈生物碳的形狀較為固定，呈現為長條狀且光滑，且不同區域之間差異不大，即使在高倍率下觀察，依然僅見到其平滑的表徵。相較下，稻殼生物碳則顯示出較為不均勻的結構，部分樣本仍保留原有的中空特徵，表面雖然光滑，但亦顯示出一些不平整及凹槽，切面上可見淺孔洞及層狀結構。木材生物碳則主要呈現蜂窩狀結構，其形態與木材的原生樣態相似，並且層狀特徵更為明顯，孔洞的深度亦較深。此類碳材表面不具光滑性，放大至更高倍率時，可見其表面粗糙，並布滿微小顆粒，這些特徵可能增加其吸附位點的數量。基於表面分析的結果，推測在三種生物碳中，木材生物碳可能具有較高的吸附效能。



圖十八-1 稻稈生物碳(RS)之表面顯微結構



圖十八-2 木材生物碳(BW)之表面顯微結構



圖十八-3 稻殼生物碳(RH)之表面顯微結構



5.3.2 化學性質分析

根據生物碳元素分析結果(表八)，稻桿生物碳有 82.09%的碳含量，3.10%的氫含量及 0.17%的氮含量，碳氮比(C/N Ratio)為 482，在三種生物碳中具備最高碳含量；而碳含量次之的木材生物碳中碳、氫、氮含量分別為 70.09%，4.09%，0.18%，碳氮比為 398；稻殼生物碳則是有 47.90%的碳，2.09%的氫，1.17%的碳與 0.09%的硫組成，雖然碳含量略低但其碳氮比(C/N Ratio)最適合做為土壤添加劑。結果顯示三種碳材均顯示出相應的高碳含量。另外，所有生物碳的 pH 值均為鹼性。

表八、生物碳之碳、氫、硫含量分析及 pH 值分析結果^a

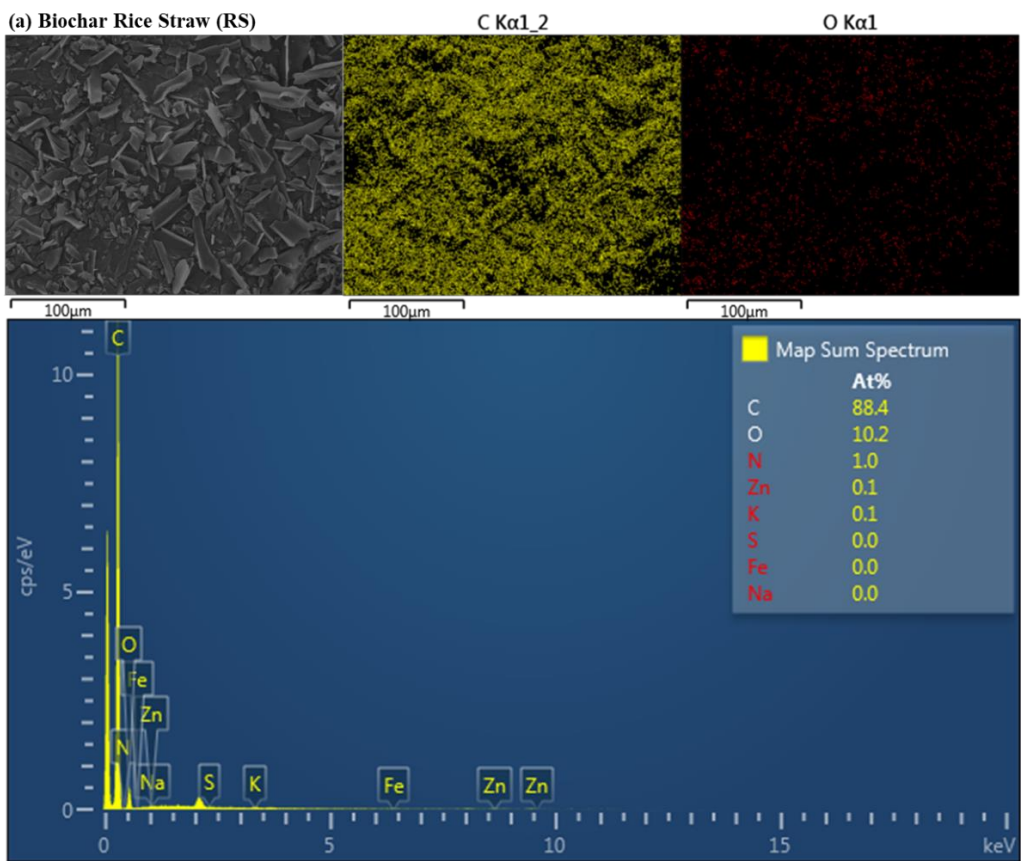
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/N ratio	pH
BW	70.09 ± 0.49	4.09 ± 0.03	0.18 ± 0.01	0.00 ± 0.00	398 ± 11	9.6 ± 0.1
RS	82.06 ± 0.56	3.10 ± 0.02	0.17 ± 0.01	0.00 ± 0.00	482 ± 12	8.4 ± 0.1
RH	47.90 ± 0.17	2.09 ± 0.03	1.17 ± 0.01	0.09 ± 0.02	412 ± 0.44	9.3 ± 0.1

^aMean ± SD (n=5).

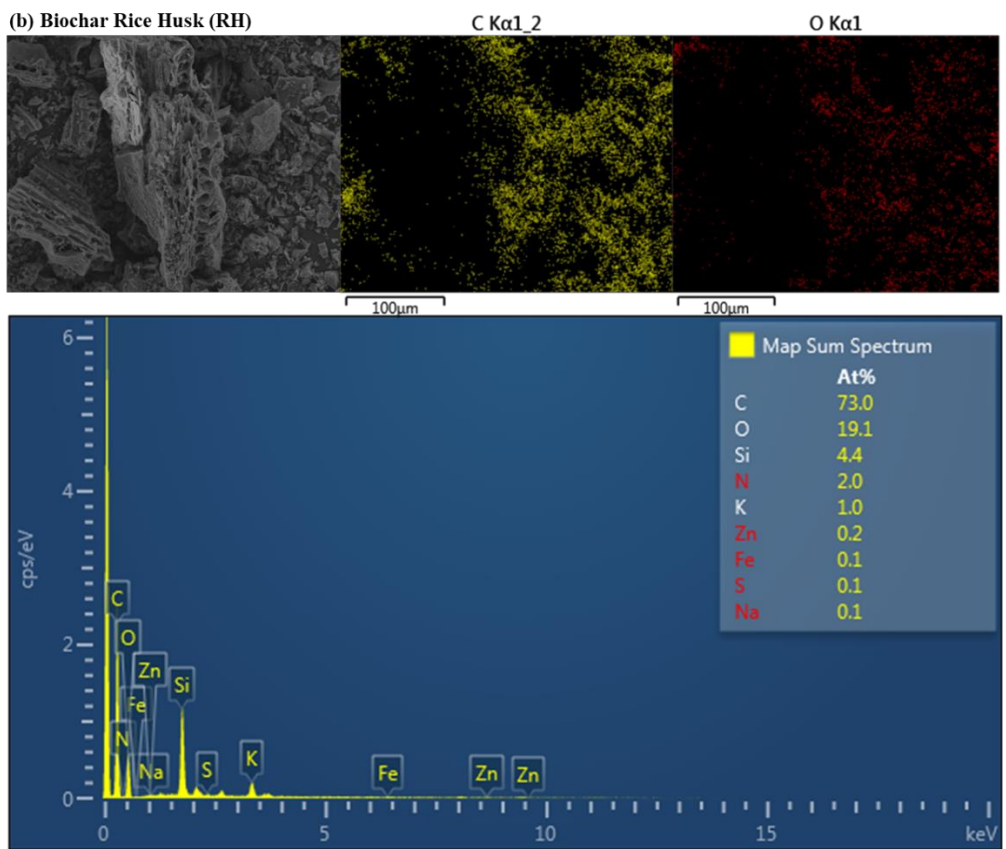
進一步探討生物碳的化學性質，表面元素分析(圖十九)顯示，三種生物碳材料的表面碳元素含量均很密集，稻桿生物碳表面約有 88%的碳元素，稻殼生物碳有 73%，而木材生物碳有 81%，顯示生物碳表面有高碳含量。

紅外光譜結果(圖二十)顯示，在 1000-1200 cm⁻¹區域，對應到醚(C-O-C)及酯(C-O)的特徵，稻殼生物碳的強度最為顯著。而木材生物碳在 1300-1400 cm⁻¹與 2800-3500 cm⁻¹區域中有最強的醇(O-H bending and stretching)及羧酸(O-H bending and stretching)訊號。

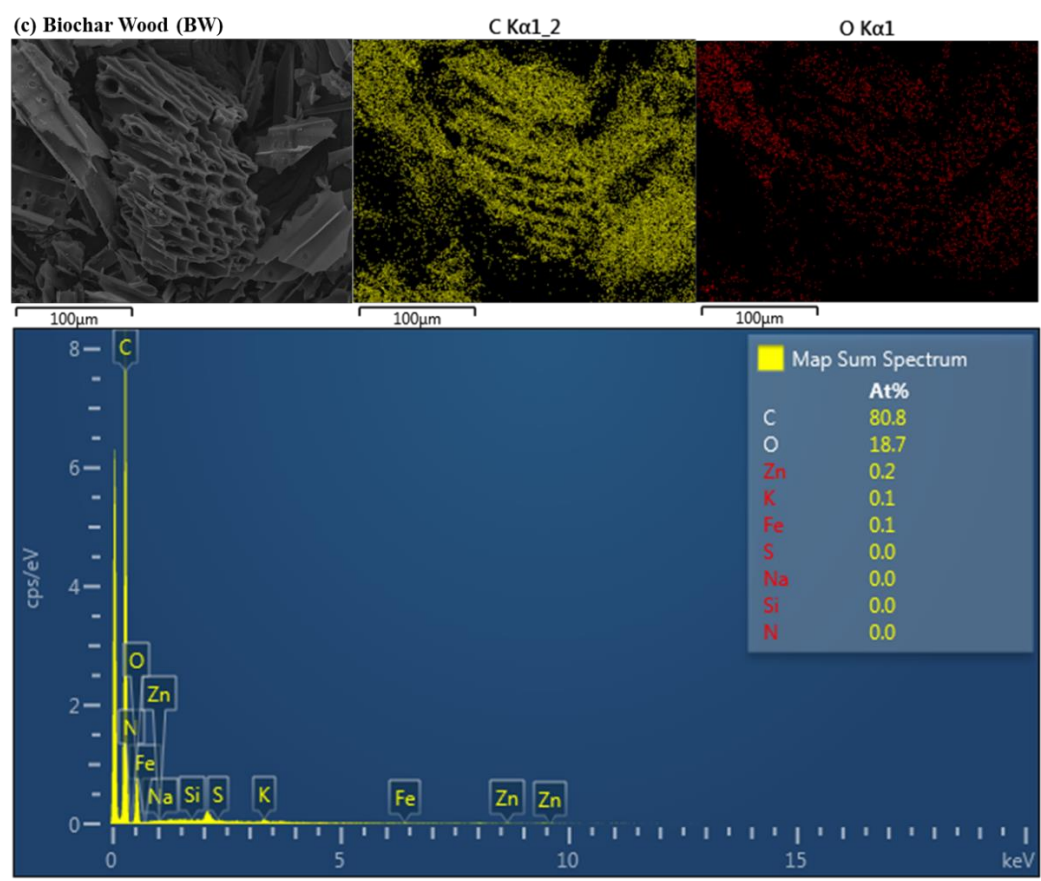
此外，文獻中指出生物碳材料多半具有高親脂性，與多溴二苯醚具備良好的親和力。對照到紅外光譜，三種生物碳都 1500-1600cm⁻¹區域(芳香環 C-C stretching)的訊號，說明結構中有芳香環存在。同時與固態核磁共振(圖二十一)的結果符合，三種生物碳中芳香環結構區(110 – 125 ppm)具有明顯訊號。這代表生物碳可能與同為芳香環的多溴二苯醚有強作用力。尤其稻桿生物碳(RS)中，除了最強的芳香環訊號外，還測得明顯的無定型碳(amorphous carbon, 0 - 50 ppm)訊號，同時表明其具備較高疏水性(Myles et al., 2014)。綜合前述的結果，生物碳可能會與多溴二苯醚有較強的分子間作用力，會有較好的吸附結果。



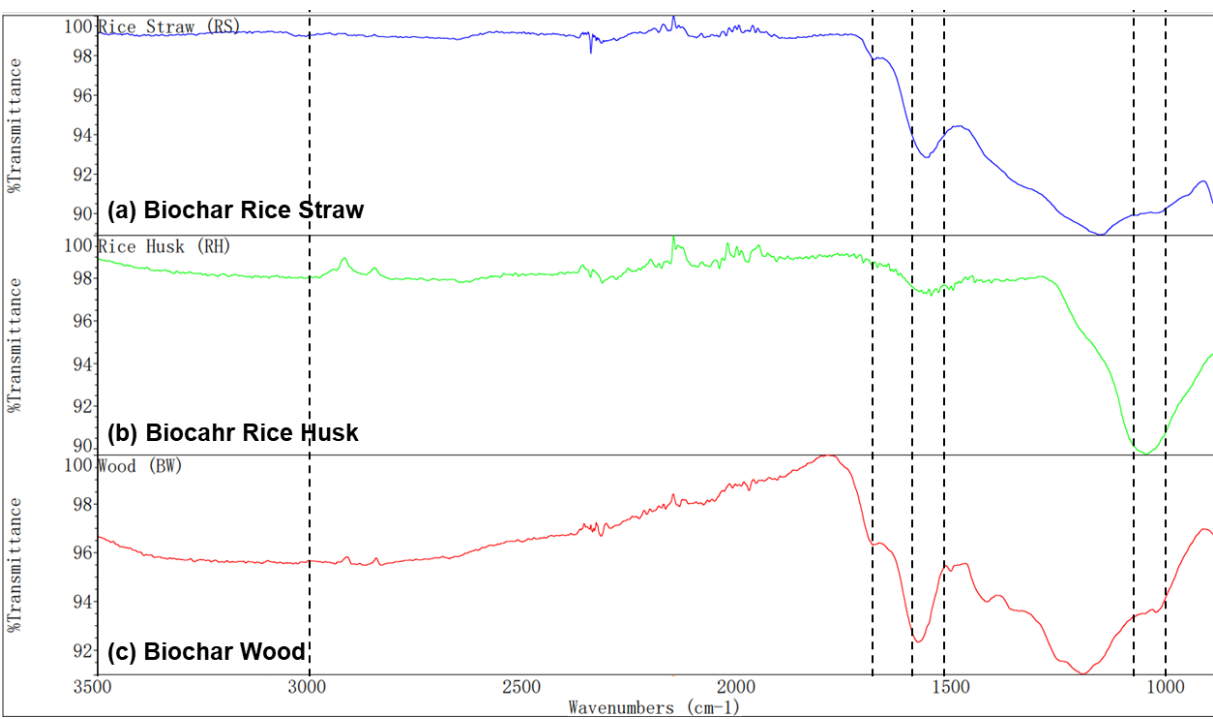
圖十九-1、稻桿生物碳表面含量元素分布圖及元素分析結果



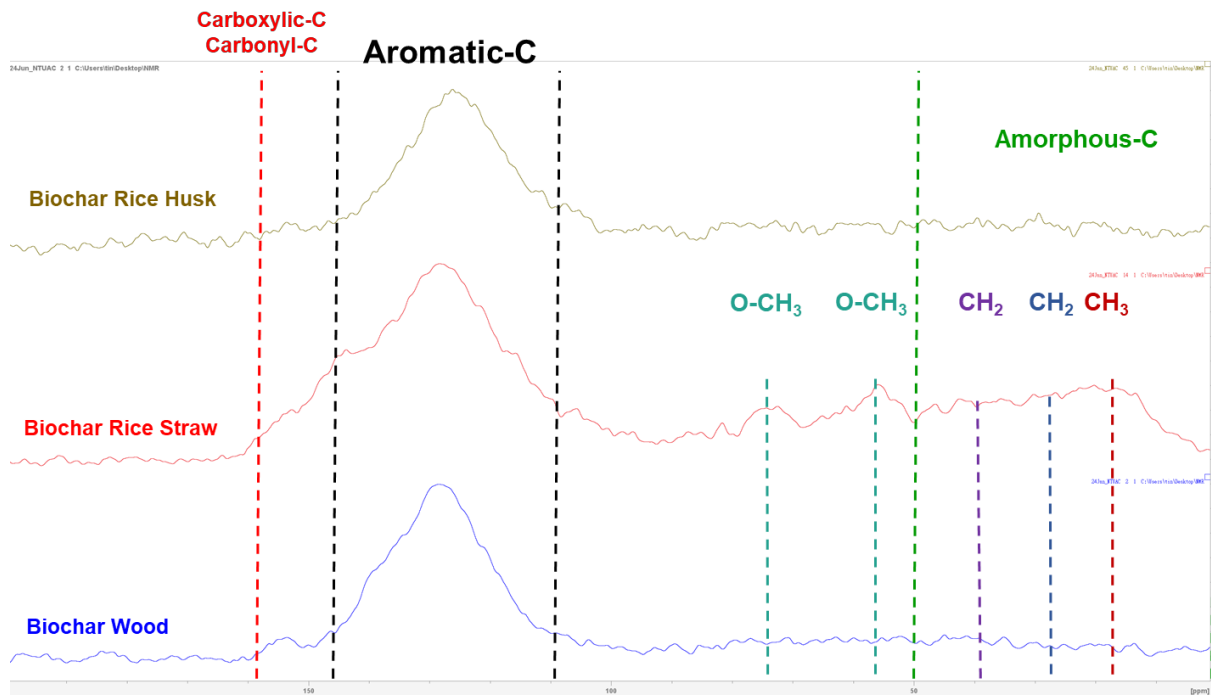
圖十九-2、稻殼生物碳表面含量元素分布圖及元素分析結果



圖十九-3、木材生物碳表面含量元素分布圖及元素分析結果

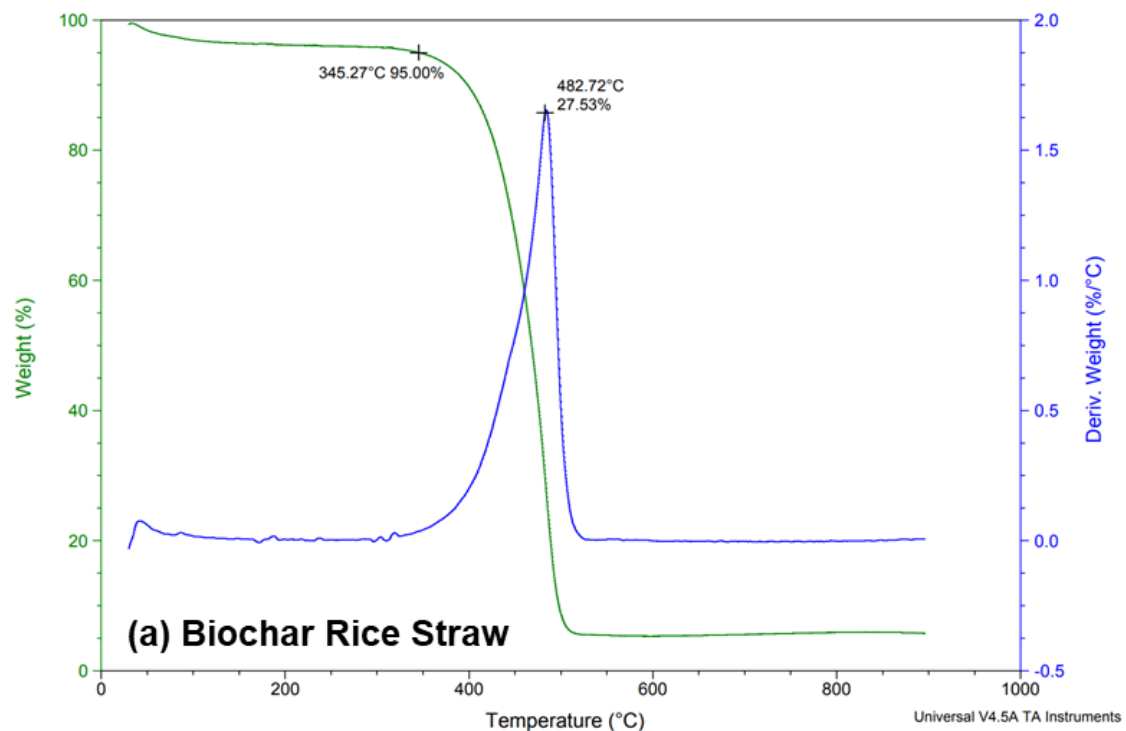


圖二十、三種生物碳之紅外光譜圖

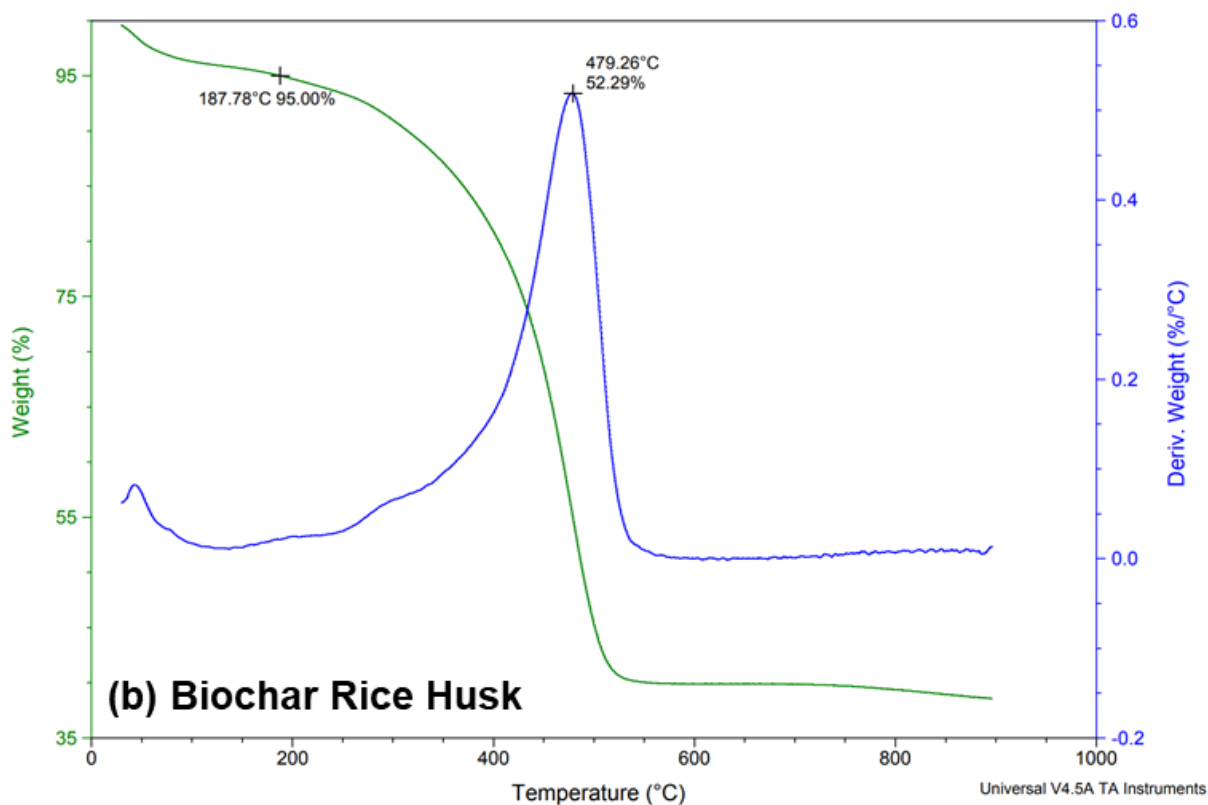


圖二十一、生物碳之 ^{13}C 固態核磁共振(^{13}C Solid-state NMR)光譜圖

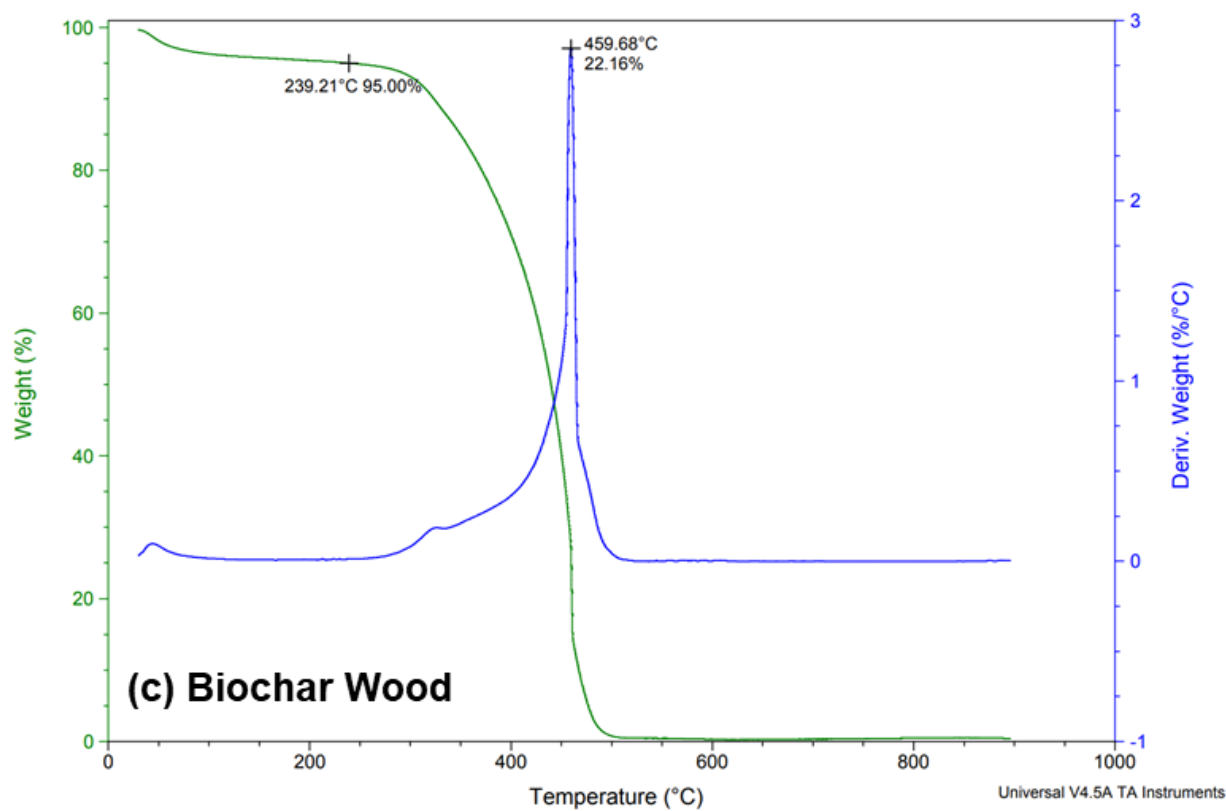
最後，生物碳的熱穩定分析結果（圖二十二）顯示，稻桿生物碳在 345 度時開始熱分解，直至 482 度時達到平衡，約剩餘 5% 未被熱解。稻殼生物碳則在 187 度即開始熱分解，達 479 度時還有 45% 未被分解。最後，木材生物碳在 240 度分解，至 459 度時可以被完全分解。根據文獻(Xu et al., 2021)結果表示，三種生物碳在室溫下的熱穩定性極高，甚至稻殼生物碳在自然界穩定存在的時間可能較長。



圖二十二-1、稻桿生物碳熱穩定分析



圖二十二-2、稻殼生物炭熱穩定分析



圖二十二-3、木材生物炭熱穩定分析

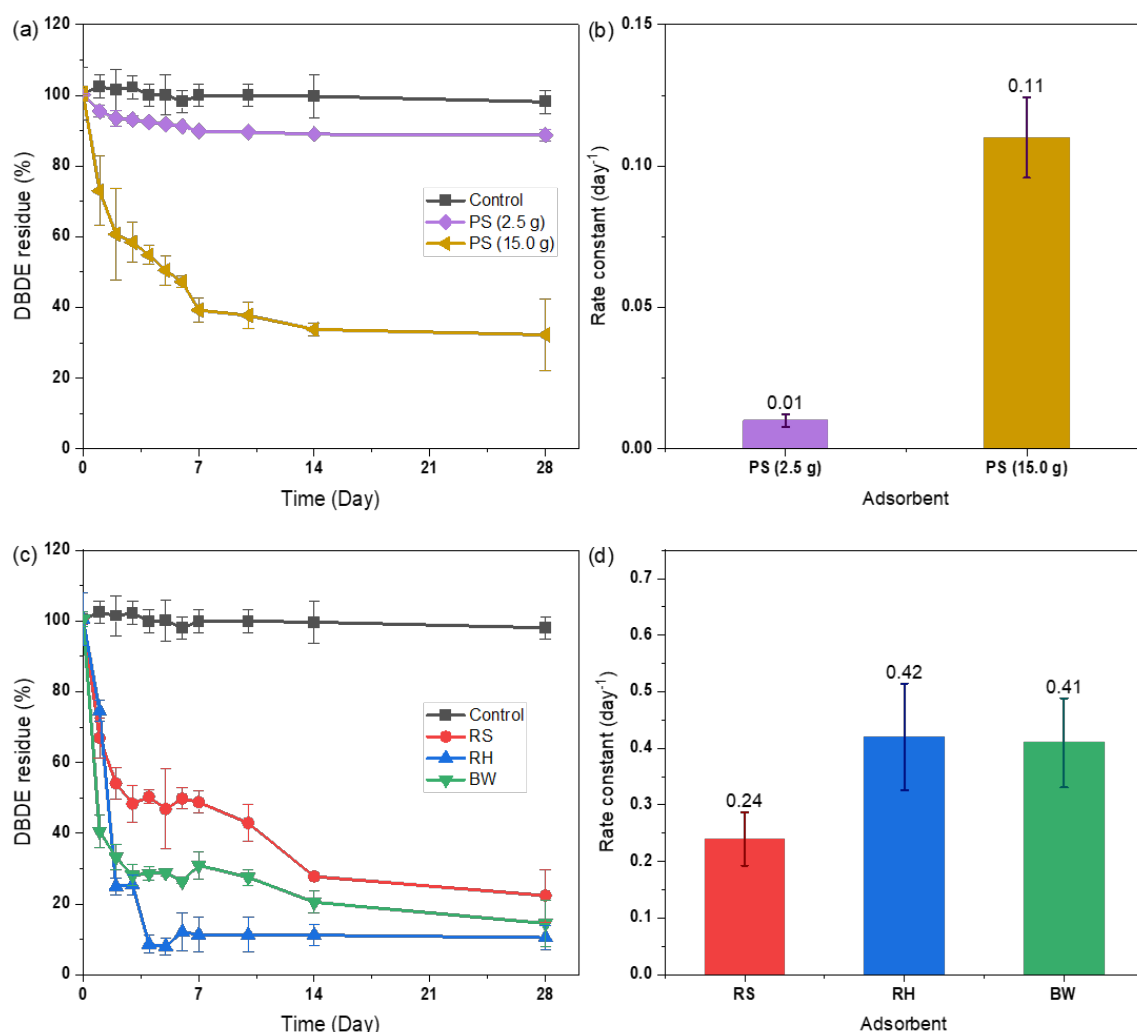


5.4 多溴二苯醚吸附研究

針對所用土壤及生物碳進行多溴二苯醚的吸附試驗，評估各項物質的吸附結果，並建立模型計算環境中該物質的含量。

5.4.1 動力學吸附試驗

首先，以土壤及三種生物碳進行水相吸附處理四週，針對水中剩餘十溴二苯醚濃度進行分析。未加入吸附劑的控制組在 28 天內濃度皆未改變，表明背景水溶液中無明顯干擾因素。如圖二十三(a)及(b)所示，土壤對於十溴二苯醚的吸附相當緩慢，以 2.5 g 的土壤進行吸附，對污染物的移除率只有 11.3%，其吸附速率常數為 0.01 day^{-1} 。若採用 6 倍的土壤進行吸附，其移除率達到 68.8%，吸附速率常數也提高為 0.11 day^{-1} 。生物碳的吸附動力大概於 14 天後趨緩，約 1 個月後平衡，所以後續等溫吸附試驗以放置超過 2 個月，即平衡 3 個月後分析之。與土壤相比之下，三種生物碳的吸附能力與速率都比土壤吸附高，因此在土壤中掩埋生物碳後，預期生物碳可以有效地吸附十溴二苯醚，降低土壤中污染物濃度。

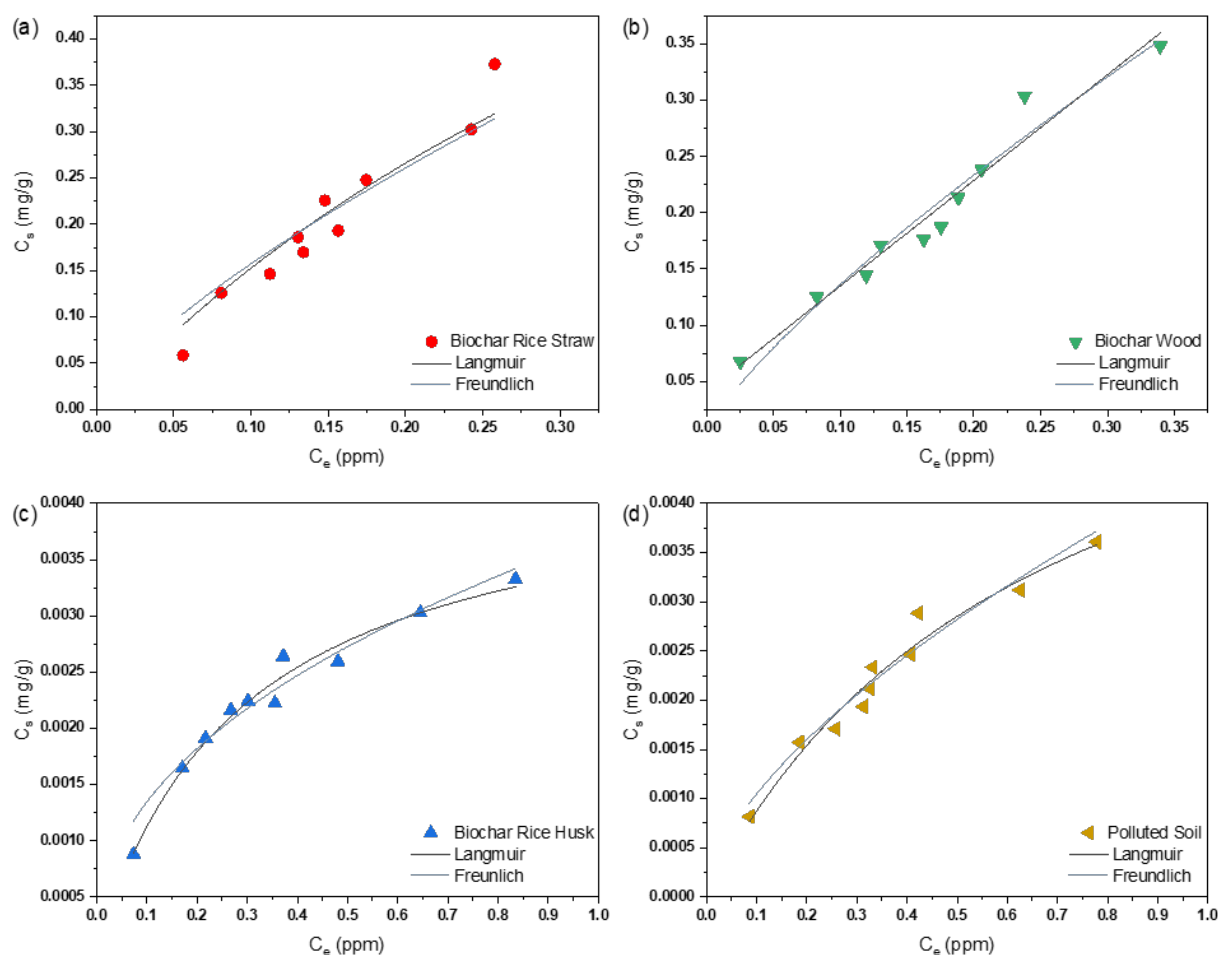


圖二十三、土及生物碳對水中 DBDE 吸附動力曲線(a), (c)與速率常數(b), (d)



5.4.2 等溫吸附曲線

以平衡狀態而言，稻稈與木材生物碳表現出相近的吸附能力，稻殼生物碳則較差，其結果與污染土相近(圖二十四)。木材生物碳與稻稈生物碳展現出相近移除結果，其中木材生物碳可能由於其多疏水性官能基，而稻稈生物碳則是因為比表面積大而產生此結果。將平衡結果以 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附模型模擬後得到的結果如表九所示。在 Langmuir 吸附模型中，三種生物碳的 Langmuir 吸附平衡常數依序為稻稈生物碳 1.038 mg/g，木材生物碳 0.826 mg/g 及稻殼生物碳 0.004 mg/g，而污染土壤則是 0.006 mg/g。另一方面，Freundlich 吸附模型中，吸附平衡常數則顯示出吸附效果以稻稈生物碳 1.083 L/g 最佳，木材生物碳 0.848 L/g 較低，而稻殼生物碳與土壤的 0.004 L/g 最差。兩種吸附模型共同指出木材生物碳與稻稈生物碳對於十溴二苯醚吸附的表現遠大於稻殼生物碳與污染土壤，這證實了生物碳移除土壤中十溴二苯醚的可能性。



圖二十四、25 °C下不同生物碳與污染土對水中十溴二苯醚的吸附平衡曲線(a)稻稈生物碳 (b)木材生物碳 (c)稻殼生物碳 及 (d)土壤

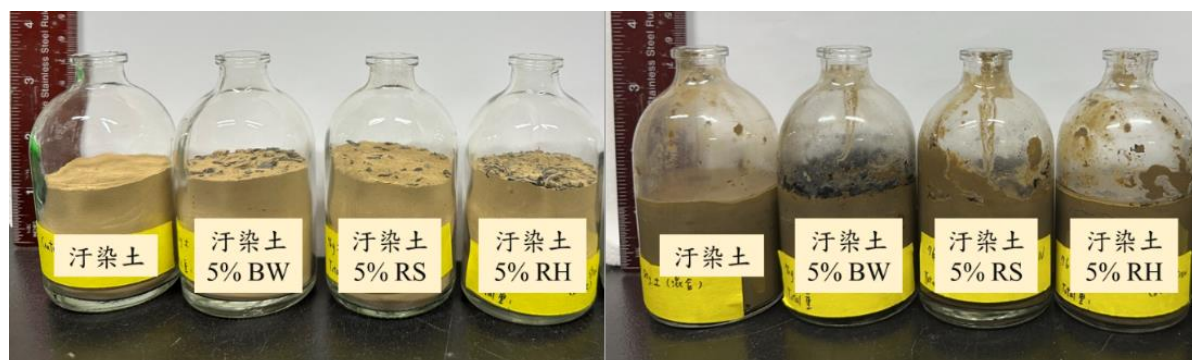


表九、25 °C下不同生物碳與土壤對水中十溴二苯醚的吸附平衡曲線方程式

Adsorbent	Langmuir isotherm equation	Freundlich isotherm equation
RS	$C_s = \frac{1.722 \cdot 1.038 \cdot C_e}{1 + 1.038 \cdot C_e}$	$C_s = 0.848 \cdot C_e^{0.736}$
BW	$C_s = \frac{0.789 \cdot 0.826 \cdot C_e}{1 + 0.826 \cdot C_e}$	$C_s = 1.083 \cdot C_e^{1.393}$
RH	$C_s = \frac{3.439 \cdot 0.004 \cdot C_e}{1 + 0.004 \cdot C_e}$	$C_s = 0.004 \cdot C_e^{0.446}$
PS	$C_s = \frac{1.516 \cdot 0.006 \cdot C_e}{1 + 0.006 \cdot C_e}$	$C_s = 0.004 \cdot C_e^{0.631}$

5.5 生物碳-十溴二苯醚污染土模擬生態瓶

為了驗證生物碳在土壤整治中的潛力，並針對部分環境因子進行研究，本次試驗配置了土壤生態瓶(圖二十五)。在 BDE-209 污染土壤中加入 5% w/w 的不同碳材，並在相對可控的環境中觀測土壤的元素組成、酸鹼度及氧化還原電位的變化情況。

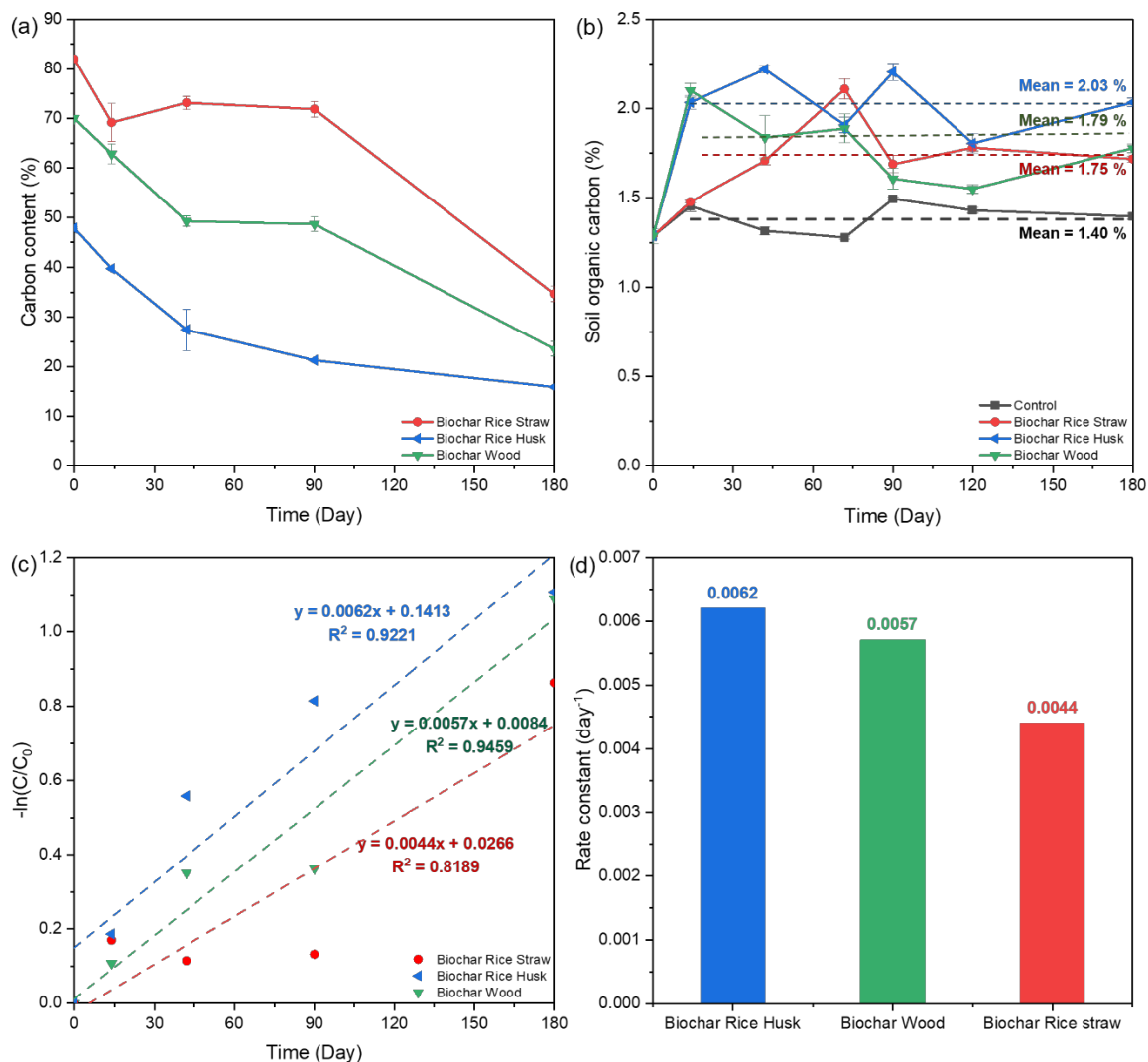


圖二十五、生物碳-污染土壤生態瓶示意圖(左)加水前(右)加水後

首先，對於生態瓶中加入的生物碳及土壤碳含量進行討論。截至目前，所有生物碳已在田間含水量 70 % 的污染土壤中培育 180 天。三種生物碳在土壤中逐漸分解，其分解情況如圖二十六(a)所示，木材生物碳的碳含量由 70.09% 降低至 23.56%，稻稈生物碳由 82.06% 降低至 34.62%，而稻殼生物碳由 47.90% 降低至 15.83%。三者分別降解了 66.3、57.8 及 70.0 % 的碳量，顯示稻稈生物碳的穩定性最高，其次為木材生物碳，而稻殼生物碳則最易分解。在過去的文獻中，多將生物碳的分解以擬一級反應。根據測得之稻殼生物碳降解曲線確實可以看出明顯的一級反應趨勢。經過計算後(圖二十六(c)和(d))，木材、稻稈及稻殼生物碳分解的速率常數依序為 0.0058、0.0044 和 0.0062 day⁻¹。整體而言，180 天後稻殼生物碳分解開始趨緩，考量到碳儲存的重點為碳的穩定性，而其是否能存在更長時間，仍需要進一步的監測才能得知。



另一方面，經過處理後的土壤有機碳含量亦有所改變。未泡水前的土壤有機碳為 1.28%，在 180 天的培育後，未添加生物碳處理的土壤有機碳值上升至 1.40%。而添加木材、稻稈和稻殼生物碳的土則分別增加至 1.79，1.75 及 2.03%。此結果與生物碳分解的比例相仿，表明生物碳的分解除除了逸散為二氧化碳外，仍有部分含碳物質殘留在土壤中，進一步佐證了本計畫透過掩埋生物碳的方式來增加土壤碳匯的可行性。實際計算的結果如表十所示，原始土壤的碳含量約為 8.38 t/ha。通過比較土壤在第 0 天與土壤第 180 天的總碳含量差異作為土壤碳匯差值，未處理的土壤含碳量增加了 0.7 t/ha，而木材、稻稈及稻殼生物碳改良的土壤則是分別增加了 10.8, 14.0 及 10.0 t/ha 的碳含量，這些數據顯示處理組與未處理組之間存在顯著差距，表明生物碳能夠至少增加土壤碳匯達 120% 以上。由於本試驗以小型生態瓶進行估值，也需未來長時間監測，更希望有機會未來於大規模實場試驗進一步驗證，但此研究仍為生物碳掩埋增強土壤碳匯量的概念提供了重要證據。



圖二十六、(a)生物碳碳含量-時間關係圖 (b)土壤有機碳-時間關係圖 (c)生物碳分解擬一級反應趨勢圖 (d)生物碳分解速率常數比較圖

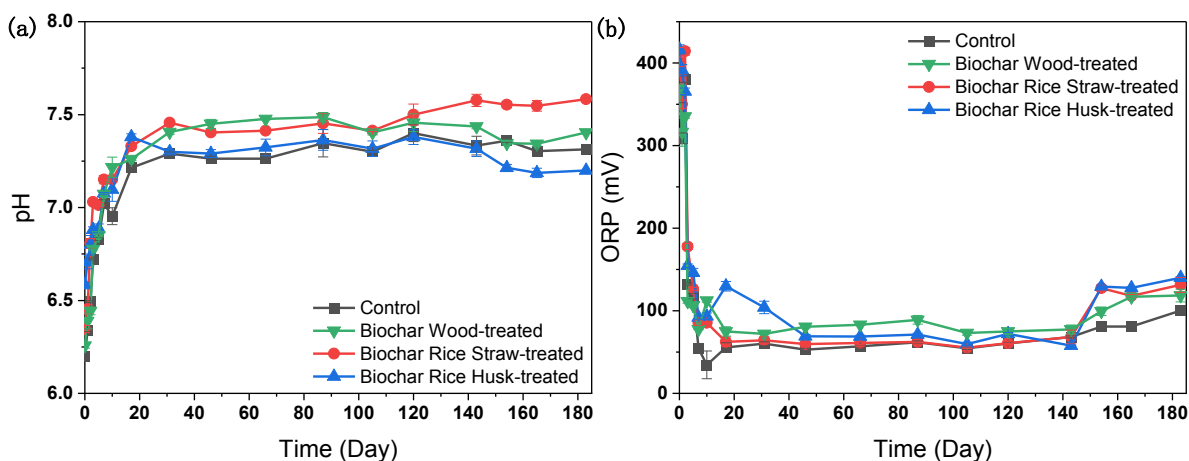
表十、經生物碳添加 180 天後土壤及生物碳元素分析^a

Soil treated type	Day 0 - SOC (%)	Day 180 - SOC (%)	Day 180 - Biochar carbon content (%)	Carbon sequestration difference ^b (t/ha)
Untreated		1.40 ± 0.01	-	0.7
Biochar Wood	1.29 ± 0.04	1.78 ± 0.03	23.56 ± 1.45	10.8
Biochar Rice Straw	(8.38 t/ha)	1.71 ± 0.02	34.62 ± 1.60	14.0
Biochar Rice Husk		2.04 ± 0.06	15.83 ± 0.34	10.0

^aThe experiments were conducted with 80.0 g soil or 76.0 g soil and 4.0 g biochar under dark condition.

$$^b \text{Carbon sequestration difference} = [(C_{\text{soil}, t_2} + \frac{C_{\text{Biochar}, t_2} * W_{\text{Biochar}} (\text{kg})}{W_{\text{Total}}}) - (C_{\text{soil}, t_1} + \frac{C_{\text{Biochar}, t_1} * W_{\text{Biochar}} (\text{kg})}{W_{\text{Total}}})] * \rho (\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}) * \text{depth (m)}$$

如圖二十七(a)所示，控制組中土壤酸鹼值由 6.2 緩慢上升，三週後達最高點 7.3 後達平衡，持續觀測 180 天後並無明顯變化。三種生物碳的加入有相同的趨勢，稻稈生物碳處理組由 6.3 上升至 7.5，木材生物碳由 6.2 上升至 7.4，而稻殼生物碳則由 6.5 上升至 7.3。與控制組相比，加入木材與稻稈生物碳後對土壤的酸鹼值變化不大，僅小幅高於控制組，而稻殼生物碳處理組的酸鹼值則略有下降。另外，在氧化還原電位的監測中(圖二十七(b))，初期加入水後，土壤趨於還原，約在三週後達到平衡。控制組由 357.5 mV 下降，後續持平於約 100.1 mV。而稻稈生物碳由 401.5 mV 變化至 131.4 mV，木材生物碳由 368.8 mV 下降至 118.5 mV，稻殼生物碳由 416.4 mV 下降至 140.1 mV，氧化還原電位的變化趨勢與土壤酸鹼值變化相似。半年的持續監測相較於控制組，顯示生物碳的加入對土壤影響不大，這意味著土壤 pH 與 ORP 值不會因為生物碳改良而有過度變化。



圖二十七、添加 5% w/w 生物碳對土壤造成變化 (a) pH 值 (b) 氧化還原電位

5.6 生物碳整治盆栽測試

本次試驗選用的植株為地瓜葉，種植的土壤包括三種：市售培養土、原始 BDE-209 污染土(BDE-209 濃度為 0.12 ± 0.02 ppm)，以及添加 5% w/w 生物碳的 BDE-209 污染土。考量到等溫吸附曲線結果，發現稻殼生物碳在長期等溫吸附過程中



表現出較低的吸附的能力，因此在盆栽試驗僅選擇加入木材及稻桿兩種生物碳作為實驗組，以驗證生物碳對十溴二苯醚的整治能力。

為瞭解不同處理對於植物生長的影響，在試驗中第 1、7、14、21 及 28 天紀錄地瓜葉的生長情形。如表十一所示，相比於控制組，兩種生物碳添加都能夠使植物生長得更好，可能是由於生物碳的掩埋有助於改善土壤的質地影響土壤孔隙，提高土壤通透性有助於植物根系的發展。

表十一、控制組與生物碳處理組之植物生長情況

Time (Day)	Control	Biochar Rice Straw-treated	Biochar Wood-treated
1	移植已發育兩週之健康地瓜葉枝條至實驗盆栽中。		
7	葉片發育良好，呈現翠綠色，莖部成長速度較為緩慢。	葉片發育快速，呈現深綠色，莖部成長速率快，根系發育明顯。	
14	葉片面積增加約 1.5 倍，但數量未有明顯增加。	葉片數量增加至 2 倍，顏色呈翠綠。莖部開始由節點分枝。	葉片數量增加至 1.5 倍，顏色呈深綠。莖部開始由節點分枝。
21	葉片數量及面積未有顯著增加，部分枝條莖部及葉片開始老化變黃。	莖部與根系發育快速，約為原始狀態三倍長。且葉片發育良好，呈現深綠色。	莖部與根系發育快速，約為原始狀態三倍長。葉片發育良好，僅少部分葉片呈捲曲狀。
28	部分枝條凋零，葉片呈營養素不足之捲曲狀。	莖部與葉維持穩定生長，且由節點分枝的新枝條亦快速成長。部分舊枝條上葉子呈捲曲狀。	莖部與葉維持穩定生長，且由節點分枝的新枝條亦持續成長。部分舊枝條上葉子呈捲曲狀

首先，針對土壤碳含量進行分析，採用與先前計算生態瓶相同的方法計算盆栽中土壤碳變化量。表十二中原始土壤中的碳含量為 15.86 t/ha，經過 28 天植物培育後，未處理的土壤碳含量增加了 0.65 t/ha，而添加木材及稻桿生物碳的土壤則分別增加了 35.31 與 42.83 t/ha。結果與生態瓶的趨勢相符合，顯示稻桿生物碳對碳匯的增量大於木材生物碳。由於本次植物培育時間僅 28 天，因此生物碳的分解尚未達到平衡，這使得其碳增量超過了生態瓶的結果。若能持續觀測，將有助於更準確地確立生物碳對土壤碳匯變化的影響。

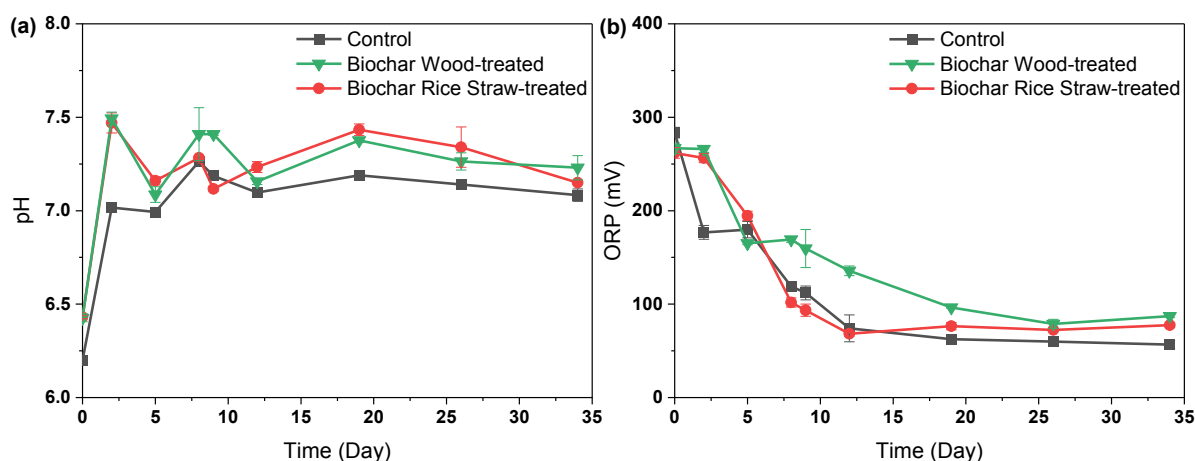
表十二、經 5% w/w 生物碳添加 28 天後之盆栽土壤有機碳含量分析^a

Soil treated type	Day 0 - SOC (%)	Day 28 - SOC (%)	Day 28 - Biochar carbon content (%)	Carbon sequestration difference ^b (t/ha)
Untreated			-	0.65
Biochar Wood	1.29 ± 0.04	1.61 ± 0.15	46.49 ± 1.27	35.31
Biochar Rice Straw	(15.86 t/ha)	1.43 ± 0.03	61.71 ± 0.32	42.83

^aThe experiments were conducted with 3000.0 g soil or 2850.0 g soil and 150.0 g biochar and cultivated in the green house for 28 days.

^bCarbon sequestration difference = $[(C_{\text{soil}, t2} + \frac{C_{\text{Biochar}, t2} * W_{\text{Biochar}}(\text{kg})}{W_{\text{Total}}}) - (C_{\text{soil}, t1} + \frac{C_{\text{Biochar}, t1} * W_{\text{Biochar}}(\text{kg})}{W_{\text{Total}}})] * \rho (\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}) * \text{depth}(\text{m})$

如圖二十八所示，在土壤中添加 5% w/w 的生物碳後，控制組的土壤酸鹼值由 6.2 上升至約 7.1，稻稈生物碳處理組由 6.4 上升至 7.1，而木頭生物碳處理組則由 6.4 上升至 7.2。另一方面，控制組的氧化還原電位則由 284 mV 下降 56.6 mV，稻稈與木頭生物碳處理組則分別由 262 mV 下降至 77.5 mV 以及 267 mV 下降至 87.1 mV。如同先前生態瓶的模擬試驗，土壤的酸鹼值與氧化還原電位無顯著差異。不同之處在於，在生態瓶中 pH 值與 ORP 值變化在約第三週達到平衡。而在盆栽試驗中，酸鹼值僅在第一週便達到最高點，隨著時間的推移逐漸平緩並達成平衡，土壤的氧化還原電位亦在前兩週就開始變化趨緩。



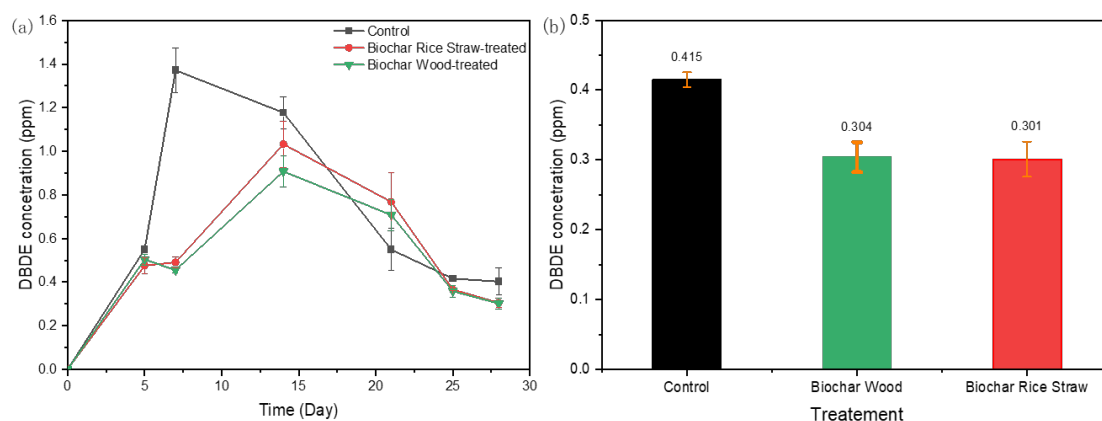
圖二十八、添加 5% w/w 生物碳對盆栽土壤造成變化 (a)pH 值 (b)氧化還原電位

接著，對盆栽中種植的地瓜葉進行十溴二苯醚濃度分析(圖二十九(a))。相對於未加入生物碳的控制組，其植物吸收 DBDE 的速度較快，於第七天吸收濃度最高，可達近 1.4 ppm。相對於加入生物碳組別，可見生物碳能夠降低土壤中 DBDE 的生物可利用濃度。隨著時間的延長，控制組與生物碳處理組植物中濃度皆降低，這可能是 DBDE 在植物中降解的結果。整體濃度至 25 天後趨於平衡，不再有顯著變化。

取培育 28 天的植株組織進行萃取分析後(圖二十九(b))，可測得控制組中植物吸收的濃度為 0.415 ppm，而稻稈與木材生物碳處理組植物則分別吸收 0.304 ppm 與 0.301 ppm 的十溴二苯醚。明顯發現控制組中的十溴二苯醚濃度比實驗組高出近 40%。雖然在本試驗中兩種生物碳的吸附表現相近，未能顯示出顯著差異，但

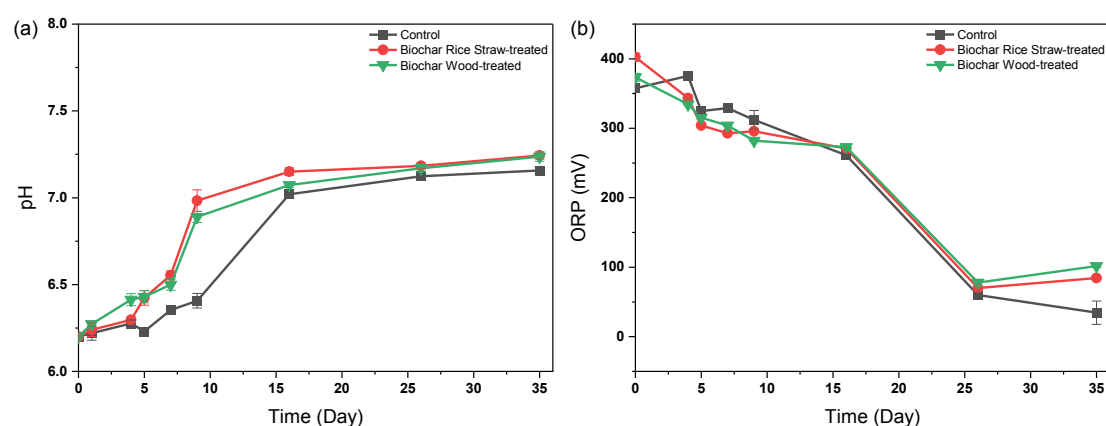


該結果足以證實生物碳在整治土壤中多溴二苯醚的潛力。未來可考慮將此研究擴展至更大規模的場域進行進一步探討。為此，考量到現地整治的可行性，因 5% w/w 的生物碳施用成本較高，可能導致現地整治效益降低。本研究亦嘗試改用 1% w/w 生物碳處理的土壤來種植，以求能以更具經濟效益的方法來實現現地整治。



圖二十九、5%w/w 生物碳添加後(a)植物吸收十溴二苯醚濃度-時間圖 (b)第二十八天濃度差異比較圖

如圖三十所示，在控制組中土壤酸鹼值由 6.2 上升至 7.1，氧化還原電位則由 358 mV 下降至 34.5 mV。1%w/w 稻稈生物碳處理組的土壤酸鹼值由 6.2 上升至 7.2，氧化還原電位由 402 mV 下降至 84.1 mV。1%w/w 木材生物碳處理組土壤酸鹼值由 6.2 上升至 7.2，氧化還原電位由 373 mV 下降至 101 mV。整體而言，1%w/w 生物碳處理的土壤其 pH 上升速度與 ORP 下降速度相比 5%w/w 更慢，但在達成平衡後與 5%w/w 生物碳處理的土壤有相近的結果，對於土壤 pH 值與 ORP 值亦無過多的改變。

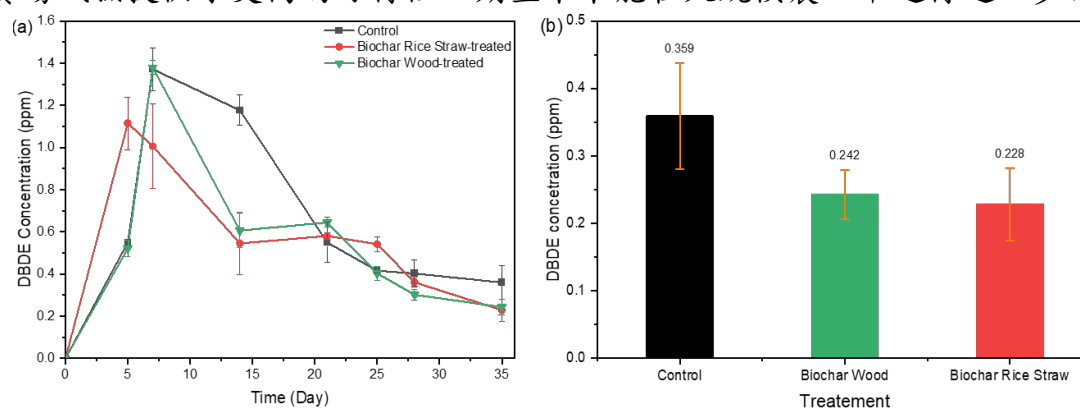


圖三十、添加 1% w/w 生物碳對盆栽土壤造成變化 (a)pH 值 (b)氧化還原電位

1%w/w 添加後所種植地瓜葉中十溴二苯醚濃度進行分析(圖三十一(a))。相對於 5%w/w 處理組，植體前期吸收 DBDE 濃度較高，隨著時間延長，控制組與生物碳處理組濃度亦會趨緩。整體濃度至 28 天後趨於平衡。對 1%w/w 生物碳處理



組之地瓜葉進行萃取分析後(圖三十一(b))，控制組中植物體測得十溴二苯醚濃度為 0.359 ppm，而木材與稻稈生物碳中分別吸收 0.242 ppm 及 0.228 ppm。生物碳處理組相比控制組約減少了 32%。顯示 1%w/w 的生物碳處理同樣能夠有效的吸附土壤中的十溴二苯醚，且其效果僅略低於 5%w/w 生物碳處理組。此結果為現地實場試驗提供了更高的可行性，期望未來能在大規模農田中進行進一步測試。



圖三十一、1%w/w 生物碳添加後(a)植物吸收十溴二苯醚濃度-時間圖 (b)第三十天濃度差異比較圖

由於 PBDEs 為非離子性有機化合物，所以 pH 值影響其在土壤作用不大，然而在溫度變化時，可能吸附於土壤與生物碳上之 PBDEs 會有所變化，以及 SOC 高時，可能吸附於土壤與生物碳上之 PBDEs 會下降。用於整治 PBDEs 的多種方法中，溶劑清洗法使用有機溶劑或界面活性劑來去除土壤中的污染物，但後續殘存溶劑易造成二次污染並且對於深層土壤的整治效果有限。光照降解法改善了二次污染的問題，然而光線難以穿透土壤，將此法限制於溶液相中。微生物降解法雖然具備潛力，但降解過程通常緩慢，需要長時間觀察才能證實其成效，且因此種高疏水污染物常強吸附於土壤團粒甚至包埋於其中，使其在土壤中質傳很慢，也使得降解微生物與其降解酵素難以接近降解此種高疏水污染物，所以常常成效不彰。零價鐵降解法尤其奈米零價鐵已被證實能夠有效達成現地地下水整治，然而在土壤這種有氧環境，將會先氧化消耗掉大部分零價鐵，而且大量的在土壤加入鐵可能會對作物產生毒害，並且需要定期補充，增加長期成本。熱處理法能快速有效的去除多溴二苯醚，然而高溫會損害土壤有機質與微生物活性，且其能源消耗量高，難以達成綠色整治需求。本次使用的生物碳整治法，使用了農業廢棄物製成的低成本綠色吸附劑，僅需低添加量即可降低污染物的生物可利用性，達成整治效果，並且長期的掩埋還能提升土壤碳匯，達成淨零減碳目標。

綜合而言，本研究結果表明，生物碳作為一種綠色、環保的土壤改良劑，在土壤修復與增加碳儲存方面具有廣闊的應用前景。以本計畫之方法對於多溴二苯醚的最終環境宿命與後續的風險控管部分，由於 PBDEs 可能於植物體中降解，也



可能於收割後植物堆肥中分解，在良好控管植物採收後，例如集中燃燒銷毀或製作堆肥，將可有效降低後續的風險，應該可以為一綠色可行之技術。

5.7 結論

本研究對三種生物碳進行物理和化學特性分析。結果顯示，生物碳皆含有芳香環結構，此外稻桿生物碳具有最大的比表面積與孔洞體積，可能較有利於多溴二苯醚的吸附。同時，生物碳都具有高碳含量，利於提高土壤碳儲存量。在多溴二苯醚的吸附動力學研究與吸脫附平衡中，三種生物碳的吸附能力，可以 Langmuir 及 Frenudlich adsorption isotherm 模型良好模擬，其中木材生物碳與稻桿生物碳對於十溴二苯醚吸附有較佳的表現。

利用生態瓶進行環境模擬的結果顯示，三種碳材料的添加對於土壤酸鹼值與氧化還原電位影響不大。在掩埋生物碳 180 天後，通過擬一級反應推估生物碳的分解速率常數，計算結果顯示木材、稻桿及稻殼生物碳的分解速率常數依序為 0.0058、0.0044 及 0.0062 day^{-1} 。同時，木材、稻桿及稻殼生物碳添加的土壤分別至目前增加了 10.8、14.0 及 10.0 t/ha 的碳含量，實際儲碳仍需未來陸續觀測。

在盆栽測試中，使用木材和稻桿生物碳作為土壤添加劑，與原始土壤進行比較。在 5% w/w 的生物碳添加土壤中培育 28 天後，添加木材和稻桿生物碳的土壤碳匯分別增加了 35.31 和 42.83 t/ha，但仍需未來持續監測。此外，植株中的十溴二苯醚濃度顯示，控制組的濃度相比實驗組高出近 33%，這證實了生物碳能有效吸附污染物，降低其生物可利用性。同時，為了探討現地整治的潛力，生物碳的使用量被進一步降低至 1% w/w，結果顯示其效果依然可降低相近之植體吸收量，這為生物碳在現地應用提供了更高的可行性。

生物碳在減少植物對多溴二苯醚的吸收以及提高土壤碳匯方面具有良好的潛力。通過對稻殼、木材和稻桿生物碳的比較分析，我們發現木材與稻桿生物碳在吸附能力和土壤改良效果上綜合表現佳。環境模擬和盆栽測試的結果均證實，添加生物碳能顯著提高土壤的碳含量，並降低植物中污染物的濃度。



參考文獻

- 劉大綱等人, 中華民國環境工程學會, 2022, 牡蠣體內微塑膠之持久性有機污染物分布
- 行政院環境保護署 毒物及化學物質局, 2021. 110 年度化學物質環境流布調查成果手冊.
- 陳怡伶, 2013. 固定污染源戴奧辛及重金屬排放調查及管制計畫.
- 羅秋雄, 2005. 作物施肥手冊. 台中. 中華肥料協會編印. 增修六版.
- Abbasi, G., Li, L., Breivik, K., 2019. Global Historical Stocks and Emissions of PBDEs. *Environmental science & technology*.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 99, 19-33.
- Altarawneh, M., Saeed, A., Al-Harabsheh, M., Dlugogorski, B.Z., 2019. Thermal decomposition of brominated flame retardants (BFRs): Products and mechanisms. *Progress in Energy and Combustion Science* 70, 212-259.
- Alvarez-Silvares, E., Fernández-Cruz, T., Domínguez-Vigo, P., Rubio-Cid, P., Seoane-Pillado, T., Martínez-Carballo, E., 2021. Association between placenta concentrations polybrominated and polychlorinated biphenyls and gestational diabetes mellitus: a case-control study in northwestern Spain. *Environmental Science and Pollution Research*.
- An, H., Tan, Y., Kang, X., Wang, X., Guo, Y., Yu, Y., 2023. Polybrominated Diphenyl Ethers in Typical Foods from Beijing, China: Residual Characteristics, Bioaccessibility, and the Impact of Bioaccessibility on Dietary Exposure. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4482312> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4482312>
- Barón, E., Hauler, C., Gallistl, C., Giménez, J., Gauffier, P., Castillo, J., Fernández-Maldonado, C., De Stephanis, R., Vetter, W., Eljarrat, E., 2015. Halogenated natural products in dolphins: brain-blubber distribution and comparison with halogenated flame retardants. *Environmental science & technology* 49, 9073-9083.
- Barontini, F., Cozzani, V., Marsanich, K., Raffa, V., Petarca, L., 2004a. An experimental investigation of tetrabromobisphenol A decomposition pathways. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, 41-53.
- Barontini, F., Marsanich, K., Petarca, L., Cozzani, V., 2004b. The thermal degradation process of tetrabromobisphenol A. *Industrial & engineering chemistry research* 43, 1952-1961.
- Bi, X., Simoneit, B.R.T., Wang, Z., Wang, X., Sheng, G., Fu, J., 2010. The major components of particles emitted during recycling of waste printed circuit boards in a



- typical e-waste workshop of South China. *Atmospheric Environment* 44, 4440-4445.
- Breivik, K., Armitage, J.M., Wania, F., 2014. Long-range transport of industrial-use organic contaminants with e-waste: Possible implications for emissions, transport and environmental exposure.
- Cai, C., Yu, S., Liu, Y., Tao, S., Liu, W., 2018. PBDE emission from E-wastes during the pyrolytic process: Emission factor, compositional profile, size distribution, and gas-particle partitioning. *Environmental Pollution* 235, 419-428.
- Čechová, E., Vojta, Š., Kukučka, P., Kočan, A., Trnovec, T., Murínová, Ľ.P., de Cock, M., van de Bor, M., Askevold, J., Eggesbø, M., Scheringer, M., 2017. Legacy and alternative halogenated flame retardants in human milk in Europe: Implications for children's health. *Environment International* 108, 137-145.
- Chen, C.-Y., Wang, C.-K., Shih, Y.-H., 2010. Microbial degradation of 4-monobrominated diphenyl ether in an aerobic sludge and the DGGE analysis of diversity. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 45, 379-385.
- Chen, S.-Y., Lai, C.-M., Ke, G.-R., 2011. Effect of Rice Husk Biochar Amendment on Soil Properties, Carbon Sequestration and Greenhouse Gas Emission. *Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science* 49, 131-140.
- Chen, L., Zhang, W., Hua, J., Hu, C., Lok-Shun Lai, N., Qian, P.-Y., Lam, P.K.S., Lam, J.C.W., Zhou, B., 2018. Dysregulation of Intestinal Health by Environmental Pollutants: Involvement of the Estrogen Receptor and Aryl Hydrocarbon Receptor. *Environmental Science & Technology* 52, 2323-2330.
- Chen, Y., Li, J., Chen, L., Chen, S., Diao, W., 2012. Brominated flame retardants (BFRs) in waste electrical and electronic equipment (WEEE) plastics and printed circuit boards (PCBs). *Procedia environmental sciences* 16, 552-559.
- Chen, Y., Zhang, A., Li, H., Peng, Y., Lou, X., Liu, M., Hu, J., Liu, C., Wei, B., Jin, J., 2020. Concentrations and distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soils and tree bark in Inner Mongolia, northern China, and the risks posed to humans. *Chemosphere* 247, 125950.
- Chen, Z., Luo, X., Zeng, Y., Tan, S., Guo, J., Xu, Z., 2021. Polybrominated diphenyl ethers in indoor air from two typical E-waste recycling workshops in Southern China: Emission, size-distribution, gas-particle partitioning, and exposure assessment. *Journal of Hazardous Materials* 402, 123667.
- 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, 1578-1585.



- 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.
- Cruz, R., Mendes, E., Maulvault, A.L., Marques, A., Casal, S., Cunha, S.C., 2020. Bioaccessibility of polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated metabolites in cooked seafood after using a multi-compartment in vitro digestion model. *Chemosphere* 252, 126462.
- de la Torre, A., Navarro, I., Sanz, P., de los Ángeles Martínez, M., 2020. Organophosphate compounds, polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in European indoor house dust: Use, evidence for replacements and assessment of human exposure. *Journal of Hazardous Materials* 382, 121009.
- Demirtepe, H., Imamoglu, I., 2019. Levels of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in treatment plant sludge: Implications on sludge management. *Chemosphere* 221, 606-615.
- Deng, C., Chen, Y., Li, J., Li, Y., Li, H., 2016. Environmental pollution of polybrominated diphenyl ethers from industrial plants in China: a preliminary investigation. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 7012-7021.
- Deng, D., Chen, H., Tam, N.F.Y., 2015. Temporal and spatial contamination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in wastewater treatment plants in Hong Kong. *Science of The Total Environment* 502, 133-142.
- Ding, N., Wang, T., Chen, S.-J., Yu, M., Zhu, Z.-C., Tian, M., Luo, X.-J., Mai, B.-X., 2016. Brominated flame retardants (BFRs) in indoor and outdoor air in a community in Guangzhou, a megacity of southern China. *Environmental Pollution* 212, 457-463.
- El-Naggar, A., El-Naggar, A.H., Shaheen, S.M., Sarkar, B., Chang, S.X., Tsang, D.C.W., Rinklebe, J., Ok, Y.S., 2019. Biochar composition-dependent impacts on soil nutrient release, carbon mineralization, and potential environmental risk: a review. *Journal of Environmental Management* 241, 458-467. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.044>.
- Elie, M.R., Williamson, R.E., Clausen, C.A., Yestrebky, C.L., 2014. Application of a magnesium/co-solvent system for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in a spiked soil. *Chemosphere* 117, 793-800.
- Eljarrat, E., Barceló, D., 2004. Sample handling and analysis of brominated flame retardants in soil and sludge samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 23, 727-736.
- Evangelopoulos, P., Kantarelis, E., Yang, W., 2015. Investigation of the thermal



decomposition of printed circuit boards (PCBs) via thermogravimetric analysis (TGA) and analytical pyrolysis (Py–GC/MS). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115, 337-343.

Frenoy, P., Marques, C., Fiolet, T., Cano-Sancho, G., Severi, G., & Mancini, F. R., 2022. Positive association between dietary exposure to polybrominated diphenyl ethers and breast cancer risk in the French E3N cohort: The role of vegetable oil consumption. *Environment International* 167, 107444. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107444>

Gao, S., Hong, J., Yu, Z., Wang, J., Yang, G., Sheng, G., Fu, J., 2011. Polybrominated diphenyl ethers in surface soils from e-waste recycling areas and industrial areas in South China: Concentration levels, congener profile, and inventory. *Environmental toxicology and chemistry* 30, 2688-2696.

Gęca, M., Wiśniewska, M., Nowicki, P. 2022. Biochars and activated carbons as adsorbents of inorganic and organic compounds from multicomponent systems – A review. *Advances in colloid and interface science* 305, 102687.

Ghorbani, M., Asadi, H., and Abrishamkesh, S., 2019. Effects of rice husk biochar on selected soil properties and nitrate leaching in loamy sand and clay soil. *International Soil and Water Conservation Research* 7, 258-265.

Giordano, G., Kavanagh, T.J., Costa, L.G., 2008. Neurotoxicity of a polybrominated diphenyl ether mixture (DE-71) in mouse neurons and astrocytes is modulated by intracellular glutathione levels. *Toxicology and applied pharmacology* 232, 161-168.

Govaerts, A., Verhaert, V., Covaci, A., Jaspers, V.L.B., Berg, O.K., Addo-Bediako, A., Jooste, A., Bervoets, L., 2018. Distribution and bioaccumulation of POPs and mercury in the Ga-Selati River (South Africa) and the rivers Gudbrandsdalslågen and Rena (Norway). *Environment International* 121, 1319-1330.

Grause, G., Karakita, D., Ishibashi, J., Kameda, T., Bhaskar, T., Yoshioka, T., 2011. TG–MS investigation of brominated products from the degradation of brominated flame retardants in high-impact polystyrene. *Chemosphere* 85, 368-373.

Gravel, S., Lavoué, J., Bakhiyi, B., Diamond, M.L., Jantunen, L.M., Lavoie, J., Roberge, B., Verner, M.-A., Zayed, J., Labrèche, F., 2019. Halogenated flame retardants and organophosphate esters in the air of electronic waste recycling facilities: Evidence of high concentrations and multiple exposures. *Environment International* 128, 244-253.

Gross, A., Bromm, T., Glaser, B., 2021. Soil organic carbon sequestration after biochar application: A global metal-analysis. *Agronomy* 11, 2474.

Gu, C., Cai, J., Fan, X., Bian, Y., Yang, X., Xia, Q., Sun, C., Jiang, X., 2020. Theoretical



- investigation of AhR binding property with relevant structural requirements for AhR-mediated toxicity of polybrominated diphenyl ethers. *Chemosphere* 249, 126554.
- Guo, J., Lin, K., Deng, J., Fu, X., Xu, Z., 2015. Polybrominated diphenyl ethers in indoor air during waste TV recycling process. *Journal of Hazardous Materials* 283, 439-446.
- Guo, M., Song, W. Tian, J., 2020. Biochar-facilitated soil remediation: Mechanisms and efficacy variations. *frontiers in environmental scienc* 8, 521512.
- Guo, W., Pan, B., Sakkiyah, S., Yavas, G., Ge, W., Zou, W., Tong, W., Hong, H., 2019. Persistent organic pollutants in food: contamination sources, health effects and detection methods. *International journal of environmental research and public health* 16, 4361.
- Han, L., Sun, K., Yang, Y., Xia, X., Li, F., Yang, Z., Xing, B., 2020. Biochar's stability and effect on the content, composition and turnover of soil organic carbon. *Geoderma* 364, 114184. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114184>.
- He, Y., Peng, L., Zhang, W., Liu, C., Yang, Q., Zheng, S., Bao, M., Huang, Y., Wu, K., 2018. Adipose tissue levels of polybrominated diphenyl ethers and breast cancer risk in Chinese women: A case-control study. *Environmental Research* 167, 160-168.
- Hites, R.A., Lehman, D.C., Salamova, A., Venier, M., 2021. Temporal environmental hysteresis: A definition and implications for polybrominated diphenyl ethers. *Science of The Total Environment* 753, 141849.
- Hong, W.-J., Jia, H., Ding, Y., Li, W.-L., Li, Y.-F., 2018. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and halogenated flame retardants (HFRs) in multi-matrices from an electronic waste (e-waste) recycling site in Northern China. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 20, 80-90.
- Huang, Y., Zhang, D., Yang, Y., Zeng, X., Ran, Y., 2018. Distribution and partitioning of polybrominated diphenyl ethers in sediments from the Pearl River Delta and Guiyu, South China. *Environmental Pollution* 235, 104-112.
- Ilyas, M., Sudaryanto, A., Setiawan, I.E., Riyadi, A.S., Isobe, T., Takahashi, S., Tanabe, S., 2011. Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in sediments from riverine and coastal waters of Surabaya, Indonesia. *Marine pollution bulletin* 62, 89-98.
- Ingle, M.E., Mínguez-Alarcón, L., Carignan, C.C., Stapleton, H.M., Williams, P.L., Ford, J.B., Moravek, M.B., Hauser, R., Meeker, J.D., for the, E.S.T., 2020. Exploring reproductive associations of serum polybrominated diphenyl ether and hydroxylated brominated diphenyl ether concentrations among women undergoing in vitro fertilization. *Human Reproduction* 35, 1199-1210.
- Ingle, M.E., Mínguez-Alarcón, L., Carignan, C.C., Stapleton, H.M., Williams, P.L.,



- Ford, J.B., Moravek, M.B., O'Neill, M.S., Wang, L., Hauser, R., Meeker, J.D., 2021. Reproductive outcomes associated with flame retardants among couples seeking fertility treatment: A paternal perspective. *Environmental Research* 192, 110226.
- Ji, K., Choi, K., Giesy, J.P., Musarrat, J., Takeda, S., 2011. Genotoxicity of several polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hydroxylated PBDEs, and their mechanisms of toxicity. *Environmental science & technology* 45, 5003-5008.
- Jiang, Y., Yuan, L., Lin, Q., Ma, S., Yu, Y., 2019. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and human external and internal exposure in China: A review. *Science of The Total Environment* 696, 133902.
- Jianxian, S., Hui, P., Jianying, H., 2015. Temporal trends of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and perfluorinated compounds in Chinese sturgeon (*Acipenser sinensis*) eggs (1984–2008). *Environmental science & technology* 49, 1621-1630.
- Jonsson, S., Lind, H., Lundstedt, S., Haglund, P., Tysklind, M., 2010. Dioxin removal from contaminated soils by ethanol washing. *Journal of hazardous materials* 179, 393-399.
- Khaled, A., Rivaton, A., Richard, C., Jaber, F., Sleiman, M., 2018. Phototransformation of plastic containing brominated flame retardants: enhanced fragmentation and release of photoproducts to water and air. *Environmental Science & Technology* 52, 11123-11131.
- Khairy, M.A., Lohmann, R., 2017. Using polyethylene passive samplers to study the partitioning and fluxes of polybrominated diphenyl ethers in an urban river. *Environmental science & technology* 51, 9062-9071.
- Kim, M., Guerra, P., Theocharides, M., Barclay, K., Smyth, S.A., Alaei, M., 2013. Polybrominated diphenyl ethers in sewage sludge and treated biosolids: Effect factors and mass balance. *Water Research* 47, 6496-6505.
- Kim, Y.-J., Osako, M., Sakai, S.-i., 2006. Leaching characteristics of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from flame-retardant plastics. *Chemosphere* 65, 506-513.
- Klinčić, D., Dvorščak, M., Jagić, K., Mendaš, G., Herceg Romanić, S., 2020. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in humans and environmental compartments: a comprehensive review of the last five years of research. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 5744-5758.
- Lai, W.-Y., Lao, C.-M., Ke, G.-R., Chung, R.-S., Chen, C.-T., Cheng, C.-H., Pai, C.-W., Chen, S.-Y., Chen, C.-C., 2013. The effects of woodchip biochar application on crop yield, carbon sequestration and greenhouse gas emissions from soils planted with rice



- or leaf beet. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44, 1039-1044.
- Lee, B.-D., Hosomi, M., 2000. Ethanol washing of PAH-contaminated soil and Fenton oxidation of washing solution. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2, 24-30.
- Lee, E., Kim, T.H., Choi, J.S., Nabanata, P., Kim, N.Y., Ahn, M.Y., Jung, K.K., Kang, I.H., Kim, T.S., Kwack, S.J., 2010. Evaluation of liver and thyroid toxicity in Sprague-Dawley rats after exposure to polybrominated diphenyl ether BDE-209. *The Journal of toxicological sciences* 35, 535-545.
- Li, B., Danon-Schaffer, M.N., Li, L.Y., Ikonomou, M.G., Grace, J.R., 2012. Occurrence of PFCs and PBDEs in landfill leachates from across Canada. *Water, Air, & Soil Pollution* 223, 3365-3372.
- Li, B., Sun, S.-J., Huo, C.-Y., Li, W.-L., Zhu, N.-Z., Qi, H., Kong, L.-J., Li, Y.-F., Ma, W.-L., 2016a. Occurrence and fate of PBDEs and novel brominated flame retardants in a wastewater treatment plant in Harbin, China. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 19246-19256.
- Li, B., Wang, K., Ma, L.-X., Sun, S.-J., Jia, L.-R., Yuan, A.-N., Shen, J.-M., Qi, H., Zhang, A.-P., 2018a. Deca-BDE and alternative halogenated flame retardants in a wastewater treatment plant in Harbin (2009–2016): Occurrence, temporal trends, seasonal variation, and fate. *Science of The Total Environment* 625, 1156-1163.
- Li, H., Liu, Y., Lan, Y., Zhao, Y., Lu, A., Li, C., Lei, R., Xue, J., Liu, W. 2022. A nationwide survey of 20 legacy brominated flame retardants in indoor dust from China: continuing occurrence, national distribution, and implication for human exposure. *Environmental Science and Pollution Research* 29, 58828-58842.
- Li, T.-Y., Zhou, J.-F., Wu, C.-C., Bao, L.-J., Shi, L., Zeng, E.Y., 2018b. Characteristics of polybrominated diphenyl ethers released from thermal treatment and open burning of E-waste. *Environmental science & technology* 52, 4650-4657.
- Li, W.-L., Huo, C.-Y., Liu, L.-Y., Song, W.-W., Zhang, Z.-F., Ma, W.-L., Qiao, L.-N., Li, Y.-F., 2016b. Multi-year air monitoring of legacy and current-use brominated flame retardants in an urban center in northeastern China. *Science of the Total Environment* 571, 633-642.
- Li, Y., Li, J., Deng, C., 2014. Occurrence, characteristics and leakage of polybrominated diphenyl ethers in leachate from municipal solid waste landfills in China. *Environmental Pollution* 184, 94-100.
- Liu, J., Lu, G., Zhang, F., Nkoom, M., Yan, Z., Wu, D., 2018. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a large, highly polluted freshwater lake, China: occurrence, fate, and



- risk assessment. *International journal of environmental research and public health* 15, 1529.
- Liu, J.I.W. W., Lin, Y.-J., Ko, C.-F., Ding, J.-Y., Shih, Y.-H., 2023. The thermal degradation and soil recovery of thermal treatment of field-weathered decabrominated diphenyl ether-contaminated soil. *Chemosphere* 318, 137736.
- Liu, W.-J., Tian, K., Jiang, H., Yu, H.-Q., 2014. Harvest of Cu NP anchored magnetic carbon materials from Fe/Cu preloaded biomass: their pyrolysis, characterization, and catalytic activity on aqueous reduction of 4-nitrophenol. *Green Chemistry* 16, 4198.
- Luo, Z., Yao, B., Yang, X., Wang, L., Xu, Z., Yan, X., Tain, L., Zhou, H., Zhou, Y., 2022. Novel insights into the adsorption of organic contaminants by biochar: A review. *Chemosphere* 287, 132113.
- Macaulay, L.J., Chen, A., Rock, K.D., Dishaw, L.V., Dong, W., Hinton, D.E., Stapleton, H.M., 2015. Developmental toxicity of the PBDE metabolite 6-OH-BDE-47 in zebrafish and the potential role of thyroid receptor β . *Aquatic toxicology* 168, 38-47.
- Makey, C.M., McClean, M.D., Braverman, L.E., Pearce, E.N., He, X.-M., Sjödin, A., Weinberg, J.M., Webster, T.F., 2016. Polybrominated diphenyl ether exposure and thyroid function tests in North American adults. *Environmental health perspectives* 124, 420-425.
- Malliari, E., Kalantzi, O.-I., 2017. Children's exposure to brominated flame retardants in indoor environments - A review. *Environment International* 108, 146-169.
- McGrath, T.J., Ball, A.S., Clarke, B.O., 2017. Critical review of soil contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs); concentrations, sources and congener profiles. *Environmental Pollution* 230, 741-757.
- McGrath, T.J., Morrison, P.D., Ball, A.S., Clarke, B.O., 2018. Concentrations of legacy and novel brominated flame retardants in indoor dust in Melbourne, Australia: An assessment of human exposure. *Environment International* 113, 191-201.
- Metcalfe, C. D.; Bayen, S.; Desrosiers, M.; Muñoz, G.; Sauvé, S.; Yargeau, V., 2022. An introduction to the sources, fate, occurrence and effects of endocrine disrupting chemicals released into the environment. *Environmental Research* 207, 112658.
- Metelkova, L., Zhakovskaya, Z., Kukhareva, G., Rybalko, A., Nikiforov, V., 2019. Occurrence of PCDD/PCDFs, dioxin-like PCBs, and PBDEs in surface sediments from the Neva River and the Eastern Gulf of Finland (Russia). *Environmental Science and Pollution Research* 26, 7375-7389.
- Minh M. T., Ching L. T., Moo B. C., 2019. Characterization of polybrominated diphenyl



ethers (PBDEs) in various aqueous samples in Taiwan. *Science of The Total Environment* 649, 388-395.

Mohammed, N.A., Abu-Zurayk, R.A., Hamadneh, I., Al-Dujaili, A.H., 2018. Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of environmental management* 226, 377-385.

Moltó, J., Egea, S., Conesa, J.A., Font, R., 2011. Thermal decomposition of electronic wastes: mobile phone case and other parts. *Waste management* 31, 2546-2552.

Mood, S. H., Pelaez-Samaniego, M. R., Garcia-Perez, M., 2022. Perspectives of engineered biochar for environmental applications: A review. *Energy fuels* 36, 7940-7986.

Morris, A.D., Muir, D.C., Solomon, K.R., Teixeira, C.F., Duric, M.D., Wang, X., 2018. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and alternative halogenated flame retardants in a vegetation–caribou–wolf food chain of the Canadian Arctic. *Environmental science & technology* 52, 3136-3145.

Mwangi, J.K., Lee, W.-J., Wang, L.-C., Sung, P.-J., Fang, L.-S., Lee, Y.-Y., Chang-Chien, G.-P., 2016. Persistent organic pollutants in the Antarctic coastal environment and their bioaccumulation in penguins. *Environmental pollution* 216, 924-934.

Myles G., Mark G. J., Maria I. D., Markus K., 2014. Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity, *Biomass and Bioenergy* 61, 196-205

Odabasi, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioglu, R., Dumanoglu, Y., Ornektekin, S., 2010. Investigation of soil concentrations of persistent organic pollutants, trace elements, and anions due to iron–steel plant emissions in an industrial region in Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution* 213, 375-388.

Odabasi, M., Dumanoglu, Y., Falay, E.O., Tuna, G., Altioek, H., Kara, M., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T., 2016. Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components. *Chemosphere* 160, 114-125.

Park, S., Kim, S., Lee, J., Lim, J.-E., Moon, H.-B., Lee, H.-K., Kho, Y., 2018. Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Soil and Vegetation from South Korea. *ISEE Conference Abstracts*.

Peng, Y.-H., Chen, M.-k., Shih, Y.-h., 2013. Adsorption and sequential degradation of polybrominated diphenyl ethers with zerovalent iron. *Journal of hazardous materials* 260, 844-850.

Postigo, C., Barceló, D., 2015. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: Occurrence, fate and mitigation. *Science of The Total*



Environment 503-504, 32-47.

Qi, J., Wang, X., Fan, L., Gong, S., Wang, X., Wang, C., Li, L., Liu, H., Cao, Y., Liu, M., Han, X., Su, L., Yao, X., Tysklind, M., Wang, X., 2003. Levels, distribution, childhood exposure assessment, and influencing factors of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from nine cities in China. *Science of the Total Environment* 874, 162612.

Qi, Z., Chen, T., Bai, S., Yan, M., Lu, S., Buekens, A., Yan, J., Bulmau, C., Li, X., 2014. Effect of temperature and particle size on the thermal desorption of PCBs from contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 4697-4704.

Qiu, B., Shao, Q., Shi, J., Yang, C., Chu, H., 2022. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Separation and Purification Technology* 300, 121925.

Rotander, A., van Bavel, B., Polder, A., Rigét, F., Auðunsson, G.A., Gabrielsen, G.W., Víkingsson, G., Bloch, D., Dam, M., 2012. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine mammals from Arctic and North Atlantic regions, 1986–2009. *Environment international* 40, 102-109.

Sahoo, K., Kumar, A., Chakraborty, J.P., 2021. A comparative study on valuable products: bio-oil, biochar, non-condensable gases from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Material Cycles and Waste Management*.23, 186-204.

Sato, T., Todoroki, T., Shimoda, K., Terada, A., Hosomi, M., 2010. Behavior of PCDDs/PCDFs in remediation of PCBs-contaminated sediments by thermal desorption. *Chemosphere* 80, 184-189.

Shareef, T.M.E., Zhao, B., 2017. Review paper: the fundamentals of biochar as a soil amendment tool and management in agriculture scope: an overview for farmers and gardeners. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment* 6, 38–61.

Shih, Y.-h., Chou, H.-L., Peng, Y.-H., 2012a. Microbial degradation of 4-monobrominated diphenyl ether with anaerobic sludge. *Journal of hazardous materials* 213, 341-346.

Shih, Y.-h., Chou, H.-L., Peng, Y.-H., Chang, C.-y., 2012b. Synergistic effect of microscale zerovalent iron particles combined with anaerobic sludges on the degradation of decabromodiphenyl ether. *Bioresource technology* 108, 14-20.

Shih, Y.-h., Tai, Y.-t., 2010. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles. *Chemosphere* 78, 1200-1206.

Shih, Y.-h., Wang, C.-K., 2009. Photolytic degradation of polybromodiphenyl ethers under UV-lamp and solar irradiations. *Journal of hazardous materials* 165, 34-38.



- Śmiełowska, M., Zabiegała, B., 2020. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) concentrations in dust from various indoor environments in Gdańsk, Poland: Prediction of concentrations in indoor air and assessment of exposure of adults. *Science of The Total Environment* 734, 139437.
- Tait, S., Perugini, M., La Rocca, C., 2017. Relative toxicological ranking of eight polybrominated diphenyl ether congeners using cytotoxicity, chemical properties and exposure data. *Food and Chemical Toxicology* 108, 74-84.
- Tamade, Y., Shibakawa, S., Osaki, H., Kashimoto, S., Yagi, Y., Sakai, S., and Takasuga, T. A study brominated compound release from appliance-recycling facility. Spain: N. p., 2002. Web.
- Tanaka, K., Takada, H., Yamashita, R., Mizukawa, K., Fukuwaka, M.-a., Watanuki, Y., 2015. Facilitated leaching of additive-derived PBDEs from plastic by seabirds' stomach oil and accumulation in tissues. *Environmental science & technology* 49, 11799-11807.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125, 70–85.
- Tang, J., & Zhai, J. X. (2017). Distribution of polybrominated diphenyl ethers in breast milk, cord blood and placentas: a systematic review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 21548-21573.
- Tombesi, N., Pozo, K., Álvarez, M., Příbylová, P., Kukučka, P., Audy, O., Klánová, J., 2017. Tracking polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and soils from the southwest of Buenos Aires Province, Argentina (South eastern part of the GRULAC region). *Science of The Total Environment* 575, 1470-1476.
- Tran, L. T., Kieu, T. C., Bui, H. M., Nguyen, N. T., Nguyen, T. T. T., Nguyen, D. T., Nguyen, T. Q., Nguyen, H. T. A., Le, T. H., Takahashi, S., Tu, M. B., Hoang, A. Q., 2022. Polybrominated diphenyl ethers in indoor dusts from industrial factories, offices, and houses in northern Vietnam: Contamination characteristics and human exposure. *Environ Geochem Health* 44, 2375-2388.
- Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., Van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: a critical review. *Journal of hazardous materials* 306, 149-174.
- Trinh, M.M., Tsai, C.L., Chang, M.B., 2019. Characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various aqueous samples in Taiwan. *Science of the total environment* 649, 388-395.



- Tso, C.-P., Shih, Y.-H., 2017. The influence of carboxymethylcellulose (CMC) on the reactivity of Fe NPs toward decabrominated diphenyl ether: The Ni doping, temperature, pH, and anion effects. *Journal of hazardous materials* 322, 145-151.
- Tso, C.-P., Shih, Y.-H., 2015. The reactivity of well-dispersed zerovalent iron nanoparticles toward pentachlorophenol in water. *Water Research* 72, 372-380.
- Venier, M., Salamova, A., Hites, R.A., 2015. Halogenated flame retardants in the Great Lakes environment. *Accounts of chemical research* 48, 1853-1861.
- Wang, G., Jiang, N., Liu, Y., Wang, X., Liu, Y., Jiao, D., Wang, H., 2021. Competitive microbial degradation among PBDE congeners in anaerobic wetland sediments: Implication by multiple-line evidences including compound-specific stable isotope analysis. *Journal of Hazardous Materials* 412, 125233.
- Wang, G., Peng, J., Xu, X., Zhang, D., Li, X., 2016. Polybrominated diphenyl ethers in sediments from the Southern Yellow Sea: Concentration, composition profile, source identification and mass inventory. *Chemosphere* 144, 2097-2105.
- Wang, L.-C., Hsi, H.-C., Wang, Y.-F., Lin, S.-L., Chang-Chien, G.-P., 2010. Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in municipal solid waste incinerators. *Environmental Pollution* 158, 1595-1602.
- Weber, R., Kuch, B., 2003. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment international* 29, 699-710.
- Wong, N.W.M., 2018. Electronic Waste Governance under “One Country, Two Systems”: Hong Kong and Mainland China. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 15, 2347.
- Wu, M.-H., Pei, J.-C., Zheng, M., Tang, L., Bao, Y.-Y., Xu, B.-T., Sun, R., Sun, Y.-F., Xu, G., Lei, J.-Q., 2015. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and outdoor dust from a multi-functional area of Shanghai: levels, compositional profiles and interrelationships. *Chemosphere* 118, 87-95.
- Wu, Z., He, C., Han, W., Song, J., Li, H., Zhang, Y., Jing, X., Wu, W., 2020. Exposure pathways, levels and toxicity of polybrominated diphenyl ethers in humans: A review. *Environmental Research*, 109531.
- Wu, Z., Liu, Y., Lyu, H., Chen, Y., Han, T., Zhang, Y., Xu, P., Song, J., Wu, W., 2021. Polybrominated diphenyl ethers in indoor dusts from university dormitories and printing shops in Xinxiang, China. *Building and Environment* 187, 107416.
- Xiang, L., Harindintwali, J.D., Wang, F., Bian, Y., Zhao, Z., Wang, Z., Wang, Y., Mei,



- Z., Jiang, X., Schaffer, A., Xing, B., 2023. Manure- and straw-derived biochars reduce the ecological risk of PBDE and promote nitrogen cycling by shaping microbiomes in PBDE-contaminated soil. *Chemosphere* 312, 137262.
- Xiao, H., Mei, N., Chi, Q., Wang, X., 2021. Comprehensive binding analysis of polybrominated diphenyl ethers and aryl hydrocarbon receptor via an integrated molecular modeling approach. *Chemosphere* 262, 128356.
- Xu, G., Ng, H. L., Chen, C., Zhao, S., & He, J., 2022. Efficient and Complete Detoxification of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments Achieved by Bioaugmentation with Dehalococcoides and Microbial Ecological Insights. *Environmental Science & Technology* 56 (12), 8008-8019. doi:10.1021/acs.est.2c00914.
- Xu, H., Cai, A., Wu, D., Liang, G., Xiao, J., Xu, M., Colinet, G., Zhang, W., 2021. Effects of biochar application on crop productivity, soil carbon sequestration, and global warming potential controlled by biochar C: N ratio and soil pH: a global metaanalysis. *Soil and Tillage Research*. 213, 105125. <https://doi.org/10.1016/j.still.2021.105125>.
- Xu, Z.-B., He, M.-J., Xu, X.-Y., Cao, X.-D., Tsang, D. C. W., 2021. Impacts of different activation processes on the carbon stability of biochar for oxidation resistance. *Bioresource Technology* 338, 125555.
- Yang, C., Shih, Y., 2013. Comparison of microwave-assisted extraction and ultrasonic extraction on recovery for monobrominated diphenyl ether in root crops. *Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science* 51, 1-6.
- Yang, C.-Y., Chang, M.-l., Wu, S.C., Shih, Y.-h., 2017. Partition uptake of a brominated diphenyl ether by the edible plant root of white radish (*Raphanus sativus* L.). *Environmental Pollution* 223, 178-184.
- Yang, C.-Y., Wu, S.C., Lee, C.-C., Shih, Y.-h., 2018a. Translocation of polybrominated diphenyl ethers from field-contaminated soils to an edible plant. *Journal of hazardous materials* 351, 215-223.
- Yang, C.Y., Wu, S.C., Lee, C.C., Shih, Y.H., 2018b. Translocation of polybrominated diphenyl ethers from field-contaminated soils to an edible plant. *J Hazard Mater* 351, 215-223.
- Yao, B., Luo, Z., Zhi, D., Hou, D., Luo, L., Du, S., Zhou, Y., 2021. Current progress in degradation and removal methods of polybrominated diphenyl ethers from water and soil: A review. *Journal of Hazardous Materials* 403, 123674.
- Yin, W., Zhang, Y., Wang, P., Zheng, S., Zhu, C., Han, X., Zhang, Q., Liang, Y., Jiang, G., 2018. Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in feather and muscle



of the birds of prey from Beijing, China. *Ecotoxicology and environmental safety* 165, 343-348.

Yoon, S.J., Hong, S., Kim, S., Lee, J., Kim, T., Kim, B., Kwon, B.-O., Zhou, Y., Shi, B., Liu, P., Hu, W., Huang, B., Wang, T., Khim, J.S., 2020. Large-scale monitoring and ecological risk assessment of persistent toxic substances in riverine, estuarine, and coastal sediments of the Yellow and Bohai seas. *Environment International* 137, 105517.

Yu, X., Liu, B., Yu, Y., Li, H., Li, Q., Cui, Y., Ma, Y., 2023. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust: A systematic review on spatio-temporal distribution, sources, and health risk assessment. *Chemosphere* 314, 137641.

Yun, S.H., Addink, R., McCabe, J.M., Ostaszewski, A., Mackenzie-Taylor, D., Taylor, A.B., Kannan, K., 2008. Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in sediment and floodplain soils of the Saginaw River watershed, Michigan, USA. *Archives of environmental contamination and toxicology* 55, 1-10.

Zacs, D., Perkons, I., Abdulajeva, E., Pasecnaja, E., Bartkiene, E., Bartkevics, V., 2021. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecanes (HBCDD), dechlorane-related compounds (DRCs), and emerging brominated flame retardants (EBFRs) in foods: The levels, profiles, and dietary intake in Latvia. *Science of The Total Environment* 752, 141996.

Zhang, M., Buekens, A., Li, X., 2016. Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion. *Journal of hazardous materials* 304, 26-39.

Zhao, C., Dong, Y., Feng, Y.P., Li, Y.Z., Dong, Y., 2019. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review. *Chemosphere* 221, 841-855.

Zhao, L., Jiang, J., Chen, C., Zhan, S., Yang, J., Yang, S., 2017. Efficiency and mechanism of the phytoremediation of decabromodiphenyl ether-contaminated sediments by aquatic macrophyte *Scirpus validus*. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 12949-12962.

Zhen, X., Tang, J., Xie, Z., Wang, R., Huang, G., Zheng, Q., Zhang, K., Sun, Y., Tian, C., Pan, X., Li, J., Zhang, G., 2016. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative brominated flame retardants (aBFRs) in sediments from four bays of the Yellow Sea, North China. *Environmental Pollution* 213, 386-394.

Zhou, S., Fu, J., He, H., Fu, J., Tang, Q., Dong, M., Pan, Y., Li, A., Liu, W., Zhang, L., 2017. Spatial distribution and implications to sources of halogenated flame retardants in riverine sediments of Taizhou, an intense e-waste recycling area in eastern China.



Chemosphere 184, 1202-1208.

Zhu, H.; Wang, F.; Li, B.; Yao, Y.; Wang, L.; Sun, H., 2020. Accumulation and translocation of polybrominated diphenyl ethers into plant under multiple exposure scenarios. Environment International 143, 105947.