

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫編號：CHEM94-02  
計畫名稱：地下水與土壤整治技術

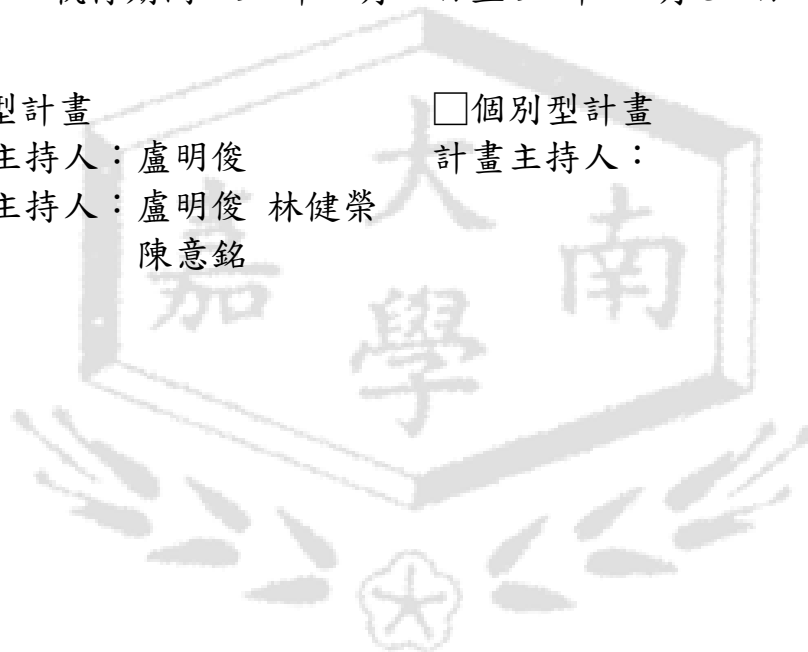
執行期間：94年1月1日至94年12月31日

整合型計畫

計畫總主持人：盧明俊  
子計畫主持人：盧明俊 林健榮  
陳意銘

個別型計畫

計畫主持人：



中華民國 95 年 2 月 1 日

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以氧化鐵/過氧化氫整治受污染之地下水

計畫編號：CNEM 94-02-1

主持人：盧明俊 環境資源管理系

## 摘要

本研究主要針對以水化後的  $\alpha$ -FeOOH 來去除不同的氯酚類化合物時，相關的一些影響因子的研究。本實驗分別選取了 2-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚四種化合物來探討其在不同的影響因子下的反應行為。所選定的影響因子中，包括有初始氯酚類化合物的濃度、 $H_2O_2$  的濃度、 $\alpha$ -FeOOH 的添加量、溶液的 pH 值、溶液的背景離子種類和溶液的溫度等六項。實驗結果發現：溶液的 pH 值和溫度對於反應速率的影響最大，當 pH 值為 3 時的反應速率最快；而溫度的升高，對於反應速率也有相當明顯的提高。而越低的初始氯酚濃度，可以得到越高的反應去除率； $H_2O_2$  濃度的提高，會增加反應進行的速率； $\alpha$ -FeOOH 的添加量越高時，反應速率越快，但是當添加量在 0.8g/L 時，反應會受到抑制，反應速率反而下降；添加不同的背景離子種類時，發現當背景離子為  $NaClO_4$  時，反應速率最快，而當背景離子為  $NaH_2PO_4$  時，反應的進行明顯地受到了抑制，反應速率最慢。

關鍵詞：氯酚類化合物、過氧化氫、針鐵礦

## 一、研究緣起與目的

傳統 Fenton 法對於有機性廢水具有良好的去除效果，且反應快、操作容易，尤其對於水溶性污染物的去除更扮演著舉足輕重的角色。然而，對於顆粒性或是吸附性的污染

物而言，根據 Watts<sup>(1)</sup> 的研究中指出，以 Fenton 法的去除效率並不佳，若是改用  $H_2O_2/\alpha$ -FeOOH 的方法時，將可以得到良好的去除效果。鑑於此，國內外皆有文獻指出<sup>(2~10)</sup>，可以利用土壤中含量頗豐的針鐵礦 ( $\alpha$ -FeOOH) 來作為取代亞鐵離子的催化劑。經由實驗的結果發現，其亦具有催化  $H_2O_2$  分解有機物的效果。因為  $\alpha$ -FeOOH 在水中會有三價鐵離子的溶出，因此可以形成 Fenton-like 反應，而進行催化分解的作用。由於  $\alpha$ -FeOOH

在土壤中天然存在，對於利用它來進行土壤復育而言，不必額外添加催化劑，可以節省反應成本，更不會有造成污染的危機，所以為一值得研究的嶄新技術。

而在粟氏<sup>(9)</sup>研究的結果中發現：主要的反應機制是由於  $\alpha$ -FeOOH 在反應系統中溶出亞鐵離子，而進一步造成 Fenton 反應。故本實驗嘗試以水化後  $\alpha$ -FeOOH 來催化分解氯酚類化合物，並研究各個不同的影響因子對於此一反應系統的影響情形，並探討其反應動力及反應動力常數。所選取的氯酚主要有 2-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚四種化合物；所探討的影響因子有初始氯酚類化合物的濃度、 $H_2O_2$  的濃度、 $\alpha$ -FeOOH 的添加量、溶液的 pH 值、溶液的背景離子種類和溶液的溫度等六項。希望藉由以上的實驗，能夠建立起以此一系統來分解氯酚類化合物時的相關影響因子之資料。做為受污染地下水處理之參考。

## 二、實驗材料與方法

$\alpha$ -FeOOH 是由 Aldrich Chemical Company 所生產的，直徑介於 0.3~0.6mm 之間，而且所有使用的藥品皆為試藥級。首先配製離子強度  $\text{NaClO}_4=0.1\text{M}$ ，調整 pH 值為 3，加入  $\alpha$ -FeOOH 靜置水化 4 天。4 天後再先後加入氯酚及  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，於一定的時間時取出 4~6mL 的水樣，並加入適量的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  以中止反應，再去分析各個項目。使用 HPLC(Waters LC Module 1)來分析氯酚殘留濃度。依照同樣的程序，在進行不同影響因子的探討時，分別改變不同的操作條件來重複以上的試驗。最後，再針對各個不同的影響因子條件下，改變不同的氯酚類化合物，來進行不同氯酚時的效應。

## 三、結果與討論

### 氯酚類化合物濃度之效應

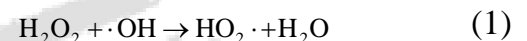
當初始 2-氯酚濃度越低時，於反應 60 分鐘內的去除率越高，分解越提早結束。當 2-氯酚濃度為  $1.94\times 10^{-4}\text{M}$  及  $3.89\times 10^{-4}\text{M}$  時，2-氯酚在 60 分鐘內均可完全分解。當初始濃度由  $1.94\times 10^{-4}\text{M}$  提高 10 倍至  $1.94\times 10^{-3}\text{M}$  時，去除率由 100% 降至 58.8%。由此可了解本反應系統對於高濃度 2-氯酚的去除效率較差。將實驗所得的結果以假一階反應來模擬，發現可以得到良好的迴歸值。

再將 2-氯酚分別改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，並取其初始濃度為  $3.89\times 10^{-4}\text{M}$  和  $7.78\times 10^{-4}\text{M}$  來重複以上實驗，可得到這三種氯酚類化合物在這兩組初始濃度下的去除情形。很明顯地看出： $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha$ -FeOOH 反應系統對於同濃度的 4-氯酚之去除效率，遠較 2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚好得多。以  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=2.2\text{mM}$  和  $[\alpha\text{-FeOOH}]_0=0.2\text{g/L}$

對  $[\text{4-氯酚}]_0=3.89\times 10^{-4}\text{M}$  和  $[\text{4-氯酚}]_0=7.78\times 10^{-4}\text{M}$  進行分解去除時，分別可以達到完全去除和 90% 的去除率。相反地，對於 2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚的去除率卻分別僅有 12.2%、6.7% 及 8%、8%。

### $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度之效應

添加四組不同濃度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  時，2-氯酚殘留比與時間的關係。當加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度為 2.2mM、6.6mM 及 11mM 時，均可以於 50 分鐘內將 2-氯酚完全去除。而當  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 1.1mM 時，其在 60 分鐘內則僅有 85.6% 的去除率。由圖中可以看出 2-氯酚去除率隨著  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量增加而增加。然而，加入過量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  可能會與反應系統中已經產生的  $\cdot\text{OH}$  結合，形成氧化力較低的  $\cdot\text{HO}_2$ ；或是經由兩個  $\cdot\text{OH}$  結合而再形成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，反而降低了 2-氯酚的分解效率，其反應如(1)式及(2)式所示。(10)



將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，分別取  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度為 1.1mM 和 11mM 來重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖。對 4-氯酚而言，當加入的  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度分別為 1.1mM 及 11mM 時，分別可以達到完全去除及 74.2% 的去除率。對 2,4-二氯酚而言，以  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=1.1\text{mM}$  和  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=11\text{mM}$  來進行反應時，去除率卻分別在 5% 及 10.8% 以下。而對於 2,4,6-三氯酚而言，去除率分別僅有 8.6% 及 9.2%。

### $\alpha$ -FeOOH 添加量之效應

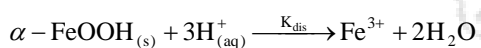
在不同  $\alpha$ -FeOOH 添加量下，催化 2.2mM 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  時，所得到的 2-氯酚殘留比

與時間的關係。可以發現：在  $\alpha$ -FeOOH 添加量為 0.4g/L 這一組的反應速率最快，在反應的第 50 分鐘時已可達到完全的去除，甚至要比 0.8g/L 這組快。可見得越高的  $\alpha$ -FeOOH 添加量，未必能達到越好的去除效果。造成此一現象的可能原因是  $\alpha$ -FeOOH 在高濃度時的鐵溶出會受到抑制，而使得水溶液中的亞鐵離子反而減少，而無產生氫氧自由基，以致於反應速率減慢。

將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，分別取  $\alpha$ -FeOOH 添加量為 0.1g/L 和 0.4g/L 來重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖。添加 0.4g/L 的  $\alpha$ -FeOOH 時，對於 4-氯酚而言，與 2-氯酚同樣可於 50 分鐘時達到完全去除；相對地，對於 2,4-二氯酚而言，則分別僅有 11.6% 及 10.9% 的去除率。

### 溶液 pH 之效應

不同的 pH 值，對於  $\alpha$ -FeOOH 的鐵離子溶出具有極大的影響。 $\alpha$ -FeOOH 在酸性條件下，會有鐵離子的溶出，而在中、鹼性下則僅有少量的鐵出現。其鐵離子溶出機制如下式所示：<sup>(12)</sup>



$$\log K_{\text{dis}} = -1.69 \quad (3)$$

由(3)式中可以得知  $[\text{H}^+]$  濃度越大時，依據勒沙特列原理， $\alpha$ -FeOOH 的鐵溶出將會越大。pH 控制著系統中鐵離子的型態<sup>(13)</sup>，而鐵離子的型態則會決定 Fenton 反應系統中  $\cdot\text{OH}$  消長的行為。另外，pH 值亦控制著  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解，若  $\text{pH} > 10$  時，則  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ，會降低氧化力。<sup>(7)</sup>

為了要探討 pH 之效應，改變不同的初始 pH 值。可以發現：本反應系統在 pH 值 3

時才有最佳的反應效率，而當 pH 值為 2 時，雖然鐵離子的溶出量相當的高，但是由於鐵離子也會參與  $\cdot\text{OH}$  的競爭，所以反而使得反應效率下降；當 pH 值為 4 及 5 時，由於系統中存在的鐵離子過少，所以不易產生同相的 Fenton-like 反應，因此反應效率很差。

將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，分別在 pH 值為 3 及 5 時重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖，可以發現：只有當 pH=3 時，對於 4-氯酚才有良好的分解效率，可以於 60 分鐘的反應時間內將之完全去除。其他組的條件下，則去除率均在 20% 以下。但可以得到一個結論是：對同一種氯酚而言，在 pH=3 時的去除率要比 pH=5 時來得高。甚至對 4-氯酚而言，在 pH=5 時的去除率，要比 2,4-二氯酚及 2,4,6-三氯酚在 pH=3 時來得高。

### 背景離子種類之效應

在本組實驗中，嘗試著加入  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  及  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  四種背景離子，來探討其對於本反應系統氧化有機物效率的影響。由於添加高濃度(0.1M)的背景離子於反應系統中，故可以將溶液中存在的一些微量陰離子的影響忽略。添加此四種不同背景離子所得到的 2-氯酚氧化殘留比與時間之關係。由結果可以發現：當背景離子為  $\text{ClO}_4^-$  時，可以於反應 60 分鐘時達到完全去除；而背景離子為  $\text{NO}_3^-$  時，也可達到 91.2% 的去除率。但當換為  $\text{Cl}^-$  時，就只剩下 48% 的去除率。而當背景離子為  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  時，則反應的去除率最小，僅有 8.2%。

將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和

2,4,6-三氯酚，分別在背景離子為  $\text{NaClO}_4$  及  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  時重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖。由結果可以發現：當加入的背景離子為  $\text{NaClO}_4$  時，對 4-氯酚的去除率可於反應 60 分鐘時達到 100%。但當背景離子改換成  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  時，則去除率大幅降低，僅剩下 0.9%。對於 2,4-二氯酚及 2,4,6-三氯酚而言，不論是加入  $\text{NaClO}_4$  或是  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  當背景離子，所得到的去除率均不高，都在 10% 以下。可見得本異相反應系統對於 2,4-二氯酚及 2,4,6-三氯酚的分解效率並不佳。

### 溫度之效應

在一般的化學反應中，溫度升高會增加分子間有效碰撞的頻率，而同時加快正逆反應的反應速率，並加速有機物的分解速率。而在本研究的系統中，由於  $\alpha\text{-FeOOH}$  會有  $\text{Fe}^{3+}$  的溶出，而溶出受到溫度的影響很大，因此，不同的溫度對於反應速率的影響就更顯重要。若取四種不同溫度，分別為  $10^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  與  $40^\circ\text{C}$ ，結果發現溫度越高時，對 2-氯酚的去除率越大、反應越快。

將 2-氯酚改換成 4-氯酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚，分別在反應溫度為  $10^\circ\text{C}$  及  $40^\circ\text{C}$  時重複以上實驗，可得到這三種氯酚氧化殘留比與時間的關係圖，溫度在  $40^\circ\text{C}$  時，不論是對 4-氯酚、2,4-二氯酚或是 2,4,6-三氯酚而言，反應去除率都比溫度在  $10^\circ\text{C}$  時高。當溫度在  $40^\circ\text{C}$  時，對 4-氯酚而言，於反應的第 50 分鐘時就可以達到完全去除；然而，對 2,4-二氯酚及 2,4,6-三氯酚而言，雖然溫度設定在  $40^\circ\text{C}$  的高溫下，所得到的去除率卻依舊不高，分別僅有 18.5% 及 13.4%。

### 四、結論

1. 當有機物初始濃度越高時，若反應是以假一階來進行，則可以發現反應速率雖

然略增，但去除率卻反而下降，反應半衰期增加，因此處理效率反而不佳。

2.  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度增加時，反應速率會加快。過高的  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度可能會造成競爭  $\cdot\text{OH}$  而減低反應效率，然而在本實驗中並未有此一現象，可見得添加濃度未超過最高限制。
3.  $\alpha\text{-FeOOH}$  的添加量有最高限制，當加入 0.4g/L 時，得到最佳的處理效果；而當添加量為 0.8g/L 時，所得到的去除率反而降低，這主要與  $\alpha\text{-FeOOH}$  的鐵離子溶出量有關。結合  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度與  $\alpha\text{-FeOOH}$  添加量得到 2-氯酚反應速率表示式如下：

$$-\frac{d[2\text{-CP}]}{dt} = 0.0824[\text{H}_2\text{O}_2]^{0.267}[\alpha\text{-FeOOH}]^{0.458}[2\text{-CP}]$$

其中 [2-CP]: 2-氯酚濃度 ( $\times 10^{-4}\text{M}$ )

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 (mM)

$[\alpha\text{-FeOOH}]$ :  $\alpha\text{-FeOOH}$  濃度 (g/L)

t: 反應時間 (min)

4. 在 pH 值為 3 時，反應才有最佳的處理效率。當 pH 值為 2 時，雖然有較高的鐵離子溶出，但也會迅速地消耗  $\cdot\text{OH}$ ，故反而降低了反應速率。而在 pH 值為 4 及 5 時，由於  $\alpha\text{-FeOOH}$  的鐵離子溶出量極少，故不易與  $\text{H}_2\text{O}_2$  進行反應產生  $\cdot\text{OH}$ ，故反應效率減低。
5. 在不同背景離子時，所得到的去除率差異頗大。其對於去除率影響程度大小依序為  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{NaClO}_4$ 。
6. 溫度的提升，會加快反應進行的速率。推求 2-氯酚分解速率與溫度之反應方程式為：

$$-\frac{d[2\text{-CP}]}{dt} = 1.71 \times 10^{13} \times \exp(-10138/T)[2\text{-CP}]$$

其中[2-CP] : 2-氯酚濃度( $\times 10^{-4}$  M)

T : 溶液中溫度(K)

t : 反應時間(min)

### 參考文獻

1. R. J. Watts, M. D. Udell, P. A. Rauch, and S. W. Leung, "Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent", *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol. 7, No. 4, pp. 335-343, 1990.
2. R. J. Watts, M. D. Udell, R. M. Monsen, "Use of Iron Minerals in Optimizing the Peroxide Treatment of Contaminated Soils", *Water Environment Research*, Vol. 65, No. 7, pp. 839-844, 1993.
3. S. S. Lin, and M. D. Gurol, "Heterogeneous Catalytic Oxidation of Organic Compounds by Hydrogen Peroxide", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 34, No. 9, pp. 57-64, 1996.
4. C. Larpent, and H. Patin, "Oxidation of Alkanes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Iron Salts or Iron Oxide Colloids in Reverse Microemulsions", *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 72, pp. 315-329, 1992.
5. J. X. Ravikumar, and M. D. Gurol, "Chemical Oxidation of Chlorinated Organics by Hydrogen Peroxide in the Presence of Sand", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 3, pp. 394-400, 1994.
6. B. W. Tyre, R. J. Watts, and G. C. Miller, "Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide", *J. Environ. Qual.*, Vol. 20, pp. 832-838, 1991.
7. M. A. Khan, and R. J. Watts, "Mineral-Catalyzed Peroxidation of Tetrachloroethylene", *Water, Air, and Soils Pollution*, Vol. 88, pp. 247-260, 1996.
8. R. L. Valentine, and H. C. Ann Wang, "Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide", *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 124, pp. 31~38, 1998.
9. 粟華新, "利用針鐵礦催化過氧化氫分解 2-氯酚", 第二十二屆廢水處理技術研討會論文集, 1997。
10. 周珊珊、黃志彬, "以顆粒化鐵氫氧化物觸媒催化過氧化氫氧化苯甲酸之研究", 第二十二屆廢水處理技術研討會論文集, 1997。
11. G. Sposito, "Chemical Equilibria and Kinetics in Soils", Oxford University Press: New York, pp.118-136, 1994.
12. 張芳淑、高思懷, "Fenton 法之原理與應用", *工業污染防治*, 第 56 期, pp. 192-204, 1995。

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

## 以奈米級元素鐵還原水中六價鉻之研究

計畫編號：CNEM94-02-2

計畫主持人：林健榮 環境工程與科學系

### 一、中英文摘要

重金屬鉻為台灣地區顏料塗料、皮革製造、電鍍及金屬表面處理等工廠製程中之主要原料。電鍍工業所產生的廢水量約佔台灣地區每天工業廢水量之 5~10%，由於鉻化物為具致癌性或致畸胎性等毒性物質，部分來自鍍件清洗及鍍液之含鉻電鍍工廠廢水因未加以處理或處理不當而任意排放至土壤或地下水體，已造成地下水的嚴重污染。

含鉻重金屬廢水傳統的處理方法為化學沈澱(chemical precipitation)、離子交換等。但隨著環保法規日趨嚴格，新的處理技術之一例如零價鐵粉微粒吸附還原法(zero-valent iron reduction)，已成為可能取代傳統處理方法之處理技術。

本研究擬於實驗室中合成奈米級元素鐵，探討奈米級元素鐵還原水中六價鉻離子之可行性。研究過程將分別探討不同奈米級元素鐵添加量，反應時間(0、30、60、90、120、180、240、300 mins)、pH(3、5、7)、六價鉻離子濃度(9、15、20mg/L)等因子對水中六價鉻離子之去除之影響。而反應過程除測定水中殘餘之六價鉻離子濃度外，將一併分析反應過程反應溶液中之 pH、DO、ORP 等參數，作為探討細部反應作用機制之依據。本研究結果可作為進一步檢討以奈米級元素鐵還原水中六價鉻離子最佳控制條件研選之參考。

### 二、緣由與目的

鉻的工業用途很廣，除了利用於製革外，還普遍應用於煉鋼、電鍍、顏料(鉻紅、鉻黃)、印染(媒染劑)等工業製程，其含鉻廢水副產物若處理不當，將影響人體健康及危

害生態環境。另外由文獻得知鉻雖為植物與動物為必須營養源元素，但過量的情況下對動、植物也會造成傷害[1-3]。

電鍍產業為主要鉻污染來源，該產業的廢水之性質可以細分為鉻系廢水、氟系廢水、酸鹼廢水等。其中重金屬鉻，已被美國環保署列為 B 級致癌物質，若人體累積過高濃度鉻，會導致如：肺癌、作嘔、皮膚潰爛，甚至死亡。

鉻在自然水體中主要以三價跟六價兩種氧化態存在；三價鉻( $\text{Cr}^{3+}$ )溶解於酸性溶液中，在鹼性溶液時則生成氫氧化物( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )沈澱。六價鉻於水溶液內依溶液 pH 之不同而以不同比例之鉻酸氫根( $\text{HCrO}_4^-$ )、鉻酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ )及重鉻酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )形式存在。較酸之環境中以重鉻酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )為優勢種，較鹼之環境以鉻酸根( $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ )為主要成分[4]。比較各話物之毒性強度，以六價鉻化合物之毒性較高，大概為三價鉻化合物的 1000 倍[5]。為了維護飲用水之安全及保護環境水體，台灣省自來水標準規定六價鉻之最大容許量為 0.05 mg/L，另外放流水標準亦規範費六價鉻排放限值為 0.5mg/L。目前處理鉻污染物的方法有許多方式，主要可分為如吸附作用物理處理技術[6-7]、化學處理技術[8-12]和生物處理技術[13-14]三種。上述方法都有各自的優點，處理的效果亦不盡相同。

一般常用於處理鉻化合物之還原沉澱法主要有兩個步驟，首先利用還原劑，將毒性較強及溶解性高的六價鉻離子還原成毒性較低及溶解性小之三價鉻離子；其次，以鹼劑提高反應之 pH 值，使形成氫氧化物沉澱。在文獻中可以得知有許多學者以硫酸亞鐵等

不同還原劑來還原水中六價鉻[3]。

本研究擬於實驗室中合成奈米級元素鐵並進行水中六價鉻還原之研究，探討 pH、元素鐵添加量等因子對水中六價鉻去除之影響，研究過程一併測定反應溶劑之 pH、ORP(Oxidation Reduction Potential)、DO(Dissolved Oxygen)、 $\text{Cr}^{6+}$ 之濃度及變動趨勢。

### 三、實驗方法及步驟

#### 3.1 研究材料

##### 1. 六價鉻來源

研究所使用之六價鉻離子溶液係以鉻酸標準溶液(1000ppm;MERCK)稀釋配置而成。以行政院環保署環境檢驗所公告分析方法-水中六價鉻檢測方法—比色法 (NIEA W320.51A)進行六價各之分析，其原理係在酸性溶液中，使六價鉻與二苯基二氮月尿(1,5-Diphenylcarbazide)反應生成紫紅色物質，再以分光光度計在波長540 nm處，量測其吸光度並定量之。本研究六價鉻濃度與吸光值之關係如圖1所示，相關係數r值達0.9999，顯示線性關係良好。

##### 2 奈米級元素鐵製備

以化學濕式沉澱法製備奈米級元素鐵，將氯化鐵( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )溶液加入硼氫化鈉( $\text{BH}_4\text{Na}$ )，中，提高反應溫度以形成Fe0沉澱後，將合成奈米鐵乾燥並以氮氣保存備用。另外以比表面積分析儀分析製備奈米鐵之比表面積，以SEM-EDAX觀察其顯微外觀及鐵存在物種，評估奈米級元素鐵之製備效果。

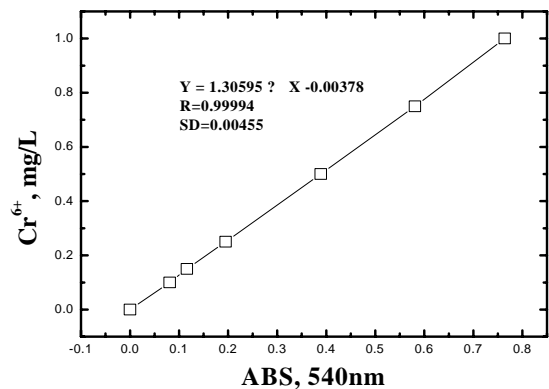


圖1 六價鉻檢量線

##### 3 奈米級元素鐵還原水中六價鉻批次操作

改變 pH、元素鐵添加量、六價鉻起始濃度等操作參數，進行奈米級元素鐵還原去除水中六價鉻之操作，研究過程一併測定反應溶劑之 pH、ORP(Oxidation Reduction Potential)、DO(Dissolved Oxygen)、 $\text{Cr}^{6+}$ 濃度及變動趨勢，據以整體評估元素鐵去除水中六價鉻作用機制。

### 四、結果討論

#### 4.1 奈米級元素鐵顯微外觀與比表面積觀察

圖2及圖3為本研究合成奈米級元素鐵藉由SEM-EDAX以500,000倍放大倍率進行觀察之顯微外觀，圖2可明顯看出Fe以鏈球型及球型排列，經觀測其粒徑為80-100nm，此與揚金鐘等人以同樣合成所得之奈米鐵所觀測粒徑分佈相近；而由圖3發現Fe顆粒球型緊密排列，其觀測粒徑大小為50-80nm，皆小於定義上100nm的粒徑。比表面積約在 $80\text{m}^2/\text{g}$ ，約是微米鐵的50倍以上的表面積。



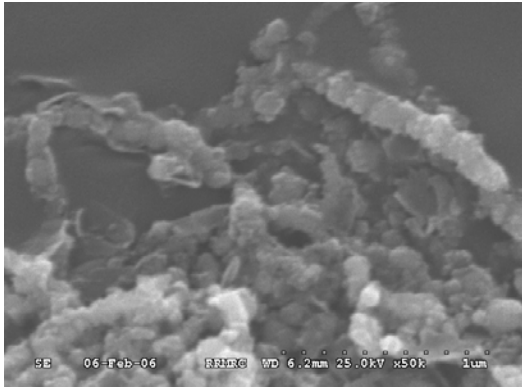


圖2 以化學濕式沉澱法製備奈米鐵金屬

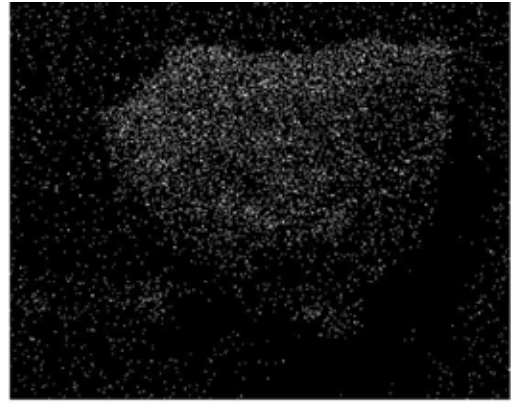


圖4 以X-光繞射儀觀察O在奈米鐵表面分布

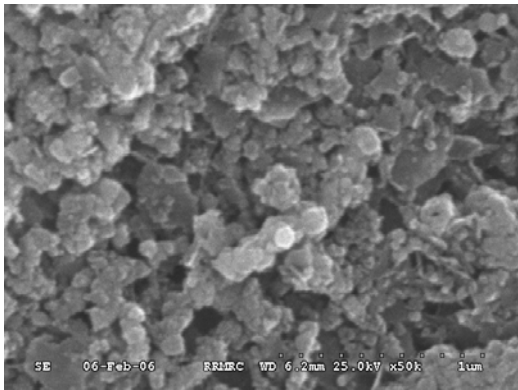


圖3 同為化學濕式沉澱法製備奈米鐵金屬

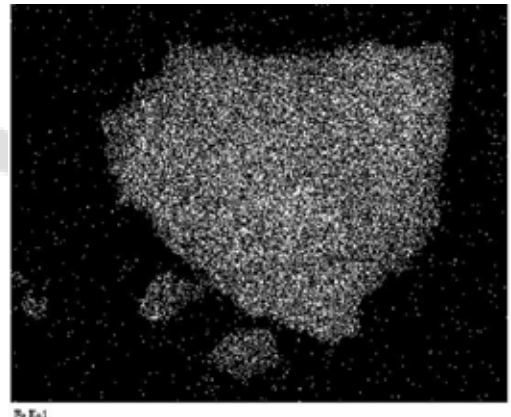


圖5 Fe在奈米鐵表面分布

#### 4.2 奈米級元素鐵表面元素組成測定

表 1 為本研究合成奈米級元素鐵以 SEM-EDS 的分析其表面元素之結果，發現 Fe 所佔重量百分率達 80%，而 O 約為 20%。而在原子莫爾百分率方面，Fe 約佔 52%，而 O 約有 48%，推測表面氧化讓比例接近 1:1 的狀態。由此得知合成過程中 O 和 Fe 反應極為快速，會導致測量時表面有氧化物型成。

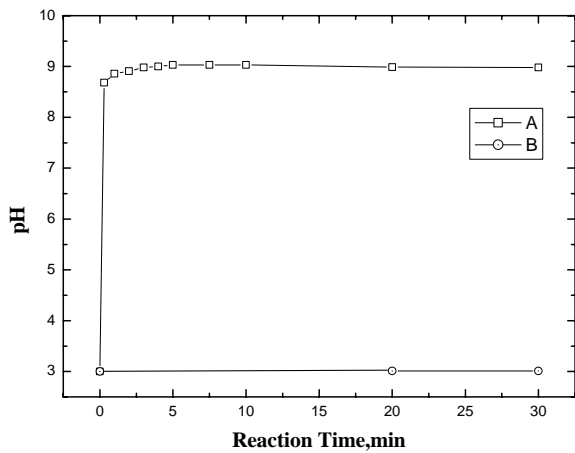
表 1 奈米鐵表面 O 和 Fe 的比列 Fe-EDS

Element	Weight%	Atomic%
O	20.59	47.51
Fe	79.41	52.49
Totals	100.00	

#### 4.3 微米鐵與奈米鐵還原水中六價鉻離子之比較

由圖 6 可得知，使用奈米級元素鐵條件下，pH 由 3 迅速的上升至 9 左右，而使用微米級元素鐵，則是持續維持在 3 左右上升趨勢較不明顯。

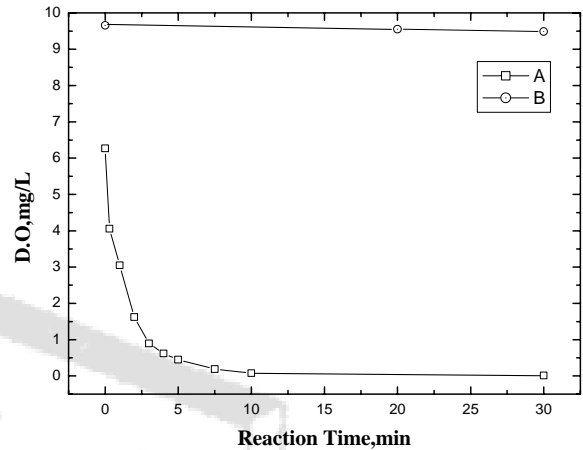
由圖 7 可得知，同樣控制 pH = 3 之條件下，使用奈米級元素鐵還原水中六價鉻離子時，ORP 數值由 465 隨著反應時間增加而減少至 -630，而使用微米級元素鐵則無明顯下降或提升而約保持在 570 mV 到 580 mV 之間。



**圖 6 pH 隨時間之變動圖**

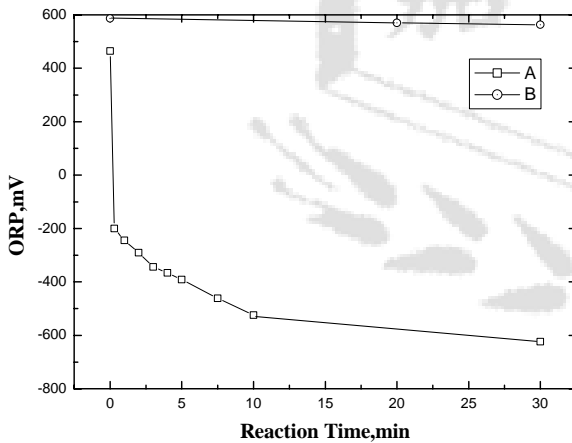
(用 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 調整 pH=3; [Cr<sup>6+</sup>]= 20 mg/L; 攪拌速率 200rpm; 開放系統; Cr<sup>6+</sup>與 Fe<sup>0</sup> 劑量比 1:40; A、B 分別代表為奈米級元素鐵、微米級元素鐵)

反應 3 分鐘後，濃度由 20 mg/L 降至約 0 mg/L，而在微米級元素鐵的條件下，六價鉻濃度不隨時間而改變，大約維持在 19~20 mg/L 之間。



**圖 8 D.O 隨時間之變動圖**

(用 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 調整 pH=3; [Cr<sup>6+</sup>]= 20 mg/L; 攪拌速率 200rpm; 開放系統; Cr<sup>6+</sup>與 Fe<sup>0</sup> 劑量比 1:40; A、B 分別代表為奈米級元素鐵、微米級元素鐵)

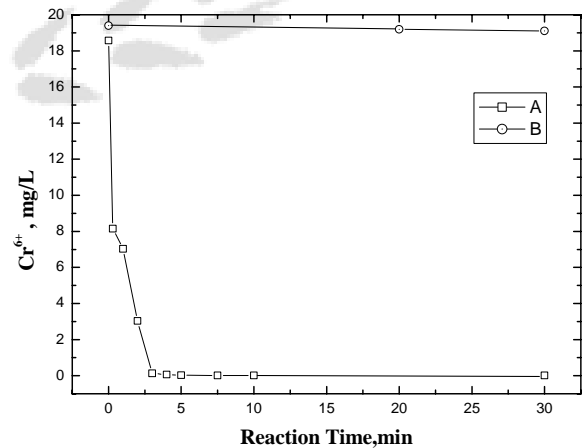


**圖 7 ORP 隨時間之變動圖**

(用 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 調整 pH=3; [Cr<sup>6+</sup>]= 20 mg/L; 攪拌速率 200rpm; 開放系統; Cr<sup>6+</sup>與 Fe<sup>0</sup> 劑量比 1:40; A、B 分別代表為奈米級元素鐵、微米級元素鐵)

由圖 8 可得知，在奈米級元素鐵的條件下，溶液 D.O 隨著時間增加而降低，由 6.27 減少至 0.01，而在微米級元素鐵的條件下，溶液 D.O 不隨著時間之增加而改變，大約維持在 8~9.5 mg/L 之間。

由圖 9 可得知，當六價鉻與元素鐵劑量比為 1:40 時，在奈米級元素鐵的條件下，六價鉻濃度隨時間的增加而減少，六價鉻在



**圖 9 六價鉻隨反應時間變動圖**

(用 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 調整 pH=3; [Cr<sup>6+</sup>]= 20 mg/L; 攪拌速率 200rpm; 開放系統; Cr<sup>6+</sup>與 Fe<sup>0</sup> 劑量比 1:40; A、B 分別代表為奈米級元素鐵、微米級元素鐵)

#### 4.4 奈米級元素鐵還原高濃度之六價鉻

由圖 10 可得知，在奈米級元素鐵氧化還原高濃度六價鉻離子溶液條件下，其 pH 值由 3 迅速的上升至 8~9 左右。

由圖 11 可得知，在奈米級元素鐵氧化還原高濃度六價鉻離子溶液條件下，其 ORP 值隨著反應時間之增加而減少，由 476mV 快速地下降至 -404mV。

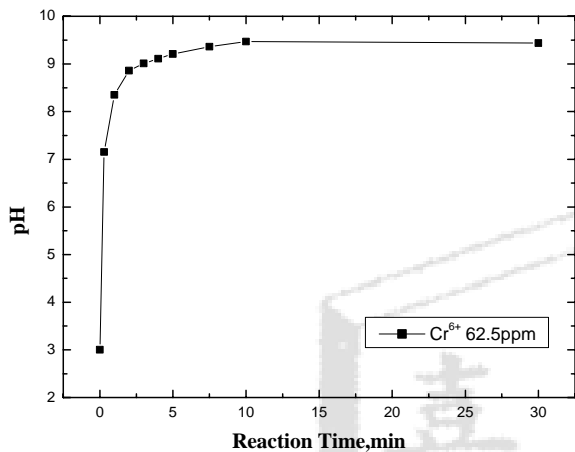


圖 10 奈米級元素鐵氧化還原六價鉻溶液中之 pH 變動圖

(用 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 調整 pH=3；[Cr<sup>6+</sup>]= 62.5 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；Cr<sup>6+</sup>與 Fe<sup>0</sup>劑量比 1：20；元素鐵粒徑為微米級)

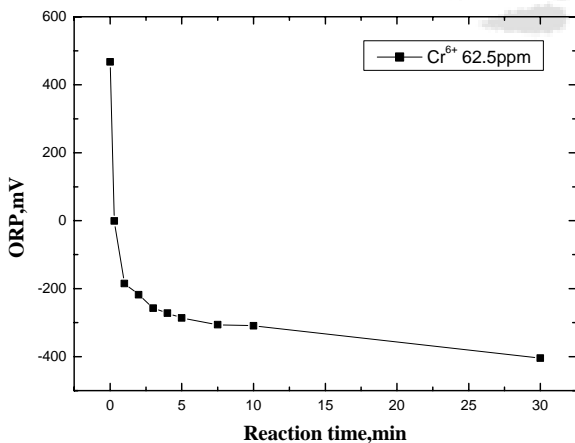


圖 11 奈米級元素鐵氧化還原六價鉻溶液中之 ORP 變動圖

(用 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 調整 pH=3；[Cr<sup>6+</sup>]= 62.5 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；Cr<sup>6+</sup>與 Fe<sup>0</sup>劑量比 1：20；元素鐵粒徑為微米級)

由圖 12 可得知，在奈米級元素鐵氧化

還原高濃度六價鉻離子溶液條件下，其 D.O 值隨反應時間之增加而減少，由 6.25 明顯的下降至 0.05。

由圖 13 可得知，當六價鉻與元素鐵劑量比為 1：20 (62.5ppm:1250mg)時，在奈米級元素鐵的條件下，六價鉻濃度隨時間的增加而減少，六價鉻在反應 10 分鐘後，濃度由 62.5 mg/L 降至約 0 mg/L。

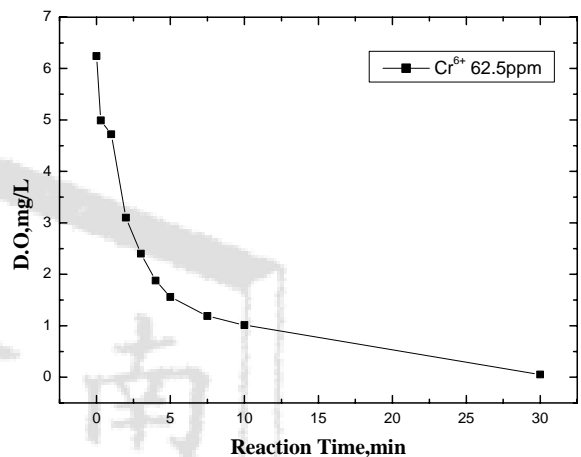


圖 12 奈米級元素鐵氧化還原六價鉻溶液中 D.O 變化圖

(用 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 調整 pH=3；[Cr<sup>6+</sup>]= 62.5 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；Cr<sup>6+</sup>與 Fe<sup>0</sup>劑量比 1：20；元素鐵粒徑為微米級)

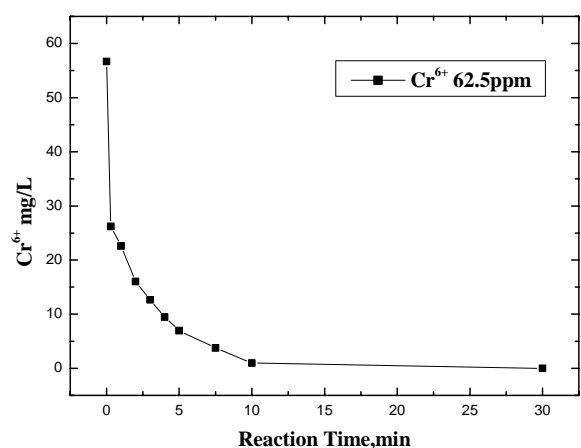


圖 13 奈米級元素鐵氧化還原六價鉻溶液中六價鉻濃度隨反應時間變動圖

(用 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 調整 pH=3；[Cr<sup>6+</sup>]= 62.5 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；Cr<sup>6+</sup>與 Fe<sup>0</sup>劑量比 1：20；元素鐵粒徑為微米級)

## 五結論與建議

本研究證實奈米級元素鐵對於氧化還原六價鉻溶液之能力迅速且有效，從各反應參數來觀察，奈米級元素鐵之處理效果遠大過微米級元素鐵，其主要是因為奈米級元素鐵之比表面積遠大於微米級元素鐵所致。

## 參考文獻

1. Dube, B.K., Tewari, Kamlesh, Chatterjee, J., and Chatterjee, C., "Excess chromium alters uptake and translocation of certain nutrients in citrullus," *Chemosphere*, 53(9), pp. 1147-1153(2003).
2. Pillay, A.E., Williams, J.R., El Mardi, M.O., Al-Lawati, S.M.H., Al-Hadabbi, M.H., and Al-Hamdi, A., "Risk assessment of chromium and arsenic in date palm leaves used as livestock feed," *Environment International*, 29(5), pp. 541-545 (2003).
3. 謝俊明、石東生、黃璿雄、蔡豐遠、洪銘琪 "添加硫酸亞鐵降低國產水泥六價鉻含量研究"，勞工安全衛生研究季刊，第七卷，第二期，第 129-140 頁 (1999)。
4. 張祖恩、施百鴻、蔣立中、何寬宏，"垃圾焚化底渣吸附鉻酸離子之可行性研究"，第二十五屆廢水處理研討會，雲林縣(2000)。
5. 林錕松、袁熙隆、傅聖峰，"利用零價鐵粉復育受重金屬鉻污染地下水之研究"，第二十六屆廢水處理技術研討會，高雄市(2001)。
6. Pohlandt-Schwandt, K., Salthammer, T., and Marutzky, R., "Reduction of soluble chromate in wood ash by formaldehyde," *Biomass and Bioenergy*, 22(2), pp. 139-143(2002).
7. Kiyak, Belgin, Özer, Ahmet, Altundogan, H.Soner, Erdem, Mehmet, and Tümen, Fikret, "Cr(VI) reduction in aqueous solutions by using copper smelter slag", *Waste Management*, 19(5), pp. 333-338(1999).

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以模擬河川環境之實驗槽進行六氯苯污染底泥之整治復育研究

Remediation of Hexachlorobenzene Contaminated Sediment by a Simulated Aquarium Box

計畫編號：CNEM94-02-(3)

主持人：陳意銘 環境資源管理系

## 一、中英文摘要

運用人為方式清除已然散布到環境中之含氯芳香族化合物，如氯苯、氯酚與多氯聯苯等污染，是件非常不易的事，其中僅有微生物分解作用能產生較大的影響，然而對於高含氯量如六氯苯者，則較難直接經由好氧菌進行分解，因此若要解決此一化合物之污染，唯有先行降低其含氯量，而厭氧微生物之還原性脫氯作用正是底泥之六氯苯降解作用中唯一可以在自然界自發性進行的反應。本研究擬於實驗室中架構一組模擬台灣河川底泥自然環境的實驗槽，進行環境中六氯苯脫氯作用之實驗，結果將可提供底泥中六氯苯等含氯芳香族化合物污染整治與復育的參考。

關鍵詞：六氯苯、脫氯作用、模擬槽

## Abstract

Whenever the pollution of highly chlorinated organic compounds such as hexachlorobenzene generated, it needed decades to get rid of them. However, microbial reductive dechlorination was known as the effective way to degrade these chlorinated aromatic compounds. Recently, we have investigated the potential for reductive dechlorination of PCBs by indigenous anaerobic microorganisms from sediments in Taiwan. And we also found that by using natural sediment waters as sole media, sediment microorganisms did dechlorinate hexachlorobenzene and 234-trichlorobiphenyl. This study focused on the remediation of HCB pollution, including the evaluation and enhancement of the environmental dechlorination ability by using a simulated aquarium box. The results provided useful information for establishing an effective

remediation technique for cleaning the HCB pollution in sediments.

Keywords: Hexachlorobenzene, Dechlorination, Simulated aquarium box

## 二、緣由與目的

含氯芳香族化合物中氯苯類化合物(chlorinated benzenes, CBs)與氯酚類化合物(chlorinated phenols, CPs)廣泛而大量地利用於農、工業上，如農業用之殺蟲劑、殺菌劑與殺草劑，工業上之木材防腐劑與工業原料等。長期以降，該類化合物在土壤、水體及生物體的嚴重污染<sup>(1,2,3,4)</sup>。這些含氯芳香族化合物對多種生物均具毒性<sup>(5,6)</sup>，對微生物具抑制性，對人類亦有致突變性與致癌性<sup>(7)</sup>，其中尤以高含氯量之五氯酚(pentachlorophenol, PCP)、六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)的危害最受重視，因其性質同為低水溶性、高脂溶性，故有相當高的生物累積性，易隨食物鏈積累於生物鏈頂端，尤其是人體組織中<sup>(8)</sup>，危害嚴重者往往導致死亡<sup>(7)</sup>。因此我國環保署明定多種氯酚類化合物與氯苯類化合物為重要列管毒性物質。

針對六氯苯之脫氯作用，筆者先前之研究結果顯示，事實上台灣諸多河川之底泥微生物本身就對於六氯苯、五氯酚與多氯聯苯等化合物具有脫氯能力<sup>(9,10,11)</sup>，每當外在環境適宜時便可進行脫氯作用。所謂適宜的外在環境，譬如夠低的氧化還原電位值、適當的電子提供者、合適的多氯聯苯分子，在這種環境下，各種微生物各司其職，便可達成

脫氯作用。也正因此，自然環境並不需要人類在實驗室中找出所謂的強力脫氯微生物，再把它們釋放到污染環境來解決問題，事實上環境自有其解決之道，人類應扮演的是輔助者的角色而非全然的操控者。後續研究亦證實，當適當添加營養物質時，河川底泥的確可對六氯苯進行脫氯降解<sup>(12,13,14,15)</sup>，因此台灣本土環境之六氯苯之污染復育過程，脫氯作用微生物的存在與否並不成問題，重點在於如何提供這些微生物族群一個適合脫氯的環境，而筆者之研究亦顯示台灣河川底泥環境中含氯芳香族化合物進行環境復育之確實可行性。

綜合以上，本研究計畫擬對台灣地區河川底泥的六氯苯污染之環境復育進行研究，研究重心在於建立環境復育之方法，亦即利用天然底泥厭氧微生物對於六氯苯之脫氯作用，達成環境自淨之目的。

### 三、 結果與討論

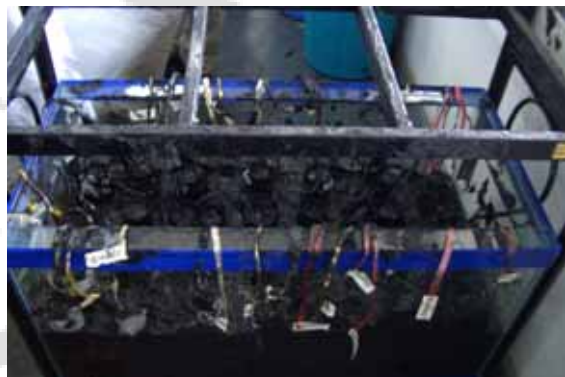
#### 二仁溪底泥環境模擬實驗槽之架設

兩組共四座模擬二仁溪底泥自然環境的實驗槽，尺寸為 90\*60\*60 (公分，長\*寬\*高) (圖一)，各自獨立上方均有雙流通式導管相通，模擬實驗槽內裝填來自二仁溪兩處污染濃度較高地點之底泥，底泥裝填前先均勻混合，再填入 30 支多孔性管柱(5\*30, 公分，直徑\*高度)，置於預先裝填底泥之槽體中，其中 28 根管柱分做 4 組，其底泥事先混入不同濃度之六氯苯以及酵母菌抽出物(yeast extract)，以進行脫氯測試，另兩根管柱則作為參考管柱。實驗槽底部先鋪上 5 公分底泥，擺上管柱(圖二)，在剩餘空間填上底泥，上方再覆蓋 5 公分底泥，泥面再加入河水至 10 公分高度(圖三)，另一槽體則充作河水儲存槽，內部裝填新鮮河水(圖四)，兩實驗槽彼此以導管相通，導管水流則以電動幫浦驅動(圖五)，各模擬槽均配備 ORP 電極以隨時監測底泥之氧化還原電位，實驗期間定期分析底泥之多氯聯苯成分，底泥之取樣為每兩

週取出一根管柱，抽出管柱之空隙，迅速以另一根以填入底泥之管柱進行回填。模擬槽之河水每隔兩週補充新鮮河水一次，每週均需檢測水質之 COD 與多氯聯苯含量。



圖一 底泥環境模擬實驗槽之槽身

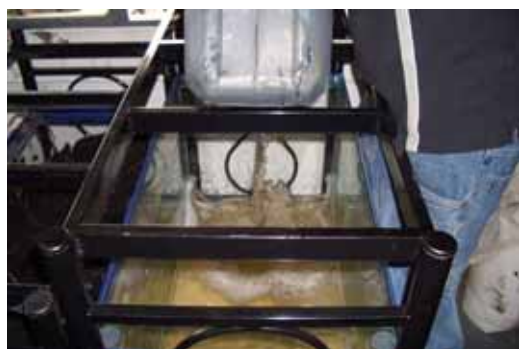


圖二 模擬槽鋪上 5 公分底泥再擺入填滿底泥之管柱

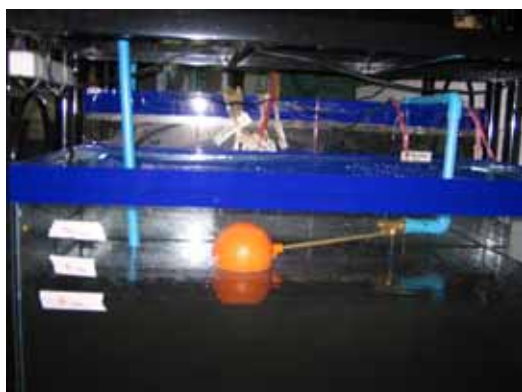


圖三 完成管柱裝填與覆蓋河水之模擬槽





圖四 河水儲存槽中裝填新鮮河水



圖五 實驗槽以導管相通並以電動幫浦驅動水流

### 模擬槽底泥之六氯苯分解

實驗結果如表一、表二所示，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，其氧化還原電位遠較未添加 yeast extract 的組別更低，使培養條件呈現極度厭氧狀態，經過 90 天的培養後，添加 yeast extract 的組別在 5 公分深度以下之底泥的 ORP 值皆低於-400mV，然而未添加 yeast extract 的組別之 ORP 值則遲至 120 天後才有部分底泥低於-400 mV。

由 ORP 也可推知各土層的脫氯狀況，表一結果顯示，添加 5g yeast extract 的底泥雖然可有效進入厭氧狀態，但 5~10 公分之土層的 ORP 明顯較高，因此本層之脫氯遲滯期比其他較深土層者多了 30 天，而其脫氯完成時間也相對延後。

表一 低濃度六氯苯在模擬槽中不同深度底泥之脫氯作用

六氯苯濃度	YE (g/l)	底泥深度	脫氯遲滯期 (day)	完全轉化期 (day)	最終產物	ORP (mV)
5	0	0~5	ND*	ND	---	-254
		5~10	ND	ND	---	-277
		10~15	ND	ND	---	-285
		15~20	ND	ND	---	-321
		20~25	ND	ND	---	-303
	5	0~5	ND	ND	---	-309
		5~10	120	180	1,3,5-TCB	-405
		10~15	90	150	1,3,5-TCB	-465
		15~20	90	150	1,3,5-TCB	-461
		20~25	90	150	1,3,5-TCB	-453

\*ND: 在 180 天之培養期間並無明顯之脫氯作用產生

表二 高濃度六氯苯在模擬槽中不同深度底泥之脫氯作用

六氯苯 濃度	YE (g/l)	底泥深度	脫氯遲 滯期 (day)	完全轉化 期 (day)	最終產物	ORP (mV)
20	0	0~5	ND*	ND	---	-203
		5~10	ND	ND	---	-257
		10~15	ND	ND	---	-258
		15~20	ND	ND	---	-291
		20~25	ND	ND	---	-322
	5	0~5	ND	ND	---	-287
		5~10	90	150	1,3,5-TCB	-423
		10~15	90	150	1,3,5-TCB	-468
		15~20	60	120	1,3,5-TCB	-445
		20~25	60	150	1,3,5-TCB	-471

\*ND: 在 180 天之培養期間並無明顯之脫氯作用產生

至於高濃度之六氯苯組別之脫氯遲滯期明顯短於低濃度者，其顯示之意義有二，首先底泥中 20 ppm 之六氯苯並無明顯的毒性效應(toxic effect)，因此並無明顯的脫氯抑制作用，其次高濃度有助於提升六氯苯之生物適用濃度，相同結果亦顯示在底泥中多氯聯苯之脫氯作用，因為六氯苯等化合物為極度低水溶性物質，然而唯有溶解於水中的部分之生物適用性較高，因此水中之含量直接影響脫氯作用之啟始與否，相較於 5ppm 的低濃度所導致的低水中含量，20 ppm 雖可能較具毒性，但相對的較高水中濃度卻可縮短脫氯遲滯期，進而有效地完成脫氯作用。

綜合結果觀之，有機質(碳源及氮源)含量對於六氯苯之脫氯降解影響甚大，然其原因應在於厭氧條件之建立，亦即脫氯作用主

要微生物—甲烷菌之有效增殖與否，因此只要底泥之 ORP 降低至-400mV 以下的土層，六氯苯之脫氯作用均可順利進行。至於高濃度之六氯苯並不影響其脫氯作用之進行，顯示環境中六氯苯之污染復育並不受此濃度的影響

#### 四、計畫成果自評

1. 完整進行六氯苯化合物之底泥環境模擬研究，並據以瞭解六氯苯在真實環境中之降解情形。
2. 經由有機物與不同濃度添加之比較，成功探討厭氧狀況與生物適用程度對六氯苯進行脫氯降解之影響。



## 五、參考文獻

1. Kawamoto, K., and K. Urano. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (I) octanol-water and air-water partition coefficients. *Chemosphere*. 1989. 18:1987-1996.
2. Humppi, T. Observation of polychlorinated phenoxyanisoles in technical chlorophenol formulation and in sawmill environment. *Chemosphere*. 1985. 14:523-528.
3. Person, C.R. 1982. Halogenated aromatics. In O. Huntzinger (ed.) *The handbook of environmental chemistry*. Vol.3, Part B. Springer-Verlag. New York.
4. Beurskens, J.E.M., C.G.C. Dekker, H. van den Heuvel, M. Swart, and J. de Wolf. 1994. Dechlorination of chlorinated benzenes by anaerobic microbial consortium that selectively mediates the thermodynamic most favorable reactions. *Environ. Sci. Technol.* 28:701-706.
5. van Gestel, C.A.M., W.C. Ma, and C.E. Smit. 1991. Development of QSARs in terrestrial ecotoxicology: Earthworm toxicity and soil sorption of chlorophenols. Chlorobenzenes and dichloroaniline. *Sci. Total Environ.* 109-110:589-604.
6. Verschueren, K. 1983. *Handbook of environmental data on organic chemicals*. Sec. Ed. p.715, p.1123.
7. Gobas, F.A.P.C., E. J. McNeil, L. Lovett-Doust, and G. D. Franks. Migration of wood-preserving chemicals in contaminated ground water in sand aquifer at Pensacola, Florida. *Environ. Sci. Technol.* 1985. 19:955-961.
8. 張碧芬。有機毒性物質在環境中的流布及對環境影響之評估—氣酚化合物。行政院環保署研究報告。1991。
9. Chen, I.M., F. C. Chang, M. F. Hsu, and Y. S. Wang. Comparisons of PCBs dechlorination occurrences in various contaminated sediments. 2001. *Chemosphere*. 43 (4-7): 649-654.
10. Chen, I.M., F. C. Chang, and Y. S. Wang. 2001. Correlation of gas chromatographic properties of chlorobenzenes and polychlorinated biphenyls with the occurrence of reductive dechlorination by untamed microorganisms. *Chemosphere*. 45 (2): 223-229
11. Chen, I.M., B. V. Chang, S. Y. Yuan, and Y. S. Wang. 2002. Reductive dechlorination of hexachlorobenzene under various additions. *Water, Air, and Soil Poll.* 139:61-74
12. Chen I.M., Y. F. Chang, Y. F. Chen, C. C. Su and J. M. Chyan. 2003. Dechlorination of hexachlorobenzene by untamed aquatic microorganisms in Taiwan. ASIAN WATERQUAL2003- IWA Asia-Pacific Regional Conference. Bangkok, Thailand. October 20, 2003.
13. Chen I.M., Yih-Feng Chang, J. M. Chyan. Chien-Jung Lin, Sian-Yun Lee and Jih-Min Chyan. Dechlorination Of 2,3,4-Trichlorobiphenyl in Erh-Jen River sediments Asian-Pacific Regional Conference on Practical Environmental Technologies. Chia Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan. December 18-21, 2003.
14. Chen I.M., Yih-Feng Chang, And C. J. Lin. Microbial dechlorination of 2,3,4-Trichlorobiphenyl and hexachlorobenzene by using sediment waters as sole media. 2004. Submitted for publication.

15.Chen, I. M., Y. F. Chang, and H. Lin. 2003. Microbial Dechlorination of hexachlorobenzene by untamed sediment microorganisms in Taiwan. Practice Periodi-

cal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, ASCE. Scheduled to appear in the April 2004 issue, Control No: HZ/2003/030301.

