

# 強化水田與旱地系統整治：生質水凝膠於重金屬 固定之角色

## Enhancing Soil Remediation in Paddy and Upland Systems: Role of Biomass-Derived Hydrogels in Heavy Metal Immobilization

國立臺灣大學生物環境系統工程學系

博士生

副教授

何恭慧

潘述元

Kung-Hui He

Shu-Yuan Pan

### 摘要

本研究開發一種磁性生質基水凝膠材料，由奈米零價鐵 (nZVI)、殼聚糖 (CS)、海藻酸鈉 (ALG) 與生物炭 (BC) 組成，簡稱為 nZVI/CS/ALG/BC，用於污染農地中重金屬的固定與去除。材料經磁性改質，具備可回收性，有效提升其於實地環境中的應用潛力。批次吸附實驗顯示，該水凝膠的吸附行為符合偽一階動力學模型，且相關係數 ( $R^2$ ) 介於 0.906 至 0.997，具有良好的預測能力。其速率常數 ( $k_1$ ) 範圍分別為：銅  $0.0035\text{--}0.0093\text{ min}^{-1}$ 、鉛  $0.0047\text{--}0.0080\text{ min}^{-1}$ 、鉻  $0.0023\text{--}0.0069\text{ min}^{-1}$ ，顯示出對金屬離子具有高度親和力。此外，等溫吸附實驗結果與 Langmuir 模型高度吻合，顯示該材料為均質表面上的單分子層吸附行為。除了重金屬去除功能外，此材料亦有助於提升土壤養分與水分保持能力，並可減少農業非點源污染風險，進一步改善作物與土壤健康，有助實現永續農業整治目標。實驗亦於水田與旱地條件下進行盆栽測試，模擬重金屬於土壤中的固定與遷移行為，並監測其於土壤、滲出水、植體與水凝膠中之分布情形。另搭配受污染灌溉水之測試，分析重金屬於環境中不同介質之遷移過程。綜合結果顯示，nZVI/CS/ALG/BC 水凝膠為一種具多重功能之環境整治材料，具備良好之重金屬固定效果，並同時支持農業永續發展與污染控制應用潛力。

關鍵詞：回收材料、重金屬、綠色永續彈性修復

### Abstract

This study developed a magnetic biomass-based hydrogel composed of nano zero-valent iron (nZVI), chitosan (CS), sodium alginate (ALG), and biochar (BC), referred to as nZVI/CS/ALG/BC, for the immobilization and removal of heavy metals in contaminated agricultural soils. The incorporation of magnetic properties enables easy recovery of the hydrogel from soil environments, significantly improving its practicality for field applications.

Batch adsorption experiments revealed that the hydrogel's adsorption kinetics follow a pseudo-first-order model, with high correlation coefficients ( $R^2 = 0.906\text{--}0.997$ ), indicating strong predictability. The rate constants ( $k_1$ ) ranged from  $0.0035\text{--}0.0093\text{ min}^{-1}$  for Cu,  $0.0047\text{--}0.0080\text{ min}^{-1}$  for Pb, and  $0.0023\text{--}0.0069\text{ min}^{-1}$  for Cr. Isothermal adsorption data fitted well with the Langmuir model, suggesting monolayer adsorption on a homogeneous surface and strong affinity for target metal ions. Beyond its remediation capabilities, the hydrogel also enhanced soil health by improving nutrient retention, moisture conservation, and reducing the risk of agricultural non-point source pollution. Pot experiments were conducted using both paddy and upland soils to assess heavy metal immobilization efficiency and migration patterns. Metal concentrations in soil, plant tissues, leachate, and the hydrogel were monitored to evaluate environmental behavior. Additional experiments involving contaminated irrigation water were used to trace heavy metal transport across different environmental compartments. Overall, the results demonstrate that the nZVI/CS/ALG/BC hydrogel is an effective, multifunctional material with strong potential for in-situ remediation of heavy metal-contaminated soils, while simultaneously supporting sustainable agriculture and environmental protection.

Keywords: Recycling materials, heavy metals, green sustainable resilient remediation

## 一、前言

隨著工業與農業活動的持續推進，重金屬污染已成為威脅土壤健康與糧食安全的重要環境問題。為因應此挑戰，開發具多功能、可回收且環境友善之修復材料，已成為永續與韌性整治技術的關鍵方向。本研究研製一種磁性生質基水凝膠複合材料，由奈米零價鐵（nZVI）、殼聚糖（CS）、海藻酸鈉（ALG）與生物炭（BC）組成，簡稱 nZVI/CS/ALG/BC，旨在提升污染農地中重金屬（如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ ）之固定與去除效能。

該材料兼具多重機制：nZVI 提供強效的還原與沉澱作用，生物炭及高分子基質展現優異的吸附潛力，而磁性特徵則利於材料施用後的快速回收與循環再利用。與傳統一次性修復劑不同，nZVI/CS/ALG/BC 不僅能有效固定與去除重金屬，還能改善土壤水分與養分保持力，降低農業非點源污染，並促進土壤健康。

更重要的是，本研究將材料應用理念納入綠色韌性整治（GRR）的框架。該材料符合「低能耗、可再生、可回收」的設計思維，透過減少化學藥劑依賴與二次污染風險，降低整治過程中的碳排放；同時，其可回收與可再利用特性，符合循環經濟與資源化利用的永續原則。進一步地，透過模擬田間試驗與質量平衡分析，可建構重金屬在土壤—水—植物系統中的流向模式，評估材料在長期農田管理中的穩定性與修復韌性。

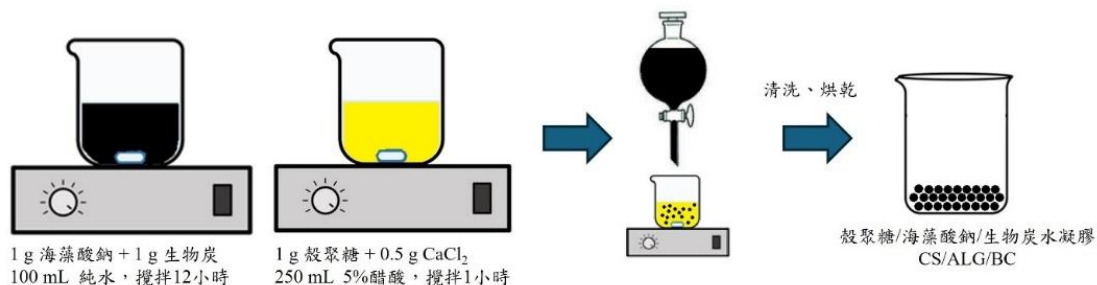
綜上所述，nZVI/CS/ALG/BC 複合材料不僅展現高效吸附與固定能力，更符合綠色與韌性整治理念，能兼顧污染控制、土壤修復與農業永續發展。未來將結合實地試驗

與經濟效益評估，推動其規模化應用，為農地重金屬污染治理提供一條低碳、循環且具韌性的可行途徑。

## 二、研究方法

### 2.1 生質水凝膠製作

殼聚糖/海藻酸鈉/生物炭(CS/ALG/BC)水凝膠球珠的製備步驟如圖 1 所示。首先，將 1 g 海藻酸鈉與 1 g 生物炭加入 100 mL 去離子水中，經持續攪拌至少 12 小時，使海藻酸鈉充分溶解，並均勻分散生物炭，形成一種呈黑色的稠狀膠體溶液。另一方面，另取 1 g 殼聚糖與 0.5 g 氯化鈣溶解於 250 mL、濃度為 5% 的醋酸溶液中，攪拌至完全透明澄清。當兩種溶液均充分溶解後，將海藻酸鈉/生物炭混合液以滴定方式緩慢滴入殼聚糖/氯化鈣溶液中。此時，兩液相遇會立即形成不規則狀的凝膠顆粒，而溶液中的鈣離子則與海藻酸鈉中的羧基發生交聯反應，使其進一步穩定並轉變為較完整的球狀結構。隨後，將所得水凝膠球珠撈出，依序以去離子水與無水乙醇清洗，以去除殘留的酸液與未反應成分。最後，將球珠置於 60 °C 的烘箱中乾燥一日，即可獲得結構穩定的 CS/ALG/BC 複合水凝膠球珠。此材料不僅展現良好的吸水與保水能力，能改善土壤含水狀態；其內部均勻分散的生物炭更賦予了優異的吸附性能，可有效捕捉並固定重金屬離子，展現應用於受污染土壤修復的潛力。(Facchi et al. 2018) (Yu et al. 2024)



資料來源：本團隊繪製。

圖 1 聚醣/海藻酸鈉/生物炭水凝膠球珠 (CS/ALG/BC) 製作流程

奈米零價鐵 (nZVI) 負載程序如圖 2 所示。首先，配製 70 mL、濃度為 0.3 M 的硼氫化鈉 (NaBH<sub>4</sub>) 溶液，作為還原劑；再另行配製 100 mL、濃度為 0.1 M 的硫酸亞鐵 (FeSO<sub>4</sub>) 溶液，其中溶劑比例為乙醇與去離子水 3:7，以利鐵離子穩定存在並減少過度氧化。接著，取 1 g 先前乾燥後所得的 CS/ALG/BC 水凝膠球珠，並加入 \*\*1 g 聚乙二醇 (PEG-2000)\*\* 作為分散與保護劑，將其一併置入硫酸亞鐵溶液中。持續攪拌約 1 小時，使球珠內部孔隙充分吸附 Fe<sup>2+</sup> 離子。完成後，在反應體系中通入氮氣以維持惰性環境，並緩慢滴加 NaBH<sub>4</sub> 溶液。於此過程中，NaBH<sub>4</sub> 將 Fe<sup>2+</sup> 還原為奈米級零價鐵 (nZVI)，並負載沉積於 CS/ALG/BC 球珠的孔隙與表面。反應結束後，將所得複合物取出，依序以去離子水與無水乙醇各洗滌三次，以去除殘留的副產物與未反應物質。最後，將樣品置於 60 °C 烘箱中乾燥 24 小時，即可獲得結構穩定、表面負載奈米零價鐵的 nZVI/CS/ALG/BC 複合材料。該材料不僅保有水凝膠與生物炭的吸附性

能，更具備磁性特徵，有助於重金屬的去除及後續的材料回收。(Tarekegn, Hiruy, and Dekebo 2021)。

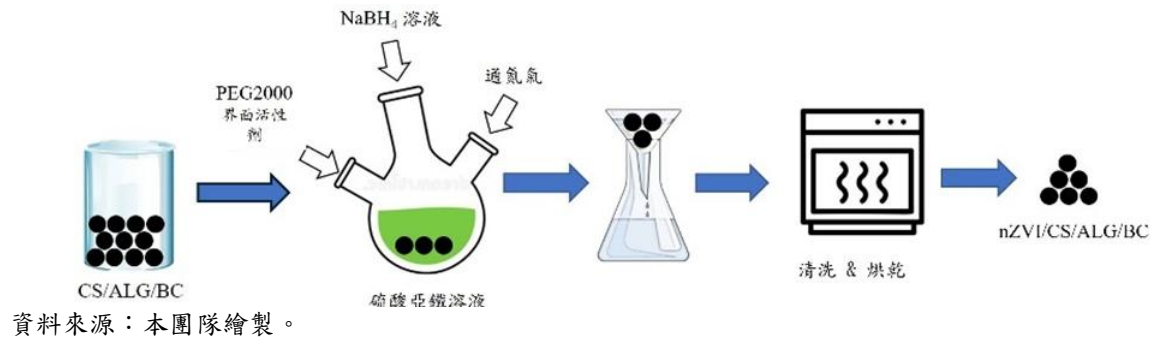


圖 2 負載奈米級零價鐵之步驟

## 2.2 材料吸附試驗

首先，依序配製濃度為 100、200 與 400 mg/L 的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  與  $\text{Cr}^{3+}$  標準重金屬離子溶液，以模擬不同污染程度的環境條件。隨後，取 1 g 預先製備完成之 nZVI/CS/ALG/BC 複合材料，分別加入至 100 mL 含有上述任一濃度的金屬離子溶液中，並置於恆溫磁力攪拌器上進行反應，以確保吸附過程均勻進行。在反應進行過程中，於設定的不同時間點（例如 0、5、10、15、30、60、120、180 及 240 min 等），各自取出 1 mL 反應液，並以去離子水定容至 10 mL，以利後續分析。所有樣品皆經過過濾處理，以避免懸浮固體影響測值。最終，將所得稀釋樣品利用電感耦合電漿發射光譜儀（ICP-OES）進行定量分析，測定溶液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  與  $\text{Cr}^{3+}$  的濃度變化，藉以計算材料的吸附效率與動力學行為。同時，亦同步監測溶液中 Fe 元素濃度，以確認奈米零價鐵（nZVI）在反應過程中是否發生溶出現象，進一步評估材料的穩定性與環境安全性。

## 2.3 盆栽模擬試驗

為評估 nZVI/CS/ALG/BC 複合水凝膠材料在不同農田環境下的重金屬固定與流動行為，本研究建立 模擬水田與旱田大盆栽試驗系統，並同時進行 重金屬流向分析與質量平衡建構。重點觀測的環境介面包括：土壤、灌溉水滲流/逕流水、作物植體以及水凝膠複合材料。在 模擬水田試驗中，選用二期稻作為指標作物，試驗期程設定為 120 天，並控制環境溫度約  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以模擬典型稻田栽培條件。在 模擬旱田試驗中，選用 落花生及 小白菜作為測試作物，前者為經濟作物代表，後者則因其對重金屬吸收能力強，可作為敏感指標作物。試驗設計中，於種植前先行測定 土壤基質、灌溉水及水凝膠複合材料的重金屬背景含量。作物收穫後，對各介面樣品（包括土壤、逕流/滲流水、作物組織以及殘留水凝膠材料）進行重金屬濃度測定，藉以追蹤其遷移與累積行為，並進一步繪製 重金屬質量流向圖。此外，亦同步分析土壤中有機碳、氮、磷等養分含量，以評估材料對土壤肥力及養分循環的影響。

質量平衡模型，本研究建立重金屬於土壤中之質量平衡模式，詳如圖 3 所示。土壤中重金屬質量平衡模式可由式 (1) 所得。其中，M 為單位土壤面積之重金屬總量 ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )，t 為時間（設定為天，縮寫 day）， $m'$  為質量流率 ( $\text{mg}/\text{cm}^3/\text{day}$ )，in 代表重金屬引入途徑、out 代表重金屬排出途徑、及 accum 代表重金屬累積途徑。當  $m_{\text{accum}}$  大於 0 時（正值），代表土壤中重金屬累積濃度增加；反之，當  $m_{\text{accum}}$  小於 0 時（負值），代表土壤中重金屬濃度減少。

$$\frac{dM}{dt} = \sum \dot{m}_{in} - \sum \dot{m}_{out} - \dot{m}_{accum} \quad (1)$$

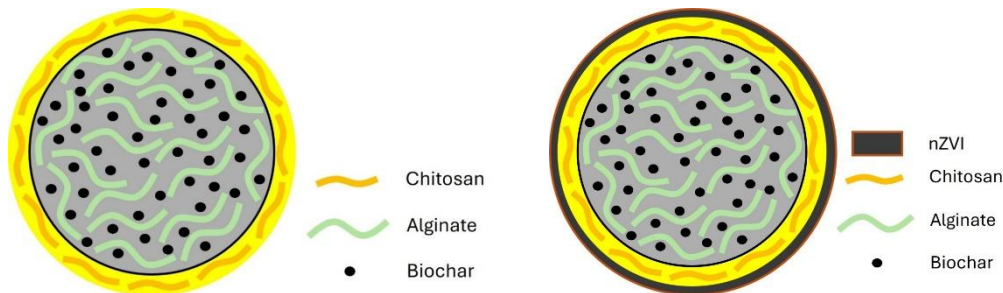
表 1. 韌性整治型盆栽試驗配置說明

作物	水稻		小白菜		花生	
污染源	灌溉水		灌溉水		灌溉水	
土壤	空白土壤		空白土壤		空白土壤	
灌溉水	1 mg/L Cd <sup>2+</sup> 溶液		1 mg/L Cd <sup>2+</sup> 溶液		1 mg/L Cd <sup>2+</sup> 溶液	
肥料 (每組)	0.05 g-N		0.1 g-N		0.015 g-N	
苗	2 株		1 株		1 株	
吸附材 料	-	10g/ 100g 土	-	10g/ 100g 土	-	10g/ 100g 土
組數	7	7	7	7	7	7

### 三、結果與討論

#### 3.1 生質基水凝膠

雖然殼聚醣與海藻酸鈉在混合後可經由分子間作用力形成凝膠，但其網絡結構相對鬆散，難以穩定成球，導致後續應用受限。為克服此問題，本研究利用海藻酸鈉與鈣離子之離子交聯作用，成功製備出具有較佳形狀穩定性的水凝膠球體。然而，僅由海藻酸鈉與鈣離子交聯所得的球體在乾燥後仍容易脆裂，結構完整性不足。為進一步提升穩定性，本研究將氯化鈣直接添加於殼聚醣溶液中。此設計除了能在成球過程中促進球體的快速定型外，亦使殼聚醣於球體外層形成一層致密的「保護膜」。該層結構能有效防止球體在乾燥後產生龜裂或碎裂，並賦予材料良好的回復性：乾燥後的球珠在浸泡於水中時，能再度吸水膨潤至接近原始體積，展現出優異的結構韌性與可逆性。另一方面，奈米零價鐵（nZVI）在環境中極易氧化為三氧化二鐵（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>），但當其負載於水凝膠表面時，會自然形成一層薄薄的氧化殼層。此層氧化膜不僅可有效保護內部 Fe(0) 免於持續氧化，延長其還原活性壽命，且其表面所帶的負電性亦能提供靜電吸附作用，進一步增強對帶正電重金屬離子的去除效能。因此，乾燥後的水凝膠球珠通常呈現淡紅棕色外觀，這正是由於表層氧化鐵的存在所致。其結構與機制示意如圖 3 所示，顯示了內部 Fe(0) 核心被外層氧化層所包覆的典型「核-殼結構」，並由外層殼聚醣-海藻酸鈉交聯網絡進一步提供機械強度與環境穩定性。



資料來源：本團隊繪製。

圖 3 CS/ALG/BC 及 nZVI/CS/ALG/BC 的結構示意圖

### 3.2 水凝膠吸附試驗

本研究分別評估 CS/ALG/BC 與 nZVI/CS/ALG/BC 材料對重金屬溶液的吸附行為。CS/ALG/BC 在不同初始濃度 (100、200、400 mg/L) 下對 Cu、Pb、Cr 的吸附量均隨時間增加而提升，初期速率較快，隨後趨緩並達飽和，顯示吸附趨於穩定；且高初始濃度可進一步提升吸附容量。nZVI/CS/ALG/BC 在相同條件下表現出相似趨勢，皆呈現快速吸附後趨於平衡，最終達到飽和，且高濃度同樣有助於提升吸附量。

動力學分析結果顯示，兩種材料的吸附行為均較符合偽一階模型，CS/ALG/BC 的  $R^2$  值介於 0.918 - 0.996，nZVI/CS/ALG/BC 則為 0.906 - 0.997。等溫模型擬合方面，Langmuir 模型顯示 nZVI/CS/ALG/BC 對 Cu、Pb、Cr 的最大吸附容量 ( $Q_{max}$ ) 分別為 1.062、0.278 與 0.743 mmol/g；Freundlich 模型則指出，未改質 CS/ALG/BC 對 Cu 吸附強度較高，而經 nZVI 改質後，對 Pb 的吸附強度更為顯著。

## 四、結論

本研究成功製備具結構穩定性與磁性的 nZVI/CS/ALG/BC 水凝膠球珠。於殼聚醣溶液中添加氯化鈣，不僅提升球珠乾燥後的完整性與水中膨潤回復性，亦利於形成致密外層，進一步增強材料耐久性。再將奈米零價鐵 (nZVI) 負載於球珠表面與孔隙中，所得複合材料兼具吸附與磁性特徵，可利於後續從環境中回收再利用。吸附實驗結果顯示，CS/ALG/BC 與 nZVI/CS/ALG/BC 對 Cu、Pb、Cr 的吸附容量隨時間快速上升，後期趨於飽和，且在高初始濃度下吸附量亦明顯提升。動力學分析指出，其吸附行為均符合偽一階模型 ( $R^2 = 0.906-0.997$ )；等溫模型則以 Langmuir 擬合最佳 ( $R^2 = 0.997-0.999$ )，最大吸附容量 ( $Q_{max}$ ) 分別為 Cu 1.062 mmol/g、Pb 0.278 mmol/g、Cr 0.743 mmol/g。Freundlich 模型進一步顯示，未改質 CS/ALG/BC 對 Cu 吸附較佳，而改質後的 nZVI/CS/ALG/BC 對 Pb 吸附更具優勢。後續將進行盆栽試驗，以模擬韌性整治下重金屬於土壤中的流佈行為，並評估該水凝膠材料於實際應用情境中的修復潛力與效益。

## 五、參考文獻

- 1、Facchi, Débora P., André L. Cazetta, Edmilson A. Canesin, Vitor C. Almeida, Elton G. Bonafé, Matt J. Kipper, and Alessandro F. Martins. 'New magnetic chitosan/alginate/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> hydrogel composites applied for removal of Pb(II) ions from aqueous systems', *Chemical Engineering Journal*, 337: 595-608. (2018)
- 2、Tarekegn, M. M., A. M. Hiruy, and A. H. Dekebo. 'Nano zero valent iron (nZVI) particles for the removal of heavy metals (Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>) from aqueous solutions', *RSC Adv*, 11: 18539-51. (2021)
- 3、Yu, Kejin, Lina Yang, Siyu Zhang, Hong Song, Shengnan Wang, and He Liu. 'A novel chitosan-based hydrogel microspheres for efficient heavy metal-ion adsorption', *Materials Today Communications*, 41. (2024)