

行政院環境保護署

「99 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

利用堆肥液以提高生物溶解與降解四氯乙烯之研究

期末報告

EPA-99-GA103-03-A236-8

主 辦 單 位 ：  行政院環境保護署

受 託 單 位 ： 明志科技大學

計 畫 主 持 人 ： 崔 碩

計 畫 執 行 人 員 ： 陳秋楊、范致豪、連奕雯、林鳳祥、

張榮恩、蔡旻哲

計 畫 執 行 期 間 ： 99/12 ~ 100/12

中 華 民 國 100 年 12 月

- 一、中文計畫名稱：
利用堆肥液以提高生物溶解與降解四氯乙烯之研究
- 二、英文計畫名稱：
Enhanced Dissolution and Biological Degradation of
Tetrachloroethene by Compost Liquid
- 三、計畫編號：
EPA-99-GA103-03-A236-8
- 四、執行單位：
明志科技大學
- 五、計畫主持人（包括共同主持人）：
崔碩、范致豪、陳秋楊
- 六、執行開始時間：
99/12/29
- 七、執行結束時間：
100/12/28
- 八、報告完成日期：
100/12/20
- 九、報告總頁數：
70 頁
- 十、使用語文：
中文
- 十一、報告電子檔名稱：
EPA99GA10303A2368.DOC
- 十二、報告電子檔格式：
WORD 14.0
- 十三、中文摘要關鍵詞：
堆肥、還原脫氯、管柱實驗
- 十四、英文摘要關鍵詞：
compost, reductive dechlorination, column study
- 十五、中文摘要（約三百至五百字）
四氯乙烯為主要常見的為地下水污染物之一，由於其密度高且非水溶相之特性，使其不易利用傳統的物化處理方法，將其從地下水中移除。本計畫嘗試利用廉價的堆肥液來取代商用的生物製劑，以評估堆肥液能否作為適當的界面活性劑與電子提供者，以加速四氯乙烯在地下水層中的溶解與生物降解。本計畫共測試三種不同的堆肥：三個月蔗渣堆肥（B3）、六個月蔗渣堆肥（B6），與三個月蔗渣/廚餘混合堆肥（M3）之界面活性性質，以評估不同堆肥液對四氯乙烯的溶解效率，並利用B3堆肥進行管柱實驗，評估不同堆肥量對四氯乙烯的移除效率。實驗結果顯示，腐熟度低的堆肥，其界面活性性質較腐熟度高的堆肥為佳，而加入廚餘於蔗渣堆肥中更可提升其界面活性劑之性質。管柱實驗結果則顯示，相較於蔗渣原料，蔗渣堆肥能更有效的將下游的四氯乙烯溶出，且溶出效率隨著堆肥量的增加而提高。在近180天的培育時間過程中，堆肥能持續的維持系統中的甲烷產量，而能有效的降解四氯乙烯，同時能維持系統中近於中性的pH值。綜而言之，由於堆肥具有適度的界面活性性質以及多樣的微生物活性，使得堆肥可作為一種整治土壤地下水四氯乙烯污染的良好資材。
- 十六、英文摘要：
Tetrachloroethene (PCE) is one of most found groundwater pollutants. Because it was denser than water and

it would not mix with water easily, PCE was difficult to be removed from groundwater through traditional physical-chemical methods. Therefore, compost liquid was proposed as cheap alternative to commercial biological agents to improve the solubility and biodegradation of PCE. In this study, three compost samples: 3-month bagasse compost sample (B3), 6-month bagasse compost sample (B6), and 3-month bagasse compost/ kitchen waste mixed sample (M3) were examined for their biosurfactant property. In addition, B3 sample was selected to conduct column study to evaluate the effects of compost mass on the PCE remove efficiency. The experimental results showed that less matured sample had better biosurfactant property than more matured sample, and addition of kitchen waste would further enhance biosurfactant property. The results of column study showed that bagasse compost could dissolve more down-stream PCE when compared with bagasse sample, and the efficiency increased with increasing of compost mass. During 180 days of column study, sustainable amount of methane gas was detected in system, suggesting compost could be used as long-term electron donors to degrade PCE. The system remained at neutral pH throughout the experiment. Overall, compost contains moderate biosurfactant property and diverse microbial activity, and thus could serve as suitable media for dechlorinating groundwater PCE.

計畫名稱：利用堆肥液以提高生物溶解與降解四氯乙烯的研究

計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-8

計畫執行單位：明志科技大學

計畫主持人(包括協同主持人)：崔碩、范致豪、陳秋楊

計畫期程：99年12月29日起100年12月28日止

計畫經費：共計新台幣玖拾玖萬元整

摘要

四氯乙烯為主要常見的為地下水污染物之一，由於其密度高且非水溶相之特性，使其不易利用傳統的物化處理方法，將其從地下水中移除。本計畫嘗試利用廉價的堆肥液來取代商用的生物製劑，以評估堆肥液能否作為適當的界面活性劑與電子提供者，以加速四氯乙烯在地下水層中的溶解與生物降解。本計畫共測試三種不同的堆肥：三個月蔗渣堆肥（B3）、六個月蔗渣堆肥（B6），與三個月蔗渣/廚餘混合堆肥（M3）之介面活性性質，以評估不同堆肥液對四氯乙烯的溶解效率，並利用 B3 堆肥進行管柱實驗，評估不同堆肥量對四氯乙烯的移除效率。實驗結果顯示，腐熟度低的堆肥，其介面活性性質較腐熟度高的堆肥為佳，而加入廚餘於蔗渣堆肥中更可提升其介面活性劑之性質。管柱實驗結果則顯示，相較於蔗渣原料，蔗渣堆肥能更有效的將下游的四氯乙烯溶出，且溶出效率隨著堆肥量的增加而提高。在近 180 天的培育時間過程中，堆肥能持續的維持系統中的甲烷產量，而能有效的降解四氯乙烯，同時能維持系統中近於中性的 pH 值。綜而言之，由於堆肥具有適度的介面活性性質以及多樣的微生物活性，使得堆肥可作為一種整治土壤地下水四氯乙烯污染的良好資材。

Tetrachloroethene (PCE) is one of most found groundwater pollutants. Because it was denser than water and it would not mix with water easily, PCE was difficult to be removed from groundwater through traditional physical-chemical methods. Therefore, compost liquid was proposed as cheap alternative to commercial biological agents to improve the solubility and biodegradation of PCE. In this study, three compost samples: 3-month bagasse compost sample (B3), 6-month bagasse compost sample (B6), and 3-month bagasse compost/ kitchen waste mixed sample (M3) were

examined for their biosurfactant property. In addition, B3 sample was selected to conduct column study to evaluate the effects of compost mass on the PCE remove efficiency. The experimental results showed that less matured sample had better biosurfactant property than more matured sample, and addition of kitchen waste would further enhance biosurfactant property. The results of column study showed that bagasse compost could dissolve more down-stream PCE when compared with bagasse sample, and the efficiency increased with increasing of compost mass. During 180 days of column study, sustainable amount of methane gas was detected in system, suggesting compost could be used as long-term electron donors to degrade PCE. The system remained at neutral pH throughout the experiment. Overall, compost contains moderate biosurfactant property and diverse microbial activity, and thus could serve as suitable media for dechlorinating groundwater PCE.

前 言

四氯乙烷(tetrachloroethylene, PCE)為一常見之地下水含氯有機污染物，因其密度比水高及黏滯性大的特性，使得傳統的物化處理方式，很難有效率的將其從地下水中移除，而利用微生物進行四氯乙烷的還原脫氯，則被認為是一整治地下水中四氯乙烷毒害的經濟可行方法。由於四氯乙烷為高度氧化態物質，從化學反應的角度考量，較易獲得電子而不易失去電子，所以四氯乙烷在自然環境中，均是以還原脫氯作為生物降解的優先步驟。近年來有許多的生物製劑陸續被提出，可加速地下水中之四氯乙烷之移除，但這些生物製劑通常價格昂貴，故本計畫嘗試利用廉價的堆肥液來取代，以評估堆肥液能否作為適當的界面活性劑與電子提供者，以加速四氯乙烷在地下水層中的溶解與生物降解。

研究方法

為了測試不同堆肥性質對四氯乙烷的溶解效率，本研究採用三種不同的堆肥進行評估：三個月的蔗渣堆肥(B3 堆肥)、六個月的蔗渣堆肥(B6 堆肥)、以及三個月蔗渣堆肥與同質量廚餘混合堆肥 (M3 堆

肥)。三種堆肥收集後，將於 800°C 有氧情況下燃燒後測量灰份含量，以元素分析儀分析有機組成，以總有機碳分析儀分析其水溶性碳含量，並利用萃取法測量腐植酸與黃酸的含量，再藉由貴儀中心的核磁共振儀分析固體堆肥中的有機官能基含量。

三種堆肥的表面張力測定，為將不同重量的堆肥溶於 100mL 的去離子水中浸泡一小時、一天、三天、五天後，直接以表面張力儀測量液體的表面張力。由於實驗結果顯示，平衡三天時即可達到最低之表面張力，所以三種堆肥液對四氯乙烯溶解量之測定，是將 4mL 不同濃度的堆肥液，與 1mL 純的 PCE 平衡三天後，取其水相液體，並加入 4mL 的異丙醇稀釋，之後將混合液體置入血清瓶中，利用頂空技術以氣相層析儀分析其四氯乙烯的濃度。

完成不同堆肥液對四氯乙烯的溶解能力評估後，本研究選用三個月的蔗渣堆肥，利用三組串接式管柱反應槽進行管柱實驗，以評估堆肥液加速生物溶解/降解還原四氯乙烯之效率，串接式反應槽的配置如圖一所示。所串接三根管柱之第一根管柱填充不同比例的蔗渣堆肥或蔗渣資材（蔗渣堆肥與蔗渣比例：第一組 100/0，第二組 50/50、第三組 0/100），資材總重量為 500 公克（乾重）；第二根管柱填充 750 公克的土壤與 5 公升 200 μ M 的四氯乙烯，以模擬地下水中的污染源；第三根管柱中填充 1000 公克未受污染的石英砂，以觀察四氯乙烯被堆肥液帶出污染源後，於污染源下游生物降解與傳輸現象。由於在實驗第 50 天時，第一、二組的管柱流出液中均未測得四氯乙烯，因此在第 70 天時於地下水模槽中加入 100 μ m 四氯乙烯，以模擬評估反應牆移除四氯乙烯的情形。實驗期間中，於每根管柱的出口，均設置取樣點，於預先選定的時間點所收集液體樣本，除了測量其中四氯乙烯與其代謝產物之濃度、也測量流出液體的甲烷濃度、pH 值、氧化還原電位等數據。

結 果

實驗數據顯示，在堆肥過程中，由於易被分解的有機質被礦化，因此，六個月蔗渣堆肥（B6）較三個月蔗渣堆肥（B3）有較高的灰份含量和較少的有機質組成，但是若是扣除灰份含量，則六個月蔗渣堆肥顯示較高的碳含量百分比與較低的 O/C 比。比較三個月蔗渣堆肥與添加廚餘的混合堆肥（M3），混合堆肥中含有較高的碳含量與較低的 H/C

比，應該是由於廚餘中含有較多的油脂所致。

進行對三種堆肥表面張力之測定，測試結果顯示 B3 與 B6 的表面張力相差不大，但是 M3 堆肥由於含有較高的烷基碳含量，因此有相對較低的表面張力。三種堆肥對四氯乙烯的溶解能力，顯示於圖二。對任何一種堆肥而言，四氯乙烯的溶解度有隨堆肥濃度增加而提升的現象，顯示四氯乙烯主要是以分配(partition)的形式溶解在堆肥液中的有機溶液相。比較 B3 與 B6 樣本對四氯乙烯的溶解度，雖然兩者的表面張力相差不大，但是 B3 樣本有較高之可溶性碳含量與烷氧基碳官能基，所以對四氯乙烯的溶解度較高。當於蔗渣堆肥中加入廚餘後，由於廚餘中含有相當的脂肪與碳水化合物，所以使得 M3 樣本有較高之水溶性有機碳、較高之烷基碳官能基、與較低的表面張力，因此相較 B3 與 B6 樣本，M3 能提高對四氯乙烯的溶解性。

利用蔗渣原料與三個月的蔗渣堆肥(B3)進行管柱實驗，實驗結果顯示，在未於地下水模槽添加四氯乙烯前，第一組與第二組處理的第一根管柱中的堆肥，能有效的將第二根管柱的四氯乙烯移除，使得四氯乙烯在三根管柱的流出濃度，於 50 天後均低於偵測極限，顯示堆肥液具有良好的介面活性性質，能將四氯乙烯有效的帶出模擬污染源的第三根管柱。相對的，在填充蔗渣的第三組實驗中，則持續的有四氯乙烯的流出。在第 70 天時於地下水模槽中加入 $100\mu\text{m}$ 四氯乙烯，於第一根管柱流出四氯乙烯與代謝產物濃度隨時間變化之情形如圖三所示，實驗結果顯示第一組管柱主要之代謝產物為二氯乙烯與一氯乙烯，甚至在實驗後期時觀察到乙烯的產生；而第三組管柱的主要代謝產物為三氯乙烯與二氯乙烯，且濃度均高於第一組管柱。

在 180 天培育過程中，堆肥及蔗渣皆能產生大量甲烷，顯示所採用的資材均可作為長時間的電子提供者。裝有堆肥的第一組管柱與第二組管柱均能維持系統在中性的 pH 值，顯示堆肥具有良好之 pH 緩衝能力。系統中第一組第一根管柱的氧化還原電位在第 21 天時即達到 -200mV 以下，而適合四氯乙烯還原脫氯反應的進行。

結 論

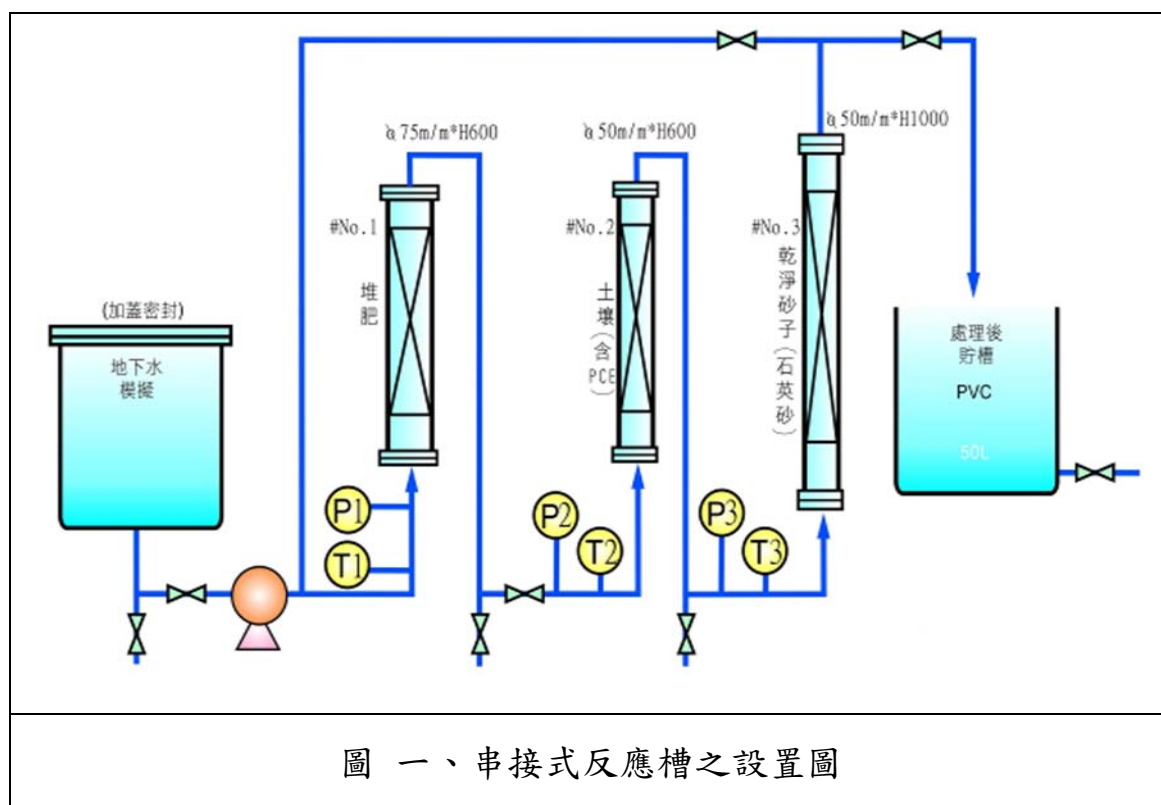
根據以上所述，堆肥由於具有適度的介面活性劑性質，可有效的溶出在下游的四氯乙烯，且堆肥能作為長效的電子提供者，以及良好的 pH 緩衝能力與微生物活性，所以有潛力成為適當的資材，以做為土

壤地下水含氯污染物的整治之用。

建議事項

本計畫由於執行時間的限制，所以管柱實驗中模擬的流速較一般地下水的流速為快。不過由於生物作用通常需要足夠的接觸時間才能看到良好的生物移除效果，特別是對厭氧微生物而言，所以若將本系統直接應用於污染廠址，由於地下水流速很慢，所以或許可觀察到更好的移除效果。

實驗中顯示堆肥具有良好的介面活性性質，能有效的將下游的四氯乙烯帶離污染源，所以在實驗剛開始時，有第二根管柱出口即觀察到四氯乙烯濃度過高的情形。不過本實驗的流程是將四氯乙烯加入第二根管柱土壤後即立刻進行管柱實驗，造成土壤對四氯乙烯的擴散吸附現象可能並不明顯，所以可能是造成堆肥液增溶四氯乙烯效果明顯的主因。如果污染廠址的土壤對四氯乙烯有很高的吸附能力，使得四氯乙烯不容易脫附出來，則或許可在堆肥中添加些廚餘，以幫助四氯乙烯的溶解。不過廚餘對堆肥中微生物菌相的影響，可能需要作更多的評估才能夠確定。



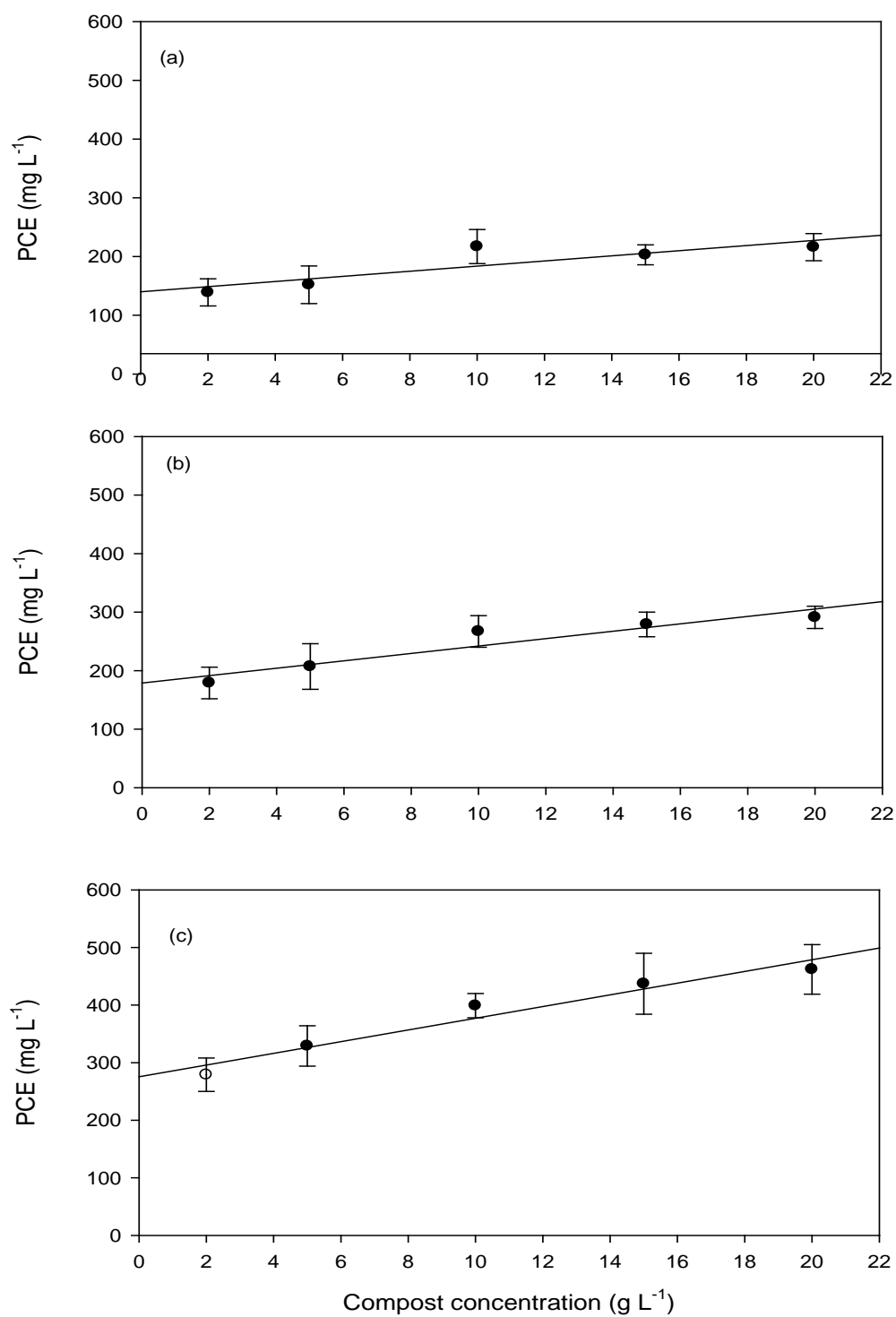


圖 二、不同堆肥溶解四氯乙烯之能力：(a)六個月蔗渣堆肥；(b) 三個月蔗渣堆肥；(c) 三個月蔗渣/廚餘混合堆肥

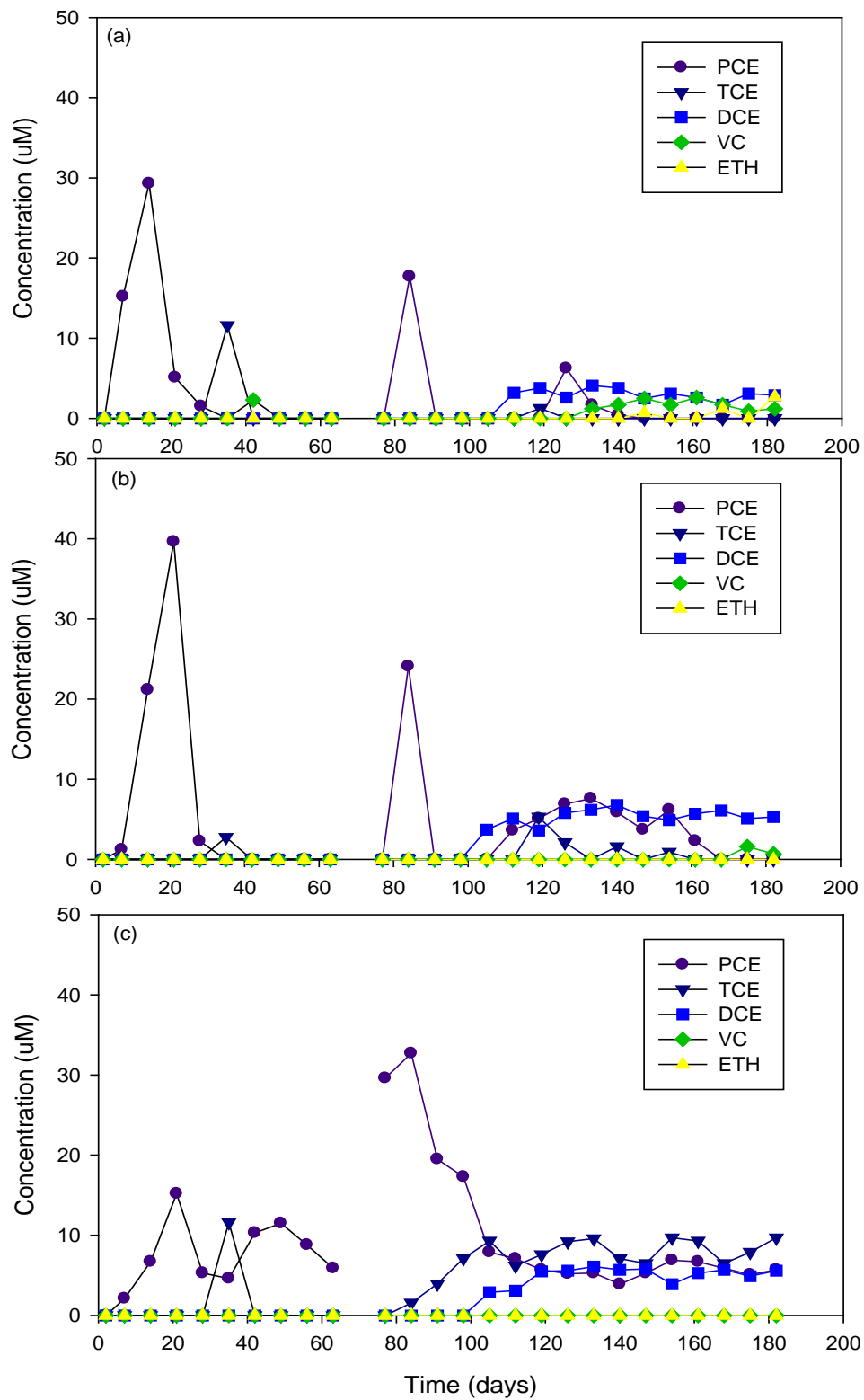


圖 三、流過第一根管柱四氯乙烯濃度隨時間變化之情形(a)第一組管柱；(b)第二組管柱；(c)第三組管柱

壹、 報告大綱

本次報告內容主要分為五個部分：計畫緣起與目的、研究方法與過程、主要發現與成果、結論與建議、參考文獻。計畫緣起與目的將整理有關地下水四氯乙烯污染與整治的相關文獻，並說明使用堆肥液以進行環境復育之可能優點；研究方法與過程將說明對三種不同堆肥液之可溶性有機碳及其主要官能基成分之量測，並進行表面張力測定與溶解四氯乙烯能力之評估，接著說明串接式管柱實驗的操作流程與設計理念；主要發現與成果將分為兩個主要部分進行說明，一是不同種類堆肥的介面活性劑性質與對四氯乙烯溶解能力的關係，另一則為利用管柱實驗測試堆肥溶解降解四氯乙烯的能力評估；結論與建議則將依據本計畫的研究結果，對後續發展的可能性應用提出建議；參考文獻則將舉列重要的相關研究文獻。

貳、計畫緣起與目的

四氯乙烯(perchloroethylene 或 tetrachloroethylene, PCE)為含氯脂肪族碳氫化合物，因其密度比水高及黏滯性大的特性，而在地下形成為比水重非水相的液體(dense nonaqueous phase liquid; DNAPL)。含氯脂肪族化合物對油脂具有高溶解力、且具有低可燃、低可爆性、高密度蒸氣、化學安定性、低沸點及高蒸氣壓等特性(表 2.1)，因此廣泛地應用於許多工業。不過早期四氯乙烯廢料常遭受到不當處置而任意傾倒，因此容易滲漏穿透土壤而至地下水層，而成為常見的地下水污染物。近年來台灣也陸續的發現數個受含氯溶劑污染的場址，例如台灣無線電(RCA)廠、竹北廠及台灣氯乙烯頭份場等(環保署土壤及地下水污染整治網，2009)。

傳統上對含氯有機化合物的處理方法，大多利用物理機制來加以以除，如吸取法、氣提法、吸附法等，然而這些方法有時會因為無法確定污染源的範圍，而無法有效的將沈積於不透水層上方的四氯乙烯完全移除，同時這些方法並沒有將這些污染物處理，所以污染物還是沒有去除。化學氧化法雖然可以利用化學藥劑氧化含氯有機污染物，但加入的化學氧化藥劑，通常會先氧化其他土壤中的有機物質，才會氧化含氯的目標污染物，而顯得經濟效率較低。利用微生物進行四氯乙烯的還原脫氯，則被認為是一整治地下水中四氯乙烯毒害的經濟可行方法(McCarty *et al.*, 2007)。

由於四氯乙烯為高度氧化態物質，從化學反應的角度考量，較易獲得電子而不易失去電子，所以四氯乙烯在自然環境中，均是以還原脫氯作為生物降解的優先步驟(Distenfano *et al.*, 1991; Kastner, 1992)。文獻中曾指出不少微生物，包括有甲烷菌、醋酸菌、硫還原菌、及脫鹵菌等，均有能力還原脫氯四氯乙烯(He *et al.*, 2002; Aulenta *et al.*, 2005; Revesz *et al.*, 2006; Yoshida *et al.*, 2007)，不過到目前為止，只有脫鹵菌 *Dehalococcoides* spp.被認為是在厭氧情形下，唯一能將氯乙烯轉換成無害乙烯的一屬微生物。

微生物進行四氯乙烯還原脫氯的效力與菌相變化，常會隨系統中電子提供者的不同而有所改變。舉例而言，Freedman & Gossett (1989) 兩人添加甲醇、甲酸鹽、乙酸鹽及葡萄糖等不同具有產氫能力的基質至厭氧混合菌中，用於比較四氯乙烯降解效率，其實驗結果指出以甲酸鹽作為基質時可得最佳降解效率，可能的原因為以甲酸鹽作為基質時，生成氫氣濃度較少較持久，因而可持續提供電子供微生物使用，並且氫氣的濃度較低時能使得脫氯菌在競爭氫氣方面有較大的優勢。

Ballapragada Ballapragada *et al.* (1997)使用乳酸 (lactate)、丙酸 (propionate)及醋酸 (acetate)作為基質探討其脫氯效率，指出以乳酸及丙酸作為基質脫氯的效果較佳，而以醋酸作為基質的效果不佳，推測可能是醋酸容易被微生物利用耗盡，而乳酸及丙酸則可持續產氫維持脫氯菌生長。Freedman & Gossett (1997)兩人比較甲醇、醋酸、丙酸及乳酸基質產氫氣對於四氯乙烯還原脫氯的實驗中，發現甲醇很快的被利用並產生高濃度的氫氣，並且被代謝產生大量的甲烷，因而導致脫氯反應遲緩或失敗，相反的乳酸及丙酸卻可經由緩慢的發酵作用，產生低濃度的氫氣使得產生甲烷的量較少，增加還原脫氯反應競爭氫氣的優勢。綜合以上結果推知，若基質可持續而少量的產氫，將可減少甲烷菌的競爭優勢，可能是使脫氯效果較佳的主要原因之一。

有機物厭氧生物分解是一個連續且複雜的反應，目前已有許多研究者已經指出有機聚合物質 (particle organic matter; POMs) 有促進還原脫氯的作用。有機物厭氧分解的過程主要是在厭氧環境下，將複雜的大分子有機物轉變為較小分子的揮發性有機酸及二氧化碳，揮發性有機酸及其它的中間產物可再被轉換成甲烷及二氧化碳等最終產物 (Sawyer *et al.*, 1994)。厭氧過程主要可分為三個階段，分別為水解酸化、醋酸形成及甲烷化。由於微生物無法直接使用大分子做為能量及營養的來源，所以在厭氧的狀況下，POMs 會先經由水解轉化為小分子有機物，經由酸生成菌發酵產生丙酸、丁酸等小分子揮發酸，水解酸化後產生的小分子揮發酸，再經由產氫醋酸生成菌的分解，生成氫氣、醋酸及二氧化碳，最後甲烷菌將醋酸、氫

氯或二氧化碳轉變成甲烷。產生的氫及有機酸能作為良好的電子提供者，以利於含氯有機化合物還原脫氯反應，將四氯乙烯轉化成無毒的乙烯。

雖然前面提出甲烷菌存在會降低還原脫氯的能力，但許多研究也指出，四氯乙烯在甲烷菌族群中，還原脫氯的效果較佳，而且四氯乙烯降解過程中常常伴隨著甲烷的大量產生(Baek *et al.*, 1989)。1987年 Fathepure 等人，觀察四氯乙烯脫氯作用時與甲烷菌的關係，利用甲烷菌抑制劑（2-Bromoethanesulfonic Acid; BES）抑制甲烷菌的生長，發現抑制甲烷菌會導致脫氯作用降低，因此認為甲烷化的過程可作為還原性電子攜帶者（reduced electron carrier），可傳遞電子轉移至四氯乙烯，而可以共代謝四氯乙烯 (Fathepure *et al.*, 1987)。

雖然許多的微生物都具有還原脫氯四氯乙烯的能力，不過利用微生物進行四氯乙烯的還原脫氯反應，所面臨到最大的疑慮是中間產物的累積，特別是中間產物中的一氯乙烯，已被證實是人類致癌物質(He *et al.*, 2003)。由於目前文獻上所提出氯乙烯的脫氯菌中，只有脫鹵菌 *Dehalococcoides* spp. 有能力在厭氧狀態下，將一氯乙烯還原成無毒害的乙烯(He *et al.*, 2002, 2003, 2005; Yoshida *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2009)。因此確保系統中一氯乙烯可順利的還原成乙烯，實為在厭氧環境下進行生物復育四氯乙烯，一個重要的參考指標。

在厭氧情況下，利用微生物在將氯乙烯還原成乙烯的研究中，脫鹵球菌 *Dehalococcoides* spp. 被認為是嚴格的氫氣利用菌(strict hydrogenotrophs)，且這些微生物只能利用特定的含氯有機物，當作是電子的接受者，以獲得微生物生長所需的能量來源(He *et al.*, 2005)。Lee *et al.* (2007)發現在混合菌中類似 *Dehalococcoides* spp. 的微生物，可利用醋酸(acetate)當作電子提供者，將四氯乙烯還原成二氯乙烯，但若將二氯乙烯還原成乙烯，則需要使用蟻酸 (formate)當作氫氣的直接來源，才有可能進行。He *et al.* (2003)指出脫鹵菌具有抵抗抗生素 ampicillin 的能力，在有其它種微生物存在的情況下，微生物能使用乳酸或丙酮酸(pyruvate)當作機質，將一氯乙烯還原成乙烯，但在有 ampicillin 存在的環境下，脫鹵菌 *Dehalococcoides* sp. strain

FL2 只能嚴格的直接利用氫氣當作電子提供者，將一氯乙烯還原成乙烯。他們的研究也指出，在實驗之初，培養基中的微生物有能力還原脫氯四氯乙烯及三氯乙烯，但經過 40 次移植至新鮮培養基後，微生物即喪失還原四氯乙烯及三氯乙烯的能力；且 *Dehalococcoides* sp. strain FL2 雖然在有 ampicillin 存在的環境下，可以只使用氫氣，將一氯乙烯還原成乙烯，但其還原脫氯速率，卻遠低於在含有乳酸或丙酮酸的培養基中。根據以上結果推測，脫鹵菌 *Dehalococcoides* sp. strain FL2 可能會與醋酸氧化菌(acetate oxidation bacteria)以共生的方式存在，共同進行氯乙烯的還原脫氯。類似的結果也發現在 Maymo-Gatell *et al.* (1997) 的研究上，他們發現 *Dehalococcoides ethenogenes* stain 195 雖然有能力將四氯乙烯還原成乙烯，但其還原一氯乙烯至乙烯的能力卻隨著移植至新鮮培養基次數的增加而降低，甚至最後失去還原脫氯一氯乙烯的能力。作者推論這樣的結果，可能是由於共生微生物所分泌的未知蛋白質酵素在移轉的過程中逐漸的消失，使得脫氯菌還原脫氯一氯乙烯的能力受到了限制。Magnuson *et al.* (2000)指出，*Dehalococcoides ethenogenes* 在降解四氯乙烯到二氯乙烯的過程中，需要有維生素 B₁₂的存在；但 Rosner *et al.* (1997) 的研究則指出，在利用混合菌還原一氯乙烯到乙烯的過程中，加入含有抑制 corrinoid 結構酵素（如維生素 B₁₂）的物質，並不會停止還原脫氯的效率。

雖然在實驗室中，有許多有機物可被微生物發酵轉化，作為脫氯還原菌之電子提供者。不過大部分的液態有機分子，卻也很容易被其它種類的微生物所消耗，而無法作為長期現地生物復育四氯乙烯之用 (Brennan *et al.*, 2006)。所以在 1999 年時，美國 Regenesis 公司製備了一種聚乳酸酯(poly lactate ester)的聚合物，而稱其產品名稱為 Hydrogen Release Compound (HRC)，以作為長效性的氫氣提供者

(Koenigsberg *et al.*, 2006)。雖然許多研究均證明 HRC 能有效的還原脫氯許多含氯有機污染物，不過由於 HRC 的價格相對昂貴，所以近年來仍有一些研究，嘗試尋找長效性的電子提供者，以作為 HRC 的替代品 (Wu *et al.*, 1998; Yang and McCarty, 2002; Brennan *et al.*, 2006)。舉例而言，Brennan *et al.* (2006) 利用管柱實驗，測試利

用幾丁質與玉米穗軸當作電子提供者，還原脫氯四氯乙烯的能力。實驗結果顯示幾丁質可以長效的還原四氯乙烯，但是玉米穗軸卻很快失去還原脫氯的作用，作者推估可能是由於幾丁質中含有碳酸鈣的成分，可以作為溶液中的緩衝物質，以避免系統的酸化；相對的，填充玉米穗軸的管柱，則由於系統中的 pH 急速下降，所以無法有效的還原四氯乙烯。不過，雖然幾丁質已被證實可作為長效的電子提供者，將四氯乙烯還原成一氯乙烯，但是目前的實驗結果仍無法證實幾丁質可使一氯乙烯還原成乙烯。

本團隊過去的研究曾指出，堆肥可作為有效的電子提供者，還原脫硝水中的硝酸鹽，且由於堆肥具有良好的緩衝能力，而能穩定系統中的 pH 值(Tsui *et al.*, 2007)。此外，本實驗室也曾嘗試利用堆肥當作電子提供者，還原脫氯四氯乙烯的研究。實驗結果顯示，所選取的數種堆肥，如蔗渣堆肥與落葉堆肥、牛糞堆肥、雜草堆肥，在沒有外加微生物與營養源的情況下，均有能力將四氯乙烯還原成乙烯 (Tsui *et al.*, 2011)，且未腐熟的堆肥，由於含有較高的有機碳含量，所以較腐熟度高的堆肥，有更好還原脫氯四氯乙烯的效果 (圖 2.1)。此外，將高濃度(1.8 mM)的四氯乙烯與堆肥一起置入血清瓶中，經過 100 天的培育，仍能持續見到氫氣的生成而在 140 天外加葡萄糖的情形下，甚至可觀察到乙烯的產生 (圖 2.2)。這些結果證明，堆肥或可作為一長效的電子提供者，用作現地復育四氯乙烯之用。

除了作為長效的電子提供者與營養源外，堆肥亦可做為水中的 pH 緩衝劑與還原劑 (圖 2.3)。研究結果顯示，在裝有堆肥與四氯乙烯的血清瓶中，在實驗初期由於堆肥中存有較多的可溶解性有機碳，所以微生物可快速的進行發酵反應產生有機酸，而使得系統中的 pH 有些許的下降。不過由於堆肥具有良好的緩衝能力，以及系統中甲烷菌數量的增加而消耗有機酸，所以 pH 得以維持在適合還原脫氯的 pH 環境中。血清瓶中的氧化還原電位隨時間逐漸的下降到-150mV 後開始稍微的上升，不過再加入葡萄糖後，氧化還原電為又再明顯的下降，而適合脫鹵球菌將氯乙烯轉化為無害的乙烯。

除了電子提供者、營養源、pH 緩衝能力、以及還原能力外，另一個可加速地下水中四氯乙烯還原脫氯效率的關鍵為生物有效性。由於四氯乙烯不易溶於水的特性，使得四氯乙烯容易被土壤的顆粒所吸附，而學者一般認為要使四氯乙烯從土壤顆粒中脫附下來後才能被微生物利用。因此，市面上一些加速地下水污染物降解的商用微生物促進劑，有時也會添將一些介面活性劑。比如說，美國 Regenesis 公司所新製備的新一型聚乳酸酯聚合物 HRC，就是以活性碳作為聚乳酸酯的核，以提高 HRC 對氯乙烯的溶解度（Koenigsberg *et al.*, 2006）。

有一些研究指出，不同的腐植酸可提高對四氯乙烯的溶解度，而有利於四氯乙烯的現地生物整治(Johnson and John, 1999; Quadri *et al.*, 2008; Adani *et al.*, 2010)。Johnson and John（1999）的研究指出，商用的腐植酸具有介面活性劑性質，可適度的溶解四氯乙烯而不致於造成明顯的增溶現象，所以有潛力做為地下水整治用的介面活性劑。不過，Quadri *et al.*（2008）測試由農業廢棄物所萃取的腐質酸，特別是經過堆肥後以及添加廚餘的廢棄物腐質酸，發現所萃取的腐質酸的介面活性高於商用腐植酸許多。由於堆肥中含有不少腐植酸的組成，所以利用堆肥液應可有助於四氯乙烯的溶解，而可提高生物降解四氯乙烯的效率。

本計畫之主要目的，為測試利用堆肥液以移除地下水中四氯乙烯之可行性評估。本計畫初期，將測試不同堆肥液之表面張力，以評估其對四氯乙烯之溶解能力。實驗的後期，則將利用串接式的管柱式反應器，模擬在污染源上游的堆肥管柱藉由地下水流，將堆肥液帶至下游的四氯乙烯污染源，以觀察在下游處四氯乙烯之移除效果。由於堆肥液具有不錯的介面活性劑性質，可能造成四氯乙烯增溶現象，所以本研究也嘗試利用循環井的設計，讓溶出的四氯乙烯回流到上游的堆肥管柱，以評估是否可提升四氯乙烯的移除效率。此外，本研究也將測試在堆肥管柱上游持續流入四氯乙烯，以觀察堆肥管柱是否有能力將氯乙烯還原成無害的乙烯。

表 2.1、四氯乙烯物理化學特性（行政院環境保護署 GHS，2009）

外觀	無色微甜味液體
氣味	微甜味
嗅覺閾值	47ppm(偵測)、71ppm（覺察）
熔點	-22.5℃
沸點/沸點範圍	121℃
閃火點	不燃
蒸汽壓	15.8mmHg(22℃下)
密度	1.623（水＝1）
溶解度	0.015g/100ml(25℃水)
蒸氣密度	5.2（空氣＝1）
揮發速率	2.59（乙酸乙酯＝1）

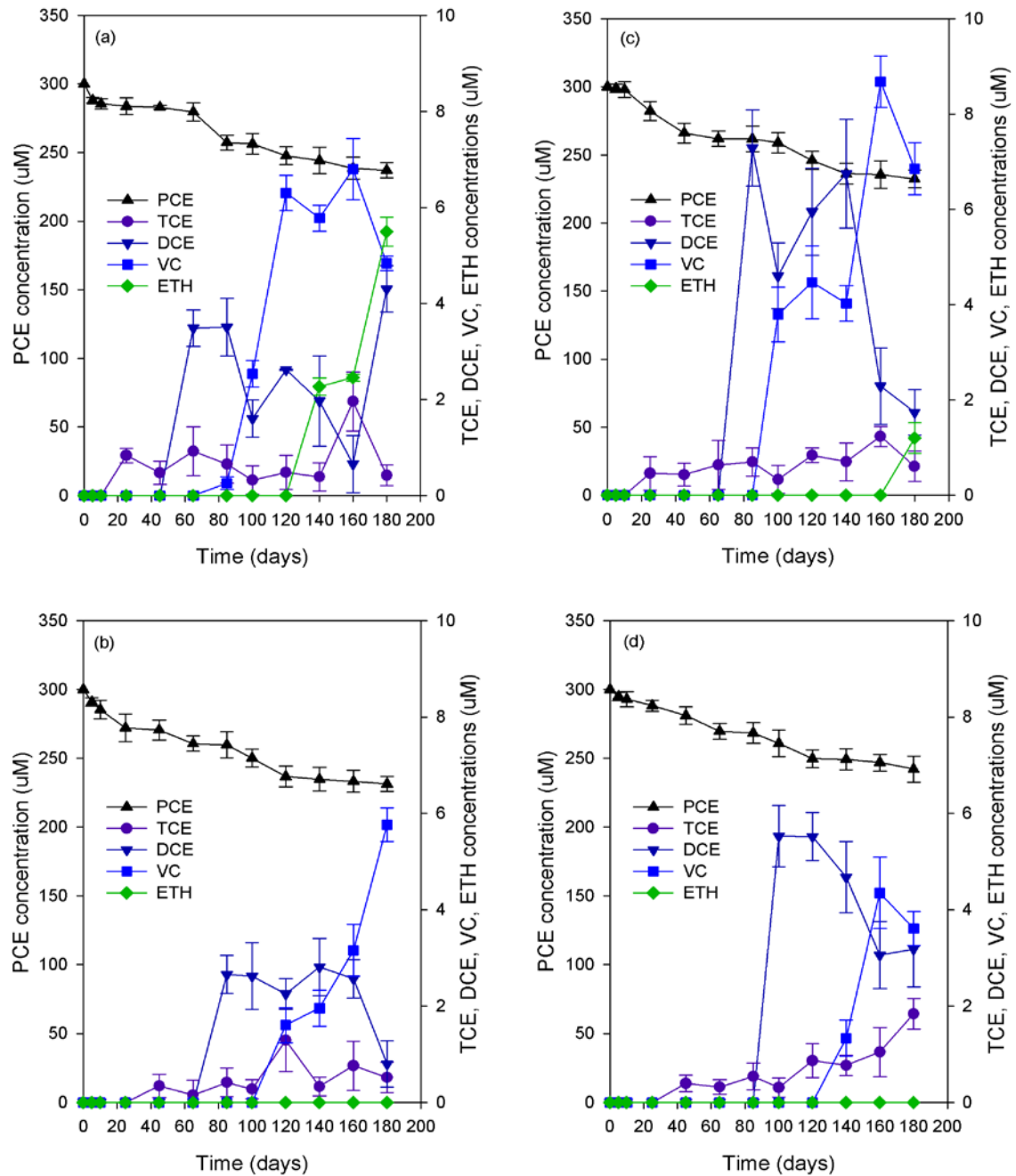


圖 2.1、不同腐熟度堆肥，對降解四氯乙烯的影響 (a)腐熟度低的蔗渣堆肥 (b)腐熟度高的堆肥 (c)腐熟度低的落葉堆肥 (d)腐熟度高的落葉堆肥。

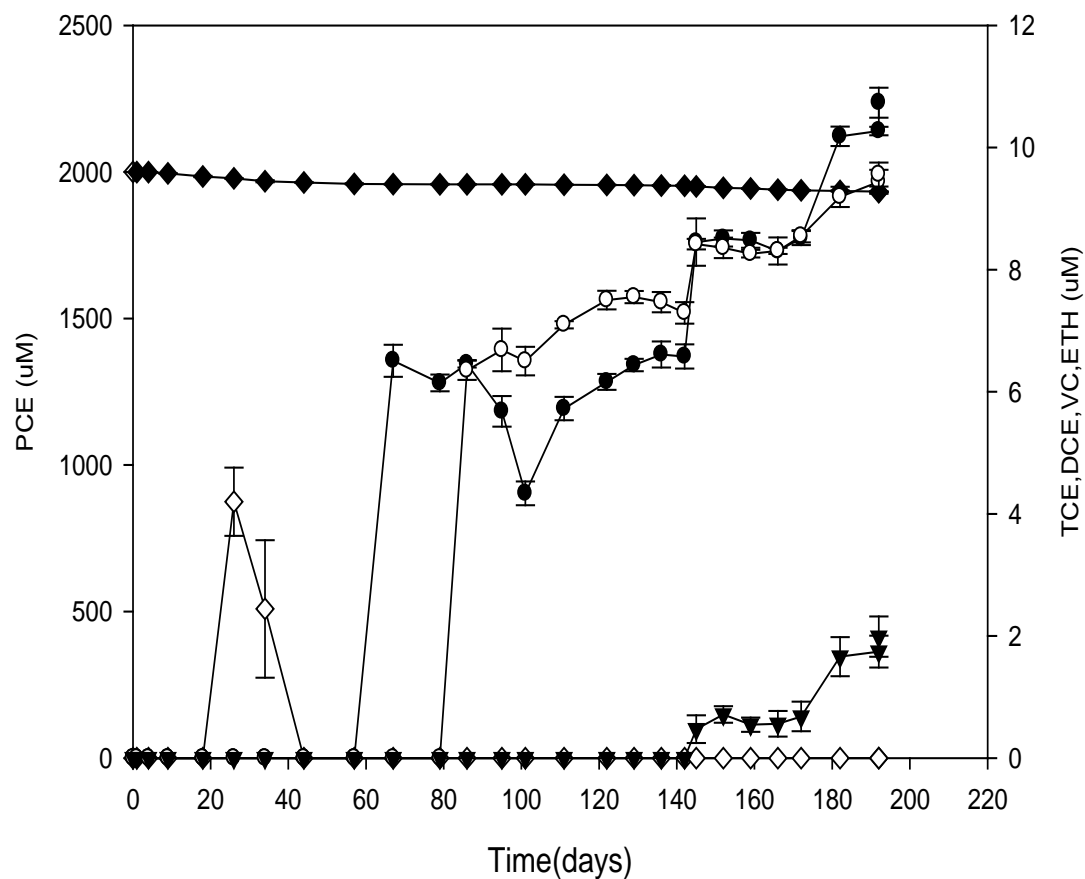


圖 2.2 、蔗渣堆肥對於 2000 μM 四氯乙烯的降解情形，實驗在 140、160 天後額外的添加葡萄糖。橫坐標為反應時間、左縱座標為 PCE 濃度、右縱座標為 TCE、DCE、VC、ETH 濃度。(◆)為四氯乙烯、(◇)為三氯乙烯、(●)為二氯乙烯、(○)為氯乙烯、(▼)為乙烯。

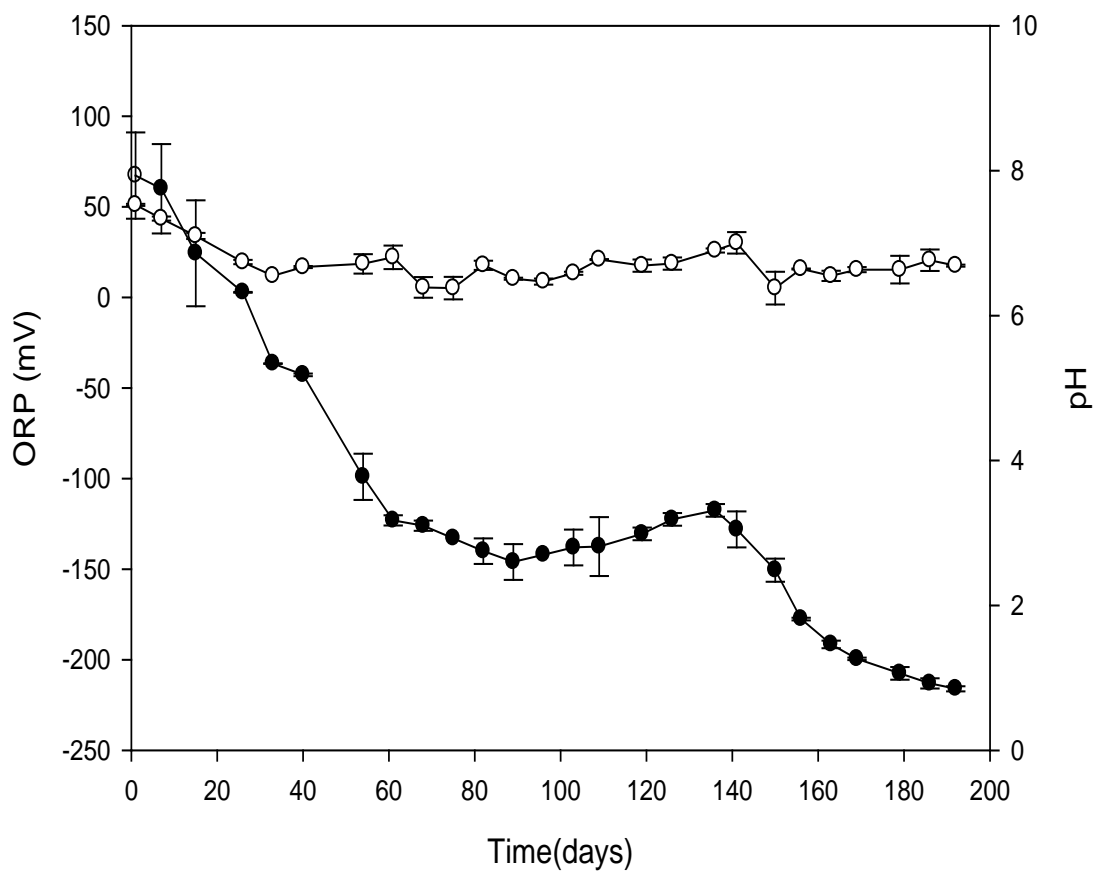


圖 2.3、2000 μM 四氯乙烯於蔗渣堆肥下降解時之 pH 及 ORP 變化，實驗在 140、160 天後情形及 140、160 天後額外的添加葡萄糖的變化情形。(●)為 ORP、(○)為 pH。

參、研究方法與過程

雖然本團隊過去所測試的堆肥均能將四氯乙烯還原成無害的乙烯，但是不同堆肥的還原脫氯效率並不相同（鐘，2008）。為了較能準確的評估堆肥液還原脫氯四氯乙烯的效率，本研究將採用的堆肥為台糖雲林堆肥廠的蔗渣堆肥，主要是由於台糖進行蔗渣堆肥已有多年的經驗，其製程也有標準的程序，更重要的是該堆肥廠的蔗渣含量充足，而能長期大量的提供。為了測試不同堆肥性質對四氯乙烯的溶解效率，本研究採用三種不同的堆肥進行評估：三個月的蔗渣堆肥(B3 堆肥)、六個月的蔗渣堆肥(B6 堆肥)、以及三個月蔗渣堆肥與同質量廚餘混合堆肥 (M3 堆肥)。

三種堆肥液收集後，先將部分堆肥置於 105°C 烘箱中中乾燥 2 小時去除水分，再以破碎均質器粉碎後備用。使用元素分析儀（Perkin Elmer Series II 2400）。將烘乾之試樣稱取 3~5 mg，置於自動進樣旋轉盤，分析碳、氮、氫、硫以及氧之元素含量，其中氧含量為扣除碳、氮、氫、硫以及灰份之含量取得。雖然堆肥中可溶解性有機碳(dissolved organic matter)只佔總有機碳的很小一步份，但是其對於土壤中營養源、金屬、與疏水性有機物的傳輸，卻佔有重要的關鍵(Caricasole et al., 2010)，所以本計畫也利用堆肥中可溶解性有機碳的萃取量與組成，來評估不同堆肥對四氯乙烯的溶解度。

堆肥中可溶解性有機碳的萃取，為將 5g 的堆肥以 100mL 的去離子水混合 3 天後，置入離心機以 10000rpm 離心 10 分鐘後，將上清液以 0.45um 的濾紙過濾，部分濾液則以總有機碳分析儀分析其碳含量(Chefetz *et al.*, 1998)。為了分析濾液中腐質酸（Humic Acid; HA）與黃酸(Fulvic Acid; FA)的含量，濾液先以 6M 的氯酸酸化至 pH2 以下，然後以 10000rpm 的速度離心 10 分鐘後，以 0.45um 的濾紙過濾，沈澱在離心瓶中的固體成分為水溶性腐質酸 HA，而通過濾紙的部分則為黃酸 FA 的量。固體堆肥的化學結構分析，借用中央大學貴儀中心 CP MAS ¹³C NMR 測試，

其中化學偏移共振訊號出現在 0-50ppm 代表烷基碳，出現在 50-110ppm 代表烷氧基碳，出現在 110-160ppm 代表芳香基碳，出現在 160-190ppm 則代表羰基碳(Quagliotto *et al.*, 2006; Sen and Chandra, 2007; Adani *et al.*, 2010)。

三種堆肥的表面張力測定，為將不同重量的堆肥溶於 100mL 的去離子水中浸泡一小時、一天、三天、五天後，直接以表面張力儀測試量液體的表面張力，每一個堆肥液樣本各測試三次後以平均值表示其數據(Adani *et al.*, 2010)。由於實驗結果顯示，平衡三天時即可達到最低之表面張力，所以三種堆肥液對四氯乙烯溶解量之測定，是將 4mL 不同濃度的堆肥液，與 1mL 純的 PCE 平衡三天後，取其水相液體，並加入 4mL 的異丙醇萃取，之後將萃取的有機溶劑置入血清瓶中，取其頂空氣體以氣相層析儀分析其四氯乙烯的濃度(鐘, 2008)。

完成不同堆肥液對四氯乙烯的溶解能力評估後，本研究選用三個月的蔗渣堆肥，利用三組串接式管柱反應槽進行管柱實驗，以評估堆肥液加速生物溶解/降解還原四氯乙烯之效率，串接式反應槽的配置如圖 3.1 所示。所串接三根管柱之第一根管柱填充不同比例的蔗渣堆肥或蔗渣資材，蔗渣堆肥與蔗渣比例：第一組 100/0（全堆肥組），第二組 50/50（半堆肥組）、第三組 0/100（全蔗渣組），資材總重量為 500 公克（乾重）；第二根管柱填充 750 公克的有機培養土與 5 公升 200uM 的四氯乙烯，以模擬地下水中的污染源；第三根管柱中填充 1000 公克未受污染的石英砂，以觀察四氯乙烯被堆肥液帶出污染源後，於污染源下游生物降解與傳輸現象。實驗期間，於每根管柱的出口，均設置取樣點，於預先選定的時間點所收集液體樣本於血清瓶中，除了測量其中四氯乙烯與其代謝產物之濃度、也測量流出液體的 pH 值、氧化還原電位、與甲烷產生量等數據。

由於在管柱實驗初期，為了讓模擬地下水能迅速的流過各組的三根管柱，所以初始地下水流速設為 5mL/min，造成從第三根管柱流出的四氯乙烯濃度有偏高之情形，所以在實驗的初期，從第三根管柱的流出水設計成讓其回流至第一根堆肥管柱，以觀察堆肥管柱是否有能力吸附高濃度的四氯乙烯。在 21 天取樣後，系統

的流速調整為 0.5mL/min。由於觀察到系統於操作 42 天後，於第一組（全堆肥組）與第二組（半堆肥組）的三根管柱出口，均偵測不到四氯乙烯的濃度，所以在第 70 天時於地下水模槽中加入 100uM 四氯乙烯，讓其持續的流入各組的管柱，以觀察四氯乙烯溶液通過蔗渣堆肥或蔗渣管柱，各管柱對四氯乙烯的移除效率。

四氯乙烯以及其代謝產物的濃度測量方法，為將收集的液體裝入血清瓶後加蓋密封，以 0.25ml 氣密式注射針，抽取血清瓶頂空氣體 0.25ml，注入氣相色層分析儀 (GC-2014, SHIMADZU) 結合火焰離子偵測器 (Flame Ionization Detector, FID) 加以分析 (陳, 2010)。所使用之層析管柱為管徑 60 m 毛細管 (SUPELCO, SPB™-624 Capillary Column)，分析結果以積分軟體 (SHIMADZU 軟體) 紀錄。分析時用的補充氣體 (make up gas)、攜帶氣體 (carrier gas)、燃燒氣體分別為空氣、高純氮與氫氣。分析條件如下：烘箱起始溫度為 38°C，維持 7 分鐘，以每分鐘 4°C 升溫到 90°C，再以 45°C 升溫到 220°C，維持 3 分鐘。注射口溫度與偵測器溫度分別為 250°C 與 280°C。四氯乙烯停留時間平均在 18.1 分鐘、三氯乙烯 12.4 分鐘、順式-二氯乙烯 8.4 分鐘、反式-二氯乙烯 5.6 分鐘、氯乙烯 4.5 分鐘及乙烯 2.2 分鐘。除了四氯乙烯與代謝產物外，血清瓶中的甲烷濃度也利用氣相色層分析儀結合火焰離子偵測器加以分析，甲烷於層析管柱的流出時間為 1.8 分鐘。

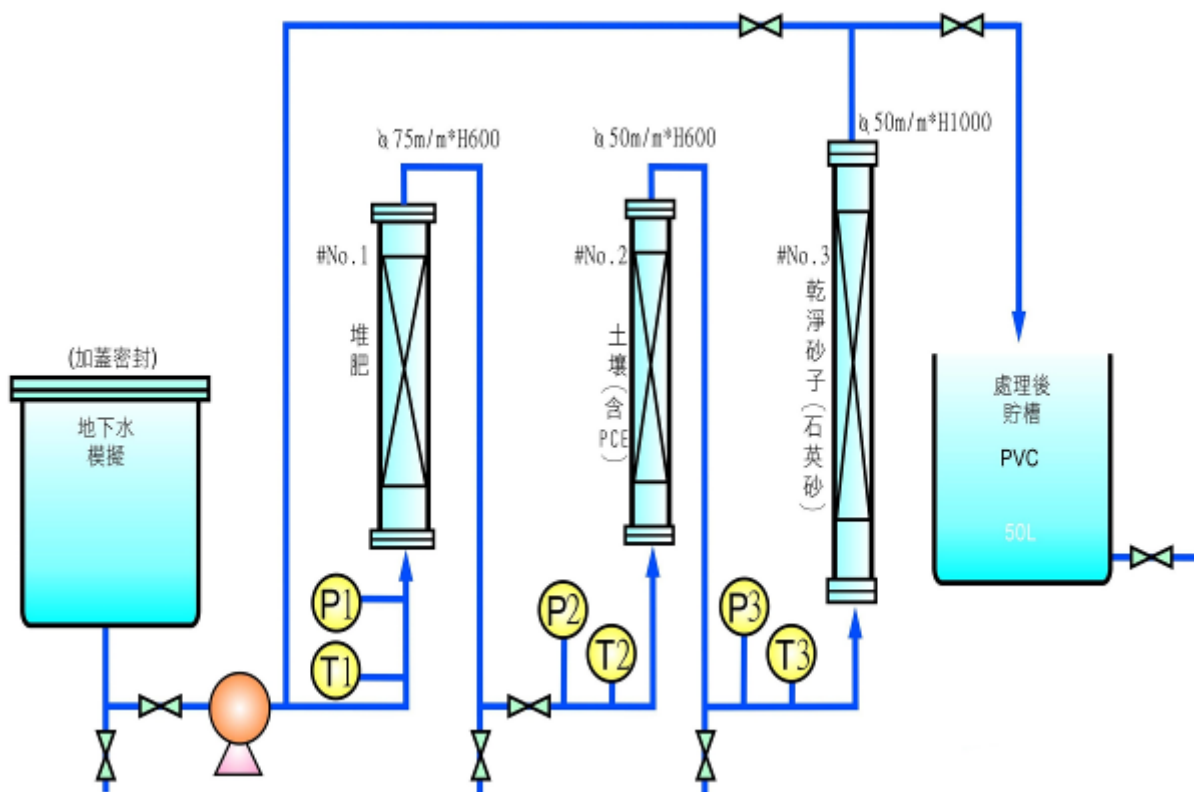


圖 3.1、串接式反應槽之設置圖

肆、主要發現與成果

三種堆肥的元素分析如表 4.1 所示，實驗數據顯示，在堆肥過程中，由於易被分解的有機質被礦化，因此，六個月蔗渣堆肥（B6）較三個月蔗渣堆肥（B3）有較高的灰份含量和較少的有機質組成，但是若是扣除灰份含量，則六個月蔗渣堆肥顯示較高的碳含量百分比與較低的 O/C 比。比較三個月蔗渣堆肥與添加廚餘的混合堆肥(M3)，混合堆肥中含有較高的碳含量與較低的 H/C 比，應該是由於廚餘中含有較多的油脂所致。

堆肥中的可溶性有機碳分析結果顯示，B3 的可溶性有機碳含量為 51.4mg/L，較 B6 的可溶性有機碳含量 42.7 mg/L 為高（表 4.2），顯示堆肥中可溶性有機碳含量有隨堆肥腐熟度增加而減少的趨勢，而此結果可能也是由於 B6 樣本有較高灰份含量所致（表 4.1）。在三種堆肥樣本中，M3 有最高的可溶性有機碳含量 61.7mg/L，但是卻有最低的 HA/FA 比值 4.73，低的 HA/FA 值顯示 M3 的腐熟化程度最低(Chefetz *et al.*, 1998)。從 ^{13}C -CPMAS-NMR 圖譜亦可觀察到，M3 有最大的烷基碳(alkyl C)官能基與最小的芳香族碳(aryl C)官能基含量（表 4.3），同樣也指出 M3 的腐熟化程度最低。三種樣本中，B6 樣本有最高之芳香族碳官能基含量與最大之 HA/FA 比值，代表 B6 的腐熟化程度最高(Chefetz *et al.*, 1998)。

進行對三種堆肥表面張力之測定，測試結果如表 4.4 所示。由於去離子水的表面張力為 72 ± 0.5 ，顯示三種堆肥液均可降低溶液的表面張力，而具有介面活性劑的性質。觀察表面張力隨時間變化的情形顯示，三種堆肥液通常在 3 天後，比表面張力即不再明顯的下降，顯示此時系統應已達到平衡。比較 B3 與 B6 之表面張力，實驗結果顯示此兩種堆肥液的表面張力相差不大，雖然 B3 的表面張力通常稍微較 B6 為低。舉例而言，當堆肥液濃度為 20mg/L 時，B3 於 24h 的表面張力為 63.5 mN/m，而 B6 的表面張力則為 64.1 mN/m。將廚餘加入三個月蔗渣堆肥中而製成混合的廚餘堆肥（M3），可明顯降低堆肥液的表面張力，如在堆肥液濃度為 1mg/L 時，B3

於 24h 的表面張力為 67.7 mN/m，而 M3 的表面張力降至 52.2 mN/m，此結果與過去的研究指出廚餘可降低液體表面張力的觀察相符合 (Quadri *et al.*, 2008; Adani *et al.*, 2010)。推測其原因，可能是由於廚餘中含有大量的脂肪與碳水化合物，可增加堆肥中烷基碳比例（表 4.3），如同介面活性劑通常有長鏈的烷基碳結構，而有助於降低液體的表面張力。

三種堆肥對四氯乙烯的溶解能力，顯示於圖 4.1。對任何一種堆肥而言，四氯乙烯的溶解度有隨堆肥濃度增加而提升的現象，顯示四氯乙烯主要是以分配 (partition) 的形式溶解在堆肥液中的有機溶液相。比較 B3 與 B6 樣本對四氯乙烯的溶解度，雖然兩者的表面張力相差不大（表 4.4），但是 B3 樣本有較高之可溶性碳含量（表 4.2）與烷氧基碳官能基（表 4.3），所以對四氯乙烯的溶解度較高。當於蔗渣堆肥中加入廚餘後，由於廚餘中含有相當的脂肪與碳水化合物，所以使得 M3 樣本有較高之水溶性有機碳、較高之烷基碳官能基、與較低的表面張力，因此相較 B3 與 B6 樣本，M3 能提高對四氯乙烯的溶解性。然而，在堆肥液濃度為 2g/L 的情形下，其對於四氯乙烯的溶解度只有 279mg/L(圖 4.1)，相對應於 Quadri *et al.* 於 2008 的研究結果顯示，利用落葉與廚餘混合所製成的堆肥，所萃取大約 2g/L 的腐植酸溶液即可將溶液的表面張力降至 40 mN/m，且對四氯乙烯的溶解度可超過 800mg/L，明顯高過 M3 堆肥液對四氯乙烯的溶解能力。不過需要特別提出的是，Quadri *et al.* (2008) 的研究有先進行一步萃取腐植酸的過程，並利用腐植酸進行對四氯乙烯的溶解實驗，而本研究是直接利用堆肥液溶解四氯乙烯，故萃取 M3 堆肥腐植酸是否可更進一步提升對四氯乙烯的溶解度，或許值得做更進一步的研究。

在串接式管柱實驗中，各組管柱的污染物流出濃度分別整理於圖 4.2、4.3、與 4.4，而不同組第一根管柱的污染物流出濃度則比較於圖 4.5。從圖 4.2 與 4.3 可看出，堆肥液能很快的將四氯乙烯帶離第二根管柱，經由第三根管柱，而回流到第一根管柱，使得兩組在第一根管柱流出口的四氯乙烯最大濃度可達到 30uM 以上

(圖 4.5)。相對的，在實驗初期於全蔗渣組的管柱中，一直有約 10uM 上下的四氯乙烯流出三根管柱 (圖 4.4)。對照三組管柱實驗數據顯示，兩組堆肥組的流出溶液具有明顯的介面活性劑性質，而能協助將四氯乙烯較為快速的帶離污染源。比較全堆肥組與半堆肥組的第一根管柱四氯乙烯流出濃度，全堆肥組在第 14 天時即偵測到四氯乙烯最高濃度 30uM，而半堆肥組要到第 21 天才觀察到四氯乙烯的最高濃度 40uM(圖 4.5)，顯示堆肥液的介面活性強度與第一根管柱中填充的堆肥量有關，填充的堆肥量愈多能愈快的將四氯乙烯帶離污染源。

系統於操作 42 天後，於全堆肥組與半堆肥組的三根管柱出口，均偵測不到四氯乙烯的濃度，不過在全蔗渣組則持續的可偵測到四氯乙烯。所以系統在第 70 天時於三組的地下水模槽中均加入 100uM 四氯乙烯，讓四氯乙烯溶液持續的流出串接的管柱。實驗結果顯示，在第 77 天時即於全蔗渣組的第一根管柱偵測到約 30uM 的四氯乙烯流出 (圖 4.5)，而全堆肥組與半堆肥組則要等到第 84 天時才偵測到有四氯乙烯的流出，且流出的四氯乙烯濃度隨堆肥量的增加而降低，顯示堆肥具有吸附四氯乙烯的效果。

觀察流經全蔗渣組管柱的四氯乙烯降解產物，主要只有三氯乙烯與二氯乙烯 (圖 4.5)。由於全蔗渣組的管柱中可測到甲烷氣的產生 (將在後續的結果中討論)，所以推測可能是蔗渣中的甲烷菌，利用共代謝的機制將蔗渣組管柱中的四氯乙烯還原脫氯成三氯乙烯與二氯乙烯。在兩組堆肥組中，除了三氯乙烯與二氯乙烯外，還偵測到一氯乙烯，甚至在第 168 天後，於全堆肥組第一根管柱中偵測到乙烯，顯示蔗渣堆肥中具有特殊的微生物，能將二氯乙烯進一步的還原成乙烯。不過堆肥中的微生物是否為脫鹵球菌 *Dehalococcoides* sp.，則還需要更多的實驗加以證明。此外，在添加 100uM 四氯乙烯於地下水模槽後，於兩組堆肥組中開始發現一未知產物的圖譜，出現在層析譜圖上的時間為 9.3 分鐘，經初步的質譜分析，推測可能是二氯甲烷。只可惜本實驗室未有二氯乙烷的標準品，而無法進一步作定量的分析。

各組管柱流出溶液的 pH 值與氧化還原電位分別整理於圖 4.6、4.7、與 4.8，而流出第一根管柱的 pH 值則比較於圖 4.9。實驗數據顯示，各組的 pH 值在實驗初期均有下降，但是在地 21 天後開始回升，之後兩組堆肥組的 pH 維持在 6.5 上下，而全蔗渣組的 pH 則維持在 6 上下（圖 4.9）。與本研究室過去的血清瓶實驗數據相比，將 5 克的堆肥裝入血清瓶中，系統中的 pH 也是在實驗開始時有些許的下降，但是血清瓶中的 pH 從未掉至 6 以下（林，2010），不過本研究的半堆肥組第一根管柱的 pH 值在第 7 天時卻比 6 還低（圖 4.9），其可能的解釋是半堆肥組管柱除了填充堆肥外，另填充了一半量的蔗渣，由於厭氧發酵反應較為劇烈，使得 pH 值降低的較血清瓶實驗為快。全堆肥組雖然裝填的堆肥量更多，不過由於起始的 pH 較高，使得管柱實驗的 pH 值能一直能維持在 6 以上。相較於兩組堆肥組，全蔗渣組的 pH 值在 70 天前，均明顯的低於堆肥組的 pH，且全蔗渣組的 pH 回復速度也較慢，顯示堆肥較蔗渣有較好的緩衝能力。

三組第一根管柱的氧化還原電位比較於圖 4.10。本研究室過去的血清瓶實驗數據顯示，至少要到 80 天之後，血清瓶的氧化還原電位才會降到-200mV 以下（林，2010），但是在本研究的數據中，全堆肥組在第 21 天、半堆肥組在第 28 天時氧化還原電位均已降到-250mV 以下，而全蔗渣組在第 42 天時還原電位也低於-200mV，顯示在管柱實驗的三組資材均能有效的降低管柱的氧化還原電位。比較三組氧化還原電位隨時間變化之情形，在反應初期，兩組堆肥組的氧化還原電位較低，但是在 28 天之後直到 180 天實驗結束時，三根管柱的氧化還原電位均能保持在-180mV 以下，而適合微生物還原脫氮的進行。

各組管柱流出溶液的甲烷濃度分別整理於圖 4.11、4.12、4.13，而流出第一根管柱的甲烷濃度則比較於圖 4.14。實驗結果顯示，兩組堆肥管柱在第 2 天時即可偵測到甲烷的產生，而蔗渣組在第 7 天時也可偵測到甲烷氣。三組的管柱，在經過 180 天的觀察時間後，第一根管柱依然能偵測到約 5mg/L 的甲烷氣，且在第三根管柱也可持續到甲烷，顯示所選用的資材，能持續將還原物質（電子提供者）隨地

下水帶到污染源下游處。對照本實驗室過去的血清瓶研究，實驗數據所測到的甲烷濃度都在 0.1mg/L 以下（林，2010），而此次管柱實驗的甲烷氣濃度都明顯的較高，推論應該是由於本次管柱實驗所用的資材重量為 500 克，而血清瓶實驗的堆肥量只有 5 克所致。由於有學者指出，氫氣的分壓濃度在大於 94nM 時，系統中會藉由醋酸產甲烷的途徑而使甲烷菌佔優勢，只有當氫氣分壓濃度低於 2nM 時，系統中才會以鹵化呼吸菌佔優勢（Ma *et al.*, 2006），而本研究從研究初期到研究末期都一直觀察到高濃度的甲烷氣存在，顯示所選用的資材在 180 天的實驗過程中，能持續提供系統足夠的電子提供者，所以推論應該是不需要再添加額外的電子提供者，系統中的堆肥或蔗渣就足以提供系統中的微生物進行還原脫氯之用。

本研究主要的目的，是測試堆肥液是否有能力將下游污染源的四氯乙烯，藉由微生物的作用轉換成無害的乙烯。由於過去的文獻中指出，要在實驗室中培養脫鹵球菌，除了電子提供者與脫氧劑外，通常需要添加特殊的營養源如污泥萃取物與維他命 B12 才能成功（He *et al.*, 2005）。Long and Borden （2006）在利用含有脫鹵球菌的混合菌進行管柱實驗時也發現，如果無加入額外的酵母與污泥萃取物，以刺激脫鹵球菌的生長，通常四氯乙烯的代謝產物會止於二氯乙烯。不過本研究在無添加任何其他營養源的情形下，全堆肥組的第一根管柱中，即可觀察到乙烯的產生，顯示堆肥或許可作為地下水四氯乙烯污染物整治的一種良好資材。雖然在全堆肥組第一管柱流出溶液中可觀察到少量的一氯乙烯濃度，不過在接下來的第二根管柱流出口即觀察不到一氯乙烯，甚至在第三根的管柱流出口在 150 天後偵測不到任何的氯乙烯（圖 4.2），顯示下游管柱中附著在土壤砂粒上的生物膜，應該有能力將殘存的氯乙烯移除，不過其移除機制是由於生物膜吸附或生物膜降解，可能還要進行更多的實驗加以驗證。如果再考慮系統可依據循環井的設計，將從第三根管柱的溶液回流到第一根管柱，可以更藉著第一根堆肥管柱將殘存的氯乙烯移除。

表 4.1、三種堆肥樣本之成分分析

Sample	Ash ^a	Elemental composition (wt.%)					Atomic ratio		
		C	N	H	S	O	H/C	O/C	O/H
B6	32.73	53.86	2.90	7.74	1.73	33.77	1.72	0.47	0.27
B3	29.09	46.31	2.43	4.82	0.66	45.78	1.25	0.74	0.59
M3	23.63	61.62	5.26	5.73	1.13	28.26	1.11	0.34	0.30

表 4.2、三種堆肥樣本之總有機碳（DOC）、腐質酸（HA）、
與黃酸（FA）之組成分析

Sample	DOC (mg/L)	HA (%)	FA (%)	HA/FA ratio
B6	42.7	10.6	1.4	7.57
B3	51.4	11.1	1.8	6.16
M3	61.7	10.9	2.3	4.73

表 4.3、三種堆肥樣本之¹³C-CPMAS-NMR圖譜分析
面積訊號之相對分佈百分率

Sample	Chemical shift regions (ppm)			
	0-50 (alkyl C)	50-110 (O-alkyl C)	110-160 (aryl C)	160-190 (carboxyl C)
B6	25.6	45.7	21.8	6.9
B3	26.1	52.5	17.2	4.2
M3	51.6	32.7	12.1	3.6

表 4.4、三種堆肥樣本之表面張力分析

Sample	Equilibrium Time (hr)	Surface tension (mN m ⁻¹)				
		Compost concentration (mg/L)				
		1	5	10	15	20
B6	2	71.4±0.6	67.7±0.3	66.5±0.6	65.2±0.7	65.7±0.9
	24	69.5±0.3	67.6±0.5	64.3±0.5	64.3±0.3	64.1±1.2
	72	67.3±0.1	63.9±0.6	60.5±0.1	61.1±0.1	61.6±0.9
	120	68.5±0.5	65.1±0.2	61.1±0.2	62.5±0.5	62.9±0.3
B3	2	70.4±0.7	67.2±0.5	65.7±0.6	65.4±0.9	63.5±0.3
	24	67.7±0.6	65.3±0.3	62.9±0.7	63.1±1.6	63.5±0.6
	72	64.3±0.2	63.1±0.5	60.6±1.6	60.3±1.5	62.8±0.5
	120	65.2±0.9	63.9±0.3	61.5±0.7	61.7±0.5	62.9±0.6
M3	2	54.3±0.9	50.8±0.9	51.1±0.3	50.2±0.9	47.3±0.3
	24	52.2±1.5	52.1±0.9	43.1±0.9	42.8±0.7	41.1±0.5
	72	50.1±0.6	47.3±0.6	42.2±1.1	41.1±0.6	40.4±0.5
	120	50.8±0.7	47.6±0.5	42.5±0.7	40.7±0.7	40.6±0.5

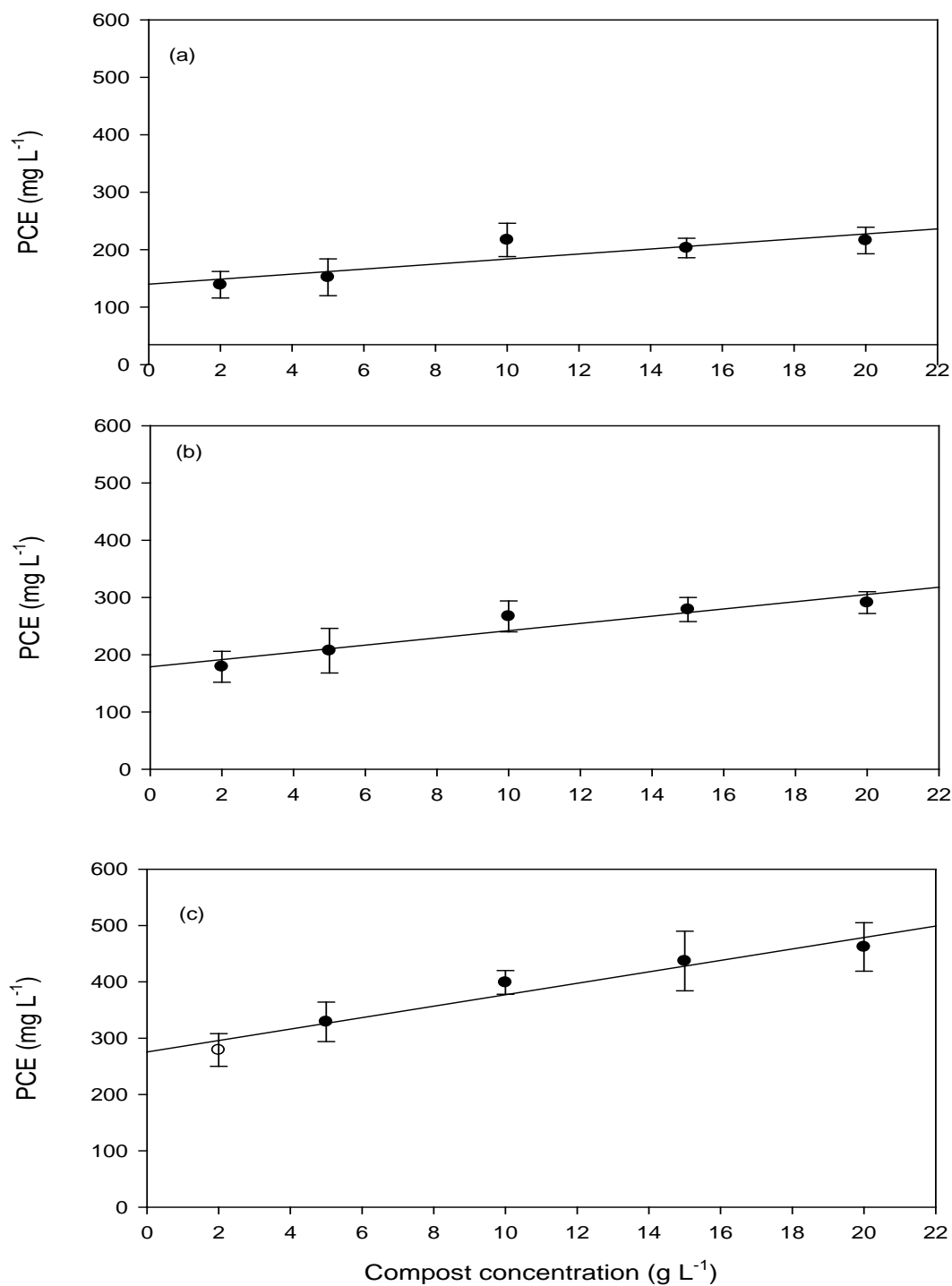


圖 4.1、不同堆肥溶解四氯乙烯之能力:(a)六個月蔗渣堆肥；
(b) 三個月蔗渣堆肥；(c) 三個月蔗渣/廚餘混合堆肥

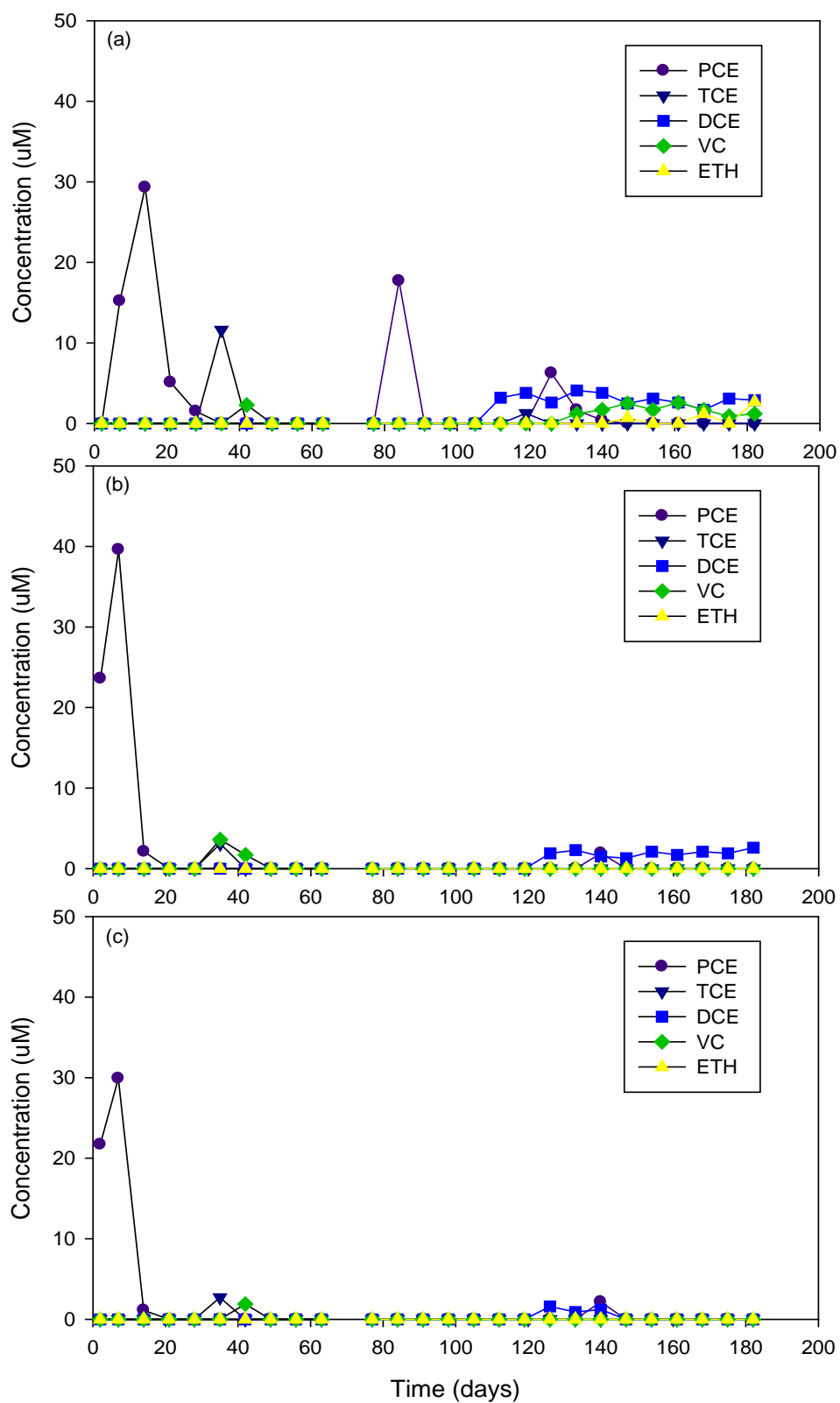


圖 4.2、流出全堆肥組三根管柱之四氯乙烯與代謝產物濃度
(a)第一根管柱；(b) 第二根管柱；(c) 第三根管柱

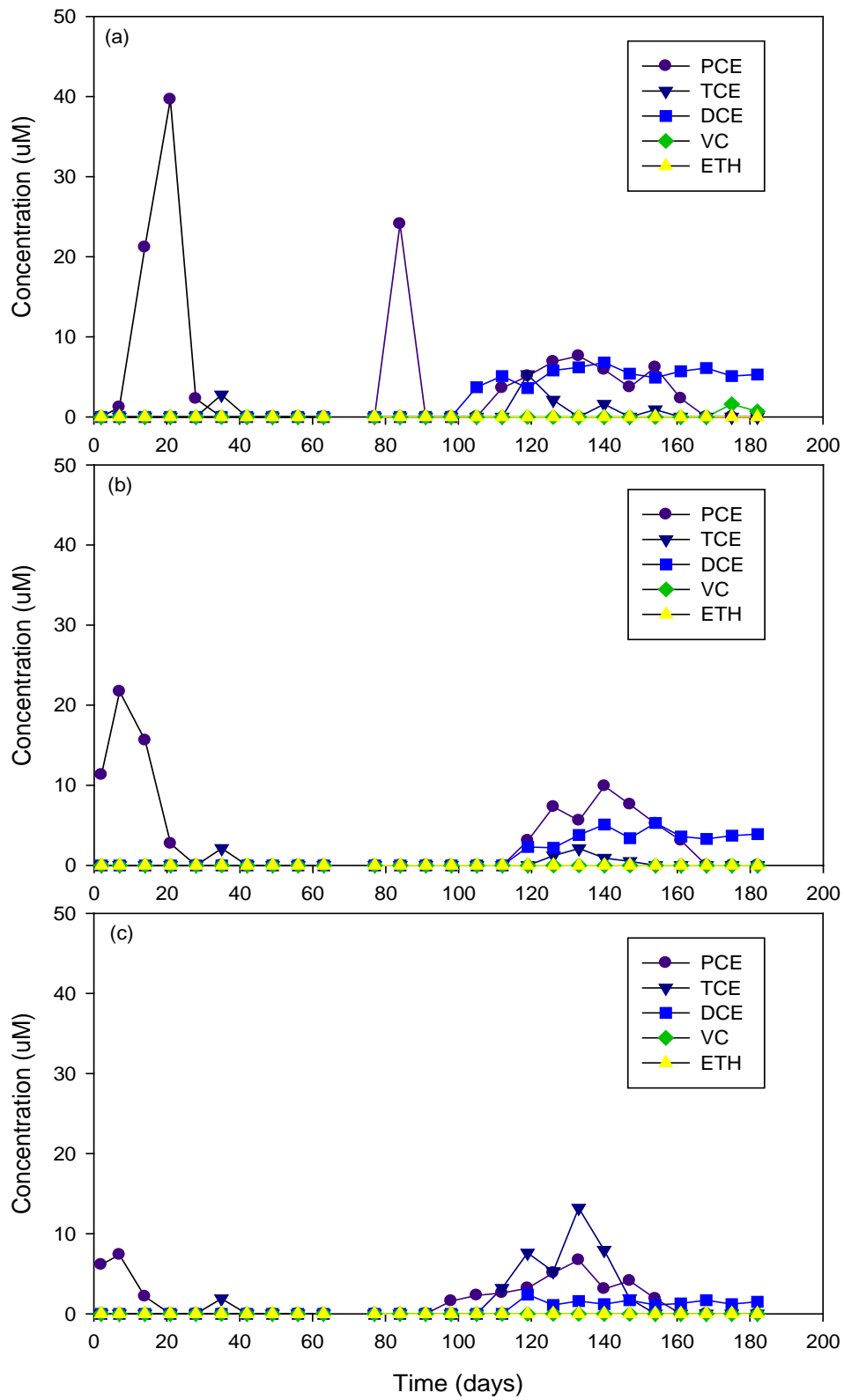


圖 4.3、流出半堆肥組三根管柱之四氯乙烯與代謝產物濃度
(a)第一根管柱；(b) 第二根管柱；(c) 第三根管柱

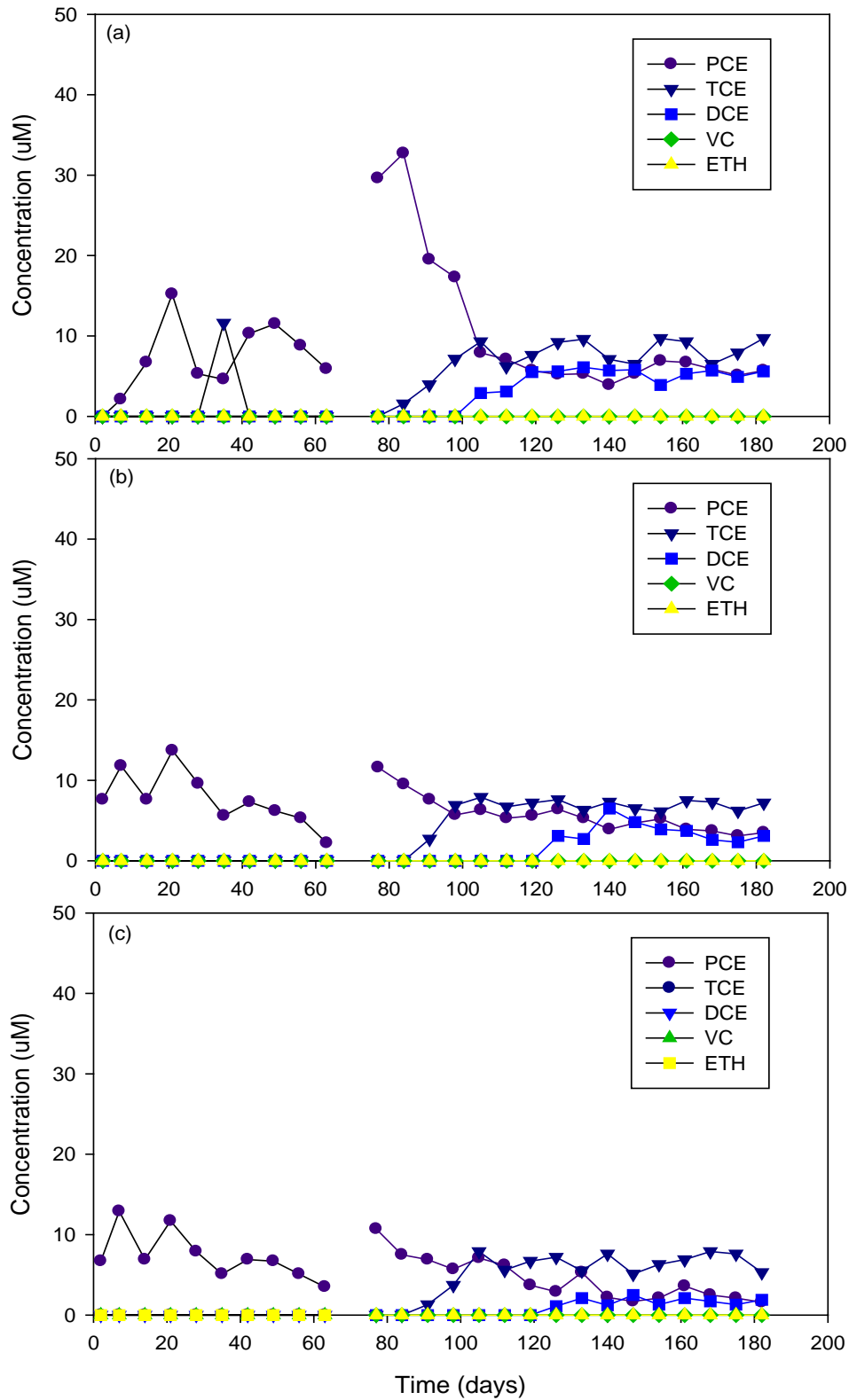


圖 4.4、流出全蔗渣組三根管柱之四氯乙烯與代謝產物濃度
(a)第一根管柱；(b) 第二根管柱；(c) 第三根管柱

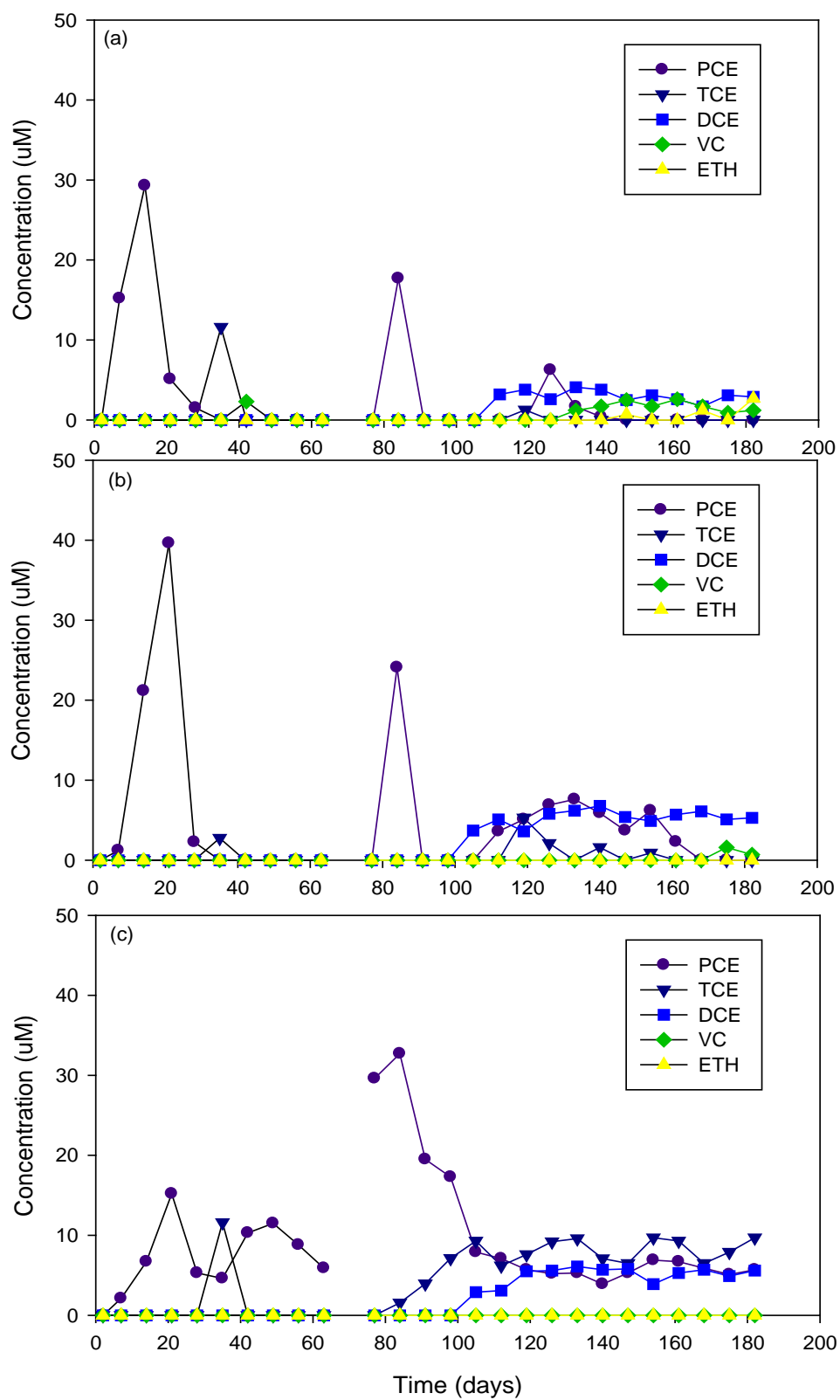


圖 4.5、流出第一根管柱之四氯乙烯與代謝產物濃度
(a)第一組管柱；(b) 第二組管柱；(c) 第三組管柱

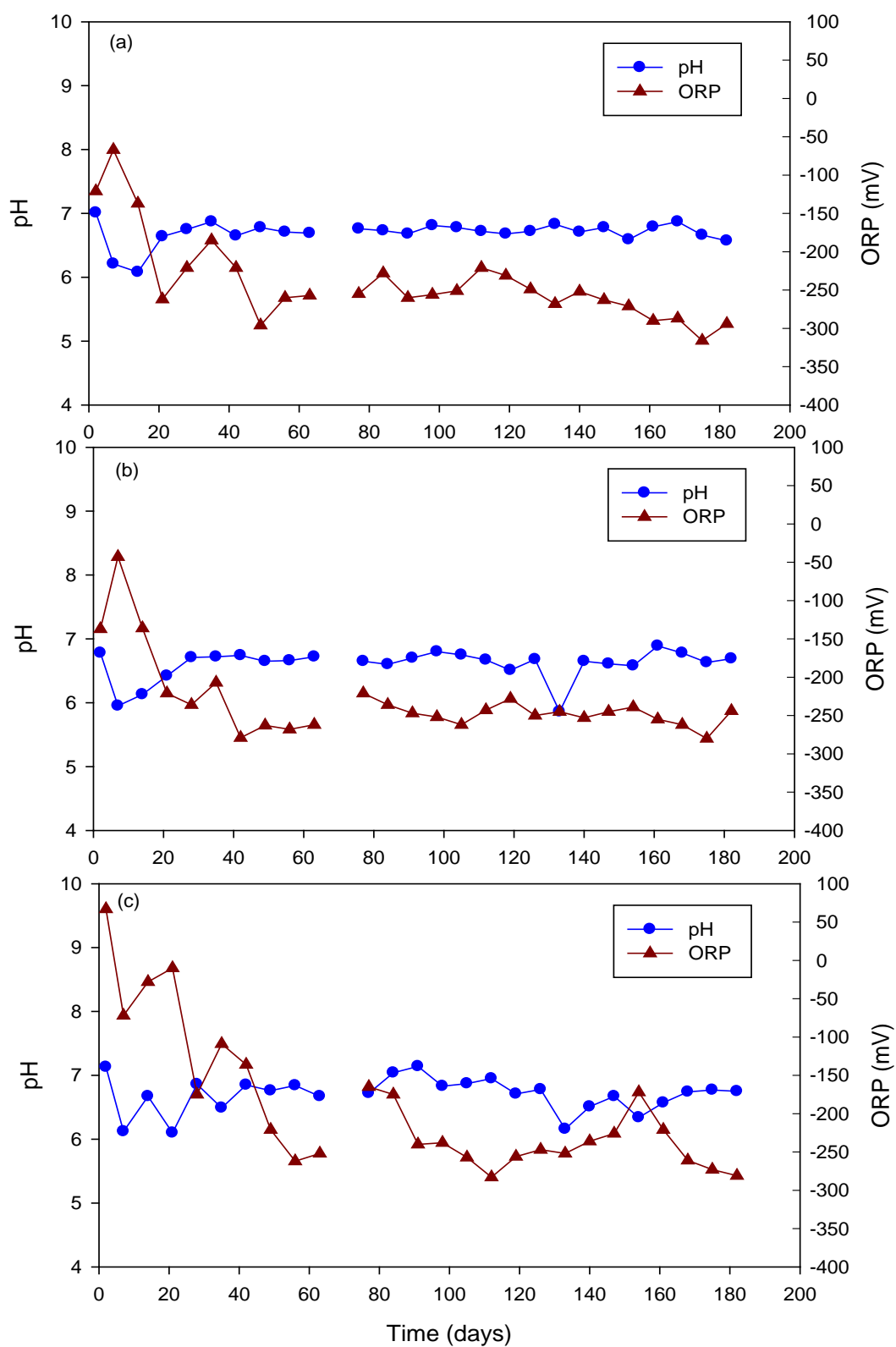


圖 4.6、流出全堆肥組三根管柱之 pH 與氧化還原電位
(a)第一根管柱；(b) 第二根管柱；(c) 第三根管柱

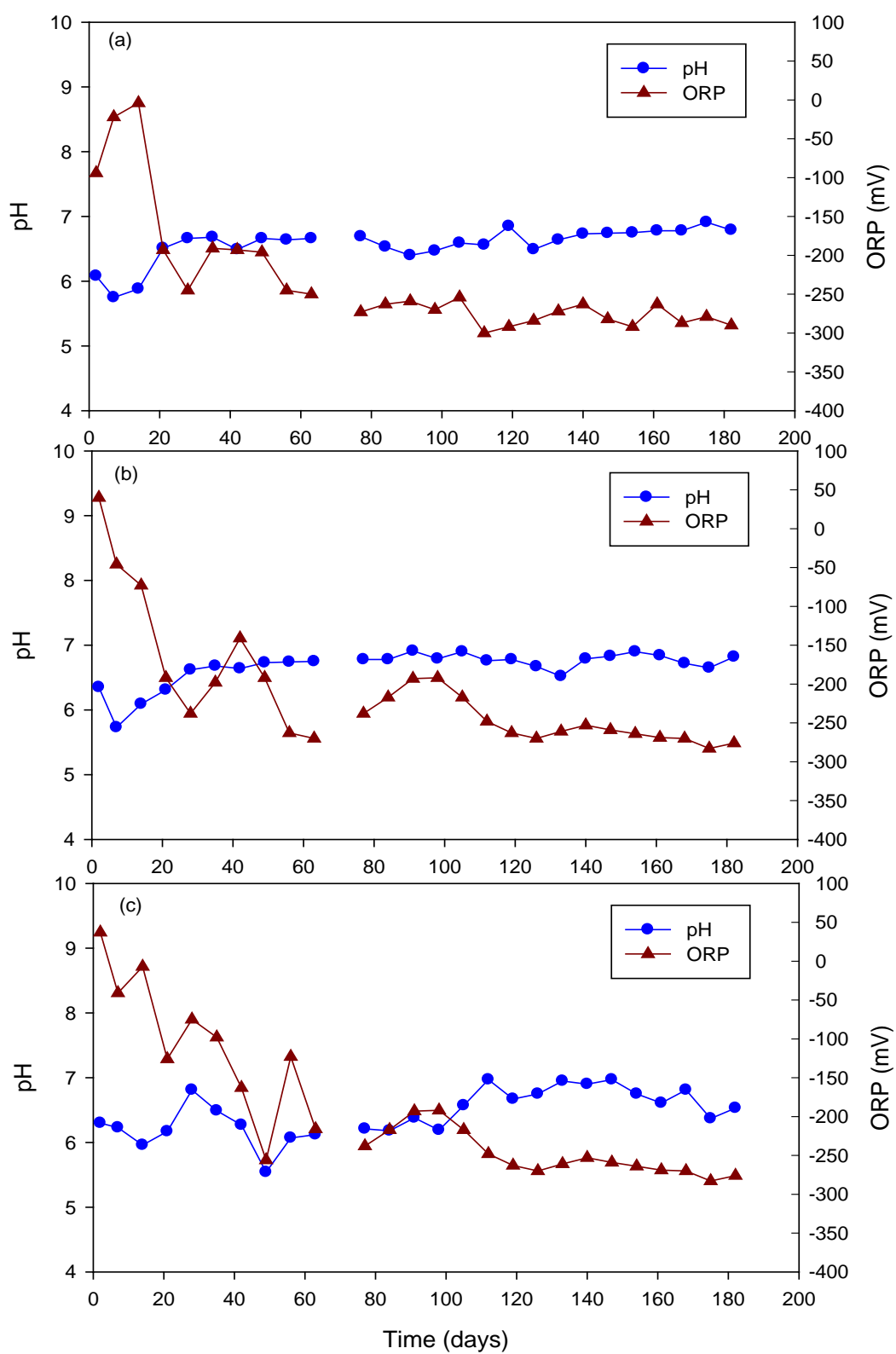


圖 4.7、流出半堆肥組三根管柱之 pH 與氧化還原電位
(a)第一根管柱；(b) 第二根管柱；(c) 第三根管柱

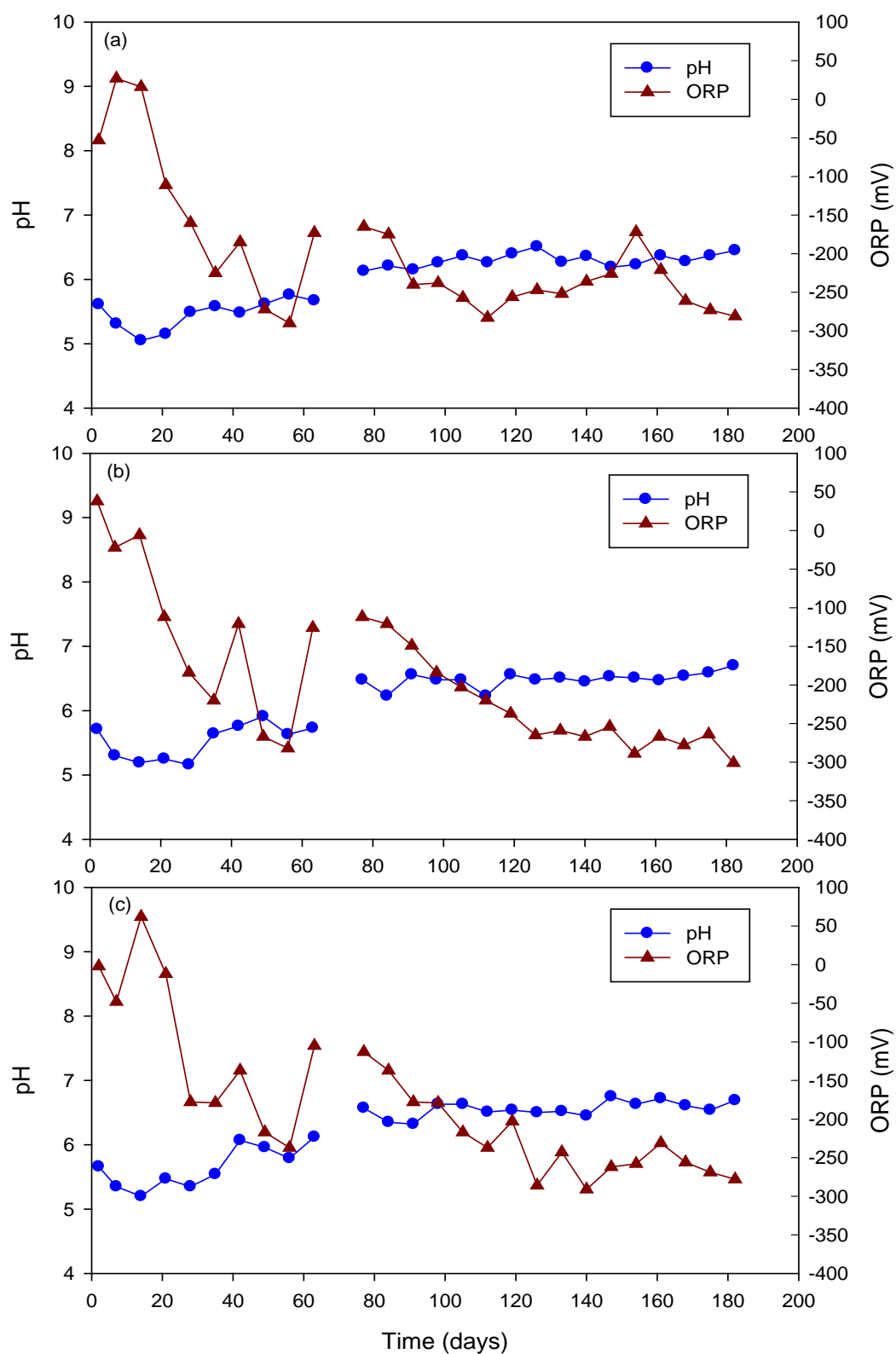


圖 4.8、流出全蔗渣組三根管柱之 pH 與氧化還原電位
(a)第一根管柱；(b) 第二根管柱；(c) 第三根管柱

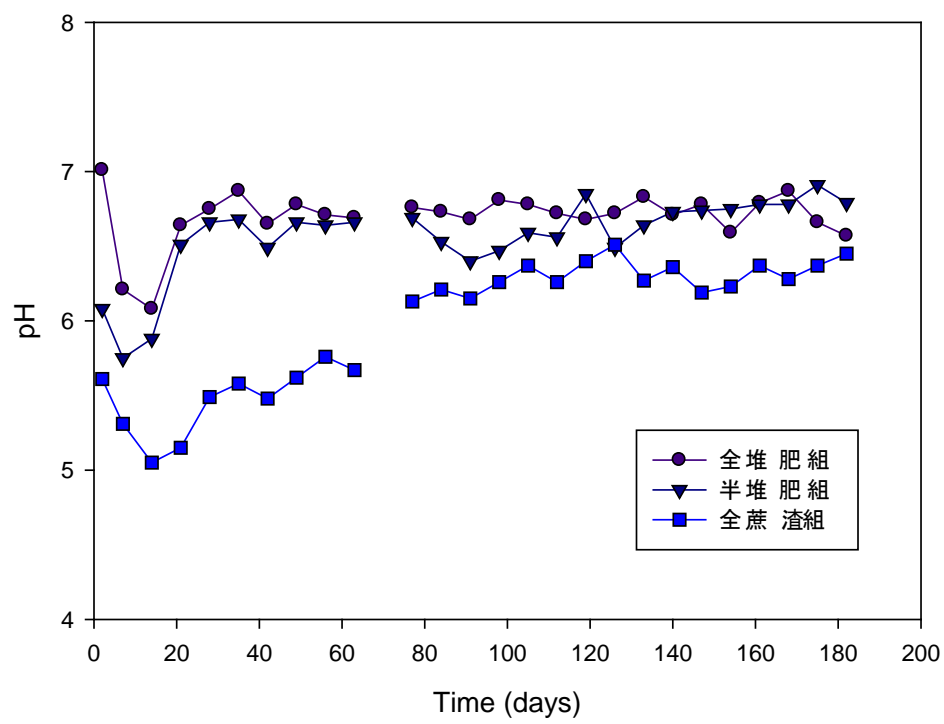


圖 4.9、流出第一根管柱之 pH 值比較

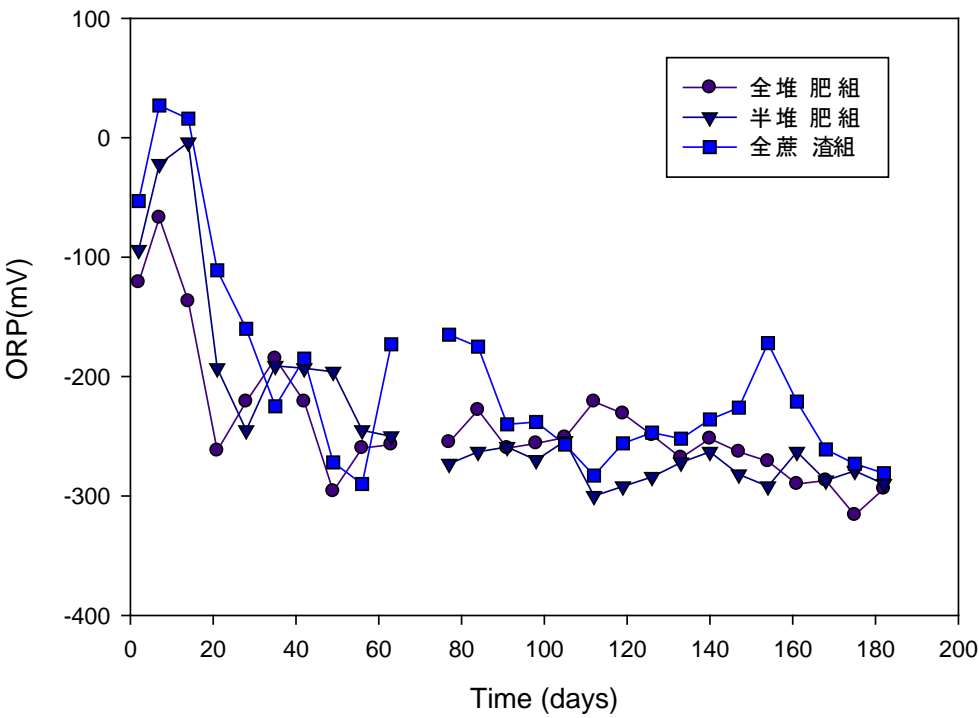


圖 4.10、流出第一根管柱之氧化還原電位值比較

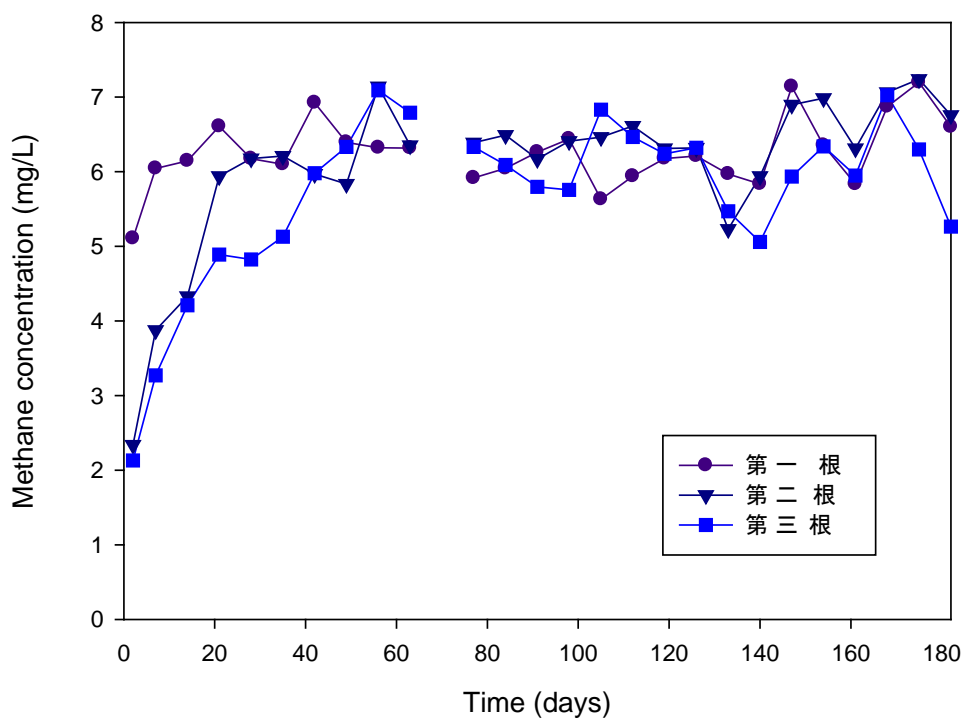


圖 4.11、全堆肥組的甲烷產率

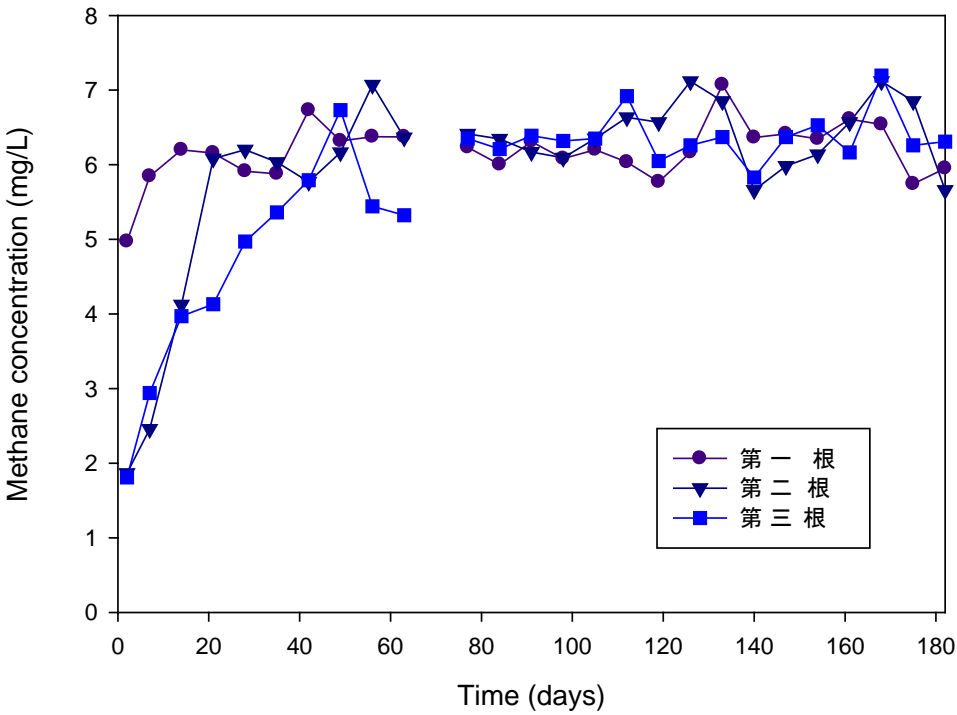


圖 4.12、半堆肥組的甲烷產率

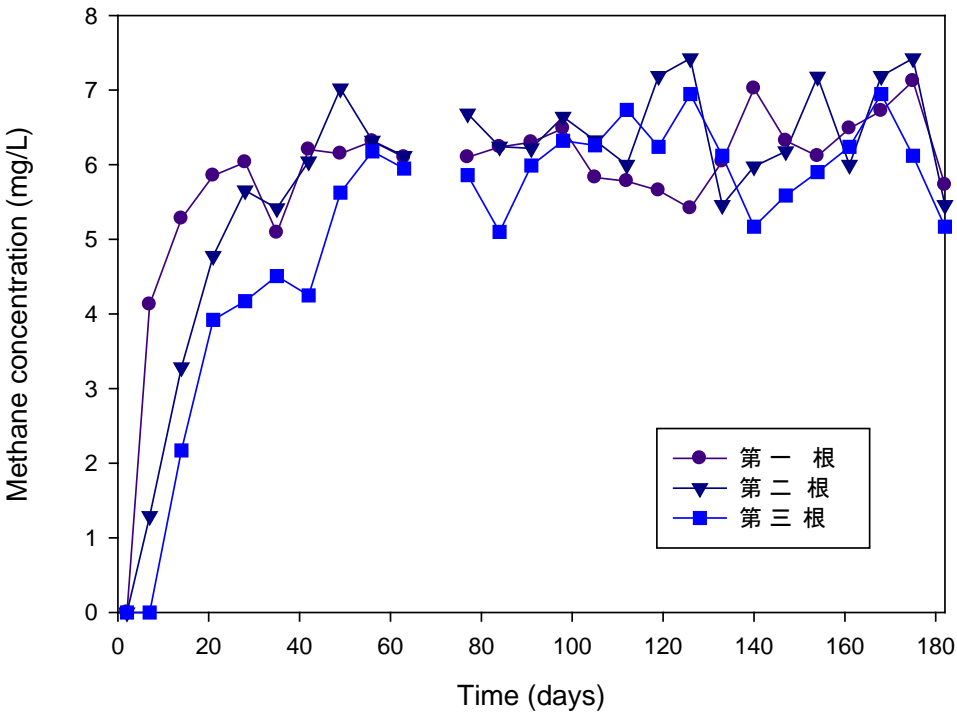


圖 4.13、全蔗渣組的甲烷產率

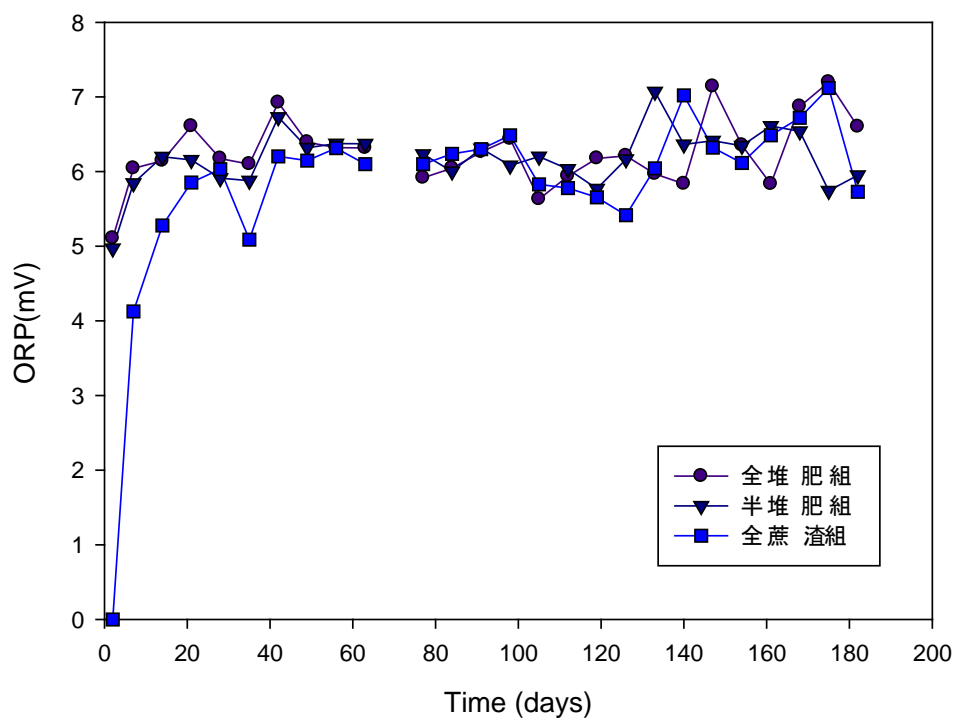


圖 4.14、流出第一根管柱之甲烷產率比較

伍、結論與建議

本計畫的實驗數據顯示，堆肥液具有介面活性劑之性質，可協助四氯乙烯溶於水相中，並利用可溶性有機碳含量分析與 ^{13}C -CPMAS-NMR 圖譜分析技術，推論出堆肥中若有較高之可溶性有機碳與烷基碳官能基，將有助於四氯乙烯之溶解。此次管柱實驗所採用的兩組蔗渣堆肥，均有能力將四氯乙烯從污染源（實驗中的第二根管柱）處快速的帶離。不過由於本研究在配置污染源四氯乙烯時，並未給予太長的時間讓四氯乙烯擴散到土壤顆粒內部，達到吸附平衡的穩定狀態，所以有可能因此使得堆肥液能較為容易的將四氯乙烯帶離污染源。由於不同的土壤性質可能對四氯乙烯的吸附能力不同，所以日後或許可進行更多的實驗，以評估堆肥液對吸附在不同土壤四氯乙烯的脫附效力。

本研究原本的設計，是根據過去血清瓶的微系統(microcosms)實驗數據，評估堆肥中的有機碳含量，可能不足以還原高濃度的四氯乙烯，所以四氯乙烯的起始濃度設定為 200uM，且原本的實驗規劃，有考慮添加額外的電子提供者，如醋酸，以加速四氯乙烯的還原脫氯作用。不過管柱實驗的數據顯示，所使用的 500 克堆肥資材，可在 180 天的時間中持續的提供碳源，供微生物作用產生高濃度的甲烷，所以並未照原本的構想，額外的添加電子提供者。不過需特別提出的，是此次研究所採用的管柱為垂直式的串接管柱，所以所產生的甲烷氣，有可能會累積在每根管柱的頂端，在取樣時才隨著液體的流動收集到取樣瓶中。由於在實際的地下水整治復育工作中，電子提供者是以水平式的方式流動，有可能會因為空氣的擴散作用而使得產生甲烷氣濃度降低，所以在進行現地生物整治復育工作時，是否需要添加額外的電子提供者，除了評估甲烷的濃度外，也應該能藉由其他的指標，如其他水溶性有機酸的濃度或氫氣的濃度，來評估電子提供者是否足夠。

本研究原本的設計目標之一，是希望能評估可否利用堆肥當作長時間的電子提供者，藉由地下水的自然流動，將堆肥液帶到下游的污染源，以進行四氯乙烯

的現地整治。不過本研究由於實驗初期的流速設定過快，且污染源處並沒有適當的微生物能將四氯乙烯還原脫氯，使得由於堆肥液的增溶現象，造成高濃度的四氯乙烯在很短的時間即被帶離了污染源。為了避免堆肥液的增溶現象造成污染源下游的水質惡化，所以本研究繼續利用循環井的設計，將模擬地下水污染源下游之溶液回流到第一根管柱，並藉由第一根管柱的堆肥當作生物反應牆，利用堆肥吸附及生物降解回流的氯乙烯。在實驗後期，由於第二根管柱流出的氯乙烯濃度不高，使得後期的實驗並沒有進行回流到第一根管柱的步驟，所以無法實際評估經過回流程序，氯乙烯濃度是否會經由累積而不斷增加，或是堆肥中微生物能否經逐漸馴化而具有降解氯乙烯的能力。日後應進行更長時間大範圍的研究，以釐清這個重要的問題。

在本計畫中所利用的三根串連管柱，其中第一根管柱除了可以依照常用的工法，將高分子有機固體物（如堆肥）藉由注入井，直接投入到地下水污染源的上游處(Brennan *et al.*, 2006)，也可以將第一根管柱的操作於地面上執行，再將堆肥液從地面向傳輸到地下水中，以方便系統的維護與調整。此外，藉由將含氯乙烯的地下水回流到第一根管柱，可利用第一根管柱的堆肥吸附殘存的四氯乙烯，且如果回流的是高濃度的四氯乙烯及三氯乙烯，或許有機會抑制甲烷菌的生長，而幫助脫鹵菌更有效率的應用電子提供者 (McCarty *et al.*, 2007)。不過本計畫在管柱實驗後期，才偵測到微量的乙烯，所以堆肥中是否存在有脫鹵菌的存在，或是脫鹵菌是在研究後期才經由馴化培育而來，實為另一個值得繼續探討的重要課題。

本計畫的研究成果指出，堆肥液具有明顯的界面活性劑性質，且堆肥反應牆可有效的吸附與還原脫氯四氯乙烯，所以利用本研究所設計串接式回流堆肥管柱，應該有潛力實際應用在的四氯乙烯污染整治廠址，以加速生物整治移除四氯乙烯之效率。此外，除了氯乙烯污染物外，本設計也可應用於其他土壤地下水污染物的整治，利用堆肥液界面活性劑性質將污染物從土壤顆粒上脫附下來，以加速整治效率，作為一種土壤地下水的綠色整治技術。

陸、參考文獻

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治網，列管場址查詢，上網日期：2009.12.10，檢自：<http://sgw.epa.gov.tw/public/index.asp>。

行政院環境保護署，毒性化學物質簡介，上網日期：2008.12.25，檢自：<http://flora2.epa.gov.tw/toxicweb/toxicuc4/database.asp>。

林煦芳 2010 四氯乙烯濃度對於還原脫氯效率的影響，明志科技大學生化工程研究所碩士論文。

陳紅彤 2011 利用分子生物技術評估堆肥還原脫氯四氯乙烯之菌相變化情形，明志科技大學生化工程研究所碩士論文。

鐘苑慈 2008 利用堆肥做為電子提供者以進行四氯乙烯脫氯反應之可行性研究，明志科技大學生化工程研究所碩士論文。

Adani F., Tambone F., Davoli E., Scaglia B. 2010 Surfactant properties and tetrachloroethene (PCE) solubilisation ability of humic acid-like substances extracted from maize plant and from organic wastes: A comparative study. *Chemosphere* 78:1017-1022.

Aulenta F., Bianchi A., Majone M., Papini M.P., Patalivo M., Tandoi V. 2005. Assessment of natural or enhanced in situ bioremediation at a chlorinated solvent-contaminated aquifer in Italy: a microcosm study. *Environmental International* 31:185-190.

Baek, N. H. and P. R. Jaffe. 1989. The degradation of trichloroethylene in mixed methanogenic cultures. *J. Environ. Qual.*, 18: 515-518.

Brennan R.A., Sanford, R.A. Werth C.J. 2007. Chitin and corn cobs as electron donor source for the reductive dechlorination of tetrachloroethene. *Water Res.* 40:2125-2134.

Brennan R.A., Sanford, R.A. Werth C.J. 2006. Biodegradation of tetrachloroethene by chitin fermentation products in a continuous flow column system. *J. Environ. Eng. ASCE*. 132:664-673.

Caricasole P., Provenzano M.R., Hatcher P.G., Senesi N. 2010. Chemical characteristics of dissolved organic matter during composting of different organic wastes assessed by ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy. *Biores. Tech.* 101:8232-8236.

Chefetz B., Hadar Y. Chen Y. 1998. Dissolved organic carbon fractions formed during composting of municipal solid wastes: properties and significance. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 26:172-179.

DiStefano T.D., Gossett J.M., Zinder S.H. 1992. Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 58:3622-3629.

Fathepure, B. Z., J. P. Nengu, and S. A. Boyd, 1987. Anaerobic bacteria that dechlorinate perchloroethene. *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 2671-2673.

Freedman D.L., Gossett J.M. 1989. Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 2144-2151.

He J., Sung Y., Dollhopf M.E., Fathepure B.Z., Tiedje J. M., Löffler. F.E. 2002. Acetate versus hydrogen as direct electron donors to stimulate the microbial reductive dechlorination process at chloroethene-contaminated sites. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3945-3952.

He J., Ritalahti K.M., Aiello M.R., Löffler. F.E. 2003. Complete detoxification of vinyl chloride by an anaerobic enrichment culture and identification of the reductively dechlorinating population as a *Dehalococcoides* species. *Appl. Environ. Microbiol.* 69:996-1003.

He J. Sung Y., Krajmalnik-Brown R., Ritalahti K.M., Löffler. F.E. 2005. Isolation and characterization of *Dehalococcoides* sp. strain FL2, a trichloroethene (TCE)-and 1,2-dichloroethene-respiring anaerobe. *Environ. Microbiol.* 7:1442-1450.

Johnson W.P., John W.W. 1999. PCE solubilization and mobilization by commercial humic acid. *J. Contam. Hydro.* 35:343-362.

Kao C.M., Chen S.C., Liu J.K. 2001. Development of biobarrier for the remediation of PCE-contaminated aquifer. *Chemosphere* 43:1071-1078.

Kastner M. 1991. Reductive dechlorination of tri- and tetrachloroethylenes depends on transition from aerobic to anaerobic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 57: 2039-2046.

Koenigsberg S., Willett A, Sutherland M. 2006. Controlled release electron donors: hydrogen release compound (HRC)-An overview of a decade of case studies. *Bioremediation J.* 10:45-57.

- Lee I.-S., Bae J.-H., McCarty P. L. 2007. Comparison between acetate and hydrogen as electron donors and implications for the reductive dehalogenation of PCE and TCE. *J. Contam. Hydrol.* 94:76-85.
- Long C., Borden R.C. 2006. Enhanced reductive dechlorination in columns treated with edible oil emulsion. *J. Contam. Hydrol.* 87:54-72.
- Lu X., Wilson J.T., Kampbell D.H. 2009. Comparison of an assay for *Dehalococcoides* DNA and a microcosm study in predicting dechlorination of chlorinated ethenes in the field. *Environmental Pollution* 157:809-815.
- Ma X., Novak P. J., Semmens M.J., Clapp L.W., Hozalski R.M. 2006. Comparison of pulsed and continuous addition of H₂ gas via membranes for stimulating PCE biodegradation in soil columns. *Water Res.* 40:1155-1166.
- McCarty P.L., Chu M.-Y., Kitanidis P.K. 2007. Electron donor and pH relationships for biologically enhanced dissolution of chlorinated solvent DNAPL in groundwater. *European Journal of Soil Biology* 43: 276-282.
- Quadri G., Chen X., Jawitz J.W., Tambone F., Genevini P.L., Faoro F., Adani F. 2008. Biobased surfactant-like molecules from organic wastes: the effect of waste composition and composting process on surfactant properties and on the ability to solubilise tetrachloroethylene (PCE). *Environ. Sci. Technol.* 42:2618-2823.
- Rosner B.M., McCarty P.L., Spormann A.M. 1997. In vitro studies on reductive vinyl chloride dehalogenation by an anaerobic mixed culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 63:4139-4144.
- Revesz S., Sipos R., Kende A., Rikker T., Romsics C., Meszaros E., Mohr A., Tancsics A., Marialigeti K. 2006. Bacterial community changes in TCE biodegradation detected in microcosm experiments. *International Biodeterioration & Biodegradation* 58:239-247.
- Sen B., and T.S. Chandra. 2007. Chemolytic and solid-state spectroscopic evaluation of organic matter transformation during vermicomposting of sugar industry wastes. *Biores. Tech.* 98:1680-1683.
- Sawyer, C. N., P. L. McCarty, and G. F. Parkin, 1994. *Chemistry for environmental engineering* 4th ed." .New York: McGraw-Hill.
- Tsui L., Krapac I.G., Roy W. R. 2008. The feasibility of applying immature yard-waste compost to remove nitrate from agricultural drainage effluents: a preliminary assessment. *J. Hazard. Mater.* 144:585-589.

Tsui L., C.H. Fan, Y.T. Chung, and S.F. Lin., 2011. "Reductive dechlorination of tetrachloroethene to ethene by compost samples with different maturity" , *Bioresource Technology* 102: 10498-10504.

Wu W., Nye J., Mahendra K.J., Kickey R.F. 1998. Anaerobic dechlorination of trichloroethylene (TCE) to ethylene using complex organic materials. *Wat. Res.* 32:1445-1454.

Yang Y., McCarty P.L. 2002. Comparison between donor substrate for biologically enhanced tetrachloroethene DNAPL dissolution. *Environ. Sci. Technol.* 36:3400-3404.

99 年度科技計畫重要成果效益報告

明志科技大學 編印

中華民國 100 年 12 月 15 日

99 年度科技計畫重要成果效益報告

壹、部門計畫名稱：土壤地下水整治科技計畫

貳、執行機構：明志科技大學

參、重要成果效益摘要：

一、計畫項數、經費、人力分析

本年度明志科大共執行 一 項研究發展計畫，經費共計 990 千元，共投入人力 6 人，詳如下表：

研究性質	研究計畫		計畫參與人力					
	項數	經費（千元）	合計	博士	碩士	學士	專科	其他
應用研究	1	990 千元	6	3	3	1		

一、重要成果效益

（一）前言（綜合敘述以下（二）、（三）、（四）項之成果及效益。

（二）計畫之成果及效益。

肆、執行機構各計畫成果效益事實報告暨自評：

一、全程結束之科技計畫成果效益事實報告表（表 1-1）

二、年度科技計畫成果效益事實報告表（表 1-2）

三、科技計畫成果效益自評表（表 1-3）

伍、執行機構公務統計資料：

一、年度科技研究發展計畫一覽表（表 1-4）

二、年度在職進修、研習及訓練統計表（表 1-5）

三、科技計畫年度重要研究成果產出統計表（表 1-6）

陸、問題與建議

一、上年度「建議改進意見」執行情形（表 1-7）

二、本年度之問題與建議

表 1-1

99 年度科技計畫成果效益事實報告表
(請由計畫主持人、執行人填寫)

領域別： 土污

計畫主持人 <u> 崔 碩 </u>
計畫名稱『 <u> 利用堆肥液以提高生物溶解與降解四氯乙烯之研究 </u> 』
審議編號 <u> EPA-99-GA103-03-A236-8 </u>
計畫期程 <u> 99 </u> 年 <u> 12 </u> 月至 <u> 100 </u> 年 <u> 12 </u> 月
全程經費 <u> 0 </u> 億 <u> 990 </u> 千元 <u> 99 </u> 年度經費 <u> 0 </u> 億 <u> 990 </u> 千元
執行機構 <u> 明志科技大學 </u>

壹、緣起與研究任務目標

四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)為一常見之地下水含氯有機污染物，因其密度比水高及黏滯性大的特性，使得傳統的物化處理方式，很難有效率的將其從地下水中移除。本計畫嘗試利用具回流設計的串接式反應槽，結合堆肥生物反應牆的處理概念，以評估是否能利用堆肥液以增加四氯乙烯溶解與降解的效率。

貳、研究內容組織架構及預期成果、效益

本研究先行測試三種不同堆肥的表面張力與溶解四氯乙烯的能力，之後利用回流設計的串接式反應槽，測試使用堆肥可否有效移除地下水中的四氯乙烯。本計畫如果成功，將是一種新的土壤地下水整治技術，具有在污染實場整治的可能。

參、研究人力結構（請依學歷、職級、專長、年資結構（學歷、職級）圖示）

研究人力	學歷	專長	年資結構
陳秋楊	博士	水質模式	教授
范致豪	博士	生態工法	副教授
崔 碩	博士	地下水整治	助理教授
林鳳祥	碩士	地下水整治	碩二學生
連奕雯	碩士	地下水整治	碩一學生
張榮恩	學士	地下水整治	大四學生

肆、主要技術能力在國上之地位評估

為了加速土壤地下水的整治效率，過去有不同的生物製劑或促進劑被研發出來。本技術利用堆肥液本身具有高的生物活性、可提供特殊的營養源、具有好的緩衝能力、及可作為界面活性記得性質，結合循環井與生物反應牆的設計，開發出一廉價處理土壤地下水的方法。此技術在國內、外應具有創新的地位。

伍、歷年經費運用情形（包括資本支出：土地建物、儀器設備、其他，經費支出：人事、材料、其他；儀器設備超過 100 萬元以上者，請另列表說明名稱、功能及使用績效）。

本計畫經費運用合計人事費 360 千元、業務費 520 千元、材料費 20 千元、行政管理費 90 千元，共計 990 千元。

陸、歷年成果及運用情形

一、論文（發表之論文名稱、時間、地點〔國內、外〕、刊物名稱）

L. Tsui, C.H. Fan, Y.T. Chung, and S.F. Lin., “Reductive dechlorination of tetrachloroethene to ethene by compost samples with different maturity”, *Bioresource Technology* 102: 10498-10504, 2011 (SCI).

L. Tsui, Y.Z. Chung, S.F. Lin, and H.T. Chen “Reductive dechlorination of tetrachloroethene to ethene by compost samples with different maturity”, presented at 3rd International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation. May 17-19, 2010, Beijing, China.

二、技術移轉（成果或技術名稱、移轉對象及概略情形）

專利申請中

三、技術推廣（成果或技術名稱、推廣對象及概略情形）

無

四、專利（成果或技術名稱、核准國籍及應用績效）

一種土壤地下水整治的工法（申請中）

五、業界合作成效（成果或技術名稱、合作對象及概略情形）

無

六、技術提昇程度（成果或技術名稱及說明計畫執行前、後技術能力之差異）

過去的研究在實驗是的微系統測試，此次研究實際運用在連續式的操作

七、人才培訓

本計畫預計訓練碩士班學生兩名

柒、成效評估（技術面、經濟面、社會面、整合績效）

本計畫在技術上具有相當的創新性，利用廉價的堆肥來處理複雜的土壤地下水問題。特別是現在國際間也逐漸強調綠色整治，本研究成果應具有相當的學術與應用價值。

捌、檢討與建議

本計畫由於執行時間的壓力，所以流速訂的較快。如能有較充裕的時間進行，應可獲得更好的評估價值。此外，此技術亦可嘗試應用於其他的土壤地下水污染物。

填表人： 崔碩 聯絡電話： 02-29089899#4652 FAXNO： 02-29041914

表 1-2

99 年度科技計畫成果效益事實報告表
(請由計畫主持人、執行人填寫)

壹、計畫基本資料

領域別： 土污

計畫主持人 <u> 崔碩 </u>
計畫名稱『 <u> 利用堆肥液以提高生物溶解與降解四氯乙烯之研究 </u> 』
審議編號 <u> EPA-99-GA103-03-A236-8 </u>
計畫期程 <u> 99 </u> 年 <u> 12 </u> 月至 <u> 100 </u> 年 <u> 12 </u> 月
全程經費 <u> 0 </u> 億 <u> 990 </u> 千元 <u> 99 </u> 年度經費 <u> 0 </u> 億 <u> 990 </u> 千元
執行機構 <u> 明志科技大學 </u>

貳、計畫目的主要內容

本計畫嘗試利用堆肥液具有界面活性劑性質，結合循環井回流與堆肥生物反應牆設計，以評估對地下水中四氯乙烯的移除效果。

參、計畫經費與人力

本計畫經費共 990 千元，投入人力有博士三名、碩士班學生兩名、大學部學生一名。

肆、計畫已獲得之主要成就與成果(out put)(如論文篇數、技術移轉經費/項數、技術項數、技術創新項數、技術服務項數、專利權項數、著作權項數等)

本計畫正申請專利數一件

伍、評估計畫主要成就及成果之價值與貢獻(out come)

本計畫在技術上具有相當的創新性，利用廉價的堆肥來處理複雜的土壤地下水問題。特別是現在國際間也逐漸強調綠色整治，本研究成果應具有相當的學術與應用價值。

陸、與相關計畫之配合

本計畫成果可嘗試於污染場址上實際的應用。

柒、後續工作構想及重點

除了四氯乙烯污染物外，本計畫的設計或可應用於其他的土壤地下水污染物。

捌、檢討會與建議

審查委員認為堆肥性質複雜，可更有系統的評估不同堆肥的可能應用範圍。
另審查委員認為可推廣本計畫成果至實場整治的應用。

填表人： 崔碩 聯絡電話： 02-29089899#4652 FAXNO： 02-29041914

表 1-3

99 年度科技計畫成果效益自評表
(請由計畫主持人、執行人填寫，再由主管部會署初核)

壹、計畫基本資料

領域別： 土污

計畫主持人 崔 碩
 計畫名稱『 利用堆肥液以提高生物溶解與降解四氯乙烯之研究 』
 審議編號 EPA-99-GA103-03-A236-8
 計畫期程 99 年 12 月至 100 年 12 月
 全程經費 0 億 990 千元 99 年度經費 0 億 990 千元
 執行機構 明志科技大學

貳、計畫目標與執行內容是否符合(如有差異，請說明)

本計畫大致與原計畫目標相符，只是原計畫嘗試額外添加電子提供者，不過由於系統中一直偵測到高濃度的甲烷，所以評估應該不需要添加額外的電子提供者。

參、計畫已獲得之主要成就與成果

本計畫成果數據顯示，結合循環井與堆肥反應牆設計，可有效的移除地下水中四氯乙烯污染物。

肆、計畫主要成就與成果之價值與貢獻度(out put)

本計畫目前正在申請專利，日後應具有技轉價值。

伍、與相關計畫之配合程度

無