



以酒廠污泥備製可溶性有機碳溶液復育砷污染土壤之研究

劉鎮宗^{1*} 張家銘² 謝佩盈²

1. 國立宜蘭大學環境工程學系(所)教授
2. 國立宜蘭大學環境工程學系(所)研究生

摘要

根據前人研究指出利用酒廠污泥萃取之可溶性有機碳溶有利於復育重金屬污染之土壤，且保留其地力。已知酒廠污泥除富含營養物質，其高含量的有機質可有效錯合並吸附水中重金屬。本研究以酒廠污泥配製可溶性有機碳清洗液，復育砷污染農地 (390 mg kg^{-1}) 之土壤樣體。根據萃取固液比(S/L)1:40、pH 10、室溫(20°C)、120 rpm振盪萃取60分鐘、清洗2次等操作條件，探討砷的移除率以及處理前後的土壤肥力變化。以 2500 mg L^{-1} 的可溶性有機碳溶液處理，其一次與二次清洗的移除率分別為52.2 % 及20.6 %，清洗後土壤之砷含量為 106 mg kg^{-1} ，無法降至土壤污染管制標準值(60 mg kg^{-1})；改為 3000 mg L^{-1} 的可溶性有機質溶液處理，第一次與第二次清洗的移除率分別為58.7% 及29.4 %；土樣中砷含量則降至 45 mg kg^{-1} ，結果顯示在高濃度清洗的條件下，可將砷含量降至管制標準值內。而經可溶性有機碳溶液二次清洗後的土壤樣體，其有機質增加為原來的1.2倍；銨態氮增加1.3倍；有效性磷含量增加6.5倍；交換性鉀增加91倍；交換性鈉則增加4.5倍；其交換性鈣則增加4.2倍；交換性鎂則增加2.2倍。顯示經可溶性有機碳溶液的清洗，較有利土壤肥力之維持。

關鍵詞：砷、可溶性有機質、污泥、土壤清洗法

*通訊作者 E-mail : ccliu@niu.edu.tw



Remediation of Arsenic-contaminated Soil Using Dissolved Organic Carbon Solution Originating from Wine-processing waste

Cheng-Chung Liu^{1*}, Chia-Ming Chang², Pei-Ying Hsieh²

1. Professor, Department of Environmental Engineering

2. Graduate student, Department of Environmental Engineering

ABSTRACT

Dissolved organic carbon (DOC), extracted from distillery sludge, washing has been proved that it could remove heavy metals effectively from a contaminated soil and reserve most fertility in soil. The distillery sludge not only contained abundant essential nutrients but also had high content of organic carbon which could adsorb toxic metals from an aqueous solution. The aim of this study was employing the DOC solutions prepared by the distillery sludge for remediation of a soil severely contaminated with As (390 mg kg^{-1}). The removal of As and the variation in soil fertility during the washing were identified at pH 10, an 80:1 liquid/soil ratio (v/v), and $20 \text{ }^\circ\text{C}$ with 120 rpm for 60 min by two washes. Approximately 52.2 and 20.6% of As were respectively removed by the first wash and the second wash employing the 2500 mg L^{-1} DOC solution; the As concentration in soil became 106 mg kg^{-1} , which is still higher than the control threshold value, 60 mg As kg^{-1} . However, about 58.7% and 29.4% of As were removed respectively for the first wash and the second wash using 3000 mg L^{-1} DOC solution; it was calculated that only 45 mg As kg^{-1} was remained after such washing and this result met the control standard. Meanwhile, organic matter, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, available P as well as exchangeable K, Na, and Ca contents increased 1.2, 1.3, 6.5, 45, 3.8, and 1.4 times their original contents after the DOC washing twice, respectively; the increase in exchangeable Mg content was slight.

Keywords: As, Dissolved organic carbon, Sludge, Soil washing

***Corresponding author E-mail:** ccliu@niu.edu.tw

一、前言

土壤，作為植物生長的基底，提供養分、水分供植物生長，並淨化水質，使物質循環，依憑土壤生長的植物可作為動物的糧食，而土壤也為是動物生長居住的場所，他們於此活動，讓土壤的性質活化。然而近年來由於工商業快速發展，經濟活動頻繁，各種產業產生的廢氣、廢水和廢棄物直接或間接使土壤因物質、生物或能量的介入而改變品質，造成土壤污染，不但影響正常用途，也會危害國民健康和生活環境。台灣地區土壤污染物的來源有工業廢水、畜牧業廢水、空氣污染、廢棄物處置不當、農藥、肥料、地層下陷、油品洩漏等，而台灣省灌溉水的污染來源，是因這些廢水大多在未經妥適處理的情況下，由生產事業單位排放至附近的河川、溪流甚至灌溉渠道中，上述情況可能帶入重金屬，而主要污染土壤的重金屬有八大類，分別有鎘、銅、鉛、鋅、鎳、鉻、砷及汞，而引用此受重金屬污染之灌溉水的農田，若長期蓄聚及累積的污染物量超過此一涵容臨界點，將會降低土壤的生產力及功能，而重金屬在土壤中具有高累積、低移動和無法被微生物分解的特性，且可能會對作物造成生育障礙或死亡的直接危害，當植物吸收養分的同時，污染物也一併被吸收，亦可能因作物之吸收與累積，再經由生物濃縮作用而間接影響食用者之健康。

關渡地區土壤砷與鉛的污染已存在很長的一段時間，依據前人研究鉛與砷之來源可能有二：推論一是由農民耕作時，引用源自於地熱谷之溪水，沿磺港溪系統進入關渡平原而來(張尊國, 2007)；推論二是由大屯山系火山爆發時，含有砷之沉積物堆積在關渡平原後(Tsao et al., 2001)，藉由母質風化過程化育成含有砷與鉛之土壤。但不論來源為何，砷與鉛存在於當地土壤已有相當長的一段時間。選擇關渡砷污染土壤作為本研究目標，主要考量它是農業用地。利用酒廠污泥具有高陽離子交換容量和高有機質含量等特性，藉由氨基與羧基作為吸附重金屬重要的官能基(劉鎮宗, 2007)，溶解的有機物質可作為載體並形成有機金屬化合物，促使金屬從土壤中移轉出來(McCarthy and Zachara, 1989)，本研究是用使氫氧化鈉與氫氧化鉀溶液依特定比例製成的可溶性有機碳溶液，移除土壤

中重金屬砷，使砷含量降低至土壤污染管制標準值以下(60 mg kg^{-1})，並嘗試復育受砷污染的土壤，維持其肥力。

台灣菸酒公賣局的宜蘭酒廠、竹南酒廠、烏日酒廠、南投酒廠、埔里酒廠以及嘉義酒廠，均有獨立運作的廢污水處理系統，由於其污水主要源自製酒過程以及廠區民生用水，廢水處理過程中也未引入毒性物質。由先前的化驗顯示，南投酒廠有機污泥重金屬的含量均極稀少，且遠低於土壤背景值(李宣樺，2009)。由於其肥分高，附近農民索取當成有肥或土質改良劑使用，但大部份的污泥仍當作事業廢棄物處理。本研究利用酒廠污泥調製高濃度的可溶性有機碳溶液，以此有機碳當作螯合劑，並將溶液適度鹼化後用來移除土壤中的毒性金屬，有別於傳統酸液清洗處理時，造成土壤肥力的流失，可降低受處理土壤肥力劣化的程度。利用酒廠污泥的成分來處理重金屬污染的土壤，可提高了酒廠污泥的利用價值，且落實廢棄物資源化的政策。

二、實驗方法

王水消化法測得此土壤砷濃度高達 390 mg kg^{-1} ，因此移除率須達到 85% 以上才可使砷含量降低至食用作物農地之管制標準。

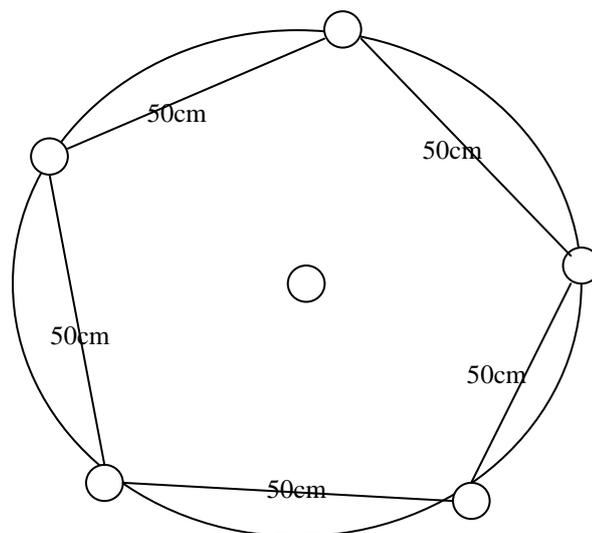


圖 1. 土壤採樣點

本研究所採集的樣本來自未經整治之農田場址，採樣點座標：北緯 25°07' 33.60" 東經 121°29' 45.35"，均以地表下 0~15 公分之土壤層為主，將五個不同採樣點間距 (50cm) 的土壤混合(圖 1)，以取得採樣區內的平均濃度。樣本經風乾、磨碎，過 2.0 mm 篩網裝罐後，以滾輪機進行更均勻的混合，作為萃取研究之供試土樣。經在清洗土壤重金屬的實驗中，以可溶性有機碳(Dissolved organic carbon, DOC)溶液作為土壤重金屬復育之清洗液，強鹼可將 DOC 溶出，如利用單一 NaOH 溶液清洗，大量的鈉會留在土壤中；若僅利用單一 KOH 配置清洗液，K⁺可導致土壤之絮聚現象，使重金屬移除率降低，因此本研究鹼性物質採用混合固定比例方式。配製方法為：取風乾的酒廠污泥依固液比 (S/L) 1:40 加入 0.5M NaOH:0.5M KOH(1:4)之混合溶液，經 60°C 加熱攪拌 2 小時，以萃取出可溶性有機碳，之後將懸浮液離心過濾，稀釋至 2000、2500、3000ppm 之清洗液試驗，並與利用水溶液清洗液(pH 3.0~ 12.0)試驗相互做比較，找出最佳清洗條件。此水溶液配製方法為用 HCl 和 NaOH 加入蒸餾水中調製而成。

將 1.0 g 受砷污染之風乾土壤置入血清瓶內，分別加入不同 pH 之清洗液 100 mL，置於往復式振盪機(120 rpm)反應 60 分鐘，離心過濾(0.45 μm)後以連續式氫化物產生器火焰式原子吸收光譜儀測定濾液砷含量。將 DOC 清洗後的土樣利用 95 % 酒精清除土樣孔隙中多餘的離子，在進行肥力分析，處理前、後的土壤肥力分析項目包括：pH (中華土壤肥料學會，1995)、有機質(Organic matter) (Walkley and Black, 1934)、陽離子交換容量(CEC) (中華民國行政院環境保護署，1994)、土壤質地(白一平，2009)、電導度(EC)(林與羅，2004)、有效性磷(P)、交換性鉀(K)、交換性鈉(Na)、鈣/鎂比(陳仁炫，2008)之值等。

三、結果與討論

本試驗土壤樣體之質地為粉質壤土，其基本性質及肥力分析，如表 2 所示。土壤之重金屬砷含量為 390 mg kg⁻¹，已遠超過土壤污染管制 60 mg kg⁻¹ 之標準。pH 值(1:1)為 5.6 屬於中酸性(Medium acid)土壤。

酒廠污泥不僅用來提供可溶性有機碳提取土壤中重金屬陽離子，可溶性有機碳溶液

含有豐富的營養元素在清洗過程中可減少土壤肥力的損失。酒廠污泥有機質含量高，詳見表 1 為酒廠污泥配置可溶性有機碳溶液之重要化學組成與性質；DOC 3000 mg L⁻¹ 具有高含量的 K、Na、Ca 可能減少復育時肥力的損失。

表 1. 可溶性有機碳溶液之化學組成與性質 (60°C, 120 min, S/L=1:40)

		DOC 原液	DOC 3000 (pH 10)
總有機碳	mg L ⁻¹	5833	3000
pH _{1:1}		13.8	10.0
EC _{1:1}	mS cm ⁻¹	28.7	16.4
銨態氮	mg L ⁻¹	43.1	19.4
有效性磷	mg L ⁻¹	26.9	23.0
交換性鉀	mg L ⁻¹	12662	7144
交換性鈉	mg L ⁻¹	2032	1370
交換性鈣	mg L ⁻¹	753	603
交換性鎂	mg L ⁻¹	17.2	7.6

表 2. 土壤樣體基本性質及肥力項目

土 層	Clay	Silt	Sand	H ₂ O	1N KCl	0.01M CaCl ₂	CEC	EC _{1:5}	Organic matter	N-NH ₃	ESP	As	K	P	Ca ²⁺ /Mg ²⁺
	%			pH			cmol _c kg ⁻¹	ms cm ⁻¹	%		mg kg ⁻¹				
原 土	15	74	11	5.6	4.8	5.1	18.0	0.19	6.05	0.036	3.7	390	30.8	3.5	4.0:1

以不同 pH 之水溶液、於室溫下處理土壤樣本，其砷移除率如圖 2 所示。以 pH 12.0 的水溶液清洗液其效果最佳，最高可達總量之 18 %。移除率隨 pH 的上升而增加，尤其在 pH 9.0 以上最為明顯，機制為主要帶負電荷的結晶氧化物不會與帶負電的多氧陰離子吸引(Jang et al., 2005)。若以 pH = 3.0~5.0 的水溶液作為清洗液，其對土壤砷的移除效率不佳，顯示在低氫氧離子濃度時，無法以取代的方式將砷自土粒上移除。明顯地，以水溶液之清洗無法將關渡土壤中之砷含量降至管制標準以下。

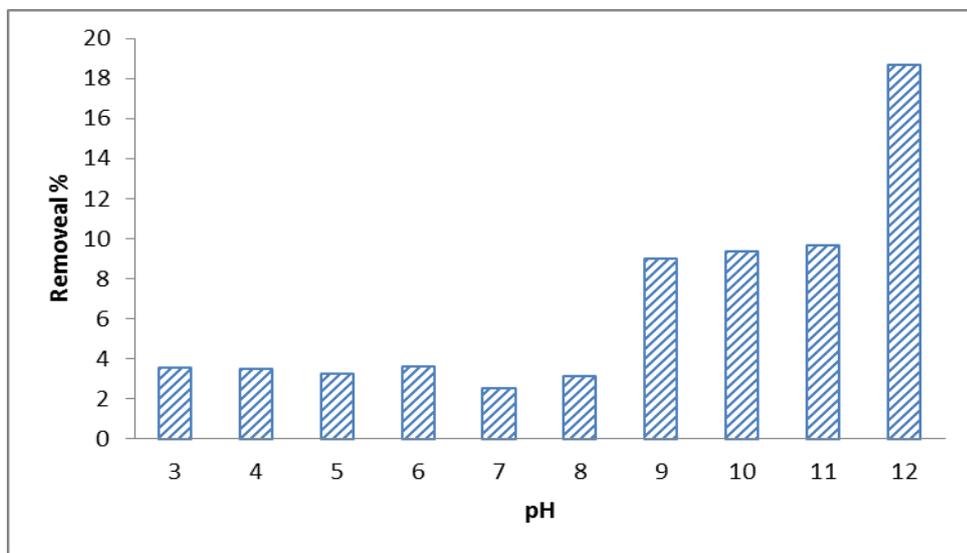


圖 2. 不同 pH 值水溶液對土壤砷之移除率(25°C，60 min，120 rpm，S/L=1：100)

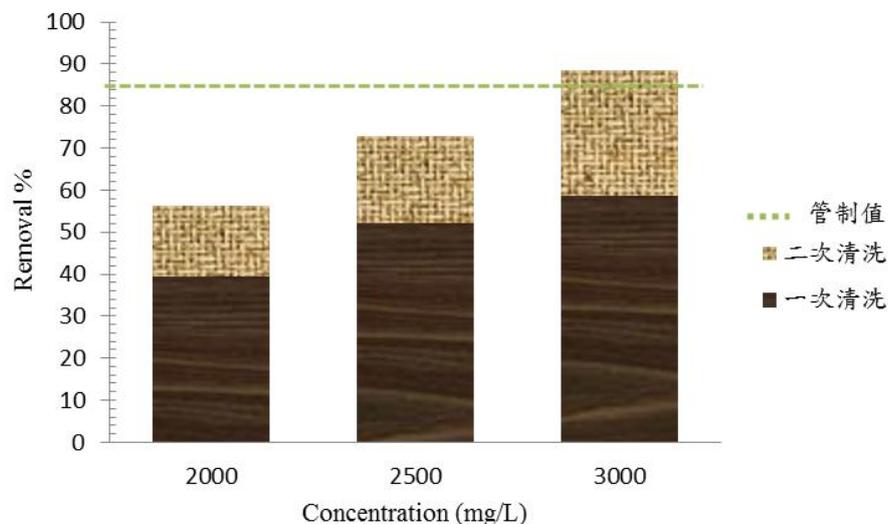


圖 3. 不同濃度 DOC 對土壤砷之移除率(pH 10，25°C，60 min，120 rpm，S/L=1：100)

在水溶液的試驗中得知提高 pH 有利於移除率的上升。考量復育後土壤鹼度的問題本試驗採用 pH 10.0 之 2000~3000 mg L⁻¹ 可溶性有機碳溶液處理土壤樣本，在不同 DOC 濃度下對土壤中砷的移除效率如圖 3 所示。顯示在一次清洗後，砷之移除率均可達 40% 以上，移除率明顯較水溶液高，顯示可溶性有機碳分子對砷有強大的提取能力。雖然一次清洗處置無法達管制標準，再採用同系列濃度可溶性有機碳溶液作二次清洗，則仍可再移除相當量的砷。土樣經 3000 mg L⁻¹ DOC 溶液之二次清洗後，砷的總移除率可達 85% 以上，可將土壤之砷濃度可降至管制標準內。表 3 顯示，試樣土之砷的移除效果，隨著可溶性有機碳濃度的增加。

表 3. 土壤清洗後砷濃度的變化(25°C ， 60 min ， S/L=1：100)

分析項目	單位	原土	DOC(1500 mg L ⁻¹)	DOC (2500 mg L ⁻¹)	DOC(3000 mg L ⁻¹)
1st washing	mg kg ⁻¹	390	236	187	161
2nd washing	mg kg ⁻¹	-----	170	106	45.1

砷管制標準：60 mg kg⁻¹

以 pH 10.0 DOC 3000 mg L⁻¹ 清洗後，土壤有機質含量增加為原來的 1.2 倍，銨態氮含量增加了 1.3 倍；有效性磷增加 6.5 倍，清洗後可達到地力評估參考值(≥10 mg/kg)；交換性鉀增加 91 倍，符合地力評估參考值(≥80 mg/kg)；交換性鈉則增加 4.5 倍；交換性鈣增加 4.2 倍；交換性鎂則增加 2.2 倍。本試驗結果印證了使用 DOC 溶液經二次清洗後，除了能有效降低砷含量以外，大部份肥力指標也較原土樣為高，復育前後之土壤肥力變化情形如表 4。

表 4. 土壤肥力變化(25 °C , 60 min , S/L=1 : 100)

		原土樣	DOC 3000 (pH 10)
pH _{1:1}		4.8	9.2
EC _{1:1}	mS cm ⁻¹	0.19	1.23
CEC	cmol(+)kg ⁻¹	18.0	41.0
Organic matter	%	6.1	6.9
銨態氮	%	0.036	0.043
有效性磷	mg kg ⁻¹	3.5	23.0
交換性鉀	mg kg ⁻¹	55.8	5082
交換性鈉	mg kg ⁻¹	155	703
交換性鈣	mg kg ⁻¹	635	2689
交換性鎂	mg kg ⁻¹	96	214
鈣/鎂比		4.0	7.6
ESP		3.7	7.5

四、結 論

本試驗證實以 DOC 溶液整治受砷污染之土壤是有效且可行的，其砷移除率不僅高於傳統酸洗法，也能減少其肥力損失，有效降低整治後地力回復之經濟及時間成本。在清洗後也能將所富含的有機質與營養元素留存於土壤中，減少傳統洗劑清洗所損失之養分並二度移除土壤中的重金屬，使土壤中的砷含量更低。一般污泥的處置多以衛生掩埋、堆肥或污泥產氣為主，在本研究則為其再利用開啟嶄新的方式。酒廠污泥的可溶性有機碳適合用來復育傳統化學處理中所損失的肥力。混合 KOH 和 NaOH 作來萃取污泥中的可溶性有機碳，可減緩處理後土壤交換性鈉離子的暴增，至於交換性鉀含量的上升，則對肥力增加較為有利。未來更可混合不同比例之氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鉀及氫氧化鈉來萃取污泥中可溶性有機碳，可精確調控土壤之鉀肥含量以及鈣、鎂比，提高土壤之肥力。而地力方面，由於經過萃取液之作用肥份大量流失，然在施用可溶性有機碳後肥力有明顯的回復，除了銨態氮略微上升外，其他項目在清洗後，皆有明顯增加，也回復到接近原土壤之地力。

參考文獻

- 中華民國行政院環境保護署，1994，環境檢驗所。
- 中華土壤肥料學會，1995，土壤分析手冊，第 175-185 頁。
- 白一平，2009，“以清洗法復育受重金屬銅污染之土壤”，碩士論文，國立宜蘭大學研究所。
- 李宣樺，2009，“以酒廠污泥移除甲基藍之研究”，碩士論文，國立宜蘭大學環境工程學系。
- 林獻山、羅政忠，2004，土壤環境分析，新文京開發出版股份有限公司，第 85-87 頁。
- 張尊國，2007，“台北市土壤重金屬砷含量調查及查證計畫”，台北市政府環境保護局。
- 陳仁炫，2008，土壤化學性質分析手冊中華土壤肥料學會。
- 劉鎮宗，2007，“以酒廠污泥移除水中鉻銅鋅鎳之研究”，博士論文，國立臺灣大學農業化學研究所，台北市。
- McCarthy, J.F., Zachara, J.M., 1989, “Subsurface transport of contaminants.” *Environmental Science & Technology*, Vol. 23, pp. 496-502.
- Tsao, S.J., Song, S.R., Lee, C.Y., 2001, “Geological implications of lahar deposits in the Taipei Basin,” *Western Pacific Earth Sciences*, Vol. 1, pp. 213-226.
- Walkley, A., Black, C.A., 1934, “Experimentation of Detjareff method and proposed modification of the chromic acid titration method,” *Soil Science*, Vol. 37, pp. 29-39.
- Jang, M., Hwang, J.S., Choi, S.I., Park, J.K., 2005, “Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents,” *Chemosphere*, Vol. 60, pp. 344-345.