



行政院環境保護署

108 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

以光纖光催化技術處理地下水中 三氯乙烯之現地模場研究 期末報告(定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立屏東科技大學／環境工程與科學系

專案主持人：陳冠中 教授

專案執行期間：108 年 01 月 04 日起至
109 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 108 年 12 月 印製



專案基本資料表

專案性質		<input type="checkbox"/> 實驗性質 <input checked="" type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)		<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗	
研究主題		<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂					
申請機構系所		國立屏東科技大學環境工程與科學系					
機構地址		91201 屏東縣內埔鄉學府路 1 號					
專案主持人		陳 冠 中		職等／職稱		教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案名稱	中文	以光纖光催化技術處理地下水中三氯乙烯之現地模場研究					
	英文	The Use of Photocatalytic Optical Fiber Technology to Treat Groundwater Contaminated by Trichloroethylene: A Remediation Pilot Study.					
	關鍵字	光催化透水性反應牆、覆膜光纖、三氯乙烯、現地整治					
執行期程		<input type="checkbox"/> 1 年期 <input checked="" type="checkbox"/> 2 年期 <input type="checkbox"/> 3 年期 自 民 國 1 0 8 年 0 1 月 0 4 日 起 至 民 國 1 0 9 年 1 1 月 3 0 日 止					
專案主持人		姓名：陳冠中		E-mail： kcchen@mail.npust.edu.tw		專線： (08)770-3202#7039 手機：0988-096-249	
專任助理		姓名：		E-mail：		專線： 手機：	
經費分析總表	專 案 預 估 總 經 費		第一年度金額		第二年度金額		編列說明
	1.	人事費用	526,700		563,000		(1~5 項相加之 50% 為限)
	2.	貴重儀器使用含維護費	10,000		10,000		(與計畫實驗相關)
	3.	消耗性器材與主要費用	758,300		807,500		(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	49,800		52,000		(含差旅與租賃費用)
	5.	雜支費用	18,836		22,045		(1~6 項相加之 5% 為限)
	6.	行政管理費	136,364		145,455		(1~5 項相加之 10% 為限)
	7.	自籌款	0		0		(自行籌備款項)
	申請補助金額(1~6 項)		1,500,000		1,600,000		總金額：3,100,000
計畫總金額(1~7 項)		1,500,000		1,600,000		總金額：3,100,000	

執行單位：國立屏東科技大學

單位負責人：戴昌賢

專案主持人：_____（簽名及蓋章） 日期：_____



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

一、專案基本資料

填表日期：108 年 12 月 18 日

專案性質	<input type="checkbox"/> 實驗性質 <input checked="" type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂		
申請機構系所	國立屏東科技大學 環境工程與科學系	計畫主持人	陳冠中
專案名稱	以光纖光催化技術處理地下水中三氯乙烯之現地模場研究		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 1 年期 <input checked="" type="checkbox"/> 2 年期 <input type="checkbox"/> 3 年期	查核點	<input type="checkbox"/> 申請 <input checked="" 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	0	0	100%	
		(2)研討會論文	1	0	1	100%	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	
		(2)研討會論文	0	0	0	100%	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0	100%	
		(2)研究報告	1	0	1	100%	
	4.專著 (本數)		0	0	0	100%	
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0	100%	
		(2)成果發表會	0	0	0	100%	
		(3)論壇	0	0	0	100%	
B 人 才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	0	0	0	100%	
		(2)技術平台	0	0	0	100%	
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2	100%	
		(2)博士	1	1	1	100%	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0	0	0	100%	
		(2)跨機構團隊	0	0	0	100%	
		(3)形成研究中心	0	0	0	100%	
		(4)形成實驗室	1	1	1	100%	
	9.其他指標 (請自行命名)						





(二) 產業面

目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
項目								
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明	0	0	0	100%	
			新型/設計	0	0	0	100%	
			合計	0	0	0	100%	
		申 請 中	發明	0	0	0	100%	
			新型/設計	0	0	0	100%	
			合計	0	0	0	100%	
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0	100%	
		授權金(仟元)		0	0	0	100%	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	100%	
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0	100%	
		授權金(仟元)		0	0	0	100%	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	100%	
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數		0	0	0	100%	
		授權金(仟元)		0	0	0	100%	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	100%	
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		0	0	0	100%	
(2)品種/系(件數)		0	0	0	100%			
C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數		0	0	0	100%	
		金額(仟元)		0	0	0	100%	
	7.促成投資	件數		0	0	0	100%	
		投資金額(仟元)		0	0	0	100%	
	8.促成取得 業界科專	件數		0	0	0	100%	
		業界投資金額(仟元)		0	0	0	100%	
9.其他指標 (請自行命名)								





(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數	0	0	0	100%	
		收入(仟元)	0	0	0	100%	
	2.諮詢服務	次數	0	0	0	100%	
		收入(仟元)	0	0	0	100%	
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策	0	0	0	100%	
		(2)法規	0	0	0	100%	
		(3)規範	0	0	0	100%	
		(4)標準	0	0	0	100%	
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0	100%	
	5.獲得獎項(件數)		0	0	0	100%	
	6.提升能源效率(%)		0	0	0	100%	
	7.節能減碳效率(%)		0	0	0	100%	
8.其他指標 (請自行命名)							



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

1.學術面：過去由於地下土壤層無法傳輸光線，現地(in-situ)進行光催化的研究極少。本研究利用光纖讓光催化於現地處理受污染之地下含水層成為可行，103 年度、105 年度及 106 年度研究成果顯著。105 年度採用透水性反應牆概念進行集束(多支)光纖土壤箱連續性模擬實驗，更證明此新穎光催化技術能有效去除地下水中 TCE，透過研究將有助於了解其反應動力學、重要操作因子、處理效率及其中間產物之關聯性，其成果兼具學術和應用價值，研究於 106 年度研發新穎覆膜液作為覆膜光觸媒於光纖表面之介質，研究成果有效提升光觸媒覆鍍於表面之均勻性及附著強度，並可有效透過覆膜液之效能提高光源於光纖內部之傳輸距離，進而本研究成果更進一步提升光纖光催化效率。

2.技術創新：光纖光催化技術可以在污染場址現地進行污染控制和處理，開挖面積小，不添加化學藥劑，使用節能(LED)或是未來使用太陽光作為光源，以透水性反應牆之形式應用於現地處理。106 年度計畫已針對光纖表面覆鍍光觸媒之材質進行研發，研究成果提高有效光源傳輸距離並提升光催化效率，而本計畫將設置噸級土壤箱，藉以模擬實場操作時所遇之不確定因素。3.經濟效益：本技術符合綠色處理技術之要求，除可以降低處理時之能源消耗外，並可以減少化學藥劑之運送和使用，降低二次污染發生之機率，可以做為綠色環保技術推廣，且初步評估成本較目前所採用之處理技術低廉，並在本期研究將以改質光觸媒進行可見光(太陽光)光催化試驗，若評估成功將可以太陽光作為光纖光催化處理之光源，進而大幅降低光源之成本。

4.社會面影響：具有培育新興環保技術工程人才之作用，能夠刺激更多綠色環保處理技術的開發。過去受限於一些材料和設備的處理技術，可以因為新材料之發展和應用，如同本技術一樣開始具有應用於土壤和地下水污染處理之潛力，亦具有鼓勵環保污染設備和處理廠商之研發作用，並使參與人員透過噸級土壤箱系統，進一步了解現地污染場址設置之注意事項與基礎觀念。



「108 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」

■構想書 □修正計劃書

□期中報告□期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	108	專案類型	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗	
計畫主持人	陳冠中	研究類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂	
計畫名稱	以光纖光催化技術處理地下水中三氯乙烯之現地模場研究			
專案連絡人	陳慶榮	連絡專線	(08)770-3202 #7082	
委員審查意見		計畫單位回覆		
委員一				
1. 以過去實驗之成果推向現地模場研究，值得肯定。		1. 謝謝委員肯定。		
2. 有關合作廠商之分工項目及經費是否有投入宜說明。		2. 謝謝委員建議。本團隊於今年度進行現地模場研究，將設置監測井和處理井，以及進行現場採樣等工作，與合作廠商裕山環境工程之分工及協助事項說明於 3.1.2.2 研究專案規劃。另外，計畫經費係由本補助經費提供。		
委員二				
1. 建議污染目標物的處理濃度可以再提升。		1. 謝謝委員建議。目前預計使用之污染場址 TCE 濃度高於管制標準 2-3 倍，將會以此濃度進行處理效率評估。		
2. 建議補充說明 POF 及 QOF 光纖的結構及折射率。		2. 謝謝委員建議。POF 主要由外層 PVC 包覆，中間層以 Teflon 包覆，傳輸光源之中芯為 PMMA 材質(如圖 6)。POF 主要為傳導光源用，折射率 $n=1.49$ ；QOF 則為石英光纖，目前購置之材料並無外包覆層，主要材質為二氧化矽(99.99%)，折射率 $n=1.5$ ，請見 4.3.2 節之覆膜光纖製備與成份特性分析。		
3. 請補充說明如何在 QOF 上塗佈光觸媒。		3. 謝謝委員意見。依照過去研究成果，光觸媒使用市售小型噴槍進行噴霧塗佈法覆鍍，以乙醇做為稀釋劑，搭配 SiO_2 無機樹脂覆鍍液，配製 TiO_2 懸浮溶液並以超音波震盪和攪拌，再以 HCl 調整至 pH 4.5，之後置入噴槍之容器中，再以噴槍將 TiO_2 溶液均勻塗佈於光纖		



	光催化之反應部位，請見 4.3.2 節之覆膜光纖製備說明。
委員三	
1. 光纖催化之處理 TCE 週期性之污染量測頻率宜說明，以利評估降解效果。	1. 謝謝委員建議。本團隊將於第一年度首先進行地質及水文調查，並將進行光纖光催化反應牆之前導試驗，TCE 等相關污染物之分析，暫規劃每月進行分析，以評估降解效果。
2. 建議對地下水流經井內光纖速率宜評估其反應時間。	2. 謝謝委員建議。當地背景資料之地下水流速約 10-20 cm/d，計畫執行時將先對本參數進行調查確認。
委員四	
1. 此為延續性計畫。	1. 謝謝委員意見。
2. 計畫主持人主持類似計畫已有成果。	2. 謝謝委員肯定。
3. 本計畫與既有成果之間的關係待釐清。類似計畫的實務應用性建議討論(已執行多年)(尤其是 ROI)(可操作性?)。	3. 感謝委員建議。本年度之模場試驗計畫即將過去之研究成果，實地運用在現地模場進行測試和驗證，其中處理井依據透水性反應牆概念進行現場規劃鑽設，可以確實了解其有效處理之範圍，計畫之執行成果將與類似計畫之應用性進行討論。
4. 具實務應用潛力。	4. 謝謝委員肯定。
5. 實場應用參數與實務上適用場址的條件(或限制條件)建議討論。	5. 謝謝委員意見。本團隊第一年度將針對現地污染場址之基本特性進行研究調查，並評估光纖光催化反應牆技術之限制條件與現地使用之可行性探討。
6. 該選定場址已有相關污染改善計畫執行中(部分採 ISCO & 生物法)，本計畫與執行中的計畫的協調性與整合性建議說明。	6. 謝謝委員意見。本團隊經土基會協助媒合，已選定於屏東縣新埤鄉之新開寮污染場址進行模場試驗，詳細說明於 3.1.2 節研究規劃。
委員五	
1. 目前(107 年計畫)三氯乙烯去除率為何？另依 107 年計畫成果，如何掌	1. 謝謝委員意見。本團隊 107 年度以模擬現地污染場址整治之噸級土壤箱反應槽進



握光纖參數等設計。

行試驗，利用無機覆膜液搭配噴霧塗佈法增強光纖覆膜效率及光觸媒均勻分佈性，以分層嵌入工法建立 PRB，探討光纖分層嵌入施工法所需之重要參數，並且設計系統光源所需之風冷系統，以幫助系統有效散熱。試驗以單層嵌入的方式進行試驗，將 54 cm 石英光纖插入土壤層形成一排光纖透水性反應牆(一排共 18 支)，光纖透光反應部位為 8 cm (其餘部分以鋁箔包覆)，試驗以 PRB 反應牆前後 10 cm 進行取樣分析，反應牆前 TCE 濃度約為 0.2 mg TCE/L，經過反應牆處理後，可降至 0.03 mg TCE/L，證明光纖透水性反應牆對於處理地下水中之污染是具有成效的。另一方面，本團隊以 107 年度之執行成果，針對分層施工法進行噸級土壤箱之光纖嵌入技術，對於現地使用此技術可進一步掌握提升光催化效率之關鍵因子。

2. 建議模場計畫於 108 年(第一年)提前進場執行現場工作，較符合模場型計畫執行。

2. 謝謝委員建議。本團隊於 108 年先針對地質與水文進行調查評估後，即安排執行現場工作，預計開鑿 3 口監測/處理井並進行光纖系統之佈設和試驗，109 年(第二年)會再增加 4 口監測/處理井之設置，進行完整系統的處理試驗。詳細進度工作如內文之六、研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)所示。



「108 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」

☐構想書 ☒修正計劃書

☐期中報告 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	108	專案類型	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗
計畫主持人	陳冠中	研究類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂
計畫名稱	以光纖光催化技術處理地下水中三氯乙烯之現地模場研究		
專案連絡人	陳慶榮	連絡專線	(08)770-3202 #7082
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 建議與裕山公司協商，未來模場試驗計畫結束後，若 7 口監測處理井，不再持續使用，應完成廢井程序。		1. 感謝委員建議。團隊將與裕山公司協商本計畫結束後監測處理井後續處理事宜。	
2. 總經費建議適度調降。		2. 感謝委員意見。本計畫總經費已依核定金額修改。	
委員二			
1. 建議探討光催化的有效尺度範圍(與光纖的距離)。		1. 感謝委員建議。本團隊於第一年度先導試驗探討光纖光催化反應半徑及範圍。	
2. 建議探討現場整治時，光觸媒的長效性。		2. 感謝委員建議。於現場整治時，本團隊透過定期監測目標污染物濃度，間接觀察光觸媒之使用耐久度。	
3. 本案以 TEC 為處理目標物，建議現地實驗時，進一步分析其光催化降解的副產物，並與前期研究結果相比對。		3. 感謝委員建議。本團隊將光催化降解副產物二氯乙醯氯(Dichloroacetyl chloride, DCAC)列入分析項目中，以評估光催化降解效率，並與前期研究結果作比較。上述補充說明列於內文章結 4.4 反應途徑及中間產物。	
委員三			
1. 第一年以 3 口井作評估，第二年以 4 口井作評估之意義？宜以第一年成效作相關成效評估。		1. 感謝委員意見。反應牆之處理方式為多口井之連續設置，但因限於核定之經費有限，故已修正本模場計畫，改為第一年和第二年各設置 1 口光纖處理井，並分年進行處理成效評估。	
2. 耗材費用偏高。		2. 感謝委員建議。本計畫耗材費已依核定總金額進行調整。	



3. 第二年不需設井相關費用，建議經費降低。	3. 感謝委員建議。為評估光纖處理井之成效，並依據核定之計畫經費，已將第二年改為設置1口井。
委員四	
<p>1. 主持人的學術研究能力與土水污染技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本計畫。主持人近五年研究與土水污染技術發展績效亦佳。</p> <p>2. 本計畫執行團隊的學術研究能力與土水污染技術發展能力佳，其研發能力足以勝任本研究計畫。本計畫執行團隊近五年執行與土水污染相關計畫的執行績效佳。</p> <p>3. 本計畫的執行對國內未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動有其貢獻，但工程實務應用的可行性仍待本年度進一步評估。本專案的屬性為”補助研究與模場試驗專案”，本計畫為延續性計畫，已執行多年的基礎研究，本年度擬以實場加以驗證其實務可行性。因此，驗證參數與成效量化應具體。ROI 與轉化效率(不只是原始污染物，需含其轉化過程的中間產物)是關鍵，宜有完整的量化評估。尤其是擬探討的候選場址原污染物濃度已極低，如何評估其轉化是本工法所致？其轉化機制的驗證是關鍵。(例如：如何評估其轉化機制？是揮發(例如：施作本工法後溫度改變所致的揮發)？流場改變所致的稀釋？或其他可能因子…等等，均建議說明)。</p> <p>4. 依申請計畫書內所提出的成果績效</p>	<p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 感謝委員肯定。</p> <p>3. 感謝委員肯定及意見。本計畫以現地模場試驗作為多年來基礎研究的實務可行性評估，ROI 部分，本團隊將光催化降解副產物二氯乙醯氯(Dichloroacetyl chloride, DCAC)列入分析項目中，以評估光催化降解效率，並與前期研究結果作比較。上述補充說明列於內文章結 4.4 反應途徑及中間產物。另外，現地地質流場、水文，以及污染物反應轉化機制評估將於期末報告完整說明。</p> <p>4. 感謝委員肯定。</p> <p>5. 感謝委員肯定。本計畫對於未來實場實務</p>



<p>自評表，可推估本專案所預估的執行成果對國內土水污染的技術研發有其貢獻。</p> <p>5. 本計畫書撰寫具體，計畫書中對研究方法的說明具可行性。但計畫執行成果對未來土水污染的實場實務應用性仍待本計畫持續驗證評估。</p> <p>6. 本計畫書中對相關文獻蒐集尚完整。計畫主持人對國內外本研究領域現況了解。</p> <p>7. 本計畫書所規畫之執行期限合理，本計畫書對預期成果已有適當的說明。</p> <p>8. 本計畫屬於延續性計畫，主持人已將所執行過計畫的研發成果彙整，並已有相關的論文發表。</p> <p>9. 本計畫書已將原初審意見加以說明(或修正)。</p>	<p>應用性將會進行驗證評估。</p> <p>6. 感謝委員肯定。</p> <p>7. 感謝委員肯定。</p> <p>8. 感謝委員肯定。</p> <p>9. 感謝委員肯定。</p>
<p>委員五</p>	
<p>1. 模場第二年雜項費用，其專案基本資料表與八、研究經費金額不一致，請修改。</p>	<p>1. 感謝委員意見。已修正為一致。</p>



「108 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」

☐構想書 ☐修正計劃書

☒期中報告 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	108	專案類型	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗
計畫主持人	陳冠中	研究類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂
計畫名稱	以光纖光催化技術處理地下水中三氯乙烯之現地模場研究		
專案連絡人	陳慶榮	連絡專線	(08)770-3202 #7082
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 期末時請將以太陽光作為光纖催化處理之光源之可行性列入。		1. 謝謝委員建議。本年度使用高功率 LED-UVA 作為光催化光源，未來對於太陽光作為光源之可行性，本團隊於期末時進行可行性探討。	
2. 期末時亦請探討因核定經費因素由原先預定之 7 口井大幅減至第一年 1 口井其處理效能？		2. 謝謝委員意見。本團隊將於期末報告針對單口井處理效能之效率探討。	
3. 本計畫可否與「建立三維多向性電動力模場系統之優化研究」研究成果探討於實場實務成效之累加效益？		3. 謝謝委員意見。本團隊對於「建立三維多向性電動力模場系統之優化研究」研究成果進行了解，並探討此成果對於實場實務成效之累加效益。	
委員二			
1. 本計畫為期兩年，請補充分年目標。		1. 謝謝委員意見。本團隊於修正稿之 3.8 工作進度甘特圖針對分年目標進行描述。	
2. 現地試驗時之光纖種類、光觸媒作用等因素，對於 TCE 降解、操作難易度、成本考量等面向，未來請一併納入成果評析。		2. 謝謝委員意見。本計畫於期中進度方面是以場址設置與儀器設備設計為主，後續將進行光纖光催化系統試驗，並針對系統各面向影響因子進行深入探討。	
3. 因 TCE 之 DNAPL 特性，使其在地下水中之處理成效不易確定，本計畫模場試驗區域之污染可能熱點、地下水流向、水質監測井資料與關聯性，本年度可先作彙整分析。		3. 謝謝委員建議。本團隊後續針對污染熱點進行定期調查，並在系統處理前，針對污染熱點進行空白試驗分析，確認污染物濃度及種類，另一方面，後續將進行高程及定期水位測量，以確立各時期(豐枯水季)地下水之流向，並於今年度進行各相關資料關聯性彙整及分析。	



委員三

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 新開寮場址自二十幾年前執行不明廢棄物場址清除以來，應有很多地質、水文及土壤的報告可供本計畫參考，但卻未見於本計畫中，殊為可惜。 2. 基於前期的試驗結果，擬將光纖光催化應用在實場，可見計畫主持人是有系統性地開發這個計畫，值得肯定。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員建議。期中進度主要著重於系統設計與現地整理，對於新開寮場址長年來資料亦有持續進行收集，本團隊將統一彙整於期末報告，並將水文關係與處理成效進一步探討。 2. 感謝委員肯定。 |
|---|---|

委員四

- | | |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 本計畫製備之光纖光觸媒具實務應用之潛力。 2. 本期中報告大致符合計畫進度。 3. 本期中報告宜提供專案基本資料表及專案成果績效自評表。 4. 現地污染場址之地下水體調查宜提供地下水質之相關參數如：pH、DO 等可能影響光觸媒催化機制之因子，以利後續探討。 5. 於第三章「材料與方法」中宜提供水體採樣方法以及中間產物及副產物之分析儀器及方法。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 謝謝委員意見。本期中報告之專案基本資料表與專案成果績效自評表已置於封面頁後。 4. 謝謝委員意見。本團隊後續試驗開始，對於現地污染場址之地下水體基本特性方面(pH、DO、導電度等)皆會進行定期性量測，以利後續探討。 5. 謝謝委員意見。關於水體採樣方法目前正積極討論並訂定標準流程，另外中間產物部份也待期中後進行採樣後，再做分析，會一併補充於期末報告之第三章「材料與方法」。 |
|---|--|

委員五

- | | |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 請說明本計畫執行中，如何確定光纖反應牆在豐、枯水期均能有效與污染源反應？ 2. 如何確定 TCE 經光分解後，降解生成物之種類、濃度？ | <ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員意見。本團隊將在每次試驗前進行水位測量，並且每 2 個月進行 MIP 試驗，確認污染熱點分佈的情形，即可有效與污染源進行接觸反應。 2. 謝謝委員意見。本團隊於 108 年度初步先以該公告污染場址所檢測出之污染物進行測定，包括 1,1 二氯乙烯、四氯乙烯、三氯乙烯，以及 1,1,2 三氯乙烷以上四種污染物，藉此初步判定光催化對於污染物降解之效率，後續將於 109 年度進行深入光催化反應途徑之中間產物探討。 |
|---|--|



「108 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」

☐構想書 ☐修正計劃書

☐期中報告 ☒期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	108	專案類型	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗	
計畫主持人	陳冠中	研究類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂	
計畫名稱	以光纖光催化技術處理地下水中三氯乙烯之現地模場研究			
專案連絡人	陳慶榮	連絡專線	(08)770-3202 #7082	
委員審查意見		計畫單位回覆		
李達源委員：				
1. 本處理技術如何應用於實場，請將所需之設備、設備之操作以及步驟，系統性的詳細說明，以利參考。		1. 謝謝委員意見。本團隊於第一年度將本技術運用於執行現地模場試驗專案，首年執行工作大部份著重於現地整理，設備規劃，與系統設計方面，關於如何應用於實場之相關細節，包括所需設備、操作以及使用步驟等，將於第二年度執行成果進行系統性詳細說明，以利後續技術應用之參考。		
2. 本處理技巧之適用場址條件以及使用之限制，請能說明，以利參考。		2. 謝謝委員意見。本團隊所研發之光纖光催化技術運用於地下水污染處理上，第一年度因著重於系統開發與測試上，故將在第二年度針對適用場址條件與使用限制進行說明，以利後續應用參考。		
3. 第一年之成果在摘要中請能予以描述。		3. 謝謝委員意見。第一年度之成果將補充說明描述於摘要中。		
4. 請能針對第一年之試驗結果，提出第二年試驗相對之調整措施。		4. 謝謝委員意見。本團隊以第一年試驗結果作為基礎，進行評估第二年度試驗之相對調整措施，詳細說明將列於第二年度申請書中。		
5. 應用於現場處理之設備安裝以及步驟等細節，建議能詳細描述，以供參考。		5. 謝謝委員意見。本團隊於第一年度在系統設計與規格介紹細節方面，呈現於成果報告中(請參閱 3.4.3 光纖光催化系統技術說明)，並於 3.5 模場試驗設置規劃說明中列出現場之初步設置方式。後續將於第二年度進行針對設備安裝及步驟等細節進行系統性之規劃說明，並描述於成果報告中。		



許正一委員：

- | | |
|---|---|
| <p>1. 建議評估 TOC v.s. 氯乙烯受光纖光催化而濃度降低的彼此關聯性。</p> <p>2. 光催化的可及性請說明。</p> <p>3. 光催化降解以實場來進行驗證，說服力高，但成本計算請納入精算，以作為土基會推廣技術用途。</p> | <p>1. 謝謝委員意見。因本團隊第一年度著重於現地整理與系統設計方面，因此後續試驗方面數據量還不足以有效作為 TOC 與氯乙烯或其他含氯有機物之比較基礎，本研究將於第二年度進行試驗規劃，探討彼此污染物。</p> <p>2. 謝謝委員意見。本團隊以光纖光催化應用於地下水污染處理技術上，光源透過光纖的傳輸，可以由內部進行導光，再透過前年度(106 年)試驗專案研發之覆膜液，有效的將光觸媒覆膜於光纖上，直接在光纖上產生強氧化力之氫氧自由基與污染物進行立即性的礦化反應，本研究在第二年度之試驗階段，也將繼續針對光纖光催化技術對於現地應用之可及性進行探討。</p> <p>3. 謝謝委員意見。本團隊第一年度對於現地整理規劃與系統設計與製作作為主要工作，在後續第二年度計畫，將統整所有實驗成果，進行初步成本效益評估。</p> |
|---|---|

張木彬委員：

- | | |
|--|--|
| <p>1. 地下水變化甚大，如何確認處理井地下水中含氯有機物之測定結果具代表性？</p> <p>2. 處理井測得之 TOC 與 Cl⁻ 濃度變化與含氯污染物之去除量之間有何關聯性，建議可再深入探討。</p> | <p>1. 謝謝委員意見。本團隊於第一年度以一口處理井進行井內含氯有機物測定，以被動式採樣袋進行採集，並在試驗前先進行一組空白試驗，另外，在試驗處理過程中，以被動式採樣袋放置於處理層中，立即收集處理後之地下水，並進行後續含氯有機物之測定，其測量結果可以有效代表此系統之處理效果。</p> <p>2. 感謝委員建議。本團隊於第二年度將進行多項試驗，以深入探討 TOC 與 Cl⁻ 濃度變化與含氯污染物之去除量之間關聯性，成果將呈現於第二年度成果報告中。</p> |
|--|--|



<p>3. 表 10 所列 T00226-2 監測井測得之地下水含氯有機物濃度顯示 1,1 二氯乙烯及三氯乙烯濃度近三年(105~107 年)皆呈持續上升趨勢，附近是否尚有含氯有機物污染來源？宜說明之。</p> <p>4. 表 13 所列處理井之 TOC 測定結果顯示空白試驗之濃度反較光纖光催化(TiO₂ 及 N-TiO₂)為高？原因為何？</p>	<p>3. 謝謝委員意見。依照歷年來數據顯示，於 T00226-2 之含氯有機物濃度確實有上升趨勢，所造成的可能因素，第一，在歷年研究報告顯示，污染團逐漸往下游的方向(往潮州)移動，第二，豐枯水期的影響也會造成濃度差異，因此，無法確定是否尚有含氯有機物污染來源。</p> <p>4. 謝謝委員意見。本團隊使用光纖光催化系統進行試驗，其達到的光催化處理效果可有效礦化水中污染物，會使 TOC 達到去除效果。</p>
<p>吳文娟委員：</p>	
<p>1. 請補充模場在污染地下水之相對位置(上游或下游)，因其是地下水污染限制使用地區，如能研判可能之污染原因，未來可作改善結果之研析參考。</p> <p>2. 因模場地下水污染濃度不高，請說明場址在選用此光催化技術時，是否有條件上的考量。</p> <p>3. 光纖光催化技術應用在地下水污染處理時，是否需要替換維修？又依三氯乙烯長時間殘留特性，請補充其耐久性。</p>	<p>1. 謝謝委員意見。已將污染地下水源頭以及相對位置說明補充於 3.4.1 節(現地模場位置說明及整理情形)，並將當時調查之污染原因進行初步說明，作為後續研析參考。</p> <p>2. 謝謝委員意見。當時在污染濃度方面，沒有特別的考量。主因在第一年進行場址選擇時，感謝環保署協助進行媒合作業，成功與屏東縣環保局與裕山公司進行媒合，再加上本團隊考量位置距離因素，以及此場址具有完整的歷年調查，故選擇此場址。</p> <p>3. 謝謝委員意見。關於系統在使用上的替換維修，本團隊規劃於第二年度將一併進行探討並說明。耐久性方面，本研究在 103 年度進行實驗室規模試驗，分別進行五批次，分別為兩小時之耐久性試驗，實驗結果顯示，去除效率並沒有太大的影響，因此在後續第二年度的模場試驗，將對於系統設備之相關耐久性進行初步探討。</p>
<p>鄒燦陽委員：</p>	
<p>1. 第五章結論與建議，建請增加檢討章節。</p>	<p>1. 感謝委員建議。已於第五章結論與建議增加檢討說明，而細節之章節式檢討將於第二年度完整說明。</p>



摘要

本試驗在歷年研究成果顯示，光觸媒覆膜光纖 PRB 對於模擬受 TCE 污染之地下水有良好的處理效果，具應用於現地處理之可行性。因此，本年度將過去成果作為基礎，將光纖光催化處理系統應用於現地模場，進行其處理效率之評估。在先導試驗方面，本團隊針對場址位於所在地之屏東，進行地理及地形、氣候、地質與土壤、地表水系，以及模場所在地之新開寮水文地質進行調查，並針對公告污染場址之既有監測井進行資料蒐集，且在進一步測量本計畫所設之監測/處理井附近之地下水水位，以及鄰近模場之監測井近三年地下水污染情況。

本團隊於今年度設計一套適合應用於地下水層較厚之水中光源機，可將光源有效延伸至地下水污染層，降低光損失。在現地試驗方面，本研究以模場之流速流向進行試驗調查，並針對處理井進行 MIP 分析，優先找到污染層及熱點。試驗以被動式採樣袋進行井中污染物濃度空白分析，得到背景資料確認後，再以光纖光催化系統應用至現地試驗，進行不同光觸媒種類對於現地受污染之地下水含氯有機物之探討，試驗最後進行總有機碳與氯離子濃度之影響調查。在試驗 A 方面，1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯，以及三氯乙烯皆可達到 100% 去除率，而 1,1-二氯乙烯可達到 98% 去除效率，在試驗 B 方面，四種污染物皆達到 100% 去除效率。在總有機碳去除效率方面，試驗模場之受污染地下水之總有機碳濃度，確實隨著系統進行而達到去除， TiO_2 與 N-TiO_2 分別達到 47.13 與 42.92% 去除效率。另一方面，氯離子在光纖光催化系統處理過後，確實有生成分別為 0.89 與 0.99 mg/L，這代表此系統於地下水污染層確實進行光催化降解作用。

關鍵詞：光催化透水性反應牆、覆膜光纖、三氯乙烯、現地整治



Abstract

The previous research results of this experiment over the years show that the photocatalyst-coated fiber optic PRB has a good treatment effect on simulating groundwater contaminated by TCE, and has the feasibility of being applied to the local treatment. Therefore, this year, based on the past results, the fiber photocatalytic treatment system was applied to the local model field to evaluate its processing efficiency. In terms of pilot testing, the team conducted a survey on the geography and topography, climate, geology and soil, surface water system, and the newly opened hydrogeology at the location of the model site for the site in the site of Pingtung, and for the announcement of the contaminated site. There are monitoring wells for data collection, and further measurement of groundwater level near the monitoring/treatment wells set up in the project, and groundwater pollution in the monitoring wells adjacent to the model field for nearly three years.

This year, we designed a light source machine suitable for use in thick groundwater layers, which can effectively extend the light source to the groundwater pollution layer and reduce light loss. In terms of field test, this study conducts a test survey based on the flow velocity of the mold field, and performs MIP analysis on the treatment well to give priority to the pollution layer and hot spots. The test uses a passive sampling bag to carry out blank analysis of the concentration of pollutants in the well. After obtaining the background data, the fiber photocatalytic system is applied to the local test to discuss the different types of photocatalysts for the contaminated groundwater chlorine-containing organic matter. Investigation on the influence of total organic carbon and chloride ion concentration at the end of the test, in test A, 1,1,2-trichloroethane, tetrachloroethylene, and trichloroethylene can all reach 100% removal rate, while 1,1-dichloroethylene can reach 98% removal efficiency. In test B, All four pollutants reach 100% removal efficiency. In terms of total organic carbon (TOC) removal efficiency, the TOC concentration of the contaminated groundwater in the test field did reach the removal with the progress of the system, and the removal efficiency of TiO_2 and N-TiO_2 reached 47.13 and 42.92%, respectively. On the other hand, after the treatment of the optical fiber photocatalytic system, chloride ions did produce 0.89 and 0.99 mg / L, respectively, which means that the system did photocatalytic degradation in the groundwater pollution layer.

Keywords: photocatalytic permeable reactive wall, coated optical fiber, trichloroethylene, in-situ remediation





目錄

第一章 前言	6
1.1、研究緣起	6
1.2、研究目的	8
第二章 文獻回顧	10
2.1、三氯乙烯	10
2.1.1、特性與應用	10
2.1.2、健康風險	10
2.1.3、污染情形	12
2.2、土壤和地下水污染處理技術	13
2.3、三氯乙烯光催化處理技術	16
2.3.1、光纖種類與應用	18
2.3.2、光觸媒種類	19
2.3.3、無機樹脂覆膜技術	20
2.4、近期相關光纖光催化成果應用	23
第三章 材料與方法	25
3.1、試劑與藥品	25
3.2、分析方法	25
3.2.1、被動式採樣袋試驗說明	25
3.2.2、含氯有機物分析方法	26
3.2.3、氯離子分析方法	26
3.2.4、總有機碳分析方法	27
3.2.5、數據之品保品管(QA/QC)	27
3.2.6、檢量線製備	27
3.2.7、方法偵測極限	27
3.2.8、樣品重複分析	28



3.3、現地調查方法.....	28
3.3.1、地質鑽探及判釋作業.....	28
3.3.2、薄膜介面探測作業.....	29
3.3.3、環境背景資料調查.....	30
3.3.3.1、地理及地形.....	30
3.3.3.2、氣候.....	30
3.3.3.3、地質與土壤.....	31
3.3.3.4、地表水系.....	31
3.4、污染整治方法規劃.....	30
3.4.1、現地模場位置說明及整理情形.....	30
3.4.2、光催化處理井設置說明.....	34
3.4.2.1、鑿井工程說明.....	34
3.4.2.2、處理井之衛星定位.....	37
3.4.2.3、處理井之微水試驗.....	37
3.4.2.4、處理井之井體攝影.....	38
3.4.2.5、處理井之流速流向測定.....	39
3.4.3、光纖光催化系統技術說明.....	40
3.5、模場試驗設置規劃說明.....	43
3.6、覆膜光纖製備與成份特性分析.....	45
3.7、反應途徑及中間產物.....	46
3.8、工作進度甘特圖.....	48
第四章 結果與討論.....	50
4.1、現地模場之水文地質.....	50
4.2、既有監測井調查.....	54
4.3、模場地下水位及歷年污染情況調查.....	54
4.4、現地模場之流速流向試驗.....	58
4.5、薄膜介面探測作業(MIP)試驗.....	59



4.6、應用光纖光催化技術於現地試驗節結果.....	61
4.6.1、應用光纖光催化於現地對於受污染之地下水中含氯有機物之之影響.....	65
4.6.2、應用光纖光催化於現地對於受污染之地下水中 TOC 及 Cl ⁻ 之影響.....	66
第五章 結論與建議.....	67
參考文獻.....	69

表目錄

表1、三氯乙烯(TCE)基本資料和物化特性.....	11
表2、氯化碳氫化合物地下水污染管制標準.....	12
表3、IC分析儀器設定條件.....	26
表4、模場試驗場址基本資料.....	32
表5、監測井衛星定位成果.....	37
表6、微水試驗成果.....	38
表7、模場試驗設置參數說明.....	45
表8、處理井(NPUST-EP305-1)水位調查結果.....	56
表9、模場地下水之基本特性.....	56
表10、近三年鄰近現地模場監測/處理井地下水含氯有機污染物超過標準一覽表.....	57
表11、地下水流速流向測定結果.....	58
表12、處理井地下水中含氯有機物測定結果.....	65
表13、處理井TOC及Cl ⁻ 測定結果.....	66



圖目錄

圖1、離子層析儀之標準分析圖譜.....	27
圖2、地質剖面圖.....	39
圖3、MIP系統組成示意圖.....	30
圖4、模場使用位置規劃圖.....	32
圖5、現地模場整地作業(整理前)	33
圖6、現地模場整地作業(整理後)	33
圖7、現地模場水路涵管作業.....	34
圖8、現地模場貨櫃作業.....	34
圖9、處理井設置構造圖.....	35
圖10、鑿井工程現況照片	36
圖11、處理井資料及試驗建立.....	37
圖12、處理井之井體攝影圖像.....	39
圖13、水中光源機設計測試.	41
圖14、石英光纖光強度測試.....	42
圖15、封篩管設計示意圖.....	42
圖16、封篩管設計實體圖.....	43
圖17、光纖PRB系統設置示意圖.....	44
圖18、光纖透水性反應牆設置示意圖.....	44
圖19、以不同覆鍍法之光纖結構圖.....	45
圖20、TCE降解反應途徑.....	47
圖21、工作進度甘特圖.....	49
圖22、歷年設置地下水監測井地質調查資料.....	50
圖23、公告污染場址區域地質剖面線.....	51
圖24、公告污染場址區域地質剖面圖.....	51
圖25、公告污染場址區域範圍3D地質概念圖.....	52
圖26、屏東縣地質分布圖.....	53



圖27、林邊溪北岸各農場地質剖面圖.....	53
圖28、新開寮場址監測井分佈圖.....	54
圖29、現地模場附近監測井水位測量情況.....	55
圖30、現地模場附近監測井水位測量示意圖.....	55
圖31、監測井內流向測定示意圖.....	58
圖32、MIP組裝及現場作業.....	60
圖33、MIP分析結果.....	60
圖34、光纖光催化系統應用於處理井之整體示意圖.....	62
圖35、光纖光催化系統整體組裝實體圖.....	63
圖36、光纖光催化處理段實體圖.....	63
圖37、覆膜石英光纖發光實體圖.....	63
圖38、光纖光催化系統放置處理井施工圖.....	64
圖39、系統現場施工圖.....	64



第一章 前言

1.1、研究緣起

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

三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)為工業上常用之一種有機溶劑，主要用途包括作為金屬表面油脂去除溶劑、油脂類物質之萃取溶劑、或是製冷劑等；或用在消費類產品上，例如打字機修正液、脫漆劑、粘合劑、地毯清洗液等產品都可能含有 TCE 成分(HHS, 1997)。TCE 對於人體健康之影響包括吸入 TCE 會影響中樞神經系統，導致頭暈、頭痛、精神錯亂、面部麻痺等症狀。亦可能引起腎臟、肝臟、子宮頸和淋巴系統產生腫瘤。由於 TCE 屬於重質非水相液體(dense non-aqueous phase liquid, DNAPL)，排放到環境中容易積存在地下水層底部，整治較為困難。

目前以光催化進行土壤及地下水現地污染整治之研究極為有限，主要是由於土壤層遮蔽了光線，使其應用受限，故以抽出處理法(pump and treat)將受污染之地下水抽運到地面廢水處理設施處理為主。光催化技術(photocatalytic technology)為常應用於環境污染處理上之一種高級氧化技術，近年來，光催化技術因光觸媒製備技術之提升而受到極大關注。光催化技術係利用光之能量來使光觸媒之價軌域能帶和傳導能帶間發生電子轉移，進而產生電子-電洞對(conduction-band electron and valence-band hole)；在水中時，光觸媒附近之水分子或游離出的氫氧根離子(OH⁻)會產生氫氧自由基(hydroxyl radicals, ·OH)。這些氧化力極強的·OH 可以有效的礦化或是分解水中的化學物質。由於·OH 的選擇性低，且可以破壞大



多數的有機化合物，適合應用在各類含有複雜有機物之廢污水處理。而在光觸媒的製備技術上，目前以複合金屬觸媒為主要的研發重點。複合金屬觸媒之製備方法以覆鍍技術為例，包括了含浸法(impregnation)、浸鍍法(dip coating)和濺鍍法(sputtering)等，這些方法可以將光觸媒覆鍍於固態載體上，避免奈米級、微米級或粉狀觸媒於處理過程中發生流失、逸散之情形，免除額外增設觸媒回收處理設備，來回收逸散至處理水中之光觸媒。光催化技術之要件除了光觸媒之外，另一要件即為光源。過去光催化技術鮮少應用於地下水現場之現地處理，主因在於所需之光源無法穿透土壤達到受污染之地下含水層。若希望以光催化技術應用在處理受污染之地下水時，則必須利用新穎的透光和光傳輸材料來解決光催化反應所需之光源問題。光纖(optical fiber, OF)近年來被大量運用於電信和資訊工程之資訊傳輸，主因在於光纖具有高導光特性，能長距離無失真地傳送訊號。另一方面，光纖也逐漸應用在部分的照明裝飾上，著眼於其能夠有效的傳遞和延伸光能量。因此，以光纖作為光的導體，將光線由地表傳遞到土壤含水層中，使得於地下水層中進行現地的光催化反應能夠實現。

以塑膠光纖為例，將光纖表層之 PVC 和鐵氟龍層剝除後，即形成透光表面，將光觸媒覆鍍在透光的光纖上，當光線傳輸到透光段，由光纖內部的光線向外照射到其表層之光觸媒時，所產生之 $\cdot\text{OH}$ 即可與地下水中之有機污染物進行光催化反應，達成去除污染物之效果。而在光源部分，由於發光二極體(Light-Emitting Diode, LED)製備技術已經成熟，成本逐漸降低，且具有發光效率高、使用壽命長和耗電量少等優點，因此，以覆膜光纖光催化技術搭配節能之 LED 光源，進行光催化處理受污染之地下水，極具有研究和開發之價值。根據本研究團隊 103 年度和 105 年度接受環保署土污基管會補助截至目前之研究成果顯示，覆膜光纖光催化可以有效地降解實驗室中模擬地下水中之 TCE，然而，由於在進行光觸媒覆鍍於光纖上之準備工作時，必須先將光纖外層之包膜(cladding)剝除，大幅降低了光纖光傳導強度之距離。因此，本團隊於 106 年度研發光纖覆膜液進行覆膜光纖試驗，研究結果顯示使用覆膜液進行觸媒覆鍍光纖可有效提升表面附著力以及均勻性，並增加覆膜光纖光催化有效長度，同時延長光觸媒附著於光纖上之使用時間。10 年度則將過去的 bench-scale 土壤箱試驗放大成噸級的土壤箱試驗，以進一步模擬未來於實場應用時可能面對之問題，以及初步評估和比較處理成效。

民國 89 年起，屏東縣新埤鄉新開寮地區經區域性監測井採樣調查發現，該地區地下水含有含氯有機污染物，經行政院環境保護署(以下簡稱環保署)及屏東縣政府環境保護局(以下簡稱環保局)啟動多項調查計畫與管制作為等，包括：歷年不斷增設地下水水質監測井，每年至少 2 次地下水質調查等作業，以了解新開寮地區地下水污染範圍與程度；並於 93 年公告新開寮地區為地下水使用限制地



區，進行相關管制作業，亦針對周邊區域蒐集相關環境資料，以及周邊可疑污染場址訪查，俾利釐清污染來源。本計畫主要污染物以 1,1-二氯乙烯(超過管制標準)及1,1,2-三氯乙烷(超過監測標準)，早期亦曾經檢測出有四氯乙烯、三氯乙烯等污染，於近年監測皆已未有超過監測標準。由於本區域地下水含水層較厚、靠近林邊溪及鄰近區域可能有多處污染來源不明確之場址，造成污染來源調查困難，於多年調查過程中，亦對於後續管制作業逐漸建立主軸，並評估以監測式自然衰減方式進行。由於新開寮地區較靠近屏東平原東側，亦即位於屏東沖積平原之上游區，整體含水層厚度約達地表下200 公尺，另由於該地區幅員廣闊，污染物以DNAPL為主，造成整治難度甚高，因此評估擬定以監測式自然衰減方式為主，但近年來的監測資料顯示，污染範圍已有往下游移動之趨勢，對於較下游人口稠密之區域(包括：崙東社區及更下游之潮州鎮區域)可能逐漸產生影響。因此，環保局以更積極之管制作為，近年來進行攔阻系統模場試驗，藉由田野調查、地下水水質監測、攔阻系統模場先導試驗、風險評估及整體後續管制措略擬定等工作，擬定更完善的管制策略，評估攔阻系統及自然衰減模式的可行性，作為未來較積極性之建議作為。

本年度以光纖光催化透水性反應牆(permeable reactive barriers, PRB)技術，實際應用至現地模場處理。以過去的研究成果和經驗作為基礎，本年度採用之現地地下水處理應用模式為：先在受污染場址挖設處理/監測井，透過MIP分析出污染地下水之熱點位置，再將光觸媒覆膜光纖伸入預定處理深度之受污染之地下含水層，之後開啟燈源進行光催化反應，當受污染之地下水流過PRB時，污染物將被光催化產生之氫氧自由基分解，原先規劃以下游之監測井採樣進行處理效果之驗證。因限於核定之經費有限，故於申請計畫書(定稿)時，已修正本模場計畫之規劃，改為第一年和第二年各設置1口光纖處理井，較優先預定之七口井大幅減少，因此，其評估方式是否能呈現處理效能，將做滾動式檢討和修正。

1.2、研究目的

含氯有機溶劑為地下水中常見之有機污染物之一，例如三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)及四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)等含氯脂肪族碳氫化合物(Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons, CAHs)，由於其屬於許多工業製程上所需，因此我國長期且穩定的進口這些含氯有機溶劑。這些溶劑如果貯存或處置不當，即可能導致土壤及地下水受到嚴重污染。根據行政院環境保護署(以下簡稱環保署)土壤及地下水污染整治基金管理會(以下簡稱土污基管會)之統計資料顯示(列管場址查詢系統，2018)，目前我國 205 個地下水污染列管場址中，高達三分之一強，有 76 個場址之地下水受到 TCE 污染。早期光纖光催化技術主要用於處理氣相有機污染物，包括 TCE (Joo et al., 2003)和丙酮(Ma et al., 2008)等，然而近



年來應用在水處理上之研究，例如：Lin and Valsaraj (2005)、Plantard and Goetz (2014)、Lin et al. (2016)和 Li et al. (2018)亦逐漸增加。目前以光催化進行土壤及地下水現地污染整治之研究極為有限，主要是由於土壤層遮蔽了光線，使其應用受到限制。然而已有許多研究證實光催化對於有機污染物具有良好的處理效果，因此，過去本團隊進行了一系列以光觸媒覆膜光纖處理模擬受 TCE 污染之地下水研究，藉由光纖有效地將光源傳導到地下水受污染含水層，然後透過光與光纖表面覆鍍之光觸媒進行反應，生成氫氧自由基，在無需添加化學藥劑下進行地下水中污染物光催化處理，本技術之處理成效均已呈現在歷年之結案報告中。

本年度(108 年度)係以現地污染場址整治進行試驗，結合先前年度研究成果，利用無機覆膜液搭配噴霧塗佈法增強光纖覆膜效率及光觸媒均勻分佈性，以分層嵌入工法建立 PRB。本研究之目的為開發適合現地應用之光催化處理受污染之地下水處理技術，並以受 TCE 污染之地下水受污染使用限制區作為模場試驗位置，進行處理效能評估。本計畫所提之光纖光催化技術應用於地下水處理，具有施工開挖面積極小、不添加化學藥劑、耗能較低、以及適合各種土地面積規模使用等優點，有助於廣泛應用於現地地下水污染整治，並能夠符合綠色整治技術之條件。

本研究之目的為開發適合現地應用之光催化處理受污染之地下水處理技術，並且由於擁有施工開挖面積極小、不添加化學藥劑、耗能較低、以及適合各種土地面積規模使用等優點，有助於廣泛應用於現地地下水有機物污染整治，並能夠符合綠色整治技術之條件。本年度規劃調查模場處理井附近地下水水質現況，並透過裕山環境顧問公司長年深入調查場址污染，將彙整場址歷年地下水及水文地質資料，以釐清場址污染範圍，並掌握地下水流向，以確保處理技術之成效驗證。故本年度研究之主要執行內容為：

1. 完成現地污染場址調查工作，包含土壤質地、水文流向、流速等。
2. 完成現地場址先導試驗包含(1)實驗設備先導試驗，(2)系統設置設計。
3. 完成 1 口處理/監測井施工架設。
4. 完成本年度現地處理試驗所需之光纖器材與光源機設備購買與安裝，並且開始進行處理測試和效果分析，評估光纖反應半徑及距離。
5. 完成現地處理所需之光觸媒之製備。目前規劃以商業化 P25 TiO_2 與 107 年度開發之氮改質光觸媒(N- TiO_2)兩種為主。
6. 定期進行各監測井之污染物濃度監測，並分析其中間產物。監測結果將統整後評估後作為後續反應牆架設依據。



第二章 文獻回顧

2.1、三氯乙烯

2.1.1、特性與應用

TCE 最早係由英國帝國化學工業公司(Imperial Chemical Industries in Britain)發展出來作為麻醉劑之用，其肝毒性較三氯甲烷(chloroform)低，且沒有乙醚(ether)的辛辣和可燃性(Wikipedia, 2014)。TCE 之分子式為 C_2HCl_3 ，分子量 131.40，密度為 1.4649，溶點為 $-73^{\circ}C$ 、沸點為 $87^{\circ}C$ ，屬於不易揮發之有機污染物，在水中溶解度為 $1,100\text{ mg L}^{-1}$ 。TCE 之相關基本資料和物化特性彙整如表 1 (USEPA,2001)。

像 TCE 在工業上常應用於脫脂、電子零件清洗及乾洗等製程中，或用於咖啡製作過程中去除咖啡因、以及用作為一些殺蟲劑(pesticides)、樹脂(resins)、顏料(paints)、油漆、印刷油墨、工業塗料、脫漆劑、潤滑油、膠粘劑中之成分，應用之產業別包括電子，國防，化工，鐵路，汽車，船，製鞋，食品加工，紡織，乾洗等行業(Doherty, 2000a)。TCE 本身不具有腐蝕性(noncorrosivity)、且具不燃性和便於回收利用，因此在許多製程上很受歡迎(Doherty, 2000b)。由於 TCE 密度高於水，被歸類為重質非水相液體(Dense Non-aqueous Phase Liquid, DNAPL)，一旦進入到土壤和地下水中，將存在於地下水層的底部，其在地下水層中的移動困難，溶解度不高，長期存在於地下水中可能造成生物累積(bioaccumulate)和濃縮(bioconcentrate)作用，而難以整治(Caliman et al., 2011)。屬於此類常見之污染物尚包括四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)、二氯甲烷(methylene chloride)、氯仿(chloroform)及酚(phenol)等。

2.1.2、健康風險

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

Goldberg et al. (1990)在美國西南部進行流行病學研究時發現，如果父母親居



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

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

表 1 三氯乙烯(TCE)基本資料和物化特性(USEPA, 2001)

CAS No.	79-01-6
Synonyms	1-chloro-2,2-dichloroethylene; ethene, trichloro-acetylene trichloride, TCE
Trade Names	Chlorylea, Chlorylen, CirCosolv, Crawhaspol, Dow-Tri, Dukeron, Per-A-Chlor, Triad, Trial, TRI-Plus M, Vitran, Perm-A-Chlor (and others)
Molecular Formula	C ₂ HCl ₃
Molecular Weight	131.40
Boiling Point	87°C
Melting Point	-73°C
Density	1.4649 @ 20°C/4°C
Spectroscopy Data	Sadtler Ref. Number: 185; Max. Absorption: less than 200 nm (vapor); Index of refraction: 1.4773 @ 20°C/D; IR: 62.
Solubility	1,100 mg L ⁻¹ water at 25°C
Volatility	Vapor Pressure: 19.9 mm Hg @ 0°C; 57.8 mm Hg @ 20°C. Vapor Density: 4.53 (air = 1)
Stability	Relatively stable in air; unstable in light and moisture.
Reactivity	Incompatible with strong caustics and alkalis; chemically-active metals such as barium, lithium, sodium, magnesium, titanium, and beryllium.
Octanol/Water Partition Coefficient	log K _{ow} = 2.29

表 2 氯化碳氫化合物地下水污染管制標準(單位：mg L⁻¹)

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

2.1.3、污染情形

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

我國有關地下水受到 TCE 污染之案例，以美國無線電公司(RCA)桃園廠場址公告為地下水污染整治場址最具代表性。調查顯示該場址地下水中之含氯溶劑包



括 1,1-二氯乙烯、氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯等均超過地下水污染管制標準。而根據財政部關稅總局之統計資料，我國自 2013 年至 2017 年總計進口 TCE 約 2,626 公噸(統計資料庫查詢系統，2018)。而從環保署土污基管會的統計資料顯示(列管場址查詢系統，2018)，目前我國 323 個地下水污染列管場址中，有 106 個之地下水受到 TCE 污染。TCE 污染物被檢測濃度範圍介於 $0.05 \sim 178 \text{ mg L}^{-1}$ 。

2.2、土壤和地下水污染處理技術

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

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

以氧化處理技術為例，過去在國內的相關研究上，以臭氧化技術運用在土壤和地下水污染整治的研究並不多見。然而，從國外學者發表的研究成果可以發現，對於具有穩定性、水中溶解度低、低揮發性和高分子量等之污染物，如 PAEs 和 PAHs，則以臭氧(O_3)處理為一可行之處理技術(Masten and Davies, 1997; Choi et al., 2002; Kim and Choi, 2002; Kong et al., 2003; Goi and Trapido, 2004; Haaepa and Tuhkanen, 2006; O'Mahony et al., 2006; Javorska et al., 2009)。Masten and Davies (1997)以 O_3 處理受 PAHs 污染之土壤，目標污染物-菲(phenanthrene)和芘(pyrene)之去除率最高分別可達 95%和 91%。Choi et al. (2002)研究 O_3 在土壤中之傳輸效



果，研究結果顯示， O_3 可以去除不飽和土壤中的 phenanthrene 和柴油有機污染物。Kim and Choi (2002)研究以 O_3 處理不飽和土壤中的非揮發性 PAHs，他們在報告中指出，雖然 O_3 可以有效的處理土壤中的 phenanthrene，但是 O_3 傳輸的範圍受到土壤中有機質含量的影響。Goi and Trapido (2004)指出， O_3 氧化和 Fenton 法都可以有效的處理受 PAHs 污染的土壤。Haapea and Tuhkanen (2006)使用整治列車方法，以土壤沖洗、臭氧化接續生物處理的方法處理受 PAHs 污染的土壤，對於 PAHs 土壤含量 1200 mg/kg 進行整治處理之後，去除率可以達到 90%，並且符合土壤污染的處理標準。O' Mahony et al. (2006)的研究也顯示， O_3 處理效果與土壤的性質和成分有關，當土壤中水分含量越低時， O_3 對於土壤中的 PAHs 去除效果越好，土壤中黏土成分越高也會降低 O_3 處理效果，最佳處理效果可以達到 85%。Javorska et al. (2009)以 O_3 處理受多氯聯苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)污染之土壤，研究結果顯示， O_3 能夠有效的處理剛受到 PCBs 污染的土壤，同時土壤中有機質含量較少時，處理效果越佳，該研究亦認為以 O_3 進行 PCBs 土壤污染處理是一環境友善的整治技術(environmental friendly remediation technology)，因為在研究中發現，處理過程中，植物的生長並沒有受到影響，但是土壤的有機質含量和 pH 值有些許改變。

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

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



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

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

陳志榮(2003)學者以不同之介面活性劑 (Tween 80, TX100, SDS)進行土壤淋洗試驗，探討處理受 TCE 污染之石英砂和地下水層砂之效果。實驗結果顯示，在含有 1%及 3% TCE 之石英粗砂與細砂中，以 1%淋洗劑淋洗管柱中之 TCE，回收率以 TX100 為最佳，若改用地下水層粗砂及細砂，則以 Tween8 為最佳，顯示在不同的受污染介質中，必須要考量採用適合的淋洗劑。劉嘉庭等學者(2011)則研發可緩慢釋放碳源及營養鹽之乳化型釋碳基質，結合生物透水性反應牆進行現地處理，加強場址內 TCE 之生物還原脫氯作用。研究結果發現，其研發之乳化型釋碳基質具有長時效供應現地微生物生長基質功能，可以加強還原脫氯效率，



達到在污染場址降解 TCE 之目的。張書奇和楊書豪(2012)兩位學者研究以椰子油混合棕櫚油包覆奈米過氧化鈣，成功地在管柱中傳輸並去除 TCE，顯示當乳化液在土壤地下水中傳輸時能將通過路徑與附近之 TCE 重新分布至乳化液中，可增加 TCE 之生物可及性及可能更佳直接回收去除率。

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

2.3 三氯乙烯光催化處理技術

近年來對於 TCE 光催化處理研究之論文發表，有逐年增加之趨勢，研究對象主要以氣相中之 TCE 污染物為主，水相中的討論及研究較少。Yokosuka et al. (2009)以氮改質之 TiO₂ (N-doped TiO₂)和 UV 以及可見光進行氣相 TCE 之降解研究，結果顯示，N-doped TiO₂ 觸媒有以在可見光的照射之下，有效的降解 TCE，並且能夠重複使用，並維持至少 4 個月的處理效果。

由於光催化 TCE 所產生的副產物主要為 DCAC，因此，Nishikiori et al. (2010)特別對於光觸媒 TiO₂ 與 DCAC 之反應進行研究，結果發現，當觸媒表面為疏水性質(hydrophobic)時，DCAC 會被轉變成為 dichloroacetic acid (DCAA)，UV 光可以將 DCAA 再繼續降解為光氣、CO₂ 和 CO。當觸媒表面為親水性質(hydrophilic)時，DCAC 則主要被轉變成為二氯醋酸根陰離子(dichloroacetate anion)，之後則會再被降解為氯仿(chloroform)。

Rashid and Sato (2011)探討以 UV 和 US 處理模擬地下水中之 TCE、PCE 和 TCA 時發現，以結合 UV 和 US 的處理效果為最佳，並且在 26 分鐘就可以達到最好的處理效果，對於 TCE 之去除效率分別為 UV 47%、US 8%和 UV/US 55%。Parshetti and Doong (2011)兩位學者則以 Fe/TiO₂ 作為光觸媒，探討在有鎳的存在下以 UV 光催化去除 TCE 和二氯酚(Dichlorophenol, DCP)。研究結果發現，在實驗條件下，TCE 和 DCP 皆能夠備有效地脫氯，且其效率優於使用奈米零價鐵。加氫脫氯反應(hydrodechlorination)和·OH 連鎖反應為主要的脫氯機制，鎳的存在加強了 TCE 和 DCP 的光脫氯作用。Suarez et al. (2011)則提出相對溼度的大小，會影響 TCE 光催化的降解效果。

Seyama et al. (2012)以 TiO₂ 和 WO₃ 作為光觸媒，進行 TCE 降解之動力學研究，銳鈦礦奈米晶體的 TiO₂ 大小約 3.9 nm，WO₃ 則為 17.6 nm 大小的圓球顆粒。研究結果發現，TiO₂ 之光催化活性約為 WO₃ 的 2.1 倍，反應溫度對於 TiO₂ 的光



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

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

在光催化技術之發展上，除了各式的光反應器之外，過去 10 年來，隨著光纖材料的發展，也開始有些學者將光纖應用到光催化反應上。目前之光纖應用在光催化反應，仍以氣相介質處理為多，根據近幾年的研究顯示，以光纖製作之光反應器多半應用在溫室氣體 CO_2 處理之研究。國內吳紀聖教授團隊(Nguyen and Wu, 2008)利用光纖反應器，探討將 CO_2 轉化為碳氫化合物，作為一種新的可再生能源。他們將 Cu-Fe/TiO_2 觸媒覆鍍在光纖(optical fibers)表面，以 UVA 和 UVC 之波長作為光源，讓 UV 光通過光纖的傳送，到達光催化反應之觸媒表面，在反應的過程之中，空氣中所存在的 CO_2 和 H_2O 反應生成甲烷(methane, CH_4)和乙烯(ethylene)。Nguyen et al. (2008)亦採用不同的材料來覆鍍 TiO_2 觸媒表面，以光纖反應器探討轉換 CO_2 的效果，所使用之覆鍍材料為 $\text{RuII (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)}_2 \text{-(NCS)}_2$ (N_3 dye)，所使用之光源為聚集之太陽光。研究結果顯示，使用 $\text{N}_3\text{-dye-Cu (0.5 wt\%)-Fe (0.5\%)/TiO}_2$ 覆鍍在光纖表面，使用光照強度為 20 mW/cm^2 ，經過光纖反應器之處理後， CH_4 產率為 0.617 $\mu\text{mol/g-cat h}$ 。另外有類似的研究，也已經發表(Wu et al., 2008; Wang et al., 2010)。

顧洋教授團隊(Ma et al., 2008)則以 TiO_2 光觸媒覆鍍之光纖反應器，在不同的 UV 光強度和不同的丙酮(acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)初始濃度下，探討對於空氣中 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 之處理效果。其實驗結果發現，增加 UV 光強度或降低 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的初始濃度，皆可以提高 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的礦化效果，而光纖反應器之光量子產率(apparent quantum yield)為傳統光反應器的 2 到 3 倍。Zhu et al. (2014)等學者使用流體化床光纖光催化反應器(fluidized-bed-optical-fibers photocatalytic reactor, FBOFPR)處理氣體中的 TCE 污染物，以 TiO_2 作為光觸媒，在實驗設定之操作條件下，TCE 初始濃度為 303.32 ppm 的氣體經過 FBOFPR 處理，去除率可以達到 87%。



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

2.3.1、光纖種類與應用

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

利用光纖作為光源的載體照射觸媒，進而進行光催化反應的研究，主要會探討光源強度、覆鍍次數、光纖管的數量，以及觸媒添加劑量的比較。學者 Jinyu et al. (2012)以側光光纖發出之光源，照射 Ag^+/TiO_2 觸媒進行光催化反應，結果顯示，當觸媒劑量由 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $1.167 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 在處理時間 8 小時後，對於亞甲基藍之光催化處理效率將會由 20% 提升至 97%。並且研究顯示，當所有操作條件相同時，光纖支數為 300 支進行光催化實驗，在 7.5 小時處理時間後，去除效率為 80%，當光纖支數增加至 500 支後，光催化處理效率最終達到 95%，作者表示，當光纖的數量增加，光傳輸容量也相應增加。學者再進一步以相同燈源，改變其功率(100、200、300W)，進而增加其燈源光照強度，通入側光光纖管(Side-glowing Optical Fiber, SOFs)，觸媒以 Ag^+/TiO_2 粉末添加於處理溶液中進行光催化反應，當功率由 100W 提高至 300W 時，其去除效率由 68% 增加至 97%。由結果可以得知，當提供較強之光照強度，可以增加光子能量進而激發觸媒產生電子電洞對，因此增加污染物之去除效率。



2.3.2、光觸媒種類

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

二氧化鈦之能隙大小為 $3.0\sim 3.2\text{ eV}$ ，在紫外光的照射下會形成電子電洞對(conduction-band electron and valence-band hole)，使周圍之氧氣及水分子激發成具強氧化力的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，達到有機污染物質分解和去除之效果(鄭智鴻，2006)。而 TiO_2 光觸媒許多研究指出，二氧化鈦光觸媒可在可見光波長被激發，使觸媒內的價電帶和傳導帶發生電子轉移效果。為了增加觸媒光催化處理效率，許多學者研究在光觸媒製備過程中皆朝向摻雜不同元素或是改變其鍛燒溫度的研究方向(Wu et al., 2004)，針對 TiO_2 觸媒進行改質，使 TiO_2 光觸媒能夠更有效利用可見光波長來進行光催化反應。學者 Zhao et al.(2013)添加氮以及氟於 TiO_2 中進行改質後，激發波長範圍為 $400\text{-}500\text{ nm}$ ，屬於可見光波段，因此更容易受到激發，進而增加光催化處理效率。另外許多學者也對於光觸媒改質技術進行研究，Yu 等學者(2010)先將 Pt、Ag、Cu 等金屬覆鍍在 TiO_2 上作為光觸媒，探討在室溫下進行光催化對於空氣中 nitric oxide (NO)的處理效果。結果發現，三種光觸媒之中以 Pt/ TiO_2 光觸媒有最好的 NO 去除效果，再將 Pt/ TiO_2 覆鍍到光纖表面，以連續式光纖反應器進行 NO 之處理，結果發現，以甲烷作為還原劑時，NO 之轉換效率為 10%，而當有水氣和氧存在時，轉換效果可達到 90%。以氫作為還原劑則可以達到 85%之轉換效果。Yeung 等學者(2009)則使用三種不同的奈米級 TiO_2 觸媒(nano- TiO_2 、titania-silica aerogel 和 nanotextured TiO_2 film)，發現在光催化的條件下，均可以有效地產生 $\cdot\text{OH}$ 去除氣相中的 TCE，同時讓受測之微生物不活化。Ola 等學者(2012)以 1wt% Pd/0.01 wt% Rh- TiO_2 作為光觸媒覆鍍在光



纖上，成功的將 CO_2 轉換成 methane、methanol 和 acetaldehyde。

2.3.3、無機樹脂覆膜技術

樹脂可分為天然樹脂與合成樹脂兩大類，天然樹脂其來源來自多種植物，特別是松柏類植物的烴(碳氫化合物)類的分泌物。大自然中原只有天然樹脂這一種，但隨著化工的發展，有很多由人工合成的聚合物產生，當中有些聚合物的化學性質及物理性質會和天然樹脂很相似，因此，聚合物會被稱為合成樹脂。因為樹脂具有特殊的化學結構，並且於商業上可以作為乳膠漆和膠合劑等材料使用，因此樹脂具有較高的商業價值。它是多種高分子化合物的混合物，所以有不同的熔點。無機樹脂是經由製備而成，其特點是製作簡易，並且製作方便、安全、成本低。目前已廣泛運用於建築、裝潢粘結劑或增稠劑。並且許多研究對於各類樹脂進行結構上的探討，林建宏(2013)學者以混練法製備 ABS 樹脂/奈米二氧化鈦複合材料之物質性質、機械性質與熱性質實驗結果得知，經由 FTIR 與 ESCA 測試，發現 ABS/奈米氧化鈦奈米複合材料之粒徑分析中奈米氧化鈦(未改質和改質)都在奈米規範；另外，在 XRD 測試可以看到晶相結構；在 FE-SEM 和 TEM 具有的良好分散性能，在物理性質方面有效提升；在機械性質測試拉力、抗張、硬度和耐磨耗，皆有效提升 4% 以上，耐衝擊有下降 20% 以上；在熱性質，耐熱性提高效果更加顯著的增加 10 度以上。而樹脂材料也運用於 LED 燈之封裝技術上，黃任賢(2013)學者研究指出，為了提升 LED 的光萃取效率，開發一具有高折射率之封裝材料是相當重要的。因此研究利用濕式研磨法製備穩定分散之奈米二氧化鈦(TiO_2)粉體。我們將 TiO_2 粉體添加至矽樹脂封裝材料當中，嘗試利用 TiO_2 粉體來調整矽樹脂封裝材料之折射率。研究結果顯示，當 TiO_2 添加量提高時可以有效提升複合材料之折射率。同時整體封裝材料之熱傳導係數也會因此提升。此現象有助於改善 LED 之發光效率及長期穩定性。張文華(2005)等學者以矽酸鈉溶液及鹼性溶液混合配製成不同模數比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)之溶液，將其製成無機聚合樹脂(geopolymer resin)，可嘗試作為混凝土結構物補強之黏著劑，研究結果發現，傳統的環氧樹脂具不透氣性，使得水氣無法順利排除，導致混凝土內部孔隙壓力遽增而產生爆裂現象，而自行研發之無機樹脂($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) 硬化後為一種類似沸石之多孔架狀結構，透氣性良好，且具有製作簡單、耐高溫、抗酸鹼腐蝕等優點，若將上述研究結果特點運用於光催化之光觸媒覆膜液配製，將有利於光催化之透氣性處理水中之有機污染物，增加其接觸機會，以達到去除污染物之效果。

另一部分，許多研究也針對樹脂與光觸媒進行合成，探討對於氣體或水體污染物之光催化去除效果，並且針對摻配參數進行探討。Ooka et al. (2009)研究利用二氧化鈦柱雲母粉末搭配聚乳酸類樹脂捏合並模塑成片啞鈴形式，燈源選用 UVA(波長 365 nm)進行光催化反應去除乙醛及甲苯屋氣體污染物之效率，實驗操



作條件調整觸媒添加量從 0.2 wt%~10 wt%。實驗結果顯示，光催化去除兩種氣體污染物效率最佳為 1 wt%~3 wt%，若再增加觸媒添加量，將降低光催化之去除效率。SHIBATA et al. (2007)以 TiO_2 搭配樹脂探討在不同溶質溶劑之重量百分比(1 wt%、5 wt%、10 wt%)的條件下，實驗以 UVA(波長 360 nm)作為實驗光源處理時間 2、4、6 小時測量光催化之抗真菌效果，研究結果顯示，5 wt%之混和樹脂/ TiO_2 (AP- TiO_2)之白色念珠菌存活細胞數降至最低，這也代表著 5 wt% AP- TiO_2 之光催化效果最好，實驗結論建議不可添加過量 TiO_2 ，否則會抑制光催化效果。

Dongliang et al. (2009)利用摻雜碳的二氧化碳觸媒與多孔性材質的樹脂做結合，探討結合後對污染物 rhodamine B(羅丹明 B)染料之光催化去除效率之影響，實驗結果顯示，當使用市售之 Degussa P-25 TiO_2 粉末、添加多孔性樹脂之自製摻碳二氧化鈦粉末($\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$)與不添加多孔性樹脂之自製摻碳二氧化鈦粉末($\text{N}_{700}\text{A}_{550}$)三者比較下，以可見光與紫外光作為燈源，結果皆以 $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$ 光催化去除效果最佳，結果顯示，使用多孔樹脂作為觸媒之結合劑應用於光催化系統中將有效提升光催化之表面積，進而增加光催化效率。

Xie et al. (2011)利用樹脂顆粒作為基底，以硫化鎘與硫化鈉不同之摻雜比例覆鍍於樹脂顆粒上，實驗光源利用 350W 之氙燈，並使用濾光器控制波長於 420 nm 以下進行光催化反應，探討對於污染物 rhodamine B(羅丹明 B)染料之光催化去除效率，實驗結果證明，在 5 個小時的可見光照射下，可達到 90%之去除效率，而其中又以 Cds 劑量為 97.4 mg/g 最佳，若再提高添加劑量，將會降低光催化效率，研究結果表示，當可見光通過樹脂基體時，有一個有效的覆鍍厚度。若超過臨界厚度，將對於光催化效率有負面影響。並於實驗結果證明，將 Cds 沉積於樹脂顆粒上，透過沉積時間及利用溶質溶劑比所調整之沉積表面密度，在適當範圍下，將可有效提升光催化效率。

聚乙烯醇(PVA)是一種水溶性聚合物，廣泛的運用於工業上作為偏光膜，或其他高透明度之功能用透光膜，而在近期許多研究，顯示聚乙烯醇已被廣泛運用作為光催化觸媒載體，主要當 PVA 膠體與觸媒進行相互作用，聚合物和觸媒顆粒之間的化學鍵合被認為是相當有效且結構性穩定的。根據研究指出，聚乙烯醇/ TiO_2 組合物在廢水處理中具有良好的光催化效率(Song et al., 2014)。而 Ren et al. 在 2015 年研究使用聚乙烯醇/二氧化鈦(PVA/ TiO_2)光催化劑薄膜。研究結果發現 PVA/ TiO_2 薄膜對於污染物 bezafibrate 具有有效的光催化活性和良好的循環利用穩定性。PVA/ TiO_2 薄膜的光催化效率隨著再利用周期增加而增加。實驗與其他固定化 TiO_2 組合物(浮石/ TiO_2 和多孔玻璃珠/ TiO_2)和 P25 懸浮液，在長期光催化處理條件下，PVA/ TiO_2 薄膜並無發現流失 TiO_2 ，因此可證明具有可回收性。



Liu et al., 2015 研究以水熱法製備具有增強可見光光催化活性的聚乙醇/二氧化鈦(PVA/TiO₂)奈米複合膜。自製 PVA/TiO₂ 奈米複合材料即使在高 TiO₂ 含量(高達 40 wt%)條件下，在可見光照射下也表現出高的光學透明度。並實驗以甲基橙(MO)和無色苯酚作為污染物，進行光降解測定光催化活性，實驗結果顯示 PVA/TiO₂ 奈米複合膜具有增強可見光光催化活性和優良的循環穩定性。研究再進一步以紫外-可見光透射光譜進行觀察，即使在高達 40 wt%之 TiO₂ 含量下，薄膜整體在可見光區具有高透明度，研究指出這現象表明奈米尺寸的 TiO₂ 顆粒均勻分散在 PVA 基體中。與純 PVA 薄膜相比，PVA/TiO₂ 奈米複合膜在紫外光波段具高吸收以及高透明度，進而提高有機污染物光降解及光利用效率。

聚四氟乙烯(PTFE)在許多聚合物中具有優異的化學穩定性、耐熱性、良好的機械強度與耐侵蝕性等特性，使其作為抗腐蝕塗料、燃料電池複合膜、微電子封裝用等材料運用，並廣泛運用於生物醫學及空間應用(Chen et al., 2014; Dong et al., 2014)，Huang et al., 2017 研究以聚四氟乙烯與 ZnO 組成的新型光催化多孔薄膜，實驗結果發現 PTFE/PVA/ZnO 複合膜可使 ZnO 顆粒均勻地固定在超細 PTFE 纖維表面，使 ZnO 觸媒可均勻分散，避免直接添加 ZnO 顆粒而導致聚集而產生沉澱。PTFE/ZnO 膜也表現出良好的自淨能力。在 3 小時紫外光照射後，纖維薄膜之滲流通量回收率達 94% 以上。

先前研究以溶膠凝膠法製備具有可見光激發能力之新型氟摻雜 TiO₂/硅藻土(FT/DE)複合材料。FT/DE-1.0%(1.0% 氟含量)複合材料在可見光的照射下，降解羅丹明 B(RhB)的光催化活性與 FT-1.0%(含 1.0% 含氟摻雜 TiO₂)及純 TiO₂ 觸媒相比，光催化之反應速率常數分別提升 4.4 倍和 26.1 倍，由實驗結果得知，添加氟元素皆可有效提升光催化活性(Li et al., 2017)。另外，Umadevi et al., 2014 研究也針對氟元素的添加對於光催化效率進行探討，研究中指出當氟摻雜於 TiO₂ 奈米薄片進行合成，以 XRD、FTIR 和 UV-DRS 研究證實氟摻雜在 TiO₂ 中，XRD 結果發現由於氟取代，顆粒尺寸減小。摻雜氟的 TiO₂ 奈米薄片比純 TiO₂ 奈米薄片具有更高的光催化活性，這可歸因於較小的晶體尺寸，良好的晶相相位及較窄的能隙使得可被可見光所激發。經由以上先前研究結果得知，若添加具有氟元素之聚四氟乙烯溶液作為覆膜液添加劑，將可有效增加光催化之穩定性及活性，另外，陳貞夙於 2004 研究報告中指出二氧化鈦折射率較高(2.496)，其能隙寬度較窄，並且 TiO₂ 的缺陷較多，容易吸收入射的光子，此外 TiO₂ 通常在低溫結晶，因此晶界所造成的缺陷，將會造成光損失(光散射或是光吸收)。因此，本研究主要以較低折射率之 PTFE(1.35 - 1.38)作為添加劑，以降低二氧化鈦之折射效果，提升反射回光纖內之光源，並經由添加量之控制，得到本光催化系統之發光長度之最佳 PTFE 添加劑量。



2.4 近期相關光纖光催化成果應用

近幾年學界對於光纖運用於光催化處理作為傳輸光源媒介已逐漸開始討論，此技術由原先的空氣污染處理技術，延伸至水相處理，各研究針對光纖光催化所存在的不確定因素進行研究且探討，並在研究結果皆證明光纖運用於光催化技術可有效將光源延伸至不易光源穿透之污染位置，進行光催化處理程序，一些研究已經指出光纖運用於光催化處理程序可以有效地去除水相中的污染物，達到光催化效果。Athanasidou et al., 2016 以二氧化鈦奈米材料與改質超過濾薄膜作為結合，並利用光纖延伸光源進入薄膜孔洞中進行光催化反應。研究結果指出，此結合系統在水相處理方面，除了有效降解水中污染物外，這種多功能光催化反應器利用於水分解(氫氣生產)，或是在空氣領域進行二氧化碳轉化和空氣淨化，將可運用於大量研究和商業用途的潛在應用。

Lin et al., 2015 研發使用石英玻璃纖維為芯，矽橡膠塗層的光纖(side-glowing optical fibers, SOF)，以聚合物輔助水熱沉積法(polymer assisted hydrothermal deposition, PAHD)將摻雜鐵 TiO_2 塗覆於光纖表面上，研究中，在 UV 和可見光照射下使用不同比例摻雜鐵 TiO_2 覆膜光纖光催化降解羅明丹 B (RHB)以觀察光催化效率。實驗結果顯示，5 % 摻雜鐵 TiO_2 且在 $\text{pH}=6$ 之降解效果可獲得最佳的光催化活性。Barton et al., 2016 研究以塗覆二氧化鈦奈米顆粒之石英光纖，進行光催化，並評估光纖側面激發的光催化活性。實驗以亞甲基藍作為污染物的情況下，光催化效率獲得了約 $1.55 \pm 0.13 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 的一級速率常數。研究結果已經證明二氧化矽纖維適於將激發光引導到數十厘米之塗層距離上。使得光催化處理程序可延伸至光線較無法穿透之污染位置。

Lin et al., 2017 這項研究的目的是分析固定化的 TiO_2 -Fe 和 TiO_2 -rGO 納米複合材料在不同的操作條件下的光降解性能，採用聚合物輔助水熱沉積(PAHD)法塗覆光觸媒於光纖上，實驗結果不同光源測試的結果表明， TiO_2 -rGO 可增強光催化性能，主要歸因於光激發電子-空穴對的結合速率降低，但對於 TiO_2 -Fe 納米複合材料，較窄的帶隙將有助於提高光催化活性。因此研究最後指出， TiO_2 -rGO 在紫外光照射下對藥物具有較高的光催化活性，而 TiO_2 -Fe 則更適合可見光氧化。

Tugaoen et al., 2017 評估了 TiO_2 光觸媒固定於石英光纖上，以 UV-LED 作為照射燈源進行光催化處理。研究指出光有效傳遞到含有污染物之處理水與光催化劑是主要目前光催化處理的一大障礙，而光觸媒造成光滲透性差，需要處理後在進行過濾分離催化劑也是一大問題。替代方案是將光催化劑沉積在固定基板上並將光傳遞到附著的催化劑的表面上。在研究中， TiO_2 塗覆的石英光纖耦合到發光二極管(OF/LED)，研究目的改善光傳輸障礙。在 OF/LED 反應器中研究設計因素和機理包括：(i)耦合光纖搭配之 LED 光源數量的影響，以及(ii)使用捆綁在單



個 LED 上的多根光纖。探討從光纖到 TiO_2 塗層的光傳輸機制。研究以對氯苯甲酸(pCBA)在反應器中進行了實驗。根據 pCBA 的降解動力學，確定氧化和電能(EEO)的定量效率(Φ)。使用 TiO_2 塗層的光纖束降低了能量傳遞光子的需求並增加了可用的表面積，從而提高了 Φ 和增強的氧化污染物去除性能(EEO)。實驗探討不同光纖支數對於光催化反應動力學之影響。實驗結果顯示，以在不同光纖支數(1、3、15 支)光纖搭配 1 顆 LED 燈源的操作條件下，以 15 支光纖搭配 1 顆 LED 燈源可以獲得最佳的反應動力學。因此實驗結果證明，單一光源使用之光纖數量對於光催化效率是重要關鍵因素。Kim et al., 2017 以浸鍍法改質塑膠光纖(plastic optic fiber, POF)表面，將 TiO_2 沉積於光纖表面上，並透過光催化降解亞甲基藍(MB)與 4-氯苯酚(4-CP)並氧化還原六價鉻(Cr(VI))試驗觀察光催化效率。實驗結果顯示，MB 降解效率會隨著 TiO_2 負載量的增加而提升，並溶液 pH 增加和 MB 初始濃度降低將會提升光催化效率。並且 POF/ TiO_2 顯示出比石墨烯(graphene oxide, GO)之 POF/ TiO_2 /GO 更好的光催化活性，此研究在最後表明，POF/ TiO_2 之光催化處理程序對於水處理是可行的。

Lopes et al., 2018 研究將可見光藉由光纖傳導至地下環境，增加地下環境氧氣的量。將直徑為 5 毫米塗有白色聚合物的塑料光纖通過放射狀放置在柱子的中心，並連接到人工可見光源 150W，搭配光生物反應器，觀測氧氣變化。實驗證據證明了使用放射狀發射光纖將光傳輸到地下並由於對光刺激的微生物反應而增加 DO 的可行性。

Paredes et al., 2019 將 TiO_2 固定在聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)雙層的中空纖維膜兩種類型的水基體中的光催化處理過程中，目的去除 8 種特定的藥物。研究將 90 根中空纖維放置在反應器內部的石英管周圍，使用 TiO_2 固定在中空纖維膜上，將目標藥物加入水中，進行光催化並分析。研究結果指出，與常規懸浮催化劑相比，負載型光觸媒的應用可以在光催化處理過程中提高這些化合物的光轉化率。結果表明，負載型催化劑可以輕鬆地重複使用，而不會降低效率，並且無需使用其他分離系統(例如薄膜處理)進行回收，其應用將逐漸成為一種有前途的選擇。

Zhong et al., 2019 研發以新型紫外光-可見光之光催化中空光纖(hollow optic fiber, HOF)與 TiO_2 進行複合材料研究，以提高光催化活性降解 4-氯苯酚(4-CP)。研究中利用 $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(\text{EYST})$ 組成的 TiO_2 複合物作為光纖塗層，此材料於光纖介面顯示出良好的光傳輸能力，研究結果顯示，當 EYST 塗層厚度為 10 和 160 μm ，pH 為 6.0，溫度為 55 $^\circ\text{C}$ 時，可獲得最佳的光催化活性。



第三章 材料與方法

3.1、試劑與藥品

1. 去離子水(DIW, 超純水機, Barnstead)。
2. 鹽酸(Hydrochloric acid, HCl 35~37%, SHOWA)。
3. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH, J. T. Baker)。
4. 甲醇(methanol, CH₃OH, 純度99.9%, HPLC等級, ECHO)。
5. 二氧化鈦觸媒含有70%銳鈦礦結晶(Anatase)及30%金紅石結晶(Rutile), 顆粒大小為20-30 nm。(Titanium oxide, 21 nm, Degussa P-25)。
6. 氮改質觸媒(N-doped TiO₂)粉末製作：主要參照(Sun et al., 2008), 首先加 20 mL 鈦酸四丁酯於坩鍋中, 再分別添加 0、10、20、30、40、50 mL 不同氨水比例, 以滴定管控制流速(1 mL/min)添加氨水至坩鍋中, 並以磁石持續均勻攪拌, 連續攪拌 30 分鐘後, 放至烘箱以 100 度烘乾, 約 2 小時(需觀察是否乾燥)
7. 聚乙烯醇(Poly(vinyl alcohol), 88%, hydrolyzed, average M.W. 88000, ACROS)
8. 聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene preparation 60 wt% dispersion in H₂O, Aldrich)

3.2、分析方法

本研究分析之水質項目主要包括污染場址所公告之含氯有機物、TOC、氯離子(Cl⁻)、土壤有機質分析皆遵照環保署環境檢驗所(以下簡稱環檢所)公告之標準方法進行。而分析之樣品將依照環檢所「PA101-檢測環境檢驗品質管制指引通則」進行數據校驗及品質管制。此外, 為避免分析樣品間的污染分析任何一批樣品時, 每十個樣品應執行一空白試驗, 少於十個樣品時每批至少應執行一次空白試驗。空白試驗含儀器空白與試劑空白試驗。回收率測定範圍要求落在 15% 誤差範圍內。分析方法分述如下。

3.2.1、被動式採樣袋試驗說明

本研究使用被動式採樣袋進行揮發性有機物採集, 使用流程如下:

1. 將採樣袋緩緩垂放置監測井中, 放置至預定採樣深度, 可根據污染物特性做多深度採樣袋放置。
2. 將懸掛繩固定在監測井井蓋, 將井蓋蓋回井口。等待 14 天後即可取出採樣袋採樣(註):14 天為環保署環檢所採樣方法「監測井地下水揮發性有機物被動式擴散採樣袋採樣方法 NIEA W108.50C」所規範。



3. 緩慢拉動懸掛繩，使採樣袋緩緩上升取出。
4. 取出取樣管，將取樣管對折，用以控制取樣流速。
5. 小心將取樣管刺入採樣袋，使得袋內水樣流出，穿刺位置盡量接近採樣袋底部，使水樣完全流出。
6. 控制取樣管內樣品流速，使水樣緩慢流速樣品瓶。

依據「水質檢測方法總則(NIEA W102.51C)」規定，揮發性有機物 (VOCs) 以 40mL 褐色直口玻璃瓶盛裝樣品，瓶蓋內附鐵氟龍墊片。不得以擬採之水樣預洗，加鹽酸使水樣之 $\text{pH} < 2$ ，裝樣後不得含有氣泡，暗處， 4°C 冷藏，若水樣中含有餘氯，則於每瓶水樣中添加 25mg 抗壞血酸。最長保存期限為 14 天。

3.2.2、含氯有機物分析方法

將被動式採樣袋採集(3.2.1 章節)之樣品進行後續分析，本試驗之含氯有機物分析方法皆透過台灣檢驗科技股份有限公司(SGS)進行分析，分析方法採用行政院環保署環境檢驗所公告「NIEA W785.56B/水中揮發性有機化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析質譜」進行含氯有機物之分析，分析項目包括 1,1,2-三氯乙烷、1,1-二氯乙烯、四氯乙烯，以及三氯乙烯，分析方法皆按照環檢所規定。

3.2.3、氯離子分析方法

水樣中氯離子濃度分析係用以評估含氯有機物經光催化分解之處理效果，以及處理水中氯離子濃度對於 TCE 光催化反應之影響。實驗分析方法採用環檢所公告之「W415.52B-水中陰離子檢測方法—離子層析法」進行分析。處理水樣經過 $0.45\text{-}\mu\text{m}$ 濾紙過濾後，以離子層析儀(Ion chromatography, IC) (DIONEX ICS-2000)進行分析。IC 儀器分析設定條件為：移動相 Na_2CO_3 (0.27 M)、 NaHCO_3 (0.03 M)；流速 1.5 mL min^{-1} ；管柱 AS12A(如表 4)，分析圖譜如圖 1。

表 4、IC 分析儀器設定條件

分析項目	移動相	流速 (mL/min)	管柱
Cl^-	Na_2CO_3 (0.27 M)	1.5	AS12A
	NaHCO_3 (0.03 M)		

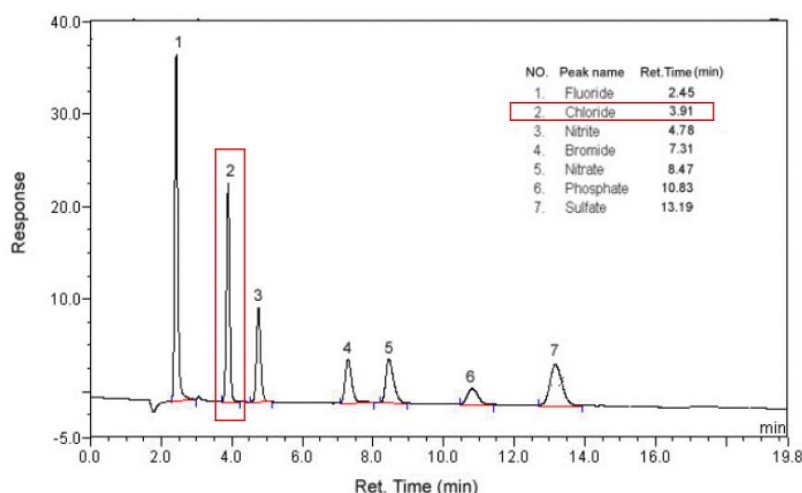


圖 1、離子層析儀之標準分析圖譜(資料來源：環檢所 NIEA W415.52B。)

3.2.4、總有機碳分析方法

TOC 之分析係用以評估在不同操作條件下，光催化對於礦化含氯有機物之效果。實驗分析方法採用環檢所公告之「W530.51C-水中總有機碳檢測方法—燃燒／紅外線測定法」進行分析。水樣經過 0.45- μ m 濾紙過濾後，並以磷酸將水樣酸化至 pH 2 以下吹氮(purge)後以總有機碳分析儀(TOC Analyzer) (Shimadzu TOC-VCSH) 進行分析，故實際上量測之濃度為非揮發性溶解性有機碳(Non-purgeable dissolved organic carbon, NPDOC)。

3.2.5、數據之品保品管(QA/QC)

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

3.2.6 檢量線製備

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

3.2.7 方法偵測極限

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



3.2.8 樣品重複分析

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

3.3、現地調查方法

本模場試驗計畫與裕山公司合作，初期從污染場址之環境調查著手。首先以現地既有監測井進行污染物濃度分析，了解水文流向、流速等條件，判斷於重點位置設置監測井進行監測之重要性。主要工作將進行場址特性調查，說明如下：

本團隊於試驗初期進行場址特性全面性調查，為使光纖系統之設置位置更加合適，將針對場址之地質特性、土壤特性、地表水文、地下水文進行調查，以了解其對於污染物分佈和流向之影響。本團隊擬採用「地質鑽探作業」及「薄膜介面探測法」方法，進行土壤及地下水污染潛勢分析，經由快速、非破壞及節省經費調查技術，初步了解土壤及地下水疑似污染之污染情形，並作為後續設置處理/監測井之參考依據。

3.3.1、地質鑽探及判釋作業

過去鄰近模場地區之鑽探結果顯示，該地區以礫石層為主，鑽井作業較為困難，必須使用鑽堡作業，且地面下 80 m 尚未觸及到不透水層，顯示自由含水層厚度>80 m。本次作業亦將先進行鑿井鑽探工作，以確認現地的實際狀況，以及將要進行整治的深度。本研究在不同深度進行取樣並且作後續地質分析，可以得知 0-5 m 為黏土夾砂，6-12 m 為黑粗砂夾礫石，13-60 m 為棕色中細砂，地質剖面圖如圖 2 所示。



至地表下深度(公尺)	地表	土壤柱狀圖
0 ~ 6	黏土夾砂 5M	<div><div>CL</div><div>CL</div><div>CL</div><div>CL</div><div>CL</div></div>
6 ~ 12	黑粗砂夾礫石 12M	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>

圖2、地質剖面圖

3.3.2、薄膜介面探測作業

第一年將使用薄膜介面探測作業系統(Membrane Interface Probe, MIP)，其主要組成為薄膜介面鑽頭、載流氣體管線、密閉室、加熱系統、半透膜、及末端所連接之分析儀器等。為於探測地下環境污染物濃度時，能同時評估土壤物理特性，目前亦有將土壤孔隙水導電度量測系統(Electrical Conductivity Measuring System, EC)整合在一起的特殊鑽頭(如圖 3 所示)。MIP 系統之分析原理主要係將嵌入不銹鋼鑽頭表面之半透膜加熱至 100 至 120°C，此時土壤/地下水中的揮發性有機污染物經過半透膜進入密閉室，並由載流氣體將污染物帶至地表的偵知器進



行定量分析，提供場址調查取得與深度對比的有機污染物相對濃度。主要特色為在直接貫入過程進行連續性紀錄及分析，故可以藉由適當的佈點規劃，清楚描繪出場址之三維污染濃度分布，有利於後續光纖透水性反應牆之架設位置合適性。

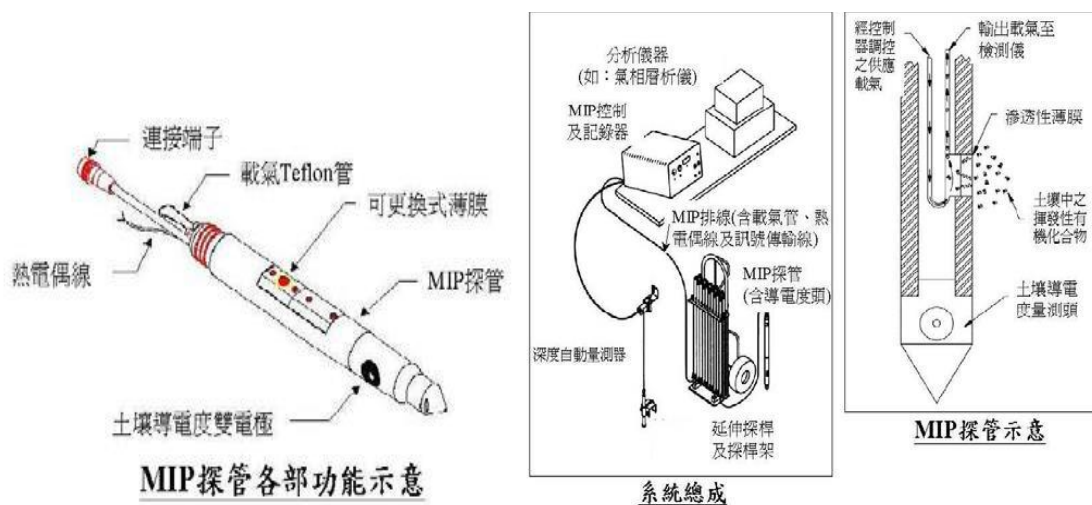


圖 3、MIP 系統組成示意圖(Geoprobe Inc.)

3.3.3、環境背景資料調查

3.3.3.1、地理及地形

屏東縣位於臺灣南端，東有大武山山脈，接連臺東縣界，西臨高屏溪與高雄市毗鄰，西南臨臺灣海峽，南臨巴士海峽，北至高樹鄉與高雄市分界。屏東縣全縣面積大約有2,775 平方公里，南北長112 公里，東西寬47 公里。其最東邊為霧台鄉雄峰山頂，以中央山脈與臺東為界，最西邊為琉球嶼西端，最南邊為恆春鎮七星岩南端，最北則為高樹鄉舊寮北端。屏東縣境內地形大致上可分為屏東沖積平原地區、中央山系南端高山地區、恆春半島地區等三區，東為中央山脈南段，為本縣全境之屏障；西部平原則連接高屏溪流域。而新開寮地下水使用限制地區（簡稱本場址）位於屏東沖積平原，係由高屏溪、東港溪、旗山溪、荖濃溪、隘寮溪、林邊溪等網狀河流沖積而成，沖積層主要以礫、砂、及黏土等地層所構成。

3.3.3.2、氣候

屏東縣是臺灣緯度最低的縣市，屬於熱帶性氣候。屏東縣氣溫平地區域南北之差異不大，年平均24.4 度，惟平地與山區之差異則較顯著，年平均氣溫差異達5.3 度，又冬季(1 月，7.2 度)與夏季(7 月，27.9 度)之平均氣溫差。屏東縣內全年雨量大部份集中於 5 至9 月間，每年6 月至10 月多颱風，夏季雨量以雷雨與颱風雨為主，尤以在8 月雨量最多。而平地及丘陵地於10月至隔年4 月雨量甚少。山地5 月至9 月為真正雨期外，自10 月至隔年4 月降雨量亦不少。



3.3.3.3、地質與土壤

潮州斷層帶由北至南作為山地與平地之分界，斷層以西為屏東平原，以東為中央山脈南部大武地壘，在地形上屬於一種左移逆斷層。屏東縣的地質主要包括：硬頁岩板岩千枚岩夾砂岩，板岩、千枚岩石夾英岩質砂岩，黑色片岩、綠色片岩、砂質片岩等岩性。本計畫場址多為土、砂、礫之地質分佈。

3.3.3.4、地表水系

屏東縣地表水資源豐富，其主要河川有高屏溪、東港溪及林邊溪，次要河川有率芒溪，枋山溪、楓港溪、四重溪、保力溪及港口溪等六條。本計畫場址屬於林邊溪水系，林邊溪發源於大武山區，向南流經屏東縣境內，而由林邊出海，河川長度約42.2 公里，也是屏東縣平原地區主要灌溉水源之一。林邊溪豐水期可引用之水量並不多，枯水期逕流量幾乎全潛伏為地下水，估計有40 百萬立方公尺之蘊藏量。

3.4 污染整治方法規劃

3.4.1、現地模場位置說明及整理情形

本團隊所選擇之模場基本資料如表 4 所示。本模場位於屏東縣新埤鄉新開寮社區東南側，屬於屏東沖積平原，主要由礫、砂、及黏土等地層所構成，四周主要為台糖公司及私人的農業用地。由調查結果得知，疑似污染來源可能位於新開寮潮東國小崙川分校上游之疑似污染場址萬隆段 98 地號(原冀箕湖段 746 地號)及萬隆段 221 地號(原冀箕湖段 370 地號)。民國 90 年，屏東縣環保局執行「辦理潮州鎮新開寮地區疑遭非法棄置掩埋場污染地下水調查監測計畫」結果顯示，新開寮區域內多口監測井地下水檢出 1,1-二氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、三氯乙烯等揮發性含氯有機污染物，並持續增加下游監測井數量，且每年定期監測地下水關切污染物變化，目前發現污染物有持續擴大的現象。本團隊已經向屏東縣環保局申請使用該地區做為本次模場試驗之場址，經會同環保局承辦和台糖股份有限公司屏東區處承辦完成現勘，決議使用新埤鄉萬隆段 0127-0000 地號(舊地號為屏東縣新埤鄉冀箕湖段 741 號)作為模場用地，場址地號地籍圖及地籍謄本。本團隊已於 107 年 11 月 20 日收到環保局同意備查公文，隨即於 107 年 11 月 21 號函文至台糖股份有限公司屏東區處，洽請出具土地使用同意書。模場用地為公告污染場址範圍區內之監測井 T00096 之下游區塊，預計使用位置示意圖如圖 4 所示，租借範圍長寬各為 20 m，總面積為 400 m²，因限於核定之經費有限，故於申請計畫書(定稿)時，修正本計畫之規劃，改為第一年和第二年各設置 1 口光纖處理井，較原先預定之七口井大幅減少，因此，其評估方式是否能呈現處理效能，並於光纖光催化反應牆處理期間進行效率評估，後續做滾動式檢討和修正。



表 4、模場試驗場址基本資料

模場名稱	新開寮模場
主管機關	屏東縣政府環境保護局
場址座標	TWD97，X： <u>208585</u> ，Y： <u>2490811</u>
場址地址	屏東縣新埤鄉
場址地號(舊)	屏東縣新埤鄉萬隆段 370 至 376、376-1、705、709、714、715、727 至 757、740-1、766、767 地號
場址種類	其他
場址面積(m ²)	<u>300,000</u> m ²
場址列管狀態	地下水受污染限制使用地區
土壤污染物	無
地下水污染物	1,1 二氯乙烯(<u>0.190</u> mg/L) 四氯乙烯(<u>0.0469</u> mg/L) 三氯乙烯(<u>0.0331</u> mg/L) 1,1,2-三氯乙烷(<u>0.047</u> mg/L)

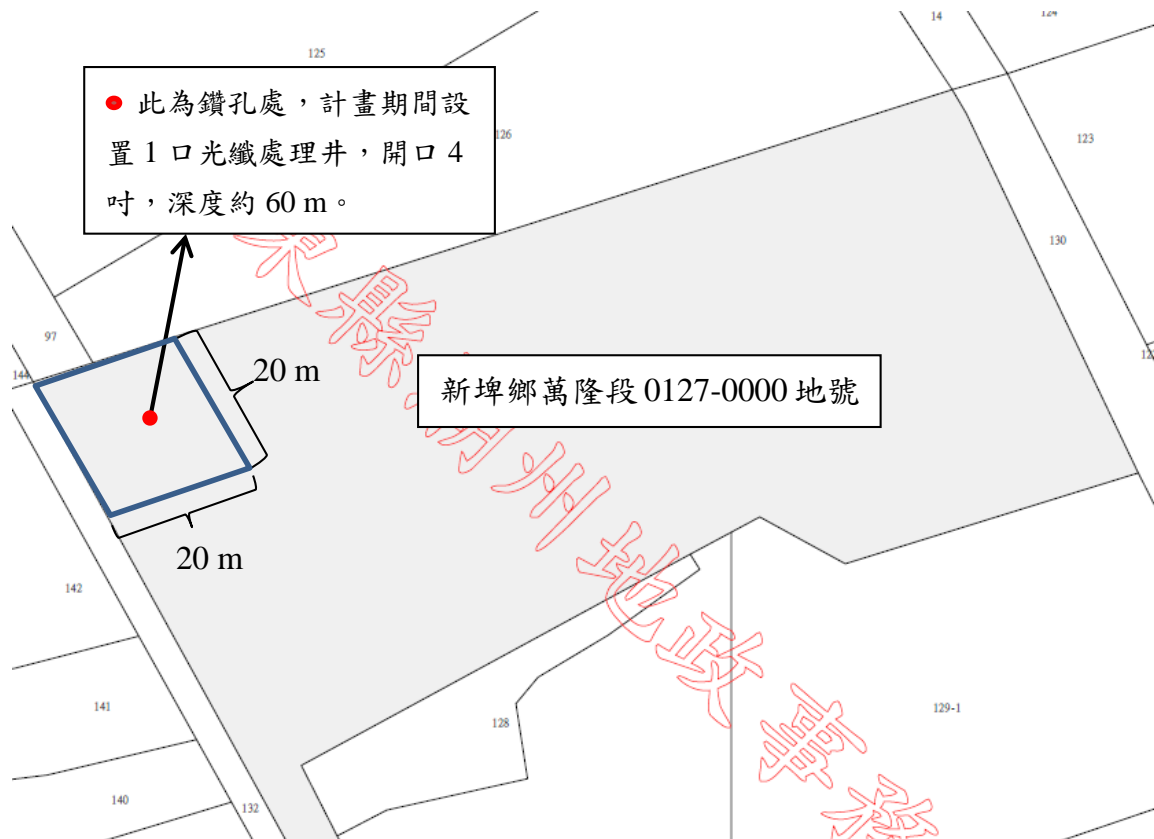


圖4、模場使用位置規劃圖



本研究模場是位於整理部份，首先進行模場位置整地作業(圖5)，將現場雜草，以及枯木等等異物進行排除，並將現場土壤整平(圖6)，有利於後續試驗操作。再者，因後續鑿井機具及儀器設備部份，需要車輛或機台進出，故優先選擇以涵管的方式(圖7)，放置於場址前方的水路，再進行填土，有利於後續試驗車輛及機台進出。另一方面，因後續現場須架設光源機或其他貴重儀器，或光纖及其他器材需使用，為防止天氣因素不穩，故放置於貨櫃屋進行操作及保存(圖8)，並與台電進行申請用電，並於五月底進行電力架設，電力供應完善使後續光源機及其他試驗之儀器機台使用，在電源供應上是穩定的，有利於試驗進行。



圖 5、現地模場整地作業(整理前)



圖 6、現地模場整地作業(整理後)



圖 7、現地模場水路涵管作業



圖 8、現地模場貨櫃作業

3.4.2、光催化處理井設置說明

3.4.2.1 鑿井工程說明

根據先前的調查資料顯示，本區地層以礫石層為主要組成，鑿井時困難度高。此外，本區位於大潮州人工湖的下游地區，地下水流速較快，約可達每天20 cm，同時過去鑿井鑽探結果發現，即使鑽探深度達到80 m，仍未觸及不透水層，顯示本區之自由含水層厚度>80 m。豐水期之地下水位高度約為15-20 m，而枯水期之地下水位高度約下降至地下35 m，如欲能夠持續進行受污染地下水之處理，對於地下水處理系統之設置為一極大的挑戰，然而由於本技術不須灌注化學藥劑，容易擇定光催化處理深度，因此較傳統之化學藥劑灌注法適合於本區域採用。

[illegible]

35



	
<p>施工前準備</p>	<p>施工中</p>
	
<p>下井管</p>	<p>下濾料</p>
	
<p>下皂土</p>	<p>人孔安裝</p>
	
<p>洗井</p>	<p>完井</p>

圖10 鑿井工程現況照片

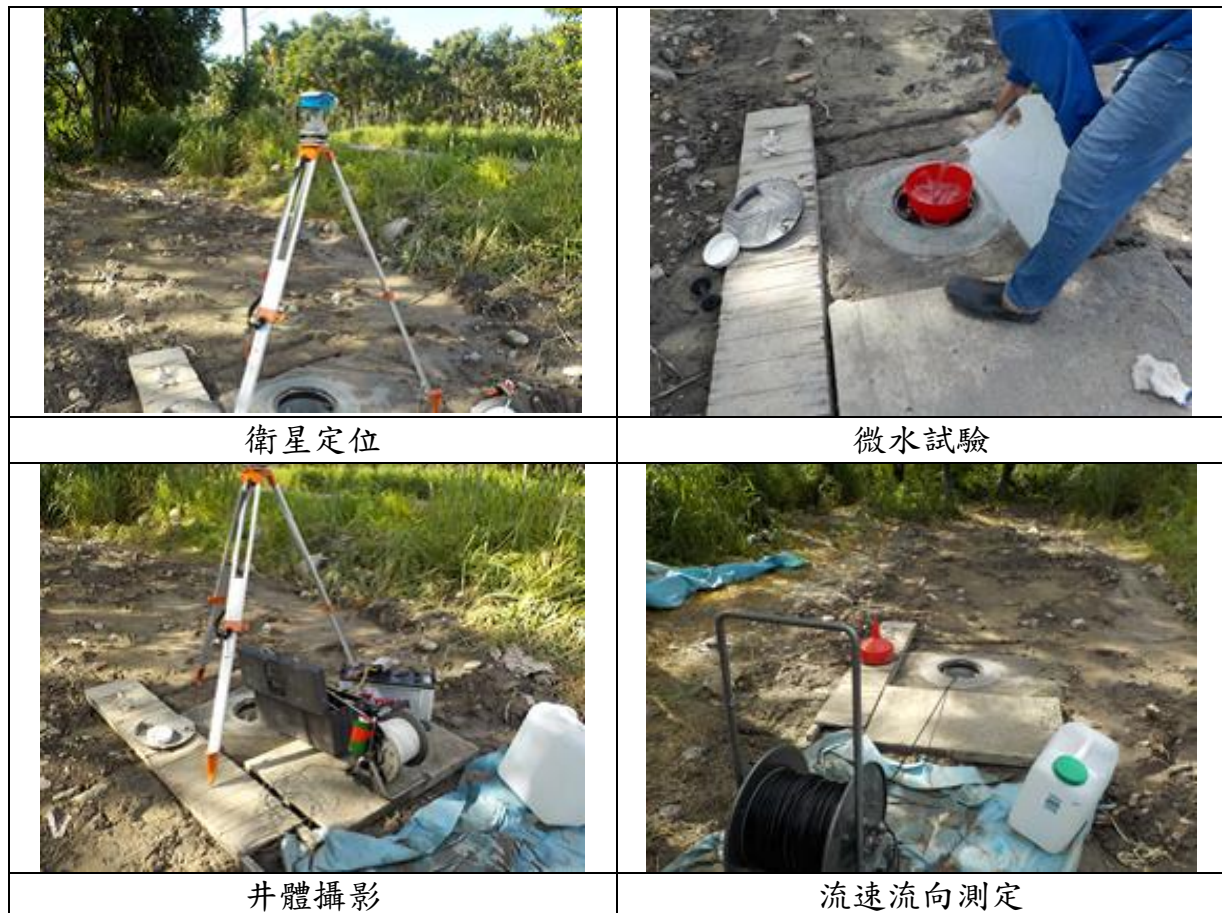


圖11 處理井資料及試驗建立

3.4.2.2 處理井之衛星定位

衛星定位於 108 年 06 月 01 日完成新設監測井之座標與高程量測。監測井坐標測量採用衛星定位系統(GPS)，高程測量採用即時動態 GPS 法(RTK)。衛星定位儀(CN-90)於監測井所接收訊號，配合 Civil-NET™雙星 eGPS 定位雲端服務系統所提供數據進行同步解算。監測井之座標及高量成果彙整下表 5。

表 5 監測井衛星定位成果

井號	井址座標(TWD97)		高程(井頂)
	縱座標 N	橫坐標 E	(EL, m)
NPUST-EP305-1	2490815.494	208602.326	54.61

3.4.2.3 處理井之微水試驗

於 108 年 06 月 01 日完成新設監測井之微水試驗。微水試驗解算方式是使用 AQTESOLV 軟體來進行解算，輸入計算公式所需的各項參數，AQTESOLV 將透過輸入參數以 Bower and Rice 計算式去繪製水位變化曲線來比對出滲透係數(K)值。監測井之滲透係數成果如下表 6，可以得知兩次試驗結果，本處理井之透水



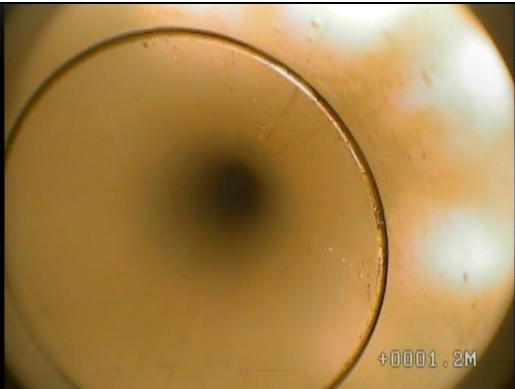



係數為 2.654×10^{-6} 與 2.568×10^{-6} m/sec。

表 6 微水試驗成果

井號	試驗成果	
	第一次(m/sec)	第二次(m/sec)
NPUST-EP305-1	2.654×10^{-6}	2.568×10^{-6}

3.4.2.4 處理井之井體攝影

在井體攝影方面(圖 12)，使用 GeoVISION 所生產之孔內攝影檢測系統，它能即時提供地下影像資訊，並外接電腦或視訊設備直接擷取影像錄製，提供井體維護人員所需之孔內資訊，包括孔內的表面破損情形、積垢種類、管底淤砂，並觀察孔內濾水管的情形。此攝影檢測系統可提供最深地下 100 公尺以內深度的影像資訊，包括井體的表面破損情形、井體積垢種類、井底淤砂，並觀察井體濾水管的破裂情形，由圖 12 可以得知，本新設之處理井體之攝影影像，結果良好。

			
	說 深度：1.2m 明： 現況：連接縫狀況良好。		說 深度：35.3 m 明： 現況：靜水位面上方。
			
	說 深度：37.0m 明： 現況：連接縫狀況良好。		說 深度：37.3m 明： 現況：井篩狀況良好。







	
說 深度：53.9m 明： 現況：井篩狀況良好。	說 深度：54.9m 明： 現況：連接縫狀況良好。
	
說 深度：57.8m 明： 現況：井篩狀況良好。	說 深度：60.9m 明： 現況：井攝深度至 60.9m。

圖12 處理井之井體攝影圖像

3.4.2.5 處理井之流速流向測定

本處理井首先進行流速流向測定，探討處理井支流速流向之基本資料，本試驗所使用之儀器為流速流向儀(Geotech, AquaVision Colloidal Borescope)，搭配 notenbook 進行監測，使用電腦軟體進行分析(AquaLITE 流速流向分析軟體)。測定過程如下：

1. 量測監測井內水位及記錄。
2. 確認監測井資料之篩管位置，並換算電纜線長度。
3. 將流速流向儀之感測器放置於井內之篩管位置處，並將感測器電纜固定。
4. 儀器連接電腦進行連線及相關參數設定。
5. 由電腦確認感測器之指北儀校正完成後，即啟動感測器，持續進行井內周圍之膠體粒子移動軌跡變化，偵測約 30 分鐘待數值穩定，藉此計算分析地下水流速及流向。
6. 操作人員將電腦顯示之流向及流速分析結果讀值進行記錄。



3.4.3、光纖光催化系統技術說明

本計畫於今年度以現地污染模場作為試驗對象，利用本團隊開發之新穎光纖光催化技術進行污染處理，根據過去歷年的研究成果，本年度所提出為兩年期之模場試驗計畫，擬將過去實驗室規模之覆膜光纖光催化處理地下水中 TCE 之處理系統，應用到現地模場處理中，設置一系列之 PRB 進行地下水污染物之處理，今年度首先開設一口處理井進行井內成效觀測，以期第二年度開設第二口監測井時，可以更有效的達到成效驗證。本模場試驗計畫將與國內具有地下水污染處理豐富實務經驗之裕山環境工程股份有限公司(以下簡稱裕山公司)組成合作團隊，由國立屏東科技大學陳冠中教授之研究團隊負責光催化處理系統相關之設備設置與操作，現場採樣，後續污染物分析交由台灣檢驗科技股份有限公司(以下簡稱 SGS)，而由裕山公司協助設置必要之監測井和簡易(處理)井，以及進行現場實務工作之指導和執行。依據貴署補助之 107 年度模擬現地污染場址整治-噸級土壤箱處理之試驗結果，本計畫所提之模場系統將採用塑膠光纖(Plastic optical fiber, POF)進行光源引導傳輸，而以光催化效果較佳之石英光纖(Quartz optical fiber, QOF)進行受污染含水層之 TCE 處理。光觸媒覆鍍將採用 105 和 106 年度分別研發之噴霧塗佈法(Spray coating)和無機覆膜液進行覆膜光纖之製備，再以 107 年度使用之分層嵌入工法建立現地 PRB 系列處理井。本光纖光催化處理技術之特點在於可以在污染場址現地進行污染控制和處理、開挖面積小、沒有添加化學藥劑、可視需要使用多種光源和以 PRB 之形式應用於現地處理，提供現有之現地和離地處理外的另一個創新處理技術選擇。本處理系統符合綠色處理技術之要求，除能源消耗較低外，與化學藥劑灌注相比，可減少化學藥劑之運送和使用，減少二次污染發生之機率，可做為綠色環保技術推廣，且初步評估之成本較目前所採用之抽取處理法(Pump and Treat)低廉。本技術之模場試驗計畫執行，能夠更確實了解現地應用之情形和優缺點，並加以檢討改善，以符合實際應用之需求。故本技術之創新研發，對於未來土壤及地下水整治工作，不但重要且有其必要性。

本技術成功關鍵重點在於光源以及光纖設計與設置，因此，本團隊設計 LED 水中光源機(395 nm)，功率為 50W，測試過程如圖 13 及 14 所示，試驗因考慮到光源機傳導光源至塑膠光纖中之可行性進行測試，並長傳輸後可能會損耗嚴重(模場地下水層 30-80 m，與一般場址不同)，導致光強度不足以激發後續光催化用之石英光纖，因此本團隊設計一款水中光源機，可與封篩管進行套接，一同進入污染地下水層，並在封篩管的上方進行照射，將光源近距離導入處理段的光纖當中。進而光源可順利導入該處理層，進行光催化處理。而依據本研究之 107 年度成果，進行分層鋪設光纖的方式，塑膠光纖於水中光源機延伸出至處理層，將以不同的長度進行延伸，以達到後端發光源之石英光纖處於不同深度之處理位置，



塑膠光纖長度分別為 78、88、98、108、118 cm，直徑為 6 mm，共五段，此塑膠光纖皆將外層以 PVC 進行包覆，只有頭尾進行導光，將光源傳導至處理段之石英光纖，石英光纖長度皆固定 30 cm(直徑 6 mm)，各段石英光纖與塑膠光纖之連接處，皆包覆 10 cm PVC 以確保光纖有效串接，後端之 20 cm 作為發光段以及覆膜光觸媒之位置，每次噴塗光觸媒覆膜前皆需進行光強度測試，經每次測試結果，石英光纖於發光段(20 cm)可從側邊發出 $5-10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 之光強度。

因考慮到本污染場址地下水層深厚，並且井開篩位置於 30-60 m，為確認現場污染水層及熱點流動情形，因此，本團隊定期進行 MIP 分析，利用此儀器找出實際受到污染的水層位置，並針對污染熱點進行有效光催化處理。在上述的前提下，本團隊設計並利用封篩管限縮上下流動的污染水，針對熱點進行處理。首先在封篩管頭部的的位置進行設計(圖 15)，實體圖如圖 16 所示，封篩管頭部主要有 8 孔(以防水接頭設計)，主要構造為周圍的五大孔，外徑 20 mm，內徑為 6 mm，可供光纖插入，中間部位為支撐架(6 mm)，此支撐架是用以拉繩綁緊後可放下井中進行試驗使用，另一孔為打氣孔，主要是為了將封篩管氣囊部份進行打氣，使氣囊膨脹後可壓住地下水井篩，使水流截斷，示意圖可參考圖 15，另一孔則留為備用孔，另一方面，本光纖光催化試驗是以被動式採樣袋進行採樣，將採樣袋懸吊於兩根封篩管中間(處理段)，在封篩管進入處理井前，被動式採樣袋需先吊掛完畢，目的為本研究以單井作井內成效評估，故在放入光纖於上下封篩管中時，同時使用被動式採樣袋進行即時採集，此方式可驗證在處理過後之處理井中污染物濃度變化。另一方面，此系統前端為光源機，光源以塑膠光纖進行傳導之後，經由封篩管的防水接頭連接，進入上下封篩管中間位置之石英光纖，將光源導入石英光纖中，並且石英光纖透過熱縮膜套管包覆，可將石英光纖設計為分層光催化的概念，使污染熱點之水層可有效受到處理。

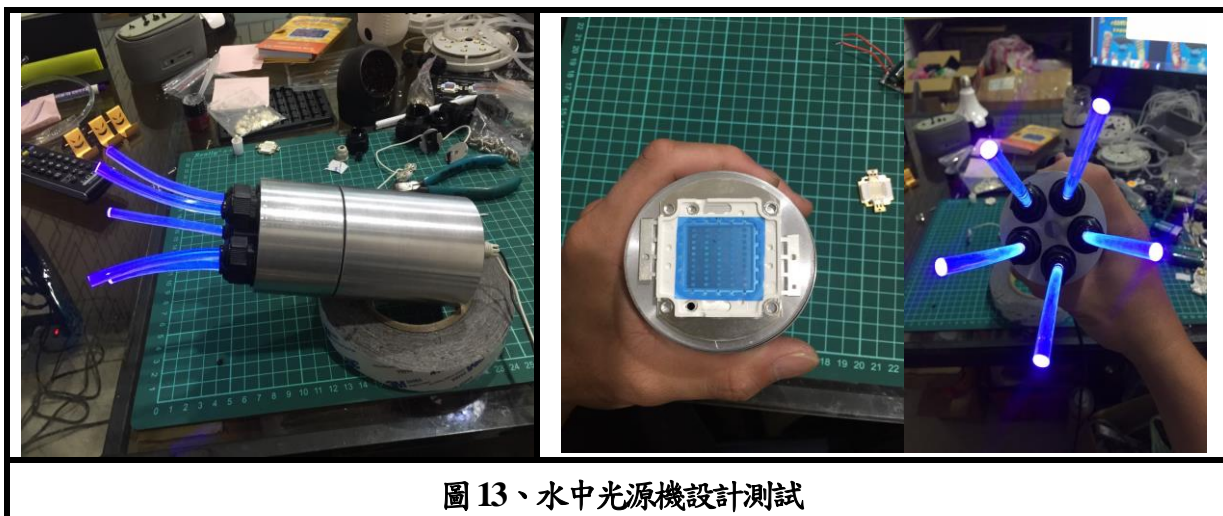


圖 13、水中光源機設計測試

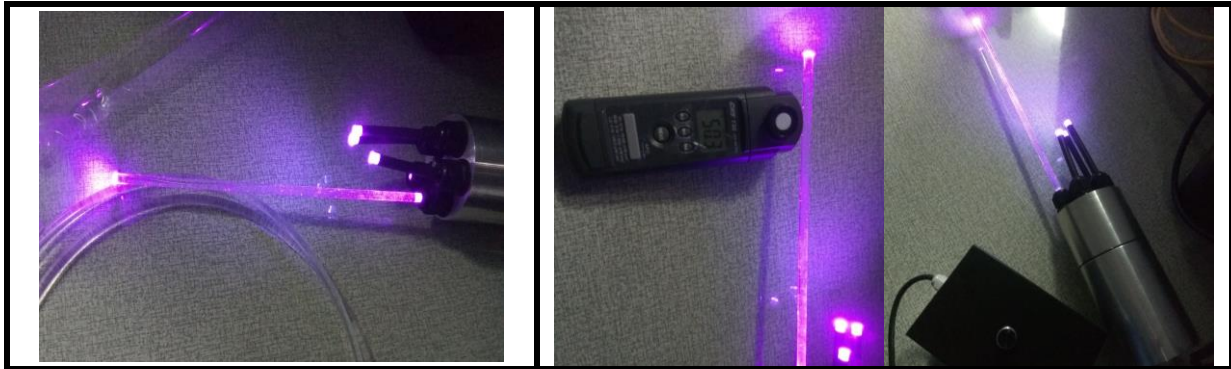


圖 14、石英光纖光強度測試

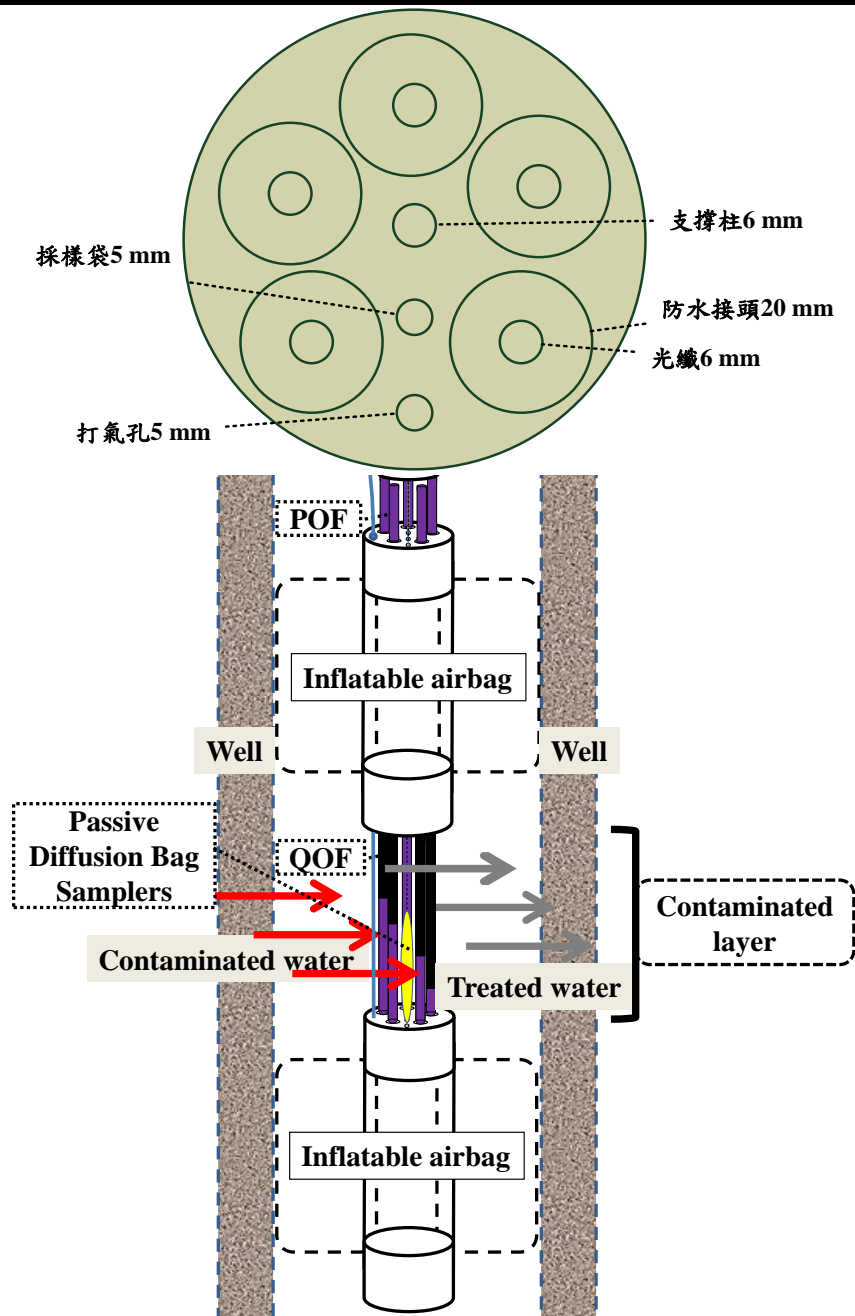


圖 15、封篩管設計示意圖



圖 16、封篩管設計實體圖

3.5 模場試驗設置規劃說明

由本團隊過去之研究專案結果顯示，以 LED 或高功率燈源(氙燈及汞燈)作為光源，搭配覆鍍液技術製作之覆膜光纖，可有效改善覆膜效率並增加其光源傳輸距離，運用於現地處理地下水中 TCE 有其可行性。擬於現地場址試驗所使用之光纖 PRB 系統設置示意圖如圖 17 及 18 所示，本團隊經過前述之場址特性調查，判斷地下水流向及流速等基本資料後，今年度於污染所在或場址下游處設置一口處理井，預計明年(109 年度)增設一口處理井。本試驗之光纖系統嵌入地下水層主要以處理/監測井之形式進行安裝，透過前幾期先導試驗結果得知，以直徑 2 mm 光纖之有效反應半徑約為 2.5 cm，且其有效半徑會隨著光纖直徑增加而提升，故本團隊光纖選擇以直徑 6 mm 為主，光纖材質選定為具有穩定性高、不易溶出分解或與化學藥品反應，以及可以作為光觸媒載體、普遍使用之 QOF。

本系統整體設置規劃說明如表 7 所示，系統於現地將以多層式鋪設進行，整治區塊之規模為 20 m x 20 m 之面積大小，設置之處理/監測井直徑約 10 cm (4 英吋標準井)。第一年將設置 1 口井進行處理操作，第二年暫定設置第 2 口處理井，



以評估至少雙井的處理效果和影響，因限於核定之經費有限，因此，其評估方式是否能呈現處理效能，將做滾動式檢討和修正。在系統光源部分，因考量現地場址深度和光源傳輸因素，本團隊研發一套水中光源機，由污染層上方直接導入光源，以 POF 導光至覆膜之 QOF 中進行光催化反應。研究之處理井深度為 60 m，井中開篩位置為 30-60 m，研究以封篩管的型式進行試驗，封篩管主要目的為控制污染熱點，研究首先以 MIP 分析得知污染熱點所在深度位置，再利用上下封篩管進行充氣，使污染熱點的部份放置光纖進行處理，使地下水層之受含氯有機物污染地下水與覆膜光纖進行光催化反應。測試條件為不同光觸媒種類，分別為商業化之 TiO_2 與實驗室自製之 N-TiO_2 ，並於光纖光催化系統試驗前以被動式採樣袋進行空白試驗兩次，視 MIP 試驗結果分段放置被動式採樣袋，以確立污染熱點之驗證。

本研究之水質分析項目主要包括：TCE、總有機碳(total organic carbon, TOC)和水中氯離子(Cl^-)濃度分析。由於土壤之有機質成分可能會影響光催化之效果，因此並將對於土壤有機質含量進行分析。各項水質分析方法皆遵照「環檢所公告標準檢測方法(NIEA)及步驟進行。

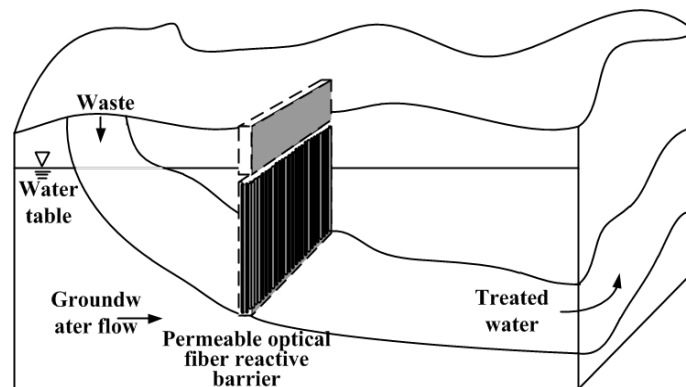


圖 17、光纖 PRB 系統設置示意圖

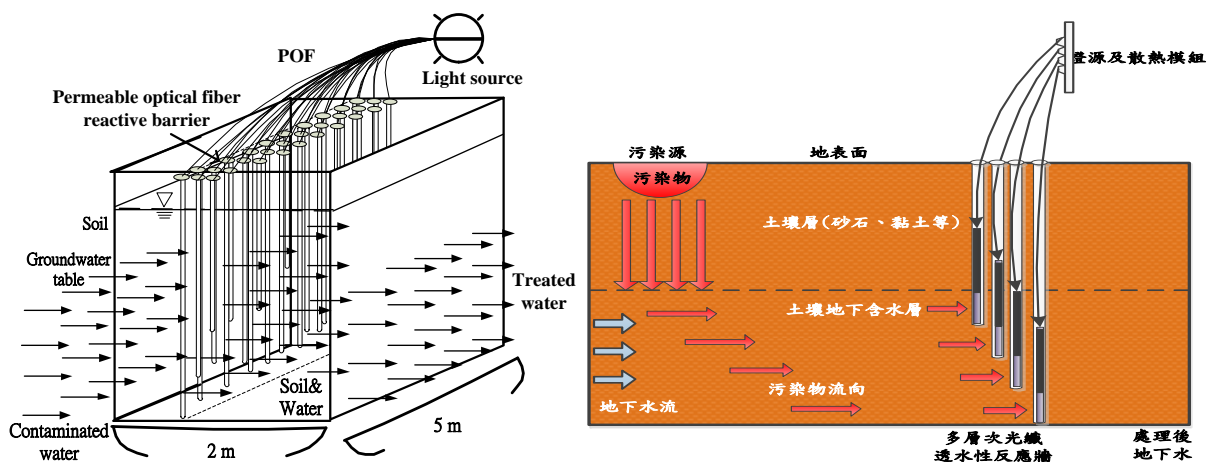


圖 18、光纖透水性反應牆設置示意圖



表 7 模場試驗設置參數說明

No.	工作項目	模場試驗設置參數
1	反應牆規模 (如圖 8)	設置 1 口之處理/監測井，觀察井內處理效果
2	反應井數量	(1)108 年設置 1 口，觀察井內處理情況 (2)109 年度增設第 2 口井
3	反應井規格	(1)以 4 英吋之標準井作為光纖反應井 (2)開孔深度 60 m (3)開篩位置 30-60 m
4	光纖種類	(1)POF 做為端點導光介質 (2)QOF 作為反應棒，外層包覆光觸媒
5	光纖規格	(1)POF & QOF 直徑：6 mm (2)POF 長度：78、88、98、108、118 cm (3)QOF 長度：反應段 20 cm，連接段 10 cm，總長 30 cm，
6	光纖設置	(1)以封篩管進行固定，五孔(圖 15 所示)
7	設置位置	污染現地下游之空地
8	後續監測分析	污染物濃度分析：TCE、總有機碳、氯離子分析

3.6、覆膜光纖製備與成份特性分析

本研究將使用 POF 與 QOF 光纖。QOF 光纖中芯之材質為二氧化矽(99.99%，購自西德科技)，未透光部位外層將包覆反光膜，使光源全反射於光纖內部，以達到發光之光觸媒反應部位。兩種光纖皆為直徑 6 mm，POF 主要目的為傳導光源，QOF 主要作為反應段之覆膜光纖使用，試驗為達分層處理，在傳導光源之 POF 以不同長度進行分佈，分別為 78、88、98、108、118，共五段，而反應段之 QOF 則固定長度為 30 cm，其中的 10 cm 作為與 POF 之連接處使用，其餘 20 cm 則作為覆膜光觸媒與反應段使用。光纖於試驗前將以 Deionized distilled water (DDI)清洗數次。實驗所使用之覆膜光纖製備方法將採用市售之小型噴槍進行，先以乙醇做為稀釋劑，搭配 SiO₂ 無機樹脂覆鍍液，配製溶質溶劑比 0.5 wt% 之 TiO₂ 光觸媒懸浮溶液並以超音波震盪和攪拌，再以 HCl 調整至 pH 4.5，置入噴槍之容器中，將光纖懸提空中，以噴槍將 TiO₂ 溶液均勻塗佈在剝除之反應部位，研究將依據 106 年度成果，後續將以最佳覆膜條件(無機樹脂 25:75、分層覆鍍、20 mL PTFE/L、0.5 wt% TiO₂ 或 N-TiO₂)進行噴霧塗佈(分層覆鍍法示意圖如圖 19b 所示)，後將光纖置於 50°C 下烘乾 12 小時靜置冷卻備用。研究氮改質 TiO₂ 與 Degussa P25 TiO₂ 利用場發式電子顯微鏡與元素分析儀(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM/EDS)以及擴散反射光譜儀(spectrophotometer with diffuse reflectance spectra, DRS)等設備觀察覆膜光纖之表面變化和計算光觸媒能隙



(energy gap)，並利用 X 光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)進行觸媒晶相結構之觀察，以上觸媒試驗結果皆呈現於 107 年度模場試驗計畫報告中。各組實驗進行前，會先使用 UVA meters 監控照射之光強度，以確保自備之光纖之品質穩定性。

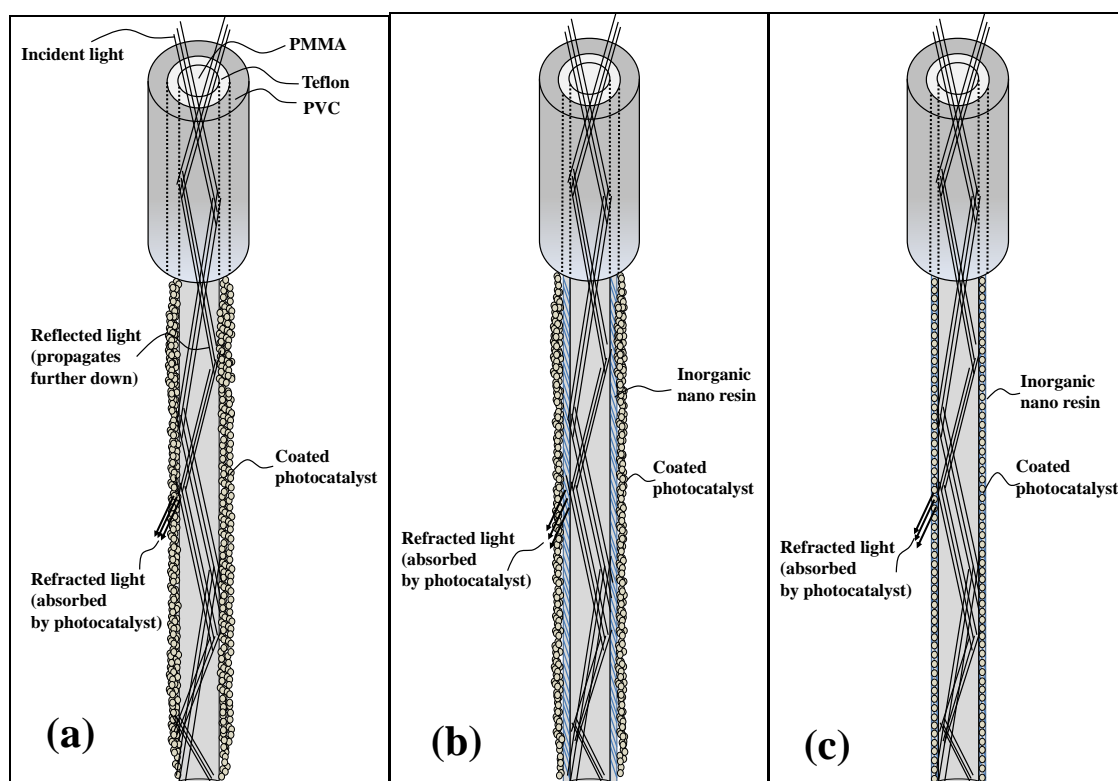
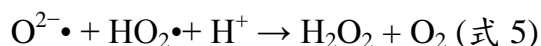
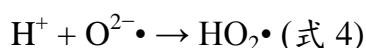
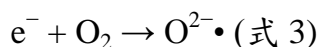
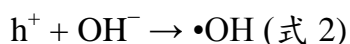


圖 19、以不同覆鍍法之光纖結構圖(a)浸鍍法與噴霧塗佈法、(b)以無機奈米樹脂覆膜液先包覆於光纖外層，再以噴霧塗佈法覆鍍 TiO_2 觸媒、(c)以無機奈米樹脂覆膜液與 TiO_2 觸媒混和後，以浸鍍法方式進行覆鍍

3.7 反應途徑及中間產物

本實驗光催化反應去除 TCE 之反應途徑推估如下列所示(式 1~8)，當觸媒接受可激發之光源，受到激發後，在觸媒表面會產生電子電洞對(式 1)，而電洞會與水中或觸媒表面之 OH^- 反應產生氫氧自由基(式 2)，另外電子會與水中氧氣產生超氧自由基(式 3)，然而水中 H^+ 再與超氧自由基反應生成 $\text{HO}_2\cdot$ (式 4)，而式 5 與式 6 則是持續在觸媒發生反應，然而，反應中 $\cdot\text{OH}$ 與電洞(h^+)具有強氧化能力，將 TCE 氧化後形成副產物(式 7、式 8)。





由於光催化 TCE 所產生的副產物主要為 DCAC，因此，Nishikiori 等學者(2010)特別對於光觸媒 TiO_2 與 DCAC 之反應進行研究，結果發現，當觸媒表面為疏水性質(hydrophobic)時，DCAC 會被轉變成為 dichloroacetic acid (DCAA)，UV 光可以將 DCAA 再繼續降解為光氣、 CO_2 和 CO 。當觸媒表面為親水性質(hydrophilic)時，DCAC 則主要被轉變成為二氯醋酸根陰離子(dichloroacetate anion)，之後則會再被降解為氯仿(chloroform)。學者 Ou and Lo (2007)將主要二氧化鈦光催化三氯乙烯之反應途徑整理如圖 20 表示。

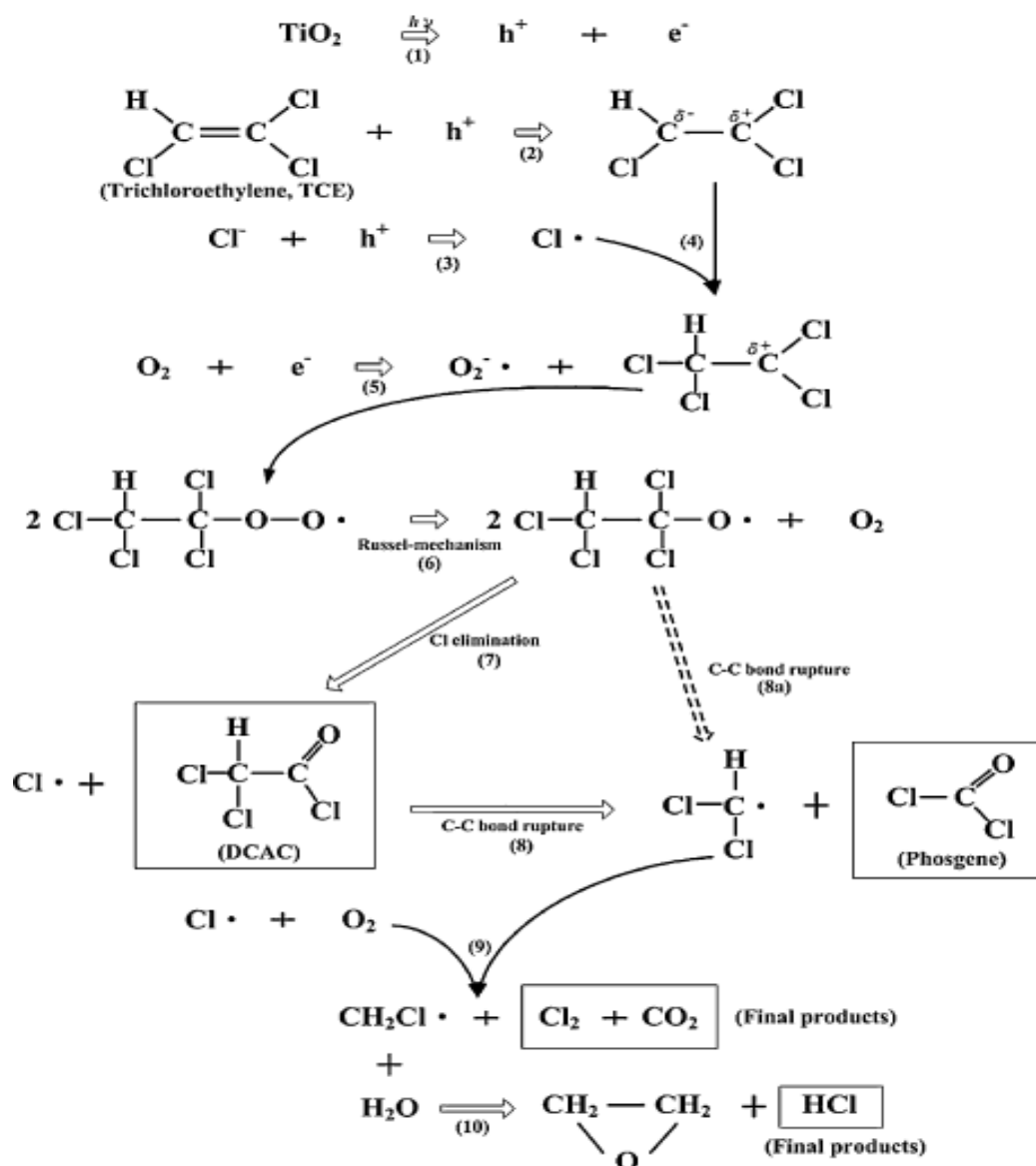


圖 20、TCE 降解反應途徑(Nishikiori et al., 2010)



3.8、工作進度甘特圖

本實驗工作進度如圖 21 所示，從實驗進行至今期末(11 個月)，完成工作以下列幾點表示：

1. 完成現地模場整理與水位調查。
2. 完成系統設計並完成製作，如下列所示：
 - (1) 紫外光 LED 水中光源機
 - (2) 導光用之塑膠光纖
 - (3) 光催化之石英光纖
 - (4) 封篩管設計並完成製作
3. 完成鑿井之施工架設並完成後續試驗。
 - (1) 土壤質地分析
 - (2) 微水試驗
 - (3) 流速流向測定
4. 完成現地處理系統測試和效果分析，評估系統應用及光纖反應半徑及距離。
5. 定期進行各監測井之污染物濃度監測，並分析其中間產物。監測結果將統整後評估後作為續反應牆架設依據。

本實驗以設計之封篩管進行光纖及光源機之套接，並確認預計使用之光源在此模場特殊的含水層深度條件下，光源經塑膠光纖長距離傳輸後，會造成大幅度的衰減，已不足夠供石英光纖進行處理使用，因此本團隊設計一套紫外光 LED 水中光源機作為解決方案，可應用至類似於本現地模場之環境條件，屬於地下水深較其他場址不同，豐枯水期地下水位達到 30-40 m，水中光源機可有效將光源放入地下水層較深之環境，再透過光纖傳導，由光纖內部透光至表面之光觸媒進行激發，進而達到光催化效果，

3.8.1、後續工作說明

本模場試驗計畫第二年度(109 年)預期完成事項敘述如下：

第二年預期完成事項如下：

1. 增設第 2 口處理/監測井，進行雙井系統之處理效能評估。
2. 進行污染現地之光纖光催化反應牆系統之處理和完成處理結果分析。
3. 持續監控污染物濃度變化，在光纖透水性反應牆前後設置監測井並持續偵測濃度。
4. 進行污染改善驗證，評估污染物於本系統之處理效率。
5. 完成本系統之處理效率評估，提出未來本技術應用所需之準備工作及項目，施作時之注意事項，以及操作注意事項。

工作項目	年月	108												109											備註	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
場址調查工作																										
場址先導試驗																										
器材與光源機設備購買與安裝																										
污染物濃度監測																										
整治系統設置及試車																										
現地之光纖光催化反應牆系統之處理																										
處理結果分析																										
污染改善驗證																										
※期中報告撰寫																										
※期末報告撰寫																										
工作進度估計百分比（%累積數）		10	20	35	40	45	50	60	70	80	90	95	100	10	20	35	40	45	50	60	70	80	90	100		
預定查核點	108 年度	1. 完成現地污染場址調查工作。 2. 完成現地場址先導試驗。 3. 進行第 1 口處理/監測井施工設置，並開始進行處理操作。 4. 持續地下水污染物濃度監測，並分析其中間產物。																								
	109 年度	1. 完成第 2 口處理/監測井系統設置。 2. 持續操作現地之光纖光催化反應牆系統。 3. 完成處理結果分析。 4. 持續地下水污染物濃度監測。 5. 完成污染改善驗證。																								

圖 21、工作進度甘特圖



第四章 結果與討論

本試驗處理井(NPUST-EP305-1)於 108 年 06 月 01 日完井，因新開寮特殊地質水文因素，地下水深度遠高於一般，因此處理井深度為 60 m，開篩深度從 30 m 至 60 m。並於歷年資料顯示，此現地模場之地下水位變化相當劇烈，流速較快，而本團隊於 7 月 13 日開始約半個月至一個月間隔進行水位監測，可以發現在本年度 6-9 月連續降雨期間，水位由 35.30 m 上升至最高 15.80 m(日期為 9 月 08 日)，並由 9 月至 10 月期間，下雨頻率降低，使水位回復至近期之 25.85 m(日期為 10 月 23 日)，並與上述計畫初期(108 年 02 月 27 日)水位進行比較，當時水位皆為 35-38 m，該時期為枯水期，而試驗開始階段，已進入梅雨季節(豐水期)，最高根據紀錄可達到 10-15 m 之水位，代表此地下水層變化相當劇烈，相對來說，若在此現地模場進行試驗，污染層之掌握也須密切關注。由初步的水位調查發現，此場址特性較為特殊，地下水水量變化劇烈及流速較快之因素也使調查難度增加，因此本模場相當適合作為探討現地處理技術開發的場地，本團隊執行下列調查與試驗，對光纖光催化系統未來應用於這類困難型的模場進行探討。

4.1、現地模場之水文地質

本團隊與長期調查新開寮模場之裕山顧問公司合作，經彙整調查下，歷年於新開寮地區之調查計畫中(91、92 及 99 年)，總共設置 10 口地下水質監測井，根據其中 7 口設井地質資料(如圖 22)繪製地質剖面分布圖(如圖 23)、地質柵狀圖(如圖 24)及 3D 概念圖(如圖 25)，由圖中可得知地表下 50 公尺地質主要以礫石層為主，場址東南方之礫石層粒徑較大逐漸往西北方向延伸變小，較明顯之黏土層主要出現於場址之西北側(深度約地表下 20 公尺左右)。依據 T00095 地質鑽孔之資料，黏土層厚度約 10 公尺，黏土層厚度往東南方向大幅遞減，於 T00098 鑽孔之黏土層厚度約 30 cm，於 T00093 設井之黏土層厚度僅約 10 cm，黏土層厚度變化極大，依據本團隊所蒐集之林邊溪北岸地質資料研判，本計畫場址區域極可能為林邊溪沖積扇第一及第二含水層之區分點。

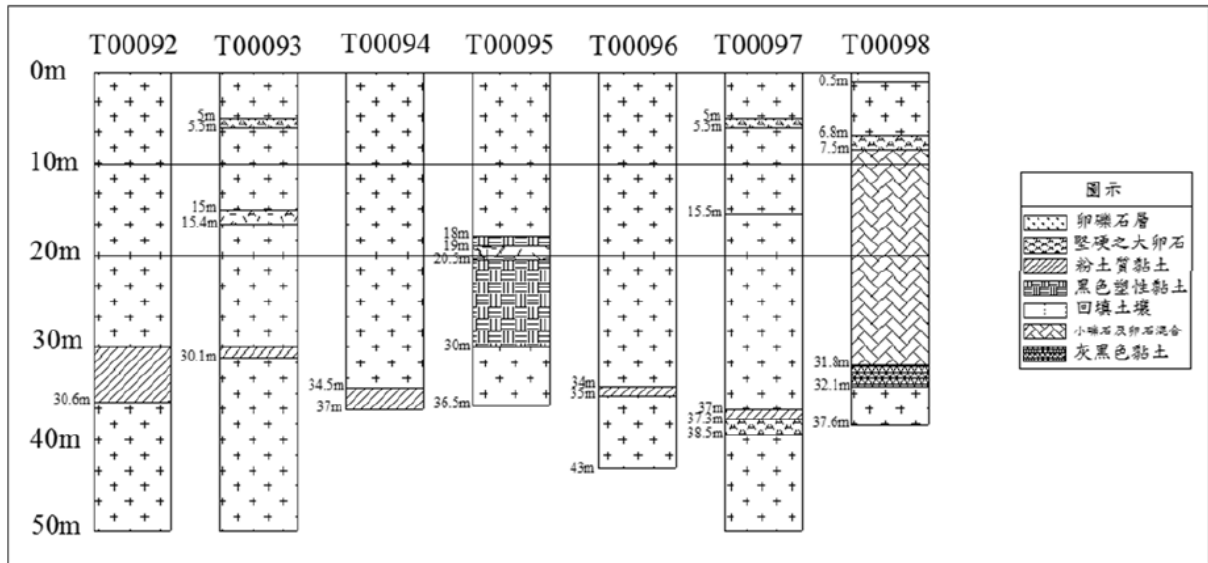


圖22、歷年設置地下水監測井地質調查資料(屏東縣環保局，2018)



註:黃色框線代表計畫場址區域範圍，紅色線代表地質剖面線。

圖23、公告污染場址區域地質剖面線(屏東縣環保局，2018)

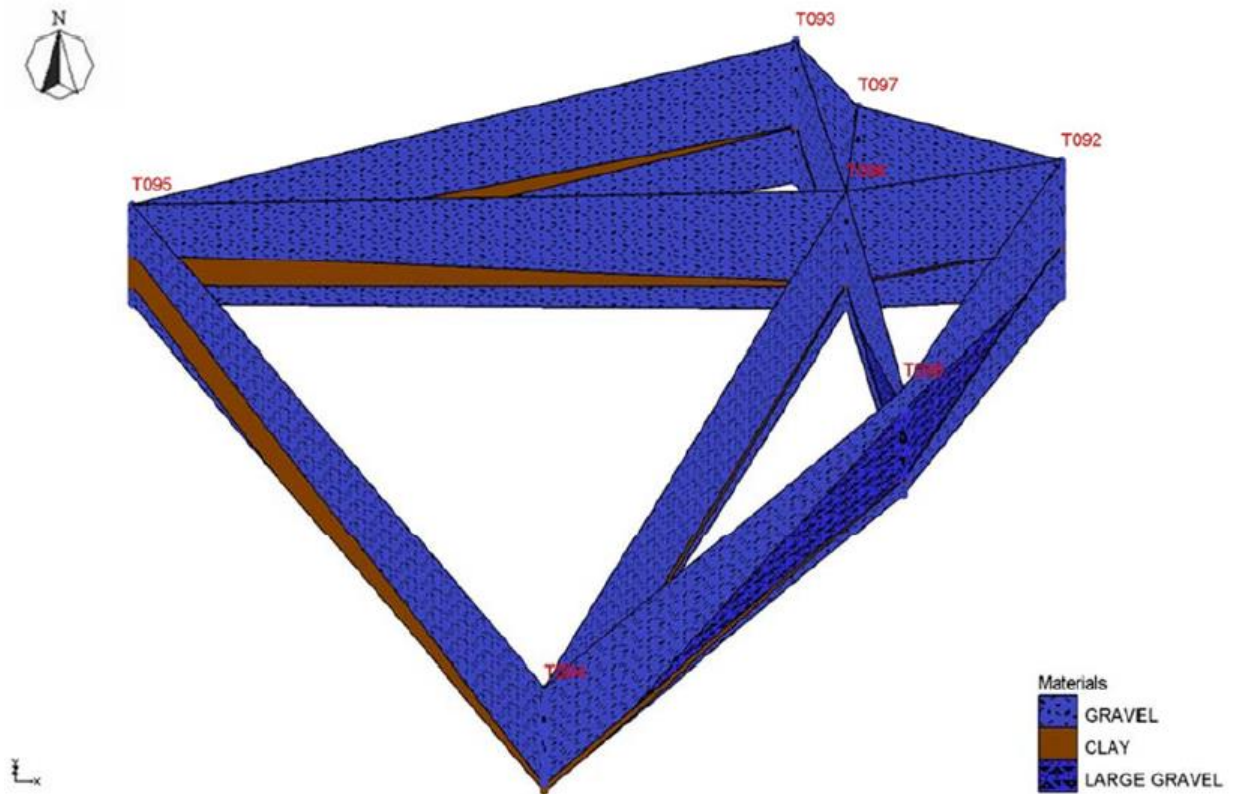


圖24、公告污染場址區域地質剖面圖(屏東縣環保局，2018)

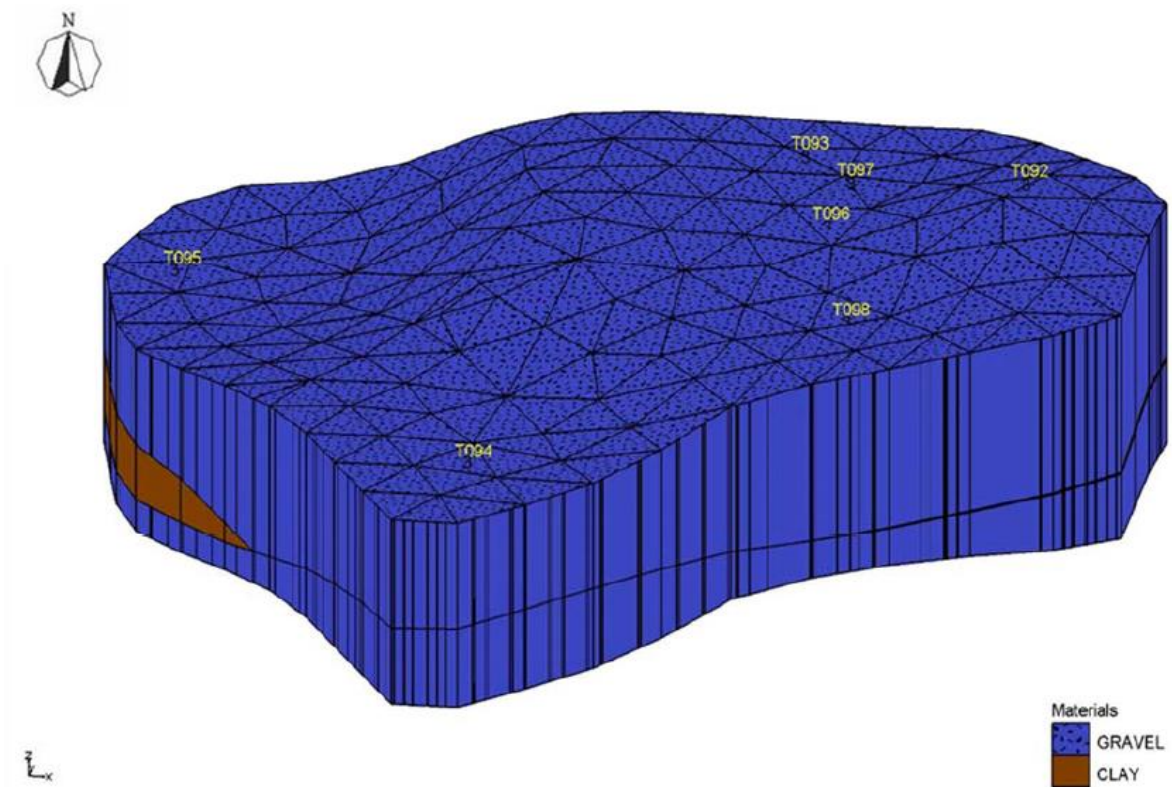
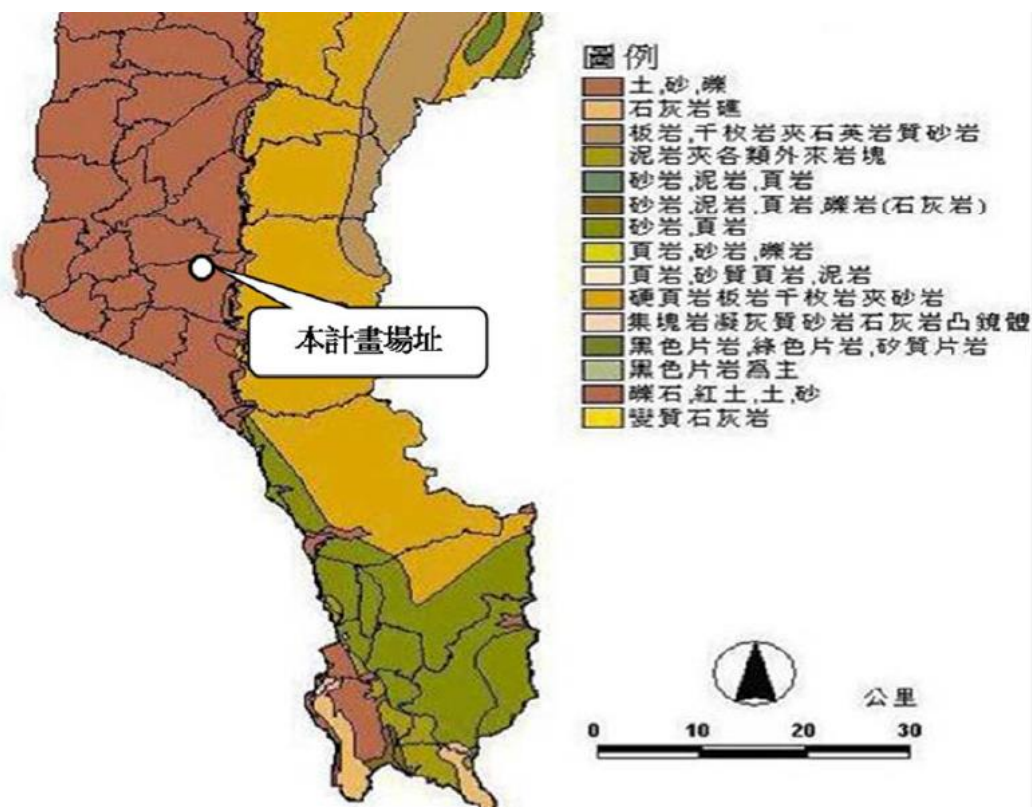


圖25、公告污染場址區域範圍3D地質概念圖(屏東縣環保局，2018)



屏東縣的地質主要包括：硬頁岩板岩千枚岩夾砂岩，板岩、千枚岩石夾英岩質砂岩，黑色片岩、綠色片岩、砂質片岩等岩性(如圖26所示)。本計畫場址區域位於林邊溪右岸並鄰近南岸農場，所蒐集本計畫區域內台糖各農場之水文地質資料可知(圖27)，林邊溪北岸地質由東向西主要由礫石層偶夾黏土層組成，至南岸農場之後(約於新開寮區域)開始於地表下10餘公尺處出現較明顯之灰色黏土層並往西逐漸遞增，開始區分為第一及第二含水層，此地質現象與場址區域地質調查結果相同；而構內農場之灰色粉土質黏土之厚度約60公尺左右，往西逐漸遞減，於三西和農場及東港間逐漸變為砂層與黃泥夾黃色黏土互層。本計畫區域約於地表下30至37公尺左右有一厚度約1公尺且不連續性之黏土層。而新開寮地區第一阻水層深度達地表下約80公尺，主要為卵礫石層所組成，粒徑較大，淘選良好，透水係數為佳至中級(約 1×10^{-5} 至 10^{-4} 公尺/秒)。

關於地下水流場方面，本計畫範圍之枯水期地下水位平均約位於地表下30至50公尺左右，豐水期地下水位約位於地表下20至40公尺左右，豐、枯水期水位變動約10至20公尺。枯水期地下水流向大致為東向西流動，而豐水期地下水流向大致為東北向西南方向流動。



註:本圖由右至左代表萬隆、南岸、建興、構內、三西和農場至東港。

圖26、屏東縣地質分布圖(經濟部中央地質調查所)

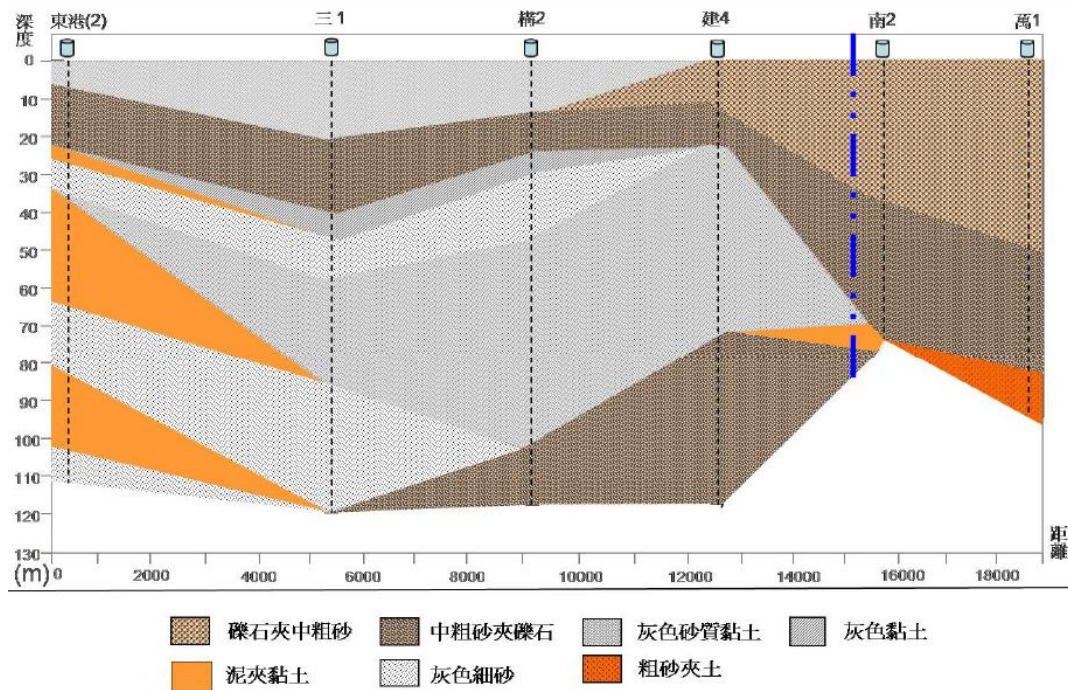


圖27、林邊溪北岸各農場地質剖面圖(屏東縣環保局，2018)

4.2、既有監測井調查

針對本場址既有監測井及新設置監測井進行地下水分層採樣，每半年監測乙次。每次採樣數量包括：篩選既有監測井10口，新設監測井5口(深度須包括：40m、60m及80m)進行VOCs樣品分析(合計75口次)。新開寮場址主要有場置性監測井有13口(T00092~98、T00226~228、T00238~T00240)，區域性監測井有2口(T00023、T00319)，以及本計畫範圍內主要有3口公用水井(包括：萬隆社區、海豐寮社區及玉環新村3口)，其中T00095~98、T00226~228、T00238~T00240計有10口監測井為分層監測井，監測井位置如圖28所示。

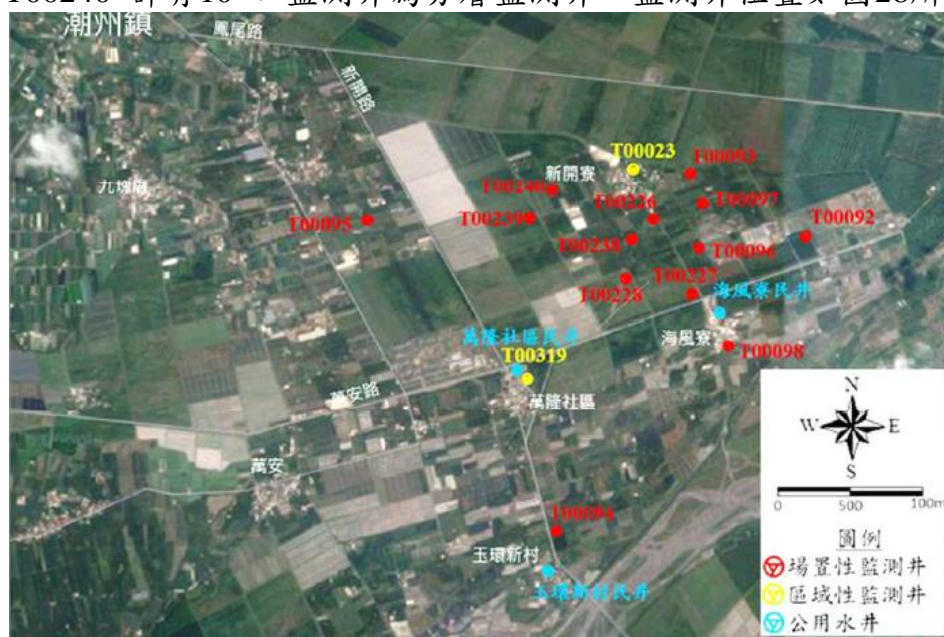


圖28、新開寮場址監測井分佈圖



4.3、模場地下水位及歷年污染情況調查

本計畫期間篩選場址周邊5口監測井進行地下水水位連續量測(圖29)，預計每半年各進行1次，測量結果如圖30所示，在紅點標示區域為本模場預計設置監測/處理井所在位置，本團隊經與當地環保局協調後，進行場址鄰近監測井之地下水位測量，分別為T00227、T00096、T00226，T00093，以及T00238，共五口監測井，於108年02月27日測量結果可以發現，於枯水期季節場址周邊地下水水位範圍在35~40 m區間，此試驗希望透過較長時間連續監測水位變化，並依據連續量測結果繪製區域等水位圖，釐清區域之豐、枯水期地下水流向。

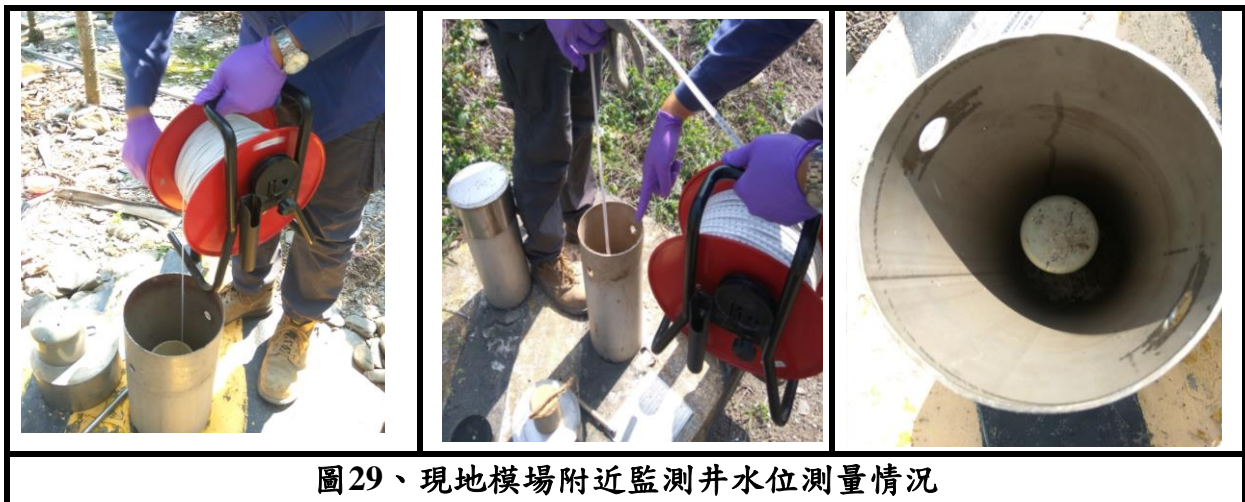


圖29、現地模場附近監測井水位測量情況

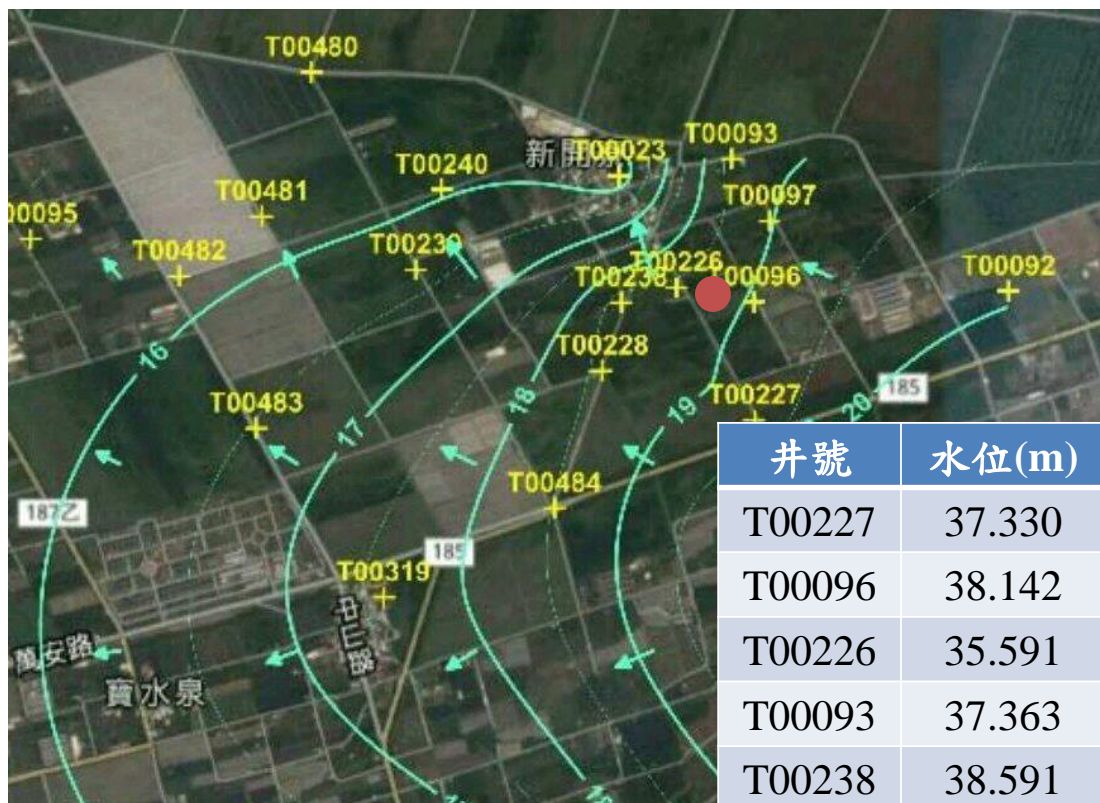


圖30、現地模場附近監測井水位測量示意圖(紅點為模場位置，測量時間108/02/27)



本處理井(NPUST-EP305-1)於108年06月01日完井，並於後續進行相關試驗，於7月13日開始約半個月至一個月間隔進行水位監測，可以發現在本年度6-9月連續降雨期間，水位由35.30 m上升至最高15.80 m(日期為9月08日)，並由9月至10月期間，下雨頻率降低，使水位回復至近期之25.85 m(日期為10月23日)，並與上述計畫初期(108年02月27日)水位進行比較，當時水位皆為35-38 m，該時期為枯水期，而試驗開始階段，已進入梅雨季節(豐水期)，最高根據紀錄可達到10-15 m之水位，代表此地下水層變化相當劇烈，相對來說，若在此現地模場進行試驗，污染層之掌握也須密切關注，上述水位資料皆顯示於表8，另一方面，關於地下水水質基本資料如表9所示。

表8、處理井(NPUST-EP305-1)水位調查結果

日期	水位(m)
6/01	35.30
7/13	24.87
8/11	20.89
9/08	15.80
9/16	17.76
10/8	23.42
10/22	25.72
10/23	25.85

表9、模場地下水之基本特性

項目	數值
溫度(°C)	25-27
pH	7.2-8.3
導電度(μS/cm)	150-630
溶氧(mg/L)	6.5-9.1
氧化還原電位(mV)	140-200

註：統計期間:106-108年

另一方面，本計畫現地模場所設置之監測/處理井鄰近既有監測井T00226-2，經裕山公司歷年調查結果，本團隊經資料收集並加以彙整近三年數據於表10，結果得知，現地地下水污染主要物種為1,1二氯乙烯、四氯乙烯、三氯乙烯，以及1,1,2三氯乙烷，並於豐枯水期皆有測得濃度，並於枯水期期間會超過管制標準，而1,1



二氯乙烯大部分皆超過管制標準(>0.07 mg/L)，最高濃度於105年枯水期為0.190 mg/L。後續本研究將針對污染場址內之現地模場進行井中MIP分析，優先找到污染水層及熱點，並以被動式採樣袋進行收集分析，確認污染情況後，再以本技術進行該熱點之處理試驗，以確保針對污染水層處理，有利於成效之驗證。

在 108 年度，裕山公司針對 T00319 與 T00023 監測井進行上半年與下半年個別的分析，在 T00319 上半年方面，1,1 二氯乙烯、四氯乙烯、三氯乙烯，以及 1,1,2 三氯乙烷，依序測得濃度為 0.0173、ND、ND，0.00470 mg/L，而 T00023 上半年方面，依序測得濃度為 0.00618、0.00134、0.00152，0.00417 mg/L，另外，在 T00319 下半年方面，依序測得濃度為 0.0327、ND、ND，0.00670 mg/L，而 T00023 下半年方面，依序測得濃度為 0.0196、0.00430、0.00343，0.00334 mg/L，由上述監測結果得知，皆無超過第二類地下水監測標準，但污染物中，還是以 1,1 二氯乙烯濃度相對最高，此監測結果將作為本團隊研究此場址之依據資料。

表10、近三年鄰近現地模場監測/處理井地下水含氯有機污染物超過標準一覽表

年度	監測井編號	檢驗項目	豐水期	枯水期	管制標準 (mg/L)	監測標準 (mg/L)
			濃度(mg/L)			
105	T00226-2	1,1 二氯乙烯	<u>0.086</u>	<u>0.190</u>	0.07	0.035
		四氯乙烯	0.0272	0.0379	0.05	0.025
		三氯乙烯	0.0166	0.0283	0.05	0.025
		1,1,2 三氯乙烷	0.0193	0.0337	0.05	0.025
106	T00226-2	1,1 二氯乙烯	<u>0.096</u>	—	0.07	0.035
		四氯乙烯	0.0088	—	0.05	0.025
		三氯乙烯	0.0127	—	0.05	0.025
		1,1,2 三氯乙烷	0.0176	—	0.05	0.025
107	T00226-2	1,1 二氯乙烯	<u>0.115</u>	<u>0.128</u>	0.07	0.035
		四氯乙烯	0.0359	0.0402	0.05	0.025
		三氯乙烯	0.0234	0.0262	0.05	0.025
		1,1,2 三氯乙烷	0.0191	0.0251	0.05	0.025

註：1.超過第二類地下水監測標準者以「**粗體**」表示；超過第二類地下水管制標準者以「**粗體+底線**」表示。



4.4、現地模場之流速流向試驗

本計畫針對新開寮內設置之地下水監測井進行流速流向測定，量測工作已於108年06月01日完成。本次測定監測井內流速及流向測定結果如下表所示，流向示意圖如圖31所示。由表11所示，管頂下水位深度為35.3 m，將流速流向儀之感測器放置於井內之篩管位置處，並將感測器電纜固定，本團隊測量流速流向之感測器放置深度為45 m，測得流速為0.0223 cm/min，流向為217.75度，由先前裕山公司在新開寮場址進行整體流場之評估報告中提到，枯水期地下水流向大致為東向西流動，而豐水期地下水流向大致為東北向西南方向流動。故由此結果可以看出，整體流場往下游之潮州方向前進。

表 11、地下水流速流向測定結果

監測井名稱	管頂下水位深度(m)	SENSOR 放置深度(m)	流速(cm/min)	流向(度)
NPUST-EP305-1	35.3	45	0.0223	217.75



圖31、監測井內流向測定示意圖(紅點為模場位置，測量時間108/06/01)



4.5、薄膜介面探測作業(MIP)試驗

本計畫利用 MIP 進行井中地下水揮發性有機污染物探測，MIP 探測器主體為直徑約 3.8 公分、長 30 公分之金屬體，其上有金屬與高分子聚合物所組成之半透性薄膜，藉由加熱薄膜與地下水中之揮發性有機物接觸，激化後進入薄膜內部，由偵測器內部氮氣攜帶至地面上移動式實驗車內，並由鹵素偵測器(Halogen Specific Detecto,XSD)進行分析，以瞭解地下水污染情形。本計畫配合現地地表裝設之懸掛系統裝置，將 MIP 探測器置入井中，MIP 由地面控制器使薄膜加溫至 100~121℃，驅使地下水中有機氣體被激化並滲透進入 MIP 探測器表面之半透性薄膜，藉由 MIP 內部之載流氣體(通常為氮氣)將有機氣體傳送至 XSD 分析，每 1.5 公分一組 XSD 之偵測分析數據。於置入過程開始時，確認訊號線與 XSD 之聯結，並開啟氮氣(流量通常為 45 至 65 mL/min)，將定位器歸零(即從地面開始為零)，並開始置入動作。置入深度由定位器持續紀錄，同時地下水中之揮發性有機物持續透過薄膜進入加溫室並由氮氣傳送至 XSD，樣品由 MIP 薄膜擴散進入樣品室到傳輸至 XSD 之延遲時間通常在 30~45 秒間，惟亦取決於深度與氮氣之流量。裕山公司於 106 年 10 月 5~15 日調查新開寮區域地下水污染層，調查針對 T00239(本計畫處理井 NPUST-EP305-1 之下游處)進行 MIP 井測調查，其探測深度從地表下至 55 m，探測結果顯示，其 XSD 之電壓值較高(約 64,000 至 69,000 V 間)反應位於 30 至 40 m 間，並且由上而下有依序遞減情形。

本團隊於 108 年 07 月 13 日與 108 年 10 月 23 日進行本試驗處理井之 MIP 試驗，本研究利用此儀器找出實際受到污染的水層位置，並針對污染熱點進行有效光催化處理。MIP 組裝及現場作業如圖 32。兩次測量時水位相近，分別是 24.87 m 與 25.85 m，因此兩次 MIP 測量水位大約從 25 m 至 60 m 範圍進行測量，其測量結果如圖 33 所示，在 07 月 13 日所測結果(圖 33 左)，可以發現污染層大約分佈在 25-34 m 區間，在繼續往下測量皆無訊號值產生，代表當時污染物分佈皆在淺層位置，而開篩深處為 30-60 m，這也代表污染物會隨著水位的變化，向上進行擴散。另一方面，於 10 月 23 日測量結果得知(圖 33 右)，污染熱點大概分佈在 29-36 m 以及 40-48 m 這兩段地下水層，而其中又以 40-48 m 的污染訊號較為強烈，此結果可以發現，污染層已經往中間層的位置移動，雖然在淺層位置還有發現些微訊號，但較不強烈，此結果可以推估，在此段地下水層經由較劇烈的水位變化(豐枯水期轉換)的情況下，可能會造成污染物的移動，再加上新開寮地下水層較為深厚，可以達 80 m 深，豐枯水期間的水位變化非常劇烈，以上原因也是此場址較為特殊以及較困難抓取到污染熱點的主要原因。



圖32、MIP組裝及現場作業

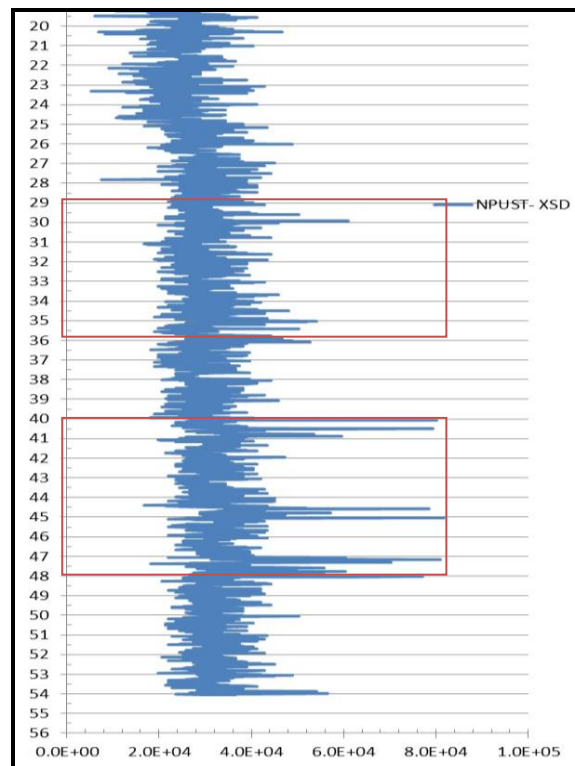
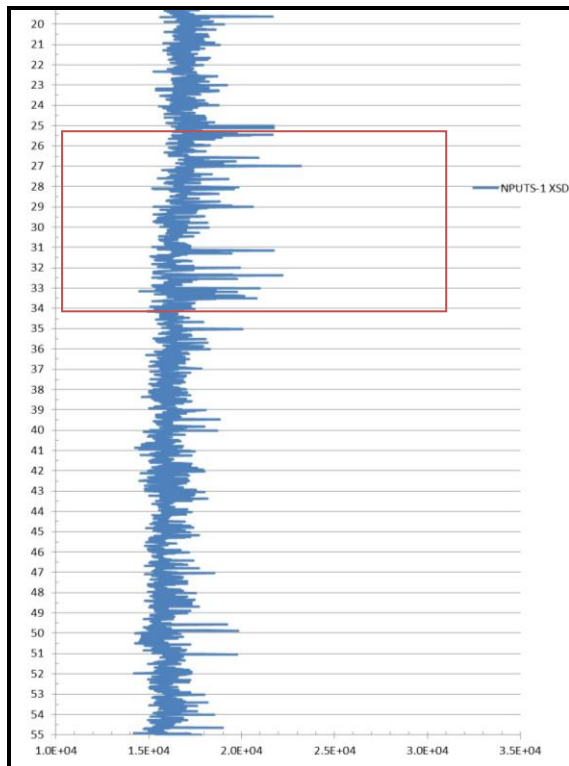


圖 33、MIP 分析結果，測量時間 108/07/13(左)與 108/10/23(右)



4.6、應用光纖光催化於現地試驗結果

本試驗之光纖光催化技術關鍵重點在於光源以及光纖設計與設置方式，本團隊測試後發現，塑膠光纖經長傳輸後會損耗嚴重(尤其以模場地下水層 30-80 m 較深的條件，與一般場址不同)，導致光強度不足以激發後續光催化用之石英光纖，因此本團隊設計一款水中光源機，可與封篩管進行套接，一同進入污染地下水層，並在封篩管的上方進行照射，將光源近距離導入處理段的光纖當中。因此，本團隊設計 LED 水中光源機(395 nm)，功率為 50W，其水中光源機可達到防水效果，並且可將光源放至最接近污染層的地方，並透過光纖傳導，傳輸至處理段，其設計概念為達到光催化在水中應用的可行性，達到降低光催化在水中因光遮蔽的難題而無法應用的可能。本光纖光催化系統應用於處理井之整體示意圖如圖 34 所示，將儀器懸吊於三腳架上，由上而下分別為水中光源機，傳導光源之塑膠光纖，封篩管上段，再來是處理層，其中包含塑膠光纖串接之覆膜石英光纖，試驗期間為確認處理效率驗證，於五支覆膜石英光纖中間，放置一口被動式採樣袋，試驗時間一組為 14 天，而處理層的下方為封篩管下段，其上與下段皆有氣管串接，使處理層之水流不會受到外在水流動而稀釋(封篩管設計介紹請參閱 3.4.3 節)，以上為整組光纖光催化系統結構，實體圖組裝如圖 35 所示，而整組系統放置污染水層約 30-35 m 處，陸地上只需串接氣管供應氣體，以及連接水中光源機之電源。另一方面，依據本研究之 107 年度成果，進行分層鋪設光纖的方式，塑膠光纖於水中光源機延伸出至處理層，將以不同的長度進行延伸，以達到後端發光源之石英光纖處於不同深度之處理位置。塑膠光纖長度分別為 78、88、98、108、118 cm，直徑為 6 mm，共五段，此塑膠光纖皆將外層以 PVC 進行包覆，只有頭尾進行導光，將光源傳導至處理段之石英光纖，石英光纖長度皆固定 30 cm(直徑 6 mm)，各段石英光纖與塑膠光纖之連接處，皆包覆 10 cm PVC 以確保光纖有效串接，後端之 20 cm 作為發光段以及覆膜光觸媒之位置，每次噴塗光觸媒覆膜前皆需進行光強度測試，經每次測試結果(石英光纖發光測試如圖 36 與 37 所示)，石英光纖於發光段(20 cm)可從側邊發出 $5-10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 之光強度，而實際系統施工圖如圖 38 與 39 所示。

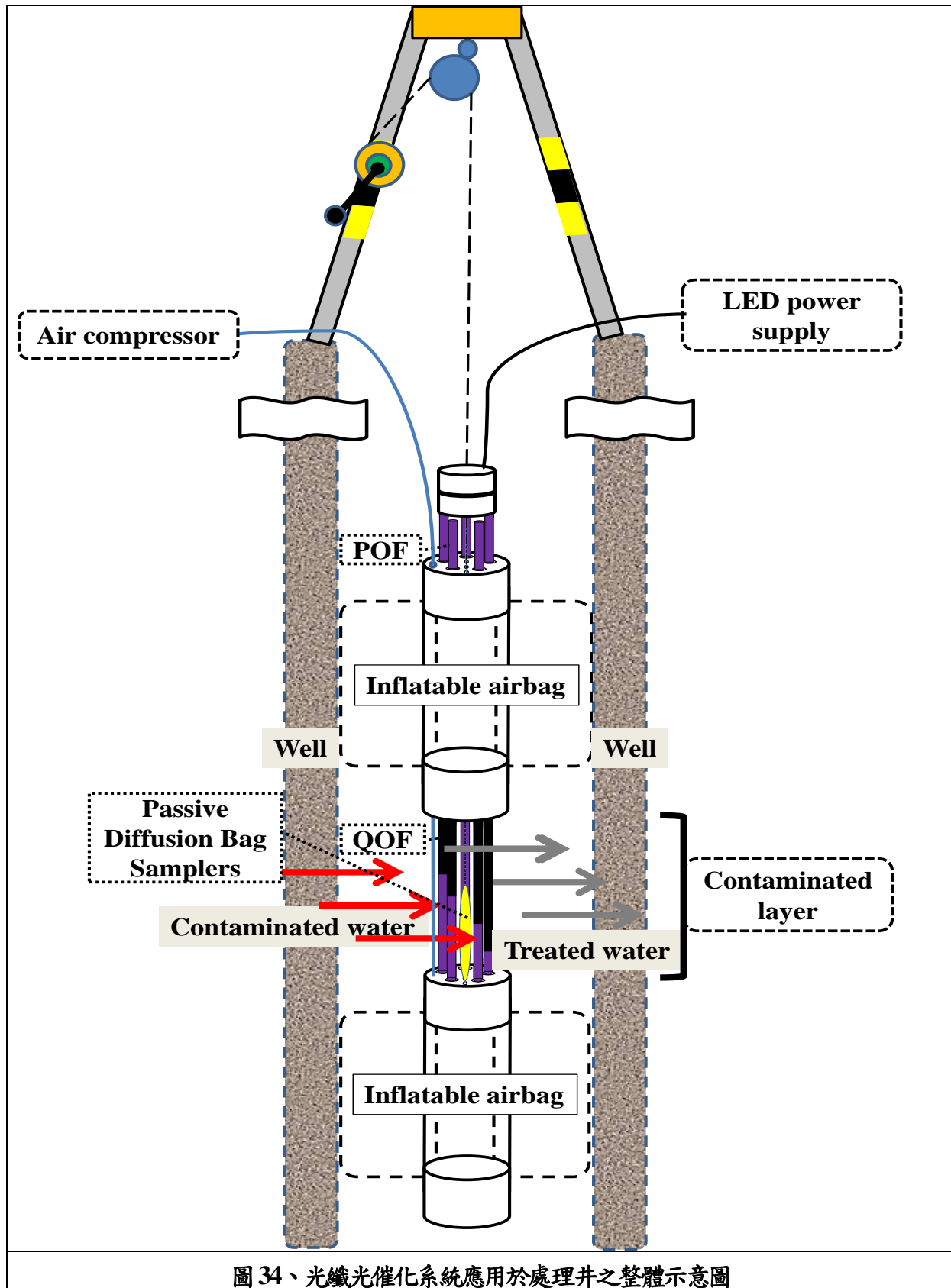


圖 34、光纖光催化系統應用於處理井之整體示意圖

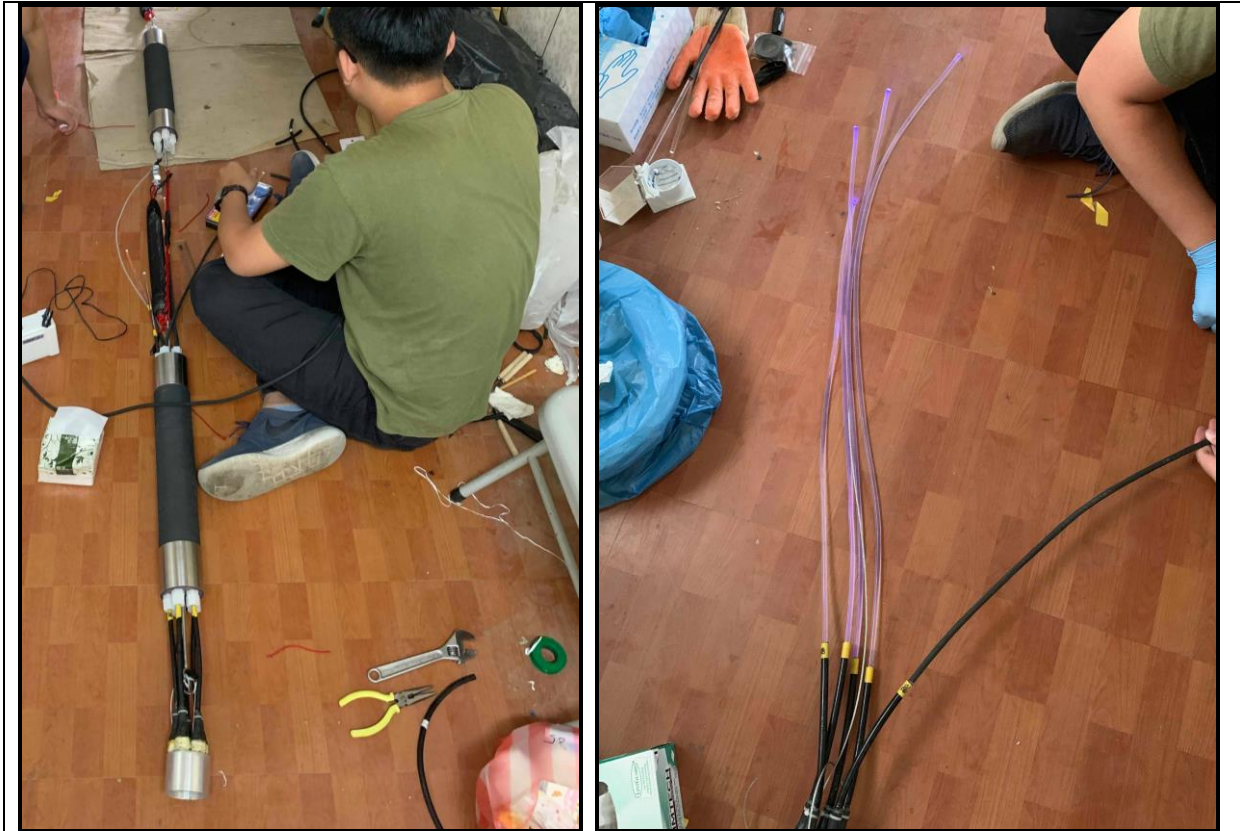


圖 35、光纖光催化系統整體組裝實體圖

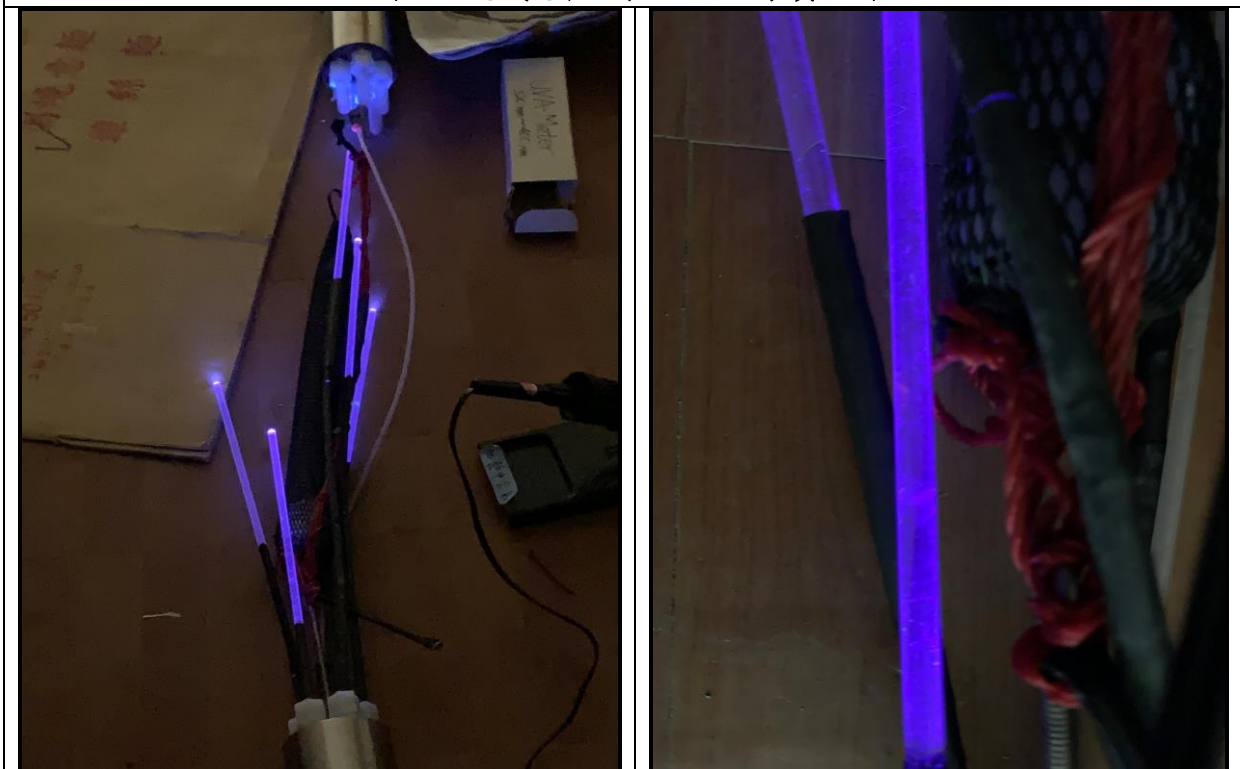


圖 36、光纖光催化處理段實體圖

圖 37、覆膜石英光纖發光實體圖



圖 38、光纖光催化系統放置處理井施工圖



圖 39、系統現場施工圖



4.6.1、應用光纖光催化於現地對於受污染之地下水中含氯有機物之影響

本試驗探討光纖光催化系統應用於現地之可行性，針對受污染之地下水中含氯有機物進行處理，並以不同光觸媒種類進行探討。本團隊在進行系統試驗前，首先在 108 年 07 月 13 日進行 MIP 試驗，試驗結果得知，污染層範圍分佈在井口下 25-34 m 區間(當時水位於 25 m 處)，而由裕山公司以往針對新開寮地區之污染層調查結果也顯示，污染層大致分佈於淺水位。因此，本團隊為確認污染層之分佈，於試驗前執行兩次空白試驗，在 8 月初(以下簡稱 A 空白)及 8 月中(以下簡稱 B 空白)分別安排放置被動式採樣袋，並依照當時水位 20 m(A 空白)及 15 m(B 空白)進行放置三口不同深度的採樣袋，分別為 21、23，以及 25 m，另外一組空白試驗則放置於 18、20，以及 22 m，經分析結果得知，A 空白在 8 月 22 日進行分析，分析結果如表 12 所示，1,1,2-三氯乙烷、1,1-二氯乙烯、四氯乙烯，以及三氯乙烯於 21 m 深度依序測得 0.00533、0.0302、0.00570，以及 0.00593 mg/L，而 23 m 依序為 0.00600、0.0343、0.00640，以及 0.00635 mg/L，在深度 25 m 則依序測得 0.00608、0.0284、0.00733，以及 0.00628 mg/L。B 空白在 9 月 05 日進行分析，在三種深度條件下，只有 1,1-二氯乙烯在 18、20、22 m 依序測得 0.00099、0.0010、0.00102，其他污染物皆為 ND。由上述試驗結果可以得知，本團隊雖以淺水位進行放置被動式採樣袋，原先預估皆會測得污染物，但於 B 試驗結果得知，當時連日大雨因素，導致水位上升至 15 m，劇烈雨勢進而帶動流速以及流量的變化，因此可以證明，雖由第一次 MIP 結果與先前調查資料可以得知淺水位之污染分佈，但當現地水位變化較劇烈時，將會使污染物分佈位置改變。而本團隊後續利用光纖光催化系統，在不同光觸媒(TiO_2 與 N-TiO_2)條件下進行比較，依序在 10 月 8 日(以下簡稱試驗 A)與 10 月 22 日(以下簡稱試驗 B)進行送樣分析，當時試驗 A 水位為 23.42 m，試驗 B 為 25.85 m，當時試驗 A 進行時，現地模場已結束長期大雨，因此水位有上升。另一方面，因處理井開篩處為 30-60 m，因此兩次試驗處理段固定於 30 m，使試驗處理段之地下水為流動狀態，試驗結果顯示，在試驗 A(TiO_2)的條件下，只有 1,1-二氯乙烯測得 0.00088 mg/L，其他污染物皆為 ND，而試驗 B(N-TiO_2)的條件下，所有污染物皆測得 ND。本團隊於 10 月 23 日進行 MIP 試驗結果得知(結果請參閱 4.5 節)，污染熱點大概分佈在 29-36 m 以及 40-48 m 這兩段地下水層，而其中又以 40-48 m 的污染訊號較為強烈，此結果可以發現，污染層已經往中間層(40-48 m)的位置移動，雖然在淺層(29-36 m)位置還有發現污染訊號，但與中間層相比較不強烈，此結果可以推估，在此段地下水層經由較劇烈的水位變化(豐枯水期轉換)的情況下，可能會造成污染層的移動。而本試驗 A 與 B 結果與空白 A 之結果進行比較(因空白 B 採樣期間，連日降雨，導致污染濃度稀釋)，由試驗結果可以發現，光纖光催化系統放置於污染層當



中進行處理，在兩次試驗結果發現，皆可有效去除地下水中污染物，在試驗 A 方面，1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯，以及三氯乙烯皆可達到 100% 去除率，而 1,1-二氯乙烯可達到 98% 去除效率，在試驗 B 方面，四種污染物皆達到 100% 去除效率。

另一方面，在本模場公告污染濃度由高至低依序為 1,1 二氯乙烯：0.190 mg/L，四氯乙烯：0.0469 mg/L，三氯乙烯：0.0331 mg/L，1,1,2-三氯乙烷：0.047 mg/L，可以發現，其污染層濃度於豐枯水期變化相當劇烈，由試驗結果兩次可以得知，皆可將污染有效去除，但未來也須持續進行試驗，以進行更有效，更長時間的資料收集，以確立本光纖光催化系統之驗證成效。

表 12、處理井地下水中含氯有機物測定結果

		檢驗項目			
MDL		0.00048	0.00047	0.00048	0.00044
分析日期	採樣深度(m)	1,1,2-三氯乙烷	1,1-二氯乙烯	四氯乙烯	三氯乙烯
108/08/22	21	0.00533	0.0302	0.00570	0.00593
	23	0.00600	0.0343	0.00640	0.00635
	25	0.00608	0.0284	0.00733	0.00628
108/09/05	18	ND	<0.00100(0.00099)	ND	ND
	20	ND	0.001	ND	ND
	22	ND	0.00102	ND	ND
108/10/08	30	ND	<0.00100(0.00088)	ND	ND
108/10/22	30	ND	ND	ND	ND

註：單位：mg/L

4.6.2、應用光纖光催化於現地對於受污染之地下水中 TOC 及 Cl⁻之影響

本模場試驗為了解並驗證光纖光催化系統對於地下水污染改善成效，因此透過總有機碳(TOC)與氯離子(Cl⁻)生成進行探討。試驗以最佳覆膜條件(無機樹脂 25:75、分層覆鍍、20 mL PTFE/L、0.5 wt% TiO₂ 或 N-TiO₂)進行比較，實驗結果如表 13 所示。實驗以 6 mm 直徑之石英光纖進行覆膜後，進入污染層中進行光催化，光纖光催化系統操作時間為 14 天，取樣後進行後續分析(分析方法詳閱 3.2 節)，實驗結果顯示，於 108 年 08 月 22 日與 108 年 09 月 05 日執行之空白試驗，TOC 方面，測得濃度依序為 18.36 與 20.62 mg/L，而氯離子(Cl⁻)皆為 ND。另外，本研究進一步以商業化之 P25 TiO₂ 作為覆膜光觸媒，測得 TOC 濃度降至 10.11 mg/L，與空白試驗相比，於地下水中 TOC 去除效率達到 47.13%，而氯離子測得濃度為 0.89 mg/L。另一方面，以實驗室自製之 N-TiO₂ 光觸媒進行試驗，測得 TOC 濃度為 10.93 mg/L，與空白試驗相比之去除效率達 42.92%，與 TiO₂ 相比較低，



而氯離子測得 0.99 mg/L。由上述結果可以得知，試驗模場之受污染地下水之總有機碳濃度，確實隨著系統進行而達到去除，TiO₂ 與 N-TiO₂ 分別達到 47.13 與 42.92% 去除效率，其中以 TiO₂ 較佳，而 N-TiO₂ 觸媒在 107 年度模場試驗報告結果可以得知，經氯改質後之光觸媒(N-TiO₂)確實可有效受到可見光之激發，這部份在可見光應用於現地之可行性研究，將繼續作為探討對象。在氯離子方面，其他學者研究指出，含氯有機物受到光催化之處理，氯離子會隨著光照時間的增加而提高，這也表示確實有受到光催化之降解(Alexander et al., 2008; Choo et al., 2008)，研究結果顯示，氯離子在光纖光催化系統處理過後，確實有生成分別為 0.89 與 0.99 mg/L，這代表此系統於地下水污染層確實進行光催化降解作用。

表 13、處理井 TOC 及 Cl⁻測定結果

		檢驗項目	
試驗種類	分析日期	TOC	Cl ⁻
空白試驗	108/08/22	18.36	ND
	108/09/05	20.62	ND
光纖光催化(TiO ₂)	108/10/08	10.11	0.89
光纖光催化(N-TiO ₂)	108/10/22	10.93	0.99

註單位:mg/L

第五章 結論與建議

本研究試驗場址位於所在地之屏東新開寮，在先導試驗工作方面，調查地理及地形、氣候、地質與土壤、地表水系，以及模場所在地之新開寮水文地質進行調查，並針對公告污染場址之既有監測井進行資料蒐集，且進一步測量本計畫所設之監測/處理井附近之地下水水位(本試驗處理井(NPUST-EP305-1)於 108 年 06 月 01 日完井)，以及鄰近之監測井近三年地下水污染情況。關於地下水流場方面，本計畫範圍之枯水期地下水位平均約位於地表下 30 至 50 公尺左右，豐水期地下水位約位於地表下 20 至 40 公尺左右(本年度 6-9 月期間長時間連續降雨，水位高達 15 m)，豐、枯水期水位變動約 10 至 20 公尺，本團隊於 7 月 13 日開始約半個月至一個月間隔進行水位監測，可以發現在本年度 6-9 月連續降雨期間，水位由 35.30 m 上升至最高 15.80 m(日期為 9 月 08 日)，並由 9 月至 10 月期間，下雨頻率降低，使水位回復至近期之 25.85 m(日期為 10 月 23 日)，並與上述計畫初期(108 年 02 月 27 日)水位進行比較，當時水位皆為 35-38 m，該時期為枯水期，而試驗開始階段，已進入梅雨季節(豐水期)，最高根據紀錄可達到 10-15 m 之水位，代



表此地下水層變化相當劇烈，相對來說，若在此現地模場進行試驗，污染層之掌握也須密切關注。由先前調查資料顯示，枯水期地下水流向大致為東向西流動，而豐水期地下水流向大致為東北向西南方向流動。另一方面，本計畫現地模場所設置之監測/處理井鄰近既有監測井 T00226-2，經裕山公司歷年調查結果，本團隊經資料收集並加以彙整近三年數據，結果得知，現地地下水污染主要物種為 1,1 二氯乙烯、四氯乙烯、三氯乙烯，以及 1,1,2 三氯乙烷，並於豐枯水期皆有測得濃度，且豐枯水期皆會超過管制標準，而 1,1 二氯乙烯大部分皆超過管制標準 ($>0.07 \text{ mg/L}$)，最高濃度於 105 年枯水期為 0.190 mg/L 。

在現地試驗方面，本研究以模場之流速流向進行試驗調查，並針對污染場址內之現地模場進行井中 MIP 分析，優先找到污染水層及熱點，最後再以被動式採樣袋進行井中污染物濃度空白分析，得到背景資料確認後，再以光纖光催化系統應用至現地試驗，進行不同光觸媒種類對於現地受污染之地下水含氯有機物之探討，試驗最後再進行總有機碳與氯離子濃度之影響調查。實驗結果得知，流速流向試驗方面，測得流速為 0.0223 cm/min ，流向為 217.75° ，由先前裕山公司在新開寮場址進行整體流場之評估報告中提到，枯水期地下水流向大致為東向西流動，而豐水期地下水流向大致為東北向西南方向流動。故由此結果可以看出，整體流場往下游之潮州方向前進。另外，在兩次 MIP 試驗結果得知，在 07 月 13 日所測結果，可以發現污染層大約分佈在 25-34 m 區間，在繼續往下測量皆無訊號值產生，代表當時污染物分佈皆在淺層位置，而開篩深處為 30-60 m，這也代表污染物會隨著水位的變化，向上進行擴散。另一方面，於 10 月 23 日測量結果得知，污染熱點大概分佈在 29-36 m 以及 40-48 m 這兩段地下水層，而其中又以 40-48 m 的污染訊號較為強烈，此結果可以發現，污染層已經往中間層的位置移動，雖然在淺層位置還有發現些微訊號，但較不強烈。在處理井之光纖光催化系統試驗方面，試驗結果可以發現，光纖光催化系統放置於污染層當中進行處理，在兩次試驗結果發現，皆可有效去除地下水中污染物，在試驗 A 方面，1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯，以及三氯乙烯皆可達到 100% 去除率，而 1,1-二氯乙烯可達到 98% 去除效率，在試驗 B 方面，四種污染物皆達到 100% 去除效率。在總有機碳去除效率方面，試驗模場之受污染地下水之總有機碳濃度，確實隨著系統進行而達到去除， TiO_2 與 N-TiO_2 分別達到 47.13 與 42.92% 去除效率。另一方面，氯離子在光纖光催化系統處理過後，確實有生成分別為 0.89 與 0.99 mg/L ，這代表此系統於地下水污染層確實進行光催化降解作用。在檢討方面，本團隊因試驗場址之困難性較高，主因為地下水層厚，地下水流速快等因素，造成在濃度驗證上具困難性，故在第二年度將進行一系列 MIP 與採樣袋相關性驗證，探討出在豐枯水季不同之污染層之移動，以確實掌握污染層之去除效率之驗證。



參考文獻

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (1997) Public Health Statement for Trichloroethylene, <http://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=171&tid=30>.
- Alcantara-Garduno, M.E., Okuda, T., Nishijima, W. and Okada, M. (2008) Ozonation of trichloroethylene in acetic acid solution with soluble and solid humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 160(2-3), 662-667.
- Arconada, N., Duran, A., Suarez, S., Portela, R., Coronado, J.M., Sanchez, B. and Castro, Y. (2009) Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel. *Applied Catalysis B-Environmental* 86(1-2), 1-7.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N. and Hamzavi, R. (2006) Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. acid yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 133, pp. 226-232.
- Beltran, F.J., Gonzalez, M., Rivas, J. and Acedo, B. (1999) Aqueous degradation of VOCs in the ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation processes. 2. Kinetic modeling. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 34(3), 673-693.
- Bove, F., Shim, Y. and Zeitz, P. (2002) Drinking water contaminants and adverse pregnancy outcomes: A review. *Environmental Health Perspectives* 110, 61-74.
- Caliman, F. A., Robu, B. M., Smaranda, C., Pavel, V. L. and Gavrilescu, M. (2011). Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy* 13(2): 241-268.
- Choi, H., Lim, H.N., Kim, J., Hwang, T.M. and Kang, J.W. (2002) Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *Journal of Contaminant Hydrology* 57(1-2), 81-98.
- Chen, K.-C., Y.-H. Wang and Y.-C. Lu, (2011) Treatment of polluted water for reclamation using photocatalysis and constructed wetlands. *Catalysis Today*, Vol. 175, No. 1, pp. 276-282.
- Chen, H., Lin, Q., Xu, Q., Yang, Y., Shao, Z., Wang, Y., (2014) Plasma activation and atomic layer deposition of TiO₂ on polypropylene membranes for improved performances of lithium-ion batteries. *Journal of Membrane Science* 458, 217-224.
- Doherty, R.E. (2000a) A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 1 - Historical background; Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene. *Environmental Forensics* 1(2), 69-81.
- Doherty, R.E. (2000b) A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 2 - Trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. *Environmental Forensics* 1(2), 83-93.



- Dongliang, H., Xiangju, M., Yanchun, T., Lin, Z., Fengshou, X., (2009) Synthesis of carbon-doped TiO₂ using porous resin and its excellent photocatalytic properties. Chinese journal of catalysis 30(2), 83-85.
- Elovitz, M.S. and von Gunten, U. (1999) Hydroxyl radical ozone ratios during ozonation processes. I-The R-ct concept. Ozone-Science & Engineering 21(3), 239-260.
- Euvananont, C., Junin, C., Inpor, K., Limthongkul, P. and Thanachayanont, C. (2008) TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. Ceramics International 34(4), 1067-1071.
- Farooq, M., Raja, I.A. and Pervez, A. (2009) Photocatalytic degradation of TCE in water using TiO₂ catalyst. Solar Energy 83(9), 1527-1533.
- Fujita, H., Izumi, J., Sagehashi, M., Fujii, T. and Sakoda, A. (2004) Decomposition of trichloroethene on ozone-adsorbed high silica zeolites. Water Research 38(1), 166-172.
- Goi, A. and Trapido, M. (2004) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The fenton reagent versus ozonation. Environmental Technology 25(2), 155-164.
- Goldberg, S. J., Lebowitz, M. D. and Graver, E. J. (1990) An association of human congenitalcardiac malformations and drinking water contaminants. J Am CollCardiol16:155–64.
- Haapea, P. and Tuhkanen, T. (2006) Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. Journal of Hazardous Materials 136(2), 244-250.
- Hasan, M.M., Haseeb, A.S.M.A., Saidur, R., Masjuki, H.H. and Hamdi, M. (2010) Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO₂ thin films. Optical Materials, 32(6), 690-695.
- HHS (U.S. Department of Health and Human Services) (1997) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Trichloroethylene. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997.
- Huang, Q.-L., Huang, Y., Xiao, C.-F., You, Y.-W., Zhang, C.-X. (2017) Electrospun ultrafine fibrous PTFE-supported ZnO porous membrane with self-cleaning function for vacuum membrane distillation, Journal of Membrane Science, 534, 73-82.
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (2014) Trichloroethylene. Volume 106. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol106/mono106-001.pdf>
- Ikhlaiq, A., Brown, D. R. and Kasprzyk-Hordern, B. (2012) Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: Formation of hydroxyl radicals. Applied Catalysis B: Environmental, 123–124(0), 94-106.



- Javorska, H., Tlustos, P., Komarek, M., Lestan, D., Kaliszova, R. and Szakova, J. (2009) Effect of ozonation on polychlorinated biphenyl degradation and on soil physico-chemical properties. *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3), 1202-1207.
- Johnson, P.D., Dawson, B.V. and Goldberg, S.J. (1998) Cardiac teratogenicity of trichloroethylene metabolites. *Journal of the American College of Cardiology* 32(2), 540-545.
- Joo, H., Jeong, H., Jeon, M. and Moon I., (2003) The use of plastic optical fibers in photocatalysis of trichloroethylene. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 79, 93-101.
- Jinyu, C. and Lei, Z., (2012) Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Side-glowing Optical Fiber Delivering Visible Light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(5), 895-899.
- Joo, J.C., Ahn, C.H., Jang, D.G., Yoon, Y.H., Kim, J.K., Campos, L. and Ahn, H. (2013) Photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous phase using nano-ZnO/Laponite composites. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 2, 569-574.
- Jung, J., Yoon, J.H., Chung, H.H. and Lee, M.J. (2003) Comparative study of H_2O_2 and O_3 effects on radiation treatment of TCE and PCE. *Chemosphere* 51(9), 881-885.
- Kim, S.J., Park, S.D., Jeong, Y.H., (1999) Homogeneous precipitation of TiO_2 ultrafine powders from aqueous $TiOCl_2$ solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 927.
- Kim, J. and Choi, H. (2002) Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH-contaminated unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology*. 55(3-4), 261-285.
- Kong, S.H., Kwon, C.I. and Kim, M.H. (2003) Ozone kinetics and diesel decomposition by ozonation in groundwater. *Korean Journal of Chemical Engineering* 20(2), 293-299.
- Krishnakumar, B. and Swaminathan, M. (2011) Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81: 739-744.
- Kim, S., Kim, M., Lim, S. K., Park, Y. (2017) Titania-coated plastic optical fiber fabrics for remote photocatalytic degradation of aqueous pollutants. *Journal of*
- Linek, V., Sinkule, J. and Janda, V. (1998) Design of packed aeration towers to strip volatile organic contaminants from water. *Water Research* 32(4), 1264-1270.
- Liu, X., Chen, Q., Lv, L., Feng, X., Meng, X. (2015) Preparation of transparent PVA/ TiO_2 nanocomposite films with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Catalysis Communications*, 58, 30-33.
- Lin, L., Wang, H., Luo, H., Xu, P. (2015) Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO_2 nanocomposite thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*. 307-308, 88-98.



- Lin, L., Wang, H., Jiang, W., Mkaouar, A.R., Xu, P. (2017) Comparison study on photocatalytic oxidation of pharmaceuticals by TiO_2 -Fe and TiO_2 -reduced graphene oxide nanocomposites immobilized on optical fibers. *Journal of Hazardous Materials*. 333, 162-168.
- Li, C., Sun, Z., Ma, R., Xue, Y., Zheng, S. (2017) Fluorine doped anatase TiO_2 with exposed reactive(001) facets supported on porous diatomite for enhanced visible-light photocatalytic activity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 281-290.
- Lopes, M.L., Delgado, A.G., Guo, Y., Dahlen, P., Westerhoff, P. (2018) Optical fiber-mediated photosynthesis for enhanced subsurface oxygen delivery. *Chemosphere*. 195, 742-748.
- Ma, C.M., Ku, Y., Wang, W. and Jeng, F.T. (2008) A new optical fiber reactor for the photocatalytic degradation of gaseous organic contaminants. *Reaction Kinetics And Catalysis Letters* 94(2), 199-206.
- Masten, S.J. and Davies, S.H.R. (1997) Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 28(4), 327-335.
- Mohseni, M. (2005) Gas phase trichloroethylene (TCE) photooxidation and byproduct formation: photolysis vs. titania/silica based photocatalysis. *Chemosphere* 59(3), 335-342.
- Moran, M.J., Zogorski, J.S. and Squillace, P.J. (2007) Chlorinated solvents in groundwater of the United States. *Environmental Science & Technology* 41(1), 74-81.
- Mohapatra, D.P., Brar, S.K., Daghrir, R., Tyagi, R.D., Picard, P., Surampalli, R.Y., Drogui, P., (2014) Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO_2 and ZnO. *Science of the Total Environment* 485-486, 263-269.
- National Academy of Sciences (2006) Assessing the Human Health Risks of Trichloroethylene.
http://www.epa.gov/region7/cleanup/chicago_heights/pdf/ar/000040393284.pdf
- National Research Council (2005) Contaminants in the Subsurface, Source Zone Assessment and Remediation, Committee on Source Removal of Contaminants in the Subsurface, National Research Council, Washington, DC.
- Nguyen, T.-V. and Wu, J.C.S. (2008) Photoreduction of CO_2 in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier. *Applied Catalysis A-General* 335(1), 112-120.
- Nguyen, T.-V., Wu, J.C.S. and Chiou, C.-H. (2008) Photoreduction of CO_2 over Ruthenium dye-sensitized TiO_2 -based catalysts under concentrated natural sunlight. *Catalysis Communications* 9(10), 2073-2076.
- Nishikiori, H., Tagahara, M., Mukoyama, L. and Fujii, T. (2010) Photocatalytic degradation of dichloroacetyl chloride adsorbed on TiO_2 . *Research on Chemical Intermediates* 36(8), 947-957.



- Ola, O., Maroto-Valer, M., Liu, D., Mackintosh, S., Lee, C.-W. and Wu, J.C.S. (2012) Performance comparison of CO₂ conversion in slurry and monolith photoreactors using Pd and Rh-TiO₂ catalyst under ultraviolet irradiation. *Applied Catalysis B-Environmental* 126, 172-179.
- O'Mahony, M.M., Dobson, A.D.W., Barnes, J.D. and Singleton, I. (2006) The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere* 63(2), 307-314.
- Ooka, C., Iida, K., Harada, M., Hirano, K. and Nishi, Y. (2009) Prevention of photocatalytic deterioration of resins using TiO₂ pillared fluoromica. *Applied Clay Science*, 42, pp. 363-367.
- Parshetti, G.K. and Doong, R.-a. (2011) Synergistic effect of nickel ions on the coupled dechlorination of trichloroethylene and 2,4-dichlorophenol by Fe/TiO₂ nanocomposites in the presence of UV light under anoxic conditions. *Water Research* 45(14), 4198-4210.
- Paredesa, L., Murgolob, S., Dzinunc,d, H., Dzarfan Othmanc, M.H., Ismailc, A.F., Carballaa,, M., Mascolob, G. (2019) Application of immobilized TiO₂ on PVDF dual layer hollow fibre membrane to improve the photocatalytic removal of pharmaceuticals in different water matrices. *Applied Catalysis B: Environmental*. 240, 9-18.
- Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D.D. and Puma, G.L. (2010) TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation. *Applied Catalysis B-Environmental* 94(3-4), 211-218.
- Pozan, G.S. and Kambur, A. (2014) Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO–TiO₂ catalysts for 4-chlorophenol degradation. *Chemosphere* 105, 152-159.
- Rashid, M.M. and Sato, C. (2011) Photolysis, Sonolysis, and Photosonolysis of Trichloroethane (TCA), Trichloroethylene (TCE), and Tetrachloroethylene (PCE) Without Catalyst. *Water Air And Soil Pollution* 216(1-4), 429-440.
- Rashid, M.M. and Sato, C. (2012) Degradation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Simulated Groundwater in a Flow-Through Photosono Reactor. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 138(12), 1179-1185.
- Ren, M., Frimmel, F. H., Braun, G. A. (2015) Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a castpolyvinyl alcohol/titanium dioxide (PVA/TiO₂) hybrid film, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 400, 42-48.
- Rosenfeldt, E.J. and Linden, K.G. (2007) The R_{OH,UV} Concept to Characterize and the Model UV/H₂O₂ Process in Natural Waters. *Environmental Science & Technology* 41(7), 2548-2553.
- Rowe, B.L., Toccalino, P.L., Moran, M.J., Zogorski, J.S. and Price, C.V. (2007) Occurrence and potential human-health relevance of volatile organic compounds in drinking water from domestic wells in the United States. *Environmental Health Perspectives* 115(11), 1539-1546.



- Saien, J. and Khezrianjoo, S. (2008) Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process; optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, 157: 269-276.
- Saillehfait AM, Langonne I, Sabate JP. (1995) Developmental toxicity of trichloroethylene, tetrachloroethylene and four of their metabolites in rat wholeembryo culture. *Arch Toxicol* 70:71–82.
- San Vicente, G., Morales, A., German, N., Suarez, S. and Sanchez, B. (2012) SiO₂/TiO₂ Antireflective Coatings With Photocatalytic Properties Prepared by Sol-Gel for Solar Glass Covers. *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme* 134(4).
- Seyama, T., Adachi, K. and Yamazaki, S. (2012) Kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous colloidal solutions of TiO₂ and WO₃ nanoparticles. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry* 249, 15-20.
- Sonnenfeld N. (1998) Volatile Organic Compounds in DrinkingWater and Adverse Pregnancy Outcomes. Interim Report. United States Marine Corps Base Camp Le Jeune, North Carolina. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Song, Y., Zhang, J., Yang, H, Xu, S., Jiang, L., Dan, Y. (2014) Preparation and visible light-induced photo-catalytic activity of H-PVA/TiO₂ composite loaded on glass via sol-gel method, *Applied Surface Science*, 292, 978-985.
- Suarez, S., Arconada, N., Castro, Y., Coronado, J.M., Portela, R., Duran, A. and Sanchez, B. (2011) Photocatalytic degradation of TCE in dry and wet air conditions with TiO₂ porous thin films. *Applied Catalysis B-Environmental* 108(1-2), 14-21.
- SHIBATA, T., HAMADA, N., KIMOTO, K., SAWADA, T., SAWADA, T., KUMADA, H., UMEMOTO, T. and TOYODA, M. (2007) Antifungal effect of acrylic resin containing apatite-coated TiO₂ photocatalyst. *Dental Materials Journal*, 26(3), pp. 437-444.
- Tugaoen, H.O., Segura, S.G., Hristovski, K., Westerhoff. P. (2018) Compact light-emitting diode optical fiber immobilized TiO₂ reactor for photocatalytic water treatment. *Science of the Total Environment*. 613-614, 1331-1338.
- Umadevi, M., Parimaladevi, R., Sangari, M. (2014) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of fluorine doped TiO₂ nanoflakes synthesized using solid state reaction method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120, 365-369.
- USEPA (2001) Sources, Emission, and Exposure for Trichloroethylene and Related Chemicals, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Vasanth Kumar, K., Porkodi, K. and Selvaganapathi, A. (2007) Constrain in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments*, 75: 246-249.



- Wang, T.M., Zheng, S.K., Hao, W.C. and Wang, C. (2002) Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO_2 thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method. *Surface and Coatings Technology*, 155(2–3), 141-145.
- Wu, C., Yue, Y., Deng X., Hua, W., Gao, Z., (2004), Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations, *Catalysis Today*, 93-95, 863.
- Wert, E.C., Rosario-Ortiz, F.L., Drury, D.D. and Snyder, S.A. (2007) Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Research* 41(7), 1481-1490.
- Wu, J.C.S., Wu, T.-H., Chu, T., Huang, H. and Tsai, D. (2008) Application of optical-fiber photoreactor for CO_2 photocatalytic reduction. *Topics in Catalysis* 47(3-4), 131-136.
- Wang, Z.-Y., Chou, H.-C., Wu, J.C.S., Tsai, D.P. and Mul, G. (2010) CO_2 photoreduction using $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$ in optical-fiber reactor for renewable energy. *Applied Catalysis A-General* 380(1-2), 172-177.
- Welderfael, T., Yadav, O. P., Taddesse, A. M. and Kaushal, J. (2013). Synthesis, characterization and photocatalytic activities of Ag-N-codoped ZnO nanoparticles for degradation of methyl red. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 27(2): 221-232.
- Wikipedia, Trichloroethylene. <http://en.wikipedia.org/wiki/Trichloroethylene>, Retrieved October 17, 2014.
- Wu, C. (2014) Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation. *Applied Surface Science* 319, 237-243.
- Xie, Y., Zhang, S., Pan, B., Lv, L. and Zhang, W. (2011) Effect of Cds distribution on the photocatalytic performance of resin-CdS nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 174, pp. 351-356.
- Xiao, S., Zhao, L., Leng, X., Lang, X., Lian, J., (2014) Synthesis of amorphous TiO_2 modified ZnO nanorod film with enhanced photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, 299, 97-104.
- Yang, L., Yu, L.E. and Ray, M.B. (2008) Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis. *Water Research*, 42, pp. 3480–3488.
- Yang, H., Li, G., An, T., Gao, Y. and Fu, J. (2010) Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : a case of sulfa drugs. *Catalysis Today*, 153, pp. 200–207.
- Yasunaga, N. and Hirotsuji, J. (2008) Efficient decomposition of trichloroethylene (TCE) in groundwater by ozone-hydrogen peroxide treatment. *Ozone-Science & Engineering* 30(2), 127-135.
- Yeung, K.L., Leung, W.K., Yao, N. and Cao, S. (2009) Reactivity and antimicrobial properties of nanostructured titanium dioxide. *Catalysis Today* 143(3-4), 218-224.



- Yokosuka, Y., Oki, K., Nishikiori, H., Tatsumi, Y., Tanaka, N. and Fujii, T. (2009) Photocatalytic degradation of trichloroethylene using N-doped TiO₂ prepared by a simple sol-gel process. *Research on Chemical Intermediates* 35(1), 43-53.
- Yu, Y.-H., Su, I.H. and Wu, J.C.S. (2010) Photocatalytic reduction of NO pollutant using an optical-fibre photoreactor at room temperature. *Environmental Technology* 31(13), 1449-1458.
- Zhao, C., M. Pelaez, X. Duan, H. Deng, K. O'Shea, D. Fatta-Kassinos and D. D. Dionysiou, (2013) Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: Kinetics and mechanism studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135, 0, 83-92.
- Zhu, R.S., Che, S.A., Liu, X.B., Lin, S.X., Xu, G.L. and Ouyang, F. (2014) A novel fluidized-bed-optical-fibers photocatalytic reactor (FBOFPR) and its performance. *Applied Catalysis A-General* 471, 136-141.
- Zhong, N., Chen, M., Luo, Y., Wang, Z., Xin, X., Rittmann, B. E. (2019) A novel photocatalytic optical hollow-fiber with high photocatalytic activity for enhancement of 4-chlorophenol degradation. *Chemical Engineering Journal* 355, 731-739.
- 王鴻博，2007，新型分散性奈米鐵微粒在土壤介質中傳輸之現地模場研究，EPA-96-04-005，行政院環境保護署補助計畫。
- 列管場址查詢系統，行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會，<http://sgw.epa.gov.tw/public/default.aspx>，查詢日期：2019年05月29日。
- 地下水污染管制標準，2013年12月18日行政院環境保護署環署土字第1020109478號令修正發布。
- 林明志，黃文鑑，2010，應用光催化程序分解水相微量氯化有機物之研究，中華民國環境工程學會2011土壤與地下水研討會，屏東。
- 林建宏，陳景祥，2013，以混練法製備ABS樹脂/奈米二氧化鈦複合材料之研究，碩士論文，中國文化大學，台北。
- 高志明，2006，利用整治列車系統處理受DNAPL污染之地下水，EPA-95-U1U4-001，行政院環境保護署計畫。
- 高志明，2009，以乳化型釋氮基質之整治牆技術處理受含氯溶劑污染之地下水，EPA-98-U1U4-04-001，行政院環境保護署補助計畫。
- 高志明，2010，以乳化型釋氮基質之整治牆技術處理受含氯溶劑污染之地下水，EPA-98-U1U4-04-001，行政院環境保護署補助計畫。
- 屏東縣政府環境保護局，2018年12月，屏東縣地下水受含氯污染使用限制地區應變必要措施之阻絕評估計畫，期末報告
- 張書奇，楊書豪，2012，以釋氧乳化液進行地下水中三氯乙烯移除之研究，中華民國環境工程學會2012土壤與地下水研討會，桃園。



- 陳志榮，2003，界面活性劑淋洗受三氯乙烯污染地下水之研究，碩士論文，國立屏東科技大學，屏東。
- 陳貞夙，2004，應用於生醫檢測之光波導氧化物薄膜製備及其光學常數之調控，工業技術研究院委託學術機構研究計畫期末報告。
- 黃任賢，黃瑞雄，李秋萍，2013，高折射率矽樹脂/二氧化鈦複合材料於發光二極體之應用，台灣中油綠能科技研究所，高雄。
- 楊金鐘，2007，綠色奈米技術之開發及應用：環境友善性奈米級零價鐵模擬現地整治土壤/地下水污染技術開發及應用，EPA-96-U1U1-02-102，行政院環境保護署補助計畫。
- 鄭智鴻，2006，量身訂做的二氧化鈦光觸媒之合成及應用，碩士論文，國立成功大學，台南。
- 劉紹文，2004，生物反應牆祛除地下水中三氯乙烯和氯乙烯之研究，碩士論文，國立中央大學，中壢。
- 劉嘉庭，郭育嘉，邱漢瑜，何曉蓉，高志明，2011，利用乳化型釋碳基質提昇三氯乙烯污染地下水之生物降解效率：現地模場試驗，中華民國環境工程學會2011土壤與地下水研討會，台南。
- 簡華逸，2010，應用現地生物整治技術處理受三氯乙烯污染之地下水，博士論文，國立中山大學，高雄。