

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 以硫氧化菌淋溶二仁溪底泥重金屬之研究

Bioleaching of heavy metals from contaminated  
sediments of the Ell-Ren river using sulfur-oxidizing  
bacteria

計畫類別： 個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2313 - B - 041 - 005 -

執行期間：88 年 08 月 01 日至 89 年 07 月 31 日

計畫主持人：余光昌

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

中 華 民 國 八 十 九 年 十 月 十 二 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 以硫氧化菌淋溶二仁溪底泥重金屬之研究

Bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of the

Ell-Ren river using sulfur-oxidizing bacteria

計畫編號：NSC 89-2313-B-041-005

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：余光昌 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

共同主持人：何先聰 嘉南藥理科技大學工業安全衛生系

共同主持人：陳淑芬 嘉南藥理科技大學保健營養系

計畫參與人員：蔡利局 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

### 一、中文摘要

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。過去幾年，本研究群已針對二仁溪各河段底泥各層深度中重金屬之鍵結形態及含量分佈進行研究，並以化學萃取方式 - 酸化及螯合劑萃取法來探討底泥中重金屬釋出之可能性。本研究主要藉由二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌來做為生物淋溶之主要微生物，進行底泥中硫化物或額外添加硫之氧化作用以形成硫酸進而溶出底泥中重金屬。結果顯示，生物淋溶過程中，底泥 pH 逐漸降低，氧化還原電位逐漸升高，底泥中之硫化物及添加之硫代硫酸鈉逐漸轉變為硫酸鹽。此外，在以逐步萃取法(SEP)分析底泥中重金屬之鍵結形態之後發現，經生物淋溶之後，銅、鋅、鎳之溶出量分別佔底泥中可萃取之銅、鋅、鎳總量(TEHM)之 94.9 %、96.3 %及 94.3%。然而，鉛所釋出的量則顯著偏低，僅佔其 TEHM 之 21.3 %，最主要原因為“與有機物鍵結”的鉛(佔 TEHM 之 68.4 %)經生物淋溶之後，其釋出量太低(僅佔 TEHM 之 19.2 %)，另外，有部分自各鍵結形態釋出之鉛轉移與碳酸鹽結合(約佔 TEHM 之 12.5%)，導致鉛以生物淋溶方式自底泥中脫除之效果較低。

關鍵詞：重金屬、底泥、生物淋溶、硫氧化菌、逐步萃取法

#### Abstract

Lower section of the Ell-Ren river, locates in area of Tainan, has been heavily polluted with heavy metals. The spatial distribution of heavy metal binding forms in the sediments of the Ell-Ren river as well as their remobility were explored by our group in past. In addition, chemical extraction method, including acidifying and chelating methods, had been used to remobilize heavy metals from the Ell-Ren river sediments by our group. High cost of dosage was the obstacle in the practical applicability of chemical extraction methods. Therefore, the aim of this study

wish to remobilize heavy metals from dredged sediments of the Ell-Ren river by using bio-leaching method within the following three years. The bioleaching method proceed with indigenous sulfur oxidizing bacteria originated from the Ell-Ren river sediments to oxidize the reduced sulfur or added sulfur to form sulfuric acid. Then, the increasing acid enables the remobilization of heavy metal from the sediments. Results indicate that pH of the sediments gradually decreased from 7.5 to 2.5 within the bioleaching process whereas the oxidation-reduction potential (ORP) and sulfates content in the sediments gradually increased. Results also indicate that the amount of extracted Cu, Ni and Zn were higher than that of extracted Pb. From the findings of sequential extraction procedure, it can be noted that the strong binding ability of Pb with organic matters and carbonates contributes to the strong retention of Pb in the sediments.

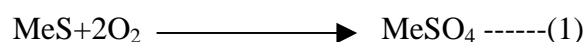
**Keywords:** Heavy Metal, Sediment, Bioleaching, Sulfur Oxidizing Bacteria, Sequential Extraction Procedure

### 二、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



(MeS : NiS, ZnS, CoS, PbS 及 CuS)

leaching bacteria :

*Thiobacillus(T.) ferrooxidans*

*T. thiooxidans*

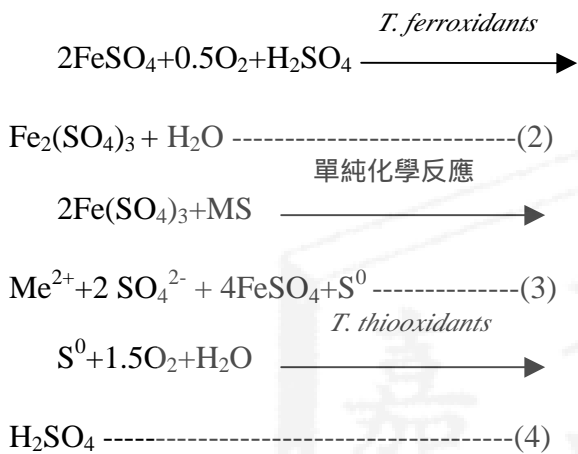
*T. prosperus*

*T. cuprinus*

*Leptospirillum ferrooxidans*

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  $\text{FeSO}_4$  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針對二仁溪下游河段之底泥進行生物溶出重金屬試驗。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重金屬(Cu, Zn, Co, Ni, Cr, Pb)自底泥溶出之效率以及底泥中各鍵結態重金屬含量溶出之比例。

### 三、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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	10g/L
NH <sub>4</sub> Cl	1g/L
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1g/L
MgCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0.5g/L

### 4. 生物淋溶試驗

生物淋溶試驗之進行，係每一試程取 8.0g 二仁溪底泥(濕重)，放入錐形瓶中，再加入控制量之基質及控制量之已馴養菌種，然後再以純水稀釋至 250mL。接著，將錐形瓶放入恒溫培養箱中，在控制之溫度(25 )及 150rev/min 攪動速度下培養，每 2 至 3 日取出 15mL 樣品，經 10000g，15min 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(Cu, Zn, Co, Pb, Cr 及 Ni) 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總可萃取量(Total Extractable Heavy Metals, TEHM)。

## 四、結果與討論

### 1. 底泥之特性分析

二仁溪底泥中重金屬總可萃取量如 Table 1 所示，鋅含量最高達 1241.5 mg/kg，銅含量次之達 1087.9mg/kg，鈷含量較少僅 5.7mg/kg。

底泥中各鍵結相之化學組成重量比如 Table 2 所示，含水率為 44.6%，碳

酸鹽含量較高達 10.35%，鐵氧化物及有機物含量次之，分別為 2.52 及 2.92%。錳氧化物含量較少僅 0.12%。

底泥中重金屬各鍵結型態之分佈如 Table 3 所示，鎳主要與鐵氧化物及碳酸鹽鍵結，分別佔其 TEHM 之 40.9 及 30.8%；鋅主要與鐵氧化物鍵結(佔其 TEHM 之 61.2%)，其次為與有機物鍵結(佔其 TEHM 之 37.1%)；鈷與鐵氧化物、碳酸鹽及有機物之鍵結量相近，分別佔其 TEHM 之 33.4 28.6 及 34.4%；銅絕大多數與有機物鍵結(佔其 TEHM 之 97.7%)；鉛與碳酸鹽、鐵氧化物及有機物之鍵結量也很相近，分別佔其 TEHM 之 32.4、36.5 及 29.2%；而鉻則主要與鐵氧化物鍵結(佔其 TEHM 之 71.6%)。

### 2. 淋溶過程 pH、ORP 及硫酸鹽之變化

硫氧化菌淋溶二仁溪底泥過程中 pH 及 ORP 之變化如 Figure 1 所示。隨著淋溶過程之進行，pH 逐漸下降，尤其在第三天至第九天間，由 pH6.8 下降至 pH2.5 左右。而在氧化還原電位(ORP)方面，變化之趨勢剛好與 pH 相反。由淋溶過程初期之 -200mV，快速上升至第五天之 +200mV。此結果顯示底泥環境在淋溶過程中由厭氧轉變為好氧。

硫氧化菌氧化基質中之硫化物及底泥中之酸可揮發硫化物(AVS)之過程，促使質子(H<sup>+</sup>)釋出，而 pH 逐漸下降。同時，因硫化物氧化也造成硫酸鹽逐漸升高(Fig. 2)。硫酸鹽之形成量快速增加，在第六天即達最大量(8000 mg/L)，然後緩慢下降趨穩。

### 3. 淋溶前後各種重金屬鍵結型態之變化

以 SEP 分析底泥中重金屬在經生物淋溶過程之後，其鍵結形態之變化(如 Table 3 所示)發現，經生物淋溶之後，銅、鋅、鎳之溶出量分別佔底泥中可萃取之銅、鋅、鎳總量(TEHM)之 94.9%、96.3% 及 94.3%。然而，鉛所釋出的量僅佔其 TEHM 之 21.3%，最主要原因為“與有機物鍵結”的鉛(佔 TEHM 之 68.4%)經生物淋溶之後，其釋出量太低(僅佔 TEHM 之 19.2%)，另外有部分自各鍵結形態釋出之鉛轉移與碳酸鹽結

合(約佔 TEHM 之 12.5%), 導致鉛以生物淋溶方式自底泥中脫除之效果較低。此外, 鉻之去除率也不太好, 僅 52.9%, 最主要因為其與有機物之鍵結量不減反增(增加 12%)所致。

## 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 Microbial Leaching for metal Removal from Municipal Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, No.1-2 pp. 197-206.
7. Tessier A., Rapin F. and Carignan R. (1985) Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 47, pp. 1091-1098.

Table 1 Total extractable heavy metals (TEHM) in the sediments.

Ni	Zn	Co	Cu	Pb	Cr
(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
198.7	1241.5	5.7	1087.9	373.6	336.8

Table 2. Characteristics of the sediments.

Water content (%)	Carbonates (% as CaCO <sub>3</sub> )	Fe-oxides (% as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Mn-oxides (% as MnO <sub>2</sub> )	Organic matters (%)
44.6	10.35	2.52	0.12	2.92

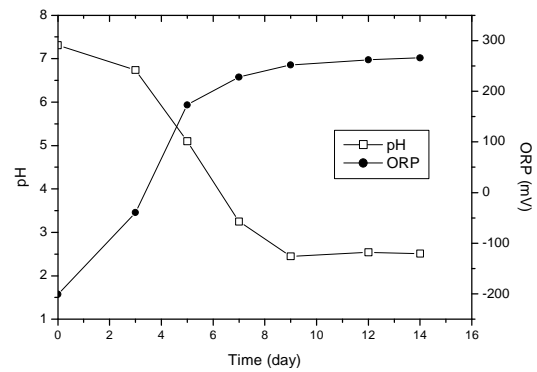


Fig. 1 Variations of pH and ORP during bioleaching process.

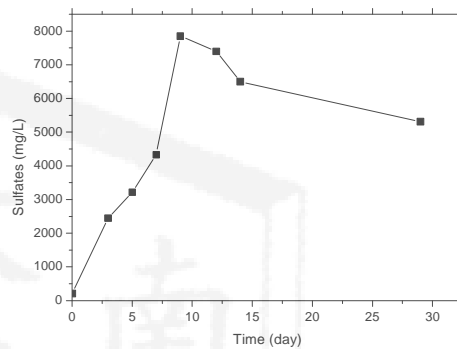


Fig. 2 Variations of sulfates during bioleaching process.

Table 3. Variation of geochemical partitioning of total extractable heavy metals (TEHM) before and after bioleaching.

Metal	Pattern	Remob. (%)	Exch. (%)	Bound to			
				Carbonates (%)	Mn-oxides (%)	Fe-oxides (%)	Bound to org. (%)
Ni	before	-	6.1	30.8	5.9	40.9	16.3
	after	94.3	1.5	0.8	0.0	1.6	1.8
Zn	before	-	0.0	0.3	1.4	61.2	37.1
	after	96.3	0.2	1.3	0.2	1.3	0.7
Co	before	-	2.1	28.6	1.5	33.4	34.4
	after	77.8	0.0	0.0	0.0	0.0	22.2
Cu	before	-	0.8	1.1	0.0	0.4	97.7
	after	94.9	0.3	1.0	0.0	1.1	2.7
Pb	before	-	0.9	32.4	0.9	36.5	29.2
	after	21.3	0.4	12.5	0.0	16.6	49.2
Cr	before	-	0.0	9.6	0.3	71.6	18.4
	after	52.9	0.0	2.0	0.0	14.7	30.4