



臺灣大學 農業化學系

Department of Agricultural Chemistry, National Taiwan University



土壤重金屬化學萃取的原理與應用

許正一

國立臺灣大學農業化學系

E-mail: zyhseu@ntu.edu.tw

個人學經歷



(1)現職:

國立臺灣大學農業化學系終身免評鑑教授
科技部生命科學研究發展司生農環境與多樣性學門召集人
東亞及東南亞土壤科學會聯盟主席
中華土壤肥料學會理事長
中華民國環境工程學會理事
臺灣土壤及地下水環境保護協會理事

(2)經歷:

香港理工大學訪問學者
日本明治大學客座教授
日本京都大學客座教授
韓國農業部國際綠色農業專家顧問
國立屏東科技大學環境工程與科學系系主任
國立屏東科技大學環境工程與科學系助理教授、副教授、教授
屏東縣環保局土壤及地下水污染改善推動小組審查委員
台東縣環保局土壤及地下水污染改善推動小組審查委員

(3)學歷

國立台灣大學農業化學系學士、博士

八種管制重金屬之特性



- 銅、鋅屬植物營養之必需微量元素，而鉛的移動性極低，因此可容許值較高
- 鉻、鎳移動性雖低，但對植物之傷害高於銅、鋅與鉛，且鉻轉變成鉻(VI)後之毒性強，因此可容許值較低。
- 砷、汞、鎘之生物毒性最強，故可容許值最為嚴格。其中砷因植物吸收量低，汞則易揮發，而鎘溶解性最高。

八種管制重金屬之植物吸收量差異



- 鎘最易被作物所吸收，且能累積較高濃度在植體內而又不易表現出毒害癥狀，但卻能威脅到人體或動物健康。
- 銅與鋅是作物生長之必需微量元素，當作物吸收的濃度達到足以危害人體健康前，就會有明顯的作物毒害癥狀出現，因此較易被察覺。
- 砷、鉻、鎳、汞、鉛則在土壤中會被膠體所緊密吸附而不易為根部所吸收，即使作物吸收後也不易傳輸到莖葉等可食用部位。

台灣地區土壤重金屬標準(mg/kg)



元素	背景值上限	農地監測標準	非農地監測標準	農地管制標準	非農地管制標準
As	18	30	30	60	60
Hg	0.5	2	10	5	20
Cd	3.0	2.5	10	5	20
Cr	50	175	175	250	250
Cu	35	120	220	200	400
Ni	60	130	130	200	200
Pb	60	300	1000	500	2000
Zn	120	260	1000	600	2000

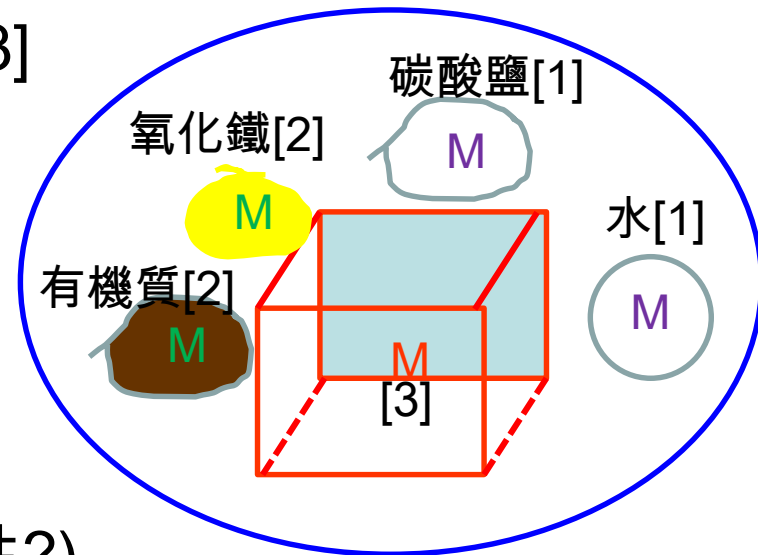
土壤中的重金屬型式與萃取



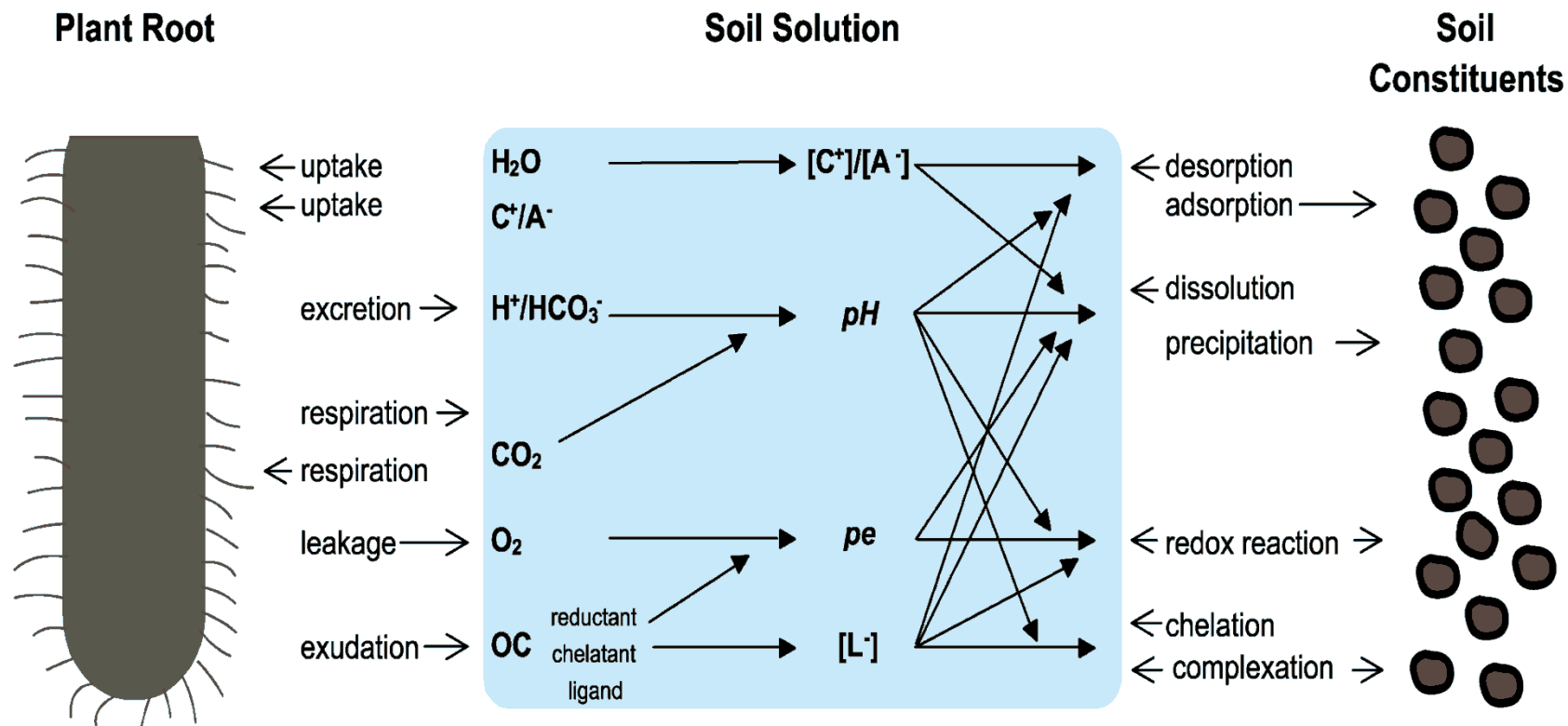
- 溶於水、碳酸鹽沉澱(高有效性) [1]
- 與氧化鐵共沉澱、形成有機錯合物(潛在有效性) [2]
- 固定在礦物晶格(不具有有效性) [3]
- $[1 + 2 + 3] = \text{全量}$

萃取

- 全量($\text{HF} + \text{HClO}_4$, $\text{HCl} \dots$)
- 近似全量(王水)
- 化學試劑可萃取量(=生物有效性?)
- 生物有效性濃度萃取劑: 水, 酸, 鹽類, 螯合劑等
- 序列萃取(連續性萃取法)



土壤特性與植物吸收重金屬的關係



(Adriano et al., 2004)

整治與復育概念



- 整治：降低污染場址的風險
- 復育：恢復土水環境正常用途

整治與復育所要思考的問題



- 對象為何(場址地點與特性)？
- 何種方法可去除污染物(污染物特性)？
- 去除程度為何 (整治目標)?
- 所需時間 (效率)?
- 費用 (成本)?
- 立即去除的急迫性(健康風險程度)？



土壤重金屬污染改善技術

技術	基本原理
翻轉稀釋	利用翻轉混合稀釋工程之概念，計算適當稀釋倍數關係後，對現地土壤中重金屬濃度高的土壤與濃度較低或未受污染土加以混合翻轉稀釋，將污染物濃度透過稀釋作用達到改善目標。
排土/客土	排土客土法係將場址受污染土壤挖掘移除後，運送至場址外並運入乾淨的土壤回填於受污染之場址，透過高污染土壤外運，並將低污染土壤與乾淨的土壤混合均勻，以移除污染物或降低污染物濃度之方法。
萃取	萃取技術主要是利用萃取劑將土壤中的重金屬由固相轉移至游離相（液相），使重金屬自土壤中分離或脫附出來，再將萃取液與土壤分離作後續處理，以移除重金屬的方式達到整治復育之目的。
其他	<ol style="list-style-type: none"> 1. 電動力法：電動力法為利用陰、陽電極施以適當的低電壓直流電形成一電場，藉此電動勢驅使污染物向兩端電極移動，再利用電析、沉降、共沉降、離子交換樹脂或近電極處抽水等方式以達成移除重金屬之目的。 2. 熱脫附法：熱脫附法利用熱能將土壤、污泥或底泥中的有害物質轉變成氣體型態，再利用空氣污染控制設備將氣體收集處理；粉塵與有毒氣體會被分離出來，並進行安全最終處置，乾淨的土壤則可送回現地。熱脫附法僅適用於揮發性污染物，重金屬污染物則通常用於汞污染土壤。 3. 玻璃化法：玻璃化法係將污染物於高溫下處理之技術（約1,600至2,000℃），以電能轉變成熱能的物理方法，將土壤中重金屬固定於成玻璃狀的矽酸鹽物質中，降低污染物的移動性。玻璃化法與其他固化方式的不同之處在於所需熱能之供給方式的不同。



技術	基本原理
植生復育	<p>植生復育法係利用植物累積、吸收或傳輸的方式來移除土壤之重金屬或降低重金屬之有效性，避免開挖土地而破壞土壤基本性質，其對於重金屬污染農地改善之作用機制主要為植物萃取作用（ phytoextraction ）及植生穩定化作用（ phyotstabilization ）。</p>
穩定法/ 土壤改良劑 法	<p>穩定法是透過添加無害的物質（土壤改良劑）至污染土壤中，改變土壤物理及化學性質，或藉由重金屬的氧化、還原、吸附或沉澱作用，降低土壤中重金屬之溶解度生物有效性及移動性，減少被作物吸收的機會，達到降低重金屬危害的處理方式。</p>

化學萃取法



- 使土壤重金屬移動性 (mobility) 增加，包括提高重金屬之溶解度、促進土壤中重金屬脫附行為、將土壤中之重金屬自固相 (solid phase) 轉變為液相 (mobile phase)，使重金屬可透過淋洗等方式移出土壤。
- 增加土壤中重金屬移動性之策略包含：
 - (1) 改變土壤之酸鹼值、
 - (2) 改變土壤之離子組成及離子強度、
 - (3) 改變土壤氧化還原狀態、
 - (4) 促使受污染土壤中之重金屬形成錯合物等。

普遍應用的化學萃取試劑

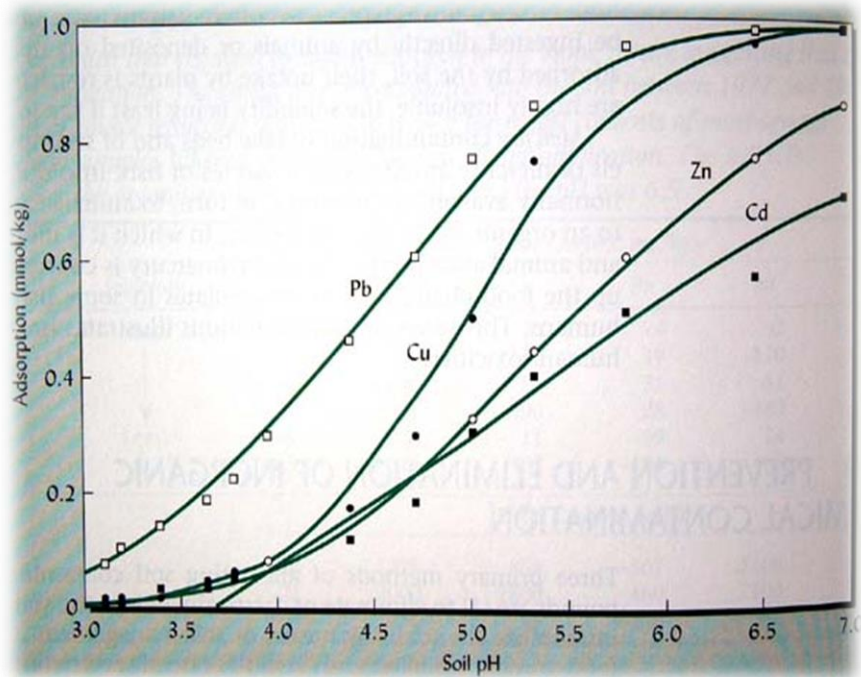


1. **酸性試劑**: 利用pH值下降，製造土壤酸性環境，使土壤重金屬由沉澱態轉變為溶解態，提高重金屬移動性，進而將重金屬自土壤中達到分離的效果(例如鹽酸、硝酸或硫酸)；
2. **交換性試劑**: 增加土壤環境中離子的強度，將土壤基質中鍵結力或吸附性較弱之金屬離子交換出來(例如氯化鈣、氯化鉀)；
3. **螯合劑**: 螯合劑含有兩個以上的配位基，與金屬離子因螯合作用鍵結，產生錯合作用而形成穩定的複合物，進而達到分離的效果(例如EDTA、檸檬酸、草酸)；
4. **界面活性劑**: 界面活性劑移除土壤重金屬之研究起步較晚，其原理是利用界面活性劑單體或微胞表面的親水性，透過靜電力與重金屬等反離子產生錯合作用，或將溶解的重金屬離子包裹在微胞內(Mulligan, 2005)。

顆粒分離-土壤清洗



- 粘粒為土壤帶負電荷之主要來源，因此重金屬吸附在砂粒或粉粒部分的濃度並不高
- 可將土壤先行作粒徑分離後，對吸附較多之粒徑以萃取劑清洗，再處理廢水

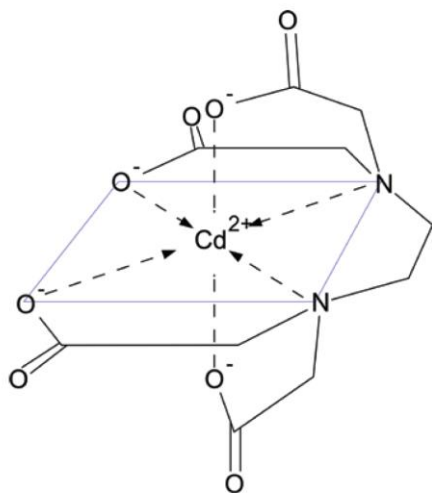


螯合劑萃取-1



不同的土壤污染場址需考量目標重金屬之型式、濃度選擇適當之鉗合劑作為重金屬萃取劑，所需考量之因子包含：

- (1) 鉗合劑的加入應維持萃取過程時的穩定性；
- (2) 鉗合劑與重金屬的錯合常數代表錯合離子的穩定性，為目標污染物的移除指標，藉由錯合常數的篩選評估目標污染物萃取效率；
- (3) 由鉗合劑牙基的化學性質初步評估與重金屬的鉗合能力，含有硫或氮成分的牙基組成對重金屬的鉗合能力較佳；
- (4) 鉗合劑牙基的數目越多，與鉗合之重金屬形成較多的鍵結，成為穩定的錯合物。



[CdEDTA]²⁻



螯合劑	化學式	LD ₅₀ (g/kg)*	log K _{oc}	環境效應
DTPA	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₁₀	>5	4.4	不易分解具生物毒性
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	3.7	3.0	不易分解具生物毒性
EDDS	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	>2.7	3.3	可生物降解具生物毒性
HEIDA	C ₆ H ₁₁ NO ₅	0.1	1.0	-
MGDA	C ₇ H ₁₁ NO ₆ ·3Na	>2	<1.5	移動性高具生物毒性
NTA	C ₆ H ₉ NO ₆	1.1	<2.5	移動性高，可生物降解
檸檬酸	C ₆ H ₈ O ₇	3	1.0	不具環境危害性
酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆	>2	0	不具環境危害性

螯合劑萃取-2

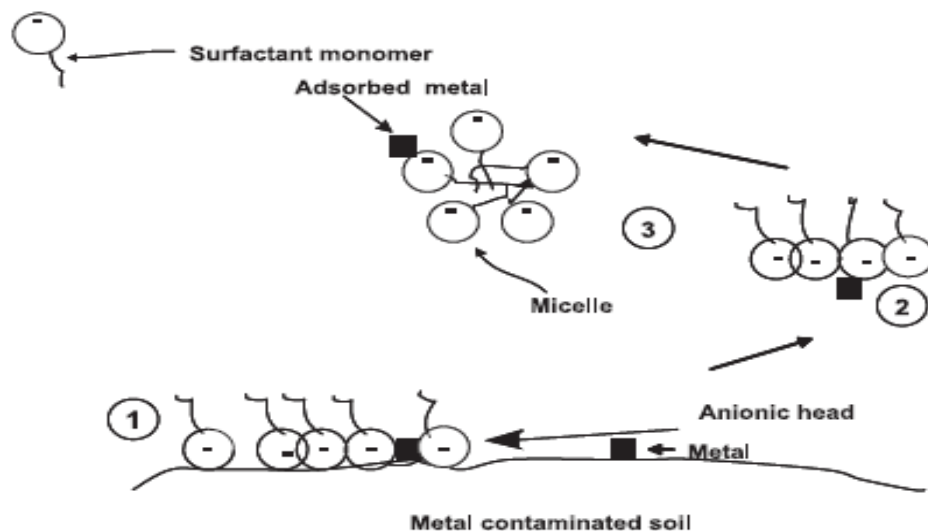


- 在各種類型的螯合劑中，又因EDTA對重金屬之去除效果較佳，因其對金屬離子之選擇性低且錯合物穩定常數高，故較常應用在土壤重金屬污染整治。EDTA易造成土壤養分的流失，殘留在土壤中造成二次污染。
- 低分子量有機酸根對重金屬離子有很強的親和力，且易獲得，無毒或低毒性，易降解，價格低廉。
- 添加還原劑增加螯合劑溶解重金屬？將氧化鐵還原溶解，以增加重金屬的釋出，例如鹽酸羥胺(hydroxylamine hydrochloride, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、焦亞硫酸鈉(sodium metabisulfite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)及連二亞硫酸鈉(sodium dithionite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (Peters, 1999)。

界面活性劑



- 界面活性劑是指同時具有親水基與疏水基的分子。在低濃度時界面活性劑會以單體存在，而超過某一濃度時界面活性劑即形成微胞，此濃度稱為臨界微胞濃度 (critical micelle concentration, CMC)，在CMC以上時溶液中是單體與微胞共存。
- 界面活性劑之主要特性包括，可降低表面張力及具有表面吸附等作用。界面活性劑若以其分子結構或在水中解離的情形，可區分為兩性離子型、非離子型及離子型，又離子型界面活性劑可依其主體分子中之極性基電荷，再區分為陰離子型界面活性劑與陽離子型界面活性劑。



生物性界面活性劑



- 生物性界面活性劑與一般界面活性劑相似(除了非離子界面活性劑外)，去除重金屬的可能機制是在土壤表面形成半微胞(hemicelle)或變微胞(admicelle)狀態(Harwell et al., 1985; Mulligan et al., 2005)，降低表面張力之後減少土壤與重金屬之間的吸附力，然後將重金屬融入微胞中再藉水力傳輸作用使重金屬移出土壤。
- 生物界面活性劑比合成界面活性劑的CMC值低很多，因此產生微胞的效率較高，且在高鹽度下仍能降低水的表面張力與界面張力(van Dyke et al., 1991)。
- 在許多生物界面活性劑中，目前以鼠李糖脂(rhamnolipid)、聚麩胺酸(polyglutamic acid, PGA)與皂素(saponin)等三種螯合型之生物界面活性劑較為普遍且易取得，其中鼠李糖脂與PGA是微生物利用碳氫化合物之後的代謝產物，甚至可以廢棄物為基質而產生，而皂素則可自許多植物中萃取得到。

化學萃取法的操作

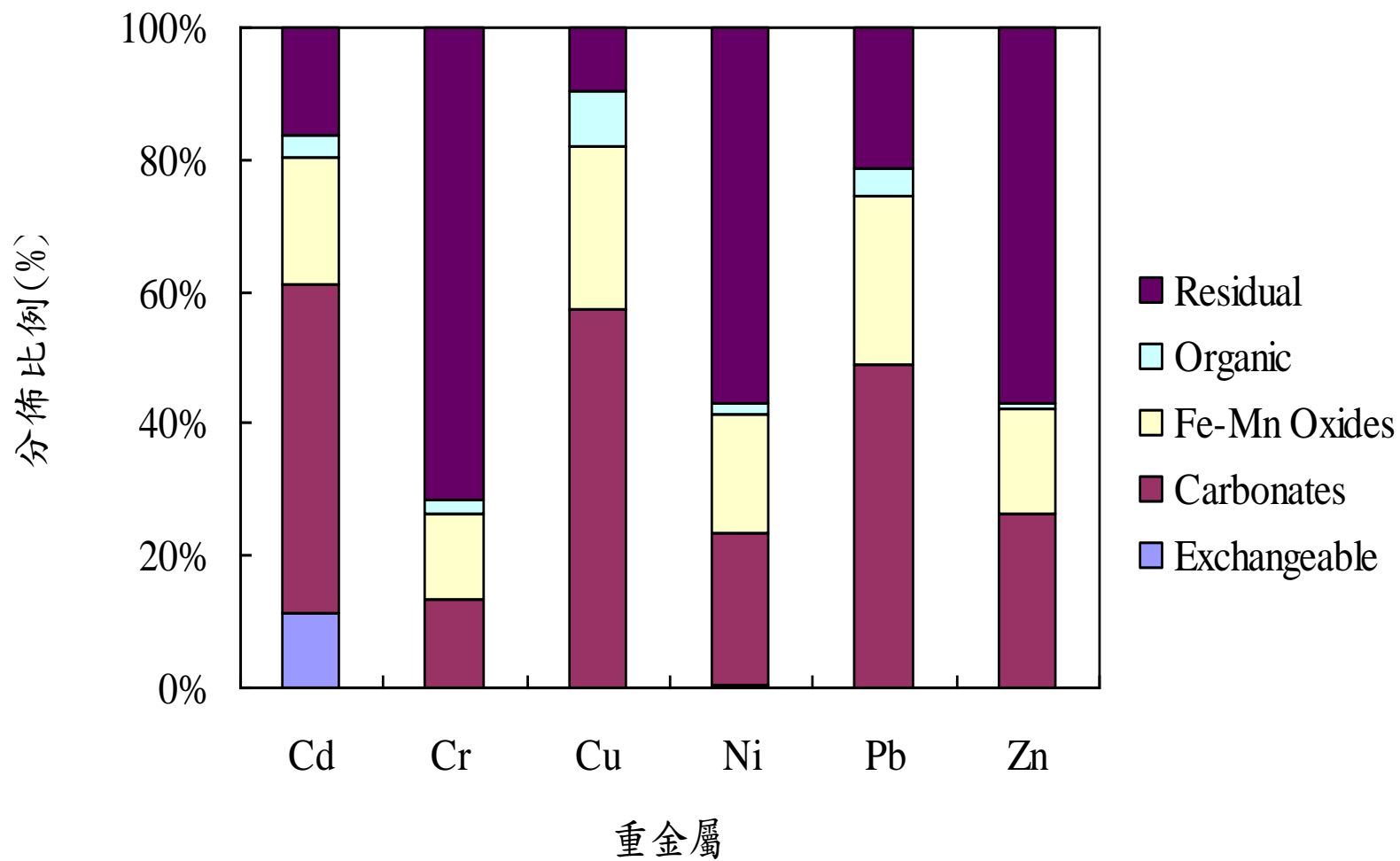


- 化學萃取法成敗關鍵取決於萃取劑種類、土壤理化特性及重金屬在土壤中之移動性和反應活性。影響因子中大致可分為三類:(1)萃取操作因子、(2)重金屬因子以及(3)土壤因子。
- 萃取操作條件是人為控制因素，例如萃取試劑種類之選用、濃度的調配、土樣與萃取試劑的比例、反應時間及震盪頻率。反應時間不足無法達到萃取之最大效果，若時間過長則又可能形成重金屬再吸附之問題(Peters, 1999)。
- 土樣與萃取劑之混合比例不但影響整治成本，也會影響萃取效果，萃取劑之體積與土壤重量比值必須維持在最小以減少廢水處理量，但又須足夠使土樣與萃取劑充分接觸。
- 在萃取劑濃度上之設定除萃取效果外，也需考量到試劑對土壤本身毒性的影響及整治成本等問題(Lestan et al., 2008)。

化學萃取法案例



- 利用三種化學試劑(HCl、 CaCl_2 及EDTA)，萃取某一多種重金屬污染之土壤。
- 鎘、銅、鉛以EDTA萃取時具有極高的去除效率，分別可達81.93%、62.94%及75.17%；HCl除了對鎘呈現較佳去除效果，效率可達59.54%，但對其他重金屬去除效果皆不顯著； CaCl_2 在萃取實驗中對所有測試之重金屬去除效果均不佳。
- 由序列萃取法得知，重金屬交換態所佔比例較少，會造成 CaCl_2 不易移除交換性重金屬而使萃取效率變差。
- 由本研究得知，部分重金屬如鉻、鎳及鋅與土壤形成較強之鍵結態，因而不易以酸液溶出或是以離子交換方式攜出，而EDTA為復育該場址污染土壤之較佳選擇。



結語



- 化學萃取法成敗關鍵取決於萃取劑種類、土壤理化特性以及重金屬在土壤中之移動性及反應活性。
- 化學萃取法在近三十年來已有很多實驗室與模場研究成果，國內真正將酸洗等化學萃取應用在實場的案例很少，原因被認為是效果不好，特別是高濃度的場址，所以無法吸引更多的整治業者投入，
- 如果能掌握污染源及重金屬分配在土壤中的各種匯池，選擇適當的試劑與條件，破壞該匯池，即可順利溶解並移出重金屬。



感謝聆聽

