河川底泥污染整治技術研究-以二仁溪為例

張書奇*、余光昌**、蔡利局***、陳姿文****、江蓬鈺*****

摘要

以我國目前污染嚴重之二仁溪爲例，其下游灣裡一帶即爲當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。經學者歷年調查，最引人注意之污染物包括重金屬、多環芳香烴類、多氯聯苯與戴奧辛。依據歷史性資料，戴奧辛之濃度未達污染管制標準(最大值爲底泥品質指標上限值之98%)；二仁溪下游底泥中之多環芳香烴類濃度約爲 45mg/kg(乾重)，以二環之萘(naphthalene)與四環之螢蒽(fluoranthene)佔最高百分比，其中萘之濃度最高爲8.79~18.86 mg/kg(乾重)，已確定超過現行底泥品質指標上限值；多氯聯苯也已明顯超過標準；重金屬污染以 8 種重金屬測值比較，至少有 7 種重金屬濃度過高，應採積極性工程方法進行復育，但經濟有效之復育技術付之闕如。本文將針對目前國際間主要之底泥污染整治技術進行文獻回顧，並以筆者最近 3 年針對二仁溪底泥污染進行整治技術研發之心得提供各界先進參考。

【關鍵字】河川底泥、污染整治、多環芳香烴、多氯聯苯、重金屬

*國立中興大學環境工程學系　助理教授
**嘉南藥理科技大學環境工程與科學系　教授
***嘉南藥理科技大學環境工程與科學系　副教授
****國立中興大學環境工程學系　博士班研究生
*****國立中興大學環境工程學系　研究助理

一、前言

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲生物棲地與洄游魚類覓食等，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態損害。我國河川底泥之污染由於 60 與 70 年代工業迅速發展，環保法規尚未齊備，多種污染物經由未處理之廢水直接排入河川中，這些化學物質中有許多是比重較重之非水相液體(dense non-aqueous phase liquids, DNAPLs)，可持久地存在於河川、湖泊與水庫之底泥中，經大雨沖刷揚起後流入中下游與河口處；具有高濃度重金屬之河水與具有高離子濃度之海水混合後，許多重金屬離子沉澱於河口或感潮河段之底泥中，豐富之浮游生物聚集覓食，經由食物鏈，造成迴游生物與養殖魚貝類暴露於高濃度之重金屬、多環芳香烴與氯化有機物之底泥與水體中，其中具有生物累積性質之污染物，則經由食物鏈，最終造成人體健康風險與生態系之毒害。我國行政院環境保護署業於本(101)年 1 月 4 日發布施行「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，各項污染物之標準為土壤污染管制標準之 0.0005~0.93 倍，可見底泥中相同污染物在較低濃度即已經具有相對較高之人體暴露與生態系損害之風險。因此，如何有效整治污染底泥實為刻不容緩之工作。

二、文獻回顧

以下針對我國底泥中較常見之多環芳香烴(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、多氯聯苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)、重金屬污染移除及整治工法進行文獻回顧。

底泥中 PAHs 之生物降解方面，國外已經有相當多之文獻[8,9]，好氧菌 *Pseudomonas putida* G7, *Pseudomonas putida* NCIB 9816-4, 厭氧之硫酸還原菌群(近似 *Desulfobacterim* sp.)均有能力分解萘，其完全礦物化之中間生物分解路徑如圖 1 所示[23]，待分解為丙酮酸鹽(pyruvate)與乙醛(acetaldehyde)，即可進入中央代謝路徑進行礦物化(mineralization)而形成二氧化碳與水。國內在河川底泥生物整治方面，目前僅有張碧芬等[1]曾利用紅樹林底泥微生物進行 PAHs 之生物分解，主要針

對 phenanthrene 與 pyrene 爲主要研究標的，獲得好氧環境下二者之半衰期分別爲 1.9 及 3.1 天，厭氧下則爲 89.6 及 93.4 天；凌彗紋[19]也曾針對 PAHs 及重金屬進行生物淋溶試驗，發現在無特別滅菌但有添加基質的條件下，PAHs 隨著 pH 值下降而有明顯釋出的現象。此外，比較生物淋溶前後重金屬溶出效率之結果，則發現 10種重金屬之溶出率高低依次爲：鎳(63.50%)＞鐵(59.83%)、銅(59.01%)、鋅(57.60%)＞鉻(47.05%)＞鉛(39.23%)、錳(38.69%)、鈣(38.40%)＞鎘(25.37%)、鈷(18.02%)。依據以上文獻，二仁溪底泥中，應存在類似菌種可有效進行萘之生物分解，但仍應考慮在環境參數改變下，是否也提高 PCBs 及具有毒性之重金屬離子濃度之變化，亦即是否提高其生物便利性(bioavailability)。

底泥中 PCBs 之生物降解方面，在國外方面，Prof. Peter Adriaens 爲極少數於 1980 年代即進行 PCBs 生物分解實驗之前驅研究學者之一[2]，並且近年來仍致力於河川底泥之研究[13]，PCBs 之生物分解可分爲礦物化(mineralization)與共代謝(cometabolism)兩種，礦物化是指將 PCBs 完全分解爲氯離子、二氧化碳與水，共代謝則是微生物在進行結構相似之其他污染物分解時也同時將 PCBs 分解，共代謝之結果通常只累積中間產物，而無法達到完全礦物化，但在某些情況下，曾經有不同菌種可相繼以共代謝方式，將目標污染物礦物化之情形發生。環境中影響 PCBs 生物分解之因子至少包括化學物結構、官能基鍵結情況、水中溶解度、底泥吸附情況、其他 DNAPLs 存在與否、污染物濃度、水溫、可利用之電子供應者、競爭之電子接受者、pH 值等[3]。厭氧與好氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑如圖 2 與圖 3 所示。其餘詳細之可能生物分解路徑可參考相關文獻[3,20]。

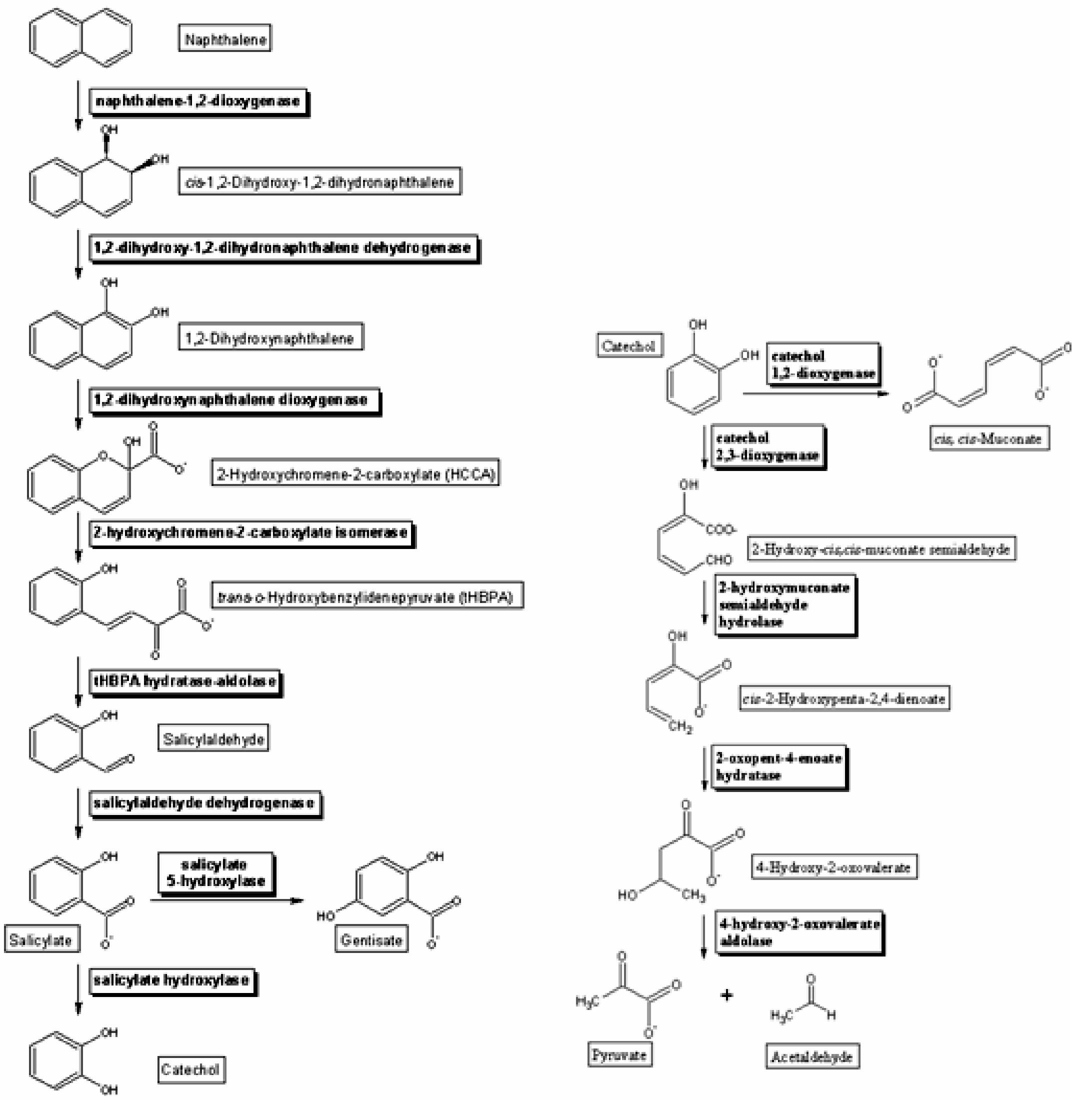

圖 1　萘之生物分解路徑[23]

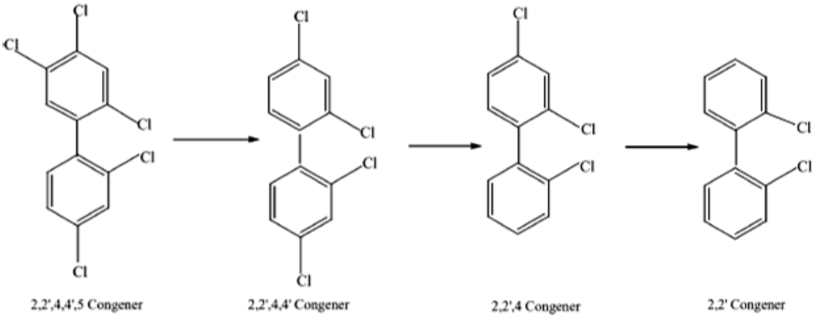

圖 2　厭氧情況下之 **PCBs** 可能生物分解路徑 [3]

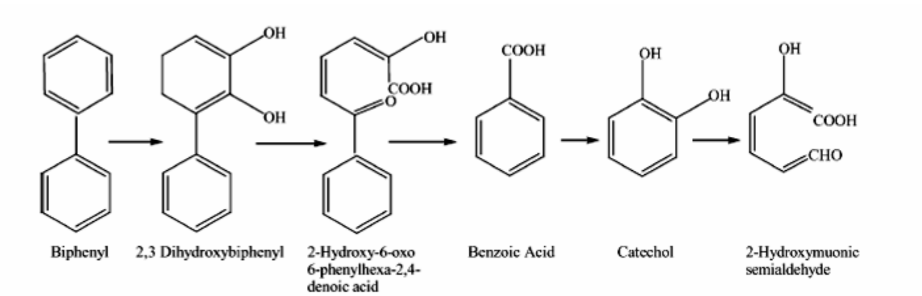

圖 3　好氧情況下之 **PCBs** 可能生物分解路徑[3]

於厭氧情況下，微生物可有效脫除位處於對位與間位之氯(para and meta)；而好氧情況下，則較容易脫除鄰位(ortho)位置上之氯，故有學者提出以厭氧－好氧序列式處理之方式降解 PCBs，如圖 4 所示[4]。

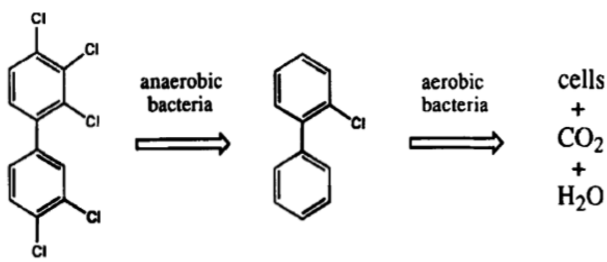

圖 4　厭氧－好氧序列式處理之方式降解 **PCBs**[4]

國內底泥中 PCBs 之生物降解方面，則以張碧芬與袁紹音教授曾以基隆河底泥進行 PCBs 生物分解研究[5]、王一雄教授曾調查底泥中 PCBs 之變遷[20]及錢紀銘、陳意銘、林健榮教授等曾以二仁溪底泥進行 PCBs 生物分解相關研究[6,7]，這些學者之研究證明台灣地區基隆河底泥與二仁溪受污染河段底泥微生物均對於 PCBs 具有一定之分解能力；張碧芬與袁紹音教授證明其所培養之菌群在硫酸還原及甲烷生成情況下可有效進行還原脫氯作用[5]；王一雄教授說明 PCBs 中同源物分解活性與 HPLC 及 GC 分離時間有正相關關係存在[20]；錢紀銘、陳意銘與林健榮教授等則對二仁溪中底泥之污染分佈及商品化 PCBs 之脫氯作用進行探討，再次證明二仁溪底泥中之 PCBs 與 Aroclor 1242 近似，且以 3,4,5-TCB 所馴養之菌種針對 Aroclor 1242 之脫氯量有明顯提升[6,7]。筆者業於 2009 年於實驗室中進行奈米乳化液對底泥中微生物降解 Aroclor 1242 之相關實驗，證實添加奈米乳化液有助於底泥中 Aroclor 1242 之生物降解。

就重金屬土壤污染而言，除以植物復育(phytoremediation)方式以外，少有任何技術可以進行有效復育，針對河川中底泥而言，因處於水底，植物復育困難重重，目前有臺灣大學、中山大學、成功大學、中央研究院及農業試驗所等教學及研究單位的學者進行研究，大多以現地河岸邊對高濃度重金屬底泥耐受性較高之植物進行研究。由於這些植物並非水底植物，而是河灘地所生長之植物，所以植物復育可能無法有效處理河道中水深較深處之底泥。此外，文獻中已經證實水溶液中 magnetite(磁鐵礦)表面可使高毒性之六價鉻離子有效還原爲較低毒性之三價鉻離子，且奈米尺寸之氧化鐵顆粒更可有效吸附三價砷與五價砷離子[10,11,18]。因此，在二仁溪之重金屬污染部分，筆者使用自行合成之氧化鐵奈米顆粒進行重金屬回收，此奈米氧化鐵顆粒在實驗室中測試可以吸附五價砷之單位吸附量超過 200 mg/g，爲目前文獻中所記載之最高單位吸附量，對三價砷之吸附能力則與文獻中最高者相差無幾。同時，這些自行合成之氧化鐵奈米顆粒具有目前文獻記載中最快之吸附速率，在所測試之濃度範圍內，均可於 30 分鐘內達到吸附平衡，約爲文獻記載之吸附平衡時間之 1/4[12,18]。

底泥整治工法部分，國內技術發展尚處於嬰兒期，國外則有相當多場址已經進行整治，其中較爲常見者有浚渫法(dredging)、水域掩埋(confined disposal facility)、

自然回復(natural recovery)、水下掩埋(confined aquatic disposal)、現址加蓋處理(in situ capping)及深海棄置(deep ocean dumping)，如圖 5 所示[13]。較早期經常使用者即爲浚渫法(dredging)，此方法是將高污染濃度之底泥挖除，將其運送至合格處理機構處理(如掩埋場)或是經過處理後進行深海棄置，但此方法在挖除時容易造成高污染濃度之底泥懸浮隨河水向下游及側面擴散遷移，造成污染面積擴大。因浚渫法有上述缺點，故發展出就地掩埋處置法，亦即在高污染地點附近構築鋼筋混凝土結構，進行掩埋後即封閉之，可分爲水域掩埋與水下掩埋，即受污染之底泥不再挖除處理，而是在污染地點附近進行最終封閉處置。自然回復法則是針對可以進行生物性或非生物性之自然降解之場址，方可使用。現址加蓋處理爲近 10 年來國外應用最廣之方法，即在污染底泥之上方鋪設加蓋物，希望能夠降低底泥之生物便利性(bioavailability)與遷移擴散程度，通常在河道寬廣且流速較緩之情形下較爲適用，其加蓋物容易受到下方厭氧微生物產氣作用之影響而鼓起或是受到洪水侵襲失去錨定而破壞。近年來也有在加蓋物下方加入奈米零價鐵進行主動處理之例子，稱之爲主動式加蓋處理(active capping)；此外，也有將飛灰或是活性碳吸附物質加入底泥中以降低其生物便利性(bioavailability)之研究[14,15]。但以台灣之河川多爲河面狹窄，坡陡流急，且每年數次颱風及較高頻率暴雨侵襲之氣候條件，以上方法大多無法適用，茲列表如表 1 所示，故應另謀有效積極之處理方法。

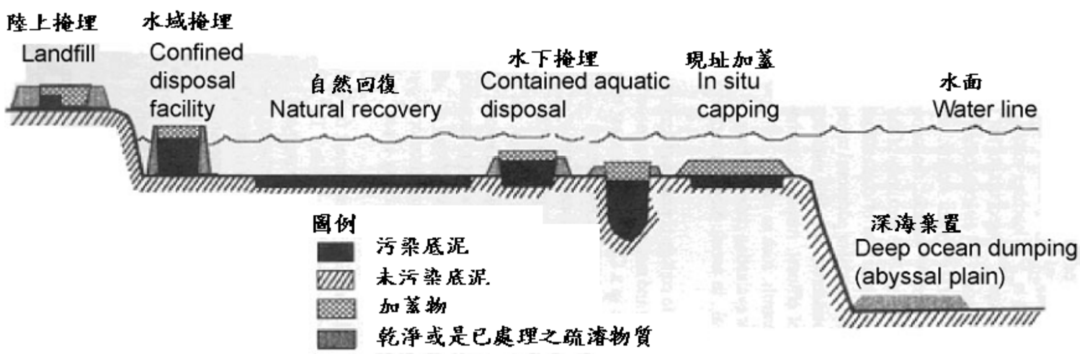

圖 5　國外目前所使用之底泥整治工法[13]

表 1　目前國際間使用之底泥整治方法在台灣之適用性評價

整治方法	對我國河川底泥之適用性				整體評價	備註
	河道狹小	坡陡流急	暴雨頻仍	污染廣泛		
浚渫法	中	低	低	低	低	高濃度大範圍污染，後續處理成本過高且可能擴大污染。
水域掩埋	低	中	中	低	中低	河道狹窄而適用。
自然回復	中	中	中	中	中	因河川底泥污染物通常爲難分解污物。
水下掩埋	中	低	中	低	中低	河道狹窄且淺故較不適用。
現址加蓋	中	低	低	中	中低	因坡陡流急及暴雨容易損壞。
加入吸附物	中	低	低	中	中	因坡陡流急及暴雨容易沖刷流失。
深海棄置	中	中	中	低	中	我國政策不鼓勵海洋棄置之最終處置且浚渫時可能擴大污染。

三、案例探討

3.1 二仁溪底泥污染物特性

以我國目前污染嚴重之二仁溪爲例，其污染源分佈以上游畜牧廢水爲最大宗，下游匯合三爺溪後入海，下游之污染源爲燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等，其下游北岸灣裡一帶即爲當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。經歷年學者調查，最引人注意之污染物包括重金屬、PAHs、PCBs 與戴奧辛(dioxins)；就 PAHs 而言，二仁溪下游底泥中之濃度約爲 45 mg/kg(乾重)，以二環之萘(naphthalene)與四環之螢蒽(fluoranthene)佔最高百分比[19]，其中萘之濃度爲 8.79~18.86 mg/kg(乾重)爲最高，二仁溪底泥中 PAHs 濃度顯然過高，有整治復育之必要；就 PCBs 而言，其表層底泥(0~15 公分)中之 PCBs 之主要成分爲 Aroclor 1240，深層則接近 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 之特徵(16~35 公分)，其濃度爲 0.48~4.32 mg/kg[20]。PCBs 部份，因已經遠超過我國底泥品質指標上限值(1.12 mg/kg)，應以積極方式進行隔離與工程復育[23]。戴奧辛在二

仁溪底泥中之含量爲 0.369~66.9 ng-TEQ/kg，平均值爲 17.8 ng-TEQ/kg[21]，尚未達到我國法規 68.2 ng-TEQ/kg 管制標準。其他環境中常見之含氯有機溶劑污染物，如四氯乙烯、三氯乙烯、三氯乙烷、四氯化碳等尚未確認。

擬整治污染物之物理化學特性如表 2 所示。PAHs 之環數愈低，則密度愈低、Log K_{ow} 較低且溶解度較高，因此以河川表層底泥富含有機質之情況下，環數愈高者可能因吸附作用而累積愈多，在超過其吸附容量之情況下，則會向下移動。其中，因 Log K_{ow} 之差異，較多環者可能有較強之趨勢停留在有機質中；復因密度差異，向下移動之速度，多環者應較快且侵入之深度應較深；而溶解度有可能使得苯環數較低者存留於上層底泥中，因上層底泥較爲鬆散而孔隙中含水量較高。由前述之底泥中 PAHs 檢測濃度達 45 mg/kg，其水中飽和溶解度小於底泥乾基檢測值，估計應有 PAHs 類之 DNAPLs 之單一相存在，即在土壤孔隙中應有純 PAHs 之液態相存在。就 PCBs 而言，Aroclor 1242 在商品化 PCBs 中屬於相對較輕質，其單一分子所鍵結氯之數量由 1 至 6 不等。所以其 Log K_{ow} 及水中溶解度均以一範圍表示之，氯取代基愈少者，則其密度與 Log K_{ow} 均較低，而溶解度較高。因 PAHs 濃度高於其在水中之溶解度，部分 PCBs 將有可能分佈於 PAHs 之 DNAPL 相內；也因爲 PCBs 之底泥檢測濃度已超過其可能水中溶解度，估計也有 PCBs 之 DNAPL blobs 存在，部分 PAHs 也分佈於 PCBs 之 DNAPL 相內。但由於 PAHs 之濃度約爲 PCBs 濃度 10 倍，故以 PCBs 分布於於 PAHs 之 DNAPL 相內之情況應較爲普遍。由於融入其他 DNAPL 之目標污染物在水中之溶解度較單獨存在情況下更低[16]，預計在水中 PAHs 及 PCBs 之生物便利性(bioavailability)尚須考慮：(1)各該污染物在所存在之相中進行擴散速率、(2)土壤顆粒表面液態層進入外層水相之傳輸速率、(3)土壤介質中水之流速以及生物分解速率，方能確認何者控制各該污染化學物質之生物便利性[17]。由於研究對象爲極複雜之混合物，生物便利性之推估將不易由學理方面推估而得，必須於底泥水樣中直接進行檢測分析。同時，參考本實驗室在二仁溪底泥採樣之實際經驗，在所有河段底泥中均有油質液體存在，自採樣鏟穿透底泥層約 5 公分時，即可見到有油質液體浮出水面之情形。此現象說明，底泥中不僅有 DNAPLs 存在，也有超出溶解度之 LNAPLs(light non-aqueous phase liquids)存在。

表 2　擬整治污染物之物理特性

污染物	密度(g /cm^3)	Log K_{ow}	水中溶解度(mg/L)
naphthalene	1.14	3.37	-30
Aroclor 1242	1.24	平均約 5.58 (4.50~7.00)	0.085~0.340
Aroclor 1254	1.51	6.5	0.012~0.057
Cr^{6+}/Cr^{3+}、 As^{5+}/As^{3+}	-	-	視環境情況而定

資料來源: Luthy *et al.*, 1997 及化學物質之 MSDS

對微生物而言，PAHs 有可能扮演電子供應者之角色，而 PCBs 可同時扮演電子供給者與電子接受者，經由鹵呼吸作用(halorespiration)或是直接好氧分解而達到脫氯之目的。但就工程實際經驗而言，通常需要 25~100 倍污染物質量之基質當作電子供應者才能有效消耗其他電子接受者，以達到硫酸還原或是甲烷生成之氧化還原狀態[16]。經由簡易之化學當量計算可知(以二環之萘與四氯聯苯為基準)，PAHs 所提供之電子當量數應足以提供所有 PCBs 進行還原脫氯之用(以鹵呼吸菌之 f_s=0.3, f_{RDC}=0.7 計算)，但由文獻可知 PAHs 降解之最佳環境為好氧，而非厭氧，其冗長分解路徑可能成為遂行鹵呼吸作用之瓶頸。

3.2 場址概況說明

二仁溪污染源有畜牧廢水、燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等。重金屬污染部份，以三爺溪(台南市仁德區境內)沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重，以鉻與砷之濃度與毒性相對較高而有較顯著風險，有必要針對其在二仁溪底泥中之可能離子型態轉換與毒性降低方法進行研究。此外，文獻中亦曾經指出二仁溪底泥中含有高量之多溴二苯醚與壬基苯酚等污染物[22,24]。事實上，二仁溪底泥中尚有許多污染物未經有效鑑定。二仁溪支流三爺溪流域工廠及人口密集，流域所經之地有 8 個工業污染區塊，亦即大灣工業區、太子工業區、乙甲工業區、太乙工業區、仁德區工廠聚落、新田工業區、保安工業區、嘉南藥理科技大學旁工廠聚落。主要污染源為電鍍業與金屬表面處理業之廢水，次要污染源為皮革業、印染業、水洗業、酸洗業之工業廢水；另外生活污水部分粗估約有 10 萬人口之生活污水也排入三爺溪。其重金屬污染據稱是全台灣最嚴重者，筆者於三爺溪

永寧橋下進行底泥採樣之經驗，此溪之底泥有明顯之偏黃與偏綠之顏色，初步研判是重金屬鉻及銅之污染非常嚴重所致。

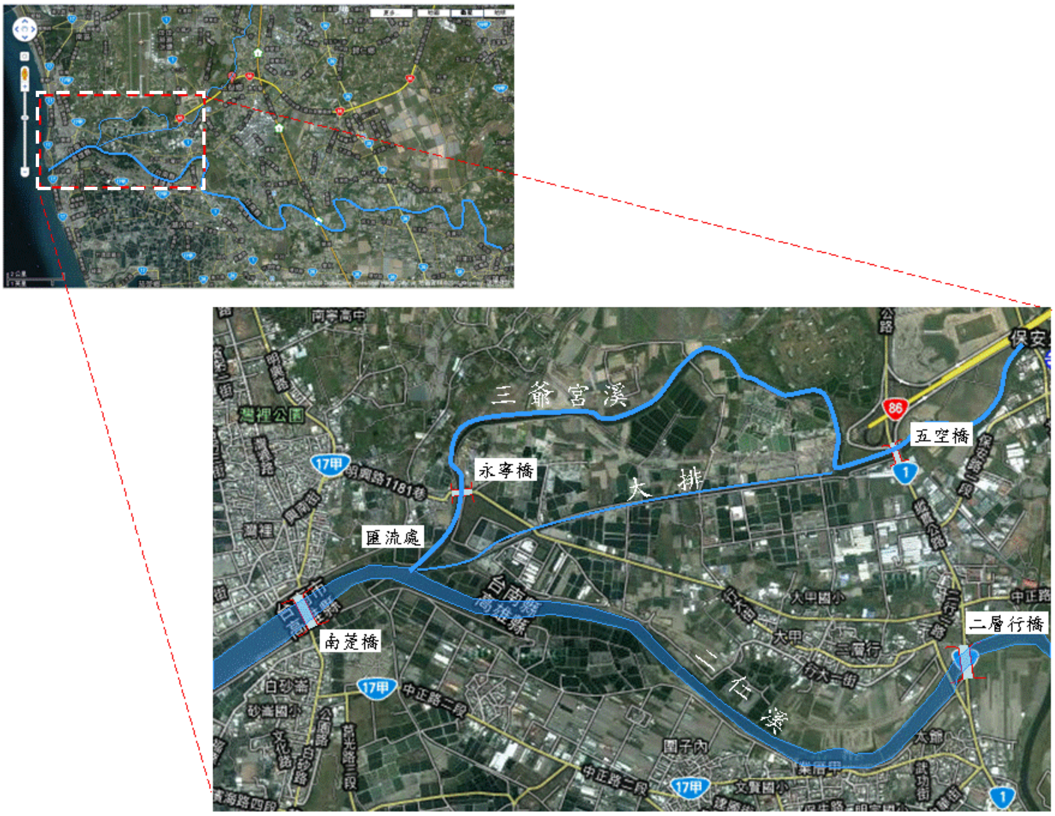

圖 6　二仁溪與三爺溪主要流域圖(摘錄自 Google.com 並加以標示)

水文地質方面，二仁溪全長約 65.18 公里，流域面積達 350.4 平方公里，由於河道迂迴，故在台灣主要河川中是屬於緩降河川，坡度較為平緩。二仁溪之上游為著名之月世界，流域上游集水區以第三紀上新世之古亭坑泥岩為主。每逢大雨，大量砂粒與沙礫被沖蝕帶入河川並沖刷至下游，其沖蝕程度為全國河川之冠，此現象也驗證本實驗室於 98 年 11 月與 99 年 4 月兩度至二仁溪採集底泥樣本時發現經八八水災(民國 99 年莫拉克颱風過境引起)之後，二仁溪河床之表層底泥之顆粒粒徑分佈、色澤與污染程度與較深層底泥有明顯差別。二仁溪流域之平均雨量約 1,850 公釐，多集中於豐水期(4~9 月)。此降雨集中現象似乎也導致二仁溪水質在豐水期期

間之溶氧相對較高[26]。二仁溪與三爺溪之流域與主要水質測站、底泥採樣點之名稱(主要爲橋樑名稱)等如圖 6 所示。左上角之地圖可以顯示二仁溪與三爺溪中下游流經位置，右下角之大圖中，於五空橋下游有一道大排水溝由東向西(通稱大排)，最後在三爺溪與二仁溪匯流處(通稱匯流處)一同匯入二仁溪主流。

實際選定之模場試驗位置之考量因子爲：(1)底泥之粒徑分佈適中，針對全部污染河段而言較具有代表性、(2)底泥與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度較適中，顯示爲輕度之感潮河段，對全部污染河段而言較具有代表性(南萣橋下底泥中與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度過高)、(3)河水與底泥因污染嚴重，幾乎全年均處於厭氧狀態，針對厭氧與好氧狀態調控較爲簡易。基於以上考量，選定三爺溪永寧橋爲第一優先場址，二層行橋爲第二優先場址。此外，復因三爺溪之上游較少泥沙沖蝕淤積之情況，污染分佈接近表層，容易操作；且三爺溪之流量與二仁溪主流比較相對較小，設置模場試驗設施之安全性較佳。永寧橋上下游於豐水期及枯水期之照片如圖 7 所示。

圖 7　二仁溪支流三爺溪之永寧橋於豐水期(左)與枯水期(右)河面情況(兩者水位差約有 0.5~1.0 公尺**)**

3.3 整治研究

3.3.1 實驗室瓶杯規模測試

筆者曾於 3 年前開始針對二仁溪底泥進行採樣分析，以 2009 年 11 月間之採樣分析結果爲例(表 3)，因二仁溪 PCBs 污染物可能主要來自三爺溪或北邊灣裡一

帶且歷史性檢測值均以北岸較高，因此南莛橋上下游之採樣點均位於北岸。除南莛橋上下游均進行採樣外，其他橋梁之採樣點均在上游測採樣。採樣時現場量測數據如表 3 所示，溶氧大多處於 0.5 mg/L 以下，已經偏厭氧狀態；溫度即使在 11 月底仍在 24.6℃以上，非常適合微生物生長；pH 值為中性偏鹼；氧化還原電位則顯示較深層底泥均處於非常還原之情況，適合進行厭氧脫氯反應。由表 3 各項數值及表 4 之各底泥樣品上層水中離子量測之結果可以得知二仁溪中底泥氧化還原狀況之特徵，且三爺溪與二仁溪污染程度與情況大不相同。所有河段中以三爺溪之污染可能最為嚴重，導致上下層底泥表面均為厭氧；pH 值均為中性偏鹼情況，可能與海水混合以及與碳酸(來源可能是空氣或是微生物呼吸作用產生)分布平衡有關；氧化還原電位也呈現相當高的負值，參酌各底泥樣品上層水中離子量測之結果，表示大致已經超越脫氮(denitrification)階段，而亞鐵離子濃度甚低之原因有可能是因酸揮發性硫化物(AVS，acid volatile sulfide)濃度甚高而生成 FeS 所致，此情況可能混淆對主要最終電子接受反應程序(terminal electron accepting process, TEAP)之判斷。此外，二仁溪之海水混合長度已經擴及中下游之二層行橋以上，但對三爺溪之影響則較為有限，此可由氯離子與硫酸鹽濃度偏低得知。

表 3　採樣點位置、日期時間與現地量測之環境參數值

採樣點	經緯度	位置	日期	溫度 (℃)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
南莛橋 1	N 22°55'07.5", E 120°11'02.4"	表層	2009/11/12	28.5	3	7.13	-248
南莛橋 1	N 22°55'07.5", E 120°11'02.4"	深層	2009/11/12	28.5	0.3	7.52	-440
南莛橋 2	N 22°55'09.1", E 120°11'05.2"	表層	2009/11/12	29.8	0.3	7.1	-164
南莛橋 2	N 22°55'09.1", E 120°11'05.2"	深層	2009/11/12	30.9	0.2	7.28	-154
匯流處	N 22°55'15.744", E 120°11'24.593"	表層	2009/11/26	29.6	3.5	7.75	-24
匯流處	N 22°55'15.744", E 120°11'24.593"	深層	2009/11/26	28.1	0.5	7.35	-358
永寧橋	N 22°55'31.404", E 120°11'38.831"	表層	2009/11/26	28.6	0.5	7.51	-216
永寧橋	N 22°55'31.404", E 120°11'38.831"	深層	2009/11/26	29.6	0.3	7.38	-336
二層行橋	N 22°54'58.553", E 120°13'33.672"	表層	2009/11/26	24.7	1.3	7.8	-2.4
二層行橋	N 22°54'58.553", E 120°13'33.672"	深層	2009/11/26	24.6	0.4	7.62	-208

表 4　各底泥樣品上層水中離子量測之結果(單位：mg/L)

採樣點	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	推估主要 TEAP
南萣橋 1	ND	5.0	1,574	13,521	鐵還原或硫酸還原
南萣橋 2	10.1	10.0	1,674	12,463	鐵還原或硫酸還原
匯流處	10.5	1.1	55	13,751	鐵還原或硫酸還原
永寧橋	ND	4.4	26	4,521	鐵還原或硫酸還原
二層行橋	10.8	10.9	54	10,466	鐵還原或硫酸還原

底泥之粒徑分析結果顯示主要爲砂粒，砏粒與黏粒相對較少(見圖 8)。底泥化學物分析資料如下表所示，分析前已將 5 個取樣點採集之樣品等比例混合，因爲時間限制，萘與 PCBs 交由合格之檢測機構進行檢驗分析，其餘均由本實驗室進行分析，分析所得之資料如表 5 所示。將含水率資料與歷史性資料比較，可發現表層(0~20 公分)底泥中之含水率相對較低，此乃因爲採樣時儘量避免取河水之故，此結果與一般底泥樣品中含水率動輒超過 90%之情況有明顯不同，可能是因其他多半在河道中以抓斗式採樣器採集而非如本研究以管柱取樣取得滿管之底泥樣品所致。PCBs 及萘含量與所有歷史性資料比較，也明顯偏低，此可能與八八水災將大量上游之相對未受污染之中細砂質底泥向中下游搬移覆蓋於上層，導致測值相對偏低。離子濃度檢測結果則顯示出所有採樣點均爲感潮河段且均有海水混合之情形已經達到一般海水中鹽分約佔 3.5%(約 35,000 mg/L)，此數據顯示河水中已經混合約 10~40%之海水。

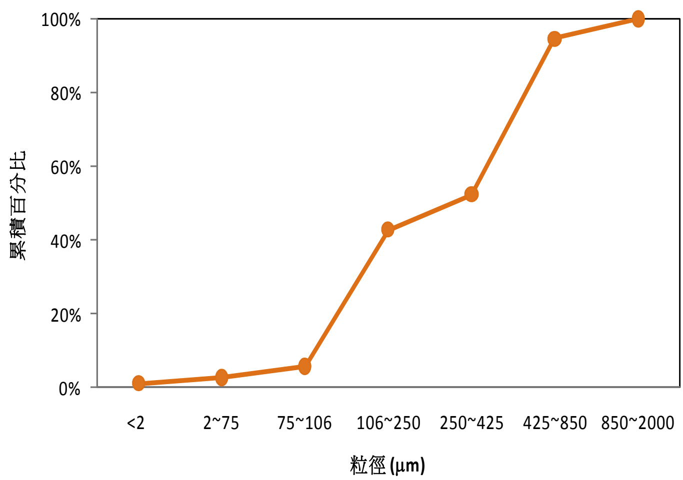

圖 8　底泥之顆粒粒徑分布曲線

表 5　二仁溪底泥樣品分析結果

項目	數值	備註
含水率	58.7 %	
多氯聯苯	0.16 mg/kg	乾基
萘	<0.125 mg/kg	乾基
氯離子	7,894.0 mg/L	混合樣品，水相
硝酸根離子	5.5 mg/L	混合樣品，水相
硫酸根離子	981.3 mg/L	混合樣品，水相
亞鐵離子	115.5 μg/L	混合樣品，水相
酸揮發性硫化物(AVS)	473.4 mg/kg	乾基
總有機碳	6,549.4 mg/kg	乾基

針對二仁溪底泥特性進行模擬底泥配製，並將採樣獲得之菌群加以馴化培養之後用於實驗室瓶杯規模之實驗。此部分之實驗針對奈米乳化液與奈米氧化鐵對 Aroclor 1242 降解之影響進行測試。實驗條件分爲擾動與非擾動兩大組，每一組中再依據是否添加 3 種濃度之奈米乳化液與兩種濃度之奈米氧化鐵，經分析實驗所得之數據，綜合爲以下 2 點結論：

1.Aroclor 1242 擾動厭氧脫氯部分，似乎低劑量之奈米乳化液配合高劑量之氧化鐵可得到較高之產氣量及較佳之氣體類別組合。且奈米氧化鐵與奈米乳化液添加似乎有加乘效應。加入奈米乳化液的確創造較適合鹵呼吸菌群生長之環境，而且似乎是低加量之奈米乳化液所提供之環境最爲適合。

2.Aroclor 1242 無擾動厭氧脫氯部分，低加量乳化液之各組之產氣量較高，而高劑量之乳化液有抑制呼吸作用之情形。未擾動之情況下其實有助於整體情況維持於甲烷生成階段且總體產氣量較高，有利於鹵呼吸作用反應之進行。可能是微生物在未擾動情況下，其實有更適合其附著生長情況，導致較佳之呼吸代謝能力，也再次證明奈米氧化鐵與奈米乳化液共同添加方式較爲有利。

3.3.2 模場試驗

模場試驗進行方式因現地底泥中 PCBs 與 PAHs 檢測值均甚低，必須另行添加，故無法於河道中進行試驗，必須在陸上以水族箱方式進行試驗並以現場二仁溪河水引流進入水族箱中再出流，試驗時間爲 2011 年 5 月至 11 月。模場試驗現

場共設有 12 槽，第 1 及第 2 槽爲自然回復組(爲控制組，僅定期採樣分析)，第 3~5 槽爲吸附移除組(分別加入 0, 20 及 1,000 mg/L 之奈米氧化鐵)，第 6~8 槽爲生物刺激組(分別加入 0.1%, 1.0%及 10%之奈米乳化液)，第 9~12 組爲整合復育組(分別加入 0.1%奈米乳化液與 20mg/L 或 1,000 mg/L 之奈米氧化鐵、1.0%奈米乳化液與 20mg/L 或 1,000 mg/L 之奈米氧化鐵)。以下就現地逐日量測結果、萘與 Aroclor 1242 移除、重金屬砷與鉻之去除以及綜合評估分段說明。

1.現地逐日量測結果

每日量測係針對每一槽之底泥上方水體與底泥表面下約 2 公分處進行各項環境參數量測。每日量測結果顯示底泥上方之溫度在 25℃~32℃之間，pH 值在 7.0~8.1 之間，溶氧在 0.5~4.0 mg/L 之間，氧化還原電位在-400 與 100 mV 之間；底泥中之溫度在 25℃~32℃之間，pH 值在 6.9~7.8 之間，溶氧在 0.5~1.5 mg/L 之間，氧化還原電位在-440 與-180 mV 之間。由量測數據得知，不同槽體間的各項環境變數隨時間變化相當一致。而相同參數之底泥上方與底泥中數據，其溫度無明顯差異，但底泥中之 pH 值較底泥上方稍低(可能微生物代謝作用較佳)；而底泥上方溶氧多爲好氧狀態，底泥中則爲厭氧狀態，由底泥中氧化還原電位可知大部份時間已呈現硫酸還原或是甲烷生成階段；而底泥上方則在初步厭氧或是好氧與厭氧代謝有互相交替之情形發生，底泥中測量結果顯示其溫度、pH 值、溶氧、ORP 皆非常適合微生物進行厭氧脫氯反應。

2.有機污染物降解結果

依據萘之各槽與控制組之移除率均高於 90%，可見二仁溪底泥中有極佳之萘分解菌群，添加任何外來奈米物質，並無明顯助益，單獨添加奈米乳化液甚至產生明顯之抑制效果，由於大豆油之脂肪酸較萘更容易爲微生物代謝且其濃度更高，此一抑制作用之產生是可以預期的。Aroclor 1242 之分解則以生物刺激明顯優於自然回復，所有結果中僅有單獨添加奈米氧化鐵之吸附移除組之去除效率較自然回復組爲差，其可能因爲未能有效回收氧化鐵中之三價鐵，而與 PCBs 競爭電子接受者之角色，導致其降解速率較低。

3.重金屬移除結果

在第 70 天採樣分析結果顯示，自然回復組之砷濃度已較初始之濃度高出約

44%，顯示現地場址之二仁溪河水中仍有砷之排放情形。而 140 天採樣自然回復組之砷濃度也較初始濃度高出約 60.8%，顯示自第三至第四個月中砷濃度有持續上升趨勢(推測應是來自二仁溪河水)。此外，比較各種處理方法砷之標準化移除率(即該槽砷濃度/自然回復組砷濃度平均值)，可發現 70 天時以奈米氧化鐵之吸附移除組與整合復育組去除效果稍佳；而鉻之標準化移除率，仍以吸附移除組與整合復育組較佳。而 140 天時，砷部分之移除率均相當低，僅吸附移除組之高氧化鐵添加量、生物刺激組之低乳化液添加量、整合復育組之高氧化鐵添加量配合中或低之乳化液者添加量仍有正面之移除效果，其餘則成效不彰。整體而言，70 天檢測結果顯示，鉻部分之移除率較砷之移除率普遍稍高，其中以整合復育組之 14%去除率為最高。140 天檢測資料顯示鉻移除效果仍較砷為佳，尤以整合復育組最佳。以去(2011)年七至八月間曾有數次暴雨導致河水暴漲以及底泥翻攪情況，可推論由 70 天至 140 天間所汲取之河水中重金屬濃度可能相對偏高且流入各試驗槽池中。本研究也針對汞、銅、鉛、鎘、鋅與鎳進行檢測，所有重金屬去除率最高者為整合復育組之低氧化鐵添加量與中乳化液添加量(第 11 槽)，可去除 22.6%之鉛。與自然回復組比較，所有實驗組別中去除率最佳者為鎘。

4.綜合評估

由第 70 天時綜合評估發現添加奈米乳化液與氧化鐵對萘之生物降解抑制作用幾乎可忽略；而奈米氧化鐵之回收操作對於重金屬降低有顯著之影響；奈米乳化液添加亦對 Aroclor 1242 降解有助益，但添加較高量奈米乳化液則對重金屬移除效果有些許降低之狀況；添加高量奈米氧化鐵對 Aroclor 1242 降解也降低其處理效果，顯示適量之回收作業對 PCBs 降解有助益；添加低奈米乳化液量或是添加低奈米氧化鐵量效果最佳，且優於自然回復之效果。在 140 天時，同樣以排序之方式可得到較完整之結論，顯示萘於 5 個月內已減少 95%以上，而單獨添加奈米乳化液與氧化鐵對萘之生物降解似乎有抑制作用，其中尤以單獨添加奈米乳化液者最為明顯。奈米氧化鐵之回收操作有助於重金屬之降低，但因受到實驗水槽銹蝕影響，此結果在 140 天檢測時較不明顯；奈米乳化液及奈米氧化鐵之添加對 PCBs 降解情形與 70 天時結果相當。整體綜合評價見表 6，考慮砷鉻、萘與 Aroclor 1242 移除權重各為 1 之情況下，其優劣排名之順序為：整合式復育>吸附移除>

自然回復>生物刺激。若加計所有檢測之 8 種重金屬之去除率，並且移除萘排名，僅以 Aroclor 1242 移除排名及重金屬移除排名權重爲 1 之情況下，則整體排名由優至劣之順序爲：整合式復育>吸附移除>生物刺激>自然回復。

表 6 綜合評估後處理方式排名

實驗組別	自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
奈米氧化鐵添加	0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業	無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
奈米乳化液添加	0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
檢測項目	各該項目處理效果排序											
萘 (NAP)	6	4	2	6	10	12	9	11	1	8	2	4
Aroclor 1242	8	11	10	12	6	3	9	4	7	4	2	1
砷	11	8	5	8	2	1	7	12	2	10	6	2
鉻	10	10	4	6	5	6	9	12	8	3	1	1
砷與鉻總計	21	18	9	14	7	7	16	24	10	13	7	3
排名	11	10	5	8	2	2	9	12	6	7	2	1
砷與鉻及 Aroclor 1242 總計	19	21	15	20	8	5	18	16	13	11	4	2
排名	10	12	7	11	4	3	9	8	6	5	2	1
砷與鉻、Aroclor 1242 與萘總計	25	25	17	26	18	17	27	27	14	19	6	6
排名	8	8	4	10	6	4	11	11	3	7	1	1
8 種重金屬總計	71	60	43	42	35	55	62	67	61	35	39	39
排名	12	8	6	5	1	7	10	11	9	1	3	3
8 種重金屬、Aroclor 1242 與萘	26	23	18	23	17	22	28	26	17	13	7	8
排名	10	8	6	8	4	7	12	10	4	3	1	2

四、結論

臺灣之河川底泥污染情況相當嚴重，而國際間較常使用之整治工法未必適用於台灣之氣候與地理條件。以二仁溪爲例，其重金屬多半已經超過現行底泥品質標準，PAHs 與 PCBs 均已超過上限值，戴奧辛目前尙未超過上限值。現地模場試驗顯示，各不同處理組別在每日環境參數量測上均相當一致，但所有組別在底泥上方與底泥中之氧化還原電位及溶氧值有明顯之差異。對萘之降解而言，單獨添加奈米

乳化液有抑制降解之效果；對 Aroclor 1242 之降解而言，奈米乳化液添加有助於其生物降解且皆優於自然回復；對於砷與鉻之移除而言，目前之操作方式未能有效移除砷與鉻，但可有效移除鎘；綜合評價以整合式復育方法明顯優於其他整治方法。

參考文獻

1.Chang, B.V., Chang, I.T., and Yuan, S.Y. Anaerobic degradation of phenanthrene and pyrene in mangrove sediment. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 80: 145-149, 2008.

2.Adriaens, P., Kohler, H.-P. E., Kohler-Staub, D., and D. D. Focht. Bacterial dehalogenation of chlorobenzoates and co-culture biodegradation of 4,4'-dichlorobiphenyl. Appl. Environ. Microbiol. 55: 887-892, 1989.

3.Borja, J., D.M. Taleon, J. Auresenia and S. Gallardo, Polychlorinated biphenyls and their biodegradation, Process biochem. 40: 1999–2013, 2005.

4.Abramowicz, D.A.. Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review. Critical Review in Biotechnology 10:241-251, 1990.

5.Chang, B.V., Liu, W.G., and Yuan, S.Y., Microbial dechlorination of three PCB congeners in river sediment. Chemosphere 45:849-856, 2001.

6.錢紀銘、萬孟瑋、黃漢哲、郭馨文、陳意銘，二仁溪底泥多氯聯苯汙染分佈之研究，嘉南學報 32，54-63，2006。

7.陳意銘、林建榮、許菁珊、黃皇文、黃淑郁，二仁溪底泥微生物對商品化多氯聯苯 Aroclors 之脫氯作用，嘉南學報 31，209-217，2005。

8.Tobak, H. H.; Lazorchak, J. M.; Lei, L.; Khodadoust, A. P.; Antia, J. E.; Bagchi, R.; Suidan, M. T. Studies On Bioremediation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Sediments: Bioavailability, Biodegradability, And Toxicity Issues. Environ. Toxicol. and Chem., 22, 473-482, 2003.

9.Park, S.S., Y.J. Kim and C.H. Kang, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. Atmos, Environ. 36: 2917–2924, 2002.

10.Peterson, M. L. Brown, Jr.,G.E. and G.A. Parks. Direct XAFS evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 107: 77-88, 1996.

11.Shipley, H. J., Yean, S., Kan, A.T., and M. B. Tomson Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: effect of particle concentration, ph, ionic strength, and temperature. Environmental Toxicology and Chemistry 28:509-515, 2009.

12.Yavuz,C.T., Mayo, J.T., Yu,W.W., Prakash,A., Falkner, J.C., Yean, S., Cong, L., H Shipley,.J., Kan,A., Tomson, M., Natelson,D., and V.L. Colvin, Lowfield magnetic separation of monodisperse Fe3O4 nanocrystals, Science 314: 964–967, 2006.

13.Adriaens P, M-Y. Li, and A.M. Michalak Scaling methods of sediment bioremediation processes and application. Engineering in Life Sciences 3:21-227, 2006.

14.Burgess, R.M., Perron, M.M., Friedman, C.L., Suuberg, E.M., Pennell, K.G., Cantwell, M.G., Pelletier, M.C., Ho, K.T., Serbst, J.R., Ryba, S.A. Evaluation of the effects of coal fly ash amendments on the toxicity of a contaminated marine sediment. Environ Toxicol Chem. 28:26-35, 2009.

15.Jonker, M. T. O., Suijkerbuijk, M. P. W., Schmitt, H. and Sinnige, T. L. Ecotoxicological Effects of Activated Carbon Addition to Sediments. Environmental Science & Technology 43, 5959-5966, 2009.

16.Wiedemeier, T.H,, Rifai, H.S., Newell, C.J., and J.T. Wilson. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc,, New York, USA, 1999.

17.Ramaswami, A. and R.G. Luthy. Measuring and modeling physicochemical limitations to bioavailability and biodegradation. Page 916-924, 2002. In Manual of Environmental Microbiology, 2nd Edition., Hurst, C.J., Crawford, R.L., McInernery, M.J., Knudsen, G.R., and L.D. Stetzenbach (Editors), ASM Press, Washington D.C., USA.

18.Chang, S-C. and Yu, Y-H. High arsenic adsorption capacity of sub-4 nanometer magnetite nanoparticles. The Sixth International Conference on Sustainable Water

Environment, July 29-31, 2010. Clayton Hall, University of Delaware, Newark, Delaware, USA.

19.凌彗纹，以生物淋溶法處理受重金屬污染之河川底泥過程中底泥物化因子的變化，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文，2004。

20.王一雄，台灣河川底泥中多氯聯苯汙染變遷之研究，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，NSC-87-2313-B-002-011，NSC-88-2313-B-002-001，NSC-89-2313-B-002-001，2000。

21.潘復華，二仁溪、高屏溪底泥樣品中戴奧辛及平面狀毒性多氯聯苯濃度現況背景調查，環境檢驗所環境調查研究年報 9:89-110，2002。

22.王正雄，張小萍，黃壬瑰，李宜樺，王世冠，洪文宗，陳珮珊，環境荷爾蒙-壬基苯酚殘留調查及其對雄鯉魚生理效應之研究，環境檢驗所環境調查研究年報 9：291-312，2002。

23.行政院環境保護署，中華民國 101 年 1 月 4 日行政院環境保護署環署土字第 1000116349 號令發布，底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法。http://www.ylepb.gov.tw/news/index-1.asp?Parser=9,7,384,327,,,2039

24.田倩蓉，The Establishment of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals; EPA-97-J103-02-204; Environmental Protection Agency, Republic of China: Taipei, 2008/12/31, 2008.

25.University of Minnesota, http://umbbd.msi.umn.edu/naph/naph_image_map.html. Accessed on 07/15/2010., 2009.

26.行政院環保署全國環境水質監測資訊網，http://wqshow.epa.gov.tw/Accessed on 07/15/2010.，2010。