


行政院環境保護署

104 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

增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及 氯污染之土壤及地下水

期末報告(定稿)

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 弘光科技大學／環安系所
專案主持人： 王建明教授
專案執行期間： 103 年 12 月 1 日起至

104 年 11 月 30 日

中 華 民 國 104 年 11 月 印製

「104 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■修正計畫書 ☐ 期中報告

☐ 期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	104 年度	專案類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗	
計畫主持人	王建明	研究類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input checked="" type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 底泥	
計畫名稱	增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及氯污染之土壤及地下水			
專案連絡人	王建明	連絡專線	0932-564332	
政策性審查意見		計畫單位回覆		
依本專案 104 年度計畫徵求書之申請經費編列基準第五項規定「參加與投稿研討會等不予以補助」。		謝謝指正。已在經費編列中，刪除與研討會有關的費用。(請參見經費編列表)		
技術性審查意見		計畫單位回覆		
<p>(委員一)</p> <p>本計畫擬探討增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及含氯化物污染土壤及地下水之方法。目標污染物為 TCE 和鉻化物。但此處理方式有一很大之盲點，使用界面活性劑能促進 TCE 之溶解，但可能無法增加鉻酸根離子之溶解，另外由增溶劑溶解之 TCE，其並非離子態，如何在經由電透析來處理。所以這種處理方式其可行性值得懷疑。</p>		<p>謝謝委員的指教。界面活性劑或許只能促進 TCE 之溶解，無法增加鉻酸根離子之溶解；但是，國外的研究已提出 carboxymethyl-β-cyclodextrin(CMCD)有助於同時增加厭水性有機污染物和錯合重金屬 apparent solubility 的能力。因此，本研究將測試三種處理模式，第一種為測試 CMCD 同時增溶 TCE 和鉻酸根離子的能力；第二種為在 CMCD 處理之後，接續以將界面活性劑提洗，藉此來提升 TCE 的脫附效率。第三種是飽合土壤管柱先以界面活性劑提洗，再施以 CMCD 增溶劑。未來，將評估此種含 TCE 和鉻酸根離子的出流液的處理方式。由於 ED/EDR 技術較適用於離子型污染物的去除，因此非離子型的污染物將以不同的處理技術串接在 ED/EDR 系統之前或之後的方式來處理。</p>		

<p>(委員二)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本計畫透過增溶劑來增加被吸附之重金屬和含氯有機溶劑之脫附和在水中溶解度；並將電透析/倒極式電透析技術應用處理重金屬和氯化有機物廢水。本計畫之執行將可發展處理重金屬和有機物污染廢水之技術，已可用於抽出處理後之地下水，對地下水污染場址之整治工作之執行應有貢獻。 2. 主持人曾參與相關水處理及水回收計畫，其經驗可勝任本計畫之執行。本計畫可發展本土之地下水處理技術，可加強處理水之回收，研究方法及步驟具可行性。 3. 未來須將評估應用之花費和效益，以避免因處理費用問題造成技術推廣之限制。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的肯定。本團隊將盡力完成規劃執行的內容。 2. 謝謝委員的鼓勵與指正。已修正計畫書的內容。 3. 謝謝委員的指教。本計畫完成前，將整理應用之花費並進行效益評估。
<p>(委員三)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本案擬以環糊精作為增溶劑探討其促進受含氯有機物和鉻化物自土壤中溶出之可行性，再藉電透析分離該等污染物，係屬基礎性實驗。 2. 研究中以人工配製 TCE 混合鉻化物廢水，以土壤管制進行測試之外，宜採實際土壤污染樣品進行驗證，以掌握其影響因子及實際應用之可行性。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員指教。本計畫係屬於實驗性質的基礎研究專案。本計畫的主要目的是在測試以環糊精作為增溶劑，探討其促進受含氯有機物和鉻化物自土壤中溶出之可行性。 2. 謝謝委員指教。本計畫將先進行實驗測試，未來，再以實際污染土壤進行驗證，並探討可能的影響因子和實際應用的可行性。
<p>(委員四)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 研究方法與步驟太簡單，無法看到如何試驗與如何設計？如何執行？僅列出項目而已。 2. 主要針對廢水作處理，此在 102 教育部補助計畫已執行試驗過，只是污染物不同而已。 3. 未針對受污染的土壤或地下水如何處 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員指教。已將詳細的研究方法撰寫在修正計畫書內。 2. 謝謝委員指教。102 年度教育部推動技專校院與產業園區產學合作計畫的題目為「應用離子交換程序和倒極式電透析技術於廢水中銻鎘鉍之去除」。該項計畫與本計畫唯一有相同之處，就是兩者都提到電透析技術。

理？	3. 謝謝委員指教。實驗結束後，相關的研究廢土或廢液將依照本校安環室之規定辦理廢棄。
(委員五) 1. 研究成果對未來實場應用的說明未具體說明，是與既有的系統配合(例如：P&T? <i>In-Situ</i> 或其他?) 是否需有可靠的 SOP? 2. 建議計畫主持人宜多評估本計畫與既有的研究成果間的關係與差異? 尤其是實場應用的潛力為何? 建議以地下水的特性設計研究流程，以本計畫書中的實驗設計而言，較類似廢水處理。本計畫的成果如何應用於土壤或地下水污染的整治? 如何操作? 3. 預期成果評估與應用建議多加說明，建議評估此技術實務應用時的限制因子與實務應用時必須的必要配合條件。	1. 謝謝委員指教。如果此種處理模式有其功效，未來可將之應用於 pump-and-treat 或 <i>in-situ</i> flushing 處理技術上，提升氯化有機溶劑和重金屬的去除效率。原則性的 SOP 或許可經由此計畫的研究成果而建立，但是土壤的異質性很大，若要建立技術性的詳細 SOP，尚須後續更多的努力。 2. 謝謝委員指教。(a)既有對 pump-and-treat 或 <i>in-situ</i> flushing 處理技術的研究成果顯示，處理效果會受限於污染物的脫附程度。因此，本計畫擬測試 CMCD 結合界面活性劑處理的功效。(b)與本計畫所提到的技術最有可能結合應用的就屬 pump-and-treat 和 <i>in-situ</i> flushing。如果本計畫的技術證實可行且效果不錯，應有相當的潛力將之應用於實場。(c)已將計畫書的實驗設計內容修正為以土壤復育為主。(d)若要將此成果應用於土壤或地下水污染的整治，當先以相關場址的土壤性質為基準，進行實場應用評估。 3. 謝謝委員建議。已增加預期成果的評估與應用建議的說明。將根據實驗結果，提出此種處理模式的限制因子，以供實務測試時之參考。
綜合性審查意見	計畫單位回覆
1. 原則同意所送計畫，請依審查意見提送修正計畫書。 2. 審查結果確認會議意見如下： 說明：計畫研究方法較似廢水處理方式請修正，應與地下水污染研究相關，計畫研究方法論述較為簡略，請詳細說明執行方式與研究規劃。	謝謝委員們的指正。已將計畫書的內容修正為以土壤和地下水處理為主，並詳細說明執行方式與研究規劃。

委員複審意見	計畫單位回覆
請依修正計畫書規劃內容執行。	謹遵委員意見辦理。
本署複審意見	計畫單位回覆
依本專案 104 年度計畫徵求書之規定，人事費用薪資編列基準外之衍生費用，如二代健保費等，應由任職機構負擔，於行政管理費列支或以自籌款核支。	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」

期中報告初審意見對照表

計畫年度	104 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 現地試驗
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治復育 <input checked="" type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 底泥	主持人：王建明 NO：29	
計畫名稱	增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及氯污染之土壤及地下水		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>(委員一)</p> <p>1. 有關電透析技術在報告中均未提及，在甘特圖中也未見描述，請補充後續工作有關電透析技術如何執行。</p> <p>2. 為何選擇Cr（VI）為目標污染重金屬以及如何人工配製Cr（VI）污染之土壤，請補充說明。</p> <p>3. Cr（VI）如何測定，請補充說明（圖3-13鉻酸之檢量線如何測得，請補充說明。）。</p> <p>4. 建議能有一實際污染場址之土壤來做測試，較有代表性以及實際應用之參考。</p>		<p>1. 謝謝委員的意見。有關電透析技術部份已補充。</p> <p>2. 由於鉻酸(CrO₃)為電鍍廠常用之化學物質，且為毒性化學物質管理法中列管的毒性化學物質，因此，本研究選用 Cr(VI)為目標污染重金屬。人工 Cr（VI）污染土壤之配製方法為配置一定濃度的鉻酸，將之均勻噴灑在經篩分析後的土壤上，再經充分攪拌後，準備為後續實驗用。</p> <p>3. Cr（VI）係以感應耦合電漿放射光譜儀(Inductively Coupled Plasma, ICP-OES)測得。檢量線係先配製一定濃度的鉻酸溶液，再進行稀釋。爾後，再以 ICP-OES 測定。</p> <p>4. 謝謝委員的建議。日後將尋覓污染場址中，實際為鉻所污染之土壤來做代表性測試，以獲得實際應用之參考。</p>	

<p>(委員二)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本研究主要是探討 carboxymethyl-β-cyclodextrin (CMCD) 對土壤中之含氯有機污染物和鉻酸的脫附效果。CMCD 的脫附成效將與 hydroxypropyl-β-cyclodextrin (HPCD) 和三種不同類型的界面活性劑做比較，本研究執行的成果有助於開發新的處理模式。 2. 報告內容未討論電透析技術的部份。 3. 本報告文獻收集及相關資料收集完整，成果具相當實用性和應用價值。 4. 建議後續工作可補充如何進行實場應用。 5. 建議針對操作成本進行評估，並和目前常用之方法進行比較。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的鼓勵。本團隊會盡力完成所規劃的內容，並將成果應用於開發新的處理模式。 2. 有關電透析技術部份，已納入修正報告書中。 3. 謝謝委員的肯定。 4. 謝謝委員的建議。待計畫更完整執行後，將可完整地評估如何將之應用於實場。 5. 謝謝委員的建議。本計畫將嘗試在期末報告中，針對操作成本進行評估。
<p>(委員四)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 已依計畫項目執行。 2. 已完成期中報告查核點項目，唯報告成果之說明太簡單，可再補充說明。 3. 請補充中文與英文摘要及後續工作說明。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的鼓勵。本團隊會盡力完成其餘所規劃的內容。 2. 謝謝委員的建議。待計畫更完整執行後，將會更完整地報告成果。 3. 謝謝委員的建議。已補充中文與英文摘要及後續工作說明。
<p>(委員五)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 執行現況、流程及方法的說明具體詳盡。 2. 計畫後續執行工作項目及內容並未說明。 3. 計畫執行進度與預定進度相符，已有初步的成果。 4. 未來於現場的設置&操作方式與成效評估方式（如何評估實際的成效？）建議討論。 5. 採用本技術的必要條件&適用條件？建議討論。 6. 環境條件的影響與適用條件...等等建議討論（如：土壤質地...等等）。 7. 以CrO₃為試驗對象的意義建議說明（建議評 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的肯定。 2. 已補充說明在期中報告書中。 3. 謝謝委員的肯定，本團隊會繼續努力。 4. 謝謝委員的建議。未來如應用於現場，將類似於 Soil flushing 結合 Pump-and-Treat 技術。若需評估實際成效需透過管柱實驗的模擬來進行。 5. 謝謝委員的建議。本技術適用於厭水性的有機污染物，且其大小必需能納入糊精的中空孔穴內，方能有效提高其溶解度，進而增加

<p>估國內Cr污染的型態)。</p> <p>8. 單位成本建議評估。</p>	<p>其脫附效率。</p> <p>6. 謝謝委員的建議。一般而言，有機質含量和黏土含量的多寡會影響到糊精脫附的效果。有機質或黏土含量愈高，脫附效果愈差。如果時間允許，本計畫將嘗試以不同土壤來進行實驗，以驗證土壤條件(例如質地等)對此技術的影響。</p> <p>7. 謝謝委員的建議。由於鉻酸(CrO_3)為電鍍廠常用之化學物質，且為毒性化學物質管理法中列管的毒性化學物質，因此，本研究選用Cr(VI)為目標污染重金屬。本計畫未來將會評估國內Cr污染的型態。</p> <p>8. 謝謝委員的建議。本計畫將在期末報告中，進行單位成本評估。</p>
<p>(本署意見)</p> <p>1. 專案報告內容請依格式撰寫。</p> <p>2. 未提供後續工作重點。</p> <p>3. 請檢附缺失項目自評表。</p>	<p>1. 已將修正報告依格式撰寫。</p> <p>2. 已將後續工作重點補充在參考目錄前。</p> <p>3. 已附缺失項目自評表。</p>

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」

期中報告複審意見對照表

計畫年度	104 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 現地試驗
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治復育 <input checked="" type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 底泥	主持人：王建明 NO：29	
計畫名稱	增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及氯污染之土壤及地下水		
評審委員	審查結果	審查意見	
委員一	通過	無補充說明。	
委員二	通過	無補充說明。	
委員四	通過	無補充說明。	
委員五	通過	1. 期末報告：建議具體說明計畫目標的達成度。 回覆說明:本研究已達成計畫初設的既定目標。目前，正在整理投稿中。 2. CrO ₃ ：請再了解鉻污染的主要型態。 回覆說明： 已增加有關鉻污染主要型態的說明在 3-5-3 節中。	

「104 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐修正計畫書 ☐期中報告

☒期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	104 年度	專案類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗	
計畫主持人	王建明	研究類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input checked="" type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 底泥	
計畫名稱	增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及氯污染之土壤及地下水			
專案連絡人	王建明	連絡專線	0932-564332	
技術性審查意見		計畫單位回覆		
(委員一)				
1. ICP-OES 測定所得應為總 Cr 之濃度，並非 Cr(VI)之濃度，請修正。雖然加入的是 Cr(VI)，但其在土壤中可能被還原成 Cr(III)。		1. 謝謝委員的指正，已修正。		
2. 請補上結論及建議。		2. 謝謝委員的指正，已補上結論及建議(請參見第六章)。		
3. 請補充說明所研發技術，在實場應用之初步規劃以及其可行性。		3. 謝謝委員的建議。本研究的應用可搭配 Pump-and-Treat 或 Soil flushing 的技術，對於較低濃度的含氯有機污染物而言，本研究成果具有促進 <i>in-situ</i> bioremediation 的潛力。對於表層的鉻污染，可用 on-site 的批次方式來處理受污染的土壤。		
(委員二)				
1. 本研究探討 carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD)對土壤中之含氯有機污染物和鉻酸的脫附效果。CMCD 的脫附成效將與 hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)和三種不同類型的界面活性劑做比較。		1. 謝謝委員的肯定。		
2. 本研究執行的成果有助於開發新的處理模式，成果具實場之應用價值。		2. 未來將嘗試將此計畫之成果應用於污染場址的整治工作上。		
3. 主要成果符合計畫書之內容，進度無落後情形。				
4. 計畫執行良好，文獻及方法說明具體詳盡。				
(委員三)				
未參與審查作業。		(無)		

<p>(委員四)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 期末報告格式未依規定撰寫，請修正及補充。 2. 研究項目及進度符合計畫內容，已達到計畫目標。 3. 初步成果已達預期。本研究主要是探討兩種類型的糊精(HPCD 和 CMCD) 對土壤中含氯有機污染物和鉻離子的脫附效果。目前初步的測試結果顯示，CMCD 結合 HPCD 可提升氯化有機污染物的功效，且 CMCD 可提高鉻化物的去除。 4. 本報告應補充”結論與建議”。 5. 未來可依初步成果應用於污染實場之操作試驗之可行性。 	<ol style="list-style-type: none"> 4. 謝謝委員的指正，已修正格式並補充結論及建議(請參見第六章)。 5. 謝謝委員的建議。未來會朝向依本計畫之初步成果應用於污染實場之操作試驗的方向努力。
<p>(委員五)</p> <ol style="list-style-type: none"> 4. 研究計畫的題目易生誤解 (chlorine-contaminated soil...或是氯污染)，一般的傳統用法並非如此(計畫書中的用字相對較合宜)。 5. 本研究屬於初期研究階段，研究內容&討論與建議仍屬初期的討論，就研究成果的實務應用性而言，仍未具有實務可行性，尤其未對國內的現況加以說明討論(國內重金屬污染與含氯有機溶劑污染並存的案例極有限)。 6. 關鍵的機制建議討論。 7. 添加劑配合 P&T...等技術的關鍵之一是添加劑如何有效與污染物在地下水中(或土壤中)接觸反應，本計畫所建議的技術仍無法克服傳統技術最大的限制條件--傳輸，本技術的適用條件與適合條件，建議討論。(即如何使得添加劑在實場上實際真的接觸到污染物?) 8. 如何應用？建議討論 CHAP. 5 之後建議能提供一簡要的結論或本計畫研究成果的應用 	<ol style="list-style-type: none"> 4. 謝謝委員的指教，以後會注意用字遣詞的合宜性。 5. 謝謝委員的指正。國內重金屬污染與含氯有機溶劑污染並存的案例目前是很少；但是，兩者分開存在的情況則是有的。本研究雖屬先導型，但是，其成果仍有未來應用的價值和潛力。 6. 謝謝委員的建議，已在第 3-4 節討論糊精得以去除含氯污染物的機制。 7. 謝謝委員的指教。影響 Pump-and-Treat 技術成敗的三個核心，一為如何找到污染源(團)，二為找到合適的增溶劑以發揮脫附的效果，三為有效的傳輸。這其中又牽涉到許多會影響脫附或傳輸效能的次表層環境因子，例如有機質含量、黏土含量等。本計畫僅針對其中的一項進行探討。未來如果有機會，將繼續朝向有效傳輸方面的主題來研究。 8. 謝謝委員的建議，已增列第六章的結論及建議。本研究的應用可搭配 Pump-and-Treat 或 Soil flushing 的技術，對於較低濃度的含氯有

<p>的建議說明。</p> <p>9. 計畫執行進度與預定進度相符。</p> <p>10. 進度並無落後。</p> <p>11. 執行現況、研究流程及方法說明具體。</p>	<p>機污染物而言，本研究成果具有促進 <i>in-situ</i> bioremediation 的潛力。對於表層的鉻污染，可用 on-site 的批次方式來處理受污染的土壤。</p> <p>9. 謝謝委員的肯定。</p> <p>10. 謝謝委員的肯定。</p> <p>11. 謝謝委員的肯定。</p>
本署複審意見	計畫單位回覆
無意見。	謝謝。

專案基本資料表

專案性質		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)		<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗	
研究主題		<input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input checked="" type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 底泥					
申請機構系所		弘光科技大學/環境與安全衛生工程系					
機構地址		43302 臺中市沙鹿區臺灣大道六段 1018 號					
計畫主持人		王建明		職等／職稱		簡任/助理教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案名稱	中文	增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及氯污染之土壤及地下水					
	英文	Integrated Solubilization Agent with Electrodialysis Techniques on the Treatment of Metal- and Chlorine-Contaminated Soil and Groundwater					
	關鍵字	增溶劑、電透析、鉻化物污染、三氯乙烯污染					
執行期程		自 民 國 1 0 3 年 1 2 月 0 1 日 起 至 民 國 1 0 4 年 1 1 月 3 0 日 止					
計畫主持人		姓名：王建明 Email： jiannming100@gmail.com				專線：(04)26318652 ext.4116 手機：0932-564332	
專任助理		姓名： Email：				專線： 手機：	
經費分析表		專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明	
		1.	人事費用	281,400		(1~5 項相加之 50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費	0		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用	265,628		(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用	0		(差旅與租賃費用)	
		5.	雜項費用	19,010		(1~6 項相加之 5%為限)	
		6.	行政管理費	33,962		(1~5 項相加之 10%為限)	
		專案計畫申請總金額		600,000			

專案主持人(簽名及蓋章): _____ 日期: _____

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案
104 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期： 104 年 6 月 30 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input checked="" type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 底泥		
申請機構系所	弘光科技大學/環境與安全衛生工程系	計畫主持人	王建明
專案名稱	增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及氯污染之土壤及地下水		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

二、成果績效自評

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

(一) 學術面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、發 表名稱、影響指數等)
A 學術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	1	0	1	100%	
		(2)研討會論文	2	0	1	50%	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	0%	成果彙整中
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會	1	0	1	100%	
		(3)論壇					
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	1	2	100%	
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨國團隊					
		(3)跨機構團隊					
		(4)形成研究中心					
(5)形成實驗室		1	1	1	100%		

目標達成程度 項目		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、發 表名稱、影響指數等)
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)					

(二) 產業面

項目			目標達成程度	申請	期中	期末	結案	備註 (說明未達成原因或專利、 技術轉移相關詳細資料)
			預估數	達成數	達成數	達成率		
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已核准	發明	0				
			新型/設計	0				
			合計	0				
		申請中	發明	0				
			新型/設計	0				
			合計	0				
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數		0				
		授權金(仟元)		0				
		衍生利益金(仟元)		0				
	3.技術移轉 (專利)	件數		0				
		授權金(仟元)		0				
		衍生利益金(仟元)		0				
	4.技術移轉 (應用技術)	件數		1	1	0	0%	尚未洽談
		授權金(仟元)		0				
		衍生利益金(仟元)		0				
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		1	1	1	100%	
		(2)品種/系(件數)		0				
6.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						

(三) 政策面

項目 \ 目標達成程度			申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數	0				
		收入(仟元)	0				
	2.諮詢服務	次數	0				
		收入(仟元)	0				
B 支 援 合 作	3.協助政府 制定 (件數)	(1)政策	0				
		(2)法規	0				
		(3)規範	0				
		(4)標準	0				
4.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500 字為限）

由於氯化有機溶劑在地下水中的溶解度低，不但容易在含水層中形成 dNAPL (dense non-aqueous phase liquid)，而且容易被土壤所吸附。因此，一旦污染地下含水層，極不易被徹底去除。目前，國內某些場址出現這些含氯有機溶劑伴隨重金屬污染的情況出現。這更增加整治的困難度。本研究主要是探討 carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD) 對土壤中之含氯有機污染物和鉻酸的脫附效果。CMCD 的脫附成效將與 hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) 和三種不同類型的界面活性劑做比較。本研究執行的成果有助於開發新的處理模式，或許透過 CMCD 或 HPCD 的作用，可一併將被吸附的含氯有機污染物和重金屬帶出；或是以 CMCD/HPCD 串接界面活性劑處理或界面活性劑串接 CMCD/HPCD 等不同組合方式來同步處理。如果上述的處理模式有其功效，未來可將之與 pump-and-treat 或 *in-situ* flushing 處理技術結合，提升氯化有機溶劑和重金屬的去除效率。目前的測試結果顯示，CMCD 結合 HPCD 可提升氯化有機污染物的功效，且 CMCD 可提高鉻化物的去除。這顯示本研究成果具備實場整治的應用價值。

計畫摘要

(一)中文部分：

本研究主要是探討兩種類型的糊精：hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) 和 carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD)對土壤中之含氯有機污染物和鉻離子的脫附效果。其中，HPCD 對四氯乙烯的脫附效果將與三種不同類型的界面活性劑做比較。此外，本研究亦測試以電透析技術處理鉻化物廢水的效率。研究結果顯示，在外觀溶解度實驗中，HPCD 的濃度越高，PCE 之外觀溶解度亦相對增加，兩者之間呈現迴歸性良好的直線關係。在不同有機質含量的土壤對四氯乙烯之吸附量實驗方面，研究結果顯示以高有機質含量的土壤對四氯乙烯之吸附能力最佳。在 HPCD 對吸附於土壤中 PCE 的脫附能力的研究上顯示，HPCD 濃度的增加，可以有效地提高土壤中 PCE 的脫附效果。但是，HPCD 對土壤中 PCE 的脫附效率受限於土壤中有機質含量的多寡。有機質含量愈高，脫附效率愈低。界面活性劑雖然增加水中 PCE 溶解度的能力優於 HPCD；但是 HPCD 在自低有機質含量土壤中脫附 PCE 的效能卻高於實驗中的三種界面活性劑。在 HPCD 和 CMCD 脫附土壤中 TCE 的效果方面，HPCD 反應時間愈長，脫附效果愈佳。在反應三天後，10%HPCD 可脫附 87% 的 TCE。相較之下，CMCD 對 TCE 的脫附效率約只有 20%。在鉻化物的脫附效率方面，CMCD 和 HPCD 都呈現出反應時間愈長，脫附效果愈佳的趨勢。在反應三天後，1%CMCD 可脫附約 90% 的 TCE；相較之下，1%和 10%HPCD 對 TCE 的脫附效率約為 68%和 70%。在以電透析技術處理鉻化物廢水的效率方面，電極液導電度固定為 5470 μ S/cm 時，設定流速 7 L/min、固定電壓 20V，淡水槽脫鹽率達 47.2%時，所需的操作時間為 420 分鐘。此時，所對應到淡水槽中，鉻離子的去除率可達 85.5%。因此，HPCD 和 CMCD 在污染場址的整治和復育上，具有相當高的可行性與應用價值；電透析技術亦可有效處理含鉻化物的廢水。

關鍵字：糊精、界面活性劑、三氯乙烯、四氯乙烯、鉻化物

(二)英文部分：

Due to the low solubility of chlorinated organic solvents, they will form dense non-aqueous phase liquids (dNAPLs) in the aquifer and adsorb to the soil easily. Once it contaminates the aquifer, it is hard to remove completely. Heavy metals in the form of anions are also possibly sorbed to the soil. The mobility of those heavy metals is limited in the aquifer. So far, there are some sites which are contaminated by heavy metals and chlorinated organic solvents in Taiwan. Those sites are very difficultly to remediate. Cyclodextrins and surfactants have the ability to enhance desorption and solubilization. The main purposes of this study are: (1) to test the solubilization effect of solubilization agents (including cyclodextrins and surfactants) to the chlorinated organic contaminants; (2) to test the desorption effect of solubilization agents (including cyclodextrins and surfactants) to sorbed chlorinated organic contaminants and chromium compounds; (3) to use different ratios of HPCD and CMCD testing the desorption effect of chlorinated organic contaminants and chromium compounds; (4) to examine the enhancement effect of a sequence application of CMCD and surfactant approach on the removal of TCE; (5) to examine the enhancement effect of a sequence application of surfactant and CMCD approach on the removal of TCE. In this study, the target contaminants are TCE, PCE, and CrO_3 ; the solubilization agents include carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD), HPCD, and three different surfactants. The results showed that HPCD is better than the CMCD on the desorption effect of TCE. Compared with the desorption effect of HPCD, CMCD, and a mixture of HPCD and CMCD on the sorbed TCE, a mixture of HPCD and CMCD is better. Especially, the ratio of HPCD and CMCD is 80 to 20. For the sorbed CrO_3 , CMCD can desorb 51% and HPCD can desorb 29%, after one day

Keywords: cyclodextrin, surfactant, trichloroethylene, tetrachloroethylene, chromic acid.

目錄

目錄.....	1
圖目錄.....	4
表目錄.....	6
第一章、前言	7
第二章、研究目的.....	9
第三章、文獻探討.....	10
3-1. 含氯有機溶劑處理技術.....	10
3-2. 重金屬在次表層環境中之宿命的因子.....	11
3-3. 界面活性劑.....	11
3-3-1. 界面活性劑的增溶效應.....	11
3-3-2. 界面活性劑淋洗之相關研究.....	12
3-4. 環糊精	12
3-4-1. 環糊精的種類.....	13
3-4-2. 環糊精的增溶效應.....	16
3-4-3. 環糊精強化微生物降解效應.....	17
3-4-4. 環糊精在現地復育上之應用	18
3-5. 鉻化物性質與危害.....	18
3-6. 土壤中影響鉻之因素	19
3-7. 電透析與倒極式電透析.....	20
3-8-1. 電透析.....	21
3-8-2. ED/EDR 技術之研究與應用.....	21
第四章、研究方法與過程（含工作進度甘特圖）	23
4-1. 研究內容.....	23
4-2. 土壤的採集、處理及基本性質分析.....	24
4-2-1. 土壤採集及前處理.....	25

4-2-2. 土壤水分含量測定方法(NIEA S280).....	25
4-2-3. 土壤中酸鹼值測定方法(行政院環境保護署, 2005)	25
4-2-4. 有機碳含量—Walkley-Black 濕式氧化法	26
4-2-5. 土壤比表面積分析	27
4-2-6. 土壤粒徑大小分析	27
4-3. 目標污染物	29
4-4. 增溶/脫附劑	32
4-4-1. 增溶/脫附劑基本特性	32
4-4-1-1. 表面張力	32
4-4-1-2. 界面活性劑臨界微胞濃度(CMC)之測定	33
4-5. 萃取溶劑試驗	33
4-6. 含氯有機污染物之吸附平衡實驗	34
4-7. 外觀溶解度(APARENT SOLUBILITY)實驗	34
4-8. 脫附劑脫附含氯有機污染物實驗	35
4-9. 污染物分析	35
4-10. 數據分析之品質保證及品質控制(QA/QC)	37
4-10-1. 檢量線製作	37
4-10-2. 重覆樣品分析	37
4-10-3. 再現性分析	37
4-10-4. 方法偵測極限(Method Detector Limit, MDL)	37
第五章、結果與討論	40
5-1. 土壤基本性質	40
5-2. 目標污染物和增溶劑之檢量線	40
5-3. 不同增溶劑對水中 PCE 溶解度之影響	44
5-4. 不同脫附劑自土壤中脫附 PCE 之效果	47
5-4-1. HPCD 脫附土壤中 PCE 之效果	47
5-4-2. HPCD 和 CMCD 脫附土壤中 TCE 之效果	51

5-4-3. 界面活性劑脫附土壤中 PCE 之效果.....	47
5-4-4. HPCD 和 CMCD 脫附土壤中三氧化鉻(CrO_3)之效果.....	52
5-4-5. 鉻化物水溶液之電透析實驗	54
第六章、結論及建議.....	56
參考文獻.....	57

圖目錄

圖 3-1 環糊精分子形成 INCLUSION COMPLEX 的結構示意圖	13
圖 3-1 典型的 HYDROXYPROPYL-B-CYCLODEXTRIN(HPCD)結構 示意圖	15
圖 3-2 環糊精 2：1 錯合方式的概念模式	15
圖 3-3 CMCD 結構圖	16
圖 3-4 電透析處理機制示意圖 (趙等，2005)	21
圖 4-1 研究流程圖	24
圖 4-2 四氯乙烯(TETRACHLOROETHYLENE，PCE)	29
圖 4-4 四氯乙烯分析圖譜	38
圖 4-5 氣相色層分析儀(GC-FID)	38
圖 4-6 研究進度及預期完成之工作項目 (甘特圖)	39
圖 5-1 四氯乙烯之檢量線	41
圖 5-2 三氯乙烯之檢量線	41
圖 5-3 鉻酸之檢量線	42
圖 5-4 CTAB 之檢量線	42
圖 5-5 SDBS 之檢量線	43
圖 5-6 BRIJ 97 之檢量線	43
圖 5-7 HPCD 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響	45
圖 5-8 SDBS 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響	45
圖 5-9 CTAB 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響	46
圖 5-10 BRIJ 97 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響	46
圖 5-11 不同有機質土對 HPCD 脫附土壤中 PCE 效能之影響	49

圖 5-12 不同有機質土對 SDBS 脫附土壤中 PCE 效能之影響	49
圖 5-13 不同有機質土對 CTAB 脫附土壤中 PCE 效能之影響	50
圖 5-14 不同有機質土對 BRIJ 97 脫附土壤中 PCE 效能之影響	50
圖 5-15 HPCD 和 CMCD 脫附土壤中 TCE 之效果	51
圖 5-16 HPCD 10^5 之脫附率、殘留率	51
圖 5-17 HPCD 和 CMCD 脫附土壤中鉻酸之效果	43
圖 5-18 CRO_3 之脫附土壤時間與脫附率變化情形	53
圖 5-19 HPCD 和 CMCD 不同比例脫附土壤中鉻酸之效果	53
圖 5-20 固定電壓 20V 之 CR 去除率	55

表目錄

表 1-1 台中市土壤遭受重金屬污染的主要區域和重金屬種類.....	7
表 3-1 土壤地下水中氯化有機溶劑的物化復育技術.....	10
表 3-2 糊精的基本類型和物理性質	14
表 3-2 高鹽度地下水之 EDR 處理成效.....	22
表 4-1 四氯乙烯(PCE)之基本物理化學性質	30
表 4-2 三氯乙烯(TCE)之基本物理化學性質	31
表 4-3 三氧化鉻(CrO_3)之基本物理化學性質	31
表 4-4 ICP/OES 設定參數	37
表 5-1 土壤之基本性質	40
表 5-2 電透析系統之操作參數及淡水槽中 CR 濃度變化情形.....	54

第一章、前言

土壤中重金屬污染的來源包括天然礦石(例如：砷)、農業活動(例如：不當的施肥或噴灑農藥)和工業生產活動衍生出的不當排放。在工業活動方面，可能的污染源包括火力發電廠、煉鋼廠、電鍍廠、表面清洗廠、晶圓廠、光電廠等。前兩者之所以會造成污染，主要是因燃燒會產生熱值的物質，再透過大氣的沉降作用而污染土壤。後面四種產業，則是工業廢水的排放、固體廢棄物的土地處置及農業生產過程中進入土壤的有害物質均日益增加，使得土壤污染問題亦日趨嚴重。在環境中，土壤並不像水或空氣可藉由自然稀釋的方式使其受害程度減低，反而通常是承受污染質的最終處所，因此土壤一旦遭受到污染即難以回復在製造程序中，污染物隨廢水或廢氣而排出。

國內目前已有許多遭受重金屬污染的區域，例如廣為人知的彰化農地。至於台中市，土壤遭受重金屬污染的區域包括后里區、神岡區、潭子區、大里區、烏日區等。表 1-1 羅列這些區域在土壤中所測得超標之重金屬種類。根據環保署之法規，對於一般土地鉻含量之監測值(全量)為 175 mg/kg soil。而當含量超過 250 mg/kg soil 時，則視為受鉻污染之土壤。

表 1-1 台中市土壤遭受重金屬污染的主要區域和重金屬種類

區域	測得超標之重金屬
后里區	鋅、銅、鉻、鉛、鎘
神岡區	鉻、鎳、鋅、銅、汞
潭子區	鎳、銅、鋅
大里區	鉻、鎳、銅、鋅
烏日區	鉛、鋅、銅

氯化有機溶劑種類繁多且對人體健康的危害嚴重，例如四氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)、二氯乙烯(DCE)、氯乙烯(VC)、二氯甲烷(DCM)、1,2-二氯乙烷等。其中，1,2-二氯乙烷、DCM 和 TCE 為在美國 Superfund Sites 中，最常見的地下水污染物。美國環保署將 1,2-二氯乙烷、DCM、TCE 等含氯有機溶劑列入優先污染物(priority pollutants)及疑似致癌物名單中(US

EPA, 2012)。我國環境保護署也已將包括 TCE 在內的多種含氯有機溶劑納入列管的毒性化學物質中。

這些氯化有機溶劑在工業製程中，常被用來作為清洗、表面處理、溶解等之用。從 2010 年起，行政院環保署接續推動「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」及「高污染潛勢工業區污染源調查及管制計畫」。國內一些被氯化有機溶劑污染土壤和地下水的場址，陸續被發現。以中部地區而言，遭受 TCE 污染的區域包括台中市潭子地區的地下水、彰化和美裕源紡織廠的土壤和地下水、台中市漢翔航空公司、興農公司王田廠等。在美國，猶他州 Hill Superfund Site 為一空軍基地，該場址長期以來遭受廢溶劑的污染。根據土壤與地下水調查結果顯示，該場址主要的污染物包括三氯乙烯(約 70%)、四氯乙烯(約 10%)、三氯乙烷(約 5%)；其它的污染物包括二氯乙烯及重金屬等。其中，三氯乙烯最高濃度超過 1,100mg/L，污染深度達地面下 15 公尺。換言之，Hill Air Force Base 就是混合了氯化有機溶劑和重金屬污染的一個場址。

由於氯化有機溶劑在地下水中的溶解度低，不但容易在含水層中形成 dNAPL (dense non-aqueous phase liquid)，而且容易被土壤所吸附。因此，一旦污染地下含水層，極不易被徹底去除。以陰離子形式存在的重金屬，亦有被土壤吸附之可能，而限制了其在地下水中的移動性。目前，國內某些場址出現這些含氯有機溶劑伴隨重金屬污染的情況出現。這更增加整治的困難度。

第二章、研究目的

本研究的主要目的為：(一)測試增溶劑(包括環糊精和界面活性劑)對氯化有機污染物在水中的增溶效果；(二)測試增溶劑(包括環糊精和界面活性劑)對吸附在土壤中的氯化有機污染物和鉻化物之脫附效果；(三)測試不同比例的環糊精對脫附氯化有機污染物和鉻化物之效果；(四)測試電透析和倒極式電透析系統(ED/EDR)對廢水中鉻化物的去除效果。本研究的目標污染物包括四氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)和鉻化物；測試的增溶劑包括兩種環糊精(hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)、carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD))和三種不同類型的界面活性劑(陽離子型界面活性劑：cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)、陰離子型界面活性劑：sodium dodecyl Benzenesulfonate (SDBS)和非離子型界面活性劑：polyoxyethylene 10 oleyl ether (Brij 97))。

第三章、文獻探討

3-1. 含氯有機溶劑處理技術

處理受氯化有機溶劑污染之地下水的物化技術，包括抽取-處理法(pump-and-treat)、空氣注入法(air sparging)、化學氧化法(chemical oxidation)、透水性反應牆(permeable reactive barrier)、現地淋洗法(in-situ flushing)。表 2 彙整上述這些方法的原理和技術優劣點(Borden and Kao, 1992; Suthan *et al.*, 1996; Tsai *et al.*, 2008)。除此之外，國外有許多以微生物降解 TCE 的基礎研究(Vogel *et al.*, 1987; Little *et al.*, 1988; McCarty *et al.*, 1994)。國內亦有學者開發了一系列以微生物降解 TCE 為主的應用(Kao *et al.*, 2001; Kao *et al.*, 2003; Kuo *et al.*, 2004; 李, 2010); 有些研究則是結合乳化液，來加強微生物對 TCE 的降解效果(楊, 2012; 連, 2013)。

表 3-1 土壤地下水中氯化有機溶劑的物化復育技術

處理技術	原理	技術優劣點
抽取-處理法	將受污染之地下水自現地抽取至地表，並在地面以適當的技術處理，以降低污染物的濃度和含量。	(a). 操作簡單 (b). 操作及維護費用可觀 (c). 復育期程可能會很長 (d). 對 dNAPL 的去除效果有限
空氣注入法	將空氣注入地下水中，藉由氣泡將水中具揮發性的含氯有機物帶至土壤的不飽和層，再以土壤氣體抽除法(SVE)將污染的土壤氣體抽至地表，並以適當的技術進行接續的處理。	(a). 氣體會有在不飽和層中擴散的可能，導致污染範圍擴散。 (b). 須注意對周邊地下建物的影響。 (c). 費用較低。 (d). 利於處理揮發性有機物。
化學氧化法	注入氧化劑，將污染物轉變成 CO ₂ 或較無害或較易被微生	(a). 易受土壤性質的影響

	物分解的中間產物。	(b). 增加化學藥品的費用
透水性反應牆	引導受污染的地下水流經填充藥劑(例如鐵砂)的反應牆，還原氯化物。	(a). 效果顯著 (b). 費用較高 (c). 應用會受到污染深度限制
現地淋洗法	藉由注入可增加污染物溶解度和移動性的淋洗液。在下游抽出，並處理後，再行排放獲補注。	(a). 對鹵化物及非揮發性的污染物具有良好的處理效果 (b). 若處理不當，會擴大污染範圍。 (c). 對現地微生物生態可能產生嚴重的衝擊。

3-2. 重金屬在次表層環境中之宿命的因子

土壤中重金屬的來源不外乎天然礦石的解離和人為的污染。重金屬的化學型態會影響到其在土壤孔隙水中的溶解度(solubility)。溶解度的高低則關係到重金屬在土壤環境中的移動性(mobility)和生物可及性(bioavailability)。影響重金屬在次表層環境(subsurface environment)中之宿命(fate)的因子包括土壤質地(soil texture)、土壤無機組成成分(例如：鐵、錳、鋁等)、有機質含量、含水率、pH 值、氧化還原電位(redox potential)和其它化學物質(例如：碳酸鹽類、硫酸鹽類等)的存在與否。至於，其他的環境影響變因則有降雨量、蒸發量、溫度、濕度、大氣化學沉降作用等。植物根部的吸收作用，也是另一個會影響到重金屬在土壤中含量變化的因素。

3-3. 界面活性劑

3-3-1. 界面活性劑的增溶效應

界面活性劑存在於疏水性有機物溶液中，當界面活性劑濃度低於臨界微胞濃度時，界面活性劑會增加某些疏水性有機物的溶解度，雖然目前對於增加溶解度機制尚不完全瞭解，但推測可能是界面活性劑單體之疏水基

與疏水性有機化合物進行相似分佈(partition-like)的作用所造成。此外，當界面活性劑濃度高於臨界微胞濃度時，界面活性劑會造成水溶液中疏水性有機物分佈係數(partition coefficient)的改變，界面活性劑微胞會將疏水性有機物包覆於微胞中心，故可增加疏水性有機物溶解度(謝，2004)。

3-3-2. 界面活性劑淋洗之相關研究

在國外有關界面活性劑對非極性有機化合物(HOCs)之增加溶解度及促進其脫附研究方面，(Roy et al., 1997)曾針對六氯苯(HCB)及 naphthalene 以批次增溶及管柱淋洗的方式，指出天然的界面活性劑(濃度為 1%)在 12pore volumes 時，可以溶解約 80%之 HCB，當天然界面活性劑濃度愈高，其溶解效果愈好。(Conte et al., 2005)曾針對 PAHs 以批次增溶的方式，發現 humic acid 與 TX-100 和 SDS 有相同的淋洗效果，但 humic acid 不具有生物毒性，且殘留在土壤可能適合植物生長，有利於土壤復育。(Boving and Brusseau, 2000)曾針對三氯乙烯(TCE)以管柱淋洗的方式，指出 SDS 和 50% 乙醇是最有效的淋洗劑，因為這兩種淋洗劑有較大的初始質量回收率。(Zhou and Rhue, 2000)曾針對四氯乙烯(PCE)以管柱淋洗的方式，指出 Brij97/IPA 和 SDS/pentanol/IPA 界面活性混合劑分別可移除 92%(在 11 pore volumes)及 98% (在 9.5 pore volumes)之 PCE。(Zeng et al., 2006)曾針對 Methyl-parathion 以批次增溶和管柱淋洗的方式，指出高濃度的 Tween80 會使 Methyl-parathion 較慢被淋洗出來，主要是由於 Tween80 高於 CMC 時會有明顯的吸附行為發生。

然而，界面活性劑在固液界面系統中作用後，固相表面會隨著不同結構的界面活性劑而有相異的性質，可能會由疏水性轉為親水性，或將原本親水性的固相表面變成疏水性的吸附介質。換言之，界面活性劑本身亦有可能會被土壤介質所吸附，尤其是陽離子型的界面活性劑(陳，1997)。這是在使用界面活性劑做為增溶劑時，所必須考量之處。

3-4. 環糊精

環糊精(Cyclodextrins, CDs)最早是由 *Bacillus macerans* amylase 分解澱粉和相關化合物所獲得(Bender and Komiyama, 1978; Bender, 1986)。傳統上，環糊精被廣泛應用於製藥、食品、化妝品和衛生等工業(Szejtli, 1982; Bender, 1986)。近三十年來，環糊精才開始在污染整治的領域上，逐漸受到重視。

外觀上，環糊精分子具有一類似燈罩形狀(lampshade-shaped)的結構，一端的開口較大，另一端開口較小；開口較大的一端由二級氫氧基(secondary hydroxyls)組成，開口較小的一端由一級氫氧基(primary hydroxyls)所組成(Szejtli, 1990)。除具備環狀外型外，與水相較，環糊精具有一相對厭水性(非極性)的中空孔洞(cavity)和一極性的外殼。由於此一特殊結構，環糊精不但本身極易溶於水，而且具有將水中低極性或非極性的分子吸納入中空孔洞的能力，形成所謂的包含錯合物(inclusion complex)，進而增加其溶解度(Wang et al., 1998; Nesnas et al., 2000)。圖 3-1 為環糊精分子鍵結非極性分子於中空孔洞的結構示意圖。

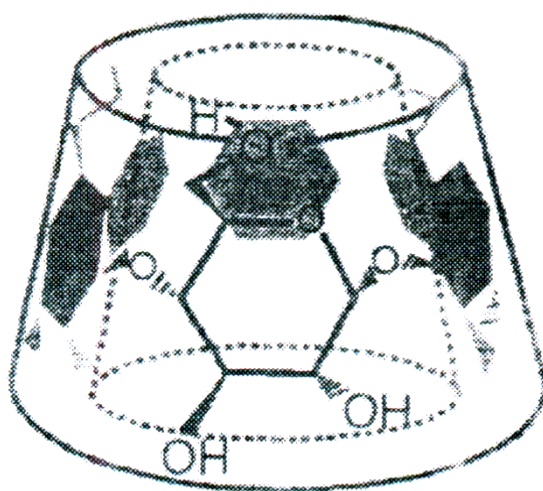


圖 3-1 環糊精分子形成 inclusion complex 的結構示意圖

3-4-1. 環糊精的種類

環糊精分子是由多個 D-glucopyranose 單體，以 α -(1,4)-linkage 形成一中空的錐形巨環分子，中空開口的大小會因 glucopyranose 相互鍵結數量之不同，而有所差異(Szejtli, 1990)。依照 glucopyranose 單體數目依序為 6, 7 和 8 來分類，環糊精可分為 α 、 β 及 γ 等三種基本型式。表 3 為環糊精的基本類型和其物理性質(Bender and Komiyama, 1978)。基本上，所鍵結的 glucopyranose 單體數目愈多，分子量愈大，孔洞直徑和外部直徑也愈大。但是，三種型態的環糊精分子高度卻不變。對水的溶解度而言，則以 γ -CD 最大， α -CD 次之， β -CD 最小。

表 3-2 糊精的基本類型和物理性質

Properties	α -CD	β -CD	γ -CD
Number of Glucose Residues	6	7	8
Molecular Weight, (g/mol)	972	1135	1297
Water Solubility at 20°C, (g/100 ml)	14.5	1.85	23.2
Diameter of Cavity, (nm)	5 ± 0.3	6.2 ± 0.3	7.9 ± 0.4
External Diameter, (nm)	14.6 ± 0.4	15.4 ± 0.4	17.5 ± 0.4
Height, (nm)	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1

除此之外，另一種類型是在基本型態不變情況下，引入取代基，改變部份結構，這類型的環糊精稱之為環糊精衍生物(cyclodextrin derivatives)或者稱之為改良型環糊精(modified cyclodextrins)，例如 hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)、carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD) 等。圖 3-1 為典型的 HPCD 分子結構示意圖(Szejtli, 1990)。由圖中可見 HPCD 是在原-OH 處引入 hydroxypropyl group，且具 7 個 glucopyranose 單體。改良型環糊精已經被應用於土壤及地下水之整治復育上，可以針對所要去除污染物種類的不同來選擇最適宜的改良型環糊精。

環糊精最重要的特性即是與非極性或低極性的厭水性化合物形成包含錯合物。此時，環糊精分子稱為主分子(host molecule)；非極性或低極性的厭水性化合物稱為客分子(guest molecule)。當環糊精分子溶於水時，非極性之孔洞為水分子所佔據，極性與非極性之作用在能量上較不穩定，故若有極性較水分子為低之客分子出現時，可以很容易地將水分子置換。環糊精的中空孔洞通常以 1:1 的錯合方式，單獨錯合一個客分子，這種 1:1 的錯合方式稱為分子包封(molecular encapsulation)。主、客分子之間是否可以形成 1:1 的包封錯合物，客分子的幾何型態(geometry)亦是一個重要的關鍵。曾有研究以 NMR 技術分析 β -CD 鍵結古柯鹼(cocaine)所形成之錯合物的鍵結幾何型態，其結果與由分子動力計算所得之預測一致(Nesnas et al., 2000)。就長鏈的 aliphatics 物質(例如 octadecane，具 18 個碳原子)而言，一個環糊精分子或許不足以包封一個客分子，此時可能需要 2~3 個，甚至

更多個環糊精分子以串成管狀的形式來錯合此類較巨大的客分子(Harada et al., 1992; 1993)。另外，亦有學者提出環糊精分子與客分子先形成 1：1 的錯合，再結合成 2：1 的錯合物，此概念模式如圖 3-2 所示。

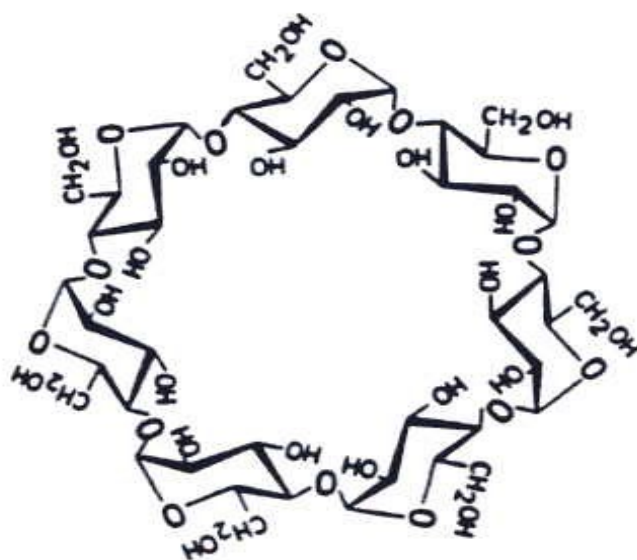


圖 3-1 典型的 hydroxypropyl- β -cyclodextrin(HPCD)結構示意圖

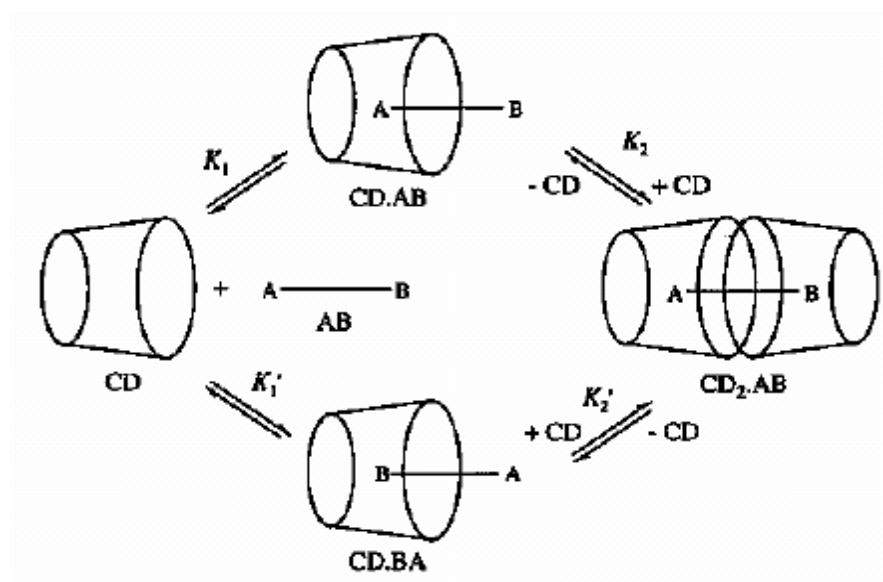


圖 3-2 環糊精 2：1 錯合方式的概念模式

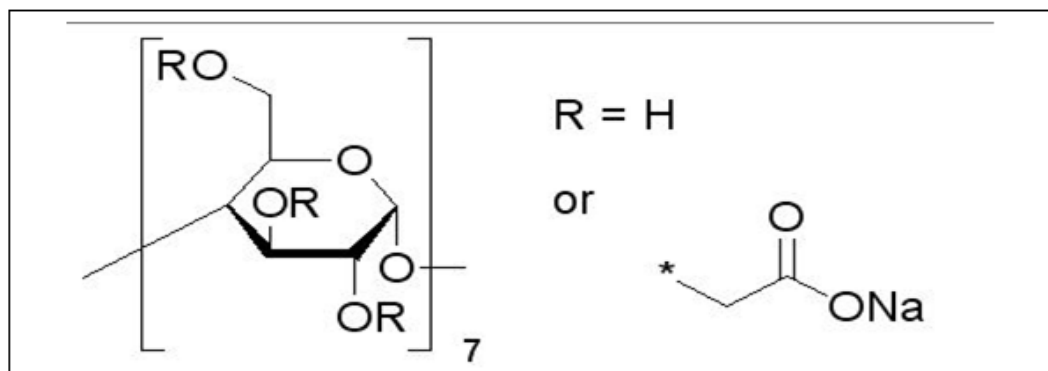
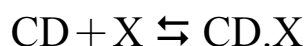


圖 3-3 CMCD 結構圖

在溶液中，包含錯合物係處於動態平衡(dynamic equilibrium)狀態。假設 1:1 的包含錯合物，其主分子與客分子間的反應可用下式來表示(Bender and Komiyama, 1978；Bender, 1986；Wang, 1999)：



則其反應平衡常數K，可定義為下式：

$$K = \frac{[\text{CD} \cdot \text{X}]}{[\text{CD}][\text{X}]}$$

其中，[CD]為環糊精分子濃度；[X]為客分子濃度；[CD.X]為包含錯合物的濃度。曾有學者(Wang, 1999)彙整探討包含錯合物形成機制和探討影響其穩定度的不同文獻。這些文獻，有些是從化學結構的角度，有些是從熱力學的角度來解釋環糊精主、客分子間的作用。但是，若單就上述的化學反應式而言，客分子的濃度梯度和厭水性可能是決定包含錯合物是否形成的主要驅動力。

3-4-2. 環糊精的增溶效應

如同界面活性劑，環糊精亦具有增加難溶性物質溶解度的增溶效應。已有研究證實，HPCD可以增加TCE、chlorobenzene、naphthalene、anthracene和phenanthrene的溶解度(Wang et al., 1993; Wang et al., 1998)。CMCD具備可同時增加厭水性物質(例如anthracene、trichlorobenzene、biphenyl、DDT)溶解度，並錯合重金屬(例如cadmium)的能力(Wang and Brusseau, 1995)。另有研究顯示，β-CD可自水溶液中移除phthalic acid esters (PAE)(Murai et al., 1998)；β-CD對cocaine的增溶效果較α-CD和γ-CD為佳(Nesnas et al.,

2000)。

3-4-3. 環糊精強化微生物降解效應

環糊精可促進微生物對污染物降解作用的最直接證據，當屬一篇以HPCD強化phenanthrene微生物降解效率的研究(Wang et al., 1998)。這項研究報告的實驗結果顯示，在有HPCD存在的系統中，不但phenanthrene的溶解度，可從1.3 mg/L(無HPCD存在)增加到161.3mg/L(10^5 mg HPCD/L)；初始解離速率(dissolution rate)也從原本的0.61 mg/hr增加到15.59mg/hr。換言之，10%HPCD對phenanthrene的增溶效果可達到124倍。相對於此，微生物對基質(phenanthrene)利用率從0.17mg/L增加到0.93mg/L，提升5.5倍。此研究結果顯示，在有HPCD存在的情況下，特定的phenanthrene降解菌(*Burkholderia* sp. isolate CRE7或*Burkholderia cepacia*)可更有效地降解phenanthrene。另由控制組(無降解菌存在)數據顯示，不論HPCD是否存在於系統中，phenanthrene皆無減少，這表示phenanthrene含量的減少主要係由於微生物降解所造成。換言之，在實驗期間(7天)內，光解或揮發等機制都不是造成phenanthrene減少的主要原因。從此研究結果中得到的另一個結論是不論有無HPCD存在，phenanthrene降解菌皆可在24小時內快速上升至一穩定的數量。HPCD濃度愈高，降解菌數量愈大。換言之，HPCD並不會對降解菌造成抑制效果。此外，控制組(無phenanthrene存在)資料顯示，在實驗期間，降解菌的數量並無明顯變化。這代表實驗中所培養出的此種特定phenanthrene降解菌，並不會利用HPCD作為生長基質。另有文獻指出，HPCD對pyrene的微生物可利用度和微生物降解，亦具有同樣增強的效果(Wang et al., 2005)。

除了HPCD之外，曾有研究測試 β -CD對兩種厭水性aliphatics (dodecane(C12)、tetracosane(C24))和兩種厭水性aromatics (anthracene、naphthalene)的微生物降解效率(Bardi et al., 2000)。結果顯示， β -CD可加速這四種污染物的降解；其中，尤以naphthalene的效果最佳。最近，亦有研究以油品中的aliphatic hydrocarbons為對象，測試 α -、 β -及 γ -CD等三種環糊精對tetradecane(C14)、hexadecane(C16)和octadecane(C18)等三種污染成份的微生物降解影響(Sivarama et al., 2010)。結果顯示，若就微生物對n-hexadecane的降解效率而言，以2.5mM的 β -CD為最佳。若測試在 β -CD存在情況下，微生物對混合三種碳氫化合物的處理效率，則降解效率的高低依序為tetradecane、hexadecane和octadecane。

另有研究係將 β -CD應用於活性污泥系統中(Oláh et al., 1988)。結果發

現， β -CD可降低某些pesticides和其分解產物的毒性。 β -CD可穩定4-chlorobiphenyl的乳化(emulsion)，並強化其微生物降解率(Hiramoto et al., 1989)。在Schwartz and Bar (1995)的研究中， β -CD被用來移除或減緩基質(toluene and *p*-toluic acid)的毒性，進而開啟或強化了微生物對目標污染物的降解。

3-4-4. 環糊精在現地復育上之應用

環糊精不僅被使用於水溶液系統中，亦被應用於污染場址的現地處理上。雖然這類的研究並不多見，但是HPCD確曾被應用在屬於Superfund site的Hill Air Force Base (美國猶他州)。當時是以現地淋洗的方式，進行HPCD移除地下含水層中污染物的效果測試。結果顯示，在淋洗過程中，環糊精水溶液可以增加目標污染物的溶解度100~20,000倍，減少41%的污染物質質量(Brusseau et al., 1999)。此模場研究結果雖然證明環糊精淋洗技術對與水不互溶液體(immiscible-liquid)污染場址的復育，確實具有一定的功效。但是，此試驗卻未對現地微生物對污染物的降解貢獻進行討論。

以環糊精來促進現地污染物微生物降解的研究，亦不多見。Allan et al. (2007)以遭受PAHs和酚(phenols)污染的土壤為對象，測試HPCD對微生物降解效率的影響。結果顯示，PAHs和phenols的微生物復育成效，可因HPCD的添加而得以強化；但是，時間因子是影響其處理成效的變因之一。這有可能是因在長時間的操作環境下(133天)，HPCD在土壤中可以被微生物分解所致(Yuan and Jin, 2007)。曾有研究指出(Wang, 1999)，工業級環糊精中的不純物會影響到微生物降解實驗的結果。因此，若以工業級環糊精來進行微生物降解法為主的現地復育研究時，必須相當嚴謹地評估微生物的效果。

3-5. 鉻化物

3-5-1. 鉻化物性質與危害

鉻是一種地表常見之元素，在大氣中之濃度小於 $0.1\text{ng}/\text{m}^3$ ，但在一些工業化都市空氣中之含量則達 $0.01\text{--}0.03\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，而煤灰中鉻之濃度更可達2.3–31ppm。鉻因其質堅硬且有良好的抗腐蝕性及優美的金屬光澤，因此在鋼鐵、油漆、染料、電鍍、電鍍、皮革等多項工業中被廣泛的使用；相對地，污染途徑亦多，如在應用過程中可能有廢氣粉塵的逸出造成的空氣

污染，電鍍廢液或洗滌廢水的排放造成的水污染，這些污染最終均可能造成土壤污染。

另外，食物中之鉻濃度一般而言是很低的，平均一個成人由食物中攝入約 100 μ g 鉻（甲級毒性化學物質專業技術管理人員訓練教材，1996）。Cr(VI)對動植物均有害且其物種為陰離子形態，此與絕大多數的重金屬陽離子在土壤中的反應有所不同，在中及鹼性土壤中，土粒的帶負電性質往往對其吸附幫助不大，至於酸性土壤對鉻陰離子的吸附限於 Fe、Al 氧化物、黏土礦物如高嶺石之邊緣所產生的淨電荷上，然而 Cr(VI)並不像磷酸鹽和硫酸鹽被黏土礦物吸附強，易遭專一性吸附之陰離子所脫附，而由土柱中淋溶出(鄒等人, 1997a; Zachara et al., 1988) 行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所 (1996) 亦提出鉻對於人體的急性和慢性毒性效應主要是由六價鉻所引起，係由皮膚接觸、吸入或食入，而導致的毒性包括皮膚炎、過敏濕疹性皮膚反應、皮膚和黏膜潰瘍、鼻中隔穿孔、過敏性氣喘、支氣管癌、胃腸炎、肝細胞缺腎功能不足導致少尿或無尿。

3-5-2. 土壤中影響鉻之因素

許多研究指出有些因素可能會影響土壤中之鉻型態，例如(1)pH 值：pH 值除了影響 Cr(VI)物種形態，也可能影響 Cr(VI)還原成 Cr(III)的速率。當土壤 pH 較低時，鉻還原反應將快速進行 (James and Bartlett, 1983b) 亦指出並且土壤對於六價鉻之吸附會隨著 pH 下降而上升。(2)土壤中之鐵鋁氧化物：土壤環境中，Fe(II)被認為是還原劑，可將 Cr(VI)還原成 Cr(III) (Loyaux-Lawinczak et al., 2000; Zachara et al., 1989; Buerge and Hug, 1997; 鄒等人, 1997b)。(3)有機質：有機質可能影響鉻的氧化還原反應，進而影響鉻的型態 (James and Bartlett, 1983a)。曾有研究提出，若土壤中含有相當量的有機質，則 Cr(VI)會自然還原成 Cr(III)，甚至是在 pH > 7 時亦然 (Bartlett and Kimble, 1976)。不過，若有機物含量很少，則不會發生鉻還原反應。鉻在土壤中的氧化還原、溶解沈澱、吸附移動現象與土壤中的有機物、pH、鐵、鋁氧化物等存有密切的關係，且會相互影響。在土壤環境中，由於氧化還原狀態之改變而使 Cr(III)及 Cr(VI)之吸附現象更趨複雜(丁, 1987)。由於銅飽和選擇性離子交換樹脂 (DOWEX M4195) 對於不同鉻型態及在不同之 pH 情況中均對 Cr(VI)具有高度親和力，且不受到競爭性離子，氯離子及硫酸根離子存在的影響，因此使用銅飽和選擇性離子交換 (DOWEX M4195) 抽出土壤之 Cr(VI)是一種可行的方法 (余, 2002)。

3-5-3. 鉻化物型態與污染場址

鉻是一種硬且易碎的灰色金屬，可分為元素鉻、二價、三價及六價。二價鉻不穩定，可隨時被氧化成三價鉻。三價鉻是人體所必需的微量元素，為調控人體糖類代謝的重要元素，是體內葡萄糖耐受因子(Mertz, 1993)，人體缺乏時會造成生長異常及神經系統異常等症狀。三價鉻在工業上被廣泛的應用，Chromic sulfate 大量的使用於皮革製造業上，在皮革製作的過程中，是強化及加速皮革鞣成的主要物質；Chromic oxide 則為耐火鉻磚及鎂鉻磚製成的重要化合物，冶金工業鉻合金製造之重要原料，並為強化瓷釉染料彩度及亮度不可或缺的組成物質。除了以上工業，三價鉻化合物亦常被運用於色料製造，化妝品製造，清潔用品製造，蠟燭製造，橡膠製造及印刷業[ATSDR, 2000]。工業上也會大量使用到六價鉻，常見型態包括鉻酸 (chromic acid, chromium trioxide)及其鹽類 (chromate)，甚至是重鉻酸鹽 (dichromate)等，鉻酸常應用皮革製造業上。由於鉻金屬硬度高、耐磨耗、反射能力佳、耐高溫且耐大氣腐蝕，工業上常以鉻電鍍方式將六價鉻離子還原成鉻金屬，鍍於物件表面，可增加物件美觀及耐用性。六價鉻已被證實會對人體造成危害，其毒性遠大於三價鉻(World Health Organization, 1988; Curtis, 2001)，對人體有相當的毒性。

鉻及其化合物在工業上的使用非常普遍，在冶金工廠、化學工廠、電子工廠、耐火設備工廠以及皮革製造廠中均會使用到鉻及其化合物，平均每年全球用掉約一千萬噸的鉻酸鐵(FeCr_2O_4)(Nriagu, 1988)。

農地污染案例

彰化東西二、三圳為該地區主要灌溉渠道，主要以種植水稻為主，惟流域內設立行業多為電鍍業及金屬表面處理業，污染趨勢相當嚴重。行政院環保署遂於民國 101 年執行「全國重金屬高污染潛勢農地之管制及調查計畫（第 2 期）」，針對北彰化地區東西二、三圳沿線（彰化市、和美鎮）以農地灌溉小組為調查單位進行調查。自 102 年起開始執行，合計調查出 44 公頃農地超過土壤污染管制標準，污染項目主要為鎳、鉻、銅。前開受污染農地於 102 年由彰化縣政府公告為土壤污染場址，並進行列管。

3-6. 電透析與倒極式電透析

3-6-1. ED/EDR 原理

電透析(Electrodialysis, ED)與倒極式電透析(Electrodialysis Reversal, EDR)技術的主要目的在於去除水中的離子，並降低導電度。電透析技術的原理是利用陽離子交換膜與陰離子交換膜對水中的離子作分離選擇。其中，帶正電的陰離子膜可容許帶負電的陰離子通過；帶負電的陽離子交換膜可容許帶正電的陽離子通過。ED 系統即是透過陽離子交換膜與陰離子交換膜交替排列於電極之間的方式，形成許多獨立的槽室；再藉著正、負直流電作為驅動力，使水中的陽離子移向陰極，陰離子移向陽極。圖 3-4 為電透析處理機制的示意圖。最後，來自各個淡室已脫鹽後的水，匯集到淡水槽；來自各個濃室的鹽水，則匯集到濃水槽。

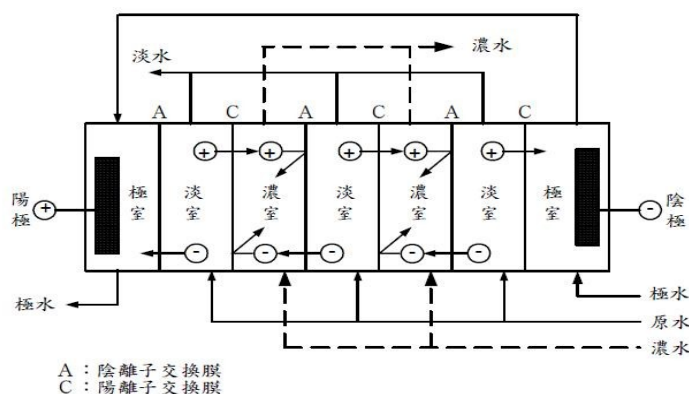


圖 3-4 電透析處理機制示意圖 (趙等，2005)

3-6-2. ED/EDR 技術之研究與應用

影響 ED/EDR 系統操作之因子包括：電場強度、電極液種類和導電度、原水導電度、可透性薄膜的種類、廢水種類、流速等。目前，國內已有應用 ED/EDR 系統於處理高鹽度地下水的實例。其處理效果，如表 3-2 所示。

由表中可見，此系統對鈣、鎂等二價金屬離子的去除非常有效，對鈉離子的去除效果也不錯。陰離子部分，對氯離子的去除效果優於對硫酸根離子。整體而言，若以導電度作為指標，此系統對鹽類的去除率可達 78%。由此可知，ED/EDR 系統有潛力用來處理地下水中的重金屬污染問題。

表 3-2 高鹽度地下水之 EDR 處理成效 (梁等，2003)

分析項目	進水	淡水	濃縮液	製程軟水	鹽類 去除率(%)
導電度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2066	460	7150	2010	78
氯離子(mg/L)	279	68	1877	475	76
硫酸根離子 (mg/L)	120	61	417	164	49
鈉離子(mg/L)	353	15	1188	345	96
鎂離子(mg/L)	25	N.D	118	25	100
鈣離子(mg/L)	25	N.D	58	25	100

第四章、研究方法與過程（含工作進度甘特圖）

4-1. 研究內容

本研究涵蓋的內容包括：(一)測試增溶劑(包括環糊精和界面活性劑)對氯化有機污染物在水中的增溶效果；(二)測試增溶劑(包括環糊精和界面活性劑)對吸附在土壤中的氯化有機污染物和鉻化物之脫附效果；(三)測試不同比例的環糊精對脫附氯化有機污染物和鉻化物之效果。

本研究流程如圖 4-1 所示，各項實驗主要內容摘要如下述，並分別詳述於後續各節。

- (1) 土壤的採集、處理、基本性質分析及吸附質選定
- (2) 增溶/脫附劑和萃取溶劑
- (3) 以傅立葉轉換紅外線光譜儀探討官能基對 PCE 吸附可能的影響
- (4) 不同有機質土壤對四氯乙烯吸附動力實驗
- (5) 不同有機質土壤對四氯乙烯吸附平衡實驗
- (6) 外觀溶解度(Apparent Solubility)實驗
- (7) 不同脫附劑自含不同有機質土壤中脫附四氯乙烯實驗
- (8) 以氣相色層分析法分析四氯乙烯之濃度
- (9) 數據分析之品質保證及品質控制(QA/QC)

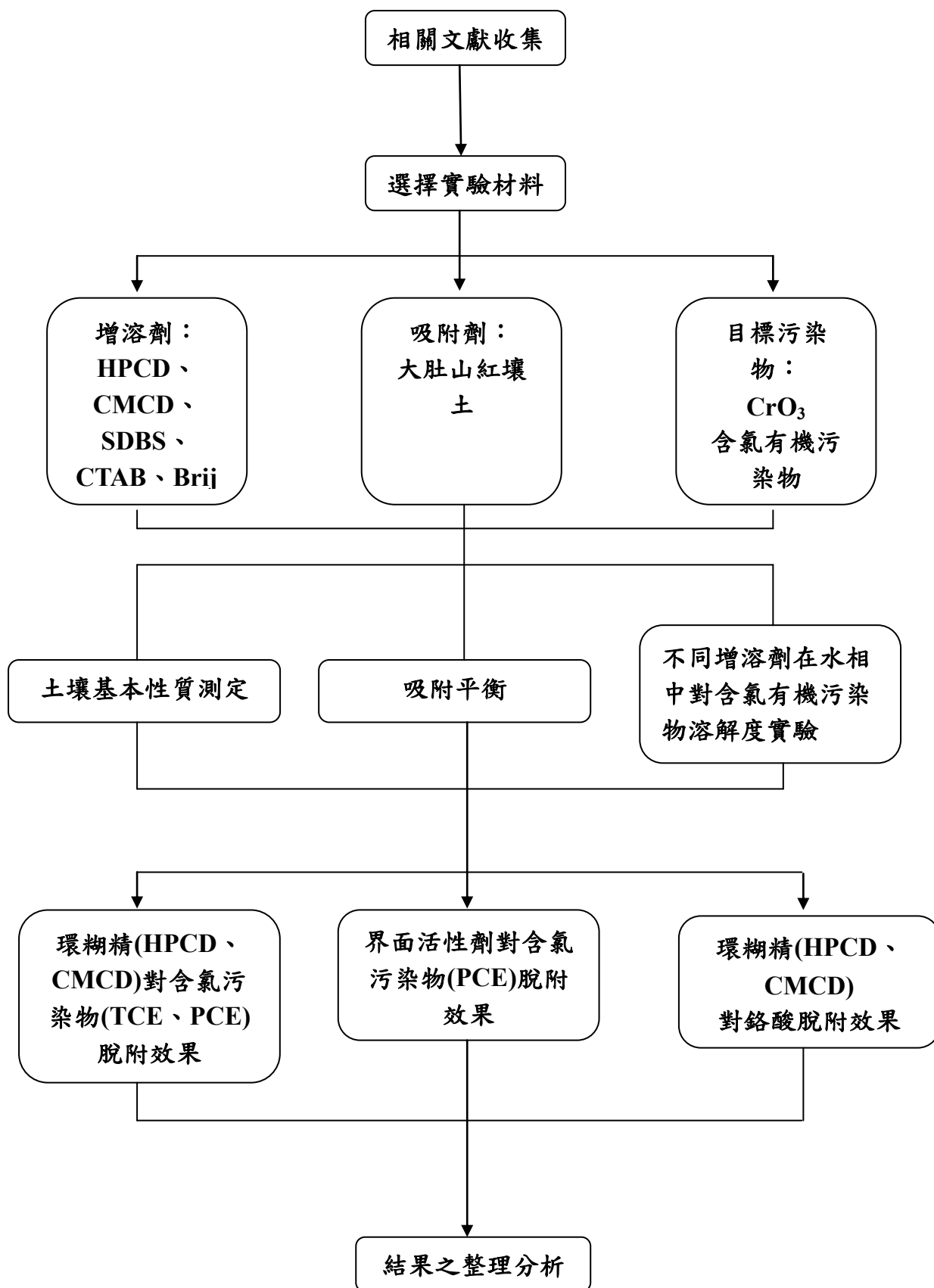


圖 4-1 研究流程圖

4-2. 土壤的採集、處理及基本性質分析

4-2-1. 土壤採集及前處理

本研究所用之土壤係採至中部大肚山區的紅壤土，並以添加堆肥土的方式來改變土壤中有機質的含量。其中，紅壤土先以木槌捶散後風乾七天以上，風乾之土壤再以木槌壓碎，並以人工方式去除土壤中雜質(例如樹葉、樹枝和石頭)，經 ASTM No. 10 標準篩(孔徑為 10mm)過篩。堆肥土的前處理與紅壤土類似，除經 ASTM No. 60 標準篩(孔徑為 0.25mm)過篩外，由於堆肥土所含雜質較紅壤土多，所以必須使用較小的孔徑才可去除大部分的雜質。過篩後的紅壤土與堆肥土收集並存於密封袋中備用。

4-2-2. 土壤水分含量測定方法(NIEA S280)

取乾淨附蓋稱量瓶置於烘箱內，以 $105\pm5^{\circ}\text{C}$ 乾燥，然後蓋上蓋子移至乾燥器內冷卻至少 45 分鐘，測定密閉稱量瓶的重量(m_0)，精秤至 10 mg。以藥杓將 10~15 g 土壤置入稱量瓶中，加蓋精秤稱量瓶及土壤重(m_1)準確至 10 mg。將土壤、稱量瓶及瓶蓋放入 105°C 烘箱中，直至恆重^(註 1)。稱量瓶加蓋於乾燥器中冷卻至少 45 分鐘。取出加蓋稱量瓶，旋即精秤乾燥後土壤及稱量瓶重量(m_2)準確至 10 mg。以下式乾重量為基礎計算水分含量百分比^(註 2)，重量百分比精確至 0.1 %：

$$\text{水分含量 } W_{H_2O}(m/m, \%) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_2 - m_0)} \times 100 \quad (3-1)$$

m_0 ：含蓋稱量瓶空重 (g)

m_1 ：含蓋稱量瓶及風乾土或田間含水土壤重 (g)

m_2 ：含蓋稱量瓶及烘乾土重 (g)

註 1：恆重 (constant mass)：在烘乾過程中，間隔 4 小時加熱時間前後兩次之重量差須不超過 0.1% (m/m)，以最後一次秤重為準。大多數土壤乾燥時間需 16~24 小時，但某些類型土壤及大量樣品則需較長時間。操作過程應避免很輕的土壤顆粒受氣流及風吹而流失。

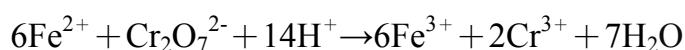
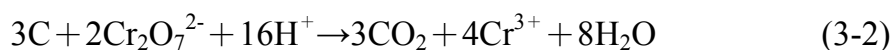
註 2：以烘乾土為基礎計算的水分含量可能會大於 100%。

4-2-3. 土壤中酸鹼值測定方法(行政院環境保護署，2005)

1. 樣品製備：秤取 20 g 之樣品於 50-mL 之燒杯內，加入 20 mL 試劑水蓋上錶玻璃，以磁石連續攪拌懸浮液 5 分鐘。若含有吸水性的土壤或鹽類等其它複雜基質，可額外加入更多試劑水，並記錄加入之水量。
2. pH 值測定：靜置懸浮液約 1 小時，使懸浮液的大部分固體沉澱，必要時利用過濾或離心取得水相層，測定其 pH 值。

4-2-4. 有機碳含量—Walkley-Black 濕式氧化法

此法原理為利用過量之重鉻酸鉀($K_2Cr_2O_7$)於濃硫酸中，與土壤中有機物進行氧化反應，其化學反應如式(3-2)。而剩餘之重鉻酸鉀再以亞鐵溶液滴定，其反應如式(3-3)，求得重鉻酸鉀之消耗量，以換算土壤中有機碳之含量。



(3-3)

實驗步驟：

1. 稱取 0.5~1.0 克烘乾土，放在 500-ml 錐形瓶中。
2. 以定量玻璃吸管取 10ml 1N $K_2Cr_2O_7$ 加入其中，搖勻。
3. 迅速加入 20ml 濃硫酸，搖勻後，靜置 30 分鐘。
4. 作空白試驗（即不加土，重覆 1~3 步驟）
5. 加入約 200ml 蒸餾水和 10ml 85%磷酸，靜置冷卻。
6. 加入 3~4 滴二苯胺指示劑。加入“攪拌子”，在電動攪拌器上，以 0.5N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 液滴定之。滴定過程顏色變化如下 (Nelson and Sommer, 1982)：

暗褐色→濁藍色→鮮明藍色→深綠色→紅棕色(滴定終點)。

結果以下式換算得有機碳含量：

$$\text{土壤有機碳含量 (\%)} = (B - S) \times M \times [12 / (4 \times 1000)] \times (1000 / m) \times 1.3$$

其中 B：blank 滴定所需 Fe^{2+} 溶液之體積(mL)

S：sample 滴定 Fe^{2+} 溶液之體積(mL)

M： Fe^{2+} 溶液當量濃度(N)

m：土樣重(g)

1.3：易氧化有機碳換算為總有機碳之換算係數

12：碳之原子量(g/mol)

4×1000 ：4 為碳之價數；1000 為單位換算係數(mg/g)

1000：單位換算係數(g/kg)

4-2-5. 土壤比表面積分析

土壤比表面積分析係以比表面積分析儀測得之。Brunauer-Emmett-Teller(BET)是測出每克微粒的總表面積，藉由氣體的物理吸附來測定。BET 操作步驟如下列所示：

- (1). 分析前先將試樣置入烘箱中脫氣一天。
- (2). 脫氣後，將樣品倒入試管，置於 Flowprep 060 脫氣設備中，通以氮氣，並加熱處理 3~4 小時。
- (3). 分析前將 sample tube 取出冷卻，但仍須持續通以氮氣。
- (4). 以表面積分析儀分析其比表面積大小。

4-2-6. 土壤粒徑大小分析(許，1996)

(一)機械篩法

以大小排列有序之標準篩來決定土壤之顆粒大小分佈。由於土壤不容易通過 200 號以上之美國標準篩，因此適用此方法之土壤粒徑大於 0.075 公釐(200 號標準篩之孔徑)，相關土壤包含細砂、中砂、粗砂及礫石等。實驗步驟如下列所示：

1. 試驗前先將各篩刷洗乾淨，烘乾並待溫度降至常溫後，分別秤各篩之空重。
2. 將土樣置於通風處晾乾。
3. 以手或橡膠杵在搗碎白中將團狀土壤搗碎，直至團狀結構破壞，各土壤

在顆粒不被粉碎的狀況下回歸至原有大小。

4. 將搗碎土壤烘乾後，秤取 500 克之乾土樣。
5. 依所需孔徑大小組立一組標準篩，並將底盤套裝於 200 號篩下方。
6. 以電動搖篩機搖篩至少 10 分鐘。
7. 由上而下順序拆開標準篩後，秤「標準篩重+停留土重」，直到秤得「底盤重+停留土重」為止。
8. 由於粉土或黏土等細粒土樣較難通過 100 號及 200 號標準篩，為求精確，再行組立 100 號及 200 號標準篩(含土樣在內)，並以自來水沖洗停留在篩上之土樣，直至流出的自來水潔淨為止，再將停留在各篩上之土樣分別移入蒸發皿中。待烘乾後，分別秤停留在 100 號及 200 號篩上之土樣重。

(二)比重計法

利用 Stoke 顆粒沉降原理來決定粉土及黏土等細粒土壤(粒徑小於 0.075 公釐)之顆粒大小分佈。實驗步驟如下列所示：

1. 先確定通過 200 號篩土樣之通過百分比後，秤得通過 200 號篩之乾土 50 公克，將其置於 250c.c.之皿中。
2. 添加分散劑(濃度為每公升水中含 40 公克之六偏磷酸鈉)125c.c.，攪拌均勻後浸泡 16 小時以上。
3. 將上述混合液倒入電動攪拌機附屬之鐵杯中，加水至半滿後，啟動攪拌機攪動 10 分鐘。
4. 將混和液倒入 1000-mL 之量筒後，以蒸餾水定量至 1000-mL。
5. 以橡膠蓋封住量筒出口後，將量筒反覆翻轉一分鐘，使溶液與水均勻混合。
6. 將均勻混合後之溶液放在桌上，同時啟動馬錶，開始計時。並以熟練的技巧將比重計放入量筒中，使其在 10 秒內能夠自行穩定，而不會上下擺動。
7. 在比重計不取出的情況下，讀取經過時間為 30 秒、1 分鐘及 2 分鐘之比重計讀數。
8. 停止馬錶並將比重計取出後，再度反覆翻轉量筒一分鐘，使溶液與水均勻混合。
9. 將再度均勻混合後之溶液迅速放置在桌面上，同時啟動跑錶開始計時。
10. 在需要讀數之前 10 秒才將比重計放入量筒中，並在讀數後取出
放在另一盛水之量筒中。這一回需要讀數的時間為：2 分鐘、5 分鐘、

15 分鐘、30 分鐘、60 分鐘、90 分鐘、120 分鐘、240 分鐘、480 分鐘、1440 分鐘及 2880 分鐘。

11. 每當讀取比重計讀數後，必須立即以溫度計量水溫，並以該比重計量同一溫度下蒸餾水的單位重。

4-3. 目標污染物

4-3-1. 四氯乙烯

本研究所選用的污染物為四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)，係購至德國 Merck 公司，純度為 99.9%，圖 4-2 為 PCE 之化學結構。其基本物理化學性質如表 4-1 所示。

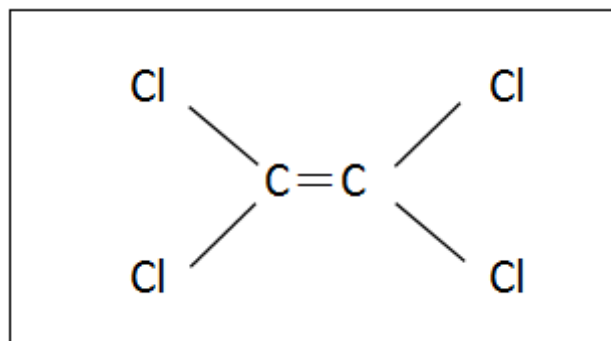


圖 4-2 四氯乙烯化學結構

四氯乙烯為工業上廣泛使用的溶劑，為一不易溶於水之疏水性有機化合物，是一無色、不可燃之液體，其對人體健康的危害包括眼睛損傷、刺激皮膚，吸入時嚴重的呼吸系統刺激，攝入時反胃、嘔吐、胃腸疼痛及內臟損傷等。

表 4-1 四氯乙炔(PCE)之基本物理化學性質

項 目	物理化學性質
物理狀態(20℃，1 atm)	無色液體，甜而有醚的氣味 (臭味閾值：0-50 ppm)
水中溶解度(mg/L at 25℃)	150
分子量(g/mol)	165.83
比重(at 20℃)	1.626
熔點(℃ at 760 mmHg)	-22.7
沸點(℃ at 760 mmHg)	121.4
蒸氣密度(1atm，水=1)	5.8
蒸氣壓(mmHg at 20℃)	14

4-3-2. 三氯乙炔

本研究所選用的污染物為三氯乙炔(trichloroethylene, TCE)，係購至昭和化學株式會社公司，純度為 99.0%，圖 4-3 為 PCE 之化學結構。其基本物理化學性質如表 4-2 所示。

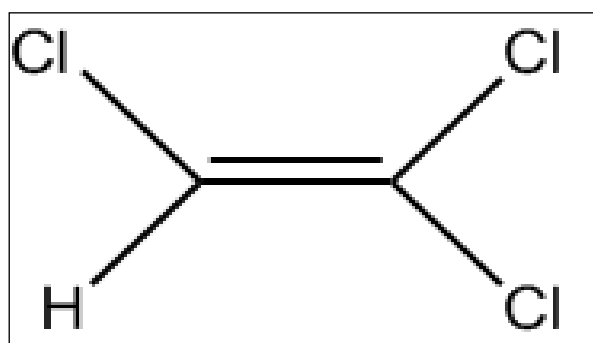


圖 4-3 三氯乙炔化學結構

三氯乙炔 (TCE) 是一種非易燃、無色帶著些微甜氣味，嚐起來有點甜又有點燃燒味道的液體。三氯乙炔主要作為除去金屬上的油污的溶劑，也被作為粘合劑的原料、顏料去除劑、打字機校正的溶液及斑點去除劑。呼吸到少量三氯乙炔可能會造成頭痛、肺部刺激、暈眩、協調性差及注意力難

以集中。呼吸到大量的三氯乙烯可能造成心臟功能受損、失去意識甚至死亡。長期呼吸可能會造成神經、腎臟及肝臟的損害。

表 4-2 三氯乙烯(TCE)之基本物理化學性質

項 目	物理化學性質
物理狀態(20°C，1 atm)	無色液體，氯仿味
水中溶解度(mg/L at 25°C)	0.1
分子量(g/mol)	131.39
比重(at 20°C)	1.464
熔點(°C at 760 mmHg)	-73
沸點(°C at 760 mmHg)	87
蒸氣密度(1atm，水=1)	4.53
蒸氣壓(mmHg at 20°C)	60

4-3-2. 鉻酸

本研究所選用的污染物為鉻酸(chromium trioxide，CrO₃)，係購至德國 Merck 公司，純度為 99.0%，圖 4-4 為 CrO₃ 之化學結構。其基本物理化學性質如表 4-3 所示。

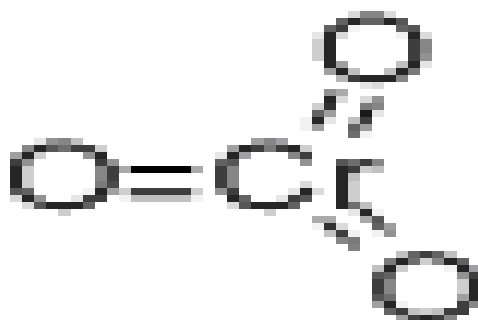


圖 4-4 鉻酸化學結構

三氧化鉻 (CrO_3)，通常呈暗紅色斜方結晶，可溶於水、醇、硫酸和乙醚，但不溶於丙酮，容易潮解。溶於水生成鉻酸。具強氧化性。

表 4-3 三氧化鉻(CrO_3)之基本物理化學性質

項 目	物理化學性質
物理狀態(20°C ，1 atm)	暗紅色，潮解性、薄片狀、晶狀或粒狀粉末（氣味：無味）
水中溶解度(mg/L at 25°C)	63 g/100 mL
分子量(g/mol)	99.99g/mol
比重(at 20°C)	2.67~2.82
熔點($^\circ\text{C}$ at 760 mmHg)	197 $^\circ\text{C}$
沸點($^\circ\text{C}$ at 760 mmHg)	250 $^\circ\text{C}$ 分解
蒸氣密度(1atm，水=1)	2.7
蒸氣壓(mmHg at 20°C)	極低

4-4. 增溶/脫附劑

本實驗以兩種環糊精做比較。環狀糊精分別為 hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) 和 carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD)。HPCD 與 CMCD 分別為東京化成工業株式會社和 SIGMA-ALDRICH 的產品。

4-4-1. 增溶/脫附劑基本特性

4-4-1-1. 表面張力

本實驗利用 Du Nouy 發明之圓環法表面張力計(tensic meter，如圖4-5)，量測不同類型與不同濃度增溶/脫附劑水溶液之表面張力，此方法為目前最普遍的方法。Du Nouy 表面張力計的原理是利用鉑-銥合金之圓環，水平浸入液體中，利用扭力天平(torsion balance)拉起時，起初圓環吸附液面會產生液膜柱，當扭力增加後液膜會破裂，此時即為液體之表面張力。

4-4-1-2. 界面活性劑臨界微胞濃度(CMC)之測定

一般測定界面活性劑CMC值之方法有表面張力法、導電度法及紫外光分光光度計法。本實驗以表面張力法測定不同離子型界面活性劑之CMC值。量測不同濃度的界面活性劑之表面張力，再以表面張力對界面活性劑濃度作圖，可得一曲線。當界面活性劑濃度達到足以形成微胞時，會降低溶液中的表面張力，使得曲線中斜率改變，由此轉折點即可求得CMC值。



圖 4-5 表面張力計

4-5. 萃取溶劑試驗

本實驗使用正己烷(n-hexane)萃取土壤或水相中的 PCE 和 TCE。正己烷為美國 Mallinckrodt Chemical 公司的產品，純度為 98.1%，分子式為 C_6H_{14} ，分子量為 86.18 g/mol，比重為 0.66，沸點為 $69^{\circ}C$ 。正己烷為一無色，揮發性極高之液體，且高度可燃性。吸入、吞食或皮膚的吸收對人體會有急性或慢性的損害。長期吸入對健康有不良影響，有致癌可能。

4-6. 微波輔助消化程序

本方法為一種快速（約在 30 分鐘內）且可同時進行多元素萃取消化之方法，藉由濃硝酸或濃硝酸及濃鹽酸等消化液之使用，再配合微波加

熱技術，進行水中金屬元素之萃取消化反應。待冷卻後定量至適當體積，以感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP-AES 來進行元素分析。

4-7. 含氯有機污染物之吸附平衡實驗

土壤對四氯乙烯吸附平衡實驗步驟如下：

- (1). 配製固定濃度的四氯乙烯溶液。
- (2). 秤取 20 克不同有機質土壤，加入到 76-mL 的離心管中，置於高溫高壓滅菌釜(於無菌環境下，於 121°C，30min 設定條件下)進行滅菌。
- (3). 將四氯乙烯溶液於無菌環境下加入到已滅菌且含不同有機質土壤之離心管中。
- (4). 於室溫(27±1°C)下，將離心管置於旋轉器上，以 33±2 rpm 的轉速混合樣品。
- (5). 樣品混和 2 天後使吸附達平衡(經吸附動力實驗證實此反應在 22min 內即達平衡)。
- (6). 將已達吸附平衡之不同有機質土壤溶液移至離心管中，以 8000 rpm 高速離心 20 min，使土壤與水分離。
- (7). 取上層澄清液和適當體積比例的 n-hexane，進行液—液萃取。萃取液以 GC-FID 分析之。
- (8). 土壤部份，加入 20 mL 的 n-hexane；經 30min 的混合萃取後，再以 8000 rpm 高速離心 20min，使土壤與 n-hexane 分離。
- (9). 重覆上述萃取步驟兩次，每次萃取液皆以 GC-FID 測得萃取液中四氯乙烯的殘留濃度。

4-8.外觀溶解度(Apparent Solubility)實驗

Apparent Solubility 實驗步驟如下：

1. 配製 120m L 各種不同濃度增溶液體於 123-mL 的棕色血清瓶中。
2. 將 500μL 的 PCE 注入到增溶液體中，迅速密封。

3. 室溫($27\pm 1^{\circ}\text{C}$)下，將棕色血清瓶置於旋轉器上，以 33 ± 2 rpm 的轉速混合樣品 2 天。
4. 取上澄液 20mL，並用 n-hexane 進行體積比為 1：1 的液—液萃取，再以 8000 rpm 高速離心 20 min。
5. 以 GC-FID 測得萃取液中四氯乙烯的殘留濃度。
6. 實驗中，每個濃度皆包括三重覆樣品，並包括一空白組(以 DI water 做為增溶液體)。

4-9. 脫附劑脫附含氯有機污染物實驗

不同脫附劑自含不同有機質土壤中脫附含氯有機污染物實驗步驟如下：

1. 在無菌環境下，將事先配製好不同濃度的脫附溶液加入已達吸附平衡的土壤中，迅速密封。
2. 室溫($27\pm 1^{\circ}\text{C}$)下，將離心管置於旋轉器上，以 33 ± 2 rpm 的轉速混合樣品 2 天。
3. 將已達脫附平衡之不同有機質土壤溶液移至離心管中，以 8000 rpm 高速離心 20 min，使土壤與水分離。
4. 取上層脫附溶液和適當體積比例的 n-hexane，進行液—液萃取，再以 8000 rpm 高速離心 20 min，萃取液以 GC-FID 分析之。
5. 土壤部份，加入 20 mL 的 n-hexane；經 30min 的混合萃取後，再以 8000 rpm 高速離心 20min，使土壤與有機相分離。
6. 重覆上述萃取步驟兩次，每次萃取液皆以氣相色層分析儀測得萃取液中含氯有機污染物的殘留濃度。
7. 實驗中，每個濃度皆包括二重覆樣品，並包括一空白組(以 DI water 做為脫附溶液)。

4-10. 污染物分析

含氯有機污染物以氣相層析儀來分析，所使用的偵測器為火焰離子化偵測器(GC-FID)。

PCE 分析條件如下：

分析管柱：Equity-1，Capillary column(30m × 0.32mm × 1.0μm)

載流氣體：氮氣(99.99%)

注射口溫度：200℃

烘箱溫度：60℃

偵測器溫度：250℃

管柱內氣體流速：2ml/min

四氯乙烯的滯留時間(retention time)：6.9min

TCE 分析條件如下：

分析管柱：DB-WAX，Capillary column(30m × 0.53mm × 1.0μm)

載流氣體：氮氣(99.99%)

注射口溫度：230℃

烘箱溫度：40℃維持 0.5 分鐘，以每分鐘上升 10℃至 140℃

偵測器溫度：250℃

管柱內氣體流速：3ml/min

三氯乙烯的滯留時間(retention time)：8.3min

鉻酸分析條件如下：

表 4-4 ICP/OES 設定參數

ICP/OES 設定參數	
Delay Time	20 (sec)
Replicates	3
Argon Gas Plasma	15 (L/min)
Auxiliary gas	0.2 (L/min)
Power	1300 (Watts)
Nibulizer	0.65 (L/min)
Sample Flow Rate	1.5 (ml/min)

4-11. 數據分析之品質保證及品質控制(QA/QC)

4-11-1. 檢量線製作

將不同濃度之標準品由低濃度至高濃度進行分析，其中包含四種濃度以上，以標準溶液濃度及積分面積進行迴歸分析，其 R^2 值須大於 0.995 以上方可使用該檢量線。

4-11-2. 重覆樣品分析

每一樣品皆做重覆分析，並依相同前處理及分析步驟，藉此確定儀器的穩定性及實驗過程的正確性。

4-11-3. 再現性分析

將樣品由不同分析者進行分析，並依相同前處理及分析步驟，藉此了解實驗過程的正確性。

4-11-4. 方法偵測極限(Method Detector Limit, MDL)

選擇檢量線之最低濃度，連續注入儀器分析 7~8 次，以標準溶液濃度及積分面積進行迴歸分析，可求出標準偏差(SD)及斜率(m)，並以下式求得方法偵測極限。

$$MDL = \frac{3 \times SD}{m}$$

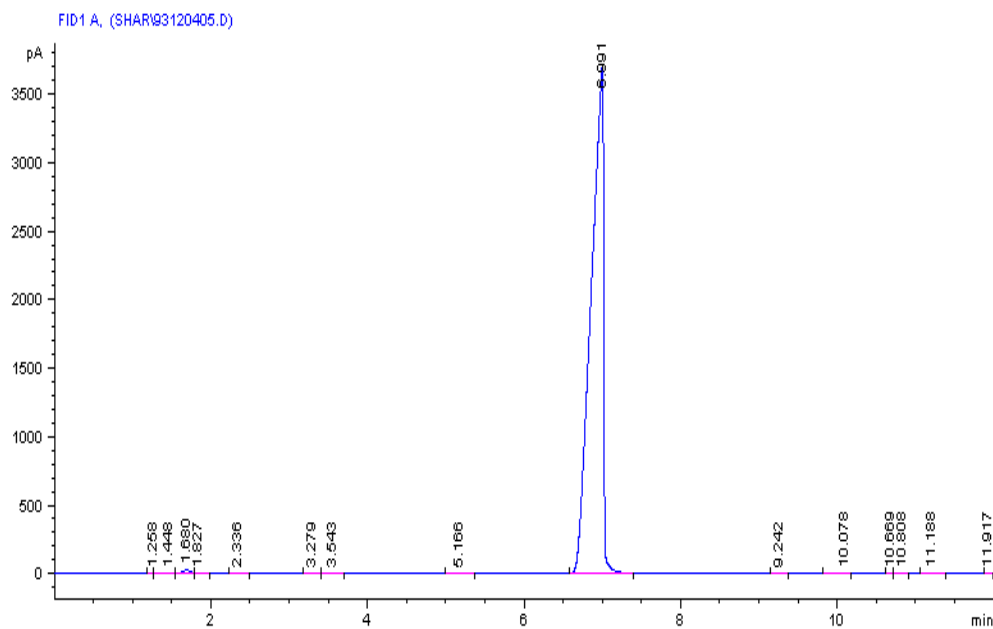


圖 4-6 四氯乙烯分析圖譜



圖 4-7 氣相色層分析儀(GC-FID)

圖 4-8 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

工作項目 \ 年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
文獻資料蒐集	●	●											
人工配製 PCE、TCE、鉻酸，建立分析方法	●	●											
HPCD、界面活性劑脫附 PCE 實驗		●	●										
CMCD、HPCD 脫附 TCE 實驗				●	●								
HPCD 混合 CMCD 脫附效果測試					●								
HPCD、CMCD 脫附鉻酸測試						●	●						
脫附管柱實驗							●	●					
電透析(ED)實驗									●	●			
數據彙整、研析										●	●		
報告撰寫和發表											●	●	
工作進度估計百分比 (累 積 數)	10.5 %	26.3 %	31.5 %	36.8 %	47.3 %	52.6 %	63.1 %	68.4 %	73.6 %	84.2 %	94.7 %	100 %	
預定查核點	期中		(1) 完成 TCE、PCE、鉻化物廢水 HPCD 之分析測試 (2) 完成 HPCD、界面活性劑脫附 PCE 實驗 (3) 完成 CMCD、HPCD 脫附 TCE 實驗 (4) 完成 CMCD 脫附鉻酸實驗 (5) 期中報告										
	期末		(1) 完成界面活性劑接續 CMCD 處理之脫附實驗 (2) 測試 ED 處理鉻化物的能力 (3) 評估增溶劑結合 ED 技術處理含 TCE 混合鉻化物出流液之可行性技術 (4) 期末報告										

第五章、結果與討論

5-1. 土壤基本性質

本研究測試兩種不同有機質含量的土壤：A 土壤係採至中部大肚山區的紅壤土，D 土壤係以添加堆肥土的方式來改變土壤中有機質的含量。堆肥土主要的土壤質地為粉土(silt)，佔 72.08%，可相對降低土壤中黏粒的含量；但卻會提高土壤中有機質的含量。用於本實驗的兩種土壤之基本性質分析結果列於表 5-1。

表 5-1 土壤之基本性質

sample	水分 (%)	pH	f_{om} (%)	BET (m^2/g)	Grain-size analysis		
					Sand(%)	Silt(%)	Clay(%)
A	1.77	6.70	1.2	15.26	6.00	42.16	51.84
D	8.73	6.82	15.6	3.12	0.38	72.08	27.54

由表 5-1 可知，堆肥土的添加除增加原土壤中的水分外，更會明顯提高原土壤中的有機質含量(f_{om})。另外，堆肥土的添加降低了土壤中比表面積(BET)及黏粒(clay)含量。由於土壤中黏粒含量會直接影響比表面積大小，通常黏粒含量愈高，比表面積愈大；所以，堆肥土的添加量與比表面積和黏粒含量皆成反比關係。

5-2. 目標污染物和增溶劑之檢量線

圖 5-1 和圖 5-2 為 PCE 和 TCE 以 GC-FID 分析所得之檢量線。圖 5-3 為由六價鉻標準品所配置，以 ICP-OES 分析，所得之檢量線。圖 5-4、5-5 和 5-6 分別為 CTAB、SDBS 和 Brij97 的檢量線。

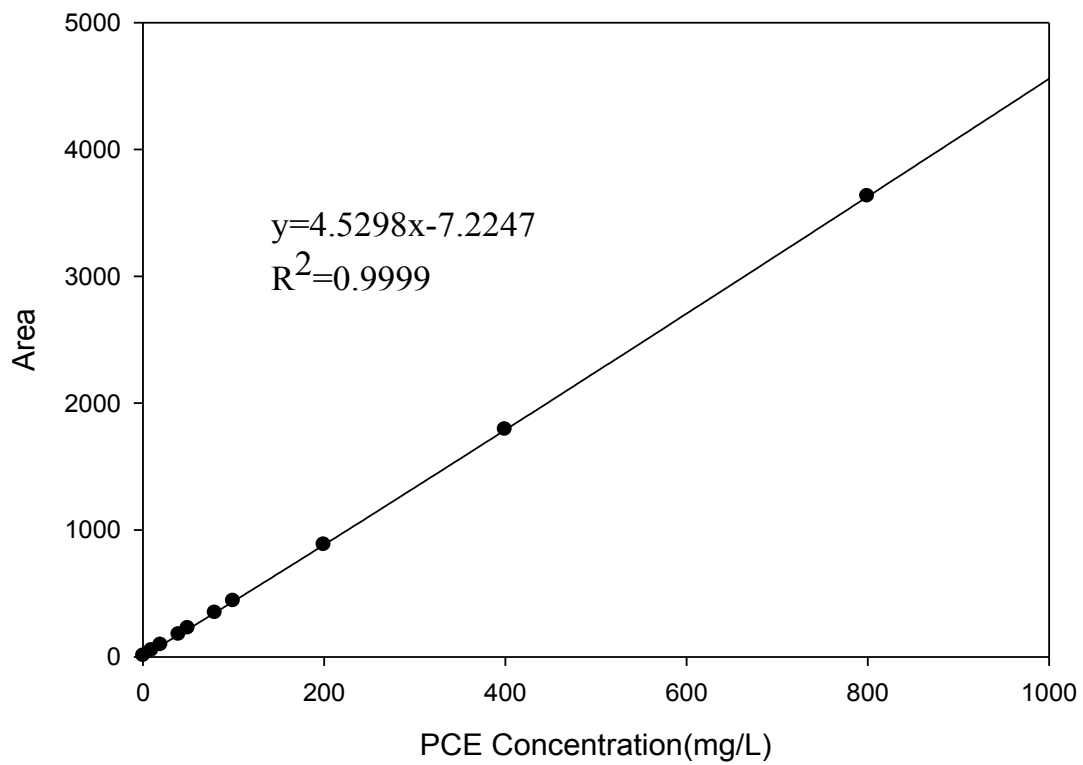


圖 5-1 四氯乙烯之檢量線

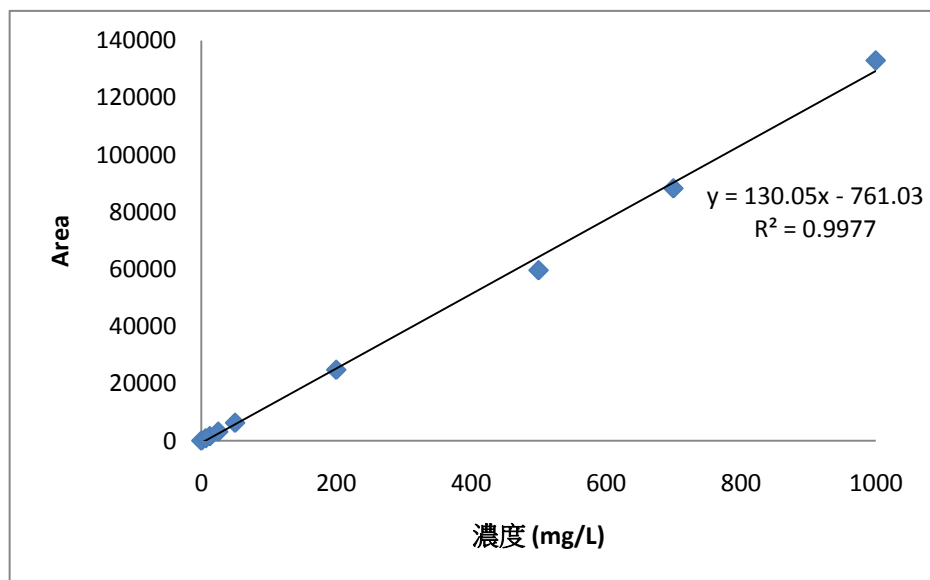


圖 5-2 三氯乙烯之檢量線

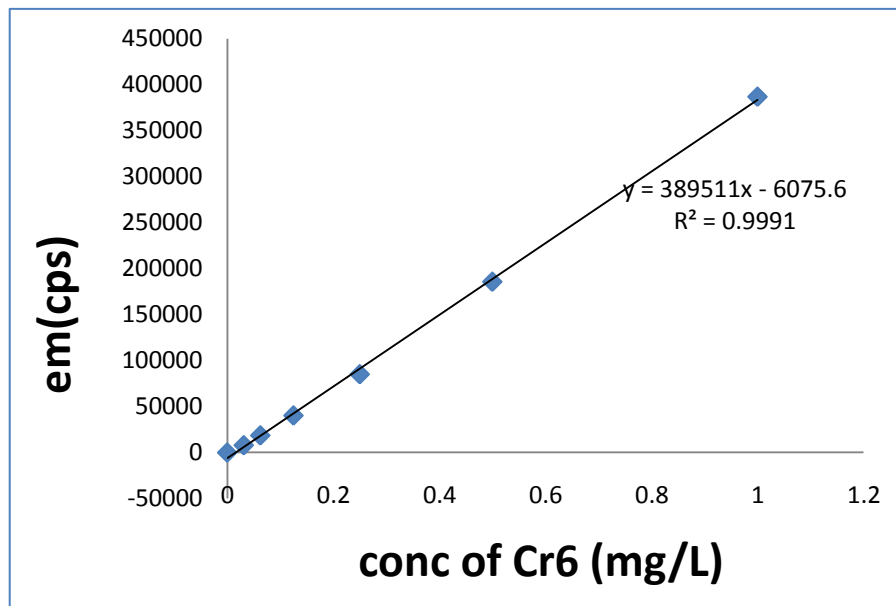


圖 5-3 六價鉻之檢量線

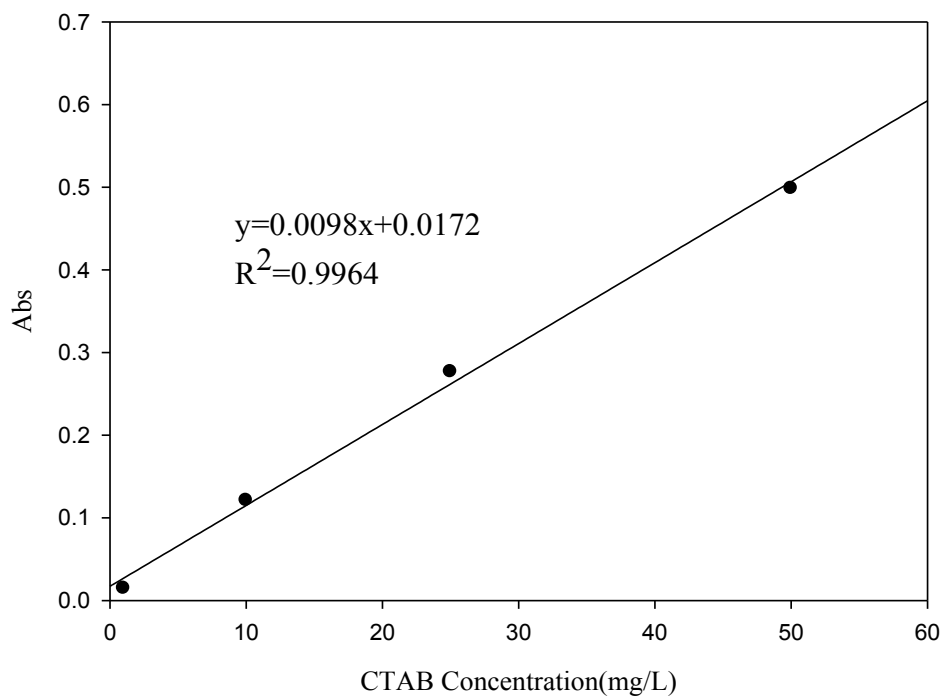


圖 5-4 CTAB 之檢量線

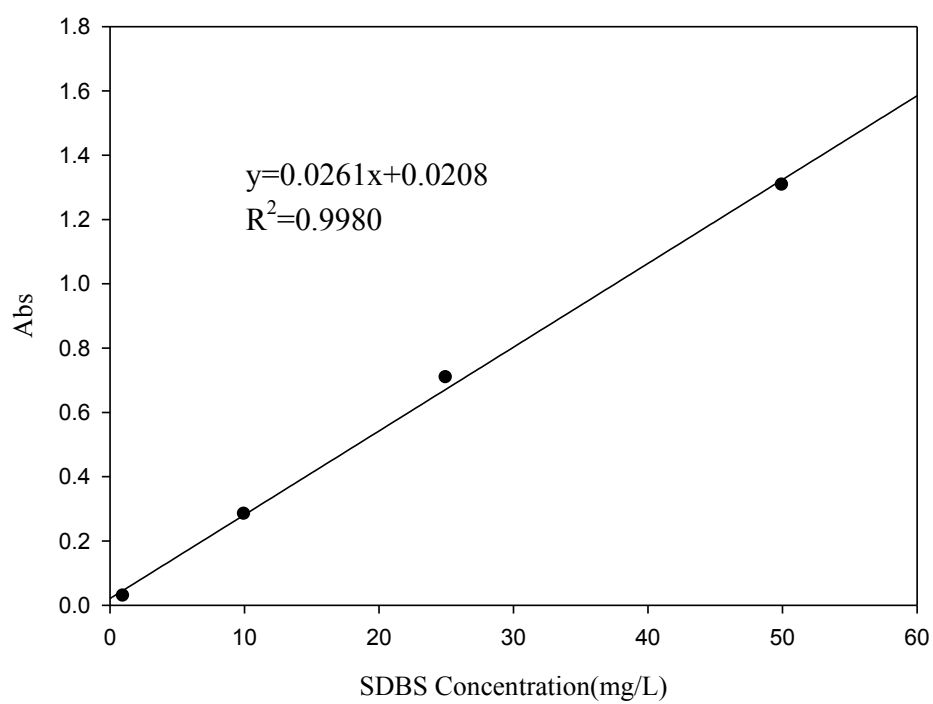


圖 5-5 SDBS 之檢量線

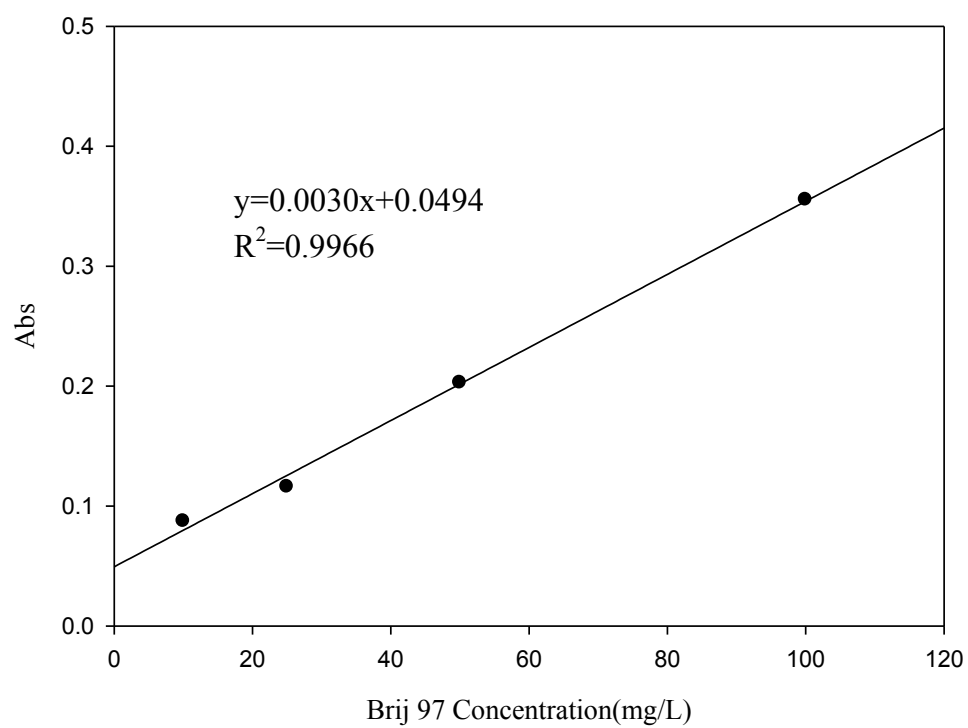


圖 5-6 Brij 97 之檢量線

5-3. 不同增溶劑對水中 PCE 溶解度之影響

本研究將測試不同增溶劑對水中含氯有機污染物的增溶效果。增溶劑對污染物在水相中的增溶(solubility enhancement)能力主要是以其外觀溶解度(apparent solubility)來評定。所謂「外觀溶解度」是指在增溶劑存在下，污染物可增加溶解於水中的量。本研究所測試的增溶劑包括：HPCD、CMCD、SDBS、CTAB、Brij 97 等。目前，已完成 HPCD、SDBS、CTAB、Brij 97 等對 PCE 的增溶效果測試。

圖 5-7 顯示 HPCD 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響，基本上，兩者之間呈現良好的線性關係。當 HPCD 的濃度從 0.5% 提高到 10% 時，PCE 的外觀溶解度從 283mg/L 增加到 3,630mg/L。當 HPCD 濃度在 1% 時，PCE 的外觀溶解度為 345mg/L，相較於 PCE 在水中的飽和溶解度 150mg/L，相當於具有 2.3 倍的增溶能力。

圖 5-8 顯示 SDBS 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響。當界面活性劑濃度低於 CMC 值(0.21%)時，SDBS 對水中 PCE 增溶效應並不明顯；但當 SDBS 濃度高於其 CMC 值時，PCE 的外觀溶解度隨著 SDBS 濃度增加而增加。當 SDBS 濃度在 1% 時，PCE 的外觀溶解度可達到 5,942mg/L，相當於具有 39.61 倍的增溶能力。圖 5-3 顯示 CTAB 濃度變化對水中 PCE 外觀溶解度之影響。當 CTAB 濃度小於或等於 1% 時，不論 CTAB 濃度低於或高於其 CMC 值(0.26%)時，PCE 的外觀溶解度隨著 CTAB 濃度的提高而呈線性增加；但當 CTAB 濃度大於 1% 時，其對 PCE 的增溶能力開始減緩。以 CTAB 的最大測試濃度 5% 為例，PCE 的外觀溶解度為 5,352 mg/L；但當 CTAB 濃度達到 1% 時，PCE 的外觀溶解度即已達 5,000mg/L，相當於增加了 33.3 倍的溶解度。圖 5-4 顯示 Brij 97 濃度變化對水中 PCE 外觀溶解度之影響。Brij 97 所顯示的最大特性是僅需較低的濃度，即可獲得較高的增溶能力；例如當 Brij 97 濃度等於其 CMC 值(0.03%)時，PCE 的外觀溶解度已可達到 4,698mg/L，相當於增加了 31.3 倍的增溶。但是，當 Brij 97 濃度大於其 CMC 值時，增溶效應逐漸減緩；例如當 Brij 97 濃度為 1% 時，PCE 的外觀溶解度僅上升至 5,292 mg/L，相當於增加了 35.3 倍的增溶能力。

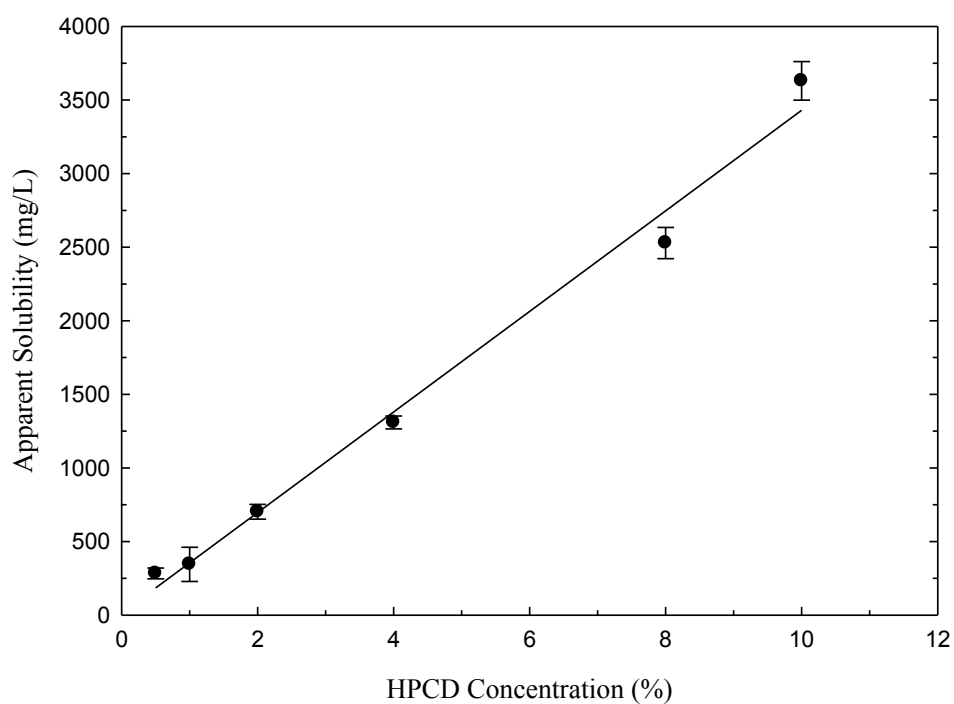


圖 5-7 HPCD 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響

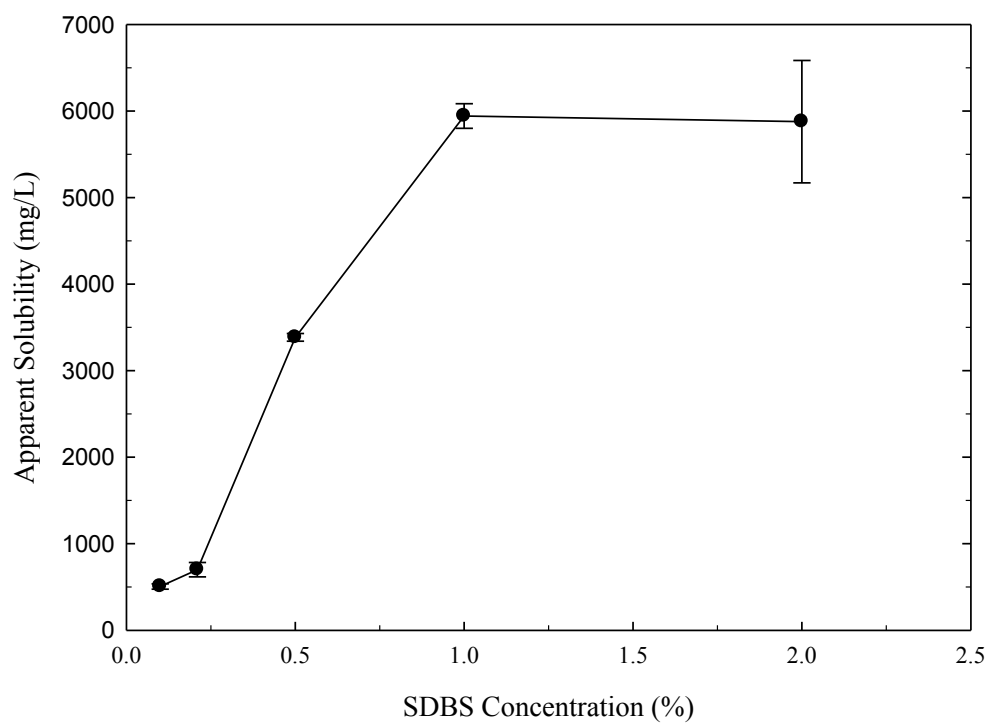


圖 5-8 SDBS 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響

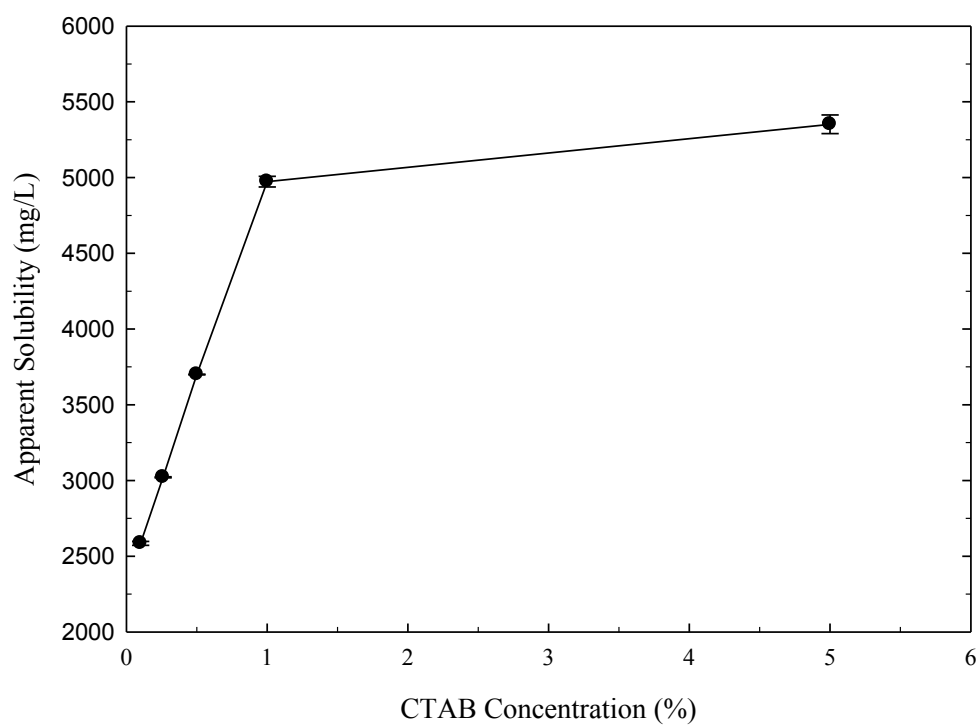


圖 5-9 CTAB 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響

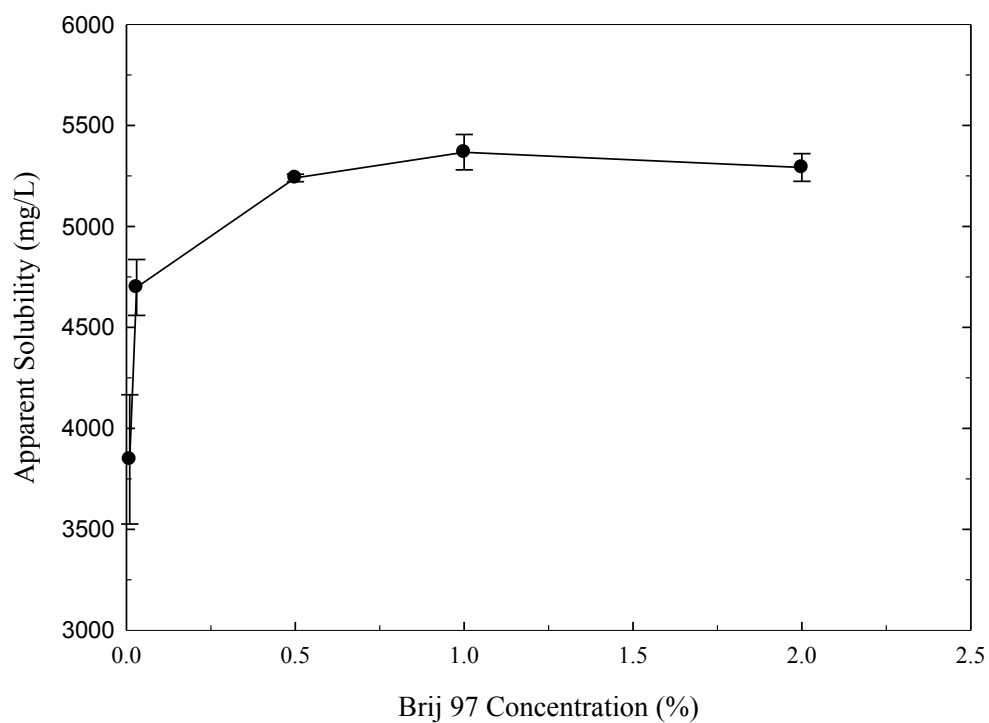


圖 5-10 Brij 97 濃度對水中 PCE 外觀溶解度之影響

5-4. 不同脫附劑自土壤中脫附 PCE 之效果

當增溶劑施用於受污染的土壤時，就有機會將原本吸附於土壤中的有機污染物脫附下來。此時，增溶劑即是扮演脫附劑的角色。本研究目前已完成的部份包括：(1)HPCD 對土壤中 PCE 脫附效果的測試；(2)HPCD、CMCD、不同比例 HPCD 和 CMCD 對土壤中 TCE 脫附效果的測試；(3)SDBS、CTAB、Brij 97 等界面活性劑對土壤中 PCE 脫附效果的測試；(4)HPCD 和 CMCD 對土壤中三氧化鉻(CrO_3)脫附效果的測試。評估脫附劑之脫附效果的方法主要是藉著當不同種類的脫附劑加入到含氯有機污染物或為鉻酸所吸附的土壤中時，含氯有機污染物或鉻化物自土相轉移到水相中的含量。

5-4-1. HPCD 脫附土壤中 PCE 之效果

圖 5-11 顯示不同濃度 HPCD 溶液對自含不同有機質含量的土壤中脫附 PCE 的效果。對相對含較低有機質含量的 A 土壤而言，隨著 HPCD 濃度的增加，溶解在其中的 PCE 含量也相對提高；當 HPCD 濃度為 10% 時，平均 68% 被吸附的 PCE 可被脫附下來，相較於無添加 HPCD 樣品的對照組，10% 濃度的 HPCD 提高了 9 倍的脫附效率。換言之，HPCD 的濃度愈高，自相對較低有機質含量的 A 土壤中脫附 PCE 的效果愈佳。對相對含較高有機質含量的 D 土壤而言，低於 5% 濃度的 HPCD 測試濃度(1%、0.5%、0.05%)，對於被吸附在土壤中的 PCE 皆無脫附的效果；祇有當 HPCD 的測試濃度在 5% 和 10% 時，才有較明顯地脫附現象。然而，由圖 5-11 可見，HPCD 對自含高有機質土壤中脫附 PCE 的效能遠低於自含低有機質土壤中脫附 PCE 的效能。

5-4-2. 界面活性劑脫附土壤中 PCE 之效果

圖 5-12 顯示陰離子型界面活性劑 SDBS 對自含不同有機質含量土壤中脫附 PCE 效能的影響。對相對含較低有機質含量的 A 土壤而言，隨著 SDBS 濃度的增加，溶解在其中的 PCE 含量也相對提高；當 SDBS 濃度為 5% 時，脫附效率可達到 35%。對相對含較高有機質含量的 D 土壤而言，低於 5% 濃度的 SDBS 的測試濃度對被吸附於土壤中的 PCE 皆無脫附的效果，當 SDBS 濃度為 5% 時才有較明顯地脫附現象發生，此時的脫附效率約為 25%。

圖 5-13 顯示土壤中有機質含量對陽離子型界面活性劑 CTAB 脫附土壤中 PCE 效能之影響。對相對含較低有機質含量的 A 土壤而言，不論 CTAB 濃度為其 CMC 值($=0.26\%$)或大於 CMC 值(但 $<5\%$)時，皆無明顯提升脫附效果的跡象；直至 CTAB 濃度提高至 5% ，才有較明顯的脫附效果(脫附效率約為 30%)，造成脫附效率不佳的因素，很可能是因為陽離子型 CTAB 之親水端被帶負電的土壤所吸引，藉由靜電吸引力形成半微胞，隨著界面活性劑濃度持續增加，界面活性劑分子與半微胞作用，並藉由凡得瓦爾力形成吸附微胞(潘秋金，2002)。對有機質含量較高的 D 土壤樣本，DI water 與 CTAB 皆無脫附的效果。

圖 5-14 顯示土壤中有機質含量對非離子型界面活性劑 Brij 97 脫附土壤中 PCE 效能的影響。對相對含較低有機質含量的 A 土壤而言，當 Brij 97 濃度為其 CMC 值($=0.03\%$)時，無明顯增加脫附的效果；當 Brij 97 濃度大於其 CMC 值時，脫附效果開始顯現，且隨著 Brij 97 濃度的增加，溶解在其中的 PCE 含量也相對提高。當 Brij 97 濃度為 2% 時，PCE 的脫附效率可達到 23% 。對相對含較高有機質含量的 D 土壤而言，Brij 97 濃度低於 0.5% 時，對 PCE 無脫附的效果，直到 Brij 97 濃度 $\geq 0.5\%$ 時才有較明顯地脫附現象發生，且脫附效能與 Brij 97 的濃度成正比，以最高測試濃度 2% 來說，其脫附效率可達 31% 。當界面活性劑濃度大於 CMC 值時，可以有效地形成微胞，疏水性物質(例如：PCE)會因微胞之影響而溶入微胞中，使土壤中 PCE 被 Brij 97 自土壤中脫附出來。

從上述結果可發現土壤中 PCE 之脫附量與土壤有機質含量和脫附劑濃度有關。當脫附劑濃度愈高和土壤有機質含量較低時，PCE 自土壤中脫附的效率較高，僅 Brij 97 對土壤中 PCE 之脫附效率與土壤有機質含量無明顯之相關，但是與脫附劑濃度有關。推測影響此現象的原因很有可能是脫附劑被高有機含量土壤吸附所致，實際的結果需進一步驗證才可釐清。

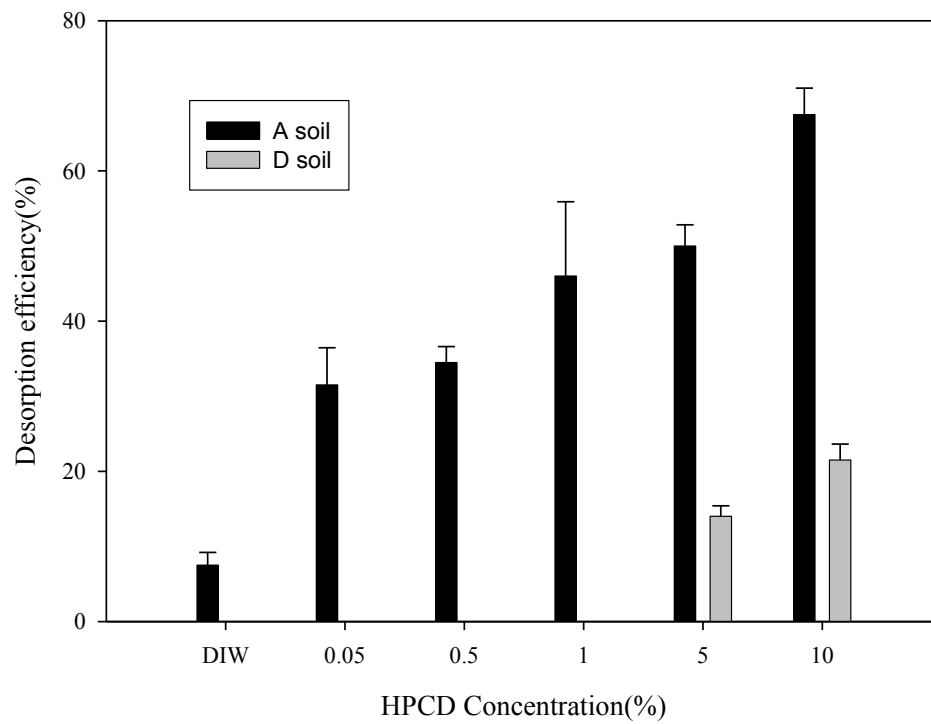


圖 5-11 不同有機質土對 HPCD 脫附土壤中 PCE 效能之影響

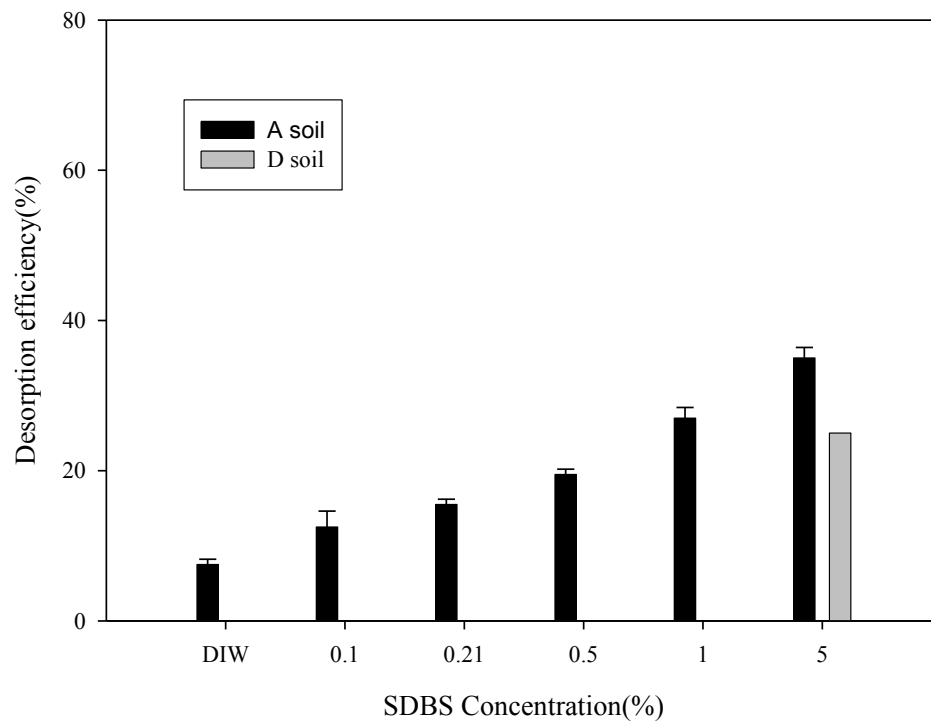


圖 5-12 不同有機質土對 SDBS 脫附土壤中 PCE 效能之影響

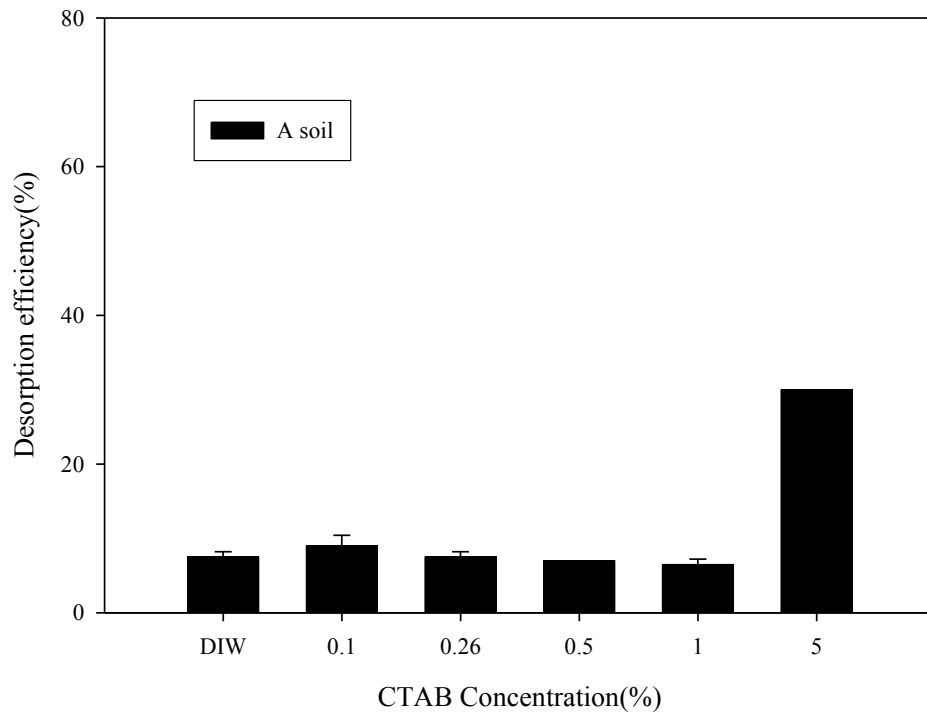


圖 5-13 不同有機質土對 CTAB 脫附土壤中 PCE 效能之影響

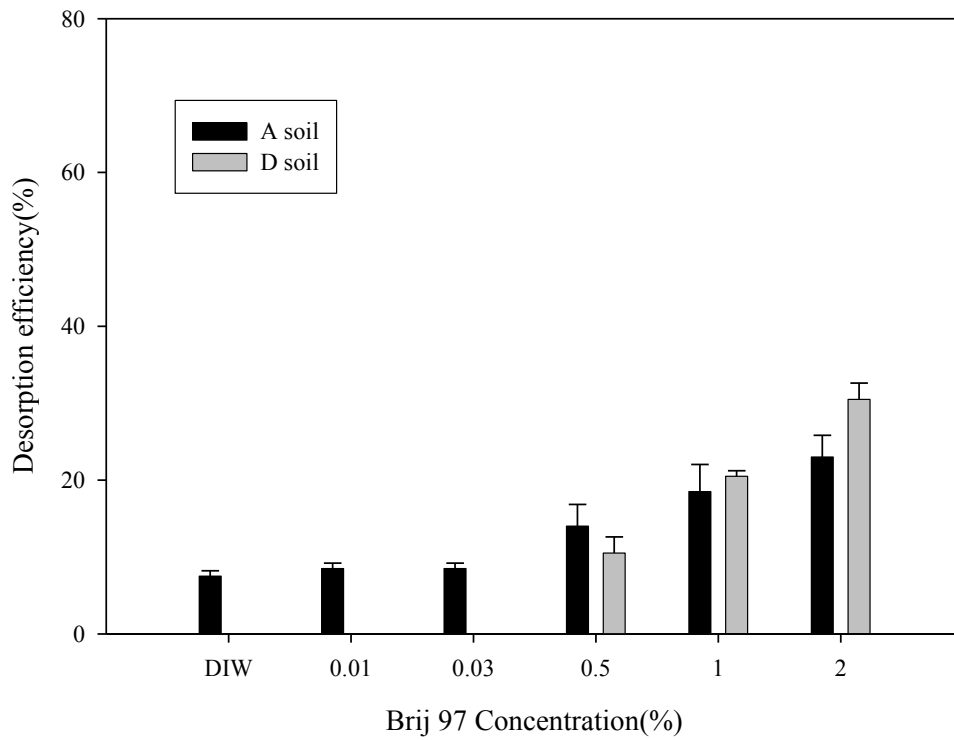


圖 5-14 不同有機質土對 Brij 97 脫附土壤中 PCE 效能之影響

5-4-3. HPCD 和 CMCD 脫附土壤中 TCE 之效果

此部分的實驗係測試 HPCD 和 CMCD 對吸附於土壤中的三氯乙烯 (TCE) 是否具脫附的效果。在本實驗中, CMCD 的濃度調配在 10,000(mg/L), HPCD 的濃度調配在 10,000(mg/L) 和 100,000(mg/L)。脫附實驗反應前三天的結果如圖 5-15 所示。結果顯示, 第三天的效果優於第一天、第二天。HPCD 脫附 TCE 的效果優於 CMCD。圖 5-16 為 10% 之 HPCD 對 TCE 的脫附率及在土壤中之殘餘率對照圖。HPCD 10% 於第三天時之脫附率達到 87%。



圖 5-15 HPCD 和 CMCD 脫附土壤中 TCE 之效果

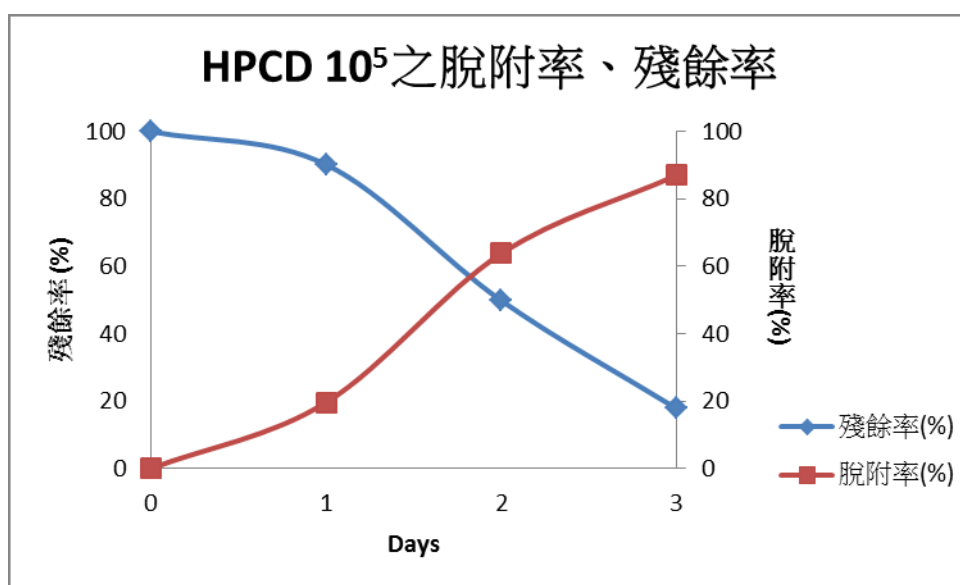


圖 5-16 TCE 之脫附率和殘留率(10%HPCD)

5-4-4. HPCD 和 CMCD 脫附土壤中三氧化鉻(CrO_3)之效果

此部分的實驗係測試 HPCD 和 CMCD 對吸附於土壤中的鉻酸(CrO_3)是否具脫附的效果。實驗過程中，分別採用三種不同濃度的糊精來進行脫附測試，其中 CMCD 濃度濃度調配在 10,000(mg/L)、HPCD 濃度調配在 10,000(mg/L)和 100,000(mg/L)。鉻酸(CrO_3)加入土壤中，吸附平衡一天後，再添加糊精於系統，分別在反應一天、二天、三天後，採樣分析之。

結果顯示，在反應一天後，1%的 CMCD 相較於 10%或 1%的 HPCD，具有最佳的脫附效果(如圖 5-17 所示)。如圖 5-18 所示，可脫附 78.16%的鉻酸，HPCD 分別僅可脫附 51.16%及 69%的鉻酸。如圖 5-17 所示，HPCD 對於鉻酸的脫附較無良好的成效，濃度較高的 HPCD 10^5 ppm 與較低的 HPCD 10^4 ppm 相較之下，脫附效果並無有較優異的成效。隨著時間拉長，脫附率皆會隨之提升。

此外，實驗還增加了 HPCD 和 CMCD 三組不同比例來測試土壤中鉻酸的脫附效果，其 HPCD 和 CMCD 分別採 2：8、5：5、8：2 的三種不同比例來進行，其 HPCD 與 CMCD 濃度皆調配在 10,000(mg/L)。結果顯示，混合的糊精比例並沒有比單一糊精效果來的優異，從中發現，HPCD 與 CMCD 糊精比例在 2：8 的狀態下脫附鉻酸效果為最佳，可見 CMCD 比例占較多的情形下脫附鉻酸效果會來得比較有效。

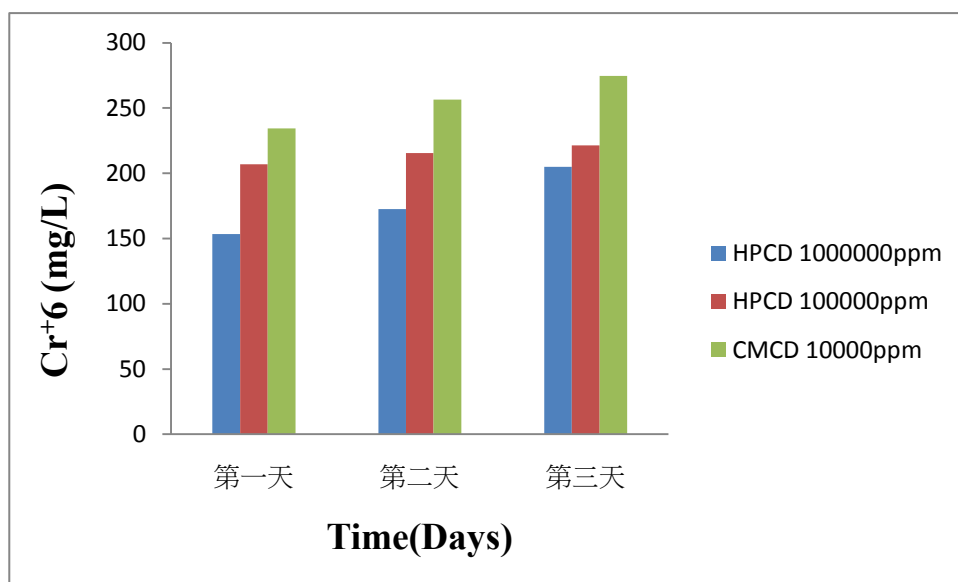


圖 5-17 HPCD 和 CMCD 脫附土壤中鉻酸之效果

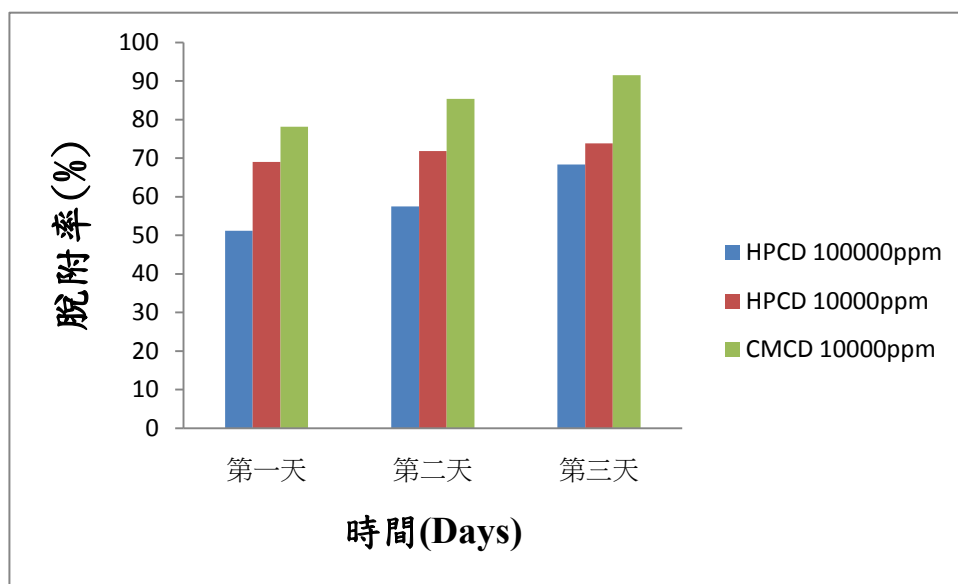


圖 5-18 CrO_3 之脫附土壤時間與脫附率變化情形

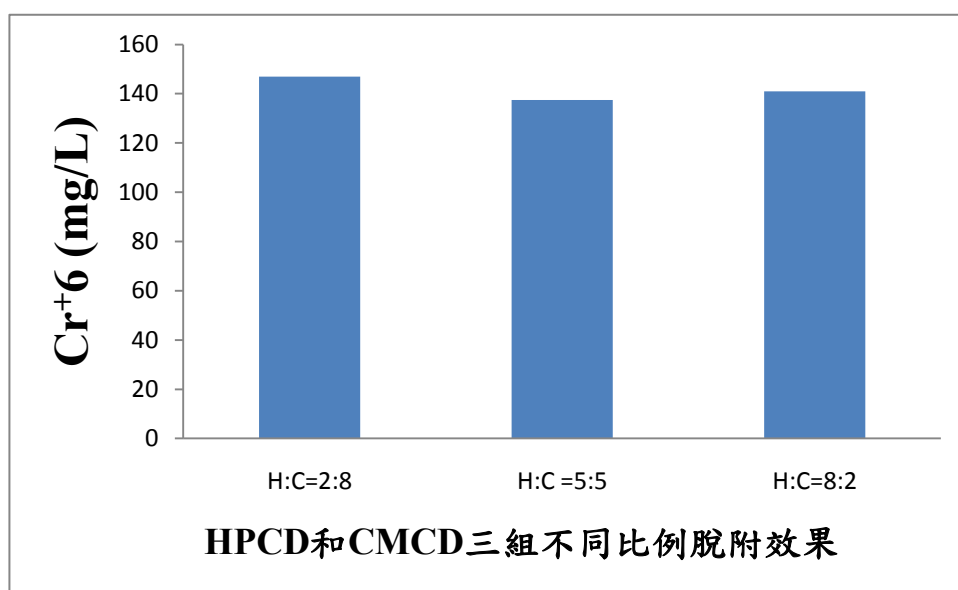


圖 5-19 HPCD 和 CMCD 不同比例脫附土壤中鉻酸之效果

5-4-5. 鉻化物水溶液之電透析實驗

本次批次實驗係以鉻化物藥品配置的水溶液分別置於濃水槽與淡水槽，並使用配製 0.051M 的氯化鈉作為電極液，置於電極液槽體，進行批次實驗。並於固定電壓下，紀錄操作時間至 720 分鐘期間，導電度及脫鹽率與電流之間的變化情形，並取樣分析水中金屬離子的變化情形。實驗前，秤取適量的氯化鈉，製備 10L 的電極液；並分別於淡水槽、濃水槽添加鉻化物藥品 10g，水量則各為 20L。

實驗結果如表 5-2 所示。電極液導電度固定為 5470 μ S/cm 時，設定流速 7 L/min、固定電壓 20V，淡水槽脫鹽率達 47.2%時，所需的操作時間為 420 分鐘。此時，所對應到淡水槽中，如圖所示，鉻的濃度可從 276mg/L 降低至 40mg/L。換算後，去除率可達 85.5%。但脫鹽率於此點開始，上升幅度較無明顯變化、淡水槽導電度下降方面也呈現小幅度降低。於最終操作時間 720 分鐘時，淡水槽脫鹽率達到 48.4%、圖 5-20 所示，鉻的濃度可從 276mg/L 降低至 29mg/L。換算後，去除率可達 89.4%。

表 5-2 電透析系統之操作參數及淡水槽中 Cr 濃度變化情形

電極液導電度：5470 μ S/cm 處理廢水：人工配製鉻化物水溶液 流速：7 L/min pH：2.7 操作電壓：20V 操作時間：720min						
脫鹽率 (%)	淡水槽導電度 (μ S/cm)	操作時間 (min)	電壓 (V)	電流 (A)	Cr	
					conc. (mg/L)	去除率(%)
0	1627	0	20	2.55	276	0.0
47.2	859	420	20	2.49	40	85.5
47.5	854	480	20	2.44	35	87.3
47.9	848	540	20	2.43	32	88.4
48.4	840	720	20	2.40	29	89.4

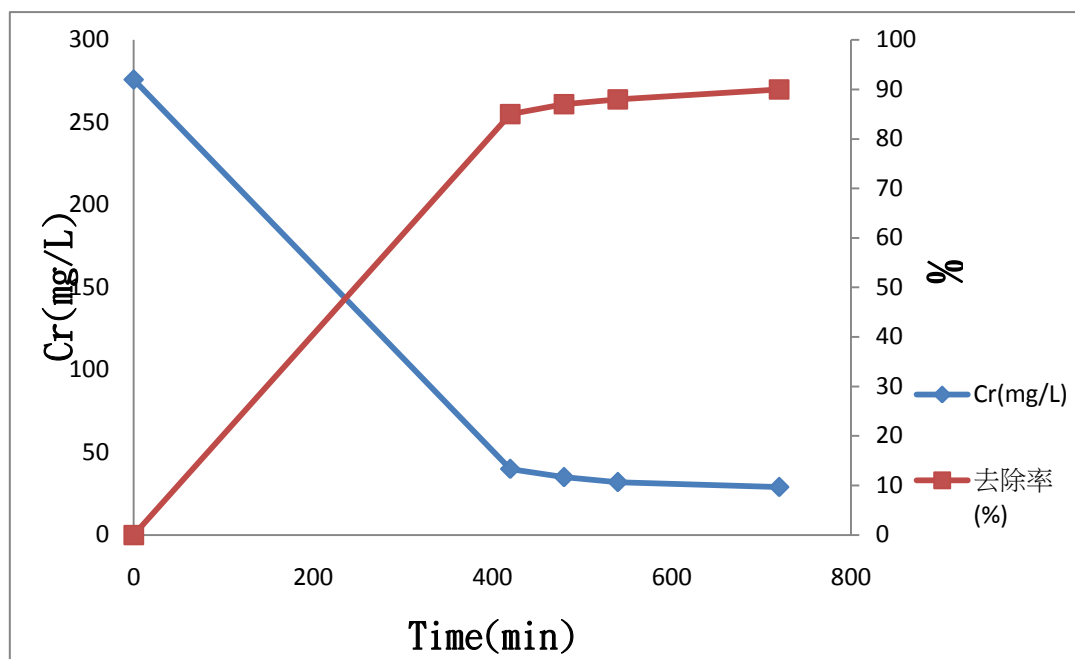


圖 5-20 固定電壓 20V 之 Cr 去除率

第六章、結論及建議

由本研究的結果可得之，HPCD 對四氯乙烯和三氯乙烯類的含氯有機污染物具有相當不錯的脫附效果。同樣 10% 的 HPCD，在反應三天後對三氯乙烯的脫附效果優於四氯乙烯。HPCD 的濃度愈高，脫附效果愈佳。反應時間延長，也有助於脫附效果的提昇。但是，有機質含量的存在會降低脫附的效果。有機質含量愈高，愈不利於含氯有機污染物的脫附。CMCD 和三種界面活性劑(SDBS、CTAB、Brij97)對 PCE 的脫附效果則不若 HPCD。但是，CMCD 在對鉻化物的脫附效果上，具有相當不錯的表現。即使是 1% 的 CMCD，即可脫附約 90% 的鉻化物。在以電透析技術處理含鉻廢水的測試中，電透析技術可有效去除水中的鉻離子。

未來，在進行污染場址的整治和復育上，HPCD 或 CMCD 對不同類型的污染物具有相當高的可行性。但是，CMCD 的應用價值或許會受限到其價格。反應時間和脫附劑的濃度是決定脫附效果的兩個重要決定因素。在選用 HPCD 或界面活性劑作為含氯有機溶劑的脫附劑時，土壤中有機質含量的多寡，將是另一個影響成敗的變數。若考量水的回收再利用，電透析技術是一個不錯的選項。但是，此技術限用於處理含重金屬的廢水。

在實場應用之初步規劃方面，本研究的應用可搭配 Pump-and-Treat 或 Soil flushing 的技術。對於較低濃度的含氯有機污染物而言，本研究成果具有促進 *in-situ* bioremediation 的潛力。對於表層的鉻污染，則可用 *on-site* 的批次方式來處理受污染的土壤。

參考文獻

- Bardi, L., Mattei, A., Steffan S. and Marzona, M., 2000, "Hydrocarbon degradation by a soil microbial population with β -cyclodextrin as surfactant to enhance bioavailability," *Enzyme and Microbial*, Vol. 27, pp. 709-713.
- Bender, M. L. and Komiyama, M., 1978, "Cyclodextrin Chemistry, Springer-Verlag," New York, pp.1-63.
- Buerge, I. J., and S. T. Hug, 1997, "Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron(II)," *Environ. Sci. Technol.* 31 : 1426-1432.
- Borden, R.C. and Kao, C.M., 1992, "Evaluation of groundwater extraction for remediation of petroleum-contaminated aquifers," *Water Environment Research*, pp.28-36.
- Boving, T.B. and Brusseau, M.L., 2000, "Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media : comparison of several solubilization agents," *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 42, pp. 51-67.
- Brusseau, M.L., Wang, X. and Hu, Q., 1994, "Enhanced Transport of Low-Polarity Organic Compounds through Soil by Cyclodextrin," *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, No.5, pp.952-956.
- Conte, P., Agretto, A., Spaccini, R. and Piccolo, A., 2005, "Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils," *Environmental Pollution*, Vol. 135, pp. 515-522.
- James, B. R., and R. J. Bartlett., 1983b, "Behavior of chromium in soil : VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms," *J. Environ. Qual.* 12 : 177-181.
- James, B. R., and R. J. Bartlett. 1983a, "Behavior of chromium in soils : VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation s," *J. Environ. Qual.* 12 : 173~176.
- Kao, C., Chen, S., and Su, M., 2001, Laboratory column studies for evaluating a barrier system for providing oxygen and substrate for TCE biodegradation. *Chemosphere*, Vol. 44, No. 5, pp. 925-934.
- Kao, C., Chen, S., Wang, J., Chen, Y., and Lee, S., 2003, Remediation of

- PCE-contaminated aquifer by an in situ two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies. *Water Research*, Vol. 37, No. 1, pp. 27-38.
- Kuo, T., Liang, K., Han, Y., and Fan, K., 2004, Pilot studies for in-situ aerobic cometabolism of trichloroethylene using toluene-vapor as the primary substrate. *Water Research*, Vol. 38, No. 19, pp. 4125-4134.
- Loyaux-Lawniczak, S., Ph. Refait, J.- J. Ehrhardt., P. Lecomte, and J.- M.R. Genin., 2000 , Trapping of Cr by formation of ferrihydrite duringchromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rusts. *Environ. Sci. Technol.* 34 : 438-443.
- Little, C.D., Palumbo, A.V., Herbes, S.E., Lidstrom, M.E., Tyndall, R.L., and Gilmer, P.J., 1988, Trichloroethylene biodegradation by a methane-oxidizing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 54, No. 4, pp. 951-956.
- Marder, L., Andrea, M.B., and Jane, Z.F., 2004, “Cadmium electroplanting wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system. ” *Separation Purification Technology*, Brazil, Vol. 37, pp.247-255.
- Marder, L., Guilherme, O.S., 2003, “ Removal of cadmium and cyanide from aqueous solution through electrodialysis. ” *Chemical Science* , Brazil, Vol. 14, pp.610-615.
- McCarty, P.L., Semprini, L., Norris, R., Hinchee, R., Brown, R., Wilson, J., Kampbell, D., Reinhard, M., Bouwer, E., and Borden, R., 1994, Ground-water treatment for chlorinated solvents. *Handbook of Bioremediation*, pp.87-116
- Roy, D., Kommalapati, R.R., Mandava, S.S., Valsaraj, K.T. and Constant, W.D., 1997, “Soil Washing Potential of a Natural Surfactant, Vol. 31, pp. 670-675.
- Suthersan, S.S., 1996, *Remediation engineering: design concepts*, CRC Press.
- Tsai, T., Kao, C., Yeh, T., and Lee, M., 2008, “Chemical oxidation of chlorinated solvents in contaminated groundwater: review.” *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, Vol.12, No.2, pp.116-126.
- Vogel, T.M., Criddle, C.S., and McCarty, P.L., 1987, “Critical reviews: transformations of halogenated aliphatic compounds.” *Environmental Science and Technology*, Vol.21, No.8, pp.722-736.
- Wang, X. and Brusseau, M.L., 1993, “Solubilization of Some Low-Polarity Organic

- Compounds by Hydroxypropyl- β -cyclodextrin.” Environmental Science and Technology, Vol.27, No.13, pp.2821-2825.
- Wang, J.M., Marlowe, E.M., Miller, M.R.M. and Brusseau, M.L., 1998, “Cyclodextrin-Enhanced Biodegradation of Phenanthrene” Environmental Science & Technology, Vol.32, pp.1907-1912.
- Wisniewska, G. and Winnicki, T., 1991, “Electrodialytic desalination of effluents from zinc-coating processes: removal of Zn^{+2} and Cl^- ions from model solution.” Desalination, Vol.84, pp.163.
- Zeng, Q.R., Tang, H.X., Liao, B.H., Zhong, T. and Tang, C., 2006, “Solubilization and desorption of methyl-parathion from porous media : A comparison of hydroxypropyl- β -cyclodextrin and two nonionic surfactants,” Water Research, Vol.40, pp.1351-1358.
- Zhou, M. and Rhue, R.D., 2000, “Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization,” Environmental Science and Technology, Vol.34, pp. 1985-1990.
- Zachara, J. M., C. E. Cowan, R. L. Schmidt, and C. C. Ainsworth., 1988, “Chromate adsorption by kaolinite,” Clays and Clay Miner, 36 : 317-326.
- Zachara, J. M., C. C. Ainsworth, C. E. Cowan, and C. T. Resch., 1989, “Adsorption of chromate by subsurface soil horizons,” Soil Sci. Soc. Am. J.53 : 418-428.
- 丁健原，1987，「重金屬鉻之土壤污染及其溶質吸附移動模擬研究」，國立台灣大學農業工程研究所碩士論文，台北。
- 行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，1996，「勞工鉻暴露生物偵測標準參考方法之建立」
- 甲級毒性化學物質專業技術管理人員訓練教材，1996。
- 余佩芳，2002，「評估選擇性離子交換樹脂法抽出土壤有效六價鉻之適用性」，國立台灣大學，台北。
- 李冠勳，2010，「三氯乙烯污染場址之微生物整治與監測」，國立中山大學，碩士論文，高雄。

- 梁德明、彭淑惠、陳致君、廖啟鐘、周珊珊，2003，「織布廠漿料廢水回收處理可行性研究」，第八屆水回收與再利用研討會。
- 連珮妤，2013，「乳化液與奈米過氧化鈣加強生物降解三氯乙烯之管柱試驗」，國立中興大學，碩士論文，台中。
- 陳百合，1997，「不同土壤組成對界面活性劑吸附機制之研究」，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所，桃園。
- 楊書豪，2012，「乳化液包覆過氧化物奈米顆粒進行地下水中三氯乙烯移除研究」，碩士論文，國立中興大學，台中。
- 趙幼梅、梁德明、周倉榮、洪福亮，2005，「以EDR法回收工業廢水工程化可行性研究」，中鋼新材料研究發展處研究報告。
- 謝岱紘，2004，「界面活性劑類型與含量對四氯乙烯在氣液間質傳現象影響之探討」，碩士論文，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生系，高雄。
- 鄒裕民、陳益榮、王明光，1997a，「鉻酸鹽在土壤中的吸持（一）」，中國農業化學會誌。35：641-651。
- 鄒裕民、陳益榮、王明光，1997b，「鉻酸鹽在土壤中的吸持（二）」，中國農業化學會誌。36：77-90。