

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以生物淋溶法去除河川底泥重金屬之研究：
生物接種量之影響

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV92-09

執行期間：92年1月1日至92年12月31日

計畫主持人：余光昌

計畫參與人員：龔佩怡

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程科學系

中華民國93年2月15日

摘要

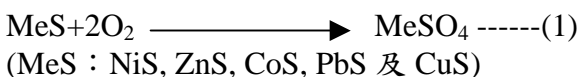
二仁溪下游河段為台灣南部地區污染最嚴重之河段之一，其底泥中更富含歷年來累積而成之高濃度重金屬。本研究主要探討不同接種百分比的變化對由二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌在進行底泥中重金屬之生物淋溶時之影響。結果顯示，接種百分比為 1.0、2.0 及 4.0% 的生物淋溶試驗中，對底泥溶液 pH 值之降低效果相差不多，並沒有明顯的差異。在不同的接種百分比試程中，總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻之溶出效率並無明顯地差異。此結果可能由於在生物淋溶試驗後，底泥溶液最終 pH 值皆為 1.4 左右所致。在不同的接種百分比生物淋溶試驗中，除了鈷與鎳以外，鉻、鋅、銅和鉛鍵結型態之分佈在淋溶前後皆為較有一致性的分佈變化。
關鍵詞：重金屬、底泥、生物淋溶、硫氧化菌、生物接種量、逐步萃取法

一、緣由與目的

在以往之研究中[1, 2, 3, 4, 5, 6]，生物淋溶的方法最早係發現在酸礦排水中，為一種自然發生之現象，其他地方也可發現此現象，如土壤酸化或污水管之冠狀腐蝕皆導因於此。但生物淋溶也有正面之作用，例如從礦物質中溶出金屬，從硫礦中回收金屬以及工業廢棄物或廢水廢棄污泥中去除重金屬等。

生物淋溶之原理可由下列反應式來說明：

direct mechanism



leaching bacteria :

Thiobacillus(T.) ferrooxidants

T. thiooxidants

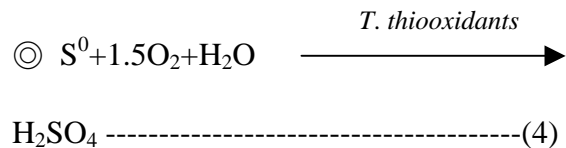
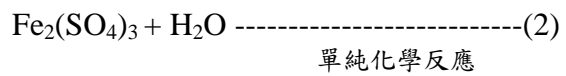
T. prosperus

T. cuprinus

Leptospirillum ferrooxidants

藉此機制來溶出重金屬，需時較長。

indirect mechanism



(2)式及(3)式反應係循環反應，持續地溶出重金屬。此二反應中係加入 FeSO₄ 做為基質，在 pH 值酸性(溶礦:pH 2.3 ; 溶污泥:pH 4.0)下，以鐵氧化菌進行生物淋溶作用。而(4)式則加入硫粉做為基質，以硫氧化菌進行生物淋溶，且無需調整 pH 值。

硫氧化菌在應用上除了 pH 值無需調整而節省費用外，尚有其他優點，包括：縮短反應時間(由 8-30 天左右降至 40 小時以下)；淋溶效果較佳；費用節省；操作上較容易；可在室溫下(20~30 °C)操作等等。

影響底泥或污泥進行生物淋溶之因素很多，包括下列各項：

1. 底泥(或污泥)特性
2. 底泥(或污泥)之起始 pH 值
3. 生物接種百分率
4. 反應停留時間
5. 基質添加率
6. 操作溫度
7. 底泥(或污泥)中 AVS 含量高低
8. 底泥(或污泥)中重金屬種類及其鍵結型態分佈
9. 營養質(N, P)之添加情形
10. 底泥(或污泥)氧化還原狀態

大部份之生物淋溶方法用在環保方面之研究，多著重於在廢水或生活污水(sewage)處理後，所產生之污泥的重金屬脫除處理，

以便有利於後續掩埋之處置。

而關於河川底泥利用生物淋溶方法來除去重金屬之研究較為缺乏，僅有 Seidel H. 等 (1997)，利用德國萊比錫當地馴養之硫氧化菌來進行研究。其結果發現，剛疏浚起來之厭氧性底泥，生物淋溶效果不佳，若將其久置一段時間，形成的好氧狀態，就可以有較高之效率。因此，以生物淋溶法脫除河川污染底泥重金屬之研究，急待加強，以便提出更好之菌種及最佳之操作條件。以生物淋溶方法處理工業廢水或生活污水污泥時，一般 Cd、Cu、Zn 溶出效率較高，Ni 次之，對 Pb 及 Cr 溶出效率最差。因此，河川底泥中 Pb、Cr 溶出效率能否提高，也是本研究之重點。

本研究之目的，乃欲以對污水廠廢棄污泥淋溶效果較好之硫氧化菌在不同硫氧化菌植種量之下針對二仁溪下游河段之底泥進行生物溶出重金屬鉛之試驗。硫氧化菌將由二仁溪底泥中馴養出當地原生菌種。而生物淋溶試驗將同時探討在不同硫氧化菌植種量之下對重金屬鉛自底泥溶出之效率以及對底泥中各鍵結態重金屬含量溶出之影響。

二、研究方法

本研究方法可分為下列各項：

1. 底泥樣品的採集

本研究將在二仁溪下游污染河段以 Ekman-Birge 採泥器採取泥樣，取 0~10cm 泥樣混合均勻，以供生物淋溶試驗用。混合泥樣將以冰盒冷藏攜回實驗室，先測其含水率，假密度後，一部分底泥在手套箱內缺氧風乾。風乾後先將硬塊搗碎，再以 2mm 細篩去除粗顆粒($dp > 2mm$)，混合均勻後放入乾燥器中等待測定其物化特性，而其他混合泥樣則供硫氧化菌馴養及生物淋溶試驗用。

2. 底泥顆粒之物化特性分析

(1) 分析顆粒中之鍵結相成分(如 Mn-oxides 及 Fe_2O_3 等)之含量。

(2) 以 Walkley-Black method 測定顆粒中有機物含量。

(3) 以 approximate gravimetric method 測定顆粒中碳酸鹽含量。

3. 硫氧化菌之馴養

取 8.0g 二仁溪底泥(濕重)放入 250mL 培養基中進行硫氧化菌之馴養。每一試程結束後，取上澄液 5 mL，放入含 250mL 培養基及 8.0g 二仁溪底泥(濕重)之錐形瓶中繼續馴養(subculturing)。培養基之組成為：

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 5.16gS/L;

NH_4Cl 1g/L

KH_2PO_4 1g/L;

$MgCl_2 \cdot H_2O$ 0.5g/L

4. 生物淋溶試驗

生物淋溶試驗之進行，係每一試程配置 4.5g/L 之二仁溪底泥(濕重)，再加入控制量之基質及 5mL 之已馴養菌種，然後再以純水稀釋至 250mL。接著，將錐形瓶放入恆溫培養箱中，在控制之不同硫氧化菌植種量(0, 1, 2, 4, 8%)之下及 120 rev/min 攪動速度下培養，每 2 至 3 日取出 5mL 樣品，經 10000g, 10min 之離心後，上澄液則供 pH、氧化還原電位(ORP)、硫酸鹽含量及重金屬鉛含量之分析，以觀察其變化。殘餘泥樣則分析重金屬各鍵結型態之分佈。

5. 以逐步萃取法(SEP)分析

底泥中重金屬各鍵結型態之分佈以 Tessier 之方法 [7] 分析。五種鍵結型態，包括 exchangeable, bound to carbonates, bound to Mn-oxides, bound to Fe-oxides, bound to organic matters 之含量總合稱為重金屬之總可萃取量(Total Extractable Heavy Metals, TEHM)。

三、結果與討論

1. 植種量的變化對生物淋溶試驗中底泥溶液 pH 值變化之影響

不同接種百分比對底泥溶液 pH 值降低之影響如圖 1 所示。研究結果發現，接種百分比為 1.0、2.0 及 4.0% 的生物淋溶試驗中，對底泥溶液 pH 值之降低效果相差不多，並沒

有明顯的差異。但是，當接種百分比增加到 8.0% 時，起始 pH 值已降至 4.7 左右，與其他試程中起始 pH 值之差距明顯地增大。在淋溶後第 6 天時，底泥溶液 pH 值即降至 2.0 左右。於第 9 天時，pH 值則下降至 pH 值 1.4 左右，一直穩定到試程結束。在接種百分比為 1.0、2.0 及 4.0% 的試程中，初期 pH 值也均有上升之趨勢。然而，在 8.0% 的接種百分比試程中，因接種液能提供部份之酸度，使得起始 pH 值已先降至 4.7 左右。所以在淋溶過程中，底泥溶液 pH 值並沒有初期上升之現象並且在較短的時間內(淋溶後第 9 天時)即可達到較低且穩定之 pH 值。而不同接種百分比(1.0、2.0、4.0 及 8.0%)的生淋溶試驗中，在試程結束後(第 26 天)，最終 pH 值均可降至 1.4 左右。此結果顯示，高接種百分比能使 pH 值較快下降，但最終穩定 pH 值仍然與較低之接種百分比之最終穩定 pH 值相同。

在生物淋溶程式中，能以直接和間接機制之理論來解釋底泥溶液 pH 值在淋溶過程中的變化(Tyagi *et al.*, 1993)。生物淋溶初期階段主要因微生物新陳代謝作用和底泥溶液中硫酸鹽伴隨的釋出(直接機制)。在生物淋溶後期階段，則是由於硫氧化菌氧化硫代硫酸鹽產生硫酸和形成硫酸鹽的過程中伴隨著質子的釋出(間接機制)。然而，在沒有接種體的生物淋溶試驗中，可明顯看出底泥

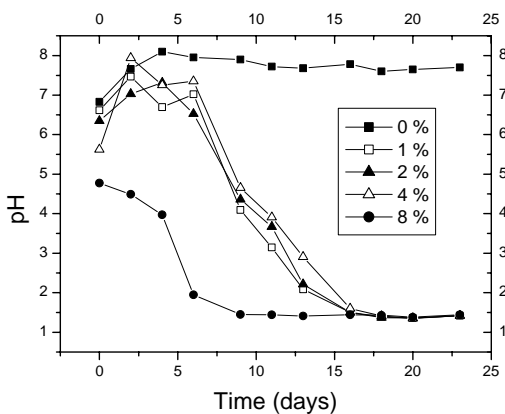


圖 1 不同植種量的變化對底泥溶液 pH 值變化之影響

溶液沒有獲得因硫氧化菌(接種體)氧化硫化物形成硫酸鹽的過程中所伴隨釋出之質子(間接機制)來使 pH 值下降，卻又受到底泥之

強大緩衝能力或鹼性物質自底泥中釋出之影響(Sreekrishnan *et al.* 1996)，或是進行直接機制反應時(Elzaky and Attia, 1995)，也可能因硫化物被細菌氧化形成硫粉時釋出 OH^- ，使得底泥溶液 pH 值沒有後續的下降，反而呈現微幅上升。

2. 植種量的變化對生物淋溶試驗中底泥溶液氧化還原電位變化之影響

在不同接種百分比的生物淋溶試驗中，接種百分比的變化對底泥溶液中氧化還原電位(ORP)之影響，如圖 2 所示。結果發現，底泥溶液氧化還原電位在有接種(1.0、2.0、4.0 及 8.0%)的試程中比沒有接種的試程中為高。在接種百分比為 1.0、2.0、4.0% 的試程中，底泥溶液中 ORP 之變化皆相似。接種百分比為 8.0% 的試程中，底泥溶液 ORP 在第 4 天後比其他試程微幅較高。第 11 天時即達到穩定值約 +450mv，並一直持續至試程結束無太大之變化。在有接種(1.0、2.0、4.0 及 8.0%)的試程中，於試程結束時(23 天)底泥溶液之 ORP 皆相似約達 +450mv 左右。此結果顯示，當接種百分比的增加與底泥溶液中 ORP 之變化並無明顯之相關性。然而，在無接種的試程中，缺乏硫氧化菌(接種體)之生物氧化作用，僅利用因攪動而溶入的氧氣之氧化作用，使得溶液中電子接受者(氧化態物質)較少。因此，底泥溶液中 ORP 之變化僅呈現小幅度之上升趨勢並無明顯之差異。

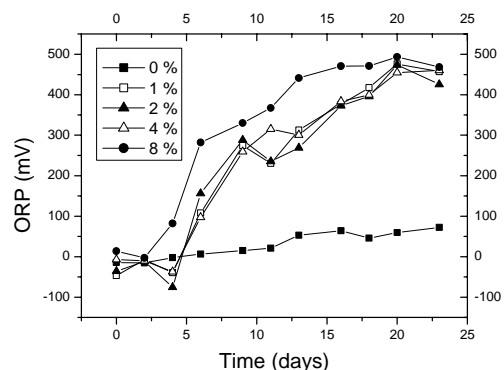


圖 2 不同植種量的變化對底泥溶液中 ORP 變化之影響

3. 植種量的變化對生物淋溶試驗中底泥溶

液中硫酸鹽含量變化之影響

不同接種百分比對底泥溶液中硫酸鹽濃度變化之影響如圖 3 所示。在有接種(1.0、2.0、4.0 及 8.0%)的生物淋溶試驗中硫酸鹽含量比在沒有接種(0%)的生物淋溶試驗中明顯地高出許多。在接種百分比為 1.0、2.0 及 4.0% 的試程中，淋溶過程中底泥溶液中硫酸鹽含量之變化相差不多，並無太大之差異。然而，接種百分比為 8.0% 的試程中，在淋溶後第 9 天時，硫酸鹽含量達到最大值約 19,000mg/L，且明顯地比其他試程中為高。此外，在沒有接種的生物淋溶試驗中，則硫酸鹽含量在淋溶過程期間均相當低，而且沒有太大之變化。

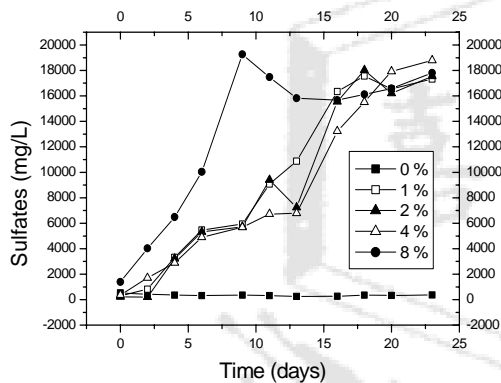


圖 3 不同植種量的變化對底泥溶液中硫酸鹽含量變化之影響

4. 植種量的變化對總可萃取鉛溶出效率之影響

經生物淋溶後，在不同的接種百分比試程中，總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻之溶出效率並無明顯地差異(如表 1 所示)。此結果可能由於在生物淋溶試驗後，底泥溶液最終 pH 值皆為 1.4 左右所致(如圖 1 所示)。除了接種百分比為 1.0% 的試程，鈷在不同接種百分比(2.0、4.0 及 8.0%)的試程中，其溶出率皆在 80% 以上。然而，鉛在不同接種百分比試程中的溶出效率則有較為顯著的差異。除了在 2.0% 的接種百分比試程中，鉛的溶出率達 67.5% 之外，其他試程中鉛的溶出效率則皆僅為 46% 左右，為所有重金屬中溶出效率最低之金屬。

表 1 之結果顯示，總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻在相同的接種百分比試程中之溶出效率明顯地比總可萃取的鉛和鈷之溶出率為

高。在不同的接種百分比試程中，總可萃取的鎳、鋅、銅和鉻之溶出效率最高，皆可達到 90% 以上；鈷之溶出率次之，約為 80% 左右；鉛的溶出率最低，只介於 65%~45% 之間。TEHM 的平均溶出效率之次序為鋅、銅、鎳 > 鉻 > 鈷 > 鉛。

5. 氟鹽濃度的變化對生物淋溶前後重金屬鍵結型態分佈變化之影響

在不同的接種百分比生物淋溶試驗中，除了鈷與鎳以外，鉻、鋅、銅和鉛鍵結型態之分佈在淋溶前後皆為較有一致性的分佈變化(圖 4)。鉻在淋溶後，雖然與鐵氧化物鍵結百分比減少，但與有機物及錳氧化物鍵結的百分比卻增加。而鉻於淋溶前後，則都主要與鐵氧化物及有機物鍵結。於淋溶前，鋅在不同的接種百分比試程中主要與鐵氧化物及有機物鍵結，淋溶後，與可交換態、碳酸鹽及錳氧化物鍵結態之鍵結百分比則明顯地增加。銅在淋溶前後，鍵結型態分佈之變化與鋅之變化相似。與有機物鍵結百分比於淋溶前後由 98% 減少至 40%，但與碳酸鹽及錳氧化物鍵之鍵結百分比則分別由 1.1% 及 0.0% 增加為 15% 及 30% 左右。鉛在淋溶前，主要與碳酸鹽、鐵氧化物及有機物鍵結；但於淋溶後，則主要與碳酸鹽及錳氧化物鍵結態。鉛與鐵氧化物及有機物鍵結百分比在淋溶後有顯著性地減少，其鍵結百分比在淋溶前後之差距分別為 28% 及 25%，而與錳氧化物鍵結百分比在淋溶後則明顯地增加約 37%。

在各種接種百分比試程中，鈷為六種重金屬中於淋溶前後鍵結型態分佈變化較無一致性之重金屬。當接種百分比為 1.0% 時，鈷在淋溶前後，各鍵結型態鍵結百分比並無太大之差異，皆主要與碳酸鹽、鐵氧化物及有機物鍵結。在接種百分比為 2.0 與 8.0% 的試程中，與有機物鍵結百分比由 34% 減少至 0%，而與可交換態之鍵結百分比則由 3% 增加至 25% (接種百分比為 2.0% 時)；與錳氧化物鍵結態百分比則由 2% 增加至 22% (接種百分比為 8.0% 時)。在接種百分比為 4.0% 的試程中，在淋溶後與碳酸鹽及有機物鍵結百分比減少，而與錳氧化物及鐵氧化物鍵結百分比則明顯地增加。在接種百分比為 2.0% 的試程中，在淋溶後，主要與可交換態、碳酸鹽及鐵氧化物鍵結。而在接種百分比為 4.0 與 8.0% 的試程中，在淋溶後主要與碳酸鹽及鐵

氧化物鍵結。

鎳在淋溶前，主要與鐵氧化物、碳酸鹽及有機物鍵結；而在淋溶後，則主要與可交換態、碳酸鹽及鐵氧化物鍵結。在淋溶前後，與可交換態之鍵結百分比明顯地增多；而與鐵氧化物鍵結百分比則明顯地減少。鎳與有機物鍵結之鍵結百分比在接種百分比為 1.0 與 4.0% 的試程中，在淋溶後，明顯地減少約 10% 左右。然而，鎳與碳酸鹽鍵結之鍵結百分比則在接種百分比為 2.0 與 8.0% 的試程中明顯地減少約 10% 左右。

在不同的接種百分比生物淋溶試驗中，重金屬之殘餘鍵結相之分佈如圖 4.4.6 所示。鉻淋溶後之還原相百分比比較原泥樣低，而氧化相之百分比則比原泥樣還高。銅淋溶後殘餘鍵結相之分佈情形與鉛相同；氧化相之百分比明顯地較原泥樣低。然而，與易溶出相及還原相之百分比則為比原泥樣高。鎳與鋅淋溶後還原相與氧化相百分比減少，與易溶出相之百分比為增加。尤其，鋅淋溶後，易溶出相百分比比較原泥樣高出許多。研究結果顯示，殘餘在底泥中的銅、鎳與鋅再溶出之傾向相當高。鈷在接種百分比為 2.0 與 4.0 % 的試程中淋溶後，氧化相百分比減少，而易溶出相之百分比為增加。然而，在接種百分比為 4.0 與 8.0% 的試程中淋溶後，還原相之百分比則比原泥樣還高。

五、參考文獻

1. Seidel H., Ondrusch Ka. J., Morgenstern P. and Stottmeister U., 1997, Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Aquatic Sediments Using Indigenous Sulfur-Oxidizing Bacteria : A Feasibility Study, International Conference on Contaminated Sediments, preprints, Vol. I, pp. 420-427.
2. Tyagi R. D., Blais J. F., Auclair J. C. and Meunier N., 1993, Bacterial leaching of Toxic Metals from Municipal Sludge : Influence of Sludge Characteristics, *Wat. Env. Res.*, Vol. 65, No. 3, pp. 196-204.
3. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J.C. and Lavoie M. C., 1992, Indicator Bacteria Reduction in Sewage Sludge by a Metal Bioleaching Process, *Wat. Res.*, Vol. 26, No. 4, pp. 487-495.
4. Couillard D. and Chartier M., 1991, Removal of Metals from Aerobic Sludges by Biological Solubilization in Batch Reactors, *J. Biotechnology*, Vol. 20, pp. 163-180.
5. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C., 1992, Bioleaching of Metals from Sewage Sludge by Sulfur-Oxidizing Bacteria, *J. Envir. Engrg.*, Vol. 118,

No.5, pp. 690-707.

6. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C. and Huang C.P., 1992, Comparison of Acid and Micro bial Leaching for metal Removal from Municipal Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, No.1-2 pp. 197-206.

表 1 不同的接種百分比下，生物淋溶前後重金屬總可萃取量之變化

Status	TEHMs					
	Ni	Zn	Co	Cu	Pb	Cr
	(mg/kg)					
Raw sediments	198.7	1241.5	5.7	1087.9	373.6	336.8
After bioleaching						
2.5mL/0.25L	7.2	30.5	1.2	35.5	200.1	27.4
(1%)	(96.4%) ^a	(97.5%)	(78.9%)	(96.7%)	(46.4%)	(91.9%)
5.0mL/0.25L	6.1	26.2	0.8	28.5	121.4	19.9
(2%)	(96.9%)	(97.9%)	(86.0%)	(97.4%)	(67.5%)	(94.1%)
10.0mL/0.25L	6.2	30.4	0.7	36.3	201.9	26.5
(4%)	(96.9%)	(97.5%)	(87.7%)	(96.7%)	(46.0%)	(92.1%)
20.0mL/0.25L	6.2	31.3	0.9	29.9	203.6	27.8
(8%)	(96.9%)	(97.5%)	(84.2%)	(97.3%)	(45.5%)	(91.7%)

^a: 淋溶後之溶出量佔原底泥中 TEHM 之比例

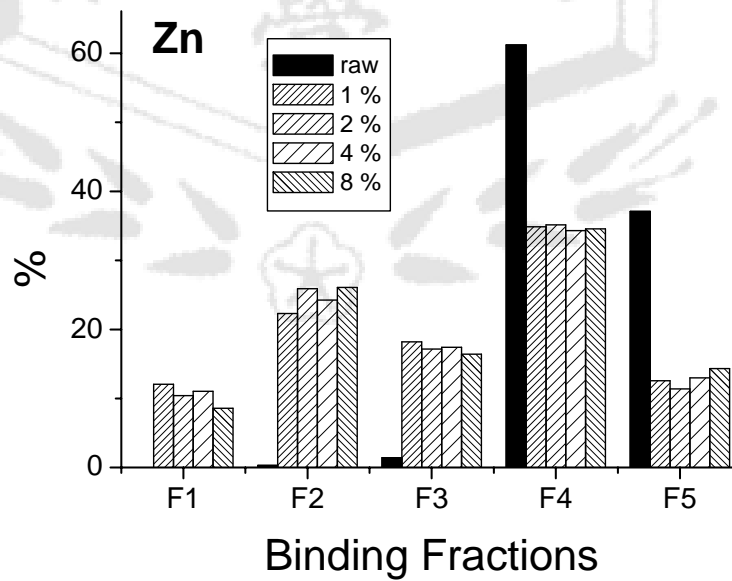
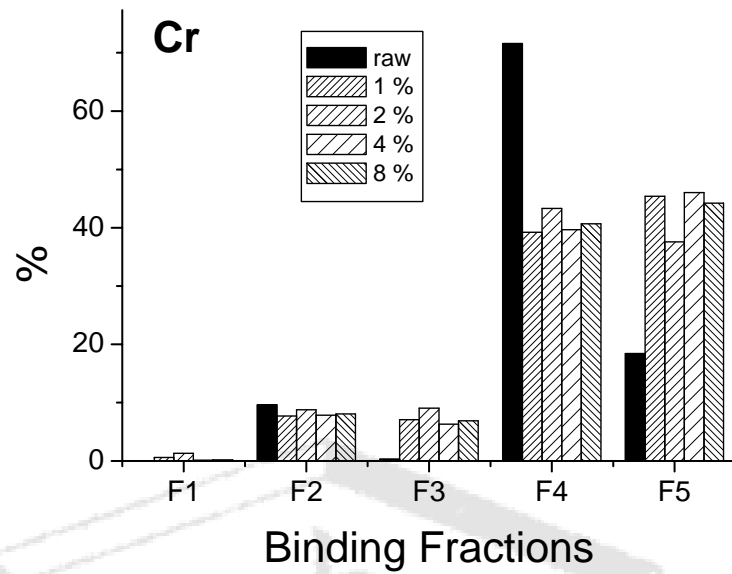


圖 4 不同的接種百分比對生物淋溶前後重金屬鍵結型態之影響 (F1:可交換態；F2:與碳酸鹽鍵結態；F3 與錳氧化物鍵結態；F4 與鐵氧化物鍵結態；F5 與有機物鍵結態)