# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

## 日夜間交替對人工溼地去除硝酸鹽動態變化的影響

計畫類別：□個別型計畫　　■整合型計畫

計畫編號：CNEV92-21

執行期間：92 年 1 月 1 日至 92 年 12 月 31 日

計畫主持人：林瑩峰

共同主持人：荊樹人

計畫參與人員：陳韋志

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中華民國九十三年二月二十八日

中文摘要

本研究利用試驗規模(pilot-scale)的自由水層溼地系統(FWS，free water surface system)和表層下流動溼地系統(SSF，subsurface flow system)，在固定水力負荷、無外加碳源的操作條件下，入流含 $NO_3$-N 之地下水(目標濃度為 20 mg N $L^{-1}$)，探討操作日夜間變化對人工溼地去除地下水 $NO_3$-N 之影響與能力之表現。

經實驗結果發現，當水力負荷控制為 0.05 m/d，FWS 溼地 $NO_3$-N 平均去除效能約 46-50% ，SSF 溼地 $NO_3$-N 平均去除效能約 39-49% ，然而，當日夜交替時，人工溼地中硝酸鹽去除效能並無發現有明顯差異。由於本研究僅收集冬季期間之數據，脫硝作用是否受日夜交替的影響仍需進一步長期的研究。

關鍵字：人工溼地、硝酸鹽、脫硝作用、地下水

## 前言

近二十年來，由糧食的需求，大量且密集的對土壤施以化學肥料，並且進行密集的耕作方式[1]；加上工業、養殖畜牧業廢水及都市污水，未能妥善處理而排放，造成氮化合物積存於自然環境中，其中有一部份以硝酸鹽氮($NO_3$-N)形態溶入地面水及地下水中，並進而影響飲用水品質[2]，致使許多地區地下水中的硝酸鹽濃度逐漸提高。

硝酸鹽相對於其他污染物，其對於人類的毒性並不大，然而硝酸鹽可能被為生物還原成亞硝酸鹽，以致於造成人體上的一些疾病，例如：變性血紅素血症、肝臟損壞、癌症等。除了對人體的傷害之外，水體中的硝酸鹽若含量過高，亦會促進藻類生長並加速地面水體優養化[3]。

國外已有許多地區，例如在歐洲，約有 22%左右的耕作地區地下水硝酸鹽濃度值遠高於世界衛生組織[4-5]所規範的允許值(50 mg $L^{-1}$，相當於 11.3 mg $NO_3$-N $L^{-1}$)。在美國與中國大陸等地區也有相同的問題[6]。逐漸升高的硝酸鹽污染濃度致使歐洲的許多國家開始制定法律規範此一問題，並且強制個別的農田施肥時須進行氮平衡含量管制，以及對氮污染保護區及水井做管理規範[7-9]。

國內於 89 年 2 月通過「土壤及地下水污染整治法」，有關地下水污染調查、管制、控制、整治及復育等問題及工作已逐漸展開。環保署於 90 年 11 月公佈的「地下水污染管制標準」規範中，將地下水分類為兩類，第一類(飲用水水源水質保護區)的地下水，硝酸鹽氮最高允許濃度為 10 mg $NO_3$-N $L^{-1}$。另外「飲用水管理條例」及「自來水法」中，也規定了飲用水水源水質(地面水體或地下水體)及自來水水質之硝酸鹽最大限值(或最大容許量)為 10 mg $NO_3$-N $L^{-1}$。

由於國內廢(污)水排放標準中並無含氮物質之管制，而在農業生產上亦無化學肥料使用上之限制，未來水體中硝酸鹽濃度逐漸增高之趨勢應是可預期的。因此，有關地下水硝酸鹽去除之整治計技術開發及建立愈顯重要。

## 文獻探討

針對已受硝酸鹽氮($NO_3$-N)污染之水源所衍生之問題，最直接有效的解決方法便是實施水處理技術(water treatment technology)、去除硝酸鹽改善水質，目前文獻中提到可用來處理受硝酸鹽污染的整治技術有：離子交換法、逆滲透法、化學還原法、生物脫硝法。其中，生物脫硝法具有選擇性高、處理效率高，及不產生再生液等優點，為其餘兩種方法所不及[10-11]。去除水中硝酸鹽的一種可行技術為人工溼地法。人工溼地在水及廢水處理技術中屬於自然處理程序，具有省能源、建造與操作維護成本低廉、不會造成二次污染等優點，並可以提供生態保育、遊憩、自然景觀等功能。近幾年，已陸續有不少文獻報導均證實溼地可有效的去除水中的硝酸鹽[12-14]。

另外，文獻曾報導溫度變化對溼地應用於處理含硝酸鹽污水的去除效能有明顯的影響，一般認為關係呈一次反應動力模式，Stanford[15]等人在實驗室利用土壤與水的混合液實驗中，當溫度控制在 5-15℃時，其脫硝作用的溫度校正係數為$\theta$約為 1.36，當溫度提高到 34-45℃時，可獲得較高的溫度校正系數 1.07，可見溫度變化對於脫硝作用仍有顯著影響，但是溫度變化在有植物提供碳源的溼地系統中是否會造成顯著影響，仍為值得注意之問題。

## 實驗設備與方法

**1.試驗規模(pilot-scale)人工溼地系統**

本研究之人工溼地系統由以下單元組成：加藥水塔與控制水位之水箱、自由水層溼地(FWS)系統、表層下流動溼地(SSF)系統與連結管線。FWS 與 SSF 溼地系統均為長 5m、寬 1m、深 0.8m，FWS 溼地系統底部則鋪上厚約 20cm 的土壤，並種植蘆葦(*Phragmites communis L.*)，操作水深約在 20 cm，SSF 溼地系統則由底部填滿 60 cm 深之砂礫作為介質（media）、粒徑約為 10-20mm，亦種植蘆葦，水深維持在 0.40m 深。溼地系統中自進流端開始每隔 1 公尺設置多孔 PVC 管(0.8m 長、直徑 0.5m，中空不含碎石)，以利水樣採集。

**2 人工溼地系統之操作**

本實驗操作進流量範圍約為 250 *l*/d，水力負荷 0.05m/d，以固定系統之水力負荷及 $NO_3$-N 污染負荷，目的為探討日夜間變化對人工溼地去除硝酸鹽的影響。入流水為人工配置，配置方式為先以馬達抽取系統附近的地下水至 4.5 噸的加藥水塔儲存後加入 $NaNO_3$，模擬受硝酸鹽污染之地下水，目標濃度為 20 mg N/l ，並加入適量的 $Na_2HPO_4$，以提供溼地植物與微生物營養源。污水入流方式以重力方式分別流入 FWS 與 SSF 溼地系統，並以節流閥調整流量，為了避免水位差造成流速的改變，在污水入流至溼地系統之前先經過一水位控制水箱，使入流流速穩定。

**3.採樣與分析**

試程期間自 2003 年 12 月至 2004 年 2 月，共一季，每個月採集 FWS 及 SSF 各一次，每次採樣為一天，每間隔三小時採集一組水樣，一天共計採集八組。採樣工具以自動採樣器(廠牌：ISCO/USA 型號：Model/6700)採集溼地系統之出流水水樣。

水樣的各項水質分析以多功能水質監測紀錄系統（廠牌：美國 Hydrolab 型號：MiniSonde 4a）監測水質，包括氫離子濃度 (pH)、溶氧(DO)、溫度、電導度及氧化還原電位（ORP）等。硝酸氮 ($NO_3$-N)則依照 Standard Methods[16]所列的方法進行分析。分析硝酸氮及之水樣，均預先以濾膜過濾，分析結果均屬溶解態。

## 結果與討論

以下對日夜間變化影響系統中之物理性質變化（水溫、酸鹼值、溶氧、電導度、氧化還原電位），與硝酸鹽氮，於 FWS、SSF 系統中之濃度變化情形做討論。

1. 水溫（Temperature℃）（圖 1）

   因人工溼地系統為一設置室外且無任何遮蔽物之露天裝置，故系統中之水溫隨著日夜溫差而改變。實驗期間 FWS 最高溫為下午三點之 22.2℃，最低溫為上午六點之 18.8℃（表 1）（n=3）；而 SSF 最高溫為下午九點之 19.2℃，最低溫為下午三點之 18.0℃（表 2）（n=3）。

2. 酸鹼值（pH）

   系統之 pH 值大致維持在中性範圍。FWS 與 SSF 出流水別為 7.7±0.0（表 1）（n=3）、7.6±0.03（表 2）（n=3），數據顯示溼地系統之 pH 值並無隨著日夜間的變化而改變。

3. 溶氧（Dissolve Oxygen，DO）（圖 3）

   實驗期間 FWS 出流水之 DO 最高為下午三點之 1.23 mg/L，最低為凌晨零點之 0.56 mg/L（表 1）（n=3）；而 SSF 出流水之 DO 最高為下午三點之 1.99mg/L 最低為凌晨三點之 0.49 mg/L（表 2）（n=3）。數據顯示系統中之水生植物受到光合作用的影響，植物根部可提供水體溶氧。

4. 氧化還原電位（ORP）（圖 4）

   文獻指出 ORP 值在+400 至+600 mV 時，將會抑制脫硝作用的進行[17]，實驗期間 FWS 出流水之 ORP 最高為中午十二點及下午三點之+257mV，最低為凌晨零點之+238 mV（表 1）（n=3）；而 SSF 出流水之 ORP 最高為中午十二點之+365 mV，最低為凌晨零點之+355 mV（表 2）（n=3）。

5. 導電度（Conductivity）（圖 5）

實驗期間系統之導電度相當穩定，受日夜間變化影響並不顯著，FWS 出流水之導電度平均約為 14.7±0.0 ms/cm（表 1）（n=3）；SSF 出流水之導電度平均約為 14.1±0.02 ms/cm（表 2）（n=3）。

6. 硝酸鹽氮（Nitrate，$NO_3$-N）（圖 6）

實驗期間進流水硝酸鹽氮平均濃度為 23.67±1.68 mg/L，FWS 溼地 $NO_3$-N 去除效能約 46-50% ，SSF 溼地 $NO_3$-N 去除效能約 39-49% ，而 FWS 及 SSF 出流水水質如表 1、表 2 所示。一般認為硝酸鹽的去除會受到溫度的影響，例如在 Kadlec[18] 等人的文獻指出，本研究溼地之間由進出流水偵測結果顯示，FWS 及 SSF 溼地硝酸氮的去除與日夜間的變化並無顯著關係，可能原因為採樣期間為冬季寒流期間，在溫度低日夜溫差相差不大的條件下，脫硝作用似乎無太大改變。

## 結論與建議

人工溼地之水質在 24 小時連續監測下，溫度變化在 FWS 最高溫為下午三點之 22.2℃，最低溫為上午六點之 18.8℃；SSF 最高溫為下午九點之 19.2℃，最低溫為下午三點之 18.0℃。系統之 pH 值大致維持在中性範圍，FWS 與 SSF 出流水別為 7.7±0.0、7.6±0.03。溶氧，FWS 出流水之 DO 最高為下午三點之 1.23 mg/L，最低為凌晨零點之 0.56 mg/L；而 SSF 出流水之 DO 最高為下午三點之 1.99mg/L 最低為凌晨三點之 0.49 mg/L。氧化還原電位，FWS 出流水之 ORP 最高為中午十二點及下午三點之+257mV，最低為凌晨零點之+238 mV；而 SSF 出流水之 ORP 最高為中午十二點之+365 mV，最低為凌晨零點之+355 mV。導電度，FWS 出流水之導電度平均約為 14.7±0.0 ms/cm；SSF 出流水之導電度平均約為 14.1±0.02 ms/cm。

本研究利用人工溼地處理受硝酸鹽污染之地下水，在水力負荷 0.05m/d 時，FWS 溼地與 SSF 溼地 $NO_3$-N 去除效能分別為 46-50% 、39-49% ，然而，當日夜交替時，溼地中硝酸鹽去除效能並無發現有明顯差異。

## 參考文獻


1. WHO “Health hazards from nitrate in drinking water.” Environmental Health, 1, WHO, Copenhagen, (1985).
2. Laegreid, M., Bockman, O.C. and Kaarstad, O. “Agriculture, Fertilizers and Environment.” Norsk Hydro ASA, Porsgrunn, Norway, (1999).
3. Barker, L. A. “Design considerations and applications for wetland treatment of high-nitrate waters,” Wat. Sci. Tech. 38(1), pp.389-395, (1998).Hiley, P.D. (1995) “The reality of sewage treatment using wetlands”, Wat. Sci. Tech., Vol. 32, No.3, pp.339-348.
4. Jacobs, T. C. and Gilliam J. W., “Riparian losses of nitrate from agricultural drainage waters,“ J. Environ. Qual. 14, pp. 472-478, (1985).
5. Lin, Y. F., S.R. Jing, D. Y. Lee, and T. W. Wang, “Removal of soils and oxygen demand from aquaculture wastewater with a constructed wetland system in the start-up phase”, Water Environmental Research, 74(2), pp.136-141, (2002).
6. Mitsch, W. J., Gosselink, J. G. “Wetlands 2 ed,” Van Nostrand Reinhold, N. Y, (1993).
7. Hoek, J. P. van der and Klapwijk, A. (1987) Nitrate removal from ground water. *Wat. Res.* 21, 989-997.
8. Mateju, V., Cizinska, S., Krejci, J. and Janoch, T. (1992) Biological water denitrification – A review. *Enzyme Micro. Technol.* 14, 170-183.
9. Gayle, B. P., Boardman, G. D., Sherrard, J. H. and Benoit, R. E. (1989) Biological denitrification of water. *J. Enviro. Eng.* 115, 930-943.
10. Metcalf and Eddy, “Chap 13 natural treatment system, in Wastewater Engineering (Third Edition)”, pp.297-1016, Mcgraw-Hill, Inc. New York(1991).
11. Lin, Y. F., S.R. Jing, D. Y. Lee, and T. W. Wang, “Removal of soils and oxygen demand from aquaculture wastewater with a constructed wetland system in the start-up phase”, Water Environmental Research, 74(2), pp.136-141 (2002).
12. Tiedje, J.M., S. Simkins, and P. M. Groffman, “Perspectives on measurement of denitrification in the field including recommended protocols for acetylene based methods,” Plant and Soil, 115, pp. 261-284(1989).
13. 趙震慶“有機物對土壤異化脫硝之促進作用”，博士論文，中興大學土壤學研究所，(1992)。
14. White, J. R., and Reddy, K. R. “Influence of nitrate and phosphorus loading on dentrifying enzyme activity in Everglands wetland soils,” Soil. Soc. Am. J. 63, pp.1945-1954, (1999)
15. Standford, G., S. Dzienia, and R.A. Vander Pol, “Effect of Temperature on Denitrification Rate in Soils,” Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 39,pp.867（1975.）

16. APHA, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,” 17th edition, American Public Health Association, Washington, D. C. (1989).
17. Reddy, K. R., and Patrick, W. H. , Jr. 1984“Nitrogen transformations and loss in flooded soils and sediments,”Rev. Environ. Control.,13,pp.273-309.
18. Kadlec, R. H., Reddy, “Temperature Effect in Treatment Wetlands,” Water Environment Research, 73, 5, pp. 543-557（2001）.

表 1 FWS 操作期間出流水平均水質

| 時間 | n | 溫度(℃) | DO (mg/L) | ORP (mV) | pH | 導電度 (ms/cm) | $NO_3$-N (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 00:00 | 3 | 20.1±0.1 | 0.56±0.07 | 237±5 | 7.7 | 14.70±0.04 | 11.81±0.54 |
| 03:00 | 3 | 19.4±0.2 | 0.58±0.08 | 240±7 | 7.7 | 14.68±0.03 | 12.74±1.07 |
| 06:00 | 3 | 18.8±0.3 | 0.61±0.06 | 242±9 | 7.7 | 14.67±0.04 | 12.65±0.09 |
| 09:00 | 3 | 18.9±0.4 | 0.79±0.09 | 245±12 | 7.7 | 14.67±0.04 | 11.91±0.67 |
| 12:00 | 3 | 20.9±0.5 | 1.22±0.09 | 257±14 | 7.7 | 14.71±0.03 | 12.69±2.42 |
| 15:00 | 3 | 22.2±0.2 | 1.23±0.05 | 257±18 | 7.7 | 14.74±0.03 | 11.74±0.24 |
| 18:00 | 3 | 21.8±0.1 | 0.8±0.09 | 253±13 | 7.7 | 14.72±0.05 | 12.82±2.64 |
| 21:00 | 3 | 20.9±0.1 | 0.58±0.03 | 239±8 | 7.7 | 14.70±0.03 | 12.09±0.19 |

n＝採樣次數

表 2 SSF 操作期間出流水平均水質

| 時間 | n | 溫度(℃) | DO (mg/L) | ORP (mV) | pH | 導電度 (ms/cm) | $NO_3$-N (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 00:00 | 3 | 19.2±1.5 | 0.5±0.2 | 355±11 | 7.6 | 14.07±0.10 | 14.01±0.47 |
| 03:00 | 3 | 19.0±1.3 | 0.5±0.2 | 355±10 | 7.6 | 14.09±0.08 | 13.20±1.67 |
| 06:00 | 3 | 18.7±1.2 | 0.5±0.2 | 357±13 | 7.6 | 14.09±0.07 | 14.48±0.35 |
| 09:00 | 3 | 18.3±1.0 | 0.5±0.1 | 363±12 | 7.7 | 14.09±0.06 | 14.37±0.27 |
| 12:00 | 3 | 18.3±0.9 | 0.6±0.1 | 365±120 | 7.6 | 14.12±0.03 | 14.29±0.42 |
| 15:00 | 3 | 18.0±1.2 | 2.0±1.4 | 360±11 | 7.6 | 14.08±0.07 | 14.05±0.37 |
| 18:00 | 3 | 19.0±1.7 | 1.5±0.4 | 359±12 | 7.7 | 14.08±0.07 | 13.36±0.46 |
| 21:00 | 3 | 19.2±1.6 | 0.9±0.3 | 357±12 | 7.6 | 14.08±0.08 | 12.16±1.78 |

n＝採樣次數

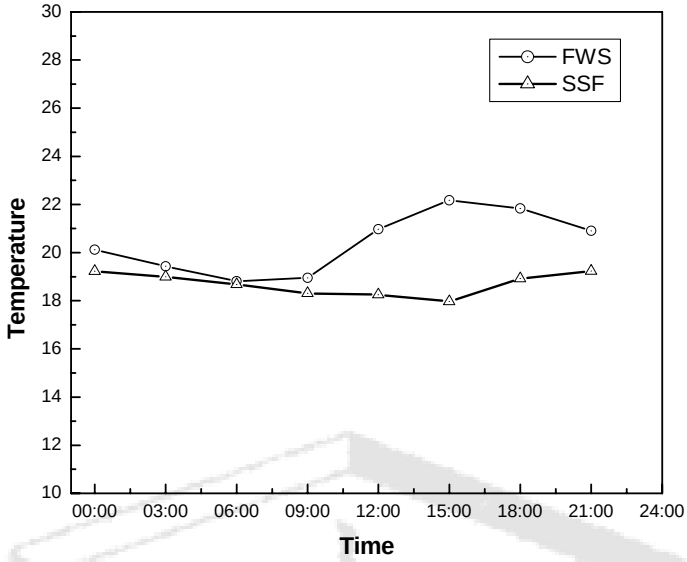


圖 1 FWS 與 SSF 系統出流水溫度與時間關係圖

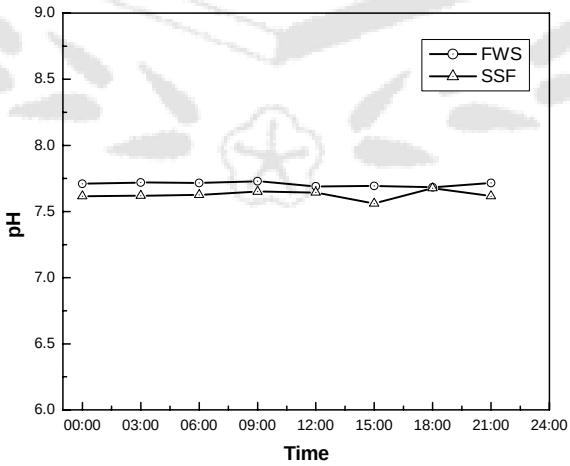


圖 2 FWS 與 SSF 系統出流水 pH 值與時間關係圖

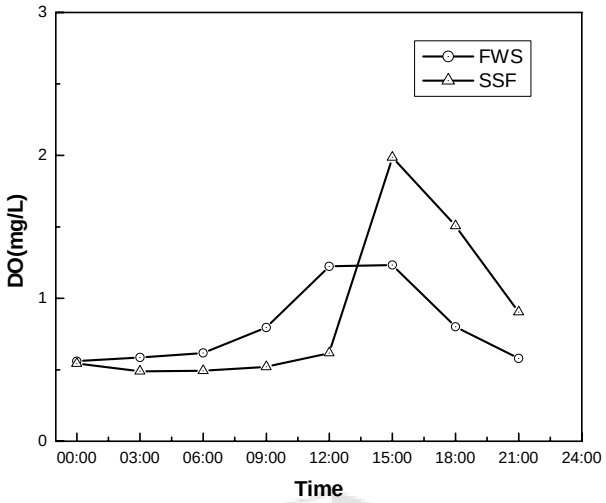


圖 3 FWS 與 SSF 系統出流水溶氧與時間關係圖

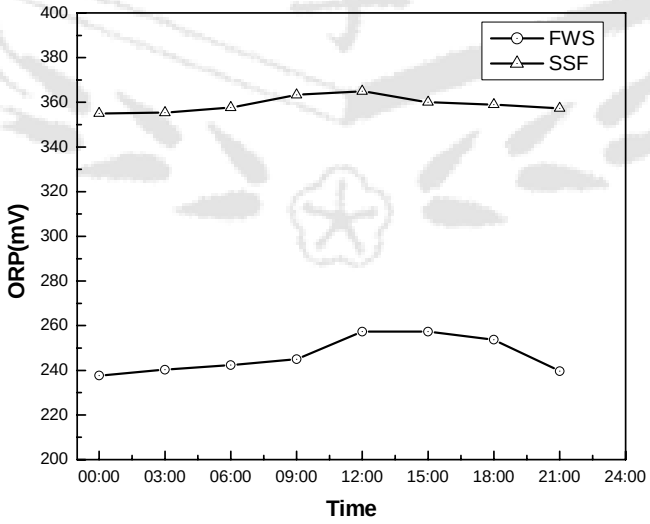


圖 4 FWS 與 SSF 系統出流水 ORP 與時間關係圖

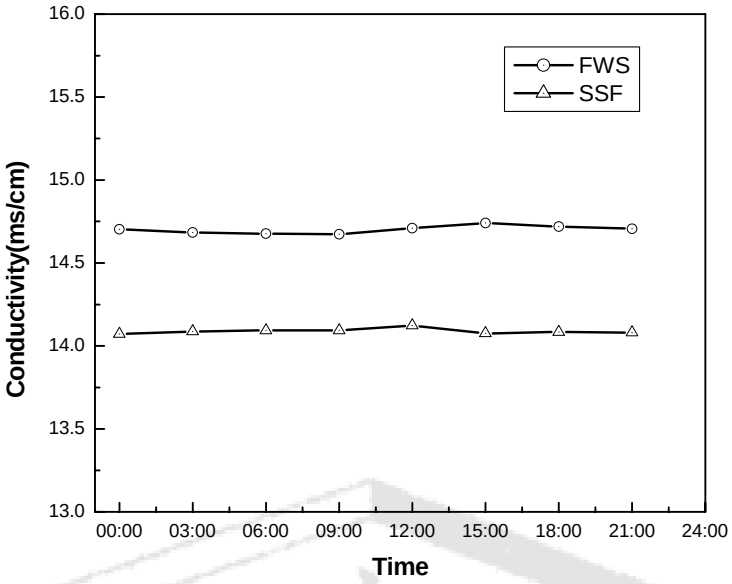


圖 5 FWS 與 SSF 系統出流水導電度與時間關係圖

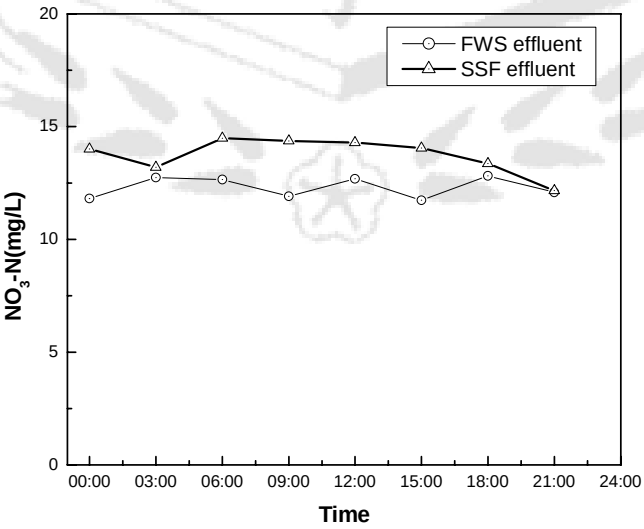


圖 6 FWS 與 SSF 系統出流水硝酸鹽氮與時間關係圖