

開發生物炭水凝膠複合材料於去除土壤重金屬 污染

Development of Biochar Hydrogel Composites For Removing of Heavy Metal in Soil

國立臺灣大學生物環境系統工程學系

博士生

碩士生

副教授

何恭慧

王力寬

潘述元

Kung-Hui He

Li-Kuan Wang

Shu-Yuan Pan

摘要

為實現綠色土壤韌性整治，結合土壤重金屬控制、農業廢棄物資源化及土壤碳匯等前瞻國際趨勢，本研究開發生物炭-水凝膠複合材料，利用生物炭之高穩定結構性質作為基質，搭配具有三維交聯結構之水凝膠材料，製作成一複合材料，進行土壤中重金屬固定或去除。本實驗一方面透過此複合材料之高重金屬吸附容量，減低重金屬於土壤中移動之能力；另一方面，水凝膠可實現土壤營養鹽與水分保持之功能，減少農業非點源污染，並增加作物與土壤健康程度；同時，此材料最終能將生物炭作為一儲碳媒介，增強土壤碳匯量，協助貢獻我國淨零排放之目標。因此，本研究目標包括開發新穎生物炭水凝膠複合材料，以我國農業副資材做為原料，建立本土資源化複合材料製備程序；進行土壤重金屬吸附試驗，評估複合材料對於土壤重金屬吸附功能之績效，並鑑別材料關鍵物化性質與土壤重要功能之關聯性；建立資源化複合材料之反應動力學與等溫吸附模型，並進行初步成本效益分析。根據重金屬液相吸附實驗結果，顯示於吸附水溶液中之 Cu^{2+} 之去除效率至少可達 94.7%；對於水溶液中 Pb^{2+} 之去除效率可達 73~89%時。根據測得實驗數據及 Cu 與 Pb 各自電位-pH 圖，顯示兩種重金屬於實驗環境中之主要物種為離子態，去除機制主要為離子型吸附，並未產生沉澱。此外，於，建立動力學與熱力學模型，本研究開發之三種配方複合材料，分析其在液相試驗吸附 Cu^{2+} / Pb^{2+} 時，偽二階動力學模型可更好地模擬吸附行為，且進行吸附時主要以化學性吸附為主要吸附方式。最後，本研究亦進行實際受污染土壤試驗，結果顯示：添加複合材料（配比 100：5） Cu^{2+} 減少 14.4 %， Pb^{2+} 減少 10.4 %；添加複合材料（配比 100：10） Cu^{2+} 減少 20.1 %， Pb^{2+} 減少 24.2 %。綜合以上，施用複合材料於污染土壤確實能減少土壤中的 Cu^{2+} / Pb^{2+} 含量。

關鍵詞：資源化材料、重金屬、生物炭、碳中和、韌性整治

Abstract

For the sake of green soil resilience remediation (combined with important international trends such as soil heavy metal control, agricultural waste circulation, and soil carbon sequestration), this research project aims to develop a biochar-hydrogel composite material. This composite material incorporates the highly stable structural properties of biochar as a matrix, and combines with a hydrogel material with a three-dimensional cross-linked structure. The composite material can be used to fix (or immobilize) heavy metals in soil due to its high adsorption capacity of heavy metal, thereby reducing the mobility of heavy metals in the soil. The composite can also realize the function of soil nutrient and water retention, reduce agricultural non-point source pollution, and increase crop and soil health. In the meantime, the composite material can be ultimately considered as a carbon storage medium to enhance soil carbon sink and help contribute to our country's goal of net zero emissions. The objectives of this project are (1) to review the international progress on circular materials, and their ability to improving soil properties and enhancing soil carbon sinks; (2) to develop a biochar-hydrogel composite using agricultural byproducts as a raw material, and its associated the preparation process; (3) to evaluate the performance of composite materials on soil heavy metal adsorption using the real polluted soils with representative crops, and identify the correlation between physico-chemical properties of composite materials and important soil functions; (4) to establish reaction kinetic and isothermal adsorption models for the developed composite materials, to conduct a preliminary cost-benefit analysis, and propose the standard operation procedure for the develop composite materials. The results of this study show that the removal efficiency of the novel composite material for Cu^{2+} in aqueous solution is at least 94.7%. For Pb^{2+} in aqueous solution, the removal efficiency can reach 73-89%. Based on the experimental data obtained and the potential-pH diagrams for Cu and Pb, it is evident that the main species of these two heavy metals in the experimental environment are in ionic form, and the removal mechanism is primarily ion exchange adsorption without precipitation. In addition, by establishing kinetic and thermodynamic models, three formulated composite materials developed in this study were analyzed for their adsorption behavior in liquid-phase tests for copper/lead ions. The pseudo-second-order kinetic model better simulated the adsorption behavior, indicating that chemical adsorption is the main adsorption mechanism during the adsorption process. Finally, actual contaminated soil tests were conducted, and the results showed that the addition of the composite material (at a ratio of 100:5) reduced copper ions by 14.4% and lead ions by 10.4%. With the addition of the composite material (at a ratio of 100:10), copper ions decreased by 20.1% and lead ions decreased by 24.2%. In conclusion, the application of the composite material to contaminated soil effectively reduces the levels of copper/lead ions in the soil.

Keywords: Recycling materials, heavy metals, biochar, carbon neutrality, toughness remediation

一、前言

我國土壤重金屬污染整治策略分為「移除土壤污染物」及「穩定化土壤污染物降低危害風險」，而「移除土壤污染物」為國內現行使用廣泛策略，其技術包括耕犁工法及離地處理法等。輕度重金屬污染之土壤通常採用耕犁工法進行土壤重金屬濃度的稀釋，而較嚴重之重金屬污染土壤則透過離地處理法。「穩定化土壤污染物降低危害風險」則是透過添加無害之土壤改良劑至污染土壤中，改變土壤物化性質，使重金屬以較低溶解度、生物有效性及移動性存在於土壤中，進而達到降低重金屬危害目的。相較前者，穩定化土壤污染物策略可利用改良劑及土壤吸附之作用，在短時間內降低重金屬之移動性，並減少人力投入，因此，被視為是具有技術前瞻性及推廣可行性高的土壤污染改善技術。

為實現綠色土壤韌性整治，結合土壤重金屬控制、農業廢棄物資源化及土壤碳匯等前瞻國際趨勢，本研究開發「生物炭-水凝膠複合材料」，利用生物炭之高穩定結構性質作為基質，搭配具有三維交聯結構之水凝膠材料，製作成一複合材料，進行土壤中重金屬固定或去除。本研究一方面透過此複合材料之高重金屬吸附容量，減低重金屬於土壤中移動之能力；另一方面，水凝膠可實現土壤營養鹽與水分保持之功能，減少農業非點源污染，並增加作物與土壤健康程度；同時，此材料最終能將生物炭作為一儲碳媒介，增強土壤碳匯量，協助貢獻我國淨零排放之目標。本計畫所開發之生物炭水凝膠複合材料（資源化材料）製備方法與土壤碳匯檢測方法，未來將可延伸應用至國內具高污染潛勢之農地，例如：彰化、高雄、臺中等，評估此材料對於農地中關鍵重金屬固定之效能及其對於土壤碳匯所提供之額外貢獻與儲碳效益，實現永續韌性整治之目標。

本研究旨在透過農業剩餘資材高值化路徑，開發跨域新興資源化材料（生物炭水凝膠複合材料），並將其應用於土壤重金屬固定與土壤碳匯增強，以達成土壤永續韌性治理、淨零碳排與循環經濟等三大目的。主要研究目標包括：

1. 開發新穎生物炭水凝膠複合材料，以我國農業剩餘資材（例如稻殼、稻稈）做為原料，建立本土資源化複合材料製備程序。
2. 評估複合材料對於實際受污染土壤重金屬吸附之績效，並鑑別材料關鍵物化性質與土壤重要功能之關聯性。
3. 建立資源化複合材料之反應動力學與等溫吸附模型（針對土壤重金屬固定）

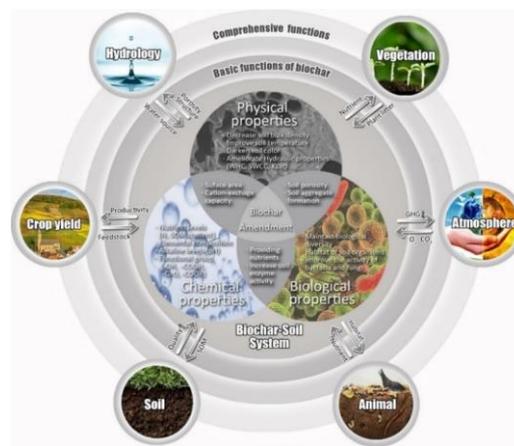
二、文獻回顧

1. 農業剩餘資材製備生物炭

農業生物質（Agricultural Biomass）具有豐富之有機及無機營養元素 [1]，可透過低溫熱處理製作成「生物炭」（Biochar）產品，並再利用至農業中做為土壤改良劑，具有農業剩餘資材資源化與「循環經濟」之理念。生物炭可藉由熱化學轉化（Thermochemical

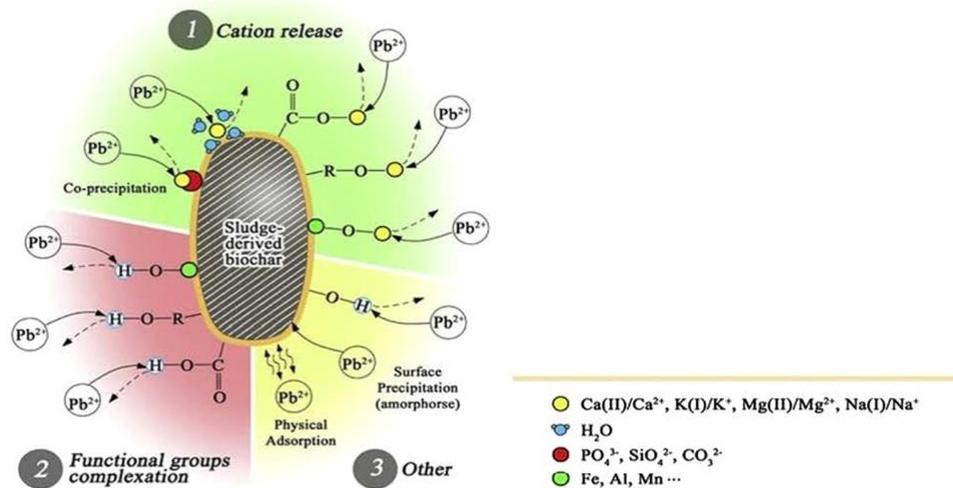
Conversion) 程序製得，其適宜反應溫度為 350~700 °C，並且隨著熱裂解溫度改變，生物炭之比表面積、pH 值、孔隙率、穩定性及碳含量等性質皆會隨之改變 [2]。一般而言，熱化學轉換程序之溫度越高，生物炭產率會下降，但其碳含量與孔隙率會增加；此外，熱化學轉換程序加熱升溫速率，亦是一重要製備參數，快速升溫會使原料之有機物質快速轉化成氣態及液態產物，而緩慢提升熱裂解溫度（例如 10 °C/min），則會在轉化過程中形成更加穩固之結構，達到更高之生物炭產率，因此於熱化學轉換時成為更常使用之升溫手段 [3]。

生物炭若施用於土壤中作為土壤改良劑，改善土壤物化性質及微生物群落（詳如圖一所示），功能包括保持水分、增加植生與作物產量、提供動物棲所與減少土壤溫室氣體排放等。生物炭多孔隙結構可吸附水分，使土壤保水能力增強，並對植物與微生物生長造成正向影響。生物炭添加亦可減少土壤中養分因淋洗作用而流失，因此可維持土壤肥沃度，減少肥料施用量，並提高作物產量。



圖一、生物炭與環境系統交互作用(資料來源：[4])

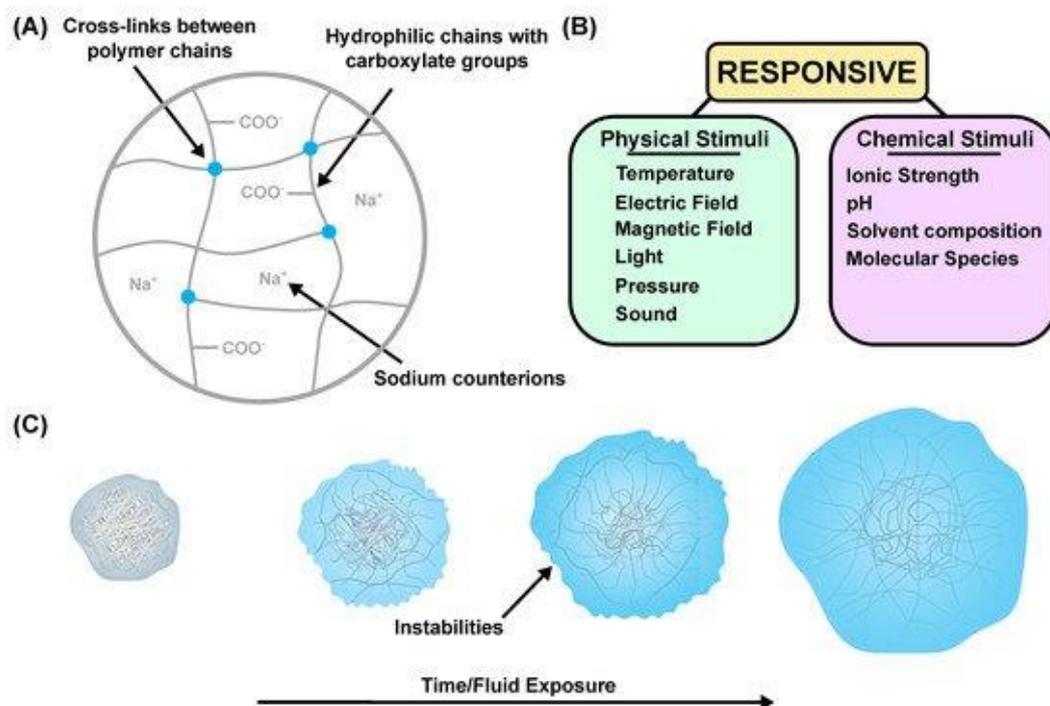
此外，生物炭亦可改變土壤導電度，配合其多孔表面性質，吸附與固定土壤中重金屬，達到重金屬固定之韌性整治效益。以土壤中鉛為例（圖二），生物炭可透過陽離子交換，將鉛離子共沉澱在其表面；透過其表面官能基，與鉛形成錯合物固定之；透過物理吸附等方式來降低重金屬之生物有效性。生物炭可由生物質經熱化學程序製備，然而生物炭本身吸附容量不高，且難以吸附不同種類之污染物，因此，國外研究常會將生物炭再改造，製成複合型材料，以提高其於土壤中固定重金屬之效率。



圖二、生物炭降低重金屬生物有效性示意 (資料來源：[5])

2. 水凝膠材料穩定土壤重金屬移動

「水凝膠」(Hydrogel) 具有良好之保水性質，且具有穩固土壤結構之能力，並能穩固化土壤中重金屬，因此，國外研究亦可發現使用水凝膠做為土壤改良劑之試驗，具有相當前瞻性。水凝膠是由鬆散之交聯網絡聚合而成，具有高度親水性官能基(例如： OH 、 $-\text{CONH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 等)，詳如圖三所示，因此水凝膠可吸收高達自身數百倍重量之水溶液 [6]。由於其獨特之孔隙結構、良好生物相容性、及強大之保水性質，水凝膠已成功應用在多種環境領域，包括做為廢污水處理之薄膜材料 [7]、作為土壤改良劑提升保水性 [8] 等。



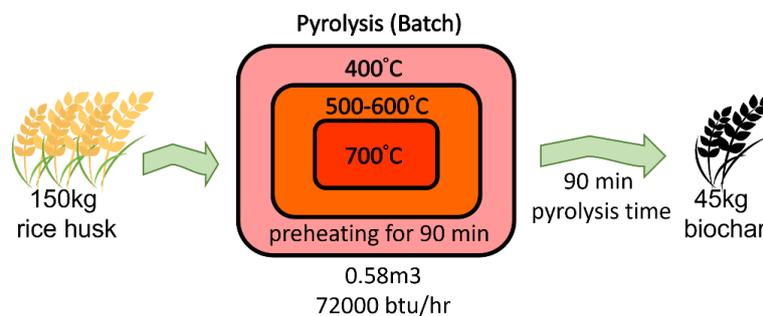
圖三、水凝膠之官能基與結構示意圖(資料來源：[9])

水凝膠固定重金屬的機制有靜電交互作用、氫鍵、離子交換、表面錯合、 π - π 鍵交互作用、螯合等，其中離子交換作為主要的去除機制，主要發生於存在質子的官能基上（例如羥基及羧基），金屬離子和質子交換並被水凝膠固定；同時，重金屬的去除效率，也和水凝膠上可利用之官能基數量或金屬離子半徑有關 [37]。

三、研究方法

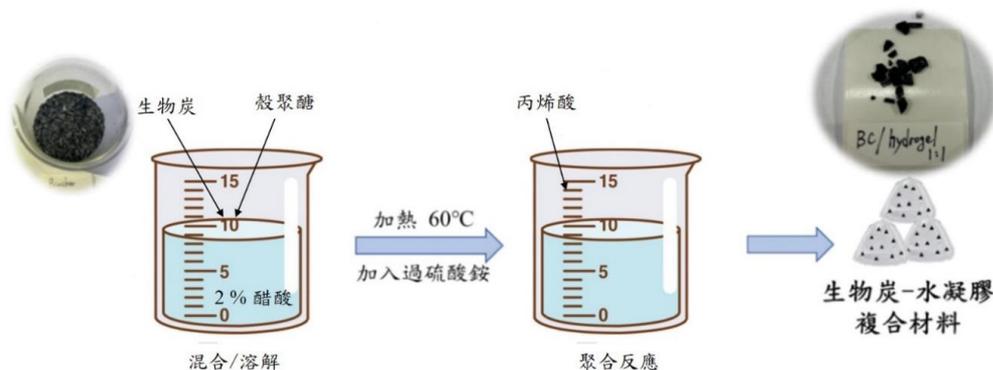
1. 開發新穎生物炭水凝膠複合材料

本研究以農業剩餘資材稻殼為原料，將稻殼經熱處理碳化後製成生物炭，處理流程，詳如圖四所示。生物炭依生物質原料、熱處理條件及添加物種類不同，而在物化性質上會有很大差異。本研究首先針對生物炭之碳氮比 (C/N Ratio)、元素組成、陽離子交換能力 (Cation Exchange Capacity)、孔隙率、比表面積等物化性質進行分析，以了解其關鍵性質。



圖四、本研究進行稻殼生物炭製備程序 (資料來源：本團隊繪製。)

製作完後生物炭可再做為水凝膠合成程序原料之一，製備一複合材料 (流程詳如圖五所示)，首先以去離子水沖洗生物炭數次，將雜質 (灰燼、鹽類) 去除乾淨後，置於烘箱烘乾 (80 °C)；之後將其敲碎後過篩，以完成生物炭前處理。於燒杯中準備 2% (v/v) 醋酸，持續通入氮氣並將殼聚糖加入後使其完全溶解，隨後再於燒杯中加入前處理過之生物炭，並持續攪拌 (30 分鐘) 至混合均勻。將此混合物加熱 (60 °C) 並加入過硫酸銨，隨後靜置 15 分鐘，使其與殼聚糖產生自由基，以利後續聚合反應。接著再加入丙烯酸起始聚合反應，溫度設定在 60 °C 並劇烈攪拌四個小時，使其充分反應。



圖五、本研究進行水凝膠-生物炭複合材製作之流程圖 (資料來源：本團隊繪製)

2. 複合材料液相吸附測試

生物炭-水凝膠材料可作為土壤中重金屬進行吸附與固定，為了解其吸附重金屬能力之最大吸附容量，本研究先進行重金屬水溶液（燒杯）試驗，實驗步驟如下：取配製好之重金屬溶液 200 mL 於燒杯中，加入 300 mg 生物炭水凝膠材料，靜置 12 小時後取 10 mL 溶液進行重金屬濃度分析 (ICP-OES)。生物炭水凝膠材料之吸附容量，詳如式(1)所示：

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

其中， C_0 是重金屬離子之初始濃度 (mg/L)， C_t 是重金屬離子吸附 12 小時後之濃度 (mg/L)， V 是溶液體積 (L)， m 是施加生物炭水凝膠之重量 (mg)。

3. 受污染土壤施用複合材料吸附測試

為增加實際土壤整治之運用，本研究採取台南市 OO 區 OO 段 OOO 地號編號 S01 之實際受污染土地土壤（主要以銅與鉛污染為主）進行評估。本研究將受污染土壤置於盆栽內，並設定施用不同複合材料之濃度（0%、5%、10%），以頂部澆灌方式，將灌溉水約 50 mL 加入盆栽內，並靜置 24 h 等待吸附平衡。吸附平衡後取出土壤烘乾及過篩，將複合材料與土壤分離後，把土壤進行微波消化後進行重金屬濃度分析。

4. 吸附動力學及熱力學模型

關於吸附動力學，本研究使用偽一階（Pseudo-First-Order）與偽二階（Pseudo-Second-Order）動力學模型，用來描述重金屬於土壤中吸附固定之行為與速率。偽一階與偽二階動力學模型常用來描述重金屬之吸附機制。偽一階反應模型用來描述兩種反應物濃度乘積成正比，但一反應物濃度幾乎不改變，或是兩者濃度差異極大的情形，其線性表示式如下表示：

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (5)$$

偽二階反應模型則常用來描述環境中固體吸附重金屬的動力機制，其線性表示式如下所示：

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

其中， Q_e (mmol g⁻¹) 表示平衡時重金屬吸附量， Q_t (mmol g⁻¹) 表示在 t 時間吸附之重金屬重量。 K_1 (min⁻¹) 與 K_2 (g mmol⁻¹ min⁻¹) 分別表示偽一階與偽二階反應模型之速率常數。

使用 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附模型，計算此複合材料之相關熱力學性質。Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附模型常被用來描述等溫吸附表現，其中 Langmuir 模型

如下表示：

$$Q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

其中， Q_{max} (mmol g⁻¹) 為最大吸附量， C_e (mmol L⁻¹) 為達到吸附平衡時溶液內的重金屬濃度， Q_e (mmol g⁻¹) 為達到吸附平衡時的吸附量， K_L (g mmol⁻¹) 為 Langmuir 吸附常數。

Freundlich 等溫吸附模型如下表示：

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

其中， K_F (mmol g⁻¹) 為指標性常數，用以描述吸附劑之可能最大吸附量， $1/n$ (0~1) 為反應吸附劑之吸附強度。

四、研究結果

1. 複合材料實驗室規模製備程序

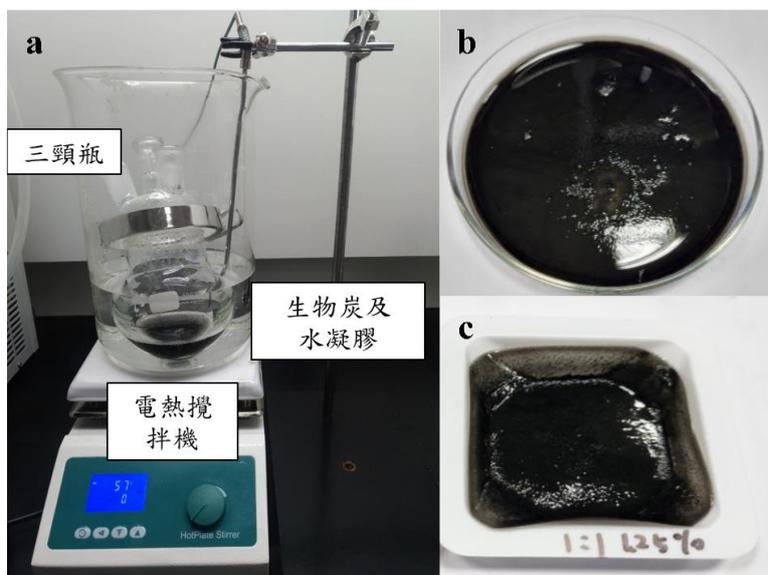
設計製作水凝膠-生物炭複合材料配方，詳如表一所示，成功組別共為三種配比編號，包括編號 A (生物炭：水凝膠配比为 1:1)、編號 B (生物炭：水凝膠配比为 1:2) 及編號 C (生物炭：水凝膠配比为 2:1)。

表一、本研究製作水凝膠-生物炭複合材料配方

編號	配比	生物炭 (BC)	殼聚糖 (CTS)	過硫酸銨 (AP)	丙烯酸 (AA)
A	1:1	1.0 g	1.0 g	0.2 g	11.2 mL
B	1:2	2.0 g	1.0 g	0.2 g	11.2 mL
C	2:1	0.5 g	1.0 g	0.2 g	11.2 mL

資料來源：本研究設計。

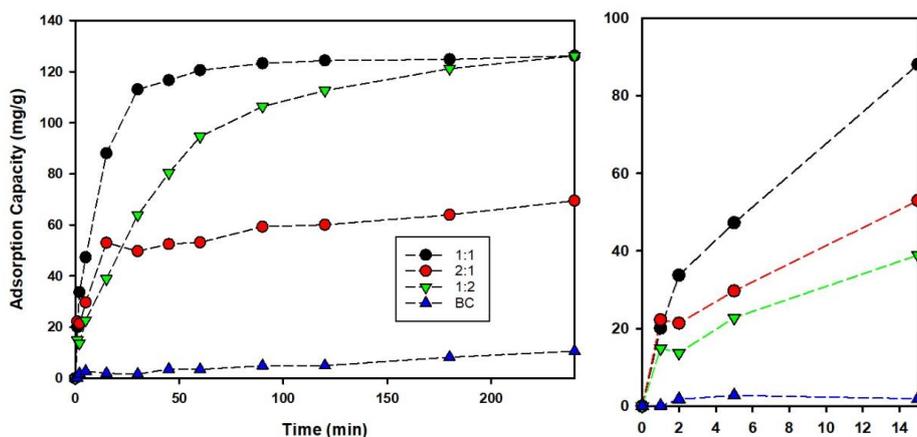
編號 A 配比为例，本研究將 1.0 g 殼聚糖溶於 100 mL 醋酸溶液後，加入預先磨碎的生物炭粒攪拌均勻後，將溶液加熱至 60 °C 後，加入 0.2 g 過硫酸銨並靜置 15 分鐘，隨後加入 11.2 mL 丙烯酸並劇烈攪拌 4 小時，實驗裝置如圖六 (a) 所示。反應完成後，利用氫氧化鈉溶液將 pH 值調整至 5~6，並放入烘箱烘乾、磨碎即完成複合材料製備。



圖六、製備複合材料之設備與成品：(a) 為制備材料之設備；(b) 為調整完 pH 值之凝膠狀材料；(c) 為烘乾後之材料

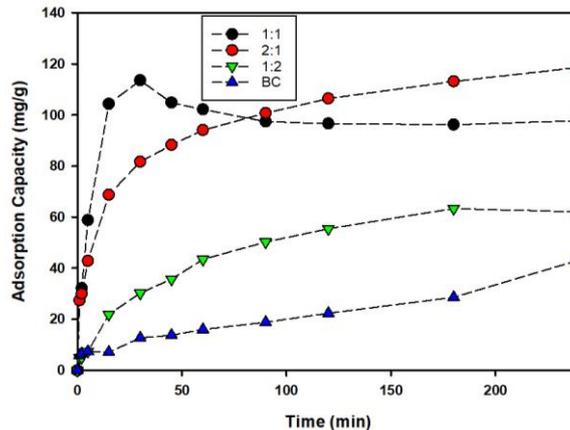
2. 複合材料液相吸附試驗

藉由採樣不同吸附時間之銅離子及鉛離子溶液，來了解複合材料在短、中及長時間之吸附表現，及其達吸附平衡所需之時間，用以推算未來連續操作之停留時間。由圖七可發現，配方比 1/1 (編號 A) 材料在吸附 240 分鐘後，吸附容量可以達到 126 mg/g，以及 94.6% 去除率；此外，1/1 材料在大約 30 分鐘時即可趨近吸附平衡，相較於其他種配方快上許多。配方比 1/2 (編號 B) 材料在吸附 240 分鐘後，吸附容量也可以達到 126 mg/g，以及 94.6% 的去除率，但吸附曲線卻是隨時間快速增加，並在約 90 分鐘後才趨緩。配方比 2/1 (編號 C) 材料大約在 15 分鐘時趨近吸附平衡，並在 240 分鐘後吸附容量達到 69 mg/g，去除率為 52.1%。單純使用生物炭粉粒進行的吸附試驗，吸附容量則為 10 mg/g，去除率為 7.9%。



圖七、銅離子吸附試驗之複合材料吸附容量 (黑線為配方 A、綠線 B、紅線為配方 C、藍線為生物炭粉進行吸附)

由圖八可發現，配方比 1/1（編號 A）材料在吸附 30 分鐘時即達到吸附平衡，並隨著時間些微下降後，在 240 分鐘的吸附容量可以達到 97.9 mg/g，去除率約為 73.4%。配方比 1/2（編號 B）材料吸附容量隨著時間略微增加，並在 240 分鐘後達到 60.0 mg/g，其去除率為 45%。配方比 2/1（編號 C）材料，其吸附容量先是隨著時間快速增加，約在 15 分鐘後略為趨緩，並在 240 分鐘後吸附容量達到 118.0 mg/g，去除率為 89.0%。單純使用生物炭粉粒進行的吸附試驗，吸附容量則為 43.2 mg/g，去除率為 32.4%。



圖八、鉛離子吸附試驗之複合材料吸附容量關係圖（黑線為配方 A、綠線 B、紅線為配方 C、藍線為生物炭粉進行吸附）

3. 複合材料銅/鉛競爭吸附

研析製備複合材料時殼聚醣濃度改變對於重金屬吸附效率之影響，並評估不同濃度對於銅與鉛之吸附效率，所採用的配方比 1:1 其結果彙整詳如表二所示。結果顯示：隨著添加殼聚醣濃度增加，對於銅與鉛離子之去除率皆呈現下降趨勢。以殼聚醣濃度為 1% 為例，分別使用單一銅或鉛重金屬溶液（初始濃度為 200 mg/L），使用本複合材料之銅與鉛離子去除率分別為 71.1% 及 90.2%。於競爭吸附結果顯示，銅離子去除率皆較鉛離子低；以殼聚醣濃度為 1% 為例，混和銅鉛重金屬溶液（初始濃度皆為 200 mg/L），使用本複合材料之銅與鉛離子去除率分別為 80.2% 及 87.0%。因此，綜合以上，本研究開發最適之複合材料配方，建議其中水凝膠成型所使用殼聚醣之濃度，應設定為 1% (wt)。

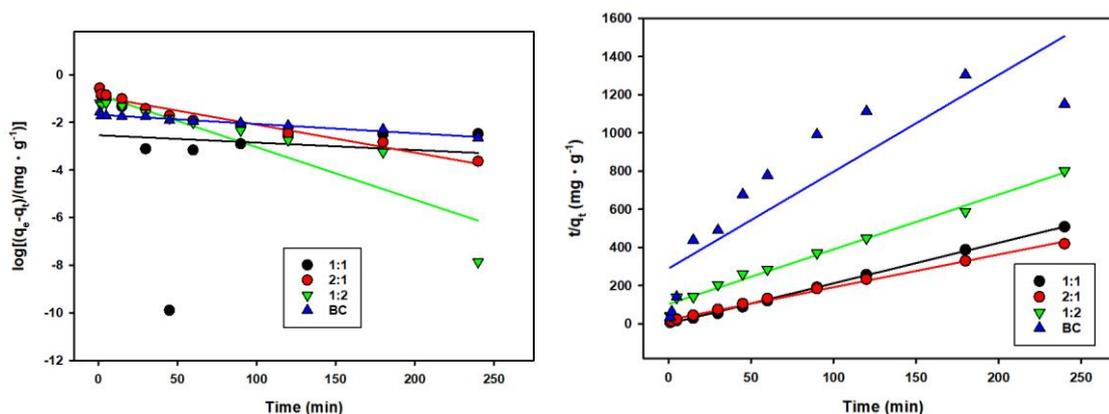
表二、不同殼聚醣添加比例對不同重金屬溶液之去除率比較表。

殼聚醣添加比例 (%)	添加重金屬濃度 (mg/L)	單一重金屬情境		混合重金屬情境	
		Cu ²⁺ 去除率 (%)	Pb ²⁺ 去除率 (%)	Cu ²⁺ 去除率 (%)	Pb ²⁺ 去除率 (%)
1.00	200	71.1	90.2	80.2	87.0
1.25	200	52.8	95.9	53.1	69.5
1.50	200	29.3	52.6	27.6	42.8
2.00	200	40.2	31.5	-	-

註：殼聚醣濃度欄位中 1、1.25、1.5、2% 表示每 100 mL 溶質（2% 醋酸）所添加的殼聚醣重量濃度。

4. 吸附動力學/熱力學模型

偽二階模型之模擬情況如圖九所示，其中 1-1、2-1、1-2 皆具有良好的擬合性 ($R^2 > 0.99$, $R^2 = 0.99$, $R^2 = 0.98$)，且模型估計吸附量與實驗測得吸附量之相對誤差分別為 2%、-2%、7%，由於其模擬效果與預測吸附量皆較為一階模型有更好的表現，因此，針對 1-1、2-1、1-2 三種配方的複合材料在吸附銅離子時，偽二階模型可以更好的模擬此吸附行為，且進行吸附時主要以化學性吸附為主要吸附方式。



圖九、銅/鉛離子吸附之偽二階動力學模型（液相吸附）

表三、複合材料吸附鉛離子之動力學參數

配比	實驗吸附量 (mg/g)	銅離子			鉛離子		
		K_2 (mg/g/min)	q_e (mg/g)	R^2 (-)	K_2 (mg/g/min)	q_e (mg/g)	R^2 (-)
純生物炭	43.2	0.0068	10.0	0.89	2.7×10^{-6}	38.7	0.78
1:1	113.6	0.0269	61.7	0.85	1.8×10^{-4}	97.7	0.99
2:1	118.7	0.0122	38.0	0.81	4.1×10^{-6}	119.5	0.99
1:2	63.5	0.0178	110.5	0.99	3.1×10^{-6}	67.3	0.97

使用 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附模型，計算此複合材料之相關熱力學性質，計算得之複合材料用於吸附「銅」離子吸附常數，結果詳如表四所示。根據計算結果顯示：本研究得到複合材料配比 1-1 及 1-2 對銅離子之吸附常數較高，對銅離子吸附量也較高。

表四、新穎材料吸附銅離子之等溫吸附模型常數

配比	實驗吸附量 (mg/g)	K_L (g/mmol)	K_F (g/mmol)
純生物炭	10.6	0.041	0.079
1:1	126.2	8.344	0.946
2:1	69.5	0.518	0.521
1:2	126.3	8.338	0.946

本研究計算得之複合材料用於吸附「鉛」離子吸附常數結果，詳如表五所示。根據計算結果顯示：可得到複合材料配比 2-1 對鉛離子的吸附常數較高，對鉛離子吸附量也較高。複合材料配比 1-1 對鉛離子的吸附常數次高。

表五、新穎材料吸附鉛離子之等溫吸附模型常數

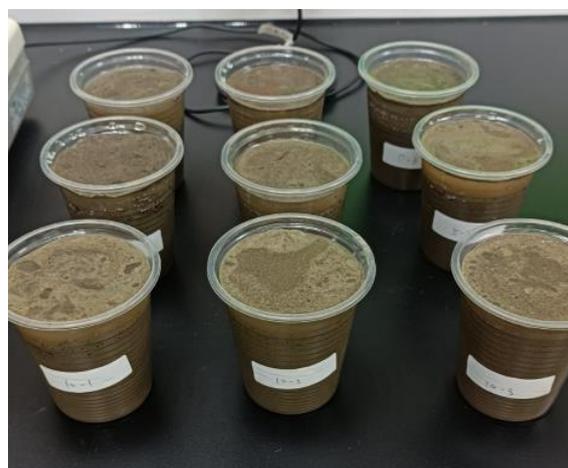
配比	實驗吸附量 (mg/g)	K_L (g/mmol)	K_F (g/mmol)
純生物炭	43.2	0.745	0.324
1:1	113.6	8.946	0.852
2:1	118.7	12.570	0.890
1:2	63.5	1.420	0.477

5. 實際受污染土壤施用複合材料重金屬吸附試驗

利用主要以銅與鉛污染為主之受污染土壤（台南市 OO 區 OO 段之實際受污染土地土壤，土壤已過烘乾並過 0.25 mm 篩網），進行複合材料土壤重金屬吸附測試。以土壤與複合材料（1-1）重量比為 100 比 0、5、10 均勻混合，加入 100 mL 純水並攪拌後靜置 24 小時，詳如圖十所示。由於複合材料水凝膠會吸水顆粒膨脹（平均粒徑約 >1 mm），將泥水通過 0.5 mm 篩網便可將複合材料過篩分離出來，再用 50~100 mL 純水清潔複合材料上殘留的土壤。



依比例秤取污染土壤及複合材料



加入純水並攪拌後靜置 24 小時

圖十、複合材料土壤重金屬吸附測試

將過濾後泥水放入 105 °C 烘箱 1 天將水分烘乾。烘乾後的土壤經微波消化後利用 ICP-AES 測其銅/鉛含量（原污染土樣鋅含量也偏高，也一併測試）。試驗結果如表二十一。未施加複合材料的對照組（100:0），其試驗後銅離子減少 8.9%，鉛離子減少 4.1%，推測是因加水後從土壤溶出的重金屬，因泥水分離過程流失的比例。添加複合材料（配比 100:5）銅離子減少 14.4%，鉛離子減少 10.4%；添加複合材料（配比 100:10）銅離子減少 20.1%，鉛離子減少 24.2%。施用複合材料於污染土壤確實能減少土壤中的銅

/鉛離子含量。考量其重金屬吸附過程需先透過水將重金屬從土壤溶於水中，再利用複合材料將其吸附，因此吸附效果會取決於土壤釋放重金屬離子於水中。若於現地試驗中需考量溶於水中之重金屬經水體逕流流入地下水體之比例與被複合材料吸附之比例。

表六、複合材料施用於實際受污染土壤重金屬吸附測試結果

重金屬	吸附前 (mg/kg)	吸附後 (土壤:複合材料)		
		100:0	100:5	100:10
Cu	2122.8±0.7	1934.0±1.8 (減少 8.9%)	1817.7±1.7 (減少 14.4%)	1697.1±0.4 (減少 20.1%)
Pb	1793.7±0.8	1719.9±0.9 (減少 4.1%)	1607.4±1.5 (減少 10.4%)	1359.3±2.2 (減少 24.2%)

五、結論及後續研究

建立之製備生物炭水膠複合材料技術與其對應土壤碳匯量測(方法論)等研究成果，未來可應用於我國受重金屬污染較高潛勢之農地，達到源頭預防之功能，避免作物生長因突發事件重金屬污染造成衝擊；另一方面，此複合材料應具備增強土壤碳匯(儲碳)之能力，能協助貢獻碳中和目標，具高度實用性與前瞻性。本研究除實驗室(控制組別)試驗確認材料之理論績效，更同時試驗實際受銅與鉛污染土地之土壤試驗，相關成果兼具理論與實務應用之潛力。

本研究重點結論包括：

1. 本研究已進行多種不同複合材料配放測試，並成功找出三種合適之複合材料配比，作為後續吸附效率測試使用。
2. 測試重金屬吸附效率：複合材料編號 A (生物炭：水凝膠配比为 1：1)，對於水溶液中 Cu²⁺ 吸附容量為 126 mg/g，去除率可達 94.7%，並於 30 分鐘即可達到吸附平衡；複合材料編號 C (生物炭：水凝膠配比为 2：1)，則對於水溶液中 Pb²⁺ 吸附容量約為 118 mg/g，去除率可達 89.0%。
3. 最佳複合材料製備方式：複合材料配方於殼聚糖濃度添加建議為 1.0 wt%；而複合材料製備時添加氫氧化鈉，可使銅離子去除率大幅提升，因此建議複合材料製作過程中應添加適量 NaOH。
4. 建立動力學與熱力學模型：針對本計畫開發之三種配方複合材料，分析其在液相試驗吸附銅/鉛離子時，偽二階模型可更好模擬吸附行為，且進行吸附時主要以化學性吸附為主要吸附方式。
5. 進行實際受污染土壤試驗：添加複合材料(配比 100：5)銅離子減少 14.4%，鉛離子減少 10.4%；添加複合材料(配比 100：10)銅離子減少 20.1%，鉛離子減少 24.2%。施用複合材料於污染土壤確實能減少土壤中的銅/鉛離子含量。

本研究未來可進一步應用至國內其他重點區域，例如桃園、彰化、高雄等；同時，

基於綜觀且科學性之數據收集與分析，相關成果有利於未來土壤永續韌性整治相關策略研擬與推動之參考依據。本研究未來研究方向包括：

1. 利用受污染土地土壤進行盆栽試驗，觀察複合材料對於環境、生物介面及重金屬之互動關係。受污染土壤種類宜可考慮包含 (1) 高於管制標準之農地土壤，耕犁法、客土法之替代工法；(2) 低於管制標準甚至監測標準之農地土壤，雖符合標準但仍可能被植物攝取累積；(3) 灌溉水含微量重金屬長期澆灌可能造成農地土壤重金屬濃度累積上升，並進入植物體。
2. 依據盆栽試驗結果，建立重金屬質量平衡，計算吸附動力常數，並研析吸附機制；同時，研擬可行之資源化複合材料使用於受污染農地之規範。

六、參考資料

1. Bian, R., et al., Copyrolysis of food waste and rice husk to biochar to create a sustainable resource for soil amendment: A pilot-scale case study in Jinhua, China. *Journal of Cleaner Production*, 2022. 347: p. 131269.
2. Hassan, M., et al., Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis. *Science of The Total Environment*, 2020. 744: p. 140714.
3. Danesh, P., et al., Biochar Production: Recent Developments, Applications, and challenges. *Fuel*, 2022: p. 126889.
4. Zhang, Y., J. Wang, and Y. Feng, The effects of biochar addition on soil physicochemical properties: A review. *CATENA*, 2021. 202: p. 105284.
5. Gholizadeh, M. and X. Hu, Removal of heavy metals from soil with biochar composite: A critical review of the mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. 9(5): p. 105830.
6. Dhiman, J., et al., Effect of hydrogel based soil amendments on heavy metal uptake by spinach grown with wastewater irrigation. *Journal of Cleaner Production*, 2021. 311: p. 127644.
7. Yazdi, M.K., et al., Hydrogel membranes: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 2020. 114: p. 111023.
8. Jnanasha, A.C., A. Kumar, and R.K. Lal, Hydrogel application improved growth and yield in Senna (*Cassia angustifolia* Vahl.). *Industrial Crops and Products*, 2021. 174: p. 114175.
9. Fennell, E. and J.M. Huyghe, Chemically Responsive Hydrogel Deformation Mechanics: A Review. *Molecules*, 2019. 24(19).