

## 地下水污染整治技術

# 以高分子乳膠基質之生物整治牆技術處理受三氯乙烯污染之地下水

梁書豪\*、高志明\*\*、郭育嘉\*\*\*、簡華逸\*

## 摘要

含氯有機溶劑如三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)具有潛在之基因突變性及致癌性等毒性特徵，一旦發生三氯乙烯洩漏，將可能經由飲用水等多種暴露途徑，對鄰近民眾之健康造成嚴重危害。因此，本文以三氯乙烯為目標污染物，研究發展處理重質非水相溶液(dense non-aqueous phase liquids, DNAPL)污染地下水之整治技術。本文之目的為設計生物透水性整治牆，並發展一種可緩慢釋放碳源、氫源及營養物質之基質，以加速三氯乙烯之生物降解。本文所設計合成之基質將結合蔬菜油(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, SG 和卵磷脂)，使蔬菜油乳化為較易擴散之高分子乳膠基質，以期長期提供微生物厭氧還原脫氯所需之碳源或氫源。本文內容包括高分子乳膠基質合成及厭氧微生物批次試驗。乳膠液合成配方方面，以 50% 乳膠液為基準，卵磷脂及 SG 濃度分別為 72 mg/L 及 71 mg/L 時，其乳化程度可達 100%，顯示該配方為乳化最佳比例。乳膠液之合成方式，以卵磷脂及 SG 混合乳膠液以乳化均質機攪拌 30 分鐘所生成之粒徑最小，且界達電位為負值，有利於土壤孔隙間傳輸。蔬菜油/水對 TCE 之分配係數實驗顯示，蔬菜油對 TCE 有強的吸附能力，可使高濃度三氯乙烯集中於蔬菜乳膠液油滴中，當地下含水層環境尚未有厭氧產氫情況發生時，蔬菜油可有效攔阻溶於水中 TCE，待微生物增長後，蔬菜油物理攔阻及微生物厭氧產氫脫氯反應同時發生，增強 TCE 之處理效率。延遲係數推估方面，若假設透水性反應牆注入之乳膠液寬度

## 2 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

約 3 m，且含水層中無任何微生物反應，則上游三氯乙烯污染物需 2.68 年方能穿透反應牆。由微生物厭氧批次試驗得知，因高分子乳膠基質確實可有效促進厭氧生物還原脫氯反應，使 TCE 降解至乙烯。由以上結果推設以高分子乳膠基質建立生物透水性整治牆同時具有下列機制：(1)蔬菜油對於 TCE 之吸附能力及(2)緩慢釋出氫氣及醋酸鹽促進厭氧還原脫氯作用產生等機制，因此可有效攔阻及降解 TCE 及其降解副產物，並透過溶氧消耗，使反應環境處於還原狀態下，更可促進厭氧脫氯菌群增長。選用高分子乳膠基質作為厭氧生物整治之基質可避免持續灌注之高操作費用，在考量成本及效能上，高分子乳膠基質之生物透水性整治牆極具競爭力，但目前仍缺乏實際應用案例，未來將朝模場或實場應用，以加強該技術之應用性。

**【關鍵字】**綠色整治技術、厭氧還原脫氯、三氯乙烯、生物透水性整治牆

\*中山大學 環境工程研究所 博士

\*\*中山大學 環境工程研究所 教授

\*\*\*中山大學 環境工程研究所 博士候選人

## 一、前言

含氯脂肪族碳氫化合物(chlorinated aliphatic hydrocarbons, CAHs)由於對脂類有高溶解力，且具有低可燃、低沸點及高蒸氣壓等特性，因此大量被使用於工業上金屬及電子零件之清洗、脫脂、表面黏著及乾洗等作業<sup>[1]</sup>，又因其比重大於水，溶解度亦較低，當洩漏至地下水後，常無法完全溶解，並形成一分離的液體，對地下水水質造成長期的危害，因此，亦被稱為重質非水相液體(dense non-aqueous phase liquid, DNAPL)，其中又以三氯乙 烯(trichloroethylene, TCE)及四氯乙 烯(terachloroethylene, PCE)最為常見，造成土壤及地下水嚴重污染及整治不易等問題<sup>[2~5]</sup>。傳統含氯有機物常用之整治法包括抽取處理(pump and treat)、空氣貫入法(air spargin)、土壤蒸氣萃取(soil vapor extraction)、化學氧化(chemical oxidation)、界面活性劑與共溶劑(surfactants or cosolvents)等<sup>[6~9]</sup>。美國環保署在 2008 及 2009 年發佈一系列之綠色整治(green remediation)原則及標準草案，在目前新穎整治技術方面，應優先採用現地(in situ)、被動式(passive)及生物(bio)為主之整治系統<sup>[10]</sup>，而美國環保署認為較符合現地、被動及生物整治概念之技術即包括現地生物復育技術結合透水性反應牆。而生物復育技術中，厭氧條件下可更有效降解含氯有機物<sup>[11]</sup>。氯氣是在微生物還原脫氯反應之電子接受者，電子供給者氧化及電子接受者還原之氧化還原條件下，含氯有機物之還原脫氯反應則是利用氫原子逐步取代氯原子，還原脫氯過程中，中間產物如順-二氯乙 烯(*cis*-1,2 DCE)和極少量反-二氯乙 烯(*trans*-1,2 DCE)產生<sup>[12]</sup>。當每一階段之還原脫氯產生時，其反應所生成之能量則可被微生物所利用生長<sup>[13]</sup>，當添加營養基質促進微生物生長降解污染物效率最佳<sup>[14]</sup>。有許多基質經微生物發酵後可產生氯氣促進 TCE 還原脫氯並廣泛應用於現地厭氧生物降解技術，如醣類(糖蜜)、有機酸(乳酸鹽、甲酸鹽、酪酸鹽、丙酸鹽及苯甲酸鹽)、醇類(甲醇和乙醇)和酵母萃取物。這些基質必須具有高溶解性和高生物分解性，並且需經常添加補充促進微生物生長<sup>[15]</sup>。然而，注入阻塞問題造成注入或抽水井之操作及維護費用增加。因此，整治區選擇緩慢釋放有機基質處理長期促進厭氧生物降解目標污染物，緩慢釋放基質包括纖維素、幾丁質、釋氯物質(Hydrogen Release Compound,

## 4 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

HRC<sup>®</sup>)及食用油(如大豆油或蔬菜油)。但若直接將食用油注入則無法達到較佳之整治成效，原因由於食用油的延展性不佳，因此需要抽取大量的水持續置換使食用油擴散至土壤孔隙間<sup>[16]</sup>。因此本文目的，為研發一種以生物界面活性劑、蔬菜油及其他營養物質合成之高分子乳膠基質，使蔬菜油可以乳化型態均勻注入至地下含水層環境，並以厭氧生物批次試驗觀察該基質刺激微生物降解 TCE 之成效。建立一套高分子乳膠基質新穎現地生物復育技術，以長期刺激現地微生物生長並有效降解污染物之綠色整治技術。

## 二、研究方法

### 2.1 乳化試驗

高分子乳膠基質之主要組成有；(1)蔬菜油(Crisco, Smucker, USA)、(2)界面活性劑(Simple Green 及卵磷脂)、(3)糖蜜、(4)去離子水及(5)綜合維他命及維生素 B 群，乳化試程如表 1 及表 2 所示，將以上成份經不同混合方式(如果菜汁機、乳化用均質機)、混合轉速及混合時間，將形成之乳液倒入 50 mL 玻璃管內，放置於室溫下，經 24 小時後觀測其乳析分層(creaming)情形，並以顯微鏡及雷射粒徑分析儀(Coulter LS-100, USA)觀察並紀錄混合後油滴大小藉此找出最佳乳液穩定性之乳液製備程序。

### 2.2 油/水對 TCE 分配係數批次實驗

此實驗為探討蔬菜油對 TCE 的吸附能力，取不同 TCE 濃度分別以不同油水比例將蔬菜油及 TCE 水溶液注入內含鐵氟龍墊片之棕色血清瓶，經水平震盪機震盪 24 小時後取出樣品進行分析。

### 2.3 厭氧微生物批次試驗

在厭氧條件下，以高分子乳膠基質為主要電子接受者對加強 TCE 厳氧還原脫氯之可行性及其分解速率。將以 160 mL 之培養瓶做為此分解實驗中之 microcosm。污染場址所採集之乾淨含水層土壤為微生物之來源。實驗步驟則先將現地地下水

(已添加基礎營養鹽(單位 mg 溶於 1 L 現地地下水中)： $\text{H}_2\text{PO}_4$  326.4； $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  1,263.8； $\text{Mg}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 98.6； $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 44.1； $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10.7；及添加 1 mL 微量元素包含(單位 mg 溶於 1 L 去離子水中) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1； $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1； $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.25， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  0.25； $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.25； $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.25； $\text{ZnCl}_2$ , 0.25； $\text{NH}_4\text{VO}_3$  0.1)<sup>[17]</sup>以 80/20(v/v) 氮氣及二氧化碳混合氣吹提至溶氧低於 0.05 mg/L，之後將已估算之 TCE 量注入供試水樣中 (TCE 估算濃度為 1 mg/L)，分裝至已含 5 g 現地含水層土壤、5 g 厥氧污泥及 2 mL 高分子乳膠基質之培養瓶中並以黑色膠塞及鋁蓋封口。

### 三、結果與討論

#### 3.1 選擇乳膠液合成之最佳比例及合成方式

製作高分子乳膠基質前，需添加適量之界面活性劑比例，方可合成含有較小油滴且乳化穩定之乳膠液，以利基質灌注至地下含水層時，土壤孔隙間有效傳輸<sup>[19]</sup>。在眾多乳化劑當中，卵磷脂為目前食品業或食品加工業中常見之界面活性劑，其具備良好乳化穩定性、潤濕性及適宜的延展性<sup>[20]</sup>，亦常用於在乳化系統研究中<sup>[21~24]</sup>，而蔡氏等選用 SG 作為土壤淋洗之界面活性劑，有利後續生物復育技術亦有幫助<sup>[25~27]</sup>。為選擇穩定且乳化效果最佳之界面活性劑濃度及比例，因此本文選擇 SG 和卵磷脂作為乳化用界面活性劑，並藉由乳化試驗觀察界面活性劑種類及濃度對於乳化程度及穩定性之影響。

由文獻得知，若需合成乳化穩定之乳膠液，需尋得合適之 HLB<sup>[28~29]</sup>，但對於混合型界面活性劑之乳化並無法完全以 HLB 決定最佳乳化劑量，因此僅能以經驗或試誤法找尋最佳乳化劑量<sup>[30]</sup>。中心組合法(central composite design)常用於決定界面活性劑之最適劑量<sup>[31~33]</sup>。而中心組合法的目的是為了提供足夠的實驗數目來符合二階模式，此實驗設計包含了 3 部份：(1)2K 因素配置，K 為因素數目。(2)重複中心點  $n_0$  次。(3)由中心點增加 2K 個軸點，長度為  $\alpha$ 。由於此實驗設計包含  $N = 2K + n_0 + 2K$  次，其中 2K 為全因素配置的實驗點，重複中心點  $n_0$  次可估計純誤差，用來檢定缺適度，增加 2K 個軸點，以利於曲面係數估算。本文試程如表 1 所示，以

## 6 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

卵磷脂及 SG 濃度為乳化因子，其階次如表 2 所示，卵磷脂及 SG 最小及最大邊界濃度分別選定 20 mg/L 及 100 mg/L，固定配製 50% (wt) 蔬菜乳膠液，並依表 1 試程進行乳化合成試驗，合成後靜置 24 小時觀察其乳化程度。其運算結果如圖 1 所示，圖中得知，若固定 SG 濃度時，則卵磷脂濃度越高，乳化穩定度越佳，而若固定卵磷脂濃度時，SG 濃度越高，乳化穩定度越佳，但 SG 濃度超過 70 mg/L 時，乳化穩定度則停滯無法增加，因此由圖中可得，以 50% 乳膠液為基準，卵磷脂及 SG 濃度分別為 72 mg/L 及 71 mg/L 時，乳化穩定度可大於 90%，而本文實際以該比例進行乳化試驗，其乳化程度可達 100%，顯示該配方為乳化最佳比例。

表 1 卵磷脂與 SG 實驗設計配置

RUN	lecithin(mg/L)	SG(mg/L)
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	-1.414
9	0	1.414
10	-1.414	0
11	1.414	0

表 2 卵磷脂與 SG 實驗因子階次

level	factor	
	lecithin(mg/L)	SG(mg/L)
-1.414	20	20
-1	30	30
0	60	60
1	70	70
1.414	100	100

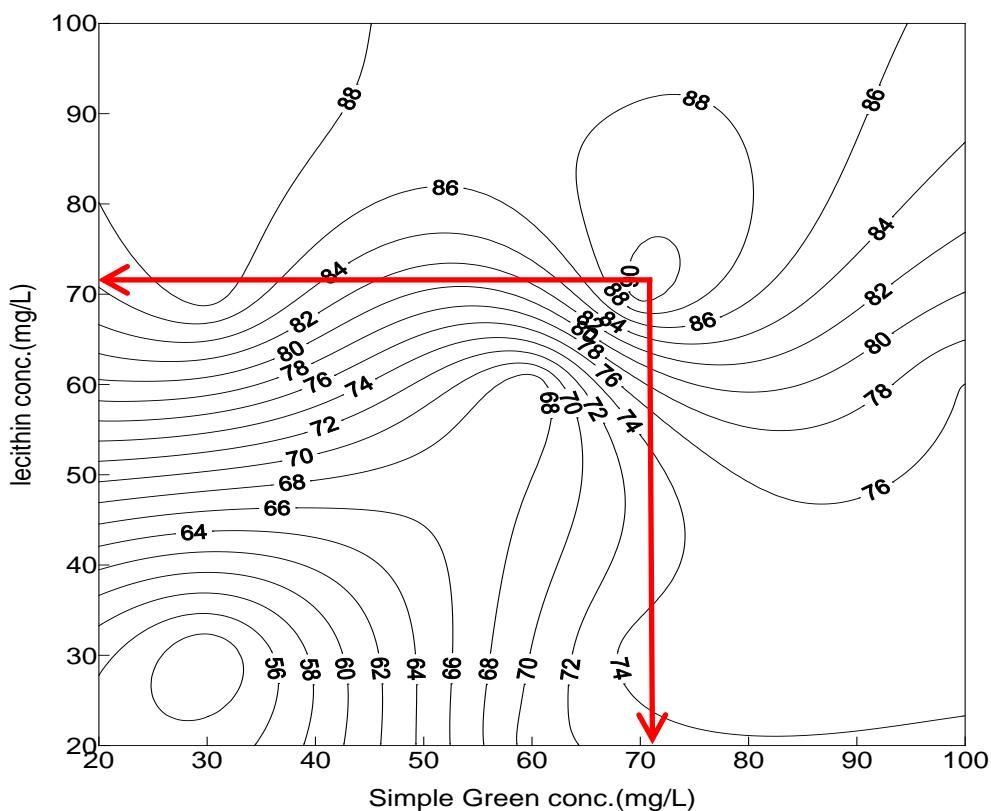


圖 1 卵磷脂與 SG 乳化蔬菜油之乳化層比例答應曲面圖

### 3.2 選擇最佳乳化合成方式

影響乳化穩定度之原因除界面活性劑濃度外，攪拌方式及速率亦影響乳化後之油滴粒徑及乳化穩定度。攪拌可以提供能量使兩種互不相溶的液體，增加兩者相混合的效率和乳化反應。當轉速提高時能量變大，會使得剪切力也隨著增大，乳液液滴直徑會被切得更小，整個體系的平均粒徑都降低而成較穩定狀態。因此本文選用廚房用果菜汁機及乳化均質機作為攪拌工具，其廚房用果菜汁機攪拌功率選用中速，均質機攪拌功率為  $12,000\text{ min}^{-1}$ ，攪拌時間分別選擇 10 及 30 分鐘，配方選用卵磷脂添加 80 mg/L 及卵磷脂 72 mg/L 混合 SG 71 mg/L，混合乳化後，以雷射粒徑分析儀及光學顯微鏡測定觀察其乳化後之油滴粒徑，並以界達電位分析儀測定其油滴表面電位。

## 8 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

混合乳膠液之實驗組別及各組別乳化後油滴粒徑結果如表 3 及圖 2 所示。依界面活性劑種類比較，H1 及 H2 之平均粒徑小於 H3 及 H4，K1 及 K2 之平均粒徑小於 K3 及 K4，顯示卵磷脂與 SG 混合乳膠液之平均粒徑皆小於單一卵磷脂乳膠液。依攪拌種類比較，在相同界面活性劑添加下，H1 及 H2 之平均粒徑皆小於 K1 及 K2，H3 及 H4 之平均粒徑皆小於 K3 及 K4，顯示乳化均質機攪拌後所生成之乳膠液滴皆小於廚房用果菜汁機。依攪拌時間比較，H2 及 K2 之平均粒徑皆小於 H1 及 K1，H4 及 K4 之平均粒徑皆小於 H3 及 K3，顯示在相同界面活性劑劑量及攪拌條件下，攪拌時間越長，其乳化生成之油滴粒徑越小。文獻得知乳膠液之穩定性必須借助外力及界面活性劑，外力的作用可控制分散相中小油滴之粒徑大小；而界面活性劑則可在油滴上形成保護膜，並降低油水表面張力。粒徑之大小及保護膜之理化特性均會影響乳化安定性<sup>[34~35]</sup>。推測卵磷脂及 SG 混合乳膠液之表面張力應小於單一卵磷脂乳膠液，造成卵磷脂及 SG 混合乳膠液平均油滴粒徑小於單一卵磷脂乳膠液。通常乳膠液油滴合併最重要之影響因子為油滴粒徑之大小，粒徑越大，併合速率越大。當粒徑大於 7  $\mu\text{m}$  時，其大粒徑相互碰撞時產生力矩易使保護膜解體或脫落<sup>[36]</sup>。另外，親水性界面活性劑(SG)及親油性界面活性劑(卵磷脂)乳化後可以產生高包覆性的混合保護膜，使油滴互相碰撞時保護膜不易破裂造成凝聚，提高乳膠液之穩定度<sup>[30]</sup>。而在所有組別中，以 H2(卵磷脂及 SG 混合乳膠液以乳化均質機攪拌 30 分鐘)所生成之粒徑最小， $D_{10}$  可達 0.93  $\mu\text{m}$ ， $D_{90}$  僅 4.56  $\mu\text{m}$ ，平均粒徑為 2.10  $\mu\text{m}$ 。此外，不論單一卵磷脂乳膠液或卵磷脂及 SG 混合乳膠液，其界達電位皆為負值，且卵磷脂及 SG 混合乳膠液之界達電位皆小於單一卵磷脂乳膠液，由文獻得知乳膠液之穩定性可藉由改變界面活性劑在油滴上形成之保護膜其電荷組成增加相互排斥力，抑制凝聚發生。且界達電位越低，其排斥力越強，其乳化穩定度越佳<sup>[24,34,37]</sup>，因此卵磷脂及 SG 混合乳膠液之乳化穩定度較單一卵磷脂乳膠液佳。

表 3 不同攪拌方式之油滴粒徑及界達電位比較

	surfactant	mixer	mixing time (min)	mean ( $\mu\text{m}$ )	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	Zeta potential (mV)
H1	lecithin 72 mg/L+ simple green 71 mg/L	homogenizer	10	2.57	1.31	2.97	5.54	-23.4±2.97
H2			30	2.10	0.93	2.16	4.56	-38.1±6.70
K1		kitchen blender middle speed	10	2.80	0.99	2.77	5.90	-45.7±11.3
K2			30	2.25	0.99	2.33	4.84	-44.5±11.9
H3	lecithin 80 mg/L	homogenizer	10	3.03	1.02	3.41	7.32	-20.7±5.96
H4			30	2.38	0.89	2.40	6.15	-7.68±1.63
K3		kitchen blender middle speed	10	4.61	0.99	5.12	17.2	-12.2±2.12
K4			30	3.02	1.04	3.33	7.52	-13.7±1.19

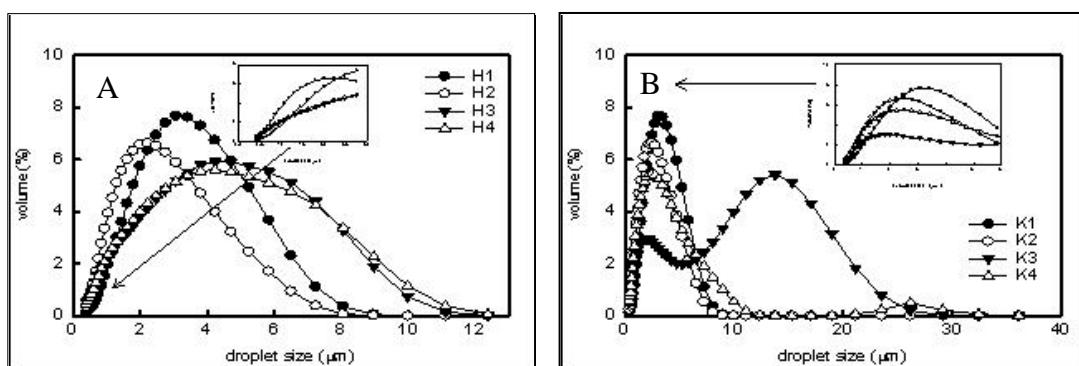


圖 2 以不同攪拌器具於不同界面活性劑條件下之油滴型態(A：均質機；B：果菜汁機)

## 10 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

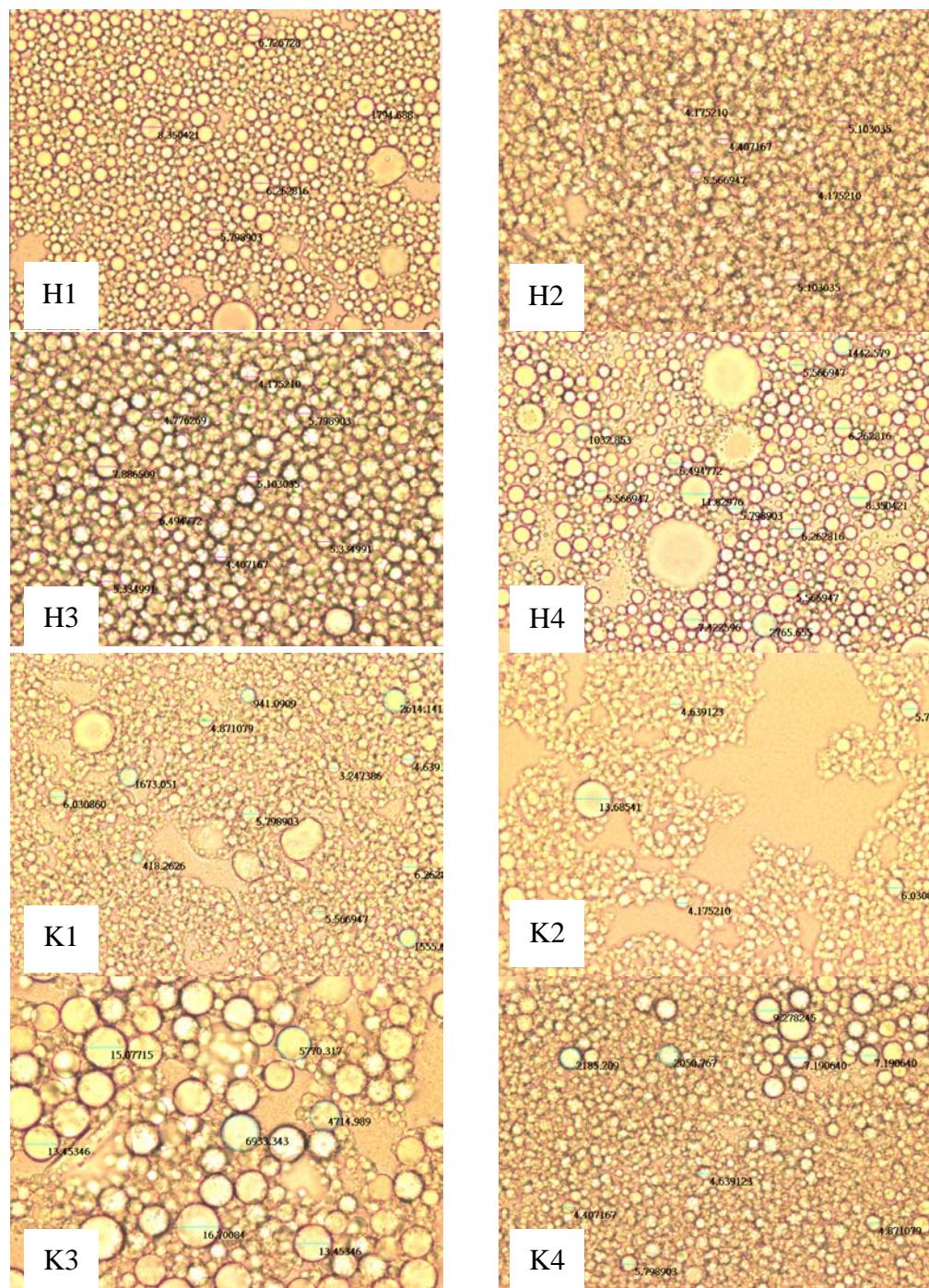


圖 3 不同混合條件下之油滴型態

### 3.3 油/水對 TCE 分配係數

目前已知 TCE 具滲透、揮發、脂溶等特性<sup>[38]</sup>，而蔬菜油之主要成份為三酸甘油酯(93~99%)及少量之磷脂、脂肪酸、非皂化物及維生素 E<sup>[39]</sup>，為瞭解乳膠液注入地下含水層後對於 TCE 之吸附性及其他相關優勢，本文以油水比 1:1 之比例將蔬菜油及 TCE 水溶液注入內含鐵氟龍墊片之棕色血清瓶，經行星式水平震盪機，震盪速率 160 rpm，震盪時間 24 小時後取出樣品分析，觀察蔬菜油對於水中 TCE 之分配特性。

油/水對 TCE 分配係數如圖 4 所示，Y 軸為吸收平衡後油相之 TCE 濃度，而 X 軸為水相中 TCE 濃度，反應溫度為 25°C，推算油/水對 TCE 分配係數為 355.23，Pfeiffer 等人之研究顯示，在反應溫度 20°C 時，大豆沙拉油/水對 TCE 之分配係數為 337.4，即大豆沙拉油吸收 TCE 濃度為水的 337.4 倍<sup>[40]</sup>。蔬菜油/水對 TCE 之分配係數實驗顯示，蔬菜油對 TCE 有強的吸附能力，可使高濃度三氯乙烯集中於蔬菜乳膠液油滴中，當地下含水層環境尚未有厭氧產氫情況發生時，蔬菜油可有效攔阻溶於水中 TCE，待微生物增長後，蔬菜油物理攔阻及微生物厭氧產氫脫氯反應同時發生時，可增強 TCE 之處理效率。

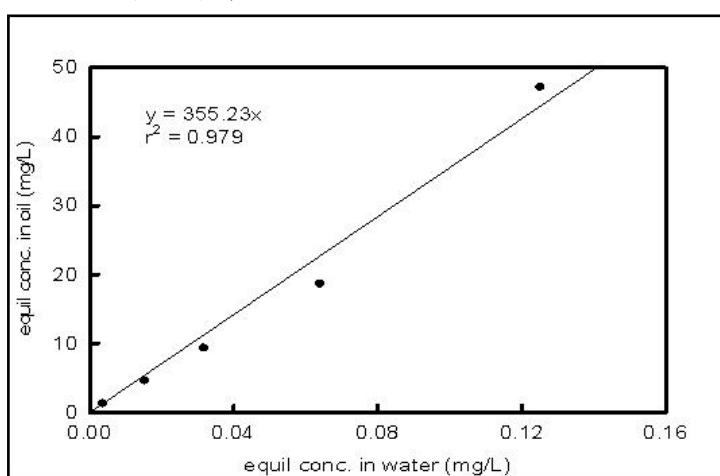


圖 4 殘留於水中 TCE 與殘留於蔬菜油中 TCE 之分配比例

蔬菜油對於 TCE 分配影響污染物移除速率可利用遲滯係數(R)探討<sup>[41]</sup>，R 為污染物傳輸速度與非反應性溶質速度之比值，本文假設可忽略背景有機物之吸附作

用，因此 R 可由下式求得：

$$R = \frac{\rho_B f_0 K_p}{n}$$

$\rho_B$  為土壤密度， $f_0$  為可與乳膠液結合之土壤有機碳之比例， $K_p$  為油-水之分配係數， $n$  為孔隙率。為求出遲滯係數 R，式中代入理論假設值( $\rho_B = 1.45 \text{ g/cm}^3$ ， $f_0 = 0.0174 \text{ g/g}$ ， $K_p = 355.23$ ， $n = 0.275$ )，而求出遲滯係數 R 為 3.43，由於遲滯係數 R 為污染物傳輸速度與非反應性溶質速度之比值，假設非反應性溶質流速約 0.1 m/day，即可求得污染物傳輸速度約  $3.07 \times 10^{-3} \text{ m/day}$ ，假設透水性反應牆注入之乳膠液寬度約 3 m，且含水層中無任何微生物反應，上游 TCE 污染物需 2.68 年方能穿透反應牆。換言之，當高分子乳膠基質注入至地下含水層中時，可利用基質中蔬菜乳膠液油滴對於 TCE 之分配係數，將 TCE 攔截於油滴中，並藉由糖蜜、卵磷脂、SG 及其他營養元素等基質營造適合微生物生長之環境，可加速生物反應牆之建立。

### 3.4 微生物厭氧批次試驗

微生物在厭氧環境主要以還原脫氯作用降解 TCE<sup>[11]</sup>。因此本文以厭氧微生物批次試驗進行試驗，利用某場區之現地含水層土壤(如表 4)、地下水及台灣氯乙烯公司厭氧槽污泥作為微生物來源，其含水層地下水基本性質如表 5 所示，為避免營養鹽為 TCE 厌氧還原脫氯之限制因子，本文額外添加基礎營養鹽，另外供試地下水經 80/20(v/v)氮氣及二氧化碳混合氣吹提，使水中溶氧低於 0.05 mg/L as O<sub>2</sub>，並觀察該些基質是否有利於現地微生物/厭氧污泥於現地土壤及地下水環境下厭氧還原脫氯 TCE。

表 4 現地含水層土壤基本性質

含水層土壤參數	實測濃度
pH	7.6
Total organic carbon (%)	0.08
Total bacteria count	$3.44 \times 10^5$
Soil texture	壤土質砂土

表 5 現地地下水基本性質(厭氧)

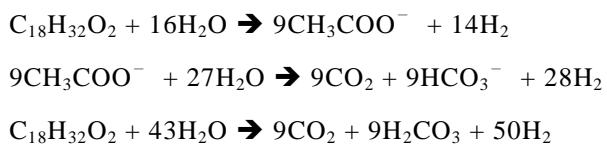
現地地下水水質參數	實測濃度
Alkalinity(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	241
COD(mg O <sub>2</sub> /L)	30
Chloride(mg Cl <sup>-</sup> /L)	26
Ammonia(mg NH <sup>4+</sup> /L)	6.4
Nitrite(mg NO <sup>2-</sup> /L)	0.005
Nitrate(mg NO <sup>3-</sup> /L)	22
Phosphate(mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L)	1.21
Sulfate(mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L)	396
Ferrous(mg Fe <sup>2+</sup> /L)	73.8
Total Ferric(mg Fe <sup>3+</sup> /L)	0.05

含氯有機物之還原脫氯反應則是利用氫原子逐步取代氯原子，於還原脫氯過程中亦產生中間產物如 1,1-DCE 、cis-DCE 和 VC 及最終產物乙烯<sup>[11,43~48]</sup>，而氯乙烯為已知之致癌物質<sup>[49]</sup>。在有適當的電子供給者存在下，以含氯化合物為最終電子接受者及生長所需之碳源，則為直接代謝還原脫氯又稱為脫氯呼吸作用<sup>[11]</sup>。因此在厭氧環境中，需要添加電子供給者，以促進微生物進行還原脫氯作用，而目前已知氫、酪酸鹽、醋酸鹽、乳酸鹽、甲醇及糖蜜等<sup>[48,50~55]</sup>可作為電子供給者，但該些基質皆需維持補充，無法達到長期釋放之效果。本文則利用蔬菜油合成之高分子乳膠基質作為電子供給者，而高分子乳膠基質內容物含蔬菜油(主要成分)、卵磷脂、SG、糖

## 14 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

蜜及綜合維他命，目前已由相關文獻得知，蔬菜油或大豆油可有效促進好氧或厭氧微生物生長，並可有效降解硝酸鹽、含氯有機物及過氯酸鹽<sup>[41,56~62]</sup>，且已有市售商品如 EOS<sup>®</sup>，但購買仍需透過國外訂購，為發展本土性生物促進劑，本文自行研發之高分子乳膠基質進行功能評估，觀察該基質對於還原脫氯之成效。

結果如圖 5 所示，控制組之 TCE 於反應期間微量的下降，但無任何副產物生成，顯示並無任何微生物反應發生，可能由於頂空揮發或現地含水層土壤之吸附作用造成<sup>[42]</sup>。TCE 起始濃度為 3.36 mg/L，於反應第 0 天因蔬菜油的吸附作用使 TCE 濃度下降至 1.42 mg/L，此結果顯示高分子乳膠基質於微生物反應尚未發生時即 TCE 進行非生物性吸附作用。反應直至反應第 52 天時，TCE 濃度降解至 0.21 mg/L。另外 TCE 副產物生成方面，反應期間皆測得 1,1-DCE 約  $2.94 \times 10^{-3}$ - $3.39 \times 10^{-3}$ 。Cis-DCE 於反應第 7 天測得 0.1 mg/L，並持續增加，於反應第 24 天測得最高濃度 0.24 mg/L，該結果可能由於基質的添加刺激現地或污泥的降解菌群產生還原脫氯反應。而其他的降解副產物如 1,1-DCE 也於反應中被測得，VC 於反應第 24 天被測得，於反應第 24 天後皆低於偵測極限。顯示高分子乳膠基質確實可有效促進厭氧生物還原脫氯反應，使 TCE 降解至乙矽。由文獻得知當蔬菜油於含水層環境時，會先被水解並釋出甘油(醇類)和多鏈脂肪酸(long-chain fatty acids (LCFAs))<sup>[63~64]</sup>，由於甘油具有生物分解性且易溶於水，因此當甘油存在於系統中時，則會被快速分解或刺激微生物，LCFAs 水溶性較差<sup>[65]</sup>，因此吸附於土壤孔隙間緩慢氧化並持續生成 H<sub>2</sub> 及醋酸鹽<sup>[66]</sup>，其持續生成 H<sub>2</sub> 及醋酸鹽有助於污染物削減。另外這些脂肪酸通常以亞麻油酸(linoleic acid)型態存在於蔬菜油中<sup>[67]</sup>，這些亞麻油酸可以化學平衡計量表示之，1 莫耳亞麻油酸經生物分解可產生 9 莫耳醋酸及 14 莫耳氫氣，當醋酸完全氧化分解產生 CO<sub>2</sub> 時，則產生 28 莫耳氫氣，其反應式如下：



當醋酸鹽生成時，氫氣則同時存在於厭氧環境中，即可促進微生物厭氧還原脫氯作用，而醋酸鹽的生成代表高分子乳膠基質中蔬菜油之分解，由於蔬菜油具有吸附含氯溶劑之特性<sup>[66]</sup>，因此蔬菜油經分解後恐造成污染物釋出之虞慮，但由結果得

知 TCE 濃度並無累積或增加，推測環境中已存在多種脫氯菌種(如 *Dehalococcoides* 等)可避免 TCE 及其他降解副產物累積。另外醋酸鹽除可促進厭氧微生物還原脫氯作用<sup>[50,69~72]</sup>，亦可進行硫酸鹽還原及乙酸甲烷化<sup>[73]</sup>。

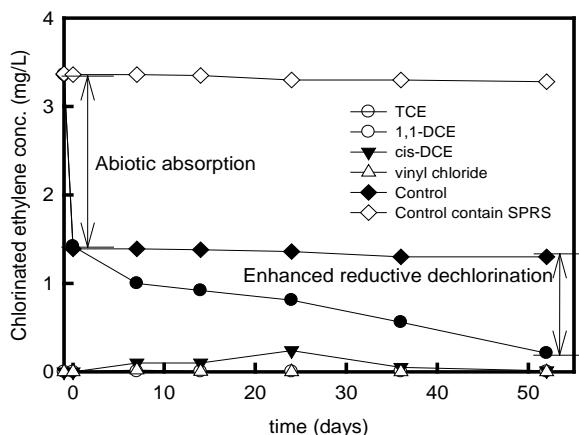


圖 6 現地含水層於厭氧環境下添加高分子乳膠基質之三氯乙烯降解及降解副產物  
變化趨勢

#### 四、結論

本文之高分子乳膠基質合成及 TCE 厌氧還原脫氯試驗，主要結論如下：

1. 以 50% 乳膠液為基準，卵磷脂及 SG 濃度分別為 72 mg/L 及 71 mg/L 時，乳化穩定度可大於 90%，而本文實際以該比例進行乳化試驗，其乳化程度可達 100%，顯示該配方為乳化最佳比例。
2. 以卵磷脂及 SG 混合乳膠液以乳化均質機攪拌 30 分鐘所生成之粒徑最小， $D_{10}$  可達  $0.93 \mu\text{m}$ ， $D_{90}$  僅  $4.56 \mu\text{m}$ ，平均粒徑為  $2.10 \mu\text{m}$ ，且界達電位為負值，有利於土壤孔隙間傳輸。
3. 蔬菜油/水對 TCE 之分配係數實驗顯示，蔬菜油對 TCE 有強的吸附能力，可使高濃度 TCE 集中於蔬菜乳膠液油滴中，當地下含水層環境尚未有厭氧生物還原產氫脫氯情況發生時，蔬菜油可有效攔阻溶於水中 TCE，待微生

## 16 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

物增長後，蔬菜油物理攔阻及微生物厭氧產氫脫氯反應同時發生，增強 TCE 之處理效率。

4. 延遲係數推估方面，假設透水性反應牆注入之乳膠液寬度約 3 m，且含水層中無任何微生物反應，上游 TCE 污染物需 2.68 年方能穿透反應牆。
5. 高分子乳膠基質可有效促進厭氧生物還原脫氯反應，使 TCE 降解至乙烯。
6. 由以上結果推設以高分子乳膠基質建立生物透水性整治牆同時具有下列機制：(1)蔬菜油對於 TCE 之吸附能力及(2)緩慢釋出氫氣及醋酸鹽促進厭氧還原脫氯作用產生等機制，因此可有效攔阻及降解 TCE 及其降解副產物，並透過溶氧消耗，使反應環境處於還原狀態下，更可促進厭氧脫氯菌群增長。

## 參考文獻

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) “Trichloroethylene Toxicity”, WB1112. (2007)
2. Bennett, P., Gandhi, D., Warner, S. and Bussey, J. “In situ reductive dechlorination of chlorinated ethenes in high nitrate groundwater”, Journal of hazardous materials, 149(3), 568-573 (2007).
3. Lee S. “Enhanced dissolution of TCE in NAPL by TCE-degrading bacteria in wetland soils”, Journal of Hazardous Materials, 145(1-2), 17-22 (2007a).
4. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) “Treatment technologies for site cleanup: annual status report (twelfth edition)”, EPA-542-R-07-012 (2007).
5. Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, R. D. and Lowry, G. V. “Surface modifications enhance nanoribbon transport and NAPL targeting in saturated porous media”, Environmental Engineering Science, 24(1), 45-57 (2007).
6. Siegrist, R. L., Urynowicz, M. A., West, O. R., Crimi, M. L. and Lowe, K. S. “Principle and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate”, Battelle Press (2001).
7. Siegrist, R. L. “Fundamentals of In Situ Chemical Oxidation (ISCO)”, Teleconference of In Situ Treatment of Groundwater Contaminated with Non-aqueous Phase Liquids, Dec. 10-11, ,

- Chicago, IL (2002).
8. Kao, C. M., Huang, W. Y., Chang, L. J., Chien, H. Y. and Hou, F. "Application of monitored natural attenuation to remediate a petroleum- hydrocarbon spill site", Water Science and Technology, 53, 321-328 (2005).
  9. Brar, S. K., Verma, M. R., Surampalli, Y., Misra, K., Tyagi, R. D. and N. Meunier, J. F. "Blais, Bioremediation of hazardous wastes - a review", Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 10(2), 59-72 (2006).
  10. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) "Incorporating Sustainable Practices into Site Remediation", EPA 542-F-08-002 (2008).
  11. Aulenta, F., Potalivo, M. Majone, M. Papini, M. P. and Tandoi, V. "Anaerobic bioremediation of groundwater containing a mixture of 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane and chloroethenes", Biodegradation, 17(3), 193-206 (2006).
  12. Bhatt, P., Kumar, M. S., Mudliar, S. and Chakrabarti, T. "Biodegradation of chlorinated compounds - A review", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 37(2), 165-198 (2007).
  13. Simmonds, A. C. "Dechlorination Rates in KB-1, a Commercial Trichloroethylene-Degrading Bacterial Culture", M.A.Sc. thesis, University of Toronto, Toronto, Ont (2007).
  14. Duhamel, M. A. "Community Structure and dynamics of Anaerobic Chlorinated Ethene-Degrading Enrichment Cultures", PhD dissertation, University of Toronto, Toronto, Ont (2005).
  15. Harkness, M. R. "Economic considerations in enhanced anaerobic degradation", Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. 2nd Internat. Conf. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey, CA (2000).
  16. Zenker, M. J., Borden, R. C., Barlaz, M. A., Lieberman, M. T. and Lee, M. D. "Insoluble substrates for reductive dehalogenation in permeable reactive barriers", In: Wickramanayake, G.B., Gavaskar, A. R., Alleman, B. C., Magar, V. S.

## 18 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

- (2000)Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle Press, 47-53.
17. Kao, C. M. and Yang, L. (2000) "Enhanced bioremediation of trichloroethene contaminated by a biobarrier system", Water Science and Technology, 42(3-4), 429-434 (2000).
18. Saby, S., Sibille, I., Mathieu, L., Paquin, J. L. and Block, J. C. "Influence of water chlorination on the counting of bacteria with DAPI (4'6-Diamidino-2-Phenylindole)", Applied and Environmental Microbiology, 63(4), 1564-1569 (1997).
19. Coulibaly, K. M. and Borden, R. C. "Impact of edible oil injection on the permeability of aquifer sands", Journal of Contaminant Hydrology, 71, 1-4 (2004).
20. 陳介武，1999，大豆卵磷脂在食品工業上的應用，第 163 期，第 38-43 頁。
21. Agboola, S. O., Singh, H., Munro, P. A., Dalgleish, D. G. and Singh A. M. "Stability of emulsions formed using whey protein hydrolysate: Effects of lecithin addition and retorting", Journal of agricultural and food chemistry, 46(5), 1814-1819 (1998).
22. Knoth, A., Scherze, I. and Muschiolik, G. "Stability of water-in-oil-emulsions containing phosphatidylcholine-depleted lecithin", Food Hydrocolloids, 19(3), 635-640 (2005).
23. Comas, D. I., Wagner, J. R. and Tomas, M. C. "Creaming stability of oil in water (O/W) emulsions: Influence of pH on soybean protein-lecithin interaction", Food Hydrocolloids, 20(7), 990-996 (2006).
24. McSweeney, S. L., Healy, R. and Mulvihill, D. M. "Effect of lecithin and monoglycerides on the heat stability of a model infant formula emulsion" Food Hydrocolloids, 22(5), 888-898 (2008).
25. 蔡在唐、梁書豪、簡華逸、高志明、葉琮裕，2007，以串聯式整治列車系統處理受燃料油污染之土壤，工業污染防治季刊，第 102 期，第 33-48 頁。
26. Tsai, T. T., Kao, C. M., Hong, A., Liang, S. H. and Chien, H. Y. "Remediation of TCE-contaminated aquifer by an in situ three-stage treatment train system", Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 322, pp.130-137 (2008).
27. Tsai, T. T., Kao, C. M., Yeh, T. Y., Liang, S. H. and Chien, H. Y. "Application of surfactant enhanced permanganate oxidation and bidegradation of trichloroethylene in groundwater",

- Journal of Hazardous Materials, 161, pp.111-119. (2009)
28. Orafidiya, L. O. and Oladimeji, F. A. "Determination of the required HLB values of some essential oils", International Journal of Pharmaceutics, 237(1-2), pp.241-249 (2002).
29. 劉黛蒂、劉宗熙、吳宗昇、陳慧婷、劉玉秀、楊竣翔，2006，以反應曲面法探討月見草油乳化系統安定性之影響因素，台灣農業化學與食品科學，第 2 期，第 44 卷，第 83-89 頁。
30. 趙承琛，2001，界面科學基礎，復文書局。
31. Ribeiro, H. S., Rico, L. G., Badolato, G. G. and Schubert, H. "Production of O/W emulsions containing astaxanthin by repeated Premix membrane emulsification", Food Engineering and Physical Properties, 70(2), E117-E123 (2005).
32. Lorenzo, G., Zaritzky, N. and Califano, A. "Modeling rheological properties of low-in-fat o/w emulsions stabilized with xanthan/guar mixtures", Food Research International, 41(5), 487-494 (2008).
33. Shivakumar, H. N., Patel, R. and Desai, B. G. "Formulation optimization of propranolol hydrochloride microcapsules employing central composite design", Indian journal of pharmaceutical sciences, 70(3), 408-413 (2008).
34. Paul, B. K. and Moulik, S. P. "Microemulsions: An overview", Journal of Dispersion Science and Technology, 184(4), 301-367 (1997).
35. Rousseau, D. "Fat crystals and emulsion stability-a review", Food Research International, 33(1), 3-14 (2000).
36. Muschiolik, G. "Multiple emulsions for food use", Current Opinion in Colloid and Interface Science, 12(4-5), 213-220 (2007).
37. McClements, D. J. "Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability", Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47(7), 611-649 (2007).
38. 行 政 院 勞 委 會 物 質 安 全 資 料 表 , 2007 ,  
[http://www.iosh.gov.tw/userfiles/file/database/material\\_safety/msds0118.pdf](http://www.iosh.gov.tw/userfiles/file/database/material_safety/msds0118.pdf)
39. Przybylski, R. and Zambiazi, R. C. "Predicting oxidative stability of vegetable oils using neural network system and endogenous oil components", Journal of the american Oil

## 20 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

- Chemists' Society, 77(9), 925-931 (2000).
- 40. Pfeiffer, P., Bielefeldt, A. R., Illangasekare, T. and Henry B. "Partitioning of dissolved chlorinated ethenes into vegetable oil", Water Research, 39, 4521-4527 (2005a).
  - 41. Cameron, M. L. and Borden, R. C. "Enhanced reductive dechlorination in columns treated with edible oil emulsion", Journal of contaminant hydrology, 87(1-2), 54-72 (2006).
  - 42. Shih, Y. H. "Sorption of trichloroethylene in humic acid studied by experimental investigations and molecular dynamics simulations", Soil Science Society of America Journal, 71(6), 1813-1821 (2007).
  - 43. Kao, C. M., Chen, S. C., Wang, J. Y., Chen, Y. L. and Lee, S. Z. "Remediation of PCE-contaminated aquifer by an in situ two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies", Water Research, 37(1), 27-38 (2003a).
  - 44. Kao, C. M., Chen, Y. L., Chen, S. C., Yeh, T. Y., and Wu, W. S. "Enhanced PCE dechlorination by biobarrier systems under different redox conditions" Water Research, 37, 4885-4894 (2003b).
  - 45. Hageman, K. J., Field, J. A., Istok, J. D. and Semprini, L. "Quantifying the effects of fumarate on in situ reductive dechlorination rates", Journal of contaminant hydrology, 75(3-4), 281-296 (2004).
  - 46. Lee, I. S., Bae, J. H. and McCarty, P. L. "Comparison between acetate and hydrogen as electron donors and implications for the reductive dehalogenation of PCE and TCE", Journal of contaminant hydrology, 94(1-2), 76-85 (2007b).
  - 47. Aulenta, F., Fuoco, M., Canosa, A., Papini, M. P. and Majone, M. "Use of poly-beta-hydroxy-butyrate as a slow-release electron donor for the microbial reductive dechlorination of TCE", Water science and technology, 57(6), 921-925 (2008).
  - 48. Huang, D. Y. and Becker, J. G. "Determination of Intrinsic Monod Kinetic Parameters for Two Heterotrophic Tetrachloroethene (PCE)-Respiring Strains and Insight into Their Application", Biotechnology and bioengineering, 104(2), 301-311 (2009).
  - 49. Jang, W. and Aral, M. M. "Effect of biotransformation on multispecies plume evolution and natural attenuation", Transport in porous media, 72(2), 207-226 (2008).

50. Fennell, D. E., Carroll, A. B., Gossett, J. M. and Zinder, S. H. "Assessment of indigenous reductive dechlorinating potential at a TCE-contaminated site using microcosms, polymerase chain reaction analysis, and site data", Environmental science and technology, 35(9), 1830-1839 (2001).
51. Luijten, M. L. G. C., Roelofsen, W., Langenhoff, A. A. M., Schraa, G. and Stams, A. J. M. "Hydrogen threshold concentrations in pure cultures of halo respiration bacteria and at a site polluted with chlorinated ethenes", Environmental microbiology, 6(6), 646-650 (2004).
52. Aulenta, F., Bianchi, A., Majone, M., Papini, M. P., Potalivo, M. and Tandoi, V. "Assessment of natural or enhanced in situ bioremediation at a chlorinated solvent-contaminated aquifer in Italy: a microcosm study", Environment international, 31(2), 185-190 (2005).
53. Révész, S., Sipos, R., Kende, A., Rikker, T., Romsics, C., Mészáros, E., Mohr, A., Tancsics, A. and Márialigeti, K. "Bacterial community changes in TCE biodegradation detected in microcosm experiments", International biodeterioration and biodegradation, 58(3-4), 239-247 (2006).
54. Aulenta, F., Pera, A., Rossetti, S., Petrangeli, P. and Majone, M. "Relevance of side reactions in anaerobic reductive dechlorination microcosms amended with different electron donors", Water Research, 41, 27-38 (2007).
55. Yang, Q., Shang, H. T., Li, H. D., Xi, H. B. and Wang, J. L. "Biodegradation of tetrachloroethylene using methanol as co-metabolic substrate", Biomedical and environmental sciences, 21(2), pp.98-102 (2008).
56. Hunter, W. J. "Use of vegetable oil in a pilot-scale denitrifying barrier", Journal of Contaminant Hydrology, 53, pp.119-131 (2001).
57. Hunter W. J. "Accumulation of nitrite in denitrifying barriers when phosphate is limiting", Journal of Contaminant Hydrology, 66(1-2), pp.79-91 (2003).
58. Hunter, W. J. "Injection of Innocuous Oils to Create Reactive Barriers for Bioremediation: Laboratory Studies", Journal of Contaminant Hydrology, 80, pp.31-48 (2005).
59. Li, Z., Wrenn, B. A. and Venosa, A. D. "Effect of iron on the sensitivity of hydrogen, acetate,

## 22 以高分子乳膠基質處理受三氯乙烯污染之地下水

- and butyrate metabolism to inhibition by long-chain fatty acid in vegetable-oil-enriched freshwater sediments”, Water Research, 39, 3109-3119 (2005).
60. Hunter, W. J. “Removing selenate from groundwater with a vegetable oil-based biobarriers”, Current Microbiology, 53(3), 244-248 (2006).
61. Borden, R. C. “Effective distribution of emulsified edible oil for enhanced anaerobic bioremediation”, Journal of Contaminant Hydrology, 94, 1-12 (2007).
62. Hunter, W. J. and Shaner, D. L. “Nitrogen limited biobarriers remove atrazine from contaminated water: Laboratory studies”, Journal of Contaminant Hydrology, 103(1-2), 29-37 (2009).
63. Hanaki, K., Nagase, M. and Matsuo, T. “Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digester process”, Biotechnology and Bioengineering, 23, 1591-1610 (1981).
64. Long, C. M. and Borden, R. C. “Enhanced reductive dechlorination in columns treated with edible oil emulsion”, Journal of Contaminant Hydrology, 87, 54-72 (2006).
65. Ralston, A. W. and Hoerr, C. W. “The solubilities of the normal saturated fatty acids”, Journal of Organic Chemistry, 7, 546-555 (1942).
66. Sawyer, C. N., McCarty, P. L. and Parkin, G. F. “Chemistry for Environmental Engineering”, McGraw-Hill Inc (1994).
67. Ray S., Chowdhury, N., Lalman, J. A., Seth, R. and Biswas, N. “Impact of initial pH and linoleic acid (C18 : 2) on hydrogen production by a mesophilic anaerobic mixed culture”, Journal of Environmental Engineering-ASCE, 34(2), 110-117 (2008).
68. Pfeiffer, P., Bielefeldt, A. R. Illangasekare, T. and Henry, B. “Physical properties of vegetable oil and chlorinated ethene mixtures”, Journal of Environmental Engineering-ASCE, 131(10), 1447-1452 (2005b).
69. Kao, C. M., Chen, K. F., Chen, Y. L. and Chen, T. Y. “Biobarrier system for remediation of TCE-contaminated aquifers”, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 37(1), 87-93 (2004).
70. Kassenga, G., Pardue, J. H., Moe, W. M., Bowman, K. S. “Hydrogen thresholds as

- indicators of dehalorespiration in constructed treatment wetlands”, Environmental Science and Technology, 38(4), 1024-1030 (2007).
71. He, J., Sung, Y., Krajmalnik-Brown, R., Ritalahti, K. M. and Loffler, F. E. “Isolation and characterization of *Dehalococcoides* sp. Strain FL2, a trichloroethene (TCE)- and cis-1,2-dichloroethene-respiring anaerobe”, Environmental Microbiology, 7, 1442-1450 (2005).
72. Sung, Y., Ritalahti, K. M., Apkarian, R. P., and Loffler, F. E. “Quantification PCR confirms purity of strain GT, a novel trichloroethene-to-ethene-respiring *Dehalococcoides* isolate”, Applied and Environmental Microbiology, 72, 1980-1987 (2006).
73. Yang, Y. and McCarty, P. L. “Comparison between donor substrates for biologically enhanced tetrachloroethene DNAPL dissolution”, Environmental science and technology, 36(15), 3400-3404 (2002).