

摘 要

本整合計畫有五個子計畫，包括環境系統分析與風險評估、地下水污染物宿命模擬、地下水污染之物理復育方法、地下水污染之化學復育方法、現地生物處理技術等領域。研究結果已成功建立包含質量傳輸及生物分解之三維地下水傳輸模式，且考慮地下水層非均質性對斗閘系統收集效率之影響。蒸汽注入地下水對揮發性較低之含氯有機物有幫助清除之效果。此方法可在初期將高濃度的污染物移除，再以其方法，例如生物方法，將其餘之污染物移除。TCE 在添加芳香族碳氫化合物的環境中，擬一階反應速率常數值 k_{obs} 介於 $1.77 \sim 2.19 \text{ day}^{-1}$ 間，顯然有很好的促進效果。斗閘系統中之反應性透水材料以複合金屬之效果比單一鐵或鎳的效果均佳，且以鈀催化劑之效果最佳，被動式之復育方法有很多優點，且十分可行。本年度的計畫仍然顯示單一的方法常常無法達到完全的復育效果，兩種或多種方法之合併，才能得到較佳的效果。就所引用之案例而言，在降低成本、減少風險的目標下，透過多種多目標規劃法計算下，結果傾向於使用注氣法為最佳處理方案。在進行不確定性分析時，模式間有大量資料傳輸，必須提供強大的電腦運算能力與時間，仍不容易達到。解決諸多方法與模式間的結合問題與資料的整合，將會是下一個階段研究的重點，這也是決策支援系統所必須解決的問題。

目 錄

第一章、研究緣起	1
第二章、理論背景	4
2-1 含氯有機物污染地下水之整治技術.....	4
2-2 現地階段整合式之地下水復育技術	7
2-3 以健康風險管理為依據之決策系統	9
第三章、研究方法與內容	10
3-1 子計劃一:含氯有機化合物污染場址被動式復育系統研析..	12
3-2 子計劃二:蒸汽注入法去除地下水中有機氯化物之研究 ...	14
3-3 子計畫三：受氯化碳氫化合物污染地下水階段式生物復育 方法評估模式建立	16
3-4 子計劃四：金屬還原技術用於含氯有機化合物污染場址 復育之機制及評估預測模式	18
3-5 子計畫五：以健康風險為依據之地下水復育決策支援系統 架構之研發	20
第四章、研究結果	26
4-1 子計劃一:含氯有機化合物污染場址被動式復育系統研析..	26
4-2 子計劃二:蒸汽注入法去除地下水中有機氯化物之研究 ...	26
4-3 子計畫三：受氯化碳氫化合物污染地下水階段式生物復育 方法評估模式建立	27
4-4 子計劃四：金屬還原技術用於含氯有機化合物污染場址 復育之機制及評估預測模式	31
4-5 子計畫五：以健康風險為依據之地下水復育決策支援系統 架構之研發	31
第五章、結論	33

圖 目 錄

圖一、 Superfund Remedial Actions: RODs Signed by Fiscal Year (FY 1982 - FY 1999)	4
圖二、 Superfund Remedial Actions: Summary of Source Control Treatment Technologies (FY 1982 - FY 1999).....	5
圖三、 研究架構圖.....	11

表 目 錄

表一、 國內六種主要含氯有機溶劑之使用概況.....	1
表二、 台灣地區土壤及地下水污染案例	3
表三、 Superfund Remedial Actions: In Situ Groundwater Treatment Technologies at 81 Sites Selecting These Technologies (FY 1982 - FY 1999)	5
表四、 Superfund Remedial Actions: Permeable Reactive Barrier Projects (FY 1982 - FY 1999)	7

第一章、研究緣起

含氯有機化合物為工業上經常使用之藥劑，如：四氯化碳(carbon tetrachloride)、氯仿(chloroform)、二氯甲烷(dichloromethane)、四氯乙烯(tetrachloroethylene)、三氯乙烯(trichloroethylene)，1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-trichloroethane)等。這些化合物具有高溶解力，低可燃性、可爆性及化學安定等特殊的物性及化性，在工業上常用來做為脫脂、清洗、萃取、發泡、噴霧、製造等溶劑。表一為六種主要含氯有機溶劑之主要用途。

表一.國內六種主要含氯有機溶劑之使用概況

溶劑種類	用 途
二氯甲烷	脫脂溶劑、漆料剝除劑、PU加工吹泡劑、噴霧劑、製藥萃取溶劑
氯仿	壓克力黏著、萃取用溶劑
四氯化碳	農藥中間體、印刷油墨溶劑
三氯乙烯	脫脂溶劑、樹脂、塑膠類之溶劑、有機化合物萃取溶劑
四氯乙烯	脫脂溶劑、乾洗劑、一般性塗料之溶劑、萃取用溶劑
1,1,1-三氯乙烷	脫脂溶劑、清洗溶劑、樹脂類溶劑、修正液

另外如五氯酚則為有機農藥之成分，過去常用來做殺蟲、殺菌及除草劑製造之中間原料。含氯有機化合物在美國環保署毒性物質的分類上大都屬於【確定為人體致癌物】A類或【疑似致癌物】的B類，對人體健康及生態環境具有致畸性及致癌性。而大部分之含氯有機化合物，在自然環境下其生物性及非生物性之分解速率皆相當的緩慢。

由於含氯有機化合物廣受各業的大量使用，其廢棄物常因不當的

排放與未有妥善處置，以致污染土壤及地下水，使得此類化合物經常在地下水中出現。依據蔡秋華及郭錦洛在民國 76 年至 77 年間，針對台灣北部五縣市重點工業區（包括宜蘭縣、台北縣、桃園縣、新竹縣及新竹市），地下水氯化烴化合物污染調查研究顯示，在 38 口監測井所採得的 58 件水樣中發現，有 91.4% 的水樣普遍含有微量含氯有機化合物(3)。依據美國環保署 1987 年公告的【毒性物質排放清單】(toxics release inventory, TRI)顯示，二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,1,1,-三氯乙烷、三氯乙烯及四氯乙烯等含氯有機化合物皆名列排放量最大之前 25 名以內。日本環境署在 1984 年對 15 個城市的地下水井調查顯示，在全部受測井中，受到三氯乙烯、四氯乙烯及氯甲烷污染的井分別佔 28、27 及 14%，其中三氯乙烯濃度甚至有高達 1.0mg/L，遠超過日本厚生省所制定的安全標準 0.03 mg/L (4)。

台灣地區近年來也爆發多起含氯碳氫化合物污染地下水的事件（見表二）。有些場址之地下水層受污染範圍廣達數公頃，且已危害到做為飲用水之地下水源。政府單位已經注意到此一問題，已於去年 89 年 2 月 2 日通過土壤及地下水污染整治法並正著手進行整治之工作。但是地下水污染物常深埋地下，動向不明，清除不易；例如桃園 RCA 溶劑污染地下水事件，雖已整治數年，仍無法清除地下水中之污染成份，顯示出台灣地區地下水受含氯有機化合物污染之嚴重性，及其處理上之困難。因此，如何藉著研究的成果，建立一套評估系統，使我們能選擇經濟有效、能在最少的經費下，將人體健康風險降至最低的復育方法，使土壤及地下水能被永續利用，是此整合計畫要努力的目標。

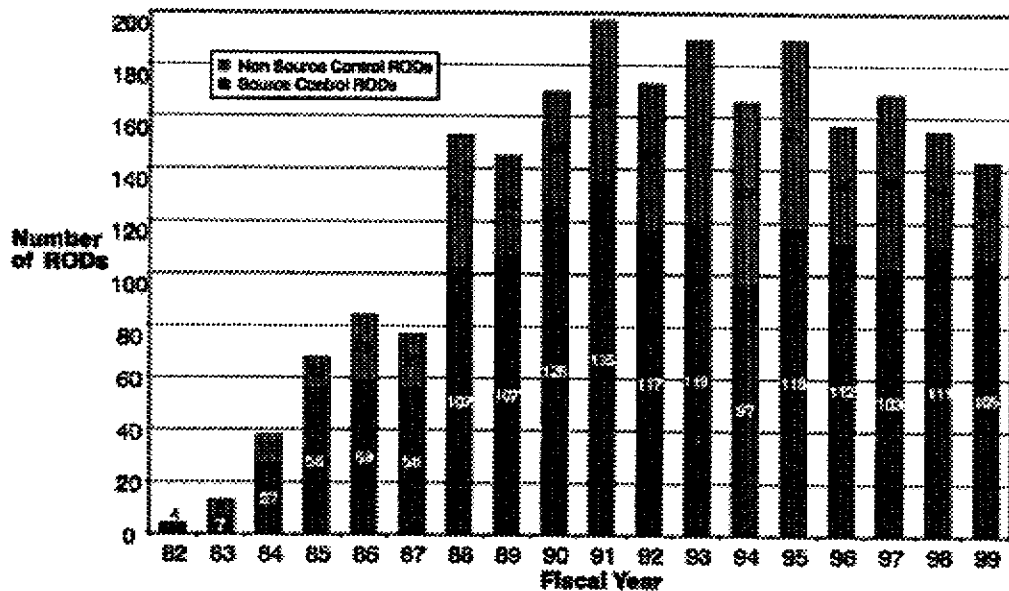
表二.台灣地區土壤及地下水污染案例

污染場址	污染物	污染型式	污染對象	污染範圍	污染影響
彰化市裕台化工廠	有機氯農藥	農藥製造過程廢水及廢棄物排放	住商區		居民
台北市大洋義芳化工廠	汞	製鹼氣廢棄物	住商區	2 公頃	居民
新竹縣正農化學公司	有機物	廢水排放及廢棄物置放			
美國無線電公司 RCA 台灣桃園廠	PCE, TCE, 1,1,1-TCA, 1,1-DCE, cis-1,2-DC E, 1,1-DCA, vinyl chloride	廢水排放及廢棄物置放	工業用地、地下水	土地 0.18 公頃, 地下水 30 公頃	地下水水源
桃園縣蘆竹鄉中油公司煉油廠	燃料油, 直鏈碳氫化合物	輸油管破裂	農業用地、溪流流域、附近海域	65 公頃	農漁業受損
台灣氯乙烯公司頭份廠	含氯碳氫化合物有機物	廢水排放及廢棄物置放	工業用地、地下水		
中石化公司台南市安順廠	五氯酚, 汞	廢水排放及廢棄物置放	魚塭、鹽田		漁業、海域生態
基隆市興業金屬公司	鉛	廢氣排放及廢棄物置放	農業用地		
北縣泰山鄉	重金屬	廢水排放	農業用地		造成鎘米
桃園縣觀音鄉大潭村高銀化工廠	鉛、鎘	廢水排放	農業用地	30 公頃	造成鎘米
桃園縣蘆竹鄉中福地區基力化工公司	鉛、鎘	廢水排放	農業用地	總休耕面積 83 公頃	造成鎘米
彰化縣彰化市和美鎮東西二圳沿岸工廠	鎘	廢水排放	農業用地		造成鎘米
彰化縣花壇鄉白沙村農田灌溉渠道上游之整染電鍍鋼鐵廠	重金屬	硬脂酸鎘之製造廢水排放	農業用地		造成鎘米
雲林縣虎尾鎮台灣色料廠	重金屬	廢水排放	農業用地		造成鎘米
飛利浦公司新竹竹北廠	含氯碳氫化合物	廢溶劑棄置			地下水水源
屏東縣麟洛鄉	重金屬鉛污染		農業用地		

第二章、理論背景

2-1 含氯有機物污染地下水之整治技術

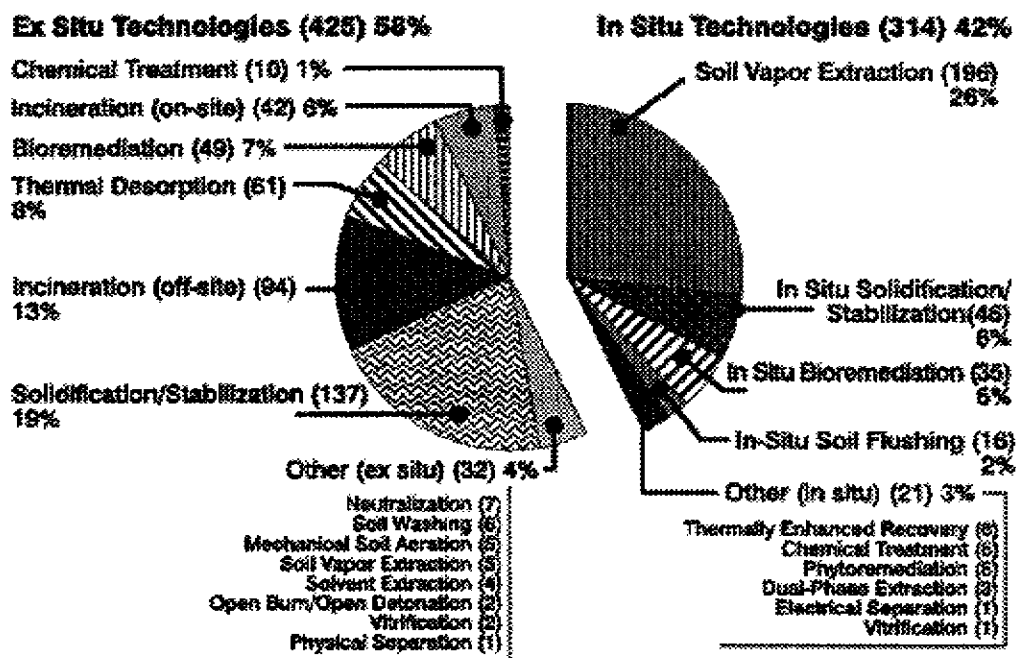
在美國 EPA 的污染場址清除處理技術年度報告中 (treatment technologies for site cleanup: annual status report, tenth edition)，針對其 Superfund Records of Decision (RODs) 的資料，將污染場址復育處理技術分為三大類：一、污染源控制處理技術：列有 20 種技術；二、地下水現地處理技術：列有 5 種技術；及三、地下水現地圍堵技術 1 種。而在實際應用中以污染源控制技術 (source control) 運用較多，如圖一顯示。



圖一、Superfund Remedial Actions: RODs Signed by Fiscal Year (FY 1982 - FY 1999)
(資料來源：U.S. EPA, EPA-542-R-01-004, 2001)

在超級基金復育行動 (Superfund Remedial Actions) 中的污染源控制處理技術可分為現地 (In situ) 處理與離地 (場內處理) (Ex situ) 處理二大類，常用之技術及其使用比率如圖二所示。離地處理之應用比例較高，但對含氯有機物污染地下水場址而言，由於不易將污染物取出處理，因此多嘗試以現地方法處理。在美國內 81 個地下水污染場

址中，曾使用之現地處理技術如表三所列。



圖二、 Superfund Remedial Actions: Summary of Source Control Treatment Technologies (FY 1982 - FY 1999) (資料來源：U.S. EPA, EPA-542-R-01-004, 2001)

表三、 Superfund Remedial Actions: In Situ Groundwater Treatment Technologies at 81 Sites Selecting These Technologies (FY 1982 - FY 1999)

Technology	Number of Projects Selected	比例 (%)
Air Sparging	48	50.53
Bioremediation	21	22.11
Dual-Phase Extraction	10	10.53
Permeable Reactive Barrier	8	8.42
Phytoremediation	4	4.21
Chemical Treatment	2	2.11
In-Well Air Stripping	2	2.11
Total	95	100

(資料來源：U.S. EPA, EPA-542-R-01-004, 2001)

在美國超級基金復育行動 (Superfund Remedial Actions) 中針對不同污染物質所選擇的處理技術亦有所不同，在美國 EPA 的污染場址清除處理技術年度報告中，整理了在污染場址中常見的主要九類污染物質與被使用的復育技術，其中針對含鹵素揮發性有機物與含鹵素半揮發性有機物的處理技術有：注氣吹除法(air sparging)、生物復育(bioremediation)、化學處理(chemical treatment)、二階段式抽氣法(dual-phase extraction)、電分離(electrical separation)、焚化(incineration)、機械式土壤通氣(mechanical soil aeration)、透水性反應攔柵法(permeable reaction barrier)、植物吸收法(phyto-remediation)、現地土壤淋洗(soil flushing (in situ))、土壤抽氣法(soil vapor extraction)、土壤水洗法(soil washing)、固化/穩定化(solidification / stabilization)、溶劑萃取法(solvent extraction)、熱脫附(thermal desorption)、現地加熱回收法(thermally enhanced recovery (in situ))、玻璃化(vitrification)、井內氣提法(in-well air stripping)等十八種，而透水性反應攔柵處理技術、生物復育技術及利用氣體吹出技術等均為其中之一。表四中列出實際使用透水性反應攔柵處理技術於污染場址之案例。

表四、 Superfund Remedial Actions: Permeable Reactive Barrier Projects
(FY 1982 - FY 1999)

Site Name (Operable Unit)	Contaminants (Target Cleanup Levels)	Construction	Wall Material	Status
Rowhead Associates/Scovill Corporation	Chromium (NR) Cyanide (NR)	Trench	Zero-Valent Iron	Design
Brown's Battery Breaking Site	Beryllium (1.9×10^{-4} mg/L) Cadmium (8.8×10^{-4} mg/L) Lead (<0.003 mg/L) Manganese (0.05 mg/L) Nickle (0.0029 mg/L) Sulfate (0.027 mg/L)	Trench	Calcium Hydroxide Magnesium Hydroxide	Design
F.E. Wareen Air Force Base - OU2	Trichloroethene	NR	NR	Operational
Lake City Army Ammunition Plant (NW Lagoon) - OU3	1,1-Dichloroethene (0.007 mg/L) ^a Trichloroethene (0.005 mg/L) ^a Vinyl Chloride (0.002 mg/L) ^a	Funnel and Gate	Zero-Valent Iron	Operational
Monticello Mill Tailings (USDOE) - OU3	Arsenic (0.05 mg/L) ^a Molybdenum (0.183 mg/L) ^b Radium 226 (5 pCi/L) ^a Selenium (0.05 mg/L) ^a Uranium (1.1 mg/L) ^b	Funnel and Gate	Zero-Valent Iron	Operational
Rocky Flats Plant (USDOE) - Buffer Zone	Carbon Tetrachloride (NR) Tetrachloroethene (NR) Trichloroethene (NR)	Funnel and Gate	Zero-Valent Iron	Operational
Somersworth Sanitary Landfill	Trichlorethene (0.005 mg/L) Vinyl Chloride (0.005 mg/L)	Funnel and Gate	Zero-Valent Iron	Operational
Tonolli Corporation	Lead (NR) Cadmium (NR) Arsenic (NR) Zinc (NR) Copper (NR)	Trench	Limestone	Operational

NR - Not Reported

(a) - U.S. Federal Drinking Water Standards: Maximum Containment Levels, www.epa.gov/safewater/regs/cfr141.pdf

(b) - Residential Risk-Based Groundwater Cleanup Levels. Developed based on EPA Human Health Evaluation Manual, Part B: Development of Risk Based Preliminary Remediation Goals, OSWER Directive 9285.7-01B, December 13, 1991. Sources: 3, 4, 5, 6: Data sources are listed in the References and Data Sources section on page 38.

2-2 現地階段整合式之地下水復育技術

鑑於地下水污染之整治復育方法非常多，以往最常使用的方法為現地抽出再處理(pump-and-treat)。然而在過去幾年的經驗顯示，利用抽出處理不僅花費高，所需時間長，需要較多之操作及維護工作，且很難達到預期處理的目標，往往在停止操作後，污染物又慢慢的從污染源釋出。因此，瞭解此類物質在環境中之流佈及宿命，並研發高效率及實用性之復育技術，降低其對人體及生態環境的危害，為一相當

重要的工作。

現地處理技術為目前危害性較低，成本也低，且較為人所接受之受污染地下水復育方式。但在復育過程中，含氯有機化合物之濃度及物種之變化，使得沒有一項現地復育技術能完全從頭到尾地處理污染之地下水。加以含氯污染物之溶解度低，常發生吸附及形成非水溶相之現象，而影響其傳輸行為。因此，欲現地處理受含氯有機污染物污染之地下水，必須考慮不同技術以及傳輸預測模式之整合，在不同之階段，使用最有效之方法。例如：現地斗柵處理技術(In-situ funnel-and-gate system) 為近年來發展的新趨勢，此處理系統主要分為兩個部分。第一部分為截留導引單元，第二部分為處理單元。在受污染的地下水層中，構築一個漏斗型的截留導引設施，即所謂“funnel”部分，污染舌(plume)經此導引進入處理單元，即所謂“gate”部分。處理單元可以是單獨一種處理單元，或是多種處理單元的串聯，可以是生物處理、物理處理、化學處理或是多種處理方法的結合，視污染情形而定。又例如：含氯有機化合物由於其安定性，欲使用單獨一種處理程序將其完全分解去除，通常效率不足，也較難達到復育目標。例如吹氣去除法初期之效果極佳，但當殘餘污染物濃度偏低或污染物沸點偏高時，則效果減少。又如一般好氧性轉換適用於低氯量氯化有機物之去除，還原性之生物性及非生物性轉換適用於高氯量氯化有機物之脫氯反應。台灣地區的地下含水層多偏向於還原態環境，因此，先行利用還原性生物轉換或零價鐵物化技術處理高氯量氯化有機物，使之轉換成低氯量有機物後再利用好氧性生物轉換或蒸汽注入物化技術完全去除氯化有機物，為一相當適合之方法，因此，處理技術的整合，對受含氯有機化合物污染場址之整治復育工作相當的重要。

2-3 以健康風險管理為依據之決策系統

當許多污染場址可能需要進行復育時，由於資源有限，決策者必須首先決定清除目標（decision goal, 即復育的程度），以便判定是否需要進行復育，及選擇復育之優先次序；並由於技術之可行性不同，決策者須選擇復育方案。而這些選擇應以復育的目的為依歸，亦即清除目標與方案的選擇應依據目的達成的效果來決定。

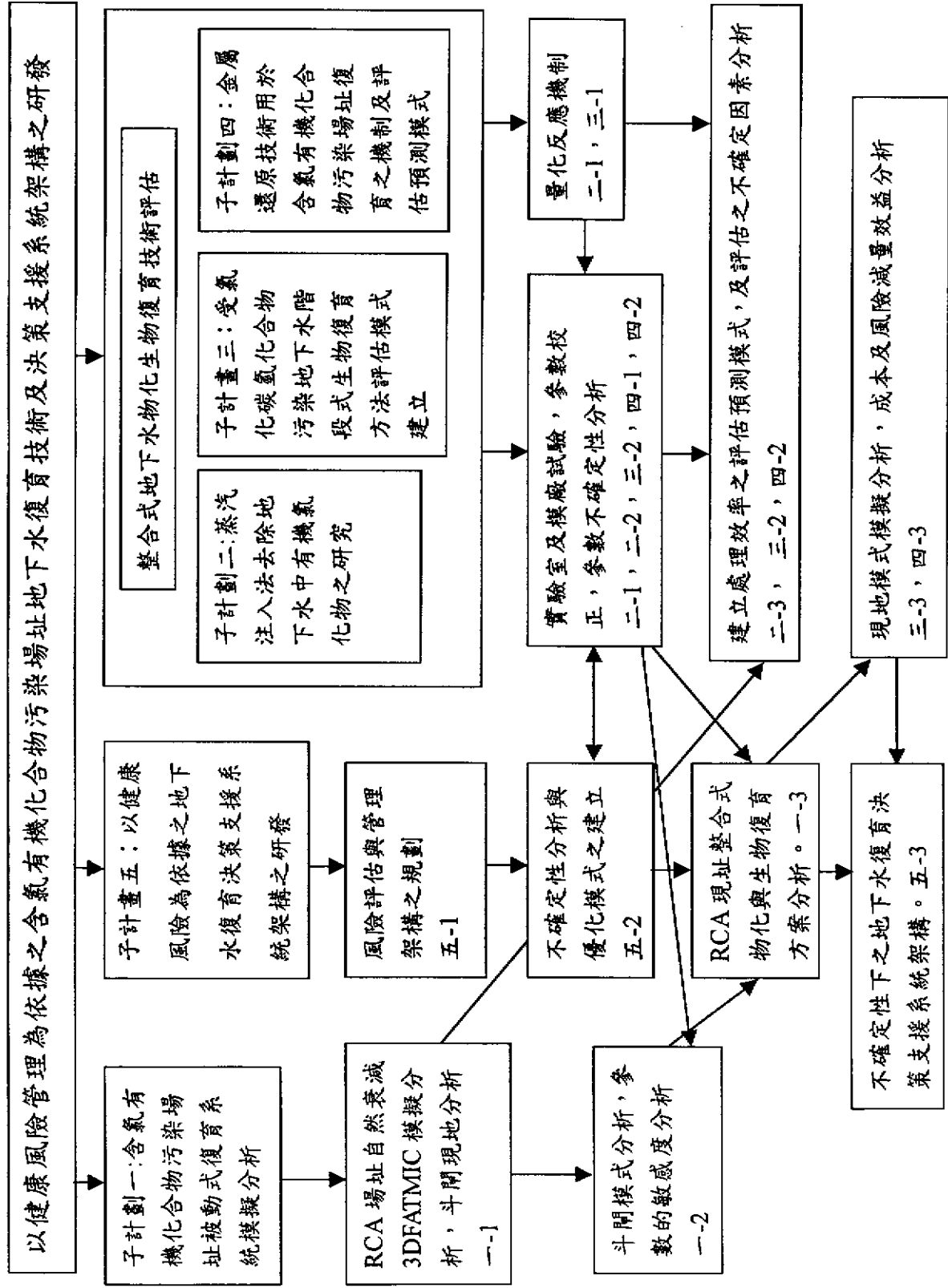
以風險為依據之環境決策方法（risk-based environmental decision）近來漸受重視。例如就單一污染場址而言，美國的「聯邦綜合環境反應賠償及責任法」（Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act）即以場址之基線風險（baseline risk）做為是否需要復育之根據。進言之，降低風險便成為環境決策的重要目的。因此再以污染場址的復育為例，復育目標與方案的選擇，除了成本之外，應以風險降低的程度為主要依據。

第三章、研究方法與內容

本整合計畫原先包括有六個子計畫，但因子計畫二未通過審查，故從缺。本計畫主要結合五個方面的專業領域知識，包括環境系統分析與風險評估、地下水污染物宿命模式、地下水物理處理技術、地下水化學處理技術、及地下水生物處理技術。各研究子計畫，分工合作，以期建立地下水污染場址管理之決策系統為目標，協助決策者選擇在最少之經費下，將人體健康風險降至最低的復育方法。計畫主軸為各種減輕人體健康風險之地下水復育方法最佳組合，及發展以健康風險為依據的決策支援系統架構之研究（見圖三）。計畫並以桃園 RCA 地下水污染場址，進行模擬評估及方案分析，以測試本整合計畫建立之理論與方法之適用性與可能改進之處。各子計畫均特別注意所有方案評估結果與預測值之不確定性及成本與效益（風險減少量）之關係，俾提供管理者除了清除效率之外更多的資訊。

本計畫內容包括：第一子計畫為含氯有機物污染場址及復育方法模式建立及分析，主要針對處理過程中所碰到的不均質地下水層傳輸模式及復育工程中所碰到的地下水文問題進行研究，此部分由交通大學環境工程研究所葉弘德教授主持，將做為各種方法組合在現地使用可行性之主要評估工具。

第二子計畫為物理處理技術，主要研究蒸汽注入法(steam injection)去除含氯有機物，此部分由台灣大學環境工程研究所駱尚廉教授主持，此研究將提供此方法及五氯酚之物化特性及實驗所得數據與參數，供評估模式之用。



圖三、研究架構圖

第三子計劃為生物處理技術，主要研究在好氧及厭氧下，微生物對含氯有機化合物之分解反應，此部分由清華大學原子科學研究所董瑞安教授主持，將可提供整合方法有關生物分解動力之各參數及評估生物復育效果之評估方法。

第四子計劃主要研究以零價金屬所填充之反應性透水欄柵來還原脫氯含氯有機化合物，除了研發最適當的金屬組合外，並求出其反應速率參數以提供各相關子計畫應用。此部分由台灣大學環境工程學研究所吳先琪教授主持。

第五個子計畫主要針對受污染之地下水復育問題，發展以健康風險為依據的決策支援系統架構，以輔助決策者選擇適當的復育方案，此部分由台灣大學環境工程學研究所馬鴻文教授主持。

整個計劃之協調工作由吳先琪教授主持，將彙整各計畫之研究成果，整合成為一地下水階段復育方法方案評估及風險管理之指引手冊，供學術研究及工程單位參考使用。

各子計劃本年度之工作內容分別如下：

3-1. 子計劃一：含氯有機化合物污染場址被動式復育系統研析

地下環境包括了固相（土壤顆粒）、液相（水）及非飽和含水層中之氣相（空氣），而含氯有機化合物大部分都屬於揮發或半揮發性，且此類物質比重多大於1，水溶性很低，常以非水溶性液體（nonaqueous-phase liquid, NAPL）型式，存在、累積於土壤通氣層與地下水層的孔隙或底部，形成殘留狀態或小積池（pool）。因此，為達成地下水復育的目標，評估、了解含氯有機化合物在多孔性介質間的

遷移、宿命，為當前重要的環境課題之一。

美國環保署支助研發的軟體 3DFATMIC，這個程式的理論架構，主要包含兩個模組。水流模組可考慮流體密度及黏滯性的變化對流場的影響，而污染物傳輸模組，分別由基質、氧、硝酸鹽、營養源、好養菌、厭氣菌、及兼氣性微生物等傳輸方程式組成。

受含氯碳氫化合物污染的桃園 RCA 場址，是國內受社會大眾關注的一個焦點，它於 1994 年 12 月底起，即有地下水質的調查與分析紀錄，而於 1997 年 3 月開始至 11 月止，曾進行二梯次的 pump and treat 工作，至 1997 年底，其間皆有地下水的採樣分析數據。

對於地下水之現地復育工作，若採用被動式整治方案時，涉及的問題，如在斗牆阻門系統 (funnel-and-gate system) 中，如何構築一個斗牆 (funnel)，能有效的將污染團(plume)導引入阻門 (gate) 內，及如何控制污染物在阻門 (或稱反應柵) 中之水力停留時間等，是個實際的工程課題。若採用自然衰減 (natural attenuation) 復育地下水系統時，如何規劃、設置相關的監測井網，以建立完善的長期監控計畫，避免附近民眾遭受到污染的風險，也是一個重要的課題。

本子計畫今年度之工作內容為：利用三維污染物含生物性分解的傳輸及地下水流模式 3DFATMIC 程式，探討水層特性對於地下水中污染物傳輸的影響。為了預測斗閘系統收納污染物之效果，本年度特別著重探討水層中不均質性與不等向性對設計斗閘系統之影響。在一個 750 m 長、500 m 寬及 1 m 深之假想場址，以隨機方法產生變動之水力傳導係數，並假設縱向延散度為 3.0 m，橫向為 0.9 m，模擬污染物 1000 天後之動態。透水性反應牆之長度分別為 30 m 及 10 m，其厚度為 5 m，位於污染源下游 50 m。傳輸模式中應用 Monod 生物反

應模式來預測污染物之生物分解速率，其中半飽和濃度及綜合最大速率常數兩參數是用數值方法，分析子計畫三及子計畫四之實驗數據求得。

3-2. 子計畫二:蒸汽注入法去除地下水中有機氯化物之研究

地下水中之有機氯化物由於大多與土壤具有強烈之吸附特性，因此傳統之抽出處理方式成果不佳；若是污染濃度較高或是揮發性不佳，則通氣或是生物處理亦難達到令人滿意之成果。為解決上述問題，可採用蒸汽注入系統去除地下水或是土壤中之高濃度揮發或半揮發性有機物，可能會有較好之整治成效；蒸汽注入法之原理是藉由地下水中溫度之提升以增加有機氯化物之揮發性，且溫度升高後，有機物之溶解度降低，因此較易存在於土壤顆粒之氣相中而被抽出，對於污染濃度較高且微生物不易分解之有機氯化物污染場址，蒸汽注入法可能是一項有效的替代方案。但由於溫度對有機物之揮發性、溶解度及土壤吸附特性之影響有相當多的變數，因此需要針對個別污染物進行這些物理化學性質之分析研究，探討溫度對這些性質之影響影響程度，以尋找最有效的溫度控制範圍。

而蒸汽注入地下水後之傳輸行為，目前亦是不甚明確。蒸汽注入地下水後，若是會立即凝結，則對水壓不會造成太大影響，水溫之提昇則主要靠熱傳導；但若是保持蒸汽型態，則可能會使水壓上升，此時水溫之提升主要靠熱對流；而在何種操作條件下，蒸汽會凝結，也是值得探討。

本子計畫今年度之研究內容為：1. 執行現場試驗。2. 監測地下水溫度及五氯酚隨時間之變化情形。3. 蒸汽注入對於五氯酚流佈之影響

分析。

現場試驗之地點位於一處五氯酚污染之場址，試驗範圍為 15m 半徑，試驗區中央設置一口蒸汽注入井，井深 15m、井徑 2 英寸，並於注氣井左側 3m、9m、及 15m 處設置溫度計；注氣井右側 6m 及 12m 處也設置溫度計，共計有十五處溫度計。場址中並設置數口地下水監測井，分別距離注氣井 6m 及 12m，每處再各設置 5m 及 10m 深之地下水監測井，以監測淺層及深層之地下水質。

進行現場試驗時以電腦連接各溫度計，以取得完整之即時溫度監測資料，並定期進行地下水採樣分析，以掌握整治進度。

為瞭解整治工作成果，於試驗進行之前在現場做土壤鑽探，鑽探方式為直接貫入(direct push)連續取樣，以採集各層深度之土壤樣品，並且分析其中之五氯酚含量。試驗進行中，也進行三次土壤鑽探採樣之工作，同樣將使用直接貫入之連續取樣方式，以比對不同整治進度時之整治成效，最後試驗完成時也進行土壤採樣，以作為最終整治成效判定之依據。

同時為瞭解試驗進行時地下水之五氯酚濃度變化趨勢，也於試驗進行之前、試驗進行中、及試驗結束時進行地下水監測井之採樣分析。並且試驗場址周圍原已有三口地下水質監測井，也同時進行水質採樣分析工作，以瞭解蒸汽注入地下水後，是否會影響周圍之地下水中五氯酚濃度。

為評估地下水溫度升高後抽水處理之成效，也在地下水質監測井進行抽水處理之工作，可與過去抽水工作（未注入蒸汽前）之成效做一比對，評估加熱抽水處理(thermal enhanced pump and treat)整治方案之可行性。

3-3. 子計畫三：受氯化碳氫化合物污染地下水階段式生物復育方法評估模式建立

本研究的主要目的在於建立氯化碳氫化合物厭氧及好氧階段性復育技術的最適化的組合，明確不同操作條件下反應動力模式及轉換機制，以發展具較佳整治成效的復育系統。同時應用風險評估及不確定分析技術，量化不同處理程序的適用程度及對人體健康與生態環境的可能影響，俾便作為復育方案選擇時之決策支援系統。所得成果將可支援整合性計畫發展『物理化學生物階段整合式地下水復育預測模式及經濟分析』套裝軟體之建立，以完善『地下水復育方案及風險評估決策支援系統』的研發。

今年度本計畫的研究重點是依目前現有好氧處理/復育技術將之分為生物刺激、生物增大與天然衰減(natural attenuation)三部分，其中生物刺激與天然衰減部分實際採集RCA受污場址土壤與地下水進行研究，生物增大部分以*Pseudomonas cepacia*進行添加實驗，標的污染物則以三氯乙烯(TCE)為主。另為結合第一年研究成果，本研究也利用RCA污染現址地下水進行厭氧轉換研究。

一、天然衰減

天然衰減的研究乃利用RCA污染現址之地下水與土壤進行研究，由於部分研究顯示氧氣可能是好氧共代謝的限制因子之一，因此本研究在實驗初期進行純氧曝氣，以提高水中氧氣含量至8~12 mg/L，以避免因氧氣濃度過低造成TCE分解的限制。

氯化碳氫化合物在好氧環境中的生物分解可以利用Monod 方程式進行反應速率常數推求，由於氯化有機物在好氧環境中的代謝以共代謝為主，微生物的濃度在受污染場址中變化並不大，因此可將

微生物濃度視為一定值而將Monod 方程式簡化為擬一階方程式 (pseudo first order rate equation) : $\frac{d[C]}{dt} = k_{obs}[C]$, 式中 k_{obs} 為擬一階反應速率常數。

二、生物刺激

生物刺激是目前許多受污場址進行好氧生物復育的主要方式，此可藉由芳香族化合物或甲烷的添加來增加好氧微生物共代謝TCE的能力。本試驗添加的芳香族化合物包括甲苯、酚、甲酚、苯甲酸及catechol，添加的濃度則為8 mg/L。為確定TCE的分解，本試驗於實驗第五天又重新添加1 mg/L TCE於系統中。

利用甲烷氧化菌體內單氧氧化酶(monooxygenase)來分解低氣量有機物的復育技術也已實際應用於受污場址的處理，為瞭解RCA 污染現址是否存在甲烷氧化菌及利用甲烷好氧環境處理氯化有機物的可能性，本研究添加10分鐘的甲烷氣體於批次瓶內，以瞭解TCE在甲烷氧化環境中之生物分解情形，

三、生物增大

生物增大可藉由添加具有分解氯化碳氫化合物能力的微生物來加速污染物的分解。本試驗在添加*Pseudomonas cepacia*與芳香族碳氫化合物環境中瞭解TCE之生物轉換情形。

四、厭氧轉換

為能有效結合第一年的研究成果，在本年度計畫中也利用RCA現地樣品進行四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)在厭氧環境中的生物與非生物轉換研究。同時非生物性轉換也是PCE在厭氧環境中的主要分解機制之一，本計畫也進行PCE在RCA現地地下水中，經添加元素鐵(Fe^0)及複合金屬(bimetallic system)後之厭氧非生物轉換試驗，添加

之複合金屬有鎘(Cd)、鋅(Zn)、銅(Cu)及矽(Si)等。為能結合子計畫四化學處理技術的開發，本計畫在非生物轉換上也添加Pd進行實驗。

3-4. 子計畫四：金屬還原技術用於含氯有機化合物污染場址復育之機制及評估預測模式

含氯有機化合物由於氯原子的存在,其中之碳原子多處在較高之氧化態，欲將之分解，利用厭氧狀況將之還原為一最省能量之方法。零價鐵還原脫氯技術為近年來現地化學處理含氯有機化合物污染之一項創新的發現，此技術主要將零價鐵之鐵屑放入受污染的地下水中，利用零價鐵之還原能力，將含氯有機化合物脫氯分解。零價鐵還原脫氯技術在初步測試中，發現有相當多的優點，包括：1.去除效率高，2.建造及操作費用低，花費只須抽出處理方法(pump-and-treat)的一半，3.可以處理的濃度範圍相當廣，4.操作時不須再添加其他化學藥品，5.最終產物為低分子量之碳氫化合物，對人體之危害較小。6.鐵是地球上存在相當多量的金屬，不僅容易取得，且售價便宜。因此，自從此技術發現以來，已經引起相當多人的注意，紛紛投入此技術之研究。目前在國外除了實驗室之研究外，也同時進行多個模擬廠規模之測試，及現地復育之研究。

目前對於零價鐵復育技術之研究主要在於釐清反應機制,尋找促進零價鐵表面活性之技術，以提高其效率，降低成本。由於此反應前後之產物難以全部辨別,目前諸多的研究仍無法證實其切確的反應機制，以致於影響其在現地設計及操作之實用性。其次地下水中可能含有之物質對反應可能產生之干擾也尚未有明確結果，因此對其反應機制之研究為現階段之重點。另外一個主要研究趨勢在於尋找如何提高

零價鐵表面的活性以促進反應之進行,如:結合零價鐵及其他金屬對反應促進之研究。目前已證實鎳(Ni),鈀(Pd)等金屬對還原脫氯反應有相當大的促進作用。此外利用外加電流來促進鐵表面活性之更新等均有報導。

本研究計畫目的即研發含氯有機化合物污染場址地下水以複合金屬處理之最新復育技術, 研究內容包括 1.探討活性攔柵中填充材料之組成對反應速率之影響, 2.探討水力停留時間及透水層組成之影響, 3.建立處理系統之預測模式。研究方法主要利用批次實驗及管柱模擬連續式處理, 探討流速、水力停留時間對反應之影響, 以做為 funnel-and-gate 系統設計時之參考。其次並探討活性攔柵中填充材料之組成對反應速率之影響, 主要針對各種不同特性的砂, 及砂和零價金屬的填充比例進行研究。本研究亦嘗試利用添加鈀觸媒的方式來提高零價鐵還原脫氯含氯有機物的速率。同時根據反應動力實驗之結果及其他子計畫發展出來之宿命模式建立處理系統之預測模式。

實驗管柱為圓柱型玻璃管, 全長 60 cm, 內徑 5cm, 截面積為 19.62 cm^2 。將鐵粉、鈀催化劑及石英砂均勻混合填入管柱內, 以做為還原脫氯反應的介質。在距離管柱底部多孔板 2.5、5、7.5、10、15、20、30、40、50 cm 處設置採樣口。採樣口上覆蓋鐵氟龍墊片並以中空螺旋蓋鎖緊, 再以 Luer lock 型針頭穿刺採樣口至管柱中心, 之後將針頭封閉。取水樣時以氣密式抽取針筒連結針頭取樣。管柱為垂直架設, 進流水由下往上流, 如此可避免氣體累積在管柱中造成堵塞。

3-5. 子計畫五：以健康風險為依據之地下水復育決策支援系統架構之研發

在污染物傳輸模擬的部份，初步選用地下水流傳模式 Bioplume III，用來模擬有機物在地下水中移流 (advection)、延散 (dispersion)、吸收/吸附 (sorption)及生物降解 (biodegradation)的過程。而所選定的廠址範圍約為 1.2 公里× 1.6 公里，在模式中將其切割為 12 × 16 個網格點，網格大小為 100 公尺× 100 公尺，且只考慮二維模式及一個含水層。

以軸向延散係數、水力傳導係數、孔隙率其為本文關注的三個不確定參數，利用蒙地卡羅模擬，給定參數的平均值及標準差，以隨機挑選出可能的值，輸入於假設初始五個固定的位置；再利用 Bioplume III 中的克利金 (kriging) 分布，產生十個可能的隨機分布場。但由於 Bioplume III 輸入隨機參數的方式較為不便，無法採用一次匯入的方式，故在此僅模擬十個不確定的場。

本研究對污染源的假設是污染源在疑似的熱點 (hot spot) 上，參考計畫書(2000) 中所繪製的 TCE 及 PCE 的平均濃度線為依據，並假設污染源為污染濃度值最大點 (PCE 為 5 ppm， TCE 為 1.6 ppm)，持續污染 30 年。

而復育方案的模擬，在本研究中考慮了四種復育方案，分別為自然復育、生物復育、抽出處理及注氣法。而在考慮整治技術的成本時，主要考慮資本 (capital cost)及操作維護成本 (operation & maintenance cost) (Brown, 1996; Gaqvaskar et al, 1998)，也就是固定成本與變動成本。

在算得不同整治方案處理後的濃度，即可將污染濃度值帶入風險模式計算健康風險值。而由於水文參數不確定性會造成濃度分布的不確定，故以計算 10 個隨機場，1920 比數據的平均值與標準差，在其對數—常態分布下考慮 30 年間平均暴露的濃度後，將此濃度分布帶入模式計算暴露 30 年間所產生的風險。而考慮的暴露途徑有空氣（呼吸室外、室內空氣）、水（喝水、皮膚接觸）、土壤（皮膚接觸土壤、誤食土壤）以及食物鏈（吃稻米、魚）所產生的風險，暴露受體則考慮一般成人。

地下水整治決策問題具有多目標性，故本研究以多目標規劃法來進行方案之評選，使每個目標在衝突時彼此都能有權衡得失，也使所選方案能逼近最佳解。所以，在計算得到整治成本及健康風險值後，我們利用多目標規劃結合隨機規劃及模糊規劃建立優選模式，將方程式建立於 EXCEL 中，以 Crystal Ball 為優選軟體，將目標最大化或最小化，而求得最佳解。而因為風險值與整治成本的單位不同，是故將其個別除以理想解，即個別計算單目標之最佳解，使兩者無因次化，彼此之間的權衡也較具有意義。而在多目標規劃法，採用了權重法、目標規劃法、妥協規劃法等三種規劃法。

一、權重法：

本方法所建立的數學模式如下：

$$\text{目標：Min } W_{\text{COST}} * Z_{\text{COST}}(X_i) + W_{\text{RISK}} * Z_{\text{RISK}}(X_i)$$

$$\text{限制式：} Z_{\text{RISK}} \leq 1 \times 10^{-4}, \sum_{i=1}^8 X_i = 1, X_i = 0 \text{ or } 1, i=1, 2, \dots, 8,$$

$$W_{\text{COST}} \in [0, 1], W_{\text{RISK}} \in [0, 1]$$

其中： W_{COST} 為成本權重， W_{RISK} 為風險權重，(本文中採用幾個權重的不同組合，以比較及結果，分別為 $W_{\text{COST}} : W_{\text{RISK}} = 0.8 : 0.2$ ， $0.5 : 0.5$ ， $0.2 : 0.8$)。

$$Z_{\text{COST}}(X_i) : \text{成本目標} = \sum_{i=1}^8 (C_{fi} + 30 * C_{vi}) ,$$

其中： $Z_{\text{RISK}}(X_i)$ 為風險目標， X_i 為整治方案變數， C_{fi} 為整治方案 i 之固定成本， C_{vi} 為整治方案 i 之變動成本， $i=1, \dots, 8$ 分別代表的整治方案為：1=自然復育，2=生物復育(a)，3=生物復育(b)，4=注氣法(a)，5=注氣法(b)，6=抽出處理(a)，7=抽出處理(b)，8=抽出處理(c)。

二、目標規劃法

本方法所建立的數學模式如下：

$$\text{目標：} \text{Min } |d_{\text{COST}}| + |d_{\text{RISK}}|$$

$$\text{限制式：} Z_{\text{RISK}} \leq 1 \times 10^{-4}, \quad |d_{\text{COST}}| = Z_{\text{COST}} - Z_{\text{COST}}^*,$$

$$|d_{\text{RISK}}| = Z_{\text{RISK}} - Z_{\text{RISK}}^*$$

其中： Z_{COST}^* 為成本理想值， Z_{RISK}^* 為風險理想值， $|d_{\text{COST}}|$ 為與 Z_{COST}^* 的差距值， $|d_{\text{RISK}}|$ 為與 Z_{RISK}^* 的差距值。

三、妥協規劃法

本方法所建立的數學模式如下：

考慮 $S = \infty$ 時，是數值上最短的距離：

$$\text{Min max } \left\{ \alpha_{\text{cost}} \left[\frac{Z_{\text{cost}}' - Z_{\text{cost}}}{Z_{\text{cost}}' - Z_{\text{cost}}^*} \right] + \alpha_{\text{risk}} \left[\frac{Z_{\text{risk}}' - Z_{\text{risk}}}{Z_{\text{risk}}' - Z_{\text{risk}}^*} \right] \right\}$$

$$\text{s.t. } Z_{\text{RISK}}(X_i) \leq 1 \times 10^{-4}, \quad \alpha_{\text{cost}} \in [0, 1], \quad \alpha_{\text{risk}} \in [0, 1]$$

其中： α_{cost} =目標成本的權重， α_{risk} =目標風險的權重(本文中採用幾個權重的不同組合，以比較及結果，分別為 $\alpha_{cost}:\alpha_{risk}=0.8:0.2, 0.5:0.5, 0.2:0.8$)。 Z_{cost}' =目標成本最差值， Z_{risk}' =目標風險最差值。

而在不確定性下的數學規劃則是採用隨機規劃法，以及 Verdegay, Zimmermann, Narashiman 三種模糊規劃法等數種規劃方式，以避免規劃方式本身的偏差：

一、隨機規劃法

其數學模式如下： $\text{Min } Z(\text{cost}, \text{risk}) \quad \text{s.t. } Z_{RISK} \leq 1 \times 10^{-5}$

其中： $Z(\text{cost}, \text{risk})$ 為利用權重法或妥協規劃法所組合而成的目標。

二、模糊規劃

(A) Verdegay 法

其數學模式如下： $\text{Min } Z(\text{cost}, \text{risk}), \text{s.t. } Z_{RISK} \leq b_i + (1 - \alpha) p_i, \forall i, \alpha \in [0, 1], x \geq 0$ 。假設 $\Theta = 1 - \alpha$ ，改變 Θ 值由 0-1，以得到不同 Θ 值下的最佳解。

其中： b_i 為 1×10^{-4} 。 p_i 為風險限制式的忍恕值，假設為原來限制式的 50%。

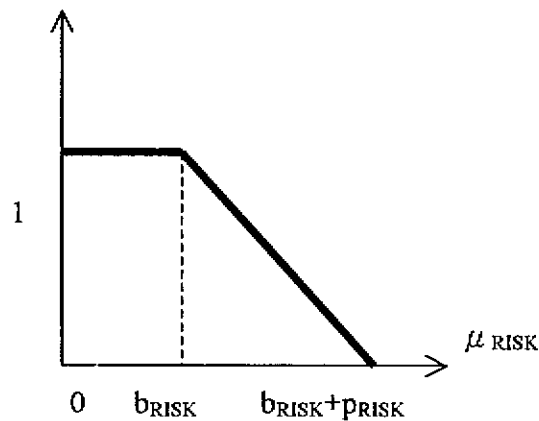
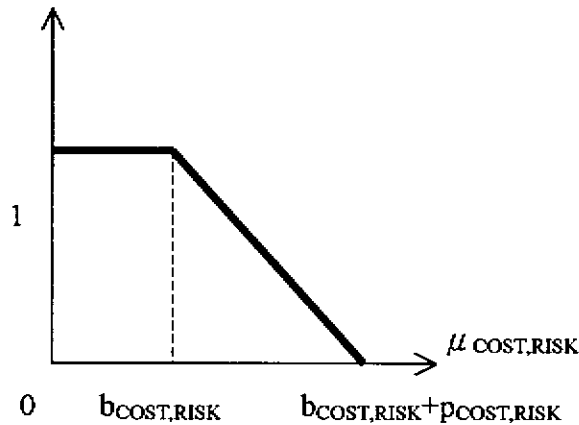
(B) Zimmermann 法

利用 Verdegay 法所作的參數規劃，選取基本期望值及忍恕值，以建立規劃所需的隸屬函數，其數學模式為： $\text{Max } \lambda$ ，

$\text{s.t. } \mu(\text{COST}, \text{RISK}) = 1 - [Z(\text{COST}, \text{RISK}) - b(\text{COST}, \text{RISK})] / p(\text{COST}, \text{RISK}) \geq \lambda$ ，

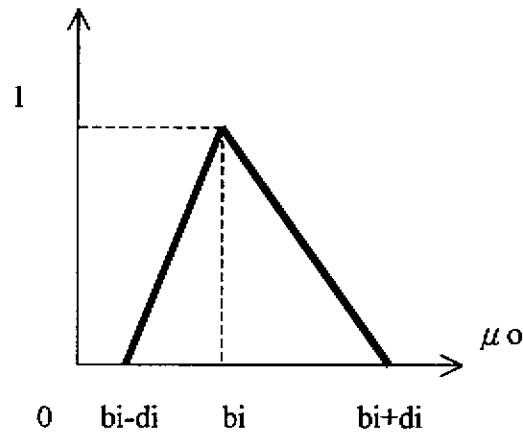
$\mu_{RISK} = 1 - [Z_{RISK} - b_{RISK}] / p_{RISK} \geq \lambda, \forall i. \lambda, \mu(COST, RISK), \mu_{RISK} \in [0, 1], \forall i, x \geq 0$ 。其中： λ 為隸屬度， $\mu(COST, RISK)$ 為模糊成本及風險目標之隸屬函數，假設為梯形， μ_{RISK} 為模糊風險目標之隸屬函數，假設為梯形， $b(COST, RISK)$ 為成本及風險之原目標值，假設為參數規劃中之最佳值。 b_{RISK} 為風險之原目標值，假設為參數規劃中之最佳值。 $p(COST, RISK)$ 為成本及風險之忍恕值，假設為參數規劃中最大值與最小值之差距。 p_{RISK} 為風險之忍恕值，假設為參數規劃中最大值與最小值之差距。

其成本及風險目標與風險之隸屬函數如下：



(C) Narashiman 法

同 Zimmermann 法，利用 Verdegay 法所做參數規劃，選取基本期望值及忍恕值，建立目標之隸屬函數，假設為三角隸屬函數 (b_i-d_i, b_i, b_i+d_i)



其數學模式為： $\text{Max } \alpha$ ，s.t $[Z_i-(b_i-d_i)]/d_i \geq \alpha$ ，for some i , $b_i-d_i \leq Z_i \leq b_i$; $[(b_i+d_i)- Z_i]/d_i \geq \alpha$ for other i , $b_i \leq Z_i \leq b_i+d_i$; $\alpha \in [0,1]$ and $x \geq 0$ 。

其中： α 為隸屬度。 b_i 為成本及風險目標之原目標值，假設為參數規劃表中之最佳值。 d_i 為成本及風險目標之最大可接受離差，假設為參數規劃中最差與最佳值之差距。

權重規劃法中權重的配置將會強烈地影響到最佳解。這需要由決策者的經驗來降低決策法的誤差。而妥協規劃法的結果較為一致。

第四章、研究結果

各子計畫於本年度執行期間內所完成之研究內容及結果如下：

4-1. 子計畫一：含氯有機化合物污染場址復育系統研析

子計畫一於本年度的主要研究為利用模式探討水層特性對於地下水中污染物傳輸的影響，並推求一階動力式與 Monod 動力式所需要的參數值。研究結果顯示，在非均質情況當中，污染物濃度分佈會因局部高透水性區域而造成偏移的現象，斗閘系統若沒考慮此非均質效應會無法有效收集與處理部分高濃度的污染團；在忽略側向延散效應的情形下，污染團的形狀會趨向扁平狀而在水流方向拉長。在非等向的情況時，因為 K_x/K_y 的比值大於 1，使得污染團往橫向（y 方向）偏移的程度減小，相反的，若 K_x/K_y 的比值小於 1，偏移的程度則增大。在參數推求方面，本計畫所建立的數值方法，包含了線性回歸、牛頓法及疊代程序，可以求得較精確的 Monod 動力式參數值。

4-2. 子計畫二：蒸汽注入法去除地下水中有機氯化物之研究

現場試驗經過為期約七個月之蒸汽注入試驗後，地下水溫由原先之 25°C 升高到 80°C 至 100°C 以上不等，特別是在距離蒸汽井周圍六公尺內，地下水溫度可達 110°C，且在停止蒸汽注入後三週，距離蒸汽井周圍十二公尺內之地下水溫仍可保持在 60°C 以上，顯示地下水層具有相當良好之熱量保持作用，這也使得蒸汽注入系統對於能源之需求不如預期中多。

此外經由十五口溫度計之即時監測，及對地下水等溫線之判別，顯示當地下水溫達到 100°C 或是沸點以上，熱量之傳輸與地下水

傳導係數有關，因為此時熱量之傳輸主要是依靠熱對流，而水蒸氣此時是主要之熱量介質，其流速比液態水之傳導快上許多，因此熱對流是主要熱傳輸機制。

當地下水溫小於 100°C 或是在沸點以下，熱對流主要是依靠液態水之傳輸，但是根據現場觀察結果，此時熱傳導也將是主要的熱傳輸機制之一，因為一般液態之地下水流速相當慢，所以熱傳導之效果也就得以顯現。

現場試驗也顯示當蒸汽注入地下水後，五氯酚會大量由土壤中脫附而至地下水中，並且藉由地下水之熱對流上升至淺層之地下水中，導致深層土壤中五氯酚濃度大幅下降，而淺層土壤中濃度上升。此時再將這些熱水抽出，便可降低土壤及地下水中五氯酚濃度。經過五個月之抽水處理，最後地下水中濃度可降低至 0.575mg/L，與過去五年單純之抽水處理成果類似。

因此本研究結果顯示蒸汽注入地下水可有效將土壤被吸附之五氯酚熱脫附，再藉由抽水處理之動作，即可去除地下水中之五氯酚，大幅縮短所需整治期程，也顯示本整治方法之優越性。

4-3. 子計畫三：受氯化碳氫化合物污染地下水階段式生物復育方法評估模式建立

本子計畫於今年度之研究得結果如下：

一、天然衰減

由在RCA受污場址之地下水及土壤樣品中進行TCE之天然衰減反應試驗，得知在地下水環境中，TCE經過10天的遲滯期後開始分解，

經30 天可達99%以上的去除率。而在土壤樣品中，現地微生物則需20 天的遲滯期後才開始分解TCE，30 天內則可將TCE完全分解。土壤樣品中的微生物需較長的適應期可能是因為RCA的土壤已經復育處理過一段時間，因此微生物需要較長的時間來誘發體內分解酵素所致。

經計算得TCE在土壤及地下水環境中天然衰減的反應速率常數 k_{obs} 值分別為0.131及0.104 day^{-1} ，雖然TCE在土壤環境中的天然衰減需要較長的適應期，但其反應速率常數則略高於在地下水環境。此可能是因為土壤環境中有較高的微生物含量所致，平板計數(plate count)的結果發現，微生物在土壤環境中經12 天後的濃度為 1.7×10^7 cells/ml 間，但地下水環境中則為 6×10^6 cells/ml。

二、生物刺激

本試驗結果顯示芳香族碳氫化合物的添加會增加微生物分解TCE 的能力，TCE 在1.5 天即能達到99%以上的去除率，其中又以酚、甲苯及苯甲酸的效果最好。而且於實驗第五天後又添加1 mg/L TCE 於系統中，發現對TCE 的去除相當顯著，除在甲酚添加環境中的去除率為80%以外，其他系統1 天之內即可達99%以上的去除率。

計算TCE在不同芳香族碳氫化合物添加之生物刺激環境下擬一階反應速率常數值，得TCE在第一次添加的環境中， k_{obs} 介於1.77 ~ 2.19 day^{-1} 間，第二次的添加則在1.62~3.43 day^{-1} 間。如與天然衰減之 k_{obs} 相比較，可發現TCE在生物刺激環境中的反應速率約為天然衰減的10~15倍，顯示出生物刺激為一可行的復育方案。

有關TCE在甲烷氧化環境中之生物分解情形，在控制組的實驗中，TCE在20天內並沒有明顯的分解發生，培養環境中的氧氣量也大

致維持定值。而在甲烷添加的環境中，TCE在9天內即可達86%的去除率，但隨著時間的增加至22天，去除率並未明顯增加。類似的情形也發生在氧氣濃度的變化上，當甲烷菌利用甲烷共代謝TCE時，水中溶氧迅速降低至原先的40%，隨後即呈現一穩定狀態。

TCE在甲烷氧化環境中的擬一階反應速率常數為 0.082 day^{-1} ，此值約僅為TCE在芳香族化合物共存環境中的1/3，此可能是由於RCA現址中甲烷氧化菌的數量遠低於其他好氧菌所致。

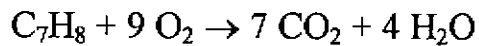
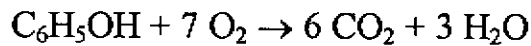
三、生物增大

比較*Pseudomonas cepacia*在有無添加芳香族碳氫化合物之環境中分解TCE之情形，發現在不添加芳香族化合物的環境中，*P. cepacia*經1天的適應期後開始分解TCE，在9天內可達57%去除率，在19天內可完全分解TCE。而添加5 mg/L的酚(phenol)可增加*P. cepacia*對TCE的分解能力，在9天內即可分解89%的TCE，其擬一階反應速率常數可由不添加的 0.068 day^{-1} 增加至 0.088 day^{-1} (表2)。增加酚化合物濃度至8 mg/l時，反應速率常數則增加至 0.178 day^{-1} ，顯示芳香族化合物的添加也會加速*P. cepacia*對TCE的去除速率。

類似酚化合物的添加，甲苯的添加也會增加*P. cepacia*對TCE的分解能力，當環境中添加5 mg/L 甲苯時，TCE在9天內可達85%，但當甲苯濃度增加至8 mg/L時，TCE的分解效率反而降低，其擬一階速率常數分別為 0.185 及 0.145 day^{-1} 。

造成此現象的原因並不清楚，推測可能是由於氧氣的限制所造成，由反應計量關係來看，1 mole 甲苯完全分解為二氧化碳及水需要9 mole的氧氣量，因此8 mg/l 甲苯的添加需要 25 mg/l的氧氣，本研究在實驗初期雖以純氧曝氣，但反應結束後經測定水中溶氧，發現水

中DO測值多小於1 mg/L，顯示氧氣會限制生物增大復育技術的去除能力。



四、厭氧轉換

四氯乙烯在RCA現地土壤及地下水中厭氧生物分解之情形，PCE在地下水環境中10天內即可達52%的分解效果，但隨著時間的增加其分解效率並沒有增加。在土壤環境中，微生物需經7天的適應期後才開始分解PCE，至22天可分解60%的PCE。其分解情形仍符合擬一階反應速率方程式，反應速率常數值分別為0.029及0.043 day⁻¹，此與第一年的研究成果相當符合。

非生物性轉換也是PCE在厭氧環境中的主要分解機制之一，在RCA現地地下水中添加1g元素鐵(Fe⁰)時，PCE經96小時後可達28%的去除率。另在RCA現地地下水中添加元素鐵(Fe⁰)及複合金屬之試驗中，發現添加鎘會降低PCE的分解效率，但添加鋅(Zn)、銅(Cu)及矽(Si)等，作為複合金屬時則可增加元素鐵對PCE的分解效果，其中又以Si的添加效果最佳，其增進效率(enhancement ratio)分別可達46 % (Zn), 32 % (Cu) 及207 % (Si)。

在添加Pd進行非生物性轉換實驗中，得知在僅有元素鐵的系統中，PCE經12小時後的去除率僅為22%，但當添加100 μM Pd²⁺ (palladium)於水中後，PCE的分解在30分鐘內即可達99%以上的去除率，重複於反應時間1, 2, 3 及4小時各添加1 mg/L PCE四次並不影響Fe及Pd對PCE的分解能力，其擬一階應速率常數則由初次添加的6.34 min⁻¹ 逐次遞減至第五次添加的2.34 min⁻¹，顯示PCE之非生物性厭氧分解的速率遠高於生物反應。

4-4. 子計畫四：金屬還原技術用於含氯有機化合物污染場址復育之機制及評估預測模式

由鐵鎳雙金屬批次實驗處理三氯乙烯(TCE)結果可知工業級鐵粉具有良好的反應性，可取代試劑級的鐵粉。雖然其反應速率較低，其原因應為工業級鐵粉顆粒較大，故比表面積較小所造成。工業級鎳粉和試劑級鎳粉相較之下則沒有任何催化效果。測試鈀催化劑對反應的催化效果實驗中，不論添加氧化鋁為載體 Pd(A)或以活性碳為載體 Pd(B)之鈀催化劑均有顯著的效果，半衰期分別為 5-10 小時及 <1 小時。在管柱實驗中當鈀觸媒添加量為 14.7g/L 時，系統反應速率常數為 7.79 hr^{-1} ，當鈀觸媒添加量倍增為 29.4 g/L 時，系統反應速率常數也倍增為 15.7 hr^{-1} ，在實驗變動範圍內，鈀觸媒添加量和系統反應速率常數有良好的線性關係。

以國內某地下水污染場址為例，以斗閘系統圍堵 TCE 溶解相，可以利用本研究所得之反應速率參數及地下水流速，估計所需之反應牆厚度為 0.6 公分。此子計畫研究之結果，可供場址復育技術之效益評估。本研究結果所得之成本及設計參數值，可供其他子計畫做為建立決策支援系統及分析不確定性之用。

4-5. 子計畫五：以健康風險管理為依據之含氯有機化合物污染場址地下水復育技術及決策支援系統架構之研發

本計畫主要針對地下水受含氯有機化合物污染之場址，發展以健康風險管理為依據之整治決策支援系統架構，目前已建立多目標規劃與不確定性分析方法的結合方法。就所引用之案例而言，在降低成本、減少風險的目標下，透過多種多目標規劃法計算下，結果傾向於使用注氣法為最佳處理方案。

本研究的重心在於建立多目標與不確定性分析結合的方法學，因此，在傳流模式模擬及成本估算部份做了相當的簡化。而這也將是不確定性的來源，可用更精確的模式進行模擬，以解決準確度不足的問題。

而對於隨機場址數量的決定，若以蒙地卡羅的觀點來看，取十個隨機場尚未足夠表現其隨機性。為了克服這個問題，必須解決模式間大量資料傳輸的問題，也必須提供強大的電腦運算能力與時間，這並不容易達到。而除了蒙地卡羅法之外，尚有許多新興的方法可以應用在決策問題內，如基因演算法、模擬退火法、灰色理論、類神經網路等等，都可以提高模式模擬的準確度。但越精確的方法相伴隨的往往是更大量的模式間交叉的計算與資料流處理。而如何解決諸多方法與模式間的結合問題與資料的整合，將會是下一個階段研究的重點，這也是決策支援系統所必須解決的問題。

第五章、結論

本三年計畫之第二年計畫是延續第一年之工作，藉著團隊的研究成果，建立一套評估系統，使我們能選擇最經濟有效，將人體健康風險降至最低的復育方法，以達到土壤及地下水永續利用之目的。本年度研究的綜合結果可歸納如下：

- 一、子計畫一於上一年度已成功建立包含質量傳輸及生物分解之三維地下水傳輸模式，轉移給子計畫五進行復育方案成效及風險評估。今年度子計畫五層嘗試使用此模式，但是因模式之複雜度高，計算之時間過長，仍不適合直接用於需要龐大計算次數之不確定性統計分析等。此部份之整合仍有待突破。
- 二、子計畫一於本年度的主要研究結果顯示，在非均質情況當中，污染物濃度分佈會因局部高透水性區域而造成偏移的現象，斗閘系統若沒考慮此非均質效應會無法有效收集與處理部分高濃度的污染團。未來即可利用非均質地下水模式進行方案分析。
- 三、現場試驗也顯示當蒸汽注入地下水對揮發性較低之含氯有機物有幫助清除之效果。實場之案例中五氯酚會大量由土壤中脫附而至地下水中，並且藉由地下水之熱對流上升至淺層之地下水中，導致深層土壤中五氯酚濃度大幅下降，而淺層土壤中濃度上升。此時再將這些熱水抽出，便可降低土壤及地下水中五氯酚濃度。經過五個月之抽水處理，最後地下水中濃度可降低至 0.575mg/L，與過去五年單純之抽水處理成果類似。此方法可在初期將高濃度的污染物移除，再以其他方法，例如生物方法，將其餘之污染物移除。

- 四、子計畫三的研究顯示 TCE 在土壤及地下水環境中天然衰減的反應速率常數 k_{obs} 值分別為 0.131 及 0.104 day^{-1} 。在不同芳香族碳氫化合物添加之生物刺激環境下擬一階反應速率常數值，得 TCE 在第一次添加的環境中， k_{obs} 介於 1.77 ~ 2.19 day^{-1} 間，顯然有很好的促進效果。PCE 在地下水環境中 10 天內即可達 52% 的分解效果，但隨著時間的增加其分解效率並沒有增加。在土壤環境中，微生物需經 7 天的適應期後才開始分解 PCE，至 22 天可分解 60% 的 PCE。其分解情形仍符合擬一階反應速率方程式，反應速率常數值分別為 0.029 及 0.043 day^{-1} ，此與第一年的研究成果符合。
- 五、本年度計畫之研究結果顯示，對於比水重之非水溶液相，被動式之復育方法有很多優點，且十分可行。斗閘系統中之反應性透水材料以複合金屬之效果比單一鐵或鎳的效果均佳，且以鈦催化劑之效果最佳，未來現地先導實驗或實場，可以採用此方法。鈦觸媒添加為最顯著之成本，故對其特性之研究及材料之研發，應可做為後續研究之方向，俾提昇其效率，降低其成本。
- 六、本年度的計畫仍然顯示單一的方法常常無法達到完全的復育效果，兩種或多種方法之合併，才能得到較佳的效果。可能的組合包括：厭氧生物復育與好氧生物復育之串聯；金屬還原性透水牆與好氧生物方法之串聯；蒸氣注入法隨即以蒸氣抽出法或抽水處理法將溶解或汽化之污染物抽出，再繼以生物處理方法。未來有需要對不同組合之整治方法進一步研究。
- 七、計畫主要針對地下水受含氯有機化合物污染之場址，發展以健康風險管理為依據之整治決策支援系統架構，目前已建立多目標規劃與不確定性分析方法的結合方法。就所引

用之案例而言，在降低成本、減少風險的目標下，透過多種多目標規劃法計算下，結果傾向於使用注氣法為最佳處理方案。而對於隨機場址數量的決定，若以蒙地卡羅的觀點來看，取十個隨機場尚未足夠表現其隨機性。為了克服這個問題，必須解決模式間大量資料傳輸的問題，也必須提供強大的電腦運算能力與時間，這並不容易達到。未來尚有許多新興的方法可以應用，而如何解決諸多方法與模式間的結合問題與資料的整合，將會是下一個階段研究的重點，這也是決策支援系統所必須解決的問題。