


# 行政院環境保護署

105 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

## 光觸媒覆膜光纖集束(COFB)光催化地下水 中三氯乙烯之現地綠色整治技術開發 期末報告（定稿）

主 辦 單 位：  行政院環境保護署  
專案執行單位： 國立屏東科技大學／環境工程與科學系  
專案主持人： 陳冠中 教授  
專案執行期間： 104 年 11 月 17 日起至  
105 年 11 月 16 日止

中 華 民 國 105 年 12 月 印製

# 「105 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	105	專案類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫主持人	陳冠中	研究類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂
計畫名稱	光觸媒覆膜光纖集束(COFB)光催化地下水中三氯乙烯之現地綠色整治技術開發		
專案連絡人	黃晨瑄	連絡專線	(08)770-3202 #7082
政策性審查意見		計畫單位回覆	
1. 請依專案計畫書標準格式撰寫，勿刪除表單及格式，各項次說明或表格勿跨頁。 2. 「專案成果績效自評表」未檢附。 3. 「貴重儀器使用含維護費」其說明欄位應填寫用途，將原說明敘述移至備註欄位，並依何機構之公告價格備註說明單價及數量。 4. 「消耗性器材」應將原說明欄位之敘述移至項目名稱欄位，並於說明欄內說明其用途。 5. 研究經費之「雜項費用」請於項目名稱欄內拆項（如：郵資、影印及印製費、文具、紙張...等），並於說明欄內說明其用途。 6. 電腦和印表機之耗材請補充說明，國內外電話不予以補助。 7. 「雜項費用」之碳粉匣，請依計畫使用覆實編列。 8. 差旅費請依據行政院103 年7 月7 日公告之「國內出差旅費報支要點」編列。 9. 如編列參加成果發表會之相關費用，單據日期需於計畫執行期程內，始得核銷。 10. 本計畫經費編列如有浮編不實之虞，期末檢具核銷審查未通過，將扣除該編列款項，不予以補助（或追繳）。		1. 依規定格式撰寫。 2. 依規定檢附自評表。 3. 依規定修改。 4. 依規定修改。 5. 依規定修改及編列。 6. 依規定修改。 7. 依規定編列雜項費用。 8. 依「國內出差旅費報支要點」編列。 9. 依規定辦理。 10. 本計畫依實際需求編列經費，將依規定辦理核銷。	
技術性審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
1. 本研究為延續性計畫，開發光催化覆膜光纖集束（COFB）反應牆系統處理地下水中之TCE，值得執行。		1. 感謝委員肯定。	

<p>2. 在測試中建議應測定不同土壤之處理效果，考量土壤性質不同對於處理效果之影響。</p>	<p>2. 感謝委員建議。本研究將先以屏科大土壤作為供試土壤，並進行土壤有機質分析，模擬光催化 COFB 之透水性反應牆系統在實際應用於土壤環境條件下，處理 TCE 之效果。後續將再參考委員建議，增加不同供試土壤，以探討不同土壤性質，對於處理效果之影響。</p>
<p><b>委員 2</b></p>	
<p>1. 本研究將以之前之成果為基礎，以發光二極體作為光催化之光源，商業化 TiO<sub>2</sub> 光觸媒以鍍膜技術覆鍍於高導光特性之光纖表面，於模擬土壤箱中進行受 TCE 污染地下水之光催化處理。</p> <p>2. 本研究在學術或技術上具創新性，本計畫之成果對 TCE 污染整治之推動應有助益，未來須將評估應用之花費和成本效益。</p>	<p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 感謝委員建議。本研究團隊在完成土壤箱中之反應牆連續式操作試驗後，將進行初步之成本效益評估。</p>
<p><b>委員 3</b></p>	
<p>1. 創新研究整治技術，在地下含水層的應用相關文獻，請補充。</p> <p>2. 透水性反應牆設計與實際地下下含水層的特性差異？是污染土壤實驗或是地下水污染實驗需明確界定。</p> <p>3. 請說明實驗的控制條件與參數，經濟效益？</p>	<p>1. 感謝委員意見。由於本技術為首次應用於地下含水層中，故目前尚無相關已發表之文獻。本計畫將會與其它地下水整治技術進行比較，並呈現於結案報告中，屆時將一併附上相關文獻。</p> <p>2. 感謝委員意見。本計畫於實驗室規模之土壤箱中設置透水性反應牆，其實驗設計係模擬受 TCE 污染之地下水進行 COFB 處理，並分析模擬地下水中之 TCE 濃度變化進行去除率(處理效果)之計算，主要探討本技術應用於模擬地下水之處理情形。</p> <p>3. 感謝委員意見。本研究規劃控制條件與操作參數，分別為光纖材質、光纖支數、覆膜光纖耐用性及 TCE 初始濃度等(請參閱內文 4.1.2 節)。本計畫將在完成土壤箱中之反應牆連續式操作試驗後，進行初步之成本效益評估。</p>
<p><b>委員 4</b></p>	

1. 光催化作用已非新穎技術，只是如何有效應用於實際污染場址中。	1. 感謝委員意見。光催化技術鮮少應用於地下水現場之現地處理，主因在於所需之光源無法穿透土壤達到受污染之地下水含水層。故本研究將於土壤箱中，以具有高導光特性之光纖，建立透水性反應牆，以連續式操作試驗，評估其對於 TCE 之處理效果，此研究成果可做為此創新技術實際應用於污染場址之參考依據。
2. 本案利用 COFB 及反應牆（PRB）嘗試探討新技術發展之可能性，預期性高。建議注意如何有效之 Key factors。	2. 感謝委員建議。本計畫已規劃測試在不同操作條件下，對於模擬系統中 TCE 之處理效果，並將探討重要之影響因子。
3. 本案亦進行成本與效益評估，值得肯定。	3. 感謝委員肯定。
4. 消耗性器材費用可刪 20 萬元左右。	4. 感謝委員意見。本計畫耗材費用悉依實際需求編列。

#### 委員 5

1. 103 年度的成果檢討中已說明：“...有效半徑為 2.5 cm...”，“...觸媒遮蔽...”等等的實務應用上的限制，本計畫若擬繼續執行，則應具體說明其實務應用性。	1. 感謝委員意見。本研究團隊 103 年度的研究成果中發現，僅使用單支光纖於土壤反應槽中，即可得到 2.5 cm 之 TCE 有效處理半徑。且亦測試得知，單層光纖覆膜即可將觸媒遮蔽之影響降至最低。故本年度計畫中將使用 COFB 做間隔設置，建立透水性反應牆，預期將可增加有效處理半徑。另外，今年度計畫之光纖覆膜次數將設定為 1 次，以達到最有效之光催化反應，避免觸媒遮蔽效應產生。
2. 圖三所示若是未來擬實務應用的示意圖，則仍須說明“...有效半徑為 2.5 cm...”的克服方式，以符實際應用所需。	2. 感謝委員意見。如前述第 1 點之回覆意見，本年度研究計畫將使用 COFB 取代之前僅使用之單支光纖實驗，預期將可克服單支光纖有效半徑之限制。
3. 成本的評估？	3. 感謝委員意見。本計畫將在完成土壤箱中之反應牆連續式操作試驗後，進行初步之成本效益評估。
4. 長時間接觸的有機污染物的去除率約 30% 左右（103 年度），本工法的限制因子與改善策略建議說明，尤其是實際應用的方式為何建議具體說明。	4. 感謝委員建議。本研究團隊於 103 年度之研究，僅採用單一光纖進行模擬地下水中 TCE 之光催化處理，去除率即可達 30%。本年度採 COFB 光催化處理，將於試驗完成後提出相關工法之實際應用

<p>5. 光纖的磨損，前一年度計畫的審查中即已有類似的意見，如何改善？</p>	<p>方式與建議。</p> <p>5. 感謝委員意見。本研究團隊於 103 年度之研究，已完成覆膜光纖之耐久性試驗。研究結果發現，光纖在重複使用進行第 3 次光催化處理 TCE 時，去除效率就已達到平衡，並沒有隨著時間而持續降低，由此可知此系統可維持一定之光催化效果。而本計畫也將對於 <math>\text{TiO}_2</math> 之 COFB 應用於土壤箱之實驗，進行覆膜光纖耐久性評估。</p>
綜合性審查意見	計畫單位回覆
<p>原則同意所送計畫，請依審查意見提送修正計畫書。</p>	<p>依審查意見提送修正計畫書。</p>

# 「105 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	105	專案類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫主持人	陳冠中	研究類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂
計畫名稱	光觸媒覆膜光纖集束(COFB)光催化地下水中三氯乙烯之現地綠色整治技術開發		
專案連絡人	黃晨瑄	連絡專線	(08)770-3202 #7082
評審委員審查意見		計畫單位回覆	
<b>委員 1</b>			
1. 已完成預定之工作項目和目標。 2. 除 TCE 的移除率外，光降解 TCE 之產物，建議也能加以分析。		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議。將於後續試驗進行 TCE 光降解中間產物之分析。	
<b>委員 2</b>			
1. 本研究以光催化覆膜光纖集束反應牆系統處理地下水中之三氯乙烯(TCE)，探討採用多支光纖集束，在不同操作條件下，處理系統應用於模擬土壤箱中，對於TCE去除效率之影響。 2. 建議針對操作成本進行評估，並和目前使用方法比較。 3. 建議針對說明使用之限制、使用時機及使用條件進行說明。 4. 多數文獻較舊，需納入新的文獻。 5. 可說明本方法之QA/QC程序。 6. 後續可提出專利之規劃。 7. 後續可補充成果是否具延伸性，如是否可處理其他類似性質汙染。		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員建議。會將成本評估和目前使用方法之比較納入期末報告中。 3. 感謝委員建議。將於土壤箱試驗完成後，於期末報告中進行說明。 4. 感謝委員建議。將於期末報告中參考並納入新的文獻。 5. 感謝委員提醒。已將漏列之 QA/QC 補充於本報告 3.3 節中。 6. 感謝委員建議。將於計畫完成後進行申請專利之規劃。 7. 感謝委員建議。本研究將評估可行性，並補充於期末報告中。	
<b>委員 3</b>			

<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 以土壤箱模擬地下含水層的控制參數，是否與實際狀況類似?請補充說明實驗具體設計。</li> <li>2. 應加強相關於光觸媒分解三氯乙烯的文獻，強化研究設計之基礎。</li> <li>2. 後續工作?</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>2. 感謝委員意見。本研究所使用之土壤箱，中央位置採用透水性反應牆的概念設置一連串的 COFB，且藉由左右兩側之蠕動幫浦，參考地下水實務上之流速範圍，將地下水通過土壤箱之速率控制在 1 mL/min。其他實驗設計於 3.4 節說明。</li> <li>3. 感謝委員建議。將於期末報告中加入新的文獻。</li> <li>4. 在後續工作中，將使用屏科大土壤作為供試土壤，於土壤箱中模擬含有 TCE 之土壤及地下水層，進行光催化 COFB 之透水性反應牆系統實驗，並在不同操作條件之下，探討本系統於土壤含水層中光催化對於 TCE 之處理效果。請參考 3.7 節之說明。此外，本系統之應用性、成本估算等，亦將一併納入期末報告中。</li> </ol>
<b>委員 4</b>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 已依計畫進度及項目執行，唯成果之呈現較簡單。</li> <li>2. 已完成部分結果及初步結論，請再補充更詳細之成果。</li> <li>3. 請補充後續工作說明及英文摘要。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員肯定，完整之研究成果將於期末報告中呈現。</li> <li>5. 感謝委員肯定。將於實際土壤實驗完成後，一併於期末報告中呈現詳細之實驗成果。</li> <li>6. 在後續工作中，將使用屏科大土壤作為供試土壤，於土壤箱中模擬含有 TCE 之土壤及地下水層，進行光催化 COFB 之透水性反應牆系統實驗，並在不同操作條件之下，探討本系統於土壤含水層中光催化對於 TCE 之處理效果。請參考 3.7 節之說明。此外，本系統之應用性、成本估算，亦將一併納入期末報告中。</li> <li>7. 英文摘要已依照委員建議補上於期中報告修訂稿中。</li> </ol>
<b>委員 5</b>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 執行現況、流程及方法已說明。</li> <li>1. 計畫後續執行工作項目未具體說明。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員肯定。</li> <li>2. 感謝委員意見。在後續工作中，將使用屏科大土壤作為供試土壤，於土壤箱中模擬含有 TCE 之土壤及地下水層，進行光催化 COFB 之透水性反應牆系統實驗，並在不同操作條件之下，探討本系統於土壤含水層中光催化對於 TCE 之處理效果。請參考 3.7 節之說明。此外，本系統之應用性、成本估算以及其他處理方法之比較，亦將一併納入期末報告中。</li> </ol>

2. 計畫執行進度與預定進度相符，本計畫至期中報告時執行進度並無落後。	3. 感謝委員肯定。
4. 已有初步成果，初步成果與原計畫目標符合。	4. 感謝委員肯定。
5. 至期中報告時，整體研究成果符合預期。	5. 感謝委員肯定。
6. 已有初步研究成果，且已有初步討論。但對於成果的實務應用與潛在應用性仍待於期末報告時有更進一步的討論。	6. 感謝委員肯定。本研究團隊將進行本處理系統應用性之討論，並納入期末報告中。
7. 研究內容與計畫目的相符，但研究成果的實務應用性仍待期末時具體討論。	7. 感謝委員肯定。本研究團隊將於期末報告中對於成果之應用性做進一步討論。
8. 前一年度的成果擬以PRB的型態操作，關鍵因子仍是有效的ROI。	8. 感謝委員建議，將於期末報告中討論其ROI。
9. 系統TCE的去除是礦化或局部轉化？	9. 根據過去試驗時之氯離子濃度分析，推測應為TCE降解為主，本研究團隊將於後續試驗中進行TCE中間產物之分析，以探討本系統處理TCE之反應機制。
10. 是否有揮發損失？	10. 計畫前期之石英砂土壤箱實驗中，含有TCE之模擬地下水水位，距離石英砂表層約10公分，且於實驗過程中將土壤箱加以覆蓋，TCE之揮發損失應可以忽略。但將於後續實驗中評估TCE之揮發損失。
11. 本計畫與前一年度的差異？	11. 感謝委員建議。本研究團隊於103年度計畫初步建立1-2支覆膜光纖處理TCE水溶液和模擬土壤中含水層之「批次式」光催化反應系統。而本計畫係將所使用之覆膜光纖由單支增加為集束，並於土壤箱中建立光催化透水性反應牆系統，採用「連續式」操作，探討其對於土壤地下含水層中TCE去除效果之影響，為與前一年度之主要差異，對於實務上之應用效果提供更好的評估參考。
12. 以實務應用而言，此建議的ROI的可行性？	12. 感謝委員建議，將於期末報告中討論其ROI。
<b>本署審查意見</b>	<b>計畫單位回覆</b>



1. 請增加英文摘要。 2. 報告頁數應於60~100頁之間。 3. 請刪除內文中之空白頁面。 4. 請檢附計畫徵求書附表4專案執行績效審核-自評表。	1. 謝謝建議，已附上英文摘要。 2. 修訂稿已符合頁數規定。 3. 已刪除內文中之空白頁面。 4. 已依規定檢附自評表。
--	--

# 「105 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	105	專案類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫主持人	陳冠中	研究類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂
計畫名稱	光觸媒覆膜光纖集束(COFB)光催化地下水中三氯乙烯之現地綠色整治技術開發		
專案連絡人	黃晨瑄	連絡專線	(08)770-3202 #7082
評審委員審查意見		計畫單位回覆	
<b>委員 1</b>			
2. 此研究對於地下水整治嘗試開發 COFB 做為綠色環境材料的去除方法值得應用。	2. 感謝委員的肯定。		
3. 建議未來在經濟效益的計算尚可以加上維護設備的所需金額。	3. 感謝委員的建議。由於本研究專案計畫為進行實驗室的土壤箱試驗，故僅有初步之成本計算。本研究團隊在未來投入模場試驗時，將會依照委員意見進行整體經濟效益及設備維護所需金額之評估。		
4. 建議未來可對 COFB 的去除效率跟光纖管徑之關係做更深入的討論。	4. 感謝委員的建議。目前的研究結果顯示，在相同的 COFB 直徑下，直徑較大之單支光纖光催化效果優於多支集束光纖，本研究團隊將於後續研究中，針對 COFB 對污染物去除效率與光纖管徑之相關性做進一步探討。		
5. 各章節與參考文獻章節請於次頁重新編排並移除不必要間隔。	5. 感謝委員的建議。已於期末報告中做修正。		
<b>委員 2</b>			
2. 本研究以光催化覆膜光纖集束反應牆系統處理地下水中之三氯乙烯，探討採用多支光纖集束，在不同操作條件下，處理系統應用於模擬土壤箱中，對於 TCE 去除效率之影響。採用透水性反應牆概念進行集束(多支)光纖土壤箱連續性實驗，有助於了解其反應動力學、重要操作因子和處理效率。	3. 感謝委員的肯定。		
4. 請進行成本分析，比較本技術和其他技術是否具成本上的優勢。	4. 感謝委員的建議。本研究專案針對 COFB 反應牆系統應用於實場已進行初步成本效益評估，並進一步與傳統處理技術做比較，詳細說明請參閱期末報告第 4.7 節。		

5. 請說明本技術在實場應用時，如何進行設計、規劃。	5. 感謝委員的意見。根據本研究專案使用土壤箱之實驗結果顯示，有效之 COFB 光催化長度和光源與 COFB 之介接，為重要的系統設置因素。未來在實場應用時，可參考地下水污染整治反應牆之設計概念，進行 COFB 反應牆之設置。但有關實務上之詳細設計和規劃，本研究團隊未來將爭取進行模場試驗計畫之執行，屆時將可進一步測試和了解實場應用實之設計和規劃重點。
6. 請說明本技術用於其他污染物的可行性以及可能在環境上受到的干擾問題。	6. 感謝委員的意見。本研究專案使用之土壤箱進行 COFB 處理模擬受 TCE 污染之地下水，使用之土壤維屏科大校園內之紅壤，故研究成果僅能代表所使用之土壤環境。但是根據其他使用不同處理技術之相關研究顯示，土壤中的環境因子例如 pH 值、有機質百分比或是其他污染物的存在，都可能影響處理效果，或是競爭氧化劑所釋放之氫氧自由基。未來本研究團隊將參考過去相關研究結果，進行土壤環境因子和多種污染物處理效果之 COFB 處理研究，以更進一步了解實場應用之效果。

### 委員 3

2. 請加強章節內容之編排格式，部份格式可能圖轉檔或版本不同而改變，建議定稿時加強校稿之工作。	1. 感謝委員的建議。已於期末報告中做修正。
3. 執行方法與流程之說明，宜再加強補充，尤其是第三章內容，以供未來技術應用之參考。	3. 感謝委員的建議。已補充於期末報告第三章。
4. 報告書中應加強說明未來可行之建議方案，請補充說明。	3. 感謝委員的建議。本研究專案使用實驗室中的土壤箱，模擬 COFB 反應牆系統處理地下水中 TCE。研究結果顯示，使用 14 mm 光纖應用於 COFB 反應牆系統中，以連續式的處理模式，對於 TCE 處理效率可接近 80%，未來如欲將本系統應用至模場或實場中，將需要更進一步提升其處理效果。因此本研究團隊已提出進行光纖覆膜方法之研究與探討，進行改良覆膜光纖表面之光觸媒覆鍍和催化效果，增加 COFB 之可光催化長度和耐用度，進而提升其光催化處理地下水中污染物之效率。
5. 期末報告中之文獻多為西元 2010 年之前，建議多加蒐集與彙整近 5 年之國內外研究，供研究之比較與討論，並可彰顯本研究之優越性。	4. 感謝委員的建議。已於期末報告修訂稿中補充近 5 年之相關文獻，未來將持續注意與本研究相關之技術和研究發表，做為參考。

6. 未來光纖集束之耐久性如何？似未敘及？未來實場應用之限制條件為何？建議均應予以補充。	5. 感謝委員的建議。根據本研究專案之實驗結果，COFB 覆膜光纖連續使用 3 天，其對於 TCE 之去除效果均能夠維持不變或稍微提高，因此可以推測光纖集束短期之耐久性應該沒有問題。至於長期之耐久性還有待測試。此外，根據目前土壤箱之實驗結果，設備於實場應用上重點在於光源之採用與光纖集束之介接；至於土壤和地下水環境之限制條件，本研究團隊未來將進行土壤環境因子對本系統處理效果之探討，做更進一步的了解。
--	--

#### 委員 4

2. 研究內容與計畫目的相符，請補充說明發表論文之相關進度。	3. 感謝委員的肯定及意見。本研究發表論文之相關進度已補充於「105 年度專案成果績效自評表」中，同時並預定於 105 年 12 月投稿國際 SCI 期刊論文一篇，並會依照規定備文報請同意。
4. 請提供具體之經濟效益分析。	8. 感謝委員的意見。本研究專案針對 COFB 反應牆系統應用於實場進行初步成本效益評估，首先針對使用之實驗器材及電費成本做初步評估，研究並進一步與傳統處理技術做比較，詳細說明請參閱期末報告 4.7 節。
5. 請提出具體建議後續實場應用之規劃。	9. 感謝委員的意見。由於本計畫進行為實驗室土壤箱規模之試驗，故僅能先就實場可能需要之設施提供初步構想。根據本研究專案使用土壤箱之實驗結果顯示，有效之 COFB 光催化長度和光源與 COFB 之介接，為重要的系統設置因素。未來在實場應用時，可參考地下水污染整治反應牆之設計概念，進行 COFB 反應牆之設置。但有關實務上之詳細設計和規劃，本研究團隊未來將爭取進行模場試驗計畫之執行，屆時將可進一步測試和了解實場應用實之設計和規劃重點。

#### 委員 5

2. 執行現況、流程及方法說明具體。	2. 感謝委員的肯定。
3. 計畫執行進度與預定進度相符。	3. 感謝委員的肯定。
4. 整體研究成果符合預期。	5. 感謝委員的肯定。
6. 根據研究內容所提出之討論與建議合理，但部分成果的解讀與應用條件建議進一步討論。	6. 感謝委員的建議。已於期末報告第 4 章中補充說明。
7. 研究內容與計畫目的相符。	7. 感謝委員的肯定。

8. 研究成果具體：尚未具體說明。

9. 研究成果的說明建議以實務操作參數加以探討，例如：報告中說明本技術可於現地操作，但執行土污基金會的補助成果尚未能具體呈現如何於實場設置與操作本系統？是否可能以一模擬圖說明本系統的設置與操作(圖示)？以利了解。

10. 本技術的應用限制條件(4.5.1 節的結果仍待進一步的說明)或是適用條件(例如:ROI 的建議？個別光纖的有效距離？光纖密度？…等)？建議說明討論。

8. 感謝委員的意見。本研究專案以新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆(permeable reactive barrier, PRB)系統處理地下水中之三氯乙烯(TCE)，探討採用多支光纖集束，在不同操作條件下，處理系統應用於模擬土壤箱中，對於 TCE 去除效率之影響。研究結果發現，光纖直徑會影響光催化去除 TCE 之效率，光纖直徑越大，其光照範圍會隨之增加，進而提升 COFB 反應牆系統去除 TCE 之效果，因此，COFB 對於地下水中 TCE 之處理效果，隨著所使用之光纖直徑增加而提高。此外，本研究亦發現，由於受限於 COFB 光催化反應之長度問題，因此，對於地下含水層的污染物處理深度亦須加以做進一步的 COFB 改善。本研究團隊已有提出改良 COFB 光催化效果之構想和計畫，將於後續進行更深入的研發和探討。

9. 感謝委員的建議。本年度的研究專案係以實驗室之土壤箱進行 COFB 集束光纖處理效果及可行性研究，尚無法如模場試驗計畫一般以實務操作參數進行系統操作測試。但是根據實驗的結果顯示，COFB 對於受 TCE 污染之模擬土壤箱地下水，有良好的處理效果，具有未來應用於現地處理之可行性，但未來仍需先經過模場試驗之驗證。有關實務上之詳細設計和規劃，本研究團隊未來將爭取進行模場試驗計畫之執行，屆時將可進一步測試和了解實場應用實之設計和規劃重點。若先以模擬圖做為系統說明，請參閱第 30 頁之圖 4 中間土壤箱的部分，COFB 的設置即是在受污染之地下含水層土壤上方(土壤箱只是用以模擬一部分的受污染地下水之土層)，設置光催化所使用之光源(本研究採用 LED 作為光源，故圖 4 中央之 LED 即為 COFB 之光源)，下方為垂直的光纖孔洞，將光纖與光源介接之後，深度地下含水層中進行污染物處理(本研究專案之處理對象為 TCE)。圖 4 左右之水箱和幫浦，僅是用以使土壤箱中之模擬地下水在土壤層中流動。

10. 感謝委員的意見。根據本研究專案之實驗室土壤箱實驗結果顯示，COFB 光纖光催化之水平有效距離為 5cm，光纖密度為 5 COFB/15cm，設備於實場應用上重點在於光源之採用與光纖集束之介接；至於土壤和地下水環境之限制條件和適用條件，本研究團隊未來將在進行模場試驗時，做更進一步的測試和探討。

<p>11. 本計畫已有初步的研究成果，但是土污基金模場計畫應是以應用性為主，本研究的成果如何應用？應用的條件為何？…等等，建議說明。</p>	<p>11. 感謝委員的意見。本專案研究計畫係以實驗室中之土壤箱進行 COFB 模擬處理受 TCE 污染之地下水，但尚未進行模場研究。根據本研究專案使用土壤箱之實驗結果顯示，有效之 COFB 光催化長度和光源與 COFB 之介接，為重要的系統設置因素。未來在實場應用時，可參考地下水污染整治反應牆之設計概念，進行 COFB 反應牆之設置。但有關實務上之詳細設計和規劃，本研究團隊未來將爭取進行模場試驗計畫之執行，屆時將可進一步測試和了解實場應用實之設計和規劃重點。</p>
---	--

# 專案基本資料表

<b>專案性質</b>		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		<b>專案類別(單選)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗		
<b>研究主題</b>		<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂						
<b>申請機構系所</b>		國立屏東科技大學環境工程與科學系						
<b>機構地址</b>		91201 屏東縣內埔鄉學府路 1 號						
<b>專案主持人</b>		陳 冠 中		<b>職等／職稱</b>		教授		
<b>協同主持人</b>				<b>職等／職稱</b>				
<b>專案 名稱</b>	<b>中文</b>	光觸媒覆膜光纖集束(COFB)光催化地下水中三氯乙烯之現地綠色整治技術開發						
	<b>英文</b>	Development of in-situ green remediation technology for trichloroethylene contaminated groundwater using photocatalysts coated optical fiber bundle (COFB).						
	<b>關鍵字</b>	光催化、光纖、三氯乙烯、現地整治、透水性反應牆						
<b>執行期程</b>		<input checked="" type="checkbox"/> 1 年期 <input type="checkbox"/> 2 年期 <input type="checkbox"/> 3 年期						
		自 民 國        1 0 4        年        1 1        月        1 7        日 起 至 民 國        1 0 5        年        1 1        月        1 6        日 止						
<b>專案主持人</b>		姓名：陳冠中		E-mail： kcchen@mail.npust.edu.tw		專線：(08)770-3202#7039 手機：0988-096-249		
<b>專任助理</b>		姓名：		E-mail：		專線： 手機：		
<b>經費 分 析 總 表</b>		<b>專 案 預 估 總 經 費</b>		<b>金 額</b>		<b>編列說明</b>		
		1.	人事費用		264,000		(1~5 項相加之 50% 為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費		14,000		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用		470,000		(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用		0		(差旅與租賃費用)	
		5.	雜項費用		15,637		(1~6 項相加之 5% 為限)	
		6.	行政管理費		76,363		(1~5 項相加之 10% 為限)	
		專案計畫申請總金額				840,000		(多年期計畫請列全程經費)

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**

**105 年度專案成果績效自評表**

**一、專案基本資料**

填表日期：105 年 10 月 13 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 checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂		
申請機構系所	國立屏東科技大學 環境工程與科學系	計畫主持人	陳冠中
專案名稱	光觸媒覆膜光纖集束(COFB)光催化地下水中三氯乙烯之現地綠色整治技術開發		
專案執行期程	<input checked="" type="checkbox"/> 1 年期 <input type="checkbox"/> 2 年期 <input type="checkbox"/> 3 年期	查核點	<input type="checkbox"/> 申請 <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**

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)
項目							
<b>A 學術 產 出 及 活 動</b>	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0	0	0		
		(2)研討會論文	2	0	1		105/11/18 土壤與地 下水研討會
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0		預定 105/12 投稿
		(2)研討會論文	1	0	1		105/3/29 ACEAIT 研 討會(Japan)
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0		
		(2)研究報告	1	0	1		
	4.專著 (本數)		0	0	0		
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0		
		(2)成果發表會	0	0	0		
		(3)論壇	0	0	0		
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	0	0	0		
		(2)技術平台	0	0	0		
<b>B 人 才 培 育</b>	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2		
		(2)博士	0	0	0		
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0	0	0		
		(2)跨機構團隊	0	0	0		
		(3)形成研究中心	0	0	0		

<div> <div>項目</div> <div>目標達成程度</div> </div>			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)
		(4)形成實驗室	0	0	0		
9.其他指標 (請自行命名)							

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、 技術轉移相關詳細資料)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申 請 中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
(2)品種/系(件數)								
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數						
		金額(仟元)						
	7.促成投資	件數						
		投資金額(仟元)						
	8.促成取得 業界科專	件數						
		業界投資金額(仟元)						
9.其他指標 (請自行命名)								



(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					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
8.其他指標 (請自行命名)							

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

- 1.以學術面來說，過去由於地下土壤層無法傳輸光線，現地(in-situ)進行光催化的研究極少，雖有將受污染的地下水抽出再進行光催化處理的研究，但應用上仍與 pump and treat 無異。本研究利用光纖讓光催化於受污染之地下含水層進行成為可行，過去本團隊初步研究以一根光纖進行土壤含水層中 TCE 於土壤管柱中降解實驗，有明顯之效果。本次採用透水性反應牆概念進行集束(多支)光纖土壤箱連續性實驗，有助於了解其反應動力學、重要操作因子和處理效率，其成果兼具學術和應用價值，未來將透過國內外研討會和國際論文發表。
- 2.以技術創新面來說，集束光纖光催化技術可以在污染場址現地進行污染控制和處理，開挖面積小，不添加化學藥劑、可以使用節能(例如 LED)或是未來使用太陽光作為光源，以透水性反應牆之形式應用於現地處理，為一種亟待開發的創新技術。
- 3.以經濟效益面來說，本技術符合綠色處理技術之要求，除可以降低處理時之能源消耗外，並可以減少化學藥劑之運送和使用，降低二次污染發生之機率，可以做為綠色環保技術推廣，且成本預估將較目前所採用之處理技術低廉。
- 4.以社會面之影響而言，本技術之開發與執行，不但有培育新興環保技術工程人才之作用，同時能夠刺激更多綠色環保處理技術的開發。尤其是過去受限於一些材料和設備的處理技術，可以因為新材料之發展和應用，或是新設備之研發，而如同本技術一樣開始具有應用於土壤和地下水污染之潛力，亦具有鼓勵環保污染設備和處理廠商之研發作用。

## 摘要

本研究以新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆(permeable reactive barrier, PRB)系統處理地下水中之三氯乙烯(TCE)，探討採用多支光纖集束，在不同操作條件下，處理系統應用於模擬土壤箱中，對於 TCE 去除效率之影響。研究首先使用 20W LED 搭配電源模組作為實驗之光源，並使用 POF 建立光纖集束透水性反應牆於模擬土壤箱中，用以設置實驗之處理系統。實驗將先利用對氯苯甲酸(*p*CBA)作為氫氧自由基之探針(probe)，評估使用直徑 2 mm 光纖應用於光降解 COFB 處理程序之氫氧自由基轉換濃度( $R_{OH,UV}$ )。研究第一階段選用 3 種直徑之光纖(2 mm、6 mm、14 mm)，在相同光纖支數(1 支)或是不同支數但是總直徑相當之光纖集束(2 mm 7 支、6 mm 3 支、14 mm 1 支)應用於光降解系統，探討其對於去除 TCE 效果之影響。此外，後續(第二階段)之研究選用  $TiO_2$  作為光觸媒，並使用市售之小型噴槍在簡便之操作條件下製備  $TiO_2$  覆膜光纖，評估 PRB 處理系統對於模擬土壤箱中 TCE 之去除效果。場發式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)以及擴散反射光譜儀(spectrophotometer with diffuse reflectance spectra, DRS)等設備將用於觀察覆膜光纖使用前後之表面變化和計算光觸媒能隙(energy gap)。

## Abstract

A novel photocatalytic coated-optical-fiber bundle (COFB) installed in a permeable reactive barrier (PRB) system is used in this study to treat trichloroethylene (TCE) in simulated groundwater. The effects of various operating conditions on the removal of TCE by using a multiple optical fiber bundle in a soil box are investigated. A 20W light-emitting diode (LED) with power module is used as the light source of the system as well as using POF to build the PRB in a soil box. The para-chlorobenzoic acid (*p*CBA) was used as a probe of the hydroxyl radicals to evaluate the converted concentration of hydroxyl radicals during photodegradation of *p*CBA in the system by using an optical fiber with 2 mm diameters. In the first stage of study, optical fibers with 3 different diameters (2 mm, 6 mm and 14 mm) were used in the PRB system. The effects of 1 optical fiber with different diameters or different number of optical fibers with the same bundle diameter, which was 14 mm when using 7 2mm fibers, 3 6 mm fibers and 1 14 mm fiber, on the removal of TCE were investigated, respectively. Furthermore, in the following second stage of our study, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nano powders will be use as photocatalysts. A commercially available small spray gun will be used to spray TiO<sub>2</sub> on optical fibers to prepare coated optical fibers, which will be used in PRB system to evaluate the effects of system on the TCE removal efficiency in the soil box. A field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and a spectrophotometer with diffuse reflectance spectra (DRS) will be used to observe the surface of coated optical fibers before and after experiments and to calculate the energy gap of photocatalysts.



## 目錄

第一章 前言.....	9
1.1、研究緣起.....	9
1.2、研究目的.....	11
第二章 文獻回顧.....	11
2.1、三氯乙烯.....	11
2.1.1、特性與應用.....	11
2.1.2、健康風險.....	13
2.1.3、污染情形.....	14
2.2、土壤和地下水污染處理技術.....	15
2.3、三氯乙烯光催化處理技術.....	19
2.3.1、光纖種類與應用.....	21
2.3.2、光觸媒種類.....	22
第三章 材料與方法.....	23
3.1、試劑與藥品.....	23
3.2、處理水分析方法.....	23
3.2.1、三氯乙烯分析方法.....	24
3.2.2、氯離子分析方法.....	25
3.2.3、pCBA 分析方法.....	26
3.3、土壤分析方法.....	26
3.3.1、土壤重金屬含量.....	26
3.3.2、土壤有機質含量.....	26
3.4、數據之品保品管(QA/QC).....	27

3.4.1、檢量線製備.....	27
3.4.2、方法偵測極限.....	28
3.4.3、樣品重複分析.....	28
3.5、實驗設備與操作條件.....	29
3.6、光催化反應動力學.....	32
3.7、評估光催化系統氫氧自由基生成效率( $R_{ct}$ ) .....	32
3.8、反應途徑及中間產物.....	34
3.9、工作進度甘特圖.....	37
<b>第四章 結果與討論.....</b>	<b>39</b>
4.1、實驗系統設置.....	39
4.2、TiO <sub>2</sub> 覆膜光纖製備.....	41
4.3、觸媒覆膜於光纖表面之膜厚分析.....	43
4.4、實驗模擬土壤之基本特性分析.....	44
4.4.1、土壤重金屬含量.....	45
4.4.2、土壤有機質含量.....	45
4.5、POF 應用於 COFB 透水性反應牆處理地下水中 TCE 之影響....	46
4.5.1、光纖直徑對於光降解去除三氯乙烯效率之影響.....	46
4.5.2、光纖支數對於光降解去除三氯乙烯效率之影響.....	48
4.5.3、光纖直徑對於光催化去除三氯乙烯效率之影響.....	50
4.5.4、光纖支數對於光催化去除三氯乙烯效率之影響.....	52
4.6、QOF 應用於 COFB 透水性反應牆處理地下水中 TCE 之影響..	54
4.6.1、光纖直徑對於光降解去除三氯乙烯效率之影響.....	54
4.6.2、光纖直徑對於光催化去除三氯乙烯效率之影響.....	55

4.7、實驗成本初步評估.....	57
第五章 結論與建議.....	60
參考文獻.....	61

## 表目錄

表 1、三氯乙烯(TCE)基本資料和物化特性.....	12
表 2、氯化碳氫化合物地下水污染管制標準.....	14
表 3、GC/ECD 儀器設定參數.....	24
表 4、IC 分析儀器設定條件.....	25
表 5、屏科大供試土壤基本性質.....	44
表 6、屏科大供試土壤重金屬含量.....	45
表 7、實驗器材成本.....	58
表 8、實驗器材耗電成本.....	58
表 9、新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆與傳統地下水處理技術成本效益評估比較.....	59

## 圖目錄

圖 1、處理水 TCE 分析步驟.....	24
圖 2、離子層析儀之標準分析圖譜.....	25
圖 3、土壤有機質分析步驟.....	27
圖 4、光催化 COFB 透水性反應牆土壤箱系統圖.....	30
圖 5、實驗流程圖.....	31
圖 6、TCE 降解反應途徑.....	35
圖 7、不同處理程序對於 TCE 去除、Cl <sup>-</sup> 生成與 H <sup>+</sup> 生成之關係圖.....	36
圖 8、工作進度甘特圖.....	38

圖 9、COFB 之透水性反應牆系統設置圖.....	40
圖 10、2 mm、6 mm、14 mm 塑膠光纖.....	40
圖 11、光纖剖面結構圖.....	41
圖 12、噴槍.....	42
圖 13、2 mm 光纖覆膜前後圖.....	42
圖 14、不同塗佈距離對於覆膜光纖表面及膜厚之影響.....	43
圖 15、不同光纖塗佈距離對於光催化去除三氯乙烯之影響.....	44
圖 16、供試土壤採樣地點.....	45
圖 17、不同光纖直徑對於光降解去除三氯乙烯之影響(POF).....	48
圖 18、不同光纖支數對於光降解去除三氯乙烯之影響(POF).....	49
圖 19、不同光纖直徑對於光催化去除三氯乙烯之影響(POF).....	51
圖 20、不同光纖支數對於光催化去除三氯乙烯之影響(POF).....	53
圖 21、不同光纖直徑對於光降解去除三氯乙烯之影響(QOF).....	55
圖 22、不同光纖直徑對於光催化去除三氯乙烯之影響(QOF).....	56

# 第一章 前言

## 1.1、研究緣起

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

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

三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)為工業上常用之一種有機溶劑，主要用途包括作為金屬表面油脂去除溶劑、油脂類物質之萃取溶劑、或是製冷劑等；或使用在消費類產品上，例如打字機修正液、脫漆劑、粘合劑、地毯清洗液等產品都可能含有 TCE 成分(HHS, 1997)。TCE 對於人體健康之影響包括吸入 TCE 會影響中樞神經系統，導致頭暈、頭痛、精神錯亂、面部麻痺等症狀。亦可能引起腎臟、肝臟、子宮頸和淋巴系統產生腫瘤。由於 TCE 屬於重質非水相液體(dense non-aqueous phase liquid, DNAPL)，排放到環境中容易積存在地下水層底部，整治較為困難。有關 TCE 於我國所造成之地下水污染最有名的案例，即為美國無線電公司(Radio Company of America, RCA)桃園廠將有機廢液注入水井中，導致土壤及地下水受到嚴重污染。根

據行政院環境保護署(以下簡稱環保署)土壤及地下水污染整治基金管理會(以下簡稱土污基管會)之統計資料顯示(列管場址查詢系統, 2014), 目前在我國 233 個地下水污染列管場址中, 有 70 個列管場址之地下水受到 TCE 污染。故本計畫擬針對受 TCE 污染之地下水, 進行新穎現地處理技術之開發研究, 以期未來能夠進一步推展到其它地下水污染物之處理。

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

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

理受污染之地下水，極具有研究和開發之價值。

## 1.2、研究目的

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

本研究之主要目的為：

1. 探討 TCE 在不同覆膜光纖數量、光纖材質和光源強度下對於 TCE 去除效果之影響。
2. 分析觸媒覆鍍方式對於  $\text{TiO}_2$  與光纖表面附著強度之影響，並進行觸媒/光纖表面分析。
3. 探討於土壤箱中採用覆膜光纖集束(coated optical fiber bundle, COFB)製作透水性反應牆(permeable reactive barrier, PRB)，模擬連續式現地處理 TCE 之效果。
4. 評估本系統應用於現地處理地下水中 TCE 之成本及效益，並與傳統處理方法進行比較。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1、三氯乙烯

#### 2.1.1、特性與應用

TCE 最早係由英國帝國化學工業公司(Imperial Chemical Industries in Britain)發展出來作為麻醉劑之用，其肝毒性較三氯甲烷(chloroform)低，且沒有乙醚(ether)的辛辣和可燃性(Wikipedia, 2014)。TCE 之分子式為  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ，分子量 131.40，密度為 1.4649，溶點為  $-73^\circ\text{C}$ 、沸點為  $87^\circ\text{C}$ ，屬於不易揮發之有機污染物，在水中溶解度為  $1,100 \text{ mg L}^{-1}$ 。TCE 之相關基本資料和物化特性彙整如表 1 (USEPA,2001)。

像 TCE 在工業上常應用於脫脂、電子零件清洗及乾洗等製程中，或用於咖啡製作過程中去除咖啡因、以及用作為一些殺蟲劑(pesticides)、樹脂(resins)、顏料(paints)、油漆、印刷油墨、工業塗料、脫漆劑、潤滑油、膠粘

劑中之成分，應用之產業別包括電子，國防，化工，鐵路，汽車，船，製鞋，食品加工，紡織，乾洗等行業(Doherty, 2000a)。TCE 本身不具有腐蝕性(noncorrosivity)、且具不燃性和便於回收利用，因此在許多製程上很受歡迎(Doherty, 2000b)。

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

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 <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>
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 <sup>-1</sup> water at 25°C
Volatility	Vapor Pressure: 19.9 mm Hg @ 0°C; 57.8 mm Hg @ 20°C. Vapor Density: 4.53 (air = 1)
Stability	Relatively stable in air; unstable in light and moisture.
Reactivity	Incompatible with strong caustics and alkalis; chemically-active metals such as barium, lithium, sodium, magnesium, titanium, and beryllium.
Octanol/Water Partition Coefficient	log K <sub>ow</sub> = 2.29



## 2.1.2、健康風險

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

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

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

表 2、氯化碳氫化合物地下水污染管制標準(單位：mg L<sup>-1</sup>)

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

### 2.1.3、污染情形

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

過 MCLs 之管制標準，這些 VOCs 包括了 dibromochloropropane、1,2-dichloropropane、ethylene dibromide、PCE、TCE 和 1,1 -dichloroethene (Rowe et al., 2007)。

我國有關地下水受到 TCE 污染之案例，以美國無線電公司(RCA)桃園廠場址公告為地下水污染整治場址最具代表性。調查顯示該場址地下水中之含氯溶劑包括 1,1-二氯乙烯、氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯等均超過地下水污染管制標準。而根據財政部關稅總局之統計資料，我國自 2009 年至 2013 年總計進口 TCE 約 2,776 公噸。而從環保署土污基管會的統計資料顯示(列管場址查詢系統，2014)，目前在國內列管的 4,851 筆資料中，屬於地下水污染之列管場址共計有 233 處。再進一步統計調查有機污染物之種類發現，受到 TCE 污染地下水之場址共計有 70 處，TCE 污染物被檢測出之濃度範圍介於  $0.05 \sim 178 \text{ mg L}^{-1}$ 。

## 2.2、土壤和地下水污染處理技術

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

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

(phytoremediation)、吸附吸收法(adsorption/absorption)、固化/穩定化(solidification/stabilization)和熱處理法(thermal treatment)等(Caliman et al., 2011)。

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

單獨臭氧化在處理天然水中的 TCE 時，由於水中的碳酸鹽(carbonates)成分干擾，而降低 $\cdot OH$ 的氧化速率。Beltran et al. (1999) 研究發現，若在相同的處理條件之下，臭氧化處理純水中的 TCE 與處理天然水中的 TCE，處理效果分別為 68.8% 和 24.6%。他們同時建議以  $O_3/H_2O_2$  的方法處理水中的

TCE 可達到最佳的處理效果。Yasunaga and Hirotsuji (2008)兩位學者也發現， $O_3/H_2O_2$  可以比臭氧化產生更多的 $\cdot OH$ ，因此，其處理 TCE 之去除效率比單獨使用  $O_3$  處理可高出 40%。Jung et al. (2003)則在研究時發現，使用 c-rays 搭配臭氧化處理時，可以促進  $O_3$  的分解，產生更多的 $\cdot OH$ ，有效的降解地下水中的 TCE 和 PCE。

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

Mohseni (2005)將  $TiO_2$  (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)。當使用光催化處理時，則無 DCAC 產生，但是有微量的 chloroform 和 carbon tetrachloride 被偵測到。

在國內相關之處理技術研究方面，劉紹文(2004)以生物反應牆法探討微生物去除地下水中 TCE 和氯乙烯(Vinyl chloride, VC)之效果發現，在實驗設計之條件下，TCE 和 VC 之去除率最高可分別達到 94%和 60%。高志明(2006)教授之研究團隊在 2006 年利用整治列車系統，處理受 DNAPL 污染之地下水，以 TCE 為目標污染物，第一階段以界面活性劑進行沖排(surfactant flushing)，第二階段之整治採用高錳酸鉀氧化及第三階段採用生物整治牆系統，處理過後之 TCE 濃度可符合地下水管制標準。該團隊 2009 年之研究重點在於設計生物透水性整治牆和研發可緩慢釋放碳源、氮源及營養物質之基質，以加速 TCE 之生物降解。其中合成之基質為結合蔬菜油(慢速分解基質)、

糖蜜(快速分解基質)及生物可分解界面活性劑(simple green 和卵磷脂)，使蔬菜油乳化為較易擴散之乳化型釋氮基質，以期長期提供微生物共代謝好氧或厭氧還原脫氮所需之碳源或氮源(高志明，2009、2010)。2010 年則以上述研究為基礎，進行現地整治模廠試驗，研究結果顯示注入之基質可形成透水性反應牆，以防止 TCE 向下游傳輸擴散，且 TCE 濃度可降低至符合法規標準(簡華逸，2010)。此外，王鴻博(2007)教授之研究團隊研發以新型分散性奈米鐵微粒注入受含氯揮發性有機物污染之土壤中進行現地整治試驗，研究結果發現，目標污染物 PCE 和 TCE 有大於 95%之清除效率。楊金鐘(2007)教授研究團隊以 TCE 為目標污染物，採用添加可溶性澱粉作為分散劑之奈米鐵懸浮液，注入含有受 TCE 污染之飽和土壤水平管柱，處理結果發現最佳效果可達近 99%之去除率。

陳志榮(2003)學者以不同之界面活性劑(Tween 80，TX100，SDS)進行土壤淋洗試驗，探討處理受 TCE 污染之石英砂和地下水層砂之效果。實驗結果顯示，在含有 1%及 3% TCE 之石英粗砂與細砂中，以 1%淋洗劑淋洗管柱中之 TCE，回收率以 TX100 為最佳，若改用地下水層粗砂及細砂，則以 Tween8 為最佳，顯示在不同的受污染介質中，必須要考量採用適合的淋洗劑。劉嘉庭等學者(2011)則研發可緩慢釋放碳源及營養鹽之乳化型釋碳基質，結合生物透水性反應牆進行現地處理，加強場址內 TCE 之生物還原脫氮作用。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，可以加強還原脫氮效率，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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 之氧化處理效果較佳，且對於二氯乙烯有較強之氧化力。

## 2.3 三氯乙烯光催化處理技術

近年來對於 TCE 光催化處理研究之論文發表，有逐年增加之趨勢，研究對象主要以氣相中之 TCE 污染物為主，水相中的討論及研究較少。Arconada et al. (2009)蒐集分析過去的 TCE 光催化研究發現，TiO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>觸媒製備之時，以 450°C/1 h 之燒結下可以得到最佳處理效果之觸媒，在表面積和晶相兩個條件之間達到平衡。Yeung et al. (2009)則使用三種不同的奈米級 TiO<sub>2</sub>觸媒(nano-TiO<sub>2</sub>、titania-silica aerogel 和 nanotextured TiO<sub>2</sub> film)，發現在光催化的條件下，均可以有效地產生·OH 去除氣相中的 TCE，同時讓受測之微生物不活化。Yokosuka et al. (2009)以氮改質之 TiO<sub>2</sub> (N-doped TiO<sub>2</sub>)和 UV 以及可見光進行氣相 TCE 之降解研究，結果顯示，N-doped TiO<sub>2</sub>觸媒有以在可見光的照射之下，有效的降解 TCE，並且能夠重複使用，並維持至少 4 個月的處理效果。

由於光催化 TCE 所產生的副產物主要為 DCAC，因此，Nishikiori et al. (2010)特別對於光觸媒 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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)。Puddu et al. (2010)則以 sol-gel 法，在 100 - 800°C 進行奈米晶相 TiO<sub>2</sub>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<sup>2</sup>/g。銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> 在 UVA 的照射之下，其處理效果優於市售的 TiO<sub>2</sub> (Degusa P-25)，但是如果，TiO<sub>2</sub>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。

Rashid and Sato (2011)探討以 UV 和 US 處理模擬地下水中之 TCE、PCE 和 TCA 時發現，以結合 UV 和 US 的處理效果為最佳，並且在 26 分鐘就可以達到最好的處理效果，對於 TCE 之去除效率分別為 UV 47%、US 8%和 UV/US 55%。Parshetti and Doong (2011)兩位學者則以 Fe/TiO<sub>2</sub>作為光觸媒，探討在有鎳的存在下以 UV 光催化去除 TCE 和二氯酚(Dichlorophenol, DCP)。研究結果發現，在實驗條件下，TCE 和 DCP 皆能夠備有效地脫氯，且其效率優於使用奈米零價鐵。加氫脫氯反應(hydrodechlorination)和·OH 連鎖反應為主要的脫氯機制，鎳的存在加強了 TCE 和 DCP 的光脫氯作用。

Suarez et al. (2011)則提出相對溼度的大小，會影響 TCE 光催化的降解效果。

Seyama et al. (2012)以  $\text{TiO}_2$  和  $\text{WO}_3$  作為光觸媒，進行 TCE 降解之動力學研究，銳鈦礦奈米晶體的  $\text{TiO}_2$  大小約 3.9 nm， $\text{WO}_3$  則為 17.6 nm 大小的圓球顆粒。研究結果發現， $\text{TiO}_2$  之光催化活性約為  $\text{WO}_3$  的 2.1 倍，反應溫度對於  $\text{TiO}_2$  的光催化效果並沒有影響，但是對於使用  $\text{WO}_3$  作為光觸媒，則隨著溫度的增加而氧化速率提高。當將  $\text{WO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  以 molar ratio 1:2 混合作為光觸媒時，可以得到 TCE 最佳的處理效果。San Vicente et al. (2012)將  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  膜的厚度有關，對於甲基藍之去除則以  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  雙層較為佳。

Farooq et al. (2009)則以 UV 和  $\text{TiO}_2$  探討在不同的 TCE 初始濃度、 $\text{TiO}_2$  濃度和反應時間下，對於水中 TCE 之去除效果。結果發現，粉狀  $\text{TiO}_2$  之光催化效果較粒狀  $\text{TiO}_2$  為佳，以粒狀  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  濃度之增加而增加，在測試的實驗條件下， $\text{TiO}_2$  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  $\text{CO}_2$  處理之研究。國內吳紀聖教授團隊(Nguyen and Wu, 2008)利用光纖反應器，探討將  $\text{CO}_2$  轉化為碳氫化合物，作為一種新的可再生能源。他們將  $\text{Cu-Fe/TiO}_2$  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  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反應生成甲烷(methane,  $\text{CH}_4$ )和乙烯(ethylene)。Nguyen et al. (2008)亦採用不同的材料來覆鍍  $\text{TiO}_2$  觸媒表面，以光纖反應器探討轉換  $\text{CO}_2$  的效果，所使用之覆鍍材料為  $\text{RuII (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)}_2 \cdot (\text{NCS})_2$  ( $\text{N}_3$  dye)，所使用之光源為聚集之太陽光。研究結果顯示，使用  $\text{N}_3\text{-dye-Cu (0.5 wt\%)-Fe (0.5\%)/TiO}_2$  覆鍍在光纖表面，使用光照強度為 20  $\text{mW/cm}^2$ ，經過光纖反應器之處理後， $\text{CH}_4$  產率為 0.617  $\mu\text{mol/g-cat h}$ 。另外有類似的研究，也已經發表(Wu et al., 2008; Wang et al., 2010)。



Yu et al. (2010)先將 Pt、Ag、Cu 等金屬覆鍍在  $\text{TiO}_2$  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/ $\text{TiO}_2$  光觸媒有最好的 NO 去除效果，再將 Pt/ $\text{TiO}_2$  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  $\text{CH}_4$  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。Ola et al. (2012) 以 1wt% Pd/0.01 wt% Rh- $\text{TiO}_2$  作為光觸媒覆鍍在光纖上，成功的將  $\text{CO}_2$  轉換成  $\text{CH}_4$ 、甲醇(methanol)和乙醛(acetaldehyde)。顧洋教授團隊(Ma et al., 2008)則以  $\text{TiO}_2$  光觸媒覆鍍之光纖反應器，在不同的 UV 光強度和不同的丙酮(acetone,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )初始濃度下，探討對於空氣中  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  之處理效果。其實驗結果發現，增加 UV 光強度或降低  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  的初始濃度，皆可以提高  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  的礦化效果，而光纖反應器之光量子產率(apparent quantum yield)為傳統光反應器的 2 到 3 倍。Zhu et al. (2014)等學者使用流體化床光纖光催化反應器(fluidized-bed-optical-fibers photocatalytic reactor, FBOFPR)處理氣體中的 TCE 污染物，以  $\text{TiO}_2$  作為光觸媒，在實驗設定之操作條件下，TCE 初始濃度為 303.32 ppm 的氣體經過 FBOFPR 處理，去除率可以達到 87%。

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

### 2.3.1、光纖種類與應用

光導光纖(簡稱光纖)因訊號傳導的損失較電纜低，並且價格便宜，因此目前主要作為資訊傳輸工具使用，最近也應用於裝飾以及娛樂用途。光纖結構主要可分為中芯(core)以及外皮(clad)兩層，中芯材質主要以石英、玻璃以及壓克力為主，而外皮材質為塑膠，Joo 等學者(2003)研究以石英光纖(quartz optical fibers, QOFs)與塑膠光纖(plastic optical fibers, POFs)進行光催化去除三氯乙烯之研究，實驗結果證明，以二氧化鈦做為光觸媒覆鍍於光纖表面，在波長 300nm 以上之 UVA 光源照射下，塑膠光纖即可達到良好的光催化效率，並且具有低成本的優勢。另外，在光源傳輸方面，當光源進入光纖後，光源會藉由外皮反射，進而在內部傳輸。因此光纖傳輸種類目前大致可分為端點光纖以及側光光纖兩種，當光源在內部進行全反射時，稱之為端點光纖。

若光纖之外皮會使固定比例之光源射出，另一部分進行反射，稱為側光光纖，若將光纖運用於光催化實驗中，光纖所包覆之外皮在許多研究的前處理會將其剝除或是浸泡於醇類溶掉，再將觸媒覆鍍於光纖管上，即可應用於光催化處理程序去除污染物(Joo et al., 2003)。

### 2.3.2、光觸媒種類

二氧化鈦(titanium dioxide, Degussa P-25,  $\text{TiO}_2$ )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  $\text{TiOCl}_2$  為起始反應物，實驗發現非晶相之二氧化鈦將溫度升高至  $400^\circ\text{C}$  可以獲得銳鈦礦之晶相，再持續升高溫度至  $650^\circ\text{C}$  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  $100 - 800^\circ\text{C}$  進行奈米級  $\text{TiO}_2$  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  $5.8 - 75.8\text{ nm}$ ，表面積為  $4.3 - 498\text{ m}^2/\text{g}$ 。銳鈦礦  $\text{TiO}_2$  在 UVA 的照射之下，其處理效果優於市售的  $\text{TiO}_2$  (Degusa P-25)，但是如果， $\text{TiO}_2$  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， $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  觸媒備製之時，以  $450^\circ\text{C}/1\text{ h}$  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  $3.0\sim 3.2\text{ eV}$ ，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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  觸媒進行改質，使  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  中進行改質後，激發波長範圍為  $400\text{-}500\text{ nm}$ ，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  $\text{TiO}_2$  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<sub>2</sub> 光觸媒有最好的 NO 去除效果，再將 Pt/TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 觸媒(nano-TiO<sub>2</sub>、titania-silica aerogel 和 nanotextured TiO<sub>2</sub> film)，發現在光催化的條件下，均可以有效地產生·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<sub>2</sub> 作為光觸媒覆鍍在光纖上，成功的將 CO<sub>2</sub> 轉換成 methane、methanol 和 acetaldehyde。

### 第三章 材料與方法

#### 3.1、試劑與藥品

1. 三氯乙烯(Trichloroethylene, Stabilized BAR ACS $\geq$ 99.5%, J. T. Baker)。
2. 去離子水(DIW, 超純水機, Barnstead)。
3. 鹽酸(Hydrochloric acid, HCl 35~37%, SHOWA)。
4. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH, J. T. Baker)。
5. 甲醇(methanol, CH<sub>3</sub>OH, 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)。

#### 3.2、處理水分析方法

實驗處理水分析項目，包括三氯乙烯(TCE)和氯離子(Cl<sup>-</sup>)，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。

### 3.2.1、三氯乙烯分析方法

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

表 3、GC/ECD 儀器設定參數

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

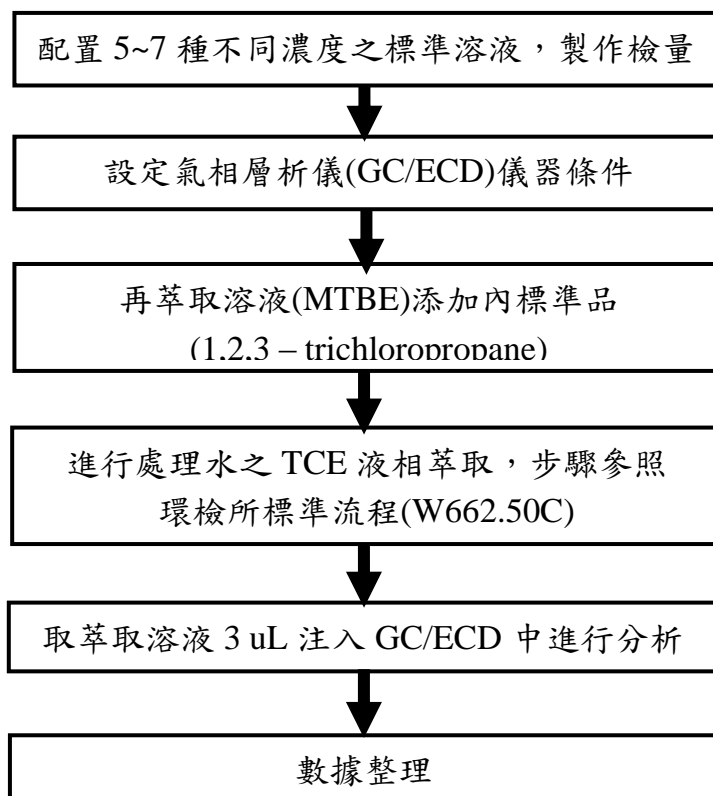


圖 1、處理水 TCE 分析步驟

### 3.2.2、氯離子分析方法

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 4 與圖 2 所示。

表 4、IC 分析儀器設定條件

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

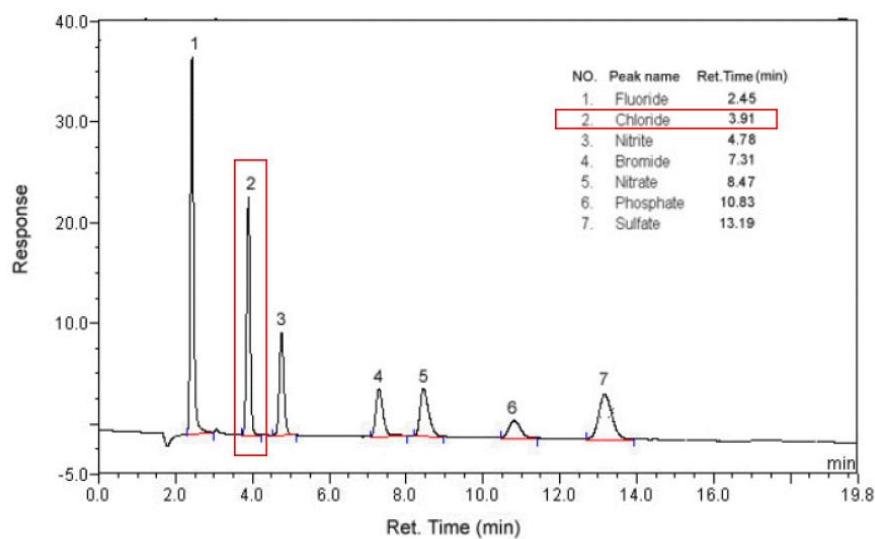


圖 2、離子層析儀之標準分析圖譜（資料來源：環檢所 NIEA W415.52B。）

### 3.2.3、pCBA 分析方法

實驗 pCBA 之分析方法係參考 Elovitz and von Gunten (1999)發表之論文，以 HPLC (D-7000, Hitachi)搭配 diode array detector (DAD, L-7544)進行分析。所使用之分析管柱為 reverse-phased Mightysil RP-18 GP column (Merck)。操作條件為：樣品體積 200  $\mu\text{L}$ ；流洗液 55/45% of acetonitrile/10 mM  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ；流速 1  $\text{mL min}^{-1}$ ；UV 偵測器波長設定 240 nm。

### 3.3、土壤分析方法

本研究土壤分析項目，包含重金屬及有機質含量。實驗之分析方法皆遵照我國環檢所公告之標準方法進行。

#### 3.3.1、土壤重金屬含量

實驗土壤重金屬分析方法係參考行政院環保署環境檢驗所公告「S301.60B-土壤中重金屬檢測方法—微波輔助王水消化法」進行分析，實驗土壤樣品先以鹽酸和硝酸混合，並配合微波加熱進行消化前處理，將所得之消化液稀釋至適當體積後，再以感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)進行分析。

#### 3.3.2、土壤有機質含量

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

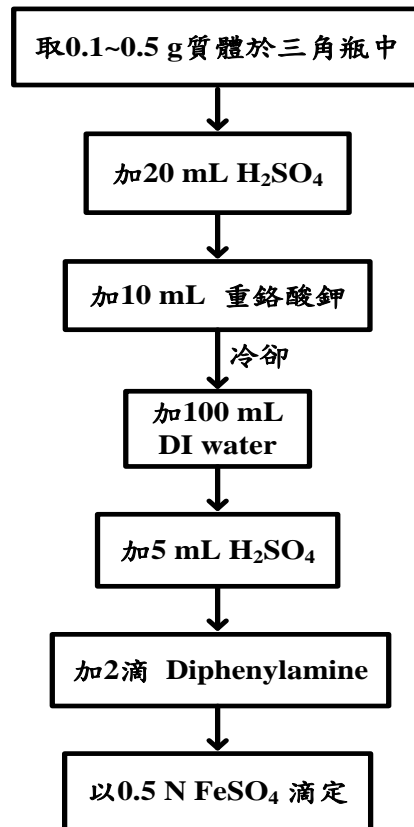


圖 3、土壤有機質分析步驟

### 3.4、數據之品質管制(QA/QC)

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

#### 3.4.1 檢量線製備

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

#### (1)TCE 檢量線製備步驟

1. 首先配製 TCE 中間溶液( $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )，2 mL vial 瓶需以鐵氟龍墊片封裝保存。
2. 以  $M_1V_1 = M_2V_2$  公式求出需添加中間溶液之體積量，以超純水配製成 50 mL 溶液，濃度分別為 0、10、50、100、200、400、600、800、1000、1200 ppb。 $M_1$ ：原液濃度、 $V_1$ ：原液體積、 $M_2$ ：欲配溶液之濃度、 $V_2$ ：欲配溶液之體積。
3. 配製完成後，需以封口膜封裝後以磁石均勻攪拌 30 秒。
4. 均勻攪拌後，再添加 6 mL MTBE，並以鐵氟龍蓋子拴緊後，激烈搖晃 5 分鐘，而後靜置 3 分鐘。
5. 觀察溶液與 MTBE 萃取溶液分離完全後，以巴斯特滴管吸取上層之 MTBE 萃取溶液。
6. 將吸取之萃取溶液裝進 vial 瓶中，再以螺旋蓋搭配鐵氟龍墊片封裝，再以 GC 微量注射針吸取 3  $\mu\text{L}$  進入氣相層析儀分析 TCE 濃度。

#### (2)pCBA 檢量線製備步驟

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

### 3.4.2 方法偵測極限

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

### 3.4.3 樣品重複分析

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



### 3.5、實驗設備與操作條件

本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。光纖材質選定為普遍使用之塑膠光纖(POF)和石英光纖(quartz optical fiber, QOF)，目前這兩種材質之光纖均具有穩定性高、不易溶出分解或與化學藥品反應，以及可以作為光觸媒載體之特點。光觸媒之覆鍍將採用噴槍機進行觸媒塗佈，光觸媒則選用已商業化之奈米級  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25)。光觸媒分別均勻覆鍍於光纖(POF 和 QOF)表面製成兩種不同光觸媒之 COFB，應用於本研究之光催化系統。而光催化反應之光源，選用 UVA 波長(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之光源，並且使用 UVA meters 監控照射之光強度。光催化 COFB 之透水性反應牆系統設置於模擬地下含水層之土壤箱中，處理含 TCE 之地下水，如圖 4 所示。左側設置含有實驗所需配製 TCE 起始濃度之進流水水桶，右側則設置處理水水桶。土壤箱中以多孔洞隔板隔出左右兩側之進流槽和出流槽。以蠕動幫浦將進流水由水桶抽入土壤箱左側進流水槽中，再藉由左右兩側之蠕動幫浦控制水流通過土壤箱之速率。經過土壤箱之處理水透過多孔洞隔板流入土壤箱右側出流水槽中，再由右側蠕動幫浦抽入處理水水桶。土壤箱中央位置採用透水性反應牆的概念設置一連串的 COFB，COFB 垂直置入土壤中所需之空間和深度，以不同直徑之金屬棒插入土壤層中形成。COFB 上方設置 LED 光源，LED 光源利用聚光模組將光直接導入各個 COFB。土壤箱由壓克力材質製成，尺寸為長 60 cm、寬 15 cm、高 20 cm，兩側進出水槽長度皆為 5 cm，停留時間為 3 天。此外，實驗設置 5 個不同位置(進流水槽 A、左半部中央 B、中央光纖區右側 C、光纖區與出流水槽中央 D、出流水槽 E)之採樣口，用以觀察處理水傳輸至不同位置時，其 TCE 處理效果，水樣分析前經 0.45  $\mu\text{m}$  碟型濾頭過濾後再進行 TCE 萃取及其濃度分析。

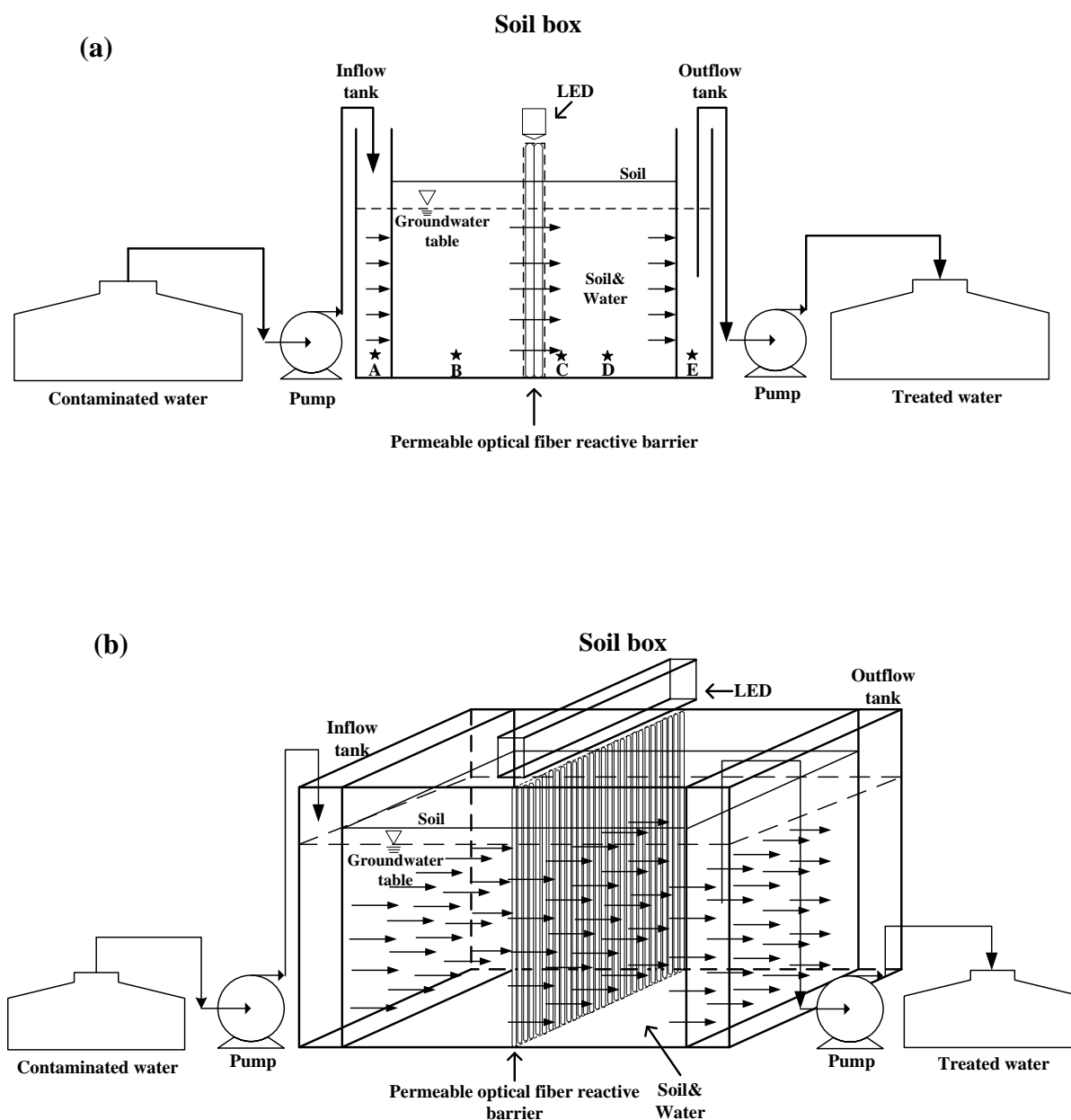


圖 4、光催化 COFB 透水性反應牆土壤箱系統圖(a)側面圖；(b)立體圖

實驗之操作參數如圖 5 所示。操作參數包括：(1) TCE 濃度 1 mg/L；其初始濃度範圍設定除綜合考量目前土污基管會列管之地下水污染場址檢測出 TCE 的濃度外，並參考過去光催化處理 TCE 之相關研究(Arconada et al., 2009; Nishikiori et al., 2010)；(2) 光照強度 20 W；(3) 光觸媒  $\text{TiO}_2$ ；(4) 處理時間 3 天；(5) 2 種光纖材質(POF 和 QOF)；(6) 3 種不同光纖直徑(2、6、14 mm)；(7) 3 種光纖支數(2mm 7 支、6mm 3 支、14mm 1 支)。並且以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)，分析觸媒表面之特性，觀察覆膜次數對於觸媒沉積光纖表面膜厚之影響。此外，實驗利用 *p*CBA 作為 $\cdot\text{OH}$ 探

針(probe)，應用於 LED-光纖反應系統，探討光催化反應產生  $\cdot\text{OH}$  之濃度。

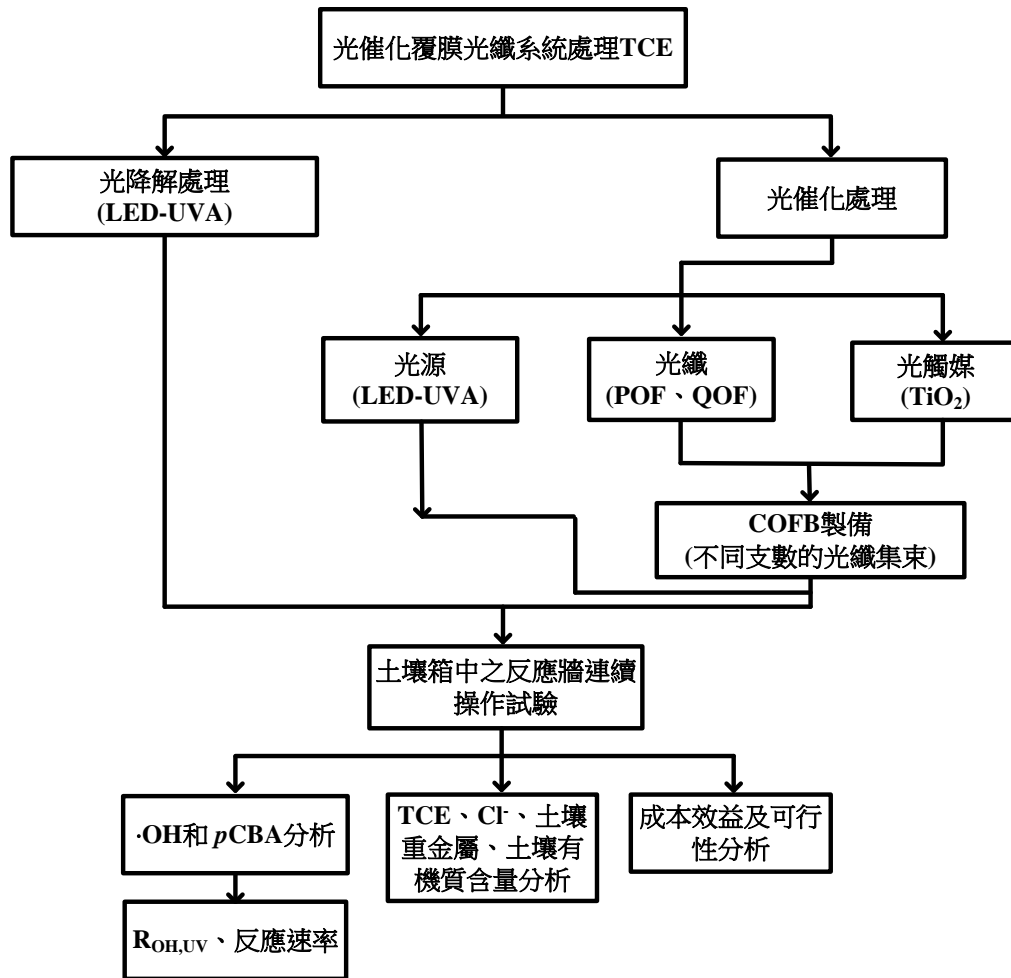


圖 5、實驗流程圖

### 3.6、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( $\text{mgL}^{-1}$ )， $K_r$  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( $\text{L/mg}$ )， $t$  為反應時間( $\text{min}$ )，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( $\text{min}^{-1}$ )，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( $\text{mgL}^{-1}$ )，與  $K_{app}$  作圖後呈線性關係。

### 3.7、評估光催化系統氫氧自由基生成效率( $R_{ct}$ )

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( $p\text{CBA}$ )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， $p\text{CBA}$ 濃度為 $0.05 \text{ uM}$ ，光照強度為 $20 \text{ W}$ ，實驗時間3天，在24、48、72小時分別對5個取樣口進行取樣，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)進行分析。

在先前研究表示，光催化效率產生氫氧自由基的效率( $R_{ct}$ )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：

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

和

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

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  $k^D_T$ ：

$$k^D_T - k^D_d = \frac{k_{OH,pCBA} \int_0^t [\cdot OH] dt}{E_0 \cdot t} \quad (\text{公式 8})$$

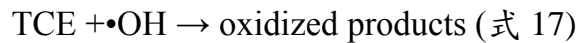
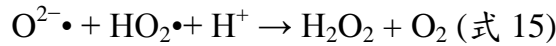
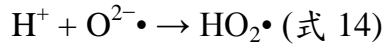
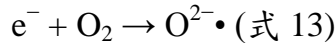
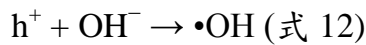
$$R_{OH,UV} = \frac{\int_0^t [\cdot OH] dt}{H} = \frac{k^D_T - k^D_d}{k_{OH,pCBA}} \quad (\text{公式 9})$$

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 *p*CBA 假一階反應速率，因此方程式改寫成公式 10：

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

### 3.8、反應途徑及中間產物

本實驗光催化反應去除 TCE 之反應途徑推估如下列所示(式 11~18)，當觸媒接受可激發之光源，受到激發後，在觸媒表面會產生電子電洞對(式 11)，而電洞會與水中或觸媒表面之 OH<sup>-</sup>反應產生氫氧自由基(式 12)，另外電子會與水中氧氣產生超氧自由基(式 13)，然而水中 H<sup>+</sup>再與超氧自由基反應生成 HO<sub>2</sub>•(式 14)，而式 15 與式 16 則是持續在觸媒發生反應，然而，反應中•OH 與電洞(h<sup>+</sup>)具有強氧化能力，將 TCE 氧化後形成副產物(式 17、式 18)。



由於光催化 TCE 所產生的副產物主要為 DCAC，因此，Nishikiori 等學者(2010)特別對於光觸媒 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 和 CO。當觸媒表面為親水性質(hydrophilic)時，DCAC 則主要被轉變成為二氯醋酸根陰離子(dichloroacetate anion)，之後則會再被降解為氯仿(chloroform)。學者 Ou and Lo (2007)將主要二氧化鈦光催化三氯乙烯之反應途徑整理如圖 6 表示。

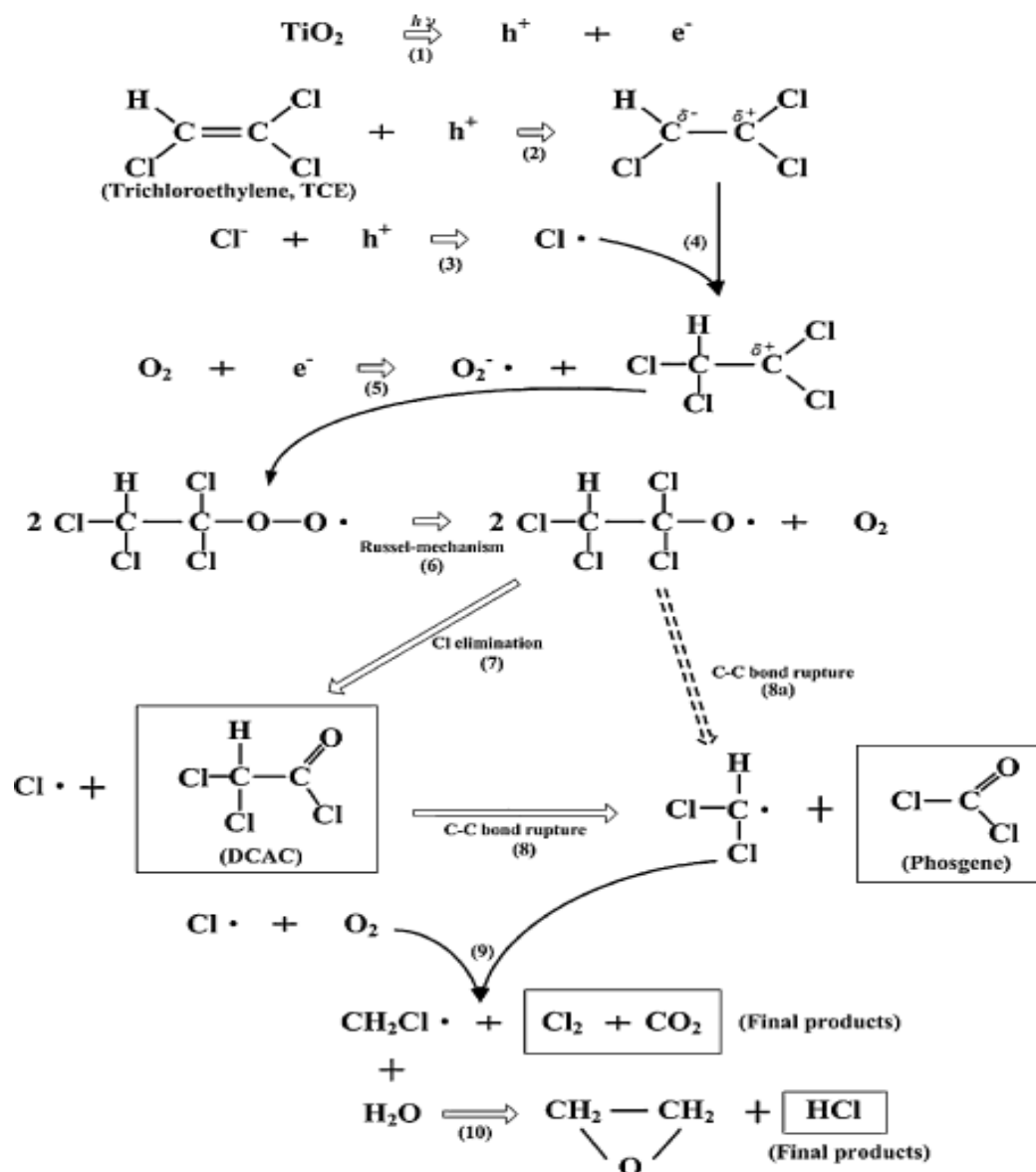


圖 6、TCE 降解反應途徑(Nishikiori et al., 2010)

本實驗針對上述之三氯乙烯降解反應圖進行氯離子生成、pH 分析( $\text{H}^+$  生成)與三氯乙烯去除氯之相對關係圖，以探討兩者與三氯乙烯之變化，實驗結果如圖 7 所示。實驗以最佳操作條件 14 mm 直徑之光纖進行光解(圖 7A)與光催化(圖 7B)，實驗操作時間為 3 天，每天將針對採取樣點 A 與經過 COFB 透水性反應牆之取樣點 C，實驗結果顯示，氯離子( $\text{Cl}^-$ )生成率將隨著 TCE 之去除率提高而增加，而氫離子( $\text{H}^+$ )方面，僅第一天之變化較明顯，先前研究報告指出，當 TCE 接受光催化反應後，將會再溶液中產生鹽酸的礦化產物，進而改變處理溶液之 pH 值(Alexander et al., 2008)，另一部分，也有其他學者研究指出，TCE 受到光解惑光催化之處理，氯離子會隨著光照時間的增加而提高，這也表示 TCE 確實有受到光催化之降解(Alexander et al., 2008; Choo

et al., 2008)，而實驗以單純光解與光催化兩種處理方式進行比較，實驗結果發現，在 1~3 天處理時間中，單純光解之氯離子( $\text{Cl}^-$ )生成率分別為 7、29、37%，而光催化部分為 13、33、54%，另一方面，氫離子( $\text{H}^+$ )於光解實驗 1~3 天之生成率變化分別 3.5、3.4、3.4%，而光催化為 4.9、4.7、4.8%，此實驗結果也再次證明光催化將更有效的將 TCE 降解為最終產物。

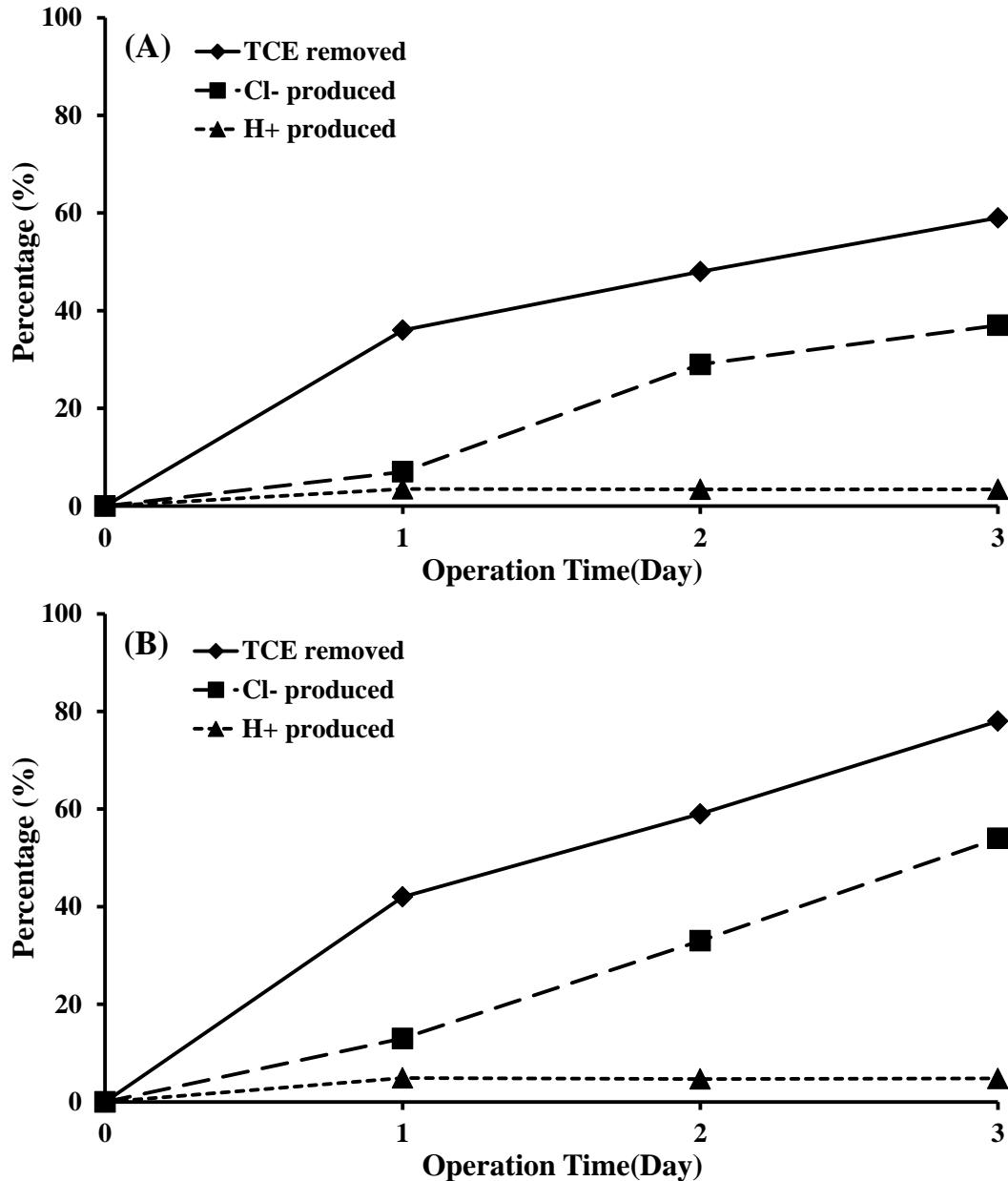


圖 7、不同處理程序對於 TCE 去除、氯離子生成與氫離子生成之關係圖(A) 單純光解 (B)光催化 (操作條件：TCE 濃度 1 mg/L，光纖直徑 14 mm，燈源種類 20 W，光纖種類 QOF，處理時間 3 天，溫度 25℃)



### 3.9、工作進度甘特圖

本實驗工作進度如圖 8 所示，從實驗進行至今期末(11 個月)，完成工作以下列幾點表示：

- I. 實驗系統已設置完畢，並於期中使用 POF 建立光纖集束透水性反應牆於模擬土壤箱中，應用於光解系統，探討其對於 TCE 去除之影響。
- II. 以 SEM 分析觸媒覆膜於光纖之表面分布及膜厚。
- III. 實驗以兩種光纖材質(POF 及 QOF)分別建立光纖集束透水性反應牆於模擬土壤箱中，探討光降解及光催化反應對於去除水中 TCE 之影響。完成之操作參數包括：
  - (1) TCE 濃度 1 mg/L
  - (2) 光照強度 20 W
  - (3) 處理時間 3 天
  - (4) 2 種光纖材質(POF 及 QOF)
  - (5) 3 種不同光纖直徑(2、6、14 mm)
  - (6) 3 種不同光纖支數(2mm 7 支、6mm 3 支、14mm 1 支)。

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備 註
文獻收集													
實驗系統設置													
評估系統光降解處理效率													
評估系統光催化處理效率													
成本效益評估													
數據分析													
※期中報告撰寫													
※期末報告撰寫													
工作進度估計 百分比（累積數）	10 %	20%	35%	40 %	45 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	95 %	100 %	
預定查核點	期中		1. 完成實驗系統設置。 2. 完成以 LED 光纖透水性反應牆光降解模擬土壤地下含水層中之 TCE。										
	期末		1. 完成以 LED 光纖透水性反應牆光催化降解模擬土壤地下含水層中之 TCE。 2. 完成系統設置之成本效益評估。										

圖 8、工作進度甘特圖

## 第四章 結果與討論

### 4.1、實驗系統設置

本研究開發新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆(permeable reactive barrier, PRB)系統處理地下水中之 TCE，探討採用多支光纖集束，在不同操作條件和土壤環境因子下，處理系統應用於模擬土壤箱中，對於 TCE 之去除效率和系統反應動力學模式之探討。

實驗初期使用石英砂作為供試土壤，用於模擬理想環境下之土壤地下水層，並探討使用 COFB 光降解地下水中 TCE 之效果。光降解反應之光源，選用 UVA 波長(395 nm)之 LED (光鉸，QX-LMG45-ZG)，並搭配聚光模組組合而成。圖 9 為 COFB 之透水性反應牆系統設置圖。左側設置含有實驗所需配製 TCE 起始濃度之進流水水桶，右側則設置處理水水桶。土壤箱中以多孔洞隔板隔出左右兩側之進流槽和出流槽。以左側之蠕動幫浦將進流水由水桶抽入土壤箱左側之進流水槽中，藉由蠕動幫浦控制水流通過土壤箱之速率。經過土壤箱之處理水透過右側多孔洞隔板流入土壤箱右側之出流水槽中，再由右側蠕動幫浦抽入處理水水桶中。土壤箱中央位置採用透水性反應牆的概念設置一連串的 COFB，COFB 垂直置入土壤中所需之空間和深度，係以不同直徑之金屬棒插入土壤層中形成。COFB 上方設置一排 LED 光源，LED 光源利用聚光模組將光直接導入各個 COFB。土壤箱由壓克力材質製成，尺寸為長 60 cm、寬 15 cm、高 20 cm，兩側進出水槽長度皆為 5 cm，實驗時間為 3 天。此外，土壤箱設置 5 個不同位置(A、B、C、D、E)之採樣口，用以分析含 TCE 之模擬地下水傳輸至土壤箱不同位置時，TCE 之濃度變化和處理效果，水樣分析前會先經過過濾後再進行 TCE 萃取及其濃度分析。

本研究先分別使用了 2 mm、6 mm 及 14 mm 之塑膠光纖應用於光降解實驗，圖 10 由左至右分別為直徑 2 mm、6 mm 及 14 mm 之光纖，其中 2 mm 光纖最外層有包覆一層 PVC，實驗時會先將要透光部分之外層 PVC 剝除。



圖 9、COFB 之透水性反應牆系統設置圖



圖 10、2mm、6mm、14mm 塑膠光纖

## 4.2、TiO<sub>2</sub> 覆膜光纖製備

本研究將使用 POF 和 QOF 兩種光纖，以 POF 光纖為例，其剖面結構圖如圖 11 所示。POF 光纖中芯之材質為聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethylmethacrylate, PMMA, 俗稱壓克力 acrylic)，外層主要包覆材質為鐵弗龍和聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC)兩層。所包覆之外皮在使用前先將光催化所需之長度以人工剝除，並以 Deionized distilled water (DDI)清洗數次。實驗所使用之覆膜光纖製備方法採用市售之小型噴槍進行，噴槍如圖 12 所示，先以 DDI 配製 5 wt% 之 TiO<sub>2</sub> 光觸媒懸浮溶液並以超音波震盪和攪拌，再以 HCl 調整至 pH 4.5，置入噴槍之容器中，將光纖剝除外層後懸提空中，以噴槍將 TiO<sub>2</sub> 溶液均勻塗佈在剝除之反應部位，後將光纖置於 50°C 及 75°C 烘乾 6 小時靜置冷卻備用。研究將利用場發式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 以及擴散反射光譜儀 (spectrophotometer with diffuse reflectance spectra, DRS)等設備觀察覆膜光纖之表面變化和計算光觸媒能隙(energy gap)。實驗使用噴槍進行光纖覆膜時，以 2 種不同距離(30 cm、45cm)將觸媒經噴槍覆膜至光纖表面，用以觀察距離對於觸媒表面和所形成厚度之影響。圖 13 為覆膜前後之 2 mm 光纖，由左至右分別為未覆膜光纖、距離 45 cm 覆膜光纖及距離 30 cm 覆膜光纖，由肉眼觀察可以得知當距離越近，相同時間下覆膜至光纖表面之觸媒含量越多，後續實驗將會利用 SEM 觀察光纖覆膜前後表面變化及觸媒含量。

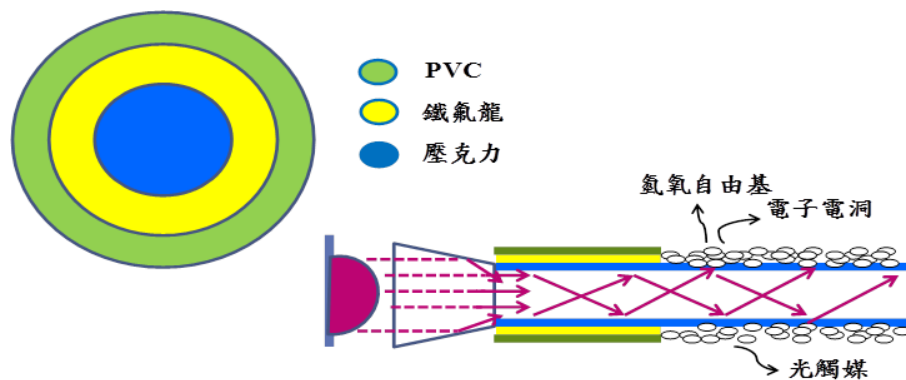


圖 11、光纖剖面結構圖

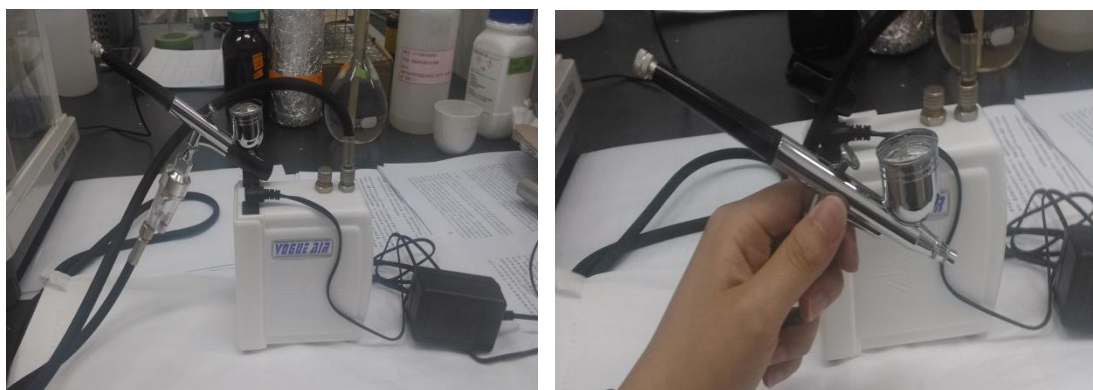


圖 12、噴槍

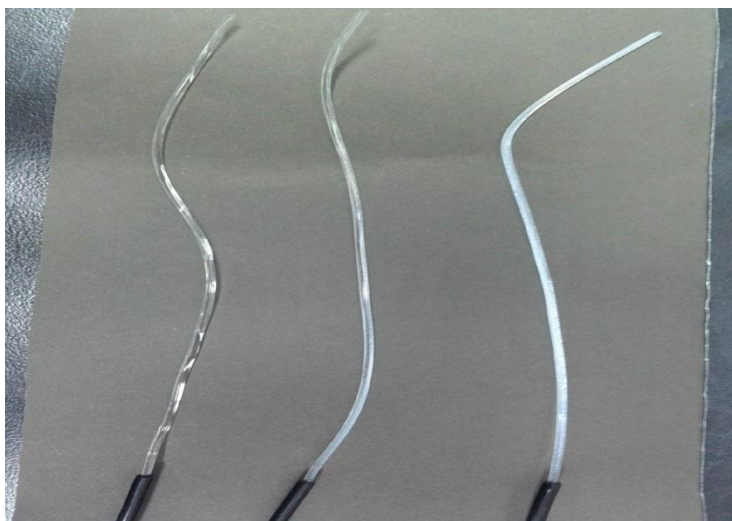


圖 13、2mm 光纖覆膜前後圖 (未覆膜光纖、距離 45 cm 覆膜光纖及距離 30 cm 覆膜光纖)



### 4.3、觸媒覆膜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)，觀察觸媒覆膜於光纖管上之膜厚。本實驗使用市售之小型噴槍以覆膜光纖，實驗先以 DDI 配製 5 wt% 之  $\text{TiO}_2$  光觸媒懸浮溶液並以超音波震盪和攪拌，再以 HCl 調整至 pH 4.5，置入噴槍之容器中，將光纖剝除外層後懸提空中，以噴槍將  $\text{TiO}_2$  溶液均勻塗佈在剝除之反應部位。實驗以兩種塗佈距離(30 cm、45 cm)，觀察其覆膜於光纖之膜厚，並探討其對於光催化 TCE 之影響。實驗結果如圖 14 所示，圖 14(A)為塗佈距離 30 cm 時， $\text{TiO}_2$  於光纖表面之分布及其膜厚，圖 14(B)為塗佈距離 45 cm 時， $\text{TiO}_2$  於光纖表面之分布及其膜厚。由觀察結果可以得知，當拉長塗佈距離， $\text{TiO}_2$  覆膜於光纖表面量較少，且膜厚也相對較薄。此外，本研究也將經兩種塗佈距離覆膜後之光纖運用於光催化 TCE，測試其對於 TCE 去除效果之影響，實驗結果如圖 15 所示，由結果可以發現，當塗佈距離較近，其表面觸媒量較多，對於光催化 TCE 之效果也較好，於光催化實驗 2 小時後，可去除 TCE 28%，因此實驗後續之光催化實驗，皆以塗佈距離 30 cm 覆膜光纖。

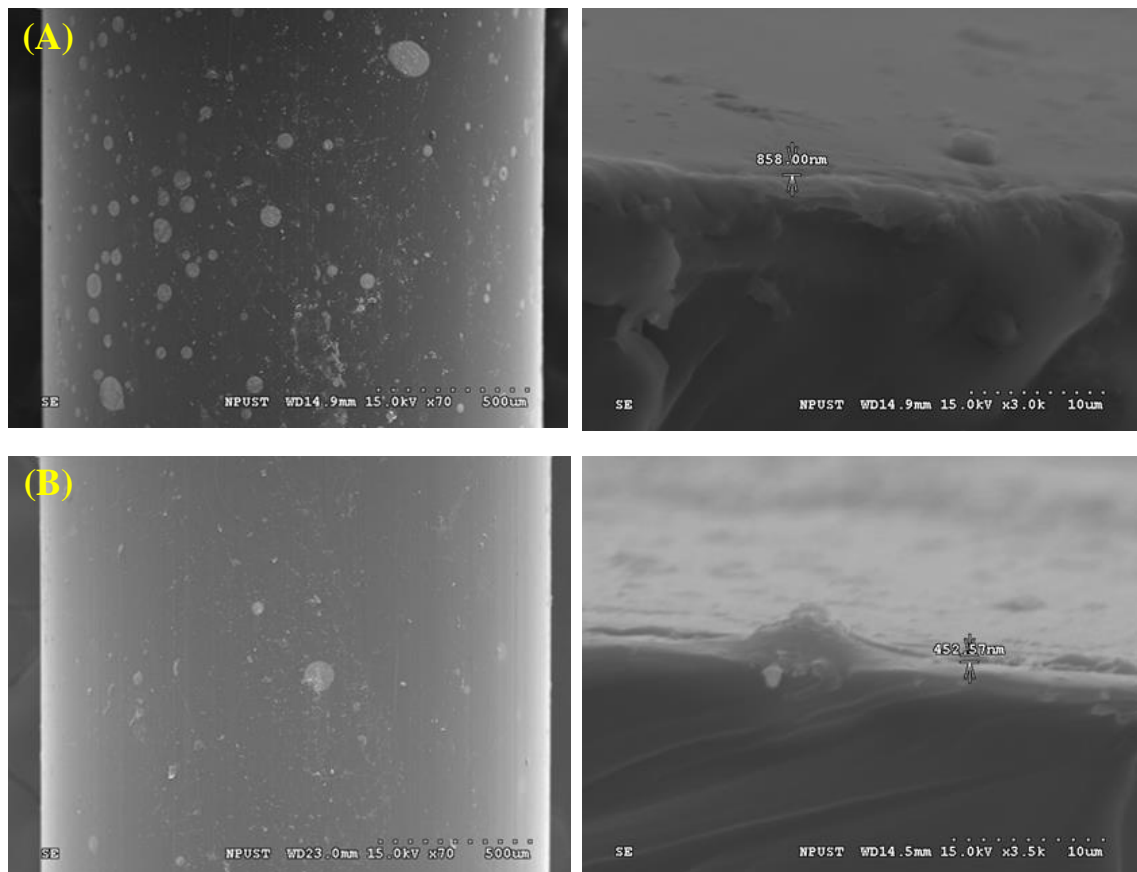


圖 14、不同塗佈距離對於覆膜光纖表面及膜厚之影響 (A)塗佈距離 30 cm 光纖表面及膜厚 (B)塗佈距離 45 cm 光纖表面及膜厚

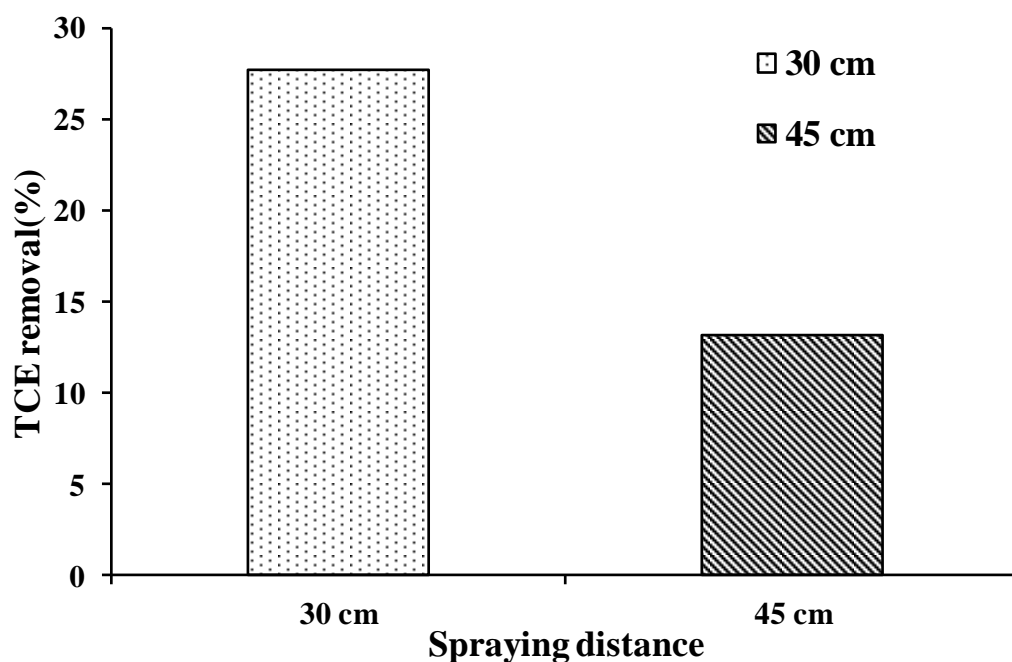


圖 15、不同光纖塗佈距離對於光催化去除三氯乙烯之影響 (操作條件：TCE 濃度 1 mg/L，燈源種類 20 W，光纖種類 POF，處理時間 2 hr，溫度 25 °C)

#### 4.4、實驗模擬土壤之基本特性分析

本研究使用之供試土壤來源，分別為屏科大土壤與石英砂，而屏科大供試土壤背景調查如表 5(黃信融, 2009)。實驗分析屏科大供試土壤之重金屬及有機質含量，此外採集之供試土壤會先行去除所含之石礫、樹枝及雜物，置於無陽光直射且空氣流通處，自然風乾 2 至 5 天後，再經由研磨、過篩(10 mesh)及混均勻之程序，完成供試土壤前處理並裝袋密封備用。採樣地點位於國立屏東科技大學校區內，座標為 22°38'30.4"N ； 120°37'04.4"E，採樣地點平面圖如圖 16 所示。

表 5、屏科大供試土壤基本性質

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

資料來源：黃信融 (2009)。





圖 16、供試土壤採樣地點

#### 4.4.1、土壤重金屬含量

實驗先將供試土壤以鹽酸和硝酸混合，並使用微波加熱法進行消化前處理，將所得之消化液稀釋至適當體積後，再以感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)進行分析。實驗分別分析土壤中 7 種重金屬之含量，包括 K、Ca、Fe、Mn、Mg、P 及 As，實驗結果如表 6 所示。

表 6、屏科大供試土壤重金屬含量

	K	Ca	Fe	Mn	Mg	P	As
單位	-----			mg/kg	-----		
屏科大土壤	9878	516	37205	840	3724	1468	3

#### 4.4.2、土壤有機質含量

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

經實驗分析後，本實驗使用之屏科大供試土壤有機質含量為 6.65%。以下為有機質含量計算公式：

$$\text{有機碳(\%)} = \frac{(\text{Fe}_b - \text{Fe}_{\text{soil}}) \times N \times 3 \times f \times 100}{\text{土樣重}} \quad (\text{式 } 19)$$

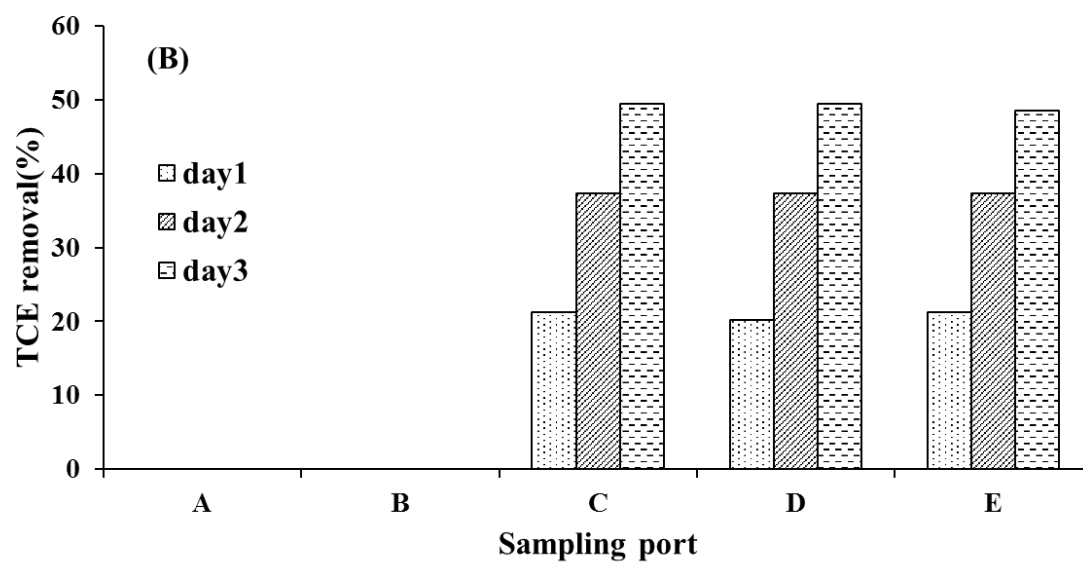
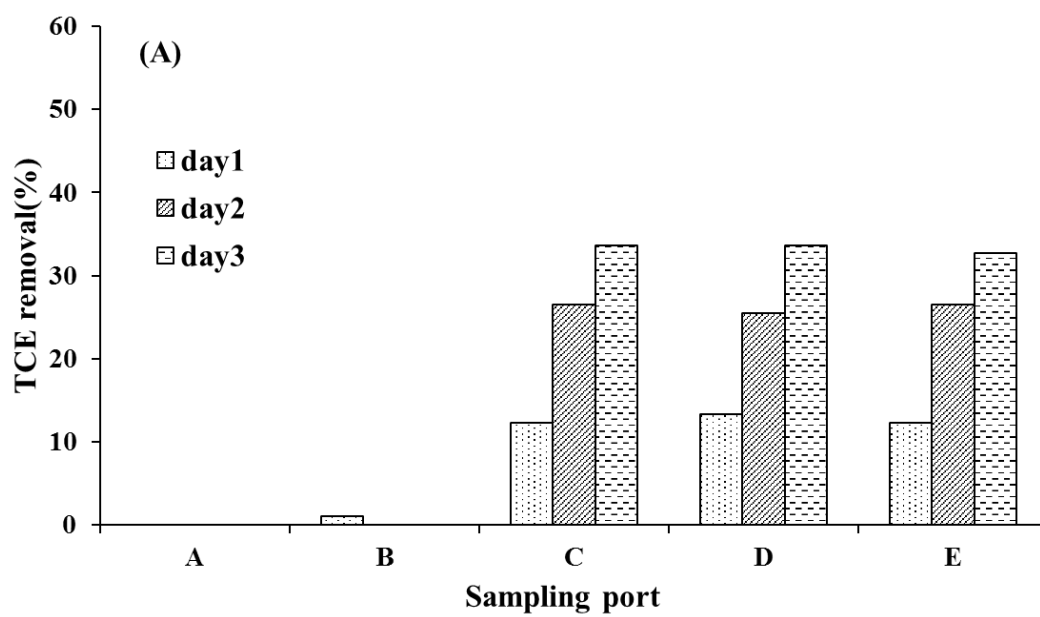
N 為  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  當量濃度， $f$  為  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  氧化有機碳之比例。

$$\text{有機質(\%)} = \text{有機碳(\%)} \times 1.724 \quad (\text{式 } 20)$$

## 4.5、POF 應用於 COFB 透水性反應牆處理地下水中 TCE 之影響

### 4.5.1、光纖直徑對於光降解去除三氯乙烯效率之影響

本實驗以 3 種不同光纖直徑(2、6、14 mm)探討其對於光降解去除 TCE 效率之影響。實驗光照強度為 20 W，TCE 初始濃度為 1 mg/L，實驗為連續式反應，處理時間為 3 天，每 24 小時於 5 個不同採樣口(A、B、C、D、E)取樣，並以 GC/ECD 進行 TCE 濃度分析。實驗結果如圖 17 所示。圖 17(A)為使用 2 mm 光纖應用於光降解反應去除三氯乙烯之結果。由圖可知，取樣口 A 及 B 之 TCE 濃度幾乎沒有改變，這是因為這兩個位置較靠近進流水口且尚未流經 COFB 反應牆，當處理水到達取樣口 C 時，可以明顯發現 COFB 反應牆對於 TCE 之光降解效果，從實驗第一天至第三天量測之去除率分別為 12%、27%及 34%，此外，當處理水流經取樣口 D 及 E 時，可以發現其去除效率並無太大改變，這可能是因為兩個取樣口已遠離 COFB 反應牆，且實驗為連續式反應。圖 17(B)為使用 6 mm 光纖應用於光降解反應去除 TCE 之結果。由圖可以發現，其對於 TCE 去除效率之趨勢與圖 17(A)相似，當處理水流經取樣口 A 及 B，並無濃度改變，當處理水流經取樣口 C 時，實驗從第一天至第三天之去除率分別為 21%、37%及 49%，而流經取樣口 D 及 E 時，其去除效率並無太大改變。圖 17(C)為 14 mm 光纖應用於光降解反應去除三氯乙烯之結果。由圖可以得知，當處理水流經 COFB 反應牆，於取樣口 C 第一天至第三天之 TCE 去除率分別為 35%、47%及 59%，而流經取樣口 D 及 E 時，其去除效率並無太大改變。綜合以上實驗結果，可以發現當實驗處理時間變長，光降解 COFB 反應牆對於 TCE 處理效率會隨之增加，而當光纖直徑由 2 mm 增加到 14 mm，其應用於光降解 COFB 反應牆，對於去除 TCE 之效率亦會隨之增加。



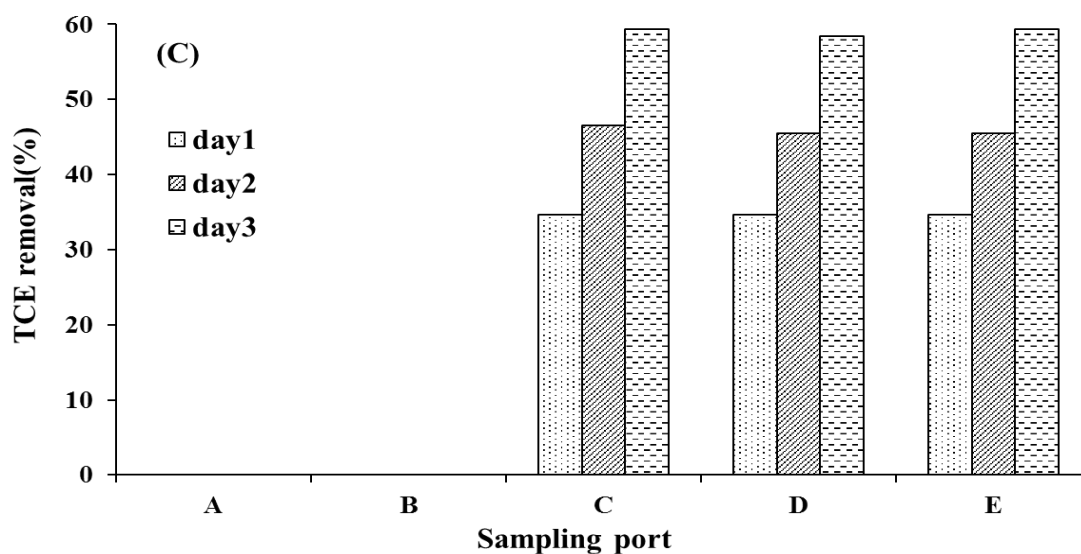


圖 17、不同光纖直徑對於光降解去除三氯乙烯之影響 (A)2 mm (B) 6 mm (C) 14 mm (操作條件：TCE 濃度 1 mg/L，燈源種類 20 W，光纖種類 POF，處理時間 3 天，溫度 25°C)

#### 4.5.2、光纖支數對於光降解去除三氯乙烯效率之影響

本研究使用 3 種不同光纖支數(2 mm 7 支、6 mm 3 支、14 mm 1 支)，探討其應用於光降解 COFB 反應系統對於三氯乙烯去除效率之影響。使用 7 支 2 mm 與 3 支 6 mm 光纖集束，其直徑會相當於 1 支 14 mm 光纖，實驗藉此探討當光纖直徑相同時，不同光纖支數對於光降解 COFB 反應系統處理三氯乙烯效果之影響，實驗結果如圖 18 所示。圖 18(A)為使用 7 支 2 mm 光纖應用於光降解反應對於 TCE 去除效率之影響，由圖可以發現當處理水流經 COFB 反應牆，其連續三天對於光降解 TCE 之去除效率分別為 37%、43% 及 57%。圖 18(B)為使用 3 支 6 mm 光纖應用於光降解反應系統去除三氯乙烯效果之影響，由圖可得知處理水流經 COFB 反應牆後，其連續三天對於光降解 TCE 之去除效果分別為 33%、42% 及 56%。圖 18(C)為使用 1 支 14 mm 光纖應用於光降解反應系統去族三氯乙烯效率之影響，由圖可得知處理水流經 COFB 反應牆後，其連續三天對於光降解 TCE 之去除效率分別為 35%、47% 及 59%。由以上實驗結果可以發現，當光纖直徑相同時，使用 1 支 14 mm、3 支 6 mm 及 7 支 2 mm 光纖應用於光降解反應系統，其對於 TCE 之去除效率皆可接近 60%。

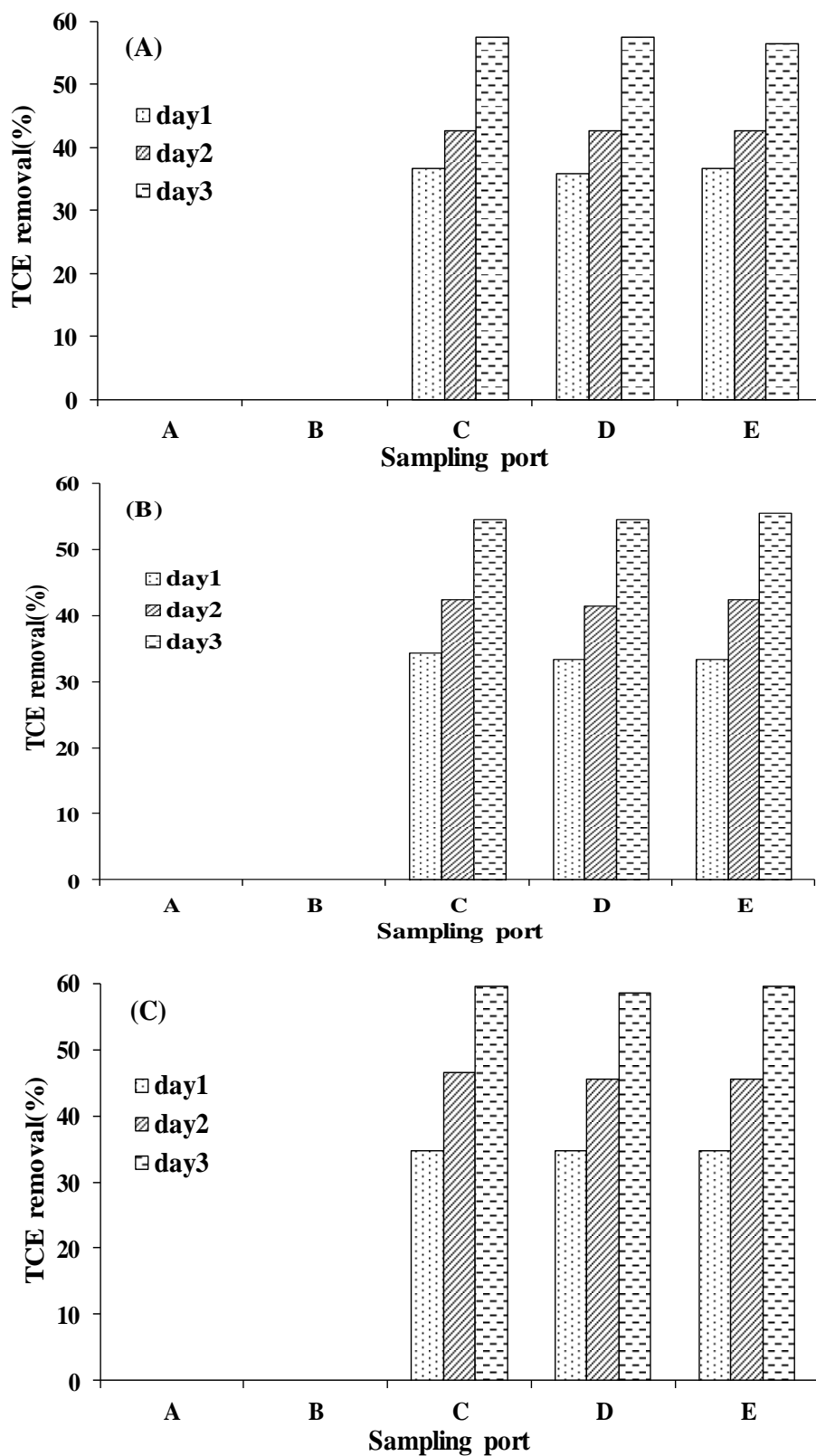


圖 18、不同光纖支數對於光降解去除三氯乙烯之影響(A)2 mm 7 支 (B) 6 mm 3 支 (C) 14 mm 1 支(操作條件：TCE 濃度 1 mg/L，燈源種類 20 W，光纖種類 POF，處理時間 3 天，溫度 25℃)

### 4.5.3、光纖直徑對於光催化去除三氯乙烯效率之影響

本實驗以 3 種不同光纖直徑(2、6、14 mm)探討其對於光催化去除 TCE 效率之影響。實驗光照強度為 20 W，TCE 初始濃度為 1 mg/L，覆膜光觸媒為  $\text{TiO}_2$ ，實驗為連續式反應，處理時間為 3 天，每 24 小時於 5 個不同採樣口(A、B、C、D、E)取樣，並以 GC/ECD 進行 TCE 濃度分析。實驗結果如圖 19 所示。圖 19(A)為使用 2 mm 光纖應用於光催化反應去除三氯乙烯之結果。由圖可知，取樣口 A 及 B 之 TCE 濃度幾乎沒有改變，這是因為這兩個位置較靠近進流水口且尚未流經 COFB 反應牆，當處理水到達取樣口 C 時，可以明顯發現 COFB 反應牆對於 TCE 之光催化效果，從實驗第一天至第三天量測之去除率分別為 15%、29%及 42%，此外，當處理水流經取樣口 D 及 E 時，可以發現其去除效率並無太大改變，這可能是因為兩個取樣口已遠離 COFB 反應牆，且實驗為連續式反應。圖 19(B)為使用 6 mm 光纖應用於光催化反應去除 TCE 之結果。由圖可以發現，其對於 TCE 去除效率之趨勢與圖 19(A)相似，當處理水流經取樣口 A 及 B，並無濃度改變，當處理水流經取樣口 C 時，實驗從第一天至第三天之去除率分別為 15%、37%及 59%，而流經取樣口 D 及 E 時，其去除效率並無太大改變。圖 19(C)為 14 mm 光纖應用於光催化反應去除三氯乙烯之結果。由圖可以得知，當處理水流經 COFB 反應牆，於取樣口 C 第一天至第三天之 TCE 去除率分別為 38%、54%及 72%，而流經取樣口 D 及 E 時，其去除效率並無太大改變。綜合以上實驗結果，可以發現當實驗處理時間變長，光催化 COFB 反應牆對於 TCE 處理效率會隨之增加，而當光纖直徑由 2 mm 增加到 14 mm，其應用於光催化 COFB 反應牆，對於去除 TCE 之效率亦會隨之增加。

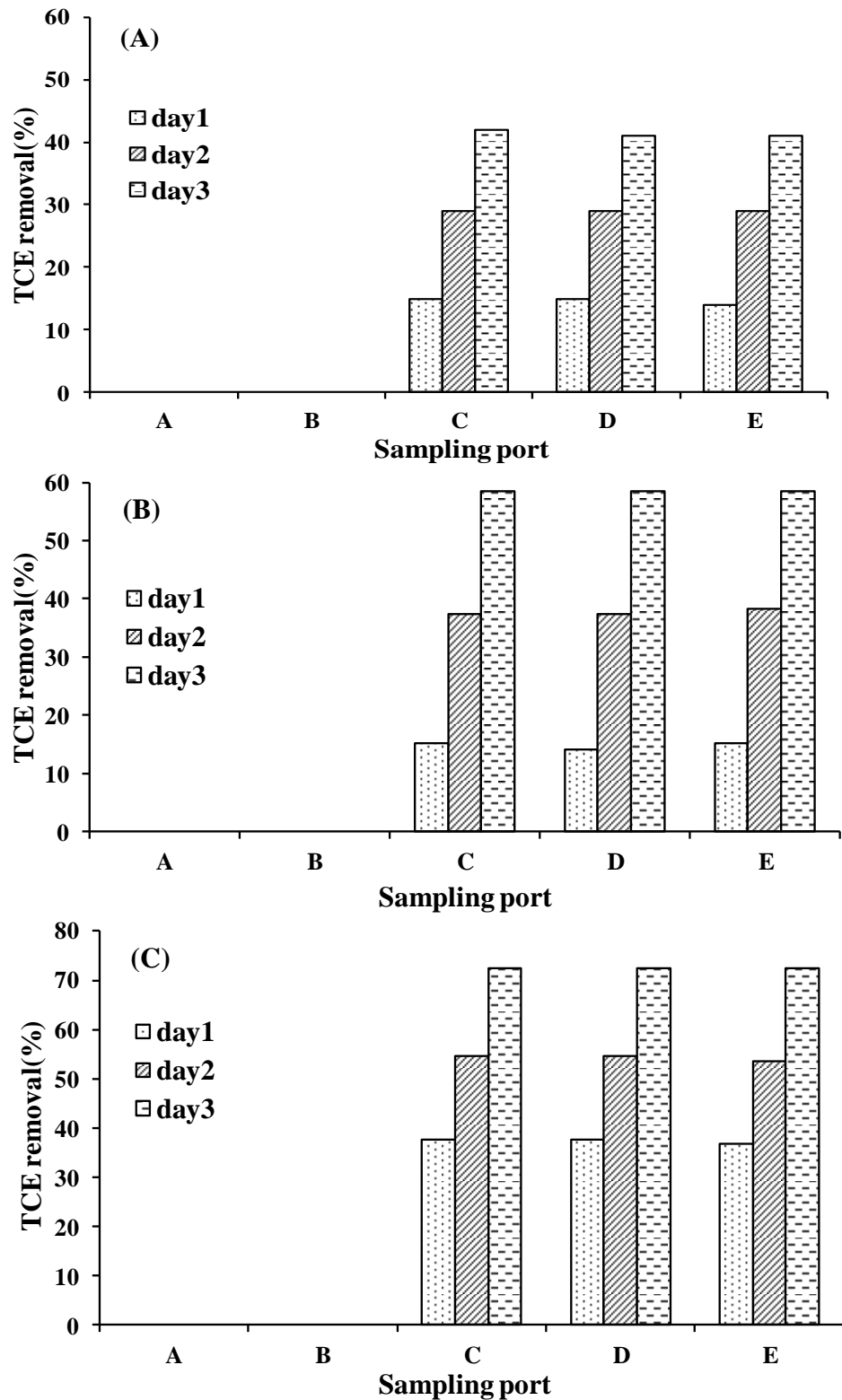


圖 19、不同光纖直徑對於光催化去除三氯乙烯之影響 (A)2 mm (B) 6 mm (C) 14 mm (操作條件：TCE 濃度 1 mg/L，燈源種類 20 W，光纖種類 POF，觸媒種類  $\text{TiO}_2$ ，處理時間 3 天，溫度  $25^\circ\text{C}$ )

#### 4.5.4、光纖支數對於光催化去除三氯乙烯效率之影響

本研究使用 3 種不同光纖支數(2 mm 7 支、6 mm 3 支、14 mm 1 支)，探討其應用於光催化 COFB 反應系統對於三氯乙烯去除效率之影響。使用 7 支 2 mm 與 3 支 6 mm 光纖集束，其直徑會相當於 1 支 14 mm 光纖，實驗藉此探討當光纖直徑相同時，不同光纖支數對於光催化 COFB 反應系統處理三氯乙烯效果之影響，實驗結果如圖 20 所示。圖 20(A)為使用 7 支 2 mm 光纖應用於光催化反應對於 TCE 去除效率之影響，由圖可以發現當處理水流經 COFB 反應牆，其連續三天對於光催化 TCE 之去除效率分別為 34%、52% 及 69%。圖 20(B)為使用 3 支 6 mm 光纖應用於光催化反應系統去除三氯乙烯效果之影響，由圖可得知處理水流經 COFB 反應牆後，其連續三天對於光催化 TCE 之去除效果分別為 34%、53% 及 72%。圖 20(C)為使用 1 支 14 mm 光纖應用於光催化反應系統去族三氯乙烯效率之影響，由圖可得知處理水流經 COFB 反應牆後，其連續三天對於光催化 TCE 之去除效率分別為 38%、54% 及 72%。由以上實驗結果可以發現，當光纖直徑相同時，使用 1 支 14 mm、3 支 6 mm 及 7 支 2 mm 光纖應用於光催化反應系統，其對於 TCE 之去除效率皆可接近 70%。



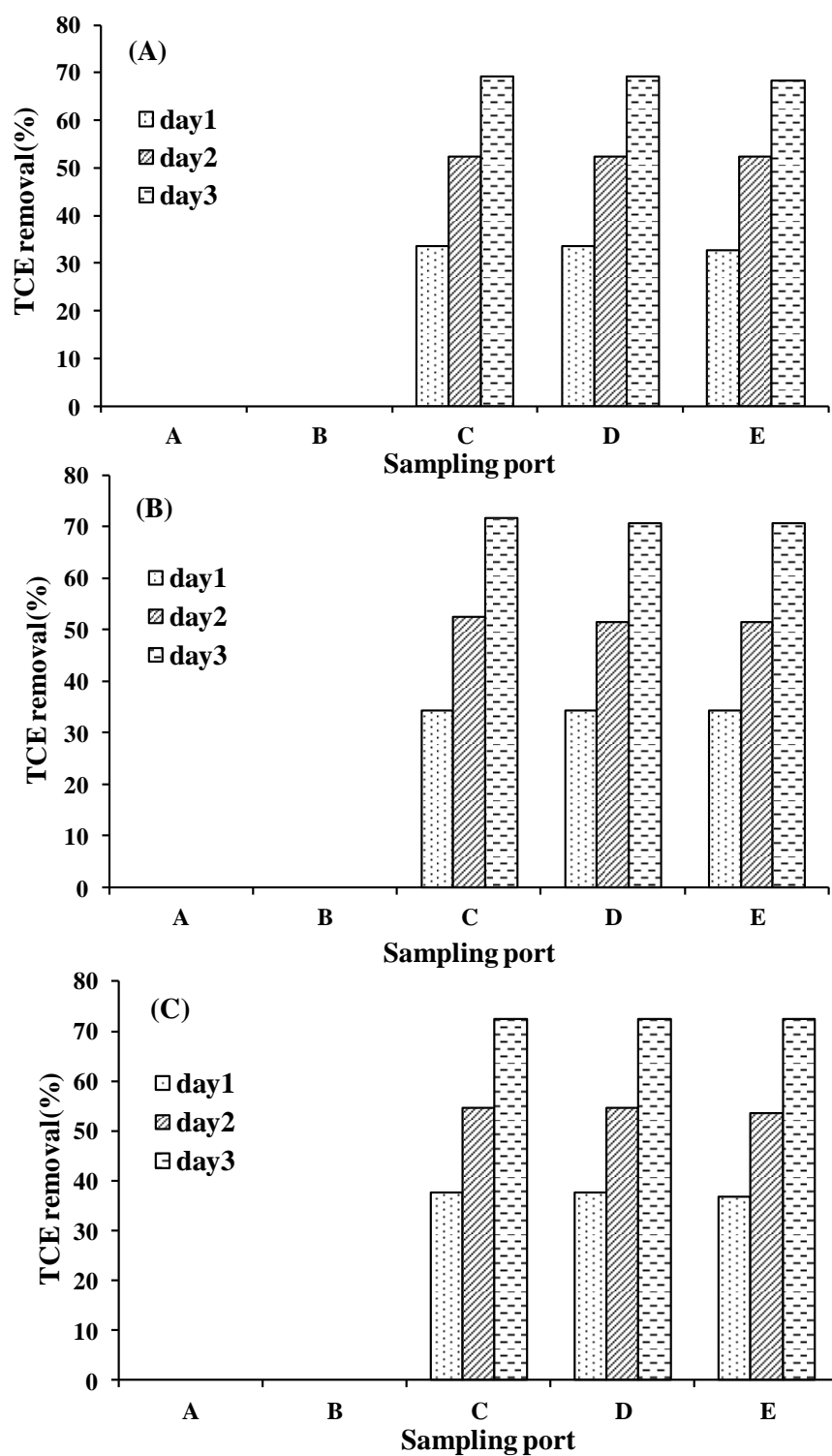


圖 20、不同光纖支數對於光催化去除三氯乙烯之影響(A)2 mm 7 支 (B) 6 mm 3 支 (C) 14 mm 1 支(操作條件：TCE 濃度 1 mg/L，燈源種類 20 W，光纖種類 POF，觸媒種類  $\text{TiO}_2$ ，處理時間 3 天，溫度  $25^\circ\text{C}$ )

## 4.6、QOF 應用於 COFB 透水性反應牆處理地下水中 TCE 之影響

### 4.6.1、光纖直徑對於光降解去除三氯乙烯效率之影響

本實驗以 2 種不同光纖直徑(2、14 mm)探討其對於光降解去除 TCE 效率之影響。實驗光照強度為 20 W，TCE 初始濃度為 1 mg/L，實驗為連續式反應，處理時間為 3 天，每 24 小時於 5 個不同採樣口(A、B、C、D、E)取樣，並以 GC/ECD 進行 TCE 濃度分析。實驗結果如圖 21 所示。圖 21(A)為使用 2 mm 光纖應用於光降解反應去除三氯乙烯之結果。由圖可知，取樣口 A 及 B 之 TCE 濃度幾乎沒有改變，這是因為這兩個位置較靠近進流水口且尚未流經 COFB 反應牆，當處理水到達取樣口 C 時，可以明顯發現 COFB 反應牆對於 TCE 之光降解效果，從實驗第一天至第三天量測之去除率分別為 13%、28%及 33%，此外，當處理水流經取樣口 D 及 E 時，可以發現其去除效率並無太大改變，這可能是因為兩個取樣口已遠離 COFB 反應牆，且實驗為連續式反應。圖 21(C)為 14 mm 光纖應用於光降解反應去除三氯乙烯之結果。由圖可以得知，當處理水流經 COFB 反應牆，於取樣口 C 第一天至第三天之 TCE 去除率分別為 36%、48%及 59%，而流經取樣口 D 及 E 時，其去除效率並無太大改變。綜合以上實驗結果，可以發現當實驗處理時間變長，光降解 COFB 反應牆對於 TCE 處理效率會隨之增加，而當 QOF 直徑由 2 mm 增加到 14 mm，其應用於光降解 COFB 反應牆，對於去除 TCE 之效率亦會隨之增加。

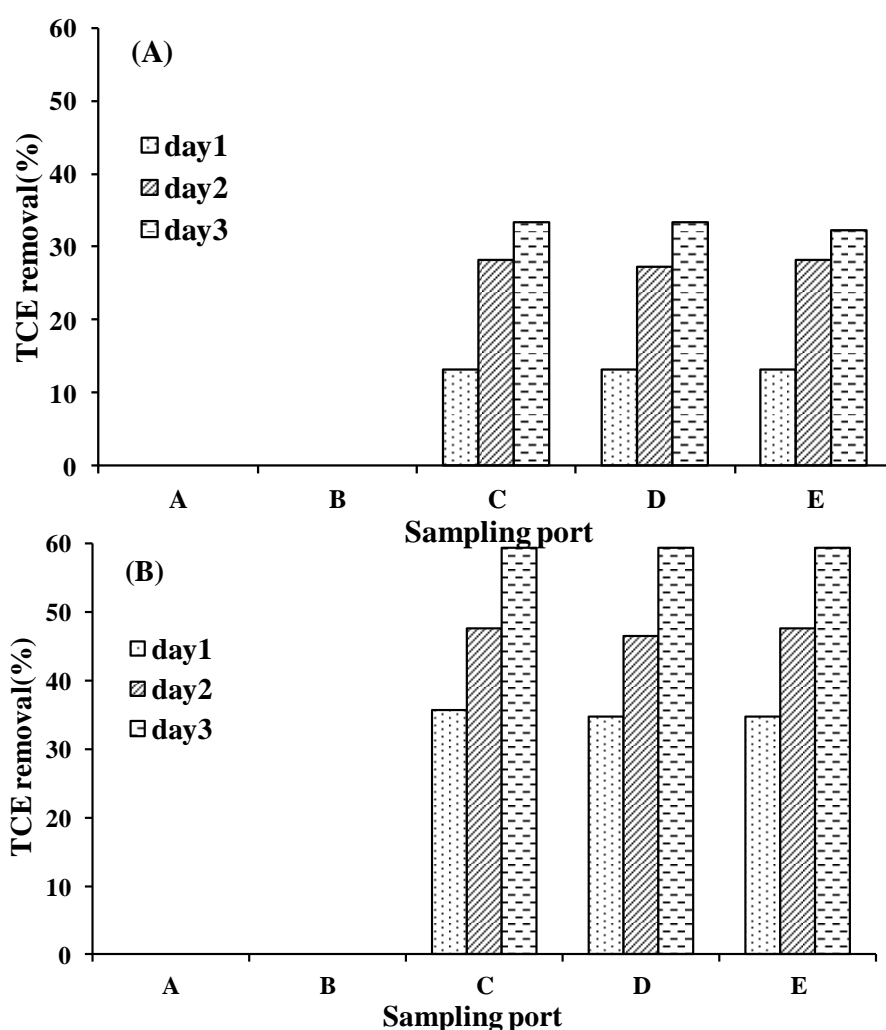


圖 21、不同光纖直徑對於光降解去除三氯乙烯之影響 (A)2 mm (B) 14 mm (操作條件：TCE 濃度 1 mg/L，燈源種類 20 W，光纖種類 QOF，處理時間 3 天，溫度 25°C)

#### 4.6.2、光纖直徑對於光催化去除三氯乙烯效率之影響

本實驗以 2 種不同光纖直徑(2、14 mm)探討其對於光催化去除 TCE 效率之影響。實驗光照強度為 20 W，TCE 初始濃度為 1 mg/L，觸媒種類為  $\text{TiO}_2$ ，實驗為連續式反應，處理時間為 3 天，每 24 小時於 5 個不同採樣口(A、B、C、D、E)取樣，並以 GC/ECD 進行 TCE 濃度分析。實驗結果如圖 22 所示。圖 22(A)為使用 2 mm 光纖應用於光催化反應去除三氯乙烯之結果。由圖可知，取樣口 A 及 B 之 TCE 濃度幾乎沒有改變，這是因為這兩個位置較靠近進流水口且尚未流經 COFB 反應牆，當處理水到達取樣口 C 時，可以明顯發現 COFB 反應牆對於 TCE 之光催化效果，從實驗第一天至第三天量測之

去除率分別為 18%、32%及 47%，此外，當處理水流經取樣口 D 及 E 時，可以發現其去除效率並無太大改變，這可能是因為兩個取樣口已遠離 COFB 反應牆，且實驗為連續式反應。圖 22(B)為 14 mm 光纖應用於光催化反應去除三氯乙烯之結果。由圖可以得知，當處理水流經 COFB 反應牆，於取樣口 C 第一天至第三天之 TCE 去除率分別為 42%、59%及 78%，而流經取樣口 D 及 E 時，其去除效率並無太大改變。綜合以上實驗結果，可以發現當實驗處理時間變長，光催化 COFB 反應牆對於 TCE 處理效率會隨之增加，而當光纖直徑由 2 mm 增加到 14 mm，其應用於光催化 COFB 反應牆，對於去除 TCE 之效率亦會隨之增加。

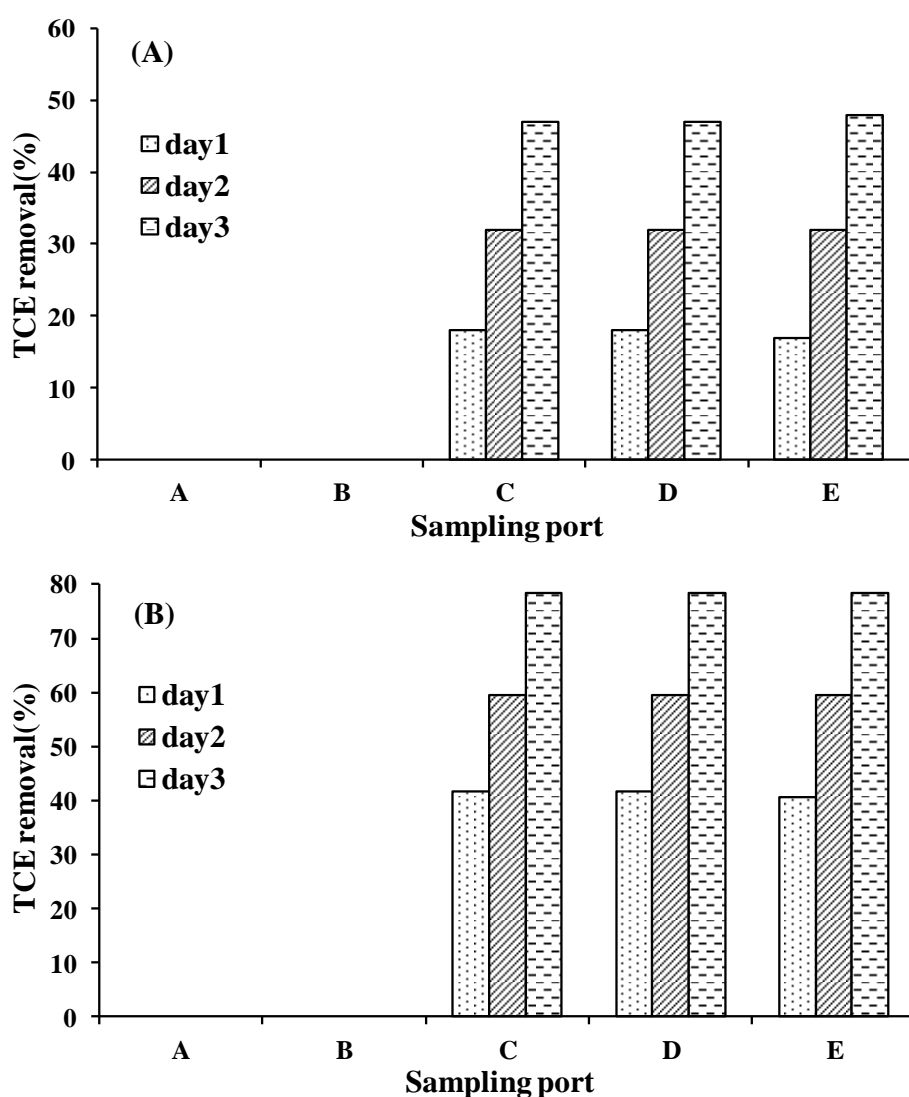


圖 22、不同光纖直徑對於光催化去除三氯乙烯之影響 (A)2 mm (B) 14 mm (操作條件：TCE 濃度 1 mg/L，燈源種類 20 W，光纖種類 QOF，觸媒種類  $\text{TiO}_2$ ，處理時間 3 天，溫度  $25^\circ\text{C}$ )

## 4.7、實驗成本初步評估

本實驗進行初步成本評估，以估計本實驗系統應用於實場運用時，所需花費之成本。本研究以新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆(permeable reactive barrier, PRB)系統處理地下水中之三氯乙烯(TCE)，探討採用多支光纖集束，在不同操作條件下，處理系統應用於模擬土壤箱中，對於 TCE 去除效率之影響。

假設受污染場址之土壤地下水之長、寬、高面積為  $60 \times 15 \times 20$  m(以本模擬系統放大 100 倍之污染場址)，總處理土方估計為  $18000 \text{ m}^3$ ，水力停留時間設定為 2~4 個月(處理期程)，在流經處設置一道透水性反應牆，以最佳操作條件支直徑 14 mm 塑膠光纖進行初步成本估算，反應牆估計需埋入 500 支光纖進行處理，埋入光纖之方法首先鑽出一個約大於 14 mm 直徑之圓洞，假設欲處理深度為 20 m 之受污染土壤地下水，以一條 20 m 長之光纖，在光纖尾端以重物垂放入底部。另一方面，在光纖上端設置 20W LED 搭配聚光系統與散熱系統，實驗器材成本初估結果如表 7 所示，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。假設以每 3 cm 為光纖間隔，設置 500 個點，形成一道反應牆進行處理。實驗器材耗電成本估算如表 8，以本實驗為例，所消耗之電量成本，預估可達到 70% 以上之去除效率，因本模擬實驗是以 3 天水力停留時間進行操作，故若依實際地下水 2~4 個月之水力停留時間來進行處理，將可再進一步提升處理效率。若進一步針對傳統處理技術與本 COFB 反應牆系統進行成本效益評估比較，比較結果如表 9 所示，若將處理土方面積設定為  $18000 \text{ m}^3$ ，本系統在處理期程可以縮短至 2~4 個月，本系統利用地下水流動特性，地下水流動距離一般而言約 0.5~1 m/天，地下水由壓力高處往低處流，故後續選擇本系統反應牆之設置位置也是一關鍵重點，另於處理費用方面，統計過後，可以縮減至 469 元/ $\text{m}^3$ ，與其他傳統處理技術相比都有成本效益上的優勢，若將後續本系統可研發至一組光源導入多支光纖，或將電源模組更新為一對多的模式，並且研究設備維護得宜，LED 相關器材使用壽命長，成本將可再大幅降低。

本處理技術係為第二期模擬現地之開發研究，尚有其他因素如改善覆鍍光纖之表面，進而提高處理效果，將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 7、實驗器材成本

成本效益評估	品項	單價	所需數量	總金額(元)
實驗器材成本	光纖(14 mm)	700 元/1 m	10000 m	7,000,000
	LED 電源模組	350 元/組	500 組	175,000
	20W LED	750 元/個	500 個	375,000
	散熱裝置	900 元/組	500 組	450,000
	TiO <sub>2</sub> 觸媒	1500 元/500 g	5000 g/10 罐	15,000
	總共花費(元)	8,015,000 元		

表 8、實驗器材耗電成本

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

註：NT\$ 4/KWh (台灣電力公司)

註：處理期程預估 2~4 個月，耗電成本部分已最大值 4 個月進行估算

表 9、新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆與傳統地下水處理技術成本  
效益評估比較

	廠址類型	場址面積(m <sup>2</sup> )	污染土方(實際值, m <sup>3</sup> )	處理土方估計(m <sup>3</sup> )	土壤地下水污染物	土壤污染改善工法	總期程(月)	總成本	單位總成本(元/m <sup>3</sup> )
1	工廠	14,096	520	8,952	砷;總石油碳氫化合物/順-1,2-二氯乙烯;三氯乙烯	排土法;客土法, 其他: 翻轉稀釋法	11	6,500,000	726
2	工廠	27,191	N.A.	17,269	鉻;鋅;鎳;1,2-二氯乙烷	地下水抽出處理;現地化學氧化	24	49,900,000	2,890
3	模擬污染場址	-	-	18,000	三氯乙烯	光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆	2~4	8,435,480	469

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

## 第五章 結論與建議

本研究第一階段以 LED 搭配覆膜光纖集束反應牆光降解及光催化去除模擬地下水中之三氯乙烯。使用 POF 作為 COFB，由實驗結果得知，當含 TCE 之模擬地下水流經 COFB 反應牆後，能有效光降解去除水中三氯乙烯，其中使用直徑 14 mm 光纖對於三氯乙烯去除效率較使用其他兩種直徑光纖好，其對於 TCE 去除率可達 59%。而當光纖直徑相同時，使用 7 支 2 mm 光纖、3 支 6 mm 光纖與使用 1 支 14 mm 光纖，對於光降解去除三氯乙烯之效率皆接近 60%。

研究第二階段使用 QOF 作為 COFB，應用於透水性反應牆光降解及光催化地下水三氯乙烯。由研究結果可知，QOF 應用於實驗系統之光降解及光催化效果與第一階段使用 POF 相似。研究使用 2mm 及 14 mm 光纖作為覆膜光纖集束反應牆光降解及光催化去除地下水中 TCE 之效果，其中以使用 14 mm 光纖效果較佳，其對於 TCE 光解及光催化去除率分別可達 59% 及 78%。

本研究以新穎之光催化覆膜光纖集束(COFB)反應牆(permeable reactive barrier, PRB)系統處理地下水中之三氯乙烯(TCE)，探討採用多支光纖集束，在不同操作條件下，處理系統應用於模擬土壤箱中，對於 TCE 去除效率之影響。研究結果發現，光纖直徑會影響光催化去除 TCE 之效率，光纖直徑越大，其光照範圍會隨之增加，進而提升 COFB 反應牆系統去除 TCE 之效果，因此，COFB 對於地下水中 TCE 之處理效果，隨著所使用之光纖直徑增加而提高。此外，本研究亦發現，由於受限於 COFB 光催化反應之長度問題，因此對於地下含水層的污染物處理深度亦須加以做進一步的 COFB 改善。本研究團隊已有提出改良 COFB 光催化效果之構想和計畫，將於後續進行光纖覆膜方法之研究與探討，改良覆膜光纖表面之光觸媒催化效果，進而提升其光催化處理 TCE 之效率。此外，根據本研究專案之實驗結果，COFB 覆膜光纖連續使用 3 天，其對於 TCE 之去除效果均能夠維持不變或稍微提高，因此可以推測光纖集束短期之耐久性應該沒有問題。至於長期之耐久性還有待測試。此外，根據目前土壤箱之實驗結果，設備於實場應用上重點在於光源之採用與光纖集束之介接；至於土壤和地下水環境之限制條件，本研究團隊未來將進行土壤環境因子對本系統處理效果之探討，做更進一步的了解。



## 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.
- Alexander, M.V. and Rosentreter, J.J. (2008) Photocatalytic oxidation of aqueous trichloroethylene using dye sensitized buoyant photocatalyst monitored via micro-headspace solid-phase microextraction gas chromatography/electron capture detection and mass spectrometry. *Microchemical Journal* 88, 38-44.
- 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 TiO<sub>2</sub>-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 HealthStatement 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.
- Choo, K.-H., Chang, D.-I., Park, K.-W. and Kim, M.-H. (2008) Use of an integrated photocatalysis/hollow fiber microfiltration system for the removal of trichloroethylene in water. *Journal of Hazardous Materials* 152, 183-190.
- 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  $\text{TiO}_2$  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 congenitalcardiac malformations and drinking water contaminants. *J Am CollCardiol*16:155 – 64.
- Haapea, P. and Tuhkanen, T. (2006) Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials* 136(2), 244-250.
- Han, J., Liu, Y., Singhal, N., Wang, L., Gao, W., (2012) Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}_2$  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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> ultrafine powders from aqueous TiOCl<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> over Ruthenium dye-sensitized TiO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub>. *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 CO<sub>2</sub> conversion in slurry and monolith photoreactors

- using Pd and Rh-TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>: 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/TiO<sub>2</sub> 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 – TiO<sub>2</sub> catalysts for 4-chlorophenol degradation. *Chemosphere* 105, 152-159.
- Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D.D. and Puma, G.L. (2010) TiO<sub>2</sub> 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<sub>OH,UV</sub> Concept to Characterize and the Model UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.

- Saïllehfaït 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) SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry* 249, 15-20.
- Sonnenfeld N. Volatile Organic Compounds in DrinkingWater 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 TiO<sub>2</sub> 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) CO<sub>2</sub> photoreduction using NiO/InTaO<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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](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。

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烯之研究，**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。