



## 以酒廠污泥製備可溶性有機質溶液復育鉛污染之土壤

劉鎮宗<sup>1</sup> 林文修<sup>2</sup> 林文經<sup>2</sup>

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

本研究使用花蓮酒廠污泥備製可溶性有機質(Dissolved organic matter, DOM)溶液，清洗鉛污染農地土壤(表土 5340 及裡土 4920 mg Pb kg<sup>-1</sup>)進行復育。DOM (1500 mg L<sup>-1</sup>) 對鉛的移除率在各 pH 條件下均高於水溶液者，表土以 pH 2.0 之 DOM 清洗兩次可將土壤鉛濃度降至 723 mg kg<sup>-1</sup>，裡土僅以 pH 3.0 DOM 清洗一次即可將其鉛濃度降至 1790 mg kg<sup>-1</sup>，此成果已能符合土壤管制標準 2000 mg Pb kg<sup>-1</sup>。在土壤地力方面，表土經 pH 2.0 DOM、裡土經 pH 3.0 DOM 清洗二次後，其有機質、銨態氮、有效性磷、交換性鉀及交換性鈉之含量皆較原始土樣明顯增加；唯交換性鈣、鎂於表土減少為原來的 26% 與 24%，於裡土則減少為原來 50% 與 46%；清洗後表土之 pH 僅有 3.3，裡土則仍有 4.4。相較於水溶液之酸洗，以 DOM 清洗法復育重金屬污染土壤，可防止大多数的肥力流失，降低地力回復成本。

**關鍵字：**鉛、可溶性有機質、重金屬、污泥、土壤清洗法

\*通訊作者 E-mail : [ccliu@niu.edu.tw](mailto:ccliu@niu.edu.tw)



# Remediation of Lead-Contaminated Soil Using Dissolved Organic Matter Solution Prepared by Wine-Processing Waste Sludge

Cheng-Chung Liu<sup>1</sup>, Wun-Shiou Lin<sup>2</sup>, Wen-Jing Lin<sup>2</sup>

1. Professor, Department of Environmental Engineering

2. Graduate student, Department of Environmental Engineering

## ABSTRACT

The wine-processing waste sludge was employed to preparing a dissolved organic matter (DOM) solution for remediating a Pb-contaminated cropland by soil washing. The Pb concentrations were to be 5340 and 4920 ppm in topsoil and subsoil, respectively. The aims of this study were to determine the effects of pH and washing frequency on the Pb removal as well as the variations in soil fertility before and after treatment. The DOM washing has more Pb removal in comparison with the aqueous washing at whole pH levels. The Pb concentration in the topsoil was declined to be 723 ppm by washing with 1500 mg L<sup>-1</sup> of DOM solution two times at pH 2.0, however the Pb concentration in the subsoil could be decreased to be 1790 ppm by only one wash employing the same DOM solution at pH 3.0; the results; the final Pb concentrations were met the control standard 2000 ppm. Summarizing the changes in soil fertility during the DOM washings, most of the fertility indices, including contents of organic matter, N-NH<sub>3</sub>, available phosphorus, exchangeable K and Na, were increased significantly. However, pH in topsoil and subsoil became to be only 3.3 and 4.4; exchangeable Ca and Mg in topsoil were respectively reduced to 26% and 24% of original contents as well as 50% and 46% of the original contents. This indicated soil recovered by DOC solution could improve its fertility.

**Keyword:** Lead, Dissolved Organic Carbon, Heavy Metal, Sludge, Soil Washing

**\*Corresponding author E-mail:** [ccliu@niu.edu.tw](mailto:ccliu@niu.edu.tw)

## 一、前言

工業的高度發展與人類活動的破壞，造成二十世紀中葉以後，包括土壤資源在內的自然環境生態遭受莫大的衝擊，導致人類至今一直被人口、糧食、資源與環境所交錯而成的複雜問題所困擾著，使得土地遭受嚴重污染(許與駱，2004)。鉛常用於蓄電池、油漆、彈藥、色料、合金製品等之製造(陳建民，2000)，若土壤中含有高濃度的鉛會導致其作物生長異常。人體若攝取過量之鉛將會導致神經系統、造血系統、循環系統及消化系統之障礙，且鉛對兒童中樞神經之發育有不良影響(林玉菁，1994)。土壤成分十分複雜，被污染後便極不易恢復，故防止被污染為首要之務，然而被污染的土壤也必須抑制污染惡化，更甚是去整治復育土壤。復育重金屬污染土壤常用的工程技術，包括物理、化學及生物的方法以去除土壤中有害因子或降低其毒性(張尊國，2002；陳與高，2002；Derment et al., 2008)。就污染處理場所來劃分則可分為現地、現場與離場三種，而常用的處理技術如化學法、物理工程技術法及生物處理法等處理方法。

酸洗法為一種使用酸性萃取劑來達到分離土壤中重金屬之化學處理技術，然而有些受污染土壤無法以此法整治，故改以螯合劑整治受污染的土壤。螯合劑即含有兩種以上之配位基，在土壤溶液中，螯合劑會與污染物以錯合作用而產生鍵結，進而將吸附在土壤表面的污染物移除而達到分離的效果，一般常見的螯合劑如 EDTA、檸檬酸、DTPA (Diethylenetriamine pentaacetic acid) 等。良好的螯合劑能與重金屬形成穩定的錯合物，而形成錯合物的難易程度在於其錯合物的穩定常數，穩定常數越大，越容易形成錯合物，效果也越佳(洪敬堯，2005)。傳統的酸洗法，由於清洗液中僅含  $H^+$  和  $Cl^-$  (或  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ )，清洗過程中可能將土壤中原有營養元素脫附洗盡；以 EDTA 或檸檬酸清洗也因其清洗液內物種過於單純，清洗後常造成土壤肥力的嚴重損失。

本研究利用酒廠污泥所萃取之可溶性有機質(Dissolved organic matter, DOM)處理重金屬污染土壤；此污泥其實是酒廠污水處理流程中，厭氧污泥、活性污泥與化學混凝污泥三者的混合物，有機質成分約佔 60%。製酒過程則以穀類發酵為主，因此污泥不含有

毒物質，卻富含氮、磷等營養元素，週遭農民常索取當作有機肥使用，但過剩的污泥仍被當成廢棄物處置，增加了營運成本。已知酒廠污泥能有效吸附水中之銻、銅、鋅、鎳等離子(劉鎮宗, 2007)，其作用機制是以污泥富含的有機質錯合捕捉重金屬離子，而達成移除目的。本研究擬萃取污泥的有機質，備製成酸性卻富含營養成分的可溶性有機質溶液，復育受鉛污染農地以改善傳統酸洗法帶來的缺點，增加重金屬移除率、減少肥力損失、提高清洗後的土壤酸鹼值。

## 二、材料與方法

本研究使用的土壤樣本，以土鑽採集自台灣桃園縣蘆竹鄉嚴重鉛污染但未經整治農地之表土層(0~15 cm)與裡土層(15~30 cm)。經風乾、磨碎，過 2.0 mm 篩網後均勻混合，最後裝罐儲存。以王水消化法測得土樣鉛含量，並分析重要的肥力指標：pH 值、陽離子交換容量(CEC, 醋酸鈉法)(Gogo et al., 2010)、土壤有機質含量(濕氧法)(Walkley and Black, 1934)、電導度(EC)、銨態氮(蒸餾法)、有效性磷(Bray P1 method)(Olsen and Sommers, 1982)、交換性鉀鈉鈣鎂(中性醋酸銨法)(Gogo et al., 2010)、Ca/Mg ratio 和交換性鈉百分比(ESP, Exchangeable sodium percentage)。

本研究使用不同 pH 之水溶液及 DOM 溶液比較其對鉛污染土壤的移除率(表 1)。其中 DOM 溶液的備製方法如下：取適量風乾的花蓮酒廠污泥，以 0.5 M KOH 及 0.5 M NaOH 的混合鹼液(4:1)，且 1:40 的固液比於 60°C 下溶解萃取污泥的有機質，經 3000 rpm 離心處理，取其上層液作為 DOM 清洗液，並將 pH 分別調至 2.0~12.0，以測試最佳鉛移除率之 pH。將萃取之 DOM 溶液，以原液(2800 ppm)稀釋至 1500 ppm，分析其 pH、有機碳、EC、銨態氮、鉀、鈉、鈣、鎂、鐵及正磷酸鹽含量。

土壤清洗步驟如下：取 2 g 土壤樣本置於塑膠瓶中，分別加入表 1 中所列之清洗液 80 mL，於 25 °C 振盪反應 30 min，經 3500 rpm 離心處理收集其上清液後，再加入 80 mL

清洗液重覆上述清洗程序，並再度離心並收集第二次清洗之上清液。上清液中的鉛濃度以火焰式原子吸收光譜儀(GBC 932 plus)測得，便可推算每次清洗後土樣中的鉛殘留量，並評估出各處理的鉛移除效率。再取經二次清洗後之土樣，分析各項肥力指標之變化。將  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  DOM 溶液以  $60^\circ\text{C}$  烘乾後得到乾燥的 DOM 成分，將此試樣以 FT-IR (廠牌 Bomem)測得其  $600\sim 4000 \text{ nm}^{-1}$  間的光譜，以觀察 DOM 重要的官能基。

表 1. 清洗液種類

類別	清洗液內容
A	pH 2.0~12.0 之水溶液
B	pH 2.0~12.0 之 $1500 \text{ mg L}^{-1}$ 可溶性有機質

### 三、結果與討論

由表 2 所示， $1500 \text{ mg L}^{-1}$  DOM 溶液含有較多的  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ ， $\text{NH}_4^+$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的濃度也不低，而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的含量則顯不足，此溶液的電導度則略偏高。DOM 溶液的成分將影響清洗後土壤之性質。由表 3 所示，研究用土壤屬弱酸性，表土與裡土的有機質含量幾乎相同，顯示其耕犁土層相當深厚；土壤有機質含量可能影響到鉛被清除的能力。表土層土樣鉛濃度高達  $5340 \text{ mg kg}^{-1}$ ，裡土層也達  $4920 \text{ mg kg}^{-1}$ ，均遠超過管制標準值  $2000 \text{ mg kg}^{-1}$ 。清洗整治後若需符合管制值標準，其鉛移除率於表土與裡土需分別達 62.6 和 59.0 % 以上。不論是使用 A 類或是 B 類的清洗液(表 1)處理土壤樣本，均以 pH 2.0 者有最高的移除效果，一旦溶液 pH 高於 4 以上時，其對鉛的移除率則大幅下跌，顯示  $\text{H}^+$  置換取代的重要性。然而使用最酸的水溶液，並無法將土樣中的鉛含量降至管制標準以下。若以  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  DOM (pH 2.0~12.0) 清洗液處理土壤樣本，對鉛的移除效率則有顯著提升(圖 1 與圖 2)，顯示污泥的有機質對於鉛離子有很高的親合性。使用 pH 2.0 之 DOM 清洗表土二次，可將其鉛含量降至管制標準以下；使用 pH 3.0 之 DOM 清洗裡土

一次，便可將其鉛含量降至管制標準以下，若清洗兩次，鉛的移除率可高達 95%，土樣中的鉛僅剩  $222 \text{ mg kg}^{-1}$ ，此時已可符合食用農地的管制標準 ( $500 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ )。以酸性較弱的溶液清洗土壤，可減輕土壤微生物生態的傷害以及肥力的損失。

表 2. 可溶性有機質溶液之性質與化學組成

pH		12.2
可溶性有機質溶液	$\text{mg L}^{-1}$	1500
EC	$\text{ms cm}^{-1}$	18.4
$\text{NH}_4^+$	%	23.1
$\text{K}^+$	$\text{mg L}^{-1}$	1146
$\text{Na}^+$	$\text{mg L}^{-1}$	2497
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{mg L}^{-1}$	107
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{mg L}^{-1}$	3.8
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{mg L}^{-1}$	0.221
$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{mg L}^{-1}$	26.51

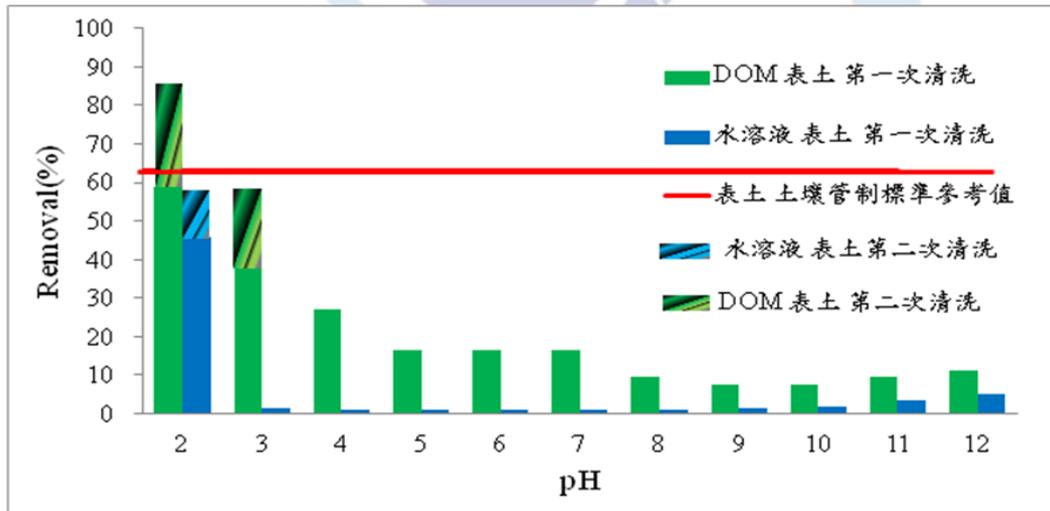


圖 1. 水溶液與 DOM 溶液在不同 pH 下對表土鉛之移除率

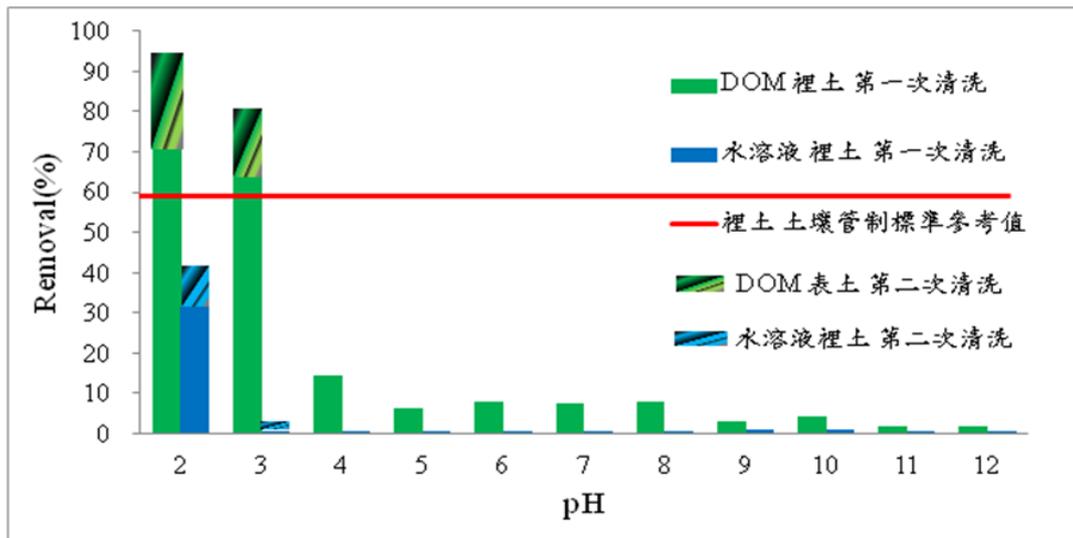
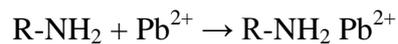
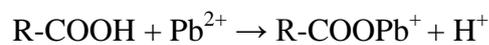
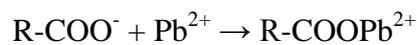


圖 2. 水溶液與 DOM 溶液在不同 pH 下對裡土鉛之移除率

乾燥後之 DOM 溶液其紅外線光譜如圖 3 所示， $1415\text{cm}^{-1}$  附近的吸收是由羧基中的羰基 ( $-\text{C}=\text{O}$ ) 基或醯胺中的  $\text{C}-\text{N}$  伸縮振動所造成 (Gulnaz et al., 2006; Polak et al., 2011)，而位於  $1086\text{cm}^{-1}$  附近的強吸收則可能與胺基有關，在  $1666\text{cm}^{-1}$  之吸收乃由羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 所貢獻 (Wang et al., 2010)。使用 DOM 清洗土壤相較於使用水溶液者為高的原因，可能是 DOM 的  $-\text{COO}^-$  及  $-\text{COOH}$  (李宣樺, 2009) 與土壤中的鉛發生錯合作用所致；此外，胺基的氮未鍵結電子對重金屬離子也和重金屬離子發生錯合 (Ponikiewski et al., 2011)：



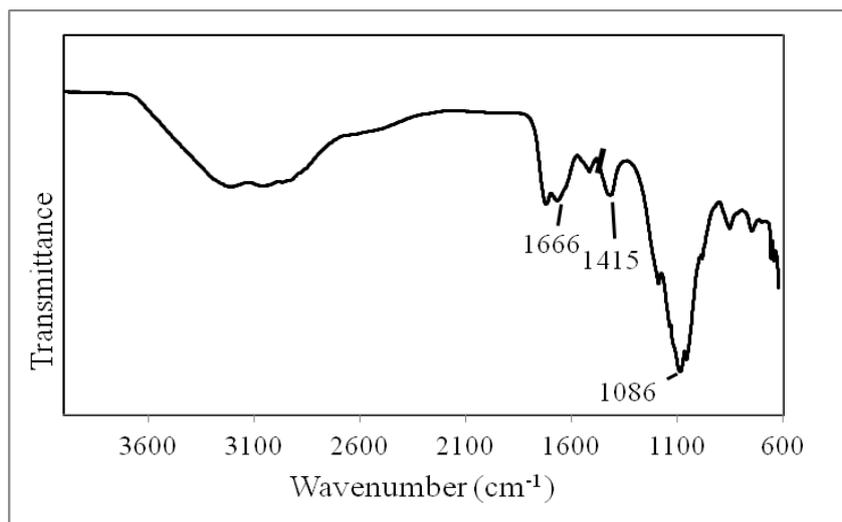


圖 3. DOM 溶液之紅外線光譜

本研究結果印證了使用 DOM 溶液經二次清洗後，除了能有效降低鉛含量以外，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下；以 pH 2.0 DOM 清洗後表、裡土樣品之銨態氮含量分別增加了 3.9 倍、3.0 倍；有效性磷分別增加 6.5 倍、1.5 倍；交換性鉀分別增加 13.7 倍、8.0 倍；交換性鈉則分別增加 3.3 倍與 3.9 倍；交換性鈣分別減少 26.0 %、21%；交換性鎂則分別減少 22.0 %、13.0%。而 pH 3.0 DOM 清洗後之表、裡土樣與原土樣比較，其銨態氮分別增加 6.4 倍、3.7 倍；有效性磷分別增加 4.0 倍、4.3 倍；交換性鉀分別增加 16.3 倍、10.4 倍，這些超量的鉀離子源自萃取污泥有機質的鹼液；交換性鈉分別增加 5.4 倍、6.3 倍。然而受到酸性清洗的影響，土樣中的鹼土族元素則仍有顯著的損失，交換性鈣分別減少 43 %、51%；交換性鎂則分別減少 30 %、46%；但相較於以酸性水溶液清洗，鈣、鎂的損失已大幅縮減。若以 pH 2.0 DOM 與 pH 3.0 DOM 清洗後之土樣相較，pH 3.0 DOM 其肥力銨態氮、有效性磷、交換性鈉、交換性鉀、交換性鈣皆較 pH 2.0 DOM 為高，但交換性鎂則有減少的趨勢。表 3、4 中顯示其經 DOM 清洗後 ESP 皆有提升的現象，其中表土經 pH 3.0 DOM 處理後 ESP 超過 15.0，有轉變為鹼土性質之可能，土壤物理性質因而劣化，其原因應是可能為 DOM 溶液仍含過量 Na<sup>+</sup> 所導致。如表 3、4 所示其結果可看出其氮、磷、鉀及鈉之含量經 DOM 二次

清洗後皆有明顯提升，而鈣、鎂則有部份流失；其流失原因則可能在清洗過程中與 DOM 中所含之  $H^+$ 、 $K^+$  和  $Na^+$  競爭吸附位置時，被取代而脫附。經 DOM 清洗後的土樣，偏高的鉀、鈉含量，造成了土壤電導度的居高不下（表土之 EC 為 1.7~3.5），可能防礙種子發芽及幼苗的生長。

表 3. DOM 溶液清洗表土層後的肥力變化

Topsoil	Unit	Original soil	pH 2/DOM	pH 2/HCl	pH 3/DOM	pH 3/HCl
Pb (1 <sup>st</sup> washing)	mg kg <sup>-1</sup>	5340	2197	2890	3317	5010
Pb (2 <sup>nd</sup> washing)	mg kg <sup>-1</sup>	---	723	2230	2207	4960
pH		5.9	3.3	3.5	3.8	4.6
Organic matter	%	3.0±0.2	6.1±0.4	2.6±0.3	8.0±0.3	2.8±0.2
CEC	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	28.0±1.6	28.3±2.5	21.8±1.9	30.9±2.6	24.7±2.3
EC <sub>1:5</sub>	dS m <sup>-1</sup>	0.14±0.1	1.7±0.1	0.6±0.1	3.5±0.1	0.8±0.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	%	0.014±0.001	0.054±0.001	0.018±0.001	0.09±0.001	0.018±0.001
Available P	mg kg <sup>-1</sup>	15±1.0	23±1.3	12±0.6	65±0.5	11±0.7
Exchangeable K	mg kg <sup>-1</sup>	530±37.4	7240±102.0	77±5.2	8630±113.1	95±3.8
Exchangeable Na	mg kg <sup>-1</sup>	203±7.0	673±31.5	71±7.5	1100±29.6	125±4.5
Exchangeable Ca	mg kg <sup>-1</sup>	1384±28.4	361±24.5	147±16.3	600±27.6	187±7.2
Exchangeable Mg	mg kg <sup>-1</sup>	264±3.5	58±4.2	79±3.2	28±2.0	33±3.0
Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>		5.2	6.2	5.2	7.6	5.8
ESP	%	3.2±0.4	10.3±0.6	1.4±0.3	15.5±0.4	2.2±0.4

農地管制標準：2000 mg Pb kg<sup>-1</sup>

表 4. DOM 溶液清洗裡土層後的肥力變化

Subsoil	Unit	Original soil	pH 2/DOM	pH 2/HCl	pH 3/DOM	pH 3/HCl
Pb (1 <sup>st</sup> washing)	mg kg <sup>-1</sup>	4920	1420	3364	1790	4884
Pb (2 <sup>nd</sup> washing)	mg kg <sup>-1</sup>	---	222	2914	795	4831
pH		6.0	3.5	3.3	4.4	4.7
Organic matter	%	2.9±0.1	7.4±0.3	2.2±0.1	8.8±0.1	2.5±0.3
CEC	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	20.6±2.4	33.3±2.1	14.0±1.9	39.0±2.5	16.1±1.9
EC <sub>1:5</sub>	dS m <sup>-1</sup>	0.04±0.0	0.20±0.0	0.01±0.0	0.43±0.0	0.03±0.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	%	0.03±0.003	0.09±0.003	0.04±0.001	0.11±0.001	0.05±0.003
Available P	mg kg <sup>-1</sup>	12.5±0.9	18.3±0.9	7.7±0.7	53.9±0.9	9.4±1.0
Exchangeable K	mg kg <sup>-1</sup>	620±41.0	4930±194.1	230±48.8	6470±111.0	340±83.4
Exchangeable Na	mg kg <sup>-1</sup>	438±22.9	1720±49.1	90±17.0	2755±62.2	137±6.7
Exchangeable Ca	mg kg <sup>-1</sup>	1720±45.6	361±25.1	108±26.1	875±23.1	219±28.7
Exchangeable Mg	mg kg <sup>-1</sup>	390±11.2	50±4.7	43±3.0	178±6.5	44±3.3
Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>		4.4	7.2	2.5	4.9	5.0
ESP	%	3.7±0.4	9.0±0.3	1.1±0.1	12.3±0.4	1.5±0.3

農地管制標準：2000 mg Pb kg<sup>-1</sup>

#### 四、結論

本研究證實以 DOM 溶液整治受鉛污染之土壤是有效且可行的，其鉛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。其富含之有機質中的羧基碳結構及羥基與胺基等官能基，可對金屬離子產生螯合、吸附作用，有效的萃取土壤中的重金屬離子；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，避免傳統酸洗中土壤肥力的損失，本研究之成果也為酒廠污泥之再利用，開啟嶄新的方向。DOM 之清洗仍造成土壤有較大的鈣、鎂流失，改善的方式是配製鹼液時，減少 KOH、NaOH 的用量，而以適量的 Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub> 取代之，期能更加精確調控土壤中之 ESP 以及各項肥力指標，增加復育土壤的實用價值。

## 參考文獻

- 李宣樺，2009，“酒廠污泥移除甲烯藍之研究”，碩士論文，國立宜蘭大學環境工程學系。
- 林玉菁，1994，“過量鉛對水稻幼苗生理作用之影響”，碩士論文，臺灣大學農藝學系，第 3~4 頁。
- 洪敬堯，2005，“迴流式電動立法處理受銅、鋅污染的農地土壤”，碩士論文，中興大學環境工程學系。
- 許振宏，駱尚廉，2000 年“兩種污染土壤中重金屬之化學型態”台東師院學報第 11 期第 247~263 頁。
- 陳谷汎和高志明，2002，“土壤及地下水物理/化學復育技術”，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，第五期 第 3-5 頁。
- 陳建民，2008，“金屬篇”，環境毒物學，新文京開發出版有限公司，第二版，第 222 頁。
- 張尊國，2002，“台灣地區土壤污染現況與整治政策分析”，財團法人國家政策研究基金會，永續(析)091-021 號。
- 劉鎮宗，“以酒廠污泥移除水中鉻銅鋅鉛之研究”，博士論文，臺灣大學農業化學研究所，2007。
- G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, and M. Richer-Lafleche, 2008, "Soil washing for metal removal : A review of physical/chemical technologies and field applications," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, pp. 1-31.
- Gulnaz. O., A. Kaya, S. Dincer, 2006, "The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 134, pp. 190-196.
- Gogo, S., Shreeve, T.G., Pearce, D.M.E., 2010, "Geochemistry of three contrasting British peatlands : complex patterns of cation availability and implications for microbial metabolism," *Geoderma*, Vol. 158, pp. 207-215.
- Olsen, S.R., Sommers, L.E., 1982, Phosphorus, Agronomy, No.9. In : Klute, A. (Ed.), "Methods of Soil Analysis," Part 1, second ed. ASA-SSSA, *Madison*, Vol. WI, pp. 403-430.
- Polak. J., M. Bartoszek, M., Żądło, A. Kos, W.W. Sułkowski, 2011, "The spectroscopic studies of humic acid extracted from sediment collected at different seasons," *Chemosphere*, Vol. 84, pp. 1548-1555.
- Ponikiewski, T., Pladzyk, A., Wojnowski, W., Becker, B., 2011, "Nickel(II) tri-tert-butoxysilanethiolates with N-heterocyclic bases as additional ligands: Synthesis, molecular structure and spectral studies," *Polyhedron*, Vol. 30, pp. 2400-2405.
- Walkley, A., Black, C.A, 1934, "An experimentation of Detjareff method and a pro-posed

modification of the chromic acid titration method.” *Soil Sci*, pp. 3729-3739.

Wang, X.H., Song, R.H., Teng, S.X. Gao, M.M., Ni, J.Y., Liu, F.F., Wang, S.G., Gao, B.Y., 2010, “Characteristics and mechanisms of Cu(II) biosorption by disintegrated aerobic granules,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 431-437.

