

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告
(永續發展研究推動委員會)

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※ 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 ※

※ Serial integrated remediation technology for ※

※ chlorinated-compound-contaminated sites ※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：☒個別型計畫 ☐整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2621-Z-002-008

執行期間： 88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

計畫總主持人：吳先琪

共同主持人：葉弘德、駱尚廉、董瑞安、馬鴻文

計畫參與人員：吳焜裕、陳世裕、程淑芬、斯克誠、陳俊良

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- ☐赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學環境工程學研究所

中華民國八十九年十一月十五日

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。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，包括以零價鐵建構斗閘系統及生物脫氯方法，有很多優點，且十分可行。各子計畫並將化學及生物轉換速率常數求出。此外，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。各研究子計畫提供地下水復育模擬所需之轉換參數，建立了三維之地下水污染復育預測模式。本整合計畫建立初步決策支援系統中之風險評估及管理模式，以各區各受體的風險分布之平均值、累積機率值 50%及 95%來提供決策者參考，較以往只能顯示一個值(平均或極大值)較客觀，也顯示更多的資訊。模擬之結果，提供給場址管理之決策系統，協助決策者選擇在最少的經費下，將人體健康風險降至最低的復育方法。

Abstract

The results of five sub-projects, including environmental system analyses and risk assessment, model development for contaminate transport, physical remediation technologies, chemical remediation technologies and bioremediation technologies, were conducted to provide the values of the transformation parameters, 3-D pollutant-fate models and health risk assessment methods to the decision-supporting system which will help the decision-makers to select the most cost-effective remediation alternative with lowest health risk. The results show that passive in-situ remediation including funnel-and-gate strategy with zero-valance metal permeable wall, bioremediation with various electron acceptor or steam injection are feasible. The values of the transformation parameters were estimated. Also, the decision-supporting system provided the average and the 95% upper confidence level of human health risk for different area around the RCA site.

目 錄

第一章、研究緣起	1
第二章、理論背景	5
2-1 現地階段整合式之地下水復育技術	5
2-2 以健康風險管理為依據之決策系統	7
第三章、研究方法與內容	8
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..	11
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 ...	13
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	14
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	17
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	19
第四章、研究結果	22
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..	22
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 ...	22
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	23
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	25
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	26
第五章、結論	29

圖 目 錄

圖一、研究架構圖	9
----------------	---

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	4
表三、各受體主要之暴露途徑與參數	27
表四、各區各受體的風險分佈之平均值、累積機率值 50%和 95%	28

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。表一為國內六種主要含氯有機溶劑之使用概況。

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，已於今年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	魚塢、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 現地階段整合式之地下水復育技術

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，如圖一所示。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，通常效率較低，也較難達到復育目標，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。

2-2 以健康風險管理為依據之決策系統

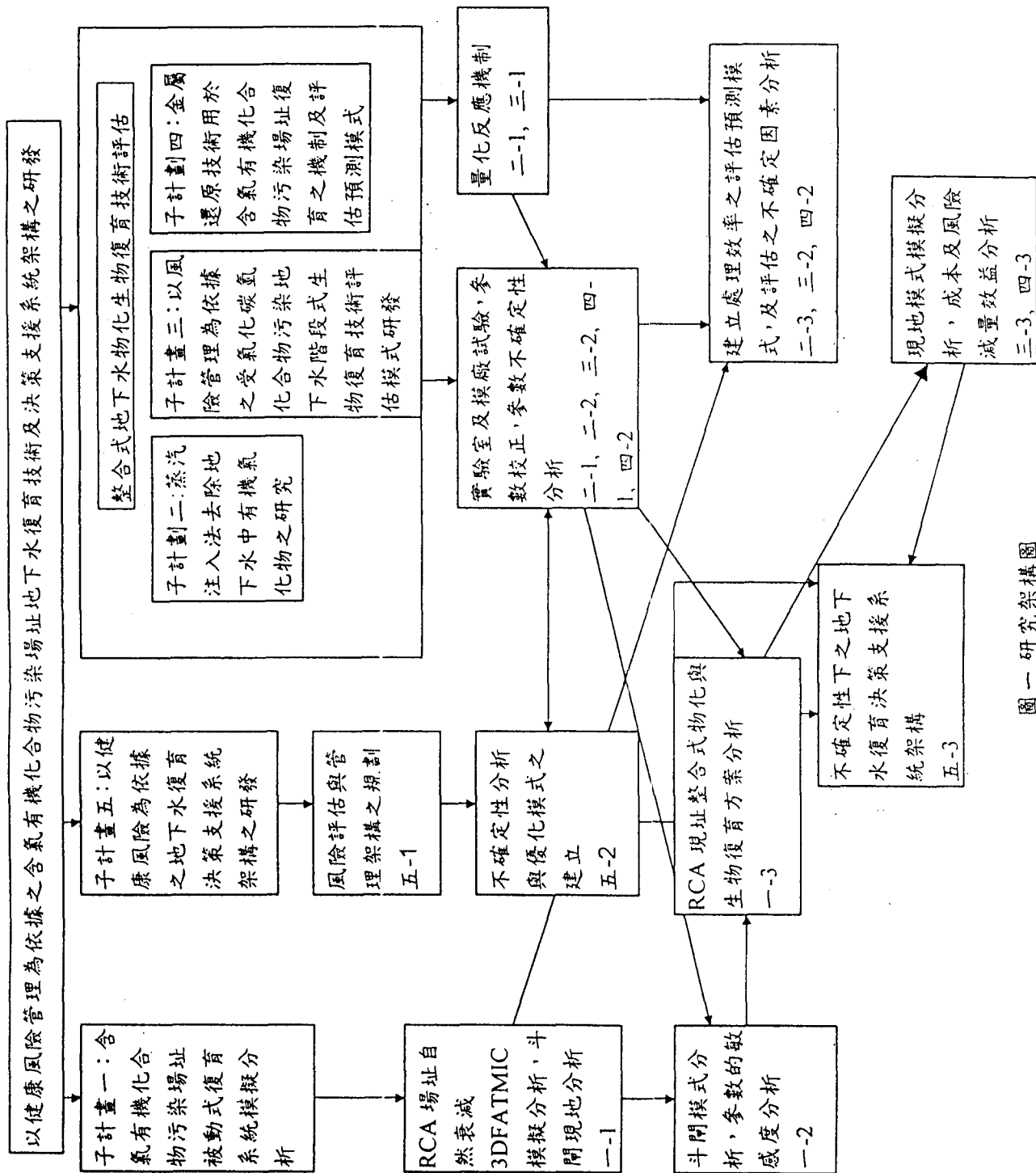
當許多污染場址可能需要進行復育時，由於資源有限，決策者必須首先決定清除目標（decision goal, 即復育的程度），以便判定是否需要進行復育，及選擇復育之優先次序；並由於技術之可行性不同，決策者須選擇復育方案。而這些選擇應以復育的目的為依歸，亦即清除目標與方案的選擇應依據目的達成的效果來決定。

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（見圖一）。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。



圖一 研究架構圖

原本之第二子計畫為整治場址特性描述及排掃效率之現場研究，由於計畫未通過審查，故刪除。

第三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。

第四子計畫為生物處理技術，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。

第五子計畫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。

第六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。

整個計畫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。

本子計畫今年第一年之工作如下：

1. 桃園 RCA 廠場址附近，包括場址內的監測井及下游近 1 英里範圍的民井，有近三年的水質監測數據，而場址特性調查（site characterization）所得的水文地質數據相當多。基於這些數據，我們將利用 3DFATMIC，以 PCE（或 TCE）為污染指標，先模擬從 1994 年底至 1997 年底的水流及污染物分佈狀況，同時，也將進行參數微調工作；接著，將模擬隨後三年 PCE（或 TCE）的分佈。前階段的工作，可視為模擬場址指標污染物自然衰減（natural attenuation）情形；而後階段模擬分析的結果，可當污染區外緣設置地下水監測井或場址開發整治的參考。

2. 在 RCA 廠區內，針對指標污染物濃度較高區域（即可能的污染源區），規劃設計漏斗阻門系統，且利用 3DFATMIC 做模擬分析，並與自然衰減法的結果作比較，提供另一子題 risk-based 的 decision analysis 參考。

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

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。因此本計畫將進行實驗室之小型砂箱試驗，以觀察水中壓力及溫度與注氣壓力、注氣量、注氣時間之關係；並將進行現場試驗，以實地評估蒸汽注入法之效率及工程可行性。

為達成上述目的，本計畫第一年之主要研究內容為：

1.執行批次實驗，探討溫度對於土壤中有機氯化物之氣相及溶解相吸附性、揮發性、水溶解度的影響，及這些機制彼此之互動關係和對於土壤中不同溫度下污染分佈之影響。

2.執行砂箱試驗，並監測其壓力、溫度及有機氯化物濃度之變化。

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

現地生物復育(in-situ bioremediation)一直是土壤及地下水復育工程中相當受重視的一種經濟有效的新穎技術，其係藉由輔助基質(supplemental substrate)及微量元素(mineral ions)的添加來活化/誘發現地環境中微生物(生物刺激復育法)，或加入已經馴化的微生物及輔助基質，來分解/轉換土壤環境中的有機污染物(生物增大復育法)。許

多研究曾對受污含水層中氯化碳氫化合物在各種不同環境條件下生物復育的可行性進行研究，發現三氯乙烯、氯仿及二氯乙烯等含氯量較低的氯化有機物，在甲烷氧化菌(methanotroph)存在的好氧環境中，可經由單氧氧化酵素(monooxygenase)非專一化的特性進行共代謝作用，將之分解成二氧化碳、親水性物質及生物質量，惟一些含氯量較高的氯化碳氫化合物，如四氯化碳、1,1,1-三氯乙烷及四氯乙烯等，在好氧環境中的轉換則不明顯。

在無氧及厭氧的還原態環境中，高氯量碳氫化合物可經由生物或非生物的還原脫氯反應(reductive dechlorination)，轉換成含氯量較低的同系化合物(homologs)、親水性物質、二氧化碳及生物質量。在生物反應的轉換中，氯化有機物藉由微生物由電子供給者處獲得電子進行還原性脫氯反應，其轉換速率受輔助基質(電子接受者)的種類、濃度，微生物的濃度及環境中的氧化還原電位值(redox potential, ORP)所影響。一般認為環境中的氧化還原電位愈低、電子供給者所提供的有效自由能愈多，脫氯反應的速率也愈快。然許多研究卻也發現，經還原脫氯反應其所生成的低氯量產物的轉換速率會隨著含氯量的減少而減緩，而無法達到完全脫氯反應，例如四氯化碳在還原態環境中進行生物轉換的主要產物為氯仿及二氯甲烷，且反應物與鑑定產物間的質量平衡結果不佳，顯示有其它未知反應存在於系統中，對生態環

境及人體健康依然具有潛在危害性。而在反應速率及其他參數推求/決定時，更常因復育過程中環境條件的改變，而使所推求得到的速率常數及參數具有不確定性，更限制其現地復育的適用性。因此欲現地處理受氯化有機物污染的地下水，需因應各種不同環境條件，審慎考量選擇不同處理技術及操作條件，並藉由風險評估模式之發展及參數不確定分析，量化各復育條件所產生的中間產物及終產物對人體健康的影響及復育方案在不同環境條件的適用性，以作為最適化復育方法選擇/決策之基石。

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。全程計畫將分三年進行，前二年為基礎性研究，第三年為應用性研究，第一年計畫的目的如下：

研究重點在於建立量化現地微生物活性之分析技術，並進行氯化碳氫化合物在不同還原態環境中生物轉換的反應速率常數及反應機

制之探討，據以建立厭氧復育方法效率之評估技術，並結合不確定性分析，明確研究所得反應速率常數因環境條件改變可能之變異程度，以為後續研究及方案選擇之基礎。

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

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。

本子計畫第一年度之主要研究目的包括下列幾個部份:第一部份主要針對零價金屬對含氯有機化合物分解反應之促進機制進行研究,並針對地下水環境中,可能影響反應之因素進行探討,希望建立一個適合於地下水環境中之反應動力模式,以提供未來復育工程設計上之應用。

第二個部份主要利用電化學方法來增加零價鐵的表面活性以促進反應之進行。主要分為兩個部份,第一部份為研究複合金屬間自發性反應的促進效果,主要是結合鐵與其他金屬一同來參與反應,探討其促進效果與反應機制。另一部份為研究利用外加直流電流來促進零

價金屬對含氯有機化合物之分解反應,此部份希望能發展一新的技術來增進零價鐵對含氯有機污染物之處理成效。

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

面對一污染場址的復育問題，由於資源有限，決策者必須決定清除目標（decision goal, 即復育的程度）；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。廣義的風險乃指不利情況發生的機會與影響幅度；由於以最終效應為評估對象，風險觀念可成為整合不同類型問題的共通語言。譬如訂定各種空氣污染物與飲用水污染物之處理標準，或者對各個受有害廢棄物污染之場址復育工作的資源分配，風險均可成為決策的依據之一。又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）作為是否需要復育之根據。進言之，由於風險涵蓋了人們所關心的負面衝擊（如健康危害與生態系統之破壞）之定性與定量描述，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即應以風險降低的程度為依據之一。

本計畫目的在於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。由於完整的決策支援系統需要資料庫、模式庫等之建立，本計畫將著重系統架構，亦即方法學（methodology）之基礎研究。

地下水復育問題之所以需要決策支援系統在於：第一，問題的複雜性。一件決策問題需要考慮的因素愈多愈複雜。譬如復育方案的整治效果與許多地質、水文等環境特性，以及污染物之理化性質有關；而地下水中某種化合物在不同時間與地點的濃度所造成附近居民的致癌率，亦受多樣的暴露途徑、型態與生物因子之影響。第二，問題的不確定性。由於因子的變異性及因子間關係之知識不完全，使得決策的憑藉充滿不確定性。譬如代表健康危害的風險與代表資源限制的的成本應如何整合有著目的的不確定性；又如在建立各種方案與風險的關係時，所需藉助之實驗、採樣與模式化等各步驟均含有不確定性。決策支援系統的功能便在於利用決策分析方法組織問題並釐清複雜性與不確定性，指引研究與資訊取得的方向，並對在不確定性下之決策提出建議。

配合其他子計畫對復育方案所造成之各種污染物在時間與空間上的分佈之研究，本計畫第一年之研究主要為風險評估與管理架構之

規劃，其內容如下：

1. 首先以決策分析方法界定污染地下水復育之問題、目的與可能之選擇方案。研究成品將以影響圖（influence diagram）或多目標決策樹（decision tree）等決策工具表示。
2. 對地下水污染場址風險評估之執行作細部規劃，包括將其他子計畫對復育方案所造成的污染物傳輸，轉換之研究與暴露分析及劑量反應分析加以整合。

第四章、研究結果

各子計畫於第一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

子計畫一於本年度完成利用一個三維污染物含生物性分解的傳輸模式結合地下水流模式 3DFATMIC 程式，配合斗閘系統(funnel and gate system)，以桃園 RCA 場址為對象，模擬分析 PCE、TCE 污染物分佈情形，除利用子計畫三之生物復育技術所求得之反應速率參數，並利用子計畫四零價金屬復育技術之研究結果，模擬在阻門內加入零價鐵與零價鋅作為還原劑，以分解 PCE、TCE 污染物。模擬結果顯示，經過二年處理後，RCA 場址下游監測井(TM-601、TM-602 及 TM-603)最終濃度降低為原抽取處理法的 0.02%，且遠低於 40ppb。顯示斗閘處理系統能較有效地處理地下水中 PCE、TCE 等污染物。

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

子計畫二於第一年主要完成溫度對五氯酚在土壤內脫附行為的探討，利用在不同溫度條件下，進行五氯酚自土壤脫附之批次實驗，並以三種吸脫附動力模式回歸分析實驗值，分析結果顯示 modified

Freundlich model 最能代表五氯酚之脫附行為，吸附能隨吸附量之減少而增加，且試驗結果顯示脫附反應之能量變化為 14.7KJ/mole，屬於吸熱反應，從研究結果證實地下水溫度提升後，對於五氯酚的脫附的確有理論上的支持，結果可應用於現地蒸汽注入法的模擬設計。

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

子計畫三第一年完成氯化碳氫化合物在不同電子接受者及電子供給者環境中的生物轉換性，並求取反應速率常數及反應機制，據以建立厭氧復育方法效率之評估技術。結果顯示四氯乙烯在不同電子接受者的厭氧環境中均具有生物轉換性，在添加 50mM 三價鐵的還原環境中，四氯乙烯經 39 天可達 99% 以上的去除率，而在硫酸鹽還原及甲烷化環境的反應速率雖不及鐵還原環境，但去除率仍可分別達 65% 及 67%。其反應速率符合擬一階反應速率方程式，其反應速率常數分別為 0.0353, 0.0155 and 0.0162 day⁻¹，顯示鐵還原環境相當有助於四氯乙烯的生物轉換。電子供給者的添加雖可增加四氯乙烯在鐵還原環境的分解，但轉換速率受電子供給者種類的影響。在各添加 5mM 電子供給者的鐵還原環境中，四氯乙烯的轉換效率依序為苯甲酸、乳酸，醋酸及腐植質，除腐植質添加環境中未有分解情形外，四氯乙烯在其餘電子供給者存在環境中的分解速率介於 84-91% 間，擬一階反

應速率常數值則在 $0.0055\text{-}0.0062\text{ hr}^{-1}$ 間。但由於苯甲酸也是屬於環境污染物之一種，因此在進行受污場址的環境復育時，乳酸的添加應為一較可行的復育方案。

除生物轉換外，氯化有機物也會在元素鐵存在環境中進行非生物性轉換（子計畫四），由於非生物反應也會產生鐵物種的變化，因此有必要瞭解其在生物與非生物轉換系統間的相互關係。本研究利用 1g 的元素鐵配合微生物的添加來瞭解四氯乙烯在鐵還原環境中生物與非生物轉換間的關係，當系統添加元素鐵來誘發四氯乙烯的生物與非生物還原脫氯反應時發現，非生物性的轉換速率遠高於生物反應，其擬一階反應速率常數為 0.185 day^{-1} ，遠高於添加微生物系統的 0.093 day^{-1} ，顯示四氯乙烯的分解主要是以非生物性反應為主，但微生物的添加卻能有效增加溶解性二價鐵的濃度，其水溶液中二價鐵的濃度在未添加微生物的環境中僅有 $252.1\text{ }\mu\text{M}$ ，但在微生物添加環境中則可高達 $864.1\text{ }\mu\text{M}$ ，顯示生物反應在非生物轉換系統中可扮演催化三價鐵再還原成二價鐵的角色，進而增加鐵物種對氯化有機物的去除能力，實有助於現地生物復育技術之開發應用。另研究中亦發現固體介質的添加則會降低四氯乙烯的轉換速率，此可能是因為添加的固體物會附著於元素鐵的表面，佔據表面反應位址所致，因此在利用元素鐵分解地下含水層中氯化有機物的實際應用上，固體介質與水中膠體顆

粒對非生物轉換效率的影響應一併加以考量。

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

子計畫四本年度主要探討零價金屬對含氯有機化合物例如四氯化碳及三氯乙烯還原分解之機制及成效，試驗中採用三種處理方法，第一種以單一金屬為還原劑，包括鐵及鋅；第二種以複合金屬，包括 Fe^0/Ni^0 、 Fe^0/Pd^0 、 Zn^0/Ni^0 、 Zn^0/Pd^0 及 Fe^0/Zn^0 等來還原脫氯，以及第三種以外加電壓促進反應。此外並進行連續之管柱試驗，模擬地下水之水文狀況，探討其反應速率及其處理水質之變化情形。

研究結果發現，單一零價金屬鐵在沒有酸洗前處理下，其對三氯乙烯及四氯化碳等之分解效果相當的緩慢，且在一般保存條件下容易失去其反應活性。零價鋅對三氯乙烯之分解速率要較零價鐵快 10 倍，其半衰期最短可達 26.8 小時。

利用複合金屬組合是一個相當好的處理方法，其反應速率可比單一零價金屬鋅處理時快將近 50 倍。鋅、鎳所形成的複合金屬，可以使 TCE 之分解半衰期縮短至 0.86 個小時，鋅、鈦所形成的複合金屬，其 TCE 之半衰期更可縮短至 0.46 個小時，其不僅可以非常快速有效的將含氯有機化合物如：三氯乙烯、四氯化碳以及其子產物等快速的分解，其含氯中間產物之濃度都相當的低，幾乎都低於儀器的偵測濃

度範圍，且經其處理過之處理水，其金屬離子之溶解量也都在合乎國內的飲用水安全範圍內。本研究認為複合金屬處理技術未來為一極具發展潛勢之技術。

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。本年度以桃園受三氯乙烯及四氯乙烯污染之 RCA 場址為例，建立地下水污染風險評估方法，並根據該場址未來土地利用規劃與附近居民生活習性，評估場址周圍居民的致癌風險；同時配合敏感度與不確定性分析，提出鑑別重要因子與途徑之方法，以輔助風險評估資料之收集與風險管理之規劃。

在本研究中，將評估區域分為四區，其中第一區將來主要用途為戶外開放空間的使用，第二、三、四區，將來均為住宅區，但是現況第三和第四區為農田和養殖魚池的使用。而本研究中之受體區分為一般居民與農民，再以生理因子與暴露狀況之差異區分成成人與小孩(如表三)。

表三、 各受體主要之暴露途徑與參數

分區	暴露受體	主要暴露途徑	主要參數
第一區	成人	戶外呼吸	戶外之混合層高度
	小孩	戶外呼吸	PCE 濃度
第二區	成人	喝飲用水、吃魚	PCE 濃度
	小孩	喝飲用水、吃魚	PCE 濃度、飲水量
第三區	成人	喝飲用水、吃魚	PCE 濃度、飲水量
	小孩	喝飲用水、吃魚	PCE 濃度、飲水量
	成人（農民）	喝飲用水、吃蔬果、吃魚	PCE 濃度
	小孩（農民）	喝飲用水、吃蔬果、吃魚	PCE 濃度
第四區	成人	喝飲用水	飲水量
	小孩	喝飲用水	飲水量
	成人（農民）	喝飲用水、吃蔬果	飲水量
	小孩（農民）	喝飲用水、吃蔬果	飲水量

評估受體之主要暴露途徑與參數如表一所示，評估結果如表四所示，以 95%累積機率值來看，在第三區的居民不論是一般民眾或是農民，成人或是小孩都較其它區域具有較高之暴露風險，其中農民之風險更高，主要因其攝取了較多受污染的蔬菜、家禽及家畜。從研究結果顯示，主要暴露途徑為飲水、攝食農魚產品等途徑，因此在進行管制時應著重這些暴露途徑。

表四、 各區各受體的風險分佈之平均值、累積機率值 50%和 95%

分佈 受體	平均值		50%		95%	
	一般民眾	農民	一般民眾	農民	一般民眾	農民
第一區小孩	8.34E-05		5.78E-05		2.27E-04	
第一區成人	7.12E-05		3.89E-05		2.34E-04	
第二區小孩	4.43E-04		3.35E-04		1.12E-03	
第二區成人	9.99E-04		7.64E-04		2.55E-03	
第三區小孩	5.11E-04	7.98E-04	3.93E-04	6.04E-04	1.28E-03	2.05E-03
第三區成人	1.13E-03	1.81E-03	8.77E-04	1.38E-03	2.90E-03	4.62E-03
第四區小孩	1.31E-05	2.23E-05	1.11E-05	1.77E-05	2.78E-05	5.15E-05
第四區成人	2.62E-05	3.93E-05	2.28E-05	3.29E-05	5.52E-05	8.40E-05

第五章、結論

本計畫的目的是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。研究的綜合結果可歸納如下：

- 一、正確的方案分析及風險評估，必須依賴合理準確的污染物宿命模式，預測各種方案之復育效果及民眾的暴露劑量。長期對一個場址的調查、實驗與研究，可以提高模式的準確度，減少評估結果的不確定性。污染物宿命模式確實是決策工具中最重要的一環。
- 二、一個場址的復育工程(或至少是皮估中之方案)包括很多種工程技術及污染物傳輸與轉換的機制，必須從水力、生物轉換、物理變化(如溫度所造成的相的變化)及化學反應等各方面來整合。本整合型計畫針對 RCA 場址，確實從各個別子計畫之成果，得到一個對各種機制考慮更周全，模式參數更有依據之預估模式。目前的困難是個別子計畫之成果仍然侷限於實驗室模場之實驗結果，故所提供之參數值於應用時，仍有不確定性存在。未來，仍應朝實場之試驗努力，才能將實場之因素納入模式中，減少評估預測時之不確定性。

三、本整合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。此外，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。未來有需要對不同組合之整治方法進一步研究。

四、本整合計畫初步決策支援系統中之風險評估及管理模式，並且以各區各受體的風險分布之平均值、累積機率值 50%及 95%來提供決策者參考，較以往只能顯示一個值(平均或極大值)較客觀，也顯示更多的資訊。未來之研究尚需引進各子計畫所得到之復育方法及模式之不確定性，融入於風險之不確定性中，使土壤復育決策能客觀、經濟及有效，達到土地永續利用之目的。