

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

氣離子對硫氧化菌自河川底泥中淋溶鉛之影響

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV-91-08

執行期間：91年1月1日至91年12月31日

計畫主持人：余光昌

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

中華民國 92 年 2 月 20 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。本研究主要探討氣鹽濃度的變化對由二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌在進行底泥中鉛之生物淋溶時之影響。結果顯示，當氣鹽濃度為 1.0% 時，底泥 pH 之降低情形最好，顯示硫氧化菌在此條件下活性最大。而在此條件下，總可萃取出鉛之溶出效率也比在其他氣鹽濃度時為高。鉛在原泥樣中主要與有機物、鐵氧化物及碳酸鹽鍵結，而經生物淋溶後，主要則與有機物鍵結。

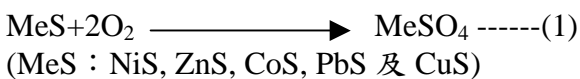
**關鍵詞：**重金屬、底泥、生物淋溶、硫氧化菌、氣鹽、逐步萃取法

## 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.) ferrooxidants*

*T. thiooxidants*

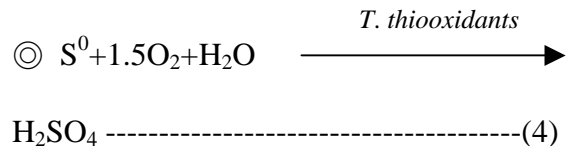
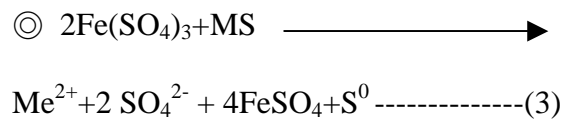
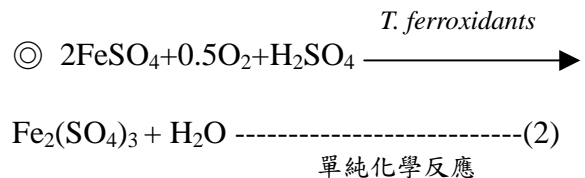
*T. prosperus*

*T. cuprinus*

*Leptospirillum ferrooxidants*

藉此機制來溶出重金屬，需時較長。

### indirect mechanism



(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<sub>4</sub> 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，乃欲以對污水廠廢棄污泥淋溶效果較好之硫氧化菌在不同氯鹽濃度之下針對二仁溪下游河段之底泥進行生物溶出重金屬鉛之試驗。硫氧化菌將由二仁溪底泥中馴養出當地原生菌種。而生物淋溶試驗將同時探討氯鹽濃度對重金屬鉛自底泥溶出之效率以及對底泥中各鍵結態重金屬含量溶出之影響。

## 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  $Fe_2O_3$  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：

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  5.16gS/L;

$NH_4Cl$  1g/L

$KH_2PO_4$  1g/L;

$MgCl_2 \cdot H_2O$  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，在控制之不同氯鹽濃度(0, 0.1, 0.3, 1.0, 2.0, 3.0g/L)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. 氯鹽濃度的變化對生物淋溶試驗中底泥溶液 pH 值變化之影響

如圖 4.8.1 所示，在變化氯鹽濃度的生物淋溶試驗中，各試程淋溶初期階段底泥溶液中 pH 值之變化有相當大之差異性。由圖 1 可看出在添加 0、0.1 及 0.3% 氯鹽濃度的試程中，淋溶初期先微幅下降約 pH 值 0.5 後，則大幅度上升至 pH 值約 8.2 左右。隨後，氣

鹽濃度為 0.1% 之試程即急遽地下降至 pH 值約 4.3，後續階段則隨著時間的增加而緩慢地下降，至淋溶後第 18 天時，即達到穩定之 pH 值，約 3 左右，至試程結束時並無太大之變化。然而，在氯鹽濃度為 0 及 0.3% 之試程中，pH 值之初期上升持續時間較長。至淋溶第 9 天時才急遽地下降至 pH 值 4.2 左右，而淋溶後期階段則與氯鹽濃度為 0.1% 之試程相同。在氯鹽濃度為 3.0% 的試程中，淋溶初期 pH 值無微幅下降之現象，且上升趨勢幅度及持續時間較小且較短。在經淋溶後第 9 天時，pH 值則下降至 3.4。其後續階段至第 18 天試程結束時，pH 值皆無明顯之變化。

在添加不同氯鹽濃度的試程中，僅氯鹽濃度為 1.0 及 2.0% 之試程無淋溶初期 pH 值上升之現象，而是隨著時間的增加而逐漸地下降。在氯鹽濃度為 2% 的試程中，於淋溶後第 9 天時，pH 值變化趨勢與氯鹽濃度為 3.0% 之試程相同。然而，在添加氯鹽濃度為 1.0% 的試程中，在淋溶後第 4 天時，底泥溶液 pH 值即下降至 3.2，隨後 pH 值隨著時間緩慢下

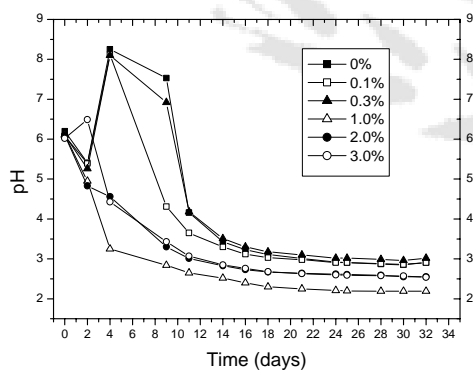


圖 1 不同氯鹽濃度的變化對底泥溶液 pH 值變化之影響

降，至試程結束時 pH 值約為 2.2。此試程之 pH 下降速率為所有試程中最快的，且底泥溶液最終 pH 值也是為最低的。此研究結果顯示，在添加氯鹽濃度為 1.0% 的試程中，硫酸化菌之生物活性在此試程中最大。

## 2. 氯鹽濃度的變化對生物淋溶試驗中底泥溶液氧化還原電位變化之影響

圖 2 為變化不同氯鹽濃度的生物淋溶試驗中，底泥溶液 ORP 隨著時間變化之關係圖。如圖 2 所示，各試程中 ORP 之變化大致上皆隨著時間的增加而上升，僅氯鹽濃度為 0% 之試程 ORP 的變化趨勢上下起伏幅度較大。其他各試程，至淋溶試驗結束時，其最終 ORP 值則隨著氯鹽濃度的增加而增加。

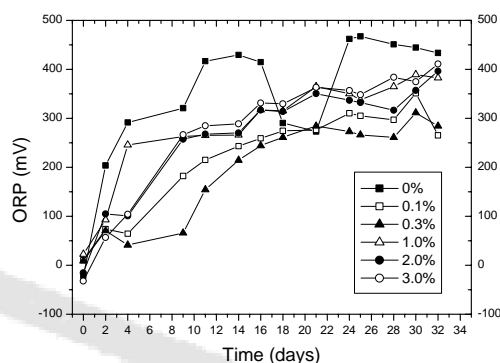


圖 2 不同氯鹽濃度的變化對底泥溶液中 ORP 變化之影響

## 3. 氯鹽濃度的變化對生物淋溶試驗中底泥溶液中硫酸鹽含量變化之影響

在變化不同氯鹽濃度的生物淋溶試驗中，可發現底泥溶液中硫酸鹽含量的變化隨著時間增加而增加(圖 3)。且在淋溶試驗結束時，各試程中底泥溶液硫酸鹽含量與最終 pH 值變化之相關性一致。在每個試程結束時，底泥溶液中硫酸鹽最終濃度相差不大，皆介於 10,000 mg/L~13,000 mg/L 之間。

## 4. 氯鹽濃度的變化對總可萃取鉛溶出效率之影響

如表 1 所示，在添加不同氯鹽濃度的生物淋溶試驗中發現，隨著氯鹽濃度增加，總可萃取性的鉛之溶出效率也隨之增加。當氯鹽濃度為 1.0% 時，總可萃取性的鉛之溶出效率最高。但是，當氯鹽濃度大於 1.0% 時，鉛之溶出效率則隨之降低。

在氯鹽濃度為 2.0 與 3.0% 的試程中，雖然在淋溶過程中 pH 值之變化趨勢與底泥溶液最終 pH 值相同(pH 值 2.5) (圖 1)，但總可萃取性的鉛之溶出率卻有明顯的差距。在

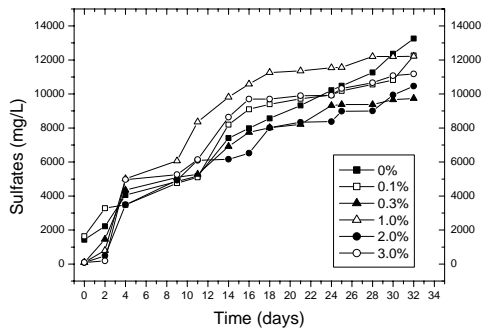


圖 3 不同氯鹽濃度的變化對底泥溶液中硫酸鹽含量變化之影響

氯鹽濃度為 2.0 % 的試程中，總可萃取性的鉛之溶出效率比氯鹽濃度為 3.0 % 的試程高出約 15 %。此現象也發生在氯鹽濃度為 0 與 0.3% 的試程中，總可萃取性的鉛溶出效率之差距則更大。在兩試程間，以氯鹽濃度為 0.3% 時，總可萃取性鉛的溶出效率較高。研究結果發現，在不同氯鹽濃度下的生物淋溶試驗中，底泥溶液最終 pH 值與總可萃取性鉛之溶出效率高低並無其相關性。

### 5. 氯鹽濃度的變化對生物淋溶前後重金屬鍵結型態分佈變化之影響

如圖 4 所示，鉛在原泥樣中主要與有機物、鐵氧化物及碳酸鹽鍵結。經生物淋溶後，則主要與有機物鍵結。在氯鹽濃度為 0 % 之試程中，鉛與有機物及碳酸鹽鍵結量在淋溶後比原泥樣時增加。然而，在其他氯鹽濃度試程時，鉛與有機物、鐵氧化物及碳酸鹽鍵結量則呈現減少之變化。

### 五、參考文獻

- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

表 1 氯鹽濃度的變化對總可萃取鉛在生物淋溶前後之影響。

| Status                      | Chloride (%) | Pb (mg/kg)    |
|-----------------------------|--------------|---------------|
| Raw sediments               |              | 341.8         |
| Sediment after bio-leaching | 0%           | 298.9 (12.5%) |
|                             | 0.1%         | 116.5 (65.9%) |
|                             | 0.3%         | 111.7 (67.3%) |
|                             | 1%           | 53.5 (84.4%)  |
|                             | 2%           | 118.0 (65.5%) |
|                             | 3%           | 167.7 (50.9%) |

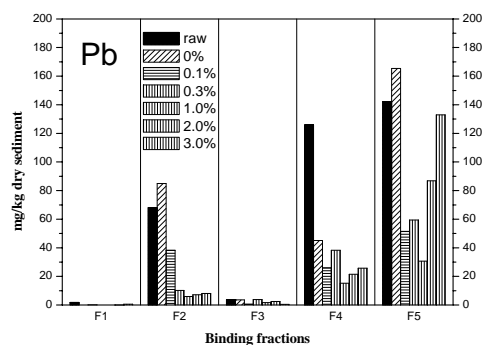


圖 4 氯鹽濃度的變化對生物淋溶前後鉛之鍵結型態分佈變化之影響