

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

以模擬河川環境之實驗槽進行六氯苯污染底泥之整治復育研究

Remediation of Hexachlorobenzene Contaminated Sediment by a Simulated Aquarium Box

計畫編號：CNEM94-02-(3)

主持人：陳意銘 環境資源管理系

一、中英文摘要

運用人為方式清除已然散布到環境中之含氯芳香族化合物，如氯苯、氯酚與多氯聯苯等污染，是件非常不易的事，其中僅有微生物分解作用能產生較大的影響，然而對於高含氯量如六氯苯者，則較難直接經由好氧菌進行分解，因此若要解決此一化合物之污染，唯有先行降低其含氯量，而厭氧微生物之還原性脫氯作用正是底泥之六氯苯降解作用中唯一可以在自然界自發性進行的反應。本研究擬於實驗室中架構一組模擬台灣河川底泥自然環境的實驗槽，進行環境中六氯苯脫氯作用之實驗，結果將可提供底泥中六氯苯等含氯芳香族化合物污染整治與復育的參考。

關鍵詞：六氯苯、脫氯作用、模擬槽

Abstract

Whenever the pollution of highly chlorinated organic compounds such as hexachlorobenzene generated, it needed decades to get rid of them. However, microbial reductive dechlorination was known as the effective way to degrade these chlorinated aromatic compounds. Recently, we have investigated the potential for reductive dechlorination of PCBs by indigenous anaerobic microorganisms from sediments in Taiwan. And we also found that by using natural sediment waters as sole media, sediment microorganisms did dechlorinate hexachlorobenzene and 234-trichlorobiphenyl. This study focused on the remediation of HCB pollution, including the evaluation and enhancement of the environmental dechlorination ability by using a simulated aquarium box. The results provided useful information for establishing an effective

remediation technique for cleaning the HCB pollution in sediments.

Keywords: Hexachlorobenzene, Dechlorination, Simulated aquarium box

二、緣由與目的

含氯芳香族化合物中氯苯類化合物(chlorinated benzenes, CBs)與氯酚類化合物(chlorinated phenols, CPs)廣泛而大量地利用於農、工業上，如農業用之殺蟲劑、殺菌劑與殺草劑，工業上之木材防腐劑與工業原料等。長期以降，該類化合物在土壤、水體及生物體的嚴重污染^(1,2,3,4)。這些含氯芳香族化合物對多種生物均具毒性^(5,6)，對微生物具抑制性，對人類亦有致突變性與致癌性⁽⁷⁾，其中尤以高含氯量之五氯酚(pentachlorophenol, PCP)、六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)的危害最受重視，因其性質同為低水溶性、高脂溶性，故有相當高的生物累積性，易隨食物鏈積累於生物連頂端，尤其是人體組織中⁽⁸⁾，危害嚴重者往往導致死亡⁽⁷⁾。因此我國環保署明定多種氯酚類化合物與氯苯類化合物為重要列管毒性物質。

針對六氯苯之脫氯作用，筆者先前之研究結果顯示，事實上台灣諸多河川之底泥微生物本身就對於六氯苯、五氯酚與多氯聯苯等化合物具有脫氯能力^(9,10,11)，每當外在環境適宜時便可進行脫氯作用。所謂適宜的外在環境，譬如夠低的氧化還原電位值、適當的電子提供者、合適的多氯聯苯分子，在這種環境下，各種微生物各司其職，便可達成

脫氯作用。也正因此，自然環境並不需要人類在實驗室中找出所謂的強力脫氯微生物，再把它們釋放到污染環境來解決問題，事實上環境自有其解決之道，人類應扮演的是輔助者的角色而非全然的操控者。後續研究亦證實，當適當添加營養物質時，河川底泥的確可對六氯苯進行脫氯降解^(12,13,14,15)，因此台灣本土環境之六氯苯之污染復育過程，脫氯作用微生物的存在與否並不成問題，重點在於如何提供這些微生物族群一個適合脫氯的環境，而筆者之研究亦顯示台灣河川底泥環境中含氯芳香族化合物進行環境復育之確實可行性。

綜合以上，本研究計畫擬對台灣地區河川底泥的六氯苯污染之環境復育進行研究，研究重心在於建立環境復育之方法，亦即利用天然底泥厭氧微生物對於六氯苯之脫氯作用，達成環境自淨之目的。

三、 結果與討論

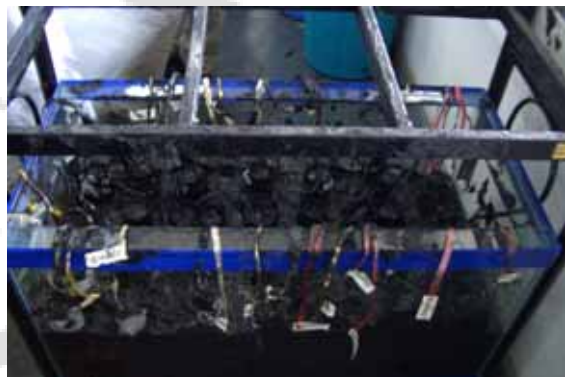
二仁溪底泥環境模擬實驗槽之架設

兩組共四座模擬二仁溪底泥自然環境的實驗槽，尺寸為 90*60*60 (公分，長*寬*高) (圖一)，各自獨立上方均有雙流通式導管相通，模擬實驗槽內裝填來自二仁溪兩處污染濃度較高地點之底泥，底泥裝填前先均勻混合，再填入 30 支多孔性管柱(5*30, 公分，直徑*高度)，置於預先裝填底泥之槽體中，其中 28 根管柱分做 4 組，其底泥事先混入不同濃度之六氯苯以及酵母菌抽出物(yeast extract)，以進行脫氯測試，另兩根管柱則作為參考管柱。實驗槽底部先鋪上 5 公分底泥，擺上管柱(圖二)，在剩餘空間填上底泥，上方再覆蓋 5 公分底泥，泥面再加入河水至 10 公分高度(圖三)，另一槽體則充作河水儲存槽，內部裝填新鮮河水(圖四)，兩實驗槽彼此以導管相通，導管水流則以電動幫浦驅動(圖五)，各模擬槽均配備 ORP 電極以隨時監測底泥之氧化還原電位，實驗期間定期分析底泥之多氯聯苯成分，底泥之取樣為每兩

週取出一根管柱，抽出管柱之空隙，迅速以另一根以填入底泥之管柱進行回填。模擬槽之河水每隔兩週補充新鮮河水一次，每週均需檢測水質之 COD 與多氯聯苯含量。



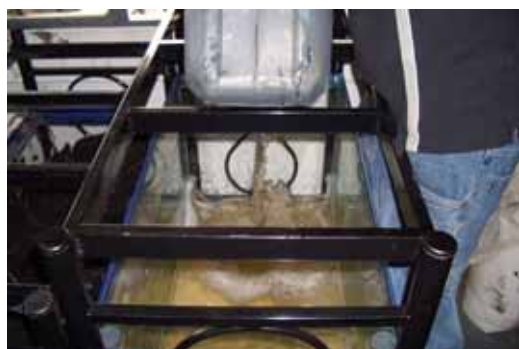
圖一 底泥環境模擬實驗槽之槽身



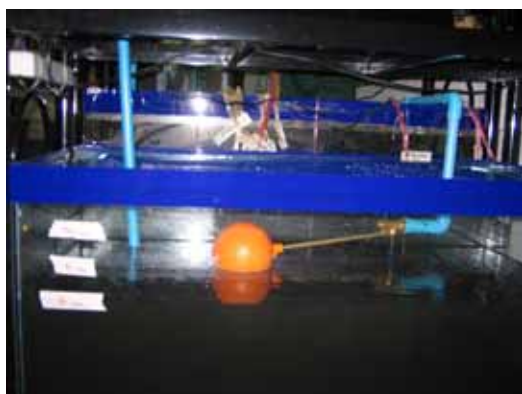
圖二 模擬槽鋪上 5 公分底泥再擺入填滿底泥之管柱



圖三 完成管柱裝填與覆蓋河水之模擬槽



圖四 河水儲存槽中裝填新鮮河水



圖五 實驗槽以導管相通並以電動幫浦驅動水流

模擬槽底泥之六氯苯分解

實驗結果如表一、表二所示，在添加 yeast extract 的情況下，底泥中的微生物得到充分的養分，使底泥微生物更有活動力，其氧化還原電位遠較未添加 yeast extract 的組別更低，使培養條件呈現極度厭氧狀態，經過 90 天的培養後，添加 yeast extract 的組別在 5 公分深度以下之底泥的 ORP 值皆低於-400mV，然而未添加 yeast extract 的組別之 ORP 值則遲至 120 天後才有部分底泥低於-400 mV。

由 ORP 也可推知各土層的脫氯狀況，表一結果顯示，添加 5g yeast extract 的底泥雖然可有效進入厭氧狀態，但 5~10 公分之土層的 ORP 明顯較高，因此本層之脫氯遲滯期比其他較深土層者多了 30 天，而其脫氯完成時間也相對延後。

表一 低濃度六氯苯在模擬槽中不同深度底泥之脫氯作用

六氯苯濃度	YE (g/l)	底泥深度	脫氯遲滯期 (day)	完全轉化期 (day)	最終產物	ORP (mV)
5	0	0~5	ND*	ND	---	-254
		5~10	ND	ND	---	-277
		10~15	ND	ND	---	-285
		15~20	ND	ND	---	-321
		20~25	ND	ND	---	-303
	5	0~5	ND	ND	---	-309
		5~10	120	180	1,3,5-TCB	-405
		10~15	90	150	1,3,5-TCB	-465
		15~20	90	150	1,3,5-TCB	-461
		20~25	90	150	1,3,5-TCB	-453

*ND: 在 180 天之培養期間並無明顯之脫氯作用產生

表二 高濃度六氯苯在模擬槽中不同深度底泥之脫氯作用

六氯苯 濃度	YE (g/l)	底泥深度	脫氯遲 滯期 (day)	完全轉化 期 (day)	最終產物	ORP (mV)
20	0	0~5	ND*	ND	---	-203
		5~10	ND	ND	---	-257
		10~15	ND	ND	---	-258
		15~20	ND	ND	---	-291
		20~25	ND	ND	---	-322
	5	0~5	ND	ND	---	-287
		5~10	90	150	1,3,5-TCB	-423
		10~15	90	150	1,3,5-TCB	-468
		15~20	60	120	1,3,5-TCB	-445
		20~25	60	150	1,3,5-TCB	-471

*ND: 在 180 天之培養期間並無明顯之脫氯作用產生

至於高濃度之六氯苯組別之脫氯遲滯期明顯短於低濃度者，其顯示之意義有二，首先底泥中 20 ppm 之六氯苯並無明顯的毒性效應(toxic effect)，因此並無明顯的脫氯抑制作用，其次高濃度有助於提升六氯苯之生物適用濃度，相同結果亦顯示在底泥中多氯聯苯之脫氯作用，因為六氯苯等化合物為極度低水溶性物質，然而唯有溶解於水中的部分之生物適用性較高，因此水中之含量直接影響脫氯作用之啟始與否，相較於 5ppm 的低濃度所導致的低水中含量，20 ppm 雖可能較具毒性，但相對的較高水中濃度卻可縮短脫氯遲滯期，進而有效地完成脫氯作用。

綜合結果觀之，有機質(碳源及氮源)含量對於六氯苯之脫氯降解影響甚大，然其原因應在於厭氧條件之建立，亦即脫氯作用主

要微生物—甲烷菌之有效增殖與否，因此只要底泥之 ORP 降低至-400mV 以下的土層，六氯苯之脫氯作用均可順利進行。至於高濃度之六氯苯並不影響其脫氯作用之進行，顯示環境中六氯苯之污染復育並不受此濃度的影響

四、計畫成果自評

1. 完整進行六氯苯化合物之底泥環境模擬研究，並據以瞭解六氯苯在真實環境中之降解情形。
2. 經由有機物與不同濃度添加之比較，成功探討厭氧狀況與生物適用程度對六氯苯進行脫氯降解之影響。

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 technical chlorophenol formulation and in sawmill environment. *Chemosphere*. 1985. 14:523-528.
3. Person, C.R. 1982. Halogenated aromatics. In O. Huntzinger (ed.) *The handbook of environmental chemistry*. Vol.3, Part B. Springer-Verlag. New York.
4. Beurskens, J.E.M., C.G.C. Dekker, H. van den Heuvel, M. Swart, and J. de Wolf. 1994. Dechlorination of chlorinated benzenes by anaerobic microbial consortium that selectively mediates the thermodynamic most favorable reactions. *Environ. Sci. Technol.* 28:701-706.
5. van Gestel, C.A.M., W.C. Ma, and C.E. Smit. 1991. Development of QSARs in terrestrial ecotoxicology: Earthworm toxicity and soil sorption of chlorophenols. Chlorobenzenes and dichloroaniline. *Sci. Total Environ.* 109-110:589-604.
6. Verschueren, K. 1983. *Handbook of environmental data on organic chemicals*. Sec. Ed. p.715, p.1123.
7. 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.
8. 張碧芬。有機毒性物質在環境中的流布及對環境影響之評估—氣酚化合物。行政院環保署研究報告。1991。
9. Chen, I.M., F. C. Chang, M. F. Hsu, and Y. S. Wang. Comparisons of PCBs dechlorination occurrences in various contaminated sediments. 2001. *Chemosphere*. 43 (4-7): 649-654.
10. Chen, I.M., F. C. Chang, and Y. S. Wang. 2001. Correlation of gas chromatographic properties of chlorobenzenes and polychlorinated biphenyls with the occurrence of reductive dechlorination by untamed microorganisms. *Chemosphere*. 45 (2): 223-229
11. Chen, I.M., B. V. Chang, S. Y. Yuan, and Y. S. Wang. 2002. Reductive dechlorination of hexachlorobenzene under various additions. *Water, Air, and Soil Poll.* 139:61-74
12. Chen I.M., Y. F. Chang, Y. F. Chen, C. C. Su and J. M. Chyan. 2003. Dechlorination of hexachlorobenzene by untamed aquatic microorganisms in Taiwan. *ASIAN WATERQUAL2003- IWA Asia-Pacific Regional Conference*. Bangkok, Thailand. October 20, 2003.
13. Chen I.M., Yih-Feng Chang, J. M. Chyan. Chien-Jung Lin, Sian-Yun Lee and Jih-Min Chyan. Dechlorination Of 2,3,4-Trichlorobiphenyl in Erh-Jen River sediments Asian-Pacific Regional Conference on Practical Environmental Technologies. Chia Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan. December 18-21, 2003.
14. Chen I.M., Yih-Feng Chang, And C. J. Lin. Microbial dechlorination of 2,3,4-Trichlorobiphenyl and hexachlorobenzene by using sediment waters as sole media. 2004. Submitted for publication.

15.Chen, I. M., Y. F. Chang, and H. Lin. 2003. Microbial Dechlorination of hexachlorobenzene by untamed sediment microorganisms in Taiwan. Practice Periodi-

cal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, ASCE. Scheduled to appear in the April 2004 issue, Control No: HZ/2003/030301.

