



行政院環境保護署

109 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

永續現地化學還原法結合生物整治法 降解地下水三氯乙烯污染物

期末報告(定稿)

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 朝陽科技大學／環境工程與管理系所
專案主持人： 劉敏信 教授
專案執行期間： 109 年 01 月 30 日起至
109 年 12 月 04 日止

中 華 民 國 110 年 1 月 印製





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)		☐ 研究型 ☒ 模場型	
研究主題		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		朝陽科技大學 環境工程與管理系					
機構地址		臺中市霧峰區吉峰東路 168 號					
專案主持人		劉敏信		職等／職稱		教授	
協同主持人		呂榮俊		職等／職稱		董事長	
專案名稱	中文	永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物					
	英文	Sustainable In-Situ Chemical Reduction and Enhanced In-Situ Bioremediation Combined Remedies to Accelerate Treatment of TCE-Contaminated Groundwater					
	關鍵字	乳酸亞鐵、現地化學還原法、生物整治法、三氯乙烯、綠色永續整治					
執行期程		自民國 109 年 01 月 30 日起 至民國 109 年 12 月 04 日止					
專案主持人		姓名：劉敏信 E-mail：jliu@cyut.edu.tw				專線：04-23323000#4529 手機：0910599767	
專任助理		姓名： Email：				專線： 手機：	
經費分析總表	專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明		
	1.	人事費用	515,000	-	(1~5 項相加之 50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	90,000	-	(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	1,130,000	-	(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	45,000	-	(含差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	20,000	-	(1~6 項相加之 5%為限)		
	6.	行政管理費	180,000	-	(1~5 項相加之 10%為限)		
	7.	自籌款	-	-	(自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~6 項)		1,980,000	-	總金額：1,980,000		
	計畫總金額(1~7 項)		1,980,000	-	總金額：1,980,000		

專案主持人(簽名及蓋章)：_____

日期：110 年 01 月 07 日



研究中文摘要

本計畫結合現地化學還原法及生物整治法加速去除地下水中三氯乙烯污染物，透過添加還原試劑於地下環境中，將水質迅速轉變為厭氧狀態，同時輔以自製的乳化液作為緩釋型之釋氮基質供微生物利用。本計畫以乳酸亞鐵作為還原試劑，乳酸亞鐵可提供微生物所需的碳源以快速啟動後續生物整治機制，亦可作為氧去除劑用於去除水體中殘留的溶氧，並將水質保持在較低的氧化還原電位，為厭氧菌營造其適合的環境。乳酸亞鐵中含有亞鐵(Fe^{2+})，該亞鐵可形成多種鐵礦物質，當它們進一步氧化成為三價鐵(Fe^{3+})時則能夠還原三氯乙烯為乙烯，透過電子轉移，只要原污染場址所擁有的碳源或添加乳化液為碳源提供電子所用，其三價鐵離子即可再次還原為亞鐵，透過此循環則可將三氯乙烯以更快的速率去除。與此同時亦透過注入乳化液作為緩釋型的釋氮基質，提供電子讓地下微生物可進行長時間的生物性厭氧還原脫氯過程，將生物及非生物性的厭氧還原脫氯同時應用於整治三氯乙烯上，達到良好之污染物降解成效。

台灣目前應用於含氯污染場址之商用生物營養鹽藥劑多自國外購入，雖有良好之整治成效，惟以綠色整治之觀點，藥劑的運輸亦造成大量之碳排放且不一定較適合台灣氣候及土壤質地。因此，研發國產生物營養藥劑不但可因應場址特性進行調整且亦可減少碳排放。

本計畫共分為三階段，第一階段為製備兩種不同乳化液(emulsified vegetable oils, EVO)，一種為自製乳化油，透過不同乳化劑組合試驗、食用油/乳化劑配比試驗來找尋自製乳化油最佳配方，本試驗自製乳化油食用油所使用之比例是高於一般市售乳化油；另一種為脂肪酸酯，透過乳酸乙酯及油酸比例變更，尋找最穩定之脂肪酸酯乳化液，脂肪酸酯可縮短乳化油注入後環境達到穩定所需時間，而且可以避免乳化油所造成的井垢。同時評估市售乳酸亞鐵其還原三氯乙烯最合適之添加比例。

第二階段則利用某場址現地地下水及土壤建立 Microcosm 微生態模場試驗，評估第一階段最佳比例之自製乳化油、脂肪酸酯及自製乳化油結合乳酸亞鐵三種不同乳化液對三氯乙烯降解成效之差異。同時，亦採用市售乳化油(EOS)作為對照組別。

第三階段則使用第二階段試驗成果中效果最佳之乳化液進行實場之現地生物模場試驗，該場址將透過 1 口灌注井及 3 口觀測井，評估最佳乳化液應用於實場上之成效，同時建立乳化液灌注程序，透過現地模場試驗之成果再次優化乳化液之成分。



目前已完成第一階段試驗，第一種乳化液自製乳化油最佳配比為食用油配合 Simple Green 及脂肪酸蔗糖酯之複合型乳化劑，三者比例分別為 69.5%、10.5% 及 4.5%。自製乳化油於前述比例情況下，混合原液可穩定保持至少一週以上不分層，模擬藥劑灌入地下水後之狀態，將藥劑稀釋 10 倍至 20 倍，仍可維持 72 小時後方才產生破乳，形成油水分層狀況，優於市售 EOS 稀釋 20 倍 48 小時後便破乳。第二種乳化液脂肪酸酯最佳比例為油酸 10.4%、甘油 5%、乳酸乙酯 5.9%、緩衝溶液 1%、水 77.7% 情況下可得到 48 小時內階穩定之脂肪酸酯乳化液。

添加不同體積比之乳酸亞鐵(0.5%、1%、2%)試驗結果可知，乳酸亞鐵隨添加體積比增加，亦使地下水 ORP 及 DO 更容易達到還原狀態，然而添加過多的乳酸亞鐵亦容易使地下水 pH 偏低。乳酸亞鐵添加體積比於 2% 以內，pH 雖仍可維持在 5.5 以上，然而對照 1% 與 2% 還原三氯乙烯成果可知，添加 1% 乳酸亞鐵於第 10 天時，TCE 降解成效約 29%，相較於 2% 其 TCE 降解成效 27.5% 差異不大，考量成本及 pH 影響，後續第二階段試驗之乳酸亞鐵添加將以 1% 為基準。

本期報告已完成第二階段微生態試驗模場(Microcosm)，包括空白組(無任何營養鹽)、自製乳化液組、自製脂肪酸酯組、市售 EOS 組以及自製乳化油加上 1% 乳酸亞鐵組，每組皆製備第 0 天、25 天、45 天、65 天及 90 天之血清瓶樣品，分別於開始試驗後之對應天數進行開瓶分析水質。不同種類組別皆固定添加 15 mL 之藥劑量及適量之營養鹽。

微生態模場試驗結果顯示，自製乳化油+乳酸亞鐵之組合可使 ORP 及 DO 較其他組別更快降低，達到穩定之還原態，但因添加乳酸亞鐵，其 pH 值亦為所有藥劑種類中最低，後續第三階段現地模場試驗若有相同情況發生，可透過磷酸氫二鈉等緩衝劑添加，藉以調整 pH 值。

不同藥劑組別對於 TCE 降解成效以自製乳化油+乳酸亞鐵成效及速率最快，於第 45 天開始，TCE 便達到 99.8% 之去除率，而自製乳化油則於第 90 天方達到 98.9% 之 TCE 去除率，由此推測添加乳酸亞鐵可加速微生態模場試驗環境形成穩定還原態，進而加速 TCE 降解速率。市售 EOS 於試驗結束後，最高 TCE 去除率可達 87.5%，對照其第 90 天之 TOC 濃度仍有約 2,500 mg/L，顯示若延長試驗時間，EOS 應亦可達到 95% 以上之移除率。推測自製乳化油因其含油量較高，故 TCE 降解速率略高於市售 EOS 藥劑。

各藥劑組別皆無觀察到 VC 產生，但對照自製乳化油+乳酸亞鐵其順 1,2 二氯乙烯濃度為各組最高且 qPCR 分析結果顯示 DCA1 菌數由原本低於偵測極限，增加至 6.17×10^3 gene copies/L，顯示若延長微生態模場試驗，自製乳化油+乳酸亞鐵該組預計可觀察到 VC 產生。



第三階段選擇使用自製乳化油+乳酸亞鐵之藥劑進行現地生物模場試驗，考量選擇的場址地質為粉、黏土與細砂質地互層，故藥劑灌注方式將採用雙封塞低壓滲透灌注工法進行。雙封塞灌注井主要是由馬歇管、皂土水泥漿所構成，藥劑灌注時則使用雙封塞灌注系統進行。目前已完成現地生物模場試驗 1 口雙封塞灌注井及 3 口觀測井設置作業，並進行背景水質採樣分析，後續將進行藥劑灌注及定期監測作業，以評估自製乳化油+乳酸亞鐵應用於場址可行性。

關鍵字：乳酸亞鐵、現地化學還原法、生物整治法、三氯乙烯、綠色永續整治



ABSTRACT

This project combines in-situ chemical reduction and enhanced in-situ bioremediation to accelerate removal of trichloroethylene (TCE)-impacted groundwater. The combined remedies rapidly transfer the impacted groundwater into reductive anaerobic conditions by adding chemical reductant and supplementing oil emulsion used as hydrogen release agent for anaerobic microorganisms. In this study, ferrous lactate was selected as the chemical reductant. Ferrous lactate can provide carbon source required by microorganisms to jump start the biological remediation mechanism. It can also be used as oxygen scavenger to maintain low redox potential that creates favorable environments for anaerobic bioremediation. The soluble organo-iron compound comprised of ferrous iron (Fe^{2+}) can form a variety of iron minerals which are capable of reducing TCE into ethylene through chemical reduction and being oxidized to ferric iron (Fe^{3+}). The ferric iron can be reduced back to ferrous iron through bioremediation as long as electrons from supplied carbon, such as oil emulsion, or indigenous carbon are available. Through this sustainable cycle, TCE removal can be accelerated through chemical reduction and biodegradation mechanisms. Oil emulsion is injected as slow release hydrogen source to supply electrons for microorganisms to sustain a long-term biological anaerobic reductive dechlorination process. Both abiotic and biotic anaerobic reductive dechlorination are applied to the treatment of chlorinated solvent and achieve better degradation results as green and sustainable combined remedies.

The current substrates and bio-nutrients applied to chlorinated solvents contaminated sites in Taiwan are mostly purchased from overseas. They have good remedy efficiency; however, material transportation results in huge carbon emission and might not suited for the special climate and soil geology in Taiwan from green remediation perspective. Therefore, a research and development of domestic substrates and bio-nutrients is not only suited for specific site characteristics but also for carbon emission reduction.

The project is divided into three phases. Phase I is a development of two different emulsified vegetable oils (EVOs). One is an EVO using different mixing ratio of soy bean oil and surfactant to maximize soy bean oil percentage in the EVO. The EVO is developed to have higher oil percentage than the commercial products. The other is a fatty acid ester using different mixing ratio of oleic acid and ethyl lactate to stabilize the solution especially under high TDS conditions. The fatty acid ester is developed to



minimize scum generated by regular EVO injection. In the meantime, ferrous lactate was added optimally to enhance chemical reduction of trichloroethylene (TCE).

Phase II is a microcosm test to evaluate TCE degradation comparing the self-developed EVO, fatty acid ester, and self-developed EVO/ferrous lactate with a commercial EVO such as EOS in groundwater and soil samples collected from a TCE-contaminated site.

Phase III is a pilot test using the best performance EVO set from Phase II microcosm test results. An injection well and three observation wells will be used to evaluate the field-scale implementation performance and establish the injection procedures to optimize the EVO ingredient.

Currently Phase I test has been completed. The self-developed EVO consists of soybean oil (69.5%), Simple Green surfactant (10.5%) and fatty acid sucrose ester (4.5%). The 10 to 20 times dilution of self-developed EVO will be demulsified 72 hours after a simulation injection test into groundwater, which is better than the 20 times dilution of commercial EOS demulsified after 48 hours. The fatty acid ester consists of oleic acid (10.4%), glycerin (5%), ethyl lactate (5.9%), buffer (1%), and water (77.7%) to stabilize the solution.

Addition of different ratio of ferrous lactate (0.5%, 1%, and 2%) indicated higher percentage was easier to reach reduced conditions of ORP and DO but with lower pH. The pH sustained above 5.5 if ferrous lactate addition was less than 2%. TCE degradation rate was about 29% at 10 days after adding 1% ferrous lactate comparing with 27.5% TCE degradation for 2% ferrous lactate. Because TCE degradation is not much difference for 1% or 2% ferrous lactate, Phase II test will use 1% ferrous lactate considering chemical cost and pH effect.

Phase II microcosm test has been completed including a blank (without nutrients), self-developed EVO, fatty acid ester, self-developed EVO/ferrous lactate (1%), and commercial EOS. Each set was added 15 mL dosage and appropriate nutrients and water samples were collected and analyzed water samples at 0, 25, 45, 65, and 90 days.

The microcosm test results indicated the self-developed EVO/ferrous lactate set was faster than the other sets to lower down ORP and DO to achieve stable reductive conditions. However, pH was the lowest among the sets due to the addition of ferrous



lactate. If low pH occurred during Phase III pilot test, a buffer such as sodium hydrogen phosphate will be added for pH adjustment.

The self-developed EVO/ferrous lactate set had the highest TCE degradation rate among the sets. Its TCE degradation rate was 99.8% at 45 days, and self-developed EVO set reached 98.9% degradation rate at 90 days. This indicated the addition of ferrous lactate accelerated the favorable reduced environments and TCE degradation rate. The commercial EOS reached the highest TCE degradation rate of 87.5% at 90 days with remaining TOC of 2,500 mg/L, which indicated EOS could reach more than 95% TCE degradation rate if the test was extended. The self-developed EVO has higher organic content than the commercial EOS. Theoretically the TCE degradation will be higher too.

VC was not detected in each set. However, the highest *cis* 1,2-DCE concentration was detected in the self-developed EVO/ferrous lactate set. In addition, DCA1 microbes increased to 6.17×10^3 gene copies/L from below the detection limit, which indicated VC could be detected in the set if the test was extended.

The self-developed EVO/ferrous lactate will be selected for Phase III pilot test. The chemicals will be injected using double packer low pressure injection due to the site geologic interlayer of silt, clay, and fine sand. Double packer injection wells are constituted of Tube-a-Manchette and cement bentonite slurry. Currently, a double packer injection well and three observation wells have been installed, and background groundwater samples have been collected and analyzed for characterization. The next step will be chemical injection and periodic groundwater monitoring to evaluate the feasible application of self-developed EVO/ferrous lactate at the site.

Keywords: Ferrous Lactate, In Situ Chemical Reduction, Bioremediation, Trichloroethylene (TCE), Green and sustainable remediation (GSR)





總目錄

一、前言	1
二、研究目的	2
三、文獻探討	3
3.1 三氯乙烯之簡介	3
3.2 厭氧還原脫氯介紹	4
3.2.1 生物性厭氧還原脫氯	5
3.2.2 非生物性厭氧還原脫氯	7
3.3 結合現地化學還原法與生物整治法之相關研究	8
四、研究方法與過程	12
4.1 現地地下水特性分析	14
4.1.1 現地地下水基本特性	14
4.2 自製乳化液試驗	15
4.2.1 最適乳化劑種類組合試驗	15
4.2.2 自製大豆油乳化液穩定性試驗	17
4.2.3 複合型乳化劑比例試驗	18
4.3 自製脂肪酸酯乳化液試驗	18
4.4 乳酸亞鐵添加比例試驗	20
4.4.1 乳酸亞鐵對地下水特性影響試驗	20
4.4.2 乳酸亞鐵還原三氯乙烯成效評估試驗	21
4.5 微生物試驗模場(Microcosm)建立流程	22
4.5.1 微生物模場建立組別種類	22
4.5.2 不同種類微生物模場建置方式	22
4.6 微生物試驗模場(Microcosm)分析方法概述	26
4.6.1 即時水質參數分析方法	26
4.6.2 水質環境參數	27
4.6.3 關切污染物與其代謝產物	27
4.6.4 微生物菌項	28
4.7 現場生物模場試驗	31
4.7.1 現地生物模場概述	31
4.7.2 現地生物模場藥劑注入方式	31
4.7.3 現地生物模場成效評估方式	31



4.8 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）	35
五、 結果與討論	37
5.1 自製乳化油配置成果	37
5.1.1 最適乳化劑種類組合試驗成果	37
5.1.2 自製大豆油乳化液穩定性試驗	38
5.2 自製脂肪酸酯乳化液最佳配比試驗成果	42
5.3 添加乳酸亞鐵對地下水水質影響評估	45
(1) 乳酸亞鐵對於 pH 值之影響	45
(2) 乳酸亞鐵對於 ORP 之影響	46
(3) 乳酸亞鐵對於 DO 之影響	47
(4) 乳酸亞鐵對於 EC 之影響	47
5.4 乳酸亞鐵還原三氯乙烯成效評估	48
5.5 微生物試驗模場(Microcosm)成效評估	50
5.5.1 即時水質參數之變化	50
(一) 微生物試驗模場 pH 值之變化	50
5.5.2 水質環境參數之變化	54
5.5.3 關切污染物與其代謝產物降解成效評估	58
5.5.4 微生物模場菌相分析	62
5.6 現地生物模場試驗	63
5.6.1 現地生物模場設置	63
六、 結論與建議	69
6.1 結論	69
6.2 建議	71
七、 後續工作說明	72
7.1 現地生物模場藥劑灌注作業	72
7.2 現地生物模場成效評估	72
參考文獻	74
附件	



圖目錄

圖 1 三氯乙烯及其他降解產物之化學結構.....	4
圖 2 生物性厭氧還原脫氯程序.....	5
圖 3 TCE 形成乙烯過程中的功能性基因.....	6
圖 4 三氯乙烯生物及非生物還原脫氯過程.....	8
圖 5 乳酸及零價鐵試驗組別之反應成效.....	8
圖 6 乳酸及零價鐵試驗組別之產物分析結果	10
圖 7 現場設備設置.....	11
圖 8 藥劑注入設備設置.....	11
圖 9 管線設置.....	11
圖 10 藥劑存放.....	11
圖 11 本計畫執行架構流程圖.....	13
圖 12 微生態試驗模場建立情形.....	24
圖 13 現地模場灌注井及監測井預定配置圖(實際將依據現場狀況 進行調整).....	32
圖 14 雙封塞灌注方式照片及示意圖.....	34
圖 15 不同食用油及乳化劑配比模擬注入地下水後穩定性試驗成 果照片(1/2).....	39
圖 16 脂肪酸酯試驗成分比例及乳化效果比較(1/2).....	43
圖 17 不同體積比之乳酸亞鐵對地下水 PH 值之影響.....	45
圖 18 不同體積比之乳酸亞鐵對地下水 ORP 值之影響.....	46
圖 19 不同體積比之乳酸亞鐵對地下水 DO 值之影響.....	47
圖 20 不同體積比之乳酸亞鐵對地下水 EC 值之影響.....	48
圖 21 乳鐵亞鐵還原三氯乙烯試驗.....	49
圖 22 各組微生態試驗模場之 PH 值變化.....	52
圖 23 各組微生態試驗模場之 ORP 之變化.....	52
圖 24 各組微生態試驗模場之 DO 變化.....	53
圖 25 微生態模場各組別之 EC 變化.....	53
圖 26 各組微生態試驗模場之 TOC 變化.....	56
圖 27 各組微生態試驗模場硝酸鹽之變化.....	56
圖 28 各組微生態試驗模場亞硝酸鹽之變化.....	57
圖 29 各組微生態試驗模場硫酸鹽之變化.....	57



圖 30 各組微生態試驗模場之 TCE 去除效率	60
圖 31 各組微生態試驗模場之 cDCE 產生量	60
圖 32 各組微生態試驗模場之 TDCE 產生量	61
圖 33 各組微生態試驗模場之 VC 產生量	61
圖 34 監測井及灌注井之實際相對位置圖	64
圖 35 監測井及灌注井施工情形	65
圖 36 EOS	26
圖 37 69.5%油+15%乳化劑	26



表目錄

表 1 三氯乙烯之理化性質	3
表 2 某場址地下水水質特性分析	14
表 3 供試乳化劑基本資訊	15
表 4 乳化劑添加比例組合試驗表	16
表 5 乳化劑及最佳組合乳化劑比例試驗	17
表 6 乳化劑 A 與乳化劑 B 比例試驗配比表	18
表 7 市售脂肪酸酯主要成分表	19
表 8 脂肪酸酯試驗組別	19
表 9 乳酸亞鐵主要成分表	20
表 10 乳酸亞鐵基本性質分析	20
表 11 乳酸亞鐵三氯乙烯試驗組別	21
表 12 微生態試驗模場組別相關資料	25
表 13 各項試驗分析方法	29
表 14 還原脫氯菌種之電子利用形式彙整	29
表 15 功能性脫鹵菌種 DHC 及 DCA1 之彙整	30
表 16 乳化劑組合與比例試驗結果	37
表 17 不同食用油及乳化劑比例模擬注入地下水後穩定性試驗成 果彙整表	40
表 18 Simple Green 與脂肪酸蔗糖酯比例試驗結果	41
表 19 自製乳化油最佳配比	41
表 20 自製脂肪酸酯最佳成分比例	44
表 21 監測井及灌注井設置規格	67
表 22 模場試驗注藥前水質參數	68
表 23 現場水質採樣頻率及項目	73





一、前言

三氯乙烯 (Trichloroethylene, TCE) 為地下水體中常見重質非水相液體 (Dense non-aqueous phase liquids, DNAPLs) 污染物，是工業常用溶劑，主要用作工業清洗製程和羊毛及織物的乾洗劑等，三氯乙烯因製造、使用與棄置而溶於地下水，無法蒸發會長時間殘留於其中，接觸將會導致潛在基因突變及致癌等。

氯化乙烯類地下水污染的現地生物復育法主要是在厭氧環境下以生物厭氧脫氯的方式轉化污染物，由於台灣雨季時間長，頻繁的降雨及其他地下抽水等因素可能使地下環境屬好氧狀態，難以直接進行生物性的厭氧還原脫氯步驟而且所費時間冗長，本計畫將添加還原試劑於地下環境中，以進行非生物性的現地化學還原並將水質迅速轉變為厭氧狀態，同時輔以自製的乳化液作為緩釋型之釋氫基質供微生物利用。

生物性之厭氧還原脫氯過程中常遇到三氯乙烯脫氯成為毒性更強之氯乙烯問題並且可能累積於地下環境中，此時乳酸亞鐵所進行非生物性的厭氧還原脫氯可解決此問題。乳酸亞鐵的乳酸可提供碳源快速啟動生物整治機制，與此同時亦透過注入的自製乳化液作為緩釋型的釋氫基質，提供電子讓地下微生物可進行長時間的生物性厭氧還原脫氯程序，將生物及非生物性的厭氧還原脫氯同時應用於整治三氯乙烯污染物上，此外，透過乳化液中額外所提供的碳源，可以使亞鐵及三價鐵間產生電子間的相互轉移，達到永續整治及節省藥劑之功效，同時整合化學及生物兩種整治技術，將三氯乙烯有效且迅速的降解。因此，乳化油配合乳酸亞鐵之藥劑組合，預計可達到更佳之整治成效。



二、 研究目的

鑒於目前國內許多含氯場址多使用國外藥劑(如 Emulsified Oil Substrate, EOS[®])進行生物整治，惟國外藥劑除價格不斐外，在綠色整治之觀點亦產生較多碳排放。本計畫乃參考國外市售乳化性基質營養鹽，製備出兩種不同性質之乳化液，其中一種將添加乳酸亞鐵評估其添加後之成效，期望能將地下水環境迅速並轉化為穩定之厭氧環境，同時藥劑可長期存於含水層中緩慢釋放減少藥劑灌注頻率達到整治最大效益。

自製乳化液製備結束後，將使用現地場址地下水於實驗室中建立 Microcosm 微生物試驗模場，評估自製乳化液即乳酸亞鐵降解三氯乙烯之成效，同時將與市售乳化型基質進行比對。同時，透過微生物模場試驗，評估藥劑添加最佳比例及頻率，作為後續現地場址模場試驗之操作依據。

現地場址模場試驗乃參考前述試驗成果，篩選自製乳化油添加乳酸亞鐵最佳比例進行注藥，建立現地場址注藥程序及方法，同時透過定期採樣及分析，了解藥劑應用於現地場址時其整合效益為何。本計畫預計達成效益如下所述：

1. 完成自製乳化液配製及掌握最佳配比。
2. 評估乳酸亞鐵對三氯乙烯整治成效及地下水厭氧環境之穩定性。
3. 利用模場找出藥劑最適合添加比例及劑量。
4. 評估自製乳化液降解三氯乙烯之成效及添加乳酸亞鐵後之影響。
5. 建立現場注藥程序及方法。
6. 了解並釐清藥劑於現場實際運作情形。
7. 評估現地化學還原法及生物整治法應用於三氯乙烯污染場址之整合效益。



三、 文獻探討

3.1 三氯乙烯之簡介

三氯乙烯 (Trichloroethylene, TCE) 是一種透明無色、黏性低且易揮發的液體，多數當作清潔金屬零件的溶劑，而在醫藥上曾用作麻醉劑，農藥上是合成一氯乙酸的原料。在生產或使用三氯乙烯的工作場所，會經由吸入和皮膚接觸與三氯乙烯發生接觸，普通人群可能藉由吸入環境空氣以及攝入被污染的食物和飲用水而接觸三氯乙烯，其中空氣是接觸三氯乙烯最常見的途徑，也是最常導致疾病的途徑，國際癌症研究機構 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 已確定三氯乙烯是可能對人類有致癌作用的。三氯乙烯為重質非水相液體 (Dense Non-aqueous Phase Liquid, DNAPL)，DNAPL 主要以自由相或殘留相等兩種型態存留在地下環境，當濃度足以在土壤孔隙間形成聯結 (pore-to-pore connection)，DNAPL 則以自由相存在。DNAPL 因重力作用，具有移動性，除遇到特殊的地層構造可攔住 DNAPL 的移動外，在移動的過程中，因毛細作用會在移動路徑的土壤孔隙間殘留少量 DNAPL，而形成殘留相，殘留相 DNAPL 不具移動性，且不易被調查出來，三氯乙烯相關之理化性質如表 1 所示。

三氯乙烯並非天然存在於環境中，而是經由人工所製造而成的化學品。然而因為不當的使用、處置和排放等，導致地下水源的污染。三氯乙烯於大氣中可透過與光化學產生的氫氧自由基反應而降解，其在大氣中的半衰期約為 7 小時；而在厭氧條件下，三氯乙烯則可透過還原性脫氯反應緩慢降解，從而生成二氯乙烯和氯乙烯以及其他降解產物(圖 1)，其中降解產物主要以 *cis*-1,2-二氯乙烯為主，鮮少有 1,1-二氯乙烯的產生；研究報告指出三氯乙烯於含水層中的半衰期約為 35 天到 6 年不等，並在河流和湖泊的模型中，估計其揮發半衰期分別為 3.5 小時和 5 天 (Barton, 2014)。

表 1 三氯乙烯之理化性質

Description	Symbol	Common valu
分子量 (g/mol)	MW	131.39
液體密度@25°C (g/mL)		1.46
水溶性 (mg/L)	S	1000
熔點 (°C)	T_m	-86.5



沸點 (°C)	T_b	87.3
蒸氣壓力 (Pa)	VP	9700
辛醇-水分配係數	K_{ow}	320
吸附係數(有機碳)	K_{oc}	2.42
亨利常數 ((Pa·m ³)/mol)	H	890
空氣擴散係數 (m ² /day)	D_{air}	0.68
水中擴散係數 (m ² /day)	D_{water}	9.00×10^{-5}

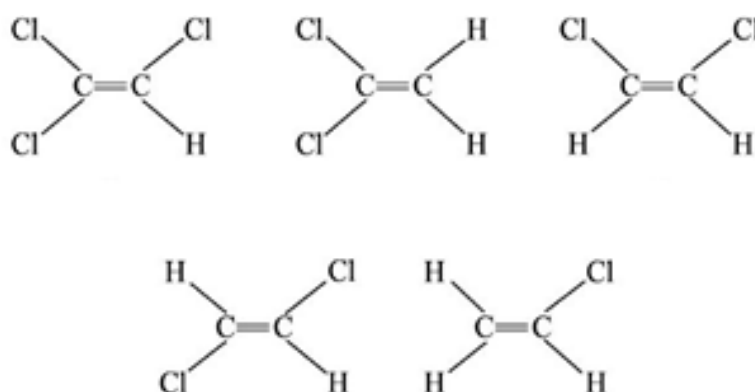
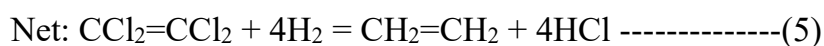
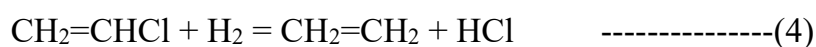


圖 1 三氯乙烯及其他降解產物之化學結構 (Pant and Pant, 2010)

3.2 厭氧還原脫氯介紹

氯化污染物的還原性脫鹵作用是逐步發生的，通常以氫(H₂)為首選的電子供給者，但某些脫鹵菌群可能亦會使用乙酸和其他有機酸。

使用氫(H₂)將四氯乙烯還原脫鹵時的反應如下(McCarty *et al.*, 2007)：





3.2.1 生物性厭氧還原脫氯

由於三氯乙烯的密度大且比水重，容易形成污染團且會持續釋放出污染物，故以一般地下水抽出處理法 (Pump and Treat) 難以達到整治之功效，因為抽出地下水之比例多於三氯乙烯污染物。有鑑於此，目前整治三氯乙烯污染物之技術有現地化學還原、熱處理法、氣提法以及生物整治法。其中生物整治法主要係透過注入有機物質，例如乳化油、乙酸鹽、乳清等物質於地下環境中，再經過發酵釋放出氫 (H_2) 和揮發性脂肪酸 (Volatile Fatty Acids, VFA) 為微生物提供還原當量，作為電子供給者和碳源刺激還原性生物脫氯反應。於脫氯反應期間，透過一次去除一個氯原子並將其替換，將四氯乙烯還原為三氯乙烯、*cis*-1,2-二氯乙烯、氯乙烯，最後是僅帶有氫原子的乙烯或乙烷 (Mohn and Tiedje, 1992)，生物性厭氧還原脫氯程序如圖 2 所示。

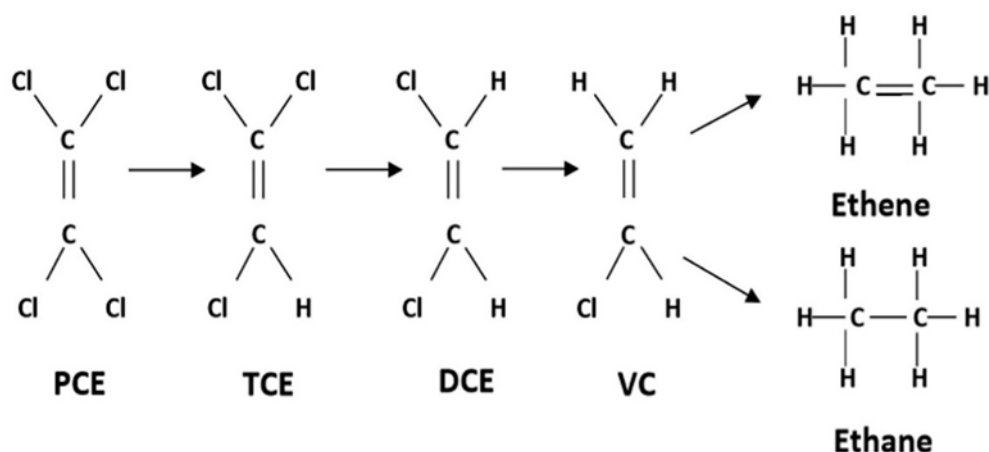


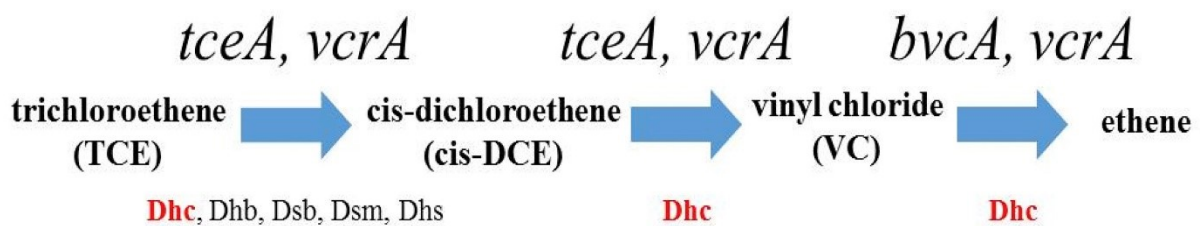
圖 2 生物性厭氧還原脫氯程序 (Saiyari *et al.*, 2018)

進行生物性厭氧還原脫氯時，除了該環境必須處於厭氧狀態以及存在合適之脫鹵球菌外，其環境中也需有發酵菌、還原菌等其他菌種，以利厭氧還原脫氯步驟的發生。常見的脫鹵球菌有 *Dehalobacter*、*Sulfurospirillum*、*Desulfitobacterium* 及 *Dehalococcoides* (Dhc) 等，但並非所有脫鹵球菌都可將 TCE 完全脫氯，例如 *Dehalobacter* 僅可幫助四氯乙烯及二氯乙烷脫氯；*Sulfurospirillum* 及 *Desulfitobacterium* 則僅可使四氯乙烯脫氯成 *cis*-二氯乙烯，而 *Dehalococcoides* spp. 為最著名的脫鹵球菌屬，該屬中的 *Dehalococcoides mccartyi* 更可將 TCE 完全脫氯還原成乙烯，不過研究指出 *Dehalococcoides* 不能合成生長必需的化合物，而是依靠其他生物體提供營養，因此需仰賴其他菌種共同存活，此外有研究指出，將 *Dehalococcoides* spp. 的種群從其他生物提取後，其生長速度會變慢，且對營養需



求變得更嚴格，僅當物質中包含特定營養素時才會生長，在某些情況下，甚至觀察到降解不完全，這表示菌株沒有活性甚至處於休眠狀態(Saiyari *et al.*, 2018)。不過於近幾年的研究中發現，除了 *Dehalococcoides mccartyi* 有完全脫氯的功能外，*Dehalogenimonas* spp. 亦可將 TCE 完全脫氯 (Yang *et al.*, 2017)，代表可能有更多可以完全脫氯之菌種尚未被發現。

儘管許多系統上不同的微生物都可導致氯化溶劑進行還原脫氯，但於厭氧條件下將四氯乙烯或三氯乙烯完全降解成乙烯的特定 *Dehalococcoides* 菌株可能只豐富在特定位置。它們的短少會導致 *cis*-1,2-二氯乙烯和氯乙烯的累積，此為還原性厭氧脫氯的不完全反應所產生的有毒降解產物(Maymó-Gatell *et al.*, 1997)。僅有部份菌種能夠使用二氯乙烯和氯乙烯作為電子接受者並成功代謝，因此監測特定功能性基因（生物標誌物）的存在和豐富度已成為整治措施的重要程序。文獻監測台灣田間整治項目中 *Dhc16S* rRNA 基因，編碼三氯乙烯至乙稀的還原性脫鹵化酶 (RDase)，RDase 的靶向基因包括 *vcrA*，*tceA* 和 *bvcA*，結果表明大多脫鹵球菌皆可成功進行第一階段脫氯，但僅有 *Dehalococcoides* spp. 具有不同功能性基因並成功將三氯乙烯降解為乙烯，如圖 3 所示 (Wu *et al.*, 2019)。



Dhc: *Dehalococcoides* sp.

Dhb: *Dehalobacter* sp., Dhs: *Dehalospirillum* sp.

Dsm: *Desulfuromonas* sp., Dsb: *Desulfitobacterium*

圖 3 TCE 形成乙烯過程中的功能性基因 (Wu *et al.*, 2019)

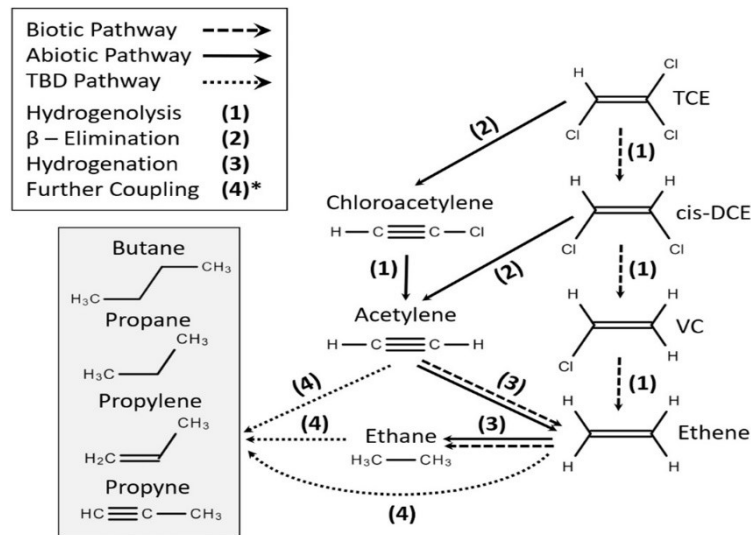


生物性厭氧還原脫氯進行時，需注意含水層是否有足夠的有機物用於當作電子供給者，當有機物含量不足時，則需額外添加電子供給者以刺激生物性厭氧還原脫氯的發生。現今電子供給者的選擇多以乳化液為主，因為其可長期存在於地下環境中作為緩釋型之釋氯基質，可減少重覆注藥、運行及維護的成本。乳化液具有低水溶性及含有長鏈脂肪酸基團的結構，隨著時間的流逝會緩慢發酵產生氫和揮發性脂肪酸，這使其具有比可溶性的電子供給者有顯著的操作優勢，而可溶性供體必須連續或半連續添加以保持有效性。乳化液除了具有緩慢釋出氯的優點外，其亦可與 DNAPL 保持於相同位置，而不會被地下水遷移出目標整治區域，將達到長期存在於污染區的作用 (Harkness and Fisher, 2013)。此外，除了目標污染物三氯乙烯可作為電子接受者外，應注意其他電子接受者影響 TCE 脫氯，主要影響的電子接受者其優先順序分別為氧、硝酸鹽/不溶於水的四價錳、不溶於水的三價鐵、硫酸鹽和二氧化碳。

3.2.2 非生物性厭氧還原脫氯

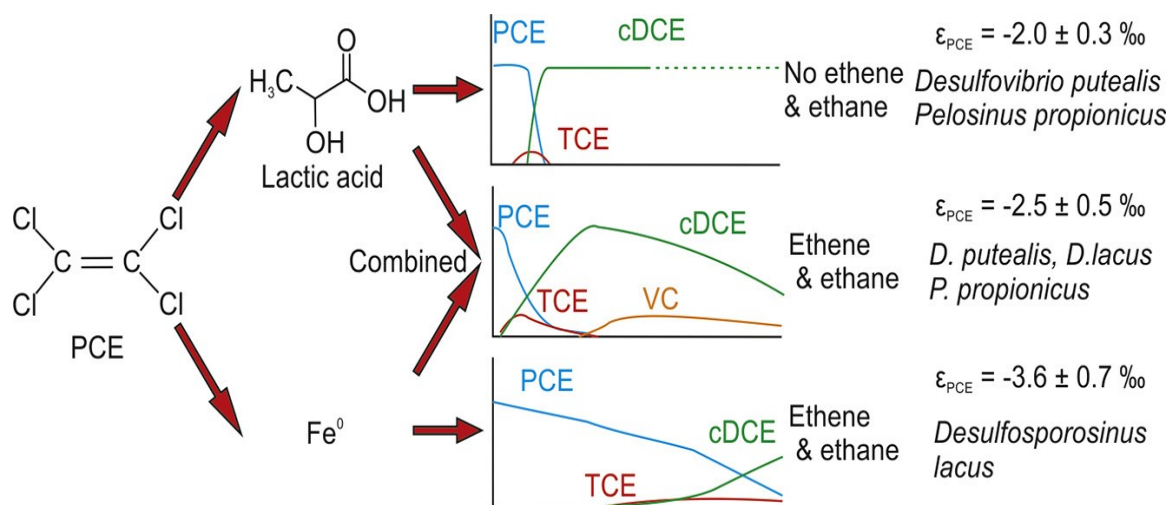
生物性厭氧還原脫氯已經證明有助於三氯乙烯的降解，該過程需要合適的電子供給者和 *Dehalococcoides* 屬等的微生物或其他具有脫氯酶的微生物才能將三氯乙烯完全脫氯，按反應順序的還原產物是 *cis*-1,2-二氯乙烯、氯乙烯和乙烯。

而在自然的厭氧系統中，非生物性的厭氧還原脫氯往往取決於反應性礦物的存在，例如：麥基鈉鐵礦 (Mackinawite)、黃鐵礦 (Pyrite)，綠銹 (Green rust)、亞鐵黏土 (Ferrous clay) 及氧化鐵 (Iron oxides) 等，並透過 β -消除反應或其他短鏈烴透過氫化和偶聯反應產生氯乙炔，詳細的降解流程為三氯乙烯透過非生物降解途徑先進行 β -消除反應形成氯乙炔，接著透過氫解作用形成乙炔，最後經由兩個途徑，一是藉由生物或非生物降解過程透過氫化作用形成乙烯或乙烷，二是直接與其他化合物進行耦合，流程如圖 4 所示 (Berns *et al.*, 2019)。除了上述非生物性的脫氯過程外，亦有研究指出亞鐵礦物可以促進氯乙烯或乙烷的脫氯，硫化鐵所形成的礦物質可增強生物或非生物還原條件 (Elsner *et al.*, 2004; Hyun and Hayes, 2015)。

圖 4 三氯乙烯生物及非生物還原脫氯過程 (Berns *et al.*, 2019)

3.3 結合現地化學還原法與生物整治法之相關研究

Herrero 等人 (2019) 結合現地化學還原法與生物刺激法降解地下水四氯乙烯污染物，該研究所使用之還原試劑為零價鐵，另外使用乳酸進行生物刺激。研究組別含有 (a) 自然衰減組、(b) 單純添加乳酸之生物刺激組、(c) 單純使用零價鐵之化學還原組以及 (d) 乳酸結合零價鐵之試驗組別。主要成效如下：自然衰減組於硫酸鹽還原條件下發生四氯乙烯的有效還原脫鹵；而添加乳酸之生物刺激組，於自然條件下乳酸可促進四氯乙烯的還原脫鹵作用，但會導致 *cis*-二氯乙烯的累積；具有零價鐵的化學還原則有助於四氯乙烯及其代謝物持續脫鹵成為非鹵化合物；最後乳酸及零價鐵結合之組別可最快將四氯乙烯持續脫鹵並成為非鹵化合物，主要成果如圖 5 所示。

圖 5 乳酸及零價鐵試驗組別之反應成效(Herrero *et al.*, 2019)



此研究更詳細之敘述如下，分析結果如圖 6 所示。該研究添加乳酸之生物刺激組別，觀察到反硝化、鐵、錳及硫酸鹽的還原過程非常迅速。與自然衰減組相比，四氯乙烯和三氯乙烯的還原性脫鹵於第 22 天開始，溶解的四氯乙烯濃度迅速從 130 $\mu\text{mol/L}$ 降至 1 $\mu\text{mol/L}$ ，三氯乙烯暫時達到 4 $\mu\text{mol/L}$ ，最終形成的 *cis*-二氯乙烯為 130 $\mu\text{mol/L}$ ，並且沒有進一步降解。

而自然衰減下利用零價鐵所進行的化學還原法，該過程觀察到四氯乙烯的還原性脫鹵作用（圖 6.2C）比自然衰減組（圖 6.2A）更明顯，但還原成效則不及生物刺激組別（圖 6.2B）。於實驗過程中，四氯乙烯的生物還原性脫鹵作用持續發生（圖 6.2C），且三氯乙烯和 *cis*-二氯乙烯顯著增加（圖 6.2C）。另外在對照實驗中，四氯乙烯逐漸下降，三氯乙烯濃度增加到 10 $\mu\text{mol/L}$ ，並且產生 *trans*-二氯乙烯（數據未顯示），在後續的實驗中亦產生了甲烷、乙烷和乙烯。

最後以生物刺激結合化學還原之組別，觀察到還原條件迅速產生乙酸和甲烷，於第 22 天時， NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的濃度幾乎為零，而 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的濃度則已達到高值，其中乙酸鹽的濃度甚至接近 1,200 mg/L，於此試驗中同時有進一步觀察到非氯化合物的產生。



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

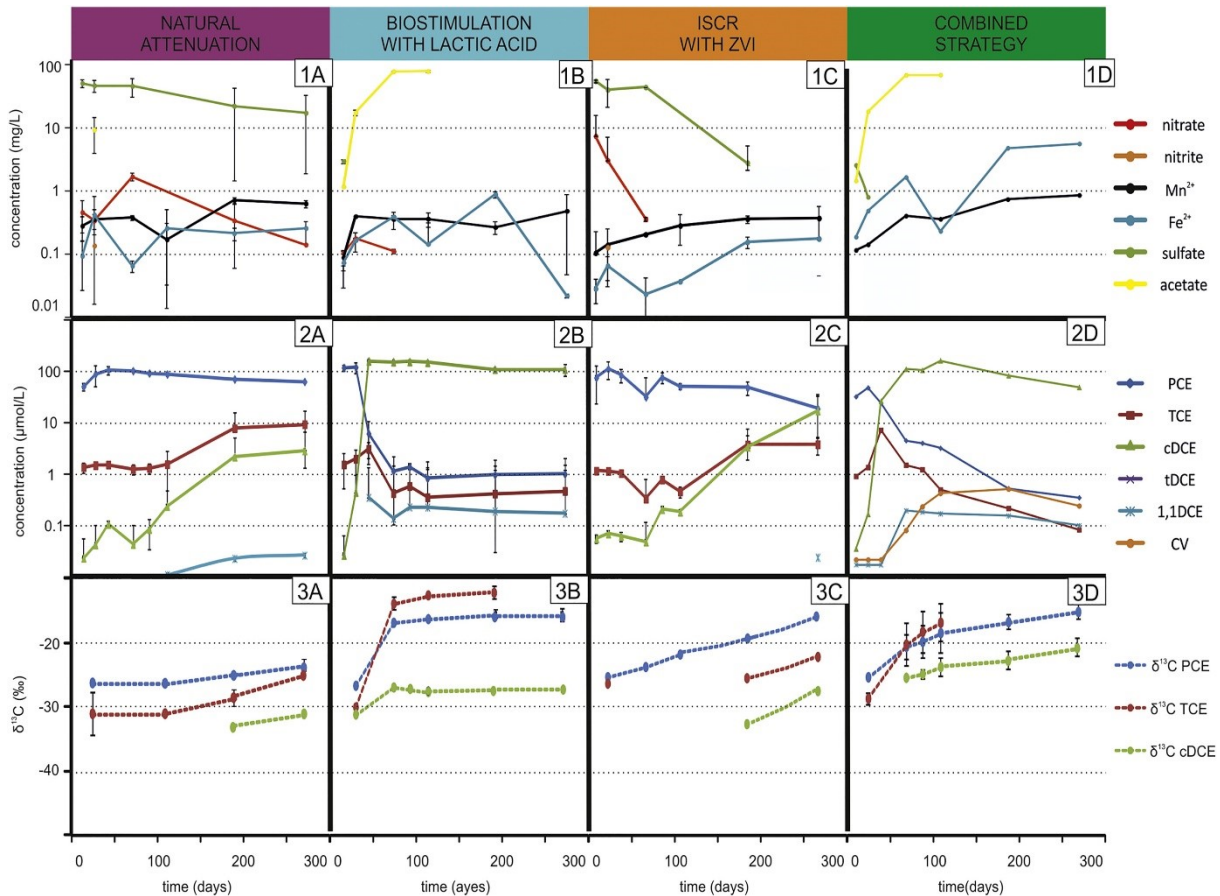


圖 6 乳酸及零價鐵試驗組別之產物分析結果 (Herrero *et al.*, 2019)

乳酸亞鐵結合乳化液整治三氯乙烯於美國已有成功案例。位於美國洛杉磯的某學院之地下水於 2000 年即被監測出三氯乙烯污染濃度為 4,400 $\mu\text{g/L}$ ，於 2016 年最新檢測出的污染濃度仍有 855 $\mu\text{g/L}$ ，因此於 2017 年利用現地化學還原法及生物整治處理地下水中三氯乙烯及揮發性有機物，利用此結合技術進行現場整治作業。根據其報告書指出，整治過程中利用消防水對市售乳化液、市售緩衝溶液及乳酸亞鐵於微型混合罐中現場進行混合。透過訂製的注入平台系統將混合液注入 15 個現場井中，注射井的地下深度約為 149 至 190 英尺。除了注入乳化液及乳酸亞鐵所混成的混合液外，同時注入市售脫鹵菌群 KB-1 及由乳酸亞鐵形成的缺氧水於注射井中，總共於 15 口注射井注入 56,700 磅的市售乳化液、30,937 磅的乳酸亞鐵和 66,360 磅的市售緩衝溶液，整個整治過程自 2017 年 7 月 17 日開始並於 2017 年 8 月 10 日結束，現場操作如圖 7~10 所示 (CASCADE Remediation Field Services Report, 2017)。



圖 7 現場設備設置



圖 8 藥劑注入設備設置



圖 9 管線設置



圖 10 藥劑存放



四、研究方法與過程

本計畫研究流程如圖 11 所示，本試驗所使用之水樣皆採集於中部某場址現地地下水進行製備(不包含藥劑製備)。採集之現地地下水將分析及基本特性，包括 pH 值、氧化還原電位、導電度、溶氧、硝酸鹽、亞硝酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、氯鹽及總有機碳。此外亦透過菌相分析或時定量聚合酶連鎖反應 (Real-time Quantitative Polymerase Chain Reaction, q-PCR) 等方式確認是否含有 *Dehalococcoides* spp.、*Desulfovibrio* sp.及 *Desulfuromonas* sp.等脫鹵球菌屬或脫鹵球菌之含量。

本試驗第一階段乃先進行乳化油及脂肪酸酯之製備最佳程序試驗。乳化油製備乃使用一般食用油及篩選數種不同乳化劑，找尋最佳乳化劑組合及比例，而後再透過食用油及乳化劑比例調整，尋找最穩定之乳化油製備流程(合成自製乳化油)。脂肪酸酯則是透過不同比例之油酸、甘油、乳酸乙酯、緩衝溶劑之排列組合，尋找最穩定之脂肪酸酯製備流程。透過第一階段試驗可得到最佳之自製乳化油及脂肪酸酯之製備方式，將使用最佳製備比例之乳化油及脂肪酸酯進行第二階段試驗。

試驗第二階段乃建立 Microcosm 微生物模場試驗，比較自製乳化油、自製脂肪酸酯及市售 EOS 乳化油之三氯乙烯降解成效。同時，亦將比較自製乳化油添加市售乳酸亞鐵後，其現地化學還原法結合生物整治之可行性。微生物模場試驗執行中，除分析 VOC 外，亦將針對 DO、ORP、pH、EC、硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽及總有機碳進行定期分析。此外，亦將針對市售乳酸亞鐵評估其添加致地下水後，對地下水水質之影響及對 TCE 化學還原狀況之成效，作為自製乳化油添加乳酸亞鐵之成效評估依據。透過第二階段試驗可確認自製乳化油、脂肪酸酯、EOS 及自製乳化油添加乳酸亞鐵等四組最佳成效之藥劑。

第三階段乃將最佳自製藥劑應用於現地場址整治，第三階段將篩選效果最佳之自製藥劑(EOS 除外)進行現地場址藥劑灌注試驗，藉此評估自製藥劑應用於實場時，其傳輸性及藥劑持久性，評估藥劑應用於實場整治上之限制因子及成效，同時建立現地場址藥劑灌注之參考步驟(如灌注方式、推進水水量等)。現地模場試驗執行過程，將定期檢測地下水中 VOC、DO、ORP、pH、EC、硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽及總有機碳，並依據總有機碳之濃度，增減藥劑灌注量或頻率。

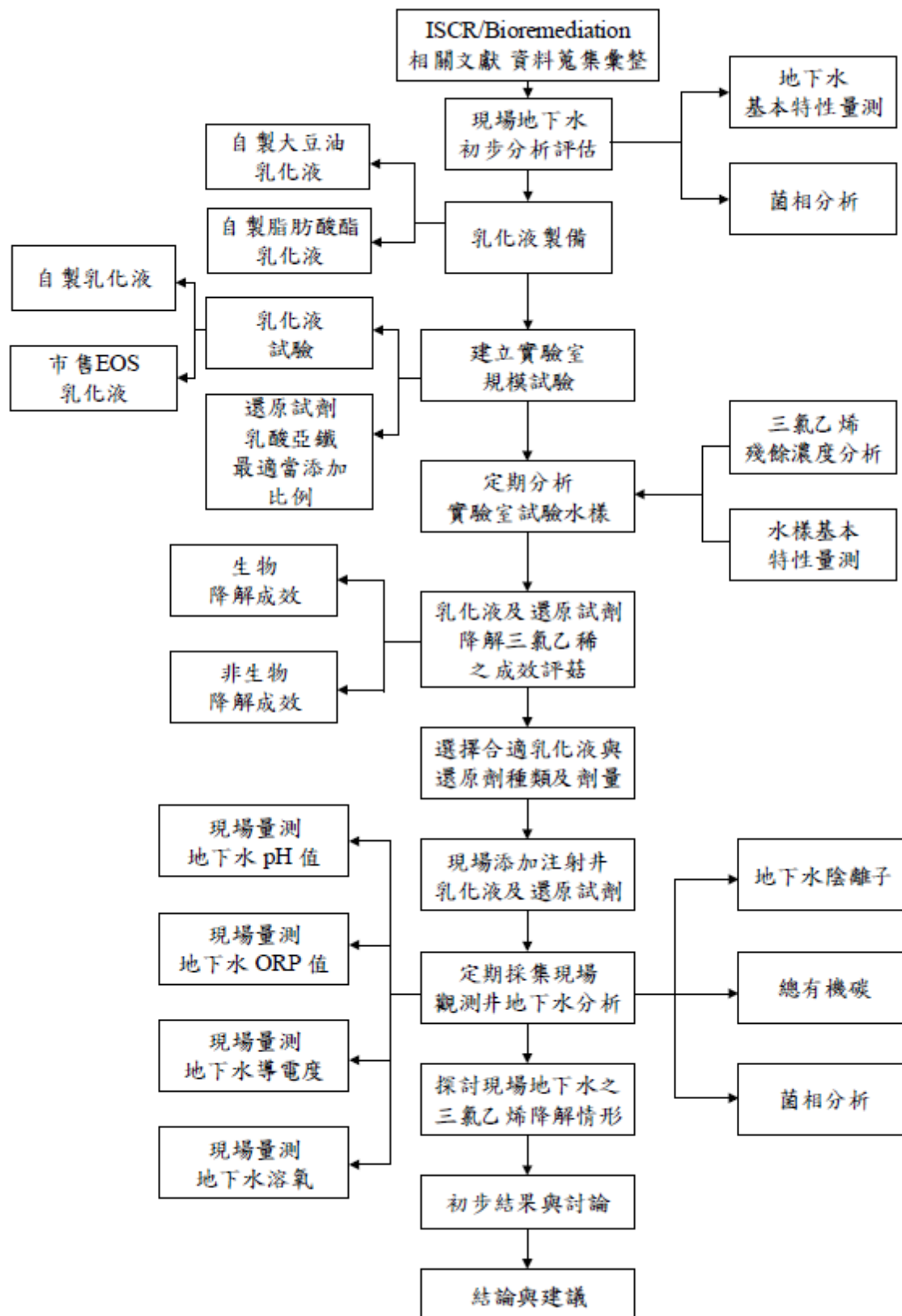


圖 11 本計畫執行架構流程圖



4.1 現地地下水特性分析

4.1.1 現地地下水基本特性

本計畫除藥劑製備外，其他如 Microcosm 微生態模場試驗及乳酸亞鐵降解試驗等皆使用現地地下水建置實驗室模場。本計畫所使用之地下水乃中部某污染場址之地下水，場址地下水基本特性分析結果如表 2 所示，該場址係屬於礫石夾砂質地，故其溶氧 6.48 mg/L 及 ORP 317 mV 皆顯示場址屬於好氧環境。場址中有少量之硝酸鹽 (8.7 mg/L) 及硫酸鹽 (25.2 mg/L)，執行實驗室模場或現地模場試驗時，可能會消耗部分乳化型基質。此外，本場址地下水中含有 76.5 mg/L 之總有機碳，推測受上游工廠廢污水或生活污水入滲或是地層環境有機物質轉換所導致總有機碳上升。

表 2 某場址地下水水質特性分析

項目	單位	濃度
酸鹼值	--	6.53
氧化還原電位	mV	317
溶氧	mg/L	6.48
導電度	µmho/cm	255.2
總有機碳	mg/L	76.5
硝酸鹽	mg/L	8.7
亞硝酸鹽	mg/L	<0.014
硫酸鹽	mg/L	25.2
磷酸鹽	mg/L	0.11
氯鹽	mg/L	28
三氯乙烯	mg/L	3.72



4.2 自製乳化液試驗

本計畫以自行製備兩種乳化液供試驗及現場使用，其中一種為自製乳化液成分主要含有食品級大豆油、L-乳酸鈉及碳酸氫鈉，其中食品級大豆油可長期存在於地下含水層中，做為長期的緩釋型之釋氮基質；而 L-乳酸鈉則為微生物可迅速吸收之碳源，供微生物迅速生長，最後碳酸氫鈉則有緩衝 pH 值之作用，避免揮發性脂肪酸等物質導致水體 pH 值過度降低。

4.2.1 最適乳化劑種類組合試驗

為製備出最為穩定之乳化油，本試驗乃挑選四種市面上常用之乳化劑與大豆油進行固定比例配置試驗，尋找最適合之乳化劑組合及配比。四種乳化劑其種類及外觀如表 3 所示，乳化劑添加比例固定為 15%，食用油則固定為 69.5%。其中，15%乳化劑中又以 Simple Green 為主，並評估其配合添加 50%之卵磷脂、脂肪酸甘油酯及脂肪酸蔗糖酯所製備成之乳化油穩定性。

各組合之乳化劑及食用油混和後，再以均質機以 10,000 rpm 之轉速進行攪拌 30 分鐘，之後置入 100 mL 之透明試管，靜置 7 天，評估藥劑是否有分層現象產生。

表 3 供試乳化劑基本資訊

乳化劑種類	外觀性狀	HLB	品牌/來源
Simple Green	綠色澄清水溶液	-	Simple Green
卵磷脂	橘黃色粉末	13.3	Himedia
脂肪酸甘油酯	乳白色粉末	4.3	盛源食品
脂肪酸蔗糖酯	乳白色粉末	11.0	盛源食品



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

表 4 乳化劑添加比例組合試驗表

組別	添加比例(%)			
乳化劑種類	Simple Green	卵磷脂	脂肪酸甘油酯	脂肪酸蔗糖酯
a	100	--	--	--
b	--	--	100	--
c	--	--	--	100
d	50	50	--	--
e	50	--	50	--
f	50	--	--	50



4.2.2 自製大豆油乳化液穩定性試驗

由前述試驗取得最佳乳化劑組合後，將找尋最佳組合乳化劑及食用油最佳配比。參考目前市售商業 EOS 乳化食用油之含油量，分別為 59.8% 及 85.0%；而和益集團所生產之乳化基質 NCS 及 LCS，其食用油含量也在 50% 以上。因此，本試驗將大豆油比例設定為 60% 及 69.5%，食用油比例含量高於前述兩種市售乳化油。最佳乳化劑組合則包括 10% 及 15%，除最佳組合乳化劑外，另使用市售 EOS_{PRO} 作為穩定性對照，試驗總計分為四組，如表 5 所示。

食用油與乳化劑混和後，再以均質機以 10,000 rpm 之轉速進行攪拌 30 分鐘，放置。為模擬乳化油注入地下水後之穩定狀況，故製備好各組之乳化油將再分別稀釋 10 倍及 20 倍，評估藥劑注入地下環境後，其穩定性狀況。稀釋完成之乳化油，將置入 100 mL 之量筒靜置 120 小時，每 24 小時觀察並拍照一次，評估藥劑穩定狀況。

表 5 乳化劑及最佳組合乳化劑比例試驗

試驗組別	大豆油比例(%)	乳化劑比例(%)
A	69.5	10
B	60	15
C	69.5	15
D	市售 EOS	



4.2.3 複合型乳化劑比例試驗

前述 4.2.1 章節若試驗結果顯示以組合型乳化劑(d、e、f 組)為最佳乳化劑種類，則需再執行本試驗，評估在最佳食用油比例及乳化劑比例情況下(章節 4.2.2 試驗)，複合型乳化劑其兩者最佳比例為何。

本實驗乃將使用前述大豆油與乳化劑最佳比例進行試驗，並調整乳化劑 A 及乳化劑 B 各種比例，以找尋最佳之複合乳化劑配比(假設最佳乳化劑為 15%則組合一乳化劑 A 比例便為 $3/5 \times 15 = 9\%$ 、乳化劑 B 便為 $2/5 \times 15 = 6\%$)。試驗成果穩定性最高之乳化油將應用於第二階段 Microcosm 微生物模場試驗。

表 6 乳化劑 A 與乳化劑 B 比例試驗配比表

試驗組別	大豆油(%)	乳化劑 A 比例	乳化劑 B 比例
組合一	最佳大豆油 比例	3/5	2/5
組合二		2/5	3/5
組合三		7/10	3/10
組合三		3/10	7/10

4.3 自製脂肪酸酯乳化液試驗

本試驗所製備第二種乳化液主要以油酸、甘油與乳酸乙酯等物質所組成的脂肪酸酯。脂肪酸酯物理性質與一般乳化液相異，其流動性與水相似且不具備黏稠性，而成份中又含有極具水溶性且微生物易攝取之甘油，可避免一般乳化液於含水層井篩中可能造成之皂化現象。脂肪酸酯不同於前述試驗之乳化液，其延滯係數較低且同樣屬於生物可分解性功能，屬於對環境友善之生物營養鹽基質。

本試驗乃參考市售脂肪酸酯組成成分進行樣品製備，其主要成份組成如表 7 所示。本試驗主要調整油酸及乳酸乙酯之比例，找尋製備完最為穩定之乳化液。試驗總共分為六組，油酸比例組合包括 55%、15.57%、14%、10.4%，乳酸乙酯之比例則包括 10%、7.9%、5.9%，詳細之排列組合如表 8 所示。

油酸、甘油、乳酸乙酯、緩衝溶劑及水混合後，使用均質機以 10,000 rpm 之轉速進行攪拌 30 分鐘製備完成。完成製備之各組樣品靜置於 100 mL 之透明量筒 48 小時，而後觀察各組之乳化液穩定狀況。試驗成果穩定性最高之脂肪酸酯將應用於第二階段 Microcosm 微生物模場試驗。



表 7 市售脂肪酸酯主要成分表

Active Ingredients	Composition (%wt)
Oleic Acid	>40
Glycerin	5
Ethyl lactate	<10
Buffer Solution	1
Water	Balance

表 8 脂肪酸酯試驗組別

組別	原料名稱	比例 (%)	組別	原料名稱	比例 (%)
A	油酸	55	B	油酸	15.57
	甘油	5		甘油	5
	乳酸乙脂	10		乳酸乙脂	10
	緩衝溶液	1		緩衝溶液	1
	水	29		水	68.43
組別	原料名稱	比例 (%)	組別	原料名稱	比例 (%)
C	油酸	14	D	油酸	10.4
	甘油	5		甘油	5
	乳酸乙脂	10		乳酸乙脂	10
	緩衝溶液	1		緩衝溶液	1
	水	70		水	73.6
組別	原料名稱	比例 (%)	組別	原料名稱	比例 (%)
E	油酸	10.4	F	油酸	10.4
	甘油	5		甘油	5
	乳酸乙脂	7.9		乳酸乙脂	5.9
	緩衝溶液	1		緩衝溶液	1
	水	75.7		水	77.7



4.4 乳酸亞鐵添加比例試驗

乳酸亞鐵具有快速將現地地下水轉化為還原態且亦可使用化學還原方式降解三氯乙烯，本試驗乃評估使用市售之乳酸亞鐵，其不同濃度之添加對地下水環境狀況之改變程度及三氯乙烯降解程度之影響。作為第二階段 Microcosm 微生物模場試驗乳化油添加乳酸亞鐵劑量之參考依據。

4.4.1 乳酸亞鐵對地下水特性影響試驗

本計畫使用之乳酸亞鐵為中國河南金丹市售之乳化亞鐵，其主要成分如表 9 所示，由於藥劑本身屬於弱酸性且部分成分恐使 pH 降低，根據文獻指出【段，2016】若水體環境之 pH 值低於 3.0，會對微生物生長產生抑制，因此本試驗主要為測試添加不同比例之乳酸亞鐵，對地下水水質變化之影響。

本試驗包含三組，每組各取 50 mL 現地地下水，以體積比方式分別添加乳酸亞鐵 0.5%、1%、2% 並包含一組空白對照組，以 pH、DO、ORP 及 EC 電極法即時觀測地下水水質狀況之變化，各組試驗過程中皆使用磁石進行攪拌，每隔 10 秒記錄一次，總計執行 180 秒。各組別濃度配置及分析項目如表 10 所示。

表 9 乳酸亞鐵主要成分表

項目/成分	描述/重量百分比(%)
分子式	$C_6H_{10}FeO_6 \cdot 3H_2O$
分子量	288.03
pH 值	5.24
SO ₄	<0.1%
Cl	<0.1%
$C_6H_{10}FeO_6 \cdot 3H_2O$	98.2%
Pb	0.03 ppm
Fe ³⁺	0.16%

表 10 乳酸亞鐵基本性質分析

乳酸亞鐵試驗組別(體積比, V/V)	分析項目
0%	酸鹼值、氧化還原電位、導電度、溶氧
0.5%	
1%	
2%	



4.4.2 乳酸亞鐵還原三氯乙烯成效評估試驗

乳酸亞鐵本身亦具有化學還原三氯乙烯之功能，本試驗乃透過添加不同體積比之乳酸亞鐵，評估其對三氯乙烯還原成效，亦可作為後續第二階段 Microcosm 微生物模場試驗最佳乳化油添加乳酸亞鐵成效之參考依據。

本試驗添加之乳酸亞鐵體積比分別為 0.5%、1%、2% 並包含一組空白對照組，各組乃取 15 g 之現地土壤至 60 mL 之棕色玻璃瓶後，再添加前述比例之乳酸亞鐵，使用現地地下水將樣品瓶填滿避免頂空。每 0、1、2、5、10 天進行取樣分析，分析項目為 TCE，觀察不同添加比例之乳酸亞鐵對於三氯乙烯降解成效。試驗進行時模場皆由鋁箔紙包覆並以不透光布遮蓋置於陰暗處，避免藻類孳生。各組樣品製備方式及採樣頻率如表 11 所示。

表 11 乳酸亞鐵三氯乙烯試驗組別

乳酸亞鐵試驗組別(體積比, V/V)	分析項目	樣品採集時間(天)
空白組(BK)	三氯乙烯	0 天、1 天、2 天、5 天、10 天
0.5%		
1%		
2%		



4.5 微生物試驗模場(Microcosm)建立流程

本計畫利用三氯乙烯污染場址地下水及土壤建立微生物試驗模場，以評估前述章節所調配出最佳比例之自製乳化液、自製脂肪酸酯、自製乳化液結合乳酸亞鐵之降解成效，同時，亦使用市售 EOS 產品進行比較。

微生物模場試驗試驗期程為 90 天，採用多組瓶杯方式進行樣品製備，每種製備 6 組，試驗第 0、10、25、45、60 及 90 天取一組進行分析，微生物模場試驗時間乃自 109 年 3 月 16 日開始進行，同年 6 月 15 日完成試驗，各組樣品製備方式及模場成效評估方式概述如下。

4.5.1 微生物模場建立組別種類

微生物試驗模場共有 5 種試驗組別，採用瓶杯方式進行樣品製備。各試驗組別皆使用 250 mL 血清瓶製備 6 瓶獨立之微生物模場，待擬定分析時間抵達時，再逐一開瓶採樣分析。5 種試驗組別總計需製備 30 組獨立之生態模場，5 種試驗組別主要評估內容如下所述：

- (1) 空白組：不添加任何藥劑及菌種，做為控制對照組。
- (2) 自製乳化液組：添加最佳比例自製乳化油(69.5%大豆油、10.5% Simple Green、4.5%脂肪酸蔗糖酯)，探討自製乳化液對於 TCE 降解成效。
- (3) 自製脂肪酸酯組：添加最佳比例自製脂肪酸酯(10.4%油酸、5.9%乳酸乙脂)，探討自製脂肪酸酯對於 TCE 降解成效。
- (4) 自製乳化液加上乳酸亞鐵組：除添加最佳比例自製乳化油外，本組亦添加 1%之乳酸亞鐵，評估乳酸亞鐵是否能增加 TCE 降解成效或降解速率。
- (5) 市售 EOS 組：添加市售 EOS 乳化油商品，比較各項自製藥劑與已商品化之乳化劑對 TCE 降解成效之差異。

4.5.2 不同種類微生物模場建置方式

前述 5 種藥劑之微生物試驗模場組別，皆使用 250 mL 之血清瓶建置，添加現地場址之土壤及地下水，並使用 TCE 標準品，額外添加 2 mg/L 濃度之 TCE 至各組樣品中。各組模場製備方式概述如下：

- (1) TCE 添加液製備方式：取 12.5mL 之 TCE 標準品(100%) 至 100 mL 甲醇，完成添加液製備。取 0.4 mL 之 TCE 添加液至每組模場血清瓶中(目標 TCE 濃度 5 mg/L)。



- (2) 土壤前處理及添加方式：場址未飽和層土壤(無風乾)以 20 mesh (網目 0.83 mm)之篩網進行過篩(濕篩)，再分取 60 g(濕重)至每組血清瓶中。
- (3) 營養鹽添加：係為森品公司所提供主要成分含氮、磷等添加物，主要為市售 EOS 所附之添加液。為使各組試驗條件相同，故除 EOS 組別外，其他藥劑種類試驗組別亦將依據添加乳化液之含碳量，按照 C:N:P = 100:10:1 之比例進行等比例添加。
- (4) 現地地下水添加方式及藥劑添加方式：每組血清瓶先添加 200 mL 之現地地下水(已包含 TCE 添加液)，並依據前述章節 5 種試驗組別添加稀釋 10 倍之藥劑，概述如下，各組別之藥劑添加量彙整如表 12 所示。
- 空白組：不添加任何藥劑，直接使用現地地下水添加至水封。
 - 自製乳化液組：添加 15 mL 之自製乳化液(已稀釋 10 倍)、9.58 mL 之營養鹽及 0.4 mL 之 TCE 添加液後，再添加現地地下水至血清瓶內無頂空狀況(如圖 12.a)。
 - 自製脂肪酸酯組：添加 15 mL 之脂肪酸酯(已稀釋 10 倍)、1.67 mL 之營養鹽及 0.4 mL 之 TCE 添加液後，再添加現地地下水至血清瓶內無頂空狀況。
 - 自製乳化液加上乳酸亞鐵組：添加 15 mL 之自製乳化液(已稀釋 10 倍)、9.58 mL 之營養鹽、2.5 g 乳酸亞鐵(血清瓶 1%之體積比) 及 0.4 mL 之 TCE 添加液後，再添加現地地下水至血清瓶內無頂空狀況。
 - 市售 EOS 組：添加 15 mL 之市售 EOS 乳化液(已稀釋 10 倍)、8.33 mL 之營養鹽及 0.4 mL 之 TCE 添加液後，再添加現地地下水至血清瓶內無頂空狀況。
- (5) 製備不同天數分析之試驗組別：不同藥劑試驗組別皆需重複步驟 4，分別製備 6 個相同血清瓶模場，分別標註第 0、10、25、45、60 及 90 天。製備完成之血清瓶需使用封口膜密封瓶蓋，瓶身使用鋁箔紙包覆，減少光照(如圖 12.b)。
- (6) 為使試驗加速進行，試驗第 45、60 及 90 天之組別，各藥劑試驗皆會添加體積比 1%之脫鹵球菌。脫鹵球菌乃由中興大學張書奇老師實驗室所提供。



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物



(a)確保微生態試驗模場無瓶頂空間



(b)微生態試驗模場建立完成後

圖 12 微生態試驗模場建立情形



表 12 微生態試驗模場組別相關資料

微生態模場 試驗組別	乳化液組成比例 (wt%)或說明		各組別藥劑實際添加量	脫鹵球菌添加 之時間點
空白組	未添加任何藥劑		無添加	無添加
自製乳化液	大豆油	69.5	營養鹽 9.58 mL 自製乳化液 15 mL (統一稀釋 10 倍)	於第 45 天、 65 天、90 天 之模場中添加 (添加比例為 1%, (v/v))
	L-乳酸鈉	4		
	碳酸氫鈉	1		
	Simple Green	10.5		
	脂肪酸蔗糖酯	4.5		
	水	10.5		
自製脂肪酸酯	油酸	10.4	營養鹽 1.67 mL 自製脂肪酸酯 15 mL (統一稀釋 10 倍)	
	甘油	5		
	乳酸乙脂	5.9		
	緩衝溶液	1		
	水	77.7		
市售 EOS	大豆油	59.8	營養鹽 8.33 mL 市售 EOS 乳化液 15 mL (統一稀釋 10 倍)	
	可溶性生物 降解基質	4		
	其他有機物 (乳化劑等)	10		
自製乳化液 加上乳酸亞鐵	自製乳化液組成比 例同上述，乳酸亞 鐵品牌為中國河南 金丹公司		營養鹽 9.58 mL 乳酸亞鐵 2.5 g 自製乳化液 15 mL (統一稀釋 10 倍)	



4.6 微生物試驗模場(Microcosm)分析方法概述

微生物試驗模場共計進行 90 天，試驗至第 0、10、25、45、60、90 天分別取各種藥劑試驗組別其中 1 個血清瓶進行分析，樣品採集及保存皆參考「水質檢測方法總則」(NIEA W 102.51C)，主要分析項目可分為即時水質參數(DO、ORP、pH、EC)、水質環境參數、關切汙染物與其代謝產物及微生物菌項等分析，各項分析方法皆參照環檢所公告檢測方式進行，如表 13 所示。各項分析方式概述如下。

4.6.1 即時水質參數分析方法

本項目分析包括 pH、ORP、EC 及 DO 等項目。自血清瓶取出 50 mL 水樣並採用環檢所公告之電極法即時監測。即時水質參數分別試驗第 0、10、25、45、60、90 天進行採樣。

(一)pH 檢測

本試驗水中酸鹼值採用環檢所公告的「水之氫離子濃度指數 (pH 值) 測定方法—電極法(NIEA W424.53A)」進行檢測，利用玻璃電極及參考電極測定樣品之電位，可得知氫離子活性，而以氫離子濃度指數 (pH 值) 表示。

(二) 氧化還原電位檢測

地下水氧化還原電位檢測採用環檢所公告「水中溶氧檢測方法—電極法 (NIEA W455.52C)」進行檢測。

(三) 溶氧檢測

本試驗水中溶氧採用環檢所公告的「水中溶氧檢測方法—電極法(NIEA W455.52C)」進行檢測。溶氧電極法係利用選擇性薄膜讓水中之溶解氧通過，使其與液體、離子及其他干擾物質隔離，透過薄膜之分子態氧於電極陰極端還原。由於在穩定狀態下產生之電流強度正比於溶氧濃度，故由電流值可換算為水中溶解氧之濃度。

(四) 導電度檢測

本試驗水中導電度採用環檢所公告的「水中導電度測定方法—導電度計法 (NIEA W203.51B)」進行檢測。導電度 (Conductivity) 為將電流通過 1 cm^2 截面積，長 1 cm 之液柱時電阻 (Resistance) 之倒數，單位為 mho/cm，導電度較小時以其 10^{-3} 或 10^{-6} 表示，記為 mmho/cm 或 $\mu\text{mho/cm}$ ，導電度之測定需要用標準導電度溶液先行校正導電度計後，再測定水樣之導電度。



4.6.2 水質環境參數

本項目分析包括 TOC、硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽等項目。自血清瓶取出 160 mL 水樣並使用環檢所公告方法進行分析。水質環境參數中 TOC 分別試驗第 0、10、25、45、60、90 天進行採樣；硝酸鹽、亞硝酸鹽及硫酸鹽則於試驗第 0、10、45、90 天進行採樣。

(一) TOC 檢測

本試驗之水中總有機碳取樣數量為 80 mL，採用環檢所公告的「過氧焦硫酸鹽加熱氧化/紅外線測定法(NIEA W532.52C)」進行檢測，將水樣導入消化反應器中與濃磷酸或濃硫酸反應後，水樣中的無機碳轉換成二氧化碳，吹氣將其排出後，殘留水樣即再加入過氧焦硫酸鹽溶液，將有機碳氧化轉換為二氧化碳，隨即被載流氣體導入非分散式紅外線分析儀，檢測出水樣中總有機碳的濃度。微生物試驗模場之總有機碳分析，試驗為二重複分析，並取分析結果平均值，必要時亦將樣品稀釋後進行分析。

(二) 硝酸鹽、亞硝酸鹽及硫酸鹽檢測

本試驗之水中硝酸鹽、亞硝酸鹽及硫酸鹽乃使用離子偵測儀一併分析，取樣量為 80 mL，分析方法為環檢所公告「水中陰離子檢測方法—離子層析法 (NIEA W415.54B)」進行分析。水樣中之待測陰離子，隨移動相溶液流經陰離子層析管柱時，因其與強鹼性陰離子交換樹脂間之親和力不同而被分離，分離後流經抑制裝置而被轉換成具高導電度酸之形態，移動相溶液則轉換成低導電度之溶液。經轉換後之待測陰離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量，試驗為二重複分析，並取分析結果平均值，必要時亦將樣品稀釋後進行分析。

4.6.3 關切汙染物與其代謝產物

本試驗主要 VOC 分析包括 TCE、cis-1,2DCE、tran 1,2DCE、VC 等項目，取樣數量為兩隻 40 mL 棕玻瓶內，委託中興大學 張書奇老師實驗室協助分析。關切汙染物與其代謝產物分別試驗第 0、10、25、45、60、90 天進行採樣。

關切汙染物分析方法為環檢所公告的吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法(NIEA W785.56B)進行檢測，將含揮發性有機物之水樣以注射器或自動進樣設備注入吹氣捕捉系統的吹氣管中，於室溫下通以惰性氣體，將其中揮發性有機物導入捕捉管收集。待捕捉完成後，以瞬間加熱脫附並使用氦氣逆向通過捕捉管之方式，將有機物質導入氣相層析儀中。利用氣相層析管柱分離各個成分後，再以質譜儀進



行檢測。

4.6.4 微生物菌項

微生態模場試驗執行前及完成後皆會分析血清瓶中之菌相分佈，菌相分析主要以 q-PCR 分析 DHC 及 DCA1 菌群數量為原則，比較有無添加藥劑之菌相變化。考量菌相分析較耗時且成本較高，故僅針對微生態模場試驗空白組第 0 天、第 90 天及自製乳化液加上乳酸亞鐵組第 90 天組別進行分析。血清瓶中之水樣採集完前述分析樣品後，剩餘水樣及土壤封瓶並委託中山大學高志明老師實驗室進行菌相分析。

將根據相關研究(胡和毛，2010)，目前已知對於四氯乙烯及三氯乙烯的還原脫氯作用關聯之菌種大致可分為兩類，一為將四氯乙烯及三氯乙烯降解為二氯乙烯之菌種，如：*Dehalobacter restrictus*、*Dehalospirillum multivorans*；另一為將二氯乙烯及氯乙烯轉化為乙烯之菌屬，即 *Dehalococcoides*，在 Müller 等(2004)的研究中指出氯乙烯還原基因 (vinyl chloride reductase A gene, *vcrA*) 所產生之酵素能將氯乙烯脫氯形成乙烯，而 *vcrA* 或其他相似功能之基因普遍存在於 *Dehalococcoides* 菌屬，先導試驗則以此菌屬之微生物為鑑定目標。表 14 為還原脫氯菌種電子利用形式彙整(胡和毛，2010)。表 15 彙整出具備還原脫氯功能之脫鹵微生物 *Dehalococcoides* (DHC)及 *Dichloroeliminans* (DCA1)之功能及代表菌種，此兩種微生物已於文獻中證實具備將含氯有機污染物還原脫氯至乙烯之功能(Low *et al.*, 2019 ; Marzorati *et al.*, 2007 ; Maes *et al.*, 2006)，並可於現地污染場址或實驗中追蹤到其蹤跡(游等人，2017;蔡等人，2015)。透過分子生物技術中的 Real-time PCR (亦稱作 q-PCR)已可將上述兩種菌種之基因即時並定量出來，此分析技術已成為現今評估含氯污染場址脫鹵球菌變化的主要方法。



表 13 各項試驗分析方法

分析項目	方法名稱	檢驗方法
樣品保存	水質檢測方法總則	NIEA W102.51C
pH	水之氫離子濃度指數（pH 值）測定方法—電極法	NIEA W424.53A
氧化還原電位	水中溶氧檢測方法—電極法	NIEA W455.52C
溶氧	水中溶氧檢測方法—電極法	NIEA W455.52C
導電度	水中導電度測定方法—導電度計法	NIEA W203.51B
揮發性有機物	水中揮發性有機化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法	NIEA W785.56B
總有機碳	水中總有機碳檢測方法—過氧焦硫酸鹽加熱氧化／紅外線測定法	NIEA W532.52C
硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽	水中陰離子檢測方法—離子層析法	NIEA W415.54B

表 14 還原脫氯菌種之電子利用形式彙整

菌種	電子供應者	電子接受者
<i>Dehalospirillum multivorans</i>	H ₂ , formate, lactate, pyruvate, ethanol, glycerol	PCE, TCE
<i>Dehalobacter restrictus</i>	H ₂	PCE, TCE
<i>Dehalococcoides ethenogenes</i> Strain 195	H ₂	PCE, TCE, DCE, VC*
<i>Dehalococcoides</i> sp. Strain FL2	H ₂	PCE*, TCE, cDCE, tDCE, VC*
<i>Dehalococcoides</i> sp. Strain VS	H ₂	TCE, cDCE, VC
<i>Dehalococcoides</i> isolate BAV1	H ₂	PCE*, TCE*, DCE, VC

(註：*表示以共代謝降解)



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

表 15 功能性脫鹵菌種 DHC 及 DCA1 之彙整

功能性脫鹵微生物	代表菌種	功能性脫鹵微生物之功能
DHC	<i>Dehalococcoides</i> sp. Strain FL2	具備將 TCE 還原脫氯之功能
	<i>Dehalococcoides</i> sp. Strain VS	
DCA1	<i>Desulfitobacterium dichloroeliminans</i> strain LMG P-21439	具備將 DCE、DCA 還原脫氯之功能
	<i>Desulfitobacterium dichloroeliminans</i> strain DCA1	



4.7 現場生物模場試驗

4.7.1 現地生物模場概述

第三階段現地生物模場試驗模場位於台灣中部某公告場址下游處，其污染來源乃早期金屬表面清洗使用三氯乙烯溶劑過程中，保存不當及陰井滲漏造成地下水污染。

模場試驗將使用第二階段微生態模場試驗最佳藥劑進行實場灌注。現地模場包含灌注井 1 口，觀測井 3 口，模場灌注井及觀測井設置概念如圖 13 所示，灌注井上游 1 公尺處設置 1 口觀測井，下游 3 公尺及 5 公尺處各設置 1 口觀測井。場址所在區域地下水流向大方向為東北往西南，但疑似受到周邊民井抽水影響，亦有往西及東南方向流佈的情形。模場周遭地質分布狀況如圖 14 所示，顯示模場區域地質為粉、黏土與細砂質地互層所構成。

4.7.2 現地生物模場藥劑注入方式

鑑於本模場為粉、黏土與細砂質地互層，因此藥劑灌注方式將採用雙封塞滲透灌注工法(Double Packer Injection)進行。傳統灌注井因其周邊皆為均質且透水之濾料(石英砂)，因此當土壤質地有互層時，使用定壓灌注將導致質地較細緻之區域藥劑無法傳輸到，如圖 15(a)所示。雙封塞滲透灌注工法係應用於地質改良灌漿技術，使用皂土混凝漿代替濾料，使用逆止閥代替傳統開篩，灌注時配合雙封塞灌注器，便可針對不同地質使用不同灌注壓力，確保各種土壤質地皆有藥劑流佈，如圖 15(b)所示。

本模場雙封塞灌注規格如圖 16(a)所示，雙封塞滲透灌注井乃主要組成包括皂土混凝漿(圖 16(b))、馬歇管(圖 16(c))及雙封塞灌注器所構成(圖 16(d))。此工法操作程序如圖 16(e)，此技術可將藥劑以滲透方式導入地層孔隙、裂隙或節理等弱面中，以不改變地下飽和層結構之情況下，搭配不同的藥劑達到生物或化學工法之污染改善目標。本模場藥劑灌注預計為每隔 2 個月執行一次，灌注量體及灌注頻率將依據定期監測結果進行調整。

4.7.3 現地生物模場成效評估方式

現地模場試驗期間，將於每月檢測其地下水中 pH、ORP、DO 及 EC 數值，並定期採樣檢測地下水中關切汙染物及其代謝產物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氨氮、硫酸鹽、硫化物、總鐵、亞鐵及 TOC，並於現地模場執行前及執行完畢時，各執行一次脫鹵菌數量及種類分析。



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

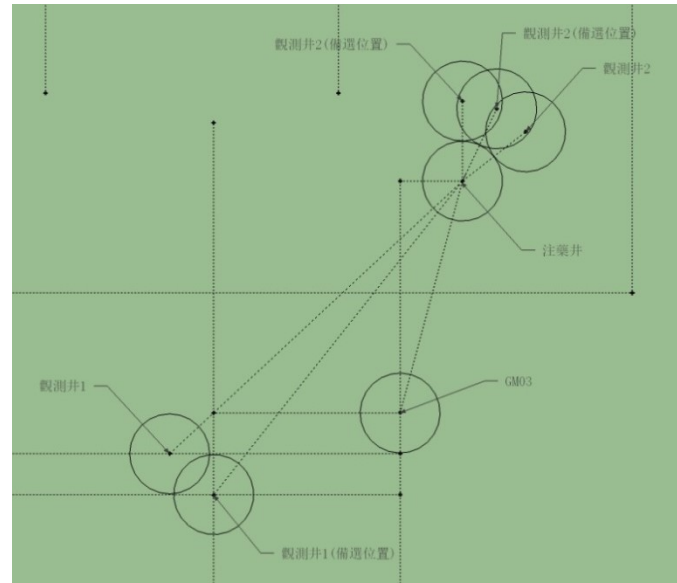


圖 13 現地模場灌注井及監測井預定配置圖(實際將依據現場狀況進行調整)

深度	粒狀圖	土壤特徵描述
0		回填棕黃色砂質粘土偶夾礫石
1		黃灰色砂質粘土
2		棕黃色粘土質砂偶夾礫土
3		棕黃色粘土質粘土夾砂質粘土
4		黃灰色粘土質中細砂
5		
6		灰色粘土質粘土
7		灰色粘土質細砂夾砂質粘土
8		灰色粘土質中細砂偶夾薄層粘土
9		
10		

圖 14 模場區域土壤質地調查結果

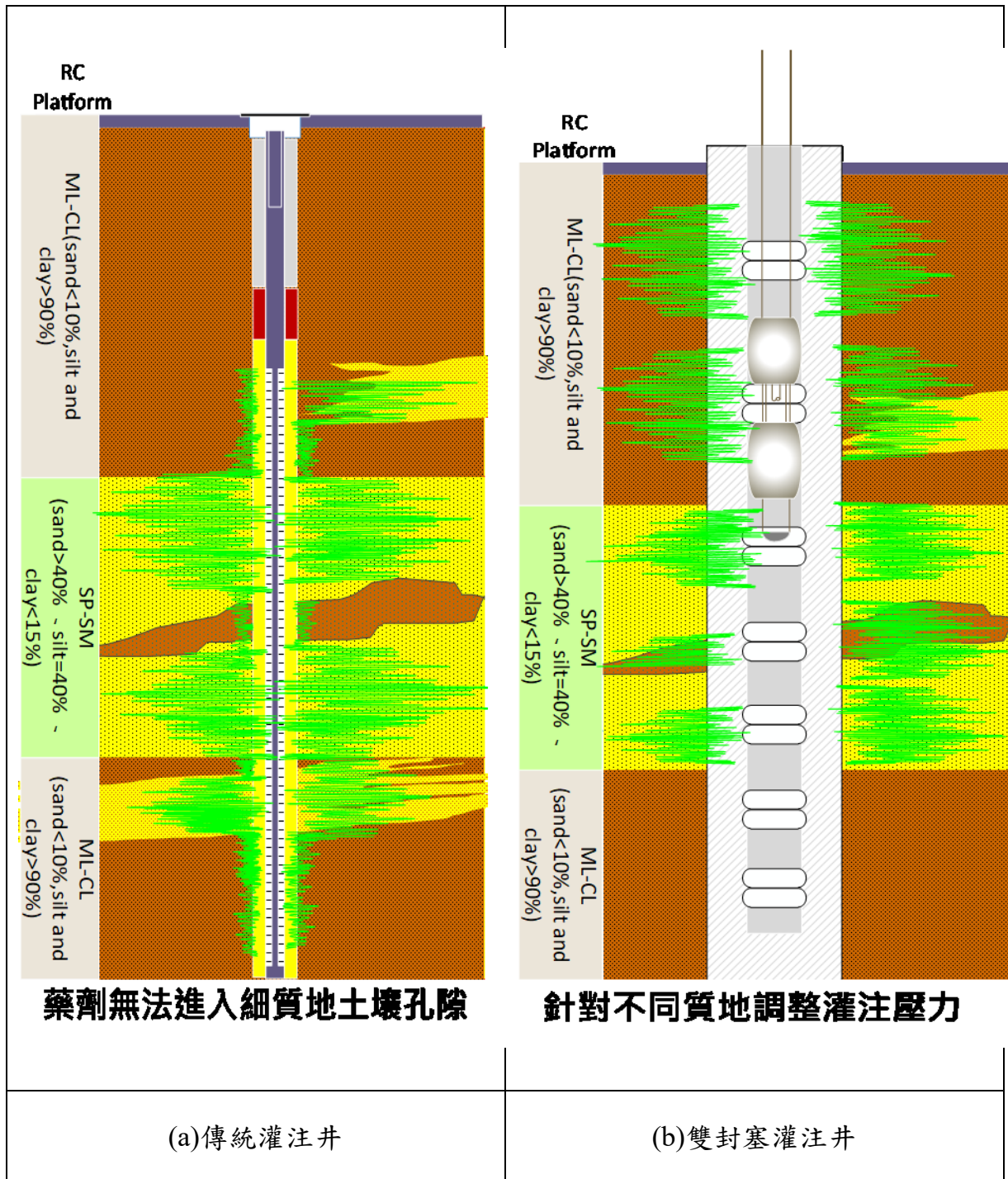


圖 15 傳統灌注井及雙封塞滲透灌注工法藥劑傳輸差異



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

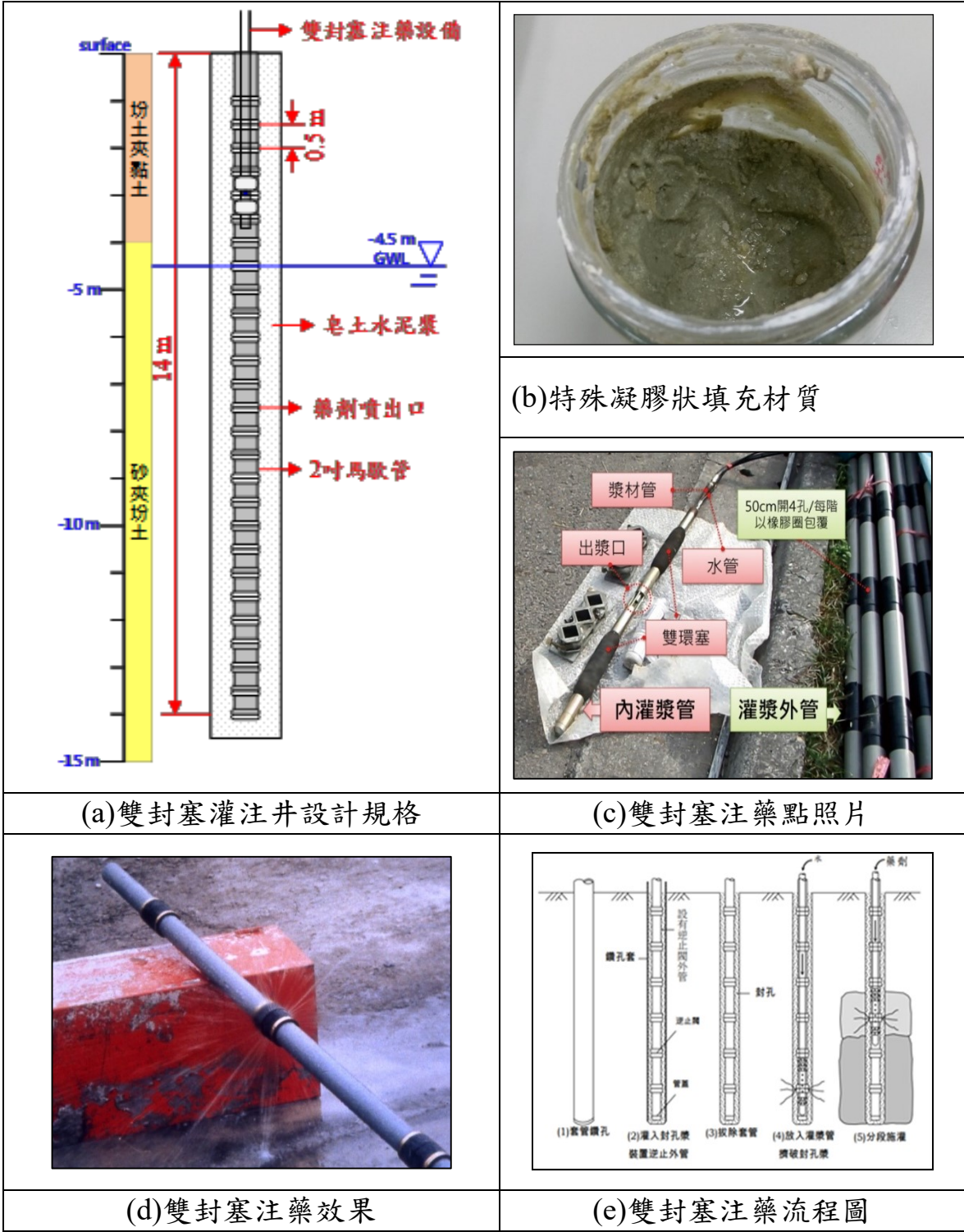


圖 14 雙封塞灌注方式照片及示意圖



4.8 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

109-110 年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目													
自製乳化液之技術研發及精進													
測試不同乳化劑之乳化效果													
配製並試驗不同比例之自製乳化液													
建立乳化液配製步驟及穩定其品質		※											
微生物試驗模場之相關參數分析													
試驗分析技術建立													
微生物試驗模場建立													
尋求乳酸亞鐵及自製乳化液最適劑量													
水質基本參數分析													
乳酸亞鐵及自製乳化液之成效評估									※				
現地模場試驗，建立藥劑施用技術													
場址特性評估、設井、灌注設備組裝												※	
第一階段重力流注藥試驗(因土壤質地改為雙封塞壓力灌注)													
藥劑現場注入成效監測												※	



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

現場水質參數分析														
成果報告撰寫												※		
工作進度估計百分比 (累積數)	5%	10%	15%	20%	25%	30%	50%	60%	70%	80%	90%	100%		
預定查核點	期中	(1)完成精進乳化液配製技術 (2)確認乳酸亞鐵及自製乳化液添加劑量 (3)確認乳酸亞鐵結合自製乳化液降解三氯乙烯之成效 (4)期中報告撰寫												
	期末	(1)完成現場注藥作業 (2)評估乳酸亞鐵結合自製乳化液於現場降解三氯乙烯之成效 (3)建立該整合技術於現場施用及操作條件 (4)國內外期刊發表 (5)期末報告撰寫												
說明： 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。														



五、 結果與討論

5.1 自製乳化油配置成果

5.1.1 最適乳化劑種類組合試驗成果

四種乳化劑製備試驗成果如表 17 所示，結果顯示僅使用單一種乳化劑，一周後皆無法使藥劑呈現穩定之乳化狀態，其中脂肪酸甘油酯及脂肪酸蔗糖酯更是無法將大豆油形成乳化狀態。而 e 組試驗成果亦顯示(Simple Green 及脂肪酸甘油酯)亦無法形成乳化狀態。各組試驗以 d 組(Simple Green 及卵磷脂)及 f 組(Simple Green 及脂肪酸蔗糖酯)成效最佳，兩者皆可維持一週以上之穩定性。惟放置一週後，d 組產生酸化腐臭味道，考量未來場址應用民眾或廠房員工觀感上，將選擇 Simple Green 及脂肪酸蔗糖酯之複合型乳化劑為最佳乳化劑種類。

表 16 乳化劑組合與比例試驗結果

試驗組別	卵磷脂	試驗結果
a	100% Simple Green	約一週後出現分層
b	100%脂肪酸甘油酯	均質後立即分層，無法完全乳化
c	100%脂肪酸蔗糖酯	均質後立即分層，無法完全乳化
d	50% Simple Green + 50%卵磷脂	可維持一週以上不分層， 藥劑帶有腐臭味
e	50% Simple Green + 50%脂肪酸甘油酯	均質後立即分層，無法完全乳化
f	50% Simple Green + 50%脂肪酸蔗糖酯	可維持一週以上不分層



5.1.2 自製大豆油乳化液穩定性試驗

由前述試驗可知，Simple Green 與脂肪酸蔗糖酯為最佳複合型乳化劑，且可維持一周以上不會產生破乳狀況。鑒於本研究製備之自製乳化油其食用油比例皆高於一般市售乳化油，因此本試驗主要找尋食用油與最佳複合型乳化劑最合適之比例。此外，前述章節已可得知食用油與最佳複合型乳化劑至少可穩定一週，故本階段穩定性試驗乃模擬藥劑注入地下水狀態，將藥劑稀釋 10 倍及 20 倍，藉此評估藥劑注入地下環境後之穩定狀況。

四組之試驗成果如圖 15 所示，試驗結果顯示 D 組(EOS_{PRO})於 48 小時後在試管底部出現分層，且隨時間越加明顯；A 組(食用油+乳化劑為 69.5%+10%)則於 24 小時候觀察到破乳現象；B 組(食用油+乳化劑為 60%+15%)則於 72 小時產生破乳現象；C 組(食用油+乳化劑為 69.5%+15%)則於 96 小時產生破乳現象。

彙整前述成果如表 18 所示，試驗結果顯示，乳化劑比例越高，其乳化液穩定時間越久，食用油比例越高，則所需乳化劑亦越高。食用油含量越多，可使乳化液提供更多電子供應者有助於厭氧還原脫氯之進行，考量成本及食用油含量，故後續實驗將篩選食用油比例為 69.5%及 15%之乳化劑為最佳自製乳化油組成。



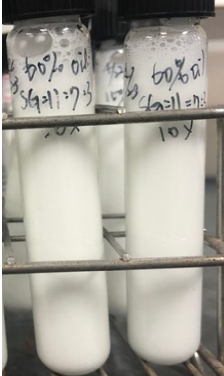
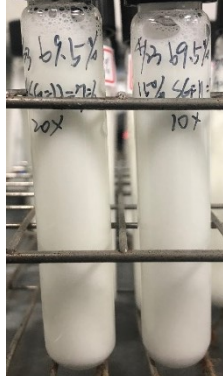
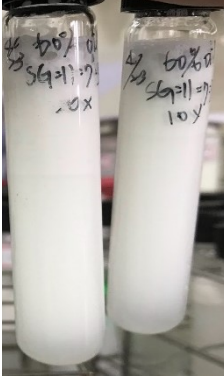
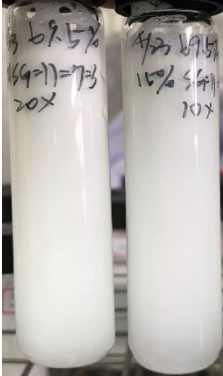
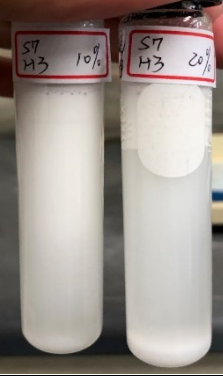
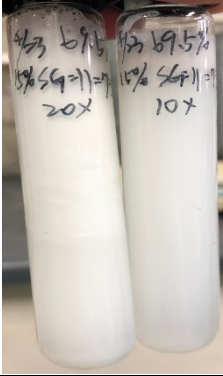
D 組	A 組	B 組	C 組
EOS	69.5%食用油 10%乳化劑	60%食用油 15%乳化劑	69.5%食用油 15%乳化劑
靜置 24 小時			
			
左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍
靜置 48 小時			
			
左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍
靜置 72 小時			
			
左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍

圖 15 不同食用油及乳化劑配比模擬注入地下水後穩定性試驗成果照片(1/2)



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

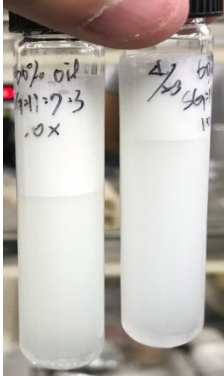
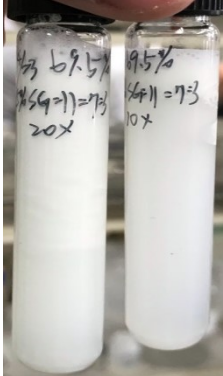
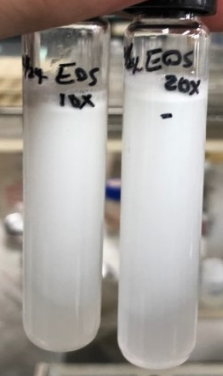
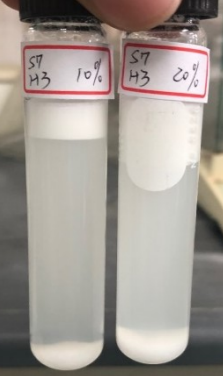
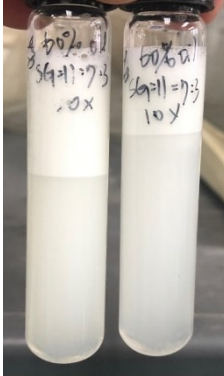
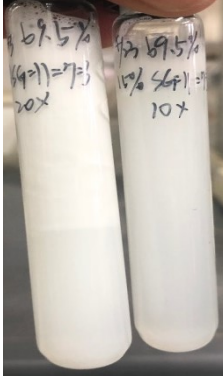
D 組	A 組	B 組	C 組
EOS	69.5%食用油 10%乳化劑	60%食用油 15%乳化劑	69.5%食用油 15%乳化劑
靜置 96 小時			
			
左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍
靜置 120 小時			
			
左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 10 倍 右-稀釋 20 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍	左-稀釋 20 倍 右-稀釋 10 倍

圖 15 不同食用油及乳化劑配比模擬注入地下水後穩定性試驗成果照片(2/2)

表 17 不同食用油及乳化劑比例模擬注入地下水後穩定性試驗成果彙整表

試驗組別	大豆油比例 (%)	乳化劑比例 (%)	試驗結果
A	69.5	10	48 小時後分層
B	60	15	72 小時後分層
C	69.5	15	超過 120 小時



5.1.3 複合型乳化劑比例試驗

鑒於前述試驗成果可知，結合 Simple Green 及脂肪酸蔗糖酯之複合型乳化劑可得到最穩定之乳化效果。因此透過本試驗確認兩種乳化劑之最佳比例，乳化劑總含量依照前述最佳比例 15% 為主，調整 Simple Green 及脂肪酸蔗糖酯之比例進行試驗。

試驗結果如表 19 所示，由結果可觀察到，隨著脂肪酸蔗糖酯添加比例增加，乳化液之黏稠度會逐漸增加，致使藥劑流動性降低。

綜合前述三者試驗，自製乳化油最佳比例如表 20 所示，其原液放置 7 天以上亦不會產生破乳分層現象，模擬灌注至地下環境後之狀態，在稀釋 20 倍後，仍可維持 96 小時不產生破乳狀態。因此，第二階段試驗所採用之自製乳化油將以此配比方式執行。

表 18 Simple Green 與脂肪酸蔗糖酯比例試驗結果

試驗組別	大豆油(%)	Simple Green(%)	脂肪酸蔗糖酯(%)	試驗成果
組別一	69.5	9%	6%	約一週後出現分層
組別二	69.5	6%	9%	約一週後出現分層
組別三	69.5	10.5%	4.5%	可維持一週以上不分層
組別四	69.5	4.5%	10.5%	可維持一週以上不分層，但流動性較差

表 19 自製乳化油最佳配比

原料名稱	比例 (%)
大豆油	69.5
L-乳酸鈉	4
碳酸氫鈉	1
Simple Green	10.5
脂肪酸蔗糖酯	4.5
水	Balance



5.2 自製脂肪酸酯乳化液最佳配比試驗成果

脂肪酸酯為本試驗第二種自製乳化液，其有助於快速穩定地下水環境狀態，本試驗乃透過乳酸乙酯及乙酸比例調整，期望可得到最穩定之脂肪酸酯乳化液。

六組試驗結果如圖 16 所示，A 組使用均質機攪拌後，其油、水分離非常明顯，並無觀察到任何乳化狀況，靜置 48 小時後，其溶液觀察狀況與初期未均質化狀況相同，推測乃因油酸比例過高所致。B 組、C 組及 D 組其油酸比例分別自 15.57% 逐漸降低至 14% 及 10.4%，其乳化效果便優於 A 組。靜置 48 小時後，以 D 組穩定性最高，B 組及 C 組靜置 48 小時後，溶液頂部仍可觀察到少量分層狀況，D 組則較不顯著。由此可知，當油酸比例為 10.4% 時，5% 甘油、10% 乳酸乙酯及 1% 緩衝溶液可形成穩定之脂肪酸酯。

為取得最佳配比(涵蓋成本考量)，因此固定油酸比例 10.4%，並降低乳酸乙酯之比例，評估乳酸乙酯最低添加量。E 組及 F 組試驗結果可知，乳酸乙酯添加比例降低至 7.9% 及 5.9%，所合成之脂肪酸酯靜置 48 小時後，仍無觀察到明顯破乳狀況，顯示前述比例仍有效分散油酸液滴於水中。故本試驗最佳脂肪酸酯製備配比如表 21 所示，包括油酸 10.4%、甘油 5%、乳酸乙酯 5.9%、緩衝溶液 1% 及 77.7% 之水。自製脂肪酸酯流動性佳，與一般水體之黏滯度相近，將有利於藥劑傳輸。



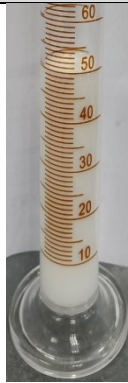
組別	均質前	均質後	靜置 48 小時	原料名稱	比例 (%)
A				油酸	55
				甘油	5
				乳酸乙脂	10
				緩衝溶液	1
				水	29
組別	均質前	均質後	靜置 48 小時	原料名稱	比例 (%)
B				油酸	15.57
				甘油	5
				乳酸乙脂	10
				緩衝溶液	1
				水	68.43
組別	均質前	均質後	靜置 48 小時	原料名稱	比例 (%)
C				油酸	14
				甘油	5
				乳酸乙脂	10
				緩衝溶液	1
				水	70
組別	均質前	均質後	靜置 48 小時	原料名稱	比例 (%)
D				油酸	10.4
				甘油	5
				乳酸乙脂	10
				緩衝溶液	1
				水	73.6

圖 16 脂肪酸酯試驗成分比例及乳化效果比較(1/2)



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

組別	均質前	均質後	靜置 48 小時	原料名稱	比例 (%)
E				油酸	10.4
				甘油	5
				乳酸乙脂	7.9
				緩衝溶液	1
				水	75.7
組別	均質前	均質後	靜置 48 小時	原料名稱	比例 (%)
F				油酸	10.4
				甘油	5
				乳酸乙脂	5.9
				緩衝溶液	1
				水	77.7

圖 16 脂肪酸酯試驗成分比例及乳化效果比較(2/2)

表 20 自製脂肪酸酯最佳成分比例

原料名稱	比例 (%)
油酸	10.4
甘油	5
乳酸乙脂	5.9
緩衝溶液	1
水	77.7



5.3 添加乳酸亞鐵對地下水水質影響評估

本計畫第二階段透過 Microcosm 微生物模場試驗評估各種營養鹽對三氯乙烯降解成效，其中一組將使用化學還原結合生物整治技術(自製乳化油添加乳酸亞鐵)。為釐清乳酸亞鐵最佳添加量，因此使用市售乳酸亞鐵進行試驗，透過添加不同體積比之乳酸亞鐵(0.5%、1%、2%)，評估其對地下水水質(pH、ORP、DO、EC)及三氯乙烯還原程度之影響，以取得最佳乳酸亞鐵添加比例，相關試驗成果概述如後。

(1) 乳酸亞鐵對於 pH 值之影響

添加不同體積比之乳酸亞鐵在 180 秒內地下水 pH 變化試驗成果如圖 17 所示，由結果中可觀察到，添加乳酸亞鐵體積比越高之組別，其 pH 下降程度越多。乳酸亞鐵添加初期，因水樣尚未均質，故各組第 10 秒之 pH 皆為試驗中最低點。180 秒後，各組水樣 pH 逐漸穩定，以添加體積比 2% 其 pH 值最低，約 5.7 左右，其次為 1%，pH 值約在 5.75 之間。由試驗結果可知，添加體積比 2% 之乳酸亞鐵，其 pH 仍處於厭氧生物可接受之範圍(需 >5.5)，若再增加乳酸亞鐵添加體積比，恐不利於後續厭氧還原脫氯之環境穩定性。故建議乳酸亞鐵添加最高體積比需小於 2%。

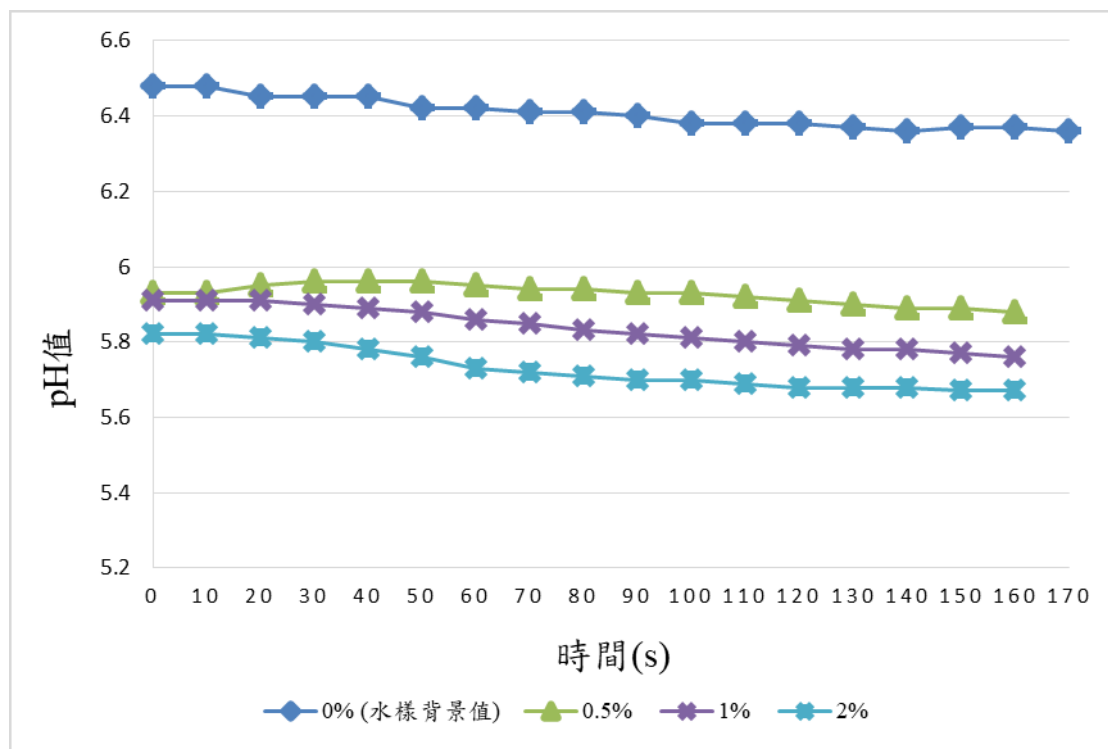


圖 17 不同體積比之乳酸亞鐵對地下水 pH 值之影響



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

(2) 乳酸亞鐵對於 ORP 之影響

添加不同體積比之乳酸亞鐵在 180 秒內地下水 ORP 變化試驗成果如圖 18 所示，由結果中可觀察到，添加乳酸亞鐵體積比越高，ORP 呈現還原狀態幅度越大。本試驗所使用之地下水初始 ORP 為 317 mV，180 秒後添加 0.5% 乳酸亞鐵其 ORP 為 11 mV 左右，1% 為 -16 mV，2% 可降低至 -31 mV，顯示建議添加乳酸亞鐵體積比需大於 1%。

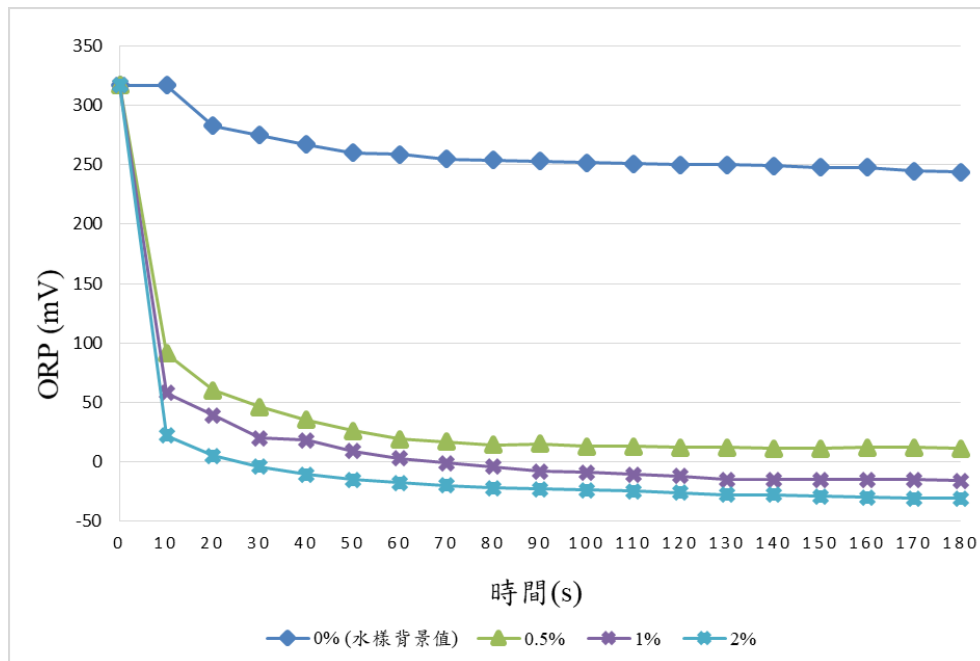


圖 18 不同體積比之乳酸亞鐵對地下水 ORP 值之影響



(3) 乳酸亞鐵對於 DO 之影響

添加不同體積比之乳酸亞鐵在 180 秒內地下水 DO 變化試驗成果如圖 19 所示。本試驗所使用之地下水初始 DO 為 6.53 mg/L，添加乳酸亞鐵體積比越高，所降低的 DO 幅度越多。經歷 180 秒水質穩定後，添加 0.5% 乳酸亞鐵其 DO 降至 4.78 mg/L，DO 減少幅度約 27%；添加 1% 乳酸亞鐵 DO 降低至 3.53 mg/L，DO 減少幅度約 46%；添加 2% 乳酸亞鐵 DO 降低至 1.14 mg/L，DO 減少幅度約 83%。由前述 DO 減少幅度可知，隨著乳酸亞鐵添加體積比增加，DO 減少幅度也等比例增加。試驗結果顯示，添加乳酸亞鐵體積比增加至 2% 仍無法將此場址地下水 DO 完全消耗，但乳酸亞鐵添加後確實讓 DO 快速消耗且後續各類型乳化液仍可消耗地下水中之溶氧，因此，針對 DO 數值，並無須規範添加乳酸亞鐵量體。

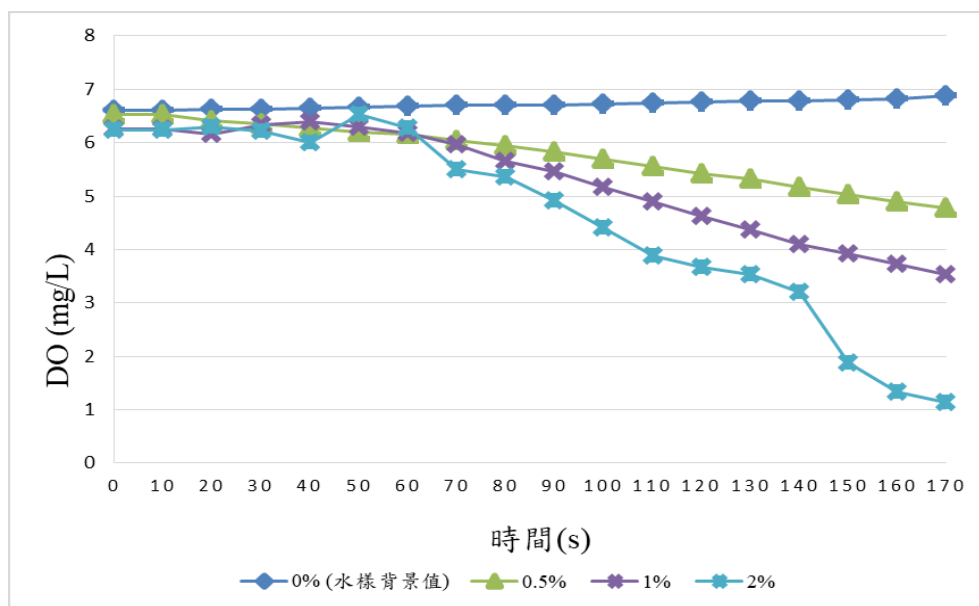


圖 19 不同體積比之乳酸亞鐵對地下水 DO 值之影響

(4) 乳酸亞鐵對於 EC 之影響

添加不同體積比之乳酸亞鐵在 180 秒內地下水 EC 變化試驗成果如圖 20 所示。試驗所使用之地下水導電度初始值為 255.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。於圖中可得知地下水導電度隨著添加乳酸亞鐵比例及經過時間增加而上升，添加 2% 乳酸亞鐵在經過 180 秒後達到 3,053 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，上升幅度最高，乃因乳酸亞鐵中含有亞鐵 (Fe^{2+})，亞鐵會形成多種鐵礦物質導致導電度上升。



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

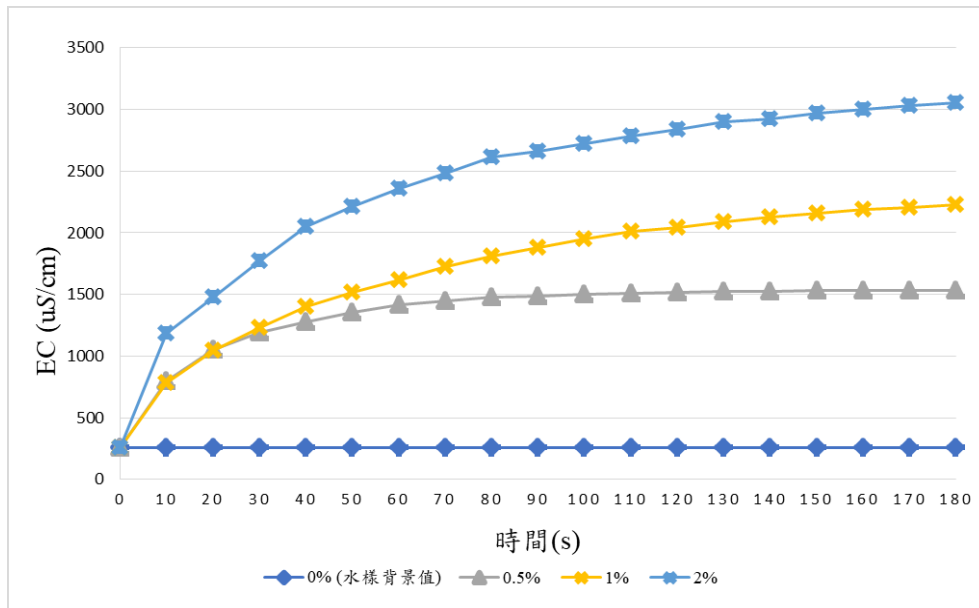


圖 20 不同體積比之乳酸亞鐵對地下水 EC 值之影響

5.4 乳酸亞鐵還原三氯乙烯成效評估

添加不同體積比之乳酸亞鐵(0%、0.5%、1%、2%)對三氯乙烯降解成效如圖 21 所示。試驗初期第 1 天至第 2 天各組尚無明顯成效。試驗至第 10 天，各組別三氯乙烯降解率分別為添加 0.5%乳酸亞鐵為 9%、添加 1%為 29%、添加 2%為 27.5%，對照組為 12%。對照組降解推測乃因使用之地下水中，其背景 TOC 便有 76.5 mg/L 之濃度產生之生物降解所致。由實驗結果可得知在添加 1%與 2%乳酸亞鐵狀況下降解率兩者差異不大。

綜合前述試驗，添加乳酸亞鐵體積比越高可越快將地下水環境轉化為還原狀態，然而考量添加 2%乳酸亞鐵造成地下水 pH 值下降幅度較大，故第二階段試驗中，自製乳化油添加乳酸亞鐵體積比將以 1%為主。

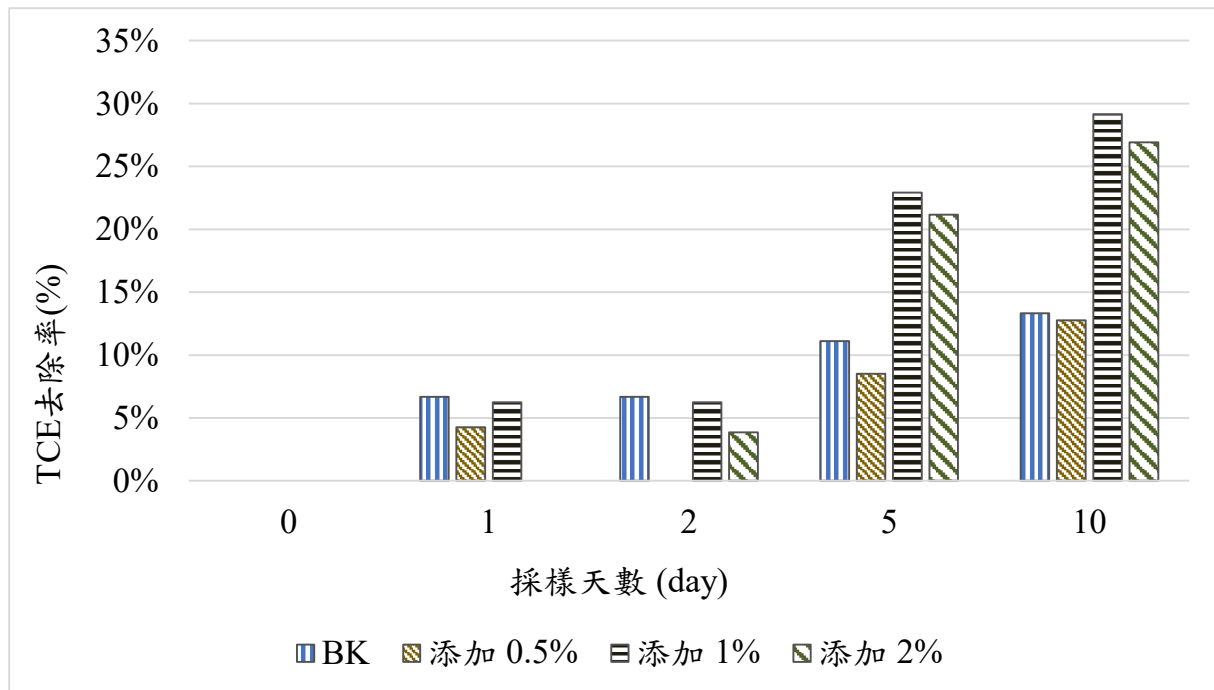


圖 21 乳鐵亞鐵還原三氯乙烯試驗



5.5 微生物試驗模場(Microcosm)成效評估

5.5.1 即時水質參數之變化

(一)微生物試驗模場 pH 值之變化

各組微生物試驗模場之 pH 值變化如圖 22 所示，由結果中可觀察到各個試驗組初始 pH 值約在 5.89~6.90 之間，其中添加乳酸亞鐵之組別(乳化油+FL) pH 下降幅度較大。為避免 pH 持續降低，故各藥劑組別於第 45、60、90 天之血清瓶中皆添加 0.1 mL 之緩衝溶液(磷酸氫二鈉)。各組別添加緩衝溶液後，其 pH 值逐漸恢復，最終可保持在 5.53~6.62 之間。

本試驗結果顯示，使用乳化油製品因有機酸累積，皆容易使地下水中 pH 降低，尤其以有添加乳酸亞鐵之乳化油下降幅度最大，而 Microcosm 屬於密閉無流動之空間，更容易使酸累積。未來使用於第三階段生物模場試驗時，因現地地下水環境非屬密閉空間且有流動性，pH 應不易降低，若有觀察到 pH 持續降低之狀況，亦可透過磷酸氫二鈉等緩衝藥品添加，維持現地微生物生長環境之適當度。

(二)微生物試驗模場 ORP 值之變化

各組微生物試驗模場之 ORP 變化如圖 23 所示，各組初始 ORP 皆介於 200 mV 左右，添加不同藥劑後可觀察到 ORP 皆降低到 0 mV 以下，其中又以自製乳化油+乳酸亞鐵組別降低幅度最大。BK 組別因 Microcosm 屬於密閉空間且背景地下水中 TOC 濃度約 70 mg/L，因此 ORP 亦有逐漸降低之趨勢，至試驗結束時 ORP 仍大於 0 mV。ORP 於化學反應中為一重要指標，用於衡量地下水中電子的活動，ORP 越高則氧化反應越容易發生，反之還原反應越容易發生。在地下水中利用生物整治含氯碳氫化合物時，ORP 將影響到生物的降解效率，因微生物在特定氧化還原電位時，可進行不同的氧化還原作用，結果顯示相較於單獨使用乳化液，其乳酸亞鐵的添加能使水體呈現還原狀態。

(三)微生物試驗模場 DO 值之變化

各組微生物試驗模場之 DO 變化如圖 24 所示，試驗中所添加之地下水初始 DO 為 6.48 mg/L。從試驗結果可觀察到，添加 EOS 及自製乳化油+乳酸亞鐵與其他組別相比有較低的溶氧，但差距不大。除 BK 及 FAE 組別外，添加乳化油藥劑之 DO 皆維持在 0.45-0.9 mg/L 之間。各種乳化油皆可使 DO 有效降低，但本試驗屬於批次之密閉性試驗，應用於現地場址時是否可達到相同成效則需進一步評估。

(四)微生物試驗模場 EC 值之變化



各組微生態試驗模場之 EC 變化如圖 25 所示，由此試驗結果可觀察到，添加自製乳化油+乳酸亞鐵組於初始有較高的 EC 值，其值約為 2,400 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ ，其餘組別之 EC 值約在 1,000-2,000 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ 之間。乳酸亞鐵因其含有二價鐵(Fe^{2+})，會與地下水中其他物質形成鐵礦物質，因此導電度略高於其他乳化油組別，但因添加體積比僅 1%，故影響有限。



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

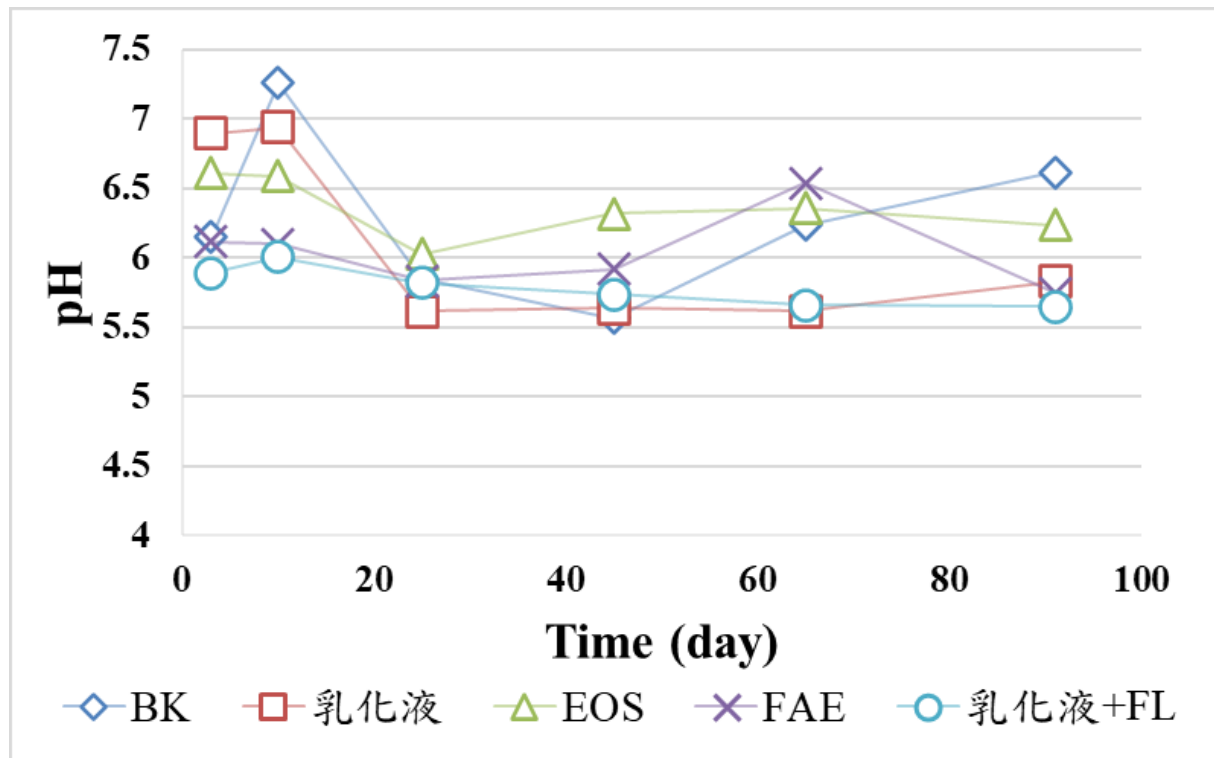


圖 22 各組微生態試驗模場之 pH 值變化

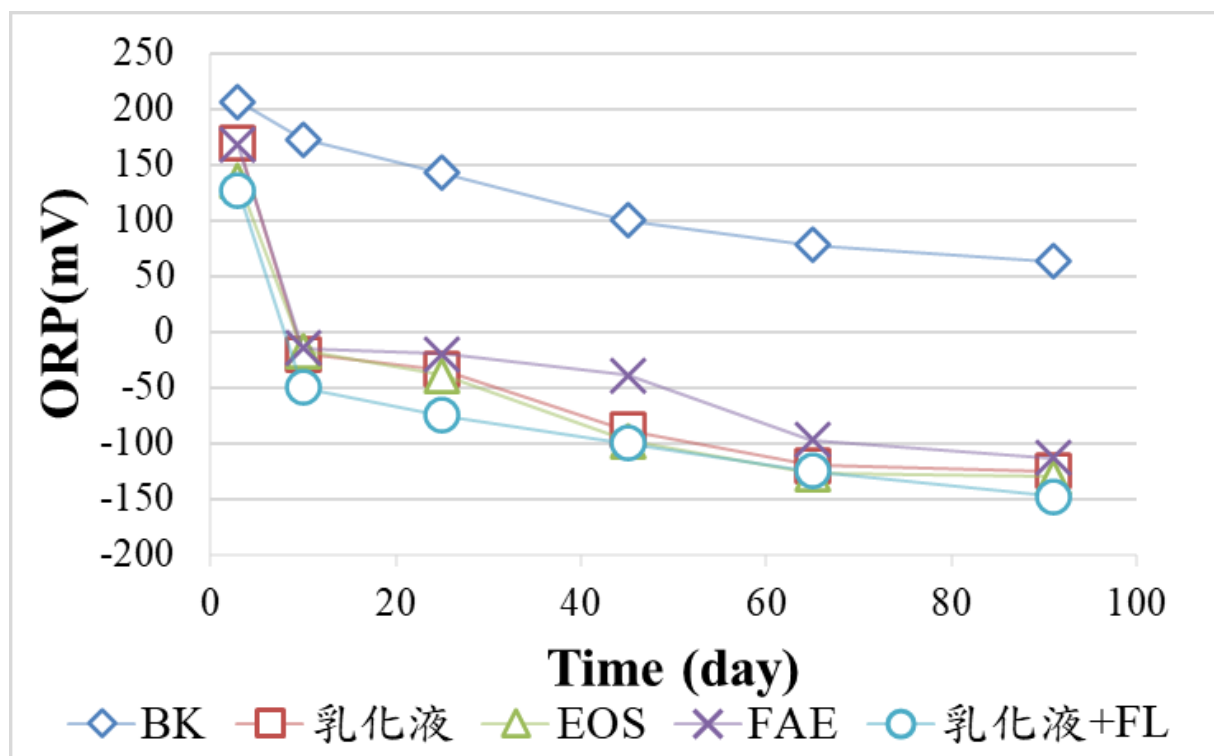


圖 23 各組微生態試驗模場之 ORP 之變化

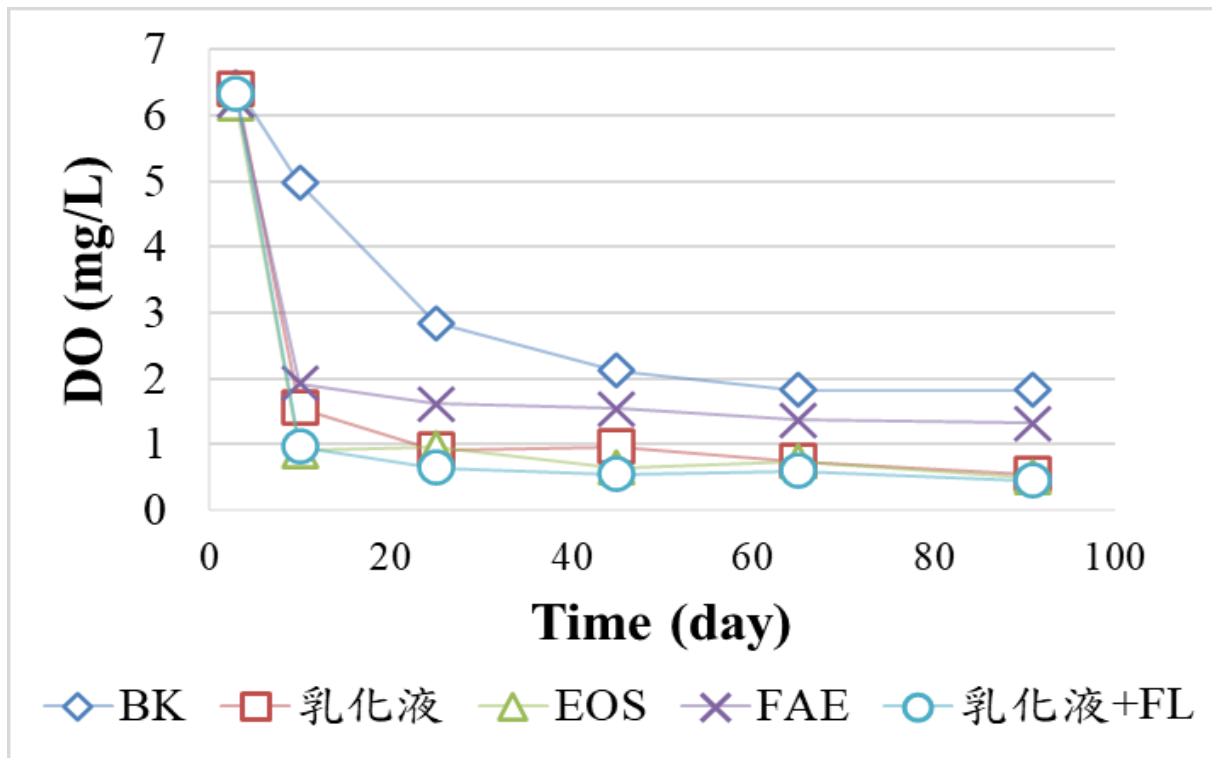


圖 24 各組微生態試驗模場之 DO 變化

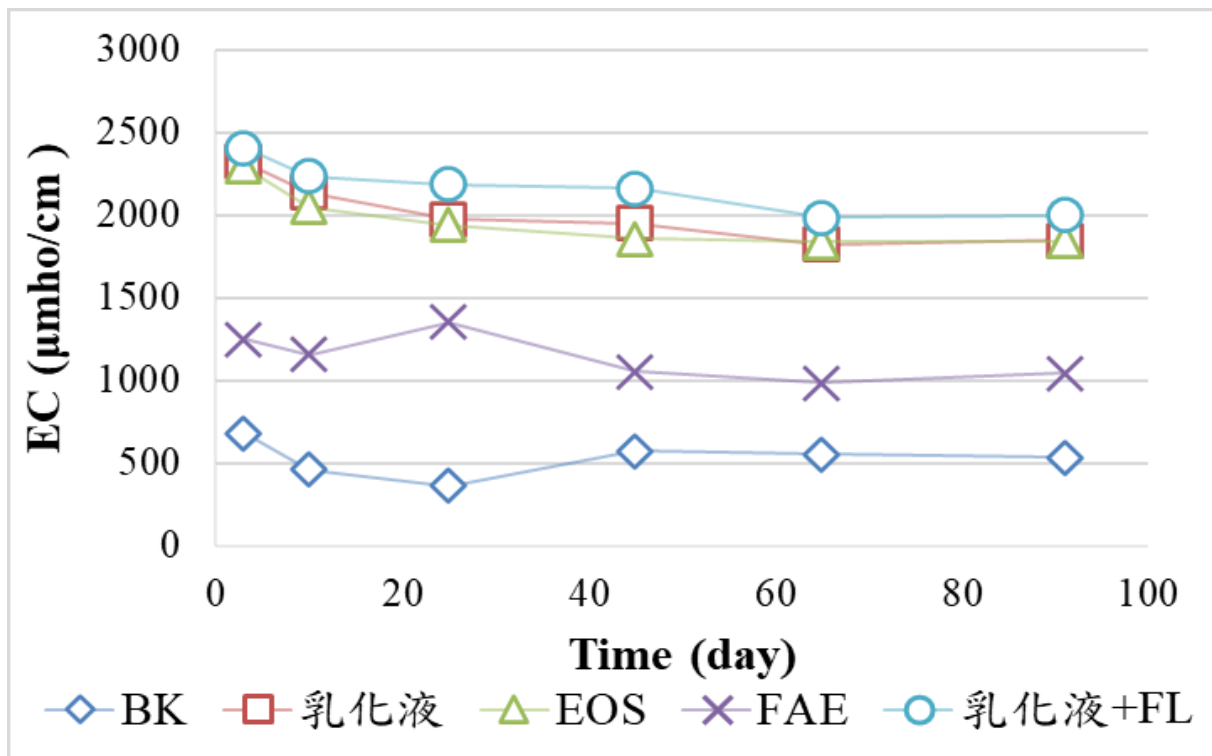


圖 25 微生態模場各組別之 EC 變化



5.5.2 水質環境參數之變化

(一)TOC 濃度變化

各組微生物試驗模場之 TOC 變化如圖 26 所示，由於乳酸亞鐵於成分中已含有碳源，因此結果中可觀察到添加乳酸亞鐵之組別於初期即有較高之 TOC。本試驗所使用之地下水初始 TOC 為 76.8 mg/L，添加乳酸亞鐵後可使 TOC 上升至 4,936 mg/L。自製乳化油製備之含油量(69.5%)雖高於乳化油(59.8%)，但兩者之 TOC 值差異不大。

TOC 於地下水中維持一定濃度時，除了能提供微生物生長基質外，亦可促進微生物進行還原作用。各藥劑種類在第 45 天開始之組別，因植菌效果，能觀察到 TOC 的下降更為明顯。其中，乳化油+乳酸亞鐵組別因其環境較快形成還原狀態，故其藥劑使用效率較單純乳化油或 EOS 快。

(二)硝酸鹽、亞硝酸鹽濃度變化

各組微生物試驗模場之硝酸鹽、亞硝酸鹽變化如圖 27 及圖 28 所示。各試驗組別硝酸鹽濃度於試驗初期皆有上升之趨勢，推測乃因各組別皆有添加營養鹽，該營養鹽應含有氮、磷、維他命 B12 等物質，與瓶內殘存之溶氧發生反應，致使瓶內硝酸鹽濃度上升。此外，因每個血清瓶添加濃度不同及人為添加造成之誤差，也使硝酸鹽濃度上升濃度有所起伏。添加乳化油組別自第 45 天之組別，硝酸鹽濃度皆低於 1 mg/L 以下，至第 90 天時，硝酸鹽已接近偵測極限。由於亞硝酸鹽較不穩定，故較不容易檢測到，於乳化油+乳酸亞鐵第 10 天組別曾觀察到 0.61 mg/L 之亞硝酸鹽，推測乃因該組添加之營養較高，觀察到之硝酸鹽亦較高，隨乳酸亞鐵將瓶內水質逐漸形成還原態，故有觀察到少量亞硝酸鹽。後續現地模場將增加分析氮氣項目，確認硝酸鹽及亞硝酸鹽還原後是否已形成氮氣。

(三)硫酸鹽濃度變化

微生物試驗模場之硫酸鹽變化如圖 29 所示，本試驗所使用之地下水各組硫酸鹽初始濃度分別為空白組 29.22 mg/L、自製乳化液組 27.23 mg/L、市售 EOS 組 25.56 mg/L、自製脂肪酸酯組 23.03 mg/L 以及自製乳化液加上乳酸亞鐵組 56.35 mg/L，初始硫酸鹽濃度不同可能與營養鹽添加量不同有關或人為試驗樣品製備上之誤差所致。其中自製乳化油第 45 天有觀



察到較高之硫酸鹽，應為人為製備該血清瓶時有遭受污染或添加誤差所致。其餘各組別硫酸鹽皆呈現下降之趨勢，惟缺少硫化物分析無法確定硫酸鹽是否皆還原為硫化物。後續現地模場將增加分析硫化物項目，確認硫酸鹽還原後是否已形成硫化物。



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

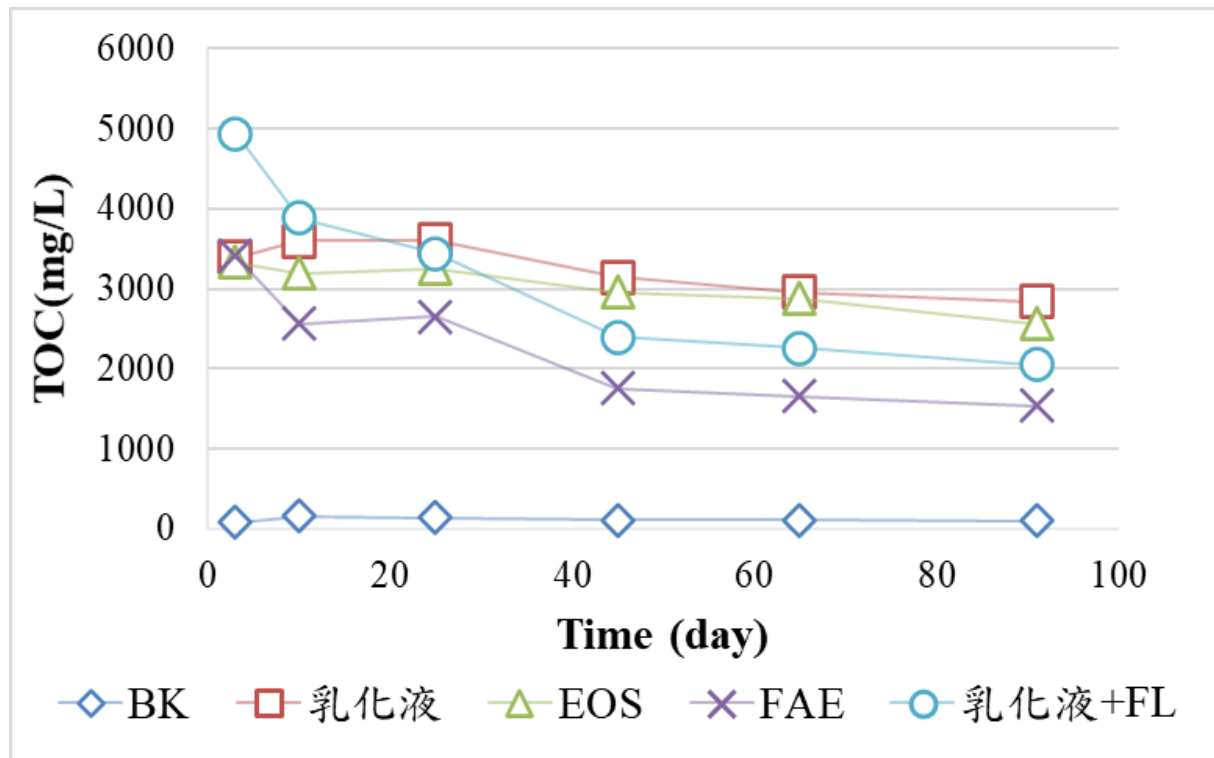


圖 26 各組微生態試驗模場之 TOC 變化

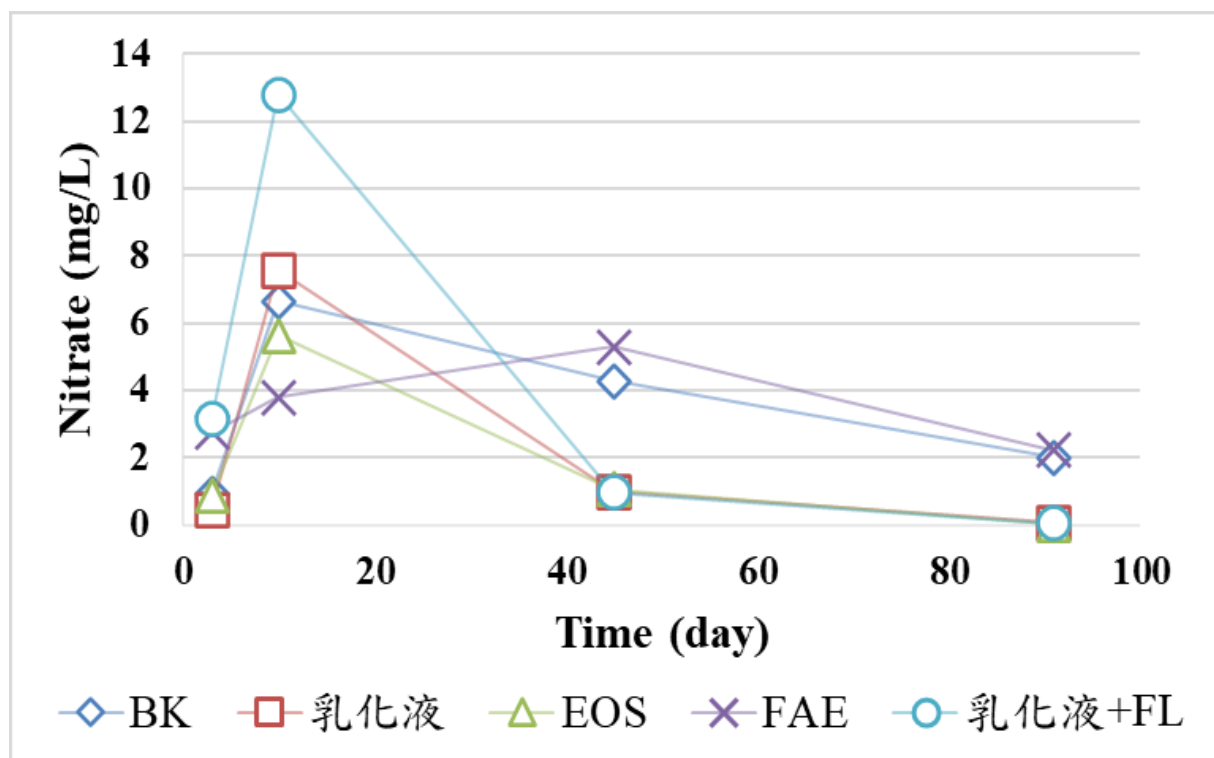


圖 27 各組微生態試驗模場硝酸鹽之變化

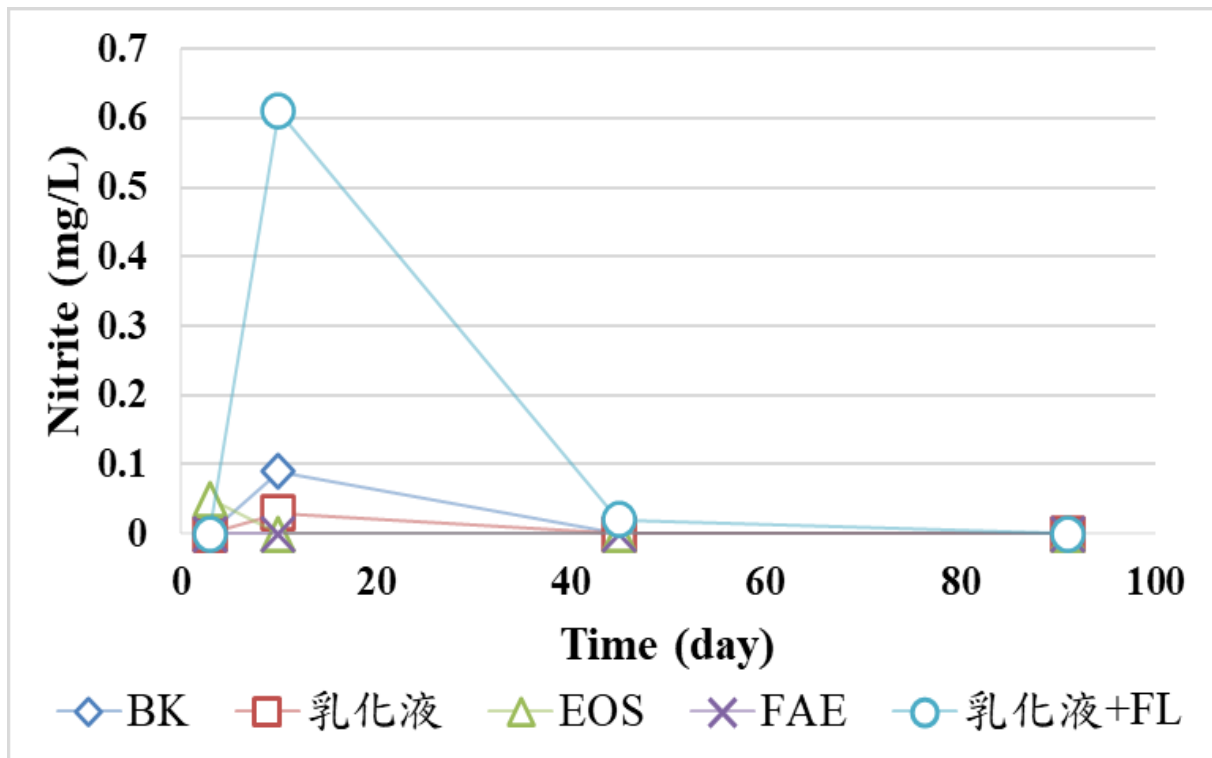


圖 28 各組微生態試驗模場亞硝酸鹽之變化

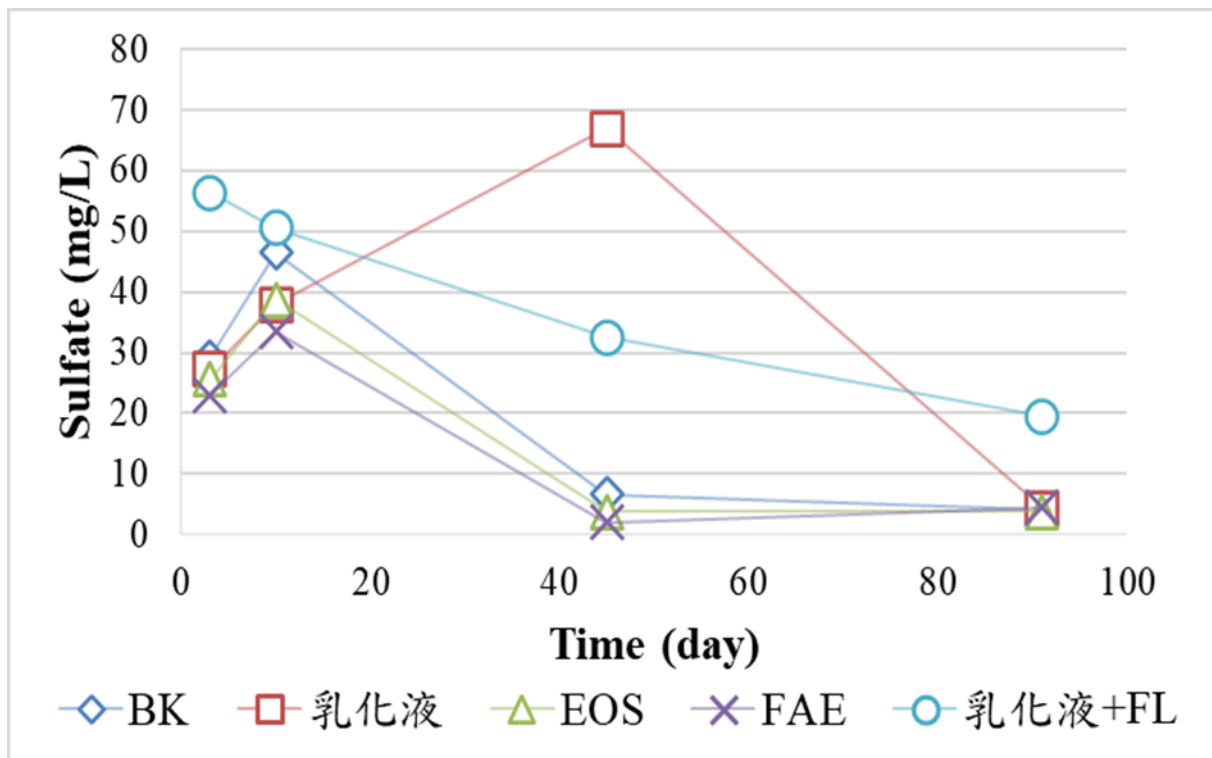


圖 29 各組微生態試驗模場硫酸鹽之變化



5.5.3 關切污染物與其代謝產物降解成效評估

(一) 三氯乙烯降解成效評估

各組微生態試驗模場對於 TCE 去除效率之試驗結果如圖 30 所示，此試驗主要評估 4 種添加藥劑對於 TCE 降解成效。由於各每種藥劑各天數組別血清瓶 TCE 為分別添加，添加量有時會因人為誤差導致添加量較第 0 天多，造成去除率(C_1/C_0)有時會偏低，如第 10 天 EOS 及自製乳化油組別。

BK 組別因所使用之現地地下水中含有 TOC，因此實驗至第 90 天時，TCE 約降解 60%。乳酸亞鐵+自製乳化油於試驗第 45 天，TCE 去除率可達 94%，同時期自製乳化油約 71%、EOS 約 64%、脂肪酸酯 52%，顯示添加乳酸亞鐵加速環境還原化，亦使生物降解效率增加。對比 BK 組別，同時期 TCE 移除率約 22%，顯示添加藥劑可增加 TCE 移除效率。

自製乳化油與 EOS 對 TCE 移除速率相近，顯示自製乳化油與市售商品同樣穩定且自製乳化油於第 65 天與第 90 天 TCE 移除率分別為 95% 及 99%，高於 EOS 分別為 87% 及 82%。但由 EOS 降解趨勢及前述章節至第 90 天時 EOS 其所含 TOC 仍有約 2,500 mg/L，若延長試驗時間，EOS 其 TCE 移除率應亦可達到 99%。脂肪酸酯則因其含油量較低，TCE 移除率約達 55% 便無明顯上升趨勢。

綜合前面所述，自製乳化油與市售產品 EOS 對 TCE 移除效率差異不大，惟自製乳化油含油比例較高，因此 TCE 移除速率較 EOS 快。在含油量相同且 TCE 濃度固定情況下，自製乳化油+乳酸亞鐵與自製乳化油最終之 TCE 移除率皆可達 99%，但添加乳酸亞鐵可加速 TCE 降解速率，因此自製乳化油+乳酸亞鐵為各組藥劑中移除效率及速率最佳之組合。由此可知，添加乳酸亞鐵可縮短一般乳化油添加後需要之環境穩定時間，使微生物可較快開始厭氧還原脫氯之程序。

(二) 代謝產物濃度變化

各藥劑組別微生態模場試驗順 1,2 二氯乙烯、反 1,2 二氯乙烯、氯乙烯濃度變化如圖 31 至圖 33 所示。試驗結果顯示，自製乳化油+乳酸亞鐵組別有觀察到較高濃度之順 1,2 二氯乙烯，自製乳化油及 EOS 組別則次之。推測乃因自製乳化油+乳酸亞鐵組別因添加乳酸亞鐵，血清瓶內環境較快達到還原脫氯所需狀況，因此累積之順 1,2 二氯乙烯濃度較高。BK



組亦有觀察到順 1,2 二氯乙烯，顯示場址地下水環境中已具備有脫鹵菌存在。

各藥劑組別皆無觀察到 VC 之產生，鑒於順 1,2 二氯乙烯降解至氯乙烯再至乙烯所需要菌種與降解四氯乙烯或三氯乙烯至順 1,2 二氯乙烯不同，因此所需時間較長，本試驗僅 90 天，因此尚無法觀察到 VC 產生。



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

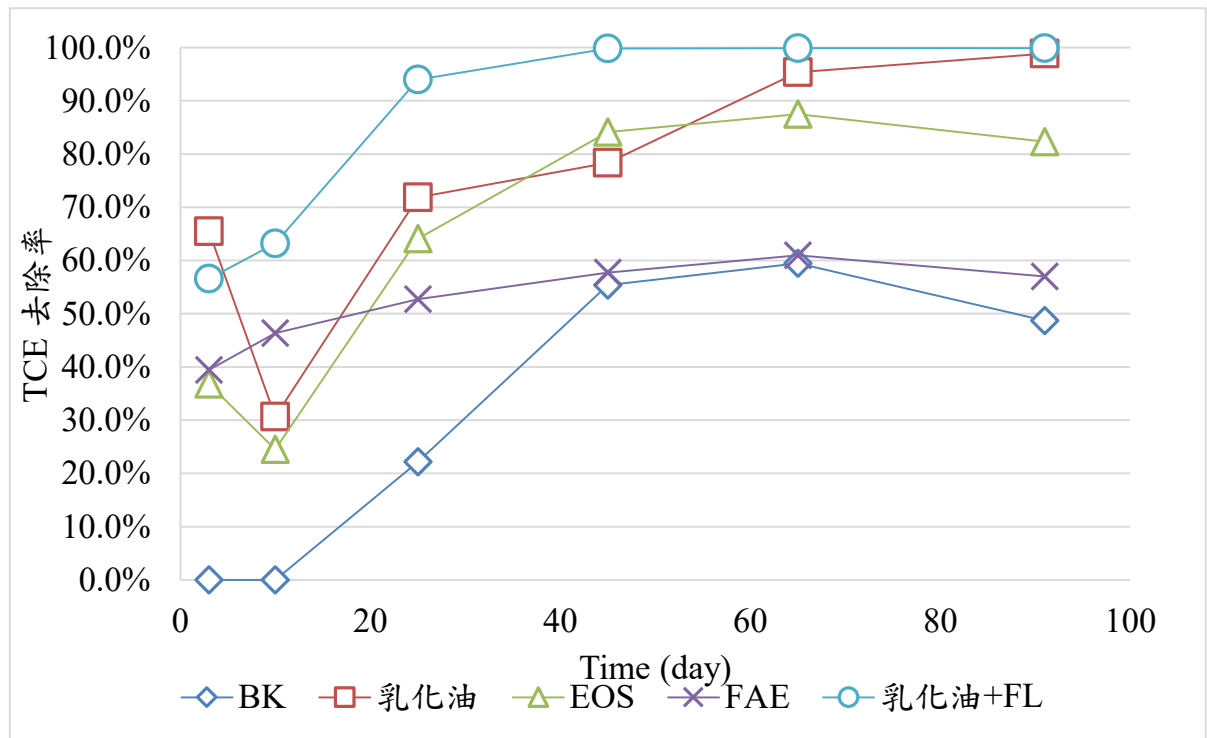


圖 30 各組微生態試驗模場之 TCE 去除效率

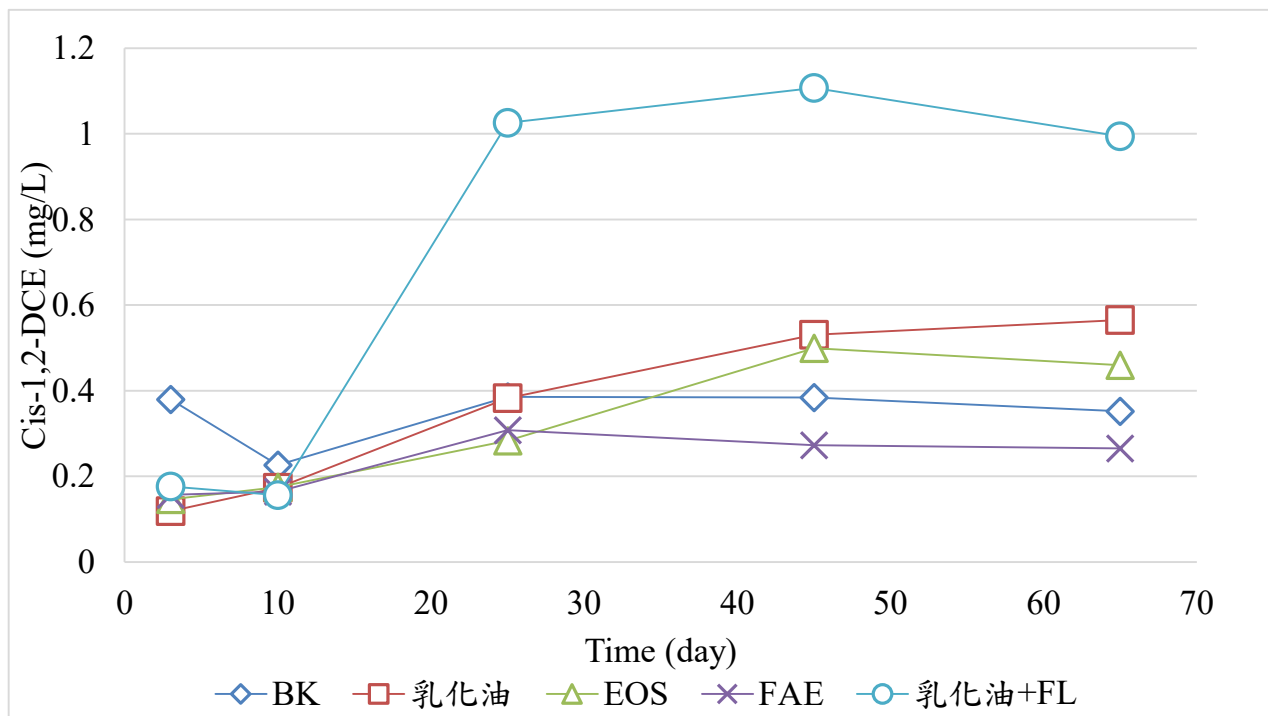


圖 31 各組微生態試驗模場之 cDCE 產生量

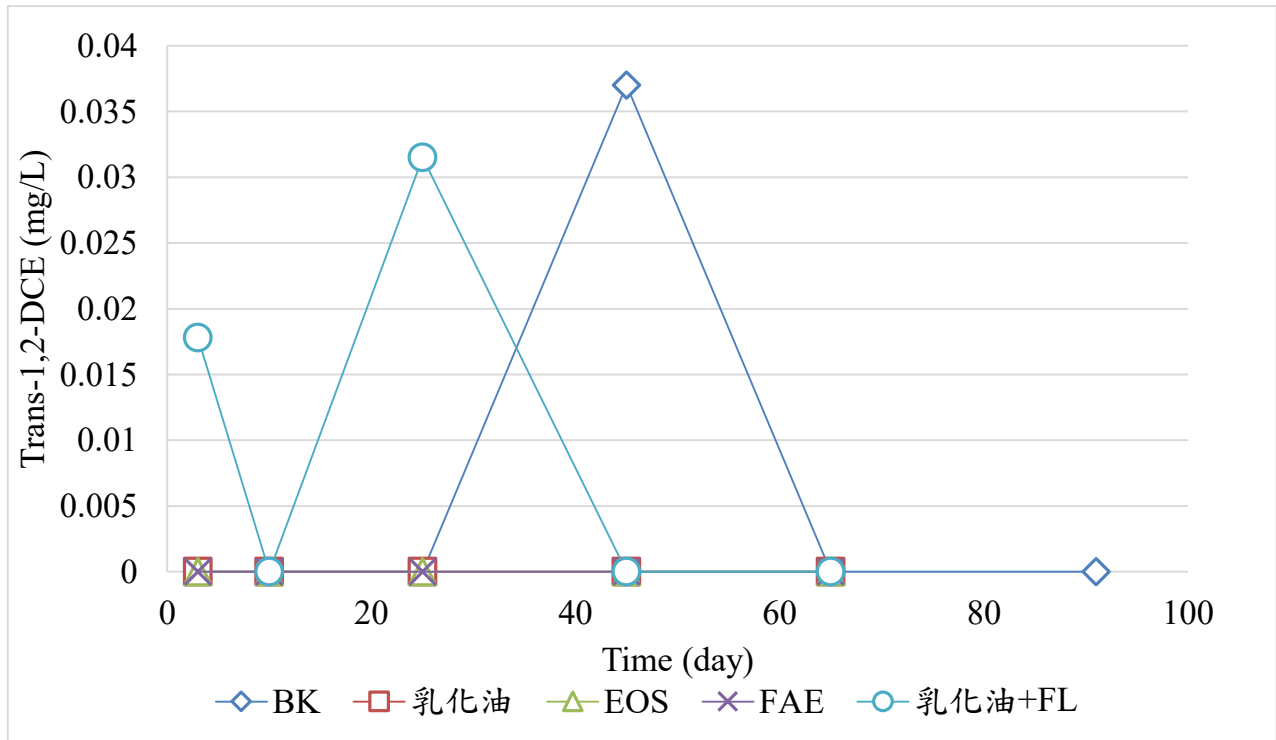


圖 32 各組微生態試驗模場之 tDCE 產生量

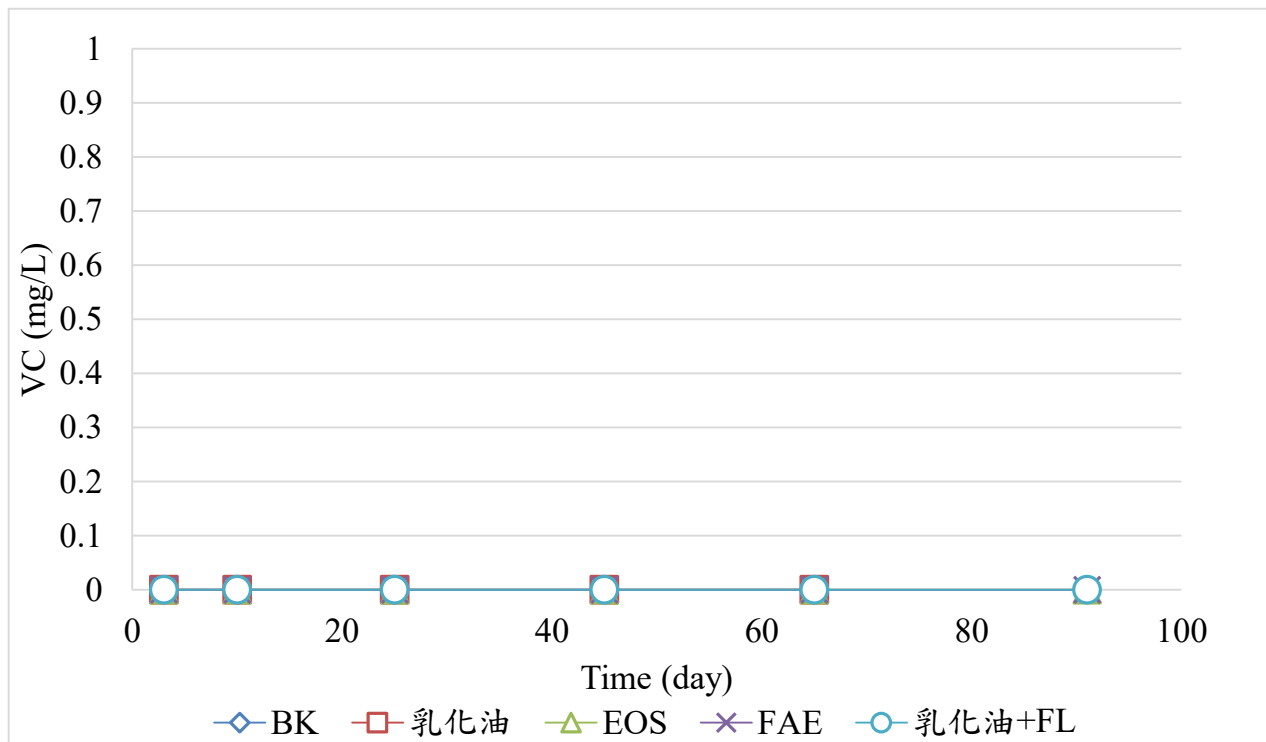


圖 33 各組微生態試驗模場之 VC 產生量



5.5.4 微生物模場菌相分析

彙整前述章節，可知自製乳化油+乳酸亞鐵所得到之 TCE 降解成效及速率最佳，因此篩選 BK 第 0 天、第 90 天及自製乳化油+乳酸亞鐵第 90 天之組別進行 qPCR 分析評估其菌相變化，菌相分析乃委託中山大學高志明老師實驗室進行，分析結果如表 22 所示。

分析結果顯示，場址地下水中因含有 TOC 且污染歷程久遠，因此檢出 5.64×10^3 之 DHC gene copies。然而，BK 組別因無添加額外營養鹽及碳源且試驗屬於密閉批次試驗，第 90 天之 DHC 數量反而較第 0 天低，亦可說明 BK 組別第 45 天後因無額外碳源導致菌數減少而使 TCE 降解成效停滯。BK 組別無論於第 0 天或第 90 天其 DCA1 菌數皆低於偵測極限($<10^2$ gene copies/L)。

添加自製乳化液+乳酸亞鐵組別第 90 天則有分析到 DCA1 菌數，但 DHC 則低於偵測極限。對照前述章節 TCE 及順 1,2 二氯乙烯變化，推測乃因自製乳化液+乳酸亞鐵 TCE 於第 45 天便有 99.8%之去除成效，第 65 天及第 90 天血清瓶環境中之 TCE 濃度較低情況下，DHC 菌便逐漸不是優勢菌群。然而，隨著順 1,2 二氯乙烯濃度累積，DCA1 菌群數量便逐漸增加，推測若實驗繼續進行，應可觀察到 VC 產生。

表 22 微生物模場 qPCR 分析結果

	分析項目		脫氯菌	
			DHC	DCA1
	單位		gene copies/L	
樣品日期	樣品名稱	試驗天數	-	-
06/25	空白組	0	5.64×10^3	ND
06/25	空白組	90	9.61×10^2	ND
06/25	自製乳化液+乳酸亞鐵	90	ND	6.17×10^3

註：ND係指低於方法偵測極限， $<10^2$ gene copies/L

本檢測報告之脫氯菌檢測方法係參考

Ritalahti, K. M., Amos, B. K., Sung, Y., Wu, Q. Z., Koenigsberg, S. S. and Löffler, F. E. (2006) Quantitative PCR targeting 16S rRNA and reductive dehalogenase genes simultaneously monitors multiple Dehalococcoides strains. Appl. Environ. Microbiol., 72, 2765-2774



5.6 現地生物模場試驗

5.6.1 現地生物模場設置

現地生物模場位於彰化某場址下游區域，本計畫於 109 年 7 月 25 日至 7 月 26 日間完成 1 口雙封塞灌注井、3 口觀測井設置，如圖 34 所示。雙峰塞灌注井(馬歇管)設置深度 14 公尺，每隔 50 公分設置 1 個灌注口，2-14 公尺總計有 24 個灌注口。雙封塞灌注井設置流程如下，流程如圖 35 所示。

1. 銑孔試挖
2. 鑽孔(中空螺旋鑽)
3. 皂土水泥漿調配
4. 灌注皂土水泥漿
5. 封孔

雙封塞灌注井設置完成後 1 週內需再進行劈裂作業，1 週內等候皂土水泥漿稍微硬化後，針對 24 個灌注口使用壓力劈裂，將灌注口旁之皂土水泥漿劈裂出藥劑灌注通道，使藥劑能夠水平傳輸至整治井周遭。灌注井之劈裂作業乃使用雙封塞系統進行劈裂，流程概述如下，流程如圖 36 所示。

1. 雙封塞調整至灌注口深度
2. 開啟雙封塞水囊並持壓
3. 開啟雙封塞系統灌注進行劈裂
4. 劈裂完成後將雙封塞水囊洩壓
5. 調整雙封塞至下一個深度並重複上述 1-4 步驟。

監測井設置與環保署公告「地下水水質監測井設置作業原則」相同，在此不加以贅述，監測井及灌注井規格如表 23 所示。

5.6.2 現地生物模場水質狀況

本計畫已於 109 年 9 月 17 日及 10 月 26 日完成現地模場藥劑灌注前採樣作業，樣品分析項目包括 VOC、氨氮、硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽、硫化物、總鐵、亞鐵及等項目。

現地模場試驗背景水質如表 24 所示，其 pH 介於 6.56~6.97 之間，屬微生物



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

適合生存之範圍；溶氧則為 0.42~0.61 mg/L 之間，ORP 則介於-15~85 mV，場址地下水環境屬於缺氧至厭氧之間，有助於厭氧還原脫氯生物技術執行。場址地下水流向如圖 37 所示，地下水流向仍以東北向西南為主。

本場址地下水中有微量硝酸鹽存在，推測與模場旁家庭菜園施肥所致。地下水環境屬於缺氧狀態，故部分硝酸鹽已有轉成氮氣之趨勢；然而，地下水中總鐵濃度介於 12.3-88.5 mg/L 之間，但亞鐵僅 0.02-0.09 mg/L，顯示無人為添加電子供應者狀況下，三氯乙烯依賴自然衰減所需時間較長。

三口模場觀測井分析結果，三氯乙烯濃度介於 0.0919 至 0.851 mg/L 之間，約法規標準 1.84-17 倍；順 1,2 二氯乙烯濃度介於 0.01-1.52 mg/L；氯乙烯濃度則皆為<0.01 mg/L。三氯乙烯檢出最高濃度為觀測井 2，同時該口井亦可觀察到順 1,2 二氯乙烯及 1,1 二氯乙烯，顯示場址污染歷程較久，已可觀察到代謝產物，本模場確實存在脫鹵球菌。三口觀測井氯乙烯濃度皆低於偵測極限，後續將透過最佳比例自製藥劑及乳酸亞鐵添加，提升場址厭氧還原脫氯之速率。



圖 34 監測井及灌注井之實際相對位置圖



圖 35 雙封塞灌注井施工情形



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物



圖 36 雙封塞灌注井劈裂作業狀況



表 21 監測井及灌注井設置規格

設井種類	監測井
井深	(地面下) 14 公尺(PVC)
井徑	2 英吋
篩長	11 公尺(3 至 14 公尺開篩)
設井種類	灌注井
井深	(地面下) 14 公尺
井徑	2 英吋
規格	馬歇爾管(PVC)，深度 2 至 14 公尺間每 0.5 公尺設注藥口，並以橡膠圈包覆



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

表 22 模場試驗注藥前水質參數

採樣時間		2020/9/16(模場注藥前)(		
監測井編號	單位	觀測井 1	觀測井 2	觀測井 3
pH	-	6.56	6.82	6.97
EC	uS/cm	769	760	1082
DO	mg/L	0.61	0.44	0.42
ORP	mv	85	-45	-51
三氯乙烯	mg/L	0.2058	0.851	0.0919
順-1,2-二氯乙烯	mg/L	0.01	0.839	1.52
反-1,2 二氯乙烯	mg/L	<0.01	<0.01	
1,1-二氯乙烯	mg/L	<0.01	0.1184	0.132
氯乙烯	mg/L	<0.01	<0.0100	<0.0100
總有機碳	mg/L	1.2	1.3	-
硝酸鹽氮	mg/L	2.54	0.04	-
亞硝酸鹽氮	mg/L	0.009	N.D.	-
氨氮	mg/L	0.23	0.10	-
鐵	mg/L	88.5	12.3	-
亞鐵	mg/L	0.09	0.02	-
硫酸鹽	mg/L	98.7	130	-
硫化物	mg/L	0.01	N.D.	-



六、 結論與建議

6.1 結論

1. 不同乳化劑種類添加以 Simple Green 與脂肪酸蔗糖酯之組合及 Simple Green 與卵磷脂組合效果最佳。惟卵磷脂該組別成本較高且易產生惡臭，故自製乳化油其添加 15% 乳化劑優先選擇以 Simple Green 與脂肪酸蔗糖酯之複合型乳化劑，兩者比例為 7:3。以此比例製備完成之乳化油，在未稀釋之情況下，穩定性至少長達一週。
2. 自製乳化油穩定性試驗結果可知，隨著乳化劑添加比例增加，自製乳化油穩定時間越久。目前最佳自製乳化油配比，食用油比例可達 69.5% (高於 EOS 食用油比例)，所需之乳化劑為 15%，其製備完混合原液可穩定維持一週以上不會產生破乳現象。
3. 最佳自製乳化油模擬灌注至地下環境之狀態，藥劑經 10 倍及 20 倍之稀釋後，仍可維持至少 96 小時不產生破乳現象，相較 EOS 於 48 小時出現分層穩定性更高。
4. 自製脂肪酸酯試驗結果可知，過高比例之油酸，將容易使脂肪酸酯穩定性降低，48 小時後頂部會出現分層現象。因此，油酸比例約 10% 左右可得到較佳之成果。目前油酸維持於 10.4%、甘油 5%、緩衝劑 1%、乳酸乙酯分別為 7.9% 及 5.9% 之藥劑，於 48 小時後仍無產生分層現象。考量製備成本，脂肪酸酯最佳配置比例為油酸為 10.4%、甘油 5%、緩衝劑 1%、乳酸乙酯 5.9%、水 77.7%。
5. 乳酸亞鐵添加對促進地下水形成還原態有良好成果。以本計畫所使用之現地地下水而言，添加乳酸亞鐵體積比越高，ORP 及 DO 下降越快且幅度越大，惟本計畫所使用之地下水，乳酸亞鐵添加比例至少需大於 0.5%，方會有較顯著之成果。
6. 乳酸亞鐵添加體積越高，雖可使地下水環境越快形成還原狀態，但添加體積過多，亦將導致地下水 pH 值越低，故建議添加體積比需小於 2%。
7. 乳酸亞鐵添加體積比為 1% 及 2% 時，其三氯乙烯降解成效相近，分別可達到 29% 及 27.5% 之去除率，考量地下水 pH 變化及藥劑成本，後續實驗室模場試驗將以添加 1% 乳酸亞鐵為主。



8. 微生物模場試驗結果顯示，添加自製乳化油、市售 EOS 或自製乳化油+乳酸亞鐵皆會使 pH 降低，其中添加乳酸亞鐵該組 pH 最低，考量微生物模場為密閉且不流通之環境，實場應用時不一定會產生此狀況。後續現地模場藥劑灌注時需定期監測 pH 變化，若有必要需添加如磷酸氫二鈉緩衝溶液。
9. 微生物模場試驗結果顯示，添加乳酸亞鐵組別其 ORP 及 DO 相較其他組別更快達到還原狀態，EC 則因乳酸亞鐵添加量僅 1%，故無較明顯差距。
10. 微生物模場試驗環境水質參數監測結果顯示，添加乳酸亞鐵該組藥劑第 0 天之 TOC 濃度最高，自製乳化油與市售 EOS 差距不大。
11. 微生物模場試驗 TCE 降解成效評估顯示，自製乳化油+乳酸亞鐵其降解速率及成效最佳，於第 45 天即可取得 99.8% 之去除率。自製乳化油於第 90 天液可達到 99% 之去除率。市售 EOS 於第 90 天雖僅 87% 之去除率，但觀察其 TOC 濃度，若延長試驗時間應可達到與自製乳化油相同之去除率。由此可推論，自製乳化油因含油量較高，因此較快達到預計成效；此外，添加乳酸亞鐵更可加速試驗環境形成還原態，加速 TCE 移除效率。
12. 呈上所述，自製乳化油+乳酸亞鐵因較快達到還原態，故其 TCE 代謝產物順 1,2 二氯乙烯濃度亦為最高，惟試驗時間僅 90 天，故尚未觀察到 VC 產生。然而，透過 qPCR 分析結果顯示，第 90 天之自製乳化油+乳酸亞鐵組含有 6.17×10^3 gene copies/L 之 DCA1，顯示若持續進行試驗，應可觀察到 VC 產生。



6.2 建議

本實驗於第一階段測試乳化液持續性和流動性與乳酸亞鐵添加比例，乳化液持續性與流動性可以有效的為碳源提供電子所用，乳酸亞鐵最佳比例試驗，可有效降低水中溶氧，有助於後續使用厭氧性微生物進行還原脫氯反應，且乳酸亞鐵在初步有一定的降解成效，有利於地下水整治。建議乳化液與乳酸亞鐵依實場狀況決定添加量，探討乳化液與乳酸亞鐵在實場環境的狀況下，是否有一定的成效，現場藥劑灌注時，藥劑稀釋倍數不可大於 20 倍，稀釋倍數視使用之注藥泵種類、灌注回饋壓力及作業時間進行調整。

第二階段之微生態模場試驗結果可知，自製乳化油與市售 EOS 對 TCE 移除成效差異不大，添加乳酸亞鐵更可加速 TCE 降解速率。故第三階段將採用自製乳化液+乳酸亞鐵進行現地模場藥劑灌注種類。添加乳酸亞鐵雖可加速地下環境形成還原態，但亦會造成 pH 降低，考量微生態模場試驗屬於密閉批次試驗，實場整治未必會使 pH 降低，第三階段應用時需注意模場 pH 變化。

試驗模場地質屬於粉、黏土與細砂質地互層，因此藥劑灌注方式由原本傳統整治井重力批次灌注，變更為成本較高之雙封塞系統灌注。透過馬歇管特殊結構及雙封塞等間距灌注，可避免藥劑僅往細砂質地區域傳輸。後續藥劑灌注時，亦須觀察乳化液稀釋比例不同對灌注回饋壓力之影響。



七、後續工作說明

7.1 現地生物模場藥劑灌注作業

第三階段現地生物模場試驗已完成 1 口灌注井及 3 口觀測井之設置，並完成背景水質採樣作業。將於 109 年 10 月底進行藥劑灌注。預計模場範圍為 6×5 平方公尺，模場之場址水力坡降約 0.046；K 值約 10^{-5} m/s；孔隙率 55%；目標 TOC 濃度為 15 mg/L，計算出理論每月所需藥劑約 7 L，預計每 2 個月進行灌注 1 次，每次灌注量為 14 L。灌注量及灌注頻率會依據背景水質分析結果及定期成效評估進行調整。

藥劑灌注流程與雙封塞整治井劈裂流程相似，將雙封塞移至預定灌注深度，使用 <2 bar 之流量進行藥劑灌注。自製乳化油+乳酸亞鐵於現場灌注前，需先進行稀釋(5-10 倍)，避免灌注泵因液體黏滯度過高而無法灌注。目前預計灌注深度為 11 公尺(歷年濃度最高區域)。藥劑灌注完畢後，將灌注相同體積之乾淨水作為推進水，增加藥劑擴散範圍。

7.2 現地生物模場成效評估

1. 藥劑灌注時成效評估

藥劑進行第一次灌注時，將選擇於固定藥劑體積或時間進行觀測井 1 分層採樣，觀察其水色變化，了解單層灌注時，藥劑因濃度梯度垂直擴散範圍。藥劑灌注作業過程中，若觀測井 1 有明顯水色變化則會進行 TOC 採樣。

試驗期間，每次藥劑灌注完成後(藥劑及推進水灌注完畢)，將針對觀測井 2 進行 TOC 採樣及分析。

2. 定期成效評估

現地模場試驗期間，為確保現場水質狀況，將每月執行 1 次 3 口觀測井即時水質參數量測(pH、DO、ORP、EC)。每季將進行 3 口 VOC 採樣及 1 口一般水質檢測，模場試驗前及試驗結束後則將各採集 1 口次生物檢測，各檢測分析頻率及項目彙整於表 25。



表 23 現場水質採樣頻率及項目

採樣頻率	分析項目	監測井編號
■ 藥劑灌注前	VOC	觀測井 1、觀測井 2、觀測井 3
■ 藥劑灌注後每個月	一般項目 ^{註 1}	觀測井 2
模場執行前及完成後	生物檢測 ^{註 2}	觀測井 2

註 1：一般項目係指 TOC、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氨氮、總鐵、亞鐵、硫酸鹽、硫化物

註 2：生物檢測係指針對 DHC 及 DCA1 之基因定量分析。



參考文獻

陳鴻泉、呂文賢、黃世傑、張凱茹，2007，地下水污染生物整治法-慢性釋放營養劑在台灣之應用經驗，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，24:11-16。

韓吟龍，2010，地下水中三氯乙烯生物處理技術漫談，桃園縣大學校院產業環保技術服務團，環保簡訊第六期。

黃紅慈，2001，添加慢釋出生物電子供給者處理 PCE 污染之地下水，國立臺灣大學環境工程學研究所碩士學位論文。

胡海珠，毛曉敏，2010，地下水高濃度三氯乙烯厭氧生物降解的進展，科技導報，28(21):112-117。

盧至人，1997，地下水的污染整治，國立編譯館，台北。

台灣保來得股份有限公司，2018，台灣保來得股份有限公司第一、二、三廠地下水污染整治場址-土壤、地下水污染調查及評估計畫書。

王嘉琪，2014，探討不同含氯有機物污染場址之脫氯微生物菌相與數量變化及共生微生物存在之意義，國立中興大學環境工程學研究所碩士學位論文。

段鑫霖，2016，地下水中含氯有機污染物厭氧生物整治案例探討，國立中山大學環境工程學研究所碩士學位論文。

游漢威、莊惠萍、黃良銘、林財富，2017，氯烯類污染場址地下水中關鍵微生物與基因濃度之分佈，農業工程學報，第 63 卷，第 1 期。

蔡婉楹、林淑滿、莊謹綸、林志恩，2015，以生物刺激方式啟動含氯乙烯化合物厭氧生物脫氯反應探討，土壤及地下水污染整治，第二卷，第四期，第 307-315 頁。

Barton, C., *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Elsevier, pp. 827-830 (2014).

Berns, E.C., R.A. Sanford, A.J. Valocchi, T.J. Strathmann, C.E. Schaefer and C.J. Werth, "Contributions of biotic and abiotic pathways to anaerobic trichloroethene transformation in low permeability source zones," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 224, 103480 (2019).



Cascade Environmental, Drilling Technical Services, Remediation Field Services Report (2017)

Elsner, M., R.P. Schwarzenbach and S.B. Haderlein, "Reactivity of Fe(II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, 38, pp. 799-807 (2004).

Harkness M. and A. Fisher, "Use of emulsified vegetable oil to support bioremediation of TCE DNAPL in soil columns," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 151, pp. 16-33 (2013).

Herrero, J., D. Puigserver, I. Nijenhuis, K. Kuntze and J.M. Carmona, "Combined use of ISCR and biostimulation techniques in incomplete processes of reductive dehalogenation of chlorinated solvents," *Science of The Total Environment*, Vol. 648, pp. 819-829 (2019).

Hyun, S.P. and K.F. Hayes, "Abiotic reductive dechlorination of *cis*-DCE by ferrous monosulfide mackinawite," *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 16463-16474, 22 (2015).

Hood E. D., D. W. Major, and J. W. Quinn. 2008. Demonstration of enhanced bioremediation in a TCE source area at launch complex 34 Cape Canaveral Air Force Station. *Ground Water Monit Remed*, 28(2): 98-107.

Hunter, W.J. and Shaner, D. L. (2009) Nitrogen limited biobarriers remove atrazine from contaminated water: Laboratory studies, *J. Contam. Hydrol.*, 103(1 2), 29 37.

Leeson, A., E. Beevar, B. Henry, J. Fortenberry, and C. Coyle. 2004. Principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents. Parsons Corp. Pasadena CA.

Low, A., S. Zhao, M.J. Rogers, O. Zemb, M. Lee, J. He and M. Manefield, "Isolation, characterization and bioaugmentation of an acidotolerant 1,2-dichloroethane respiring *Desulfitobacterium* species from a low pH aquifer," *Microbiology Ecology*, Vol.95, Issue 5 (2019).

Maymó-Gatell, X., Y. Chien, J.M. Gossett and S.H. Zinder, "Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene," *Science*, Vol. 276, pp. 1568-1571 (1993).



永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物

Maes, A., H.V. Raemdonck, K. Smith, W. Ossieur, L. Lebbe and W. Verstraete, "Transport and Activity of *Desulfitobacterium dichloroeliminans* Strain DCA1 during Bioaugmentation of 1,2-DCA-Contaminated Groundwater," *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, pp.5544-5552 (2006).

Marzorati, M., F.D Ferra, H. V. Raemdonck, S. Borin, E. Alliffranchini, G. Carpani, L. Serbolisca, W. Verstraete, N. Boon and D. Daffonchio, "A novel reductive dehalogenase, identified in a contaminated groundwater enrichment culture and in *Desulfitobacterium dichloroeliminans* strain DCA1, is linked to dehalogenation of 1,2-dichloroethane," *Appl Environ Microbiol*, 73(9):2990-9 (2007).

McCarty, P.L., M.-Y. Chu and P.K. Kitanidis, "Electron donor and pH relationships for biologically enhanced dissolution of chlorinated solvent DNAPL in groundwater," *European Journal of Soil Biology*, Vol. 43, pp. 276-282 (2007).

Mohn, W.W. and J.M. Tiedje., "Microbial reductive dehalogenation," *Microbiological Reviews*, 56 (3), pp. 482-507 (1992).

Pant, P. and S. Pant., "A review: Advances in microbial remediation of trichloroethylene (TCE)," *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 22, pp. 116-126 (2010).

Saiyari, D.M., H.-P. Chuang, D.B. Senoro, T.-F. Lin, L.-M. Whang, Y.-T. Chiu and Y.-H. Chen, "A review in the current developments of genus *Dehalococcoides*, its consortia and kinetics for bioremediation options of contaminated groundwater," *Sustainable Environment Research*, Vol. 28, pp. 149-157 (2018).

Wu, Y.-J., P.-W.G. Liu, Y.-S. Hsu, L.-M. Whang, T.-F. Lin, W.-N. Hung and K.-C. Cho, "Application of molecular biological tools for monitoring efficiency of trichloroethylene remediation," *Chemosphere*, Vol. 233, pp. 697-704 (2019).

Yang, Y., S.A. Higgins, J. Yan, B. Şimşir, K. Chourey, R. Iyer, R.L. Hettich, B. Baldwin, D.M. Ogles and F.E. Löffler, "Grape pomace compost harbors organohalide-respiring *Dehalogenimonas* species with novel reductive dehalogenase genes," *ISME J.*, 11(12), pp. 2767-2780 (2017).

Yanru, Y. and P. L. McCarty. 2000. Biologically enhanced dissolution of tetrachloroethene DNAPL. *Env Sci Tech*, 34(14):2979-2984.



Yu, S. and L. Semprini. 2004. Kinetics and modeling of reductive dechlorination at high PCE and TCE concentration. *Biotech Bioeng*, 88(4): 451-464.

United States Environmental Protection Agency. (2000) “Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Applications” EPA-542-R-00-008.



附錄

- 專案成果績效自評表
- 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
- 構想書審查意見表
- 計畫書審查意見回覆對照表
- 期中報告審查意見回覆對照表
- 期末報告審查意見回覆對照表
- 污染防治及場址衛生安全措施
- 市售乳化液與自製乳化液粒徑分析結果



**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**

109 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：110 年 01 月 07 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	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		
申請機構系所	朝陽科技大學 環境工程與管理系	計畫主持人	劉敏信
專案名稱	永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☒ 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。(僅模場試驗類型專案需填寫工作進度達成數)

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估 數	工作進 度達成 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 表名稱)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0		0	0		
		(2)研討會論文	1		0	1	100%	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1		0	0		論文準備中
		(2)研討會論文	0		0	0		
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0		0	0		
		(2)研究報告	0		0	0		
	4.專著 (本數)		0		0	0		
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0		0	0		
		(2)成果發表會	0		0	0		
		(3)論壇	0		0	0		
B 人 才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	0		0	0		
		(2)技術平台	0		0	0		
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2		2	2	100%	
		(2)博士	1		1	1	100%	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0		0	0		
		(2)跨機構團隊	0		0	0		
		(3)形成研究中心	0		0	0		
		(4)形成實驗室	0		0	0		



9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						
-------------------	-------	--	--	--	--	--	--

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估 數	工作 進度 達成 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	
			新型/設計	0		0	0	
			合計	0		0	0	
		申請中	發明	0		0	0	
			新型/設計	0		0	0	
			合計	0		0	0	
B 研 發 技 術 移 轉	2.先期技術 成果移轉	件數		0		0	0	
		授權金(仟元)		0		0	0	
		衍生利益金(仟元)		0		0	0	
	3.技術移轉 (專利)	件數		0		0	0	
		授權金(仟元)		0		0	0	
		衍生利益金(仟元)		0		0	0	
	4.技術移轉 (應用技術)	件數		0		0	0	
		授權金(仟元)		0		0	0	
		衍生利益金(仟元)		0		0	0	
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		0		0	0	
		(2)品種/系(件數)		0		0	0	
C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數		0		0	0	
		金額(仟元)		0		0	0	
	7.促成投資	件數		0		0	0	
		投資金額(仟元)		0		0	0	
	8.促成取得	件數		0		0	0	



項目		目標達成程度	申請 預估 數	工作 進度 達成 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)
	業界科專	業界投資金額 (仟元)	0		0	0		
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						

(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預 估數	工作進 度達成 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		
		收入(仟元)	0		0	0		
	2.諮詢服務	次數	0		0	0		
		收入(仟元)	0		0	0		
B 支 援 合 作	3.協助政府制 定 (件數)	(1)政策	0		0	0		
		(2)法規	0		0	0		
		(3)規範	0		0	0		
		(4)標準	0		0	0		
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0		0	0		
	5.獲得獎項(件數)		0		0	0		
	6.提升能源效率(%)		0		0	0		
	7.節能減碳效率(%)		0		0	0		
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						



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。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500 字為限）

由於台灣雨季時間長，頻繁的降雨及其他地下抽水等因素可能使地下環境屬好氧狀態，難以直接進行生物性的厭氧還原脫氯步驟而且所費時間冗長，考量到此狀況，本計畫將添加還原試劑於地下環境中，以進行非生物性的現地化學還原並將水質迅速轉變為厭氧狀態，同時輔以自製的乳化液作為緩釋型之釋氯基質供微生物利用。

本計畫所使用之還原試劑乳酸亞鐵，不需經過繁雜的製備過程即可得到及應用，且可達到良好的溶氧去除效果，能有效的溶入水體中與三氯乙烯進行接觸。生物性之厭氧還原脫氯過程中常遇到三氯乙烯脫氯成為毒性更強之氯乙烯問題並且可能累積於地下環境中，此時乳酸亞鐵所進行非生物性的厭氧還原脫氯可解決此問題。乳酸亞鐵的乳酸可提供碳源快速啟動生物整治機制，與此同時亦透過注入的自製乳化液作為緩釋型的釋氯基質，提供電子讓地下微生物可進行長時間的生物性厭氧還原脫氯程序，將生物及非生物性的厭氧還原脫氯同時應用於整治三氯乙烯污染物上，同時乳酸亞鐵中的亞鐵形成多種鐵礦物質，隨後亞鐵氧化成三價鐵後再添加碳源使其再次還原為亞鐵，透過電子相互轉移達到“永續”整治之概念及降解污染效果(如圖1)。

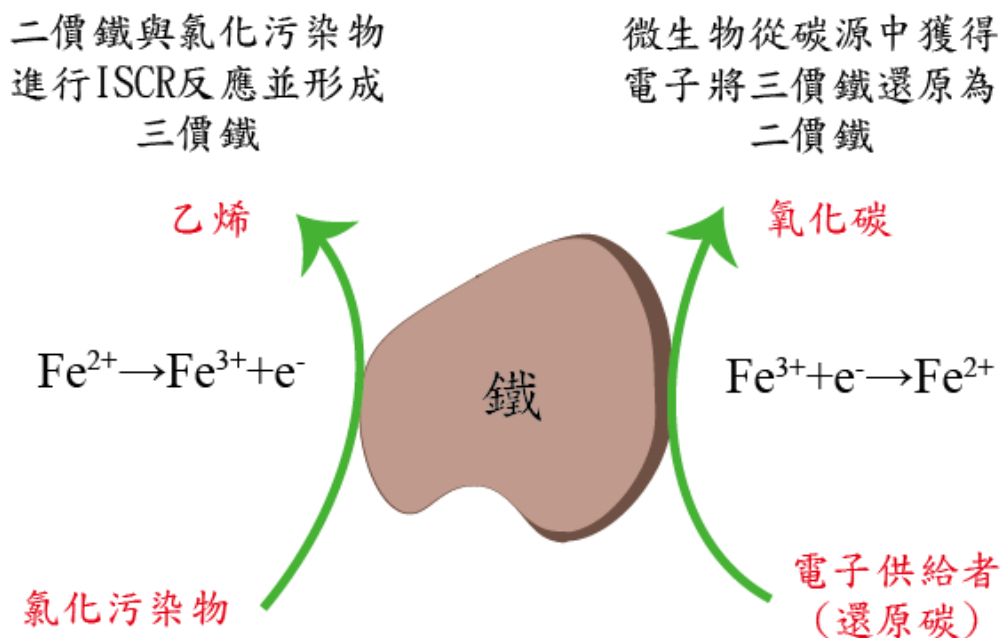


圖1、亞鐵循環加速含氯污染物降解示意圖



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會

109 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

構想書審查意見表

專案類型	☐ 研究專案 ☒ 模場試驗		申請經費	4,895,000	NO : D1
專案主持人	劉敏信 副教授	專案主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它		
服務單位	朝陽科技大學 環境工程與管理系				
專案名稱	永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物				
審查意見			回覆說明		
委員一：					
1. 三氯乙烯地下水污染之典型生物整治方法中，已有成熟之技術與成功案例，本計畫亦同旨在創造厭氧環境及供應碳源之保障及提高效益。			1. 感謝委員建議。本計畫確實亦旨在同時創造厭氧環境及供應碳源以提高三氯乙烯降解成效，但本計畫所提出之構想亮點主要係透過乳酸亞鐵中的亞鐵形成多種鐵礦物質，隨後亞鐵氧化成三價鐵後再添加碳源使其再次還原為亞鐵，透過電子相互轉移達到“永續”整治之概念及效果。		
2. 注藥能精準到達目標物，以及維持在該處以提高藥品使用效益，本研究應提出說明。			2. 感謝委員建議。本計畫將依據場址的污染團傳輸及地下水流向，判斷最佳的注入點位及劑量，提高藥劑使用效益。		
委員二：					
1. 本研究屬 2 年期模場型專案，擬由 TRL4 至 TRL8，挑戰性相當高，建議宜循序漸進。			1. 感謝委員建議。本計畫將遵照委員建議將本計畫原先構想的 TRL8 下修至 TRL6，未來仍期待達成 TRL8 的目標。		
2. 本研究之模場場址之選擇，宜說明清楚。			2. 感謝委員的提醒與建議。本計畫之場址選擇位於苗栗竹南鎮的台灣保來得股份有限公司，其場址背景及相關資訊在本計畫書中補充說明，詳細請參閱 p.9。		



3. 本研究自製乳化液，似不屬關鍵核心技術。 4. 編列經費過高，宜務實估列。	3. 感謝委員建議。本計畫所提及之自製乳化液確實不屬於關鍵核心技術，其主要功能為輔以還原試劑乳酸亞鐵，其乳化液可長期存在於含水層中，為乳酸亞鐵提供額外碳源達到永續整治之成效。 4. 感謝委員建議。本計畫將務實估列並編列各項工作項目經費應用於模場試驗。
委員三：	
1. 此計畫為現場作業系統之改善測試。 2. 已有充分實驗室數據支持，可行性高。 3. 現場狀況複雜度高，最終效益尚待評估。 4. 額外使用化學藥劑控制環境因子，本身並不是個好選項。	1. 感謝委員建議。本計畫確實為現場作業系統之改善測試，希望本計畫所提出之整治技術能有效且成功應用於實際污染場址。 2. 感謝委員肯定。本計畫將利用實驗室所得之最佳參數及數據，實際應用於實場以達到良好之降解成效。 3. 現場狀況的確複雜度頗高，本計畫所應用之技術將於現場實際運行後評估其最終效益。 4. 感謝委員建議。本研究使用化學藥劑之目的係為將地下水質迅速轉變為厭氧狀態，同時幫助厭氧生物代謝降解污染物。本計畫所使用之藥劑皆具備生物可降解性，具有對環境友善之優點。

**委員四：**

- | | |
|---|---|
| 1. 建議補充第二年實場試驗井網(灌注井、監測井)結構及現場配置圖，並說明系統運作方法、模式。 | 1. 感謝委員建議。現場灌注井、監測井等現場配置圖已於本年度計畫書中說明，詳細請參閱 p.31。本計畫參照模擬出的地下水流向為東向西、西北及西南流動，擬於台灣保來得二廠內的 GW-3 做為試驗井口，同時於 GW-3 周圍另設監測井，評估藥劑注入分佈情況。 |
| 2. 建議補充說明本計畫預計成果之論文及技術人力培訓成效。 | 2. 感謝委員建議。本計畫預計於國內外發表 1 篇研討會論文及 1 篇期刊，技術人力培訓計博士生 1 位、碩士生 2 位，詳細請參閱本計畫書中 109 年度專案結果績效自評表。 |

**委員五：**

- | | |
|--|---|
| 1. 本計畫屬於模場型與部分研究導向，國內已有類似研究，但整合式的參數仍待開發。 | 1. 感謝委員建議。本計畫確實與國內部分研究導向計畫相似，但國內尚未有乳酸亞鐵做為還原試劑之嘗試。因此本計畫盼能成功開發並整合乳酸亞鐵及生物整治法，同時順利找出相關試驗參數。 |
| 2. 本計畫屬於模場型與部分研究導向型計畫，對現行國內土水污染技術的突破性尚待驗證。 | 2. 感謝委員建議。本計畫所提出之技術應用已於國外有成功案例，因此希望此技術對現行國內獨特的水文地質特性及土水污染狀況可以有所突破。 |
| 3. 本計畫是否有專利之價值目前不易評估，待有具體的研究成果後，再加以完整的說明。 | 3. 感謝委員建議。日後待有相關研究成果後，將嘗試申請專利並加以具體說明。 |
| 4. 本計畫的研究成果具有技術轉移、實場應用性的可能性。 | 4. 感謝委員肯定。本計畫對於研究成果的技術轉移以及實場應用性具有相當的信心。 |
| 5. 本計畫書中對研究工作的構想與規劃的說明完整。 | 5. 感謝委員肯定。本計畫將依照構想與規劃逐步完成本計畫。 |
| 6. 本計畫對研究方法的說明具體，研究工作與執行流程具可執行性。 | 6. 感謝委員肯定。本計畫將實際依照訂定流程執行本計畫。 |

委員六：

- | | |
|------------------------|--|
| 1. 核心技術掌握具體。 | 1. 感謝委員肯定。本團隊將參閱更多文獻等相關資訊，以更加精進及具體掌握該技術之核心。 |
| 2. 研究架構流程明確；影響參數掌握待釐清。 | 2. 感謝委員建議。本計畫將於實驗室規模的微生態試驗模場中，釐清並掌握影響參數。 |
| 3. 預期成果待釐清。 | 3. 感謝委員建議。待日後研究成果更加具體時，將可釐清更多參數，期望本計畫能有正向的研究成果及效益。 |



行政院環境保護署

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	☐ 研究型 ☒ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		主持人：劉敏信 副教授
計畫名稱	永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 主持人與計畫執行團隊		1. 主持人與計畫執行團隊	
(1) 主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。		(1) 感謝委員肯定。本團隊將持續精進研究能力及技術以完成本計畫。	
(2) 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。		(2) 感謝委員肯定。本團隊將持續精進研究能力及技術以完成本計畫。	
(3) 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。		(3) 感謝委員肯定。本團隊將持續發展土水污染整治技術並完成本計畫。	
2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性		2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性	
(1) 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。		(1) 感謝委員肯定。本團隊將藉由此專案之整治成果貢獻於未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作。	
(2) 由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。		(2) 感謝委員肯定及建議。本團隊評估該技術可對土水污染整治具有貢獻，待未來實際執行並具有相當的成果後，將加以詳細說明。	
(3) 本專案計畫書撰寫具體，所研擬的研究方法(流程)可行。研究成果於未來實			



場的實際可能應用性則未具體說明(確切的應用性有待執行成果中加以明確說明)(原計畫書中說明：“...本計畫所使用之還原試劑乳酸亞鐵，不需經過繁雜的製備過程即可得到及應用，且可達到良好的溶氧去除效果,能有效的溶入水體中與三氯乙烯進行接觸。生物性之厭氧還原脫氯過程中常遇到三氯乙烯脫氯成為毒性更強之氯乙烯問題並且可能累積於地下環境中，此時乳酸亞鐵所進行非生物性的厭氧還原脫氯可解決此問題。乳酸亞鐵的乳酸可提供碳源快速啟動生物整治機制，與此同時亦透過注入的自製乳化液作為緩釋型的釋氯基質,提供電子讓地下微生物可進行長時間的生物性厭氧還原脫氯程序，將生物及非生物性的厭氧還原脫氯同時應用於整治三氯乙烯污染物上，...透過電子相互轉移達到“永續”整治之概念及降解污染效果...”，但國內外的經驗顯示氯化有機污染的限制因子往往不是所添加藥劑的問題，而是傳輸的問題，因此，本計畫仍應討論所添加藥劑的傳輸)。

(4) 本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完整。主持人對國內外本研究領域的發展現況了解。

(5) 本專案計畫的執行期限合理，計畫書中對執行的預期成果也已說明。

(6) 本專案計畫屬延續性計畫的第一年度。

(3) 感謝委員建議。本計畫為了了解藥劑傳輸的距離及成效，將於現場注藥井的周圍，額外設立三口不同距離之監測井並定期進行採樣，以便了解灌注之藥劑實際傳輸及流動情形。

(4) 感謝委員肯定。本團隊將持續蒐集相關資料及文獻，以了解更多資訊。

(5) 感謝委員肯定。本團隊將依照所提出之技術進行地下水中三氯乙烯之整治，並希望能於執行期限內達到預期之成果。

(6) 感謝委員建議。本計畫為延續性計畫的第一年度工作項目與內容。



委員二

1. 本計畫擬進行模場試驗之場址已具備細部地質、水文及污染調查資料，有助於本研究案之現場測試順利推動。
2. 本計畫研究團隊納入環保專業機構，具備實務經驗，若獲補助可快速展開研究工作。
3. 計畫書內容完整可行，並已補充前期審查意見回復資料。

委員三

1. 場址資料掌握佳。
2. 研究架構具體。
3. 實驗室研究項目之步驟，參數管控未具體說明，工作量即變數組合操控不明。
4. 現場藥劑注入之技術、設備、操控及流程(第二年)未具體說明，可行性待檢核。
5. 預期完成工作項目未具體提列檢核指標，工作量不明。

1. 感謝委員肯定。本計畫將參考並利用現有的各項水文地質調查資料，以成功並順利完成現場之整治。
2. 感謝委員建議。本計畫近期已開始進行相關的研究工作，可於半年內進場試驗。
3. 感謝委員意見與肯定。

1. 感謝委員肯定。本計畫將依照場址調查資料執行計畫。
2. 感謝委員肯定。本計畫將依照提出之研究架構執行研究。
3. 感謝委員建議。實驗室研究之項目主要為藥劑之配製、研發及對三氯乙烯之降解成效等，待有較具體之試驗結果後，將可確立相關步驟及參數，並實際運用於實際模場試驗。
4. 感謝委員建議。本計畫現場藥劑主要先以重力流之方式灌注，並於注藥井周圍設立三口不同距離之監測井，以觀察藥劑傳輸情形。該流程將於規定期限即半年內啟動。
5. 感謝委員建議。預期完成項目已於 p.34 之“研究進度及預期完成之工作項目”說明，計畫前期主要著重於藥劑之研發及成效評估，後期（半年內）則於現場實際進行藥劑應用。



6. 協同主持人(實務界)參與支人事費、助理(3人)分工不明確、儀器使用費(110萬/年)、耗材未對稱實驗項目(110萬/式+48萬/式)，合理性待檢核、設井 54 萬。	6. 感謝委員建議。協同主持人及助理之分工情形已於 p.36 中進行補充說明。補助經費及運用情形，則已按照該計畫之實際核定金額進行修改，井口之設立費用係參照“行政院環境保護署補助地方環保機關辦理土壤及地下水污染調查查證與評估工作經費編列基準”進行編列。
委員四 1. 近五年受本署委託計畫及非本署之委託計畫，應據實填寫，以證明主持人執行能力。	1. 感謝委員建議。計畫主持人近五年執行本署計畫已於 p.39 中進行說明。
委員五 1. 已就委員意見回復說明，無進一步意見。	1. 感謝委員意見。
委員六 1. 缺少模場同意函、場址基本資料確核表、污染防治衛生安全措施，請於修正稿補充。 2. 未分年敘述章節。 3. 人事費請以 11 個月編列。	1. 感謝委員建議。模場同意函、場址基本資料確核表及污染防治衛生安全措施，已於計畫書修正稿進行補充。 2. 感謝委員建議。本計畫為延續性的兩年期計畫，第一年計畫前期主要針對藥劑研發及對三氯乙烯降解成效之探討，並於第一年計畫的半年內進場試驗。而第二年期計畫則主要著重於現場整治、操作及注藥等。 3. 遵照委員意見。已經以 11 個月進行編列。



4. (一)人事費-計畫主持人月支酬金建議編列以 15,000 元為限、協同主持人以 10,000 元為限。	4. 遵照委員意見。已經將計畫主持人月支酬金以 15,000 元、協同主持人以 10,000 元進行編列。
5. (二)貴儀-經費編列說明尚不清楚。	5. 遵照委員意見。本計畫已重新針對實際核定金額進行補助經費之編列。
6. (三)耗材經費編列請酌減，另不得購置設備項目。	6. 遵照委員意見。本計畫之耗材經費已重新針對實際核定金額進行調整及編列。
7. (五)雜費-電腦周邊設備不予補助，請修正，文具類建議編列 5,000 元為限。	7. 遵照委員意見。本計畫已經進行修正，並將文具類之編列更改為 5,000 元。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□申請計畫書 ■期中報告
□修正計畫書 □期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	☐ 研究型 ☒ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它		主持人： 劉敏信 NO：B10
計畫名稱	永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一		委員一	
1. 發展自製乳化液最主要目的是取代目前商品化之進口 EOS，期中查核點是完成精進乳化液配製技術，對於掌握最佳配比描述詳盡，但製作方法以均質機以 10,000 rpm 之轉速進行攪拌 30 分鐘是否為最佳方式？		1. 感謝委員建議。本計畫有測試其他不同轉速與時間等參數試驗，但乳化液成品均質性不佳，選擇使用 10,000 rpm 之轉速進行攪拌 30 分鐘是因為在此參數下，其粒徑大小與市售乳化液粒徑相近，粒勁分析結果附在報告附件中。	
2. 乳酸亞鐵還原三氯乙烯成效評估僅呈現 TCE 的去除率，應說明所使用地下水之原始 TCE 濃度，是添加還是來自原場址，P14 表 2 中地下水質特性分析中無 TCE 資料。		2. 感謝委員建議。現地採樣的地下水未達到當初規劃模場設定之濃度，所以額外添加三氯乙烯進行模場的建立。修正稿中遵照委員建議，補充地下水 TCE 背景值，於報告第 14 頁中。	
3. 後續評估現地化學還原法及生物整治法應用於三氯乙烯污染場址之整合效益，比較基礎是否也涵蓋新配自主藥劑之經濟效益。		3. 感謝委員建議。本計畫後續進行實場試驗將會進行使用化學還原法及生物整治法的成本經濟效益之評估。	
委員二		委員二	
1. 本計畫期中報告內容、已完成之研究工作項目符合原計之預定進度。		1. 感謝委員肯定。本計畫將會持續進行試驗，以符合下半年度之進度。	
2. 本計畫期中報告內容所提出之討論與建議已涵蓋研究中心議題與範疇，有助於下半年研發工作之推展。		2. 感謝委員肯定。本計畫已完成實驗室測試，將會於今年 7 月底進行現場設井工作，探討自行研發乳化液之應用效果。	
3. 本計畫期中報告整體研究成果符合預		3. 感謝委員肯定。本計畫將會持續進行	



期、後續執行工作項目及內容說明具體詳盡。 4. 本研究以「永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物」為主要目標，目前已完成第一階段試驗，並開發一種乳化液自製乳化油最佳配比為食用油配合 Simple Green 及脂肪酸蔗糖酯之複合型乳化劑，三者比例分別為 69.5%、10.5%及 4.5%。自製乳化油於前述比例情況下，混合原液可穩定保持至少一週以上不分層，模擬藥劑灌入地下水後之狀態，將藥劑稀釋 10 倍至 20 倍，乳化效果可維持 72 小時，形成油水分層狀況，優於市售 EOS 藥劑。後續研究應可在此穩定基礎上於實場測試中獲取良好之應用與成果。	試驗，達成計畫預期目標。 4. 感謝委員肯定。本計畫將會嘗試將配製之藥劑應用於實場進行試驗，以提供更多數據及結果做為現地場址整治之參考。
委員三 1. 期中進度符合原計畫規劃。 2. 請補充說明實驗可行性結果驗證辦法規劃。	委員三 1. 感謝委員肯定。本計畫將會持續進行試驗，探討更多數據及結果。 2. 感謝委員意見。本計畫目前先以微生物模場(Microcosm)試驗測試藥劑之成效，再依據結果進行現地模場試驗。
委員四 1. 計畫內容技術創新性主要依循 Herrero et al. (2019) 與 CASCADE Remediation Field Services Report (2017)之論文內容之成果，建議作一些改變。 2. 複合型乳化劑均以假設最佳乳化劑含 15%之理由為何?結論提出最佳成分比例(10.4%:5%:5.9%:1%:77.7%) 在實場應用時如何放大(scale up)配置?可否改為(10%:5%:5%:1%:80%)?	委員四 1. 感謝委員建議。本計畫所參考之文獻中其乳化液分層較為明顯，目前參考市售之乳化液額外進行配比試驗優化乳化液之品質，後續會進行模場及實場試驗測試自行配置之乳化液之成效。 2. 感謝委員寶貴的建議。本計畫參考市售乳化液比例進行穩定性試驗，在試驗結果中顯示，乳化劑比例越高，其配製的乳化液穩定時間越久，食用油比例越高，則需乳化劑越多。食用油含量



3. 依初步成果與建議，未來乳化液與乳酸亞鐵依實場狀況如何決定添加量？如何將乳化液與乳酸亞鐵在實場環境的狀況下，如何注入至適當位置與深度？其可否達成計畫成效之評估與因應策略為何？目前計畫書沒有規劃說明？	越多，可使乳化液提供更多電子供應者有助於厭氧還原脫氯之進行，考量成本及食用油含量，故篩選食用油比例為 69.5%及 15%之乳化劑為最佳自製乳化油組成。未來乳化液將先於實驗室中進行配置，其較容易精準控制比例，因此會維持目前求得的乳化液最佳成分比例，放大應用於現地模場試驗。 3. 感謝委員建議。本計畫會以微生態模場(Microcosm)試驗結果，乳化液添加地下水體積比 6% 乳酸亞鐵添加重量比為 1%，並依現場採樣分析的污染物濃度結果及所在分層位置，進行添加量之評估。現場注入井以選用雙封塞(Double Packer)之模式設置，使後續藥劑得以注入到適當位置與深度。
委員五 1. 本專案研究執行期間為一年，與 P26 甘特圖不符合，請修正。	委員五 1. 感謝委員提醒。本計畫將會遵照委員意見修正甘特圖於報告第 26 頁中。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告 **審查意見回復對照表**
☐修正計畫書 ☒期末報告

審查委員：陳委員尊賢

項次	審查意見	回覆說明
1	建議模場相關的環境與污染物特性，作為應用此技術造成之特性改變及效益差異比較分析，尤其土壤質地特性與地下水質特性。	感謝委員意見。於第2年進行模場試驗時，除基本水質參數量測外，亦採集水樣進行總鐵、亞鐵、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氨氮、硫酸鹽、硫化物等一般項目進行分析，藉此評估本藥劑注入地下環境後，其地下水質之變化情形，並比較與實驗室試驗之差異。
2	對照組在50天以後顯現的50%脫氯效果，顯示場址地下水已有脫氯菌相，所添加物質(乳化液與乳酸亞鐵)之真正效益是否僅增加40%？請討論此部分之成果。	感謝委員意見。由於微生態試驗模場之地下水本身已含有TOC，另生物分析結果亦顯示水樣中含有脫氯菌相，因此對照組有50%的TCE去除率，但額外添加自製乳化液+乳酸亞鐵後，其去除率確實上升至99%，顯示藥劑可助於去除TCE達污染管制標準以下。若水樣本身TOC較低，預估可有更明顯之降解差異。
3	結論有10項之試驗結果，表示在模場地下水監測環境特性(pH、溶氧、菌相等)，建議再綜合評估”更具體有效”之結論建議，可供後續現場應用之依據，包括藥劑成本分析。	感謝委員建議。目前透過微生態試驗模場得知自製乳化液+乳酸亞鐵可迅速將溶氧及ORP降低，但pH有略降之情形，其TCE去除效率可達99%，顯示本藥劑於現場地下水有良好之使用情形，惟本試驗仍屬密閉空間，容易掌



		握其參數條件，因此實際應用仍需視現場狀況調整。目前初步估算自製乳化液成本為 170 元/公升；而乳酸亞鐵為 160 元/公斤，現場應用將進行成本分析。
4	第三階段已於 10 月底進行現場藥劑灌注及設置三口觀測井，至目前為止未有結果建議補充試驗完整結果，建議補充相關結果，作為未來技術推廣之依據。	感謝委員意見與提醒。模場注藥前之水質參數已補充至期末報告修正稿中(p. 68)。
5	未詳細說明現地模場如何添加藥劑(乳化液與乳酸亞鐵)？如何注入至適當位置與深度？如何因應場址特性變化作調整？可否達成計畫成效之評估與因應策略為何？請補充說明、討論。	感謝委員意見。現場藥劑添加係先將乳化液透過水樣進行稀釋，爾後再添加乳酸亞鐵於稀釋後的乳化液中。藥劑配製完畢後，使用雙封塞灌注井作為注藥井，雙封塞灌注井其每隔 50 公分即設有注藥口，因此可針對不同位置及單一深度進行調整。預計可強化計畫成效，若成效緩慢則考慮增加藥劑用量或調整灌注頻率。
6	應補充執行進度與預期完成工作項目甘特圖，以查核期末成果。	感謝委員建議。工作項目甘特圖已補充於此報告書 p.35。

審查委員：張委員尊國

項次	審查意見	回覆說明
1	有詳細與嚴謹的試驗設計、評估、結果討論分析。	感謝委員肯定，第 2 年現場執行成效將是關鍵。



2	自行研發之目的在於經濟與技術上的效益，如費用之節約、與客製化之提高。	感謝委員建議。自行研發之目的的確為經濟及技術上之效益，盼未來自製乳化液技術更加成熟時，可有效的降低製備費用及提供客製化之服務。
3	已找出配方與配比之最佳化藥劑，具有成效。	感謝委員建議。未來希望能持續研究並探討不同原料及比例之乳化液。
4	藥劑施用後，是否將能迅速分佈外，亦能保留在污染區塊中，不被地下水移動帶走，如此加藥才能發揮功效。	感謝委員建議。藥劑灌注後，將根據離灌注井不同距離之監測井每2週採集1次TOC，以TOC濃度變化判斷藥劑是否保留於污染區塊或已隨地下水帶走，並藉此調整注藥頻率。
5	第二階段中所使用之地下水水質溶氧為 6.48，EC 為 255 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ ，是否受人為干擾。應確認是否檢測或登載有誤 EC 極低？	感謝委員意見。第二階段所使用之地下水其 EC 初始值確實有偏低的情形，往後將於實驗前確認儀器校正狀況，並減少人為干擾等因素。
6	同意第二年計畫之規劃。	感謝委員的支持。
7	自行研發目的在能節約藥品費用、整治時效與高度客製化服務，宜將綜合效益評析，有利於成果推廣。	感謝委員建議。目前藥劑仍處於實驗室應用階段，因此藥品成本花費相對較高，盼未來大量應用於污染場址時，可有效的減少製備成本；而整治時效將於第2年計畫中評估，若可成功應用於污染場址上，則可進行綜合效益評估。

審查委員：侯委員善麟

項次	審查意見	回覆說明
----	------	------



1	本計畫以「永續現地化學還原法結合生物整治法降解地下水三氯乙烯污染物」為題，進行為期2年的研發，本計畫已完成第1年之工作項目，於實驗室內進行相關測試、監測並評估成效，其研究(實驗)項目、進度與成果報告等符合原訂計畫規劃目標與期程，並如期提出年度期末報告。	感謝委員建議。本計畫第1年已完成藥劑研發及相關試驗，試驗所得相關數據將作為第2年模場試驗之參考。
2	本計畫第1年度研發已完成兩種不同乳化液(emulsified vegetable oils, EVO)製備，一種為自製乳化油，透過不同乳化劑組合試驗、食用油/乳化劑配比試驗來找尋自製乳化油最佳配方；另一種為脂肪酸酯，透過乳酸乙酯及油酸比例變更，尋找最穩定之脂肪酸酯乳化液。同時亦完成評估乳酸亞鐵其還原三氯乙烯最合適之添加比例。	感謝委員的意見及肯定。
3	微生態模場試驗結果顯示：本計畫自製乳化油+乳酸亞鐵之組合可使ORP及DO較其他組別更快降低，達到穩定之還原態，但因添加乳酸亞鐵，其pH值亦為所有藥劑種類中最低，後續現地模場試驗若有相同情況發生，預計可透過磷酸氫二鈉等緩衝劑添加，藉以調整pH值。	感謝委員意見及提醒。
4	不同藥劑組別皆未能觀察到VC產生，但對照本計畫自製乳化油+乳酸亞鐵其順1.2二氯乙烯濃	感謝委員意見及提醒。



	度為各組最高且 qPCR 分析結果顯示 DCA1 菌數由原本低於偵測極限，增加至 6.17×10^3 gene copies/L，顯示若延長微生物模場試驗，自製乳化油+乳酸亞鐵該組預計可觀察到 VC 產生。	
5	本計畫第 1 年度研發工作成果具體，已為第 2 年度之研發創造良好條件。	感謝委員肯定。第 1 年研發成果將作為第 2 年模場試驗參考依據。
6	請探討並說明：本計畫所發展之自製乳化油+乳酸亞鐵於實際環境應用時除了對於地下水水質 (EC、pH) 產生影響，是否可能產生生物膜或藥劑反應物沉積垢而導致井阻塞？對策為何？	感謝委員意見。自製乳化油+乳酸亞鐵於實驗室試驗中，並未觀察有生物膜及沉積物產生。藥劑於現場灌注後，將額外灌注 2-5 倍之推進水，幫助藥劑擴散避免藥劑殘留於井篩周圍而產生生物膜或沉積垢。若井篩不慎阻塞，則將透過反沖洗將其排除。
7	後續實場測試如何克服現地環境中地下水稀釋效應、地質縫隙短流現象，以及如何建立關鍵操作參數與觀測調整等議題亦建議納入後續實場測試之考量與探討。	感謝委員意見。本計畫以雙封塞灌注井為注藥井，其每隔 50 cm 設有一注藥口，可針對不同深度及質地調整灌注壓力，避免短流狀況發生。未來操作時將記錄注藥時之回饋壓力，藉以判斷地質分布情形。

審查委員：杜委員悅元

項次	審查意見	回覆說明
1	本年度重點的工作是在實驗室對藥劑的調配，實驗過程嚴謹，找出自製藥劑的最佳配方，成效甚佳，希望在下年度的現場試驗	感謝委員意見。本計畫將多方考慮模場條件，包括地下水流向、場址水質變化、藥劑傳輸情形，以及注藥頻率等相關條件。



	能多方考慮模場的條件，確定自製藥劑用於實場的可行性。	
--	----------------------------	--

審查委員：蘇委員銘千

項次	審查意見	回覆說明
1	成果內容符合期末報告查核內容。	感謝委員的意見與肯定。
2	為了解實場應用時 90 天後會分解反應生成 VC，且後續的技術策略為何，應提出建議可行方案。	感謝委員意見。若實場中有觀察到 VC 的產生，則將持續灌注藥劑，若情況許可，亦可利用化學氧化劑將其完全去除。



污染防治及場址衛生安全措施

針對整治施作時危害的預防，本計畫在現場工作執行前，擬定安全衛生管理計畫，並週知計畫相關人員，以減少危害發生的機率；且針對可能發生的危害狀況，制訂緊急應變計畫，執行人員於危害發生時，可依循應變計畫進行相關處置，以維護人員安全並減少損失；相關措施分述如下：

一、安全衛生管理計畫

在執行污染調查工作時，除因污染物所造成之健康風險外，由於本場址貯存有機溶劑之場所，故於污染調查作業執行期間，應嚴格管制動火作業，避免因操作疏忽釀成工安意外。現場污染調查作業所執行之工安管理措施包括：

一、現場作業區域之劃分：

本計畫場址於調查作業期間，視調查作業進度及現場狀況，圍設工作區及非工作區等兩種作業區域。

二、工作人員安全防護裝備：

作業區作業之個人防護裝備如下：

1. 安全帽。
2. 活性碳口罩
3. 棉質工作手套。
4. 橡膠雨鞋或工作安全鞋。
5. 全部專案職員需穿著適合於施工作業之服裝。

三、基本衛生公告

1. 工作區內禁止吸菸及飲食。
2. 施工單位應負責維護於他們工作範圍內之清潔事宜，廢棄物應放置於垃圾子車內。
3. 垃圾子車內廢棄物的移除應由清潔隊或特定承包商處理。

四、勞工安全守則

1. 對於任何發生在工地與四周的意外事故，工作人員須馬上報告予廠長和主管機關。
2. 須提出安全裝備並強制工作人員使用。

五、安全及衛生組織

1. 廠長將貫徹本計畫安全及衛生計畫。
2. 定期進行勞工安全衛生相關規定的檢查。
3. 工地安全人員將負責以下事物：



- (1) 使全部職員具有安全警覺意識。
- (2) 指示相關公司及下包商職員，在工作時須注重安全與衛生。
- (3) 對廠長或指定人員，報告全部有關安全及衛生事項。
- (4) 當意外發生時，應依照專案安全及衛生計畫程序，迅速報告意外的發生。

二、緊急應變計畫

本計畫所含之場址於調查作業進行前預先制定緊急應變計畫，當調查作業進行時，若有意外事故發生，能降低對人員及週遭環境造成的衝擊。為了使場址在發生突發事件時，工作人員能於第一時間依緊急應變計畫之標準作業程式迅速搶救，以適時掌握並控制意外事故不使其擴大，所有參與緊急應變之工作人員均應熟悉其內容。茲就本計畫所訂定之緊急應變計畫主要内容說明如下：

1. 緊急應變組織

本計畫於土壤及地下水污染調查作業執行時，將規劃成立應變措施處理小組，由工地負責人擔任組長，編列聯絡組、急救組、現場管控組、消防組、運送組及支援組等小組，各組人員不得兼任其他小組職務，人員配置與職掌說明如下：

(1) 應變負責人（場址安全衛生組人員）

負全部責任，可依工作時數相互輪替，主要工作為負責緊急事故應變措施標準作業程式訂定、人員訓練及分配、現場事故判定與管理等（於事故發生後 2 小時內完成通報）。

(2) 聯絡組（場址安全衛生組人員與現場施工單位工作人員）

依工作時數相互輪替，主要工作為負責彙整當地員警、消防與醫療救護單位聯絡電話及地址，並規劃行車路線，同時於颱風期間蒐集相關資訊提供組長參考。另於事故發生時聯絡協調相關單位至現場處理糾紛、滅火及救護等工作。

(3) 急救組（場址安全衛生組人員與現場施工單位工作人員）

急救小組人員，主要工作為負責急救設備（緊急洗眼器、急救箱、防毒面具等）之準備、保管與定位，同時事故發生後需執行必要的急救措施，並即時將處理情形通知組長或聯絡小組，視需要通知當地救護單位或送醫治療。

(4) 現場管控組（場址安全衛生組人員與現場施工單位工作人員）

主要工為事故發生後，現場工作人員集合與清點，並實施現場管制隔離，必要時通知疏散附近居民。

(5) 運送組（場址安全衛生組人員與現場施工單位工作人員）



主要工作為負責運送傷患與購買所需物品之所有交通運輸工作。

(6) 支援組（場址安全衛生組人員與現場施工單位工作人員）

主要工作為事故發生接獲通知後於指定地點待命，由組長統一指揮調度，適時執行救援工作。

2. 緊急應變通報方式與處理流程

若有意外狀況發生時，將實際狀況依通報程式通知各相關單位及人員，本計畫緊急應變組織成員如表 1 所示。應變負責人在接獲報告後，立即瞭解現場狀況、災變範圍與可能波及區域，同時評估對人員及環境可能造成之影響，以決定是否通知場址鄰近人員與環保局、消警等單位，並協助災區之疏散。通知相關單位及人員之訊息時，應包括下列資料：

- (1) 發生災害原因地點及災變狀況。
- (2) 逃生方向及風向。
- (3) 事故所衍生之危害。
- (4) 所需之救災器材設備。
- (5) 救災之類別、數量與處理方法。
- (6) 人員傷害之特性。

3. 環保及醫療等單位聯絡電話

緊急應變計畫事前應建立鄰近醫療、員警、消防等單位之聯繫電話，並附上與場址相對位置，以利通報人員方便聯絡，並縮短事件處理時間。表 2 為本計畫場址鄰近資源相關資料。

4. 急救設備

急救設備應包括緊急沖洗設備、洗眼設備、急救箱、滅火器，施工單位應於工作開始前明確規定各項急救設備放置位置，教導人員簡易操作程式，並將簡單操作程式張貼於各裝備上。

表 1、本計畫緊急應變組織連絡資料

應變職位名稱	負責人員	地址	電話
應變負責人	場址負責人/廠長	彰化縣鹿港鎮人和巷 41 號	04-7751117
聯絡組	計畫經理	台中市西屯區市政北 二路 282 號 11 樓之 8	04-22542305
急救組	工地負責人	-	-
現場管控組	工地負責人	-	-



運送組	現場工作人員	-	-
支援組	現場工作人員	-	-

表 2、緊急聯絡單位及電話

單位名稱	地址	電話
彰化縣政府環保局	彰化市健興路 1 號 2 樓	037-558558
警察局	-	110
消防局	-	119
彰化縣警察局鹿港分局	彰化縣鹿港鎮東興路 300 號	04-7772120
彰化縣消防局第三大隊鹿港分局	彰化縣鹿港鎮中山路 296 號	04-7773438
鹿港鎮公所	彰化縣鹿港鎮民權路 168 號	04-7772006
鹿港鎮衛生所	彰化縣鹿港鎮復興路 423 號	04-7772309
彰化基督教醫院	彰化市南校街 135 號	04-7238595

三、二次污染防治計畫

現場作業之二次污染防治作業準則，包括個人防護作業及場地防污作業兩大類：

1. 個人防污作業

- (1) 避免用手觸摸污染物。
- (2) 切實遵行著裝規定。
- (3) 現場作業完畢後應清洗雙手。
- (4) 絕對禁止在工作區內用食及抽煙。
- (5) 休息時應補充足夠水份。

2. 工地防污作業

- (1) 區分工作範圍及非工作範圍，並豎立標示以讓其他員工有所警覺。



(2) 用過的受污染設備要集中放入預備之容器，連同廢棄物一併處理。



市售乳化液與自製乳化液粒徑分析

本計畫測試不同參數進行試驗，在使用 10,000 rpm 之轉速進行攪拌 30 分鐘參數下，自製乳化液平均粒徑大小為 7,790 奈米，市售乳化液平均粒徑大小為 6,350 奈米，其平均粒徑大小與市售乳化液平均粒徑大小相似，表示自製乳化液比較市售乳化液均質效果相似。

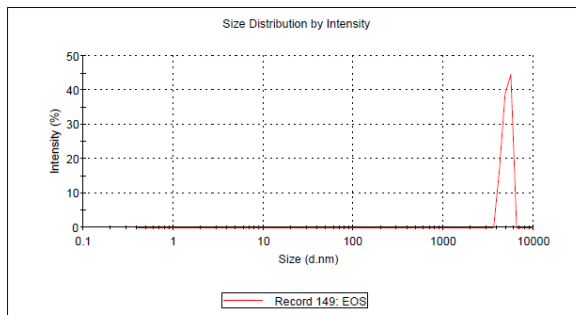


圖 37 EOS

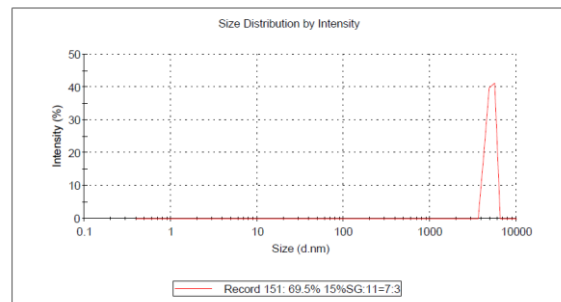


圖 38 69.5%油+15%乳化劑