

行政院環境保護署

106 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

研發光觸媒覆膜材料以提高光纖光催化處理地下水中三氯乙烯之應用性 期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立屏東科技大學／環境工程與科學系

專案主持人：陳冠中 教授

專案執行期間：106 年 01 月 09 日起至
106 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 106 年 12 月 印製

「106 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書 ☐期中報告

☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	106	專案類型	☒ 研究專案	☐ 模場試驗
計畫主持人	陳冠中	研究類別	☒ 整治	☐ 評估 ☐ 預防 ☐ 自訂
計畫名稱	研發光觸媒覆膜材料以提高光纖光催化處理地下水中三氯乙烯之應用性			
專案連絡人	陳慶榮		連絡專線	(08)770-3202 #7082
委員審查意見			計畫單位回覆	
委員一				
1. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻似不易評估。 (1) 計畫主持人已執行類似的計畫二年(大致相同)，其具體成果並不明確。 (2) 本計畫所擬探討的光照強度與氫氧自由基的關係為一已知的現象。 (3) 本計畫所擬探討的氫氧自由基與 TCE 氧化降解關係為一已知的現象。 (4) 本計畫與前二年度的已執行計畫類似。 2. 本專案預估之成果績效不易評估。 3. 研究方法可行，對未來實場應用性的說明不具體。 (1) 前二年度研究的成果如何實務應用並未具體說明。 (2) 光解的機制是一已知的現象，本計畫所擬探討的機制為何？ 4. 預期成果評估原則與評估條件的說明不具體。 5. 專案經費編列較高(后人事費與耗材費編列)。 6. 部分研究項目重複。			1. 感謝委員建議。 (1) 103 年度專案計畫研究重點在於測試光纖光催化技術應用於地下水污染處理之可行性探討，結果顯示覆膜光纖於兩小時內，去除 30-44% 之 TCE 濃度，顯示本技術具有研發之價值。105 年度計畫研究採用實驗室土壤箱規模之反應牆技術處理模擬地下水中 TCE，在最佳操作條件下，連續式光催化處理對於 TCE 去除效率接近 80%，顯示具有應用之可行性。 (2) 同意委員意見。光催化處理技術之光照強度與氫氧自由基產量確實已為過去眾多研究所確認，惟本計畫擬新研發之覆膜材料，其光照強度與氫氧自由基產量(生成效率)之相關性仍有待本計畫研究確認。 (3) 同意委員意見。TCE 氧化降解與氫氧自由基濃度具有相關性，惟過去地下水中 TCE 氧化處理反應所用之氫氧自由基，係由化學藥劑添加所產生，與本技術產生氫氧自由基之方式完全不同，因而本技術之開發有助於減少或是避免地下水處理過程中之化學藥劑添加。 (4) 如同(1)之答覆內容，本年度與前兩年雖然均使用光纖光催化技術，但是此一新處理技術之研發，每年研究計畫所探討要解決的問題並不相同。本年度之計畫目的，係為改良光觸媒進行光纖覆膜所用之黏著材料及方式，以期能夠增	

	加光觸媒覆膜光纖之光催化長度和耐用度，故本計畫之執行有助於本技術未來之實用性。 2. 本研究之成效評估，將以下列方式進行：(1)使用本年度研發出來之新光觸媒覆膜材料及兩種覆膜方式製作覆膜光纖，並進行光纖光催化地下水中之 TCE，分析其耐用性和處理效果；(2)將前述之成果與過去使用浸鍍法和噴槍法製作之覆膜光纖耐用性和處理效果進行比較。 3. 感謝委員建議。 (1) 103 年度研究專案為光催化技術應用於模擬地下水中 TCE 處理之可行性評估，105 年度為該技術以實驗室土壤箱進行反應牆處理模擬地下水中 TCE 之應用性評估。上述兩年度之計畫均係為來進行模場研究之必要性先期研究。未來之實場應用將以 105 年度計畫所採用之透水性反應牆形式進行模場試驗。 (2) 同意委員所說光解的機制是一已知的現象，但本計畫所研發之覆膜材料和所提之覆膜方式，是否與其他光催化材料在氫氧自由基生成效率上有所不同，將會進行探討。 4. 感謝委員意見。評估原則將採上述 2 之回覆說明進行，評估條件則採 3.4 節之實驗條件。 5. 已依核定金額修改。 6. 本年度由於採用不同的光觸媒覆膜材料和覆膜形式，其對於本技術之光催化效果影響，必須與前兩年度之執行成果比較，故部分評估之基本條件相同。
委員二	
1. 高級氧化為水處理重要方法之一，本計畫結合 LED 與光纖，擬應用於處理受污染土壤與地下水中 TCE 之處理，構想尚屬可行。 2. 本研究擬結合光纖與 LED，置於污染土壤或是透水性反應牆中，作為處理 TCE 之技術。計畫中擬進行包括材料改質、設備組裝、反應動力模擬、小型沙箱實驗等，工作內容多，預期對於實務應用上	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員建議。本研究團隊執行 105 年度專案計畫時，已針對實驗室土壤箱試驗做初步之成本效益評估。本年度將對於新研發採用之覆膜材料和兩種覆膜方式，對於土壤箱之處理成效評估後，重

可以有參考價值。 3. 建議評估其成本、及在土壤地下水應用時之限制。	新評估其成本，以及在應用時之限制。
委員三	
1. 計畫書目標內容明確。 2. 預期成果應用性。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。
委員四	
1. 根據前期研究初步成果，以覆膜光纖材料催化水中三氯乙烯可達 30%、44%去除率，惟此去除率對於實場應用可能尚不夠；故本計劃研發覆膜材料再提高去除率，並建置批次式透水反應牆土壤反應槽。惟因三氯乙烯第二類地下水污染管制濃度極低(0.05mg/L)，建議可探討本技術可處理 TCE 濃度極限為多少？ 2. 若有上述可處理 TCE 濃度極限，於污染整治場址應用時，於地下水污染範圍的下游，建置雙層或三層透水性反應牆系統，以串聯概念進行多次光催化之可行性，建議是否可一併考量之，以利實場化應用評估。	1. 感謝委員建議。前期 103 年度之研究結果顯示，TCE 去除率約 30-44%，然而在 105 年度採用反應牆形式進行光纖光催化連續式處理，最佳操作條件下之去除率已提高至 78%。本年度計畫將依照委員之建議，以本計畫中所使用之實驗材料和設備，嘗試做 bench scale 土壤箱之可處理 TCE 濃度之初步探討。 2. 感謝委員建議。光纖透水性反應牆之潛在優點即如同委員所建議之可以彈性設置多層。然根據 105 年度之研究經驗，模擬土壤箱之準備非常耗時，且土壤箱中模擬含有 TCE 之地下水流速有限，無法加快實驗速度，故本年度擬先以數值分析推估雙層透水性反應牆之處理效率，作為未來進行更進一步實場化應用之參考。
本署審查意見	
計畫單位回覆	
土污基管會	
請補充試驗之施作示意圖，並加強實務面之應用。	感謝委員意見。圖 6 為實驗系統示意圖(3.4 節)。中間土壤箱的部分，以 COFB 設置於受污染之地下含水層土壤上方(土壤箱只是用以模擬一部分的受污染地下水之土層)，及設置光催化所使用之光源(本研究採用 LED 作為光源，故圖 6 中央之 LED 即為 COFB 之光源)。下方為垂直的光纖孔洞，將光纖與光源介接之後，深入地下含水層中進行污染物處理(本研究專案之目標污染物為 TCE)。圖 6 左右之水箱和幫浦，僅是用以使土壤箱中之模擬地下水在土壤層中流動。

「106 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐修正計畫書 ☒期中報告

☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	106	專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
計畫主持人	陳冠中	研究類別	☒ 整治 ☐ 評估 ☐ 預防 ☐ 自訂
計畫名稱	研發光觸媒覆膜材料以提高光纖光催化處理地下水中三氯乙烯之應用性		
專案連絡人	陳慶榮	連絡專線	(08)770-3202 #7082
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 執行現況、流程及方法已具體說明。 2. 計畫後續執行工作項目已於 P. 42 中說明。 3. 本計畫的執行進度並無落後。 4. 進度符合，依結案標準本計畫應可達成原計畫標的。 5. 研究內容與計畫目的相符。 6. 本計畫為執行中的計畫，目前已有初步的成果，執行成果的討論與建議的合理性尚待期末報告中進一步說明。 7. 整體研究成果符合預期。 8. 學術產出及活動、人才培育等符合預期(依據以往的成果研析)。 9. 本計畫仍在執行中，研究成果獲得專利、技術轉移等尚待期末報告中提出。 10. 本計畫的預期成果對社會經濟發展(土壤與地下水污染的產業)的效益尚待期末報告中提出。 11. 類似的計畫已執行多年，本年度的主要成效為何?與前二年度的主要差異為何建議說明。 12. 類似的既有計畫的成果的實務應用仍未說明。		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定。 4. 感謝委員肯定。 5. 感謝委員肯定。 6. 感謝委員肯定，執行成果的討論與建議合理性將於期末報告進一步討論及說明。 7. 感謝委員肯定。 8. 感謝委員肯定。 9. 感謝委員建議，將於期末報告中提出研究成果。 10. 感謝委員建議，將於期末報告提出預期成果對社會經濟發展效益評估 11. 103 年度研究專案為光催化技術應用於模擬地下水中 TCE 處理之可行性評估，105 年度為該技術以實驗室土壤箱進行反應牆處理模擬地下水中 TCE 之應用性評估。上述兩年度之計畫均係為來進行模場研究之必要性先期研究。本年度將研發合成光觸媒覆鍍使用之無機樹脂覆膜液改質光纖表面，探討改質覆膜光纖之表面觸媒分佈情形、光源有效傳輸距離、光纖表面附著強度，以及光催化效率之評估。 12. 光纖光催化技術先前既有計畫成果主要運用於空氣污染整治技術，鮮少於水相探討研究，並且在光觸媒之覆膜液技術開發極少，在實務應用方面更不可見。在文獻	

	回顧部分，目前先於 2.3.1 節 光纖種類與應用補充相關研究之成果，並將於期末報告補充說明類似的既有實務應用成果。
委員二	
1. 實際進度符合預期進度。 2. 報告資料未能顯示，大幅提升光降解效率操作參數。 3. 期中報告建議要有後續工作重點。 4. 期末報告建議將論文期刊文件附冊。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員建議，已補充於 32 頁 3.8.1 節後續工作說明中。 4. 感謝委員建議，會將已發表論文期刊文件附冊於期末報告中。
委員三	
1. 書面資料 P.41 顯示不同覆鍍配方對光纖光降解效率約 10%~30% 左右，因三氯乙烯第二類地下水汙染管制濃度極低 (0.05mg/L)，故此降解效率於實場應用可能並不足夠，是否有其他加強方式，以利實地應用本技術。 2. 上述議題，建請於結論與建議說明，或於後續執行工作項目與內容說明。	1. 感謝委員建議。期中研究結果顯示，TCE 去除率約 30%，然而在 105 年度採用反應牆形式進行光纖光催化連續式處理，最佳操作條件下之去除率已提高至 78%，主要差異為光照強度與光通量的不同，本年度計畫初步以玻璃土壤反應瓶搭配 2 mm 之光纖及 20W LED-UVA 進行試驗，探討出最佳參數後，再以光催化 COFB 透水性反應牆土壤箱進行探討，將加強光纖直徑及 LED 數量，以提高光通量及光照強度，進而提高處理效率，以利實地應用本技術。 2. 感謝委員建議，已將上述議題補充於 32 頁 3.8.1 節後續工作說明中。
委員四	
1. 本研究已完成材料開發、特性分析、及初步水溶液中 TCE 降解實驗，亦顯示有部分去除效果。符合計畫進度。 2. 建議評估初設及操作(如電力)成本，以供應用參考。 3. 以目前成果顯示，TCE 去除率僅達 3 成，建議應提出其適用情境;後續並建議分析其礦化程度，以提供實務應用參考。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議，本計畫將於期末報告呈現初設及操作成本評估。 3. 感謝委員建議，後續本實驗將探討礦化程度，並進行實務運用之探討。
本署審查意見	計畫單位回覆
土污基管會	
1. p.21 圖 1TCE 分析步驟空白。	感謝意見，已附上圖 1 TCE 分析步驟。

附表 3-1

「106 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐修正計畫書 ☐期中報告

☒期末報告

審查意見回覆對照表

106	專案類型	☒ 研究專案	☐ 模場試驗
陳冠中	研究類別	☒ 整治	☐ 評估 ☐ 預防 ☐ 自訂
研發光觸媒覆膜材料以提高光纖光催化處理地下水中三氯乙烯之應用性			
陳慶榮		連絡專線	(08)770-3202 #7082
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 專案研究計畫執行現況、流程及方法已具體說明。		1. 感謝委員肯定。	
2. 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 54 說明		2. 感謝委員肯定。	
3. 計畫執行進度與預定進度符合。		3. 感謝委員肯定。	
4. 執行進度並未落後。		4. 感謝委員肯定。	
5. 結案標準與原計畫相符。		5. 感謝委員肯定。	
6. 研究內容與原計畫目的相符。		6. 感謝委員肯定。	
7. 根據研究內容所提出之討論與建議合理，整體研究成果符合預期。		7. 感謝委員肯定。	
8. 學術產出及活動、人才培育等是符合預期。		8. 感謝委員肯定。	
9. 成果研發獲得專利、技術轉移：未說明。		9. 謝謝委員意見。目前在研發階段，尚未有申請專利或進行技術轉移，未來將朝向此方向努力。	
10. 本計畫的研究成果具應用潛力，對污染整治的技術與應用發展具有效益。		10. 感謝委員肯定。	
11. 4.4.1 節的說明 (限制性)具參考價值。		11. 感謝委員肯定。	
12. 是否有其他資料說明此系統的維護成本？		12. 謝謝委員意見。本新穎光纖光催化系統主要維護的部分為 LED 光源，參考高雄市政府工務局新建工程處於 2015 年指出，LED 燈源節電高達 50% 以上，壽命為傳統燈源的 10 倍以上，在無外在因素干擾下幾乎是免維護。使用壽命長，在安全的操作環境下可達到 100,000 小時的壽命，即便是在 50 度以上的高溫，使用壽命還有約 40,000 小時，在學術研究報告中也有相同數據說明(蔡俊欽，2009)，但本研究考慮 LED 於實場運用之環境溫度及條件，因此保守評估 LED 壽命為 5,000-10,000 小時，上述說明已新增至章節 4.5 之實驗成本初步評估。	

13. 實驗室配置的油品污染土壤與齡久污染土壤之間是否有差異？建議討論	13. 感謝委員，在實驗室配製的 TCE 污染土壤與齡久污染土壤差異比較部分，因齡久污染土壤在深度較深與擴散面積較為寬廣，實驗室所模擬污染土壤目前尺寸為長 60 cm、寬 15 cm、高 20 cm 之模擬土壤箱，目前研究階段尚未模擬齡久污染土壤之處理效率實驗。如順利執行後續 107 年度之計畫，將視執行狀況，考慮以噸級砂箱系統進行模擬評估，以更加符合現地處理之現況。
委員二	
1. 計畫執行工作項目及內容說明完整。 2. 計畫進度達成原訂目標。 3. 計畫成果發表國外期刊投稿中，後續情形修正定稿。 4. 自評表達成率請補填。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員意見。計畫成果已於 106 年 11 月 30 日投稿 International Journal of Environmental Research 國際 SCI 期刊，進行審查中，後續若有進度將持續更新。 4. 感謝委員意見。自評表達成率已補填。
委員三	
1. 本研究開發光纖光觸媒，配合 LED 紫外光燈，應用於降解地下水中三氯乙烯。報告中完成包括材料製造及特性分析、及水中 TCE 降解批次實驗、自由基生成效率，以及砂箱實驗等，整體實驗內容豐富。 2. TCE 去除效果較期中報告有進展，提升到 60% 以上。報告各個圖中，均以去除率表示，建議能將 TCE 濃度加入說明，以更精準，另一方面，亦可以提供氯離子濃度與礦化率間之比對。 3. 研究中並初步評估初設及操作(如電力)成本，可提供後續發展時應用之參考。 4. 本計畫發展之光纖光觸媒、配合 LED 光源，氧化處理地下水，成本較低，具實場應用可能性；但若要應用於實場，仍待持續發展，建議後續能評估實場應用所需克服之困難、以及研發方向。	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議。TCE 濃度變化已新增於 4.4.3 章節之表 10 進行處理前後濃度變化表示。氯離子濃度與礦化指標-總有機碳(TOC)濃度變化已新增於 4.4.5 章節之表 11 進行處理前後濃度變化之比對，以更精準得知處理效率之評估。 3. 感謝委員肯定。 4. 感謝委員肯定及建議。本團隊所研提 107 年模場試驗計畫中，以噸級砂箱系統搭配光纖嵌入土層之施工法進行探討，針對各項實場運用時，可能遭遇之困難進行規劃及評估，並進行模擬實驗，以期提升光纖光催化結合 COFB 反應牆系統之實場應用性及可行性。

委員四

- | | |
|--|---|
| <p>1. 本技術在最佳操作條件下，降解效率可達 78% 左右，但是三氯乙烯地下水污染管制濃度極低(0.05mg/L)，在此降解效率下仍污染場址仍無法達到整治標準，如何推廣本技術至實場應用，是否可補充說明。</p> <p>2. 同意補充資料後結案。</p> | <p>1. 感謝委員意見。首先，在本期研究成果中發現，提高光源強度可確實有效提升光催化去除 TCE 之效率，因此後續試驗可藉由今年度新配製之覆膜液作為覆膜介質，提升光觸媒覆膜光纖之光源傳輸距離、光觸媒於光纖表面之分佈性及附著性，這些改良都將有助於在污染場址之實際應用。另一方面，本研究團隊於 107 年度研提之計畫中提出以噸級砂箱系統進行試驗，在改質光觸媒、石英光纖與高功率光源的條件下，預期可以更進一步提升光纖光催化之處理效率，同時結合先期研究成果，探討噸級系統光觸媒覆膜石英光纖反應有效半徑，以及光源於光纖傳輸之有效距離。此外，有關於是否能夠提升處理效率以達到 TCE 管制濃度(0.05mg/L)之疑慮，本團隊將於設置 COFB 反應牆系統時，採用光纖分層嵌入工法概念(已提出於 107 年度計畫書中)，進行模擬實場之試驗，以利於後續推廣本技術至實場應用之應用性及可行性。</p> <p>2. 感謝委員意見。</p> |
|--|---|

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗	
研究主題		☒ 整治 ☐ 評估 ☐ 預防 ☐ 自訂					
申請機構系所		國立屏東科技大學環境工程與科學系					
機構地址		91201 屏東縣內埔鄉學府路 1 號					
專案主持人		陳冠中		職等／職稱		教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案名稱	中文	研發光觸媒覆膜材料以提高光纖光催化處理地下水中三氯乙烯之應用性					
	英文	Research and development of innovative photocatalyst coating material to enhance the applicability of trichloroethylene treatment in groundwater by optical fibers photocatalyzation.					
	關鍵字	光催化透水性反應牆、覆膜光纖、無機樹脂、三氯乙烯、現地整治					
執行期程		☒ 1 年期 ☐ 2 年期 ☐ 3 年期 自 民 國 1 0 6 年 0 1 月 0 9 日 起 至 民 國 1 0 6 年 1 1 月 3 0 日 止					
專案主持人		姓名：陳冠中		E-mail：kcchen@mail.npust.edu.tw		專線：(08)770-3202#7039 手機：0988-096-249	
專任助理		姓名：		E-mail：		專線： 手機：	
經費分析總表	專 案 預 估 總 經 費		金 額		編列說明		
	1.	人事費用		308,000		(1~5 項相加之 50%為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費		27,000		(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用		291,000		(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用		0		(差旅與租賃費用)	
	5.	雜項費用		10,364		(1~6 項相加之 5%為限)	
	6.	行政管理費		63,636		(1~5 項相加之 10%為限)	
			專案計畫申請總金額		700,000		

執行單位：國立屏東科技大學

單位負責人：戴昌賢

專案主持人：_____ (簽名及蓋章) 日期：_____

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

106 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：106 年 06 月 02 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☒ 整治 ☐ 評估 ☐ 預防 ☐ 自訂		
申請機構系所	國立屏東科技大學 環境工程與科學系	計畫主持人	陳冠中
專案名稱	研發光觸媒覆膜材料以提高光纖光催化處理地下水中三氯乙烯之應用性		
專案執行期程	☒ 1 年期 ☐ 2 年期 ☐ 3 年期	查核點	☐ 申請 ☒ 期中 ☒ 期末

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估 數	期中 達成 數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0	0	0	100%	
		(2)研討會論文	1	0	1	100%	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	
		(2)研討會論文	0	0	0	100%	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0	100%	
		(2)研究報告	1	0	1	100%	
	4.專著 (本數)		0	0	0	100%	
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0	100%	
		(2)成果發表會	0	0	0	100%	
		(3)論壇	0	0	0	100%	
B 人 才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	0	0	0	100%	
		(2)技術平台	0	0	0	100%	
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	1	1	100%	
		(2)博士	1	1	1	100%	
		(1)跨領域團隊	0	0	1	100%	
		(2)跨機構團隊	0	0	1	100%	
		(3)形成研究中心	0	0	1	100%	
		(4)形成實驗室	0	0	1	100%	
	9.其他指標 (請自行命名)						

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明	0	0	0	100%	
			新型/設計	0	0	0	100%	
			合計	0	0	0	100%	
		申 請 中	發明	0	0	0	100%	
			新型/設計	0	0	0	100%	
			合計	0	0	0	100%	
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0	100%	
		授權金(仟元)		0	0	0	100%	
		衍 生 利 益 金 (仟 元)		0	0	0	100%	
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0	100%	
		授權金(仟元)		0	0	0	100%	
		衍生利益金 (仟元)		0	0	0	100%	
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數		0	0	0	100%	
		授權金(仟元)		0	0	0	100%	
		衍 生 利 益 金 (仟 元)		0	0	0	100%	
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		0	0	0	100%	
		(2)品種/系(件數)		0	0	0	100%	
C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數		0	0	0	100%	
		金額(仟元)		0	0	0	100%	
	7.促成投資	件數		0	0	0	100%	
		投資金額 (仟元)		0	0	0	100%	
	8.促成取得 業界科專	件數		0	0	0	100%	
		業界投資金額 (仟元)		0	0	0	100%	
9.其他指標 (請自行命名)								

附表 3-4

(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數	0	0	0	100%	
		收入(仟元)	0	0	0	100%	
	2.諮詢服務	次數	0	0	0	100%	
		收入(仟元)	0	0	0	100%	
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策	0	0	0	100%	
		(2)法規	0	0	0	100%	
		(3)規範	0	0	0	100%	
		(4)標準	0	0	0	100%	
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0	100%	
	5.獲得獎項(件數)		0	0	0	100%	
	6.提升能源效率(%)		0	0	0	100%	
	7.節能減碳效率(%)		0	0	0	100%	
8.其他指標 (請自行命名)							

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。

- 1.學術面：過去由於地下土壤層無法傳輸光線，現地(in-situ)進行光催化的研究極少。本研究利用光纖讓光催化於現地處理受污染之地下含水層成為可行，103 年度計畫和 105 年度截至目前之研究結研究成果顯著。105 年度採用透水性反應牆概念進行集束(多支)光纖土壤箱連續性模擬實驗，更證明此新穎光催化技術能有效去除地下水中 TCE，透過研究將有助於了解其反應動力學、重要操作因子、處理效率及其中間產物之關聯性，其成果兼具學術和應用價值。
- 2.技術創新：光纖光催化技術可以在污染場址現地進行污染控制和處理，開挖面積小，不添加化學藥劑，使用節能(LED)或是未來使用太陽光作為光源，以透水性反應牆之形式應用於現地處理。本年度計畫將針對光纖表面覆鍍光觸媒之材質進行研發，預期將提高光催化效率，並提升有效光源傳輸距離，為一種亟待開發的創新技術。
- 3.經濟效益：本技術符合綠色處理技術之要求，除可以降低處理時之能源消耗外，並可以減少化學藥劑之運送和使用，降低二次污染發生之機率，可以做為綠色環保技術推廣，且初步評估成本較目前所採用之處理技術低廉。
- 4.社會面影響：具有培育新興環保技術工程人才之作用，能夠刺激更多綠色環保處理技術的開發。過去受限於一些材料和設備的處理技術，可以因為新材料之發展和應用，如同本技術一樣開始具有應用於土壤和地下水污染處理之潛力，亦具有鼓勵環保污染設備和處理廠商之研發作用。

摘要

本研究研發覆膜液作為光纖表面與光觸媒之結合媒介，探討不同覆鍍模式及配方對光傳輸距離及側光光強度、反射率及穿透率變化、光纖表面覆鍍觸媒分佈性與結構性、光纖光降解及光催化效率、並以最佳配方進行不同光照強度之光催化效率探討，以及後續光催化產生氫氧自由基效率評估與 COFB 透水性反應牆之土壤砂箱試驗。本研究規劃主要以聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)、無機樹脂、氟樹脂 3 種覆膜液種類作為覆膜基底，並以覆膜基底與稀釋劑不同比例進行試驗，探討不同基底/稀釋劑-水比例，分別為 25:75 與 50:50，後續再添加 PTFE 溶液(20、40、80 mL/L)，混和攪拌均勻後，即為光纖外層之覆膜材料。

研究首先以 PVA 膠體進行不同 PTFE 添加劑量與稀釋比例試驗，研究結果顯示，添加 PTFE 溶液確實會提升光源於光纖內部傳輸之反射率，並且經過不同 PVA 與水之摻雜比例，將會得到不同的每段光照強度，這也證明膠體物質較高的情況下，附著於光纖上之 PTFE 含量將會相對增加。但由後續光降解的實驗結果得知，當在 50:50 摻雜比例條件下，添加較高劑量的 PTFE 溶液，將會不利於光源傳輸，導致光纖後端之 TCE 去除效率較低。因此，在 SEM&EDS 儀器分析方面，藉由分層與混合支覆鍍模式，探討光纖表面觸媒分佈性與元素含量百分比，研究結果得知，隨著觸媒及 PTFE 摻雜比例提升，將有助於觸媒覆鍍於光纖表面含量增加，光纖表面所佔之 Ti 及 F 元素比例隨著添加量增加而相對提升。而分層與混合覆鍍結果可以發現，分層覆鍍可使觸媒達到較均勻的分佈性。研究再進一步以不同覆鍍模式、不同覆膜液種類、以及不同覆膜液觸媒添加劑量條件下，實驗結果得知，以分層覆鍍之無機樹脂，稀釋比例 25:75 以及 0.5 wt% TiO_2 會得到最佳光源延伸性，可有效地將光源延伸至 6-8 cm。另一方面，在穿透率與反射率試驗也有相同結果，當觸媒添加劑量由 0.5 增加至 5 wt% 將不利於光源傳輸。

在光纖光降解與光催化效果方面，研究以不同覆膜液種類與配方進行 TCE 去除效率之探討，實驗結果得知，以新穎覆膜液進行光纖覆鍍，確實可有效提升光催化效率，而覆膜配方以分層較混合為佳。另一方面，在不同覆膜液稀釋比例方面，以 25:75 覆膜比例，並以分層的覆膜方式進行光催化處理效率最佳，其中以無機樹脂覆膜液光催化效果優於其他 2 種覆膜液。在不同光照強度方面，若增加光照強度確實可有效提升光源傳輸距離，並增加光纖光催化之距離。

實驗最後以最佳覆膜條件進行 COFB 透水性反應牆之砂箱試驗，結果顯示，TCE 與 TOC 之去除效率會隨著經過 COFB 處理而提升，並且氯離子(Cl^-)生成將隨著 TCE 之去除率提高而增加，此實驗結果也再次證明光催化將更有效的將 TCE 降解為最終產物。本研究並進行初步之處理成本效益評估。

Abstract

In this study, the coating liquid was used as the bonding medium between optical fiber's surface and photocatalysts. The effects of different coating methods and formula on the light transmission distance and side light intensity, reflectivity and transmittance of optical fibers were discussed. The photodegradation and photocatalytic efficiency of the optical fiber were studied, and the photocatalytic efficiency of different light intensities was discussed with the best formulation, as well as the evaluation of the free radicals formation and the soil sandbox test with COFB permeable reaction wall. In this study, three kinds of plastic film types, such as polyvinyl alcohol (PVA), inorganic resin and fluororesin, were used as the coating substrate. The different substrates/diluents were tested with different ratio of film base and diluent-water ratio of 25:75 and 50:50, respectively, followed by the addition of PTFE solution (20,40,80 mL/L), after stirring evenly, which were used as the coating material for photocatalyst coated fiber preparation.

The results show that the addition of PTFE solution does improve the reflectivity of the light source in the fiber, and after different PVA and water doping ratios. Study of applying different light intensities show that higher concentration of colloidal substances attached to fibers on the PTFE content resulted in higher light intensity transmission. However, it was found that the addition of higher dose of PTFE solution at 50:50 doping ratio would be detrimental to the light source transmission, resulting in lower efficiency of TCE removal at the end of the fiber. Therefore, in the SEM & EDS analyses, the distribution of photocatalysts on the surface of optical fibers and the percentages of the elements' content were discussed by the stratified and mixed support platings. The results show that with the increase of photocatalyst and PTFE doping ratio, the contents of Ti and F on the surface of the optical fibers increased with the increase of the amount of the photocatalysts. Comparing with stratified and mixed coating, it was found that layered coating achieved a more uniform distribution of photocatalysts. The experimental results also show that with the inorganic resin, the dilution ratio of 25:75 and the content of 0.5 wt% TiO_2 of the inorganic resin with different coating conditions, different coating types, different coating liquid types and different coating liquid catalyst, got the best light source extensibility and effectively extended the light source upto 8 cm. On the other hand, the same results were obtained for the transmittance and reflectance test. The photocatalyst additive dose increased from 0.5 to 5 wt% would be detrimental to the light source transmission.

In the aspect of fiber photodegradation and photocatalytic effects, the removal efficiency of TCE was studied with different coating types and formulations. The experimental results show that the photocatalytic efficiency can be improved by using the new coating liquid. The coating formulation is preferably mixed with layers. On the other hand, in the case of different coating liquid dilution ratio, the photocatalytic efficiency was the best at 25:75 coating ratio, and the photocatalytic effect was better than others. In the test with different light intensities, the best formulation enhanced the light transmission distance. As the light intensity increased the effective photocatalization of optical fibers increased.

The results also show the concentrations of TCE and TOC decreased after passing through the COFB in the soil box. The chloride ion (Cl^-) formed after the COFB treatment implies that photocatalysis effectively degraded TCE. The cost-effectiveness assessment of the treatment was also conducted in this study.

目錄

第一章 前言.....	5
1.1、研究緣起.....	5
1.2、研究目的.....	7
第二章 文獻回顧.....	8
2.1、三氯乙烯.....	8
2.1.1、特性與應用.....	8
2.1.2、健康風險.....	8
2.1.3、污染情形.....	10
2.2、土壤和地下水污染處理技術.....	11
2.3、三氯乙烯光催化處理技術.....	14
2.3.1、光纖種類與應用.....	16
2.3.2、光觸媒種類.....	17
2.3.3、光纖覆膜液技術開發.....	18
2.3.3.1、環氧樹脂覆膜液.....	18
2.3.3.2、聚四氟乙烯(PFTE)覆膜液.....	20
2.4、近期相關光纖光催化成果應用.....	21
第三章 材料與方法.....	22
3.1、試劑與藥品.....	22
3.2、分析方法.....	22
3.2.1、三氯乙烯分析方法.....	22
3.2.2、氯離子分析方法.....	23
3.2.3、總有機碳分析方法.....	24
3.2.4、pCBA 分析方法.....	24
3.2.5、土壤有機質分析.....	25
3.3、數據之品保品管(QA/QC).....	25

3.3.1、檢量線製備.....	26
3.3.2、方法偵測極限.....	26
3.3.3、樣品重複分析.....	26
3.4、實驗設備與操作條件.....	27
3.5、覆膜光纖製備與成份特性分析.....	31
3.6、光催化反應動力學.....	32
3.7、評估光催化系統氫氧自由基生成效率(R_{ct})	32
3.8、工作進度甘特圖.....	34
第四章 結果與討論.....	36
4.1、覆膜材料研發規劃.....	36
4.2、模擬土壤之特性分析.....	38
4.2.1、土壤重金屬含量.....	39
4.2.2、土壤有機質含量.....	39
4.3、覆鍍配方之特性分析.....	40
4.3.1、不同覆鍍配方對光傳輸距離及側光光強度之影響.....	40
4.3.2、不同覆鍍配方對各波長光源下之表面反射率與穿透率變化....	43
4.3.3、不同覆鍍模式及配方對光纖表面覆鍍觸媒分佈性之影響.....	45
4.4、覆膜光纖光降解及光催化效率之影響.....	49
4.4.1、不同光照強度對光纖光降解效率之影響.....	49
4.4.2、不同覆鍍配方對光纖光降解效率之影響.....	50
4.4.3、不同覆膜液配方對光纖光催化效率去除 TCE 之影響.....	51
4.4.4、光催化處理程序之氫氧自由基生成效率($R_{OH,UV}$).....	54
4.4.5、新穎覆鍍光纖應用於 COFB 透水性反應牆處理地下水中 TCE、 氯離子、總有機碳之影響.....	56
4.5、實驗成本初步評估.....	59
第五章 結論與建議.....	63
參考文獻.....	64

表目錄

表 1、三氯乙烯(TCE)基本資料和物化特性.....	9
表 2、氯化碳氫化合物地下水污染管制標準.....	10
表 3、GC/ECD 儀器設定參數.....	23
表 4、IC 分析儀器設定條件.....	24
表 5、屏科大供試土壤基本性質.....	38
表 6、屏科大供試土壤重金屬含量.....	39
表 7、不同覆鍍配方對光傳輸距離及側光光強度之影響.....	40
表 8、不同覆膜液基底對光傳輸距離及側光光強度之影響.....	42
表 9、不同覆鍍模式及配方對光纖表面覆鍍觸媒之 EDS 成分分析.....	48
表 10、不同覆膜液種類及配方對光纖光催化之 TCE 濃度變化.....	53
表 11、最佳覆膜條件對於 TOC 去除、氯離子生成之濃度變化.....	59
表 12、實驗器材成本.....	61
表 13、實驗器材耗電成本.....	61
表 14、新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆與傳統地下水處理技術成本效益評估比較.....	62

圖目錄

圖 1、處理水 TCE 分析步驟.....	23
圖 2、離子層析儀之標準分析圖譜.....	24
圖 3、土壤有機質分析步驟.....	25
圖 4、實驗內容流程規劃.....	28
圖 5、以不同覆鍍法之光纖結構圖.....	29
圖 6、光催化實驗系統圖.....	30
圖 7、覆膜光纖示意圖.....	31
圖 8、工作進度甘特圖.....	35
圖 9、覆膜材料研發流程圖.....	37
圖 10、供試土壤採樣地點.....	42

圖 11、不同覆鍍配方對各波長光源下之反射率變化.....	43
圖 12、不同覆膜液種類對各波長光源下之穿透率變化.....	44
圖 13、不同覆鍍模式及配方對光纖表面覆鍍觸媒分佈性之影響.....	47
圖 14、不同覆膜液種類對光纖表面型態及膜厚之影響.....	48
圖 15、光照強度對於光催化去除三氯乙烯效率之影響.....	49
圖 16、不同覆鍍配方對光纖光降解 TCE 效率之影響.....	51
圖 17、不同覆膜液種類及配方對光纖光催化去除 TCE 效率之影響.....	53
圖 18、光通量對於光纖光催化處理程序降解 pCBA 效率之影響。.....	54
圖 19、地下水深度對於光催化轉換氫氧自由基效率之影響.....	55
圖 20、TCE 降解反應途徑.....	57
圖 21、最佳覆膜條件對於 TCE 以及 TOC 去除、氯離子生成之關係圖.....	58

第一章 前言

1.1、研究緣起

近年來有關地下水污染及整治案例之相關議題備受關注，主要原因在於世界上仍有許多地區之民眾或是各種生產活動，仍仰賴地下水做為日常主要水源，而地下水由於無法以肉眼看到受污染之情形，因此，往往在發現和整治上，都較地表水或是空氣污染等困難。

造成地下水污染之原因，主要是由於各種事業廢水和生活污水，在未經妥善處理下，即排放到環境中，或是由於部分埋設於地下之化學儲存桶槽，因老舊破損或受外力而導致破裂洩漏。這些廢污水或是化學物質滲入土壤或被注入地下後，容易造成土壤和地下水受到污染。目前現有針對地下水處理整治之處理場所，不外乎現場(on-site)與離場(off-site)兩種，其中現場處理又可分為現地(in-situ)和離地(ex-situ)處理；處理方式則包括生物處理、物理/化學處理、和整治列車(treatment train)等。以化學方法進行現場處理為例，常以添加化學藥劑之方式去除地下水中之有機污染物或無機污染物，但是在實際應用上可能有最佳加藥劑量不易控制的問題；劑量使用太低恐使污染物之去除效果不佳，無法達到預期處理成果；倘若添加過量，又有發生二次污染之虞。而離場處理主要是指將受污染之地下水抽出後，運送至廢水場處理，利用專業的廢水處理技術和設備去除污染物質，但是，相對地其處理成本較現場處理昂貴。因此，在不需要大規模開挖和盡量降低化學藥劑使用量之前提下，研發處理效果穩定和高效率之新穎地下水現地處理技術，有其必要性。

三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)為工業上常用之一種有機溶劑，主要用途包括作為金屬表面油脂去除溶劑、油脂類物質之萃取溶劑、或是製冷劑等；或用在消費類產品上，例如打字機修正液、脫漆劑、粘合劑、地毯清洗液等產品都可能含有 TCE 成分(HHS, 1997)。TCE 對於人體健康之影響包括吸入 TCE 會影響中樞神經系統，導致頭暈、頭痛、精神錯亂、面部麻痺等症狀。亦可能引起腎臟、肝臟、子宮頸和淋巴系統產生腫瘤。由於 TCE 屬於重質非水相液體(dense non-aqueous phase liquid, DNAPL)，排放到環境中容易積存在地下水層底部，整治較為困難。有關 TCE 於我國所造成之地下水污染最有名的案例，即為美國無線電公司(Radio Company of America, RCA)桃園廠將有機廢液注入水井中，導致土壤及地下水受到嚴重污染。根據行政院環境保護署(以下簡稱環保署)土壤及地下水污染整治基金管理會(以下簡稱土污基管會)之統計資料顯示(列管場址查詢系統，2014)，目前在我國 233 個地下水污染列管場址中，有 70 個列管場址之地下水受到 TCE 污染。故本計畫擬針對受 TCE 污染之地下水，進行新穎現地處

理技術之開發研究，以期未來能夠進一步推展到其它地下水污染物之處理。

光催化技術(photocatalytic technology)為常應用於環境污染處理上之一種高級氧化技術，近年來，光催化技術因光觸媒製備技術之提升而受到極大關注。光催化技術係利用光之能量來使光觸媒之價軌域能帶和傳導能帶間發生電子轉移，進而產生電子-電洞對(conduction-band electron and valence-band hole)；在水中時，光觸媒附近之水分子或游離出的氫氧根離子(OH^-)會產生氫氧自由基(hydroxyl radicals, $\cdot\text{OH}$)。這些氧化力極強的 $\cdot\text{OH}$ 可以有效的礦化或是分解水中的化學物質。由於 $\cdot\text{OH}$ 的選擇性低，且可以破壞大多數的有機化合物，適合應用在各類含有複雜有機物之廢污水處理。而在光觸媒的製備技術上，目前以複合金屬觸媒為主要的研發重點。複合金屬觸媒之製備方法以覆鍍技術為例，包括了含浸法(impregnation)、浸鍍法(dip coating)和濺鍍法(sputtering)等，這些方法可以將光觸媒覆鍍於固態載體上，避免奈米級、微米級或粉狀觸媒於處理過程中發生流失、逸散之情形，免除額外增設觸媒回收處理設備，來回收逸散至處理水中之光觸媒。

光催化技術之要件除了光觸媒之外，另一要件即為光源。過去光催化技術鮮少應用於地下水現場之現地處理，主因在於所需之光源無法穿透土壤達到受污染之地下含水層。若希望以光催化技術應用在處理受污染之地下水時，則必須利用新穎的透光和光傳輸材料來解決光催化反應所需之光源問題。光纖(optical fiber, OF)近年來被大量運用於電信和資訊工程之資訊傳輸，主因在於光纖具有高導光特性，能長距離無失真地傳送訊號。另一方面，光纖也逐漸應用在部分的照明裝飾上，著眼於其能夠有效的傳遞和延伸光能量。因此，以光纖作為光的導體，將光線由地表傳遞到土壤含水層中，使得於地下水層中進行現地的光催化反應能夠實現。以塑膠光纖為例，將光纖表層之 PVC 和鐵氟龍層剝除後，即形成透光表面，將光觸媒覆鍍在透光的光纖上，當光線傳輸到透光段，由光纖內部的光線向外照射到其表層之光觸媒時，所產生之 $\cdot\text{OH}$ 即可與地下水中之有機污染物進行光催化反應，達成去除污染物之效果。而在光源部分，由於發光二極體(Light-Emitting Diode, LED)製備技術已經成熟，成本逐漸降低，且具有發光效率高、使用壽命長和耗電量少等優點，因此，以覆膜光纖光催化技術搭配節能之 LED 光源，進行光催化處理受污染之地下水，極具有研究和開發之價值。

根據本研究團隊 103 年度和 105 年度接受環保署土污基管會補助截至目前之研究成果顯示，覆膜光纖光催化可以有效地降解實驗室中模擬地下水中之 TCE，然而，由於在進行光觸媒覆度於光纖上之準備工作時，必須先將光纖外層之包膜(cladding)剝除，大幅降低了光纖光傳導強度之距離。目前本團隊研究之評估結果顯示，覆膜光纖光催化之有效光催化長度僅約 15 cm，且為了避免塑膠光纖不耐

高溫的問題，採用低溫加熱固定於光纖表面之光觸媒，長時間使用亦可能有附著力不足和剝落之問題。因此，研發新穎之光觸媒覆鍍材料，以增加覆膜光纖光催化有效長度，同時延長光觸媒附著於光纖上之使用時間，為當前本技術在應用上最需要克服之關鍵議題。

1.2、研究目的

本研究之目的為開發適合現地應用之光催化處理受污染之地下水處理技術，並且由於擁有施工開挖面積極小、不添加化學藥劑、耗能較低、以及適合各種土地面積規模使用等優點，有助於廣泛應用於現地地下水有機物污染整治，並能夠符合綠色整治技術之條件。

根據本研究團隊目前的研究成果顯示，改良光觸媒覆鍍於光纖所需之覆膜材料，以增加覆膜光纖之有效光催化長度，以及更進一步提高光催化效率，為本技術提高實務應用性之關鍵議題。因此，本年度研究之主要目的為：

13. 研發合成光觸媒覆鍍使用之無機樹脂覆膜液改質光纖表面，探討改質覆膜光纖之表面觸媒分佈情形、光源有效傳輸距離、光纖表面附著強度，以及光催化效率之評估。
14. 研發之無機樹脂覆膜法進行分層及混和比較，以探討光纖分別經由兩種方式改質後，其對於 TCE 之光催化效率之影響。
15. 調整無機樹脂之溶質(TiO_2)/溶劑(水和無機覆膜液)摻配比例，以探討摻配比例對於光催化效率之影響。
16. 分析 TCE 中間產物與 $\cdot\text{OH}$ 產生之相關性，並進行 TCE 反應路徑分析。
17. 利用可調式電源模組控制 LED 發光效率(10W~20W)，探討光照強度與 TiO_2 激發產生之 $\cdot\text{OH}$ 相關性。
18. 採用改質後覆膜光纖透水性反應牆(permeable reactive barrier, PRB)應用於模擬現地處理之土壤箱，探討 TCE 之光催化去除效率。

第二章 文獻回顧

2.1、三氯乙烯

2.1.1、特性與應用

TCE 最早係由英國帝國化學工業公司(Imperial Chemical Industries in Britain)發展出來作為麻醉劑之用，其肝毒性較三氯甲烷(chloroform)低，且沒有乙醚(ether)的辛辣和可燃性(Wikipedia, 2014)。TCE 之分子式為 C_2HCl_3 ，分子量 131.40，密度為 1.4649，溶點為 $-73^{\circ}C$ 、沸點為 $87^{\circ}C$ ，屬於不易揮發之有機污染物，在水中溶解度為 $1,100\text{ mg L}^{-1}$ 。TCE 之相關基本資料和物化特性彙整如表 1 (USEPA,2001)。

像 TCE 在工業上常應用於脫脂、電子零件清洗及乾洗等製程中，或用於咖啡製作過程中去除咖啡因、以及用作為一些殺蟲劑(pesticides)、樹脂(resins)、顏料(paints)、油漆、印刷油墨、工業塗料、脫漆劑、潤滑油、膠粘劑中之成分，應用之產業別包括電子，國防，化工，鐵路，汽車，船，製鞋，食品加工，紡織，乾洗等行業(Doherty, 2000a)。TCE 本身不具有腐蝕性(noncorrosivity)、且具不燃性和便於回收利用，因此在許多製程上很受歡迎(Doherty, 2000b)。由於 TCE 密度高於水，被歸類為重質非水相液體(Dense Non-aqueous Phase Liquid, DNAPL)，一旦進入到土壤和地下水中，將存在於地下水層的底部，其在地下水層中的移動困難，溶解度不高，長期存在於地下水中可能造成生物累積(bioaccumulate)和濃縮(bioconcentrate)作用，而難以整治(Caliman et al., 2011)。屬於此類常見之污染物尚包括四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)、二氯甲烷(methylene chloride)、氯仿(chloroform)及酚(phenol)等。

2.1.2、健康風險

一般在居住環境或工作場所中，民眾可能經由呼吸、攝食、飲水、皮膚接觸或是長期的接觸等管道攝入 TCE，TCE 在體內濃度過高，可能會造成中樞神經病變，且具有致癌性和致基因突變性(International Agency for Research on Cancer, IARC)(2014)。在一份美國國家科學研究委員會(National Academy of Sciences) 2006 年的報告「Assessing the Human Health Risks of Trichloroethylene」中亦指出，TCE 為一種致癌性(carcinogenic)、神經系統(neurological)和生殖(reproductive)毒素。與 TCE 短時間、低濃度的接觸，可能對人體器官造成過敏現象或產生刺激感，一旦受到高濃度的接觸，不論是吸入、食入、或是長期暴露，則可能造成人體臟器或神經系統之傷害。

Goldberg et al. (1990)在美國西南部進行流行病學研究時發現，如果父母親居

住在受到 TCE 污染的地區或在使用 TCE 的場所工作至少 1 個月，或是母親懷孕的頭三個月在上述場所居住或工作，攝取當地的飲用水，則 TCE 造成之影響與心臟病發病率和畸形兒出生率呈現正相關。該研究調查也顯示，受到 TCE 污染的水井，其水中 TCE 濃度高達 239 ppb，而這些 TCE 係由使用 TCE 作為導彈零件去脂之工廠所排放出來。Saillefait et al. (1995)亦發現，當使用全胚胎(whole embryo)暴露在 TCE 或相關化合物(包括代謝物)之環境下，會造成胚胎發育異常或毒性。Johnson et al. (1998)的研究則顯示，TCE 的代謝分解產物可能會導致哺乳動物的心臟畸形。Sonnenfeld (1998)則評估居住在受到 TCE 污染水井社區對於母親和嬰兒的影響，調查 1968 年到 1985 年之間出生的嬰兒和其之後的健康情形，並發現社區的水井中，TCE 的濃度曾有一段時期高達 1,400 ppb。而 Bove et al. (2002)則在統計過去的許多研究案例發現，當居民使用受到 TCE 污染的水源，會導致出生孩童的心臟有先天性的缺損。

目前我國環保署對於地下水中的 TCE 及其他氯化碳氫化合物之管制標準如表 2 所示(地下水污染管制標準，2013)。其中，第一類為飲用水水源水質保護區內地下水之管制標準，第二類則為第一類以外之地下水管制標準。

表 1 三氯乙烯(TCE)基本資料和物化特性(USEPA, 2001)

CAS No.	79-01-6
Synonyms	1-chloro-2,2-dichloroethylene; ethene, trichloro-acetylene trichloride, TCE
Trade Names	Chlorylea, Chlorylen, CirCosolv, Crawhaspol, Dow-Tri, Dukeron, Per-A-Chlor, Triad, Trial, TRI-Plus M, Vitran, Perm-A-Chlor (and others)
Molecular Formula	C ₂ HCl ₃
Molecular Weight	131.40
Boiling Point	87°C
Melting Point	-73°C
Density	1.4649 @ 20°C/4°C
Spectroscopy Data	Sadtler Ref. Number: 185; Max. Absorption: less than 200 nm (vapor); Index of refraction: 1.4773 @ 20°C/D; IR: 62.
Solubility	1,100 mg L ⁻¹ water at 25°C
Volatility	Vapor Pressure: 19.9 mm Hg @ 0°C; 57.8 mm Hg @ 20°C. Vapor Density: 4.53 (air = 1)
Stability	Relatively stable in air; unstable in light and moisture.
Reactivity	Incompatible with strong caustics and alkalis; chemically-active metals such as barium, lithium, sodium, magnesium, titanium, and beryllium.
Octanol/Water Partition Coefficient	log K _{ow} = 2.29

表 2 氯化碳氫化合物地下水污染管制標準(單位：mg L⁻¹)

氯化碳氫化合物	第一類	第二類
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	0.0050	0.050
氯苯 (Chlorobenzene)	0.10	1.0
氯仿 (Chloroform)	0.10	1.0
氯甲烷 (Chloromethane)	0.030	0.30
1,4-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	0.075	0.75
1,1-二氯乙烷 (1,1-Dichloroethane)	0.85	8.5
1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	0.0050	0.050
1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethylene)	0.0070	0.070
順-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-Dichloroethylene)	0.070	0.70
反-1,2-二氯乙烯 (trans-1,2-Dichloroethylene)	0.10	1.0
總酚 (phenols)	0.014	0.14
四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	0.0050	0.050
三氯乙烯 (Trichloroethylene)	0.0050	0.050
氯乙烯 (Vinyl chloride)	0.0020	0.020
二氯甲烷 (Dichloromethane)	0.0050	0.050
1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-Trichloroethane)	0.0050	0.050

2.1.3、污染情形

根據 1997 年美國毒性物質及疾病登記署(Agency for Toxic Substances and Disease Registry)(ATSDR, 1997)的 TCE 公眾健康報告指出，TCE 為一優先毒性污染物(priority toxic pollutant)。在 USEPA 的美國國家優先整治表(National Priorities List of the United States)確認的 1428 個最嚴重有害廢棄物場址(the most serious hazardous waste sites)之中，可以在其中的 861 個廠址發現受到 TCE 的污染(ATSDR, 1997)。Moran et al. (2007)進行美國本土的地下水樣品調查分析，從 1985 年到 2002 年之間採集 5000 餘口井，發現存在有 55 種揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)，其中包括有 TCE、perchloroethene (PCE)和 1,1,1-三氯乙烷等污染物，且其濃度大於或接近最大污染限值(Maximum Contaminant Level, MCL)的比例較其他有機污染物為高。Rowe et al. (2007)研究地下水中 VOCs 污染之情形則發現，在其採樣的 65%樣品中，可以測得 VOCs 的存在，其中又以 chloroform、toluene、1,2,4-trimethylbenzene 和 PCE 最常被發現。在 1.2%的樣品中，VOCs 濃度超過 MCLs 之管制標準，這些 VOCs 包括了 dibromochloropropane、1,2-dichloropropane、ethylene dibromide、PCE、TCE 和 1,1-dichloroethene (Rowe et al., 2007)。

我國有關地下水受到 TCE 污染之案例，以美國無線電公司(RCA)桃園廠場址公告為地下水污染整治場址最具代表性。調查顯示該場址地下水中之含氯溶劑包

括 1,1-二氯乙烯、氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯等均超過地下水污染管制標準。而根據財政部關稅總局之統計資料，我國自 2009 年至 2013 年總計進口 TCE 約 2,776 公噸。而從環保署土污基管會的統計資料顯示(列管場址查詢系統，2014)，目前在國內列管的 4,851 筆資料中，屬於地下水污染之列管場址共計有 233 處。再進一步統計調查有機污染物之種類發現，受到 TCE 污染地下水之場址共計有 70 處，TCE 污染物被檢測出之濃度範圍介於 $0.05 \sim 178 \text{ mg L}^{-1}$ 。

2.2、土壤和地下水污染處理技術

有關去除地下水中 TCE 之傳統處理方法，多半採用 pump-and-treat 技術。Linek et al. (1998)使用粒狀活性炭(granular activated carbon, GAC)處理地下水中的 TCE，但是 GAC 僅有吸附 TCE 的作用，並無法分解 TCE，且 GAC 會因吸附飽和而必須要頻繁的更換，導致成本太高而不經濟。同時，如果使用 GAC 吸附或是使用氣提(air-stripping)的方式處理 TCE 的話，並沒有辦法真正的解決 TCE 污染的問題，而只是將污染物轉到另一個相而已(National Research Council, 2005)。

Caliman et al. (2011)彙整過去發表之研究論文，將土壤及地下水污染之處理技術依照處理地點的不同，大致分為現地(in situ)、現場(on site)和離地(ex situ)三種。其中，對於有機污染物如氯化碳氫化合物(chlorinated hydrocarbon，包括 TCE、PCE 等)、多環芳香族碳氫化合物(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、甲基第三丁基醚(methyl tertiary-butyl ether, MTBE)、BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene 和 xylenes)和內分泌干擾物質(endocrine disrupting chemicals, EDCs)之處理技術，則需視污染物之特性來加以適用。一般而言，對於上述有機污染物之處理技術包括：土壤氣體抽除法(soil vapor extraction)、界面活性劑沖排技術(surfactant flooding)、現地氧化法(in situ oxidation)、電熱及電動法(electrical heating and electrokinetic methods)、生物復育法(bioremediation)、反應牆整治法(reactive barrier walls)、植生復育法(phytoremediation)、吸附吸收法(adsorption/absorption)、固化/穩定化(solidification/stabilization)和熱處理法(thermal treatment)等(Caliman et al., 2011)。

以氧化處理技術為例，過去在國內的相關研究上，以臭氧化技術運用在土壤和地下水污染整治的研究並不多見。然而，從國外學者發表的研究成果可以發現，對於具有穩定性、水中溶解度低、低揮發性和高分子量等之污染物，如 PAEs 和 PAHs，則以臭氧(O_3)處理為一可行之處理技術(Masten and Davies, 1997; Choi et al., 2002; Kim and Choi, 2002; Kong et al., 2003; Goi and Trapido, 2004; Haapea and Tuhkanen, 2006; O'Mahony et al., 2006; Javorska et al., 2009)。Masten and Davies (1997)以 O_3 處理受 PAHs 污染之土壤，目標污染物-菲(phenanthrene)和芘(pyrene)

之去除率最高分別可達 95%和 91%。Choi et al. (2002)研究 O_3 在土壤中之傳輸效果，研究結果顯示， O_3 可以去除不飽和土壤中的 phenanthrene 和柴油有機污染物。Kim and Choi (2002)研究以 O_3 處理不飽和土壤中的非揮發性 PAHs，他們在報告中指出，雖然 O_3 可以有效的處理土壤中的 phenanthrene，但是 O_3 傳輸的範圍受到土壤中有機質含量的影響。Goi and Trapido (2004)指出， O_3 氧化和 Fenton 法都可以有效的處理受 PAHs 污染的土壤。Haaepa and Tuhkanen (2006)使用整治列車方法，以土壤沖洗、臭氧化接續生物處理的方法處理受 PAHs 污染的土壤，對於 PAHs 土壤含量 1200 mg/kg 進行整治處理之後，去除率可以達到 90%，並且符合土壤污染的處理標準。O' Mahony et al. (2006)的研究也顯示， O_3 處理效果與土壤的性質和成分有關，當土壤中水分含量越低時， O_3 對於土壤中的 PAHs 去除效果越好，土壤中黏土成分越高也會降低 O_3 處理效果，最佳處理效果可以達到 85%。Javorska et al. (2009)以 O_3 處理受多氯聯苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)污染之土壤，研究結果顯示， O_3 能夠有效的處理剛受到 PCBs 污染的土壤，同時土壤中有機質含量較少時，處理效果越佳，該研究亦認為以 O_3 進行 PCBs 土壤污染處理是一環境友善的整治技術(environmental friendly remediation technology)，因為在研究中發現，處理過程中，植物的生長並沒有受到影響，但是土壤的有機質含量和 pH 值有些許改變。

單獨臭氧化在處理天然水中的 TCE 時，由於水中的碳酸鹽(carbonates)成分干擾，而降低 $\cdot OH$ 的氧化速率。Beltran et al. (1999)研究發現，若在相同的處理條件之下，臭氧化處理純水中的 TCE 與處理天然水中的 TCE，處理效果分別為 68.8% 和 24.6%。他們同時建議以 O_3/H_2O_2 的方法處理水中的 TCE 可達到最佳的處理效果。Yasunaga and Hirotsuji (2008)兩位學者也發現， O_3/H_2O_2 可以比臭氧化產生更多的 $\cdot OH$ ，因此，其處理 TCE 之去除效率比單獨使用 O_3 處理可高出 40%。Jung et al. (2003)則在研究時發現，使用 c-rays 搭配臭氧化處理時，可以促進 O_3 的分解，產生更多的 $\cdot OH$ ，有效的降解地下水中的 TCE 和 PCE。

Fujita et al. (2004)使用 high silica zeolites ($SiO_2/Al_2O_3 = 30$ and 3000)和 O_3 處理水中的 TCE，結果發現，silica zeolites 可以有效吸附 TCE 和 O_3 ，並且促進 TCE 之氧化分解反應。Rashid and Sato (2012)利用紫外光(ultraviolet, UV)和超音波(ultrasound, US)處理以 0.761 mM TCE 和 0.603 mM PCE 配製而成之模擬地下水，將總 VOCs 濃度控制在 100 mg L⁻¹，處理結果發現，對於 TCE 和 PCE 之處理效果依序為 UV/US > UV > US，其中，以 UV/US 對 TCE 之去除效果在 30 分鐘左右可達到 70%，對於 PCE 可以達到 87%。Alcantara-Garduno et al. (2008)則發現，以醋酸(acetic acid)沖洗和 O_3 氧化處理，可以有效去除土壤中的 TCE。當土壤中腐植酸(humic acid)濃度低於 8 mg L⁻¹ 時，TCE 可以在 0-25%濃度的醋酸溶液

中被 O₃ 分解。

Mohseni (2005)將 TiO₂ (Degussa P25)覆鍍在二氧化矽微粒的表面，以不同波長之 UV 光線 (254 nm, 365 nm 或 185/254 nm)照射含有 TCE 之氣體，探討光解 (photolysis)和光催化 (photocatalysis)對於氣相中 TCE 之去除效果。研究結果發現，使用光觸媒可以得到最大的 TCE 去除效果 (6 kg TCE/m³/hr)，以 O₃ 配合 UV 光解亦可達到相同之處理效率。TCE 處理後所產生之主要副產物為光氣 (phosgene, COCl₂)和氯乙醯氯 (dichloroacetyl chloride, DCAC)。當使用光催化處理時，則無 DCAC 產生，但是有微量的 chloroform 和 carbon tetrachloride 被偵測到。

在國內相關之處理技術研究方面，劉紹文(2004)以生物反應牆法探討微生物去除地下水中 TCE 和氯乙烯 (Vinyl chloride, VC)之效果發現，在實驗設計之條件下，TCE 和 VC 之去除率最高可分別達到 94%和 60%。高志明(2006)教授之研究團隊在 2006 年利用整治列車系統，處理受 DNAPL 污染之地下水，以 TCE 為目標污染物，第一階段以界面活性劑進行沖排 (surfactant flushing)，第二階段之整治採用高錳酸鉀氧化及第三階段採用生物整治牆系統，處理過後之 TCE 濃度可符合地下水管制標準。該團隊 2009 年之研究重點在於設計生物透水性整治牆和研發可緩慢釋放碳源、氮源及營養物質之基質，以加速 TCE 之生物降解。其中合成之基質為結合蔬菜油 (慢速分解基質)、糖蜜 (快速分解基質)及生物可分解界面活性劑 (simple green 和卵磷脂)，使蔬菜油乳化為較易擴散之乳化型釋氮基質，以期長期提供微生物共代謝好氧或厭氧還原脫氯所需之碳源或氮源 (高志明，2009、2010)。2010 年則以上述研究為基礎，進行現地整治模廠試驗，研究結果顯示注入之基質可形成透水性反應牆，以防止 TCE 向下游傳輸擴散，且 TCE 濃度可降低至符合法規標準 (簡華逸，2010)。此外，王鴻博(2007)教授之研究團隊研發以新型分散性奈米鐵微粒注入受含氯揮發性有機物污染之土壤中進行現地整治試驗，研究結果發現，目標污染物 PCE 和 TCE 有大於 95%之清除效率。楊金鐘(2007)教授研究團隊以 TCE 為目標污染物，採用添加可溶性澱粉作為分散劑之奈米鐵懸浮液，注入含有受 TCE 污染之飽和土壤水平管柱，處理結果發現最佳效果可達近 99%之去除率。

陳志榮(2003)學者以不同之界面活性劑 (Tween 80, TX100, SDS)進行土壤淋洗試驗，探討處理受 TCE 污染之石英砂和地下水層砂之效果。實驗結果顯示，在含有 1%及 3% TCE 之石英粗砂與細砂中，以 1%淋洗劑淋洗管柱中之 TCE，回收率以 TX100 為最佳，若改用地下水層粗砂及細砂，則以 Tween8 為最佳，顯示在不同的受污染介質中，必須要考量採用適合的淋洗劑。劉嘉庭等學者(2011)則研發可緩慢釋放碳源及營養鹽之乳化型釋碳基質，結合生物透水性反應牆進行現地處理，加強場址內 TCE 之生物還原脫氯作用。研究結果發現，其研發之乳化

型釋碳基質具有長時效供應現地微生物生長基質功能，可以加強還原脫氯效率，達到在污染場址降解 TCE 之目的。張書奇和楊書豪(2012)兩位學者研究以椰子油混合棕櫚油包覆奈米過氧化鈣，成功地在管柱中傳輸並去除 TCE，顯示當乳化液在土壤地下水中傳輸時能將通過路徑與附近之 TCE 重新分布至乳化液中，可增加 TCE 之生物可及性及可能更佳直接回收去除率。

林明志和黃文鑑(2010)兩位學者則應用光催化程序，處理水中之微量三氯甲烷及二氯乙烯。研究結果發現，所使用之觸媒 ZnO 及 TiO₂ 單獨吸附三氯甲烷及二氯乙烯之去除率均介於 30 - 40% 之間，若使用 UV254 搭配 ZnO 及 TiO₂ 進行光催化處理，則對於兩種氯化物之去除率可大幅提升至 60 - 80%。其中，以 UV254 搭配 TiO₂ 之氧化處理效果較佳，且對於二氯乙烯有較強之氧化力。

2.3 三氯乙烯光催化處理技術

近年來對於 TCE 光催化處理研究之論文發表，有逐年增加之趨勢，研究對象主要以氣相中之 TCE 污染物為主，水相中的討論及研究較少。Yokosuka et al. (2009)以氮改質之 TiO₂ (N-doped TiO₂)和 UV 以及可見光進行氣相 TCE 之降解研究，結果顯示，N-doped TiO₂ 觸媒有以在可見光的照射之下，有效的降解 TCE，並且能夠重複使用，並維持至少 4 個月的處理效果。

由於光催化 TCE 所產生的副產物主要為 DCAC，因此，Nishikiori et al. (2010)特別對於光觸媒 TiO₂ 與 DCAC 之反應進行研究，結果發現，當觸媒表面為疏水性質(hydrophobic)時，DCAC 會被轉變成為 dichloroacetic acid (DCAA)，UV 光可以將 DCAA 再繼續降解為光氣、CO₂ 和 CO。當觸媒表面為親水性質(hydrophilic)時，DCAC 則主要被轉變成為二氯醋酸根陰離子(dichloroacetate anion)，之後則會再被降解為氯仿(chloroform)。

Rashid and Sato (2011)探討以 UV 和 US 處理模擬地下水中之 TCE、PCE 和 TCA 時發現，以結合 UV 和 US 的處理效果為最佳，並且在 26 分鐘就可以達到最好的處理效果，對於 TCE 之去除效率分別為 UV 47%、US 8%和 UV/US 55%。Parshetti and Doong (2011)兩位學者則以 Fe/TiO₂ 作為光觸媒，探討在有鎳的存在下以 UV 光催化去除 TCE 和二氯酚(Dichlorophenol, DCP)。研究結果發現，在實驗條件下，TCE 和 DCP 皆能夠備有效地脫氯，且其效率優於使用奈米零價鐵。加氫脫氯反應(hydrodechlorination)和·OH 連鎖反應為主要的脫氯機制，鎳的存在加強了 TCE 和 DCP 的光脫氯作用。Suarez et al. (2011)則提出相對溼度的大小，會影響 TCE 光催化的降解效果。

Seyama et al. (2012)以 TiO₂ 和 WO₃ 作為光觸媒，進行 TCE 降解之動力學研究，銳鈦礦奈米晶體的 TiO₂ 大小約 3.9 nm，WO₃ 則為 17.6 nm 大小的圓球顆粒。

研究結果發現， TiO_2 之光催化活性約為 WO_3 的 2.1 倍，反應溫度對於 TiO_2 的光催化效果並沒有影響，但是對於使用 WO_3 作為光觸媒，則隨著溫度的增加而氧化速率提高。當將 WO_3 和 TiO_2 以 molar ratio 1:2 混合作為光觸媒時，可以得到 TCE 最佳的處理效果。San Vicente et al. (2012) 將 TiO_2 和 SiO_2 雙層覆鍍於玻璃上，在 UVA 的波長光照射下，評估其自淨作用之效率，以甲基藍和 TCE 作為目標污染物。研究結果顯示，TCE 之去除效果與 TiO_2 膜的厚度有關，對於甲基藍之去除則以 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 雙層較為佳。

Farooq et al. (2009) 則以 UV 和 TiO_2 探討在不同的 TCE 初始濃度、 TiO_2 濃度和反應時間下，對於水中 TCE 之去除效果。結果發現，粉狀 TiO_2 之光催化效果較粒狀 TiO_2 為佳，以粒狀 TiO_2 作為光觸媒時，水深最高可以達到 45 mm 仍然對 TCE 有去除之效果。對 TCE 之去除效率隨著 TCE 初始濃度或是 TiO_2 濃度之增加而增加，在測試的實驗條件下， TiO_2 0.7 g 和 TCE 濃度 35 $\mu\text{g/L}$ 可以達到最好的光催化去除效果。

在光催化技術之發展上，除了各式的光反應器之外，過去 10 年來，隨著光纖材料的發展，也開始有些學者將光纖應用到光催化反應上。目前之光纖應用在光催化反應，仍以氣相介質處理為多，根據近幾年的研究顯示，以光纖製作之光反應器多半應用在溫室氣體 CO_2 處理之研究。國內吳紀聖教授團隊(Nguyen and Wu, 2008)利用光纖反應器，探討將 CO_2 轉化為碳氫化合物，作為一種新的可再生能源。他們將 Cu-Fe/TiO_2 觸媒覆鍍在光纖(optical fibers)表面，以 UVA 和 UVC 之波長作為光源，讓 UV 光通過光纖的傳送，到達光催化反應之觸媒表面，在反應的過程之中，空氣中所存在的 CO_2 和 H_2O 反應生成甲烷(methane, CH_4)和乙烯(ethylene)。Nguyen et al. (2008)亦採用不同的材料來覆鍍 TiO_2 觸媒表面，以光纖反應器探討轉換 CO_2 的效果，所使用之覆鍍材料為 $\text{RuII (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)}_2 \text{-(NCS)}_2$ (N_3 dye)，所使用之光源為聚集之太陽光。研究結果顯示，使用 $\text{N}_3\text{-dye-Cu (0.5 wt\%)-Fe (0.5\%)/TiO}_2$ 覆鍍在光纖表面，使用光照強度為 20 mW/cm^2 ，經過光纖反應器之處理後， CH_4 產率為 0.617 $\mu\text{mol/g-cat h}$ 。另外有類似的研究，也已經發表(Wu et al., 2008; Wang et al., 2010)。

顧洋教授團隊(Ma et al., 2008)則以 TiO_2 光觸媒覆鍍之光纖反應器，在不同的 UV 光強度和不同的丙酮(acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)初始濃度下，探討對於空氣中 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 之處理效果。其實驗結果發現，增加 UV 光強度或降低 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的初始濃度，皆可以提高 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的礦化效果，而光纖反應器之光量子產率(apparent quantum yield)為傳統光反應器的 2 到 3 倍。Zhu et al. (2014)等學者使用流體化床光纖光催化反應器(fluidized-bed-optical-fibers photocatalytic reactor, FBOFPR)處理氣體中的 TCE 污染物，以 TiO_2 作為光觸媒，在實驗設定之操作條件下，TCE 初始濃度為 303.32 ppm

的氣體經過 FBOFPR 處理，去除率可以達到 87%。

而綜合以上的研究結果顯示，光催化對於 TCE 具有良好的處理效果，配合光纖材料作為光催化進行現地處理地下水中 TCE 污染物之處理技術，值得做更進一步之研究且極具有發展之潛能。本研究之成果，將可以做為未來以光纖將光源直接導入地下水層，進行光催化處理地下水污染之技術研究和發展基礎。

2.3.1、光纖種類與應用

光導光纖(簡稱光纖)因訊號傳導的損失較電纜低，並且價格便宜，因此目前主要作為資訊傳輸工具使用，最近也應用於裝飾以及娛樂用途。光纖結構主要可分為中芯(core)以及外皮(clad)兩層，中芯材質主要以石英、玻璃以及壓克力為主，而外皮材質為塑膠，Joo 等學者(2003)研究以石英光纖(quartz optical fibers, QOFs)與塑膠光纖(plastic optical fibers, POFs)進行光催化去除三氯乙烯之研究，實驗結果證明，以二氧化鈦做為光觸媒覆鍍於光纖表面，在波長 300nm 以上之 UVA 光源照射下，塑膠光纖即可達到良好的光催化效率，並且具有低成本的優勢。另外，在光源傳輸方面，當光源進入光纖後，光源會藉由外皮反射，進而在內部傳輸。因此光纖傳輸種類目前大致可分為端點光纖以及側光光纖兩種，當光源在內部進行全反射時，稱之為端點光纖。若光纖之外皮會使固定比例之光源射出，另一部分進行反射，稱為側光光纖，若將光纖運用於光催化實驗中，光纖所包覆之外皮在許多研究的前處理會將其剝除或是浸泡於醇類溶掉，再將觸媒覆鍍於光纖管上，即可應用於光催化處理程序去除污染物(Joo et al., 2003)。

利用光纖作為光源的載體照射觸媒，進而進行光催化反應的研究，主要會探討光源強度、覆鍍次數、光纖管的數量，以及觸媒添加劑量的比較。學者 Jinyu et al. (2012)以側光光纖發出之光源，照射 Ag^+/TiO_2 觸媒進行光催化反應，結果顯示，當觸媒劑量由 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $1.167 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 在處理時間 8 小時後，對於亞甲基藍之光催化處理效率將會由 20% 提升至 97%。並且研究顯示，當所有操作條件相同時，光纖支數為 300 支進行光催化實驗，在 7.5 小時處理時間後，去除效率為 80%，當光纖支數增加至 500 支後，光催化處理效率最終達到 95%，作者表示，當光纖的數量增加，光傳輸容量也相應增加。學者再進一步以相同燈源，改變其功率(100、200、300W)，進而增加其燈源光照強度，通入側光光纖管(Side-glowing Optical Fiber, SOFs)，觸媒以 Ag^+/TiO_2 粉末添加於處理溶液中進行光催化反應，當功率由 100W 提高至 300W 時，其去除效率由 68% 增加至 97%。由結果可以得知，當提供較強之光照強度，可以增加光子能量進而激發觸媒產生電子電洞對，因此增加污染物之去除效率。

2.3.2、光觸媒種類

二氧化鈦(titanium dioxide, Degussa P-25, TiO_2)為目前廣泛所使用之光觸媒，其優點為無毒性、抗菌、防污、脫臭、環境淨化等用途。二氧化鈦之晶相結構以金紅石(rutile)、銳鈦礦(anatase)與板鈦礦(brookite)為主，Kim et al. (1999)以 TiOCl_2 為起始反應物，實驗發現非晶相之二氧化鈦將溫度升高至 400 °C 可以獲得銳鈦礦之晶相，再持續升高溫度至 650 °C 開始有金紅石之相態產生，由此可知，改變反應溫度條件可以得到不同的金紅石與銳鈦礦比例，另外，觸媒的晶相也會影響到光催化效率，Puddu 等學者(2010)以 sol-gel 法，在 100 - 800 °C 進行奈米級 TiO_2 觸媒製備，在 UVA 的波長照射之下去除空氣中的 TCE。製備後的觸媒大小約 5.8 - 75.8 nm，表面積為 4.3 - 498 m^2/g 。銳鈦礦 TiO_2 在 UVA 的照射之下，其處理效果優於市售的 TiO_2 (Degusa P-25)，但是如果， TiO_2 之主要成分為金紅石(rutile)或混雜銳鈦礦/金紅石時，則處理效果明顯不佳。Arconada 等學者(2009)蒐集分析過去的 TCE 光催化研究發現， TiO_2 觸媒具有較多的孔隙與和 TCE 有較大的接觸面積，可以有效的提高 TCE 的降解速率，當 TiO_2 觸媒備製之時，以 450 °C/1 h 之燒結下表面積和晶相兩個條件之間達到平衡，可以得到最佳處理效果之觸媒。

二氧化鈦之能隙大小為 3.0~3.2 eV，在紫外光的照射下會形成電子電洞對(conduction-band electron and valence-band hole)，使周圍之氧氣及水分子激發成具強氧化力的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，達到有機污染物質分解和去除之效果(鄭智鴻，2006)。而 TiO_2 光觸媒許多研究指出，二氧化鈦光觸媒可在可見光波長被激發，使觸媒內的價電帶和傳導帶發生電子轉移效果。為了增加觸媒光催化處理效率，許多學者研究在光觸媒製備過程中皆朝向摻雜不同元素或是改變其鍛燒溫度的研究方向(Wu et al., 2004)，針對 TiO_2 觸媒進行改質，使 TiO_2 光觸媒能夠更有效利用可見光波長來進行光催化反應。學者 Zhao et al.(2013)添加氮以及氟於 TiO_2 中進行改質後，激發波長範圍為 400-500nm，屬於可見光波段，因此更容易受到激發，進而增加光催化處理效率。另外許多學者也對於光觸媒改質技術進行研究，Yu 等學者(2010)先將 Pt、Ag、Cu 等金屬覆鍍在 TiO_2 上作為光觸媒，探討在室溫下進行光催化對於空氣中 nitric oxide (NO)的處理效果。結果發現，三種光觸媒之中以 Pt/ TiO_2 光觸媒有最好的 NO 去除效果，再將 Pt/ TiO_2 覆鍍到光纖表面，以連續式光纖反應器進行 NO 之處理，結果發現，以甲烷作為還原劑時，NO 之轉換效率為 10%，而當有水氣和氧存在時，轉換效果可達到 90%。以氫作為還原劑則可以達到 85%之轉換效果。Yeung 等學者(2009)則使用三種不同的奈米級 TiO_2 觸媒(nano- TiO_2 、titania-silica aerogel 和 nanotextured TiO_2 film)，發現在光催化的條件下，均可以有效地產生 $\cdot\text{OH}$ 去除氣相中的 TCE，同時讓受測之微生物不活化。Ola 等學者(2012)以 1wt% Pd/0.01 wt% Rh- TiO_2 作為光觸媒覆鍍在光

織上，成功的將 CO₂ 轉換成 methane、methanol 和 acetaldehyde。

2.3.3、光纖覆膜液技術開發

2.3.3.1 環氧樹脂覆膜液

樹脂可分為天然樹脂與合成樹脂兩大類，天然樹脂其來源來自多種植物，特別是松柏類植物的烴(碳氫化合物)類的分泌物。大自然中原只有天然樹脂這一種，但隨著化工的發展，有很多由人工合成的聚合物產生，當中有些聚合物的化學性質及物理性質會和天然樹脂很相似，因此，聚合物會被稱為合成樹脂。因為樹脂具有特殊的化學結構，並且於商業上可以作為乳膠漆和膠合劑等材料使用，因此樹脂具有較高的商業價值。它是多種高分子化合物的混合物，所以有不同的熔點。

無機樹脂是經由製備而成，其特點是製作簡易，並且製作方便、安全、成本低。目前已廣泛運用於建築、裝潢粘結劑或增稠劑。並且許多研究對於各類樹脂進行結構上的探討，林建宏(2013)學者以混練法製備 ABS 樹脂/奈米二氧化鈦複合材料之物質性質、機械性質與熱性質實驗結果得知，經由 FTIR 與 ESCA 測試，發現 ABS/奈米氧化鈦奈米複合材料之粒徑分析中奈米氧化鈦(未改質和改質)都在奈米規範；另外，在 XRD 測試可以看到晶相結構；在 FE-SEM 和 TEM 具有的良好分散性能，在物理性質方面有效提升；在機械性質測試拉力、抗張、硬度和耐磨耗，皆有效提升 4%以上，耐衝擊有下降 20%以上；在熱性質，耐熱性提高效果更加顯著的增加 10 度以上。而樹脂材料也運用於 LED 燈之封裝技術上，黃任賢(2013)學者研究指出，為了提升 LED 的光萃取效率，開發一具有高折射率之封裝材料是相當重要的。因此研究利用濕式研磨法製備穩定分散之奈米二氧化鈦(TiO₂)粉體。我們將 TiO₂ 粉體添加至矽樹脂封裝材料當中，嘗試利用 TiO₂ 粉體來調整矽樹脂封裝材料之折射率。研究結果顯示，當 TiO₂ 添加量提高時可以有效提升複合材料之折射率。同時整體封裝材料之熱傳導係數也會因此提升。此現象有助於改善 LED 之發光效率及長期穩定性。張文華(2005)等學者以矽酸鈉溶液及鹼性溶液混合配製成不同模數比(SiO₂/Na₂O)之溶液，將其製成無機聚合樹脂(geopolymer resin)，可嘗試作為混凝土結構物補強之黏著劑，研究結果發現，傳統的環氧樹脂具不透氣性，使得水氣無法順利排除，導致混凝土內部孔隙壓力遽增而產生爆裂現象，而自行研發之無機樹脂(SiO₂/Na₂O) 硬化後為一種類似沸石之多孔架狀結構，透氣性良好，且具有製作簡單、耐高溫、抗酸鹼腐蝕等優點，若將上述研究結果特點運用於光催化之光觸媒覆膜液配製，將有利於光催化之透氣性處理水中之有機污染物，增加其接觸機會，以達到去除污染物之效果。

另一部分，許多研究也針對樹脂與光觸媒進行合成，探討對於氣體或水體污

染物之光催化去除效果，並且針對摻配參數進行探討。Ooka et al. (2009)研究利用二氧化鈦柱雲母粉末搭配聚乳酸類樹脂捏合並模塑成片啞鈴形式，燈源選用UVA(波長 365 nm)進行光催化反應去除乙醛及甲苯屋氣體污染物之效率，實驗操作條件調整觸媒添加量從 0.2 wt%~10 wt%。實驗結果顯示，光催化去除兩種氣體污染物效率最佳為 1 wt%~3 wt%，若再增加觸媒添加量，將降低光催化之去除效率。SHIBATA et al. (2007)以 TiO_2 搭配樹脂探討在不同溶質溶劑之重量百分比(1 wt%、5 wt%、10 wt%)的條件下，實驗以 UVA(波長 360 nm)作為實驗光源處理時間 2、4、6 小時測量光催化之抗真菌效果，研究結果顯示，5 wt%之混和樹脂/ TiO_2 (AP- TiO_2)之白色念珠菌存活細胞數降至最低，這也代表著 5 wt% AP- TiO_2 之光催化效果最好，實驗結論也建議不可添加過量之 TiO_2 ，否則會抑制光催化效果。

Dongliang et al. (2009)利用摻雜碳的二氧化碳觸媒與多孔性材質的樹脂做結合，探討結合後對污染物 rhodamine B(羅丹明 B)染料之光催化去除效率之影響，實驗結果顯示，當使用市售之 Degussa P-25 TiO_2 粉末、添加多孔性樹脂之自製摻碳二氧化鈦粉末($\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$)與不添加多孔性樹脂之自製摻碳二氧化鈦粉末($\text{N}_{700}\text{A}_{550}$)三者比較下，以可見光與紫外光作為燈源，結果皆以 $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$ 光催化去除效果最佳，結果顯示，使用多孔樹脂作為觸媒之結合劑應用於光催化系統中將有效提升光催化之表面積，進而增加光催化效率。

Xie et al. (2011)利用樹脂顆粒作為基底，以硫化鎘與硫化鈉不同之摻雜比例覆鍍於樹脂顆粒上，實驗光源利用 350W 之氙燈，並使用濾光器控制波長於 420 nm 以下進行光催化反應，探討對於污染物 rhodamine B(羅丹明 B)染料之光催化去除效率，實驗結果證明，在 5 個小時的可見光照射下，可達到 90%之去除效率，而其中又以 Cds 劑量為 97.4 mg/g 最佳，若再提高添加劑量，將會降低光催化效率，研究結果表示，當可見光通過樹脂基體時，有一個有效的覆鍍厚度。若超過臨界厚度，將對於光催化效率有負面影響。並於實驗結果證明，將 Cds 沉積於樹脂顆粒上，透過沉積時間及利用溶質溶劑比所調整之沉積表面密度，在適當範圍下，將可有效提升光催化效率。

聚乙烯醇(PVA)是一種水溶性聚合物，廣泛的運用於工業上作為偏光膜，或其他高透明度之功能用透光膜，而在近期許多研究，顯示聚乙烯醇已被廣泛運用作為光催化觸媒載體，主要當 PVA 膠體與觸媒進行相互作用，聚合物和觸媒顆粒之間的化學鍵合被認為是相當有效且結構性穩定的。根據研究指出，聚乙烯醇/ TiO_2 組合物在廢水處理中具有良好的光催化效率(Song et al., 2014)。而 Ren et al. 在 2015 年研究使用聚乙烯醇/二氧化鈦(PVA/ TiO_2)光催化劑薄膜。研究結果發現 PVA/ TiO_2 薄膜對於污染物 bezafibrate 具有有效的光催化活性和良好的循環利用穩定性。PVA/ TiO_2 薄膜的光催化效率隨著再利用周期增加而增加。實驗與其他固定

化 TiO_2 組合物(浮石/ TiO_2 和 多孔玻璃珠/ TiO_2)和 P25 懸浮液，在長期的光催化處理條件下，PVA/ TiO_2 薄膜並無發現流失 TiO_2 ，因此可證明具有最高的可回收性能。

Liu et al., 2015 研究以水熱法製備具有增強可見光光催化活性的聚乙醇/二氧化鈦(PVA/ TiO_2)奈米複合膜。自製 PVA/ TiO_2 奈米複合材料即使在高 TiO_2 含量(高達 40 wt%)條件下，在可見光照射下也表現出高的光學透明度。並實驗以甲基橙(MO)和無色苯酚作為污染物，進行光降解測定光催化活性，實驗結果顯示 PVA/ TiO_2 奈米複合膜具有增強可見光光催化活性和優良的循環穩定性。研究再進一步以紫外-可見光透射光譜進行觀察，即使在高達 40 wt%之 TiO_2 含量下，薄膜整體在可見光區具有高透明度，研究指出這現象表明奈米尺寸的 TiO_2 顆粒均勻分散在 PVA 基體中。與純 PVA 薄膜相比，PVA/ TiO_2 奈米複合膜在紫外光波段具有高的吸收以及高透明度，進而提高有機污染物光降解及光利用效率。

2.3.3.3 聚四氟乙烯(PTFE)添加劑

聚四氟乙烯(PTFE)在許多聚合物中具有優異的化學穩定性、耐熱性、良好的機械強度與耐侵蝕性等特性，使其作為抗腐蝕塗料、燃料電池複合膜、微電子封裝用等材料運用，並廣泛運用於生物醫學及空間應用(Chen et al., 2014; Dong et al., 2014)，Huang et al., 2017 研究以聚四氟乙烯與 ZnO 組成的新型光催化多孔薄膜，實驗結果發現 PTFE/PVA/ZnO 複合膜可使 ZnO 顆粒均勻地固定在超細 PTFE 纖維表面，使 ZnO 觸媒可均勻分散，避免直接添加 ZnO 顆粒而導致聚集而產生沉澱。PTFE/ZnO 膜也表現出良好的自淨能力。在 3 小時紫外光照射後，纖維薄膜之滲流通量回收率達 94%以上。

先前研究以溶膠凝膠法製備具有可見光激發能力之新型氟摻雜 TiO_2 /硅藻土(FT/DE)複合材料。FT/DE-1.0%(1.0%氟含量)複合材料在可見光的照射下，降解羅丹明 B(RhB)的光催化活性與 FT-1.0%(含 1.0%含氟摻雜 TiO_2)及純 TiO_2 觸媒相比，光催化之反應速率常數分別提升 4.4 倍和 26.1 倍，由實驗結果得知，添加氟元素皆可有效提升光催化活性(Li et al., 2017)。另外，Umadevi et al., 2014 研究也針對氟元素的添加對於光催化效率進行探討，研究中指出當氟摻雜於 TiO_2 奈米薄片進行合成，以 XRD、FTIR 和 UV-DRS 研究證實氟摻雜在 TiO_2 中，XRD 結果發現由於氟取代，顆粒尺寸減小。摻雜氟的 TiO_2 奈米薄片比純 TiO_2 奈米薄片具有更高的光催化活性，這可歸因於較小的晶體尺寸，良好的晶相相位及較窄的能隙使得可被可見光所激發。經由以上先前研究結果得知，若添加具有氟元素之聚四氟乙烯溶液作為覆膜液添加劑，將可有效增加光催化之穩定性及活性，另外，陳貞夙於 2004 研究報告中指出二氧化鈦折射率較高(2.496)，其能隙寬度較窄，並且 TiO_2 的缺陷較多，容易吸收入射的光子，此外 TiO_2 通常在低溫結晶，

因此晶界所造成的缺陷，將會造成光損失(光散射或是光吸收)。因此，本研究主要以較低折射率之 PTFE(1.35 - 1.38)作為添加劑，以降低二氧化鈦之折射效果，提升反射回光纖內之光源，並經由添加量之控制，得到本光催化系統之發光長度之最佳 PTFE 添加劑量。

2.4 近期相關光纖光催化成果應用

學者 Athanasiou et al., 2016 以二氧化鈦奈米材料與改質超過濾薄膜作為結合，並利用光纖延伸光源進入薄膜孔洞中進行光催化反應。研究結果指出，此結合系統在水相處理方面，除了可有效降解水中污染物之外，這種多功能光催化反應器可以利用於水分解(氫氣生產)，或是在空氣領域方面進行二氧化碳轉化和空氣淨化，將可運用於大量研究和商業用途的潛在應用。

學者 Tugaoen et al.於 2017 評估了 TiO_2 光觸媒固定於石英光纖上，以 UV-LED 作為照射燈源進行光催化處理。研究指出光有效傳遞到含有污染物之處理水與光催化劑是主要目前光催化處理的一大障礙，而光觸媒造成光滲透性差，需要處理後在進行過濾分離催化劑也是一大問題。替代方案是將光催化劑沉積在固定基板上並將光傳遞到附著的催化劑的表面上。在研究中， TiO_2 塗覆的石英光纖耦合到發光二極管(OF/LED)，研究目的改善光傳輸障礙。在 OF/LED 反應器中研究設計因素和機理包括：(i)耦合光纖搭配之 LED 光源數量的影響，以及(ii)使用捆綁在單個 LED 上的多根光纖。探討從光纖到 TiO_2 塗層的光傳輸機制。研究以對氯苯甲酸(pCBA)在反應器中進行了實驗。根據 pCBA 的降解動力學，確定氧化和電能(EEO)的定量效率(Φ)。使用 TiO_2 塗層的光纖束降低了能量傳遞光子的需求並增加了可用的表面積，從而提高了 Φ 和增強的氧化污染物去除性能(EEO)。實驗探討不同光纖支數對於光催化反應動力學之影響。實驗結果顯示，在不同光纖支數(1、3、15 支)光纖搭配 1 顆 LED 燈源的操作條件下，以 15 支光纖搭配 1 顆 LED 燈源可以獲得最佳的反應動力學。因此實驗結果證明，單一光源使用之光纖數量對於光催化效率是重要關鍵因素。

學者 Barton et al.,2016 研究以塗覆二氧化鈦奈米顆粒之石英光纖，進行光催化，並評估光纖側面激發的光催化活性。實驗以亞甲基藍作為污染物的情況下，光催化效率獲得了約 $1.55 \pm 0.13 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 的一級速率常數。研究結果已經證明二氧化鈦纖維適於將激發光引導到數十厘米之塗層距離上。使得光催化處理程序可延伸至光線較無法穿透之污染位置。

第三章 材料與方法

3.1、試劑與藥品

1. 三氯乙烯(Trichloroethylene, Stabilized BAR ACS $\geq$ 99.5%, J. T. Baker)。
2. 去離子水(DIW, 超純水機, Barnstead)。
3. 鹽酸(Hydrochloric acid, HCl 35~37%, SHOWA)。
4. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH, J. T. Baker)。
5. 甲醇(methanol, CH₃OH, 純度99.9%, HPLC等級, ECHO)。
6. 二氧化鈦觸媒含有70%銳鈦礦結晶(Anatase)及30%金紅石結晶(Rutile), 顆粒大小為20-30 nm。(Titanium oxide, 21 nm, Degussa P-25)。
7. 聚乙烯醇(Poly(vinyl alcohol), 88%, hydrolyzed, average M.W. 88000, ACROS)
8. 聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene preparation 60 wt% dispersion in H₂O, Aldrich)
9. 無機樹脂(主成分為二氧化矽(SiO₂), 為無限豐富無機材料實驗室試驗提供, 具有環保無毒、微透氣性及結合力之特性)
10. 商業化氟樹脂(PVDF氟碳乳液採用氟乙烯-乙烯基醚(酯)共聚物樹脂, 固態為透明無色, 可於-40°C~150°C使用)

3.2、分析方法

本研究分析之水質項目主要包括 TCE、TOC、氯離子(Cl⁻)、土壤有機質分析、pCBA 和 pH, 分析方法除了 pCBA 係參考 Wert et al. (2007)論文之分析方法、土壤有機質分析依照農試所之方法外, 其餘皆遵照環保署環境檢驗所(以下簡稱環檢所)公告之標準方法進行。而分析之樣品將依照環檢所「PA101-檢測環境檢驗品質管制指引通則」進行數據校驗及品質管制。此外, 為避免分析樣品間的污染分析任何一批樣品時, 每十個樣品應執行一空白試驗, 少於十個樣品時每批至少應執行一次空白試驗。空白試驗含儀器空白與試劑空白試驗。回收率測定範圍應要求落在 15%誤差範圍內。分析方法分述如下。

3.2.1、三氯乙烯分析方法

實驗三氯乙烯分析方法採用行政院環保署環境檢驗所公告「W662.50C-水中加氯消毒副產物、含氯溶劑及含鹵素農藥檢測方法—液相-液相萃取/氣相層析儀/電子捕捉偵測器法」進行三氯乙烯之分析, 實驗分析方法及相關設定參數, 如下表 3 說明。TCE 之實驗分析步驟如圖 1 所示。

表 3、GC/ECD 儀器設定參數

GC/ECD 分析條件
樣品注入口溫度 200 °C
電子捕捉偵測器溫度 250 °C
管柱起始溫度 40 °C
管柱初溫保持時間 3.00min
管柱升溫速率 10.0°C /min
管柱末溫 135 °C
管柱末溫保持時間 2 min
載送氣體(N ₂)流率 1.8 mL/min

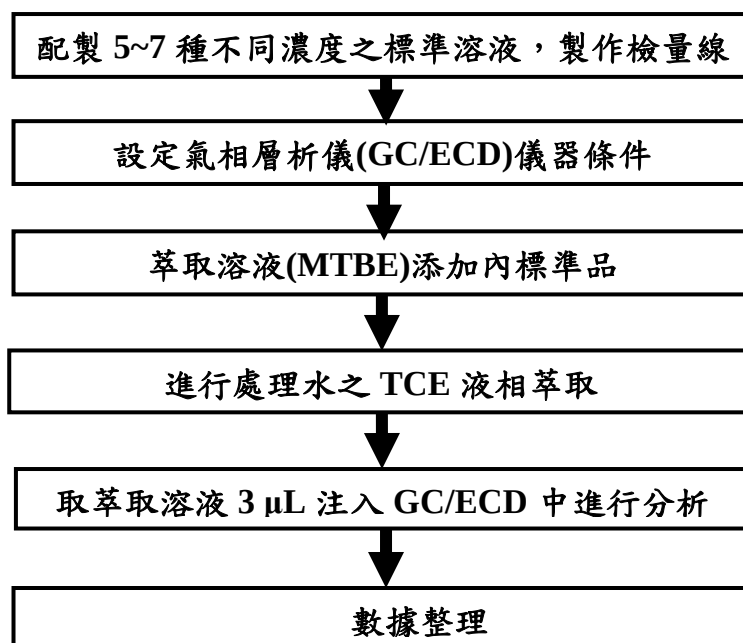


圖 1、處理水 TCE 分析步驟

3.2.2、氯離子分析方法

水樣中氯離子濃度分析係用以評估 TCE 經光催化分解之處理效果，以及處理水中氯離子濃度對於 TCE 光催化反應之影響。實驗分析方法採用環檢所公告之「W415.52B-水中陰離子檢測方法—離子層析法」進行分析。處理水樣經過 0.45- μm 濾紙過濾後，以離子層析儀(Ion chromatography, IC) (DIONEX ICS-2000) 進行分析。IC 儀器分析設定條件為：移動相 Na₂CO₃ (0.27 M)、NaHCO₃ (0.03 M)；流速 1.5 mL min⁻¹；管柱 AS12A。

表 4、IC 分析儀器設定條件

分析項目	移動相	流速 (mL/min)	管柱
Cl ⁻	Na ₂ CO ₃ (0.27 M)	1.5	AS12A
	NaHCO ₃ (0.03 M)		

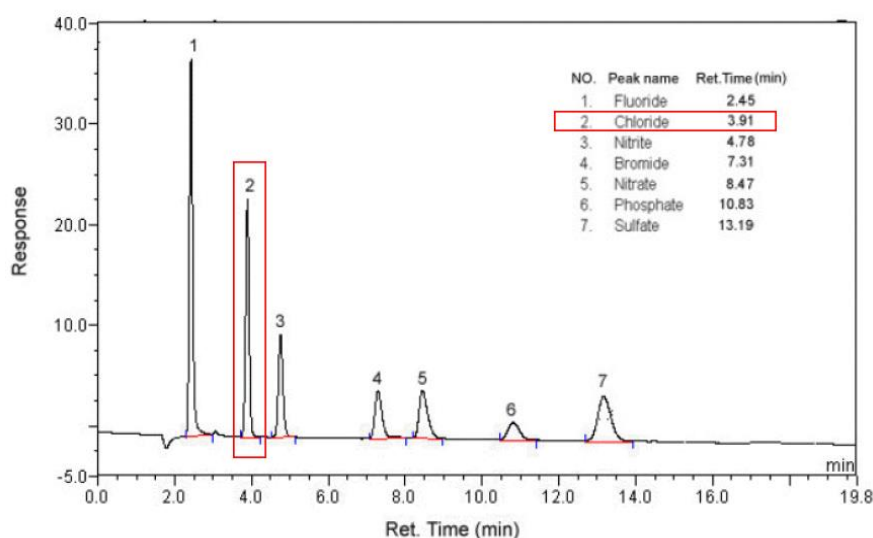


圖 2、離子層析儀之標準分析圖譜(資料來源：環檢所 NIEA W415.52B。)

3.2.3、總有機碳分析方法

TOC 之分析係用以評估在不同操作條件下，光催化對於礦化 TCE 之效果。實驗分析方法採用環檢所公告之「W530.51C-水中總有機碳檢測方法—燃燒／紅外線測定法」進行分析。水樣經過 0.45- μ m 濾紙過濾後，並以磷酸將水樣酸化至 pH 2 以下吹氮(purge)後以總有機碳分析儀(TOC Analyzer) (Shimadzu TOC-VCSH) 進行分析，故實際上量測之濃度為非揮發性溶解性有機碳(Non-purgeable dissolved organic carbon, NPDOC)。

3.2.4、pCBA 分析方法

pCBA 之分析方法係參考 Elovitz and von Gunten (1999)發表之論文，以 HPLC (D-7000, Hitachi)搭配 diode array detector (DAD, L-7544)進行分析。所使用之分析管柱為 reverse-phased Mightysil RP-18 GP column (Merck)。操作條件為：樣品體積 200 μ L；流洗液 55/45% of acetonitrile/10 mM H₃PO₄；流速 1 mL min⁻¹；UV 偵測器波長設定 240 nm。

3.2.5、土壤有機質分析

實驗土壤有機質之分析方法係以 Walkley-Black 濕式氧化法(Nelson and Sommers, 1982)測定，即以重鉻酸鉀與濃硫酸將有機碳氧化，再以硫酸亞鐵滴定計算有機質含量。土壤有機質分析步驟如圖 3 所示。

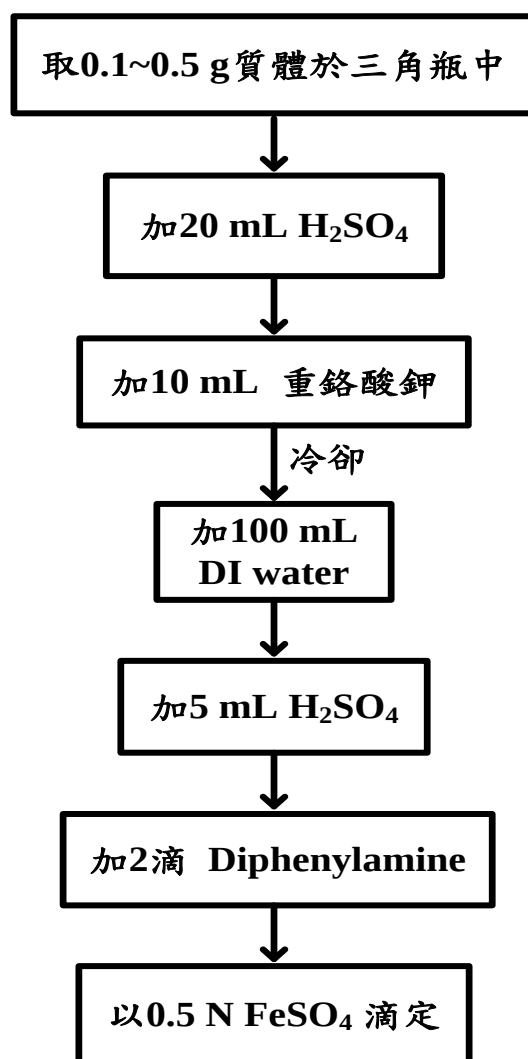


圖 3、土壤有機質分析步驟

3.3、數據之品保品管(QA/QC)

而分析樣品將依照行政院環保署環境檢驗所「PA101-檢測環境檢驗品質管制指引通則」進行數據校驗及品質管制。此外，為避免分析樣品間的污染分析任何一批樣品時，每十個樣品應執行一空白試驗，少於十個樣品時每批至少應執行一次空白試驗。空白試驗含儀器空白與試劑空白試驗。回收率測定範圍應要求落在15%誤差範圍內。

3.3.1 檢量線製備

樣品分析前皆會配製符合樣品濃度之檢量線範圍，濃度包含 5 點以上之分布點，依配製檢量線濃度與儀器對應之訊號值、面積值、吸光值等，經計算後求得線性迴歸之決定係數(R^2)必須大於或等於 0.995，實驗步驟如以下所示。

(1)TCE 檢量線製備步驟

1. 首先配製 TCE 中間溶液($2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)，2 mL vial 瓶需以鐵氟龍墊片封裝保存。
2. 以 $M_1V_1 = M_2V_2$ 公式求出需添加中間溶液之體積量，以超純水配製成 50 mL 溶液，濃度分別為 0、10、50、100、200、400、600、800、1000、1200 ppb。
 M_1 ：原液濃度、 V_1 ：原液體積、 M_2 ：欲配溶液之濃度、 V_1 ：欲配溶液之體積。
3. 配製完成後，需以封口膜封裝後以磁石均勻攪拌 30 秒。
4. 均勻攪拌後，再添加 6 mL MTBE，並以鐵氟龍蓋子拴緊後，激烈搖晃 5 分鐘，而後靜置 3 分鐘。
5. 觀察溶液與 MTBE 萃取溶液分離完全後，以巴斯特滴管吸取上層之 MTBE 萃取溶液。
6. 將吸取之萃取溶液裝進 vial 瓶中，再以螺旋蓋搭配鐵氟龍墊片封裝，再以 GC 微量注射針吸取 3 μL 進入氣相層析儀分析 TCE 濃度。

(2)pCBA 檢量線製備步驟

1. 首先配製 pCBA 中間溶液，再以中間溶液配製成濃度為 0.03、0.05、0.07、0.1、0.12 μM 。
2. 配製完成後，將溶液吸取至 vial 瓶中，以 HPLC 進行分析。

3.3.2 方法偵測極限

以檢量線最低點之濃度分析三次，求其標準偏差，接著配製 7 個上述標準偏差 3 倍之濃度點，各分析一次，求 7 次值之標準偏差，方法偵測極限即是此標準偏差之 3 倍。

3.3.3 樣品重複分析

每次實驗分別取樣兩次，各個樣品的分析次數為兩次，故樣品分析為四重複，依方法所提供之相對標準偏差，以確保儀器分析之精確度和數據的可信度。

3.4、實驗設備與操作條件

本研究之實驗規劃流程如圖 4 所示，光纖材質選定為普遍使用之塑膠光纖(POF)和石英光纖(quartz optical fiber, QOF)，目前這兩種材質之光纖均具有穩定性高、不易溶出分解或與化學藥品反應，以及可以作為光觸媒載體之特點。光觸媒在 103 年度與 105 年度分別以浸鍍法及噴槍進行觸媒塗佈，塗佈後的示意圖如圖 5A 所示，而本年度計畫將以新研發配製之樹脂覆膜法進行覆鍍，覆膜液選用聚乙烯醇(PVA)、無機樹脂、氟樹脂 3 種進行比較，並分作兩種覆膜方式，第一種以覆膜樹脂塗佈於光纖表面後，再以噴霧塗佈法將觸媒均勻塗佈(圖 5B)，第二種以覆膜樹脂與觸媒混和後，再直接以浸鍍法方式塗佈於光纖表面(圖 5C)，後續固化處理皆為以 50°C 進行烘乾 24 小時，即可作為實驗覆膜光纖備用。本研究目的將探討光催化效率以及傳輸效率，並透過掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)觀察覆鍍之光纖表面分布及膜厚情形，光觸媒則選用已商業化之奈米級 TiO_2 (Degussa P-25)。光觸媒分別均勻覆鍍於光纖(POF 和 QOF)表面製成兩種不同光觸媒，應用於本研究之光催化系統。光催化反應光源，將選用 UVA 波長(395-410 nm)之 LED (光鋇科技，型號 QX-LMG45-ZG)，利用可調式電源模組控制電流，並由聚光模組、散熱模組和風扇組合成光催化反應器之光源部分。

實驗操作參數包括：(1)不同光照強度(10W、20W)；(2)不同材質光纖；包括 POF 和 QOF；(3)TCE 初始濃度為 1 mg/L；其初始濃度範圍設定除綜合考量目前土污基管會列管之地下水污染場址檢測出 TCE 的濃度外，並參考過去光催化處理 TCE 之相關研究(Arconada et al., 2009; Nishikiori et al., 2010)；(4)以無機奈米樹脂鍍膜液進行不同鍍膜方式(分層及混和)；(5)供試土壤，主要採用屏科大土壤配製，並且進行土壤有機質分析，研究以批次式土壤反應槽進行預先試驗後，再以最佳條件(覆膜配方)進行氫氧自由基產生效率評估，並以連續式透水性反應牆土壤箱試驗，模擬光催化透水性反應牆系統在實際應用於土壤環境條件下，處理 TCE 之效果，並分析氯離子(Cl^-)與總有機碳(TOC)分析，最後進行成本效益評估。

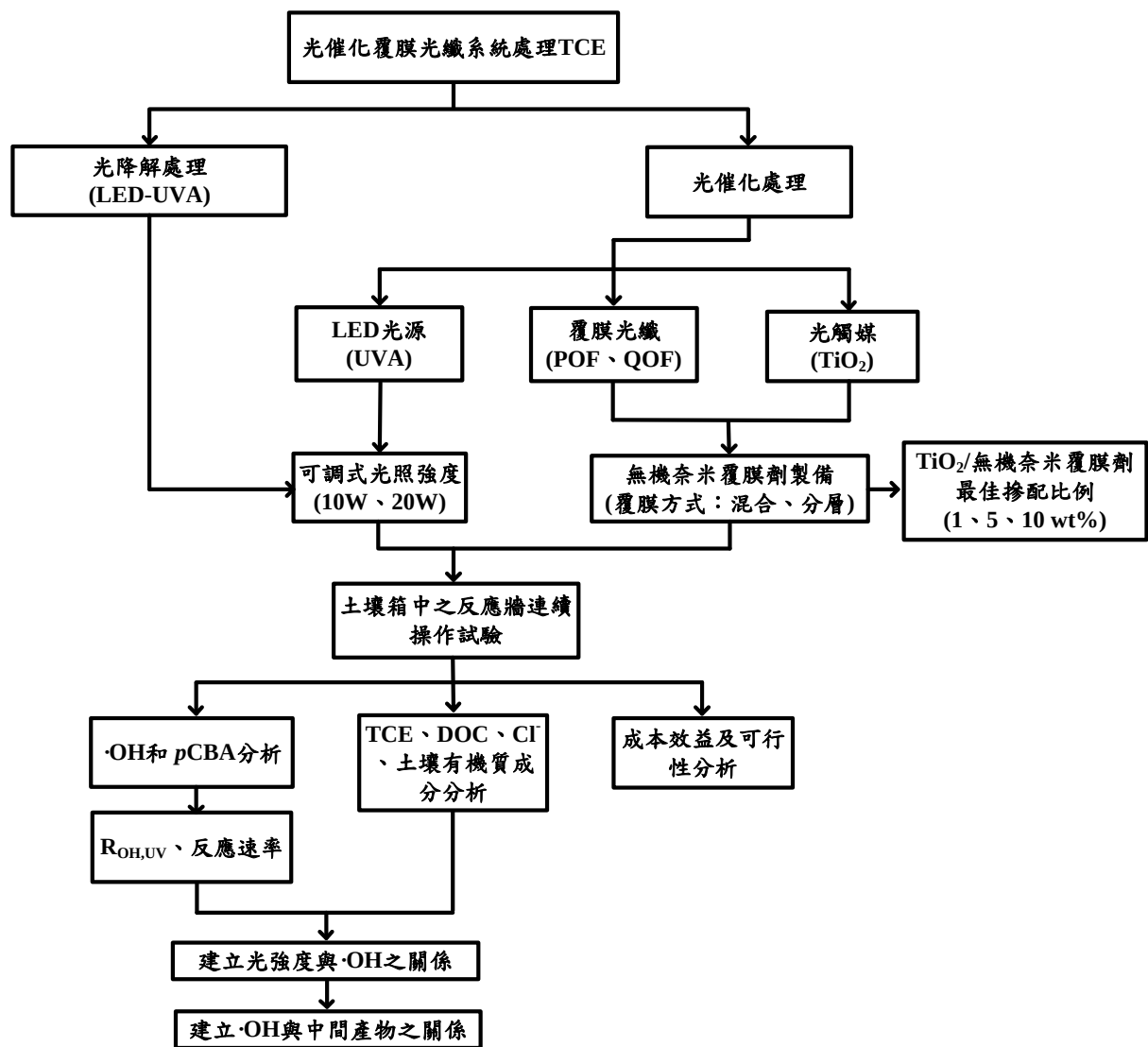


圖 4、實驗內容流程規劃

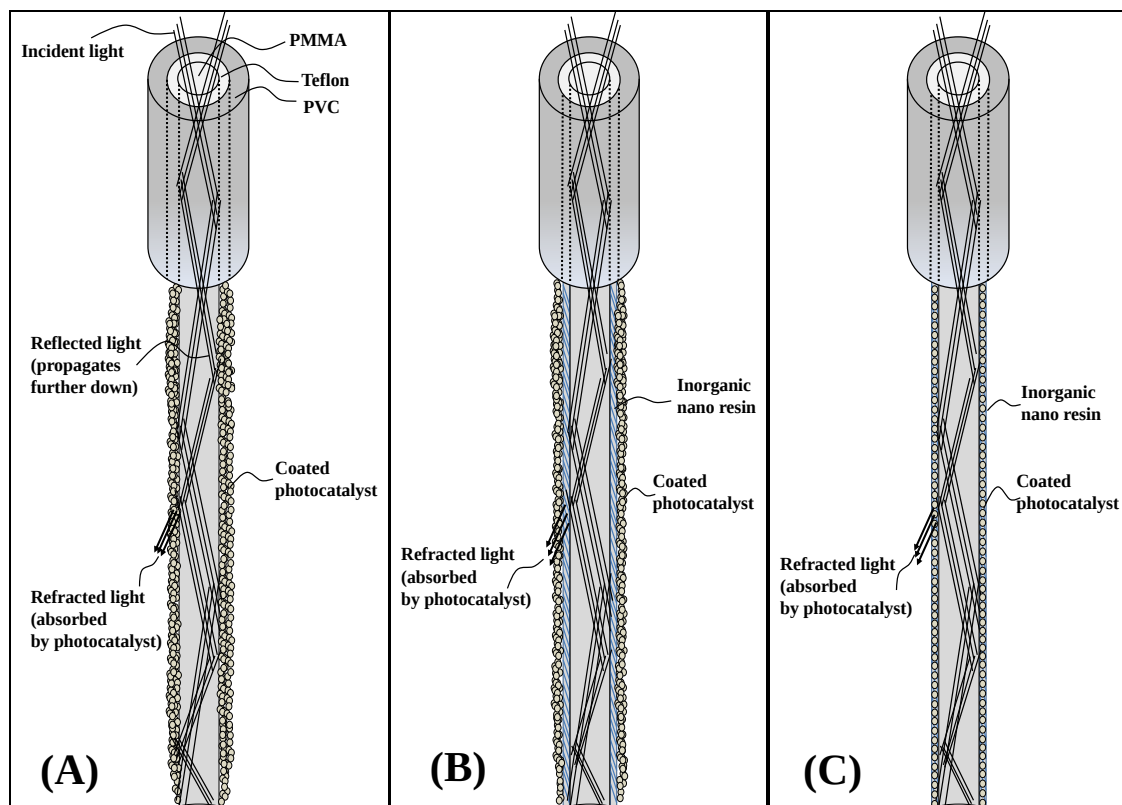


圖 5、以不同覆鍍法之光纖結構圖(a)浸鍍法與噴霧塗佈法、(b)以無機奈米樹脂覆膜液先包覆於光纖外層，再以噴霧塗佈法覆鍍 TiO_2 觸媒、(c)以無機奈米樹脂覆膜液與 TiO_2 觸媒混和後，以浸鍍法方式進行覆鍍

光催化系統設置於模擬地下含水層之土壤箱中，處理含 TCE 之地下水，如圖 6 所示。暫定部分實驗以批次式土壤反應槽進行測試後，再以連續式透水性反應牆土壤箱進行試驗，批次式土壤反應槽之規格如圖 6(A)所示，反應器由玻璃製成，內容量 500 mL(長：18.1 cm；直徑：8.6 cm)，並且設置了 3 個取樣口(由接近光源處至遠分別為 A、B、C)，反應槽外層以鋁箔紙遮光。另一部分之光催化之透水性反應牆系統側面圖及立體圖(圖 6B 及圖 6C)，左側設置含有實驗所需配製 TCE 起始濃度之進流水水桶，右側則設置處理水水桶。土壤箱中以多孔洞隔板隔出左右兩側之進流槽和出流槽。以蠕動幫浦將進流水由水桶抽入土壤箱左側進流水槽中，再藉由左右兩側之蠕動幫浦控制水流通過土壤箱之速率。經過土壤箱之處理水透過多孔洞隔板流入土壤箱右側出流水槽中，再由右側蠕動幫浦抽入處理水水桶。土壤箱中央位置採用透水性反應牆的概念設置一連串的覆膜光纖反應牆，垂直置入土壤中所需之空間和深度，以不同直徑之金屬棒插入土壤層中形成。反應牆上方設置 LED 光源，LED 光源利用聚光模組將光直接導入光纖中。土壤箱由壓克力材質製成，尺寸為長 60 cm、寬 15 cm、高 20 cm，兩側進出水槽長度皆為 5 cm，實驗時間為 3 天。此外，土壤箱設置 2 個不同位置(進流水槽、出流水槽)之 2 個採樣點，用以分析含 TCE 之模擬地下水傳輸至土壤箱，經過透

水性反應牆之處理前後 TCE 之濃度變化和處理效果，水樣分析前會先經過過濾後再進行 TCE 萃取及其濃度分析。

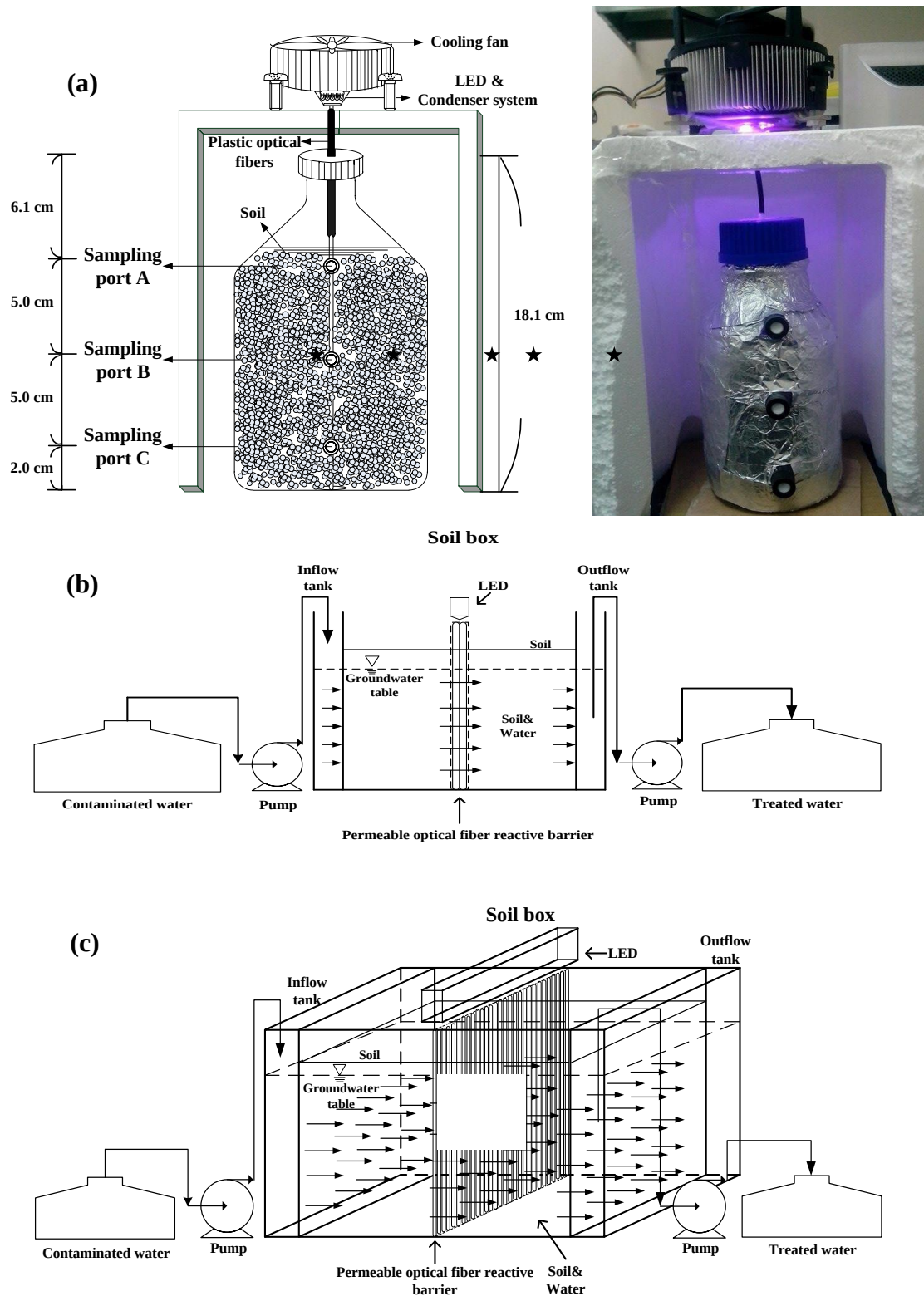


圖 6、光催化實驗系統圖(a)批次式土壤反應槽(b)透水性反應牆土壤箱側面圖及(c)立體圖

本研究之水質分析項目主要包括：TCE、總有機碳(total organic carbon, TOC)和水中氯離子(Cl⁻)濃度分析。由於土壤之有機質成分可能會影響光催化之效果，因此並將對於土壤有機質含量進行分析。各項水質分析方法皆遵照「環檢所公告標準檢測方法(NIEA)及步驟進行，土壤有機質分析則採行政院農業委員會農業試驗所(以下簡稱農試所)之方法進行，均列於 3.2.5 節。此外，實驗利用 *p*CBA 作為·OH 探針(probe)，應用於光催化覆膜光纖反應系統，探討在不同條件下光催化系統反應產生·OH 之濃度(詳如 3.2.4 節)。

3.5、覆膜光纖製備與成份特性分析

本研究將使用 POF 和 QOF 兩種光纖，以 POF 光纖為例，其剖面結構圖如圖 7 所示。POF 光纖中芯之材質為聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate, PMMA, 俗稱壓克力 acrylic)，外層主要包覆材質為鐵弗龍和聚氯乙稀(Polyvinyl chloride, PVC)兩層。所包覆之外皮在使用前先將光催化所需之長度以人工剝除，並以 Deionized distilled water (DDI)清洗數次。實驗所使用之覆膜光纖製備方法將採用市售之小型噴槍進行，先以 DDI 配製不同溶質溶劑比(0.5、1.0、5.0) wt% 之 TiO₂ 光觸媒懸浮溶液並以超音波震盪和攪拌，再以 HCl 調整至 pH 4.5，置入噴槍之容器中，將光纖剝除外層後懸提空中，以噴槍將 TiO₂ 溶液均勻塗佈在剝除之反應部位，後將光纖置於 50°C 下烘乾 12 小時靜置冷卻備用，另一方面，以新穎之無機奈米覆膜法進行覆鍍，實驗暫定以環氧樹脂及氟素樹脂作為覆膜液，並調整覆膜液與觸媒之摻配比，後續將覆膜之光纖置於 50°C 下烘乾 12 小時靜置冷卻備用。研究將利用場發式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)以及擴散反射光譜儀(spectrophotometer with diffuse reflectance spectra, DRS)等設備觀察自製覆膜液對於光纖之表面觸媒分佈性與結構性之變化。

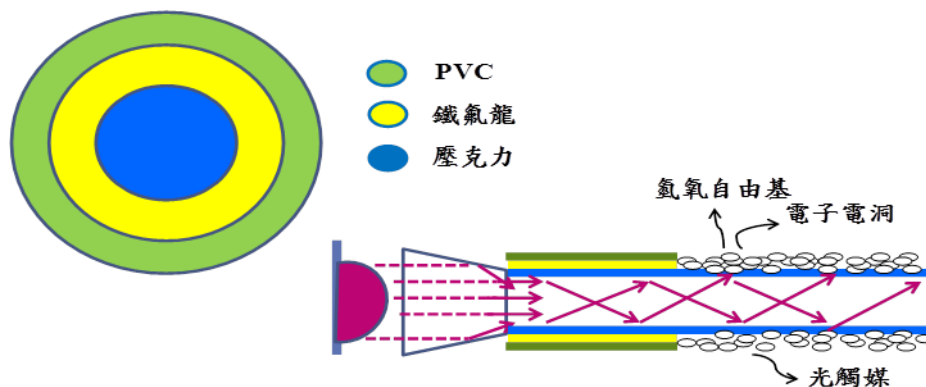


圖 7、覆膜光纖示意圖

3.6、光催化反應動力學

過去之研究(103 年度)已有進行單支覆膜光纖之反應動力學探討，本(105)年度亦對於 COFB(多支光纖)進行反應動力學評估。故本計畫將針對以新研發之無機樹脂覆膜之光催化光纖進行反應動力學探討，並且與前面之研究結果(103 和 105 年度)進行比較。探討之項目並將包括新研發之覆膜無機樹脂對於氫氧自由基生成效率($R_{OH,UV}$)之影響探討。

異相光催化之反應機制(mechanism of heterogeneous photocatalysis)在過去已有許多的討論和研究，其中，Langmuir - Hinshelwood 模式(L-H model)常被用於解釋有機污染物之光催化反應(Vasanth Kumar et al, 2007; Saïen and Khezrianjoo, 2008; Krishnakumar and Swaminathan, 2011; Joo et al., 2013)。L-H model 可以表示為：

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_s C}{1 + K_s C} \quad (\text{式 1})$$

其中， r 為反應速率($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)， C 是在 t 時間之污染物濃度(mg L^{-1})， K_r 為光催化反應速率常數($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)， K_s 為 L-H 吸附常數(L mg^{-1})， t 為反應時間(min)。在低濃度時(i.e., $K_s C \ll 1$)，式 1 可簡化成假一階反應動力(pseudo-first-order kinetics)如下：

$$-\frac{dC}{dt} = K_r K_s C = K_{app} C \quad (\text{式 2})$$

其中， K_{app} 為假一階反應速率常數(min^{-1})。在光催化的過程之中，有機污染物的吸附和光催化分解反應係同時發生， K_{app} 可以由非線性迴歸(nonlinear regression)方法求得。

此外，L-H model 可以用以推估光催化降解速率與有機污染物初始濃度之關係(Behnajady et al., 2006; Yang et al., 2008; Yang et al., 2010)：

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{C_0}{K_r} + \frac{1}{K_r K_s} \quad (\text{式 3})$$

其中， C_0 為污染物之初始濃度(mg L^{-1})。藉由式 3 可以求得 K_s 和 K_r 。

3.7、評估光催化系統氫氧自由基生成效率(R_{ct})

光催化有機污染物之效率與光催化程序中所產生之 $\cdot\text{OH}$ 濃度有關，而光催化效率可以氫氧自由基生成效率($R_{OH,UV}$)來表示。 $R_{OH,UV}$ 的定義為在不同水樣中，由

光催化實驗所測得每單位光通量之 $\cdot\text{OH}$ 暴露量(Rosenfeldt and Linden, 2007)。本研究參考 Rosenfeldt and Linden (2007)之論文，利用 $p\text{CBA}$ 對於 $\cdot\text{OH}$ 有較高反應速率之特性($k_{\text{OH},p\text{CBA}} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)，作為 $\cdot\text{OH}$ 之探針(probe)，添加入處理水中，分析其濃度隨處理時間之變化，依照下列公式計算光催化 COFB 反應之 $R_{\text{OH,UV}}$ ：

$$\frac{d[p\text{CBA}]}{dt} = -(k'_d + k'_i)[p\text{CBA}] \quad (\text{式 4})$$

其中， k'_d 為 $p\text{CBA}$ 經光分解之假一階反應常數(s^{-1})， k'_i 為 $p\text{CBA}$ 經 $\cdot\text{OH}$ 氧化去除後之假一階反應常數(s^{-1})， t 為反應時間(min)。而 k'_i 的部分，可改寫為：

$$k'_i = k_{\text{OH},p\text{CBA}}[\cdot\text{OH}] \quad (\text{式 5})$$

其中， $k_{\text{OH},p\text{CBA}}$ 為 $\cdot\text{OH}$ 和 $p\text{CBA}$ 之反應速率($5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)。將式 4 和式 5 合併後積分，可進一步改寫為式 6 和式 7：

$$\ln\left\{\frac{[p\text{CBA}]_0}{[p\text{CBA}]_t}\right\} = k'_d t + k_{\text{OH},p\text{CBA}} \int_0^t [\cdot\text{OH}] dt \quad (\text{式 6})$$

$$k'_T = k'_d + k_{\text{OH},p\text{CBA}} \frac{\int_0^t [\cdot\text{OH}] dt}{t} \quad (\text{式 7})$$

其中， $[p\text{CBA}]_0$ 和 $[p\text{CBA}]_t$ 分別為 $p\text{CBA}$ 的初始和 t 時間之濃度(M)； $[\cdot\text{OH}]$ 為氫氧自由基濃度(M)； k'_T 為總反應常數(s^{-1})。

在評估光催化系統時，將時間為計算基礎之速率常數(time-based rate constant)轉換成光通量為計算基礎之速率常數(fluence-based rate constant)，則可將式 7 改寫為：

$$k'_T{}^D - k'_d{}^D = \frac{k_{\text{OH},p\text{CBA}} \int_0^t [\cdot\text{OH}] dt}{E_0 \cdot t} \quad (\text{式 8})$$

$$R_{\text{OH,UV}} = \frac{\int_0^t [\cdot\text{OH}] dt}{H} = \frac{k'_T{}^D - k'_d{}^D}{k_{\text{OH},p\text{CBA}}} \quad (\text{式 9})$$

其中，D 之上標代表以光通量為計算基礎之速率常數； E_0 為平均光照強度(mW cm^{-2})； H 為光通量之單位面積能量($\text{mJ}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)。將光催化之 $p\text{CBA}$ 降解率(C/C_0)取自然對數作為 Y 軸， H 作為 X 軸，作圖所得之斜率即為 $k'_T{}^D$ 。由於光催化 COFB 系統以光纖進行內部光照，因此， $k'_d{}^D$ 可以忽略，因此式 9 改寫成式 10

即可求得 $R_{OH,UV}$ ：

$$R_{OH,UV} = \frac{\int_0^t [^{\bullet}OH]dt}{H} = \frac{k_T^D}{k_{OH,pCBA}} \quad (\text{式 } 10)$$

此外，在 $\cdot OH$ 的分析中，將以 DDI 配製含有 $10 \mu M$ pCBA 的地下水水樣，置入光催化 COFB 系統填充有惰性陶瓷顆粒之反應槽中進行光催化反應，每 30 秒自取樣口以注射針取出水樣經過 $0.45\text{-}\mu m$ 濾紙過濾，再以液相層析儀(high performance liquid chromatography, HPLC)進行分析。

3.8、工作進度甘特圖

本實驗工作進度如圖 8 所示，從實驗進行至今期末(12 個月)，完成工作以下列幾點表示：

- I. 實驗系統完成設置。
- II. 已完成 3 種覆膜基底(PVA、無機樹脂、氟樹脂)之各項試驗，包括：
 - (1)不同 TiO_2 觸媒劑量(0.5、1.0、5.0 wt%)
 - (2)不同 PTFE 溶液添加量(20、40、80 mL PTFE/L)
- III. 以 3 種覆膜基底進行光纖改質，以不同配方及覆鍍方式進行下列試驗：
 - (1)對光傳輸距離及側光光強度之影響。
 - (2)對反射率與穿透率之影響。
 - (3)對光纖表面分佈性(SEM)及元素分析(EDS)之影響。
- IV. 以最佳條件，在不同覆膜配方下進行三氯乙烯之去除影響比較，完成條件如下：
 - (1)不同覆膜基底與稀釋劑比例(25:75 以及 50:50)
 - (2)不同覆膜方式(分層與混合)
 - (3)不同光照強度(10W 以及 20W)
- V. 完成最佳試驗條件之光催化之氫氧自由基產生效率之探討
- VI. 完成以最佳操作條件進行連續式 COFB 透水性反應牆之砂箱試驗
- VII. 完成最佳條件之 TCE、氯離子(Cl^-)、總有機碳(TOC)之分析
- VIII. 完成成本效益評估

本實驗在單純水相的條件下，以 2 mm 之 POF 及 10W UVA-LED 作為試驗光纖及實驗燈源，進行自製光纖覆膜液光降解 TCE 模擬污染水處理，實驗反應槽為 500 mL 之土壤型反應槽，分別針對 A、B、C 採樣口進行取樣，已完成探討覆膜液配方的不同對於光降解水溶液中 TCE 之處理效率。本年度計畫以玻璃土壤反應瓶搭配 2 mm 之光纖及 10W LED-UVA 進行試驗，探討出最佳參數後，再以光催化 COFB 透水性反應牆土壤箱進行探討，將加強光纖直徑及 LED 數量，以

提高光通量及光照強度，進而提高處理效率，以利後續實場運用成效。本實驗以完成石英砂作為供試土壤，用以模擬理想環境下之土壤層(無有機物質之干擾)，對於光降解處理 TCE 之效果，並進行反應動力學之計算。而在探討出最佳條件後，使用屏科大土壤作為供試土壤，用於模擬土壤地下水，首先土壤經篩選風乾後，填入土壤箱內，並將自製覆膜光纖反應牆埋入土層，進行光催化試驗。光催化 COFB 之透水性反應牆系統實驗時間為 3 天，每 24 小時針對 2 個不同位置(處理前後端)之採樣口採集樣品 1 次，探討光催化對於 TCE 之處理效果。處理水分析項目包括：TCE 濃度、總有機碳(TOC)與水中氯離子濃度分析(Cl⁻)，分析方法皆遵照「環檢所公告標準檢測方法(NIEA)(詳見 3.2)。

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
文獻收集													
新無機覆膜材料研發													
評估光降解處理效率													
評估光催化處理效率													
成本效益評估													
數據分析													
※期中報告撰寫													
※期末報告撰寫													
工作進度估計百分比 (累積數)	10%	20%	35%	40%	45%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	100%	
預定查核點	期中		1. 完成 1 種配比之無機樹脂改質覆膜光纖研發。 2. 完成新合成之無機樹脂覆膜光纖透水性反應牆光催化模擬土壤地下含水層中之 TCE 實驗。										
	期末		1. 完成不同配比之無機樹脂改質覆膜光纖研發。 2. 完成新合成不同配比之無機樹脂覆膜光纖透水性反應牆光催化降解模擬土壤地下含水層中之 TCE 實驗。 3. 完成處理系統之處理效率評估。										

圖 8、工作進度甘特圖

第四章 結果與討論

4.1、覆膜材料研發規劃

在先前兩期研究發現，當光纖外層剝除後，將 TiO_2 觸媒覆鍍於光纖表面上進行光催化試驗，結果發現，因 TiO_2 材料折射率高，將導致光源透過光纖穿透後，將很快地被二氧化鈦折射，導致光纖前端光源較強，但傳輸距離不足的問題。故本實驗主要目的將研究自製覆膜光纖中芯之外層材料，並探討不同稀釋比例與添加聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)溶液，進而改善材料表面對於光源傳輸之反射率，達到提升光源傳輸距離並使光源可被有效利用，另一方面，因先前觸媒覆鍍方法皆是使用浸鍍法，觸媒之介質為水，因此還需克服觸媒附著於光纖表面之強度不足之問題，實驗將藉由 3 種覆膜基底，分別為聚乙烯醇(PVA)、無機樹脂、氟樹脂作為介質，進而加強觸媒於光纖之附著力。覆膜材料研發規劃如圖 9 所示，於本階段之規劃主要以聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)做為覆膜材料基底，PVA 儲備原液濃度為 80 g PVA/L，後續實驗將以水作為稀釋劑；無機樹脂(主原料為 SiO_2)購自無機研發廠商，後續將以乙醇作為稀釋劑；氟樹脂部分購自市面上商業用之樹脂，後續將以甲苯作為稀釋劑，實驗探討不同基底/稀釋劑-水比例，分別為 25：75 與 50：50，後續再添加 PTFE 溶液(20、40、80 mL/L)，混和攪拌均勻後，即為光纖外層之覆膜材料，並添加不同 TiO_2 觸媒劑量(0.5、1.0、5.0 wt%)，以不同覆膜方式(分層及混合)塗覆對於三氯乙烯去除效率之影響。研究探討不同覆鍍模式及配方對基本性質分析之影響(穿透率測量及 SEM&EDS 分析)、光傳輸距離及側光光強度、反射率變化、光纖表面覆鍍觸媒分佈性與結構性、以及光纖光降解效率之影響，並以最佳試驗條件(覆膜配方)進行後續光催化試驗。

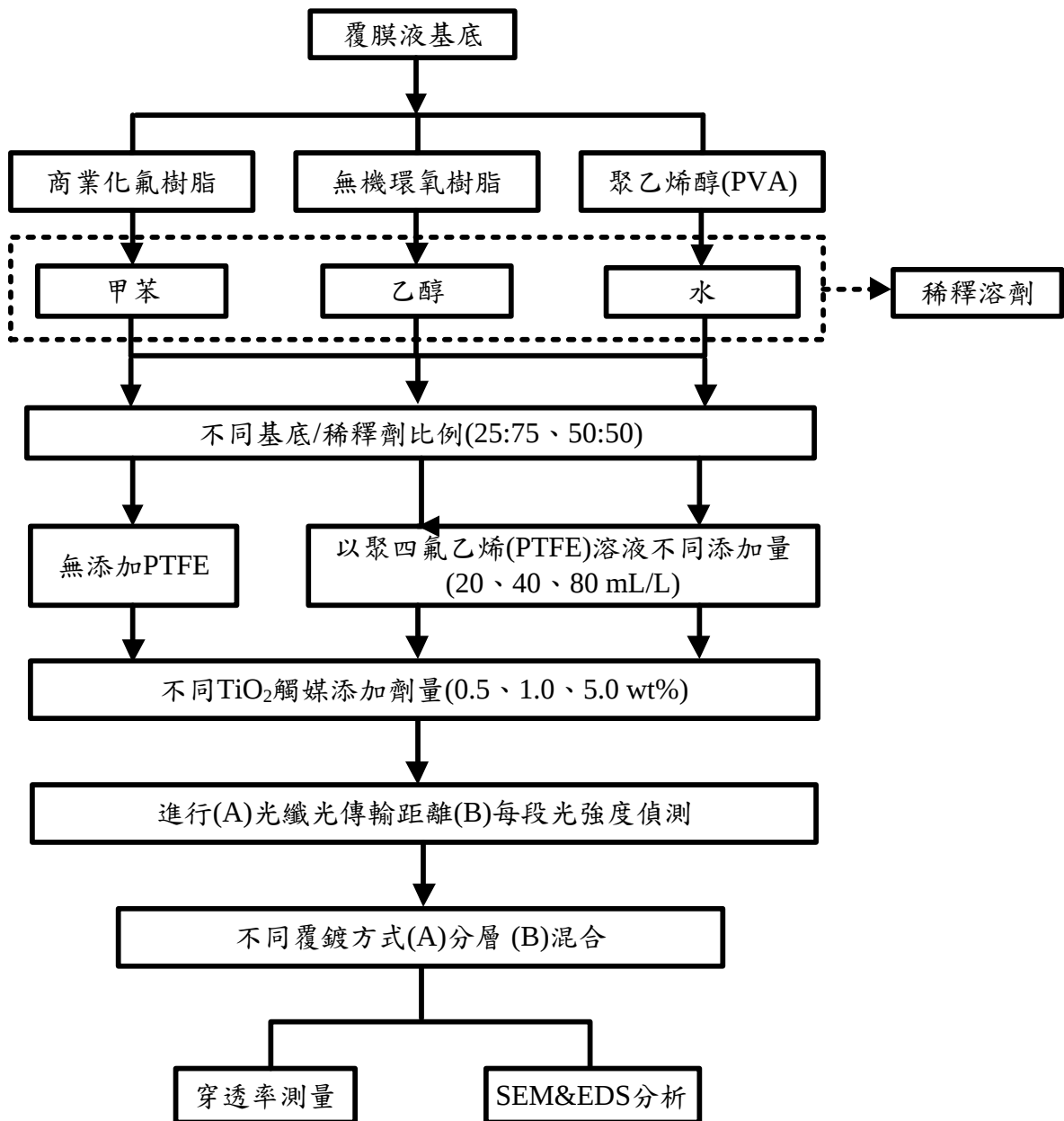


圖 9、覆膜材料研發流程圖

4.2 模擬土壤之特性分析

本研究使用之供試土壤來源，分別為屏科大土壤與石英砂，而屏科大供試土壤背景調查如表 5(黃信融, 2009)。實驗分析屏科大供試土壤之重金屬及有機質含量，此外採集之供試土壤會先行去除所含之石礫、樹枝及雜物，置於無陽光直射且空氣流通處，自然風乾 2 至 5 天後，再經由研磨、過篩(10 mesh)及混均勻之程序，完成供試土壤前處理並裝袋密封備用。採樣地點位於國立屏東科技大學校區內，座標為 22°38'30.4"N；120°37'04.4"E，採樣地點平面圖如圖 10 所示。

表 5、屏科大供試土壤基本性質

Sample	土砂比	pH	CEC	OM	Sand	Silt	Clay	Texture Class
單位	w/w	---	meq/100g	-----	-----	-----	-----	---
屏科大	1:1	5.17	13.8	0.49	66	12	22	Sandy Clay loam

資料來源：黃信融 (2009)。



圖 10、供試土壤採樣地點

4.2.1 土壤重金屬含量

實驗先將供試土壤以鹽酸和硝酸混合，並使用微波加熱法進行消化前處理，將所得之消化液稀釋至適當體積後，再以感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)進行分析。實驗分別分析土壤中 7 種較常見重金屬之含量，包括 K、Ca、Fe、Mn、Mg、P 及 As。土壤中金屬濃度計算公式如式 19 所示。實驗計算結果如表 6 所示。

$$\text{土壤中金屬濃度(mg/kg)} = \frac{A \times V \times f \times 1000}{W \times 100 / (100 + W_{H_2O})} \quad (\text{式 19})$$

A 為檢量線求得之濃度，V 為消化液定量之體積(L)，f 為上機時之稀釋倍數，W 為樣品重(g)， W_{H_2O} 為樣品之水分含量(%)。

表 6 屏科大供試土壤重金屬含量

	K	Ca	Fe	Mn	Mg	P	As
單位	-----			mg/kg	-----		
屏科土壤	178±22	23±4	15023±361	10±0.1	65±0.9	29±0.1	ND

4.2.2 土壤有機質含量

本研究係以 Walkley-Black 濕式氧化法(Nelson and Sommers, 1982)測定屏科大供試土壤之有機質含量。首先實驗稱取 0.1 g 質體於三角瓶中，再以重鉻酸鉀與濃硫酸將有機碳氧化，接著以硫酸亞鐵滴定後計算有機質含量。土壤有機質分析步驟如圖 3 所示。

屏科大土壤係屬於紅壤，富含鐵鋁氧化物，也因此土壤顏色呈紅棕色或黑色，紅壤之有機質含量一般可達 4~6%，目前大多用於種植茶葉、鳳梨、甘蔗等農作物。而本實驗所使用之屏科大供試土壤經分析後，有機質含量為 6.65%。式 20 及式 21 為有機質含量計算公式。

$$\text{有機碳(\%)} = \frac{(\text{Fe}_b - \text{Fe}_{\text{soil}}) \times N \times 3 \times f \times 100}{\text{土樣重}} \quad (\text{式 20})$$

Fe_b 為空白樣品之硫酸亞鐵滴定量， Fe_{soil} 為樣品之硫酸亞鐵滴定量，N 為 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 當量濃度，f 為 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化有機碳之比例。

$$\text{有機質(\%)} = \text{有機碳(\%)} \times 1.724 \quad (\text{式 21})$$

4.3、覆鍍配方之特性分析

4.3.1、不同覆鍍配方對光傳輸距離及側光光強度之影響

本研究主要探討在不同的覆鍍模式及配方的條件下，對於光源傳輸距離及側光光強度之影響，實驗主要以土壤反應槽發光部位作為基準，發光部位總長度為 12 cm，因此將自製之覆膜液塗覆於光纖發光部位後，並且使用 UVA meters 監控照射之光強度，以每 2 cm 偵測一次，共 6 次，實驗結果如表 7 所示。實驗首先以 PVA 作為測試基底，測試在不同 PTFE 添加比例與覆膜液與稀釋劑比例的條件下，對於光傳輸效果之影響。結果顯示，若將外層全部剝除後(Core alone)，其平均光強度為 31.2 mW/cm²，而商業化鐵氟龍外層(Teflon clad)將可提升光強度至 40.7 mW/cm²，若以自製 PVA 膠與水比例為 25：75 及 50：50，將可進一步提升平均光強度至 44.9 及 45.1 mW/cm²，若實驗進一步添加 PTFE 溶液改質材料之折射率，由結果可知，當 PTFE 添加量提升，光纖之平均光強度可進一步提升，並且又以 50：50 較 25：75 更佳，另一方面，由實驗中發現，雖然 teflon clad、25-75 與 50-50 光源傳輸較長，但光源利用率不高，皆反射至光纖最尾端，以至於無法於側光之平均光強度所有效利用，因此本實驗將透過後續實驗，利用 PTFE 調控材料折射率與反射率，以提高光催化反應之側光光強度之有效利用性。

表 7、不同覆鍍配方對光傳輸距離及側光光強度之影響

NO. Type	1	2	3	4	5	6	平均光強度 (mW/cm ²)
Core alone	53.9	52.1	43.6	16.2	13.7	7.6	31.2
teflon clad*	53.7	52.9	44.8	37.6	28.4	26.9	40.7
25-75	63.4	62.2	49.3	38.1	29.3	27.1	44.9
50-50	63.2	62.3	49.6	38.5	29.7	27.4	45.1
25-75-0.5 mL	71.4	60.7	47.4	38.6	19.8	7.9	41.0
25-75-1 mL	81.8	50.9	48.6	27.8	19.3	15.8	40.7
25-75-2 mL	136.8	86.7	39.9	18.8	12.6	6.7	50.3
50-50-0.5 mL	151.9	103.8	98.6	37.7	25.8	9.6	71.2
50-50-1 mL	185.6	108.9	98.7	17.5	7.1	4.9	70.5
50-50 2 mL	185.9	97.6	96.5	38.6	12.7	8.9	73.4

*每 2 cm 測一次光強度，共測 6 次，以土壤反應槽為例，發光部位總長為 12 cm

* Teflon clad 為商業化鐵氟龍外層

* 25-75、50-50 為 PVA 膠與水之比例，後續再添加 0.5、1、2 mL 鐵氟龍溶液

研究進一步加入無機樹脂與氟樹脂 2 種覆膜基底種類進行光傳輸效率之比較，實驗更進一步偵測各種覆膜條件之光纖尾端之光強度，因光觸媒覆膜於光纖側面，經由側光激發，但光纖尾端透出之光源將無法有效利用於光纖側面發光部位，故而偵測尾端殘餘之光強度，有助於探討最佳覆膜條件之設計。實驗結果如表 8 所示，實驗將外層全部剝除後(Core alone)，其尾端光強度為 $1061 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，代表消耗相當多的光強度於光纖尾端，而無法利用。在以覆膜無機樹脂膠與水之比例 25:75 的條件下，以空白(無添加 PTFE 及觸媒)與添加 PTFE(20 mL PTFE/L)進行比較，實驗結果得知，在空白的條件下，在尾端光強度為 $556.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，代表光強度皆傳輸至光纖尾端，以致於前端光纖發光表面之光強度較弱，進而無法有效使光觸媒吸收光源。在添加 PTFE 後可發現，尾端光強度降至 $55.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，並有效將光照強度移至前端 2~4 cm，分別測得 $182.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $54.2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。無機樹脂 25:75+PTFE 添加觸媒後，使得前端光照強度大幅提升，由原先 $182.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 提升到 $736.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (混合)、 $413.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (分層)，另外，尾端之光強度為 $19.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (混合)、 $13.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (分層)，由此可知，覆膜後之光纖比覆膜前更能提高光源之利用率。

由 3 種覆膜基底(PVA、無機樹脂與氟樹脂)來看，無機樹脂能更平均將光源分散至 4~8cm 處，雖然氟樹脂前端光強度較高，但光源延伸性不佳，在 6cm~10cm 處一直削減至 $3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $0.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，反而無機樹脂較能夠延伸其光源。由實驗結果得知，最佳覆膜條件為無機樹脂，並以分層覆膜方式為佳，此覆膜方式可有效將光源延伸，並分佈於發光部位。另一方面，在不同的光觸媒覆膜溶液劑量的條件下，以分層的方式進行比較，可以發現，當添加較多的觸媒於覆膜溶液中，將相對增加觸媒覆鍍於光纖表面之含量，也進一步增加了前端光觸媒吸收光源之效率，而導致光源傳輸效果較差，由實驗結果得知，以無機樹脂為例，在 0.5、1.0、5.0 wt%之光觸媒覆膜溶液下，前 3 個偵測點依序為 413、87、 $30 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ；387、67、 $18 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ；430、46、 $12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，可以發現，當觸媒添加比例增加，將導致光源傳輸效率降低。因此，由本實驗結果得知光傳輸效率以無機樹脂 25:75 之稀釋比例，在 0.5 wt%之 TiO_2 之觸媒比例條件下，以分層的方式覆鍍模式，對於光源傳輸效率為最佳。

表 8、不同覆膜液基底對光傳輸距離及側光光強度之影響

操作條件 μW/cm ²		光源距離(量測次數)						尾端
		1	2	3	4	5	6	
	空白	45	29	18	16	14	16	1061
	teflon clad*	54	53	45	38	28	27	535
PVA	25:75 空白	63	62	49	38	29	27	235
	25:75 PTFE	137	87	40	19	13	7	86
	25:75 0.5% 混合	295	31	9	5	4	1	44
	25:75 0.5% 分層	180	53	18	8	3	2	31
無機樹脂	25:75 空白	41	27	25	26	17	15	557
	25:75 PTFE	183	54	22	16	12	12	56
	25:75 0.5% 混合	737	55	16	12	8	5	20
	25:75 0.5% 分層	413	87	30	16	6	5	14
	25:75 1% 分層	387	67	18	9	5	4	14
	25:75 5% 分層	430	46	12	8	5	3	11
	50:50 空白	40	35	31	26	19	18	233
	50:50 PTFE	357	122	52	30	25	20	84
	50:50 0.5% 混合	947	57	13	8	5	3	10
	50:50 0.5% 分層	483	98	38	27	12	10	9
氟樹脂	25:75 空白	46	43	35	52	22	14	153
	25:75 0.5% 混合	733	12	4	3	3	3	11
	25:75 0.5% 分層	510	114	9	4	1	1	2
	25:75 1% 分層	377	41	5	3	2	1	2
	25:75 5% 分層	267	13	1	1	0	0	2
	50:50 空白	65	44	40	41	40	27	370
	50:50 0.5% 混合	440	64	10	6	2	1	11
	50:50 0.5% 分層	407	44	4	2	1	1	4

*每 2 cm 測一次光強度，共測 6 次，以土壤反應槽為例，發光部位總長為 12 cm

* Teflon clad 為商業化鐵氟龍外層

* 25-75、50-50 為覆膜液與稀釋劑之比例，後續再添加 20 mL PTFE/L

* TiO₂ 添加比例分別為 0.5、1.0、5.0 wt%

4.3.2、不同覆鍍配方對各波長光源下之表面穿透率與反射率變化

本實驗以不同覆鍍模式及配方，探討在各波長光源下之反射率變化，實驗利用玻璃基板，浸鍍於各種實驗覆膜液中 10 秒後，以等速拉提(1 cm/s)的方式抽提出，並以 50°C 烘乾 12 小時製備而成，後續分析以反射率量測儀(UV-3600, Hitachi)分析實驗覆膜液之反射率大小，實驗結果如圖 11 所示，由結果可以得知在實驗燈源 LED-UVA(395 nm)的波長下，材料的反射率將隨著覆膜材料的不同而改變，在 PVA 膠與水比例為 25：75 的部分，反射率隨著 PTFE 溶液之添加量而增加，另一方面，在比例為 50：50 的條件下，在最高 PTFE 劑量 20 mL PTFE/L 卻沒有相對提升反射率，由此可知，在較高的膠體摻雜比例條件下，若添加較多的 PTFE 溶液將不利於光源反射於光纖內部，因此，本研究結果顯示，在 25：75 的摻雜比例條件下，反射率將可達到最佳效果，由 0.280 提升至 0.326，約提升 5%之反射率。

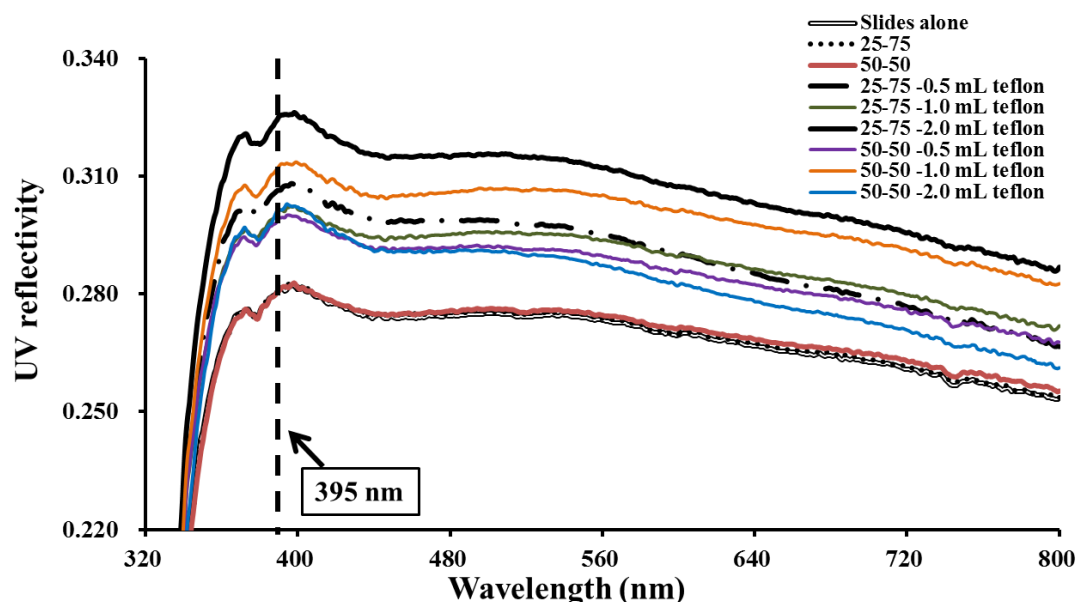


圖 11、不同覆鍍配方對各波長光源下之反射率變化(25-75、50-50 為 PVA 膠與水之比例，後續再添加 0.5、1、2 mL 鐵氟龍溶液(添加劑量即為 20、40、80 mL PTFE/L))

另一方面，以上述相同的偵測條件，進行穿透率量測的部分，實驗結果如圖 12 所示，實驗結果發現，材料之表面穿透率隨著增加觸媒添加於覆膜液中之比例(0.5、1.0、5.0 wt%)而降低，因此可以發現，若提高至 5.0 wt% TiO_2 將不利於光纖之光源由內部穿透過表面而激發觸媒，這結論與第一期計畫結果相符合，若覆鍍次數增加，將不利於光觸媒光催化效率。研究再以不同覆膜液種類進行比較，首先以 PVA 溶液(A 圖)進行不同 PTFE 溶液添加量試驗，發現穿透率隨著 PTFE 添加量增加而降低，與上述反射率結論相同，再來以無機樹脂(B 圖)與氟樹脂(C 圖)進行不同覆膜液稀釋比例與觸媒添加量試驗，結果發現，當覆膜液稀釋比例由

25:75 提升至 50:50，在無添加觸媒的條件下，兩種稀釋比例穿透率相同，但隨著觸媒添加劑量增加至 5 wt%，研究發現，50:50 之穿透率較 25:75 差，這也顯示在較高的膠體含量存在時，將包覆更多的光觸媒於光纖表面。

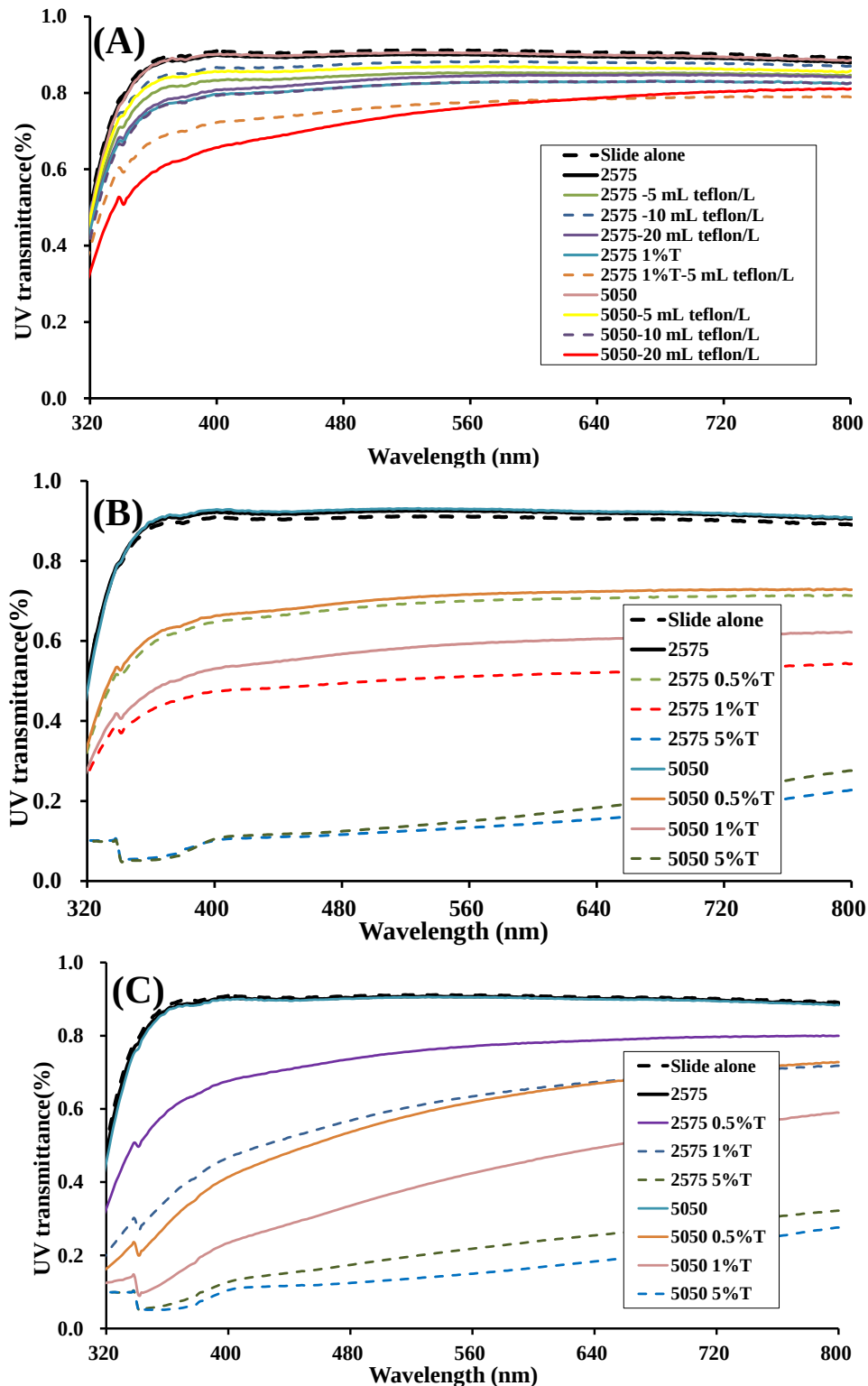
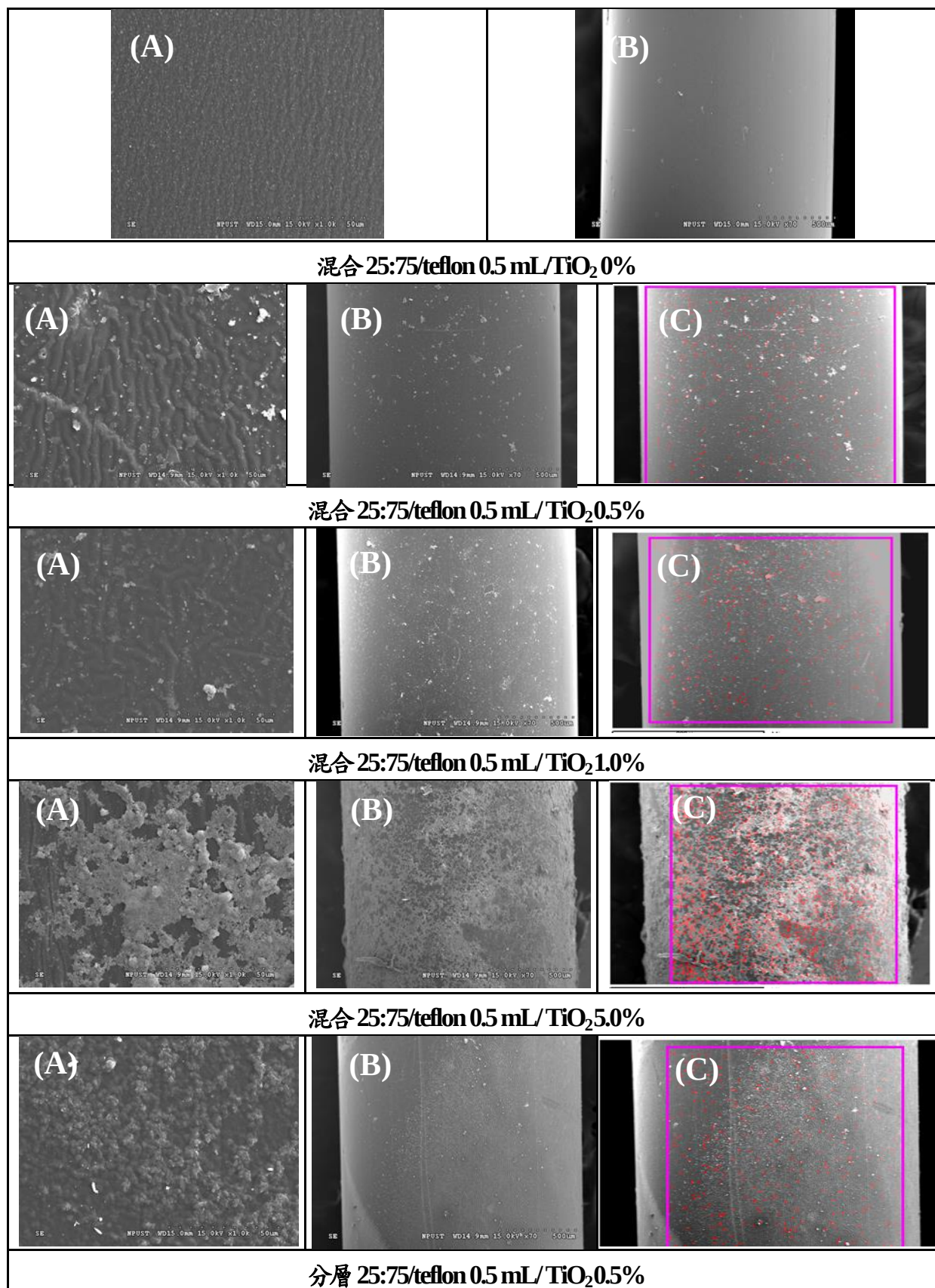


圖 12、不同覆膜液種類對各波長光源下之穿透率變化(A 圖為 PVA、B 圖為無機樹脂、C 圖為氟樹脂，25-75、50-50 為覆膜液基底與水之比例，PTFE 添加量固定 20 mL PTFE/L，覆膜液之光觸媒添加量：0.5、1.0、5.0 wt%)

4.3.3、不同覆鍍模式及配方對光纖表面覆鍍觸媒分佈性之影響

本實驗經由掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)，觀察不同覆鍍模式及配方對光纖表面覆鍍觸媒分佈情形及結構性之影響，如圖 13 所示，光纖表面圖(A)為放大倍率 1000 倍，光纖整體圖(B)為放大倍率 70 倍，而 EDS 元素分析(C)圖中所示之紅點皆為 Ti 元素之分佈情形，實驗主要以兩種覆鍍模式進行操作，分別為分層及混和覆鍍(示意圖如 3.4 節圖 5 所示)，PVA 膠(覆膜基底)與水(稀釋劑)之摻雜比例固定為 25：75，而 PTFE 溶液之添加量固定為 0.5 mL，再進行不同的 TiO_2 摻雜比例，分別為 0.5、1.0、5.0 wt%，實驗結果觀察發現，隨著觸媒摻雜比例提升，將有助於觸媒覆鍍於光纖表面含量增加，而分層與混和覆鍍結果可以發現，分層覆鍍可使觸媒達到較均勻的分佈性，後續本計畫也將進行兩種覆鍍方式的光催化去除地下水中三氯乙烯效率之探討，進而了解表面分佈性與光催化去除效率之相關性探討。經由上述初步測試結果，研究再進一步以分層塗佈法進行三種覆膜基底之光纖表面型態及膜厚進行觀察，研究固定以 25:75 之稀釋比例，並以 0.5 wt% TiO_2 觸媒劑量的條件下，觀察結果如圖 14 所示，三種覆膜基底皆可有效地將觸媒固定於光纖表面，並形成一層均勻的觸媒層，膜厚約為 6.3~6.9 μm 。

實驗進一步以 EDS 元素分析儀探討放大倍數 70 倍之光纖整體圖，觀察光纖表面之觸媒分佈情形，實驗在固定 PVA 膠與水摻雜比例為 25：75 的條件下，探討不同 PTFE 溶液與不同 TiO_2 摻雜比例之元素分佈百分比之影響，實驗結果如表 9 所示，觸媒表面所佔之 Ti 及 F 元素比例隨著添加量增加而相對提升，另一方面，在相同條件下，以分層的方式進行覆鍍觸媒，將比混合覆鍍方式更佳，在表面元素分佈百分比觀察得知，在 TiO_2 0.5 wt%將可由 1.15%提升至 4.43%，在 1 wt%方面，可由 3.22%提升至 7.82%，在 5 wt%方面，可由 34.16%提升至 44.06%，皆可有效提升 Ti 元素分佈於光纖表面上之含量。



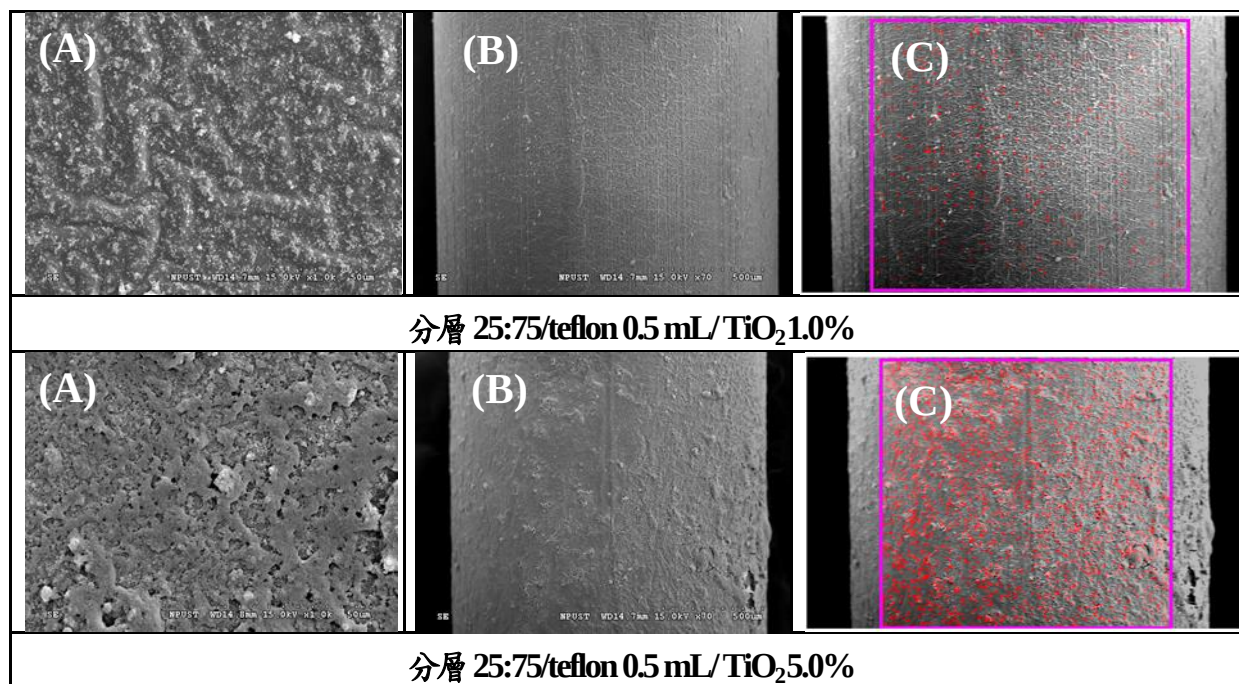
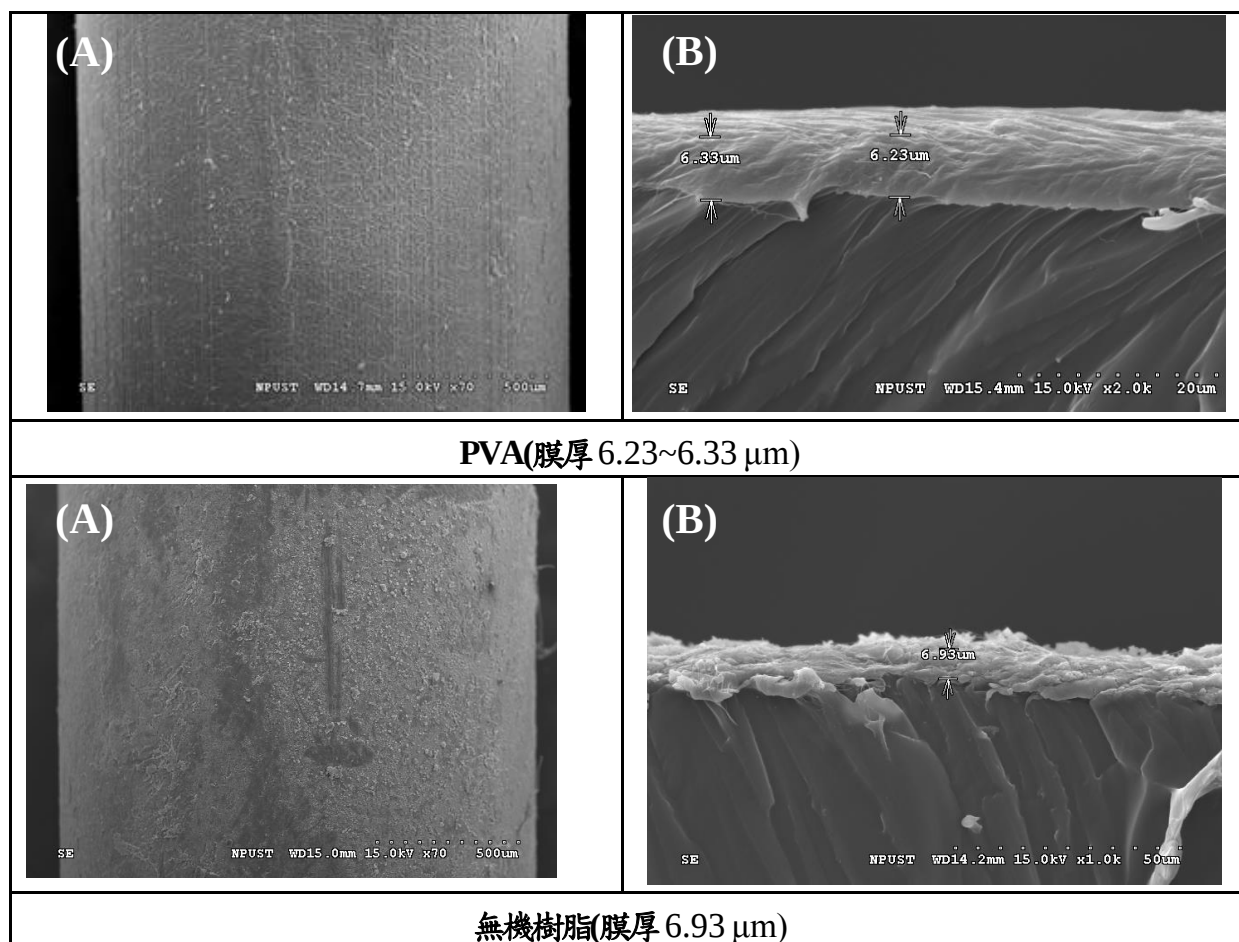
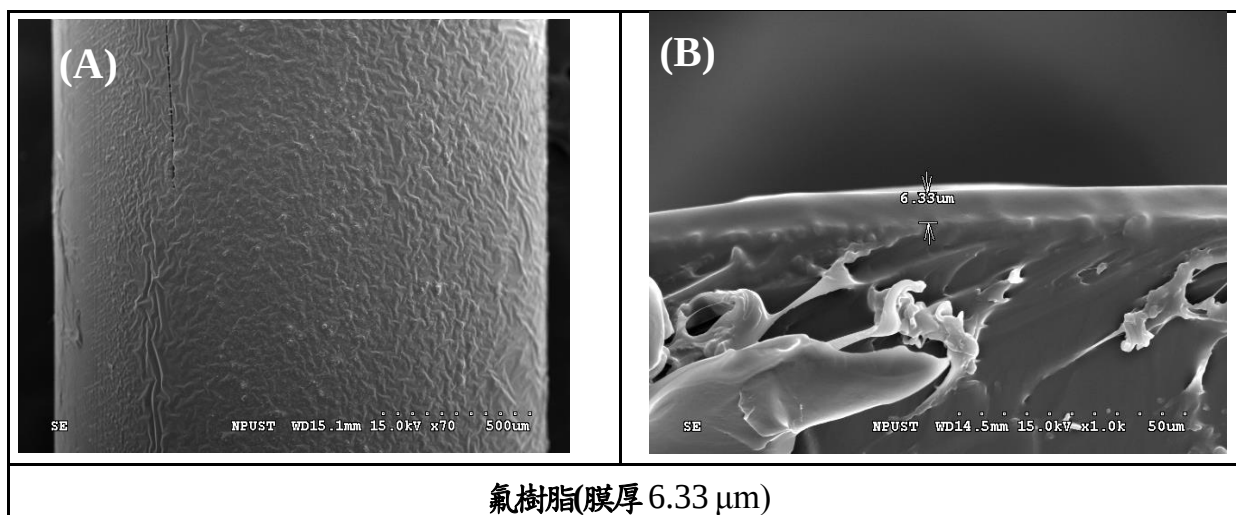


圖 13、不同覆鍍模式及配方對光纖表面覆鍍觸媒分佈性之影響 (A)表面圖(放大 1K 倍)、(B)整體圖(放大 70 倍)、(C)EDS 分析圖(紅點皆為 Ti 元素)





氟樹脂(膜厚 6.33 μm)

圖 14、不同覆膜液種類對光纖表面型態及膜厚之影響 (A) 整體圖(放大 70 倍)、(B)膜厚量測圖(20 μm 及 50 μm) (操作條件: 腹膜方式: 分層、觸媒劑量=0.5 wt%)。

表 9、不同覆鍍模式及配方對光纖表面覆鍍觸媒之 EDS 成分分析

操作條件	Weight(%)			
	C	O	F	Ti
混合 25:75/teflon 0.5 mL/T0.0%	50.1	39.51	10.39	0
混合 25:75/teflon 0.5 mL/T0.5%	48.38	41.11	9.37	1.15
分層 25:75/teflon 0.5 mL/T0.5%	46.89	40.92	7.77	4.43
混合 25:75/teflon 0.5 mL/T1.0%	46.45	40.09	10.23	3.22
分層 25:75/teflon 0.5 mL/T1.0%	46.15	43.6	2.42	7.82
混合 25:75/teflon 0.5 mL/T5.0%	22.11	39.74	3.99	34.16
分層 25:75/teflon 0.5 mL/T5.0%	20.43	33.57	1.95	44.06
混合 25:75/teflon 1.0 mL/T5.0%	33.62	36.86	15.28	14.24
混合 25:75/teflon 2.0 mL/T5.0%	28.01	30.51	19.41	22.07

* 25-75、50-50 為 PVA 膠與水之比例，後續再添加 0.5、1、2 mL 鐵氟龍溶液

4.4、覆膜光纖光降解及光催化效率之影響

4.4.1、不同光照強度對光纖光降解效率之影響

本實驗探討不同光照強度對於光纖光催化程序去除三氯乙烯之影響。研究以可調式電源模組控制 2 種 LED 之功率進行探討，分別為 10W 及 20W，光照強度由 UVA meter 偵測於 LED 燈源聚光處前方 2 公分，10W 測得光照強度為 5.81 mW/cm²，而 20W 測得光強度為 11.4 mW/cm²，在光纖表面透光部位的光強度每 2 cm 偵測一次，由靠近燈源端開始偵測 6 次共 12 cm，10W 每段測得光照強度為 413、87、30、16、6.0、5.0 μW/cm²，20W 測得每段光照強度分別為 880、280、91.2、23.2、10.8、7.6 μW/cm²，2 種光源波長皆為 395 nm。研究以最佳覆膜配方進行 2 種光照強度對於 TCE 去除效率之比較，覆膜基底稀釋比例為 25:75，觸媒添加比例為 0.5 wt%TiO₂，PTFE 添加量為 20 mL PTFE/L，覆膜方式為分層覆鍍，實驗時間為 2 個小時。實驗結果如圖 15 所示，以石英砂為模擬土壤時，在土壤血清瓶於 A、B、C 點進行處理前後之取樣分析。實驗結果得知，10W LED 去除三氯乙烯之效率分別為 63.5、31.4、29.8%，20W LED 方面則分別為 62.2、37.4、33.5%。由實驗結果發現，提高 LED 功率(提升光照強度)可有效延伸光源傳輸距離並增加光纖遠端距離之光催化處理程序去除三氯乙烯效率，A 點取樣點並未隨著光照強度增加而提升，而 B、C 取樣點之去除效率隨著燈源光照強度由 5.81 提升至 11.4 mW/cm² 而增加，因此可以證明，光照強度對於光催化效率是相當重要的影響因子。

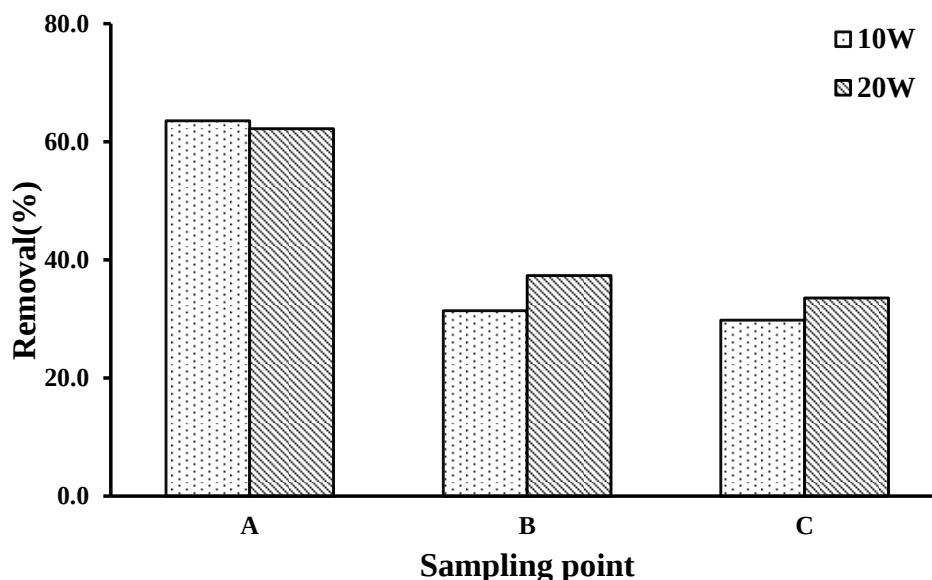


圖 15、光照強度對於光催化去除三氯乙烯效率之影響。燈源 10W 光照強度 5.81 mW/cm²、燈源 20W 光照強度 11.4 mW/cm² (操作條件：覆鍍方式：分層、25-75 覆膜液與稀釋劑之比例；PTFE 溶液添加量固定為 20 mL/L；TiO₂ 劑量固定為 0.5 wt%；覆膜液種類：無機樹脂、溶液 pH 值=7、處理時間：2 小時、溫度：25 °C)。

4.4.2、不同覆鍍配方對光纖單獨光降解效率之影響

本實驗首先以 PVA 進行不同的覆鍍配方作為覆膜溶液，在不同 PTFE 溶液添加的條件(20、40、80 mL PTFE/L)下，探討光纖內芯在經過不同配方之覆膜液包層後，進行單純光降解試驗，對於液相三氯乙烯的去除效率。實驗光源選用 395nm 之 10W UVA-LED，照射於光纖管中，實驗將自行配製 TCE 模擬原水，起始濃度為 1 mg TCE/L，實驗以批次式進行，於處理前後進行採樣，採樣口設計 A、B、C 三點(示意圖可參閱 3.4 節圖 6)，主要目的用於評估光源傳輸距離之去除效率。實驗結果如圖 12 所示，在 A 點採樣口去除效率由圖中覆鍍方式左至右，TCE 去除效率分別達到 26.6、27.1、27.5、28.0、29.1、29.3、31.9、36.2、37.1、37.5%，在 B 點採樣口方面，去除效率分別為 14.2、25.9、26.7、26.5、27.4、27.6、29.2、31.7、30.5、32.9、27.3、28.1%，在 C 點採樣口方面，去除效率分別為 10.6、24.4、24.8、25.1、22.7、26.8、23.0、29.3、16.0、23.1、25.1、24.8。實驗結果與 4.2 節之光傳輸距離及側光光強度偵測可以相呼應，隨著側光強度增強，去除效率也隨之提升，25：75 摻雜比例的 B 點及 C 點採樣口 TCE 去除率皆較平均，這也代表在 4.3 節反射率試驗中發現，在 25：75 之摻雜比例反射率較佳，有助於光源傳輸於光纖當中，均勻的折射於光纖表面，但在本實驗中發現，TCE 去除效率卻沒有 50：50 佳，這個現象初步判斷 25：75 雖然有效的延伸光源傳輸距離，但本試驗光纖長度為 12 cm，在有效光源距離利用效率，將是 50：50 可以得到最佳的成果，但另一方面，由圖 16 可以得知，當 PVA 膠與水比例為 50：50 時，採樣口 B 與 C 的 TCE 去除效率皆偏低，這也代表先前 4.3 節各波長反射率試驗中所推論，在較高的膠體摻雜比例條件下，若添加較多的 PTFE 溶液將不利於光源反射於光纖內部，因此，由目前數據可以得知，在 50：50 摻雜比例並添加 0.5 mL PTFE 溶液將可達到最均勻及最佳的 TCE 去除效率，A、B、C 採樣口分別可達到 36.2、31.7、29.3%。

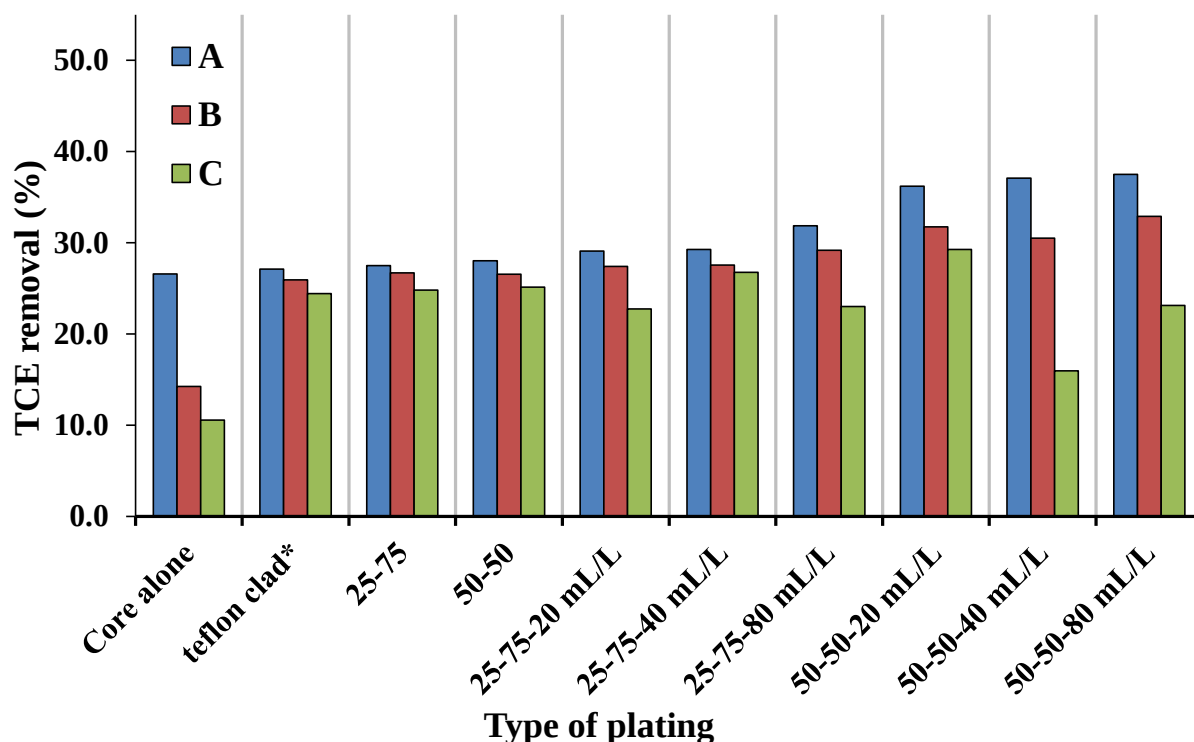
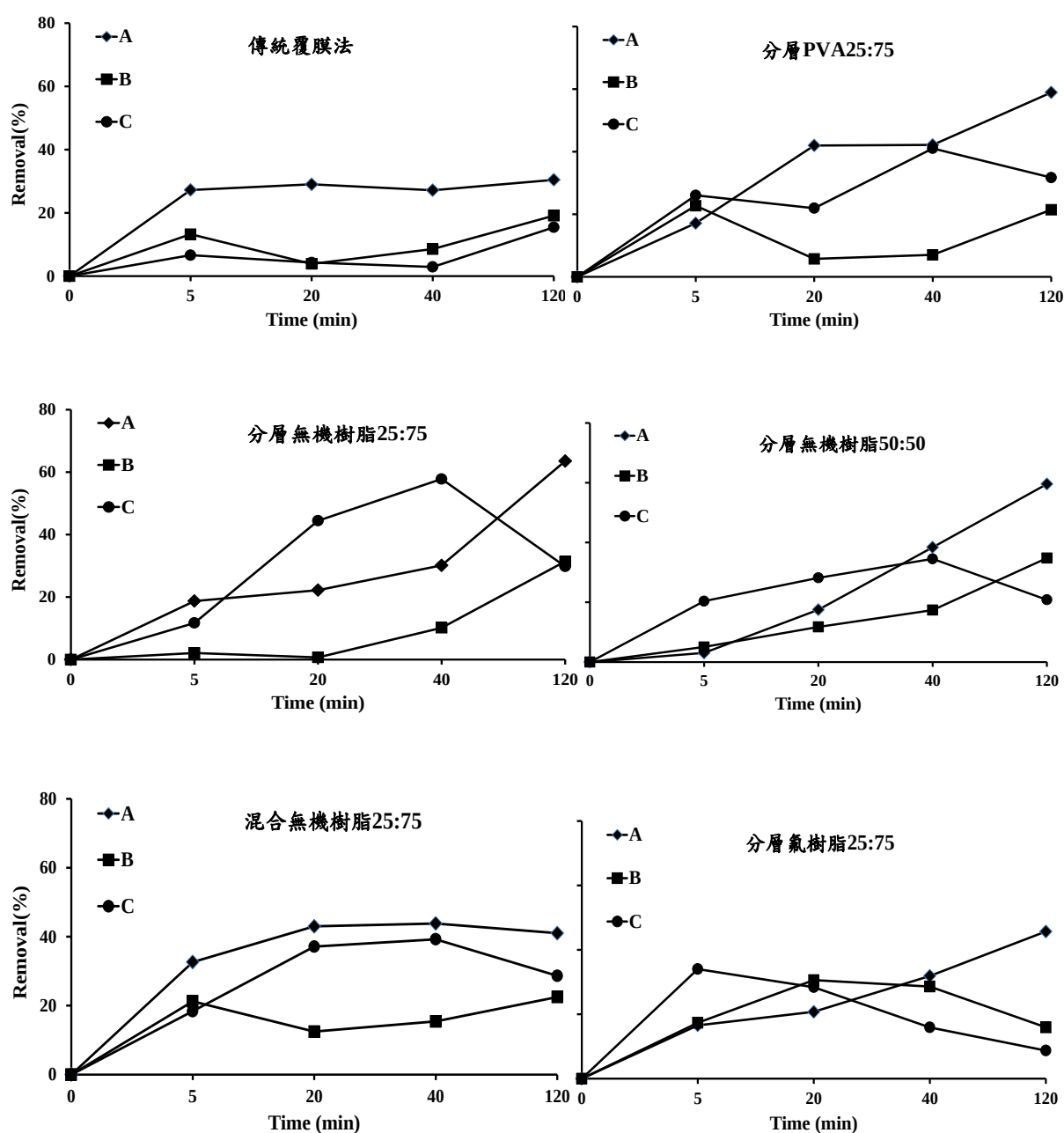


圖 16、不同覆鍍配方對光纖光降解 TCE 效率之影響(Core alone：將光纖商業化 PVC 外層及 PTFE 外層剝除，剩餘光纖內芯；teflon clad*：將光纖商業化 PVC 外層剝除，剩餘 PTFE 外層及內芯；25-75 及 50-50：PVA 膠與水之比例；PTFE 溶液添加量 20、40、80 mL PTFE/L)

4.4.3、不同覆膜液配方對光纖光催化效率去除 TCE 之影響

研究經上述單獨光降解試驗作為研究基礎，進一步以三種覆膜液(PVA、無機樹脂、氟樹脂)作為基底進行光催化試驗去除三氯乙烯之試驗。實驗以批次式進行，以土壤血清瓶作為反應槽，石英砂作為模擬土壤，在實驗時間 0、5、20、40、120 min 進行取樣，採樣口設計 A、B、C 三點(示意圖可參閱 3.4 節圖 6)。實驗光源選用 395nm 之 10W UVA-LED，照射於直徑 2 mm 之 POF 光纖管中，實驗將自行配製 TCE 模擬原水，起始濃度為 1 mg TCE/L， TiO_2 劑量固定為 0.5 wt%，PTFE 溶液添加量固定為 20 mL/L。實驗結果如圖 17 所示，若以直接靜置(不經任何處理)的空白基礎試驗下，在 2 個小時的處理時間後，3 個採樣點 TCE 去除效率皆為 10% 以下，另一方面，若以傳統覆膜法(即為覆膜介質為水)之覆膜光纖在 A、B、C 去除效率分別為 30.5、19.1、15.3%，研究進一步以分層的覆膜方式進行試驗，在三種覆膜基底與稀釋劑比例為 25:75 的條件下，可以發現採樣點 A、B、C 之去除效率，PVA 為 58.9、21.4、31.7%；無機樹脂為 63.5、31.4、29.8%；氟樹脂為 45.7、15.9、8.7%，另一方面，以混合的覆膜方式進行試驗，在相同的稀釋比例(25:75)條件下，PVA 為 13.3、6.9、8.7%；無機樹脂為 41.0、22.5、28.6%；

氟樹脂為 33.8、13.1、23.5%，由上述實驗結果得知，以新穎覆膜液進行光纖覆鍍，確實可有效提升光催化效率，而覆膜方式又以分層較混合為佳。研究再進一步探討稀釋比例的不同對於光催化效率的影響，以 50:50 進行試驗，可以發現採樣點 A、B、C 之去除效率，PVA 為 43.8、19.9、7.3%；無機樹脂為 59.6、34.8、20.8%；氟樹脂為 35.9、33.6、22.1%，另一方面，上述條件之光纖光催化 TCE 濃度變化如表 10 所示。由此可知，光催化效果並不會隨著覆膜比例的增加而提升，以 SEM&EDS(詳如章節 4.3.3)結果來說，當覆膜比例增加，於光纖表面之覆膜層會相對較厚，並且增加 TiO_2 之覆膜量，當增加過多時，將不利於光催化之光源傳輸以及處理效率。由上述實驗結果得知，以 25:75 覆膜比例，並以分層的覆膜方式進行光催化處理效率最佳，其中無機樹脂覆膜液光催化效果優於其他 2 種覆膜液。



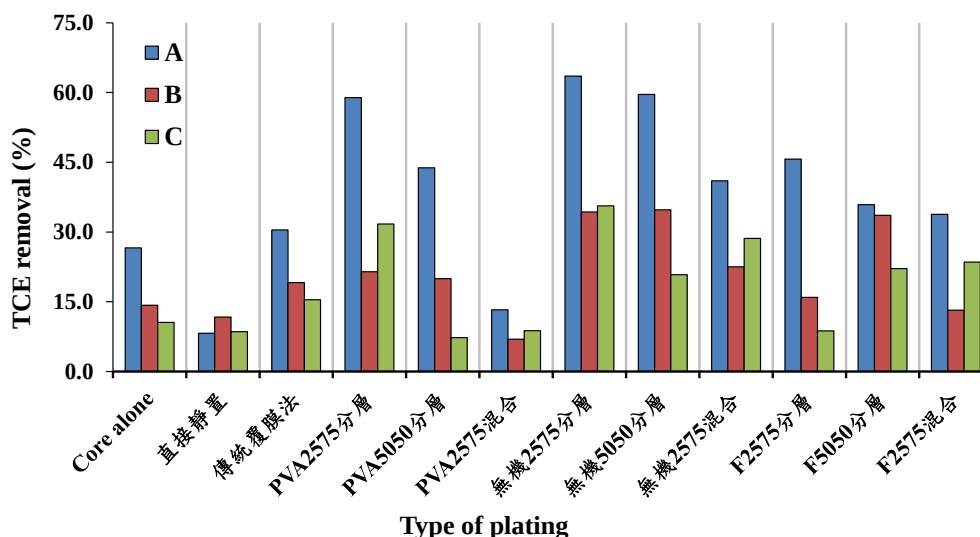


圖 17、不同覆膜液種類及配方對光纖光催化去除 TCE 效率之影響(Core alone：將光纖商業化 PVC 外層及 PTFE 外層剝除，剩餘光纖內芯；直接靜置：不經任何處理；25-75 及 50-50：覆膜液與稀釋劑之比例；PTFE 溶液添加量固定為 20 mL/L；TiO₂ 劑量固定為 0.5 wt%；覆膜液種類：PVA、無機膠(樹脂)、氟(F)樹脂)

表 10、不同覆膜液種類及配方對光纖光催化之 TCE 濃度變化

處理方法	取樣口	處理前 TCE 濃度(mg/L)			處理後 TCE 濃度(mg/L)		
		A	B	C	A	B	C
直接靜置		1.00	1.00	1.00	0.91	0.88	0.91
傳統覆膜法		1.07	1.17	1.14	0.74	0.94	0.96
PVA2575 分層		1.00	1.00	1.00	0.40	0.78	0.67
PVA5050 分層		0.81	1.38	1.21	0.44	1.10	1.12
PVA2575 混合		0.90	1.13	0.91	0.78	1.05	0.83
無機膠 2575 分層		1.18	1.18	1.18	0.42	0.77	0.75
無機膠 5050 分層		1.18	1.18	1.18	0.47	0.76	0.93
無機膠 2575 混合		1.18	1.18	1.18	0.69	0.91	0.84
F2575 分層		1.13	1.13	1.13	0.61	0.95	1.03
F5050 分層		1.20	1.20	0.92	0.76	0.79	0.71
F2575 混合		0.93	0.93	0.93	0.61	0.81	0.71

4.4.4、光催化處理程序之氫氧自由基生成效率($R_{OH,UV}$)

本實驗探討光催化處理程序之氫氧自由基生成效率，研究以最佳的覆膜配方計算其在土壤血清瓶反應槽當中，以不同深度(取樣點 A、B、C)之氫氧自由基生成效率，實驗以對氯苯甲酸($pCBA$)與氫氧自由基反應速率較快($k_{OH} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$)之特性，推估出氫氧自由基的轉換效率($R_{OH,UV}$)。因此本實驗之光纖所散發之光照強度經 UVA meter(CHY 732, 可量測波長 320nm ~ 400nm)，光纖長度共 16 公分，以每 2 cm 距離量測一次後，取平均值為 0.17 mW cm^{-2} ，再乘以時間(sec)即得光通量(H)，單位是 mJ cm^{-2} ，將光通量作為 X 軸，並將光催化所得 $pCBA$ 降解率取自然對數作為 Y 軸，所求得斜率(k 值)，實驗結果如圖 18 與圖 19 所示，再將 k 值除以氫氧自由基與 $pCBA$ 之反應速率 $k_{OH,pCBA} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ，即可求得氫氧自由基濃度($R_{OH,UV}$)，在取樣點 A、B、C 之 k 值分別為 $-3\text{E-}4$ 、 $-1\text{E-}4$ 與 $-9\text{E-}5$ ，計算氫氧自由基濃度結果如圖 19 所示，在最佳覆膜配方條件下，氫氧自由基濃度依序為 60000、20000、10000 $\text{M s cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ，由實驗結果得知，以最佳覆膜條件進行之土壤反應瓶試驗，在不同深度的條件下相比，確實能受到 395 nm 波長之 LED-UVA 燈源所激發而產生電子電洞對，進行連鎖反應後生成強氧化力之氫氧自由基，並且能隨著光纖光源強度延伸降低而減少氫氧自由基產生效率。

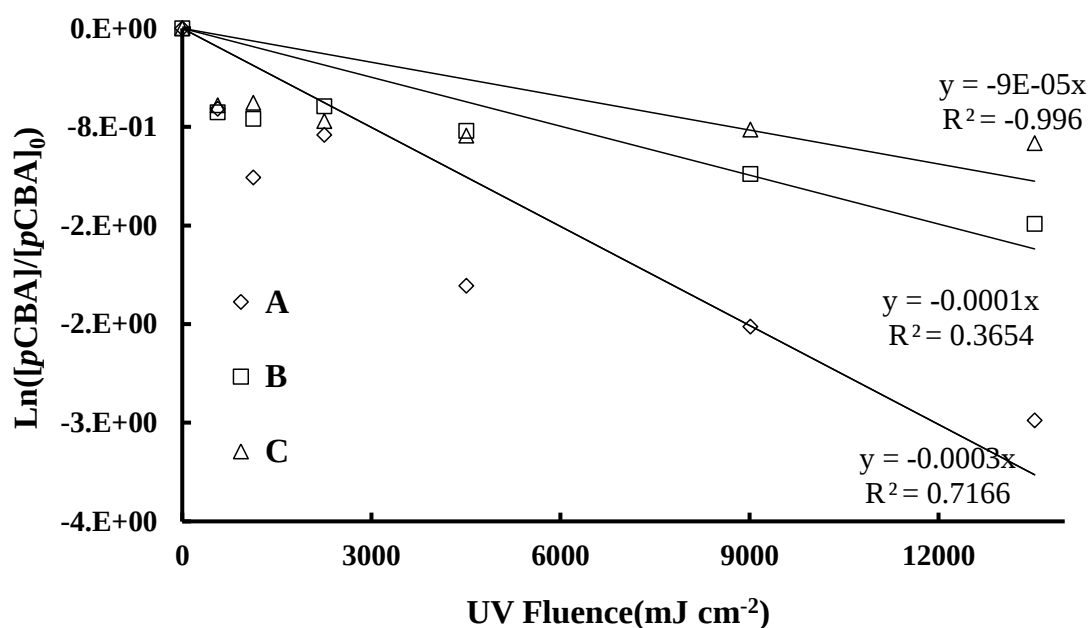


圖 18、光通量對於光纖光催化處理程序降解 $pCBA$ 效率之影響。(操作條件： $pCBA$ 濃度： $0.30 \mu\text{M}$ 、25-75 覆膜液與稀釋劑之比例；PTFE 溶液添加量固定為 20 mL/L ； TiO_2 劑量固定為 $0.5 \text{ wt\%}$ ；覆膜液種類：無機膠(樹脂)、覆鍍方式：分層、溶液 pH 值=7、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

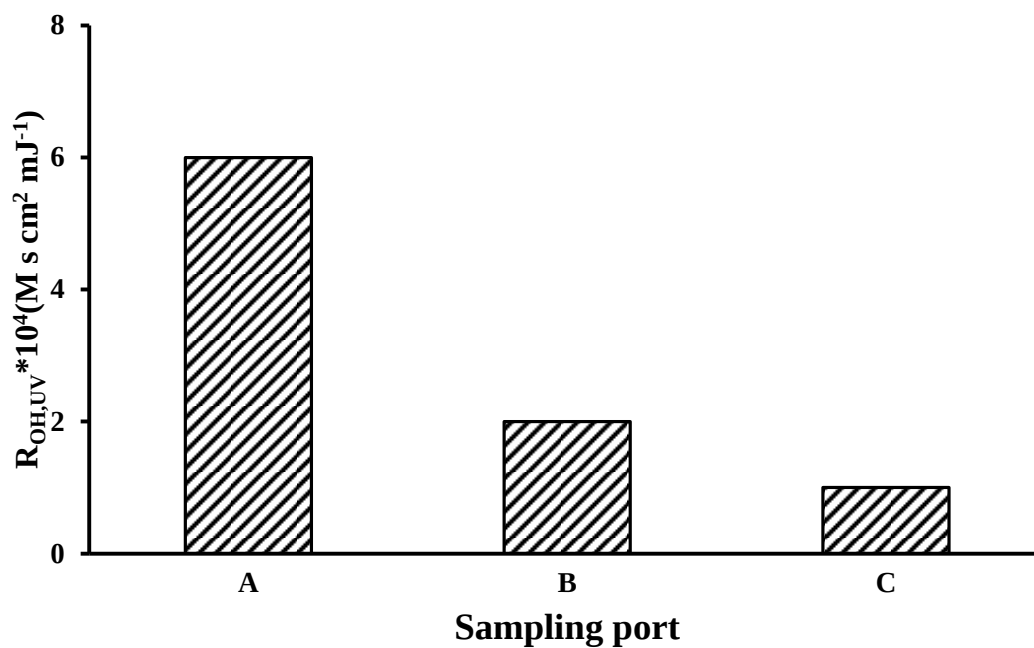
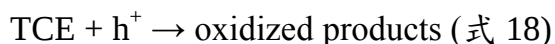
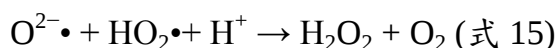
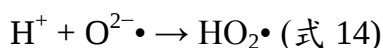
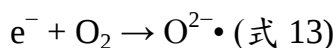
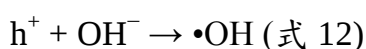


圖 19、地下水深度對於光催化轉換氫氧自由基效率之影響。(操作條件：*p*CBA 濃度：0.30 μ M、25-75 覆膜液與稀釋劑之比例；PTFE 溶液添加量固定為 20 mL/L；TiO₂ 劑量固定為 0.5 wt%；覆膜液種類：無機膠(樹脂)、覆鍍方式：分層、溶液 pH 值=7、處理時間：2 小時、溫度：25 $^{\circ}$ C)。

4.4.5、新穎覆鍍光纖應用於 COFB 透水性反應牆處理地下水中 TCE、氯離子、總有機碳之影響

本實驗光催化反應去除 TCE 之反應途徑推估如下列所示(式 11~18)，當觸媒接受可激發之光源，受到激發後，在觸媒表面會產生電子電洞對(式 11)，而電洞會與水中或觸媒表面之 OH⁻反應產生氫氧自由基(式 12)，另外電子會與水中氧氣產生超氧自由基(式 13)，然而水中 H⁺再與超氧自由基反應生成 HO₂•(式 14)，而式 15 與式 16 則是持續在觸媒發生反應，然而，反應中•OH 與電洞(h⁺)具有強氧化能力，將 TCE 氧化後形成副產物(式 17、式 18)。



由於光催化 TCE 所產生的副產物主要為 DCAC，因此，Nishikiori 等學者(2010)特別對於光觸媒 TiO₂ 與 DCAC 之反應進行研究，結果發現，當觸媒表面為疏水性質(hydrophobic)時，DCAC 會被轉變成為 dichloroacetic acid (DCAA)，UV 光可以將 DCAA 再繼續降解為光氣、CO₂ 和 CO。當觸媒表面為親水性質(hydrophilic)時，DCAC 則主要被轉變成為二氯醋酸根陰離子(dichloroacetate anion)，之後則會再被降解為氯仿(chloroform)。學者 Ou and Lo (2007)將主要二氧化鈦光催化三氯乙烯之反應途徑整理如圖 6 表示。

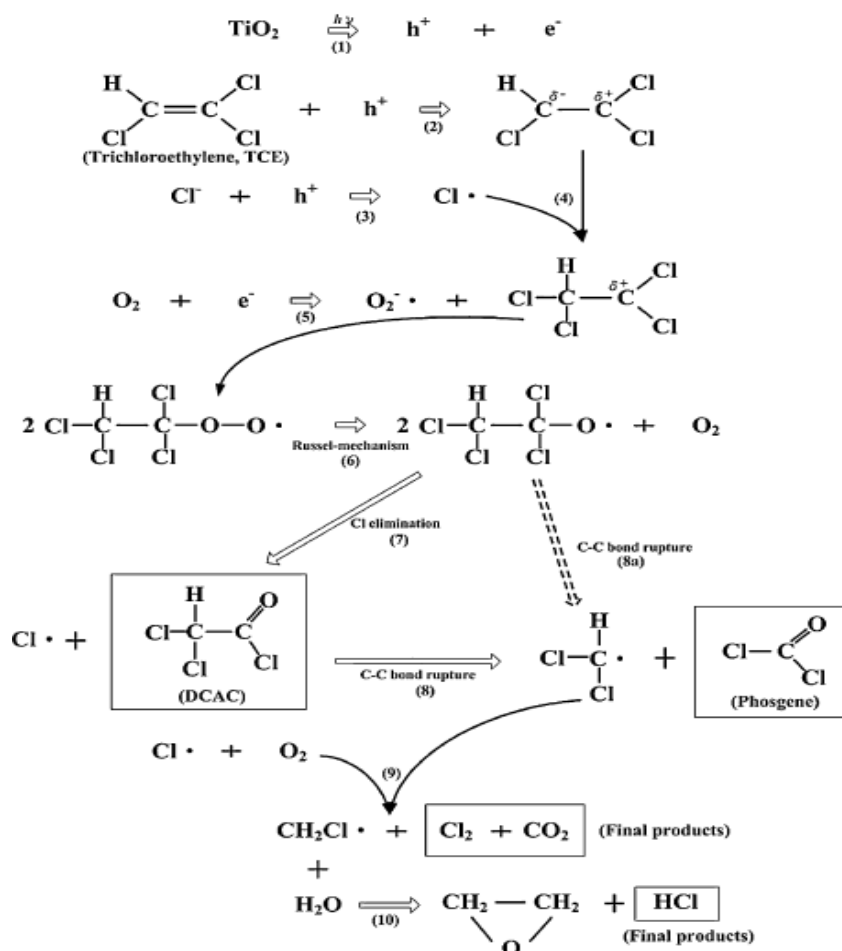


圖 20、TCE 降解反應途徑(Nishikiori et al., 2010)

本實驗針對上述之三氯乙烯降解反應圖進行總有機碳(TOC)與三氯乙烯去除，以及氯離子生成之相對關係圖，以最佳覆膜條件(無機樹脂 25:75、分層覆鍍、20 mL PTFE/L、0.5 wt% TiO_2)探討三者與三氯乙烯之變化，實驗結果如圖 21 所示。實驗以最佳操作條件 14 mm 直徑之光纖進行光催化，實驗操作時間為 3 天，水力停留時間為 3 天，每天將針對採前端取樣點 A 與經過 COFB 透水性反應牆之取樣點 B 進行取樣，實驗結果顯示，氯離子(Cl^-)生成將隨著 TCE 之去除率提高而增加，另一部分，也有其他學者研究指出，TCE 受到光催化之處理，氯離子會隨著光照時間的增加而提高，這也表示 TCE 確實有受到光催化之降解(Alexander et al., 2008；Choo et al., 2008)，實驗結果發現，在 1~3 天處理時間中，TCE 與 TOC 去除效率由原先不經 COFB 處理 30.6 及 58.0%提升至 69.1 及 74.6(day1)、73.0 及 78.2%(day2)、以及 76.5 及 78.8%(day3)之效率。另一方面，氯離子(Cl^-)生成 0-3 天之初始值依序為 0.45、0.33、0.06、0.17 mg/L，經由 COFB 處理後，後端取樣點氯離子濃度提升至 1.15、1.26、0.82、1.01 mg/L，另一方面，上述條件之光纖光催化最佳覆膜條件對於 TOC 去除、氯離子生成之濃度變化如表 11 所示。此實驗結果也再次證明光催化將更有效的將 TCE 降解為最終產物。

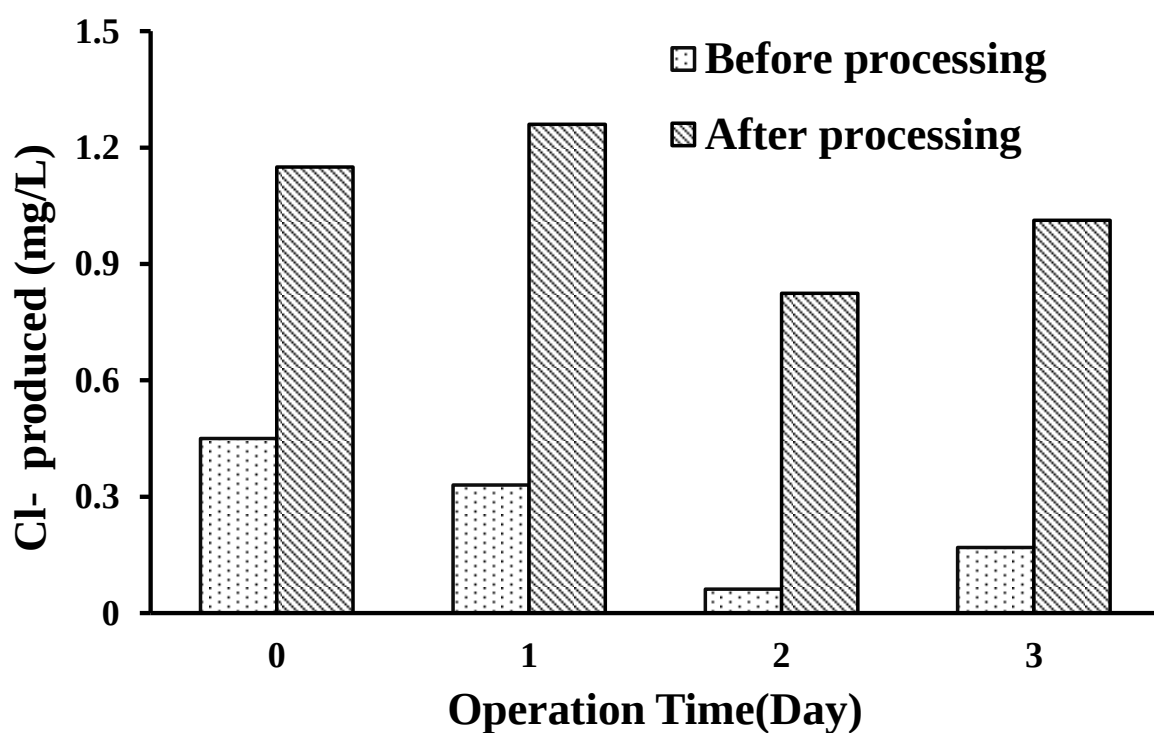
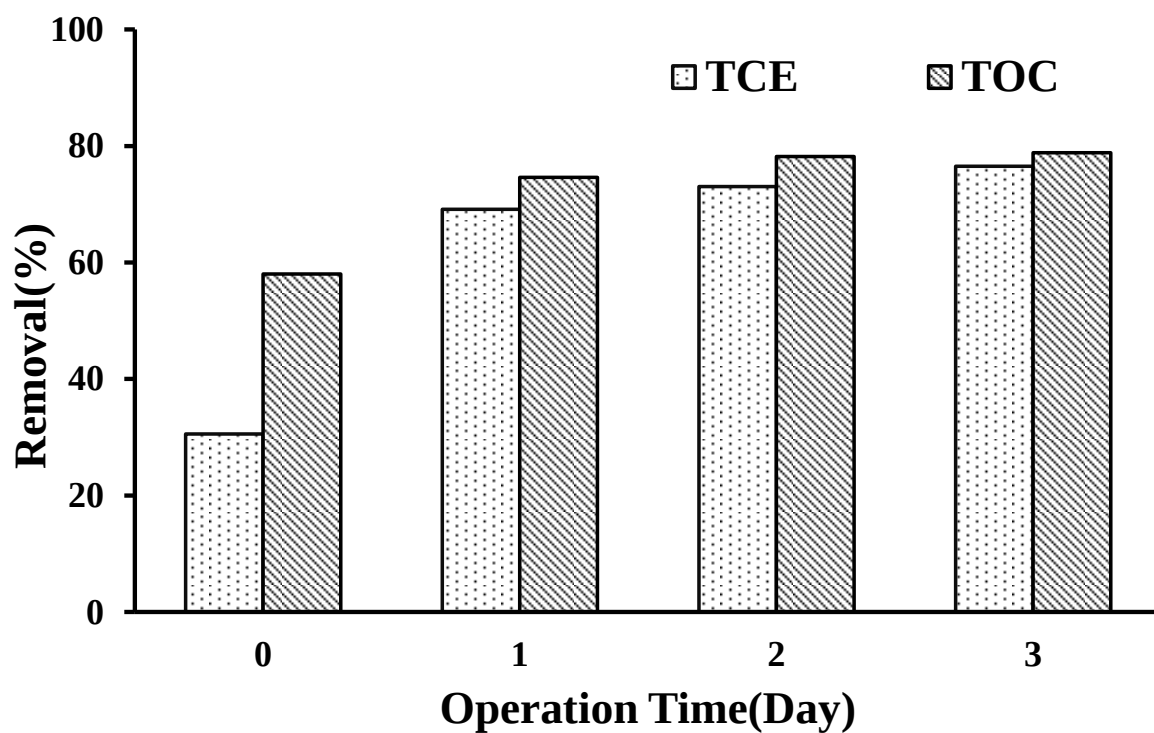


圖 21、最佳覆膜條件對於 TCE 以及 TOC 去除、氯離子生成之關係圖(操作條件：TCE 濃度 1 mg/L，光纖直徑 14 mm，燈源種類 20 W，光纖種類 QOF，處理時間 3 天，溫度 25°C)

表 11、最佳覆膜條件對於 TOC 去除、氯離子生成之濃度變化

分析項目 day	TOC(mg/L)		Cl ⁻ (mg/L)	
	處理前	處理後	處理前	處理後
0	16.41	6.89	0.45	1.15
1	11.91	3.02	0.33	1.26
2	12.57	2.74	0.06	0.82
3	10.99	2.33	0.17	1.01

4.5、實驗成本初步評估

本實驗進行初步成本評估，以估計本實驗系統應用於實場運用時，所需花費之成本。本研究以新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆(permeable reactive barrier, PRB)系統處理地下水中之三氯乙烯(TCE)，探討採用多支光纖集束，在最佳的覆膜液配方條件(覆鍍方式：分層、25-75 覆膜液與稀釋劑之比例；PTFE 溶液添加量固定為 20 mL/L；TiO₂ 劑量固定為 0.5 wt%；覆膜液種類：無機樹脂)下進行試驗，處理系統應用於模擬土壤箱中，對於 TCE 去除效率之影響。

假設受污染場址之土壤地下水之長、寬、高面積為 60×15×20 m(以本 COFB 透水性反應牆模擬系統放大 100 倍之污染場址)，總處理土方估計為 18000 m³，水力停留時間設定為 2~4 個月(處理期程)，在流經處設置一道透水性反應牆，以最佳操作條件直徑 14 mm 塑膠光纖進行初步成本估算，反應牆估計需埋入 500 支光纖進行處理，首先進行最佳條件之覆膜液配製，將裸露光纖以分層塗覆法，先將無機樹脂(摻雜 20 mL PTFE/L)之覆膜液以噴槍均勻噴塗於光纖表面，再將配製好之光觸媒溶液(0.5 wt% TiO₂)噴塗上去，再進行後續 50°C 烘乾 24 小時，即可作為實驗覆膜光纖備用。並搭配埋入光纖之方法首先鑽出一個約大於 14 mm 直徑之圓洞，假設欲處理深度為 20 m 之受污染土壤地下水，以一條 20 m 長之光纖，在光纖尾端以重物垂放入底部。另一方面，在光纖上端設置 20W LED 搭配聚光系統與散熱系統，實驗器材成本初估結果如表 12 所示。

本實驗之光纖於 103 及 105 年度模擬土壤實驗結果得知，測得有效影響範圍為半徑 2.5 cm，因此可以得知 1 條光纖於土壤中可有效處理直徑約 5 cm 之污染地下水。假設以每 3 cm 為光纖間隔，設置 500 個點，形成一道反應牆進行處理。實驗器材耗電成本估算如表 13，以本實驗為例，所消耗之電量成本，預估可達到 70%以上之去除效率，因本模擬實驗以 3 天水力停留時間進行操作，故若依實際地下水 2~4 個月之水力停留時間來進行處理，將可再進一步提升處理效率。若進

一步針對傳統處理技術與本 COFB 反應牆系統進行成本效益評估比較，比較結果如表 14 所示，若將處理土方面積設定為 18000 m^3 ，本系統在處理期程可以縮短至 2~4 個月，本系統利用地下水流動特性，地下水流動距離一般而言約 0.5~1 m/天，地下水由壓力高處往低處流，故後續選擇本系統反應牆之設置位置也是一關鍵重點，另於處理費用方面縮減至 469 元/ m^3 ，與其他傳統處理技術相比都有成本效益上的優勢，若將後續本系統可研發至一組光源導入多支光纖，或將電源模組更新為一對多的模式，並且研究設備維護得宜，LED 相關器材使用壽命長，成本將可再大幅降低。

在後續維護及保養部分，本系統設計以高功率 LED 進行處理，若散熱模組運作恰當，有效的將 LED 燈源(晶粒)之熱能散失，LED 燈源壽命約為 5000-10000 小時，當發現燈源發光效率降至原先 70%，代表光衰嚴重，必須立即更換燈源並保養，否則大致上無須進行其他維護。本新穎光纖光催化系統主要維護的部分為 LED 光源，參考高雄市政府工務局新建工程處於 2015 年指出，LED 燈源節電高達 50% 以上，壽命為傳統燈源的 10 倍以上，在無外在因素干擾下幾乎是免維護。使用壽命長，在安全的操作環境下可達到 100,000 小時的壽命，即便是在 50 度以上的高溫，使用壽命還有約 40,000 小時，在學術研究報告中也有相同數據說明(蔡俊欽，2009)，但本研究考慮 LED 於實場運用之環境溫度及條件，因此保守評估 LED 壽命為 5,000-10,000 小時。另一部分，若光觸媒因長時間處理，而效率降低，只需重新在光纖表面噴圖即可，因此耗用成本極小，也可忽略不計。本處理技術係為第四期模擬現地之開發研究，主要為提升光觸媒覆鍍效率及均勻分佈性，並提升光源傳輸距離，進而增加光催化處理效率，相關實際應用上之成本效益，包括長時間之處理效率評估，亦仍有待後續研究計畫進行計算和評估。

表 12、實驗器材成本

成本效益評估	品項	單價	所需數量	總金額(元)
實驗器材成本	光纖(14 mm)	700 元/1 m	10000 m	7,000,000
	LED 電源模組	350 元/組	500 組	175,000
	20W LED	750 元/個	500 個	375,000
	散熱裝置	900 元/組	500 組	450,000
	TiO ₂ 觸媒	1500 元/500 g	5000 g/10 罐	15,000
	無機樹脂	450 元/1 kg	100 kg	45,000
	PTFE 溶液	28,000 元/1 L	1 L	28,000
	總共花費(元)	8,088,000 元		

表 13、實驗器材耗電成本

成本效益評估	品項	消耗功率(W)	運作時間 (小時)	耗電量 (度)	總金額 (元)
實驗器材 耗電成本	LED 電源模組	25 kW/500 組	2880	72,000	288,000
	20W LED	10 kW/500 顆	2880	28,800	115,200
	散熱裝置	1.5 kW/500 組	2880	4,320	17,280
	總共花費(元)	420,480 元			

註：NT\$ 4/KWh (台灣電力公司)

註：處理期程預估 2~4 個月，耗電成本部分已最大值 4 個月進行估算

表 14、新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆與傳統地下水處理技術成本效益評估比較

	廠址類型	場址面積(m ²)	污染土方(實際值, m ³)	處理土方估計(m ³)	土壤地下水污染物	土壤污染改善工法	總期程(月)	總成本	單位總成本(元/m ³)
1	工廠	14,096	520	8,952	砷;總石油碳氫化合物/順-1,2-二氯乙烯;三氯乙烯	排土法;客土法,其他:翻轉稀釋法	11	6,500,000	726
2	工廠	27,191	N.A.	17,269	鉻;鋅;鎳;1,2-二氯乙烷	地下水抽出處理;現地化學氧化	24	49,900,000	2,890
3	模擬污染場址	-	-	18,000	三氯乙烯	光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆	2~4	8,508,480	473

註：污染土方為實際受污染之土壤；處理土方為經評估需處理之土壤

(資料來源：行政院環境保護署，105 年土壤及地下水污染整治費徵收制度檢討暨調整、規劃計畫第三期)

第五章 結論與建議

本實驗以 3 種覆膜液(PVA、無機樹脂、氟樹脂)作為覆膜液基底，搭配不同稀釋比例(25:75 及 50:50)，並探討不同聚四氟乙烯(PTFE)之添加量，進而作為光纖內芯之包覆層，主要目的為提升光源傳輸距離及觸媒附著力之強度，並且能提升觸媒覆鍍於光纖上之分佈均勻性及結構性。實驗首先進行光纖基本特性分析，在 SEM&EDS 儀器分析方面，藉由分層與混合支覆鍍模式，探討光纖表面觸媒分佈性與元素含量百分比，初步研究結果得知，隨著觸媒及 PTFE 摻雜比例提升，將有助於觸媒覆鍍於光纖表面含量增加，光纖表面所佔之 Ti 及 F 元素比例隨著添加量增加而相對提升，而分層與混和覆鍍方可以發現，分層覆鍍可使觸媒達到較均勻的分佈性。在反射率與穿透率量測試驗方面，添加 PTFE 溶液確實會提升光源於光纖內部傳輸之反射率，並且經過不同覆膜液基底與稀釋劑之摻雜比例，光纖之光照延伸性也相對不同，實驗結果證明若覆膜液比例較高的情況下，附著於光纖上之 PTFE 含量與觸媒含量將會相對增加，但由後續光降解的實驗結果得知，當在 50:50 摻雜比例條件下，在添加高劑量的 PTFE 溶液與 TiO_2 觸媒的條件下，將會不利於光源傳輸，導致光纖後端之 TCE 去除效率較低，因此稀釋比例控制在 25:75 之最佳條件，並 PTFE 添加量為 20 mL PTFE/L 為最佳。

實驗進行後續光催化試驗，在不同光照強度部分，實驗以 10W 及 20W 功率之燈源進行比較，由實驗結果得知，在相同直徑(2 mm)之光纖規格下，增加光照強度，將可增加光源延伸距離，增加較遠處之光纖光催化效率。實驗接下來以不同覆膜液種類及配方進行光催化效率之比較，實驗結果發現，與傳統覆膜法(水相介質)相比，去除效率將可由原先 30-40%之去除效率(A 點)，提升至 50-60%，由光纖基礎試驗分析得知，經由覆膜液分層覆鍍，將可有效均勻分散光觸媒於光纖表面，並增強附著性，為提升光催化效果之主要原因，另一方面，由實驗結果得知，在 3 種覆膜液種類在不同覆膜液配方(PTFE 添加量、 TiO_2 觸媒比例)的比較下，由無機樹脂 25:75、分層覆鍍、20 mL PTFE/L、0.5 wt% TiO_2 為最佳覆膜配方，實驗後續並進行最佳覆膜配方之氫氧自由基生成效率評估，由結果得知由靠近燈源處之取樣點依序為 A、B、C 氫氧自由基濃度為 60000、20000、10000 $\text{M s cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ 。

實驗最後以最佳覆膜條件進行 COFB 透水性反應牆之砂箱試驗，結果顯示，TCE 與 TOC 之去除效率會隨著經過 COFB 處理而提升，並且氯離子(Cl^-)生成將隨著 TCE 之去除率提高而增加，此實驗結果也再次證明光催化將更有效的將 TCE 降解為最終產物。研究主要以改良覆膜光纖之光觸媒均勻分佈性以及提升運用於實場之可行性，故本研究之成本效益評估與去年相比，相較之下增加覆膜液之成本，而覆膜液成本與石英光纖及 LED 燈源相比較低廉，因此成本方面較無變化。

参考文献

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (1997) Public Health Statement for Trichloroethylene, <http://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=171&tid=30>.
- Alcantara-Garduno, M.E., Okuda, T., Nishijima, W. and Okada, M. (2008) Ozonation of trichloroethylene in acetic acid solution with soluble and solid humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 160(2-3), 662-667.
- Arconada, N., Duran, A., Suarez, S., Portela, R., Coronado, J.M., Sanchez, B. and Castro, Y. (2009) Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel. *Applied Catalysis B-Environmental* 86(1-2), 1-7.
- Athanasidou, D. A., Romanos, G. Em., Falaras, P. (2016) Design and optimization of a photocatalytic reactor for water purification combining optical fiber and membrane technologies. *Chemical Engineering Journal* 305, 92-103.
- Barton, I., Matejec, V., Matousek, J. (2016) Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ coating on glass slides and optical fibers for methylene blue or methyl orange decomposition under different light excitation. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 317, 72-80.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N. and Hamzavi, R. (2006) Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. acid yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 133, pp. 226-232.
- Beltran, F.J., Gonzalez, M., Rivas, J. and Acedo, B. (1999) Aqueous degradation of VOCs in the ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation processes. 2. Kinetic modeling. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 34(3), 673-693.
- Bove, F., Shim, Y. and Zeitz, P. (2002) Drinking water contaminants and adverse pregnancy outcomes: A review. *Environmental Health Perspectives* 110, 61-74.
- Caliman, F. A., Robu, B. M., Smaranda, C., Pavel, V. L. and Gavrilescu, M. (2011). Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy* 13(2): 241-268.
- Choi, H., Lim, H.N., Kim, J., Hwang, T.M. and Kang, J.W. (2002) Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *Journal of Contaminant Hydrology* 57(1-2), 81-98.
- Chen, H., Lin, Q., Xu, Q., Yang, Y., Shao, Z., Wang, Y., (2014) Plasma activation and atomic layer deposition of TiO₂ on polypropylene membranes for improved performances of lithium-ion batteries. *Journal of Membrane Science* 458, 217-224.
- Doherty, R.E. (2000a) A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 1 - Historical background; Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene. *Environmental Forensics* 1(2), 69-81.

- Doherty, R.E. (2000b) A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 2 - Trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. *Environmental Forensics* 1(2), 83-93.
- Dongliang, H., Xiangju, M., Yanchun, T., Lin, Z., Fengshou, X., (2009) Synthesis of carbon-doped TiO₂ using porous resin and its excellent photocatalytic properties. *Chinese journal of catalysis* 30(2), 83-85.
- Elovitz, M.S. and von Gunten, U. (1999) Hydroxyl radical ozone ratios during ozonation processes. I-The R-ct concept. *Ozone-Science & Engineering* 21(3), 239-260.
- Euvananont, C., Junin, C., Inpor, K., Limthongkul, P. and Thanachayanont, C. (2008) TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. *Ceramics International* 34(4), 1067-1071.
- Farooq, M., Raja, I.A. and Pervez, A. (2009) Photocatalytic degradation of TCE in water using TiO₂ catalyst. *Solar Energy* 83(9), 1527-1533.
- Fujita, H., Izumi, J., Sagehashi, M., Fujii, T. and Sakoda, A. (2004) Decomposition of trichloroethene on ozone-adsorbed high silica zeolites. *Water Research* 38(1), 166-172.
- Goi, A. and Trapido, M. (2004) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The fenton reagent versus ozonation. *Environmental Technology* 25(2), 155-164.
- Goldberg, S. J., Lebowitz, M. D. and Graver, E. J. (1990) An association of human congenitalcardiac malformations and drinking water contaminants. *J Am CollCardiol* 16:155–64.
- Haapea, P. and Tuhkanen, T. (2006) Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials* 136(2), 244-250.
- Hasan, M.M., Haseeb, A.S.M.A., Saidur, R., Masjuki, H.H. and Hamdi, M. (2010) Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO₂ thin films. *Optical Materials*, 32(6), 690-695.
- HHS (U.S. Department of Health and Human Services) (1997) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Trichloroethylene. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997.
- Huang, Q.-L., Huang, Y., Xiao, C.-F., You, Y.-W., Zhang, C.-X. (2017) Electrospun ultrafine fibrous PTFE-supported ZnO porous membrane with self-cleaning function for vacuum membrane distillation, *Journal of Membrane Science*, 534, 73-82.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2014) Trichloroethylene. Volume 106.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol106/mono106-001.pdf>

- Ikhlaq, A., Brown, D. R. and Kasprzyk-Hordern, B. (2012) Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: Formation of hydroxyl radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124(0), 94-106.
- Javorska, H., Tlustos, P., Komarek, M., Lestan, D., Kaliszova, R. and Szakova, J. (2009) Effect of ozonation on polychlorinated biphenyl degradation and on soil physico-chemical properties. *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 1202-1207.
- Johnson, P.D., Dawson, B.V. and Goldberg, S.J. (1998) Cardiac teratogenicity of trichloroethylene metabolites. *Journal of the American College of Cardiology* 32(2), 540-545.
- Joo, H., Jeong, H., Jeon, M. and Moon I., (2003) The use of plastic optical fibers in photocatalysis of trichloroethylene. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 79, 93-101.
- Jinyu, C. and Lei, Z., (2012) Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Side-glowing Optical Fiber Delivering Visible Light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(5), 895-899.
- Joo, J.C., Ahn, C.H., Jang, D.G., Yoon, Y.H., Kim, J.K., Campos, L. and Ahn, H. (2013) Photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous phase using nano-ZnO/Laponite composites. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 2, 569-574.
- Jung, J., Yoon, J.H., Chung, H.H. and Lee, M.J. (2003) Comparative study of H₂O₂ and O₃ effects on radiation treatment of TCE and PCE. *Chemosphere* 51(9), 881-885.
- Kim, S.J., Park, S.D., Jeong, Y.H., (1999) Homogeneous precipitation of TiO₂ ultrafine powders from aqueous TiOCl₂ solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 927.
- Kim, J. and Choi, H. (2002) Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH-contaminated unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 55(3-4), 261-285.
- Kong, S.H., Kwon, C.I. and Kim, M.H. (2003) Ozone kinetics and diesel decomposition by ozonation in groundwater. *Korean Journal of Chemical Engineering* 20(2), 293-299.
- Krishnakumar, B. and Swaminathan, M. (2011) Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81: 739-744.
- Linek, V., Sinkule, J. and Janda, V. (1998) Design of packed aeration towers to strip volatile organic contaminants from water. *Water Research* 32(4), 1264-1270.
- Liu, X., Chen, Q., Lv, L., Feng, X., Meng, X. (2015) Preparation of transparent PVA/TiO₂ nanocomposite films with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Catalysis Communications*, 58, 30-33.
- Li, C., Sun, Z., Ma, R., Xue, Y., Zheng, S. (2017) Fluorine doped anatase TiO₂ with exposed reactive(001) facets supported on porous diatomite for enhanced

- visible-light photocatalytic activity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 281-290.
- Ma, C.M., Ku, Y., Wang, W. and Jeng, F.T. (2008) A new optical fiber reactor for the photocatalytic degradation of gaseous organic contaminants. *Reaction Kinetics And Catalysis Letters* 94(2), 199-206.
- Masten, S.J. and Davies, S.H.R. (1997) Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 28(4), 327-335.
- Mohseni, M. (2005) Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis. *Chemosphere* 59(3), 335-342.
- Moran, M.J., Zogorski, J.S. and Squillace, P.J. (2007) Chlorinated solvents in groundwater of the United States. *Environmental Science & Technology* 41(1), 74-81.
- National Academy of Sciences (2006) Assessing the Human Health Risks of Trichloroethylene.
http://www.epa.gov/region7/cleanup/chicago_heights/pdf/ar/000040393284.pdf
- National Research Council (2005) Contaminants in the Subsurface, Source Zone Assessment and Remediation, Committee on Source Removal of Contaminants in the Subsurface, National Research Council, Washington, DC.
- Nguyen, T.-V. and Wu, J.C.S. (2008) Photoreduction of CO₂ in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier. *Applied Catalysis A-General* 335(1), 112-120.
- Nguyen, T.-V., Wu, J.C.S. and Chiou, C.-H. (2008) Photoreduction of CO₂ over Ruthenium dye-sensitized TiO₂-based catalysts under concentrated natural sunlight. *Catalysis Communications* 9(10), 2073-2076.
- Nishikiori, H., Tagahara, M., Mukoyama, L. and Fujii, T. (2010) Photocatalytic degradation of dichloroacetyl chloride adsorbed on TiO₂. *Research on Chemical Intermediates* 36(8), 947-957.
- Ola, O., Maroto-Valer, M., Liu, D., Mackintosh, S., Lee, C.-W. and Wu, J.C.S. (2012) Performance comparison of CO₂ conversion in slurry and monolith photoreactors using Pd and Rh-TiO₂ catalyst under ultraviolet irradiation. *Applied Catalysis B-Environmental* 126, 172-179.
- O'Mahony, M.M., Dobson, A.D.W., Barnes, J.D. and Singleton, I. (2006) The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere* 63(2), 307-314.
- Ooka, C., Iida, K., Harada, M., Hirano, K. and Nishi, Y. (2009) Prevention of photocatalytic deterioration of resins using TiO₂ pillared fluoromica. *Applied Clay Science*, 42, pp. 363-367.
- Parshetti, G.K. and Doong, R.-a. (2011) Synergistic effect of nickel ions on the coupled dechlorination of trichloroethylene and 2,4-dichlorophenol by Fe/TiO₂

- nanocomposites in the presence of UV light under anoxic conditions. *Water Research* 45(14), 4198-4210.
- Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D.D. and Puma, G.L. (2010) TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation. *Applied Catalysis B-Environmental* 94(3-4), 211-218.
- Rashid, M.M. and Sato, C. (2011) Photolysis, Sonolysis, and Photosonolysis of Trichloroethane (TCA), Trichloroethylene (TCE), and Tetrachloroethylene (PCE) Without Catalyst. *Water Air And Soil Pollution* 216(1-4), 429-440.
- Rashid, M.M. and Sato, C. (2012) Degradation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Simulated Groundwater in a Flow-Through Photosono Reactor. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 138(12), 1179-1185.
- Ren, M., Frimmel, F. H., Braun, G. A. (2015) Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a castpolyvinyl alcohol/titanium dioxide (PVA/TiO₂) hybrid film, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 400, 42-48.
- Rosenfeldt, E.J. and Linden, K.G. (2007) The R_{OH,UV} Concept to Characterize and the Model UV/H₂O₂ Process in Natural Waters. *Environmental Science & Technology* 41(7), 2548-2553.
- Rowe, B.L., Toccalino, P.L., Moran, M.J., Zogorski, J.S. and Price, C.V. (2007) Occurrence and potential human-health relevance of volatile organic compounds in drinking water from domestic wells in the United States. *Environmental Health Perspectives* 115(11), 1539-1546.
- Saien, J. and Khezrianjoo, S. (2008) Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process; optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, 157: 269-276.
- Saillehfait AM, Langonne I, Sabate JP. (1995) Developmental toxicity of trichloroethylene, tetrachloroethylene and four of their metabolites in rat wholeembryo culture. *Arch Toxicol* 70:71–82.
- San Vicente, G., Morales, A., German, N., Suarez, S. and Sanchez, B. (2012) SiO₂/TiO₂ Antireflective Coatings With Photocatalytic Properties Prepared by Sol-Gel for Solar Glass Covers. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme* 134(4).
- Seyama, T., Adachi, K. and Yamazaki, S. (2012) Kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous colloidal solutions of TiO₂ and WO₃ nanoparticles. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry* 249, 15-20.
- Sonnenfeld N. (1998) Volatile Organic Compounds in DrinkingWater and Adverse Pregnancy Outcomes. Interim Report. United States Marine Corps Base Camp Le Jeune, North Carolina. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Song, Y., Zhang, J., Yang, H, Xu, S., Jiang, L., Dan, Y. (2014) Preparation and visible light-induced photo-catalytic activity of H-PVA/TiO₂ composite loaded on glass via sol-gel method, *Applied Surface Science*, 292, 978-985.

- Suarez, S., Arconada, N., Castro, Y., Coronado, J.M., Portela, R., Duran, A. and Sanchez, B. (2011) Photocatalytic degradation of TCE in dry and wet air conditions with TiO₂ porous thin films. *Applied Catalysis B-Environmental* 108(1-2), 14-21.
- SHIBATA, T., HAMADA, N., KIMOTO, K., SAWADA, T., SAWADA, T., KUMADA, H., UMEMOTO, T. and TOYODA, M. (2007) Antifungal effect of acrylic resin containing apatite-coated TiO₂ photocatalyst. *Dental Materials Journal*, 26(3), pp. 437-444.
- Tugaoen, H. O., Segura, S. G., Hristovski, K., Westerhoff, P. (2017 Accepted) Compact light-emitting diode optical fiber immobilized TiO₂ reactor for photocatalytic water treatment. *Science of the Total Environment* 613-614, 1331-1338.
- Umadevi, M., Parimaladevi, R., Sangari, M. (2014) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of fluorine doped TiO₂ nanoflakes synthesized using solid state reaction method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120, 365-369.
- USEPA (2001) Sources, Emission, and Exposure for Trichloroethylene and Related Chemicals, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Vasanth Kumar, K., Porkodi, K. and Selvaganapathi, A. (2007) Constrain in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments*, 75: 246-249.
- Wang, T.M., Zheng, S.K., Hao, W.C. and Wang, C. (2002) Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO₂ thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method. *Surface and Coatings Technology*, 155(2-3), 141-145.
- Wu, C., Yue, Y., Deng X., Hua, W., Gao, Z., (2004), Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations, *Catalysis Today*, 93-95, 863.
- Wert, E.C., Rosario-Ortiz, F.L., Drury, D.D. and Snyder, S.A. (2007) Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Research* 41(7), 1481-1490.
- Wu, J.C.S., Wu, T.-H., Chu, T., Huang, H. and Tsai, D. (2008) Application of optical-fiber photoreactor for CO₂ photocatalytic reduction. *Topics in Catalysis* 47(3-4), 131-136.
- Wang, Z.-Y., Chou, H.-C., Wu, J.C.S., Tsai, D.P. and Mul, G. (2010) CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy. *Applied Catalysis A-General* 380(1-2), 172-177.
- Welderfael, T., Yadav, O. P., Taddesse, A. M. and Kaushal, J. (2013). Synthesis, characterization and photocatalytic activities of Ag-N-codoped ZnO nanoparticles for degradation of methyl red. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 27(2): 221-232.
- Wikipedia, Trichloroethylene. <http://en.wikipedia.org/wiki/Trichloroethylene>, Retrieved October 17, 2014.

- Wu, C. (2014) Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation. *Applied Surface Science* 319, 237-243.
- Xie, Y., Zhang, S., Pan, B., Lv, L. and Zhang, W. (2011) Effect of Cds distribution on the photocatalytic performance of resin-CdS nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 174, pp. 351-356.
- Yang, L., Yu, L.E. and Ray, M.B. (2008) Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 42, pp. 3480–3488.
- Yang, H., Li, G., An, T., Gao, Y. and Fu, J. (2010) Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: a case of sulfa drugs. *Catalysis Today*, 153, pp. 200–207.
- Yasunaga, N. and Hirotsuji, J. (2008) Efficient decomposition of trichloroethylene (TCE) in groundwater by ozone-hydrogen peroxide treatment. *Ozone-Science & Engineering* 30(2), 127-135.
- Yeung, K.L., Leung, W.K., Yao, N. and Cao, S. (2009) Reactivity and antimicrobial properties of nanostructured titanium dioxide. *Catalysis Today* 143(3-4), 218-224.
- Yokosuka, Y., Oki, K., Nishikiori, H., Tatsumi, Y., Tanaka, N. and Fujii, T. (2009) Photocatalytic degradation of trichloroethylene using N-doped TiO₂ prepared by a simple sol-gel process. *Research on Chemical Intermediates* 35(1), 43-53.
- Yu, Y.-H., Su, I.H. and Wu, J.C.S. (2010) Photocatalytic reduction of NO pollutant using an optical-fibre photoreactor at room temperature. *Environmental Technology* 31(13), 1449-1458.
- Zhao, C., M. Pelaez, X. Duan, H. Deng, K. O'Shea, D. Fatta-Kassinos and D. D. Dionysiou, (2013) Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: Kinetics and mechanism studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135, 0, 83-92.
- Zhu, R.S., Che, S.A., Liu, X.B., Lin, S.X., Xu, G.L. and Ouyang, F. (2014) A novel fluidized-bed-optical-fibers photocatalytic reactor (FBOFPR) and its performance. *Applied Catalysis A-General* 471, 136-141.
- 王鴻博，2007，新型分散性奈米鐵微粒在土壤介質中傳輸之現地模場研究，EPA-96-04-005，行政院環境保護署補助計畫。
- 列管場址查詢系統，行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會，<http://sgw.epa.gov.tw/public/default.aspx>，查詢日期：2014 年 11 月 27 日。
- 地下水污染管制標準，2013 年 12 月 18 日行政院環境保護署環署土字第 1020109478 號令修正發布。
- 林明志，黃文鑑，2010，應用光催化程序分解水相微量氯化有機物之研究，中華民國環境工程學會 2011 土壤與地下水研討會，屏東。
- 林建宏，陳景祥，2013，以混練法製備 ABS 樹脂/奈米二氧化鈦複合材料之研究，

- 碩士論文，中國文化大學，台北。
- 高志明，2006，利用整治列車系統處理受 DNAPL 污染之地下水，EPA-95-U1U4-001，行政院環境保護署計畫。
- 高志明，2009，以乳化型釋氮基質之整治牆技術處理受含氯溶劑污染之地下水，EPA-98-U1U4-04-001，行政院環境保護署補助計畫。
- 高志明，2010，以乳化型釋氮基質之整治牆技術處理受含氯溶劑污染之地下水，EPA-98-U1U4-04-001，行政院環境保護署補助計畫。
- 張書奇，楊書豪，2012，以釋氧乳化液進行地下水中三氯乙烯移除之研究，中華民國環境工程學會 2012 土壤與地下水研討會，桃園。
- 陳志榮，2003，界面活性劑淋洗受三氯乙烯污染地下水之研究，碩士論文，國立屏東科技大學，屏東。
- 陳貞夙，2004，應用於生醫檢測之光波導氧化物薄膜製備及其光學常數之調控，工業技術研究院委託學術機構研究計畫期末報告。
- 黃任賢，黃瑞雄，李秋萍，2013，高折射率矽樹脂/二氧化鈦複合材料於發光二極體之應用，台灣中油綠能科技研究所，高雄。
- 張文華，鄭大偉，吳傳威，2005，以飛灰製成無機聚合樹脂應用於混凝土補強之可行性研究，第十屆海峽兩岸環境保護學術研討會，台中。
- 楊金鐘，2007，綠色奈米技術之開發及應用：環境友善性奈米級零價鐵模擬現地整治土壤/地下水污染技術開發及應用，EPA-96-U1U1-02-102，行政院環境保護署補助計畫。
- 鄭智鴻，2006，量身訂做的二氧化鈦光觸媒之合成及應用，碩士論文，國立成功大學，台南。
- 劉紹文，2004，生物反應牆祛除地下水中三氯乙烯和氯乙炔之研究，碩士論文，國立中央大學，中壢。
- 劉嘉庭，郭育嘉，邱漢瑜，何曉蓉，高志明，2011，利用乳化型釋碳基質提昇三氯乙烯污染地下水之生物降解效率：現地模場試驗，中華民國環境工程學會 2011 土壤與地下水研討會，台南。
- 簡華逸，2010，應用現地生物整治技術處理受三氯乙烯污染之地下水，博士論文，國立中山大學，高雄。
- 黃信融，2010，以化學萃取及添加改良劑來評估受砷污染土壤之生物有效性，碩士論文，國立屏東科技大學，環境工程學系，屏東。
- 蔡俊欽，2009，高功率發光二極體模組光功率與光場高溫老化可靠度之研究，博士論文，國立中山大學，光電工程學系，高雄。
- 郭永進，2015，高雄市新建道路 LED 路燈運用節能之統計與分析，高雄市政府工務局新建工程處。