

國立交通大學
土木工程研究所
碩士論文

好氧降解對地下水中
BTEX 污染團之影響

Simulation of Aerobic
Biodegradation of BTEX Plume in Groundwater

研究生：王智緯
指導教授：單信瑜 博士

中華民國一百零一年七月

好氧降解對地下水中
BTEX 污染團之影響

Simulation of Aerobic
Biodegradation of BTEX Plume in Groundwater

研究生：王智緯

Student：Chi-Wei Wang

指導教授：單信瑜 博士

Advisor：Dr. Hsin-yu Shan

國立交通大學

土木工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Civil Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

In

Civil Engineering

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

好氧降解對地下水中 BTEX 污染團之影響

研究生：王智緯

指導教授：單信瑜 博士

國立交通大學土木工程研究所

摘要

在加油站和大型油庫的石油碳氫化合物(LNAPL)滲漏污染中，LNAPL 在地下飽和層中會隨地下水流進行傳輸作用並同時進行自然衰減程序，由於石油碳氫化合物在地下水環境中主要衰減機制為好氧性生物衰減，故透過現場地下水環境的溶氧量以及入滲所改變的氧氣濃度，即可評估場址是否具有發生生物降解的優勢條件，而適度的添加釋氧化劑除了可以使污染物的降解反應持續進行，也可以增加地下飽和層的含氧量，促進好氧性生物衰減率。

在本研究中利用 MODFLOW 程式模擬地下水流情況並配合 RT3D 模擬污染物的現地衰減與傳輸。本研究並嘗試模擬現地不同的背景環境和入滲分佈，在假設降雨入滲完全到達地下飽和層的前提下給予不同的氧氣含量以及氧化劑的應用來增加評估 BTEX 污染範圍的準確性。

研究結果顯示，在加油站 BTEX 滲漏污染場址中入滲造成 BTEX 污染物降解所佔總量百分比約為 20%，而大型油庫 BTEX 場址入滲造成 BTEX 污染物降解的總量百分比約為 5%。在入滲分佈影響上，於污染源區域降雨入滲所造成的污染物降解量最高。於污染源下游降雨的入滲造成下游降解速率較快，使的污染團往下游移動較緩。其中在 $C=0.60$ 的場址以污染源區域降雨場址降解最快，在 $C=0.75$ 的場址以污染源下游降雨場址降解最快。而在氧化劑的注入方面，在加油站污染場址注入氧化劑 90 天後可降解 BTEX 總量百分比約 50%-80%；在大型油庫污染場址注入氧化劑 180 天後可降解 BTEX 總量百分比約 20%-30%。

關鍵字：LNAPL、BTEX、自然衰減、MODFLOW

Simulation of Aerobic Biodegradation of BTEX Plume in Groundwater

Student: Chi-Wei Wang

Advisor: Dr. Hsin-yu Shan

Department of Civil Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Petroleum hydrocarbons leaked from storage tanks of gas stations and tank farms can contaminate soil and groundwater. However, the constituents of gasoline can be biodegraded naturally. Aerobic biodegradation is the major attenuation process for these constituents such as BTEX. If the concentration of dissolved oxygen in the groundwater is enhanced whether by natural infiltration or artificially induced, the biodegradation can be accelerated. Furthermore, the oxidants introduced in the remediation process for oxidizing contaminants can also promote biodegradation by increasing the content of oxygen in the underground saturated layer.

In this study, the aerobic biodegradation of BTEX plume in aquifer is modeled with Visual MODFLOW. While the groundwater flow is simulated with MODFLOW, the transport and attenuation of pollutants is computed with RT3D. The effect of location of infiltration region and oxygen content of infiltrated water on overall degradation rate of BTEX was analyzed. In addition, the effectiveness of injection of oxidant on enhancing the degradation rate was also looked into.

The results show that BTEX degradation resulted from elevated oxygen level induced by infiltration is about 20% in the simulated gas stations leakage scenario. On the other hand, only about 5% of the total amount of BTEX in tank farm site has been degraded. Furthermore, the results showed that the infiltration near the point of leakage has resulted in most significant degradation of BTEX. In contrast, infiltration at the downstream of the point of leakage led to degradation of the leading front of the plume and effectively restrained the plume from moving further downstream. For a runoff coefficient, C , of 0.6 the infiltration in the source region led to fastest degradation, while the infiltration at downstream of source region caused most degradation when $C = 0.75$.

Injection of oxidants into aquifer can lead to degradation 50 – 80% of BTEX within 90 days in the simulated gasoline station leakage case. On the other hand, only 20 – 30% of BTEX degraded in 180 days in the tank farm case.

Key word: LNAPL、BTEX、attenuation、MODFLOW

誌謝

轉眼間兩年研究所碩士的學程將要結束，我們一同努力、一同學習的日子也到了尾聲，能夠擁有一群一起學習的夥伴與一位指引我方向的長者讓我覺得真是非常的幸運，也感到相當的榮幸能夠成為你們的一份子。

在此要對提攜我兩年的指導教授單信瑜 博士誌上十二萬分的謝意，感謝老師在我困惑時指引方向，在我失意時開導談心，在我偷懶時鞭策群力，對於學生我的專業知識不足與論文撰寫的繆誤不順之處一一點析，使的學生對於研究的觀點與態度上能夠有更大的突破，也讓我更能熟悉對於學術研究上需要注意之處，感謝老師在學生身上花了這麼多的時間與努力，老師的指導與教誨學生會銘記在心，我也將繼續努力，盡力達成老師對學生的期待。

在此也要感謝論文的口試委員王智澤 博士與劉志忠 博士對於學生論文的重視與指導，很榮幸能夠有王博士與劉博士擔任學生的口試委員，也很感謝博士們一口答應、不辭辛勞的趕到新竹來擔任口委、並以嚴謹且公正的角度協助學生對於論文初稿的指導與改正，能夠有博士們的幫忙相信本研究論文能夠更加完善。最後也要謝謝口委們容忍學生在博士們百忙之中一再的打電話與寄郵件打擾，在此也要對你們說聲抱歉。

在碩士班兩年的生涯中，感謝凱仁學長、彥森學長、韋甫學長、韋恩學長與培啟學長對於我的照顧和指導，有學長的陪伴讓我們不至於迷失方向。更感謝在研究室中一起努力的夥伴—效丞、潤翰、昱辰與學弟志清，以及所有大地組的同學，與所有土木系研究所的同學，謝謝你們讓我的研究所生涯充滿歡笑與喜樂，也希望大家在未來的日子裡能夠一直這樣開開心心的過日子，也住大家在未來的旅途中能夠一路平安、順利、美滿。

然後，我想感謝最重要的家人—我的爺爺、奶奶、我的父母和我弟，謝謝他們對我的付出與鼓勵，能夠有家人的陪伴與幫助我想我是最幸福的孩子，讓我在衣食無虞的狀態下能夠心無旁騖的學習與研究，讓我在停滯不前的狀態下能夠打起精神的持續不懈，有他們做後盾才能夠有今天的我，有他們的幫助才能夠完成這一份論文，我要感謝我可愛的家人，也要跟他們說，我愛他們。

最後，我要謝謝所有幫助過我的，所有鼓勵我的，所有一起奮鬥的朋友，感謝你們，感謝大家，希望我們未來的日子也能一起打拼，希望我們未來的人生可以過得精采、過得開心。

目錄

摘要	I
Abstract	II
誌謝	III
目錄	IV
圖目錄	VII
表目錄	XVII
第一章 緒論	1
1.1 研究目的	1
1.2 研究流程	2
第二章 文獻回顧	4
2.1 LNAPL	4
2.1.1 LNAPL 污染來源	4
2.1.2 汽油中污染物介紹	5
2.1.3 污染物傳輸	9
2.1.4 BTEX 有效溶解度	10
2.2 MNA 監測式自然衰減法	14
2.2.1 MNA 之優點和缺點	15
2.2.2 污染物現地自然衰減比較	17
2.3 現地化學氧化	21
2.3.1 現地化學氧化劑	22
2.3.2 現地化學氧化技術優缺點	24
2.3.3 氧化劑相對釋氧量(活性氧)	26
2.4 數值模擬	27
2.4.1 模擬軟體介紹	28

2.4.2 時距(Timestep)	34
第三章 研究方法	37
3.1 模式簡介	37
3.1.1 地下水流數值模式	37
3.1.2 污染傳輸模式	38
3.2 模型設定	38
3.2.1 假設場址設定	38
3.2.2 污染源設定	39
3.2.3 降雨入滲範圍分布	39
3.2.4 降雨逕流係數設定	40
3.2.5 釋氧化劑整治設定	40
3.3 參數設定	42
3.3.1 程式設定	42
3.3.2 含水層格網建立	42
3.3.3 地下水流模式邊界條件	42
3.3.4 污染源起始條件	43
3.3.5 水文地質參數	44
3.3.6 降解模式	44
3.3.7 設計雨量	45
3.3.8 入滲量設定	46
3.3.9 釋氧化劑濃度設定	49
第四章 模擬結果分析	54
4.1 加油站/大型油庫滲漏 BTEX 自然衰減有無之差異	55
4.1.1 加油站滲漏 BTEX 自然衰減有無之差異	55
4.1.2 大型油庫滲漏 BTEX 自然衰減有無之差異	58
4.2 加油站/大型油庫滲漏 BTEX 自然衰減不同地表逕流係數之影響	62
4.2.1 加油站滲漏 BTEX 自然衰減不同逕流係數之影響	62

4.2.2 大型油庫滲漏 BTEX 自然衰減不同逕流係數之影響.....	67
4.3 加油站/大型油庫滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響.....	72
4.3.1 加油站滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.60).....	72
4.3.2 加油站滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.75).....	78
4.3.3 加油站滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.95).....	83
4.3.4 大型油庫滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.60).....	86
4.3.5 大型油庫滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.75).....	91
4.3.6 大型油庫滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.95).....	96
4.4 加油站/大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入對自然衰減之影響.....	99
4.4.1 加油站滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井對自然衰減影響(無自然衰減場址)	99
4.4.2 加油站滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井對自然衰減之影響(C=0.60).....	105
4.4.3 加油站滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井對自然衰減之影響(C=0.75).....	110
4.4.4 加油站滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井對自然衰減之影響(C=0.95).....	115
4.4.5 大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井對自然衰減影響(無自然衰減場址)	118
4.4.6 大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井對自然衰減影響(C=0.60).....	125
4.4.7 大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井對自然衰減影響(C=0.75).....	130
4.4.8 大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井對自然衰減影響(C=0.95).....	135
第五章 結論與建議.....	138
5.1 結論.....	138
5.2 建議.....	139
參考文獻.....	141

圖目錄

圖 1-1 研究流程.....	3
圖 2-1 LNAPL 污染團於地下水環境中之時間變化.....	10
圖 2-2 RT3D 碳氫化合物生物降解反應式.....	31
圖 2-3 Amplitude-phase plot for the amplification factor of the Lax scheme	36
圖 3-1 加油站與大型油庫污染場址與污染源設定圖.....	43
圖 3-2 設計雨量.....	45
圖 3-3 月份蒸發散量.....	46
圖 3-4 農業用地附近加油站(C=0.60)有效入滲量月份分布圖.....	47
圖 3-5 偏遠地區、無開發整地區附近加油站(C=0.75)有效入滲量月份分布圖.....	48
圖 3-6 氧化劑注入井有效半徑.....	50
圖 3-7 加油站 BTEX 污染團氧化劑注入井配置圖.....	51
圖 3-8 大型油庫 BTEX 污染團氧化劑注入井配置圖.....	52
圖 4-1 加油站 BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)無自然衰減模擬.....	56
圖 4-2 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)有自然衰減之模擬.....	56
圖 4-3 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)有自然衰減之模擬.....	57
圖 4-4 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)有自然衰減之模擬.....	57
圖 4-5 大型油庫 BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)無自然衰減之模擬.....	59
圖 4-6 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)有自然衰減之模擬.....	59
圖 4-7 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)有自然衰減之模擬.....	60

圖 4-8 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)有自然衰減之模擬.....	60
圖 4-9 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖.....	63
圖 4-10 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏 2 年(730 天) 污染物降解量之模擬剖面圖 ...	63
圖 4-11 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)污染物降解量模擬剖面圖.....	63
圖 4-12 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖.....	64
圖 4-13 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天) 污染物降解量之模擬剖面圖 ...	64
圖 4-14 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)污染物降解量模擬剖面圖.....	64
圖 4-15 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖.....	65
圖 4-16 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天) 污染物降解量之模擬剖面圖 ...	65
圖 4-17 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)污染物降解量模擬剖面圖.....	65
圖 4-18 加油站不同入滲影響污染物降解量曲線圖.....	66
圖 4-19 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖.....	68
圖 4-20 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏 10 年(3650 天) 污染物降解量之模擬剖面圖.....	68
圖 4-21 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染物降解模擬剖面圖.....	68
圖 4-22 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖.....	69
圖 4-23 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天) 污染物降解量之模擬剖面圖.....	69

圖 4-24 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染物降解模擬剖面圖	69
圖 4-25 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖	70
圖 4-26 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天) 污染物降解量之模擬剖面圖	70
圖 4-27 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染物降解模擬剖面圖	70
圖 4-28 大型油庫不同逕流係數影響污染物降解量曲線圖	71
圖 4-29 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同 入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源入滲).....	74
圖 4-30 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源入滲污染團模擬剖面圖	74
圖 4-31 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源入滲模擬剖面圖	74
圖 4-32 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同 入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源下游入滲).....	75
圖 4-33 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源下游入滲污染團剖面圖	75
圖 4-34 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源下游入滲剖面圖	75
圖 4-35 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同 入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源上游入滲).....	76
圖 4-36 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源上游入滲污染團剖面圖	76
圖 4-37 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源上游入滲剖面圖	76
圖 4-38 加油站滲漏入滲區域影響 BTEX 污染物降解量曲線圖(C=0.60)	77
圖 4-39 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同 入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源入滲).....	79

圖 4-40 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源入滲之污染團剖面圖	79
圖 4-41 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源入滲之剖面圖	79
圖 4-42 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源下游入滲)	80
圖 4-43 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源下游入滲污染團剖面圖	80
圖 4-44 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源下游入滲剖面圖	80
圖 4-45 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源上游入滲)	81
圖 4-46 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源上游入滲污染團剖面圖	81
圖 4-47 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源上游入滲剖面圖	81
圖 4-48 加油站 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量曲線圖(C=0.75)	82
圖 4-49 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖	84
圖 4-50 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏 2 年(730 天) 不同入滲分佈影響污染團剖面圖	84
圖 4-51 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響剖面圖	84
圖 4-52 加油站 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量曲線圖(C=0.95)	85
圖 4-53 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源入滲)	87
圖 4-54 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)於污染源入滲污染團剖面圖	87
圖 4-55 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)於污染源入滲之剖面圖	87

圖 4-56 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源下游入滲).....	88
圖 4-57 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)污染源下游入滲污染團剖面圖.....	88
圖 4-58 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染源下游入滲剖面圖.....	88
圖 4-59 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源上游入滲).....	89
圖 4-60 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)污染源上游入滲污染剖面圖.....	89
圖 4-61 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)於污染源上游入滲剖面圖.....	89
圖 4-62 大型油庫 BYEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量(C=0.60).....	90
圖 4-63 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源入滲).....	92
圖 4-64 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)於污染源入滲污染團剖面圖.....	92
圖 4-65 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)於污染源入滲之剖面圖.....	92
圖 4-66 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源下游入滲).....	93
圖 4-67 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)污染源下游入滲污染剖面圖.....	93
圖 4-68 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染源下游入滲剖面圖.....	93
圖 4-69 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源上游入滲).....	94
圖 4-70 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)污染源上游入滲污染剖面圖.....	94

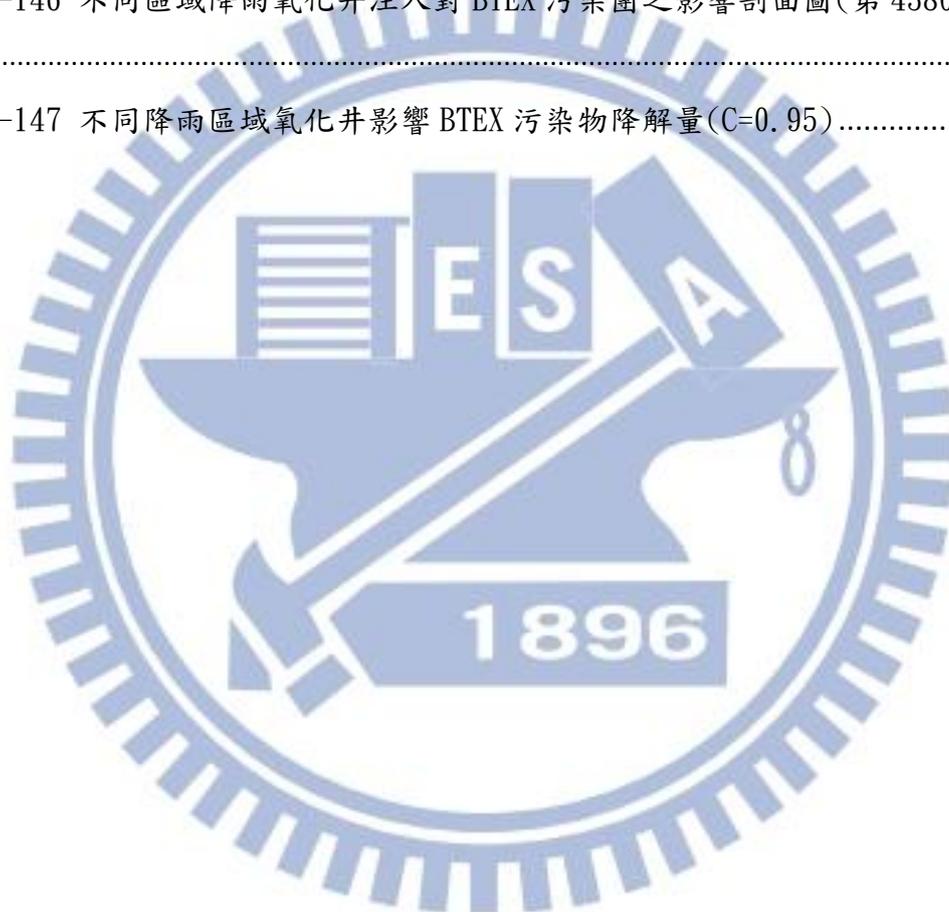
圖 4-71 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染源上游入滲剖面圖	94
圖 4-72 大型油庫 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量(C=0.75).....	95
圖 4-73 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖	97
圖 4-74 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏 10 年(3650 天) 不同入滲分佈影響污染團剖面 圖	97
圖 4-75 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響剖面 圖	97
圖 4-76 大型油庫 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量(C=0.95).....	98
圖 4-77 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 730 天和第 760 天)...	100
圖 4-78 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 790 天和第 820 天)...	100
圖 4-79 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 970 天和第 1095 天).....	101
圖 4-80 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 730 天).....	101
圖 4-81 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 760 天).....	102
圖 4-82 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 790 天).....	102
圖 4-83 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 820 天).....	102
圖 4-84 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 970 天).....	103
圖 4-85 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 1095 天).....	103
圖 4-86 氧化井整治 BTEX 污染團降解量百分比圖(無自然衰減場址).....	104
圖 4-87 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響(第 730 天和第 820 天)	106
圖 4-88 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)	106
圖 4-89 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)	106
圖 4-90 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響(第 730 天和第 820 天)	107

圖 4-91 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)	107
圖 4-92 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)	107
圖 4-93 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響(第 730 天和第 820 天)	108
圖 4-94 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)	108
圖 4-95 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)	108
圖 4-96 氧化井整治 BTEX 污染團降解量百分比圖(C=0.60)	109
圖 4-97 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響(第 730 天和第 820 天)	111
圖 4-98 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)	111
圖 4-99 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)	111
圖 4-100 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團影響(第 730 天和第 790 天)	112
圖 4-101 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)	112
圖 4-102 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 790 天)	112
圖 4-103 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團影響(第 730 天和第 820 天)	113
圖 4-104 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)	113
圖 4-105 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)	113
圖 4-106 氧化井整治 BTEX 污染團降解量百分比圖(C=0.75)	114

圖 4-107 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響(第 730 天和第 820 天)	116
圖 4-108 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天).	116
圖 4-109 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天).	116
圖 4-110 氧化井整治 BTEX 污染團降解量百分比圖(C=0.95)	117
圖 4-111 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 3650 天和第 3680 天)	119
圖 4-112 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 3710 天和第 3740 天)	119
圖 4-113 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 3770 天和第 3800 天)	120
圖 4-114 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 3830 天和第 4380 天)	120
圖 4-115 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3650 天)	121
圖 4-116 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3680 天)	121
圖 4-117 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3710 天)	121
圖 4-118 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3740 天)	122
圖 4-119 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3770 天)	122
圖 4-120 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3800 天)	122
圖 4-121 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3830 天)	123
圖 4-122 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 4380 天)	123
圖 4-123 氧化井對大型油庫無自然衰減場址之影響	124
圖 4-124 污染源區域降雨氧化井對 BTEX 污染團影響(第 3830 天和第 4380 天)	126
圖 4-125 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)	126
圖 4-126 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)	126

圖 4-127 污染源下游降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)	127
圖 4-128 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)	127
圖 4-129 污染源下游降雨氧化井劑注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)	127
圖 4-130 污染源上游降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)	128
圖 4-131 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)	128
圖 4-132 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)	128
圖 4-133 不同降雨區域場址氧化井影響 BTEX 污染物降解量($C=0.60$)	129
圖 4-134 污染源區域降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)	131
圖 4-135 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)	131
圖 4-136 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)	131
圖 4-137 污染源下游降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)	132
圖 4-138 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)	132
圖 4-139 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)	132
圖 4-140 污染源上游降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)	133
圖 4-141 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)	133

圖 4-142 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)	133
圖 4-143 不同降雨區域氧化井影響 BTEX 污染物降解量($C=0.75$)	134
圖 4-144 不同區域降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)	136
圖 4-145 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)	136
圖 4-146 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)	136
圖 4-147 不同降雨區域氧化井影響 BTEX 污染物降解量($C=0.95$)	137



表目錄

表 2-1 污染場址統計表	4
表 2-2 國內水質管制標準	5
表 2-3 BTEX 性質比較	6
表 2-4 汽油主要成分與百分比	7
表 2-5 氣游之典型組成成份與百分比	7
表 2-6 無鉛汽油之成分含量百分比	8
表 2-7 代表汽油性質的 8 個餾分	9
表 2-8 未受影響的汽油之有效溶解度	12
表 2-9 受風化影響的汽油之有效溶解度 1	12
表 2-10 受風化影響的汽油之有效溶解度 2	13
表 2-11 污染物現地自然衰減率總覽	18
表 2-12 污染物現地自然衰減率總覽(續)	19
表 2-13 BTEX 自然降解速率	20
表 2-14 PCE、TCE、DCE 和 VC 之自然降解速率	20
表 2-15 三種過硫酸鹽的溶解度比較	22
表 2-16 氧化還原反應及其氧化電位	24
表 2-17 現地化學氧化劑優缺點比較表	25
表 2-18 各種氧化劑處理不同類污染物之適用性	26
表 2-19 氧化劑活性氧量	27
表 2-20 商用數值模擬軟體之比較	33
表 3-1 假設場址模擬階段表	41
表 3-2 設計雨量	45
表 3-3 設計蒸發量	46
表 3-4 「水土保持技術規範」逕流係數 C 值對照表	47
表 3-5 農業用地附近加油站(C=0.60)有效入滲量	47

表 3-6 偏遠地區、無開發整地區附近加油站(C=0.75)有效入滲量	48
表 3-7 都市區 (C=0.95)有效入滲量	49
表 3-8 氧氣與 BTEX 污染物反應之反應式	51
表 3-9 加油站 BTEX 滲漏氧化井設置點位表	52
表 3-10 大型油庫 BTEX 滲漏氧化井設置點位表	53
表 4-1 加油站滲漏-BTEX 污染團滲漏 2 年(730 天)有/無自然衰減之比較.....	61
表 4-2 加油站滲漏-BTEX 污染團滲漏停止後 1 年(1095 天)有/無自然衰減之比較	61
表 4-3 大型油庫滲漏-BTEX 污染團滲漏 10 年(3650 天)有/無自然衰減之比較...61	
表 4-4 大型油庫滲漏-BTEX 污染團滲漏停止後 2 年(4380 天)有/無自然衰減比較	61
表 4-5 加油站滲漏-不同地表逕流係數影響污染物降解量	66
表 4-6 大型油庫滲漏-不同逕流係數影響污染物降解量	71
表 4-7 加油站滲漏-不同降雨區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.60).....	77
表 4-8 加油站滲漏-不同降雨區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.75).....	82
表 4-9 加油站滲漏-不同降雨區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.95).....	85
表 4-10 大型油庫滲漏-不同降雨區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.60) 90	
表 4-11 大型油庫滲漏-不同降雨區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.75) 95	
表 4-12 大型油庫滲漏-不同降雨區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.95) 98	
表 4-13 氧化井整治 BTEX 污染團(無自然衰減場址).....	104
表 4-14 氧化井影響不同降雨區域污染物降解量(C=0.60).....	109
表 4-15 氧化井影響不同降雨區域污染物降解量(C=0.75).....	114
表 4-16 氧化井影響不同降雨區域污染物降解量(C=0.95).....	117
表 4-17 氧化井對大型油庫無自然衰減場址之影響	124
表 4-18 氧化井影響不同降雨區域污染物降解量(C=0.60).....	129
表 4-19 氧化井影響不同降雨區域污染物降解量(C=0.75).....	134
表 4-20 氧化井影響不同降雨區域污染物降解量(C=0.95).....	137

第一章 緒論

1.1 研究目的

監測式自然衰減整治法(Monitored Natural Attenuation, 又稱 MNA)是近年來國外廣為採用且比例日益提高的整治方式。MNA 可以用來處理的地下水污染物包括重金屬(鉍、鎘、鉻、汞、鎳、鋅、鉛、銅)、LNAPL(BTEX)、DNAPL(PCE、TCE、DCE)等,其中降解率以 BTEX 最高。在加油站和大型油庫的石油碳氫化合物(LNAPL)滲漏污染中 LNAPL 可能會經由揮發或溶解等方式進入土壤氣體或水溶相中,具有較高的溶解性及移動性,會隨地下水流進行傳輸作用,並同時進行自然衰減程序。對於地小人稠的台灣,要用 MNA 我們需要更精確掌握在整治期間污染物會傳輸的範圍。由於石油碳氫化合物在地下水環境中主要衰減機制為好氧性生物衰減,故透過現場的 pH 值、溶氧以及氧化還原電位值即可判定場址是否具有發生生物降解的優勢條件。而適度的添加釋氧化劑除了可以使污染物的降解反應持續進行,也可以增加地下飽和層的含氧量,促進好氧性生物衰減率。在本研究中利用 MODFLOW 程式模擬地下水流情況並配合 RT3D 較常用的 screening tool 模擬污染物的現地衰減與傳輸情形,更可以較精確模擬地下飽和層污染物傳輸的部分,並嘗試模擬現地不同的背景環境和入滲分佈,給予不同的氧氣含量以及氧化劑的應用來增加評估 BTEX 污染範圍的準確性。再者,雖然在過往的文獻中,有很多使用不同程式來模擬自然降解的反應用以評估污染範圍,但未有考慮地下飽和層中氧氣含量的變化,故本研究嘗試以 MODFLOW 並結合 RT3D 模式之化學反應模組,控制給予氧氣濃度之方式來模擬 BTEX 污染範圍,希望能提高評估污染區域的精確性,以及更能符合現地污染物降解傳輸的形式。

1.2 研究流程

本研究係以數值模擬來探討 BTEX 污染團於地下飽和含水層溶解相自然衰減之問題。LNAPL 石油碳氫化合物污染物傳輸為多相流傳輸，其中於地下水中的溶質傳輸為污染向外擴散之重要傳輸行為。而目前許多一般商業軟體中可模擬地下水溶質傳輸，其中數值模擬模式 RT3D 包含 DNAPL 化學反應模組。因此本研究選用 Visual MODFLOW 此套模擬系統，其包含 MODFLOW 和 RT3D 來進行污染物傳輸模擬。

本研究首先對 BTEX 污染物之污染傳輸行為與污染物之自然衰減相關文獻做回顧，再將場址參數設定輸入 Visual MODFLOW 內建立場址模型。藉由模擬的結果與對 BTEX 污染團分布影響之評估，針對污染物傳輸自然衰減影響因子，地表逕流係數參數與入滲分布做變異性分析，評估 BTEX 污染團在不同場址之分佈對污染傳輸與監測式自然衰減法(MNA)之影響，接著於上述各種不同之模擬場址設置釋氧化劑注入井整治，分析在釋氧化劑的影響下對於 BTEX 污染團自然衰減的效率與衰減量之評估與差異。

文獻回顧

1. BTEX 污染團傳輸行為與自然衰減機制
2. MNA 監測式自然衰減法
3. 現地化學氧化劑評估模式
4. 數值模擬軟體比較

研究方法

1. 藉由 MODFLOW 和 RT3D 模擬各種假設場址地下水溶質污染傳輸行為。
2. 模擬的變化條件:
設定不同地表逕流係數與降雨入滲區域分布之情境做系統性的分析。
3. 藉由釋氧化劑注入井設置模擬各種假設場址下 BTEX 污染團變化與降解差異。
4. 模擬結果計算 BTEX 殘餘總量與污染物之降解百分比。

研究結果

1. 假設場址模擬條件下，BTEX 污染團有無自然衰減影響之差異。
2. 假設場址模擬條件下，BTEX 污染團地表逕流係數不同，入滲雨量造成 BTEX 污染團自然衰減之差異。
3. 假設場址模擬條件下，入滲區域不同對 BTEX 污染團自然衰減影響之差異。
4. 假設場址模擬條件下，釋氧化劑注入對於 BTEX 污染團自然衰減影響之差異。

結論與建議

圖 1-1 研究流程

第二章 文獻回顧

2.1 LNAPL

2.1.1 LNAPL 污染來源

輕質非水相液體污染物主要為石油碳氫化合物，而依其污染來源可區分為(1)油品運送和銷售場所，如：常見之加油站、航站與港口、燃油火力發電廠等儲運設施或管線；(2)石化工廠之大型油庫、儲油設施與管線等。而依據這些設施的特性區分，因加油站的數量和空間分布獨特性以及地下儲槽和管線與其他類型油品儲運設施有明顯區隔，因此本研究將加油站的油品污染獨立為「加油站」類污染，而將儲運所、港口與航站、燃油火力發電廠與石化廠等合併為「大型儲槽」類，依其污染特性分此兩類討論之(經濟部工業局, 2007)。

國內目前依土污法相關法規公告，控管場址、整治場址以及地下水受污染限制使用地區中，受到石油碳氫化合物污染的場址之統計，見表 2-1。而在環保署土壤及地下水污染管制標準中規範汽、柴油等油品洩漏後，其所含成分與衍生物質污染濃度值如表 2-2 所示。

表 2-1 污染場址統計表

	地下水污染場址	石油碳氫化合物地下水污染場址
控制場址	70	43
整治場址	36	23
地下水受污染限制使用地區	18	0
總合	124	66

(行政院環境保護署土壤及地下水污染整治網, 2012)

表 2-2 國內土壤及地下水污染管制標準

分類	項目	管制標準		單位	
土壤	苯(Benzene)	5		mg/kg-土壤	
	甲苯(Toluene)	500			
	乙苯(Ethylbenzene)	250			
	二甲苯(Xylene)	500			
	總石油碳氫化合物(Total Petroleum Hydrocarbons,TPH)	1,000			
地下水	項目 (飲用水水源水質保護區)	第一類* (保護區內)	第二類 (保護區外)	mg/L	
	單環芳香族 碳氫化合物	苯(Benzene)	0.005		0.05
		甲苯(Toluene)	1		10
		乙苯(Ethylbenzene)	0.7		7
		二甲苯(Xylene)	10		100
	多環芳香族 碳氫化合物	萘(Naphthalene)	0.04		0.4

(環保署-土壤及地下水污染管制標準, 2009)

2.1.2 汽油中污染物介紹

汽油為混合物，含有各種化學物質，對人體有一定程度的危害性。目前一般所公認汽油中主要的污染物為BTEX和MTBE。其中苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙苯(Ethylbenzene)、二甲苯(Xylene)合稱為BTEX，這四種化學物質為常用有機溶劑，皆具有高揮發性、低沸點以及對水溶解度低的特性，對人體之影響可能因誤食、呼吸、接觸皮膚等造成慢性毒性、致突變性致畸胎性以及對人體免疫系統干擾抑制等。美國環保署已將BTEX列為129種優先列管污染物之一。其基本性質見表2-3。

表 2-3 BTEX 性質比較

物理化學特性	苯 (Benzene)	甲苯 (Toluene)	乙苯 (Ethylbenzene)	二甲苯 (Xylene)
分子式	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₆ H ₄ (C ₂ H ₃) ₂
分子量(mg/mole)	78	92	106	106
熔點(°C)	5.53	-95	-95	-25.2
沸點(°C)	80	111	135.2	144.4
密度(g/mL)	0.876	0.866	0.867	0.868
溶解度(mg/L)	1,780	500	150	150
沉積物-水分配係數(K _{oc})	97	242	622	570
辛醇-水分配係數(K _{ow})	135	540	1,410	1,320
蒸氣壓(mmHg)	76	22	7	5
半衰期(t _{1/2})(day)	5	4	3	7
水中生物濃縮因子 (BCF)(L/Kg)	5.2	10.7	37.5	132
亨利常數(Pa·m ³ /mole)	562	673	864	493

(經濟部工業局, 2007)

Lane (1980)將汽油依其主要的成份分成 5 種 VOC 來代表，如表 2-4。而典型汽油組成成份則如表 2-5。美國石油學會(API,1985)對典型無鉛汽油之平衡濃度進行量測並列出汽油組成含量百分比結果如表 2-6。

表 2-4 汽油主要成分與百分比

汽油主要成份		
成份	代表物質	百分比(%)
正烷類(n-alkanes)	MTBE	11.6
支鏈烷類 (branched alkanes)	四乙基鉛、二甲基	32
環烷(cycloalkanes)	異丙基	5
芳香族(aromatics)	苯	3.2
	乙苯	4.8
	甲苯	6.6
	二甲苯	1.4
其他(other)	磺酸、羧酸、磷酸	35.4

(IARC, 1989 ; Lane, 1980)

表 2-5 汽油之典型組成成份與百分比

汽油組成成份		
通稱	代表物質	百分比(%)
脂肪族-直鍊	庚烷(heptanes)	30-50
脂肪族-支鍊	異辛烷(isooctane)	
脂肪族-環鍊	環戊烷(cyclopentane)	20-30
芳香族	乙苯(ethylbenzene)	20-30

(Ophardt, 2003)

表 2-6 無鉛汽油之成分含量百分比

成份	純化合物在水中溶解度	
	K _w (mg/L)	重量百分比(%)
苯(Benzene)	1750	1.94
甲苯(Toluene)	515	4.73
乙苯(Ethylbenzene)	152	2.00
鄰二甲苯(o-xylene)	152	2.27
間二甲苯(p-xylene)	198	1.72
對二甲苯(m-xylene)	173	5.66
丁烷(butane)	61	3.83
戊烷(pentane)	40	3.11
其他(other)	—	74.74

(改寫自 API, 1985)

表 2-7 代表汽油性質的 8 個餾分

等碳數區間	重量百分比			等碳數平均值
	最小值	最大值	平均值	
脂肪族				
4-6	25.7	44.2	35.9	5.04
>6-8	7.92	38.1	23.6	7.17
>8-10	1.73	9.6	5.8	8.12
>10-12	0.09	0.31	0.2	11.3
芳香族				
苯(5-7)	0.12	3.5	1.9	6.5
甲苯				
(>7-8)	2.73	21.8	12.6	7.58
>8-10	5.42	22.3	14.2	9.13
>10-12	2.64	8.76	5.8	10.8

(Gustafson, 1997)

2.1.3 污染物傳輸

LNAPL 污染物通過不飽和層傳輸至飽和層時會以多種型態存在。其中吸附於土壤孔隙中的液態 LNAPL 油分子會隨著地下水位的變動使的部分液態的 LNAPL 以殘餘飽合物被困在地下水位面以下的土壤孔隙中，而溶解於地下水中的 LNAPL 污染物則形成地下水溶解相傳輸。地下水 LNAPL 污染物傳輸包含了平流(Advection)、機械延散(Mechanical dispersion)、擴散(Diffusion)、遲滯效應(Retardation)和生物降解(Degradation)。可以在圖 2-1 完整看到污染物在地下飽和層中隨著水流移動的方向和時間的變化而產生的移動和傳輸之過程。

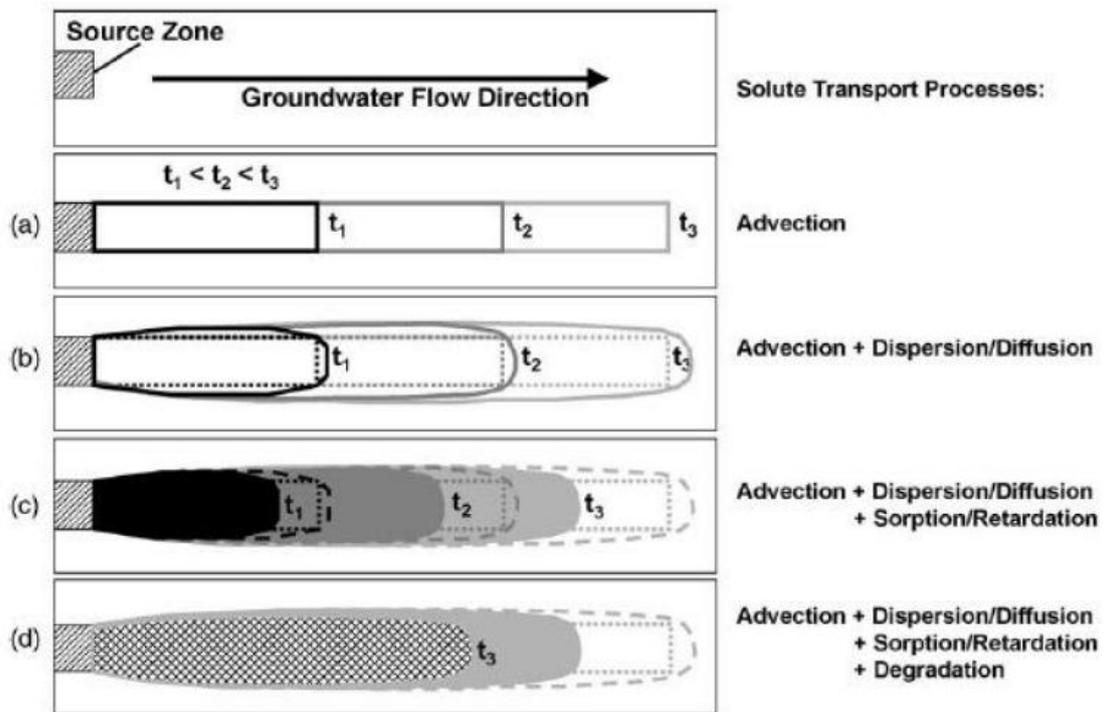


圖 2-1 LNAPL 污染團於地下水環境中之時間變化(Schirmer and Butler, 2004)

2.1.4 BTEX 有效溶解度

石油碳氫化合物為一混合物，在溶解於地下水體時各成份並非是以自身最大溶解度溶解於水中，故必須考慮個別成份的有效溶解度(拉午耳定律)。

Raoult's law(拉午耳定律)

當一碳氫有機化合物液體(如：NAPL)溶於水時，我們可以以下列方程式做表示：

$$X_{aq} = \frac{X_{org}\gamma_{org}}{\gamma_{aq}} \quad (2.1)$$

其中 X_{aq} 和 X_{org} 為有機混合物分別在水溶液和有機相之莫耳分量(Mole fractions); γ_{aq} 和 γ_{org} 為有機物在水溶液相和有機相的反應係數(Activity coefficients)，表示造成非理想行為的分子間吸引力。對於多成份的溶液來說，如：一個包含有機混合物的液體，它的方程式可以表示成(Schwarzenbach et al., 1993)：

$$(X_i)_{aq} = \frac{(X_i)_{org}(\gamma_i)_{org}}{(\gamma_i)_{aq}} \quad (2.2)$$

其中 i 表示第“ i ”個 NAPL 成份。

Banerjee(1984)以 $(\gamma_i^P)_{aq}$ 表示在水溶液中第“ i ”個成份的純相(pure form)反應係數，並以地下水中的“飽和濃度”(C_i^s)將方程式改寫成：

$$\frac{C_i^s}{S_i} = \frac{(X_i)_{org}(\gamma_i)_{org}(\gamma_i^P)_{aq}}{(\gamma_i)_{aq}} \quad (2.3)$$

其中 S_i 為第“ i ”個 NAPL 成份的純相水溶液溶解度。 C_i 和 S_i 具有相同單位，如 mol/L 或 mg/L。

假定莫爾分子間吸引力，如：氫鍵，在水溶液相中極小，故我們可以推得

$(\gamma_i)_{aq}=(\gamma_i^P)_{aq}$ ，又假設此混合物為理想溶液，則理想溶液定義為： $(\gamma_i)_{org}=1$ 代入可得：

$$C_i^s = (X_i)_{org} S_i \quad (2.4)$$

此即為 Raoult's law 對於水溶液的溶解方程式，並首次被 Reinhard et al. (1984)應用在水文地質學的論文中。而 Feenstra (1990)最後將 C_i^s 定義成第“ i ”個成份的“有效溶解度”。

Johnson et al. (1990a,b)使用 Raoult's law 對於水溶液的溶解方程式(2.4)針對汽油樣品進行分析，以獲得碳氫化合物在水中的有效溶解度，並使用總有效溶解度和 BTEX 混合物的有效溶解度進行比較。表 2-8、表 2-9 和表 2-10 分別為針對未受風化影響(weathering)的汽油和兩種受風化影響的汽油所做的分析。在這三個數據中，可以看到 BTEX 混合物為主要可溶解在水中的有機物，而非 BTEX 混合物的溶解量只佔了非常小的部分。表 2-8 為剛從石化工廠提煉出的汽油的有效溶解度，還未受到環境風化的影響，其中 BTEX 佔了 68%；而表 2-9 為靜置一段時間後之汽油有效溶解度，其中 BTEX 佔了 89%；表 2-10 為靜置較長時間後的汽油有效溶解度，其中 BTEX 佔了 63%。

表 2-8 未受影響的汽油之有效溶解度

Constituent	Mass Fraction	Mole Fraction	Pure-Phase Solubility (mg/L)	Effective Solubility (mg/L)
Benzene	0.0076	0.0093	1780	17
Toluene	0.055	0.0568	515	29
Ethylbenzene	0.0	0.0	152	0
Xylenes	0.0957	0.0858	198	17
Total BTEX	0.16	0.15	152-1780 (range)	63
58 Compounds	0.84	0.85	0.004-1230 (rsnge)	30
	1.00	1.00		93(68%BTEX)

(Johnson et al., 1990a)

表 2-9 受風化影響的汽油之有效溶解度 1

Constituent	Mass Fraction	Mole Fraction	Pure-Phase Solubility (mg/L)	Effective Solubility (mg/L)
Benzene	0.01	0.0137	1780	24
Toluene	0.1048	0.1216	515	63
Ethylbenzene	0.0	0.0	152	0
Xylenes	0.1239	0.1247	198	25
Total BTEX	0.24	0.26	152-1780(range)	112
58 Compounds	0.76	0.74	0.004-1230(range)	14
	1.00	1.00		126(89%BTEX)

(Johnson et al., 1990a)

表 2-10 受風化影響的汽油之有效溶解度 2

Constituent	Mass Fraction	Mole Fraction	Pure-Phase Solubility (mg/L)	Effective Solubility (mg/L)
Benzene	0.0021	0.003	1780	5
Toluene	0.0359	0.043	515	22
Ethylbenzene	0.013	0.014	152	2
Xylenes	0.080	0.084	198	15
Total BTEX	0.13	0.14	152-1780(range)	44
58 Compounds	0.87	0.86	0.004-1230(range)	21
	1.00	1.00		65(63%BTEX)

(Johnson et al., 1990b)

從表 2-8 和表 2-9 可以看出受風化影響的汽油總有效溶解度(126mg/L)比未受影響的汽油總有效溶解度(93mg/L)來的大，表示在未受影響的汽油中含有許多輕質、易揮發的混合物且它們的純相溶解度相對於 BTEX 來說極微小(如：異戊烷的蒸氣壓為 0.78atm 且溶解度為 48mg/L，但 BTEX 的溶解度為 152-1780mg/L)。而當汽油受到風化影響使的這些輕質、易揮發的混合物揮發後，BTEX 的莫耳分量上升，造成總有效溶解度增加的現象。而另一方面，我們比較表 2-9 和表 2-10，可以發現受風化影響之汽油 2 的總有效溶解度比受風化影響之汽油 1 來的小，推論應是因為其受風化影響的程度過大以至於汽油中易揮發的混合物和可溶解的混合物皆被移除，導致這樣的結果。Newell 在 1997 年針對航空煤油 JP-4 的成分分析中發現了相同的結果：碳氫化合物溶解於水中的主要溶解物為 BTEX，儘管 BTEX 在 NAPL 中只佔了很小的莫爾分量。

2.2 MNA 監測式自然衰減法

美國於 1980 年通過了「全面性環境應變補償及責任法」(Comprehensive Environmental Response Compensation and Liability Act, CERCLA)，動用約 16 億美金之基金(即一般通稱之「超級基金」(Superfund))，針對美國境內土壤及地下水受污染之場址展開大規模的污染改善/整治工作。當時採用之整治方法仍多以各種經過設計之工程技術為主，嘗試將污染物由受污染之土壤和地下水中移除，其中較常使用的工程技術包括：對被污染之土壤進行開挖，並以掩埋、焚化之方式處理；而地下水部份則是使用抽取處理(Pump-and-Treat)的方式，即是指將地下受污染水自地表抽出，並於現地立即處理或運至其他處理場進行處理。

但前述之工程技術可能因大面積開挖或處理反而使污染物質暴露於環境中，使的現場工作人員和附近的居民暴露在有害的環境底下，更容易接觸到這一類有害的污染物質而產生危害，甚而可能對自然環境的生態造成破壞和衝擊。而對於使用抽取處理的方式則無法將場址內污染物完全移除。再者，不論是開挖、掩埋、焚化或是現地抽取處理等工程技術，對於面積較大、占地較廣或是污染程度較為嚴重的場址，所花費的整治工程費用亦相當可觀(Chapelle, 1999; Rifai et al., 1995; Rifai, 1998; National Academy of Sciences, 2000)。因此，學者專家開始朝向尋找低成本、能夠自然發生並將污染物轉變成無害型態的物質之污染去除方法進行研究(National Academy of Sciences, 2000)。

美國環保署國家應變計畫(National Contingency Plan) (USEPA, 1990)在 1990 年的報告中提出「自然衰減(Natural Attenuation)」的概念並受到政府組織及大多數污染場址所有人的認同。相關的文獻資料中也已經提及透過微生物的作用，可以在污染物移動到遠方或是下游之前降低或控制污染物的濃度。美國國家研究委員會(National Research Council, NRC)也曾於 1993 年在報告中將這個概念稱為「自然生物整治法(Intrinsic Bioremediation)」，並將其定義為：「利用存在於自然環境中的微生物天生即具有的能力促使污染物濃度衰減，且不需要透過任何工程

方法來加強這個反應程序。」

到了 1999 年，美國環保署發布最終政策方針，將施以有計劃的監控策略之自然衰減整治法稱為「監測式自然衰減(Monitored Natural Attenuation, MNA)」，其定義為：「在無人為作用的干預下，因現地自然發生的物理、化學及生物作用，包含生物降解(Biodegradation)、擴散(Diffusion)、稀釋(Dilution)、吸附(Sorption)、揮發(Volatilization)、放射性衰減，以及化學性或生物穩定性(Stabilization)等，而使得的土壤或地下水中污染物的質量、毒性、移動性、體積或濃度，降低到足以保護人體和自然環境的水準。」

而在這個報告中也指出，應用 MNA 整治法的場址其上、下游區域，均應受到嚴謹且詳細的監測，而且與採用其他工程技術比較起來，更能在合理的時間內使污染物濃度降低到場指特定整治目標(USEPA, 1999；Hazardous Waste Section, 2000)。

2.2.1 MNA 之優點和缺點

由上述可知，「MNA 整治法」是指在適當的監測下，利用現地存在的自然程序包括物理、化學及生物等作用，將污染物重量、毒性、移動性、體積或濃度等降低至整治目標以下的一種整治技術。以自然衰減整治法處理受污染之土壤及地下水作用雖較為緩慢，但也因為無需外加能量或化學物質，對於危害風險低、土地不急於開發的污染場址來說，被視為是一個可以長期分攤成本的替代性整治技術。因此，為確保自然衰減作用持續進行，需進行適當的長期監測(包含背景環境監測、場址監測、偵查性監測)與污染控制，以確認場址確實朝向自然衰減的方向進行，且能夠在預期的時間內達到整治目標(郭雅鈴, 2006)。

但是並非所有污染場址均適合採用 MNA 整治法，在美國環保署建立之行政指引—OSWER Directive 9200 中，說明了 MNA 的優缺點跟使用限制(USEPA, 1999)：

一、MNA 優點

- 1.減少整治過程中的廢棄物產生量。與離地處理比較，可降低介質間的交錯污染，並降低人體暴露於污染物、污染介質或其他危害之風險，以及降低對環境生態的衝擊。
- 2.自然衰減的反應機制可以達到現地破壞污染物的效果。
- 3.外加的地面設施和設備少，對外界環境的影響亦較小。
- 4.依場址狀況以及整治的目標，MNA 自然衰減整治法可以作為特定污染場址的整治方法或是搭配其他的整治技術一起使用。
- 5.對於其他工程整治技術來說，自然衰減整治法可降低污染整治的總成本。

二、MNA 缺點

- 1.對於其他工程整治技術來說，自然衰減整治法達到整治目標的所需時間比較長。
- 2.整治初期的場址特徵調查所需時間較長，費用也較高。
- 3.經過自然衰減所產生的物質，其毒性或移動性有可能大於原來的污染物質。
- 4.長期的監測一般較為廣泛且所需的時間較長。
- 5.為確保能夠保護人體的健康，必要時會採取相關的管制措施。
- 6.由於污染物在初期並沒有真正的移除，會持續存在污染物移動的現象，可能會造成污染物在不同介質間的轉移。
- 7.特定場址的水文或地球化學條件可能隨時間而改變，使原先穩定不動的物質重新開始移動，造成對整治結果不利的影響。
- 8.為了使民眾接受自然衰減整治法進行污染場址的整治，我們需要致力於更廣泛的教育宣導作業。

三、MNA 整治法之限制使用條件：

1. 缺乏適當的法源依據實施 MNA。
2. 場址鄰近居民無法接受。
3. 污染場址聚有急迫性或嚴重的危害風險。
4. 污染物衰減之中間產物可能比原來的污染物聚有更高的移動性或毒性，且會造成嚴重的危害風險。
5. 評估顯示污染物衰減或污染範圍擴大的情形超過可控制範圍之外。
6. 污染源未移除或仍在持續釋放中。

2.2.2 污染物現地自然衰減比較

美國國家研究委員會(National Research Council, NRC)於 2000 年發表的報告中彙整統計了污染場址之衰減情形，報告中依場址內主要污染物濃度的衰減程度是否能達到保護人體健康及環境的水準，將該類污染物利用自然衰減做為復育策略且能成功的可能性分為「高」、「中等」和「低」三個程度，其彙整結果如圖 2-9 和圖 2-10 所示(NRC, 2000)。表中所評定的污染物包括了有機與無機類的污染物，而在一般較為關切的 BTEX、燃料油、多環芳香烴、含氯脂肪族與含氯芳香族等污染物中則僅 BTEX 及亞甲基氯之衰減能力較高，其他則均為低或中等。

表 2-11 污染物現地自然衰減率總覽

化學類別	主要衰減機制	衰減能力	現地自然衰減 整治成功性
碳氫化合物(Hydrocarbons)			
BTEX	生物轉換	高	高
汽油、燃料油	生物轉換	中等	中等
非揮發性脂肪族化合物 (Nonvolatile aliphatic compounds)	生物轉換、停滯作用	中等	低
多環芳香烴 (Polycyclic aromatic hydrocarbons,PAHs)	生物轉換、停滯作用	中等	中等
焦油(Creosote)	生物轉換、停滯作用	中等	低
氫氧化物(Oxygenated Hydrocarbons)			
低分子的醇、酮、酯 (Low-molecular-weight alcohols, ketones, esters)	生物轉換	高	高
MTBE	生物轉換	中等	低
鹵化脂肪族(Halogenated Aliphatics)			
四氯乙烷(Tetrachloroethene) 三氯乙烷(Trichloroethene,TCE) 四氯化碳(Carbon Tetrachloride)	生物轉換	中等	低
三氯乙烷(Trichloroethane,TCA)	生物轉換、非生物轉 換	中等	低
亞甲基氯(Methylene chloride)	生物轉換	高	高
氯乙烷(Vinyl chloride,VC)	生物轉換	高	高
二氯乙烷(Dichloroethene)	生物轉換	中等	低
鹵化芳香族(Halogenated Aromatics)			
高氯			
多氯聯苯(PCBs) 四氯氧芴(Tetrachlorodibenzofuran,TCDF) 五氯酚(Pentachlorophenol) 多氯苯(Multichlorinated benzenes)	生物轉換	中等	低
低氯			
多氯聯苯(PCBs) 戴奧辛(Dioxins)	生物轉換	中等	低
一氯苯(Monochlorobenzene,MCB)	生物轉換	中等	中等
硝基芳香族(Nitroaromatics)			
2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-trinitrotoluene,TNT) 環三次甲基三硝胺(Hexahydro-1,3,5-trinitros triazine, Hexogen,RDX)	生物轉換、非生物轉 換、停滯作用	中等	低

表 2-12 污染物現地自然衰減率總覽(續)

化學類別(Chemical Class)	主要衰減機制	衰減能力	現地自然衰減 整治成功率
金屬(Metals)			
鎳(Nickel)	停滯作用	中等	中等
銅(Copper) 鋅(zinc)	停滯作用	中等	中等
鎘(Cadmium)	停滯作用	中等	低
鉛(Lead)	停滯作用	中等	中等
鉻(Chromium)	生物轉換、停滯作用	中等	低 to 中等
汞(Mercury)	生物轉換、停滯作用	中等	低
非金屬(Nonmetals)			
砷(Arsenic)	生物轉換、停滯作用	中等	低
硒(Selenium)	生物轉換、停滯作用	中等	低
含氧陰離子(Oxyanions)			
硝酸鹽(Nitrate)	生物轉換	高	低
過氯酸(ClO ₄)(Perchlorate)	生物轉換	中等	低
放射性(Radionuclides)			
鈷-60(Cobalt-60, ⁶⁰ Co)	停滯作用	中等	中等
銫-137(Cesium-137, ¹³⁷ Cs)	停滯作用	中等	中等
氚(Tritium, ³ H)	放射衰減	高	中等
銣-90(Strontium-90, ⁹⁰ Sr)	停滯作用	高	中等
鎝-99(Technetium-99, ⁹⁹ Tc)	生物轉換、停滯作用	低	低
鈾-238,-239,-240 (Plutonium-238,-239,-240, ^{238,239,240} Pu)	停滯作用	中等	低
鈾-235,-238 (Uranium-235,-238, ^{235,238} U)	生物轉換、停滯作用	中等	低
高:已有足夠的證據及科學知識證實，75%以上的受污染場址可經由自然衰減程序將污染物濃度降低至足以保護人體健康及自然環境的水準。 中等:約 50%場址中，此種污染物可經由適當的控制發生自然衰減。 低:少於 25%的受污染場址其污染物濃度能經由自然衰減降低至可接受程度，或因學理上已知衰減能力較差。			

(Krupka, Martin, 2001)

監測式自然降解整治法在美國已實行多年，由於設備簡便且成本較低，多用來針對特定區域進行整治以及配合其他工程整治技術進行現地改善工作。尤其是針對石油碳氫化合物(LNAPL)和含氯有機化合物(DNAPL)的污染場址進行整治，通常可以獲得良好的效果。表 2-12 和表 2-13 分別是文獻中的現地 BTEX 和含氯有機溶劑的污染物降解速率。

表 2-13 BTEX 自然降解速率

BTEX 降解率 (per day) 污染場址背景	Benzene (per day)	Toluene (per day)	Ethylbenzene (per day)	o-Xylene (per day)	p-Xylene (per day)	參考文獻
沿海地區工廠 BTEX 污染	0.00020					Suarez and Rifai (2004)
美國瓦格拉姆鎮汽油滲漏污染場址	0.00027	0.00041	0.00019	0.00013	0.00030	Jeason Prosser (2001)
	0.00042	0.00072	0.00038	0.00037	0.00053	
	0.00037	0.00061	0.00031	0.00028	0.00044	
高雄地區現代沖積層，以沙、礫石、泥所組成	0.00082	0.00046	0.00014	0.00022	0.00056	郭雅鈴 (2006)
	0.00056	0.00088	0.00016	0.00050	0.00017	
	0.00064	0.00075	0.00015	0.00010	0.00014	

表 2-14 PCE、TCE、DCE 和 VC 之自然降解速率

DNAPL 降解率 (per day) 污染場址背景	PCE (per day)	TCE (per day)	DCE (per day)	VC (per day)	參考文獻
美國克薩斯州乾洗店污染場址	0.0018	0.0006	0.0008	0.0008	Hausman and Rifai (2005)
美國多佛空軍基地污染場址	0.00032	0.0009	0.000845	0.0080	Clement, Johnson, Gary, Craig Bartlett (2000)
	0.0004	0.00045	0.00065	0.0040	
美國猶他州之希爾空軍基地內西側遭受以TCE為主的有機溶劑污染		0.00035			Buscheck and Alcantar (1995)
美國乾洗工廠 1982 年到 1990 年四氯乙烯(PCE)污染	0.0070	0.0090	0.0003	0.0005	Ling and Rifai (2007)
	0.0050	0.0060	0.0012	0.0060	

2.3 現地化學氧化(In Site Chemical Oxidation, ISCO)

現地化學氧化法是源自於水品質改善和廢水處理加工過程(Houston, 1913 ; Cleasby et al., 1964 ; Taki and Hashimoto, 1977)中使用所謂的化學添加劑消除水中的污染物，進而改善水質的概念所衍生出的現地工程處理技術(USEPA, 1999)。而現地化學氧化技術是指在現地將氧化劑注入地表下，透過化學氧化的機制降低受污染區域內有機污染物的濃度或體積(Siegrist et. al, 2001)。

現地化學氧化法係將氧化劑注入或摻進地下環境中，使地下水與土壤中的污染物破壞、降解成較不具危害性的物質，理想狀況下，可轉化成二氧化碳、水與無機鹽類，但亦可能產生有毒的中間副產物，較常用的現地化學氧化物包括過氧化氫(雙氧水)、高錳酸鉀和高錳酸鈉、過硫酸鈉以及臭氧。而透過一些活化反應如芬騰效應(Fenton's reagent)或是和別種氧化劑如臭氧一起使用則可以增強它們的氧化效率。氧化劑可藉由注入井與抽水井配置所形成的水力坡降，控制其在地下水中的傳輸。氧化劑可增加地下水之溶氧量，延長微生物耗氧降解的時間和增加有機物的分解量，且其氧化之電位愈高，氧化力愈強，愈易將有機污染物完全分解、礦化(mineralization)。氧化劑之氧化電位如圖2-16。

現地化學氧化法發展初期著重於清除碳氫化合物污染的研究，之後亦有不少研究用於解決含氯有機溶劑污染的問題，該技術用於處理含氯有機溶劑已陸續由實驗室、模廠，進展到現地驗證的階段。而工業廢水中難分解的污染物通常具有生物毒性或抑制性，故須仰賴生物處理以外的其他處理方法來加以改善。因此，如何有效提升生物處理的效能，並增進難分解化合物之生物可分解性(Biodegradability)，已成為重要的研究方向，其中現地氧化法為具發展潛力之土壤及地下水污染整治方法之一，近年來國外已廣泛應用於石油碳氫化合物與含氯有機溶劑之污染場址，國內亦有加油站及含氯有機溶劑污染場址採用現地化學氧化法進行整治之案例。

2.3.1 現地化學氧化劑

一、過氧化氫 H_2O_2 (Hydrogen Peroxide)

為現地化學氧化劑的一種，但在低濃度中(<0.1%)無法有效降解具危害性的有機污染物。但可和存在於環境中的亞鐵離子(Ferrous salt iron(II))發生催化反應，產生氫氧根離子(OH⁻)，增加對於有機物的清除效率，並藉由一連串的連鎖反應產生新的自由基。第一個發現這個反應的人是H.J.H. Fenton，故在pH值2.5-3.5之間被亞鐵離子催化的過氧化反應就稱為「芬騰效應」(Fenton's reaction)，而鐵離子跟過氧化氫的混合物則稱為「芬騰試劑」(Fenton's reagent)(The Interstate Technology & Regulatory Council, ITRC, 2005; US Environmental Protection Agency, USEPA, 2004)。

二、過硫酸鈉 $Na_2S_2O_8$ (Sodium Persulfate)

過硫酸鈉在水中會分解成過硫酸鹽陰離子($S_2O_8^{2-}$)，雖然被視為一強氧化劑，但在水中卻無法有效跟有機污染物進行反應。表2-14列出三種不同硫酸鹽的溶解度。對於ISCO現地化學氧化來說，過硫酸鉀的溶解度太低，而過硫酸銨則會產生有毒物質氨溶解於水中，故最常被使用的氧化劑為過硫酸鈉。

表2-15 三種過硫酸鹽的溶解度比較(ITRC, 2005)

化合物	對水的溶解度(25°C)
過硫酸銨	46%
過硫酸鈉	40%
過硫酸鉀	6%

過硫酸鹽的氧化能力比過氧化氫來的有效率，而其中的分解反應則會受到過硫酸鹽的濃度、pH值、氧氣、過氧化氫以及過氧化單硫酸鹽(peroxymonsulfate)而改變。在稀酸的條件下，過硫酸鹽離子的水解程度取決於溶液中硫酸氫鹽陰離子和過氧化氫離子的濃度(USEPA, 2004；ITRC, 2005)。

三、高錳酸鹽(Permanganate)

高錳酸鹽一般分為高錳酸鉀跟高錳酸鈉，皆為可使用的純度也具有相似的化學反應。高錳酸鉀為結晶的固體型式，當需要水溶液時可使用現地的自來水或地下水混合成所需的濃度(通常大於4%)，也由於它的結晶性質故在運送時可將危害降到最低。高錳酸鈉由於活性較高，可能在反應中釋放大量熱能造成危害。這兩種型式的高錳酸鹽皆為強氧化劑，皆可用來氧化含有碳-碳雙鍵、醛基或烴基等有機化合物(USEPA, 2004；ITRC, 2005; Kanwartej Singh Sra, 2010)。

四、臭氧O₃(Ozone)

臭氧是一種很常見的都市水質處理技術，而在文獻中將臭氧運用於處理複雜的有機污染物質也有越來越多的趨勢。臭氧的反應過程不同於其他大多數的現地氧化處理技術，像是臭氧氣體的組成以及運作，皆不同於其他的化學氧化物。臭氧在現地化學氧化的運用中有兩種方式：通氣層注入法以及水位面下注入法，而更常見的是將臭氧或是將臭氧和過氧化氫的混合物溶解於地下水中。由於需考慮地下水流不同的物理和化學傳輸機制，造成使用臭氧處理時和其他氧化物有很大的差異。臭氧是氧的同素異形體且比氧更易溶於水，通常在現地利用3-5%的空氣和8-12%的氧氣氣體混合製造臭氧使用(USEPA, 2004；ITRC, 2005)。

表2-16 氧化還原反應及其氧化電位

氧化還原反應	電位(Eh)
過錳酸鹽	
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.7 V (過錳酸根)
Fenton 試劑	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.8 V (過氧化氫, H_2O_2)
$2\cdot\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	2.8 V (氫氧自由基, $\cdot\text{OH}$)
$\cdot\text{HO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.7 V (過氫氧自由基, $\cdot\text{HO}_2$)
$\cdot\text{O}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-2.4 V (過氧化物自由基, $\cdot\text{O}_2^-$)
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	-0.88 V (過氧化氫陰離子, HO_2^-)
臭氧	
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.1 V (臭氧)
$2\text{O}_3\cdot + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{O}_2 + 2\cdot\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	2.8 V (氫氧自由基, $\cdot\text{OH}$)
過硫酸鹽	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.1 V (過硫酸根, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)
$\cdot\text{SO}_4^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2.6 V (硫酸根自由基, $\cdot\text{SO}_4^{2-}$)

(陳呈芳,2006)

2.3.2 現地化學氧化技術優缺點

每一種工程技術皆有其可適用性與其限制性，表2-15為現地化學氧化法的優缺點比較而圖2-17為氧化劑處理不同污染物之適用性。

表 2-17 現地化學氧化劑優缺點比較表

現地化學反應優缺點比較	
優點	缺點
1.可在現地直接清除污染物。	1.相較於其他工程技術整治初期的成本較高。
2.可快速清除污染物(約幾周至幾個月內)。	2.若受污染之土壤滲透率較低則難以使用化學氧化劑清除。
3.反應的產物對環境無害，如芬騰效應(Fenton`s)。	3.化學氧化處理後的污染物濃度在數周或數個月後可能出現反彈。
4.可減少操作和監測之費用。	4.溶解之污染團之結構配置可能改變化學氧化劑的降解效率。
5.可配合監測式自然衰減整治法一起使用，並提高耗氧和厭氧對殘餘碳氫化合物的降解反應。	5.為了保障附近民眾的安全與健康，化學氧化劑的申請與使用限制較為嚴苛。
6.化學氧化現場作業少，可將對現地環境的影響最小化。	6.以經濟和技術層面來考量，無法將污染物的濃度降到最低。
7.可處理水相、吸附相與非水相的污染物。	7.化學氧化劑可能與土壤或延時發生反應，造成浪費和降低效率。
8.可強化物質傳輸(如熱脫附作用與 NAPL 物質的溶解)。	8.可能改變含水層的地球化學型態，堵塞含水層孔隙造成水流通過率下降。

(改寫自 USEPA, 2004)

表 2-18 各種氧化劑處理不同類污染物之適用性(陳呈芳, 2006)

污染物	RegenOx™	類芬騰 (Fenton-like)	高錳 酸鉀	過硫 酸鹽	活性化 過硫酸鹽	臭氧
石油碳氫化合物	A	A	B	B	B	A
苯	A	A	D	B	B	A
MTBE	A	B	B	C	B	B
總酚	A	A	B	C	B	A
含氯乙烯類(PCE, TCE, DCE, VC)	A	A	A	B	A	A
含氯乙烷類(TCA, DCA)	A	B	C	D	C	B
多環芳香烴化合物類(PAHs)	A	A	B	B	A	A
多氯聯苯類(PCBs)	B	C	D	D	D	B
爆炸物(RDX, HMX)	A	A	A	A	A	A

註：依據實驗室動力學資料、熱力學計算與文獻回顧。

氧化劑有效性之要項：

A = 半衰期短、低自由能(最可被接受)、反應程度最完全

B = 半衰期中等、低自由能、反應程度中等

C = 半衰期中等、中等自由能、反應程度低

D = 半衰期長、高自由能(最不被接受)、反應程度非常低

2.3.3 氧化劑的相對釋氧量(活性氧)

在氧化劑的氧化反應中通常會釋放氧氣(如過氧化氫 H_2O_2)，而這些氧氣會幫助為生物進行耗氧反應促使有機污染物發生降解。雖然氧化劑可以製造更多的氧氣，但並不代表這些氧氣可以完全被使用，所以我們衡量每種氧化劑化學氧化時所產生的可用氧氣之相對權分量，而這也被稱做活性氧(active oxygen, A.O.)。各氧化劑活性氧分別如下表 2-16。

表 2-19 氧化劑活性氧量

氧化劑	A.O.
過氧化氫(Hydrogen Peroxide)	47%
RegenOx™ Oxidizer Complex	15.3%
高錳酸鉀(Potassium Permanganate)	15.2%
過硫酸鈉(Sodium Persulfate)	6.7%

(REGENESIS, 2007)

2.4 數值模擬

國內外已有多種數值模擬軟體，可模擬不同污染物傳輸或降解行為的模式，如污染物之揮發、NAPL在水中之溶解、NAPL之多相流傳輸及NAPL與土壤之吸附作用，以及污染物在現地的自然降解模式等，並將其應用於模擬污染場址地下水污染團傳輸速度與濃度分佈，提供場址內外整治與風險評估之工具。

數值模擬又可分為分析模型和數值模型。分析模型(analytical models)包括 BIOSCREEN(Newell et al., 1996)和 BIOCHLOR(Aziz et al., 1999)；而數值模型則分別有二維以及三維方向的軟體包括 BIOPLUME III(Rifai et al., 1997)和 RT3D(Clement, 1998)等。一般來說，自然衰減的模擬追求三個目標：

1. 定義污染團污染的污染範圍。
2. 定義污染團污染的持久性。
3. 對於污染場址的自然衰減過程有更深入的了解。

數值模擬的應用重點在於我們可以藉由整合這些現地自然衰減的資料來模擬、計算和評估這些污染的災害發生。以下為針對分析模型和數值模型個別介紹，而表 2-17 為常見商用數值模擬的軟體介紹與比較。

2.4.1 模擬軟體介紹

一、BIOSCREEN

BIOSCREEN模型(Newell et al., 1996)是針對地下水石油碳氫化合物污染的模擬軟體。軟體本身為Excel電子試算表的介面，使用的是Domenico(1987)的一階溶質衰減分析解。BIOSCREEN模型需要輸入一些有限的數值如滲漏速度、延散度(縱向、橫向及垂直向)、遲滯係數、生物降解參數和污染物參數等等。其中生物降解的參數包括使用一階衰減來估計生物降解速率或假設瞬時反應時提供電子接受度等(Wiedemeier et al., 1999)。BIOSCREEN模擬將地下水中的污染物幾何模型概念化一個具有深度和寬度，且和地下水流方向垂直的平面，所以需要輸入污染範圍的寬度和深度以及濃度值。使用BIOSCREEN模擬的案例包括美國坦薩斯市中心(central Texas)在1991年儲油庫滲漏的石油碳氫化合物污染(Rifai& Rittaler, 2004)。

二、BIOCHLOR

Biochlor(Aziz et al., 2000)為一污染傳輸的分析模型，是由Domenico(1987)的一維平流延散方程式發展而來。Biochlor程式包括一個三維的延散、線性吸附作用和經由脫氯作用的含氯有機溶劑生物降解模式。Biochlor模擬同樣需要一些參數的輸入如水力傳導係數、水力梯度、有效孔隙率、延散度、土壤顆粒密度、生物降解參數等等。Biochlor主要針對含氯有機溶劑如PCE/TCE等污染物進行模擬，如美國Texas州東部1960-1994年的含氯有機溶劑污染(Hausman& Rifai, 2005)。

三、BIOPLUME III

BIOPLUME III為二維方向的有限差分模型，可用來計算地下水中碳氫化合物好氧反應和厭氧反應生物降解，包括平流、延散、吸附作用以及離子交換等。在BIOPLUME III中可以用三種不同的動力方程式(kinetic calculation)來模擬生物降解，包括一階衰減、瞬時反應以及Monod動能(Rifai et al., 1997)。和BIOSCREEN不同的是，BIOPLUME III的模擬參數中需要以地下水位面的深度作為校正值來

評估場址的傳遞係數(K)和水力梯度(i)。在污染物傳輸路徑為三維方向的情形下，二維模擬忽略了垂直向之延散作用，且因忽略垂直向之污染物濃度變化，BIOPLUME III低估了自然衰減中之延散作用。在模擬時常假設垂直向之任一深度濃度皆相同，並使用最高濃度模擬，因此結果將顯示比實際狀況更高之污染狀況。軟體的應用案例包括美國佛羅里達州的派翠克AFB場址(Patrick AFB)之汽油滲漏(Rifai, Newell, Members, ASCE, Gonzales and Wilson, 2000)。

四、FEMWATER

本模式係由美國賓州大學(Pennsylvania State University)葉高次教授所發展之數值模式，堪稱是目前世界上最被廣泛使用的地下水模式之一。FEMWATER模式以有限元素法模擬地下水問題，經常被應用於模擬飽和或不飽和土層中之地下水流傳輸、不定邊界條件、污染物傳輸及海水入侵等問題。本模式係利用有限元素法(空間上)與有限差分法(時間上)來求解地下水流問題與污染物傳輸問題。FEMWATER乃利用葛爾金有限元素法(Galerkin Finite Element Method)求解地下水流控制方程式，該控制方程式為基於流體質量守恆及非飽和層水分變化之修正型理查方程式(Modified Richards equation)。本模式需要的輸入資料相當多，包括除了一般地下水模式必需包含的初始條件、邊界條件與地下含水層地文參數(流通係數、含水層厚度及有效孔隙率等)。

五、TOUGH2

TOUGH2是一個通用的孔隙/裂縫介質中多相流和熱流的數值模擬運算軟體。它的數值編碼源自於MULKOM(Kissling, 1995)，是由勞倫斯柏克利國家實驗室(Earth Sciences Division of Lawrence Berkeley National Laboratory)的地球科學部中屬於熱儲工程、核廢料處理以及不飽和區水文應用部門所共同開發的模擬軟體。

六、T2VOC

T2VOC是由TOUGH2模型所發展，為水、空氣和揮發性有機化合物(VOC)

的三維流體模擬。本軟體是設計用來模擬可移動、具有危害性的非水相液體 (NAPL) 在可變性的飽和區介質中傳輸，或是在土壤不飽和區的氣體蒸發和化學氣體的擴散、不飽和區的有機化工蒸氣真空提取(土壤氣體抽取)、飽和區揮發性有機物的去除(空氣注入法)、直接抽取受污染的水和化學產物以及蒸氣注入去除受污染的土壤和含水層的NAPL等等。

七、TMVOC

TMVOC是一個在多為非均質多孔介質中模擬水、土壤氣體、揮發性有機化學混合物的三維非等溫流體的數值模擬軟體。本軟體是由TOUGH2衍生而來，主要應用於碳氫燃料或有機溶劑滲漏在飽和區或不飽和區的污染問題。它可以模擬污染物在自然環境條件下的行為，以及工程系統如土壤氣體抽取、地下水抽取或蒸氣輔助法進行整治等設計。

八、RT3D

RT3D是藉由MT3D模組化的模擬器去預測多樣性的生物反應污染物傳輸模式(Zheng 1990)。其中氯乙烯的脫氯反應使用一階降解動力來模擬(Bouwer, 1992; Bradley and Chapelle, 1996; Davis and Carpenter, 1990; Vogel and McCarty, 1985, 1987; Wiedemeier et al., 1999)。由於一階降解動力便於理解且容易使用於污染物模擬，故被廣泛使用於污染物自然衰減的模擬中，且在過往的文獻、實驗室模擬和現地污染場址中可以找到大量的一階降解參數資料，利於使用者真對污染物的衰減率做估計和參考(Aronson and Howard, 1997; Suarez and Rifai, 1999)。

在RT3D程式的編碼裡包含了一個隱藏的反應求解方程式，使的程式可以充分靈活的模擬不同類型的化學和微生物反應動力學。模式提供常見之化學反應模組，主要分成六種化學反應模組，且可自訂化學反應模組：

1. 模擬BTEX碳氫化合物和地下水含氧量作用，氧化降解反應模組。
2. 模擬BTEX碳氫化合物生物降解反應模組，如圖2-12，包含電子接受者如 O_2 、 NO_3^- 、 Fe_3^+ 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 。

3. 模擬固相與液相分配作用和降解模式。
4. 模擬細菌生化反應影響電子接受者和電子供應者生物降解作用。
5. PCE/TCE/DCE/VC 序列式厭氧還原脫氯作用一階降解反應模組。
6. PCE/TCE/DCE/VC 好氧化反應和厭氧還原脫氯反應一階降解反應模組。

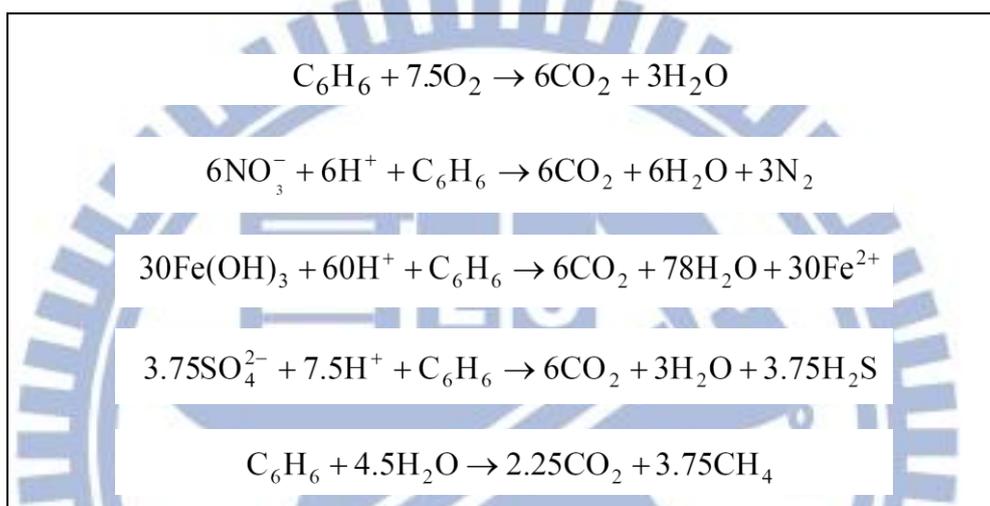


圖2-2 RT3D碳氫化合物生物降解反應式(Clement, 1997)

九、MODFLOW

MODFLOW是一個模擬三維地下水流傳輸的模擬軟體，它包含了不同的水流和傳輸模式。

MODFLOW是目前最完整且操作介面簡易的地下水流傳輸的模擬軟體 (Waterloo Hydrogeologic Inc., 2002)，主要由一個可輸入參數的介面來引導使用者設定地下水流的場址資料，由程式來效準、評估並輸出一個類三維的地下水流的傳輸模型。需要輸入的參數包括水力傳導參數、邊界狀態、水壓(抽取井、雨量滲漏、排水等)(Harbaugh et al., 2002)。

在MODFLOW中，我們利用一個地下水流的偏維分控制方程式來形容三維的地下水流系統：

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial H}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial H}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial H}{\partial z} \right) - W = S_s \frac{\partial H}{\partial t}$$

應用MODFLOW相關的案例很多，包括美國PCE污染於1982-1990(Ling and Rifai, 2004)。在這份研究中，使用MODFLOW來模擬現地的水流環境(Harbaugh and McDonald, 1996)，而使用RT3D來模擬氯乙烷的傳輸性質(Clement, 1997)；在美國多佛空軍基地(Dover Air Force Base)的現地含氯有機溶劑污染場址中也使用MODFLOW來進行地下水污染模擬和評估(Clement, Johnson, Sun, Klecka, Bartlett, 2000)；在西元1999年美國猶他州(Utah)希爾空軍基地(Hill Air Force Base)的石油碳氫化合物污染場址使用MODFLOW進行土壤及地下水污染模擬評估(Lu et al., 1999)；耿慶文在西元2003年於中國淄博高新區以MODFLOW建立了符合研究區域實際的地下水流場及水質數學模型，為模擬地下水污染的研究工具(耿慶文, 2003)，而崔新穎也將MODFLOW應用於中國長春市工業區地下水流污染模擬中(崔新穎, 2007)；而西元1952至1965在美國加州欣克利谷(Hinkley Valley)的地下水重金屬鉻污染則為MODFLOW另一個地下水污染模擬的案例(McDonald and Harbaugh, 1988)；Diepak Mohan則將MODFLOW應用於荷蘭鐵路地下基礎的地下水柴油污染案例(Diepak Mohan, 2009)；而在美國Brooklawn石油處理場的碳氫化合物地下水污染場址中也使用了MODFLOW進行現地地下水污染模擬(Truex, Johnson, Spencer, Clement, Looeny, 2007)。

表2-20 商用數值模擬軟體之比較

軟體名稱	多相流	不飽和層模擬	維度	可模擬之溶質	反應方程	其他
FEMWATER	×	○	三維	NAPL	一階溶質衰減	可模擬不同密度流
TOUGH2	○	○	三維	放射性核種 NAPL	熱傳導模擬 亨利定律	模擬NAPL時 需搭配其他軟體
T2VOC	○	○	三維	NAPL	一階溶質衰減 亨利定律	以積分式有限 差分法撰寫， 較難符合複雜 邊界
TMVOC	○	○	三維	NAPL	一階溶質衰減 亨利定律	模擬污染傳輸 時需分階段處 理
RT3D	×	×	三維	NAPL	一階溶質衰減 化學反應模組	將BTEX污染 物視為單一性 有機污染物
BIOSCREEN	×	×	三維	BTEX	一階溶質衰減	需獲得污染源 現地實際的寬 度與深度資料
BIOCHLOR	×	×	三維	PCE/TCE	一階溶質衰減	需獲得污染源 現地實際的寬 度與深度資料
BIOPLUME III	×	×	二維	BTEX	一階衰減 瞬時反應 Monod動能	程式忽略垂直 向延散作用並 假設垂直向深 度污染物濃度 皆相同，趨於 保守
BIOSLURP	×	×	二維	NAPL	一階衰減 Monod動能	模擬之資料無 法與其他軟體 做整合

(改寫自陳培旻, 加油站土壤氣體及地下水監測模擬, 2010)

2.4.2 時距(Timestep)

在暫態(transient)的 MODFLOW 模型中,時距是一個重要且必須的輸入參數。為了使模擬的結果收斂且符合質量守恆的平衡性,我們必須將時距這個參數縮小。當模擬的結果不再隨著時距的改變而被影響時,此時的時距參數即為本次模擬結果參數的合理範圍。換句話說,當我們將時距減小,所產生的水頭函數, $h(x,y,z,t)$ 有本質上的不同時,則表示原始的時距參數過大以至於模擬的結果出現異常。

測試所使用的時距參數是否適當的方法是減小時距參數,使用更精確的參數重新模擬。如果模擬的結果(狀態、水頭、水流通量隨時間的變化等)並沒有太大的變化,則代表原本的時距參數是處於合理的範圍。

在測試中可以利用可變動的 *NSUBSTEPS* 來切割每一個 MODFLOW 的時距並將它們劃分成更多等間隔的時距。這將導致暫態求解階段更新時採取更小的時距來計算結果,在環境迅速變化的狀況下將比改變地下水頭產生更好的效果。然而,使用劃分時距的方法在某些情況下會導致模型產生不穩定的影響,尤其是在湖床中傳導係數相對較高的情況下。所以如果想要劃分更多的時距,我們應該要慎重選擇我們的模型建立並多加測試 MODFLOW 的時距大小。如果切割時距對模型產生不好的影響,那麼 *NSUBSTEPS* 的數值應設定為 1(或 0)並隨著 MODFLOW 時距數值的改變而做調整(Council, 1999)。

Courant`s Number

Courant`s Number 是時距和單位網格停留時間的比例關係數,是為了保持計算穩定而表示的網格大小和時距之間的經驗關係式。Courant`s Number(又稱為庫朗數)是由線性穩定性理論定義的一個範圍,在這個範圍內的計算格式是呈現穩定狀態的,而庫朗數在計算流體力學的文獻上稱為 CFL 數。當我們給定一個庫朗數,就可以藉由經驗公式得到一個時距。當庫朗數越大,則時距就越長,計算收斂的速度就越快,因此在模擬計算中庫朗數都設定在允許範圍的最大值。

其經驗公式為：

$$\sigma = C \frac{\Delta t}{\Delta X_{\text{cell}}} < 1$$

其中 σ 為庫朗數

Δt 為時距值； ΔX_{cell} 為單一網格大小

C 為傳導係數

在任何數值求解的過程中都希望可以求得一個合理的結果(通常為一個數字)，而判定的準則就是這個結果會不會收斂。符合收斂結果的條件為：

- 1.所有的離散的傳輸方程式都符合 Fluent's residuals 的定義。
- 2.運算的結果不再隨著疊代而改變。
- 3.從頭到尾方程式平衡且接近(穩定流狀態)。

收斂的意思並不是指一個明確的數字或結果，但是當一個結果被視為收斂則我們可以說這個結果符合我們所給定的試驗資料以及保證結果的精準性。收斂可以說是一個定性、定量的結果。簡單來說，收斂可做為一個模擬結果的合理性之依據。

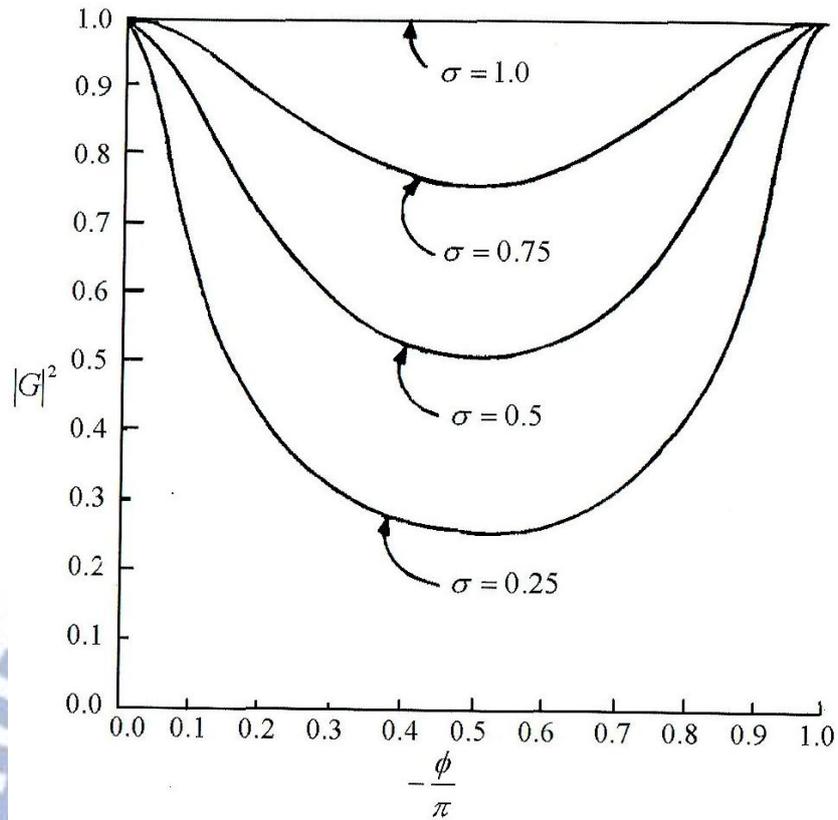


圖2-3 Amplitude-phase plot for the amplification factor of the Lax scheme

圖 2-3 為幾個較常用的庫朗數極坐標圖。當 $\sigma=1$ 則所有一般頻率性成分物質在網格中傳遞時沒有衰減現象；當 $\sigma < 1$ ，則所有較低和較高頻率之成分物質受到輕微影響，而在中間值頻率的成分則受到嚴重的訊號衰減現象。為求計算結果能夠符合更精確且收斂的數值，在本研究中令庫朗數 $C=0.05$ 帶入。

第三章 研究方法

本研究污染傳輸模擬軟體為 MODFLOW+RT3D，用以模擬溶解相 LNAPL 自然衰減的質變轉換與長期傳輸，再配合模擬不同環境(入滲分布、入滲量、加油站滲漏和大型油庫滲漏)，以及利用氧化劑整治的效率與影響，藉由 RT3D 模擬污染物傳輸與自然衰減的濃度變化。經由數值模擬污染傳輸結果，觀察與分析污染團的擴散範圍與濃度分布，並評估監測式自然衰減法的使用成效。本研究關切污染物為 LNAPL 中對水溶解度較大的苯、甲苯、乙苯和二甲苯，其中以苯為毒性最高，並確認為對人體致癌物之指標污染物。

3.1 模式簡介

3.1.1 地下水流數值模式

本研究以 Visual MODFLOW 為地下水流模擬程式，軟體中涵蓋了地下水流模式 MODFLOW 和 MODPATH，污染傳輸模式則有 MOC3D、MT3D、MT3DMS、RT3D 的功能，可針對不同環境做有系統的假設，模擬現場的水流狀況與污染物傳輸現象。Visual MODFLOW 係以圖形界面作為資料之輸出、輸入及轉移，並提供了完善之介面工具，可完全配合 PC Window 操作。MODFLOW 該程式可解二維及三維之飽和層地下水流問題，含水層之種類可為自由、受壓、半受壓含水層，依地質特性分類可為均質、非均質及等向性、非等向性含水層。並可搭配 RT3D、MT3D、MT3DMS 及 MOC3D 等水質模式，進行水質傳輸模擬。

MODFLOW 程式乃利用有限差分法(Finite Difference Approach)解水流控制方程式，並採用格塊中心法的方式(Block Centered)，經有限差分法作離散化後求得其數值方程式，再結合含水層系統之邊界條件及起始條件等資訊，則可解此一地下水流場問題。研究流程為建立一穩態地下水流數值模式，以模擬假設場址及周圍之地下水流況，並在此穩態地下水流況條件下，模擬污染物溶質之傳輸。

3.1.2 污染傳輸模式

對於污染物的溶解相傳輸而言，由貝泰太平洋西北國家實驗室（Battelle Pacific Northwest National Laboratory）發展的 RT3D 是目前最為完整的模式。RT3D 是 MT3DMS 的改良版，目前廣為使用之三維地下水溶質傳輸模式，極易與其他下水流模式整合，尤其與 MODFLOW 配合最為適當。因此利用 MODFLOW 模擬所得之地下水流場加上溶質本身的反應狀況，即可模擬出本區水質濃度於地下水流中傳輸之行為，並可配合各種情況方案，預測未來可能之水質濃度傳輸行為。而 RT3D 可針對溶質之化學反應如降解、吸附等過程加以模擬；在吸附方面，細分為線性、非線性(包括 Linear isotherm、Freundlich 及 Langmuir 吸附);在降解方面，內建多種污染物降解化學反應式，所以考量比較污染團 BTEX 和氧氣產生之好氧反應現象，故本研究選定 RT3D 中之模擬 BTEX 碳氫化合物和地下水含氧量氧化降解反應模組為污染傳輸模式。

3.2 模型設定

3.2.1 假設場址設定

LNAPL 污染假設場址為石油碳氫化合物的滲漏，進入地層後造成大範圍的污染，存在於地下含水層水面上的 LNAPL 仍會持續緩慢的溶解進入地下水中，成為地下水的長久污染源。所以本研究將會對 LNAPL 中 BTEX 的溶解相進行溶質傳輸模擬和自然衰減反應，評估地下水傳輸中降解反應對於污染物影響程度。

本研究模擬加油站滲漏 2 年，與大型油庫滲漏 10 年的場址污染物濃度與範圍的變化。假設滲漏於第一層含水層的 BTEX 持續緩慢的溶解進入地下水中，溶解於水中的溶質隨地下水流動向外擴散且發生自然衰減反應。經由文獻中得知，在油品類化合物中苯、甲苯、乙苯和二甲苯之總有效溶解度為 63 mg/L(Johnson et al.,1990a)，故設定 BTEX 的有效溶解度為 63 mg/L，設定假設場址 BTEX 污染源連續注入濃度為 63 mg/L，固定注入量為 0.1 m³/day，固定污染源注入量表示每

天 BTEX 溶解度隨著地下水流量進入含水層中，每天有 6.3 g 質量溶解於地下水中。本研究主要為模擬加油站 BTEX 污染源連續注入 2 年，總 BTEX 污染量為 4,600 g；以及大型油庫 BTEX 污染源連續注入 10 年，總 BTEX 污染量為 207,000 g。假設情境中也將比較若自然環境中不發生自然衰減反應則 BTEX 污染物滲漏 2 年或 10 年的污染物濃度變化和影響範圍。

3.2.2 污染源設定

污染源設定分成四種可能假設條件，做為模擬之假設案例討論。

情境一：2 年 BTEX 污染源連續注入濃度 63 mg/L、注入量 0.1 m³/day、BTEX 有好氧生物降解反應。

情境二：2 年 BTEX 污染源連續注入濃度 63 mg/L、注入量 0.1 m³/day、BTEX 無好氧生物降解反應。

情境三：10 年 BTEX 污染源連續注入濃度 63 mg/L、注入量 0.1 m³/day、BTEX 有好氧生物降解反應。

情境四：10 年 BTEX 污染源連續注入濃度 63 mg/L、注入量 0.1 m³/day、BTEX 無好氧生物降解反應。

3.2.3 降雨入滲範圍分布

設定降雨入滲範圍為 40 m×40 m，研究模擬比較降雨入滲範圍分佈涵蓋於污染源、於污染源上游處和於污染源下游處對於污染物影響範圍與濃度之結果。其中降雨入滲範圍設定於污染源上游處之場址設定為先降雨 2 年後才有 BTEX 污染物滲漏，以觀察降雨入滲對於地下水含氧量增加之多寡和對於污染物降解之影響。環境場址設定分成三種可能假設條件，做為模擬之假設案例討論。

情境一：降雨入滲範圍涵蓋於污染源，區域大小為 40 m×40 m。

情境二：降雨入滲範圍於污染源下游處，區域大小為 40 m×40 m。

情境三：降雨入滲範圍於污染源上游處先降雨入滲 2 年才發生污染物滲漏，區域大小為 40 m×40 m。

3.2.4 降雨逕流係數設定

考慮加油站或大型油庫之 BTEX 滲漏於不同環境的場址中，影響降雨入滲量，對於地下水環境含氧量和污染物自然衰減效率之影響。分別考慮位於都市中之加油站或工業區中大型油庫、偏遠地區加油站或大型油庫以及農業用地附近加油站或大型油庫等情境以設定不同逕流係數與入滲量。

環境場址設定分成三種可能假設條件，做為模擬之假設案例討論。

情境一: BTEX 污染物滲漏點位於都市中，逕流係數 $C=0.95$ 。

情境二: BTEX 污染物滲漏點位於偏遠地區(非整地開發區)，逕流係數 $C=0.75$ 。

情境三: BTEX 污染物滲漏點位於農業用地附近，逕流係數 $C=0.60$ 。

針對以上污染源的設定，並與降雨入滲範圍分布、降雨逕流係數設定等情境設定結合，所產生的十六種假設場址做分析比較，探討入滲與污染物濃度、範圍分布於不同場址中所受之影響。

3.2.5 釋氧化劑整治設定

於上述所產生之十六種假設場址中於污染範圍邊緣和污染團中心設定注入井，並注入過氧化氫(H_2O_2)釋氧化劑 6 個月(180 天)，，並針對釋氧化劑所能釋放反應之活性氧與 BTEX 污染團產生自然衰減反應探討氧化劑於場址中對於污染物濃度的影響與效率。模擬階段與過程如表 3-1。

表 3-1 假設場址模擬階段表

研究方法	
模擬場址假設分為四個階段	
階段一: BTEX 污染團有無自然降解之比較。	
<ol style="list-style-type: none"> 1. 加油站洩漏 2 年 BTEX 連續注入 63mg/L, 0.1m³/day, 有/無自然衰減反應。 2. 大型油庫洩漏 10 年 BTEX 連續注入 63mg/L, 0.1m³/day, 有/無自然衰減反應。 	
階段二:不同逕流係數導至不同降雨入滲對 BTEX 污染團之影響。	
<ol style="list-style-type: none"> 1. 為都市區加油站/工業區大型油庫滲漏, 逕流係數 C=0.95。 2. 為偏遠鄉鎮地區加油站/大型油庫滲漏, 降雨逕流係數 C=0.75。 3. 為農業用地區附近加油站/大型油庫滲漏, 降雨逕流係數 C=0.60。 	
階段三:不同入滲分佈對加油站/大型油庫滲漏 BTEX 污染團之影響。	
1. 逕流係數 C=0.95	a. 於污染源區域降雨入滲。
	b. 於污染源下游降雨入滲。
	c. 於污染源上游降雨入滲。
2. 逕流係數 C=0.75	a. 於污染源區域降雨入滲。
	b. 於污染源下游降雨入滲。
	c. 於污染源上游降雨入滲。
3. 逕流係數 C=0.60	a. 於污染源區域降雨入滲。
	b. 於污染源下游降雨入滲。
	c. 於污染源上游降雨入滲。
階段四:釋氧化劑注入對加油站/大型油庫滲漏 BTEX 污染團降解之影響。	
於上述模擬場址中注入氧化劑比較 BTEX 污染團降解速率之差異。	

3.3 參數設定

3.3.1 程式設定

本研究地下水模式選擇 MODFLOW 2005，污染傳輸模式選擇 RT3D，降解模式選擇 BTEX 好氧降解(Instantaneous aerobic decay of BTEX)。加油站場址模擬時間為 2 年，每 1 天為一個模擬時段得到每 1 天之濃度分佈值；而大型油庫污染場址模擬時間為 10 年，每 1 天為一個模擬時段得到每 1 天之濃度分佈值。其中為求計算結果能夠符合更精確且收斂的數值，在本研究中令庫朗數 $C=0.05$ 帶入：

$$0.05 = 10^{-5} \frac{\Delta t}{25}$$

則求得

$$\Delta t = 125000 (s) \approx 1.44676 (day)$$

故在模擬中以 timestep=1(day)帶入。

3.3.2 含水層格網建立

本模式模擬含水層的假設條件為 20 m 厚之含水層，假設每 1 m 深為一個深度分層。而區域大小採 5 m x 5 m 格網，其每一網格大小為 5 m x 5 m x 1 m。加油站假設場址模擬邊界範圍定於南北向 500 m，東西向 100 m，並假設 BTEX 污染場址擴散可能重點區域；而大型油庫假設場址模擬邊界範圍定於南北向 500 m，東西向 200 m，並假設 BTEX 污染場址擴散可能重點區域。

3.3.3 地下水流模式邊界條件

加油站/大型油庫之假設場址地下水的水力梯度約為 0.002，假設南北二側之定水頭邊界(Constant Head Boundary)之水位值，水頭為 30 m/ 29 m，而東西二側定為不流動邊界(No-Flow Boundary)，地下水由南往北流動，如圖 3-1 所示，模擬地下水之暫態流場(transient-state flow)。

3.3.4 污染起始條件

本假設場址污染起始條件，BTEX 的有效溶解度為 63 mg/L(Johnson,1990)。加油站假設污染源設定於第一層的網格(50,95)上；大型油庫假設污染源設定於第一層的網格(95,90)、(100,90)、(105,90)、(95,95)、(100,95)、(105,95)、(95,100)、(100,100)、(105,100)上。污染源注入網格大小為 5 m×5 m×1 m，假設滲漏點所注入的地下水流量每天 0.1 m³，於網格中設定 BTEX 初始濃度為 63 mg/L，持續注入於含水層中之連續污染源。其它格網之初始濃度皆假定為零，設定格網濃度如圖 3-1 所示。

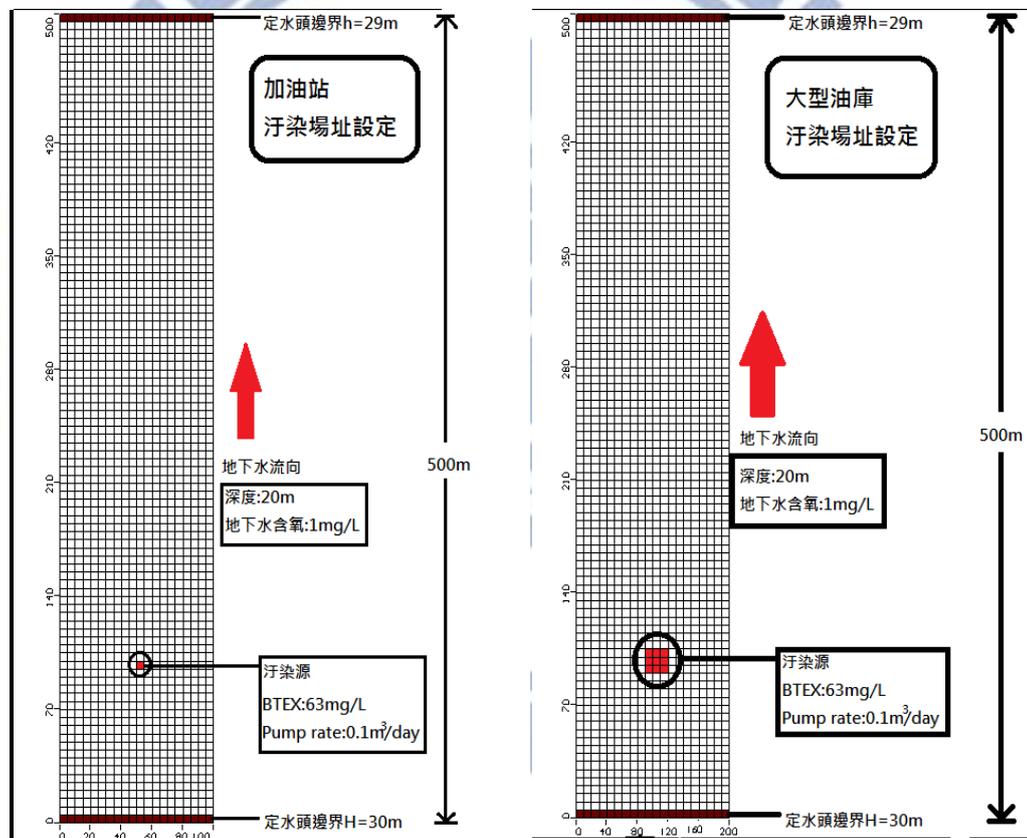


圖 3-1 加油站與大型油庫污染場址與污染源設定圖

3.3.5 水文地質參數

延散度可分為縱向延散度(α_L)、橫向延散度(α_T)及垂直延散度(α_v)，延散度大小隨著尺度之大小亦有不同。含水層選用試驗傳輸距離為 100 m 之縱向延散度為 10m (Hoehn and Santschi, 1987)。一般而言，橫向及垂直延散度假設為縱向延散度之 1/10。假設場址地質條件為細砂，設定含水層細砂的儲水率(S_y)為 0.2，比儲率(S_s)為 10^{-5} (1/m)，有效孔隙率(n_e)為 0.15。總體密度為 1700 kg/m^3 (Hudak, 2000)。而地下水中溶氧量為 1.0 mg/L (Chiang, 2002)。擬定場址導水度為均質等向分佈，場址取一般砂質含水層等效水平向導水度(K_h)為 $1 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ ，垂直向水力傳導係數(K_v)為水平向導水度(K_h)之 1/10。

3.3.6 降解模式

BTEX 在自然界中自然衰減的速率以生物降解為主，包括好氧與厭氧生物降解，而其中又以好氧降解為主，所以本研究主要設定場址污染物之好氧性生物降解作用。假設場址模擬降解現象，以 RT3D 中 BTEX 好氧性生物降解反應降解模式模擬，根據地下水環境設定假設場址地下水好氧性生物降解模式。

LNAPL 透過與氧氣的氧化反應，會轉變為無害的水與二氧化碳。而在 LNAPL 中又以 BTEX 對水的溶解度最高，故在地下水環境中的氧氣主要與 BTEX 產生好氧反應。苯、甲苯、乙苯和二甲苯四種化合物對水之溶解度與降解速率皆不同，但在程式中只能視為單一化合物，而其中又以苯對水的溶解度最高且被視為地下水污染指標，故本研究之降解速率設定以苯為主。

從過去文獻來看環境中各 BTEX 常見的一階反應速率之範圍如表 2-12，可見苯(Benzene): $0.0002 \sim 0.0008$ ，甲苯(Toluene): $0.00013 \sim 0.0009$ ，乙苯(Ethylbenzene): $0.00015 \sim 0.0004$ ，二甲苯(Xylene): $0.00013 \sim 0.00056$ ，所以於程式中設定 BTEX 的一階降解速率為 0.0002 (1/day) 。

3.3.7 設計雨量

模擬場址中為砂質土壤，較符合台灣西南部地區土層之淺層含水層，故降雨量設計與蒸發散效應也以西南部地區為主。台灣地區年雨量約 2500mm，故本研究之設計雨量約 2550mm，如表 3-2，並考量自然環境中的蒸發散效應設計年蒸發散量，如表 3-3。考量符合西南部環境地區的日照結果，於 1、2、3 月份蒸發量較低，而 6~9 月份為夏季有較高蒸發散量。圖 3-2 為月份雨量分布圖，而圖 3-3 為月份蒸發散量。

表 3-2 設計雨量

月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
雨量 (mm)	150	150	150	350	350	350	300	300	300	50	50	50

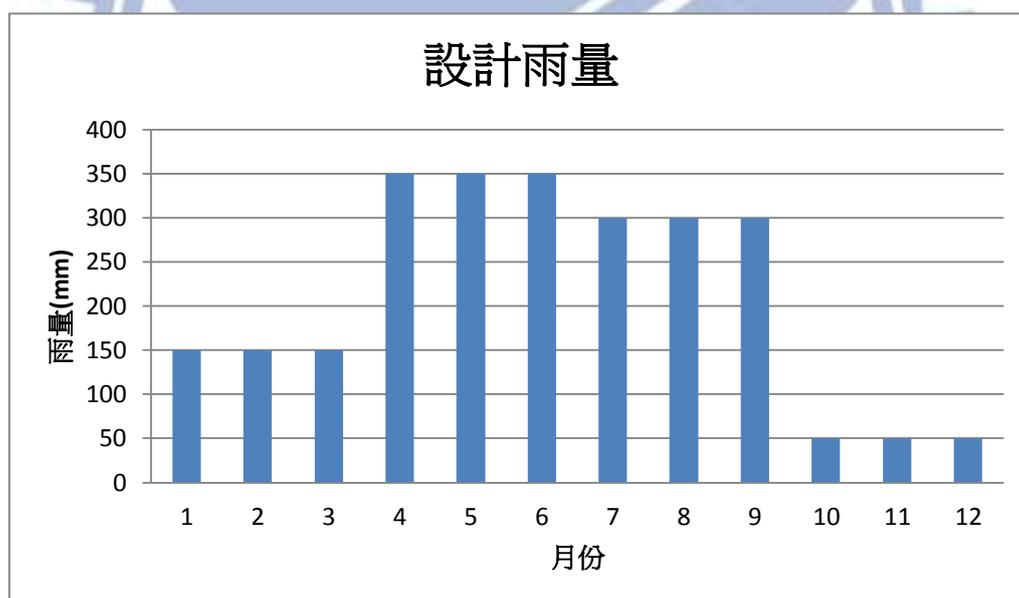


圖 3-2 設計雨量(總雨量 2550(mm))

表 3-3 設計蒸發量

月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
蒸發量 (mm)	30	30	30	50	50	70	70	70	60	35	35	35

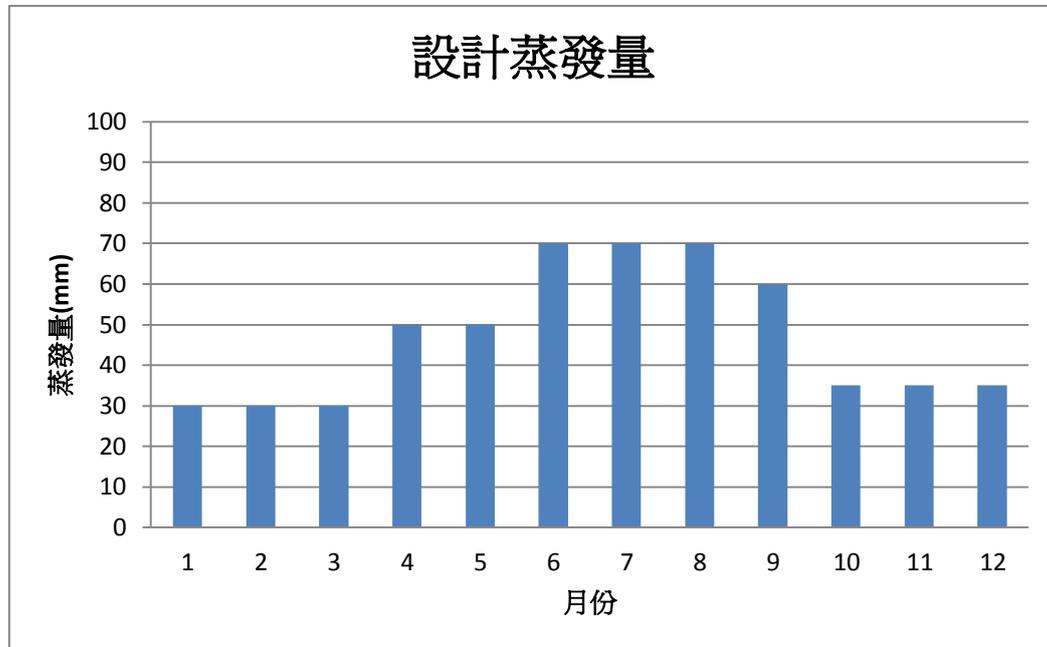


圖 3-3 月分蒸發散量

3.3.8 入滲量設定

本研究模擬位於都市區中加油站/工業區中大型油庫、偏遠地區加油站/偏遠地區大型油庫、農業用地附近加油站/農業用地附近大型油庫。依據「水土保持技術規範」設定不同的逕流係數(C)並產生不同入滲結果進行模擬，如表 3-4。規範中都市區之 $C=0.95$ ，無開發整地區 $C=0.75$ ，而農業用地 $C=0.60$ 。計算後之入滲量在 1、2、3 月份較低，4、5、6 月份較高，而 10、11、12 月份之入滲量為負值，故入滲結果設定為零。表 3-5 為農業用地($C=0.60$)之有效入滲量，表 3-6 為偏遠地區、無開發整地區 ($C=0.75$)有效入滲量，表 3-7 為都市區 ($C=0.95$)有效入滲量，由於皆為負值故於程式設定為零。圖 3-4、圖 3-5、分別為農業用地和偏遠地區入滲量之月份分布圖。而地面水之含氧濃度約 8 mg/L (Chiang, 2005)，故入滲之水所含氧濃度設定為 8 mg/L 。本研究忽略非飽和層對入滲雨量之影響，假定地面之降雨量扣除逕流量與蒸發散量後，全部入滲至地下飽和含水層。

表 3-4 「水土保持技術規範」逕流係數 C 值對照表

集水區狀況	陡峻山地	嶺區	丘陵地或森林地	平坦耕地	非農業使用
無開發整地區	0.75~0.90	0.70~0.80	0.50~0.75	0.45~0.60	0.75~0.95
開發整地區整地後	0.95	0.90	0.90	0.85	0.95~1.00

表 3-5 農業用地附近加油站(C=0.60)有效入滲量

月份	雨量	逕流量	蒸發量	有效入滲量	
	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(m/day)
1	150	90	30	30	0.00100
2	150	90	30	30	0.00100
3	150	90	30	30	0.00100
4	350	210	50	90	0.00300
5	350	210	50	90	0.00300
6	350	210	70	70	0.00233
7	300	180	70	50	0.00167
8	300	180	70	50	0.00167
9	300	180	60	60	0.00200
10	50	30	35	0(-15)	0(-0.00050)
11	50	30	35	0(-15)	0(-0.00050)
12	50	30	35	0(-15)	0(-0.00050)

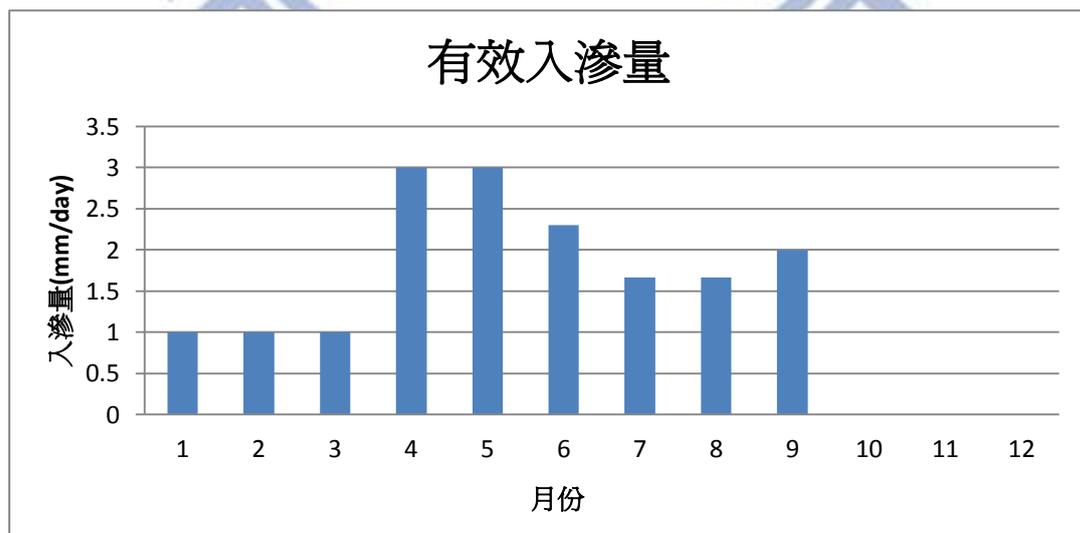


圖 3-4 農業用地附近加油站(C=0.60)有效入滲量月份分布圖

表 3-6 偏遠地區、無開發整地區附近加油站(C=0.75)有效入滲量

月份	雨量	逕流量	蒸發量	有效入滲量	
	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(m/day)
1	150	112.5	30	7.5	0.00025
2	150	112.5	30	7.5	0.00025
3	150	112.5	30	7.5	0.00025
4	350	262.5	50	37.5	0.00125
5	350	262.5	50	37.5	0.00125
6	350	262.5	70	17.5	0.00058
7	300	225	70	5	0.00017
8	300	225	70	5	0.00017
9	300	225	60	15	0.00050
10	50	37.5	35	0(-22.5)	0(-0.00075)
11	50	37.5	35	0(-22.5)	0(-0.00075)
12	50	37.5	35	0(-22.5)	0(-0.00075)

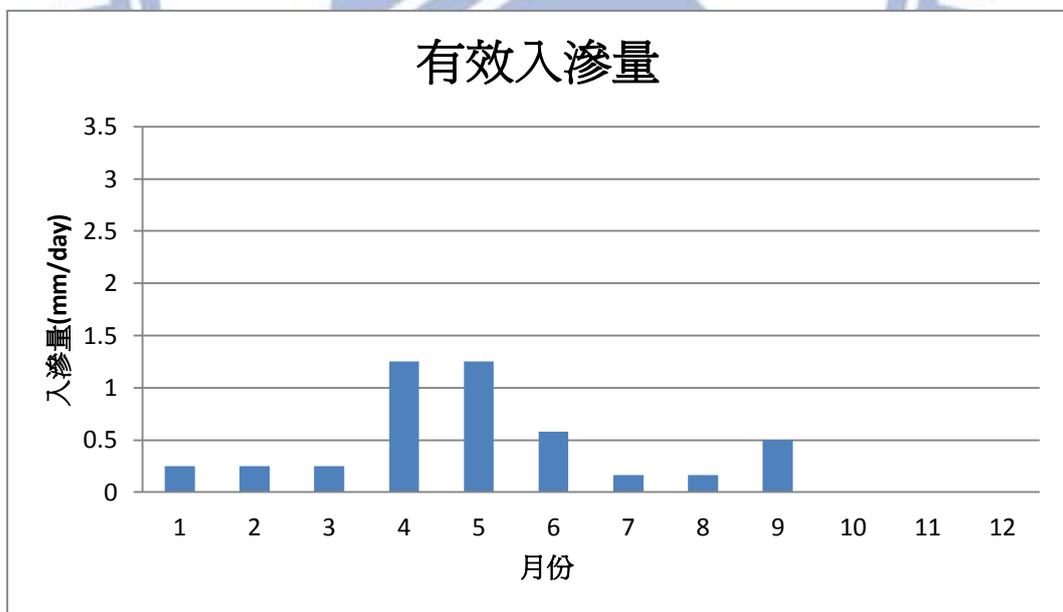


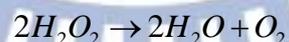
圖 3-5 偏遠地區、無開發整地區附近加油站(C=0.75)有效入滲量月份分布圖

表 3-7 都市區 (C=0.95)有效入滲量

月份	雨量	逕流量	蒸發量	有效入滲量	
	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(m/day)
1	150	142.5	30	0(-22.5)	0(-0.00075)
2	150	142.5	30	0(-22.5)	0(-0.00075)
3	150	142.5	30	0(-22.5)	0(-0.00075)
4	350	332.5	50	0(-32.5)	0(-0.00108)
5	350	332.5	50	0(-32.5)	0(-0.00108)
6	350	332.5	70	0(-52.5)	0(-0.00175)
7	300	285	70	0(-55)	0(-0.00183)
8	300	285	70	0(-55)	0(-0.00183)
9	300	285	60	0(-45)	0(-0.00150)
10	50	47.5	35	0(-32.5)	0(-0.00108)
11	50	47.5	35	0(-32.5)	0(-0.00108)
12	50	47.5	35	0(-32.5)	0(-0.00108)

3.3.9 釋氧化劑濃度設定

本研究模擬釋氧化劑所釋出的氧氣對於 BTEX 污染物的影響，主要模擬釋氧化劑為過氧化氫(H₂O₂)，其釋放氧氣之反應式為



而氧氣與 BTEX 污染物反應之反應式如表 3-8 所示。

一般過氧化氫的注入濃度約 0.5 % ~ 12 % (陳呈芳,2007)，故本研究假設灌入之過氧化氫濃度為 10 %，並仿照氧化劑整治案例中分別於污染團中心與污染團邊緣注入氧化劑，以比較釋氧化劑對污染物之影響和成效。經由程式的模擬和測試，注入井的有效半徑在第 30 天時約為 5 m，如圖 3-6。

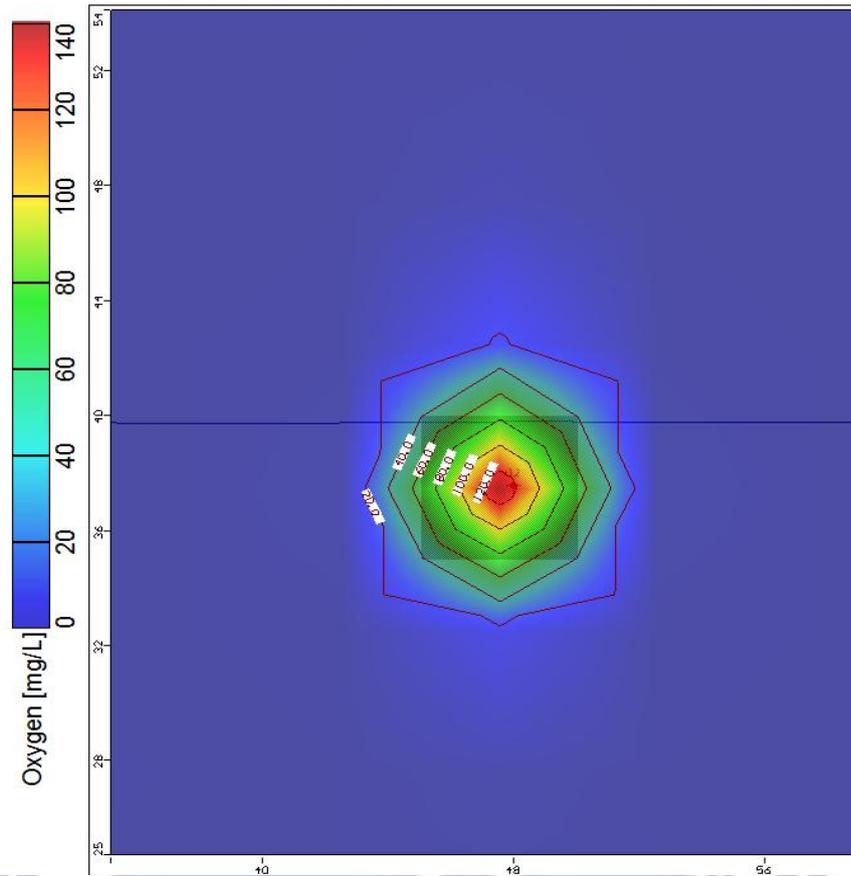


圖 3-6 釋氧化劑注入井有效半徑

而在過氧化氫溶液中所釋放出的氧氣可跟污染物產生反應的百分比為 47%(REGENESIS, 2007)，故 1 公斤的過氧化氫水溶液其所釋出的活性氧為：

$$1 \times 0.5 \times 0.1 \times 0.47 = 0.0235 (kg) = 23500 (mg / L)$$

釋氧化劑注入井分別設定於:1.污染團中心；2.污染團邊緣範圍，如圖 3-7 針對加油站 BTEX 污染團滲漏以及圖 3-8 針對大型油庫 BTEX 污染團滲漏設定釋氧化劑注入井，設定注入量為 $0.01 \text{ m}^3/\text{day}$ 。探討氧化井對於 BTEX 污染團之整治效果差異與污染物衰減效率。

表 3-8 氧氣與 BTEX 污染物反應之反應式

代謝反應	電子接受者	污染物種類		
		苯	甲苯	乙苯和二甲苯
好氧反應 (Aerobic)	氧分子(O ₂)	$C_6H_6 + 7.5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	$C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$	$C_8H_{10} + 10.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 5H_2O$

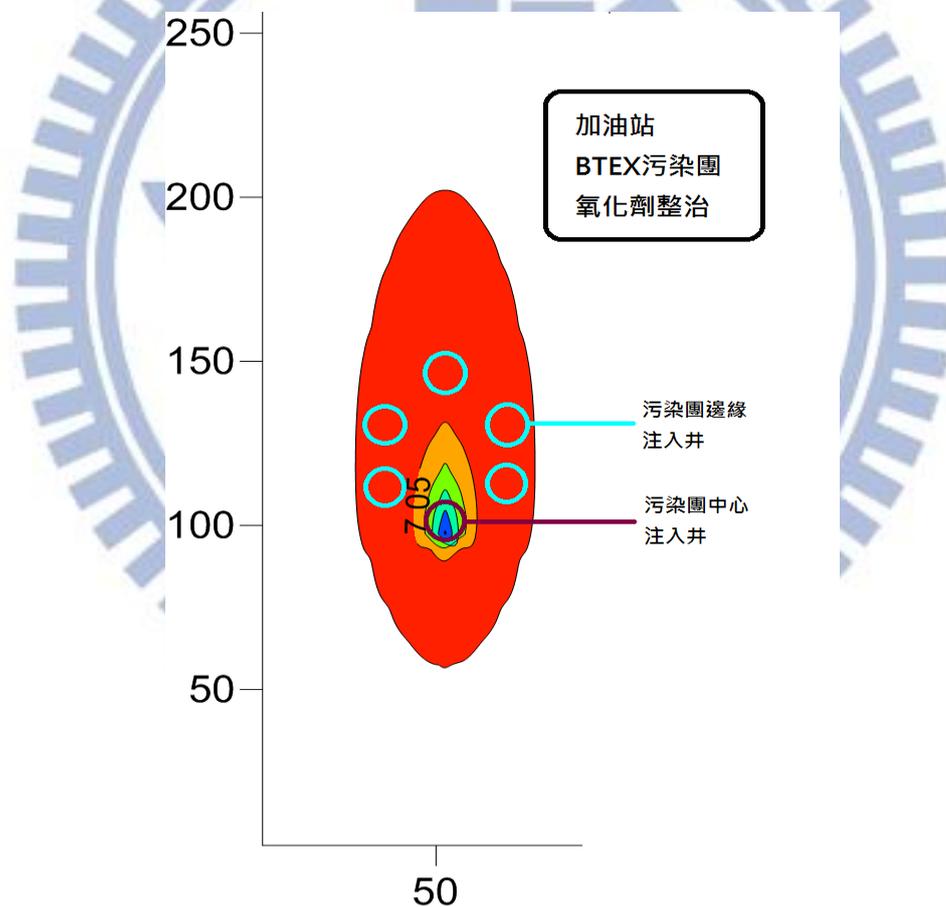


圖 3-7 加油站 BTEX 污染團釋氧化劑注入井配置圖

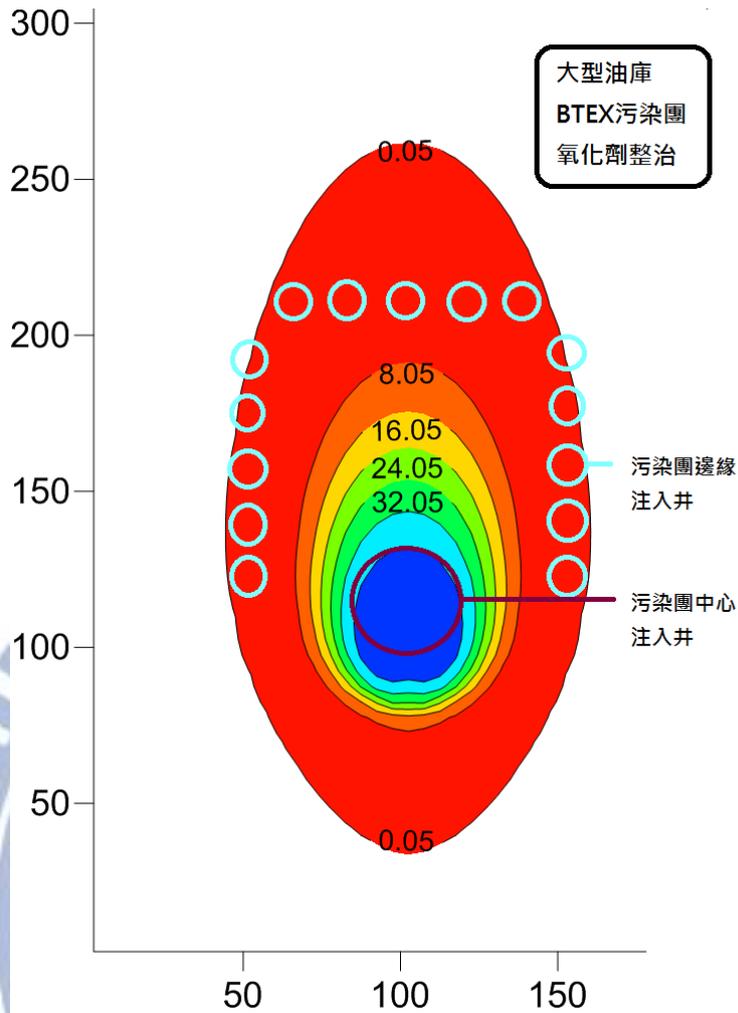


圖 3-8 大型油庫 BTEX 污染團釋氧化劑注入井配置圖

加油站 BTEX 滲漏釋氧化劑注入井如圖 3-7，在 BTEX 污染團中心設置一口注入井，深度 3 m，於污染團邊緣設置五口注入井，深度 2 m，坐標位置如表 3-9。

表 3-9 加油站 BTEX 滲漏氧化井設置點位表

OXIDATION1	設置點	座標	注入時間
		污染團中心	(50,95)
OXIDATION2	設置點	座標	注入時間
	污染團邊緣	(45,95)、(55,95)、 (45,105)、(55,105)、 (50,115)	180(days)

大型油庫 BTEX 滲漏釋氧化劑注入井如圖 3-8，在 BTEX 污染團中心設置九口注入井，深度 6m，於污染團邊緣設置十五口注入井，深度 3 m，坐標位置如表 3-10。

表 3-10 大型油庫 BTEX 滲漏氧化井設置點位表

	設置點	座標	注入時間
OXIDATION1	污染團中心	(95,115)、(100,115)、 (105,115)、(95,110)、 (100,110)、(105,110)、 (95,105)、(100,105)、 (105,105)	180(days)
OXIDATION2	污染團邊緣	(70,120)、(70,130)、 (70,140)、(70,150)、 (70,160)、(130,120)、 (130,130)、(130,140)、 (130,150)、(130,160)、 (80,170)、(90,170)、 (100,170)、(110,170)、 (120,170)	180(days)

第四章 模擬結果分析

本研究利用Visual MODFLOW應用於假設場址之污染物傳輸模擬，Visual MODFLOW軟體的應用，主要利用兩種模式進行模擬，MODFLOW地下水水流狀態；RT3D模擬污染物BTEX在地下水中溶質傳輸。根據模式的操作流程與相關參數的輸入，模擬時間的單位為天，加油站滲漏模擬時間為10年，每30天為一個模擬時段，得到地下水流之模擬與污染物傳輸的結果；大型油庫滲漏模擬時間為15年，每30天為一個模擬時段，得到地下水流之模擬與污染物傳輸的結果。在地下水流場為穩態水頭之假設條件下，利用RT3D模擬BTEX污染傳輸。

本研究結果呈現四個主要內容：

1. 假設情境模擬下自然衰減反應之有無對於污染物影響濃度與污染範圍之差異與量化。
2. 情境假設條件下，模擬加油站 2 年滲漏並配合不同逕流係數與入滲分布，污染物濃度與擴散範圍之差異與量化。
3. 情境假設條件下，模擬大型油庫 10 年滲漏並配合不同逕流係數與入滲分布，污染物濃度與擴散範圍之差異與量化。
4. 十六種假設情境模擬，注入釋氧化劑後各污染物降解效率與污染範圍之差異與量化。

4.1 加油站/大型油庫滲漏 BTEX 自然衰減有無之差異

4.1.1 加油站滲漏 BTEX 自然衰減有無之差異

本情境模擬加油站 BTEX 滲漏 2 年與滲漏停止後 1 年 BTEX 污染物在沒有發生自然衰減好氧反應中污染物的濃度變化與污染團的範圍分布，見圖 4-1。模擬結果顯示其滲漏 2 年影響之範圍長度約 120 m，寬度約 50 m，最高濃度在污染源中心，約 40 mg/L，污染物 BTEX 總量約 4.6 kg，見表 4-1；而在滲漏停止後 1 年影響範圍之長度約增加 15 m，寬度約增加 7 m，最高濃度降為 12 mg/L。

圖 4-2 則是 BTEX 污染物會發生好氧反應且地表逕流係數 $C=0.95$ 下的污染團分布情況，模擬結果顯示滲漏 2 年影響之 BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍長度約 100 m，寬度約 40 m，污染團分佈較小，最高濃度在污染源中心，約 40 mg/L，污染物總量為 3.2 kg，減少約 30.5%，見表 4-1；而在滲漏停止後 1 年 BTEX 濃度 0.5 mg/L 影響範圍之長度約增加 12 m，寬度約增加 5 m，最高濃度降為 12 mg/L，BTEX 污染物總量減為 2.6 kg，減小 44.6%，見表 4-2。

圖 4-3 則是 BTEX 污染物會發生好氧反應且地表逕流係數 $C=0.75$ 下的污染團分布情況，模擬結果顯示滲漏 2 年影響之 BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍長度約 100 m，寬度約 30 m，污染團分佈減小，最高濃度在污染源中心，約 30 mg/L，污染物總量為 2.65 kg，減少約 42.5%，見表 4-1；而在滲漏停止後 1 年 BTEX 濃度 0.5 mg/L 影響範圍之長度約增加 11 m，寬度約增加 5 m，最高濃度降為 3 mg/L，BTEX 污染物總量減為 1.56 kg，減小 66.1%，見表 4-2。

圖 4-4 則是 BTEX 污染物會發生好氧反應且地表逕流係數 $C=0.60$ 下的污染團分布情況，模擬結果顯示滲漏 2 年影響之 BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍長度約 70 m，寬度約 30 m，污染團分佈更小，最高濃度在污染源中心，約 35 mg/L，污染物總量為 1.6 kg，減少約 65.4%，見表 4-1；而在滲漏停止後 1 年 BTEX 濃度 0.5 mg/L 影響範圍之長度約增加 10 m，寬度約增加 5 m，最高濃度降為 1.8 mg/L，BTEX 污染物總量減為 0.3 kg，減小約 93%，見表 4-2。

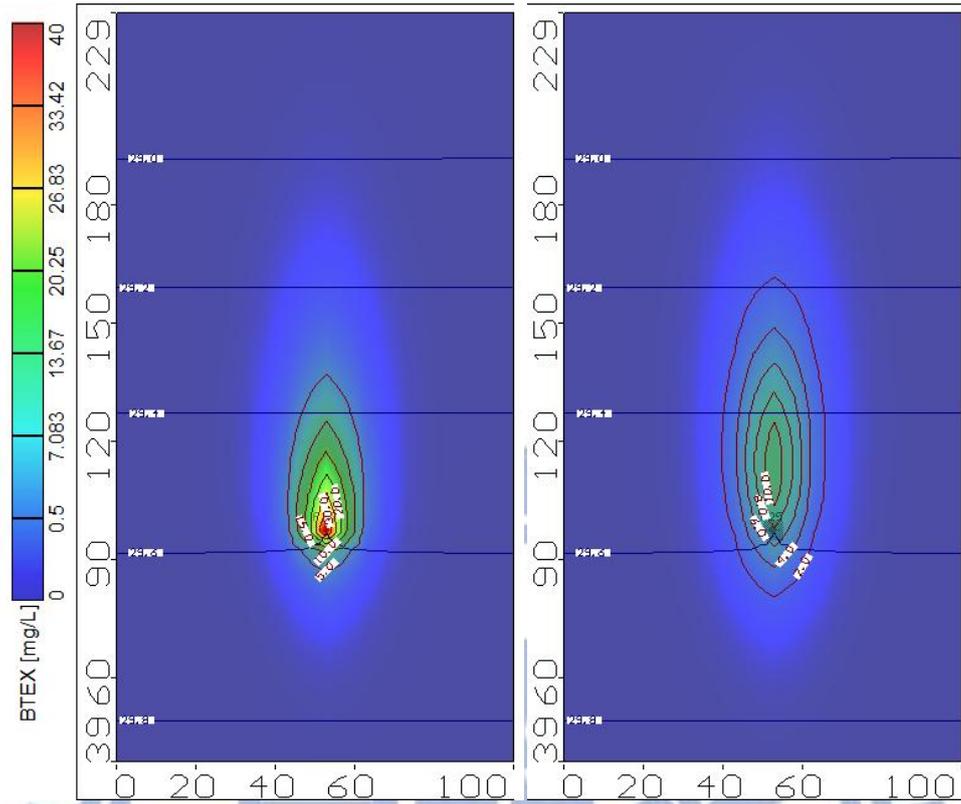


圖 4-1 加油站 BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)無自然衰減模擬

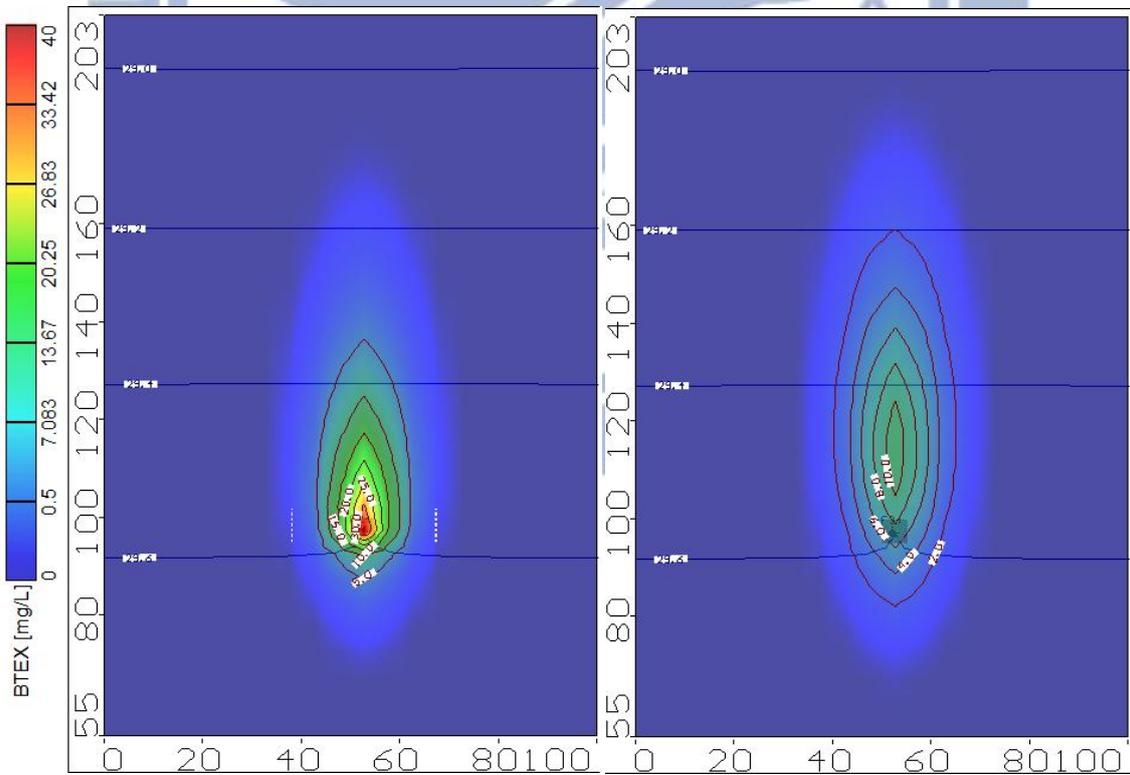


圖 4-2 加油站 $C=0.95$ -BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)有自然衰減之模擬

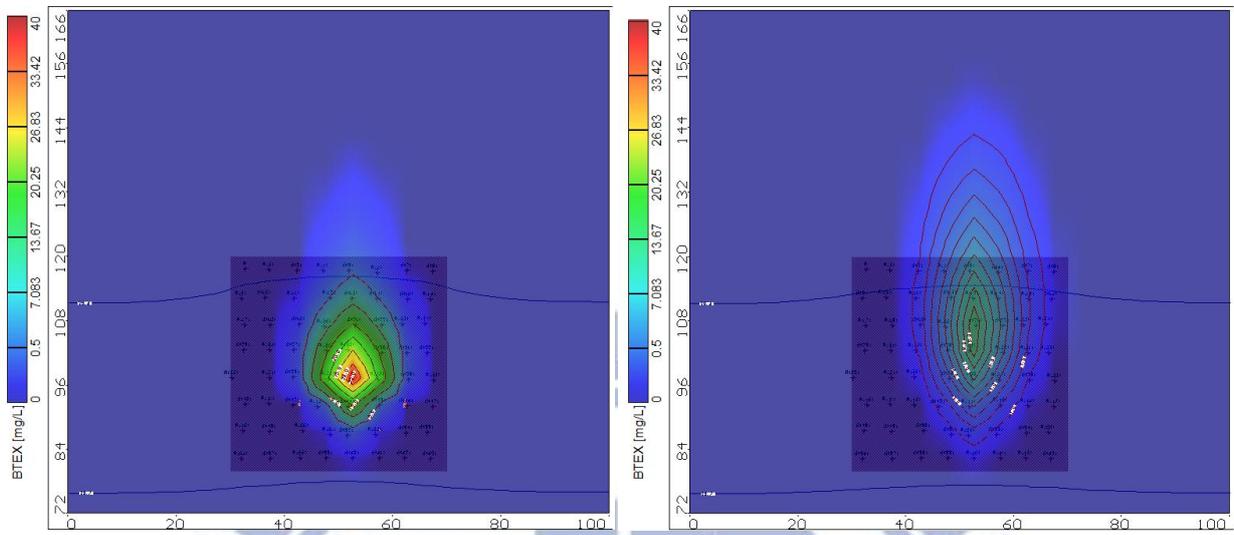


圖 4-3 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)有自然衰減之模擬

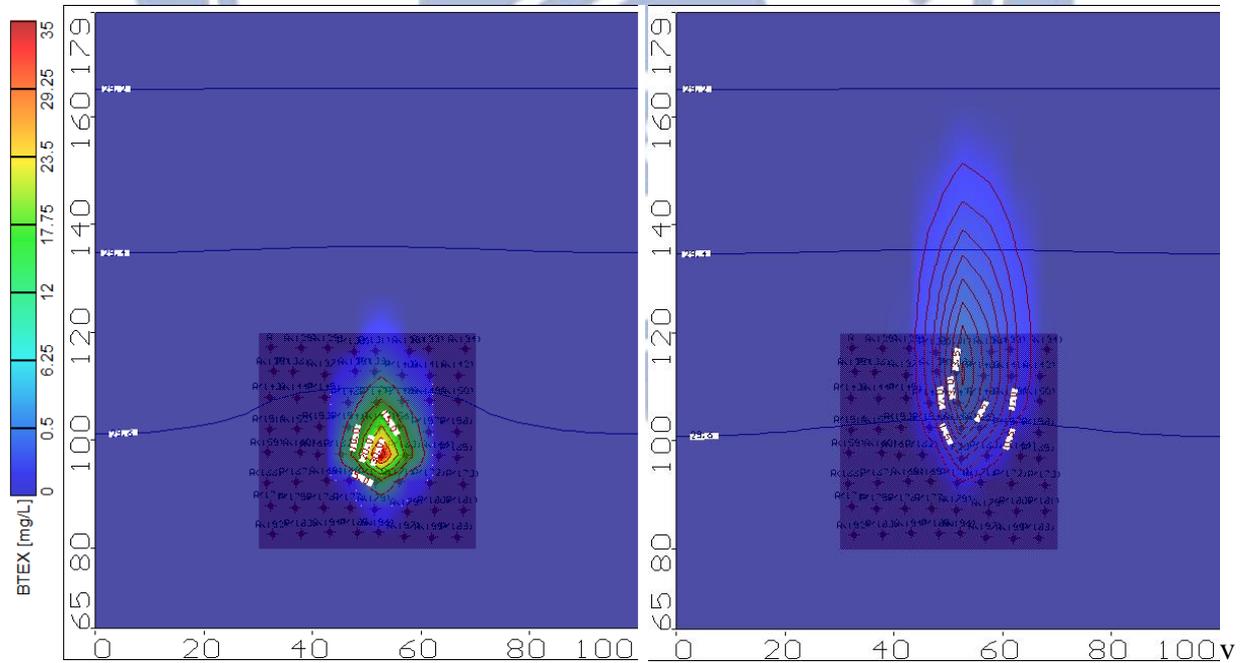


圖 4-4 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天)有自然衰減之模擬

4.1.2 大型油庫滲漏 BTEX 自然衰減有無之差異

本情境模擬大型油庫 BTEX 滲漏 10 年與滲漏停止後 2 年 BTEX 污染物在沒有發生自然衰減好氧反應中污染物的濃度變化與污染團的範圍分布，見圖 4-5，模擬結果顯示其滲漏 10 年影響之 BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍長度約 190 m，寬度約 100 m，最高濃度在污染源中心，約 60 mg/L，BTEX 污染物總量約 207 kg，見表 4-3；而在滲漏停止後 2 年 BTEX 濃度 0.5 mg/L 影響範圍之長度約增加 20 m，寬度約增加 10 m，最高濃度降為 50 mg/L。

圖 4-6 則是 BTEX 污染物會發生好氧反應且地表逕流係數 $C=0.95$ 下的污染團分布情況，模擬結果顯示滲漏 10 年影響之 BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍長度約 180 m，寬度約 115 m，污染團分佈較小，最高濃度在污染源中心，約 60 mg/L，BTEX 污染物總量為 200 kg，減少約 3.2%，見表 4-3；而在滲漏停止後 2 年 BTEX 濃度 0.5 mg/L 影響範圍之長度約增加 20 m，寬度約增加 10 m，最高濃度降為 45 mg/L，BTEX 污染物總量減為 198.9 kg，減小 3.9%，見表 4-4。

圖 4-7 則是 BTEX 污染物會發生好氧反應且地表逕流係數 $C=0.75$ 下的污染團分布情況，模擬結果顯示滲漏 10 年影響之 BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍長度約 150 m，寬度約 115 m，污染團分佈減小，BTEX 污染物總量為 193 kg，減少約 6.7%，見表 4-3；而在滲漏停止後 2 年 BTEX 濃度 0.5 mg/L 影響範圍之長度約增加 15 m，寬度約增加 10 m，最高濃度降為 25 mg/L，BTEX 污染物總量減為 190 kg。

圖 4-8 則是 BTEX 污染物會發生好氧反應且地表逕流係數 $C=0.60$ 下的污染團分布情況，模擬結果顯示滲漏 10 年影響之 BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍長度約 150 m，寬度約 110 m，最高濃度在污染源中心，約 60 mg/L，BTEX 污染物總量減少約 13.5%，見表 4-3；而在滲漏停止後 2 年 BTEX 濃度 0.5 mg/L 影響範圍之長度約增加 10 m，寬度約增加 5 m，最高濃度降為 12 mg/L，BTEX 污染物總量減為 170 kg，減小約 17.9%。在圖 4-7 與圖 4-8 中，由於入滲分布較偏滲漏點左側，故污染團左側自然衰減反應比污染團右側明顯，造成污染物有類似右移的現象。

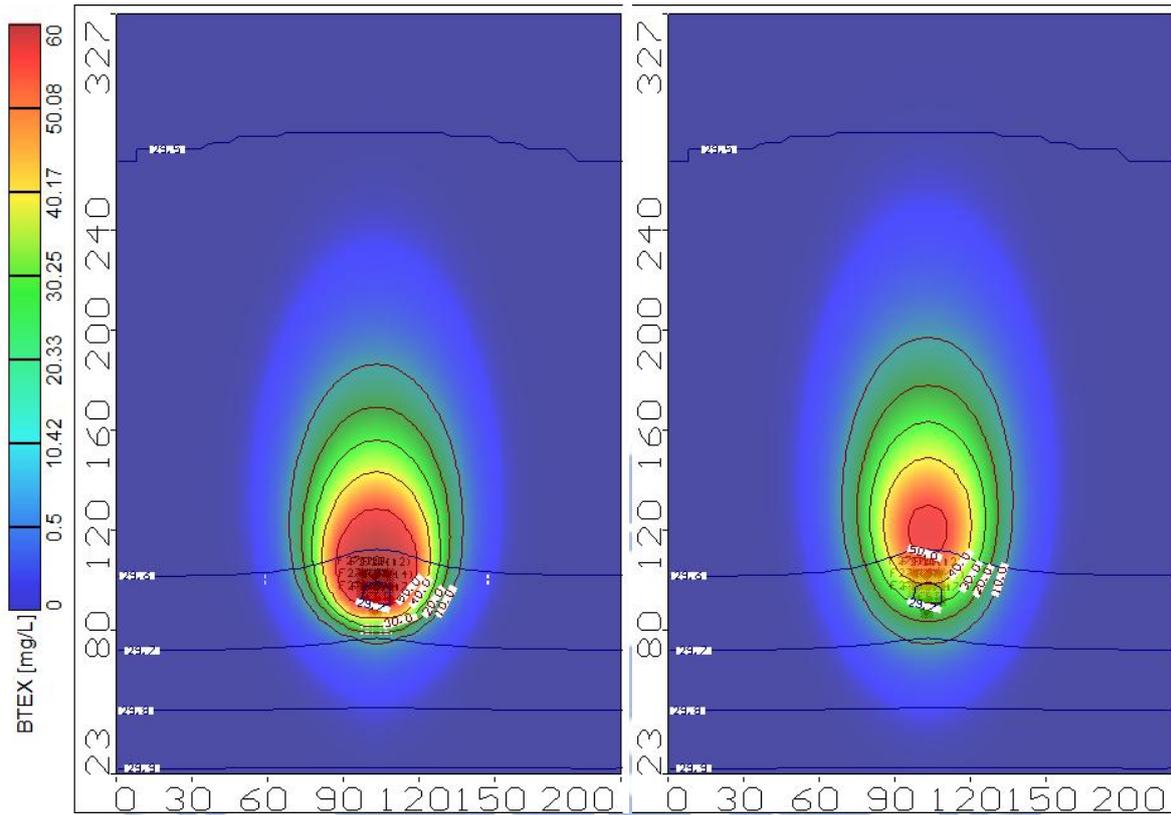


圖 4-5 大型油庫 BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)無自然衰減之模擬

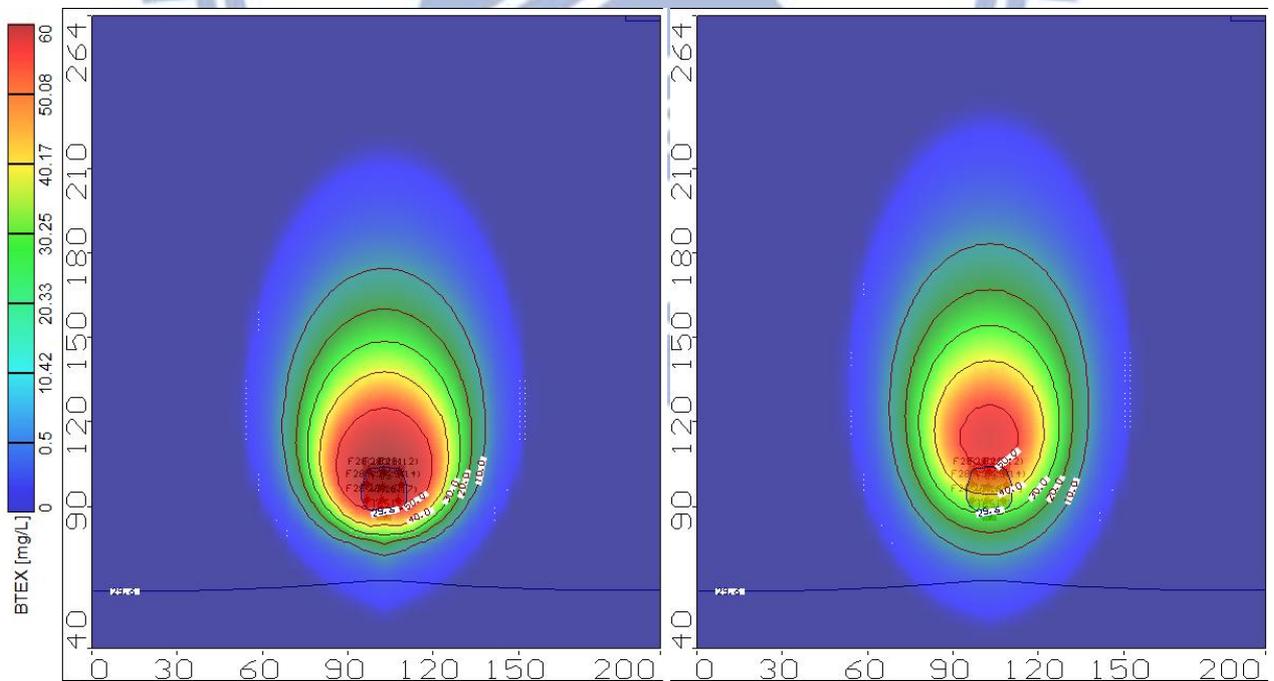


圖 4-6 大型油庫 $C=0.95$ -BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)有自然衰減之模擬

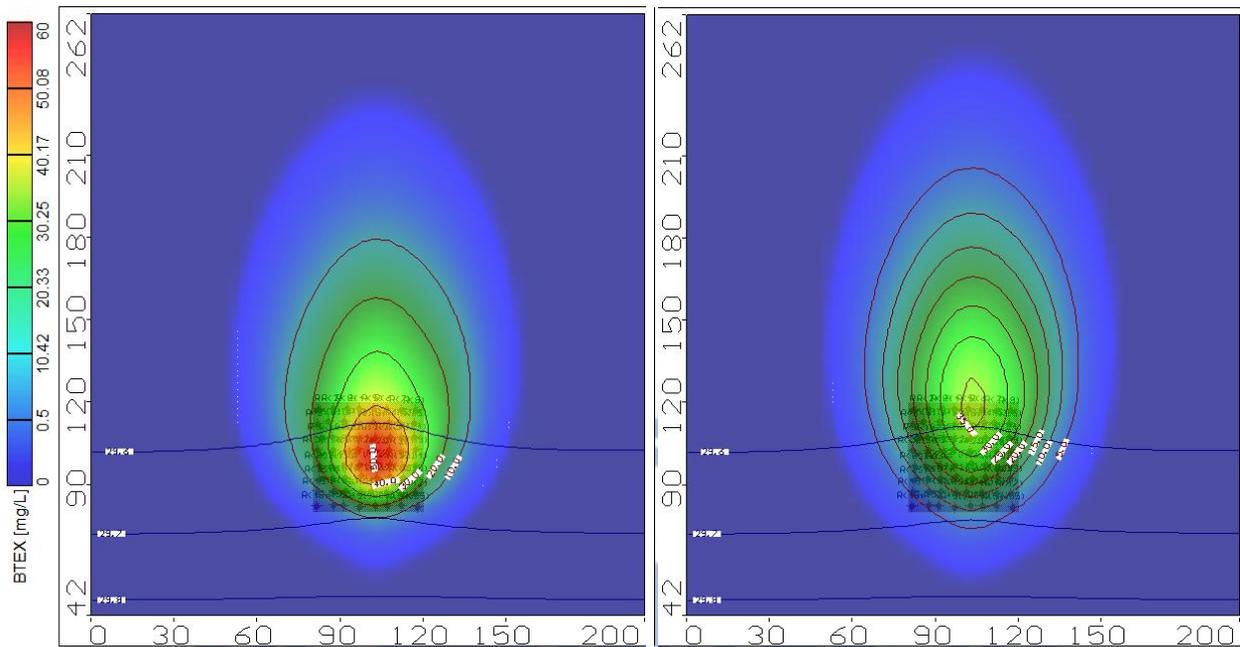


圖 4-7 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)有自然衰減之模擬

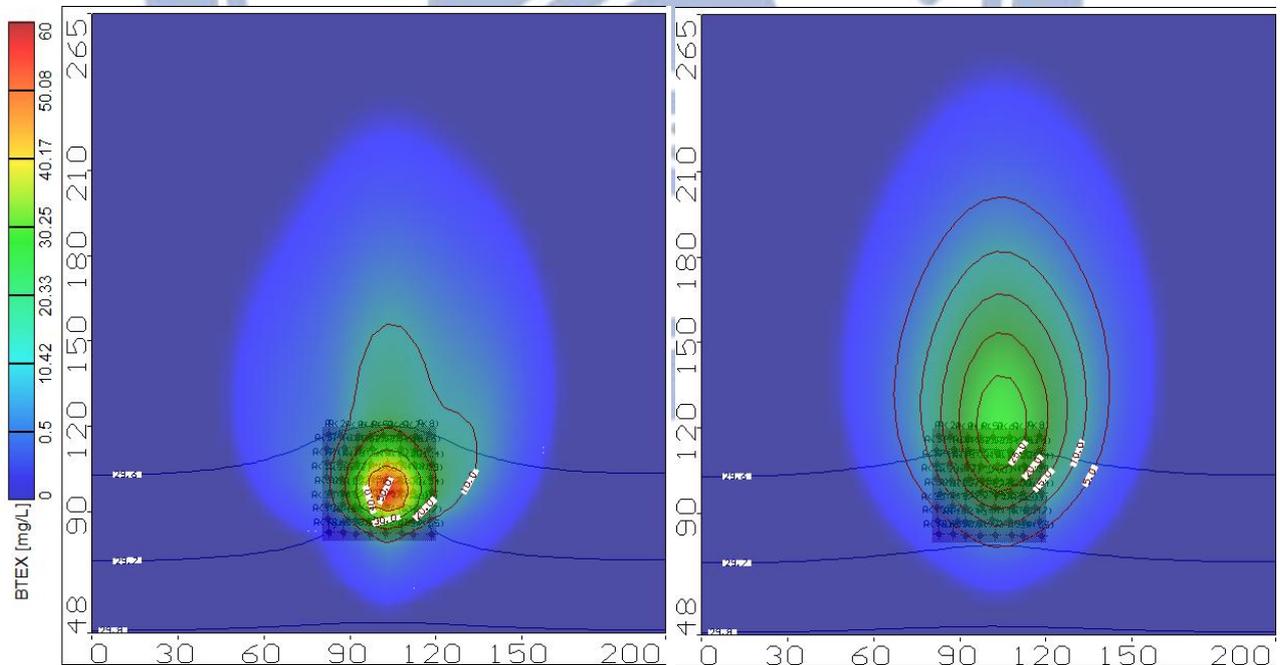


圖 4-8 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天)有自然衰減之模擬

表 4-1 加油站滲漏-BTEX 污染團滲漏 2 年(730 天)有/無自然衰減之比較

無衰減		C=0.95		C=0.75		C=0.60	
總量(mg)	殘留百分比 (%)						
4,599,000	100	3,739,280	81.3	3,417,776	74.3	2,677,706	58.2

表 4-2 加油站滲漏-BTEX 污染團滲漏停止後 1 年(1095 天)有/無自然衰減之比較

無衰減		C=0.95		C=0.75		C=0.60	
總量(mg)	殘留百分比 (%)						
4,599,000	100	3,414,233	74.2	2,759,962	60.0	1,676,196	36.5

表 4-3 大型油庫滲漏-BTEX 污染團滲漏 10 年(3650 天)有/無自然衰減之比較

無衰減		C=0.95		C=0.75		C=0.60	
總量(mg)	殘留百分比 (%)						
206,955,000	100	200,360,654	96.8	193,118,792	93.3	179,174,609	86.6

表 4-4 大型油庫滲漏-BTEX 污染團滲漏停止後 2 年(4380 天)有/無自然衰減比較

無衰減		C=0.95		C=0.75		C=0.60	
總量(mg)	殘留百分比 (%)						
206,955,000	100	198,891,407	96.1	190,009,116	91.8	169,950,357	82.1

從以上模擬結果可以看出自然衰減的反應對於現地污染物濃度與分布影響有著明顯的差異，且對於濃度較低、污染範圍不大的污染場址更是一個不可忽略的影響因素。但對於污染範圍廣、污染量龐大的污染場址來說，其影響的效果不顯著，且衰減反應的效率相對來說不高，對於污染物的處理與降解有限，容易有污染擴大、危害地區更廣的風險。

4.2 加油站/大型油庫滲漏 BTEX 自然衰減不同地表逕流係數之影響

本模擬情境分別針對加油站和大型油庫設定三種不同的入滲環境，環境的假定以水土保持技術規範中之逕流係數(C)比較表為主，並針對各模擬的情況、污染物濃度和污染團範圍進行比較與量化：

- 1 為都市中加油站/工業區中大型油庫滲漏 BTEX 污染，設定逕流係數 C 值為非農業使用之開發整地區， $C=0.95$ 。
2. 為偏遠地區之加油站/偏遠地區工廠大型油庫滲漏 BTEX 污染，設定逕流係數 C 值為非農業使用之無開發整地區， $C=0.75$ 。
3. 為農業用地附近之加油站/農業用地附近工廠之大型油庫滲漏 BTEX 污染，設定逕流係數 C 值為農業使用之無開發整地區， $C=0.60$ 。

4.2.1 加油站滲漏 BTEX 自然衰減不同入滲之影響

模擬結果如圖 4-9 到圖 4-18。由於入滲雨量含氧相較地下水原本含氧量高，氧氣的增加也加速 BTEX 污染團好氧反應的進行。在都市中加油站，如圖 4-9，由於入滲量為零，故對於污染團沒有影響，BTEX 污染團主要對於地下水原本的含氧量進行好氧反應產生衰減現象，減少約 30%，從剖面圖 4-10 和圖 4-11 可看出 BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍深度可達飽和層頂部往下 7 m。

在偏遠地區加油站部份，如圖 4-12，由於受入滲的雨水含氧量的影響，其污染團的分佈範圍明顯的比都市中加油站的污染範圍小，BTEX 污染物總量衰減為 2.6 kg，減少約 42.5%，但從剖面圖 4-13 和圖 4-14 中可以看出對於污染深度並無差異，BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍約可到達飽和層頂部往下 7 m。

農業用地附近加油站入滲雨量於 BTEX 污染團影響結果更為明顯，如圖 4-15，其污染團大為減小，污染物總量衰減為 1.6 kg，減少約 65.4%。從剖面圖 4-16 和圖 4-17 可看出由於雨水入滲地下水於飽和層頂部，故飽和層頂部污染物發生好氧反應而濃度下降，造成污染團有逐漸往下移動的現象，BTEX 濃度 0.5 mg/L 可達飽和層頂部往下 11 m。

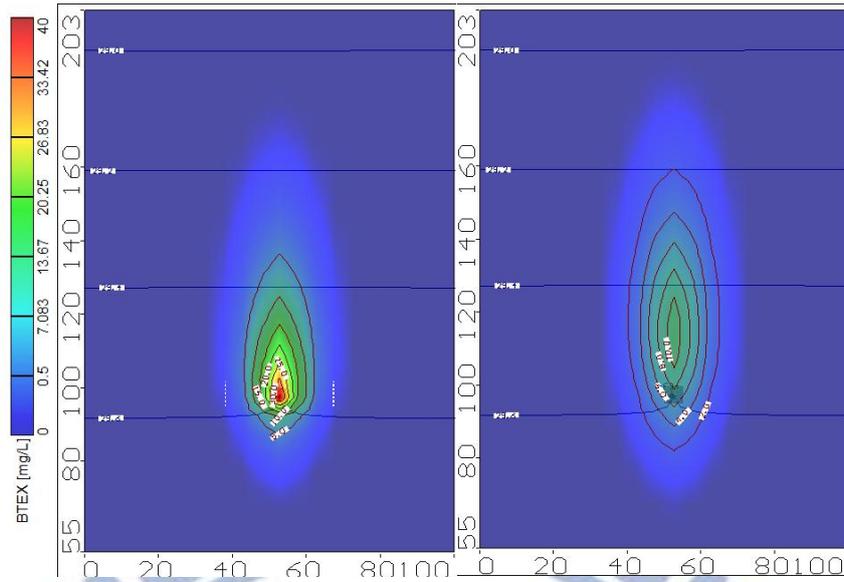


圖 4-9 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖

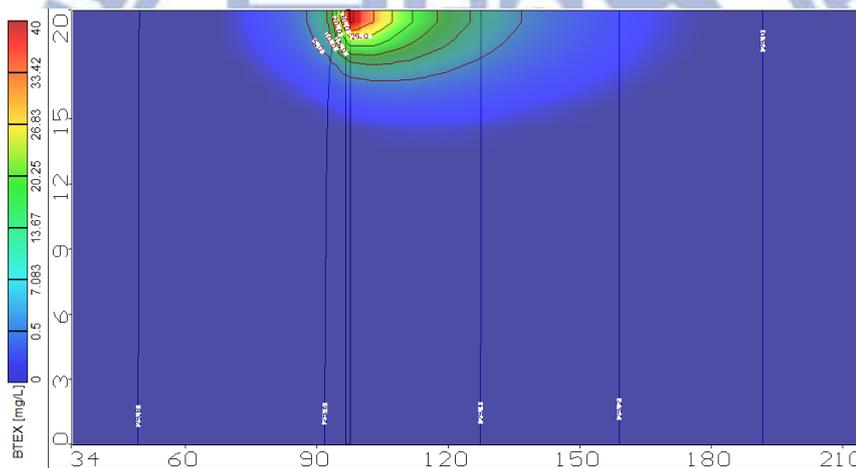


圖 4-10 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏 2 年(730 天) 污染物降解量之模擬剖面圖

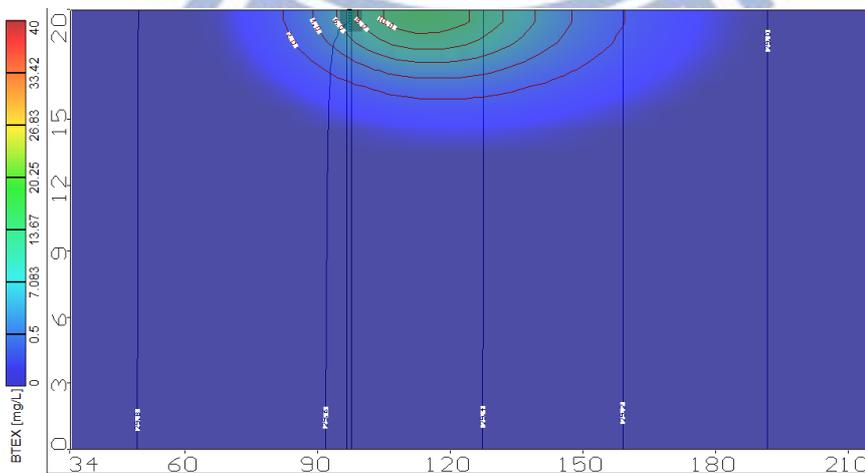


圖 4-11 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)污染物降解量模擬剖面圖

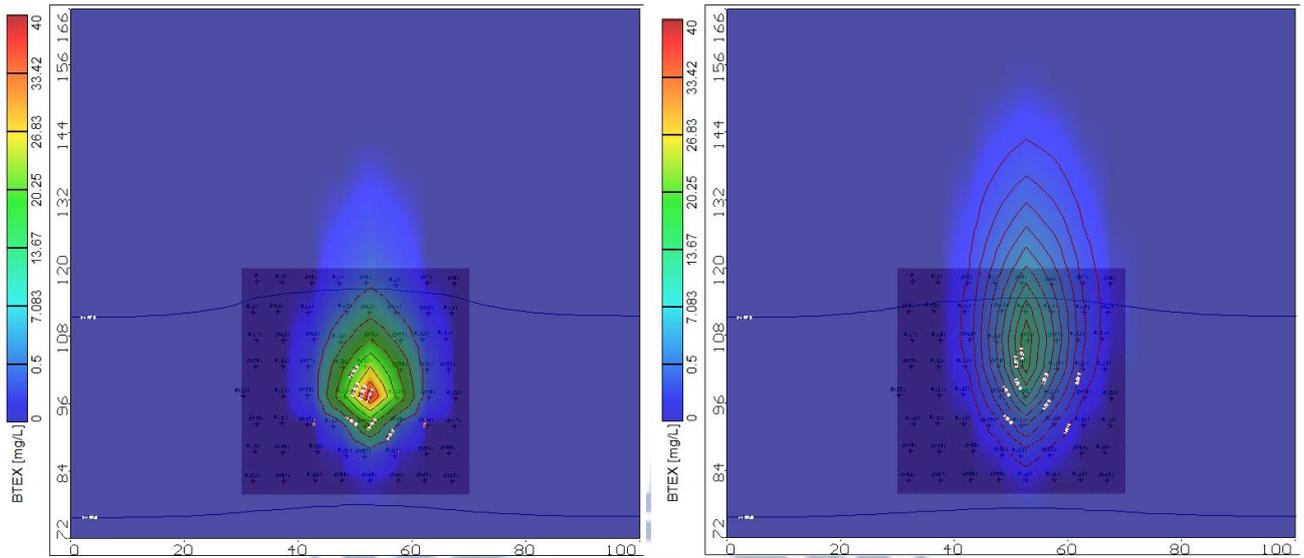


圖 4-12 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖

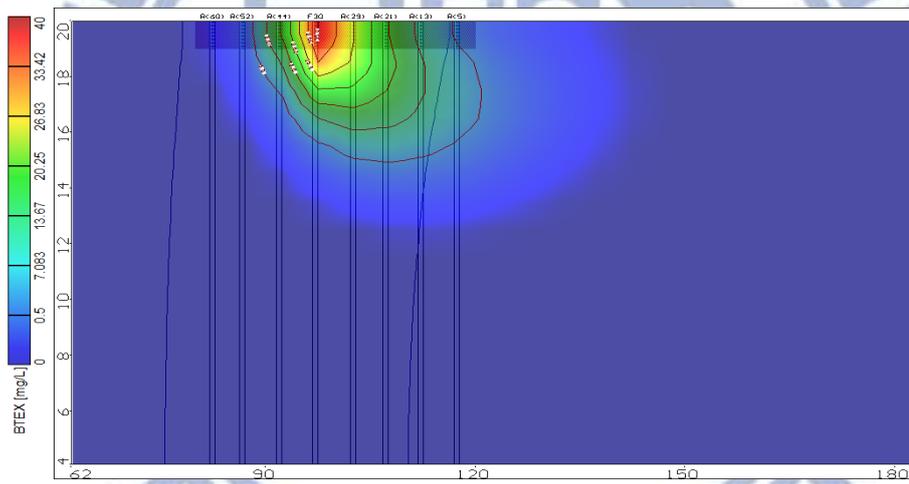


圖 4-13 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天) 污染物降解量之模擬剖面圖

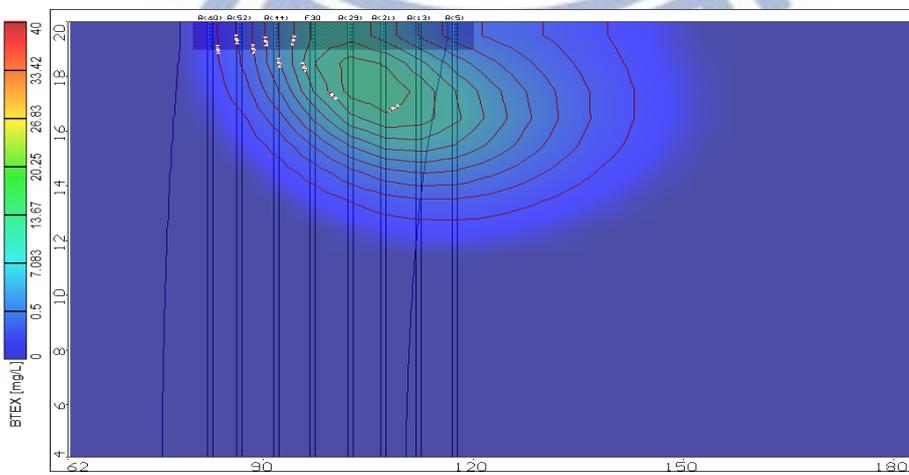


圖 4-14 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)污染物降解量模擬剖面圖

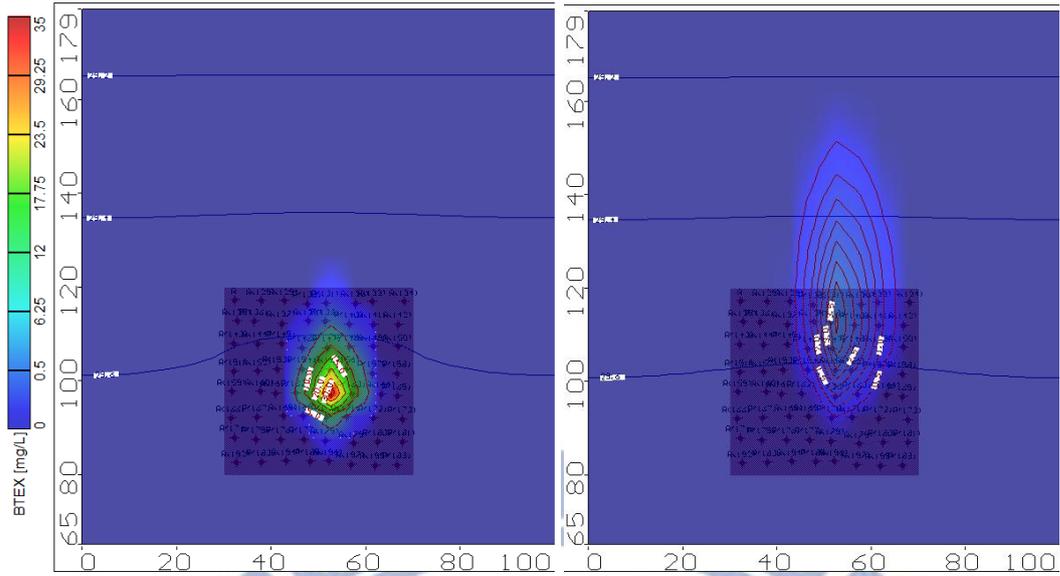


圖 4-15 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖

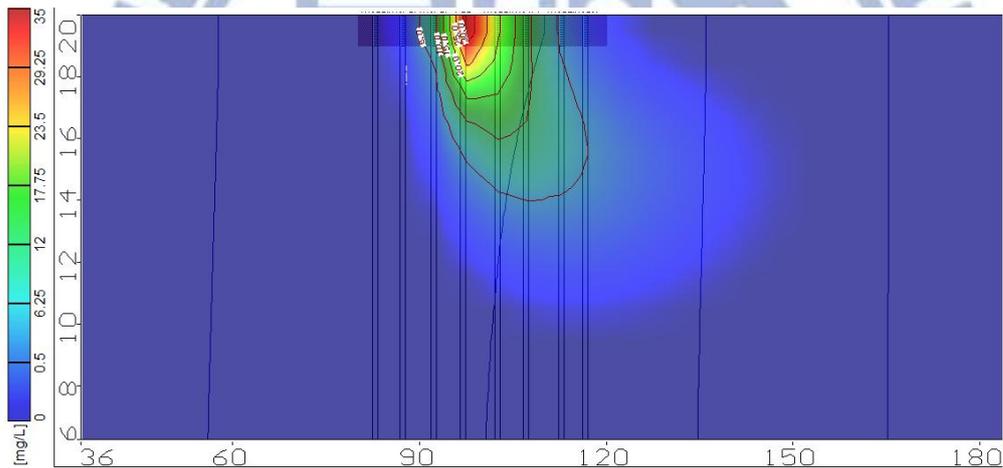


圖 4-16 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天) 污染物降解量之模擬剖面圖

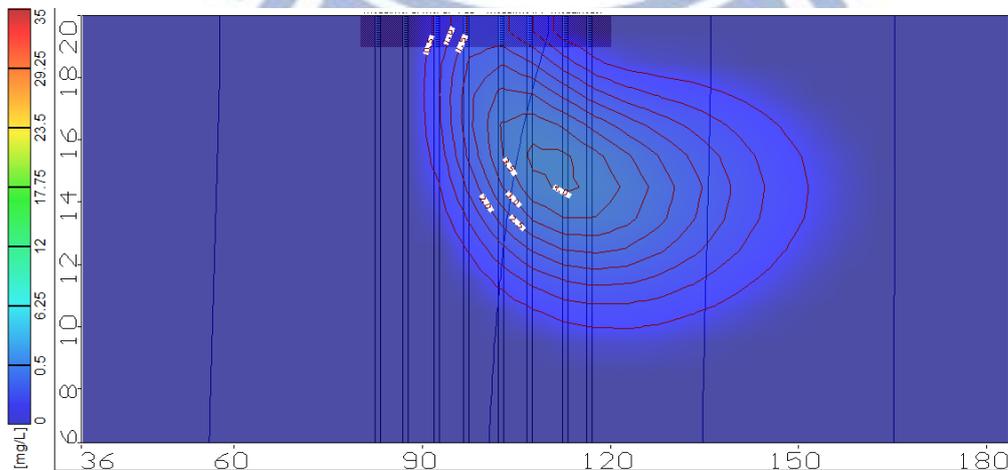


圖 4-17 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)污染物降解量模擬剖面圖

表 4-5 加油站滲漏-不同地表逕流係數影響污染物降解量

時間(days)	C=0.95		C=0.75		C=0.60	
	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)
0	0	0	0	0	0	0
240	1,298,277	28.2	1,142,905	24.9	918,880	20.0
485	2,666,890	58.0	2,299,018	50.0	1,700,250	37.0
730	3,739,280	81.3	3,417,776	74.3	2,677,706	58.2
790	3,683,934	80.1	3,324,583	72.3	2,519,180	54.8
970	3,518,221	76.5	2,905,045	63.2	1,894,039	41.2
1095	3,414,233	74.2	2,759,962	60.0	1,676,196	36.5

(總 BTEX 滲漏量為 4.6 kg)

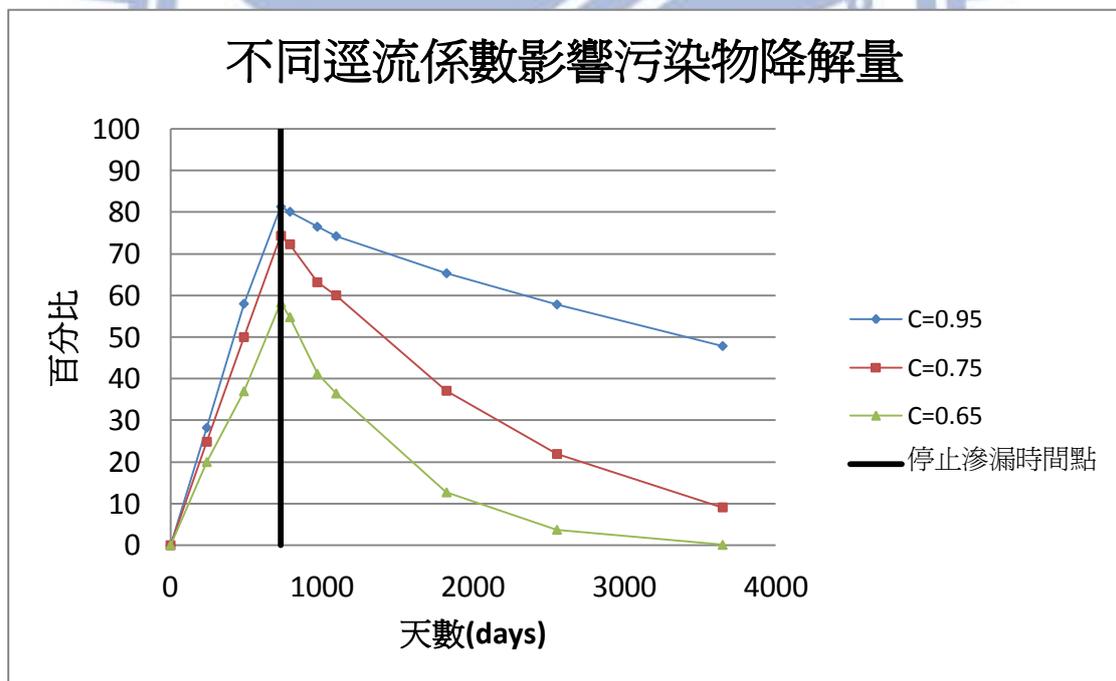


圖 4-18 加油站不同入滲影響污染物降解量曲線圖

從表 4-5 可以得知，由於 C=0.95 的場址中入滲不對 BTEX 污染團造成影響，故地下水初始含氧量對污染物的衰減量可以達到約 20%。而入滲對於污染物衰

減量的影響為 5 %-20 %。圖 4-18 為不同入滲影響污染物降解量之曲線圖，可看出三個場址在滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 各污染團衰減的速率約為一線性，並隨逕流係數之減小、入滲量之增大而增加。

4.2.2 大型油庫滲漏 BTEX 自然衰減不同入滲之影響

模擬結果如圖 4-19 到圖 4-27。從圖中可以看出入滲結果對於大型油庫 BTEX 滲漏污染團影響並不顯著。在工業區中大型油庫($C=0.95$)和偏遠地區大型油庫($C=0.75$)滲漏 BTEX 污染團在濃度和影響範圍上差異不大，工業區中大型油庫如圖 4-19 無入滲影響，經過地下水含氧量造成的好氧衰減 BTEX 污染團的殘餘總量為 200 kg，約減少 3.2 %，從圖 4-20 可看出 BTEX 濃度 0.5 mg/L 範圍約可到達飽和層頂部往下 14 m。

偏遠地區大型油庫如圖 4-22 污染物的殘餘總量為 193 kg，約減少 6.7 %，從圖 4-23 可看出 BTEX 濃度 0.5 mg/L 也約可到達飽和層頂部往下 15 m。雖然後者在污染物衰減百分比上為前者的 2 倍，但在減少污染物總量上比較則入滲影響之衰減量較低。

而在農業用地附近工廠大型油庫($C=0.60$)滲漏 BTEX 污染團分佈如圖 4-25 則可看出有些微受到入滲影響而被限制，污染物總量衰減為 179 kg，約減少 13.5 %，從總量上來看入滲影響的自然衰減量還是有限，而從圖 4-26 可看出污染團影響範圍幾乎可到達飽和層底部，推測或許是與前兩者污染場址相較之下由頂部往下入滲的雨量較多的因素，使的污染物向下擴散的速度增加，而造成這種結果。

由表 4-6 可得知 BTEX 污染團在三種模擬場址中衰減的量都不多，最大的衰減量在<15 % 範圍之內，與前述之加油站模擬場址比較可知在小範圍之 BTEX 污染場址中自然衰減對於污染物濃度和污染範圍的影響力較大，在評估或是整治污染物中是不可或缺的因素，需將自然衰減納入考慮；而在污染濃度較高、範圍較廣的污染場址中由於自然衰減的量有限，且相較於總量來說衰減的並不明顯。

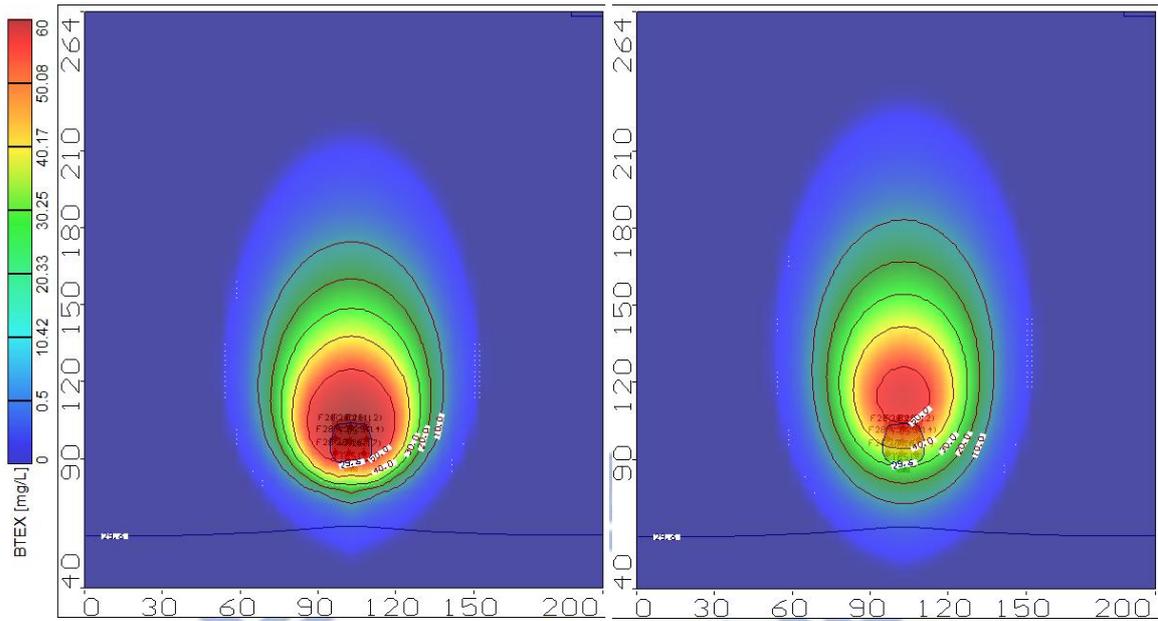


圖 4-19 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖

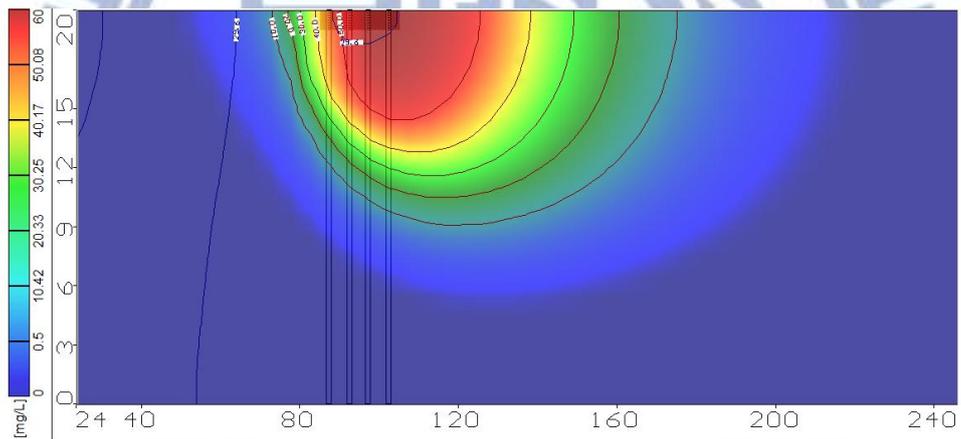


圖 4-20 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏 10 年(3650 天) 污染物降解量之模擬剖面圖

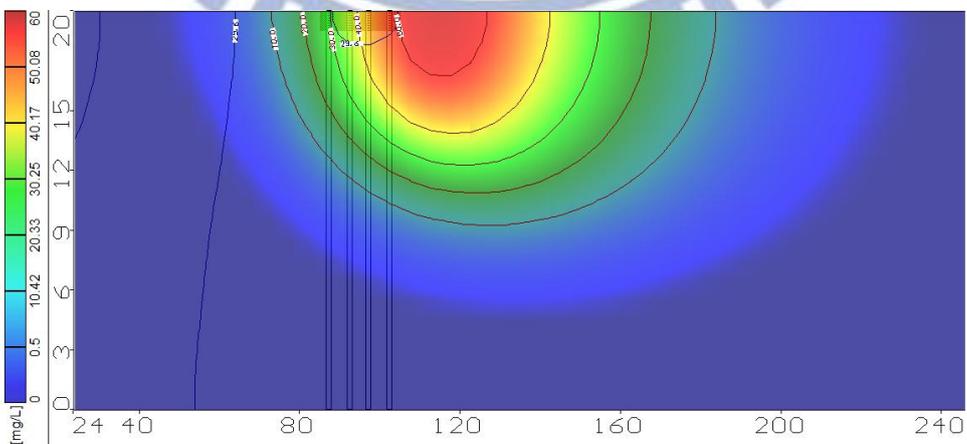


圖 4-21 大型油庫 C=0.95-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染物降解模擬剖面圖

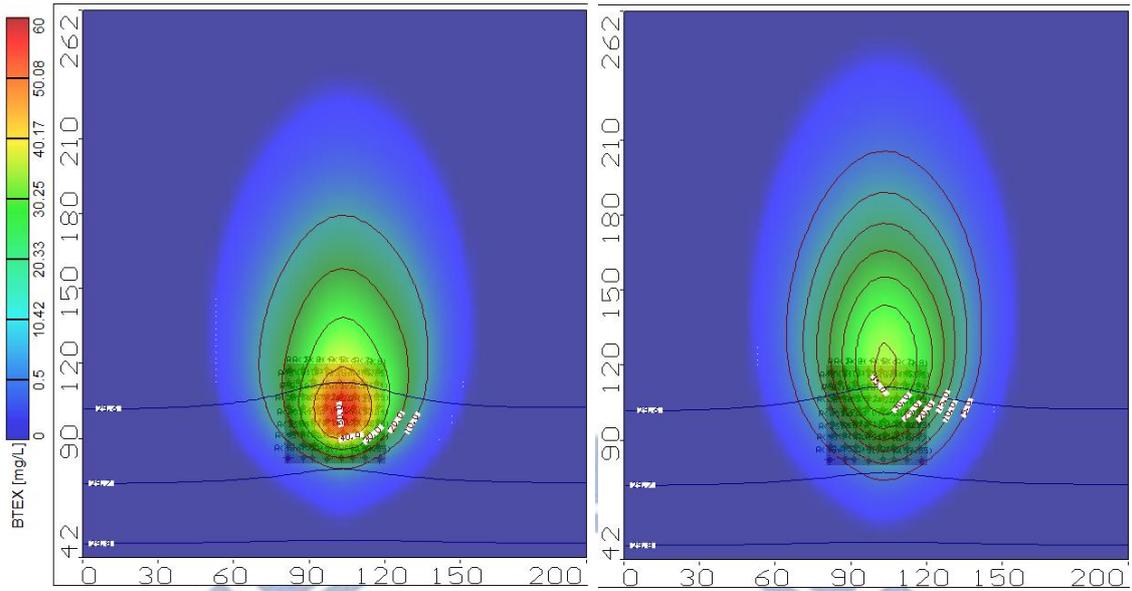


圖 4-22 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖

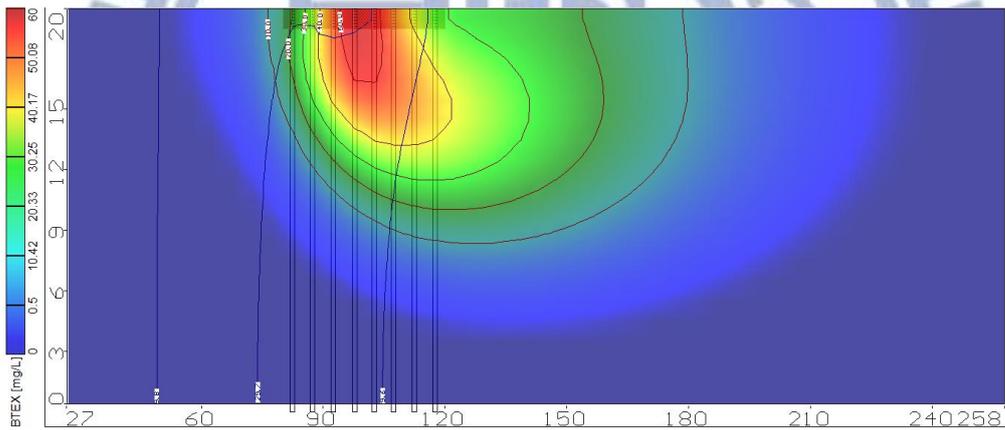


圖 4-23 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天) 污染物降解量之模擬剖面圖

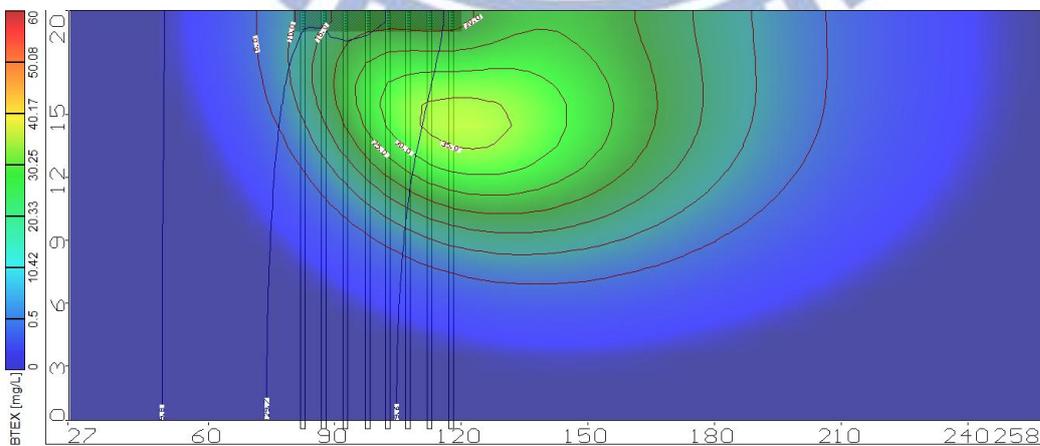


圖 4-24 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染物降解模擬剖面圖

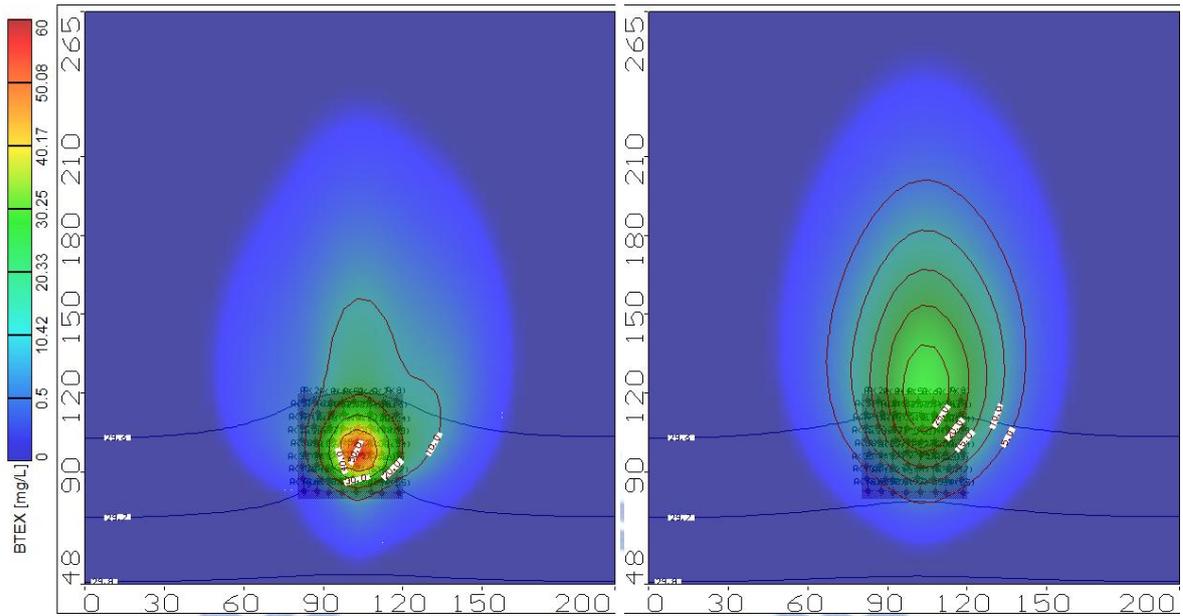


圖 4-25 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲影響污染物降解量之模擬俯視圖

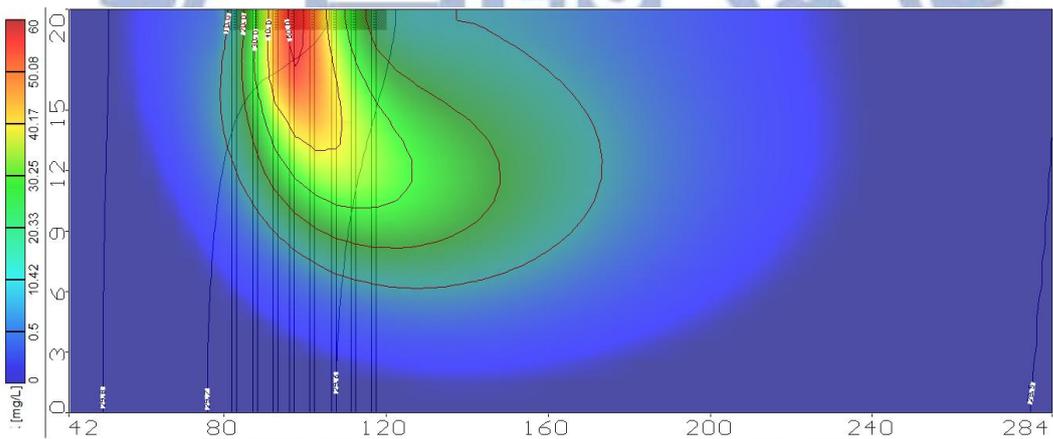


圖 4-26 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天) 污染物降解量之模擬剖面圖

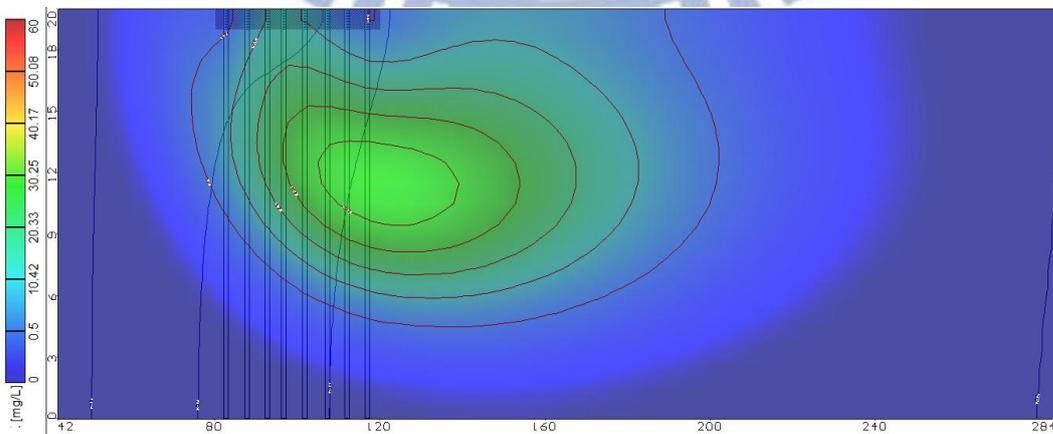


圖 4-27 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染物降解模擬剖面圖

表 4-6 大型油庫滲漏-不同逕流係數影響污染物降解量

時間(days)	C=0.95		C=0.75		C=0.60	
	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)
0	0	0	0	0	0	0
730	39,934,428	19.3	38,482,612	18.6	35,787,900	17.3
1460	80,102,736	38.7	77,220,944	37.3	71,603,880	34.6
2920	159,758,464	77.2	154,539,232	74.7	143,111,120	69.2
3650	200,360,654	96.8	193,118,791	93.3	179,174,609	86.6
4380	198,891,407	96.1	190,009,117	91.8	169,950,357	82.1

(總 BTEX 滲漏量為 207kg)

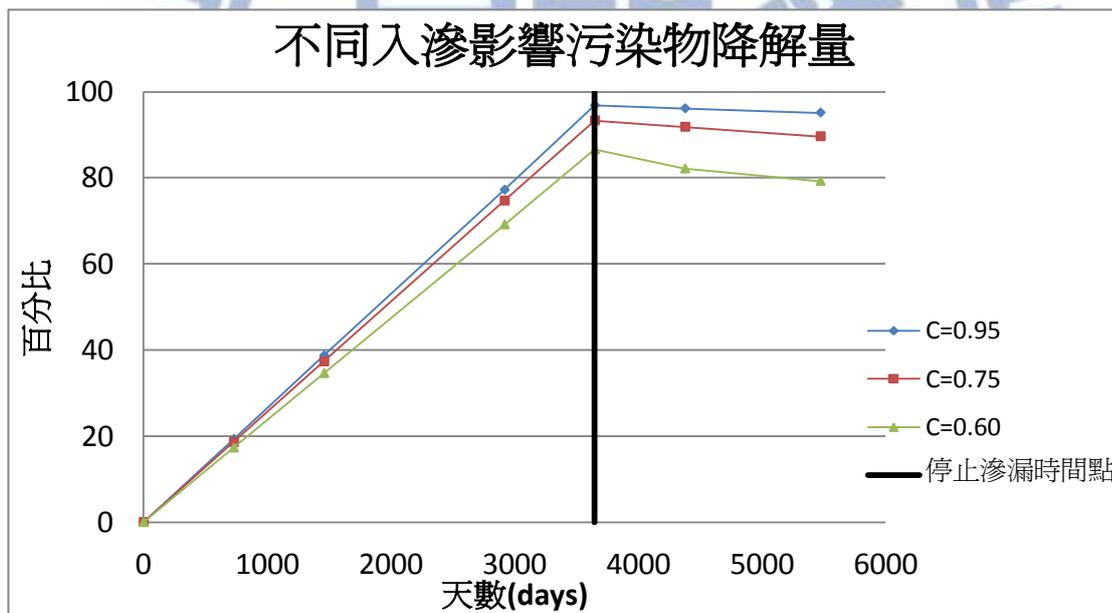


圖 4-28 大型油庫不同逕流係數影響污染物降解量曲線圖

由圖 4-28 大型油庫不同入滲影響污染物降解量曲線圖可看出 BTEX 好氧反應自然衰減對於 BTEX 污染團的影響不大，圖中三種污染場址的污染物總量百分比曲線幾乎為水平線，減少的%數約在 5-20% 以內，整治效率低，長時間的污染物滯留容易帶來不可預測之風險，故相對於加油站滲漏的污染場址來說大型油庫此種污染量較大、污染範圍較廣的污染場址不可直接依賴污染物的自然衰減。

4.3 加油站/大型油庫滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響

本模擬情境分別針對加油站和大型油庫設定三種不同的入滲區域分布環境，並配合不同的入滲量，分別模擬污染物在三種不同區域入滲下的污染團變化與濃度差異，並針對各模擬的情況、污染物濃度和污染團範圍進行比較與量化：

1 設定入滲區域於污染源，入滲區域大小為 40 m×40 m，入滲量依逕流係數 $C=0.95$ 、 $C=0.75$ 和 $C=0.60$ 個別不同。

2. 設定入滲區域位於污染源下游，入滲區域大小為 40 m×40 m，入滲量依逕流係數 $C=0.95$ 、 $C=0.75$ 和 $C=0.60$ 個別不同。

3. 設定入滲區域位於污染源上游且在滲漏污染發生前已有入滲的發生，降雨時間為提前滲漏開始時間 2 年，入滲區域大小為 40 m×40 m，入滲量依逕流係數 $C=0.95$ 、 $C=0.75$ 和 $C=0.60$ 個別不同。

4.3.1 加油站滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響($C=0.60$)

模擬結果如圖 4-29 到圖 4-51。從模擬結果可以看出在污染源地區降雨入滲的情況對於自然衰減的影響較大，BTEX 污染團濃度下降較多，且污染團影響範圍受到了限制而範圍縮小。在農業用地附近加油站($C=0.60$)污染場址第 730 天時濃度為 35 mg/L，第 1095 天時濃度降為 1.8 mg/L。由於 BTEX 污染團不需移動即可藉由入滲雨水的含氧量進行好氧降解成二氧化碳和水，總量也減少較多，在第 730 天時總量為 2.4 kg，減少約 48%，從圖 4-30 和圖 4-31 可看出 BTEX 污染團受到了降雨入滲的影響，在地下飽和層頂部的 BTEX 降解較快，降解的量也較多；而越往底部降解的 BTEX 量越少，造成深處 BTEX 污染團擴散較廣而有污染團往下移動的趨勢；而在污染源下游入滲的場址由於下游的雨水入滲造成含氧量的上升，使的接近下游的 BTEX 污染團好氧反應較快，使的污染團分布與污染源降雨有很大的不同。從圖 4-33 和圖 4-34 剖面圖可以看出由於下游的降解反應較快，且入滲的影響使下游水力梯度上升，造成 BTEX 污染團往下游前進的距離較小，使 BTEX 污染團分布在下游處有著類似阻隔牆的效果，BTEX 污

染團往下游的移動因為受到限制更加緩慢。由於下游的入滲效果造成 BTEX 污染團濃度的稀釋與降解反應，第 730 天時濃度為 40 mg/L，第 1095 天時濃度降為 16 mg/L。比較四張剖面圖(圖 4-30、圖 4-31、圖 4-33、圖 4-34)可看出在入滲區域位於污染源的場址中 BTEX 污染團最深可到達飽和頂部往下約 11 m，而入滲區域位於污染源下游的場址 BTEX 污染團在相同時間中濃度 0.5 mg/L 的範圍最深可到達飽和頂部往下約 9 m，由此結果可推測在入滲量較大的場址中入滲雨量對於 BTEX 污染團擴散之深度有影響。

在入滲區域為污染源上游的場址中由於在滲漏污染發生前即開始降雨入滲 2 年，故地下水中的含氧量提高，約為 5 mg/L，但從模擬結果圖中可得知其對於污染物降解反應效果並不如直接降雨入滲造成的衰減反應。由於 BTEX 污染團在移動過程中沒有受到降雨入滲的影響，其污染團分布較為接近無自然衰減的 BTEX 污染團，從圖 4-36 和圖 4-37 剖面圖也可看出 BTEX 污染團形狀和影響範圍也較為類似。而入滲區域在污染源上游的場址 BTEX 污染團衰減後總量為 1.9 kg，減少約 60 %。

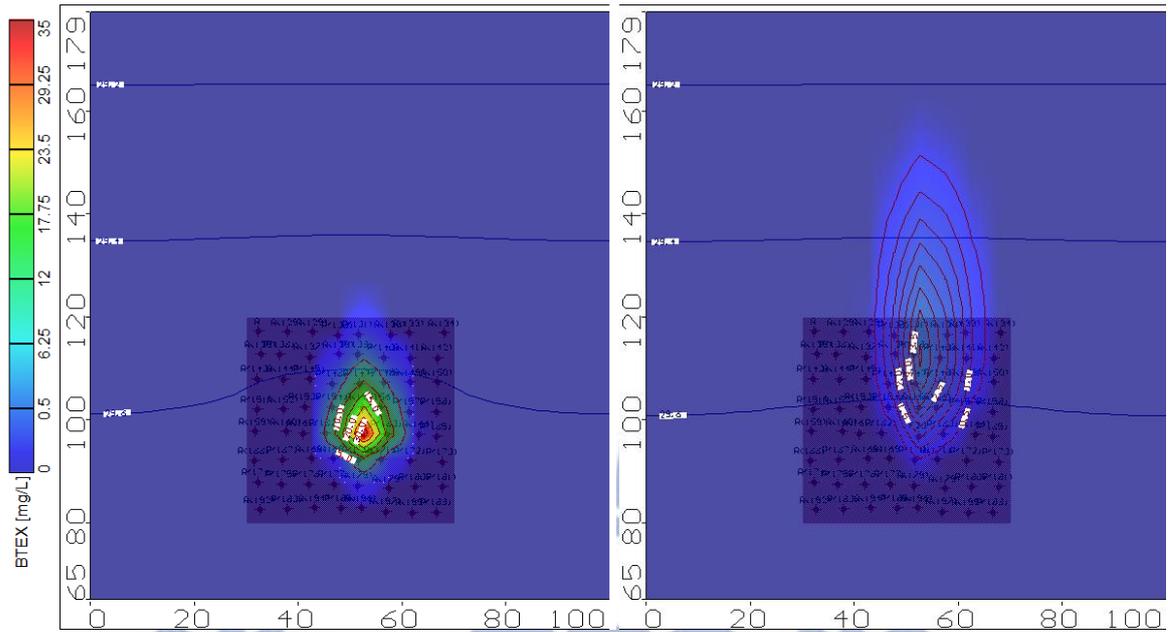


圖 4-29 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源入滲)

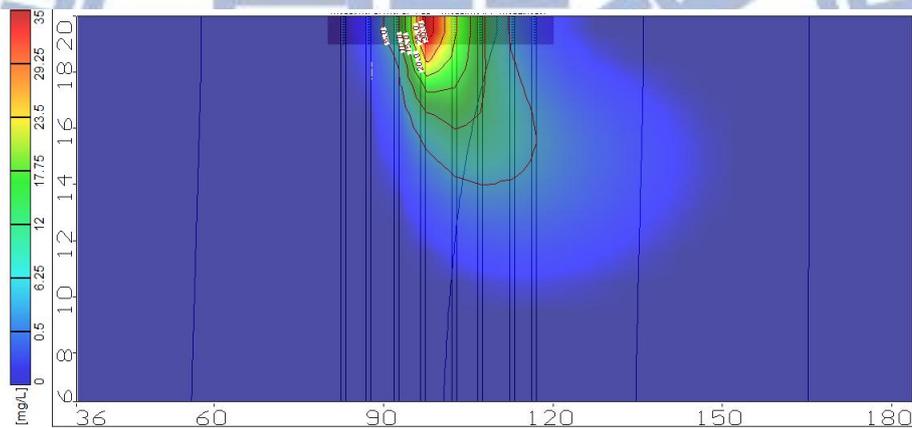


圖 4-30 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源入滲污染團模擬剖面圖

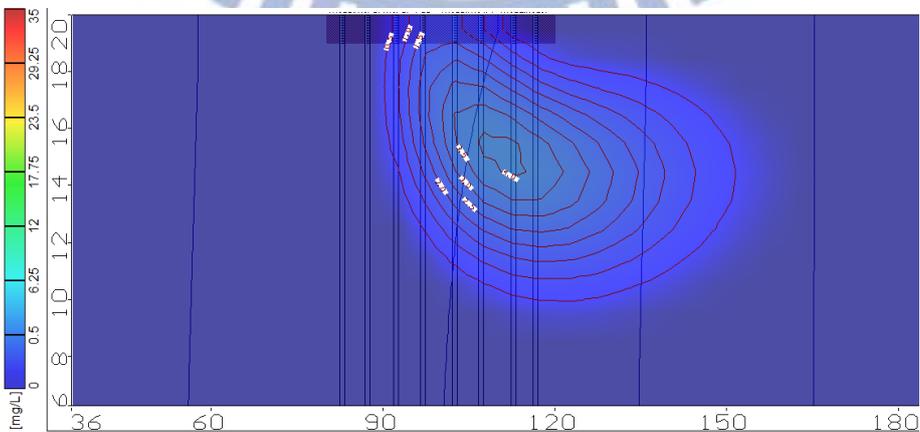


圖 4-31 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源入滲模擬剖面圖

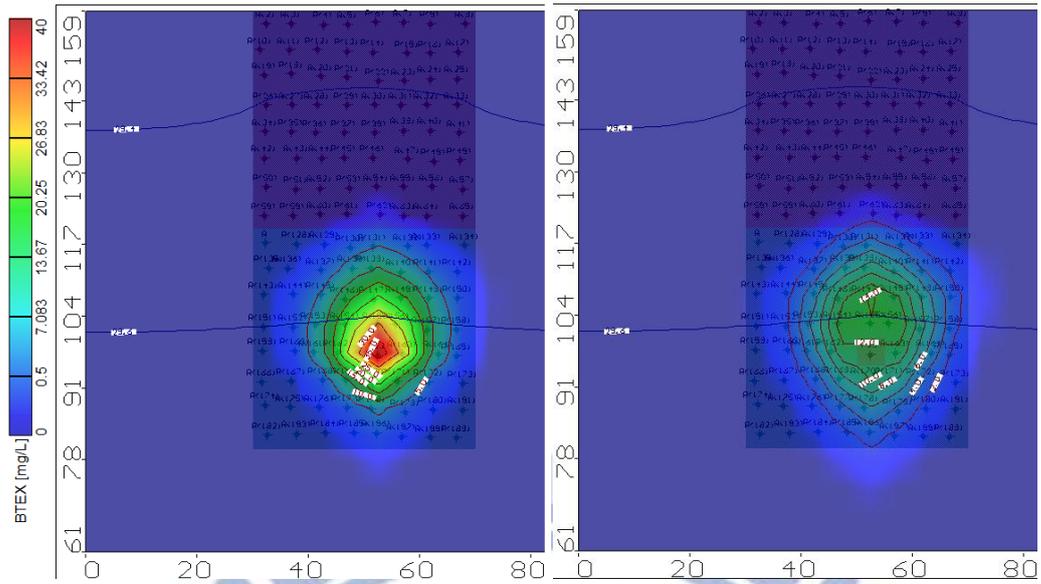


圖 4-32 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源下游入滲)

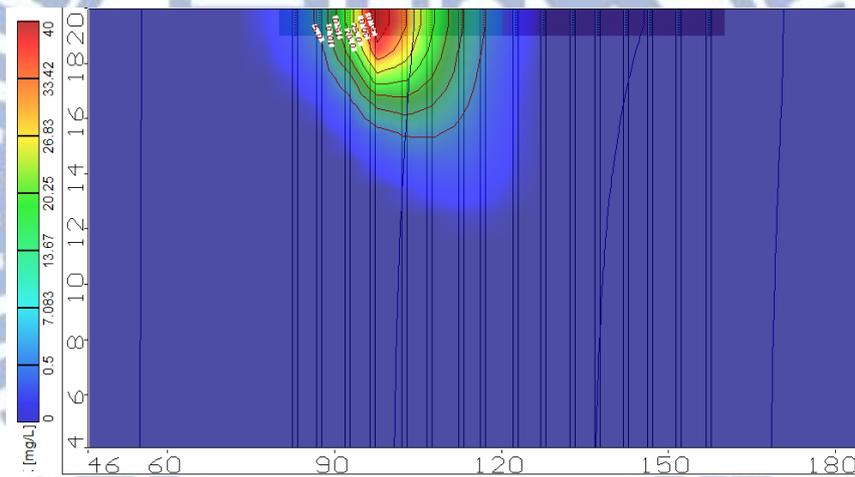


圖 4-33 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源下游入滲污染團剖面圖

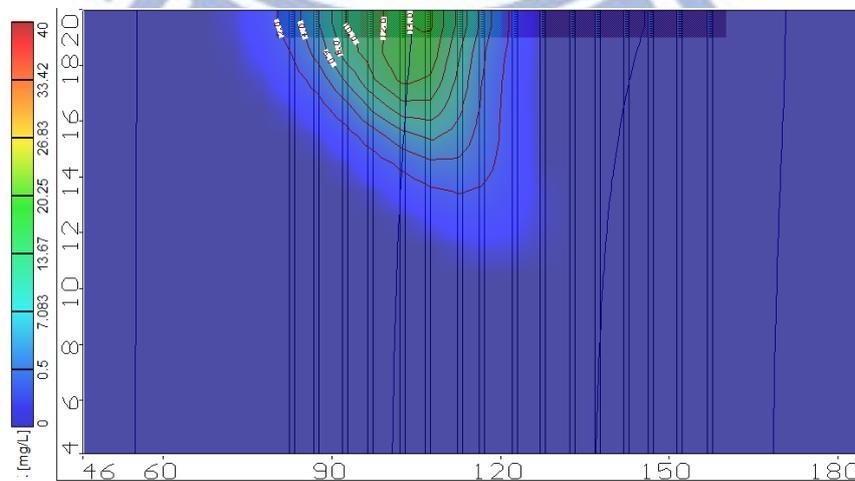


圖 4-34 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源下游入滲剖面圖

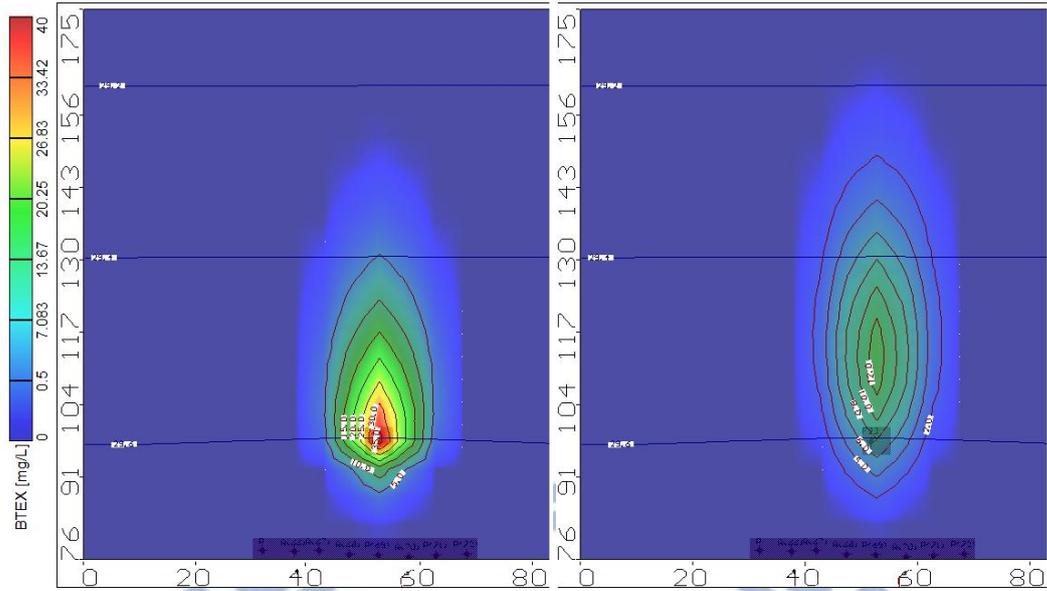


圖 4-35 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源上游入滲)

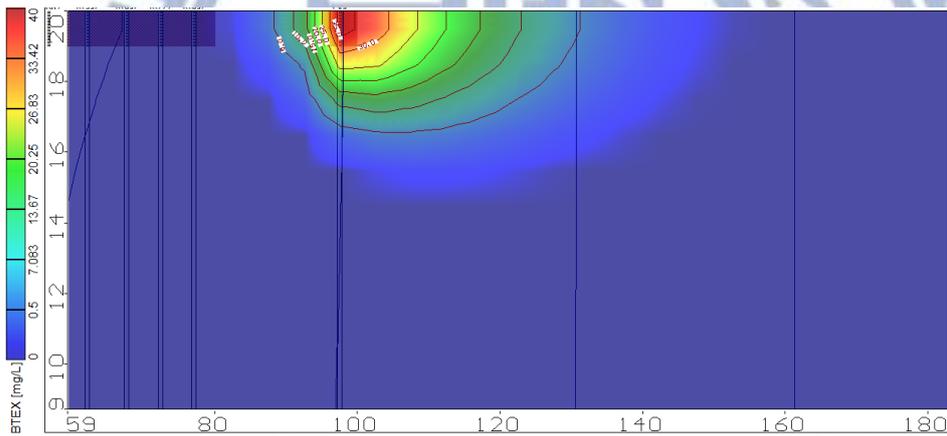


圖 4-36 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源上游降雨污染團剖面圖

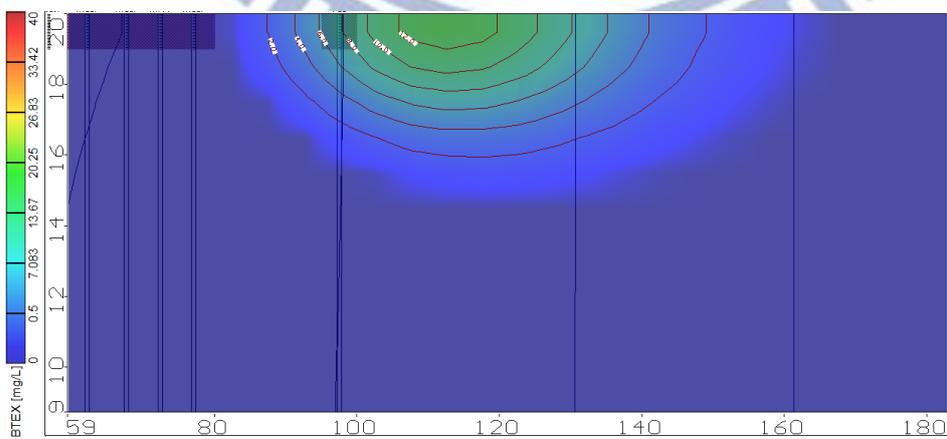


圖 4-37 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源上游入滲剖面圖

表 4-7 加油站滲漏-不同入滲區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.60)

時間(days)	污染區域入滲		污染源下游入滲		污染源上游入滲*	
	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)
0	0	0	0	0	0	0
240	918,791	20.0	1,329,539	28.9	1,091,545	23.7
485	1,746,161	37.0	2,619,780	57.0	2,283,403	49.7
730	2,677,706	58.2	3,859,761	83.9	3,117,020	67.8
790	2,519,180	54.8	3,794,943	82.5	2,998,233	65.2
970	1,894,039	41.2	3,550,511	77.2	2,603,833	56.6
1095	1,676,196	36.5	3,349,097	72.8	2,404,271	52.3

(總 BTEX 滲漏量為 4.6kg)

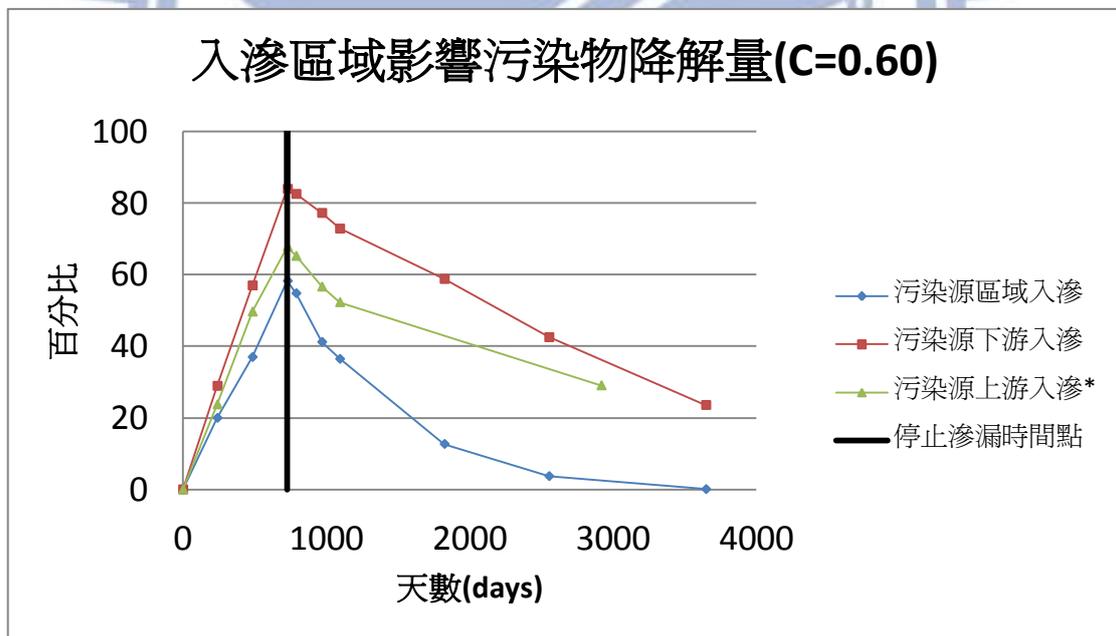


圖 4-38 加油站滲漏入滲區域影響 BTEX 污染物降解量曲線圖(C=0.60)

從圖 4-38 加油站滲漏入滲區域影響 BTEX 污染物降解量曲線圖，圖中的黑色垂直界線為停止滲漏時間點(730 天)。圖中可以比較出在污染源區域降雨對 BTEX 污染物的降解總量影響較高，由表 4-7 顯示在滲漏 2 年間降解了約 40 %

的 BTEX 污染物。而對於 BTEX 污染團分布則三者污染團分布不同，污染團形狀也因此產生差異。在污染源入滲的場址 BTEX 污染團在較深的範圍擴散，且入滲的氧氣直接接觸 BTEX 污染團，造成在滲漏初期污染團降解的量較多，百分比曲線斜率較低；而在污染源下游入滲的場址 BTEX 污染團由於下游的氧氣含量提高，造成下游降解速率較快且入滲雨水造成的稀釋效應，使的 BTEX 污染團向下游移動較慢，但氧氣與 BTEX 污染團接觸的面積相較於在污染源入滲的場址小，故降解的量較少，百分比曲線變化較大；污染源上游入滲的場址 BTEX 污染團分佈則不受影響，呈現近似橢圓形的分佈，但其初始地下含氧量較高，故在滲漏初期降解較多的 BTEX 污染物。而當氧氣消耗殆盡，BTEX 污染物仍持續滲漏，故造成滲漏後期污染物百分比曲線有急速向上攀伸的趨勢。

4.3.2 加油站滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.75)

模擬結果如圖 4-39 到圖 4-47。模擬結果大致上和逕流係數 $C=0.60$ 的結果相同，但入滲的雨量減少，對於 BTEX 污染團的影響也相對下降。從表 4-8 可以看出由於入滲量的減少，在污染源地區降雨入滲的情況對於自然衰減的影響和入滲區域位於污染源上游對 BTEX 污染團的影響情形相同，而入滲區域位於污染源下游的場址總量多了 5%，三者 BTEX 污染團在總量上差異不大，但在污染團分布上差異較明顯。由圖 4-43 和圖 4-44 剖面圖可看出和圖 4-33 和圖 4-34 剖面圖一樣，BTEX 污染團受到下游入滲水之含氧量影響使的下游自然衰減反應速率提高，與入滲雨水的稀釋效應形成類似阻隔牆的效果，但在此場址中由於入滲量較小，BTEX 污染團受入滲影響而擴散的深度相較於逕流係數 $C=0.60$ 的場址受入滲影響而擴散的深度也較小。

在逕流係數 $C=0.75$ 場址中相對於逕流係數 $C=0.60$ 的場址其入滲量較小，BTEX 污染團濃度 0.5 mg/L 在第 730 天到達飽和層頂面往下 6m，在第 1095 天到達飽和層頂面往下 7 m。而入滲區域位於 BTEX 污染源上游的污染場址中，設定為在還沒有滲漏污染發生前 2 年即開始降雨入滲，BTEX 殘餘總量約為 2.6 kg。

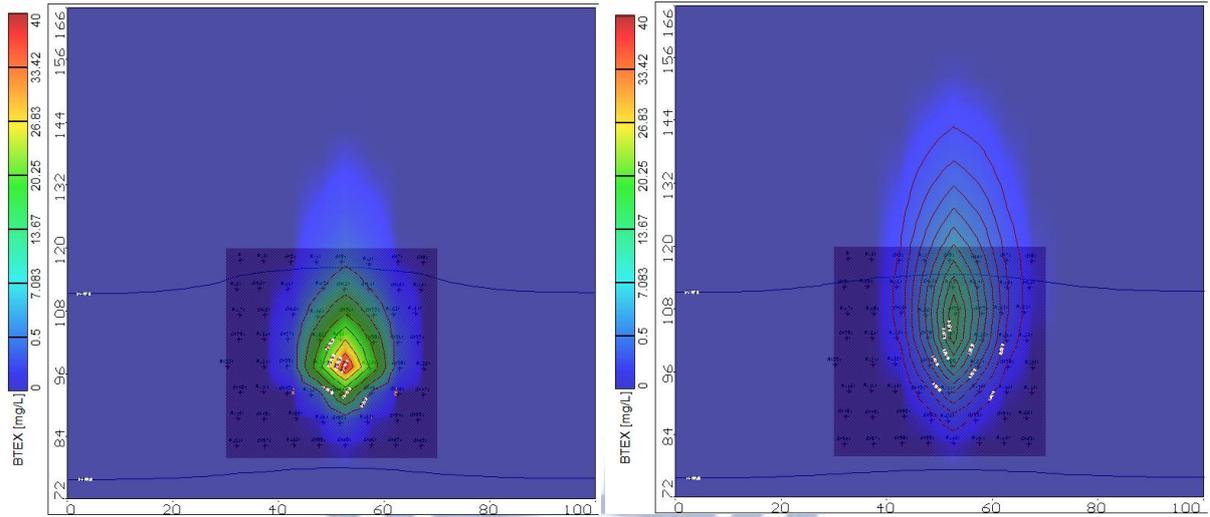


圖 4-39 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源入滲)

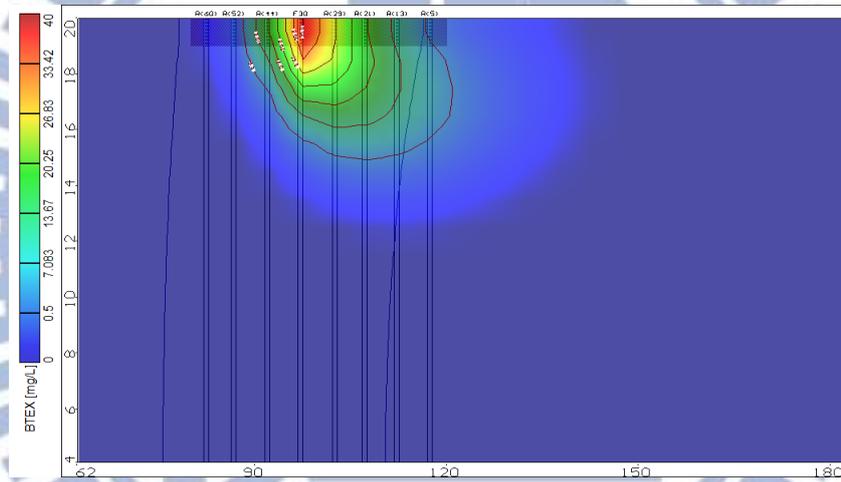


圖 4-40 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源入滲之污染團剖面圖

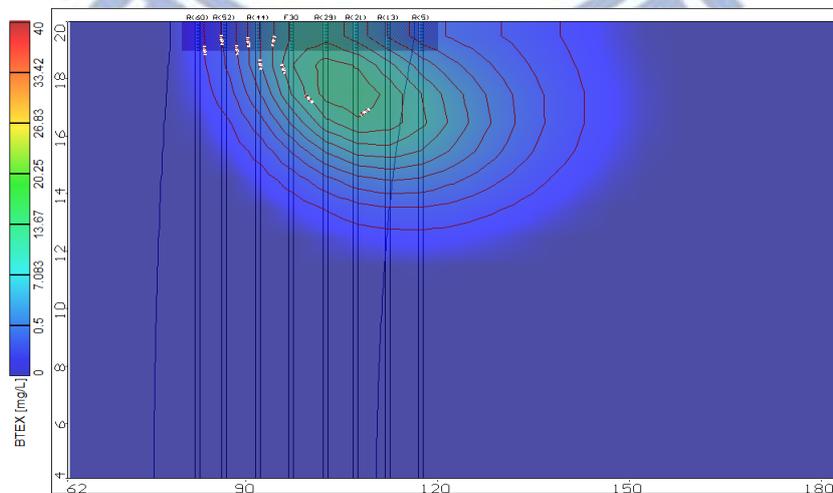


圖 4-41 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源入滲之剖面圖

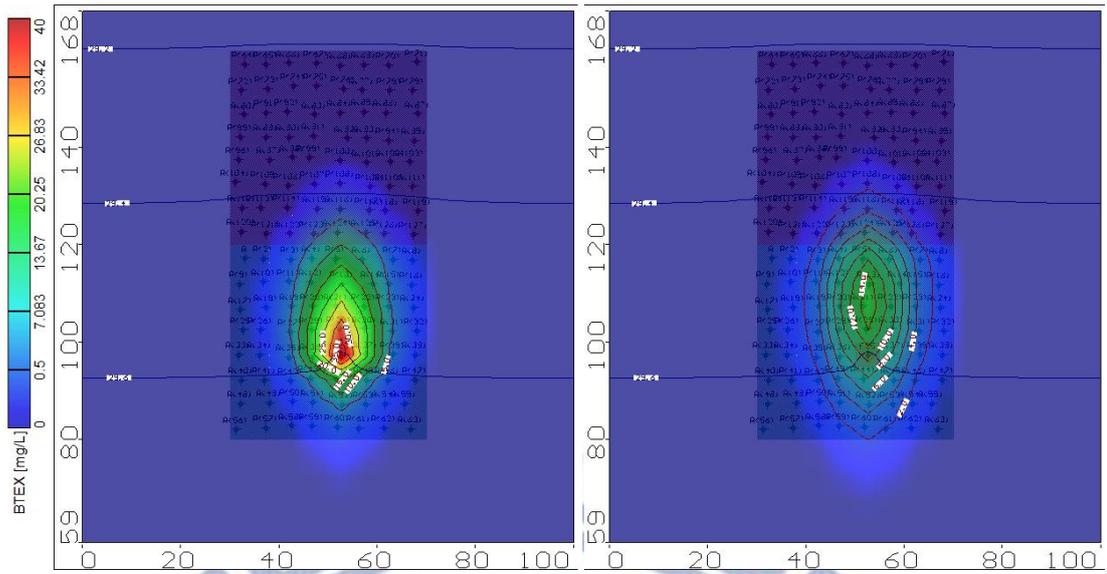


圖 4-42 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源下游入滲)

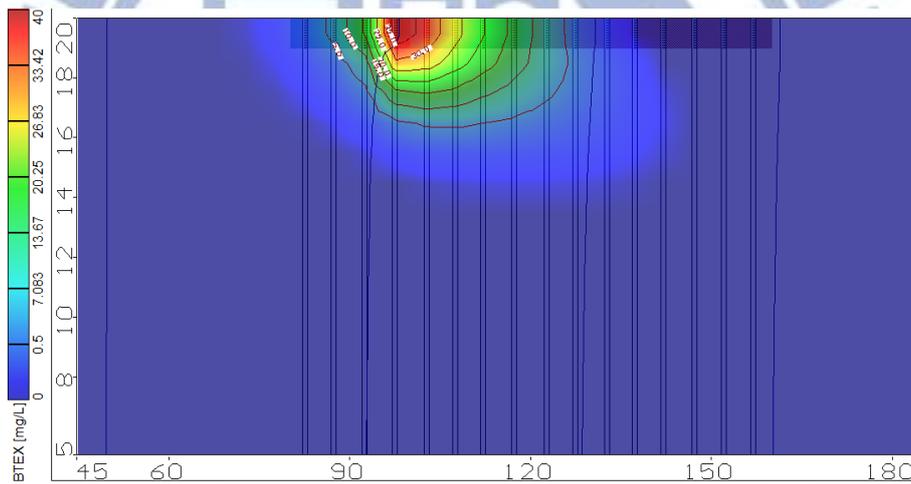


圖 4-43 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源下游入滲污染團剖面圖

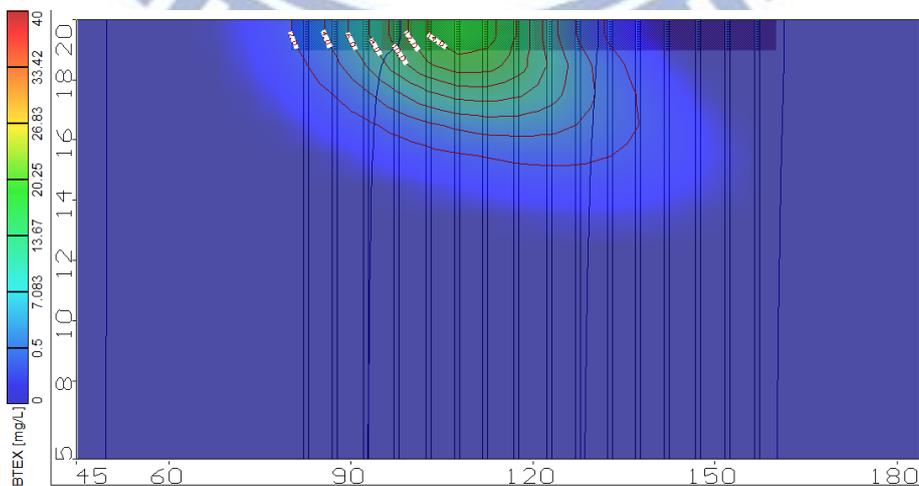


圖 4-44 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源下游入滲剖面圖

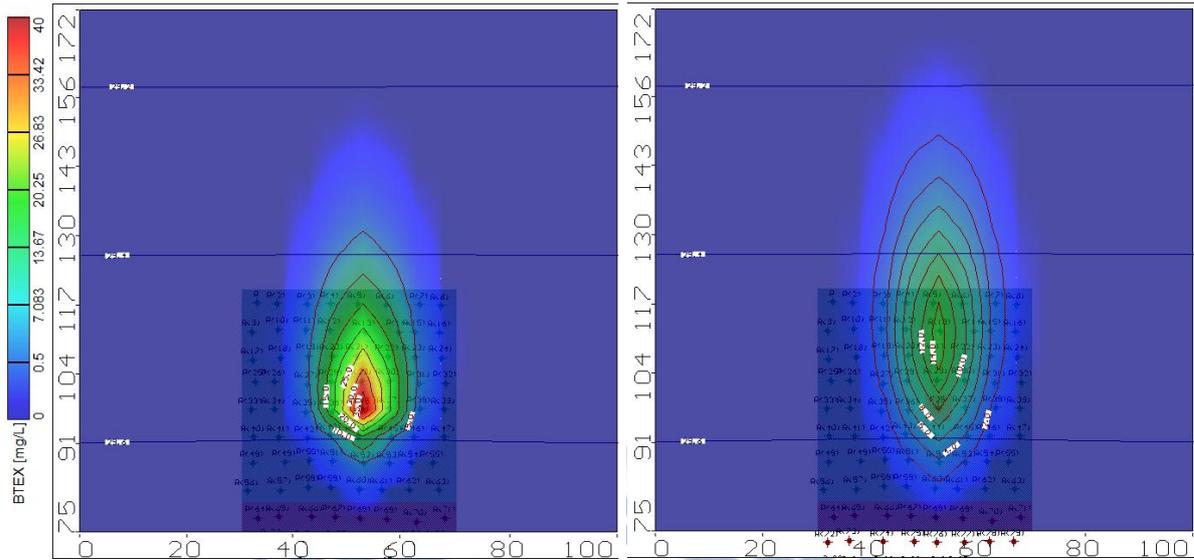


圖 4-45 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源上游入滲)

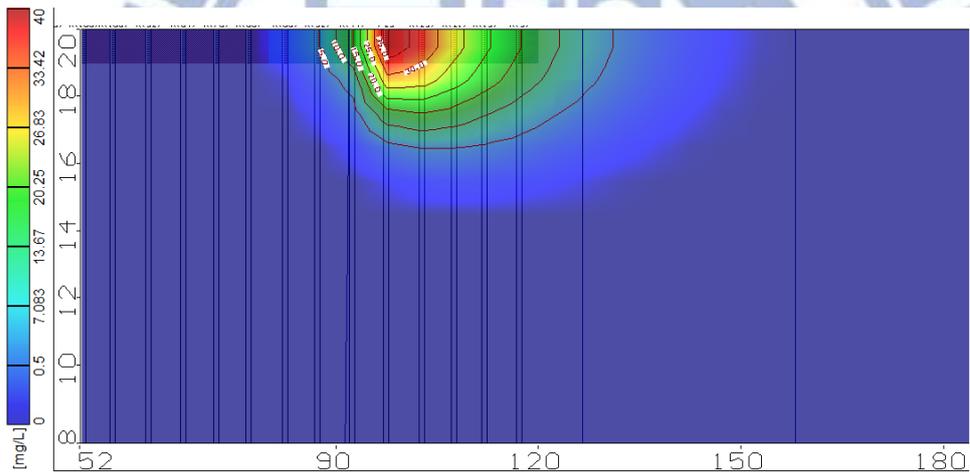


圖 4-46 加油站 C=0.75-BTEX 滲漏 2 年(730 天)於污染源上游入滲污染團剖面圖

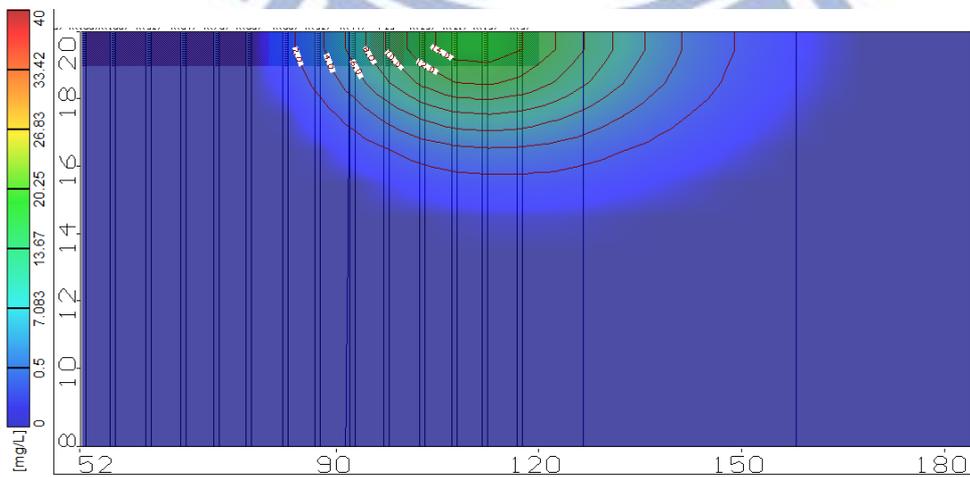


圖 4-47 加油站 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 1 年(1095 天)於污染源上游入滲剖面圖

表 4-8 加油站滲漏-不同入滲區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.75)

時間(days)	污染區域入滲		污染源下游入滲		污染源上游入滲*	
	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)
0	0	0	0	0	0	0
240	1,142,905	24.9	1,269,506	27.6	1,162,339	25.3
485	2,299,018	50.0	2,487,776	54.1	2,368,243	51.5
730	3,417,776	74.3	3,710,418	80.7	3,553,647	77.3
790	3,324,583	72.3	3,635,312	79.1	3,460,889	75.3
970	2,905,045	63.2	3,331,096	72.4	3,193,452	69.4
1095	2,759,962	60.0	3,173,766	69.0	3,030,200	65.9

(總 BTEX 滲漏量為 4.6kg)

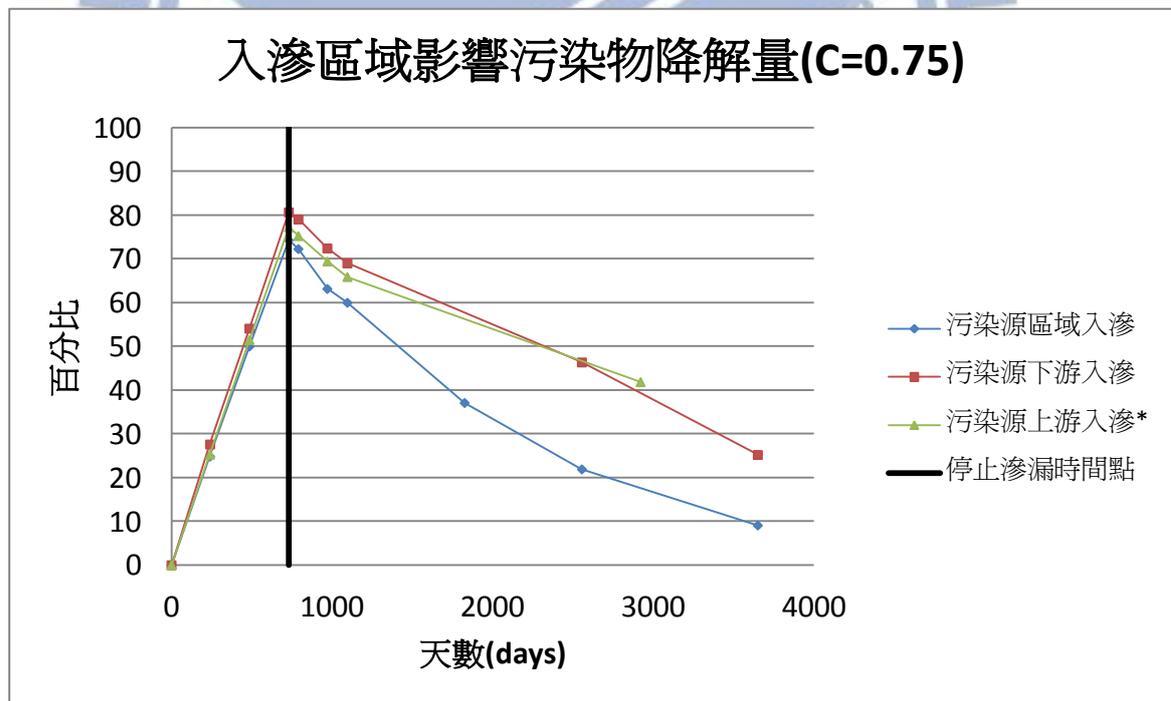


圖 4-48 加油站 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量曲線圖(C=0.75)

從圖 4-48 加油站 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量曲線圖，圖中的黑色垂直界線為停止滲漏時間點(730 天)。圖中可看出在逕流係數 C=0.75 的場址中

入滲區域對於 BTEX 污染物總衰減量的差異並不明顯，而在 BTEX 污染團的分佈與影響範圍的部分有較大的差異，其中以入滲區域位於污染源下游的污染場址 BTEX 污染團的移動較為緩慢。由上述的模擬結果可得知入滲區域分佈主要影響 BTEX 污染團的擴散範圍與影響區域。

4.3.3 加油站滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.95)

模擬結果如圖 4-49 到圖 4-51。由於都市中加油站和工業區中工場大型油庫所在地為非農業用地已開發整地區，逕流係數 $C=0.95$ ，且通常地表會有鋪面，故其入滲量為零。由於沒有入滲的影響，地下飽和層中的 BTEX 污染團主要的自然衰減好氧反應氧氣來源為地下水初始含氧量，故在入滲區域位於污染源、入滲區域位於污染源下游和入滲區域位於污染源上游的模擬中情況皆相同，故本章節只擷取其中一組模擬圖討論。由於無入滲影響，地下 BTEX 污染團分布和前敘 $C=0.60$ 和 $C=0.75$ 之入滲區域位於污染源上游的 BTEX 污染團分布相同，但污染物降解的總量減小，在第 730 天 BTEX 污染團總量為 3.2 kg，減少約 30%，而第 1095 天 BTEX 污染團總量為 2.6 kg，減少約 45%，由此模擬中我們也可得知藉由初始地下水含氧量對於 BTEX 污染團的自然衰減之影響，約可降解 20% 的 BTEX 污染物。而從圖 4-50 和圖 4-51 剖面圖中可以看出不受入滲影響之 BTEX 污染團濃度 0.5 mg/L 影響範圍最深到達地下飽和層頂部往下 7 m。

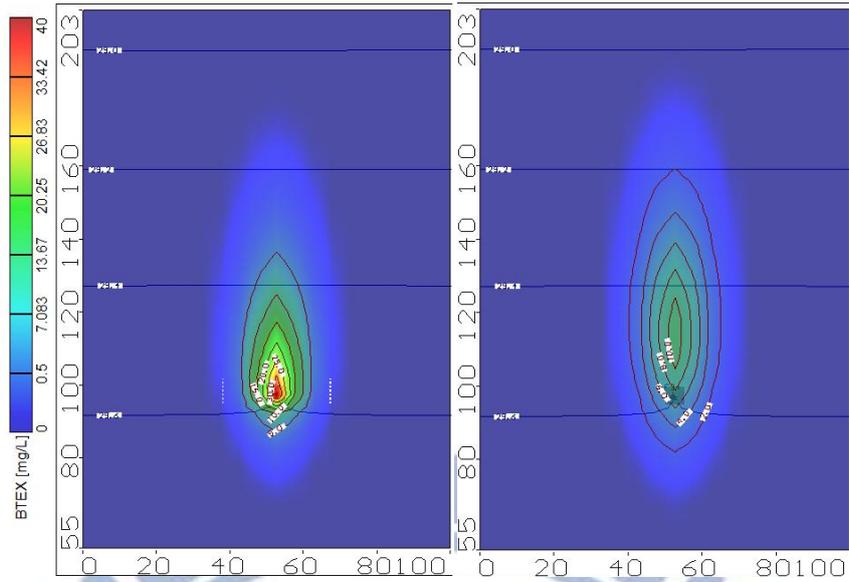


圖 4-49 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏 2 年(730 天)和滲漏停止後 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖

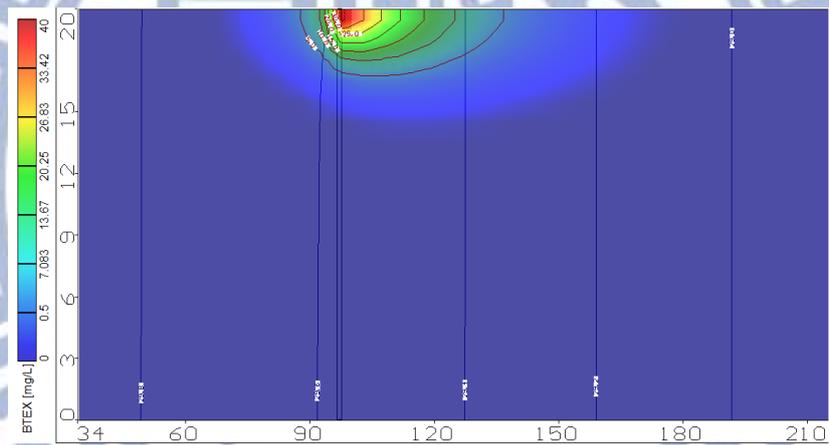


圖 4-50 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏 2 年(730 天) 不同入滲分佈影響污染團剖面圖

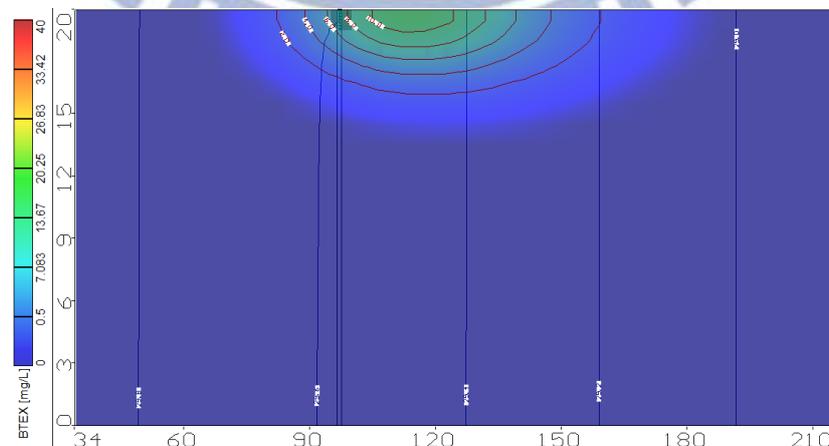


圖 4-51 加油站 C=0.95-BTEX 滲漏停止 1 年(1095 天) 不同入滲分佈影響剖面圖

表 4-9 加油站滲漏-不同入滲區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.95)

時間(days)	污染區域入滲		污染源下游入滲		污染源上游入滲*	
	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)
0	0	0	0	0	0	0
240	1,298,277	28.2	1,298,277	28.2	1,298,277	28.2
485	2,666,890	58.0	2,666,890	58.0	2,666,890	58.0
730	3,739,280	81.3	3,739,280	81.3	3,739,280	81.3
790	3,683,934	80.1	3,683,934	80.1	3,683,934	80.1
970	3,518,221	76.5	3,518,221	76.5	3,518,221	76.5
1095	3,414,233	74.2	3,414,233	74.2	3,414,233	74.2

(總 BTEX 滲漏量為 4.6kg)

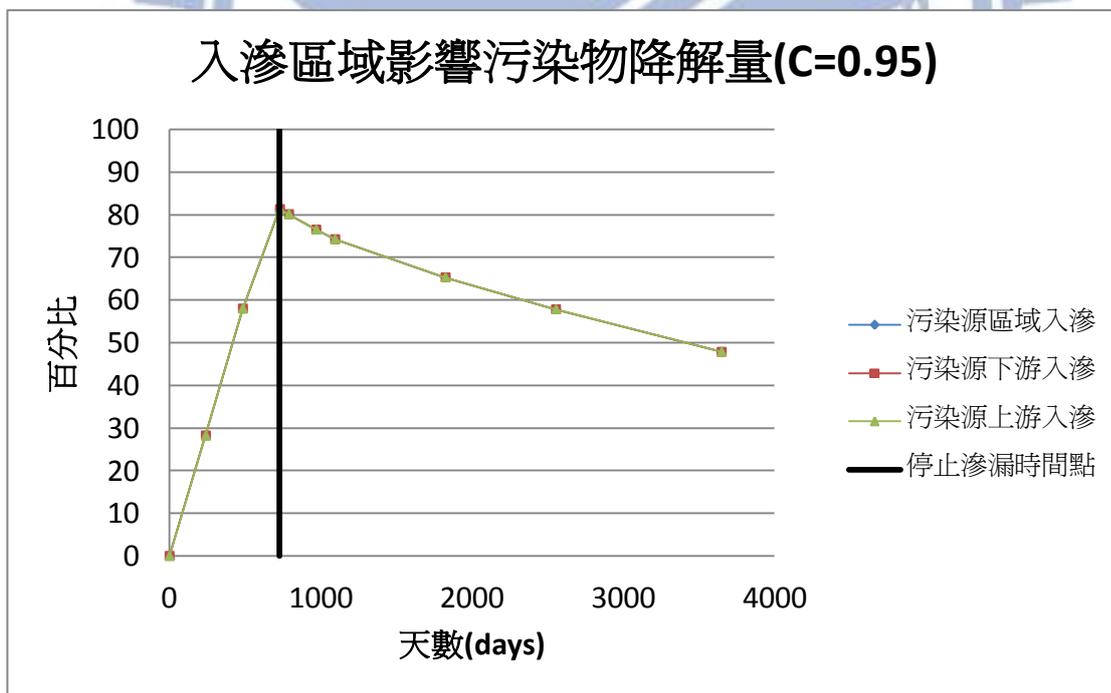


圖 4-52 加油站 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量曲線圖(C=0.95)

由圖 4-52 加油站 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量曲線圖(C=0.95)中可看出三個場址由於沒有入滲影響，衰減總量百分比曲線皆相同。

4.3.4 大型油庫滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.60)

模擬結果如圖 4-53 到圖 4-61。從表 4-10 模擬結果可以看出入滲區域位於污染源、入滲區域位於污染源下游和入滲區域位於污染源上游三個場址中 BTEX 污染團衰減的總量來說差異不大。在入滲區域位於污染源污染場址第 3650 天時濃度為 60 mg/L，第 4380 天時濃度降為 12 mg/L；在入滲區域位於污染源下游之污染場址濃度第 3650 天時濃度為 60 mg/L，第 4380 天時濃度降為 35 mg/L；在入滲區域位於污染源上游之污染場址第 4380 天時濃度為 60 mg/L，第 5110 天時濃度降為 50 mg/L，三者的 BTEX 污染團總量在第 3650 天皆衰減約 10%，而在第 4380 天 BTEX 污染團總量皆衰減約 3%。相對於 BTEX 污染團總量差異不大，入滲區域對於 BTEX 污染團的影響範圍有很大的不同。

從圖 4-30 和圖 4-31 可看出 BTEX 污染團受到了降雨入滲的影響而有污染團往下移動的趨勢；而在污染源下游入滲的場址由於下游的雨水入滲造成含氧量的上升，使的接近下游的 BTEX 污染團好氧反應較快，且入滲雨水造成稀釋效應使濃度下降。比較三個場址的 BTEX 污染團分布圖(圖 4-53、圖 4-56、圖 4-59)可看出降雨入滲對 BTEX 污染團分布的影響，其中入滲區域位於污染源下游造成 BTEX 污染團約呈現缺口向下游的弧形分布。

從圖 4-57 和圖 4-58 剖面圖也可看出入滲區域位於污染源下游造成下游好氧反應衰減速率增加，與入滲雨水的稀釋效應形成類似阻隔牆的效果，造成 BTEX 污染團向下游移動較為緩慢，但阻隔的效果在一定的深度以後就慢慢不明顯，圖中約在地下飽和層頂部往下 5 m 後 BTEX 污染團又有漸往下游移動的趨勢。而從圖 4-54 至圖 4-61 中可看出 BTEX 污染團由於受到降雨入滲的影響而有往下層擴散的趨勢，其中入滲區域位於污染團的場址中向下擴散較為明顯，BTEX 污染團濃度 0.5 mg/L 影響範圍可到達頂部往下約 17m；而入滲區域位於污染源上游的場址中 BTEX 污染團無受到入滲的影響，其 BTEX 污染團濃度 0.5 mg/L 範圍到達飽和層頂部往下約 15 m。

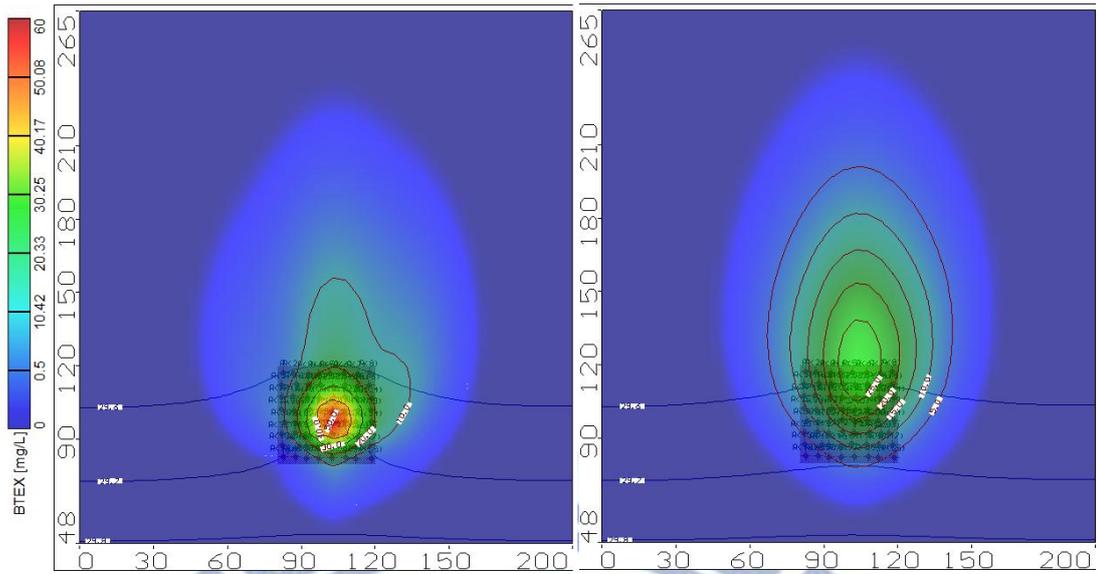


圖 4-53 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源入滲)

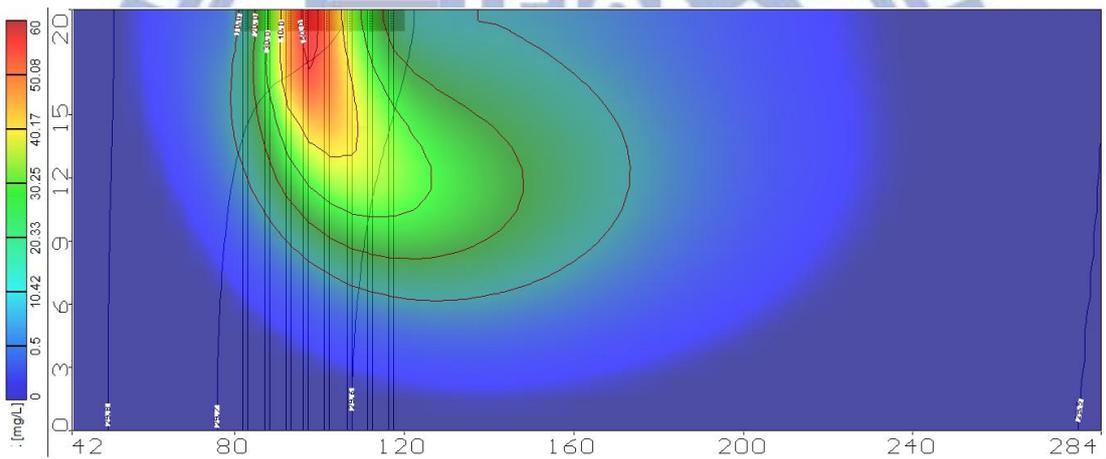


圖 4-54 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)於污染源入滲污染團剖面圖

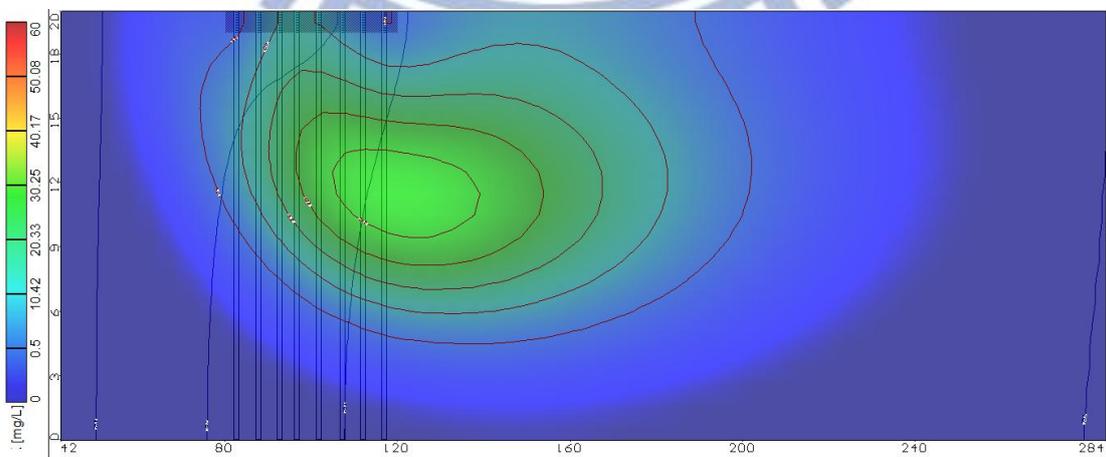


圖 4-55 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)於污染源入滲之剖面圖

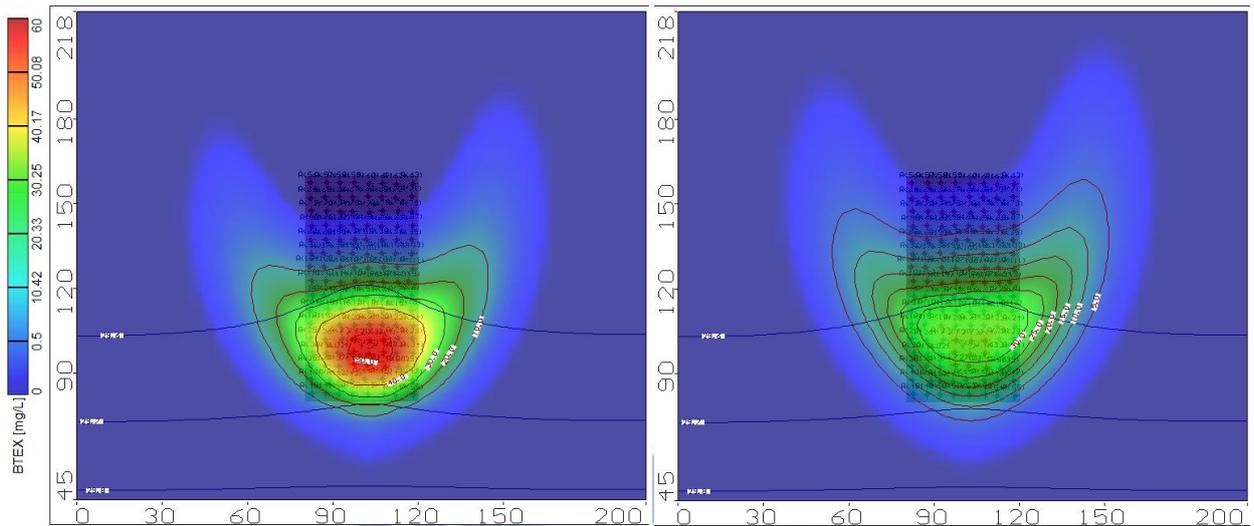


圖 4-56 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源下游入滲)

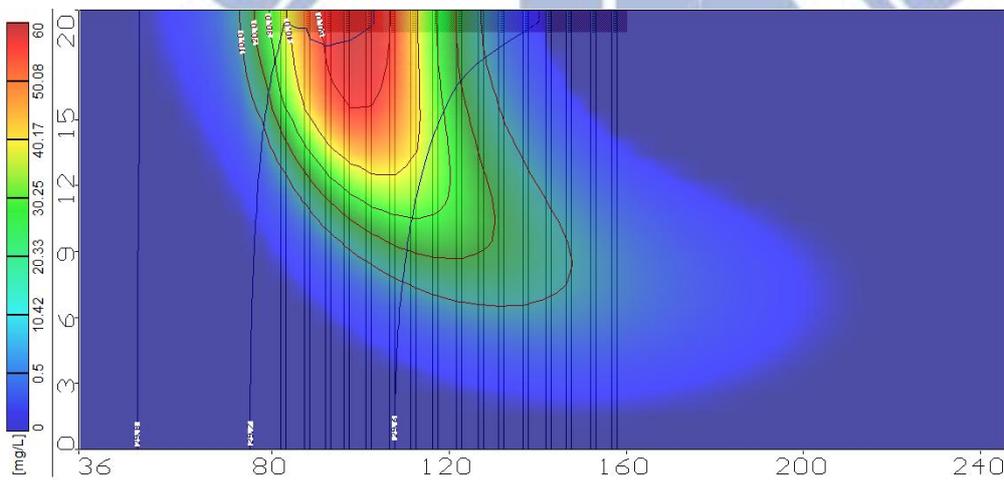


圖 4-57 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)污染源下游入滲污染團剖面圖

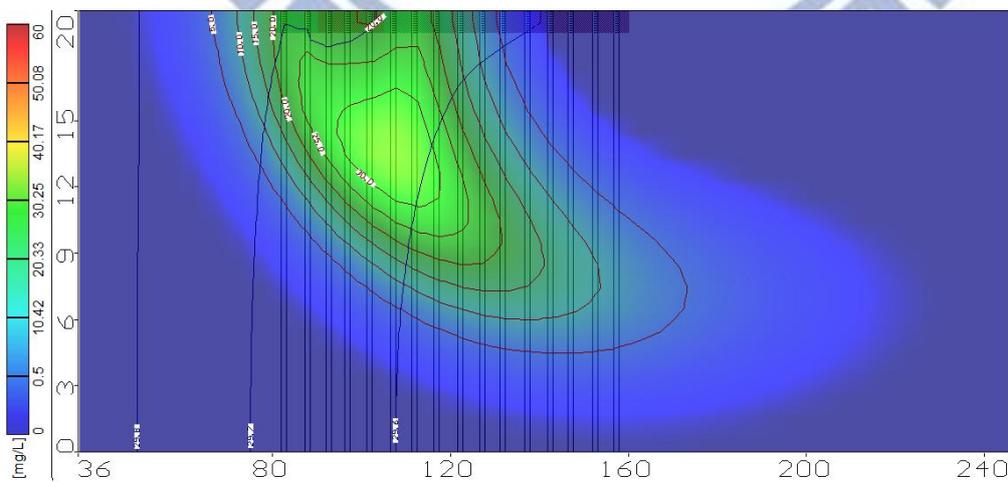


圖 4-58 大型油庫 C=0.60-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染源下游入滲剖面圖

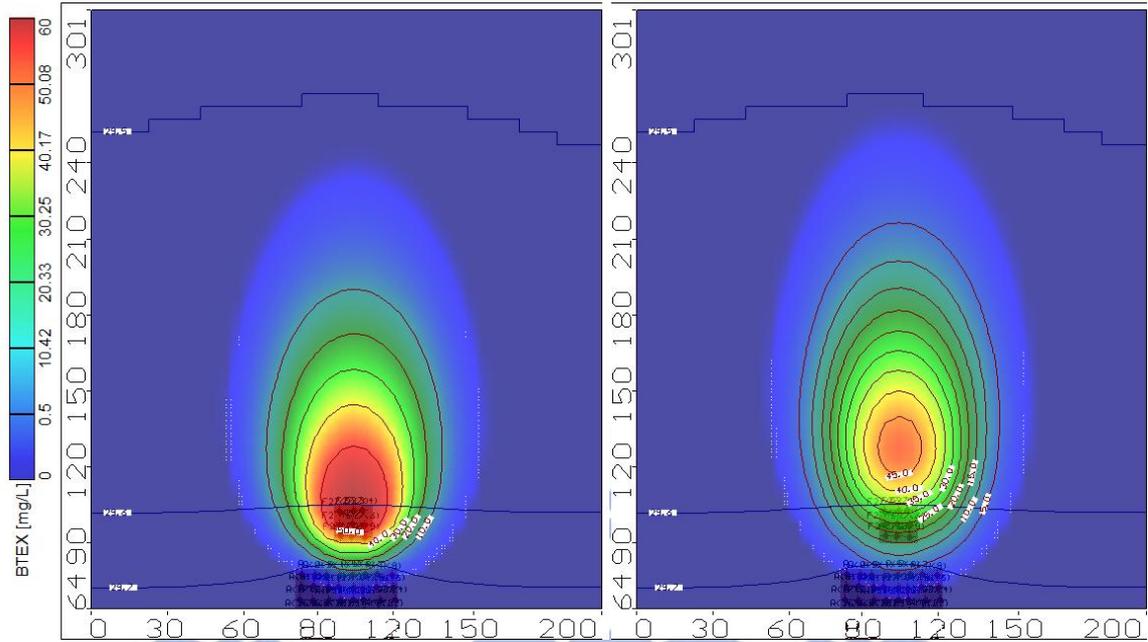


圖 4-59 大型油庫 $C=0.60$ -BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源上游入滲)

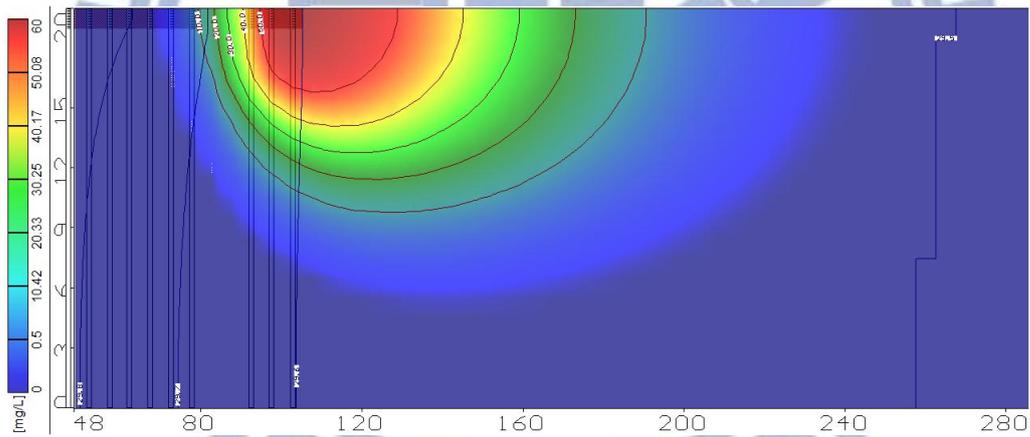


圖 4-60 大型油庫 $C=0.60$ -BTEX 滲漏 10 年(3650 天)污染源上游降雨污染剖面圖

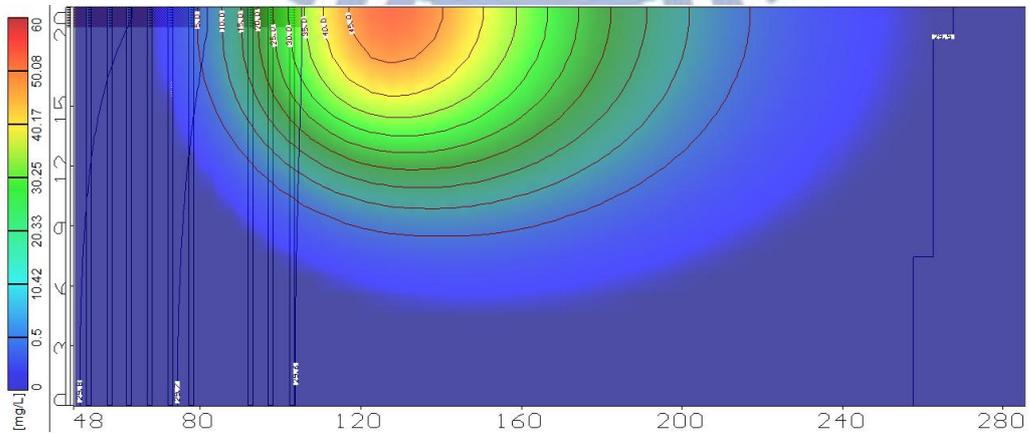


圖 4-61 大型油庫 $C=0.60$ -BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)於污染源上游入滲剖面圖

表 4-10 大型油庫滲漏-不同入滲區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.60)

時間(days)	污染區域入滲		污染源下游入滲		污染源上游入滲*	
	總量(mg)	殘餘百分比(%)	總量(mg)	殘餘百分比(%)	總量(mg)	殘餘百分比(%)
0	0	0	0	0	0	0
730	35,787,900	17.3	3,868,776	18.7	38,025,040	18.4
1460	71,603,880	34.6	76,363,440	36.9	76,161,656	36.8
2920	143,111,120	69.2	149,306,384	72.1	151,588,608	73.3
3650	179,174,608	86.6	185,426,671	89.6	188,982,315	91.3
4380	169,950,357	82.1	179,515,259	86.7	184,141,324	89.0

(總 BTEX 滲漏量為 207 kg)

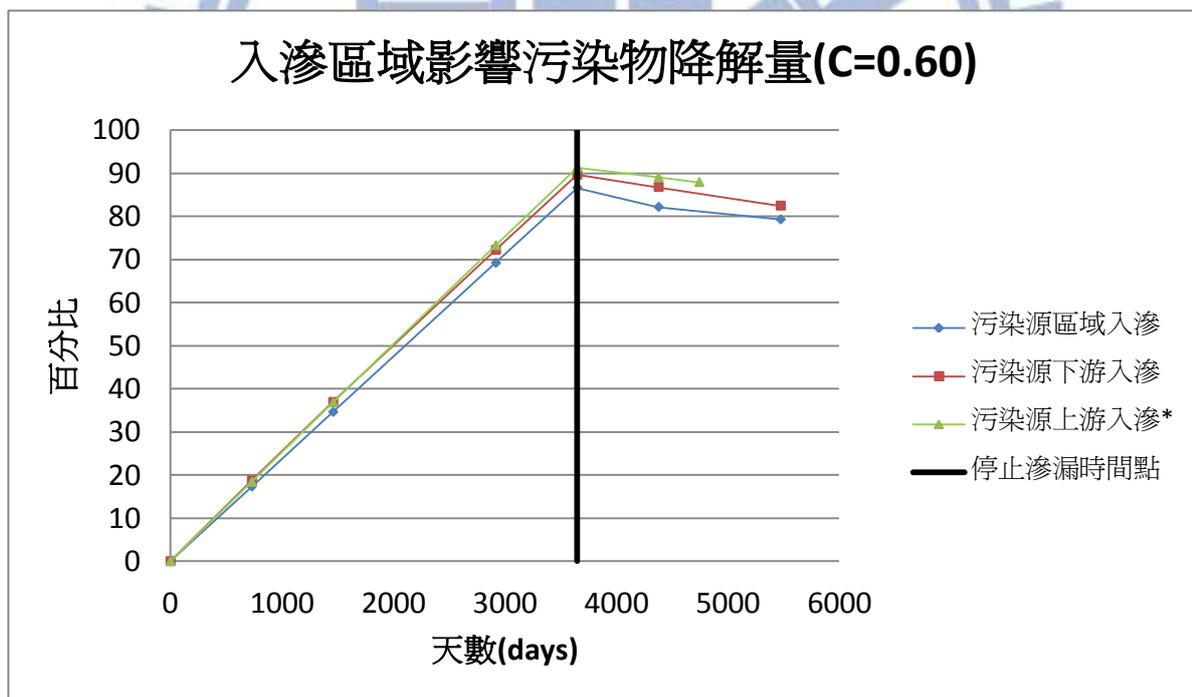


圖 4-62 大型油庫 BYEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量(C=0.60)

從圖 4-62 大型油庫 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量(C=0.60)，圖中的黑色垂直界線為停止滲漏時間點(730 天)。從圖中可得知降雨入滲對於大型油庫污染場址自然衰減總量影響不大，但對 BTEX 污染團的影響分布來說差異很大。

4.3.5 大型油庫滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.75)

模擬結果如圖 4-63 到圖 4-71。模擬結果大致上和逕流係數 $C=0.60$ 的結果相同，但入滲的雨量減少，對於 BTEX 污染團的影響也相對下降。從表 4-8 可以看出由於入滲量的減少，入滲區域位於污染源、入滲區域位於污染源下游和入滲區域位於污染源上游三個場址 BTEX 污染團衰減的總量相近，減少的總量在 BTEX 污染滲漏後第 3650 天皆約為 7%，在第 4380 天皆約為 9%。和前一污染場址模擬結果大致相同，入滲區域的分佈對於自然衰減的影響不明顯，對於 BTEX 污染團的分佈範圍影響較大。在入滲區域位於污染源下游的污染場址中也和前述模擬場址相同，污染團呈現缺口向下游的弧形分布，但由於入滲量較小 BTEX 污染團缺口也較小。

由圖 4-67 和圖 4-68 剖面圖可看出和圖 4-57 和圖 4-58 剖面圖一樣，BTEX 污染團受到下游入滲水之含氧量影響使的下游自然衰減反應速率提高，配合入滲雨水的稀釋效應而形成類似阻格牆的效果，污染團污染範圍受到了限制而向下游移動的速率較緩慢，但阻隔的效果在一定的深度以後就不明顯，而入滲量的減小使的影響深度更淺。由於大型油庫滲漏 BTEX 污染範圍較廣，故被降雨入滲影響的區域往下游移動較慢，而超出降雨入滲範圍的 BTEX 污染物移動則不受影響，兩者在往下游距離差異在滲漏停止兩年後約 20m。在逕流係數 $C=0.60$ 的場址中約在地下飽和層頂部往下 5 m 後 BTEX 污染團又有漸往下游移動的趨勢。

在逕流係數 $C=0.75$ 的場址中約在地下飽和層頂部往下 2 m 後 BTEX 污染團又有漸往下游移動的趨勢。在此模擬場址中入滲量對於 BTEX 污染團在飽和層深度的分佈上並不明顯，三個場址皆在第 730 天 BTEX 污染團濃度 0.5 mg/L 範圍到達飽和層頂面往下 17 m，在第 1095 天到達飽和層頂面往下 17 m。而入滲區域位於 BTEX 污染源上游的污染場址中，主要設定為在還沒有滲漏污染發生前 2 年即開始降雨入滲，造成地下水初始含氧量增加為 4 mg/L，使的 BTEX 污染物降解量增加，但減少的量和前二場址差異不大，總量約為 195 kg，減少約 9%。

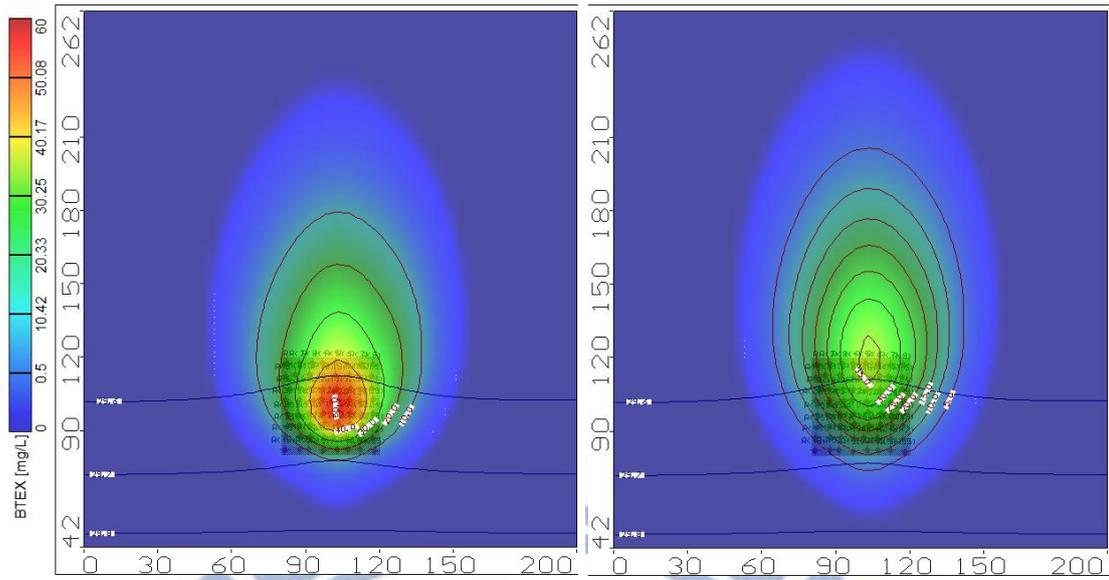


圖 4-63 大型油庫 $C=0.75$ -BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源入滲)

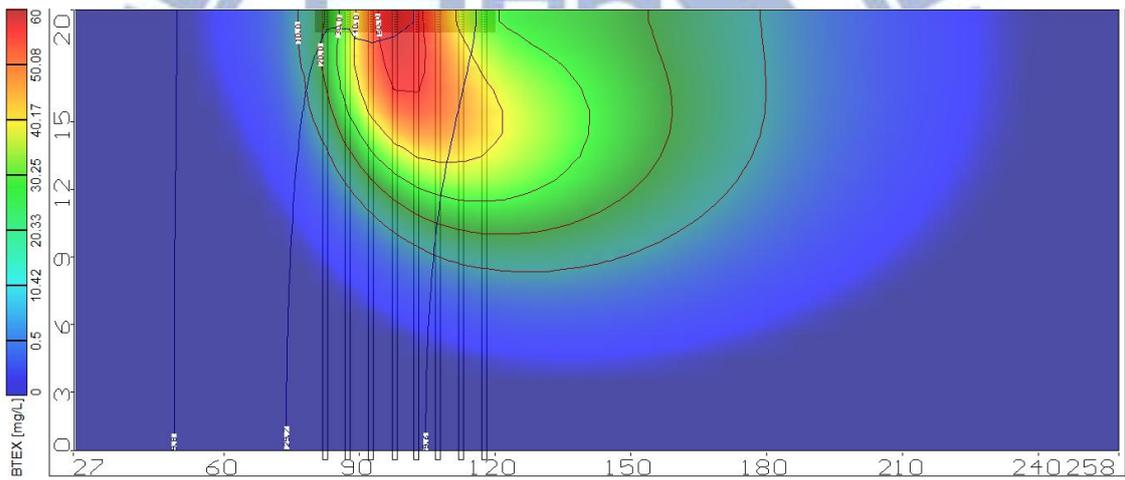


圖 4-64 大型油庫 $C=0.75$ -BTEX 滲漏 10 年(3650 天)於污染源入滲污染團剖面圖

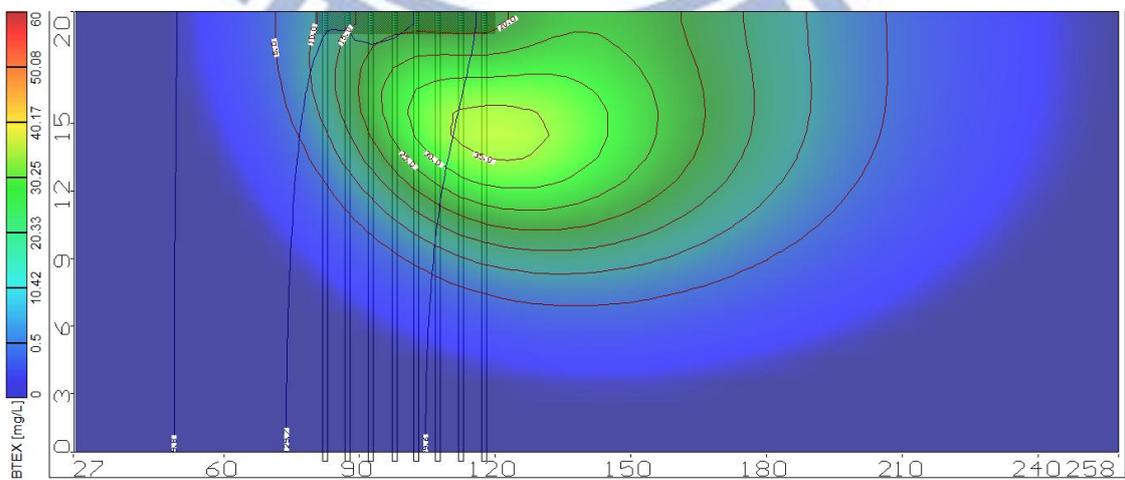


圖 4-65 大型油庫 $C=0.75$ -BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)於污染源入滲之剖面圖

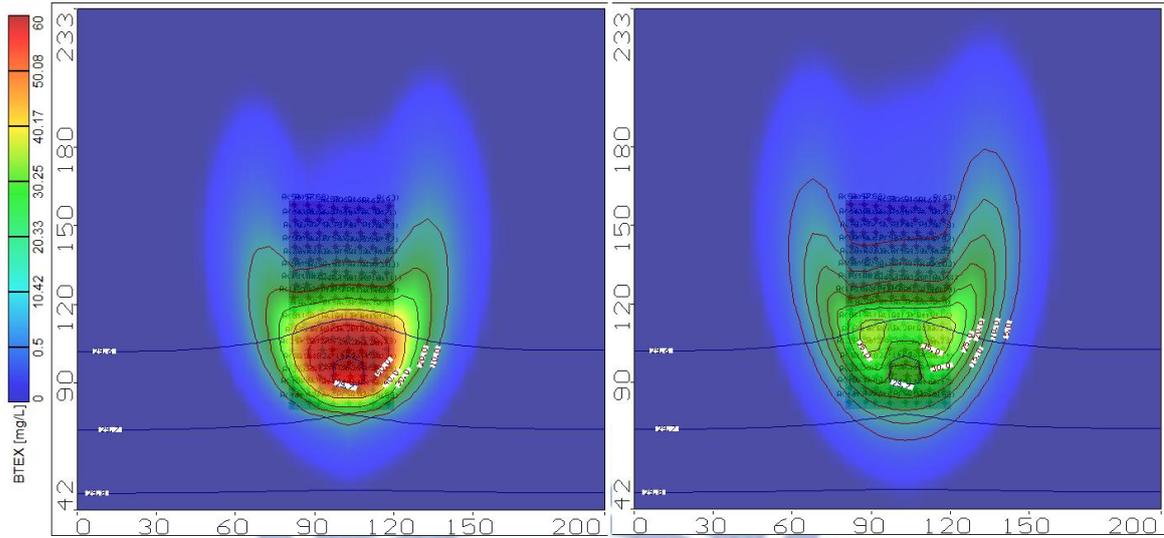


圖 4-66 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源下游入滲)

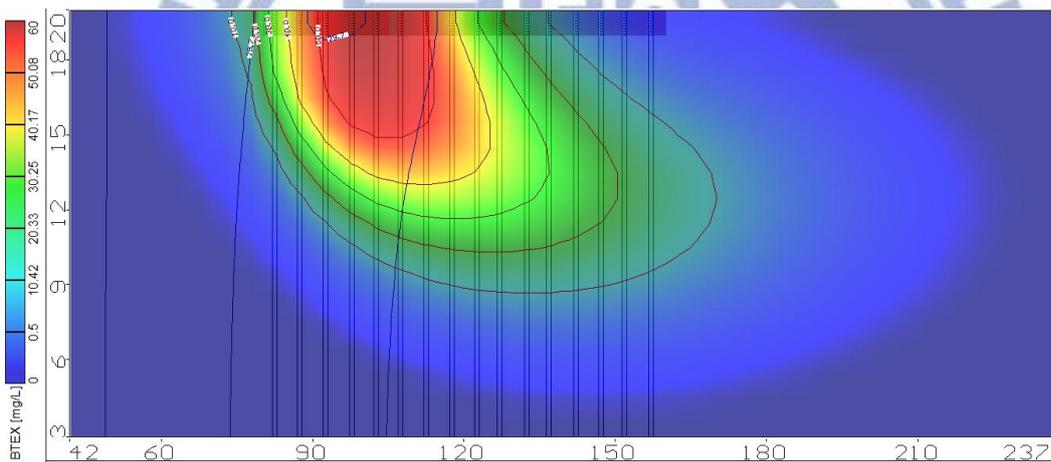


圖 4-67 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)污染源下游入滲污染剖面圖

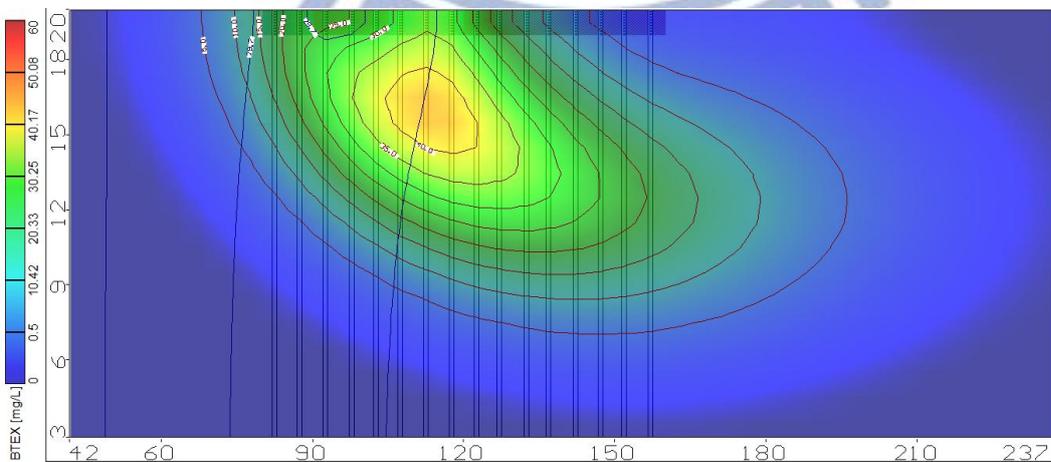


圖 4-68 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染源下游入滲剖面圖

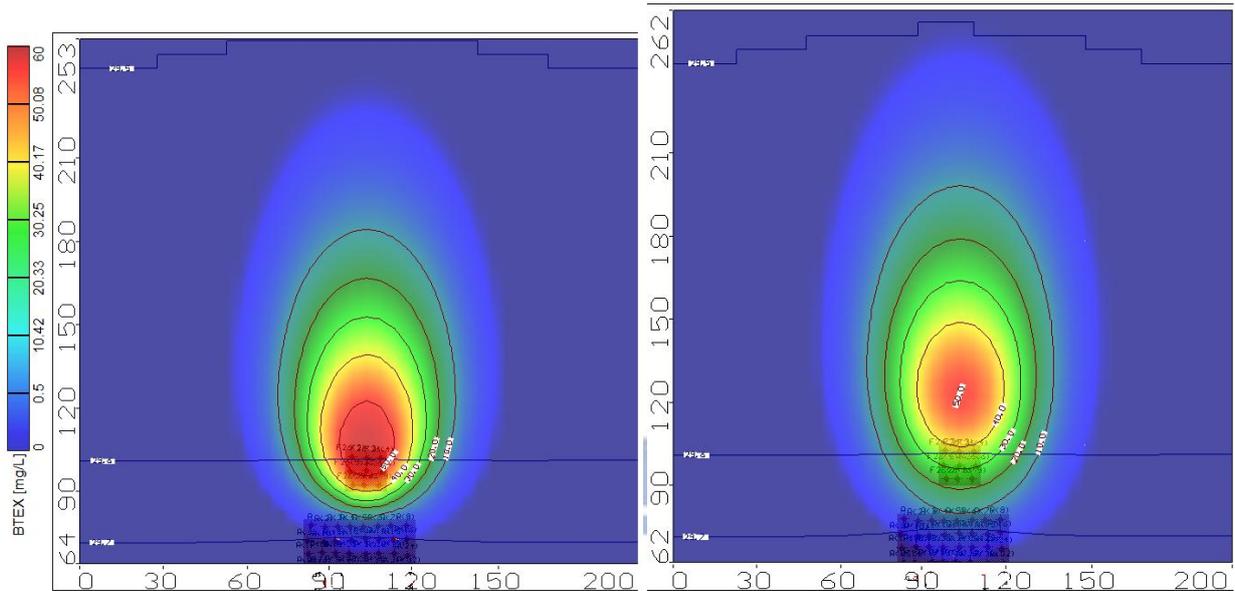


圖 4-69 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖(於污染源上游入滲)

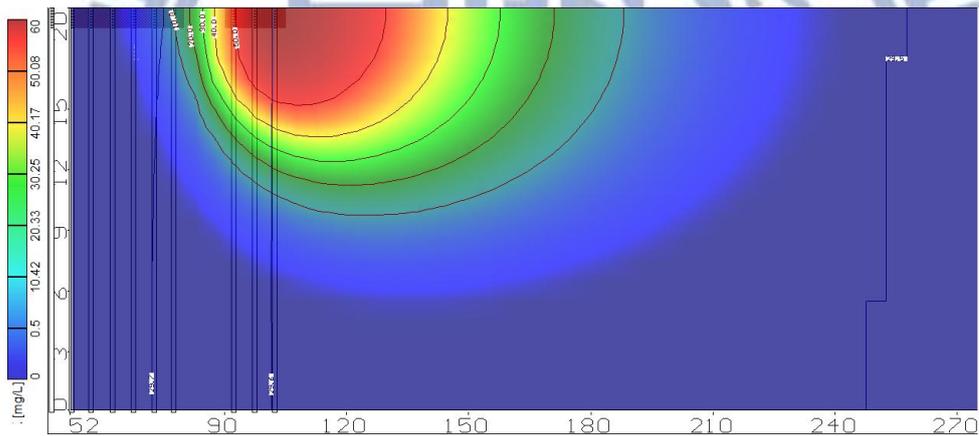


圖 4-70 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏 10 年(3650 天)污染源上游入滲污染剖面圖

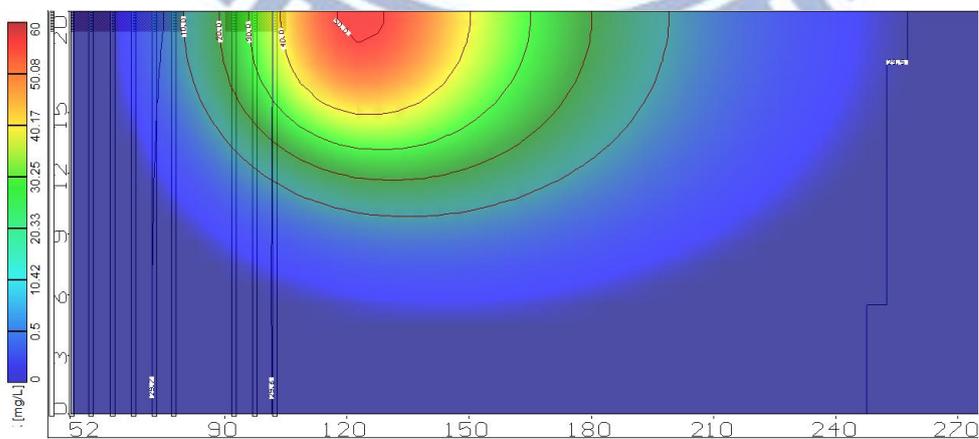


圖 4-71 大型油庫 C=0.75-BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天)污染源上游入滲剖面圖

表 4-11 大型油庫滲漏-不同入滲區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.75)

時間(days)	污染區域降雨		污染源下游降雨		污染源上游降雨*	
	總量(mg)	殘餘百分比(%)	總量(mg)	殘餘百分比(%)	總量(mg)	殘餘百分比(%)
0	0	0	0	0	0	0
730	38,482,612	18.6	39,198,524	18.9	39,118,352	18.9
1460	77,220,944	37.3	77,985,384	37.7	78,329,296	37.9
2920	154,539,232	74.7	154,684,176	74.7	156,296,528	75.5
3650	193,118,791	93.3	192,930,686	93.2	195,128,029	94.3
4380	190,009,116	91.8	189,511,666	91.6	192,111,492	92.8

(總 BTEX 滲漏量為 207 kg)

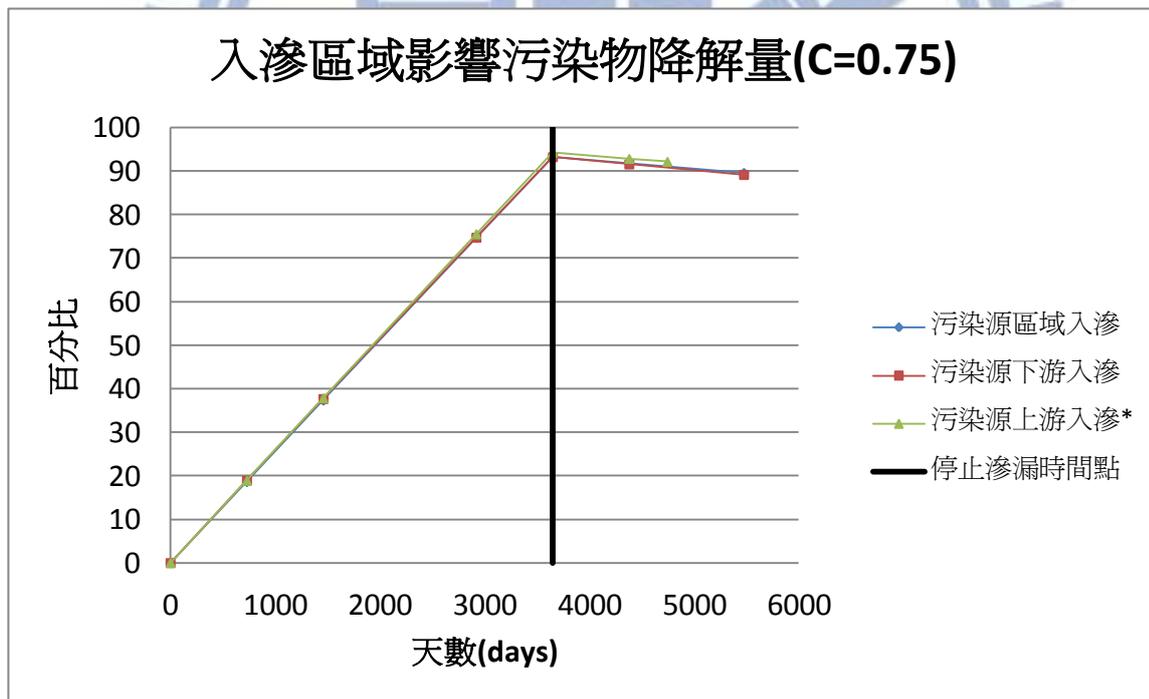


圖 4-72 大型油庫 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量(C=0.75)

從圖 4-72 大型油庫 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量(C=0.75)圖中可得知影響的污染物總量百分比皆在 10 % 以下，可見入滲區域對於 BTEX 污染物衰減總量沒有影響，對於 BTEX 污染團分布才會產生較大的差異性。

4.3.6 大型油庫滲漏 BTEX 入滲區域不同對自然衰減之影響(C=0.95)

模擬結果如圖 4-73 到圖 4-75。由於工業區中工場大型油庫所在地為非農業用地已開發整地區，逕流係數 $C=0.95$ ，且通常地表會有鋪面，故本模擬場址中入滲量為零。由於沒有入滲的影響，地下飽和層中的 BTEX 污染團主要的自然衰減好氧反應氧氣來源為地下水初始含氧量，故在入滲區域位於污染源、入滲區域位於污染源下游和入滲區域位於污染源上游三種模擬場址的模擬中情況皆相同，故本章節只擷取其中一組模擬圖討論。由於無入滲影響，地下 BTEX 污染團主要的好氧反應自然衰減的氧氣來源為地下水初始含氧量，故污染物降解的總量減小，在 BTEX 滲漏後第 3650 天 BTEX 污染團總量為 200 kg，減少約 3%，而第 4380 天 BTEX 污染團總量為 199 kg，減少約 4%，由此模擬中我們也可得知藉由初始地下水含氧量對於大型油庫滲漏 BTEX 污染團的自然衰減之影響。而從圖 4-74 和圖 4-75 剖面圖中可以看出不受入滲影響之 BTEX 污染團濃度 0.5 mg/L 影響範圍最深到達地下飽和層頂部往下 15 m，與前述大型油庫 BTEX 滲漏逕流係數 $C=0.60$ 模擬場址比較可發現有入滲效應的 BTEX 污染團可到達地下飽和含水層的深度較深(約可到達地下飽和層頂部往下 17 m)，故由模擬結果顯示入滲對於地下飽和層 BTEX 污染團污染深度的範圍具有影響力。

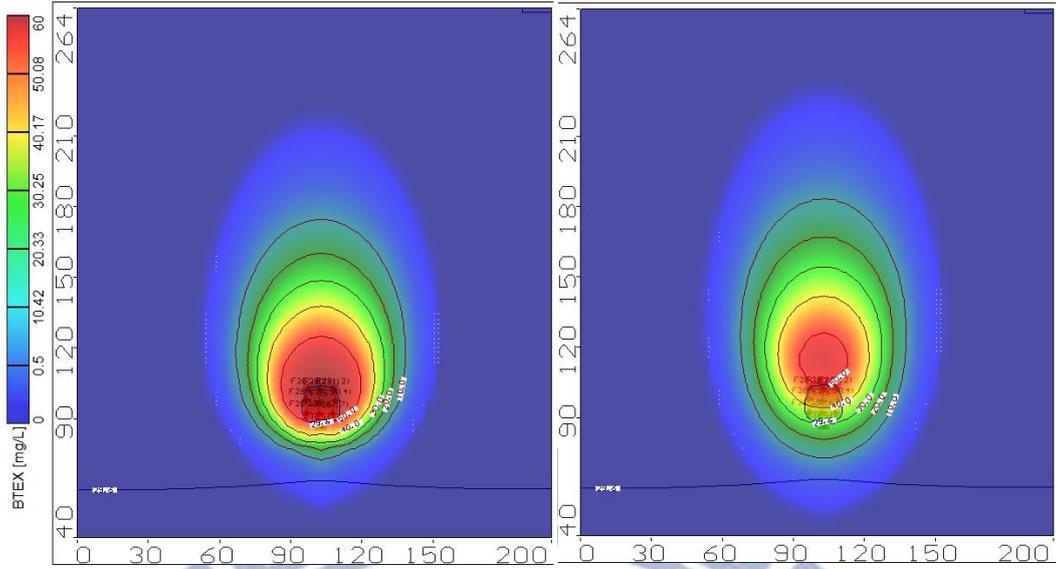


圖 4-73 大型油庫 $C=0.95$ -BTEX 滲漏 10 年(3650 天)和滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈影響污染物降解量之模擬俯視圖

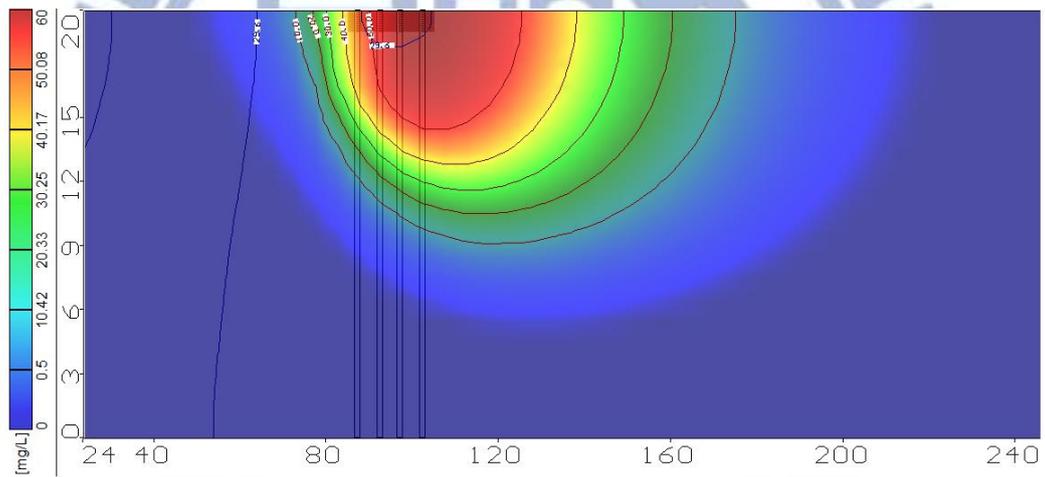


圖 4-74 大型油庫 $C=0.95$ -BTEX 滲漏 10 年(3650 天) 不同入滲分佈污染團剖面圖

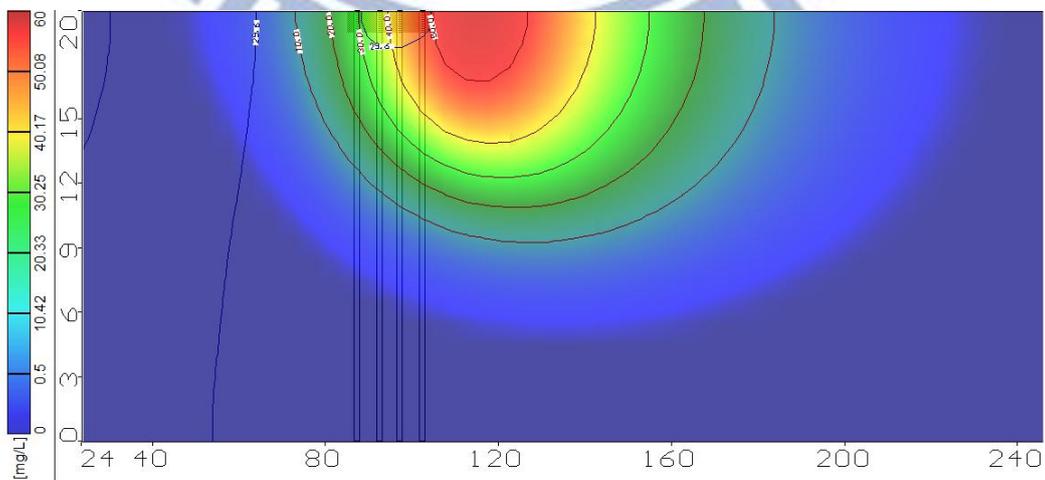


圖 4-75 大型油庫 $C=0.95$ -BTEX 滲漏停止後 2 年(4380 天) 不同入滲分佈剖面圖

表 4-12 大型油庫滲漏-不同入滲區域對 BTEX 污染團自然衰減之影響(C=0.95)

時間(days)	污染區域降雨		污染源下游降雨		污染源上游降雨*	
	總量(mg)	殘餘百分比(%)	總量(mg)	殘餘百分比(%)	總量(mg)	殘餘百分比(%)
0	0	0	0	0	0	0
730	39,934,428	19.3	39,934,428	19.3	39,934,428	19.3
1460	80,102,736	38.7	80,102,736	38.7	80,102,736	38.7
2920	159,758,464	77.2	159,758,464	77.2	159,758,464	77.2
3650	200,360,654	96.8	200,360,654	96.8	200,360,654	96.8
4380	198,891,407	96.1	198,891,407	96.1	198,891,407	96.1

(總 BTEX 滲漏量為 207 kg)

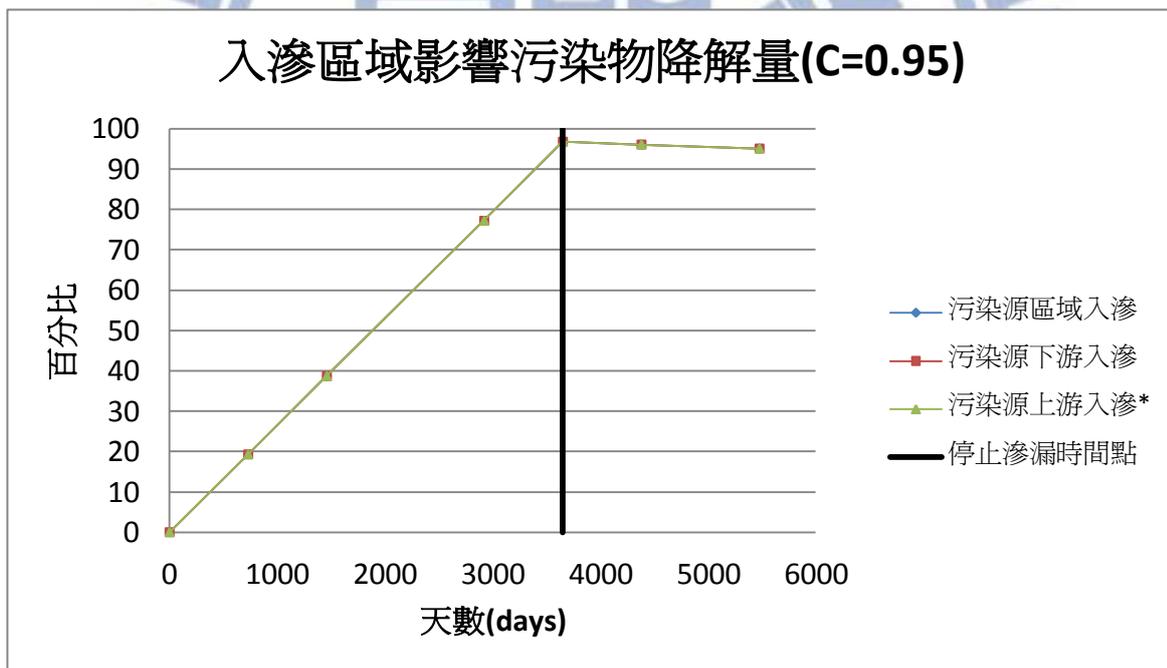


圖 4-76 大型油庫 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量(C=0.95)

從圖 4-76 大型油庫 BTEX 滲漏入滲區域影響污染物降解量(C=0.95)中可得知地下水初始含氧量對於大型油庫滲漏之 BTEX 污染團的自然衰減影響，其影響效果並不明顯，故 BTEX 污染團藉由污染物自然衰減而達到整治目標的濃度值所需的時間，將遠遠大於加油站滲漏污染場址。

4.4 加油站/大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入對自然衰減之影響

本節將探討上敘十六種模擬場址中設置釋氧化劑注入井的模擬結果，比較在不同逕流係數與入滲區域下在污染團中心與污染團邊緣位置設置釋氧化劑注入井後，各個 BTEX 污染團濃度的衰減情形與污染團分布的變化，並將 BTEX 污染物做總量的量化計算與分析。

4.4.1 加油站滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井設定對自然衰減之影響(無自然衰減場址)

模擬結果如圖 4-77 到圖 4-85。加油站氧化井之釋氧化劑注入共 90 天，以每 30 天為一個單位繪製出圖，可看出 BTEX 污染團受到氧化井影響而濃度逐漸衰減的變化情形。圖 4-77-圖 4-79 為 BTEX 污染團受氧化井影響俯視圖，在污染團中心之釋氧化劑注入井可有效的降解 BTEX 污染物造成濃度的快速減少，可看出 BTEX 污染團幾乎消失；在 BTEX 污染團邊緣之釋氧化劑注入井可控制 BTEX 污染團的影響範圍寬度，只留下污染團較接近下游範圍、濃度較小的 BTEX 污染團。

圖 4-80-圖 4-85 為 BTEX 污染團受釋氧化劑影響剖面圖，可看出在經過 90 天的釋氧化劑注入以後 BTEX 污染團中心之氧化井將高濃度區的 BTEX 污染物有效降解，而設置於 BTEX 污染團邊緣之氧化井則使的污染團無法向左右擴散，減小 BTEX 污染團對於周圍區域的污染範圍。

由表 4-13 和圖 4-86 的曲線可得知在此場址中釋氧化劑的注入在 90 天內可衰減約 90 % 的 BTEX 污染物，使的 BTEX 污染團總量在第 820 天時約降為 5.26 %，並在滲漏停止的 1 年後(第 1095 天)BTEX 污染團總量下降到 1.65 %，BTEX 污染團濃度下降到接近土污法管制標準管制標準，約在第 1460 天後 BTEX 污染團濃度下降到 0.05 mg/L，明顯比 BTEX 污染團的自然衰減更有效降解污染物，達成在較短的時間內移除污染物的目標。

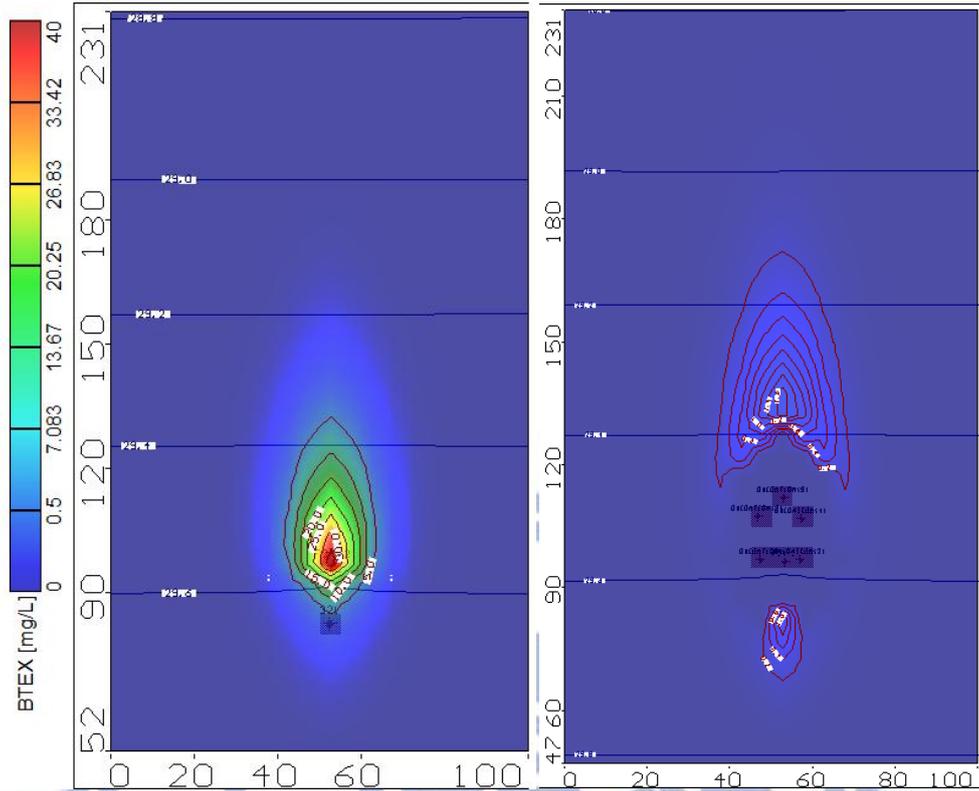


圖 4-77 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 730 天和第 760 天)

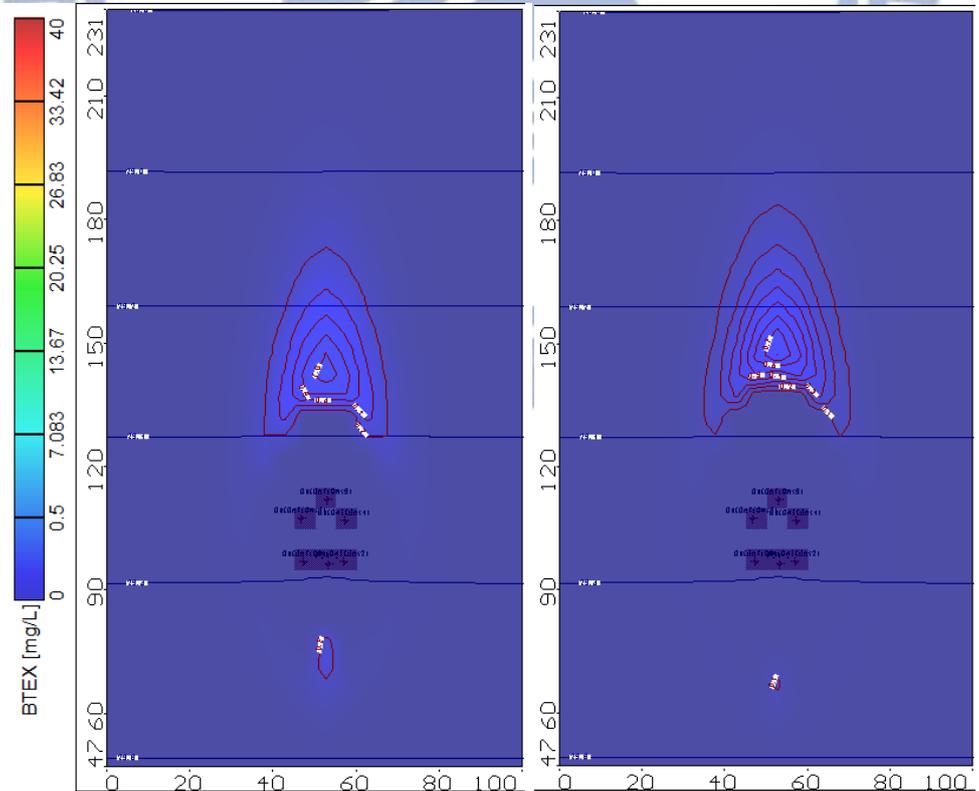


圖 4-78 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 790 天和第 820 天)

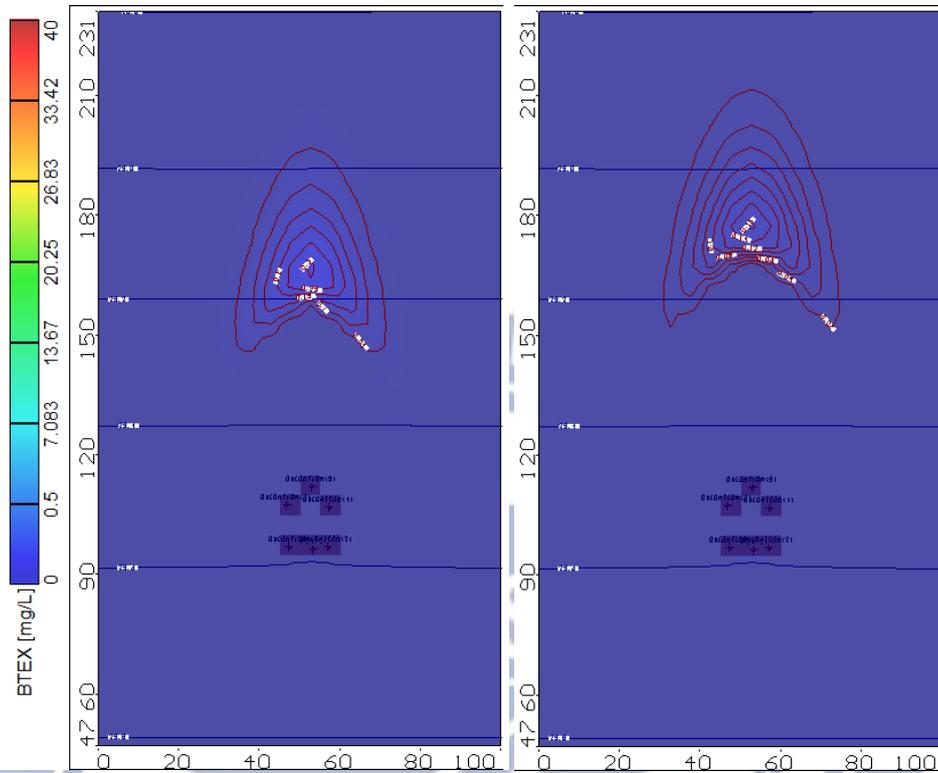


圖 4-79 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 970 天和第 1095 天)

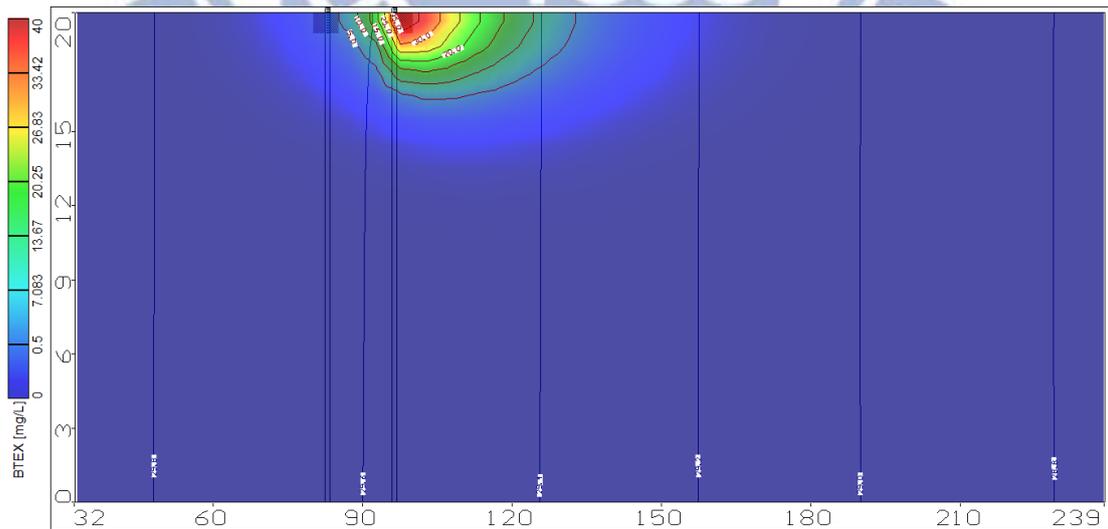


圖 4-80 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 730 天)

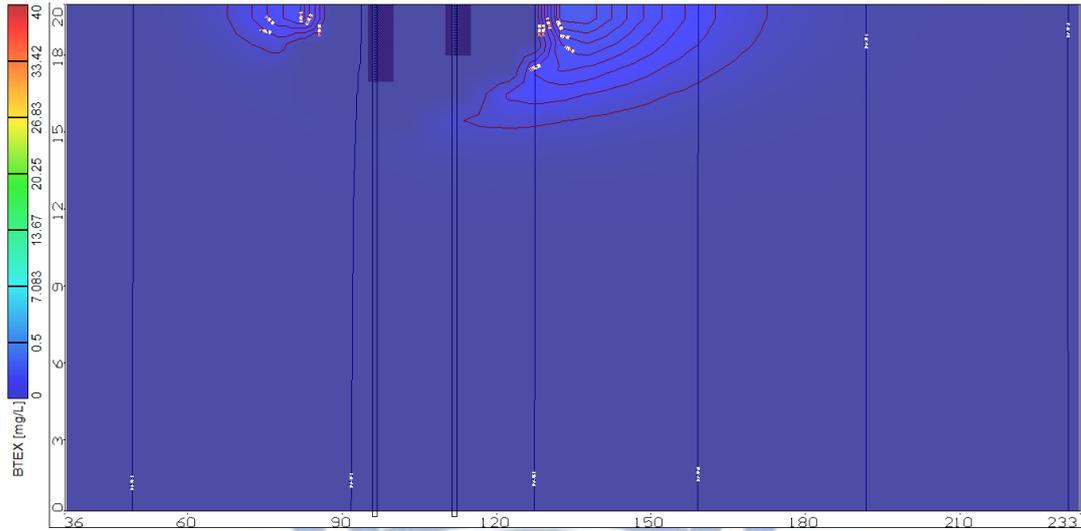


圖 4-81 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 760 天)

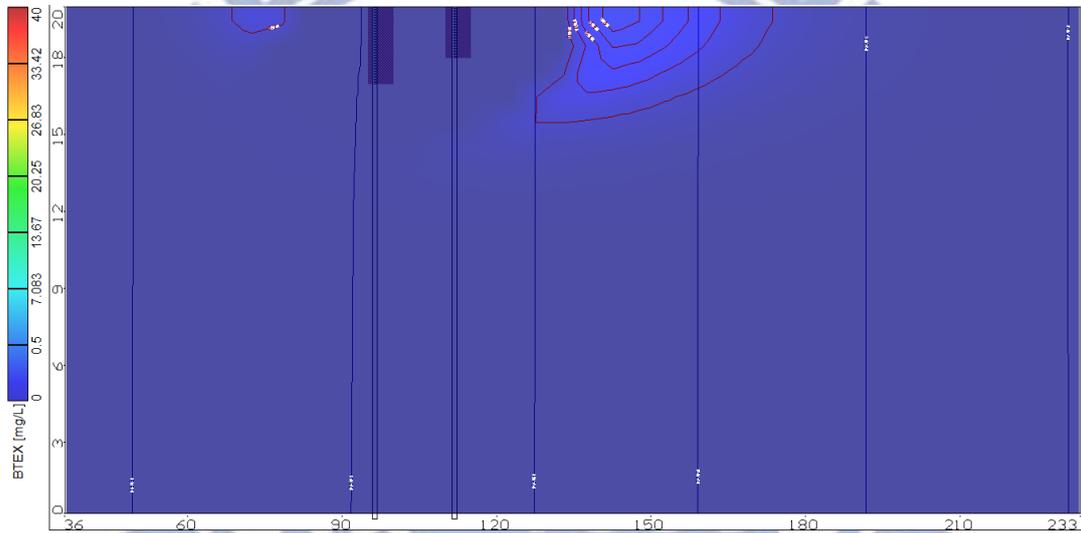


圖 4-82 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 790 天)

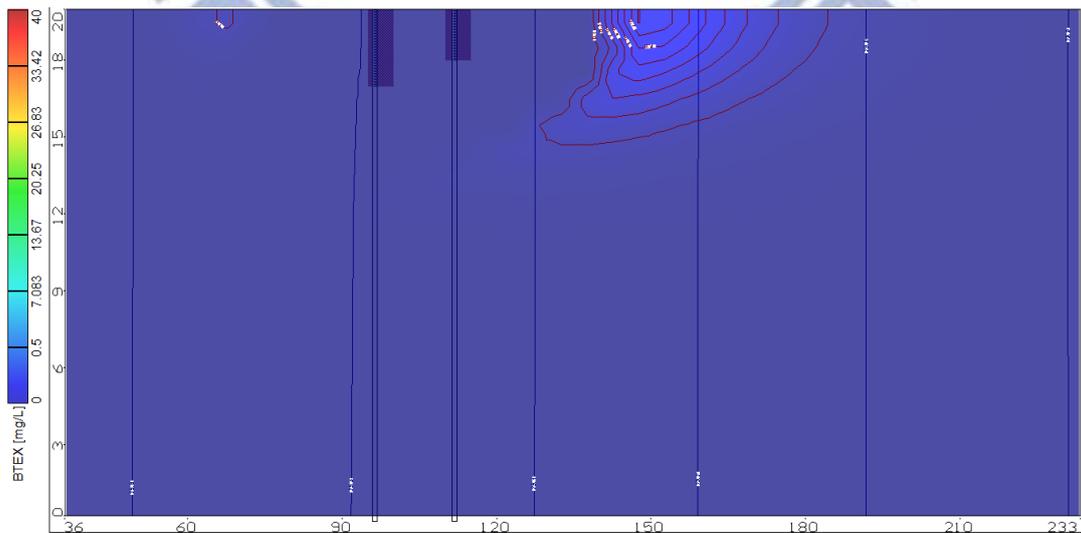


圖 4-83 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 820 天)

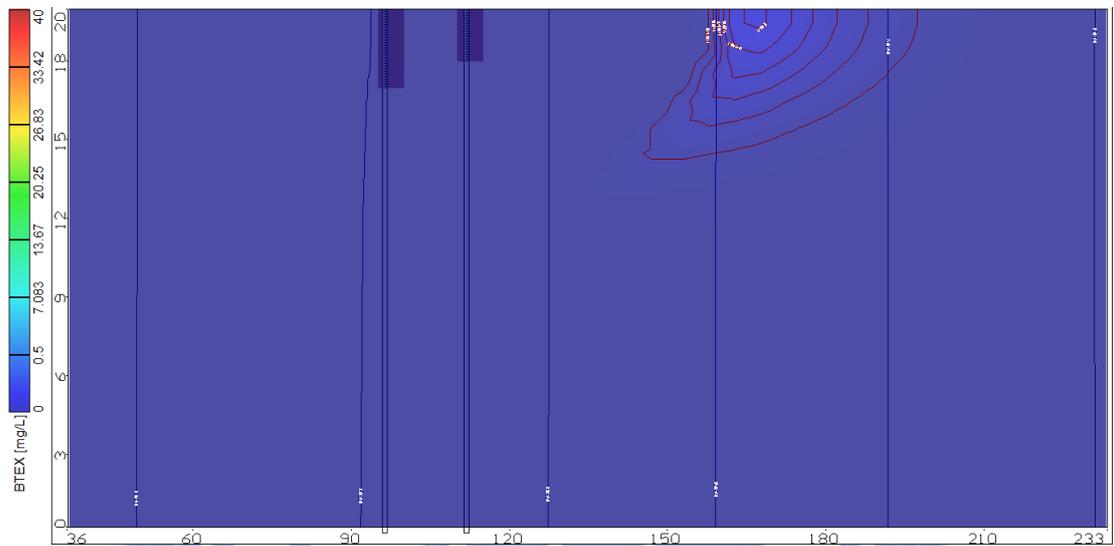


圖 4-84 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 970 天)

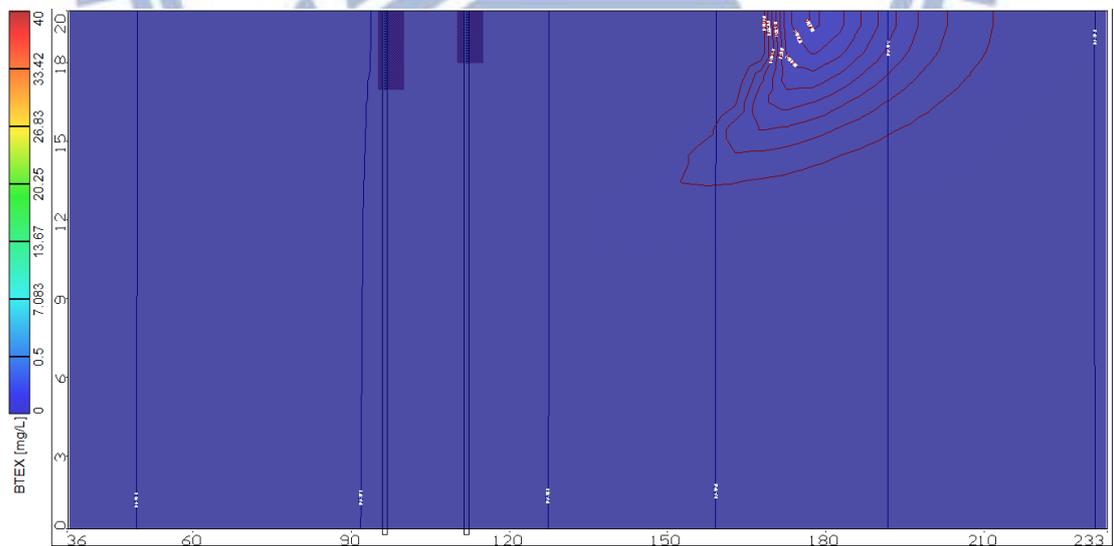


圖 4-85 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 1095 天)

表 4-13 氧化井整治 BTEX 污染團(無自然衰減場址)

氧化井整治 BTEX 污染團(無自然衰減場址)		
時間(days)	殘餘百分比(%)	總量(mg)
0	0	0
240	32.9	1,511,636
485	66.4	3,054,569
730	100	4,599,000
760	9.7	444,569
790	6.9	317,401
820	5.3	242,014
970	2.7	123,750
1095	1.7	75,810

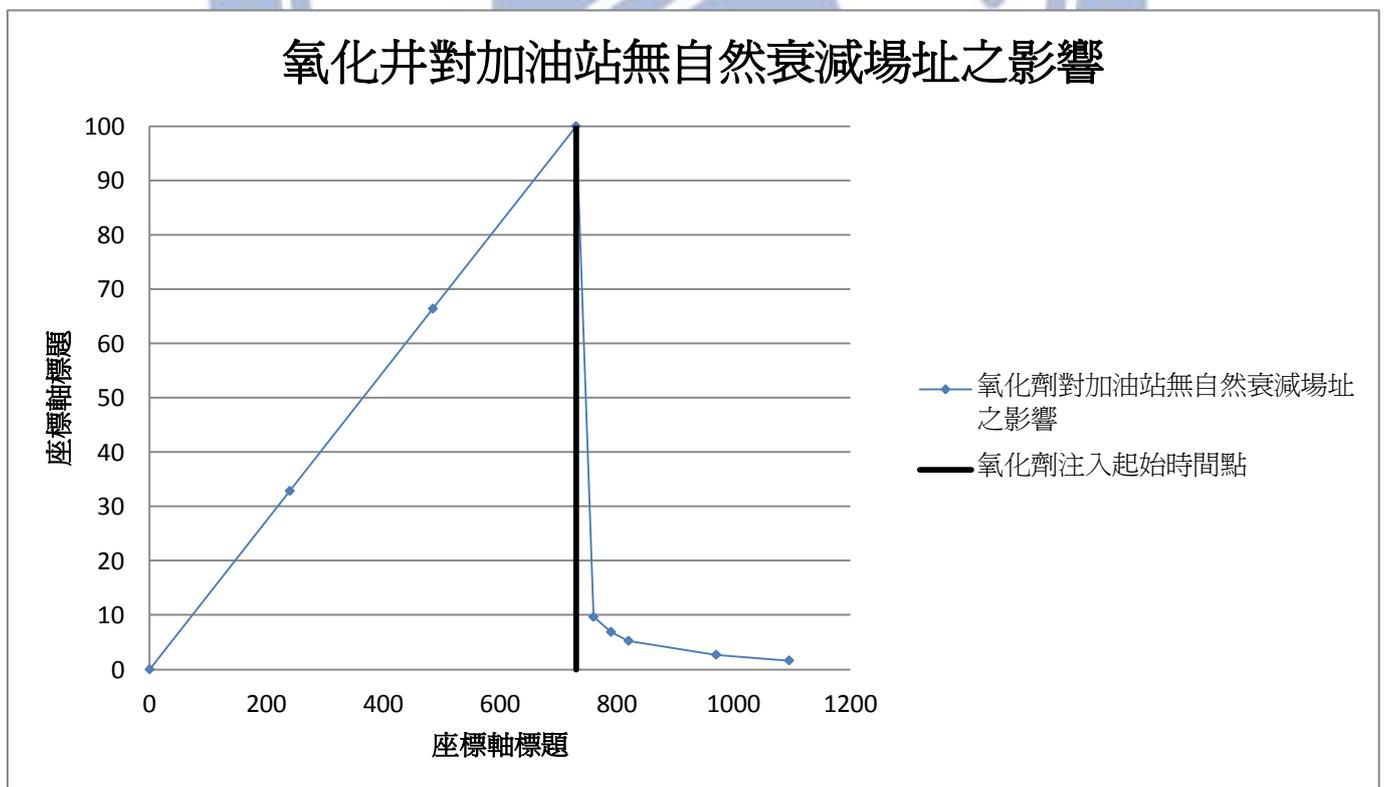


圖 4-86 氧化井整治 BTEX 污染團降解量百分比圖(無自然衰減場址)

4.4.2 加油站滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井設定對自然衰減之影響(C=0.60)

模擬結果如圖 4-87-圖 4-95。在污染源區域降雨的場址如圖 4-87-圖 4-89 中可看出在釋氧化劑注入後的 90 天(第 820 天)可將 BTEX 污染團濃度自 35 mg/L 衰減為 0.35 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 31,630 mg，約為 0.69 %。在此場址中的 BTEX 污染團由於同時受到氧化劑和降雨入滲的影響，位於地下飽和含水層頂部的 BTEX 污染團降解快速，使得最後只剩下在地下含水層較深處的 BTEX 污染團殘留，在釋氧化劑注入後的 90 天(第 820 天)BTEX 污染濃度 0.5 mg/L 範圍約可到達地下飽和層頂部往下 10 m，污染團濃度較高處位於地下飽和層頂部往下 8 m 處。

在污染源下游降雨場址如圖 4-90-圖 4-92 中可看出在釋氧化劑注入後的 90 天(第 820 天)可將 BTEX 污染團濃度自 40 mg/L 衰減為 0.5 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 6,562 mg，約為 0.14 %。由於降雨入滲的區域為污染源的下游處，故受到入滲影響使的 BTEX 污染團往下游移動的速度較慢，污染團大部分較集中於污染源，故藉由污染團中心氧化井的設置與污染團邊緣氧化井設置可降解大部分的 BTEX 污染物，而濃度較低的 BTEX 殘留污染物則在經過下游的降雨入滲造成的衰減中被降解。在此場址中，氧化井對於 BTEX 污染團的氧化效率較好，配合下游的降雨入滲限制了 BTEX 污染團的移動，使得氧化劑可以有效的被 BTEX 污染團利用降解，氧化劑對於 BTEX 污染物的降解量約為 80 %。

在污染源上游降雨的場址如圖 4-93-圖 4-95 中可看出在釋氧化劑注入後的 90 天(第 820 天)可將 BTEX 污染團濃度自 40 mg/L 衰減為 0.018 mg/L，已到達土污法管制標準以下，衰減後的 BTEX 污染團殘餘量為 89 mg，約為 0.001 %。由於降雨時間設定為在 BTEX 滲漏前的 2 年，故在滲漏停止初期 BTEX 污染團沒有直接受到降雨入滲的影響，其分布近似橢圓形，從剖面圖 4-94 與圖 4-95 可看出 BTEX 污染團同時受到了污染團中心氧化劑注入井與污染團邊緣氧化劑注入井的影響，成功使 BTEX 污染團在滲漏停止 90 天濃度降低到管制標準。

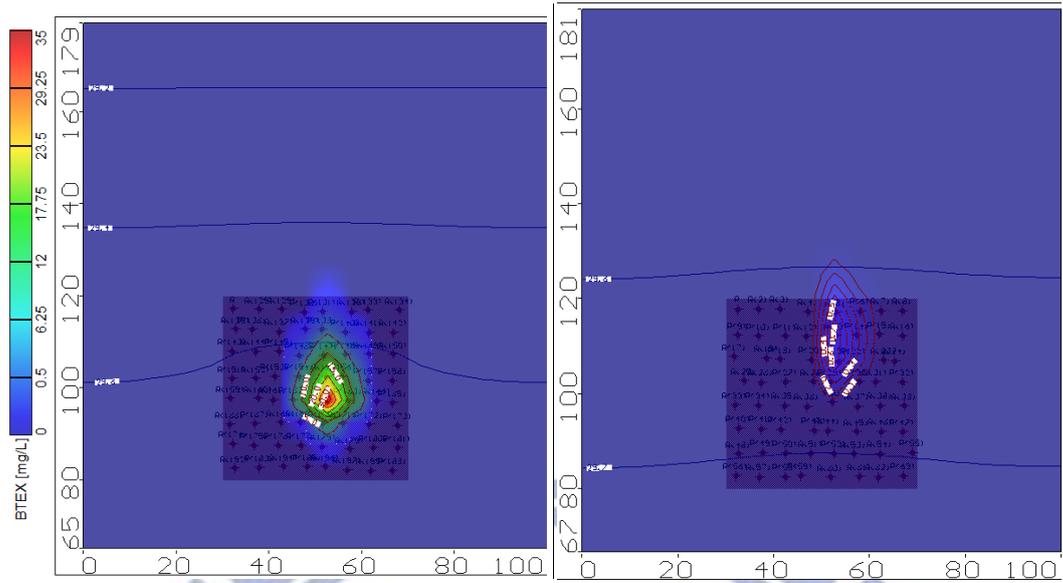


圖 4-87 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團影響(第 730 天和第 820 天)

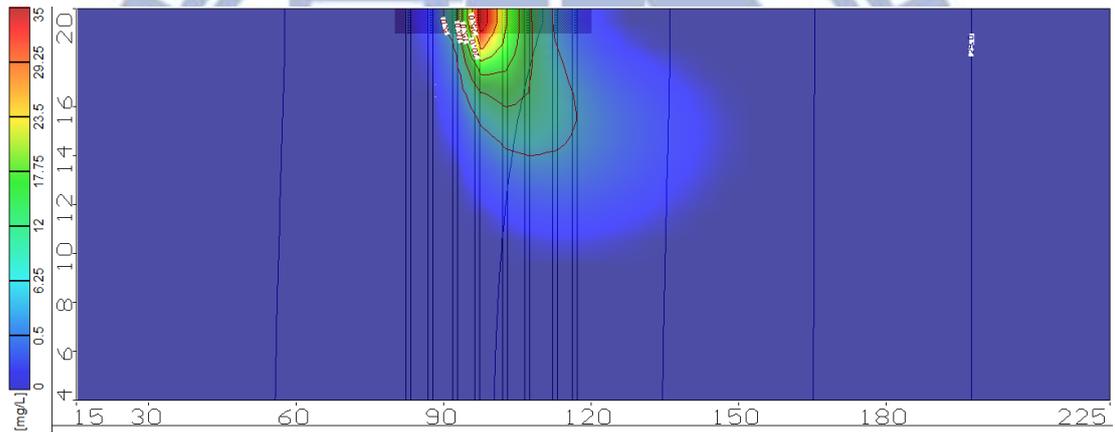


圖 4-88 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)

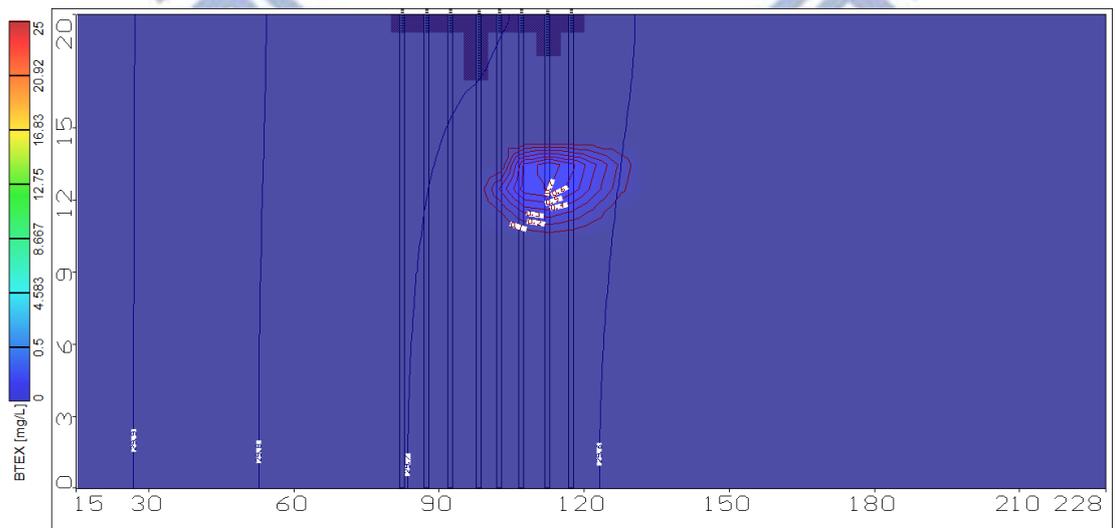


圖 4-89 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)

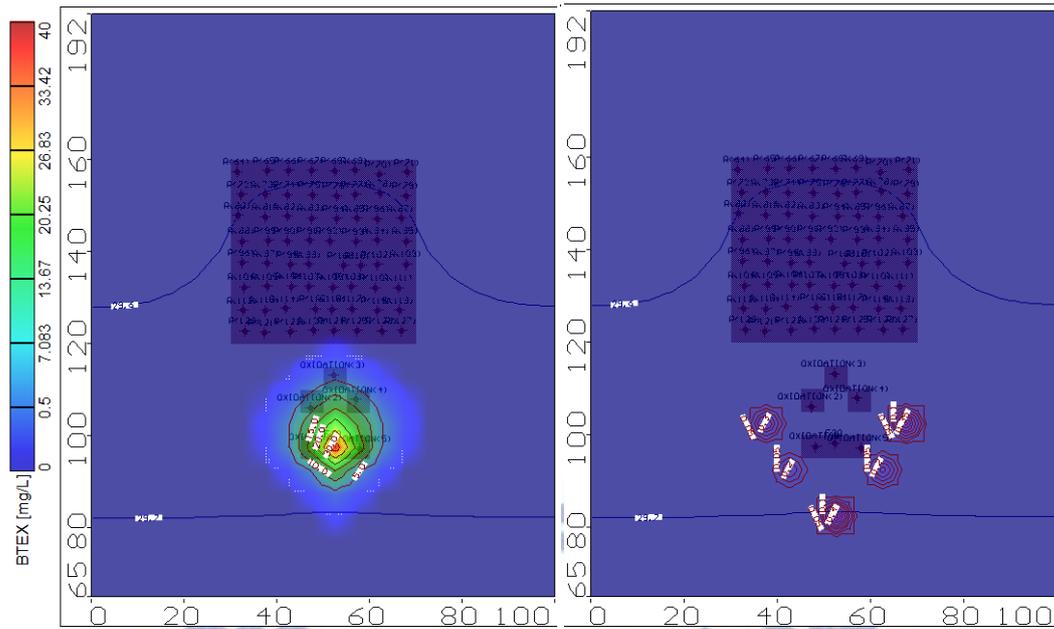


圖 4-90 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響(第 730 天和第 820 天)

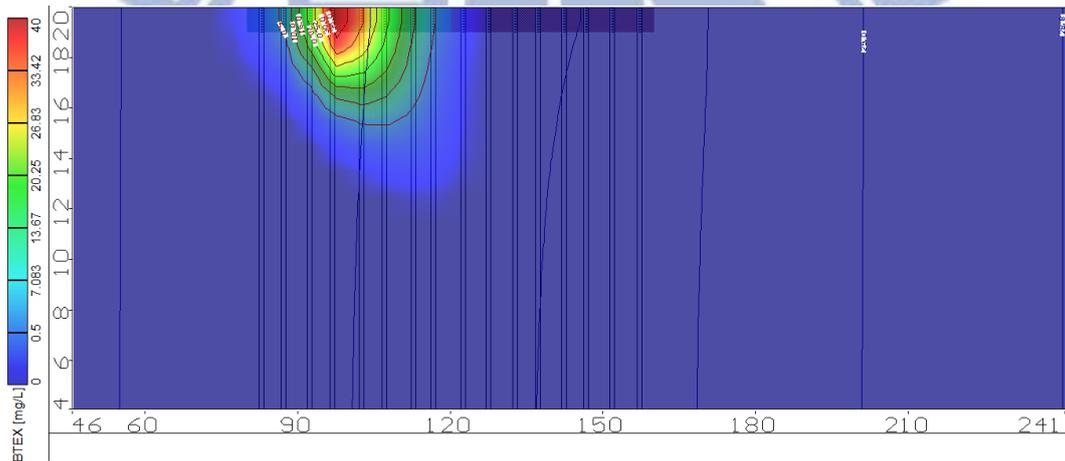


圖 4-91 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)

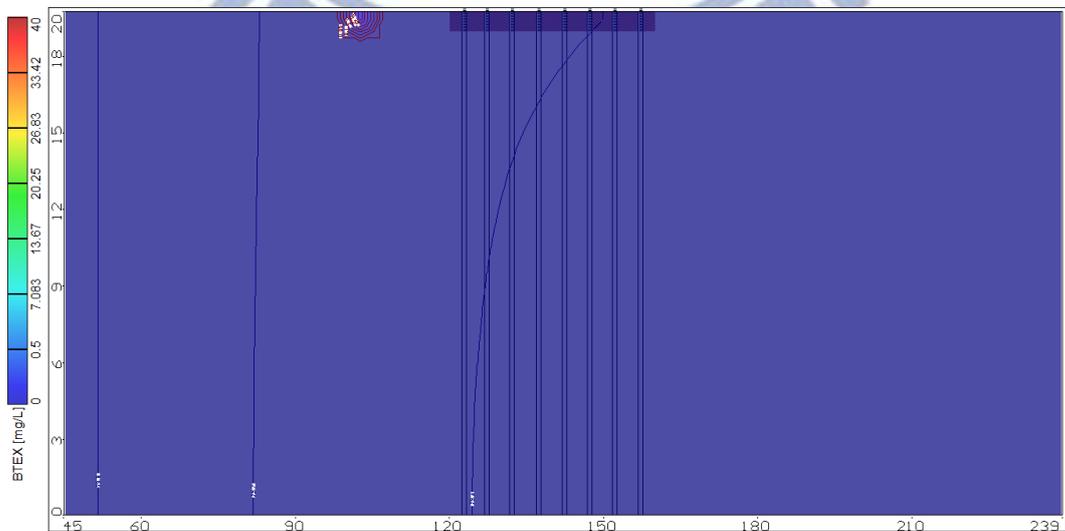


圖 4-92 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)

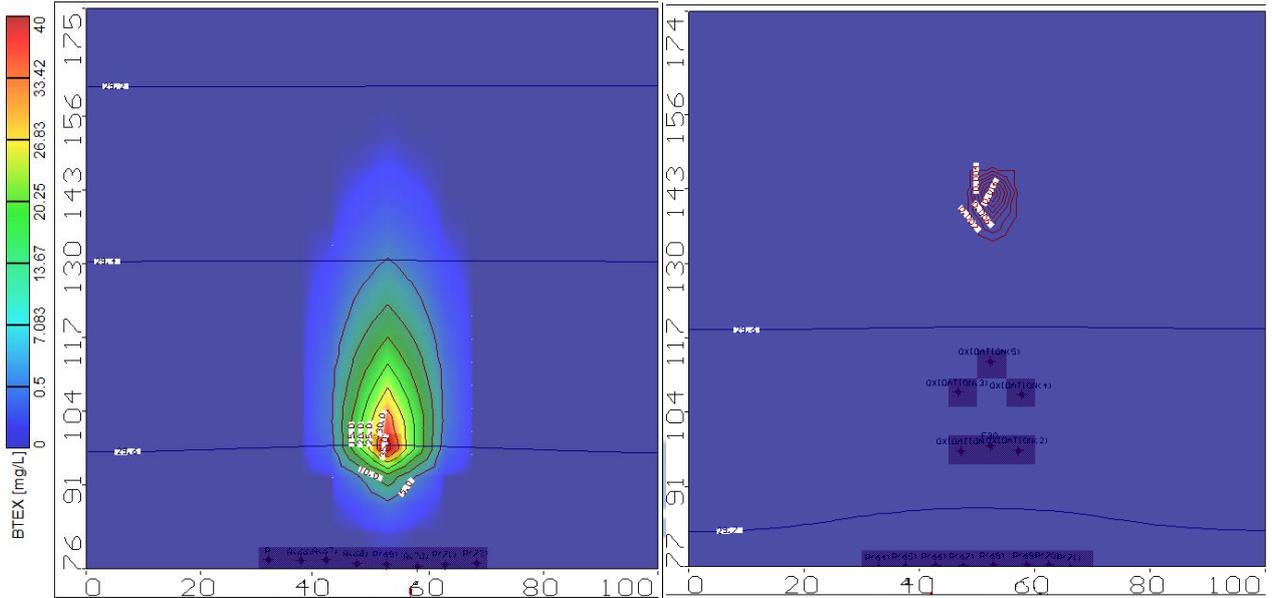


圖 4-93 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響(第 730 天和第 820 天)

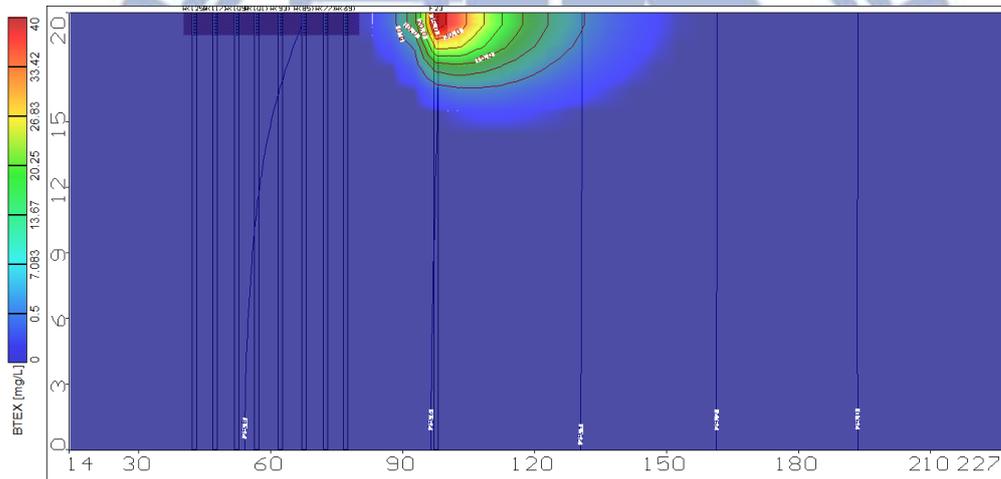


圖 4-94 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)

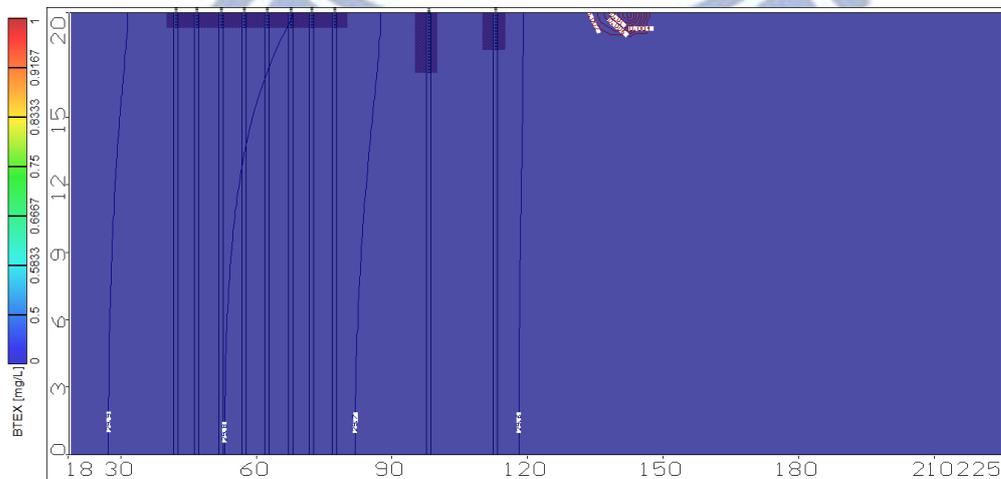


圖 4-95 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)

表 4-14 氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.60)

氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.60)						
時間 (days)	污染源降雨		污染源下游降雨		污染源上游降雨*	
	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比(%)	總量(mg)
0	0	0	0	0	0	0
240	20.0	918,791	28.9	1,329,539	5.6	258,835
485	37.0	1,746,161	57.0	2,619,780	11.5	527,546
730	58.2	2,677,706	83.9	2,552,905	67.9	3,117,020
760	2.3	103,544	2.3	107,427	0.5	24,753
790	1.2	56,884	0.5	20,833	0.1	4,258
820	0.7	31,630	0.1	6,562	0.001	89

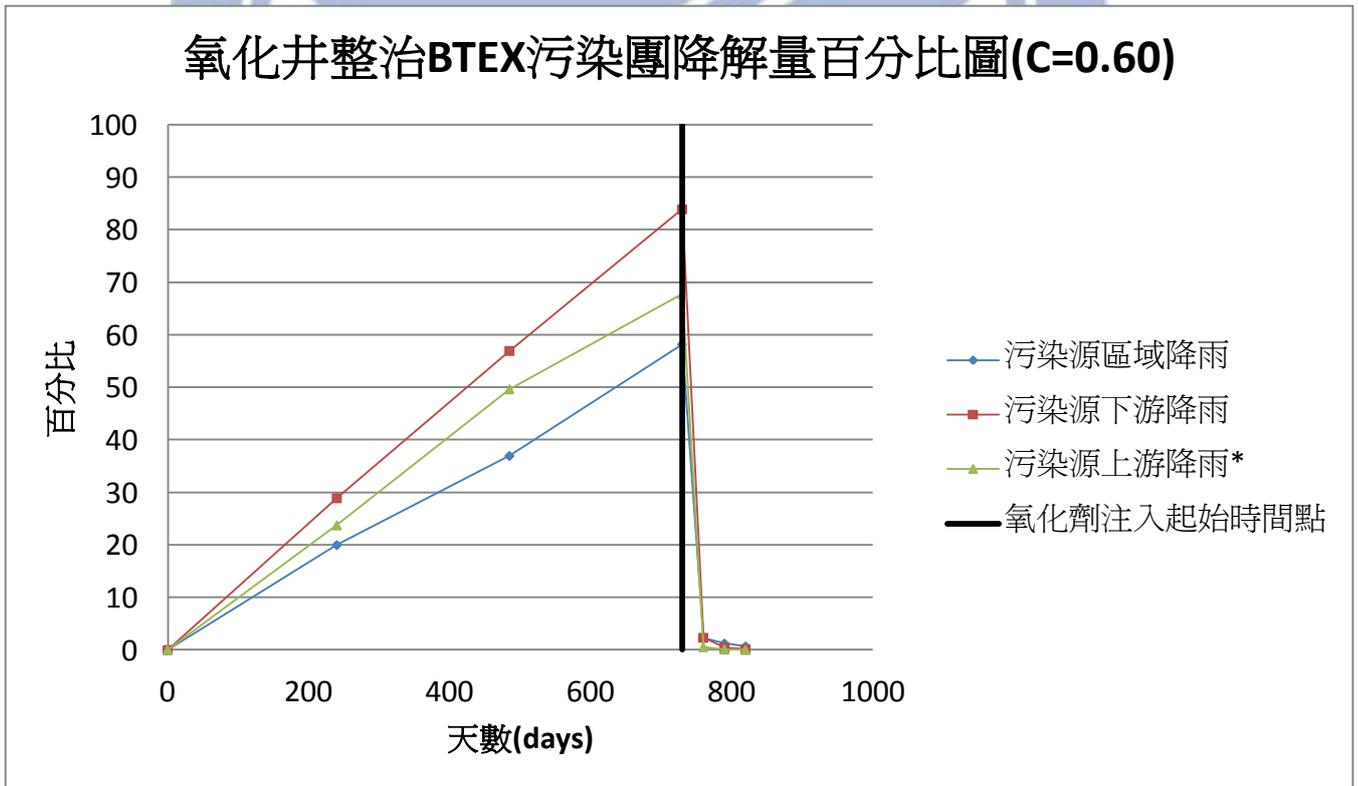


圖 4-96 氧化井整治 BTEX 污染團降解量百分比圖(C=0.60)

4.4.3 加油站滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井設定對自然衰減之影響(C=0.75)

模擬結果如圖 4-97–圖 4-105。模擬結果大致上和逕流係數 $C=0.60$ 的場址相同。在污染源區域降雨的場址如圖 4-97–圖 4-99 中可看出在釋氧化劑注入後的 90 天(第 820 天)可將 BTEX 污染團濃度自 40 mg/L 衰減為 0.1 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 5,585 mg，約為 0.12 %。在此場址中的 BTEX 污染團由於同時受到氧化劑和降雨入滲的影響，位於地下飽和含水層頂部的 BTEX 污染團降解快速，使得最後只剩下在地下含水層較深處的 BTEX 污染團殘留，但深度較 $C=0.60$ 的場址淺，在釋氧化劑注入後的 90 天(第 820 天)BTEX 濃度 0.5 mg/L 污染範圍約可到達地下飽和層頂部往下 5 m。

在污染源下游降雨的場址如圖 4-100–圖 4-102 中可看出在釋氧化劑注入後的 60 天(第 790 天)可將 BTEX 污染團濃度自 40 mg/L 衰減為 0.5 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 2,104 mg，約為 0.05 %。和 $C=0.60$ 的污染源下游降雨場址相同，由於降雨入滲的區域為污染源的下流處，故受到入滲影響使的 BTEX 污染團往下游移動的速度較慢，污染團大部分較集中於污染源，故藉由污染團中心氧化井的設置與污染團邊緣氧化井設置可降解大部分的 BTEX 污染物，而濃度較低的 BTEX 殘留污染物則在經過下游的降雨入滲造成的衰減中被降解。在此場址中，氧化井對於 BTEX 污染團的氧化效率較好，配合下游的降雨入滲限制了 BTEX 污染團的移動，使的釋氧化劑可以有效的被 BTEX 污染團利用降解，釋氧化劑對於 BTEX 污染物的降解量約為 80 %。

在污染源上游降雨的場址如圖 4-103–圖 4-105 中可看出在釋氧化劑注入後的 90 天(第 820 天)可將 BTEX 污染團濃度自 40 mg/L 衰減為 0.09 mg/L，接近土污法管制標準(0.05 mg/L)，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 645 mg，約為 0.014 %。由於降雨時間設定為在 BTEX 滲漏前的 2 年，故 BTEX 污染團沒有直接受到降雨入滲的影響，其分布近似橢圓形，從剖面圖 4-104 與圖 4-105 可看出 BTEX 污染團同時受到了污染團中心與污染團邊緣釋氧化劑注入井的影響。

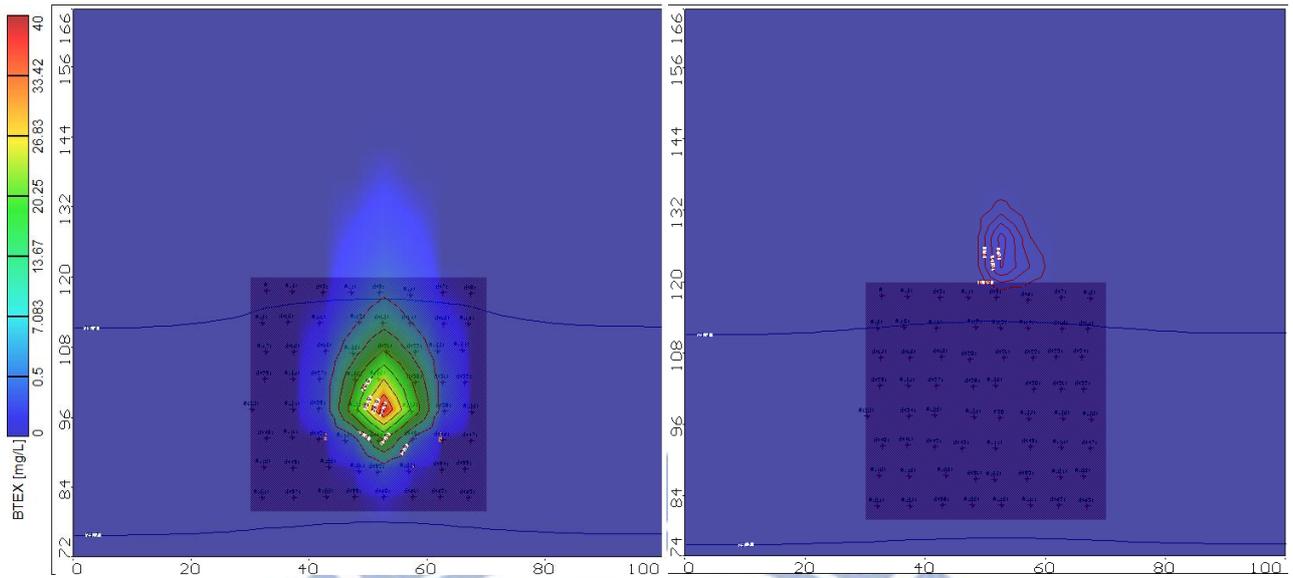


圖 4-97 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響(第 730 天和第 820 天)

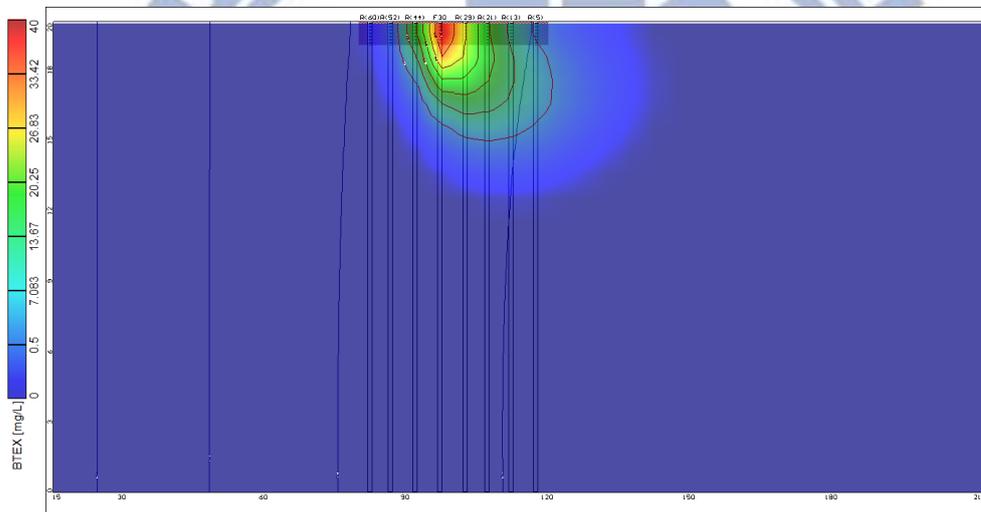


圖 4-98 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)

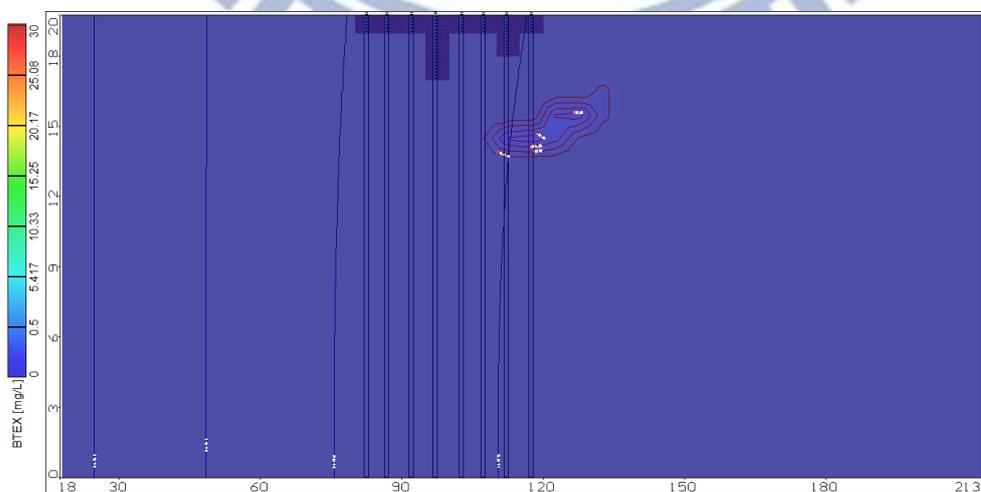


圖 4-99 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)

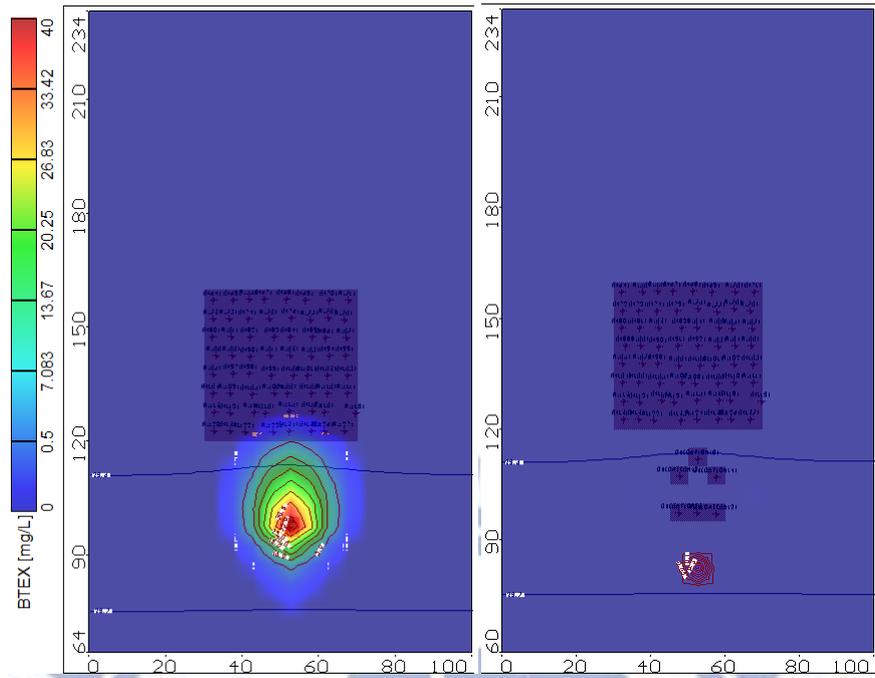


圖 4-100 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團影響(第 730 天和第 790 天)

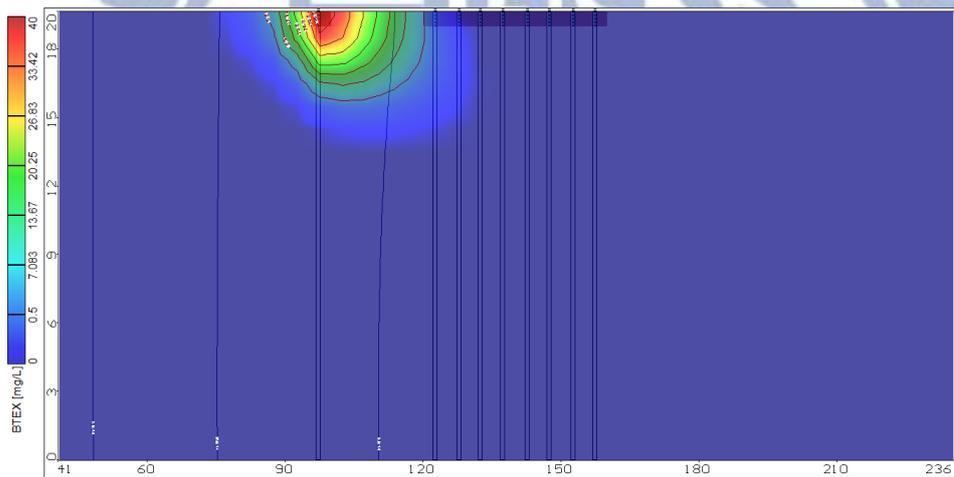


圖 4-101 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)

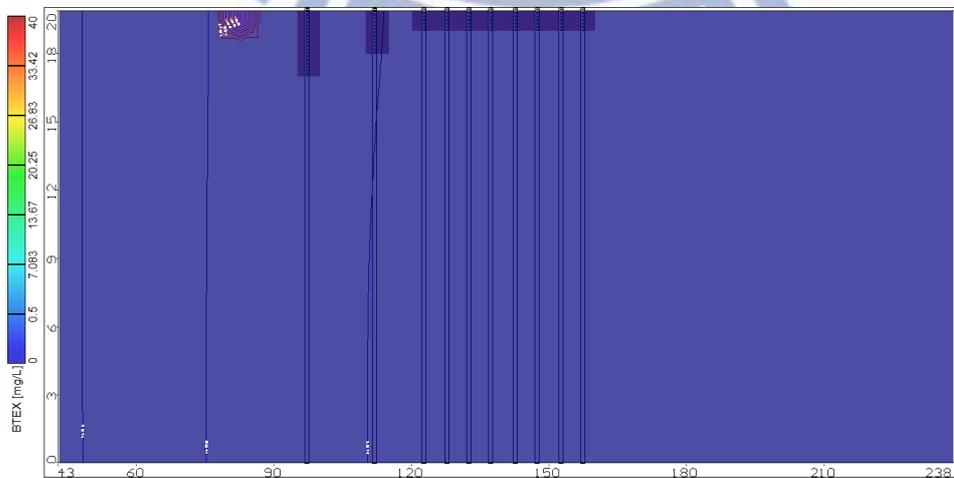


圖 4-102 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 790 天)

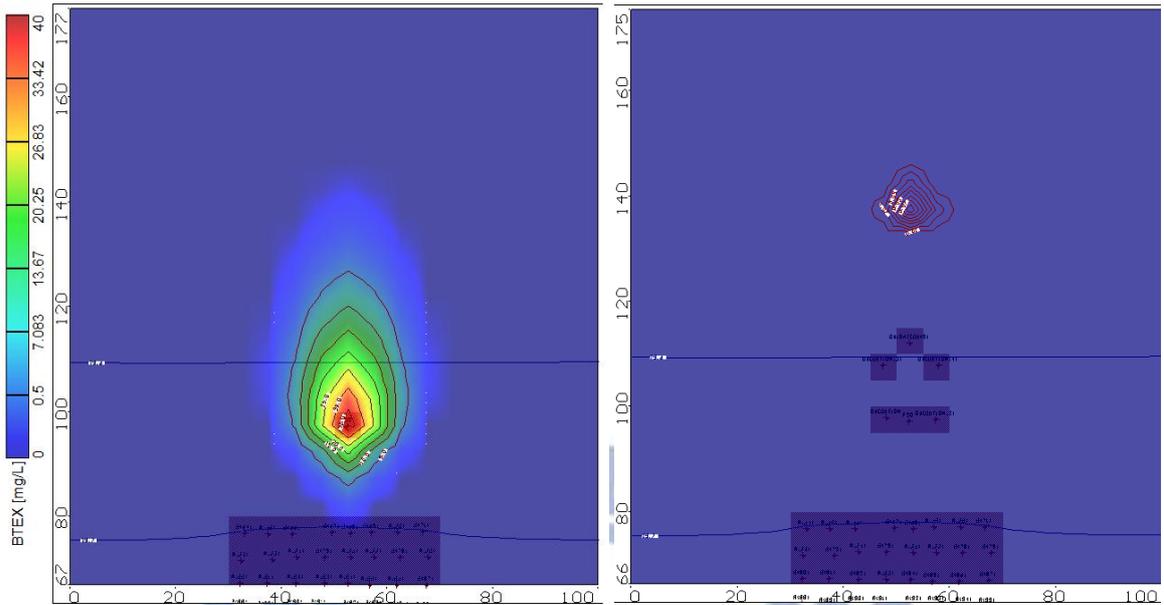


圖 4-103 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團影響(第 730 天和第 820 天)

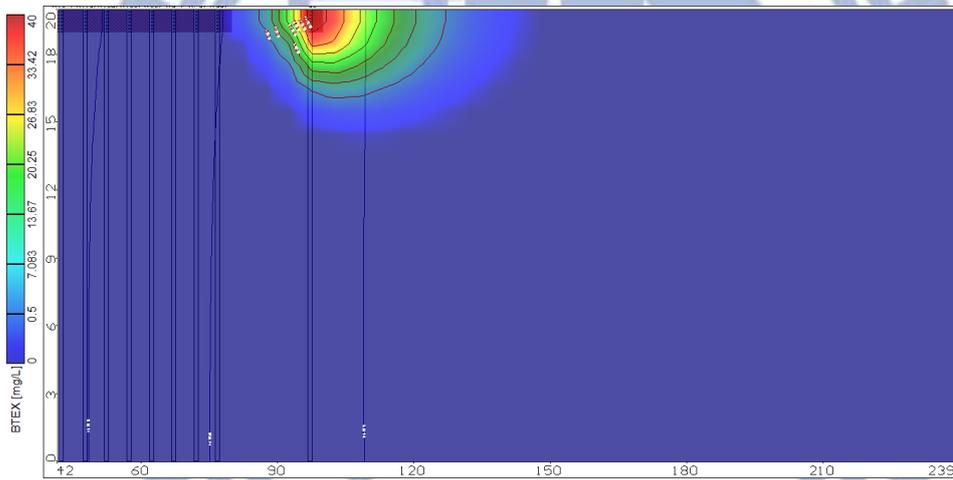


圖 4-104 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)

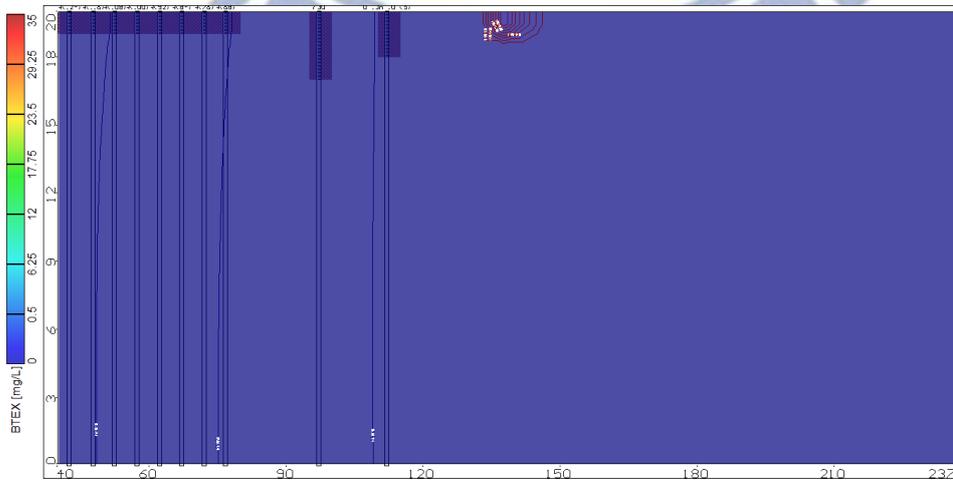


圖 4-105 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)

表 4-15 氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.75)

氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.75)						
時間 (days)	污染源降雨		污染源下游降雨		污染源上游降雨*	
	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比 (%)	總量(mg)	殘餘百分比(%)	總量(mg)
0	0	0	0	0	0	0
240	24.9	1,142,905	27.6	1,269,506	25.3	1,162,339
485	50.0	2,299,018	54.1	2,487,776	51.5	2,368,243
730	74.3	3,417,776	80.7	3,710,418	77.3	3,553,647
760	1.7	79,918	0.7	30,776	0.8	37,373
790	0.4	18,080	0.1	2,104	0.2	6,849
820	0.1	5,585	0	0	0.01	645

氧化井整治BTEX污染團降解量百分比圖(C=0.75)

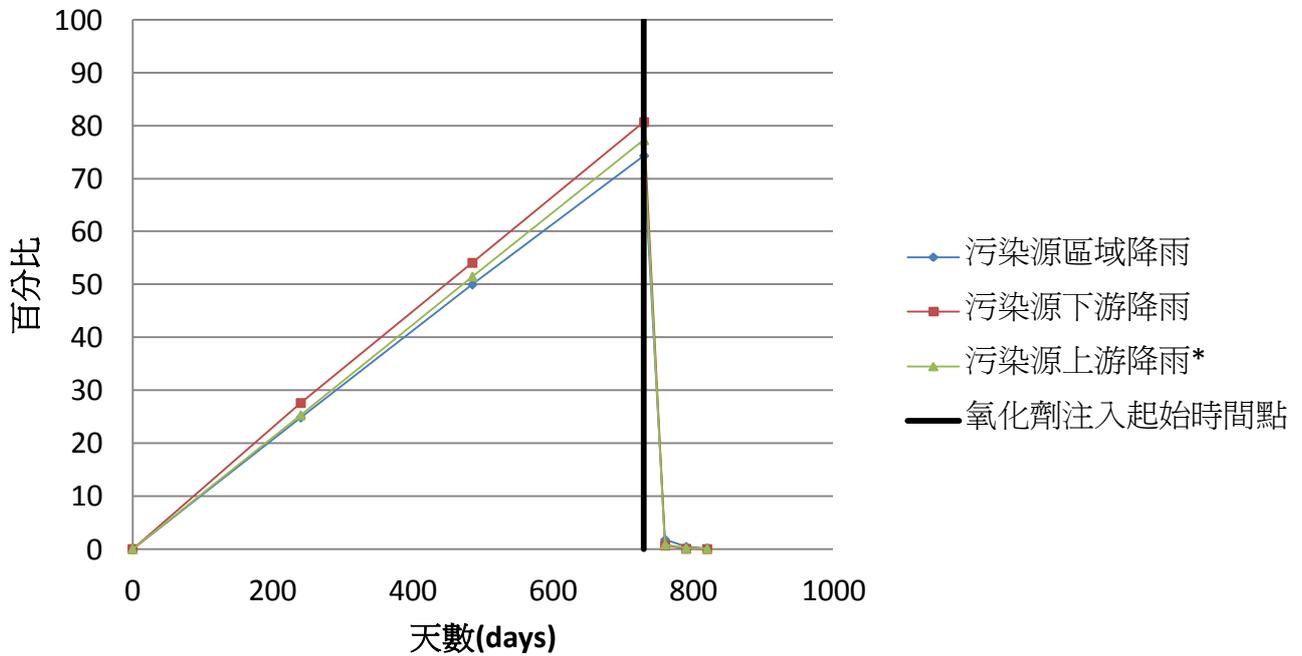


圖 4-106 氧化井整治 BTEX 污染團降解量百分比圖(C=0.75)

4.4.4 加油站滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井設定對自然衰減之影響(C=0.95)

模擬結果如圖 4-107-圖 4-109。由於在逕流係數 $C=0.95$ 的場址中無降雨入滲的影響，入滲雨量為零，故在不同入滲區域的比較上結果皆相同。場址如圖 4-108-圖 4-109 中可看出在釋氧化劑注入後的 90 天(第 820 天)可將 BTEX 污染團濃度自 40 mg/L 衰減為 0.5 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 9,923 mg，如表 4-16，約為 0.22%，由於沒有入滲雨量的影響，自然衰減的對象為地下水中的初始含氧量和氧化井注入的氧化劑活性氧氣量，地下水初始含氧量約可降解 20% 的 BTEX 污染物，而釋氧化劑約可降解 80% 的 BTEX 污染物。在此場址中的 BTEX 污染團近似橢圓形分布，濃度 0.5 mg/L 影響範圍可到達地下飽和層頂部往下約 5 m。

在滲漏停止的 150 天後(第 880 天)BTEX 污染團濃度約為 0.08 mg/L，已接近政府所規範之污染管制標準。由以上各個模擬可得知，在加油站 BTEX 滲漏污染場址中氧化井的使用可以有效的在短時間內限制 BTEX 污染團的移動和影響範圍，並可去除大量的 BTEX 污染物，在這種假設的情境下整治的時間約為 1 年，配合降雨入滲的影響可提高 BTEX 污染團的總衰減量，達到去除污染物的目標。

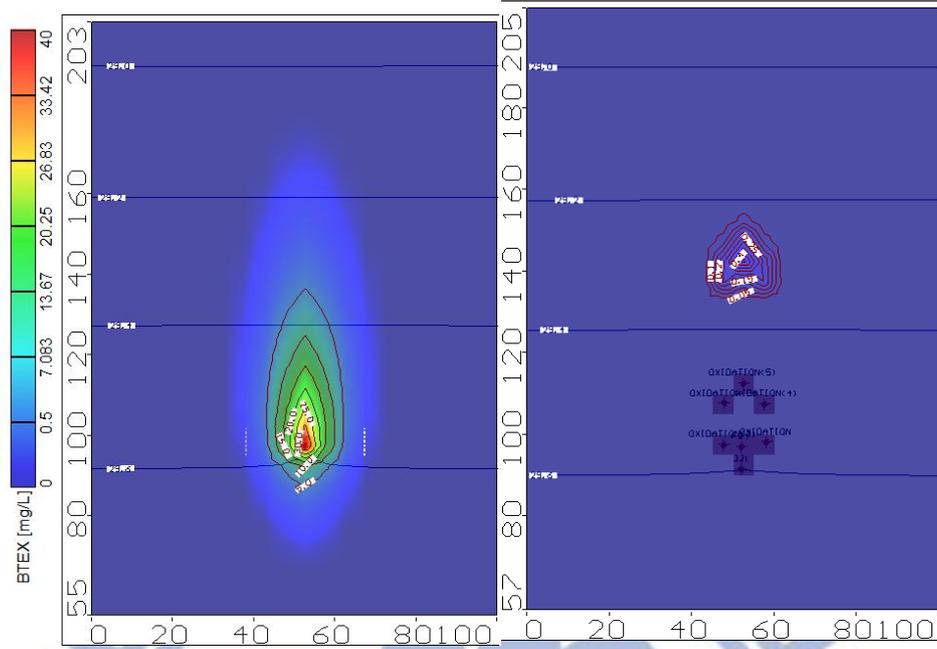


圖 4-107 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響(第 730 天和第 820 天)

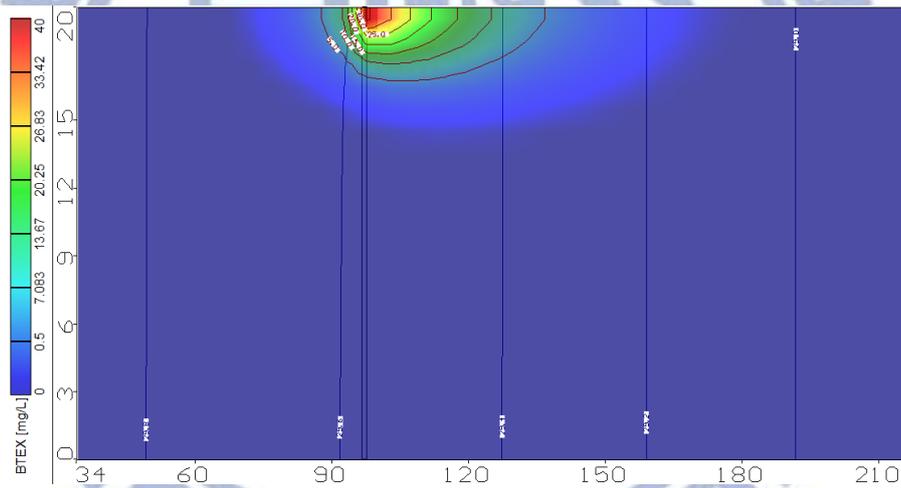


圖 4-108 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 730 天)

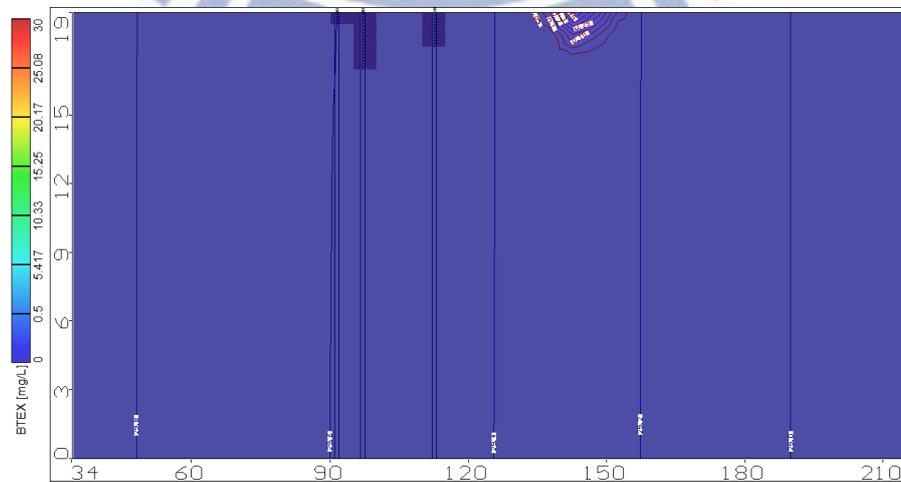


圖 4-109 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 820 天)

表 4-16 氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.95)

氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.95)		
時間 (days)	殘餘百分比(%)	總量(mg)
0	0	0
240	28.2	1,298,277
485	58.0	2,666,890
730	81.3	3,739,280
760	2.0	90,104
790	0.6	29,304
820	0.2	9,923

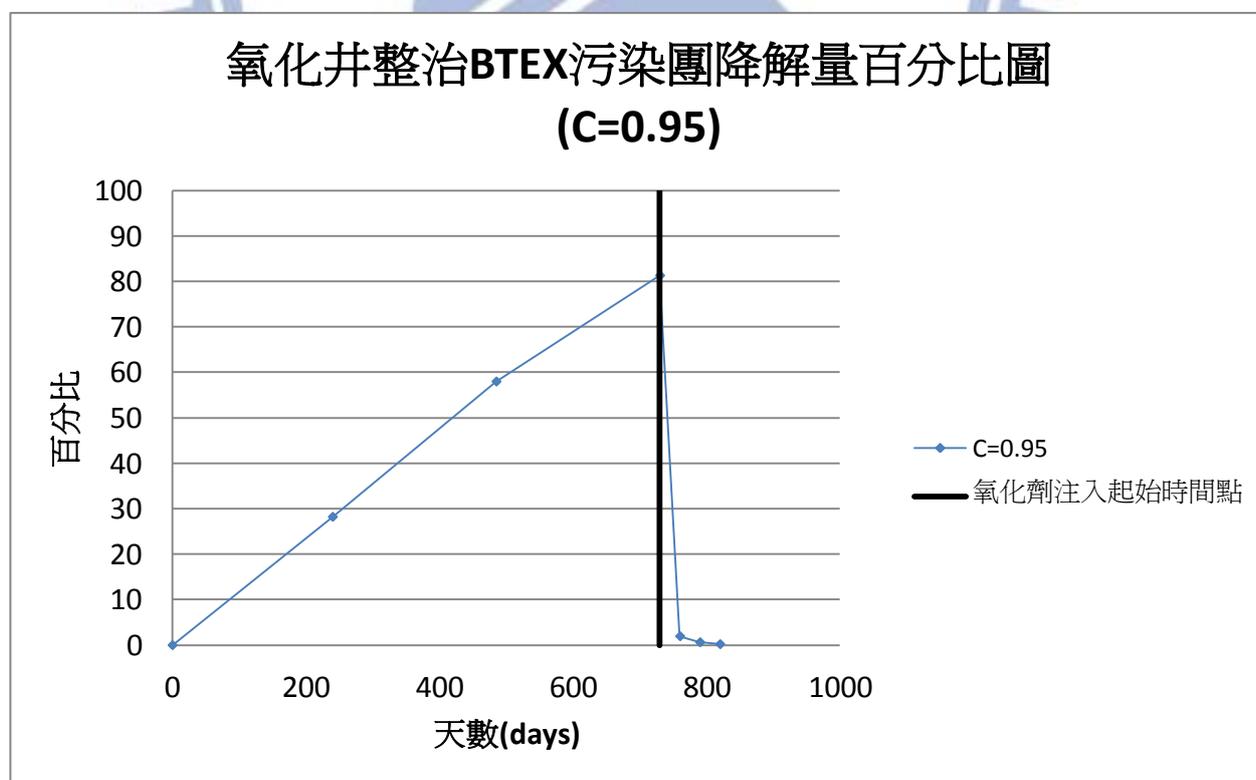


圖 4-110 氧化井整治 BTEX 污染團降解量百分比圖(C=0.95)

4.4.5 大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井設定對自然衰減之影響(無自然衰減)

模擬結果如圖 4-111 到圖 4-122，可看出 BTEX 污染團受到釋氧化劑影響而濃度逐漸衰減的變化情形，氧化劑注入共 180 天。圖 4-111-圖 4-114 為 BTEX 污染團受釋氧化劑影響俯視圖，在污染團中心之釋氧化劑注入井可有效的降解 BTEX 污染物造成濃度的快速減少；而在 BTEX 污染團邊緣之釋氧化劑注入井可有效控制污染團的污染範圍，使的 BTEX 污染團向下游的移動受到限制。圖 4-115-圖 4-122 為 BTEX 污染團受氧化劑影響剖面圖，可看出在經過 180 天的釋氧化劑注入後 BTEX 污染團中心之氧化井將高濃度區的 BTEX 污染物有效降解，而設置於 BTEX 污染團邊緣之氧化井則使的污染團的移動更加緩慢，減小 BTEX 污染團對於下游區域的污染範圍，由於受到釋氧化劑注入井的影響，使的接近地下飽和層頂部的 BTEX 濃度減小，造成 BTEX 污染團有往飽和層底部移動的趨勢，在第 4380 天 BTEX 濃度 0.5 mg/L 影響範圍約可到達飽和層頂部往下 14 m。

由表 4-17 和圖 4-123 的曲線可得知在此場址中釋氧化劑的注入在 180 天內可衰減約 30 % 的 BTEX 污染物，使的 BYEX 污染團總量在第 3830 天時約降為 73.21 %，並在滲漏停止的 2 年後(第 4380 天)BTEX 污染團總量下降到 46.64 %，雖然無法將濃度下降到土污法管制標準管制標準，但從這裡可看出釋氧化劑的注入對於 BTEX 污染團的衰減效率和總量上可提高許多，且明顯比 BTEX 污染團的自然衰減更有效降解污染物，達成在較短的時間內移除污染物的目標。

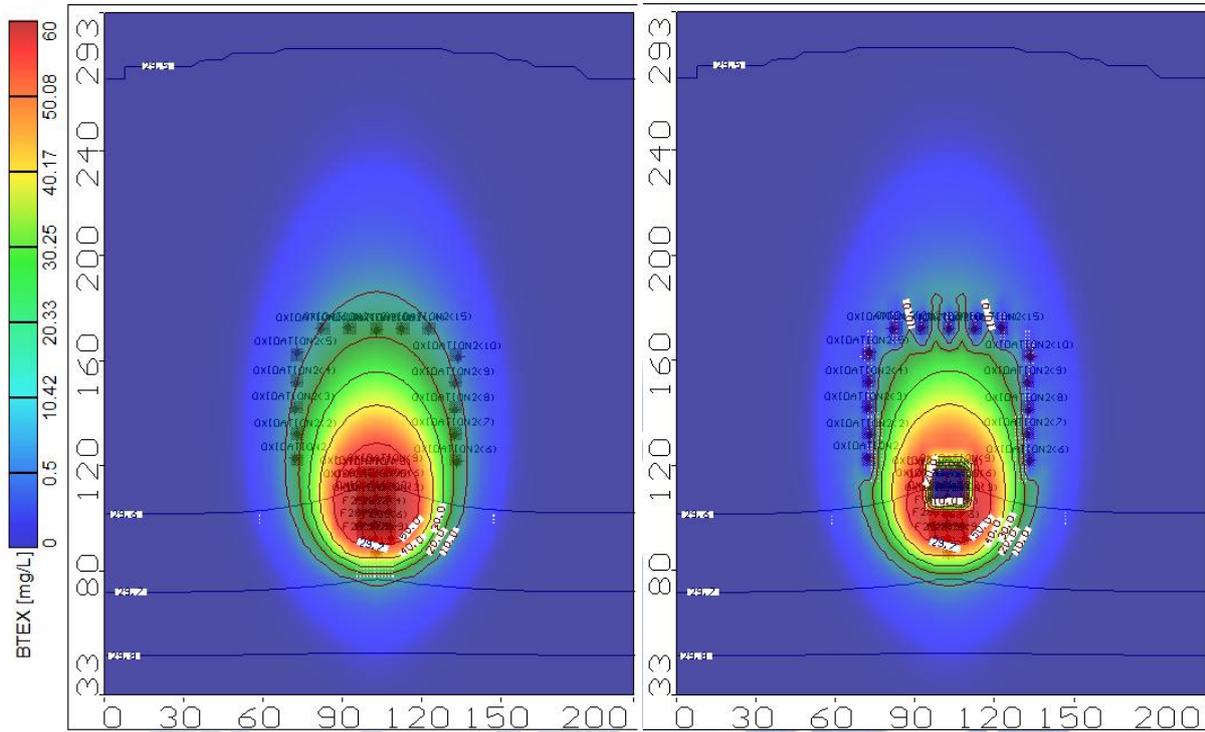


圖 4-111 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 3650 天和第 3680 天)

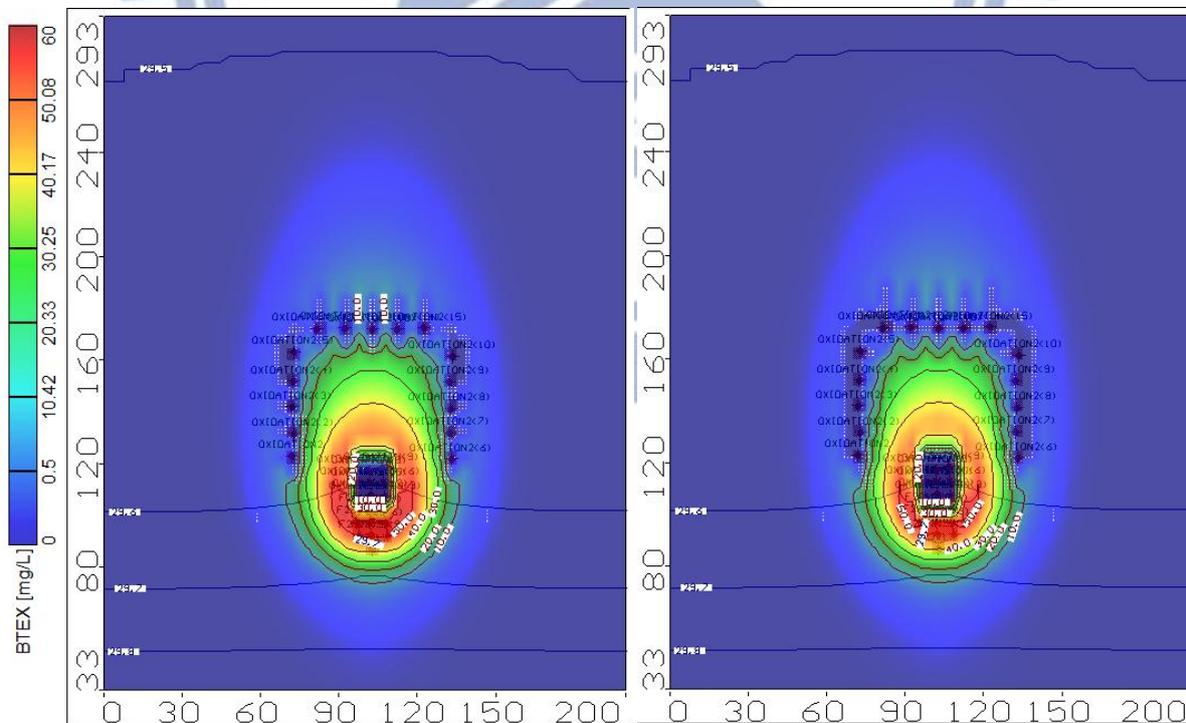


圖 4-112 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 3710 天和第 3740 天)

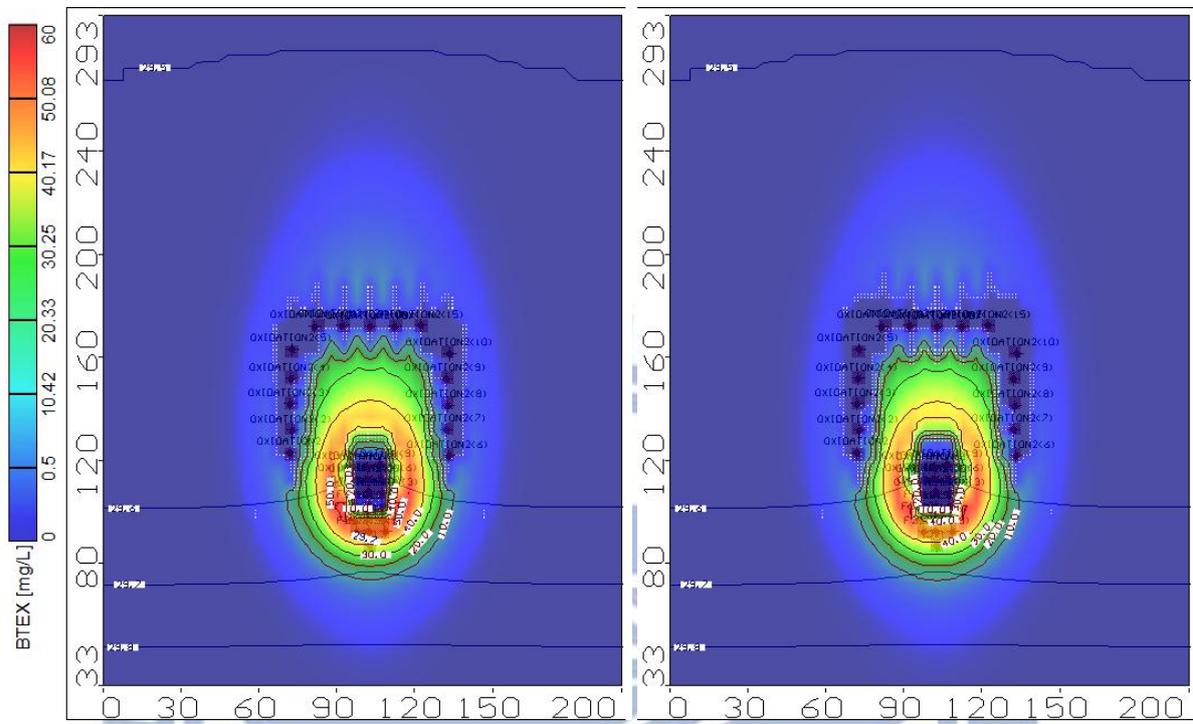


圖 4-113 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 3770 天和第 3800 天)

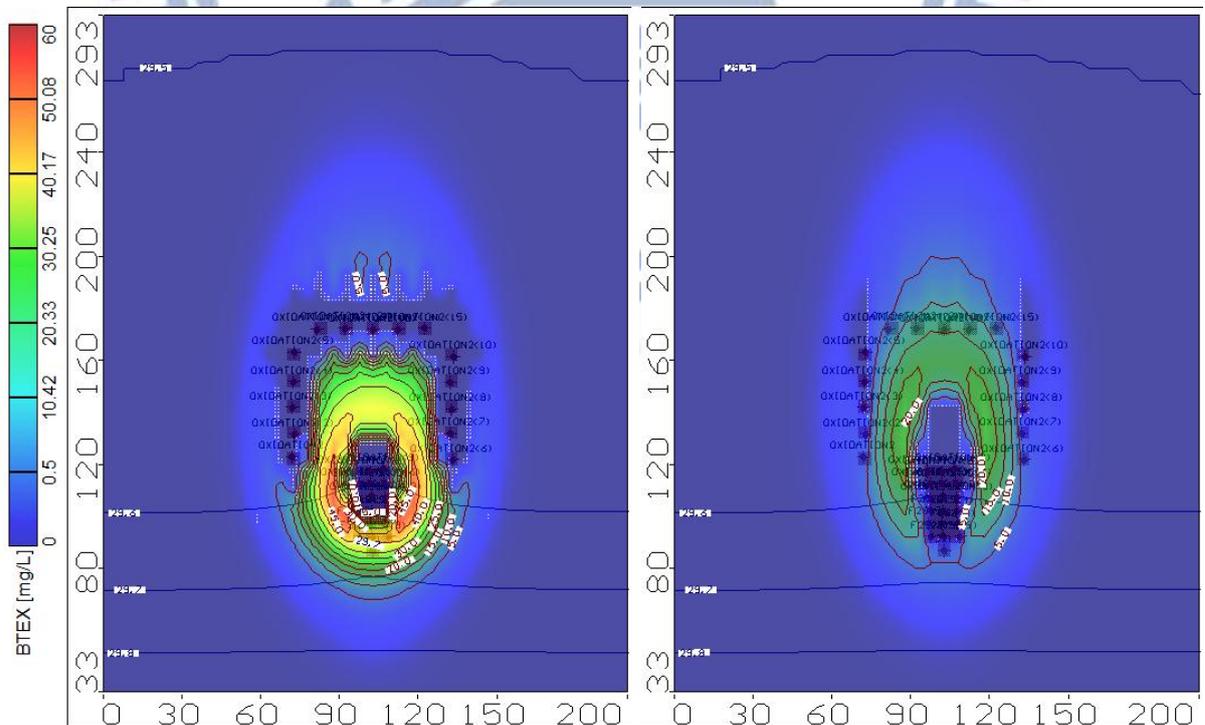


圖 4-114 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團(第 3830 天和第 4380 天)

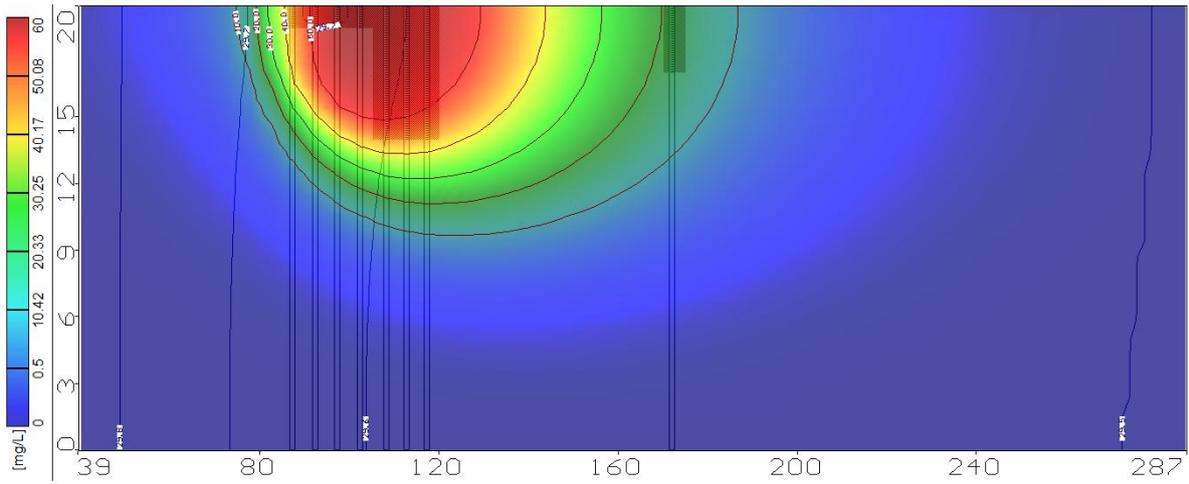


圖 4-115 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3650 天)

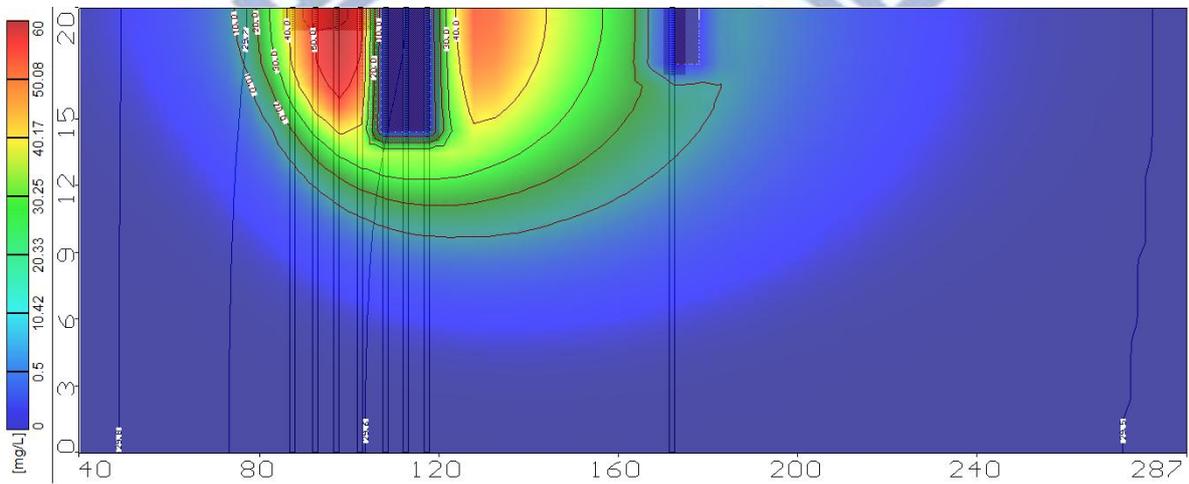


圖 4-116 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3680 天)

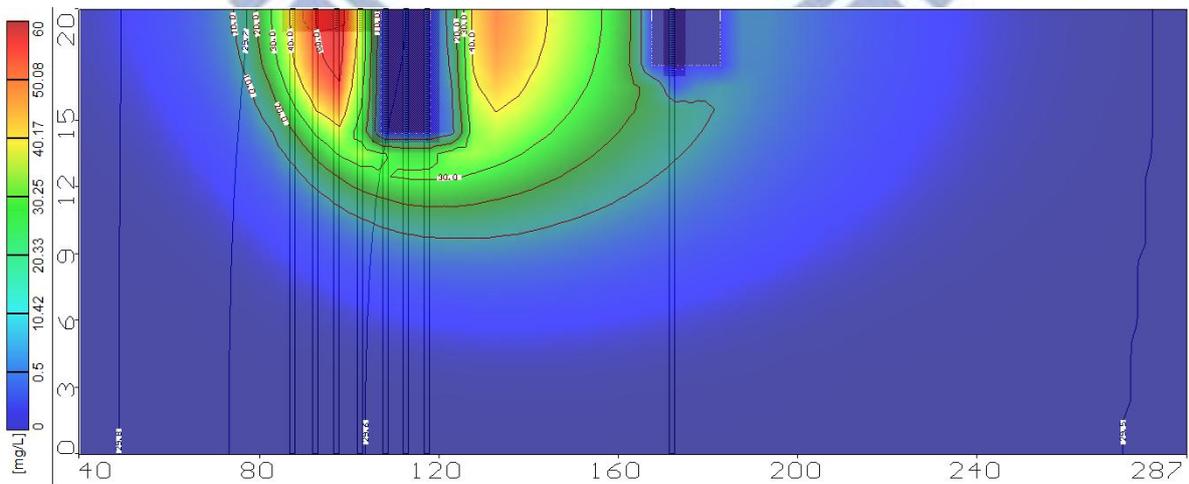


圖 4-117 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3710 天)

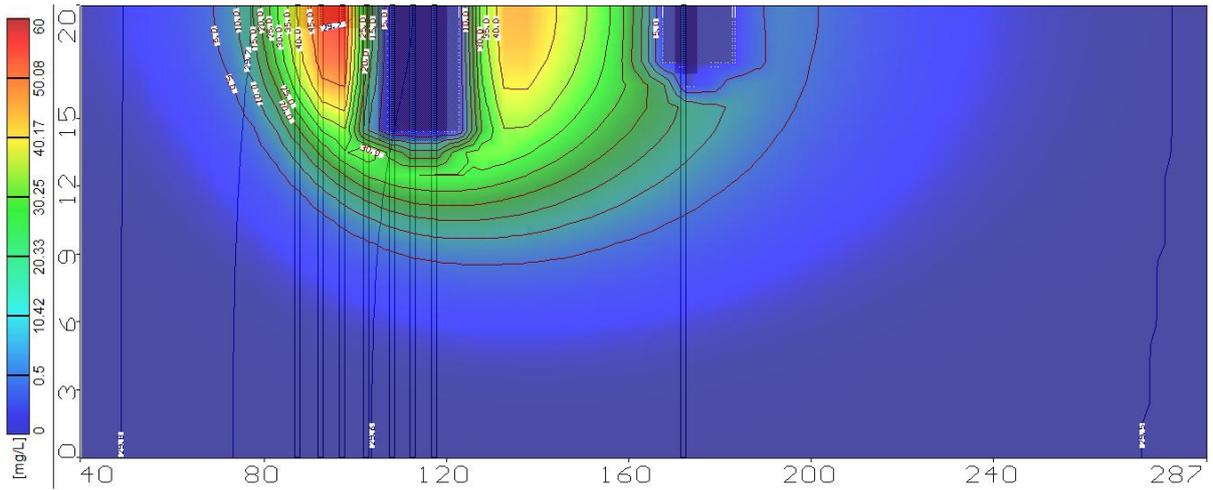


圖 4-118 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3740 天)

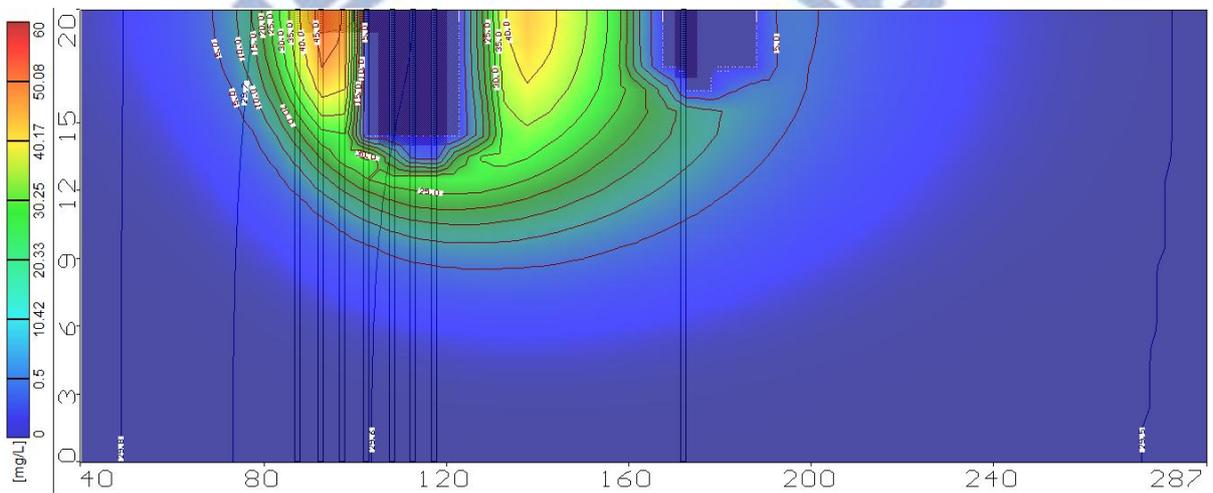


圖 4-119 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3770 天)

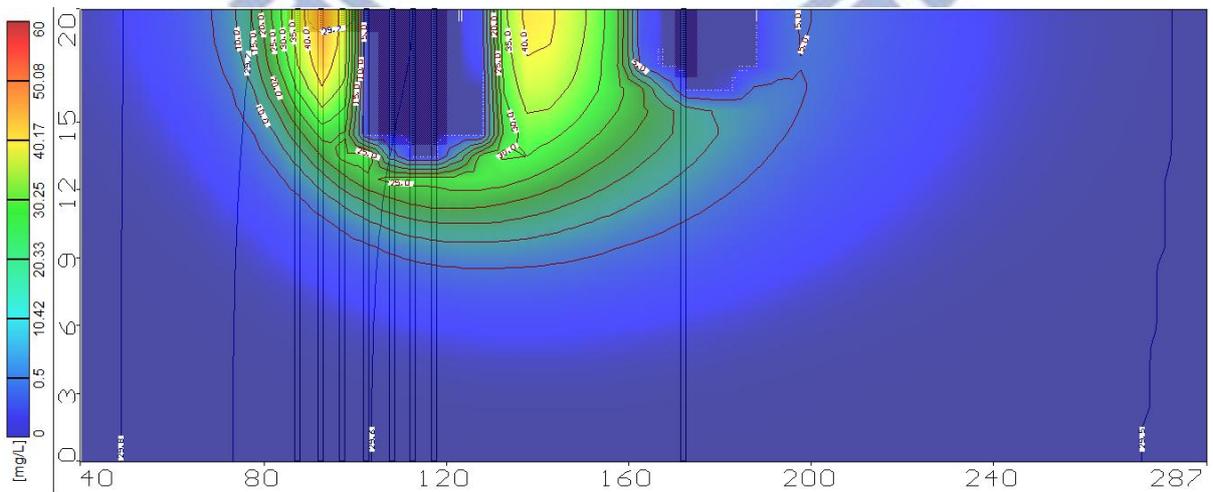


圖 4-120 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3800 天)

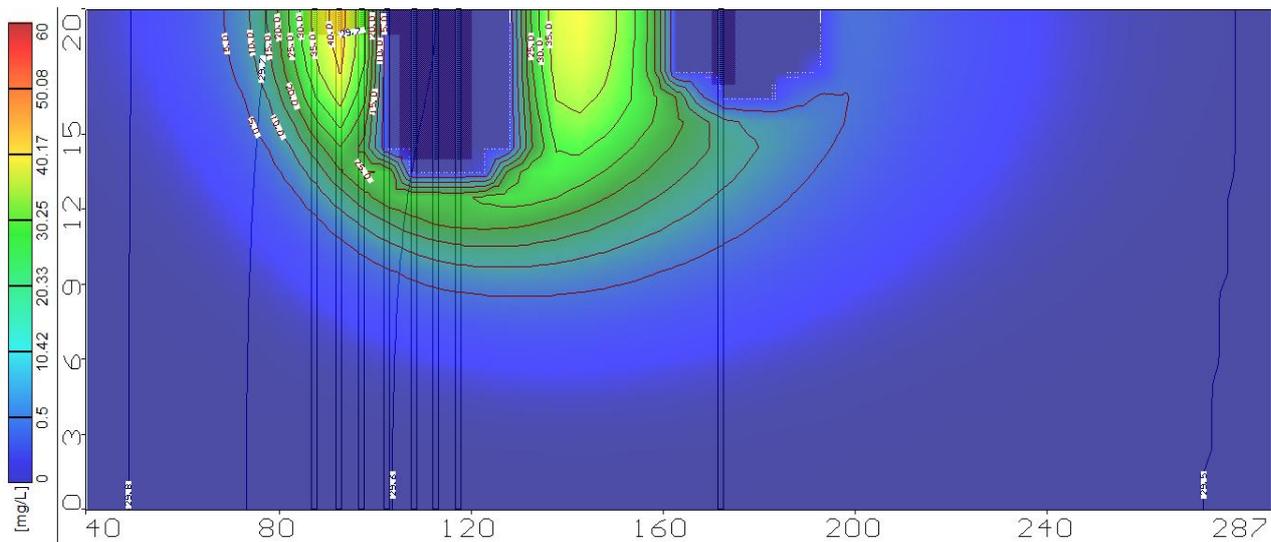


圖 4-121 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 3830 天)

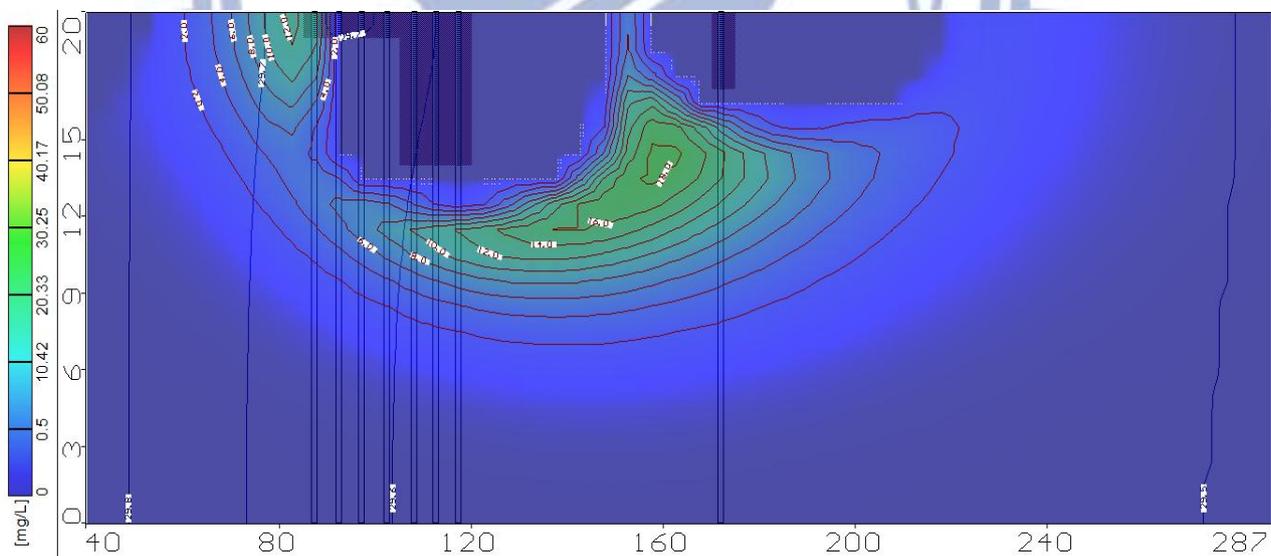


圖 4-122 無自然衰減場址釋氧化劑注入 BTEX 污染團剖面圖(第 4380 天)

表 4-17 氧化井對大型油庫無自然衰減場址之影響

氧化井對大型油庫無自然衰減場址之影響		
時間(days)	BTEX 污染物	
	總量(mg)	殘餘百分比(%)
0	0	0
730	40828788	19.7
1460	83352344	40.3
2920	164995856	79.7
3650	206955000	100
3830	151504800	73.2
4380	96530720	46.6

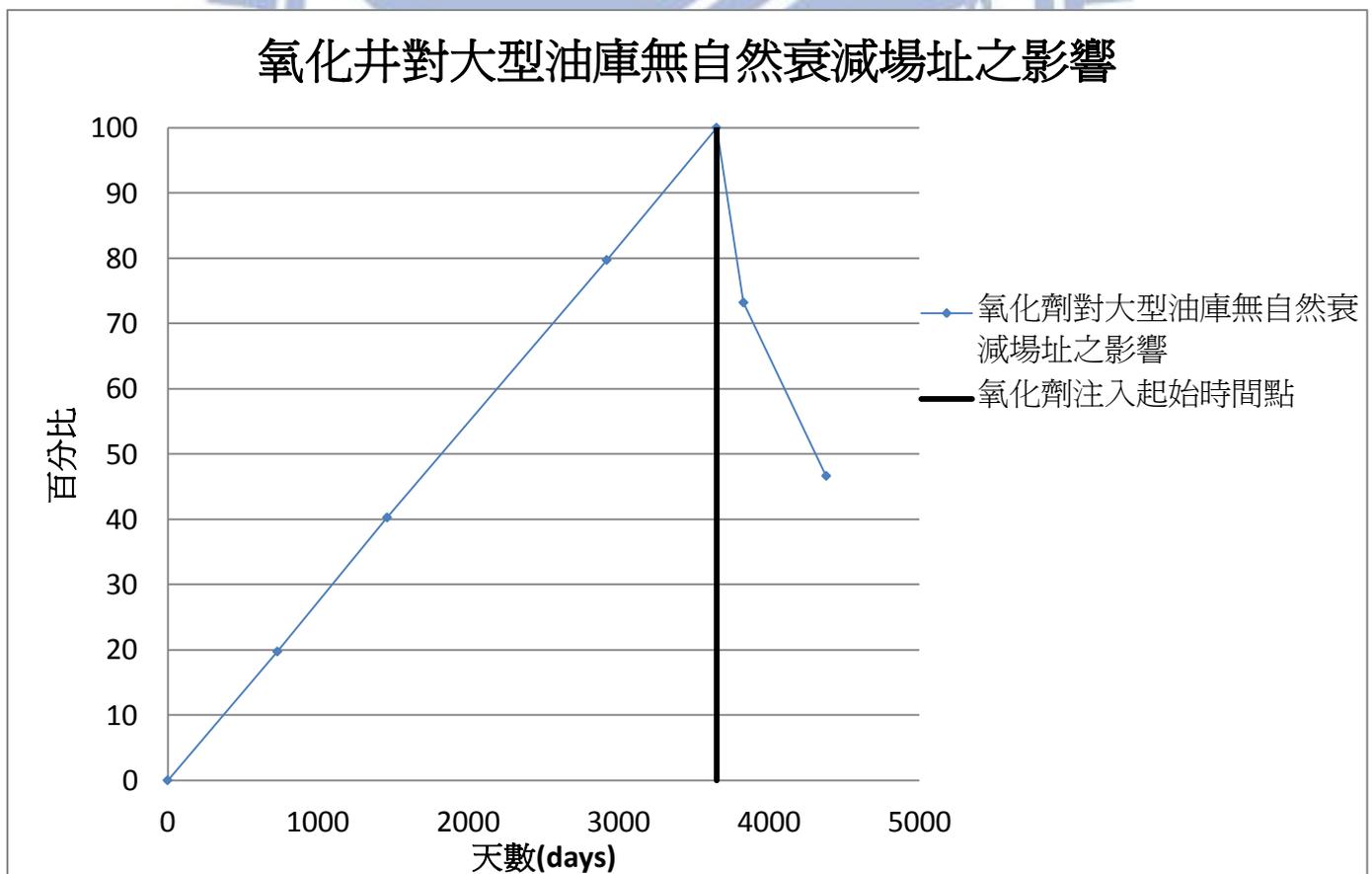


圖 4-123 氧化井對大型油庫無自然衰減場址之影響

4.4.6 大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井設定對自然衰減之影響(C=0.60)

模擬結果如圖 4-124–圖 4-132。在污染源區域降雨的場址如圖 4-124–圖 4-126 中可看出在釋氧化劑注入後的 180 天(第 3830 天)可將 BTEX 污染團濃度自 60 mg/L 衰減為 35 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 125,562,208 mg，約為 60.67%。在此場址中的 BTEX 污染團由於同時受到釋氧化劑和降雨入滲的影響，位於地下飽和含水層頂部的 BTEX 污染團降解快速，使得整個污染團有往飽和層底部移動的趨勢，在滲漏停止 2 年後(第 4380 天)BTEX 濃度 0.5 mg/L 污染範圍可到達地下飽和層頂部往下 19 m，濃度為 16 mg/L，總量約為 79,809,632 mg。

在污染源下游降雨的場址如圖 4-127–圖 4-129 中可看出在釋氧化劑注入後的 180 天(第 3830 天)可將 BTEX 污染團濃度自 60 mg/L 衰減為 40 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 150,320,320 mg，約為 72.63%。雖然有設置釋氧化劑注入井，但在此場址中的 BTEX 污染團由於下游的降雨入滲使的 BTEX 污染團往下游移動的速度較慢，以原先的釋氧化劑注入井配置來看，在相同的時間內位於下游的釋氧化劑注入井無法有效的降解 BTEX 污染物，推測是造成降解效果不如其他兩個場址的原因，在圖 4-133 可看出 BTEX 污染團衰減量相比另兩個場址約少 10%，在此場址中，釋氧化劑對於 BTEX 污染物的降解量約為 20%。在剖面圖 4-128 與圖 4-129 可看出 BTEX 污染團往下游的移動受到限制，在滲漏停止的 2 年後(第 4380 天)BTEX 濃度 0.5 mg/L 污染範圍約可到達地下飽和層頂部往下 20 m，濃度約為 25 mg/L，總量約為 105,305,176 mg。

在污染源上游降雨的場址如圖 4-130–圖 4-132 中可看出在釋氧化劑注入後的 180 天(第 3830 天)可將 BTEX 污染團濃度自 60 mg/L 衰減為 40 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 128,187,880 mg，約為 61.94%。由於降雨時間設定為在 BTEX 滲漏前的 2 年，故 BTEX 污染團沒有直接受到降雨入滲的影響，其分布成橢圓形，釋氧化劑對於 BTEX 污染物的降解量約為 30%，BTEX 濃度 0.5 mg/L 污染範圍在滲漏停止的 2 年後(第 4380 天) 到達地下飽和層頂部往下 14 m。

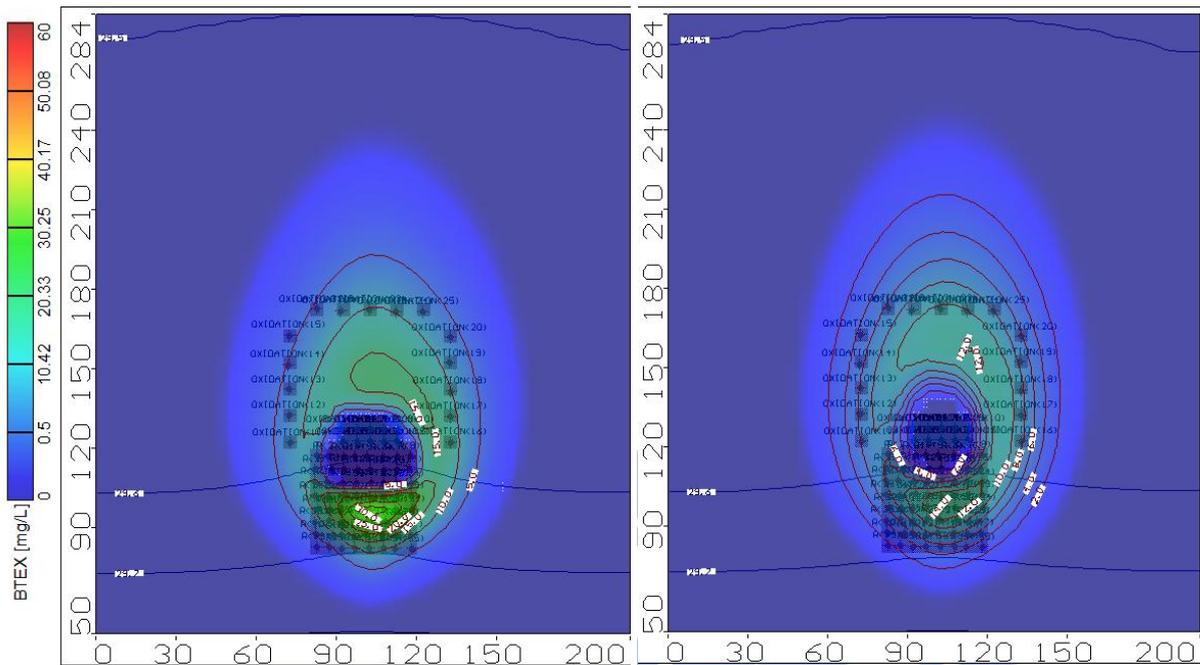


圖 4-124 污染源區域降雨氧化井對 BTEX 污染團影響(第 3830 天和第 4380 天)

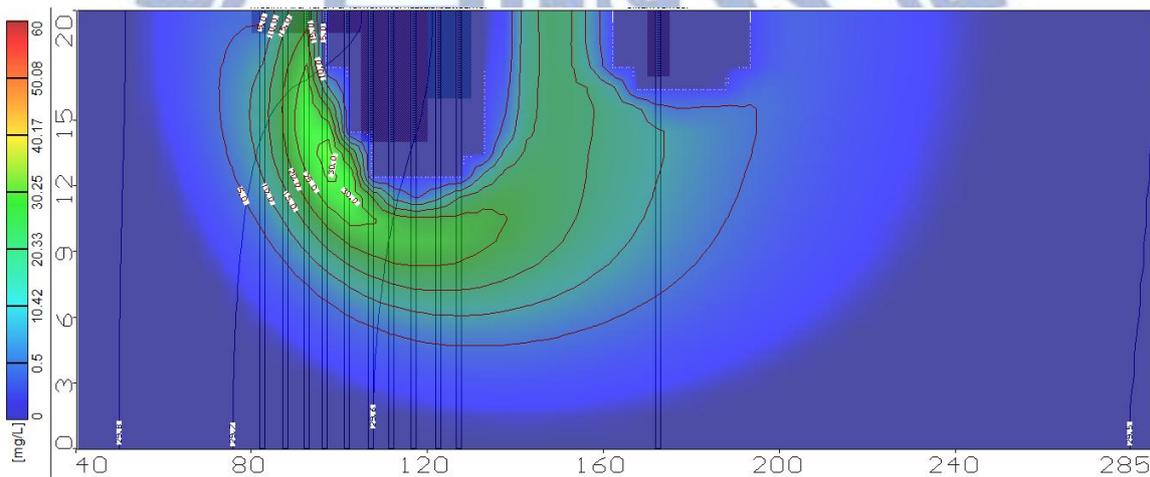


圖 4-125 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)

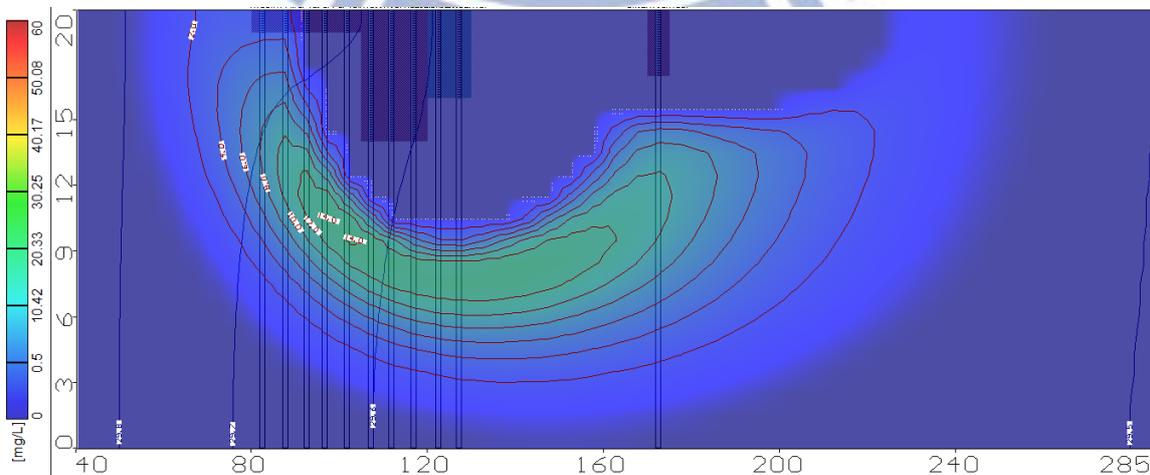


圖 4-126 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)

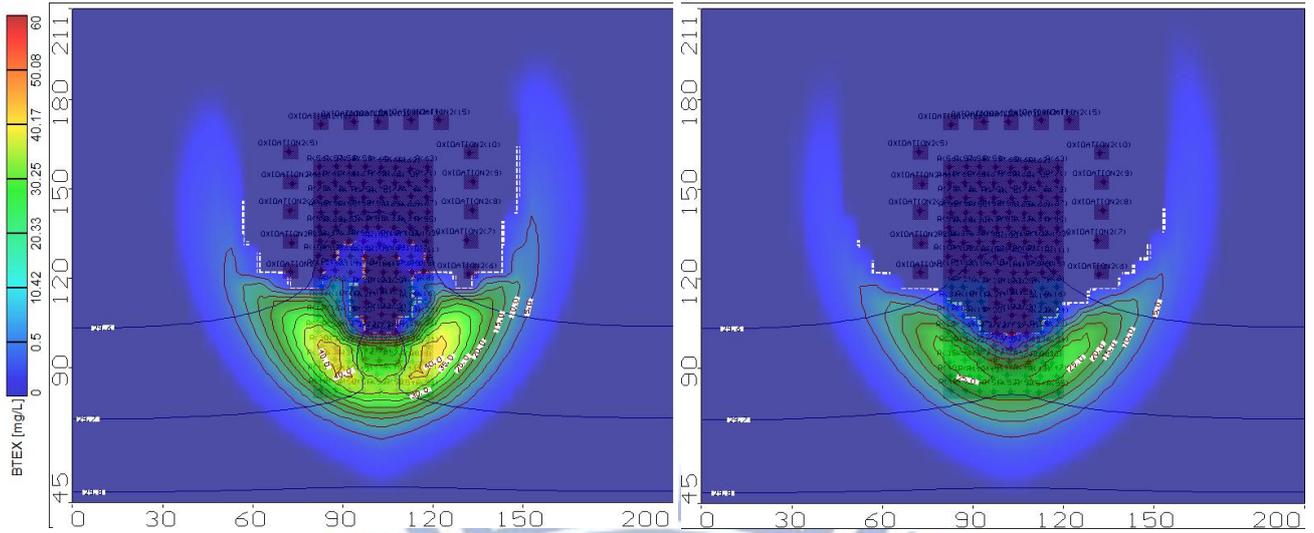


圖 4-127 污染源下游降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)

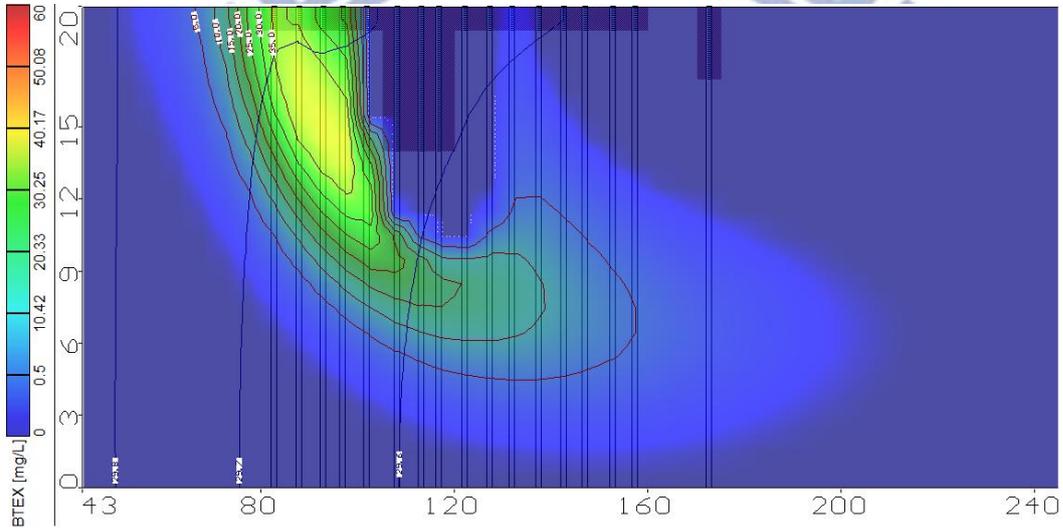


圖 4-128 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)

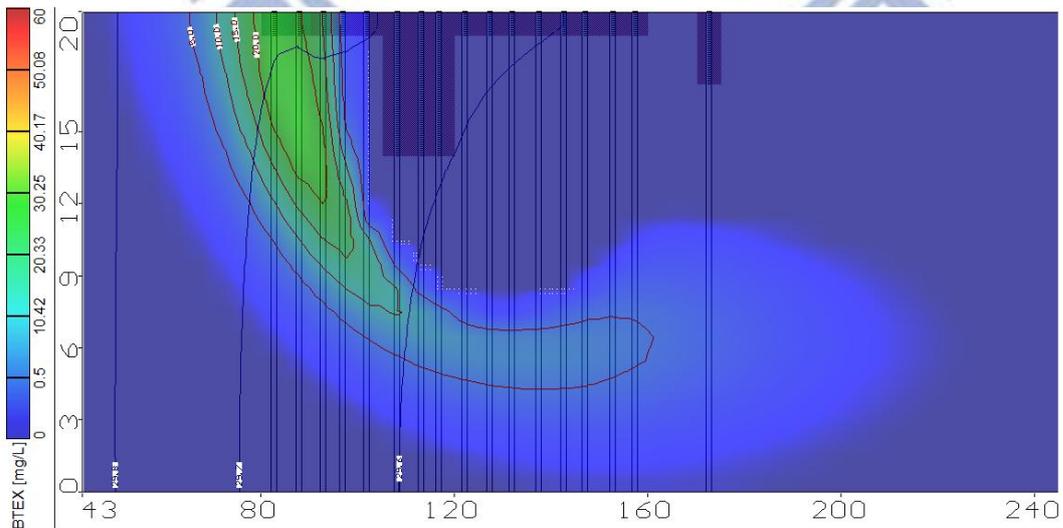


圖 4-129 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)

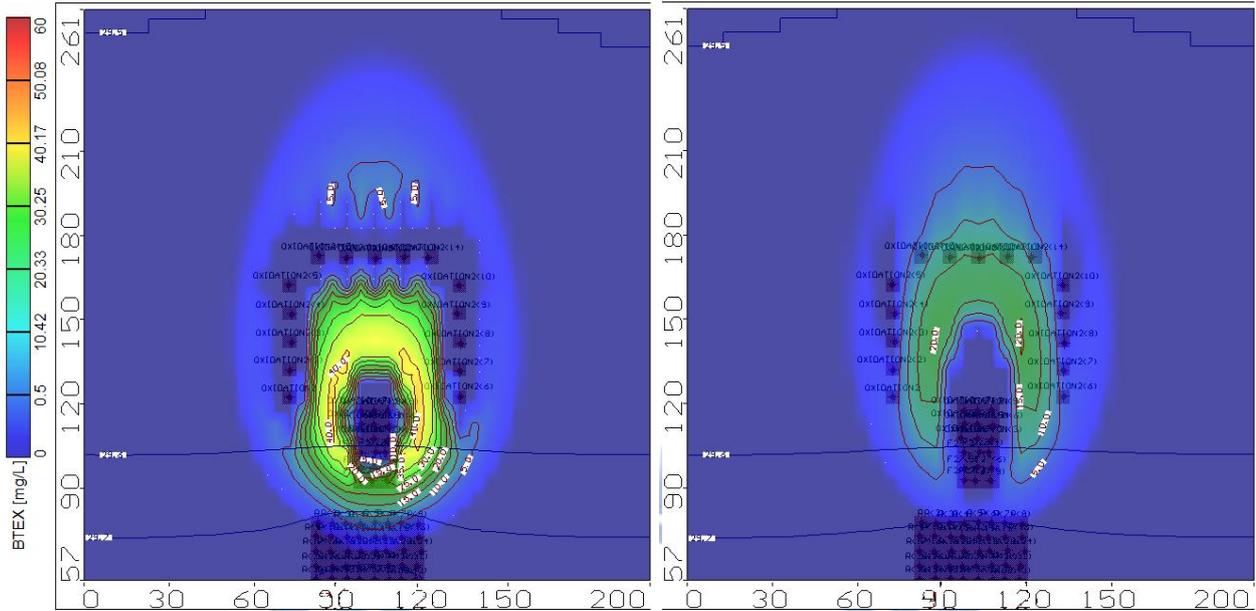


圖 4-130 污染源上游降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)

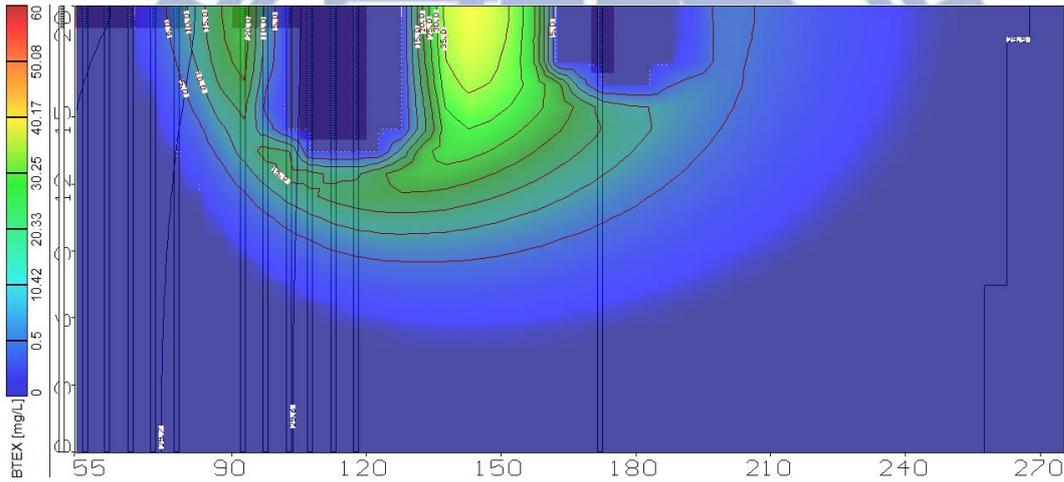


圖 4-131 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)

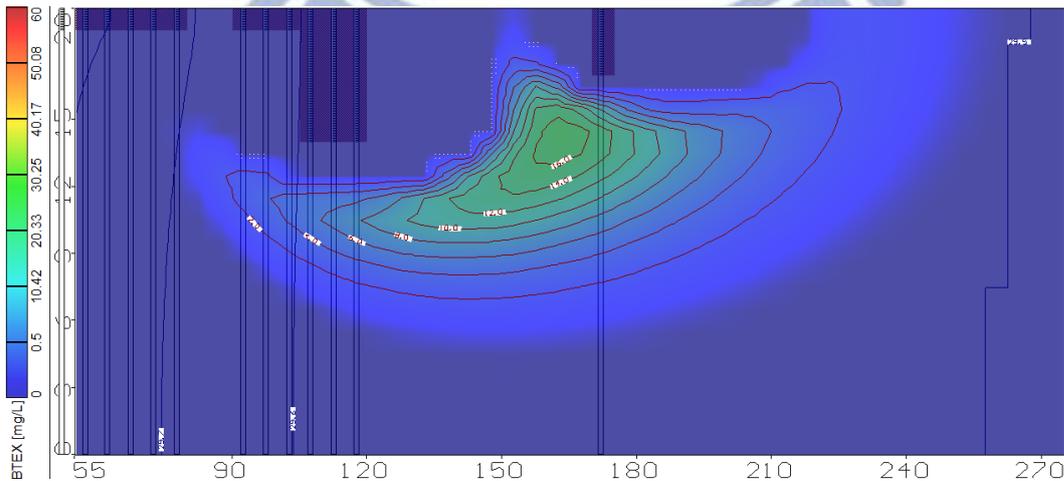


圖 4-132 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)

表 4-18 氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.60)

氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.60)						
時間 (days)	污染源區域降雨		污染源下游降雨		污染源上游降雨*	
	總量(nmg)	殘餘百分比 (%)	總量(nmg)	殘餘百分比 (%)	總量(nmg)	殘餘百分比 (%)
0	0	0	0	0	0	0
730	35,787,900	17.3	38,668,776	18.7	38,025,040	18.4
1460	71,603,880	34.6	76,363,440	36.9	76,161,656	36.8
2920	143,111,120	69.2	149,306,384	72.1	151,588,608	73.3
3650	179,174,608	86.6	185,426,671	89.6	188,982,315	91.3
3830	125,562,208	60.7	150,320,320	72.6	128,187,880	61.9
4380	79,809,632	38.6	105,315,176	50.9	69,866,528	33.8

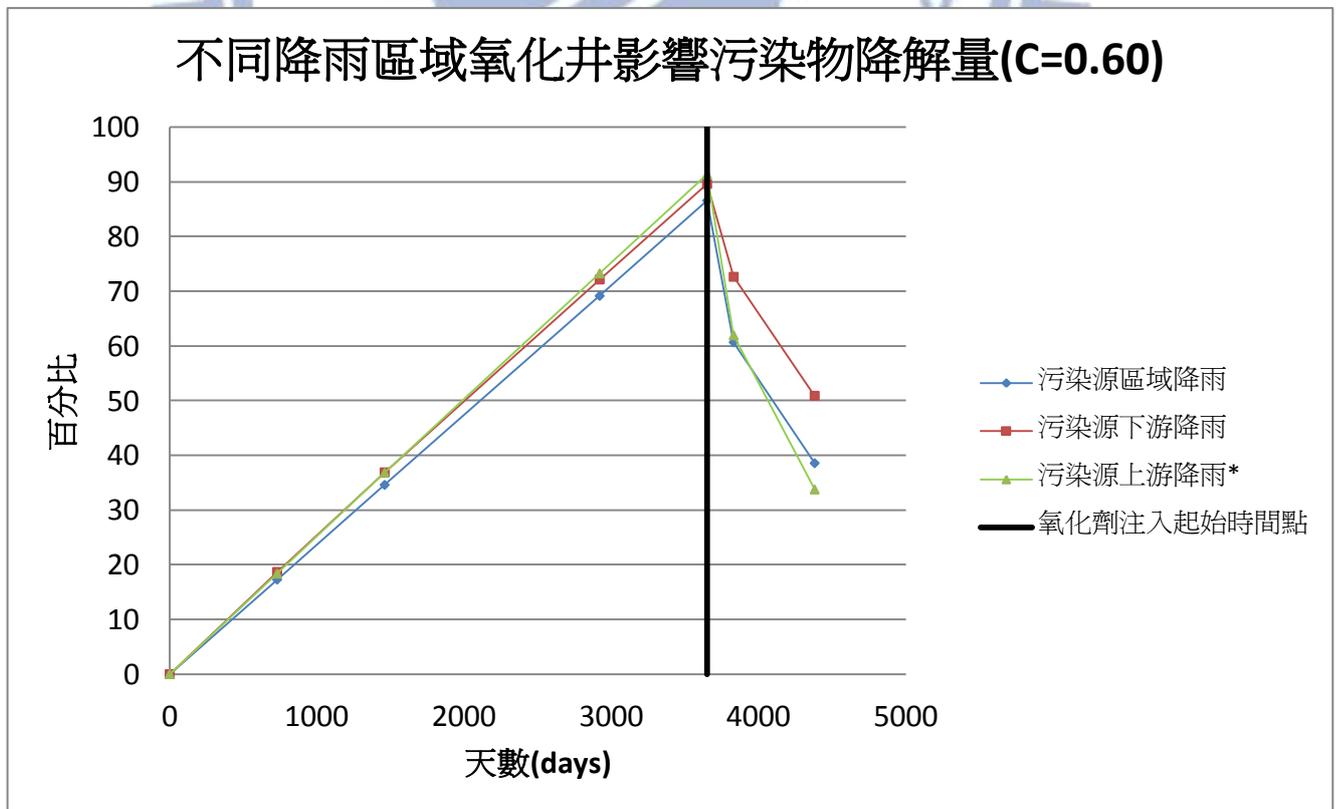


圖 4-133 不同入滲區域場址氧化井影響 BTEX 污染物降解量(C=0.60)

4.4.7 大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井設定對自然衰減之影響(C=0.75)

模擬結果如圖 4-134–圖 4-142。在污染源區域降雨的場址如圖 4-134–圖 4-136 中可看出在釋氧化劑注入後的 180 天(第 3830 天)可將 BTEX 污染團濃度自 60 mg/L 衰減為 35 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 140,905,632mg，約為 68.09%，由於入滲量較少，BTEX 污染物的殘餘總量也較多。和 C=0.60 污染源區域降雨場址相同，在此場址中的 BTEX 污染團由於同時受到釋氧化劑和降雨入滲的影響，位於地下飽和含水層頂部的 BTEX 污染團降解快速，使得整個污染團有往飽和層底部移動的趨勢，但往下移動的速度沒有 C=0.60 的場址快。在滲漏停止的 2 年後(第 4380 天)BTEX 濃度 0.5 mg/L 污染範圍約可到達地下飽和層頂部往下 17 m，最高濃度約為 16 mg/L，總量約為 88,139,840 mg。

在污染源下游降雨的場址如圖 4-137–圖 4-139 中可看出在釋氧化劑注入後的 180 天(第 3830 天)可將 BTEX 污染團濃度自 60 mg/L 衰減為 35 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 137,069,888 mg，約為 66.23%。在此場址中由於入滲的效果相對於 C=0.60 的污染場址較不明顯，故位於下游的釋氧化劑注入井對於 BTEX 污染團的衰減有較大的影響，氧化劑對於 BTEX 污染物的降解量和另兩個場址差異不大，約可降解 25% 的 BTEX 污染物。在剖面圖 4-138 與圖 4-139 可看出 BTEX 污染團往下游移動受到的限制較不明顯，在滲漏停止的 2 年後(第 4380 天)BTEX 濃度 0.5 mg/L 污染範圍約可到達地下飽和層頂部往下 17 m，最高濃度約為 14 mg/L，總量約為 88,573,272 mg。

在污染源上游降雨的場址如圖 4-140–圖 4-142 中可看出在釋氧化劑注入後的 180 天(第 3830 天)可將 BTEX 污染團濃度自 60 mg/L 衰減為 35 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 136,243,104 mg，約為 65.83%。由於降雨時間設定為在 BTEX 滲漏前的 2 年，故 BTEX 污染團沒有直接受到降雨入滲的影響，其分布成橢圓形，釋氧化劑對於 BTEX 污染物的降解量約為 25%，BTEX 濃度 0.5 mg/L 污染範圍滲漏停止 2 年後(第 4380 天)可達地下飽和層頂部往下 15 m。

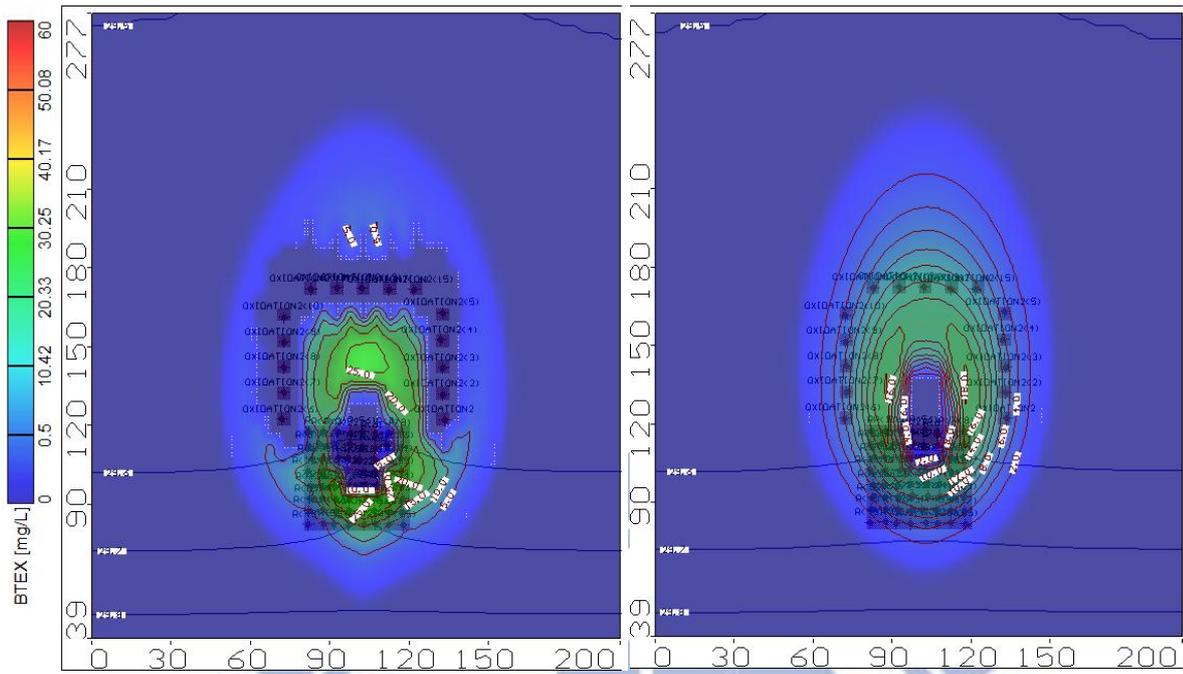


圖 4-134 污染源區域降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)

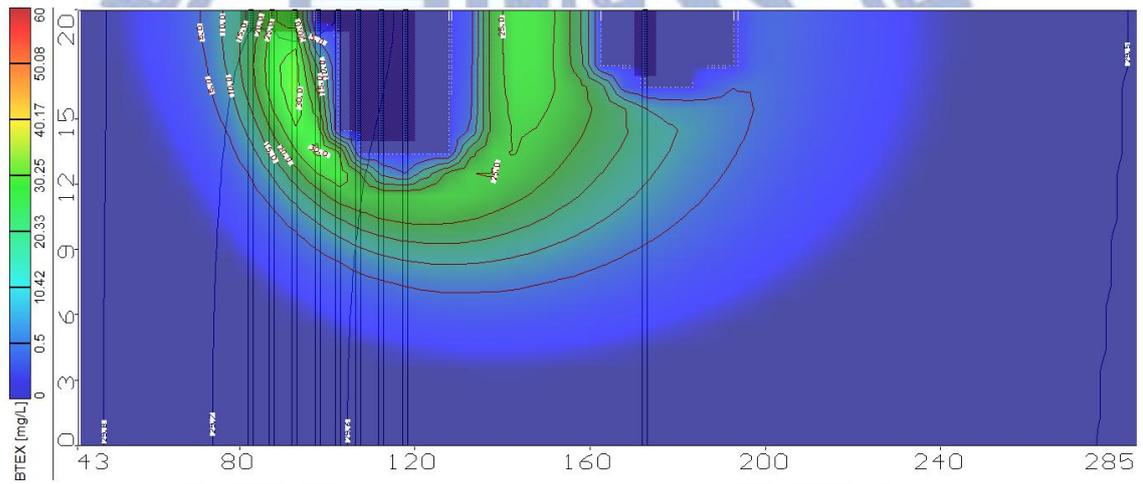


圖 4-135 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)

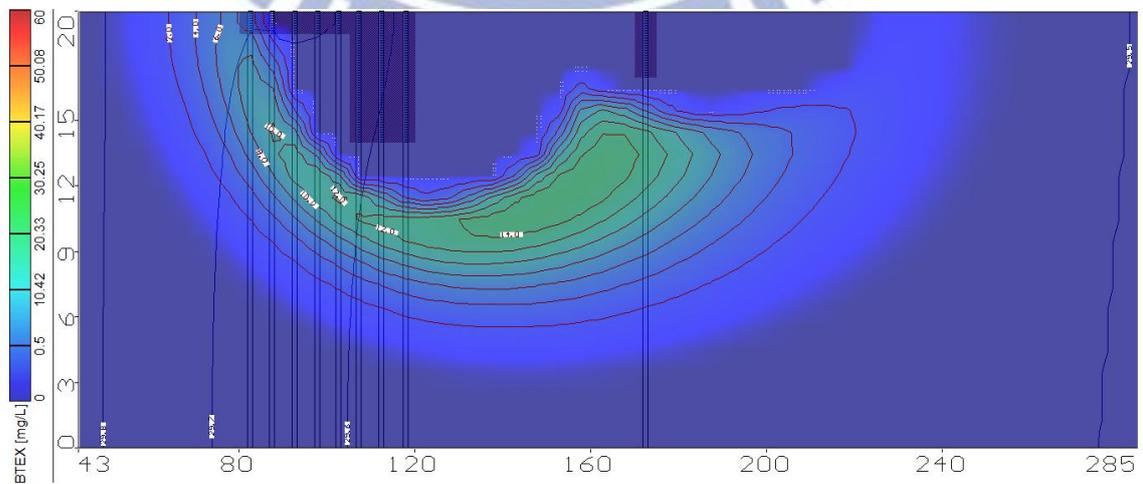


圖 4-136 污染源區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)

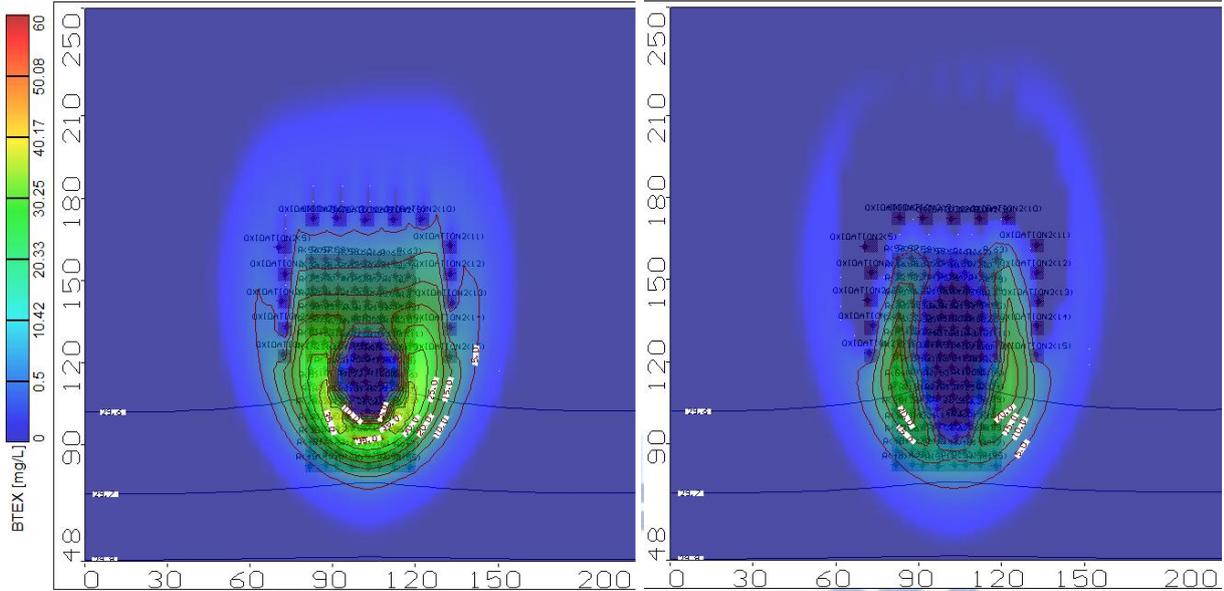


圖 4-137 污染源下游降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)

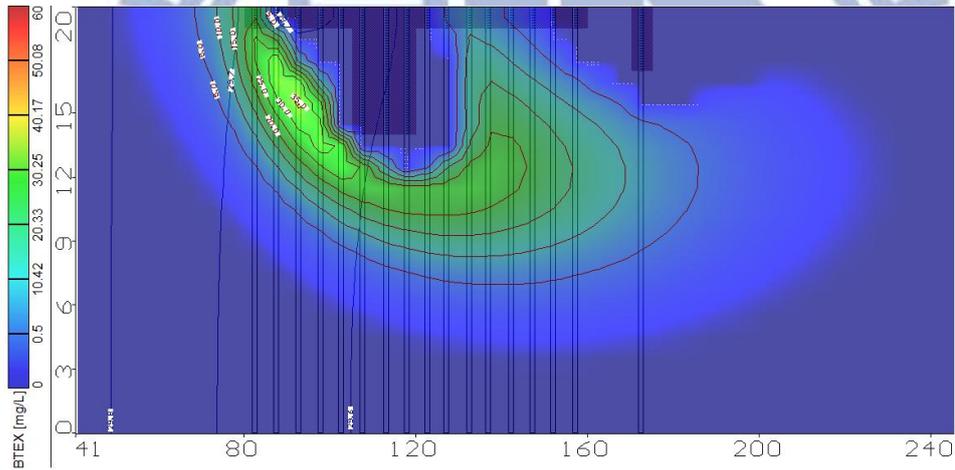


圖 4-138 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)

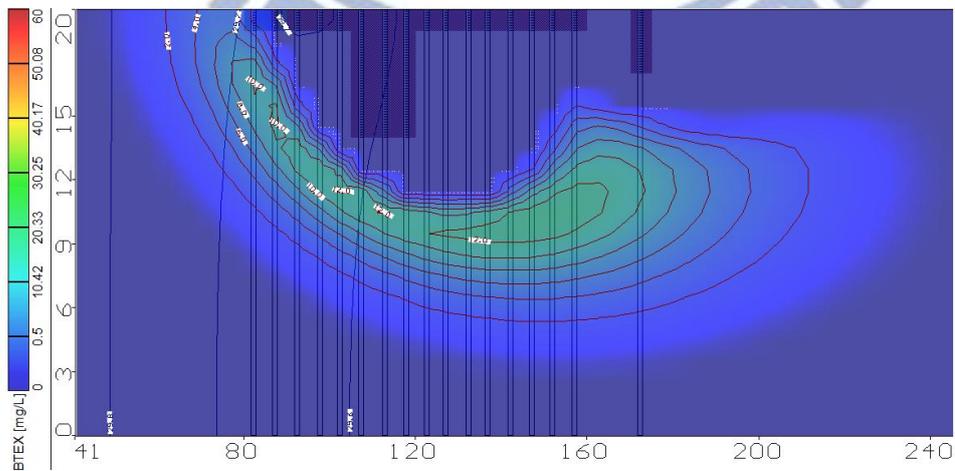


圖 4-139 污染源下游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)

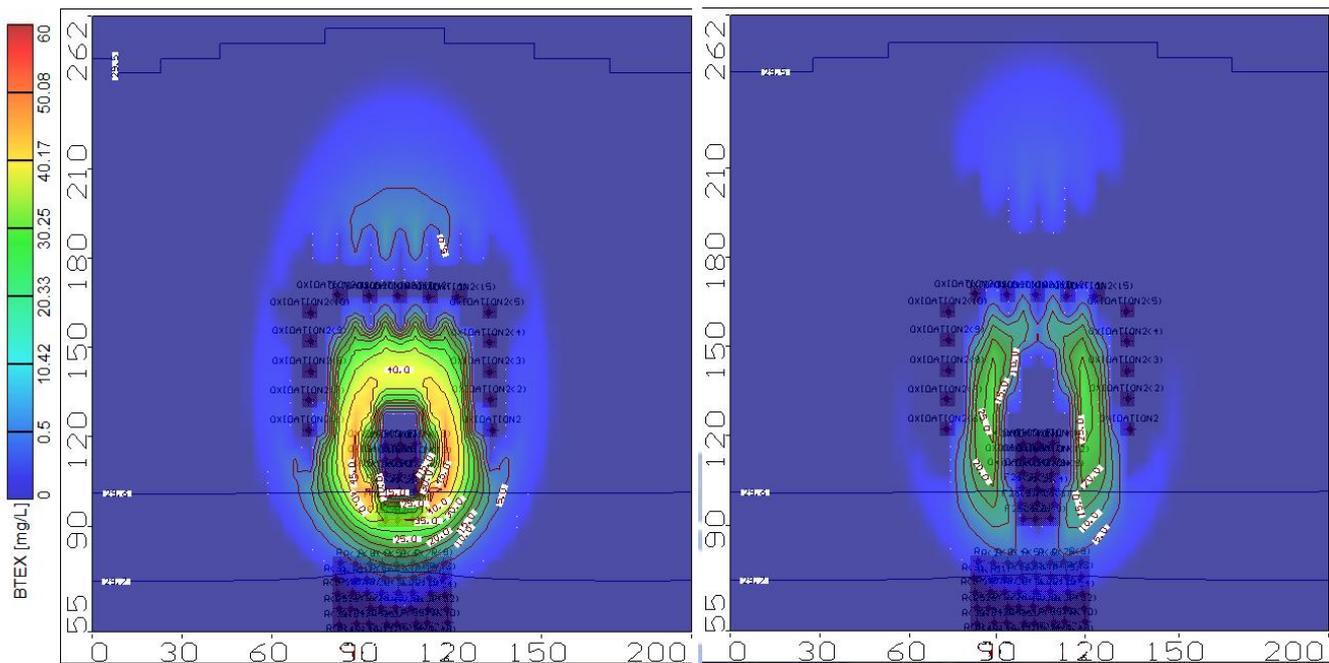


圖 4-140 污染源上游降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)

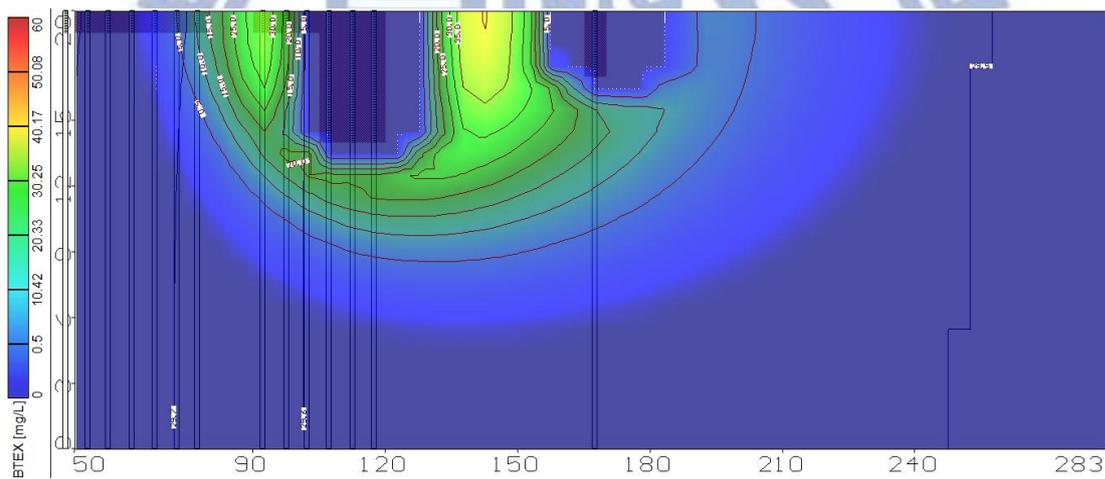


圖 4-141 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)

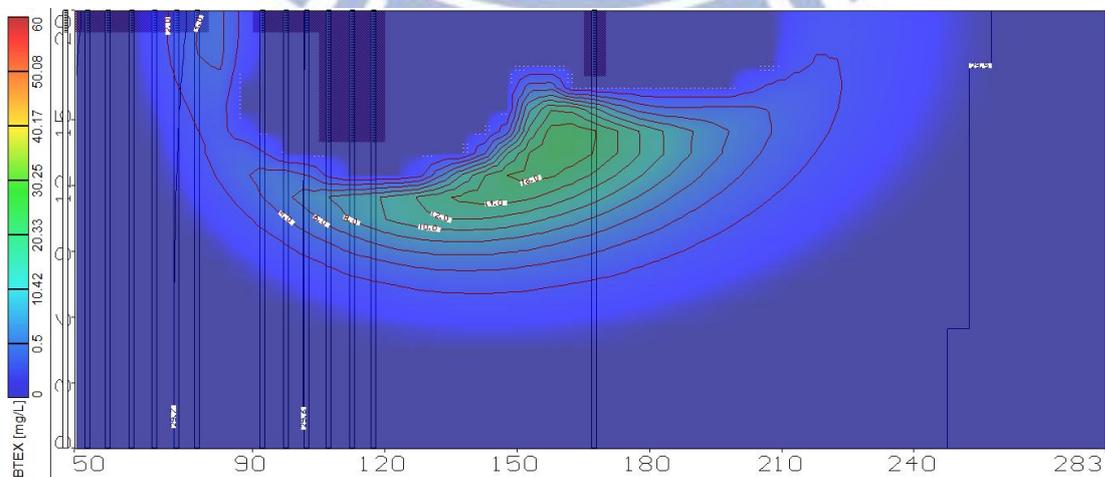


圖 4-142 污染源上游降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)

表 4-19 氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.75)

氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.75)						
時間 (days)	污染源區域降雨		污染源下游降雨		污染源上游降雨*	
	總量(nmg)	殘餘百分比 (%)	總量(nmg)	殘餘百分比 (%)	總量(nmg)	殘餘百分比 (%)
0	0	0	0	0	0	0
730	38,482,612	18.6	39,198,524	18.9	39,118,352	18.9
1460	77,220,944	37.3	77,985,384	37.7	78,329,296	37.9
2920	154,539,232	74.7	154,684,176	74.7	156,296,528	75.5
3650	193,118,791	93.3	192,930,686	93.2	195,128,029	94.3
3830	140,915,632	68.1	137,069,888	66.2	136,243,104	65.8
4380	88,139,840	42.6	88,573,272	42.8	78,206,040	37.8

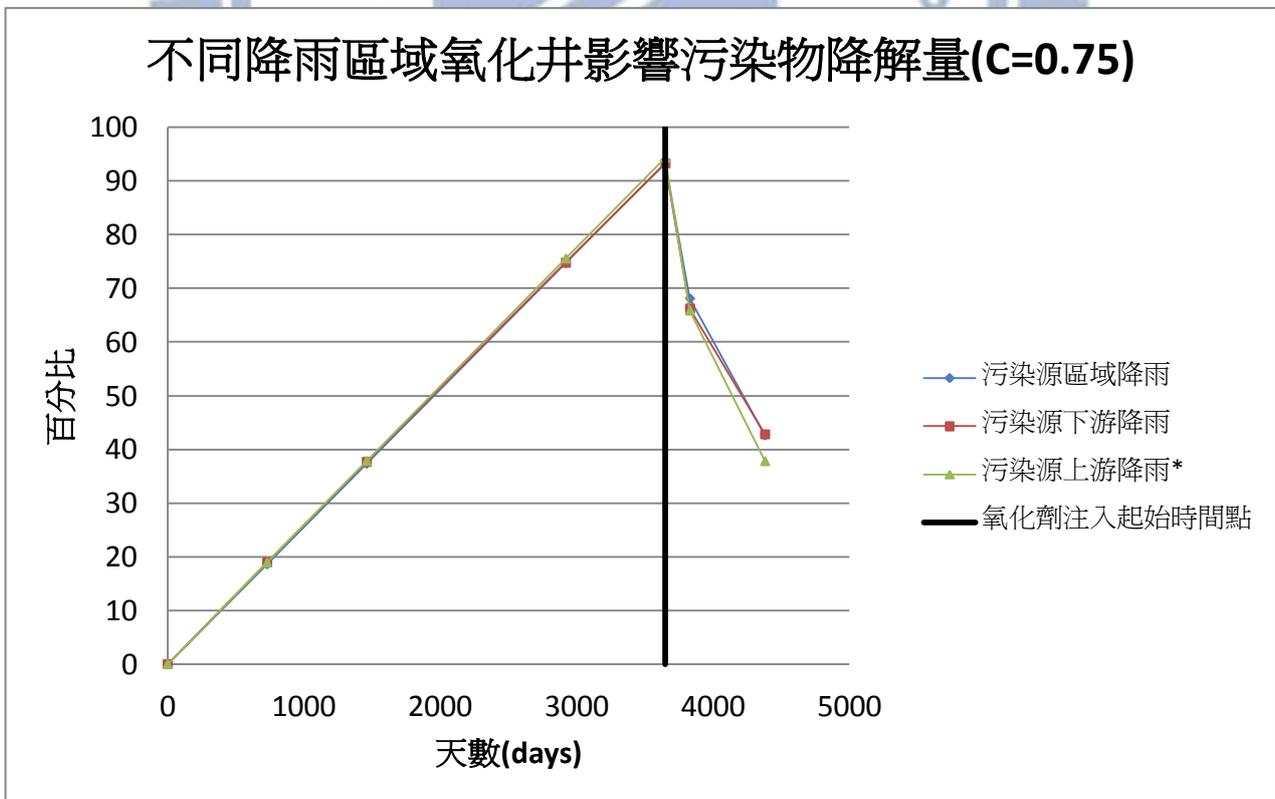


圖 4-143 不同入滲區域氧化井影響 BTEX 污染物降解量(C=0.75)

4.4.8 大型油庫滲漏 BTEX 釋氧化劑注入井設定對自然衰減之影響(C=0.95)

模擬結果如圖 4-144-圖 4-146。由於在逕流係數 $C=0.95$ 的場址中無降雨入滲的影響，入滲雨量為零，故在不同入滲區域的比較上結果皆相同。場址如圖 4-145-圖 4-146 中可看出在釋氧化劑注入後的 180 天(第 3830 天)可將 BTEX 污染團濃度自 60 mg/L 衰減為 50 mg/L，衰減後的 BTEX 污染團殘餘總量為 151,919,824 mg，如表 4-20，約為 73.41%，由於沒有入滲雨量的影響，BTEX 污染物的殘餘總量也較多，自然衰減的對象為地下水中的初始含氧量和釋氧化劑注入的釋氧化劑活性氧氣量，在圖 4-147 中 BTEX 污染物百分比曲線呈一線性，地下水初始含氧量約可降解 5% 的 BTEX 污染物，而釋氧化劑約可降解 20% 的 BTEX 污染物。在此場址中的 BTEX 污染團成橢圓形分布，濃度 0.5 mg/L 影響範圍可到達地下飽和層頂部往下約 15 m。在滲漏停止的 2 年後(第 4380 天)BTEX 污染團濃度約為 30 mg/L，總量約為 104,800,824 mg，BTEX 污染團殘餘量約為 50.64%。

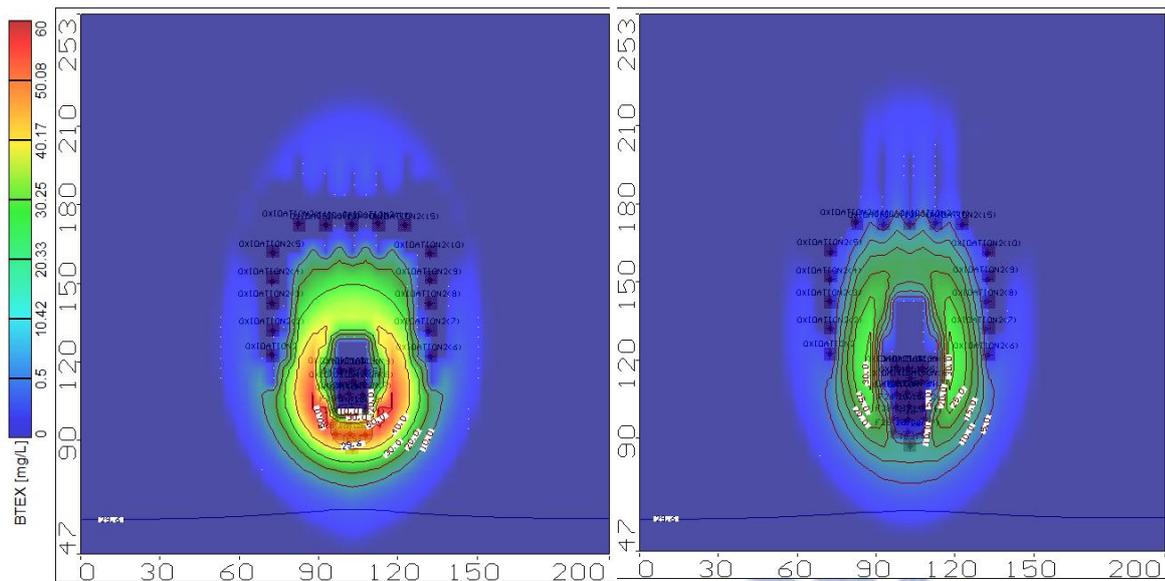


圖 4-144 不同區域降雨氧化井對 BTEX 污染團之影響(第 3830 天和第 4380 天)

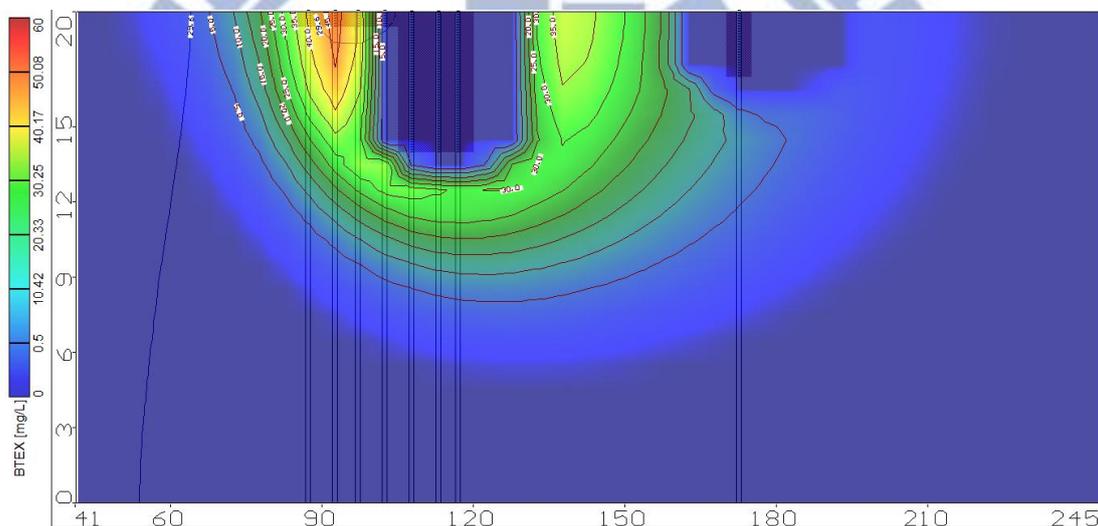


圖 4-145 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 3830 天)

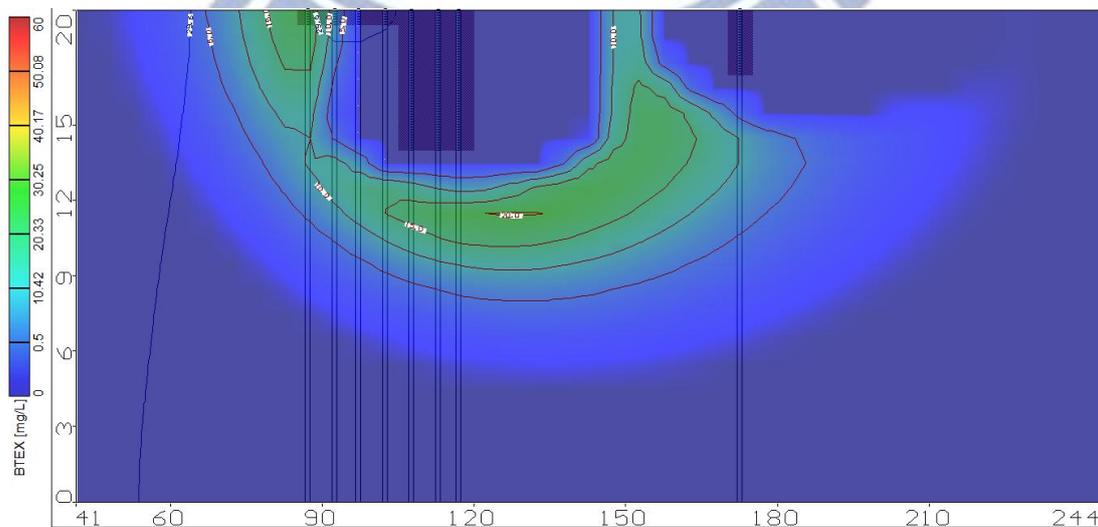


圖 4-146 不同區域降雨氧化井注入對 BTEX 污染團之影響剖面圖(第 4380 天)

表 4-20 氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.95)

氧化井影響不同入滲區域污染物降解量(C=0.95)						
時間 (days)	污染源區域降雨		污染源下游降雨		污染源上游降雨*	
	總量(nmg)	殘餘百分比 (%)	總量(nmg)	殘餘百分比 (%)	總量(nmg)	殘餘百分比 (%)
0	0	0	0	0	0	0
730	39,934,428	19.3	39,934,428	19.3	39,934,428	19.3
1460	80,102,736	38.7	80,102,736	38.7	80,102,736	38.7
2920	159,758,464	77.2	159,758,464	77.2	159,758,464	77.2
3650	200,360,654	96.8	200,360,654	96.8	200,360,654	96.8
3830	151,919,824	73.4	151,919,824	73.4	151,919,824	73.4
4380	104,800,824	50.6	104,800,824	50.6	104,800,824	50.6

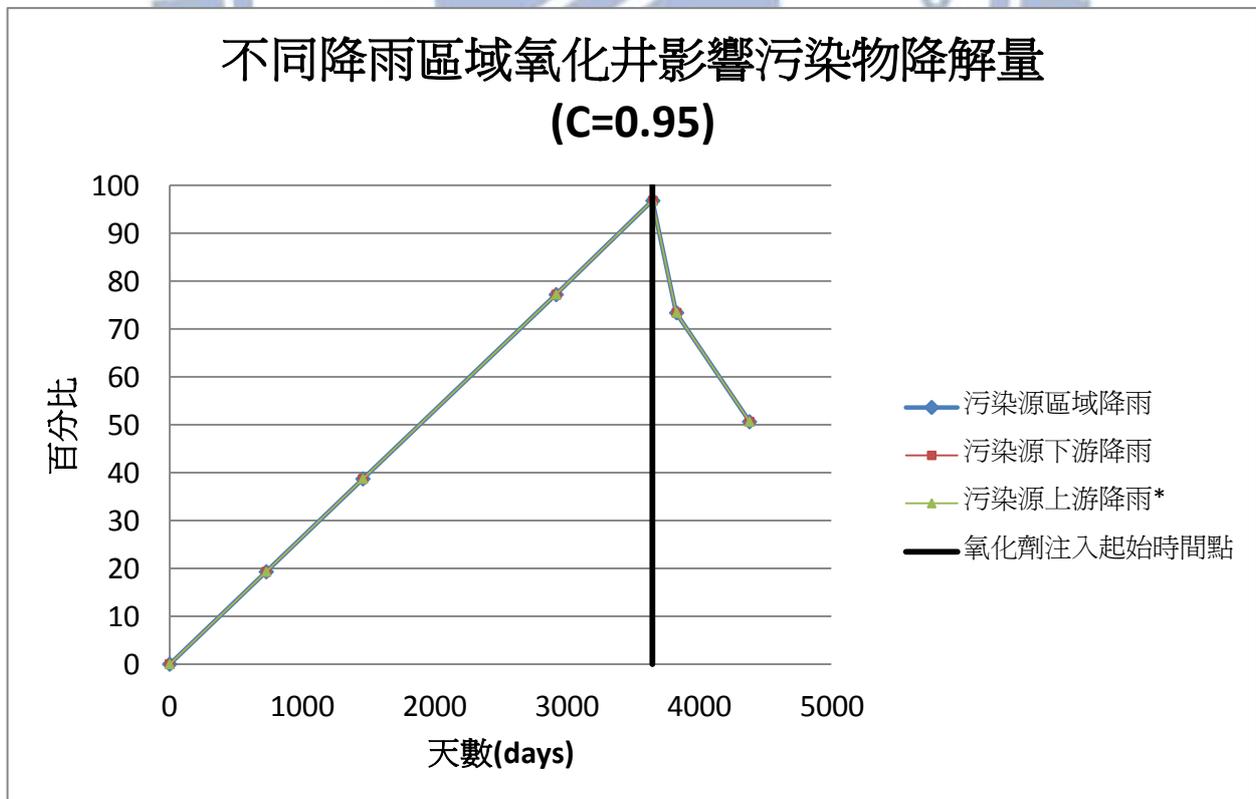


圖 4-147 不同入滲區域氧化井影響 BTEX 污染物降解量(C=0.95)

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 本研究對於加油站與大型油庫 BTEX 污染物滲漏做系統性的分析，模擬假設場址為砂質，評估 BTEX 污染團在地下飽和含水層中的傳輸與自然降解反應。在模擬 BTEX 污染團有無自然衰減反應的比較中，都市區加油站 BTEX 滲漏污染場址地下飽和層的 BTEX 自然衰減好氧反應在污染物滲漏 2 年內可降解約 20 %-40 % 污染物；大型油庫 BTEX 滲漏污染場址地下飽和層的 BTEX 自然衰減好氧反應在污染物滲漏 10 年內可降解約 3 %-14 % 污染物。
2. 在模擬不同逕流係數造成不同降雨入滲量的場址中，研究假設地表降雨可全部入滲至地下飽和含水層，並發現入滲影響了 BTEX 污染團的污染深度。在加油站的部分，可減少 5 %-20 % 的 BTEX 污染物，BTEX 污染團濃度 0.5 mg/L 的範圍在滲漏 2 年間最深可到達地下含水層頂部往下 6 m；在大型油庫的部分，可減少 3 %-9 % 的 BTEX 污染物，BTEX 污染團濃度 0.5 mg/L 的範圍在滲漏 2 年間最深可到達地下含水層頂部往下 15 m。
3. 在模擬不同入滲分布對 BTEX 污染團的場址中，以在污染源區域入滲所產生的 BTEX 自然衰減效應最明顯，於含水層頂部之 BTEX 污染物降解快速，在加油站部份可多降解約 7 %-10 % BTEX 污染物，在大型油庫部份可多降解約 0.1 %-3 % 污染物，且入滲影響了 BTEX 污染團的污染深度造成污染團往地下含水層底部移動；在污染源下游入滲場址容易因為下游的 BTEX 好氧衰減反應，與入滲雨水對於 BTEX 污染團的稀釋效應形成阻隔牆，減低 BTEX 污染團往下游移動的速度，限制污染團的影響範圍，但在飽和層頂部往下一定深度約 3-8 m 以後阻擋效果就會減弱；在污染源上游降雨場址主要增加地下飽和層含氧量，BTEX 污染團分佈較不受影響。
4. 在氧化井設定對自然衰減的模擬中，設定氧化井於污染團中心和污染團邊緣，在加油站滲漏場址設定 1 個污染團中心釋氧化劑注入井、5 個污染團邊緣釋氧

化劑注入井，釋氧化劑注入 90 天，可降解約 50 %-90 % BTEX 污染物，BTEX 濃度下降至 0.1-0.5 mg/L；在大型油庫滲漏場址設定 9 個污染團中心釋氧化劑注入井、15 個污染團邊緣釋氧化劑注入井，釋氧化劑注入 180 天，可降解約 20 %-30 % BTEX 污染物，BTEX 濃度下降至 35-50 mg/L。模擬中以污染源下游降雨場址的降解整治情形較佳，由於 BTEX 污染團往下游的移動受阻，釋氧化劑可降解大部分污染物；在污染源區域降雨的部份釋氧化劑可整治大部分淺層污染物，殘餘的污染物位於地下飽和層頂部往下 8-11 m。

5.2 建議

1. 本研究指出在石油碳氫化合物 BTEX 滲漏污染場址中，污染物的自然衰減反應對於污染團的分佈影響與總量上的差異，尤其在污染範圍較小、影響深度較淺與污染總量較少的場址中必須考慮 BTEX 污染物的自然衰減反應，才能夠更加精準推測出場址污染傳輸模擬所需之精度和評估結果合理性。
2. 在加油 BTEX 滲漏場址中屬於較小範圍、污染總量較少的場址，一般污染的時間也較短，約為 1-2 年的時間，BTEX 污染團容易受到現地自然衰減中好氧反應的影響，其影響值約為 20 %，故在評估模擬與整治時建議需考慮污染物的自然衰減反應，才能夠更精確的反應污染物在現地的情形，並減少不必要的花費與支出。
3. 在大型油庫 BTEX 滲漏場址中是屬於較大範圍、污染總量較多的場址，一般污染的時間較長，大約為 10 年左右，BTEX 滲漏總量多，容易超過現地環境所能負載的自然衰減量，影響值約為 5 %，故難以僅依靠現地污染物的自然衰減來達到降低污染物濃度至政府規範的容許值。且自然衰減所需時間太長，容易發生不必要的風險，故建議若污染場址的污染物滲漏時間長、影響範圍過大則避免僅以自然衰減整治法整治，需配合其他工程整治技術。
4. 本研究假設地表降雨入滲可完全入滲至地下飽和含水層中，模擬結果發現入

滲水對於地下飽和層 BTEX 污染團具有一定影響力，建議若污染場址之地下飽和含水層較淺、非飽和層深度較小，可考慮現地降雨對於 BTEX 污染物的影響，並推估污染團分佈與影響範圍的合理性。

5. 模擬結果來看，以釋氧化劑注入井工程整治技術配合污染物的自然衰減是較好的工程整治整合技術，不過在釋氧化劑注入井的設置上，建議必須考慮現地的污染物影響範圍與濃度的分佈。透過設置在高濃度區域的氧化井降低污染物濃度，以及設置在污染物邊緣的氧化井線至污染團移動，可有效控制污染物的污染場址，並配合現地的自然衰減反應，達到降低污染的目標。



參考文獻

- 方祥權，2011，過硫酸鹽氧化應用於土壤及地下水污染整治之研究，國立台灣大學，博士論文，130 頁。
- 江崇榮、黃智昭、陳瑞娥、費立沅，2005，濁水溪沖積扇地下水區之補注區釐定，第二屆資源工程研討會論文集，第 92-98 頁。
- 呂冠霖、司洪濤，2003，高濃度 COD 廢水氧化處理技術評析，環保技術 e 報-第 3 期。
- 行政院環境保護署，2007，應用監測式自然衰減整治法之可行性評估準則、設計及成效評估等規範建置計畫，美商傑明工程顧問(股)台灣分公司，計畫編號：EPA-96-GA13-02-A069。
- 郭雅鈴，2006，應用監測式自然衰減法整治受石油碳氫化合物污染之地下水，國立中山大學，碩士論文，100 頁。
- 郭育嘉，2009，以釋氧化劑物質處理受石油碳氫化合物污染地下水，國立中山大學，碩士論文，112 頁。
- 郭怡婷，2009，活化程序對過硫酸鹽氧化苯之效率探討，國立中興大學，在職專班碩士論文，74 頁。
- 梁振儒，2007，淺談土壤及地下水污染現地過硫酸鹽化學氧化整治法，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊 第二十三期，第 13-20 頁。
- 張明琴，2009，利用氧化劑處理含 phenanthrene 及 pyrene 污染土壤之研究，弘光學報 56 期，第 146-156 頁。
- 陳呈芳，2007，土壤及地下水污染現地化學氧化整治技術及案例介紹，中興工程顧問有限公司。
- 陳堰均，2009，過硫酸鹽處理氣相集水溶相單環芳香**烴**污染物，國立中興大學，碩士論文。
- 陳培旻，2010，加油站土壤氣體及地下水監測模擬，國立交通大學，碩士論文。
- 葉桂君、洪旭文、吳哲宏、潘時正、劉志忠，2010，複合鐵催化 Fenton-like 反應整治受污染地下水技術研發，中興工程，第 109 期，第 140-144 頁。
- 經濟部水利署，2010，水文分析圖表範例及作業參考手冊，第 43-45 頁。
- 經濟部工業局，2007，石油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，2010，土壤及地下水污染調查技術手冊。
- 劉韋恩，2010，導水度異質性對於含氯有機溶劑污染場址建康風險評估之影響，國立交通大學，碩士論文。
- 劉興和，2005，地下水中 MTBE 與 BTEX 電解去除之研究，朝陽科技大學，碩士論文。
- 蘇一哲，2006，現地化學氧化法整治受汽油污染之地下水案例經驗評析，國立台北科技大學，碩士論文，109 頁。

- Atteia, O., and Guillot, C., 2007, Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume length under natural attenuation conditions., *Journal of Contaminant Hydrology* 90, pp. 81-104.
- Berger, A. C., Bethke, C. M., and Krumhansl, J. L., 2000, A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district., *Applied Geochemistry* 15, pp. 655-666.
- Breukelen, B. M., 2003, *Natural Attenuation of Landfill Leachate: a Combined Biogeochemical Process Analysis and Microbial Ecology Approach.*, geboren te Amsterdam.
- Brown, K., Tyner, L., Sibbett, B., Daftary, D., and Perina, T., 1997, *Natural Attenuation Evaluation and Modeling of Gasoline Impacted Groundwater.*, Denise Caron, Vandenberg AFB, CA, pp. 813-817.
- Brubaker, G. R., Zenker, M., Knight, S., and Fantone, K., 2005, *An Evaluation of Enhanced Groundwater Extraction for Benzene Removal In Presence of Residual Hydrocarbons.*
- Cebeci, T., 2005, *Computational fluid dynamics for engineers: from panel to navierstokes methods with computer.*, Horizons Publishing Inc. pp.125-128.
- Chiang, C. Y., Salanitro, J. P., Chai, E. Y., Colthart, J. D., and Klein, C. L., 1989, *Aerobic Biodegradation of Benzene, Toluene, and Xylene in a Sandy Aquifer – Data Analysis and Computer Modeling.*, *GROUND WATER*, Vol. 27, No. 6, pp. 823-834.
- Clement, T. P., Sun, Y., Hooker, B. S., and Petersen, J. N., 1998, *Modeling Multispecies Reactive Transport in Ground Water.*, *Ground Water Monitoring and Remediation*, Vol. 18, Issue 2, pp. 79-92.
- Clement, T. P., Johnson, C. D., Sun, Y., Klecka, G. M., and Bartlett, C., 2000, *Natural attenuation of chlorinated ethane compounds: model development and field-scale application at the Dover site.*, *Journal of Contaminant Hydrology* 42, pp. 113-140.
- Clement, T. P., 1997, *A Modular Computer Code for Simulating Reactive Multispecies Transport in 3-Dimensional Groundwater Systems.*, The U.S. Department of Energy Under Contract DE-AC06-76RLO 1830.
- Davis, J. W., Klier, N. J., and Carpenter, C. L., 1994, *Natural Biological Attenuation of Benzene in Ground Water Benzene a Manufacturing Facility.*, *GROUND WATER*, Vol. 32, No.2, pp. 215-226.
- Dobson, R., Schroth, M. H., and Zeyer, J., 2007, *Effect of water-table fluctuation on dissolution and biodegradation of a multi-component, light nonaqueous-phase liquid.*, *Journal of Contaminant Hydrology* 94, pp. 235-248.
- Fakultät, G., and Tübingen, E. K. U., 2002, *Natural Attenuation of Organic*

- Contaminants: Integral Mass Flux Estimation and Reactive Transport Modelling in Heterogeneous Porous Media., Alexander Bockelmann, zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.
- Ford, R. G., Wilkin, R. T., and Plus, R. W., 2007, Monitor Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water Volume 1- Technical Basis for Assessment., U.S.EPA., Agency: EPA/600/R-07/139.
- Gomez, D. E., and Alvarez, P. J., 2009, Modeling the natural attenuation of benzene in groundwater impacted by ethanol-blended fuels: Effect of ethanol content on the lifespan and maximum length of benzene plumes., WATER RESOURCES RESEARCH, Vol. 45, W03409, doi:10.1029/2008WR007159.
- Hausman, S. S., and Rifai, H. S., 2005, Modeling Remediation Time Using Natural Attenuation at a Dry-Cleaner Site., REMEDIATION, Vol. 16, Issue 1, pp. 1-31.
- Hellerich, L. A., 2004, a field, laboratory, and modeling study of natural attenuation processes affecting the fate and transport of hexavalent chromium in a redox variable groundwater environment., University of Connecticut.
- Holder, A. W., Bedient, P. B., and Hughes, J. B., 1999, Modeling the Impact of Oxygen Reaeration on Natural Attenuation., Bioremediation Journal, pp. 137-149.
- Jeong, S. W., Kampbell, D. H., An, Y. J., and Henry, B. M., 2005, Comparison of field-observed and model-predicted plume trends at fuel-contaminated sites: Implications for natural attenuation rates., J. Environ. Monit., pp. 1099-1104.
- Johnson, C. D., Truex, M. J., and Clement, T. P., 2006, Natural and Enhanced Attenuation of Chlorinated Solvents Using RT3D., Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352.
- Johnson, P. C., Kemblowski, M. W., and Colthart, J. D., 1990a, Quantitative analysis of cleanup of hydrocarbon-contaminated soils by in-situ soil venting, Ground Water, Vol. 28, No. 3, pp. 413-429.
- Julian, H. E., Boggs, J. M., Zheng, C., and Feehley, C. E., 2001, Numerical Simulation of a Natural Gradient Tracer Experiment for the Natural Attenuation Study: Flow and Physical Transport., Ground Water, Vol. 39, No. 4, pp. 534-545.
- Kao, C. M., Prosser, J., 2001, Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site., Journal of Hazardous Materials B82, pp. 275-289.
- Kampbell, D. H., Hansen, J. E., Wiedemeier, T. H., and Henry, B. M., 2001, Natural Attenuation of Chlorinated Solvents at Multiple Air Force Base Demonstration Sites., Conference on Environmental Research, pp. 148-151.
- Khan, F. I., and Husain, T., 2001, Risk-based monitored natural attenuation — a case study., Journal of Hazardous Materials B85, pp. 243-272.
- Kim, M. J., and Nriagu, J., 2000, Oxidation of arsenite in groundwater using ozone

- and oxygen., *The Science of the Total Environment* 247, pp. 71-79.
- Ling, M., and Rifai, H. S., 2007, Modeling Natural Attenuation with Source Control at a Chlorinated Solvents Dry Cleaner Site., *Ground Water Monitoring and Remediation* 27, No. 1, pp. 108-121.
- Lu, G., Clement, T. P., Zheng, C., and Wiedemeier, T. H., 1999, Natural Attenuation of BTEX Compounds: Model Development and Field-Scale Application., *GROUND WATER*, Vol. 37, No. 5, pp. 707-717.
- Mayer, K. U., Benner, S. G., Frind, E. O., Thornton, S. F., and Lerner, D. N., 2002, Multicomponent reactive transport modeling of natural attenuation in a phenol-contaminated sandstone aquifer., *Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution*, IAHS Publication no. 275, ISSN 0144-7815.
- McAllister, P. M., and Chiang, C. Y., A Practical Approach to Evaluating Natural Attenuation of Contaminants in Ground Water., *Ground Water Monitoring and Remediation*, Vol. 14, Issue 2, pp. 161-173.
- McLaughlan, R. G., Merrick, N. P., and Davis, G. B., 2006, Natural attenuation: a scoping review., *CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment*, Technical Report no. 3.
- Minnich, M., Lockheed Environmental Systems and Technologies Company 980 Kelly Johnson Drive, 1993, Behavior and Determination of Volatile Organic Compounds in Soil., U.S.EPA., Las Vegas, Nevada 89119. Agency:EPA 600/R-93/140.
- Newell, C. J., Rifai, H. S., Wilson, J. T., Connor, J. A., Aziz, J. A., and Suarez, M. P., 2002, Calculation and Use of First-Order Rate Constants for Monitored Natural Attenuation Studies., U.S.EPA., Agency: EPA/540/S-02/500.
- REGENESIS,2007, PRINCIPLES OF CHEMICAL OXIDATION TECHNOLOGY for the Remediation of Groundwater and Soil, Regenesi Bioremediation Products / 1011 Calle Sombra / San Clemente, CA 92673.
- Rifai, H. S., Newell, C. J., Members, ASCE, James R. Gonzales, and John T. Wilson,2000, Modeling Natural Attenuation of Fuels with BIOPLUME III., *Journal of Environmental Engineering*, pp. 428-438.
- Rifai, H. S., and Rittaler, T., 2005, Modeling natural attenuation of benzene with analytical and numerical models., *BIODEGRADATION*, Vol. 16, PP. 291-304.
- Sra, K. S., 2010, Persulfate Persistence and Treatability of Gasoline Compounds, Waterloo, Ontario, Canada.
- Suarez, M. P., and Rifai, H. S., 2004, Modeling Natural Attenuation of Total BTEX and Benzene Plumes with Different Kinetics., *Ground Water Monitoring and Remediation* 24, No. 3, pp. 53-68.

- Thomton, S. F., Lerner, D. N., and Banwart, S. A., 2001, Assessing the natural attenuation of organic contaminants in aquifers using plume-scale electron and carbon balances: model development with analysis of uncertainty and parameter sensitivity., *Journal of Contaminant Hydrology* 53, pp. 199-232.
- The Interstate Technology and Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team, 2005, Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, ITRC.
- TUĞBA UÇANKUS, 2005, Modeling Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons(BTEX) in Heterogeneous Aquifers., the graduate school of natural sciences of middle east technical university.
- Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J., and Wilson, J. T., 1999, Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface., JOHN WILEY and SONS, INC., pp. 88-89.
- Zheng, C., and Wang, P. P., 2002, A Field Demonstration of the Simulation Optimization Approach for Remediation System Design., *GROUND WATER*, Vol. 40, No.3, pp. 258-265.
- Zhu, C., Hu, F. Q., and Burden, D. S., 2001, Multi-component reactive transport modeling of natural attenuation of an acid groundwater plume at a uranium mill tailings site., *Journal of Contaminant Hydrology* 52, pp. 85-108.

參考網址

- Visual MODFLOW,
<http://www.swstechnology.com/groundwater-software/groundwater-modeling/visual-modflow-pro>, last accessed on 12 May 2012.
- 行政院環境保護署土壤及地下水污染整治網, 列管中場址數目,
<http://sgw.epa.gov.tw/public/0401.asp>, last accessed on 12 May 2012.
- 行政院環境保護署土壤及地下水污染整治網, 桃園 RCA 廠污染事件發生與處理歷程, http://sgw.epa.gov.tw/public/0602_RCA.asp, last accessed on 12 May 2012.