

嘉南藥理科技大學補助教師專題研究計畫成果報告

地下水與土壤污染整治技術

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM9303

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

總計畫主持人：盧明俊

子計畫主持人：廖志祥、林健榮、陳意銘、盧明俊

執行單位：嘉南藥理科技大學環境資源管理系

中 華 民 國 九十四 年 二 月 二 十 八 日

嘉南藥理科技大學補助教師專題研究計畫成果報告

地下水與土壤污染整治技術

使用零價鐵及二氧化碳曝氣還原硝酸根之水質影響效應

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM9303

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

總計畫主持人：盧明俊

子計畫主持人：廖志祥

執行單位：嘉南藥理科技大學環境資源管理系

中 華 民 國 九 十 四 年 二 月 二 十 八 日

嘉南藥理科技大學補助教師專題研究計畫成果報告

使用零價鐵及二氣化碳曝氣還原硝酸根之水質影響效應

Nitrate Removal by Fe⁰/CO₂ Process with Various Water Qualities

計畫編號：CNEM93-03

執行期限：93年1月1日至93年12月31日

主持人：廖志祥 嘉南藥理科技大學環境資源管理系

ABSTRACT

Nitrate-contaminated groundwater has become a major issue of public health concern in recent years. As reported from various research groups, zero-valent iron-based process exhibits great potential for nitrate removal. However, the effects of various water qualities on this process have not been clearly understood, including natural organic matter, calcium, sodium, chloride and carbonate ions. In this study, CO₂ was bubbled into Fe⁰-contained solution to create an acidic environment favorable to Fe⁰ corrosion. Results showed that nitrate removal was inhibited significantly in the presence of humic acid. The blockage of reactive sites of Fe⁰ might occur from adsorption of humic acid. Moreover, calcium was found to inhibit nitrate removal as well. Interestingly, chloride plays a role of promoting the reduction of nitrate. Concerning other species, sodium and carbonate ions imposed only slight effect on nitrate removal.

KEYWORDS: Nitrate, groundwater, zero-valent iron, carbon dioxide, humic acid.

1. INTRODUCTION

Nitrate contamination in groundwater is derived from many sources such as agricultural land runoff, leaching of nitrogen fertilizers, concentrated animal feeding operations, food processing, and industrial waste effluent discharge [1]. In drinking water standards, the maximal nitrate concentration is restricted to be 44 mg/L according to Safe Drinking Water Act of US. It was reported that high levels of nitrate, if reduced into nitrite, could cause methemoglobinemia in newborn infants [2]. In recent years, zero-valent iron has been intensively studied for its ability to remove nitrate [3-8]. However, its application as a unit of groundwater treatment processes still remains to be explored. Of the chemical reduction processes, zero-valent iron (Fe⁰), serving as an electron donor to reduce nitrate, represents the most common metallic reducing agent since zero-valent iron is readily available at low cost and nontoxic. Nitrate reduction by Fe⁰ is a spontaneous process under acidic conditions; the solution pH must be low or hydrogen ions must be supplied. The use of CO₂ to supply hydrogen ions in the solution is promising in view of its non-negative effect on treated water quality. When zero-valent iron process is applied in the field for nitrate removal, the water quality of groundwater needs to be taken care of. So far, the effects of various water qualities on this process have not been clearly understood, including natural organic matter, calcium, sodium, chloride and carbonate ions. Hence, the objective of this study was to investigate the effects of various water qualities mentioned above on nitrate removal in the process of Fe⁰ and CO₂ bubbling.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reagents and Material

Zero-valent iron (Fe⁰) of 10 μm size (specific surface area ≈ 1 m²/g) purchased from Merck was used without any pretreatment. A nitrate concentration of 30 mg/L (6.8 mg N/L) was used in this study. The nitrate solution was prepared by NaNO₃ (Merck) in the deionized water. The CO₂ gas with purity

greater than 99.5% was purchased from a local supplier. Humic acid (Aldrich) was prepared as organics in solution. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 and NaCl were purchased from Merck.

2.2 Process Operation

As shown in Figure 1, the experiments were conducted in a cylindrical reactor of 1.3 L. The liquid volume was 1 L. Recirculated flow was used to achieve homogeneous mixing of solution using a peristaltic pump. The CO_2 gas was introduced by passing through a disk diffuser of silicate material installed at the bottom of reactor. As the experiments were carried on, water samples were taken from the reactor at different time intervals for subsequent analyses of different water quality parameters.

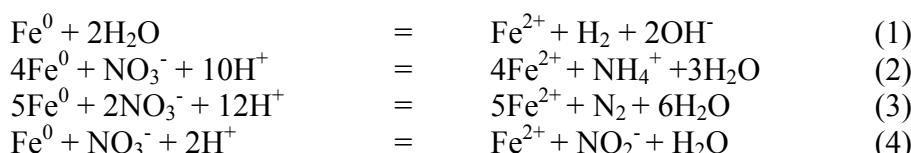
2.3 Water Analyses

After pre-filtration of treated sample, the filtrate was used for the analysis of ferrous ion. Ferrous ion was able to form a colored complex with 1,10-phenanthroline; therefore, its concentration was determined through the spectrophotometric reading of light absorption of solution at 510 nm, which corresponds to a certain ferrous quantity [9]. The residual nitrate, nitrite, and end product ammonium were analyzed by using Ion Chromatography (IC). In IC analyses, 4 drops of 15,000 mg/L H_2O_2 was spiked into the above filtrate to convert Fe^{2+} to ferric precipitate (Fenton's reaction) and then the water sample was furthered filtered using a 0.45 μm membrane filter to remove the iron precipitate from solution. Humic acid was analyzed by TOC analyzer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effect of humic acid

Humic acid is a substance commonly found in the soil and natural waters. Therefore, water quality of groundwater should be concerned before zero-valent iron process was applied to treat target contaminant. In this study, humic acid concentrations fell within the range of 0.36-2.29 mg/L. The effect of humic acid on nitrate reduction was shown in Figure 2. In Figure 2(a), the profiles of pH for all humic acid concentrations show a sharp decrease from the initial pH to 4.2-4.5 in the initial time period and a gradual increase in the later time period. The rebounding pH increased with decreasing humic acid concentration in the solution, possibly due to the reduction of NO_3^- by Fe^0 as well as the corrosion of Fe^0 , as shown in Reactions (1)-(4).



In Figure 2(b), it can be seen that DO concentration was nearly zero within 5 min in all conditions. Obviously, DO was anticipated to be stripped out of the aqueous system, since CO_2 was bubbled into reactor continuously. According to Figure 2(c), ORP value was lower with less humic acid. In regard to nitrate removal (Figure 2(d)), it was illustrated that the nitrate reduction decreased remarkably with increasing humic acid concentration. This indicates that humic acid was a significant factor affecting

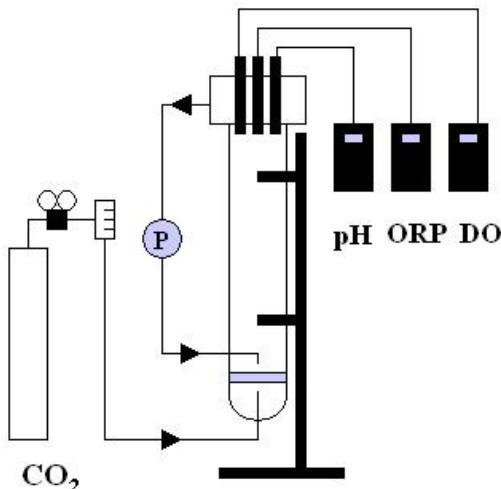


Figure 1. Experimental setup of CO_2 bubbling reactor.

nitrate removal adversely in the Fe^0/CO_2 process. In addition, the initial lag phase of nitrate reduction might be due to reactive site of Fe^0 surface becoming available as de-attachment of humic acid from its surface occurred. Such a de-attachment can be accelerated by the hydrogen ions transporting onto the iron metal surface.

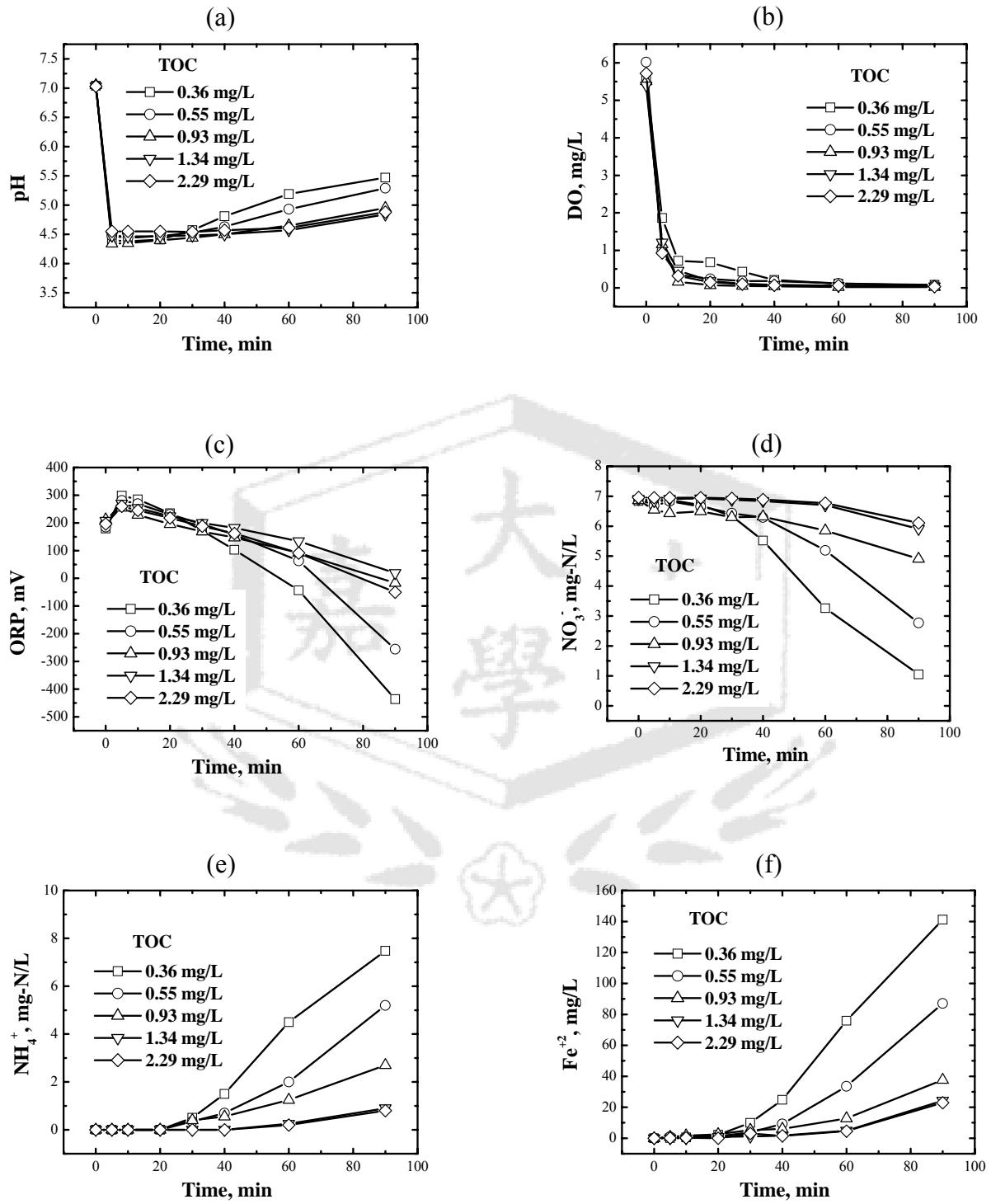


Figure 2. Effect of humic acid on (a) pH, (b) DO, (c) ORP, (d) nitrate reduction, (e) ammonium formation and (f) ferrous accumulation. The experiment was conducted by using various humic acid concentrations such as 0.36, 0.55, 0.93, 1.34, 2.29 mg/L with CO_2 bubbling at an inflow rate of 200 mL/min, 2g Fe^0/L and a recirculated flow of 1000 mL/min. The initial nitrate concentration was 30 mg/L. The Na_2CO_3 and $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ used as background species were 94 mg/L as CaCO_3 and 150 mg/L as CaCO_3 , respectively.

The experiments show that nitrite (NO_2^-) was not detected in the treated solution, whereas ammonium was the predominant nitrogen containing-species. Cheng et al. (1997) [3] and Huang et al. (1998) [6] reported that ammonium dominates the reaction products in the Fe^0 process. As seen from Figure 2(e), the

ammonium occurred rapidly when the nitrate reduction began. As shown in Figure 2(f), the rate of ferrous ion accumulation decreased with increasing humic acid concentration. It is summarized here that humic acid plays a role of inhibitor to nitrate reduction in the studied process, because of its adsorption onto zero-valent iron surface.

3.2 Effect of sodium carbonate

To investigate the effect of sodium carbonate on nitrate reduction by Fe^0/CO_2 process, the sodium carbonate concentration (Na_2CO_3) used was 47, 94, and 141 mg/L as CaCO_3 . The initial nitrate concentration was 30 mg/L. Zero-valent iron dosage was 2 g/L, bubbling of CO_2 was at an inflow rate of 200 mL/min, and the recirculated flow was 1000 mL/min. The background species was applied into solution as 0.5 mg/L humic acid and $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 150 mg/L as CaCO_3 . The effect of sodium carbonate on nitrate reduction was shown in Figure 3. It can be seen that the nitrate removal was nearly the same regardless of increasing Na_2CO_3 concentration. For example, with Na_2CO_3 = 47 mg/L as CaCO_3 , the percentage of nitrate removal at 90 min was 48%, and it was 54% with Na_2CO_3 = 141 mg/L. Again, the lag phase of nitrate reduction occurred due to adsorption and desorption of humic acid in the Fe^0 solution as mentioned earlier. In brief, sodium carbonate, which easily dissociates into Na^+ and CO_3^{2-} , imposes slight effect on nitrate reduction in the Fe^0/CO_2 process.

3.3 Effect of calcium chloride and sodium chloride

To investigate the effect of calcium chloride on nitrate reduction by Fe^0/CO_2 process, calcium chloride concentration ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ranged from 50-300 mg/L as CaCO_3 . As shown in Figure 4, the nitrate removal significantly increased with increasing $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ concentration within the latter time period. In other words, as a whole calcium chloride serves as a promoter in reducing nitrate in the Fe^0/CO_2 process. Most probably, cation like Ca^{2+} should suppress Fe^{2+} dissolution from Fe^0 surface, leading to less reduction of nitrate. With this viewpoint, anion like Cl^- is even much stronger in pulling Fe^{2+} out of the Fe^0 surface. Such a phenomenon can be evidenced in Figure 5. The profile with legend of -Δ- is a control experiment; the solution contains only sodium nitrate. In the presence of Ca^{2+} (profile with legend of -o-), reduction of nitrate was retarded. On the other hand, nitrate reduction was enhanced in the presence of Cl^- (profile with legend of -□-). Choe et al. (2004) [5] reported that chloride ion in solution induces pitting corrosion of the Fe^0 surface, which could enhance surface reactivity or area of the Fe^0 for NO_3^- reduction. To further understand the effect of chloride ion in nitrate reduction, various concentrations of sodium chloride was used, including 35.5, 106.5, 213 mg/L as Cl^- . As shown in Figure 6, the nitrate removal significantly increased with increasing NaCl concentration. However, the efficiency of nitrate reduction became limited at high chloride concentrations such as 106.5 and 213 mg/L as Cl^- . Since sodium (Na^+) can have an effect on nitrate reduction only in a slight degree (Figure 3), it is further concluded here that Cl^- indeed accelerates the corrosion of Fe^0 , resulting in positive effect on nitrate removal.

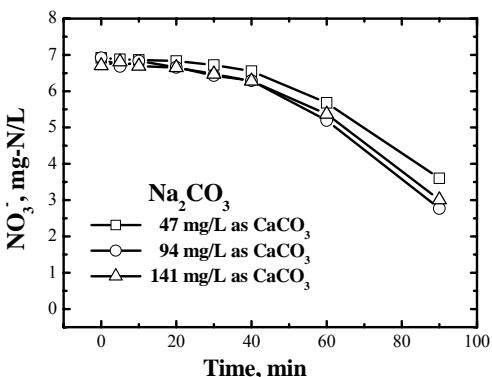


Figure 3. Effect of sodium carbonate concentration on nitrate reduction. The humic acid

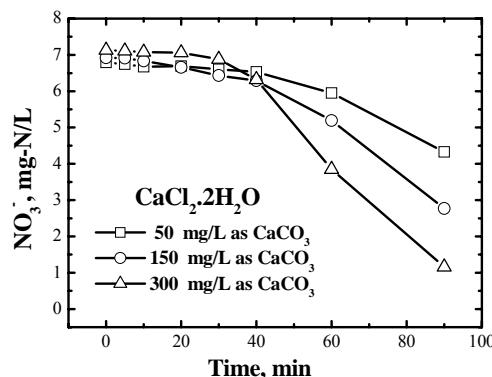


Figure 4. Effect of calcium chloride on nitrate reduction. The humic acid and NaCO_3 used as

and $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ used as background species were 0.55 mg/L as TOC and 150 mg/L as CaCO_3 , respectively. Unless specified, other conditions remain the same as those described in Figure 2.

background species were 0.55 mg/L and 94 mg/L as CaCO_3 , respectively. Unless specified, other conditions remain the same as those described in Figure 2.

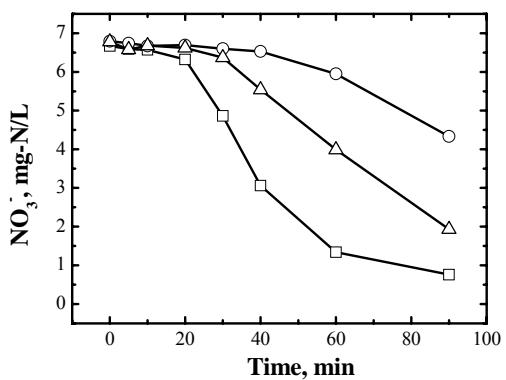


Figure 5. Effect of Cl^- and Ca^{2+} on nitrate reduction. -□- ($\text{Cl}^- = 35.5 \text{ mg/L}$, $\text{Ca}^{2+} = 0 \text{ mg/L}$, $\text{Na}^+ = 77 \text{ mg/L}$); -○- ($\text{Cl}^- = 35.5 \text{ mg/L}$, $\text{Ca}^{2+} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{Na}^+ = 54 \text{ mg/L}$); -Δ- ($\text{Cl}^- = 0 \text{ mg/L}$, $\text{Ca}^{2+} = 0 \text{ mg/L}$, $\text{Na}^+ = 11 \text{ mg/L}$)

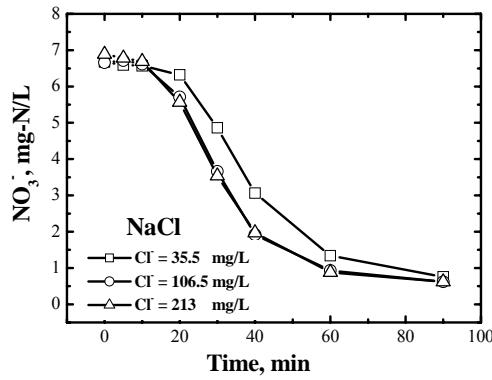


Figure 6. Effect of sodium chloride on nitrate reduction. The humic acid and NaCO_3 used as background species were 0.55 mg/L and 94 mg/L as CaCO_3 , respectively. Unless specified, other conditions remain the same as those described in Figure 2.

4. CONCLUSIONS

In the Fe^0/CO_2 system with various water qualities, it is concluded that nitrate removal decreased with increasing humic acid concentration. The blockage of reactive sites might occur from adsorption of humic acid onto the surface of Fe^0 . In addition, calcium was a retardation factor in the studied process. In contrast, increasing chloride concentration leads to the increase of nitrate reduction efficiency. Other background species such as sodium (Na^+) and carbonate (CO_3^{2-}) imposed only a slight effect on nitrate removal.

5. REFERENCES

1. Follett, R.F. (2001) In Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management; Follett, R.F., Hatfield, J. L., Eds; Elsevier Science; Amsterdam, pp.17-44.
2. Walton G. (1951) Survey of literature relating to infant methemoglobinemia due to nitrate-contaminated water. *American J. Public Health* **41**, 986-995.
3. Cheng I.F., Muftikian R., Fernando Q., Korte N. (1997) Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. *Chemosphere* **35**, 2689-2695.
4. Choe S., Chang Y.Y., Hwang K.Y., Khim J. (2000) Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* **41**, 1307-1311.
5. Choe S., Liljestrand H.M., Khim J. (2004) Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Appl. Geochem.* **19**, 335-342.
6. Huang C.P., Wang H.W., Chiu P.C. (1998) Nitrate reduction by metallic iron. *Wat. Res.* **32**, 2257-2264.
7. Liao C.H., Kang S.F., Hsu Y.W. (2003) Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *Wat. Res.* **37**, 4109-4118.
8. Westerhoff P., James J. (2003) Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. *Wat. Res.* **37**, 1818-1830.
9. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19 th ed. (1995) American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

元素鐵還原地下水中六價鉻離子之研究

計畫類別：個別型計畫

整合型計畫

計畫編號：CNEM93-03

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫主持人：林健榮

共同主持人：

計畫參與人員：黃學藝、陳亮宇、胡奕斌、顏豪成、林呈彥

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 93 年 12 月 26 日

元素鐵還原地下水中六價鉻離子之研究

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。

本研究探討元素鐵粉還原地下水中六價鉻離子之可行性。研究過程將分別探討不同元素鐵添加量、元素鐵粉顆粒大小($10\text{、}50\mu\text{m}$)，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、亞鐵離子等參數，作為探討細部反應作用機制之依據。本研究成果可作為進一步檢討以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

由於近年來台灣的工業迅速的發展，造就經濟發展的奇蹟，然而因為忽略環保工作，產生許多妥善處理污染物間接衝擊環境。

鉻的工業用途很廣，除了立用於製革外，還普遍應用於煉鋼、電鍍、顏料(鉻紅、鉻黃)、印染(媒染劑)泥水產業等工業製成。伴隨產物含鉻廢水處理不當，會影響人體健康及危害生態環境。在文明下的產物，如果廢水處理不當，鉻污染物會伴隨產生。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、氰系廢水、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(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(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]。

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六價鉻排放限值為 0.5 mg/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]。

本研究使用元素鐵進行還原水中六價鉻之研究，探討pH、元素鐵添加量、粒徑大小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)、 Cr^{6+} 、 Fe^{2+} 、總鐵及總鉻之濃度及變動趨勢，另外探討元素鐵表面六價鉻與三價鉻濃度之吸附情況，據以整體評估元素鐵去除水中六價鉻作用機制。

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。

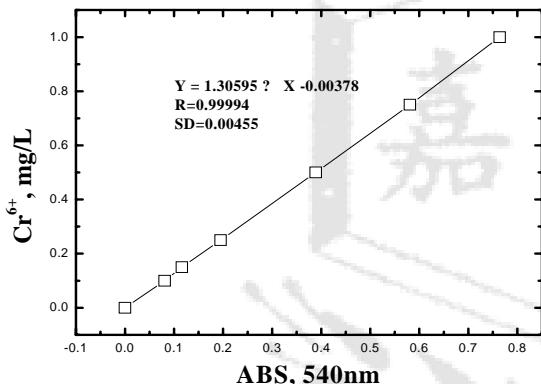


圖1 六價鉻檢量線

2. 元素鐵來源

元素鐵購自MERCK公司，平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ ；。

3.2 研究方法與步驟

元素鐵還原水中六價鉻之研究係於控制起始六價鉻濃度條件下，添加元素鐵顆粒進行氧化還原反應，研究過程並分別探討不同元素鐵添加量、元素鐵粉顆粒大小 ($10\text{、}50\mu\text{m}$)，反應時間 ($0\text{、}30\text{、}60\text{、}90\text{、}120\text{、}180\text{、}240\text{、}300\text{ mins}$)、pH($3\text{、}5\text{、}7$)、起始六價鉻離子濃度($9\text{、}15\text{、}20\text{mg/L}$)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，亦一併分析反應過程反應溶液中之 pH、DO、ORP、亞鐵離子等參數，作為探討細部反應作用機制之依據。

四、結果討論

4.1 起始 pH 對元素鐵還原六價鉻離子溶液中水

質參數之影響

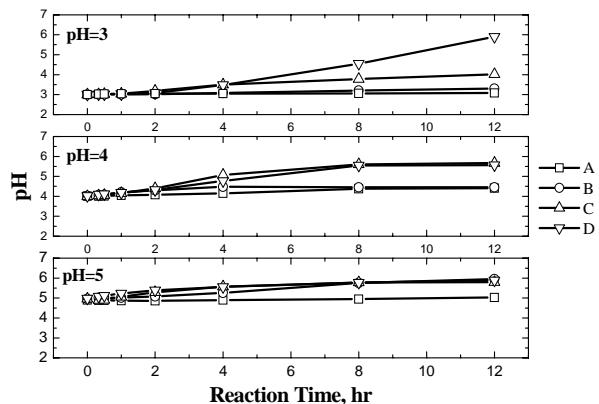


圖2 pH 隨時間變動圖(用 $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 調整 pH; $[\text{Cr}^{6+}] = 9\text{ mg/L}$;攪拌速率 200rpm ;開放系統; A、B、C及D為 Cr^{6+} 與 Fe^{2+} 劑量比分別代表 $1:0$ 、 $1:40$ 、 $1:80$ 及 $1:120$ 。)

由圖2可得知，在不同起始 pH 條件下，溶液中 pH 隨反應時間之增加而慢慢上升。而於起始 pH = 5 條件下，溶液中 pH 上升趨勢較不明顯。另外，在六價鉻與元素鐵劑量比為 $1:40$ 、 $1:80$ 及 $1:120$ 條件下，溶液 pH 在反應 12 小時後分別由 5 緩緩升至約 5.9。此外，於起始 pH = 4 條件下，上升的趨勢也不是很明顯，不過相較於起始 pH = 5，六價鉻與元素鐵劑量比為 $1:40$ 時，溶液 pH 由 4 慢慢升至 4.5 (12 小時)；於劑量比為 $1:80$ 及 $1:120$ 條件下，溶液 pH 由 5 升至約 5.6 左右。而在 pH = 3 條件下，溶液 pH 上升的趨勢較起始 pH = 4 及 5 明顯，其中六價鉻與元素鐵劑量比為 $1:120$ 時，在反應 12 個小時後，pH 由 3 提升至約 5.9。

由圖3得知，於控制起始 pH = 4 和 5 條件下，溶液 ORP 無明顯下降或提升而約保持在 500mV 到 560 mV 之間；但於控制起始 pH = 3 條件下，溶液 ORP 隨反應時間之增加而降低。於六價鉻與元素鐵劑量比為 $1:40$ 時，反應 12 小時後，溶液 ORP 值由 587mV 降至 215mV ；而於劑量比為 $1:80$ 和 $1:120$ 時，在反應 4 小時後 ORP 數值已分別降低為 -103 mV 及 -190 mV 。

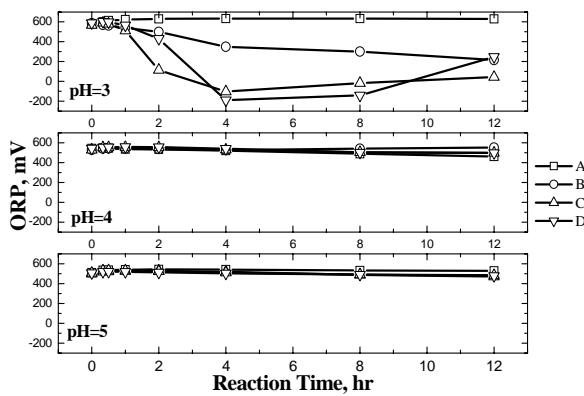


圖 3 ORP 隨時間變動圖

(用 0.1N H₂SO₄調整 pH；[Cr⁶⁺]=9 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；A、B、C 及 D 為 Cr⁶⁺與 Fe⁰劑量比分別代表 1:0、1:40、1:80 及 1:120。)

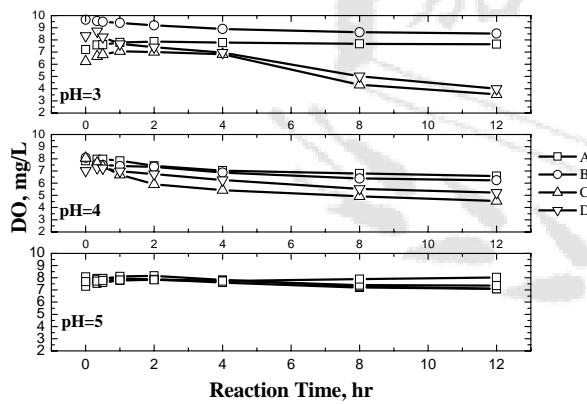


圖 4 DO 隨時間變動圖

(用 0.1N H₂SO₄調整 pH；[Cr⁶⁺]=9 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；A、B、C 及 D 為 Cr⁶⁺與 Fe⁰劑量比分別代表 1:0、1:40、1:80 及 1:120。)

由圖 4 得知，於起始 pH = 5 條件下，溶液 DO 不隨著時間之增加而改變，大約維持在 7~8 mg/L 之間。而在 pH = 4 條件下，溶液 DO 會隨著反應時間之增加而逐漸降低，且隨著劑量比之增加，DO 之下降趨勢越大；在劑量比為 1:40、1:80 及 1:120 條件下，反應 12 小時後，溶液 DO 值分別為約 6.2 mg/L、5.2 mg/L 及 4.5 mg/L。於 pH = 3 條件下，溶液 DO 下降的趨勢更加明顯，在六價鉻與元素鐵劑量比為 1:80 及 1:120

時，反應 12 小時後，溶液 DO 以降低至 3.53 mg/L 及 3.99 mg/L。

4.2 反應參數對水中六價鉻去除之影響

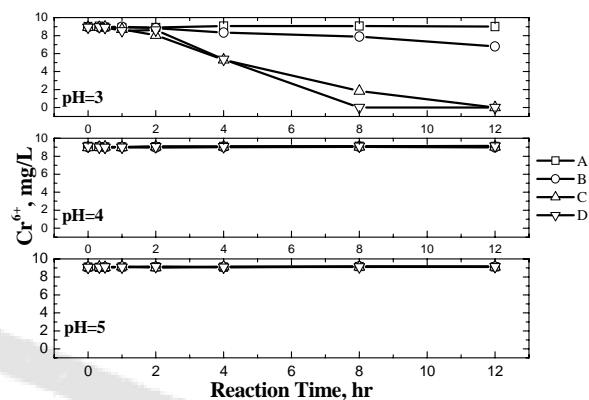


圖 5 六價鉻隨時間變動圖

(用 0.1N H₂SO₄調整 pH；[Cr⁶⁺]=9 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；A、B、C 及 D 為 Cr⁶⁺與 Fe⁰劑量比分別代表 1:0、1:40、1:80 及 1:120。)

由圖 5 可以得知，於起始 pH = 4 和 5 條件下，六價鉻與元素鐵劑量比在不同劑量比時(1:40、1:80 及 1:120)，溶液中六價鉻濃度在反應 12 小時後與起始濃度 9 mg/L 相近，亦即六價鉻與元素鐵間並無氧化還原反應發生。但於 pH = 3 條件下，水中六價鉻濃度隨反應時間之增加而降低，其中於六價鉻與元素鐵劑量比為 1:40 時，反應 12 小時後，六價鉻濃度變化由 9 mg/L 降低至 6.8 mg/L；在劑量比為 1:80 時，反應 12 小時後，六價鉻濃度幾乎完全被還原去除。然而在劑量比為 1:120 時，六價鉻在反應 8 小時後，濃度由 9 mg/L 降至約 0 mg/L。

4.3 元素鐵還原六價鉻水中亞鐵離子之生成與變動

由圖 6 可得知，在 pH = 4 和 5 條件下，對於不同六價鉻與元素鐵劑量比時(1:40、1:80 及 1:120)，亞鐵離子不隨反應時間之增加而增加。但起始 pH = 3 條件下，水中亞鐵濃度隨反應時間之增加而提高，其中劑量比為 1:120 時，在反應 12 小時後，亞鐵濃度達約 10 mg/L。

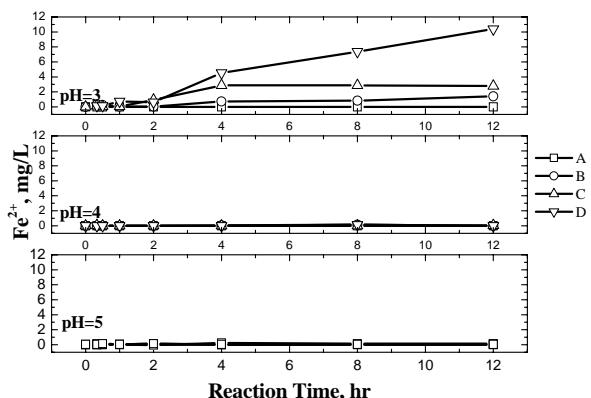


圖 6 亞鐵隨時間變動圖

(用 0.1N H₂SO₄調整 pH；[Cr⁶⁺]=9 mg/L；攪拌速率 200rpm；開放系統；A、B、C及D為Cr⁶⁺與Fe⁰劑量比分別代表 1:0、1:40、1:80 及 1:120。)

五 結論與建議

本研究證實元素鐵於 pH=4 之起始條件下，可將水中六價鉻還原成三價鉻，研究過程所獲取之相關資訊可提供作為實際工程設計之參考。

六 參考文獻

- 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).
- 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).
- 謝俊明、石東生、黃瑋雄、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)。
- 孫嘉福、駱尚廉 “以鐵氧化物覆膜石英砂去除水中六價鉻之探討”，中國土木水利工程學刊，第八卷，第二期，第 263-271 頁(1996)。
- 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)。
- 林錦松、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)。
- 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).
- 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).
- Hongxiang, Fu, Gongxuan, Lu, and Shuben, Li, "Adsorption and photo-induced reduction of Cr(VI) ion in Cr(VI)-4CP(4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO₂ as photocatalyst," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 114(1), pp. 81-88(1998).
- Smith, W. H., and Purdy, G. M., "Chromium in aqueous nitrate plutonium process streams corrosion of 316 stainless steel and chromium speciation," *Waste Management*, 15(7), pp. 477-484(1995).
- Pettine, M., Barra, I., Campanella, L., and Millero, Frank J., "Effect of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide," *Water Research*, 32(9), pp. 2807-2813(1998).
- Rengaraj, S., Yeon, Kyeong-Ho, and Moon, Seung-Hyeon, "Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins," *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3), pp. 273-287(2001).
- Nozawa, Mamie, Hu, Hong-Ying, Fujie,

- Koichi, Tsuchida, Tomohiko, and Urano, Kohei, "Population dynamics of chromate reducing bacteria in a bioreactor system developed for the treatment of chromate wastewater," Water Science and Technology, 37(4-5), pp. 109-112(1998).
14. Prakasham, R.S., Merrie, J.Sheno, Sheela, R., Saswathi, N., and Ramakrishna, S.V., "Biosorption of chromium VI by free and immobilized Rhizopus arrhizus," Environmental Pollution, 104(3), pp. 421-427(1999).
15. 蔡正勳、蔡燦樺、郭家倫、曾迪華 “零價鐵反應牆整治受三氯乙烯污染地下水之回顧與評析”，國立中央大學環境工程學刊，第六期，(2000)。
16. 賴慧琳、劉聰德、龔佩怡、李美貴 “以零價金屬進行水中五氯酚之去氯處理” 嘉南學報，第二十九期，第 65-76 頁(2003)。

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫名稱

地下水體與培養基質中氯苯化合物之芬頓氧化降解

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM93-03-(3)

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

計畫主持人：陳意銘

共同主持人：

計畫參與人員：

執行單位：嘉南藥理科技大學環境資源管理系

中華民國九十四年二月二十一日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

地下水體與培養基質中氯苯化合物之芬頓氧化降解

Degradation of chlorinated benzenes in groundwater and synthetic media by

Fenton system

計畫編號：CNEM93-03-(3)

執行期限：93年1月1日至93年12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

利用化學氧化分解程序進行有機毒性物質之排除，為近來頗受重視之研究方向。本計畫利用芬頓氧化系統，對於六氯苯(HCB)採取化學性氧化分解程序。研究成果顯示，採用化學氧化降解，高含氯量之芳香族化合物具有抵抗化學氧化之特性，因此 Fenton 系統針對這類化合物並無明顯降解效果。若以 Fenton 系統處理低含氯量之 135-三氯苯、13-二氯苯、14-二氯苯，其降解率可達 72%、88% 與 86%。然而若在環境基質溶液中進行化學氧化作用，因為溶液之有機質與微生物的干擾，其化學氧化效率會明顯降低，此外研究結果亦顯示，較低有機質將有助於氯苯化合物之氧化降解。

關鍵詞：六氯苯、化學氧化、芬頓系統

Abstract

Recently, a method of chemical oxidation treatment to deplete the HCB

pollutions were discussed. In this study, the degradations of HCB were made by chemical oxidation procedures. The results suggested that the highly chlorinated aromatics were more resistant to Fenton oxidation than less chlorinated ones. The less chlorineated compounds, 135-trichlorobenzene, 13-dichlorobenzene, 14-dichlorobenzene were treated by Fenton system with decomposition ratios of 72%, 88% and 86%, respectively. The organic matters in the environmental water bodies and media solutions had reduced the extent of oxidation. In this study, we also evaluated how the organic contents affected the efficiency of Fenton system.

Keywords : Hexachlorobenzene,

Chemical oxidation, Fenton system

二、 緣由與目的

含氯芳香族化合物中氯苯類化合物(chlorinated benzenes, CBs)廣泛而大量地

利用於農、工業上，如農業用之殺蟲劑、殺菌劑，工業上之工業原料等。長期以降，氯苯類化合物在土壤、水體及生物體已造成嚴重的污染^(1,2)。這些含氯芳香族化合物對多種生物均具毒性⁽³⁾，對微生物具抑制性，對人類亦有致突變性與致癌性⁽⁴⁾，其中尤以高含氯量之六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)的危害最受重視，因此我國環保署明定多種氯苯類化合物為重要列管毒性物質。

近來台灣地區一連串水產魚貝類之含毒性物質事件，顯示環境有機毒性物質之處置迫在眉睫，在引起環境與衛生學界的注意，亟欲達成該類化合物(CBs)等污染的防治及排除。在處理受污染的土壤與地下水之方法上，雖然採用生物處理法將有機污染物加以好氧礦化分解之研究已漸成熟，其費用與其他處理方法相較之下較為經濟，然而CBs為有毒性物質，若利用傳統的生物處理法(如活性污泥法、旋轉生物法、生物濾床等)處理，則會因此類化合物對微生物的抑制作用，容易造成整個生物處理系統的操作不良，而無法有效達到處理目的。因此化學處理法成為重要的處理方式，相關研究指出^(5,6)，若於受污染土壤中注入適量過氧化氫，能有效去除難分解之有機物質，且過氧化氫分解後之產物可作為氣源供微生物利用，故此種兼具生物及化學反應之處理方式格外受到重視。本研究採取Fenton氧化系統，對於HCB

等化合物進行化學性氧化分解程序，達成將HCB等化合物裂環分解之目標。

三、結果與討論

1. 氯苯化合物之Fenton降解效能比較

對各種化合物進行Fenton反應，比較固定條件下氧化降解效果，降解結果如表一所示，不同含氯量之氯苯化合物進行Fenton反應後之降解率。

表一 氯苯化合物之Fenton降解率

反應條件一: pH=3, H ₂ O ₂ 0.1 ml, FeSO ₄ 0.01 M		
氯苯化合物	降解率(%)	反應時間(Min)
一氯苯	78	30
二氯苯	52~68	30
三氯苯	37~62	30
四氯苯	31~39	60
五氯苯	33	60
六氯苯	21	60

反應條件二: pH=2, H ₂ O ₂ 0.2 ml, FeSO ₄ 0.01 M		
氯苯化合物	降解率(%)	反應時間(Min)
一氯苯	95	30
二氯苯	85~88	30
三氯苯	72~76	30
四氯苯	56~62	30
五氯苯	52	30
六氯苯	34	30

結果顯示，高含氯量之氧化分解效果甚差，不到40%，然而低含氯量者之分解則可高達80%，顯見Fenton系統對於HCB等高氯化合物非屬有效之方法。此外，相同含氯數之氯苯化合物，例如三氯苯(trichlorobenzene, TCB)有123-三氯苯、124-三氯苯、135-三氯苯，這三種同類物之Fenton降解率分別為72%、76%、76%，

差距並不小。

2.有機成分對脫氯產物氧化分解的影響

研究分為兩部份，首先進行環境地下水體培養液之有機成分降低研究，實驗利用厭氧培養與好氧培養來降低有機物含量，結果如表二所示，

表二 添加有機物之水體培養液經不同培養方式之有機物分解情形

培養液 添加物	培養 方式	處理 前 COD (mg/L)	處理 後 COD (mg/L)	培養 期 (天)
不添加	厭氧	98	76	30
	好氧	92	70	10
	厭氧-好氧	103	72	30-10*
YE** (g/L)	5	厭氧	4568	2465
		好氧	4568	1126
		厭氧-好氧	4568	983
	1	厭氧	863	362
		好氧	863	213
		厭氧-好氧	863	247
	0.1	厭氧	162	124
		好氧	162	89
		厭氧-好氧	162	79
Suc	5	厭氧	5018	2796
		好氧	5018	1352
		厭氧-好氧	5018	1035
	1	厭氧	921	405
		好氧	921	296
		厭氧-好氧	921	301
	0.1	厭氧	185	118
		好氧	185	132
		厭氧-好氧	185	103
Glu	5	厭氧	4855	2393
		好氧	4855	756
		厭氧-好氧	4855	697
	1	厭氧	987	362
		好氧	987	298
		厭氧-好氧	987	304
	0.1	厭氧	173	98
		好氧	173	102
		厭氧-好氧	173	93

*:30-10 表示先經厭氧培養 30 天，再經好氧培養 10 天。

**:YE為yeast extract，Suc為Sucrose，Glu為Glucose。

至於第二部份之工作，則取用前述經培養降低有機含量的培養液，調整部份組別之 COD 值，加入氯苯化合物進行 Fenton 氧化分解，實驗結果如表三所示：

表三 不同培養方式之培養液中氯苯化合物之 Fenton 分解情形

培養液 添加物	培養 方式	COD (mg/L)	氧化分解率(%)	
			135- TCB	13- DCB
YE** (g/L)	不添加	An*	76	56
		Ae	70	52
		Bi	72	52
	5	2465	11	23
		An	1000 [#]	22
			697 ^{&}	28
		Ae	1126	19
			323 ^{&}	39
		Bi	983	41
	1	362	25	37
		An	300 [#]	39
			115 ^{&}	46
		Ae	213	53
			132 ^{&}	68
		Bi	247	53
	0.1	124	50	70
		An	100 [#]	56
			89	53
		Ae	79	51
			301	81
		Bi	118	54
Suc	5	2796	12	26
		An	1000 [#]	24
			1352	16
		Ae	1000 [#]	39
	1	1035	22	38
		An	405	25
			300 [#]	53
		Ae	296	42
	0.1	301	40	61
		An	118	52
			132	72
		Ae	103	55
Glu	5	118	52	80
		An	2393	15
			1000 [#]	26
		Ae	756	29
	1	697	34	38
		An	362	34
			300 [#]	52
		Ae	298	45
	0.1	304	43	61
		An	98	41
			102	58
		Ae	93	51

^{*}:An為厭氧，Ae為好氧，Bi為厭氧後好氧

[#]:培養液以二次水稀釋

[@]:培養液經 0.2um濾膜過濾

由結果觀之，有機質含量對於低氯量之氯苯氧化降解影響甚大，當 COD 大於 1000，則分解率遽降至 30% 以下，但若能將 COD 值降至 100 mg/L 的水準，則分解率則與純水中進行的相去不遠。因此有兩種方法可以改善有機物之干擾，一是降低有機物之添加，其次，對於培養液與天然水體進行適當的曝氣，亦可降低其有機質含量。此外，不同有機物添加的組別，若其 COD 值相近，則各氯苯化合物之氧化降解率差異不大。

四、計畫成果自評

1. 完整進行各種氯苯化合物之 Fenton 反應研究，並據以建立各化合物最適之 Fenton 反應條件。
2. 經由有機物添加方式，已成功探討有機成份對氯苯化合物進行氧化降解之影響。

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 technocal chlorophenol formulation and in sawmill environment. Chemosphere. 1985. 14:523-528.

3. van Gestel, C.A.M., W.C. Ma, and C.E. Smit. 1991. Development of QSARs in terrestrial ecotoxicology: Earthwarm toxicity and soil sorption of chlorophenols. Chlorobenzenes and dichloroaniline. Sci. Total Environ. 109-110:589-604.
4. 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.
5. Valo, R., J. Apajalahti, and M. Salkinoja-Salonen. Studies on the phisiology of microbial degradation of pentachlorophenol. Appl. Microbiol. Biotechnol. 1985. 21:313-319.
6. Walling,C. Fenton's Reagent Revisited . Accounts of Chemical Research.. 1975. 8:125-131.

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫名稱

地下水與土壤污染之健康風險評估

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM9303

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

計畫主持人：盧明俊

共同主持人：

計畫參與人員：

執行單位：嘉南藥理科技大學環境資源管理系

中華民國九十四年二月二十五日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

地下水與土壤污染之健康風險評估

計畫編號：CNEM 9303

執行期限：93年1月1日至93年12月31日

主持人： 嘉南藥理科技大學環境資源管理系

一、摘要

本文是一篇實際的研究案例，污染場址位於臺南縣與高雄縣交界處二仁溪旁的鄉村，主要污染來源為散佈於鄉境內的小型工廠，其中主要之污染物砷、鎬、鉻、銅、汞、鎳、鉛、鋅等物質；本文的指標污染物為「砷」。

本文的評估方法是用 McKone & Daniels' 91 model，暴露途徑為直接食用、空氣吸入及飲用水等，結果顯示，與 US EPA-SSLs 所訂風險等級的最低限度 (1×10^{-6}) 相對照，此三條途徑之風險值皆在可接受的範圍之內，本研究後續將針對土壤中砷含量的標準在做進一步的探討，在何種濃度下其風險值會超過 US EPA-SSLs 所訂風險等級的最低限度 (1×10^{-6})，並印證台灣的法規標準。

關鍵詞：比較危害指數，終身平均每日吸收量，個體過量癌症風險指數

政策，在一般的台灣鄉間散佈有許多的小型工廠，加之以環保意識的薄弱，含有重金屬的工業廢棄物到處堆置及排放，經雨水沖刷及農民引水灌溉，造成附近農業地區土壤遭受嚴重的污染。

本文之資料來源為高雄縣環境保護局九十年年度計畫，並委由私立嘉南藥理科技大學環境工程與衛生系執行。在本研究中選取了其中一個污染區域來評估健康風險，污染區域附近有稻田、村莊、工廠及住宅。土壤中化學物質的濃度列於表一。

三、制定程序

STEP 1：指標污染物的選擇程序

- (1) 計算本體危害商數 Qh
- (2) 計算平均本體危害商數 Qh
- (3) 計算比較危害指數 CHIN
- (4) 土壤中有害污染物的分類
- (5) 毒物學的分類(根據 US.EPA "A, B, C, D, E" 致癌物的分類)
- (6) 決定指標污染物

STEP 2：健康風險評估的程序

二、污染場址背景介紹

早期台灣政府推行「家庭即工廠」之

- (1) 污染物的傳輸和轉換模式
(US.EPA-SSLs, ASTM-RBCA)
- (2) 使用"McKone & Daniels '91"人類暴露模式
- (3) 計算個人致癌風險等級 IECR

四、選擇造成污染的指標物質

在污染的指標物質選擇上，要選擇對這個研究區域衝擊最大的污染物，應要考慮數量和質量兩方面。在數量的觀點上，污染物危害等級成長比例，也就是污染物濃度（Concentration, C）在環境中的增加，與相對應的高度可承認濃度（Highest Permissible Concentration, HPC）的比值，HPC是污染物濃度的最大值；台灣相關法規制定了污染物在環境中的HPC值（如表二、表三），許多土壤案例的研究都依賴HPC值，使用土壤污染的本體危害商數 Q_h 來定義C/HPC的比例。在質量的觀點上，根據工廠廢棄污染物對環境衝擊的大小，以及對土壤污染危害的可能性來做分類（如表四）。

利用表一污染物在土壤中的濃度值和表三的管制標準值食用農作物農地之標準值來計算 Q_h 值，列於表四及表五中；平均 Q_h 值的計算，是用每一個污染物與其相對應的五個採樣點的值做算數平均數，然後將每個值使用常態化的【0-1】對照規模相互對照，其結果定義為常態的比較危害指數（normalized comparative hazard

indexes, CHI_N），如表四及表五。

由表四中的CHI_N值可以看到銅、鋅、鎳、鉛、砷的值較高，在表五中的CHI_N值可以看到銅、鋅、鉛、砷的值較高，但是在US EPA的致癌物的分類中，銅、鋅、鎳、鉛不是致癌物，但砷是具有高度危害的致癌物質，所以我們將「砷」列為本研究的指標污染物。

根據 US EPA (US EPA, 1998) 的案例研究報告，由癌症風險計算出的無機砷毒性風險值為：

$$UR_i = 4.3 \times 10^{-3} [(\mu\text{g m}^{-3})^{-1}] \text{ (inhalation unit risk)}$$

$$SF_0 = 1.5 [(\text{mg kg}^{-1}(\text{d})^{-1})^{-1}] \text{ (oral slope factor)}$$

$$UR_0 = 5 \times 10^{-5} [(\mu\text{g L}^{-1})^{-1}] \text{ (drinking water unit risk)}$$

在厭氧的條件下，無機砷以三價的形式存在（As (III)），通常是以砷酸鹽（Arsenite, AsO₃⁻³）的形式存在於土壤中，例如H₃AsO₃、H₂AsO₃⁻、HAsO₃⁻²；在有氧的條件下，無機砷以五價的形式存在（As(V)），通常是以亞砷酸鹽（Arsenate, AsO₄⁻³）的形式存在於土壤中，例如H₃AsO₄、H₂AsO₄⁻、HAsO₄⁻²、AsO₄⁻³（US EPA-GWRTAC, Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, 1997）；而且砷在酸性的土壤中移動較慢，在中性或偏鹼性的土壤中移動較快（McBride, 1994）。

砷也以有機的形式廣泛地存在，如 cacodylic acid, Methanearsonic acid, methyldihydroxyarsine, trimethylarsine, trimethylarsine acid (Dickerson, 1980)。

在本研究中，由於有機砷的毒性較低和在有氧的條件下之無機砷的氧化作用致使毒性減低，所以本研究中將不予以探討，只針對在厭氧條件下的無機砷進行人類健康的風險評估。

五、健康風險評估的程序

本研究的健康風險評估的參數值和終身平均每日吸收量 (lifetime-equivalent chronic daily intake, CDI) 的計算，其參考資料來自於 McKone (1988), McKone and Daniels (1991), US EPA (1996a)，模式是使用 McKone and Daniels '91 模式。

$$CDI = \frac{CR_i}{BW} \cdot \frac{C_i}{C_k} \cdot \frac{EF \cdot ED}{AT} \cdot C_k = PEF_{ki} \cdot C_k \quad (1)$$

CDI：終身平均每日吸收量
lifetime-equivalent chronic daily intake
【 $\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ 】

CR_i/BW : 人類每天每公斤體重與污染物的接觸率 contact rate per kilogram body rate 【 $\text{kg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$, $\text{L kg}^{-1} \text{d}^{-1}$, $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{d}^{-1}$, etc.】 ($CR_i : 1\text{g/y}$; $BW : 70\text{kg}$)

C_i ：在所接觸媒介中的污染物濃度
contaminant concentration in contact

medium "i" (soil, air, water, etc.) (表土的砷濃度)

C_k ：在環境媒介中的污染物濃度
contaminant concentration in environmental medium "k" 【 mg kg DM^{-1} in soil, mg L^{-1} in water, mg m^{-3} in air】

EF：人類暴露頻率 human exposure frequency 【 d y^{-1} 】 (360 d y^{-1})

ED：人類持續暴露時間 human exposure duration 【y】 (30 y)

AT: 平均時間 average time【d】(25550 d)

PEF_s：暴露途徑因子 pathway exposure factors

這些參數的假設，是在相關的人體解剖學、飲食和生活方式的特性來做假設，用來做案例研究的暴露計算，並將人依年齡分成兩部分：小孩(年齡在 0 到 15 歲)，成人(年齡在 16 到 70 歲)，本文僅針對成人做討論，小孩的部份將在未來繼續做討論。在農產品攝食 CDI 值的計算，只將表一中的表土土壤濃度列入 C_k 值的計算，而忽略了污染物在壤土及植物中的濃度。在飲用水方面，沒有土壤中的砷濃度值可直接顯示此污染區是潛在的污染來源，因此我們使用下列的通式及 US EPA (US EPA, 1998) 的案例研究報告中的飲用水單位風險來計算個體過量癌症風險指數 (ICER)。

接著要計算個體過量癌症風險指數 (individual excess cancer risk index,

ICER) (US EPA 1996a, b), 其通式如下 (US EPA, 1989)：

$$IECR = CDI \cdot SF_i \quad (2)$$

IECR：個體過量致癌風險指數 individual excess cancer risk index

在砷的吸入暴露方面，現有的 UR_i 值被放入在 SF_i 的等式中，等式如下：

$$SF_i = UR_i (m^3 \mu g^{-1}) \cdot 70 kg \cdot \frac{1}{20} d \cdot m^{-3} \cdot 1000 \mu g \cdot mg^{-1} \quad (3)$$

SF_i ：口服因子oral slope factor【($mg kg^{-1} (d)^{-1}$)⁻¹】

UR_i ：吸入的單位風險inhalation unit risk【($\mu g m^{-3}$)⁻¹] (4.3×10^{-3})

計算出砷的 SF_i 值為 $15 (mg kg^{-1} (d)^{-1})^{-1}$ ，符合毒物資料庫的表列值。

六、結果與討論

在污染區的無機砷暴露之個體過量致癌風險指數的計算結果列在表六中。

根據表六之計算結果與 US EPA-SSL_S所訂風險等級的最低限度 (1×10^{-6}) 相對照，此三條途徑之風險值皆在可接受的範圍之內，但再表一中研究點三與研究點七表土的砷濃度在「台灣地區土壤中重金屬含量標準與等級區分」中，屬於第四級為需進一步確認是否為污染者，且經由計算出的個體過量致癌風險指數可看出，此二個研究點的風險高於其他的研究點，雖然都在可接受的範圍內，但亦不

容忽視，一旦累積過量亦可能對人體造成傷害，因此本研究後續將針對土壤中砷含量的標準在做進一步的探討，在何種濃度下其風險值會超過 US EPA-SSL_S所訂風險等級的最低限度 (1×10^{-6})，並印證台灣的法規標準。

七、參考文獻

中文部分：

1. 高雄縣政府環保局，「推動土壤防制工作計畫」期末報告，私立嘉南藥理科技大學環境工程衛生系，2002 年。
2. 行政院環境保護署，「108 公頃農地土壤重金屬調查與廠址列管計畫」，2002 年。
3. 行政院環境保護署，「111 公頃農地土壤重金屬調查與場址列管計畫」，2002 年。
4. 行政院環境保護署，「土壤及地下水污染防治法」，2003 年。
5. 行政院環境保護署，「土壤及地下水污染防治法施行細則」，2001 年。
6. 行政院環境保護署，「土壤污染管制標準」，2001 年。
7. 行政院環境保護署，「土壤污染監測標準」，2001 年。
8. 行政院環境保護署，「土壤及地下水污染防治管制區管制辦法」，2003 年。
9. 行政院環境保護署，「土壤及地下水污染控制場址初步評估辦法」，2003 年。

英文部分：

1. Dickerson, O. B. (1980). Arsenic. In

- Metals in the Environment (H. A.Waldron, Ed.), pp. 1–25. Academic Press, London
- 2.McBride, M. B. (1994). Environmental Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press, New York.
- 3.McKone, T. E. (1988). Multiple Pathway Exposure Factors (PEFs) Associated with multimedia Pollutants. Presented at Intermedia Transport of Pollutants. Modeling and Field Measurements, August 23–26, 1988, Santa Monica, CA.
- 4.McKone, T. E., and Daniels, J. I. (1991). Estimating human exposures through multiple pathways from air, water and soil. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 13, 36–61.
- 5.Tatiana Zakharova, Fabio Tat`ano and Valery Menshikov(2002), Health Cancer Risk Assessment for Arsenic Exposure in Potentially Contaminated Areas by Fertilizer Plants: A Possible Regulatory Approach Applied to a Case Study in Moscow Region–Russia, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 36, 22–33
- 6.US EPA (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual, (Part A). EPA/540/1-89/002, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC.
- 7.US EPA (1996a). Soil Screening Guidance: Technical Background Document. (TBD) EPA/540/R-95/128, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC.
- 8.US EPA (1996b). Soil Screening Guidance: User's Guide. EPA/540/R-96/018, 2nd ed. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC.
- 9.US EPA (1998). IRIS-Integrated Risk Information System, database

表一 污染區土壤重金屬含量分析結果表

監測站	土層	pH 值	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
背景 測站	表土	7.1	8.74	0.69	3.36	54.4	0.132	15.6	112	466
	裏土	7.8	7.66	0.66	5.63	25.5	0.078	8.41	13.3	236
1	表土	6.1	5.56	0.03	0.35	12.2	0.174	1.43	4.27	7.73
	裏土	6.1	4.9	0.04	0.59	0.93	0.068	1.86	5.67	9.48
2	表土	7.2	8.15	0.31	1.37	34.5	0.157	6.76	15.9	200
	裏土	7.3	7.48	0.47	1.81	132	0.223	14.4	54.7	398
3	表土	6.4	11.1	0.23	2.65	24.1	0.082	6.81	15.7	113
	裏土	6.4	10.6	0.24	1.5	62.1	0.059	3.71	11	84.1
4	表土	7.1	7.01	0.04	0.35	3.29	0.08	1.91	9.81	13.1
	裏土	7.9	7.41	0.03	0.92	2.67	0.097	3.09	6.28	11.5
5	表土	7.2	5.66	0.2	1.82	22.8	0.131	5.53	12.4	101
	裏土	7.4	5.29	0.07	1.32	9.77	0.135	4.52	11.6	33.4
6	表土	7.4	5.55	0.18	1.93	28.6	0.167	5.76	27.6	104
	裏土	7.6	5.78	0.22	1.9	40.9	0.156	3.94	49.3	123
7	表土	7.1	10.7	0.9	0.19	224	0.172	602	4455	4.5
	裏土	7.2	5.26	1.79	0.59	36	0.095	22.5	570	8.04

註：台灣地區土壤中重金屬含量標準與等級區分：□第四級，■第五級。

資料來源：高雄縣政府環保局，「推動土壤防制工作計畫」期末報告，私立嘉南藥理科技大學環境工程衛生系，2002 年。

表二 台灣地區土壤中重金屬含量標準與等級區分

單位：mg/kg

重金屬項目	第一級	第二級	第三級 (背景值)	第四級(觀察 值)	第五級	
					監測值	農地優先 整治值
1.As(砷)		表土<4 裏土<4	4~9 4~15	10~60 16~60	>60 >60	>60 >60
		<0.05	0.05~0.39	0.4~10※	>10	>10※
		<0.1	0.1~10	11~16	>16	>40
4.Cu(銅)	<1	1~11	12~20	21~100	>100	>180
5.Hg(汞)		<0.1	0.1~0.39	0.4~20※	>20	>20※
6.Ni(鎳)		<2	2~10	11~100	>100	>200
7.Pb(鉛)		<1	1~15	16~120	>120	>200
8.Zn(鋅)	<1.5	1.5~10	11~25	26~80	>80	>300

註：1、As 及 Hg 為全量，Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 及 Zn 為 0.1N 鹽酸抽出量；重金屬含量以三位有效數字表示為原則。2、第一級：土壤中缺乏銅、鋅等農作物生長所需元素者；第二級：土壤中重金屬含量低於環境背景值者；第三級：土壤中重金屬含量為環境背景值者；第四級：需進一步確認是否為污染者；第五級：土壤中有外來重金屬介入，應列為重點監測地區，並進行相關復育工作。3、※栽種稻米之農地土壤，其 Cd(鎘)與 Hg(汞)含量大於 1 mg/kg 時，應比照第五級地區，進行監測與整治事宜。

資料來源：行政院環境保護署，「土壤污染管制標準」，2001 年。

表三 土壤污染監測基準值與管制標準值

監測與管制項目	監測基準值	管制標準值
1.As 砷	30	60
2.Cd 鎬	10(2.5)	20(5)
3.Cr 鉻	175	250
4.Cu 銅	220(120)	400(200)
5.Hg 水銀	10(2)	20(5)
6.Ni 鎳	130	200
7.Pb 鉛	1000(300)	2000(500)
8.Zn 鋅	1000(260)	2000(600)

註：

- 1、()內為食用農作物農地之標準值
- 2、本標準依據土壤及地下水污染防治法第五條第二項規定訂定。
- 3、本標準採用之濃度單位為mg/kg dry material。
- 4、本標準適用於地下水最低水位以上之未飽和含水層之土壤

資料來源：行政院環境保護署，「土壤污染監測基準」，2001年。

表四 表土之本體危害商數 (Q_h) 和本體危害指數 (CHI_N) 表

監測站	Cu	Zn	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb
1	0.061	0.013	0.093	0.006	0.001	0.035	0.007	0.009
2	0.173	0.333	0.136	0.062	0.005	0.031	0.034	0.032
3	0.121	0.188	0.185	0.046	0.011	0.016	0.034	0.031
4	0.016	0.022	0.117	0.008	0.001	0.016	0.01	0.02
5	0.114	0.168	0.094	0.04	0.007	0.026	0.028	0.025
6	0.143	0.173	0.093	0.036	0.008	0.033	0.029	0.055
7	1.12	0.008	0.178	0.18	0.001	0.034	3.01	8.91
Total	1.748	0.905	0.896	0.378	0.034	0.191	3.152	9.082
CHI	1	0.518	0.513	0.216	0.019	0.109	1.803	5.196

表五 裏土之本體危害商數 (Q_h) 和本體危害指數 (CHI_N) 表

監測站	Cu	Zn	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb
1	0.005	0.016	0.082	0.008	0.002	0.014	0.009	0.011
2	0.66	0.663	0.125	0.094	0.007	0.045	0.072	0.109
3	0.311	0.14	0.177	0.048	0.006	0.012	0.019	0.022
4	0.013	0.019	0.124	0.006	0.004	0.019	0.015	0.013
5	0.049	0.056	0.088	0.014	0.005	0.027	0.023	0.023
6	0.205	0.205	0.096	0.044	0.008	0.031	0.02	0.099
7	0.18	0.013	0.088	0.358	0.002	0.019	0.113	1.14
Total	1.423	1.112	0.78	0.572	0.034	0.167	0.271	1.417
CHI	1	0.781	0.548	0.402	0.024	0.117	0.190	0.996

表六 個體過量致癌風險指數

監測站	食入的 IECR	空氣吸入的 IECR	飲用水的 IECR
1	1.40×10^{-6}	4.02×10^{-10}	4.67×10^{-12}
2	2.06×10^{-6}	5.89×10^{-10}	6.85×10^{-12}
3	2.79×10^{-6}	8.00×10^{-10}	9.30×10^{-12}
4	1.77×10^{-6}	5.07×10^{-10}	5.90×10^{-12}
5	1.43×10^{-6}	4.09×10^{-10}	4.76×10^{-12}
6	1.40×10^{-6}	4.01×10^{-10}	4.66×10^{-12}
7	2.70×10^{-6}	7.74×10^{-10}	9.00×10^{-12}