

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

非法棄置場土壤處理及生物毒性評估(III)-共淋洗與
Electro-Fenton 法處理重金屬及 PAH 污染土壤與毒性評估

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-040-001-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：中山醫學大學公共衛生系

計畫主持人：張時獻

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 31 日

非法棄置場址土壤處理及生物毒性評估(III) 共淋洗與
Electro-Fenton 法處理重金屬及 PAH 污染土壤與毒性評估
國科會計畫編號: NSC 91-2211-E-040-001

中山醫學大學公衛系 張時獻

摘要

台灣地區非法棄置場址及農田土壤常發現重金屬及有機物 PAH，嚴重危害居民健康。土壤淋洗處理，螯合劑用於淋洗土壤重金屬常被探討，但以界面活性劑淋洗或以螯合劑與界面活性混合淋洗去除土壤重金屬較少被研究，本研究選取三種螯合劑(EDTA, DTPA, LEA3A)及三種界面活性劑(SDS, SDBS, TritonX-100)，評估對鉛、鎘、或銅污染土壤，單獨及混合淋洗效果。研究發現單獨淋洗時，0.01M 螯合劑 EDTA、DTPA 對此三種土壤重金屬可達 80% 以上淋洗效果，LEAD3A 則僅為 50%，以 2% 界面活性劑淋洗時，此三種界面活性劑雖皆優以水淋洗佳，但遠較以螯合劑淋洗為低。混合淋洗時，EDTA 及 DTPA 因本身已有高土壤重金屬淋洗效果，界面活性劑之添加並無明顯加成效果，但以 LED3A 配合三種界面活性劑混合淋洗，有明顯加成作用，此加成作用在界面活性劑濃度為 2% 時最明顯，由於 EDTA 具生物毒性及難分解性，限制其在淋洗上之使用[1]，本研究以具低毒性及生物可分解性 LED3A，配合界面活性劑使用，可達一定淋洗效果，並可大大降低對環境衝擊，為一深具潛力淋洗技術。

電解法及 electro-Fenton 評估處理含鉛及 EDTA 淋洗液效果，實驗發現僅以電解處理時，在 pH>4 時，於三小時內可以完全移除溶液中鉛離子，添加不同電解質 NaCl 及 Na₂SO₄ 反而降鉛移除效果。以 electro-Fenton 處理時，初期三十分鐘時，鉛之移除效率快速，但隨後去除鉛之效果不佳。進一步研究發現，電解時二價鐵之添加所形成之膠羽，雖會造成初期 Pb 之移除，但貯留在反應槽中之鉛反而不易釋出，造成其後續鉛電析效果不佳，其機制需進一步進行探討。關鍵字：重金屬，螯合劑，界面活性劑，土壤淋洗，序列萃取法

前言

台灣地區近數十年來，工業快速成長，廢水、廢氣及廢棄物的污染量大增，而土地間接受到這些污染物之影響，污染也日趨嚴重，其中土壤受重金屬污染的情形特別值得重視。

土壤重金屬的處理方法有很多，例如，穩定化法、酸淋洗法，離子交換法、螯合劑淋洗法等，則需要有一套系統完善且具經濟價值的土壤整治技術，來降低或移除處理存在於土壤之重金屬污染嚴重問題，達到土壤整治及復育的目的。常用於土壤重金屬淋洗液包括低濃度無機酸如 0.1NHCl，或螯合劑如 EDTA、DTPA、LED3A，其中無機酸之使用會增加土壤結構之

溶解，造成後續廢液處理污泥量之增加及土壤重要陽離子營養鹽如 K⁺, Mg⁺² 流失。EDTA 雖可有效淋洗重金屬，但其對土壤微生物具生物毒性及生物難分解性，限制其用途。其他螯合劑如 citric acid 及 LED3A 雖具低生物毒性及高生物可分解性優點，但其對部分重金屬如鎘淋洗效果偏低限制其在土壤淋洗上使用。部分文獻指出部分陽離子界面活性劑亦對土壤重金屬具淋洗效果[2]，但相對於螯合劑，其淋洗重金屬效果有限(淋洗率約 50%)。如何提昇可生物分解性螯合劑之重金屬淋洗效果，以提升其應用，為目前土壤重金屬淋洗重要課題。

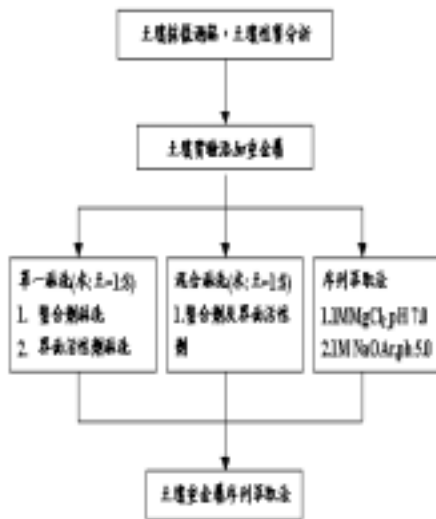
研究目的

整合劑 EDTA 雖可有效淋洗土壤鎘，但因其生物毒性及生物難分解性，限制其應用，本研究首先選取整合劑 EDTA, DTPA, LED3A 及界面活性劑 Triton X-100, SDS, SDBS 評估單獨及混合淋洗對受重金屬，鉛，銅，鎘污染土壤之處理效果，另評估低生物毒性及高生物分解性之整合劑 LED3A 及界面活性劑 SDS(陰離子性)、Triton X-100(非離子性)在不同混合濃度時，對鎘之淋洗效果，以取代目前常用具生物毒性及生物難分解性 EDTA 之可行性。

實驗架構及內容

本研究實驗架構如圖 1，各項工作內容如下：

1. 單一淋洗液(整合劑或界面活性劑)對土壤鎘之淋洗效果
2. 混合淋洗液(不同整合劑或界面活性劑濃度)對土壤鎘之淋洗效果，並以統計方法判定整合劑及界



3. 以序列萃取法(sequential extraction analysis)評估單一淋洗及混合淋洗，對土壤鎘不同型態之淋洗效果。

圖 1 實驗架構

材料及方法

土壤性質與準備

研究土壤取自校園，經過 10 號篩 (<2mm) 後，以 105 烘乾並存放置 45 烘箱以備用。土壤性質分析取 30 克烘乾之土樣過 NO.4、NO.10、NO.20、NO.40、NO.100 及 NO.200 之篩組合，並測土樣之 pH 值及有機物含量。土壤粒徑分析大多為砂粒，土壤之 pH 值大約為 7.3，有機物含量 1.95%。

實驗材料

自行添加到土壤所用重金屬分別 $Pb(NO_3)_2$ 、 $CuSO_4$ (Panreac Quimica)、 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Cadmium Nitrate Tetrahydrate) 為試藥級，純度 99% 以上，ACROS 公司產品。35% HCl (Hydrochloric acid) 以及 60% HNO_3 皆為試藥級，林純藥工業株式會社產品。

整合劑 EDTA (Hayashi Pure Chemical Industries)、DTPA (Acros Organics)、Lauroyl-ED3ANa₂ 為 Hampshire Chemical Corporation 公司的 Hampshire LED3A Sodium Salt Solution，其為含 Lauroyl-ED3ANa₂ 30% 之溶液。及界面活性劑 90% SDS (HanawaChemicalPure Industries)、SDBS (HanawaChemicalPure Industries) TritonX100 (American Biorangics) 以上皆為試藥級。分析儀器: 火焰式原子吸收光譜儀(型號 Perkin-Elmer3300)

重金屬土壤準備

5 克的土壤置於 50ml 離心管，再以重金屬 spike solution 加到土壤，使土壤最終 Pb、Cu、Cd 離子濃度為 1000、400、20 mg/kg，並置於 45°C 烘箱三天後再進行淋洗。則先以二次水配置後加至含重金屬土壤之離心瓶中

進行淋洗。

結果與討論

土壤淋洗程序

本研究皆以三重覆進行，取 40 ml (土:水=1:8)之不同濃度的螯合劑與界面活性劑，加到土壤中進行淋洗 3 小時，淋洗後放入離心機中，以 (1500rpm, 30 分鐘)進行固液分離，上澄液再以 Whatman NO. 42 號濾紙過濾，以火焰式原子吸收光譜儀進行分析。

土壤重金屬王水消化及分析

經由 Whatman NO. 42 號濾紙過濾後所剩之土壤，加入 10ml 之王水並倒入 50ml 小燒杯中。置於 100~150 加熱板上並蓋上玻璃加熱迴流 30 分鐘，30 分鐘後取下冷卻約 10min，繼續重複加入 5ml 之王水，加熱時間分別為 1 小時、12 小時，之後樣本將以 1500rpm 離心 30 分鐘，取上澄液以 Whatman NO. 42 濾紙過濾，稀釋至 50ml，再以火焰式原子吸收光譜儀(型號 Perkin-Elmer3300)分析。(環保署王水消化火焰式原子吸收光譜法 NIEA S321.62C)。

序列萃取法評估

1. exchangeable(可交換態): 配置 1M $MgCl_2$ ，使用 NaOH 及 HNO_3 調整 pH=7.0，取 40ml 與土壤混合，上下旋轉混合 1 小時，以 3000rpm 離心 30 分鐘，再取上澄液以 Whatman NO. 42 過濾，以火焰式原子吸收光譜儀分析。
2. carbonate (碳酸鹽結合態): 配置 1M Sodium acetate(NaOAc)，取 40ml 與土壤混合，使用 acetic acid 調整 pH=5.0，利用上下旋轉混合 5 小時，以 3000rpm 離心 30 分鐘，再取上澄液以 Whatman NO. 42 過濾，以火焰式原子吸收光譜儀分析。

1.螯合劑單獨淋洗效果

本研究先以不同濃度 EDTA、DTPA 及 LED3A 分別進行淋洗土壤重金屬，求取最佳淋洗濃度，淋洗時間為 3 小時，可發現螯合劑淋洗重金屬的效率為 EDTA>DTPA>LED3A，其中 EDTA 及 DTPA 在於 0.001M 對 Pb、Cu、Cd 重金屬淋洗效果達約 80%，當 0.01M 時可以達到最佳淋洗的效果，而 LED3A 淋洗重金屬的效果很明顯不如 EDTA 及 DTPA，於 0.01M 時僅能淋洗出鉛 25%，銅 50%，鎘 50% 重金屬。

2.界面活性劑單獨淋洗效果

在本研究中使用三種界面活性劑 SDS、SDBS 及 Triton X-100，濃度各為 2% 以界面活性劑淋洗時，SDS，SDBS，Triton X-100 對 Pb 及 Cu 淋洗效果約可達到 6% 左右(圖 2，圖 3)，而 Cd 的淋洗效果可以明顯的看出優於 Pb 及 Cu，SDS 及 SDBS 約可達到 25%，Triton X-100 可達到 15%(圖 4)。為了解界面活性劑不同濃度對土壤重金屬淋洗效果，本研究選取 SDS 及 Triton X-100 以不同濃度進行土壤鎘之萃取效果，發現低濃度之 SDS 及 Triton X-100 對鎘之淋洗效果不佳，必須在 2% 以上時才有明顯淋洗效果(圖 5，圖 6)。文獻指出土壤重金屬淋洗通常採用螯合劑，而界面活性劑用於淋洗土壤有機物污染[2]，但本實驗以界面活性劑淋洗重金屬，雖具淋洗效果，但淋洗率低於螯合劑。

3.螯合劑與界面活性劑混合淋洗效果

本研究 0.01M 螯合劑 (Na_2EDTA 、DTPA 或 LED3A)及 2% 界面活性劑(SDS、SDBS 或 Triton X-100)之混合液，評估其對土壤重金屬淋洗效果，並與單一淋洗進行比較。結果如圖 2，圖 3，圖 4。可發現 EDTA 及

DTPA 與界面活性劑混合使用時，並不會增加或降低土壤鉛，鎘，銅淋洗效果。但以 LED3A 混合 2% 界面活性劑 SDS、SDBS、或 Triton-X100 皆有加成作用，明顯提升土壤鉛，鎘，銅淋洗效果，分至鉛 50%，鎘 80%，銅 70%。界面活性劑可增加螯合劑淋洗效果，其主要原因為離子交換，沉積或異離子交換作用 [2, 3]。本實驗以 LED3A 與界面活性劑有加成淋洗作用，EDTA 無此現象，其主要原因應為 EDTA 淋洗較完全，相對界面活性劑有加成淋洗作用無法顯現。

3. 不同濃度界面活性劑及螯合劑淋洗效果

為探討不同濃度界面活性劑及螯合劑混合對鎘之淋洗效果，本研究分別以 SDS 濃度 0, 0.002, 0.02, 0.2, 2% 及 LED3A 濃度 0, 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01M 進行混合淋洗，以三重覆進行，由圖 5 可發現以不同濃度 LED3A 單獨淋洗時(SDS=0 mg/L)，鎘之淋洗效果隨濃度增加而增加，若不同濃度 SDS 單獨淋洗時(LED3A=0 mg/L)，SDS 對鎘之淋洗效果不佳。但混合淋洗時，可發現 SDS 濃度在 2% 以上才有明顯淋洗效果，且隨 LED3A 濃度增加而增加，尤其在 LED3A>0.001M 更具明顯。本實驗相同以不同濃度 Triton X-100 與 LED3A 進行混合淋洗，其土壤鎘淋洗趨勢與以 SDS 與 LED3A 同，惟 Triton X-100 在 0.2% 時即有加成作用，惟其效果較 2% 濃度為不佳。由於 EDTA 具生物毒性及難分解性，限制其在淋洗上之使用，本研究以具低毒性及生物可分解性 LED3A，配合界面活性劑使用，可達一定淋洗效果，並可大大降低對環境衝擊，為一深具潛力淋洗技術。

4. 序列萃取法土壤鎘不同型態之淋洗效果

為探討土壤中鎘知不同型態淋洗

效果，本實驗以三重覆先後為螯合劑或界面活性劑、1M MgCl₂(pH=7.0)及 1M Sodium acetate(pH=5.0) 進行淋洗，以了解鎘於土壤中之型態，如可溶解態、可交換態和碳酸鹽結合態。如圖 7，可發現界面活性劑 SDS、Triton 及水對於鎘的溶解僅 1-5%，離子交換態約 60%，碳酸鹽結合態約 30%。而螯合劑及界面活性劑混合淋洗下，對鎘可溶解態達 80%，螯合劑及界面活性混合淋洗可將土壤中大多數可溶解態鎘淋洗出來，顯現出螯合劑及界面活性劑混合淋洗對於鎘之可溶解態達一定淋洗能力。

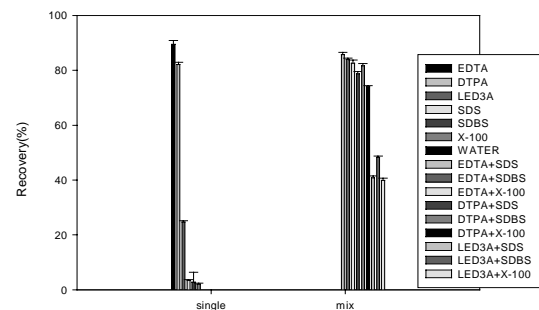


圖 2 單一淋洗與共同淋洗土壤重金屬 Pb 之比較(0.01M 螯合劑，2% 界面活性劑)

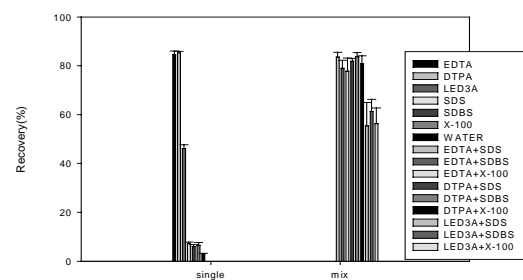


圖 3 單一淋洗與共同淋洗土壤重金屬 Cu 之比較(0.01M 螯合劑，2% 界面活性劑)

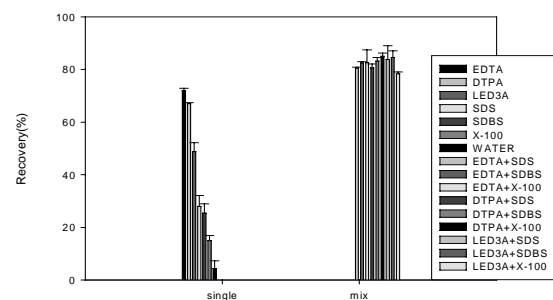


圖 4 單一淋洗與共同淋洗土壤重金屬 Cd 之比較(0.01M 螯合劑，2% 界面活性劑)

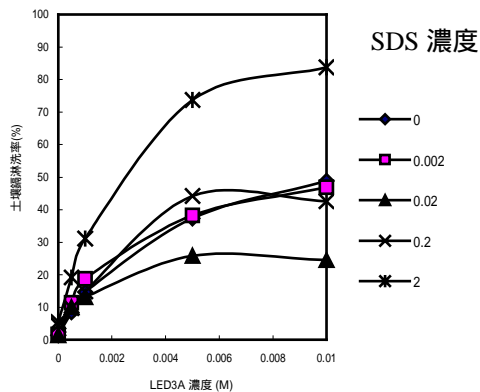


圖 5 不同 LED3A 與 SDS 混合淋洗效果(土壤鎘濃度 20mg/kg)

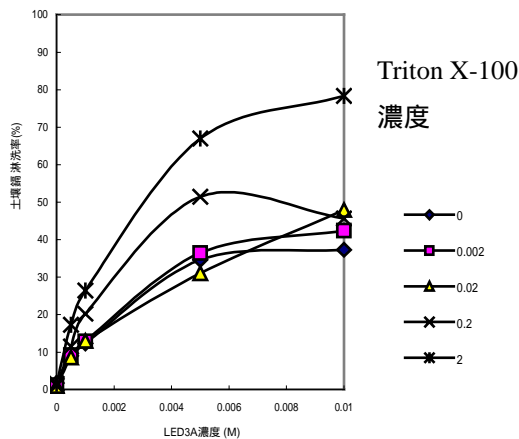


圖 6 不同 LED3A 與 Triton X-100 混合淋洗效果(土壤鎘濃度 20mg/kg)

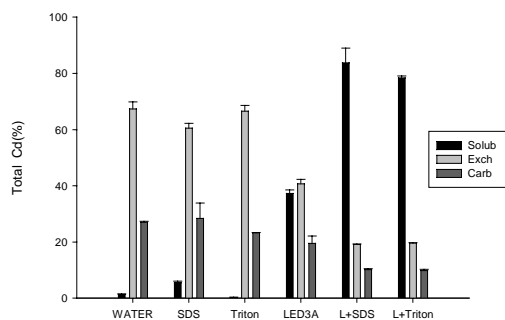


圖 7 單一淋洗及混合淋洗，土壤 Cd 不同型態之淋洗效果

ElectroFenton 處理淋洗液之效果

在直接電解發現直接電解時對鉛去除效率高；但所需的反應時間略長

(四小時)。在添加電解質電解部份，發現鉛去除效果不如直接電解；比較電解質添加濃度，較高濃度電解質添加相較較低濃度添加對鉛去除濃度有較好的效果。

於 Electro-Fenton 的實驗中，發現 pH 值對於鉛的去除無太大影響。增加加藥量時並沒有加成去除鉛的效果。只有在批次加藥的情況下電解四小時後鉛移除率略比一次加藥來的好些。

為了探討 Electro-Fenton 實驗中出現黃色膠羽的現象，我們進行了個別添加 H_2O_2 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的 Fenton 實驗與 Electro-Fenton 實驗。結果發現只要添加 Fe^{2+} 並在電解的情況下便會有膠羽的產生。而以強酸溶解再上 AA 偵測後發現膠羽中含有鉛，且與先前 Electro-Fenton 在三十分鐘時的鉛移除率相當。故可視沉澱膠羽為一快速大量之鉛去除方法。未來可嘗試加入 Fe^{2+} 電解去除鉛的最佳加藥量。另可採用目前以 UV/ H_2O_2 高級氧化法方式解決產生膠羽的問題來破壞 EDTA 後再加以去除廢水中的含鉛。

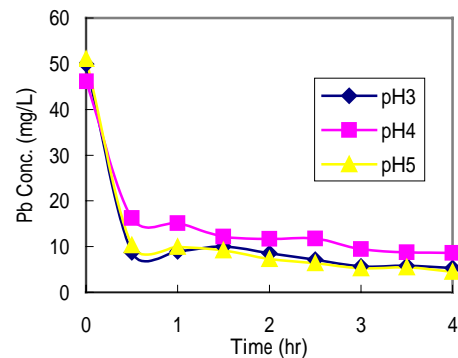


圖 8. pH 值對 Electro-Fenton 法去除鉛淋洗液之影響

Bisson, "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals," Analytical Chemistry 1979; vol 51(No.7):844-851

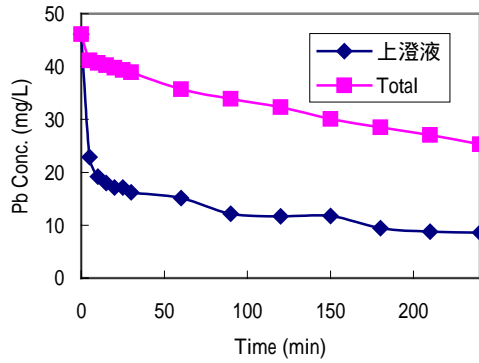


圖 9 . Electro-Fenton 過濾及無過濾水樣鉛之濃度 (pH=4)

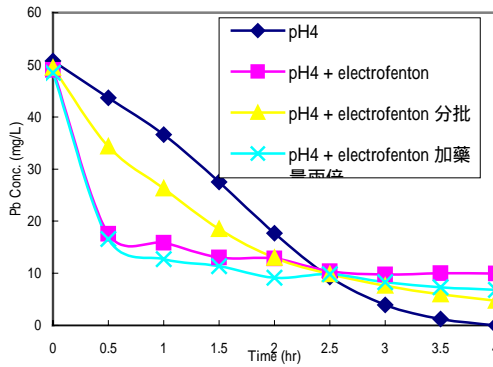


圖 10. 對 Electro-Fenton 法加藥量及批式加藥去除鉛淋洗液之影響

參考文獻

1. Peter, R.W., "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils," Journal of Hazardous Materials 1999;66:151-210.
2. Doong, R.A., YA Wu, and WG. Lei, "Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils," Water Science and Technology 1998; vol 37(No.8):65-71.
3. Rosen, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley, New York 1979.
4. Mulligan, C.N., R.N. Yong, B.F. Gibbs, "Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review," Engineering Geology 2001;60:371-380
5. Tessier, A., P.G.C. Campbell, M.