行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

建立河川底泥中多氯聯苯污染之環境復育方法

計畫類別: 個別型計畫

計畫編號: NSC94-2313-B-041-003-

執行期間: 94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日執行單位: 嘉南藥理科技大學環境資源管理系

計畫主持人:陳意銘

報告類型: 精簡報告

處理方式: 本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95年10月25日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

建立河川底泥中多氯聯苯污染之環境復育方法
Establishment of Environmental Remediation for Polychlorinated Biphenyls
Contaminated River Sediments

計畫編號:NSC-94-2313-B-041-003

執行期限:94年8月1日至95年7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

為建立二仁溪底泥多氯聯苯污染之環 境復育策略,本研究採集南台灣二仁溪下 游南萣橋流域之6處底泥,採集深度分別 為 0~30 公分(表層底泥)及 30~60 公分(深 層底泥),並針對此兩層不同深度之底泥進 行多氯聯苯含量的分析調查,A 地點表層 底泥之多氯聯苯總合濃度為 4.814 µM, 其中以 2363'4'-CBp (15.25 %)佔的百分比 最多,A 地點深層底泥全部多氯聯苯濃度 總合為 1.676 μM, 其中以 23452'3'4'-CBp (38.90%) 佔的百分比最多。至於B、C雨 地點,所有表層底泥及深層底泥中並未發 現多氯聯苯之污染。D 點表層底泥之總濃 度高於深層,其中以 253'5'-CBp (12.41 %) 所佔百分比最高,深層底泥則以 23452'3'4'-CBp (26.20 %) 所佔百分比最 高。E 點表層底泥之多氯聯苯污染並不顯 著,但 E 點深層底泥則具所有受測底泥中 最高濃度的污染(9.248 µM),F點之狀況 與E點類似。分析各土層之多氯聯苯分佈 情形,大部分底泥之同類物種類與商品用 多氯聯苯 Aroclor 1242 近似,顯示二仁溪 底泥之多氯聯苯污染源主要來自 Aroclor 1242。此外本研究建立模擬箱模擬環境中 多氯聯苯之脫氯情形,土壤管柱中添加 234-CBp \ 253'4'-CBp \ 242'5'-CBp \ 2452'4'5'-CBp 及 Aroclor 1242, 經過 3 個月 的置放培養後, 234-CBp 有脫氯產生 24-CBp 的現象, 253'4'-CBp 及 242'5'-CBp 之濃度亦有降低的現象,而在 253'4'-CBp 之脫氣實驗中有 342'-CBp 的脫氣產物, 242'5'-CBp 之管柱也發現有 24'-CBp 及

252'-CBp 的脫氯產物,本研究證實模擬箱管柱中之多氯聯苯有明顯的脫氯作用發生。

關鍵詞:二仁溪、多氯聯苯、環境復育、 商品用多氯聯苯

Abstract

This study was dedicated to survey the transformation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in natural environment by a three-years observation of PCBs in Erh-Jen River sediments. In the first year's work, the dechlorination potential of various PCB congeners was evaluated. congeners from 15 ones that were familiar in Aroclors could be dechlorinated within a incubation period of 120 days. The results suggested PCBs-dechlorinating the microorganisms were widespread in Erh-Jen River sediments. In the research of the fate of PCBs in river sediments, this year's work was focusing on establishment of PCBs contamination fingerprints in sediments. After analyzing 5 sediment samples, the results showed that the sediments were contaminated by Aroclor 1242 and Aroclor 1254. And the PCBs-dechloriantion products were also found in these samples. Furthermore, for long-term observation, 5 sediment columns were set and buried in the riverbed. By analyzing the PCBs in column sediments every year, the PCBs attenuation and environmental natural remediation were investigated.

While the investigation of PCBs contamination was completed, a Simulated Aquarium Box (SAB) was constructed in a purpose of evaluating PCBs dechlorination in

natural sediment environment. Sediment columns amended with different **PCBs** congeners or mixture such as 2,3,4-CB, 2,5,3',4',-CB, 2,4,2',5'-CB and 2,4,5,2',4',5' -CB were introduced into SAB for PCBs dechlorination tests. After 3 months of incubation, 2,3,4-CB concentration decreased and 2,4-CB was found. It suggested that PCBs dechlorination happened in sediment. In 2,5,3',4'-CB and 2,4,2',5'-CB the concentration were both columns, decreasing, and their dechlorination products, 3,4,2'-CB and 2,5,2'-CB were also produced. 2,4,5,2',4',5'-CB, a congener with substituted chlorines was thought not easily in SAB, it's dechlorinated. however dechlorination product such as 2,4,2',4'-CB, 2,4,2',5'-CB 2,4,5,2',4'-CB, and 2,4,5,2',5'-CB were produced during a 3 months of incubation.

Keywords: Environmental remediation, Polychlorinated biphenyls, Erh-Jen River, Aroclors

二、 緣由與目的

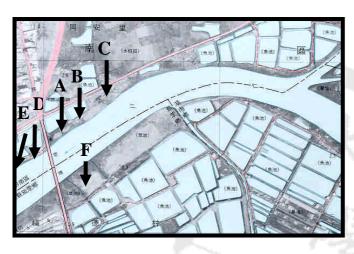
多氯聯苯(Polychloroinated biphenyls, PCBs)為一聯苯分子上接有一到十個氯 原子之低可燃性化合物,各個多氯聯苯分 子的含氯數及氯原子取代位置互有不 同,理論上多氯聯苯有 209 種同類物(PCB congeners)(1)。這類化合物因為具有特殊的 化學及物理特性,耐酸、耐鹼、耐腐蝕、 較低的蒸氣壓、較低的水溶解度、卓越的 絕緣性、穩定的氧化作用及熱阻抗等特 性,因此被大量使用在工業上,作為絕緣 油、熱媒等最佳材料(2)。自 20 世紀初開 始,多氯聯苯便被廣泛使用,然而在不當 處理與棄置下,以美國為例,已有三分之 一,大約 63 萬公噸的多氯聯苯經由各種 途徑排放進入環境中,造成在大氣、水 體、土壤及底泥的嚴重污染(3),美國雖從 1978 年已禁止多氯聯苯在工業上的製 造、使用及排放,但在老舊含多氯聯苯變 壓器的損害及非法棄置下,多氯聯苯污染 仍舊持續發生,並進而對人類及野生動物

造成生物累積及潛在毒性的危害⁽³⁾,因此 美國環保署於 1977 年公告多氯聯苯為重 要優先列管毒性物質,我國環保署亦將它 明訂為列管的第一號毒性物質。

一般使用之商品化多氯聯苯 (Commercial PCBs Mixture)並不是單一 種類的多氯聯苯同類物(PCB congener), 而是將多種的 PCB congener 混合後上 市,其中一類由美國製造而在臺灣被廣泛 使用的為 Aroclors⁽⁴⁾,它們通常被用來做 為電壓器油、電容器介質、潤滑劑和熱媒 等。我國在1980年5月16日明令禁止進 口,並於 1982 年全面禁止使用,我國環 保署也明訂多氯聯苯為優先列管之毒性 物質,並將多氯聯苯事業廢棄物列管為有 害事業廢棄物,凡事業機構所產生之含多 氯聯苯之廢電容器、變壓器及受多氯聯苯 污染之廢棄物,其溶出試驗標準超過 0.003 mg L-1 者均受嚴格管制。然而,位 於南台灣之台南縣市與高雄縣交界之灣 裡地區的二仁溪下游流域,自 1966 年成 立專業區開始進行廢五金再生產事業,長 期焚燒的廢五金,電纜等等已造成二仁溪 河川嚴重的污染,許多研究調查的結果均 顯示二仁溪下游河段的底泥中散佈多氯 聯苯的污染,其底泥中多氯聯苯含量為 0.05~11 ppm^(5,6,7,8)。本研究為建立長年遭 受多氯聯苯污染之二仁溪下游底泥的環 境復育方法,首先針對該區域底泥進行多 氯聯苯污染調查研究,採集曾受污染之底 泥進行濃度及成分分析,藉以了解多氯聯 苯在該底泥中之濃度、分佈與移動情況, 此外本地區底泥微生物在先前研究中已 證實可對多氯聯苯進行還原脫氯作用,因 此本研究結果也將討論多氯聯苯在自然 環境中之降解狀況(9,10)。

三、 結果與討論

(一) 二仁溪底泥之多氯聯苯污染調查

底泥採自台南市灣裡地區二仁溪下游 南萣橋兩側,本研究採樣期間為2005年12 月,採樣時段為退潮期,河水水位降低,利 用採樣器採集低潮裸露之河床底泥,深度分 別為0~30及30~60公分,從南萣橋上游之 

圖一 二仁溪底泥採集地點示意圖

本研究將採得之底泥分為表層底泥 (0~30 公分)及深層底泥(30~60 公分), A 點表層底泥(0~30 公分)之多氯聯苯分佈情 形如表一所示,出現 244'-CBp、242'5'-CBp、 232'5'-CBp \ 252'5'-CBp \ 253'4'-CBp \ 243'4'-CBp \ 2452'5'-CBp \ 2452'4'-CBp \ 2342'5'-CBp \ 2363'4'-CBp \ 2342'3'-CBp \ 2453'4'-CBp \ 2452'4'5'-CBp \ 2343'4'-CBp \ 2342'4'5'-CB 及 23452'3'4'-CBp 等多氯聯苯 同類物,多氯聯苯總濃度為4.814 μM,其 中以 2363'4'-CBp (15.25 %)佔的百分比最 多,次之是 243'4'-CBp (13.74 %)及 2453'4'-CBp (13.47 %), 對照 Aroclor 1242 標準品各多氯聯苯同類物之百分濃度,在A 點表層所發現之多氯聯苯皆屬於 Aroclor 1242 之主要成份,顯示該層底泥之多氯聯 苯污染主要來自 Aroclor 1242,然而偏高比 例 之 2342'4'5'-CB (10.01)23452'3'4'-CBp (6.505 %)已透露出該底泥亦 含相當程度之 Aroclor 1254 或 1260 之污染。

A 點深層底泥(30~60 公分)之多氯聯 苯分佈情形(表一)顯示含有 262'-CBp、 234'-CBp \ 2452'5'-CBp \ 2363'4'-CBp \ 2342'4'5'-CB 及 23452'3'4'-CBp 等同類物, 全部多氯聯苯濃度總合為 1.676 µM,其中 以 23452'3'4'-CBp (38.89 %)佔的百分比最 多,造成此多氯聯苯同類物偏高之原因應非 源自於原始污染之比例,而是因為當整體總 濃度偏低時(僅 $1.676 \mu M$), 會因為 GC-ECD 對含氯數較少之多氯聯苯較不靈 敏的因素,而無法測知這類低含氣多氯聯苯 同類物的存在,至於23452'3'4'-CBp含氯數 高達七個,因此即使濃度偏低,仍可被測 得,而這些較易測得之同類物即佔取整體污 染之大部分比例,相同狀況亦發生在 D 點 深層底泥以及E和F點之表層底泥中。與 A 點表層底泥比較,深層底泥之高含氣數多 氯聯苯的濃度偏高,原因應與該段河床之底 泥沖刷頗為激烈,即使 30~60 公分之深層 底泥亦有搬遷現象發生,底泥搬遷過程中, 含氯數較之多氯聯苯水因溶解度高易隨著 水-土兩項間之分佈交換作用而停留在表層 中,至於較高含氣數之多氯聯苯則因水溶解 度低易與有機物結合,不會產生激烈之水-土兩項間的交換作用,因而每每會隨著底泥 搬移著落, 進而累積於下層底泥中。不過, 深層底泥仍部分有低含氣數之多氣聯苯同 類物存在,可能是因為深層底泥環境中屬於 厭氧狀況,且深層底泥因不易被沖刷,得使 微生物與多氯聯苯之接觸脫氯時間變長,容 易進行微生物之脫氯作用,表一 A 點深層 底泥中之262'- CBp及234'-CBp應是含氯數 4~6 個的多氯聯苯在底泥厭氧微生物之還 原性脫氯作用下的產物。

本研究中,B 點與 C 點的表層底泥 (0~30 公分)及深層底泥(30~60 公分)中並未發現明顯之多氯聯苯污染,這兩點(圖一)在本研究之採樣區域中屬於較上游的區域,也較接近二仁溪最重要污染來源支流之三爺公溪,此結果明顯與團隊成員於 1997年之先前研究(8) 有所差異。先前研究中,這兩點鄰近區域底泥之多氯聯苯污染濃度達 0.58~3.10 ppm,然而本研究(2005年)之採樣分析結果,其多氯聯苯污染並不復見,

推究原因,除了該區域之 0~60 公分底泥經由河水沖刷移動後,將底泥連同附著之污染物如多氯聯苯等帶至下游區域(本研究之 C、D、E)點外,也應與三爺公溪因政府強力取締禁止廢五金焚燒回收行為後,不再有新的多氯聯苯污染輸入有關。

表一 A 點底泥中之多氯聯苯同類物分佈 情形

PCB congeners	A 點表層底泥 之含量		A 點深層底泥 之含量	
	濃度 (μM)	百分比 (%)	濃度 (μM)	百分比 (%)
262'-			0.442	26.39
244'-	0.220	4.57		And the second
234'-			0.053	3.14
242'5'-	0.088	1.82		
232'5'-	0.171	3.55		-
253'4'-	0.213	4.43		
243'4'-	0.662	13.75	1.57	
2452'5'-	0.236	4.91	0.138	8.22
2452'4'-	0.187	3.88	The same of the sa	-
2342'5'-	0.091	1.88	-	-
2363'4'-	0.735	15.26	0.188	11.23
2342'3'-	0.136	2.83		
2453'4'-	0.649	13.47	-	- (*
2452'4'5'-	0.421	8.741		1
2343'4'-	0.212	4.40		
2342'4'5'-	0.482	10.01	0.203	12.12
23452'3'4'-	0.313	6.51	0.652	38.90
總濃度(μM)	4.814		1.676	

至於南萣橋下游之採樣點,D點表層底 泥之多氯聯苯同類物之分佈(表二)主要為 262'- CBp、252'-CBp、232'-CBp、342'-CBp、 253'5'-CBp、242'5'-CBp、252'5'-CBp、 2362'5'-CBp、2452'5'-CBp、2452'4'-CBp、 2342'5'-CBp、2363'4'-CBp、2453'4'-CBp、 2452'4'5'-CBp 、2342'4'5'-CBp 、 23452'3'4'-CBp等,大致上同類物之分布情 形與 A 點類似,應屬於 Aroclor1242 之污

染,然而這兩區域都有部分多氯聯苯偏高之 現象,如 A 點表層之 243'4'-CBp (13.749 %)、2363'4'-CBp (15.259 %), D 點則以 253'5'-CBp (12.41 %)所佔百分比最高, 252'-CBp (11.76 %)次之, 這類多氯聯苯同 類物均可能來自較高含氣數之多氣聯苯之 脫氯作用後的產物,例如 252'-CBp 可能為 2452'4'5'-CBp 2342'4'5'-CBp 23452'3'4'-CBp \ 242'5'-CBp \ 252'5'-CBp \ 2362'5'-CBp \ 2452'5'-CBp \ 2452'4'-CBp \ 2342'5'-CBp 的脫氣產物,在 D 點(0~30 公 分)出現之多氯聯苯大多為 Aroclor 1242、 Aroclor 1254 組成份。而 D 點之污染除了是 當地居民時常在河川沿岸邊處理焚燒廢五 金外,來自上游受污染地點沖刷夾帶下來而 累積在此區域亦為重要因素。

D 點深層底泥(30~60 公分)之多氯聯 苯分佈情形(表二), 出現 262'-CBp、 232'-CBp \ 342'-CBp \ 242'5'-CBp \ 2452'5'-CBp、2363'4'-CBp 及 23452'3'4'-CBp 等多氯聯苯,大致與 Aroclor 1254 之多氯聯 苯分佈相近,然而本土層之濃度偏低,因此 來自 Aroclor 1242 之多氯聯苯亦可能因靈 敏度低而無法被偵測到, 而導致本底泥以 23452'3'4'-CBp (26.20%)所佔百分比最高。 其次 242'5'-CBp 亦佔了 15.74%,此一多氯 聯苯同類物正是多種多氯聯苯之脫氯產 物,顯示在深層底泥中的多氯聯苯因底泥不 易被沖刷,而與厭氧微生物接觸時間長,較 易受微生物的脫氣作用而降解,同理許多 Aroclors之含氯數 4~6 個氯的多氯聯苯可以 被脫氣成 262'- CBp 及 232'-CBp 等。

本研究中最下游且接近出海口之 E 點表層底泥之多氯聯苯分佈情形如表四所示,出現 262'-CBp、244'-CBp、234'-CBp、252'5'-CBp、2342'4'5'-CBp 及 23452'3'4'-CBp等多氯聯苯,本區域受多氯聯苯污染情況與D點類似,其中以 262'-CBp (47.31%)所佔百分比最高,顯示 E 點表層底泥含有微生物脫氯作用之產物,可能來自上游之深層底泥河水經沖刷移動至下游累積。E 點深層底泥之多氯聯苯與表層相較之下,不論濃度與種類都較多,其中以 252'-CBp (17.62%)所佔百分比最高,252'-CBp 之可能來源為

Aroclor 1242 與 1254 之主要多氣聯苯同類物 242'5-CBp、2452'4'-CBp、2452'5'-CBp、2452'4'-CBp 之脫氣產物,然而 252'-CBp 本身也是 Aroclor 1242的重要組成同類物,其原始比例高達 6.28%,因此本底泥之污染來源應該主要來自Aroclor 1242。

表二 D 點底泥中之多氯聯苯同類物分佈 情形

PCB congeners	D 點表層底泥 之含量		D 點深層底泥 之含量	
	濃度 (μM)	百分比 (%)	濃度 (μM)	百分比(%)
262'-	0.135	2.82	0.210	12.67
252'-	0.562	11.77		-
232'-	0.300	6.29	0.253	15.28
342'-	0.205	4.31	0.173	10.47
253'5'-	0.592	12.41		
242'5'-	0.271	5.67	0.261	15.74
2362'5'-	0.394	8.25		-
2452'5'-	0.434	9.10	0.180	10.85
2452'4'-	0.192	4.03		-
2342'5'-	0.051	1.08	7	
2363'4'-	0.470	9.85	0.146	8.80
2453'4'-	0.380	7.96		- 3
2452'4'5'-	0.155	3.25		
2342'4'5'-	0.213	4.46		
23452'3'4'-	0.419	8.78	0.434	26.20
2342'4'5'-	0.135	2.82	0.210	12.67
23452'3'4'-	0.562	11.77		
總濃度(μM)	4.773		1.655	

F點的位置與其他五點不同,本地點是 唯一位於二仁溪南岸區域,作為為南側河岸 底泥多氯聯苯污染之參考地點,其表層底泥 之多氯聯苯含量甚低(1.492 μM),顯示此 區域並非多氯聯苯污染之直接排放區,相較 之下,F點深層底泥之多氯聯苯含量高 (5.809 μM)且種類多,其濃度在所有土層 中僅次於 E 點深層底泥,為第二高之土層,這也說明本區域雖屬於較上游流域,但因二仁溪之河道在匯集三爺公溪處有一轉彎,轉變處一直延伸到採樣點 B 與 C 區域, 在 區域之北側河道明顯水流湍急許多,因為河水的流動沖刷,而將帶有多氯聯苯之底泥搬。 也深層底泥之多氯聯苯卻仍然存在。

(二)底泥模擬箱之多氯聯苯脫氯實驗

多氯聯苯單品與 Aroclor 1242 之原始添加濃度如下,234-CBp 濃度為 $7.9162~\mu$ M、 253'4'-CBp 濃度為 $20.258~\mu$ M、 242'5'-CBp 濃度為 $28.378~\mu$ M、 2452'4'5'-CBp 濃度為 $6.279~\mu$ M、Aroclor 1242 總濃度為 $91.871~\mu$ M。模擬箱經過 3個月的置放培養後,採集管柱進行萃取分析。234-CBp 分析結果顯示,以 $6\sim10$ cm 之 234-CBp, $2.338~\mu$ M 濃度為最高,其次是 $21\sim25$ cm, $2.155~\mu$ M,各土層 234-CBp 濃度皆有降低的現象,且有 24-CBp 的脫氣產物,此結果證實模擬箱中之 234-CBp 有明顯的脫氣作用存在。

253'4'-CBp 之結果以 21~25cm 土層之 19.099 µM 濃度為最高,其次是 16~20cm 的 14.240 μM, 顯示 253'4'-CBp 濃度有降 低的現象,並有 342'-CBp 的脫氣產物,但 脫氣作用並不明顯。242'5'-CBp 以 16~20cm 之 22.713 μM 濃度為最高,其次是 6~10cm, 22.317 μM, 濃度略有降低, 而在 16~20cm 則有 24'-CBp, 0.1415 μM 及 252'-CBp, 1.1745 µM 的脫氯產物。2,4,5,2',4',5'-CBp 以 16~20cm 之 20.798 μM 濃度為最高,其 次是 11~15cm 之 16.785 μM, 分析結果發 現有 242'5'-CBp、242'4'-CBp、2,4,5,2',5'-CBp 及 2,4,5,2',4'-CBp 之脫氯產物,因此 2,4,5,2',4',5'-CBp 有明顯脫氯作用的發生。 Aroclor 1242 萃取分析結果顯示濃度並無降 低的現象,因此並無明顯脫氣現象發生。

本研究於2005年進行二仁溪底泥中多 氯聯苯分佈調查,結果明顯與前人於1997 年的調查成果有所差異,數年已降,明顯發

現多氯聯苯有向下游移動之傾向,主要原因 應與近年來二仁溪河道並無大規模疏浚工 程,導致河道日漸縮減,每遇豪雨則水流湍 急,造成底泥劇烈沖刷。此外,邇來天候異 常頻仍,不論颱風與否,每每有豪雨或超大 豪雨降臨,使二仁溪溪水暴增水流增強,底 泥向下游迅速移動,因此污染情形將有一直 延伸到出海口並擴及沿岸地區的可能性。至 於深層底泥因不易被水沖刷帶走而有較多 的多氯聯苯累積,部分高含氯量多氯聯苯在 水中的溶解度小較不易溶解於水中隨水流 移動,所以深層底泥有較多高含氣量的多氣 聯苯存留,這些多氯聯苯同類物在深層底泥 中有可能進行脫氣作用而降解,這將有助於 二仁溪底泥進行環境復育作用,進而排除多 氯聯苯之危害。

四、計畫成果自評

- 1.針對二仁溪底泥之多氯聯苯污染進行長期研究,得以瞭解多氯聯苯在自然環境中之分佈移動與變化行為,並據以作為污染復育之評估與規劃的依據。
- 2.經由底泥環境模擬槽之設計與多氯聯苯 脫氯實驗之操作,確認本方式能適當反 應污染物質於自然環境中之分解與變 遷,可作為環境復育之先期實驗。

五、參考文獻

- Quensen, J.F. III, J.M. Tiedje S.A. Boyd. 1988. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by Anaerobic microorganisms from sediments. Science. 242: 752-754.
- 2. O. Hutzinger, S. Safe, and V. Zitko. 1974. The chemistry of PCBs ", CRC Press, 7-38.
- 3. Juergen Wiegel., Qingzhong Wu. 2000. Microbial reductive dehalogention of polychlorinated biphenyls.", FEMS Microbology Ecology. 32:1-15.
- 4. Hutzinger, O., S. Safe, and V. Zitko.1974. The chemistry of PCBs, CRC Press, 7-38.
- 5. 羅初英,1989,多氯聯苯、戴奧辛等有

- 機氯化物在土壤及水質中含量分析, 行政院國家科學委員會環保大型計畫, 二 仁 溪 污 染 大 型 研 究 計 畫 NSC78-0421-e-006-18-z。
- 6. 翁鎮聖,1994,台灣近河口多氯聯苯污染含量分析之研究,私立中原大學化學研究所碩士論文。
- 7. 胡安仁,1991,二仁溪流域河床淤泥及 兩岸土壤中多氯聯苯含量分析,國立成 功大學碩士論文。
- 8. 徐民豐,1998,二仁溪河川底泥性質與 多氣聯苯分佈狀況之研究,國立臺灣大 學碩士論文。
- 9. Chen, I.M., F. C. Chang, M. F. Hsu, and Y. S. Wang. 2001. Comparisons of PCBs dechlorination occurrences in various contaminated sediments. Chemosphere. 43 (4-7): 649-654.
- 10. Chen, I.M., F. C. Chang, and Y. S. Wang. 2001. Correlation of gas properties chromatographic of chlorobenzenes polychlorinated and biphenyls with the occurrence reductive dechlorination by untamed microorganisms. Chemosphere. 45 (2): 223-229.