

含氯系有機溶劑污染源區域整治問題初探

吳厚明*

前言

「土壤及地下水污染整治法」(以下簡稱土污法)於民國 89 年 2 月 2 日公布施行，該法第 43 條規定目的事業主管機關應輔導事業預防及整治土壤及地下水污染。近年來，隨著環保主管機關對污染場址陸續公告列管，加重污染行為人污染整治責任，並對污染土地關係人要求負連帶清償責任之管制措施，另依土污法第 8、9 條規定指定公告事業於設立、停業或歇業前，應檢具用地土壤污染檢測資料之用地管控機制公布施行，工廠更需注意相關產業活動之製程、生產、廢水處理及廢棄物貯存等設施，如設置或操作不當都有可能成為廠內土壤及地下水污染來源。而近期爐渣非法棄置及毒米事件，使民眾瞭解土壤及地下水污染保護的重要性，因土壤及地下水污染對生態環境及人體健康之影響屬日積月累漸進式，因此產業更應加強土壤及地下水污染預防及整治工作，使資源能以永續利用。

鑒於環保單位多年來，已查獲多筆土壤/地下水污染公告場址，截至 104 年 3 月底，國內公告整治場址已達 69 處，控制場址亦超過 2,984 處，公告場址污染物種類繁多，其中含氯有機污染物通常較其他有機物之毒性高，有多種污染物經證實為疑似致癌物質。由於受含氯有機物污染之場址於調查及整治階段，易受污染程度、污染物特性、地層分布及地下水流向等影響，徒增無謂之時間及費用。含氯有機物污染場址於污染調查及鑑識過程有其複雜性及困難，除技術層面不停精進，仍需搭配多方溝通及經驗分享，以下就含氯系有機溶劑污染源區域整治問題進行初探。

*財團法人台灣產業服務基金會 技術經理

一、問題剖析

含氯有機溶劑生產始於 1910 年英國 ICI 公司試產三氯乙烯，但其後並未廣泛生產，直至 18 年後找到了適當之盛裝容器才開始量產，第二次世界大戰期間工業急速發展，TCE 與 PCE 開始被大量製造與使用。英國在 1950 年代起以 PCE 取代 TCE 成為乾洗業主要溶劑，而四氯化碳因毒性較高逐漸退出乾洗市場。美國 1930 年代開始以四氯化碳取代汽油成為乾洗業主要溶劑，並成為廣泛使用之一般溶劑，直到 1960 年代才改用 1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane，簡稱 TCA) 取代 TCE。雖然 1950 年代中期已經具備分析 DNAPL 檢驗方法之能力，但當時化學分析家並沒有研究地下水中 DNAPL 之動機，而主要致力於研究地下水中烷基苯磺酸鹽(Alkyl Benzene Sulphonate, ABS)清潔劑和有機性農藥像滴滴涕 (DDT)及阿特靈(Aldrin)。由於 DNAPL 不易掌握之特性使化學分析家一直忽略這類型化學物質之環境污染，直至 1980 年代開始，因相關 DNAPL 地下水污染事件被揭露，大家才逐漸正視 DNAPL 環境污染問題。

長久以來，含氯系有機溶劑為地下水中常見有機污染物之一，如三氯乙烯及四氯乙烯等含氯脂肪族碳氫化合物(Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons, CAHs)。20 多年來，美國約有 80% 的超級基金場址(Superfund sites)及超過 3000 個國防部隸屬單位(Department of Defense, DoD)場址中，皆可發現這兩種污染物的蹤跡。而在台灣，代表性之整治場址案例如桃園縣美國無線電公司(RCA)地下水之含氯溶劑(包括氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷、順-1,2 二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯等污染)污染場址、及台灣氯乙烯頭份廠發現氯乙烯污染等，都可發現 CAHs 的存在。要去除這些地下水中含氯系有機溶劑污染物所需耗費的時間難以估計，且要將這些污染場址之環境水準提昇至國家管制標準所需耗費的金額也將十分龐大，以美國之污染場址估算，總金額往往高達數十億美元。

CAHs 因其低水溶性及高沸點之特性，而被分類為最難去除的污染物之一；尤其當它以比水重之非水溶相液體(Dense Nonaqueous-Phase Liquid, DNAPL)污染源存在於地下環境時，其處理上之困難程度往往更高。在過去 10 至 15 年間，「抽出處理法」(Pump & Treat processes)已證明並不能迅速、經濟且有效地處理 DNAPL 污染問題。而近年來新興的一些污染源整治技術(Source Remediation Technologies)，如界面活性劑或乙醇沖排法(Surfactant or Alcohol Flooding)及現地熱處理法(In Situ Thermal Treatment)等，對於一些 DNAPL 污染場址，已證明能有效地移除大量污染源，亦能降低污染源之污染釋放量。

自 1990 年代中期開始，一些新興的污染源移除(source removal)技術開始有較突破性的發展，如現地氧化(In Situ Oxidation)、現地熱處理、界面活性劑及共溶劑淋洗(Surfactant and Cosolvent Flushing)和生物復育(Bioremediation)等方法，

對於污染源的處理已被充分發展並逐步商業化。然而，在運用這些技術前之可行性評估(Feasibility Study, FS)十分龐雜，且初期之投資成本亦相當高，長期的效益與經濟面的風險難以精算；此外，針對 DNAPL 污染源(又稱 Source Zone 或 Hot Spot)區域進行定位及特徵調查的難度極高，將增加整治/復育效果評估的複雜性，故如何選擇適宜之整治技術及偵測方式來證實整治之成效，成為 DNAPL 污染整治之重要關鍵課題。

二、傳輸概念

DNAPL 為一種比重大於水，且和水不互溶的碳氫化合物，包括氯系溶劑、木材防腐劑、柏油廢棄物和殺蟲劑等。大部分的 DNAPL 在地表下的自然降解程度不佳，並且長時間慢慢的溶出至地下水中。DNAPL 一旦洩漏至地表下，不採取工程技術而讓 DNAPL 慢慢溶解至地下水中，受污染之地下水恢復至背景值所需之時間常需要數百年之久。

DNAPL 在土壤及含水層中可以自由相(free phase)或是殘餘相(residual)之形式存在。DNAPL 洩漏至地表，自由相 DNAPL 將受重力的影響向下傳輸滲透至土壤介質中，或是受質地細密之地質阻礙而向水平方向流動。當自由相在土壤介質中移動時，DNAPL 會受到毛細作用力(Capillary forces)影響而有少部分會滯留於土壤孔隙或是裂縫中。那些被土壤孔隙或是裂縫中「抓住(tapped)」的 DNAPL 即稱為殘餘相，殘餘之 DNAPL 約佔孔隙體積之 5%~50%。

DNAPL 一旦傳輸至地表下，將很難把所有的殘餘相全部回收。傳統的整治方法如 pump & treat 僅可移動少部分的殘餘相。殘餘在土壤孔隙中的 DNAPL 即成為地下水之污染源(source zone)。

主要影響 DNAPL 地表下傳輸之因子包括：

1. DNAPL 洩漏體積。
2. DNAPL 洩漏點地表之滲透性。
3. 洩漏時程。
4. DNAPL 之特性，包括比重、黏滯性、張力。
5. 土壤或含水層之特性，包括孔隙大小和滲透係數。
6. 場址地層和地形。
7. 地表下樹根形成的孔洞、裂縫、岩石表面和黏土層。

以下介紹 DNAPL 洩漏至地表後可能之傳輸型態概念模式：

1. 情境一：DNAPL 僅洩漏至不飽和層

如圖 1 所示，DNAPL 洩漏至地表後，受到重力及土壤毛細現象使得 DNAPL 向下移動。因為僅少量洩漏，所有移動性的 DNAPL 皆附著於不飽和層中的土壤

孔隙及裂縫。水分滲透穿過 DNAPL 吸附區後，少部分 DNAPL 溶於水中將溶解相帶至地下水層形成污染團(plume)。不飽和層土壤孔隙中的揮發的氣相 DNAPL 亦可成為地下水污染團之來源。

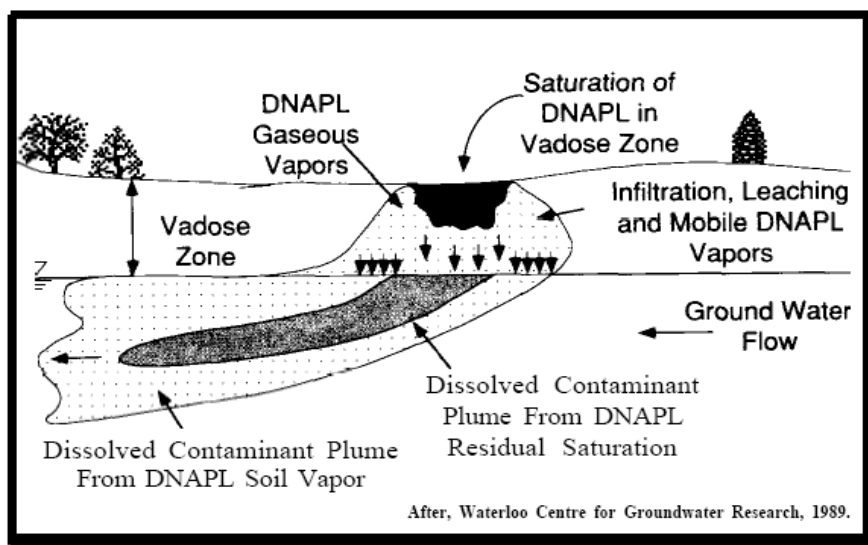


圖 1、DNAPL 僅洩漏至不飽和層

2. 情境二：DNAPL 洩漏至不飽和層及飽和層

如圖 2 所示，假設有足量之 DNAPL 洩漏至地表，DNAPL 可向下傳輸穿過整個不飽和層到達地下水層。因為 DNAPL 比重比水來的大，傳輸至地下水位面以後繼續向下移動，直到所有的 DNAPL 吸附於含水層之土壤孔隙中形成殘餘相為止。地下水流經含水層之殘餘相，溶解之 DNAPL 形成污染團向地下水下游傳輸。地表水向下滲透穿過不飽和層之 DNAPL 殘餘相亦會形成污染團。

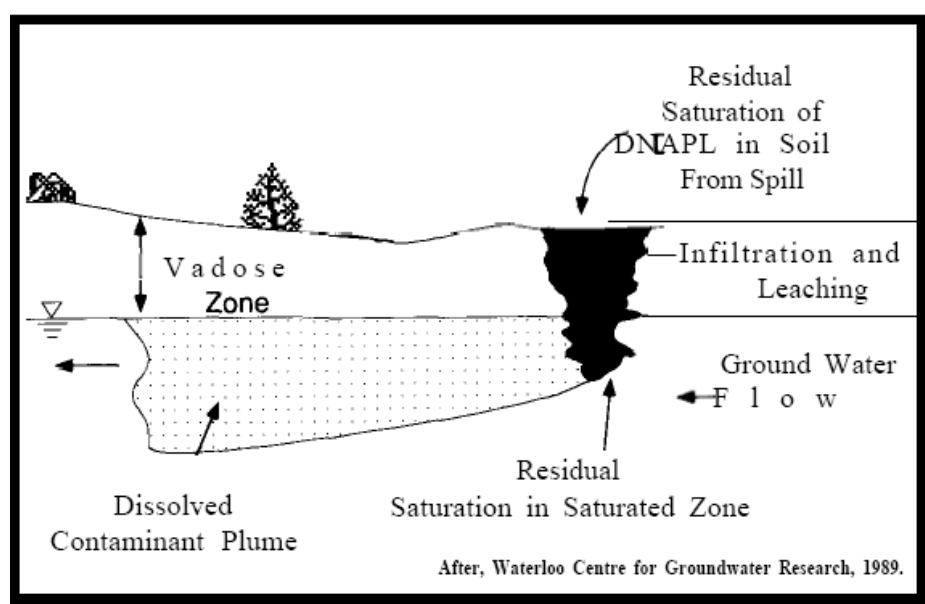


圖 2、DNAPL 洩漏至不飽和層及飽和層

3. 情境三：DNAPL 在低滲透性地層中形成 DNAPL 池

如圖 3 所示，移動性的 DNAPL 持續以垂直方向向下傳輸，吸附於飽合層及不飽合層之土壤孔隙中或是遇到低滲透性地質形成 DNAPL 池(pool)。DNAPL 將較上層低滲透性不飽合層滯蓄填滿後，再繼續滿溢滲漏至下一層，滿溢點可能離原地表滲漏點一段距離，造成污染範圍擴大。

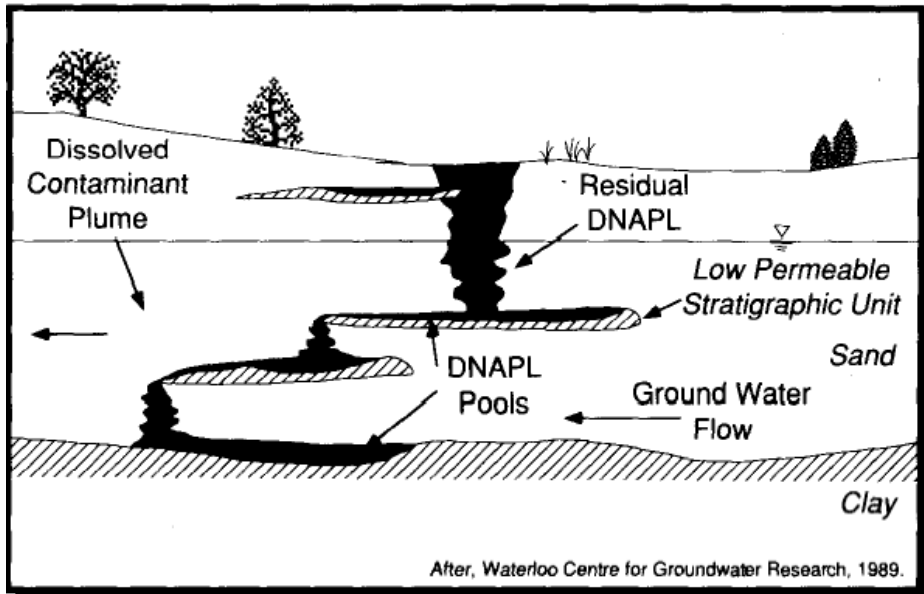


圖 3、DNAPL 在低滲透性地層中形成 DNAPL 池

4. 情境四：混合型場址

如圖 4 所示，DNAPL 垂直向下移動穿過不飽合層及第一含水層，在第一含水層中形成污染團。DNAPL 在含有裂縫的黏土層上形成 DNAPL 池，由裂縫中繼續向下移動至第二含水層，並於第二含水層中形成 DNAPL 池和污染團。

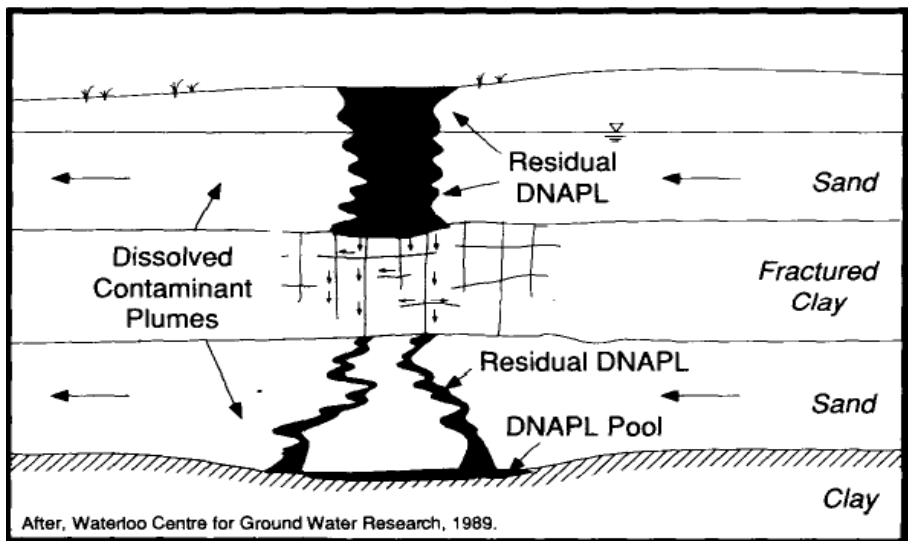


圖 4、混合型場址

5. 情境五：含裂縫之岩石或黏土層

如圖 5 所示，DNAPL 滲入岩石或黏土層的裂縫當中，裂縫的數量、密度、大小和方向等特性無法量測，因為裂縫系統的異質性和缺乏經濟的調查技術。僅有少量的 DNAPL 可以滲入到裂縫中。

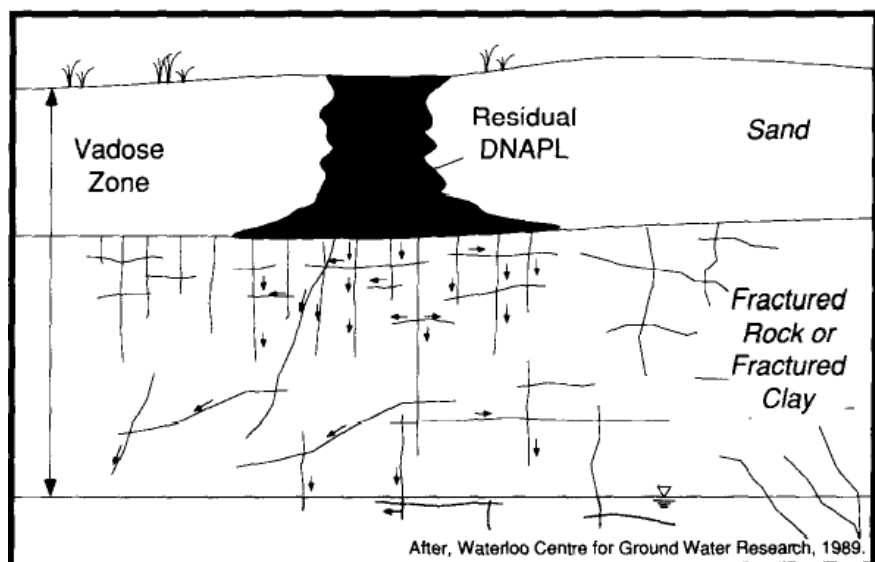


圖 5、含裂縫之岩石或黏土層

由於 DNAPL 污染發生的地方大多是廢棄的工廠等場址，工廠或人聚居之處，大多位於沈積地形，土壤層相當厚，岩盤相當深；因此 DNAPL 較不易直接進入岩層。此外，DNAPL 在岩層中的行為遠較在土壤中複雜，因岩層中主要孔隙和次要孔隙的大小、數量等存在的變化程度差異極大，因此很難分析 DNAPL 在其中的行為。岩石的主要孔隙是指完整岩塊內在初始生成時內部的細小孔隙，在火成岩和變質岩中主要孔隙基本上是不存在的。次要孔隙則為因為風化作用或解壓等地質作用造成如裂隙、解理等大尺度的縫隙；次要孔隙形成了 DNAPL 最主要的移動路徑。以台灣的地質條件和社會發展狀況和過去已發生的污染事件來看，DNAPL 進入岩層的機會非常小。

爰上，DNAPL 污染源的定位及場址特徵調查 (site characterization / investigation) 的能力，將影響未來污染整治技術之選擇；即使為均質之地質狀況，污染源仍極可能具複雜的傳輸路徑及局部拘限存在。因此，污染源區域的偵測、定位與量化，以及如何控制後續整治作用劑至污染區域之傳輸機制與途徑，將為一項具高度挑戰的工作。此外，即使污染源能夠被定位，污染源移除技術之選擇與污染場址控管經濟成本之平衡取捨仍具爭議。然而，若能將高滲透區較易移除的 DNAPL 先移除的話，則從污染源釋放出來的污染物將會有相當顯著程度的減少與改善。

移除污染源，對污染物從污染源區域之釋放具有重大之改善。但從管理的角度來看，污染源移除是否可被接受為整治/復育的目標仍不明朗。在美國的案例

中，因大多數 DNAPL 之污染場址已設置圍堵系統，如果再繼續進行污染源的移除工作，也不能確保能降低場址後續的管理費用。但若基於地下水資源保育及永續發展的需求，進行更積極的污染源區域整治/復育工作勢成不可或缺之必然趨勢。

三、場址特徵調查與監測

(一) 污染源區域之描繪(delineation)與特徵調查

當 DNAPL 在地下傳輸時，由於其複雜的空間流佈，而造成污染源定位與描繪的困難度。但我們仍可利用一些污染源定位技術，例如地下環境即時偵測系統—薄膜界面探管(Membrane Interface Probe—MIP)、注入/抽出試驗(Push and Pull Test)、井間介入性示蹤劑試驗(Partition Interwell Tracer Test—PITT)等，來確定污染源所在位置。

除污染源之定位議題外，對於污染物的物理及化學等特性仍需作深入的評估與了解，對物性之了解可掌握 NAPL 在地下環境及不同滲透區域的擴散傳輸流佈等，有助於評估 NAPL 之總污染量或體積，並可預估地下水及整治/復育作用劑接觸污染物之可能範圍與途徑。對於 NAPL 化學組成的瞭解，則有助於完成風險評估及整治/復育系統設計。

(二) NAPL 界面之反應

目前對於 NAPL 與水溶液界面間之生物、物理及化學反應作用與機制之瞭解尚不深入，但這些反應對污染源區域之處理有絕對性的影響。理論上，水溶液中污染物的降解反應將加快污染物於界面的傳輸速率，而使污染物的溶解速率加快；但溶解速率亦可能因為污染物氧化或生物反應所增加之界面阻力而減緩，此時若加入適當之作用劑可使處理效率再度提昇。因此，目前國內外各研究機構對於前述問題之相關研究仍持續進行中，亦有不少以界面活性劑沖排方式進行改善之案例。

(三) 風險評估與不確定性管理

污染物於地下環境的分佈與範圍、水文狀況、化學與生物反應等，影響污染物的傳輸與存在等特性，但前述參數仍難以量化與評估。更甚者，如水力傳導性(Hydraulic Conductivity)、地下水流速、微生物活性、污染物濃度及吸附/脫附速率等條件，亦可發現在距離極短的地下環境差異情況下，產生數個冪次級數(order)的變化。由於前述之特性，造成場址整治/復育評估之模式使用產生極大的限制。但若掌握這些不確定性，對於污染場址全面向之風險評估與成本效益分析會有顯著的助益。因此，發展一些量化與減低模式預測結果不確定性的工具與方法，使其能適用於真實的現地狀況實為目前及未來發展之重要課題。目前國內已有相關之健康風險評估及

不確定分析之研究，並回饋至整治技術之選擇評估。

四、整治/復育成效評估與風險分析

(一) 局部污染源移除之效益

在大多數的地質條件下，要將位於地下水位以下之DNAPL從污染區域完全移除是不可行的。因為污染源的偵測定位難度極高，且污染物可能分佈於低滲透性之區域或侷限於地層土壤及其孔隙中。相對而言，若僅移除部分污染源，仍可減少後續污染物從污染源之釋出量，因此具有較大之效益。

(二) 評估整治/復育效率之診斷工具

所有整治/復育技術的評估方法需具備一致性，且在有意義的方式下進行，而嚴謹且確實的評估流程與結果，將有助於從整治技術中找出最佳的操作條件與提昇成效。

(三) 現地處理的影響

現地處理對地下環境的物理、化學及生物條件會造成顯著的改變，諸如污染物的流佈、成分、水化學/地化特性和微生物相態等。例如，添加化學氧化劑於地下環境，將會產生氣體及沉澱物，而造成土壤滲透性的下降；界面活性劑則可增加NAPL的移動性或提高生物降解的可能性等。對於這些複雜的反應機制仍有待進一步的探討，而研發的範疇將包括處理前後生物物種性質、殘留污染物的狀態及生物與化學的持續性作用、地下水文的變化、副產物的風險評估及整治/復育所需時間等。

五、未來展望

精確評估污染處理前後之污染物總量及污染物釋放量，對於評估污染源處理前後之差異，及充分了解殘留污染源之風險是極重要且必須的。目前現有的量測工具仍缺乏絕對之科學性，因此發展一量測污染源總量及污染物釋放量的較佳工具，為目前及未來的首要工作之一。

充分有效利用成熟的整治/復育技術，將比發展創新的技術更具價值。目前對於污染源區域處理技術仍是以現地界面活性劑/氧化劑沖排、現地熱處理、及現地生物復育為主要發展。未來對於含氯系溶劑污染物整治/復育之研發，將必須克服物理、化學及生物技術上的諸多瓶頸。在許多案例中，整治/復育成本與時間為設整體計畫須審慎考量的要點。基於有效控制與管理DNAPL場址的前提及需求下，此領域目前及可預見之未來仍相當具有發展之潛力。

土壤及地下水污染事故和災害所導致的公害事件，不僅易引發民眾的嫌惡心

理因素，圍廠抗爭，亦可能危及勞工健康，進而影響工廠的運作。如工廠經環保機關公告為土壤及地下水污染場址時，對企業經營的影響與衝擊更大，妨礙土地利用，減低銀行融資意願。為謀求事業永續發展，企業宜建置環境管理與查核系統，並納入土壤及地下水污染預防與整治，以長期、持續有系統的監督並考核企業內部環境管理績效。

參考文獻

- 1.健康風險評估模式之不確定性分析，吳偉智、陳大麟、黃文彥、第四屆地下水資源及水資源保護研討會論文集， p.87~94，2001 年。
- 2.Stroo H.F., Ward C.H., Marqusee J.A., Smith B.P., Kavanaugh M.C., 2003, Chlorinated Solvent Source Zones, Environ.Sci.Tech.,p.224-230.
- 3.含氯系有機溶劑污染源區域整治問題初探，林威州，中興工程顧問股份有限公司
- 4.102 年度土壤及地下水污染整治年報，行政院環境保護署，2013 年。
- 5.含氯碳氫化合物土壤及地下水污染預防與整治技術手冊，經濟部工業局，2008 年。
- 6.場址受 DNAPL 污染之評估方法，蕭宏杰，中興工程顧問股份有限公司。