

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNEM94-03

計畫名稱：生活污水回收再利用技術研發與管理

執行期間：94 年 1 月 1 日至 94 年 12 月 31 日

☒ 整合型計畫	☐ 個別型計畫
計畫總主持人：廖志祥	計畫主持人：
子計畫主持人：錢紀銘	

中華民國 95 年 2 月 28 日

以石英砂鐵覆膜及過氧化氫作為高級水處理單元

廖志祥¹、杜欣怡²

CNEM94-03

1.計畫主持人 嘉南藥理科技大學環境資源管理系教授

2.研究生 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

摘要

在日常生活中有需多 PVC(聚乙烯氯化物)商品都會添加增塑劑，增加產品之延展性，如塑膠製品、油漆、人造皮革、膠合劑、醫療器材等。在眾多增塑劑中以鄰苯二甲酸酯類化合物(Phthalate acid esters, PAEs)為最大宗，其中以鄰苯二甲酸二異丁酯(DIBP)為常用增塑劑之一。根據研究報導發現鄰苯二甲酸酯類化合物(PAEs)為疑似之化學物質，且多數的環境荷爾蒙具有脂溶性和不易分解之特性，故溶液累積在環境及生物體內，造成生物基因突變的可能。而這些 PVC(聚乙烯氯化物)產品易於使用時受到溫度與 pH 值的影響而逐漸釋放鄰苯二甲酸酯類化合物出來，無形間已經對環境造成衝擊，甚而影響到人類的身體健康。故本實驗取元素鐵程序所產生之亞鐵離子經空氣氧化形成氧化鐵被覆於石英砂表面之粒狀鐵，並藉著添加過氧化氫形成 Fenton-like 反應，以處理受鄰苯二甲酸二異丁酯污染之地下水樣品，結果顯示雖然僅有添加過氧化氫其氧化效果不大，但對於僅有添加氧化鐵被覆石英砂(iron pellet)效果不錯，而 pH 值在 3、4 的反應條件下，其鄰苯二甲酸二異丁酯濃度的降解比 pH 值在 5 的反應條件下要佳。

關鍵詞：鄰苯二甲酸二異丁酯(DIBP)、氧化鐵被覆石英砂(iron pellets)、過氧化氫

一、前言

獨特的 PVC(聚乙烯氯化物)產品(合成皮革和醫學設備)如果沒有增塑劑將不存在。增塑劑是一種化學物質，通常被添加於塑膠產品的製程中，使其附有彈性並且易於加工處理。日本環境廳(1998)公佈具有環境荷爾蒙效應的化學物質裡，其中就包括塑膠原料如鄰苯二甲酸酯類化合物，而鄰苯二甲酸二丁酯在許可用途上准許製造、輸入、販賣及使用，但須定期申報運作紀錄及釋放量(行政院環保署，2000)

鄰苯二甲酸二異丁酯(DIBP)其塑化能力與 DBP 類似，具有優良的溶解性、分散性和粘著性，

與顏料的相容性佳，可用於著色薄膜、人造皮革和塑料製品；也作為纖維素樹脂、乙烯基樹脂、丁晴橡膠和氯化橡膠等的增塑劑，還可為天然橡膠和合成橡膠的軟化劑，可提高製品的彈性，故鄰苯二甲酸二異丁酯可作為 DBP 的替代品使用。

鄰苯二甲酸二異丁酯的分子重量是 278.35，為油性的液體，沸點是 327°C，故不易揮發，融化點：-64°C，汽壓：<0.1 mbar(20°C)，水溶解度(25°C)：10 mg/l，雖不易溶於水，但易溶於有機溶劑，其密度(20°C)為 1.040 g/mm³。然而塑膠製品其材料中的添加物如塑化劑具有轉移的特性，會在使用及丟棄的過程中釋放出來。但由於塑化劑於塑膠材質中並非與化學鍵鍵結於

聚合物，因此易受使用時間、溫度與 pH 值的影響而逐漸釋放出來。

研究報告（廖健森，2001）顯示環境中已被工商業所大量使用的鄰苯二甲酸酯類（Phthalate acid esters, PAEs）所污染，以日本環境廳所公告的疑似環境荷爾蒙之鄰苯二甲酸酯類為研究對象，結果發現不同來源的河川水、河底底泥及工廠污泥中均測得鄰苯二甲酸酯類的存在。「環境荷爾蒙」是指外因性（外來或人造）干擾生物體內分泌的化學性質，產生類似荷爾蒙的影響或是破壞干擾原有內分泌系統的平衡及功能，可能阻害生物體生殖機能或引發惡性腫瘤，對懷孕期胚胎或胎兒成長初期造成影響（林琪閔，2001）。而由 Kottler 等人（2001）研究發現鄰苯二甲酸酯類（PAEs）在土壤停留 28 天後，其土壤中的殘留從 47 % 到 77 %。且從林琪閔（2001）研究結果可知此化合物易吸附於土壤中，故利用微生物來分解效果不佳。

中鄰苯二甲酸酯類化合物用量與日劇增，因此本實驗以鄰苯二甲酸二異丁酯為實驗對象，配合氧化鐵被覆石英砂及過氧化氫，並改變實驗參數（pH 值、過氧化氫的濃度、氧化鐵被覆石英砂的含量），來觀察鄰苯二甲酸二異丁酯其最佳去除效率。而氧化鐵被覆石英砂的來源為在元素鐵程序反應過程中所產生之亞鐵離子經由空氣曝氣氧化形成氧化鐵被覆於石英砂表面之粒狀鐵，即為氧化鐵被覆石英砂。

二、實驗材料與研究方法

2.1 材料與設備

2.1.1 實驗用水樣之製備

本研究以市售 DIBP 純度 99.5 % (Diisobutyl phthalate, MERCK) 模擬受其污染之地下水。實驗進行時，取出 3 - 4 滴高純度 DIBP 原液加入 5000 ml 之 RO 水中，經由攪拌沉澱後取上層液所得之鄰苯二甲酸二異丁酯（DIBP）飽和濃度約為 10

mg/L。

2.1.2 反應系統

取 15 ml 水樣各注入在 7 支 125 ml 之三角錐形瓶，並放入迴旋式震盪儀中，加入所需之氧化鐵被覆石英砂，以轉速 170 rpm 之往復式震盪器震盪，反應時間為 180 min。

2.2 操作方法

反應進行前先將待處理之鄰苯二甲酸二異丁酯儲備溶液裝入燒杯中，以磁石攪拌並以 0.1 N、0.05 N H_2SO_4 及 0.1 N、0.05 N NaOH 控制水樣 pH 值，而 pH 值控制範圍為 3 ± 0.1 、 4 ± 0.1 、 5 ± 0.1 ，待 pH 值調整完成後各取 15ml 水樣放入 7 支 125ml 之三角錐形瓶，在將其裝入水樣之錐形瓶置入往復式震盪器，添加所需之氧化鐵被覆石英砂，其使用量為 0.25、0.5、1.0 g，以轉速 170 rpm 開始震盪。實驗所使用之水樣總體積為 105 ml 取樣時間分別為 0、5、10、30、60、120、180 min 每個時間點其取樣體積約 9 ml，實驗過程中以 pH 計即時監控。

2.3 分析方法

於反應過程中隨時監測水樣之 pH 值，每次採樣時抽取水樣分析其鄰苯二甲酸二異丁酯殘餘濃度（HPLC）、過氧化氫殘餘濃度（分光光度計）等。過氧化氫殘餘濃度之分析方法，依 Seller 氏建議（Seller, 1980），以草酸鉀鈦 $\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 酸性溶液，與過氧化氫產生四價鈦之黃色錯合物，利用分光光度計（Shimadzu UV -1201）於 400nm 測其吸收度，在高酸度下可避免產生氫氧化鈦沉澱。分析時取鈦試劑 5ml 及適當得水樣和去離子水，均勻混合後測其吸光度（ $\text{Abs}_{400\text{nm}}$ ），在代入過氧化氫標準檢量線（ $Y=35.50828 \cdot X$ ， $R=0.9999$ ）計算後求其水樣中過氧化氫之殘餘濃度，如圖一所示。

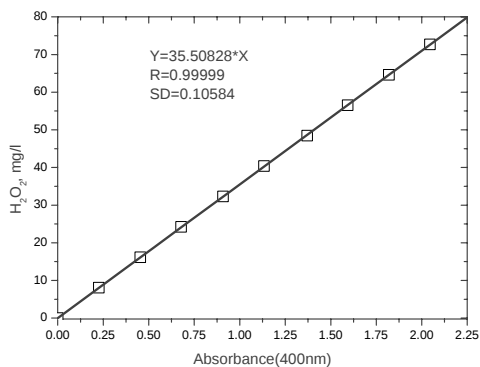
三、結果與討論

3.1 探討在不同 pH 值條件下對鄰苯二甲酸二異丁

酯之影響

利用化學試劑調整反應 pH 值後，分別觀察添加氧化鐵被覆石英砂、過氧化氫等不同含量的操作條件下液相中鄰苯二甲酸二異丁酯之濃度變化，及觀察同時添加氧化鐵被覆石英砂與過氧化氫其對液相中之鄰苯二甲酸二異丁酯其去除效果。實驗進行時，首先探討在僅有水樣或是僅有雙其對液相中之鄰苯二甲酸二異丁酯其去除效果。實驗進行時，首先探討在僅有水樣或是僅有雙氧水及僅有氧化鐵被覆石英砂之循環震盪下，對鄰苯二甲酸二異丁酯去除率之影響。當 10 mg/L 之鄰苯二甲酸二異丁酯儲備溶液先調整為所需的 pH 值 3、4、5，個別分裝於三角錐形瓶，並放置於往複式震盪儀中反應 180 min。

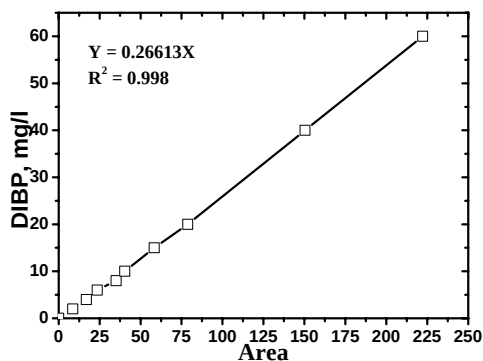
鄰苯二甲酸二異丁酯濃度大約為 10 mg/l，在不同 pH 值 (pH=3、4、5) 及添加不同含量之氧化鐵被覆石英砂 (Iron pellet = 0.25、0.5、1.0 g) 的條件下進行背景實驗，鄰苯二甲酸二異丁酯濃度變化之情形。圖三 (A) 所示，在 pH=3 之反應條件下，水溶液中鄰苯二甲酸二異丁酯濃度隨反應時間之增加有逐漸下降的趨勢，造成此一現象之原因為，原本屬於中性的鄰苯二甲酸二異丁酯水溶液，在 pH=3 的酸性環境時，為了平衡水溶液中鄰苯二甲酸二異丁酯之飽和濃度，故隨反應時間之增加而有逐漸析出之現象產生，且在添加氧化鐵被覆石英砂後，水溶液中鄰苯二甲酸二異丁酯的濃度隨反應時間之增加有明顯下降的趨勢，雖然在 5 分鐘時鄰苯二甲酸二異丁酯的濃度急速下降，因鄰苯二甲酸二異丁酯為疏水性之化合物，其特性為當疏水性之化合物遇到非水性之物質時，會產生吸附之效應，故當液相鄰苯二甲酸二異丁酯及固相氧化鐵被覆石英砂相互接觸時，因為吸附原理的關



圖一 過氧化氫檢量線

2.3.1 鄰苯二甲酸二異丁酯濃度分析方法

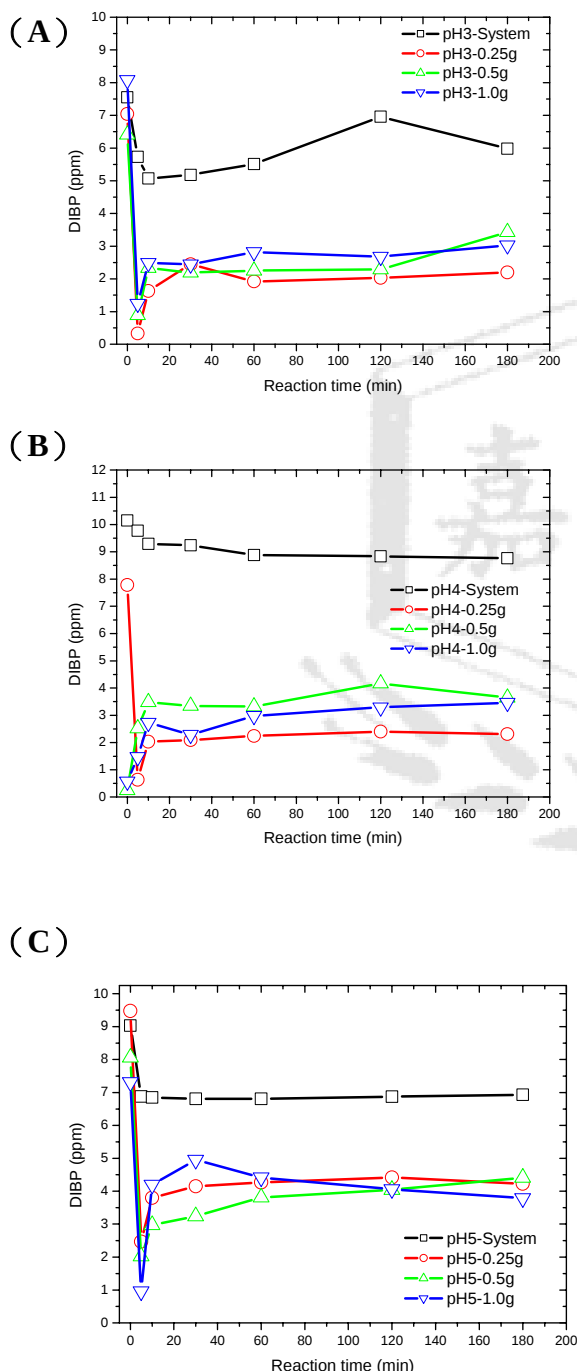
水樣中鄰苯二甲酸二異丁酯主要由高效率液相層析儀 (HPLC) 偵測，其高效率液相層析儀廠牌規格為 DIONX P680 ASI-100，其分析條件如下：流動相為甲醇 80：二段水 20、流速 1 mL/min、分析波長(λ): 200 nm、樣品注射體積: 100 μ L、反應時間: 12 min、高效率液相層析儀壓力: 1700 psi $\pm$ 100。萃取方法為添加正己烷加以萃取。分析時以採樣器取出 3 ml 之反應水樣經過孔徑 0.45 μ m 濾膜過濾後，取 2 ml 過濾後之水樣置入試管中，並加入 2 ml 正己烷萃取液，均勻搖晃後靜置 10 分鐘，以乳頭吸管吸取上層液置入高效率液相層析儀之分析瓶中，以高效率液相層析儀進行分析後其值代入標準檢量線中 ($Y=0.26613X$, $R^2=0.998$)，計算求得鄰苯二甲酸二異丁酯之濃度，如圖二所示。



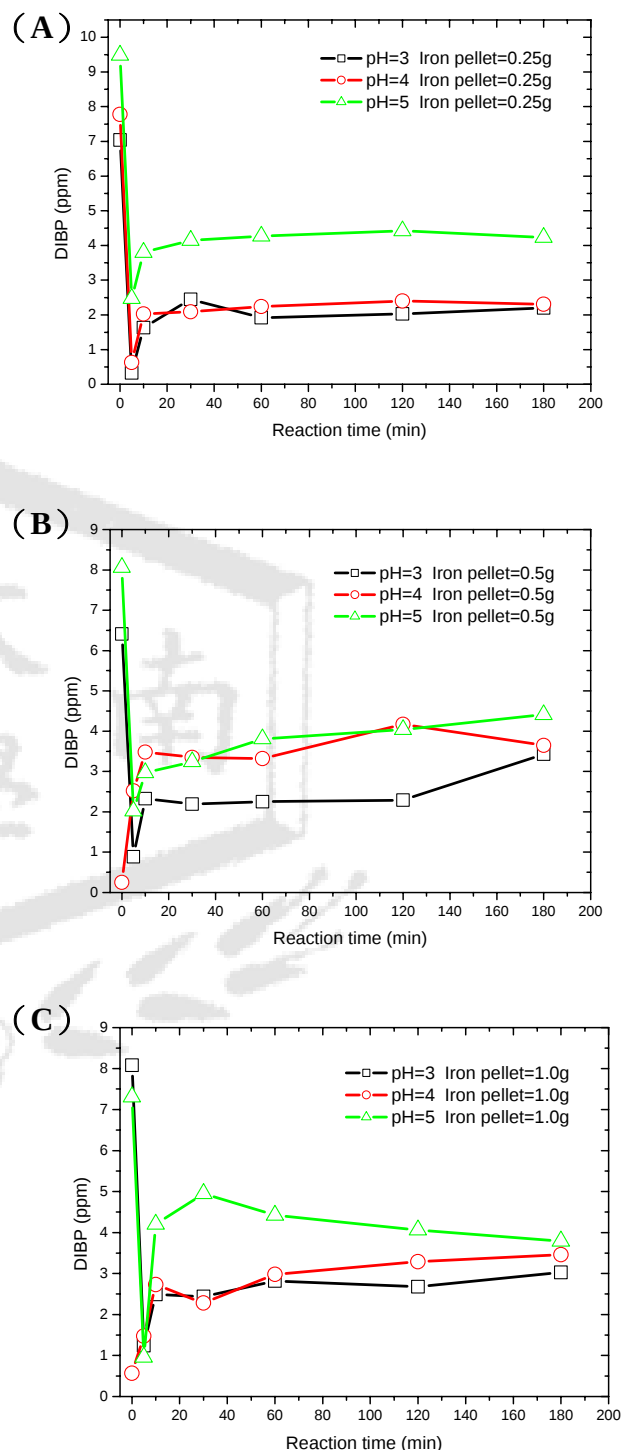
圖二 鄰苯二甲酸二異丁酯 (DIBP) 檢量線

係所以在短時間下使鄰苯二甲酸二異丁酯有明顯下降的趨勢。然而反應時間在 10 分鐘後，水樣中鄰苯二甲酸二異丁酯隨反應時間之增加而有些微的上升最後趨向平衡，此一現象可能是水溶液中為達到固液平衡而產生的。在其他 pH 值 (pH = 4、5) 的條件下其結果與條件在 pH 值 = 3 時大同小異，如圖三 (B)、(C) 所示。

當 pH 值在 3、4 的反應條件下時，其 DIBP 去除效率比 pH 值在 5 的條件下要好一些，但其差異性不大。如圖四 (A)、(B)、(C)。



圖三 (A)、(B)、(C) 在 pH 值各 3、4、5 的條件下，單獨 DIBP 溶液及各添加不同含量之氧化鐵被覆石英砂，其 DIBP 之濃度變化。

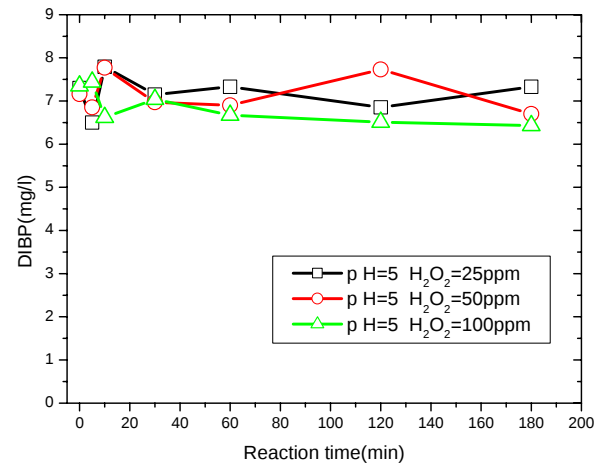


圖四 (A)、(B)、(C) 觀察 pH 值在 3、4、5 的條件下，其 DIBP 之濃度變化。反應條件：pH = 3、4、5，DIBP $\cong$ 10 mg/l，Iron pellet = 0.25、0.5、1.0 g。

3.2 添加過氧化氫對水相鄰苯二甲酸二異丁酯移除之可能性

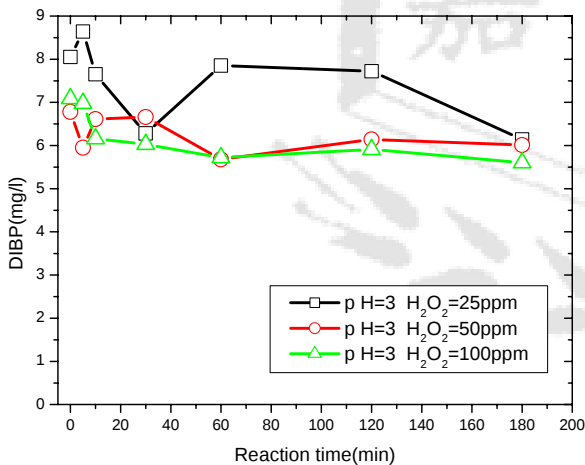
在本實驗中 Fenton like 程序中，過氧化氫是個重要的角色，在鄰苯二甲酸二異丁酯水樣中添加了不同濃度的過氧化氫（ $\text{H}_2\text{O}_2=25$ 、50、100 ppm），並觀察過氧化氫是否會對鄰苯二甲酸二異丁酯產生反應。10mg/L 之鄰苯二甲酸二異丁酯儲備溶液先調整為所需的 pH 值 3、4、5，個別分裝於三角錐形瓶，並添加過氧化氫濃度分別為 25、50、100 ppm 於水樣中。結果發現水溶液中鄰苯二甲酸二異丁酯的濃度隨反應時間之增加並無明顯下降的趨勢，故過氧化氫雖為氧化劑，但是對於鄰苯二甲酸二異丁酯之氧化去除效果不明顯。如圖五、(A)、(B)、(C)。

(C)

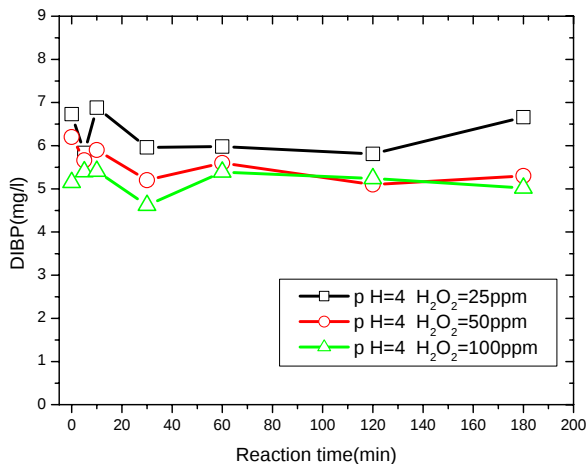


圖五 在不同 pH 值下添加不同濃度過氧化氫。其鄰苯二甲酸二異丁酯濃度之變化。反應條件：pH = 3、4、5，DIBP $\cong$ 10 mg/l，過氧化氫 = 25、50、100 ppm。

(A)



(B)



四、結論與建議

綜合上述實驗結果，可以得到下結論：

1. 在僅有鄰苯二甲酸二異丁酯時，起初似乎有些微的下降，但之後逐漸平衡，故本身自行降解可能性不大。
2. 在僅有添加過氧化氫的條件下，對鄰苯二甲酸二異丁酯之去除影響不大。
3. 當只有添加氧化鐵被覆石英砂時，鄰苯二甲酸二異丁酯之去除，起出有明顯下降，應為吸附效應所引起，而後逐漸達到平衡。
4. 在不同 pH 值的環境條件下，添加了不同濃度之過氧化氫時，其對鄰苯二甲酸二異丁酯濃度之去除效率並無太大影響。
5. 在不同 pH 值的環境條件下，添加了不同含量之氧化鐵披覆石英砂時，其對鄰苯二甲酸二異丁酯之去除效率大同小異。

五、參考文獻

- 1.Kottler.B.D. , and M.Alexander.2002.Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbon to sequestration in soil .Environmental Pollution . 113 : 293-298
- 2.Sellers R.M., (1980) Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (VI) oxalate. Analyst 105(8), 950-954.
- 3.Xue-Kun Zhao , Gui-Peng Yang * , Yu-Jue Wang , Xian-Chi Gao . “ Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent.” (2004) .
- 4.日本國環境廳環境保健部環境安全課，外因性內分泌擾亂化學物質問題報告書。(1998) .
- 5.行政院環保署，何謂環境荷爾蒙，(2000) .
[http : //www.epa.gov.tw/Dio/ed1_1.htm](http://www.epa.gov.tw/Dio/ed1_1.htm)
- 6.廖健森，(2001)，“環境荷爾蒙鄰苯二甲酸酯類化合物於台灣水體環境中含量調查與微生物分解之研究”，東吳大學微生物學系碩士論文。
- 7.林琪閔，(2002)，“鄰苯二甲酸二丁酯在環境中的降解”， 東吳大學微生物學系碩士論文。

致謝

本計畫由嘉南藥理科技大學提供補助(計畫編號 CNEM 94-03)，使得研究能夠順利進行，在此深感謝意。

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNEM94-03

計畫名稱：間歇式入流人工溼地之水力特性

執行期間：94 年 1 月 1 日至 94 年 12 月 31 日

☒ 整合型計畫

☐ 個別型計畫

計畫總主持人：廖志祥

計畫主持人：

子計畫主持人：錢紀銘



中華民國九十五年一月二十日

嘉南藥理科技大學補助教師專題研究計畫成果報告

間歇式入流人工溼地之水力特性

Hydraulics of constructed wetland under intermittent inflow

計畫編號：CNEM94-03

執行期限：94 年 1 月 1 日至 94 年 12 月 31 日

主持人：錢紀銘 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

一、中文摘要

由於人工溼地之水力特性對於非溶解污染物及營養鹽之去除有其一定之關聯與影響，本研究乃應用鹽度對不同構型之人工溼地進行追蹤劑實驗，並藉由停留時間分佈函數、平均停留時間、正規停留時間、攪拌器數、有效體積比、短流度等參數評估小型表面流式(free water surface; FWS)與潛流式(subsurface flow, SSF)人工溼地之水力特性，由相關實驗結果發現追蹤劑以不同方式入流所形成之濃度停留歷線分佈型態亦有所不同，低長寬比 FWS 單元空槽之平均停留時間幾與正規停留時間相同，其主要原因係低長寬比及進流原水溫差所形成大型環流所致，當植栽生成後，其平均停留時間均較低，僅為正規停留時間之 56%~63%，顯示此一流場結構造植栽破壞，更甚者，亦衍生大量無用空間，降低溼地有效體積，而 FWS 與 SSF 單元組合後，其整體平均停留時間約為正規停留時間之 54%~63%，與 FWS 單元相近。而由空槽 FWS 單元之短流度與植栽生成後結果相較，其短流度由 0.42 降至 0.20~0.31，無用空間增加將導致短流現象更趨明顯，惟與其他處理單元以束縮管結合後，短流度可升至 0.55~0.70，二者組合可降低短流現象。此外，植栽亦會造成攪拌器數值上升，降低 FWS 溼地單元之完全混合反應器之特性，而將處理單元組合後，人工溼地之 N 值更由 0.54 升至 2.53~2.88，顯示流場呈現較明顯之柱塞流特性。然試驗用之小型人工溼地之水力特性明顯有別於實場特性，

於進行污染去除機制與溼地水力特性關聯性較高相關研究時，對此部份所造成之差異應有適當之考量。

關鍵詞：人工溼地、鹽度、追蹤劑實驗、水力特性、停留時間分佈函數

Abstract

Due to hydraulic characteristics of constructed wetland (CW) is closely connected to the removal of particulate pollutant and nutrient, in the present study, the tracer test by salt was conducted to assess the mentioned topics by hydraulic parameters; such as, residence time distribution function (RTD), mean detention time (MDT), nominal detention time (NMT), number of stirred tanks, effective volume ratio, extent of short-circuiting. The vegetated combined CW was composed of free water surface (FWS) constructed wetland and subsurface flow (SSF) constructed wetland. According to the results obtained, the patterns of RTD are different with the ways of tracer injection. For a FWS without vegetation, the MDT is almost the same as the NDT, which is induced by the formation of large scale circulation. It is mainly resulted from the temperature difference between inflow water and wetland. When planted, the former decreases and is 56%~63% of the latter. It implies that the plant breaks down the circulation and result in more dead space. As a result, the effective volume and pollutant

removal also decrease. The combined wetland of FWS and SSF shows a similar range of MDT decrease, 54%~63%.

When compare the result of FWS without vegetation with planted FWS, the extent of short-circuiting decreases from 0.42 to 0.20~0.31. It shows that the vegetation increases the short-circuiting and decreases the contact between the pollutant and CW. However, the defect can be overcome by the combination of FWS and SSF since the extent of short-circuiting will increase to 0.55~0.70. The combination also influences the number of stirred tanks which increases from 0.54 to 2.53~2.88. The flow shows a feature more close to the plug flow instead of the complete mixing. As a matter of a factor, the vegetation possesses the same ability to increase the number of stirred tanks

Keywords: constructed wetland, salinity, tracer test, hydraulic characteristics, residence time distribution function

二、緣由與目的

在我國經濟發展過程中，因早期環境保護工作並未受到重視，致使各類環境污染問題叢生，造成生活環境之嚴重破壞，其中尤以水污染問題最為嚴重，目前臺灣地區主次要河川 129 條中，根據行政院環境保護署之監測結果顯示，約有三分之一以上之河段長度已遭受不同程度之污染，其嚴重程度由此可知，而政府近年來業陸續規劃各都會區及工業區之下水道系統，以求解決此一問題，惟下水道系統之技術層次、建設及操維成本相對較高，就其成本效益而言，應僅較適合污染源較集中之都會地區或工業區，在鄉村偏遠地區則較不適用，而適宜之處理方法需具低技術層次及易操作維護之特色。由此，污水處理之生態處理工法即應運而生，台灣地區僅 2003~2004 年人工溼地相關自然淨水設施規劃設置完成即有 16 座，由此可見該處理法目前業為我國環保主管單位於主要下水道系統完成前所大力推動之水污染防治之替代方案之一。

由於人工溼地處理系統具有省能

源、低操作成本、無二次污染、操作維護簡單、不破壞生態等優點，國內外相關應用或研究皆頗為豐富，依國外 45 座表面流式人工溼地之操作結果所歸納之實務經驗，其 BOD₅ 平均去除率約為 82.7%，而 73 座潛流式人工溼地之 BOD₅ 平均去除率則約為 67.0%⁽¹⁾。而就不同污染源而言，以 FWS 系統處理畜牧廢水時，其氨氮去除率約為 48%、總氮去除率約為 42%⁽²⁾，而處理養豬廢水時，其氨氮去除率約為 25%、總氮去除率約為 35%⁽³⁾。應用 FWS 系統處理與生活污水類似之校園污水，其總磷去除率為 11~47%⁽⁴⁾，將系統改為 SSF 系統，其去除率可達到 70%，若將 FWS 與 SSF 系統串連使用，其去除率約為 52%⁽⁵⁾，由上述研究可知人工溼地對不同形式之污染物均有其一定去除效能。

至於人工溼地水力效能之相關研究則曾對礫石床之人工溼地進行追蹤劑研究，發現傳統柱塞流之設計假設將造成處理效率之高估⁽⁶⁾。另由於污染物在潛流式人工溼地之分佈不均勻將導致傳統單一參數柱塞流(plug flow)之假設無法圓滿解述實驗結果，為改善前述缺失，更發展出多參數柱塞流模式(multi-parameter model)⁽⁷⁾。亦有研究對 13 種不同人工溼地佈置藉追蹤劑實驗及數值模擬進行水力效能之比較與評估，歸納水力效能較佳之平面佈置型態^{(8) (9)}。

近年來，我國對人工溼地之應用領域亦積極進行相關研究，諸如處理受污染之二仁溪河水^{(10) (11) (12)}、工業廢水⁽¹³⁾、處理養豬廢水三段式處理場之放流水⁽¹⁴⁾、復育高含氯有機物污染場址⁽¹⁵⁾、生活污水^{(16) (17)}、校園廢水⁽¹⁸⁾等，惟其討論主軸大都集中於處理效能，至於水力或水文條件對人工溼地污染物降解效率之影響則較少論及，僅曾對國內兩種不同構型之人工溼地進行水力特性之實驗研究，由其結果可知實驗用之人工溼地模場反應器常因進水水溫高於溼地水體而形成漂浮流，由此造成不同之水力特性，此現象易造成對實驗結果詮釋之困擾⁽¹⁹⁾。由以上討論可知目前國內人工溼地之相關研究較少論及水力特性，然人工溼地之水力特性對其沉澱(捕捉；trapping)、營養鹽去除效率等與傳輸

現象有關之去除機制皆有其一定影響⁽²⁰⁾，故為能更進一步瞭解國內人工溼地之現況，擬對現有不同構型之人工溼地進行水力特性進行研究，以評估其水力效能及其相似性，以為後續設計及改善之參考。

三、實驗分析與佈置

3.1 人工溼地水力特性之理論探討

一般對人工溼地進行水力特性評估時大都利用追蹤劑實驗(tracer test)，亦即在人工溼地之入口處釋放追蹤劑(tracer)，再於出口採取水樣分析追蹤劑濃度。另根據進流之方式分類，其大致可分為脈衝式入流(pulse inflow)及階梯式入流(step inflow)，前者為定量追蹤劑於短時間內注入，並於系統出流處量測追蹤劑之濃度歷時函數； $C(t)$ ，配合流量數據計算各類水力特性參數；諸如由出口處濃度函數即可建立系統之停留時間分佈函數[*residence time distribution function*；RTD； $f(t)$]；

$$f(t) = \frac{Q(t) \cdot C(t)}{\int_0^\infty Q(t) \cdot C(t) dt} \quad (1)$$

式中 $Q(t)$ 為進流流量，而系統之平均停留時間(t_{mean})之定義如下：

$$t_{mean} = \frac{\int_0^\infty t \cdot f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} \quad (2)$$

除前述 t_{mean} 外，中數停留時間(median detention time, t_{50})亦可用於替代平均停留時間，惟二者僅於對稱型函數方可相等，當函數型態扭曲時則較不適用。藉由平均停留時間可進一步計算函數分佈之變異數(variance； σ^2)；

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t_{mean} - t)^2 f(t) dt}{\int_0^\infty f(t) dt} \quad (3)$$

變異數越大即表示其分佈越為扁平，反之則為尖陡，其型態主要受系統內渦流擴散特性所影響。另者，由於一般人工溼地之設計大都基於柱塞流(plug flow)之假設，此假設可藉由攪拌器數(number of stirred tanks； N)評估系統之水力狀況為柱塞流況亦或為完全混合流況(complete mixing)， N

值越高則表示其水力特性越近於柱塞流況，其計算式如下：

$$N = \frac{t_n^2}{\sigma^2} \quad (4)$$

式中 $t_n (=V/Q)$ 為正規停留時間(nominal detention time)，可由系統之體積與流量比值求得。至於有效體積比(effective volume ratio, e)亦可用於評估系統之水力特性⁽²¹⁾，其定義如下：

$$e = \frac{t_{mean}}{t_n} = \frac{V_{effective}}{V_{total}} \quad (5)$$

式中 $V_{effective}$ 表總水體扣除無用水體後之有效體積， V_{total} 則為系統之總水體體積，近來短流度(extent of short-circuiting； S)為另一可用於評量人工溼地水力特性之參數⁽⁹⁾；

$$S = \frac{t_{16}}{t_{50}} \quad (6)$$

上式 t_{16} 及 t_{50} 分別為 RTD 累積分佈 16% 與 50% 之滯留時間，短流度係一介於 0 與 1 之數值，當其值近於 0 時顯示該系統之短流情形較為嚴重，反之則表示短流現象不甚明顯。前述之變異數、攪拌器數、有效體積比、短流度等參數皆可供評估及探討系統之水力狀況，然於實際執行追蹤劑實驗時，RTD 常帶有相當長的尾端分佈，且無法預料結束時程，此一分佈之不確定性易導致各水力參數之計算誤差，為克服此缺點，可以中數滯留時間(median detention time, t_{50})替代平均滯留時間；

$$t_{mean} = t_{50} \quad (7)$$

而標準偏差(standard deviation)則改以下式計算；

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(\frac{t_{84} - t_{16}}{t_{50}} \right) \quad (8)$$

式中 t_{84} 為 RTD 累積分佈 84% 之滯留時間，式(8)一般僅於 RTD 為正規分佈(normal distribution)條件下較為適用，然而此一假設於現場量測中較難以達成，其函數型態常為遭系統內部構造或流場特性扭曲。而攪拌器數則亦可藉下式得之；

$$! N = \frac{t_n}{t_n - t_p} \quad (9)$$

式中 t_p 為濃度歷時函數中最高濃度之發生時間。

追蹤劑實驗之進流方式除上述脈衝式入流外，另一種進流方式即將追蹤劑以相同濃度持續入流，即所謂階梯式入流，於系統出口端所測得之追蹤劑之累積濃度歷時函數 $[F(t)]$ 之分佈型態則不同於脈衝式入流，然二者並非全無關係，事實上，濃度歷時函數之累積分佈即為累積濃度歷時函數⁽¹⁷⁾，亦即；

$$! C(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (10)$$

因此，以階梯式入流所得之追蹤劑之累積濃度歷時函數仍可藉式(10)之轉換，進一步計算各類溼地系統水力特性參數，由於國內業曾將螢光染料追蹤劑以脈衝式入流方式對人工溼地進行水力特性，緣此，本研究乃以不同方式進行相關研究，亦即以鹽水為追蹤劑，藉階梯式入流方式進行追蹤劑實驗，藉以評估小型人工溼地模場之水力特性以獲致不同研究經驗。

3.2 人工溼地之佈置

本研究進行實驗探討之系統包括處理校園廢水之模場(人工溼地 A-1)及小型組合人工溼地，其佈置如圖 1 所示。人工溼地 A-1 係於民國九十年二月開始操作⁽²³⁾，以校園排放廢污水作為主要處理對象，此系統為 5m 長 × 3m 寬 × 0.5 m 高之混凝土槽，係自由表面流式單元及潛流式單元二人工溼地串聯而成，系統後方置一水池，以觀察系統處理後之水質變化。FWS 與 SSF 單元溼地中分別以不銹鋼板分隔成 50cm 寬之水道，以減少短流現象 (short circuiting)，並使系統操作更接近於柱塞流 (plug flow) 反應槽，各單元溼地水道總長約為 10 m。FWS 溼地底部鋪有 20 cm 之泥土，水深 25 cm，其中種植香蒲 (cattail, *Typha orientalis* Presl.)，而 SSF 單元中則放置礫石 (平均直徑為 2 cm，孔隙率約為 50%)，水深 46 cm，其中種植蘆葦 (reed, *Phragmites australis* L.)。本研究之實驗主要係針對 FWS 系統，該系統業

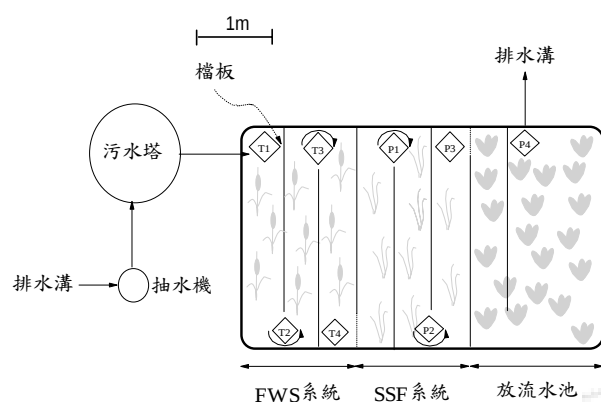
歷經三年之操作，僅 T1-T2 水槽仍存有香蒲，水深約 19cm，本研究進行時 T2-T4 水槽已無植物，水深約 30cm，總體積約為 735 ℓ，操作流量(Q)為 27.6 ℓ/hr，正規停留時間約為 26.6hrs。至於本研究之小型組合人工溼地亦由 FWS 及 SSF 二單元所組成，兩單元皆為塑膠材質之反應槽，計有 A、B、C、D 等四套相同系統，其每單元塑膠反應槽長 69cm、寬 47.5cm、高 66cm，FWS 單元總體積約為 156 ℓ，底部土壤層厚約 15cm，水深約 48cm，其中植有香蒲 (*Typha orientalis* Presl.)，B、C、D 等三系統實驗時之植栽密度分別為 223、272、217 株/m²，SSF 單元填入 50cm 厚的礫石 (直徑約 40~50mm)，植栽為蘆葦 (*Phragmites australis* L.)，B、C、D 等三系統實驗時之植栽密度分別為 564、952、876 株/m²，空槽孔隙率約為 52%。

3.3 追蹤劑實驗之採樣分析

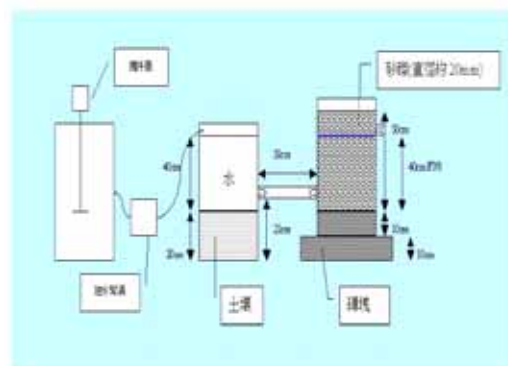
本研究主要藉水中追蹤劑濃度之量測探討不同溼地系統之水力特性，為便於比較，實驗計分兩組進行其中一組之追蹤劑為 Rhodamine B，以脈衝方式入流，而另一組則以鹽度為追蹤劑，採階梯入流，前者之探討對象為用於處理校園廢水之人工溼地模場(A-1 系統)⁽²³⁾，如圖 1(A)所示，本研究之採樣點位於 T4，共採上下二層水樣混合後分析其螢光染料濃度，實驗時係以 Rhodamine B 為追蹤劑，用脈衝式入流進行 FWS 單元之水力特性量測，而圖 1(B)則為另一由 FWS 及 SSF 組合而成之小型人工溼地，系統 A 僅以 Rhodamine B 用脈衝式入流進行 FWS 單元空槽水力特性之量測，操作流量(Q)為 2.46 ℓ/hr，正規停留時間約為 63.5hrs，實驗時追蹤劑採 Rhodamine B 主要乃因螢光之檢測反應濃度較低，稍許含量即可精確定量，所需注入系統之追蹤劑體積較少，可減少對系統於實驗時之干擾，提高量測結果之代表性。螢光染料於注入人工溼地前需以酒精密度校正，始可進行實驗，而採樣後水樣亦經過濾處理，再以螢光光譜儀(JACO, FP-6500)分析其螢光光強，經檢量線轉換即可得其追蹤劑濃度，為控制數據品質，其檢量線之 R² 均需大於 0.999，系統 A-1 及系統 A 之 FWS 單元水力特性檢測即以此法進行。而水力操

作條件完全相同之系統 B、C、D 則分別以濃度 0.5%、1.0%、2.0% 食鹽水藉階梯式入流人工溼地，監測時，係以比電導度測定儀(WTW Cond 315i)於 FWS 及 SSF 溼地出

口處定時量測比電導度，經檢量線轉換即可得其追蹤劑濃度，由此即可獲得濃度歷時函數並推算研究對象之各種水力特性參數，並相互比較之



(A)人工溼地 A-1⁽²³⁾



(B)小型組合人工溼地

圖 1 人工溼地追蹤劑實驗場地佈

表 1 人工溼地實驗模場水力特性參數比較

溼地編號	溼地類型	t_n (hrs)	t_{mean} (hrs)	e	σ	N	S
A-1	FWS	26.6	11.4	0.42	—	9.1	0.55
A	FWS	63.5	63.3	0.99	—	0.54	0.42
B	CW(FWS+SSF)	41.3	22.5	0.54	0.88	2.88	0.70
	FWS	27.1	18.0	0.66	1.28	1.02	0.31
	SSF	14.2	4.5	0.32	—	—	—
C	CW(FWS+SSF)	41.3	26.1	0.63	0.68	2.88	0.55
	FWS	27.1	17.1	0.63	1.12	2.24	0.20
	SSF	14.2	9.0	0.63	—	—	—
D	CW(FWS+SSF)	41.3	26.1	0.63	0.69	2.53	0.56
	FWS	27.1	15.1	0.56	1.22	1.50	0.24
	SSF	14.2	11.0	0.77	—	—	—

四、結果與討論

本研究對 B、C、D 三組溼地系統以階梯式入流方式將含鹽原水注入系統後，分別對於 FWS 單元及 SSF 單元進行比電導度監測，其鹽度之歷時變化分別如圖 2~圖 4 所示，表 1 為依據量測結果計算所得之 A-1、A、B、C、D 溼地系統各單元之水力特性參數，而溼地 A 之結果為本研究 FWS 單元空槽水力測試數據，溼地 A-1 則為構型不同之對照溼地。由圖 2~圖 4 之型態分佈可知以階梯式入流之濃度歷時曲線不同

於脈衝式入流所得結果，然 B、C、D 三系統之鹽度雖不同，三者之型態卻十分相似，而相互之相關係數 (correlation coefficient) 皆高達 0.99 以上，然其分佈型態與 A 系統 FWS 單元以追蹤劑脈衝式入流所形成之濃度歷線截然不同，如圖 5 所示，其濃度由低漸次升高後，於高峰處會有濃度往復變動現象，此一特性應與單元中所存在之大型渦流組織有關，其後濃度則漸次降低，形成與濃度升高型態截然不同之長尾分佈，若與階梯式入流所形成之漸近水平分佈相較，其差異亦甚明顯。本研究

之操作流量 5.6 ℓ/hr，其理論水平速度約為 2.53cm/hr，即鹽度到達 FWS 及 SSF 單元出口理論上分別需 27.1hrs 及 41.3hrs，然於 FWS 單元之出口處，在 30~60min 內即可測得其鹽度漸次增加，而 SSF 單元則僅需 9~12hrs，二者皆顯示有短流現象存在，另由表 1 之 t_{mean} 均較正規停留時間為短，其中以 A 系統 FWS 單元因為流場型態近於完全混合，其 t_{mean} 與正規停留時間最為相近，高達 99%，其餘 B、C、D 系統 FWS 單元之平均停留時間分別為 18.0hrs、17.1hrs、15.1hrs，三者頗為相近，至於 SSF 單元則分別為 4.5hrs、9.0 hrs、11.0hrs，其差異相對較大，若就 FWS 與 SSF 單元之組合系統而論，其總合平均停留時間分別為 22.5hrs、26.1 hrs、26.1hrs，三者之變異數僅為平均值之 8.8%，較之 SSF 單元 40.8% 有大幅降低趨勢，顯示組合型系統於水力特性亦有降低系統間差異之效果，然大體而言，平均停留時間均較正規停留時間為短，其降低原因主要係受溼地內由於無用空間 (dead space)、停滯區 (stagnant regions)、短流 (short-circuiting)、繞流 (bypassing)、密度流 (density current) 等因素影響所致，以往相關研究所得結論亦有類似結論⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽²⁴⁾。

由 A 溼地系統 FWS 單元空槽測試結果可知其 t_{mean} 為 63.3hrs，僅較 t_n 為略小，其有效體積比為 99%，而 N 值為 0.54，一般當 N 值越小，流場型態則較近於完全混合之反應器⁽²⁴⁾，本研究另對溼地 A 之 FWS 系統進行濃度分佈之採樣量測，發現其濃度垂直分佈幾呈均勻，頗為符合 N 值之歸類，而經由進流水之溫度量測，亦發現存有 3℃之溫差，意即濕地 A 系統存有漂浮之密度流，而 FWS 及 SSF 系統間係以水管相連，再加之實驗時，其操作係屬啟動階段，水生植物尚未滿佈，此狀況下，極易生成大型環流(circulation)，由現場觀察追蹤劑進入溼地初期運動狀態，發現其瞬時流動速度遠較平均流速為快，證實確有環流，而反應槽長寬比過小，亦十分容易形成完全混合之流況。然相較於 B、C、D 溼地之 FWS 單元而言，其有效體積比皆大幅降至 0.56~0.66，顯示當植栽密度上升時，雖人工溼地流場之雷諾數(Reynold number)

大都相當低，甚至屬於層流(laminar flow)範圍⁽²⁰⁾，但仍將因植栽而衍生尾跡區，致使其停滯區大量增加，降低溼地之有效體積，一般此區域之物質傳輸速度較為緩慢，較不利於好氧生物環境之營造。相對於 FWS 單元而言，SSF 單元之有效體積比則變化較大，由 B 系統之 0.32 至 C 系統之 0.63，三系統之 SSF 單元雖以相同材料與條件構建，然其水力條件卻差異頗大，惟由於其結果係間接由 CW 及 FWS 所推算，並非直接量測結果，此一差異尚需進一步實驗證明。B、C、D 溼地之 SSF 單元之有效體積比雖差距頗大，惟就整體溼地系統而言，所幸三者之量測結果卻十分相近。溼地之植栽不僅改變有效體積比，由表 1 亦可發現 FWS 單元之攪拌器數亦會隨之增加，顯示原空槽內之大型環流將遭其破壞，完全混合之流場特性降低，而其特性漸趨向於柱塞流況，惟與表 1 中 A-1 溼地之攪拌器數相較，其柱塞流況特性仍不甚明顯，FWS 與 SSF 組合後隨 N 值之增加，更增此一趨勢。至於短流之特性方面，A 溼地系統 FWS 單元之 S 值為 0.42，而 B、C、D 溼地則分別為 0.31、0.20 及 0.24，顯示植栽增加後所衍生停滯區與柱塞流況傾向之增加，皆會導致短流現象較為明顯，即便於實驗時 A 系統進流之 3℃之溫差降為 B、C、D 溼地系統之 1.8℃之溫差，此一特性將會降低密度差環流驅動力，然於結合 SSF 單元後，各系統之短流現象皆可大幅改善，其改善應與二反應器之連接方式有關，於本研究中係以商用水管相連，此處形成束縮而降低短流現象，而後續連接 SSF 或滿佈植栽之 FWS 人工溼地亦有所助益。另就本研究而言，各系統間之短流特性差異亦不大，水力特性相近。

五、計畫成果自評

由本研究成功地應用鹽度對不同構型之人供溼地進行追蹤劑實驗，由相關實驗結果發現追蹤劑以不同方式入流所形成之濃度停留歷線分佈型態意有所不同，低長寬比 FWS 單元空槽之平均停留時間幾與正規停留時間相同，其主要原因係低長寬比及進流原水溫差所形成大型環流所致，當植栽生成後，其平均停留時間均降低，

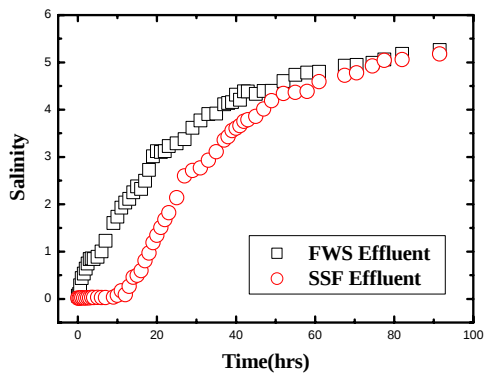


圖 2 溼地 B 系統之鹽度歷時變化

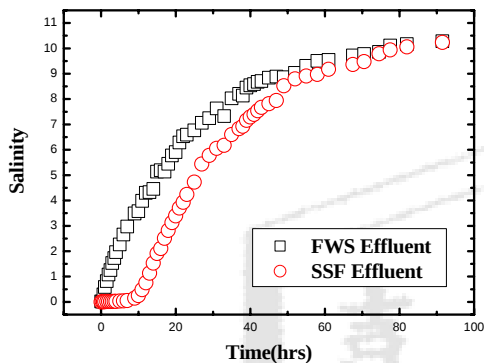


圖 3 溼地 C 系統之鹽度歷時變化

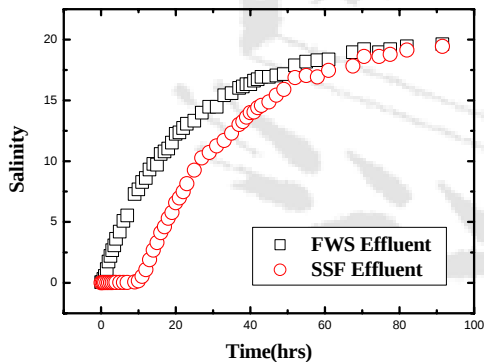


圖 4 溼地 D 系統之鹽度歷時變化

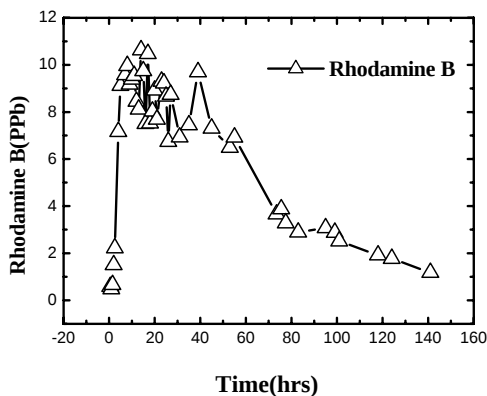


圖 5 溼地 A 系統 FWS 單元脈衝式入流所形成之螢光染料濃度歷時變化

僅為正規停留時間之 56%~63%，顯示此一流場結構造植栽破壞，更甚者，亦衍生大量無用空間，降低溼地有效體積，而 FWS 與 SSF 單元組合後，其整體平均停留時間約為 54%~63%，與 FWS 單元相近。而由空槽 FWS 單元之短流度與植栽生成後結果相較，其短流度由 0.42 降至 0.20~0.31，無用空間增加將導致短流現象更趨明顯，惟與其他處理單元以束縮管結合後，短流度可升至 0.55~0.70，二者組合可有效降低短流現象。此外，植栽亦會造成 N 值上升，降低 FWS 溼地單元之完全混合反應器之特性，而將處理單元組合後，人工溼地之 N 值更由 0.54 升至 2.53~2.88，顯示流場呈現較明顯之柱塞流特性。然試驗用之小型人工溼地之水力特性明顯有別於實場特性，於進行相關研究時，對污染去除機制與溼地水力特性關聯性較高部份應有適當之考量。

本計畫原計畫對本校環境工程與科學系長期輔導之二行社區社區人工溼地進行水力特性研究，為計畫執行前，該社區溼地因地主索回土地而遭移除，以致本計畫更改實驗進行地點為本校之校園人工溼地及小型組合人工溼地，計畫實驗研究項目除原計畫項目外，另有所增添，本計畫除實驗地點變更外，其餘皆已完成執行目標且其成果亦頗具學術價值。

六、參考文獻

1. Kadlec, H.K. and Knight, R.L., Treatment Wetlands, CRC Press, Lewis Publishers, 1996.
2. Knight, Robert L., Jr., Victor W.E. Payne, Borer, Robert E., Jr., Ronald A. Clarke, and Pries, John H., "Constructed wetlands for livestock wastewater management," Ecological Engineering, 5, 41-55, 2000.
3. Stone, K.C. Stone, Poach, M.E., Hunt, P.G., and Reddy, G.B., "Marsh-pond-marsh constructed wetland design analysis for swine lagoon wastewater treatment," Ecological Engineering, 23, 127-133, 2004.
4. Sakadevan, K., and Bavor, H. J., "Nutrient removal mechanisms in constructed wetlands and sustainable

- water management,” *Wat. Sci. Teach.*, 40(2), 121-128, 1999.
5. Rousseaua, Diederik P. L., Vanrolleghem, Peter A., and Pauw, Niels De, “Constructed wetlands in Flanders: a performance analysis,” *Ecological Engineering*, 23, 151-163, 2004.
 6. Shlton, Andy N. and Presad, Julius N., “Tracer Studies of a Gravel Bed Wetland”, *Wat. Sci. Tech.*, 34(3-4), 421-425, 1996.
 7. King, Andrew C., Mitchell, Cynthia A., Howes, Tony, “Hydraulic Tracer Studies in a Pilot Scale Subsurface Flow Constructed Wetland”, *Wat. Sci. Tech.*, 35(5), 189-196, 1997.
 8. Persson, J., “The Hydraulic Performance of Ponds of Various Layouts”, *Urban Water*, 2, 243-250, 2000.
 9. Persson, J., Somes, N. L. G., and Wong, T. H. F., “Hydraulics Efficiency of Constructed Wetland and Ponds”, *Wat. Sci. Tech*, 40(3), pp.291-300, 1999.
 10. 何茂賢、荊樹人、林瑩峰、李得元、黃子榜, “表面流動式人工溼地處理污染性河水之營養鹽”, 第八屆海峽兩岸環境保護研討會論文論文集, 2002a。
 11. 何茂賢、荊樹人、林瑩峰、李得元、劉邵希、張弘昌, “水力負荷對人工溼地去除污染河水中總懸浮固體之效能”, 第二十七屆廢水處理技術研討會論文集, 2002b。
 12. 何茂賢, “以人工溼地系統處理受污染河水中營養鹽之探討”, 台南, 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系碩士論文, 2003。
 13. 林欣怡, “以礫石床人工溼地處理工業廢水之研究”, 高雄, 國立中山大學海洋環境及工程學系碩士論文, 2000。
 14. 郭文健、陳瑞仁、楊磊, “小規模養豬戶零排放處理技術之研究”, 高雄, 國立屏東科技大學環保系, 1996。
 15. 楊磊, “人工濕地進行高含氯有機物污染場址復育之研究”, 高雄, 國立中山大學海洋環境及工程學系, 國科會專題研究計劃報告, 1998。(編號: NSC87-2211-E-110-003)
 16. 張立弘, “生活污水之溼地處理及再利用研究”, 屏東, 國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文, 2001。
 17. 李黃允, “以二階段人工濕地去除生活污水中之營養鹽”, 高雄, 國立中山大學環境工程研究所碩士論文, 2001。
 18. 左惠文、李得元、簡淑娟, “光華女中人工溼地處理校園污水之功能探討”, 台南, 第廿九屆廢水處理技術研討會論文集, 1-85, 2004。
 19. 錢紀銘、林健榮、何伊婷、王姿慧、黃士哲, “自由表面流人工溼地水力特性之探討”, 台南: 第廿九屆廢水處理技術研討會論文集, pp.51-53, 2004。
 20. Schmid, B. H., Hengl, M. A., and Stephan, U., “Salt Tracer Experiments in Constructed Wetland Ponds with Emergent Vegetation: Laboratory Study on the Formation of Density Layers and its Influence on Breakthrough Curve Analysis”, *Water Research*, 38(6), 2095-2102, 2004.
 21. Thackston, E. L., Shields, Jr., F.D. and Schroeder, P.R., “Residence Time Distribution of Shallow Basins”. *J. of Environmental Engineering*, 113(6), 1319-1332, 1987.
 22. Fogler, H. S., *Elements of chemical reaction engineering*, Englewood Cliffs, NT, 1986
 23. 王姿文、荊樹人、林瑩峰、李得元、錢紀銘、吳堅瑜、陳德致、童俊龍, “人工溼地去除校園廢污水中大腸桿菌之效能”, 第 26 屆廢水處理技術研討會論文, 2001。
 24. Rash, J. K., and Leih, S. K., “Flow Pattern Analysis of Constructed Wetlands Treating Landfill Leachate”, *Wat. Sci. Tech*, 40(3), 309-315, 1999.