



## 中文摘要

電化學高級氧化法(electrochemical advanced oxidation process)為一種高級氧化技術(advanced oxidation processes, AOPs)，具有高效節能、操作簡單、環保及設備簡單，其中又以 BDD (boron-doped diamond)做為陽極對於污染物之去除效率較高，相較於其它材料具有低成本與較高之污染物礦化效率等優點。本研究以國外電極 BDD 與國內電極 BDD 降解含氯乙烯類及苯類污染物，共採集 10 件次受苯類污染及 6 件受氯乙烯類污染之地下水樣本。本次研究結果顯示經電化學處理後之 MTBE、Chlorobenzene、Ethylbenzene、1,3-Dichlorobenzene、1,2-Dichlorobenzene、1,4-Dichlorobenzene、Trichloroethene、cis-1,2-dichloroethene 及 Trichloroethene 等污染物濃度均下降至符合法規標準，而 m,p-Xylene 及 o-Xylene 於第一季電解 2 小時試驗中之去除率僅 69.4%與 87.5%；但其在第二季電解 4 小時試驗之去除效率可達到 90.3%及 99%，意味著增加電解時間可有效提升上述污染物之去除效率。進一步使用國內(SW03-D-S2)與國外(SW03-I-S2)電極分別進行 4 小時的電化學試驗，總有機碳去除效率為 95%，且苯類污染物濃度皆符合第二類地下水污染物管制標準限值。地下水樣本進行電化學氧化處理後，搭配三種生物毒性篩測平台(綜合細胞毒性分析(Cytotoxic ATP bioassay)、致癌毒性分析(P53 bioassay)與發炎反應生物偵測法(NF- $\kappa$ B bioassay))，評估整治後之生物毒性，進一步探討整治效益與毒性風險評估。本研究 p53 bioassay 和 NF $\kappa$ B bioassay 分析結果顯示，處理後之樣本 (230 ng-DOX / L 和 534 ng-TNF $\alpha$ / L) 毒性效應均顯著低於未處理樣本 (657.5 ng-DOX / L 和 26625 ng-TNF $\alpha$ /L)。而在 ATP biosassay 結果發現處理後的樣品 (84.5%) 相較於處理前樣品 (80.2%) 之細胞存活率較高，但兩者並沒有觀察到顯著差異( $p>0.05$ )。本土開發之 BDD 電極用於處理污染之地下水有機污染物具有良好之潛力，且此整治方法可顯著改善受污染地下水對人體毒性及生態風險之影響。





## 英文摘要

The electrochemical advanced oxidation process, one of advanced oxidation processes (AOPs) for contaminant removal, relies heavily on anode material production technology. Compared with other materials, the boron-doped diamond (BDD) anode has advantages which include low cost and high mineralization efficiency of contaminants. The aim of this study is to use locally-produced and commercial BDD anode material to remediate groundwater contaminated with vinyl chloride and phenyl compounds. Ten and six groundwater samples were collected from phenyl and vinyl chloride compounds-contaminated groundwater area in Southern Taiwan in this study. After electrochemical oxidation treatment, most of contaminants including MTBE, Ethylbenzene、1,4-Dichlorobenzene, 1,2-Dichlorobenzene Trichloroethene, cis-1,2-dichloroethene, and Trichloroethene were completely degraded in the whole samples. However, low degradation rates of m,p-Xylene (69.4%) and o-Xylene (87.5%) were observed in this study in which the treatment time was 2 hours. While the treatment time extend to 4 hours, m,p-Xylene and o-Xylene degradation rates were improved to 90.3% and 99.0%. Compared between locally-produced (SW03-D-S2) and commercial (SW03-I-S2) BDD anodes, the high degradation rates of total organic carbon and phenyl contaminants occurred in both BDD anodes and said levels of contaminants were lower than the standard values. Three high-throughput toxicity screening assays (HIT assay) for the carcinogenicity pathway (p53 bioassay), cytotoxicity (Cytotoxic ATP biosassay), and the inflammation response (NFκB bioassay) were used to screen for the toxicity of the remediated groundwater samples and do further toxicity risk assessment. We observed that the average toxicity effects of p53 bioassay and NFκB bioassay in treated samples (230 ng-DOX/L and 534 ng-TNFα/L) were significantly lower than untreated samples (657.5 ng-DOX/L and 26625 ng-TNFα/L). The ATP bioassay result showed that there is a high cell survival rate for the treated samples (86.5%) as compared to untreated samples (80.2%). In conclusion, the lab-made BDD anode has great potential to remediate groundwater contaminated with organic compounds and this remediation technique can significantly allivate the adverse effects of toxicity on human health and ecological risk.





## 目錄

(一)	前言 .....	1
(二)	研究目的 .....	5
(三)	文獻探討 .....	7
	3-1 電化學氧化法(Electrochemical oxidation,EO).....	7
	3-2 電極優缺點比較 .....	7
	3-3 電化學氧化法與其它高級氧化法比較 .....	9
	3-4 台灣近年來相似電化學現地整治之研究 .....	12
	3-5 高通量篩選工具 .....	12
	3-6 綜合毒性分析(Cytotoxic ATP bioassay) .....	13
	3-7 致癌性毒性分析(P53 bioassay) .....	13
	3-8 發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay) .....	14
(四)	研究方法與過程 .....	15
	4-1 含氯乙烯類之採樣場址說明 .....	15
	4-1-1 場址污染物運作概況 .....	16
	4-1-2 地下水污染調查與措施 .....	16
	4-2 苯類污染之採樣場址說明 .....	18
	4-2-1 場址曾實施之土壤及地下水調查與措施 .....	20
	4-2-2 該場址曾執行之污染改善措施 .....	21
	4-2-3 樣本採級與收集 .....	22
	4-2-3-1 地下水採樣 .....	22
	4-2-3-2 方法概要 .....	22
	4-2-3-3 採樣器材及樣品容器 .....	22
	4-3 電化學氧化降解實驗 .....	23
	4-4 電化學特性分析測試 .....	24
	4-5 化學分析法 .....	25
	4-5-1 三氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯與氯乙烯之檢測方法 .....	25
	4-5-2 BTEX 之檢測方法 .....	25
	4-6 生物分析法 .....	25
	4-6-1 綜合細胞毒性分析 (Cytotoxic ATP Bioassay) .....	26
	4-6-1-1 Cytotoxic ATP bioassay 原理： .....	26
	4-6-1-2 H4IIE 細胞培養與種殖細胞 .....	27
	4-6-1-3 Cytotoxic ATP bioassay 樣品暴露及偵測 .....	29
	4-6-2 致癌毒性分析(p53 bioassay).....	29
	4-6-2-1 p53 bioassay 原理： .....	30
	4-6-2-2 AML12 細胞培養與種殖細胞 .....	30
	4-6-2-3 DNA 損傷樣品暴露及偵測 .....	32
	4-6-3 發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay) .....	32
	4-6-3-1 發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay)原理 .....	32
	4-6-3-2 發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay)細胞培養與種殖細胞 .....	32



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術

於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

4-6-3-3 發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay)樣品暴露及偵測.....	32
4-7 研究進度及預期完成之工作項目 (甘特圖) .....	34
(五) 結果與討論 .....	37
5-1 地下水現地水質檢測 .....	37
5-2 各場址樣品電降解試驗操作條件與電化學特性 .....	42
5-3 苯類與含氯乙烯類污染物分析 .....	46
5-4、苯類與氯乙烯類污染物降解效率比較 .....	54
5-5 樣品中總有機碳去除效率比較 .....	57
5-6 本土與國外生產之電極降解效率比較 .....	63
5-7 地下水樣本中綜合細胞毒性探討 .....	65
5-8 地下水樣本中致癌毒性探討 .....	69
5-9 地下水樣本中發炎反應探討(NF- $\kappa$ B bioassay) .....	74
5-10 結論與建議 .....	77
(六) 參考文獻 .....	79



目錄



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

## 圖目錄

圖 4-1、實驗流程圖 .....	15
圖 4-2、場址平面配置圖 .....	16
圖 4-3、地下水採樣點標準監測井採樣點 .....	18
圖 4-4、加油站環境現況 .....	19
圖 4-5、加油站平面圖 .....	20
圖 4-6、單槽之形式 .....	23
圖 4-7、電化學分析儀 .....	24
圖 4-8、實驗裝置示意圖 .....	25
圖 4-9、Cytotoxic ATP assay 作用原理示意圖 .....	27
圖 4-10、細胞繼代培養步驟 .....	28
圖 4-11、H4IIE 細胞種殖步驟 .....	28
圖 4-12、Cytotoxic ATP bioassay 分析步驟 .....	29
圖 4-13、8-OHdG 作用原理示意圖 .....	30
圖 4-14、AML12 細胞繼代培養步驟 .....	31
圖 4-15、AML12 細胞種殖步驟 .....	31
圖 5-1、BDD-L (國內摻硼鑽石電極)之 CV 圖(0.05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	45
圖 5-2、BDD-P (國外摻硼鑽石電極)之 CV 圖(0.05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	46
圖 5-3、各分析項目降解效率比較 .....	54
圖 5-4、第一季各水樣降解效率 TPH 比較 .....	56
圖 5-5、第二季各分析項目降解效率比較 .....	57
圖 5-6、各場址水樣 TOC 降解效率及去除效率比較 .....	58
圖 5-7、各場址水樣 TOC 去除效率比較 .....	61
圖 5-8、ATP assay 之酒精試驗示意圖 .....	65
圖 5-9、AML-12 細胞株最佳敏感度參數測試 .....	70
圖 5-10、DOX 檢量線反應 .....	70
圖 5-11、受污染地下水樣本中 DOX 之濃度 .....	72





圖 5-12、 NF- $\kappa$ B bioassay 劑量反應曲線 .....	74
圖 5-13、受污染地下水樣本中 TNF- $\alpha$ 反應 .....	75



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

## 表目錄

表 3-1、各陽極材料析氧電位比較 .....	8
表 3-2、各方法處理有機物處理之技術優缺點比較 .....	11
表 4-1、加油站歷次調查及改善作業流程 .....	21
表 5-1、第一季場址水質檢測 .....	37
表 5-2、第二季場址水質檢測 .....	38
表 5-3 第一季與第二季水質比較 .....	41
表 5-4、第一季實驗參數條件 .....	42
表 5-5、第二季實驗參數條件 .....	44
表 5-6、第一季各項水樣處理前與處理後 BTEX 值(mg/L)及降解效率(%) .....	48
表 5-6、第一季各項水樣處理前與處理後氯乙烯類值(mg/L)及降解效率(%) (續) .....	49
表 5-7、第二季-各項水樣處理前與處理後 BTEX 值(mg/L)及降解效率(%) .....	52
表 5-7、第二季-各項水樣處理前與處理後氯乙烯類值(mg/L)及降解效率(%) (續) .....	53
表 5-8、處理前及處理後的總石油碳氫化合物(TPH)分析 .....	55
表 5-9、各場址水樣經電降解後 TOC 濃度 .....	58
表 5-10、第二季各場址經電降解後 TOC 濃度 .....	60
表 5-11、第一、二季各採樣井 TOC 去除效率比較表(%) .....	63
表 5-12、國內外電極降解 BTEX 比較值(mg/L)及降解效率(%) .....	64
表 5-13、地下水樣本中細胞存活率分析 .....	67
表 5-14、BTEX Sample 中細胞存活率與化學分析之相關性統計 .....	68
表 5-15、VCE Sample 中細胞存活率與化學分析之相關性統計 .....	68
表 5-16、BTEX Sample 中致癌毒性與化學分析之相關性統計 .....	73
表 5-17、VCE Sample 中致癌毒性與化學分析之相關性統計 .....	73
表 5-18、BTEX Sample 中致癌毒性與化學分析之相關性統計 .....	76
表 5-19、VCE Sample 中致癌毒性與化學分析之相關性統計 .....	76



## (一) 前言

台灣自民國 60 年代起產業全面轉型朝向工業發展為主，至 90 年代達到高峰後再轉型往高科技產業與產業群聚化，現今為世界電子產品重要的出口國家。然而，早期台灣在低生產成本之思維下與對環境財的不重視，其成本轉嫁至生活環境中，導致環境污染事件日益增加，特別是電子業及部分製造業大量使用含氯溶劑與重工業使用油品所造成之地下水污染問題等。因此，開發可整治地下水中污染之可行技術為近十年世界與台灣的重要趨勢。高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs)為處理地下水污染物可行之方法，其原理為利用具高氧化力的氫氧自由基(hydroxyl radicals,  $\cdot\text{OH}$ )來氧化有機物，而氫氧自由基是一種非選擇性的強氧化劑，能與有機物進行脫氫(dehydrogenated)或羥基化衍生物(hydroxylated derivatives)反應，直到有機物完全礦化(轉化成  $\text{CO}_2$ 、水及無機離子)(Oturán et al., 2001; Brillás et al., 2004)。AOPs 包括化學、光化學催化氧化法、濕式催化氧化法、超臨界水氧化法、臭氧類氧化法、電化學氧化法及超聲氧化法等技術來降解有機污染物。

電化學高級氧化技術(Electrochemical Advanced Oxidation Processes, EAOPs)相較於其它分析方法具有低成本與對於污染物較高之礦化效率等優點(司等, 2003; Tröster et al., 2002; Özcan et al., 2008)。除此之外，電化學處理程序可因應目標污染物的不同，使用不同之電極材料進行處理廢(污)水。常見陽極材料如下所述：石墨(graphite)、 $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ (lead dioxide coated titanium)、DSA(binary Ru-Ti oxide-coated titanium anode)、BDD(boron-doped diamond)、 $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  等；陰極材料則有不銹鋼板(steel plate)及鈦板等(袁等, 2011; Chiang et al., 1995; Zheng et al., 2011; Madsen et al., 2014)。在電極材料的選用需具備良好的穩定性、使用壽命長、成本低、導電性佳、高析氧過電位、良好的電催化活性及耐腐蝕等特性。其中 BDD 電極為非活性電極，具備低背景電流(Background current)及高化學穩定性、高析氧過電位、良好的導電性、耐腐蝕、電極壽命長及鍍層不易脫落等優點，當 BDD 電極用作陽極時，電極表面與氫氧自由基之間的吸附力小，使析氧等副反應減少，所以能夠產生較多的氫氧自由基有利於氧化難分解的有機物(García-Espinoza et al., 2017; Ridruejo et al., 2017; Körbahti and Demirbüken, 2017)。

雖然 EAOPs 去除污染物之效率良好且成本低廉，但在污染物降解過程中，仍可能產生些許具毒性反應之降解中間產物。根據 Ridruejo et al., (2017)文獻指出，EAOP 降解飲用水中砷化合物後，其對於水蚤與細胞之毒性反應均隨著污染物一併被移除；但在 DNA 損傷之測試中，發現降解後之水樣仍對人體淋巴細胞(human



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

peripheral blood lymphocytes)產生微量之 DNA 損傷。García-Espinoza et al., (2017) 則針對受卡馬西平(Carbamazepine, CBZ)污染之水體進行降解實驗,該結果發現卡馬西平氧化後生成 6 種芳香族中間產物,且經處理後所殘留之活性氯產生毒性反應之現象。上述研究也表明除了短期毒性測試之外,即時且長期的毒性監測仍有其必要性(Ridruejo et al., 2017)。本團隊趙浩然教授長期從事開發高通量毒性篩測系統,相較於上述文獻所使用之水蚤毒性試驗,本團隊所開發之高通量系統除了可進行大量且快速之人體細胞急毒性、多環芳香烴活性、雌激素效應、致癌性與發炎反應等毒性評估。上述方法除了更全面性的評估對人體之毒性效應外,亦嘗試針對本研究電化學氧化程序不同階段之狀況,即時性的探討降解中間產物所產生之毒性概況,評估其毒性效應為目標化合物或降解中間產物所貢獻。綜合上述,本研究擬使用三種生物毒性分析方法:綜合細胞毒性分析(Cytotoxic ATP bioassay)、致癌毒性分析(P53 bioassay)、發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay)進行降解後水體之毒性效應評估。

國際間電化學處理程序已是成熟之分析方法,但目前所使用的 BDD 電極均由國外公司設計與製造,其建置成本高昂仍無法被國內業者接受,導致國內目前電化學技術仍相當稀少或停留於實驗室測試階段。本研究所使用之純本土化電化學氧化技術與生物毒性分析技術均已具備相當穩固之基礎:本團隊黃國林教授自民國 90 年起即投入電化學處理污染物、資源回收及綠能相關技術之研究,與台灣本土公司長期合作下,已具備生產純本土化之 BDD 電極材料之能力,除了可大幅度減低成本外,並計畫開始於國內大量生產,更可針對目標化合物設計相對應之電極進行現地污染樣本整治。電化學相關的研究成果發表的國際 SCI 期刊論文已超過 20 篇(計畫申請人皆擔任主要作者(第一或通訊作者)),其中不乏環境科學/工程、電化學及能源領域頂尖國際 SCI 期刊(前 5~10%,例如 Environmental Science & Technology (ES&T))、Journal of Hazardous Materials(JHM)、Journal of Power Sources (JPC))(另如 Journal of The Electrochemical Society (JEC)) 及 Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers)。後續生物毒性系統評估,則使用本團隊趙浩然教授所開發之生物篩檢平台進行毒性測試,本團隊曾應用細胞染色法探討 P53 與肺癌之間的關係並發表 SCI paper-Pulmonary CYP2A13 levels are associated with early occurrence of lung cancer—Its implication in mutagenesis of non-small cell lung carcinoma (Chiang et al., 2013)。此外,應用本研究團隊開發之 Ad-DR bioassay 篩測土壤中總芳香族碳氫化合物毒性(Aryl hydrocarbon receptor, AhR),Ad-DR bioassay 系統在過去與環保署合作之下已產出四篇 SCI 學術論文:2011 年初步應用於土壤底泥的檢測上,解釋力可達顯著的 0.962-Fast Cleanup System Combined with a Dioxin-responsive Element-driven Luciferase Bioassay for



Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/furans in Sediments and Soils (Chao et al., 2011)；2013 年應用於高污染場中的魚蟹類生物檢測-Use of a highly sensitive recombinant hepatoma cell method to determine dioxin concentrations in samples of fish and crab from a hotspot area (Lin et al., 2013)；2015 年發表敘述 Ad-DR bioassay 發展過程的論文-Reliable and sensitive adenovirus-based reporter system for high-throughput screening of dioxins (Chiang et al., 2015)；2016 年應用於土壤中戴奧辛濃度篩測-An AhR-luciferase adenovirus infection system for rapid screening of dioxins in soils (Shy et al., 2016)。在戴奧辛毒物偵測方面，本研究團隊除了應用 Ad-DR bioassay 系統，過去也曾運用人類肝腫瘤細胞株的戴奧辛偵測系統 Huh7-DRE-Luc cells 發表四篇 SCI 論文，如 2006 年檢測無機化合物:偏亞砷酸鈉 (NaAsO<sub>2</sub>)抑制戴奧辛的 P450 反應-Arsenic inhibits induction of cytochrome P450 1A1 by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in human hepatoma cells (Chao et al., 2006)；2007 年發現檳榔鹼(Arecoline)可以抑制人類肝腫瘤細胞的 CYP1A1 活性(CYP1A1 與戴奧辛毒性作用有關)-Differential effect of arecoline on the endogenous dioxin-responsive cytochrome P450 1A1 and on a stably transfected dioxin-responsive element-driven reporter in human hepatoma cells(Chao et al., 2007)；2009 年發表氯化鎘(Cadmium chloride)可抑制人類肝腫瘤細胞株表面戴奧辛接受器的活性-The inhibition effect of 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin-induced aryl hydrocarbon receptor activation in human hepatoma cells with the treatment of cadmium chloride(Chao et al., 2009)；2011 年；2012 年改良 Huh7-DRE-Luc cells 戴奧辛偵測系統，利用降低培養溫度且添加致癌藥物提升 Huh7-DRE-Luc cells 的敏感度與穩定性，使其可偵測生物體內的較低濃度的戴奧辛-An Improved AhR Reporter Gene Assay for Analyzing Dioxins in Soil, Sediment and Fish (Chao et al., 2012)。最後，使用 T47D-KBluc assay 篩測雌激素毒性，該系統也發表兩篇 SCI papers 於期刊上，分別為 2016 年檢測飲用水及廢水中的雌激素效應-An improved estrogenic activity reporter gene assay (T47D-KBluc) for detecting estrogenic activity in wastewater and drinking water (Chou et al., 2016)；2016 年檢測自來水中原水與飲用水中的雌激素效應-Estrogenic effects in the influents and effluents of the drinking water treatment plants (Gou et al., 2016)。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究





## (二) 研究目的

在本團隊研究成果中可發現本土公司所設計之電極其降解污染物效率可比擬國外生產之商用品。目前僅有少數國家有生產商用之 BDD 電極材料，且有技術門檻。故本次專案擬使用純本土化設計與生產之 BDD 電極，用以降解受含氯乙烯類及苯類污染之樣本，探討該技術用於現地地下水樣本整治之可行性。後續藉由化學分析法了解整治後之地下水樣本目標污染物濃度是否降解外，另考量降解中間產物可能產生二次污染之問題，將搭配本團隊趙浩然教授所開發之三種生物毒性分析方法：綜合細胞毒性分析(Cytotoxic ATP bioassay)、致癌毒性分析(P53 bioassay)、發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay)，進行電化學氧化處理後所產生之毒性效應，進一步探討現地含氯及苯類污染地下水樣品之整治效益與毒性風險評估。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

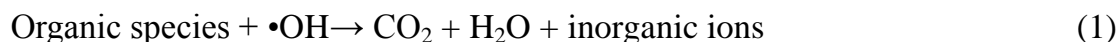




### (三) 文獻探討

#### 3-1 電化學氧化法(Electrochemical oxidation,EO)

高級氧化處理程序(Advanced Oxidation Processes, AOPs) 是藉由氧化劑將廢水中有機及臭味物質經氧化分解成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  或無害鹽類其反應式如(1)所示，在反應過程中產生氫氧自由基(Hydroxy radicals ( $\bullet\text{OH}$ ))對廢水中有機物及無機物進行氧化而去除廢水中污染物。



常見的高級氧化處理程序(AOPs)有光催化法、臭氧氧化法、芬頓法、光芬頓法及電化學法等(陳碧慧, 2014; Oturan et al., 2001)，目前已知電化學高級氧化處理程序(Electrochemical Advanced Oxidation Processes, EAOPs)比起其它高級氧化程序它具有高效節能、環境兼容性、運行成本低、操作容易及較高的礦化效率等優點，也被認為是目前處理廢水中有毒及難降解知有機污染物較有效的方法(Oturan et al., 2013; Yapeng et al., 2015)。

電化學氧化法具備 AOPs 之優點，透過直接與間接氧化之方式，將污染物降解為低毒性或無毒性之中間產物，進而達到整治之效，至今已被廣泛應用於處理各種受污染之地下水，如：三氯乙烯、石油碳氫化合物與砷污染(Jasman et al., 2017; Palma et al., 2017 ; Radić et al., 2016)。

#### 3-2 電極優缺點比較

電化學處理程序可因應目標污染物的不同，使用不同之電極材料進行處理廢(污)水。常見陽極材料如下所述：石墨(graphite)、 $\text{PbO}_2/\text{Ti}$  (lead dioxide coated titanium)、DSA (binary Ru-Ti oxide-coated titanium anode)、BDD (boron-doped diamond)、 $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{IrO}_2$  等；陰極材料則有不銹鋼板(steel plate)及鈦板等(袁等人, 2011; Chiang et al., 1995; Zheng et al., 2011; Madsen et al., 2014)，且結果顯示由於較多羥基自由基產生不良進而導致有機物礦化程度差(Mora-Gomez et al., 2018)，電化學氧化過程中的降解效率取決於穩定的電極材料，在電極材料的選用需具備良好的穩定性、使用壽命長、成本低、導電性佳、高析氧過電位、良好的電催化活性及耐腐蝕等特性，由於這些原因，環境科學家一直致力於通過使用更穩定的陽極的電化學氧化來破壞持久性有機污染物，表 3-1 為各陽極材料氧化能力比較可分別看出各電極的氧化能力。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

表 3-1、各陽極材料析氧電位比較

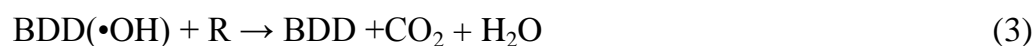
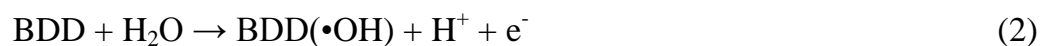
陽極材料	析氧電位 (V/SHE)
RuO <sub>2</sub>	1.4 - 1.7
IrO <sub>2</sub>	1.5 - 1.8
鉑	1.6 - 1.9
石墨	1.7
Ebonex® (Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	1.7 - 1.8
PbO <sub>2</sub>	1.8 - 2.0
SnO <sub>2</sub>	1.9 - 2.2
BDD	2.2 - 2.6

(Comninellis et al., 2008; Panizza et al., 2006; Cardarelli et al., 2008)

備註:SHE:標準氫電極

摻硼鑽石電極 (BDD) 被確定為優秀的非活性陽極，其具有多種電分析的可能性、穩定性、結構耐性、分子吸附力較弱及較大的工作電位等優點(Silva et al., 2016)，由於表面是惰性和低吸附材質構成，然而氫和氧所釋放的高電位，可以大於 3.5 V，因此 BDD 比其它電極，更能減少吸附污染反應物，有助於對信號測量的穩定性，BDD 電極表面可以產生大量的•OH，在有機污染物處理中具有較高的氧化及礦化能力而被廣泛應用在廢水中有機物的去除(García-Espinoza et al., 2017; Ridruejo et al., 2016; Körbahti and Demirbüken, 2017)。

由於 BDD 電極的表面較為惰性及吸附力較低，因此較不易與•OH 相互作用而在物理吸附的方面•OH 較容易與溶液中的有機污染物(R)反應，最後將有機污染物礦化為 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O，其反應式如(2)及(3)所示(林祺偉，2017)。



有學者使用摻硼鑽石電極(BDD)、白金電極(Pt)與二氧化鉛電極(PbO<sub>2</sub>)用於降解農藥生產中常見的成分對甲基苯酚(p-methylphenol (PMP)，在控制的實驗條件下(陽極:BDD、60 mA cm<sup>-2</sup>、電解質 0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、pH 3、420 min、T: 20 °C)進行 PMP 的電極氧化過程中，主要反應是連續親電加成芳環上的羥基自由基，導致形成多羥基苯衍生物，在 60 分鐘時後發現了甲基氫醌(Methylhydroquinone)、



甲基-對苯醌 Methylbenzoquinone 及 3-甲基兒茶分(3-Methycatechol)，整體經過 420min 後由結果可看到均可將中間產物及目標污染物去除。另外化學需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 在台灣為常見的放流水標準之一，環保署在農藥的放流水規範的排放最大限值為  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (行政院環保署, 2014)，PMP 經 420 分鐘的電高級氧化法由結果可看出 BDD、Pt 及  $\text{PbO}_2$  的 COD 去除效率分別為 96 %、52 % 及 72 %，使用 BDD 電極經 420 分鐘處理後的 PMP 廢水 COD 可達放流水標準進行排放(Mohamed et al., 2016)。由於現今取得 PPCPs (成藥及個人保健用品) 較為方便 (如：17 $\beta$ -雌二醇 (17 $\beta$ -estradiol)、卡馬西平(carbamazepine)等) 也常在水環境中測得殘餘的 PPCPs，因此有學者開始這方面的研究，使用電化學氧化法降解 17 $\beta$ -雌二醇，在相同的陽極工作面積下以 BDD、Pt 和玻璃碳(GC)電極，固定的操作條件(電流密度:  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ 、17 $\beta$ -雌二醇的初始濃度為  $500 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ ) 下在經過電化學試驗 180 分鐘後 BDD 在 30 分鐘降解率優於其它電極，而 Pt 電極在 180 分鐘後僅達 90 % 與 BDD 陽極相比幾乎高出 9 倍，在 GC 電極 180 分鐘後僅達 22 %，結果可看出 BDD 陽極氧化快速且完全降解  $\text{E}_2$ ，降解效率達 100% (Murugananthan et al., 2007)。另外有學者在控制實驗條件下以 Ti/ $\text{SnO}_2$ 、Ti/BDD 和 Ti/ $\text{PbO}_2$  電極為條件：電流密度 ( $2 \text{ A}$ )、電解質濃度 ( $400 \text{ mg L}^{-1}$ ) 和卡馬西平濃度 ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) 進行電化學試驗，經 100 分鐘後可得知 Ti/BDD 及 Ti/ $\text{PbO}_2$  電極去除效率約 90%，而在 Ti/ $\text{SnO}_2$  的試驗過程中電阻迅速增加，電極表面可能被有機物質覆蓋而造成鈍化，也使用電子式掃描顯微鏡證實試驗後的電極表面存在 11.4 % 碳因此導致 Ti/ $\text{SnO}_2$  在降解污染物的效率較差 (Garcia-Gomez et al., 2014)。

另外常見的紙張及紡織工業使用大量染劑，以及用於分析及醫療領域常使用三苯甲烷染料，這些工業廢水被釋放到環境，引起河川污染及水生生物擾動。有學者使用摻硼鑽石電極(BDD)及 Pt 對三苯甲烷進行 360 分鐘的電化學試驗，實驗結果 BDD 的 TOC 去除效率高達 97 % 而 Pt 電極的部分 TOC 去除效率僅達 34 % (Morched et al., 2009)，由上述的研究結果可以得知摻硼鑽石電極 (BDD) 不管是運用在農藥、藥物及紡織工業水體污染方面的處理效果都比其它陽極來的更好。

近年來環保意識的增長土壤及地下水也受到各界的關注，在台灣雖然有許多的現地場址整治方法，但運用電化學法進行實際整治的案例較少，故本研究將以摻硼鑽石電極 (BDD) 應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究。

### 3-3 電化學氧化法與其它高級氧化法比較

近年來，高級氧化技術 (AOPs) 在環境問題上的應用引起了相當的關注。許



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術

於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

多學者們發表了這些技術從空氣，水和廢水中氧化和去除各種有機和無機化合物的能力。其中包括有光催化、芬頓法、光芬頓法、臭氧氧化、超聲波氧化法及電化學氧化法(Cruz et al., 2013; Neamtu et al., 2014; Huber et al., 2005 ; Je-Min et al., 2018)，光催化法雖然可以運用在水處理上但也存在以下缺點，如光催化需要解決透光度及改善目標污染物在催化劑表面上的吸附並降低光生電子對的重組率，從而提高光催化活性的問題和某些廢水中懸浮物和較深的色度都不利於光催化，且目前所使用的光催化觸媒多為奈米顆粒回收較為困難；芬頓法在高級氧化的過程中則會產生大量的污泥雖然可以處理廢水但後續污泥處理又是一個問題所在；光芬頓法雖然可以減少污泥產量但在太陽能利用率仍然不高、能耗較大及處理設備費用較高(馬英石，1999)，臭氧氧化雖然具有高氧化能力，污染物去除效率也比較高但相對的處理費用昂貴，超聲波氧化法具有同相反應、不須添加藥劑、不受廢水色度、濁度影響但相對的處理設備較為昂貴(司洪濤，2002)，電化學法具有在沒有添加化學藥劑的情況下營運成本相對來得較低，它也具有高效節能、環境兼容性、運行成本低、操作容易及較高的礦化效率等優點。

表 3-2、各方法處理有機物處理之技術優缺點比較(吳采芳，2012)

	處理技術	優點	缺點	後續處理
物化處理	混凝	● 操作簡單、便宜	● 對污染物去除效率較低 ● 生成大量污泥	污泥處理
	活性炭	● 污染物去除率高	● 未完全破壞污染物	活性炭再生
高級氧化程序	芬頓	● 操作簡單、便宜	● 需在強酸條件反應 ● 生成大量污泥	污泥處理
	臭氧	● 高氧化力 ● 污染物去除效率高	● 處理費用貴 ● 異相反應，臭氧於水中 ● 溶解度低受質傳限制大	O <sub>3</sub> 廢氣處理
	超音波	● 同相反應 ● 不需添加藥劑 不受廢水色度、濁度影響	● 設備昂貴	無
	紫外光/ 二氧化鈦	● 觸媒可回收再生	● 受廢水色度、濁度影響 ● 異相反應	無





### 3-4 台灣近年來相似電化學現地整治之研究

近年來土壤及地下水備受關注因此台灣也的土壤及地下水污染整治法於民國 89 年 01 月 13 日號公告施行，有許多的整治方法相繼被提出而在現地整治的部分又有物理整治技術及化學整治技術。在現地整治技術方面包括(土壤氣體抽除法、空氣注入法及雙向抽除法)；化學整治技術包括(現地化學氧化法、界面活性劑沖排法、電氧化法)，國內已有學者利用現地電解法(In Situ Electrolysis, ISE)與電化學法復育模場規模之重金屬污染土壤及快速分析土壤重金屬總濃度之研究，依實驗室操作所得之最佳操作參數，應用於電動力法現地整治受銅金屬污染之場址，並評估現地污染整治去除效率，經由實驗得知該實驗利用最佳之操作參數操作 30 天，其整體去除效率約為 57.5 % (章日行，2006)。曾有學者使用電化學法進行受污染場址地下水氯乙烯污染物降解測試，該方法使用鈦鍍白金網電極，操作電壓條件為 3V 時，於 2 小時內可將 0.28 mg/L 氯乙烯降解至 ND (吳庭年，2016)；惟其未報告 TOC 值變化，一般而言，使用白金或鈦鍍白金電極，其屬於不易產生氫氧自由基的活性金屬電極 (Madsen et al., 2014; Ridruejo et al., 2017)，易產生中間產物累積，有不易礦化中間產物之缺點。再者，該電極容易積垢與易產生生物膜，導致初設之成本較高與維護頻率高 (吳庭年，2016)；另有學者應用透水電化學生物反應牆整治受 BTEX 污染之地下水，該方法為設置電化學微生物反應牆，以電極為最終電子接受者，進行水中 BTEX 之分解。然而，該方法需依賴污染現地存在可分解有機污染物之微生物，且設置完成後僅能從電流量與水質狀況了解污染物降解粗略狀況，對於細部反應機制亦無法得知 (行政院環保署，2011)。本團隊使用 BDD 電極，當其做為陽極時，相較於其它的陽極材料，可較迅速而大量的產生氫氧自由基以達到較佳的污染物及其降解之中間產物的礦化作用，利於分解較難生物分解或有毒之有機污染物 (Ridruejo et al., 2017)。且本研究方法可針對現場環境與污染狀況，彈性調整本研究處理設備尺寸，並配合現場抽水處理法設備設置合適之反應槽，期減少成本與增加此方法之適用性。

### 3-5 高通量篩選工具

近代化學的進步，產業界可以利用比較少的實驗步驟，在短時間內合成眾多新穎的化合物，並應用在新的產品上，提供新的產品功效。然而，新產品在環境及人體健康議題上，往往帶來變相之污染效應，近年來學者提出高通量篩選工具做為新興化合物毒性效應評估之工具。高通量篩選工具可在短時間內對大量樣品完成毒性篩選，其類型包括微量毒理實驗模型、樣品庫系統管理、機器人化的實驗操作系統、高靈敏度的細胞檢測系統以及數據處理資料庫等，這一連串單元的運作，提供高通量篩選工具能執行評估大量環境毒物物質。本團隊趙浩然教授長



期從事環境毒物生物開發技術，例如：土壤中生物冷光戴奧辛偵測平台 (Ad-DR bioassay)及水體中雌激素效應偵測平台(T47D-KBluc assay)，Ad-DR bioassay 及 T47D-KBluc assay 都已進入商品化實際應用於環境檢體。故本計畫擬應用本團隊所開發之三種細胞報導基因法技術，分別為綜合細胞毒性分析(Cytotoxic ATP bioassay)、致癌毒性分析(P53 bioassay)與發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay)評估經電化學氧化法處理後之地下水毒性效應。

### 3-6 綜合毒性分析(Cytotoxic ATP bioassay)

本計畫使用 Cytotoxicity ATP bioassay 為綜合毒性篩檢平台工具，Cytotoxic ATP bioassay 操作步驟如下，毒性效應是指化合物對生物體結構產生破壞或者造成其功能損壞的一種性質，含毒性之化合物可能經由皮膚、呼吸或攝入而導致生物體產生急性或慢性疾病之症狀。一般而言，毒性效應之評估藉由有效濃度(EC50, effective concentration 50%)、有效劑量(ED50, effective dosage 50%)、致死濃度(LC50, dethal concentration 50%)或致死劑量(LD50, lethal dosage 50%)來表示。因此，離體實驗(in-vitro)評估污染物毒性效應之技術逐漸受到重視，該方法具有高再現性、快速等特性在污染物毒性鑑定上具有極高的應用價值(環保署，1994)。Microtox 生物毒性試驗方法為利用深海螢光細菌 *Vibrio fischeri* 之發光特性，藉由檢測該細菌發光強度探討毒性物質之相對毒性(Boluda et al., 2002)，該方法已成功應用於檢測重金屬(陳建龍，2011)與污染處理場加氯消毒後之毒性(Bayo et al., 2009)，且近年也開始應用此方法評估新興物質如：生物碳(Lyu et al., 2016)、烴基多氯聯苯(Hydroxylated polychlorinated biphenyls, HO-PCBs) (Bhalla et al., 2016)、化學品對活性污泥之毒性(Cai et al., 2010)等。雖然該方法已被廣泛應用於檢測環境基質或化合物樣本之毒性效應，但細菌對於各種毒性物質反應結果與生物體仍存在差異，與動物實驗之結果相比未必存在良好的相關性。近年來許多研究開始嘗試利用生物體細胞之生物分析方法(如：MTT assay 與 ATP assay)進行毒性效應之評估，其結果應較貼近於生物體對於毒性物質之反應。ATP assay 原理為利用檢測活細胞中的 ATP (Adenosine triphosphate)被釋放後，與 luciferase 及 luciferin 作用產生冷光反應，做為檢測活細胞的指標。該方法靈敏度優於傳統的比色法與螢光法，且相關研究結果顯示 ATP assay 較 MTT assay 更適合用於評估複合混和物之毒性，且其應用於評估二級污水之毒性效應結果也優於 MTT assay(Yang et al., 2015)。故本次研究將使用 ATP assay 做為評估細胞毒性(Cytotoxic)之高通量分析工具。

### 3-7 致癌性毒性分析(P53 bioassay)

P53 bioassay 為本計畫所使用之致癌性毒性分析工具，主要使用 p53 為腫瘤



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

抑制蛋白（也稱為 p53 蛋白或 p53 腫瘤蛋白），在癌細胞中最常發現 p53 表現或功能不正常(Haupt and Haupt, 2006)。p53 為一個重要的暴露指標評估暴露化合物是否對人體產生致癌性，故於 2014 年學者提出利用基因轉殖技術，將帶有 p53 基因載體轉殖入細胞株中，發展出一套快速且方便之毒性篩選工具並將其定義為 p53 chemically activated luciferase gene expression (CALUX) (Linden et al., 2014)。雖然該方法提供了珍貴的化合物毒理學資料，但大部份的研究仍僅探討特殊病症(如:肝纖維化)與 p53 基因之反應(Liu et al., 2016)，仍缺乏複合性化合物致癌性之數據與受污染之環境樣本可能造成人體致癌風險資料。台灣目前仍沒有相關高通量污染物致癌性篩選技術與研究數據，故本研究將參照本團隊承接『106 年度土壤及地下水汙染整治基金補助研究』之成果，使用台灣本土化之高通量致癌性篩選技術並嘗試應用於測試真實地下水樣本。

### 3-8 發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay)

發炎反應為人體先天免疫系統為移除有害刺激及促進修復之保護措施，可做為生物體是否受到外因性物質干擾之反應指標。NF- $\kappa$ B 調控機制為人體發炎反應機制之一，可做為人體前期毒性影響評估，該機制與免疫、炎症、病毒感染息息相關，可透過 NF- $\kappa$ B 的基因表現，評估污染物是否會造成發炎之風險。研究指出環境樣本中存在之污染物質可能對人體產生炎症反應，如：PM<sub>2.5</sub>、灰塵等(Bi et al., 2012; Green et al., 2016; Xiang et al., 2016)。Bi et al., (2012)指出 PM<sub>2.5</sub> 濃度越高且停留在空氣中的時間越久，就容易引起支氣管發炎與氣喘疾病；Green et al., (2016)研究說明，暴露於 PM<sub>2.5</sub> 對中年婦女的心血管凝血機制有不良的影響，且會誘發心血管的發炎反應。本團隊已成功建立發炎反應分析技術(NF $\kappa$ B bioassay)，並將其實際應用半定量之發炎反應評估，偵測到血管內皮細胞被重金屬鋅誘發顯著的發炎反應(Tsou et al., 2013)。





## (四) 研究方法與過程

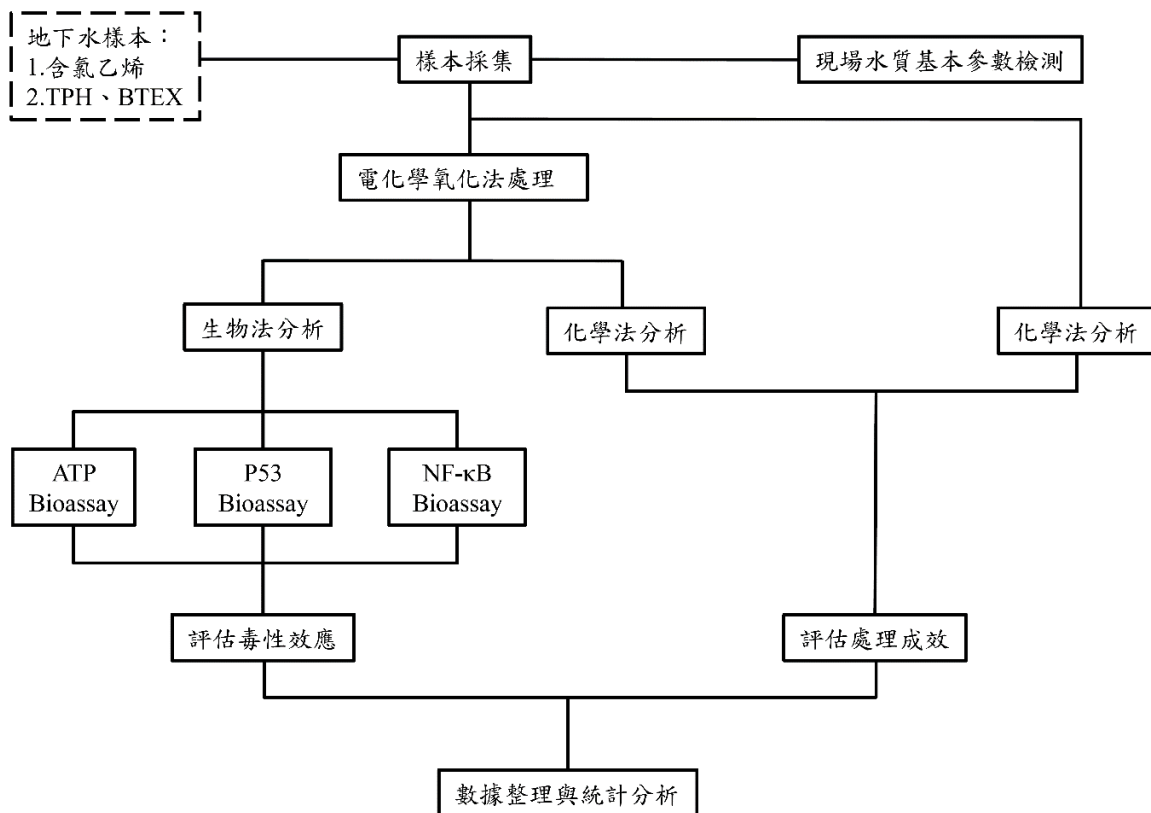


圖 4-1、實驗流程圖

### 4-1 含氯乙烯類之採樣場址說明

本廠位於桃園縣某樂器製造廠，主要從事笛子、薩克斯風、音板、鼓肚等各種樂器製造。依據行政院主計處「中華民國行業標準分類」95 年 5 月第 8 次修訂分類方式，本廠產業類別屬於 25 金屬製品製造業及 33 其他製造業；主要產品類別包含 259 其他金屬製品及 331 育樂用品。本廠目前營運中，主要生產笛子、薩克斯風、音板、鼓肚等各種樂器。廠房集中於東南至東北側，包括音板、銅肚、鼓肚、笛子、銅管樂器、薩克斯風等樂器工廠，主要零件表面處理區位於東北側之廠房。除各製程工廠外，另設有污水處理廠及有機溶劑暫存區。相關設施及平面配置圖如圖 4-2 所示。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

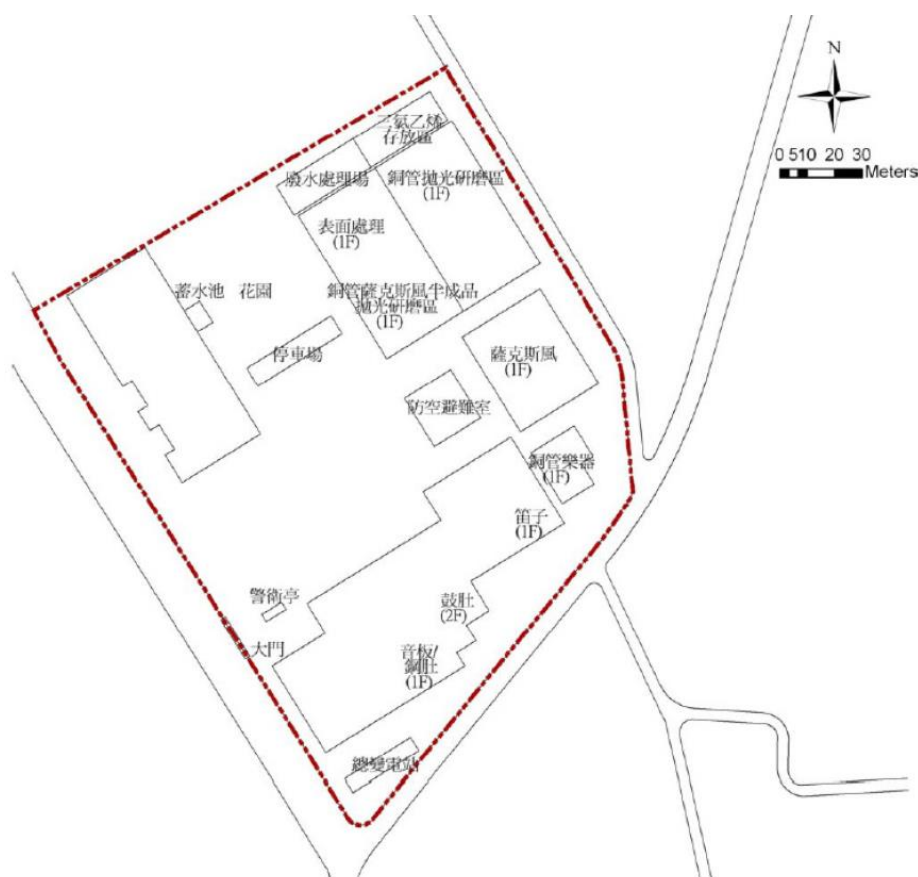


圖 4-2、場址平面配置圖

#### 4-1-1 場址污染物運作概況

本廠主要從事笛子、薩克斯風、音板、鼓肚等各種樂器製造，詳細製程如下述銅管以模具做初步成形之前處理後，進行切割、研磨、拋光，以及鑽孔、組焊、成型等處理，再以雷射雕刻必要的紋路，進行品管檢查及清潔後即成為半成品。銅管樂器、薩克斯風等半成品須再次進行拋光、研磨、表面處理等作業，包含於清洗槽以三氯乙烯清潔表面、於酸洗槽以硫酸等酸液去除表面銹蝕與氧化膜、接著再進行研磨、脫脂處理。後續依據產品需求進行塗裝、再脫脂、烘乾、再塗裝、電鍍、烘乾等相關作業，經前述不同程序處理後之半成品分別經烘箱烘乾處理後即為成品。彙整本廠主要原料包含：銀板、鎳餅、紅銅板、研磨石、半成品銅管樂器、硝酸、油漆、銅保漆等；主要產品為：笛子、薩克斯風、音板、鼓肚等樂器；儲存毒化物種類：三氯乙烯、氰化鈉、氰化鉀、氰化亞銅。

#### 4-1-2 地下水污染調查與措施

該廠自環保署99 年執行「運作中工廠土壤及地下水含氯有機溶劑污染潛勢



調查及查證計畫（第二期）」，調查出廠區內地下水受到三氯乙烯污染，隨即採取相關地下水污染調查及應變必要措施，包含污染範圍調查、污染源控制及污染減輕等措施。第一階段地下水污染調查由環保署調查結果顯示，本廠高污染區域為廢水處理場外附近，為釐清廠區內污染邊界、污染深度分布情形，本廠已於100年完成第一階段地下水污染調查作業，總計執行4條地球物理-地電阻影像法探測，並依據地球物理-地電阻影像法探測結果設置1口55公尺深層地下水監測井（KHS-MW-01），以初步確認污染深度，相關點位圖如圖4-3所示。調查結果得知，於環保署監測井（MW9913-03）仍檢測出三氯乙烯及順-1,2-二氯乙烯，濃度分別為33.4 mg/L與1.89 mg/L；本廠新設監測井（KHS-MW-01），深度15公尺、35公尺及55公尺處地下水中亦檢測出三氯乙烯，濃度分別為19.7 mg/L、19.1 mg/L與18.2 mg/L，均高於第二類地下水管制標準，故初步推測污染深度可能達到地表下55公尺左右。第二階段地下水污染調查（地下水污染調查及評估計畫）桃園縣政府於101年11月12日以府環水字第1010704965號函核定本場址地下水污染調查及評估計畫，本廠隨即依據核定內容開始執行，而該計畫之執行成果報告，桃園縣政府亦於102年10月24日以府環水字第1020705633號函審查通過，相關調查成果請詳閱第四章內容所述。其內容主要依據環保署及該廠第一階段地下水污染調查作業成果，以及場址特性與調查技術之適用性，進行本場址後續污染調查作業。藉由前期污染調查成果顯示，地下水污染範圍可能包含廠區西北側空地。因此，為進一步瞭解場址附近污染狀況，故利用本調查及評估計畫，針對廠區之水文地質、土壤及地下水進行第二階段污染調查規劃；同時，為釐清場外污染狀況並達到水質預警目的，已於鄰近區域民井旁設置標準監測井，以確保附近居民用水安全。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

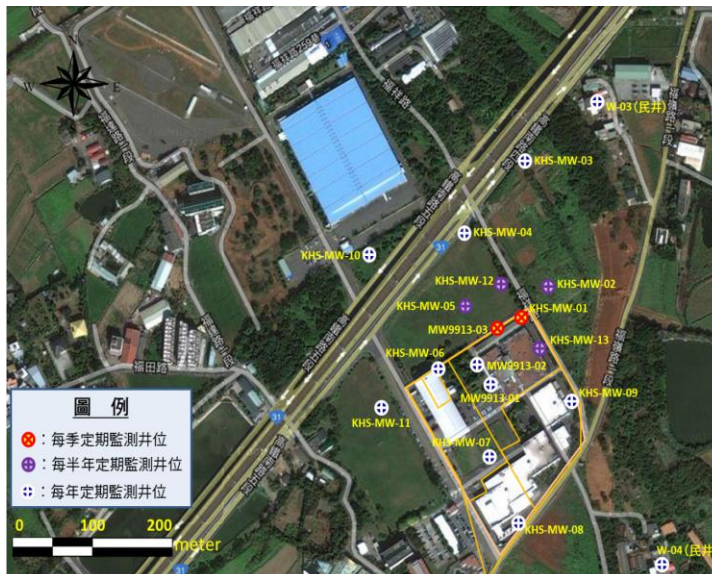


圖 4-3、地下水採樣點標準監測井採樣點

## 4-2 苯類污染之採樣場址說明

該場址位於高雄市，自 78 年開始營運至今均從事汽油及柴油之儲存及販售，營運期間未曾停工或歇業，歷年之經營者皆為某加油站股份有限公司，該場址經營加油站已逾 20 年以上，目前營業時間為 06:00~23:30，圖 4-4 為該場址環境現況。

該場址設置 30 及 50 公秉地下儲油槽共五座，油槽之材質皆為鋼槽，包含 92 無鉛汽油 1 座、95 無鉛汽油 2 座(1 座 50 公秉)，98 無鉛汽油及超級柴油(50 公秉)各 1 座。加油泵島 3 座，第 1 島與第 2 島各有 3 部加油機，第 3 島則有 2 部加油機，總計共有 8 部加油機，92、95 及 98 無鉛汽油加油機為自吸式系統，超級柴油各有一自吸與沉油式系統，場址內另設有一層樓之營業辦公室及自動洗車機具 1 組，除了加油站營運設施外，另為預防及監測土壤中油氣濃度的異常變化，該場址於油槽區內設置 13 支測漏管(於 78 年設置)、泵島管線區設置 5 支測漏管(於 96 年設置)，本研究於該廠共採集五個點，每個採樣點採樣深度至 7 公尺，採樣編號為 S5-1~S5-5(共五點)，該場址平面配置如圖 4-5 所示。另外，於 90 年間因油量減少及加油時發現汽泡，判斷疑為管線破損所造成，隨即進行全場加油站管線更換，更換之新管線埋設深度約地面下 0.6 公尺，原舊管線並未移除，同時於 91 年間在油槽區設置一套 5 馬力垂直井 SVE 土壤氣體抽除設備。





圖 4-4、加油站環境現況



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

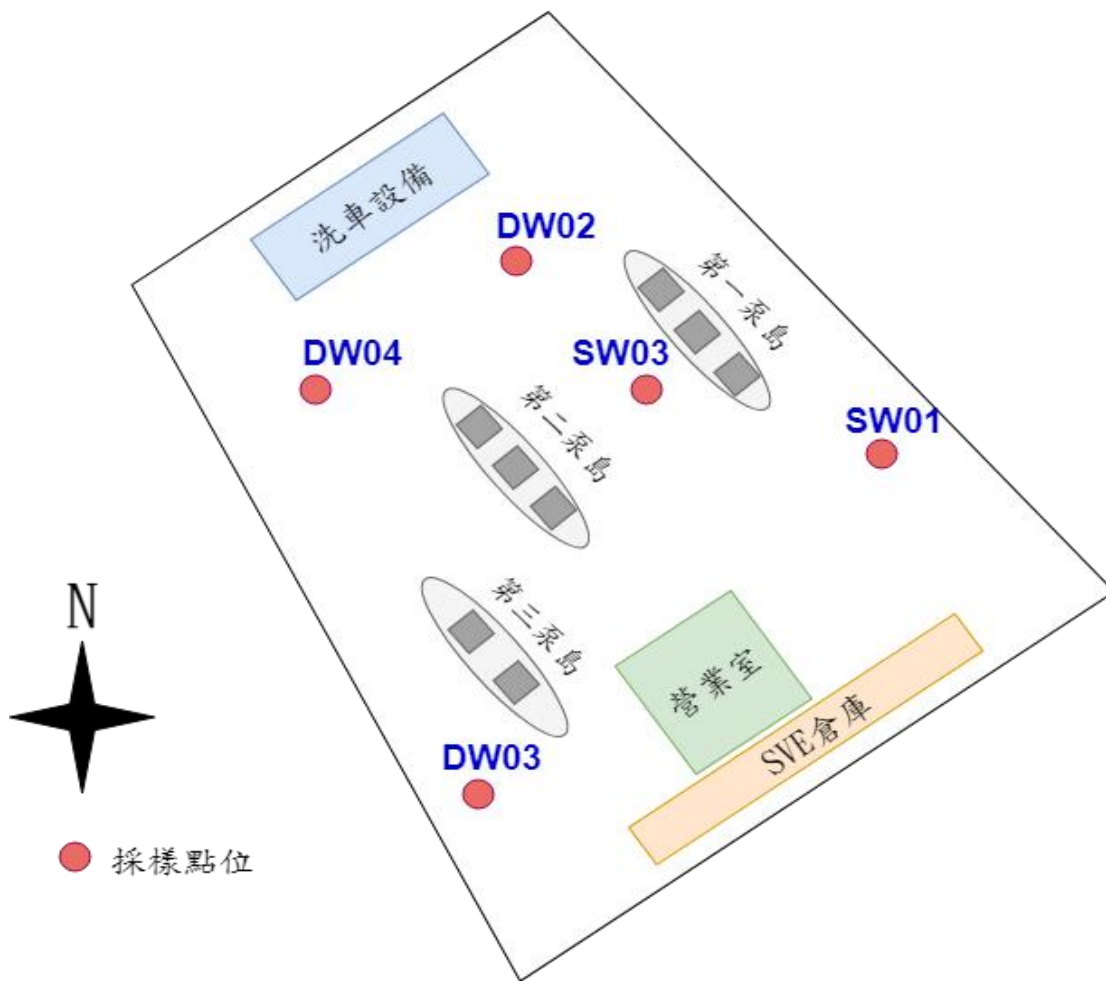


圖 4-5、加油站平面圖

#### 4-2-1 場址曾實施之土壤及地下水調查與措施

該場址自 78 年開始營運，直至民國 90 年問曾發現該場址高級柴油與高級汽油之管線有發生洩漏之現象，並隨即進行全場管線更換工程。直到 98 年環保署所執行之「加油站土壤及地下水污染調查計劃（第五期）（乙）」被列為土壤及地下水污染調查對象，才進行本場址之土壤及地下水之污染調查及查證工作。環保署調查計劃共分為 3 階段：第 1 階段為污染潛勢評估（測漏管、土壤氣體檢測）；第 2 階段為土壤污染查證及地下水（簡易井）即時取樣分析；第 3 階段則為地下水（標準井）污染查證。針對本場址進行測漏管油氣檢測，發現部份測漏管有浮油且油氣測值有過高情形，遂進行土壤及地下水採樣調查、查證工作，結果顯示本場址土壤中之苯、二甲苯及總石油碳氫化合物達土壤污染管制標準，地下水中苯、茶及甲苯亦達第二類地下水污染管制標準，經確認污染事實並依土污法規定公告本站為土壤及地下水污染整治場址。本計畫彙整本場址所實施之調查及改善作業歷程如表 4-1。



表 4-1、加油站歷次調查及改善作業流程

日期	事件概述
民國 78 年	該場址核准設立，營運初期主要販售 92 無鉛汽油、高級汽油、二行程汽油及高級柴油。
民國 90 年	發現輸油管線有油品滲漏之現象，全面更新舊有管線。
民國 91 年	設置 SVE 系統進行運轉。
民國 94 年	委託彙迎公司進行輸油管線及油槽壓力密閉測試，測試結果無異常。
民國 97 年	委託彙迎公司進行輸油管線壓力密閉測試，測試結果無異常。
民國 98 年	環保署所執行之「加油站土壤及地下水污染調查計畫(第五期)(乙)」被列為土壤及地下水污染調查對象。
民國 99 年 4 月	委託彙迎公司進行輸油管線及油槽壓力密閉測試，測試結果無異常。
民國 99 年 7 月	高雄縣政府環境保護局於民國 99 年 07 月 06 日公告本站為土壤及地下水污染控制場址。
民國 99 年 7 月	高雄縣政府環境保護局於民國 99 年 07 月 16 日公告本站為土壤及地下水污染管制區。
民國 99 年 12 月	行政院環境保護署於民國 99 年 12 月 7 日公告本站土壤及地下水污染整治場址。
民國 100 年 4 月	委託彙迎公司進行輸油管線壓力密閉測試，測試結果無異常。

#### 4-2-2 該場址曾執行之污染改善措施

該場址自 78 年開始營運，初期因相關法規尚未健全，故無相關資料或自行檢測資料以了解地下儲槽系統設施是否有洩漏之情形，直至民國 90 年間發現該場址高級柴油與高級汽油管線發生洩漏現象，隨即進行全站管線汰換工程，本站曾執行之污染改善措施如下：

##### 一、管線更換

民國 90 年因總量管制差異及加油時產生氣體，為移除洩漏源，故進行全站管線汰換工程，新管線之埋設深度約地面下 0.6 公尺，原舊管線並未移除（埋設



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

深度約地面下 0.8 公尺)。

## 二、密閉測試

本站為釐清加油管線及油槽有無洩露之情事，分別於民國 97、99 及 100 年，委託廠商進行加油管線及儲油槽密閉測試，測試結果指圓盤圖密合、無異常現象，因此本站初步排除目前營運中設備漏油而導致污染之原因。但民國 90 年因管線洩露時，並未將舊管線與污染土壤移除，故亦可能成為地下水污染的來源，並隨地下水位變動而污染土壤及地下水。

## 三、曾實施之污染改善作業

本站於 91 年間安裝有 1 台防爆型土壤氣體抽除設備，於油槽區設置抽氣井與土壤氣體抽除系統（SVD）並操作至今。

### 4-2-3 樣本採級與收集

#### 4-2-3-1 地下水採樣

本次研究分別採集位於桃園市受含氯乙烯污染之地下水與高雄市受總石油碳氫化合物污染之地下水，地下水樣本採樣參考環保署公告監測井地下水採樣標準方法(NIEA W103.54B)。桃園市受乙烯類污染場址，共採集二季，每季採集三口地下水監測井，共 6 個受乙烯類污染樣本。高雄市受油品污染場址，共採集二季，每季採集五口地下水監測井，共 10 個受油品污染樣本。本計畫總共採集 16 件次受污染樣本。

#### 4-2-3-2 方法概要

本計畫採現地採樣攜回實驗室進行批次試驗，採樣方法係以抽水泵或貝勒管（Bailers）為採樣設備，在品保品管的規範下，進行地下水採樣，以確保採得具有代表性之地下水水樣。樣品採集完畢以低溫方式進行保存，當日即運送回屏東科技大學環境工程與科學系保存於 4℃ 環境並於一周內完成批次試驗。

#### 4-2-3-3 採樣器材及樣品容器

1. 攜帶式 pH 計：在 25 °C 下，其解析度需可達 0.01 單位，附有溫度補償裝置。
2. 攜帶式導電度計：附有溫度補償裝置。
3. 攜帶式溶氧計：執行揮發性有機物採樣時需備用，附有溫度及鹽度補償功能。
4. 攜帶式氧化還原電位計：執行揮發性有機物採樣時需備用。
5. 樣品容器：依據水質檢測方法總則－保存篇 NIEA W102 之規定，使用適當之容器。





6. 水位計：應採用電子偵測式水位計，材質應具化學鈍性且不易對分析物造成吸附或脫附者為宜，其刻度需可讀到 0.1 cm，或採用其他功能相當之水位計。
7. 洗井設備：以貝勒管洗井或選用可調整汲水速率之抽水機，其材質應具化學鈍性，汲水時不致產生氣提、氣曝作用及濁度增加等現象者為宜，建議可選用氣囊式泵或離心泵，其表現較佳。
8. 採樣設備：使用可調整速率之貝勒管。貝勒管材質以鐵弗龍為佳，但亦可採用化學相容性材質。依需要選用單止逆閥式 (Single check valve bailers) 或點源式貝勒管 (Point-source bailers)，採揮發性有機物水樣時，應使用附流速調節底面流出配件 (Controlled-flow, bottom emptying assembly) 之貝勒管。
9. 過濾裝置：包括塑膠或鐵氟龍固定座及濾紙。
10. 水流元 (Flow cell 或 Flow through chamber)：於量測水質時，為避免水樣因接觸空氣或擾動造成水質不穩定之問題，用以測得穩定之水質參數。

#### 4-3 電化學氧化降解實驗

本實驗反應槽為單槽，如圖 4-6 所示，以便較利於後續之實際應用。若需進行溫控，則槽體需以恆溫循環水槽進行控溫。槽中架設陰、陽兩極，陽極為 BDD 電極，陰極使用 Ti 板。於單槽之陰陽兩極之電極接上電源供應器，通入電流進行實驗。實驗過程中使用磁石攪拌器攪拌讓溶液均質化，並於適當電解時間採樣，量測及記錄各時間點之系統電位、陰陽極電位、pH 值及溫度，樣品則需測定目標污染物、COD 或 TOC 濃度，以評估降解效率或去除率及反應速率常數，另進行中間產物定性分析與毒性試驗。參考審查委員的意見，實驗之操作參數主要為操作液種類(配製溶液或實際地下水及是否需要添加電解質)、電流密度(系統電位)及極板位置。

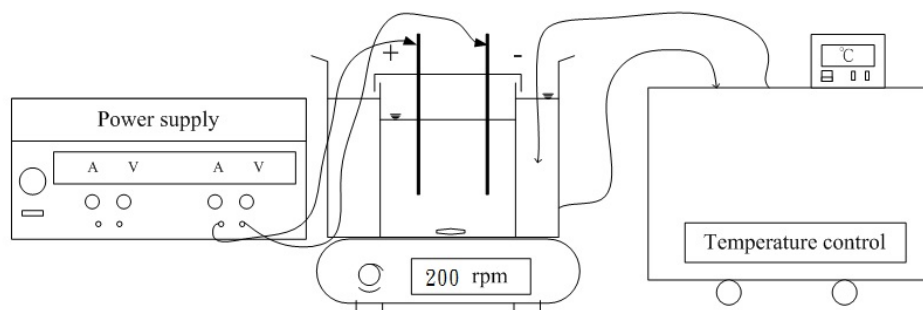


圖 4-6、單槽之形式(吳，2011)



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

#### 4-4 電化學特性分析測試

本研究利用電化學分析儀進行目標污染物電化學特性分析，藉由循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)或線性掃描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)進行電位掃描，以評估目標污染物是否會在 BDD 電極上進行直接電化學氧化降解。而電化學分析儀(CHI 660B Electrochemical Analyzer)如圖 4-7，是由恆電位儀和工作電極(Working Electrode, WE)、參考電極(Reference Electrode, RE)、輔助電極(Counter Electrode, CE)組成，進行掃描前先以氮氣進行曝氣，去除溶液中之溶氧(如圖 4-8)。工作電極(WE)控制電位和測量電流，較常使用之材料如白金或石墨，參考電極(RE)為測量工作電極電位，必須保持電位之穩定、電位需具備再現性，電極反應具可逆性，一般參考電極會使用 Ag/AgCl 電極，輔助電極(CE)與工作電極(working electrode, WE)形成電流迴路，因此必需為導體，輔助電極的反應以不影響工作電極為原則，一般常用白金絲(陳，2015)。



圖 4-7、電化學分析儀

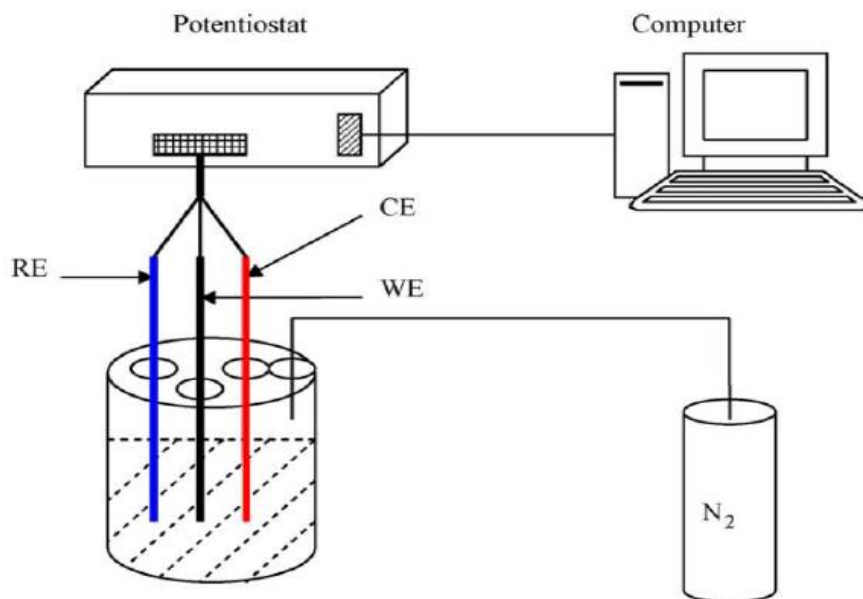


圖 4-8、實驗裝置示意圖(Chen, 2008)

## 4-5 化學分析法

### 4-5-1 三氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯與氯乙烯之檢測方法

本次研究化學分析目標化合物為三氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯與氯乙烯與氯乙烯，參照環保署公告水中揮發性有機物檢測方法—吹氣捕捉／填充管柱氣相層析法(NIEA W780.50T)，化學分析儀器為氣相層析質譜儀(GC-MS)。含揮發性有機物之水樣，以密封瓶採樣後並保存在低溫狀態下，再以注射針取出水樣注入吹氣捕捉設備中濃縮。經濃縮後之樣品繼以載流氣體導入氣相層析儀分離測定，並藉由質譜儀檢測樣品中揮發性有機物之含量。

### 4-5-2 BTEX 之檢測方法

本次研究化學分析目標化合物為 BTEX，參照環保署公告水中揮發性有機物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法(NIEA W785.56B)。含揮發性有機物之水樣以針筒或自動進樣設備注入吹氣捕捉裝置的吹氣管中，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，再以質譜儀作為偵測器，進行水中揮發性有機物之檢測。

## 4-6 生物分析法

本次專案擬使用本團隊所開發之三種生物毒性分析法(NF- $\kappa$ B bioassay、p53



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

bioassay、Cytotoxic ATP bioassay)進行整治後之地下水毒性效應評估。現階段對於毒性效應評估僅止於探討急毒性、致癌性與非致癌性，站在健康風險的角度上仍略顯不足。本團隊所開發之三種毒性分析法，探討細胞致死率、致癌性與發炎反應之狀況，分別可代表人體前期、中期及後期毒性現象，具有極佳之人體健康風險評估代表性。NF $\kappa$ B 調控機制為人體發炎反應機制之一，可做為人體前期毒性影響評估，該機制與免疫、炎症、病毒感染息息相關，可透過 NF- $\kappa$ B 的基因表現，評估污染物是否會造成發炎之風險；P53 機制則反應 DNA 損傷與染色體異常，亦為致癌之主要因子，可作為中期毒性評估之依據；ATP 機制則為後期細胞毒性反應，透過檢測細胞粒線體中 ATP 濃度，了解污染物對於細胞之致死率，進一步評估對人體產生之健康危害。詳細原理如下所述：

#### 4-6-1 綜合細胞毒性分析 (Cytotoxic ATP Bioassay)

細胞致死率與存活率廣泛被用於離體實驗中，可評估與確認污染物質是否對人體細胞或生物體產生毒性影響。目前傳統檢測細胞毒性方法為 MTT assay(3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide)，該方法雖穩定與操作簡易，但其靈敏度與再現性仍不足。為了提供更具全面毒性評估之數據，本計畫擬使用新型綜合細胞毒性評估方法(Cytotoxic ATP bioassay)進行綜合毒性評估，因癌細胞的死亡會使粒線體失去生產 ATP 功能，透過細胞中葡萄糖酶轉化成 ATP 的過程(Formentini et al.,2010)，藉由存活的細胞生產之 ATP 含量高低證實此物質的毒性 (Ferri et al.,2001；Wang et al.,2001)。本計畫參照 Yang et al., 2015 之 Cytotoxic ATP bioassay 實驗流程步驟，利用大鼠肝腫瘤細胞株(H4IIE)進行實驗，詳細原理與步驟如下所述。

##### 4-6-1-1 Cytotoxic ATP bioassay 原理：

Cytotoxic ATP assay 原理為利用檢測活細胞受到物質的影響導致細胞凋亡後，存活的細胞仍會持續產生 ATP (Adenosine triphosphate)，24 小時候藉由藥劑破碎細胞將 ATP 釋放與 luciferase 及 luciferin 作用產生冷光反應，做為檢測活細胞的指標(如圖 4-9 所示)。

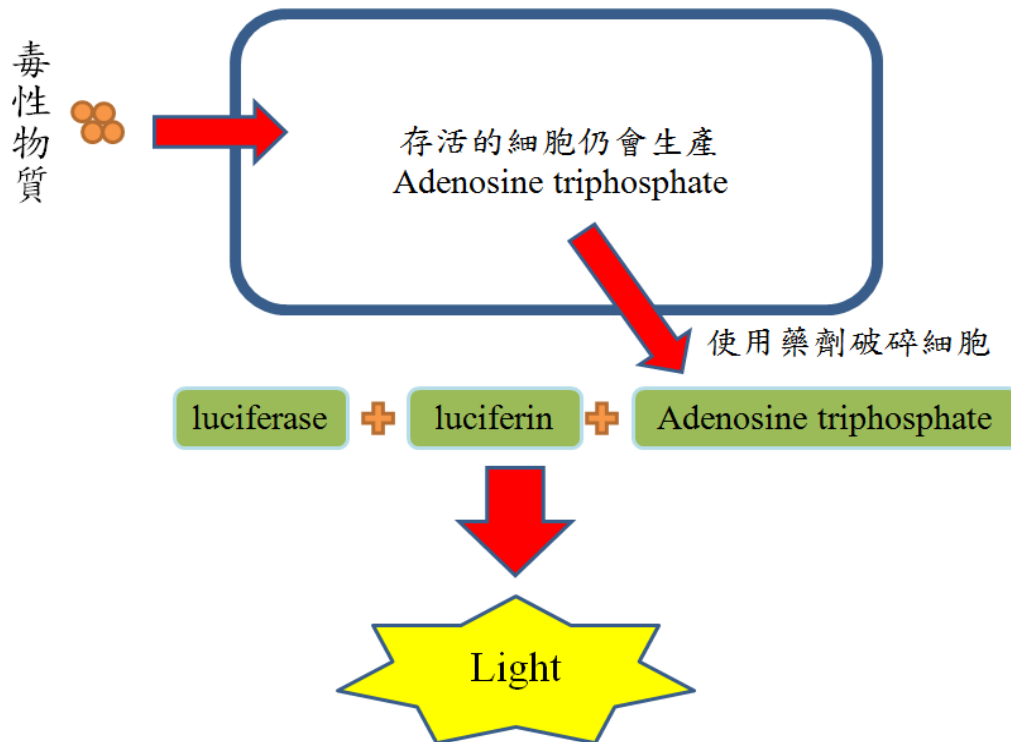


圖 4-9、Cytotoxic ATP assay 作用原理示意圖

#### 4-6-1-2 H4IIE 細胞培養與種殖細胞

本次研究使用細胞 H4IIE，並進行細胞繼代培養。此細胞培養需在無菌操作台進行，首先將實驗用細胞自液態氮桶取出，回溫後將 H4IIE 細胞培養至 10 cm 培養皿中，觀察其生長狀況，當細胞覆蓋盤面約八成後進行繼代培養如圖 4-10 所示。將培養皿中 MEM 抽起，加入 DPBS 溶液清洗兩次，接著加入 1.5 mL (1X Trypsin EDTA, TE) 均勻覆蓋盤面，放置 CO<sub>2</sub> 培養箱培養 3 分鐘，取出培養皿並拍打盤面使細胞脫離盤面，加入 6 mL MEM 充分混合均勻，取 100 $\mu$ L 加入 400 $\mu$ L Trypan blue 混和均勻後，取 100 $\mu$ L 於血球計數器計算細胞數量，再依實驗設計將  $5 \times 10^4$  細胞分別加入 24 wells 白盤內，每一孔中體積為 500  $\mu$ L。最後放置 CO<sub>2</sub> 培養箱培養隔夜即完成，細胞種植流程如圖 4-11 顯示。





應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

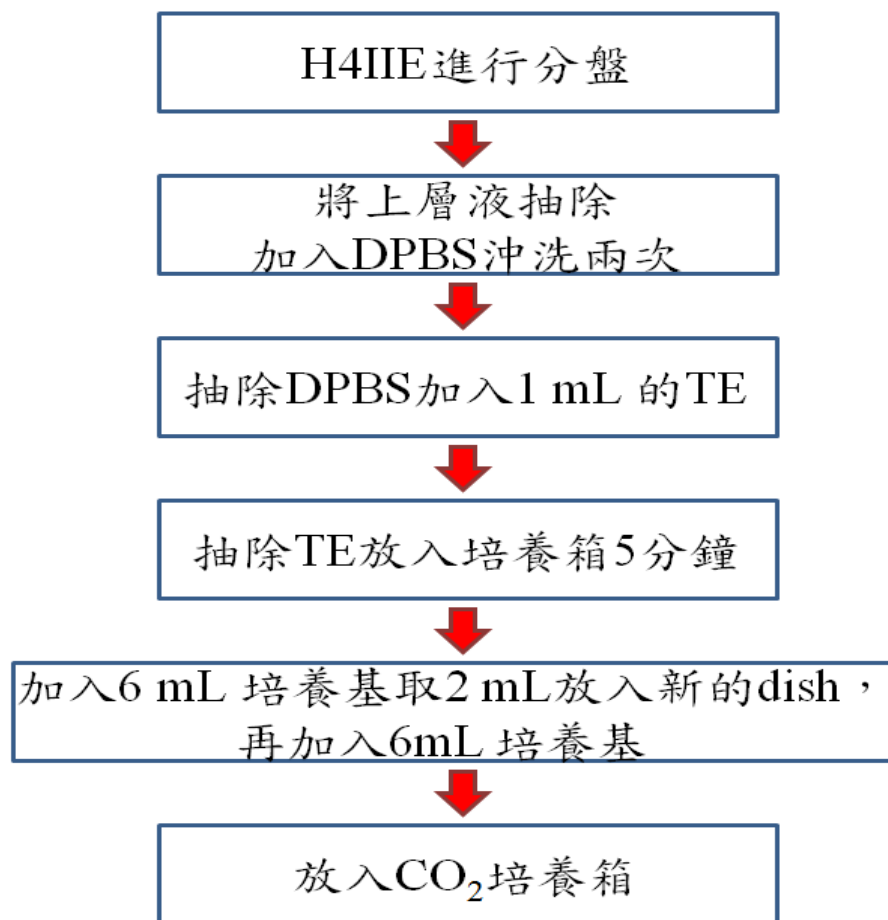


圖 4-10、細胞繼代培養步驟

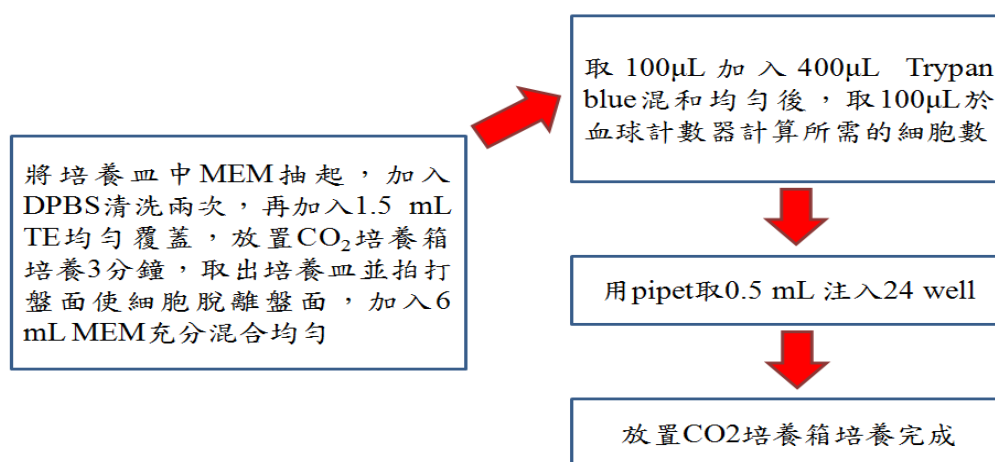


圖 4-11、H4IIE 細胞種殖步驟



#### 4-6-1-3 Cytotoxic ATP bioassay 樣品暴露及偵測

將待測物質稀釋成 8 個不同濃度含比較組(例如：0、10、20、30、40、50、60、70%，或者連續 10 倍稀釋成 8 個濃度)，取稀釋後的化合物質以每孔體積 100 $\mu$ L/well 加入，另外需注意的是因 DMSO 仍會對細胞產生毒性影響，故經稀釋後 DMSO 濃度需為 1%，暴露時間為 24 小時加入 50 $\mu$ L/wells 藥劑放入儀器偵測，完整流程如圖 4-12 顯示。

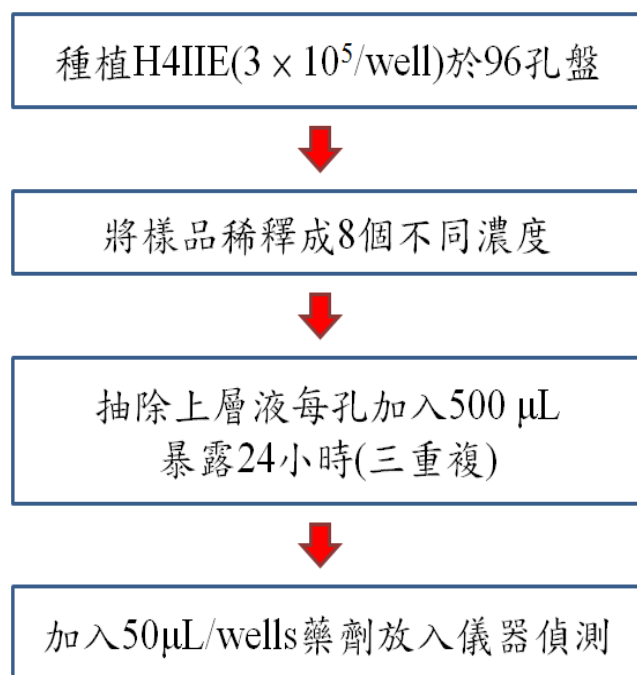


圖 4-12、Cytotoxic ATP bioassay 分析步驟

#### 4-6-2 致癌毒性分析(p53 bioassay)

p53 之 8-OHdG(8-hydroxy-2-deoxy Guanosine)物質是生物受到 DNA 損傷而產生，其影響範圍有凋亡、代謝、衰老、分化的抑制及加速 DNA 修復、激活等條件常與癌症的病發相關，如直接性的 DNA 損傷、染色體異常、非致命性癌基因的活化、缺氧性或更多相關因素，已有文獻指出 8-OHdG 的濃度與某些癌症有正相關性(Baik et al., 1996; Farinati et al., 1998)。故檢測 8- OHdG 濃度反應將可用於判斷樣本可能產生致癌之風險，輔助評估毒性化學物質之致癌風險與非致癌風險數據。本研究參照前人之研究相關成果，發展屬於台灣土壤之高通量 DNA 損傷篩選技術並嘗試應用於測試真實環境基質樣本。詳細原理與步驟如下所述。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

#### 4-6-2-1 p53 bioassay 原理：

將 DNA 損傷而產生之 8- OHdG 於貼附於板模下方，再添加抗體(8-OHdG Monoclonal Antibody-HRP Conjugated)與 8-OHdG 結合，接續移除廢液用 Wash buffer 清洗移除多餘的 8-OHdG 及抗體，再次添加 TMB Substrate 與抗體結合產生螢光，最後加入 Stop Solution 終止 TMB Substrate 反應，藉由偵測冷光的強度即可間接得知此物質是否含有活化性質(如圖 4-13 所示)。

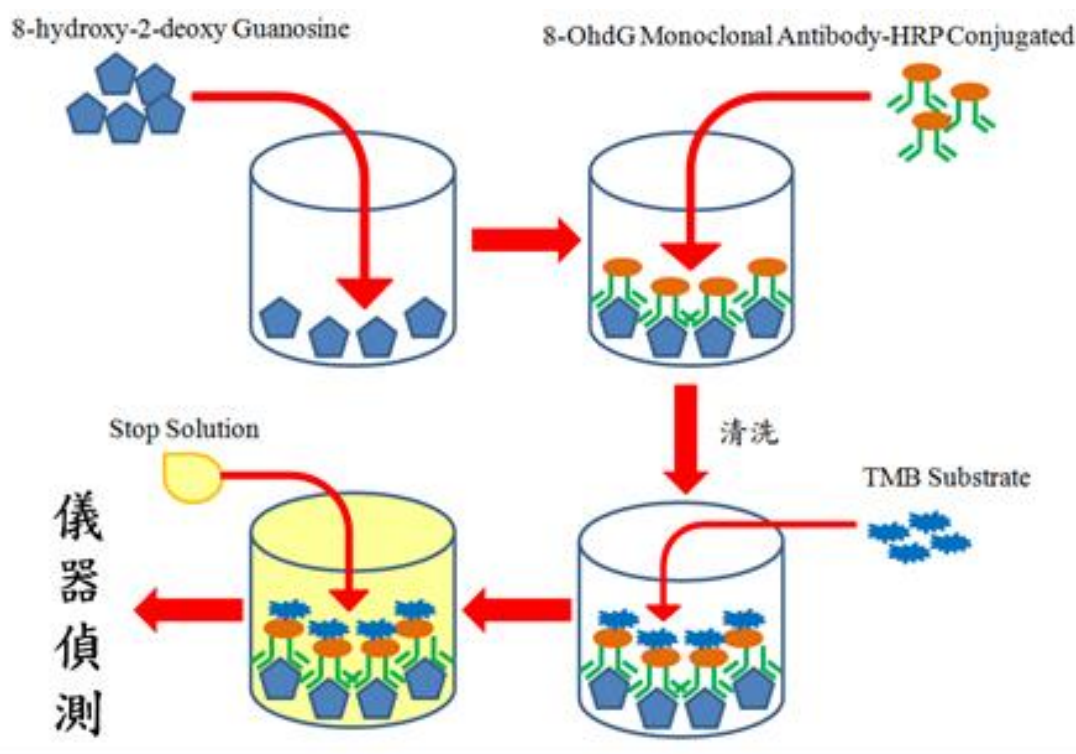


圖 4-13、8-OHdG 作用原理示意圖

#### 4-6-2-2 AML12 細胞培養與種植細胞

本次研究使用細胞 AML12，並進行細胞繼代培養。此細胞培養需在無菌操作台進行，首先將實驗用細胞自液態氮桶取出，回溫後將 AML12 細胞培養至 10 cm 培養皿中，觀察其生長狀況，當細胞覆蓋盤面約八成後進行繼代培養如圖 4-14 所示。將培養皿中 DMEM/F12 抽起，加入 DPBS 溶液清洗兩次，接著加入 1.5 mL (1X Trypsin EDTA, TE) 均勻覆蓋盤面，放置 CO<sub>2</sub> 培養箱培養 3 分鐘，取出培養皿並拍打盤面使細胞脫離盤面，加入 6 mL DMEM/F12 充分混合均勻，取 100μL 加入 400μL Trypan blue 混和均勻後，取 100μL 於血球計數器計算細胞數量，再依實驗設計將  $1 \times 10^4$  細胞分別加入 96 wells 白盤內，每一孔中體積為 100μL。最後放置 CO<sub>2</sub> 培養箱培養隔夜即完成，細胞種植流程如圖 4-15 顯示。



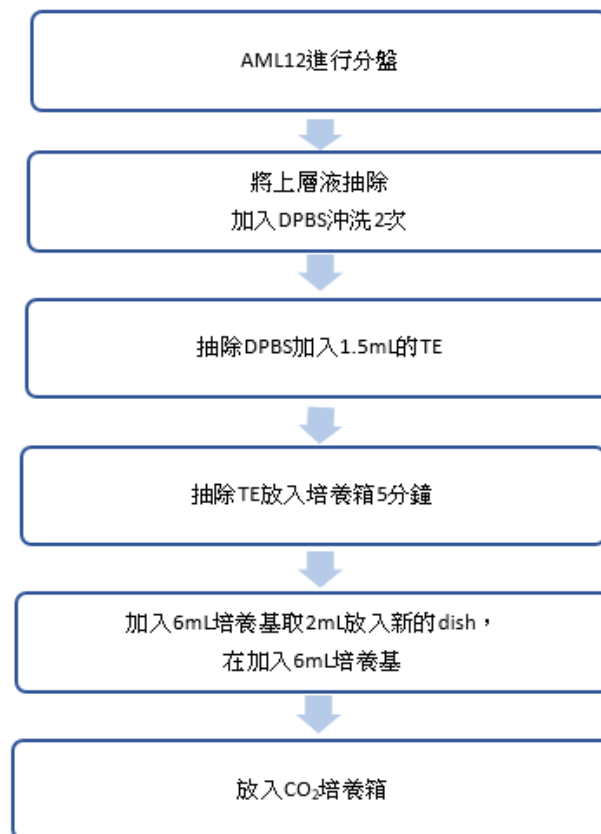


圖 4-14、AML12 細胞繼代培養步驟

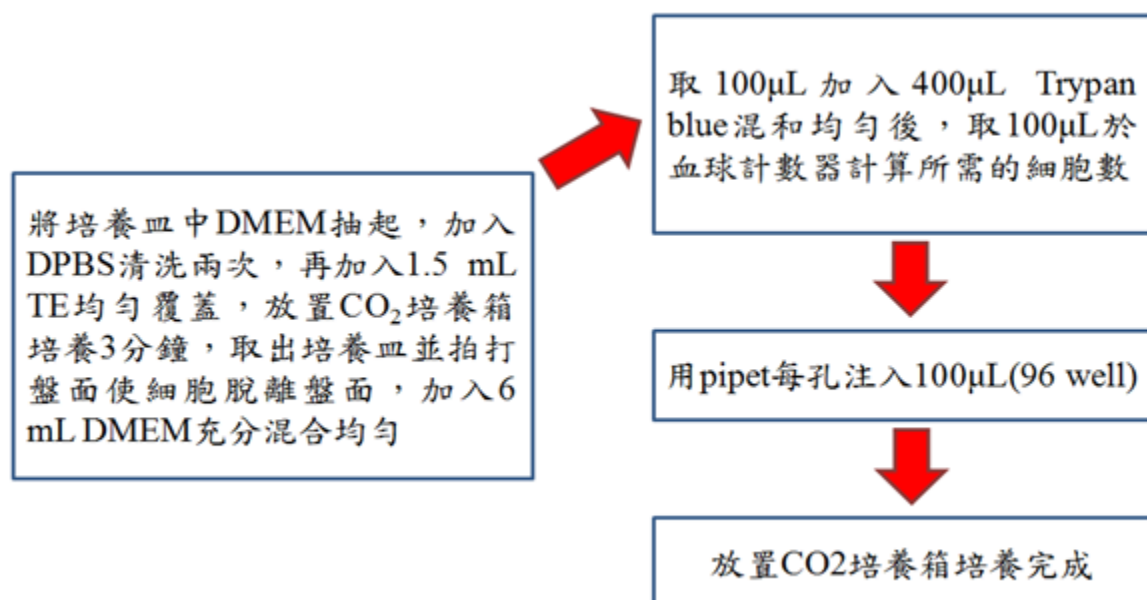


圖 4-15、AML12 細胞種殖步驟



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

#### 4-6-2-3 DNA 損傷樣品暴露及偵測

將待測物質以 DMEM/F12 稀釋 100 倍，使 DMSO 變成 1% 濃度避免高濃度 DMSO 會造成 DNA 損傷，以每孔體積 100  $\mu\text{L}$ /well 加入。使用 Doxorubicin (DOX) 標準品，稀釋成不同濃度之檢量線( $10^{-4}\text{M}$ 、 $10^{-5}\text{M}$ 、 $10^{-6}\text{M}$ 、 $10^{-7}\text{M}$ 、 $10^{-8}\text{M}$ )，暴露 24 小時後，每孔加入 10  $\mu\text{L}$  Nano-Glo Luciferase 反應基質，震盪一分鐘後，利用冷光儀判讀其冷光數值。

#### 4-6-3 發炎反應分析(NF- $\kappa\text{B}$ bioassay)

發炎反應生物偵測法使用之腺病毒載體上含有 AdEasy-NF $\kappa\text{B}$ -Luc、AdEasy-C/EBP-Luc 或 AdEasy-CRE-Luc 感染到人類早期單核白血球(Human promonocytic leukemia cell line, HL-CZ)，當暴露到有發炎反應的物質，會激發 reporter 基因的冷光表現，最後偵測的生物指標 (biomarker)，則以量測螢火蟲發光酵素活性(luciferase activity) 作為判斷濃度的依據。

##### 4-6-3-1 發炎反應分析(NF- $\kappa\text{B}$ bioassay)原理

NF- $\kappa\text{B}$  bioassay 為將含螢火蟲發光基因(Adv-NF- $\kappa\text{B}$ -Luc)之腺病毒(Adenoviruses)感染人類早期單核白血球(HL-CZ)，使其可對發炎反應系統進行冷光偵測。本實驗使用誘發細胞發炎反應之因子(TNF- $\alpha$ )做為檢量線，藉由比對樣本與 TNF- $\alpha$  誘導發炎之冷光強度，量化暴露樣本所產生之發炎反應程度。

##### 4-6-3-2 發炎反應分析(NF- $\kappa\text{B}$ bioassay)細胞培養與種殖細胞

人類早期單核白血球(HL-CZ)為本計畫用於檢測發炎反應之細胞株，其使用的培養基為 RPMI1640 (Sigma, R6504)內含約 10% FBS (SAFS, 12003C)與約 1% P/S (Sigma, P0781)。將 RPMI1640 粉末倒入 1000 mL 量筒中並加入去離子水 600 ~ 700 mL，接著加入 2 g 的  $\text{NaHCO}_3$  並放置電磁爐上利用磁石旋轉均勻混合一小時後，再倒入 200 ~ 300 mL 去離子水使其為 890 mL，測定 pH 值，使其 pH 值介於 7.2 ~ 7.3 之間，測量過程中如呈現酸性加入 NaOH 中和，反之呈鹼性則加入 HCl 中和。最後加入 90 mL FBS、10 mL P/S，總體積為 990 mL 並使用 0.22  $\mu\text{m}$  過濾器過濾使培養基達到無菌狀態。

##### 4-6-3-3 發炎反應分析(NF- $\kappa\text{B}$ bioassay)樣品暴露及偵測

HL-CZ 細胞培養實驗進行前需先將細胞株自液態氮桶中取出回溫，於 10 cm 培養皿中進行培養，使用有酚紅之 RPMI1640 培養基，當細胞覆蓋盤面約八成後進行分盤，依實驗設計將或  $2 \times 10^4$  HL-CZ 細胞分別接種至 96 孔盤內，放置  $\text{CO}_2$  培養箱培養十二小時，並將剩餘細胞移置培養皿中完成繼代培養。



首先將穩定轉殖之腺病毒(Adv-NF- $\kappa$ B-Luc)溶於含有 FBS 的培養液經隔夜培養，接著取出 96 wells 白盤，將上層培養液抽離，加入(MOI=1 PFU/cell)病毒進行感染程序，腺病毒感染過程所添加之病毒濃度可視實驗需求調整，添加體積為 100  $\mu$ L，感染 24 小時。感染完畢後，將上層液移除加入地下水樣本與不同濃度之 TNF- $\alpha$  利用連續稀釋方式將濃度配置七個點以上( $1 \times 10^{-12}$ 、 $2 \times 10^{-12}$ 、 $5 \times 10^{-12}$ 、 $1 \times 10^{-11}$ 、 $5 \times 10^{-11}$ 、 $1 \times 10^{-10}$ 、 $5 \times 10^{-10}$ 、 $1 \times 10^{-9}$  g/mL)。需注意的是二甲亞砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)會對細胞產生毒性影響，故稀釋後細胞株暴露樣品的二甲亞砜(DMSO)濃度需為 1%，添加完放置溫度 37 °C 之 CO<sub>2</sub> 培養箱暴露 24 小時後，加入 Promega 公司出產的短效 luciferase assay buffer 與 luciferase substrate 粉末(Cat. No. E1501)並利用冷光儀判讀其冷光數值。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

#### 4-7 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備 註
1. 文獻收集													
2. 樣本採集 與運送													
3. 化學分析													
4. 電化學處理													
5. 綜合細胞 毒性分析													
6. 致癌毒性 分析													
7. 發炎反應 毒性分析													
8. 數據整理 與分析													
9. 期中報告							※						
10. 期 末 報 告											※		
工作進度估 計 百 分 比 ( 累 積 數 )	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%		



預定查核點	期中	1.完成第一季 8 件次地下水樣本採樣；2. 完成 8 件次地下水樣本電化學處理分析；3. 完成 8 件次未處理前與處理後之地下水中氯乙烯污染物與苯類污染物化學分析；4.完成 8 件次處理後之地下水 3 種毒性分析；5. 完成期中報告
	期末	1.完成第二季 8 件次地下水樣本採樣；2. 完成 8 件次地下水樣本電化學處理分析；3. 完成 8 件次未處理前與處理後之地下水中氯乙烯污染物與苯類污染物化學分析；4.完成 8 件次處理後之地下水 3 種毒性分析；5. 所有數據整理與分析；6. 完成期末報告



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究





## (五) 結果與討論

### 5-1 地下水現地水質檢測

本次研究第一季樣品分別採集位於高雄市受總石油碳氫化合物污染之地下水(SW01-S1、SW03-S1、DW02-S1、DW03-S1 及 DW04-S1)，及桃園縣受氯乙烯污染之地下水(MW35-S1、MW55-S1 及 MW03-S1)，其結果如表 5-1 所示。在高雄市各水井基本水質參數結果差異不大，現場水深範圍介於 4.72 ~ 4.90 m、井深為 6.340 ~ 7.190 m，水樣溫度為 25.2 ~ 32.0 °C 之間、pH 值為 5.65 ~ 7.9 之間、溶氧為 0.27 mg/L ~ 3.10 mg/L 之間。各水井間導電度差異較大，其濃度介於 935 us/cm 至 4160 us/cm，經運輸送至實驗室後，其導電度為 916 us/cm ~ 8060 us/cm，ORP 範圍則為 381 mv ~ 431 mv 之間，而在桃園縣採集的水樣，現場的水深範圍 9.190 ~ 9.674 m 之間，井深則為 9.183 ~ 9.669 m、現場導電度介於 209.3 us/cm ~ 7480 us/cm 送至實驗室事後測量結果為 708 us/cm ~ 1689 us/cm 之間，溫度為 25.2 °C ~ 27.6 °C 並沒有太大的差異，而溶氧為 0.27 mg/L ~ 0.67 mg/L 之間，ORP 範圍則為 118 mv ~ -352 mv 之間。

表 5-1、第一季場址水質檢測

樣品編號	檢測項目							
	水深 (m)	井深 (m)	導電度 (us/cm)		溫度 (°C)	pH	溶 氧 (mg/L)	ORP (mv)
			A	B				
SW01-S1	4.875	6.600	1560	1552	31.2	7.28	1.08	410
SW03-S1	4.900	6.910	4160	4100	29.6	6.11	0.93	381
DW02-S1	4.840	7.190	1612	1577	31.3	6.40	1.24	398
DW03-S1	4.730	6.340	1735	1745	32.0	7.59	3.10	381
DW04-S1	4.720	6.810	935	916	31.1	6.22	2.05	431
MW35-S1	9.190	9.193	209	708	26.1	6.42	0.27	-352
MW55-S1	9.192	9.183	129	1689	27.6	5.65	0.67	118
MW03-S1	9.674	9.669	7480	8060	25.2	7.9	0.43	-129

備註:導電度 A:採樣當時所測量之導電度 導電度 B:實驗室所測量之導電度



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

第二季樣品採集地點同第一季，其結果如表 5-2 所示。各水井基本水質參數結果差異不大，高雄市污染場址現場水深範圍介於 1.550~1.899 m、井深為 2.000~3.000 m，水樣溫度為 29.6~34.3 oC 之間、pH 值為 4.12~4.88 之間、溶氧為 0.11 mg/L~4.70 mg/L 之間。各水井間導電度差異較大，其濃度介於 394 us/cm 至 2001 us/cm，ORP 範圍則為 149.1 mv~-173.6 mv 之間。桃園縣場址則採集受含氯乙烯類污染之地下水(MW-35、MW55 及 MW03)其結果如下表 5-2 所示井深為 17.2 m~55.0 m、水面高度介於 16.5 m~54.95 m、水溫介於 25.4 oC~28.8 oC、導電度介於 8430 us/cm~62300 us/cm、pH 值介於 9.2~9.5 之間、溶氧範圍為 0.1 mg/L~1.1 mg/L、ORP 範圍則為-143 mv~-475 mv。

表 5-2、第二季場址水質檢測

樣品編號	檢測項目						
	水面高度(m)	採樣井(m)	導電度(us/cm)	溫度(°C)	pH	溶氧(mg/L)	ORP(mv)
SW01-S2	1.550	2.000	1676	31.3	4.77	0.11	149.1
SW03-S2	1.780	3.000	2001	34.3	4.88	3.41	-120.4
DW02-S2	1.899	3.000	640	32.8	4.53	0.21	-173.6
DW03-S2	1.541	3.000	394	29.6	4.12	4.70	-141.8
DW04-S2	1.834	3.000	671	32.0	4.26	0.67	-144.8
MW35-S2	54.95	35.000	8430	28.8	9.3	0.6	-143
MW55-S2	54.95	55.000	13030	25.4	9.5	1.1	-300
MW03-S2	16.5	17.2	62300	25.5	9.2	0.1	-475

由表 5-3 可以看出各採樣點在第一季與第二季的差異，SW01 在第一季時水深為 4.875 m、井深為 6.600 m 第二季水深為 1.550 m、井深為 2.000 m 導電度分別為 1552 us/cm 與 1676 us/cm、溫度上並沒有太大的差異、pH 值從中性的 7.28 變為酸性的 4.77、溶氧在第一季時就偏低了為 1.08 mg/L 在第二季採樣時降至更低為 0.11 mg/L、在 ORP 氧化還原電位也觀察到類似的情形第一季測值為 410 mv 第二季為 149.1 mv；SW03 在第一季時水深為 4.900m、井深為 6.910 m 第二季水



深為 1.780m、井深為 3.000 m、導電度有明顯的差異第一季測值為 4100 us/cm 第二季為 2001 us/cm、溫度的部分第一季為 29.6°C 第二季採樣時間為夏季採樣時段也較中午因此測得的溫度也相度較高為 34.3、pH 值從弱酸性的 6.11 變為酸性的 4.88、溶氧在第一季測值為 0.93 mg/L 在第二季採樣時上升為 3.41 mg/L、在 ORP 氧化還原電位第一季測值為 381mv 為氧化性第二季測值為-120.4 mv 為還原性；DW02 第一季時水深為 4.840m、井深為 7.190 m 第二季水深為 1.899m、井深為 3.000 m、導電度第一季測得 1577 us/cm 而第二季降至 640 us/cm、在溫度的部分第一季與第二季並沒有太大的差異介於 31.3°C ~ 32.8°C、pH 值從弱酸性的 6.40 變為酸性的 4.53、溶氧在第一季時就偏低了為 1.24 mg/L 在第二季採樣時降至更低為 0.21 mg/L、在 ORP 氧化還原電位第一季測值為 398 mv 為氧化性第二季測值為-173.6 mv 為還原性；DW03 第一季時水深為 4.730m、井深為 6.340 m 第二季水深為 1.541m、井深為 3.000 m、導電度第一季測得 1745us/cm 而第二季降至 394 us/cm、在溫度的部分第一季與第二季並沒有太大的差異介於 32.0°C ~ 29.6°C、pH 值從中性的 7.59 變為酸性的 4.12、溶氧在第一季測值為 3.10 mg/L 在第二季採樣時上升為 4.70 mg/L、在 ORP 氧化還原電位第一季測值為 381 mv 為氧化性第二季測值為-141.8 mv 為還原性；DW04 第一季時水深為 4.720m、井深為 6.810 m 第二季水深為 1.834m、井深為 3.000 m、導電度第一季測得 916 us/cm 而第二季降至 671 us/cm、在溫度的部分第一季與第二季並沒有太大的差異介於 31.1°C ~ 32.0°C、pH 值從偏酸性 6.22 降至偏酸性 4.26、溶氧在第一季測值為 2.05 mg/L 在第二季採樣時下降為 0.67 mg/L、在 ORP 氧化還原電位第一季測值為 431 mv 為氧化性第二季測值為-144.8 mv 為還原性。

MW35 第一季時水深為 9.190 m、井深為 9.193 m 第二季水深為 54.95 m、井深為 55 m、導電度第一季測得 708 us/cm 而第二季上升至 8430 us/cm、在溫度的部分第一季與第二季並沒有太大的差異介於 26.1°C ~ 28.8°C、pH 值從偏酸性 6.42 上升至弱鹼性 9.3、溶氧在第一季測值為 0.27 mg/L 在第二季採樣時下降為 0.6 mg/L、在 ORP 氧化還原電位第一季測值為-352.2 mv 第二季測值為-143 mv 都為還原性；MW55 第一季時水深為 9.192 m、井深為 9.183 m 第二季水深為 54.95 m、井深為 55 m、導電度第一季測得 1689 us/cm 而第二季上升至 13030 us/cm、在溫度的部分第一季與第二季並沒有太大的差異介於 27.6°C ~ 25.4°C、pH 值從偏酸性 5.65 上升至弱鹼性 9.5、溶氧在第一季測值為 0.67 mg/L 在第二季採樣時上升為 1.1 mg/L、在 ORP 氧化還原電位第一季測值為 118.2 mv 為氧化性第二季測值為-300 mv 為氧化性；MW03 第一季水深為 9.669 m、井深為 9.674 m，第二季水深為 16.5 m、井深為 17.2 m、導電度第一季測得 8060 us/cm，而第二季上升至 62300 us/cm、在溫度的部分第一季與第二季並沒有太大的差異介於 25.2°C ~ 25.5°C、



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

pH 值從偏中性 7.9 上升至弱鹼性 9.2、溶氧在第一季測值為 0.43 mg/L，在第二季採樣時下降為 0.1 mg/L、在 ORP 氧化還原電位第一季測值為-129.0 mv 與第二季測值為-475 mv 都為氧化性。

由表 5-1 與 5-2 中可以觀察到在高雄市污染場址的第一季採樣井深的範圍均介於 6.340 m ~ 6.910 m 之間而水深的深度也相對來的較高介於 4.720 m ~ 4.900 m，但在第二季採樣期間可以觀察到井深的深度落在 2.000 m ~ 3.000 m 之間水深的深度也相對來的較淺 1.541 m ~ 1.899 m 之間，在桃園縣污染場址的第一季採樣井深 17.2 m ~ 9.669 m 之間而水深的部分介於 16.5m ~ 9.674 m 之間

表 5-3 第一季與第二季水質比較

項目 \ 編號	SW01		SW03		DW02		DW03		DW04		MW35		MW55		MW03	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
水深(m)	4.875	1.550	4.900	1.780	4.840	1.899	4.730	1.541	4.720	1.834	9.190	54.95	9.192	54.95	9.674	16.5
井深(m)	6.600	2.000	6.910	3.000	7.190	3.000	6.340	3.000	6.810	3.000	9.193	55	9.183	55	9.669	17.2
導電度 (us/cm)	1552	1676	4100	2001	1577	640	1745	394	916	671	708	8430	1689	13030	8060	62300
溫度(°C)	31.2	31.3	29.6	34.3	31.3	32.8	32.0	29.6	31.1	32.0	26.1	28.8	27.6	25.4	25.2	25.5
pH	7.28	4.77	6.11	4.88	6.40	4.53	7.59	4.12	6.22	4.26	6.42	9.3	5.65	9.5	7.9	9.2
溶氧(mg/L)	1.08	0.11	0.93	3.41	1.24	0.21	3.10	4.70	2.05	0.67	0.27	0.6	0.67	1.1	0.43	0.1
ORP(mv)	410	149.1	381	-120.4	398	-173.6	381	-141.8	431	-144.8	-352.2	-143	118.2	-300	-129.0	-475



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

## 5-2 各場址樣品電降解試驗操作條件與電化學特性

第一季樣品各批次試驗的參數條件如表 5-4 所示，在電極的方面陽極均為摻硼鑽石電極(BDD)、陰極則為鈦板(Ti)，根據各批次試驗調整陰陽極工作面積，在 SW01-S1、SW03-S1、DW02-S1、DW03-S1、MW35-S1、MW55-S1 及 MW03-S1 的參數條件：陽極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、陰極工作面積為  $4\text{ cm}^2$ 、電流為  $2\text{ A}$ 、電流密度  $0.25\text{ A/cm}^2$ 、溫度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、樣品體積  $300\text{ mL}$ 。此外，在 DW04-S1 及 MW35-S1 因採樣井水樣導電度值偏低，故本團隊調整陰極工作面積及電流功率，以便進行實驗，其參數分述如下：陽極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、陰極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、電流為  $1.6\text{ A}$ 、電流密度  $0.2\text{ A/cm}^2$ 、溫度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、樣品體積  $300\text{ mL}$  及陽極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、陰極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、電流為  $0.25\text{ A}$ 、電流密度  $0.2\text{ A/cm}^2$ 、溫度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、樣品體積  $300\text{ mL}$ 。上述水樣均進行電化學試驗 2 小時。

表 5-4、第一季實驗參數條件

條件 編號	陽極電極面積 ( $\text{cm}^2$ )	陰極電極面積 ( $\text{cm}^2$ )	電流 (A)	電流密度 ( $\text{A/cm}^2$ )	溫度 ( $^\circ\text{C}$ )	樣品體積 (mL)
SW01-S1	8	4	2	0.25	25	300
SW03-S1	8	4	2	0.25	25	300
DW02-S1	8	4	2	0.25	25	300
DW03-S1	8	4	2	0.25	25	300
DW04-S1	8	8	1.6	0.20	25	300
MW35-S1	8	8	2	0.25	25	300
MW55-S1	8	4	2	0.25	25	300
MW03-S1	8	4	2	0.25	25	300
備註	陽極電極為摻硼雜鑽石電極、陰極電極為鈦板					

第二季樣品各批次試驗的參數條件如表 5-5 所示，在電極的方面陽極均為摻硼鑽石電極(BDD)、陰極則為鈦板(Ti)，根據各批次試驗調整陰陽極工作面積，在





SW01-S2、DW02-S2、DW03-S2、MW35-S2、MW55-S2 及 MW03-S2，由表 5-3 可得知 SW03-S2 的導電度較佳故本團隊使用國外電極進行 3 重複試驗，國內電極進行一次試驗參數條件陽極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、陰極工作面積為  $4\text{ cm}^2$ 、電流為  $2\text{ A}$ 、電流密度  $0.25\text{ A/cm}^2$ 、溫度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、樣品體積  $300\text{ mL}$ 。此外，在 DW03-S2 及 DW04-S2 因採樣井水樣導電度值偏低，故本團隊調整陰極工作面積及電流功率，以便進行實驗，其參數分述如下：陽極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、陰極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、電流為  $1.6\text{ A}$ 、電流密度  $0.2\text{ A/cm}^2$ 、溫度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、樣品體積  $300\text{ mL}$  及陽極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、陰極工作面積為  $8\text{ cm}^2$ 、電流為  $1\text{ A}$ 、電流密度  $0.125\text{ A/cm}^2$ 、溫度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、樣品體積  $300\text{ mL}$  上述水樣均進行電化學試驗 4 小時。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

表 5-5、第二季實驗參數條件

樣品編號	條件					
	陽極電極 面積( $\text{cm}^2$ )	陰極電極 面積( $\text{cm}^2$ )	電流 (A)	電流 密度 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	溫 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	樣 品 體 積 (mL)
SW01-S2	8	4	2	0.25	25	300
DW02-S2	8	4	2	0.25	25	300
DW03-S2	8	8	1.6	0.20	25	300
DW04-S2	8	8	1	0.125	25	300
SW03-S2-I-1	8	4	2	0.25	25	300
SW03-S2-I-2	8	4	2	0.25	25	300
SW03-S2-I-3	8	4	2	0.25	25	300
SW03-S2-D-1	8	4	2	0.25	25	300
SW03-S2-D-2	8	4	2	0.25	25	300
SW03-S2-D-3	8	4	2	0.25	25	300
MW35-S2	8	4	2	0.25	25	300
MW55-S2	8	4	2	0.25	25	300
MW03-S2	8	4	2	0.25	25	300
備註:	陽極電極為摻硼雜鑽石電極、陰極電極為鈦板					
	I: International、D: Domestic 電極					



本研究選用電化學分析儀(CHI 660B Electrochemical Analyzer)中循環伏安法(Cyclic voltammetric, CV)進行不同電極 BDD、國內電極(BDD-L) (D)及國外電極(BDD-P) (I)對以 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  配置之 50 ppm 三氯乙烯及苯以進行電化學特性分析。工作電極為國外與國內 BDD(摻硼鑽石電極)及 GC(玻璃碳電極)，輔助電極為白金絲電極，參考電極為 Ag/AgCl 電極，工作電極掃描範圍為 0 V ~ 2.6 V。圖 5-1 以 BDD-L 電極為工作電極之 CV 掃描圖(0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )，由圖可知在 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  並沒有明顯的氧化峰出現。添加 50 ppm 三氯乙烯及苯於溶液中進行 CV 掃描時，在正向掃描電位~2.6V vs. Ag/Cl 時也沒有觀查到任何的氧化峰。圖 5-2 以 BDD-P 電極為工作電極之 CV 掃描圖(0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )，由圖可知在 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  有一個明顯的氧化峰。添加 50 ppm 三氯乙烯及苯於溶液中進行 CV 掃描時，此背景溶液氧化峰的強度減弱，且無三氯乙烯、苯的氧化峰出現。

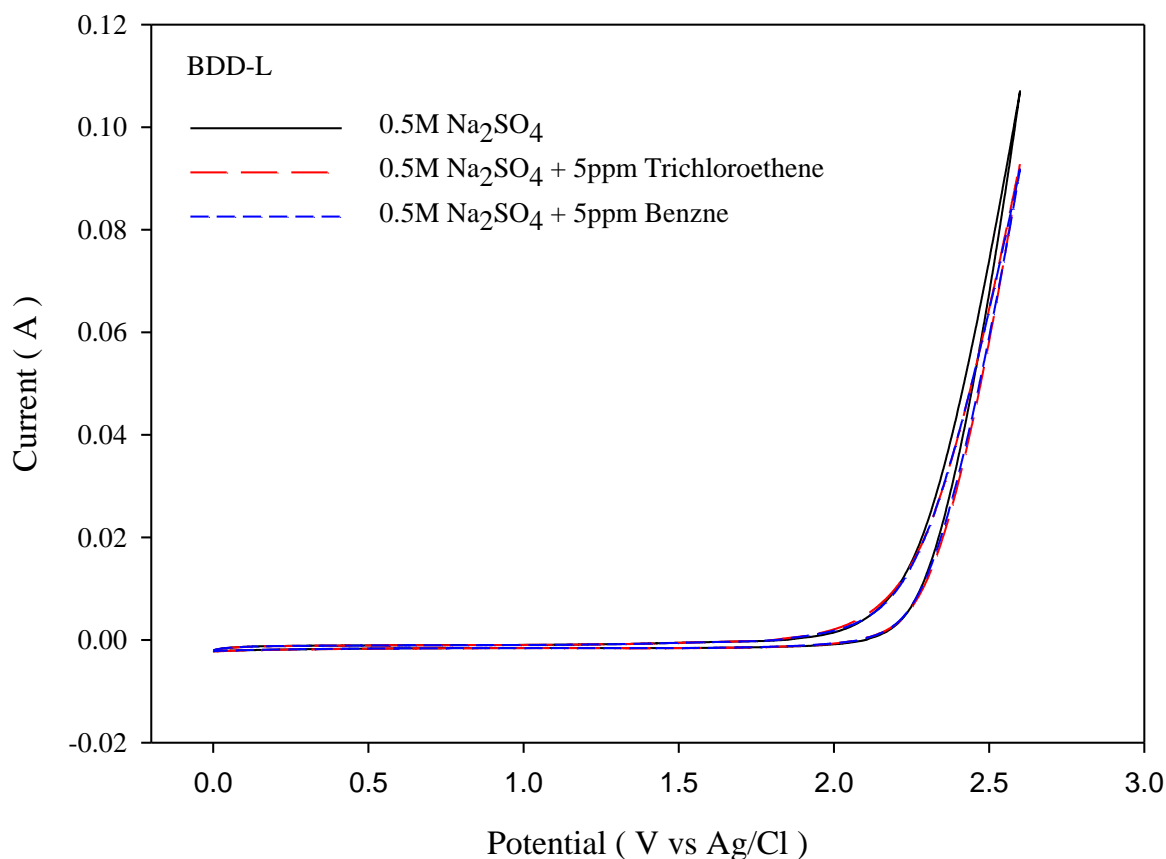


圖 5-1、 BDD-L (國內摻硼鑽石電極)之 CV 圖(0.05M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

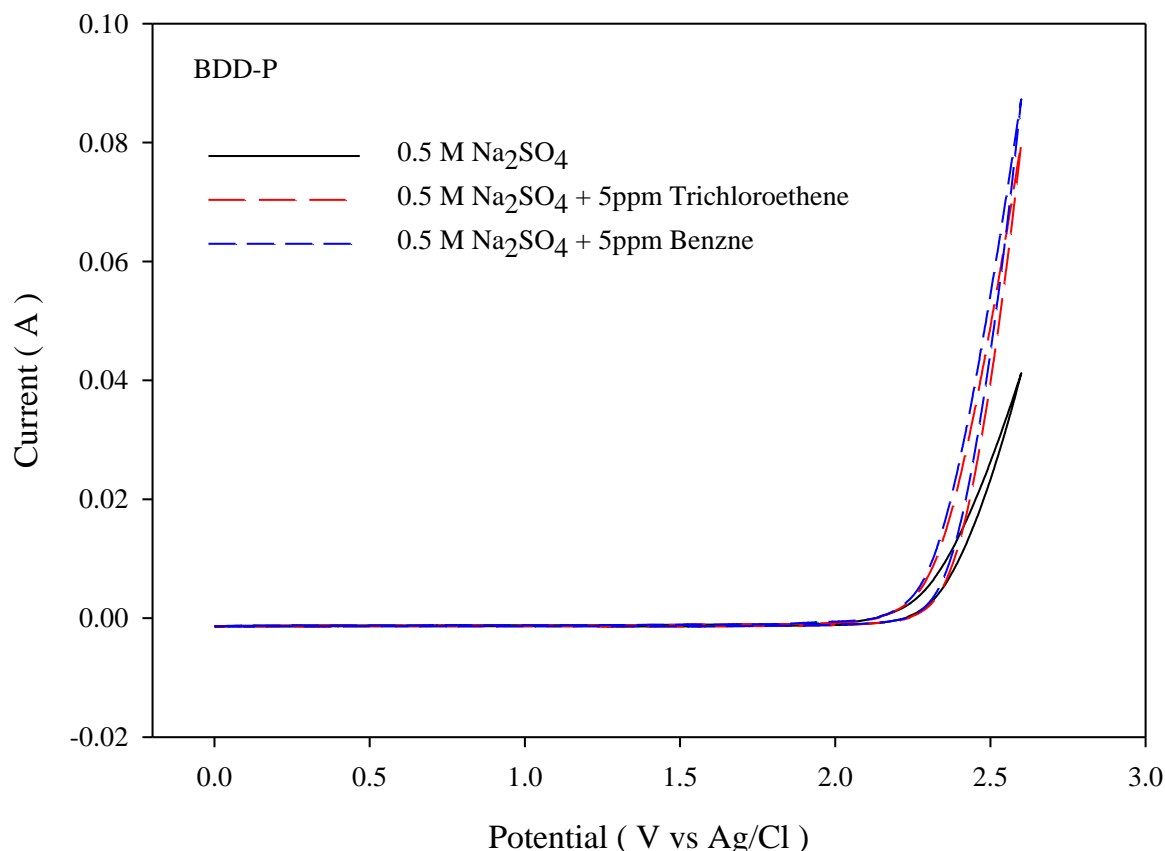


圖 5-2 、BDD-P (國外摻硼鑽石電極)之 CV 圖(0.05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### 5-3 苯類與含氯乙烯類污染物分析

本研究經過電化學氧化法試驗前、後之第一季水樣分別進行 BTEX 分析，在經過電化學試驗 2 小時後，其結果如表 5-6 所示。SW01-S1 水樣中觀察到極高之 BTEX 污染，經處理後 MTBE (甲基第三丁基醚)濃度自 1.35 mg/L 降至 ND、Benzene(苯)處理前濃度為 1.48 mg/L，處理後濃度降至 0.00270 mg/L、Toluene 處理前濃度為 0.0974 mg/L，處理後濃度降至 ND、Ethylbenzene (乙苯)處理前濃度為 0.372 mg/L，處理後濃度降至 ND、m,p-Xylene (m,p - 二甲苯)處理前濃度為 0.0210 mg/L，處理後濃度降至 0.00670 mg/L、o-Xylene (鄰二甲苯)處理前濃度為 0.0110 mg/L，處理後濃度降至 ND、1,3-Dichlorobenzene (1,3 - 二氯苯)處理前後濃度均為 ND、1,4-Dichlorobenzene (1,4 - 二氯苯)處理前濃度為 0.101 mg/L，處理後濃度降至 ND、1,2-Dichlorobenzene (1,2 - 二氯苯)處理前濃度為 0.00570 mg/L，處理後濃度降至 ND；SW03-S1 水樣經處理後雖然發現 Benzene 處理後濃度為 3.359 mg/L，處理後濃度降至 0.00520 mg/L、Toluene 處理前濃度為 0.0501 mg/L，處理後濃度降至 0.346 mg/L、Ethylbenzene 處理前濃度為 0.273 mg/L，處理



後濃度降至 ND。m,p-Xylene 處理前濃度為 0.0183 mg/L，處理後濃度降至 ND、o-Xylene 處理前濃度為 0.00880 mg/L，處理後濃度降至 0.00440 mg/L、1,3-Dichlorobenzene 處理前後濃度均為 ND、1,4-Dichlorobenzene 處理前濃度為 0.0548 mg/L，處理後濃度降至 ND、1,2-Dichlorobenzene 處理前濃度為 0.00550 mg/L，處理後濃度降至 ND。但 Chlorobenzene 處理前為 ND，處理後濃度卻上升至 0.00390 mg/L，推測可能其它污染物降解不完全所衍生；在 DW02-S1 同樣觀察到類似的結果，處理後之水樣 MTBE 濃度為 0.0890 mg/L，處理後濃度降至 ND、Benzene 處理前濃度為 0.00700 mg/L，處理後濃度降至 0.0008 mg/L、Toluene 處理前濃度為 0.00350 mg/L，處理後濃度降至 ND，但在 Ethylbenzene 觀察到上升之現象，其濃度為 0.00260 mg/L 但仍符合地下水管制標準第二類(7.0 mg/L)；DW03-S1 與 DW04-S1 兩水樣之結果與 SW01-S1 之結果相似，經處理後之水樣其 BTEX 與 MTBE 化合物均低於本研究偵測極限。在氯乙烯類污染樣品的部分(MW35-S1、MW55-S1 及 MW03-S1)，MW35 氯乙烯 (Vinyl chloride)處理前的濃度為 0.0058 mg/L，處理後濃度降至 ND、順式- 1,2- 二氯乙烯 (cis-1,2-dichloroethene)處理前的濃度為 0.145 mg/L 處理後濃度降至 ND、三氯乙烯 (Trichloroethene)處理前濃度為 0.005 mg/L，處理後濃度降至 ND；MW55-S1 氯乙烯 (Vinyl chloride 處理前濃度為 0.0076 mg/L，處理後為濃度降至 ND、順式- 1,2- 二氯乙烯 (cis-1,2-dichloroethene)處理前濃度為 1.49 mg/L，處理後濃度降至 ND、三氯乙烯 (Trichloroethene)處理前濃度為 0.17 mg/L，處理後為濃度降至 ND；MW03-S1 三氯乙烯 (Trichloroethene)處理前濃度為 0.061 mg/L，處理後濃度降至 ND。

各項水樣經電化學氧化法 2 小時候，結果顯示 MTBE、Benzene、Toluene、Ethylbenzene 與 1,4-Dichlorobenzen 均符合地下水污染物管制標準第二類，m,p-Xylene 與 o-Xylene 兩化合物雖然在處理前就已符合法規規範，但在處理後之濃度皆有下降之趨勢，顯示本研究使用之電化學氧化法對於此兩項污染物之去除效率較佳。且在受氯乙烯類污染的部分也觀察到類似的現象，經電化學 2 小時處理後氯乙烯、順式- 1,2- 二氯乙烯及三氯乙烯處理後均呈現 ND 低於偵測極限。在 SW03-S1 分析項目中 Chlorobenzene 在電降解試驗前並未被檢出，而在電降解試驗後濃度上升至 0.00390 mg/L 但仍符合地下水污染物管制標準第二類(10 mg/L)法規規範，這部分可能為電降解試驗中所產生的中間產物所導致的結果；且在 DW02-S1 的部分也可觀察到類似的情形分別為 Ethylbenzene 在電降解試驗後其濃度上升至 0.0026 mg/L 但仍符合地下水污染物管制標準第二類(7.0 mg/L)法規規範。後續，本團隊將會嘗試將電化學處理時間拉長，以期增加電化學降解效率與避免中間產物之產生。

應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

表 5-6、第一季各項水樣處理前與處理後 BTEX 值(mg/L)及降解效率(%)

樣品編號 檢測項目	SW01-S1			SW03-S1			DW02-S1			DW03-S1			DW04-S1			平均	
	前	後	%	前	後	%	前	後	%	前	後	%	前	後	%	%	
MTBE (甲基第三丁基醚)	1.35	ND	100	ND	ND	-	0.0890	ND	100	3.61	ND	100	ND	ND	-	100	1.0
Benzene(苯)	1.47	0.0027	99.8	3.36	0.0052	99.8	0.0070	0.0008	88.6	0.297	0.0849	71.4	0.0115	0.0048	58.3	82.3	0.050
Toluene (甲苯)	0.0974	ND	100	0.0501	0.0346	30.9	0.0035	ND	100	0.578	ND	100	0.0047	ND	100	86.2	10
Chlorobenzene (氯苯)	ND	ND	-	ND	0.0039	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	-	1.00
Ethylbenzene (乙苯)	0.372	ND	100	0.273	ND	100	ND	0.0026	-	0.0262	ND	100	0.0017	ND	100	79.9	7.00
m,p-Xylene (m,p - 二甲苯)	0.0210	0.0067	68.1	0.0183	ND	100	ND	ND	-	0.0690	0.0037	94.6	0.0020	0.0017	15.0	55.5	100
o-Xylene (鄰二甲苯)	0.0110	ND	100	0.0088	0.0044	50	ND	ND	-	0.105	ND	100	0.0010	ND	100	87.5	100
1,3-Dichlorobenzene (1,3 - 二氯苯)	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	-	-
1,4-Dichlorobenzene (1,4 - 二氯苯)	0.102	ND	100	0.0548	ND	100	ND	ND	-	0.0318	ND	100	ND	ND	-	100	0.750
1,2- Dichlorobenzene (1,2 - 二氯苯)	0.0057	ND	100	0.0055	ND	100	ND	ND	-	0.0145	ND	100	0.0030	ND	100	100	6.0

備註 S:地下水污染物管制標準第二類 (行政院環保署, 2001)



表 5-6、第一季各項水樣處理前與處理後氯乙烯類值(mg/L)及降解效率(%) (續)

樣品編號 檢測項目	MW35-S1			MW55-S1			MW03-S1			平均	S
	前	後	%	前	後	%	前	後	%		
氯乙烯 (Vinyl chloride)	0.058	ND	100	0.076	ND	100	ND	ND	100	100	0.020
順式-1,2- 二氯乙烯 (csi-1,2-Dichloroethene)	0.145	ND	100	1.49	ND	100	ND	ND	100	100	0.70
三氯乙烯 (Trichloroethene)	0.005	ND	100	0.17	ND	100	0.061	ND	100	100	0.050
備註 S:地下水污染物管制標準第二類(行政院環保署，2001)											



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

本研究第二季水樣經電化學氧化法 4 小時試驗後分別進行 BTEX 分析，其結果如表 5-7 所示。SW03-D-S2 水樣的整體平均值中觀察到經電化學氧化法 4 小時試驗後所有數值均下降，MTBE(甲基第三丁基醚)處理前濃度為 0.21 mg/L，處理後濃度降至 ND、Benzene(苯)處理前濃度為 0.0011 mg/L，處理後濃度上升至 0.00044 mg/L 雖有上升仍符合法規標準、Toluene (甲苯)處理前濃度為 0.61 mg/L，處理後濃度降至 0.00043 mg/L、Chlorbenzene (氯苯)處理前濃度為 0.0016 mg/L，處理後濃度降至 ND、Ethylbenzene (乙苯)處理前濃度為 3.81 mg/L，處理後濃度降至 ND、m,p-Xylene (m,p - 二甲苯)處理前濃度為 0.42 mg/L，處理後濃度降至 0.0046 mg/L、o-Xylene (鄰二甲苯)處理前濃度為 0.082 mg/L，處理後濃度降至 ND。1,3-Dichlorobenzene (1,3 - 二氯苯)處理前濃度為 0.0042 mg/L，處理後濃度降至 0.000073 mg/L、1,4-Dichlorobenzene (1,4 - 二氯苯)處理前濃度為 0.76 mg/L，處理後濃度降至 ND、1,2-Dichlorobenzene (1,2 - 二氯苯)處理前濃度為 ND，處理後濃度上升至 0.013 mg/L 仍符合法規標準；在 SW03-S2 的部分為水樣經處理後整體平均值 MTBE(甲基第三丁基醚)處理前濃度為 0.21 mg/L，處理後濃度降至 0.00019 mg/L、Toluene (甲苯)處理前濃度為 0.61 mg/L，處理後濃度降至 0.00039 mg/L、Chlorbenzene (氯苯)處理前濃度為 0.0016 mg/L，處理後濃度降至 ND、Ethylbenzene (乙苯)處理前濃度為 3.81 mg/L，處理後濃度降至 0.0072 mg/L、m,p-Xylene (m,p - 二甲苯)處理前濃度為 0.42 mg/L，處理後濃度降至 0.00058 mg/L、o-Xylene (鄰二甲苯)處理前濃度為 0.082 mg/L，處理後濃度降至 0.0005 mg/L、1,3-Dichlorobenzene (1,3 - 二氯苯)處理前濃度為 0.0042 mg/L，處理後濃度降至 ND、1,4-Dichlorobenzene (1,4 - 二氯苯)處理前濃度為 0.76 mg/L，處理後濃度降至 ND、然而在 Benzene(苯)處理前濃度為 0.0011 mg/L，處理後濃度上升至 0.015 mg/L 這部分可能為電降解試驗中所產生的中間產物所導致的結果；DW02-S2 水樣經處理後可看到 Toluene (甲苯)處理前濃度為 0.00027 mg/L，處理後濃度降至 0.00019 mg/L、m,p-Xylene (m,p - 二甲苯)處理前濃度為 0.0014 mg/L，處理後濃度降至 0.00048 mg/L、Benzene(苯)處理前濃度為 0.00014 mg/L，處理後濃度上升至 0.017 mg/L，這部分可能為電降解試驗中所產生的中間產物所導致的結果；DW03-S2 處理後可看到 Benzene(苯)處理前濃度為 0.013 mg/L，處理後濃度降至 0.0004 mg/L、Chlorbenzene (氯苯)處理前濃度為 0.0014 mg/L，處理後濃度降至 ND、Ethylbenzene (乙苯)處理前濃度為 0.001 mg/L，處理後濃度降至 0.00025 mg/L、m,p-Xylene (m,p - 二甲苯)處理前濃度為 0.0039 mg/L，處理後濃度降至 0.00044 mg/L、o-Xylene (鄰二甲苯)處理前濃度為 0.0015 mg/L，處理後濃度降至 ND、1,3-Dichlorobenzene (1,3-二氯苯)處理前濃度為 0.00086 mg/L，處理後濃度降至 ND、1,4-Dichlorobenzene (1,4-二氯苯)處理前濃度為 0.042 mg/L，處理



後濃度降至 ND、此外在 MTBE (甲基第三丁基醚)處理前濃度為 ND，處理後上升至 0.0012 mg/L 及 Toluene (甲苯)處理前濃度為 0.0064 mg/L，處理後上升至 0.017 mg/L，雖然兩者有略微上升仍符合法規規範；DW04-S2 可觀察到 Benzene(苯)處理前濃度為 0.17 mg/L，處理後濃度降至 ND、Toluene (甲苯)處理前濃度為 0.053 mg/L，處理後濃度降低至 0.00025 mg/L、Chlorobenzene (氯苯)處理前濃度為 0.0025 mg/L，處理後濃度降低至 ND、Ethylbenzene (乙苯)處理前濃度為 0.063 mg/L 降低，處理後濃度降至 ND、m,p-Xylene (m,p - 二甲苯)處理前濃度為 0.031 mg/L，處理後濃度降至 0.00079 mg/L、o-Xylene (鄰二甲苯)處理前濃度為 0.0065 mg/L，處理後濃度降低至 ND、1,3-Dichlorobenzene (1,3 - 二氯苯)處理前濃度為 0.00037 mg/L，處理後濃度降至 ND、1,4-Dichlorobenzene (1,4 - 二氯苯)處理前濃度為 0.025 mg/L，處理後濃度降至 ND。

此外在受氯乙烯類污染的場址 (MW35-S2、MW55-S2 及 MW03-S2)由結果可知 MW35-S2 氯乙烯(Vinyl chloride)處理前濃度為 ND，處理後濃度上升至 0.0048 mg/L；順式- 1,2- 二氯乙烯 (cis-1,2-dichloroethene)處理前濃度為 0.047 mg/L，處理後濃度下降至 0.022 mg/L；三氯乙烯 (Trichloroethene)處理前濃度為 0.041 mg/L，處理後濃度下降至 ND；MW55-S2 氯乙烯(Vinyl chloride)處理前濃度為 ND，處理後濃度上升至 0.0048 mg/L、順式- 1,2-二氯乙烯(cis-1,2-dichloroethene)處理前濃度為 0.047 mg/L，處理後濃度下降至 0.022 mg/L、三氯乙烯 (Trichloroethene)處理前濃度為 0.041 mg/L，處理後濃度下降至 ND；MW03-S2 氯乙烯(Vinyl chloride)處理前濃度為 ND，處理後濃度上升至 0.0035 mg/L、順式- 1,2- 二氯乙烯 (cis-1,2-dichloroethene)處理後濃度前為 0.22 mg/L，處理後濃度下降至 0.078 mg/L、三氯乙烯 (Trichloroethene)處理前濃度為 0.056 mg/L，處理後濃度下降至 ND。由上述結果可看出三氯乙烯 (Trichloroethene)經過 4 小時的電降解試驗後三個水樣降解效率均達 100%，然而 MW55-S2 順式- 1,2- 二氯乙烯 (cis-1,2-dichloroethene)的部分雖在處理後濃度上升至 0.069 mg/L 及氯乙烯處理後均有上升之趨勢，但仍符合地下水管制標準第二類(0.70 mg/L 及 0.020 mg/L)。這部分可能為三氯乙烯降解過程中轉化成順式- 1,2- 二氯乙烯及氯乙烯所導致的結果，不管是在 MW35-S2 或是 MW55-S2 在電解試驗進行時，過程中反應較為劇烈且大量的泡沫可能導致電降解去除效率不佳，未來可增大或降低電流密度或者在增加電解時間以便探討其成效。

應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術

於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

表 5-7、第二季-各項水樣處理前與處理後 BTEX 值(mg/L)及降解效率(%)

樣品編號 檢測項目	SW03-D-S2			SW03-I-S2			DW02-S2			DW03-S2			DW04-S2			平均	S
	前	後	%	前	後	%	前	後	%	前	後	%	前	後	%	%	
MTBE(甲基第三丁基醚)	0.21	ND	100	0.21	0.00019	99	ND	ND	-	ND	0.0012	-	ND	ND	-	99	1.0
Benzene(苯)	0.0011	0.00125	-	0.0011	0.015	-	0.00014	0.017	-	0.013	0.0004	96	0.17	ND	100	98	0.050
Toluene (甲苯)	0.61	0.00043	99	0.61	0.00039	99	0.00027	0.00019	29	0.0064	0.017	-	0.053	0.00025	99	76	10
Chlorobenzene(氯苯)	0.0016	ND	100	0.0016	ND	100	ND	ND	-	0.0014	ND	100	0.0025	ND	100	100	1.00
Ethylbenzene(乙苯)	3.81	ND	100	3.81	0.0072	99	ND	ND	-	0.001	0.00025	97	0.063	ND	100	98	7.00
m,p-Xylene(m,p - 二甲苯)	0.42	0.0046	99	0.42	0.00058	99	0.0014	0.00048	66	0.0039	0.00044	88	0.031	0.00079	97	87	100
o-Xylene(鄰二甲苯)	0.082	ND	100	0.082	0.0005	99.38	ND	ND	-	0.0015	ND	100	0.0065	ND	100	99	100
1,3-Dichlorobenzene(1,3 - 二氯苯)	0.0042	0.000073	98	0.0042	ND	100	ND	ND	-	0.00086	ND	100	0.00037	ND	100	100	-
1,4-Dichlorobenzene(1,4 - 二氯苯)	0.76	ND	100	0.76	ND	100	ND	ND	-	0.042	ND	100	0.025	ND	100	100	0.750
1,2- Dichlorobenzene(1,2 - 二氯苯)	ND	0.013	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	-	6.0
備註																	
S:地下水污染物管制標準第二類 (行政院環保署, 2001)																	

表 5-7、第二季-各項水樣處理前與處理後氯乙烯類值(mg/L)及降解效率(%) (續)

檢測項目	樣品編號			MW35-S2			MW55-S2			MW03-S2			平均	S
	前	後	%	前	後	%	前	後	%	前	後	%		
氯乙烯 (Vinyl chloride)	ND	0.0048	-	ND	0.013	-	ND	0.0035	-	-	-	-	-	0.020
順式-1,2- 二氯乙烯 (csi-1,2-Dichloroethene)	0.047	0.022	53	ND	0.069	-	0.22	0.078	65	-	-	-	-	0.70
三氯乙烯 (Trichloroethene)	0.041	ND	100	0.018	ND	100	0.056	ND	100	-	-	-	-	0.050

備註:地下水污染物管制標準(行政院環保署，2001)

S:第二類:飲用水水源水質保護區內之地下水管制標準值 10 mg/L



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

#### 5-4、苯類與氯乙烯類污染物降解效率比較

圖 5-3 為第一季樣品各分析項目降解效率的比較，表示方法為(平均值±標準偏差)，受苯類污染之地下水在處理後 MTBE 降解效率 100%、此外 Ethylbenzene 的部分因水樣 DW02 經處理後反增不減暫未列入此計算。Benzene 的降解效率為  $85.3\% \pm 20.3\%$ ，Toluene 的降解效率為  $86.2\% \pm 30.9\%$ ，Ethylbenzene 的降解效率為 100%，m,p-Xylene 的降解效率為  $69.4\% \pm 38.9\%$ ，o-Xylene 的降解效率為  $87.5\% \pm 25.0\%$ ，1,4-Dichlorobenzene 的降解效率為 100%，1,2-Dichlorobenzene 的降解效率為 100%。受氯乙烯類污染之地下水結果可看到氯乙烯(Vinyl chloride) 的降解效率為 100%，順式-1,2-二氯乙烯(cis-1,2-Dichloroethene) 的降解效率為 100%，三氯乙烯 (Trichloroethene) 的降解效率為 100%，由上述結果可得知受苯類污染之地下水 MTBE、Ethylbenzene、1,4-Dichlorobenzene 及 1,2-Dichlorobenzene 整體平均的降解效率高達 100%，另外在受氯乙烯污染之地下水 Vinyl chloride、cis-1,2-Dichloroethene 及 Trichloroethene 整體平均的降解效率也高達 100%，而 Toluene 及 o-Xylene 平均的降解效率達 80% 以上，另外再 m,p-Xylene 的平均降解效率也達 69.4%。DW02 由表 5-6 可得知在電降解的過程中乙苯不減反增，其濃度為 0.0026，疑似其他化合物在電降解過程中轉化為中間產物而導致，但仍然符合地下水污染物管制標準(7.0 mg/L)。

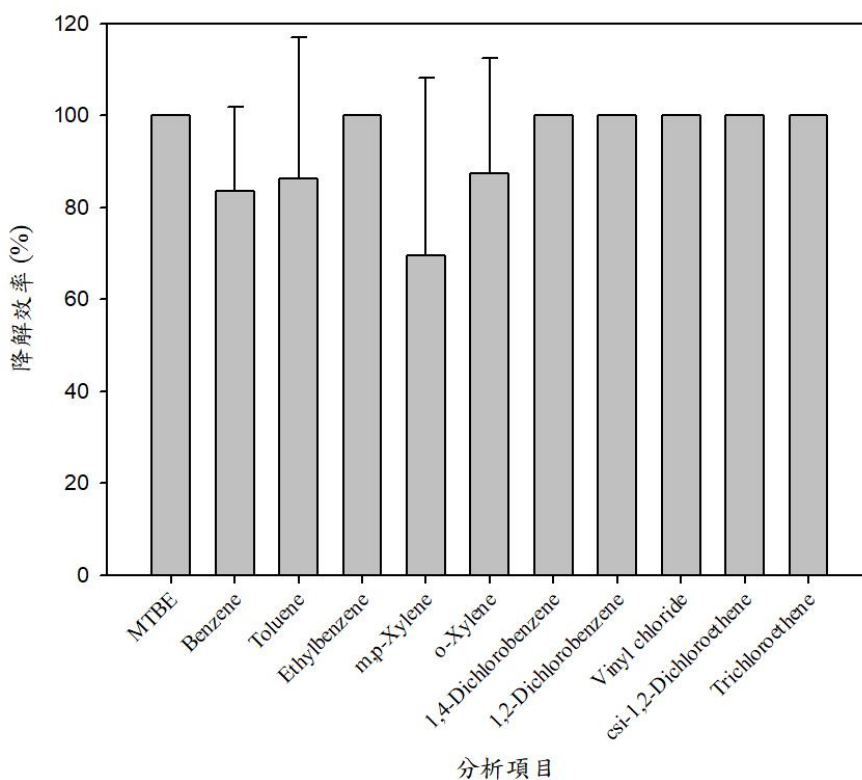


圖 5-3、各分析項目降解效率比較





本研究另將污染水樣進行總石油碳氫化學物(Total Petroleum Hydrocarbons, TPH)分析，結果如表 5-8 所示。經 2 小時電化學氧化法試驗後，SW01-S1 水樣經處理後，濃度自 8.765 mg/L 下降至 0.255 mg/L；SW03-S1 處理前濃度自 39.5 mg/L，處理後濃度下降至 1.68 mg/L。DW02-S1 與 DW04-S1 處理前濃度均較低(0.651 mg/L 與 0.362 mg/L)，處理後濃度均下降之結果(0.334 mg/L 與 0.288 mg/L)，DW03-S1 處理前濃度為 5.667 mg/L，處理後濃度下降至 0.356 mg/L，皆符合地下水管制標準第二類(10.0 mg/L)。

表 5-8、處理前及處理後的總石油碳氫化合物(TPH)分析

樣品編號	分析項目		
	處理前(mg/L)	處理後(mg/L)	去除效率(%)
SW01-S1	8.765	0.255	97
SW03-S1	39.541	1.682	96
DW02-S1	0.651	0.334	49
DW03-S1	5.667	0.356	94
DW04-S1	0.362	0.288	20
總石油碳氫化合物(TPH) 第二類：飲用水水源水質保護區內之地下水管制標準為 10 mg/L (行政院環保署，2001)			

註：Calibration Curve 0- 200 mg/L；MDL ≤ 200 ug/L；分析儀器：Agilent 7890B & TEXMAR HT3。

由圖 5-4 各水樣降解 TPH 效率比較顯示，各場址水樣經電化學氧化法 2 小時在 SW01-S1 的降解效率為 97%，SW03-S1 的降解效率為 96%，DW02-S1 的降解效率為 49%，DW03-S1 的降解效率為 94%，DW04-S1 的降解效率為 20%。由表 5-4 可得知 SW01-S1、SW03-S1 及 DW03-S1 它們的初始濃度較高可得到較好得降解效率均為 90% 以上，那在 DW02-S1 及 DW04-S1 的部分初始濃度較低在經過電化學法處理後可發現降解效率僅落在 49% 及 20% 之間。一般而言，電高級氧化降解污染物的反應常為準一階反應，若污染物初濃度不是很高，其反應速率正比於污染物濃度。因此，污染物初濃度低時，其反應速率與降解率均相對較低。再者，本電解程序的反應機制，可能異相及均相反應皆有，於濃度很低時易受質傳限制，降低反應速率與降解效率。另表 5-3 顯示 DW04-S1 的導電度 916 us/cm 明



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術

於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

顯低於其他點位，而在表 5-4 實驗參數條件其陰極電極面積增加( $8\text{ cm}^2$ )且電流及電流密度分別降至  $1.6\text{ A}$  及  $0.20\text{ A/cm}^2$ ，以利符合儀器系統限制並進行實驗。這些操作條件的改變亦造成 DW04-S1 有最低 TPH 降解效率。後續的部分會再將試驗時間增加以便探討在低濃度的降解效率。

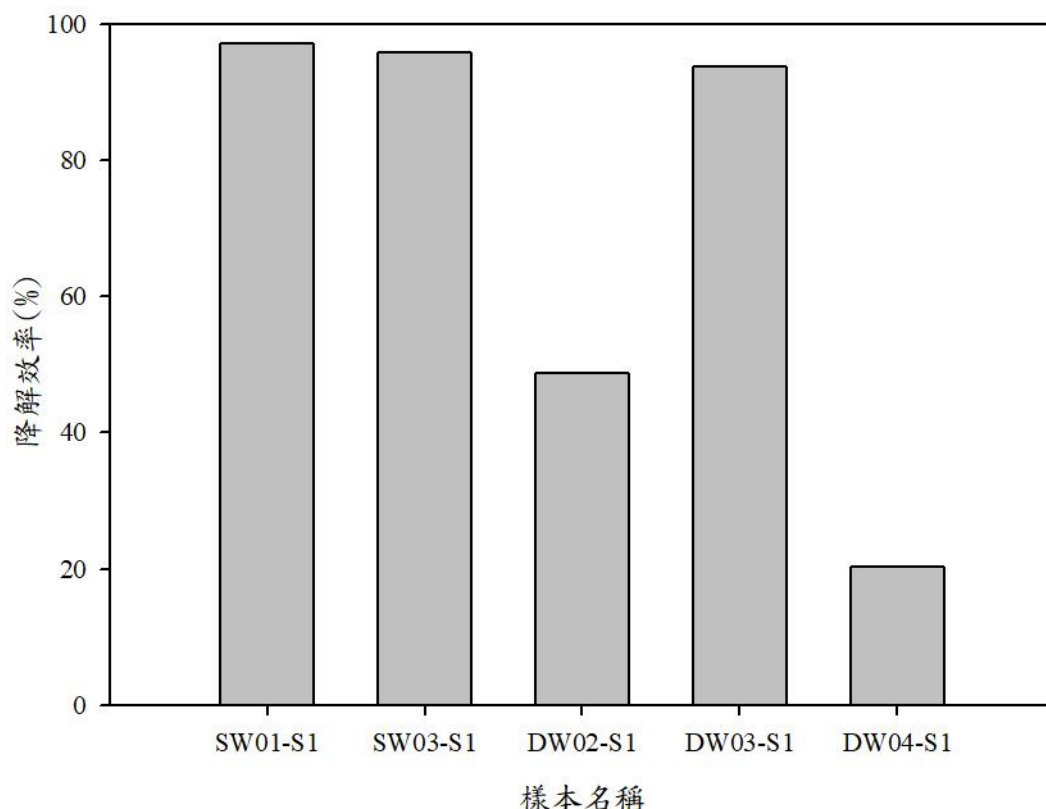


圖 5-4、第一季各水樣降解效率 TPH 比較

圖 5-5 為第二季水樣各分析項目降解效率的比較，表示方法為(平均值 $\pm$ 標準偏差)，在處理 MTBE 的部分因 DW03-S2 反增不減暫未列入此計算，經計算後值降解效率為  $99\% \pm 0.2\%$ 。此外 Toluene 的部分因水樣 DW03-S2 經處理後反增不減暫未列入此計算，計算後降解效率為  $82.3\% \pm 35.1\%$ 。Chlorbenzene 的降解效率為  $100\%$ 。Ethylbenzene 的降解效率為  $93.8\% \pm 12.5\%$ 。m,p-Xylene 的降解效率為  $90.3\% \pm 14.5\%$ 。o-Xylene 的降解效率為  $99.8\% \pm 0.3\%$ 。1,3-Dichlorobenzene 的降解效率為  $100\%$ 。1,4-Dichlorobenzene 的降解效率為  $100\%$ 。三氯乙烯 (Trichloroethene) 的降解效率為  $100\%$  及順式-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-Dichloroethene) 的降解效率為  $59\% \pm 8.5\%$ 。結果可看到在 Chlorbenzene、



1,3-Dichlorobenzene、1,4-Dichlorobenzen 及 Trichloroethene 的整體平均的降解效率高達 100%，而 MTBE、Ethylbenzene、m,p-Xylene 及 o-Xylene 整體平均的降解效率也達 90% 以上，另外 Toluene 的整體平均降解效率為 82.3%，順式-1,2- 二氯乙烯(cis-1,2-Dichloroethene) 的降解效率為 59 %，而在 DW03 的部分由表 5-2-5 可得知在電降解過程中 MTBE(甲基第三丁基醚)及 Toluene (甲苯)不減反增，其濃度為 0.0012 mg/L 及 0.017 mg/L 但仍然符合地下水汙染管制標準第二類，推測為其它化合物在電降解過程中轉化為中間產物而導致。

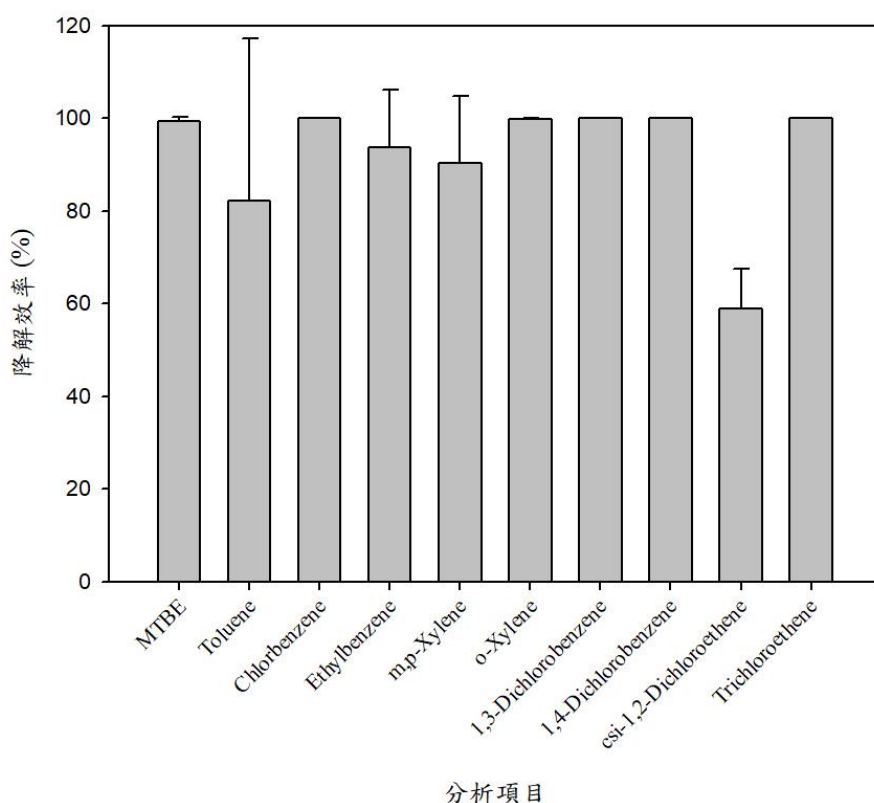


圖 5-5、第二季各分析項目降解效率比較

### 5-5 樣品中總有機碳去除效率比較

第一季水樣在 2 小時電化學氧化法降解試驗過程中分別採了 0、10、20、30、60、90 及 120 分鐘為七個採樣點分別進行 TOC 總有機碳分析，其降解前、後數據與降解效率如表 5-9 與圖 5-6 所示。本研究結果顯示，SW01-S1 在經過 120 分鐘電降解試驗過程中可看到 TOC 濃度從 91 mg/L 降至 5 mg/L (95%)、SW03-S1 濃度從 444 mg/L 降至為 6 mg/L (99%)、DW02-S1 濃度從 17 mg/L 降至為 2 mg/L (90%)、DW03-S1 濃度從 21 mg/L 降至為 3 mg/L (88%)、DW04-S1 濃度 從 15 mg/L 降至為 2 mg/L (85%)、MW35-S1 濃度 從 41 mg/L 降至 8 mg/L (68%)、MW55-S1

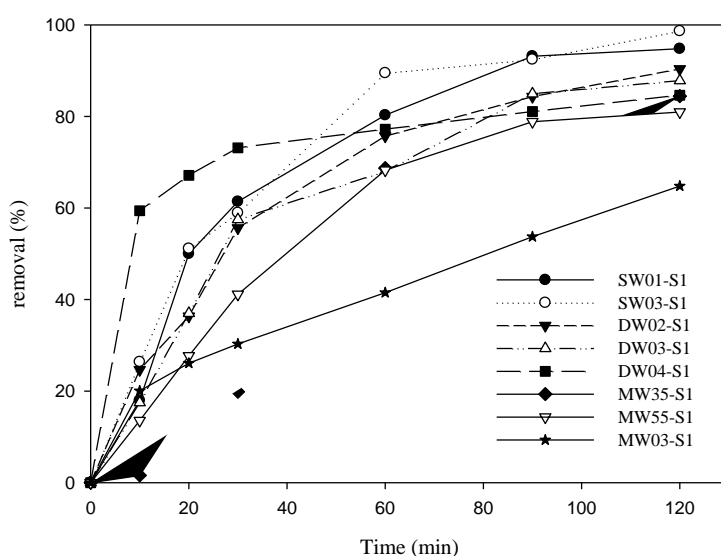


應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

濃度從 533 mg/L 降至 83mg/L(84%)、MW03-S1 濃度 從 4874 mg/L 降至 1717 mg/L(65%) 經 60 分鐘電化學反應後，各水樣的降解速率呈緩慢趨勢，處理時間到達 120 分鐘時，以 SW03-S1 去除效率最佳(99%)，SW01-S1、DW02-S1、DW03-S1、DW04-S1 及 MW55-S1 去除效率則達 80% 以上，另外再 MW35-S1 及 MW03-S1 也相繼到達 60% 以上。

表 5-9、各場址水樣經電降解後 TOC 濃度

樣品編號	降解前 0 min (mg/L)	降解後 120 min (mg/L)
SW01-S1	91	5
SW03-S1	444	6
DW02-S1	17	2
DW03-S1	21	3
DW04-S1	15	2
MW35-S1	41	8
MW55-S1	533	83
MW03-S1	4874	1717



(●) SW01-S1、(○) SW02-S1、(▼) DW02-S1、(△)DW03-S1、(■)DW04-S1、  
(◆) MW35-S1、(▽) MW55-S1、(★) MW03-S1

圖 5-6、各場址水樣 TOC 降解效率及去除效率比較



第二季水樣在 4 小時電化學氧化法降解試驗過程中分別採了 0、10、20、30、60、90、120、150、180、210 及 240 分鐘為十一個採樣點分別進行 TOC 總有機碳分析，其降解前、後數據與去除效率如表 5-10 與圖 5-7 所示。本研究結果顯示 SW03-D1-S2 處理前濃度為 824 mg/L，處理後濃度降至為 52 mg/L (94%)。SW03-D2-S2 處理前濃度為 958 mg/L，處理後濃度降至為 47 mg/L (95%)。SW03-D3-S2 處理前濃度為 738 mg/L，處理後濃度降至為 67 mg/L (90%)。SW03-I1-S2 處理前濃度為 595 mg/L，處理後濃度降至為 55 mg/L (90%)，SW03-I2-S2 處理前濃度為 702 mg/L，處理後濃度降至為 58 mg/L (92%)，SW03-I3-S2 處理前濃度為 623 mg/L，處理後濃度降至為 28 mg/L (95%)。DW02-S2 處理前濃度為 13 mg/L，處理後濃度降至為 3mg/L(13%)。DW03-S2 處理前濃度為 21 mg/L，處理後濃度降至為 3 mg/L(86%)。DW04-S2 處理前濃度為 12mg/L，處理後濃度降至為 6 mg/L(50%)。MW-35-S2 處理前濃度為 54 mg/L，處理後濃度降至為 5 mg/L(91%)。MW-55-S2 處理前濃度為 64mg/L，處理後濃度降至 10 mg/L(84%)。MW03-S2 處理濃度為 4892 mg/L，處理後濃度降至為 497 mg/L(90%)。在高濃度部分處理時間 240 分鐘時，以 SW03-D1-S2、SW03-D2-S2、SW03-D3-S2、SW03-I1-S2、SW03-I2-S2、SW03-I3-S2、MW03 去除效率均達 90%，在較低濃度的部分 DW03-S2、MW-35-S2、MW-55-S2 去除效率則達 80% 以上，一般而言，電高級氧化降解污染物的反應常為準一階反應，若污染物初濃度不是很高，其反應速率正比於污染物濃度。因此，污染物初濃度低時，其反應速率與去除率均相對較低。再者，本電解程序的反應機制，可能異相及均相反應皆有，於濃度很低時易受質傳限制，降低反應速率與去除率故 DW02-S2 與 DW04-S2 處理前濃度分別為 13 mg/L 與 12 mg/L，處理後濃度下降為 3 mg/L 與 6 mg/L，去除效率僅為 77% 及 50%。



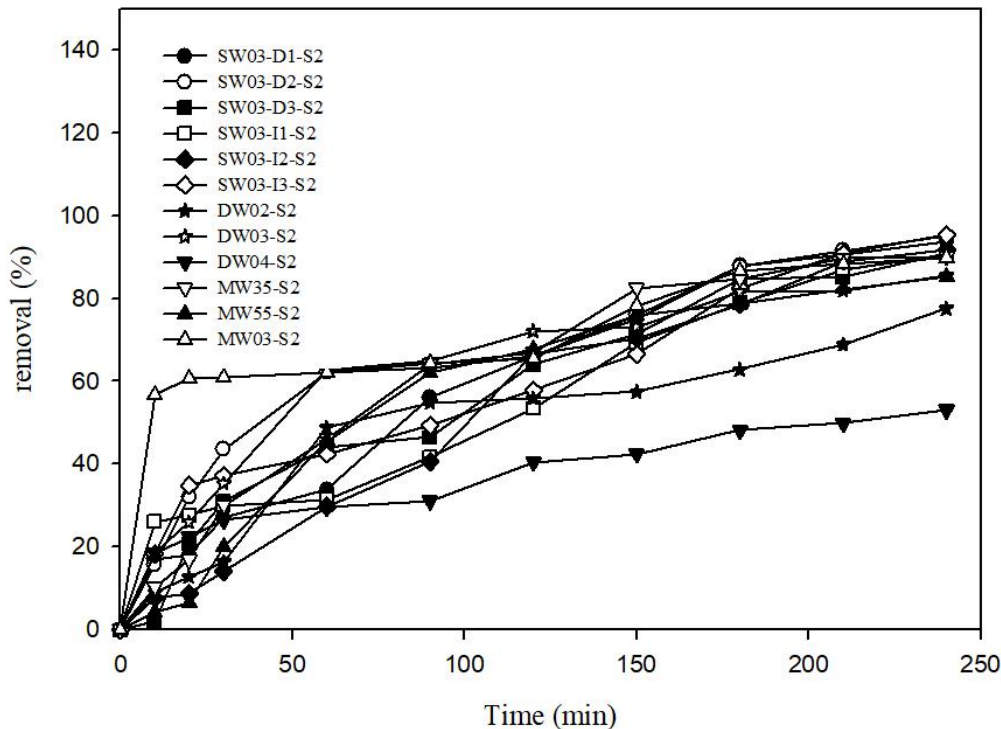
應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術

於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

表 5-10、第二季各場址經電降解後 TOC 濃度

樣品編號	降解前	降解後	去除效率
	0 min (mg/L)	240 min (mg/L)	(%)
SW03-D1-S2	824	52	93
SW03-D2-S2	958	47	95
SW03-D3-S2	738	67	90
SW03-I1-S2	595	55	90
SW03-I2-S2	702	58	91
SW03-I3-S2	623	28	95
DW02-S2	13	3	77
DW03-S2	21	3	85
DW04-S2	12	6	50
MW-35-S2	54	5	90
MW-55-S2	64	10	88
MW03-S2	4892	497	90





(●) SW03-D1-S2、(○) SW03-D2-S2、(■)SW03-D3-S2、(□)SW03-I1-S2、(◆)SW03-I2-S2、(◇)SW03-I3-S2、  
(★)DW02-S2、(☆)DW03-S2、(▼) DW04 -S2、(▽)MW35-S2、(▲)MW-55-S2、(Δ)MW03-S2

圖 5-7、各場址水樣 TOC 去除效率比較

由下表 5-11 可看出第一季電解 2 小時與第二季電解 4 小時的 TOC 去除效率比較，SW03 第一季電解時間為 2 小時 TOC 去除效率為 99% 而第二季電解時間為 4 小時 TOC 去除效率為 93%，沒有明顯的差異但去除效率都在 90% 以上、DW02 在第一季 TOC 初始濃度為 17 mg/L 經電解 2 小時後濃度下降至 2 mg/L(88%)，而在第二季的部分初始濃度為 13 mg/L 經電解 4 小時後濃度降至 3 mg/L(77%)，此採樣點的水樣初始濃度第二季比第一季來的低，若污染物初濃度不是很高，其反應速率正比於污染物濃度。因此，污染物初濃度低時，其反應速率與去除率均相對較低。再者，本電解程序的反應機制，可能異相及均相反應皆有，於濃度很低時易受質傳限制，降低反應速率與去除率。因此 DW02 電解 4 個小時後的去除效率並沒有比第一季的 2 個小時來的更好但去除效率也趨近於 80%。DW03 在第一季初始濃度 21 mg/L 經 2 小時電降解後濃度降至 3 mg/L (86%)，而在第二季的部分初始濃度 21 mg/L 經 4 小時電降解後濃度降至 3 mg/L (86%)兩者並沒有太大的差異。DW04 在第一季初始濃度 15 mg/L 經 2 小時的電降解後濃度降至 2 mg/L (87%)，第二季初始濃度 12 mg/L 經 4 小時的電降解後濃度降至 6 mg/L (50%)。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

DW04 第一季的去除效率比第二季來的更好其原因可能是因為在第二季採集的水樣其導電度僅為 671 us/cm 比第一季的 916 us/cm 降低許多，因此在操作條件將電流及電流密度從第一季的 1.6A 及 0.20 (A/cm<sup>2</sup>) 降至 1A 及 0.125 (A/cm<sup>2</sup>) 因此對水樣的去除效率也會造成影響，初始濃度也相較偏低，於濃度很低時易受質傳限制，降低反應速率與去除率。希望下年度計畫可添加電解質以便探討添加電解質後的 TOC 去除效率。MW35 第一季初始濃度為 41 mg/L 經過 2 小時的電降解試驗濃度降至 8 mg/L (80%)，而在第二季的部分初始濃度為 54 mg/L，經 4 小時的電降解試驗後濃度降至 5 mg/L (90%)。從結果可以看出經由將電降解試驗拉長至 4 個小時可以有效的增加 TOC 去除效率。MW55 第一季的初始濃度 533 mg/L，經電降解試驗 2 小時濃度降至 83 mg/L (84%)，而在第二季的部分初始濃度為 64 mg/L，經電降解試驗 4 小時濃度降至 10 mg/L (84%)，由結果可看出並沒有明顯的差異。MW03 第一季的初始濃度為 4874 mg/L，經電降解 2 小時濃度降至 1717 mg/L (65%)。而在第二季的部分初始濃度為 4892 mg/L，經電降解試驗 4 小時濃度降至 497 mg/L (90%)，由結果可得知將電降解試驗的時間拉長至 4 小時 TOC 的去除效率從 65% 上升至 90%。

由上述結果可得知第一季與第二季水樣的初始濃度分別為 15 mg/L 及 12 mg/L 初始濃度也相較偏低，於濃度很低時易受質傳限制，因此在電化學試驗中導致，反應速率與去除率較低。另外電導度有略微的差異，在第一季的 DW04-S1 電導度為 916 us/cm 第二季測得數值為 671 us/cm 可以看到電解 4 小時並沒有較好的效果，其原因可能是第二季電導度太差在試驗過程中導致電源供應器無法提供一開始的設定參數，為了保護儀器及實驗過程可以順利將電流調至 1A 導致去除效率不是很理想，另外再初始濃度較高的 MW03 在第一季經電化學試驗 2 小時 TOC 初始濃度為 65%，而在第二季的電化學試驗中，將其降解時間增加至 4 小時。去除效率上升至 90%，由此得知隨著電解試驗時間的增加，其污染物的去除效率有顯著的提升。



表 5-11、 第一、二季各採樣井 TOC 去除效率比較表(%)

樣品編號	第一季(%)	第二季(%)
SW03	99	93
DW02	88	77
DW03	86	86
DW04	87	50
MW35	80	91
MW55	84	84
MW03	65	90

## 5-6 本土與國外生產之電極降解效率比較

本團隊試著使用國內電極(D)與國外電極(I)對水樣 SW03-S2 進行電化試驗以比較(SW03-D-S2)與(SW03-I-S2)兩者在降解污染物的去除效率，經電高級氧化試驗 4 小時由表 5-12 國內外電極降解 BTEX 比較可看出國外與國內電極之間的比較，在污染物 MTBE 的去除效率國內為 100 %，國外電極降解效率為 99 %。Toluene 國內電極與國外電極降解效率達 99 %，Chlorobenzene 國內電極與國外電極降解率達 100 %，Ethylbenzene 國內電極降解效率為 100 %，國外電極降解效率為 99 %，m,p-Xylene 國內電極與國外電極的降解效率達 99 %，o-Xylene 國內電極降解效率為 100 %，國外電極降解效率為 99 %，1,3-Dichlorobenzene 國內電極降解效率為 98 %，國外電極降解效率為 100 %，1,4-Dichlorobenzene 國內電極與國外電極降解效率達 100%，由上述結果可看到國內與國外電極均有效的將污染物降至 ND。此外 Benzene(苯)處理前濃度為 0.0011 mg/L 可以看到國內外電極處理後濃度均有上升的現象，國內電極處理後濃度下降至  $0.00125 \text{ mg/L} \pm 0.00180 \text{ mg/L}$  國外電極處理後濃度上升至  $0.015 \text{ mg/L} \pm 0.0094 \text{ mg/L}$ ，其在 1,2- Dichlorobenzene (1,2 - 二氯苯)及 1,3- Dichlorobenzene (1,3 - 二氯苯)僅觀察到國內電極的部分處理後濃度有上升之情形為  $0.013 \text{ mg/L} \pm 0.017 \text{ mg/L}$ ，至於處理後上升的部分本團隊推測可能是其他化合物在電解試驗中衍生成中間產物所導致，後續可增加或降低電流密度及延長電解試驗時間，雖然 Benzene 及 1,2- Dichlorobenzene 的部分在處理後有上升但國內電極仍符合地下水污染管制標準第二類規範。因此，BDD 電極有運用於處理污染之地下水有機污染物之良好潛力。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術

於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

表 5-12、國內外電極降解 BTEX 比較值(mg/L)及降解效率(%)

檢測項目	樣品編號					S
	SW03-S <sub>2</sub>	SW03-D-S2 (國內)		SW03-I-S2 (國外)		
	前	後	%	後	%	
MTBE (甲基第三丁基醚)	0.21	ND	100	0.00019±0.00032	99	1.0
Benzene(苯)	0.0011	0.00125±0.00180	-	0.015±0.0094	-	0.050
Toluene (甲苯)	0.61	0.00043±0.00028	99	0.00039±0.00023	99	10
Chlorobenzene (氯苯)	0.0016	ND	100	ND	100	1.0
Ethylbenzene (乙苯)	3.81	ND	100	0.0072±0.012	99	7.0
m,p-Xylene (m,p - 二甲苯)	0.42	0.00046±0.00053	99	0.00058±0.00015	99	100
o-Xylene (鄰二甲苯)	0.082	ND	100	0.0005±0.00039	99	100
1,3-Dichlorobenzene (1,3 - 二氯苯)	0.0042	0.000073±0.00013	98	ND	100	-
1,4-Dichlorobenzene (1,4 - 二氯苯)	0.76	ND	100	ND	100	0.75
1,2-Dichlorobenzene (1,2 - 二氯苯)	ND	0.013±0.017	-	ND	-	6.0
備註	SW03-D-S2:國內電極測試 (重複測試者 n = 3) SW03-I-S2:國外電極測試 (重複測試者 n = 3) 地下水污染物管制標準(行政院環保署, 2001) S:第一類:飲用水水源水質保護區內之地下水管制標準值 (mg/L)					



## 5-7 地下水樣本中綜合細胞毒性探討

本研究已完成ATP bioassay之實驗方法的建立，並利用已知對細胞具有毒性之化合物(乙醇)進行該系統測試。本次實驗結果顯示，將不同濃度(以培養基稀釋乙醇濃度為1、10、20、30、40、50、70、80%)之乙醇化合物暴露於細胞株中，其細胞存活率會隨著乙醇濃度增加而減少，於乙醇濃度為70%時對細胞致死率最高(80%)，如圖5-8所示。由上述的研究結果顯示，本研究所建置之ATP bioassay確實可用於評估毒性化合物對細胞之影響，其方法再現性良好(三重覆RSD值均小於25%)，且Nowak et al., (2018)研究也發現ATP bioassay敏感度顯著高於傳統XTT細胞毒性評估方法(2,3-bis (2-methoxy-4-nitro-5-sulfophenyl) -5-[(phenylamino) carbonyl] -2H- tetrazolium hydroxide, XTT assay)，可快速判別樣本對於細胞之毒性影響。

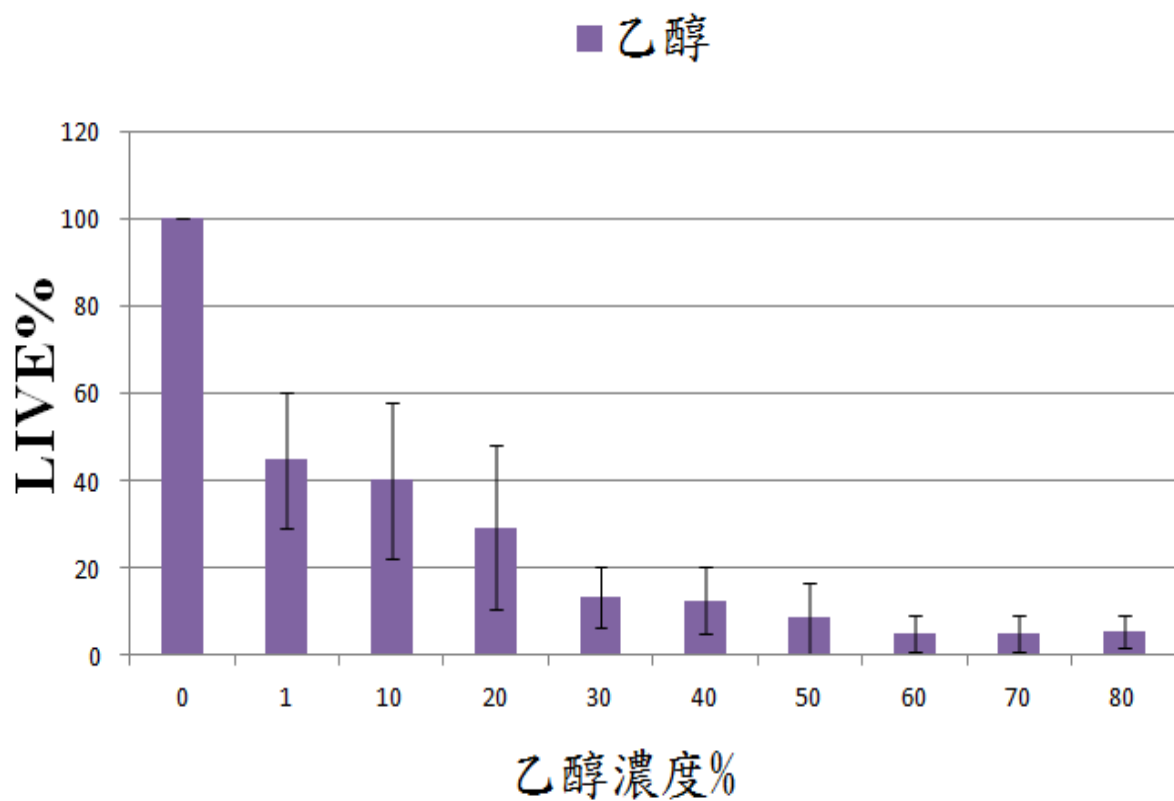


圖 5-8、ATP assay 之酒精試驗示意圖





應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

本研究利用 ATP bioassay 檢測受苯類(BTEX Sample)及含氯乙烯類污染(VCE Sample)之地下水樣經電化學氧化法處理前後之細胞毒性，將樣本分為處理前(Before)與處理後(After)共計 30 件次樣本，研究結果如表 5-13 所示。BTEX Sample 於處理前、後平均細胞存活率為  $79\pm 19\%$  與  $78\pm 18\%$ ；VCE Sample 處理前、後平均細胞存活率分別為  $82\pm 18\%$  與  $95\pm 36\%$ ，顯示 BTEX 污染物對於細胞之毒性效應略高於含氯乙烯類污染。本研究每件次樣本均進行三重覆試驗，依據環保署公告之生物分析法 QA/QC 規範(NIEA S901.60B)，其標準偏差值均 $<30\%$ 符合 QA/QC 之規範，部分樣本之存活率於處理後大於 100%；少部分樣本則於處理後降低細胞存活率。其可能原因為經電化學處理後之樣品，其毒性降至極低或趨近於無毒性，即可能產生細胞增生之現象導致存活率上升；而部分樣品可能因降解不完全或處理過程衍生中間產物造成細胞存活率下降。BTEX 樣本中毒性效應最強之樣本均為 DW02 處理前之水樣(DW02-S1 與 DW02-S2)，其細胞存活率分別為 52 及 62%，經電化學處理後存活率提升為 73%與 72%。然而，利用成對樣本 T 檢定(Paired-T Test)統計分析經電化學處理前、後之 BTEX Sample ( $p=0.957$ )與 VCE Sample ( $p=0.624$ )，均無顯著之差異。進一步將本研究細胞毒性之結果與化學分析數據進行 spearman's 相關性統計檢定，細胞存活率與苯類污染物(BTEX 等)均無發現顯著之相關性(表 5-14)；Vinyl chloride ( $r=-0.211$ )、cis-1,2-Dichloroethene ( $r=-0.392$ )及 Trichloroethene ( $r=-0.226$ )與細胞存活率均呈現負相關性，意味著上述污染物可能為影響細胞毒性之因子，但與 BTEX 污染物相同並未觀察到顯著之相關性(表 5-15)。

毒性物質所影響人體內毒性反應之機制均不同，仍需透過不同之毒理機制確認，方能更全面性的評估其毒理(毒性)效應。ATP bioassay 試驗結果不僅可評估污染物是否直接性的產生細胞死亡或凋亡現象，亦可提供後續兩種毒性篩檢平台(P53 bioassay、NF- $\kappa$ B bioassay)樣本稀釋資訊。





表 5-13、地下水樣本中細胞存活率分析

	存活率(%)		處理前後
	處理前	處理後	<i>p</i> -value <sup>a</sup>
<u>BTEX Sample</u>			
DW02-S1	62	73	0.957
DW03-S1	91	99	
DW04-S1	93	71	
SW01-S1	62	71	
SW03-S1	90	75	
DW02-S2	52	72	
DW03-S2	63	69	
DW04-S2	91	59	
SW03-S2	105	117	
Mean±SD	79±19	78±18	
<u>VCE Sample</u>			
MW03-S1	105	37	0.624
MW 35-S1	74	99	
MW55-S1	76	111	
MW03-S2	56	145	
MW35-S2	84	79	
MW55-S2	99	90	
Mean±SD	82±18	95±36	

a 使用 Paired T Test 檢定



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

表 5-14、BTEX Sample 中細胞存活率與化學分析之相關性統計(Spearman's rho)

	存活率	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-Xylene	o-Xylene
存活率	1.000						
MTBE	r=0.079 p=0.754	1.000					
Benzene	r=0.370 p=0.131	r=0.181 p=0.409	1.000				
Toluene	r=0.138 p=0.585	r=0.617** p=0.002	r=0.289 p=0.181	1.000			
Ethylbenzene	r=0.280 p=0.260	r=0.432* p=0.039	r=0.532** p=0.009	r=0.743** p=0.000	1.000		
m,p-Xylene	r=0.324 p=0.189	r=0.188 p=0.391	r=0.472* p=0.023	r=0.382 p=0.072	r=0.664** p=0.001	1.000	
o-Xylene	r=0.426 p=0.078	r=0.477* p=0.021	r=0.530** p=0.009	r=0.860** p=0.000	r=0.802** p=0.000	r=0.560** p=0.005	1.000

\*p-value<0.05, \*\*p-value<0.01, \*\*\*p-value<0.001

表 5-15、VCE Sample 中細胞存活率與化學分析之相關性統計(Spearman's rho)

	存活率	Vinyl chloride	csi-1,2-Dichloroethene	Trichloroethene
存活率	1.000			
Vinyl chloride	r= -0.211 p= 0.511	1.000		
csi-1,2-Dichloroethene	r= -0.392 p= 0.207	r=0.687* p=0.014	1.000	
Trichloroethene	r= -0.226 p= 0.480	r=0.021 p=0.949	r=0.379 p=0.224	1.000

\*p-value<0.05, \*\*p-value<0.01, \*\*\*p-value<0.001



## 5-8 地下水樣本中致癌毒性探討

人體中 P53 機制反應 DNA 損傷與染色體異常，亦為致癌之主要因子，故可作為致癌性評估之依據。本研究目前已完成 P53 bioassay 方法之建立，利用基因工程將 p53 質體 reporter 轉殖入 A549 及 AML12 細胞株，經前期細胞初步篩選實驗評估後，共挑選出 5 株具反應基因之細胞株(A549-2、A549-5 及 AML12-1、AML12-4、AML12-6)進行反應測試。參照本團隊去年研究計畫-發展毒性監測及預報平台-使用高通量生物篩選工具預測土壤中環境荷爾蒙污染物之成果，進行最佳化參數測試，測試不同暴露時間(4、8、16、24 與 36 小時)對各細胞株之影響，A549 細胞株最佳反應參數為暴露 16 小時；AML12 細胞株最佳反應參數則為暴露 24 小時(趙浩然，2017)。相較於 A549 細胞株，AML12-1、AML12-4 與 AML12-6 具有較高之誘導反應，故選擇此三種細胞株進行靈敏度最佳化測試。圖 5-9 為將三種細胞株暴露確定致癌物質之標準品 Camptothecin, CPT (1 uM)，其 36 件次劑量反應曲線結果顯示，不管在任何胎牛血清濃度濃度之條件，AML12-1 對於標準品的敏感度均不理想；AML12-4 與 AML12-6 則有較佳之反應曲線，又以 AML12-4 細胞株優於其他細胞株。為提高實驗反應穩定性及靈敏度，故本研究選定此細胞株進行多種標準品測試，其中 AML12-4 對於 Doxorubicin(DOX)標準品的敏感度優於其他標準品(圖 5-10)，故本研究將藉由轉殖後之 AML12-4 細胞株檢測受污染之地下水樣本其 DOX 濃度效應，評估電化學處理前、後之水樣致癌風險之依據。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

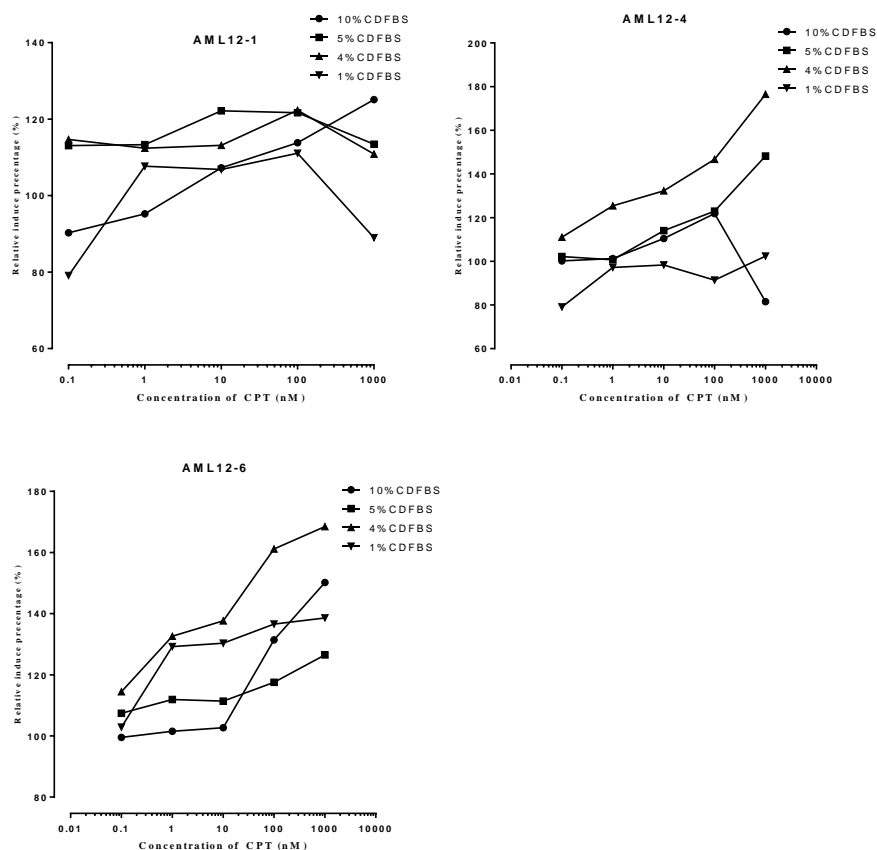


圖 5-9、AML-12 細胞株最佳敏感度參數測試

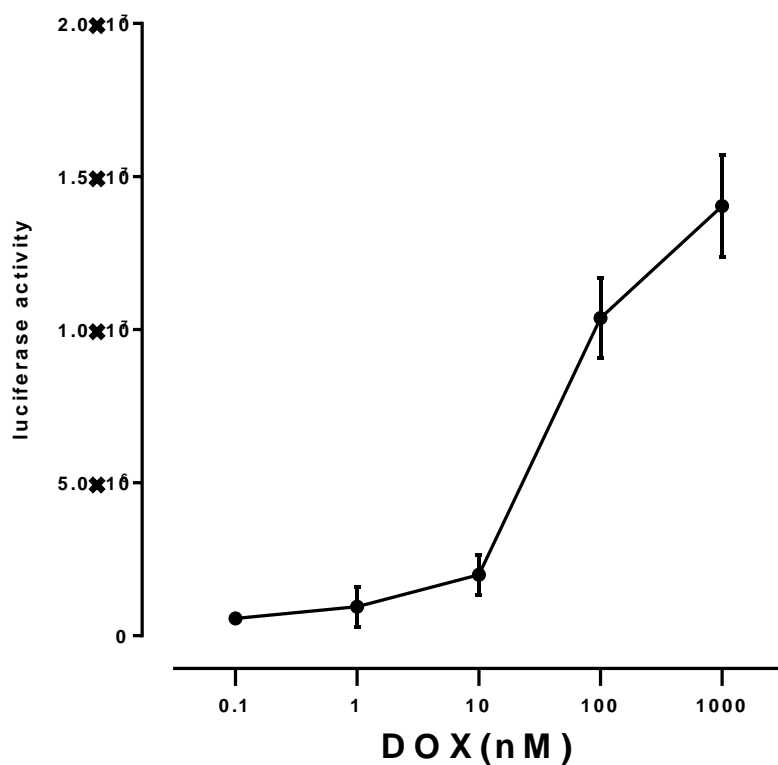


圖 5-10、DOX 檢量線反應



根據實驗最佳條件之測試結果，本研究將選定 DOX 化合物做為致癌性反應之標準品，其在醫療上被為歸類為強效之抗生素(Tacar et al., 2013)，其除了可治療癌細胞之外，亦會透過 DNA 損傷及 p53 上調之影響，導致正常細胞產生凋亡之現象 (Zhao et al., 2017; Rocha et al., 2016; Kobashigawa et al., 2014; Wang et al., 2004)。本研究將以 DOX 標準品做為致癌性毒性效應之風險指標，評估經電化學氧化降解實驗後是否能降低毒性或於降解後衍生出其他生物毒性，圖 5-11 為本研究經電化學處理前、後之濃度進行比較。BTEX Sample 處理前、後濃度範圍為 135~1288 及 ND~404 ng-DOX/L；VCE Sample 處理前、後濃度範圍為 278~1875 及 ND~891 ng-DOX/L。BTEX Sample 處理後平均濃度  $132 \pm 150$  ng-DOX/L 低於處理前  $620 \pm 471$  ng-DOX/L。其中 DW02-S1、DW03-S1、DW04-S1 處理後毒性更是降低至偵測極限。VCE Sample 處理前、後濃度分別為  $695 \pm 58$  及  $328 \pm 309$  ng-DOX/L。使用 Paired T Test 檢定分析確定兩種水樣於電化學處理後致癌毒性均有顯著降低( $p < 0.05$ )。進一步將致癌毒性與化學法分析檢測結果進行 Spearman's 統計分析，以了解何種污染物濃度為影響致癌毒性主要因子。本次研究結果顯示致癌毒性與 Toluene 及 o-Xylene 濃度呈極顯著正相關( $p < 0.01$ )(表 5-16)，與 MTBE 及 Ethylbenzene 為顯著正相關( $p < 0.05$ )；雖與含氯乙烯類污染物呈正相關，但無達顯著之程度(表 5-17)。

致癌毒性相關研究證實 DOX 可依劑量誘發顆粒細胞明顯凋亡，且凋亡率呈劑量依賴性增加(Ting et al., 2017)。其結果顯示暴露於控制組(0 ng/L)、400000 ng/L、800000 ng/L 和 1600000 ng/L 的 DOX 劑量，其顆粒細胞凋亡細胞核的平均百分比分別為 8.5%、18%、34%、48%。此研究另通過 RT-PCR 觀察到暴露在 800000 ng/L 和 1600000 ng-DOX / L 中 B-cell leukemia/lymphoma gene-2 (Bcl-2)、Bcl-2-associated X protein (Bax) 等蛋白質和 p53 的 mRNA 表現上升；然而，在 400000 ng/L 中沒有增加。與控制組相比，顆粒細胞中 Bax、Bcl-2 和 p53 的 mRNA 表現在 800000 ng-DOX / L 和 1600000 ng-DOX / L 中顯著增加 ( $p = 0.000$ ,  $p < 0.001$ )，進而導致細胞凋亡之現象。根據上述研究可得知一定濃度的 DOX 劑量會造成致癌毒性，並引起細胞毒性效應。對照本研究經電化學處理後濃度相對較高之樣品 SW03-S1(404 ng-DOX/L)、MW55-S1(891 ng-DOX/L)、MW55-S2(426 ng-DOX/L)，皆遠低於 Ting 等人研究中會對 DNA 造成損傷及引起細胞毒性之濃度。

應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

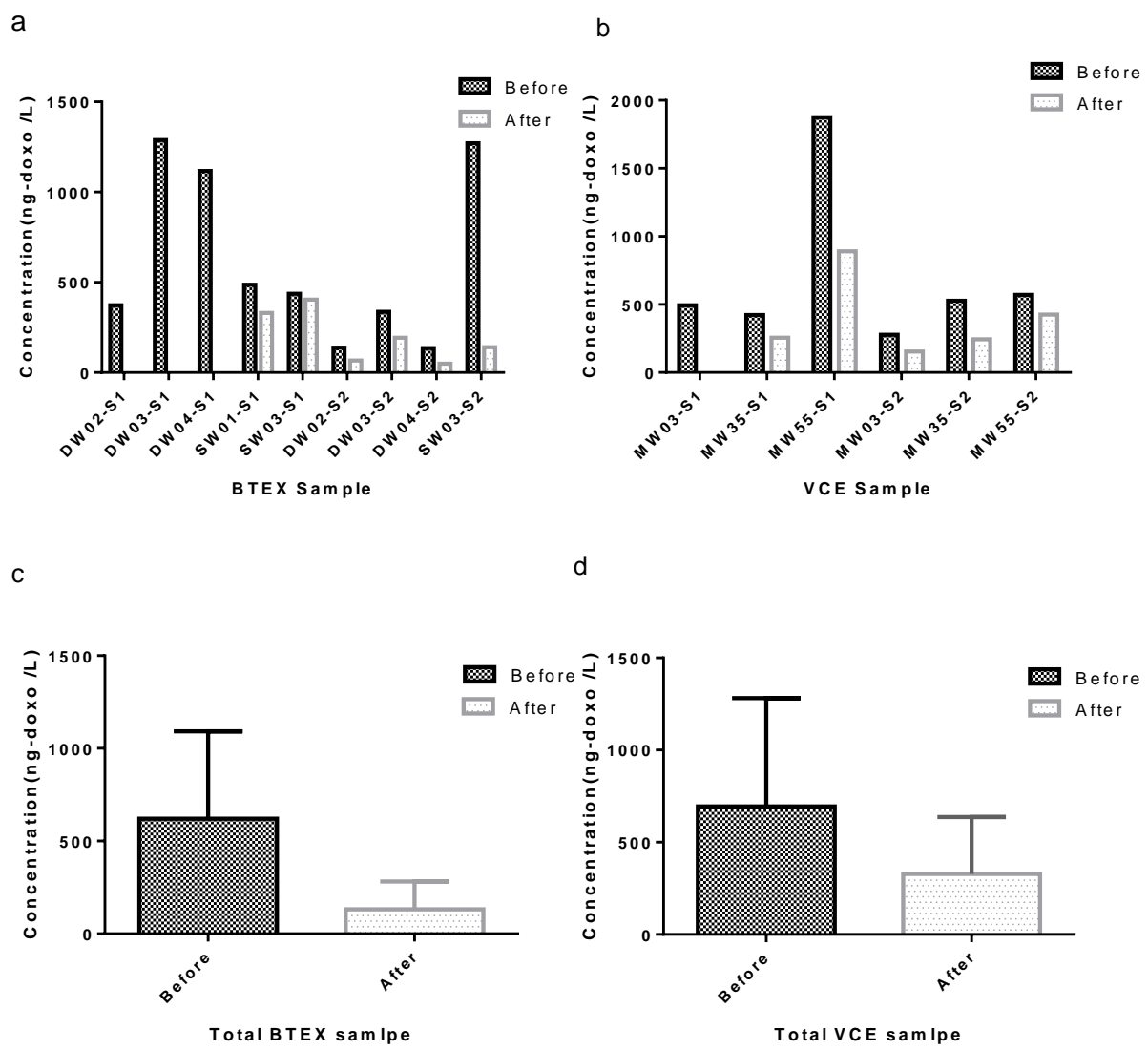


圖 5-11 、受污染地下水樣本中 DOX 之濃度





表 5-16、BTEX Sample 中致癌毒性與化學分析之相關性統計(Spearman's rho)

	致癌性	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-Xylene	o-Xylene
致癌性	1.000						
MTBE	$r=0.581^*$ $p=0.012$	1.000					
Benzene	$r=0.169$ $p=0.504$	$r=0.181$ $p=0.409$	1.000				
Toluene	$r=0.783^{**}$ $p=0.000$	$r=0.617^{**}$ $p=0.002$	$r=0.289$ $p=0.181$	1.000			
Ethylbenzene	$r=0.545^*$ $p=0.019$	$r=0.432^*$ $p=0.039$	$r=0.532^{**}$ $p=0.009$	$r=0.743^{**}$ $p=0.000$	1.000		
m,p-Xylene	$r=0.366$ $p=0.135$	$r=0.188$ $p=0.391$	$r=0.472^*$ $p=0.023$	$r=0.382$ $p=0.072$	$r=0.664^{**}$ $p=0.001$	1.000	
o-Xylene	$r=0.761^{**}$ $p=0.000$	$r=0.477^*$ $p=0.021$	$r=0.530^{**}$ $p=0.009$	$r=0.860^{**}$ $p=0.000$	$r=0.802^{**}$ $p=0.000$	$r=0.560^{**}$ $p=0.005$	1.000

\* $p$ -value<0.05, \*\* $p$ -value<0.01, \*\*\* $p$ -value<0.001

表 5-17、VCE Sample 中致癌毒性與化學分析之相關性統計(Spearman's rho)

	致癌性	Vinyl chloride	csi-1,2-Dichloroethene	Trichloroethene
致癌性	1.000			
Vinyl chloride	$r=0.062$ $p=0.847$	1.000		
csi-1,2-Dichloroethene	$r=0.065$ $p=0.840$	$r=0.687^*$ $p=0.014$	1.000	
Trichloroethene	$r=0.567$ $p=0.054$	$r=0.021$ $p=0.949$	$r=0.379$ $p=0.224$	1.000

\* $p$ -value<0.05, \*\* $p$ -value<0.01, \*\*\* $p$ -value<0.001



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

### 5-9 地下水樣本中發炎反應探討(NF- $\kappa$ B bioassay)

本研究目前已完成 NF- $\kappa$ B bioassay 方法之建立，其原理為將含螢火蟲發光基因(Adv-NF- $\kappa$ B-Luc)之腺病毒(Adenoviruses)感染人類早期單核白血球(HL-CZ)，使其可對發炎反應系統進行冷光偵測。越來越多的證據指出全身性發炎細胞因子變化與慢性阻塞性肺病、氣喘和動脈粥樣硬化等疾病有關。本次實驗使用誘發細胞發炎反應之因子(TNF- $\alpha$ )做為檢量線，藉由比對樣本與 TNF- $\alpha$  誘導發炎之冷光強度，量化暴露樣本所產生之發炎反應程度(Tsou et al., 2011)。圖 5-12 為 NF- $\kappa$ B bioassay 之劑量反應曲線，該劑量反應曲線( $R^2 > 0.98$ ,  $p < 0.01$ )符合土壤中類戴奧辛化合物篩檢方法—冷光酵素報導基因法(NIEA S901.60B)法規。本團隊已於其他相關研究證實 TNF $\alpha$  的檢測極限 (LOD，定義為高於零標準的平均 RLU 值的 3 倍 SD) 為 0.00087pg / mL。此結果低於傳統檢測方法-酵素結合免疫吸附分析法 ELISA (Marano et al., 2002; Dou et al., 2018; Zhang et al., 2018)。

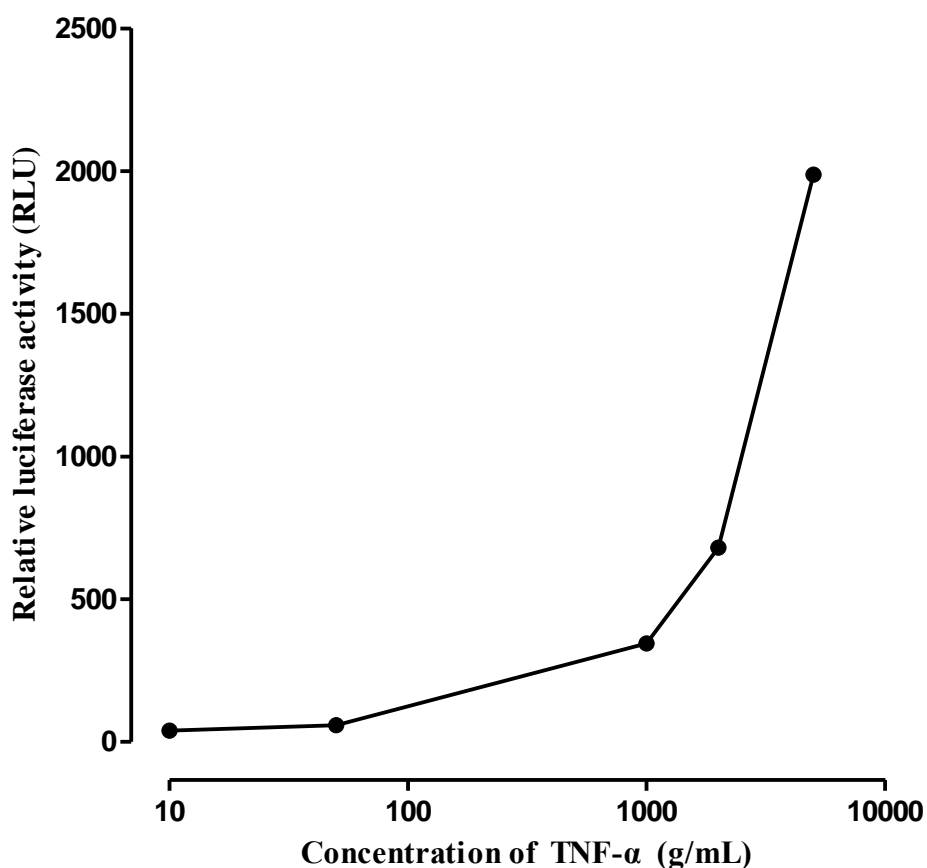


圖 5-12、 NF- $\kappa$ B bioassay 劑量反應曲線



利用 NF- $\kappa$ B bioassay 檢測受污染之地下水樣本 BTEX Sample 及 VCE Sample，圖 5-13 為分析結果。BTEX Sample 反應濃度為 2.82~982 ng-TNF $\alpha$  /L，經電化學處理後降至 ND~404 ng-TNF $\alpha$  /L；VCE Sample 處理前反應濃度為 891~160000 ng-TNF $\alpha$  /L，處理後為 0.840~2130 ng-TNF $\alpha$  /L。進一步使用 Paired T Test 檢定，BTEX Sample 由處理前平均濃度  $450 \pm 307$  ng-TNF $\alpha$  /L，處理後降低為  $157 \pm 197$  ng-TNF $\alpha$  /L，其反應濃度顯著降低( $p < 0.05$ )。而 VCE Sample 處理前、後平均濃度為  $52800 \pm 78200$  ng-TNF $\alpha$  /L、 $911 \pm 1020$  ng-TNF $\alpha$  /L，無顯著降低反應濃度。為進一步了解是否特定污染物會引起發炎反應，將兩者進行 Spearman's 分析(表 5-18、5-19)。其中 o-Xylene 濃度與發炎反應呈極顯著相關，Benzene、Toluene、csi-1,2-Dichloroethene 為顯著相關，而其餘本次研究所分析污染物濃度均與發炎反應呈正相關。目前尚沒有相關研究探討受污染水體對於人體產生發炎反應之影響，無法明確定義處理後之水樣是否安全，但就本研究結果顯示經電化學處理後之 BTEX 水樣誘導發炎反應之風險較含氯乙烯污染之水樣低。

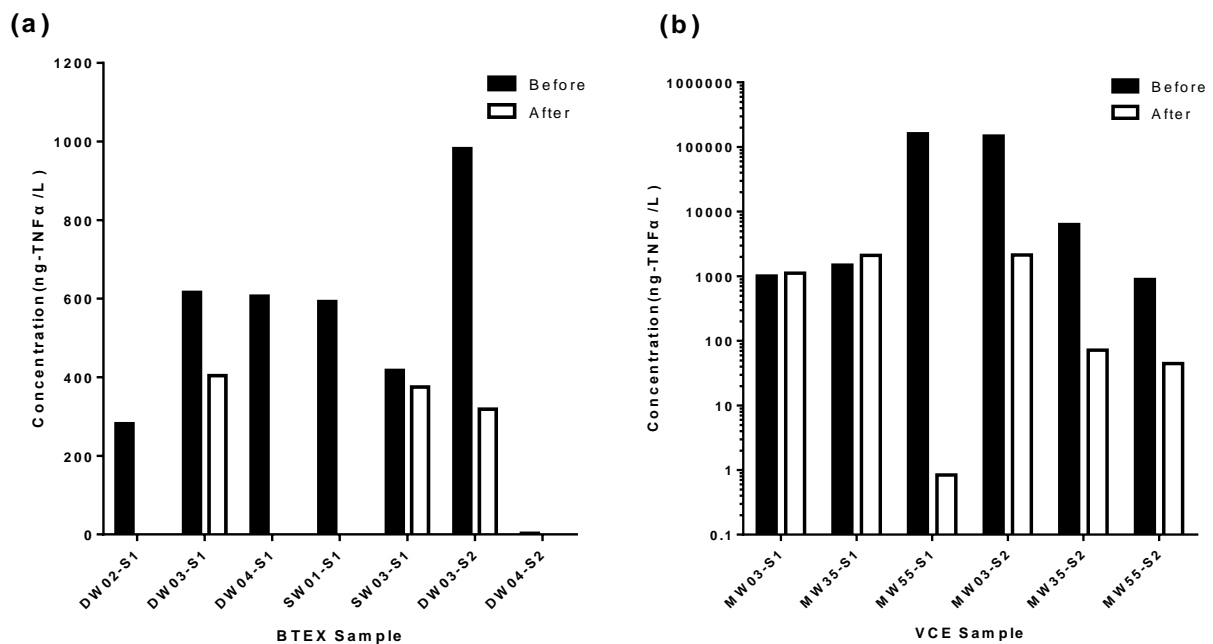


圖 5-13、受污染地下水樣本中 TNF- $\alpha$  反應



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

表 5-18、BTEX Sample 中致癌毒性與化學分析之相關性統計(Spearman's rho)

	發炎反應	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-Xylene	o-Xylene
發炎反應	1.000						
MTBE	r=0.337 p=0.239	1.000					
Benzene	r=0.556* p=0.039	r=0.181 p=0.409	1.000				
Toluene	r=0.612* p=0.020	r=0.617** p=0.002	r=0.289 p=0.181	1.000			
Ethylbenzene	r=0.464 p=0.095	r=0.432* p=0.039	r=0.532** p=0.009	r=0.743** p=0.000	1.000		
m,p-Xylene	r=0.392 p=0.166	r=0.188 p=0.391	r=0.472* p=0.023	r=0.382 p=0.072	r=0.664** p=0.001	1.000	
o-Xylene	r=0.676** p=0.008	r=0.477* p=0.021	r=0.530** p=0.009	r=0.860** p=0.000	r=0.802** p=0.000	r=0.560** p=0.005	1.000

\*p-value<0.05, \*\*p-value<0.01, \*\*\*p-value<0.001

表 5-19、VCE Sample 中致癌毒性與化學分析之相關性統計(Spearman's rho)

	發炎反應	Vinyl chloride	csi-1,2-Dichloroethene	Trichloroethene
發炎反應	1.000			
Vinyl chloride	r=0.101 p=0.754	1.000		
csi-1,2-Dichloroethene	r=0.616* p=0.033	r=0.687* p=0.014	1.000	
Trichloroethene	r=0.556 p=0.060	r=0.021 p=0.949	r=0.379 p=0.224	1.000

\*p-value<0.05, \*\*p-value<0.01, \*\*\*p-value<0.001



## 5-10 結論與建議

1. 利用國外 BDD-P 與國內 BDD-L 作為工作電極，以循環伏安法對三氯乙烯及苯進行電化學特性分析，白金絲為輔助電極、Ag/AgCl 為參考電極，工作電極掃描範圍為 0 V ~ 2.6 V。由結果可知 BDD-P 於 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 並沒有明顯的氧化峰，而在含有 50 ppm 三氯乙烯及苯的溶液中進行掃描時，亦未在 CV 掃描過程中觀察到任何的氧化峰，而之後以 BDD-L 作為工作電極進行 CV 掃描，其結果也與 BDD-P 相似。
2. 本研究第一季水樣經過電化學試驗後之結果顯示 MTBE、Toluene、Chlorobenzene、Ethylbenzene、m,p-Xylene、o-Xylene、1,3-Dichlorobenzene、1,4-Dichlorobenzene 及 1,2-Dichlorobenzene、Vinyl chloride、cis-1,2-dichloroethene 及 Trichloroethene 等化合物濃度均符合地下水污染物管制標準；但在 Benzene 的部分在 SW03-S1、DW02-S1 及 DW03-S1 處理後稍微上升與第二季的 SW03-I-S2 及 DW02-S2 但仍符合地下水污染物管制標準第二類。
3. BTEX 水樣的降解效率依結果顯示，在電化學試驗中 MTBE、Chlorobenzene、Ethylbenzene、1,3-Dichlorobenzene、1,2-Dichlorobenzene、1,4-Dichlorobenzene、Trichloroethene、cis-1,2-dichloroethene 及 Trichloroethene 均符合法規標準之最佳去除效率，而 m,p-Xylene 及 o-Xylene 於第一季電解 2 小時試驗中之去除率僅 69.4%、87.5%，但其在第二季電解 4 小時試驗之去除效率則卻高達 90.3% 及 99%，由上述結果可知增加電解時間可有效提升去除率。
4. 使用國內(SW03-D-S2)與國外(SW03-I-S2)電極分別進行 4 小時的電化學試驗污染物去除效率高達 100%，另外國內電極有少數幾個污染物(1,3-Dichlorobenzene 及 1,2-Dichlorobenzene)在電解試驗完後雖有上升但仍在法規規範內，而國外電極均低於偵測極限。苯的部分在國內外均有觀察到上升之情形疑似其他污染物在電解過程中轉化為中間產物而導致其結果，後續建議可增加或降低電流密度及時間 $\geq 4\text{hr}$ ，藉此探討其成效。
5. TOC 總有機碳的部分降解效率部分，在第二季的部分經電化學氧化法試驗 4 小時國外電極 SW03-I3-S2 從 623 mg/L 降至 28 mg/L (95%)及國內電極 SW03-D2-S2 從 958 mg/L 降至 47 mg/L (95%)為最佳的去除效率，國內外電極均可將污染物礦化，另外再 DW03 及 MW55 去效率達 80%，而 DW02 及 DW04 僅為 76% 及 50%。
6. 國內與國外電極 TOC 去除效率在第一季 2 小時的試驗與第二季 4 小時的試驗中由結果得知 SW03 的部分去除效率均達 90% 以上，DW04 第一季效果比



第二季來得好其原因為水樣導電度僅為 671 us/cm 比第一季的 916 us/cm 降低許多，因此在操作條件將電流及電流密度從第一季的 1.6A 及 0.20 (A/cm<sup>2</sup>) 降至 1A 及 0.125 (A/cm<sup>2</sup>) 因此對水樣的去除效率也會造成影響，另外在初始濃度較高的 MW03 在第一季電解 2 小時試驗中去除效率為 65%，其在第二季將電解試驗增加至 4 小時去除效率為 90%，由此得知隨著電解試驗時間的增加，其污染物的去除效率也隨之增加。

7. 本研究水樣綜合細胞毒性使用 Paired T Test 檢定，經電化學處理苯類污染水樣( $p=0.957$ )及含氯乙烯類污染水樣( $p=0.624$ ) 前後均無明顯之差異。細胞毒性與化學法分析數據進行 spearman's 相關性統計檢定，苯類污染物濃度均呈正相關；含氯乙烯類污染物呈負相關，但皆無顯著。
8. P53 bioassay 致癌毒性分析 BTEX Sample 其經電化學處理前後平均濃度為  $620.27 \pm 471.01$  ng-DOX/L、 $131.78 \pm 150.31$  ng-DOX/L；VCE Sample 處理前後濃度為  $694.72 \pm 587.50$  及  $328.46 \pm 308.60$  ng-DOX/L。其 DOX 濃度與相關文獻比較，本研究樣品 DOX 濃度低於會造成 DNA 損傷及細胞毒性之劑量。且經電化學處理後均有明顯降低( $p<0.05$ )。
9. 本研究水樣使用發炎反應分析(NF- $\kappa$ B bioassay)經電化學處理前後之受污染水樣，其濃度使用 Paired T Test 檢定，BTEX Sample 原平均濃度  $450 \pm 307$  ng-TNF $\alpha$  /L，處理後降低為  $157 \pm 197$  ng-TNF $\alpha$  /L，其反應濃度顯著降低( $p<0.05$ )。而 VCE Sample 處理前後平均濃度為  $52800 \pm 78200$  ng-TNF $\alpha$  /L、 $911 \pm 1020$  ng-TNF $\alpha$  /L，無顯著降低反應濃度( $p=0.165$ )。由分析結果可了解將電化學降解法應用於苯類污染之水樣為可行之整治方法。
10. 本研究將經電化學處理前後之受污染之水樣分別使用三種生物平台分析，多數研究最常使用之 ATP bioassay 處理前後並未有顯著差異，而近一步使用 P53 bioassay、NF- $\kappa$ B bioassay 檢測均於處理後呈降低反應。為此，日後樣品經 ATP bioassay 初步評估細胞毒性後，建議進一步使用其他平台檢測以多方面確定其毒性效應。
11. 當水樣的電導度偏低或目標污染物濃度過低時，較不利於目標污染物及中間產物降解。建議於下年度計畫，進行後續相關實驗。例如，調整電流密度、添加電解質或其他(延長電降解時間)，以利處理後之水質合乎各項規範。





## (六) 參考文獻

- 陳碧慧，2014，電化學氧化降解 78DEET(敵避)之研究，碩士論文，國立屏東科技大學，環境工程與科學系，屏東。
- 袁菁、陳昌億、蔡嘉仁，2011，「雙金屬氧化電極之製備與效能評估-以 SnO<sub>2</sub>/Ti、MnO<sub>2</sub>/Ti、PbO<sub>2</sub>-Co/Ti 為例」，中華民國環境工程學會 2011 土壤與地下水研討會，台南，計畫編號：98-2221-E-390-007。
- 馬英石，1999，超音波程序應用於鄰氯酚以及腐植酸處理之研究，碩士論文，國立交通大學，環境工程研究所，新竹。
- 司洪濤，2003，「氧化技術在高濃度 COD 廢水處理之應用」，經濟部工業局高濃度 COD 廢水處理技術講習會，財團法人台灣產業服務基金會，台北。
- 吳采芳，2012，超音波結合芬頓程序處理廢水中難分解有機物：以化工廠廢水為例，碩士論文，國立交通大學，環境工程研究所，新竹。
- 章日行，2006，以電化學法復育模廠規模之重金屬污染土壤及快速分析土壤重金屬總濃度之研究，行政院國家科學委員會補助專題研究計畫。
- 林宗瑋，2016，應用電動力技術淨化實場汞污染土壤之可行性研究，碩士論文，崑山科技大學，環境工程研究所，台南。
- 吳庭年，徐明逸，2016，以循環模式電解氧化處理地下水三氯乙烯之可行性研究，崑山科技大學，環境工程研究所，台南。
- 林祺偉，2017，水中阿斯巴甜電化學降解之研究碩士論文，國立屏東科技大學，環境工程與科學系，屏東。
- 司洪濤、呂冠霖、黃香玫，2003，「氧化技術在高濃度 COD 廢水處理之應用」，經濟部工業局高濃度 COD 廢水處理技術講習會，財團法人台灣產業服務基金會，台北。
- 袁菁、陳昌億、蔡嘉仁，2011，「雙金屬氧化電極之製備與效能評估-以 SnO<sub>2</sub>/Ti、MnO<sub>2</sub>/Ti、PbO<sub>2</sub>-Co/Ti 為例」，中華民國環境工程學會 2011 土壤與地下水研討會，台南，計畫編號：98-2221-E-390-007。
- 吳孟潔，2011，乙醯氯酚之電氧化研究，碩士論文，國立屏東科技大學，環境工程與科學系，屏東。
- 陳宇軒，2015，過氯酸溶液中 Ce (IV)電再生之研究，碩士論文，國立屏東科技大學，環境工程與科學系，屏東。



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

行政院環保署，2014，行政院環境保護署環署水字第 1030005842 號令修正發。

行政院環保署，2001，地下水污染管制標準。

Brillas, E., Boye, B., Sires, I., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Arias, C., Cabot, P.L., and Comninellis, C., 2004, "Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode," *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 4487– 4496.

Chaplina, B.P., Hubler, D.K., Farrell, J., 2013, "Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes," *Electrochimica Acta*, Vol. 89, pp. 122-131.

Chen, T.S., Yeh, K. J.C., Huang, K.L., 2008, "Anion effects on the electrochemical regeneration of Ce(IV) in nitric acid used for etching chromium," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, pp. 922-928.

Chiang, L.-C., Chang, J.-E., and Wen, T.-C., 1995, "Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate," *Water Research*, Vol. 29, No. 2, pp. 671-678.

García-Espinoza, J.D., Mijaylova-Nacheva, P. and Avilés-Flores, M. (2017). Electrochemical Carbamazepine Degradation: Effect of the Generated Active Chlorine, Transformation Pathways and Toxicity. *Chemosphere*.

Green, R., Broadwin, R., Malig, B., Basu, R., Gold, E.B., Qi, L., Sternfeld, B., Bromberger, J.T., Greendale, G.A., Kravitz, H.M., Tomey, K., Matthews, K., Derby, C., Jackson, E.A., Green, R. and Ostro, B. (2016). Long- and Short-Term Exposure to Air Pollution and Inflammatory/Hemostatic Markers in Midlife Women. *Epidemiology (Cambridge, Mass.)* 27: 211-220.

Guo L, Li X, Chen G., 2010, *Techniques of Electrode Fabrication*. Springer.

Jasmann, J.R., Gedalanga, P.B., Borch, T., Mahendra, S. and Blotevogel, J. (2017). Synergistic Treatment of Mixed 1,4-Dioxane and Chlorinated Solvent Contaminations by Coupling Electrochemical Oxidation with Aerobic Biodegradation. *Environmental Science & Technology* 51: 12619-12629.

Korbahti, B.K. and Demirbiken, P. (2017). Electrochemical Oxidation of Resorcinol in Aqueous Medium Using Boron-Doped Diamond Anode: Reaction Kinetics and Process Optimization with Response Surface Methodology. *Front Chem* 5: 75.

Madsen, H. T., Søgaaard, E. G., and Muff, J., 2014, "Study of degradation intermediates



- formed during electrochemical oxidation of pesticide residue 2,6-dichlorobenzamide (BAM) at boron doped diamond (BDD) and platinum–iridium anodes," *Chemosphere*, Vol. 109, No. Supplement C, pp. 84-91.
- Oturan, M.A., Oturan, N., Lathitte, C., and Trevin, S., 2001, "Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 507, pp. 96-102.
- Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., and Oturan, M. A., 2008, "Propham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency," *Water Research*, Vol. 42, No. 12, pp. 2889-2898.
- Palma, E., Daghighi, M., Franzetti, A., Petrangeli Papini, M. and Aulenta, F. (2017). The Bioelectric Well: A Novel Approach for in Situ Treatment of Hydrocarbon-Contaminated Groundwater. *Microbial biotechnology*.
- Radić, S., Crnojević, H., Vujčić, V., Gajski, G., Gerić, M., Cvetković, Ž., Petra, C., Garaj-Vrhovac, V. and Oreščanin, V. (2016). Toxicological and Chemical Assessment of Arsenic-Contaminated Groundwater after Electrochemical and Advanced Oxidation Treatments. *Science of The Total Environment* 543: 147-154.
- Ridruejo, C., Centellas, F., Cabot, P.L., Sirés, I. and Brillas, E. (2018). Electrochemical Fenton-Based Treatment of Tetracaine in Synthetic and Urban Wastewater Using Active and Non-Active Anodes. *Water Research* 128: 71-81.
- Tröster, I., Fryda, M., Herrmann, D., Schäfer, L., Hänni, W., Perret, A., Blaschke, M., Kraft, A., and Stadelmann, M., 2002, "Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes," *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, No. 3, pp. 640-645.
- Tsou, T.-C., Liou, S.-H., Yeh, S.-C., Tsai, F.-Y. and Chao, H.-R. (2013). Crucial Role of Toll-Like Receptors in the Zinc/Nickel-Induced Inflammatory Response in Vascular Endothelial Cells. *Toxicology and Applied Pharmacology* 273: 492-499.
- Xiang, P., Liu, R., Sun, H., Han, Y.-H., He, R., Cui, X. and Ma, L. (2016). Molecular Mechanisms of Dust-Induced Toxicity in Human Corneal Epithelial Cells: Water and Organic Extract of Office and House Dust.
- Xing, Y.-F., Xu, Y.-H., Shi, M.-H. and Lian, Y.-X. (2016). The Impact of Pm2.5 on the



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

- Human Respiratory System. *Journal of Thoracic Disease* 8: E69-E74.
- Yang, Y., Lu, Y., Wu, Q.Y., Hu, H.Y., Chen, Y.H., Liu, W.L., 2015. Evidence of ATP assay as an appropriate alternative of MTT assay for cytotoxicity of secondary effluents from WWTPs. *Ecotoxicology and environmental safety* 122, 490-496.
- Zheng, Y., Su, W., Chen, S., Wu, X., and Chen, X., 2011, "Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-RuO<sub>2</sub>/α-PbO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> electrodes for pollutants degradation," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 174, No. 1, pp. 304-309.
- Oturan, M.A., Oturan, N., Lathitte, C., and Trevin, S., 2001, "Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 507, pp. 96-102.
- Oturan, N., Wu, J., Zhang, H., Sharma, V.K., Oturan, M.A., 2013, "Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials," *Appl. Catal. B Environ.* 140-141, pp.92-97.
- Yapeng, He., Weimin, Huang., Rongling, Chen., Wenli, Zhang., Haibo, Lin., Hongdong, Li., 2015, "Anodic oxidation of aspirin on PbO<sub>2</sub>, BDD and porous Ti/BDD electrodes: Mechanism, kinetics and utilization rate" *Separation and Purification Technology*, Vol. 156, Part 2, pp. 124-131.
- Jasmann, J.R., Gedalanga, P.B., Borch, T., Mahendra, S. and Blotevogel, J., 2017 "Synergistic Treatment of Mixed 1,4-Dioxane and Chlorinated Solvent Contaminations by Coupling Electrochemical Oxidation with Aerobic Biodegradation" *Environmental Science & Technology* 51: 12619-12629.
- Palma, E., Daghighi, M., Franzetti, A., Petrangeli Papini, M. and Aulenta, F., 2017 "The Bioelectric Well: A Novel Approach for in Situ Treatment of Hydrocarbon-Contaminated Groundwater" *Microbial biotechnology*.
- Radić, S., Crnojević, H., Vujčić, V., Gajski, G., Gerić, M., Cvetković, Ž., Petra, C., Garaj-Vrhovac, V. and Oreščanin, V., 2016 "Toxicological and Chemical Assessment of Arsenic-Contaminated Groundwater after Electrochemical and Advanced Oxidation Treatments" *Science of The Total Environment* 543: 147-154.
- Chiang, L.-C., Chang, J.-E., and Wen, T.-C., 1995, "Indirect oxidation effect in



- electrochemical oxidation treatment of landfill leachate," *Water Research*, Vol. 29, No. 2, pp. 671-678.
- J. Mora-Gomez., E. Ortega., S. Mestre., V. Pérez-Herranz., M. García-Gabaldóna., 2018, "Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO<sub>2</sub> ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane" *Separation and Purification Technology*.
- Silva, T.A., Pereira, G.F., Fatibello-Filho, O., Eguiluz, K.I.B., Salazar Banda, G. R., 2016, " Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode " *J. Electroanal. Chem.* 769, pp. 28 -34.
- 21 Chiang, L.-C., Chang, J.-E., and Wen, T.-C., 1995, "Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate," *Water Research*, Vol. 29, No. 2, pp. 671-678.
- Zheng, Y., Su, W., Chen, S., Wu, X., and Chen, X., 2011, "Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-RuO<sub>2</sub>/α-PbO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> electrodes for pollutants degradation," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 174, No. 1, pp. 304-309.
- Madsen, H. T., Søgaaard, E. G., and Muff, J., 2014, "Study of degradation intermediates formed during electrochemical oxidation of pesticide residue 2,6-dichlorobenzamide (BAM) at boron doped diamond (BDD) and platinum-iridium anodes," *Chemosphere*, Vol. 109, No. Supplement C, pp. 84-91.
- Nowak E1, Kammerer S1, Küpper JH1.
- Nowak E1, Kammerer S1, Küpper JH1. ATP-based cell viability assay is superior to trypan blue exclusion and XTT assay in measuring cytotoxicity of anticancer drugs Taxol and Imatinib, and proteasome inhibitor MG-132 on human hepatoma cell line HepG2.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, A., Poullos, I., Mantzavavinos, D., Chem, J., *Technol. Biotechnol.*, 2008, pp769-776.
- Panizza, M., Cerisola, G., Zinger, D.V., *Advances in Chemistry Research*, vol. 2, Nova Science, New York, United States (2006), pp. 1-38.
- Cardarelli, F., *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference* (2nd ed.), Springer-Verlag London Limited, London, United Kingdom (2008).



應用電化學氧化法及生物毒性篩檢技術  
於受含氯乙烯及苯類污染地下水現地整治可行性研究

- Silva, T.A., Pereira, G.F., Fatibello-Filho, O., Eguiluz, K.I.B., Salazar Banda, G.R., 2016, "Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode," *J. Electroanal. Chem.* 769, pp. 28-34.
- García-Espinoza, J.D., Mijaylova-Nacheva, P. and Avilés-Flores, M. (2017). Electrochemical Carbamazepine Degradation: Effect of the Generated Active Chlorine, Transformation Pathways and Toxicity. *Chemosphere*.
- Korbahti, B.K. and Demirbiken, P., 2017, "Electrochemical Oxidation of Resorcinol in Aqueous Medium Using Boron-Doped Diamond Anode: Reaction Kinetics and Process Optimization with Response Surface Methodology" *Front Chem* 5: 75.
- Mohamed, El., Khames, Saad., Nejmeddine, Rabaaoui., Elimame, Elaloui ., Younes, Moussaoui., 2016, "Mineralization of p-methylphenol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode" *Separation and Purification Technology*, vol.171, pp 157-163.
- Murugananthan, M., Yoshihara, S., Rakuma, T., Uehara, N., Shirakashi, T., 2007, "Electrochemical degradation of 17-estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode" *ScienceDirect*, pp.3242-3249.
- Garcia-Gomez, C., Drogui, P., Zaviska, F., Seyhi, B., Gortares-Moroyoqui, P., Buelna, G., Neira-Saenz, C., Estrada-alvarado, M., Ulloa-Mercado, RG., 2014, "Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/BDD electrodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp.1-10.
- Morched, Hamza., Ridha, Abdelhedi., Enric, Brillas., Ignasi, Sires., 2009, "Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp.41-50.
- Nelly, Flores., Farbod, Sharif., Nael, Yasri., Enric, Brillas., Ignasi, Sirés., Edward, P.L.Roberts., 2018, "Removal of tyrosol from water by adsorption on carbonaceous materials and electrochemical advanced oxidation processes" *Chemosphere*, vol. 201, pp. 807 – 815.
- Tacar O, Sriamornsak P, Dass CR. Doxorubicin: an update on anticancer molecular action, toxicity and novel drug delivery systems. *J Pharm Pharmacol*. 2013; 65:157–170.





- Zhao L, Zhang B. Doxorubicin induces cardiotoxicity through upregulation of death receptors mediated apoptosis in cardiomyocytes. *Sci Rep*. 2017; 7:44735.
- Rocha VC, França LS, de Araújo CF, Ng AM, de Andrade CM, Andrade AC, Santos Ede S, Borges-Silva Mda C, Macambira SG, Noronha-Dutra AA, Pontes-de-Carvalho LC. Protective effects of mito-TEMPO against doxorubicin cardiotoxicity in mice. *Cancer Chemother Pharmacol*. 2016; 77:659–62.
- Kobashigawa LC, Xu YC, Padbury JF, Tseng YT, Yano N. Metformin protects cardiomyocyte from doxorubicin induced cytotoxicity through an AMP-activated protein kinase dependent signaling pathway: an in vitro study. *PLoS One*. 2014; 9:e104888.
- Wang S, Konorev EA, Kotamraju S, Joseph J, Kalivendi S, Kalyanaraman B (2004) Doxorubicin induces apoptosis in normal and tumor cells via distinctly different mechanisms. Intermediacy of H(2)O(2)- and p53-dependent pathways. *J Biol Chem* 279(24):25535–25543. doi:10.1074/jbc.M400944200
- Xin Jiang, Yaqiong Hong, Di Zhao, Xinxin Meng, Lijing Zhao, Yanwei Du, Zan Wang, Yan Zheng, Lu Cai, Hongyu Jiang. Low dose radiation prevents doxorubicin-induced cardiotoxicity. *Oncotarget*, 2018, Vol. 9, (No. 1), pp: 332-345.
- Ting Zhang, Wan Hong He, Ling Lin Feng, Hao Guang Huang. Effect of doxorubicin-induced ovarian toxicity on mouse ovarian granulosa cells. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 86 (2017) 1-10.