

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

醇類增加有機物揮發  
應用於受柴油污染場址之研究  
期末報告  
(定稿)

主辦單位                   :  行政院環境保護署  
計畫執行單位           : 中原大學／環境工程系  
計畫主持人               : 趙煥平 教授  
計畫執行期間           : 104年11月17日起至  
                                  105年11月16日

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	■研究專案 □模場試驗	
計畫主持人	趙煥平	研究類別	■整治 □評估 □預防 □自訂	
計畫名稱	醇類增加有機物揮發應用於受柴油污染場址之研究			
專案連絡人	吳怡慧	連絡專線	03-2654934	
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. 「專案主持人聲明書」未蓋申請單位大小章。 3. 請依序填寫專案主持人之「專案主持人、協同主持人學經歷與相關研究說明—基本資料」、「延續性計畫」、「其他機關補助之同質性計畫」及「本署委辦計畫」，再填寫協同主持人之「基本資料」、「延續性計畫」、「其他機關補助之同質性計畫」及「本署委辦計畫」，若無請空白。 4. 消耗性器材應將原說明欄位之敘述移至項目名稱欄位例如：氣相層析儀耗材、實驗用玻璃器皿等，並於說明欄位補充說明其用途。 5. 雜項費用請於項目名稱內拆項（如：報告印刷、郵資...等），並於說明欄內說明其用途。 6. 保險費由行政管理費支出，不予編列於雜項內。 7. 本計畫執行期程未逾 12 月 1 日，不予編列年終獎金，保險費應以行政管理費用支用。 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。		1. 已確認未刪除表單，說明與表格未跨頁。 2. 已蓋大小章。 3. 已經填寫完成。 4. 已增加用途說明。 5. 已說明用途。 6. 未編列保險費。 7. 未篇列年終獎金。 8. 未編列差旅費。		

# 「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

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。	9. 已了解規定。
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）。	10. 已了解規定。
技術性審查意見	計畫單位回覆
<b>委員 1</b>	
1. 本計畫延續去年以醇類加入增加高揮發性有機物之研究成果，今年改以揮發較低的柴油組成物為揮發測試對象。	1. 謝謝委員肯定。
2. 建議應先執行「現地試驗」，確認去年之研究成果有現場之應用行性，才值得再進一步測試揮發性較低之柴油污染場址之應用可行性。	2. 上年度計畫選擇部分有機物進行測試，已獲得初步成果，但因石化污染場址污染物種類相當多，如果只能確認部分成效整體的整治工作仍可能失敗，因此本年度規劃揮發性稍低的有機物進行實驗，若能成功則將進行現場模場試驗。
<b>委員 2</b>	
1. 本計畫以醇類加入增加揮發較低的柴油組成物之揮發量，以提高空氣注入法與土壤蒸氣萃取法之處理效率。控制的條件則包含醇類的種類與濃度，計畫結果將以揮發增加比例呈現。	1. 目前規劃為以揮發比例變化討論醇類對柴油類有機物揮發所造成的影響。
2. 主持人曾參與相關計畫，其經驗可勝任本計畫之執行。	2. 謝謝委員肯定。
3. 本計畫方法及理論直接且具可行性及應用性。計畫成果將可減少受有機污染土壤與地下水之復育時程，有效提升空氣注入法與土壤蒸氣萃取法之成效。	3. 謝謝委員肯定。

# 「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

<b>委員 3</b>	
<p>1. 研究假設合理、研究流程適當、研究內容充分。</p> <p>2. 創新性整治技術，延續 103 年計畫，先期研究以高揮發有機物為研究主題，本次以低揮發性柴油為研究對象，二者差異堆研究參數與操作條件的設計？</p>	<p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員肯定，本次以柴油類化合物進行測試最大的挑戰為許多柴油類化合物揮發性較低，因此需重新尋找控制條件，且大部分柴油類化合物水溶解度偏低，將於水中形成 NAPL，因此在實驗過程與先前的研究有較大的差異，所有設定參數必須經由實驗重新檢視，以求得最佳條件。</p>
<b>委員 4</b>	
<p>1. 此為第二年計畫，104 年已證實加入醇類確實可對高揮發性油類在進行 SVE 及 AS 系統之抽除效果，本年將以低揮發性油類為主，具可預期性。</p> <p>2. 研究方法與步驟非常完整，依其過去研究成果與表現，應可完成。</p> <p>3. 建議考量實際污染場址具不同土壤質地，此技術實場之應用性及面臨之問題。</p>	<p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員肯定。本研究最大的期望就是能發展出新的整治技術。</p> <p>3. 在上年度計畫中已針對高與低有機質土壤進行測試，結果發現高有機質土壤對有機物傳輸產生高抑制性，本年度雖然使用不同有機物，但高有機質土壤的影響已可以被預期。此外，由於本年度的測試的化合物較多，一些有機物在高有機質土壤的控制條件須重新測試，受限於時間，因此本年度未將高有機質土壤的影響列入計畫中，若時間許可將對高有機質土壤的影響進行測試。已將上述說明</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

	加入申請書中(請參照第 20 頁 4~7 行)。
<b>委員 5</b>	
<p>1. 前一年度研究成果在實務應用的意義建議與本計畫比對說明。</p> <p>2. 傳統的整治方式的主要限制因子是質傳與優勢流，本計畫對此限制因子是否能有較具體的改善與克服？</p> <p>3. p. 18 的研究流程與前一年度類似，本年度的研究宜先評估前一年度的成果。</p> <p>4. 本計畫的應用是：in situ？On site？Off site？計畫書中宜對“應用“多加說明。“如何實務應用“，是否能克服傳統方法的質傳限制？如何克服？</p>	<p>1. 已增加說明在申請計畫書中。(請參照 18 頁第 5 行至 19 頁第 4 行)</p> <p>2. 此方法可以視為空氣注入法的改良方法，加藥將考慮依照曝氣井的位置加入，藉由曝氣可以增加質量傳送效率。</p> <p>3. 已增加說明在計畫書中。(請參照 16 頁第 29 行至 17 頁第 5 行)</p> <p>4. 目前規劃為 in situ 進行整治，關於實務應用已說明於申請書中。(請參照 16 頁第 19 行至 24 行)</p>
<b>綜合性審查意見</b>	<b>計畫單位回覆</b>

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書    ☒期中報告    ☐修正計畫書    ☐期末報告    審查意見回覆對照表

計畫年度	105年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 自訂		主持人：趙煥平    NO：13
計畫名稱	醇類增加有機物揮發應用於受柴油污染場址之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<b>委員一</b>			
1. 已完成預定之工作項目和目標。 2. 請解釋說明為何添加正戊醇的濃度必須達10 ppm，才能顯著增加正壬烷之揮發量。        3. 後續應能提出在各種土壤性質條件下，增加有機物揮發量所需添加醇類之種類和濃度之建議，並也能有理論之說明和解釋。		1. 謝謝委員肯定。 2. 有機物的揮發量增加，是由於醇類加入形成的共揮發效應，此效應受到添加醇類的性質影響，低水溶解度的醇類能夠產生較明顯的揮發增加效應，濃度較高也能產生較明顯的揮發增加效應，但必須具備的前提是醇類本身仍具有揮發性，若醇類揮發性低則效果仍不明顯，正戊醇在所有選擇測試的醇類中具有較高的水溶解度，因此也需較高濃度才能產生揮發增加效果。 3. 土壤有機質為影響有機污染物揮發之重要因素，計畫所設計之條件中，包含一般性質土壤及高有機質土壤，對揮發增加量之影響，由於目前實驗僅呈現部分數據，未來在期末報告中將加強此方面之說明。	
<b>委員二</b>			
1. 本計畫延續去年以醇類加入增加高揮發性有機物之研究成果，今年改以揮發較低的柴油組成物為揮發測試對象，了解加入醇類後對這些有機物及柴油揮發所產生之影響。目前完成的項目包括土壤基本性質分析、實驗條件測試以及正壬烷加入不同濃		1. 謝謝委員肯定。	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告  
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

<p>度正戊醇所得到的揮發測試結果。</p> <p>2. 主要成果符合計畫書之內容，目前進度並無落後情形。</p> <p>3. 建議針對操作成本進行評估，並和目前使用方法比較。</p> <p>4. 後續需彙整使用時機及使用條件和限制。</p> <p>5. 後續可提出專利之規劃。</p> <p>6. 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污染。</p>	<p>2. 謝謝委員肯定。</p> <p>3. 目前所得數據尚不足夠，期末報告將以研究結果，對成本及其應用性進行討論。</p> <p>4. 前一年期的報告中已確定高揮發有機物可適用此方式，本年度將再測試揮發性較低的有機物是否可行，期末報告將以研究結果，討論使用時機和條件限制。</p> <p>5. 謝謝委員肯定，等成果確定可行後，將進行現場模場試驗，若可行再考慮申請專利。</p> <p>6. 根據104年度本單位的計畫成果，此整治方法除了用於油品類污染物，也適用於含氯有機污染物。</p>
<p><b>委員三</b></p>	
<p>1. 土壤性質不同時的控制參數應如何規劃實驗，特別是土壤物理性質的差異例如孔隙等是否也會造成影響。</p> <p>2. 目前定位為 in situ 的研究，但實驗方法為控制在實驗室經過擾動與加強控制條件情形下試驗，未來如何因污染場址的特性而提出應用期望</p>	<p>1. 謝謝委員建議。此方法設計與傳統的 SVE 加 AS 系統所需的設計條件一樣，只要上述方法可以適用的條件，本研究所提出的方法亦可適用，在文獻中唯一較少的部分為針對高有機質土壤進行討論，因此本研究規劃以兩種不同有機質土壤進行實驗，了解土壤有機質對揮發增加的影響。</p> <p>2. 謝謝委員建議。期末報告將以研究結果，針對實場應用進行討論。</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與模場試驗專案」

☐申請計畫書    ☒期中報告    審查意見回覆對照表  
☐修正計畫書    ☐期末報告

能在期末報告提出應用建議。	
<b>委員四</b>	
1. 已依計畫進度及項目執行。 2. 已完成初步結論、成果自評及後續工作規劃，預期可完成目標。	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。
<b>委員五</b>	
1. 執行現況、流程及方法已說明。 2. 計畫後續執行工作項目已說明。 3. 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。 4. 已有初步成果，初步成果與原計畫目標符合。 5. 至期中報告時，整體研究成果符合預期。 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。 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（例如：圖4.2的實驗設計，以一剛受污染的模擬土壤為測試對象，本研究的成果的解讀即需慎重（即需討論有效性或可及性？））。	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員肯定。 4. 謝謝委員肯定。 5. 謝謝委員肯定。 6. 謝謝委員肯定，期末報告將以研究結果，對實務應用加以討論。 7. 謝謝委員建議。實驗設計主要在地下水中形成 NAPL 的污染物為研究對象，污染物聚集於地下水表面的特性，使得揮發條件近似於純物質，本研究模擬污染物於地下水中的型態，使有機物形成 NAPL 後加入醇類。以目前的實驗成果尚屬可行，因為還有些揮發性較低的有機物尚未進行實驗，完成後可以判斷可能適用之有機物性質，目前判斷基準是以

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告

☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

<p>8. “有效性”(或可及性)建議討論。</p> <p>9. 5.4.1節第6點, ”...有效控制氣流流向...”正是整治的關鍵與難處, 此條件過於理想化。</p>	<p>有機物的物理化學性質為依據, 若受污染時間不同有機物性質改變, 只要能夠分析出有機物之物種, 仍可依照其物理化學性質最為判斷依據。</p> <p>8. 謝謝委員建議。目前結果雖然可行, 但因仍有許多有機物未測試, 期末報告會根據研究結果, 討論此地下水污染整治方案的有效性及可行性。</p> <p>9. 謝謝委員建議。本段文字主要在表達實驗室成功但應用於現場可能產生之問題, 因此未來才需要考慮進行現場模場試驗。</p>
本署審查意見	計畫單位回覆
<p>專案成果績效自評表請更正為105年度計畫徵求書附表3-4之格式。</p>	<p>已修正為105年度表格格式。</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與模場試驗專案」

☐申請計畫書    ☐期中報告  
☐修正計畫書    ☒期末報告    審查意見回覆對照表

計畫年度	105年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 自訂	主持人：趙煥平    NO：13	
計畫名稱	醇類增加有機物揮發應用於受柴油污染場址之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<b>委員一</b>			
1. 研究結果顯示加入醇類確實可使所選擇有機物的揮發效率增加，並可確實改善空氣注入法效率，值得肯定。		1. 謝謝委員肯定。	
<b>委員二</b>			
1. 本研究探討柴油類有機物加入醇類後揮發量增加情形，若雖然效率不如揮發性高且溶解度高之有機物，但仍可呈現揮發效率增加趨勢。在本研究中選擇三種醇類包括正戊醇、正己醇與正庚醇進行實驗，研究結果顯示加入醇類確實可使所選擇有機物的揮發效率增加。 2. 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。 3. 請說明本技術在實場應用時，如何進行設計、規劃。		1. 謝謝委員肯定。  2. 謝謝委員建議，成本分析將於章節 5-5-2 補充討論。 3. 謝謝委員建議，實場應用之設計規劃，於章節 3-6-2 已部分說明，將於章節 5-5-1 補充說明。	
<b>委員三</b>			
1. 期末報告之文獻蒐集多為西元2010年以前，建議多加蒐集與彙整近5年之國內外研究成果，以供研究比較與討論。 2. 本技術利用醇類共同揮發效應，達到受柴油污染場址之有機物去除目的。構想相當明確，是否於實驗規劃中		1. 謝謝委員建議。將補上近年內國內外研究成果於第三章以供比較。  2. 謝謝委員建議，共同揮發效應為建立本研究之基礎概念。第五章所示之數據，說明加入醇類對揮發增加之影	

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書    ☐期中報告  
☐修正計畫書    ☒期末報告    審查意見回覆對照表

<p>評估出共同揮發效應，醇類之貢獻度為何？</p> <p>3. 未來規模放大之實場試驗中，如何應用實驗室之成果，作為操作條件設計之參考？例如揮發率、擴散或反應時間、醇類注入量等。建議宜有先期之規劃與建議。</p>	<p>響，所增加之幅度即為醇類對揮發之貢獻。為了使報告更為完整，已將此部分說明加入報告中，請參閱5-2節。</p> <p>3. 謝謝委員建議，操作條件設計將於章節5-5-1進一步討論。</p>
<p><b>委員四</b></p>	
<p>1. 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。</p> <p>2. 請提出具體建議後續實場應用之規劃。</p>	<p>1. 謝謝委員建議，論文已投稿至 Environmental Science &amp; Technology 期刊。</p> <p>2. 謝謝委員建議，實場應用之設計規劃，於章節3-6-2已部分說明，將於章節5-5-1另外進行討論。</p>
<p><b>委員五</b></p>	
<p>1. 執行現況、流程及方法說明具體。</p> <p>2. 計畫後續執行工作項目及內容已於5.6.2節說明。</p> <p>3. 計畫執行進度與預定進度相符。</p> <p>4. 整體研究成果符合預期。</p> <p>5. 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。</p> <p>6. 研究內容與計畫目的相符。</p> <p>7. 研究成果具體：以論文發表為主。</p> <p>8. 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</p>	<p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員肯定。</p> <p>3. 謝謝委員肯定。</p> <p>4. 謝謝委員肯定。</p> <p>5. 謝謝委員肯定；應用條件將補充討論於章節5-5-1。</p> <p>6. 謝謝委員肯定。</p> <p>7. 謝謝委員肯定。以論文發表為主的原因為所使用的技術除了增加醇類加入外其他皆與 AS 相同，但所使用之理論卻是第一次被提出。</p> <p>8. 謝謝委員建議。報告中所提出的限制是導致復育成效變差的因子，有機</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與模場試驗專案」

☐申請計畫書    ☐期中報告  
☐修正計畫書    ☒期末報告    審查意見回覆對照表

<p>的操作成效受限於「…有機物較難混合均勻…」，但此特性卻是實場必然面臨的現實問題，本技術如何應用或克服？建議具體說明討論。</p> <p>9. 本技術的應用限制條件(5.5.1節的結果仍待進一步的說明)或是適用條件(例如: p. 66所述，本工法適用於高有機質或粒徑較小的情境…等，建議具體量化說明。 有機質的濃度適用範圍？適合的土壤質地？添加量？添加物與污染物質質量比例？…等等)，建議說明討論。</p> <p>10. 本計畫已有具體的研究成果，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>物較難混合均勻源自於有機物本身的性質，使用本方法的優勢為即使有上述狀況仍能維持一定的復育成效，至於本技術之應用，將補充討論於章節5-5-1。</p> <p>9. 謝謝委員建議，本技術之應用限制條件，將補充說明於章節5-5-1。</p> <p>10. 謝謝委員建議，本技術之應用及其限制條件，將補充說明於章節5-5-1。</p>
本署審查意見	計畫單位回覆



## 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"/> 預防 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 自訂						
<b>申請機構系所</b>		中原大學環境工程系						
<b>機構地址</b>		桃園市中壢區中北路200號						
<b>計畫主持人</b>		趙煥平		<b>職等／職稱</b>		教授		
<b>協同主持人</b>		江謝令涵		<b>職等／職稱</b>		助理教授		
<b>專案 名稱</b>	<b>中文</b>	醇類增加有機物揮發應用於受柴油污染場址之研究						
	<b>英文</b>	Volatilization increase through addition of alcohol for removal of diesel fuel in the sites of soil-water contamination						
	<b>關鍵字</b>	醇類、揮發、柴油、空氣注入法						
<b>執行期程</b>		<input checked="" type="checkbox"/> 1年期 <input type="checkbox"/> 2年期 (第____年) <input type="checkbox"/> 3年期 (第____年) 自民國 104 年 11 月 17 日起 至民國 105 年 11 月 16 日止						
<b>計畫主持人</b>		姓名：趙煥平		Email： hpchao@cycu.edu.tw		專線：03-2654914 手機：0955094590		
<b>專任助理</b>		姓名：		Email：		專線： 手機：		
<b>經費 分析 總 表</b>		<b>專 案 預 估 經 費</b>		<b>金 額</b>		<b>編列說明</b>		
		1.	人事費用		384,000		(1~5項相加之50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費		30,000		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用		400,000		(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.	雜支費用		18,800		(1~6項相加之5%為限)	
		6.	行政管理費		83,200		(1~5項相加之10%為限)	
		<b>專案計畫申請總金額</b>			916,000		(多年期計畫請列全程經費)	

專案主持人(簽名及蓋章)：\_\_\_\_\_

日期：\_\_\_\_\_

一、多年期計畫各年度經費分析表

第1年申請經費：

專	案	預	估	經	費	金	額	編	列	說	明
1.					人事費用						(1~5項相加之50%為限)
2.					貴重儀器使用含維護費						(與計畫實驗相關)
3.					消耗性器材與主要費用						(與計畫主體相關)
4.					其它研究相關費用						(差旅與租賃費用)
5.					雜項費用						(1~6項相加之5%為限)
6.					行政管理費						(1~5項相加之10%為限)
申請總金額											

第2年申請經費：

專	案	預	估	經	費	金	額	編	列	說	明
1.					人事費用						(1~5項相加之50%為限)
2.					貴重儀器使用含維護費						(與計畫實驗相關)
3.					消耗性器材與主要費用						(與計畫主體相關)
4.					其它研究相關費用						(差旅與租賃費用)
5.					雜項費用						(1~6項相加之5%為限)
6.					行政管理費						(1~5項相加之10%為限)
申請總金額											

第3年申請經費：

專	案	預	估	經	費	金	額	編	列	說	明
1.					人事費用						(1~5項相加之50%為限)
2.					貴重儀器使用含維護費						(與計畫實驗相關)
3.					消耗性器材與主要費用						(與計畫主體相關)
4.					其它研究相關費用						(差旅與租賃費用)
5.					雜項費用						(1~6項相加之5%為限)
6.					行政管理費						(1~5項相加之10%為限)
申請總金額											



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11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	中原大學環境工程系	計畫主持人	趙煥平
專案名稱	醇類增加有機物揮發應用於受柴油污染場址之研究		
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

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	0					
		(2)研討會論文	0					
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%		
		(2)研討會論文	0					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0					
		(2)研究報告	1	0	1	100%		
	4.專著 (本數)		0					
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0					
		(2)成果發表會	0					
		(3)論壇	0					
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	0						
	(2)技術平台	0						
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	3	3	3	100%		
		(2)博士	0					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0					
		(2)跨機構團隊	0					
		(3)形成研究中心	0					
(4)形成實驗室		0						
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)	0					

(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	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		0					
		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)		0					
(2)品種/系(件數)		0							
C 產學研 合 作	6.促成合作 研究	件數		0					
		金額(仟元)		0					
	7.促成投資	件數		0					
		投資金額 (仟元)		0					
	8.促成取得 業界科專	件數		0					
		業界投資金額 (仟元)		0					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)		0					

(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				
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0				
	5.獲得獎項(件數)		0				
	6.提升能源效率(%)		0				
	7.節能減碳效率(%)		0				
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)	0				

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）

本研究所探討的內容主要為將個人過去所提出之理論，應用於土壤與地下水污染整治復育，在上年度研究成果中已證實醇類加入水中確實明顯增加有機物的揮發量，同時也證明土壤有機質對於有機物在土壤中傳輸所造成的影響，因此在本年度中繼續嘗試柴油類有機物加入醇類後揮發量增加情形，若雖然效率不如揮發性高且溶解度高之有機物，但仍可呈現揮發效率增加趨勢。

過去有些學者曾提出加入界面活性劑於地下水中在使用空氣注入法時可能增加有機物揮發速率，但僅將此結果歸因於界面活性劑導致表面張力改變，這些所提出的理由並非真正的影響因子，因有機物在界面活性劑溶液且無風的條件下揮發速率將呈現減少，若以所提出之表面損失揮發模式則可合理解釋上述結果，因此本計畫若能得到預期成果，除更新前述文獻所提出的觀念可以獲得學術上的成就外，所提出的方法亦可考慮進行現地模場試驗，當可克服現地問題後即可發展成為新的整治技術，目前若要增加有機物在地下水中的揮發速率，只能以增加曝氣量的角度著手，受限於現場條件，曝氣量不可能無限增加，有機物的揮發因此受到限制，在此所提出的方法可克服上述缺點使整治復育的時程加快，有效節省人力與時間之耗費，因此本研究除了學術價值外，亦兼具相當高的應用價值。

## 中文摘要

空氣注入法與土壤蒸氣萃取法均為土壤地下水受到有機物污染時常見的處理方法，但可惜的是受限於有機物的揮發速率，常需要花費許多時間才能達到整治目標，若能有效增加有機物之揮發量，則能提高空氣注入法與土壤蒸氣萃取法之處理效率，本計畫延續去年以醇類加入增加高揮發性有機物之研究成果，今年改以揮發較低的柴油組成物為揮發測試對象，研究可分成兩部分，一部分以柴油組成中個別有機物進行揮發測試，了解加入醇類後對這些有機物揮發所產生之影響，第二部分為直接以柴油樣品進行測試，評估加入醇類後揮發量增加比例。

在本研究中選擇三種醇類包括正戊醇、正己醇與正庚醇進行實驗，醇類濃度目前設定為 2、6、10ppm 三種濃度，個別測試揮發的化合物包括 C9~C14 的烷類，另一部分則直接以市售柴油進行測試，實驗時間依據有機物的性質設定為 3 小時至 63 小時不等，揮發出的有機物以商用吸附管吸收，再以二硫化碳萃取後注入氣相層析儀分析揮發出的質量，再與未加入醇類時進行比較。

研究結果顯示加入醇類確實可使所選擇有機物的揮發效率增加，但由於柴油組成之污染物具低水解度在設定條件下已形成非水相液體(NAPL)，因此揮發量增加的比例大部分低於兩倍，且由於形成 NAPL 有機物較難混合均勻，因此實驗將產生較大的偏差，當以未加入土壤、加入一般有機質的蘆竹土與加入高有機質的彰化土進行比較，土壤有機質仍會對有機物在土壤中的傳輸產生抑制，但抑制效果不如高揮發性有機物明顯，在揮發增加比例變化趨勢方面，由於污染物已呈現 NAPL 形式，因此無法完全呈現穩定的趨勢，整體而言加入醇類仍可視為改善空氣注入法效率的方法之一。

關鍵字: 醇類、揮發、柴油、空氣注入法



## Abstract

Air sparging (AS) and soil vapor extraction (SVE) are widely used to remediate contaminated soil and groundwater for the contamination of organic compounds. When the target contaminants are low volatile organic compounds, it would be a very long schedule to finish the remediation process. If a method was developed to enhance volatilization of organic compounds, it would improve the removal efficiency of organic contaminant. This study continued the previous project and, diesel fuel with the lower volatility was selected to examine the increase in volatilization of organic compounds by adding alcohol to groundwater. The volatilization experiment in this study was divided into two parts, including individual organic compounds and diesel fuel sample. The increase in volatile amount was evaluated as presence of alcohols in the soil-water system.

These alcohols need the properties of relatively lower water solubilities and higher volatility. Three kinds of alcohols *n*-pentanol, *n*-hexanol and *n*-heptanol were selected to carry out the experiments. The target organic compounds including C9~C14 alkane and diesel fuel was used to examine the result. The concentrations of alcohols with 2, 6, and 10ppm were added in the solution mixing with a target organic compound. The released VOCs were adsorbed by using a commercial adsorption tube. CS<sub>2</sub> was used to extract the target organic compound. Furthermore, the extractive solution was injected in GC to analyze the volatile amount of target organic compound. The changes in volatile amounts of organic compounds in alcohol solution were examined.

The obtained result including the presence of alcohols could enhance the volatile amounts of test organic contaminants. However, the target organic compounds have formed NAPL caused the lower efficiency in volatilization enhancement. Some of potential bias was ascribed to poor uniform mixing under NAPL condition. Although soil organic matter could reduce transport of organic contaminants in soil, the reduced amounts for the low volatile organic compounds are far lower than those for the high volatile organic compounds. It is difficult to quantify the change in volatile amounts of target organic contaminants under the NAPL condition. The developed method can be used to improve the efficiency of AS in the further. °

Keywords: Alcohol, volatilization, diesel fuel, air sparging





# 目錄

目錄	I
圖目錄	III
表目錄	IV
第 1 章 前言	1
1-1 研究緣起	1
1-2 研究內容	2
第 2 章 研究目的	5
第 3 章 文獻探討	7
3-1 純物質揮發	7
3-2 有機物自水中揮發理論	10
3-2-1 攪拌或曝氣對有機物揮發之影響	12
3-2-2 風速對有機物揮發之影響	13
3-3 表面損失揮發模式	16
3-4 有機溶質對有機物揮發之影響	22
3-5 影響空氣注入法之重要因子	26
3-6 現場應用性	29
3-6-1 多重污染物整治評估	29
3-6-2 未來實場應用性	29
第 4 章 研究方法與過程	33
4-1 研究流程	33
4-2 選擇之化合物與儀器	34
4-3 土壤前處理與基本性質分析	38
4-4 有機物揮發測試	40
4-5 估算醇類對有機物揮發效益之影響	43
4-6 工作進度甘特圖	44
第 5 章 結果與討論	45
5-1 土壤之基本性質	45
5-2 柴油組成個別有機物之揮發增加	50

5-3	土壤對於個別有機物揮發之影響 .....	57
5-4	柴油揮發增加 .....	60
5-5	現地整治應用 .....	66
5-5-1	現地整治應用 .....	66
5-5-2	成本效益討論 .....	68
5-6	結論及後續工作規畫 .....	70
5-6-1	結論 .....	70
5-6-2	後續工作規畫 .....	70
參考文獻 .....		71

## 圖目錄

圖 3-1 二層膜理論之示意圖 .....	10
圖 3-2 $\beta$ 值在液相擾流下的變化趨勢 .....	19
圖 3-3 醇類與有機物在交界面混合層 .....	24
圖 4-1 研究流程圖 .....	33
圖 4-2 揮發試驗設計模場 .....	41
圖 5-1 蘆竹土 SEM 20000 倍影像圖 .....	46
圖 5-2 蘆竹土 SEM 50000 倍影像圖 .....	46
圖 5-3 彰化土 SEM 20000 倍影像圖 .....	47
圖 5-4 彰化土 SEM 50000 倍影像圖 .....	47
圖 5-5 桃園蘆竹土 FTIR 性質分析 .....	48
圖 5-6 彰化快官土 FTIR 性質分析 .....	48
圖 5-7 正壬烷於各醇類不同濃度揮發量 .....	51
圖 5-8 正壬烷於各醇類不同濃度揮發增加比例 .....	51
圖 5-9 正己烷揮發增加比例 (趙煥平, 2015) .....	53
圖 5-10 正庚烷揮發增加比例 (趙煥平, 2015) .....	53
圖 5-11 正壬烷增加比例 .....	55
圖 5-12 正癸烷增加比例 .....	55
圖 5-13 正十一烷揮發增加比例 .....	56
圖 5-14 正十二烷揮發增加比例 .....	56
圖 5-15 土壤對正壬烷揮發量之影響 .....	57
圖 5-16 土壤對正癸烷揮發量之影響 .....	58
圖 5-17 土壤對正十一烷揮發量之影響 .....	58
圖 5-18 土壤對正十二烷揮發量之影響 .....	59
圖 5-19 柴油 GC-MS 分析圖 .....	61
圖 5-20 1000 ppmv 柴油 GC 分析及個別有機物比對 .....	62
圖 5-21 柴油加入 10 ppmv 醇類之揮發增加分析圖 .....	64
圖 5-22 柴油加入 10 ppmv 醇類之揮發增加分析圖 .....	65

## 表目錄

表 3-1 在不同風速下 $\beta$ 值的變化趨勢( $\times 10^4$ ) .....	18
表 3-2 SDRL 模式與二層膜模式之比較 .....	20
表 4-1 選擇測試污染物之基本性質 .....	35
表 4-2 所選擇醇類之基本性質 .....	35
表 4-3 有機物揮發測試條件 .....	40
表 5-1 選擇土壤的基本性質 .....	45

## 第1章 前言

### 1-1 研究緣起

有機污染一直是地下水最主要的污染來源，其中加油站污染是常見的污染來源之一，加油站污染主要源自於管線老舊或儲槽腐蝕，特別是台灣地震頻率高，管線鬆脫所造成的污染的機會也相對提高，在另一方面，由於台灣所有加油站之儲油槽皆設置在地下，當加油站的油品外洩時，往往無法得知，直至檢測發現地下水或土壤已受污染時，污染情形可能已相當嚴重。加油站的油品可能有許多種類，但最主要的兩種油品分別為汽油與柴油，一般汽油與柴油在污染整治復育方法上略有些不同，主要原因為汽油大部分由低分子量的有機物組成，其具有較高的揮發性，同時汽油的主要成分為碳數 6~10 的有機物，這些有機物大部分也容易被生物分解，但對柴油而言，屬於較高分子量之有機物，主要成分 10 到 28 個碳原子的鏈烷、環烷或芳香烴，相對於汽油，則柴油屬於較不容易揮發且較難被生物分解的有機物。

目前加油站土壤與地下水受到污染時，空氣注入法(Air sparging, AS)與土壤蒸氣萃取法(soil vapor extraction, SVE)仍為常見的處理方法(Kim 等, 2006; 曹書銘, 2014; Song 等, 2015)，但此方法對於受到汽油污染的場址較具效率，對於受柴油污染的場址其相對處理效率則較差，由於受污染場址可能同時受汽油類化合物與柴油類化合物污染，因此有些受污染場除了使用 AS 與 SVE 去除高揮發性有機物外，同時需增加化學氧化法或抽出處理法對揮發性較低的有機物進行復育程序，化學氧化法雖然可以有效處理地下水中有機污染物，但對於土壤中的污染物則因為無法確認是否與污染物接觸，致使處理效果較差，且加入強化劑進入地下水中，周遭生態或環境均可能受到破壞，如土壤中的物質可能受到氧化產生其他物質，又或是土壤中的微生物可能因強氧化劑加入而死亡；地下水抽出處理法，在過去較常被使用，但由於抽水水量無法有效控制，經常會有抽不到水的狀況，且除非可以找到形成「非水相液體(NAPL, Nonaqueous Liquid Phase)」位置，否則處理效果無法控制，在另一方面，大量抽出地下水將增加處理費用，也是主要的缺點之一，目前使用抽出處理法，除了處理有機物外，另一個重要的目的在控制地下水流動，避免污染物移動出管制範圍外。

在過去使用空氣注入法配合土壤蒸氣萃取法處理受有機物污染場址時，最大的問題是只能針對揮發性較高的有機物進行處理，對於揮發低的有機物相對處理效率較差，這也是受污染加油站一直困擾的問題，因此，如果能夠增加有機物的揮發速率，將可使 AS 與 SVE 更具成效。因為不論是 AS 或 SVE，其處理效率均

受到有機物揮發性影響(Braida 與 Ong, 2000),但除了有機物原本的特性可以決定其揮發速率外,只能靠改變環境條件增加有機物揮發效率,在過去認為可以增加有機物自水中揮發的方法包括:增加溫度、攪拌與風速(Mackay 與 Yeun, 1983; Hsieh 等, 1994; Chao 等, 2000),但上述方法是針對有機物在自然水體與廢水中,若有有機物在土壤與地下水中,增加溫度將使處理成本大幅增加,此方式幾乎無法進行,攪拌將會受到限制,只能改以增加空氣注入法中地下水的曝氣量,但受限於氣體在土壤與地下水中傳輸能力,曝氣量也將受到限制(Tsai, 2007),此外,應用風速增加有機物之揮發量必須在使用土壤蒸氣萃取法時,增加抽氣量才可達到此目的,但受限於土壤性質抽氣量必須限制,因此有機物揮發量也將受到限制(Albergaria 等, 2006)。

在個人過去的研究中,曾針對有機物自水中揮發與純有機物揮發進行過一系列之研究,並發展出表面損失揮發模式(Surface Depletion Rate-limiting, SDRL)(趙, 2003),表面損失揮發模式主要考慮以有機物在氣液交界面的濃度與有機物亨利常數作為評斷有機物自水中揮發速率大小的依據,同時該模式也可以應用於純物質的揮發。在研究過程中發現另一項可以增加有機物揮發速率的方法,即為在水中加入醇類,且加入之醇類必須不能完全溶於水,若加入乙醇與甲醇等醇類,有機物可能對有機物揮發產生抑制,但碳數介於 5~7 之醇類如正戊醇、正己醇與正庚醇則有可能增加有機物之揮發速率,當有機物的水溶解度愈低時,加入醇類後揮發速率增加愈明顯,當有風速或氣流流動時,則更可有效增加有機物揮發速率。基於此原因在去年的研究計畫中,我們嘗試對於高揮發性的有機物包含甲苯、乙苯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯等進行測試,結果發現對於揮發增加量最高可超過 10 倍,於是在今年的計畫中我們考慮對揮發性較低的有機物進行測試,因此將以實際柴油與其組成中所包含之有機物進行測試。此外,目前除個人研究所得成果外,尚未有任何文獻討論醇類對有機物揮發所產生之影響,因此想藉由此研究成果發展出新的整治技術,最後希望有機會進行現地模場測試,若此方法可行將可將此方法商業化。

## 1-2 研究內容

考慮土壤與地下水受到石化類碳氫化合物污染時,空氣注入法(Air Sparging, AS)所應用的理論與一般廢水曝氣的理論接近,土壤蒸氣萃取法(Soil Vapor Extraction, SVE)所考慮的觀念則與純物質在氣流流動下揮發接近,在本計畫中將嘗試將過去所建立的理論應用於土壤與地下水污染整治復育。本研究計畫可以歸納出三項主要主題,其內容如下。

- (1)分析加入醇類後對於柴油中個別組成物揮發之影響。
- (2)以實際柴油進行測試，探討醇類對其揮發增加效益。
- (3)評估加醇類加入受柴油污染場址後，實際應用之可行性。





## 第2章 研究目的

土壤蒸氣萃取法(Soil Vapor Extraction, SVE)主要在不飽和土壤中經由抽氣使有機物產生揮發作用，因抽氣過程中，有機物表面氣流流動或表面蒸氣壓降低，致使土壤中部份之有機化合物由液相轉移為氣相。此方法所針對的污染物需具有高揮發特性才能得到較佳的去除效率，如果污染物為固體或較大分子量之液體，則去除效率將受到限制，對於具有揮發性或低分子量之石油碳氫化合物等污染物而言，SVE 屬於低成本且有效之土壤現地整治技術，但 SVE 法對於地下水中有機物揮發處理效果較差，因此，SVE 經常配合空氣注入法(Air Sparging, AS)並用，以去除地下水中有機污染物，同樣地，有機物需具有高揮發性才能獲得良好的去除效率。但如果仔細討論有機物的揮發性，SVE 與 AS 所認定的有機物揮發性並非完全相同，有機物在土壤中大部分以純物質或非溶解態存在，在評估有機物揮發性時，必須以有機物在特定溫度下的飽和蒸汽壓做為評定依據。當使用 AS 去除地下水中有機物時，若有機物溶解於地下水中，因為增加了有機物與水之親和力，則判定揮發性的方法將以亨利常數(Henry's Law Constant)作為判定依據。AS 處理法對於溶解於水中的有機物有去除效率，若是形成 LNAPL (Nonaqueous phase liquid)則需視所形成的化合物為 DNAPL (Dense nonaqueous phase liquid)或是 LNAPL (Light nonaqueous phase liquid)，形成 DNAPL 時有機物沈降在地下水之下層，除非明顯造成 DNAPL 物質擾動，否則曝氣對於形成 DNAPL 化合物的揮發量無法有效增加。

在過去個人曾對有機物揮發進行一系列之研究，研究過程中發現當有高碳數醇類在溶液中時，將可增加其他有機物的揮發速率，此研究成果在其他領域並不具備實用性，但若是可以應用於土壤與地下水整治復育，則可發展出新的整治技術，在上年度計畫中曾針對高揮發性有機物進行測試，已獲得相當重要之成果，在本年度希望繼續針對揮發性較低的物質進行測試。在本研究中選擇柴油類碳氫化合物，因此有機物形成 LNAPL 的機會較高，當有機物形成 LNAPL 則可以得到相對較高的揮發量。由於柴油中大部分為低水溶解度之物質，非常容易在地下水中形成 LNAPL，因此在實驗過程中將考慮溶解與非溶解相並存。在另一方面，由於柴油類化合物大部分為低水溶解度有機物，若加入醇類後可以獲得相對較高的揮發量，將可解決以往受柴油污染場址無法使用 AS 與 SVE 有效去除污染物的問題，同時可節省操作步驟，不需要 SVE 及 AS 與其他處理步驟一同執行，同時本研究為新發展的整治方法為來考嘗試應用於實際受污染場址。

有機物在土壤中揮發與在地下水中揮發有明顯的差異，但過去很少學者曾針

對此問題進行討論，純有機物的揮發速率主要受到其飽和蒸汽壓影響，蒸氣壓愈高揮發的速度愈快，但有機物在地下水中則是以亨利常數為依據，高亨利常數有機物可能會有較高的揮發速率，但並不是所有有機物皆依循此原則，還須檢視分子擴散的狀況。除此之外，大部分 SVE 與 AS 程序需考慮影響半徑、曝氣量或抽氣量，卻很少考慮氣流流動的方向，但氣流流動方向卻是決定揮發速率的重要因子，或者說因為許多復育工程的設計者並不十分清楚揮發的理論，以致事倍功半。目前的觀念中認為要提升有機物的揮發量除了有機物本身性質的限制外，增加曝氣量與增加抽氣量為目前已知的方法，但受限於現場狀況，對於顆粒較小的土壤無法使用高曝氣量或抽氣量，因此復育的效果與時程均會受到影響，若是能有另一種可以增加有機物揮發量的方法，將使 AS 與 SVE 操作更具效率，本研究計畫即以此觀點規劃實驗進行測試，希望能夠發展出新的復育技術，突破現有技術的限制。此外，再過去的一些研究中也曾發現加界面活性劑於地下水中可以增加空氣注入法有機物揮發速率(Kim 等, 2006; 王天野, 2011; Juyoung 等, 2015; Kim 等, 2016)，但卻無法合理解釋此現象，經本研究後可澄清上述結果，發展出新的整治方法。

## 第3章 文獻探討

### 3-1 純物質揮發

在受到石化污染物所污染的土壤與地下水場址，需視污染物性質決定可能的整治方式，當大量油品洩漏造成地下水污染時，油品在地下水中可能以兩種形式存在，一種為溶解於地下水中，另一種為形成不溶相，也就所謂的 NAPL 形式，由於柴油類化合物相對分子料較汽油高，因此在溶解度方面一般也較汽油類化合物低，相對形成 NAPL 的機率較高，當有機物質以 NAPL 性質存在，其比重將成為重要影響因子，比重較重的含氯有機溶劑形成 NAPL 後將沉積於液面下方，其揮發以溶解相的揮發為主，若是石化產業污染，當形成 NAPL 後，由於化合物的比重比水輕，有機物將聚集於氣液交界面，因此有機物的揮發將以純物質的揮發為主(Chao 等，2006)，此時當氣流由液面上方通過時，有機物的揮發量呈現高度增加，即使只有 0.2m/s 的風速流過液面上方，揮發量與靜止無風的條件比較也可增加超過 10 倍以上(Chao，2009a)。

基於前述理由，在此先討論純物質的揮發特性，對於純有機物質揮發很難在文獻中找到適當的估算方法，其中之一的理由是環境條件無法適當控制，如有風的條件下，必須量測液面正上方的風速才能夠表示風速之影響，在另一面，由於有機物揮發後將使液體的溫度降低，降低溫度後將使有機物的揮發量改變，且對於高揮發性物質溫度變化十分明顯，因此導致無法有效預測純物質的揮發量，但唯一可以確定的是純有機物揮發與其飽和蒸汽壓有密切的關係，可用一個簡單的方程式表示如下

$$R = K (P - P_i) \quad (3-1)$$

其中 R 表示有機物質質量流率( $\text{g/m}^2\text{-min}$ )，K 為常數( $\text{g/m}^2\text{-min-kpa}$ )，P 為有機物在特定溫度下的飽和蒸汽壓(kpa)， $P_i$  目前有有機物在氣相中的蒸氣壓(kpa)，若是在一般開放表面， $P_i$  可以忽略不計，因此方程式(3-1)可以轉換成

$$R = K P \quad (3-2)$$

但上述方程式最大問題為 K 如何求得，且 K 應為隨環境條件改變的常數，於是許多學者考慮以經驗方程式表示上述結果。Mackay 與 Matsugu 曾以無因次參數表示有機物揮發量，Gmehling 則嘗試以相同無因次量導出新的模式稱為 BAU 模式。美國 EPA 也歸納 Mackay 與 Matsugu 方程式提出新模式。Jayjock 與 Hawkins(1993)提出一個較簡單的模式，此模式也參考 EPA 模式，並對 Mackay 與 Matsugu 及 EPA 的模式做較詳細的說明。Olsen 等(1992)提出 SUBTEC 模式作為

有害化學物質的風險評估參考，這顯示此模式已經有部份成功應用的範例。由上述的研究中我們可以將常用估算純物質揮發之模式列出如下。

Gray

$$R_{ii} = 21.7 D_{LAir}^{1.9} (100 D_{L,Air}^{-1} \nu W)^{0.625 (D_{L,Air} \nu)^{0.5} L^{-0.11}} \sqrt{\frac{P}{P - P_{ii}}} \frac{P_{ii}}{RT} \quad (3-3)$$

Mackay 與 Matsugu

$$R_{ii} = 4.82 \times 10^3 D_{LAir}^{0.67} \nu^{0.67} V^{0.78} L_D^{-0.11} \frac{P_{ii}}{RT} \quad (3-4)$$

BAU

$$R_{ii} = 1.11 \times 10^2 D_{LAir}^{0.19} \nu^{0.15} V^{0.96} L^{0.04} \frac{P_{ii}}{RT} \quad (3-5)$$

EPA

$$R_{ii} = 2.5 \times 10^3 V^{0.78} \left( \frac{M_w}{M_i} \right)^{1.3} \frac{P_{ii}}{RT} \quad (3-6)$$

其中  $R$  為有機物單位時間之揮發量， $P$  為有機物在各定溫度下之飽和蒸氣壓， $V$  為空氣流速， $L$  為表面長度， $\nu$  為動黏滯度， $D$  為擴散係數  $M_i$  為有機物分子量， $M_w$  為水之分子量。

但使用經驗式最大的問題點為僅適用某些狀況，如果條件或環境更換，則必須建立新的經驗式，且由上述方程式中液可以發現估算有機物揮發的參數過多，如擴散係數並非每一種物質的擴散係數均可輕易獲得，因此即使可以用上述方法估算有機物的揮發量，仍需經過複雜的計算程序。

至於其他討論純有機物揮發模式中，Mackay 與 Paterson (1991) 在估算有機物揮發量時，曾考慮將有機物在液相與氣相中逸壓(fugacity)的觀念併入二層膜方程式中，但此觀念並未普遍被採用。Stiver 與 Mackay (1984)則採用類似方程式 2-18 之方式，以質量傳送方程式量化有機物由桶槽溢出時的揮發量，但對於純物質在定溫下的揮發速率一般仍認為氣相中的擾流是最主要的影響因子，對無法將風速併入模式的方法，基本上並無法有效估算出純有機物的揮發量。在後續討論終將以表面損失揮發模式作為估算有機物揮發量的依據，所提出的模式將針對純物質的揮發建立較精確的揮發模式，並可將此觀念延伸應用於有機物自水中揮

發，除了改變過去只能以經驗式估算有機物揮發量的困境外，重點是不需要經過複雜的參數即可得到準確的結果。

### 3-2 有機物自水中揮發理論

因為有機物自地下水中揮發與在一般自然水體或廢水中揮發狀況接近，因此以有機物自水中揮發理論討論有機物自地下水中揮發特性。在過去經常以二層膜理論(two-film theory) 來估算化合物自水中之揮發量，或解釋有機物在水中之揮發行為，其假設氣、液相的交界面位置有液膜(liquid film)及氣膜(gas film)二層膜存在，且膜的厚度非常薄，當物質自水中揮發時需先擴散經過液膜至氣膜後，再由氣膜揮發至大氣，由於有機物在液相中濃度與液相交界面間有濃度差，因此有機物將藉由濃度差擴散至界面，其假設如圖 3-1(Liss and Slater, 1974)。

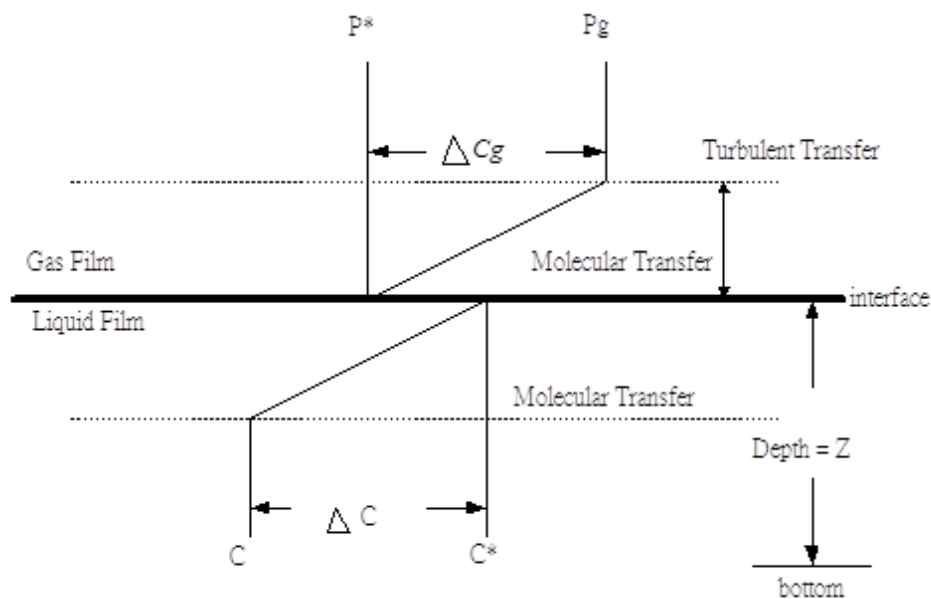


圖 3-1 二層膜理論之示意圖

由上述理論推導結果，有機物自水中的揮發量將以方程式(3-7)表示

$$N = K_{OL} (C - P_g/H) \quad (3-7)$$

其中  $N$  為單位時間單位面積有機物之揮發量( $\text{mole/hr-m}^2$ )， $K_{OL}$  為整體的質傳係數( $\text{m/hr}$ )， $C$  為有機物在溶液中之濃度( $\text{mole/m}^3$ )， $C^*$  為有機物在液相交界面之濃度( $\text{mole/m}^3$ )， $P_g$  為有機物在大氣中之分壓( $\text{kpa}$ )， $P^*$  為有機物在氣液交界面中氣相分壓( $\text{kpa}$ )， $H$  為亨利常數( $\text{kpa-m}^3/\text{mole}$ )。由於在環境中如廢水或自然水體時，經常所處的情況為開放表面，此時有機物在大氣中的蒸氣壓趨近於 0，因此  $(P_g/H)$  可以忽略不計，方程式(3-7)可轉變成(Smith 等，1980)

$$N = K_{OL} C \quad (3-8)$$

其中  $K_{OL}$  又可成為液相質傳係數  $k_L$  與氣相質傳係數  $k_g$  的組合如方程式 3-9

$$\frac{1}{K_{OL}} = \frac{1}{k_L} + \frac{RT}{Hk_g} \quad (3-9)$$

方程式 3-9 中  $K_{OL}$  為整體的質傳係數 (cm/min or m/hr),  $k_L$  為液膜質傳係數 (cm/min or m/hr),  $k_g$  為氣膜質傳係數 (cm/min or m/hr),  $R$  為氣體常數 (J/mole-K),  $T$  為絕對溫度 (K),  $H$  為亨利常數 (kpa-m<sup>3</sup>/mole)。

上述方法僅能說明有機物的揮發行為並無法直接估算有機物的揮發量，因此有學者發展一參考化合物的方式估算有機物之揮發速率，其中高亨利常數的有機物將直接以  $O_2$  做為參考化合物，利用水體再曝氣速率評估有機物揮發速與水體再曝氣速率之比值，因為水體再曝氣速率可以由文獻中獲得，若兩者比值可得知，則可估算出有機物在此條件下之揮發速率 (Smith 等, 1979)，但上述方法僅可針對高揮發性有機物，對於低揮發性有機物並不適用，Rathbun 與 Tai (1982, 1984, 1986, 1987) 針對在氣、液相擾流的條件進行一系列的研究，大致上可以得到以下結論：

(1) 液膜參考物質之方程式可寫成：

$$k_{LORG} = \Phi k_{LREF} \quad (3-10)$$

其中， $k_{LORG}$  為有機物在液膜的傳送係數， $k_{LREF}$  為參考物質在液膜的傳送係數， $\Phi$  為參考物質參數，它與水相中的混合程度，即液相擾流強度無關。一般以氧做為參考物質，主要是因為氧在自然水中的再曝氣可由文獻中得到，因此  $k_{LREF}$  變成氧的再曝氣速率係數。

(2) 氣膜參考物質之方程式可寫成：

$$k_{gORG} = \Psi k_{gREF} \quad (3-11)$$

$k_{gORG}$  為有機物在氣膜的傳送係數， $k_{gREF}$  為水在液膜的傳送係數， $\Psi$  為參考物質參數，它與氣相中的混合程度無關。混合程度可以用風速加以定義，其中水被用為參考物質，其主要原因亦是水體的揮發速率可以由文獻中獲得。同時 Rathbun (1990) 曾以上述參考化合物分子量及  $V_b$  (沸點時的體積) 比例估算傳送係數並與實測值做比較，發現以  $V_b$  值比例估算液相傳送係數  $k_L$  要較以分子量準確度高，但在氣相傳送係數  $k_g$  卻缺乏相關數據。這些方法不論是由理論推導或經驗式估算，在某些情況下可以概估有機物的揮發速率，但困難應用於地下水中有機物的揮發，除非先能獲得地下水中  $O_2$  的再曝氣率，一般大氣中的  $O_2$  濃度穩定，因此可以估算再曝氣率，地下水上方由於受到土壤的影響，無法確定是否能維持

穩定的濃度，因此無壓此方式估算。

上述方法雖然能夠說明有機物自水中揮發至氣相之行為，但因原先的二層膜理論只考慮有機物在自然水體中排放，此時水體的性質變化不大，即使有污染物也是以較低濃度之形式存在，因此傳統二層膜理論無法解釋環境因子對有機物揮發之影響，特別是有機物自廢水中排放時，此時有機物與溶液間的作用力及有機物彼此間的作用力皆可能會對有機物的排放產生影響。此外，風速與溶液攪拌強度也可能影響有機物揮發量，在文獻中曾經有許多學者對攪拌與風速對有機物的影響進行研究。

### 3-2-1 攪拌或曝氣對有機物揮發之影響

不論是攪拌或是曝氣均為提供能量給含有有機物之溶液，可以簡單以液相擾流一詞統稱兩者所造成的影響，若是用於一般廢水處理場，機械攪拌與曝氣兩種狀況均可能發生，當用於地下水污染復育時，一般均以曝氣做為增加有機物揮發量之方法。由於有機物自地下水中揮發與在一般水體中的揮發行為接近，只是多了土壤所造成的干擾，因此在一般水體包括自然水體與廢水中的理論也可以應用於有機物自地下水中揮發。曝氣對於有機物自水中揮發的影響，大部分是以有機物的亨利常數值作為優先判斷依據，如 Munz 與 Roberts (1989)、Hsieh 等學者 (1994) 與 Zytner 等學者 (1997)，在研究報告指出高亨利常數化合物往往有較高的揮發速率，Chao (2009b) 也曾提出高亨利常數化合物容易受到液相擾流影響，當有機物具有低亨利常數時(如無因次  $H < 10^{-5}$ ) 此時化合物揮發速率變化則對液相擾流無明顯反應，在石化污染場址中常見的酚即屬於此類化合物。在 Peng 等 (1995) 的報告中曾指出高亨利常數化合物在液相擾流條件下的傳送速率將為亨利常數、擾流強度與擴散係數三者之函數，依照 Chao (2009b) 所提出的觀念，如果亨利常數相差十分明顯，大部分高亨利常數的化合物具有較高的揮發速率，但若同為高亨利常數之有機污染物，分子量的大小為決定有機物揮發速率最重要的因子。

一般認為有機物的傳送係數  $K_{OL}$  值是溶液擾流強度之函數，但如何定義擾流強度卻是一個相當重要的問題，在一般自然水體中由於大部分不具備攪拌或曝氣條件，因此難以對液相擾流強度做準確的定義，若考慮一般廢水處理時之擾流強度定義方式可以分成下列四種，包括  $Q_G / Q_L$  (氣液流量比) 或  $Q_G / V_L$  (氣體流量與液體體積比)， $P/V$  (power/ volume)，雷諾數 (Re)，以及  $G$  (velocity gradient) 值。 $Q_G / Q_L$  或  $Q_G / V_L$  只能用在鼓風機或沈水式曝氣曝氣系統，如 Matter-Müller 等學者 (1981) 曾以  $Q_G / Q_L$  表示擾流強度，並藉由此參數評估 VOCs 在曝氣系統中之揮發特性。另外對於機械攪拌，以  $P/V$  值說明擾流強度是較為廣泛之設計方



法，此種表示方法在估算有機物揮發時最為常見，這種方法同時亦可被應用在曝氣系統，如 Roberts 與 Dändliker(1983)曾以機械與曝氣攪拌同時進行的條件下，並以此方法表示擾流強度，同時提出在  $P/V$   $0.8\sim 320\text{ W/m}^3$  的條件下揮發性有機物的  $k_G/k_L$  值約為 25，此外，Roberts 等學者(1984)在模擬表面曝氣與氣泡曝氣對溶液 VOCs 去除時也是以此種方式表示擾流強度。對於  $Q_G/V_L$  而言，Hsieh 等學者(1993,1994)在估算揮發與半揮發性有機物在曝氣系統中之排放率，也曾以  $Q_G/V_L$  值作為擾流強度標準討論化合物傳送係數值在不同  $Q_G/V_L$  之變化特性。Dewulf 等學者(1998)在考慮依機械攪拌提高擾流強度時，曾以  $Re$  作為擾流強度標準，並以此推算高亨利常數化合物之傳送係數，但 Dewulf 等當初以此作  $Re$  為擾流強度標準主要原因是為了設計一個標準反應槽，在機械攪拌的程序中廢水處理廠以  $G$  值為擾流設計強度反而較為常見，Peng 等(1995) 與 Lee 等(2004a) 均曾以此解釋擾流強度與揮發速率間之關係。若考慮空氣注入法地下水中的擾流強度時，前述的估算參數大部分不適合使用，因為無法以機械攪拌，又無法知道地下水體積，但有學者提出可以考慮依空氣注入法之注入壓力作為液相擾流強度依據(Hu 等, 2011)。

除上述內容外，也有許多研究將有機物的亨利常數直接併入揮發模式中，如 Chiou 等(1980)對揮發的研究中直接將亨利常數併入揮發方程式中，又如在 Melcer (1994)估算廢水場中揮發量模式所作的回顧中，幾乎所有的模式都將亨利常數視為參數，整體而言，當水中攪拌力愈強時，對高亨利常數的揮發速率影響愈大，若將此觀念用於整治復育地下水中有機物，則可認為空氣注入法之曝氣流量愈大，對高亨利常數有機物的揮發速率增加將愈明顯。上述研究雖然大致與一般現況符合，但細節的地方卻仍有一些差異，亨利常數確實是判斷有機物揮發的重要參數，對於低揮發性物質的亨利常數經常與有機物自水中揮發速率成正比例關係，但對於高揮發性的有機物，分子量或者擴散係數將成為重要的影響因子，亨利常數的影響反而降低(Chao, 2009a)，也就是說高揮發性或高亨利常數有機物，分子擴散才是影響揮發的主要因子，在考慮地下水有機污染整治時，必須將此觀念列入考慮。

### 3-2-2 風速對有機物揮發之影響

在過去考慮風速對有機物揮發之影響主要在於自然水體，因為同時考慮在河川中有機物揮發速率，因此除了風速外也將考慮水流速度，在另一方面，文獻中雖然有學者進行討論風速對有機物揮發之影響，但由於對於風速無法有效控制，因此僅顯示出經驗方程式，並未深入研究原因，如 Southworth (1979)研究亨利常數介於  $10^{-3}\sim 10^{-5}\text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mole}$  間之多環類芳香族碳氫化合物 (PAHs)，求出受風速影響的氣液相質傳係數估算方式如下

$$k_g = 1137.5(V_{wind} + V_{curr})\sqrt{18/M} \text{ cm/hr} \quad (3-12)$$

在風速  $V_{wind} < 1.9 \text{ m/s}$

$$k_l = 23.51\left(\frac{V_{curr}^{0.969}}{Z^{0.673}}\right)\sqrt{32/M} \text{ cm/hr} \quad (3-13)$$

在風速  $1.9 < V_{wind} < 5.0 \text{ m/s}$

$$k_l = 23.51\left(\frac{V_{curr}^{0.969}}{Z^{0.673}}\right)\sqrt{32/Me^{0.526(V_{wind}^{-1.9})}} \text{ cm/hr} \quad (3-14)$$

其中  $V_{curr}$  為水流動速度， $Z$  為水深。

其結果認為除風速外以分子量的影響較為顯著，對亨利常數很接近的 PAH 由自然水體中揮發時，溶液性質與溶質溶解度的影響並不顯著；Mackay 與 Yuen 於 1983 年研究溶液自然揮發之交互作用時，認為風速對揮發的影響，可將揮發速率視為風速與分子性質的函數；Rathbun 與 Tai (1987) 曾針對在氣、液相擾流的條件進行一系列的研究，其結果認為低揮發的有機物揮發速率較困難被預測，必須分別使用氧與水兩種參考化合物推估液相質傳係數  $k_L$  與氣相質傳係數  $k_g$  後，才能夠預測其揮發速率。為了克服風速無法準確控制的缺點，在個人研究過程中，發展出一套系統可以有效控制液面上方風速(Lee 等，2004a; Chao 等，2005a)，藉由有效控制風速的方式發展出風速與有機物揮發速率間的關係如下(Chao, 2009a)

$$K_{OL} = \frac{aW_s}{b + W_s} + cW_s \quad (3-15)$$

其中  $K_{OL}$  為先前所提到的質傳係數， $W_s$  為風速(m/s)， $a$ 、 $b$ 、 $c$  為特性參數，它們受到有機物亨利常數與分子量影響，其中亨利常數是最主要的影響因子。當低風速時，有機物的揮發速率傾向方程式(3-15)之等式右方第一項，當風速逐漸增加後  $K_{OL}$  與風速關係將呈現線性增加，結果中也顯示低 H 化合物在水體中受風速影響其揮發速率增加將比高 H 的化合物明顯，若有機物為純物質而非在水溶液中，揮發量將遠超過有機物在水溶液中之揮發量(Chao 等，2006)，且縱向氣流流動對揮發速率增加有限，橫向氣流流動可使有機物揮發速率明顯增加。依照上述觀念，對於地下水中或土壤中之有機物污染物以 SVE 抽氣時應以使氣流能夠橫向流過污染物為主，除此之外，依據個人過去研究經驗，若在土壤中的有機物以非溶解態或純物質形式存在，僅需微量風速(如  $0.2\text{m/s}$ )，即可使有機物的揮發

速率增加 10 倍以上，因此以 SVE 抽氣去除有機污染物必須考慮的要點為氣流是否通過污染物上方，而非只考慮將抽出管線設置在污染物上方。

### 3-3 表面損失揮發模式

表面損是揮發模式(surface-depletion- rate-limiting, SDRL)是趙(2003)所提出，主要為針對有機物自水中揮發提出進一步的解釋，在過去使用二層膜理論解釋有機物自水中揮發，雖然基本觀念並無問題，但卻無法有效估算有機物的揮發量，同時二層膜理論也無法解釋環境因子對有機物揮發之影響，並須經過其他方式修正才能夠解釋，在過去對於有機物揮發的影響因子進行討論時，習慣將有機物揮發速率改變歸咎於氣膜或液膜厚度之變化，如攪拌增加有機物揮發速率被認為是液膜距離縮短，風速增加有機物揮發速率則認為是氣膜距離縮短，但以此方式解釋環境因子對有機物揮發影響，會遭遇許多無法解釋的問題(Chao 等, 2005a)。為此，在個人所屬團隊在先一系列相關研究中，曾希望努力釐清上述現象發生原因，最後提出結論為有機物自水中之揮發速率主要受到液相氣液交界面濃度之影響，而在本計畫中希望將此觀念應用於土壤與地下水污染整治復育。

在過去個人所屬團隊曾建立表面損失揮發模式，表面損失速率模式的概念源自於氣體動力學，以下將簡略的介紹氣體動力學理論。首先分子在 Z 方向的移動速率( $v$ )可表示成：

$$v = n \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^\infty v_z e^{-mv_z^2/kT} dv_z \quad (3-16)$$

其中  $n$  為分子濃度(mg/L)， $M$  為分子量(g/mole)， $k$  為波茲曼常數， $T$  為絕對溫度(K)，上式經推導後可得到下列方程式：

$$v = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (3-17)$$

將上述方程式經由理想氣體方程式(3-18)轉換，方程式(3-17)可將  $v$  轉換成(3-19)

$$PV = nRT = NkT \quad (3-18)$$

$$v = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (3-19)$$

$R$  為氣體常數 ( $Kpa \cdot m^3/mol \cdot K$ )，因此在單位時間內通過單位面積之分子質量  $w$  可以寫成

$$w = v M / N_A \quad (3-20)$$

對理想氣體而言， $P = nRT/N_A$  代入上式可以得到(3-21)式

$$P = w \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (3-21)$$

$w$  表示真空條件下單位時間碰撞單位面積之分子質量 ( $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ )， $N_A$  為亞佛加厥數， $P$  的單位為  $\text{Pa}$  ( $\text{N/m}^2$ )，上述方程式為 Knudsen 提出作為測定化合物蒸汽壓的方法。方程式 3-21 經過轉換可成下式：

$$w = \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} P \quad (3-22)$$

上述觀點是以純物質在真空下的揮發狀況為依據，應用於一般大氣環境中，純物質揮發可以將方程式(3-22)轉變成

$$N = \beta \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} P \quad (3-23)$$

其中  $N$  為在大氣環境下，單位時間與單位面積有機物的排放量， $R$ 、 $T$ 、 $M$  分別為氣體常數、絕對溫度、有機物分子量， $P$  則為有機物在指定溫度下的飽和蒸汽壓，特別的地方為增加無因次參數  $\beta$ ，因原先的假設為在真空條件下，當移至大氣環境中空氣分子會對有機物的排放造成阻礙，因此  $\beta$  是一個遠小於 1 的參數，只有在真空條件下才等於 1， $\beta$  為大氣壓力與風速之函數，在無氣液擾流的條件下， $\beta$  值對所有有機物皆為接近  $1.98 \times 10^{-5}$  之常數，當風速增加可能造成  $\beta$  值明顯增加。

若有機物自水溶液中排放之大氣，方程式 3-23 中的  $P$  可轉換成亨利常數  $H$  與有機物在溶液中濃度  $C$  的乘積，另外因為純物質在液體與交界面並無濃度差，但有機物自溶液中揮發則有濃度差存在，因此另增加一個濃度差比值參數  $\alpha$ ，方程式 3-11 可轉換成

$$N = \alpha \beta \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} HC = K_{OL} C \quad (3-24)$$

$$\alpha = C^*/C$$

其中  $N$  為單位面積的質量流率， $K_{OL}$  為有機物在溶液中的質量傳送係數，同樣地， $\beta$  在指定的環境條件下對大部分的有機物均為常數(Lee 等, 2004)， $R$  為氣體常數， $T$  為絕對溫度， $M$  為有機物之分子量， $H$  為有機物之亨利常數， $\alpha$  (無因次)表示有機物在液相交界面濃度  $C^*$  與溶液中濃度  $C$  之比值，純物質揮發時  $\alpha = 1$ 。當有機物自水中揮發時，有機物在溶液中的濃度  $C$  比有機物在液相交界面的濃度  $C^*$  高，因此有機物可以藉由擴散由液體逸散至大氣中，有機物在液相交

面與液體濃度比值與有機物的亨利常數有關，高亨利常數的化合物具有較低的濃度比值，當有機物亨利常數值(無因次)低於  $10^{-4}$  時，兩者濃度比值趨近於 1。

在一般自然水體中  $\alpha \leq 1$ 。在溶液靜止的條件下， $\alpha$  將與有機物亨利常數成反比例關係，也就是亨利常數愈高則所獲得之  $\alpha$  值將愈低，低亨利常數之有機物  $\alpha$  值可能介於 0.8~1.0，而高亨利常數化合物的  $\alpha$  值在溶液未攪拌的情況下將小於 0.1，如苯、甲苯等高亨利常數化合物之  $\alpha$  值大約小於 0.05。雖然低亨利常數有機物在交界面的濃度較高，但由於對於水的親和力較強，因此不易自水中揮發。當溶液在攪拌或曝氣狀態下， $\alpha$  值將增加，因此有機物在水中之揮發量也隨之增加，由於高亨利常數有機物  $\alpha$  值可增加的比例較大，在曝氣或攪拌下有機物揮發速率增加較明顯，相反地，在有風速的條件下，在液相交界面的有機物將被風帶離界面，由於低亨利常數有機物在交界面的濃度或者說  $\alpha$  值較高，因此揮發速率增加較快。這種以界面濃度變化為判斷揮發速率之模式，我們將其稱之為表面損失揮發模式。SDRL 模式觀念也可以應用於純物質揮發，當上述觀念若應用於 SVE 或 AS 等方法中，要準確估算有機物的揮發量並不容易，主要原因在於實際上流過地下水或土壤中有機物的風速無法準確預測，曝氣逸散出的有機物也可能受到土壤阻礙使揮發量估算產生偏差，但經由上述 SDRL 模式的觀念，仍可衍伸出另一種可以增加有機物揮發量之方法。

在方程式 3-24 中， $\beta$  在固定風速下、固定大氣環境與固定攪拌轉速下對所有有機物皆為常數，換言之， $\beta$  值只受到環境條件影響，而  $\alpha$  值則同時受到環境條件與化合物之特性影響，由於  $\beta$  值是由純物質揮發所測出，因此  $\beta$  值隨環境之變化也與純物質接近，當有微量風速存在時， $\beta$  值可能明顯增加 10 倍以上，風速持續增加後， $\beta$  值也將隨風速呈線性增加，但在液相攪拌的條件下， $\beta$  值僅呈現微量增加，表 3-1 為經 9 種純物質揮發測試所得到在不同風速下的  $\beta$  值(趙，2003)

表 3-1 在不同風速下  $\beta$  值的變化趨勢(x104)

風速(m/s)	0	0.2	0.5	0.8	1.0	2.0	4.0	6.0
平均	0.198	2.08	2.68	3.51	4.10	5.28	8.41	10.81
標準偏差	0.01	0.14	0.21	0.12	0.10	0.19	0.48	0.82
T test 95%	0.01	0.114	0.161	0.091	0.077	0.148	0.375	0.647

由表 3-1 中的結果顯示  $\beta$  值受風速的影響十分明顯，也就是說當物質以純物

質狀態或接近純物質狀態下，風速將導致揮發量明顯增加，應用於土壤與地下水污染整治，形成 LNAPL 或材留在土壤中的有機物質，受到風速影響時將使揮發量大幅增加。若進一步考慮液相攪拌的條件下  $\beta$  值的變化趨勢，圖 3-2 則同樣以 9 種純有機物，經不同的液相攪拌強度下  $\beta$  值的變化(趙，2003)。

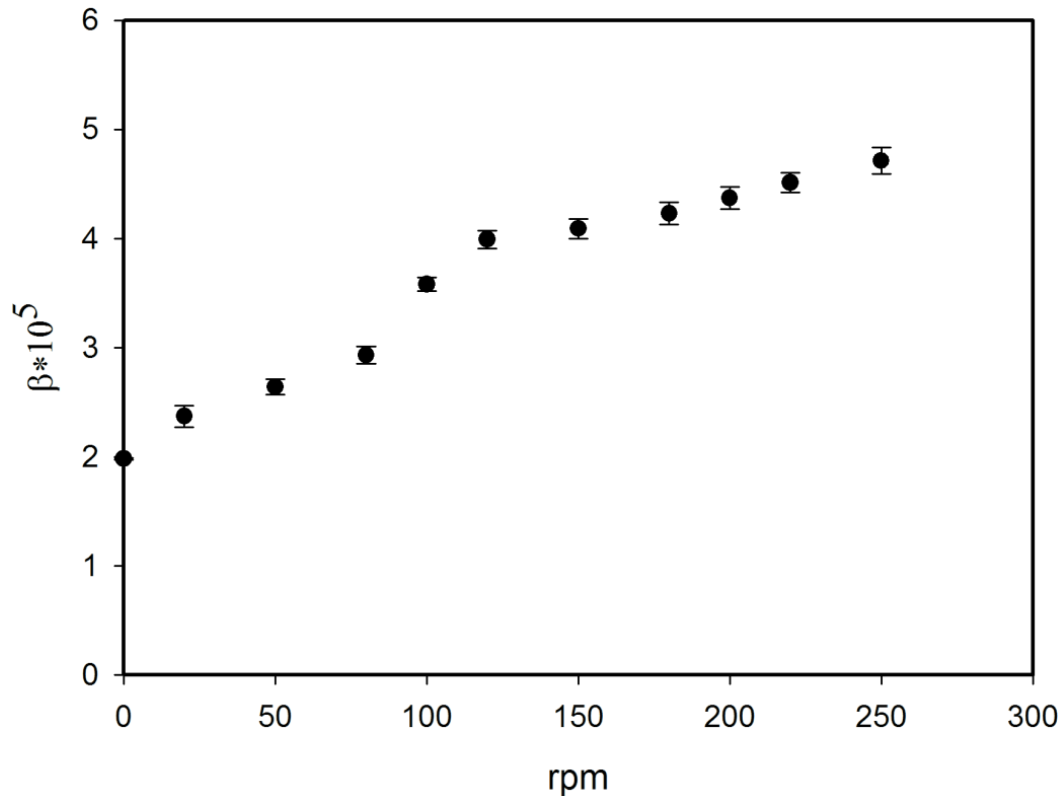


圖 3-2  $\beta$  值在液相擾流下的變化趨勢

依照圖 3-1 的結果顯示液相攪拌轉速(rpm)由 0 增加至 250rpm， $\beta$  值僅微幅由  $1.98 \times 10^{-5}$  增加至  $4.71 \times 10^{-5}$ ，增加不到 3 倍與風速增加相去甚遠，換言之，若有機物在地下水中形成 LNAPL 用曝氣使其揮發量增加的速度十分緩慢，但若能有效控制氣流流動方向，則有機物揮發速率可明顯增加。

表面損失揮發模式與傳統以二層模理論解釋有機物揮發有些明顯不同，二層模理論不會考慮到氣液交界面所產生之變化，對於環境條件所造成的揮發速率改變皆以膜的厚度變化加以解釋，但對於一些可能累積在交界面進而影響揮發的物質無法合理解釋，在本計畫中所提出以醇類加入溶液中對揮發所造成影響及無法以傳統二層模理論解釋。對於 SDRL 模式與傳統二層膜模式之差異，我們將其整理如表 3-2。

表 3-2 SDRL 模式與二層膜模式之比較

	二層膜模式	表面損失揮發模式
揮發機制	擴散及氣液相阻抗	交界面濃度與物化性質
估算揮發	適用高 H 物質，低 H 物質 需分別求出 $k_L$ 及 $k_g$	高 H 物質需求出 $\alpha$ 之關係 式，低 H 物質適用
溶質之影響	無法合理解釋	可依 H 變化解釋
氣相條件影響	解釋不完全	可合理解釋
純物質揮發	由雙膜變成單膜	$\alpha=1$ ，以 P 取代 HC
參考化合物	O <sub>2</sub>	性質接近的化合物

事實上二層膜理論的  $k_g$  與  $k_L$  值或  $K_{OL}$  值可以成為  $\alpha$  與  $\beta$  值函數，方程式 3-9 可以用下式表示

$$K_{OL} = (k_L k_g H) / (k_L + k_g H) \quad (3-25)$$

對於高亨利常數化合物  $Hk_g \gg k_L$ ，因此整體質傳系數  $K_{OL}$  大約等於  $k_L$ ，相反地，當  $Hk_g \ll k_L$ ，時代表溶質具有低揮發性，此時整體質傳系數  $K_{OL}$  約等於  $k_g H$ ，依照表面損失揮發模式(方程式 3-24)， $K_{OL}$  是  $\alpha$  與  $\beta$  與  $H$  函數，經由單位轉換可得

$$K_{OL} = \alpha \beta \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} H \quad (3-26)$$

因此可得高亨利常數有機物其液相質傳係數與  $\alpha$  與  $\beta$  與  $H$  間的關係

$$k_L = \alpha \beta \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} H \quad (3-27)$$

但另外一個重點可以獲得  $k_g$  與其他參數之關係

$$k_g = \beta \left[ \frac{RT}{2\pi M} \right]^{1/2} \quad (3-28)$$

在過去並無法直接估算出  $k_g$  與  $k_L$  值，只能藉由參考化合物估算，但藉由表



面損失揮發模式，可以直接計算出有機物的  $k_g$  與  $k_L$  值。

同樣地，可以推導出  $\alpha$  與其他參數間的關係如下

$$\alpha = \frac{k_L}{k_L + k_g H} \quad (3-29)$$

整體質傳係數則可表示為

$$K_{OL} = \alpha k_g H \quad (3-30)$$

如此不論是高亨利常數或是低亨利常數有機物皆可利用此方式計算出揮發速率。

因為有機物有部分存在於液體交界面，且造成高亨利常數有機物揮發量無法提高的原因為在交界面的濃度過低，一般高亨利常數有機物的  $\alpha$  值將小於 0.05(Lee 等 2004)，如果能夠改變有機物在交界面的濃度則可改變有機物的揮發速率，在個人過去研究的過程中卻發現一個奇特的現象，即當水中有部分醇類存在且液面上方有風吹過的條件下，將導致有機物的揮發速率會比無醇類存在時明顯增加，甚至在風速與攪拌並存時，相對較高分子量的揮發性有機物(如甲苯)在醇類溶液中之揮發速率將超過較低分子量的揮發性有機物(如苯)高，此結果與一般認為高亨利常數物質揮發速率主要由分子量決定的原則不同，且已明顯違背傳統對揮發觀念的認知，在經過文獻搜尋與仔細思考後，發現若以 SDRL 模式解釋此結果則可獲得合理之解釋，在本研究中希望能夠將 SDRL 模式之觀念應用於復育受有機物污染的土壤或地下水，則可能增加有機物揮發量並進一步減少復育時間。

### 3-4 有機溶質對有機物揮發之影響

在過去的研究中曾討論高揮發性或者說高亨利常數物質彼此間的揮發干擾，其結果發現並不存在揮發干擾作用(Chao 等，2005a)，主要因為高亨利常數物質在交界面的濃度較低，彼此不易干擾。至於醇類對於有機物揮發之影響，在過去幾乎未在文獻中被討論，在此無法引敘太多的相關文獻，在少數曾被提出討論的文獻為蕭(2011)所發表的論文，其內容對於醇類堆於有機物對於揮發的影響進行分類，甲醇、乙醇與丙醇等完全溶解於水的醇類加入溶液中，將溶液整體的極性降低，有利於疏水性有機物存在於水中，因此加入溶液後會對疏水性有機物揮發產生抑制作用，但如戊醇、己醇、庚醇與辛醇加入水中，由於仍屬於水性有機物且並非百分之百溶解於水中，加入後對於疏水性有機物將產生揮發增加作用。但對於界面活性劑存在對有機物揮發之影響則有許多研究討論此結果(Smith 等，1980; Chao 等，2000；Lee 等，2004b；Chao 等，2008)，基本上當界面活性劑存在於溶液中，將對有機物的揮發作用產生抑制，但抑制作用產生的機制則不同研究中將提出不同的看法。

界面活性劑的特點為其同時具有親水基與疏水基，在水溶液形成單體時會聚集於氣液交界面，此時疏水基朝向氣相，親水基朝向液相，通常有界面活性劑存在時，會導致有機物的揮發速率降低，特別是低水溶解度有機物，揮發速率降低更為明顯，在 Smith 等(1980)的研究中認為界面活性劑將聚集於交界面，形成二層模以外的第三層，對於有機物自界面活性劑溶液中揮發可以將質傳係數修正如下

$$K_s = \alpha \sqrt{RT / 2\pi M} \quad (3-31)$$

其中  $K_s$  為含界面活性劑溶液有機物之質傳係數， $\alpha$  為分子濃縮於表面的分率； $R$  為氣體常數， $T$  為溫度  $K$ ， $M$  為分子量，其觀念認為界面活性劑將在交界面阻擋有機物揮發，因此有機物至氣液交界面濃度將比無界面活性劑時濃度高，此觀念已與表面損失揮發模式的觀念接近。

在進一步的研究中對於界面活性劑抑制有機物揮發的機制可分為兩方面，一為增溶(solubility enhancement)作用，另一為表面阻滯(interface hindrance)作用(Chao 等, 2008)。界面活性劑可增加有機物的水溶解度，也相對地增加有機物對溶液的親和力，此時可減少有機物的揮發量，但這部分機制要發生的前提是有機物必須具備低水溶解度，實驗過程中曾以不同水溶解度有機物的揮發速率進行比較，發現需要水溶解度小於 10mg/L 之有機物，才有可能藉增溶作用液至有機物揮發；另一部分則是因界面活性劑在水溶液中會優先將其疏水基朝向氣、液交界面，在溶液中的分子需至濃度達到一定程度後才聚集成微胞(Micelle)，聚集在交

界面的界面活性劑能夠與累積在界面的有機物形成一”Microlayer”混合層，雖然界面活性劑在氣液相交界面能提供較疏水的環境，可吸引低水溶解度的有機物至氣液交界面，且此時可導致有機物與界面活性劑混合使有機物在交界面濃度增加，但卻因為界面活性劑本身揮發性非常低，使聚集於交界面的有機物揮發受到界面活性劑阻滯，而無法使揮發至大氣有機物量增加，此部分所導出的觀點與先前 Smith 等(1980)所提出的觀點接近，只是 Smith 等並未考慮增溶效應所造成的影響。

前述研究大部分是在靜止的條件下進行，因此只須考慮界面活性劑與有機物間的作用機制，但是當增加風速與攪拌後所得的結果可能會產生變化，Chao 等(2005b)研究中溶液中加入高分子聚合物(polymer)且在攪拌的條件下分析有機物揮發速率變化情形，其結果發現當溶液在攪拌狀態下，所加入溶質對有機物揮發抑制將明顯減少，認為攪拌所提供的能量克服溶質對有機物揮發的阻礙力量因而導致此結果。對於在風速條件下，由於主要影響發生在氣液交界面，因此若界面活性劑可以吸引疏水性有機物聚集於氣液交界面，則在風速的條件下可能將聚集在氣液交界面的有機物帶離溶液，因而增加有機物揮發量。為了證實此觀點，Chao(2012)曾對此進行研究，其結果發現並非完全如預期，部分的有機物在界面活性劑溶液且有風的條件下揮發速率呈現增加，但部分呈現抑制作用，例如在界面活性劑溶液中但無風狀態下，原本  $\alpha$ -endosulfan 的揮發速率較 heptachlor epoxide 低，但在高界面活性劑濃度與高風速下， $\alpha$ -endosulfan 的揮發速率可能超過 heptachlor epoxide，因為上述兩種農藥皆屬於低亨利常數有機物，理論上在方程式(3-24)估算出化合物的  $\alpha$  值應該小於但接近 1.0，實際上經估算後兩種農藥  $\alpha$  值竟然可以超過 1，再加上風速將交界面有機物帶離溶液，因此造成上述結果。由上述結果可以推論在某些條件下同時具有風速與界面活性劑確實有可能增加有機物揮發量。除了界面活性劑外，在過去也曾研究溶解性大分子有機物對高揮發性有機物揮發之影響，其結果也發現大分子有機物對苯、甲苯、乙苯與二甲基苯的揮發速率會產生抑制作用(Chao 等，2000)，所選擇的大分子有機物具備高水解度與低揮發性，其主要性質屬於蛋白質，因此也具備多種不同官能基，這些有機溶質在溶液中，除了可增加有機物在溶液中的溶解度外，也有可能聚集於氣液交界面阻擋其他有機物揮發。

醇類與界面活性劑雖然有許多不相同的特性，但兩者間也有許多相同的特性，一些界面活性劑也經常以醇類為合成原料。醇類與界面活性均具備親水基與疏水基，醇類的親水基一般為 OH 官能基，疏水基則為長鏈碳氫化合物，但不如界面活性劑多元化，當疏水性略高的醇類加入水中則可能產生與界面活性劑聚集於交界面相同的特性，此時，低水溶解度的有機物一樣可能被吸引至氣液交界

面，但若是完全溶於水中的醇類，如甲醇、乙醇及丙醇等，在溶液中均可能會增加有機物的水溶解度，也因為完全溶於水，反而增加有機物與水溶液間之親和力，因此被認為加入可使有機物的揮發速率降低，但戊醇、己醇、庚醇與辛醇等物質由於無法完全溶於水，則可能吸引有機物一起聚集於界面形成 Microlayer 混合層，如圖 3-3 所示。除此之外，目前並未有證據證明醇類在水中可形成微胞，若不會形成微胞則不可能對有機物產生明顯的增溶效應，因此也不會明顯抑制有機物的揮發速率。

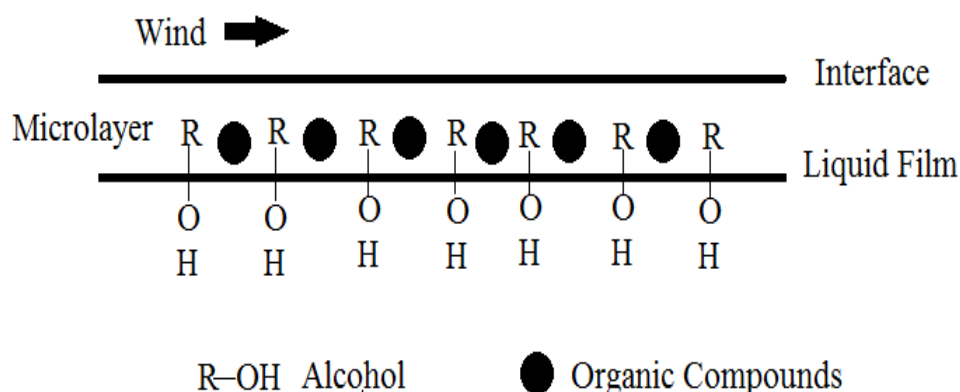


圖 3-3 醇類與有機物在交界面混合層

依照以往的經驗使用甲醇、乙醇與丙醇等完全溶解的醇類，並無法增加有機物的揮發速率，且可能對揮發造成抑制，選擇碳數過高的醇類，本身揮發性太低，除了無法溶解於水中外，其結果也可能類似界面活性劑，累積在表面反而可能造成揮發阻滯，因此必須選擇較低碳數且無法完全溶解的醇類，其與界面活性劑最大的不同點為仍具有相當的揮發性，被吸引至交界面的有機物將與醇類一同揮發，此現象稱之為共同揮發作用(covolatilization)，此時有機物的揮發速率則可能因此而增加，特別針對溶解度較低的化合物，被吸引至交界面的量將愈多，此外，這些醇類不像完全溶解於水中的甲醇、乙醇、丙醇，加入後將改變溶液的極性，使有機物的溶解度增加，因此對有機物揮發並不存在抑制效應，若有風自液面上方吹過再配合曝氣，則有機物揮發速率增加將非常明顯。

在過去有些學者研究加入界面活性劑進入地下水中，對使用空氣注入法有機物揮發之影響，研究的結果大致為加入界面活性劑可增加有機物的揮發量(Burns 等, 2001; Juyoung 等, 2015)，但卻無法有效解釋此行為如 Burns 與 Zhang (2001)

研究使用空氣注入法時，氣泡的性質對於空氣注入法之影響，將氣泡大小分布狀況視為參數，同時提出在曝氣時加入微量界面活性劑，界面活性劑將附著於氣泡上，導致有機物去除效率增加。又如 Juyoung (2015)提出加入界面活性劑進入地下水後，可能增加或減少空氣注入法所影響區域中有機物的揮發效率，需視加入界面活性劑對於水中黏滯度所產生之影響。若高黏滯度位置環繞污染區則可使有機物揮發效率增加，當降低表面張力時也可以使有機物揮發效率增加。但不論是界面活性劑附著於氣泡上，或是改變地下水之表面張力，均無法有效解釋有機物揮發量增加的原因，因為將有機物加入含界面活性劑溶液中，只要氣相擾動屬於靜止狀態(無風狀態)，有機物的揮發已被正式受到抑制，因此降低地下水表面張力對揮發所造成的影響無法在這些研究中確認，至於界面活性劑吸附於曝氣氣泡的問題，若在無風的條件下，造成有機物揮發速率降低的機率較高，也無法符合前述結果，因此改以界面活性劑吸引有機物至氣液交界面，再由風將有機物帶離液面為較合理之解釋。使用 AS 一般會配合 SVE 一同處理有機物，在 SVE 操作過程將導致液面上方氣流流動，此狀況可視為風吹過液面上方，因此能夠造成有機物揮發量增加，在本研究中所提出的觀點，可以釐清目前依些學者研究所發現的現象，這些現象因缺乏實際的理論基礎無法獲得正確的解釋，在本研究中則可針對上述現象提出合理解釋。

雖然依照過去的研究成果推論加入醇類可能增加有機物在地下水中揮發量，但增加有機物在地下水中可能同時與土壤接觸，土壤的性質如有機質含量與孔隙度也可能影響有機物揮發，是否可以獲得預期結果，需要經過實驗才能夠證明。在先前的實驗中已大致證明高揮發性有機物可以符合增加揮發量的要求，但揮發性較低且分子量較高的碳氫化合物將有較嚴苛的挑戰，因為雖然低水溶解度的有機物揮發增加量會更加明顯，但由於高分子量的化合物本身揮發速率較低，因此加入醇類是否為可行的方法仍需要藉由實驗證明，在本計畫中，將延續先前的研究成果，以正戊醇、正己醇、正庚醇等醇類加入水中，模擬這些醇類存在時對地下水中有機污染物揮發量之影響，同時也挑選柴油中可能醇在的化合物進行個別測試，也考慮以市售柴油進行整體性測試，除了可以了解醇類溶液對柴油中個別成分揮發可能產生之影響，也可評估整體的結果，最後希望可以藉由本研究所得之成果，發展出未來新的整治復育技術，未來可藉此增加有機物揮發速率，解決目前使用 SVE 與 AS 的缺點，並可縮短整治復育的時程。

### 3-5 影響空氣注入法之重要因子

通常 AS 會配合 SVE 一同進行整治，純粹以 AS 的角度而言，其影響因子與有機物自水中揮發的影響因子一致，有機物必須具備一定的揮發性才適合使用，Semer 與 Reddy (1998)曾討論使用空氣注入法去除地下水中 VOCs 的效率認為依照其他報告中的結果證明去除效率可達 98%，空氣注入法對於有機物的去除機制與揮發的機制近似，也就是說揮發是空氣注入法中最主要的影響因子其他如土壤性質、空氣流率也都會影響空氣注入法的去除效率，依照揮發的觀念較為適當的有機物亨利常數(無因次)必須大於  $10^{-3}$  較為適合使用 AS 程序自地下水去除，當亨利常數低於  $10^{-4}$  時其揮發速度可能小於水，使用 AS 則幾乎無法達到去除效果。除此之外，Braida 與 Ong (2001) 在實驗室研究土壤與 VOCs 性質對於空氣注入法在氣液交界面對於有機物質質量傳送之影響，其認為對 VOC 之揮發性的影響因子中有機物的亨利常數(Henry's law constants)與在質量傳送區之氣流流動不是最主要的影響因子，反而在氣液交界面的質量傳送扮演重要的角色，當然可以理解的是空氣注入法大部分對高揮發性污染物進行復育，對於高揮發性物質而言，亨利常數對於它們的揮發性並無明顯影響，氣流流動部分則受限於現場條件無法造成明顯影響。

除有機物特性之外，曝氣量也是決定有機物揮發量的重要關鍵，但與一般自然水體或廢水處理不同的是地下水的曝氣量不可能無限增加，受限於土壤性質當曝氣量超過某一程度後再增加曝氣量也無法增加有機物去除效率，一些學者曾研究 AS 曝氣對其復育效率之影響，Adams 與 Reddy (2000)曾研究苯在溶解與過飽和(即形成 NAPL)兩種狀態下，以空氣注入法復育地下水之去除效率，雖然空氣注入量增加可以增加苯的去除效率，但空氣注入量增加至某一程度後，苯的去除效率將不再增加，此觀點與其他學者所提出的觀點近似，此外，其同時也提出在影響半徑內注入空氣，將導致水力傳導係數減少，進一步減少已形成 NAPL 的物質向外擴散，其認為可以利用此方法控制污染物在地下水中的移動。一般曝氣所使用的散氣頭可概分成粗泡與細泡兩種，粗泡散氣頭所產生的氣泡主要用於攪拌地下水加速有機物揮發，細泡散氣頭則是以提供較高的傳氧效率為主，雖然以 AS 進行復育主要希望注入空氣可以使有機物迅速離開地下水，但氣泡的生成可能影響有機物去除效率，Burns 與 Zhang (2001)研究使用空氣注入法時，氣泡的性質對於空氣注入法之影響，將氣泡大小分布狀況視為參數，因此可以得知控制氣泡大小可能影響整體復育效率。對於空氣注入法所需控制的氣體流量並無一定的標準，一般認為土壤性質如顆粒大小與孔洞體積將影響實際控制流量，但實際操作時必須經過長期測試才可獲得正確的控制流量，Hu 等(2010)曾提出不應以氣體流速或流量為控制參數，應以注入空氣壓力為設計參數，計算出理論上空氣注入

法之最大注入空氣壓力，進一步，Hu 等(2010)針對不同大小尺寸之多孔性介質，提出在不同注入空氣壓力下的物理模式，同時討論注入空氣壓力與土壤顆粒影響半徑的大小及形狀所造成之影響，結果發現所量測的最大及最小注入空氣壓力將高於理論注入空氣壓力值，因此理論注入空氣壓力值無法作為設計依據。若考慮一般空氣注入法的空氣注入方式可以分成脈衝式與連續式的注入方式，在過去的研究結果顯示使用脈衝式注入法，所得結果均優於使用連續式注入法，如 Johnson 等 (1999)提出使用脈衝式的復育方式將優於連續式的復育方式，進一步 Yang 等 (2005)討論使用脈衝式空氣注入法對於污染物去除效率，並以實場應用為例進行討論，提出最佳的脈衝曝氣頻率，並且藉由實場實驗結果提出脈衝曝氣與連續曝氣比較約可使碳氫化合物的去除效率增加 1~3 倍，若以本研究的內容進行考慮，由本研究中考慮的重點為加入醇類對於有機物之去除效率，為了方便控制結果，因此以連續式的方式進行曝氣。

除了上述影響因子，土壤性質也被認為是影響有機污染物去除效率的重要因子，土壤性質其實包含範圍十分廣泛，如土壤孔隙大小、土壤均質性與土壤有機質含量皆可能影響 AS 的復育效率。Ji 等(1993)在實驗室中觀察空氣注入法實驗結果，提出空氣通道的形成與土壤是否均質有相當密切之關係，均質的土壤可以提供良好的空氣流動通道，將有效提高復育效率，如 Reddy 與 Adams(2001)研究土壤性質不均勻對於空氣注入法去除碳氫化合物之影響，認為在整治復育前先確定土壤的均質性是一項非常重要的工作，因性質差異可使復育效率相差十倍。此外有效控制氣流流動方向也可以提升復育效率，Johnston 等(2002)研究空氣注入法在現地為砂土與地下水中汽油已形成 NAPL 狀態下之去除效率，提出改進空氣流動方向可以增加 NAPL 去除效率，初始時氣相中有高濃度 VOC 可經 SVE 去除，但經過一定時間後 VOC 的濃度漸趨穩定。使用現場空氣注入法連同土壤蒸氣萃取法是目前復育土壤地下水受 VOC 污染最經濟的方法(Reddy 等, 1995)，目前空氣注入法的設計主要依照經驗，一個有效的空氣注入法必須考慮注入空氣的流動路徑與土壤的孔隙度，並提出有機物揮發主要的影響因子為亨利常數，土壤組成也是重要的影響因子之一，對於高有機質土壤將明顯抑制有機物的揮發。Rogers 與 Ong 在 2000 年研究多孔性介質、空氣流量與空氣通道對苯去除效率之影響，針對已經形成 NAPL 的苯進行測試，發現當多孔性介質的平均粒徑由 0.168 增加至 0.305 mm，且同樣經過 168 小時操作，苯的去除率由 7.5 增加至 16.2%，此結果更進一步證實土壤均質性與氣流流動對於復育的重要性。Tsai (2007)發展一種方法檢視空氣注入法之氣流量或流動路徑與土壤性質之關聯性，同時提出模式藉由改變注入空氣壓力與水流動狀況找尋最適合的空氣流動路徑。也有學者討論在執行空氣注入法時，土壤顆粒大小與氣流分布之關係，Tsai (2008)曾提出在曝氣

的過程中，由於氣流移動同時可能導致土壤顆粒移動，同時因土壤顆粒移動而間接減少空氣注入法之影響半徑。對形成 NAPL 的污染物而言，Waduge 等(2004)針對上述狀況以空氣注入法連同土壤蒸氣萃取法復育提出建議，他們認為不同的污染物將有不同的去除效率，其中主要的控制因子為土壤的均質性與地下水位高度，由於一般天然土壤的均質性受到限制，因此對於形成 NAPL 的污染狀況，要以此方法完全復育的機率非常低。

雖然空氣注入法連同土壤蒸氣萃取法對於石化類有機物的主要去除機制是物理性去除，但由於提供氧氣，因此生物分解也是可能的去除機制之一，可惜的是並無法區分有機物是因為生物分解去除還是空氣注入法去除，因此 Aelion 與 Kirlrtland (2000)以量測  $O_2$  與  $CO_2$  的方法評估可能的生物分解效率，其結果發現因揮發而去除 VOC 的量約為生物分解量的 77 倍，儘管如此生物分解仍可視空氣注入法中為去除 VOC 的機制之一。此研究的結果顯示以 AS 復育受污染場址時，也可以考慮現地微生物與營養源狀況，雖然在 AS 的復育程序下有機物被生物分解的量不是主要的去除機制，但仍有部分有機物可藉由此方法去除，在上年度的研究計畫中，也曾測試加入醇類是否影響有機物被生物分解，其結果顯示所加入的醇類並不會抑制所測試有機物的生物分解性，因而此方法並不會對傳統的程序造成負面影響。



### 3-6 現場應用性

#### 3-6-1 多重污染物整治評估

本研究主要針對高揮發性有機物進行測試，主要原因為 SVE 與 AS 等處理程序對高揮發性有機物有較佳的處理效果，依照前述揮發理論，高亨利常數有機物，由於聚集在氣液交界面的濃度較低，彼此不會產生互相干擾，以苯為例，不論單一化合物在水中或是與甲苯、乙苯等有機物混合，其揮發速率並不會有明顯差距(Chao 等，2005a)，也就是說高亨利常數物質並無揮發干擾問題。但中低亨利常數的物質即可能對有機物揮發產生干擾，加入低揮發性有機物如界面活性劑，如果此物質能夠大量聚集在交界面，雖然會導致疏水性有機物也聚集於交界面，但卻會抑制揮發，此外，一些中等亨利常數物質，如所選擇的醇類，由於其本身具有揮發性，聚集在交界面後，可導致疏水性有機物更多聚集在交界面，在醇類在揮發過程中，將連同這些疏水性有機物一起離開液面，因此能夠增加有機物揮發，這就是前述共同揮發(covolatilization)理論。根據個人過去的研究經驗，加入醇類後可能導致較低水溶解度有機物揮發速率明顯增加，所選擇測試的有機物大部分不具高水溶解，因此可以預期這些有機物在醇類加入後，揮發速率均會隨之增加，唯一差別在於增加量的多寡。

當上述觀念被應用於土壤與地下水整治復育時，高揮發性有機物因為醇類加入，將導致揮發量增加，此結果不論對於各種類型的高揮發性或高亨利常數有機物均可適用，除非有特殊原因使其無法聚集於交界面，因此多種高揮發性有機物在溶液中並不會有任何影響。依照共同揮發之觀念，對於低揮發有機物或低亨利常數有機物也可能適用，在氣流通過交界面時，低亨利常數揮發量增加的倍數應該高於高亨利常數有機物，但因為原本化合物之揮發量低，所以去除效果並不明顯。在石化產業污染場址，污染物分佈的範圍可能相當廣泛，可能同時具有高揮發性與低揮發性污染物，但如前所述，高揮發性污染物預期將可增加揮發量，低揮發性污染物雖然也可能增加揮發量，但因其本身揮發性低，處理效率仍將不顯著。目前測試的柴油類化合物大部分仍具備高亨利常數，雖然部分化合物可能具備低亨利常數，但由於化合物的特性大部分為碳氫化合物，不會大量聚集於氣液交界面，預期不會產生揮發干擾作用，加入醇類後將可增加上述有機物揮發量。

#### 3-6-2 未來實場應用性

本研究主要針對較低揮發性柴油污染物進行測試，原因為在過去 SVE 與 AS 等處理程序對揮發性較低有機物處理效果欠佳，在先前的研究中發現加入醇類確實可以增加高揮發有機物的揮發速率，因此希望再繼續測試揮發性較低的有機物，如果能夠明顯增加揮發速率或揮發量，則考慮將成果應用於實場測試，依照

前述 SDRL 模式之觀念，如果醇類能夠聚集在交界面，可導致疏水性有機物更多聚集在交界面，在醇類揮發過程中，將連同這些疏水性有機物一起離開液面，因此能增加有機物揮發，這就是共同揮發(covolatilization)理論。當上述觀念被應用於土壤與地下水整治復育時，在理論上揮發性高或低的有機物均可因為醇類加入導致揮發量增加，但低揮發性有機物由於其揮發性低，在氣流通過交界面時，雖然其揮發增加效率可能高於高亨利常數有機物，但因為原本化合物之揮發量低，所以去除效果仍可能不明顯。在石化產業污染場址，污染物分佈的範圍可能相當廣泛，可能同時具有高揮發性與低揮發性污染物，其中柴油類之污染物有部分具有較高的揮發性，但也有部分揮發性較低，因此在本研究中選擇柴油類污染物進行測試，再由其中分析那些污染物可以有效增加揮發效率，最終再評估應用於石化污染場址之可行性。

所有的研究成果必須能夠應於實際操作才具有價值，目前土壤地下水石化污染場址如加油站，大部分以 SVE 與 AS 作為整治技術，此方法除了可以藉由揮發將污染物去除，也可提供氧氣增加污染物分解效率；在過去計畫的研究成果中發現，醇類對這些石化類有機物生物分解並不會造成明顯干擾，因此在本研究中不再針對此議題進行討論。但處理程序為 SVE 與 AS 時，必須考慮如何將醇類加入受污染場址中，一種方式設為考慮設置注入井將醇類藉由注入井加入，注入井設置的位置可以配合 AS 程序位置設置，但增加設置注入井可能會增加設置費用，也可考慮由 AS 空氣注入口改裝，將醇類溶液加入地下水，加入後經由曝氣經由將使加入醇類擴散與混合均勻，過去所有加藥整治的最大問題均為加入藥劑是否能與污染物接觸，由空氣曝氣井的位置加入，可以藉由曝氣增加醇類向外移動的機會，增加醇類向外的質傳效率，也同時增加醇類與污染物的接觸機會。除此之外，部分受污染場址除了使用 SVE 與 AS 處理程序外，也會考慮以抽出處理方式控制地下水中污染物擴散，當被抽出的地下水需要再注入地下水層時，在此過程可以加入醇類，以增加處理效率，同時為避免所加入的醇類造成二次污染，也考慮所加入的醇類無法完全溶於水而造成困擾，因此設定醇類添加濃度在 10ppm 以下，在實場操作時能可視狀況調整。

上年度的研究計畫中，我們針對包括甲苯、乙苯、正己烷、正庚烷、1,1,2-三氯乙烷及四氯乙烯等六種有機物進行研究，除正己烷與正庚烷水溶解度較低外，其餘皆屬於高亨利常數與相對高水溶解度的有機物，在研究的過程中我們以完全溶解的有機物進行測試，在實際受污染現場，有時有機物將以 NAPL 的形式存在，但如前所述，除含氯有機溶劑外，形成 LNAPL 的有機物，揮發量將遠比未形成 NAPL 的狀態下高，因為在我們的認定中，有機物的揮發是以氣液交界面的濃度為主。當本研究使用柴油組成之有機物進行測試，由於測試有機物的水溶

解度較低，大部分情況屬於 LNAPL，此狀況與實場操作較為接近，當加入醇類使有機物的揮發效率增加，即代表此方法可以適用於大部分高亨利常數但仍具有揮發性的有機物，對於受石化污染場址應可縮短整治復育時程。

SVE 與 AS 等程序經常被用於土壤與地下水整治復育，但受限於污染物揮發速率，許多污染物無法以此種方式去除，本研究提出另一個可以考慮的去除污染物方法，如前所述，理論上，加入醇類也可增加低揮發性物質的揮發速率，但在實場操作時氣流是否與污染物接觸是決定有機物揮發量的關鍵(Kim 等，2015)。在另一方面，因為需要添加藥品至地下水中，所以將會遇到與所有添加藥品處理程序同樣的問題，即所加入藥品是否能與污染物接觸，這部分需靠現場狀況進行調整，無法直接藉由實驗室評估，如注入井之設置位置，醇類的注入方式，皆與污染場址現況與處理程序操作方式有關，未來若應用於實場仍須依照現場狀況調整加藥方式。雖然加入醇類可能增加操作成本，但加入低濃度醇類不易造成二次污染，且所加入的醇類可以被生物分解，只要能夠有效與污染物接觸，即使對低亨利常數物質的揮發增加量較低，至少不會抑制有機物揮發，未來仍具有發展之潛力。



## 第4章 研究方法與過程

### 4-1 研究流程

本研究以討論醇類加入地下水中是否能增加有機物的揮發效率為主軸，在先前研究中已證實對高揮發性有機物可以具有提升揮發效率之成果，在本研究中則選擇揮發性較低柴油與其組成物進行實驗，所有的實驗皆控制在室溫 25°C 的條件下進行，整體研究流程可歸納如圖 4-1 所示。

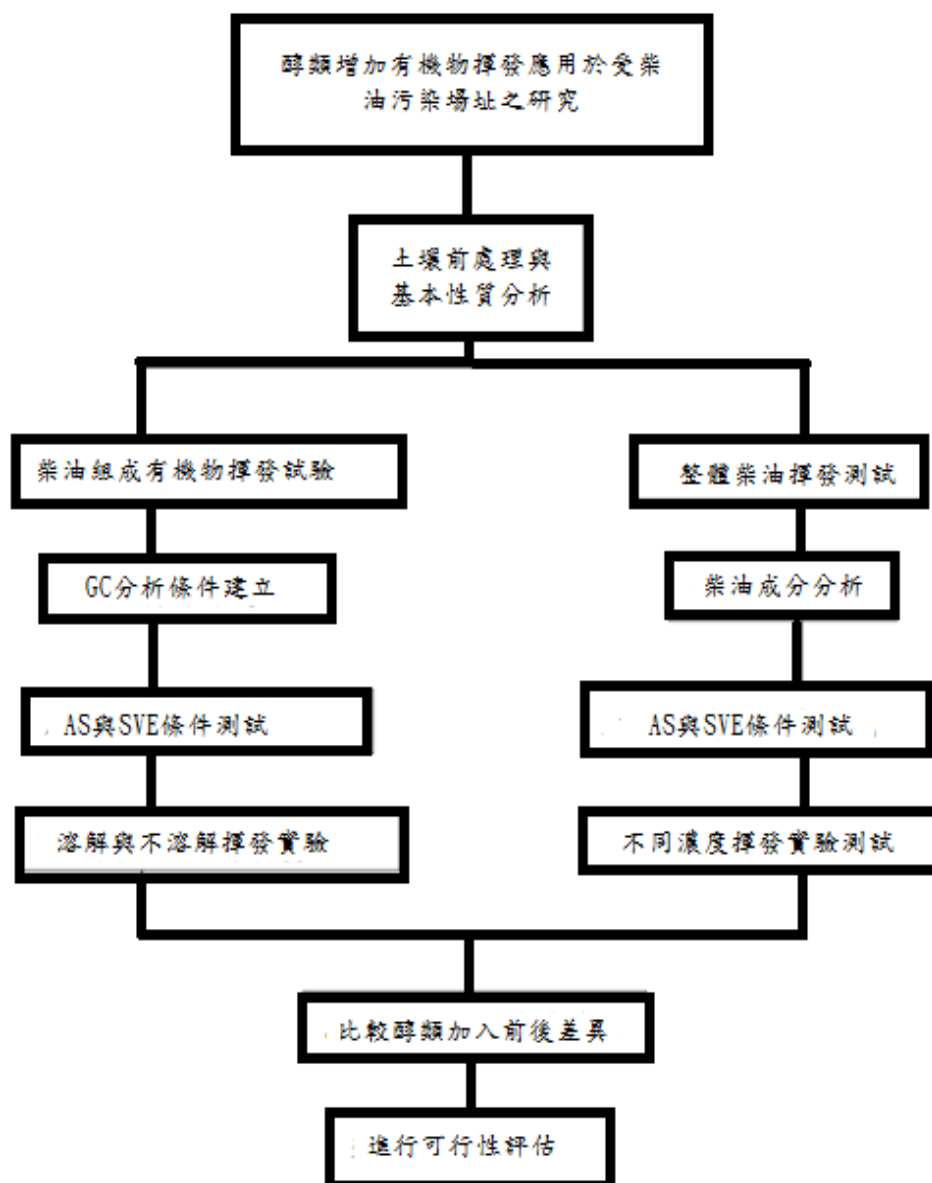


圖 4-1 研究流程圖

## 4-2 選擇之化合物與儀器

本計畫延伸了上年度成果持續進行討論，上年度曾以溶解度較高的甲苯、乙苯、正己烷、正庚烷、1,1,2-三氯乙烷及四氯乙烯為測試的有機物，由實驗的結果顯示化合物揮發增加比例為芳香族>含氯有機溶劑>直鏈型烷類，其中芳香族化合物揮發速率最高可增加 18 倍，直鏈型烷類揮發增加比例較低，但因其本身即具有高揮發性，在整治復育時即使揮發效率增加的比例較低，仍可迅速完成整治工作。初步評估此方法將較適用於高亨利常數的有機物，對於柴油之有機物組成中，雖然許多化合物為高亨利常數有機物，在理論上可以利用此方式增加有機物揮發效率，但因為高亨利常數有機物的揮發速率，主要受到有機物分子量之影響；柴油組成物由於具有相對較高的分子量，也代表它們具有相對較低的揮發速率，在加入醇類後，是否因為原本揮發速率較低而使復育的效果無法符合預期，必須經由實驗測試才可以了解實際情形。

在本年度計畫中將以柴油中的污染物作為繼續研究的對象，由柴油的組成中選出部分污染物進行測試。除此之外，在去年度的計畫也曾針對高有機質土壤與低有機質土壤中有機物的傳輸效率進行探討，其結果發現高有機質土壤對於有機物的傳輸效率，最大可降至低有機質土壤效率的五分之一到十分之一，由於抑制效果十分明顯，因此在本研究中將以低有機質含量土壤為主要土壤樣品，同時為了瞭解高有機質土壤對柴油類化合物傳輸所造成的影響，亦將選擇部分污染物測試在高有機質土壤中傳輸效率所產生之變化。

目前的研究計畫考慮分為兩部分進行，第一部分為針對柴油中可能含有的有機物成分，由其中選取部分化合物進行揮發測試，藉此可以了解柴油組成中，那些成分可以適用於本研究。第二部分則是以實際柴油樣品，以不同濃度實際柴油樣品進行測試，藉由模擬的 AS 與 SVE 系統將有機物帶出地下水後穿過土壤，再利用吸附劑吸附有機物，最終分析吸附劑對有機物之吸附量，研究成果則藉由加入醇類與未加入醇類有機物揮發量之差異，評估應用之可行性。由於柴油組成物相當多，在本研究預期選擇 C9~C14 的烷類為個別化合物揮發測試的對象，這些化合物的基本性質列於表 4-1。

表 4-1 選擇測試污染物之基本性質

化合物	分子量	水溶解度 (mg/L)	亨利常數 (kPa/mol/m <sup>3</sup> )	蒸氣壓 at 20/25°C (mmHg)
<i>n</i> -Nonane	128.26	0.2	748	3.22/-
<i>n</i> -Decane	142.28	0.05	1080	2.7/-
<i>n</i> -Undecane	156.31	0.044	185	-/0.41
<i>n</i> -Dodecane	170.33	0.0037	786	-/0.14
<i>n</i> -Tridecane	184	0.0047	—	750(at 59.9°C)
<i>n</i> -Tetradecane	198.38	0.0022	110	1(at 76°C)
Naphthalene	128.16	38	0.0466	0.065/-

本年度與上年度研究計畫不同的方面，除所選擇有機物的揮發性較低外，本年度所選擇的有機物由於水溶解度較低，因此一些實驗將以 NAPL 的方式進行，除此之外，由於選擇有機物的揮發性較低，因此在本研究中增加在未加入土壤時有機物揮發特性之比較。由表 4-1 中可以發現大部分有機物屬於高亨利常數有機物，由於高亨利常數有機物之揮發速率與化合物的分子量有重要關係(Chao, 2009a)，這些有機物分子量介於 128~200 之間，可以確定這些有機物具有揮發性，但由於柴油組成中有部分有機物的揮發速率相對較低，因此表 4-1 中所列出的有機物可以進行個別揮發測試實驗，對於揮發性較低的有機物，則以整體柴油樣品測試的方法進行，即直接購買市售柴油進行揮發測試，再分析吸附管上有有機物吸附成分與吸附量。

對於醇類的選擇，在先前的研究中已證實，若選擇甲醇、乙醇或丙醇等完全溶解之醇類，對有機物揮發可能產生抑制作用，因此必須選擇不完全溶於水之醇類，由於正丁醇仍具有高水溶解度，因此在本計畫中選擇正戊醇、正己醇與正庚醇等醇類為測試化合物，另一個選擇這些醇類原因為在上年度曾以上述醇類進行實驗，其揮發增加效率可獲得不錯的結果，因此在本年度持續以這些醇類進行實驗，所得的結果可與上年度結果互相比較，所選擇三種醇類的基本性質顯示於表 4-2。

表 4-2 所選擇醇類之基本性質

化合物	分子量	水溶解度 (mg/L)	亨利常數 (kPa/mol/m <sup>3</sup> )	蒸氣壓 at 20°C (mmHg)
<i>n</i> -Pentanol	88	22,000	-	-
<i>n</i> -Hexanol	102.2	5,900	1.89E-03	1.04
<i>n</i> -Heptanol	116.2	1,000	2.44E-03	0.236

除了表面性質分析儀器外，在本研究中尚須使用一些儀器設備協助分析，現將這些儀器的用途與廠牌列出如下：

### 1. 磁石攪拌器

配置溶液時使用，利用磁石攪拌(廠牌 Fargo，型號 HM-102)將溶質與蒸餾水以固定濃度加入密閉容器中，經磁石攪拌使其混合均勻。

### 2. 烘箱

廠牌 Cherg Huei，最高溫度為 200°C，燒杯、血清瓶、三角錐瓶等容器使用後在置於烘箱中以 50°C 溫度烘乾；土壤採樣經前處理後，須將土壤放置於測定 105°C 烘箱中測定其含水率。

### 3. 精密電子天平

以天平稱取適量的樣品或分析土壤含水率時秤重使用。在室溫下中操作。廠牌為 Precisa (XS 225A)可精秤至 0.0001g。

### 4. 恆溫水槽震盪器

利用水平震盪器使以 CS<sub>2</sub> 為溶劑萃取固相吸附劑上所吸附的有機物。使用的往復式震盪機型號 BT-350D，在室溫下操作，一般控制轉數為 150rpm，可同時利用水浴方式控制實驗溫度。

### 5. 低溫冰箱

廠牌 Sunward，最低溫度可達-20°C，吸附劑被 CS<sub>2</sub> 溶液萃取後或吸附劑吸附有機物後但尚未萃取，可將樣品至於-20°C 冰箱，以避免樣品揮發損失。

### 6. 氣相色層分析儀 (GC)

本研究所使用之氣相色層分析儀購自 Perkin Elmer，型號為 Clarus 500，經由二硫化碳萃取後之溶液，將注射進入 GC，並以火焰離子檢知器(FID)分析有機物之濃度。

### 7. 傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIR)

目的為檢測土壤表面之官能基團，通常有特定官能基團存在以特定波數(波長倒數)下之吸收峰所呈現，亦可以透過吸收峰的增長或減少了解檢測土壤表面官能基團之差異，因高有機質土壤具備較多的官能基，以傅立葉轉換紅外光譜儀分析表面官能基可以更清楚瞭解。

### 8. 場發式電子顯微鏡

廠牌為 Hitachi S-3000N，可以用於觀察土壤的表面外觀、形狀與粒徑大小；



為利用電子束掃描土壤表面從而獲得樣品訊息，場發式電子顯微鏡可提供較高的解析度，最高放大倍率可達 200000~500000 倍。

### 4-3 土壤前處理與基本性質分析

高有機質土壤的定義為有機質大於 20%，與一般有機質土壤所具備 1~3% 有機質含量相差甚多，因此在本研究中將比較兩種不同土壤對有機物在土壤中傳輸所產生的影響，由於高有機質土壤的場址不易發現，因此本年度計畫仍以彰化快官土作為高有機質土壤來源，在另一方面，由於本年度計畫將研究重點放在有機物的特性，因此本年度將以低有機質含量土壤為主進行測試，僅少部分有機物同時以兩種不同有機質土壤進行測試。土樣採集後須先經前處理，以下為土壤採樣後所經過的前處理步驟：

1. 先將樹葉、草等雜物挑除，避免造成後續處理干擾。
2. 在室內陽光無法直射地點風乾 7~10 天使土壤中水分達平衡。
3. 以木槌將以風乾之土壤敲碎。
4. 為了能夠獲得較均勻的粒徑，可將敲碎後的土壤再以磨碎機磨碎。
5. 將土壤樣品通過 20 號篩，通過的土壤保存於室溫下直到使用。

經過前處理的土壤，將對其基本性質進行分析，土壤基本性質部分將分析土壤有機質含量、外觀、表面官能基、比表面積、水分含量、土壤質地與 pH 等基本性質。現將分析方法敘述如下：

1. 有機質含量：使用重鉻酸鉀測定法，以重鉻酸鉀-硫酸溶液在加熱的條件下使土壤有機質碳化，剩餘的重鉻酸鉀再利用硫酸亞鐵銨滴定，以計算出土壤有機質含量。
2. 外觀細部觀察：利用掃描式電子顯微鏡(SEM)，觀察土壤外觀是否有特異之處，同時也可以分析土壤粒徑大小。
3. 表面官能基：利用 FTIR 分析土壤表面官能基，將土壤與 KBr 已一定比例混合，再將樣品壓成薄片，然後以 FTIR 分析樣品在不同波數下之吸光值，了解土壤樣品之表面官能基，特別對於高有機質含量土壤，表面官能基可以了解有機物與土壤有機質可能的作用力。
4. 比表面積：經前處理後的土壤再 77K 條件下，量測氮氣吸脫附曲線，利用單層吸附時所吸附的氮分子數目，分析土壤所具有的比表面積，土壤表面積影響有機物在土壤中傳輸時與土壤接觸機會，一般較小的土壤顆粒容易造成較大的土壤表面積，對於有機物在土壤中傳輸有重要之影響。
5. 土壤 pH 分析：將 20 克土壤與 20ml 水混合加入燒杯中，經 30 分鐘達平衡後，以 pH 計分析溶液的 pH 值，即為土壤 pH 值，土壤 pH 低可能由

於土壤有機質中的酸所造成，或是已經風化極致的氧化物土，也可能導致土壤具較高酸性。

6. 土壤含水量測定：將一定克數的土壤放於蒸發皿中，確定土壤初始的重量，將含土壤樣品之蒸發皿至於 105°C 烘箱中，放置 24 小時，將蒸發皿取出冷卻至室溫，在分析土壤所損失的重量，將損失重量除以原土壤重量，即可得到水分含量。一般土壤經過風乾達穩定後，水分含量大部分低於 3%，土壤水分含量將影響有機物在土壤中傳輸，但在本研究中由於將地下水列入考慮，在曝氣的過程有較多水分被帶出，因此土壤含水率的重要性將降低。

## 4-4 有機物揮發測試

實驗分成柴油組成化合物與整體柴油揮發測試兩部分，其中柴油組成化合物揮發測試由於所選擇的有機物水溶解度相當低(參照表 4-1)，所以又將實驗分成溶解與不溶解兩部分，除此之外，雖高揮發性有機物並不會產生揮發競爭或干擾，但以多重化合物進行實驗可能造成對吸附劑的吸附競爭，此將導致對有機物揮發的判斷產生誤差，因此在柴油組成化合物揮發測試時，第一部分將採取單一化合物進行實驗。

對於第一部份單一化合物揮發實驗，當相對水溶解度較高的有機物(溶解度  $>20$  mg/L)進行測試時，以低於有機物水解度的量配置測試有機物之溶液，將放入容器中經震盪平衡 24 小時使有機物完全溶解。由於大部分有機物之水溶解度均相當低，碳數 9 到 14 的烷類依據其不同的水溶解度性質，以水溶解度 500 至 5,000 倍的濃度形成 NAPL 進行測試，實驗反應的時間隨著烷類碳數增加、揮發性降低而拉長，並且因為高碳數烷類的揮發性相當低，同時必須降低萃取溶劑二硫化碳之體積，以增加萃取液濃度，避免濃度低於氣相層析儀(GC)之方法偵測極限。下表 4-3 為有機物揮發測試的條件。

表 4-3 有機物揮發測試條件

化合物		水溶解度 (mg/L)	有機物混合水 溶液濃度	萃取溶劑(CS <sub>2</sub> ) 體積(mL)	實驗時間(hr)
正壬烷	<i>n</i> -Nonane	0.2	100 ppmv	10	3
正癸烷	<i>n</i> -Decane	0.05	30 ppmv	10	3
正十一烷	<i>n</i> -Undecane	0.044	30 ppmv	5	15
正十二烷	<i>n</i> -Dodecane	0.0037	30 ppmv	5	15
正十三烷	<i>n</i> -Tridecane	0.0047	30 ppmv	5	63
正十四烷	<i>n</i> -Tetradecane	0.0022	15 ppmv	5	63
柴油	Diesel oil	—	10 mg/L	5	15

揮發條件建立的過程中可知，揮發性較高的物質正壬烷、正癸烷僅需要 3 小時的測試時間；隨著烷類碳數越高，中揮發性的物質正十一烷、正十二烷實驗的時間拉長至 15 小時，並且必須將萃取溶劑體積的量減少 1/2，提高萃取液濃度為 2 倍；低揮發性的物質，正十三烷、正十四烷則必須進行 63 小時的揮發實驗，方有些微揮發量。柴油的組成物質為碳數 10~28 的物質，水溶解性相當低，並且柴油為混合物，無法以水溶解度計算形成 NAPL 需要的確切濃度，因此依據土壤及

地下水污染整治法，第二類地下水污染管制標準：總石油碳氫化合物(Total Petroleum Hydrocarbons, TPH) 10mg/L，根據管制標準的濃度進行實驗。

實驗除了分為柴油組成之單一化合物及柴油兩部分，也分別以未加入土壤、加入一般性質土壤和加入高有機質土壤三項條件，探討土壤對於低揮發性有機物從地下水揮發後的吸附影響。實驗於模場中進行，模場以透明壓克力製作，大小為長 21 cm、寬 15 cm、高 15 cm，混合液上層有一隔板，隔板上方放置土壤，隔板可使下方氣體通過，但土壤無法通過；有機物與醇類混合溶液共 700 mL 加入透明壓克力反應槽底部，同時為避免實場操作時醇類濃度過高，可能造成二次污染，醇類添加濃度的設定必須低於 10ppm，為方便與高揮發性有機物揮發增加之研究成果相較，沿用前述研究之醇類濃度分別為 2 ppm、6 ppm 與 10 ppm。混合液上方的隔板放置 0.5 公分高，體積為 157 mL 的土壤，反應槽中形成土壤-有機物-水混合系統。

實驗過程以曝氣機利用空氣進行曝氣，為加速有機物揮發速率，控制曝氣流量為 200 mL/min，以模擬 AS 系統；此外，土壤上方以抽氣幫浦抽氣，並控制流量為 50 mL/min 模擬 SVE 系統，曝氣流量為抽氣流量之四倍，風速流過液面上方抽出氣體，無法被抽氣設備抽除的氣體，則透過卸壓閥釋出，揮發之有機物以市售的活性碳吸附劑進行吸附，模場設備如圖 4-2。

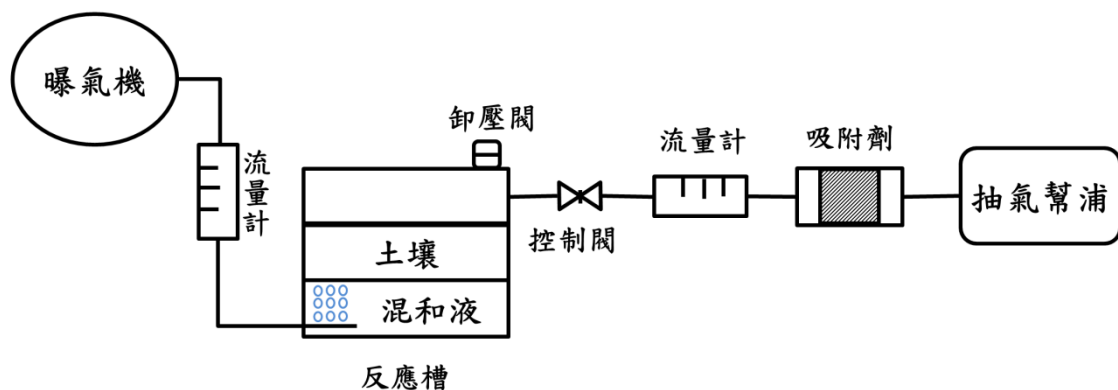


圖 4-2 揮發試驗設計模場

吸附有機物後之吸附劑在揮發實驗結束後取出，放入附鐵氟龍墊片上蓋之棕色樣品瓶，以二硫化碳萃取；用以萃取的二硫化碳體積依據有機物揮發量高低有所差異，揮發量較高的有機物以 10 mL 二硫化碳萃取，揮發量較低的有機物以 5 mL 二硫化碳萃取，個別有機物及其二硫化碳萃取溶劑體積可參照上表 4-3。加入萃取溶劑後，鎖緊上蓋並將棕色樣品瓶放置於往復式震盪器，以震盪速度 120 rpm 震盪 24 小時，靜置達平衡後，再將萃取液注射進入氣相層析儀(GC)分析，計算所吸附的有機物揮發量。

所使用之氣相層析儀(GC)為 Perkin Elmer, Clarus 500。第一部分進行柴油組成之個別有機物的分析，所使用管柱型號為 Agilent Technology, DB-5HT (長：30 m、管徑：0.32 mm、膜厚：0.1  $\mu$ m)，分析設定之注射口、烘箱及檢知器條件，依據不同化合物性質而有所不同；第二部分進行柴油整體測試時，使用 60 m 之分析管柱，管柱型號為 Perkin Elmer Elite-1 N9316027，且由於分析的有機物揮發性有相當大的差異，因此必須設定增溫程式(temperature program)使有機物的停留時間不致於差異太大。以氣相層析儀分析柴油的烘箱增溫條件為初始溫度 40°C 維持 3 分鐘，後以每分鐘 5°C 增溫至 50°C 維持 2 分鐘，再以每分鐘 5°C 增溫至 350°C 維持 10 分鐘。

## 4-5 估算醇類對有機物揮發效益之影響

在本階段研究的操作參數包含土壤有機質、醇類種類與醇類濃度，每一種條件下均可獲得有機物單純在土壤水系統中之揮發量  $m$ ，在醇類加入水溶液後，經同樣揮發實驗，可得另一項有機物於醇類存在之揮發量  $m_a$ ，藉由  $m_a$  與  $m$  之比值可以判定醇類對有機物揮發之影響。若  $m_a/m$  大於 1.0 代表醇類可以增加有機物揮發量， $m_a/m$  趨近於 1.0 則代表加入醇類並無明顯影響，若小於 1.0 則代表醇類可能抑制有機物揮發。每一個測試的有機物在不同條件下可獲得不同的  $m_a/m$  比值，藉由此值可以探討土壤有機質含量與不同醇類濃度對具有不同物理化學性質有機物揮發所產生之影響。

對於整體柴油的測試分析，首先須先使用氣相層析質譜儀(GC/MS)分析柴油組成中的主要成分，確定佔主要成分前三名的有機物，然後利用氣相層析儀測試使柴油中有機物分離之最佳條件，然後可利用標準添加法來分析柴油的含量，其中三種成分比例較高的有機物可被應用為標準添加的參考化合物，若以柴油組成中最高表分比的有機物在吸附劑上的濃度為  $C_x$ ，加入代測溶液中該化合物的濃度  $C_s$ ，亦即代表標準溶液的濃度， $C_x+C_s$  為分析樣品加入標準溶液後的濃度， $A_x$  代表分析樣品經分析後所得之面積， $A_s$  代表標準溶液加分析樣品中其中參考化合物分析所得之面積。經分析後可得下列方程式

$$A_x = kC_x \quad (4-1)$$

$$A_s = k(C_s + C_x) \quad (4-2)$$

$$(A_s - A_x) C_x = A_x C_s \quad (4-3)$$

其中  $k$  為有機物分析與積分面積間的相對參數，此外由於  $A_s$ 、 $A_x$ 、 $C_s$  均為已知，英此可以計算出柴油中主要成分  $C_x$  的濃度，以此化合物為參考化合物，可代表整體柴油類有機物之揮發量(或去除量)。

## 4-6 工作進度甘特圖

本研究預期之研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）如下

月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
土壤樣品收集	■	■											
土壤基本性質分析		■	■										
分析條件建立			■	■									
揮發測試條件建立					■	■							
個別有機物揮發測試						■	■	■	■				
整體柴油揮發測試								■	■	■			
方法可行性評估										■	■		
論文撰寫											■		
期中報告					※								
期末報告										※			
工作進度估計百分比 (累積數)	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	100%	
預定查核點	期中		1.土壤樣品收集，2.土壤性質分析，3. 分析條件建立，4. 揮發條件測試										
	期末		1. 個別有機物揮發測試，2. 整體柴油揮發測試，3. 方法可行性評估，4. 論文撰寫。										



## 第5章 結果與討論

### 5-1 土壤之基本性質

在本計畫因考慮土壤具不同有機質含量對於有機物在土壤中傳輸有明顯影響，因此考慮選擇一般有機質含量之土壤與高有機質土壤分別進行測試，由於高有機質含量土壤並不容易尋得，因此本研究再以彰化快官土壤為高有機質土壤，同時為了與去年度的成果比較，因此也選擇桃園蘆竹土壤為一般土壤，對於所選擇土壤基本性質將列於表 5-1。

表 5-1 選擇土壤的基本性質

土壤性質	pH	有機質 (%)	含水率 (%)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	陽離子交換能 力(cmol/kg)	土壤質地
桃園蘆竹土	5.1	2.4	1.82	10.2	3.4	砂質黏土
彰化快官土	3.5	20	1.35	4.7	41.9	砂質黏土

在表 5-1 中所列出的項目中，影響最大的因子應為土壤有機質含量，目前大部分關於 AS 的研究都使用不具有機質的砂土，主要原因為土壤有機質確實對整治復育造成相當大的影響，在上年度的計畫中也可以發現高有機質含量的土壤可能使有機物的傳輸速度減少 5~10 倍，因此使用時必須謹慎評估操作條件。

由表 5-1 可以發現所選擇的土壤質地均為砂質黏土，這表示所選擇的土壤有較高的砂土與黏土比例，同時也顯示其具有較小的粒徑，其中有機質含量桃園蘆竹土為 2.4 % 與一般土壤有機質含量在 1~3 % 範圍一致，彰化快官土有機質含量為 20 % 符合一般高有機質土壤之定義。另一方面可以發現兩種土壤的含水率均在 1~2 % 之間，含水率高可能不利於有機物傳輸，但也可能有利於有機物傳輸，前項發生的條件為傳輸的有機物大部分為疏水性有機物，在傳輸過程中遇到水分將限制有機物傳輸速度，後者為假設曝氣與抽氣過程可以輕易克服土壤所造成的阻力，當水分存在時，可能阻塞部分孔隙，造成可以通過孔洞的面積減少，在此狀況下將可能有機污染物的傳輸加快。

在表面積部分，雖然表面積與土壤顆粒大小有直接關係，但一般高有機質土壤因為具備較少的孔洞，因此比表面積較低，彰化快官土的比表面積值可符合此項假設。土壤的陽離子交換能力主要源自同構取代或特殊官能基，同構取代與土壤結構有關，一般土壤由於是混合礦物而非完全層狀矽酸鹽，因此同構取代比率

較低，對於高有機質土壤而言，有機質可以提供較高的 COOH 官能基，因此具備較高的陽離子交換能力，同樣地，也因為高有機質土可以提供較高的 COOH 官能基，以至於所測得的 pH 值較低，但實際所列出的項目只有有機質含量，土壤粒徑與表面積對有機物揮發產生較明顯之影響，高有機質土壤可能與有機物產生較高親和力，因此可能降低有機物穿透土壤之揮發量，高表面積的土壤一樣增加有機蒸氣與土壤的接觸機會，也可能降低有機蒸氣穿透土壤的量，但不同的是若有機蒸氣以分佈方式進入土壤有機質中，則氣流流動將不易使其脫附，低有機質高表面積土壤則較不受此因素影響，此外兩種土壤同屬矽質黏土因此土壤粒徑分佈較為接近，顆粒大小的問題影響較小。一般土壤地下水污染整治復育時，顆粒較大的砂土較易整治，在本研究中則進一步考慮土壤有機質對污染物以 AS 或 SVE 整治復育所產生的影響。

下圖 5-1 至圖 5-4 為蘆竹一般有機質土及彰化高有機質土的場發式電子顯微鏡(SEM)分析結果，根據結果可以觀察土壤的表面外觀、形狀與粒徑大小，兩者外觀皆呈現鱗片狀結構，由於土壤並非屬於微米或奈米等級的顆粒，由圖中無法明確觀察出土壤粒徑大小，但可以確定的是其所選擇的土壤並非多孔性介質，這類土壤不具備高比表面積，由表 5-1 中土壤的基本性也可以得到驗證，除此之外，也可以觀察到蘆竹土結構較彰化土結構密實。依照目前 SEM 的觀察結果可以確定的是所選擇的土壤除彰化土具備高有機質含量外，其他外觀與性質並未與其他土壤有明顯差異。

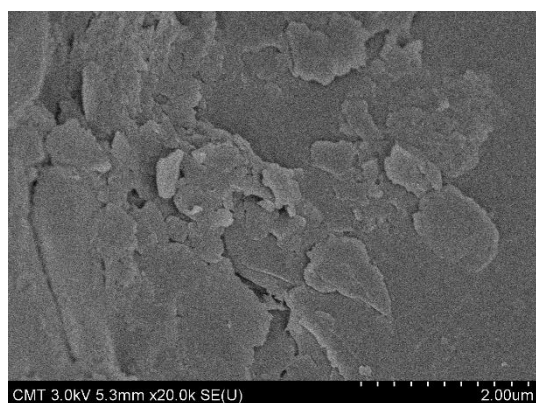


圖 5-1 蘆竹土 SEM 20000 倍影像圖

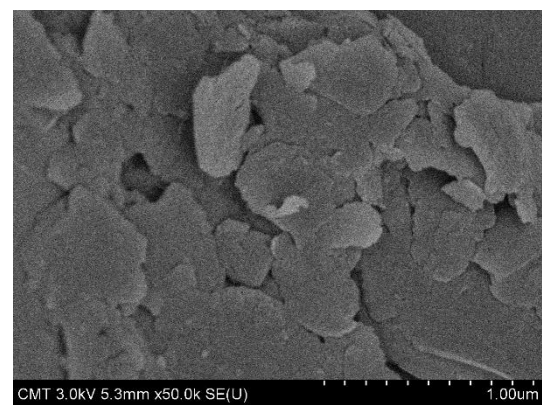


圖 5-2 蘆竹土 SEM 50000 倍影像圖

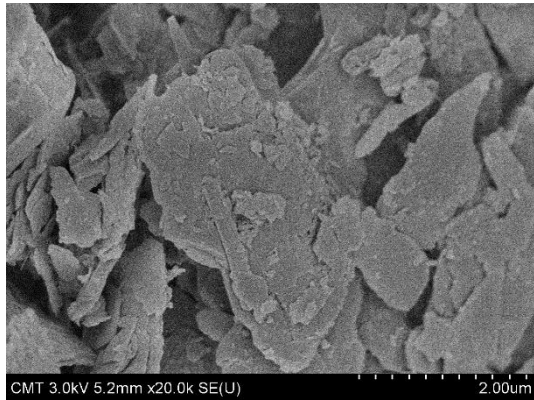


圖 5-3 彰化土 SEM 20000 倍影像圖

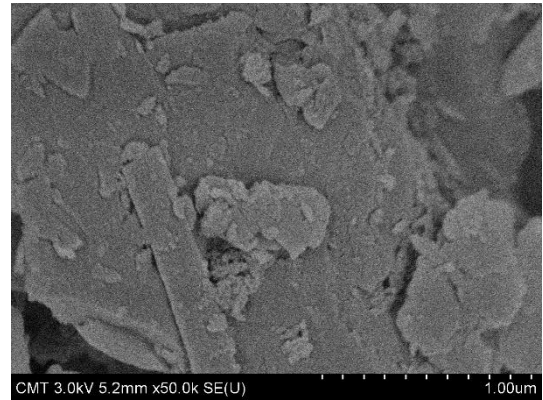


圖 5-4 彰化土 SEM 50000 倍影像圖

圖 5-5、圖 5-6 為蘆竹與彰化土的 FTIR 性質分析，其中由於高有機質土壤可能具備較多的官能基，因此需要額外觀察其可能存在之官能基，特別是在表 5-1 中顯示彰化高有機質土壤其 pH 值較低，此代表土壤有機質中含較高之 COOH 官能基，當高有機質土壤的具備此一特性，也代表具備較高陽離子交換能力。

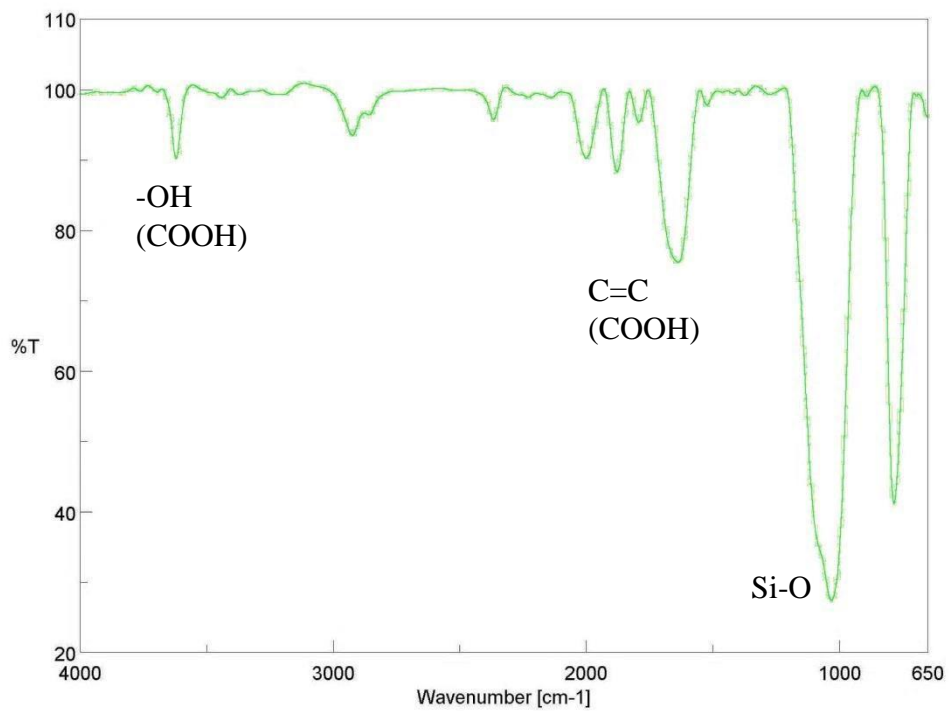


圖 5-5 桃園蘆竹土 FTIR 性質分析

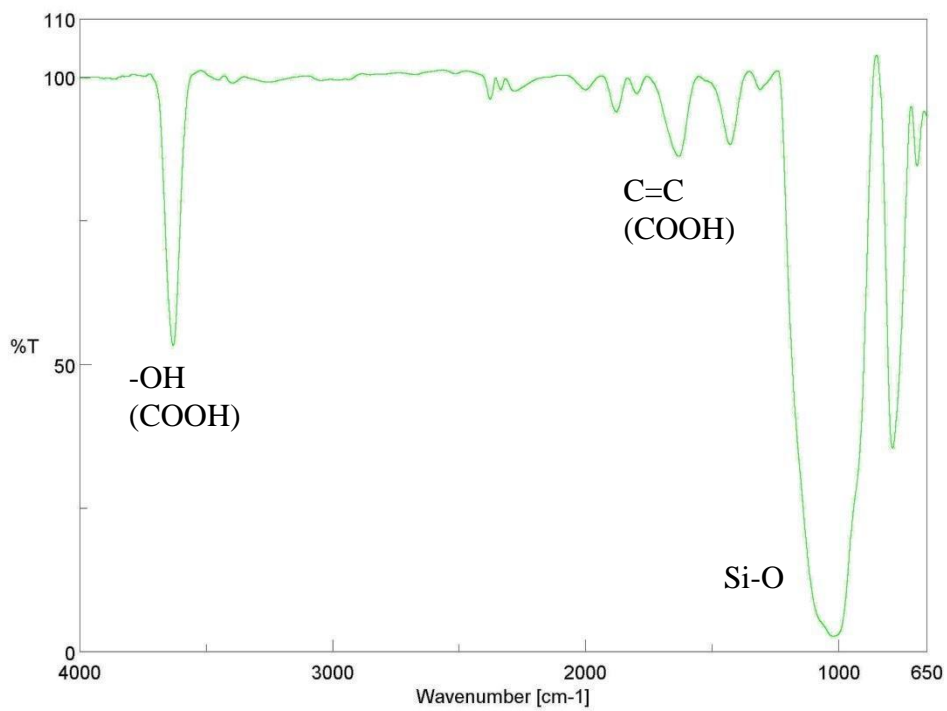


圖 5-6 彰化快官土 FTIR 性質分析

依照圖 5-5 與圖 5-6 的 FTIR 圖譜可以發現 3600~3700 波數間可以發現明顯吸收峰，此位置可能為醇類或酚類羥基(OH)伸縮振動所造成，其中彰化快官土因為有機質含量較高因此吸收峰也較明顯。桃園蘆竹土在接近 3000 波數且低於 3000 的位置有吸收峰，表示可能有飽和的 C-H 鍵結構，高於 3000 波數僅有非常低的吸收峰，表示土壤有機質成分中含苯環、雙鍵或三鍵碳氫化合物之有機物非主要成分。此外在 2200~2400 波數間有吸收峰，表示有機質成分可能具有含 N 的三鍵，但由於含 N 有機物的吸收峰經常與其他元素重疊，此假設僅為推測。

不論是桃園蘆竹土或是彰化快官土在低於 2000 波數附近皆具備吸收峰，可能具有共軛雙鍵的有機物存在。兩種土壤在 1700 波數左右皆有明顯吸收峰，通常此位置代表  $\text{C=O}$ ， $\text{C=C}$ ， $\text{C=N}$ ， $\text{N=O}$  等官能基的伸縮振動，依照土壤中的有機物特性，最可能的官能基為羰基( $\text{C=O}$ )，若土壤具備  $\text{COOH}$  官能基則在此位置具備吸收峰為合理之結果，以彰化快官土而言此獲得之結果應可預期，但對於蘆竹土而言，由於在表 5-1 中 pH 值並未明顯降低( $\text{pH}=5.1$ )可以推論部分  $\text{C=O}$  官能基源自於  $\text{COOH}$ ，另一部分  $\text{C=O}$  官能基可能源自於酮、酯、醯胺類化合物。

在 1400 波數附近的吸收峰可能為甲基對稱及不對稱彎曲振動，由於有機物皆可能含有甲基，較難判斷是由於哪一類的有機物所造成，但彰化快官土在此波數的吸收峰明顯高於桃園蘆竹土，可以印證彰化快官土確實具有高有機質含量。在接近 1100 波數附近兩種土壤皆有非常明顯的吸收峰，對於有機物而言，此波數可能為  $\text{C-O}$  的伸縮振動所造成，醇、醚、酯及酚等類型有機物皆具有此官能基，但並非只有  $\text{C-O}$  在此波數具有吸收峰，其他官能基如  $\text{N-O}$  或是  $\text{Si-O}$  官能基在此位置附近也可具有吸收峰，因此吸收峰可能因重疊而無法分辨，土壤中的 N 元素含量較低因此形成  $\text{N-O}$  官能基的相對機率也較低，但由於土壤中有部分礦物為層狀矽酸鹽，因此形成  $\text{Si-O}$  官能基的相對機率也較高，針對圖 5-5 與圖 5-6 中的吸收峰， $\text{C-O}$  與  $\text{Si-O}$  兩種官能基都可能存在，由於彰化快官土具備較高有機質含量，且此有機質的成分偏酸，此導致其在 1100 波數附近的吸收峰高於桃園蘆竹土。波數 700-800 附近所產生吸收峰可能為亞甲基( $-\text{CH}_2-$ )或含苯環有機物所造成，但目前無法做準確推測。由 FTIR 圖譜所顯示的成果，大致可以判斷其結果與表 5-1 中所顯示的土壤性質吻合。

## 5-2 柴油組成個別有機物之揮發增加

如前所述，高亨利常數之有機物的揮發速率以分子量小者揮發速率較高，本研究選之有機物以正壬烷揮發效率最佳，正十四烷所需要的揮發時間最長，因此優先選擇揮發效率高的有機物進行揮發實驗。為了避免實場應用時，醇類濃度過高影響土壤地下水原有之微生物生態及造成二次污染，醇類濃度應低於 10 ppm，選擇醇類濃度為 2 ppm、6 ppm、10 ppm，同時也方便和去年度高揮發性的有機物揮發增加之研究結果比較。圖 5-7、圖 5-8 正壬烷於各醇類不同濃度揮發量及揮發增加比例之結果，揮發比例增加的部分即代表醇類對揮發增加之貢獻。

由圖中可以發現，加入醇類雖然可以使有機物的揮發速率增加，但增加的比例非常低，最高只有 1.68 倍，與去年計畫中芳香族化合物最高可達 18 倍相差非常多，一個主要的原因為所測試的化合物在水中已經形成 NAPL 的形式，先前所提出的表面損失揮發模式(SDRL)，是假設有機物的揮發主要受到有機物在氣液交界面濃度的影響，而比重較低的有機物在氣液交界面形成 NAPL 後與溶解形式的有機物完全不同，在交界面的有機物已經控制有機物的揮發量，在溶液中有機物的揮發量變得較不重要，在過去的研究中也有相同的研究成果，即當形成 NAPL 後，在溶液中有機物的揮發量可以忽略不計有機物揮發量的主要來源為氣液交界面形成 NAPL 之分子(Chao et al., 2006)。若從共同揮發理論(covolatilization)來看醇類固然可以吸引有機物聚集於氣液交界面，但因為有機物原本已大量聚集於此，溶液中的溶解性有機物原本濃度就非常低，因此因為醇類吸引而聚集於交界面的有機物數濃度與原本形成 NAPL 之有機物量比較變得微不足道，因此無法有效增加有機物的揮發量，由此結果顯示共同揮發的理論較適用於完全溶解的有機物，對於未溶解的有機物影響的效果有限。

若考慮不同醇類間的差異，正庚醇可以獲得較高的揮發增加量，但正戊醇與正己醇所獲得的結果則十分接近，雖然前述結果可以符合原先共同揮發理論之假設，但由於形成 NAPL 後可能因為曝氣量無法完全均勻而導致有機物的揮發量受到影響，此狀況可能使分析產生誤差。另一方面，雖然大致上正戊醇與正己醇的濃度增加將導致有機物的揮發量增加，但將產生較大的偏差；對於正庚醇而言，有機物揮發量隨醇類濃度增加而增加的趨勢則較為明顯，且當正庚醇濃度增加至 10ppm 時，有機物揮發量增加相對較明顯，以此角度觀察加入醇類對於有機物揮發的增加效應還是以低水溶解度的醇類較為適合，但若有有機物已經在交界形成 NAPL 則醇類的種類與濃度均對其揮發量影響有限。

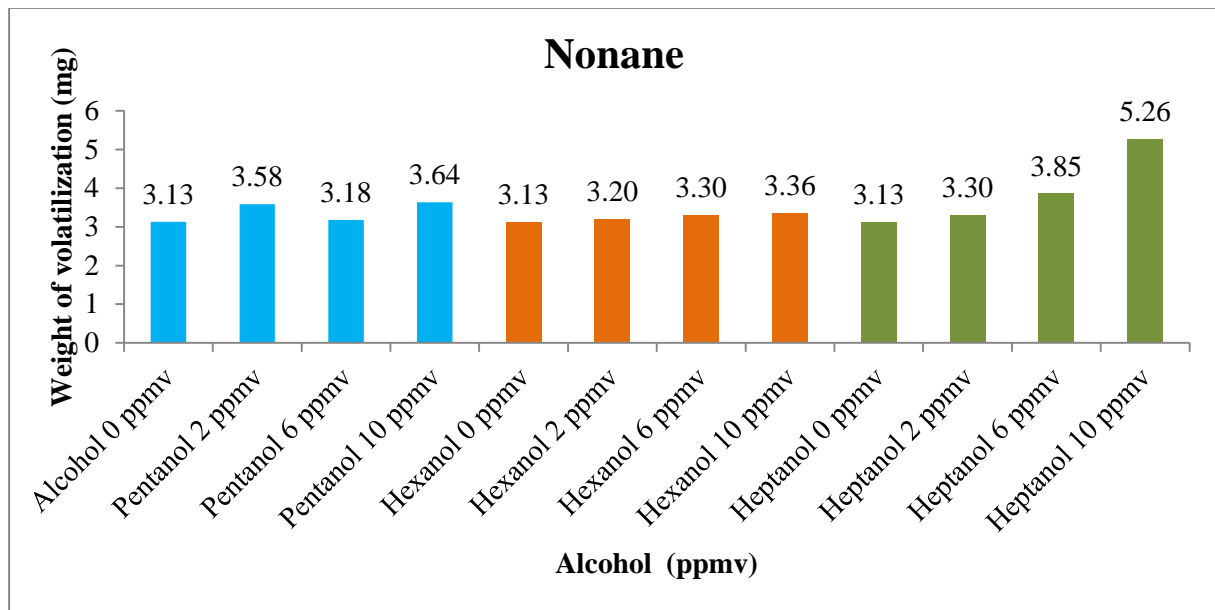


圖 5-7 正壬烷於各醇類不同濃度揮發量

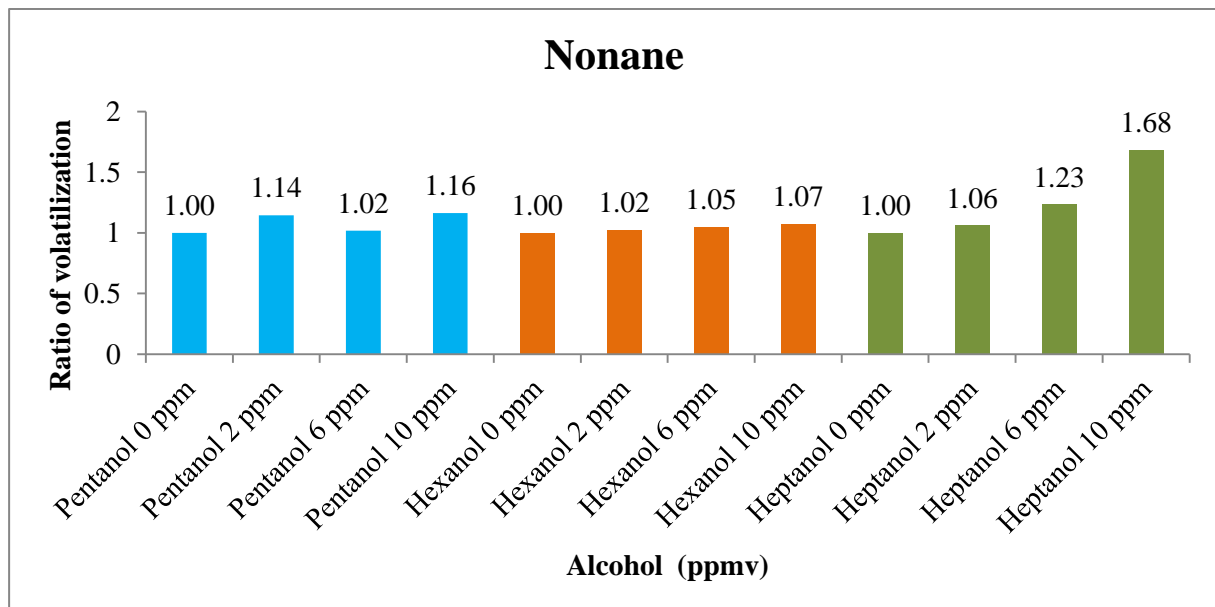


圖 5-8 正壬烷於各醇類不同濃度揮發增加比例

在上年度計畫中層選擇正己烷與正庚烷作為測試的污染物，因為同為烷類，且同樣有部分污染物形成 NAPL，因此將此兩種烷類所得之結果與正壬烷進行比較。下圖 5-9、圖 5-10 為去年度高揮發性有機物正己烷與正庚烷揮發增加之研究結果，相較之下可知，即使同為烷類也具有相似的物理化學性質，加入醇類後其揮發增加的比例也遠較芳香族的化合物低，且隨醇類碳數增加的趨勢也較不明顯。

正己烷與正庚烷以及正壬烷不同的地方為具有相對較高的水溶解度，雖然也將於交界面形成 NAPL，但因為溶液中仍具有相對較高濃度的污染物，因此加入醇類後可吸引較多溶液中的有機物聚集於交界面，在加入醇類後仍可增加有機物的揮發量；對於正壬烷而言，由於水溶解度太低，超過 99% 以上的有機物均聚集於交界面，NAPL 將所造成有機物揮發的主要來源。可以預期的是，在本研究中選擇的其他烷類，由於水溶解度均低於正壬烷，因此這些有機物的揮發量也將不同於過去高揮發之有機物的揮發增加結果，呈現醇類濃度越高，揮發增加量因此提升的狀態，也並非隨著醇類碳數增加，揮發增加越高的情形。

除了揮發增加不如預期穩定之外，實驗的再現性也呈現不甚穩定的結果，兩次相同條件的實驗所得到的結果，可能因為形成 NAPL 無法均勻在溶液中而導致分析誤差；造成此結果的原因可能為形成 NAPL 物質浮於交界面，無法有效與醇類均勻接觸，因此造成分析結果的不穩定；此外，曝氣造成形成 NAPL 的物質在液面上形成分散狀態，除了增加與溶液中醇類接觸之不穩定外，同時因為模場設置仍有部分位置可能形成死角，因而導致揮發量不穩定，這些狀況都是在實場操作必須極力克服的現象。



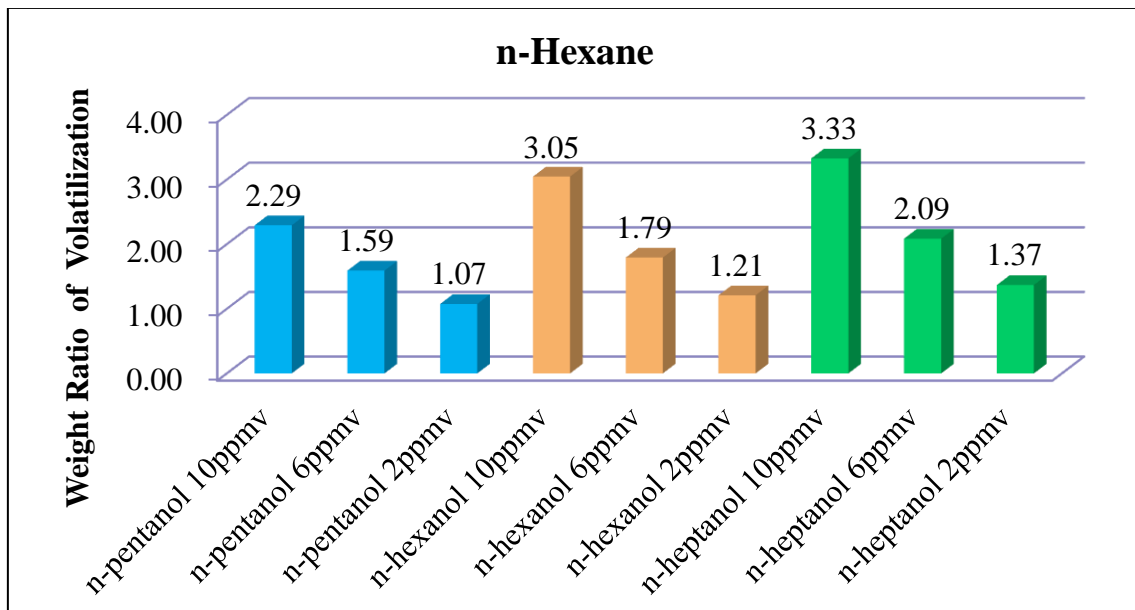


圖 5-9 正己烷揮發增加比例 (趙煥平, 2015)

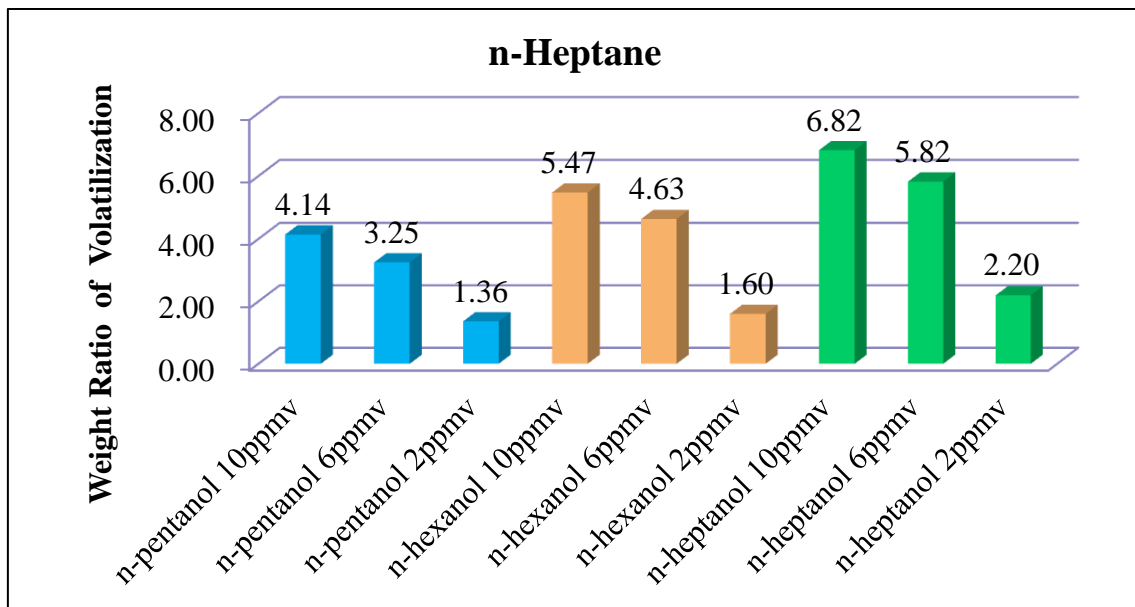


圖 5-10 正庚烷揮發增加比例 (趙煥平, 2015)

依據上年度之研究結果，加入 10 ppm 醇類可以得到最佳的揮發增加效果，本次實驗中，由於有機物的揮發差異性較高，因此先以未加土壤的狀態下進行測試，所得結果可以做為之後加入土壤後揮發測試之參考，圖 5-11、圖 5-12、圖 5-13、圖 5-14 分別為正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷以 10 ppm 的正戊醇、

正己醇、正庚醇加入模擬有機物污染的模場中，但未加土壤的狀態下所獲得之揮發增加比例，由上年度的結果可以預期，當加入土壤後由於土壤具有有機質將抑制有機物在土壤中的傳輸，因此可以預期在相同時間下的揮發量，將比未加土壤時低，藉由此實驗結果除了先了解各個有機物的揮發增加比例是否如預期，亦可以推估有機物在含土壤模場中揮發時的狀況。

由圖 5-11 至圖 5-14 中的結果顯示，在未加土壤時雖然加入醇類可增加有機物的揮發量，但如前所述由於形成 NAPL 無法完全混合均勻，增加量並無法呈現預期的穩定趨勢，即無法完全呈現正庚醇>正己醇>正戊醇之趨勢，但整體而言，可以確定醇類在水中確實可增加這些有機物的揮發量，有機物自地下水中揮發的特性與有機物由自然水體揮發的特性接近，只是在土壤與地下水整治復育的程序的程序中必須考慮土壤性質所造成的影響。在另一方面，所選擇的有機物與上年度所選擇的正己烷與正庚烷仍有相當差異，本年度所選擇的有機物在設定條件下形成 NAPL 的比例均超過 99%，而正己烷與正庚烷由於水溶解度略高，形成 NAPL 的比例相對較低，因而揮發增加比例較高，但可以確定是醇類將增加的 AS 程序的整治復育效率。

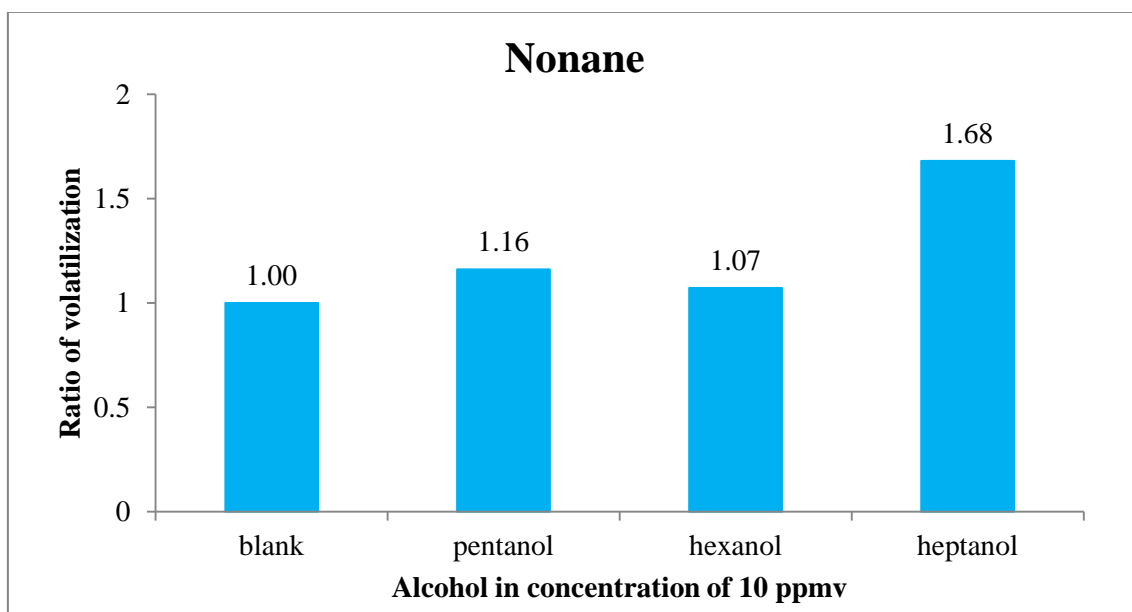


圖 5-11 正壬烷增加比例

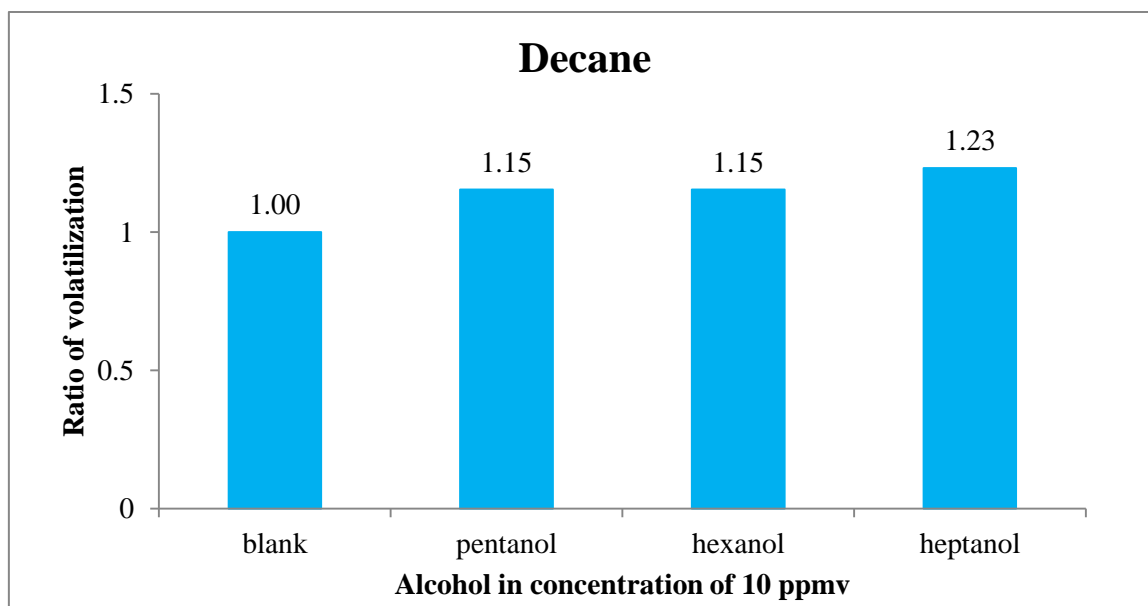


圖 5-12 正癸烷增加比例

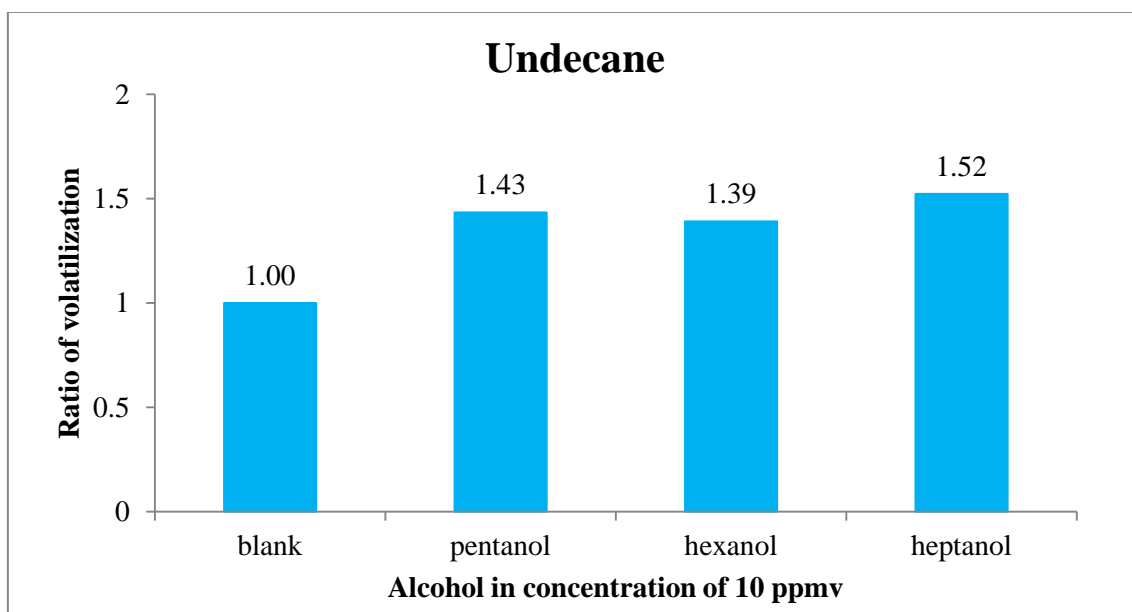


圖 5-13 正十一烷揮發增加比例

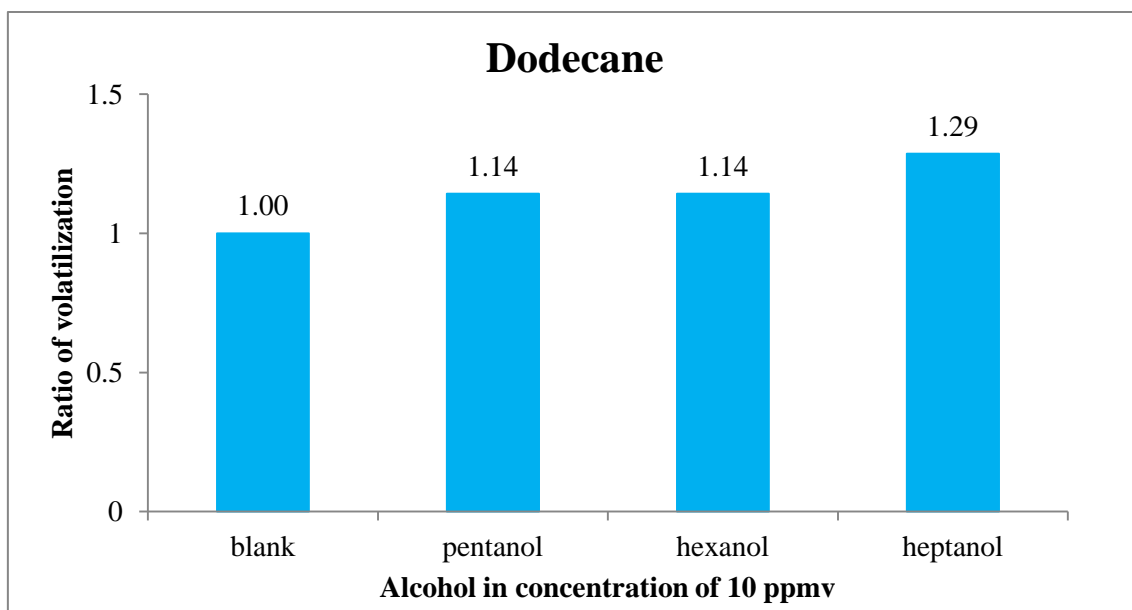


圖 5-14 正十二烷揮發增加比例

### 5-3 土壤對於個別有機物揮發之影響

在本計畫因考慮土壤具不同有機質含量對於有機物在土壤中傳輸有明顯影響，因此考慮選擇一般有機質含量之土壤與高有機質土壤分別進行測試，土壤之基本性質及處理方式，已於 5-1 節土壤之基本性質中詳述，此章節將呈現未加入土壤、加入一般有機質土壤及加入高有機質土壤，對揮發產生的影響。所選用的一般有機質土壤為桃園蘆竹土(Luzhu)，其後將以蘆竹土表示；所選用的高有機質土壤為彰化快官土(Kuaiguan)，後續以快官土表示。下圖 5-15、圖 5-16、圖 5-17、圖 5-18 為土壤對於碳數 9 到 12 烷加入 10ppm 醇類後的揮發量(mg)。

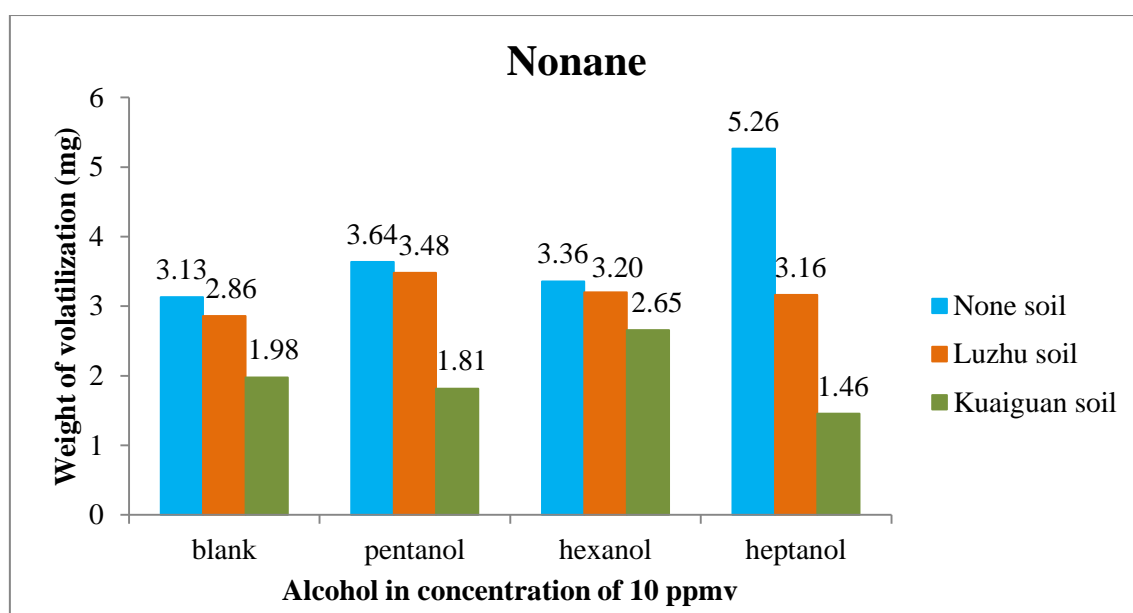


圖 5-15 土壤對正壬烷揮發量之影響

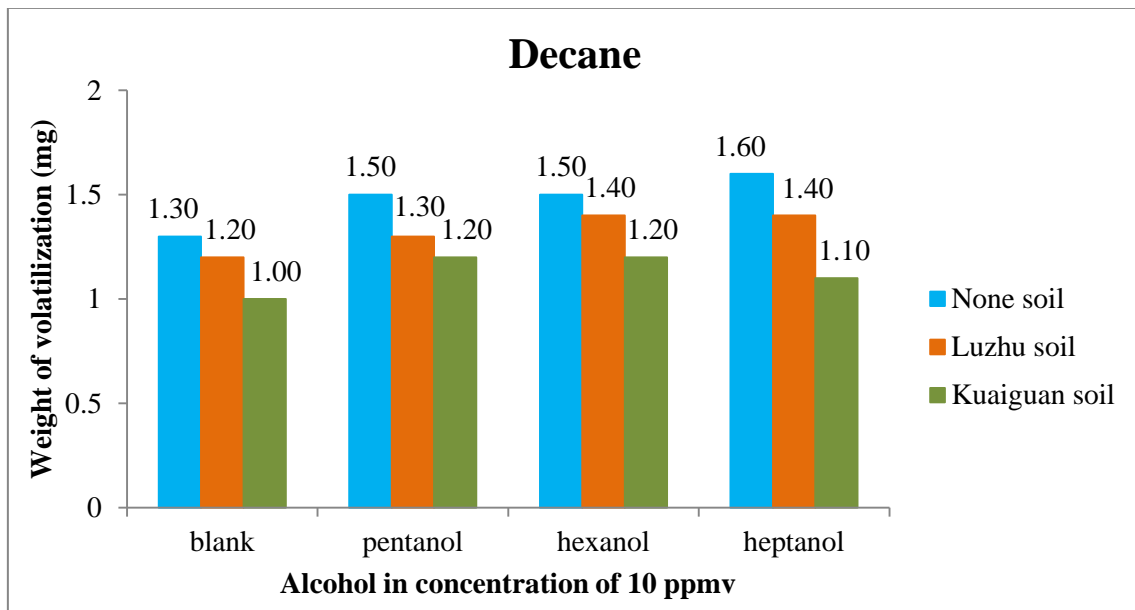


圖 5-16 土壤對正癸烷揮發量之影響

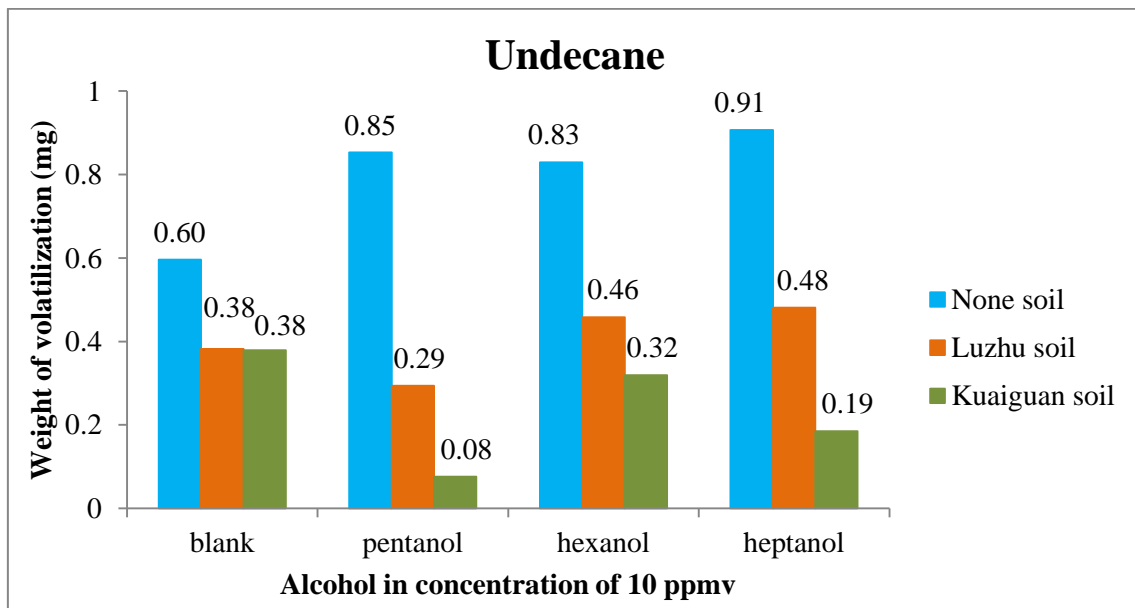


圖 5-17 土壤對正十一烷揮發量之影響

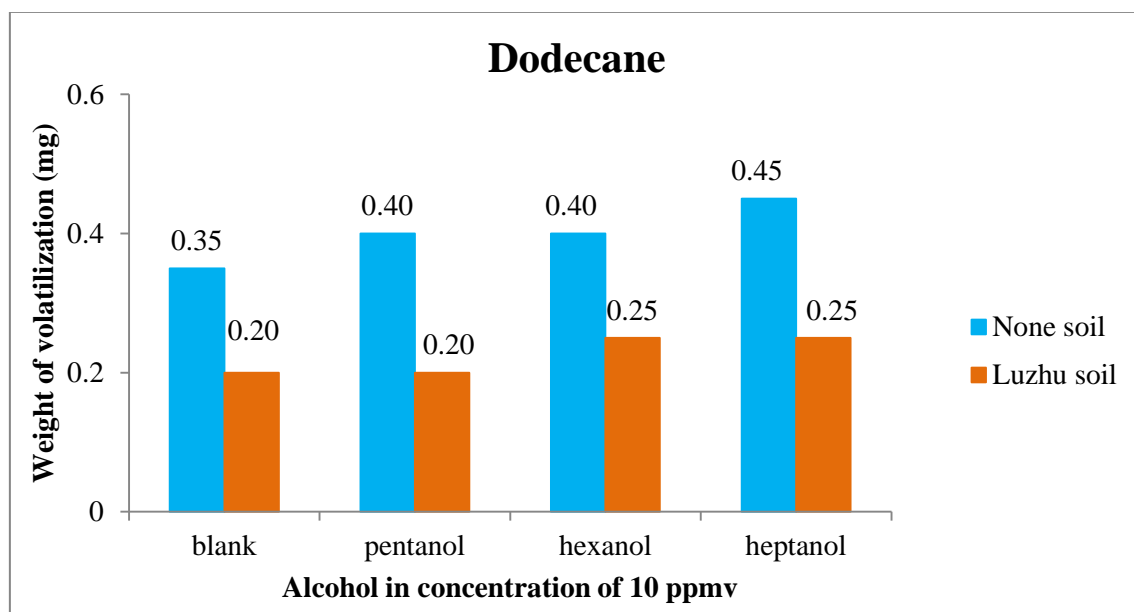


圖 5-18 土壤對正十二烷揮發量之影響

由圖中實驗結果顯示，未加入土壤時有機物的揮發量大部分為最高，加入彰化土後揮發至模場外的量則相對較低，其結果可以符合高有機質土對於有機物在土壤中傳輸將產生抑制的觀念一致，但無論是相對揮發性高一點的正壬烷或揮發性較低的正十一烷，有機物的揮發受蘆竹土的影響並非十分明顯，這可能與有機物本身以 NAPL 形式由交界面揮發有關，因為純物質型態之揮發量將遠高於溶解態，在相對揮發量較高的情形下，使土壤對於揮發的抑制性降低。事實上加入高有機質的快官土對於有機物揮發的抑制也變得較不明顯，先前對於完全溶解的有機物揮發量可以相差 5~10 倍，但以本年度的研究結果顯示揮發量的減少將明顯偏低。由另外的角度看此研究結果，土壤有機質所以對有機物的傳輸造成抑制，主要原因被認為是有機蒸氣可能分布至土壤有機質中，導致傳輸速度降低，對於分子量相對較高的有機物，此項作用將顯得較不明顯，因此土壤有機質僅對高揮發性且低分子量有機物產生較大的傳輸抑制作用。

對於不同醇類而言，雖然預估正庚醇加入後可提供最高的揮發量，或者應該呈現正庚醇>正己醇>正戊醇>未加醇類，但由於添加之有機物以在溶液中形成 NAPL，因此無法完全依照此原則，但對於大部分有機物而言尚能符合此原則。若考慮不同有機污染物間的差異，理論上應為分子量愈大的有機物揮發量愈低，而由實驗的結果顯示大部分有機物可符合此原則，少部分不符合則的有機物可能因為有機物無法在溶液中均勻分布所造成，此狀況已在先前的內容中敘述。

## 5-4 柴油揮發增加

柴油為成分複雜的混合物，主要組成之成分為碳數 10 到 28 的烷類，大部分的成分為低揮發性物質，但其中也含有許多未知成分，可能包含了少量的高揮發性有機物。因此，實驗開始前，先將所要使用的市售柴油，以氣相層析質譜儀 (GC-MS) 分析，下圖 5-19 為分析結果。由 GC-MS 分析結果可以知道，組成的成分大部分為碳數 10 到 24 的物質，也有碳數高達 30~40 之間的物質，以及揮發性較高的低碳數物質，但主要成分集中於 C8~C18，此部分有機物均屬於揮發性較低的有機物，因此在實驗的過程中需考慮此狀況使用較長的曝氣時間，以確保有機物有一定的揮發量。

在分析柴油樣品前必須先測試最佳分析條件，經由多次實驗的結果，決定以目前現有氣相層析儀 (GC) 進行柴油分析時，可使用 60 m 之管柱進行分析，且由於分析的有機物揮發性有相當大的差異，因此必須設定增溫程式 (temperature program) 使有機物的停留時間不致於差異太大。以氣相層析儀分析柴油的烘箱增溫條件為初始溫度 40°C 維持 3 分鐘，後以每分鐘 5°C 增溫至 50°C 維持 2 分鐘，再以每分鐘 5°C 增溫至 350°C 維持 10 分鐘，為目前測試中最佳的設定條件。

在進行柴油樣品分析之前，先以 1000 ppm 的柴油-二硫化碳溶液，以建立完成的 GC 方法分析，藉此了解訊號峰分離狀況，因為對於柴油的每一項成分進行分析將使計算變成過於複雜，在本研究中挑選碳數 9 到 14 的烷類及萘個別有機物進行分析比對，藉由這些有機物的訊號峰值出現的時間代表整體柴油的訊號峰，也可以藉由這些主成分之變化推估柴油可能之揮發量，圖 5-20 為 1000 ppm 柴油 GC 分析及個別有機物比對圖。



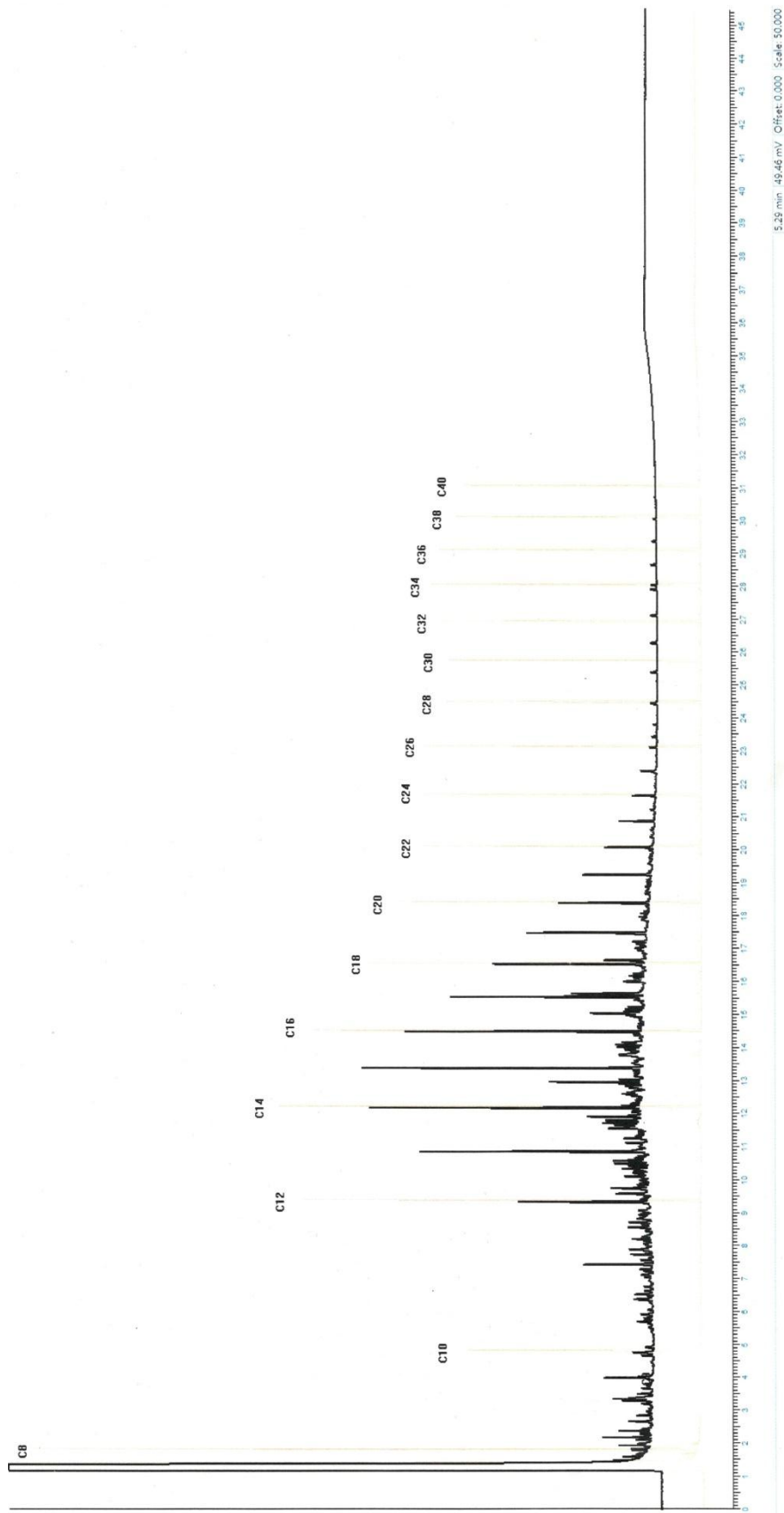


圖 5-19 柴油 GC-MS 分析圖

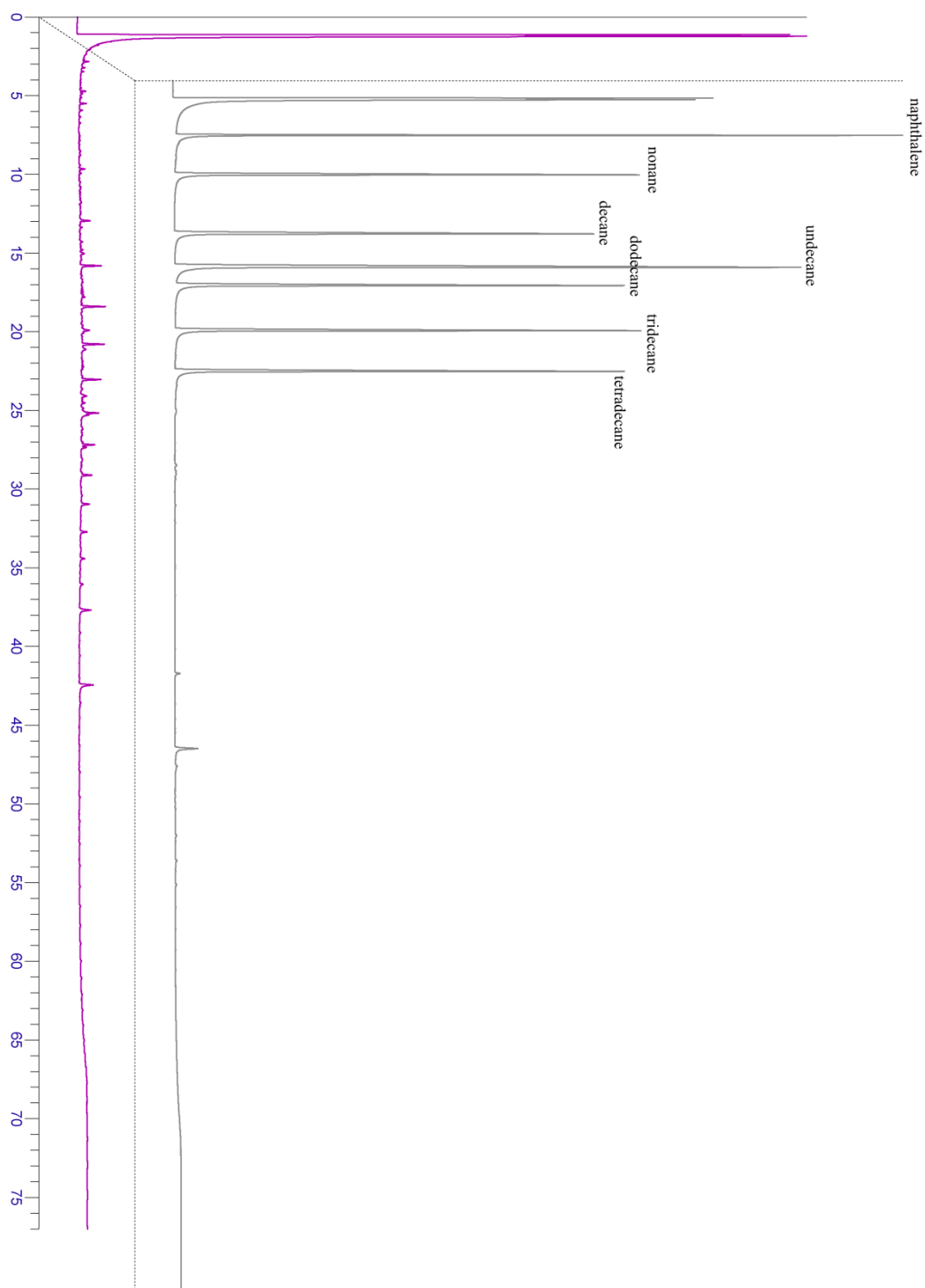


圖 5-20 1000 ppmv 柴油 GC 分析及個別有機物比對

柴油組成的物質揮發性範圍相當大，由於不了解柴油實際揮發狀況受到土壤吸附的影響，以未加入土壤的條件先行測試，揮發實驗時間 15 小時，可以測得部分揮發性較高的有機物，對於加入醇類應用於柴油污染的整治，15 小時的實驗結果可以檢驗低碳數、揮發性相對高的有機物，是否形成揮發增加的影響。

圖 5-21 顯示了柴油揮發實驗的分析結果，在 6 分鐘出現波峰，所對應的為與正壬烷分子量相近的物質，除了加入正己醇的實驗結果之外，可以看到峰值有明顯的增加；13 分鐘出現的波峰，對應的是與正十二烷分子量相近的有機物，也可以發現，加入醇類後有機物揮發量明顯高於未加醇類的結果。進一步將柴油揮發實驗的結果與柴油分析的圖譜相較，可以得知在 15 小時揮發實驗的條件下，對於碳數較高、分子量較大的有機物而言，揮發速率增加有限。

對於此實驗的結果雖然可以證實加入醇類後對於柴油部分組成分確實有揮發增加效果，但對於上年度與本年度的研究成果觀察，高揮發性的有機物明顯揮發增加效果較佳，而柴油組成分中低揮發性物質佔據相當高的比例，因此實際復育的效果仍將受到限制。若考慮 AS 與 SVE 為唯一的處理方式，加入醇類確實可以使有機物的揮發量增加，也可以成為選擇的操作方法之一，在實場操作時最大的問題為有機物是否可與醇類接觸，在本研究所選擇的醇類相對水溶解度較高，經由曝氣在地下水中可具較佳的傳輸性，但若是地下水中的污染物以形成 NAPL，則復育的效果仍將受到限制。

。

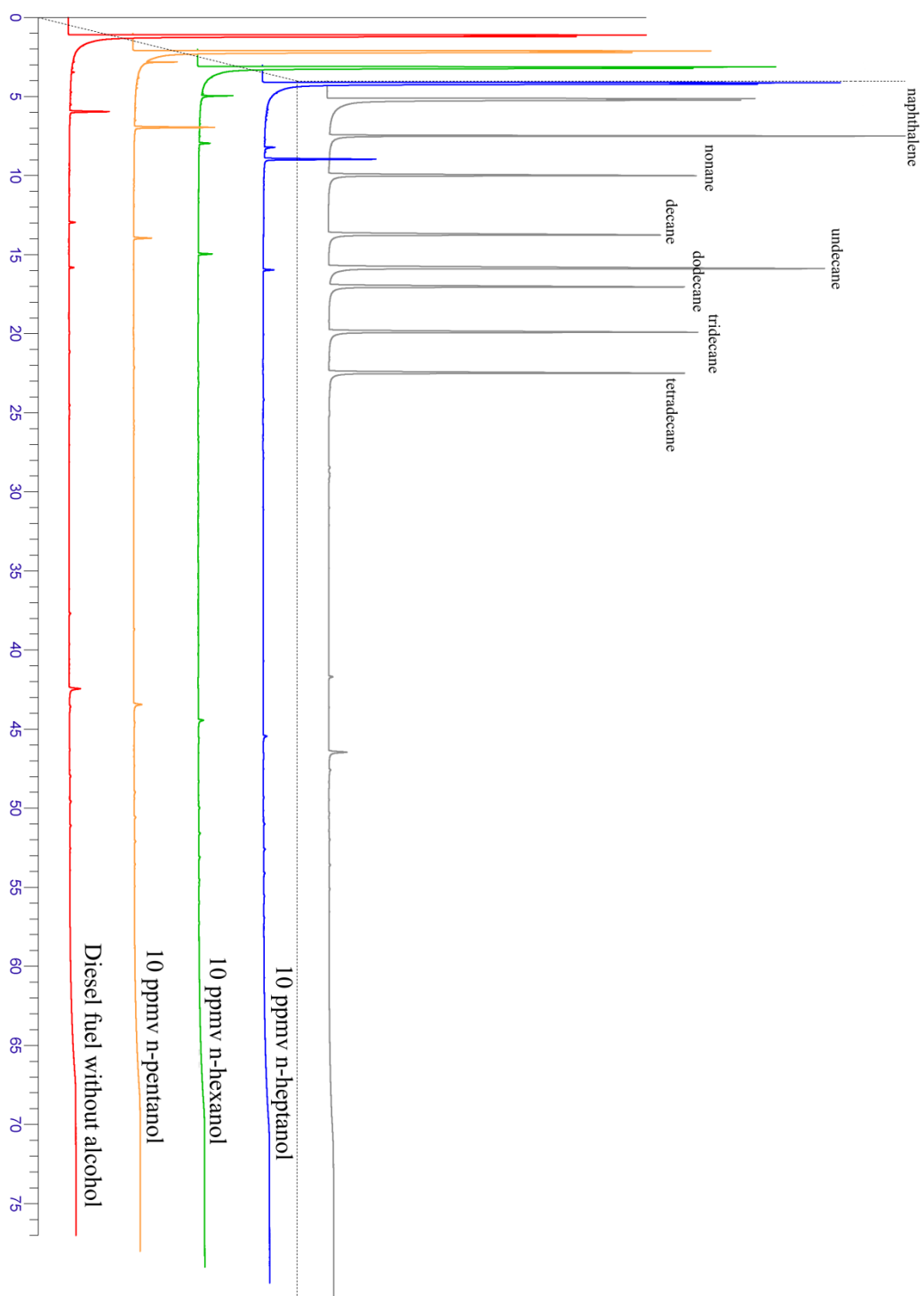


圖 5-21 柴油加入 10 ppmv 醇類之揮發增加分析圖

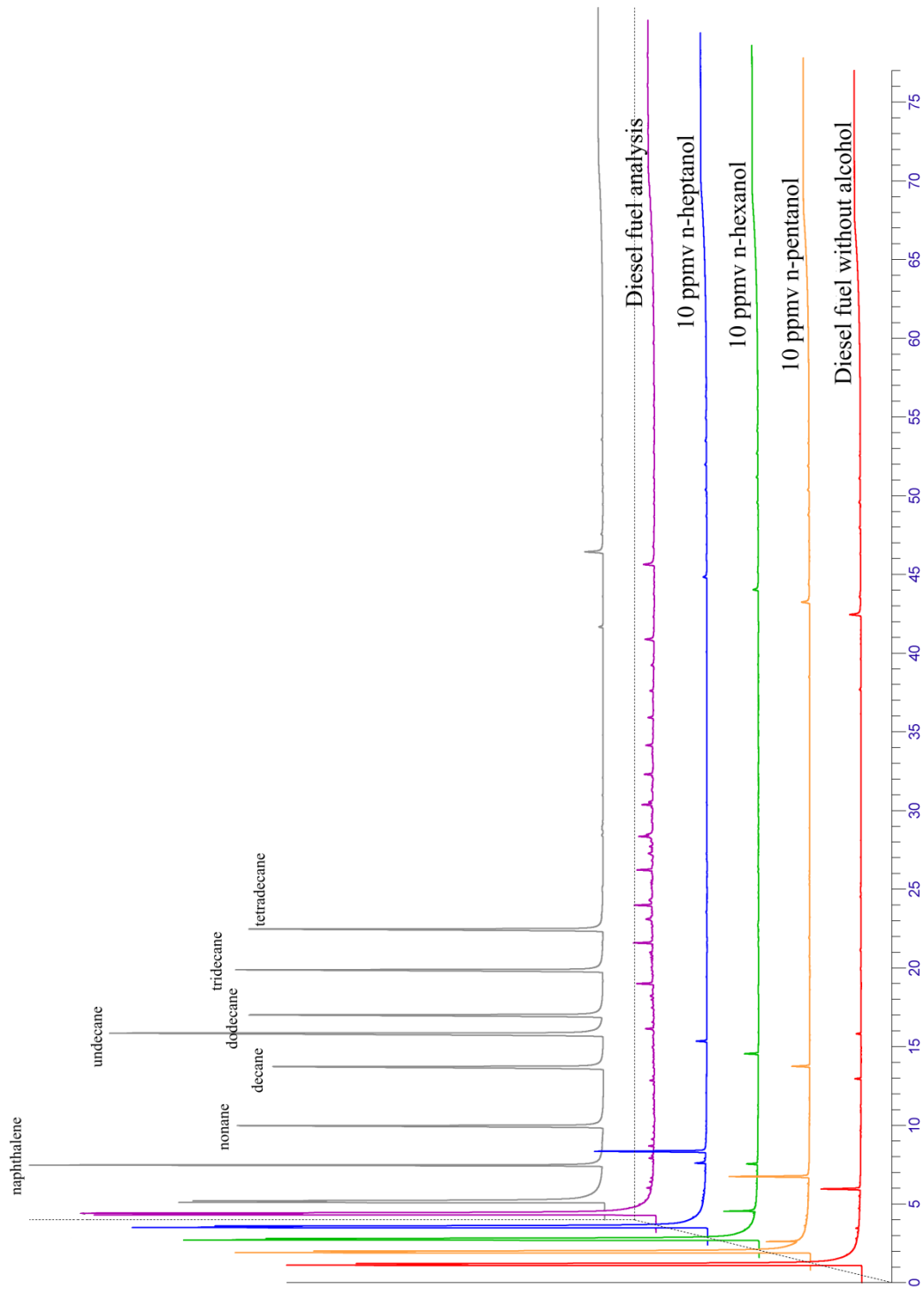


圖 5-22 柴油加入 10 ppmv 醇類之揮發增加分析圖

## 5-5 現地整治應用

### 5-5-1 現地整治應用

本研究延續先前對有機物揮發特性所發展出的 SDRL 模式，進一步發展出共同揮發理論，希望藉由添加醇類增加有機物揮發效率以節省 AS 與 SVE 系統之復育時間，以目前的結果而言應用於現地整治復育可以發現以下之現象，已知加入醇類確實可以增加有機物的揮發效率，在上年度的計畫中也發現對於苯、甲苯類的有機物揮發增加效率十分明顯，對於含氯的有機溶劑也可產生不錯的揮發增加效率，但對於形成 NAPL 的正己烷與正庚烷則揮發增加效率略低。對於柴油類的有機物由於組成物水溶解度較低，在地下水中容易形成 NAPL，致使揮發效率無法明顯提高，但仍可能使揮發速率增加 1~2 倍，因此若是有機污染物在地下水中以溶解狀態存在，使用此方法可視為優先的選擇，且所選擇的醇類經過測試容易被生物分解不易產生二次污染，且價格成本較低，將可有效節省復育成本，但若是地下水中污染物已形成 NAPL 狀態，則此方法成為可被選擇的方法之一。使用化學氧化一樣可以處理揮發性較低的有機物，但若考慮不破壞生態環境，則使用此方法較具競爭性，或者說當 AS 與 SVE 是唯一考慮的方法時，使用此方法確實可以增加有機物的揮發速率。

目前已有許多土壤與地下水污染整治技術被發展，但大部分土壤與地下水污染整治時，所遭遇的問題為所添加的藥劑是否能與污染物接觸，若藥劑無法與污染物接觸則將使整治效率明顯變差，在本研究所選擇的醇類具有相對較高的水溶解度，可由 AS 的注氣孔加入，或是另外設置注藥井。由於 AS 需進行曝氣，在曝氣的過程中將使加入的醇類向外擴散，由於醇類的相對水溶解度較高，將使醇類容易擴散至較遠的位置，因此與有機污染物接觸的機會或較多，因為加藥必須配合 AS 系統，也將使藥劑與有機物接觸的機會明顯增加。

對於現地條件的限制方面，事實上使用此方法與使用 AS 的系統所受到的限制一樣，土壤顆粒較小的黏土或高有機質的土壤，在使用本方法時均會受到限制，但上述條件對於其他的整治方法也可能產生影響，此方法主要為依附在 AS 系統之下，目的為增加 AS 系統對於有機物的去除效率，雖然現地條件如土壤有機質與土壤孔隙度，將使此方法的復育時間受到影響，但由於本方法可以增加 AS 的效率，因此在高有機質土壤與土壤粒徑較小的情況下，仍為可考慮的復育方法之一。

在些文獻中曾研究以加入界面活性劑增加 AS 系統對於污染物的去除效率，並且將有機物揮發增加的原因歸因於界面活性劑使地下水的表面張力降低，在本研究已將為何界面活性劑可增加地下水中有機物的揮發效率加以解釋，同時可建

議使用更容易增加揮發效率的醇類加以取代，且此觀點源自於過去所發展的 SDRL 模式，目前文獻中尚未發現有任何學者應用此觀念解釋有機物揮發速率增加的原因，未來此方法可能成為新的土壤與地下水污染整治技術，由於目前尚未找到可以合作的對象，但期望未來可先此方法進行現地模場試驗，進而考慮推廣到實場應用。

目前土壤地下水石化污染場址如加油站，大部分以 SVE 與 AS 作為整治技術，此方法除了可以藉由揮發將污染物去除，也可提供氧氣增加污染物分解效率；但處理程序為 SVE 與 AS 時，必須考慮如何將醇類加入受污染場址中，一種方式設為考慮設置注入井將醇類藉由注入井加入，注入井設置的位置可以配合 AS 程序位置設置，但增加設置注入井可能會增加設置費用，也可考慮由 AS 空氣注入口改裝，將醇類溶於水中後加入地下水，加入方式可考慮以批次方式加入，依照實驗的結果顯示添加量約 6~10ppm 即可達到有效的揮發增加效率，加入後經由曝氣經由將使加入醇類擴散與混合均勻，過去所有加藥整治的最大問題均為加入藥劑是否能與污染物接觸，由空氣曝氣井的位置加入，可以藉由曝氣增加醇類向外移動的機會，增加醇類向外的質傳效率，也同時增加醇類與污染物的接觸機會。除此之外，部分受污染場址除了使用 SVE 與 AS 處理程序外，也會考慮以抽出處理方式控制地下水中污染物擴散，當被抽出的地下水需要再注入地下水層時，在此過程可以加入醇類，以增加處理效率，同時為避免所加入的醇類造成二次污染，在實場操作時能可視狀況調整。以所提出的方法而言，可以視為 AS 程序的改良方法，其對現場條件的要求與設計參數接與傳統的 AS 程序相同，如曝氣量與抽氣量皆可比照傳統的 AS 程序，此外，在限制因子方面，高土壤有機質可能會降低有機物揮發效率，土壤粒徑大小太小可能使氣體的傳輸效率減慢，這些限制因子皆與 AS 程序相同，但因醇類加入可使有機物的揮發速率增加，因此即使上述條件存在仍可以考慮使用本方法。

SVE 與 AS 等程序經常被用於土壤與地下水整治復育，但受限於污染物揮發速率，許多污染物無法以此種方式去除，本研究提出另一個可以考慮的去除污染物方法，如前所述，理論上，加入醇類也可增加低揮發性物質的揮發速率，但在實場操作時氣流是否與污染物接觸是決定有機物揮發量的關鍵(Kim 等，2015)。在另一方面，因為需要添加藥品至地下水中，所以將會遇到與所有添加藥品處理程序同樣的問題，即所加入藥品是否能與污染物接觸，這部分需靠現場狀況進行調整，無法直接藉由實驗室評估，如注入井之設置位置，醇類的注入方式，皆與污染場址現況與處理程序操作方式有關，未來若應用於實場仍須依照現場狀況調整加藥方式。雖然加入醇類可能增加操作成本，但可縮短整治復育時程，整體而言仍可節省操作成本，且加入低濃度醇類不易造成二次污染，所加入的醇類可以

被生物分解，只要能夠有效與污染物接觸，即使對低亨利常數物質的揮發增加量較低，至少不會抑制有機物揮發，未來仍具有發展之潛力。

### 5-5-2 成本效益討論

本研究之成本效益討論，主要將分為兩個面向，分別討論。首先，在成本分析的角度，本研究將由成本有效性的角度，在達成特定整治目標的前提下，討論本法與傳統之空氣注入法、土壤蒸氣萃取法間成本的不同，以比較其之優劣。另一方面，本研究亦從成本效益之角度，探討本法相較於其他土壤整治方法，是否具有經濟效益上的潛力。由於本研究所提出之改良方法尚在實驗階段，尚未進行現地模場實驗，因此無法準確估計實場應用時設備裝設、醇類添加量、乃至最後吸附回收之成本，故本章節僅進行成本效益分析之討論，不涉及詳細經濟效益之估算。若未來本法或支持進行現地模場實驗，則本章節討論之脈絡，亦可作為未來經濟效益估算之參考。

在成本有效性之討論方面，由於本研究提出之創新方法，主要乃針對傳統之空氣注入法、土壤蒸氣萃取法進行改良，因此本章節主要討論本法與空氣注入法、土壤蒸氣萃取法間之比較。由本研究結論可知，若以空氣注入法整治柴油污染之場址，添加醇類可有效提升揮發量達 1~2 倍。因此，相較於傳統之空氣注入法，欲達成相同之整治效率，使用本法需額外付出之成本，主要為醇類之添加設備、與醇類本身之購置成本。但由於本法可有效提升揮發量，因此可合理預期，相較於傳統方法，使用本法之空氣注入量、後續吸附處理費用、乃至整治時間，均可大幅縮短。由於現階段為有實地醇類添加量之參考值，尚無法詳細估算成本之增加量；但相較於一般土壤現地整治之成本，醇類添加之成本相對甚小；因此可合理估計，若本法僅需增加小額之醇類添加成本，而可有效降低土壤現地整治之大額成本，因此幾可斷言，本法相較於傳統之空氣注入法或土壤蒸氣萃取法，具有成本上之競爭力。

由整體成本效益之角度探討，本法相較於其他之土壤整治方法，主要增加之成本有二：一為如前段提及之醇類的添加設備與購置成本；另一可能之潛在成本，則為添加醇類可能造成之額外土壤污染。而在效益部分，經本研究證實，添加醇類可有效提升柴油類有機污染物之揮發量，因此理論上在相同之污染條件下，本法相較於傳統之土壤污染現地整治手段，因處理效率的提升，污染整治之整體效益亦將大幅提升。綜合上述，雖因本法尚未進入現地模場階段，故無相關資料可供進一步分析，但因醇類添加之成本甚低，相較土壤污染整治之整體成本所占比例甚小；而添加醇類至污染土壤中雖增加其污染潛勢，但因醇類本身具揮



發性與生物分解性，其長期環境負擔亦屬有限。因此，可合理推估，使用本法額外增加之成本，其經濟上的價值甚低。而在效益方面，由於本法可有效提升整治效率，因此可合理推估，整體之整治效益將可獲有效提升。故，本法相較於傳統之土壤現地整治方法，應具有成本效益上之優勢。

本研究所提出的方法為空氣注入法的改良方法，所有的設備設置皆與空氣注入法接近，所增加的成本僅為醇類添加的成本，依照研究的成果顯示所加入的醇類可以選擇正庚醇，並以 6~10ppm 的濃度為設定值，由於一般工業用正庚醇價格每公斤低於 100 元，因此可以視為廉價的添加劑，醇類加入可以用批次方式加入，加入前須先將醇類溶於水中，若考慮增加注藥幫浦，則需增加注藥幫浦的成本與操作成本，但若是考慮直接由空氣注入法的曝氣管直接倒入藥劑，則可減少注藥幫浦成本，由於在曝氣過程將加速所加入之醇類對外擴散，同時增加醇類與污染物之接觸機率，對於加藥成本而言僅些微增加，但若使整治復育效率增加一倍以上，則可有效減少人力成本同時操作成本亦可明顯降低，整體而言使用此方法將可獲得較低之操作成本。

## 5-6 結論及後續工作規畫

### 5-6-1 結論

本研究討論醇類存在對於地下水中增加揮發性較低的有機污染物的揮發速率，並討論以此方法以 AS 程序之去除效率，依照目前研究成果，可以獲得下列結論：

1. 加入醇類後可有效增加部分柴油類污染物的揮發效率，因此所發展的方法可考慮用於受柴油污染場址。
2. 對於溶解性的有機物本方法較為適用，若有機物已在地下水中形成 NAPL，在揮發效率增加方面將受到限制。
3. 對於本研究中所使用的有機物揮發速率增加效率約 1~2 倍之間遠低於溶解性之有機污染物，主要是因為形成 NAPL 後，有機物揮發速率受到交界面形成 NAPL 污染物控制所導致。
4. 土壤對於本研究所選擇的低揮發有機物仍將產生抑制作用，但抑制狀況不如高揮發性有機物明顯，主要原因為低揮發性有機蒸氣較難以分佈方式進入土壤有機質中。
5. 在受污染場址使用 AS 程序為處理方法時，即可考慮使用本方法增加有機物的揮發效率。
6. 由於本方法將配合 AS 系統使用，在曝氣的條件下將可使加入的醇類更容易與污染物接觸，可增加污染物去除效率。
7. 本方法為第一次被發表於文獻，未來可以考慮先進行現地模場測試，若能成功則可成為新的整治技術。

### 5-6-2 後續工作規畫

目前本方法的實驗結果顯示加入醇類確實可以增加有機物在地下水中的揮發效率，但可惜的是本研究所使用化合物在實驗的條件下皆以 NAPL 的形式存在，對於以 NAPL 存在的有機物在曝氣的條件下，由於法完全均勻與加入醇類接觸，同時曝氣亦無法使所有位置無死角，因此在分析的過程中將產生一些分析上的偏差，以致一些預設的結果並無法完全呈現，且無法完全量化加入醇類後，對這些選擇有機物揮發速率增加情況，不過由實驗的結果已大致證明醇類將使有機物的揮發速率增加，因此未來考慮尋找合作的對象，嘗試將此方法進行現地模場試驗，若可行再考慮進行推廣。

## 參考文獻

Adams, J.A.; Reddy, K.R. (2000) Removal of dissolved- and free-phase benzenepools from ground water using in situ air sparging. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 126,697–707.

Aelion, C . M.; Kirlrtland, B. C . (2000) Physical versus biological hydrocarbon removal during air sparging and soil vapor extraction. *Environmental Science & Technology*, 34, 3167-3173

Albergaria, J. T.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Delerue-Matos C. (2006) Remediation efficiency of vapour extraction of sandy soils contaminated with cyclohexane : Influence of air flow rate, water and natural organic matter content. *Environmental Pollution*, 143, 146-152.

Braida, W.; Ong S. K. (2000) Modeling of air sparging of VOC-contaminated soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41( 3–4), 385-402

Braida, W. J.; Ong, S. K. (2001) Air sparging effectiveness: laboratory characterization of air-channel mass transfer zone for VOC volatilization, *Journal of Hazardous Materials*, 87, 241–258.

Burns, S. E . ; Zhang, M. (2001) Effects of system parameters on the physical characteristics of bubbles produced through air sparging. *Environmental Science & Technology*, 35, 204-208.

Chao, H.-P. (2009a) A new approach for estimating emissions of organic solutes and organic solvents under wind speeds. *Atmospheric Environment*, 43, 2045-2051.

Chao, H.-P. (2009b) Volatilization characteristics of organic solutes in stirred solution. *Journal of Environmental Management*, 90, 3422-3428.

Chao, H.-P. (2012) Emissions of organic compounds in surfactant solutions under air turbulence. *Aerosol and Air Quality Research*, 12 (4), 526-535.

Chao, H.-P.; Lee, J.-F.; Lee, C.K. (2000) Effects of dissolved chemicals on the volatilization rates of BTEX. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, A35(6), 869-881.

Chao, H.-P.; Lee, J.-F.; Lee, C.-K.; Huang, H.- C. (2005a) An alternative method for predicting organic solute volatilization rates under gas and liquid turbulence.

*Chemosphere*, 59(5), 711-720.

Chao, H.-P. ; Lee, J. -F.; Lee, C.-K.; Huang, H.-C. (2005b) Volatilization characteristics of organic compounds in the coagulation process, *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 131(9), 1253-1259.

Chao, H.-P.; Lee, J. -F.; Lee, C.-K. ; Huang, F.-C.; Annadurai, G. (2008) Volatilization reduction of monoaromatic compounds in nonionic surfactant solutions. *Chemical Engineering Journal*, 142, 161-167.

Chao, H.-P.; Lee, J. -F.; Juang, L.-C.; Kuo, C.-H.; Annadurai, G. (2006) Volatile organic compounds emission from contaminated soil during surfactant washing. *Environmental Engineering Science*, 23, 919-928.

Chao, K.; Ong, S.; Protopapas, A. (1998) Water-to-air mass transfer of VOCs: laboratory-scale air sparging system. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 124 (11), 1054–1060.

Chiou, C. T. (1980) On the validity of codistillation model for the evaporation of pesticides and other solutes from water solution. *Environmental Science & Technology*, 14, 1253-1256.

Dewulf, J.; Langenhove, Y, and Heireman, B. 1(998) The air/water exchange of volatile organic compounds from water in the transient and turbulent regime. *Water Research*, 32(7), 2106- 2122.

Ji, W.; Dahmani, A.; Ahlfeld, D.P.; Lin, J.D.; Hill III, E.H. (1993) Laboratory study of air sparging: air flow visualization. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 13 115–126.

Johnston, C.D.; Rayner, J.L.; Briegel, D. (2002) Effectiveness of in situ air sparging for removing NAPL gasoline from a sandy aquifer near Perth, Western Australia. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59, 87–111.

Johnson, P.C.; Das, A.; Bruce, C. (1999) Effect of flow rate changes and pulsing on the treatment of source zones by in situ air sparging. *Environmental Science & Technology*, 33 (10) 1726–1731.

Ju Young, K.; Heonki K.; Michael D. A. (2015) Changes in air flow patterns using surfactants and thickeners during air sparging: Bench-scale experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 172, 1–9.

Hsieh, C.-C.; Babcock, Jr. R.W.; Stenstorm, M. K. (1994) Estimating semivolatile organic compound emission rate and oxygen transfer coefficients in diffused aeration. *Water Environment Research*, 66 (3), 206- 210.

Hu, L., Meegoda, J.N., Du, J., Gao, S., Wu, X. (2011) Centrifugal study of zone of influence during air-sparging. *Journal of Environmental Monitoring* , 13 (9), 2443–2449.

Hu, L., Wu, X., Liu, Y., Meegoda, J.N., Gao, S. (2010) Physical modeling of air flow during air sparging remediation. *Environmental Science & Technology*, 44 (10), 3883–3888.

Kim, H.; Annable, M.D.; Rao, P.S.C.; Cho, J. (2009) Laboratory evaluation of surfactant -enhanced air sparging for perchloroethene source mass depletion from sand. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 44 (4), 406–413.

Kim, H.; Choi , K.-M.; Moon, J.-W.; Annable, M. D. (2006) Changes in air saturation and air–water interfacial area during surfactant-enhanced air sparging in saturated sand. *Journal of Contaminant Hydrology*, 88 (1–2), 23-35.

Kim, J.; Kim, H.; Annable, M. D. (2015) Changes in air flow patterns using surfactants and thickeners during air sparging: Bench-scale experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 172, 1-9.

Kim, H., Ahn, D., Annable, M. D. (2016) Enhanced removal of VOCs from aquifers during air sparging using thickeners and surfactants: Bench-scale experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 184, 25–34

Lee, J.-F.; Chao, H.-P. ; Chiou, C. T.; Manes, M. (2004a) Turbulence effects on volatilization rates of liquids and solutes. *Environmental Science & Technology*, 38(16), 4327-4333.

Lee, C.-K.; Chao, H.-P.; Lee, J. -F. (2004b) Effects of organic solutes properties on the volatilization processes from water solutions. *Water Research*, 38(2), 365-374.

Liss P. S.; Slater P.G. (1974) Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 247, 181-184.

Makcay, D.; Leinonen, P. J. (1975) Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 9(13), 1178-1180.

Mackay, D. and Yeun, A. T. K. (1983) Mass transfer coefficient for volatilization of organic solutes from water. *Environmental Science & Technology*, 17(4), 211-216.

Mackay, D.; Paterson, S. (1991) Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: A Level III fugacity model, *Environmental Science & Technology*, 25: 427-436.

Matter-Müller C.; Gujer, W. ; Giger, W. (1981) Transfer of volatile substances from water to the atmosphere. *Water Research*, 15, 1271-1279.

Melcer, H. (1994) Monitoring and modeling VOCs in wastewater facilities. *Environmental Science & Technology*, 28(7), 328-335.

Munz, C.; Roberts, P. (1989) Gas- and liquid-phase mass transfer resistances of organic compounds during mechanical surface aeration. *Water Research*, 23(5), 589-601.

Olsen, E.; Olsen, I.; Wallstrom, E.; Rasmussen, D. (1992) On the substitution of chemicals - use of the subfac-index for volatile substances. *Annals of Occupational Hygiene*, 36(6), 637-652.

Peng, J. ; Bewtra, J. K.; Biswas, N. (1995) Effect of turbulence on volatilization of selected organic compounds from water. *Water Environment Research*, 67 (1), 101-107.

Qin, C.Y.; Zhao, Y.S.; Li, L.L.; Zheng, W. (2013) Mechanisms of surfactant enhanced air sparging in different media. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48 (9), 1047-1055.

Rathbun, R. E. (1982) Volatilization of organic compounds from steam. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 108(5), 973-989.

Rathbun, R. E. (1990) Prediction of stream volatilization coefficients. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 116(3), 615-631.

Rathbun, R. E.; Tai D. Y. (1984) Volatilization of ketones. *Chemosphere*, 13(9), 1009-1023.

Rathbun, R. E.; Tai, D. Y. (1986) Gas-film coefficient for volatilization of ethylene dibromide from water. *Environmental Science & Technology*, 20(9), 949-952.

Rathbun, R. E.; Tai, D. Y. (1987) Volatilization of ethylene dibromide from water. *Environmental Science & Technology*, 21(3), 248-252, 1987.

Reddy, K.R.; Adams, J.A. (2000) Effect of groundwater flow on remediation of dissolved -phase VOC contamination using air sparging. *Journal of Hazardous Materials*, 72 147–165.

Reddy, K.R.; Adams, J.A. (2001) Effect of soil heterogeneity on airflow patterns and hydrocarbon removal during in situ air sparging. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering (ASCE)*, 127 (3) 234–247.

Reddy, K. R.; Zhou, J.; Kosgi, S. (1995) A review of in situ air sparging for the remediation of VOC-contaminated saturated soils and groundwater. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 12 (2), 97-118.

Roberts, P. V.; Dändliker, P. (1983) Mass transfer of volatile organic contaminants from aqueous solution to atmosphere during surface aeration. *Environmental Science Technology*, 17 (8), 484-489,.

Roberts, P. V.; Munz, C. and Dändliker, P. (1984) Modeling volatile organic solute removal by surface and bubble aeration. *Research of Journal the Water Pollution Control Federation*, 56 (2), 157-163, 1984.

Rogers, S.; Ong, S. K. (2000) Influence of porous media, airflow rate, and air channel spacing on benzene NAPL removal during air sparging. *Environmental Science & Technology*, 34, 764-770.

Semer, R.; Reddy, K.R. (1998) Mechanisms, controlling toluene removal from saturated soils during in situ air sparging. *Journal of Hazardous Materials*, 57, 209-230

Smith, J.H.; Bomberger, D.C.; Haynes, D.L. (1979) Predication of the volatilization rate of chemicals in water. *AIChE Journal*, 75, 1367- 1373.

Smith, J. H.; Bomberger, D. C.; Haynes, D. L. (1980) Predication of the volatilization rate of high-volatility chemicals from natural water bodies. *Environmental Science & Technology*, 14(11), 1332-1336.

Smith, J.H.; Bomberger, D.C.; Haynes, D. L. (1981) Predication of the volatilization rate of intermediate and low volatility chemicals from natural water bodies. *Chemosphere*, 10 (3), 281-289.

Song, X.; Zhao, Y.; Wang, H.; Qin, C. (2015) Predictive models and airflow distribution associated with the zone of influence (ZOI) during air sparging remediation. *Science of The Total Environment*, 537, 1–8.

Southworth, G.R. (1979) The role of volatilization in removing polycyclic aromatic hydrocarbon from aquatic environments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 21, 507-514.

Stiver, W.; Mackay, D. (1984) Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. *Environmental Science Technology*, 18(11), 834-840,.

Tsai Y. J. (2007) Air flow paths and porosity/permeability change in a saturated zone during in situ air sparging. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 315-323

Tsai, Y.J. (2008) Air distribution and size changes in the remediated zone after air sparging for soil particle movement. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 438-444

Waduge, W.A.P.; Soga, K.; Kawabata, J. (2004) Effect of NAPL entrapment conditions on air sparging remediation efficiency. *Journal of Hazardous Materials*, 110, 173-183.

Yang, X.; Beckmann, D.; Phaniefiorenza, S.; Niedermeier, C. (2005) Field study of pulsed air sparging for remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil and groundwater, *Environmental Science & Technology*, 39, 7279-7286

Zytner, R.G.; Madani-Isfahani, M. R. ; Corsi, L. (1997) Oxygen uptake and VOC emissions at enclosed sewer drop structure. *Water Environment Research*, 69 (3), 286-294.

賈秉文譯 (1980)，**物理化學**，四版，台灣東華，台北。

趙煥平(2003)，**有機物自水中揮發之研究**，國立中央大學環境工程研究所 博士論文，中壢。

蕭松旺 (2011)，**醇類對水中有機溶質揮發影響之研究**，中原大學土木系生物環境工程組 碩士論文，中壢。

王天野 (2011)，**表面活性劑強化 AS 修復石油污染的淺層地下水研究**，吉林大學環境資源學院 碩士論文，吉林，中國。

曹書銘 (2014)，**以 TMVOC 模擬空氣注入法**，國立交通大學土木工程研究所 碩士論文，新竹。

趙煥平、游勝傑、王雅玢 (2015)，**醇類加入受污染地下水增加空氣注入法對有機污染物去除效率之研究**，行政院環境保護署 104 年土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案 期末報告。