

行政院環境保護署

103 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

以新穎光催化技術處理地下水中三氯乙烯之先期研究

期末報告

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位：國立屏東科技大學／環境工程與科學系

計 畫 主 持 人：陳冠中 副教授

計 畫 執 行 期 間：102年11月25日起至

103年11月24日

中 華 民 國 103 年 11 月 印 製

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

計畫成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

- ☒ 達成目標
- ☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）
- ☐ 實驗失敗
- ☐ 因故實驗中斷
- ☐ 其他原因

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐已發表____篇； ☐未發表之文稿____篇； ☒撰寫中 1 篇；☐無

專利：☐已獲得____件； ☐申請中____件； ☒無

技轉：☐已技轉； ☐洽談中； ☒無

其他：（100 字為限）

3. 本研究將光纖運用於光催化處理程序，使用現有的觸媒覆鍍技術，將光觸媒覆鍍於光纖表面上，以具有省電與發光效率佳之發光二極體(LED)作為光源進行光催化，評估其對於常見於地下水污染場址之三氯乙烯(TCE)處理效果。本先期研究針對不同之處理條件進行初步探討，包括：分析所使用之兩種觸媒(TiO_2 與 ZnO)特性，以 SEM 觀察光纖表面之觸媒覆鍍情形，量測其能隙與吸收波長大小，和進行等溫吸附試驗。同時評估本處理技術在不同條件下對於污染物去除效率之變化，找出光纖最佳光觸媒覆鍍次數、分析 TCE 起始濃度和溶液 pH 值對於處理效果之影響，而氫氧自由基生成效率($R_{\text{OH,UV}}$)之分析將用於評估此系統產生之光催化效率。最後，本研究使用不同之 LED 光照強度，探討其對於光催化效率之影響，並以模擬土壤進行實驗，探討本技術於實際應用上之處理效果。此外，藉由總有機碳分析與氯離子分析，以了解光催化之礦化效果與三氯乙烯降解效率。此技術預期可以運用於現場整治，將光纖延伸至難以整治之污染場址，解決現有離地與現地處理成本高與程序複雜之缺點。

摘要

本研究以新穎光催化技術處理地下水中三氯乙烯(TCE)，探討在不同操作條件下對於處理水中 TCE 之影響。研究利用高導光特性之塑膠光纖搭配浸鍍技術，將商業化光觸媒覆鍍於光纖表面製成覆膜光纖。研究先於水相條件下進行測試，實驗結果發現，光纖光觸媒覆鍍次數增加會降低光催化效率。光照強度增強以及處理時間增加皆有助於光催化效率的提升。另外，在不同 pH 之操作條件下發現，溶液中含有較多 OH^- 時，較容易生成強氧化力之氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)。實驗進一步以對氯苯甲酸(pCBA)作為 $\cdot\text{OH}$ 之探針(probe)進行氫氧自由基轉換濃度($R_{\text{OH,UV}}$)分析，結果發現，在 pH10 之氫氧自由基轉換效率最佳。實驗選用之觸媒則分析能隙與吸收波長。另一方面，系統之光催化反應動力模式則以 L-H 模式(Langmuir-Hinshelwood model)進行探討。

本實驗並分別使用屏科大土壤和石英砂填充之土壤管柱，進行模擬受 TCE 污染地下水之光纖光催化試驗。實驗結果顯示，含有機物之屏科土壤會抑制光催化效率。如果使用較高光照強度之 LED 作為光源時，可以提高 $R_{\text{OH,UV}}$ 效率。土壤管柱進行不同深度地下水取樣分析時發現，結果是以靠近燈源處之光催化效率最佳。實驗最後以氯離子生成濃度與總有機碳去除效率評估光催化效率，結果皆證明光催化處理程序可提升 TCE 之去除效率，其中又以 TiO_2 觸媒之光催化效率最佳。

Abstract

This study used a novel photocatalytic technology to treat trichloroethylene (TCE) in groundwater. The effect of photocatalysis of groundwater containing TCE under different operating conditions and its treatment efficiency were investigated. Plastic optical fibers coated with two commercialized photocatalysts on their surface were used in this study. The treatment of TCE in aqueous phase was conducted as the pre-test of the treatment of modeling groundwater in a soil column. The experimental results showed that the photocatalytic efficiency decreased as the number of coating of catalyst increased. Higher light intensity and treatment time resulted in higher photocatalytic efficiency. Furthermore, a great amount of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) was generated at alkaline pH conditions due to the higher concentration of OH^- existed in water samples. The para-chlorobenzoic acid (*p*CBA) was used to experimentally determine hydroxyl radical exposure per UV fluence ($R_{\text{OH,UV}}$) from the photocatalytic reaction under different operating conditions. The results showed that pH10 is the optimal pH to generate hydroxyl radicals. The energy gap of two catalysts and their specific absorption wavelength were also determined. The L-H photocatalytic reaction kinetic model (Langmuir-Hinshelwood model) was applied and discussed.

Soil columns containing test media (NPUST soil and quartz sand) were used in fiber optic catalysis to simulate the treatment of groundwater contaminated by TCE. Experimental data demonstrated that the NPUST soil containing organic matter inhibited the photocatalytic efficiency. The enhancement of light intensity promoted the value of $R_{\text{OH,UV}}$, which indicated that the formation of hydroxyl radicals was stimulated. Three sampling ports of the soil column with different depths were used to evaluate the effective length of optical fibers. The results showed that the efficiency of photocatalysis decreased as the optical fiber far away from the light source. Finally, the concentration of chloride ions generated after photocatalysis and the TOC removal efficiency were investigated. The results showed that photocatalysis through optical fibers can effectively decrease the concentration of TCE, and optical fibers coated with TiO_2 catalysts showed better photocatalytic efficiency than ZnO catalysts.

第一章 前言

1.1、研究緣起

近年來地下水污染相關議題備受關注，然而目前現有針對地下水處理整治處理技術，僅限於運用現地與離地處理。現地處理方法係利用加藥方式去除有機污染物，但是最佳的加藥劑量不易控制，劑量使用太少有機污染物去除效果差，倘若添加過多劑量時，容易發生 2 次污染。而離地處理法，主要是將受污染之地下水抽移至廢水廠處理，利用專業的廢水處理技術去除有機污染物，但是相對的其處理成本昂貴，無法廣泛的應用。因此，我們希望能開發新處理技術，不僅不需添加化學藥劑，以及能夠在現地大規模的使用，並且其處理技術亦具有良好的處理效果與低價的處理成本。

光催化技術係利用光之能量來使觸媒價軌域能帶和傳導能帶間發生電子轉移，進而產生電子-電洞對(conduction-band electron and valence-band hole)，在水中時，將會使觸媒附近之水分子或游離出的氫氧根離子(OH⁻)產生氫氧自由基(OH radicals, \cdot OH)，這些氧化力極強的氫氧自由基可以有效的礦化或是分解水中的化學物質。並且，在這十年來受惠於光觸媒製備技術提升而有跳躍性之發展。迄今為止，以發展出許多的覆鍍技術，包括了含浸法(impregnation)、浸鍍法(dip coating)與濺鍍法(sputtering)，這些光觸媒覆鍍技術顛覆傳統光觸媒須使用奈米等級之粉狀光觸媒，才可獲得較好處理效果之迷失。此外，將光觸媒覆鍍於固態載體上，亦可免除額外增設處理設備，回收逸散至處理水中的光觸媒。而光纖技術近年來被大量運用於電信工程用於資訊傳輸，主因看重於光纖具有高導光特性，能有效的傳遞延伸光能量。若能進一步將光纖應用於光催化反應，利用現有的覆鍍技術，將光觸媒覆鍍於光纖表面上形成覆膜光纖後，埋入受污染之地下水層，搭配節能 LED 光照進行光催化反應，以達到去除污染物之效果。除此之外，由於台灣南部長時間日照的特性，非常適合本技術之發展和應用，相對提高發展結合 LED 與覆膜光纖反應系統處理地下水污染物之可行性。

1.2、研究目的

本研究計畫目的，係開發適合現地處理之 LED-覆膜光纖處理技術，能直接應用於污染場址，以現地處理之工法處理遭受三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)污染地下水之可行性先期研究。以下幾點為本實驗之主要目的：

1. 開發新穎光催化處理技術，將光觸媒覆鍍於光纖後，埋入受污染之土壤地下水層中，並以 LED-UVA 為光源，測試光催化反應氧化地下水中 TCE 之效果。
2. 評估在不同操作條件下，光催化反應系統產生 $\cdot\text{OH}$ 濃度。
3. 探討不同操作因子，對於 TCE 降解效果之影響。
4. 評估最佳化條件之結合 LED 與覆膜光纖反應系統處理地下水 TCE 之可行性。

第二章 文獻回顧

2.1、三氯乙烯

2.1.1、特性與應用

TCE 最早係由英國帝國化學工業公司發展出來作為麻醉劑之用，其肝毒性較三氯甲烷(chloroform)低，且沒有乙醚(ether)的辛辣和可燃性(Wikipedia, 2013)。TCE 分子式為 C_2HCl_3 ，分子量 131.40，密度 1.4649，溶點為 $-73^{\circ}C$ 、沸點為 $87^{\circ}C$ ，屬於不易揮發之有機污染物，在水中溶解度為 1,100 mg/L，基本資料和物化特性彙整如表 1 (USEPA, 2001)。

像 TCE 這一類的含氯有機溶劑，在工業上常應用於脫脂、電子零件清洗及乾洗等製程中，或用於咖啡製作過程中去除咖啡因、以及用作為一些殺蟲劑(pesticides)、樹脂(resins)、顏料(paints)、油漆、印刷油墨、工業塗料、脫漆劑、潤滑油、膠粘劑中之成分，應用之產業別包括電子，國防，化工，鐵路，汽車，船，製鞋，食品加工，紡織，乾洗等行業(Doherty, 2000a)。TCE 本身不具有腐蝕性(noncorrosivity)、且具不燃性和便於回收利用，因此在許多製程上很受歡迎(Doherty, 2000b)。

由於 TCE 比重高於水，被歸類為重質非水相液體(dense non-aqueous phase liquid, DNAPL)，一旦進入到土壤和地下水中，將存在於地下水層的底部，其在地下水層中的移動困難，或溶解度不高，長期存在於地下水中可能造成生物累積(bioaccumulate)和濃縮(bioconcentrate)作用，而難以整治(Caliman et al., 2011)。此類常見之污染物尚包括四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)、二氯甲烷(methylene chloride)、氯仿(chloroform)及酚(phenol)等。

表 1、三氯乙烯(TCE)基本資料和物化特性 (USEPA, 2001)

| | |
|-------------------------------------|---|
| CAS No. | 79-01-6 |
| Synonyms | 1-chloro-2,2-dichloroethylene; ethene, trichloro-acetylene trichloride, TCE |
| Trade Names | Chlorylea, Chlorylen, CirCosolv, Crawhaspol, Dow-Tri, Dukeron, Per-A-Chlor, Triad, Trial, TRI-Plus M, Vitran, Perm-A-Chlor (and others) |
| Molecular Formula | C_2HCl_3 |
| Molecular Weight | 131.40 |
| Boiling Point | 87°C |
| Melting Point | -73°C |
| Density | 1.4649 @ 20°C /4°C |
| Spectroscopy Data | Sadtler Ref. Number: 185; Max. Absorption: less than 200 nm (vapor); Index of refraction: 1.4773 @ 20°C /D; IR: 62. |
| Solubility | 1,100 mg/l water at 25°C |
| Volatility | Vapor Pressure: 19.9 mm Hg @ 0°C; 57.8 mm Hg @ 20°C. Vapor Density: 4.53 (air = 1) |
| Stability | Relatively stable in air; unstable in light and moisture. |
| Reactivity | Incompatible with strong caustics and alkalis; chemically-active metals such as barium, lithium, sodium, magnesium, titanium, and beryllium |
| Octanol/Water Partition Coefficient | log Kow = 2.29 |

2.1.2、健康風險

TCE 在過去已經有許多的研究報告顯示，當民眾經由呼吸、攝食、飲水、皮膚接觸、或是長期的居住環境或工作場所接觸，可能會造成中樞神經病變，且具有致癌性和致基因突變性(IARC, International Agency for Research on Cancer)。在一份美國國家科學研究委員會 2006 年的報告「Assessing the Human Health Risks of Trichloroethylene」中亦指出，TCE 為一種致癌性(carcinogenic)、神經系統(neurological)和生殖(reproductive)毒素。與 TCE 短時間、低濃度的接觸，可能對人體器官造成過敏現象或產生刺激感，一旦受到高濃度的接觸，不論是吸入、食入、或是長期暴露，則可能造成人體臟器或神經系統之傷害。

Goldberg 等學者(1990)在美國西南部進行流行病學研究時發現，如果父母親居住在受到 TCE 污染的地區或在使用 TCE 的場所工作至少 1 個月，或是母親懷孕的頭三個月在上述場所居住或工作，攝取當地的飲用水，則 TCE 造成之影響與心臟病發病率和畸形兒出生率呈現正相關。該研究調查也顯示，受到 TCE 污染的水井，其水中 TCE 濃度高達 239 ppb，而這些 TCE 係由使用 TCE 作為導彈零件去脂之工廠所排放出來。Saillehfait 等學者(1995)亦發現，當使用全胚胎(whole embryo)暴露在 TCE 或相關化合物(包括代謝物)之環境下，會造成胚胎發育異常或毒性。Johnson 等學者(1998)的研究則顯示，TCE 的代謝分解產物可能會導致哺乳動物的心臟畸形(Johnson et al., 1998)。Sonnenfeld 學者(1998)則評估居住在受到 TCE 污染水井社區對於母親和嬰兒的影響，調查 1968 年到 1985 年之間嬰兒出生和之後的健康情形，發現社區的水井中，TCE 的濃度曾有一段時期高達 1,400 ppb。而 Bove 等學者則在統計過去的許多研究案例發現，當居民使用受到 TCE 污染的水源，會導致出生孩童心臟的缺損(Bove et al., 2002)。

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

表 2、氯化碳氫化合物地下水污染管制標準

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

單位：mg L⁻¹

2.1.3、污染情形

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

1,2,4-trimethylbenzene 和 PCE 最常被發現。1.2%的樣品中，VOC 濃度超過 MCLs 之管制標準，這些 VOCs 包括了 dibromochloropropane、1,2-dichloropropane、ethylene dibromide、PCE、TCE 和 1,1 -dichloroethene (Rowe et al., 2007)。

而從目前環保署土污基管會的統計資料顯示(列管場址查詢)，目前在國內列管的 2870 筆資料中，屬於地下水有機污染物污染之列管場址共計有 162 處，其中 126 處為有機污染物所造成。再進一步統計調查有機污染物之種類發現，以鹵烯類之有機污染佔最大宗 37%，共計 47 處，其中 TCE 污染物被檢測出濃度範圍為 0.05 ~ 17 mg/L。因此，本研究以 TCE 作為目標污染物進行研究調查。

2.2、地下水污染處理技術

傳統處理方法上對於 TCE 的去除，多半採用 pump-and-treat 的方法。Linek 等學者(1998)使用粒狀活性碳(granular activated carbon, GAC)處理地下水中的 TCE，但是 GAC 僅有吸附 TCE 的作用，並無法分解 TCE，且 GAC 必須頻繁更換導致成本太高而不經濟。同時，如果使用 GAC 吸附或是使用氣提(air-stripping)的方式處理 TCE 的話，並沒有辦法真正的解決 TCE 污染問題，而只是將污染物轉到另一個相而已(National Research Council, 2005)。

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

以氧化處理技術為例，過去在國內的相關研究上，以臭氧化技術運用在土壤和地下水污染整治的研究並不多見。然而，從國外學者發表的研究成果

可以發現，對於具有穩定性、水中溶解度低、低揮發性和高分子量等之污染物，如 PAEs 和 PAHs，則 O_3 處理為一可行之處理技術(Masten and Davies, 1997; Choi et al., 2002; Kim and Choi, 2002; Kong et al., 2003; Goi and Trapido, 2004; Haapea and Tuhkanen, 2006; O'Mahony et al., 2006; Javorska et al., 2009)。Masten 和 Davies(1997)以 O_3 處理受 PAHs 污染之土壤，目標污染物-菲(phenanthrene)和芘(pyrene)之去除率最高分別可達 95% 和 91%。Choi 等人(2002)研究 O_3 在土壤中之傳輸效果，研究結果顯示， O_3 可以去除不飽和土壤中的 phenanthrene 和柴油有機污染物。Kim 和 Choi (2002)研究以 O_3 處理不飽和土壤中的非揮發性 PAHs，在報告中指出，雖然 O_3 可以有效的處理土壤中的 phenanthrene，但是 O_3 傳輸的範圍受到土壤中有機質含量的影響。Goi 和 Trapido (2004)指出， O_3 氧化和 Fenton 法都可以有效的處理受 PAHs 污染的土壤。Haapea 和 Tuhkanen (2006)使用整治列車方法，以土壤沖洗、臭氧化接續生物處理的方法處理受 PAHs 污染的土壤，對於 PAHs 土壤含量 1200 mg/kg 進行整治處理之後，去除率可以達到 90%，並且符合土壤污染的處理標準。O'Mahony 等人(2006)的研究也顯示， O_3 處理效果與土壤的性質和成分有關，當土壤中水分含量越低時， O_3 對於土壤中的 PAHs 去除效果越好，土壤中黏土成分越高也會降低 O_3 處理效果，最佳處理效果可以達到 85%。Javorska 等人(2009)以 O_3 處理受多氯聯苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)，研究結果顯示， O_3 能夠有效的處理剛受到 PCBs 污染的土壤，同時土壤中有機質含量較少時，處理效果越佳，本研究亦認為以 O_3 進行 PCBs 土壤污染處理是一環境友善的整治技術(environmental friendly remediation technology)，因為在研究中發現，處理過程中，植物的生長並沒有受到影響，但是土壤的有機質含量和 pH 值有些許改變。

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

Fujita 等學者(2004)使用 high silica zeolites ($SiO_2/Al_2O_3 = 30$ and 3000)和

O₃處理水中的 TCE，結果發現，silica zeolites 可以有效吸附 TCE 和 O₃，並且促進 TCE 之氧化分解反應。Rashid 和 Sato (2012)利用紫外光(ultraviolet, UV)和超音波(ultrasound, US) 處理以 0.761 mM TCE 和 0.603 mM PCE 配製而成之模擬地下水，將總 VOCs 濃度控制在 100 mg/L，處理結果發現，對於 TCE 和 PCE 之處理效果依序為 UV/US > UV > US，其中，以 UV/US 對 TCE 之去除效果在 30 分鐘左右可達到 70%，對於 PCE 可以達到 87%。Alcantara-Garduno 等學者(2008)則發現，以醋酸(acetic acid)沖洗和 O₃ 氧化處理，可以有效去除土壤中的 TCE。當土壤中腐植酸(humic acid)濃度低於 8 mg/L 時，TCE 可以在 0-25%濃度的醋酸溶液中被 O₃ 分解。

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

陳志榮(2003)以不同的介面活性劑(Tween 80, TX100, SDS)進行土壤淋洗試驗，探討處理受 TCE 污染之石英砂和地下水層砂之效果。實驗結果顯示，在含有 1%及 3% TCE 之石英粗砂與細砂中，以 1%淋洗劑淋洗管柱中之 TCE，回收率以 TX100 為最佳，若改用地下水層粗砂及細砂，則以 Tween8

為最佳，顯示在不同的受污染介質中，必須要考量採用適合的淋洗劑。劉嘉庭等學者(2011)則研發可緩慢釋放碳源及營養鹽之乳化型釋碳基質，結合生物透水性反應牆進行現地處理，加強場址內 TCE 之生物還原脫氯作用。研究結果發現，其研發之乳化型釋碳基質具有長時效供應現地微生物生長基質功能，可以加強還原脫氯效率，達到在污染場址降解 TCE 之目的。張書奇和楊書豪(2012)兩位學者研究以椰子油混合棕櫚油包覆奈米過氧化鈣，成功地在管柱中傳輸並去除 TCE，顯示當乳化液在土壤地下水中傳輸時能將通過路徑與附近之 TCE 重新分布至乳化液中，可增加 TCE 之生物可及性及可能之更佳直接回收去除率。

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

2.3、光催化處理技術

光催化處理技術化為高級氧化程序(advanced oxidation processes, AOPs)其中之一，已被廣泛地運用於環境清潔作用上，促使有害或有毒物質加速反應成為穩定且無害之物質。光催化所使用之光源依波長的不同，大致上可以分為 UVA、UVB 和 UVC 三種，然而在近年來，LED 因其光源體積小、使用壽命長、耗電量低、發光效率高、耐震性及單色性佳等優點，成為光催化使用的光源考量之一，近年來對於 TCE 光催化處理研究之論文發表，有逐年增加之趨勢，研究對象主要以氣相中之 TCE 污染物為主，水相中的討論及研究較少。本研究之新穎 LED-覆膜光纖技術與傳統地下水處理技術比較如表 3 所示。

表 3、新穎 LED-覆膜光纖技術與傳統地下水處理技術比較

| | 新穎 LED-覆膜光纖 | 傳統地下水處理技術 |
|------------|-------------|-----------|
| 費用 | 較低 | 較高 |
| 有效延伸至各處理場址 | 可 | 不可 |
| 二次污染風險 | 較低 | 較高 |
| 使用化學藥劑 | 無 | 有 |
| 開挖面積 | 極小 | 大 |
| 技術成熟度 | 相關影響尚需探討 | 高 |

Mohseni 學者(2005)將二氧化鈦(Titanium dioxide, TiO_2) Degussa P25 覆鍍在二氧化矽微粒的表面,以不同波長之 UV 光線(254 nm、365 nm 或 185/254 nm)照射含有 TCE 之氣體,探討光解(photolysis)和光催化(photocatalysis)對於氣相中 TCE 之去除效果。研究結果發現,使用光觸媒可以得到最大的 TCE 去除效果($6 \text{ kg TCE/m}^3/\text{hr}$),以 O_3 配合 UV 光解亦可達到相同之處理效率, TCE 處理後所產生之主要副產物為光氣(phosgene, COCl_2)和氯乙醯氯(dichloroacetyl chloride, DCAC)。但是,當使用光催化處理時,則無 DCAC 產生,但是有微量的 chloroform 和 carbon tetrachloride 被偵測到。

Rashid 和 Sato 兩位學者(2011)探討以 UV 和 US 處理模擬地下水中之 TCE、PCE 和 TCA 時發現,以結合 UV 和 US 的處理效果為最佳,並且在 26 分鐘就可以達到最好的處理效果,對於 TCE 之去除效率分別為 UV 47%、US 8%和 UV/US 55%。Parshetti and Doong (2011)兩位學者則以 Fe/TiO_2 作為光觸媒,探討在有鎳的存在下以 UV 光催化去除 TCE 和二氯酚(Dichlorophenol, DCP)。研究結果發現,在實驗條件下,TCE 和 DCP 皆能夠有效地脫氯,且其效率優於使用奈米零價鐵。加氫脫氯反應(hydrodechlorination)和 $\cdot\text{OH}$ 連鎖反應為主要的脫氯機制,鎳的存在加強了 TCE 和 DCP 的光脫氯作用。學者 Suarez 等人(2011)則提出相對溼度的大小,會影響 TCE 光催化的降解效果。

Seyama 等學者(2012)以 TiO_2 和 WO_3 作為光觸媒,進行 TCE 降解之動力學研究,銳鈦礦奈米晶體的 TiO_2 大小約 3.9 nm, WO_3 則為 17.6 nm 大小

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

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

在光催化技術之發展上，除了各式的光反應器之外，過去 10 年來，隨著光纖材料的發展，也開始有些學者將光纖應用到光催化反應上。目前之光纖應用在光催化反應，仍以氣相介質處理為多，根據近幾年的研究顯示，以光纖製作之光反應器多半應用在溫室氣體 CO_2 處理之研究。Nguyen 和 Wu 兩位學者(2008) 利用光纖反應器，探討將 CO_2 轉化為 碳氫化合物，作為一種新的可再生能源。他們將 Cu-Fe/TiO_2 觸媒覆鍍在光纖(optical fibers)表面，以 UVA 和 UVC 之波長作為光源，讓 UV 光通過光纖的傳送，到達光催化反應之觸媒表面，在反應的過程之中，空氣中所存在的 CO_2 和 H_2O 反應生成甲烷(methane)和 乙烯(ethylene)。Nguyen 等學者(2008)亦採用不同的材料來覆鍍 TiO_2 觸媒表面，以光纖反應器探討轉換 CO_2 的效果，所使用之覆鍍材料為 $\text{RuII}(2,2'\text{-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate})_2\text{-(NCS)}_2$ (N_3 dye)，所使用之光源為聚集之太陽光。研究結果顯示，使用 $\text{N}_3\text{-dye-Cu}(0.5\text{ wt}\%)\text{-Fe}(0.5\%)/\text{TiO}_2$ 覆鍍在光纖表面，使用光照強度為 20 mW/cm^2 ，經過光纖反應器之處理後，甲烷產率為 $0.617\text{ }\mu\text{mol/g-cat h}$ 。另外有類似的研究，也已經發表(Wu et al., 2008; Wang et al., 2010)。

Ma 等學者(2008)則以 TiO_2 光觸媒覆鍍之光纖反應器，在不同的 UV 光強度和不同的丙酮初始濃度下，探討對於空氣中丙酮之處理效果。其實驗結果發現，增加 UV 光強度或降低丙酮的初始濃度，皆可以提高丙酮的礦化效果，而光纖反應器之光量子效率(apparent quantum yield)為傳統光反應器的 2 到 3 倍。

2.3.1、光纖種類與應用

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

2.3.2、光觸媒種類

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

二氧化鈦之能隙大小為 3.0~3.2 eV，在紫外光的照射下會形成電子電洞

對(conduction-band electron and valence-band hole)，使周圍之氧氣及水分子激發成具強氧化力的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，達到有機污染物質分解和去除之效果(鄭智鴻，2006)。而 TiO_2 光觸媒許多研究指出，二氧化鈦光觸媒可在可見光波長被激發，使觸媒內的價電帶和傳導帶發生電子轉移效果。為了增加觸媒光催化處理效率，許多學者研究在光觸媒製備過程中皆朝向摻雜不同元素或是改變其鍛燒溫度的研究方向(Wu et al., 2004)，針對 TiO_2 觸媒進行改質，使 TiO_2 光觸媒能夠更有效利用可見光波長來進行光催化反應。學者 Zhao et al.(2013)添加氮以及氟於 TiO_2 中進行改質後，激發波長範圍為 400-500nm，屬於可見光波段，因此更容易受到激發，進而增加光催化處理效率。另外許多學者也對於光觸媒改質技術進行研究，Yu 等學者(2010)先將 Pt、Ag、Cu 等金屬覆鍍在 TiO_2 上作為光觸媒，探討在室溫下進行光催化對於空氣中 nitric oxide (NO)的處理效果。結果發現，三種光觸媒之中以 Pt/ TiO_2 光觸媒有最好的 NO 去除效果，再將 Pt/ TiO_2 覆鍍到光纖表面，以連續式光纖反應器進行 NO 之處理，結果發現，以甲烷作為還原劑時，NO 之轉換效率為 10%，而當有水氣和氧存在時，轉換效果可達到 90%。以氫作為還原劑則可以達到 85%之轉換效果。Yeung 等學者(2009)則使用三種不同的奈米級 TiO_2 觸媒(nano- TiO_2 、titania-silica aerogel 和 nanotextured TiO_2 film)，發現在光催化的條件下，均可以有效地產生 $\cdot\text{OH}$ 去除氣相中的 TCE，同時讓受測之微生物不活化。Ola 等學者(2012)以 1wt% Pd/0.01 wt% Rh- TiO_2 作為光觸媒覆鍍在光纖上，成功的將 CO_2 轉換成 methane、methanol 和 acetaldehyde。

奈米級氧化鋅(nano-ZnO)目前也是廣泛被應用於光催化處理程序中，主要原因為其能隙與 TiO_2 接近，約為 3.2 eV，並且具有高透光性以及孔隙率，因此 ZnO 常被與 TiO_2 作為比較，或是作為複合材料進行觸媒改質(Joo et al., 2013)，學者 Pozan et al. (2014)以 20 wt% ZnO 與 80wt% TiO_2 作為複合觸媒降解 4-氯酚，實驗結果發現，若單純使用 TiO_2 或是 ZnO，在處理 75 分鐘後，分別只能達到 64%與 75%降解率，若使用 20 wt% ZnO/80wt% TiO_2 複合觸媒的話，可以提高至 100%。

2.3.3、溶液 pH 值

溶液 pH 對於觸媒表面吸附污染物質也具有相當大的影響，觸媒之等電位點(pH point zero charge, pHpzc)即是影響觸媒吸附之主要關鍵，當溶液 pH=pHpzc 時，觸媒表面為中性，當溶液 pH>pHpzc 時，觸媒表面帶負電，當溶液 pH<pHpzc 時，觸媒表面帶正電(Kasprzyk-Hordern et al. (2003)。溶液

pH 隨著污染物之 pKa，也會影響污染物所存在的型態，學者 Zhao et al.(2013) 以改質之二氧化鈦在不同 pH 值溶液下，進行光催化處理土黴素 (Oxytetracycline, OTC) 之研究，結果發現，在 pH11 的條件下，污染物主要型態以 OTC^{2-} 為主，並且二氧化鈦之等電位點為 6.0，因此在 pH11 條件下，觸媒表面主要帶負電，因此吸附效果最差，對於光催化去除污染物也會有影響。而三氯乙烯在所有 pH 範圍的型態皆為中性(Joo et al., 2013)，因此觸媒對於三氯乙烯之吸附效果並不會隨著 pH 的變化而有所影響。然而，溶液 pH 值對於光催化效率具有相當大的影響，當觸媒接受光源激發產生電子電洞對時，觸媒於鹼性溶液下，以氫氧根離子(OH^-)為主，將會有效的與電洞反應，進而產生強氧化力之氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，進而氧化污染物，達到去除效果 (Chen et al., 2011)。

2.3.4、三氯乙烯中間產物

由於光催化 TCE 所產生的副產物主要為 DCAC，因此，Nishikiori 等學者(2010)特別對於光觸媒 TiO_2 與 DCAC 之反應進行研究，結果發現，當觸媒表面為疏水性質(hydrophobic)時，DCAC 會被轉變成為 dichloroacetic acid (DCAA)，UV 光可以將 DCAA 再繼續降解為光氣、 CO_2 和 CO。當觸媒表面為親水性質(hydrophilic)時，DCAC 則主要被轉變成為二氯醋酸根陰離子(dichloroacetate anion)，之後則會再被降解為氯仿(chloroform)。學者 Ou and Lo (2007)將主要二氧化鈦光催化三氯乙烯之反應途徑整理如圖 1 表示。

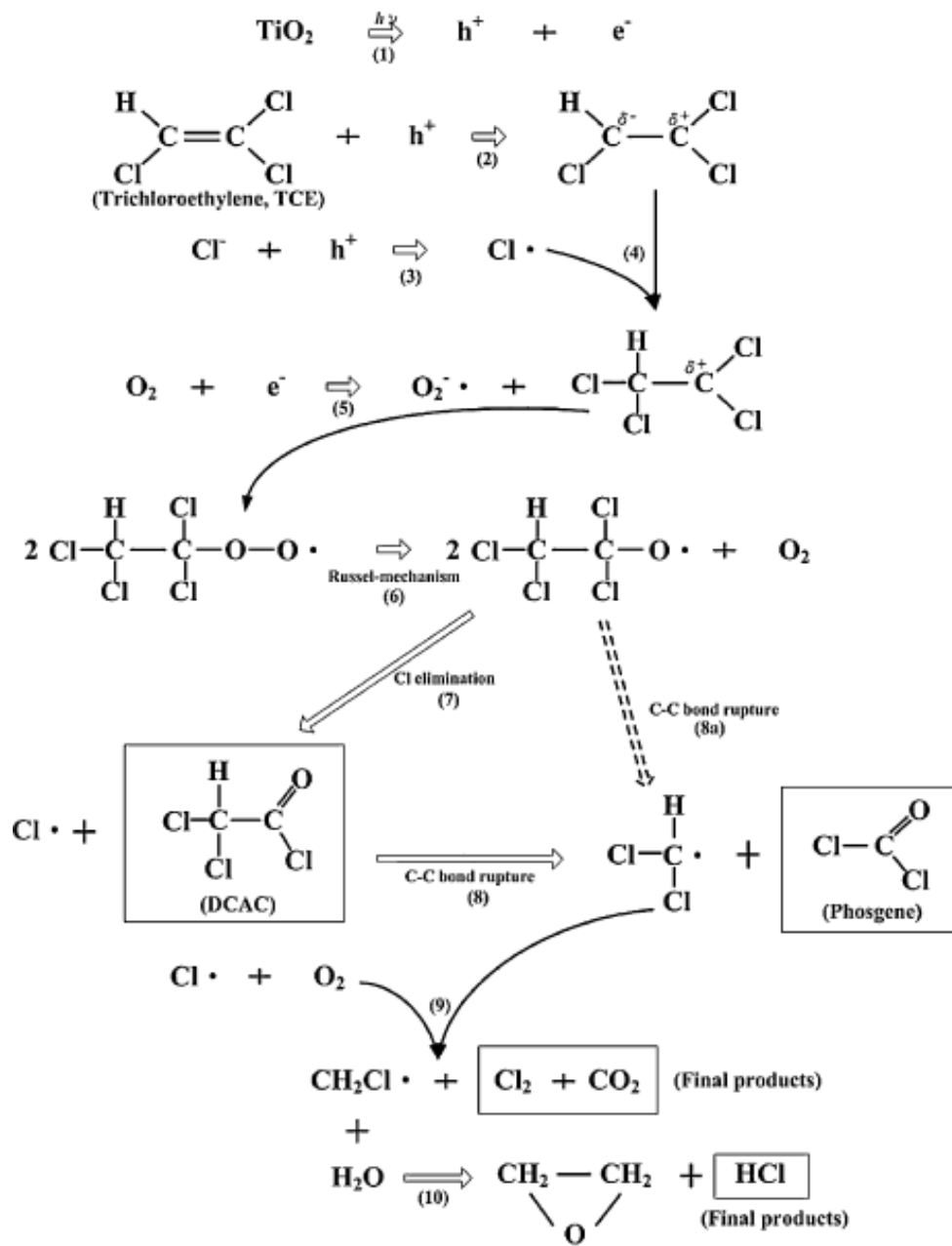


圖 1、TCE 降解反應途徑

第三章 材料與方法

3.1、試劑及藥品

1. 三氯乙烯(Trichloroethylene, Stabilized BAR ACS \geq 99.5%, J. T. Baker)。
2. 去離子水(DIW, 超純水機, Barnstead)。
3. 鹽酸(Hydrochloric acid, HCl 35~37%, SHOWA)。
4. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH, J. T. Baker)。
5. 甲醇(methanol, CH₃OH, 純度99.9%, HPLC等級, ECHO)。
6. 二氧化鈦觸媒含有70%銳鈦礦結晶(Anatase)及30%金紅石結晶(Rutile), 顆粒大小為20-30 nm。(Titanium oxide, 21 nm, Degussa P-25)。
7. 氧化鋅觸媒(Zinc oxide, NanoGard, low lead, 99+%, Alfa Aesar)。

3.2、覆膜光纖製備

實驗光觸媒製備採用浸鍍法(dip coating), 參考 Joo et al. (2003)研究方法, 配製 5 wt%之光觸媒(TiO₂ 和 ZnO)懸浮溶液, 並以 HCl 調整 pH 至 4.5, 將光纖反應部分浸末於溶液中 10 秒, 光纖拉離開液面後以 50 °C 烘乾 12 小時後靜置冷卻, 重覆數次相同步驟即完成覆膜光纖製備。研究將利用掃描式電子顯微鏡(SEM)分析設備, 觀察製備過程覆膜光纖表面變化。實驗光纖結構與操作示意圖如圖 2 所示:

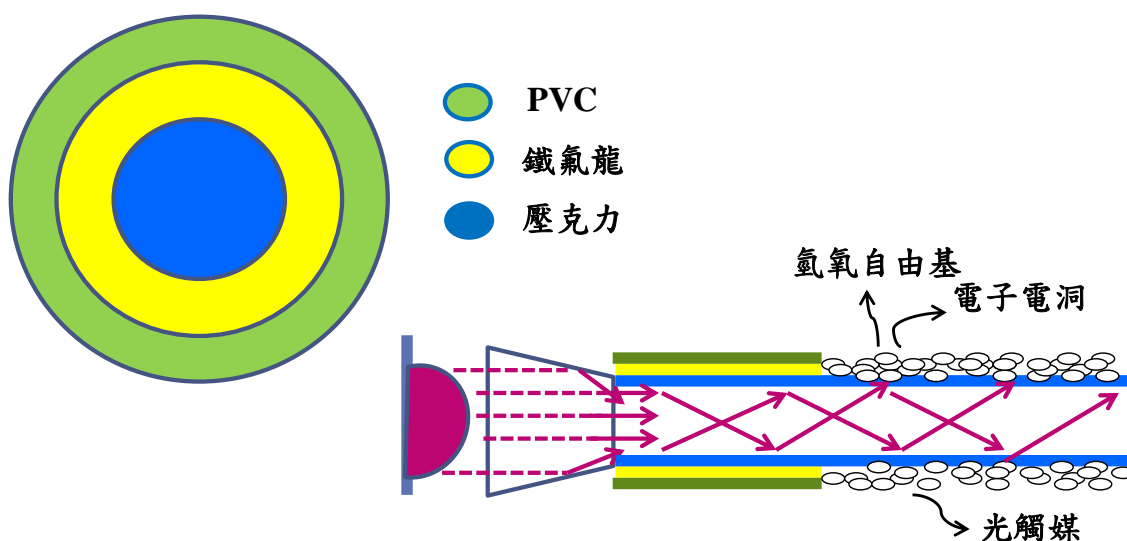


圖 2、實驗光纖結構與操作示意圖

3.3、分析方法

實驗處理水分析項目，包括三氯乙烯(TCE)、氯離子(Cl⁻)和總有機碳(TOC)，實驗的分析方法皆遵照我國環檢所公告之標準方法進行。而分析樣品將依照行政院環保署環境檢驗所「PA101-檢測環境檢驗品質管制指引通則」進行數據校驗及品質管制。此外，為避免分析樣品間的污染分析任何一批樣品時，每十個樣品應執行一空白試驗，少於十個樣品時每批至少應執行一次空白試驗。空白試驗含儀器空白與試劑空白試驗。回收率測定範圍應要求落在 15% 誤差範圍內。

3.3.1、三氯乙烯分析方法

實驗三氯乙烯分析方法採用行政院環保署環境檢驗所公告「W662.50C-水中加氯消毒副產物、含氯溶劑及含鹵素農藥檢測方法—液相-液相萃取/氣相層析儀/電子捕捉偵測器法」進行三氯乙烯之分析，實驗分析方法及相關設定參數，如下表 4 說明。在探討三氯乙烯於水相方面，實驗結束後會取 35 mL 處理水於棕色瓶中，並添加 4.2 mL 之萃取溶液進行混和。石英砂模擬土壤方面，會在 3 處取樣口各抽取 1 mL 處理水於 vial 瓶中，而屏科土壤則是以挖取的方式，填入 50 mL 離心管，以 500 rpm，10 min 方式進行離心，最後皆以 0.45 μ m 濾頭過濾 1 mL 水樣，並添加 0.5 mL 萃取溶液混和，經過搖晃 5 min 後，靜置 3 min，抽取上層液進行分析，TCE 之實驗分析步驟如圖 3 所示。

表 4、GC/ECD 儀器設定參數

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

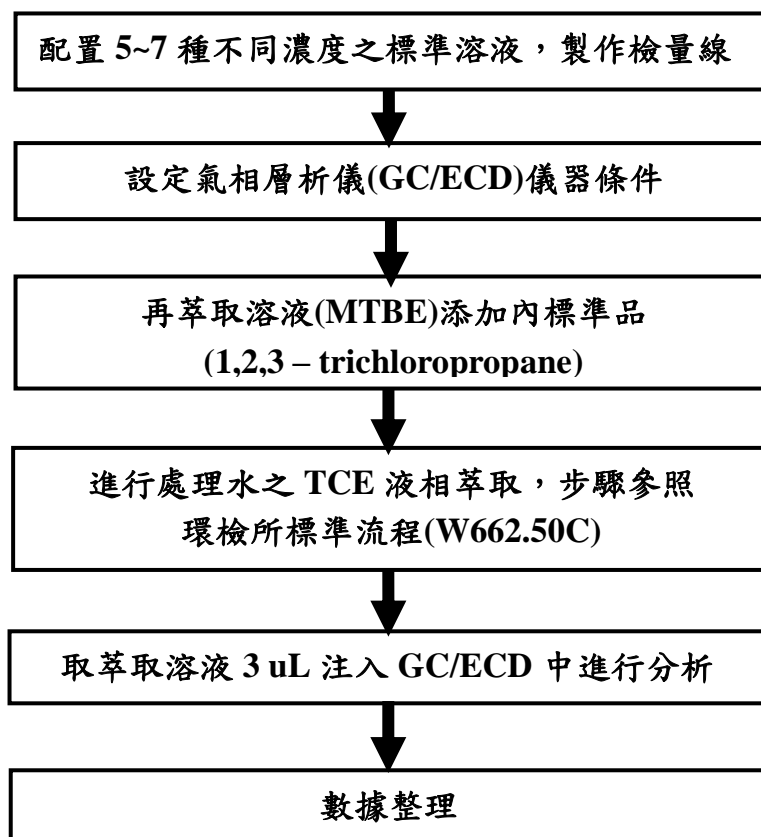


圖 3、處理水 TCE 分析步驟

3.3.2、氯離子分析方法

實驗分析處理水中的氯離子濃度，以評估 TCE 經氧化還原之處理效果，以及處理水中氯離子濃度對於 TCE 光催化反應之影響。實驗分析方法遵照環檢所公告「W415.52B-水中陰離子檢測方法—離子層析法」，處理水樣經 0.45 濾紙過濾後，以離子層析儀(IC, DIONEX ICS-2000)進行分析。IC 儀器分析設定參數與分析圖譜，分別如下表 5 與圖 4 所示。

表 5、IC 分析儀器設定條件

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

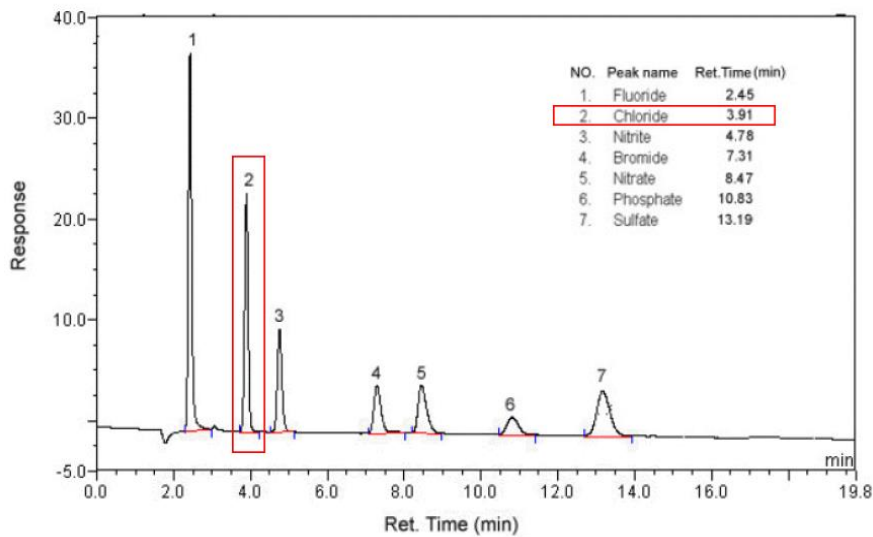


圖 4、離子層析儀之標準分析圖譜（資料來源：環檢所 NIEA W415.52B。）

3.3.3、總有機碳(Total Organic Carbon, TOC)分析方法

實驗分析處理水 TOC 濃度，以評估使用不同操作條件，對於光催化礦化 TCE 之效果。實驗分析方法採用環檢所公告「W530.51C-水中總有機碳檢測方法－燃燒／紅外線測定法」，處理水經 0.45 μm 濾紙過濾後，並以磷酸或硫酸將水樣酸化至 pH 2 以下進行分析。

3.4、實驗設備與操作條件

本研究所選用之光纖為塑膠材質(plastic optical fibers, POFs)，研究證明塑膠光纖可以傳導波長 300nm 以上之 UVA 光源(Joo et al., 2003)，並且與石英光纖與玻璃光纖兩種材質相比，具有價格便宜之優勢。因此研究利用光纖之高導光特性，有效地傳遞延伸光能量，作為土壤及地下水或是光源取得困難之污染現場，使用光催化處理之光源傳遞工具。此外，光纖材質穩定性高，不易溶出分解或與化學藥品反應，可以作為光觸媒之載體。因此研究使用浸鍍法，選用已商業化之 TiO_2 (Degussa P-25)與 ZnO (Alfa Aesar)分別均勻塗佈於光纖表面，形成光觸媒應用於光催化處理，實驗方面可分為單純水相試驗以及模擬地下水試驗兩種。實驗流程與操作條件如圖 5 與圖 6 所示。

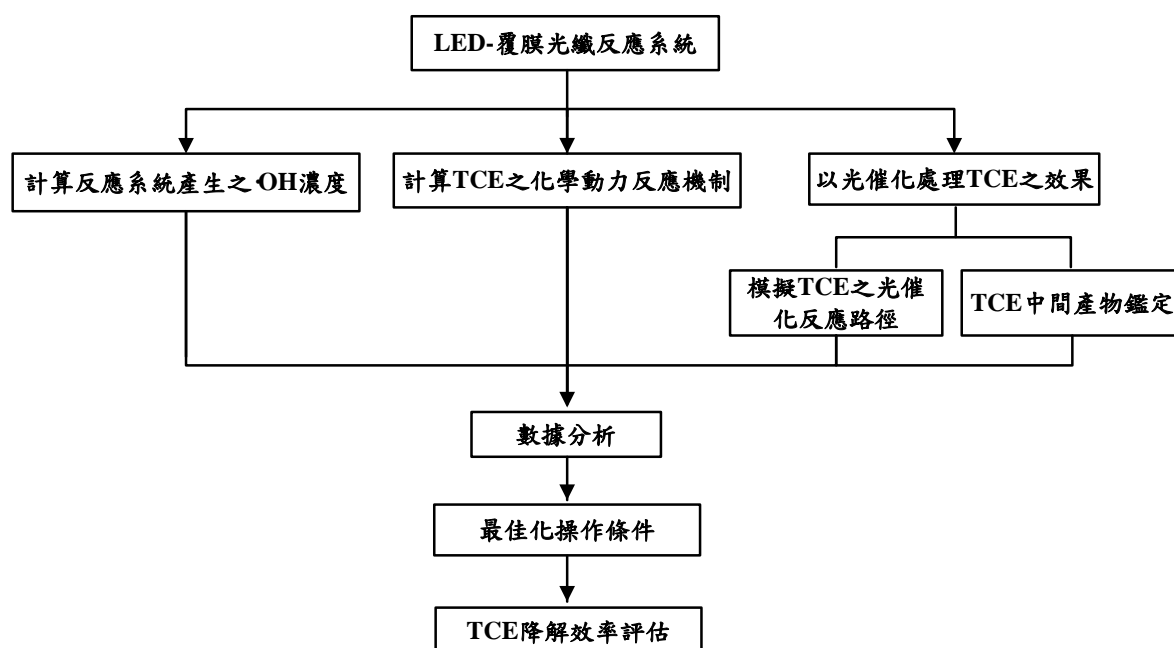


圖 5、實驗流程圖

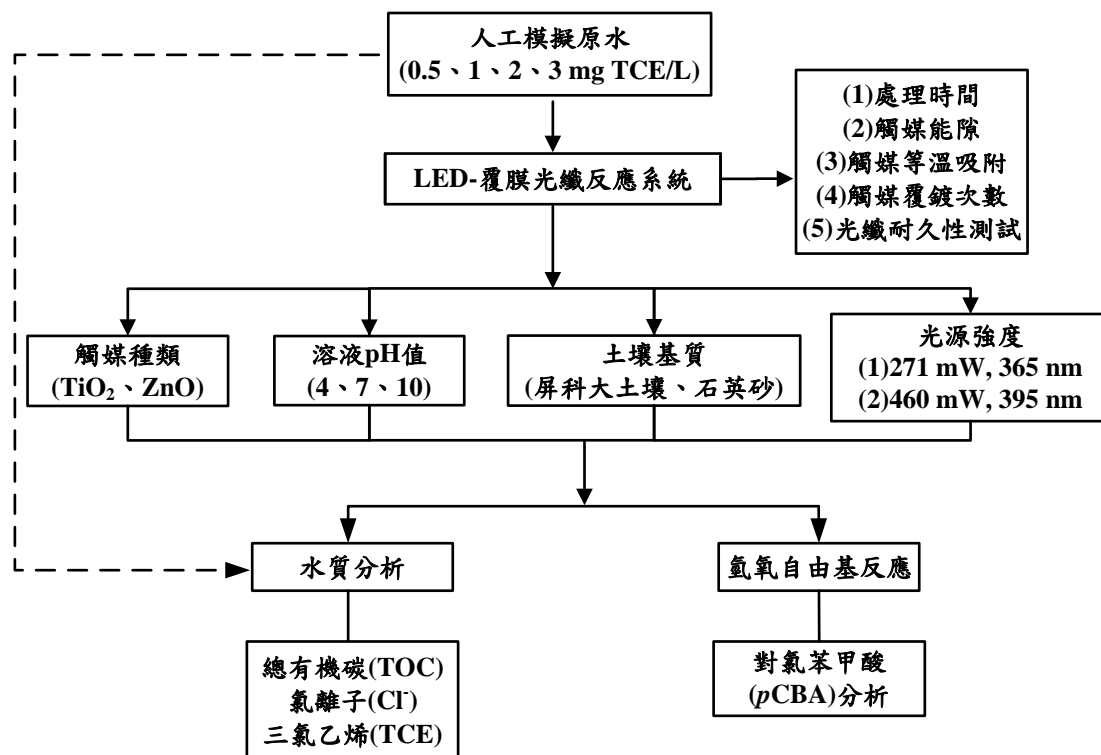


圖 6、實驗操作條件

3.4.1、水相試驗

實驗以不同實驗條件探討 TCE 在水相中，進行光催化處理之影響因子，作為土壤試驗之預先測試。實驗之光源選用 UVA 波長(3W 與 5W，395 nm)之 LED (光鉍，QX-LMG45-ZG)，搭配聚光模組組合形成光催化反應器，並且使用 UVA meters 監控照射之光強度，光纖發光長度為 16 cm，實驗以每 2 cm 測定一次光強度，進行光纖之平均光強度之統計，詳細結果於 4.2.7 節。光催化反應器由玻璃製成，內容量 65 mL(長：19 cm；直徑：3.5 cm)。實驗時首先將玻璃反應器與光纖管進行組裝，再倒入自行配製 TCE 濃度之模擬水樣，以磁石進行均勻攪拌，溫度控制在 25°C，實驗過程在暗室中進行。實驗實體圖如圖 7 所示。



圖 7、水相實驗系統實體圖

實驗操作參數包括：(1) 4 種不同的 TCE 濃度(0.5、1、2、3 mg/L)，其初始濃度範圍設定綜合考量迄今實際列管場址檢測出 TCE 濃度以外，並參考過去光催化處理 TCE 之相關研究(Arconada et al., 2009; Nishikiori et al., 2010)。(2) 4 種不同處理時間(1、2、3、4 hr)。(3) 3 種溶液之 pH 值(4、7、10)。(4) 2 種光觸媒種類(TiO_2 和 ZnO)。(5) 5 種覆鍍次數(1、3、5、7、10)，並且以反射率量測儀(UV-3600, Hitachi)分析實驗觸媒之能隙與吸收波長大小，並分析觸媒之表面特性，以掃描式電子顯微鏡(SEM)，觀察覆鍍次數對於觸媒沉積光纖表面膜厚之影響。並且探討觸媒之等電位點(pHpzc)以及酸鹼官能基，藉以了解觸媒表面之帶電情形以及催化活性位置。另外，將 TiO_2 與 ZnO 觸媒進行等溫吸附試驗，了解觸媒吸附模式以及吸附容量此外，實驗利用 $p\text{CBA}$ 作為 $\cdot\text{OH}$ 探針(probe)，應用於 LED-覆膜光纖反應系統，探討光催化反應產生 $\cdot\text{OH}$ 之濃度(詳如 3.6)。而最佳化之覆膜光纖將進行耐久性試驗，以評估覆膜光纖之應用可行性。

3.4.2、模擬地下水試驗

實驗以石英砂與屏科土壤作為模擬土壤，探討各種實驗參數對於光催化應用於模擬地下水之影響。實驗之光源選用 UVA 波長(3W 與 20W, 395 nm)之 LED (光鉸, QX-LMG45-ZG)，因 LED 使用會發出強烈的熱能，因此在 LED 發熱處裝置散熱風扇，另外，在 LED 發光處搭配聚光模組組合形成光催化反應器，實驗前會先使用 UVA meters 監控照射之光強度，光纖發光處長度為 12 cm，實驗會以每 2 cm 偵測一次光強度，進行光纖之平均光強度之統計，測量結果 3W LED，平均光纖所散發之光照強度為 0.22 mW cm^{-2} ，另外一種為 20W LED，平均光纖所散發之光照強度為 1.88 mW cm^{-2} 。光催化反應器由玻璃製成，內容量 500 mL(長：18.1 cm；直徑：8.6 cm)，並且設置了 3 個取樣口(由接近光源處至遠分別為 A、B、C)，反應槽外層以鋁箔紙遮光，實驗系統圖如圖 8 所示。實驗步驟首先將玻璃反應器與光纖管進行組裝，先將光纖放入反應槽中，再將模擬土壤倒入 850 g，將光纖至於中間，再倒入自行配製 TCE 濃度之模擬處理水(230 mL)，使土壤溶液達到飽和，溫度控制在 25°C 。實驗實體圖如圖 9 所示。

實驗操作參數包括：(1) 不同處理程序(吸附、單純光解、光催化)。(2) 2 種光觸媒種類(TiO_2 和 ZnO)。(3) 地下水深度之影響(取樣口 A、B、C)。(4) 光照強度的影響(3W 與 20W)。實驗監測項目有(1)TCE 濃度。(2)氯離子濃度。(3)總有機碳濃度，並且以最佳條件探討光催化反應產生 $\cdot\text{OH}$ 之濃度。

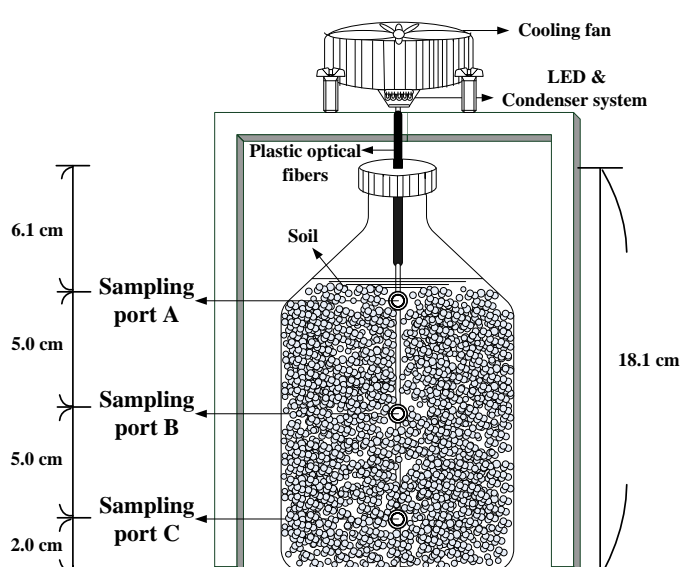


圖 8、模擬地下水實驗系統圖

圖 9、模擬地下水實驗系統實體圖

3.5、光催化反應動力學

本實驗光催化反應動力學參照學者 Joo et al. (2013)所發表的研究，研究指出，有機污染物之光催化反應會以 L-H 光催化反應動力模式 (Langmuir-Hinshelwood model)進行，以下為反應動力學公式：

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

r 為反應速率($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$)， C 是隨著時間之污染物濃度(mgL^{-1})， K_r 為光催化反應速率常數($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$)， K_s 為 L-H 吸附常數(L/mg)， t 為反應時間(min)，在低濃度時(i.e., $K_s C \ll 1$)，即可簡化成假一階反應動力(公式 2)：

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

K_{app} 為假一階反應速率常數(min^{-1})，以光催化降解 TCE 反應速率常數(K_r)與觸媒吸附 TCE 之吸附常數(K_s)相乘而得。

此外，L-H 模式可以估計光催化降解速率與有機物初始濃度的關係，藉由探討光催化反應機制，如公式 3 所示：

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

C_0 為污染物之初始濃度(mgL^{-1})，與 K_{app} 作圖後呈線性關係。

3.6、評估光催化系統氫氧自由基生成效率($R_{OH,UV}$)

而光催化處理程序之 $\cdot\text{OH}$ 濃度計算，參考Rosenfeldt and Linden (2007)發表之論文，利用對氯苯甲酸(pCBA)對於 $\cdot\text{OH}$ 有較快的反應速率之特性($k = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$)，適合作為氫氧自由基之探針(probe)，添加入處理水中，實驗以批次式進行，pCBA濃度為0.05 uM，觸媒覆鍍次數為1次，實驗時間2小時，在5、10、20、40、60、80、100、120分鐘進行取樣，取樣後以HITACHI D-7000高效能液相層析儀(high performance liquid chromatography, HPLC)，搭配 L-7544 型號紫外光偵測器(Ultraviolet detector)、L-7200 自動進樣器(autosampler)，分離管柱為Mightysil RP-18 GP (250 mm × 4.6 mm)，保護管柱為Mightysil RP-18 GP

(5 mm × 4.6 mm)。

在先前研究表示，光催化效率產生氫氧自由基的效率($R_{OH,UV}$)主要佔了氫氧自由基與直接光解的效率。依照下列公式 4~10，計算出光催化反應之氫氧自由基濃度($R_{OH \cdot UV}$)。計算光催化反應之氫氧自由基濃度($R_{OH \cdot UV}$)光催化反應產生之 $\cdot OH$ 計算公式，主要參照 Rosenfeldt and Linden (2007)發表之論文，以 *pCBA* 作為探針，依照下列公式計算 $\cdot OH$ 濃度。

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

k'_d 為 *pCBA* 經單獨光照之假一階反應常數(s^{-1})， k'_i 為 *pCBA* 經 $\cdot OH$ 氧化去除後之假一階反應常數(s^{-1})。而 k'_i 的部分，可進一步改寫為：

$$k'_i = k_{OH,pCBA}[\cdot OH] \quad (\text{公式 5})$$

將式 4 和式 5 合併，並積分過後，可進一步改寫為：

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

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

將光照強度(H)納入公式 8 中， E_0 為平均光照強度($mW \text{ cm}^{-2}$)， H 為光通量，以能量($mJ^{-1} \text{ cm}^{-2}$)單位來表示，由公式 8 改寫後之公式 9 於下列表示， D 為反應速率常數為一種能量密度， k'^D_T 是以光催化之 *pCBA* 降解率(C/C_0)取自然對數作為 Y 軸，光通量($mJ^{-1} \text{ cm}^{-2}$)作為 X 軸作圖後，所得之斜率即為 k'^D_T ：

$$k'^D_T - k'^D_d = \frac{k_{OH,pCBA} \int_0^t [\cdot OH] dt}{E_0 \cdot t} \quad (\text{公式 8})$$

$$R_{OH,UV} = \frac{\int_0^t [\cdot OH] dt}{H} = \frac{k'^D_T - k'^D_d}{k_{OH,pCBA}} \quad (\text{公式 9})$$

而本光催化實驗因以光纖進行內部照光，因此方程式不須扣除直接光解之 *pCBA* 假一階反應速率，因此方程式改寫成公式 10：

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

3.7、等電位點(pH point zero charge, pH_{pzc})

以玻璃容器配製5瓶0.1N NaCl溶液，溶液之pH以HCl及NaOH進行調整，溶液體積為10 mL。各別放入一條覆鍍觸媒之光纖管，放入前先將光纖管裁剪成多段，均勻振盪2天後，測定其pH(Ikhlaq et al., 2012)。

3.8、等溫吸附試驗

實驗觸媒之吸附實驗主要探討 2 種觸媒(TiO₂ 和 ZnO)在不同覆鍍次數下，對於溶液中 TCE 之吸附程度。實驗將 5 種不同覆鍍次數(1、3、5、7、10)之光纖管置於三角錐瓶置以恆溫振盪器連續振盪，以自行配製 1 mg TCE/L 模擬原水進行等溫吸附試驗，在暗室中進行，實驗時間為 2 小時，溫度為 25±1℃，達吸附平衡後，以 GC/ECD 測定濃度值，將結果分別代入 Freundlich 與 Langmuir 之吸附理論進行比較，Freundlich 吸附理論計算方式如公式 11，而 Langmuir 吸附理論計算方式如公式 12

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{公式 11})$$

式中 q_e 表示吸附平衡吸附量(mg g⁻¹)、 K_F 為 Freundlich 常數(g)、 n 值為影響吸附容量和吸附強度、 C_e 為吸附質平衡濃度(mg L⁻¹)。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{1 + bC_e} \quad (\text{公式 12})$$

式中 q_e 代表可吸附量(mg g⁻¹)、 q_{\max} 為最大飽和吸附量(mg g⁻¹)、 C_e 為吸附後溶液中剩餘物質之平衡濃度(mg L⁻¹)、 b 為吸附常數。

3.9 工作進度甘特圖

本實驗工作進度如圖 10 所示，從實驗進行至今期末(12 個月)，完成工作以下列幾點表示：

- I. 實驗系統已設置完畢，並且在期中完成以光催化進行水相 TCE 去除試驗，並於期末階段完成實驗模擬土壤之光催化試驗。
- II. 實驗觸媒基本性質測試，包括
 - (1)以 SEM 觀察觸媒於光纖管之表面分佈

- (2)等電位點(pHpzc)
- (3)量測能隙與吸收波長
- (4)等溫吸附。

III. 以水相探討光催化去除三氯乙烯之試驗方面，完成實驗操作參數包括：

- (1) 4 種不同的 TCE 濃度(0.5、1、2、3 mg/L)
- (2) 4 種不同處理時間(1、2、3、4 hr)
- (3) 3 種溶液之 pH 值(4、7、10)
- (4) 2 種光觸媒種類(TiO_2 和 ZnO)
- (5) 5 種覆鍍次數(1、3、5、7、10)
- (6)光催化氫氧自由基生成效率($R_{\text{OH,UV}}$)
- (7)光催化降解 TCE 之反應動力學之探討

IV. 在模擬土壤管柱試驗方面，加入含有 TCE 之模擬地下水，測試光纖光催化處理系統之處理效果。完成工作項目包括：

- (1) 不同覆鍍觸媒(TiO_2 和 ZnO)之影響
- (2) 地下水深度對於光催化處理程序之影響
- (3) 土壤種類(屏科大土壤和石英砂)之影響
- (4) 光源強度之影響
- (5) 模擬土壤之氯離子(Cl^-)分析
- (6) 模擬土壤之總有機碳(TOC)分析

石英砂用於模擬理想環境下之土壤層(無有機物質之干擾)，對於光催化處理 TCE 之效果。實驗方式以將經篩選風乾之土壤介質填入土壤管柱內，並加入含有 TCE 之模擬溶液，最後將覆膜光纖插入土層中，並評估光纖埋入之工法，進行光催化試驗。在實驗設計上，會將光催化處理之有效影響範圍，進行分析評估。實驗期間定時針對不同高度之採樣口採集樣品 1 次，進行水質分析(TOC、 Cl^-)與 TCE 濃度分析，分析方法悉遵照「環檢所公告標準檢測方法(NIEA)進行(詳如 3.3 節之說明)。

第四章 結果與討論

4.1、光觸媒特性分析

4.1.1、觸媒覆鍍於光纖表面之膜厚分析

本實驗經由掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)，觀察觸媒覆鍍於光纖管上之膜厚，如圖 11 所示(放大倍率 45 倍)。另外觀察 TiO_2 以及 ZnO 覆鍍次數對於表面觸媒沉積效果的影響(放大倍率皆為 1000 倍)，在 TiO_2 方面，隨著覆鍍次數(1、3、5、7、10)的增加，沉積於光纖表面的觸媒依序達到 1.82、3.50、5.82、7.92、13.46 μm (圖 12-16)，而 ZnO 也依序為 2.01、5.14、8.60、12.42、18.96 μm (圖 17-21)，由觀察結果可以得知，以含浸法覆鍍觸媒於光纖管上，可以有效的沉積於光纖管表面，並且隨著覆鍍次數增加，也增加沉積於光纖表面觸媒劑量以及膜厚。

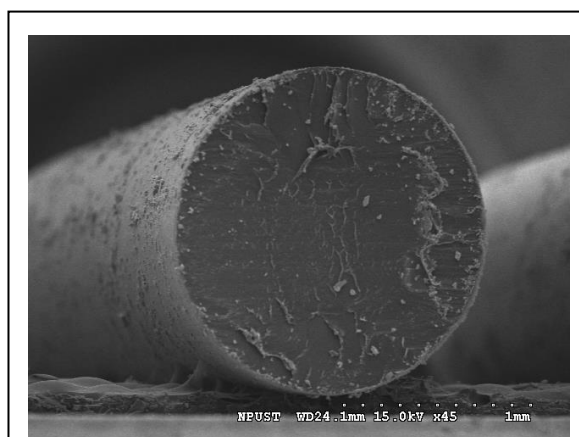


圖 11、觸媒覆鍍於光纖管之整體圖

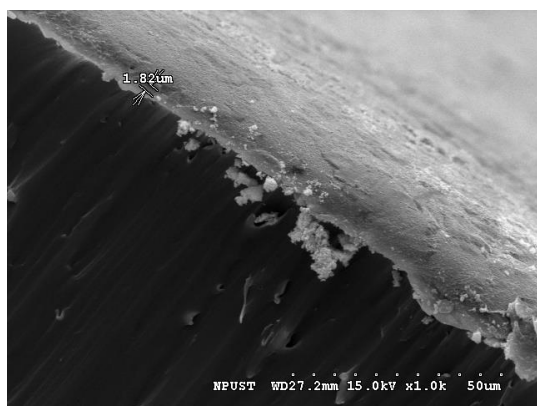


圖 12、 TiO_2 覆鍍次數 1 次(1.82 μm)

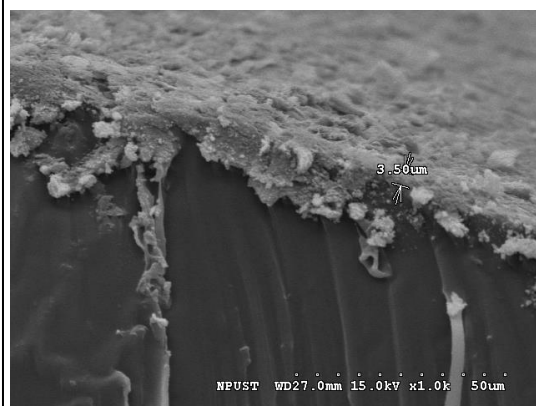


圖 13、 TiO_2 覆鍍次數 3 次(3.50 μm)

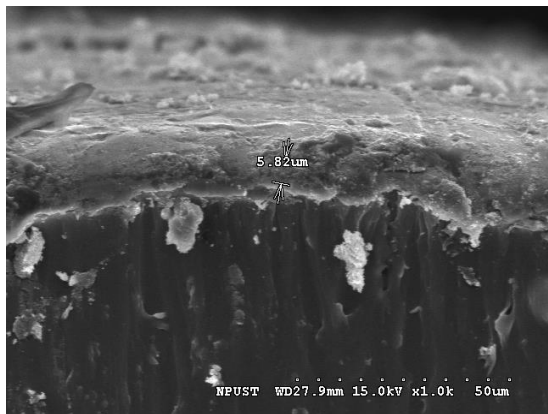


圖 14、TiO₂ 覆鍍次數 5 次(5.82 um)

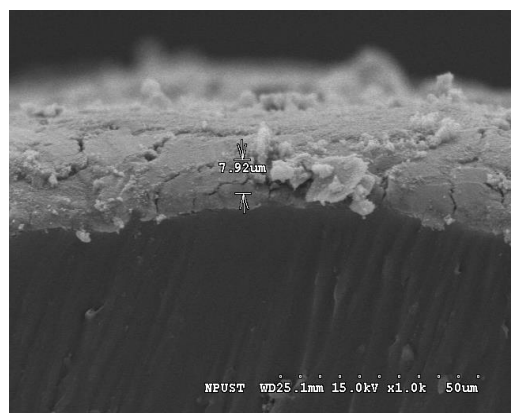


圖 15、TiO₂ 覆鍍次數 7 次(7.92 um)

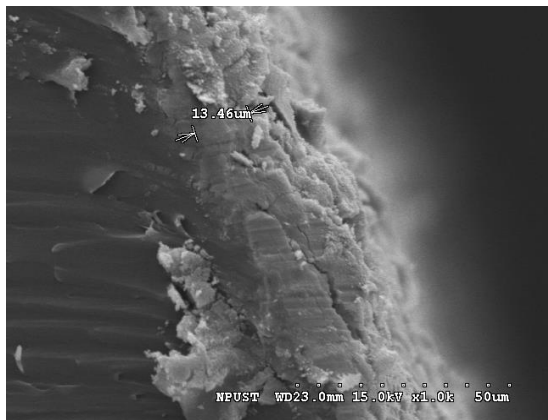


圖 16、TiO₂ 覆鍍次數 10 次(13.46 um)

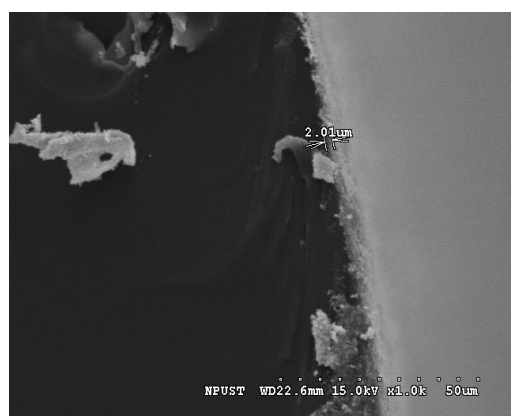


圖 17、ZnO 覆鍍次數 1 次(2.01 um)

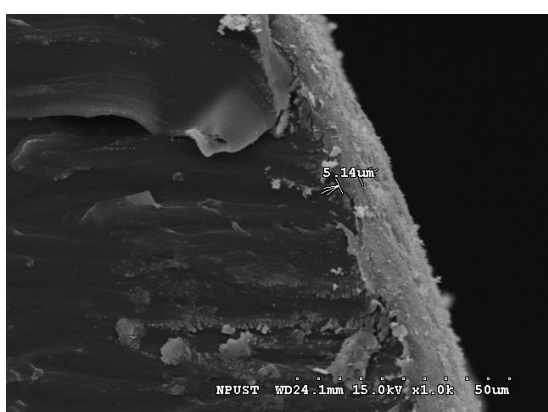


圖 18、ZnO 覆鍍次數 3 次(5.14 um)

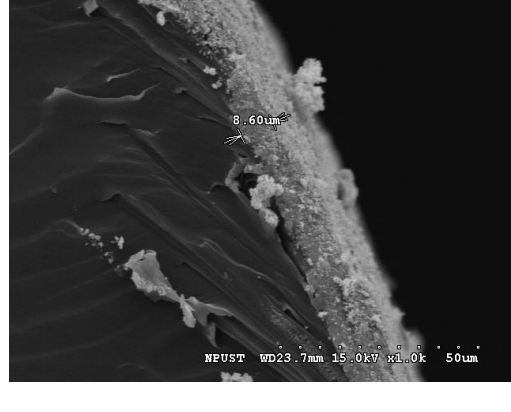
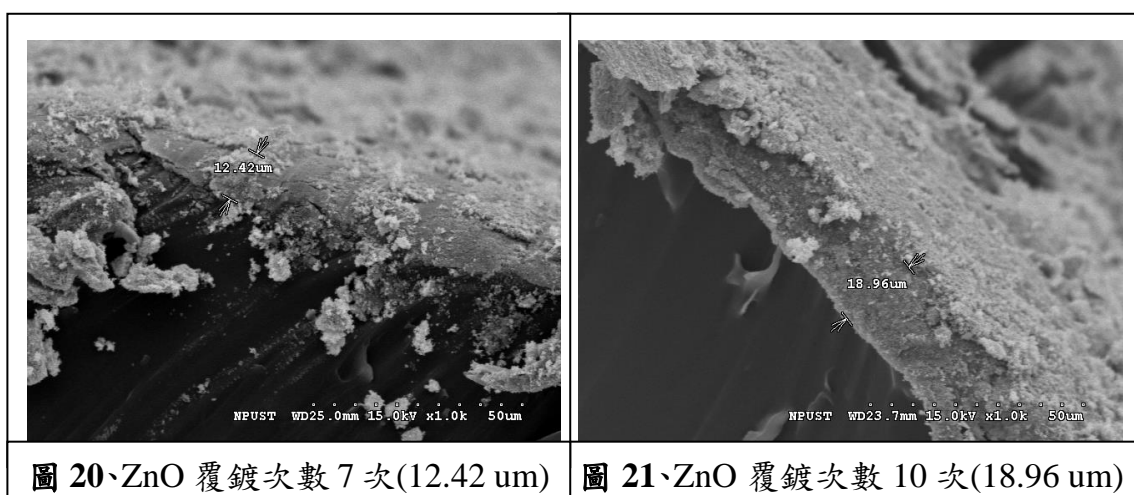


圖 19、ZnO 覆鍍次數 5 次(8.60 um)



4.1.2、光觸媒能隙分析

研究將兩種光觸媒(TiO_2 和 ZnO)粉末,以反射率量測儀(UV-3600, Hitachi)分析觸媒之吸收波長(adsorption wavelength)與能隙(energy band gap)。實驗可以從觸媒之吸收波長結果得知,觸媒在特定波段下會開始吸收光源,當觸媒吸收光源後受到激發,電子電洞產生分離,進而與觸媒表面或是溶液中物質產生連鎖反應,而生成強氧化力之氫氧自由基,達到去除污染物之效果。因此,觸媒可吸收能量之波長為光催化處理程序相當重要的因素。而觸媒能隙可經由吸收波長換算後得知,公式為 $\lambda=1240/E_g$, 先前研究指出, TiO_2 能隙為 3.0~3.2 eV, ZnO 則是 3.2 eV(Mohapatra et al., 2014; Xiao et al., 2014; Pozan et al., 2014), 而本實驗用之 TiO_2 與 ZnO 觸媒粉末測量結果,能隙分別為 3.0 eV 與 3.15 eV(圖 22)。另外,由圖 23 可以發現, ZnO 吸收波長從 410 nm 至 375 nm 之後趨於平衡,而 TiO_2 從 410 nm 至 320 nm 之後趨於平衡,由測量結果可以發現, ZnO 觸媒與 TiO_2 相較之下,在 320-385 nm 波段範圍之光源吸收效率較佳,較容易接受此波段之光源而激發產生電子電洞對。而本實驗以波長 395 nm 光源照射,以 TiO_2 觸媒在此波段下較容易吸收光源,此分析結果與(Han et al., 2012)量測結果相同。

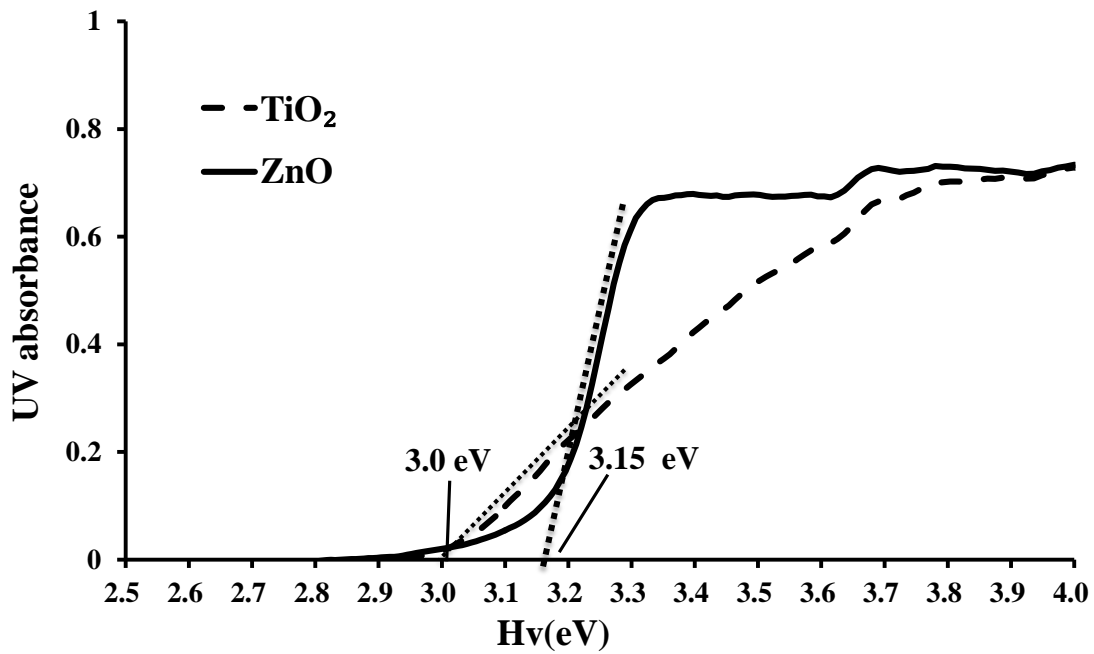


圖 22、 TiO_2 和 ZnO 觸媒粉末之能隙圖

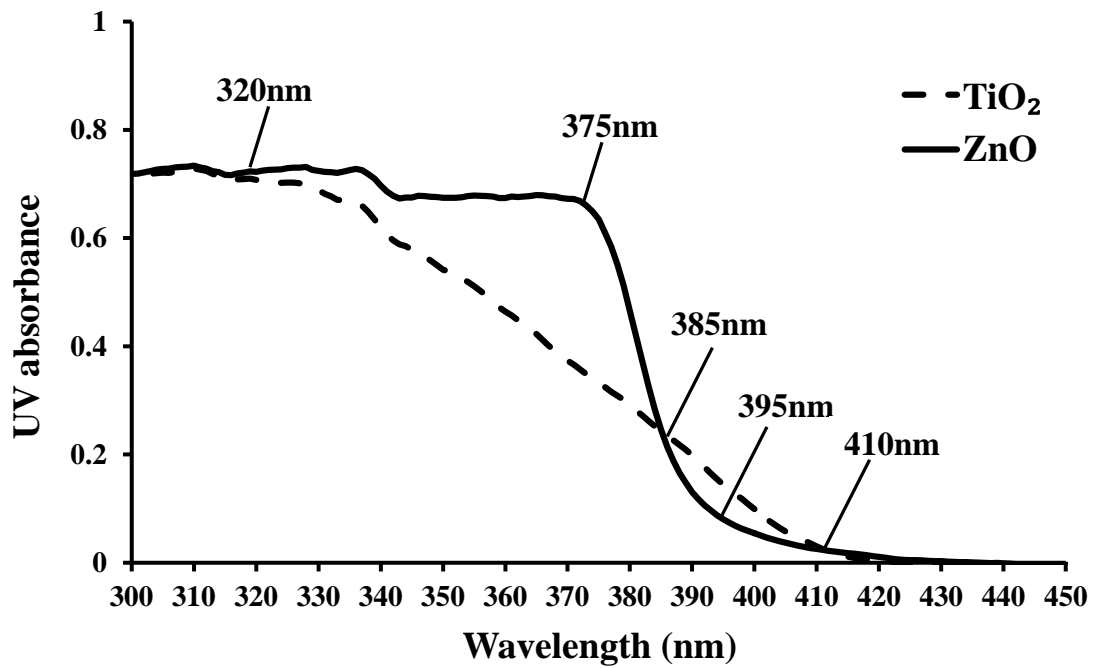


圖 23、 TiO_2 和 ZnO 觸媒粉末之吸收波長圖

4.1.3、觸媒等溫吸附試驗

本實驗使用 2 種觸媒(TiO_2 與 ZnO)進行等溫吸附試驗，實驗結果以 L-H 等溫吸附模式進行討論，實驗以不同覆鍍次數(1、3、5、7、10 次)進行吸附 TCE 試驗，TCE 濃度為 1 mg/L，溫度控制在 25 °C，觸媒重量分別秤取覆鍍上觸媒之光纖，烘乾後，比較前重與厚重之差異，即是觸媒覆鍍上光纖管上之重量，隨著覆鍍次數增加， TiO_2 重量依序為 0.25、0.65、1.05、1.40、1.80 mg， ZnO 則是 0.25、0.75、1.10、1.55、1.95 mg。L-H 吸附模式有以下假設定義(1)吸附劑上有許多吸附活性位置(Activate Site)，且每一個活性位置均可以吸附一吸附質分子，(2)每個吸附活性位置對吸附分子的親和作用力均相同，(3)當吸附質分子吸附於一活性位置上便不再行脫附，且不會影響到另一吸附質分子的吸附行為，(4)吸附劑的最大吸附容量為每一活性位置均吸附了單一層的吸附質分子。並且可以由圖 24 之線性圖求得 2 種觸媒之吸附飽和時，被吸附物質量與吸附劑之比(a 值)，與吸附常數(k 值)， TiO_2 與 ZnO 之 a 值分別為 1.13 與 1.32 g/mg，而吸附常數分別為 0.1972 與 0.2344，由此實驗結果證明，2 種觸媒相比， ZnO 在單位質量的觸媒下，吸附 TCE 之效率比 TiO_2 佳，並且會隨著覆鍍次數增加，吸附效果相對提升。

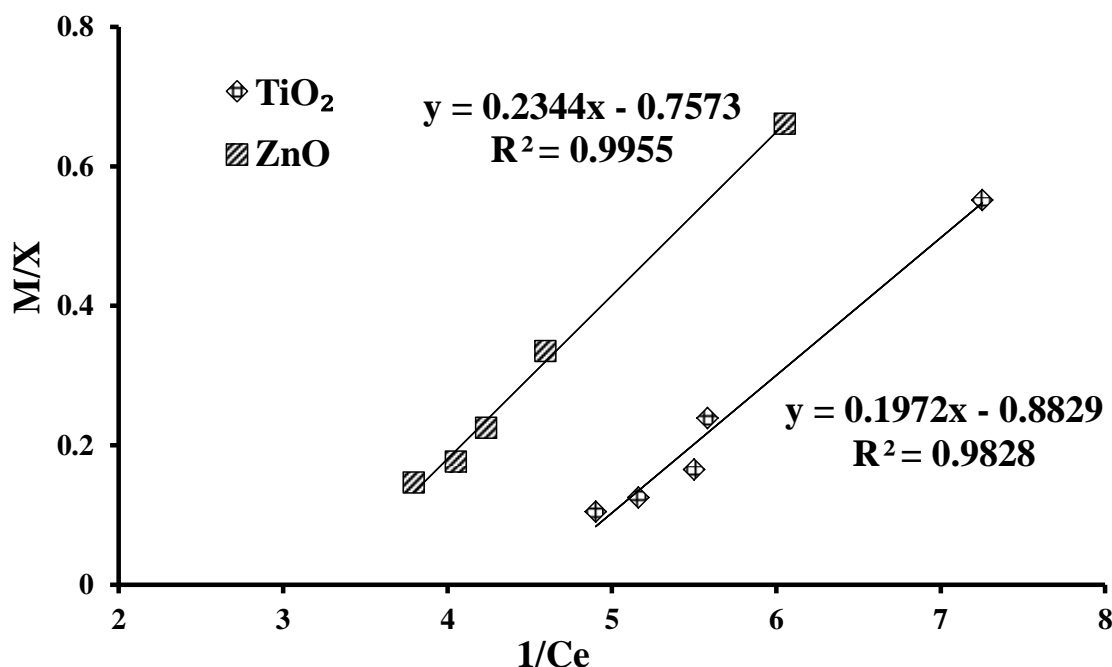


圖 24、 TiO_2 與 ZnO 觸媒以 L-H 等溫吸附模式圖。(操作條件：TCE 濃度：1 mg/L、覆鍍次數：1、3、5、7、10 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C、 $n=2$)。

4.2、三氯乙烯於水相之光催化試驗

4.2.1、覆鍍次數對於光催化去除三氯乙烯效率之影響

本實驗以二氧化鈦(TiO_2)與氧化鋅(ZnO)觸媒覆鍍於光纖上，在不同覆鍍次數下，探討覆鍍次數對於光催化與吸附，兩者對於去除三氯乙烯效率之影響。在處理時間 2 小時後，研究結果如圖 25 所示，覆鍍次數以 1、3、5、7、10 次進行實驗，以 TiO_2 進行光催化處理三氯乙烯分別可以達到 34、30、29、25、24% 之去除率，而吸附效果分別為 15、17、18、19、19%。在 ZnO 方面(圖 26)，光催化效率分別為 36、31、31、29、31% 去除率，吸附效率 19、20、22、26、28%。由實驗結果可以發現，覆鍍次數 1 次去除效率最佳，並且隨著覆鍍次數的增加，會降低光催化去除三氯乙烯之效率。學者 Joo et al. (2003)研究以 TiO_2 觸媒作為載體，光纖作為擔體，以 1000W 之氙氣燈光源進行光催化處理三氯乙烯，探討覆鍍次數(1、3、5、8 次)對於光催化去除三氯乙烯效率之影響。研究結果顯示，覆鍍 3 次為最佳，在處理時間 20 分鐘即可將三氯乙烯完全去除，並表示覆鍍次數過多，雖會增加觸媒沉積於光纖表面之劑量，但會遮蔽光源，無法有效使光源射出表面，因而降低反應速率，而上述研究覆鍍次數與本實驗之所以不相符，主要原因以學者 Joo et al. (2013)研究指出，覆鍍之最佳次數將取決於實驗光源所提供之光照強度。另外，學者 Farooq et al. (2009)研究顯示，以 TiO_2 觸媒粉末添加於處理溶液中，光源選用 15W 之 UVA lamp，探討不同觸媒添加劑量(0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 g)對於光催化去除三氯乙烯之影響，在處理 90 分鐘後，實驗結果可以發現，當劑量由 0.7 g 上升至 1.0 g 時，去除率由 55% 降低至 18%。此現象主要因為觸媒表面被光照所激發形成電子電洞，若觸媒劑量過高會導致電子電洞快速結合，而無法有效的氧化污染物，另一方面，在經過連鎖反應後，產生超氧自由基($\text{O}_2\cdot^-$)與氫氧自由基($\cdot\text{OH}$) (Chen et al., 2011)，若添加過量之觸媒會導致氫氧自由基互相競爭，進而減少氫氧自由基與污染物反應的機率，也會導致去除率不佳的問題。另外，由實驗結果可以發現，吸附效果隨著覆鍍次數的增加而有上升的趨勢，主要原因是當沉積於光纖表面的觸媒增加後，吸附之活性位置也相對的增加，進而增加吸附效率。

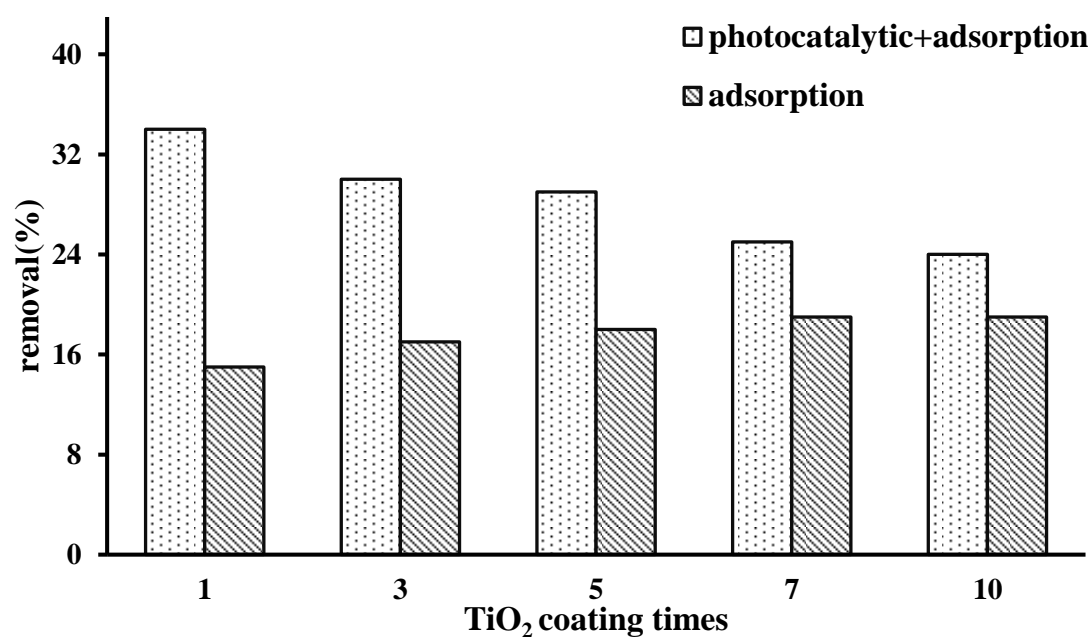


圖 25、TiO₂ 覆鍍次數對於光催化去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度：1 mg L⁻¹、覆鍍次數：1、3、5、7、10 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C、n=2)。

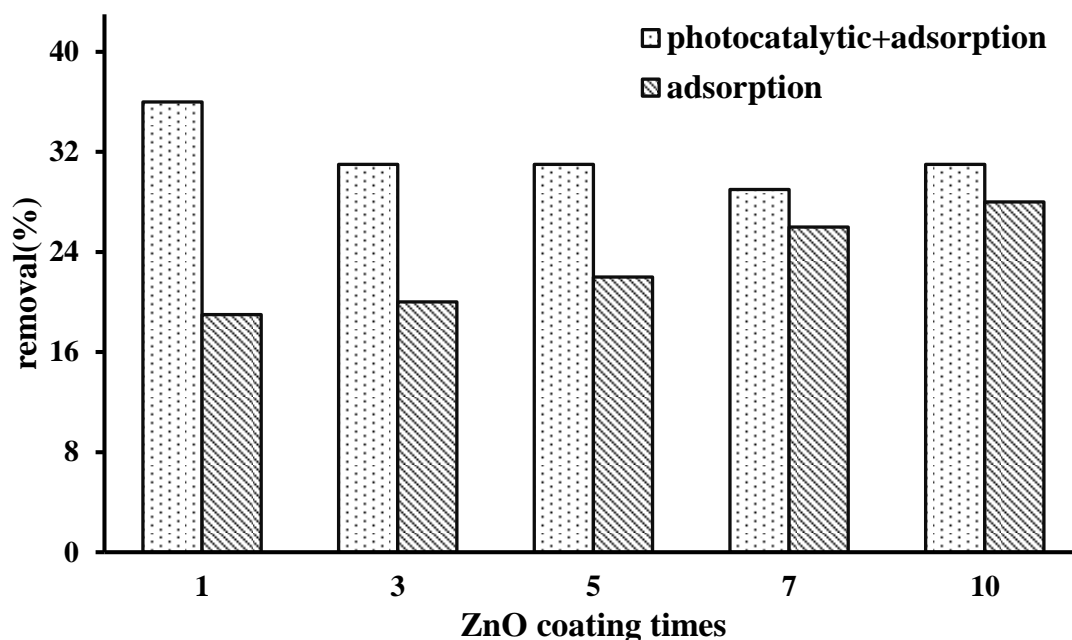


圖 26、ZnO 覆鍍次數對於光催化去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度：1 mg L⁻¹、覆鍍次數：1、3、5、7、10 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C、n=2)。

4.2.2、實驗觸媒光催化之耐久性測試

本研究以兩種實驗用之觸媒(TiO_2 與 ZnO)進行耐久性的測試。實驗條件以最佳化之觸媒覆鍍次數(1 次)，處理水樣體積為 65 mL，TCE 濃度為 1 mg/L，實驗條件為批次式。處理時間 2 小時後，以 GC/ECD 進行 TCE 濃度分析，再利用同支光纖管進行下一次實驗，重覆進行 5 次。實驗結果如圖 27 所示， TiO_2 方面，5 次光催化去除 TCE 效率分別達到 33、26、25、26、26%，而 ZnO 分別達到 36、30、25、24、26%，由數據結果顯示，2 種觸媒均在第 3 次處理時，去除效率就已經達到平衡，並沒有隨著時間而持續下降，由此可知此系統維持一定的光催化效果。然而，Yokosuka 等學者(2009)以氮改質之 TiO_2 (N-doped TiO_2)和 UV 以及可見光進行氣相 TCE 之降解研究，結果顯示，N-doped TiO_2 觸媒有以在可見光的照射之下，有效的降解 TCE，並且能夠重複使用，並維持至少 4 個月的處理效果。

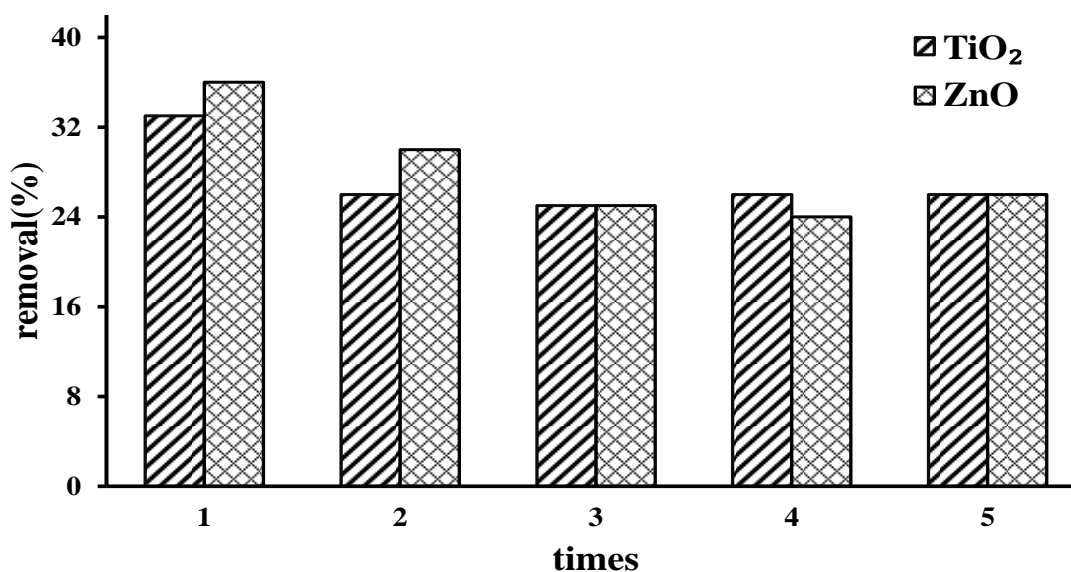


圖 27、 TiO_2 與 ZnO 觸媒應用於光催化處理程序之耐久性測試。(操作條件：TCE 濃度：1 mg L^{-1} 、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 $^{\circ}\text{C}$ 、n=2)。

4.2.3、光照強度對於光催化去除三氯乙烯效率之影響

實驗以兩種不同種類之燈源進行實驗，其瓦數與波長分別為 3W, 395nm(燈源 A)以及 5W, 365nm(燈源 B)，皆屬於 UVA 波段，進行探討光照強度對於光催化去除三氯乙烯效率之影響。實驗結果如圖 28 所示，2 小時後，TiO₂ 分別達到 34 與 27% 之三氯乙烯去除效率，ZnO 則是 36 與 29%。2 種觸媒皆在燈源 A 的條件下，光催化效果較佳，主要原因為 2 種燈源經 UVA meter 量測後發現，光照強度分別為 40 mW cm⁻²(燈源 A)與 20 mW cm⁻²(燈源 B)，其結果顯示，主要影響因子為光照強度，當光源光照強度增加，會提高光催化處理效率。學者 Jinyu et al. (2012)研究以相同燈源，改變其功率(100、200、300W)，進而增加其燈源光照強度，通入側光光纖管(Side-glowing Optical Fiber, SOFs)，觸媒以 Ag⁺/TiO₂ 粉末添加於處理溶液中進行光催化反應，當功率由 100W 提高至 300W 時，其去除效率由 68% 增加至 97%。由結果可以得知，當提供較強之光照強度，可以增加光子能量進而激發觸媒產生電子電洞對，因此增加污染物之去除效率。

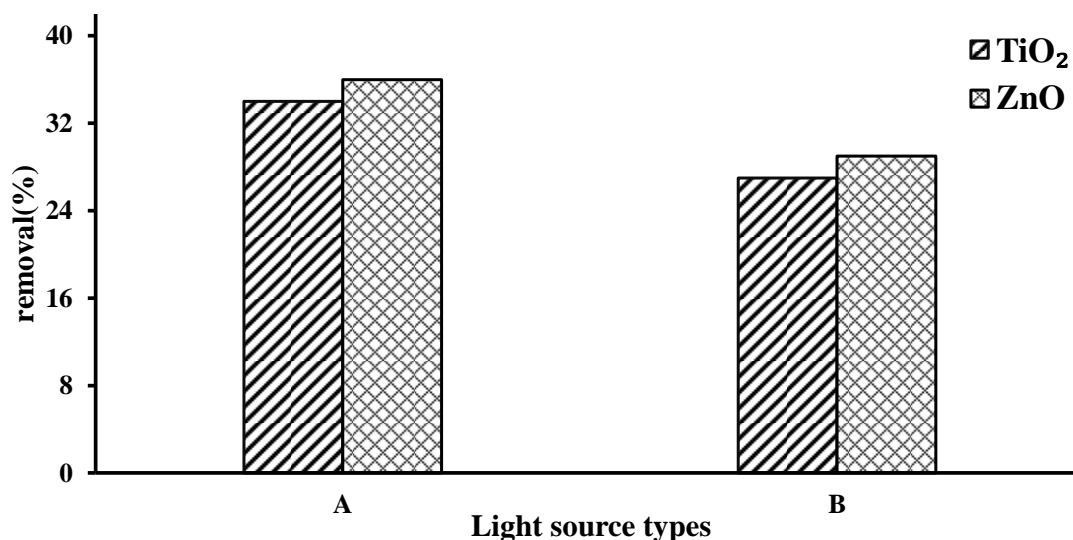


圖 28、光照強度對於光催化去除三氯乙烯效率之影響。燈源 A：3W, 395 nm 光照強度 40 mW cm⁻²、燈源 B：5W, 365 nm 光照強度 20 mW cm⁻² (操作條件：TCE 濃度：1 mg L⁻¹、觸媒種類：TiO₂、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C、n=2)。

4.2.4、溶液 pH 值對於光催化去除三氯乙烯效率之影響

本實驗主要探討 2 種觸媒在不同 pH 值溶液下，光催化處理程序對於 TCE 之去除效率，並且在相同條件下進行單獨吸附試驗，探討不同 pH 溶液對於觸媒吸附 TCE 效率之影響。實驗條件以最佳化之覆鍍次數 1 次，將 395 nm LED-UVA 作為實驗之光源，處理時間 2 小時。在吸附試驗方面，TiO₂(圖 29)與 ZnO(圖 30)觸媒在 3 種 pH 溶液(4、7、10)條件下，TiO₂ 吸附效率分別依序為 18、17、15%，而 ZnO 分別依序為 24、19、17%，由實驗結果得知，TiO₂ 與 ZnO 觸媒在 pH10 條件下吸附效率最差，主要原因是觸媒在鹼性溶液下容易發生聚集現象，而導致吸附表面積下降。並且觸媒吸附機制主要分為物理吸附與化學吸附，物理吸附為觸媒表面與孔隙所產生之凡得瓦力(van der Waals' force)，另外化學吸附主要是吸附質(污染物)與吸附劑(觸媒)之活性位置所產生的化學鍵結，而 TCE 在所有 pH 範圍都是保持中性不帶電(Joo et al., 2013)，因此觸媒隨著溶液 pH 所產生的表面帶電之變化，並不會影響觸媒吸附 TCE 的效果，因此在 pH10 條件下，主要原因為觸媒聚集而導致比表面積下降，使觸媒物理吸附效果降低。

在光催化效率方面，TiO₂ 光催化效率分別依序為 21、30、33%(圖 29)，而 ZnO 分別依序為 31、33、22%(圖 30)，結果顯示，TiO₂ 觸媒光催化效率會隨著 pH 上升而增加，主要原因為實驗觸媒 TiO₂ 與 ZnO 之等電位點(pH point zero charge, pH_{pzc})為 4.05 與 7.60，當溶液 pH 值>pH_{pzc} 時，觸媒表面主要存在著氫氧根離子(OH⁻)，再加上 pH7 與 pH10 溶液中含有較多的氫氧根離子(OH⁻)，學者 Chen et al. (2011)研究指出，當觸媒受到光能量激發後，產生電子電洞對，而溶液中含有較多 OH⁻時，較容易與電洞反應而產生連鎖反應，生成強氧化力之氫氧自由基(•OH)，進而去除有機污染物，增加光催化效率。然而，在 ZnO 觸媒的部分沒有上述現象，主要原因可由兩種觸媒之可吸收光源波長與能隙大小(章節 4.1.2)進行解釋，實驗選用 395 nm LED-UVA 之光源，在觸媒吸收光源效率方面，TiO₂ 與 ZnO 相比，明顯較能吸收此波段之光源，因此容易受到光源激發產生電子電洞對，而 ZnO 觸媒之吸收效率較差，因此無法有效受到光源激發。而光催化處理程序主要去除機制分別為以下 4 種，(1)觸媒吸附，(2)觸媒吸附後被直接光解，(3)觸媒經光源照射後所產生之電子電洞，(4) 電子電洞在經過連鎖反應後，產生超氧自由基(O₂•⁻)與氫氧自由基(•OH)，進而氧化污染物，達到去除效果，由圖 30 可以發現，ZnO 光催化效率會隨著溶液 pH 值增加而降低，主要原因為

ZnO 觸媒吸附效率降低，另一方面，以本實驗之氫氧自由基生成效率(章節 4.2.7)結果可以證明，ZnO 在 pH10 條件下並沒有增加氫氧自由基濃度，因此 ZnO 觸媒去除 TCE 機制為觸媒吸附後再進行直接光解，在此機制運作下，若觸媒在鹼性條件下產生聚集效果，會導致觸媒無法有效吸附污染物，再被光源降解，因此 ZnO 觸媒在 pH10 才會效率最差。而 ZnO 吸附效率明顯比 TiO_2 佳，因此在 pH7 條件下，ZnO 比 TiO_2 之光催化效率好，但兩者所去除 TCE 機制是不同的， TiO_2 主要機制為被激發之電子電洞與強氧化力之自由基觸媒，而 ZnO 則為觸媒吸附後再以進行直接光解。

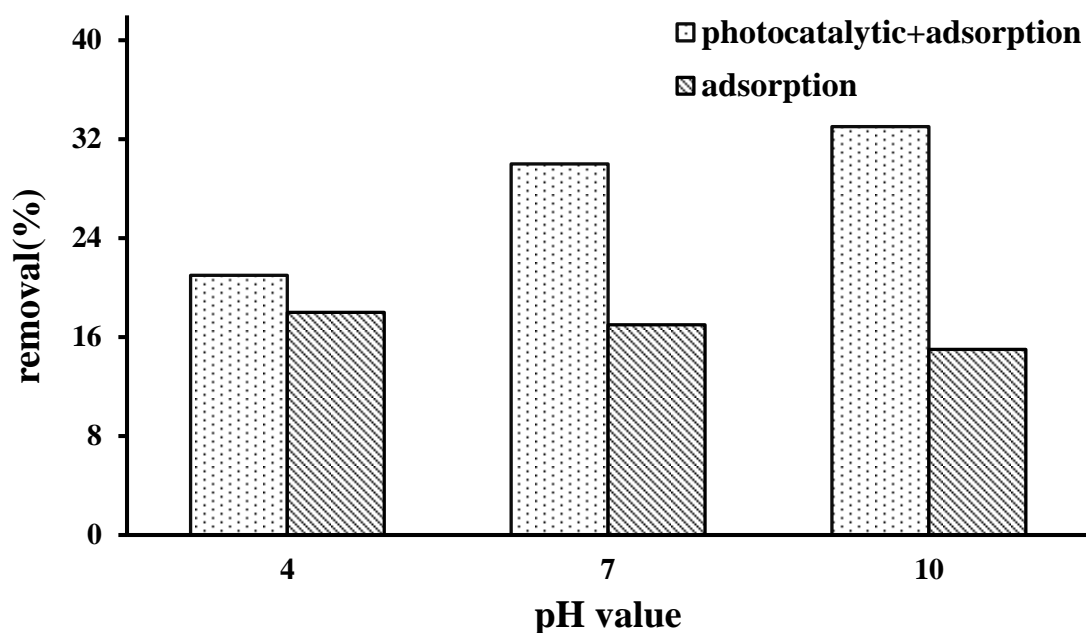


圖 29、溶液 pH 值對於 TiO₂ 觸媒應用於光催化去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度：1 mg L⁻¹、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C、n=2)。

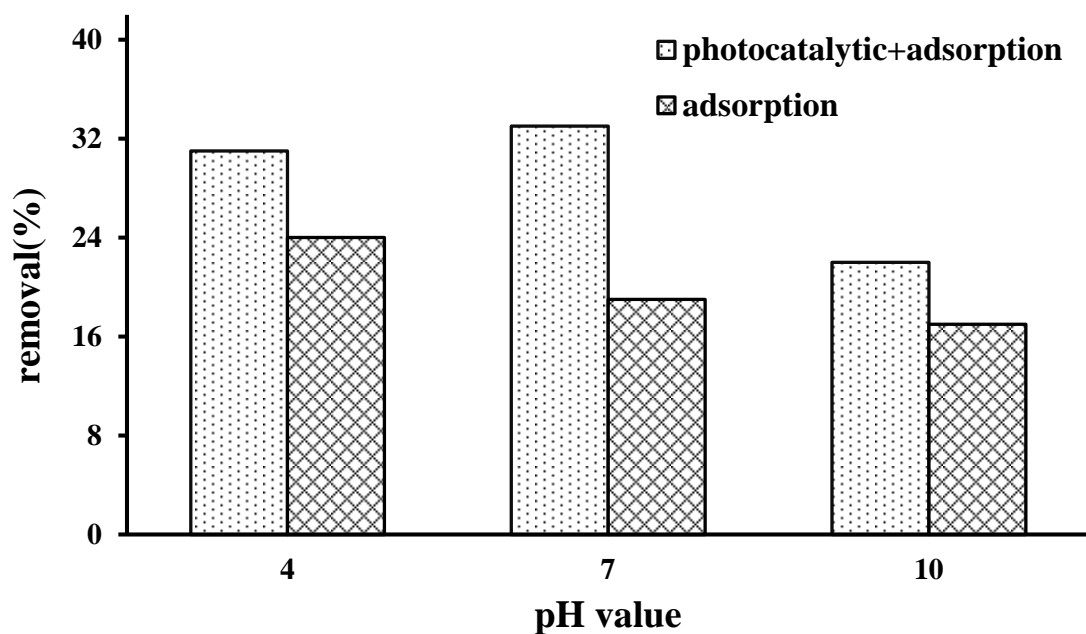


圖 30、溶液 pH 值對於 ZnO 觸媒應用於光催化去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度：1 mg L⁻¹、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C、n=2)。

4.2.5、不同處理程序對於光催化去除三氯乙烯效率之影響

實驗光源選用 395nm 之 UVA-LED，光照強度為 460 mW，照射於光纖管中，在不同處理時間(1、2、3、4 小時)條件下，探討 2 種處理程序(單獨光解與光催化)對於三氯乙烯去除效率之影響。結果如圖 31 所示，單獨光解在 1~4 小時處理時間後，去除效率分別達到 21、23、29、39%。在光催化方面，實驗以 2 種觸媒(TiO_2 、 ZnO)進行實驗。 TiO_2 觸媒分別達到 16、34、37 以及 45 % 之去除率。而 ZnO 則分別達到 21、36、43、49 %，此結果顯示，若將光纖管表面覆鍍金屬觸媒，進行光催化反應，與單獨光解相比，光催化處理程序可以有效的提高三氯乙烯之去除效率。然而，在處理時間 1 小時發現， TiO_2 去除三氯乙烯效率最低，此結果表示，在 1 小時處理時間下，光源還無法有效激發觸媒生成強氧化力之氫氧自由基。另外，本實驗證明，增加光催化處理時間確實可以有效的提升 TCE 之去除效率，但隨著時間的增加，光催化去除效率所增加幅度也相對降低，由此可知，當光催化處理的過程中，觸媒所被激發產生電子電洞之活性位置將會慢慢減少，另一方面，觸媒所吸附污染物之活性位置也會漸漸被填滿，而導致處理效率增加幅度降低。

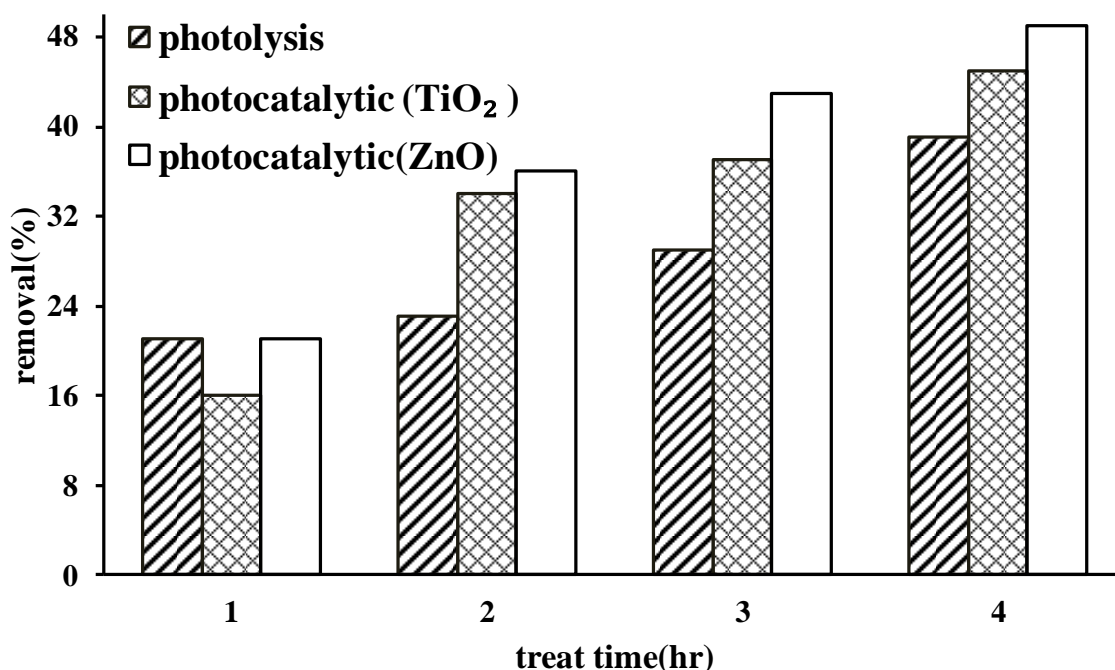
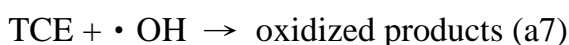
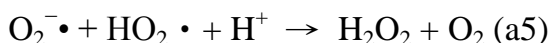
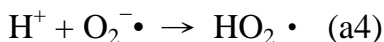
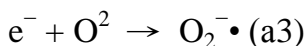
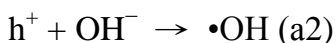


圖 31、不同處理程序對於光催化去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度： 1 mg L^{-1} 、觸媒種類： TiO_2 與 ZnO 、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C 、 $n=2$)。

4.2.6、光催化降解 TCE 之反應動力學

本實驗以不同 TCE 初始濃度對於光催化反應速率進行探討，並依照 L-H 光催化反應動力模式(Langmuir-Hinshelwood model)，將光催化反應速率(K_r)與觸媒吸附常數(K_s)相乘所得之 K_{app} 作為 Y 軸，不同 TCE 初始濃度作為 X 軸取線性關係，如圖 32 與圖 33 所示， TiO_2 之 K_{app} 隨著不同 TCE 初始濃度 (0.5 、 1 、 2 、 3 mg L^{-1})，依序為 0.00091 、 0.00067 、 0.00051 、 0.00043 min^{-1} ，在 ZnO 方面則是 0.00127 、 0.00098 、 0.00068 、 0.00046 min^{-1} ，而 TiO_2 與 ZnO 吸附常數分別為 0.1972 與 0.2344 L mg^{-1} ，由實驗數據可以發現， TiO_2 與 ZnO 觸媒進行之光催化反應皆是以二階反應動力為主，其線性關係(R^2)為 0.9776 與 0.9902 ，由此結果證明，本實驗之光催化反應系統去除 TCE 之反應途徑，主要是多種去除機制同時進行，包括觸媒吸附與自由基氧化機制同時進行，雖然普遍光催化反應機制裡也包括單獨光解，但因本實驗因內部透光，光源從光纖管射出後，大多已被觸媒所吸收，因此光線非常微弱。由此實驗結果證實，本光催化處理程序所包括機制為觸媒吸附與自由基機制。並且本研究發現反應速率(K_{app})隨著 TCE 初始濃度增加而下降，學者 Joo et al. (2013)研究指出，當 TCE 初始濃度增加，觸媒表面會因為更多的 TCE 分子被吸附到觸媒表面，因此作為自由基之起始劑 OH^- 與 O_2 的吸附量均會減少。因此，會導致光催化反應速率受到抑制。本實驗光催化反應去除 TCE 之反應途徑推估如下列所示(a1~a8)，當觸媒接受可激發之光源，受到激發後，在觸媒表面會產生電子電洞對(a1)，而電洞會與水中或觸媒表面之 OH^- 反應產生氫氧自由基(a2)，另外電子會與水中氧氣產生超氧自由基(a3)，水中 H^+ 再與超氧自由基反應生成 $HO_2\cdot$ (a4)，而 a5 與 a6 則是持續在觸媒發生反應，然而，反應中 $\cdot OH$ 與電洞(h^+)具有強氧化能力性質，將 TCE 氧化後形成副產物(a7、a8)。



本實驗求得之 K_{app} 為整體反應系統之反應速率常數，將 K_{app} 與 Langmuir 吸附模式所求得之吸附常數(K_s)代入公式 3(請參閱材料與方法 3.5)可求得反應系統中單獨光催化之處理效率(K_r)，數據整理如表 6 所示。由表 6 可以得知， TiO_2 觸媒在 3 種 pH(4、7、10)條件下，單獨以光催化之反應速率常數，分別是 0.752、0.971、1.378，而 ZnO 觸媒則是 0.047、0.054、0.030，並且發現若以 TiO_2 觸媒進行實驗，光催化效率(K_r)遠大於吸附能力(K_s)，但是 ZnO 則是光催化反應稍低於吸附效率，這也代表 TiO_2 觸媒之去除機制以光催化氧化效果為主，而 ZnO 觸媒則是吸附污染物效率較高，也因吸附效果較佳，使污染物在觸媒表面被去除的效率提升，而有加成作用。另一方面，在不同 pH 條件下， TiO_2 隨著 pH 提升而增加光催化效率，這也證明了當溶液中 OH^- 濃度較高時，有助於觸媒表面之電洞與之反應產生自由基。

表 6、不同操作條件之光催化反應速率常數

| | TiO_2 | | | ZnO | | |
|------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | K_{app} | K_r | K_s | K_{app} | K_r | K_s |
| pH4 | 0.024 | 0.752 | 0.033 | 0.028 | 0.047 | 0.063 |
| pH7 | 0.031 | 0.971 | 0.033 | 0.032 | 0.054 | 0.063 |
| pH10 | 0.044 | 1.378 | 0.033 | 0.002 | 0.030 | 0.063 |

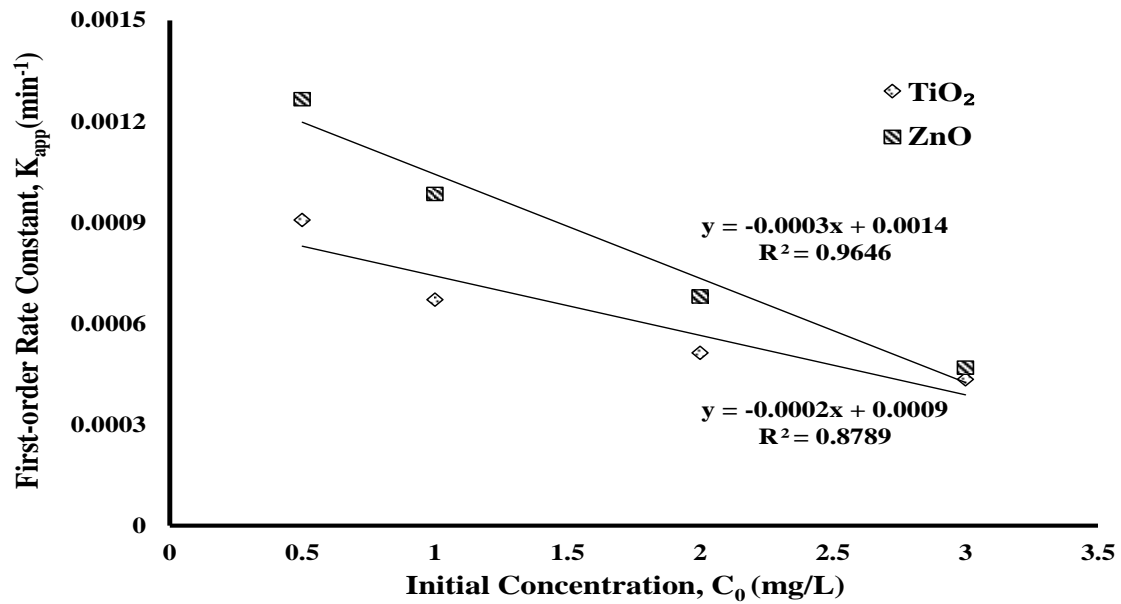


圖 32、TCE 初始濃度對於光催化一階反應速率之線性關係。(操作條件：TCE 初始濃度：0.5、1、2、3 mg L⁻¹、觸媒種類：TiO₂ 與 ZnO、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C)。

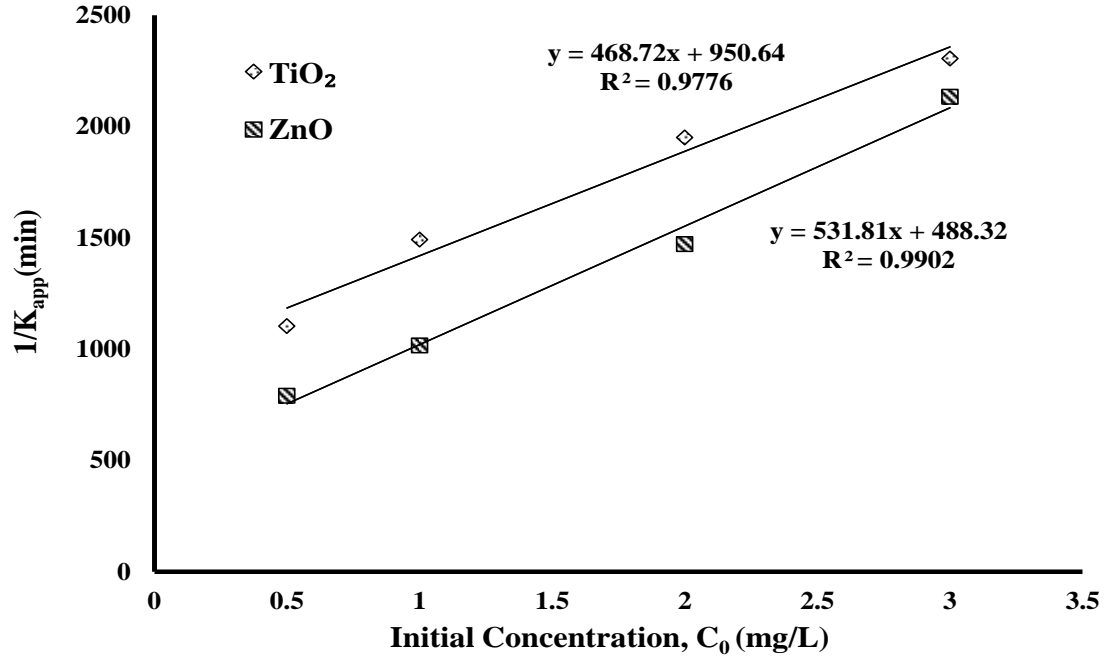


圖 33、TCE 初始濃度對於光催化二階反應速率之線性關係。(操作條件：TCE 初始濃度：0.5、1、2、3 mg L⁻¹、觸媒種類：TiO₂ 與 ZnO、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C)。

4.2.7、光催化處理程序之氫氧自由基生成效率($R_{OH,UV}$)

本實驗探討光催化處理程序之氫氧自由基生成效率，研究以 2 種觸媒(TiO_2 與 ZnO)，在 3 種不同 pH 值溶液下，以對氯苯甲酸($pCBA$)與氫氧自由基反應速率較快($k_{OH} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$)之特性，推估出氫氧自由基的轉換效率($R_{OH,UV}$)。因此本實驗之光纖所散發之光照強度經 UVA meter(CHY 732, 可量測波長 320nm ~ 400nm)，光纖長度共 16 公分，以每 2 cm 距離量測一次後，取平均值為 0.17 mW cm^{-2} ，再乘以時間(sec)即得光通量(H)，單位是 mJ cm^{-2} ，將光通量作為 X 軸，並將光催化所得 $pCBA$ 降解率取自然對數作為 Y 軸，所求得斜率(k 值)， TiO_2 與 ZnO 結果如圖 34 與圖 35 所示，再將 k 值除以氫氧自由基與 $pCBA$ 之反應速率 $k_{OH,pCBA} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ，即可求得氫氧自由基濃度($R_{OH,UV}$)， TiO_2 在 pH4、7、10 之 k 值分別為 $-1E-5$ 、 $-3E-5$ 與 $-4E-5$ ， ZnO 分別為 $-4E-6$ 、 $-1E-5$ 與 $-1E-5$ ，計算氫氧自由基濃度結果如圖 33 所示，在 3 種 pH(4、7、10)溶液之條件下， TiO_2 之氫氧自由基濃度依序為 2000、6000、8000 $\text{M s cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ， ZnO 觸媒則是 800、2000、2000 $\text{M s cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ，由實驗結果得知， TiO_2 與 ZnO 相比，確實能受到 395 nm 波長之 LED-UVA 燈源所激發而產生電子電洞對，進行連鎖反應後生成強氧化力之氫氧自由基，並且能隨著溶液 pH 值變化，在鹼性溶液中，與氫氧根離子迅速反應，增強氫氧自由基之生成效率，因此在鹼性溶液條件下進行光催化程序，氫氧自由基生成效率最佳。此結果可以證明，以本實驗光源進行之光催化反應，2 種觸媒去除 TCE 機制不相同，由數據顯示， TiO_2 觸媒在酸性條件下，觸媒表面與溶液中大部分存在 H^+ ，因此氫氧自由基生成效率降低，而 TiO_2 隨著 pH 值增加，氫氧自由基生成效率也相對增加，也證明 TiO_2 觸媒確實有受到光源所激發。學者 Joo et al. (2013)在 pH4、7、10 溶液條件下，探討以 nano- ZnO 進行光催化之反應速率，實驗結果顯示，光催化反應速率會隨著 pH 值增加而上升。而本實驗 ZnO 觸媒氫氧自由基生成效率不高，因此證明 ZnO 觸媒主要去除機制並非產生 $\cdot OH$ ，而是經由觸媒吸附作用再直接光解污染物。

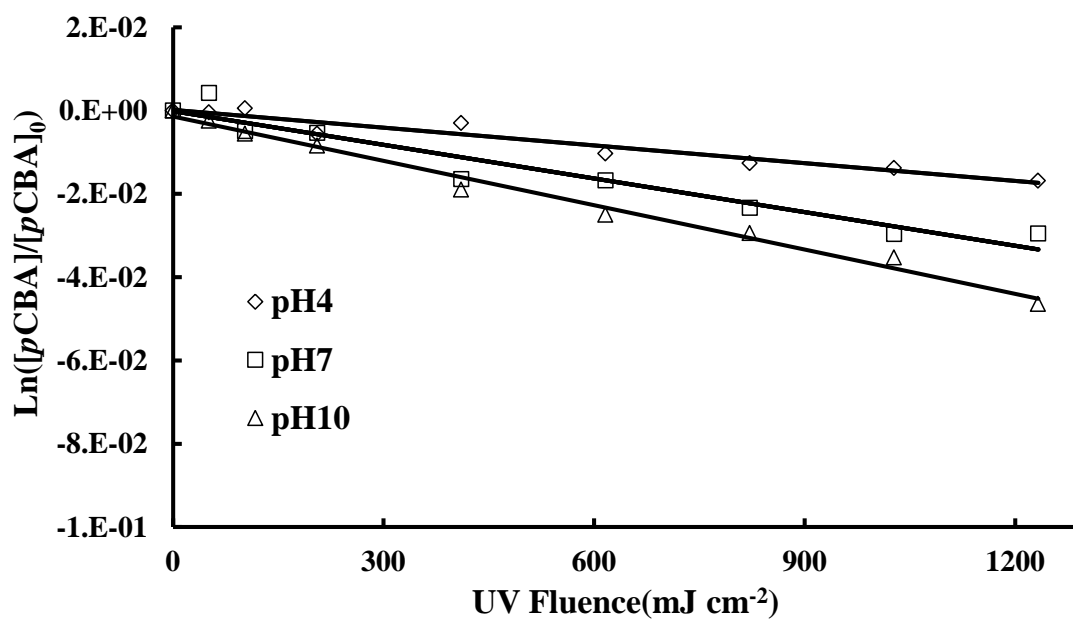


圖 34、光通量對於 TiO_2 光催化處理程序降解 $p\text{CBA}$ 效率之影響。(操作條件： $p\text{CBA}$ 濃度： $0.05 \mu\text{M}$ 、溶液 pH 值(4、7、10)、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C 、 $n=2$)。

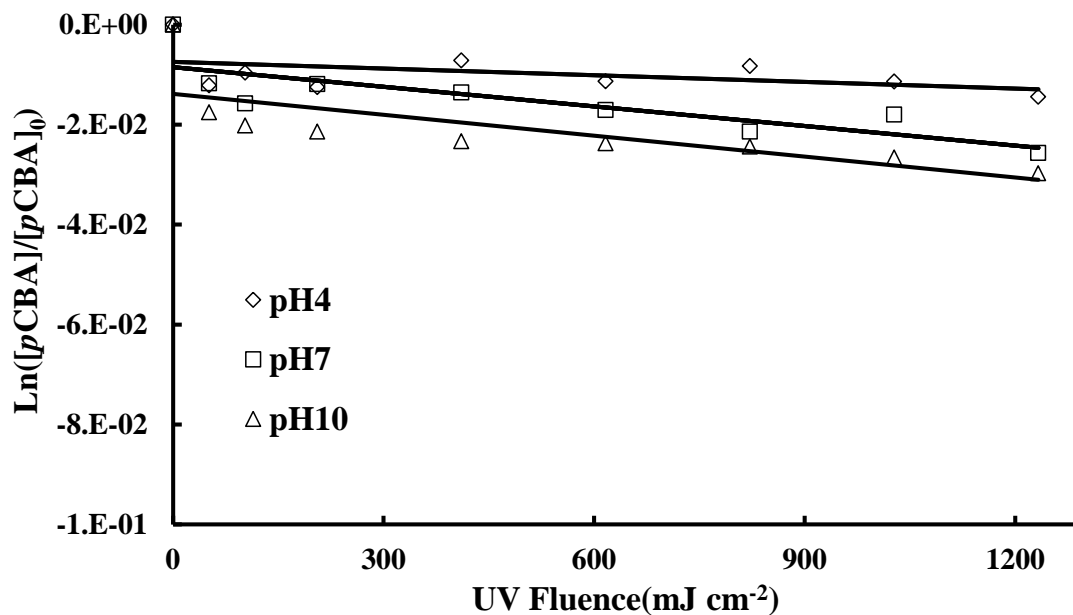


圖 35、光通量對於 ZnO 光催化處理程序降解 $p\text{CBA}$ 效率之影響。(操作條件： $p\text{CBA}$ 濃度： $0.05 \mu\text{M}$ 、溶液 pH 值(4、7、10)、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C 、 $n=2$)。

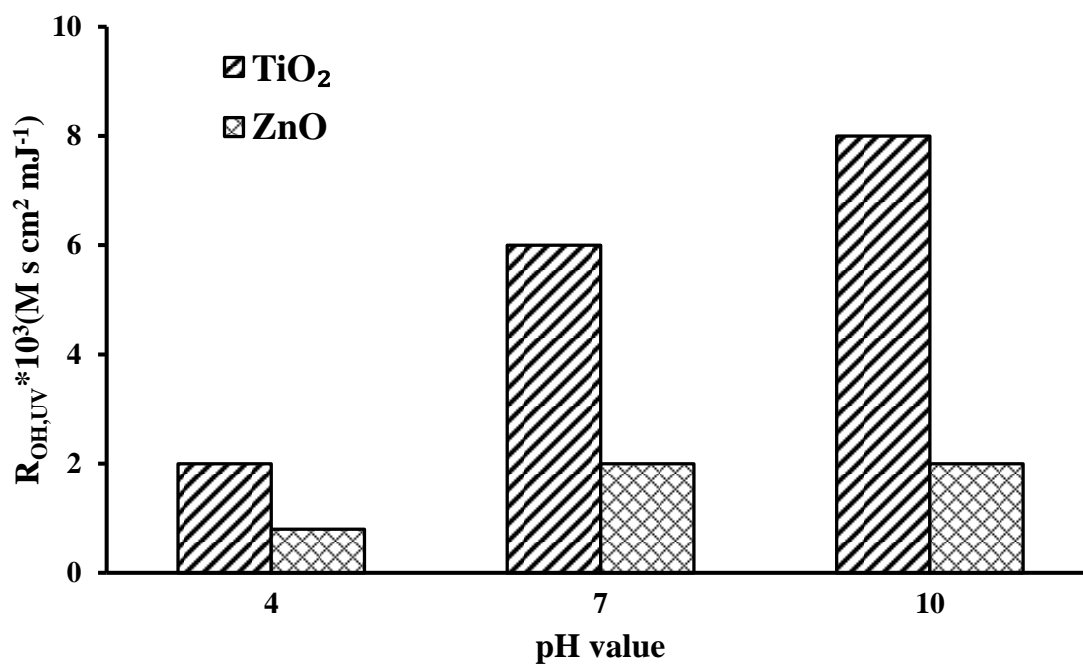


圖 36、溶液 pH 值對於光催化生成氫氧自由基效率之影響。(操作條件：*p*CBA 濃度：0.05 μ M、觸媒種類：TiO₂ 與 ZnO、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 $^{\circ}$ C、*n*=2)。

4.3、三氯乙烯於模擬土壤地下水之光催化試驗

4.3.1、實驗模擬土壤之基本特性分析

實驗使用的供試土壤來源，分別為屏科大土壤與石英砂，而屏科大供試土壤背景調查如表 7(黃信融, 2009)。採集之供試土壤先行去除所含之石礫、樹枝及雜物，置於無陽光直射且空氣流通處，自然風乾 2 至 5 天後，再經由研磨、過篩(10 mesh)及混均勻之程序，完成供試土壤前處理並裝袋密封備用，模擬土壤之前處理流程如圖 37 所示。採樣地點座標為 22°38'46.1"N ； 120°36'09.1"E，為國立屏東科技大學校區內，採樣地點平面圖如圖 38 所示。

表 7、屏科大供試土壤基本性質

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

資料來源：黃信融 (2009)。

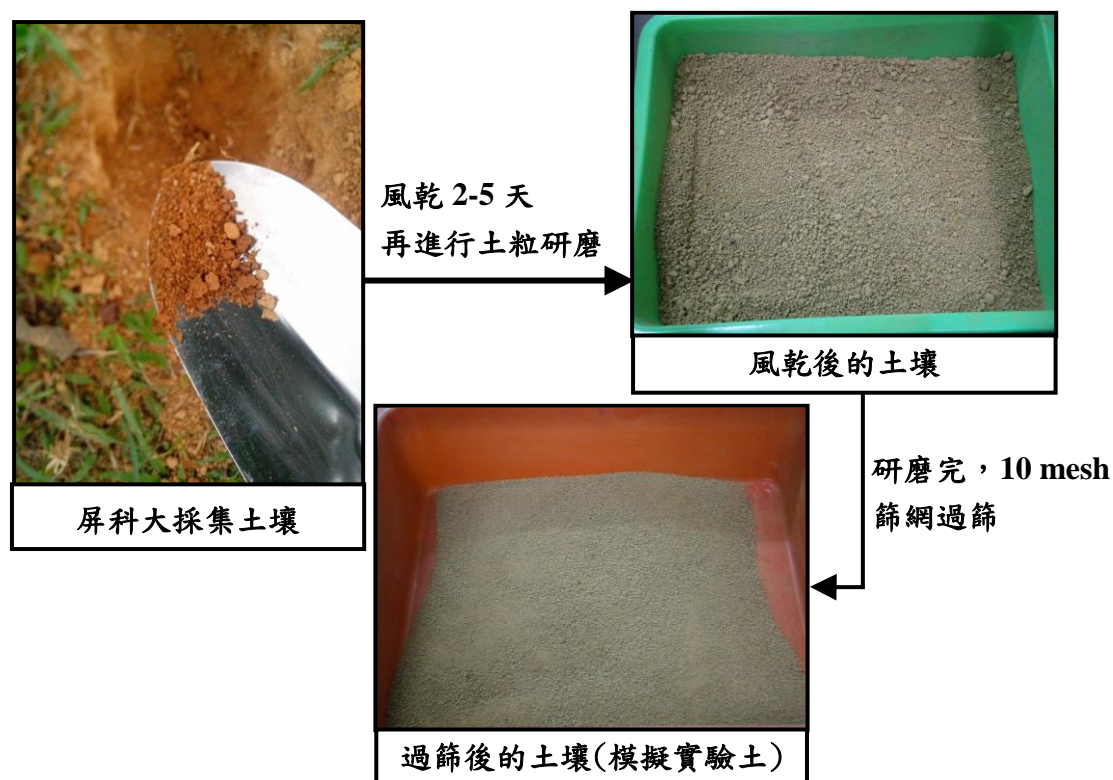


圖 37、模擬土壤之前處理



圖 38、模擬土壤採樣地點-屏東科技大學平面圖

4.3.2、不同觸媒種類吸附三氯乙烯之效率

本實驗探討不同觸媒種類吸附三氯乙烯之效率，研究以 2 種觸媒(TiO_2 與 ZnO)覆鍍之覆膜光纖，放置於處理模擬土壤中，實驗時間為 2 個小時，實驗結束後，在 3 個取樣口(A、B、C)進行取樣後，處理並進行分析。實驗結果如圖 39 所示，在石英砂為模擬土壤的條件下，2 小時處理時間後， TiO_2 觸媒在 3 個取樣口吸附效率分別為 11.96、10.88、10.31%，而 ZnO 觸媒之吸附效率則分別為 29.83、23.28、23.77%，此結果證明， ZnO 觸媒吸附 TCE 之效率較 TiO_2 高，與觸媒等溫吸附曲線之實驗結果相符(4.1.3 節)。另一方面，以屏科土壤作為模擬土壤的條件下， TiO_2 觸媒在 3 個取樣口吸附效率分別為 10.55、10.29、10.03% (圖 40)，而 ZnO 觸媒之吸附效率則分別為 19.02、19.09、15.22%，另外，本實驗探討不添加觸媒之空白測試，發現在 2 小時後，不經任何處理之 TCE 濃度在 3 個取樣口與起始濃度相比分別降解了 8.03、6.49、10.63%，因此由屏科模擬土壤實驗再次證明， ZnO 觸媒吸附效率較 TiO_2 觸媒高，並且在含有有機質的土壤中進行處理，將會降低其吸附 TCE 的效率。

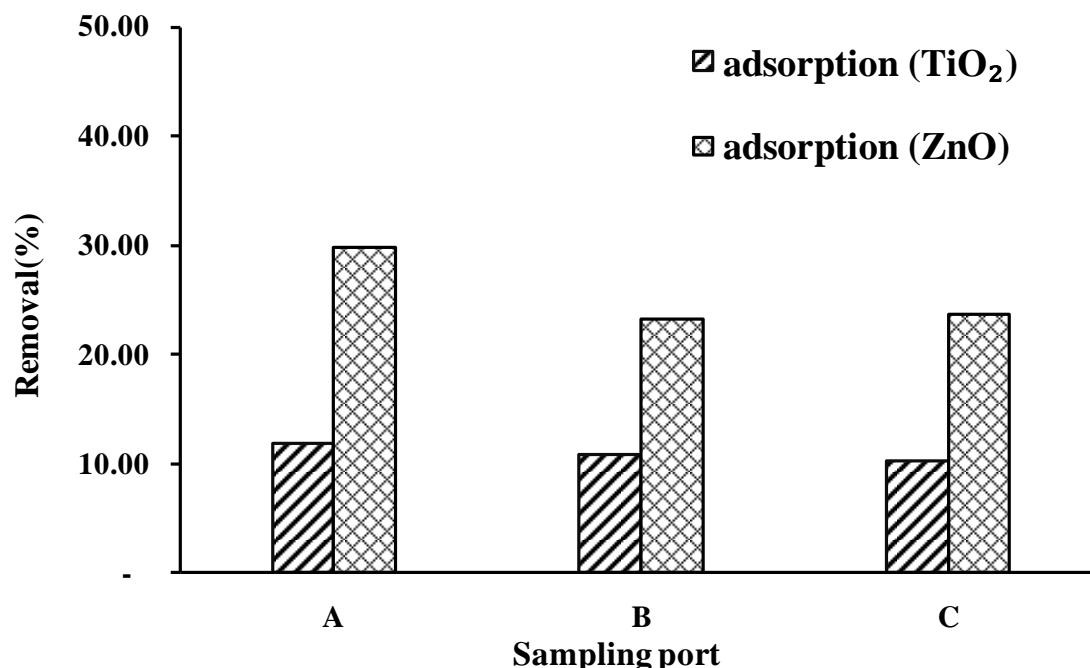


圖 39、不同觸媒種類吸附三氯乙烯之效率。(操作條件：TCE 濃度： 1 mg L^{-1} 、土壤種類：石英砂、觸媒種類： TiO_2 與 ZnO 、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

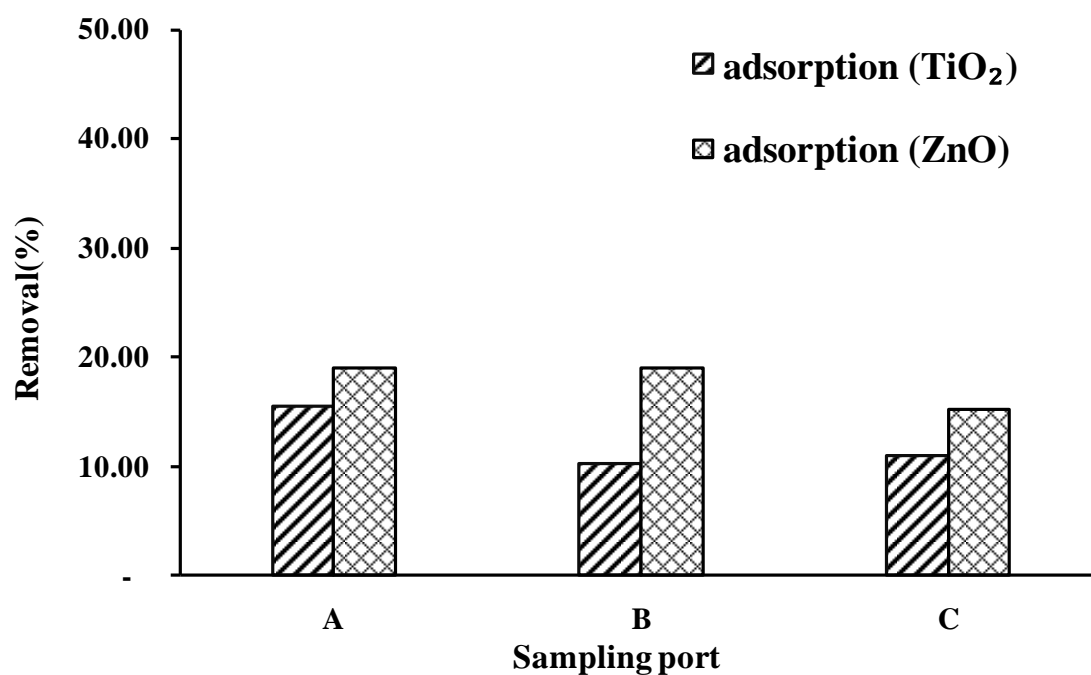


圖 40、不同觸媒種類吸附三氯乙烯之效率。(操作條件：TCE 濃度： 1 mg L^{-1} 、土壤種類：屏科大土壤、觸媒種類： TiO_2 與 ZnO 、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

4.3.3、光照強度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響

本實驗探討光照強度對於不同處理程序去除三氯乙烯之影響。研究以 2 種 LED 之光照強度進行探討，分別為 3W LED，平均光纖所散發之光照強度為 0.22 mW/cm^2 ，另外一種為 20W LED，平均光纖所散發之光照強度為 1.88 mW/cm^2 ，2 種光源波長皆為 395 nm。研究以 3 種不同處理程序進行探討，分別為單純光解，以及 2 種觸媒(TiO_2 與 ZnO)之光催化處理程序，實驗時間為 2 個小時。實驗結果如圖 41 所示，以石英砂為模擬土壤時，3W LED 在 3 種不同處理程序(依序為單獨光解、 TiO_2 觸媒之光催化程序、 ZnO 觸媒之光催化程序)去除三氯乙烯之效率分別為 12.69、20.34、25.19%，20W LED 方面則分別為 26.68、44.06、34.16%。由實驗結果發現，2 種觸媒之光催化處理程序去除三氯乙烯效率皆高於單獨光解，並且去除效率隨著光纖平均光照強度由 0.22 提升至 1.88 mW cm^{-2} 而增加，因此可以證明，光照強度對於光催化效率是相當重要的影響因子。另一方面，可以發現在 TiO_2 觸媒在 3W 時，去除效率為 20.34%，與 ZnO 觸媒(25.19%)相比較低，但是 TiO_2 觸媒之光催化程序隨著光照強度增加而有大幅提升(44.06%)，而 ZnO 只提升至 34.16%，此結果與水相試驗中的結果相符，在 4.1.2 節光觸媒能隙分析之實驗結果證明，2 種觸媒在 395 nm 之 LED 光源吸收效率以 TiO_2 較佳，因此若增加光照強度， TiO_2 觸媒所產生之光催化效果也相對提升較多。另一方面，以屏科土壤作為模擬土壤的條件下，3W LED 在 3 種不同處理程序去除三氯乙烯之效率分別為 12.49、24.15、27.26%，20W LED 方面則分別為 21.11、36.34、31.69% (圖 42)，此實驗結果與石英砂一致，但由 20W LED 之實驗條件即可得知，在含有機物之屏科土壤所進行之光催化反應，會使去除效果受到有機物抑制，但各種處理程序之去除效率還是隨著光照強度提升而增加。

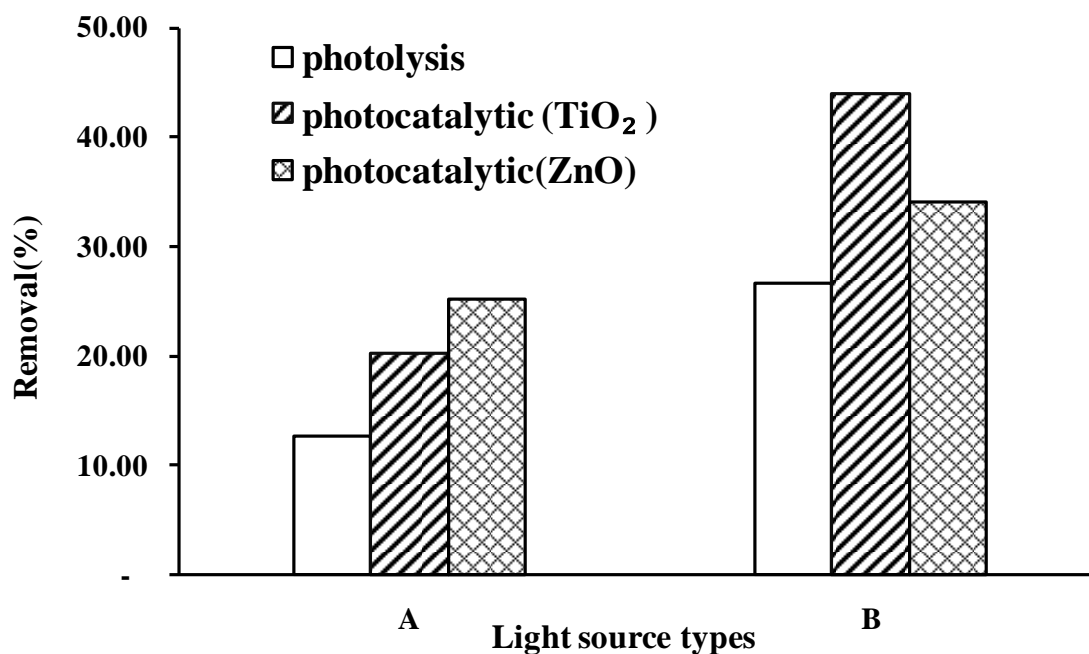


圖 41、光照強度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響。燈源 A：3W, 395 nm 平均光照強度 0.22 mW cm^{-2} 、燈源 B：20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm^{-2} (操作條件：TCE 濃度： 1 mg L^{-1} 、觸媒種類：TiO₂、覆鍍次數：1 次、土壤種類：石英砂、取樣口：A、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

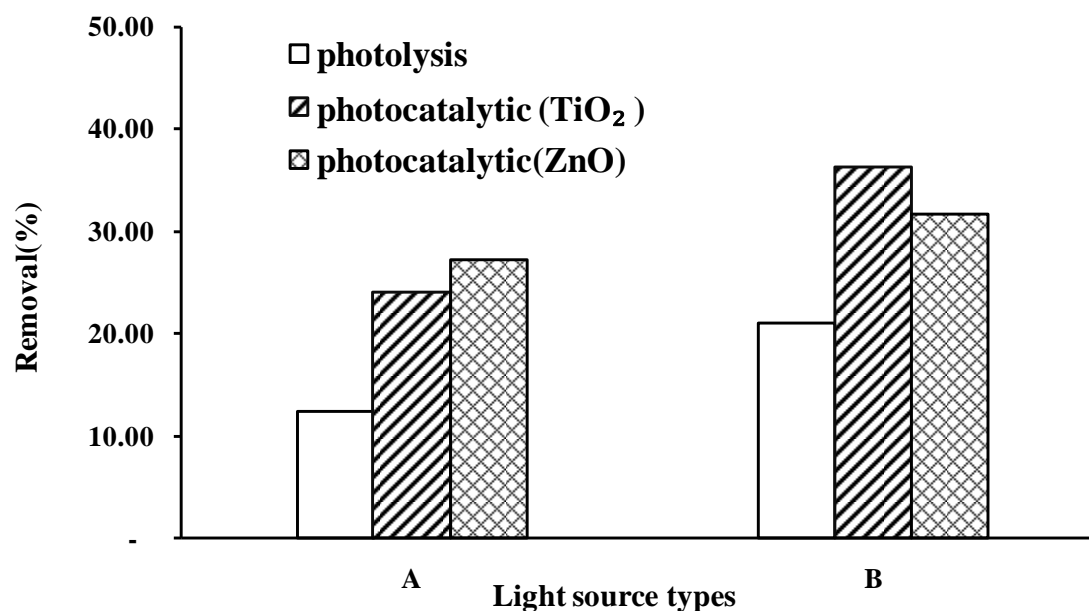


圖 42、光照強度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響。燈源 A：3W, 395 nm 平均光照強度 0.22 mW cm^{-2} 、燈源 B：20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm^{-2} (操作條件：TCE 濃度： 1 mg L^{-1} 、觸媒種類：TiO₂、覆鍍次數：1 次、土壤種類：屏科土壤、取樣口：A、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

4.3.4、地下水深度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響

本實驗以單純光解與光催化處理程序，探討地下水深度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響。實驗燈源皆以 20W LED 進行，研究以單獨光解與 2 種觸媒(TiO_2 與 ZnO)之光催化反應進行比較，實驗時間為 2 個小時，實驗結束後，在 3 個取樣口(A、B、C)進行取樣，處理並進行分析。實驗結果如圖 43 所示，以石英砂為模擬土壤時，取樣口 A 在 3 種處理程序(依序單獨光解、 TiO_2 觸媒之光催化程序、 ZnO 觸媒之光催化程序)之三氯乙烯去除率分別為 26.68、44.06、34.16%，取樣口 B 之三氯乙烯去除率分別為 15.48、25.46、28.77%，取樣口 C 之三氯乙烯去除率分別為 11.91、31.31、28.37%，由此實驗結果證明，去除效率以取樣口 A 為最佳，因取樣口 A 靠近 LED 發光處，因此光照強度較取樣口 B，以及取樣口 C 高，由 4.2.3 節與 4.3.3 節之研究結果顯示，當提供較強之光照強度，可以增加光子能量進而激發觸媒產生電子電洞對，以及強氧化力之氫氧自由基，因此增加污染物之去除效率。以屏科土壤作為模擬土壤的條件下(圖 44)，取樣口 A 在 3 種處理程序之去除效率依序為 21.11、36.34、31.69%，取樣口 B 之三氯乙烯去除率分別為 19.95、22.17、25.22%，取樣口 C 之三氯乙烯去除率分別為 7.50、13.48、20.55%，實驗結果可以發現，去除效率還是以取樣口 A 為最佳，其中又以取樣口 C 去除效率最低，其原因除了光照強度最弱之外，由於 TCE 比重高於水，屬於重質非水相液體，一旦進入到土壤和地下水中，將存在於地下水層的底部，因此在實驗過程中，推估 TCE 會些微移動，因此這可能是造成底部去除效率較低的原因。另一方面，這也證明 20W LED 所散發出之光照強度，光子在到達取樣口 A 時，即被覆鍍於光纖上之觸媒所吸收，傳輸至取樣口 B 與 C 的光子減少許多，因此才會造成去除效率不佳的問題，若能再提高光照強度，光子在光纖之傳輸距離會更遠，去除距離以及效果將會更大幅提升。

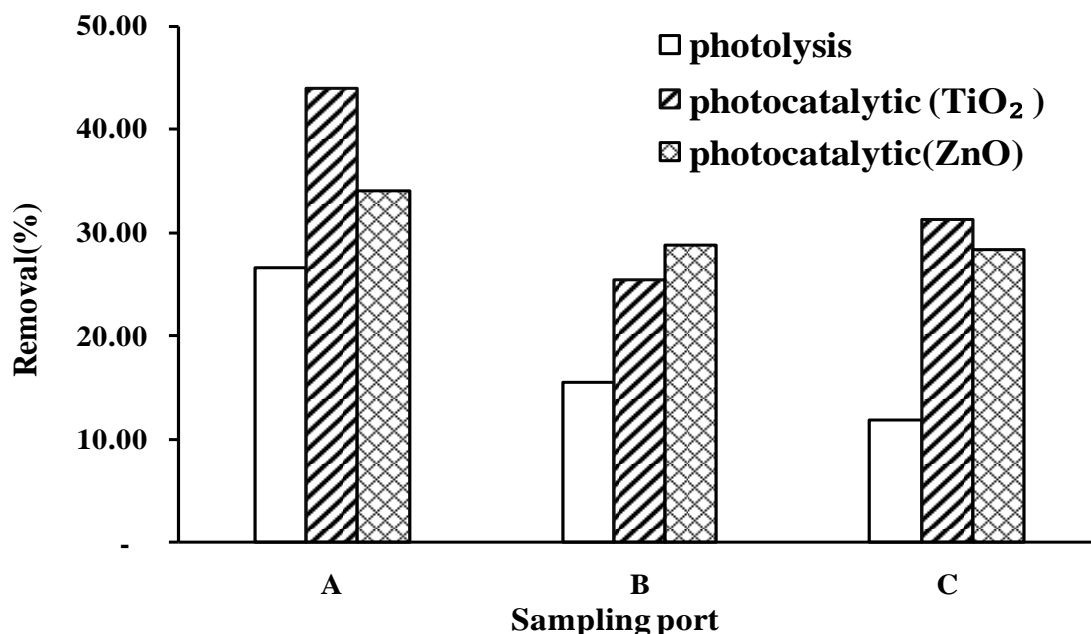


圖 43、地下水深度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度： 1.0 mg L^{-1} 、燈源種類：20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm^{-2} 、土壤種類：石英砂、觸媒種類：TiO₂ 與 ZnO、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C)。

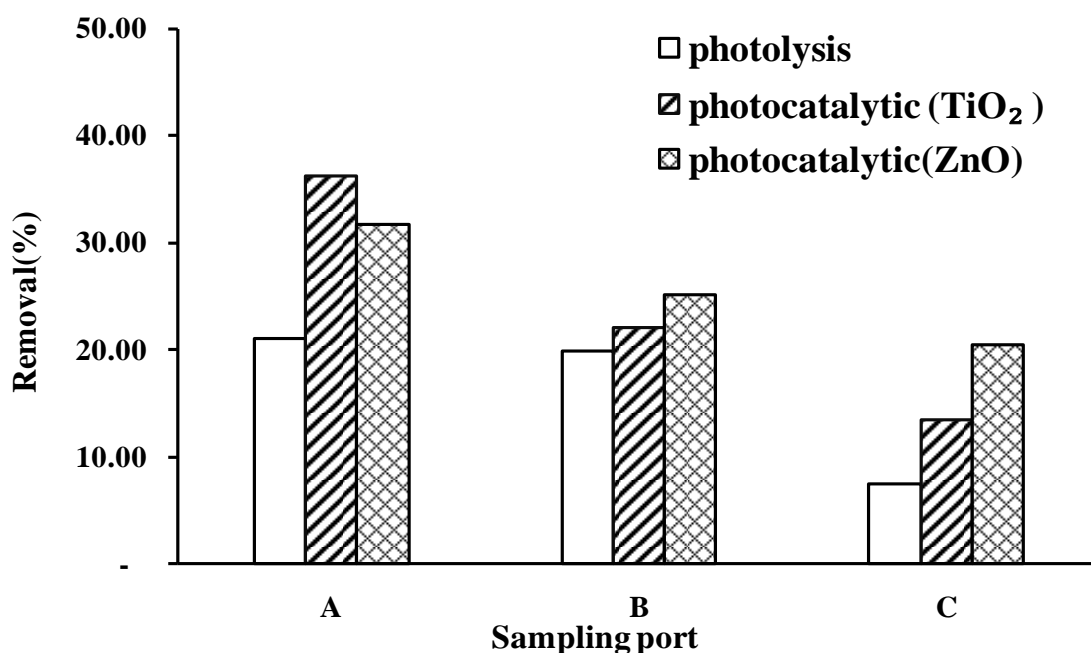


圖 44、地下水深度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度： 1.0 mg L^{-1} 、燈源種類：20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm^{-2} 、土壤種類：屏科大土壤、觸媒種類：TiO₂ 與 ZnO、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C)。

4.3.5、光催化處理程序之氫氧自由基生成效率($R_{OH,UV}$)

本實驗探討光催化處理程序在石英砂模擬土壤之氫氧自由基生成效率，研究選用光催化效率最佳之 TiO_2 觸媒，實驗光源選用 20W 之 LED，以對氯苯甲酸($pCBA$)與氫氧自由基反應速率較快($k_{OH} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$)之特性，推估出氫氧自由基的轉換效率($R_{OH,UV}$)。因此本實驗之光纖所散發之光照強度經 UVA meter(CHY 732, 可量測波長 320nm ~ 400nm)，光纖長度共 22 公分，發光部位為 12 公分，實驗以每 2 公分距離量測一次後，取平均值為 1.88 mW cm^{-2} ，再乘以時間(sec)即得光通量(H)，單位是 mJ/cm^2 ，將光通量作為 X 軸，並將光催化所得 $pCBA$ 降解率取自然對數作為 Y 軸，所求得斜率(k 值)，結果如圖 45 所示，再將 k 值除以氫氧自由基與 $pCBA$ 之反應速率 $k_{OH,pCBA} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ，即可求得氫氧自由基濃度($R_{OH,UV}$)。實驗結果顯示， TiO_2 在取樣口 A、B、C 之 k 值依序為 $-8E-4$ 、 $-2E-4$ 與 $-4E-5$ ，再經過計算，氫氧自由基濃度結果如圖 46 所示，在 3 個取樣口條件下， TiO_2 之氫氧自由基濃度依序為 160000、40000、8000 $\text{M s cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ 。先前水相實驗，在 pH7 的條件下，實驗燈源使用 3W LED，平均光照強度為 0.17 mW cm^{-2} ， TiO_2 觸媒之光催化，其 $R_{OH,UV}$ 為 6000 $\text{M s cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ，因此本實驗再進一步選用高功率之 20W LED，光纖平均光照強度 1.88 mW cm^{-2} ，實驗結果證明，在 2 小時之 $R_{OH,UV}$ 大幅提升，尤其在取樣口 A 之氫氧自由基轉換效率最佳，這也再次證明去除效率以取樣口 A 為最佳之實驗結果(4.3.4 節)。

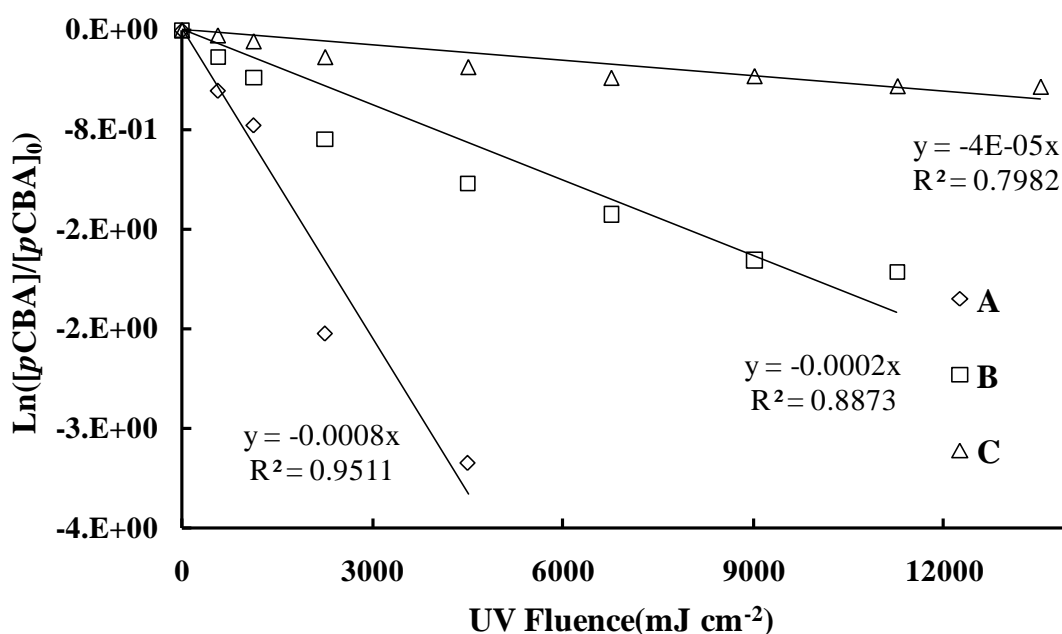


圖 45、光通量對於 TiO_2 光催化處理程序降解 $p\text{CBA}$ 效率之影響。(操作條件： $p\text{CBA}$ 濃度： $0.20 \mu\text{M}$ 、溶液 pH 值=7、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

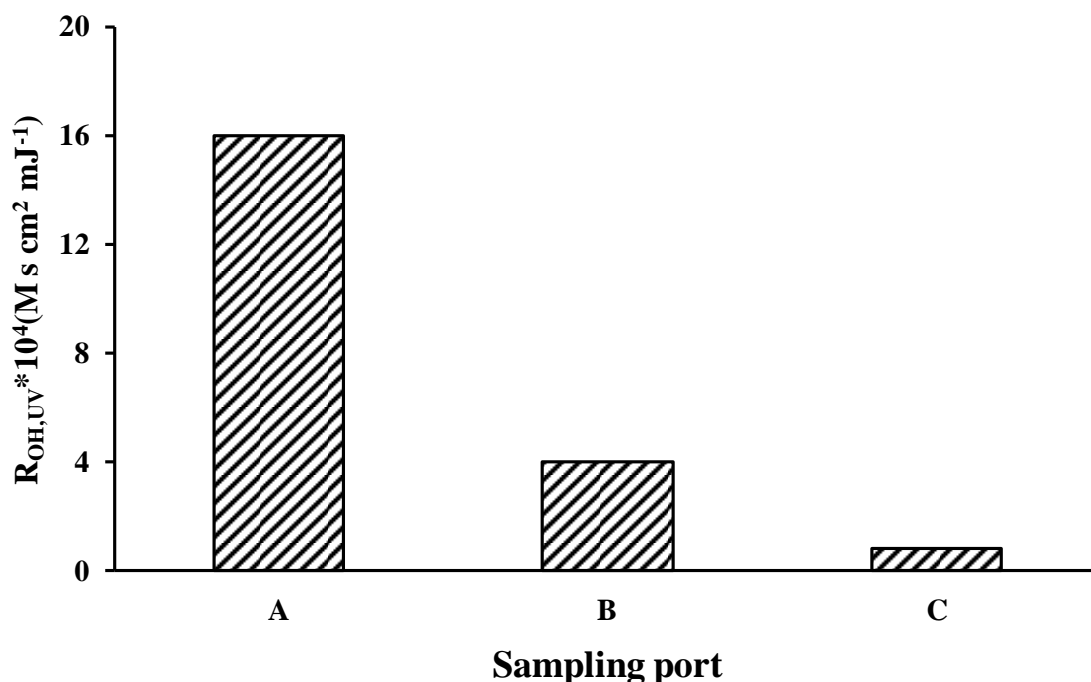


圖 46、地下水深度對於光催化轉換氫氧自由基效率之影響。(操作條件： $p\text{CBA}$ 濃度： $0.20 \mu\text{M}$ 、觸媒種類： TiO_2 、溶液 pH 值=7、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

4.3.6、模擬土壤中氯離子(Cl⁻)分析

本實驗以石英砂作為模擬土壤，探討實驗分析處理水中的氯離子濃度，以評估 TCE 經氧化還原之處理效果。實驗結果如圖 47 所示，在 3 種處理程序(依序單獨光解、TiO₂ 觸媒之光催化程序、ZnO 觸媒之光催化程序)，在取樣口 A 之氯離子生成濃度分別為 0.12、0.95、0.16 mg L⁻¹，取樣口 B 分別為 0.09、0.53、0.11 mg L⁻¹，取樣口 C 分別為 0.52、0.55、0.11 mg L⁻¹。在 2.3.4 節三氯乙烯中間產物中提到，在三氯乙烯被降解的過程中，隨著氧化還原生成氯離子的濃度增加，這也代表三氯乙烯已經被降解成中間產物，因此，實驗結果證明，TiO₂ 觸媒之光催化處理，生成之氯離子濃度在 3 個取樣口濃度皆最高，這也再次證明 TiO₂ 觸媒所進行之光催化反應，生成之電子電洞對與•OH 最佳。

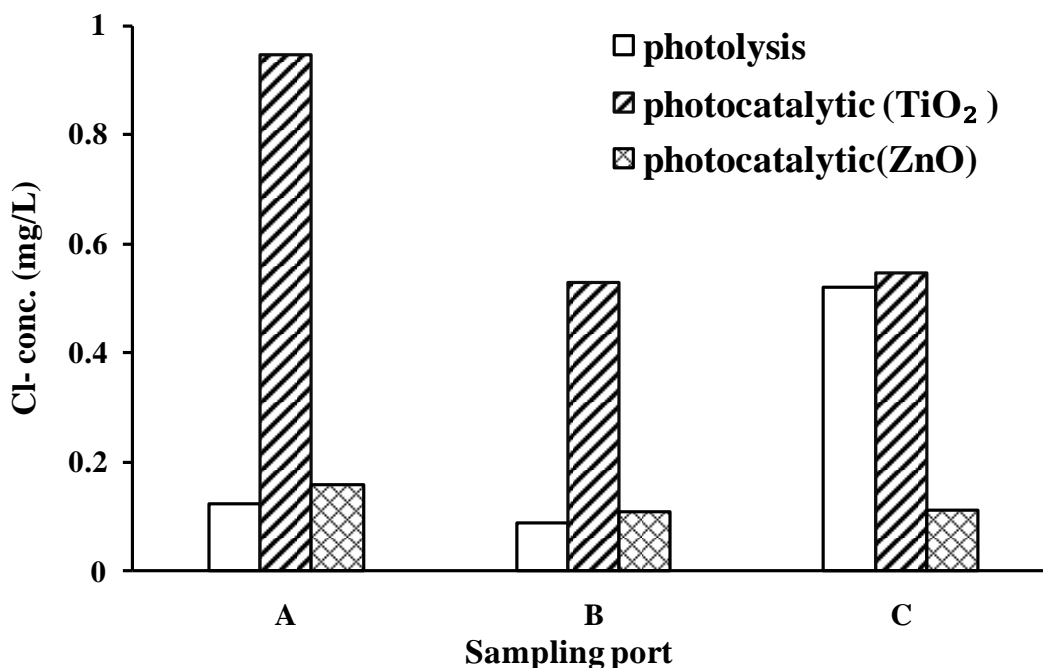


圖 47、不同處理程序之氯離子生成濃度。(操作條件：TCE 濃度：1.0 mg L⁻¹、燈源種類：20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm⁻²、土壤種類：石英砂、觸媒種類：TiO₂、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度：25 °C)。

4.3.7、模擬土壤中總有機碳(TOC)分析

實驗分析處理水 TOC 濃度，以評估不同處理程序以及操作條件，對於光催化礦化 TCE 之效果。實驗以石英砂作為模擬土壤，TCE 濃度為 1 mg L^{-1} ，實驗處理程序分別為 20W LED 之單獨光解，2 種觸媒之吸附，以及 2 種觸媒以 20W LED 進行之光催化反應，實驗時間為 2 小時。實驗結果如表 8 所示，實驗結果證明，2 種觸媒之光催化礦化效果，與單獨光解以及吸附相比較佳。在吸附方面，可以發現 ZnO 吸附 TOC 之效率，在 3 個取樣口分別為 32.95、34.58、0.19 mg L^{-1} ，比 TiO_2 觸媒之吸附效果高(0.970、28.43、0.960 mg L^{-1})，在光催化方面，雖然 ZnO 之 TOC 去除效率較高，但由數據可以發現，大部分 TOC 去除是被觸媒吸附，而不是產生強氧化力之物質礦化污染物。

表 8、不同處理程序之 TOC 去除率

| 處理程序 | Removal (%) | | |
|------------------------|-------------|-------|-------|
| | 取樣口 A | 取樣口 B | 取樣口 C |
| 20W 單獨光解 | 30.03 | 18.75 | 14.92 |
| TiO_2 吸附 | 0.970 | 28.43 | 0.960 |
| ZnO 吸附 | 32.95 | 34.58 | 0.190 |
| TiO_2 20W 光催化 | 33.17 | 43.26 | 32.30 |
| ZnO 20W 光催化 | 57.21 | 58.19 | 22.44 |

4.3.8、實驗成本初步評估

本實驗進行初步成本評估，以估計本實驗系統應用於實場運用時，所需花費之成本。本實驗之光纖於模擬土壤實驗中，測得有效影響範圍為半徑 2.5 cm，因此可以得知 1 條光纖於土壤中可有效處理直徑約 5 cm 之污染地下水。假設受污染場址之地下水流經處寬度為 1 m，在流經處設置一道反應牆，因此，反應牆估計需埋入 20 支光纖進行處理，埋入光纖之方法首先鑽出一個約 3 mm 直徑之圓洞，假設欲處理深度於地下 10 m 之受污染地下水，以一條 10 m 長之光纖，在光纖尾端以重物垂放入底部。另一方面，在光纖上端設置 20W LED 搭配聚光系統與散熱系統，以每 10 cm 為間隔，設置 20 個點，形成一道反應牆進行處理。實驗器材成本初估結果如表 9 所示，器材部分若維護得宜，LED 相關器材使用壽命長，因此成本可大幅降低。在實驗器材耗電成本估算如表 10，以本實驗為例，處理模擬污染地下水約 230 mL，時間為 2 小時，所消耗之電量成本，預估可達到 40% 之去除效率，後續可將一組光源導入多支光纖，或增加光照強度以提高處理效率並降低處理成本。

本處理技術係為先期之開發研究，尚有其他因素如多束光纖之應用和處理效果分析有待更進一步之研究和探討，相關實際應用上之成本效益，亦仍有待後續研究計畫進行計算和評估。

表 9、實驗器材成本

| 成本效益評估 | 品項 | 單價 | 所需數量 | 總金額(元) |
|--------|---------------------|--------------|-----------|--------|
| 實驗器材成本 | 光纖 | 37 元/10m | 200 m | 740 |
| | LED 電源模組 | 350 元/組 | 20 組 | 7,000 |
| | 20W LED | 750 元/個 | 20 個 | 15,000 |
| | 散熱裝置 | 900 元/組 | 20 組 | 18,000 |
| | TiO ₂ 觸媒 | 1500 元/500 g | 500 g/1 罐 | 1,500 |
| | 總共花費(元) | 42,240 元 | | |

表 10、實驗器材耗電成本

| 成本效益評估 | 品項 | 消耗功率 (W) | 運作時間 (小時) | 耗電量 (度) | 總金額 (元) |
|--------------|----------|-------------|--------------|------------|------------|
| 實驗器材 耗電成本 | LED 電源模組 | 1000W/20 組 | 2 | 2.0 | 8 |
| | 20W LED | 400W/20 顆 | 2 | 0.8 | 3.2 |
| | 散熱裝置 | 60W/20 組 | 2 | 0.12 | 0.48 |
| | 總共花費(元) | 11.68 元 | | | |

註：NT\$ 4/KWh (台灣電力公司)

第五章 結論與建議

本實驗以 LED 搭配覆膜光纖進行光催化反應，去除地下水中三氯乙烯。由實驗結果得知，2 種觸媒之光催化效率會隨著觸媒覆鍍次數增加而降低，然而觸媒覆鍍次數增加會提升吸附 TCE 效率。另外，以本實驗光源 395 nm 波長下之 LED-UVA 照射下，光照強度提升有助於增加光催化效率。實驗用光觸媒 TiO_2 與 ZnO 之能隙大小為 3.0 eV 與 3.15 eV，在不同 pH 溶液條件下， TiO_2 觸媒會隨著 OH^- 增加，而使光催化效率提升，證明 TiO_2 確實受到光源激發產生電子電洞對，與 OH^- 反應產生強氧化力氫氧自由基。而 ZnO 卻在 pH10 條件下光催化效率最差，主要原因為 ZnO 去除 TCE 機制為主要為吸附並直接光解，並非氧化機制，此結果可以由 ZnO 吸收波長與等溫吸附試驗結果證實， ZnO 在 395 nm 波長下，吸收效率與 TiO_2 相比，較無法吸收此波段之光源，因此不易受實驗光源所激發，而在等溫吸附試驗方面，證實 ZnO 吸附 TCE 效率比 TiO_2 佳。然而，在氫氧自由基生成效率試驗($R_{\text{OH,UV}}$)方面再次證明， TiO_2 之氫氧自由基生成效率會隨著溶液 pH 上升而增加，而 ZnO 卻沒有此現象。

本實驗在模擬地下水管柱測試時，再進一步將光照強度增加，由實驗發現，當 LED 功率由 3W 提升至 20W 時， $R_{\text{OH,UV}}$ 由原本 $6000 \text{ M s cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ (水相試驗)最高增加至 $160000 \text{ M s cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ (土壤試驗之取樣口 A)，並且光照強度增強，在單獨光解、 TiO_2 觸媒之光催化程序，以及 ZnO 觸媒之光催化程序之三氯乙烯去除效率，皆有獲得明顯的提升，其中又以 TiO_2 觸媒最為明顯。另外，在地下水深度試驗方面，結果發現，以靠近發光處之取樣口 A 之去除效率最佳，此結果與 $R_{\text{OH,UV}}$ 試驗中發現，取樣口 A 之轉換效率最佳相呼應。另一方面，處理水中的氯離子濃度又以 TiO_2 觸媒之光催化程序生成量最多，這也代表 TCE 經氧化還原之處理效果最佳。而實驗以總有機碳評估不同處理程序以及操作條件，對於光催化礦化 TCE 之效果，結果發現光催化處理程序能更有效將 TCE 礦化去除。

對於未來後續之研究方向，提出下列幾點建議：

1. 探討不同材質之光纖對於光催化效果之影響。
2. 分析應用上之各項環境因子，包括：溫度、土壤成分、pH 值等對於光催化效果之影響。

3. 採用不同支數之光纖，以比較其光催化之特性和效果。
4. 測試不同光觸媒之光催化效果，以及與光源強度和波長之關係。
5. 進行小規模之模場試驗，以進一步了解其應用上之限制和可行性。

參考文獻

- Alcantara-Garduno, M.E., Okuda, T., Nishijima, W. and Okada, M. (2008) Ozonation of trichloroethylene in acetic acid solution with soluble and solid humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 160(2-3), 662-667.
- Arconada, N., Duran, A., Suarez, S., Portela, R., Coronado, J.M., Sanchez, B. and Castro, Y. (2009) Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel. *Applied Catalysis B-Environmental* 86(1-2), 1-7.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (1997) Public Health Statement for Trichloroethylene, <http://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=171&tid=30>.
- Beltran, F.J., Gonzalez, M., Rivas, J. and Acedo, B. (1999) Aqueous degradation of VOCs in the ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation processes. 2. Kinetic modeling. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 34(3), 673-693.
- Bove, F., Shim, Y. and Zeitz, P. (2002) Drinking water contaminants and adverse pregnancy outcomes: A review. *Environmental Health Perspectives* 110, 61-74.
- Caliman, F. A., Robu, B. M., Smaranda, C., Pavel, V. L. and Gavrilescu, M. (2011). Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy* 13(2): 241-268.

- Chen, K.-C., Y.-H. Wang and Y.-C. Lu, (2011) Treatment of polluted water for reclamation using photocatalysis and constructed wetlands. *Catalysis Today*, Vol. 175, No. 1, pp. 276-282.
- Choi, H., Lim, H.N., Kim, J., Hwang, T.M. and Kang, J.W. (2002) Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *Journal of Contaminant Hydrology* 57(1-2), 81-98.
- Doherty, R.E. (2000a) A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 1 - Historical background; Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene. *Environmental Forensics* 1(2), 69-81.
- Doherty, R.E. (2000b) A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 2 - Trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. *Environmental Forensics* 1(2), 83-93.
- Farooq, M., Raja, I.A. and Pervez, A. (2009) Photocatalytic degradation of TCE in water using TiO_2 catalyst. *Solar Energy* 83(9), 1527-1533.
- Fujita, H., Izumi, J., Sagehashi, M., Fujii, T. and Sakoda, A. (2004) Decomposition of trichloroethene on ozone-adsorbed high silica zeolites. *Water Research* 38(1), 166-172.
- Goi, A. and Trapido, M. (2004) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The fenton reagent versus ozonation. *Environmental Technology* 25(2), 155-164.
- Goldberg, S. J., Lebowitz, M. D., Graver, E. J. (1990) An association of human congenital cardiac malformations and drinking water contaminants. *J Am Coll Cardiol* 16:155 - 64.
- Haapea, P. and Tuhkanen, T. (2006) Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials* 136(2), 244-250.
- Han, J., Liu, Y., Singhal, N., Wang, L., Gao, W., (2012) Comparative

- photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. *Chemical Engineering journal* 213, 150-162.
- Ikhlaq, A., D. R. Brown and B. Kasprzyk-Hordern, (2012) Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: Formation of hydroxyl radicals." *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124(0), 94-106.
- Javorska, H., Tlustos, P., Komarek, M., Lestan, D., Kaliszova, R. and Szakova, J. (2009) Effect of ozonation on polychlorinated biphenyl degradation and on soil physico-chemical properties. *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 1202-1207.
- Jinyu, C. and Lei, Z., (2012) Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Side-glowing Optical Fiber Delivering Visible Light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(5), 895-899.
- Johnson, P.D., Dawson, B.V. and Goldberg, S.J. (1998) Cardiac teratogenicity of trichloroethylene metabolites. *Journal of the American College of Cardiology* 32(2), 540-545.
- Joo, H., Jeong, H., Jeon, M. and Moon I., (2003) The use of plastic optical fibers in photocatalysis of trichloroethylene. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 79, 93-101.
- Joo, J.C., Ahn C.H., Jang D.G., Yoon Y.H., Kim J.K., Campos L. and Ahn H., (2013) Photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous phase using nano-ZnO/Laponite composites. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 2, 569-574.
- Jung, J., Yoon, J.H., Chung, H.H. and Lee, M.J. (2003) Comparative study of H₂O₂ and O₃ effects on radiation treatment of TCE and PCE. *Chemosphere* 51(9), 881-885.
- Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziółek and J. Nawrocki, (2003) Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 4, 639-669.

- Kim, J. and Choi, H. (2002) Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH-contaminated unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 55(3-4), 261-285.
- Kim, S.J., Park, S.D., Jeong, Y.H., (1999) Homogeneous precipitation of TiO_2 ultrafine powders from aqueous TiOCl_2 solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 927.
- Kong, S.H., Kwon, C.I. and Kim, M.H. (2003) Ozone kinetics and diesel decomposition by ozonation in groundwater. *Korean Journal of Chemical Engineering* 20(2), 293-299.
- Linek, V., Sinkule, J. and Janda, V. (1998) Design of packed aeration towers to strip volatile organic contaminants from water. *Water Research* 32(4), 1264-1270.
- Ma, C.M., Ku, Y., Wang, W. and Jeng, F.T. (2008) A new optical fiber reactor for the photocatalytic degradation of gaseous organic contaminants. *Reaction Kinetics And Catalysis Letters* 94(2), 199-206.
- Masten, S.J. and Davies, S.H.R. (1997) Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 28(4), 327-335.
- Mohapatra, D.P., Brar, S.K., Daghrir, R., Tyagi, R.D., Picard, P., Surampalli, R.Y., Drogui, P., (2014) Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO_2 and ZnO . *Science of the Total Environment* 485-486, 263-269.
- Mohseni, M. (2005) Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis. *Chemosphere* 59(3), 335-342.
- Moran, M.J., Zogorski, J.S. and Squillace, P.J. (2007) Chlorinated solvents in groundwater of the United States. *Environmental Science & Technology* 41(1), 74-81.
- National Research Council (2005) Contaminants in the Subsurface, Source Zone

- Assessment and Remediation, Committee on Source Removal of Contaminants in the Subsurface, *National Research Council*, Washington, DC.
- Nguyen, T.-V. and Wu, J.C.S. (2008) Photoreduction of CO₂ in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier. *Applied Catalysis A-General* 335(1), 112-120.
- Nguyen, T.-V., Wu, J.C.S. and Chiou, C.-H. (2008) Photoreduction of CO₂ over Ruthenium dye-sensitized TiO₂-based catalysts under concentrated natural sunlight. *Catalysis Communications* 9(10), 2073-2076.
- Nishikiori, H., Tagahara, M., Mukoyama, L. and Fujii, T. (2010) Photocatalytic degradation of dichloroacetyl chloride adsorbed on TiO₂. *Research on Chemical Intermediates* 36(8), 947-957.
- Ola, O., Maroto-Valer, M., Liu, D., Mackintosh, S., Lee, C.-W. and Wu, J.C.S. (2012) Performance comparison of CO₂ conversion in slurry and monolith photoreactors using Pd and Rh-TiO₂ catalyst under ultraviolet irradiation. *Applied Catalysis B-Environmental* 126, 172-179.
- O'Mahony, M.M., Dobson, A.D.W., Barnes, J.D. and Singleton, I. (2006) The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere* 63(2), 307-314.
- Ou, H.-H. and Lo, S.-L., (2007) Photocatalysis of gaseous trichloroethylene (TCE) over TiO₂: The effect of oxygen and relative humidity on the generation of dichloroacetyl chloride (DCAC) and phosgene. *Journal of Hazardous Materials* 146, 302-308.
- Parshetti, G.K. and Doong, R.-a. (2011) Synergistic effect of nickel ions on the coupled dechlorination of trichloroethylene and 2,4-dichlorophenol by Fe/TiO₂ nanocomposites in the presence of UV light under anoxic conditions. *Water Research* 45(14), 4198-4210.
- Pozan, G.S., (2014) Kambur, A., Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO – TiO₂ catalysts for 4-chlorophenol

- degradation. *Chemosphere* 105, 152-159.
- Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D.D. and Puma, G.L. (2010) TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation. *Applied Catalysis B-Environmental* 94(3-4), 211-218.
- Rashid, M.M. and Sato, C. (2011) Photolysis, Sonolysis, and Photosonolysis of Trichloroethane (TCA), Trichloroethylene (TCE), and Tetra chloroethylene (PCE) Without Catalyst. *Water Air And Soil Pollution* 216(1-4), 429-440.
- Rashid, M.M. and Sato, C. (2012) Degradation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Simulated Groundwater in a Flow-Through Photosono Reactor. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 138(12), 1179-1185.
- Rosenfeldt, E.J. and Linden, K.G. (2007) The R_{OH,UV} Concept to Characterize and the Model UV/H₂O₂ Process in Natural Waters. *Environmental Science & Technology* 41(7), 2548-2553.
- Rowe, B.L., Toccalino, P.L., Moran, M.J., Zogorski, J.S. and Price, C.V. (2007) Occurrence and potential human-health relevance of volatile organic compounds in drinking water from domestic wells in the United States. *Environmental Health Perspectives* 115(11), 1539-1546.
- Saillehfait AM, Langonne I, Sabate JP. (1995) Developmental toxicity of trichloroethylene, tetrachloroethylene and four of their metabolites in rat wholeembryo culture. *Arch Toxicol* 70:71 – 82.
- San Vicente, G., Morales, A., German, N., Suarez, S. and Sanchez, B. (2012) SiO₂/TiO₂ Antireflective Coatings With Photocatalytic Properties Prepared by Sol-Gel for Solar Glass Covers. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme* 134(4).
- Seyama, T., Adachi, K. and Yamazaki, S. (2012) Kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous colloidal solutions of TiO₂ and WO₃ nanoparticles. *Journal Of Photochemistry And Photobiology*

- A-Chemistry* 249, 15-20.
- Sonnenfeld N. Volatile Organic Compounds in Drinking Water and Adverse Pregnancy Outcomes. Interim Report. United States Marine Corps Base Camp LeJeune, North Carolina. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1998.
- Suarez, S., Arconada, N., Castro, Y., Coronado, J.M., Portela, R., Duran, A. and Sanchez, B. (2011) Photocatalytic degradation of TCE in dry and wet air conditions with TiO₂ porous thin films. *Applied Catalysis B-Environmental* 108(1-2), 14-21.
- Trichloroethylene, Wikipedia, Retrieved August 27, 2013, from <http://en.wikipedia.org/wiki/Trichloroethylene>
- USEPA (2001) Sources, Emission, and Exposure for Trichloroethylene and Related Chemicals, *U.S. Environmental Protection Agency*, Washington, DC.
- Wang, Z.-Y., Chou, H.-C., Wu, J.C.S., Tsai, D.P. and Mul, G. (2010) CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy. *Applied Catalysis A-General* 380(1-2), 172-177.
- Wu, J.C.S., Wu, T.-H., Chu, T., Huang, H. and Tsai, D. (2008) Application of optical-fiber photoreactor for CO₂ photocatalytic reduction. *Topics in Catalysis* 47(3-4), 131-136.
- Wu, C., Yue, Y., Deng X., Hua, W., Gao, Z., (2004), Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations, *Catalysis Today*, 93-95, 863.
- Xiao, S., Zhao, L., Leng, X., Lang, X., Lian, J., (2014) Synthesis of amorphous TiO₂ modified ZnO nanorod film with enhanced photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, 299, 97-104.
- Yasunaga, N. and Hirotsuji, J. (2008) Efficient decomposition of trichloroethylene (TCE) in groundwater by ozone-hydrogen peroxide treatment. *Ozone-Science & Engineering* 30(2), 127-135.
- Yeung, K.L., Leung, W.K., Yao, N. and Cao, S. (2009) Reactivity and

antimicrobial properties of nanostructured titanium dioxide. *Catalysis Today* 143(3-4), 218-224.

Yokosuka, Y., Oki, K., Nishikiori, H., Tatsumi, Y., Tanaka, N. and Fujii, T. (2009) Photocatalytic degradation of trichloroethylene using N-doped TiO₂ prepared by a simple sol-gel process. *Research on Chemical Intermediates* 35(1), 43-53.

Yu, Y.-H., Su, I.H. and Wu, J.C.S. (2010) Photocatalytic reduction of NO pollutant using an optical-fibre photoreactor at room temperature. *Environmental Technology* 31(13), 1449-1458.

Zhao, C., M. Pelaez, X. Duan, H. Deng, K. O'Shea, D. Fatta-Kassinos and D. D. Dionysiou, (2013) Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: Kinetics and mechanism studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135, 0, 83-92.

三氯乙烯，行政院環境保護署，毒性化學物質災害防救查詢系統
http://toxiceric.epa.gov.tw/Chm_/Chm_index.aspx?vp=MSDS

王思凱，楊宗翰，吳進三，林岳輝，高志明(2011)以高錳酸鉀緩釋技術化學整治受三氯乙烯污染之地下水，**中華民國環境工程學會 2011 土壤與地下水研討會**，台南。

王鴻博，2007，新型分散性奈米鐵微粒在土壤介質中傳輸之現地模場研究，**EPA-96-04-005**，行政院環境保護署補助計畫。

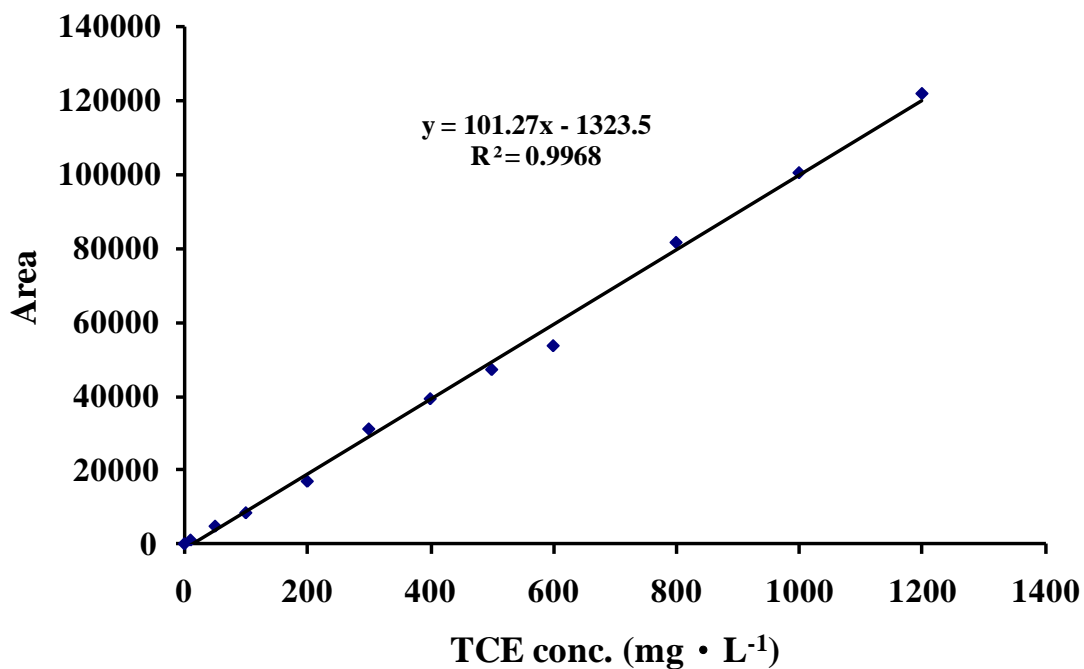
列管廠址查詢，行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會，
<http://sgw.epa.gov.tw/public/index.asp>

林明志，黃文鑑(2010)應用光催化程序分解水相微量氯化有機物之研究，**中華民國環境工程學會 2011 土壤與地下水研討會**，屏東。

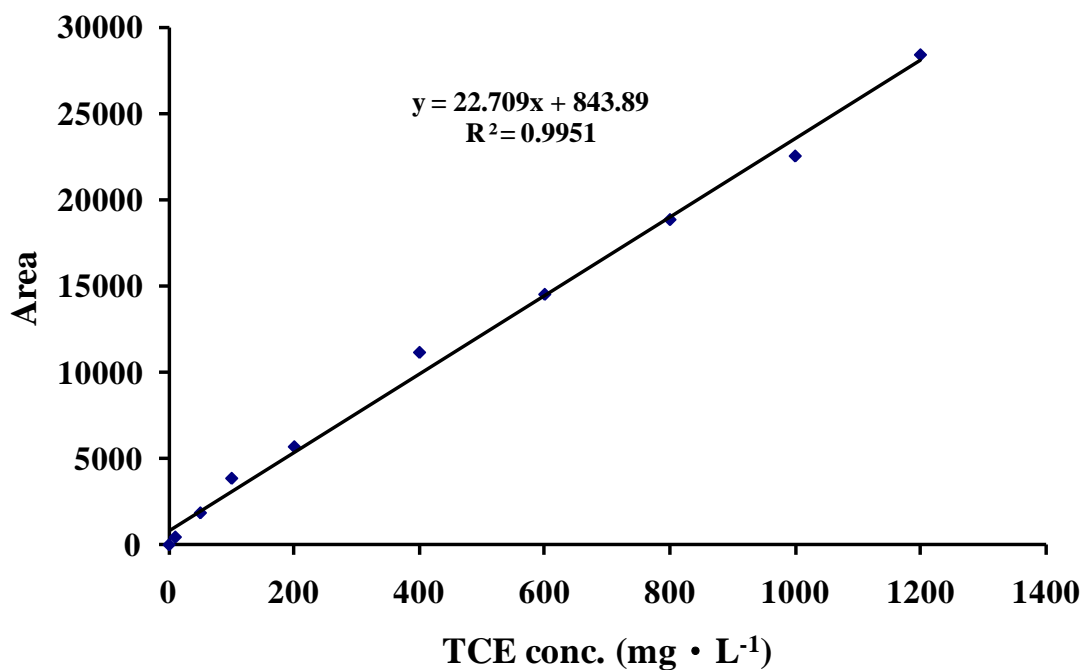
高志明(2006)，利用整治列車系統處理受 DNAPL 污染之地下水，**EPA-95-U1U4-001**，行政院環境保護署計畫。

高志明(2009)，以乳化型釋氮基質之整治牆技術處理受含氯溶劑污染之地下水，**EPA-98-U1U4-04-001**，行政院環境保護署補助計畫。

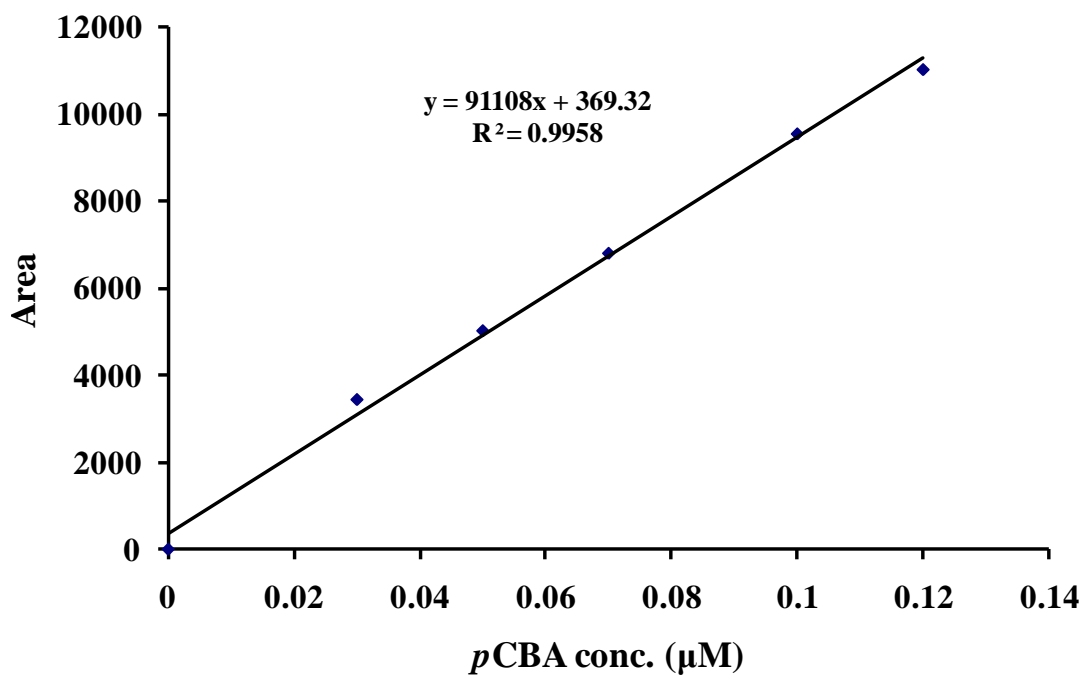
- 高志明(2010)，以乳化型釋氮基質之整治牆技術處理受含氯溶劑污染之地下水，**EPA-98-U1U4-04-001**，行政院環境保護署補助計畫。
- 張書奇，楊書豪(2012) 以釋氧乳化液進行地下水中三氯乙烯移除之研究，**中華民國環境工程學會 2012 土壤與地下水研討會**，桃園。
- 陳志榮(2003)，界面活性劑淋洗受三氯乙烯污染地下水之研究，**碩士論文**，國立屏東科技大學，屏東。
- 黃信融 (2009) 以化學萃取及添加改良劑來評估受砷污染土壤之生物有效性，屏東科技大學，屏東縣。
- 楊金鐘(2007)，綠色奈米技術之開發及應用：環境友善性奈米級零價鐵模擬現地整治土壤/地下水污染技術開發及應用，**EPA-96-U1U1-02-102**，行政院環境保護署補助計畫。
- 鄭智鴻，2006，量身訂做的二氧化鈦光觸媒之合成及應用，**碩士論文**，國立成功大學，台南。
- 劉紹文，2004，生物反應牆祛除地下水中三氯乙烯和氯乙炔之研究，**碩士論文**，國立中央大學，中壢。
- 劉嘉庭，郭育嘉，邱漢瑜，何曉蓉，高志明(2011)利用乳化型釋碳基質提昇三氯乙烯污染地下水之生物降解效率：現地模場試驗，**中華民國環境工程學會 2011 土壤與地下水研討會**，台南。
- 簡華逸，2010，應用現地生物整治技術處理受三氯乙烯污染之地下水，**博士論文**，國立中山大學，高雄。



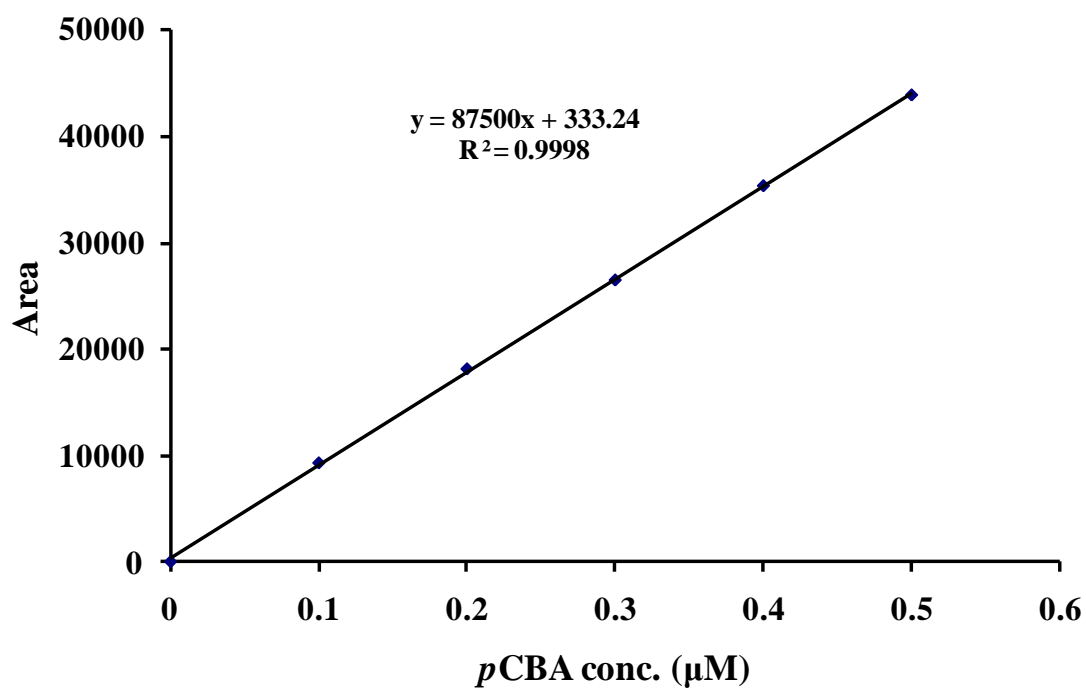
附錄 1、TCE 檢量線(35 mL 水樣+ 4.2 mL MTBE 萃取溶液)



附錄 2、TCE 檢量線(1 mL 水樣+ 0.5 mL MTBE 萃取溶液)



附錄 3、*p*CBA 檢量線(水相試驗用)



附錄 4、*p*CBA 檢量線(模擬地下水試驗用)