

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

生物淋溶處理河川底泥時重金屬各鍵結
型態之變化

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-02 子計畫(2)

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

計畫總主持人：余光昌

子計畫主持人：余光昌

計畫參與人員：凌慧紋

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中華民國94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底泥中重金屬各鍵結形態之變化。結果顯示，利用逐步萃取的方法更清楚知道各個金屬鍵結的型態，如鎘跟鈷鍵結型態相似，主要是以碳酸鹽鍵結態和有機物鍵結態為主；鉻跟鐵相似，主要是以鐵氧化物鍵結態和有機物鍵結態為主；錳和鉛相似，主要是以鐵氧化物鍵結態、有機物鍵結態和碳酸鹽鍵結為主。

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

Abstract

The aim of this study is to explore the variation of binding fractions of heavy metals in sediment during the bioleaching process of remediating the sediment contaminated with heavy metals. Results reveal that the variation of binding fractions of different metals was insignificant. Cadmium similar to cobalt, mainly bound to carbonates and organics; chromium similar to iron, mainly bound to Fe-oxides and organics; manganese similar to lead, mainly bound to Fe-oxides, organics and carbonates.

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.) ferrooxidans

T. thiooxidans

T. prosperus

T. cuprinus

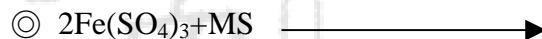
Leptospirillum ferrooxidans

藉此機制來溶出重金屬，需時較長。

indirect mechanism



單純化學反應



(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 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，主要探討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底泥中重金屬各鍵結型態之變化。

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 Fe₂O₃ 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：

Na₂S₂O₃·5H₂O 5.16gS/L;

NH₄Cl 1g/L

KH₂PO₄ 1g/L;

MgCl₂·H₂O 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. 重金屬鎘(Cadmium)之鍵結型態的變化

鎘在原始底泥中的含量並不高，經生物淋溶過程之鍵結型態的變化可由圖 1(a)~(d)顯示，四個不同操作條件下之淋溶過程中皆以與碳酸鹽鍵結態和有機物鍵結態之鎘為主為(5.5~6.5mg/kg)，其餘鍵結型態之鎘以與可交換態鍵結和與錳氧化物鍵結存在所佔的含量較少(1.0~1.5mg/kg)之間，而整個淋溶過程到淋溶結束時鎘之鍵結型態的含量依舊以與碳酸鹽鍵結態和有機物鍵結態之鎘為主，顯示淋溶過程並不會影響鎘之鍵結型態分佈的變化，同時也顯示鎘在底泥中較具穩定性不易被移動，雖然在與淋溶過程中 pH 變化之相關係數如表 1 所示中試程二之與可交換態和與鐵氧化物鍵結的相關係數皆為(1.00)，在試程一中之與可交換態和與鐵氧化物鍵結之相關係數可達(0.86)，但在其他試程中之鍵結型態與 pH 變化趨勢之相關性皆不高，同時由於鎘之含量原本就不多，而與殘餘態鍵結之鎘含量也居高的情況下，使鎘留存在底泥顆粒晶格中較不易移動，導致雖然相關性高但金屬溶出效果卻不佳的情形。

2. 重金屬鈷(Cobalt)之鍵結型態的變化

底泥中重金屬鈷的含量跟鎘類似都不高，主要都存在礦物晶格之中不具移動性。在經生物淋溶過程中鈷之鍵結型態的變化如圖 2(a)~(d)所示，試程一到試程四之淋溶過程中初期主要與碳酸鹽鍵結型態之鎘含量最高約為15mg/kg，其次為與有機物鍵結型態和與鐵氧化物鍵結之含量，其他鍵結型態的鎘含量，在這四個試程中含量較少且不顯著；隨著淋溶時間的增加 pH 下降，只有試程二中與碳酸鹽鍵結之鈷有上升的趨勢，其他試程中的鍵結型態之鈷含量，皆有略為減少之現象，而由表 2 顯示各試程中之鍵結型態皆與 pH 變化之相關性不佳，只有試程一中與錳氧化物鍵結之鈷、第二試程中與可交換態鍵結和殘餘態的鈷及試程四中與鐵氧化物鍵結和與有機物鍵結之鈷含量有較高的關性(0.82~1.00)，其中以試程三之淋溶過程鍵結型態與 pH 下降趨勢之相關性最差，並有負相關性的存在。在這四個試程淋溶過程到淋溶結束，可發現主要鍵結型態之鈷含量的趨勢並沒有太大的轉移或重新與別種鍵結型態鍵結的趨

向。

3. 重金屬鉻(Chromium)之鍵結型態的變化

底泥中的重金屬鉻在經生物淋溶過程之鍵結型態的分佈，主要是以與鐵氧化物鍵結之鉻含量為主可由圖 3(a)~(d)所示，其餘所分佈之鍵結含量皆不高，在四個試程中鍵結含量不超過 100mg/kg。經淋溶過程到試程結束時，鉻之各個鍵結型態中都有略為減少的趨向，只有在試程二和試程三中與有機物鍵結之鉻含量有增加，但在各試程中還是以與鐵氧化物鍵結之鉻含量佔主要，這顯示底泥中的鉻在與鐵氧化物鍵結態上有較高的結合能力，而且不會輕易在淋溶過程中而改變其鍵結型態。表 3 個試程鉻之鍵結型態與淋溶過程中 pH 變化之相關性可以發現都不高，在試程一和試程二中只有與鐵氧化物鍵結之鉻含量、試程三中之在可交換態之鉻含量、在試程四中與碳酸鹽鍵結之鉻含量與淋溶過程 pH 下降有較佳的相關性外 0.73~0.93，其餘之鍵結型態的鉻含量在淋溶過程中雖然也會有減少的趨向，但與 pH 下降卻沒有理想的相關性，這顯示淋溶過程底泥中的鉻較不易隨著 pH 下降的趨勢而溶離釋出。

4. 重金屬鐵(Iron)之鍵結型態的變化

底泥中的重金屬鐵在整個生物淋溶過程中，主要鍵結型態是以與鐵氧化物鍵結之含量為主約為 4500mg/kg，可由圖 4 (a)~(d)所示，而其次是以與有機物鍵結之鐵含量和殘餘態的鐵含量為主。四個試程中與鐵氧化物鍵結的鐵在經生物淋溶過程時，其含量皆有升高後再降低的趨向，這可能是由於其餘之鍵結型態之鐵含量降低或升高，而轉移到與鐵氧化物鍵結之鐵中導致此鍵結含量有高有低的原因，同時各鍵結型態之鐵在淋溶過程中也有隨淋溶時 pH 的變化而有降低的趨勢，如試程一中與錳氧化物鍵結及與有機物鍵結的鐵含量；試程二中與有機物鍵結、與錳氧化物鍵結及與碳酸鹽鍵結之鐵含量；試程三和試程四中與碳酸鹽鍵結及與錳氧化物鍵結之鐵含量，皆有明顯下降的情形；淋溶過程各鍵結型態之鐵與 pH 下降趨勢之相關性並不理想如表 4 所示，尤其在試程三之與錳氧化物鍵結之鐵含量則是呈現完全不相關的情

況，只有試程一中與鐵氧化物鍵結之鐵含量與試程二中與碳酸鹽鍵結、與錳氧化物鍵結及與有機物鍵結之鐵含量有較高的相關性(0.79~1.00)。

5. 重金屬錳(Manganese)之鍵結型態的變化

圖 5(a)~(d)為不同試程之底泥中重金屬錳經生物淋溶過程中之鍵結型態的分佈，顯示錳主要與碳酸鹽鍵結含量最高約為 110~120mg/kg 這可能由於人為污染造成錳元素較容易移動之故，其次為與錳氧化物鍵結之含量；鍵結含量較低者為與可交換碳鍵結和與錳氧化物鍵結的錳含量只有 20~40mg/kg，其中四個試程中之與殘餘態鍵結之錳所佔的含量也滿高的，這也顯示有一部份的錳元素在底泥之礦物晶格中也有較高的結合力。在淋溶過程到試程結束時，試程一中之鍵結型態皆隨著 pH 下降而呈現鍵結含量降低的現象，之間的相關性都在 0.74 以上如表 5 所示，同時這也顯示淋溶時間的增加 pH 的下降有助於底泥中的錳溶出；在試程二和試程四各鍵結型態 pH 變化之相關性，在試程二中只有在與有機物鍵結態之錳含量，試程四中與可交換態、有機物鍵結態及殘餘態鍵結之錳含量較差，其餘之相關性皆很好 0.80 以上；四個試程中唯獨試程三之各鍵結型態與 pH 變化間之相關性不佳，雖然各鍵結型態之錳含量會隨著淋溶時間的增加而降低，但卻不是依照 pH 下降的趨勢進行，最有可能的原因可能是底泥中微生物作用所導致。

6. 重金屬鉛(Lead)之鍵結型態的變化

生物淋溶過程中底泥之重金屬鉛之鍵結型態的變化如圖 6(a)~(b)所示，鉛主要是以鐵氧化物鍵結態、與有機物鍵結態及碳酸鹽鍵結態為主，經生物淋溶試驗後達到最終 pH 時，試程四之最終 pH2.20 時，鉛之鍵結型態則轉變成與有機物鍵結態之鉛含量為主，但四個試程中還是以與鐵氧化物鍵結態、與有機物鍵結態及碳酸鹽鍵結態這三種型態佔大部分，這顯示與這三者型態鍵結之鉛結合力較高，整個淋溶試程中不易重新與其他鍵結

型態鍵結，較不易改變同時也較不具移動性。在表 6 各試程中之鍵結型態與 pH 變化之相關性只有試程一中之殘餘態，試程二中的與可交換態鍵結及與有機物鍵結和試程三中與有機物鍵結相態中的鉛含量有較高的相關性 0.87~1.00，而其他鍵結型態之鉛含量相關性不佳也有呈現負相關性者，由於鉛所鍵結之含量較少同時移動性較差的緣故，所以將鉛由底泥中溶出並不太容易。

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, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt Chem* 1979;51:844-851.

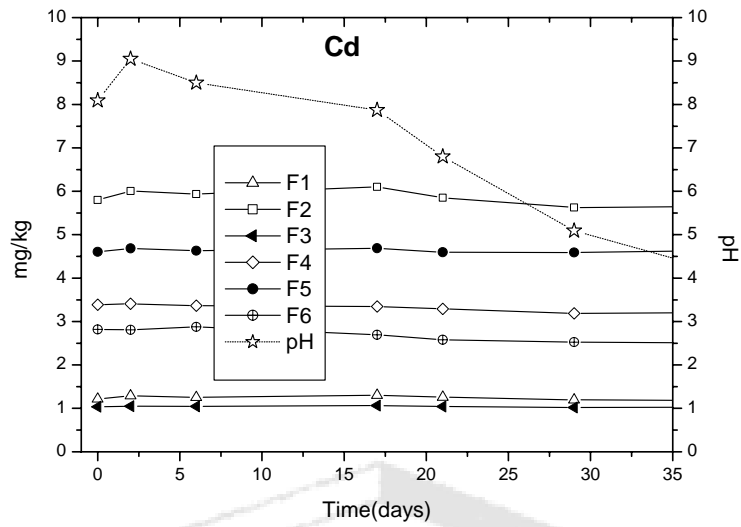


圖 1(a)原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Cd 各鍵結型態的變化 (F1：可交換態；F2：與碳酸鹽鍵結態；F3：與錳氧化物鍵結態；F4：與鐵氧化物鍵結態；F5：與有機物鍵結態；F6：殘餘態)

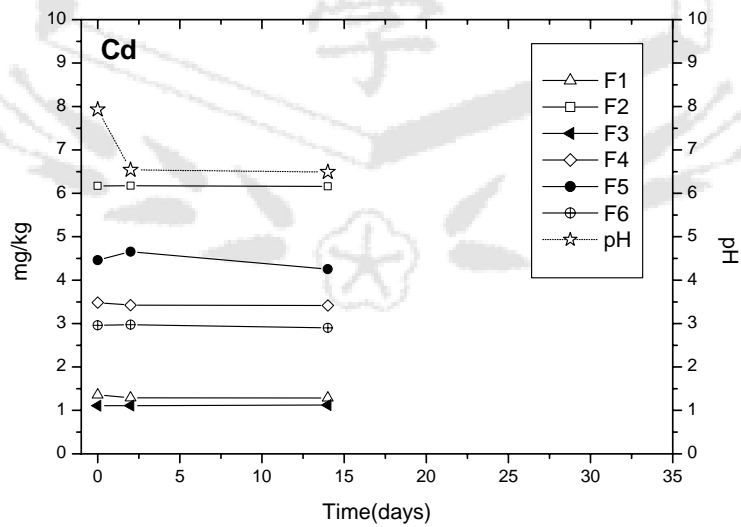


圖 1(b)原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Cd 各鍵結型態的變化

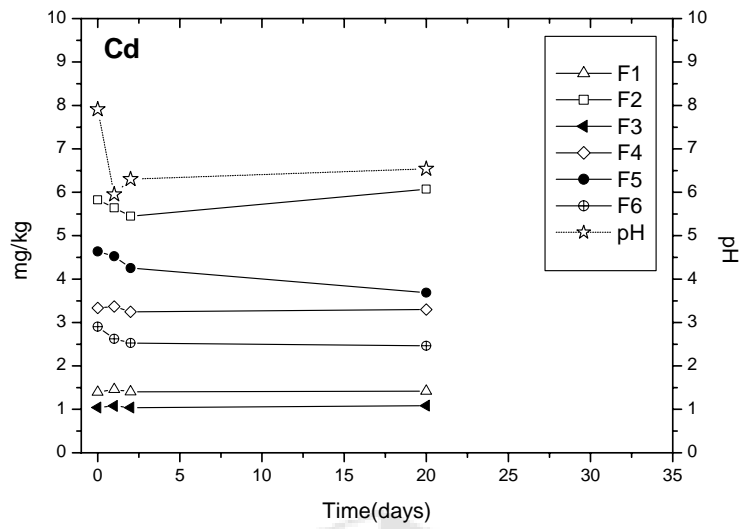


圖 1(c)原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Cd 各鍵結型態的變化

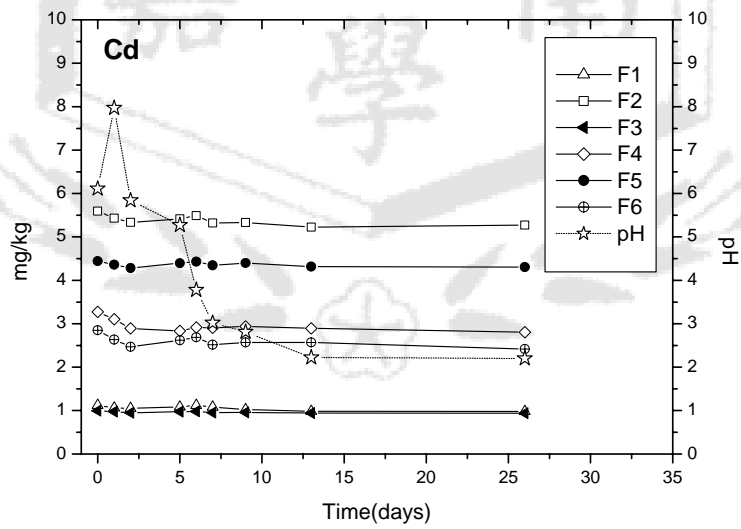


圖 1(d)原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Cd 各鍵結型態的變化

表 1 pH 變化與各鍵結型態 Cd 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	0.86	1.00	-0.74	0.53
F2	0.72	0.22	0.35	0.63
F3	0.38	-0.78	-0.51	0.60
F4	0.82	1.00	0.10	0.61
F5	-0.31	0.05	0.33	0.21
F6	0.89	0.35	0.81	0.46

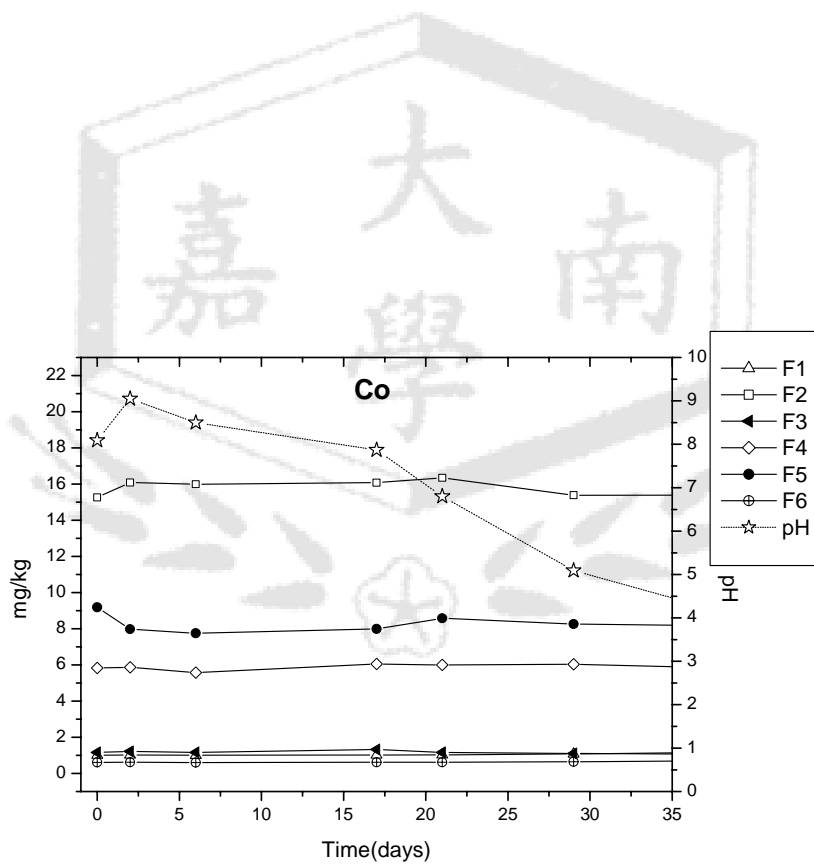


圖 2(a)原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Co 各鍵結型態的變化

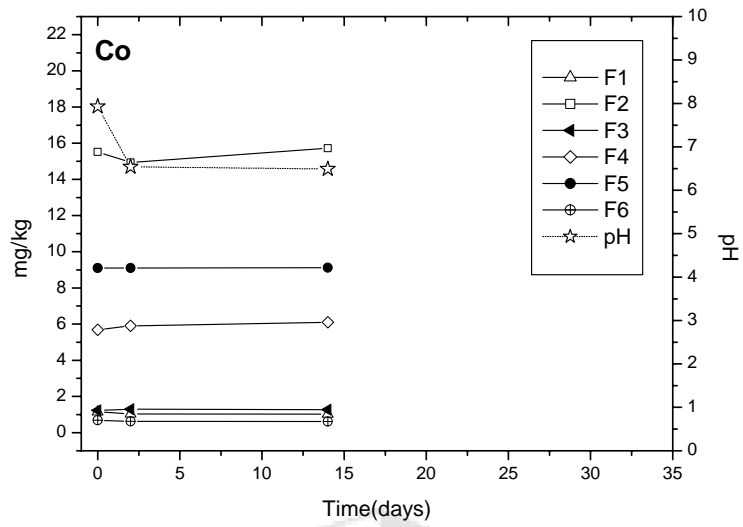


圖 2(b)原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Co 各鍵結型態的變化

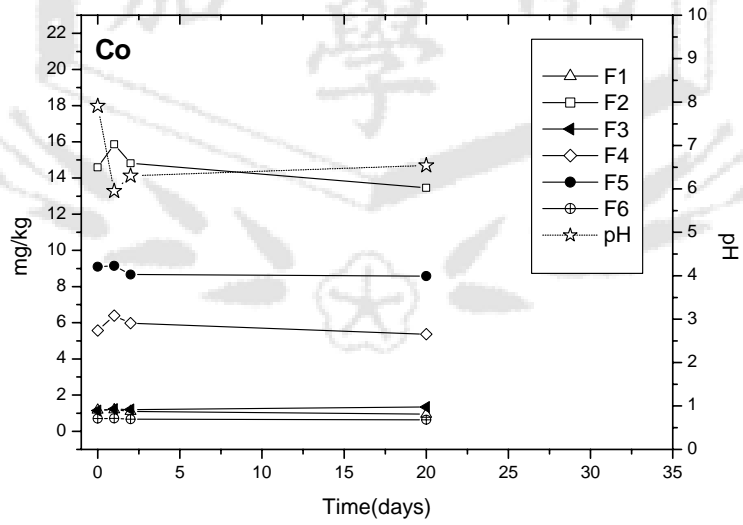


圖 2(c)原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Co 各鍵結型態的變化

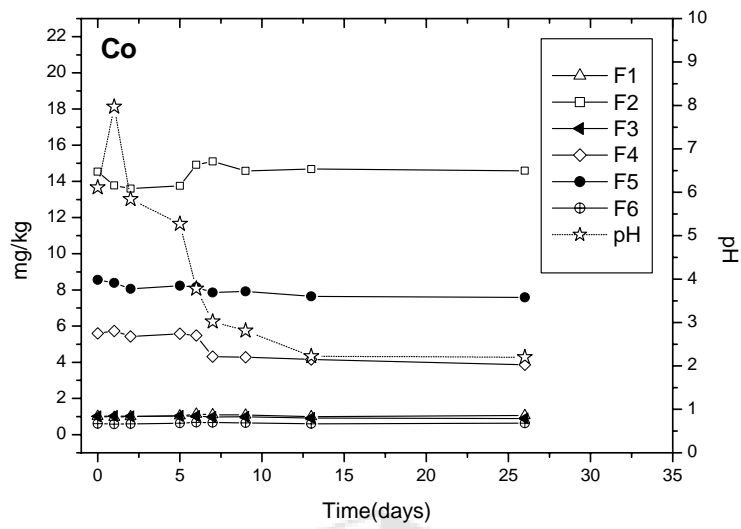


圖 2(d)原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Co 各鍵結型態的變化

表 2 pH 變化與各鍵結型態 Co 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	-0.91	1.00	0.16	-0.58
F2	0.50	0.24	-0.34	-0.71
F3	0.82	-0.90	-0.48	0.74
F4	0.41	-0.89	-0.61	0.88
F5	0.11	-0.59	0.26	0.86
F6	-0.91	1.00	0.19	-0.58

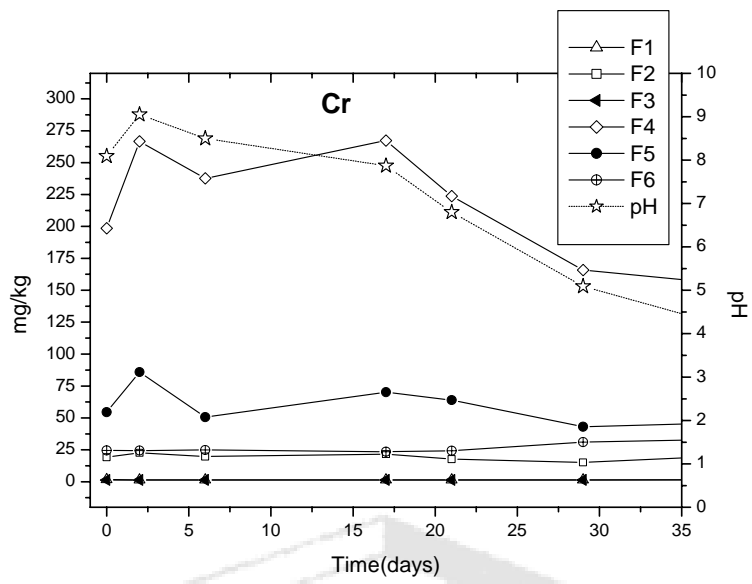


圖 3(a) 原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Cr 各鍵結型態的變化

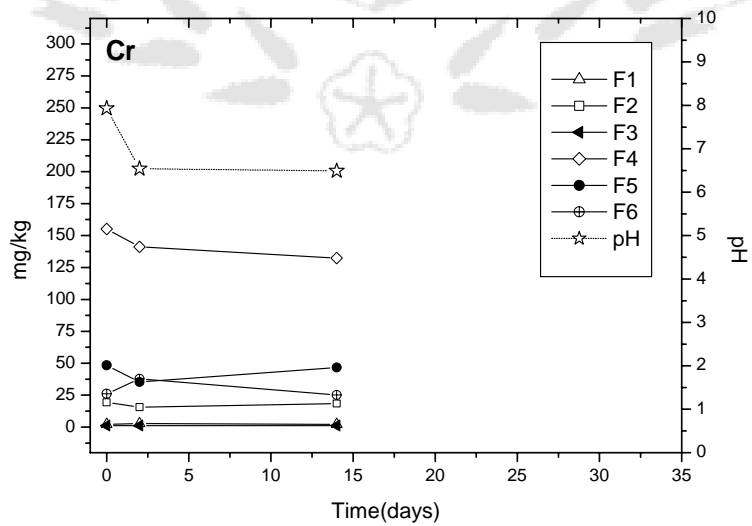


圖 3(b) 原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Cr 各鍵結型態的變化

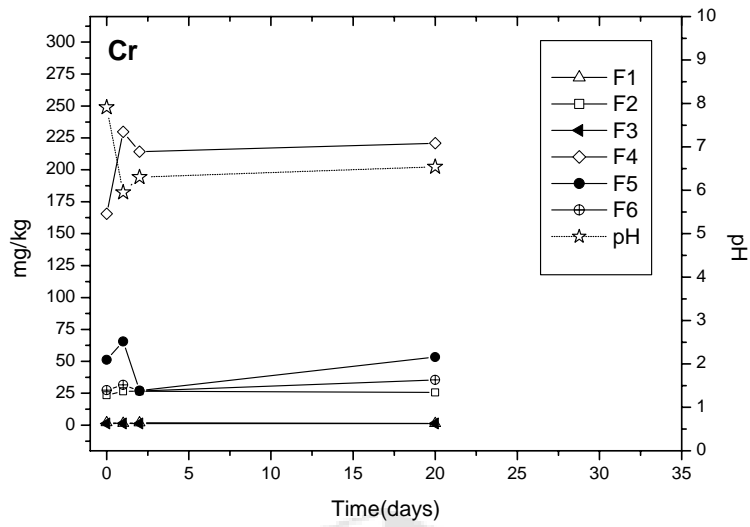


圖 3(c) 原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Cr 各鍵結型態的變化

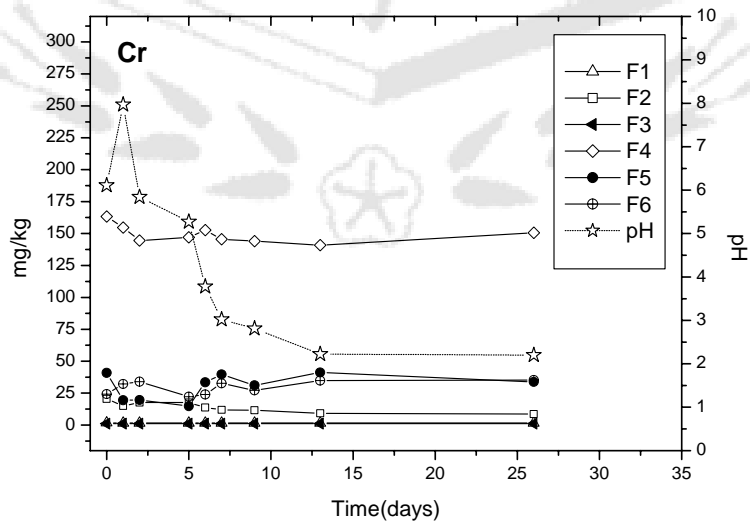


圖 3(d) 原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Cr 各鍵結型態的變化

表 3 pH 變化與各鍵結型態 Cr 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	-0.15	-0.54	0.73	0.37
F2	-0.51	0.66	-0.99	0.79
F3	-0.83	-0.96	-0.98	-0.17
F4	0.89	0.93	-0.98	0.55
F5	0.51	0.57	-0.04	-0.59
F6	-0.95	-0.42	-0.37	-0.25

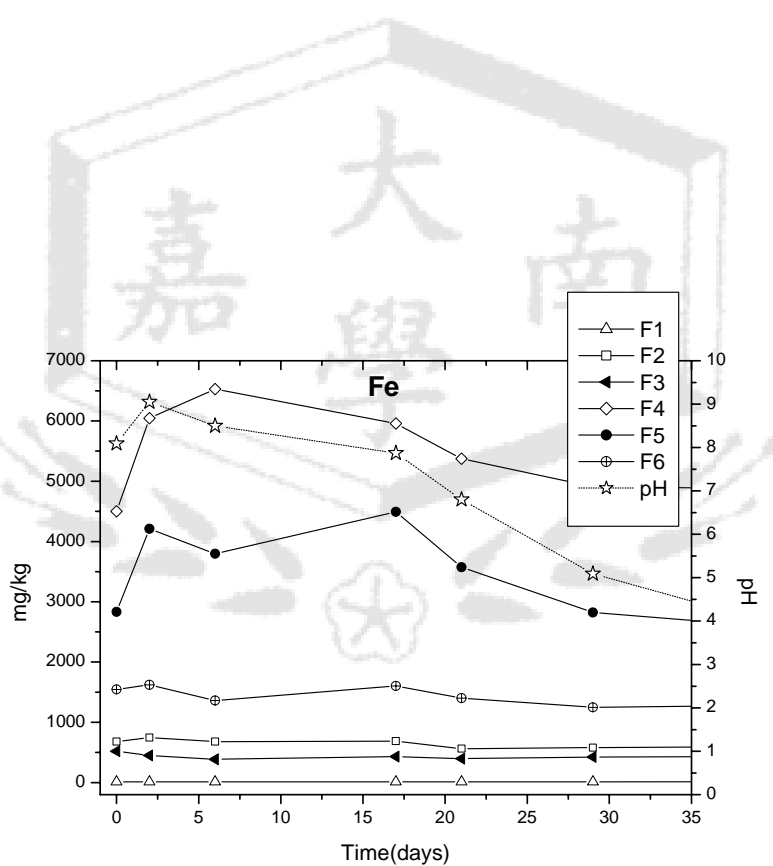


圖 4 (a)原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Fe 各鍵結型態的變化

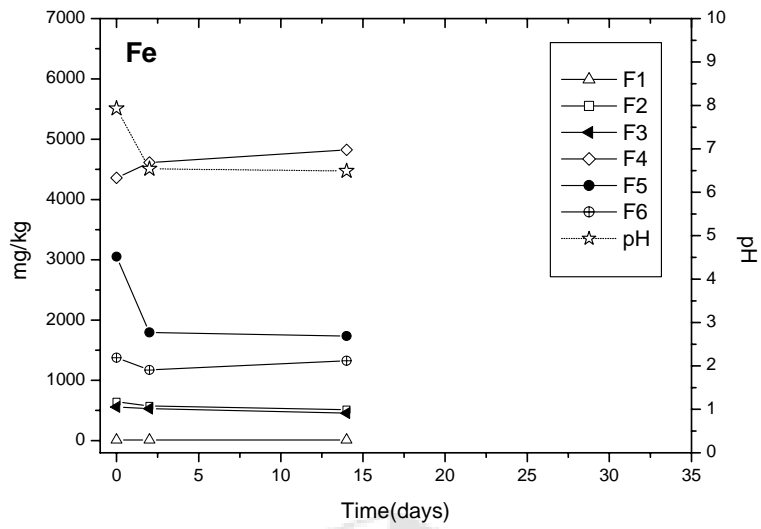


圖 4(b) 原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Fe 各鍵結型態的變化

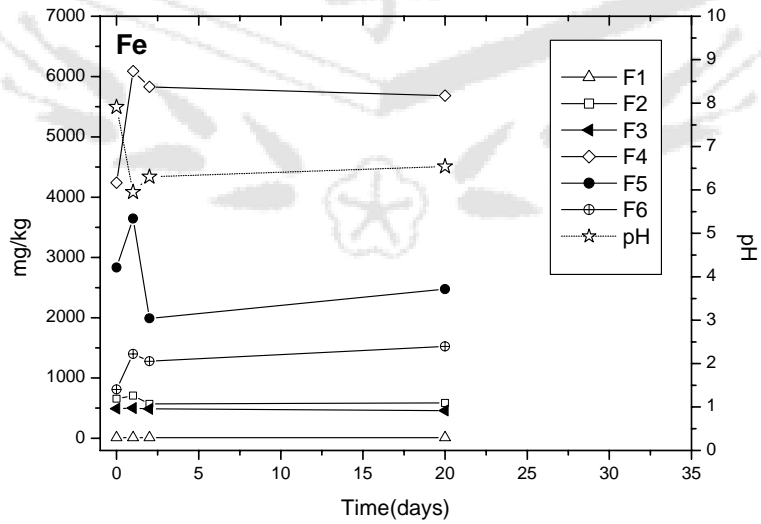


圖 4(c) 原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Fe 各鍵結型態的變化

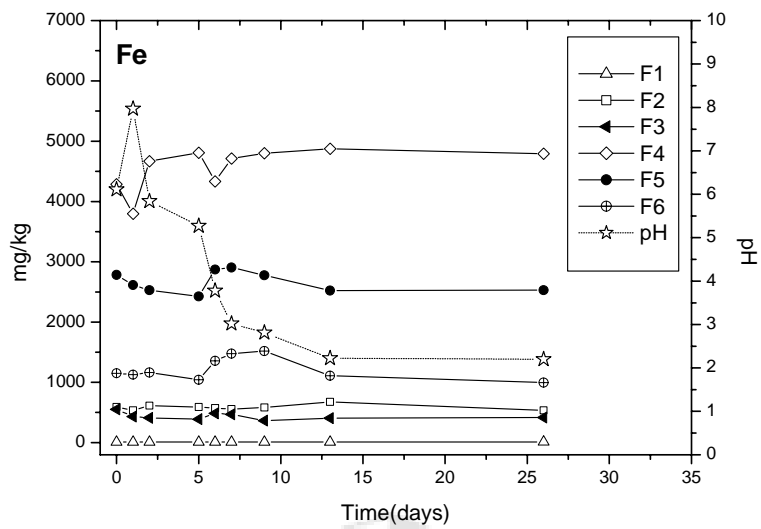


圖 4(d) 原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Fe 各鍵結型態的變化

表 4 pH 變化與各鍵結型態 Fe 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	0.62	0.55	-0.11	-0.39
F2	0.03	0.90	0.02	-0.23
F3	0.58	0.74	0.02	0.28
F4	0.79	-0.91	-1.00	-0.77
F5	0.67	1.00	-0.12	-0.14
F6	-0.44	0.67	-0.87	-0.28

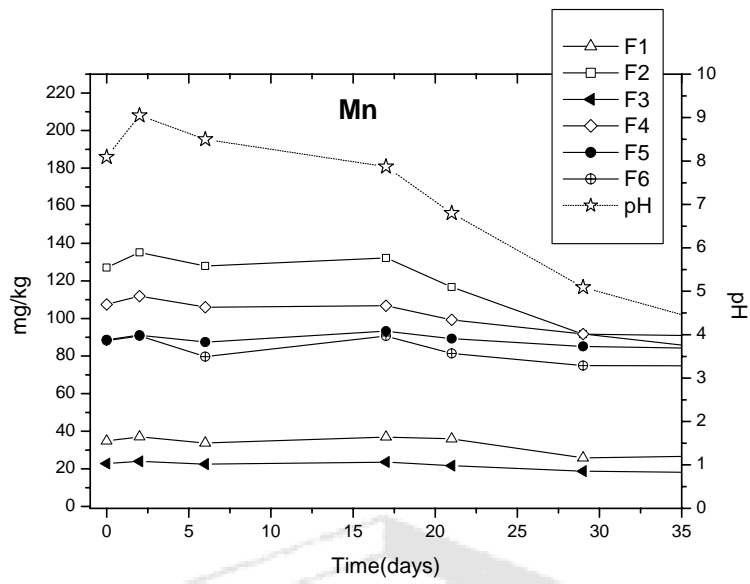


圖 5(a) 原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Mn 各鍵結型態的變化

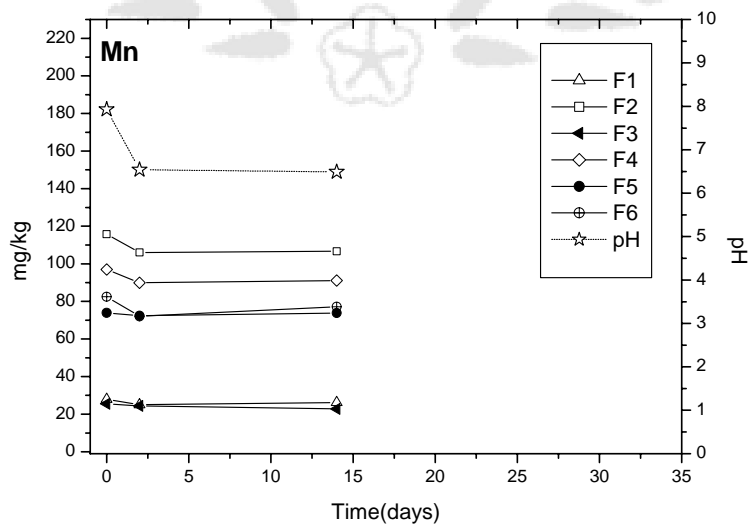


圖 5(b) 原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Mn 各鍵結型態的變化

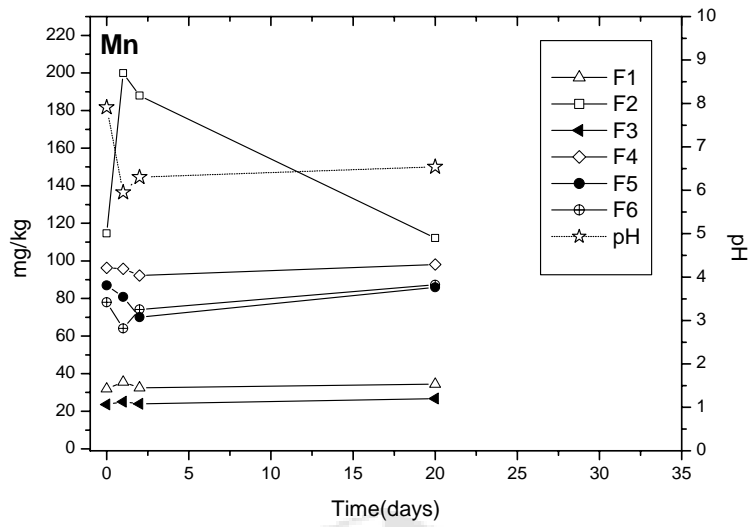


圖 5(c) 原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Mn 各鍵結型態的變化

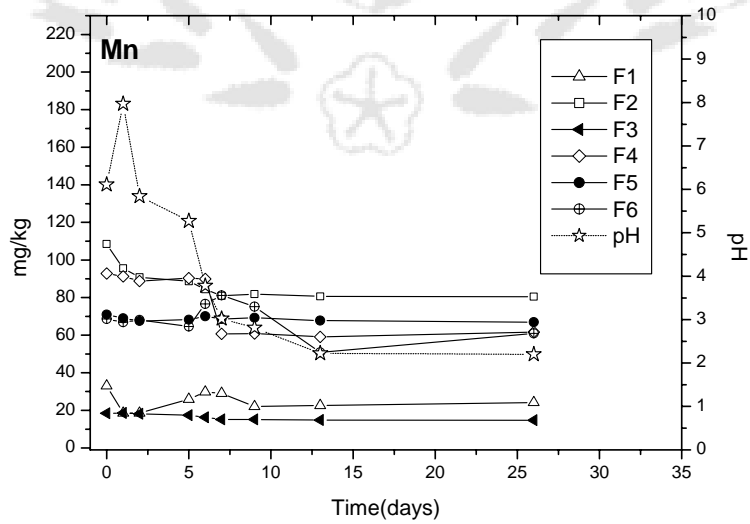


圖 5(d) 原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Mn 各鍵結型態的變化

表 5 pH 變化與各鍵結型態 Mn 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	0.74	0.91	-0.73	-0.18
F2	0.94	1.00	-0.74	0.80
F3	0.98	0.82	-0.43	0.97
F4	0.98	0.98	0.27	0.85
F5	0.85	0.53	0.55	0.35
F6	0.78	0.86	0.41	0.08

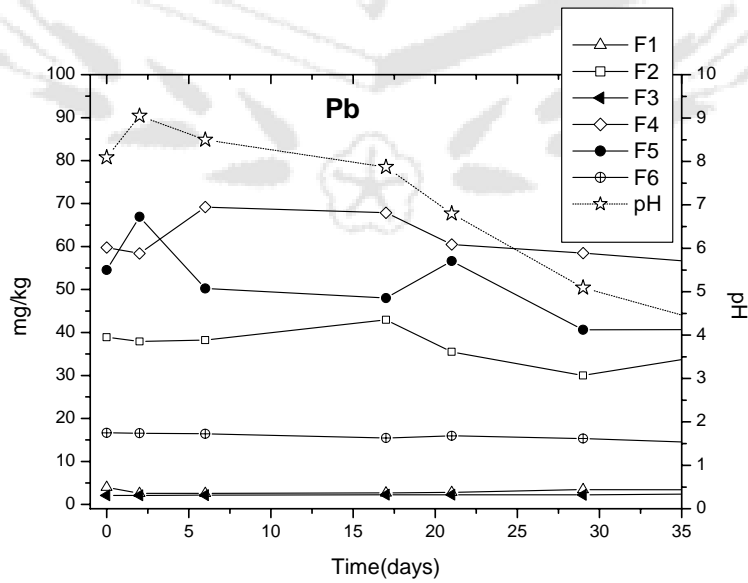


圖 6(a) 原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Pb 各鍵結型態的變化

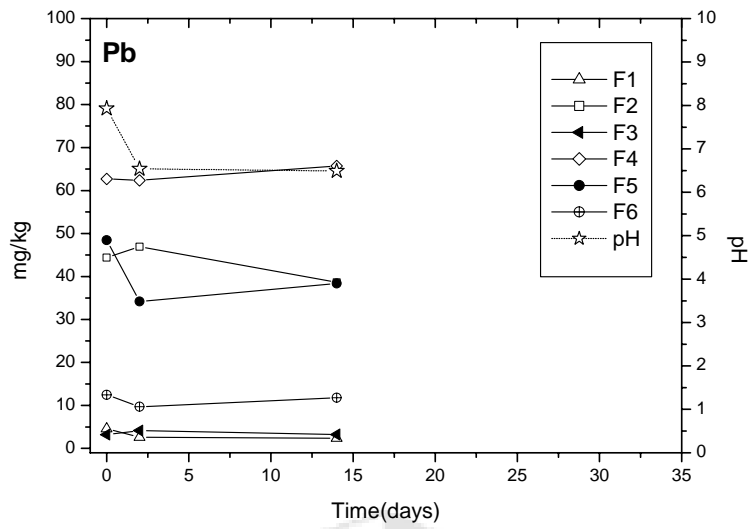


圖 6(b) 原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Pb 各鍵結型態的變化

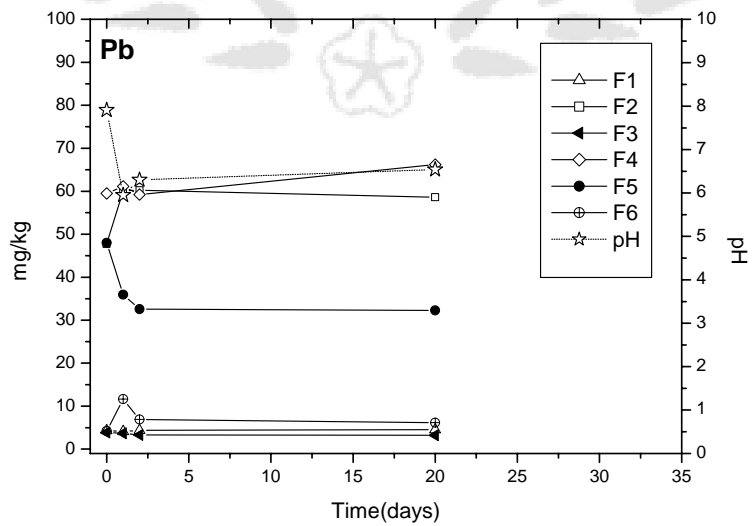


圖 6(c) 原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Pb 各鍵結型態的變化

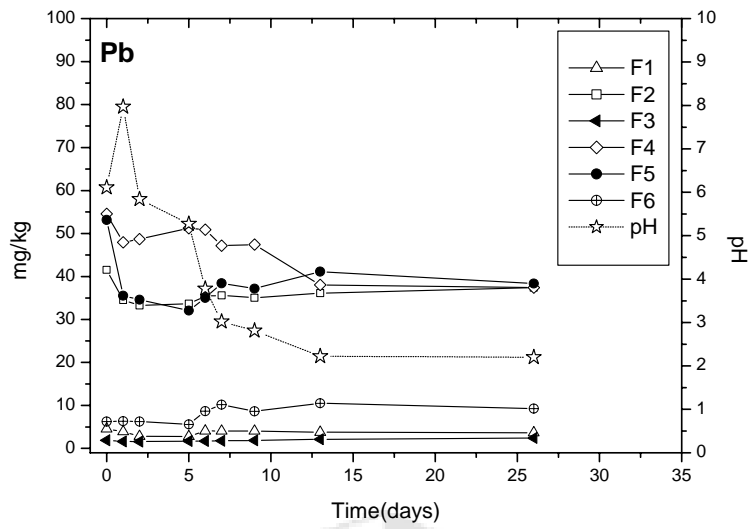


圖 6(d) 原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Pb 各鍵結型態的變化



表 6 pH 變化與各鍵結型態 Pb 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	-0.41	1.00	0.25	-0.13
F2	-0.28	0.25	-0.98	-0.07
F3	-0.88	-0.50	0.57	-0.67
F4	0.74	-0.45	-0.24	0.64
F5	0.75	0.95	0.87	0.02
F6	0.93	0.67	-0.82	-0.86