行政院國家科學委員會專題研究計畫　成果報告

建立河川底泥中多氯聯苯污染之環境復育方法

計畫類別：個別型計畫
計畫編號：NSC93-2313-B-041-002-
執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日
執行單位：嘉南藥理科技大學環境資源管理系

計畫主持人：陳意銘

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中　華　民　國 94 年 10 月 27 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

建立河川底泥中多氯聯苯污染之環境復育方法

Establishment of Environmental Remediation for Polychlorinated Biphenyls Contaminated River Sediments

計畫編號：NSC-93-2313-B-041-002

執行期限：93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

主持人：陳意銘　　嘉南藥理科技大學環境資源管理系

一、　中英文摘要

本研究計畫對二仁溪底泥中的多氯聯苯污染進行為期三年的觀察，以了解本土自然環境中多氯聯苯的轉變情形。在第一年的工作中，首要工作在建立各多氯聯苯分子的脫氯勢能資料，結果顯示，選定之商品用多氯聯苯混合物常見的 15 種多氯聯苯同類物中，有 11 種可在 120 天之培養期間進行脫氯作用，顯見二仁溪底泥之土生微生物可廣泛地對各種多氯聯苯同類物進行脫氯作用。至於二仁溪底泥之多氯聯苯污染變遷觀察方面，本年度計畫重點在於建構不同底泥中的多氯聯苯污染指紋 (PCBs contamination fingerprints)，經採集五處二仁溪下游底泥樣本，分析結果顯示底泥應該是同時受到商品化多氯聯苯 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 的污染，且各地點之污染狀況相當類似，此外尚有明顯之脫氯作用產物的累積。在長期觀察之準備工作方面，針對這五處底泥，進行多孔性通透管柱之裝填，再埋入原來地點，預計每隔一年取出管柱進行分析，結果將可用來了解該地點之多氯聯苯環境自淨的功能。

關鍵詞：多氯聯苯、脫氯勢能、污染指紋、脫氯作用

Abstract

This study was dedicated to survey the transformation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in natural environment by a three-years observation of PCBs in Erh-Jen River sediments. In the first year's work, the dechlorination potential of various PCB congeners was evaluated. 11 PCB congeners from 15 ones that were familiar in Aroclors could be dechlorinated within a incubation period of 120 days. The results suggested the PCBs-dechlorinating microorganisms were widespread in Erh-Jen River sediments. In the research of the fate of PCBs in river sediments, this year's work was focusing on establishment of PCBs contamination fingerprints in sediments. After analyzing 5 sediment samples, the results showed that the sediments were contaminated by Aroclor 1242 and Aroclor 1254. And the PCBs-dechloriantion products were also found in these samples. Furthermore, for long-term observation, 5 sediment columns were set and buried in the riverbed. By analyzing the PCBs in column sediments every year, the PCBs natural attenuation and environmental remediation were investigated.

Keywords : Polychlorinated biphenyls, Dechlorination potential, Contamina -tion fingerprint, Dechlorination.

二、　緣由與目的

多氯聯苯結構繁複，為一個聯苯分子上接著1～10個不等的氯基，理論上有209種同類物（PCB congeners），至於一般使用之商品化多氯聯苯（commercial PCBs）並不是單一種類的PCB congener，而是將多種的PCB congeners混合後上市，其中一類由美國製造而在臺灣被廣泛使用的為Aroclors。自70年代各國陸續停止生產以來，超過10萬公噸的多氯聯苯流散到環境中，有的污染到生物圈[1,2,3]，有的污染到生物本身如水生生物[4]、植物[5]、人體組織[6]等，台灣地區的水生生物與人體脂肪組織也有污染報告提出[7,8]。

美國的哈德遜河的多氯聯苯污染十分嚴重，流域中多氯聯苯污染濃度超過100ppm 的地點比比皆是，甚至數處超過500ppm[9]，造成該地環境與棲息生物的一大浩劫。所幸台灣地區不致有類似哈德遜河般的大規模嚴重污染，污染原因大多屬於多氯聯苯容器隙漏。灣裡地區位於台南市與高雄縣交界的二仁溪下流流域，自1966 年成立專業區開始進行廢五金再生產事業，長期的焚燒廢五金，電纜，電路板與電子器材等已造成河川的嚴重污染，在靠近灣裡一帶的河岸土壤經檢測發現有0.05～2ppm的多氯聯苯污染[10]，而河流中的底泥與魚樣品中分別有0.345～8.55ppm[11]以及 0.12～1.92ppm[12]的污染，所以除了重金屬外，二仁溪流域的多氯聯苯也是一個相當嚴重且需要重視的污染問題。

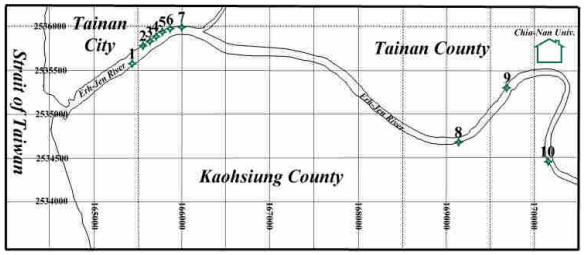
但是運用人為方式清除已然散布到環境中的多氯聯苯污染是件非常不易的事，因此在有效的處理技術被研發應用前，了解自然界中現存多氯聯苯污染的流布，轉化機制，並掌握其對環境的危害情形而進一部控制其破壞程度是十分重要的。本研究擬探討二仁溪流域底泥中多氯聯苯的變遷情形，選擇二仁溪做為標的地點的原因在於該地區的多氯聯苯污染屬於大範圍的，幾乎涵蓋整個河川下游，因此取樣分析時較不會產生樣品的代表性問題，其次本區域的廢五金處理方式，數年前已被宣布為非法行為，近年來已無該類非法作為，故其多氯聯苯的污染屬於只減不增的情形，便於數據資料的統算。

因此本研究擬針對二仁溪底泥中的多氯聯苯污染進行為期三年的觀察，以了解本土自然環境中多氯聯苯的轉變情形。在第一年的工作中，首先先建立各多氯聯苯分子的脫氯勢能資料。當脫氯勢能資料建立完成，便可預測這些多氯聯苯分子在環境中經脫氯作用所可能生成的脫氯產物，如此在分析底泥中多氯聯苯的污染組成時便可刪去不可能出現的 PCB congeners，以簡化定性與定量上的工作。污染變遷觀察方面，在二仁溪下游分五個採樣點採取 20 ~ 50 公分深度的底泥樣本，混合後分析其中各多氯聯苯分子的含量，配合上該多氯聯苯分子的脫氯勢能，建構該點的多氯聯苯污染指紋(PCBs contamination fingerprints)，這資料可用來了解污染情形與該地區對多氯聯苯行生物自淨的功能。

三、　結果與討論

(一)二仁溪底泥之脫氯微生物調查與多氯聯苯分子的脫氯勢能分析

本研究分兩部份，首先是二仁溪底泥脫氯微生物之普遍性調查，研究自二仁溪中下游採集十處底泥(S1~S10，採樣點如圖一所示)，取得底泥微生物菌液，放入含 45 ml 天然底泥水培養基的血清瓶（120ml）中，加入 234-三氯聯苯(234-trichlorobiphenyl, 234-CB)，進行脫氯實驗。



圖一 二仁溪底泥之採集點

實驗結果如表一所示，在添加 yeast extract 的情況下，底泥中的微生物得到充分的養分，使底泥微生物更有活動力，其甲烷產生量也較未添加 yeast extract 的組別(data not shown)更多，使培養條件呈現更厭氧狀態，經過 60 天的培養後，S1、S2、S4 和 S7 點的 ORP 值皆底於-410m V，其他點 S3、S5、S6、S8、S9 和 S10 點的 ORP 值也低於-370 m V，而點 S1、S2、S4 和 S7 的脫氯情形，遲滯期皆為 60 天，其他點的脫氯現象延後 10~30 天，所有 10 點顯示在 160 天前 2,3,4-CBp 將完全脫氯為 2,4-CBp。

表一　二仁溪底泥微生物在添加 yeast extract 培養基中對 2,3,4-CBp 之脫氯作用

菌源	培養基	YE	遲滯期 (day)	2,3,4-CBp 完全轉化 (day)	最終產物	ORP (mV)	甲烷濃度 (%)
S1	SW*	5	60	90	2,4-CBp	-439	++**
S2	SW	5	60	90	2,4-CBp	-441	++
S3	SW	5	70	120	2,4-CBp	-405	++
S4	SW	5	60	100	2,4-CBp	-421	++
S5	SW	5	80	120	2,4-CBp	-403	++
S6	SW	5	60	120	2,4-CBp	-398	++
S7	SW	5	60	100	2,4-CBp	-416	+++
S8	SW	5	80	140	2,4-CBp	-378	++
S9	SW	5	80	140	2,4-CBp	-406	++
S10	SW	5	90	160	2,4-CBp	-395	++

*SW: 底泥水培養基

**甲烷濃度 “-“：<0.5%，“+”：0.5%~2%，“++”：2%~5%，“+++”：>5%

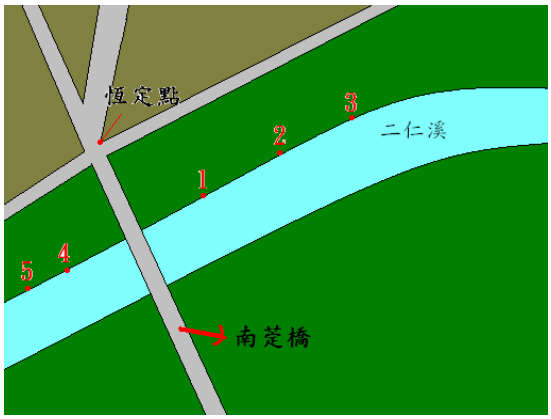
第二部份之研究工作，就 10 處地點中之 S1 點和 S2 點進行其他 14 種多氯聯苯單品之脫氯實驗，結果顯示其中有 10 種單品可在 120 天之培養期內產生脫氯作用(表二)，其氯基脫除位置均為間位與對位，並無任何鄰位氯基脫除之現象。

表二 S1 與 S2 底泥微生物對各多氯聯苯單品之脫氯作用

可進行脫氯作用之多氯聯苯單品	無法進行脫氯作用之多氯聯苯單品
244’-CB	252’-CB
242’5’-CB	254’-CB
2342’-CB	232’5’-CB
253’4’-CB	252’5’-CB
233’4’-CB	
2452’4’-CB	
2452’3’-CB	
2342’5’-CB	
2363’4’-CB	
2453’4’-CB	

(二)二仁溪底泥之多氯聯苯污染長期觀察研究

為了解自然環境底泥中多氯聯苯之變遷行為，本研究選擇濃度較高之南莊橋區域底泥作為多氯聯苯汙染變遷之監測點，進行管柱埋設工作。埋管前先於二仁溪南莊橋下之河岸邊選出五個適當的埋管點(圖二)，以衛星定位儀定出座標(表三)。製作 25 支 PVC 材質之多孔性通透管柱(圖三)，至河岸邊挖出約 0.5*0.5*0.7 公尺之土方，並形成一埋管洞，移除上層 20 公分之表土後，將土方之裡土裝入箱子內，攪拌箱子內的裡土使其均勻，並將箱子內的裡土分別裝內入兩個袋子各約一公斤帶回實驗室進行多氯聯苯污染現況分析。最後將箱子內的裡土分別填滿至 PVC 管內，將 PVC 管置入埋管洞(圖四)，並作記號，將箱內其餘之裡土回填至埋管洞內加以踏實(圖五)



圖二 二仁溪之多孔性通透管柱埋設點

表三 二仁溪南莊橋區域之埋管點座標

埋管點	麥氏座標	
	X	Y
C1	2535797	165544
C2	2535865	165600
C3	2535924	165705
C4	2535715	165454
C5	2535692	165414

圖三 PVC 材質之多孔性通透管柱

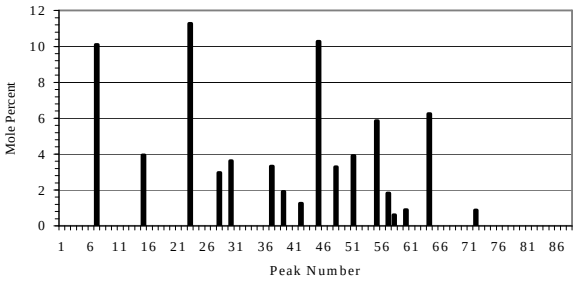
圖四 將 PVC 管置入埋管洞，並作記號

圖五 將埋管洞填實

至於在多氯聯苯污染現況之分析方面，二仁溪五個底泥樣品中多氯聯苯的濃度在 1.83~3.39 ppm 之間，因為五處採樣點均分佈在南莊橋上下游 200 公尺內，距離不遠，故其差異並不大，此結果也與本實驗室先前之研究成果類似。但若和台灣西部主要河川底泥之多氯聯苯含量比較，可以發現二仁溪底泥中多氯聯苯含量明顯比其他河川高出許多[13]。

此外，底泥樣品中多氯聯苯分佈情形結果如圖六所示，低含氯量或是高含氯量多氯聯苯的比例都差不多，並沒有明顯差別。由 C1 底泥之多氯聯苯同類物分佈情形和 Aroclor 1242 及 Aroclor 1254 之分佈情形比較，可以推測 C1 底泥應該是同時受到 Aroclor 1242 及 Aroclor 1254 兩種污染物的污染。而 C2~C5 之底泥樣品分析結果也都

顯示相似之污染物種來源，不過 C3 與 C5 樣品則有明顯的 Aroclor 1254 含量較高的現象。



圖六 C1 底泥中多氯聯苯之分布情形

然而，Peak7(P7), Peak15(P15), Peak23 (P23)在底泥中所佔比例明顯高於 Aroclor 1242 的原始比例，顯示 24'-CB(P7)，232'-CB (P15)以及 242'6'-CB(P23)應是來自高含氯量多氯聯苯之脫氯產物。

根據以上結果，可以發現曾受污染之二仁溪河底泥廣泛存在著可對多種多氯聯苯進行脫氯作用的厭氧微生物族群，顯示該地之多氯聯苯污染進行環境復育的可行性甚高。至於目前底泥之污染狀況顯示，雖然底泥中有脫氯產物生成，但是仍有部份高含氯量之多氯聯苯存在於底泥中，此部份多氯聯苯應是進行環境復育之主要作用對象。

四、計畫成果自評

1. 完整進行多種多氯聯苯單品之脫氯測試，並據以建立在在二仁溪底泥中各種多氯聯苯之脫氯勢能。
2. 經由埋管方式，將可對二仁溪底泥自然環境之多氯聯苯變遷行為進行長期之研究。
3. 底泥多氯聯苯組成之初步分析結果顯示，雖然汙染程度未再擴大，然而仍有部份高氯量之多氯聯苯分子有待脫氯降解，因此有效利用微生物脫氯系統之優勢，將可成功達成去這些多氯聯苯污染之目標。

五、參考文獻

1. Manchester-Neesvig, J.B., and A.W. Andren. 1989. Seasonal Variation in the atmospheric concentration of polychlorinated biphenyl congeners. Environ. Sci. Technol. 23:1138-1148.
2. Jeremiason, J.D. K.C. Hornbuckle, and S.J. Eisenreich. 1994. PCBs in Lake Superior,1978-1992: decreases in water concentrations reflect loss by volatilization. 28:903-914.
3. R.F.Boop, H.J.Simpson, B.I.Deck, and N.Kostyk. 1984. The persistence of PCB components in sediments of the lower Hudson. Northeastern. Environ. Sci. 3:180-184.
4. Hong, C.S., J.Calambokidis, B.Rush, G.H.Steiger, and S.Shaw. 1996. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in harbor seal pups from the inland waters of Washington State. Environ. Sci. Technol. 30:837-844.
5. Cullen, A.C. , D.J.Vorhees, and L.M. Altshul. 1996. Influence of harbor contamination on the level and composistion of polychlorinated biphenyls in produce in Greater New Bedford, Massachusetts. Environ. Sci. Technol. 30:1561-1588.
6. Kimbrough, R.D. 1974. Crit. Rev. Toxicol. 2:445-498.
7. 行政院衛生署環境保護局. 七十四年六月. 國人體內脂肪組織多氯聯苯殘存量的研究. BEP-74-05-003.
8. 行政院衛生署環境保護局. 七十五年十月. 台灣地區牡蠣中多氯聯苯、碳氫化合物、有毒重金屬農藥含量研究調查報告. BEP-74-05-06.
9. Stalling, D. L. 1982 Isomer specific composition of PCB residues in fish and sediment from Waukegan Harbor and other Great Lakes fish. Columbia National Fisheries Research Laboratory, Columbia, Mo.
10. 羅初英, 1989. 多氯聯苯、戴奧辛等有機氯化物在土壤及水質中含量分析.

行政院國家科學委員會環保大型計劃“二仁溪污染大型研究計劃”. NSC78-0421-e-006-18-z.
11.陳健忠，1993. 超臨界二氧化碳流體萃取固態基質中之多氯聯苯. 國立清華大學化學研究所碩士論文.
12.張明曄，1992. 固相萃取法與基質固相分散法應用於多氯聯苯分析方法的研究. 國立清華大學化學研究所碩士論文.
13.翁鎮聖，1994. 台灣近河口多氯聯苯污染含量分析之研究。私立中原大學化學研究所碩士論文。