

## Industrial Pollution Prevention and Control

121

中華民國一〇一年三月 VOL.31 NO.1 Mar. 2012



INDUSTRIAL DEVELOPMENT BUREAU  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
TAIWAN R.O.C.

本期專題為「土壤及地下水污染整治」，承蒙吳委員志超多方邀稿，共邀得專題稿件6篇，期盼提供業界及學者專家就此專題深入探討的參考，並能運用於實務技術方面。



中華民國七十一年一月創刊

中華民國一〇一年三月出刊

發行人：杜紫軍

總編輯：甘薇璣

編輯委員：吳委員志超、李委員公哲、周委員明顯、胡委員憲倫、馬委員小康、  
歐陽委員嶠暉、鄭委員福田、謝委員永旭、顧委員洋（依姓氏筆劃順序）

本期專題編輯委員：吳志超

企劃：曾志雄、于台珊、李碧鈴

執行編輯：陳見財、曾郁雯、卓憲騰、陳千翔

發行所：經濟部工業局

出版所：經濟部工業局

台北市信義路三段41-3號

TEL：(02) 2754-1255 FAX：(02) 2704-3753

網址 <http://www.moeaidb.gov.tw>

財團法人台灣產業服務基金會

台北市大安區106四維路198巷39弄14號1F

TEL：(02) 2325-5223 FAX：(02) 2325-3922

網址 <http://www.ftis.org.tw>

行政院新聞局出版事業登記證

局版臺誌第三一四七號

中華郵政北字〇五二七號

執照登記為雜誌交寄

印刷承製：致琦印刷



# 121 工業污染防治

## 環境管理

產業水足跡之初評

..... 華 健、吳怡萱 1

## 原物料替代

蒙特婁議定書列管化學物質溴化甲烷於檢疫與裝運前處理之  
替代技術研究

..... 連振安、楊斐喬、羅慧瑋、顏志恒 33

## 空氣污染

新興都市之形成與空氣中逸散污染源之關係：以新北市為例

..... 麥耀仁、孫安正、林錕松 53

## 溫室氣體

燃燒後捕獲二氧化碳技術-鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術  
國際現況與國內發展介紹

..... 柳萬霞、徐恆文、黃欽銘、陳威丞、歐陽湘 71

## 本期專題：土壤及地下水污染整治

我國土壤及地下水污染整治之未來發展方向

..... 何建仁 89

透水性反應牆現況介紹

..... 陳建隆 113

活化過硫酸鈉化學氧化處理 2,4-D 除草劑之探討

..... 潘昱睿、梁振儒 123

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 145

奈米零價鐵金屬：從國際到國內；從應用到風險

..... 連興隆、蔡春進、劉宗勇、張宣武、蘇鈺珊 167

南科台南園區深層地下水富含砷的成因初探

..... 張順欽、高靖閔、周奮興 187





## 環境管理

# 產業水足跡之初評

華 健\*、吳怡萱\*\*

### 摘要

受到國際間高水份商品貿易持續成長的驅使，水逐漸成爲一項全球性資源，許多跨國大公司也正致力對其用水和用水所可能帶來的效應，進行整體評估。本文在於討論產業所可能初步採用的水足跡評估方法，以及在評估過程中可能面對的挑戰與設定邊界條件的合理化等議題。整體而言，產業界可透過水足跡盤查了解其生產的直接用水，並認清其對於水資源的真實影響。未來隨著氣候變遷預測及缺水問題逐漸顯現，第一階層供應商和電力業者勢必被迫釐清其整體用水需求，力圖降低其水足跡。過去幾十年的經驗充分顯示跨政策領域整合的重要性。藉由引進供應鏈思維，並整合國際貿易相關的缺水與污染議題，水足跡評估將有助於水管理範疇內的決策。

【關鍵字】水足跡、生命週期評估、環境影響、水資源

---

\*海洋大學輪機工程系 副教授

\*\*東吳大學會計學系 助理教授

## 2 產業水足跡之初評

### 一、前言

人類全球的各種活動不僅耗水，同時也污染水。儘管氣候變遷與溫室氣體 (greenhouse gases, GHG) 排放減量為當今全球核心議題，「取得安全而可靠的水源」卻無疑是人類有史以來，最重要而迫切的課題<sup>[2]</sup>。如今一方面全球氣候專家正積極透過更可靠的數據，以修正氣候預測模型，同時有關於水在世界各地短期內所可能引發效應的預測，也正積極進行中。當今全球人口當中，大約仍有 3 分之 1 居住在取水困難的地區<sup>[8]</sup>。然而根據經濟合作與發展組織 (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD) 的預測，到了 2030 年，全世界將會有 47% 人口住在取水艱難的地區<sup>[1]</sup>。

在國際間高水份商品貿易持續成長的驅使下，水逐漸成為一項全球性資源。很多人愛喝咖啡或茶，但大多數人可能不知道，咖啡為僅次於石油，在世界上買賣最多的一項商品。加上種茶，全世界每年要用掉 1,400 億立方米的水<sup>[4]</sup>。稍微改變喝咖啡或喝茶的習慣，便有可能輕易的改變我們的環境。

當今全球市場當中，充斥著諸如農產品、木質建材、棉麻織品及生物能源等高水分商品，結果使得消費者與水資源利用之間的關係難以連結<sup>[5]</sup>。如此情況可從棉花的例子看出。從棉花田到成衣等最終產品，棉花要經歷一連串個別生產階段，而分別對水資源造成不同類型與不同程度的衝擊。這些不同的生產階段往往分處異地，而其最終消費又位於另外的場所<sup>[6]</sup>。例如，台灣本身雖不種植棉花，但卻可從埃及、印度、巴基斯坦等地進口棉花原料，接著在紡織廠加工後將棉質衣物等產品，出口到歐、美國家。因此，繼在碳足跡(carbon footprint)上作出努力之後，由於社會期待對淡水資源也能有較為妥善的盤算，許多跨國大公司也跟著致力對於其用水和用水所可能帶來的效應，進行完整的評估<sup>[7]</sup>。

基於對前述等全球環境問題的關切，近年來水足跡(water footprint)也成了環境指標相關領域當中最熱門的議題之一，高耗水產業尤甚<sup>[8]</sup>。這類水足跡的評估，意在針對某項產品或服務業務所需用到或者是牽涉到的水資源進行量化。理論上，決策者在瞭解其某項業務或產品，和所有淡水資源之間的關係後，便可找出足以減輕

對淡水資源造成的衝擊，或是降低水足跡的改進之道<sup>[9]</sup>。正如同碳足跡評估，這類評估通常都會超越某公司的直接營運範圍，而及於其供應商或供應鏈，乃至於其產品的最終使用者。因此，像是豐田汽車這樣的大公司，便可能要顧及好幾千家供應商的許多相當複雜的因素<sup>[10]</sup>。

水足跡可粗略定義為產生商品或服務的耗水總量。因此任何消費者，包括個人、家庭、學校、社區、城市乃至國家，和生產者，包括組織、私人公司、或經濟部門的水足跡，照說都可計算得出來。水足跡包含 3 部分：藍、綠及灰水足跡。藍水足跡 (blue water footprint)指的是由於某個人或團體，為了產生貨品和服務而從水資源(包含地下和地表水)當中消耗掉的淡水量。綠水足跡(green water footprint)則是指從全球綠水資源(儲存在土壤當中的雨水)蒸發掉的水量。灰水足跡(grey water footprint)則是為了產生前述貨品和服務，而污染的水量<sup>[4]</sup>。

計算某位消費者的水足跡，需將直接和間接用掉的淡水加起來。直接用水大致便是在生活當中直接用掉的，間接用水則是用來產生消費者所消費的產品與服務，所用掉的總水量。全球平均水足跡為 1,240 m<sup>3</sup> /人/年，各國不同。最少的之一是中國人的 700 m<sup>3</sup> 水/人/年，而美國的 2,480 m<sup>3</sup> 水/人/年則是世界上最多的<sup>[11, 12]</sup>。另外，公司水足跡則被定義為用來維持某業者營運，所直接和間接用掉的淡水總量。這和該業者的產出相關，同樣包含直接與間接用水。至於談到國家的水足跡，則是該國居民用來產生貨品和服務所用掉的水，包含內部與外部水足跡。前者指的是國內水資源撥付(appropriation)的部分，後者則指在其他國家水資源的撥付。例如日本的總水足跡當中，大約有 65% 是來自國外的，而中國水足跡當中則大約只有 7% 不屬於中國國內<sup>[13]</sup>。

儘管如今已有一些組織針對水足跡會計 (water footprint accounting)分別提出不同標準，只不過迄今其從定義到方法，仍莫衷一是。而用來進行水足跡評估，能夠放諸四海皆準，一步一步指導的方針，也尚未問世<sup>[9]</sup>。從文獻當中所能找出堪稱完整的水足跡評估，也仍有限，且大多屬於農業相關的小型產業<sup>[14]</sup>。這類產業的共同特性，正是其供應鏈都相當簡單而明確，供應商一般也都較願意配合。相反的，一些像是半導體業等高科技產業，基於其對智慧財產權的顧慮，情況便可能大不相同<sup>[15]</sup>。一般而言，大而複雜的公司在評估和水有關的衝擊時，大多僅侷限於針對其



#### 4 產業水足跡之初評

製程中的用水，而很少同時涉及對於諸如環境、人體健康、以及大地穩定或安全等全面性的影響<sup>[16]</sup>。

ISO 14046 「水足跡」於第一階段討論，所提出的原理、需求、和方針尚不敷使用。而聯合國環境委員會 (UN Environment Programme, UNEP) 的技術產業與經濟小組 (Division of Technology, Industry, and Economics, DTIE) 最近則合作進行了一項水會計 (water accounting) 的實務研究，並整理出一套用於水足跡評估的最新觀念<sup>[7]</sup>。這套觀念涵蓋了 LCA 方法及目前既有的 GHG 排放評估議定書 (GHG Emission Assessment Protocols)。所以，儘管水足跡評估的架構仍處於發展階段，透過在碳足跡評估當中所取得的經驗，業者仍得以先對其在水方面所可能造成的影響進行了解。本文接著將討論水足跡評估方法，以及在評估過程中可能面對的挑戰與設定邊界條件等的合理化。

繼 Hoekstra 於 2002 年提出水足跡 (water footprint)<sup>[17]</sup>的觀念之後，國際間廣泛對於將供應鏈當中的用水一併納入考慮的想法，開始產生興趣<sup>[18]</sup>。水足跡為一淡水資源利用的指標，同時兼顧某消費者或生產者的直接與間接用水情形。某項產品的水足跡，指的是從整個供應鏈當中所量得，用來生產該產品的淡水量。其可顯示耗水量及水遭受污染的量，而在總水足跡當中的各部分，又會分別呈現出其地理與時間特性。

水足跡能夠對消費者與生產者和淡水利用系統之間的關係，提供較佳且較廣泛的連貫。其所表達的是耗水與污染的量，而並非對於當地環境造成衝擊的嚴重性。畢竟某個當地環境受到一定量耗水與水污染的衝擊，仍取決於當地水系統究竟有多脆弱，以及同一水系統當中的用水者與污染者的多寡。其可作為針對永續與均衡用水相關議題的討論，以及對當地環境、社會及經濟進行評估時的重要基礎。

根據整體的估計，全球平均每一塊錢美金工業產品的水足跡為 80 公升水<sup>[17]</sup>。至於要評估某項特定工業產品的水足跡則並非易事。理由是工業產品種類繁多，其生產鏈不僅複雜且不同國家與不同公司之間情況迥異。因此，即如前面所提出的全球性粗略數據，其並非指每單位或每公斤產品，而是每單位價格。

全球每年工業耗水 720 立方公里，大約僅為全球作物生產用水的一成。所以前面的 80 公升/美元也正是從整體工業產值估算所得。當然，針對不同國家所估算出

的數據也各不相同。例如美國的工業產品水足跡將近 100 公升/美元，但德國和荷蘭的工業產品平均水足跡則約為 50 公升/美元<sup>[19]</sup>。至於日本、澳大利亞和加拿大的工業產品則僅 10~15 公升/美元，而最大的開發中國家中國和印度工業產品的平均水足跡則為 20~25 公升/美元<sup>[20]</sup>。

我們可能會看到以下信息：

「生產一公斤牛肉需要 16,000 公升的水。」

事實上在這個全球平均數字的前後數字之間，有著極大差異。一塊牛肉的標準水足跡，至少取決於其生產系統的類型與組成，以及餵食這頭牛的來源。我們也可能聽過類似的說法：

「我們生產一杯咖啡，需要 140 公升的水。」

同樣的，這數字也是全球平均值，而也隨著決定生產咖啡的諸多因素，有相當大的差異。中國的人均水足跡大約為每年 700 立方公尺，但中國的水足跡當中卻僅 7%，是在中國境外的。日本的人均水足跡大約為每年 1,150 立方公尺，而日本的總水足跡當中卻有高達 65%，屬日本國境以外。

Aldaya 和 Hoekstra 曾估算義大利 pizza 的水足跡<sup>[22]</sup>。我們知道，做成一片 pizza 必須用到由小麥輾成的麵粉，根據前人的計算，義大利麵包用小麥的平均綠水足跡為 495 m<sup>3</sup>/公噸，藍水足跡為 125 m<sup>3</sup>/噸。至於用來做 pizza 的硬質小麥 durum wheat 用水，則大約為麵包小麥的兩倍。這主要是因為二者之間不同的栽種和收成情況所致。麵包小麥能適應潮濕和幾乎無雨的夏季，主要產區為義大利北方<sup>[24]</sup>，而硬質小麥則主要產自義大利南方。

比較兩種小麥的灰水足跡，兩者皆與氮污染相關，麵包小麥的明顯低於硬質小麥的。將水足跡的綠、藍、灰 3 部份加在一起，便得到麵包小麥的總水足跡為 786 m<sup>3</sup>/噸。當這麥穀輾成了麵粉，原本小麥重量當中 72% 變成了麵粉，剩下的 18% 則成了小麥殘渣顆粒。小麥麵粉當中包含了兩種不同產品總售價的 88%。以麵包小麥總水足跡 786 m<sup>3</sup>/噸計算，可得到麵包小麥的水足跡為  $(786 \times 0.88 / 0.72) = 961$  m<sup>3</sup>/噸。該總水足跡當中由綠水 63%、藍水 16% 及灰水 21% 所組成。

至於做 pizza 也不可少的番茄的水足跡，假設 pizza 是以工業用蕃茄做成的

6 產業水足跡之初評

番茄泥烤成的，則經過栽培某種作物的水足跡的評估計算，可以得到義大利全國番茄的平均綠、藍水足跡分別為 35 m<sup>3</sup>/噸、60 m<sup>3</sup>/噸。繼續依此程序計算下去，最後可望得到義大利 pizza 的水足跡。

二、水足跡評估方法

2.1 範疇

總的來說，進行「水足跡評估」的目的，在於探討某些人類活動或特定產品，和缺水與水污染議題之間究竟有何關係，進而尋求如何讓這些活動與產品，能在水這方面更為永續。因此，水足跡評估應涵蓋：1.某加工過程、產品、生產者、消費者的水足跡的量化與配置，或是在某特定地理區域內水足跡在空間與時間上的量化；2.該水足跡在環境、社會及經濟各層面永續性的評估；以及 3.建立一套因應策略<sup>[9]</sup>。

如前所述，水足跡大致可採和碳足跡相同的評估方法，審視包含在類似範疇 1, 2 和 3 當中的各項活動。表 1 分別列述這些審視項目及其努力改印的方向。

表 1 範疇 1, 2 和 3 的審視項目及努力改進的方向<sup>[9]</sup>

對象	項目	努力改進方向
範疇 1	生產直接用水	1.生產過程力求節約用水 2.力求降低對水資源造成的衝擊
範疇 2	發電用水(或稱為「能源水」，energy water)	1.發電與用水有相當直接的關係，應力求降低用電 2.慎選用來發電的能源型態
範疇 3	初階供應商用水	1.顧及運送(例如船、火車、卡車等)、員工差旅、產品使用及供應鏈 2.供應商往往是對整體用水最具直接影響的



在完整的水足跡評估當中應包含 4 方面：

1. 設定目標與範疇
2. 水足跡會計
3. 水足跡永續性評估
4. 水足跡因應策略

進行水足跡評估時，為能讓所作選擇透明，首先必須清楚設定評估的目標與範疇。進行某一水足跡評估，可能基於各種不同的理由。例如，某國政府可能想知道其依賴外國提供水資源的情形；或是，其也可能想知道高水份產品水源的水永續性。一條河川流域的主管機關可能想知道，在該流域當中各種活動的整體水足跡是否違背了河流維繫環境的需求或是否超過了水質標準。而某公司也可能想知道，其供應鏈對有限水資源的依存度或其是否得以透過供應鏈與營運，以降低對水體系的衝擊。

## 2.2 數據

表 2 當中所列，為整理自劍橋能源研究協會(Cambridge Energy Research Association, CERA)等所提供的數據，所得到的各種發電方式的單位用水量<sup>[25]</sup>。此表顯示，產生每度電所需水量，以水力和生質能等再生能源最高。另外，從此數據中也可看出，以不同能源型態發電所需耗費的水量差異甚大，而不同的研究者針對同一種能源型態的發電用水估測，也可能有相當大的不同。採用以下簡易公式<sup>[25]</sup>，並納入再生能源認證(renewable energy certificates, REC)百分比，某公司即得以算出其與用電相關的年度用水量。

$$\sum E \times (D_c \times W_c) + (D_w \times W_w) + (D_h \times W_h) + (D_{ng} \times W_{ng}) + (D_p \times W_p) + (D_{pv} \times W_{pv}) + (D_b \times W_b) + (D_g \times W_g) \text{-----}(1)$$

式中，

$E$  = 年度用電量，kWh；

$D_c$  = 國家或國際的 REC 燃煤比率，%；

$W_c$  = 燃煤發電用水，l/kWh；

## 8 產業水足跡之初評

$D_w$  = 國家或國際的 REC 風能比率，%；

$W_w$  = 風力發電用水，l/kWh；

$D_h$  = 國家或國際的 REC 水力比率，%；

$W_h$  = 水力發電用水，l/kWh；

$D_{ng}$  = 國家或國際的 REC 天然氣比率，%；

$W_{ng}$  = 天然氣發電用水，l/kWh；

$D_p$  = 國家或國際的 REC 燃油比率，%；

$W_p$  = 燃油發電用水，l/kWh；

$D_{pv}$  = 國家或國際的 REC 太陽光電比率，%；

$W_{pv}$  = 太陽能發電用水，l/kWh；

$D_b$  = 國家或國際的 REC 生物能源比率，%；

$W_b$  = 生質能發電用水，l/kWh；

$D_g$  = 國家或國際的 REC 地熱比率，%；

$W_g$  = 地熱發電用水，l/kWh。

表 2 每千瓦小時(kW-hr)發電量的用水量(公升) <sup>[25]</sup>

能源型態	CERA	VWL	AWEA	平均
水力	17.0	0.3	68.1	28.5
生物質量/生質油	503.5	575.0	-	539.2
地熱	5.3	1.7	-	3.5
風力	0.004	0	0.1	0.06
太陽光電	0.004	3.2	0.004	1.1
燃煤	1.7	1.3	1.9	1.6
燃油	1.4	23.4	1.6	8.8
天然氣	0.9	0.04	0.004	0.3
核能	4.5	53.0	2.4	20.0

## 2.3 某製程步驟的水足跡

某產品的水足跡指的是產生該項產品所用的淡水量，為整個生產鏈當中各個步驟的用水加總。該水足跡應該兼顧時間和空間層面，亦即水是在何時及何處用掉的，因此分成了如前面所述綠、藍、灰水足跡。

### 2.3.1 藍水足跡

藍水即地表淡水與地下水，而藍水足跡便是這類消耗性用水(consumptive water use)的一項指標。至於這裡所稱消耗性用水則包含以下四種情形：

1. 水的蒸發
2. 水加進產品當中
3. 水不會再回到同樣的集水區當中，而像是流到了別的集水區或是匯流於海洋等情形
4. 水在相同期間內不會流回，卻要等到濕季才流回的情形

上述蒸發的情形最為顯著，而消耗性用水也都通常與它相關。在進行水足跡評估時，只要是與生產有關的蒸發都應納入計算，這包括原本蓄存當中的（例如從水庫、蓄水池蒸發掉的）、輸送當中的（例如從大圳蒸發掉的）、加工過程當中的（例如因加熱而蒸發卻未收集的）、以及在收集和處置過程當中的（例如在排水溝和廢水處理廠蒸發掉的）。

如圖 1 所示，水終究會留在天地之間的水文循環(hydrological cycle)當中，而屬可再生的資源，只不過其倒也並非可以無限量供應。在某一期間內，能夠補助到地下水層(aquifer)和在溪河內流通的水，往往僅限於一定的量，而因為農業灌溉與工業生產等目的所需用到的水，也正是取自於這些地下與地表的水資源。藍水足跡便在於計量在一定期間所消耗掉的水，亦即不會立即流回到集水區內的水。而剩下的，便是用來維繫依賴相同水源的生態系的水。因此某加工過程的藍水足跡(水量/時間)，可以(2)式計算：

$$WF_{proc,blue} = \text{蒸發藍水} + \text{加入產品藍水} + \text{回流水損失} \text{-----}(2)$$



## 10 產業水足跡之初評

公式(2)當中最後一項指的是在回流水當中，無法在汲水的相同時期內回到同一集水區的部份。

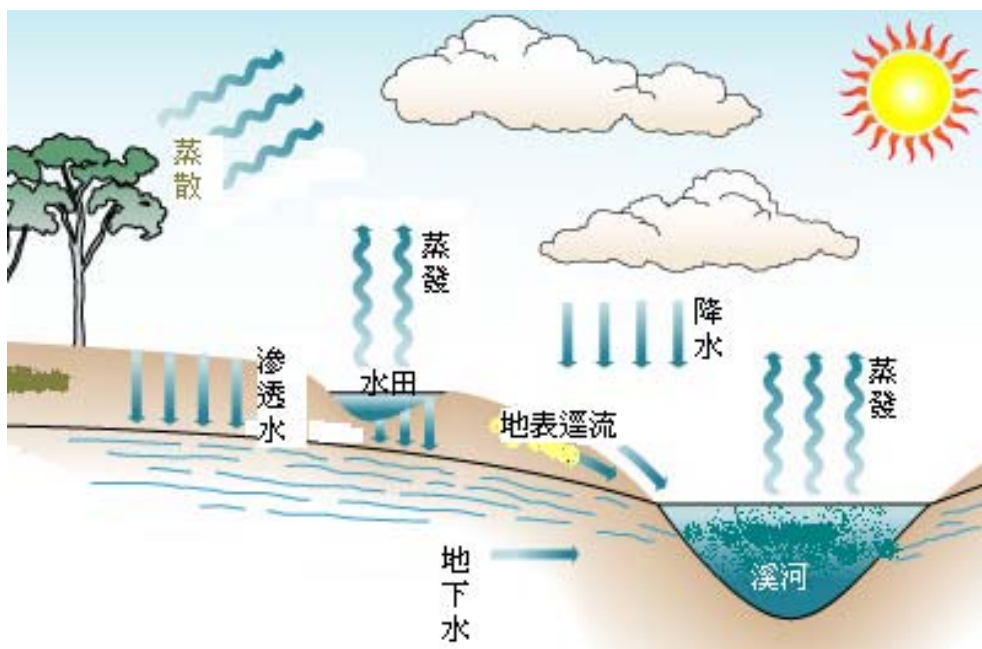


圖 1 水文循環

在水足跡議題當中，水的回收(recycle)與再利用(reuse)各有其定義。回收，特別指的是將水以相同的目的，當場重覆使用；而再利用則指在他處，有可能以其他目的重覆使用。在回收的情形下，我們可以進一步在廢水回收(經過處理後重覆使用)和回收蒸發水(凝結水蒸氣後重複使用)之間加以區分。圖 2 所示為某簡單實例的各種水回收與再利用<sup>[27]</sup>。從圖中所示兩個加工過程當中，第二個過程所使用的是源自第一個過程經過處理的廢水。從圖中還可看出兩個加工過程的藍水足跡為其個別消耗性用水，包含加入產品中的和蒸發掉的水。另外，從圖 2 中亦可看出，透過水回收與再利用，還可降低用水者的灰水足跡。

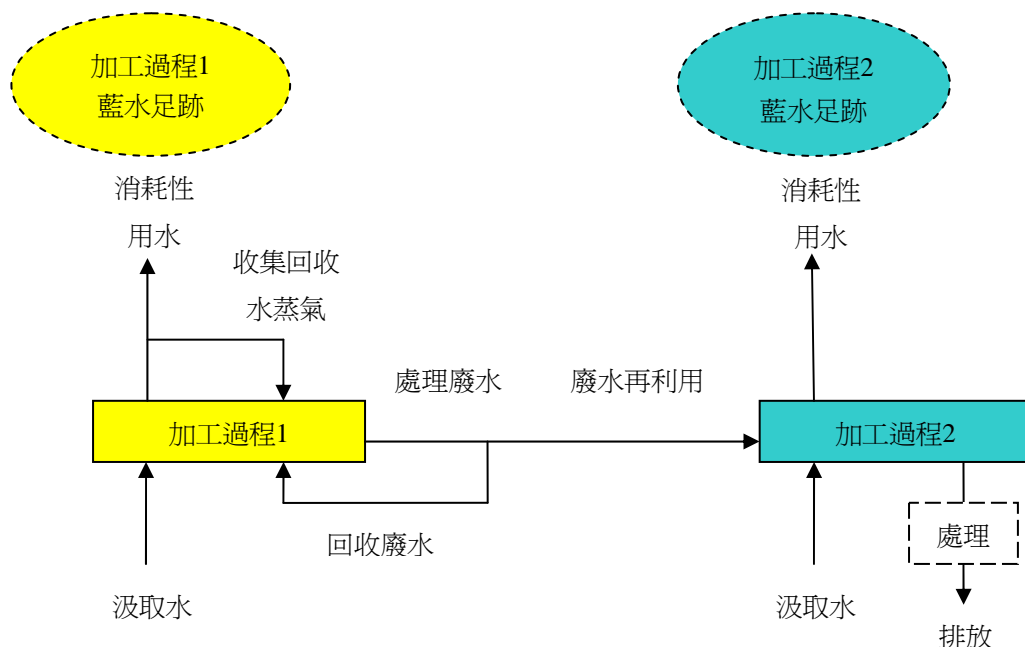


圖 2 水回收與再利用實例當中的藍水足跡會計<sup>[34]</sup>

### 2.3.2 綠水足跡

如前面水文循環(圖 4)當中所示,當水從空中降至地面,有很大一部分的逕流(runoff) 會順著地勢向下注入溪流、江河、湖泊、或海洋。但也有一部分水會透過地層,補注到地下水庫當中。而所謂的綠水,指的便是暫時蓄存在表土與植物或較深土層當中,而可能不久即告蒸發或透過植物蒸散到大氣的水。此綠水當中有一部份,可讓植物吸收而具生產力。但綠水卻也有另一部分,因為存在的時機或地區不對,而未能讓植物吸收便告蒸發。因此,和綠水足跡特別有關係的,便不外農業和森林產品了。某加工過程的綠水足跡可計算如下:

$$WF_{proc,green} = \text{蒸發綠水} + \text{加入產品綠水} \text{-----}(3)$$

農業的綠水消耗,可透過一套實驗性方程式或以一合適的作物蒸發散(evapotranspiration, E.T.) 估算模型,加上氣候、土壤及作物特性等基礎數據,進

## 12 產業水足跡之初評

行計量與估算。由於對水文、環境及社會的影響以及用來生產的地表水與地下水的經濟性機會成本截然不同<sup>[27,28]</sup>，因此我們在進行水足跡評估時，須特別強調前面所述藍水足跡與綠水足跡之間的差異。

### 2.3.3 灰水足跡

灰水足跡是用來表示和某製程有關的水污染程度的一項指標。依照定義，其指的是用來中和廢棄物(以水相同的量化方式表示)，以稀釋其中污染物，使維持外界水質高過環境法定等所訂定水質標準的水量<sup>[29,30]</sup>。因此灰水足跡的計算，可將污染負荷(質量/時間)除以該污染物的外界水質標準(即可接受的最大濃度，質量/體積)和其在承受水體當中的自然濃度(質量/體積)之間的差異，亦即：

$$WF_{proc, grey} = \frac{\text{污染物負荷 (質量/時間)}}{\left\{ \begin{array}{l} \text{外界水質標準當中該污染物的} \\ \text{可接受最大濃度 (質量/體積)} \end{array} - \begin{array}{l} \text{承受水體當中該污染物的} \\ \text{天然濃度 (質量/體積)} \end{array} \right\}} \text{-----}(4)$$

在此所稱承受水體當中的自然濃度，指的是如果在此集水區中沒有人類活動的干擾，在水體當中所呈現出的濃度。至於外界水質標準，則僅屬某特定類型的水質標準。其它類型標準，還有像是飲用水質標準、灌溉水質標準和排放標準等。使用這類標準須注意的是，就某特定污染物而言，外界水質標準可隨不同的水體而異。此外，自然濃度也可能因地而異，某特定污染物負荷可能在某處造成一灰水足跡，卻在另一處造成另一灰水足跡。

以台灣為例，雖然在中央和地方的環境法令當中都有外界水質標準，但卻未完全涵蓋存在於所有地方的所有物質。而且最重要的是，其當然也未具體指出哪些水質標準和自然濃度，可用來進行灰水足跡會計工作。

計算出的灰水足跡大於零，並不表示已遠越外界水質標準，而只表示中和容量當中，有一部分被消耗掉了。只要是計算出的灰水足跡小於既存的河川流量或地下水流量，便會有足夠的水可供將污染物稀釋到濃度低於標準值。在放流水當中所含污染負荷甚高的情況下，所計算出的灰水足跡將超過既有的河川水流或地下水流。而此時污染情形實已超過承受水體的涵容能力。

從以上可看出，灰水足跡會計所採用的和所謂臨界負荷(critical-load) 的相同。基本上二者都認為承受水體所能承擔的污染，是受限於最大濃度和自然濃度之間差異。臨界負荷指的則是，能夠涵容的污染已完全耗盡的情況；而在此情況下，灰水足跡會正好等於既有水流量，這也就是用來將化學污染物完全稀釋到可接受濃度所需要的量。

在點源水污染(point sources of water pollution)的情形下，污染負荷可透過排放量與其中污染物濃度的量測進行估算。亦即，其為排放量（體積/時間）乘上污染物在排放水當中的濃度（質量/體積），減去抽取水量（體積/時間）乘上抽取水中的實際濃度（質量/體積）。

以造成氣候異常和各種環境問題最大元兇的化石能源為例，自開礦與擷取能源階段起，水即開始受到污染，一直到儲存、輸送與提煉、加工乃至最後燃燒留下灰渣的各個階段，這些污染都會進一步隨逕流進入河川、海洋、湖泊等地表水體或是滲入地下水層當中。因此，我們必須從一開始即對礦場酸性排水、洗煤水、煤堆和煤灰堆滲漏水乃至最後燃燒後毒害性副產物的大氣沉降等所可能造成的水污染加以防治。

以煤礦與洗煤酸性排水為例，從可估算的量來看，使用煤所造成的最嚴重水污染問題，當屬源自於煤礦、煤堆、和洗煤的酸性排水<sup>[31]</sup>。這些排水含有酸性、毒性物質，且往往還有放射性同位素。其測得的 pH 值可低到 2.7<sup>[32]</sup>。至於濃度較高的毒性物質，包括砷(arsenic, As)、鋇(barium, Ba)、鈹(beryllium, Be)、硼(boron, B)、鉻(chromium, Cr)、氟(fluorine, F)、鉛(lead, Pb)、汞(mercury, Hg)、鎳(nickel, Ni)、硒(selenium, Se)、釩(vanadium, V)及鋅(zinc, Zn)<sup>[31]</sup>。

有些洗煤過程是在礦場進行，有些則是在後續處理過程中進行。在洗煤過程中，藉著水沖洗軋碎的煤礦加上重力分離，可初步將沉澱的較重且含有酸性、毒性、放射性的礦物，自浮在上層的煤當中分出，另外進行審慎分析與後續處置<sup>[39]</sup>。近兩年不乏與灰水足跡計算相關的研究<sup>[6,14,38-43]</sup>，皆可用來作為進行水足跡評估與研究的參考。

## 14 產業水足跡之初評

### 2.4 產品的水足跡

#### 2.4.1 概念

無論來源為農業、工業或是服務部門，各種產品的水足跡會計步驟皆相近。如同製程水足跡，某產品的水足跡亦可分成藍、綠、灰三個部份，其另一名稱為「全含水量」 ”virtual-water content”，只不過後者稱呼的意涵略嫌狹隘。若屬農業產品，其水足跡一般以  $\text{m}^3/\text{公噸}$ 或是公升/公斤表示。若此農業產品為可數，則也可以每件的水量表示。若屬工業產品，其水足跡可以  $\text{m}^3/\text{US\$}$ ，或是每件的水量表示。其他用來表示水足跡的方法，還有像是水量/kcal（例如食品）或水量/焦爾（例如電或燃料）。

估算某產品的水足跡，首須了解該產品是如何透過整個生產系統生產出來的。在此以一件棉質襯衫為例，我們可先將其生產系統簡化成：棉花種植、收成、軋棉(ginning)、梳棉(carding)、編織(knitting)、漂白、染色、印花、修整(finishing)。為估算該產品的水足跡，我們接著會將此整個生產系統，規劃成幾個相連結的製程步驟。而若在接下來的分析是以全球平均為基礎，則便必須在時間和空間上列舉各步驟，這也就會需要追溯該產品各項投入的來源。前述襯衫的棉花可能是在埃及種植，但其生產製造卻可能是在越南進行，至於其消費地則可能是在台灣。不難想見，此例當中無論生產情境和製程特性都會因地而異，因此各顏色水足跡的大小，也都會受生產地的影響。

建構前述生產系統成為單獨的製程步驟，必然需要作一些假設和簡化。這便涉及截斷(truncation)的問題。理論上，由於許多生產系統都包含循環組成(circular components)，所以我們也就能夠無止盡的持續透過聯結的製程步驟網絡，追蹤回到輸入的部份。而在實務上，我們會需要在到了即使繼續進行額外努力，仍無法對該分析目的增加更多重大資訊時，即停止分析。

有關農產品的生產系統可參考<sup>[3]</sup>所提供的說明圖，至於工業產品。則可根據公開的數據來源，建立一套生產系統說明圖。

#### 2.4.2 計算

計算某產品水足跡的方法有 2，其 1 為「連鎖加總(chain summation)法」，其



2 為「逐步累積(stepwise accumulative)法」。前者僅適用於特殊情況，後者則為一般所採措施。

「連鎖加總法」比較簡單，但只適用於僅止單一輸出產品的較單純生產系統。在此情況下，在生產系統當中的所有和各不同製程相關的水足跡，皆可完全歸因於從該系統所產生的產品。而產品  $p$  的水足跡(體積/質量)，便等於相關製程水足跡加總除以產品  $p$  的產量：

$$WF_{prod}[p] = \sum_{s=1}^k \frac{WF_{proc}[s]}{P[p]} \quad [\text{體積/質量}] \text{ -----(5)}$$

式中  $WF_{proc}[s]$  為製程  $s$  的製程水足跡，以(體積/時間)表示， $P[p]$  為產品  $p$  的產量，以(質量/時間)表示。不過實際上，這類僅有一項輸出產品的簡單生產系統並不多見。因此便需要有比上式更為通用，能夠將整個生產系統的用水分配到各個不同輸出產品，而不至重覆計算的水足跡會計表示方式。

「逐步累積法」根據的是，在生產該產品的最末製程當中所需要輸入產品的水足跡，以及該製程步驟的製程水足跡，以計算出某產品水足跡的通用方法。假使生產某輸出產品需用上好幾個輸入產品，則可將這些輸入產品水足跡加總，並加上製程水足跡，以得到該輸出產品水足跡。再假設另一種情形，吾人有某一輸入產品及若干項輸出產品。此時，吾人須將該輸入產品的水足跡，依照輸出產品價值的比例，分配至各輸出產品。最後再考慮一種最通用的情況(如圖 3 所示)。在此要計算的是，從  $y$  項輸入產品製程的某產品  $p$  的水足跡。首先將輸入產品標號，自  $i=1$  至  $y$ 。假使該  $y$  輸入產品的製程導致  $z$  輸出產品，則將輸出產品標號，從  $p=1$  至  $z$ 。

## 16 產業水足跡之初評

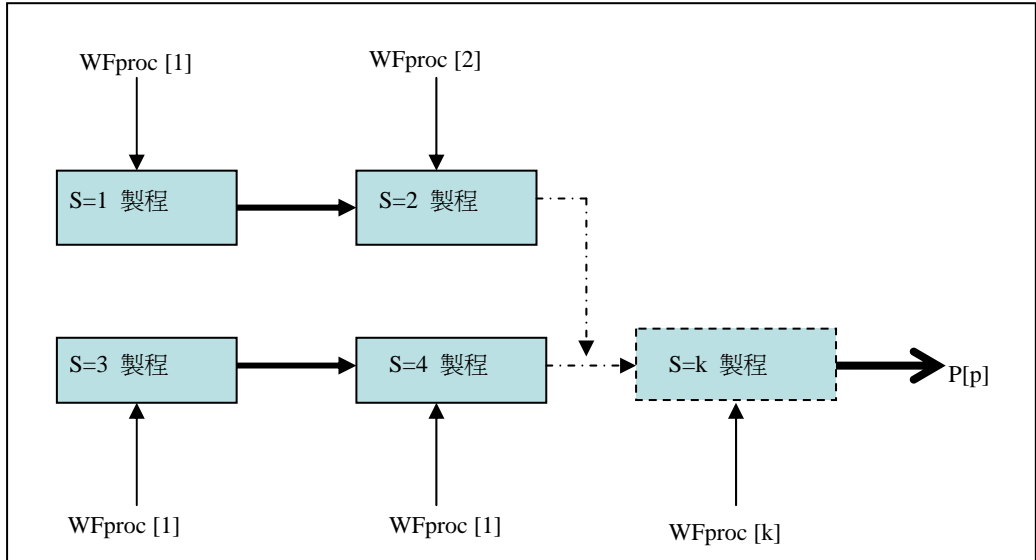


圖 3 逐步累積水足跡計算

假如在製程中用了一些水，則在將總水足跡分配到各個不同輸出產品之前，先將此製程水足跡加到輸入產品的水足跡上。此輸出產品的水足跡可計算如下：

$$WF_{prod}[p] = \left\{ WF_{proc}[p] + \sum_{i=1}^y \frac{WF_{prod}[i]}{f_p[p,i]} \right\} \times f_v[p] \quad [\text{體積/質量}] \text{-----}(6)$$

式中  $WF_{prod}[p]$  為輸出產品  $p$  的水足跡，以（體積/質量）， $WF_{prod}[i]$  為輸入產品  $i$  的水足跡，而  $WF_{proc}[p]$  則為將  $y$  輸入產品轉換成輸出產品  $z$  的製程水足跡，以每單位製程產品  $p$  的用水（體積/質量）表示。至於參數  $f_p[p,i]$  為所謂的產品分率(product fraction)，而參數  $f_v[p]$  則為價值分率(value fraction)。值得注意的是，在以上公式當中，當製程水足跡是以每單位某特定經加工產品的水量算出時，則該水量須除以該輸入產品的產品分率。

若欲計算在某生產系統當中最終產品的水足跡，則最好能從最初資源（即供應鏈開始處）的水足跡開始計算，接著再一步步計算中間產品的水足跡，一直計算到最終產品的水足跡為止。因此，第一步往往便在於取得輸入產品的水足跡，

以及將其加工成輸出產品的用水數據。接著再將這些組成的加總值，根據其產品分率與價值分率，分配到各個不同輸出產品身上。

## 三、水足跡永續性評估

### 3.1 永續性概念

永續性(sustainability)和永續發展可以有許多不同的定義。最常聽到的是源自 1987 年聯合國大會對永續發展所定義的：滿足目前所需，卻不妨害後代滿足其所需。而迄今普遍都認為必須經濟永續、環境永續、及社會永續同時達成並充分整合，才能達成永續發展的目標<sup>[44]</sup>。以下是一些永續產業須顧及的 3 項底線和相關基本議題。

#### 1.環境永續性

- (1)保護水、空氣、土地環境以及生態體系使免於受到污染
- (2)維持海洋環境與生物資源的質與量

#### 2.經濟永續性

- (1)採取符合成本有效且經濟可行的技術
- (2)促進地方經濟發展

#### 3.社會永續性

- (1)創造新的就業機會
- (2)提供安全工作場所並防止工作傷害
- (3)預防事故發生

一直以來，商業的永續性往往被拿來和企業社會責任(corporate social responsibility, CSR) 的概念比較，而爭論不休。如今 CSR 已成為在產業間愈來愈受歡迎的標誌<sup>[31]</sup>，而永續性一詞也廣見於各種議論場合和研究。然而卻並非所有提及永續性的人，對其三重底線意涵都能完全了解。

### 3.2 永續性評估觀點

如前所述水足跡為淡水資源配當的一項指標，一如用來作為生物性生產空間指標的生態足跡(ecological footprint)。另外，也和生態足跡類似，為能了解水足跡大

## 18 產業水足跡之初評

小的意涵，我們會需要拿它與可供使用的水資源(同樣以  $\text{m}^3/\text{年}$  表示) 作一比較<sup>[33,34]</sup>。總之，水足跡永續性評估便在於將人爲的水足跡，和地球所能持續承擔的情況作一比較。有關水足跡的永續性，可從以下 5 個不同的觀點，分別考慮不同的問題。

- 1.從地理的觀點來看-在某特定地理區域內的總水足跡是否永續？
- 2.從用水過程的觀點來看-某特定用水過程的水足跡是否永續？
- 3.從產品的觀點來看-某產品的水足跡是否永續？
- 4.從生產者的觀點來看-某生產者的水足跡是否永續？
- 5.從消費者的觀點來看-某消費者的水足跡是否永續？

某一產品、生產者或消費者的永續性，有一部分尙取決於該產品、生產者或消費者的水足跡部分所在地理範圍。而在該區域內的總水足跡，爲許許多多分別與某特定過程、產品、生產者及消費者相關的，較小水足跡的加總。只要可看出某過程、產品、生產者或及消費者的水足跡，會在某特定地理範圍內造成不永續的狀況，我們便可說該水足跡並不永續<sup>[45]</sup>。

除此之外，水足跡的永續性問題，也可從幾個不同的觀點來考慮。從地理的角度來看，問題在於在某一特定地理區域內的總水足跡是否永續；若從某製程用水的角度來看，問題則在於該製程的水足跡是否永續。至於從某產品的總水足跡來看，要問的便是該產品的水足跡是否永續了。同樣對於生產者和消費者而言，也都有相同的永續性問題。

### 3.3 執行水足跡評估的不確定性

#### 3.3.1 不確定性

水足跡評估執行迄今仍存在著許多不確定性，而也因此大多數業者仍傾向保守因應，這也導致用水普遍過高的情形。這些不確定性大致源自於，像是使用尙未成熟的軟體、各類型能源產生每  $\text{kWh}$  的用水量、以及能源分配等<sup>[46]</sup>。此外，要查明各個供應商的用水量也仍屬困難。有些供應商或許所提供的原料數量不算大，但其水足跡卻可能相當大。以下就軟體、各類型能源用水、及能源分佈的不確定性略作討論。

## 1.軟體

目前用來評估水足跡的軟體，往往忽略了各原料的幾個關鍵因子，包括用來生產的特定方法、水的區域與來源(例如綠、藍或灰水足跡)，以及各假設供應商所採取的減量或回收作為等。這些軟體所假設的大多是整個的耗水率。而實際上，若要準確的知道供應商各個產品分別用多少水，便可能要耗時好幾年甚至好幾十年，來收集並確認相關數據。而儘管該軟體的設計者也承認其產品並非廣泛適用於水足跡評估，有些使用者<sup>[47]</sup>仍認為用它來進行一些初步評估，足矣。

## 2.各類型能源用水

在西方國家的社會當中整體而言，用在交通上的能源大約是其全部耗能的三分之一，GHG 排放相當可觀。但在一些像是羅馬尼亞和保加利亞等過渡國家(transition countries)和中國與印度等開發中國家，則還相當小。這些國家隨著經濟發展，消耗在交通上的燃料也漸增。目前已有許多國家的政策，試圖在交通上引進像是生質柴油(biodiesel)和生質乙醇等生物燃料(biofuel)。例如印度正推動生質柴油，並以取代 20% 汽、柴油作為目標。而中國大陸的發展與改革委員會也正促進生物燃料的生產，預計在 2020 年生物燃料會佔掉全國交通所用燃料的 15%。美國 2007 年的能源獨立與安全法(energy independence and security act)，也設定了在 2022 年從玉米和木質作物生產出生物燃料的目標。歐盟預計在 2020 年將其 10% 的交通用燃料，以再生能源（生物燃料、生物電力、及氫）取代<sup>[48]</sup>。

由於各類型發電技術相關設施的設計和所需基礎建設各不相同，要準確決定每發出一度(千瓦小時)電所需用水量也很不容易。例如核能電廠與火力電廠，每分鐘可能要汲取數百萬公升的水，這些水僅單純用於冷卻，其在扣除一些蒸發與漏洩損失之後，悉數流回到海洋、江河、湖泊等水體當中。而基於發電廠各有其保密理由，這類數據並不容易取得。因此，在使用手上每度電的耗水數據進行水足跡評估時，首先便須確認數據來源的可靠性。

20 產業水足跡之初評

3.能源的分布

由於一般公認源自化石能源的 CO<sub>2</sub> 等 GHG 會對氣候系統造成一定程度的不利影響，許多國家在政策態度上，也就對於像是生物質量(biomass)等 CO<sub>2</sub> 中和能源，起了很大的轉變。無論是為了糧食或植物纖維，農業生產大約需要 86%的淡水用量<sup>[49]</sup>。而在世界上許多地方，像是台灣，農業用水須和民生與工業供水競爭。在此情況下，一旦需要以生質能源取代原本使用的化石能源，淡水資源也就必然要承受更大壓力。

從表 3<sup>[40]</sup>可看出各類初級能源載具(primary energy carrier)的水足跡(m<sup>3</sup>/GJ)之間，有相當大的差距。整體而言生質能(biomass energy) 的水足跡比起其他初級能源載具(不含水力)的，要高出 70 至 400 倍。不過，這當然須視能源作物類別、農業生產系統及當地氣候而定。隨著能源耗量增加，加上源自生物質量供應比例增加的大勢所趨，人類對於水的需求也將趨於增加<sup>[50]</sup>。這勢必造成對其他像是糧食作物等用水的競爭。

表 3 各類初級能源的水足跡<sup>[40]</sup>

初級能源		全球平均水足跡 (m <sup>3</sup> /GJ)
非再生能源	天然氣	0.11
	煤	0.16
	原油	1.06
	鈾	0.09
再生能源	風能	0.00
	太陽熱能	0.27
	水力	22
	生質能	70 (介於 10~250 之間)

由於發電與用電情形隨區域和時間不同，一般可採用全國月平均值。近幾年來，有些業者傾向增加其源自生質能源的電源百分比。而由於種植與收穫某些能源作物(energy crops)的用水量相當可觀，其在水足跡評估當中的份量也較大，而

須力求準確。最近歐盟執委會(European commission)基於其認為作為燃料的生物質量主要乃源自於森林殘木及其他工業木質副產品，而決定不將永續標準(sustainability criteria)加諸生質能<sup>[51]</sup>。其作成此決定的思考邏輯在於，從工業副產品與農業廢棄物取得生物質量，比起單純只為了產生能源而種植生物質量，無論是對於環境所造成的危害，及對於二氧化碳排放與用水的影響，都要小得多。因此，計算水足跡也同樣可準此邏輯進行。

如今國際間已取得的共識是，只要是將作物用來生產生質能源，便須完整使用包括根、莖、葉在內的整棵生物質量來發電，如此會比僅用糖、澱粉、或油等成份以生產生物燃料，要來得有效率。其能源的平均重量水足跡( $\text{m}^3/\text{GJ}$ ) 比起生物酒精或生質柴油的，大約要小 2 至 4 倍<sup>[52]</sup>。這主要是因為，若用來發電，整棵作物的生物質量皆可用上，而用來生產用於交通的乙醇或生質柴油，則分別只有收成的糖份或澱粉和油的成分用得上。整體而言，若要在交通上使用生物燃料，生物乙醇的水足跡要比生質柴油的小些<sup>[53]</sup>。

### 3.3.2 建議與限制

以下為針對某跨國大公司進行水足跡評估的 4 項建議：

1. 進行水足跡評估之初，宜從整體供應商當中找出可能的用水大戶；
2. 透過對最先進生產技術的研究，嘗試與供應商合作找出每件產品的用水情形；
3. 唯有積極釐清公司對水的影響，才有利於趨向降低此影響；
4. 未來亟待建立一套用來比較各公司與各產業水足跡，所不可或缺的數據與審查等相關標準。

隨著全球淡水資源趨於短缺，可彰顯消費者、生產者、加工過程及產品於何時、何地及如何需索水資源的水足跡，可望成為一項重要的指標。然畢竟水足跡評估，也只是了解我們的社會與環境之間複雜關係的一項工具。所以顯然，要能完整了解永續性，尚需結合其他一系列相關指標，一併評估。水足跡僅著眼於可用淡水資源的有限性。其並未強調水議題當中與短缺問題較不相關的，例如氣候異常等環境議題及洪水議題，或是對落後地區缺乏應有的供水基礎設施等議題。

通常無論是政府或是業界，都會傾向將複雜的現實情況簡化成有限的幾個指

## 22 產業水足跡之初評

標。例如政府大多只著眼於國家總生產值(gross national product, GNP)，而業者則只看利潤等單一指標。大體上，政府一般也只著重在社會、環境和經濟的少數幾個指標。加進水足跡這個指標，對於決策固然會有幫助，但也如同其他指標一般，要使它真的好用，便得充分發揮智慧。

洞察水足跡分析所得結果，應和從其他環境、社會、法制、文化、政治及經濟等的相關議題結合，始能作成正確的相關決定。降低並且重分配人類的水足跡，固然是永續發展的關鍵，但其他因子亦不可忽略。在對於採取不同的技術、法制、政治、溝通、經濟、及法律等各種不同足以降低水足跡的措施以作成決策之前，我們還必須將其他關鍵因子一併納入考量。以下所列，為進行水足跡評估必須納入考慮的一些限制：

- 1.水足跡評估在於分析在有限淡水資源情形下的用水情形，而並不強調例如氣候變遷、資源枯竭、棲地破壞、土壤惡化等其他環境議題，同時也不強調像是貧窮、高失業率及福利等社會與經濟議題。水足跡評估只有在淡水資源的利用會影響到生物多樣性、人體健康及社會公平正義等時，才會觸及環境、社會及經濟議題。
- 2.水足跡評估強調淡水短缺與污染。其並不強調洪水。另外其並不強調許多人無法獲得乾淨供水的議題，因為這並非缺水議題，而是屬於貧窮議題。此外，水足跡僅與淡水有關，和海水的使用和污染皆無關。

### 3.4 未來的挑戰

進行水足跡評估勢將面臨許多實務上的問題，此有賴未來逐步建立相關實務指引。其中一個主要問題，便是缺乏需要的數據時該怎麼辦；以及在此情況下要使用什麼預設值(default data)，才能得到合理的簡化<sup>[29]</sup>。因此未來的一個重要挑戰，便在於針對在無法對當地情形做出精確估算時，可以使用何種預設值，建立相關指引。這對於往往在不知道產品的生產與供應鏈所有相關細節的消費者或生產者，在進行水足跡評估時是很重要的。

另外水足跡會計當中的一個現實問題便是截斷問題。問題在於從分析所得到的結果當中，哪些應該納入，哪些不該納入。我們在針對某特定產品套上涵蓋範圍很



廣的分析時會發現，有些組成其實並不會對其整體水足跡帶來重大貢獻。而進一步在供應鏈上追蹤，也於事無補。這大概也只有針對一系列產品的水足跡會計去累積足夠的經驗，以就某產品的水足跡分析，建立哪些可以排除相關規則的實務指引。

另一個尚未受到太多重視的問題，是如何處理變動性及隨時間改變的問題。有很多種的用水情形，是在幾年當中會持續變化的。例如在一年當中，需視降雨型態而調整的作物灌溉便是<sup>[53]</sup>。何況，水的生產力也會因為各種因素(包括一些和水本身無關的因素)年年改變，而造成在幾年當中水足跡的變異。所以很顯然的，這一年與那一年之間水足跡的差異，也就不能解讀成在用水結構上的改進或是退步。基於此理由，如果採用的水足跡數據是在幾年期間的平均值，便會有意義些。

和上述變動性有關的一個問題便是不確定性了。水足跡會計當中所使用數據的不確定性可以相當嚴重，其結果的解讀也就不可不慎。這時當然最好是能進行一套不確定性分析，但往往也因受限於時間，此不確定性和敏感度分析(sensitivity analysis)也就難以作得很深入。截至目前，還查不到此不確定分析的文獻。

若要細究水足跡會計，我們從前面所述可發現，綠水、藍水及灰水足跡之間的區隔稍嫌粗略。而在實務上若有需要，我們其實也可將例如藍水足跡會計，進一步區分為地表水足跡(surface water footprint)、可再生地下水足跡(renewable-groundwater footprint)以及化石地下水足跡(fossil-groundwater footprint)會計。而灰水足跡會計則可區分成不同的特定污染物灰水足跡(pollutant-specific footprint)會計。在此灰水足跡會計的情形下，要建立如何定義天然與最大許可濃度(maximum allowable concentration)的指引，其困難可想而知。二者皆可針對某特定集水區(catchment-specific)去進行，但通常皆無法取得相關數據。因此在指引當中，可以建議針對某特定化學品清單採用零自然背景，同時就其他化學品在無法取得針對集水區數據時，提供作出何種假設的建議。

另外在評估藍水足跡時，也會有採用什麼解析度(resolution)和尺規(scale)的問題。而假使水是從某處抽取，但卻是回到下游另一處時，又該如何處理？若根據藍水足跡的定義，其為「消耗性用水」，亦即包括蒸發散、加入某產品當中、或是並不回流到抽取水的原集水區的水。這顯然取決於分析所取用的水，在下游流回的部份是否屬消耗性的規模而定。這時如果是很局部而可視為消耗性，但以較大的尺規

## 24 產業水足跡之初評

來看，其流回又應視為非消耗性，這類的情形，便會出現爭議。另一個可能遇到的問題是，當抽取的地下水在使用過後回到地表水的情形，又該如何處理。當涵蓋了地下水與地表水在內的藍水被視為一個類別時，這類的干擾將不會出現在藍水足跡當中。大多數情形下這並不構成問題，但若是要求較細微的評估，便最好能夠將藍地下水足跡與藍地表水足跡區分開來。甚至於，再生地下水與化石地下水之間，也有所不同。

近兩年來在此方面的發展，已有使用遙感以估測農業當中的藍水與綠水足跡，而在空間與時間上的解析度都相當高的實例<sup>[54]</sup>。至於未來在水足跡永續性評估當中，針對永續性標準，特別是針對社會與經濟永續性的定義的部分，則還需加強。

## 四、結論與建議

水足跡盤查對於業界除了可了解其生產的直接用水外，並有助於認清其對於水資源的真實影響，進而提高警覺。進行水足跡盤查亦可認清使用水與能源之間的重大關聯性，及確保其能源得自具低衝擊性者的重要性。儘管進行水足跡盤查既複雜又充滿挑戰恐尚需多年始臻完善，然而假若氣候變遷的預測是準確的，而且缺水問題又逐漸顯現，則第一階層的供應商和供電業者勢必被迫進一步釐清其整體用水需求並積極採取作為，以努力降低其水足跡。

政府具有掌控廣大的公共資源的權責，而過去幾十年的經驗又愈發顯示跨政策領域整合的重要性。就水治理而言，需要的是整合性水資源管理 (integrated water resources management, IWRM)，或針對某流域的整合河川管理(integrated river basin management, IRBM)<sup>[55,56]</sup>。顯而易見，水資源評估工具並不應用來取代 IWRM 或 IRBM，而是應該視為用來幫助開拓 IWRM 和 IRBM 知識基礎的一套分析工具。水足跡評估可藉由引進供應鏈思維，並將與國際貿易相關的缺水與污染議題涵蓋在內，以擴大傳統缺水分析的範疇。如此將有助於水管理範疇內的決策。

水足跡的減量主要首先在於藉由迴避減量，亦即勿一起進行用水活動；其次在於藉由改進生產以減量，亦即藉由採用某技術取代另一技術，以獲致水足跡降到最低程度的結果。另外水足跡可藉以下作為，獲致補償的目的。

- 1.藉由對以可持續、公正、且有效率用水項目的建立或對合理投資的支持，以補償剩餘水足跡(residual water footprint)。
- 2.停止浪費「藍水」：在工業上力圖採取封閉循環系統徹底回收廢水，在農業上力求精準灌溉。
- 3.更善加使用「綠水」：在依賴雨水供應的農業上力求增加單位用水的產量。
- 4.追求零灰水足跡：在各產業上達零排放，並全面採行有機農業。
- 5.降低消費者水足跡：減少直接水足跡，例如節水馬桶、縮短淋浴時間及節水蓮蓬頭等。同時減少間接水足跡，將原有水足跡較大的消費產品，換成另一種水足跡較小的產品；或者是將原有水足跡較大的消費產品，換成另一種由水足跡較小的原料與製程所生產的產品，並且要求廠商產品透明化。
- 6.政府訂定相關政策與法規。

## 參考文獻

- 1.OECD, OECD Environmental Outlook to 2030, Environmental and Sustainable Development, 1: 1-523, 2008.
- 2.Falkenmark, M., J. Rockström, Balancing water for humans and nature: the new approach in ecohydrology. London, Earthscan, 2004.
- 3.UN FAO, Making every drop count.  
<http://www.fao.org/newsroom/en/news/2007/1000494/index.html>. 2007/2/14.
- 4.Hoekstra, A.Y., A.K. Chapagain, Globalization of water: sharing the planet's freshwater resources. Malden, Mass., Blackwell Publisher, 2008.
- 5.Marikawa, M., J. Morrison, Corporate Reporting on Water; A Review of Eleven Global Industries. Pacific Institute, 2007.
- 6.Aldaya, M.M., Allan, J.A. and Hoekstra, A.Y., Strategic importance of green water in international crop trade, Ecological Economics 69(4): 887-894, 2010.
- 7.UNEP Division of Technology, Industry and Economics: Sustainable Consumption and Production Branch Water, 2010.

## 26 產業水足跡之初評

- <http://www.waterfootprint.org/?page=files/home>.
8. Bayart, J.B., C. Bulle, A framework for assessing off-stream freshwater use in LCA. *International Journal of Life Cycle Assessment* 15: 439-453, 2010.
  9. Hoekstra, A.Y., A.K. Chapagain, M.M. Maite, M.M. Mekonnen, *The Water Footprint Assessment Manual – Setting the Global Standard*, 2011.
  10. Ridoutt, B.G., S.J. Eady, Product water footprinting: how transferable are the concepts from carbon footprinting? Conference Australian Life Cycle Assessment Society (ALCAS), 2009.
  11. Chapagain, A.K., A.Y. Hoekstra, Water footprints of nations. *Value of Water Research Report Series No. 16 (UNESCO-IHE)*, 2010.  
<http://www.waterfootprint.org/Reports/Report16Vol1.pdf/>.
  12. Hoekstra, A.Y., A.K. Chapagain, Water footprints of nations: Water use by people as a function of their consumption pattern. *Water Resources Management (Springer Netherlands)* 21 (1): 35–48. doi:10.1007/s11269-006-9039-x, 2006.  
<http://www.springerlink.com/content/t6264j8730051762/>.
  13. "Waterfootprint.org Water footprint and virtual water."  
<http://www.waterfootprint.org/?page=files/home>. Retrieved 2008-05-30.
  14. Hoekstra, A.Y., A.K. Chapagain, M.M. Maite, M.M. Mekonnen, *Water Footprint Manual – State of the Art*, 2009.
  15. Chapagain, A.K., A.Y. Hoekstra, The blue, green and grey water footprint of rice from production and consumption perspectives, *Ecological Economics* 70(4): 749-758, 2010.
  16. Chapagain, A.K., A.Y. Hoekstra, The global component of freshwater demand and supply: An assessment of virtual water flows between nations as a result of trade in agricultural and industrial products, *Water International* 33(1): 19-32, 2008.
  17. Berger, M., M. Finkbeiner, Water Footprinting: How to Address Water Use in Life Cycle Assessment? *Sustainability* 2:914-944, 2010.
  18. Hoekstra, A.Y., P.Q. Hung, Globalisation of water resources: international virtual

- water flows in relation to crop trade, *Global Environmental Change* 15(1): 45-56, 2005.
- 19.Hoekstra, A.Y., W. Gerbens-Leenes, T.H. Van der Meer, Water footprint accounting, impact assessment, and life-cycle assessment, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106(40): E114, 2009.
- 20.Chapagain, A.K., A.Y. Hoekstra, H.H.G. Savenije, Water saving through international trade of agricultural products, *Hydrology and Earth System Sciences* 10(3): 455-468, 2006.
- 21.Ma, J., A.Y. Hoekstra, H. Wang, A.K., Chapagain, D. Wang, Virtual versus real water transfers within China, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.* 361(1469): 835-842, 2006.
- 22.Chapagain, A.K., A.Y. Hoekstra, H.H.G. Savenije, R. Gautam, The water footprint of cotton consumption: An assessment of the impact of worldwide consumption of cotton products on the water resources in the cotton producing countries, *Ecological Economics* 60(1):186-203, 2006.
- 23.Aldaya, M.M., A.Y. Hoekstra, The water needed for Italians to eat pasta and pizza, *Agricultural Systems* 103:351-360, 2010.
- 24.Aldaya, M.M., P. Martinez-Santos, M.R. Llamas, Incorporating the water footprint and virtual water into policy: Reflections from the Mancha Occidental Region, Spain, *Water Resources Management* 24(5):941-958, 2010.
- 25.Van Oel, P.R., M.M. Mekonnen, A.Y. Hoekstra, The external water footprint of the Netherlands: Geographically-explicit quantification and impact assessment, *Ecological Economics* 69(1):82-92, 2009.
- 26.Cambridge Energy Research Associates, *Thirsty energy: water and energy in the 21st century*. World Economic Forum in partnership with Cambridge Energy Research Associates, 2009.
- 27.Hoekstra, A.Y, The global dimension of water governance: Why the river basin approach is no longer sufficient and why cooperative action at global level is

## 28 產業水足跡之初評

- needed. *Water* 3(1):21-46, 2011.
- 28.Falkenmark, M, Freshwater as shared between society and ecosystems: from divided approaches to integrated challenges. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 358(1440):2037–2049, 2003.
- 29.Hoekstra, A.Y., Human appropriation of natural capital: A comparison of ecological footprint and water footprint analysis, *Ecological Economics* 68(7):1963-1974, 2009.
- 30.Liu, J., H.H.G. Savenije, Food consumption patterns and their effect on water requirement in China, *Hydrology and Earth System Sciences* 12(3):887-898, 2008.
- 31.Zorn T.E., F. Colins, Green is the New Black; Are CSR and Sustainable Business Just Fads? AZAM 2006 Conference, Queensland, Australia, 6-9 Decenber, p.22, 2006.
- 32.Verma, S., D.A. Kampman, P. Van der Zaag, A.Y. Hoekstra, Going against the flow: A critical analysis of inter-state virtual water trade in the context of India National River Linking Programme, *Physics and Chemistry of the Earth*, 34:261-269, 2009.
- 33.Hoekstra, A.Y., A.K. Chapagain, Water footprints of nations: water use by people as a function of their consumption pattern, *Water Resources Management*. 21(1):35-48, 2007.
- 34.Hoekstra, A.Y., A.K. Chapagain, The water footprints of Morocco and the Netherlands: Global water use as a result of domestic consumption of agricultural commodities, *Ecological Economics* 64(1): 143-151, 2007.
- 35.Chapagain, A.K., A.Y. Hoekstra, The water footprint of coffee and tea consumption in the Netherlands, *Ecological Economics* 64(1):109-118, 2007.
- 36.Aldaya, M.M., A.Y. Hoekstra, The water needed for Italians to eat pasta and pizza, *Agricultural Systems* 103: 351-360, 2010.
- 37.Aldaya, M.M., P. Martinez-Santos, M.R. Llamas, Incorporating the water footprint and virtual water into policy: Reflections from the Mancha Occidental Region,

- Spain, *Water Resources Management* 24(5):941-958, 2010.
- 38.Gerbens-Leenes, W., A.Y. Hoekstra, T.H. Van der Meer, The water footprint of bioenergy, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106 (25):10219-10223, 2009.
- 39.Gerbens-Leenes, P.W., A.Y. Hoekstra, T.H. Van der Meer, The water footprint of energy from biomass: A quantitative assessment and consequences of an increasing share of bio-energy in energy supply, *Ecological Economics* 68(4):1052-1060, 2009.
- 40.Gerbens-Leenes, W., A.Y. Hoekstra, The water footprint of sweeteners and bio-ethanol, *Environment International*, in press, 2011.
- 41.Gerbens-Leenes, W., A.Y. Hoekstra, The water footprint of biofuel-based transport, *Energy & Environmental Science* 4(8):2658-2668, 2011.
- 42.Ercin, A.E., M.M. Aldaya, A.Y. Hoekstra, Corporate water footprint accounting and impact assessment: The case of the water footprint of a sugar-containing carbonated beverage, *Water Resources Management* 25(2):721-741, 2011.
- 43.Bulsink, F., A.Y. Hoekstra, M.J. Booij, The water footprint of Indonesian provinces related to the consumption of crop products, *Hydrology and Earth System Sciences*, 14(1):119-128, 2010.
- 44.Cabezas-Basurko, E.M., S.R. Moloney, Methodology for sustainability analysis of ships. *Ships and Offshore Structures* 3(1):1-11, 2008.
- 45.Hoekstra, A.Y., The global dimension of water governance: Why the river basin approach is no longer sufficient and why cooperative action at global level is needed. *Water* 3(1):21-46, 2011.
- 46.Hoekstra, A.Y., W. Gerbens-Leenes, T.H. Van der Meer. Water footprint accounting, impact assessment, and life-cycle assessment, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106(40):E114, 2009.
- 47.Cooper, T., S. Fallender, J. Pafumi, A semiconductor company's examination of its water footprint approach. In: *Sustainable Systems and Technology (ISSST)*,

### 30 產業水足跡之初評

- 2011 IEEE International Symposium, May 2011.
- 48.Gerbens-Leenes, W., A.Y. Hoekstra, T.H. Van der Meer, The water footprint of bioenergy, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106 (25):10219-10223, 2009.
- 49.Hoekstra, A.Y., P.Q. Hung, Globalisation of water resources: international virtual water flows in relation to crop trade, *Global Environmental Change* 15(1):45-56, 2005.
- 50.Mekonnen, M.M., A.Y. Hoekstra, The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products, *Hydrology and Earth System Sciences* 15(5):1577-1600, 2011.
- 51.BBNA A Daily Environmental Report “European Commission Recommends Against Sustainability Criteria for Solid Biomass Fuel”, 2010/3/2 Volume 42.
- 52.Gerbens-Leenes, P.W., A.Y. Hoekstra, T.H. Van der Meer, The water footprint of energy from biomass: A quantitative assessment and consequences of an increasing share of bio-energy in energy supply, *Ecological Economics* 68(4):1052-1060, 2009.
- 53.Galli, A., T. Wiedmann, E. Ercin, D. Knoblauch, B. Ewing, S. Giljum, Integrating ecological, carbon and water footprint into a footprint family of indicators: Definition and role in tracking human pressure on the planet, *Ecological Indicators*, in press, 2011.
- 54.Romaguera, M., Hoekstra, A.Y., Su, Z., Krol, M.S. and Salama, M.S, Potential of using remote sensing techniques for global assessment of water footprint of crops, *Remote Sensing*, 2(4): 1177-1196, 2010.
- 55.UNEP/DEWA/GRID-Europe, 2008, Freshwater in Europe; Major European Watersheds; Po. United Nations Environment Programme, Division of Early Warning Assessment (DEWA), Global Resource Information Database (GRID)–Europe. Available from:  
[www.grid.unep.ch/product/publication/freshwater\\_europe/po.php](http://www.grid.unep.ch/product/publication/freshwater_europe/po.php) [Accessed 10



November 2008]

56.FAO, FAOSTAT Database. Food and Agriculture Organization. Rome, Italy.

Available from: <http://faostat.fao.org> (Accessed 10 November 2008)



## 原物料替代

# 蒙特婁議定書列管化學物質溴化甲烷於 檢疫與裝運前處理之替代技術研究

連振安\*、楊斐喬\*\*、羅慧瑋\*\*、顏志恒\*\*\*

## 摘要

溴化甲烷自 1932 年上市後，廣泛運用於燻蒸農產品、進出口貨物及土壤，但因其會破壞臭氧層，自 1995 年起世界各國依蒙特婁議定書管制規定展開削減，於 2005 年起除檢疫與裝運前用途外已停止使用。但國際植物保護公約(IPPC)公告的防疫檢疫措施標準(ISPM-15)，針對木質包裝材檢疫處理僅允許使用溴化甲烷燻蒸或是熱處理，反造成溴化甲烷使用量增加。為減少使用溴化甲烷以保護臭氧層，本研究蒐集分析溴化甲烷替代品國際研發現況，選用碘化甲烷進行木質包裝材燻蒸測試，評析其施作條件與優缺點，以作為未來國內推動溴化甲烷替代品時參考。

【關鍵字】溴化甲烷、蒙特婁議定書、碘化甲烷、ISPM-15、破壞臭氧層物質

---

\*工業技術研究院綠能與環境研究所 副研究員

\*\*工業技術研究院綠能與環境研究所 研究員/ 工程師

\*\*\*國立中興大學農業推廣中心研究發展組 副研究員

## 一、前言

溴化甲烷分子式為  $\text{CH}_3\text{Br}$ ，在  $25^\circ\text{C}$  常溫常壓下為無色無味的有毒氣體，其排放至大氣會破壞地表以上 20 至 30 公里處的臭氧層。因聯合國環境規劃署(UNEP)於 1987 年通過之蒙特婁議定書(Montreal Protocol)<sup>[1]</sup>，要求管制破壞臭氧層物質(ozone depleting substances, ODS)，溴化甲烷自 1995 年起也開始受到管制。依蒙特婁議定書管制規定自 2005 年 1 月 1 日起，已開發國家溴化甲烷消費量即應削減為零，惟檢疫與裝運前處理(quarantine and pre-shipment, QPS)用途不計入消費量。此外，經締約方會議核准尚無替代品與替代技術的關鍵用途豁免(critical use exemption, CUE)，亦可繼續生產與進出口。

目前溴化甲烷燻蒸藥劑除用於關鍵用途外，大多侷限於國際貿易間貨品進出口之官方控管的檢疫要求，或是非檢疫應用於出口前 21 天以符合進出口國的官方要求雖然溴化甲烷已被限制於 QPS 用途，但國際植物保護公約(IPPC)於 2009 年公告的國際植物防疫檢疫措施標準第 15 號文件「國際貿易之木質包裝材管制準則」(ISPM-15)<sup>[2]</sup>，要求為檢疫目的需進行燻蒸處理之木質包裝材，僅允許使用溴化甲烷燻蒸或是熱處理。讓常作為貨品進出口包裝之木材(簡稱木質包裝材)，在當時廠商基於方便與成本考量下，選用溴化甲烷進行燻蒸。不過，經過幾年的熱處理推廣，國際間已逐步減少使用溴化甲烷，且除了推動熱處理外，也展開替代品的研發。

我國為了善盡保護臭氧層的國際責任，自 1999 年起進口的溴化甲烷已僅用於 QPS 用途<sup>[3]</sup>。目前歐盟已經完全禁用溴化甲烷，巴西也規劃停用，部分國家也轉為使用替代藥劑如碘化甲烷(methyl iodide)、磷化氫、硫化氫等進行土壤與貨物的燻蒸。本研究蒐集分析溴化甲烷替代品國際研發現況，選用碘化甲烷進行木質包裝材燻蒸測試，評析其施作條件與優缺點，以作為未來國內推動溴化甲烷替代品時參考。測試工作以松木與松材線蟲(*Bursaphelenchus xylophilus*)進行碘化甲烷燻蒸試驗，模擬密閉燻蒸條件下的滅蟲效果，藉此分析我國檢疫用途可行之替代藥劑、施作條件以及可能的優缺點，其流程如下圖 1 所示。

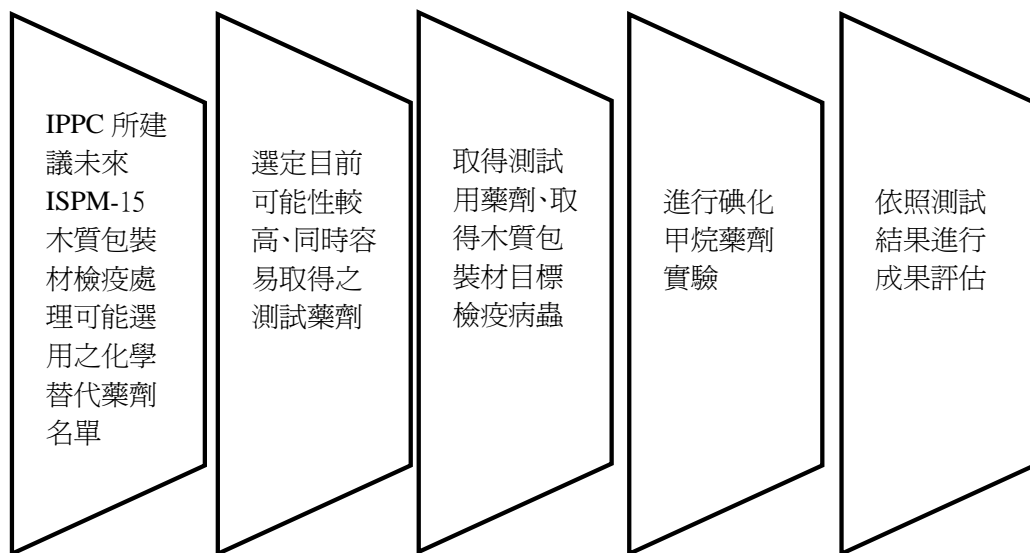


圖 1 碘化甲烷燻蒸測試實施流程

## 二、木質包裝材溴化甲烷燻蒸之替代技術

蒙特婁議定書技術暨經濟評估委員會(TEAP)曾針對國際間木質包裝材的溴化甲烷燻蒸替代品/替代技術，包括熱處理、替代燻蒸劑或使用非木質棧板等進行分析<sup>[4]</sup>。熱處理與非木質棧板的技術已經非常成熟，僅剩下替代燻蒸藥劑仍屬開發階段，主要原因為每種藥劑對於疫病害蟲的效果驗證需耗費很長的時間，在尚未獲得認證前，無法成為國際認可的燻蒸用藥，加上各國藥證申請的速度不一，導致商品化的腳步較慢，因此其經濟上的可行性也仍有待評估。國際植物保護公約之植物檢疫處理技術小組(technical panel on phytosanitary treatment, TPPT)曾公布碘化甲烷、硫化氫(sulfuryl fluoride)、硫化氫與甲基異硫氰酸脂(methyl isothiocyanate, MITC)類混合氣體藥劑、氰化氫(hydrogen cyanide)，以及微波射線(microwave irradiation)為可能的替代藥劑或施行方式<sup>[5]</sup>。衡量上述的處理方式，本研究針對替代技術開發之分析考量如下：(1)微波與輻射係屬物理處理方式，操作時需要另行考慮設備與固定處理地點。而目前國內廠商執行檢疫與裝運前處理之地點大都沒有固

### 36 蒙特婁議定書列管化學物質溴化甲烷於檢疫與裝運前處理之替代技術研究

定，故本研究僅針對化學替代藥劑進行評估。(2)氰化氫係屬神經性劇毒藥物，危險性過高，國際植物保護公約對其使用也多所保留並持續收集資料中。(3) MITC 實驗應用的國家較少，目前僅有日本曾做過小規模測試<sup>[6]</sup>，預計未來成為替代藥劑的可能性較低<sup>[7]</sup>。(4)硫化醯氟目前有多個國家正在測試或正式使用(如歐盟)，然 GWP 值較高且在國內尚屬特殊列管化學毒物，未來待國內可取得適當藥源後，將視可行性進行測試。(5)磷化氫國內傳統使用低劑量的好達勝錠劑，文獻上<sup>[8]</sup>建議可以使用 1%~2% 混合氮氣的高壓氣體進行燻蒸，但需要在負壓環境下才能使磷化氫的滲透性提高而達到除蟲效果，其相關的實驗設備較為複雜。(6)碘化甲烷目前在多個國家已經獲准使用於農業用途，並逐步開發成為商業化產品，未來有可能逐步通過藥證與申請成為檢疫用途的參考藥劑之一，故本研究選定以碘化甲烷做為優先測試對象。

目前日本農林水產省(MAFF)已經完成碘化甲烷於木材進口的檢疫測試，並正式登記為農藥。國際上開發腳步最快的是 Arysta LifeScience 公司所開發的 MIDAS<sup>®</sup>，其主要成份為碘化甲烷添加氯化苦(chloropicrin，臭味警示劑兼低效殺蟲劑)，並依照重量比例開發不同的配方，已在數個國家完成農藥使用登記。對付疫病蟲害的燻蒸藥劑，其使用劑量、燻蒸溫度及時間是成功與否的關鍵。文獻上 Natio<sup>[9]</sup>等人於 2003 年針對 9 種不同成長階段的林木昆蟲進行測試，蟲卵階段可由 5~10g/m<sup>3</sup> 的碘化甲烷進行控制，幼蟲與蟲蛹階段則需以 30g/m<sup>3</sup> 碘化甲烷控制，全部種類之昆蟲與全部成長階段之控制則需要 50g/m<sup>3</sup>。Kawasami 與 Soma<sup>[10]</sup>等人於 2004 年以碘化甲烷混合 50% 二氧化碳對松材線蟲(*Bursaphelenchus xylophilus*)與林木害蟲-褐梗天牛(*Archopalus rusticus*)進行測試，其建議的碘化甲烷劑量為：84 g/m<sup>3</sup>，10℃；60 g/m<sup>3</sup>，15℃；64 g/m<sup>3</sup>，20℃；48 g/m<sup>3</sup>，25℃。Soma<sup>[11]</sup>等人於 2005 年以紅松木(Red Pine, *Pinus densiflora*)所含松材線蟲進行測試，木材尺寸 15cm × 15cm × 30~40cm，木材含水量 13~24.7%，燻蒸時間 24 小時。無松材線蟲存活之最佳測試劑量為 60 g/m<sup>3</sup>，10℃；40 g/m<sup>3</sup>，15 與 20℃；30 g/m<sup>3</sup>，25℃。所評估的最佳 CT 劑量值(濃度 × 時間)為 450 gh/m<sup>3</sup>，10℃；400 gh/m<sup>3</sup>，15℃；350 gh/m<sup>3</sup>，20℃；300 gh/m<sup>3</sup>，25℃。Tubajika 與 Barak<sup>[12]</sup>於 2006 年針對木質包裝材上的真菌(*Ceratocystis fagacearum*)進行測試，木材大小為 2.5cm × 2.5cm × 1cm，建議碘化甲烷燻蒸時間為 48 小時，劑量為 240 g/m<sup>3</sup>；72 小時劑量為 160 g/m<sup>3</sup>。最佳目標 CT 劑量值為 7,800 gh/m<sup>3</sup>。Soma<sup>[13]</sup>等人於 2007 年再次針對松斑天牛的幼蟲與蟲蛹進行測試，建議的劑量為：84 g/m<sup>3</sup>，10℃；60 g/m<sup>3</sup>，15℃；

48 g/m<sup>3</sup>, 20℃ ; 36 g/m<sup>3</sup>, 25℃。Soma<sup>[14]</sup>等人於 2007 年另一項實驗是以直徑 10~20cm, 1m 長的木材進行天幕燻蒸, 天幕下容載率為 51.2%, 同樣針對松斑天牛的幼蟲與蟲蛹進行測試, 其建議的劑量為: 84 g/m<sup>3</sup>, 10℃ ; 60 g/m<sup>3</sup>, 15℃ ; 48 g/m<sup>3</sup>, 20℃ ; 36 g/m<sup>3</sup>, 25℃。針對松材線蟲, 碘化甲烷所需要檢疫用滅除劑量較溴化甲烷為低, 可能成為未來的檢疫用化學燻蒸藥劑之一。目前部分國家已核可用於土壤燻蒸用途, 商業包裝可能是碘化甲烷與二氧化碳或氯化苦的混合高壓氣體。根據 TPPT 資料, 碘化甲烷已經取得松材線蟲的 Probit-9 級(99.99683%滅蟲率)除蟲效果認可, 但光肩星天牛的滅除率尚未取得同級認可, 同時碘化甲烷為公告的可能致癌物(IARC group 3), 故未來若用為替代藥劑, 需要特別注意操作的安全規範。碘化甲烷是一種中樞神經系統抑制物, 其化學與物理性質、毒性資料如表 1 所示<sup>[15]</sup>。

表 1 碘化甲烷之化學、物理及毒性資料表

化學與物理性質		毒性資料	
碘化甲烷化學式與 CAS 編號	CH <sub>3</sub> I (CAS : 74-88-4)	吸入	1.刺激性蒸氣引起喉嚨痛和咳嗽。 2.中樞神經抑制劑症狀如: 酒精中毒、頭昏、眼花、複視和肌肉不協調等可能死亡。 3.可引起肺水腫, 呼吸困難, 維持數小時。
分子量	141.94 g/mol	眼睛	刺激眼睛及流淚。
燃點	352℃	皮膚	會造成微刺激感。
密度	2.28 g/cm <sup>3</sup> (20℃)	食入	胃的刺激、症狀如吸入。
沸點	43℃	半數致死劑量 LD <sub>50</sub>	76 mg/kg(大鼠, 腹內注射)
溶解度	14 g/L(20℃)	半數致死濃度 LC <sub>50</sub>	1,350 mg/m <sup>3</sup> /4H (大鼠, 吸入)
蒸氣壓	400 mmHg(25℃)	最小致死劑量 LDLo	70 mg/Kg(兔子吞食)
環境影響	在水中會緩慢水解成甲醇, 於大氣中則會光分解, 並且不破壞臭氧層	長期毒性	一般認為其在動物體內可致癌(IARC : 3)

三、碘化甲烷燻蒸藥劑實驗與流程

本研究參考國際公約與各國針對碘化甲烷之相關測試，規劃測試之相關條件。首先本研究自行依貨櫃尺寸所小設計燻蒸櫃，且內部加裝小型加熱墊與循環風扇，以確保碘化甲烷能在完全揮發的狀態下進行燻蒸。實驗使用松木製作 3 種不同直徑尺寸立方體，以模擬木質包裝材的寬度。而燻蒸時間參考現行溴化甲烷檢疫處理時間需 24~48 小時，故碘化甲烷燻蒸時間，一開始設定為 24 或 48 小時，再依實驗過程之滅蟲效果適時縮短，以尋找最佳燻蒸濃度與條件。而碘化甲烷的測試濃度先設定為 12~48 g/m<sup>3</sup>，再逐步調整實驗濃度。此外，自然環境下的松材線蟲需經松斑天牛於嚙咬健康松木時，自天牛之氣門、氣室、氣孔鑽出後感染松木，線蟲遂經活體松木汁液傳輸感染其他部位，而線蟲無法直接自然感染或傳輸至已死亡或無樹汁液可傳輸的松木材中，因此本研究需自行培養松材線蟲，再移至木塊中，以模擬松材線蟲生存於木質包裝材中的情形。而實驗過程之採樣檢測頻率為藥劑揮發 1 小時之後與燻蒸時間結束之間定期採樣，並依照 3 重複試驗之結果取得殘餘濃度與線蟲死亡率平均值，另外，線蟲死亡率需與無燻蒸狀況下的空白實驗相比較以取得可靠的死亡率數據。各項實驗因子詳細說明如下，相關設定如表 2 所示。

表 2 實驗因子與條件規劃

項次	實驗因子	測試條件與說明			
1	燻蒸櫃內部體積	(72cm × 27cm × 27cm) 0.052488 m <sup>3</sup>			
2	松木直徑尺寸(橫斷面長寬最小距離)	8 公分	13 公分	18 公分	
3	碘化甲烷濃度			單次實驗添加劑量	
		12 g/m <sup>3</sup>		0.63 g	
		24 g/m <sup>3</sup>		1.26 g	
		36 g/m <sup>3</sup>		1.89 g	
		48 g/m <sup>3</sup>		2.52 g	
4	燻蒸時間	4hr	8hr	24hr	48hr
5	溫度	24~26℃ 室溫			



### 1. 燻蒸櫃配置與投藥方式

因燻蒸處理大多於貨櫃內進行施做，故本實驗模擬類似環境條件進行測試。本研究特別依 20 呎貨櫃縮小之 1：8 比例訂做兩個以壓克力材質設計之燻蒸櫃，外部尺寸為 75cm(長)× 30cm(寬) × 30cm(高)，厚度 1.5cm。內置循環風扇 1 組和插座 1 組以供應加熱墊。木材以鐵架墊高，確保藥劑可由各方向進入。另將此燻蒸櫃置於通風櫥中進行施作，以減少藥劑危害操作人員。相關配置如圖 2 所示。

因碘化甲烷常溫為液態，所以直接吸取 99.5% 以上的實驗級液態純碘化甲烷置於密封玻璃瓶中秤重後，移至燻蒸櫃的加熱墊，打開密封蓋並倒入鋁皿中後，迅速將燻蒸櫃密閉，開啓加熱墊至碘化甲烷之沸點 43℃ 以上，使其完全揮發後關閉加熱電源。

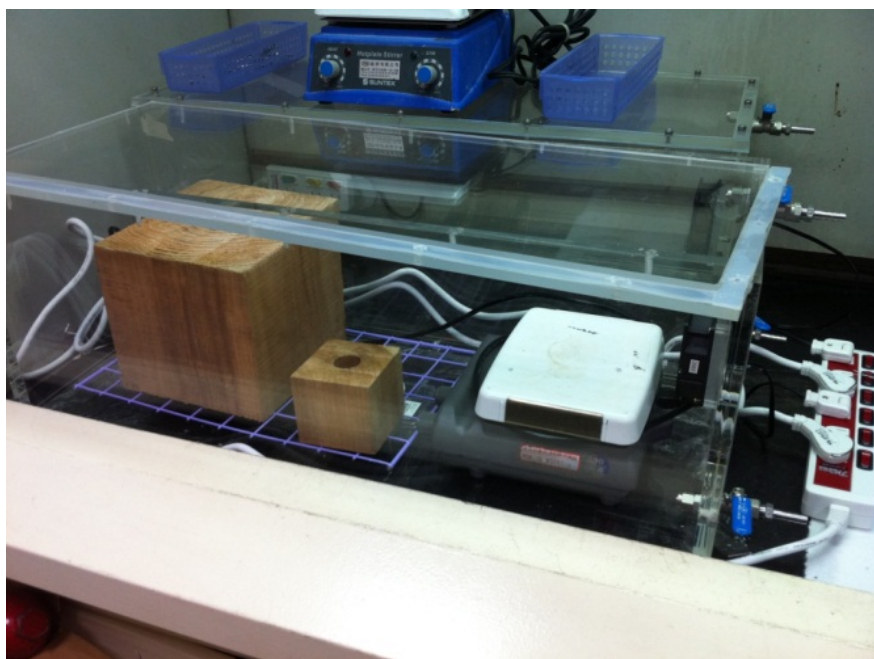


圖 2 燻蒸櫃配置方式

#### 40 蒙特婁議定書列管化學物質溴化甲烷於檢疫與裝運前處理之替代技術研究

##### 2. 測試用木質包裝材與含水量檢定

木質包裝材以去皮松木為主，並設計 3 種尺寸之立方塊。所有方塊皆鑽孔至中心，孔洞直徑為 3cm，孔洞邊緣至同邊的最短距離分別為 2.5cm、5cm、7.5cm，3 種木塊尺寸之橫斷面長寬最小距離分別為 8cm、13cm、18cm，符合 ISPM-15 以不超過 20cm 處理木材的原則以及 6cm 以下免燻蒸的規定。孔中底部置入塑膠片，用以放置含線蟲之水懸液(如圖 3)。置入線蟲後再以木栓封口，並以合成樹脂(熱溶膠)密封。木塊於每一次實驗後，須置於通風櫃中靜置過夜，使殘留的碘化甲烷排出後再重複使用。

木材含水率檢定方法乃取樣 5 批不同的木塊，裁切成長、寬、高約為(3cm × 3cm × 0.5cm)的小木片，並置於 102℃ 的烘箱烘乾後，置於乾燥皿內間隔 8 小時反覆精密秤重(至小數點以下 4 位)，直至含水量變化呈現穩定狀態為止。本研究測試用木質包裝材的平均含水率約為 3.12%，顯示此批木材的含水率較一般松木為低(文獻<sup>[4]</sup>敘述之松木含水率介於 13%~25%之間)，而含水量越低的木材越容易讓碘化甲烷滲入。

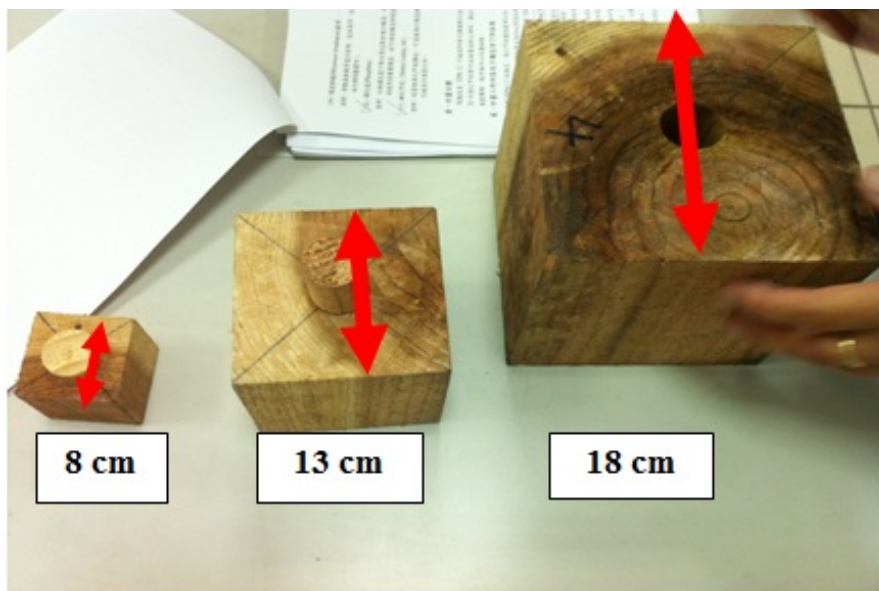


圖 3 松木材質立方塊，於中央位置鑽孔至中心部位

### 3. 松材線蟲培養、取樣與觸殺效果檢定方法

木質包裝材之疫病害蟲為松材線蟲或松斑天牛的幼蟲或成蟲，但松斑天牛成為疫病害蟲主因係松材線蟲以該天牛為傳播媒介，進而感染其他未染病的松木，因此本實驗以松材線蟲之成蟲做為測試對象。因松材線蟲生活史僅有 28 天，培養過程中有快有慢，若使用培養初期的線蟲則死亡率較低，若使用培養末期的線蟲則自然死亡率可能較高。而線蟲係取自松樹萎凋病罹病地區的日本黑松(*Pinus thunbergii*)松材木質部樣品，以消毒過的小刀將其切成碎片，置於直徑 6 公分的小培養皿中加水浸漬，線蟲於 2 小時以後逐漸游出。於解剖顯微鏡下以挑針挑出線蟲，並於光學顯微鏡下鏡檢。依照松材線蟲的外部形態特徵鑑定之，以確定是否為松材線蟲。將分離出之松材線蟲，分別挑出約 100 隻，以下列方法消毒並加以培養繁殖：

#### (1) 松材線蟲的表面消毒

將約 100 隻線蟲置於無菌水中漂洗 3 次，每次 5 分鐘，以洗淨線蟲體表的雜質，再以 1,000ppm 混合消毒液消毒 3 次，每次 15 分鐘，之後再以無菌水漂洗 3 次，置於小試管中備用。

#### (2) 松材線蟲的大量培養

自松材上分離出的青變真菌(*Ceratocystis spp.*)，切單菌絲於馬鈴薯洋菜斜面培養基(PDA slant)上生長 7 天後，待菌絲長滿斜面，再以滅菌過的吸管吸出上述的松材線蟲懸浮液注入斜面中，於 25℃ 的生長箱中培養。為了防止蟲源老化，每個月更新培養 1 次。

#### (3) 線蟲之收集

以改良式的柏門氏漏斗分離法(modified Baermann funnel method)行之。由試管中挖出帶有大量松材線蟲的瓊脂塊，置於以中空塑膠杯支持著的衛生紙上，再放於直徑 7 公分的小漏斗上，下接以夾子封口的橡皮管，加蒸餾水至水稍蓋滿瓊脂塊為止。12 小時後將夾子放開，即可得大量之線蟲懸浮液。以無菌的吸管吸取表面消毒過的松材線蟲懸浮液，以血球計數器計數每一滴懸浮液所含之線蟲數，計算約 200 隻線蟲，先置於小試管中，待進行實驗時再滴入測試木材中的墊片位置。

#### 42 蒙特婁議定書列管化學物質溴化甲烷於檢疫與裝運前處理之替代技術研究

燻蒸完成後之線蟲採樣方式是再次於木塊內墊片上採取含線蟲溶液，再以顯微鏡計算線蟲死亡率。由於替代藥劑假定應具備與溴化甲烷相等或較高的穿透能力，因此參考 ISPM-15 規定，設定碘化甲烷之除蟲效率應達到生物統計 Probit-9 級的除蟲滅除率 (99.99683%) 以上。松材線蟲於初步計算死亡率後需靜置 24 小時再檢視與確認，以避免線蟲因受外界環境干擾而呈現假死的誤判。

#### 4. 燻蒸櫃中碘化甲烷氣體濃度檢測方法

碘化甲烷屬於揮發性有機氣體，本實驗採用氣相層析儀/火焰離子化偵測器 (GC/FID) 檢測氣體濃度，此為目前國內用來自動監測排放管道揮發性有機物 (VOCs) 濃度的方法。利用 NIEA A723.72B 標準方法<sup>[16]</sup>同時測定總碳氫化合物 (total hydrocarbon, THC) 及  $\text{CH}_4$ ，扣除  $\text{CH}_4$  以取得非甲烷碳氫化合物 (NMHC) 的濃度，其原理是透過樣品在同一時間下分別注入無分離效果的空管及分子篩吸附管柱，來達到同時監測總碳氫化合物及非甲烷總碳氫化合物的功能。檢測一個樣品約需 1 分鐘，所測得濃度以相對於甲烷濃度表示。若將分子篩吸附管柱以  $30\text{m} \times 0.53\text{ mm ID}$  的 DB624 分離管柱取代，碘化甲烷經分離後可分別測得波峰，再換算碘化甲烷濃度。其運作方式是將燻蒸櫃中的空氣以抽氣機經樣品傳輸管彙集後，再利用電動式之源流選擇器及自動注射器依序切入 FID，其中自動注射器設計如圖 4，現場儀器如圖 5，檢測前需先製作檢量線並校正之。

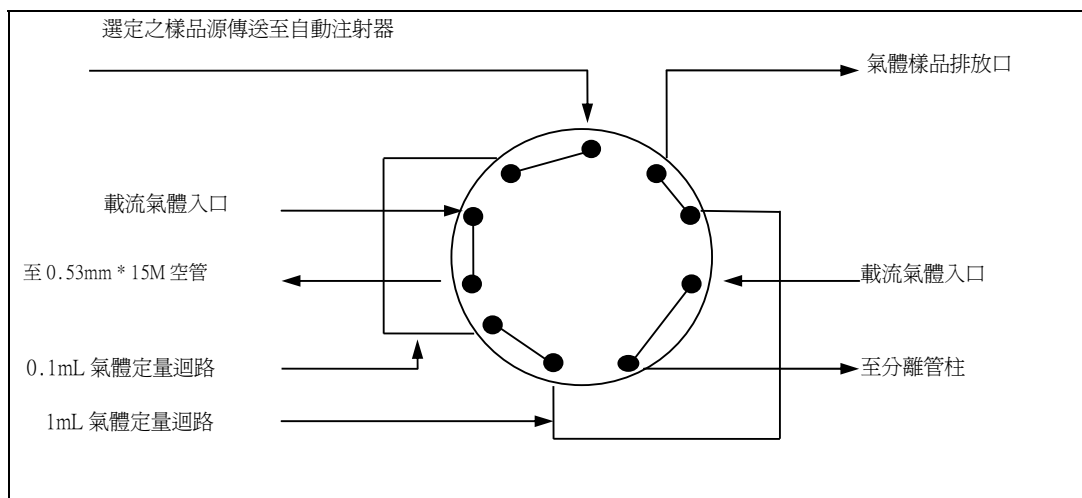


圖 4 自動注射器管路接線圖

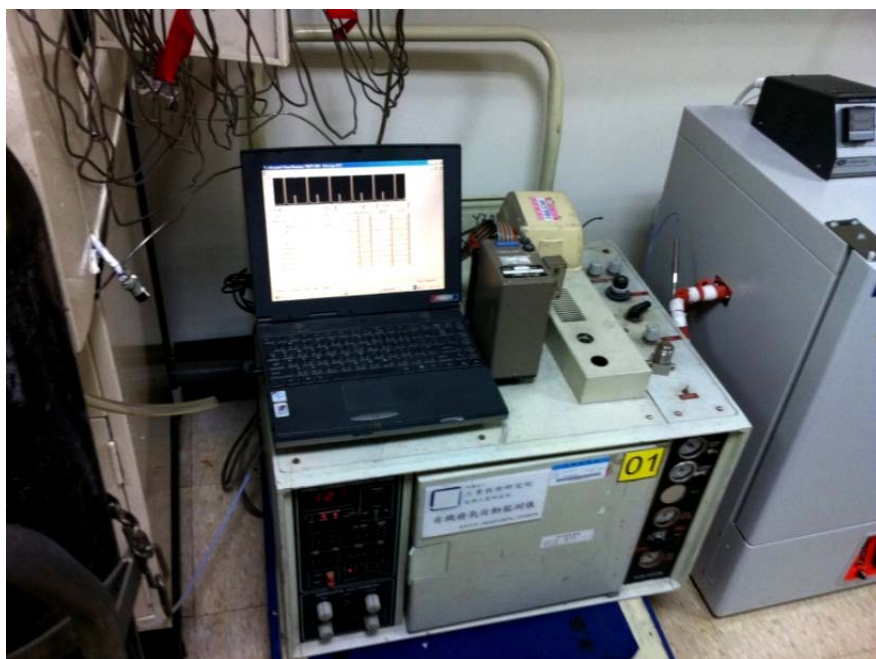


圖 5 線上火焰離子偵測器

## 四、測試結果與分析

本實驗先以  $12\sim 48\text{ g/m}^3$  不同濃度，分別進行 24 小時與 48 小時的燻蒸，以找尋可靠的燻蒸濃度，並視結果調整燻蒸時間。若線蟲死亡率為 100%，且經過 3 次重複試驗驗證，則證明該燻蒸濃度為有效的燻蒸濃度。若某濃度值的線蟲死亡率未達 100%，則一樣需要經過重複試驗，取得平均的死亡率。

以 24 小時的燻蒸實驗結果來看，濃度介於  $12\sim 48\text{ g/m}^3$  皆為有效濃度，然以  $12\text{ g/m}^3$  進行燻蒸時，由於殘餘濃度僅剩  $2.33\text{ g/m}^3$ ，故不宜再降低濃度。且 48 小時的燻蒸，考量殘餘濃度，因此僅進行 36 與  $48\text{ g/m}^3$  的濃度，並驗證殺蟲率達 100% 後即停止增加燻蒸濃度與時間。隨後即探討是否可以設定固定濃度以尋找較短的燻蒸時間，遂進行 4 小時與 8 小時的燻蒸實驗。結果顯示不管是 4 小時或是 8 小時，最低的可靠有效燻蒸劑量為  $24\text{ g/m}^3$ ，4 小時燻蒸後的平均殘餘濃度為  $11.7\text{ g/m}^3$ ；8 小時燻蒸後的平均殘餘濃度為  $8.55\text{ g/m}^3$ 。實驗的 4 小時、8 小時、24 小時與 48 小時燻蒸濃度變化圖如圖 6、圖 7、圖 8、圖 9 所示，其中每個實驗的第 1 小時為濃度採樣點，可以觀察碘化甲烷在燻蒸櫃中的濃度下降趨勢。

依照實驗結果發現碘化甲烷最低有效燻蒸條件為  $12\text{ g/m}^3$ ，24 小時，燻蒸完成後殘餘平均濃度為  $2.33\text{ g/m}^3$ ，為初始燻蒸濃度的 19.4%；或者是搭配最短燻蒸時間為  $24\text{ g/m}^3$ ，4 小時，燻蒸完成後的殘餘平均濃度為  $11.70\text{ g/m}^3$ ，為初始燻蒸濃度的 48.8%。本研究針對上述兩種濃度統計各個時間之碘化甲烷平均濃度，並繪製 12 與  $24\text{ g/m}^3$  兩組劑量之 24 小時濃度變化圖，如圖 10 與表 3。依圖 10，可見碘化甲烷在櫃中的濃度衰減變化曲線並非呈一次線性變化，而是在初始的數小時就快速削減並滲入木材中，實驗結果顯示若碘化甲烷使用的劑量越高，則蒸氣壓力越大，穿透木材達到殺蟲效果所需要的時間就越短。因碘化甲烷具劇毒性，考量對環境衝擊影響最小者，本研究建議未來若要進行廠商輔導與現場實際測試時，可以首先使用的劑量與燻蒸時間為  $12\text{ g/m}^3$  和 24 小時，再進行調整與測試。但需要注意的是，若實際應用於貨櫃燻蒸，還必須考量到非完全密閉與藥劑可能逸散的風險。另外，實際的建議劑量將可能需乘上安全係數以確保達到檢疫的要求。

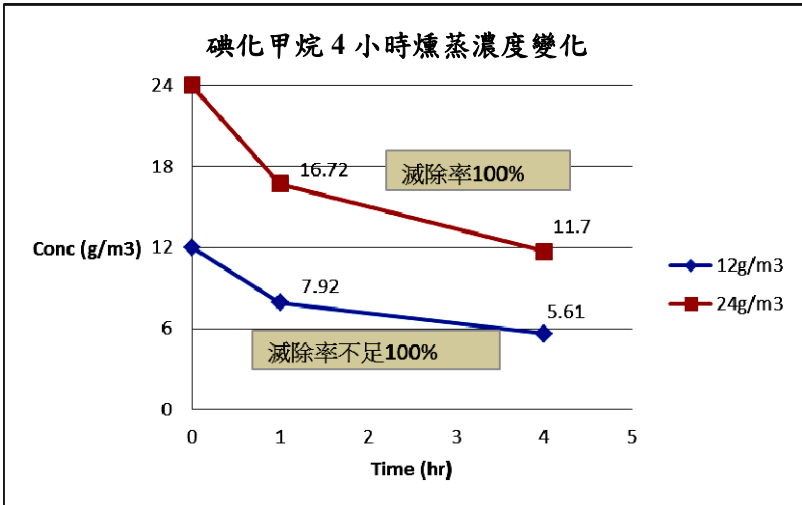


圖 6 碘化甲烷 4 小時燻蒸濃度變化圖

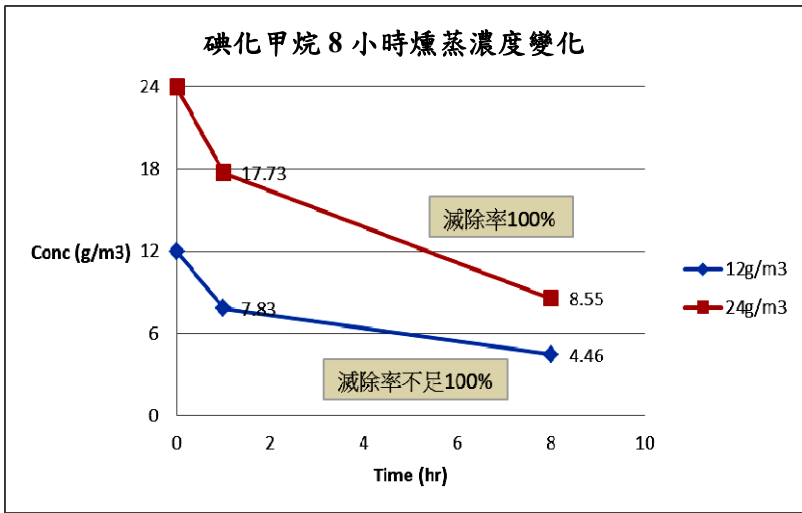


圖 7 碘化甲烷 8 小時燻蒸濃度變化圖

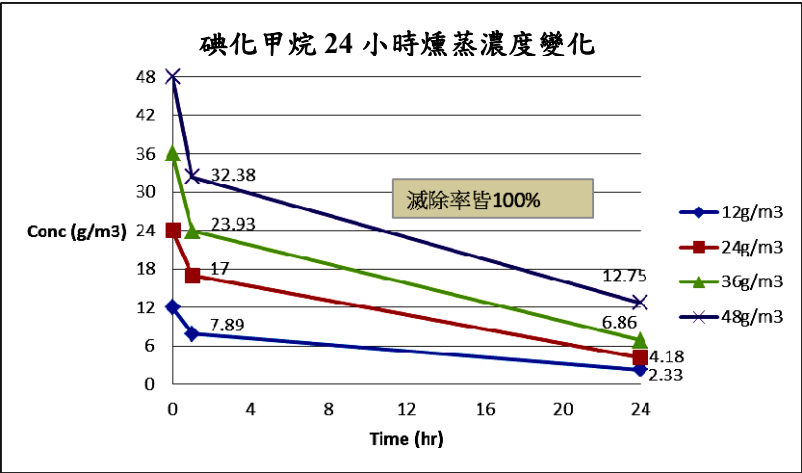


圖 8 碘化甲烷 24 小時燻蒸濃度變化圖

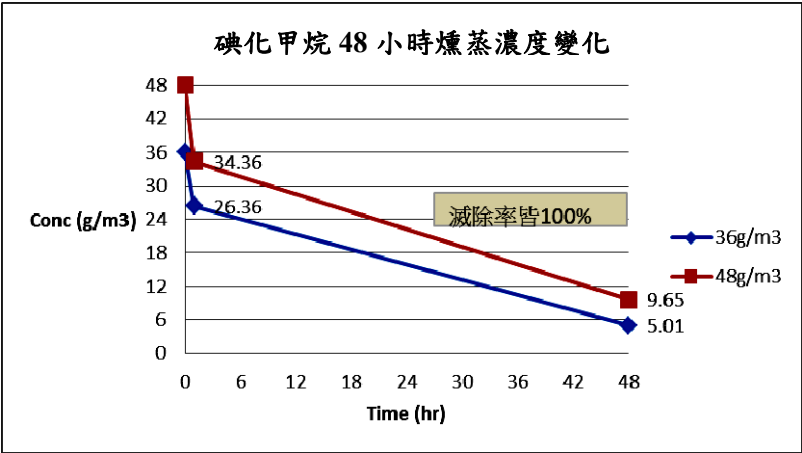


圖 9 碘化甲烷 48 小時燻蒸濃度變化圖



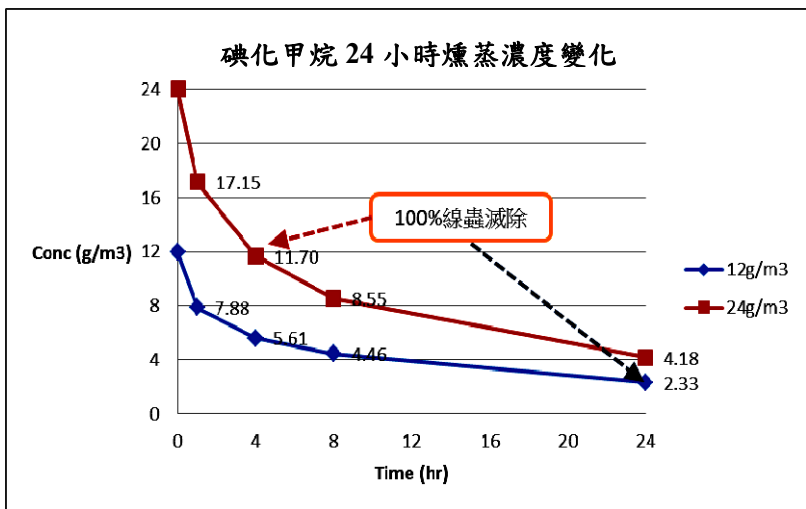


圖 10 12 與 24 g/m<sup>3</sup> 碘化甲烷 24 小時燻蒸濃度變化圖

表 3 12 g/m<sup>3</sup> 組與 24 g/m<sup>3</sup> 組之 24 小時平均濃度變化

燻蒸時間	12 g/m <sup>3</sup> 組(g/m <sup>3</sup> )	24 g/m <sup>3</sup> 組(g/m <sup>3</sup> )
0hr	12.00	24.00
1hr	7.88	17.15
4hr	5.61	11.70*
8hr	4.46	8.55
24hr	2.33*	4.18

\*標示者為 100% 線蟲滅除時間點

## 五、結論與建議

本研所得之碘化甲烷最低有效燻蒸條件為  $12 \text{ g/m}^3$ ，24 小時；或者是搭配最短燻蒸時間 4 小時之劑量為  $24 \text{ g/m}^3$ ，此結果若與原本使用溴化甲烷燻蒸的經濟成本進行比較，依照 IPPC 的 ISPM-15 規定，在溫度  $21^\circ\text{C}$  以上時，溴化甲烷的燻蒸濃度需達到  $48 \text{ g/m}^3$  以上，且燻蒸時間至少 24 小時。目前輪船運輸貨櫃主要有 20 英尺與 40 英尺兩種規格，以 20 英尺貨櫃為例，其容量為  $39 \text{ m}^3$ ，因此 20 英尺貨櫃燻蒸時至少需要溴化甲烷藥劑 1,872 公克以上。若以 UNEP 資料溴化甲烷平均每公斤 7 美元計價<sup>[4]</sup>，每貨櫃的溴化甲烷投藥成本約為 13.1 美元。目前 Arysta LifeScience 公司所開發的 MIDAS<sup>®</sup> <sup>[17]</sup>，其成份為碘化甲烷添加氯化苦(chloropicrin，臭味警示劑兼低效殺蟲劑)，以純度較高的 MIDAS<sup>®</sup> 98(含 98%碘化甲烷)依照田間測試比較其效益與成本<sup>[18]</sup>。根據資料<sup>[19]</sup>推算 MIDAS<sup>®</sup> 98 每公斤的藥劑價格約在 40 美元左右。以本實驗的建議結果  $12 \text{ g/m}^3$ ，燻蒸 24 小時的作業處理方式進行估算，則同樣在 20 英尺的貨櫃燻蒸需要碘化甲烷 468 公克。若不考量商業包裝形式下，僅以每公斤 40 美元計價，則每貨櫃的投藥成本為 18.7 美元，較目前的溴化甲烷燻蒸略增加 5.6 美元。然 MIDAS<sup>®</sup> 98 包裝規格尚不明確，未來正式上市後，將可推估更為明確的施藥成本與差異分析。這項推估僅依照本次燻蒸實驗之設備與燻蒸方法進行推估，並未考慮安全係數與其他疫病害蟲所需要增加的濃度。

目前 IPPC 尚未將碘化甲烷納入 ISPM 15 的燻蒸處理藥劑，日本則將碘化甲烷登記為可用於土壤之農藥；而美國除了少數地區如華盛頓州以外，其他各州已核可碘化甲烷登記用於農業用途並有部分州正測試碘化甲烷用於土壤處理與草莓苗圃燻蒸，但價格略高與民眾對於其毒性疑慮的關係，未來美國農民的接受度還有待觀察；其他少數國家雖然通過碘化甲烷的農藥申請，但實際應用的例子仍然很少。除了農業用途外，要成為檢疫用途的燻蒸藥劑，需要更為嚴謹的步驟與時間，而各國的藥品許可證申請進度不一，因此市面上尚未出現檢疫燻蒸用碘化甲烷商品。未來可就 IPPC 公布的劑量與使用方式、商品化的燻蒸藥劑等，再仔細評估我國木質包裝材或商品之檢疫處理條件。

另外，根據行政院勞工委員會的「特定化學物質危害預防標準」<sup>[20]</sup>，碘化甲

烷與溴化甲烷同樣被列為特定化學物質丙類第 1 種物質，其中預防標準第 16 條指出：「雇主對散布丙類第 1 種物質或丙類第 3 種物質之氣體、蒸氣或粉塵之室內作業場所，應於各該發生源設置密閉設備或局部排氣裝置。但設置該項設備顯有困難或為臨時性作業，不在此限」。依此項規定，未設置密閉設備或局部排氣裝置時，應設置整體換氣裝置或將該物質充分濕潤或溶解於溶劑中者，不致於危害勞工健康之程度者。不過，規定中所指之室內作業場所不包括散布有丙類第 1 種物質之氣體、蒸氣或粉塵之下列室內作業場所：(1)於丙類第 1 種物質製造場所，處置該物質時。(2)於燻蒸作業場所處置氰化氫、溴化甲烷或含該物質占其重量超過 1%之混合物時。(3)將苯或含有苯占其體積比超過 1%之混合物供為溶劑(含稀釋劑)使用時。

因此，為維護勞工健康安全，建議未來碘化甲烷燻蒸作業應進行化學品回收，同時建議相關單位訂定安全作業規定，要求廠商未來燻蒸作業時應遵循相關規定。此外，於貨櫃門開啓前，建議應先使用抽氣設備進行排氣與回收，使貨櫃中的殘餘濃度降低到安全值以下再行搬運，而現場操作人員若可能有直接接觸者，應穿戴安全防護服、手套及防毒面具，以降低可能發生的危害。

## 六、 致謝

本研究工作承蒙行政院環境保護署 100 年度「蒙特婁定書列管化學物質管制削減與替代技術推廣暨物質庫管理計畫(二)」之資助，工業技術研究院綠能所蕭祥憲研究員提供碘化甲烷檢測服務與技術指導，中興大學黃盈彥研究助理協助線蟲實驗與取樣分析，特致謝忱。

## 參考文獻

- 1.聯合國環境規劃署臭氧祕書處, <http://ozone.unep.org>
- 2.International Standards for Phytosanitary Measures 15, 2009 Edition, International Plant Protection Convention, 2009.
- 3.蒙特婁議定書列管化學物質管制削減與替代技術暨推廣物質庫管理計畫期末報

## 50 蒙特婁議定書列管化學物質溴化甲烷於檢疫與裝運前處理之替代技術研究

- 告，行政院環境保護署 100 年度委託工業技術研究院執行計畫，2011。
4. 2010 Report of the Methyl Bromide Technical Options Committee, 2010 Assessment, UNEP, March 2011.
  5. Report of the Meeting of the Technical Panel on Phytosanitary Treatment, Tokyo, 2010.
  6. New fumigant Ecofume and Ecotwin to control the insect pests in logs, Abe, et., 2004, Japan.
  7. Report of the Meeting of the Technical Panel on Phytosanitary Treatment, Tokyo, 2009.
  8. 顏志恆等人，低溫減壓燻蒸處理技術在植物線蟲檢疫的應用，植物病理學會刊，13: 85-90，2004。
  9. Naito H., M. Goto, N. Ogawa, Y. Soma and F. Kawakami Effects of Methyl Iodide on Mortality of Forest Insect Pests. Res. Bull. Pl. Prot. Japan No.39: 1-6, 2003.
  10. Kawasami, E. Y. Soma, H. Komatsu and Y. Matsumoto Effects of Some Fumigants on the Pine wood nematodes, *Bursaphelenchus xylophilus* Infecting Wooden Packages; 4. Mortality of Pine Wood Nematode and CT product in Methyl Bromide Fumigation with High Loading of Wood Packing Materials. Res. Bull. Pl. Prot. Japan No.40: 7-12, 2004.
  11. Soma Y., M. Goto, N. Ogawa, H. Naito and K. Hirata Effects of Some Fumigants on Mortality of Pine Wood Nematode, *Bursaphelenchus xylophilus* Infecting Wooden Packages; 5. Mortality of Pine Wood Nematode and Fumigation Standards by Methyl Iodide. Res. Bull. Pl. Prot. Japan No.41: 1-7, 2005.
  12. Tubajika, K.M and Barak, A.V. Methyl Iodide and Sulfuryl Fluoride as Quarantine treatments for Solid Wood Packing Material. MBAO Conference, Orlando, Florida, 2006.
  13. MBTOC Assessment Report 2010, UNEP, P.241.
  14. Soma Y, Komatsu H, Oogita T, Nakamura Z, Nomura M, Abe Y, Itabashi T, Mizobuchi M 2007. Mortality of forest insect pests by methyl iodide tarpaulin

- fumigation. Research Bulletin of the Plant Protection service Japan 43: 9-15, 2007.
- 15.碘化甲烷 MSDS, 勞工安全衛生研究所 <http://www.iosh.gov.tw/Msds.aspx>
- 16.排放管道中總碳氫化合物及非甲烷總碳氫化合物含量自動檢測方法---線上火焰離子化偵測法(NIEA A723.72B), 環保署環境檢驗所。
- 17.參考資料: <http://www.arystalifescience.com/eng-us/index.html>
- 18.Influence of MIDAS 50:50 and MIDAS 98:2 on Strawberry Plasticulture Yields in North Carolina, 2009, <http://mbao.org/2009/Proceedings/113PolingBsummary.pdf>
- 19.Adapting to Wet Field Conditions in Late Summer/Fall, Berry Mg Vol.10 No. 67, Sept. 2009.
- 20.特定化學物質危害預防標準, 安全衛生法規資料庫, 勞工安全衛生研究所。



## 空氣污染

# 新興都市之形成與空氣中逸散污染源之 關係：以新北市為例

麥耀仁\*、孫安正\*\*、林錕松\*\*\*

### 摘要

本研究以新北市為例，研究新興都市在形成過程中逸散源的變化。內容針對新北市升格前 3 年逸散源變化與其形成原因作關連性分析，藉由空品現況資料分析發現，造成空品惡化(空氣污染指標  $PSI > 100$ )之逸散污染源仍以懸浮微粒( $PM_{10}$ )為主，主要來源除外在氣候因素外，亦包括工廠排放之粒狀污染物、車輛行駛引起之揚塵、營建工程施工產生之粉塵、裸露地風蝕揚塵與露天燃燒生成之黑煙等。依環保署臺灣地區排放量資料庫(TEDS 7.1)推估 2010 年新北市空氣污染中懸浮微粒約為 22,238 公噸/年，其中以車行揚塵、工業(逸散)及營建工程排放比例最高。空品惡化的結果不但嚴重影響生活環境與人體健康，更提高肺癌或心臟血管疾病死亡率，這些污染勢必是新北市升格後逸散源的管制重點。

【關鍵字】新興都市、空氣品質、逸散源、新北市、 $PM_{10}$

---

\*元智大學化學工程與材料科學學系 博士班研究生

\*\*元智大學化學工程與材料科學學系 助理教授

\*\*\*元智大學化學工程與材料科學學系 教授

## 一、前言

隨著新興都市崛起，在政府大興土木下，許多國家已由過去的農村社會，轉變成都市化生活，而都市化的趨勢，不僅會帶動造橋、鋪路、醫療等公用建設的需求，人口聚集也帶來龐大環境問題。近年來，由於臺灣地區高度都市化過程之影響，造成人口急速膨脹，且住宅需求量急速成長、公共工程建設大量激增、各項土木營建工程發包施工與興建...等所產生之粉塵逸散，嚴重影響居民生活品質，加上臺灣地區營建工程十分頻繁，造成道路沉積許多灰塵，經車輛輾壓及再捲揚，產生之車行揚塵更為粉塵最主要之污染源。

新北市位處臺灣北部，境內環繞著臺灣的首都臺北市及商港城基隆市，形成大臺北都會區共同生活圈，並與桃園縣、宜蘭縣接壤。憑藉著地理位置上的特殊優勢，近年來儼然成為臺灣地區兼具人文及科技的發展重鎮，伴隨著高科技及商業蓬勃發展，相關之空氣污染問題亦接踵而來，工業區的開發、惡臭、營建工地、汽機車等，造成環境負荷沉重。根據 2010 年新北市人口統計資料，新北市人口高達 390 萬餘人<sup>[1]</sup>，伴隨人口而來的各種開發造成境內負荷沉重，隨著升格為直轄市，地方整體建設亦同步升格，重大交通網設立、新都市區域開發及污水下水道建設工程等，使新北市在極短的時間內擁有了台灣地區最高的人口密度與營建工地數，也形成城市本身就是工地，不但嚴重影響市民生活品質，也造成了嚴重的環境問題。舉凡各項污染之來源大多由人為因素所致，因此人口密度即為環境污染負荷的重要指標，根據新北市 2010 年 12 月最新統計人口密度約為 1,900 人/平方公里，是臺灣人口最稠密區<sup>[1]</sup>。近 3 年新北市平均工地數高達 7,000 處/年，每平方公里更有高達 3.8 處的營建工地存在，如此高密度的施工亦是造成都市環境的負面因素。

在氣候部分，新北市位屬亞熱帶氣候區，夏季有梅雨滯留鋒面徘徊於東海附近，造成臺灣地區附近氣壓梯度微弱，不利於空氣中污染物的擴散，初秋時期則受太平洋副熱帶高壓影響，使大氣穩定污染物不易擴散，冬季則受鋒面及東北季風影響，常為臭氧惡化日數較多之天氣類型。除了季風因素外，沙塵暴的發生也是影響環境的重要因素之一。每年 11 月至隔年 5 月為東亞地區易發生沙塵暴的季節，在



地表乾燥的大漠地區，一旦在強烈高壓系統中，移入或因地形伴生誘導性或低壓形成時，易於局部地區產生強烈氣壓梯度導致地表出現強風，因而造成沙塵暴發生。沙塵由北向南輸送，懸浮微粒濃度上升趨勢亦由北向南，當沙塵到達台灣地區與本地污染源產生加乘效果，沙塵影響期間空氣中懸浮微粒(particulate matter, PM)  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$  濃度均會上升，但仍以粗粒  $PM_{2.5\sim 10}$  增加較多。

經濟上的發展往往伴隨著污染的產生，全球經濟已擺脫 2008 年金融危機及流動性緊縮的陰霾，各國景氣已經邁向復甦，國內經濟已隨著國際景氣復甦和亞洲新興國家維持擴張，開始由綠燈漸轉成黃紅燈，加上政府持續推動如污水下水道建設、城鄉風貌示範計畫等，使國內的經濟逐漸的成長。然而，國內經濟的成長並未帶動環境品質的提昇，經濟奇蹟帶來的不是高品質的生活環境，反而是髒亂與污染的環境，如高雄潮寮毒氣事件<sup>[2,3]</sup>、新北市三峽瀝青廠空污事件<sup>[4]</sup>等。

空氣中的懸浮微粒也可能影響生活環境與人體健康<sup>[5]</sup>，如造成建築物或美術品鏽蝕，土壤酸化與影響能見度等問題，而懸浮微粒對於人體健康之影響，近年來更有突破性之成果。根據研究指出，空氣中的懸浮微粒會使孩童學習及語文記憶能力下降<sup>[6]</sup>；會讓腦細胞的神經纖維揪結，造成腦部發炎及類澱粉沉澱形成神經退化性疾病<sup>[7]</sup>；可能會造成早產、流產的機率增加<sup>[8,9]</sup>、呼吸道疾病<sup>[10,11]</sup>及兒童聽力受損<sup>[12]</sup>；減少男性精子質量，影響生育<sup>[13]</sup>；增加肺癌或心臟血管疾病死亡率<sup>[14,15]</sup>；空氣細微粒濃度每增加  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，將導致一般死亡率增加 4%，心肺有關疾病之死亡率增加 6%，肺癌死亡率則增加 8%<sup>[16]</sup>等。因此，世界各國在保障民眾健康的共識之下陸續對大氣中懸浮微粒訂有濃度規範(如表 1 所示，各國自 2004 年起陸續針對  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  的年平均值及 24 小時平均值進行管制)。世界衛生組織亦在 2005 年所發表的「WHO air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, summary of risk assessment」風險評估概要報告中，提供各國訂定  $PM_{10}$  及  $PM_{2.5}$  的標準建議值。並於 2006 年所修訂的  $PM_{2.5}$  空氣品質建議值中(Interim target-1、2、3)提出長期暴露( $35$ 、 $25$ 、 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )與短期暴露( $75$ 、 $50$ 、 $37.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )的標準建議值。此外，WHO 亦建議應考量特性區域及污染程度(如：亞洲污染程度較嚴重)提出階段式漸進污染物減量，並注意其行政執行上的可行性。因此目前以「懸浮微粒」為重心的空氣品質管制策略已逐漸成為國際的趨勢<sup>[17]</sup>。

56 新興都市之形成與空氣中逸散污染源之關係：以新北市為例

表 1 各國細懸浮微粒空氣品質標準制定現況<sup>[17]</sup>

空氣品質標準 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		台灣 (TW)	世界衛生組織 (WHO)	美國 環保署 (USEPA)	美國加州 空氣資源局 (CARB)	歐盟 (EU)	澳洲 (AU)	日本 (JPN)	加拿大 (CAN)	英國 (UK)	新加坡 (SG)	香港 (HK)
施行日		預計 2012年中	2006/10	2006/09 修正	2006/05	2008/05 修正	2005	2009	2006	2004/12	—	—
PM <sub>10</sub>	年平均值	65	20	—	20	40	—	—	30	40	—	55
	24小時平均值	125	50	150	50	50 <sup>(1)</sup>	50 <sup>(2)</sup>	100	50	50	150	180
PM <sub>2.5</sub>	年平均值	—	10	15	12	25 <sup>(3)</sup>	8	15	—	25	15 <sup>(4)</sup>	35 <sup>(5)</sup>
	24小時平均值	預警值 65	25	35	—	—	25	35	30 <sup>(6)</sup>	—	35	75

- (1) 限制一年不得超過35天。
- (2) 限制一年不得超過5天。
- (3) 為目標值於2010年1月1日生效，2015年1月1日為空品標準值。
- (4) 為2014年要符合年平均之標準值。
- (5) 香港環保署之建議值。
- (6) 加拿大2010年目標值。

二、研究方法

在空氣品質監測資料研究分析方面，本研究藉由中華民國環保署空氣品質自動測站<sup>[18]</sup>(共計 12 處，均有測定懸浮微粒 PM<sub>10</sub>)所得之資料，經統計分析自動測站從 2008 年至 2010 年間空氣品質污染指標及懸浮微粒濃度數據，進行分析探討。在社會經濟景氣對空氣中懸浮微粒影響研究方面，本研究藉由中華民國行政院主計處物價指數資料(營造工程物價指數及其年增率)<sup>[19]</sup>與行政院經濟建設委員會景氣指標資料庫<sup>[20]</sup>及行政院環保署營建工地污染管制及收費管理資訊系統(A2000 資料庫)中所得之資料，經統計分析從 2008 年至 2010 年間國內景氣燈號、營建工程物料指數及新北市營建空污費歷年新申報增減變化之間進行分析探討。

### 三、結果與討論

#### 3.1 空氣品質監測資料研究分析

新北市位於亞熱帶氣候帶，一年中的大部分時間受信風吹拂，盛行下沉氣流，地面溫度高、日照強，氣候較為乾燥與日本、韓國同處於東亞沙塵暴之下游路徑。每年冬末至隔年春季間(三、四月間)時常發生沙塵暴侵襲台灣地區，其影響時間短則數小時，長則達 3 至 5 天。除了造成大氣中懸浮微粒濃度增加，影響空氣品質外，經過長程傳輸的沙塵所挾帶的微生物，更有干擾台灣本島的環境生態及影響人體健康的疑慮。本研究利用空氣品質監測資料研究近 3 年新北市空氣中粒狀污染物( $PM_{10}$ )、總懸浮微粒(TSP)濃度及落塵量並分別進行分析探討。

##### 3.1.1 空氣中粒狀污染物( $PM_{10}$ )濃度分析

懸浮微粒因為粒徑小，容易通過呼吸道侵入人體沈積於肺泡內。此外，懸浮微粒具有吸附的能力，會吸附許多有害物質，使得這些有害物質的危害增強，進而危害人體健康。就環保署近年來空氣品質統計資料顯示，指標污染物  $PSI > 100$  之主要仍以臭氧及懸浮微粒為主(如表 2 所示)，統計新北市 9 個環保署一般測站自 2008 年~2010 年  $PSI > 100$  的站日數，並納入北部空品區之統計結果作為對照(均已扣除沙塵暴)。統計期間之懸浮微粒逐年呈現上升趨勢(2008 年 15 站日→2010 年 47 站日)，2008 年  $PSI > 100$  之站日僅 7 站，但 2009 年及 2010 年所統計之  $PSI > 100$  之懸浮微粒站日數分別有 13 站及 19 站，顯示出在 2008 年之後空氣品質有顯著惡化的趨勢；相較之下臭氧  $PSI > 100$  之站日數則平均落於 55~60 之間，顯示近年來臭氧造成環境影響的差異性並不大。表 3 為新北市一般測站及交通測站  $PM_{10}$  污染物在 2008 年至 2010 年濃度變化情形，由表可得知近 3 年  $PM_{10}$  污染的情況以 2008 年最為嚴重，2009 年到 2010 年則有出現污染情況逐漸好轉的趨勢。再由圖 1 可發現，近 3 年  $PM_{10}$  平均逐月濃度的測值均以交通測站略高於一般測站，但其量測值如圖 2 所示以 3~4 月的濃度值為較高(主要乃因季節性之季風因素所致)。在每日時間變化趨勢方面，可由圖 3 得知以清晨 5~6 時最低，而上班尖峰時間 8~18 時因車流量增加，導致濃度明顯較其他時段要來得高，可見臺北都會區  $PM_{10}$  逐時濃度變化主要受到機動車輛及人為活動影響為主要因素。

## 58 新興都市之形成與空氣中逸散污染源之關係：以新北市為例

表 2 新北市環保署空氣品質一般測站 PSI>100 之統計表

測站	PSI>100總站日數					
	污染物					
	臭氧O <sub>3</sub>			懸浮微粒PM <sub>10</sub>		
	2008年	2009年	2010年	2008年	2009年	2010年
汐止	13	3	4	0	1	1
新店	22	21	8	0	1	1
土城	7	15	10	1	2	2
板橋	2	8	6	0	1	2
新莊	5	7	0	1	1	2
菜寮	4	5	1	2	1	2
林口	1	0	1	1	1	3
淡水	0	0	0	1	2	2
萬里	2	0	0	1	3	4
合計	56	59	30	7	13	19
北部空品區	103	97	44	15	30	47

資料來源：行政院環保署空氣品質監測網與本團隊彙整

表 3 新北市 2008~2010 年一般與交通測站 PM<sub>10</sub> 污染物月變化情況

一般測站	年份	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
	2008年	52.13	63.50	52.38	57.88	63.50	39.25	49.50	35.25	41.75	38.75	38.80	62.00
	2009年	44.40	51.10	72.00	50.67	45.89	40.11	34.22	38.78	35.89	46.33	42.00	53.33
	2010年	44.78	49.67	49.56	57.00	49.22	44.00	32.00	35.44	29.67	45.78	33.11	62.56
	平均	47.10	54.76	57.98	55.18	52.87	41.12	38.57	36.49	35.77	43.62	37.97	59.30
交通測站	年份	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
	96年	66.00	73.50	65.00	66.00	72.00	45.50	56.50	41.50	47.50	50.00	54.00	75.00
	97年	55.00	65.00	85.50	64.50	56.50	49.50	44.00	49.50	45.50	56.00	55.00	64.00
	98年	58.33	56.67	59.00	66.00	56.33	49.33	37.33	47.00	41.00	55.00	46.00	78.50
	平均	59.78	65.06	69.83	65.50	61.61	48.11	45.94	46.00	44.67	53.67	51.67	72.50

資料來源：行政院環保署空氣品質監測網與本團隊彙整

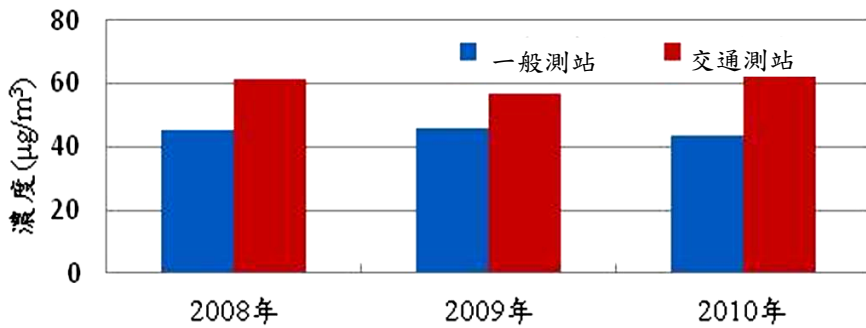


圖 1 新北市 2008~2010 年一般與交通測站  $PM_{10}$  逐年平均濃度變化圖

資料來源：行政院環保署空氣品質監測網與本團隊彙整

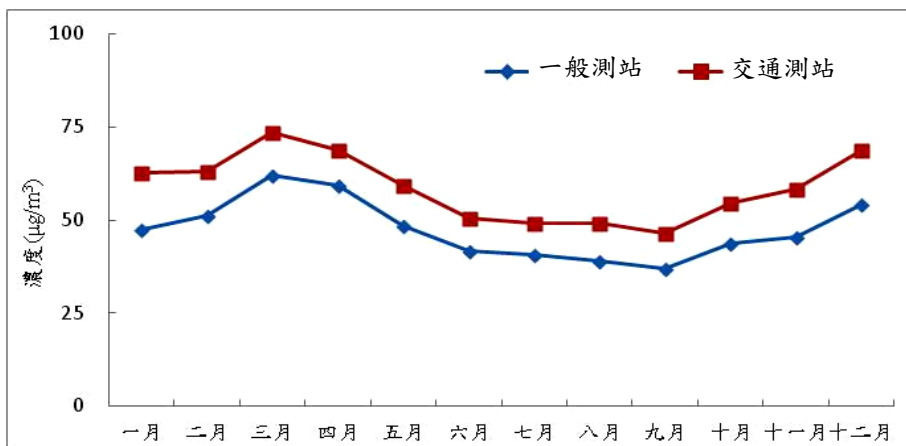


圖 2 新北市 2008~2010 年一般與交通測站  $PM_{10}$  平均逐月變化圖

資料來源：行政院環保署空氣品質監測網與本團隊彙整

## 60 新興都市之形成與空氣中逸散污染源之關係：以新北市為例

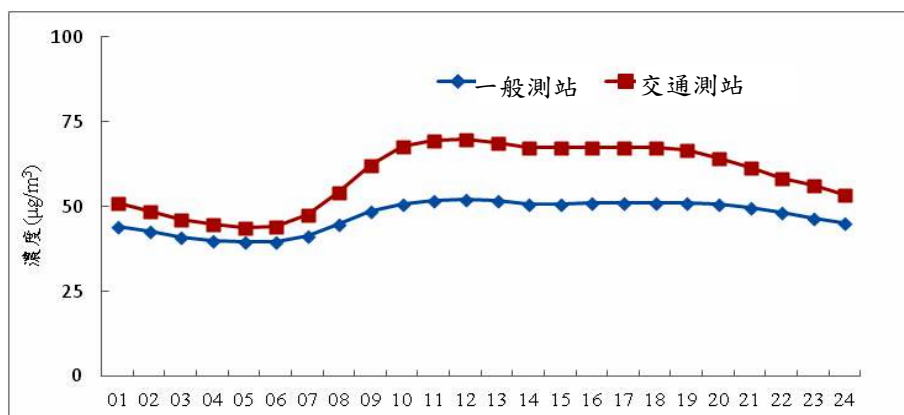


圖 3 新北市 2008~2010 年一般與交通測站 PM<sub>10</sub> 平均逐時濃度圖

資料來源：行政院環保署空氣品質監測網與本團隊彙整

### 3.1.2 總懸浮微粒(TSP)濃度分析

表 4 為新北市人工測站 2008 年至 2010 年總懸浮微粒監測濃度值統計，在 22 處測站中以五股污水廠測站之年平均濃度值最高，判斷可能與測站附近進行之捷運工程、八里五股快速道路、中港大排河廊改造工程等重大工程施作及鄰近五股工業區污染排放有關；三重區的興穀國小與明志國中測站附近可發現，因捷運系統蘆洲線的施作以及所造成附近之交通阻塞，造成懸浮微粒監測有偏高的情況；新莊國中測站旁則因緊鄰捷運新莊線及大型區域開發造成監測數值偏高；鶯歌區公所測站監測數值偏高主因乃鄰近大漢溪河床裸露地且正值臺鐵捷運化工程興建所造成；土城地區監測數值偏高則是由於在環河快速道路及特二號道路等土建工程的施作下所引起。在年平均濃度測值最低者為瑞芳國中及深坑國小測站，由於瑞芳地區開發較少而相對污染也較少，且瑞芳多山又靠海，故近年總懸浮微粒監測結果較其他測站為低；深坑地區四面環山形似坑底，同時緊鄰國道三號與木柵垃圾焚化廠，再加上研究期間有數個大型建築工程及地區內為數眾多的廟宇所帶來的污染，可以發現年平均值有逐漸上升之情勢。由表 4 可發現，新北市近 3 年在總懸浮微粒濃度的平均值呈現逐年惡化現象，研判這與近年來新北市公共工程建設的大量激增及各項土木營建工程的施工與興建有密不可分的關係。

表 4 新北市人工測站 2008 年至 2010 年懸浮微粒監測統計表

測站名稱	2008年	2009年	2010年	年平均 最大值	年平均 最小值	平均濃度
板橋莒光國小	72	71	77	77	71	73
三重興穀國小	83	87	83	87	83	84
三重明志國中	82	85	85	85	82	84
永和國小	63	68	75	75	63	69
永和網溪國小	64	69	69	69	64	67
中和積穗國中	68	67	71	71	67	69
新店大豐國小	59	60	62	62	59	60
新莊國中	80	80	85	85	80	82
樹林山佳國小	69	69	74	74	69	71
鶯歌區公所	78	93	84	93	78	85
三峽三峽國小	67	64	70	70	64	67
淡水國小	65	63	66	66	63	65
汐止秀峰高級中學	63	64	69	69	63	65
瑞芳國中	54	59	64	64	54	59
蘆洲國小	69	70	80	80	69	73
五股區公所	78	74	76	78	74	76
泰山明志國小	74	70	77	77	70	74
林口國中	73	72	76	76	72	74
深坑國小	44	47	56	56	44	49
八里國小	69	66	79	79	66	71
土城污水處理廠	78	77	85	85	77	80
五股污水處理廠	89	79	91	91	79	86

單位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

資料來源：新北市政府環境保護局空氣品質監測統計表與本團隊彙整

### 3.1.3 落塵量濃度分析

落塵，乃因重力而落下的灰塵。依法規定義是指：「粒徑超過 10 微米( $\mu\text{m}$ )，能因重力逐漸落下而引起公眾厭惡之物質(即粒徑較大的塵土)。」，其成分因時因地而異不容易有定論，但環保或學術機關一般僅追蹤其數量(單位為  $\text{ton}/\text{km}^2/\text{month}$ )，而不作成分分析。本研究藉由新北市人工測站 2008 年至 2010 年落塵量監測濃度值統計(如表 5 所示)針對逸散源所可能形成的污染進行分析討論，近 3 年以淡水國小測站平均濃度值為最高，土城污水廠及鶯歌區公所測站次之，由落塵濃度變化趨勢與統計亦可發現，2008 年落塵量監測數據呈現上升趨勢，2009 年達到最高點，平均監測濃度值高達  $9.3 \text{ ton}/\text{km}^2/\text{month}$ ，2010 年落塵量監測值則降低至  $7.5 \text{ ton}/\text{km}^2/\text{month}$ 。本研究將落塵量與工程污染進行比對，落塵量較高測站分佈於淡水、鶯歌及土城等 3 處，但其中並無重大營建工程進行僅有少數零星工程施作，依現場勘查推估淡水區主要污染除可能與來自淡海新市鎮工

## 62 新興都市之形成與空氣中逸散污染源之關係：以新北市為例

區內零星工程有關外，因為近年來淡海地區的發展，使其每逢上下班及假日時間都會大排長龍形成交通癱瘓，間接造成的車行揚塵與怠速停車所排放的廢氣更為該區落塵最主要的來源；鶯歌區除臺鐵捷運化工程興建外，區內陶瓷製造業叢聚密集，陶瓷工廠及相關店家已超過千餘家，其燒窯時所造成之污染對區內落塵量之影響亦有相當的關係；土城區近年來在特二號道路及環河快速道路工程的施作及土城工業區內工廠密集的因素下，造成落塵值呈現偏高。由表 5 的數據與各區實際情況比對發現，監測濃度值偏高的主因除測站周邊交通運輸量較大外，零星建築工程的施作與工廠林立的密集度，皆是導致落塵量偏高的原因。

表 5 新北市人工測站 2008 年至 2010 年落塵量監測統計表

測站名稱	2008年	2009年	2010年	年平均 最大值	年平均 最小值	平均濃度
淡水國小	9.4	12.1	9.7	12.1	9.4	10.4
土城污水處理廠	8.1	12.0	7.8	12.0	7.8	9.3
鶯歌區公所	7.1	11.9	8.6	11.9	7.1	9.2
八里國小	5.9	12.1	8.8	12.1	5.9	8.9
瑞芳國中	8.6	9.7	8.3	9.7	8.3	8.9
樹林山佳國小	8.5	10.1	7.9	10.1	7.9	8.8
五股污水處理廠	7.5	11.1	7.2	11.1	7.2	8.6
林口國中	6.1	10.5	7.7	10.5	6.1	8.1
三峽三峽國小	5.7	10.1	8.3	10.1	5.7	8.0
汐止秀峰高級中學	6.4	9.4	7.4	9.4	6.4	7.7
中和積穗國中	6.1	9.7	7.4	9.7	6.1	7.7
蘆洲國小	5.6	9.5	7.7	9.5	5.6	7.6
新莊國中	5.4	9.0	8.2	9.0	5.4	7.5
三重興毅國小	6.7	8.1	7.1	8.1	6.7	7.3
五股區公所	4.7	10.4	6.7	10.4	4.7	7.3
泰山明志國小	4.7	9.7	6.3	9.7	4.7	6.9
新店大豐國小	5.4	7.7	7.2	7.7	5.4	6.8
光復國小	6.8	6.7	6.6	6.8	6.6	6.7
三重明志國中	4.6	7.5	7.6	7.6	4.6	6.6
永和網溪國小	5.2	6.9	6.4	6.9	5.2	6.2
永和國小	4.3	7.2	6.6	7.2	4.3	6.0
板橋莒光國小	4.7	6.8	5.8	6.8	4.7	5.8
深坑國小	4.2	6.0	6.9	6.9	4.2	5.7

單位: ton/km<sup>2</sup>/mon

資料來源：新北市政府環境保護局空氣品質監測統計表與本團隊彙整



### 3.2 社會經濟發展與空氣中逸散源變化之關聯

一般而言，社會經濟的好壞與國家建設的發展息息相關，倘若總體經濟成長，則各項投資建設勢必成長；反之，則下跌。因此，從社會經濟的表現，便可推測出當時各類型開發建設的情況。2008 年全球受到美國次貸風暴衍生出金融風暴的衝擊<sup>[21]</sup>，造成全球經濟大幅衰退，臺灣經濟雖然亦遭受衝擊但仍維持微幅的正成長，全年經濟成長率為 0.73%<sup>[22]</sup>。2009 年美國次貸風暴的影響持續發酵，全球授信仍緊、各國內需增加動能不足、失業率居高不下、產出缺口仍大等，造成全球經濟呈現負成長。國內經濟方面，亦受全球景氣衰退影響，工業生產縮減，對外貿易衰退，消費者物價下跌，台幣貶值，失業率不斷攀升。惟 2009 年下半年全球經濟衰退趨緩，主要國家之經濟多已走出金融風暴後的衰退，陸續恢復成長，國內經濟受到全球景氣復甦之激勵，加上政府擴大公共建設支出與寬鬆貨幣政策的成效，民間消費與投資信心預料將逐漸恢復，失業率亦逐步降低，台灣經濟景氣亦明顯復甦。2010 年全球經濟已擺脫 2008 年金融危機及流動性緊縮的陰霾，各國景氣在新興與發展中經濟體的帶動下已經邁向復甦，國內經濟亦隨著國際景氣復甦和亞洲新興國家維持擴張已逐漸好轉。本研究針對近 3 年新北市經濟情況及重大開發與相對空氣污染情況進行討論。

#### 3.2.1 社會經濟與空氣中懸浮微粒關係

表 6 為 2001 年~2010 年營造工程物價指數表，2001 年~2007 年之間國內營建工程建料物價指數逐年呈現上漲，但至 2008 年由於美國次級房屋信貸危機造成全球金融機構都相繼減持其與次貸有關的債券<sup>[23]</sup>，使美國經濟陷入嚴重衰退，同時國內油價變動與勞務工資雙雙上漲，使得國內需求不振景氣再次轉為藍燈，也間接造成營建工程物料指數大幅萎縮<sup>[19]</sup>。2009 年初國內景氣持續低迷，同時基本原物料持續上漲、國內需求不振，政府實質投資連續 9 年負成長，造成失業率屢創新高，直至年底景氣燈號方由藍燈轉為紅黃燈，同時政府持續推動污水下水道建設、城鄉新風貌示範計畫等建設，進而改善營造業的體質，也間接帶動房地產興建熱潮。2010 年上半年全球經濟雖有強勁復甦的情勢，惟下半年因先進國家失業率仍高、歐債危機持續發生，再加上開發中國家面臨貨幣升值、資產泡沫等風險，

#### 64 新興都市之形成與空氣中逸散污染源之關係：以新北市為例

全球經濟復甦動能轉趨溫和；國內經濟方面，受全球景氣復甦影響，國內經濟亦強勁成長，對外貿易、外銷訂單及工業生產指數均創歷年新高，消費者物價緩升、新台幣升值、失業率下降，景氣對策信號續呈黃紅燈，使得國內景氣保持穩定成長。統計 2008 年至 2010 年間新北市營建空污費歷年新申報增減變化，申報件數總計而言，平均每年新北市有 4,073 件工程，就歷年徵收金額來看，平均每年新北市徵收 101,319,401 元(如表 7 所示)。由近 3 年整體新徵收工程金額來看，雖然每年均有 3~5%的增加，但主因仍是由於近 3 年有多項大型公共工程與捷運工程申報興建所致，其餘新興建設與修繕工程均大幅衰退減少，由此可以看出近年來新北市受整體社會變遷所造成的同步經濟衰退。就近 3 年新北市新增工程與 TSP 污染排放量進行比較可以發現，TSP 污染排放量依舊是以全球經濟風暴前的 2008 年所佔 8.67%為最高，就平均新增工程每年所產生的 TSP 為 775 公噸，大約占整體施工中營建工程的 8.03%(如表 8 所示)。

表 6 中華民國近10年營造工程物價指數表

基期：西元2006年=民國95年

時 間	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	年指數
2001年	75.93	75.82	75.72	75.54	75.53	75.86	76.02	76.33	76.04	76.06	76.08	76.06	75.92
2002年	76.13	76.36	76.59	76.92	77.36	78.31	78.40	78.31	77.82	77.78	77.96	78.28	77.52
2003年	79.10	80.43	81.46	81.20	80.57	80.31	80.91	81.31	81.46	81.40	81.90	83.60	81.14
2004年	86.38	90.76	93.28	92.64	92.06	91.64	93.30	94.28	94.23	94.80	94.16	93.66	92.60
2005年	93.27	93.83	94.17	94.02	93.32	92.31	92.14	92.53	93.28	93.37	93.22	93.46	93.24
2006年	93.94	94.35	95.56	97.59	101.03	101.70	102.16	102.05	102.34	102.86	103.20	103.23	100.00
2007年	103.62	104.53	106.08	107.69	108.45	109.44	109.57	109.83	110.56	111.94	112.23	114.10	109.00
2008年	116.52	119.07	123.57	126.64	128.94	132.17	132.34	130.63	126.30	122.15	117.23	115.42	124.25
2009年	114.63	114.53	112.82	112.50	112.35	112.35	112.72	113.40	113.98	113.19	112.98	113.48	113.24
2010年	114.66	115.13	116.40	118.91	118.56	116.84	116.46	116.76	116.91	116.72	117.10	117.84	116.86

資料來源：行政院主計處營造工程物價指數及其年增率與本計畫彙整

表 7 新北市 2008~2010 年營建空污費新申報增減變化

新北市營建空污費申報變化		2008 年	2009 年	2010 年	平均
年度	件數	3,459	4,633	4,128	4,073
	金額（元）	91,272,283	102,713,759	109,972,161	101,319,401
月平均	件數	288	386	344	339
	金額（元）	7,606,024	8,559,480	9,164,347	8,443,283

資料來源：新北市營建工程 A2000 資料庫與本團隊彙整

表 8 近 3 年新北市新增工程跟排放量關係

近三年新北市 新增工程跟排放量	2008	2009	2010	平均
新增工地數 （處）	3,459	4,633	4,128	4,073
全年工地數 （處）	6,354	6,944	6,894	6,731
所占百分比 （%）	54.44%	66.72%	59.88%	60.51%
新增工地產生TSP （公噸）	945	691	690	775
全年工地產生TSP （公噸）	10,901	9,310	8,738	9,650
所占百分比 （%）	8.67%	7.42%	7.90%	8.03%

資料來源：新北市營建工程 A2000 資料庫與本團隊彙整

### 3.2.2 重大開發工程與空氣中懸浮微粒關係

交通建設為經濟建設之母，惟有提供便捷與快速的運輸網路，才能提高經濟與城市之競爭力，新北市近年來積極開發區域整體交通網路，配合大臺北生活圈整體發展，建立運輸軸線改善都市及產業發展之型態，以積極推展成為科學城為目標，促進工商業發展繁榮經濟，並在既有的交通網路中銜接交通動脈，以改善區域交通網使其達到交通運輸之順暢，儼然已成為一個具有高度經濟及開發的工商重鎮。

## 66 新興都市之形成與空氣中逸散污染源之關係：以新北市為例

近 3 年來，新北市為提升 390 萬市民與倍增的觀光客在行的需求，市府規劃出許多交通建設的計畫，包含捷運交通網建構、河川整治及河廊再造、污水下水道建設工程、推動無自來水地區供水改善、公有市場整建工程案等升格建設目標。依新北市近 3 年各行政區營建工程之總逸散粉塵排放量(如表 9 所示)進行分析，2008 年~2010 年總逸散粉塵排放量前兩名依序均為新莊區及五股區，新莊區因統計期程內有數個都市重劃之區域開發工程與新莊捷運支線的施工，導致區內總逸散粉塵排放量居高不下；五股區則因多條快速道路申報興建與自辦市地重劃所致使總逸散粉塵排放量偏高；其餘較偏高的八里區、新莊區及萬里區，則分別因八里台北港的拓寬興建、板橋區內新板特定區的成立與萬里區內開發大型渡假休閒別墅所貢獻有關。

表 9 新北市 2008~2010 年各區總逸散粉塵排放量

行政區	2008年	2009年	2010年	2008至2010年平均 總逸散粉塵產生量
板橋區	2,561.1	3,162.3	2,110.1	2,611.2
三重區	1,392.2	1,281.9	851.2	1,175.1
永和區	302.4	521.1	706.1	509.9
中和區	1,340.1	1,586.0	2,262.1	1,729.4
新店區	2,030.0	2,236.6	2,121.8	2,129.5
新莊區	8,338.2	8,609.3	8,552.0	8,499.8
樹林區	1,218.1	735.1	460.6	804.6
鶯歌區	210.5	260.0	287.5	252.6
三峽區	582.4	464.3	700.5	582.4
淡水區	1,498.1	1,275.6	1,474.3	1,416.0
汐止區	1,007.9	1,212.1	949.1	1,056.3
瑞芳區	206.9	327.5	451.7	328.7
土城區	555.1	914.6	938.8	802.8
蘆洲區	500.5	353.0	327.8	393.8
五股區	5,925.2	4,209.1	2,443.0	4,192.4
泰山區	300.6	443.2	1,207.8	650.5
林口區	2,189.8	961.7	1,177.8	1,443.1
深坑區	145.8	180.1	117.2	147.7
石碇區	130.3	99.8	89.8	106.6
坪林區	193.8	116.7	93.6	134.7
三芝區	278.1	117.6	300.8	232.2
石門區	155.8	183.5	242.4	193.9
八里區	4,607.6	1,599.7	569.4	2,258.9
平溪區	33.2	71.2	104.7	69.7
雙溪區	186.7	151.6	117.7	152.0
貢寮區	555.5	356.7	251.3	387.8
金山區	228.7	219.1	330.6	259.4
萬里區	2,270.9	2,343.3	2,337.2	2,317.2
烏來區	68.3	81.9	40.3	63.5
總計	39,013.6	34,074.3	31,617.4	34,901.8

單位:公噸/年

資料來源：新北市營建工程 A2000 資料庫與本團隊彙整

## 四、結論

新興都市的興起往往帶動各種經濟活動蓬勃發展，但也相對造成環境負荷的每年逐漸增長以及空氣品質所造成的負面不良影響。就新北市而言，因應升格的經濟發展，油(燃)料大量使用、工業生產活絡、交通運輸頻繁及營建工地迅速成長，相對也使得各種空氣污染排放量大為增加，進而衍生出的各種環境問題除了影響國家形象與社會觀感外，也會對人體的健康有相當程度的危害。因此要能如何有效地從源頭管制污染源與做好各項污染防制工作，進而加速改善空氣污染乃是當務之急，倘若能配合適當的行政管制措施將更能彌補技術落實上的盲點，相信更能有助於達到改善台灣空氣污染的目標。

## 參考文獻

1. 新北市政府主計處

<http://ebas1.ebas.gov.tw/pxweb2007P/Dialog/varval.asp?ma=Po0201A1A&ti=現住戶、人口密度及性比例-&path=../PXfile01/County01&lang=9&strList=L&strCC=01>

2. 劉宗榮、楊振昌、黃嵩立、郭憲文，大寮空污事件空氣污染疑似臭味物質生物偵測之研究，環保署/國科會空污防制科研合作計畫，2009。

3. 陳凌虹，高雄潮寮地區學童嗅覺能力與其尿中生物偵測之分析，國立陽明大學環境與職業衛生研究所，碩士論文，p.4~5，2011。

4. 康城工程顧問股份有限公司，新北市政府環境保護局 99 年度固定污染源許可審核及稽查管制計畫期末報告，新北市環保局，p.3-183~3-232，2010。

5. Bert Brunekreef, *Procedia Social and Behavioral Sciences*, 41, p.6661-6669, 2010.

6. S. Franco Suglia, A. Gryparis, R.O. Wright, J. Schwartz, and R.J. Wright, *Am J Epidemiol*, 167, p.280~286, 2008.

7. Alison Elder, Robert Gelein, Vanessa Silva, Tessa Feikert, Lisa Opanashuk, Janet Carter, Russell Potter, Andrew Maynard, Yasuo Ito, Jacob Finkelstein, and Günter Oberdörster, *Environmental Health Perspectives*, 114, p.1172~1178, 2006.

68 新興都市之形成與空氣中逸散污染源之關係：以新北市為例

- 8.Ebba Malmqvist, Anna Rignell-Hydbom, Håkan Tinnerberg, Jonas Björk, Emilie Stroh, Kristina Jakobsson, Ralf Rittner, and Lars Rylander, *Environmental Health Perspectives*, 119, p.553~558, 2011.
- 9.Carole B. Rudra, Michelle A. Williams, Lianne Sheppard, Jane Q. Koenig, and Melissa A. Schiff, *Environmental Health Perspectives*, 119, p.886~892, 2011.
- 10.Rob McConnell, Talat Islam, Ketan Shankardass, Michael Jerrett, Fred Lurmann, Frank Gilliland, Jim Gauderman, Ed Avol, Nino Künzli, Ling Yao, John Peters, and Kiros Berhane, *Environmental Health Perspectives*, 118, p.1021~1026, 2010.
- 11.Jason D. Sacks, Lindsay Wichers Stanek, Thomas J. Luben, Douglas O. Johns, Barbara J. Buckley, James S. Brown, and Mary Ross, *Environmental Health Perspectives*, 119, p.446~454, 2011.
- 12.Roger Zemek, Mieczystaw Szyszkowicz, and Brian H. Rowe, *Environmental Health Perspectives*, 118, p.1631~1636, 2010.
- 13.Craig Hansen, Thomas J. Luben, Jason D. Sacks, Andrew Olshan, Susan Jeffay, Lillian Strader, and Sally D. Perreault, *Environmental Health Perspectives*, 118, p.203~209, 2010.
- 14.Martine Vrijheid, David Martinez, Sandra Manzanares, Payam Dadvand, Anna Schembari, Judith Rankin, and Mark Nieuwenhuijsen, *Environmental Health Perspectives*, 119, p.598~606, 2011.
- 15.Luisa V. Giles, Prabjit Barn, Nino Künzli, Isabelle Romieu, Murray A. Mittleman, Stephan van Eeden, Ryan Allen, Chris Carlsten, Dave Stieb, Curtis Noonan, Audrey Smargiassi, Joel D. Kaufman, Shakoor Hajat, Tom Kosatsky, and Michael Brauer, *Environmental Health Perspectives*, 119, p.29~36, 2011.
- 16.C. Arden Pope III, Richard T. Burnett, Michael J. Thun, Eugenia E. Calle, Daniel Krewski, Kazuhiko Ito, and George D. Thurston, *JAMA*, 287, p.1132~1141, 2002.
17. 中華民國環保署 - 空氣品質改善維護資訊網  
[http://air.epa.gov.tw/Public/suspended\\_particles.aspx](http://air.epa.gov.tw/Public/suspended_particles.aspx)
- 18.中華民國環保署-空氣品質測站 <http://taqm.epa.gov.tw/taqm/zh-tw/Psi/North.aspx>

19.營造工程物價指數及其年增率

<http://www.dgbas.gov.tw/ct.asp?xItem=393&CtNode=2850&mp=1>

20.行政院經濟建設委員會景氣指標資料庫 <http://index.cepd.gov.tw/>

21.Frederic S. Mishkin, NBER working paper No. 16609, p.1~32, 2010.

22.中華民國資料統計網

<http://ebas1.ebas.gov.tw/pxweb/Dialog/varval.asp?ma=NA0101A1A&ti=國民所得統計常用資料-年&path=../PXfile/NationalIncome/&lang=9&strList=L>

23.Yalman Onaran, Banks' Subprime Losses Top \$500 Billion on Writedowns,彭博通訊社 August 12, 2008.

<http://www.bloomberg.com/apps/news?pid=newsarchive&sid=a8sW0n1Cs1tY&refer=home>





## 溫室氣體

# 燃燒後捕獲二氧化碳技術-鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術國際現況與國內發展介紹

柳萬霞\*、徐恆文\*\*、黃欽銘\*\*\*、陳威丞\*、歐陽湘\*\*

## 摘要

鈣迴路(calcium looping)捕獲二氧化碳之技術係屬於一種燃燒後處理技術。鈣迴路捕獲二氧化碳之技術主要是利用石灰(CaO)在高溫(>600°C)吸收燃氣中的二氧化碳(稱之為碳酸化反應)，並形成石灰石(CaCO<sub>3</sub>)，石灰石在煅燒爐中可再生成 CaO 及高純度的 CO<sub>2</sub>。有鑑於國內石灰石產量豐富、價格合理且取得原料容易條件下，極適合用於發展燃燒後鈣循環捕獲二氧化碳捕獲技術。

本文主要介紹歐洲、加拿大及工研院研發建立的鈣循環捕獲二氧化碳實驗廠與示範廠包括目前的規模及發展現況與未來放大的規劃。

---

【關鍵字】二氧化碳捕獲、鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 捕獲示範廠

\*工研院綠能所 研究員

\*\*工研院綠能所 正工程師(正研究員)

\*\*\*工研院綠能所 副研究員

### 一、前言

在 1997 年於日本京都召開的聯合國氣候變化綱要公約第三次締約國大會中所通過的京都議定書，明訂針對 6 種溫室氣體進行削減，包括：二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、氧化亞氮(N<sub>2</sub>O)、氫氟碳化物(HFCs)、全氟碳化物(PFCs)及六氟化硫(SF<sub>6</sub>)。其中後 3 類氣體造成溫室效應的能力最強，但對全球升溫的貢獻百分比來說，二氧化碳由於含量較多，所佔的比例也最大約 55%。若要是能短時間減少大氣中二氧化碳濃度二氧化碳捕獲及封存，不失為一可行方法。但目前費用仍高，尚需努力以達經濟可行的目標。捕獲 CO<sub>2</sub> 方法依據燃料轉化成熱能或電能一般區分燃燒前捕獲、燃燒後捕獲及純氧燃燒。依國內資源取得及二氧化碳排放源考量，優先發展燃燒後捕獲技術將是最能縮短研發時程的選項，而又因國內目前東部地區石灰石量產豐富、價格便宜極適合發展以石灰(CaO)捕獲 CO<sub>2</sub> 技術。碳酸化/煅燒迴路(CaCO<sub>3</sub>/CaO looping)概念最早在 1867 年被提出，在 1931 年 Gluud<sup>[1]</sup>等就採用 CaO 吸收水煤氣反應產生的 CO<sub>2</sub>，促進 CO 轉化和 CO<sub>2</sub> 分離，製備高純度氫氣。1966 年 Curran<sup>[2]</sup>等提出用鈣基吸收劑脫除煤炭氣化的過程中所產生的 CO<sub>2</sub>，但當時 CO<sub>2</sub> 釋放入大氣當中並不是一個重要的議題，因此沒有再進一步的研究。1976 年時 Squires<sup>[3]</sup>於煤炭氣化所產生的混合氣體中加入石灰(CaO)處理 CO<sub>2</sub>，同樣也未受到大家的注意。一直到了 1994 年 Han<sup>(4)</sup>等提出了利用碳酸化/煅燒的可逆反應，作為製氫過程中高溫分離 CO<sub>2</sub> 的方法，這種思考才重新引起大家的注意。1999 年 Shimizu<sup>[5]</sup>等採用雙流體化床反應器對燃燒過程中脫除煙氣中的 CO<sub>2</sub> 進行了研究，2002 年 Abanades<sup>[6]</sup>和其研究夥伴 Grasa 等分析了 CO<sub>2</sub> 與 CaO 反應時的轉化極限，提出了吸收劑最大吸收能力只和循環次數有關的半經驗模型。

鈣迴路捕獲二氧化碳技術概念如圖 1 所示。此技術主要採取兩個交互相連反應器進行連續性反應，來自電廠、水泥廠或工業排放含 CO<sub>2</sub> 的煙氣引入碳酸化爐內，在 650°C 溫度和石灰(CaO)進行碳酸化反應；處理後煙氣經除塵設備引入煙囪。固體吸附劑(主要成份為 CaCO<sub>3</sub> 與 CaO)則離開碳酸化爐進入煅燒爐進行再生。再生程序會釋放出高濃度 CO<sub>2</sub> 煙氣，再將高濃度 CO<sub>2</sub> 煙氣引導再壓縮、輸送及貯存。CaO

吸附  $\text{CO}_2$  成  $\text{CaCO}_3$  為放熱反應。反應如方程式 1， $\text{CaCO}_3$  可經過高溫再生為  $\text{CaO}$ ，如方程式 2。

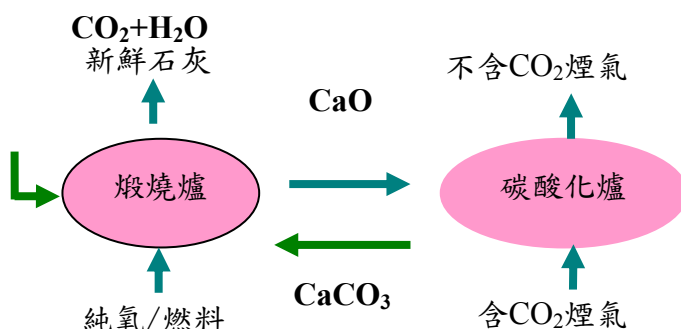
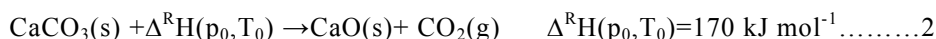
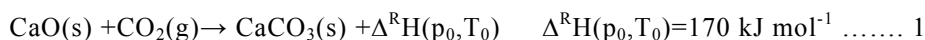


圖 1 鈣迴路捕獲二氧化碳技術概念圖



鈣迴路捕獲二氧化碳技術目前需要突破之處是在迴路吸脫附過程當中，吸附劑對  $\text{CO}_2$  的吸附能力會隨著循環次數的增加而快速衰減，一般天然石灰石第一次在碳酸化爐的轉化率可達 70~75%，但經過 10 次以後則會衰減至 10~15%<sup>[6,7,17]</sup>。雖然使用石灰石作為吸附材成本考量具競爭性，但隨吸/脫附循環次數的增加而造成吸附容量快速遞減。需要補充新鮮吸附劑來維持捕獲的效率。如此，不但會造成成本的抵銷效應也會因新鮮吸附劑補充前需進行煅燒程序而發生的能耗。目前研究聚焦於降低吸附劑的失活性及捕獲容量減少的改善，最經濟及有效方式之一為藉由蒸氣使吸收劑再活化<sup>[10,11,17]</sup>；或探討最佳補充量及吸附劑使用量以得到最大效率<sup>[19,22]</sup>。

## 二、國際間鈣迴路捕獲 $\text{CO}_2$ 示範廠介紹

當前國際上燃燒後捕獲  $\text{CO}_2$  技術以醇胺吸收法的發展較為快速。一級醇胺 (MEA/DGA) 常用於吸收  $\text{CO}_2$ ，其反應速率很快但會與 COS 與  $\text{CS}_2$  形成不可逆的反應物，造成 MEA 損失及設備腐蝕。二級醇胺 (DEA 及 DIPA)，DEA 常被用來作為

## 74 燃燒後捕獲二氧化碳技術-鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術國際現況與國內發展介紹

石化業的氣體處理，除用來吸收 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>S 以外更可以處理 COS 與 CS<sub>2</sub>，但其在再生溫度時會裂解，因此必需使用真空蒸餾回收<sup>[18]</sup>。除此以外，在吸收劑再生時需要將溫度升高至 120°C 左右，此時需要有蒸汽的供應。每公斤 CO<sub>2</sub> 約需要 4MJ 的熱。

除了低溫吸收反應捕獲 CO<sub>2</sub> 外，國際間亦開始研究以固體在高溫條件下進行 CO<sub>2</sub> 捕獲。極有潛力的技術為採用天然石灰石(CaCO<sub>3</sub>)作為固體吸附劑進行 CO<sub>2</sub> 捕獲。鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術其優點為可以選用價格便宜的吸收劑、吸收劑運輸及取得容易、其高溫程序在能源使用上可以容易和電廠蒸汽發電整合。使熱能充份循環利用、亦可以與水泥業結合以失去活性的吸附劑作為製造水泥的原料、或與水泥煅燒程序結合，將煅燒後的石灰(CaO)取得應用，節省大量捕獲技術煅燒時的能耗。鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術近年來快速發展並已經由實驗室發展邁入示範廠的階段，顯見該技術發展潛力與商業化的契機。以下將對目前國際間鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術的發展及實驗廠進行說明。

### 1. 西班牙國家煤碳研究院科學研究高級委員會(INCAR- CSIC) 30kWth 實驗廠與 1.7 MWth 示範廠

INCAR- CSIC 在 2008 年建置 1 座 30kWth 小型實驗廠<sup>[12]</sup>，並於 2011 年在歐盟 (European community's ceventh Framework programme (FP7/2007-2013)計畫與西班牙北部 Asturias 省地方政府所共同出資下另興建了一座 1.7MWth 示範廠。以下分別對 2 座廠介紹。

(1) INCAR-CSIC 30kWth 實驗廠如圖 2。採用循環式雙流體化床反應器，分別是碳酸化爐及燃燒空氣的煅燒爐，碳酸化爐與煅燒爐分別高 6.5m 及 6.0m；內徑皆是 10cm。2 座反應器都設有高效率的旋風集塵器，從氣體中分離固體吸附劑。加熱方式採用電熱，但每個豎板(進料器)亦有固體燃料進料設備，也可以採用燃燒方式操作。進料系統有集料槽(hopper)及底部有渦形齒輪可以變化轉速。碳酸化爐操作溫度 600~700°C；煅燒爐操作溫度 800~900°C。此實驗廠已經進行多種參數實驗並獲得良好的結果，包括：(A)捕獲 CO<sub>2</sub> 效率可達 70~85%、(B)鈣碳比得到 10:1、(C)碳酸化最佳轉化率為 0.1 等。以上結果兼具效率與吸附劑最佳使用量。CSIC 並依據實驗廠得到的參數，在 2010 年進行 1.7MWth 放大示範廠的設計及建造。



圖 2 INCAR-CSIC CaO Looping 實驗廠相片(30kW)

(2) La Pereda 示範廠<sup>[19]</sup>，如圖 3。示範廠位於西班牙北部，此區域具有規模較大的傳統燃煤電廠及煤礦產量。La Pereda 廠是一座既存的 50MWe 循環式流化床(CFB, circulating fluidized bed)電廠，屬於 Hulleras del Norte (HUNOSA)旗下電廠。示範廠煙氣引自 La Pereda 電廠，經過靜電集塵器除塵之後排放的煙氣。示範廠面積大約有 800m<sup>2</sup>，足以建造反應器和相關的輔助設備。碳酸化爐及煅燒爐採用循環式流體化床(CFB)，2 座反應器高度為 15m。系統所需的燃料為煤炭或液化石油氣(LPG)。反應器後端銜接旋風集塵器(Cyclon)作為吸附劑粉體的收集設備。本座示範廠已於 2011 年 11 月底進行運轉測試。相關結果應會陸續發表於文獻中。INCAR-CSIC 團隊規劃預訂於 2014 年將系統放大至 30MWth，朝商業化規模持續前進。

## 76 燃燒後捕獲二氧化碳技術-鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術國際現況與國內發展介紹

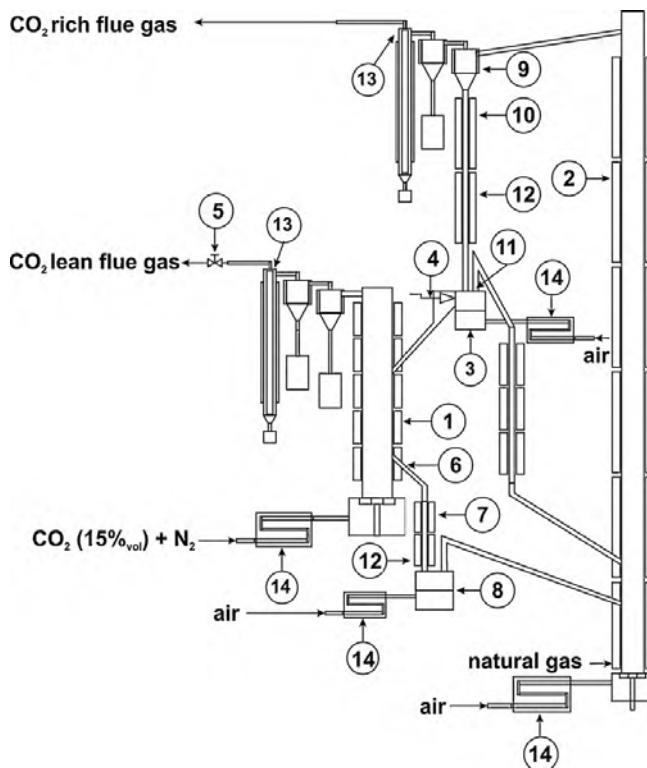


圖 3 西班牙 La Pereda CaO Looping 示範廠相片 (1.7MWth)

### 2. 斯圖加特大學(University Stuttgart)實驗廠設備 10kWth 及 200kWth<sup>[20,21,23]</sup>

德國斯圖加特大學(University Stuttgart)鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術主要由燃燒與電廠技術研究院(IFK)進行相關的研究。碳酸化爐採用氣泡式流體化床(bubbling fluidize bed, BFB)，煅燒爐則為循環式流體化床(CFB)，實驗時的煙氣則來自燃煤鍋爐。

(1) IFK-10kWth 實驗廠，設備高度為 12.4m；碳酸化爐的內徑為 11.4cm，操作溫度 630~700℃；煅燒爐的內徑則為 7cm，操作溫度 850~900℃。實驗廠主要研究項目包括：(A)技術及成本可行性研究、(B)鈣循環與電廠蒸汽整合模擬與設計、(C)CFB 及 BFB 反應模型-流體力學與碳酸化反應模擬與設計、(D)雙流體化床系統設計及發展-流體力學冷模、(E)吸收劑分析與特性、(F)實驗室設備參數調查及吸收劑評估、(G) 放大 200kWth 穩定實驗測試與放大設計。該廠的實驗結果 CO<sub>2</sub> 捕獲效率已經達到 90%，成本預估捕獲 1 公斤 CO<sub>2</sub> 在 20~40 歐元之間。IFK-10kWth 設備示意圖請參見圖 4~圖 5。



圖說：①氣泡式流體化床、②煅燒爐豎板、③雙出口循環封(double exit loop seal)、④核心閥(core valve)、⑤壓力控制閥、⑥氣泡式流體化床溢流管、⑦較低豎管、⑧較低循環封、⑨旋風集塵器、⑩較高豎管、⑪循環封堰(looping seal weir)、⑫石英豎板段、⑬濾蕊過濾器、⑭電熱預熱。

圖 4 IFK 鈣循環設備示意圖(10kWth)<sup>[20]</sup>

(2)IFK-200kWth 實驗廠 (A) 碳酸化爐為湍動流體化床(turbulent CFB)高 6 公尺，比較快速流體化床(fast CFB)有較低的挾帶(entrainment)，L-閥控制循環率，底部循環封斗(loop seal)調整床存料，溫度調整經由循環率及流化床熱交換、(B)煅燒爐為快速流體化床(fast fluidize bed, CFB)高 10m，氣速 4~6m/sec，溫度控制採純氧燃燒，而此煅燒爐亦可以當作是空氣或氧氣的循環式流體化床煤炭燃燒器。200kWth 實驗廠測試時間已經超過 500 小時，CO<sub>2</sub> 捕獲效率已達 90% 以上，並且系統提供了更多的彈性及穩定性可以進行更多實驗。

## 78 燃燒後捕獲二氧化碳技術-鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術國際現況與國內發展介紹

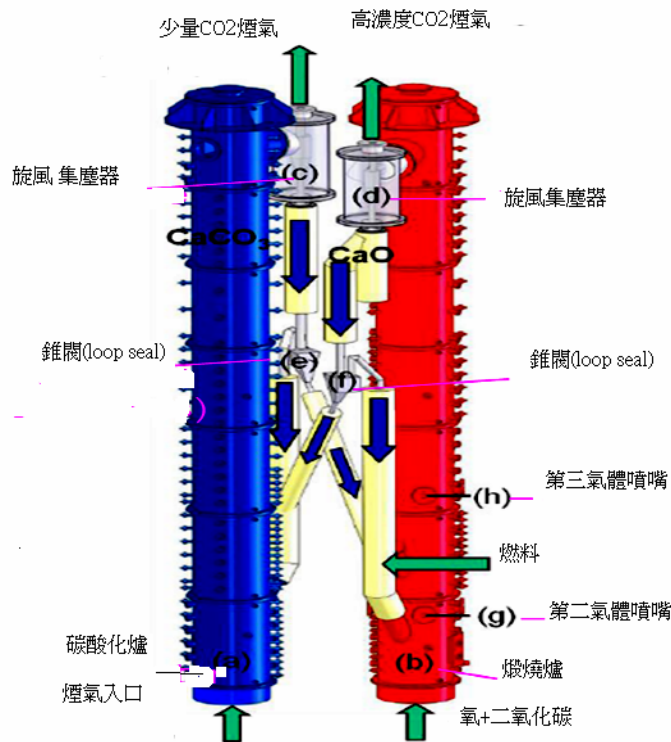


圖 5 IFK 鈣循環設備示意圖(200kW)

### 3. 加拿大渥太華能源技術中心自然資源(CANMET energy technology centres ottawa, natural resources canada,) 75kWth 實驗廠<sup>[22]</sup>

此實驗廠碳酸化爐為氣泡床(bubbling bed)或移動床(moving bed)型式，煅燒爐為氣泡床或循環式流體化床燃燒器型式，如圖 6。固體輸送系統包括固體提升管(riser)、輸送旋風集塵器、碳酸化爐迴流管(return leg)。碳酸化爐高度 4.5m，煅燒爐高度 2m，反應器內部直徑為 10cm，在外邊設有三組 4.5kW 電熱器加熱。煅燒爐流化氣體來自鼓風機(blower)，加熱方式則為富氧或純氧燃燒，可以控制爐溫並使得煅燒爐排氣含有高濃度的 CO<sub>2</sub>。實驗廠在 2008 年累計 50 小時運轉測試結果，前面幾次循環捕獲 CO<sub>2</sub> 的效率高於 90%，超過 25 次循環則捕獲 CO<sub>2</sub> 的效率降為 72%。



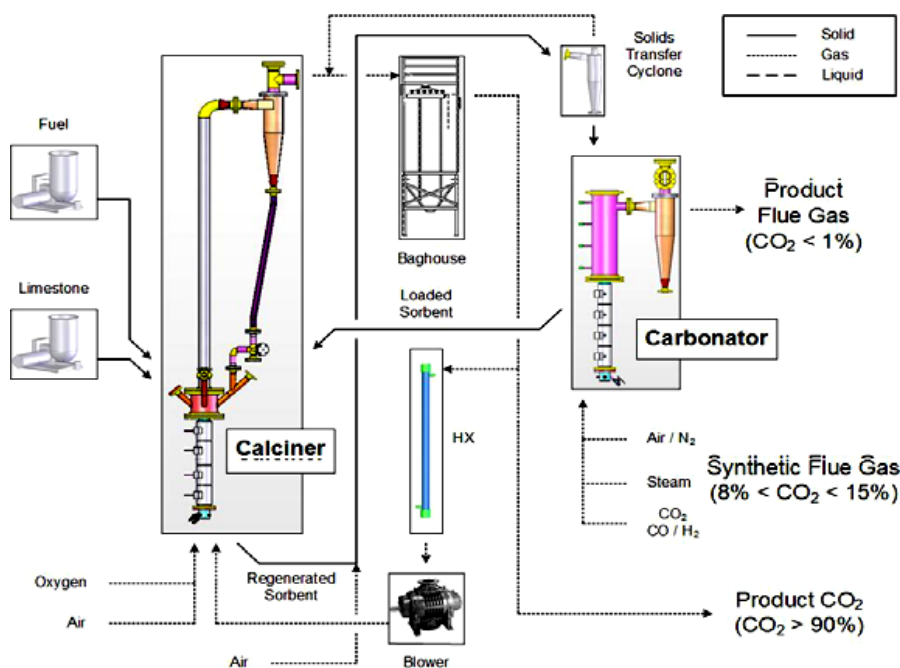


圖 6 CANMET 鈣循環捕獲 CO<sub>2</sub> 實驗廠流程圖(75kWth) [22]

4. 達姆斯塔特大學(TUD)能源系統與技術研究所(EST) 1MWth 示範廠<sup>[24]</sup>

TUD- 1MWth 示範廠有良好的氣體和固體混合，反應器的選擇為循環式流體化床(CFB)，床體可當作鈣循環或化學循環(chemical looping)技術共用的平台。碳酸化溫度 720℃、煅燒溫度 760~800℃，燃燒煤炭當作煙氣來源。煙氣經過熱交換器降溫到 180℃ 連續供給，固體吸附劑選擇粒徑 430μm。爐子出口的煙氣先進入旋風集塵器氣/固分離，蒐集的固體回則到循環封斗。此示範廠目前僅先測試單一反應器。CO<sub>2</sub> 捕獲效率達 80%。示範廠之示意圖如圖 7~圖 8 所示。

## 80 燃燒後捕獲二氧化碳技術-鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術國際現況與國內發展介紹

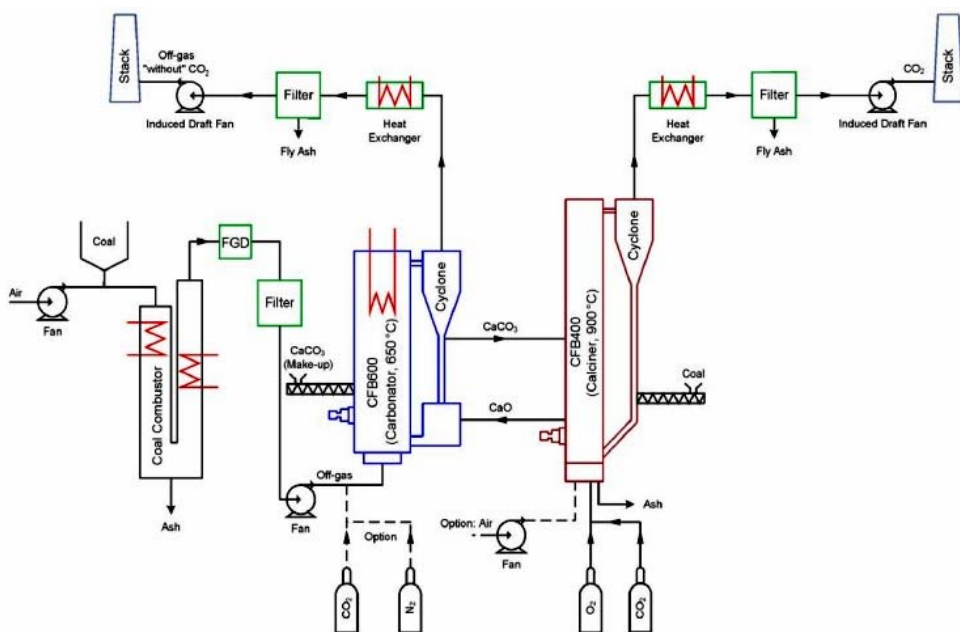


圖 7 EST 鈣循環捕獲 CO<sub>2</sub> 示範廠流程圖(1MWth) <sup>[24]</sup>

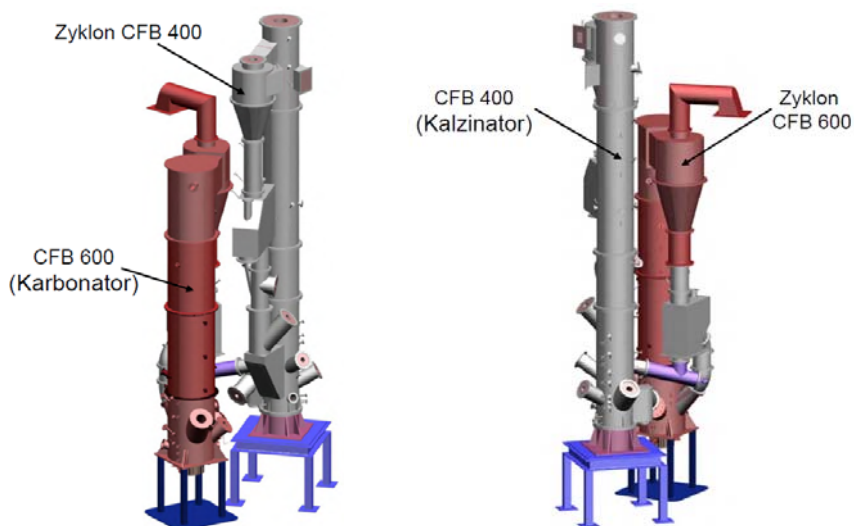


圖 8 ETS(a) 碳酸化爐反應器 (CFB 600), (b)煅燒爐反應器(CFB 400) <sup>[24]</sup>

#### 四、國內鈣循環捕獲 CO<sub>2</sub> 示範廠介紹

在經濟部能源局經費的支持下，工研院於 2008 年建置國內第 1 座鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 實驗廠，實驗廠在煅燒爐反應器設計上與前述國外採用的方式有所不同。3kWth 實驗廠碳酸化爐採用氣泡式流體化床(BFC)，內徑為 10.16cm 高 2m，處理氣量 2.8 Nm<sup>3</sup>/hr(25°C)，爐內氣/固反應時間 6~8sec，吸附劑來自台灣東部粒徑 250~500um，石灰石原料以 X 光螢光繞射分析(XRD)，氧化鈣(CaO) 占有 54.86%，碳酸化反應溫度 650~680°C。而煅燒爐則採用旋轉窯，內徑 10.63 公分，長度 5m，煅燒溫度控制在 850~950°C。碳酸化爐捕獲 CO<sub>2</sub> 後之氣體則經旋風集塵器將粉顆粒捕集下來再將氣體排放。收集的固體吸附劑則再經過煅燒爐再生成 CaO 循環使用，失活吸附劑則適量排出並補充新鮮吸附劑維持捕獲效率，粉體傳輸採用氣送系統輸送。模擬煙氣由空氣壓縮機產生空氣(air)與來自 CO<sub>2</sub> 鋼瓶(>99%)的氣體混合成濃度 15%的煙氣，在進入碳酸化爐前則先以電熱方式加溫至 300~400°C。煅燒爐則以燃燒瓦斯升溫。此外，因為吸附劑的活性會隨著碳酸化/煅燒循環次數的增加而衰退，所以以水合反應來進行改質，改質後的吸附劑在熱重分析儀(TGA)進行吸/脫附測試，循環 100 次碳酸化轉化率(conversion)仍可維持 30%。一般未經改質的天然吸附劑在吸/脫附 30 次後往往衰退到轉化率僅剩約 7~10%。工研院 3kWth 實驗廠於 2011 年進行 148 小時連續運轉，吸附劑採用未經過改質的石灰石，CO<sub>2</sub> 捕獲效率 100 小時可達 85%以上，圖 9 為工研院 3kWth 實驗廠。

## 82 燃燒後捕獲二氧化碳技術-鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術國際現況與國內發展介紹



圖 9 工研院鈣循環捕獲 CO<sub>2</sub> 實驗廠相片(3kWth)

2011 年開始根據實驗廠設計及操作參數在台灣水泥公司和平廠建立 1.9MWth(3.1t/hr)鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 的先導試驗廠，煅燒爐加熱將進一步測試純氧燃燒與 CO<sub>2</sub> 煙氣迴流方式控溫，捕獲 CO<sub>2</sub> 效率>85%，2012 年 9 月以後將進行整體系統試車。先導試驗廠基本設計與 3kWth 實驗廠相似，主要差異：(1)引入真實煙氣、(2)系統設備溫控設計、(3) 高 CO<sub>2</sub> 濃度煙氣進行壓縮規劃。含 CO<sub>2</sub> 煙氣引自台泥和平水泥廠的 2 號窯煙囪排氣，煙氣中 CO<sub>2</sub> 濃度約為 30%，排氣溫度約為 100℃。煙氣經煙道由風車引入碳酸化爐，碳酸化爐為氣泡式流體化床(BFB)，直徑 3.3m，高度 4.2m。煙氣在碳酸化爐內與 CaO 粉體進行碳酸化反應，CaO 與 CO<sub>2</sub> 化反應形成 CaCO<sub>3</sub>，乾淨煙氣先經旋風分離器除去大顆粒粉體，再以熱交換器進行降溫至 150℃，進入袋式集塵器捕集微粒後，再回到原引出口煙囪排放。碳酸化反應為放熱反應，避免溫度影響 CO<sub>2</sub> 捕獲效率，所以在碳酸化爐設計了熱回收管用以調整爐內溫度。另煅燒爐採用旋轉窯，直徑 1.3m，長度 6m，加熱系統採用燃燒純氧與柴油，並有 CO<sub>2</sub> 煙氣迴流設計，將煅燒後高濃度 CO<sub>2</sub> 煙氣引部份回到煅燒爐燃燒室，藉以控制煅燒溫度，煅燒產生高 CO<sub>2</sub> 濃度煙氣經過降溫進行壓縮規劃。碳酸化及煅燒溫度如實驗廠分別操作於 650~680℃ 和 850~950℃。吸附劑(CaO)仍多次循環使用，失活吸附排出後將進入水泥廠作為製

造水泥的原料。鈣迴路捕獲  $\text{CO}_2$  技術與水泥業結合極為適當，不會產生廢棄物，未來更可以朝煅燒技術及熱回收應用整合。圖 10 為先導試驗之規劃流程圖。

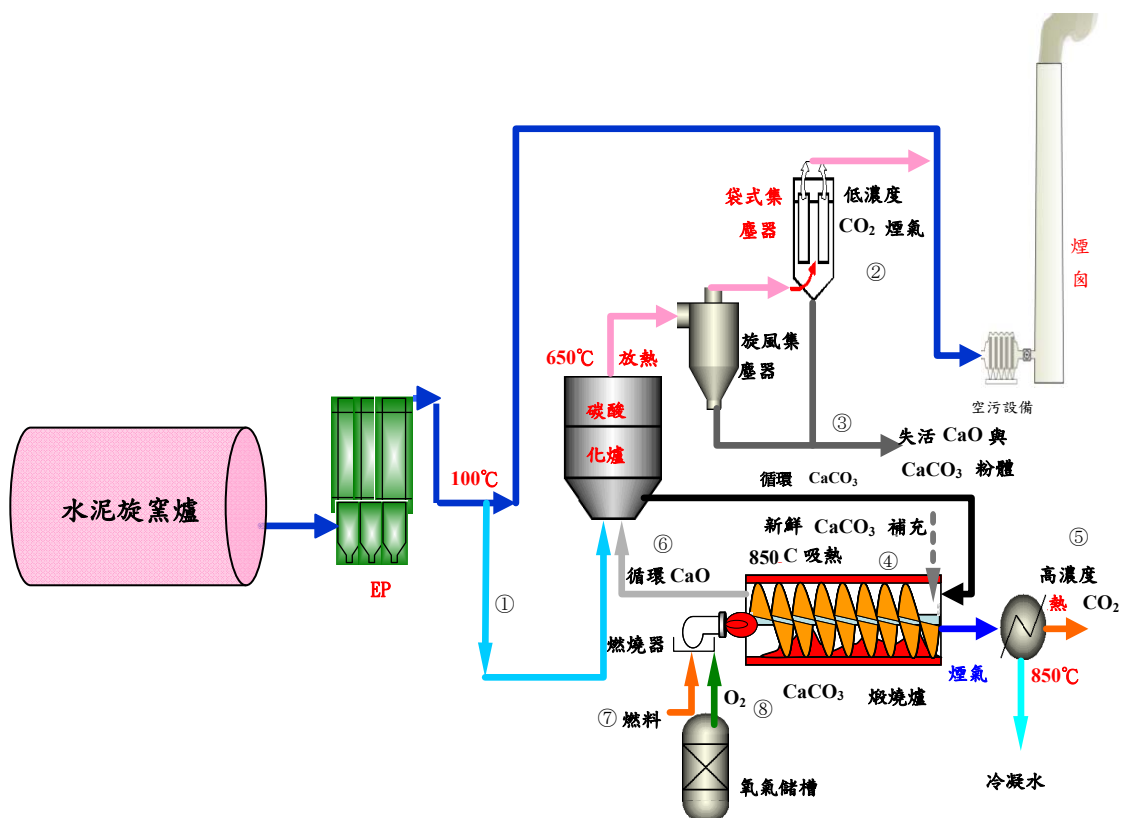


圖 10 鈣迴路捕獲  $\text{CO}_2$  先導試驗廠流程圖

## 五、結論

鈣迴路捕獲  $\text{CO}_2$  技術( $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  looping)為歐洲及國內積極發展的  $\text{CO}_2$  捕獲技術，經過多年的實驗室開發，即將進入試驗廠(pilot plant)運轉階段，預定 2014 年之後將會有 30MWth 示範廠(demonstration plant)。但在技術發展突破方面仍需針對能源的最適化整合、提升吸附劑吸附量、降低吸附劑衰退及系統規模放大時面臨的粉體輸送及流化等問題做更深入的研究。

## 六、致謝

感謝經濟部能源局對本研究的支持並提供示範設施之建造經費。

## 參考文獻

1. Production Hydrogen, US patented July 28, 1931.
2. George P. Curran., Carle. Fink, and, Everett Gorin, CO<sub>2</sub> Acceptor Gasification Process, Fuel gasification chapter 10, pp.141-165.
3. A.M. Squires, Cyclic Use of Calcined Dolomite to Desulfurize Fuels Undergoing Gasification, Fuel gasification, in: F.C. Schora (Ed.), Advances in Chemistry, 69 American Chem. Soc., Washington, DC, pp.205-229, 1967.
4. Chun Han, Douglas P. Harrison, Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen, Chemical Engineering Science Volume 49, Issue 24, Part 2, pp. 5875-5883, December 1994.
5. T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, K. Tejima, A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO<sub>2</sub> from Combustion Processes, Chemical Engineering Research and Design, Volume 77, Issue 1, pp.62-68, January 1999.
6. Abanades, J.C., The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>, Chemical Engineering Journal 90, pp.303-306, 2002.
7. Abanades, J.C., Álvarez, D., The conversion limits in the reaction of CO<sub>2</sub> with lime. Energ. Fuel 17, pp.308-315, 2003.
8. Abanades, J., Anthony, E., Lu, D., Salvador, C., Alvarez, D., Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO, AIChE J. 50, pp.1614-1622, 2004.
9. Abanades, J., Anthony, E., Wang, J., Oakey, J.E., Fluidized bed combustion systems integrating CO<sub>2</sub> capture with CaO. J. Environ. Sci. Technol. 39, pp.2861-2866. Abanades, J.C., Grasa, G., Alonso, M., Rodriguez, N., Anthony, E.J.,

- Romeo, L.M., 2007. Cost structure of a postcombustion CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Environ. Sci. Technol.* 41, pp.5523-5527, 2005.
- 10.Sun,P., Grace,J. C.,Lim,C.,Anthony,E.J. Investigation of Attempts to Improve Cyclic CO<sub>2</sub> Capture by Sorbent Hydration and Modification. *Ind.Eng.Chem.Res.*47, pp.2024-2032, 2008.
- 11.Monovuc,V., Lu,D.,Anthony, Ej., Steam hydration of sorbents from a dual fluidized bed CO<sub>2</sub> looping cycle reactor,*Fuel*87,pp.3344-3352, 2008.
- 12.Abanades, J.C., Alonso, M., Rodríguez, N., González, B., Grasa, G., Murillo, R., Capturing CO<sub>2</sub> from combustion flue gas with a carbonation calcination loop. Experimental results and process development. *Energ. Procedia* 1, pp.1147-1154. Arias, B., 2009.
- 13.Romeo,LM.,Lara,Y.,Lisbona.P.,Escosa,J.M, Optimizing make-up flow on a CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Chem.Eng.J.*147, pp.252-258, 2009.
- 14.Abanades, J.C., Grasa, G.S., An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves. *Chem. Eng. J.* 167, pp.255-261, 2011.
- 15.Anthony, E.J., Wang, J., Fennell, P.S., The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture. *Prog. Energ. Combust.* 36, pp.260-279, 2010.
- 16.Charitos, A., Hawthorne, C., Bidwe, A.R., Korovesis, L., Schuster, A., Scheffknecht, G., Hydrodynamic analysis of a 10 kWth calcium looping dual fluidized bed for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Powder Technol.* 200, pp.117-127, 2010.
- 17.Ana Martínez et al, Energy penalty reduction in the calcium looping cycle, *International Journal of Greenhouse Gas Control* pp.774-81., 2012.
- 18.洪世諭，李夢輝，混合溶液 MEA/TEA 水溶液吸收二氧化碳之反應動力學數據量測研究，碩士論文，中華民國 90 年 6 月。
19. <http://www.caoling.eu/>
- 20.A. Charitos, C. Hawthorne, A.R. Bidwe, S. Sivalingam, A. Schuster, H. Spliethoff, G. Scheffknecht, Parametric investigation of the calcium looping process for CO<sub>2</sub>

## 86 燃燒後捕獲二氧化碳技術-鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 技術國際現況與國內發展介紹

- capture in a 10kWth dual fluidized bed, International Journal of Greenhouse Gas Control 4, pp.776-784., 2010.
- 21.C. Hawthorne, H. Dieter, A. Bidwe, A. Schuster, G. Scheffknecht, S. Unterberger, M. Käß, CO<sub>2</sub> Capture with CaO in a 200 kWth Dual Fluidized Bed Pilot Plant, GHGT-10, 2000.9.
- 22.Dennis Y. Lu, Robin W. Hughes, Edward J. Anthony, Ca-based sorbent looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in pilot-scale dual fluidized beds, Fuel Processing Technology 89, pp.1386-1395., 2008.
- 23.Nuria Rodriguez, Monica Alonso, Juan Carlos Abanades, Alexander Charitos, Craig Hawthorne, Gunter Scheffknecht, Dennis Y. Lu, Edward J. Anthony, Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO<sub>2</sub> with CaO, Energy Procedia, pp.4393-401, 2011.
- 24.Eppel, <http://www.est.tu-darmstadt.de> Energy Systems and Technology, Technische Universität Darmstadt.
- 25.Nuria Rodriguez, Monica Alonso, Juan Carlos Abanades, Alexander Charitosb, Craig Hawthorneb, Gunter Scheffknechtb, Dennis Y. Luc, Edward J. Anthonyc, Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO<sub>2</sub> with CaO, GHGT-10 Energy Procedia, pp.4393-401, 2011.



## 本期專題：土壤及地下水污染整治

專題編輯委員 吳志超



學歷：交通大學土木工程(環工組)博士

經歷：逢甲大學環境科學系講師  
逢甲大學環境工程與科學系副教授  
逢甲大學環境工程與科學系教授  
逢甲大學理學院環安衛教研中心主任

現任：逢甲大學環境工程與科學系教授  
逢甲大學總務長  
逢甲大學環安衛管理中心主任  
逢甲大學永續發展辦公室執行秘書

### 專題介紹

台灣地區因地理環境之故，可開發使用之平地僅佔全島面積 30%，針對可供開發使用土地可謂寸土寸金，如何確保每寸國土可妥善永續使用，實為政府及全民應予高度關注之議題。

台灣早已列名貧水國，在經濟發展及生活水平不斷提昇需求下合理水資源開發與運用，也成為整體資源永續經營重要環節之一。地面水源一直是全島最主要供水源，但因長期不當水土保持及事業與民生污染管制不足下，其使用愈發困難。因此充沛質優地下水，已漸成為水資源運用重要角色。過去桃園 RCA、鎬米及近年屢屢發生加油站等土壤地下水污染事件都已再再顯示過去一味追求經濟發展，生活水準提昇所造成對環境不友善，已陸續浮現並造成後代子民負荷及發展限制。不論就政府施政或企業，可持續發展都應是不能逃避責任。本期專題主要著墨於土壤及地下水污染防制，特別感謝環保署土基會何建仁組長，逢甲大學陳建隆，中興大學梁振儒、張書奇及高雄大學連興隆等教授及富立業公司周奮興總經理等 6 位學者專長慨諾撰文，分別就法規、污染機理及防制技術提供新知，為土壤及地下水保育共盡心力。



# 我國土壤及地下水污染整治之 未來發展方向

何建仁\*

## 摘要

爲解決國內土壤及地下水污染問題，環保署長期以來即致力於完備土水法規命令之建置，促使大眾重視土地品質之維護，並積極調查各類污染場址，引進各種調查、整治技術，加強產官學合作研發，推動國際交流及建立風險評估機制，以多元化誘因加速土水污染場址之調查及改善，期望達到土地再生之目標。本篇文章包含國內土污法修訂重點及其影響、調查技術未來發展方向及整治技術未來發展方向，在單一整治技術無法滿足場址復育情況下，結合綠色整治發展綠色整治列車系統爲目前發展趨勢，不但可使整治技術應用上更具環境友善性，亦可加速場址之整治時程。

【關鍵字】土污法、污染場址、風險評估、綠色整治

---

\*環保署土污基管會技術審查組 組長

## 一、前言

爲解決國內土壤及地下水污染問題，環保署長期以來即致力於完備土水法規命令之建置，積極調查各類污染場址，引進各種調查、整治技術，加強產官學合作研發，推動國際交流及建立風險評估機制，以多元化誘因加速土水污染場址之調查及改善。

## 二、土污法修訂重點及其影響

### 2.1 土污法修正重點

土污法 89 年 2 月 2 日公布施行後，於 92 年 1 月 8 日配合行政程序法之施行進行部份條文修正，並於 99 年 2 月 3 日修正全文公布施行。修正內容主要包括：增加底泥品質及污染管制、強化改善及整治責任、建構土壤及地下水監控網路、建立土壤及地下水環境專業制度、運用健康風險工具訂定整治目標、增加場址資訊來源、擴大基金用途、加強土地關係人責任以及修正罰則內容。嚴謹規範事業用地移轉、事業設立、變更與歇業之土壤污染評估調查及檢測資料之提送，而在污染土地之釋出或開發，則提供了較完備之機制與規範，有利於加速場址整治與利用。施行細則亦配合於 99 年 12 月進行修正。

### 2.2 土污法對土地開發之影響

土污法第 17 條與第 24 條已原則性的建立污染土地准予再開發的法令依據，針對控制與整治場址給予進行再開發的途徑，對污染土地配合開發可以較具彈性方式進行整治。另第 51 條也規範污染土地開發之限制與回饋機制，提供污染土地釋出再利用更具多元化之方式。

過去土污法僅規範配合土地開發再利用可專案核定整治目標，但對於整治目標專案核定後之管制缺乏機制，現土污法第 24 條第 4 項規定：「整治場址之土地，因配合土地開發而爲利用者，其土壤、地下水污染整治目標，得由中央主管機關會商有關機關核定。核定整治目標後之整治場址土地，不得變更開發利用方式；其有變更時，應先報請中央主管機關會商有關機關核定，並依其他法令變更其開

發利用計畫後，始得爲之。整治場址污染物之濃度低於核定之整治目標而解除管制或列管後，如有變更開發利用時，直轄市、縣（市）主管機關應就該場址進行初步評估，並依第十二條規定辦理。」新增之土污法規定，已核定之整治目標於都市計畫變更後，應重新報請中央主管機關會商有關機關核定，其目的係爲避免已核定之整治目標不符原規劃使用狀況，造成污染危害風險變高。另依土地開發利用方式所訂之整治目標完成整治而解除列管或管制後，若其再變更土地開發利用規劃時，因場址土地已非整治場址，無法爰用本項前段整治場址之規定，故增訂所在地主管機關應就該場址進行初步評估後，視初步評估結果，再依本法相關規定辦理。

污染土地開發回饋金繳納至土污基金方面，原土污法第 46 條係規範土地開發行爲人在整治場址公告解除列管且土地開發計畫實施前，應按該土地變更後之當年度公告現值加 4 成爲基準，核算原整治場址土壤污染面積之現值，依其百分之 30 之比率，繳入土壤及地下水污染整治基金。現土污法第 51 條新增除外規定，土地開發行爲人於直轄市、縣(市)主管機關提出整治計畫之日前，已提出整治計畫並完成者，不在前述規範之範圍，亦即無須繳納費用至土污基金(表 1)，此除外條件提供有意願進行土地開發之業者，提高完成污染場址整治之誘因，可加速我國污染土地之再生作業。

表 1 土污法修正前後對污染土地開發之規定

項目	土污法修正前	土污法修正後
法令 內容	<p>整治場址之污染管制區範圍內屬污染行爲人或污染土地關係人之土地，不得變更編定或爲違反土壤及地下水污染管制區管制事項之利用。</p> <p>土地開發行爲人於前項土壤及地下水整治場址公告解除列管且土地開發計畫實施前，應按該土地變更後之當年度公告現值加 4 成爲基準，核算原整治場址土壤污染面</p>	<p>整治場址之污染管制區範圍內屬污染行爲人、潛在污染責任人或污染土地關係人之土地，不得變更<u>土地使用分區</u>、編定或爲違反土壤及地下水污染管制區管制事項之利用。</p> <p>土地開發行爲人於前項土壤及地下水整治場址公告解除列管且土地開發計畫實施前，應按該土地變更後之當年度公告現值加 4 成爲基準，核算原整治場址土壤污染面積之現值，依其百分之 30 之比率，繳入土壤及地下水污染整治基金。<u>但土地開發行爲人於直轄</u></p>

## 92 我國土壤及地下水污染整治之未來發展方向

項目	土污法修正前	土污法修正後
	積之現值，依其百分之 30 之比率，繳入土壤及地下水污染整治基金。	<u>市、縣(市)主管機關提出整治計畫之日前，已提出整治計畫並完成者，不在此限。</u>
規定項目	■整治場址不得變更編定。 ■土地開發計畫併同污染整治計畫提出者，於開發計畫實施前應繳納費用至土污基金。	■整治場址不得變更土地使用分區及編定。 ■土地開發計畫併同污染整治計畫提出者，於開發計畫實施前應繳納費用至土污基金。但在主管機關提出整治計畫前即自行提出並完成整治計畫者，無須繳納。

### 2.3 土壤污染評估調查及檢測資料之變革

原土污法第 8 條規定土地移轉前要進行土壤污染調查，但該條文並不具強制性，並未要求提送至主管機關，亦無相關罰責，僅為宣示性質，以致執行成效不彰，無法達到立法原意。土污法修法後，將第 8 條由宣示性修訂為強制性之條文，即公告之事業用地於土地移轉時，須提出土壤污染調查評估及檢測資料，並提送主管機關備查，未依規定完成備查者，將處以 15 萬元以上 75 萬元以下之罰鍰，並與污染行為人、潛在污染責任人等負有污染整治相關費用支出之連帶責任。不僅課與土地讓與人具有提供土地品質狀況資料之義務，更有助於土地交易雙方充分瞭解土地品質後，再進行交易，長久而言對於買賣雙方之權益較有保障，第 8 條修正前後之對照表如表 2。

原土污法第 9 條規定，指定公告事業於設立、停業或歇業前，應提送事業用地土壤污染調查評估及檢測資料至主管機關備查，現將原提送至主管機關備查之方式改採審查之機制，主管機關將事業所提送之資料進行實質審查而非備查。因此，未來事業必須注意其所提送之資料品質，以避免延誤向目的事業主管機關申辦相關作業之時程。目前土污法第 11 條規定，所提出之土壤污染評估調查及檢測資料必須先經過環境工程技師、應用地質技師或其他相關技師簽證，才可提送至主管機關。另除原有之事業設立與歇業 2 個時機點外，亦增加事業進行變更前也必須提送資料之規定，包變更經營者、產業類別及營業用地範圍等 3 種情況，第

9 條修訂前後之對照表如表 3。

此外，土污法第 9 條亦授權環保署訂定土壤污染評估調查及檢測資料之內容、申報時機、應檢具之文件、評估調查方法、檢測時機、評估調查人員資格、訓練、委託、審查作業程序及其他應遵行事項之辦法。環保署遂於 100 年間陸續公告：土壤及地下水污染整治法第 8 條第 1 項之事業(100.01.03.修正)、土壤及地下水污染整治法第 9 條第 1 項之事業(100.01.03.修正)、土壤污染評估調查人員管理辦法(100.05.09.訂定)、土壤污染評估調查及檢測資料審查收費標準(100.05.24.訂定)、土壤污染評估調查及檢測作業管理辦法(100.10.21.訂定)。因此，未來提送土壤污染評估調查及檢測資料進行審查，必須繳交審查費用<sup>[1]</sup>，而過去對於調查評估執行人員並無資格或條件上之限制，土污法修正後授權對於調查評估人員資格的限制，包括必須要接受相關之課程訓練，經過考試合格後取得調查評估人員資格，後續亦必須定期接受訓練，以維持其調查評估人員資格<sup>[2]</sup>。另外，對於調查評估的執行方式、提送資料格式等均有完整之法令規範，並增加未來以網路傳輸方式提送資料<sup>[3]</sup>。

表 2 土污法 99 年修訂前後第 8 條規定差異

項目	修正前第 8 條	修正後第 8 條
管制 方式	無需申報 (由讓予人提供予受讓人)	需向所在地主管機關辦理備查
申報 時機	土地移轉時	土地移轉時
罰責	無	<p>■按次處罰</p> <p>■未依規定完成備查者，將被處以 15 萬元以上 75 萬元以下之罰鍰，並與污染行為人、潛在污染責任人等負有污染整治相關費用支出之連帶責任</p>
責任	與場址土地所有人相同	就主管機關所執行適當措施、應變必要措施、污染範圍調查及評估、整治等支出，與污染行為人、潛在污染責任人負連帶清償責任

表 3 土污法 99 年修訂前後第 9 條規定差異

項目	修正前第 9 條	修正後第 9 條
管制 方式	向所在地主管機關辦理備查	報請所在地主管機關審查
申報 時機	事業設立、停業、歇業前	<ul style="list-style-type: none"> <li>■事業設立前</li> <li>■變更經營主體前</li> <li>■變更產業類別前</li> <li>■變更用地範圍前</li> <li>■事業歇業前</li> </ul>
評估者 資格	無限制	採技師簽證，對評估者學、經歷進行要求，必須通過相關考試取得資格
罰責	處新台幣 20 萬元以上 100 萬元以下之罰鍰	<ul style="list-style-type: none"> <li>■按次處罰</li> <li>■未依規定完成審查者，將被處以 15 萬元以上 75 萬元以下之罰鍰</li> </ul>

## 2.4 污染土壤離場處理

污染土壤離場處理為目前污染場址經常使用之整治方法，為避免污染土壤之棄置或未妥善處理處置而產生二次污染，並有效控管污染場址採離場處理方式受污染土壤之流向，掌握污染土壤運送過程與最終去向，以利規劃污染土壤再利用方式與技術，建立污染土壤之離場清運與處理之管制有其必要性。因應污染場址改善之土壤離場處理需求，99 年 12 月 31 日發布施行之土壤及地下水污染整治法施行細則納入污染土壤離場處理相關規定(表 4)，採取之應變必要措施、控制計畫、整治計畫如採行土壤離場處理者，應提報土壤離場之處理方式及設施、管制措施等規劃內容，並納入控制、整治計畫等計畫書中進行核定。因應土污法施行細則之規定，環保署目前正研擬土壤離場處理相關管理方式，將污染土壤離場清運作業、處理作業相關規範納入土污法相關子法中，建立污染土壤離場清運申報相關作業方式，以達到污染土壤妥善處理處置之目標。



表 4 土污法修訂對污染土壤離場處理之影響

項目	土污法修正前	土污法修正後
法令 內容	無直接之規定	<p>施行細則：</p> <p>第五條 依本法第七條第五項或第十五條第一項第八款規定採取之應變必要措施，如採行土壤離場處理者，應提報下列資料：</p> <p>一、土壤離場之處理方式及設施。</p> <p>二、管制措施。</p> <p>第十四條 依本法...提出之土壤、地下水污染控制計畫(以下簡稱污染控制計畫)，其內容應包括下列事項：</p> <p>七、污染控制目標及方法。如採行土壤離場處理者，應包含土壤離場之處理方式與設施及管制措施等。</p> <p>第二十條 本法第二十二條所定土壤、地下水污染整治計畫，其內容應包括下列事項：</p> <p>七、整治方法。如採行土壤離場處理者，應包含土壤離場之處理方式與設施及管制措施。</p>
規定 項目	■土壤離場為控制、整治計畫或應變必要措施之一部分，應依核定計畫或措施內容辦理	■明訂控制、整治計畫或應變必要措施涉及土壤離場時應提出執行方式之規劃內容

## 2.5 調整費基結構

為改善現行收費制度費基偏重石化業的不合理現象，環保署已於 100 年 3 月公布修正後的第 4 版收費辦法。在費基的調整上，擴大徵收對象，包含既有化學物質、重金屬銅、鎳、鋼胚、煤，及 13 項業別事業廢棄物皆被納入徵收對象。在結構上，前 20 大繳費業者佔應繳總額亦由 95.6%降低為 78.9%<sup>[4]</sup>，此一結果亦顯示，新的收費辦法確實改善了過往費基偏重石化業的情況。然而，業者多認定新收費辦法為制度調整的過渡做法；換言之，業者仍期待未來在整體制度上能有所轉變，而不只是著重於費基調整。

## 2.6 其他影響

土污法第 6 條規定：工業區、加工出口區、科學工業園區、環保科技園區、農業科技園區及其他經中央主管機關公告之特定區域之目的事業主管機關，應定期檢測土壤及地下水狀況，另作成資料送環保局備查。另土污法修正後要求河川、灌溉渠道、湖泊、水庫及其他經中央主管機關公告之特定地面水體之目的事業主管機關，應定期檢測底泥品質狀況，送環保署備查。未來各類工業區底泥之調查、檢測分析及風險評估工作都將扮演重要之角色。

# 三、調查技術未來發展方向

## 3.1 未來調查技術之使用

土污基管會自成立以來，為落實土壤及地下水污染整治的決心，以農地調查為起點，將調查對象依序擴大至加油站及大型儲油槽、廢棄工廠、非法棄置場址、運作中工廠、航空站、軍事營區及工業區等，未來更期望以「污染預防」為根本，著手進行土壤及地下水保育的工作。

由前述調查計畫之執行，隨著調查經驗的累積，因應各類型污染案件需求，土壤及地下水污染調查使用的調查方法及技術也依個案需求而逐年進步與更新。

由於地下環境的土壤、地下水污染情形具隱晦不明特性，因此欲發現污染或進一步掌握污染分佈，實為非常困難的挑戰，必須藉由實際的調查、透過採樣及檢測分析進行了解。綜觀現階段國內外土壤、地下水污染調查技術發展趨勢，均

以直接貫入(direct push)技術為使用主流，並以快速調查評估及多面相調查、多功能合一為研發導向。

調查技術之進步，有助於提升土壤及地下水污染調查的精度，環保署未來將廣泛應用快速篩試技術、地球物理探測及環境法醫鑑識等 3 方法。

## 3.2 快速篩試技術

### 3.2.1 攜帶式 GC/MS (portable mass spectrometer)

儀器原理以薄膜分離氣體樣品，將氣體離子化，以特有專利之質譜儀分析，與資料庫比對後，得知受測氣體之成分及濃度，可現地立即分析氣體中之 VOC 及 SVOC，設備之偵測極限為 < 5 ppb。可應用於整治場址調查、未知氣體之緊急分析、火災或縱火現場調查。以往土壤間隙氣體，於現場常用 FID/PID 分析，當有高濃度讀值時，無法判定為甲烷、丙烷或油品洩漏之揮發氣體，應用攜帶式 GC/MS 可於現場立即分析判定，輔助土壤採樣調查。

### 3.2.2 戴奧辛快速篩測

戴奧辛傳統檢測方法雖然相當準確，卻耗時、成本昂貴及技術門檻過高等問題，因此，節省調查時效且能爭取決策機制時間之戴奧辛快速篩檢技術，成為後續全面普查之工具。近年來世界各主要環保先進國家多已開始建立戴奧辛快速篩檢法，目前市面上戴奧辛的快速篩檢以生物篩檢為主，包括 AhR-PCR 篩檢法(procept 法)、酵素免疫分析法(ELISA 法)及化學活化冷光酵素基因表現法(CALUX 法)等 3 種。

Procept 法建置成本較低，分析及操作時間較短，但耗材較貴，且此法 2007 年才被公告為美國標準方法，相較於其他篩檢方法，屬於較新穎方法，因此相關文獻研究較少，但人員實驗操作細節問題尚未趨臻完善，整體穩定性仍有改善空間。

ELISA 法建置門檻低，無須昂貴的儀器設備，操作方式簡單，分析時間短，分析人員亦無須細胞培養技術訓練，一般代檢業現有的設備即可快速地測出土壤戴奧辛是否超過法規標準或高濃度戴奧辛，但此法偵測極限較高，適用基質較少，且樣品的戴奧辛同源物濃度分佈不同時，ELISA 法測值的偏差幅度也不盡相同，

98 我國土壤及地下水污染整治之未來發展方向

因此 ELISA 法適用於同一種同源物之篩檢。若同時有多種戴奧辛同源物存在，則必須找出修正因子，將測值乘上該修正因子，方能得出較接近 HR GC/MS 化學分析之測值。

CALUX 法在國外已廣泛應用，雖然其建置及操作門檻皆較高，但與 HR GC/MS 數據相關性佳，靈敏度與成熟度高，適用基質範圍廣，對於國內戴奧辛調查領域有較大助益，惟此法專利費高，國內目前亦有學術單位持續發展本土化 CALUX 技術。上述各主要戴奧辛篩檢方法與 HRGC/MS 之比較整理如表 5。

目前環保署已公告 CALUX 為戴奧辛篩檢方法，後續將評估應用戴奧辛篩測技術，搭配化學法 HRGC/MS 的標準檢測分析，逐步進行土壤戴奧辛篩測調查，建立本土化篩測技術資料。未來當污染事件發生時，即可先進行初步篩測，再挑選出接近或已超過管制標準的污染樣本，進一步利用化學分析檢測，以「先篩後檢」的調查模式，解決戴奧辛污染分析之時效問題。

表 5 不同戴奧辛檢測方法比較表

方法 項目	HRGC/MS 法	DR-CALUX®法	Procept®法	ELISA 法
方法型態	傳統化學分析法	生物快速篩檢法	生物快速篩檢法	生物快速篩檢法
認可	國家標準方法	歐盟認可& 國家標準方法	美國環保署認可	美國環保署認可
分析時程	約 21 天	約 7 天	約 3~5 天	約 3~5 天
適用基質	所有樣品基質	所有樣品基質	土壤、底泥	土壤、底泥
優點	● 方法準確高 ● 可測同源物	● 基質適用廣泛 ● 與化學法相關性好	● 建置成本低 ● 可大量分析樣品	● 建置成本低 ● 操作簡易 ● 可大量分析樣品
缺點	● 分析成本高 ● 分析時程長 ● 設備昂貴	● 無法測同源物 ● 人員需具備細胞培養技術 ● 專利費用高	● 靈敏度較低 ● 無法測同源物 ● kit 較貴	● 靈敏度較低

資料來源：修改自環檢所陳元武科長，開發本土戴奧辛生物快速篩選法的重要性<sup>[5]</sup>

### 3.3 地球物理探測技術

#### 3.3.1 透地雷達法(ground penetrating radar, GPR)

GPR 法與反射震測法或聲納法等地球物理探測技術頗為相似，主要原理是藉著發射雷達波 (radar wave) 訊號，並利用雷達波碰到地層因介電常數差異而產生反射波，分析反射波來回所需要的時間、波型、振幅等資料，來判別反射體的性質與位置。此一反射訊號為地面上的接收器所接收、放大、數位化後，記錄成原始資料，經由室內資料處理後，可以研判地下構造、地下水位、層面、地下異常物分佈狀況及地下管線等。

加油站儲槽皆存放大量油品，且地下管線相當複雜，為避免造成工安問題並有效的完成污染調查工作，在場址管線有疑慮的情況下，可應用透地雷達釐清地下管線及結構物之分布情況，以避免現場鑽井或採樣過程中破壞地下管線及結構物。根據以往國內探測經驗，透地雷達天線使用頻率越高、波長越短，對於淺層物質解析度則較佳；反之，當使用天線頻率越低時、波長越長，探測深度也隨頻率降低而增加，解析度則隨著波長增加而變差。由於現場探測目標及環境差異，導致所採用之頻率需由現場施測後再行調整。

#### 3.3.2 電容耦合地電阻探測系統 (capacitively coupled resistivity system - Ohm mapper)

其方法原理係利用直流電經電極棒通入地下量測地層電阻率，並以電性區分地層。舉凡地層岩性、組成礦物、顆粒大小、地層含水狀況、水中之含鹽度，皆為影響地層電阻率之因素，故直流電阻法所測得之電阻率資料，配合地質狀況及鑽探的分析結果，可正確地研判水位、含水層、阻水層（或滯水層）分佈、地層岩性構造及地層中之異常區（如污染訊號）。

加油站場址可應用 Ohm mapper 系統進行全場測勘，透過電偶極線連接內含光纖的棒子，再用電偶極線分別與發射器、接受器連接，由電偶極線內導體扮演電容器的導電極板，而大地則扮演另一個導電極板，通過的交流電頻率約 16.5KHz，電壓為交替變化，對不同極板之間會產生電子流動變化，而對大地這一塊極板則引起交流電流得以測量地層之視電阻值，進而瞭解淺層地下污染概況。

### 3.4 環境法醫鑑識技術

環保署近年來在各類型污染場址調查案中，污染行為人之追償及證據保全扮演愈益重要之角色，因而積極建置環境法醫鑑識技術。

#### 3.4.1 穩定性同位素

穩定性同位素常應用於地球化學領域判別地殼與地幔發展過程之有力證據，主要利用放射性同位素衰變至穩定核種後，經質譜儀檢測其同位素組成，進而協助瞭解地質結構成因與生成年代，建立地球演化的架構。而「同位素示蹤法」具有不易隨外在物理、化學環境改變物質本身同位素組成的特性，及高度的異源鑑別和評價環境變遷趨勢的能力，因此可作為鑑識來源之依據釐清污染來源。環保署在追查鉛米形成原因時，即應用 Pb206、207 及 208 等同位素鑑識污染源。

#### 3.4.2 指紋圖譜

指紋圖譜分析(fingerprinting)是利用化學儀器如氣相層析儀、氣相層析質譜儀(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效能液相層析儀(high-performance liquid chromatography, HPLC)、紅外線光譜儀(infrared spectroscopy, IR)等分析儀器，建立油品(包括目標污染物與待比對之標準品)的所有成份的圖譜，達到定性、定量及分辨其化學組成的目的。Zemo et al. (1995)<sup>[6]</sup>指出，應用指紋圖譜比對(辨識)可確認不同的油品型態，例如汽油、柴油、燃料油或是漁業用油，若有足夠樣品，此方法甚至可區別出洩漏事件是單一偶發事件，或是連續的事件，或者是一個或多個污染源的持續洩漏。

加油站開放民營以來，國內加油站數量已達 2,700 多家，然因國內油品市場競爭激烈，加油站經營主體更換頻繁，於經營主體轉換過程中，如未能完整進行地下環境污染調查作業，往往造成污染責任無法釐清問題，並衍生許多法律訴訟之爭議案件。而國內一般加油站所販售的油品以汽油與柴油為主，但加油站所販售油品是由原油經過加工煉製後所獲得的石油產品，由於石油產品是一種成分複雜的混合物，因此可應用環境法醫概念，來建立指紋圖譜鑑識方法，以作為未來主管機關在污染鑑識上之參考。惟油品氣候化對指紋圖譜之辨識影響極大，環保署未來將另以同位素方法作為油品環境法醫方法。

### 3.4.3 示蹤劑

示蹤試驗在過去 20 多年，被廣泛應用在水文地質概念模式上。為量化複雜之地下水的流動及溶質傳輸機制，各種不同的天然示蹤劑(environmental tracer)與人工示蹤劑(artificial tracer)的技術已被陸續開發及使用。示蹤試驗基本上是在不同的介質(如裂隙或孔隙介質)的鑽孔中及穩定或非穩定流場內，以瞬間(step/pulse input)或連續(continuous)方式將不同種類示蹤劑注入，如自然梯度(natural gradient)或強迫梯度(forced gradient)法，並於其他鑽孔中回收及記錄示蹤劑濃度隨時間變化之關係，再以此定量的結果來分析地下水的流場(flow pattern)及傳輸(transport mechanism)特性與參數。

目前共有 4 種類型的示蹤劑可在現場調查使用<sup>[7]</sup>，包括非反應型(non-reactive)、分配型(partitioning)、介面型及生物地化型(bio-geochemical)等四種。非反應型指用於模擬水力特性而不參與反應之示蹤劑，例如常用之氯、溴離子；分配型只會溶入於 NAPLs 之示蹤劑，常用者包含直鏈醇類、甲基醇類、溶解氣體(如氫-222)等，可用於測試 NAPLs 的體積；介面型指會累積於 NAPLs 表面，常用之示蹤劑如離子型界面活性劑、大型分子醇類等，可判定 NAPLs 的表面積；生物地化型可判定生物或非生物分解之化合物，常用如醣、苯甲酸(benzoate)等。另外，亦有利用兩種示蹤劑估算地下油類及 NAPLs 量的分溶井間示蹤劑試驗(partitioning interwell trace test, PITT)<sup>[8]</sup>，主要將兩種示蹤劑注入污染區，其中一種會與 NAPLs 反應，另一種不會，在下游抽水後分析示蹤劑濃度，並量測 2 種示蹤劑出現的時間差，即可推估兩井間 NAPLs 的數量。

除前述介紹的技術外，另有一些研發中或較不成熟的技術「直接偵測技術」，直接偵測技術包含多深度擴散源偵測技術、錐形穿透試驗技術、色帶非溶解向採樣器(RNS)等<sup>[9]</sup>。多深度擴散源偵測技術是於地表下不同深度設置擴散源(diffusion cell)，並連接地面上資料處理器偵測與記錄，測定各深度 VOC 及溶氧濃度，不但可節省傳統採樣分析所需時間與經費，而且可建立污染物在地下三維分佈狀況，或應用於土壤及地下水污染整治成效的長期性連續監測。錐型穿透試驗(CPT)是傳統的土木與地工技術，主要利用直接推進(direct push)工具與載具，將錐形穿透器(cone penetrometer)往地層推擠，並以感應器測量頂端壓力(tip pressure)，經換算

分類土壤質地及畫出地層剖面圖。穿透速率通常約 15 m/hr，但最高可達 70 m/hr。RNS 是一種連續性直接採樣裝置，主要在井孔中置入一彈性薄膜，薄膜外有一層疏水性吸色帶能吸附 NAPLs，此色帶含有粉狀油性染料(如 Sudan IV)，會溶於 NAPLs 而呈現亮紅色，將色帶翻轉抽離地下，觀察亮紅色位置即可了解有無 NAPLs 出現及其位置。

### 3.5 其他快篩技術

環保署近年應用多種快篩技術於各類場址調查如：XRF、火炸藥分析、PAH 及含氮農藥應用於軍事場址調查，TPH test kit 應用於加油站場址調查，含氮揮發性有機化合物氣體快篩調查技術等。

## 四、整治技術未來發展方向

### 4.1 整治技術之使用演進

土壤及地下水整治作業除需考量污染物質的特性、濃度、整治時程、整治經費、整治成效等，另需因應環境相容性及民眾接受度等因素進行整治工法的調整。目前商業上常用的整治工法眾多，如欲有系統地區分工法，多依污染處理機制發生之空間位置而定，大致區分為現地整治（in situ remediation）、離地/現場整治（ex situ/on-site treatment）、離場整治（off site treatment）。而整治的原理大致包括物理處理、化學處理、生物復育等技術，並區分為針對土壤或地下水污染（主要環境介質）及整治衍生之其他環境介質（如廢氣、廢污水）之處理，透過對污染物型態與場址環境特性等條件，選擇適合的整治工法。

然而，儘管土壤及地下水污染整治技術已發展超過 30 年，並可藉由在化工、農化、生化、礦冶、地工、應用地質等領域新開發技術之套用，然實際回顧地下環境整治技術的發展亦能理解，地下環境易受地表活動之污染影響，要徹底之清除處理很困難，其原因不外乎：地下環境與污染傳輸的複雜性、法令與環境道德認知的問題與整治技術的可行性。如污染場址適逢特殊的水文地質，往往一旦遭受污染，對於污染源(hot spot)及其範圍就發生難以界定的困難，遑論去整治或清除污染。因此應認知：整治技術開發的速度很可能無法跟上污染的速度。故對於



傳統環境工程領域中空、水、廢、毒技術之穩定發展與創新，更有其必要性。

土壤及地下水污染處理技術之演進，約在 1980 年代以受污染環境介質之離地處理：土壤採開挖處理、地下水抽出處理（pump & treat），至 1990 年代起逐漸重視現地處理技術，包括應用現地生物復育技術（bioremediation）到 1990 年代中末期，零價鐵金屬（zero-valent iron, ZVI）材料的透水性反應牆（permeable reactive barrier）的開發、現地化學氧化（in situ chemical oxidation, ISCO）、電動力法（electrokinetics）等技術之開發與模場測試成功後，才讓地下環境的整治技術有了較多樣的選擇。

國內常用的土壤整治技術有土壤開挖法（soil excavation）、土壤翻轉稀釋法（attenuation）、現地化學氧化法（in situ chemical oxidation）、土壤清洗法（soil washing）、土壤淋洗法（soil flushing）、土壤氣體抽除法（soil vapor extraction, SVE）、土壤固化法（solidification）、土地耕作法（and farming）、生物整治法（bioremediation）、生物通氣法（bioventing）、植物整治法及熱脫附（thermal desorption）等。而常用之地下水整治工法有抽出處理法（pump and treat）、空氣注入法（air sparging）、井內氣提法（in-well air stripping）及生物復育法（bioremediation）等。以國內現況而言，較常應用於土壤污染整治之技術以土壤氣體抽除法、土耕法、開挖移除、固化、翻轉稀釋等為主；地下水污染整治之技術則以抽出處理、空氣注入、生物復育等為主。

## 4.2 地下水長效性反應物質之開發

地下水現地整治效率的關鍵在於「反應機制與污染物之接觸效率」，不管是採用生物復育或化學性氧化還原，最終促成污染物分解或移除之發生仍是在正確的時間地點有污染物與反應物質接觸而產生反應。不論是生物添加、或是現地化學氧化常用之氧化劑，為實際應用於整治時，添加之反應物質或助劑，往往因自身活性過大、現地土壤其他天然成本之消耗或吸附、短時間濃度釋放過大等因素，而無法長時間維持效率，致使其灌注於地下後影響半徑偏小，除需經常或密集灌注外，發生地表空間限制時亦不利整治之操作。

在生物復育上常用的釋氧劑（如油品之氧化降解）、釋氫劑（如生物還原脫

氨反應)均屬於加強生物復育技術中不可或缺的一環,近來國際上之商業產品趨勢多以強調其長效性,透過對於其溶解性或反應性之抑制而產生緩慢釋放(slow release)效果。直接之好處即為降低灌注成本與灌注頻率,並藉由自然或人為流場的控制而達到分散於涵蓋整治範圍之面狀效果,並能持續足夠之反應停留時間。

在化學氧化方面,過去現地化學氧化常用之氧化劑如過氧化氫、臭氧及過錳酸鹽等,其中過氧化氫及臭氧無法長時間存在於地表下,使其應用於整治時,無法有較佳之影響半徑。相較於過氧化氫及臭氧,過錳酸鹽雖可較長時間存在於地表下,惟其具有顏色,且應用時會產生二氧化錳沉澱,易造成地下環境孔隙阻塞之問題。過硫酸鹽為近年來發展之新型氧化劑,具有氧化性高、溶解度高,且可長時間存在於地表下等優點。在整治應用上,若能以高溶解性長效型氧化劑進行,不但可增大整治井之影響半徑,氧化劑長時間存在亦有助於處理因地質條件異質性所造成之潛在局部高污染區域。

由於目前國內實場尺度尚未見到應用案例,但可由其原理特性推測為極具潛力之地下水整治技術。但相對於整治材料奈米化後是否對地下環境之生態與水資源等特性產生影響,也是伴隨本項技術開發時值得關注的課題。

### 4.3 綠色及永續整治之推廣

#### 4.3.1 綠色整治之意義

綠色整治(green remediation)並不是一種新式的整治技術,而是國際上近年來逐漸形成在污染整治上的管理觀念。「綠色整治」概念最早由美國環保署提出,首份綠色整治技術入門指引(Technology Primer)於2008年4月發表:“Green remediation: Incorporating Sustainable Practices into Site Remediation of Contaminated Sites”(EPA 542-R-08-002, April 2008)。摘錄該文件首頁對綠色整治之文字描述:「The practice of “green remediation” uses these strategies to consider all environmental effects of remedy implementation for contaminated sites and incorporates options to maximize the net environmental benefit of cleanup actions.」

(考量場址整治所產生的各種環境效益,並納入各項可用選項,使整治產生的淨環境效益達到最大化),可作為綠色整治的定義。

既然「綠色整治」並非一種新的整治技術，何以值得重視？我們可由環境保護意識與環境管理行動之發展歷程觀察，環保行動係由早期因應工業文明之公害處理、污染防治一直演變到現在提倡的永續發展及永續未來。同樣地對於土壤及地下水之污染整治工程，亦開始著重於各項資源之配置與環境整體利益。綠色整治提倡依場址特徵、污染調查結果決定整治技術後，於後續規劃及執行細部工作時，能進一步納入節能、減碳考量，並致力於降低整治過程中之廢氣、廢水及廢棄物之產生，以避免爲了整治一處污染場址，反而將污染物擴散及引起其他環境介質的新污染，形成對整體環境利益的損害。

綠色整治實質上就是將環境保護及復育責任之執行面連結到綠色資本主義（natural capitalism）、生態足跡（ecological footprint），並將綠色生產之生命週期分析及系統導向等方式運用於整治工程規劃及設計。除此以外，綠色整治觀念亦可擴及到污染場址之管理策略。美國環保署提倡對於污染場址採取綠色整治應注意在下列 6 項核心因素採取最佳管理實務（best management practices, BMPs）包括：

- 1.能源需求(energy requirements)
- 2.廢氣排放(air emissions)
- 3.對水資源的衝擊(impacts on water)
- 4.對土地及生態系統的衝擊(impacts on land and ecosystems)
- 5.材料的消耗與廢棄物的產量(material consumption and waste generation)
- 6.長期的環境保護與復育( long-term stewardship actions)

根據美國環保署綠色整治入門手冊之內容及所介紹的綠色整治應用案例，以下分別概述此 6 個核心因素所考量之內容與考量最佳管理實務(BMPs)下之可能作法：

以能源需求而言，綠色整治著重在：提倡使用高效能設備並維持其最佳效率、定期評估能源效率最佳化策略、考慮設置再生能源設施等 3 方面。具體之內容包括：儘量於現地提升利用被動式能源（passive-energy）的比率，並增加整治之能源使用效率，如熱處理整治系統中利用廢熱回收、使用能源效率較高之設備、選擇低耗能的技術或工法，並加強對於高耗能設備之定期檢討與提昇能源利用效

## 106 我國土壤及地下水污染整治之未來發展方向

率，以減少對傳統外部輸送進來的能源(如輸電網 (grid electricity) 及燃料)的依賴。

以廢氣排放而言，綠色整治提倡應盡量減少使用消耗大量燃料之設備、使用潔淨的燃料與改善柴油引擎、減少毒性或優先管制空氣污染物(臭氧、粒狀物、一氧化碳、氮氧化物、硫氧化物及鉛)，具體的方式包括柴油設備使用低含硫量柴油、更有效率地使用重型設備並善加保養、作業流程應妥善規劃以減少設備運轉及怠轉的時間、儘量減少含污染物粉塵的排放等。

為降低對水資源的衝擊，綠色整治應朝向：減少原水 (fresh water) 使用及作業中回收水量最大化、處理廢水再利用(如澆灌)、使用原生植物植生以減少或免除澆灌、避免影響鄰近水體水質。具體之作法包括儘可能減少使用原水廢水回收再利用、設置雨水貯存池、控制地表逕流及懸浮物、整治方案降低對於地下水之品質劣化之影響（如使用現地化學處理之評估應更慎重）、對於地下水污染整治盡量避免無效率之抽水處理、工區綠美化應以種植當地適應性較佳之原生植物以減少灌溉管理之水資源消耗等。

為降低對土地及生態系統的衝擊，綠色整治提倡儘量減少使用具破壞性的現地整治技術、儘量減少對土壤或動植物生長環境的影響、採用具生態可復育性高的技術、降低工程施工噪音及其他環境物理之影響(例如夜間施工之照明光害可能對當地夜棲性敏感生物產生影響)等；更長遠之規劃考量必須更著重於整治後土地資源的永續利用。

以材料的消耗與廢棄物的產量而言，綠色整治著重於盡量使用低廢棄物產量的技術、回收及可資源化再利用之材料（包括如場址現地拆除後之營建廢棄物）、儘量減少使用未受污染的土壤或移除未受污染的土壤、對於地下水採樣可多使用被動式的採樣設備（如吸附管）以減少廢棄物（拋棄式水管、汲水器等）的產量。

以長期的環境保護與復育而言，綠色整治在整體環境系統上致力於減少二氧化碳、甲烷及其他溫室氣體的排放，長期之整治工作應採行可與未來土地再開發結合的資源與能源管理策略、採用利於長期整治及未來經濟發展的可再生能源系統、設計可重複使用的整治設備、鼓勵社區長期參與場址整治活動。甚至利用場址空間設置生產潔淨能源 (clean energy) 之裝置，於整治場址提高碳固定量 (carbon

sink) 之措施 (如植生、種樹)。

#### 4.3.2 綠色整治之推動

美國環保署爲了推廣綠色整治的觀念，將聯邦政府及州政府相關政策及專案的資訊彙整於網頁 (<http://clu.in.org/greenremediation/index.cfm>)；此外美國環保署目前亦已草擬出一份如何要求應用綠色整治原則之契約範本。據此歸納出對於污染整治場址之應用綠色整治觀念的 4 個不同工作階段，分別是：

第一階段：拆解、移除

第二階段：整治及廢棄物清除處理

第三階段：土地再利用的設計及施工

第四階段：永續利用及長期環境保護及復育

舉例來說，第一階段：拆解、移除階段，可以推廣回收或再利用拆解的物質、儘可能於場址內再利用這些物質、考量土地未來用途及再利用已有的基礎建設、保存及再利用具歷史價值的建築物、使用潔淨的柴油、低含硫量的燃料及控制噪音、儘可能保持當地原生植被及土壤。第二階段：整治及廢棄物清除處理階段，可以推廣使用潔淨的燃料、使用可再生能源（例如太陽能、風力及甲烷），改進選定整治策略的能源使用效率、選用低耗資源及對空氣、水、週遭土地及大眾健康影響低的整治技術（例如植物整治法）、選用可恢復土壤品質及生態系統的整治技術；若條件適合的話，透過土壤改良及種植植物達到吸存二氧化碳的目的。第三階段：土地再利用的設計及施工階段，可以推廣應用能源之星（energy star）、節能環保設計標準（LEED）及綠色景觀美化（green spaces）的原則於既存及新建的建築物，以再利用既存的結構物及回收的工業材料的方式降低對環境的影響，利用天然的系統（例如綠屋頂（green roofs）、人工沼澤地及溼地）管理雨水，運用智慧型成長（smart growth）的原則-更平衡的土地利用方式、適合步行的鄰里環境及增加開放空間、改善生態環境以促進生物多樣性並提供野生動物棲息及遊戲的環境。第四階段：永續利用、長期環境保護及復育階段，可以推廣於製造及維修時與使用建築物及土地時，減少使用毒性物質、減少廢棄物的產生、適當的管理廢棄物、回收舊物質；如果廢棄物仍停留在場址內，持續以工程方式或

行政管制措施管理該場址，利用節水系統減少水的用量並種植當地原生植被以減少灌溉水量，盡力提升能源使用的效率及再生能源的使用比例，採取適當措施以防止再次污染。

這 4 個階段與過去思維相較，顯然有很大之改變，傳統環工專業人員對於污染整治執行之參與多停留於第二階段，第三階段則以開發單位及土地所有人為主，甚至並沒有考量第四階段，面對國土集約利用較美國無過之而無不及之我國而言，值得吾人深思。

對於我國綠色整治之推動，依據前述 6 核心思維進行技術篩選，符合綠色整治之技術或方法包括：(1)使用被動式整治技術如生物復育、植生復育、人工濕地、被動式反應牆及監測性自然衰減法；(2)使用破壞性最小之現地技術，如加強現地生物復育、土壤氣體抽除處理等；(3)使用對土壤及棲地之擾動最小之技術，如現地植物整治復育技術等；及(4)使用廢棄物產生量最小之技術，如避免開挖及抽水之現地技術。

綠色整治更深層之意義在納入對污染土地整治永續利用及活化（sustainable site reuse or revitalization）之思考，最大優點為對未開發綠地（green space）之保護，減少新開發區衍生之基礎建設以達資源節約與溫室氣體排放減少，並可使國土利用率達到最佳化。

## 五、結語

環保署將過去多年來執行土污法所遭遇之問題及窒礙難行之處予以修正，對於污染責任之認定、土地污染預防、污染整治方式、造成污染之處分等均有許多之修正，除賦予民眾對於所擁有、使用的土地之保護更嚴格之義務外，未來場址之改善與再生得以更加之順暢，且將污染土壤離場管理制度化，提供污染場址整治一個快速之方式。綜觀土污法修正後整體架構與內容，其修正內容採用責任加重、罰責加嚴之原則，來促使大眾重視土地品質之維護，對污染場址之改善或整治，亦希望達到整治與土地再生之目標。

就我國而言，新穎技術之推動核心目前仍以政府與學界為主，對於商業市場之

參與程度相較仍低。探究其主因在於成本效益的問題，目前國內土壤及地下水整治工程市場上之每污染單位處理成本尚不及歐美日等環保先進國家之一半（此即為商業市場上業主可接受之污染整治成本），或由專業人力待遇約為其 25%~40%間即可窺見一二；而我國又為環境技術領域之後進者，技術開發亦顯著落後於前述諸國，顯示新穎技術完全自國外引進不易達成之原因與民間之接受度息息相關。目前唯有加強國內之產官學合作，並鼓勵民間專業從業機構強化其新技術研發，環保署近年已開始推動與國內學界合作開發於污染整治領域之新穎技術。

此外，單一的整治技術常無法應付現地複雜的狀況或滿足各個場址復育之需求。因此，土壤及地下水之整治方式若以結合性的整治列車技術進行，較易達污染物完全去除之目的。例如，結合化學氧化法及生物復育法整治有機物污染場址，往往較此二種方法單獨使用時佳，化學氧化法可克服生物復育法上的一些限制（如毒性抑制及持久性污染物），可將複雜之有機污染物氧化成較為簡單之物質後，降低毒性或增加溶解性，再由地下生物接續進行處理。目前之污染整治與發展以整合各類技術於場址不同之時間、空間予以系統化之執行，故如何充分運用既有的成熟調查與整治技術，並進一步研發及引進新技術之互相結合，同時能針對國內環境、國情予以落實為本土化具成本效益之技術，實為刻不容緩的工作。

綠色整治技術雖為一較新之整治概念，惟目前某些應用之整治技術已相當程度符合其條件。若能結合整治列車及綠色整治之概念，將現有技術進行整合成，發展出一綠色整治列車系統，不但可使整治技術應用上更具環境友善性，亦可加速場址之整治時程。

環保署在未來推動綠色整治工作上，必須解決下列問題：

#### 1.法規標準與場址解列程序之彈性化

我國現行法制對於污染場址判定與整治解除之法規標準與程序尚缺乏彈性，因此在整治技術選擇上實以成本效益、降低污染物濃度為主，對環境之友善為末。因此在技術選擇上，某些快速有效但顯然並不符合綠色整治核心思維之技術，如污染土壤開挖移除後固化、土壤焚化或熱處理、土壤化學清洗（酸鹼及氧化劑）、現地化學氧化等傳統有效方案，仍然是優先考量之選項。現行對於整治效益之評量即便在環保單位亦未能考量整體效益，整治達成之思維仍停留在符合

## 110 我國土壤及地下水污染整治之未來發展方向

法規剛性標準為主，許多安定之重金屬污染物再進行開挖擾動或翻轉稀釋即為一例。

又因為整治成效驗證並不納入關於綠色整治之最佳管理實務 (BMPs) 思維與評鑑，故而對於整治決策中採取考量綠色整治之理由係以直接成本為主，並未納入綠色整治之其他多重效益層面或環境整體效益分析中。

此外，現行對於污染場址之後續開發仍停留於污染整治與開發利用分開辦理之情形，土壤及地下水污染整治法規中之「整治與開發併行辦理」、褐地開發機制終尙未能取得普遍共識。列管與解列程序之僵化造成綠色整治推動背景之欠缺。

### 2. 再生能源之開發受限現行國家能源政策

綠色整治的觀念亦可應用於規劃及執行細部的整治工作，尤其近年來燃料及電力的價格上漲，致使整治經費增加，另外節能減碳為目前環境保護的重點工作，低耗能及低碳排放成為規劃及執行細部整治工作的重要項目。此外，若配合生產清潔能源，另可取代傳統石化能源以減少溫室氣體的排放。由於許多褐地、超級基金場址、RCRA 場址及荒地可以考慮作為生產清潔能源的場所，以提高原本缺乏利用價值土地的經濟價值。因此，美國環保署與國家再生能源實驗室曾分析全國廢棄的礦場、褐地、超級基金場址及 RCRA 場址的狀況後，製作出具有風力發電太陽能發電、生質能發電潛力區域的地圖。其中有 3,235 個場址總面積達 1,360 萬英畝的土地位於郊區，320 萬英畝的土地為廢棄的礦場，相當具有潛力。美國環保署對其他方案之研究，如評估利用添加有機質進行土壤改良及種植植物的方式達到固定二氧化碳的效益。

對於我國綠色整治納入再生能源之開發，可能受限於現行國家能源政策之不確定，世界各國對於再生能源技術發展之初期，皆予以適當之補貼、或保障收購電價等方式以提高裝置者之意願。但我國目前因欠缺對於能源開發之整體規劃策略，包括風力發電、太陽能發電之收購費用均使有意願投資者望而卻步，或觀望、或夭折，污染場址究竟以褐地身份提供廉宜之土地成本參與，或是以昂貴之再生能源取代傳統之電力網路，著實值得深思。



## 參考文獻

- 1.土壤污染評估調查及檢測資料審查收費標準，行政院環境保護署，民國 100 年 5 月。
- 2.土壤污染評估調查人員管理辦法，行政院環境保護署，民國 100 年 5 月。
- 3.土壤污染評估調查及檢測作業管理辦法，行政院環境保護署，民國 100 年 10 月。
- 4.行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會，99-100 年度土壤及地下水污染整治費申報、審理、稽核等相關作業計畫期末報告，行政院環境保護署，2011。
- 5.陳元武，開發本土戴奧辛生物快速篩選法的重要性，生物化學酵素冷光基因表現法技術研討會，2010。
- 6.Zemo, D., Bruya, J., and Graf, T., GW. Monitor.& Remediation 14, "The application of petroleum hydrocarbon fingerprint characterization in site investigation and remediation.", p.147-156, 1995.
- 7.中華民國環境工程學會編印，土壤與地下水污染整治：原理與應用，中華民國環境工程學會，p.171-213，2008。
- 8.經濟部工業局編印，土壤及地下水污染整治技術手冊～評估調查及監測，經濟部，p.5-1～5-68，2004。
- 9.環境保護署環境檢驗所，土壤採樣方法(NIEA S102.61B)，環保署，2005。



## 透水性反應牆現況介紹

陳建隆\*

### 摘要

透水性反應牆運用於實場地下水復育技術已超過 15 年。實場安裝數量更已超過 200 座。而透水性反應牆運用上所遭遇最大問題為其使用年限問題，在過去 5 年內，隨著實場監測資料的發表，已得到良好實績。透水性反應牆只要設計得宜，使用年限可達 15 年以上，而這個年限未來還會增加。因此透水性反應牆可運用於解決我國日益嚴重的地下水污染問題。但此技術要成功達到復育目地則從場址篩選，透水性反應牆設計、建置及後續之監測作業階需有嚴謹策劃。本文介紹近年來有關透水性反應牆實場操作之經驗，內容包括填充材料、影響使用年限因素探討、場址篩選原則及設計條件之訂定。希望藉由本文之介紹讓透水性反應牆成為我國地下水復育技術選項之一。

【關鍵字】透水性反應牆、零價鐵、三氯乙烯

\*逢甲大學環境工程與科學學系 副教授

## 一、前言

我國於 2000 年 2 月通過了「土壤及地下水污染整治法」，對於土壤及地下水污染建立了污染防治的架構，同時亦開啓了對台灣土壤及地下水受污染潛勢及現況之詳細調查，並陸續發現地下水受重金屬及有機物污染之案例，例如工業區常見之地下水重金屬污染、早期桃園 RCA 廠及最近之台中市潭子加工區附近之三氯乙烯 (TCE) 污染地下水等案例。因此可知地下水復育為刻不容緩之議題。地下水復育的主要方法為 pump-and-treat (PT)<sup>[1, 2]</sup>。此方法將受污染之地下水抽出經過處理後再做最終處置。此方法雖被大量使用，但其效果尤其是對含氯有機物有限<sup>[1, 3]</sup>，且有時無法將污染去除到法規要求。其主要原因為此法受土壤性質影響很大。土壤之高吸附性及低透水性是 PT 失敗之主因。高吸附性使大部分含氯有機物分佈於土壤表面，而低透水性使 PT 產生之地下水及污染物通量無法達到預期量，這使得污染物由土壤到地下水之質量傳輸成為復育之瓶頸<sup>[3-5]</sup>。另外若 PT 停止抽水後，污染物濃度往往因含水層中非水相溶液的存在而再度升高。因此，研發其他相關處理方法並與 PT 互相搭配以彌補 PT 之缺點便成為當務之急。在眾多方法中，深具潛力且符合經濟效益之整治技術是利用透水性反應牆(permeable reactive barriers, PRB) 整治受污染之含水層<sup>[6-9]</sup>。文獻對 PRB 的定義為在地表下設置反應性材料，用以攔截污染團，並提供優先的流徑使污染團流過反應性材料，使污染物濃度經過吸附及分解的程序降低，在出流端低於環境或法規可接受的濃度<sup>[6, 10]</sup>。PRB 的構造型式可分類為 4 種：漏斗集水 (funnel-and-gate)；連續牆 (continuous wall)；多重注射井 (injection well configuration)；被動收集處理(passive collection with reactor cells)<sup>[6, 7]</sup>。從第 1 座實場 PRB 設置至今已 15 年，因為實場地下水除了目標污染物外，通常含有其他會影響 PRB 效率的物質加上隨環境變化的參數如溫度等影響因子，從場址監測資料提供相當多實驗室無法獲得或模擬之經驗。本文將有關實場 PRB 監測所獲得經驗作一介紹以供國內未來設置 PRB 時之參考。

## 二、透水性反應牆的填充材料

第 1 座實場 PRB(美國加州 Sunnyvale 郡的 Intersil 場址處理 TCE 污染團)在 1994 年設置至今已 15 年且有超過 200 座 PRB 實場系統被安裝,而其使用填充材料可分為無機及有機兩大類。無機類填充物以零價鐵 (ZVI) 為主流,其他使用物質包含磷灰石(apatite)、沸石(zeolite)、爐渣(slag)、ZVI 與活性碳混合物及黏土(organophilic clay)。而有機類材料則包括:木屑(mulch)、堆肥、鋸木屑 (sawdust) 及麥稈。另外,懸浮固體類或溶解性溶液如起士乳漿、蔬菜油及糖蜜等廢棄有機物,由有機材料建構之 PRB 通常稱為生質透水牆 (biobarrier 或 biowall)。目前 PRB 填充材料的運用彙整如表 1。兩大類填充物之使用介紹如下。

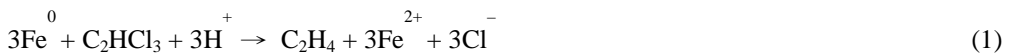
表 1 PRB 填充材料及運用現況<sup>[11]</sup>

污染物	零價鐵	生質透 水牆	磷灰石	沸石	爐渣	零價鐵及 活性碳	黏土
含氯乙烷及乙烯類	F	F			L	F	
含氯甲烷及丙烷類						F	
含氯農藥類						P	
二氯二氟代甲烷(Freons)						L	
硝基苯	P						
苯、甲苯、乙苯、二甲苯(BTEX)		F					
多環芳香族(PAHs)							L
過氯酸鹽		F	F	L		L	
銅、鎳、鋅	L	F	F		L	F	
砷	F			L	F	F	
鉻(VI)	F			L	L	F	
硒	L					L	
磷酸鹽					P		
硝酸鹽		F	F			F	
氨氮				L			
硫酸鹽		F				L	
甲基第三丁基醚 (Methyl tertiary butyl ether) MTBE)		F					

F=實場運用; P=模場運用; L=實驗室研究

## 2.1 無機類填充物

根據 ITRC 2011<sup>[11]</sup>年報告，以 ZVI 為填充物之 PRB 可有效處理含氯有機物及部分重金屬，且其操作年限可以超過 15 年，也因此以 ZVI 為填充物之 PRB 技術位階，已被從新興提昇為商業化技術。PRB 所使用的 ZVI 顆粒直徑介於 0.25~2.0 mm 之間，比表面積約為 0.5~1.5 m<sup>2</sup>/g。此種大小的 ZVI 顆粒所造成的導水係數 (hydraulic conductivity) 約為 0.05 cm/sec。ZVI 對含氯有機物分解主要是以其還原能力達成，以 TCE 為例的反應式可以式 1 表示。但 TCE 的降解機制有兩個：β-elimination 及 hydrogenolysis<sup>[12]</sup>，前者為主要降解機制為產生氯乙炔中間產物，氯乙炔則繼續被還原為乙烯。hydrogenesis 則是較慢的序列脫氯反應，產生的中間產物有順二氯乙烯及氯乙烯，最後的產物則為乙烯及乙烷<sup>[13]</sup>。ZVI 對重金屬去除機制則包含吸附、沉澱及還原。



磷灰石也被作為 PRB 材料去除地下水中之重金屬污染物。在 pH 中性及鹼性下，磷灰石表面帶負電荷，可藉由離子交換及吸附去除重金屬，或使重金屬以磷酸鹽沉澱<sup>[14]</sup>。沸石應用於 PRB 去除重金屬的主要機制為離子交換及吸附。其離子交換能力高達 200~400 meq/100g，對重金屬的離子交換去除效率優於大多數的無機介質<sup>[15]</sup>。爐渣為鐵及鋼生產過程中非金屬性質副產物。其應用於 PRB 主要目的為去除含磷酸鹽或砷之地下水。爐渣對此 2 種污染物去除機制尚未釐清，但可能之去除機制為吸附及沉澱<sup>[16]</sup>。

## 2.2 有機類填充物

生質透水牆主要是利用微生物對污染物的降解能力來復育地下水，適合利用此技術處理的污染物包括：含氯有機物、過氯酸鹽、彈藥類(energetics and explosives)、硝酸鹽、鉻(VI)及放射性物質等。在這些 PRB 填入之有機材料主要功能為當作為微生物的碳源。有機物材料為填料之 PRB 除了可將污染物在 PRB 中降解外，其處理範圍可藉由為生物生長而延續到 PRB 下游。生質透水牆另一優點為可同時處理有機及無機污染物。然而其預期壽命比無機物填料之 PRB 短。已

建構之生質透水牆通常以木屑(mulch)或鋸木屑(sawdust)為碳源，以堆肥為營養源，並配以砂石等級配以提供透水性。通常木屑與砂石的體積比率為 0.4~0.6<sup>[17]</sup>。若以生質透水牆處理含氯有機物，必須使 PRB 內保持厭氧狀態，而其降解機制與無機填充物( $\beta$ -elimination)不同。因此所產生之中間產物亦不同，圖 1 顯示四氯乙烯(PCE)在有機及無機填充料 PRB 中之降解機制差異。生質透水牆對重金屬處理的機制有 4 大類<sup>[18]</sup>：(1)硫酸鹽還原後產生金屬硫化物沉澱；(2)因 pH 質上昇而產生金屬氫氧化物沉澱；(3)碳酸根因微生物生長代謝增加而產生金屬碳酸物沉澱；(4)有機物質吸附及產生其他無機金屬沉澱物。

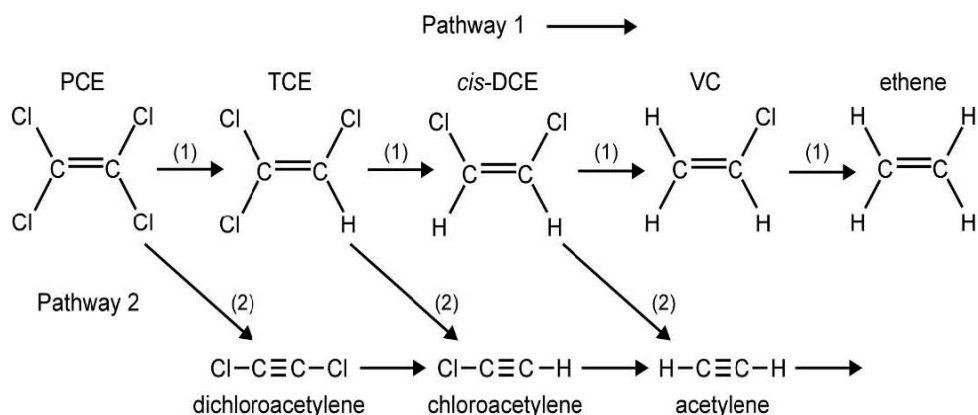


圖 1 PCE 在使用(1)有機填充料及(2)無機填充料透水牆中之降解機制<sup>[17]</sup>

### 三、透水性反應牆使用期限

當透水性反應牆的反應性(reactivity)或導水性(hydraulic conductivity)無法達到初始的設計標準時，PRB 即達使用期限。使用期限為考量使用 PRB 處理地下水因子中最重要的參數。而經過多年來實場監測以 ZVI 建構的 PRB 使用期限相關結果有以下幾點：

- 1.實驗室實驗可幫助了解反應機制及沉澱物和 ZVI 鈍化(passivation)，但對預測實場結果仍有不足，主要原因為實驗室通常使用較短水力停留時間且所有參數必須保持常數，而這些常數在實場會因老化(aging)而變化，進而影響監測結果。因此長

## 118 透水性反應牆現況介紹

期的實場監測對於評估 PRB 的使用期限是很重要的。

- 2.若設計得當，超過 10 年以上的 PRB 仍具效用。
- 3.除了污染物濃度外，地下水質監測必須搭配水力監測，且監測範圍須包含 PRB 內部及外部。
- 4.建構 PRB 時若因施工造成水力傳導不良的問題，將會導致沉澱物大量增加而導致 PRB 迅速失去效能。
- 5.即使施工沒問題，PRB 入流處也可能產生大量沉澱而導致 PRB 迅速失去效能。

由以上經驗可知水力傳導效能喪失是 PRB 使用期限縮短的重要原因。PRB 本身因化學反應沉澱及微生物膜增長導致其水力傳導功能(hydraulic performance function)減低乃至喪失<sup>[11, 19~21]</sup>。PRB 功能喪失通常發生於入流處，且與地下水水質有很大的關聯，會使 PRB 產生問題的地下水性質包含下列幾項：入流水 pH 及氧化還原電位值偏高、高濃度的矽酸、磷酸鹽、硝酸鹽、氯離子及鹼度。

從失敗的 PRB 案例發現其沉澱物包括碳酸鈣、鐵氧化物、鐵氫氧化物、綠銹(green rust)等，而這些沉澱物除了會減少 ZVI 的表面積及孔隙率外，甚至會產生類似混凝土結塊而使 PRB 喪失導水功能<sup>[19]</sup>。因此避免在入流端產生沉澱及結塊現象對於延長 PRB 的使用期限及效率有決定性影響。目前對於如何延長 PRB 使用期限的作法局限於將入流端 PRB 挖除更新，但因須重複更新而使經濟效果不彰<sup>[19]</sup>。

## 四、透水性反應牆運用及設計考量

透水性反應牆可以用來攔截地下水污染團並降低污染物濃度以達到地下水復育目的。然而設置 PRB 的可行性必須根據場址調查結果評估，評估項目及條件如表 2 所示。

從實際角度來看，建構 PRB 時必須評估以下幾點：

- 1.持續攔截污染團並將下游污染物濃度維持在法規或設計值以下；
- 2.持續提供足夠的水力停留時間；
- 3.使用期限大於污染團的預期壽命。

PRB 為一被動式地下水復育技術，可省下操作維護費用，但此項費用必須與



建構 PRB 的初始費用一併考量其經濟性因此在設計時必須確認 PRB 的水力傳導功能及污染物處理功能並將其量化。

表 2 透水性反應牆適用性評估項目<sup>[11]</sup>

場址特性	適合PRB條件
場地狀況	無建築物或其他會阻礙開挖工作之設施
污染團深度	小於22公尺
污染物為含氯非芳香族類有機物 (chlorinated aliphatic hydrocarbons [CAHs] only)	CAH濃度<10,000 µg/L
是否有厭氧脫氯反應(CAHs only)	有厭氧脫氯副產物
地質性質	粉土及砂質土壤
含水層	PRB 可以延伸到不透水層 (confining layer)
導水係數, K	$K < 3.5 \times 10^{-4}$ cm/sec
地下水流速度, v	$v < 0.3$ m/day
pH	6.5~7.5
溶氧(DO)	DO<4.0 mg/L
硫酸鹽濃度(CAHs)	<1,000 mg/L

#### 4.1 水力傳導功能

水力傳導功能與場址有關。必須先蒐集的資料包括：地下水水文、地質、土壤水力傳導係數、地下水入滲量及污染物分布及傳輸現況。根據上述資料可建構場址污染之概念模式(conceptual model)。PRB 的水力傳導功能則根據廠址概念模式訂定且必須達到以下功能：

- 1.有足夠流量流經 PRB；
- 2.污染團必須留經 PRB，尤其避免污染團從 PRB 兩旁或底下流過；
- 3.在 PRB 內保持一定水位高程，避免入流端水位累積過高。

這些功能必須在 PRB 運作期間定期評估以確保 PRB 效能，評估方法如下：

- 1.定期監測 PRB 內水位高程分佈，推估地下水流及污染物傳輸方向；
- 2.監測降雨時 PRB 內地下水流及污染物傳輸方向之變化情形並評估對 PRB 效能之影響。

## 4.2 污染物處理功能

污染物處理功能也是根據場址概念模式訂定且包含以下功能：

1. PRB 內污染物濃度必須低於法規或設計值；
2. 污染團範圍不會因建置 PRB 而改變，尤其要避免使污染團在通過 PRB 後範圍擴大；
3. PRB 內及下游地下水質例如溶氧量、pH 值、氧化還原電位等必須保持一定標準。

以上功能必須在運作期間定期監測，因此在建構 PRB 時必須考量採樣點及監測井設置，務使測得之污染物濃度及地下水質能代表 PRB 周遭地下含水層現況。

## 五、結論

台灣地下水污染問題隨著中央及地方政府逐年監測調查而漸漸明朗也日益受到大眾的關心，但對於受含氯有機物污染之污染場址，卻因整治復育工程複雜且昂貴而未能有積極作為，除了被動將地下水污染場址公告為地下水限制使用區域外，透水性反應牆不論在技術成熟度或設置費用考量上皆為一可行之地下水復育方法。隨著越來越多的實場案例經驗，透水性反應牆較讓人擔心的使用年限問題也得到澄清，只要有專業設計，透水性反應牆使用 15 年以上並不成問題。希望藉著此篇介紹，讓此技術在我國地下水復育工作上能有所貢獻。

## 參考文獻

1. U.S.EPA, Evaluation of groundwater extraction remedies: Phases II, 1. Summary report, Washington, DC, 1992.
2. NRC, Alternatives for groundwater cleanup, Washington, D.C., 1994.
3. D.M. Mackay, J.A. Cherry, Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation, Environ. Sci. Technol. 23, p.630-636, 1989.
4. J.-L. Chen, S.R. Al-Abed, J.A. Ryan, Z. Li, Groundwater and soil remediation using electrical fields, ACS Symp. Ser., 806, p.434-448, 2002.
5. J.A. McDonald, M.C. Kavanaugh, Restoring contaminated groundwater. An

- achievable goal?, *Environ. Sci. Technol.*, 28, p.362-368, 1994.
6. ITRC, *Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions*. PRB-4, Interstate Technology & Regulatory Council, Washington, D.C, 2005.
7. 高志明、陳谷汎、廖毓鈴、李淑慧，以現地透水性反應牆整治污染之地下水，*環保月刊*，2，p.101-108，2002。
8. 劉志忠、廖軒斐、曾迪華，Removal of Trichloroethylene in Aqueous System Using Electro-Enhanced Iron Wall，*中國環境工程學刊*，14，p.239-246，2004。
9. 蔡政勳、蔡燦樺、郭家倫、曾迪華，零價鐵反應牆整治受三氯乙烯污染地下水之回顧與評析，*國立中央大學環境工程學刊*，p.41-54，1999。
10. A.R. Gavaskar, Design and construction techniques for permeable reactive barriers, *J. Hazard. Mater.*, 68, p.41-71, 1999.
11. ITRC, *Permeable Reactive Barrier: Technology Update*. PBR-5, Interstate Technology & Regulatory Council, PRB: Technology Update Team, Washington, D.C., 2011.
12. W.A. Arnold, A.L. Roberts, Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles, *Environ. Sci. Technol.*, 34, p.1794-1805, 2000.
13. R.W. Gillham, J. Vogan, L. Gui, M. Duchene, J. Son, , *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*, H.F. Stroo, C.H. Ward (Eds.), Springer Science+Business Media, New York, p. 537-571, 2010.
14. S. Fiore, M.C. Zanetti, Preliminary Tests Concerning Zero-Valent Iron Efficiency in Inorganic Pollutants Remediation, *American Journal of Environmental Sciences*, 5, p.555-560, 2009.
15. D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review, *J. Hazard. Mater.*, 142, p.1-53, 2007.
16. S.E. Metz, C.H. Benson, Iron foundry slags as permeable reactive barrier materials for removing arsenic from groundwater, *Geotechnical Special Publication* 163, American Society of Civil Engineers, Denver, Colorado, 2007.

## 122 透水性反應牆現況介紹

- 17.AFCEE, Technical Protocol for Enhanced Anaerobic Bioremediation Using Permeable Mulch Biowalls and Bioreactors., Parsons Infrastructure and Technology Group, 2008.
- 18.C.-M. Neculita, G.J. Zagury, B. Bussiere, Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: Critical review and research needs, Journal of Environmental Quality, 36, p.1-16, 2007.
- 19.A.D. Henderson, A.H. Demond, Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review, Environ. Engrg. Sci., 24, p.401-423, 2007.
- 20.K.C.K. Lai, I.M.C. Lo, V. Birkelund, P. Kjeldsen, Field monitoring of a permeable reactive barrier for removal of chlorinated organics, Journal of Environmental Engineering, 132, p.199-210, 2006.
- 21.D.H. Phillips, T.V. Nooten, L. Bastiaens, M.I. Russell, K. Dickson, S. Plant, J.M.E. Ahad, T. Newton, T. Elliot, R.M. Kalin, Ten Year Performance Evaluation of a Field-Scale Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier Installed to Remediate Trichloroethene Contaminated Groundwater, Environ. Sci. Technol., 44, p.3861-3869, 2010.

# 活化過硫酸鈉化學氧化處理 2,4-D 除草劑之探討

潘昱睿\*、梁振儒\*\*

## 摘要

2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)為廣泛應用之除草劑，容易經雨水沖刷而滲入土壤或地下水中造成污染。現地過硫酸鹽化學氧化法近年來廣泛應用於整治遭受有機污染物污染之土壤及地下水，過硫酸鹽氧化劑溶液於室溫下具有高穩定性，其應用較不受 pH 等環境因素影響，且當經適度活化過硫酸鹽，將可使其分解產生較強之硫酸根或氫氧根自由基，藉以提升氧化效能。然而，欲有效破壞不同類別污染物，則有其適用之活化過硫酸鹽程序。本研究針對不同活化過硫酸鹽程序對氧化 2,4-D 之能力進行探討。不同活化過硫酸鹽程序包含 20°C 及 70°C 熱活化、鹼活化、雙氧水活化及鐵活化，篩選實驗結果顯示，於水相中熱活化及鐵活化過硫酸鹽可較有效降解 2,4-D，然而，熱活化相較於鐵活化則消耗較多之過硫酸鹽。此外，70°C 熱活化及鐵活化有效產生硫酸根自由基於短時間內礦化 2,4-D，反應 48 小時後，總有機碳去除效率分別可達 100% 及 85.5%。

【關鍵字】農藥、土壤及地下水污染、過硫酸鈉、硫酸根自由基、現地化學氧化法

\*國立中興大學環境工程學系 碩士

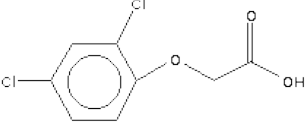
\*\*國立中興大學環境工程學系 教授

## 一、前言

農業上為達到除蟲或除草之目的使用大量農藥，然而殘餘的農藥會由雨水沖刷流入河水中或滲入土壤及地下水中，此污染將造成人類生活及周遭環境受到影響。2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D)為許多國家廣泛應用之除草劑，於 1946 年起陸續使用，直到 1980 年後北美及歐洲才開始對其進行管制及污染評估<sup>[1]</sup>。美國環保署統計資料顯示，美國 1992~2000 年間 2,4-D 使用量為 4 千 6 百萬磅，其中農業使用為 3 千萬磅(66%)，非農業使用為 1 千 6 百萬磅(34%)<sup>[2]</sup>，由此可知 2,4-D 之使用相當普遍且數量龐大。2,4-D 為可以有效去除闊葉草之選擇性殺草劑，微溶於水(溶解度為 677 mg/L，25℃)，不易揮發，屬酸性除草劑<sup>[3]</sup>，其基本物化特性列舉於表 1。國際癌症研究中心(international agency for research on cancer, IARC)將 2,4-D 列為第二級 B 類(group 2B)可能致癌性物質，流行病學及動物實驗數據指出，2,4-D 之主要暴露途徑為吸入、皮膚接觸、食入，若長期暴露可能導致人體基因突變、淋巴瘤、生殖危害、肝及腎臟損害。

根據行政院農業委員會農藥產銷統計，2000~2009 年國內農藥生產量、進出口及使用量皆以除草劑為最多，每年使用量約 3,000~4,000 公噸，其價值約為新台幣 16 億元，而國內外常使用 2,4-D 做為除草劑之成份<sup>[4]</sup>。2,4-D 通常經由農藥的使用，而後造成土壤環境污染，並經由雨水淋洗、沖刷導致農藥傳輸於水中，進一步影響地下水、河川及水中生物，而生物濃縮作用將使得農藥在食物鏈中循環累積，甚而危害人體健康，若長期接觸可能導致癌症。因 2,4-D 對人體之危害性，環保署已對 2,4-D 進行管制，其中飲用水水質標準為 0.07 mg/L；地下水水質標準中，第一類飲用水水源水質保護區之地下水為 0.07 mg/L；第二類(為第一類外之地下水)其管制標準 0.7 mg/L；工業廢水放流則為 1 mg/L<sup>[5]</sup>。

表 1 2,4-D 物化特性<sup>[3]</sup>

物化特性項目	特性資料
結構式	
分子式	$C_8H_6Cl_2O_3$
分子量(g/mole)	221.04
氣味	無味，不純時有酚味
顏色/性狀	白色至黃色結晶
熔點(°C)	138
沸點(°C)	160
水中溶解度(mg/L, 25°C)	677
密度(g/cm <sup>3</sup> , 20°C)	1.416
辛醇與水之分配係數(log K <sub>ow</sub> , 20°C)	2.81
蒸氣壓(mmHg, 25°C)	$8.25 \times 10^{-5}$
亨利常數(atm·m <sup>3</sup> /mole, 25°C)	$1.02 \times 10^{-8}$
解離常數(pK <sub>a</sub> )	2.64

農藥於自然環境中，可經由水解、揮發、光解、被植物吸收、土壤中微生物代謝及轉化、土壤吸附或化學氧化等途徑轉化成其他產物；2,4-D 在好氧之土壤及水環境中，半衰期分別為 6.2 及 15 天<sup>[2]</sup>；而在厭氧之水環境中半衰期較長約為 41~333 天，且 2,4-D 降解時可能產生多種副產物，這些副產物也具有相當之毒性，因此當處理 2,4-D 之污染時，對於副產物之生成需予以監測。

針對土壤及地下水中 2,4-D 污染處理，以高級氧化處理技術為基礎之現地化學氧化法(in-situ chemical oxidation, ISCO)為一可快速破壞污染物之程序，其主要是利用氧化劑產生具有高氧化能力之自由基以氧化有機污染物。現地化學氧化處理土壤及地下水污染之技術為直接將氧化劑注入受污染場址，使氧化劑於現地降解污染物，達到去除污染物或降低污染物毒性之目的，此法可避免開挖或污染場址地形受到破

## 126 活化過硫酸鈉化學氧化處理 2,4-D 除草劑之探討

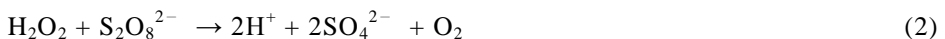
壤及縮短處理時程。ISCO 中普遍使用之氧化劑如：過硫酸鹽(persulfate,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )、過氧化氫、過錳酸鹽、臭氧等，而過硫酸鹽為近年來應用於 ISCO 上新穎之氧化劑，其具有較高水溶性、高氧化還原電位、低土壤氧化劑需求量，可穩定存在於土壤及地下水中，因此應用於處理地表下污染時可達較大之影響範圍。並且經由活化程序(activation)，過硫酸鹽可分解為強硫酸根自由基氧化劑(sulfate radical,  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ )，以破壞有機污染物<sup>[6]</sup>。過硫酸鹽主要可分為 3 種，分別為過硫酸銨、過硫酸鉀、過硫酸鈉(sodium persulfate,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )<sup>[6]</sup>。過硫酸鹽氧化還原電位為 2.0 V 如式(1)<sup>[7]</sup>。



過硫酸鹽可經由不同活化方式生成硫酸根自由基強氧化劑，增加過硫酸鹽之氧化能力，加速污染物降解速率。於 ISCO 之應用上以熱活化及化學活化方式較為普遍；鹼活化則改變活化過硫酸鹽之環境條件，使反應系統中產生不同自由基物種予以降解污染物；而過氧化氫活化則是利用雙氧化劑反應加速有機污染物之降解，達到去除有機污染物之目的。對於活化反應進一步說明如下：

### 1. 過氧化氫活化

過氧化氫為常見之氧化劑(如 Fenton 試劑應用)，也已被廣泛應用於處理地下水污染，屬於高反應性物質，可氧化多種污染物；但過氧化氫在土壤介質中容易被分解，造成傳輸及氧化效率受到限制。然而，過氧化氫活化過硫酸鹽為最近幾年較新穎之活化方式，對於此活化方式詳細機制研究並不多。根據 Block 等學者<sup>[8]</sup>指出此活化方式結合兩種氧化劑，而這兩種氧化劑反應可能有協同作用(synergistic)，有助於降解有機污染物，而過氧化氫與過硫酸鹽反應如式(2)<sup>[9]</sup>。



過氧化氫分解反應時產生的熱能(52 kcal/mol)<sup>[10]</sup>可與過硫酸鹽反應，而使得熱活化機制也間接參與其反應作用，有助於提升系統氧化力。於 ISCO 實際應用上，因土壤含大量礦物質，其中含有過渡金屬(例如鐵、錳、銅)，可活化此兩種氧化劑生成自由基( $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 及 hydroxyl radical,  $\cdot\text{OH}$ )，達到破壞有機污染物之目的。

當此兩種氧化劑反應時，若採用過高濃度之過氧化氫，將會有大量氧氣產生及高放熱現象，因此 ISCO 應用過氧化氫於活化過硫酸鹽之濃度一般不超過

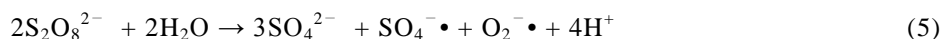
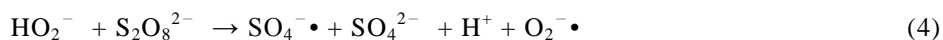


8%(wt%)，避免產生大量氣體及高溫破壞土壤結構造成意外；而此法於 ISCO 之氧化劑注入方式可分為分別注入、預先混合及共同注入。而此活化方式已被研究證實可氧化多種污染物，如氯乙烯、氯甲烷、石油碳氫化合物、PAH、TPH、BTEX 等<sup>[11]</sup>。

## 2. 鹼活化

ISCO 處理上，過硫酸鹽可應用之 pH 範圍較廣，且當鹼性 pH 值條件下過硫酸鹽會進行水解反應，而其產物間接形成連鎖反應，進而生成具高氧化力之自由基；鹼活化應用在土壤及地下水中，一般需添加鹼劑(如氫氧化鈉、氫氧化鉀、石灰等)提高 pH 值，且添加劑量須超過土壤及地下水之緩衝能力，使處理場址處於鹼性狀態。

鹼活化過硫酸鹽機制，主要是在鹼性條件下  $S_2O_8^{2-}$  與  $OH^-$  反應生成過氧氫根離子( $HO_2^-$ )，如反應式(3)；而  $HO_2^-$  與  $S_2O_8^{2-}$  反應，則可生成  $SO_4^{\cdot-}$  及超氧自由基( $O_2^{\cdot-}$ )，如反應式(4)。因此，結合式(3)及(4)可知  $S_2O_8^{2-}$  於鹼性條件下可能生成  $SO_4^{\cdot-}$  及  $O_2^{\cdot-}$  自由基，如反應式(5)所示<sup>[7, 12]</sup>。Liang and Su 等學者<sup>[13]</sup>使用化學探針技術研究於不同 pH 條件下參與反應之自由基物種結果證實，當 pH 愈高， $\bullet OH$  在系統中佔優勢自由基情形愈明顯，其反應可生成  $\bullet OH$ ，如反應式(6)所示。隨著 pH 值越高，則  $\bullet OH$  在系統中會佔有優勢，且  $SO_4^{\cdot-}$  及  $\bullet OH$  同時存在下，更有利於氧化污染物。此外，在鹼活化過程中亦可能生成  $H_2O_2$ ，如反應式(7)， $H_2O_2$  與  $OH^-$  反應生成  $HO_2^-$ ，如反應式(8)，其再與  $H_2O_2$  反應生成  $\bullet OH$  及  $O_2^{\cdot-}$ ，如反應式(9)<sup>[14, 15]</sup>， $O_2^{\cdot-}$ (-2.4 V)屬於還原性自由基物種，其可將氧化態之污染物還原脫氯，如氯仿、四氯化碳等<sup>[15, 16]</sup>。



## 128 活化過硫酸鈉化學氧化處理 2,4-D 除草劑之探討



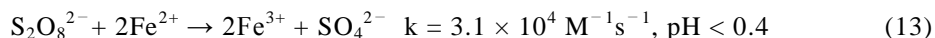
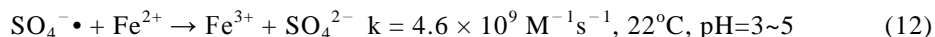
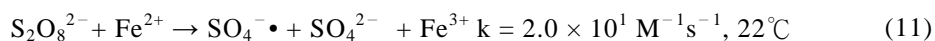
鹼活化過硫酸鹽之技術於 ISCO 整治應用上，可有效破壞含氯甲烷、氯乙烯等之污染物<sup>[8, 17]</sup>。Crimi 學者<sup>[18]</sup>研究指出，鹼活化過硫酸鹽，以氫氧化鈉調整 pH 值至 11，過硫酸鹽濃度為 15 g/L，Lindane 初始濃度為 630 µg/L，其降解實驗結果顯示一天內 Lindane 降解達 99%，並與過氧化氫活化過硫酸鹽系統比較( $\text{H}_2\text{O}_2$  與  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  莫耳比為 10:1)，得知鹼活化及過氧化氫活化皆能快速降解地下水中污染物 Lindane，但鹼活化可消耗較少過硫酸鹽，而達到去除污染物之目的。

### 3. 鐵活化

環境中土壤或地下水本身含有豐富的礦物(如水合鐵礦、赤鐵礦、針鐵礦等)，其中鐵礦溶出之  $\text{Fe}^{2+}$  可活化氧化劑(如  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ )產生具高氧化力之自由基，有利於 ISCO 整治土壤及地下水。然而化學氧化法應用在地表下污染復育時，氧化劑及活化劑之擴散與傳輸相當重要， $\text{Fe}^{2+}$  於水溶液中一般須加酸維持在 pH 2.5~3.5<sup>[19]</sup>，由於土壤及地下水具有酸鹼之緩衝能力，若無連續添加酸液或調整至適當之酸鹼值時，可能導致  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$  之水合作用，甚至產生沉澱，如反應式(10)，使  $\text{Fe}^{2+}$  活化過硫酸鹽降解污染物之效率隨時間及距離而減少。然而，pH 值對鐵系統有很大的影響，若在適當 pH 範圍內也可形成  $\text{Fe}^{2+}$  之循環，而鐵物種之間轉化的量視水體氧化還原狀態而定。雖  $\text{Fe}^{2+}$  於土壤及地下水中會形成水合態的鐵物種，但在較低的 pH 值(pH < 3)下，有利於各鐵物種依循轉化途徑再生成  $\text{Fe}^{2+}$ ，而此過程之反應速率一般較慢，所生成之  $\text{Fe}^{2+}$  並不多。



鐵活化過硫酸鹽系統之反應如式(11)~(12)<sup>[20, 21]</sup>， $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  反應產生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，此為初始反應，與系統中其他反應比較，其反應速率最慢，故此反應為系統中的限制因子；然而  $\text{Fe}^{2+}$  可與  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  快速反應，當  $\text{Fe}^{2+}$  過量時，會造成  $\text{Fe}^{2+}$  與有機物競爭  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  之現象更明顯，如反應式(12)，降低系統之氧化能力；而鐵活化過硫酸鹽系統之總反應為式(13)，顯示 2 莫耳  $\text{Fe}^{2+}$  將消耗 1 莫耳的  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ，而兩者添加劑量多寡皆會影響  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  生成，因此適量添加  $\text{Fe}^{2+}$  才可有效達到去除污染物之目的。



此外，選擇較佳  $\text{Fe}^{2+}$  的添加方式則可有效活化過硫酸鹽。Liang 等學者<sup>[22]</sup>研究指出，鐵活化過硫酸鹽氧化三氯乙烯(TCE)時， $\text{Fe}^{2+}$  分次少量添加比一開始就加入相同劑量之方式可更有效降解 TCE；而另外一種方式，則是將硫代硫酸鈉(為一種強還原劑)加入系統中，其可促使系統中  $\text{Fe}^{3+}$  轉化成  $\text{Fe}^{2+}$ ，而溶液中有更多  $\text{Fe}^{2+}$  活化過硫酸鹽產生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化 TCE，使 TCE 可達更高的去除效率，但若  $\text{Fe}^{2+}$  含量過高時，則會降低 TCE 去除效率。此外，Liang 等學者<sup>[23]</sup>使用螯合劑乙二胺四乙酸(ethylenediamine tetra-acetic acid, EDTA)、三聚磷酸鈉(sodium tripolyphosphate, STPP)、1-羥基亞乙基-1,1-二磷酸(1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, HEDPA)及檸檬酸(citric acid)螯合  $\text{Fe}^{2+}$ ，並應用於活化過硫酸鹽降解 TCE，而與這些螯合劑相較下，檸檬酸螯合  $\text{Fe}^{2+}$  能更有效活化過硫酸鹽，增加對 TCE 去除效果。然而  $\text{Fe}^{2+}$  活化過硫酸鹽所需活化能為 12 kcal/mol，較低於熱活化所需活化能 33 kcal/mol<sup>[24]</sup>。

#### 4. 熱活化

過硫酸鹽可藉由溫度增加，提供其活化能，而產生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，當溫度越高其反應速度越快，如反應式(14)，受溫度影響活化之 1 莫耳過硫酸鹽可生成 2 莫耳  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，由此可知熱活化較其他活化方式更可有效率的產生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，增加系統之氧化能力。然而，於 ISCO 應用上可結合現地熱復育技術提升溫度，其加熱方式包括熱水注入、熱蒸氣、電磁能加熱<sup>[25]</sup>；熱活化雖可有效產生高氧化力之  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，但應用在 ISCO 上比其他活化方式需耗費土壤加熱之成本。



熱活化過硫酸鹽已普遍應用在濕式氧化法總有機碳分析儀，主要以高濃度過硫酸鹽水溶液(100 g/L)注入樣品中，經加溫約 98°C 後，在短時間內將樣品中有機物質完全礦化成  $\text{CO}_2$ ，再以非分散性紅外線(non-dispersive infrared, NDIR)偵測  $\text{CO}_2$ ，計算 NDIR 讀值可得知樣品之碳含量。Liang 和 Bruell 學者<sup>[26]</sup>研究指出，熱

### 130 活化過硫酸鈉化學氧化處理 2,4-D 除草劑之探討

活化(40°C)過硫酸鹽降解 TCE，並以磷酸緩衝溶液將系統 pH 值控制在 7 (離子強度為 0.1)，探究過硫酸鹽/TCE 之反應動力；實驗中 $[S_2O_8^{2-}]_0$ 大於 $[TCE]_0$  25~100 倍，分別調整 $[S_2O_8^{2-}]_0$  (13.5~43.7 mM)及 $[TCE]_0$  (0.14~0.52 mM)，發現當 $[TCE]_0$ 降低或 $[S_2O_8^{2-}]_0$ 提升可加快 TCE 之降解速率；將 TCE 濃度( $C/C_0$ )對反應時間作圖，以多項式回歸法進行反應速率推導，其結果指出，在此實驗條件下 TCE 降解速率可以 $-d[TCE]/dt = (5.59 \times 10^{-4} \text{ mM}^{0.2} \text{ min}^{-1}) [TCE]_0 [S_2O_8^{2-}]^{0.8}$ 表示。Waldemer 等學者<sup>[9]</sup>藉由熱活化(30~70°C)降解氯乙烯類化合物，過硫酸鹽/氯乙烯之莫耳比為 10/1，以假一階反應動力計算不同溫度下氯乙烯降解的反應動力常數，結果顯示隨溫度升高其降解之反應動力越快；又以 Arrhenius equation 計算熱活化降解氯乙烯類物質所需之活化能，PCE、TCE、trans-DCE、cis-DCE 分為 101、108、141、144 kJ mol<sup>-1</sup>，其降解速率 PCE > TCE > trans-DCE > cis-DCE。Yang 等學者<sup>[27]</sup>研究指出，比較過硫酸鹽、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、過氧單硫酸鹽(PMS)於溫度 25°C~80°C 下氧化偶氮染料 acid orange 7(AO7)(初始濃度為 20 mg/L)，氧化劑/AO7 之莫耳比為 10/1；其實驗結果顯示當溫度> 50°C 時，過硫酸鹽降解 AO7 效率遠大於 PMS 及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，而 PMS 及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不易被熱活化，且隨溫度升高，過硫酸鹽降解 AO7 效率越高。由上述可知過硫酸鹽對於熱活化之反應性遠高於其它氧化劑，且當熱活化溫度越高時，越能快速活化過硫酸鹽生成 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>•，進而提高系統氧化力。

過硫酸鹽經活化後產生之 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>•具有破壞污染物之潛力，然而活化過硫酸鹽之程序對於處理污染物之成效存在著差異性，因此本研究針對不同活化過硫酸鹽程序降解 2,4-D 進行篩選實驗，評估不同活化過硫酸鹽程序之處理效率。

## 二、研究材料與方法

本研究實驗探究水相中過硫酸鹽氧化實驗以單獨過硫酸鹽(20°C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)、熱活化(70°C/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)、鐵活化(Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)、鹼活化(NaOH/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)、過氧化氫活化(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)5 種活化方式氧化 2,4-D，並比較其實驗結果，評估適合處理 2,4-D 污染之活化過硫酸鹽方式，所有實驗階進行 3 重複試驗，實驗數值計算其標準偏差，作為結果呈現之誤差範圍。實驗程序如圖 1 所示之步驟進行，首先依實驗設定之污

染物濃度，將純質 2,4-D 加入裝滿 RO 水之 2 L 血清瓶中，持續攪拌至完全溶解。將配製完成之污染物溶液分別裝入一系列 250 mL 廣口瓶(瓶身為玻璃製，瓶蓋含鐵氟龍墊片)中，而後依不同活化方式加入過硫酸鹽(以磁石攪拌至溶解)及不同莫耳比活化劑儲備液，將反應瓶放至於恆溫培養箱中，溫度控制在 20°C，而熱活化反應將反應瓶放置於 70°C 烘箱中。各活化方式於不同反應時間點從反應瓶中取樣約 10 mL，並以 0.2  $\mu\text{m}$  濾膜過濾，分析 2,4-D 濃度、溶解性有機碳(dissolved organic carbon, DOC)、pH、過硫酸鹽、過氧化氫、亞鐵、總鐵之變化。表 2 列舉實驗設計之參數值。

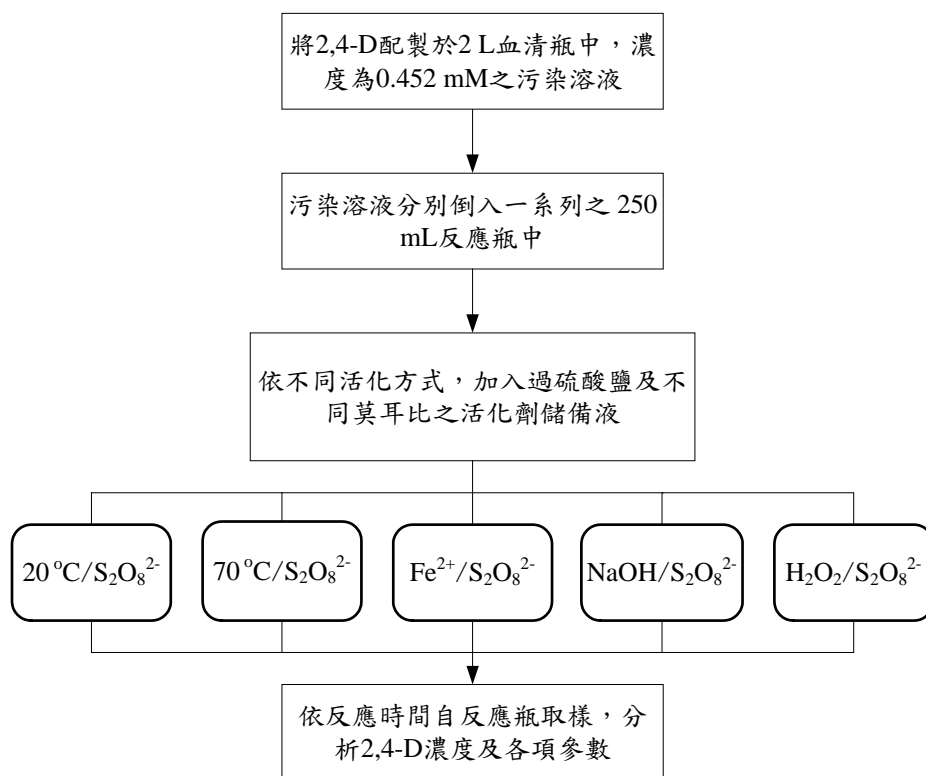


圖 1 水相中活化過硫酸鹽氧化實驗之流程圖

表 2 不同活化過硫酸鹽程序之實驗規劃

活化程序	2,4-D (mM)	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	NaOH (mM)	Fe <sup>2+</sup> (mM)	量測參數
過硫酸鹽 (20°C) PS	0.452	100	300	50	10	2,4-D、過硫酸鹽、DOC、 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、Fe <sup>2+</sup> 、 Fe <sub>T</sub> 、pH 值
過硫酸鹽 (70°C) HPS			-	-	-	
過氧化氫活化 HPPS			300	-	-	
鹼活化 SHPS			-	50	-	
鐵活化 FePS			-	-	10	

過硫酸鹽分析方法以碘定量滴定法(iodometric method)量測過硫酸鹽<sup>[28]</sup>。過氧化氫分析以硫酸銻滴定過氧化氫<sup>[29]</sup>。水相中活化過硫酸鹽氧化 2,4-D 之實驗，以高效能液相層析儀(high-performance liquid chromatography, HPLC (Agilent 1100))分析 2,4-D 濃度。溶解性有機碳(dissolved organic carbon, DOC)分析使用 O-I-analytical aurora model 1030W 濕式氧化法 TOC 分析儀進行分析，總鐵與亞鐵離子濃度是以分光光度計(spectrophotometer, HACH DR 2400) 進行量測，其程序採用 1,10-菲囉林比色(1,10-phenanthroline)，波長設定為 510 nm。總鐵與亞鐵離子濃度分析方法分別依據 HACH method 8008 與 8146。

三、結果與討論

圖 2(a)中控制組之結果顯示經 216 小時反應後，除單獨過氧化氫與 2,4-D 存在下，2,4-D(C/C<sub>0</sub>)降解達 13%外，其餘 4 種活化之控制組皆無明顯之變化。20°C 活化過硫酸鹽(PS)、過氧化氫活化過硫酸鹽(HPPS)反應 216 小時後，2,4-D 降解效率分別可達 86%及 97%，可知加入過氧化氫活化過硫酸鹽，其降解效率增加 11%，過氧化氫所造成之活化作用並不明顯；鹼活化過硫酸鹽(SHPS)反應可於反應 120 小時後，2,4-D 降解即可達 93%；而鐵活化過硫酸鹽(FePS)及熱活化過硫酸鹽(HPS)則皆可非常快速降解 2,4-D，鐵活化反應 48 小時後達 99% 2,4-D 移除，熱活化反應 1 小時後達 92%。由以上結果可得知不同活化過硫酸鹽程序對 2,4-D 降解速率依序為 HPS>FePS>SHPS>HPPS>PS。

從圖 2(b)結果可知不同活化過硫酸鹽程序下，PS 於 20°C 反應 216 小時後僅消耗過硫酸鹽 3%，而 HPPS 則消耗 81%過硫酸鹽，且其過氧化氫也有明顯消耗；SHPS 反應 216 小時與 FePS 反應 48 小時僅消耗過硫酸鹽約 9%，但 FePS 造成 2,4-D 降解速率較快，相較之下其較能有效產生自由基以破壞 2,4-D。HPS 消耗過硫酸鹽速率非常快，反應 48 小時後消耗 98%。不同活化過硫酸鹽程序對過硫酸鹽消耗程度為  $\text{HPS} > \text{HPPS} > \text{SHPS} \approx \text{FePS} > \text{PS}$ 。

此外，當系統中消耗較多過硫酸鹽時，由於過硫酸鹽反應過程會產生  $\text{H}^+$ ，因此 pH 值將隨過硫酸鹽消耗量愈多而降低。由表 3 顯示，HPPS 與 HPS 過硫酸鹽消耗量分別為 83%及 98%，可看出其 pH 有明顯下降。然而，SHPS 因為添加之 NaOH 濃度遠大於過硫酸鹽消耗所產生之  $\text{H}^+$ 濃度，故 pH 維持不變。但 SHPS 仍需注意活化劑添加量及 pH 控制，避免 pH 下降過多影響活化作用。

表 3 不同活化過硫酸鹽反應程序下 pH 之變化

活化程序	pH		反應時間(hr)	PS ( $C/C_0$ )
	1 min <sup>(1)</sup>	final		
PS	3.3	2.7	216	0.97
HPPS	3.2	1.9	216	0.17
SHPS	12.6	12.6	216	0.89
FePS	2.5	2.2	48	0.91
HPS	3.3	1.3	48	0.02

<sup>(1)</sup>活化劑與過硫酸鹽反應 1 min 後量測之 pH (初始 RO water pH 約為 5.5)

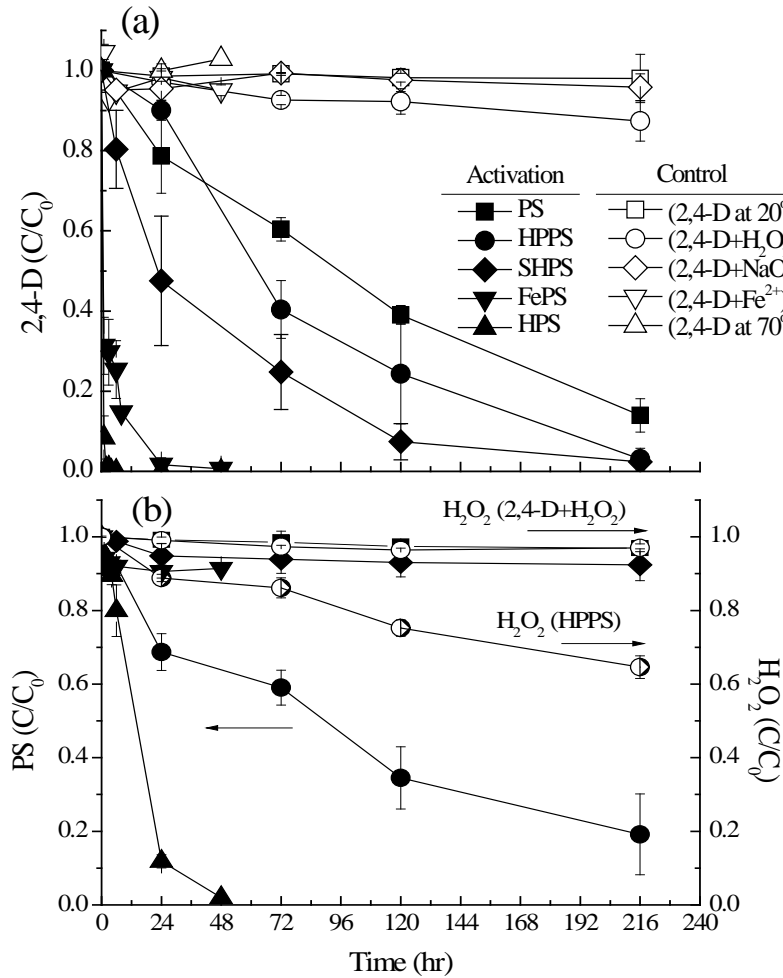


圖 2 不同活化過硫酸鹽程序反應下(a)2,4-D 及(b)PS 隨時間之降解

HPPS 系統中，不同反應時間下過硫酸鹽及過氧化氫濃度變化如表 4 所示，兩者消耗量約符合反應式(2)對應之化學劑量莫耳比 1：1。隨反應時間增加而過氧化氫消耗量有些微增加的趨勢，推估是因為 2,4-D 降解後氯離子濃度上升，且 pH 降低，使過氧化氫與氯離子、氯離子反應生成次氯酸(1.49 V)，如反應式(15)<sup>[30]</sup>。因此氯離子及 pH 對於過氧化氫之消耗也會造成影響。





表 4 過氧化氫活化過硫酸鹽程序之過氧化氫與過硫酸鹽濃度變化

反應時間 (hr)	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (mM)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mM)	$\Delta\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \Delta\text{H}_2\text{O}_2^{(1)}$ (molar ratio)
0	98.4	305	-
24	67.7	271	0.9
72	58.1	263	1.0
120	33.9	218	0.7
216	18.8	171	0.6

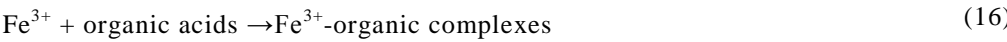
<sup>(1)</sup>  $\Delta\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  為過硫酸鹽初始濃度與不同反應時間下過硫酸鹽濃度之差異； $\Delta\text{H}_2\text{O}_2$  為過氧化氫初始濃度與不同反應時間下過氧化氫濃度之差異

圖 3 為 FePS 系統中總鐵及亞鐵隨時間的變化情形，反應 48 小時後總鐵幾乎不變，僅有 4% 鐵離子未測得，可能原因為其形成水合鐵礦沉澱或是與有機物(2,4-D 或其降解副產物)形成複合物，如反應式(16)<sup>[31]</sup>；然而  $\text{Fe}^{2+}$  之濃度則大幅降低或消失，其被消耗的原因可能為  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ 。於 FePS 中反應 1 小時後  $\text{Fe}^{2+}$  約剩餘 9%，過硫酸鹽濃度變動不大，卻可造成 2,4-D 去除效率達 69.6%，推估  $\text{Fe}^{2+}$  與過硫酸鹽反應產生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  主要發生在 1 小時前，且快速氧化 2,4-D。雖然  $\text{Fe}^{2+}$  含量快速下降，但在反應 1 小時後，其仍可維持低濃度存在於系統中，且 2,4-D 濃度持續下降，依此現象推測  $\text{Fe}^{2+}$  可能在系統中被循環再生，並可與過硫酸鹽反應產生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

而  $\text{Fe}^{3+}$  可能還原成  $\text{Fe}^{2+}$  途徑如反應式(17)~(19)<sup>[31, 32]</sup>；而超氧自由基亦可能來自於式(3)~(9)之連鎖反應。另外，經由單獨  $\text{Fe}^{3+}$  10 mM ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) 與 2,4-D 反應之實驗，反應 48 小時後  $\text{Fe}^{2+}$  濃度為 0.6 mM (單獨  $\text{Fe}^{3+}$  與 RO water 反應後為 0.4 mM)，證實於此條件下  $\text{Fe}^{3+}$  可能依循反應式(19)還原成  $\text{Fe}^{2+}$ ；此外，另一組實驗則進行在無 2,4-D 存在下(見圖 4)，只有 10 mM 亞鐵與 100 mM 過硫酸鹽反應時，反應 48 小時後顯示  $\text{Fe}^{2+}$  濃度為 0.22 mM，即使無有機物存在下，仍有些許  $\text{Fe}^{2+}$  存在於溶液中，因此可能參與鐵循環之途徑。表 5 顯示 FePS 系統中  $\text{Fe}^{2+}$  與過硫酸鹽消耗情形，理論上  $\Delta\text{Fe}^{2+} / \Delta\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  莫耳比應為 2(如反應式(13))，但此莫耳比隨反應時間增加越來

136 活化過硫酸鈉化學氧化處理 2,4-D 除草劑之探討

越小，代表  $\text{Fe}^{2+}$  不斷被循環(註：1 小時後  $\text{Fe}^{2+}$  之濃度變化不大)，而過硫酸鹽仍持續消耗。



(RH 代表有機化合物)

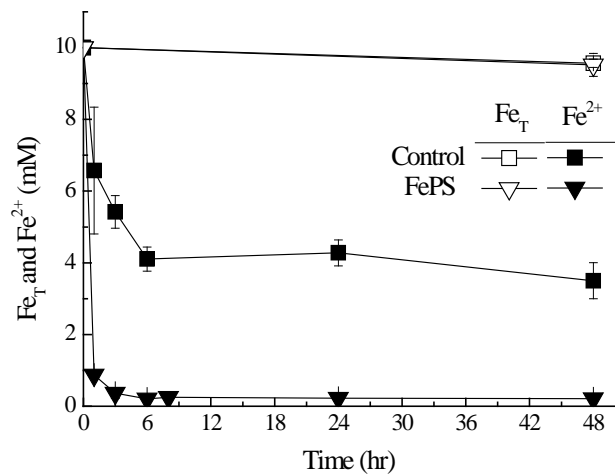


圖 3 鐵活化過硫酸鹽程序反應下，總鐵及亞鐵隨時間之消耗

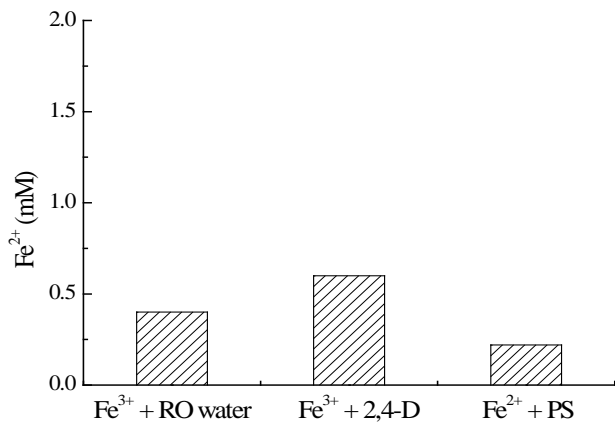


圖 4 鐵活化系統中亞鐵變化之情形

表 5 鐵活化過硫酸鹽之亞鐵與過硫酸鹽濃度變化

反應時間 (hr)	$\text{Fe}^{2+}$ (mM)	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (mM)	$\Delta\text{Fe}^{2+}/\Delta\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ <sup>(1)</sup> (molar ratio)
0	10.00	96.2	-
1	0.88	91.8	2.0
3	0.33	90.0	1.6
6	0.22	89.2	1.4
24	0.24	87.0	1.1
48	0.22	87.0	1.1

<sup>(1)</sup> $\Delta\text{Fe}^{2+}$  為亞鐵初始濃度與不同反應時間下亞鐵濃度之差值； $\Delta\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  為過硫酸鹽初始濃度與不同反應時間下過硫酸鹽濃度之差值。

由於 HPPS 活化劑為高濃度之過氧化氫，造成 DOC 分析受到干擾，使  $\text{CO}_2$  讀值異常下降，如表 6 所示，故對 HPPS 組別中並無對之 DOC 進行分析。經由 DOC 分析結果可了解 2,4-D 被氧化所造成之礦化情形，亦可將此與 2,4-D 降解情形比較予以推測隨反應時間 2,4-D 降解副產物之變化。圖 5 顯示，四組控制組實驗中 DOC 並無明顯變化。SHPS 系統反應 216 小時後僅消耗 10% 過硫酸鹽，其 2,4-D 及 DOC 降解程度分別達 97.6% 及 23.9%；HPS 氧化 2,4-D，反應 6 小時後 DOC 可達完全降解，但過硫酸鹽也被快速消耗(反應 48 小時後，過硫酸鹽剩餘 2%)，雖然 HPS 系統可快速去除 2,4-D 及 DOC，卻需要大量之過硫酸鹽參與反應；而 FePS 與 HPS 相較下，FePS 可在反應 48 小時後消耗較少過硫酸鹽(9%)，其 2,4-D 及 DOC 去除效率分別可達 99.3% 及 85.5%。從圖 6 可進一步了解過硫酸鹽、2,4-D 及 DOC 間之交互關係，反應 48 小時後，FePS 所消耗之過硫酸鹽接近於 SHPS 長時間反應下所消耗的量，但其 DOC 去除效率則遠高於 SHPS，因此 FePS 為一有效處理 2,4-D 污染之處理程序。

表 6 不同 TOC 分析模式下氧化劑造成 CO<sub>2</sub> 讀值之變化

反應條件 <sup>(1)</sup>	TC	TIC only	NPOC only <sup>(2)</sup>	TIC&NPOC <sup>(2)</sup>	TC-TIC <sup>(2)</sup>
				(NPOC)	(TOC)
Water	4,903	2,180	1,303	2,595	377
Water+HP	5,621	3,723	401	338	0
2,4-D	168,176	7,894	169,520	158,109	163,266
2,4-D+HP	74,889	4,580	72,035	70,100	69,860
2,4-D+PS	169,681	88,195	158,140	89,973	107,189
std.6	156,467	4,492	159,009	156,842	155,963
std.6+HP	33,476	2,813	32,248	29,787	31,682

<sup>(1)</sup>std.6(KHP)濃度為 40 ppmC，2,4-D 濃度為 0.452 mM (43 ppmC)，過氧化氫(HP)濃度為 300 mM，過硫酸鹽(PS)濃度為 100 mM。<sup>(2)</sup>當樣品中含有 PS 時，若使用 TC 外之模式，則分析程序會加入磷酸反應 TIC，並加熱至 70°C 將 CO<sub>2</sub> 曝出，此時樣品中 PS 被熱活化而氧化有機物，使 TIC 之 CO<sub>2</sub> 讀值偏高，而之後反應 TOC 時則造成 CO<sub>2</sub> 讀值偏低。註：總碳(TC)包括總有機碳(TOC)及總無機碳(TIC)，TOC 包括揮發性有機碳(POC)及非揮發性有機碳(NPOC)，NPOC 包括溶解性有機碳(DOC)及懸浮性有機碳(SOC)。以上實驗為加入氧化劑攪拌 1 分鐘後立即分析。而本實驗樣品皆過濾(0.2 μm)後，以 TC 模式分析 DOC。

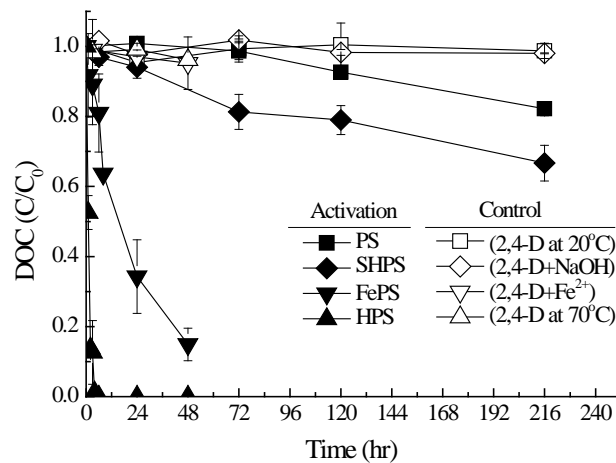


圖 5 不同活化過硫酸鹽程序反應下 2,4-D 隨時間礦化。[DOC]<sub>0</sub> = 43.4 mg/L

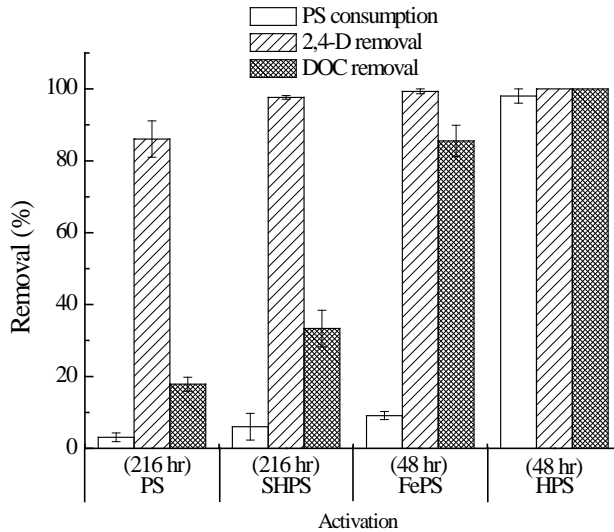


圖 6 不同活化過硫酸鹽程序反應下 2,4-D 與 DOC 隨時間之去除效率

#### 四、結論

針對不同類別污染物而言，欲有效破壞分解污染物有其適用之活化過硫酸鹽程序，本研究以不同活化過硫酸鹽程序對氧化 2,4-D 之能力進行探討。經由不同活化過硫酸鹽程序降解 2,4-D 之實驗，得知鐵活化可消耗較少過硫酸鹽，且有效的產生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  在較短時間內礦化污染物，反應 48 小時後其 DOC 去除效率可達 85.5%。由鐵活化之過硫酸鹽消耗情形，推測其主要產生自由基階段在半小時前，而之後依靠系統中鐵的循環機制可將  $\text{Fe}^{3+}$  轉化成  $\text{Fe}^{2+}$ ，且循環之低濃度  $\text{Fe}^{2+}$  可持續活化過硫酸鹽氧化有機物質。此些結果可作為未來利用活化過硫酸鹽整治遭受有機污染物污染之土壤及地下水所需之基礎知識。

## 參考文獻

1. Bus, J.S., Hammond, L.E., Regulatory progress, toxicology, and public concerns with 2,4-D: Where do we stand after two decades? Crop Protection, 26(3): p. 266-269 2007.
2. USEPA, Reregistration Eligibility Decision for 2,4-D. EPA 738-R-05-002., U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) 2005.
3. 行政院環保署，土壤及地下水污染整治基金委員會/土壤與地下水污染物，行政院環保署，Available from: <[http://sgw.epa.gov.tw/public/07\\_Pollutant.asp](http://sgw.epa.gov.tw/public/07_Pollutant.asp)> 2011a。
4. 行政院農業委員會，農業統計年報，行政院農業委員會，Available from: <<http://www.coa.gov.tw/view.php?catid=207>> 2009。
5. 行政院環保署，環保法規/土壤及地下水，行政院環保署，Available from: <<http://ivy5.epa.gov.tw/epalaw/index.aspx>> 2011b。
6. 梁振儒，淺談土壤及地下水污染現地過硫酸鹽化學氧化整治法，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，第二十三期: p. 第 13-20 頁，2007。
7. House, D.A., Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. Chemical Reviews, 62(3): p. 185-203, 1962.
8. Block, P.A., Brown, R.A., Robinson, D., Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation. In Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. 2A-05 2004.
9. Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., Nurmi, J.T., Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. Environmental Science & Technology, 41(3): p. 1010-1015, 2006.
10. Giguère, P.-A., On the O-O bond energy in hydrogen peroxide. Canadian Journal of Research, 28b(1): p. 17-20, 1950.
11. FMC, The safe use of Kloxur® persulfate activators. Peroxygen Talk Archive.

Available

from:<<http://www.envsolutions.fmc.com/ResourceCenter/PeroxygenTalkArchive.aspx?itemId=1063>>, 2010.

- 12.Furman, O.S., Teel, A.L., Watts, R.J., Mechanism of base activation of persulfate. *Environmental Science & Technology*, 44(16): p. 6423-6428, 2010.
- 13.Liang, C., Su, H.-W., Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48: p. 5558-5562, 2009.
- 14.Chu, W., Lau, T.K., Fung, S.C., Effects of combined and sequential addition of dual oxidants ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) on the aqueous carbofuran photodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(26): p. 10047-10052, 2006.
- 15.Corbin, J.F., Mechanisms of base, mineral, and soil activation of persulfate for groundwater treatment. *Environmental & Natural Resource Sciences*. Washington State University, 2008.
- 16.Teel, A.L., Watts, R.J., Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 94(2): p. 179-189, 2002.
- 17.Root, D.K., Lay, E.M., Block, P.A., Cutler, W.G., Investigation of chlorinated methanes treatability using activated sodium persulfate. the First International Conference on Environmental Science and Technology, New Orleans, Louisiana, USA., 2005.
- 18.Crimi, M., A comparison of methods to activate sodium persulfate for lindane destruction. Final project report prepared for FMC Corporation, Colorado School of Mines., 2005.
- 19.ITRC, Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. Second Edition. ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2005.
- 20.Buxton, G.V., Malone, T.N., Salmon, G.A., Reaction of  $\text{SO}_4^-$  with  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and

## 142 活化過硫酸鈉化學氧化處理 2,4-D 除草劑之探討

- $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution. Chemical Society, Faraday Trans., 1997. 93: p. 2893-2897.
- 21.Travina, O. A., Kozlov, Y. N., Purmal', A. P., Rod'ko, I. Y., Synergism of the action of the sulfite oxidation initiators, iron and peroxydisulfate ions. Russian journal of physical chemistry., 73: p. 1215-1219., 1999.
- 22.Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. Chemosphere., 55(9): p. 1213-1223., 2004a.
- 23.Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. Chemosphere, 55(9): p. 1225-1233, 2004b.
- 24.Fordham, J.W.L., Williams, H.L., The persulfate-iron(II) initiator system for free radical polymerizations. Journal of the American Chemical Society, 73(10): p. 4855-4859, 1951.
- 25.Davis, E.L., How Heat Can Enhance In-situ Soil and Aquifer Remediation:Important Chemical Properties and Guidance on Choosing the Appropriate Technique. EPA/540/S-97/502, UAEPA(United States Environmental States Environmental Protection Agency)., 1997.
- 26.Liang, C., Bruell, C.J., Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene: Experimental Investigation of Reaction Orders. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(9): p. 2912-2918, 2008.
- 27.Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., Niu, R., Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials, 179(1-3): p. 552-558., 2010.
- 28.Kolthoff, I.M. and R. Belcher, Volumetric Analysis, Volume III, Titration Methods: Oxidation-Reduction Reactions, in John Wiley & Sons, Inc, New York., p. 287-291., 1947.
- 29.Vogel, A.I., A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary



Instrumental Analysis. 4th ed., J. Bassett, Longmans Group Ltd., London, p. 365-366, 1978.

30. Heinecke, J.W., Pathways for oxidation of low density lipoprotein by myeloperoxidase: tyrosyl radical, reactive aldehydes, hypochlorous acid and molecular chlorine. *BioFactors*, 6(2): p. 145-155, 1997.
31. Kang, N., Lee, D.S., Yoon, J., Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*, 47(9): p. 915-924, 2002.
32. Kislenko, V.N., Berlin, A.A., Litovchenko, N.V., Kinetics of glucose oxidation with persulfate ions, catalyzed by iron salts. *Russian journal of general chemistry*,. 65(2) p. 1070-3632, 1995.



# 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為例，其下游灣裡一帶即為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(最大值為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為 45mg/kg(乾重)，以二環之萘(naphthalene)與四環之螢蒽(fluoranthene)佔最高百分比，其中萘之濃度最高為 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<sup>[8,9]</sup>，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<sup>[23]</sup>，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<sup>[1]</sup>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 為主要研究標的，獲得好氧環境下二者之半衰期分別為 1.9 及 3.1 天，厭氧下則為 89.6 及 93.4 天；凌彗紋<sup>[19]</sup>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為：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 為極少數於 1980 年代即進行 PCBs 生物分解實驗之前驅研究學者之一<sup>[2]</sup>，並且近年來仍致力於河川底泥之研究<sup>[13]</sup>，PCBs 之生物分解可分為礦物化(mineralization)與共代謝(cometabolism)兩種，礦物化是指將 PCBs 完全分解為氫離子、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<sup>[3]</sup>。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<sup>[3,20]</sup>。

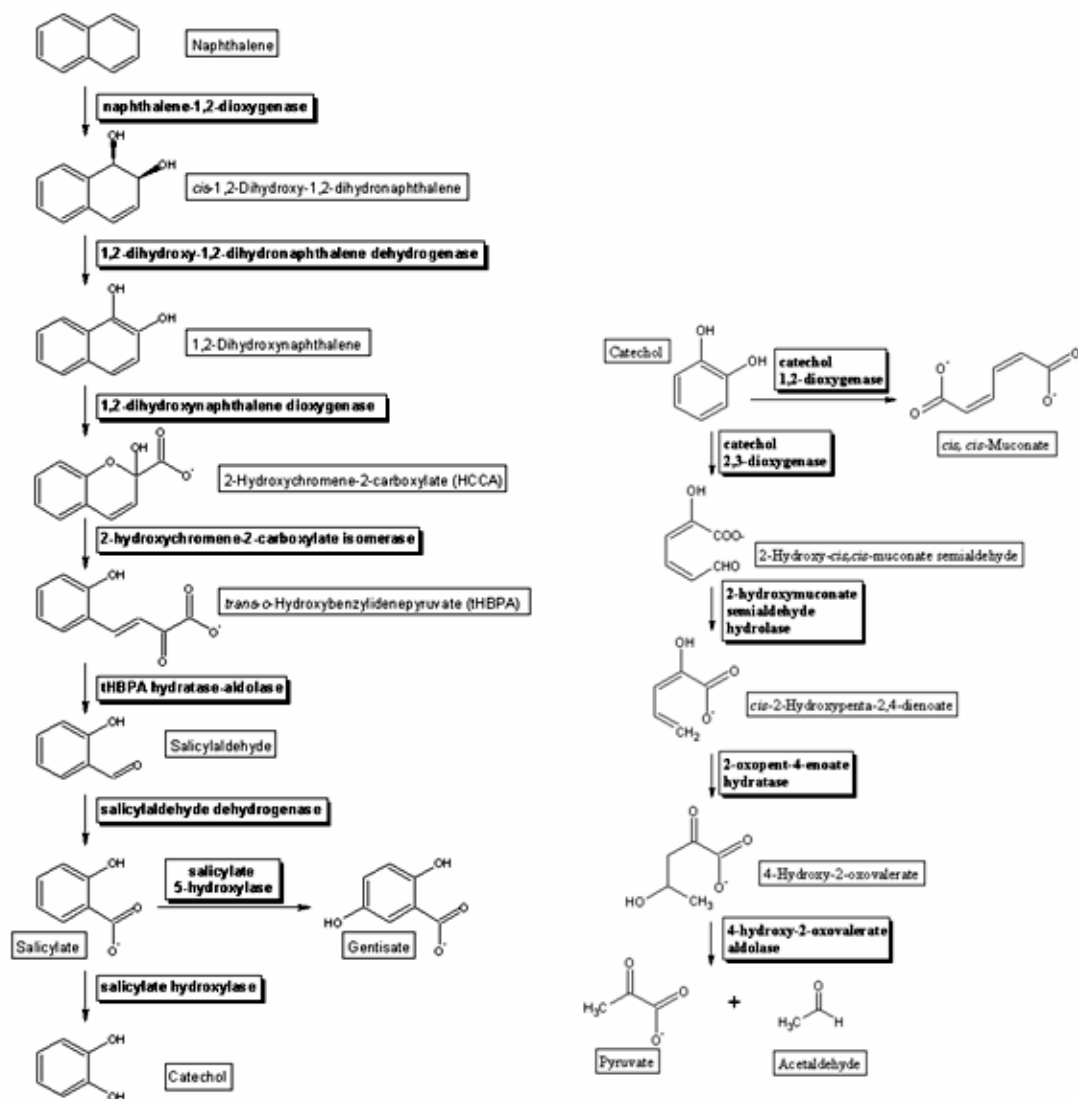


圖 1 萘之生物分解路徑<sup>[23]</sup>

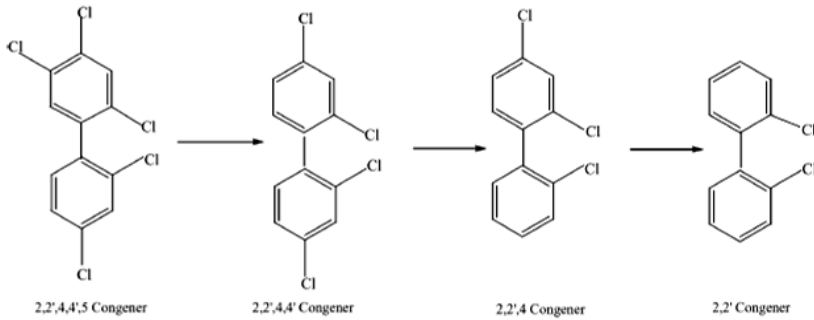


圖 2 厭氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑<sup>[3]</sup>

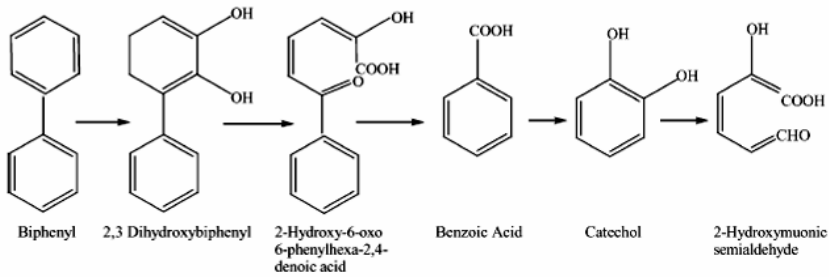


圖 3 好氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑<sup>[3]</sup>

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<sup>[4]</sup>。

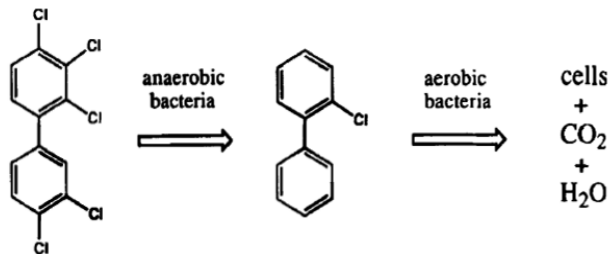


圖 4 厭氧－好氧序列式處理之方式降解 PCBs<sup>[4]</sup>

## 150 河川底泥污染整治技術研究-以二仁溪為例

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<sup>[5]</sup>、王一雄教授曾調查底泥中 PCBs 之變遷<sup>[20]</sup>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<sup>[6,7]</sup>，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<sup>[5]</sup>；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<sup>[20]</sup>；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<sup>[6,7]</sup>。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為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<sup>[10,11,18]</sup>。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，為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，約為文獻記載之吸附平衡時間之 1/4<sup>[12,18]</sup>。

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，其中較為常見者有浚渫法(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<sup>[13]</sup>。較早期經常使用者即為浚渫法(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，可分為水域掩埋與水下掩埋，即受污染之底泥不再挖除處理，而是在污染地點附近進行最終封閉處置。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。現址加蓋處理為近 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為適用，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，稱之為主動式加蓋處理(active capping)；此外，也有將飛灰或是活性碳吸附物質加入底泥中以降低其生物便利性(bioavailability)之研究<sup>[14,15]</sup>。但以台灣之河川多為河面狹窄，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。

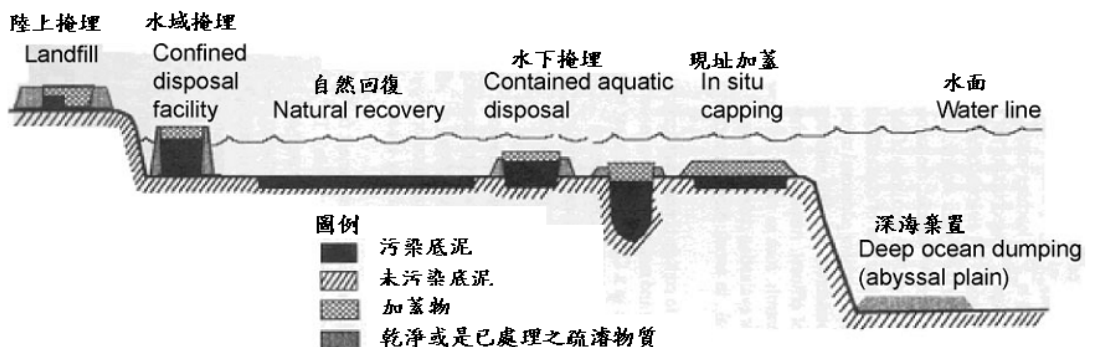


圖 5 國外目前所使用之底泥整治工法<sup>[13]</sup>

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為難分解污物。
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冲刷流失。
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為例，其污染源分佈以上游畜牧廢水為最大宗，下游匯合三爺溪後入海，下游之污染源為燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等，其下游北岸灣裡一帶即為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為 45 mg/kg(乾重)，以二環之萘(naphthalene)與四環之螢蒽(fluoranthene)佔最高百分比<sup>[19]</sup>，其中萘之濃度為 8.79~18.86 mg/kg(乾重)為最高，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 之主要成分為 Aroclor 1240，深層則接近 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 之特徵(16~35 公分)，其濃度為 0.48~4.32 mg/kg<sup>[20]</sup>。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<sup>[23]</sup>。戴奧辛在二

仁溪底泥中之含量為 0.369~66.9 ng-TEQ/kg，平均值為 17.8 ng-TEQ/kg<sup>[21]</sup>，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，因上層底泥較為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；也因為 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 之濃度約為 PCBs 濃度 10 倍，故以 PCBs 分布於 PAHs 之 DNAPL 相內之情況應較為普遍。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<sup>[16]</sup>，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<sup>[17]</sup>。由於研究對象為極複雜之混合物，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 <sup>3</sup> )	Log K <sub>ow</sub>	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 <sup>6+</sup> /Cr <sup>3+</sup> 、As <sup>5+</sup> /As <sup>3+</sup>	-	-	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<sup>[16]</sup>。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<sup>[22,24]</sup>。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。

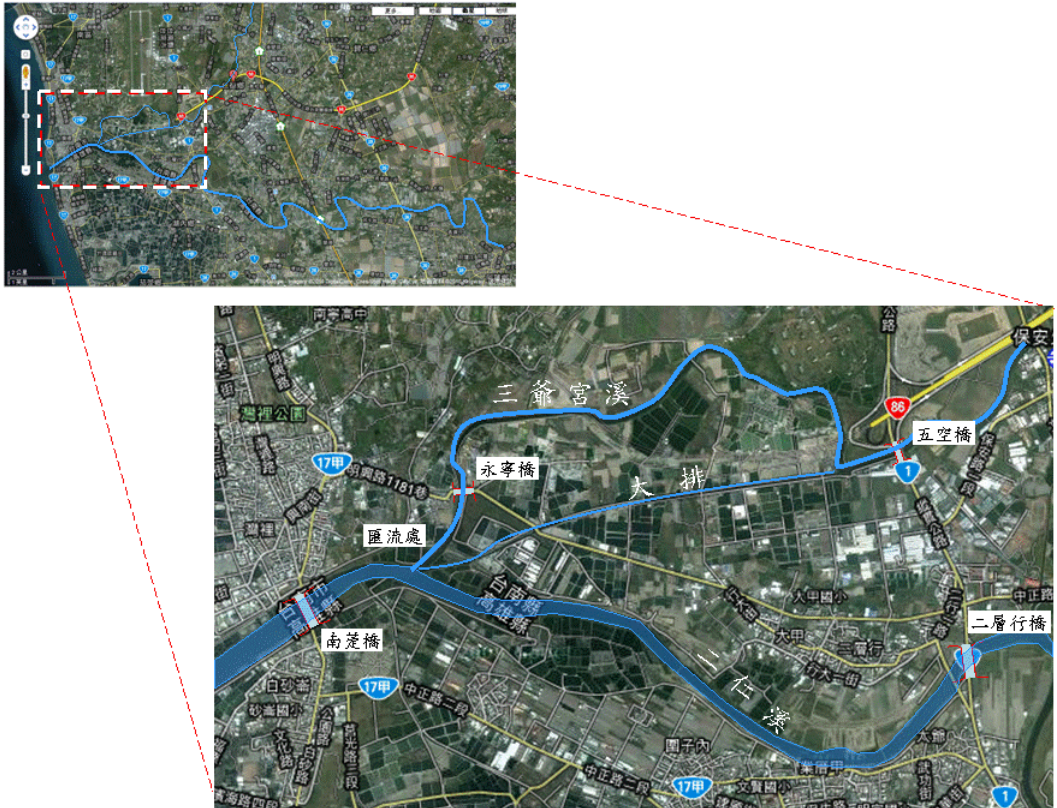


圖 6 二仁溪與三爺溪主要流域圖(摘錄自 Google.com 並加以標示)

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冲刷至下游，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

## 156 河川底泥污染整治技術研究-以二仁溪為例

間之溶氧相對較高<sup>[26]</sup>。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(主要為橋樑名稱)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為：(1)底泥之粒徑分佈適中，針對全部污染河段而言較具有代表性、(2)底泥與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度較適中，顯示為輕度之感潮河段，對全部污染河段而言較具有代表性(南荳橋下底泥中與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度過高)、(3)河水與底泥因污染嚴重，幾乎全年均處於厭氧狀態，針對厭氧與好氧狀態調控較為簡易。基於以上考量，選定三爺溪永寧橋為第一優先場址，二層行橋為第二優先場址。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為例(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，因此南荳橋上下游之採樣點均位於北岸。除南荳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，適合進行厭氧脫氮反應。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 (°C)	DO (mg/L)	pH	ORP (mV)
南荳橋 1	N 22°55'07.5", E 120°11'02.4"	表層	2009/11/12	28.5	3	7.13	-248
南荳橋 1	N 22°55'07.5", E 120°11'02.4"	深層	2009/11/12	28.5	0.3	7.52	-440
南荳橋 2	N 22°55'09.1", E 120°11'05.2"	表層	2009/11/12	29.8	0.3	7.1	-164
南荳橋 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 <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	推估主要 TEAP
南荳橋 1	ND	5.0	1,574	13,521	鐵還原或硫酸還原
南荳橋 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為砂粒，粉粒與黏粒相對較少(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，因為時間限制，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，此乃因為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為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。

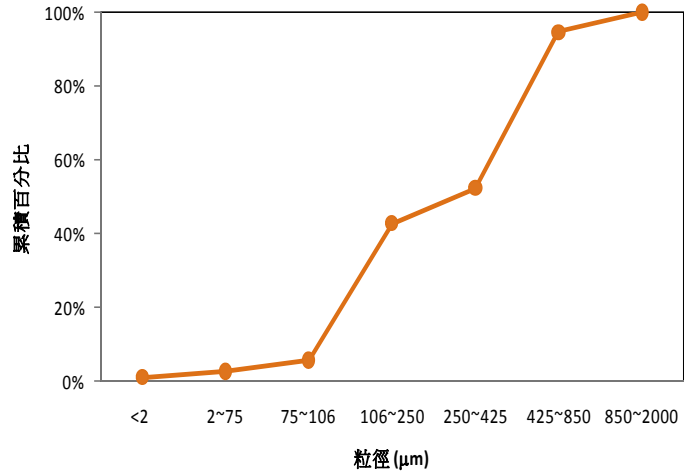


圖 8 底泥之顆粒粒徑分布曲線



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。實驗條件分為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，綜合為以下 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為適合。
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為有利。

### 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，試驗時間為 2011 年 5 月至 11 月。模場試驗現

## 160 河川底泥污染整治技術研究-以二仁溪為例

場共設有 12 槽，第 1 及第 2 槽為自然回復組(為控制組，僅定期採樣分析)，第 3~5 槽為吸附移除組(分別加入 0, 20 及 1,000 mg/L 之奈米氧化鐵)，第 6~8 槽為生物刺激組(分別加入 0.1%, 1.0%及 10%之奈米乳化液)，第 9~12 組為整合復育組(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，不同槽體間的各项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)；而底泥上方溶氧多為好氧狀態，底泥中則為厭氧狀態，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氮反應。

### 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為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為差，其可能因為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>

162 河川底泥污染整治技術研究-以二仁溪為例

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為 1 之情況下，則整體排名由優至劣之順序為：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。以二仁溪為例，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，戴奧辛目前尚未超過上限值。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污染分佈之研究，*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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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., McInerney, 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.凌彗紋，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](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。





# 奈米零價鐵金屬：從國際到國內；從應用到風險

連興隆\*、蔡春進\*\*、劉宗勇\*\*\*、張宣武\*\*\*\*、蘇鈺珊\*\*\*\*\*

## 摘要

奈米技術自公元 2000 年以來快速發展，在眾多的奈米技術中，奈米零價鐵金屬(nanoscale zero-valent iron)應用於土壤與地下水復育是最早研究及最為成熟的技術之一。在整個奈米零價鐵金屬的研發過程中，有多種相關的材料被開發出，包括：一般奈米零價鐵金屬、奈米複合金屬(bimetallic nanoparticle)、油滴包覆式奈米鐵(emulsified nZVI)等。奈米零價鐵金屬的合成有多種不同的方法，包括硼氫化鈉( $\text{NaBH}_4$ )還原法、利用氫氣將氫氧化鐵( $\text{FeOOH}$ )於高溫下還原成零價鐵的 Toda RNIP (reactive nanoscale iron particle)、利用研磨法(ball-milling)將微米級研磨成奈米顆粒(Lehigh Nanotech LLC)等。一般而言，這些奈米零價鐵金屬皆需要透過分散劑來協助其穩定性以避免團聚現象。奈米零價鐵金屬應用於地下水的整治與復育主要國家仍以美國為主，共有 36 個污染場址，其中 7 個場址為實場規模(full scale)，歐洲則是捷克與德國有較多的現地整治案例，在台灣也有 3 件現地整治的案例。每個場址需要之奈米零價鐵用量從 10 公斤到 4.5 噸不等，注入濃度從 1~2 g/L 或 10~30 g/L 不等，工程所需之經驗值仍在累積中。奈米零價鐵金屬的成本單價每公斤約介於 100~125 歐元之間，Lehigh Nanotech LLC 提供之奈米鐵金屬每公斤成本約 50 美

## 168 奈米零價鐵金屬：從國際到國內；從應用到風險

元。工程公司指出，使用本技術處理污染物每公斤須花費 290 歐元之成本。由於奈米零價鐵金屬於水中的團聚效應與對微生物影響的初步研究顯示，此物質應具備環境友善之特性。

---

【關鍵字】奈米零價鐵、地下水整治、含氮有機污染物、環境奈米技術

\*國立高雄大學土木與環境工程學系 教授

\*\*國立交通大學環境工程研究所 教授

\*\*\*行政院環保署永續發展室 執行秘書

\*\*\*\*行政院環保署永續發展室 研究員

\*\*\*\*\*行政院環保署永續發展室 技士

## 一、前言

環境工程師對地下水污染的整治，就如同醫師對病人的治病一般，醫師發現病人的病灶，例如腫瘤等，對病患開刀移除病灶避免其繼續擴大為害病患健康，此為第一要務。之後，針對病患的狀況擬定治療之療程，例如持續的投藥與定期的回診追蹤，以確保病患術後之復原良好，如果病灶位置無法開刀，標靶治療成了少數可以選擇的療法。地下水污染的整治也是如此，如果能夠針對污染源進行移除(source removal)，則可以有效的解決地下水污染的絕大部分問題，然而，常常由於無法找出污染源的位置(例如：DNAPLs)或已知的污染源無法移除(例如：工廠搬遷問題)，以致於只能針對地下水的污染進行持續性的整治。在歐美各國，充填零價鐵金屬之透水性反應牆(permeable reactive barrier, PRB)為近 20 年來最成功的地下水復育技術之一<sup>[1-3]</sup>，但實場的長期操作經驗顯示，透水性反應牆之處理效果，由於受限於水中 pH 的影響，造成鐵金屬表面氧化物的生成，導致處理效果有隨時間遞減的趨勢。PRB 為被動式整治技術，但具有長效性，一般操作年限至少有 5 年的時間，可視為慢性投藥技術。奈米零價鐵金屬(nanoscale zero-valent iron, nZVI)則是地下水整治技術的另一種代表，奈米零價鐵金屬粒徑大小約 10~100 nm，比表面積約 35 m<sup>2</sup>/g，具有殼核結構(core-shell)。其外殼為具吸附能力之氧化鐵(FeOOH)，內層為具還原能力之零價鐵，不但保留所有一般鐵金屬的優點，更由於比表面積的顯著增加(30~300 倍)，其處理效率遠高於一般的鐵金屬，降低中間產物的生成，同時，可藉由直接注入地下水的方式，提供了更多的機動性與便利性<sup>[4]</sup>。由於奈米鐵的時效性較 PRB 短，但操作彈性高，處理效率佳，可提供類似標靶治療的概念，針對急迫性的地下水污染進行快速的處理。

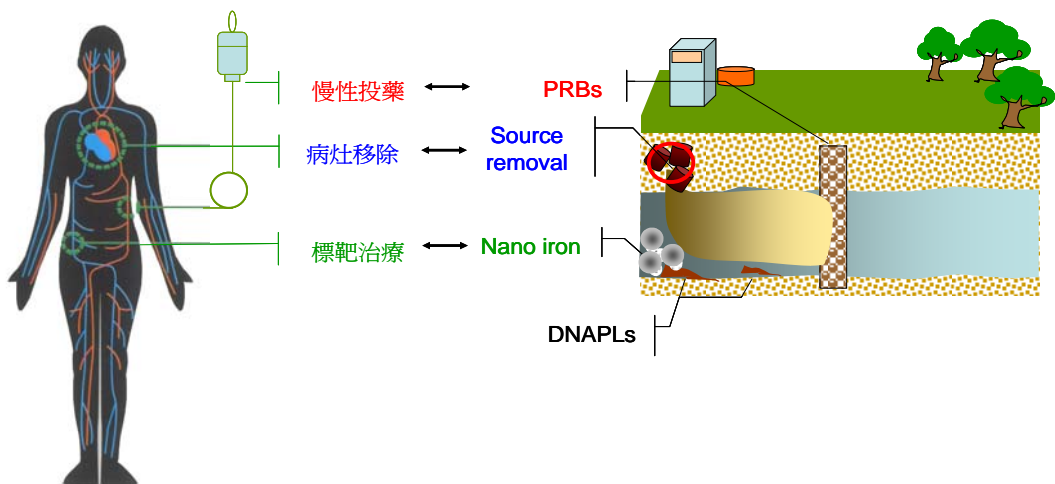
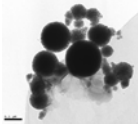
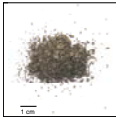


圖 1 地下水整治技術與人體醫療間之關連性

不論是 PRB 或 nZVI 皆是地下水物化整治中重要的技術，與醫師治病的藥物一般，越多的藥物與醫療技術提供醫師選擇，對病因複雜度高的病患治療的彈性越高。本文將針對奈米零價鐵技術的發展，從國外的應用到國內的現況，以及奈米材料應用於環境的相關風險做一完整的介紹。

表 1 奈米零價鐵金屬與透水性反應牆技術之比較

材料	nZVI	PRB
材料照片外觀		
材料尺寸	奈米級(≤ 100 nm)	粒狀或片狀(數公分)
反應性	高	低
移動性	最大距離約數公尺	不具移動性
壽命	數個月	數年
材料成本	高	低
設置成本	不高	昂貴(與開挖深度有關)
操作維護成本	低~不高	低~不高
空間限制	可應用於既有建物之污染場址	僅可應用於空曠地
處理對象	可應用於污染源(source)及污染團	僅可應用於污染團(被動式處理)

## 二、奈米零價鐵的種類

奈米技術自公元 2000 年以來快速發展，在眾多的奈米技術中，奈米零價鐵金屬應用於土壤與地下水復育是最早研究及最為成熟的技術之一<sup>[4]</sup>。奈米零價鐵已被成功的應用於去除地下水中各樣的污染物，包括：含鹵素有機類、無機鹽類、重金屬類等三大項。含鹵素有機類主要有脂肪族含氯有機物如四氯化碳、三氯乙烯、氯乙烯等，與芳香族含氯有機物如氯苯類、PCBs，以及農藥。無機鹽類污染物有硝酸鹽與過氯酸鹽，重金屬類包含：砷、鉛、鎳、鎘、汞、鋅等<sup>[5]</sup>。含鹵素有機類的去除主要是以鐵做為還原劑，透過還原脫氯反應降解污染物；重金屬的去除則是利用鐵表面的多樣吸附機制，固定化重金屬污染物。

圖 2 是奈米鐵金屬的研發歷程(road map)的歸納分析。從 1996 年此材料開始於實驗室研發至 1997 年發表後，奈米零價鐵金屬的研究便如雨後春筍一般，成為國際競相研究的重點課題。該技術第一次的提升是透過複合金屬，將具有催化能力的鈀(Pd)、鎳(Ni)等金屬固定於奈米鐵的表面形成奈米複合金屬(bimetallic nanoparticles, BNP)。之後，隨著現地應用的展開，奈米零價鐵的分散性(dispersion)成了重要的課題，在這一階段各類的分散劑陸續被提出，如高分子聚合物、界面活性劑、澱粉、豆漿等；其中，多丙烯酸 poly(acrylic acid) (PAA)是目前最廣泛使用的分散劑。隨著分散技術的成熟，現地應用的場址開始顯著的增加，除了美國，在歐洲、捷克還有台灣都有現地整治案例。當然，從奈米科技的研發開始，各國政府便強調負責任奈米技術的重要性，因此，在奈米零價鐵的傳輸與宿命以及環境風險的研究，一直是廣受重視也持續的在進行中。在整個奈米零價鐵金屬的研發過程中，有多種相關的材料被開發出，包括：一般奈米零價鐵金屬、奈米複合金屬、油滴包覆式奈米鐵(emulsified nZVI)與碳載體奈米鐵金屬(nZVI on carbon support, c-nZVI)等，其中，c-nZVI 仍僅止於實驗室之研發，以下將就已具現地應用性之奈米零價鐵金屬做一介紹。

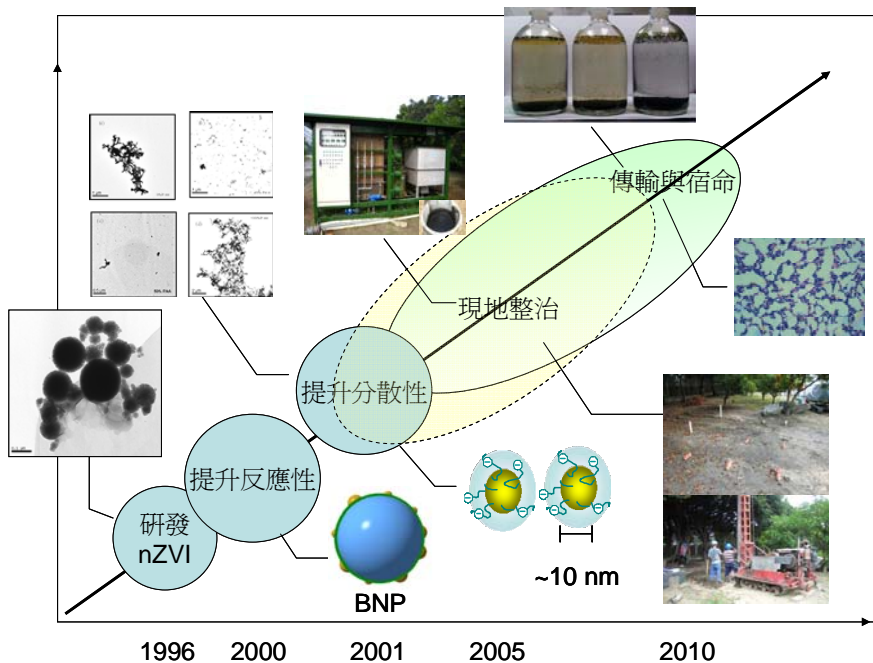
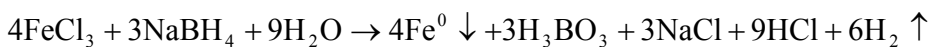


圖 2 奈米零價鐵金屬之研發歷程圖

## 2.1 一般奈米零價鐵(nZVI)

奈米零價鐵是最早發展出的材料，奈米零價鐵金屬粒徑大小約 10~100 nm，比表面積約介於 20~60 m<sup>2</sup>/g，具有殼核結構。其外殼為具吸附能力之氧化鐵（FeOOH），內層為具還原能力之零價鐵，不但保留所有鐵金屬的優點，更由於比表面積的顯著增加，其處理效率遠高於一般的鐵金屬，降低中間產物的生成，同時，奈米級的顆粒尺寸使本材料可利用重力流或低壓注入法，直接注入於受污染的地下水層中，提供了更多的機動性與便利性。奈米零價鐵的合成有多種不同的方法，早期是以濕式化學之硼氫化鈉(NaBH<sub>4</sub>)還原法合成，為目前實驗室研究最常用的方法之一。

利用 NaBH<sub>4</sub> 還原 FeCl<sub>3</sub> 以合成直徑約 10 到 100 nm 之鐵顆粒<sup>[6]</sup>：



此法所得之奈米零價鐵的純度最高(>97%)，反應性最佳。此外，商業化生產

之奈米鐵包括:利用氫氣將氫氧化鐵(FeOOH)於高溫下還原成零價鐵的 Toda RNIP (reactive nanoscale iron particle)，以及利用研磨法(ball-milling)將微米顆粒研磨成奈米級(Lehigh Nanotech LLC)。一般而言，這些奈米零價鐵皆需要透過分散劑來協助其穩定性以避免團聚現象，在適當的分散劑協助下，奈米鐵的移動性可達數公尺。在台灣的現地試驗中，奈米鐵在地下水中的移動距離約 5 公尺<sup>[7]</sup>。

## 2.2 奈米複合鐵金屬顆粒(BNP)

奈米鈰鐵複合金屬顆粒 (bimetallic Pd/Fe nanoparticles) 是目前最成功的複合奈米顆粒，其合成方法是將奈米鐵浸泡於含有鈰離子的溶液中(如醋酸鈰、氯化鈰等)，透過還原法將零價鈰金屬複合於奈米鐵表面。由於鈰金屬是極佳的催化劑，可提高反應性，如表 2 所示，奈米鈰鐵複合金屬對三氯乙烯(TCE)的去除速率，經標準化後( $k_{SA}$ )較一般零價鐵提高將近 2 個數量級，整體的反應速率則提高 2~4 個數量級。奈米複合金屬除了提高反應性外，對有毒中間產物的生成亦具有極佳的抑制效果，以 TCE 為例，其反應的主要產物為乙烷及乙烯，二氯乙烯(DCE)與氯乙烯(VC)的生成量皆低於 1%，相較於一般奈米零價鐵，本材料的整體處理效率更佳<sup>[8]</sup>。不過，目前奈米複合金屬顆粒的現地應用僅侷限於美國為主的地區(40%的奈米鐵復育場址使用此材料)，在歐洲，由於對催化金屬的毒性考量(如鎳金屬)，與高反應性對材料壽命之影響，並沒有被採用<sup>[9]</sup>。在台灣的現地測試則使用了奈米鈰鐵複合金屬顆粒，其壽命至少有 6 個月<sup>[7]</sup>。

表 2 利用奈米複合金屬與一般鐵金屬去除三氯乙烯之比較<sup>[8]</sup>

金屬顆粒	$k_{SA}$ (L/h/m <sup>2</sup> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	總反應速率 (1/h) = $k_{SA} \times \text{比表面積} \times \text{鐵金屬負荷}^*$
奈米複合金屬 (Pd/Fe)	$(18.2 \pm 1.18) \times 10^{-3}$	35	$(6.4 \pm 0.4) \times 10^{-1}$
一般鐵金屬	$(3.9 \pm 3.6) \times 10^{-4}$	0.1~1	$(3.9 \pm 3.6) \times 10^{-4}^{**}$
比率	646~23	350~35	22,666~800

註：\*鐵金屬負荷取 1 g/L 計算，\*\*比表面積取 1 m<sup>2</sup>/g 計算。

## 174 奈米零價鐵金屬：從國際到國內；從應用到風險

有關奈米鈹鐵複合金屬的最新研究，主要是透過掃描穿透式電子顯微鏡(scanning transmission electron microscope, STEM)與 X-光能量分散光譜儀(XEDS)的元素分析發現，對新鮮合成的複合金屬而言，鈹是以島狀的型態附著於鐵金屬的表面，當反應 24 小時之後，鈹金屬”沉沒”入鐵金屬之中<sup>[10]</sup>，其原因可能與氧化鐵的形成將鈹包覆住有關。

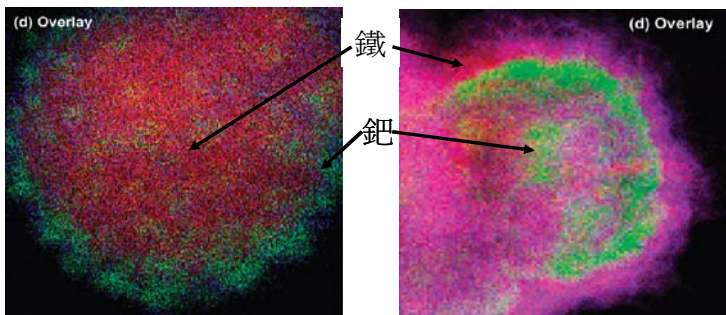


圖 3 奈米鈹鐵複合金屬：(左圖)反應前，內層為鐵外層為鈹；(右圖)反應後內層為鈹外層為鐵(修改自參考文獻 10)

### 2.3 油滴包覆式奈米鐵(EZVI)

油滴包覆式奈米鐵(emulsified nZVI)是由美國太空總署(NASA)與中佛羅里達州大學(University of Central Florida)所共同研發，主要是利用食用等級的分散劑與蔬菜油將奈米級或微米級的零價鐵包覆於油滴內，形成直徑約 15  $\mu\text{m}$  的油胞滴，透過油的疏水性與親脂性，理論上將可較有效率的移動到 DNAPL(dense non-aqueous phase liquid)。目前，美國太空總署已將此專利授權 7 家公司使用，在美國也約有 11% 的奈米鐵整治場址使用本材料，但在歐洲，由於對此材料的注入技術問題的顧慮，尚未被採用<sup>[9]</sup>。



### 三、奈米零價鐵金屬的應用

隨著奈米零價鐵在學術研究的持續進展，工程界對其了解的程度顯著提升，也使奈米零價鐵金屬應用於地下水的整治與復育逐漸成熟。主要國家仍以美國為主，歐洲則是捷克與德國有較多的現地整治案例，在台灣也有幾件現地整治的案例，以下就奈米鐵金屬的應用進行介紹並針對成本做一說明。

#### 3.1 奈米零價鐵金屬在美國的應用

在美國截至 2011 年 11 月止，共有 36 個污染場址使用奈米零價鐵之相關材料進行復育，其中 7 個場址為實場規模(full scale)，28 個為模場規模(pilot scale)，15 個場址使用單純的奈米零價鐵。其中，Golder Associates 公司自 2002 年以來已在全球各地執行了超過 40 個奈米鐵的整治計畫，大部份在美國<sup>[11]</sup>。表 3 為彙整美國現有使用奈米零價鐵金屬進行實場規模整治之資料。

表 3 美國使用奈米零價鐵金屬之現地實場規模整治彙整表

場址位置	處理對象	污染物	初始濃度	處理效果	使用材料	用量	成本
Lakehurst, NJ	土壤與地下水	PCE、TEC、TCA、DCE、VC	VOC 最大值 900 µg/L	平均去除率 74%	奈米零價鈹鐵複合金屬	300 lbs，注入濃度 2 g/L 注入方法：Groprobe	\$255,500 元含設置觀測井、基線量測、奈米鐵的注入與 6 個月的後續監測費用
Jacksonville, FL	地下水	PCE、TEC、TCA、DCE、VC	最大濃度： PCE 210 µg/L TCE 26,000 µg/L 1,1,1-TCA 8,400 µg/L c-DCE 6,700 µg/L	快速降解達 65~99%	奈米零價鈹鐵複合金屬	300 lbs，注入濃度 4.5~10 g/L 注入方法：重力流	\$259,000 元
Patrick AFB, FL	土壤與地下水 (600,000ft³)	TCE 與其中間產物	TCE 最大濃度：150,000 µg/L	處理後濃度 260 µg/L	EZVI	注入方法：高壓注入	\$4,000,000 元 其中 EZVI 費用 1 百萬元
Cape Canaveral, FL	土壤與地下水 (7,500 ft³)	TCE 與其中間產物	TCE 最大濃度：439,000 µg/L	處理後濃度 109,000 µg/L	EZVI		監測費用每年 \$40,000 元
Edison, NJ	地下水	TCA、TCE、DCA、DCE、VC、氯乙烷	TCA 最大濃度：170~1200 mg/L (淺層)、13~190 mg/L(深層)	處理後濃度 0.71~730 mg/L (淺層) 0~21 mg/L (深層)	奈米零價鐵 (注入濃度：不詳)	注入量：3,000 gallons (淺層) 7,013 gallons (深層)	

3.2 奈米零價鐵金屬在歐洲的應用現況

據估計，在歐盟有至少 1,000 個場址可利用奈米零價鐵進行整治，在捷克則約有 100 個場址。目前，德國的公司(Alenco Environmental Consult GmbH)已在德國境內執行了 3 個現地場址的測試與 1 個實場規模的整治，該實場使用 1 噸的 Toda RNIP 奈米鐵與 2 噸的微米級鐵，對 PCE 的去除率達 90%，且注入後持續 2 年間都沒有濃度再上昇的現象發生，去除每公斤 PCE 的整治成本為 290 歐元(不含場址調查與監測)。Golder Associates 自 2004 年起陸續在捷克、義大利與德國使用奈米鐵整治技術。由於捷克政府對奈米鐵整治技術抱持開放的態度，因此，該國是除美國以外使用此技術最多的國家，目前有 2 個實場整治計畫與 10 個模場在該國與斯洛伐克(Slovakia)中進行。根據 Golder Associates 的經驗，每個場址需要之奈米零價鐵用量從 10 公斤到 4.5 噸不等，對模場試驗而言，大約需要 10~100 公斤，目前在歐洲最大的場址使用了 1.3 噸的奈米鐵<sup>[9]</sup>。

表 4 位於歐洲的奈米零價鐵金屬模場試驗彙整表

場址位置	污染物	用量	奈米鐵金屬種類*
捷克	含氯乙烯	20 kg	Fe(B)
捷克	含氯乙烯	50 kg	Fe(B)、RNIP
捷克	含氯乙烯	20 kg	Fe(B)
捷克	含氯乙烯	7 kg	RNIP
捷克	PCB	150 kg	RNIP、others
捷克	含氯乙烯	150 kg	RNIP、others
捷克	含氯乙烯	50 kg	others
義大利	TCE, DCE	10 kg	Fe(B)
德國	CAH, Ni, Cr, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	120 kg	Fe(B)
德國	VC	70 kg	RNIP
德國	含氯乙烯	44 kg	RNIP
德國	PCE	47 kg	RNIP

註：\*Fe(B)指利用硼氫化鈉還原法合成之奈米鐵，RNIP 為 Toda 的反應性奈米鐵

### 3.3 奈米零價鐵金屬在台灣的应用

奈米零價鐵金屬在台灣的地應用除了一個較為大型的案例外，其他皆是小規模的模場試驗。某廠的測試場址地下水遭氯乙烯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯甲烷、二氯乙烯、苯以及四氯乙烯的污染。由 91 年採樣結果顯示，7 種主要污染物濃度均非常高，特別是 1,2-二氯乙烷更高達 2,800,000 ppb。該場址使用硼氫化鈉還原法合成之奈米鐵並以聚乙基亞胺(PEI)做為分散劑，PEI 是一種多分枝的帶正電荷鏈狀高分子，為親水性物質。惟本試驗的去除成效與添加量的資訊並不清楚<sup>[12]</sup>。另一試驗則位於北部某地下水受含氯揮發性有機物污染之場址進行，現地模場的大小為 5 m × 5 m 範圍，目標污染物包括：四氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)、二氯乙烯(DCE)及氯乙烯(VC)等。使用以硼氫化鈉還原法及自製界面活性劑配方合成的高分散性奈米鐵(平均粒徑大小~20 nm)，濃度為 10 g/L，分 2 次注入，每次 100 L，總計使用 2 公斤之奈米鐵。由監測污染物(PCE, TCE)的濃度顯示去除率可達 95%以上<sup>[13]</sup>。

在台灣，現階段最大規模的奈米鐵現地試驗是在位於一處受氯乙烯與 1,2-二氯乙烷污染的場址<sup>[7]</sup>。實驗區域範圍為長 7 m、寬 5 m，採樣深度分別為 6 m、12 m、18 m，共經 2 次不同來源的奈米鐵進行測試，包含直接購自 Lehigh Nanotech LLC 之奈米鐵，經醋酸鈰處理後合成之奈米級鈰鐵複合金屬，注入量為 40 kg，以及於現地利用硼氫化鈉還原法自行合成之含 0.05 wt % 的鈰/鐵複合奈米金屬，注入量為 20 kg，皆採用重力流之方式注入。前者使用 PAA 做分散劑，後者則使用含蔬菜油之自行合成分散劑來穩定奈米鐵。針對污染物 VC 而言，上層及中層去除效率可以達 90%以上，最底層亦可達 60%以上的去除效率。現地試驗亦發現疑似有生物反應觸發效果，其中，現地在奈米鐵灌注後明顯觀測到 1,2-二氯乙烷的降解，可以解釋為奈米鐵分散劑具有生物可分解性，提供微生物作為碳源及氮源，而觸發生物反應，此外，由甲烷的產生可進一步證實厭氧生物反應的進行。本測試的注入濃度約 20 g/L，由於注入濃度影響到奈米鐵的處理效率(越高越佳)，及傳輸能力(高濃度有阻塞孔隙及團聚之風險)，工程所需之經驗值仍在累積中，國外的地下水整治公司有提出 1~2 g/L 及 10~30 g/L 不等的注入濃度值<sup>[9]</sup>。

奈米零價鐵金屬的成本單價每公斤約介於 100~125 歐元之間，Lehigh

Nanotech LLC 提供之奈米鐵每公斤成本約 50 美元，相較於微米級不到 1 歐元顯然昂貴許多，但其用量遠較一般零價鐵為少，是其競爭力來源。根據美國海軍的評估，含監測、採樣、注入、材料等所需費用，每立方公尺污染土壤所需之奈米鐵整治成本為 100~200 歐元。其他整治公司的相關估算指出，使用本技術每公斤污染物須花費 290 歐元，或每立方公尺需要 366 歐元之成本<sup>[9]</sup>。

#### 四、奈米零價鐵金屬的環境宿命與風險

經濟合作暨發展組織(OECD)的工程奈米物質工作小組(WPMN, Working Party on Manufactured Nanomaterials)設立於 2006 年，並於 2007 年 11 月啟動了一個贊助計畫，這個計畫主要由 OECD 的會員國、非會員國經濟體及其他利害相關者的專家參與，並共同支助特別的工程奈米物質的安全測試計畫。在 2008 年，WPMN 同意這個贊助計畫下的 14 個代表性工程奈米物質 (representative manufactured nanomaterial) 的優先名單，以及測試終點 (endpoints) 的項目表。這 14 個代表性的奈米物質均為以上市或即將上市的奈米物質，可當成支持奈米物質測量、毒性及風險評估的參考物質。制定測試終點項目表的目的是在於確保不同的奈米物質測試方法的一致性，並據以建立每一特定奈米物質的基本特徵、宿命、生態毒性及哺乳動物毒性資料檔。對代表性工程奈米物質而言，必須強調的是，它們是被 WPMN 視實際條件所選出的，故不必然會一直維持在優先名單上。選擇的依據主要是該物質是否已商品化或接近商品化，其他條件尚包括產量的規模等。由於奈米科技的快速發展，名單反映出的其實只是在特定時間內對該奈米物質的即時快照(snapshot in time)而已，隨時會有異動的可能。因此，在 2008 年選定的 14 種代表性工程奈米物質已於 2010 年進行修正，刪除聚苯乙烯 (polystyrene) 與碳黑(carbon black)，新增奈米金微粒 (gold nanoparticles)，故共為 13 種(表 5)<sup>[14]</sup>。

表 5 OECD 選定之代表性工程奈米物質

1.	富勒烯 (Fullerenes (C60))
2.	單壁奈米碳管 (SWCNTs, sSingle-walled carbon nanotubes)
3.	多壁奈米碳管 (MWCNTs, multi-walled carbon nanotubes)
4.	銀奈米微粒 (silver nanoparticles)
5.	奈米鐵微粒 (iron nanoparticles)
6.	二氧化鈦 (titanium dioxide)
7.	氧化鋁 (aluminum oxide)
8.	氧化鈾 (cerium oxide)
9.	氧化鋅 (zinc oxide)
10.	二氧化矽 (silicon dioxide)
11.	樹狀聚合物 (dendrimers)
12.	奈米黏土 (nanoclays)
13.	奈米金微粒 (gold nanoparticles)

奈米顆粒在環境中的傳輸(transport)與宿命(fate)決定該物質在環境中的風險。傳輸可藉由傳流(advection)、延散(dispersion)與擴散(diffusion)等作用使奈米顆粒在環境中移動，造成濃度的變化，可能使奈米顆粒擴散形成大範圍的污染或者也可能因奈米顆粒的移動性不佳，造成污染團的熱點(hot spot)。影響奈米顆粒傳輸能力的主要因素有團聚作用(aggregation)與沉降作用(deposition)，前者透過顆粒-顆粒間的作用形成較大顆粒，後者則是顆粒與環境固體介質的交互作用而沉降。此二作用皆可降低奈米顆粒的移動性，影響其傳輸能力。研究顯示，水質本身的條件與奈米顆粒本身的特性都會影響顆粒團聚與沉降作用的發生，其中，水質條件包括：水的 pH、離子強度、陰陽離子的價數與種類、天然有機質(natural organic matter, NOM)等，而奈米顆粒的特性包括：粒徑大小、磁性、表面帶電性、表面官能基種類、表

面修飾的情形等等<sup>[15]</sup>。

奈米顆粒的宿命由顆粒的傳輸與轉化(transformation)所決定。不論是物化或生物性轉化作用，都可能改變奈米顆粒的大小、形狀、表面特性等。自然界常見的轉化作用包括：生物性與非生物性的氧化還原反應、溶解、去團聚作用(disaggregation)、光分解作用(photolysis)、水解(hydrolysis)等等。這些作用可能使奈米顆粒的組成改變，如奈米零價鐵被腐蝕成氧化鐵並進一步團聚成較大顆粒，或者造成原本團聚的族群(clusters)大顆粒去團聚化成為小顆粒，例如  $nC_{60}$  在含有羧酸(carboxylic acids)如順丁烯二酸( $C_4H_4O_4$ ，常被稱為馬來酸，maleic acid)的水溶液中會再溶解或去團聚化<sup>[15]</sup>。

在團聚作用研究上奈米鐵可能是最受重視的一項奈米材料之一。然而，與富勒烯與奈米碳管不同的是，奈米鐵的殼核結構使其具有  $Fe_2O_3$  的外殼薄層與元素鐵的內層核心，但奈米鐵的表面特性對其穩定性影響不大，主要影響因子為添加作為分散劑使用之界面活性劑的特性。奈米鐵在現地應用上的需求是，如何提高注入濃度的同時，仍能維持奈米鐵的懸浮性。Jiemvarangkul 等人利用 polyvinyl alcohol-co-vinyl acetate-co-itaconic acid (PV3A)、poly(acrylic acid) (PAA)與豆漿(soy protein)為分散劑，穩定高濃度的奈米鐵(10 g/L)，發現提高 PAA 濃度會增加穩定懸浮的奈米鐵的量，在 PAA 濃度高於 50% 的零價鐵的重量濃度之後，約有 40% 奈米鐵會維持懸浮性。雖然 PV3A 的穩定能力較 PAA 為佳，但目前費用偏高，尚不適合於實際應用<sup>[16]</sup>。

奈米鐵傳輸行為的研究也是極受重視的，因為現地應用奈米鐵進行地下水的復育已在全球各地開展中。相關的研究與奈米鐵的團聚作用結果是具一致性的，也就是添加的分散劑所造成的表面修飾作用將影響其傳輸行為。現地(in situ)的研究亦指出，奈米鐵在地下水中的傳輸行為遵循傳統的膠體運動模式，注入於地下水中的奈米鐵的移動距離可達 5 m 的範圍<sup>[7]</sup>。整體而言，含水層的地質結構、水化學、流速等皆是影響奈米顆粒在水環境中移動性的重要因子。

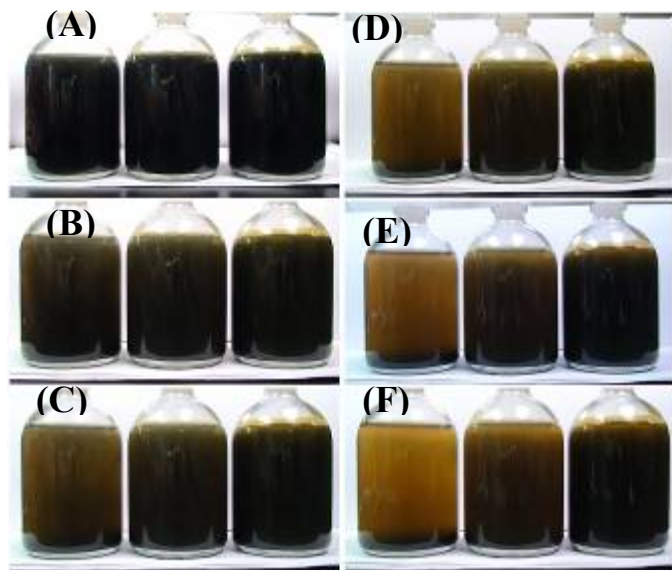
就奈米鐵在環境中所可能衍生的風險問題，很顯然的與其宿命有關，可以理解的，如果奈米鐵在環境中容易受團聚作用所影響形成較大顆粒(微米化)，則其所牽涉的奈米環境風險將顯著降低，取而代之的是一般性物質的環境風險議題。以奈

米鐵與奈米鈆鐵復合金屬為例，利用模擬台灣河川水質之人工合成河水(表 6)進行測試，發現在自行配製的奈米零價鐵添加 100 wt%的 PAA 分散劑的實驗中，針對不同奈米鐵濃度(250、625、1,250 mg/L)在水體穩定的程度觀察結果顯示低濃度 250 mg/L 的奈米零價鐵在 2 ~ 3 小時，底部已有大量的沉澱產生，在濃度 625 mg/L 的實驗中，可隱約觀察出上層的顏色變淡，顯示奈米零價鐵有逐漸在沉澱的趨勢，而在高濃度 1,250 mg/L 則無法清楚判斷，但表面仍有變淡，研判應該也有沉澱產生(圖 4)。

表 6 人工合成河水組成

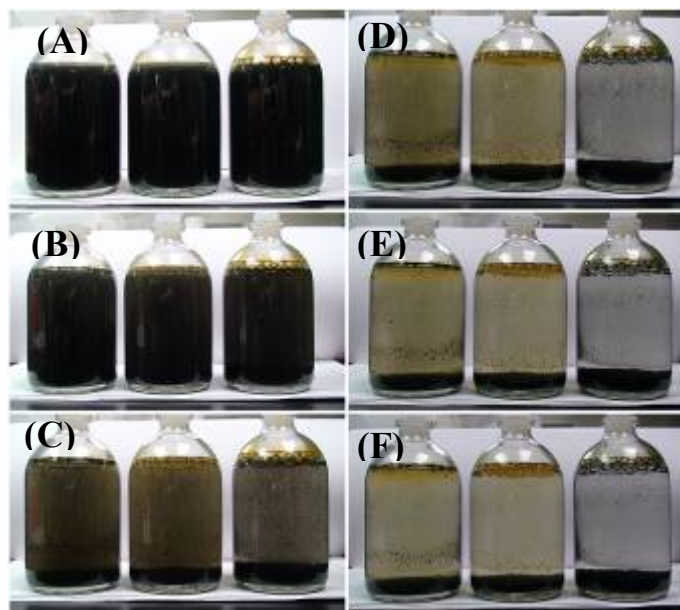
參數	單位	濃度值
pH	-	7.50
Na <sup>+</sup>	mg/L	14.00
K <sup>+</sup>	mg/L	3.23
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	451.35
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	13.22
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	921.76
Cl <sup>-</sup>	mg/L	219.73
NOM	mg/L	5.00
Ionic strength	M	0.05
Conductivity	μS/cm	2,023

奈米鈆鐵復合金屬添加 40 wt%的 PAA 分散劑則顯現出與單純奈米鐵極為不同的差異，圖 5 顯示鈆鐵復合金屬在 1 小時後，即可觀察到有沉澱產生，再經過 1 小時後(即靜置時間 2 小時)，發現大部分的鈆鐵金屬都沉澱在底部<sup>[17]</sup>，此結果顯示奈米鈆鐵復合金屬在環境中的奈米風險較奈米零價鐵為低，當然，對於鈆金屬溶解於水中所衍生的環境風險須另行考量之。



(A) ~ (F)靜置時間分別為 0 hr、0.5 hr、1 hr、2 hr、3 hr、4 hr，  
濃度由左至右分別為 250、625、1,250 mg/L

圖 4 奈米零價鐵(PAA 100 wt%)在人工合成河水中的穩定度實驗



(A)~(F)靜置時間分別為 0 hr、0.5 hr、1 hr、2 hr、3 hr、4 hr，  
濃度由左至右分別為 250、625、1,250 mg/L

圖 5 鈰鐵複合金屬(PAA 40 wt%)在人工合成河水中之穩定度實驗



此外，奈米零價鐵應用於廢水厭氧消化槽的硫化氫研究中，直接投入奈米鐵 (1.5 kg) 於 1 公噸水量的模槽中，對厭氧消化槽微生物菌相的影響並不顯著，使用正統 8 管培養基鑑定(TSAI、CIT、URE、SIM、VP、ORN、ARG 及 LYS)，將所有生化反應結果對照腸內桿菌或其他葡萄糖發酵性感菌之生化特性百分比或鑑定表鑑定該菌種，發現主要的菌種為 *Clostridium* (梭狀芽孢桿菌屬) 之 *C. innocuum*、*C. perfringens*、*C. baratii* 等，其型態如圖 6 所示<sup>[18]</sup>。研究發現，奈米鐵的添加並未造成菌相的顯著變化，顯示奈米鐵應具備環境友善之特性。

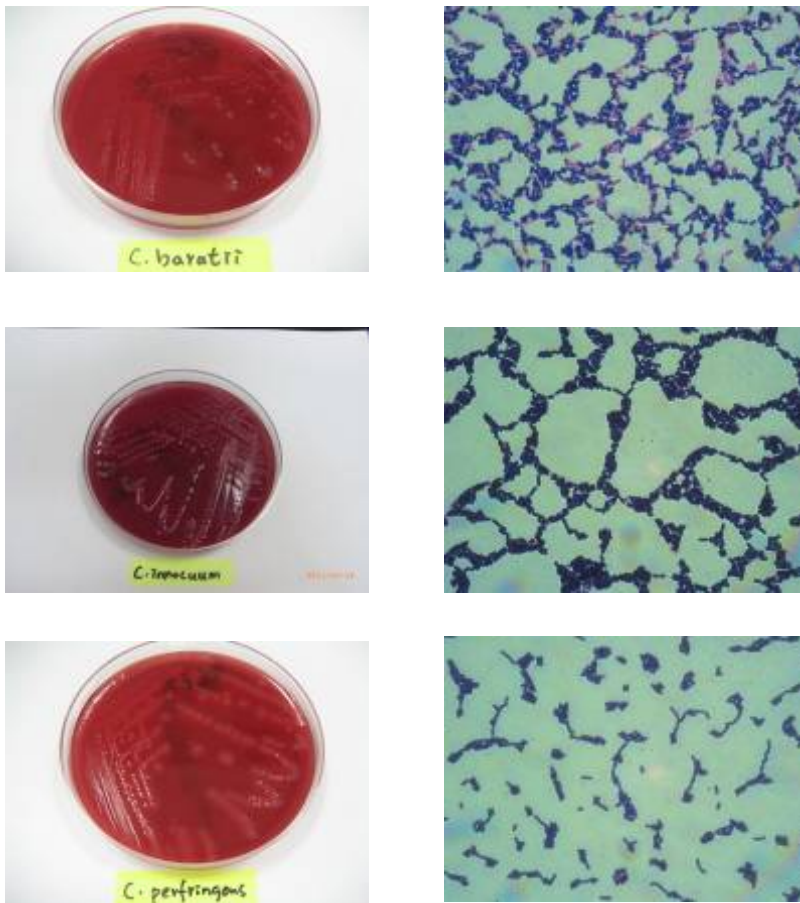


圖 6 微生物之分離與培養結果：上圖為 *C. baratii*、中圖為 *C. innocuum*、下圖為 *C. perfringens*

## 五、結論

奈米零價鐵金屬在過去 10 年的發展，已使本技術由研究單位的開發邁向地下水現地整治的應用，可以預見在未來的 10 年，將是本技術實用化與商業化的關鍵。面對關鍵的 10 年，奈米零價鐵金屬仍有亟待克服的努力目標，除了奈米材料本身廣受關注的環境與健康風險議題外，成本的競爭力永遠是技術能被接受的重要考量，如何降低奈米零價鐵金屬的單位成本、提高材料的有效使用期限，都是未來努力的目標。此外，奈米零價鐵金屬的穩定性與傳輸問題隨著分散劑的使用已獲得一定程度的解決，然而分散劑的環境友善性或生物可分解性則是另一個令人關注的議題。

## 六、致謝

本論文之研究經費來源由行政院環境保護署(計畫編號：EPA-100-U1U1-02-105)與國科會(計畫編號：99-2622-E-390 -002 -CC3)提供，特此致謝。

## 參考文獻

- 1.Flury B., Frommer J., Eggenberger U. Mader U., Nachttegaal M., Kretzschmar R. Assessment of Long-Term Performance and Chromate Reduction Mechanisms in a Field Scale Permeable Reactive Barrier, Environ. Sci. Technol. 43, 6786–6792, 2009.
- 2.Phillips D.H., Nooten T.V., Bastiaens L. Russell M.I., Dickson K., Plant S., Ahad J.M.E., Newton T., Elliot T. Kalin R.M. Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater, Environ. Sci. Technol. 44, 3861–3869, 2010.

- 3.Higgins M.R., Olson T.M. Life-cycle case study comparison of permeable reactive barrier versus pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 9432–9438, 2009.
- 4.United States Environmental Protection Agency (USEPA), Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet, EPA 542-F-08-009, 2008.
- 5.Zhang W-X. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: an Overview. *J. Nanoparticle Research* 5: 323-332, 2003.
- 6.Lien, H-L.; Zhang, W-X. Dechlorination of chlorinated methanes in aqueous solutions using nanoscale bimetallic particles. *J. Environ. Eng.* 125: 1042-1047, 1999.
- 7.Y.-T. Wei, S.-C. Wu, C.-M. Chou, C.-H. Che, S.-M. Tsai and H-L. Lien. Influence of Nanoscale Zero-Valent Iron on Geochemical Properties of Groundwater and Vinyl Chloride Degradation: A Field Case Study. *Water Research.* 44: 131-140, 2010.
- 8.Lien, H-L.; Zhang, W-X. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical & Eng. Aspects.* 191: 97-106, 2001.
- 9.Mueller, N. C. and Nowack, B. Nano zero valent iron – THE solution for water and soil remediation? Report of the ObservatoryNANO, 2010.
- 10.Yan, W., A. A . Herzing, X-Q. Li, C. J. Kiely, W.X. Zhang Structural evolution of Pd-doped nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous media and implications for particle aging and reactivity. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4288–4294, 2010.
- 11.EPA’s Hazardous Waste Clean-Up Information (CLU-IN) website Nanotechnology: Applications for Environmental Remediation CLU-IN Technology Focus Area Fact Sheet, 2011.
- 12.林錕松，利用奈米零價鐵粉體及地電阻顯影儀現址處理地下水污染之技術研發（環保署計畫編號：EPA-95-U1U4-002），1996。
- 13.孫元邦，新型分散性奈米鐵微粒在土壤介質中傳輸之現地模場研究，（環保署

## 186 奈米零價鐵金屬：從國際到國內；從應用到風險

計畫編號：EPA-96-04-005)，1998。

14. List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the Sponsorship Programme for the Testing of Manufactured Nanomaterials: Revision, ENV/JM/MONO, 46, 2010.
15. Petosa A. R.; Jaisi D. P.; Quevedo I. R. et al. Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions. Environ. Sci. Technol. 44: 6532-6549, 2010.
16. Jiemvarangkul P.; Zhang W.-X.; Lien H.-L. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media, Chem. Eng. Jour. 170: 482-491, 2011.
17. 翁宜鴻，奈米物質水體環境風險篩選程序之研究，國立高雄大學碩士論文，2011。
18. 連興隆、高佑靈、吳佩芳，奈米零價鐵對厭氧消化池硫化氫去除與微生物菌相影響之研究，(國科會計畫編號：NSC 99-2622-E-390 -002 -CC3)，2012。

# 南科台南園區深層地下水富含砷的成因初探

張順欽\*、高靖閔\*\*、周奮興\*\*\*

## 摘要

根據水利署歷年水文年報指出，台灣地下水中砷含量較高的地區有西南部的嘉南平原地下水分區及台灣北部的蘭陽平原，地下水中的砷濃度分布可以從數個  $\mu\text{g/L}$  到數個  $\text{mg/L}$  等級。嘉南沿海平原過去亦曾一度流行著地方性烏腳病，在民國 40~50 年間患者達數千人之多。本區地方性烏腳病是由於飲用當地深井地下水(俗稱地河水)所引起的，此關係於王<sup>[1]</sup>等的統計分析中獲得進一步的確立。深井地下水是指大約 60~300 公尺深度的受壓含水層，一般具有高濃度的砷(多數在  $0.4\sim0.6\text{mg/L}$  之間；一般自然水砷含量少有超過  $0.05\text{mg/L}$ )。

南部科學工業園區台南園區(以下簡稱南科台南園區)即位於嘉南平原地下水分區內，深層井中亦常有高濃度的砷。為探討南科台南園區深層井高砷成因，本團隊針對南科台南園區淺、中及深層土壤進行砷物種型態分析，並自深度超出 60 公尺的三座監測井進行溶氧、氧化還原電位、水溶性腐殖質含量、磷酸鹽、硫酸鹽、總有機碳等與地下水砷含量有關連之化學特性項目分析。由上述調查結果顯示南科台南園區深層土壤沈積物容易釋出其中的砷、鐵等重金屬，並與水溶性螢光腐殖物質錯合，而保持在土壤孔隙水中。南科台南園區深層井地下水富含砷的來源確實與本地區土壤岩層母質及水文地質條件有關。

【關鍵字】南科台南園區、砷、螢光強度、腐殖物質

\*富立業工程顧問股份有限公司 資深工程師

\*\*富立業工程顧問股份有限公司 協理

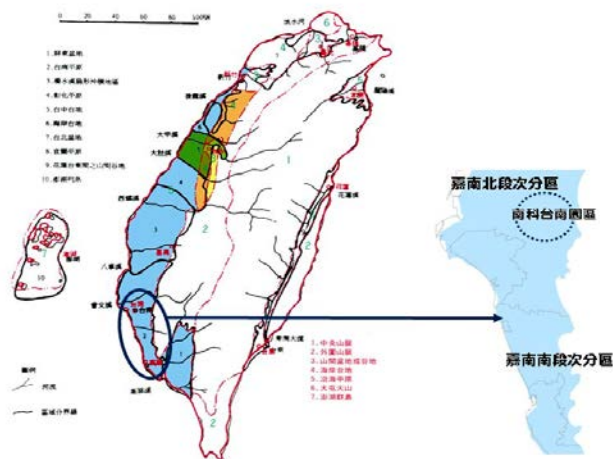
\*\*\*富立業工程顧問股份有限公司 負責人暨環工執業技師

## 一、南科台南園區水文地質環境概述

嘉南平原地下水分區之範圍北起北港溪、南至鳳山，寬度由北向南漸窄<sup>[2]</sup>。依據第 1 期及第 2 期台灣地區地下水觀測計畫<sup>[3]</sup>於嘉南平原所設立的 77 個水文地質調查站之調查資料，嘉南平原地下水分區以鹽水溪為界可分為嘉南平原北段及嘉南平原南段兩個次分區，如圖 1 所示。南科台南園區即位於嘉南平原北段。

嘉南平原北段屬於沉積盆地系統，沈積環境受到第四紀海水面變化的因素影響顯著，沉積層呈現陸相、海相交錯的環境，含水層側向連通性佳。北段由上至下深約 200 公尺地層大致可區分為 4 個含水層：第 1 層含水層深度大約在 90 公尺以上，第 2 層含水層則大致介於 90 公尺至 120 公尺之間，120 公尺至 210 公尺則屬於第 3 含水層，而在 210 公尺以下的地下水層因砂層所佔比例甚低，已難判斷出主要的含水層厚度，因此大致將 210 公尺以下的範圍歸納為第 4 含水層。嘉南平原南段第 1 層含水層雖然砂層比例甚高，但受新期構造活動影響，其厚度變化極大<sup>[4]</sup>。

整體而言，嘉南平原地層結構主要以全新世之沖積層為主，屬於湖泊及河口灣沈積物，其主要組成成份以沉泥、黏土、粉砂與砂土為主；近地表處則以粉土與黏土之互層為主，偶夾砂土層。



資料來源：台灣地區地下水觀測網整體計畫，經濟部水利署，1993。

圖 1 嘉南平原地下水分區示意圖

## 二、成因探討作業方法

由過去文獻資料得知<sup>[5]</sup>，由母質原生或次生礦物溶出的地下水砷富集與轉化的概念模式，大致是因自然條件富集砷的主要過程，在還原環境下，鐵錳氧化物與氫氧化物會將原本吸附在其上之砷釋出進入地下水中，因而形成含砷濃度之地下水。而當還原程度高時，硫酸根所還原之硫離子將與地下水中 2 價鐵離子結合形成硫鐵礦物沉澱，且會再次將砷離子吸附回礦物；但因本區地下水具有腐殖質可與砷進行螯合，因而將部分砷保留於水體中，導致地下水中含砷量高而鐵濃度卻呈現較低的現象。

因此，為釐清是否為自然水文地質條件所形成的高砷地下水質，即需要解析水中腐殖質含量與土壤母質中砷的物種型態。主要調查作業如下：

### 1. 取得深層土壤母質以分析砷的物種型態

篩選歷年經常檢測出砷含量偏高的井點，於其附近區域以連續鑽探方式進行岩心取樣。本研究鑽探達 60 公尺，進行淺、中及深層共 4 組土壤全砷量與不同固相型態砷的分析，以闡釋南科台南園區淺、中及深層土壤之砷含量對該區域地下水砷濃度之影響。

### 2. 岩心取樣後的數據解析工作

以土壤序列萃取分析方法分析土壤中水溶態、交換性陰離子態、 $\text{NH}_4\text{F}$  可萃取態、 $\text{NaOH}$  可萃取態、還原態及氧化態等不同固相型態砷含量，藉以觀察南科台南園區表層、中及深層土壤之全砷量及不同型態砷之含量境況，評估不同型態砷對地下水質之衝擊。

### 3. 相關地球參數採樣分析工作

針對地下水含砷量偏高的深層監測井，進行溶氧、氧化還原電位、水溶性腐殖質含量、磷酸鹽、硫酸鹽、總有機碳等與地下水砷含量有關連之化學特性項目分析，以與土壤母質調查結果一同探討此地區地下水富集砷的可能成因。

### 三、成因調查結果分析

以下分幾個部分討論，先解析砷的可能各類來源之監測數據相關性，再討論由地表至地下深層土壤砷含量分布與深層土壤可能礦物型態、砷鍵結型態等關聯性，最後提出可行的風險管理措施，以完整剖析深層地下水富含砷的可能原因之議題。

#### 1. 各種不同環境介質含砷量的特性分析

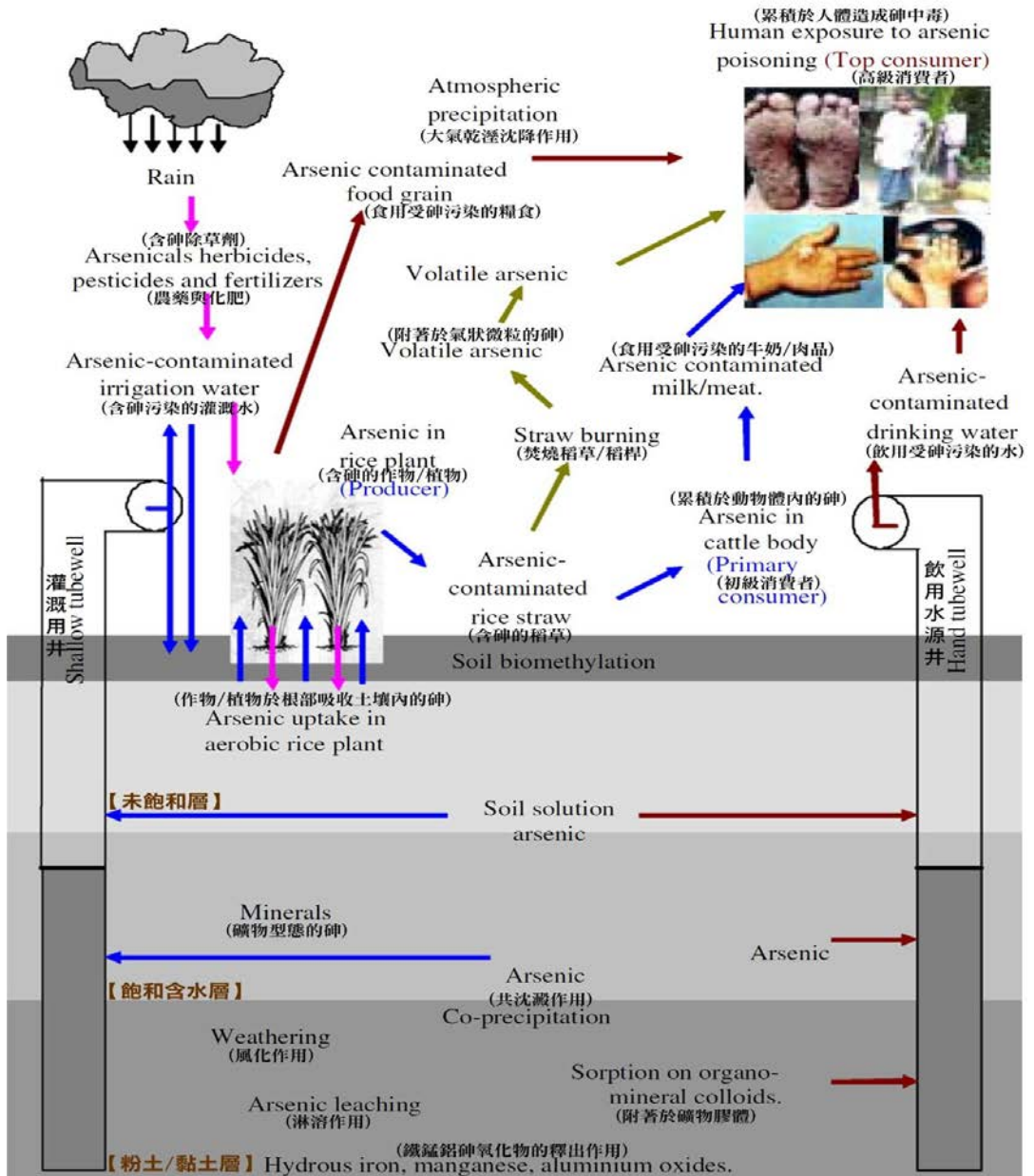
茲彙整國內外相關調查文獻，欲釐清地下水中砷之來源大致有三個方向：第一是來自天然岩層的風化與溶解，其次是來自人為活動如含砷廢氣乾溼沈降效應與含砷廢水淋溶作用等，以及其他農業上含砷農藥的使用等等，砷於自然界的傳輸機制大致如圖 2 所示。諸如含砷的殺草劑、殺蟲劑、殺菌劑等大量使用、含砷廢水的排放與氣狀/粒狀污染物乾濕沉降效應等，其對於自然界之影響大多僅於表層土壤與淺層地下水。

過去南科台南園區未開發前為台糖農場，多種植富經濟價值之榨糖甘蔗；為釐清過去農業活動對於本區域含砷量的影響，茲將水利署南科站歷年監測結果整理如表 1。倘若直接考量含砷農藥的特性，諸多含無機砷之殺蟲劑或殺草劑，因以砷酸為主要成分，約略偏弱酸性，且富含重金屬如銅、鎘、鉛、鐵和錳等，遭受此類農藥污染之受體亦多半呈現弱酸性的水質特性，然而檢視水利署歷年地下水質因土壤母質關係卻多偏弱鹼性且相關重金屬亦未被檢測出有含量偏高的情形。

根據文獻<sup>[7]</sup>，一般光電產業廢水含砷的來源，主要來自製程中磊晶作業時所產生溶解性砷廢水及研磨區所產生之研磨廢水，實場製程之原廢水含砷量約可達數十 mg/L。參考水利署於南科測站歷年進行地下水質監測所發現之深層井砷含量至目前為止仍低於 1.5 mg/L。若是由這些含砷廢水處理不當而導致污染地下水的事件，則南科測站所檢測出來的砷含量可能會超過數十 mg/L 以上。

再者，若深層井富含砷的來源是由地表污染源（如氣狀微粒乾溼沈降、農業活動污水、工業活動放流水等）所造成的影響，則污染的途徑應是由地表至地層下逐次擴散，亦即污染點附近的監測井叢，應可發現淺層井污染物的含量普遍高於深層井的現象，惟歷年的監測結果卻顯示相反的現象。由此觀察，南科台南園區深層井富含砷的來源受地表農業及人為活動的影響效應甚低。





資料來源：M.Azizur Rahman et al., Ecotoxicology and Safety, 69, p317~324, 2008.

圖 2 砷於自然界的傳輸機制<sup>[6]</sup>

表 1 水利署南科站歷年地下水質分析結果統計表

測項	pH	TOC	NH <sub>3</sub>	ORP	As	Fe	Mn	Cu	Cd	Pb
南科 (一)	7.66~8.1	3.0~5.8	N.D.~3.68	-142~-214	0.04~0.41	0.42~2.59	0.05~0.08	N.D.~0.01	N.D.~0.02	N.D.
南科 (二)	7.61~8.54	4.45~25.1	N.D.~8.84	-152~-239	0.278~1.31	0.6~1.9	N.D.~0.52	N.D.~0.03	N.D.~0.02	N.D.
南科 (三)	6.92~7.31	N.D.~21	N.D.~12.9	-72.6~-166	0.144~1.41	0.4~5.1	N.D.~0.043	N.D.~0.01	N.D.~0.008	N.D.~0.06
南科 (四)	7.54~8.15	1.9~3.2	N.D.~10.9	-56.4~-206	0.0635~1.3	0.44~2.65	0.026~0.29	N.D.~0.02	N.D.~0.008	N.D.

註 1：南科(一)~南科(四)井深依序為 39、99、179、213 公尺。

註 2：pH 無單位、ORP 單位為 mV、其餘測項單位為 mg/L。

註 3：資料整理自 91~99 年臺灣水文年報。

## 2. 土壤岩層母質與地下水含砷量的相關性探討

依據相關研究文獻<sup>[9]</sup>顯示，在還原環境下沈積物中有機物質會進行礦化作用形成水溶性腐殖物質，容易與沈積物釋出的砷、鐵等重金屬進行錯合。最關鍵的步驟在於沉積物中有機物在還原環境下因礦化作用分解，形成水溶腐殖物質同時釋放出沉積物中的砷，此可能是造成水中高砷高腐殖物質的重要原因。

此類富含砷的深層地下水有幾個特點：

- (1)地下水狀態為還原態，氧化還原電位甚低，約-150mV 以下。
- (2)含有高濃度的砷(多數在 0.4~0.6mg/L 之間)。
- (3)含高濃度腐殖物質。本區深處地下水在紫外線照射下會發出螢光且不似一般地下水澄澈透明，而是帶有淡淡的黃色。經實驗辨明這些發出螢光的物質為腐殖物質，且砷濃度與螢光強度之間可能存在正相關<sup>[10]</sup>。

因此，為釐清是否為自然水文地質條件所形成的高砷地下水質，關鍵在於解析地下水中腐殖質含量與土壤母質中砷的物種型態，此部份本研究共完成下列幾項重要調查工作，以下逐項討論各項作業成果與細節：

### (1)土壤連續岩心取樣分析結果

岩心取樣可以連續取得鑽鑿點從地表至深層的土柱樣本對於釐清地層構

造甚有助益。因此，選擇於水利署南科站鄰近地區進行 60 公尺岩心取樣作業，並在取樣後的地層箱中，選取淺層(地表下 1m)、中層(25m)、深層(55~60m)等不同深度之土壤樣品送實驗室進行全鐵量、全砷量及不同砷固相型態的分析工作，分析結果如下。

#### a.全鐵量分析結果

上述 4 組不同深度之土壤樣品，其全鐵量分別以 Jackson (1958)、王水消化法以及以 X-射線螢光光譜法(XRF)測得之全鐵量示於表 2。3 種測定方法中，Jackson 之方法為美國土壤學會(soil science society of america)所推荐之方法。測得之全鐵量高於以王水消化法測得之全鐵量；其可歸因於部分存在於礦物結晶中之鐵仍然不能被王水所消化釋放。以 XRF 測得之全鐵量雖然較以 Jackson 方法測得全鐵量低些，但是其測值仍具一定程度之參考價值。3 種方法所測得不同深度樣品之全鐵量，均呈現相同之差異趨勢，此驗證測得數據之可靠性。表 2 中 3 種全鐵量之檢測分析方法，均是 4 重複分析樣品之均值，因此能以 SPSS 統計分析軟體，統計分析其均值差異之顯著性。

以 Jackson 以及以王水消化方法分析 4 組不同深度之土樣均顯示相同樣品間，在 95%之信賴水準下以兩種方法分析所得數據之均值間，其差異並不顯著。所採集不同深度之土壤樣品，依據 Gee 與 Bauder (1986)之方法分析，4 組樣品之質地組成均為壤土。

#### b.全砷量與不同固相型態分析結果

由表 3 可看出 S-1 m、S-55 m 與 S-60 m 3 組樣品之全砷量均於相同之冪次範圍內，可定義為其全砷量並無差異。然而 S-25 m 樣品之全砷量則較其他深度之土壤樣品高出 1 個冪次。在土壤環境中，大部分生物有效性之砷是以砷氧陰離子(arsenic oxyanion)之型態存在；例如亞砷酸(arsenite)及砷酸(arsenate)陰離子。此等複合離子(complex ions)不易為帶負電荷之土壤膠體，尤其是無機膠體所吸持；因此，其等極易淋洗至底層土壤。此可由 S-25 m 土壤樣品之交換性陰離子態砷為 4 組樣品之最高者而得以證實。採樣位址範圍內之土壤砷已大部分淋洗至底層土壤(約 25m 深度之範圍)。比較相同土壤樣品之全鐵量與全砷量之相關關係(表 2 與表 3)可發現 S-25 m 樣品有最高之全

194 南科台南園區深層地下水富含砷的成因初探

鐵量與全砷量，推測有可能在此深度形成含砷與鐵組成之礦物；S-55 m 深度土樣仍有頗高之全鐵量應是該深度土壤剖面含鐵礦物之特性。

圖 3 為依據本團隊歷次針對不同深度土壤分析結果所彙整之不同砷型態所佔百分比分布圖。圖中顯示南科台南園區自深度 25 公尺以下的土壤中水溶態砷與交換離子態砷所佔比例逐漸升高，由於水溶態砷與交換離子態砷擁有極高之水溶解度，顯示本區自 25 公尺以下的深層土壤極易將砷釋放至地下水中。

表 2 土壤質地與全鐵含量分析結果統計表

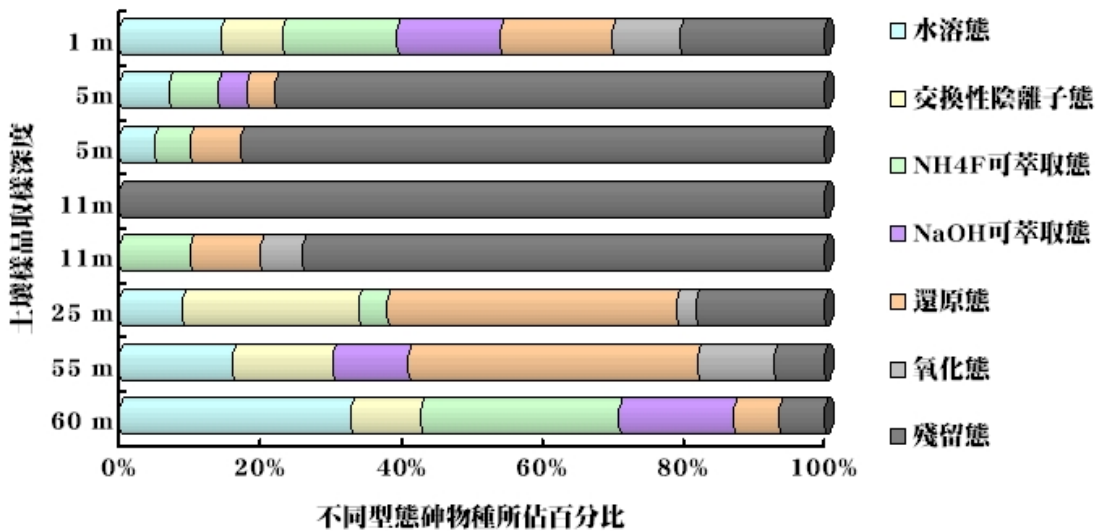
樣品編號	全鐵 (Jackson, 1958)	全鐵 (王水消化法)	全鐵 (XRF)	砂粒	黏粒	粉粒	質地
	mg/kg			%			
S-1 m	556 Ca	549 Ca	535 Cb	50.6	16.0	33.4	壤土
S-25 m	676 Aa	666 Aab	645 Ab	39.0	18.0	42.5	壤土
S-55 m	644 Ba	623 Ba	610 Ba	35.3	18.4	46.3	壤土
S-60 m	519 Da	517 Ca	502 Db	41.0	18.8	40.2	壤土

註：大寫字母代表相同分析方法不同樣品之各別 4 重複樣品均値之比較，小寫字母代表相同樣品之個別 4 重複樣品均値不同分析方法之比較；以在 5%顯著水準之最小有意義偏差 (least significant difference, LSD)表示，均値之間字母相同者代表差異不顯著，字母不同者代表差異顯著。

表 3 全砷含量與砷型態分析結果統計表

樣品編號	全砷	水溶態		交換性陰離子態		NH <sub>4</sub> F 可萃取態		NaOH 可萃取態		還原態		氧化態		殘留態		SUM	
	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
S-1 m	7.15	1.08	15.1	0.65	9.1	1.22	17.1	1.11	15.5	1.18	16.5	0.72	10.1	1.54	21.5	7.50	104.9
S-25 m	17.05	1.39	8.2	3.93	23.1	0.65	3.8	N.D.	0	6.44	37.8	0.42	2.5	2.88	16.9	15.71	92.1
S-55 m	3.78	0.59	15.6	0.52	13.8	N.D.	0	0.39	10.3	1.50	39.7	0.40	10.6	0.26	6.9	3.66	96.8
S-60 m	4.05	1.31	32.4	0.40	9.9	1.12	27.7	0.65	16.1	0.26	6.4	N.D.	0	0.26	6.4	4.00	98.8
CRM-026-050	5.04	1.11	22.0	N.D.	0	1.08	21.4	0.38	7.5	0.40	7.9	N.D.	0	2.02	40.1	4.99	99.0

<sup>a</sup> As<0.38 mg/kg



資料來源：本團隊繪製

圖 3 南科台南園區不同深度土壤中砷物種比例分布圖

## (2) 深層地下水地球化學參數與砷含量分布關係

除了針對土壤進行全鐵量、全砷量及不同砷固相型態的分析外，另於水利署南科站鄰近 3 座深度超過 60 公尺的監測井採樣分析溶氧、水溶性腐殖質含量、磷酸鹽、硫酸鹽、總有機碳等與地下水砷含量有關連之化學特性項目，以與土壤母質調查結果一同探討此地區地下水富集砷的可能成因，以下逐項簡述分析結果。

### a. 水溶性腐殖質含量分析結果

根據研究文獻<sup>[11]</sup>顯示，螢光強度與地下水中腐殖物質的含量具有一定的相關性。因此，水中腐殖物質的相對量可以螢光強度表示，用以闡述水中腐殖物質、砷與其他金屬離子彼此間的關係。螢光強度的分析方法使用環檢所公告之 NIEA W940.50T 進行檢測，因同一試樣之螢光強度在不同螢光光譜分析儀的測定讀數會不同，為便日後不同樣品的比較，螢光強度則換算成奎寧硫酸鹽(Q.E.)之相對濃度為比較基準；檢測結果整理如表 4。

由實驗數據來看，水利署南科站附近深層地下水的螢光強度數值差異很大，換算成奎寧硫酸鹽之相對濃度約為 76.5~728.5  $\mu\text{g/L(Q.E.)}$ 。茲蒐集國內

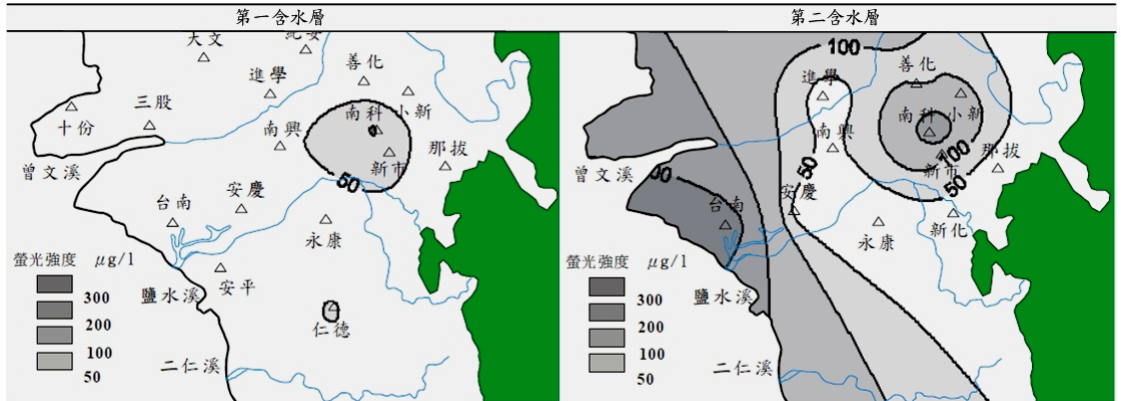
196 南科台南園區深層地下水富含砷的成因初探

文獻，曾在水利署南科觀測井試驗腐殖物質的濃度作為比對參考，整理於表 4，約在 70.1~279.6  $\mu\text{g/L}$ (Q.E.)。此數值顯示水利署南科站附近深層水文地質的沈積環境，導致地下水腐殖物質偏高；茲舉例前述文獻以分層的螢光強度平均值作空間分布來看，整理如圖 4，嘉南平原第一、第二含水層之螢光強度皆以南科站一帶相對較高，顯示此區域深層地下水富含腐殖物質，可能影響砷的溶出效應。

表 4 水利署南科站深層地下水螢光強度分析結果統計表

本團隊於南科站鄰近監測井分析結果			水利署南科觀測井分析結果		
地下水樣編號	螢光強度	Q.E 濃度( $\mu\text{g/L}$ )	監測站名稱	螢光強度	Q.E 濃度( $\mu\text{g/L}$ )
GW01 (井深 60m)	2.22	76.5	南 科 ( 一 ) (井深 39m)	13.1	105.3
	2.24			13.2	
	2.16			13.1	
平均	2.21		平均	13.1	
GW02 (井深 60m)	15.19	525.1	南 科 ( 二 ) (井深 99m)	34.9	279.6
	15.16			34.9	
	14.82			35	
平均	15.06		平均	34.9	
GW03 (井深 120m)	21.22	728.5	南 科 ( 三 ) (井深 179m)	8.8	70.1
	21			8.8	
	20.88			8.7	
平均	21.03		平均	8.8	
			南 科 ( 四 ) (井深 213m)	29.2	233.9
				29.3	
				29.1	
			平均	29.2	

資料來源：1.王子誠，嘉南平原地下水腐殖物質之含量及其與砷、鐵及錳濃度之關係，2003。  
2.本團隊實際採樣分析結果。



資料來源：王子誠，嘉南平原地下水腐殖物質之含量及其與砷、鐵及錳濃度之關係，2003。

圖 4 嘉南平原第一、第二含水層螢光強度分布圖

#### b.其他地球化學參數含量分析結果

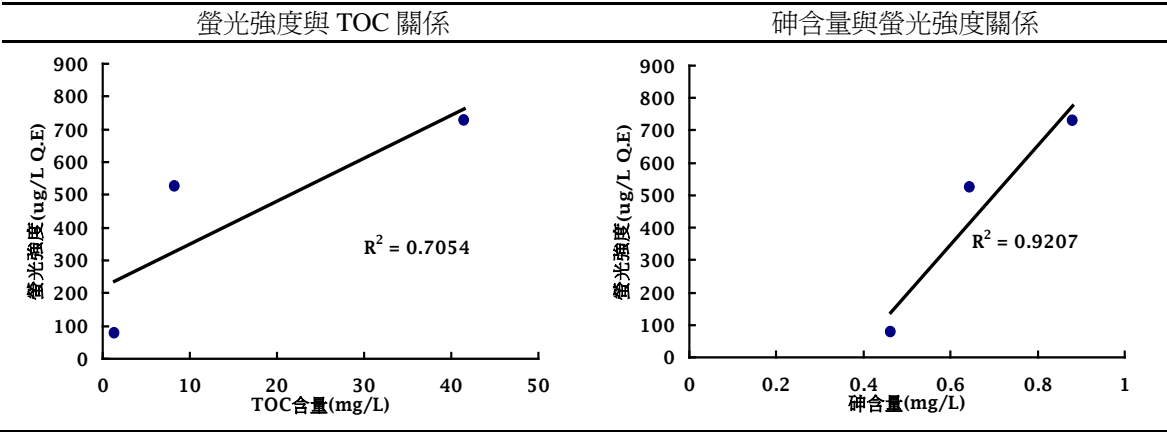
水利署南科站鄰近 3 座深層監測井地下水檢測地球化學參數的結果整理於表 5，其中總有機碳以 GW03(井深 120m)含量最高，約超過 40mg/L，而其砷含量也是 3 座深層井中最高者。另將腐殖物質螢光強度與總有機碳、砷含量作比較，如圖 5，顯示此 3 座深層井的砷含量與腐殖物質螢光強度有相關性，而腐殖質含量與總有機碳含量也有關係。部分研究文獻亦顯示，當螢光強度較高時，沉積物中的總有機碳也較高，沉積物中所含之高量有機碳可能是水中腐殖物質濃度較高之原因。過去亦有文獻<sup>[12]</sup>指出，水中腐殖物質與砷濃度確實呈現顯著的正相關性。

此外，觀察 3 座深層井地下水中硝酸鹽含量普遍都極低，甚至低於偵測極限，氨氮有部分含量，顯示地下水的還原環境最少都處於硝酸根還原態，且帶部分磷酸根，推測此區深層沈積物因富含有機物，造成有機質礦化，硝酸根還原，使得砷、鐵、錳等重金屬還原釋出至孔隙水，而被偵測到。

表 5 水利署南科站鄰近 3 座深層監測井地球化學參數分析結果統計表

井研究編號	GW01		GW02		GW03	
分析項目	100 年 5 月	100 年 8 月	100 年 5 月	100 年 8 月	100 年 5 月	100 年 8 月
氫離子濃度指數	7.3	7.7	7.4	7.6	8.1	8.4
溶氧(mg/L)	0.2	0.1	0.3	0.2	1.6	0.7
TOC(mgC/L)	1.3	7.1	8.3	3.6	41.5	-
砷(mg/L)	0.462	0.216	0.645	0.144	0.88	0.192
硫酸鹽(mg/L)	34.4	2.62	10.8	15.6	16.6	18.1
磷酸鹽(mg/L)	1.38	2.17	4.75	0.612	7.15	6.92
硝酸鹽(mg/L)	N.D	<0.1	N.D	<0.1	-	-
鐵(mg/L)	0.39	0.28	0.63	0.42	0.49	0.64
錳(mg/L)	0.08	0.03	0.04	0.12	0.02	<0.02
螢光強度 ( $\mu\text{g/L(Q.E.)}$ )	76.5	-	525.1	-	728.5	-

註：1.硝酸鹽 MDL=0.037mg/L。  
2.資料來源為本團隊實際採樣分析結果。



資料來源：本團隊實際採樣分析結果。

圖 5 3 座深層監測井腐殖質含量與總有機碳及砷含量的相關性

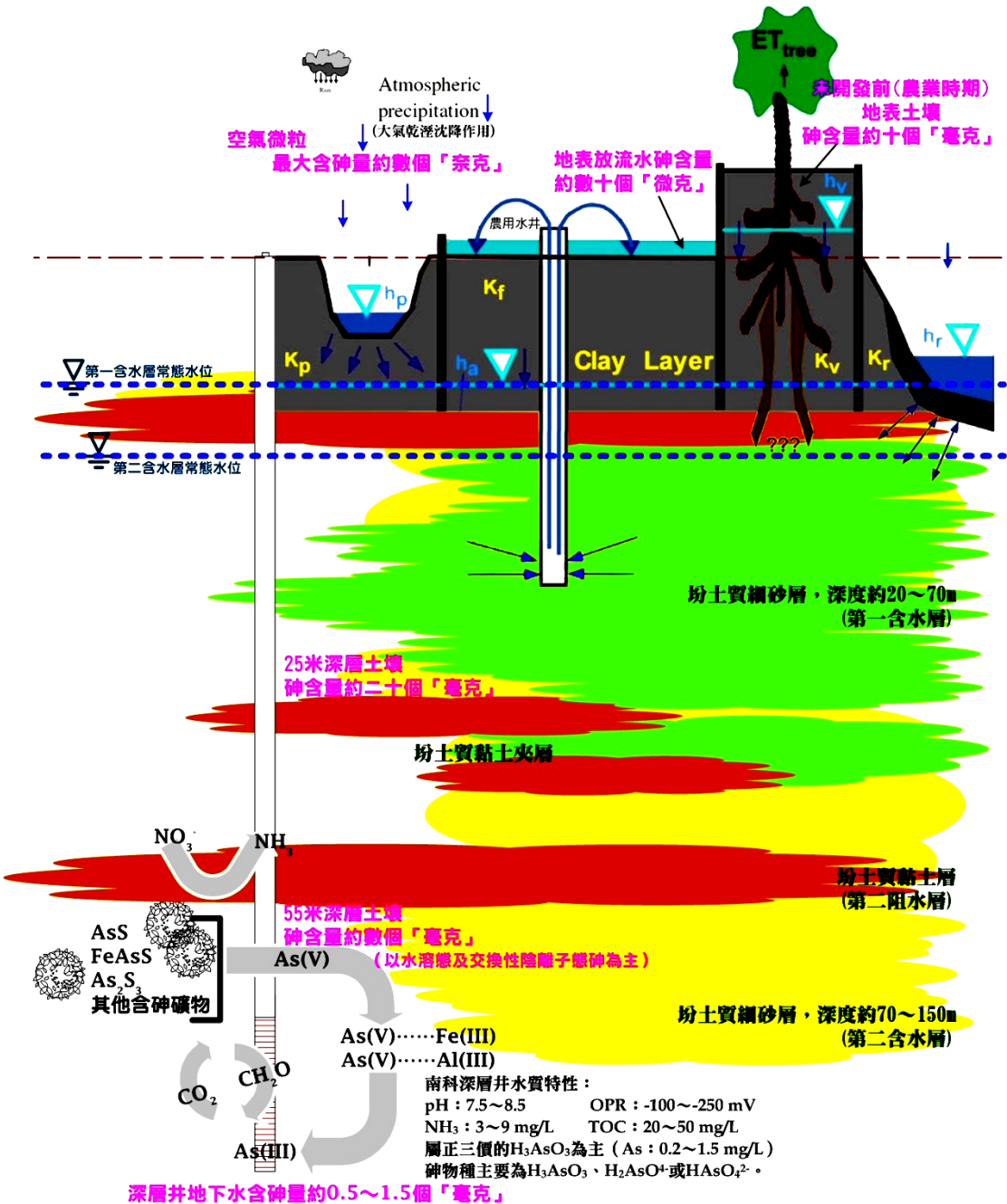


## 四、綜合討論

由於嘉南平原水文地質環境的複雜特性與重金屬砷物種的物化性質，以致影響深層井地下水質的因子很多，舉凡各類環境介質，都多少會對地下水體造成影響。茲依現階段能蒐集到的資料與調查成果，於本區環境條件下可能的地下水富集砷與轉化的概念模式，大致描繪於圖 6 的示意圖。

南科台南園區深層井砷的來源主要是沈積物中富含的有機質所致。成因則是沈積物因富含有機質，於還原環境造成有機質礦化強烈，釋出高量的水溶性螢光腐殖物質、磷酸根濃度和鹼度，同時由於深層土壤砷物種型態以水溶態及交換性陰離子態為主，土壤沈積物容易釋出其中的砷、鐵等重金屬，並與水溶性螢光腐殖物質錯合，而保持在土壤孔隙水中，造成深層地下水中高砷、高鐵和高螢光腐殖物質濃度的現象。南科台南園區 3 座深層監測井與水利署南科觀測井等幾座超過 60 公尺的深層井即是典型的例子。

此區整個砷轉化的生命週期大致可從圖 6 的空氣微粒乾溼沈降效應(奈克等級，貢獻甚小)、地表放流水逕流與淋溶效應(微克等級，貢獻甚小)、原生土壤與深層土壤富含砷的比例，到深層水文環境富含腐殖物質與沈積物有機物相等，來完整觀察砷的流布。至此，依上述多項調查資料推論南科台南園區深層井地下水富含砷的來源及成因，確實與本地區土壤岩層母質及水文地質條件有關。



資料來源：本團隊繪製

圖 6 水利署南科站鄰近地區各類環境介質砷含量分布示意圖

## 參考文獻

- 1.王榮德，飲用水改善前後，烏腳病發生率之研究，烏腳病之研究報告第 18 輯，台灣省烏腳病防治中心，1983。
- 2.陸挽中等，台南高雄地區地下水文地質概況，第二屆資源工程研討會論文集，2005。
- 3.台灣地區地下水觀測網整體計畫，經濟部水利署，1993。
- 4.嘉南平原水文地質調查研究，地質環境與資源研討會論文集，經濟部中央地質調查所，2007。
- 5.歐東坤，嘉南地區地下水砷濃度之研究，國立臺灣大學地質科學研究所碩士論文，2005。
- 6.M.Azizur Rahman et al., *Ecotoxicology and Safety*, 69, p317~324, 2008.
- 7.半導體業砷金屬作業勞工健康危害調查研究，行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，1991。
- 8.臺灣水文年報，經濟部水利署，2002~2010。
- 9.劉聰桂、畢如蓮，台灣西南海岸平原水文地質與地球化學初探，中國地質學會，1995。
- 10.呂鋒洲，烏腳病流行區井水中螢光強度、砷濃度、pH 值和總溶解固體彼此之相關性及烏腳病流行度之探討，中央地調所水文地質研討會，1989。
- 11.王子誠，嘉南平原地下水腐殖物質之含量及其與砷、鐵及錳濃度之關係，國立臺灣大學地質科學研究所碩士論文，2003。
- 12.畢如蓮，台灣嘉南平原地下水砷生成途徑與地質環境之初步探討，國立臺灣大學地質科學研究所碩士論文，1995。



## 「工業污染防治」季刊 徵稿啓事

■依據行政院公共工程委員會(90)工程企字第 90004111 號公告「技師執業執照換發辦法」第 5 條第 1 項第 4 款所訂「國內外專業期刊」一覽表，已將工業污染防治季刊登錄為專業期刊之一，環工技師投稿本刊物將取得高達 60 分積分，歡迎大家踴躍投稿。

### ■徵稿說明

1.本刊闢有下列各欄，凡有工業污染防治之研究、工程實務、個案介紹、技術新知等撰述稿均極歡迎。

- |         |           |              |
|---------|-----------|--------------|
| (1)環境保護 | (4)工程規劃設計 | (7)工業減廢／污染預防 |
| (2)處理技術 | (5)操作維護   | (8)資源回收技術    |
| (3)環境管理 | (6)污染防治實例 |              |

2.稿件請勿一稿兩投，每篇請勿超過兩萬字(含圖表)，請附中文摘要(300 字以內)，並附關鍵字。一經採用酌酬稿費，其版權即歸本刊所有。來稿限未在其他刊物發表過之文稿。

3.來稿請附真實姓名、服務單位、地址及電話，以利聯絡並對讀者負責。(文稿電子檔請逕寄至工業污染防治季刊編輯組)

4.本刊對來稿有刪改權，不採用恕不退稿，如需退稿或不願意被刪改，請在來稿中註明。

5.來稿請寄「工業污染防治」季刊編輯組信箱：[jock0314@ftis.org.tw](mailto:jock0314@ftis.org.tw)，並請將「**著作權讓渡同意書**」一併回傳。

6.通訊地址：台北市大安區四維路 198 巷 39 弄 14 號 1 樓，財團法人台灣產業服務基金會，凡需詢問本刊相關事宜，請電(02)2325-5223 轉 408「工業污染防治」季刊編輯組。

### ■編寫說明

1.章節編寫系統請如右例：一、

1.1  
1.1.1  
1.  
(1)

2.圖表序號請按照文中順序，圖表需清晰，說明文字請採用中文，編號如表 1，表 2，圖 1，圖 2 等。

3.翻譯名詞採用易通易懂者，首次出現請附原文，如沉澱(sedimentation)

4.原文名詞為首字一般不必大寫，如活性污泥法(activated sludge process)

5.一般通用之縮寫文字不必加點，如 BOD、SS 等(不必寫成 S.S)

6.採用公制單位，如 mg/L、m/d、kg/m<sup>3</sup>、d、m、min、℃等。

7.文句中之數字採用阿拉伯數字，如八十八年請寫成 88 年，可量化數字每超過三位數請以逗點區隔，如 1,250。

8.文句簡明，用字通俗即可，請儘可能避免如“的”、“之”混用情形。

9.請用直式 A4 大小由左至右書寫電子檔，圖片請掃描入電子檔。

### ■參考文獻

※文中引用文獻，請註明參考資料出處，並加註編號，例如：.....依據資料顯示<sup>[1]</sup>，造成污泥膨化之原因生物，大致上有 *Sphaerotilus natans*, *Bacillus*, *Thiothrix*, *Escherichia*, *Beggiatoa*, *Geotrichum candidum*, 絲狀增殖酵母及其他絲狀微生物，.... 活性污泥膨化之原因大致上有：菌種變異、有機負荷及食微比不當、營養劑不足、負荷突變及曝氣流型不良等因素<sup>[2]</sup>.....。

#### 參考文獻

1.陳國城，廢水生物處理學，國立編譯館主編，茂昌圖書有限公司印行，p.52～55，1991。

2.張訓中，活性污泥鬆化現象及其控制，工業污染防治，第 13 期，p.169～176，1985。

※參考資料之書寫順序如下：

期 刊：作者，篇名，出處，卷期，頁數，年月或年。

書 籍：作者，篇名，出處，頁數，年月或年。

研 討 會：篇名，研討會論文集，出版者，頁數，年月或年。

機關出版品：編寫機構，篇名，出版機構，頁數，年月或年。

## 著作權讓渡同意書

作 者：\_\_\_\_\_

題 目：\_\_\_\_\_

服務單位：\_\_\_\_\_

通訊地址：\_\_\_\_\_

電話：\_\_\_\_\_ 手機：\_\_\_\_\_

一、保證本篇文章除本次投稿外，相同內容未投國內外其他有版權之期刊；如 有上述情形願抽回本文。

二、同意將本篇文章之著作權自接受刊登日起，讓渡給經濟部工業局，財團法人台灣產業服務基金會因承辦經濟部工業局計畫，有重新製作並將本篇文章置於該會所屬網站及刊物等刊載供外界查詢之權利，但須註明本文章作者。作者保留引用文章在自己的著作的權力。如爾後有版權、著作權等之法律紛爭，文責由作者自負。

三、請於收信後五日內寄回本同意書，以便後續送審編校等事務之進行。

此 致

財團法人台灣產業服務基金會

作者：\_\_\_\_\_ 簽章

年 月 日