

國立交通大學

土木工程學系

碩士論文

現地透水性反應牆配置對含氯有機  
溶劑整治效率的影響

Effect of Configurations of Permeable Reactive Zone on  
Remediation Efficiency of Groundwater Contaminated by  
Chlorinated Solvents

指導教授: 單信瑜 博士

研 究 生: 呂政信

中華民國一零三年八月

# 現地透水性反應牆配置對含氯有機 溶劑整治效率的影響

Effect of Configurations of Permeable Reactive Zone on  
Remediation Efficiency of Groundwater Contaminated by  
Chlorinated Solvents

指導教授：單信瑜 博士

Advisor: Dr. Hsin-yu Shan

研究生：呂政信

Student: Cheng-hsin Lu



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  
August 2014  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China.

中華民國一零三年八月

# 現地透水性反應牆配置對含氯有機溶劑整治效率的影響

研究生：呂政信

指導教授：單信瑜 博士

國立交通大學土木工程學系

## 摘要

本研究利用 MODFLOW 程式模擬地下水流，並配合 RT3D 模擬污染物之傳輸與降解反應。本研究以高雄楠梓加工出口區為例，模擬注入還原性或氧化性物質及不同形狀之現地反應牆配置。高雄楠梓加工出口區現存低濃度且範圍廣之含氯有機溶劑污染，且污染物已往楠梓加工出口區外移動中，土層狀況概分為六層，主要為砂土且導水度偏高，水文條件因後勁溪位於高雄楠梓加工出口區之東面及北面，故加工出口區內東部之地下水流向向東流，其他區域則為向北流，反應牆方面則設定在高雄楠梓加工出口區邊緣分為橫向及縱向配置觀察其差異。

研究結果顯示，現地反應牆配置的不同，對整治污染物有明顯的差異。因為氧化劑或還原劑在土層中需要反應的時間，而反應牆通常會搭配置換土壤，換成導水度較高的土壤方便控制水流使污染物通過，但也會使的污染物經過反應牆時停留的時間不夠長，故若使用還原性物質(例如：零價鐵)時，因其反應速率較低，使其降解不及於反應牆中反應完全，造成降解產生出的氯乙烯有超標的現象，故設計反應牆的形狀便顯得很重要。

經過比較結果，零價鐵透水性反應牆使用細長型配置時，會使汙染物的流經路徑變長，污染物有效的降低濃度，三氯乙烯、二氯乙烯幾乎全部消失，原本會過量的氯乙烯也都控制在管制標準以下，而使用過錳酸鉀透水性反應牆時，因其反應速率非常高，故設計上只要攔截的到污染物就可整治完全，故設計橫向配置之反應牆其整治成效較佳。

關鍵字：含氯有機溶劑，現地反應牆，DNAPL，模擬，地下水污染整治。

Effect of Configurations of Permeable Reactive Zone on Remediation Efficiency  
of Groundwater Contaminated by Chlorinated Solvents

By

Student : Cheng-hsin Lu

Advisor : Dr.Hsin-yu Shan

Department of Civil Engineering  
National Chiao Tung University

Abstract

This research studied the migration and degradation of chlorinated solvent plume in aquifer by simulation with MODFLOW and RT3D. The DNAPL site Nantze Export Zone in Taiwan Kaohsiung was chosen as the site for the case study. Remediation by injecting reducing or oxidizing agents into permeable reactive zone of variable shape and size was simulated. Groundwater in the aquifer beneath the Kaohsiung Nantze Export Zone is contaminated with chlorinated solvents and the plume was moving across the boundary towards Houjin Creek in the north. The hypothesized permeable reactive zone is located near the northern boundary of Nantze Export Zone and various configurations were simulated to study the effect on remediation efficiency.

The results show that the variation of permeable reactive zone configuration lead to difference in the reaction time and, in turn, the remediation efficiency. Highly permeable reaction zone can effectively guide the groundwater flow through it but the tradeoff is the short reaction time which is not long enough for significant reductive degradation of pollutants. As a result, the concentration of vinyl chloride which had been produced by reductive degradation would exceed regulation limit. On the other hand, chemical oxidation in permeable reactive zone may destruct chlorinated solvents in the permeable reaction zone more effectively as demonstrated by the simulation.

The results of the research show that, the Zero-Valent Iron of permeable reactive zone using elongated configuration makes the flow path longer, and reduces the concentration of pollutants. The TCE and DCE are almost disappeared. The Potassium Permanganate of permeable reactive zone using lateral configuration can intercept pollutants more effectively.

Keywords: Chlorinated Solvents, Permeable Reactive Zone, DNAPL, Simulation, Ground Pollution Remediation



# 誌謝

研究所生涯中，受到許多人的幫助，要感謝許多曾經幫助我的人。首先非常感謝指導教授單信瑜 博士，這兩年來的指導與照護，兩年下來不論是學業上甚至人生處事方面均使學生獲益良多，論文能夠如期完成，真是感謝老師細心的指導與協助。此外，感謝口試委員張良正老師、劉志忠博士、王智澤博士提供論文中寶貴的建議與指正，使論文更趨完善，尤其感謝王智澤博士提供現地場址資料以利模擬能與現地資訊結合。

在交通大學生活了兩年，感謝這段期間內各方面幫助過我的人，感謝實驗室的學長志清，帶領我們學習實驗室的一切事物，到了碩二期間自己當了學長才知道以前學長在時總有學長撐著，還有實驗室一起相處了兩年的夥伴書銘、麒洧，需要幫忙時總是還有你們在，以及同學震紘、柏翰、孝存、翊文等等無私提供課業上的指導與幫助，還有學長建智這兩年來生活上的相互幫助與砥礪，此外，特別感謝學弟們禹豪和彥博，使碩二生涯中每一天的生活充滿歡笑，且在實驗室的其他事務方面有學弟們幫忙處理，使所有研究工作能夠如期完成。

最後我要感謝我的家人，在這兩年求學期間能夠給予支持並使我無後顧之憂，得以朝自己的目標前進。感謝的心無法文字一一表達，僅有希望日後步入社會在工作上好好表現，成為一個對世界有貢獻的人，不負大家的期待。

呂政信

于交通大學土木工程研究所

中華民國 103 年 8 月

# 目錄

摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	X
<b>第一章 緒論.....</b>	<b>1</b>
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究目的.....	1
1.3 論文架構.....	2
<b>第二章 文獻回顧.....</b>	<b>4</b>
2.1 含氯有機溶劑.....	4
2.1.1 含氯有機溶劑介紹.....	4
2.1.2 含氯有機溶劑移動特性.....	7
2.2 地下水溶解相傳輸.....	10
2.2.1 水動力延散.....	11
2.2.2 土壤吸附作用.....	12
2.2.3 生物降解作用.....	14
2.3 含氯有機溶劑之地下水污染整治.....	17
2.3.1 現地化學氧化法.....	18
2.3.2 現地化學還原法.....	25
2.3.3 零價鐵還原法.....	26
2.3.4 透水性反應牆.....	29
2.4 現地場址之數值模擬相關案例.....	36
<b>第三章 研究方法.....</b>	<b>39</b>
3.1 模式簡介.....	40
3.1.1 地下水流數值模式.....	40
3.1.2 污染傳輸模式.....	40

3.2 模型設定 .....	42
3.2.1 現地場址設定 .....	42
3.2.2 污染源設定 .....	42
3.2.3 現地透水性反應牆設定 .....	43
3.3 參數設定 .....	43
3.3.1 程式設定 .....	43
3.3.2 含水層格網建立 .....	44
3.3.3 地下水流模式邊界條件 .....	45
3.3.4 污染起始條件 .....	47
3.3.5 水文地質參數 .....	50
3.3.6 吸附模式 .....	50
3.3.7 降解模式 .....	52
3.3.8 現地透水性反應牆參數設定 .....	53
<b>第四章 模擬結果與分析.....</b>	<b>56</b>
4.1 高雄楠梓加工出口區現況 .....	57
4.2 高雄楠梓加工出口區零價鐵透水性反應牆整治 .....	62
4.2.1 橫向透水性反應牆配置 .....	62
4.2.2 縱向透水性反應牆配置 .....	67
4.2.3 橫向加長透水性反應牆配置 .....	72
4.2.4 縱向加長透水性反應牆配置 .....	77
4.3 高雄楠梓加工出口區過錳酸鉀透水性反應牆整治 .....	82
4.3.1 橫向透水性反應牆配置 .....	82
4.3.2 縱向透水性反應牆配置 .....	87
4.3.3 橫向加長透水性反應牆配置 .....	92
4.3.4 縱向加長透水性反應牆配置 .....	97
4.4 高雄楠梓加工出口區導水壁透水性反應牆整治 .....	102
4.4.1 零價鐵縱向加長導水壁透水性反應牆配置 .....	102
4.4.2 過錳酸鉀橫向導水壁透水性反應牆配置 .....	107
4.4 綜合討論 .....	112
4.4.1 零價鐵透水性反應牆配置 .....	113
4.4.2 過錳酸鉀透水性反應牆配置 .....	114
4.4.3 導水壁體有無之比較 .....	115
<b>第五章 結論與建議.....</b>	<b>117</b>
5.1 結論 .....	117
5.2 建議 .....	118

# 圖目錄

圖 1-1 研究流程圖.....	3
圖 2-1 DNAPL 四相傳輸示意圖.....	8
圖 2-2 DNAPL 持久性污染源示意圖.....	9
圖 2-3 地下水監測井取樣與 DNAPL 溶解相傳輸之關係.....	10
圖 2-4 氯烯類有機物反應生成途徑.....	14
圖 2-5 污染團好氧性與厭氧性生物降解作用區域.....	15
圖 2-6 ISRM 反應機制.....	25
圖 2-7 零價鐵-含氯有機物還原脫氯之反應途徑.....	27
圖 2-8 整治井示意圖.....	31
圖 2-9 整治渠示意圖.....	32
圖 2-10 透水性反應牆設計步驟.....	32
圖 3-1 氯烯類好氧與厭氧環境下降解反應.....	41
圖 3-2 高雄楠梓加工出口區場址地層設定圖.....	44
圖 3-3 高雄楠梓加工出口區場址.....	45
圖 3-4 高雄楠梓加工出口區監測井地下水流向.....	46
圖 3-5 高雄楠梓加工出口區監測井地下水等水位線.....	46
圖 3-6 高雄楠梓加工出口區場址模式設定流場.....	47
圖 3-7 高雄楠梓加工出口區場址現地監測污染團濃度.....	48
圖 3-8 高雄楠梓加工出口區場址現地監測污染團濃度(點源).....	49
圖 3-9 高雄楠梓加工出口區場址起始污染團設定.....	49
圖 3-10 現地透水性反應牆形狀配置設定.....	49
圖 4-1 高雄楠梓加工出口區 TCE 濃度分佈現況俯視圖.....	58



圖 4-2 高雄楠梓加工出口區 TCE 濃度分佈現況側視圖.....	58
圖 4-3 高雄楠梓加工出口區 DCE 濃度分佈現況俯視圖.....	59
圖 4-4 高雄楠梓加工出口區 DCE 濃度分佈現況側視圖.....	59
圖 4-5 高雄楠梓加工出口區 VC 濃度分佈現況俯視圖.....	60
圖 4-6 高雄楠梓加工出口區 TCE 濃度分佈現況俯視圖.....	60
圖 4-7 零價鐵橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	63
圖 4-8 零價鐵橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	63
圖 4-9 零價鐵橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	64
圖 4-10 零價鐵橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	64
圖 4-11 零價鐵橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	65
圖 4-12 零價鐵橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	65
圖 4-13 零價鐵縱向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	68
圖 4-14 零價鐵縱向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	68
圖 4-15 零價鐵縱向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	69
圖 4-16 零價鐵縱向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	69
圖 4-17 零價鐵縱向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	70
圖 4-18 零價鐵縱向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	70
圖 4-19 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	73
圖 4-20 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	73
圖 4-21 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	74
圖 4-22 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	74
圖 4-23 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	75
圖 4-24 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	75
圖 4-25 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	78



圖 4-26 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	78
圖 4-27 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	79
圖 4-28 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	79
圖 4-29 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	80
圖 4-30 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	80
圖 4-31 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	83
圖 4-32 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	83
圖 4-33 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	84
圖 4-34 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	84
圖 4-35 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	85
圖 4-36 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	85
圖 4-37 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	88
圖 4-38 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	88
圖 4-39 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	89
圖 4-40 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	89
圖 4-41 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	90
圖 4-42 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	90
圖 4-43 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	93
圖 4-44 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	93
圖 4-45 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	94
圖 4-46 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	94
圖 4-47 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	95
圖 4-48 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	95
圖 4-49 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	98

圖 4-50 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	98
圖 4-51 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	99
圖 4-52 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	99
圖 4-53 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	100
圖 4-54 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	100
圖 4-55 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	103
圖 4-56 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	103
圖 4-57 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	104
圖 4-58 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	104
圖 4-59 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	105
圖 4-60 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	105
圖 4-61 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖.....	108
圖 4-62 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖.....	108
圖 4-63 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖.....	109
圖 4-64 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖.....	109
圖 4-65 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖.....	110
圖 4-66 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖.....	110

# 表目錄

表 2-1 氯烯類有機溶劑介紹及本國管制標準.....	5
表 2-2 $K_{ow}$ 文獻數據和 $K_{oc}$ 值計算.....	13
表 2-3 氯烯類一階降解反應速率和半衰期.....	17
表 2-4 三種過硫酸鹽的溶解度比較.....	20
表 2-5 常用於現地處理氧化劑的氧化電位.....	21
表 2-6 常用於現地處理氧化劑的氧化還原反應.....	22
表 2-7 化學氧化法之優缺點.....	23
表 2-8 各氧化劑處理不同污染物之適用性.....	24
表 2-9 零價鐵還原法優缺點.....	28
表 2-10 透水性反應牆可處理之污染物種類及反應物材料.....	30
表 2-11 透水性反應牆優缺點比較.....	35
表 3-1 高雄楠梓加工出口區含水層分配係數參數設定.....	51
表 3-2 高雄楠梓加工出口區阻水層分配係數參數設定.....	52
表 3-3 零價鐵反應牆參數設定.....	53
表 3-4 過錳酸鉀反應牆參數設定.....	54
表 4-1 高雄楠梓加工出口區現況區外最高濃度及全區濃度總量.....	61
表 4-2 零價鐵橫向透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量.....	66
表 4-3 零價鐵縱向透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量.....	71
表 4-4 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量.....	76
表 4-5 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量.....	81
表 4-6 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量.....	86

表 4-7 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量.....	91
表 4-8 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量.....	96
表 4-9 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量.....	101
表 4-10 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及濃度總量...	106
表 4-11 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治區外最高濃度及濃度總量.....	111
表 4-12 高雄楠梓加工出口區全區整治去除率比較.....	112
表 4-11 導水壁有無之去除率對照表.....	115





# 第一章 緒論

## 1.1 研究動機

含氯有機溶劑為地下水中重質非水相溶液(Dense Non-Aqueous Phase Liquids, DNAPL)污染物，低溶解度且比水重之特性。DNAPL 若不當排放或洩漏於土壤或地下水中，將會影響污染傳輸之深度與範圍。DNAPL 還原脫氯生物降解反應反而使污染擴大與風險增加。

由於含氯有機溶劑污染場址中，低濃度、範圍廣的案例很多，故選用國內高雄楠梓加工出口區的污染場址作為案例。高雄楠梓加工出口區已存在含氯有機溶劑污染物多年，現今污染物已往工業區外移動，目前進一步的調查與整治工作已在進行中。本研究以程式模擬加入高雄楠梓加工出口區的污染現況，並加入現地透水性反應牆的整治，而不同的反應牆配置直接影響到的就是效率及成本，如何在有可能的配置下，達到最高的價值，且使用的是現地的水位監測井，濃度監測井，鑽孔資料以期能使分析的結果參考性提高。

## 1.2 研究目的

過去關於地下水模式模擬現地整治的相關文獻中，現地透水性反應牆相關文獻較少，故本研究目的是透過數值軟體 Visual MODFLOW，模擬高雄楠梓加工出口區之現地含氯有機溶劑污染之情形，使用現有的現地監測資料，建立高雄楠梓加工出口區現況模型，並設置不同的反應牆配置，模擬得到不同的整治成果。並評估氧化及還原之現地透水性反應牆的較佳配置。



### 1.3 論文架構

本研究係以數值模擬來探討現地整治法的問題，選用高雄楠梓加工出口區現有含氯有機溶劑污染的狀況作為研究案例，針對高雄楠梓加工區的現況建立模型，並加入整治的模擬。目前許多的商業軟體均可模擬地下水溶質之傳輸，其中數值模式 RT3D 可模擬含氯有機溶劑的降解反應，適合用來模擬整治現地污染物，且可在不同的網格設定不同的降解或吸附參數，透過這些設定來模擬現地透水性反應牆，因此本研究選用 MODFLOW 和 RT3D 來進行污染物傳輸模擬。

本研究首先會對關於土壤各項參數及本研究中之各關切污染物於程式中所需要之參數合理範圍作回顧，並蒐集關於氧化及還原之整治法和現地透水性反應牆之相關文獻，再整理高雄楠梓工業區之水位監測井，濃度監測井，地質地層分布等資料，並建立高雄楠梓工業區之現況場址模型，並整理不同的透水性反應牆下不同的形狀配置，再將結果分析彙整、討論。其研究流程，如圖 1-1 所示。

## 文獻回顧

- 1.含氯有機溶劑。
- 2.地下水溶解相傳輸。
- 3.含氯有機溶劑之地下水污染整治。
- 4.現地場址之數值模擬相關案例。



## 研究方法

- 1.建立現地場址。
- 2.設置含氯有機溶劑之降解及傳輸。
- 3.設計不同的反應牆配置。
- 4.模擬不同的反應牆配置。
- 5.模擬結果合理與否評斷。
- 6.針對模擬結果評估最佳的反應牆配置。



## 數據整理

- 1.鑽孔資料研判現地土層分布狀況。
- 2.水位監測井之水頭分布狀況研判流場。
- 3.含氯有機溶劑的降解反應速率。
- 4.現地透水性反應牆的反應速率及效率。



## 結論與建議

圖 1-1 研究流程圖

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 含氯有機溶劑

#### 2.1.1 含氯有機溶劑介紹

DNAPL 中最常見的族群非氯烯類莫屬，其中三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)、四氯乙烯(Tetrachloroethylene, PCE)則分別為污染場址最常見DNAPL 的第1名與第2名。雖然在一般工廠並不使用氯乙烯，但是因為三氯乙烯、四氯乙烯等有機溶劑在地下水環境中會因為生化作用，使PCE 還原為TCE，TCE 還原為二氯乙烯(Dichloroethene, DCE)，二氯乙烯還原為致癌性的氯乙烯(Vinyl chloride, VC)，因此在許多污染場址中，都可以發現氯乙烯。所以在美國CERCLA 場址氯乙烯被列為優先危害物質清單中第4 名，是有機物中的第1 名。(ASTER, 2007)

相關氯烯類有機溶劑之用途、毒性、溶解度與目前我國土壤與地下水污染管制標準，若該區域的地下水做為飲用水之水源，則屬於第一類管制標準，若未作為飲用水源則為第二類管制標準，可發現第一類之標準較第二類之標準高，請參考表 2-1。

表 2-1 氯烯類有機溶劑介紹及本國管制標準

(a) 四氯乙炔

	四氯乙炔
用途	乾洗和金屬除油(Lash et al., 1998)
毒性	急性高劑量暴露可導致暈眩、噁心、頭痛及神智不清，嚴重者可導致死亡(Levine et al., 1981)。慢性高劑量暴露也可能造成肝及腎臟病變(USEPA., 1985)。乾洗業勞工也被發現與高不孕率與高自發性流產有關聯(Eskenazi et al., 1991b)。
溶解度註 1	150 mg/L
IARC	2A 類-很可能對人體具致癌性
地下水管制標準	第一類: 0.005 mg/L 第二類: 0.05 mg/L

(b) 三氯乙炔

	三氯乙炔
用途	乾洗和金屬除油(Sujatha and Hegde, 1998)
毒性	罹患肝癌、腎臟癌、非何杰金氏淋巴瘤、前列腺癌和多發性骨髓癌有關(Wartenberg, 2000)。
溶解度註 1	1,100 mg/L
IARC	2A 類-很可能對人體具致癌性
地下水管制標準	第一類: 0.005 mg/L 第二類: 0.05 mg/L

(c) 1,1-二氯乙烯

	1,1-二氯乙烯
用途	半導體製程中高純度矽晶膜之成長
毒性	中樞神經系統退化
溶解度註 1	400 mg/L
IARC	3 類-無法確定對人體具致癌性
地下水管制標準	第一類: 0.007 mg/L 第二類: 0.07 mg/L

(d) 順-1,2-二氯乙烯

	順-1,2-二氯乙烯
用途	合成含氯溶劑與物質之中間物質，亦可作為有機物質之萃取溶劑。
毒性	高劑量會造成中樞神經系統損傷。低劑量下導致噁心、疲倦、勞累與眩暈等症狀(Freundt et al., 1977)。
溶解度註 1	600 mg/L
IARC	無致癌性
地下水管制標準	第一類: 0.07 mg/L 第二類: 0.7 mg/L



(e) 氯乙烯

	氯乙烯
用途	合成聚氯乙稀的原料
毒性	在動物實驗及人類流行病學研究顯示，均有腫瘤發生之現象，並以肝臟的血管肉瘤為最常引起的腫瘤形式。
溶解度註 1	2740 mg/L
IARC	1 類，對人類致癌性證據充足
地下水管制標準	第一類: 0.002 mg/L 第二類: 0.02 mg/L

註 1: Verschueren. K, 1983, Handbook of Environmental Data on Organic Chemical, 2d ed, Van Nostrand Reinhold Co., Toronto, Ont. 1310pp.

### 2.1.2 含氯有機溶劑移動特性

含氯有機溶劑為重質非水相液體，純有機液體在水溶液中不易溶解，會獨自形成一分離相的液體，通稱為非水相液體(Non-aqueous Phase Liquids, NAPL)。NAPL 依照和水的密度關係又可區分為兩大類：較水輕者稱為輕質非水相液體(Light Non-Aqueous Phase Liquid, LNAPL)；較水重者稱為重質非水相液體(DNAPL) (Schwille, 1988)。

由於 DNAPL 有低的溶解度、高密度及低黏滯力的影響，使得 DNAPL 在土壤中具有相當大的流動性。水相對地為低密度、高黏滯性流體，因此兩流體在接觸面上會造成不穩定的前進鋒面，即所謂 Viscous Fingering 現象(Homsy, 1987)。當 DNAPL 於未飽和層中會以四種相(phase)存在，溶於空隙水中的溶解相

(dissolved phase)，揮發空氣中的蒸汽相(vapor phase)，連續相狀態移動於孔隙中的可移動相(mobile phase)，獨立分佈孔隙中的不可移動相(immobile phase)，又稱殘留量(residues)，如圖 2-1。

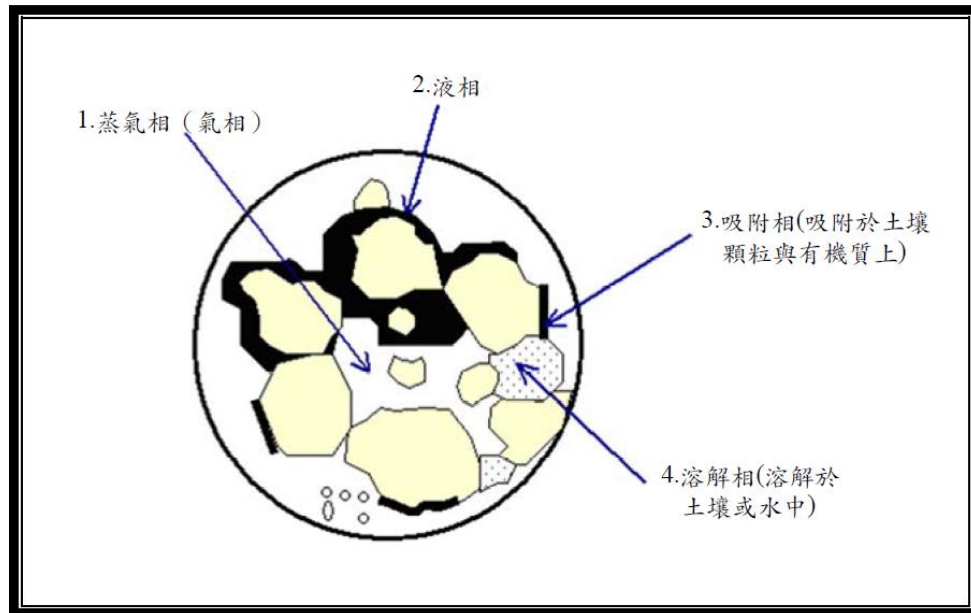


圖 2-1 DNAPL 四相傳輸示意圖(董天行，1998)

部分的 DNAPL 溶於水中形成溶解相便會隨地下水之傳輸機制移動。而地下水流經DNAPL造成可移動相的移動與殘留量的形成，與毛細壓力、孔隙、水流、界面張力等因素有關 (Bedient et al., 1994; Pankow and Cherry, 1996)。

滲透過程中 DNAPL 在移動路徑上會有部分殘留於土壤孔隙中，不再受重力或周圍地下水流動的影響而移動，但仍會因分配作用而逐漸溶於水中，因此殘留量為一持久性的污染源 (Johnson and Pankow, 1992; Longino and Kueper, 1995)。DNAPL 於飽和層中受重力影響向下移動，若含水層中有一不透水的薄夾層，DNAPL 會在該不透水層上側向流動，累積形成一薄層 DNAPL 即所謂 DNAPL 池，形成新的持久性污染源。若 DNAPL 持續滲透，DNAPL 會貫穿到含水層底部，且沿著底部的地形往低處流動，不受地下水流動的方向影響(Palmer and

Johnson, 1989)。

DNAPL 殘留量與 DNAPL 池均屬於地下水之持久性污染源，此二者均會持續性溶解於地下水造成含水層污染，其中含氯有機溶劑之殘留量完全溶解所需時間約幾年至十多年；DNAPL 池則高達數十年甚至上千年之久，因與地下水接觸面積非常小，使溶解速度甚低。因此這兩種污染源之清除或消滅之工作非常困難，故地下水污染會持續發生(Anderson et al., 1992b ; Longino and Kueper, 1995)，如圖 2-2。

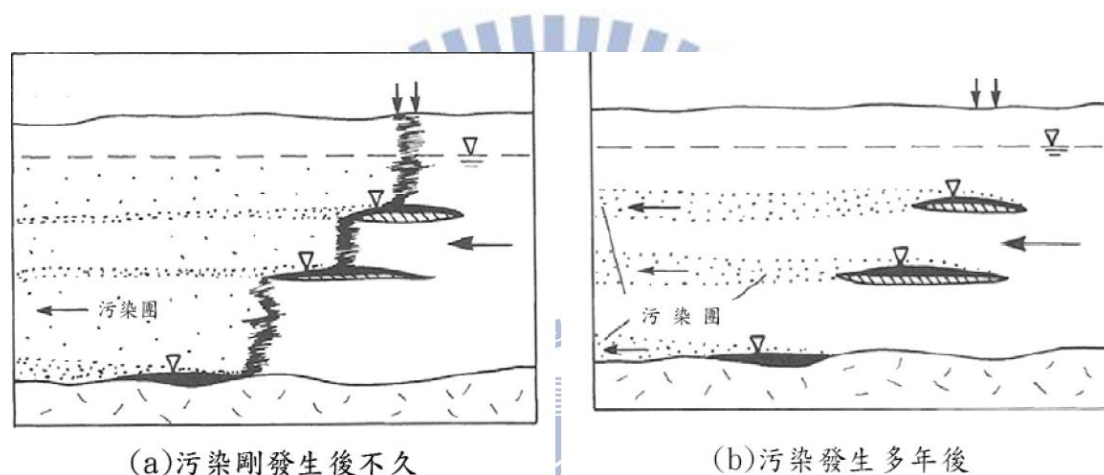


圖 2-2 DNAPL 持久性污染源示意圖(Pankow, 1996)

地下水流速在 0.1~1 m/day 時，流經 NAPL 時所產生的濃度可接近 NAPL 的溶解度。在 25 °C 時，PCE 在水中的溶解度約為 150 mg/L，TCE 約為 1100 mg/L(Mercer and Cohen, 1990)。而實際受污染場址地下水濃度僅在 0.001~1 mg/L 之間，可能由於 DNAPL 污染傳輸擴散、吸附、降解，和抽取的污染團與乾淨地下水稀釋的原因(Anderson et al., 1992a)。如圖 2-3 中顯示了 DNAPL 污染源下游的單一監測井，若 TCE 的溶解度為 1,100 mg/L，則在 A 點水中 TCE 濃度會最高，可能接近溶解度；在 B 點則因經過水動力延散作用，TCE 濃度會較低；C 點為地下水水樣實際之採樣點，裝進採樣瓶的地下水樣品中 TCE 的濃度因為監測井

內的稀釋作用而較在地表下的 B 點低。因此，一般經驗準則為只要採樣所得的地下水水樣中 DNAPL 濃度達到溶解度的 1%，現場就可能有液相的 DNAPL 污染源存在(USEPA, 1992)。

DNAPL 也會以混合溶劑洩漏出多種不同的有機化合物成份至地表，各種 DNAPL 成分依據拉午爾定律(Raoult's Law)，推估有效溶解度是其莫耳分量和單一物種的溶解度的乘積(Banerjee, 1984)。

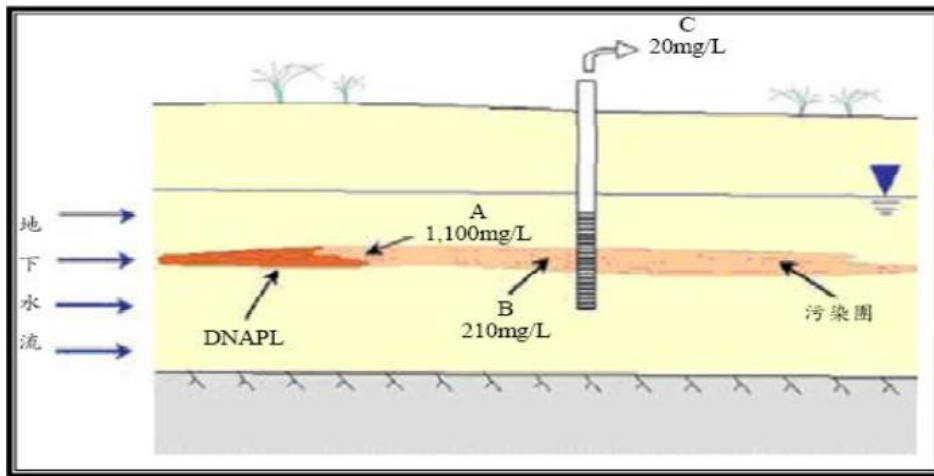


圖 2-3 地下水監測井取樣與 DNAPL 溶解相傳輸之關係

(Environment Agency UK, 2003)

## 2.2 地下水溶解相傳輸

地下水溶解相傳輸機制有水動力延散、土壤吸附、生物降解等作用，為污染團濃度傳輸與變化之因素，而污染團隨地下水向外快速擴散是影響場址污染風險的重要行為。

## 2.2.1 水動力延散

地下水溶質傳輸其運動和擴散模式一般稱之為水動力延散。這個傳輸機制中包括了三種基本機制：平流(Advection)、機械延散(Mechanical dispersion)、分子擴散(Molecular Diffusion)。

平流是指污染物隨著水分子因水頭(地下水位)差異而帶動，隨地下水傳輸，其一維傳流方程式可表示：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2-1)$$

而平均線性速度的大小根據達西定律：

$$v_x = \frac{Ki}{n_e} \quad (2-2)$$

$n_e$  為有效孔隙率， $i$  為水力梯度， $K$  為導水度。

擴散式污染物分子因濃度差異驅動，污染物從較高濃度往較低濃度區域移動，機械延散則是因溶解在水中的污染物，隨著水分子的真實運動路徑，顯示微觀真實的流速差異和流動方向不一，導致污染物水分子和污染物在沿水流方向(Longitudinal)和側向(Transverse)方向散佈。水動力延散作用中在二維地下水流場中，縱向與橫向水動力延散係數， $D_L$ 與 $D_T$ 分別表示為：

$$D_L = \alpha_L v_x + D^* \quad (2-3)$$

$$D_T = \alpha_T v_x + D^* \quad (2-4)$$

$v_x$  為平均線性流速(L/T)， $\alpha_L$ 為縱向延散度(L)， $\alpha_T$ 為橫向延散度(L)；因延散作用在水流方向較為劇烈，因此通常 $\alpha_T$ 約為 $\alpha_L$ 的十分之一左右。

綜合水動力延散傳輸機制，推倒得三維平流-延散方程式(Freeze and Cherry,



1979 ; Bear, 1972 ; Ogata, 1970) :

$$D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2-5)$$

### 2.2.2 土壤吸附作用

DNAPL 溶解於地下水中傳輸，其有機化合物會因分配作用存在於液相和固相之間，分配作用中有線性吸附等溫線和非線性吸附等溫線之理論平衡於兩相中 (Wood, Kramer, and Hern, 1990)。有機化合物大部分吸附於土壤的有機質上，在純有機碳上的吸附係數係以  $K_{oc}$  來表示， $K_{oc}$  值越高，代表越容易被土壤或底泥吸附。根據  $K_d$  值和  $K_{oc}$  值之定義可得到以下的關係式 (Harmon and Roberts, 1994)：

$$K_d = K_{oc} * f_{oc} \quad (2-6)$$

$K_d$  為吸附係數。 $f_{oc}$  為單位土壤重之有機物含量。

$K_{oc}$  值可藉由  $K_{ow}$  經驗公式 (2-7) 推估 (Ball and Robert, 1991) 文獻數據的整理見表 2-4。 $K_{ow}$  為辛醇-水分佈係數 (Octanol-water partition coefficient)，化學物質在水相的平衡濃度，通常以  $K_{ow} > 100$  者稱為疏水性物質。

$$\log K_{oc} = 0.95 \log K_{ow} - 0.2 \quad (2-7)$$

表 2-2 $K_{ow}$  文獻數據和 $K_{oc}$  值計算(Schaerlaekens et al., 1999)

Solute	$\log K_{ow}$ (-)	$K_{oc}$ (m <sup>3</sup> /kg)	Reference
PCE	2.82	0.303	Fetter, 1988
PCE	2.88	0.343	EPA, 1979
PCE	2.60	0.186	Ball and Roberts, 1991
PCE	2.60	0.186	Fetter, 1992
PCE	2.60	0.186	Curtis <i>et al.</i> , 1986
PCE	2.53	0.160	Banerjee <i>et al.</i> , 1980
PCE	2.88	0.343	Schwarzenbach and Westall, 1981
PCE	2.76	0.269	Brusseau <i>et al.</i> , 1991
PCE	2.61	0.190	Brusseau <i>et al.</i> , 1990
PCE	2.60	0.186	Keizer, 1992
PCE	2.95	0.400	Minister of Supply and Services, 1993a
TCE	2.50	0.152	Fetter, 1988
TCE	2.29	0.138	EPA, 1979
TCE	2.50	0.152	Banerjee <i>et al.</i> , 1980
TCE	2.42	0.125	Schwarzenbach and Westall, 1981
TCE	2.34	0.132	Hutzler <i>et al.</i> , 1986
TCE	2.39	0.118	Hutzler <i>et al.</i> , 1986
TCE	2.20	0.078	Keizer, 1992
TCE	2.15	0.071	Brusseau, 1992
TCE	2.10	0.062	Brusseau <i>et al.</i> , 1991
TCE	2.15	0.070	Brusseau <i>et al.</i> , 1991
TCE	2.45	0.137	Brusseau <i>et al.</i> , 1991
TCE	2.35	0.107	Minister of Supply and Services, 1993b
c-DCE	1.48	0.016	EPA, 1979
c-DCE	2.07	0.059	Rippen, 1984
t-DCE	2.07	0.059	Rippen, 1984
t-DCE	1.88	0.039	Fetter, 1988
t-DCE	1.87	0.038	Brusseau <i>et al.</i> , 1991
t-DCE	1.48	0.016	EPA, 1979
1,1-DCE	1.48	0.016	EPA, 1979
1,1-DCE	2.12	0.065	Rippen, 1984
1,1-DCE	2.67	0.217	Fetter, 1988
VC	0.6	0.0023	EPA, 1979
VC	1.17	0.0082	Rippen, 1984
VC	0.60	0.0023	Schwarzenbach and Westall, 1981

吸附作用使得一部份的污染物分子在傳輸過程中被留置在固相，因此以平流的觀點來看，污染物的移動隨水流動的速度減緩而受到延滯。一般以遲滯係數 $r_f$ 來描述速度降低的比例(Srinivasan and Mercer, 1988)：

$$r_f = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad (2-8)$$

$\rho_b$  為土壤乾體積質量密度， $\theta$  為土壤體積含水比。

延滯速度則可表示為：

$$v_c = \frac{v_x}{r_f} \quad (2-9)$$

$v_x$  為 x 方向(水流方向)之平均線性速度。

延滯效應不僅使污染團的移動速度減緩，也會使得污染團擴大的速率變慢。而污染物其實並沒有消失，而是吸附在土壤顆粒之上。若污染團繼續往前移動，原本吸附在土壤顆粒上的污染物會因為地下水中的污染濃度降低，而自土壤顆粒上再度釋放出來，以達到新的分配平衡。

### 2.2.3 生物降解作用

以生物反應而言，含水層中有各式各樣的微生物，在適當的條件下，微生物可利用污染物進行代謝反應，含氯有機溶劑在生物系統中的降解機制，可區分為好氧氧化作用 (Aerobic oxidation) 與厭氧還原脫氯作用 (Anaerobic reductive dechlorination)，常見反應生成途徑如圖 2-4。

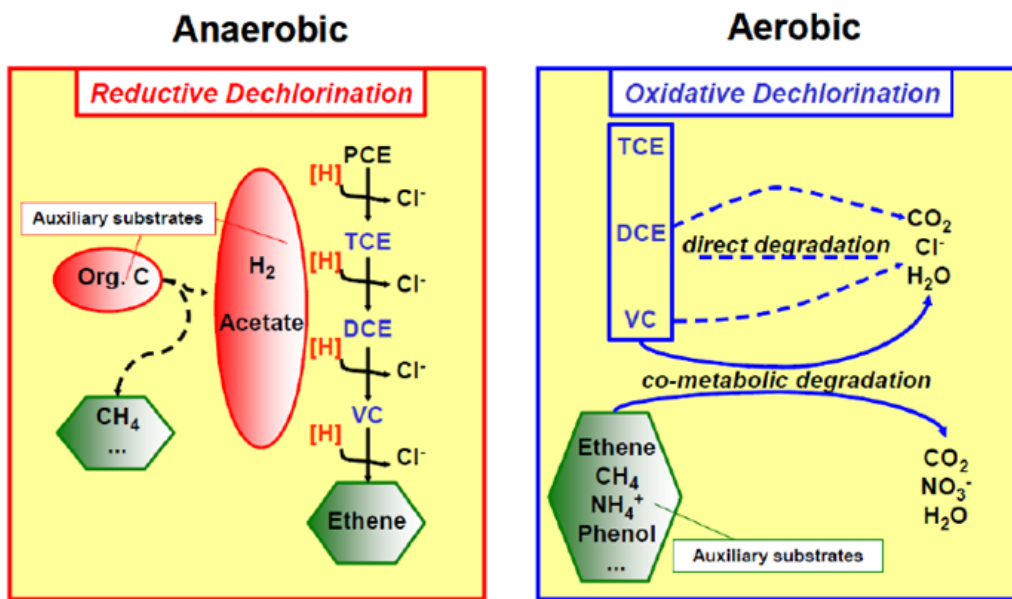


圖 2-4 氯烯類有機物反應生成途徑(Tiehm et al., 2007)

好氧性生物降解作用是利用氧氣為電子接受者，氧化有機污染物，轉化成二氧化碳以獲得能量。一般氧化反應作用存在於污染團前端和靠近地表層溶氧高的

區域，而其溶氧濃度有限，往往在嚴重污染場址之地下表層即消耗殆盡，而無法展開全面好氧之生物整治(Alexander, 1999)。厭氧性生物降解作用主要發生於污染團中心，如圖 2-5。

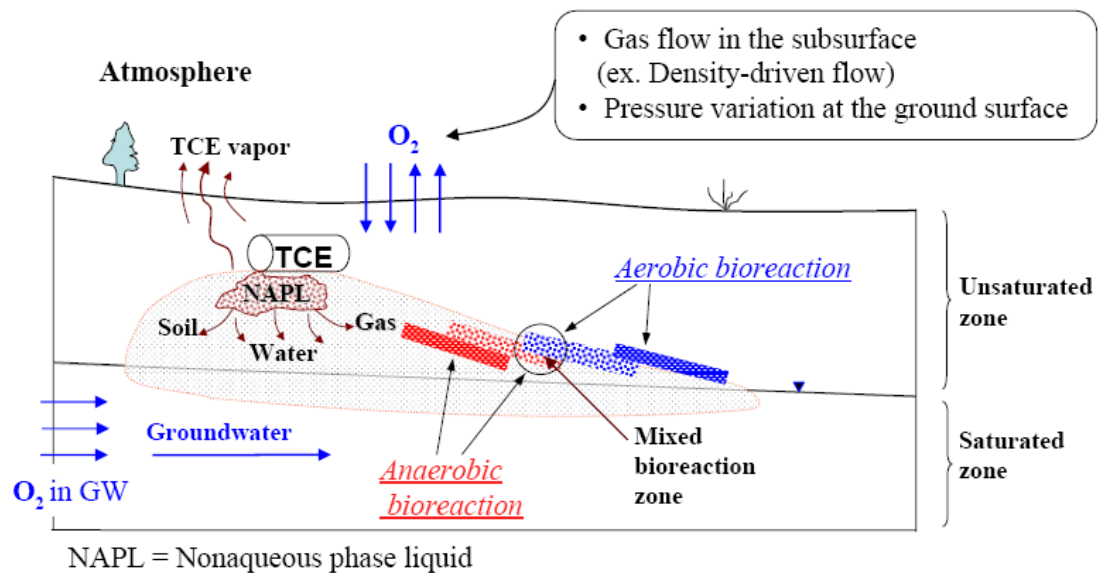


圖 2-5 污染團好氧性與厭氧性生物降解作用區域(Jang et al., 2008)

在缺氧且存在可利用之碳源及電子接受者，以及存在適當的營養鹽、氧化還原電位、pH 值及溫度時，厭氧菌會降解含氯碳氫化合物，將含氯有機污染物作為電子接受者，四氯乙烯接受電子後釋出氯離子，而原本氯離子則由氫取代，使其轉化成中間產物三氯乙烯，之後再脫氯可能轉成為順-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯或 1,1-二氯乙烯三種同分異構物，其中又以順-1,2-二氯乙烯為主，極少量的反-1,2-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烯，最後再脫氯轉換成氯乙烯及乙烯，乙烯可能會轉換為乙烷或直接因生物降解氧化為二氧化碳與水(El Fantroussi et al., 1998)。雖然其最終產物是毒性遠較 PCE 或 TCE 低的，但過程中產生的 VC 卻是氯烯類中毒性最高的，PCE 與 TCE 是疑似人類致癌物，但 VC 是確定人類致癌物。污染場址在污染物傳輸與自然衰減過程中，並非只有濃度降低，因降解後的

衍生物 DCE 與 VC 的產生，不僅提高污染物的毒性且因為污染物範圍擴大而使得污染場址造成的健康風險大幅提高。

另一方面，在厭氧代謝的過程中，反應產物的含氯量會逐漸減少，使得還原傾向減小，導致 DCE 與 VC 進一步的還原脫氯反應速率甚為緩慢(Middeldorp et al., 1999) 導致在污染場址常發現 DCE 與 VC 持續存在，反而常已經未能偵測到 PCE 與 TCE。這樣的現象使得污染場址因 DCE 與 VC 導致的健康風險疑慮反較 PCE 與 TCE 高且持久(Verce et al., 2002)。

美國環保署的氯化有機化合物之還原性脫氯作用評估準則中概述，加速還原性脫氯作用發生之地下水氧化還原環境主要指標：

1. 氧化還原電位應小於-100 mV。
2. 溶氧應低於0.5 mg/L。
3. 硝酸鹽濃度應小於1 mg/L。
4. 硫酸鹽濃度應低於20 mg/L。
5. 亞鐵離子濃度應高於1 mg/L。
6. 溫度應超過20 °C。
7. 總有機碳含量應大於20 mg/L以提供微生物進行還原性脫氯作用之能量來源。

以上若地下水無這些加速脫氯作用的還原環境，可能促使化合物最後降解成氯乙烯，和污染傳輸之距離增加。

氯烯類含氯有機溶劑，在好氧和厭氧的環境下一階降解反應速率和半衰期的文獻數據，見表 2-3。



表 2-3 氯烯類一階降解反應速率和半衰期的文獻數據

(J.Schaerlaekens et al., 1999)

Solute	$k(d^{-1})$	$t^{1/2}$ (d)	System characteristics	Organic carbon content (%)	$T$ ( $^{\circ}C$ )	Reference
PCE	0.002	347	Aquifer, sand, anaerobic conditions	2.8		Roberts <i>et al.</i> , 1982
PCE	0.0075–0.071	9.8	Anaerobic conditions, sulfate-reducing conditions	0.25	35	Bagley and Gosset, 1990
PCE	0.0079	88	Anaerobic conditions		35	Bouwer <i>et al.</i> , 1981
PCE	0.0021	330				Praamstra, 1996
TCE	0.003	231	Aquifer, sand, anaerobic conditions	2.8		Roberts <i>et al.</i> , 1982
TCE	0.001–0.003	231	<i>In situ</i> aquifer, anaerobe		10	Wilson <i>et al.</i> , 1994
TCE	0.008	693				
TCE	0.008	87	Microcosm, silt/clay/sand, anaerobic conditions	0.34	17	Wilson <i>et al.</i> , 1996
TCE	0.0062	112	Microcosm loamy sand, sulfate reducing	2	25	Barrio-Lage <i>et al.</i> , 1987
TCE	0.004	173	<i>In situ</i> , no addition	1		Poulsen <i>et al.</i> , 1996
TCE	0.0001–0.003	231	Microcosm aquifer, anaerobic conditions			Martin and Imbrigiotta, 1994
TCE	0.0033	6930				
TCE	0.0033	210	Microcosm aquifer, anaerobic conditions			Kleopfer <i>et al.</i> , 1985
TCE	0.006	116	Anaerobic conditions		35	Bouwer <i>et al.</i> , 1981
c-DCE	0.0014–0.002	347	<i>In situ</i> , aquifer, anaerobic conditions		10	Wilson <i>et al.</i> , 1994
c-DCE	0.004	495				
c-DCE	0.004	173	Microcosm sediment, anaerobic conditions		25	Barrio-Lage <i>et al.</i> , 1986
t-DCE	0.0017	408	<i>In situ</i> , aquifer, anaerobic conditions			Wilson <i>et al.</i> , 1994
t-DCE	0.007	99	Microcosm sediment, anaerobic conditions			
1,1-DCE	0.001–0.0026	267	<i>In situ</i> , aquifer, anaerobic conditions			Wilson <i>et al.</i> , 1994
1,1-DCE	0.0084	693				
1,1-DCE	0.0084	83	Alluvial silt/clay/sand, Anaerobic conditions			Wilson, 1996
1,1-DCE	0.0052	133	Microcosm sediment, anaerobic conditions			Barrio-Lage <i>et al.</i> , 1986
1,1-DCE	0.006	116	Microcosm sediment, anaerobic conditions			Barrio-Lage <i>et al.</i> , 1986
VC	0.0005–0.002	347	<i>In situ</i> , aquifer, anaerobic conditions			Wilson <i>et al.</i> , 1994
		1386				

## 2.3 含氯有機溶劑之地下水污染整治

污染場址整治的方法很多，依整治技術所使用之機制歸屬可以分為物理、化學、生物、熱處理等方法；依污染物濃度與區域而言，又可分為污染源整治技術、污染團中心區整治技術、污染團邊緣區整治技術等。若考慮現地整治技術，針對不同污染物濃度與強度之整治技術可以整理分類如下：

1.在污染源區域整治方法，主要是應用物理化學或熱處理方法加強回收或現地破壞方法，包括油液回收(Free product recovery)、介面活性劑或共溶劑淋洗回收(Surfactant or cosolvent recovery)、蒸汽注入回收(Steam flushing recovery)、熱加強回收(Heat enhanced recovery)以及化學氧化法(Chemical oxidation)。

2.在污染團中心區地整治法，則包括有空氣注入法(Air sparging)與土壤氣體抽取法(Soil vapor stripping)、工程生物整治法(Engineered bioremediation)、化學氧化法、化學還原法(Chemical reduction)等。

3.污染團邊緣區的整治方法則包括有監測式自然衰減法(Monitored natural attenuation)、工程生物整治法、化學氧化法、化學還原法以及透水性反應牆法(Permeable reactive barrier)等。

本章節將就上述其中幾種方法進行介紹。

### 2.3.1 現地化學氧化法

#### 一、原理與機制

現地化學氧化法(In-situ chemical oxidation, ISCO)最早約在 1980 年代開始使用，近年來已有越來越多的場址開始使用此方法。原理為將氧化劑注入或滲進地下環境中，使地下水與土壤中的污染物破壞、降解成較危害性較低之物質，理想狀況下可轉化成二氧化碳、水及無機鹽類，但亦可能產生毒性更高的中間副產物，較常使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、Fenton 試劑和臭氧。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他們的氧化效率。而以現地化學處理法處理 DNAPL 之常見氧化劑介紹如下。

### (一)過氧化氫( $H_2O_2$ )

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 iron(II))發生催化反應，產生氫氧根離子( $OH^-$ )，增加對於有機物地清除效率，並藉由一連串的連鎖反應產生新的自由基。第一個發現此反應的人是 H.J.H. Fenton，故在 pH 值 2.5~3.55 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)(ITRC, 2005; USEPA, 2004)。

### (二)高錳酸鉀( $KMnO_4$ )

近年來  $KMnO_4$  的水相之傳輸反應，以氧化水中有機物或色、臭味問題，其可容許之 pH 環境範圍甚廣，但以 pH 值 7~8 為最佳，但 pH 對其氧化力之影響其實不高。現今以  $KMnO_4$  為氧化劑之化學氧化法最常被用在整治含水層中之污染物，如含氯有機溶劑(PCE 和 TCE 等)與石油碳氫化合物。此外高錳酸鉀具有顏色，因此對於監測上也具優勢。利用  $KMnO_4$  氧化 TCE 是藉由自由基氧化的機制(Free-radical oxidation mechanisms)來破壞 TCE 裡的碳雙鍵，並產生固態的二氧化錳、鉀及氯，而這些副產物危害性較低(ITRC, 2005; USEPA, 2004)。

### (三)臭氧( $O_3$ )

如同  $H_2O_2$  與  $KMnO_4$ ， $O_3$  也是強氧化劑，可以快速的氧化有機質。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及運作，皆不同於其他的化學氧化物。其在現地化學氧化的運用有兩種方式：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(ITRC, 2005; USEPA, 2004)。

#### (四)過硫酸鹽(Persulfate)

利用 Persulfate 當作氧化劑，此法是較新發展出來的現地化學處理程序，應用的實際案例較少，仍於實驗室開發為主的階段。過硫酸鹽的氧化能力比過氧化氫高，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(Peroxymonosulfate)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)

表 2-4 列出三種不同硫酸鹽的溶解度。對於現地化學氧化法來說，過硫酸鉀的溶解度太低，而過硫酸銨則會產生氨等有毒物質溶解於水中，故最常被使用的氧化劑為過硫酸鈉(ITRC,2005)。

表 2-4 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%

而氧化反應中各氧化劑氧化電位勢能的大小，將決定化學反應所需的時間，請參考表 2-5。一般而言，氧化電位越高者對於污染物的去除具有較大的活性，如下表所示，硫酸根自由基對於污染物的去除將會發生極大效果，因此過硫酸鹽結合 $Fe^{2+}$ 這種類似過氧化氫結合 $Fe^{2+}$ (Fenton 試劑)的氧化方法，勢必為往後現地化學氧化欲突破的趨勢(ITRC, 2005)。

表 2-5 常用於現地處理氧化劑的氧化電位(ITRC, 2005)

氧化劑	氧化電位(Volts)
氧化自由基	2.8
硫酸根自由基	2.6
臭氧	2.07
過硫酸根	2.01
過氧化氫	1.78
過錳酸根	1.7

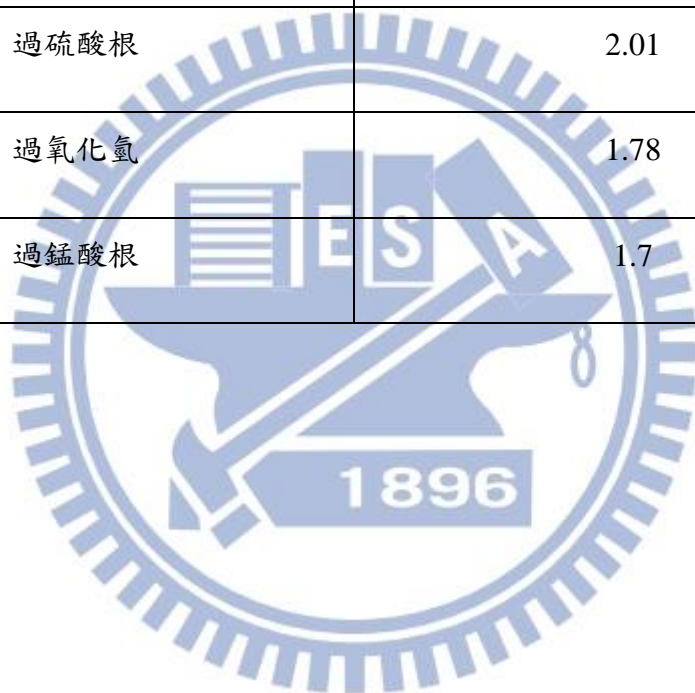




表 2-6 常用於現地處理氧化劑的氧化還原反應(陳呈芳, 2006)

	氧化還原反應
過錳酸鹽	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$
Fenton 試劑	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $2OH + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $H_2O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $O_2^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$ $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$
臭氧	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$ $2O_3 + 2H_2O_2 \rightarrow 4O_2 + 2OH + 2H_2O$
過硫酸鹽	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ $SO_4^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{\cdot -}$

## 二、優缺點

以過氧化氫、Fenton 試劑及臭氧為氧化劑之化學氧化法為一般常使用且非常高效率之整治方法。表 2-7 為現地化學氧化法的優缺點比較，表 2-8 為氧化劑處理不同污染物的適用性。

表 2-7 化學氧化法之優缺點

優點	缺點
<p>1. 污染物可現地直接處理。</p> <p>2. 可迅速破壞及降解污染物(數周至數月)。</p> <p>3. 沒有顯著的廢棄物產生(VOC 氣體產量少)，但 Fenton 試劑除外。</p> <p>4. 降低操作及監測成本。</p> <p>5. 除 Fenton 試劑外之氧化劑能使 MTBE 完全氧化，但產生的副產品也可能造成問題。</p> <p>6. 可促進自然降解和剩餘的碳氫化合物之好氧與厭氧的生物降解。</p> <p>7. 氧化技術之現場施工對環境的影響不大。</p> <p>8. 可強化物質傳輸(如熱脫附作用與 NAPL 物質的溶解)。</p>	<p>1. 成本較其他處理法高。</p> <p>2. 經化學氧化處理後，污染團成分可能改變。</p> <p>3. 以經濟和技術層面考量，無法將污染物的濃度降到最低。</p> <p>4. 易造成安全及健康之疑慮。</p> <p>5. 低滲透性之污染土壤，化學氧化劑可能不容易接觸污染物，造成處理效果降低。</p> <p>6. 當化學氧化劑與土壤等物質起反應時，會造成化學氧化劑明顯損失。</p> <p>7. Fenton 試劑能產生大量爆炸氣體，需其他適當系統(如：SVE 系統)共同使用。</p> <p>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。</p>

(改寫自 USEPA, 2004)

表 2-8 各氧化劑處理不同類污染物之適用性(陳呈芳, 2006)

氧化劑 污染物	RegenOx <sup>TM</sup>	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

## 2.3.2 現地化學還原法

### 一、原理與機制

美國能源部(Department of Energy)太平洋西北國家實驗室(Pacific Northwest National Laboratory)，發展一種新穎地下水整治技術，稱為現地化學還原技術(In-situ redox manipulation, ISRM)。該技術機制如圖 2-6 所示，由於地下水環境中常屬於還原性環境，若於地下水中添加還原性物質如硫代硫酸鈉及三價鐵時，三價鐵經硫代硫酸鈉還原成二價鐵，當二價鐵與污染物接觸後，則產生還原或脫氯作用，將污染物反應成無毒之生成物或氫氧金屬沉澱物，進而達成整治目標。

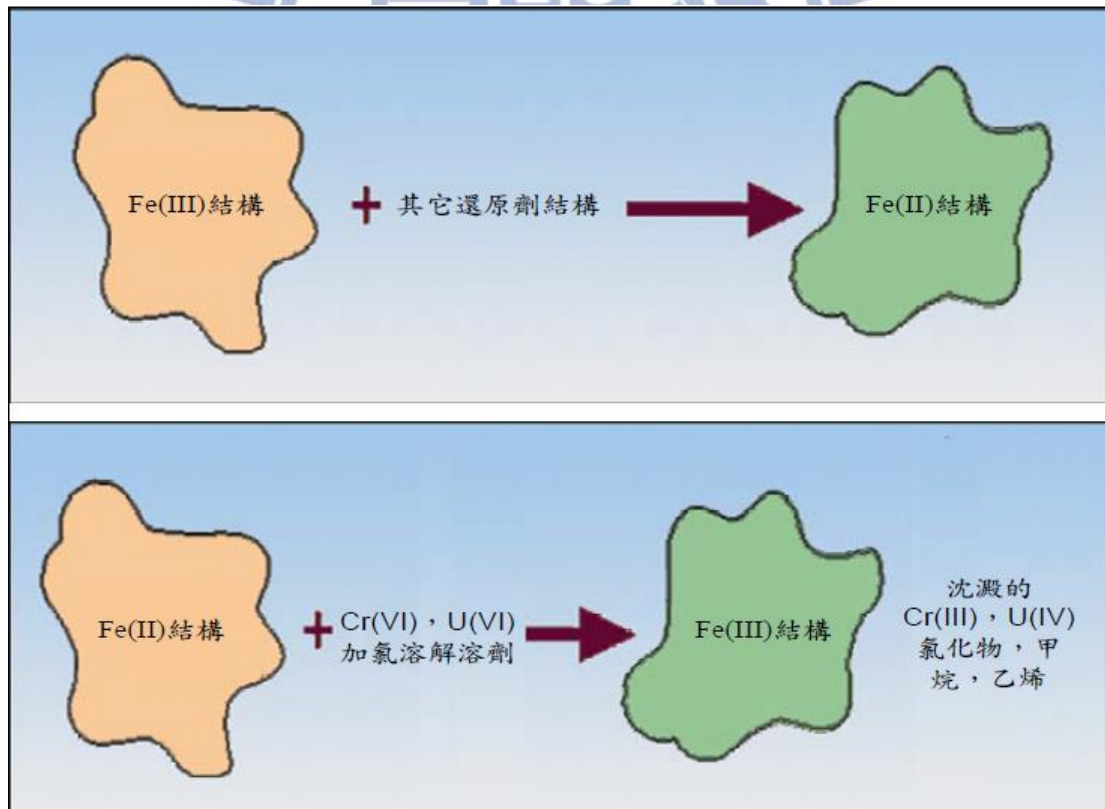


圖 2-6 ISRM 反應機制(Scott, 1998)

## 二、優缺點

由於地下水環境通常呈現還原狀態，且反應後之三價鐵及亞硫酸鹽對環境幾乎無害。而化學還原作用較一般自然中之生物還原作用更具效率，故在整治技術評估上更具競爭力。而該技術通常搭配透水性反應牆，經反應後可持續維持地下水環境於還原狀態。惟反應後形成三價鐵及亞硫酸鹽，且反應環境成鹼性，因此三價鐵與氫氧根離子易形成氫氧化金屬沉澱物，容易造成井篩阻塞(Scott, 1998)。

本研究主要模擬零價鐵反應牆，故零價鐵單獨出一節介紹。

### 2.3.3 零價鐵還原法

#### 一、原理與機制

零價鐵金屬對有機物之去除機制，主要藉由電子轉移之氧化還原，造成有機物之轉化作用(Transformation)，但是對於無機物而言，除了轉化作用外，固定化作用(Immobilization)亦佔有重要的因素。

以下分別說明兩種機制

#### (一)轉化作用(Transformation)

轉化主要指不可逆之還原氧化反應，以零價鐵反應牆而言，污染物會被反應牆內的鐵元素還原降解，如 TCE 脫氯為乙烯及乙烷或 $Cr^{6+}$ 還原成毒性較低之 $Cr^{3+}$ ，其轉化機制發生的驅動力，係為零價鐵金屬的還原能力。



零價鐵脫氯還原機制，大致可分為三方面：

1. 零價鐵直接與含氯有機物進行氧化還原反應，其中零價鐵被氧化，釋放出溶解性二價鐵，所放出的電子供給氯化有機物進行脫氯反應。
2. 零價鐵與水反應，生成氫氣和溶解性二價鐵，二價鐵進一步被氧化成三價鐵，所放出的電子供給氯化有機物進行脫氯反應。
3. 零價鐵在水溶液中進行腐蝕作用所釋放的氫氣，若透過適當觸媒的催化，已有可能與 TCE 產生氫化反應，而使 TCE 脫氯並釋放 $H^+$ 。(如圖 2-7)

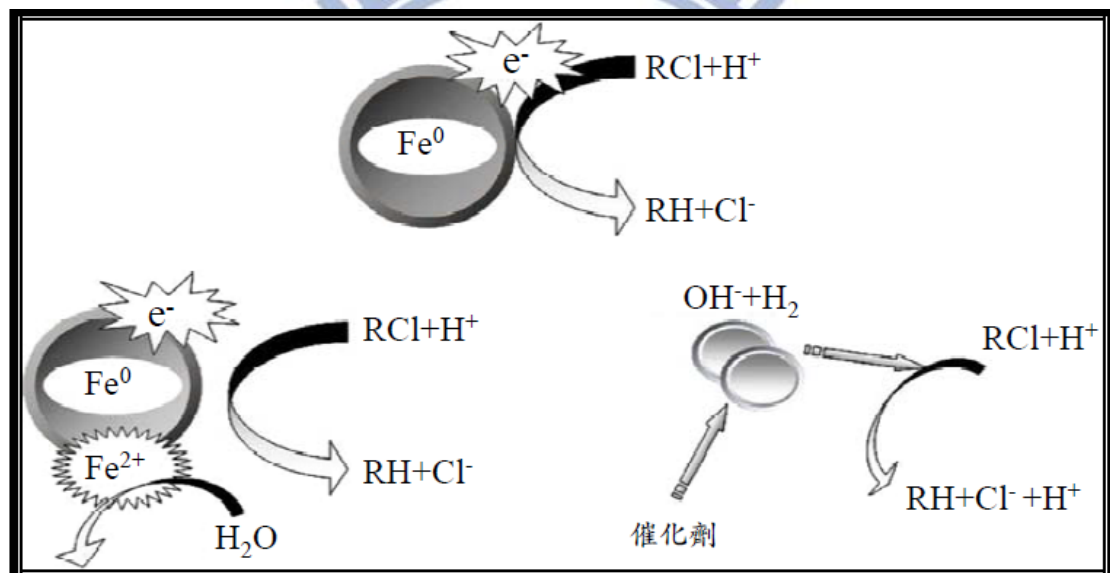


圖 2-7 零價鐵-含氯有機物還原脫氯之反應途徑

(賴等, 2004)

## (二) 固定化作用

固定化機制主要以無機污染物為主，意指將污染物吸附至零價金屬反應介質，並將污染物從溶解相中去除。以六價鉻為例，當六價鉻被還原成三價鉻後，三價鉻繼續與氫氧根或三價鐵產生氫氧化物沉澱物，達到三價鉻去除之目的固定

化機制。污染物吸附作用，主要利用靜電吸引(Electrostatic attraction) 與表面複合(Surface complexation)兩種機制。金屬污染物的吸附是以靜電吸引及表面複合機制為主，而無機營養鹽的吸附，則是透過靜電吸引(賴等, 2004)。

## 二、優缺點

零價鐵通常作為透水性反應牆整治技術之填充材料，因此也屬於被動式整治技術。優缺點如表2-9。

表 2-9 零價鐵還原法優缺點(USEPA, 2004)

優點	缺點
<ul style="list-style-type: none"> <li>1. 污染物可現地直接處理。</li> <li>2. 被動式整治，不須額外能源消耗，操作維護費用低。</li> <li>3. 處理效率高。</li> <li>4. 可處理濃度範圍廣。</li> <li>5. 不須添加其他化學藥劑。</li> <li>6. 最終產物為低分子量之碳氫化合物，對生物及環境危害較小。</li> <li>7. 鐵容易取得且價廉。</li> <li>8. 不須地面設備，只需設置監測井。</li> <li>9. 避免抽出整治時所造成受污染水與乾淨水相混合。</li> <li>10. 對地下水流況干擾較小。</li> <li>11. 整治過程不會產生廢棄物，沒有廢棄物處理及最終處置之困擾。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>1. 整治對象僅為溶解相污染物。</li> <li>2. 可能產生更具毒性之降解產物。</li> <li>3. 污染團位置需經完整調查及確定。</li> <li>4. 實場操作及監測之相關資料有限。</li> </ul>

## 2.3.4 透水性反應牆

### 一、原理及機制

透水性反應牆法(Permeable reactive barrier, PRB)特別被拿來處理含氯有機溶劑等污染物，因為其污染團容易形成比水重之非水相液體DNAPL，進而長時間留存於水中。現地透水性反應牆為近年來所發展之新技術，由於大眾逐漸認知到抽出處理法及其他傳統上須於地面上處理污染物之系統無法在現地環境中執行之限制，因此現地透水性反應牆技術廣受矚目。

現地透水性反應牆之設計主要在地下水污染團下游設置一不透水的障壁，以便將污染物順利導向透水性反應牆進行氧化或還原反應。在此透水性反應牆中，會進行目標污染物之處理。處理過後之地下水流出透水性反應牆後，再沿著其自然水流方向行進。由於水流是藉由地下水水力坡降流經透水性反應牆，因此亦有被動式反應牆(Passive treatment walls)之稱。若污染團非常狹窄，可設置與污染團等寬之滲透性反應渠，如此便不用設置低滲透相障壁引導水流。現地反應牆所需用到的機械機具非常少，甚至不需要，因此可減少長時間操作及維護之花費，降低許多整治計畫之費用。現地透水性反應牆的應用可視為抽出處理系統的替代方案，反應牆可設置在污染團邊緣之下游作為阻絕系統，以防止污染團的移動超過原先預期的程度(Vidic,1996)。

在透水性反應柵欄內可設置不同的材料，進而處理不同的有機或無機污染物，常見的反應牆可分為吸附、吸收、沉澱及降解性等。降解性的反應牆包括生物降解及非生物降解兩種，前者使用氧氣釋放物質增加水中溶氧達到降解水中污染物，或利用固定態微生物達到去除水中污染物的方法；後者最常見的是使用零價鐵降解水中含氯有機化合物，亦有研究顯示零價鐵可用於還原水中硝酸鹽，其可處理之污染物種類及反應物材料如表2-10 所示：

表 2-10 透水性反應牆可處理之污染物種類及反應物材料(Vidic, 1996)

污染物		反應型態	反應物質	
有機物	二氯乙烯 三氯乙烯 四氯乙烯 BTEX 硝基苯	降解	零價鐵 鐵(II) 固定化微生物 釋氧化合物 亞二硫磺酸鹽(Dithionite)	
	二氯乙烷 三氯乙烷 多氯聯苯 多環芳香烴	吸收/吸附	沸石 界面活性劑改良矽酸鹽 (Surfactant modified silicates) 有機性皂土 活性碳	
	無機物	重金屬 (鎳、鉛、 鉻、鈳、汞)	吸收/吸附	泥煤(Peat) 氫氧化鐵 皂土 沸石及改良式沸石 聚葡萄胺糖(Chitosan beads)
			沉澱	氫氧基磷灰石(Hydroxyapatite) 零價鐵 亞二硫磺酸鹽 石灰或石灰石
		放射性元素 (鈾、鐳、 銻、錒、鎔)	沉澱	石灰或石灰石
		硝酸鹽		

利用現地透水性反應牆進行地下水整治時，可在污染源的下游設立一道垂直於地下水水流方向之反應牆、一排垂直式或水平式之整治井(Remediation well)或一個漏斗式集水處理系統(Funnel-and-gate system)，溝渠、整治井或漏斗式集水處理系統內置反應物質(Reactive materials)，這些系統皆稱被動式現地透水性反應牆。當受污染地下水流過此透水性反應牆時，污染物與反應牆內之反應物質發生生物、化學或物理反應而被分解或移除，而流過反應牆之地下水即為整治後之地下水，圖2-8 至圖2-9 (USEPA, 2001)是整治井及整治渠系統之示意圖。

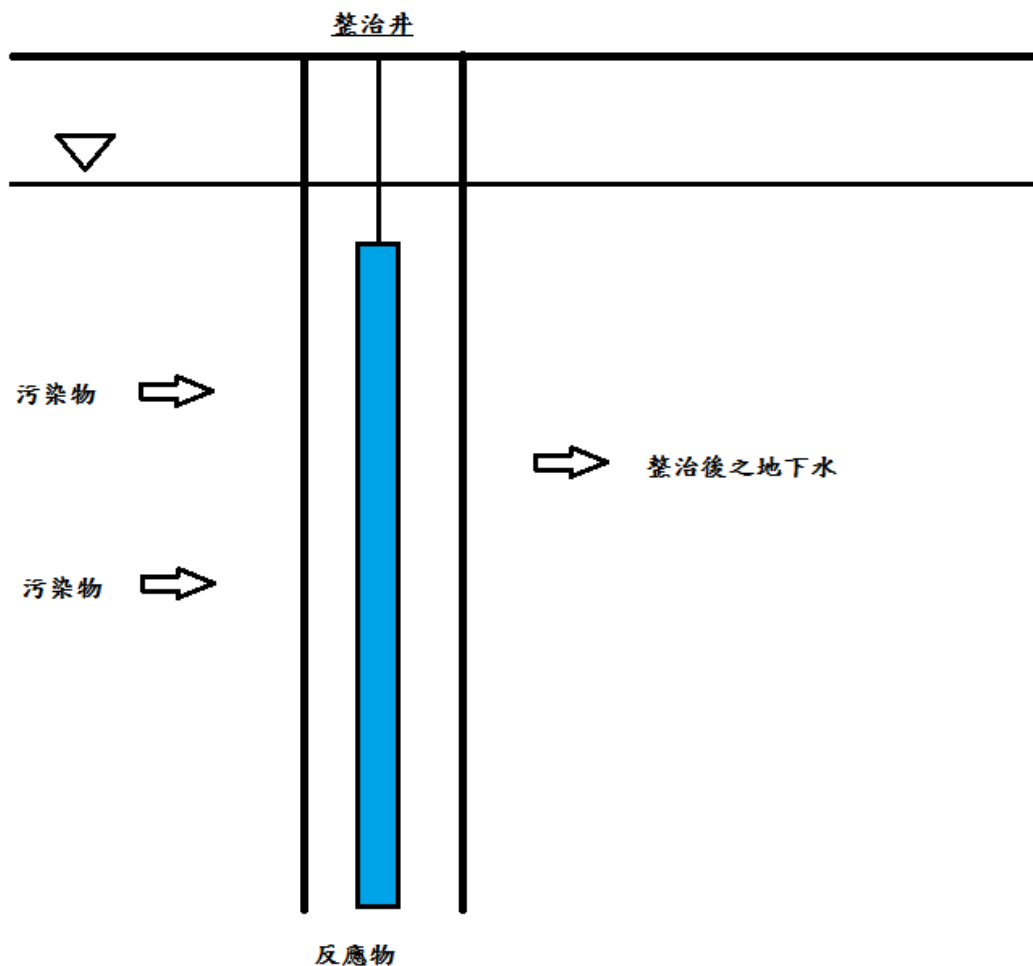


圖 2-8 整治井示意圖



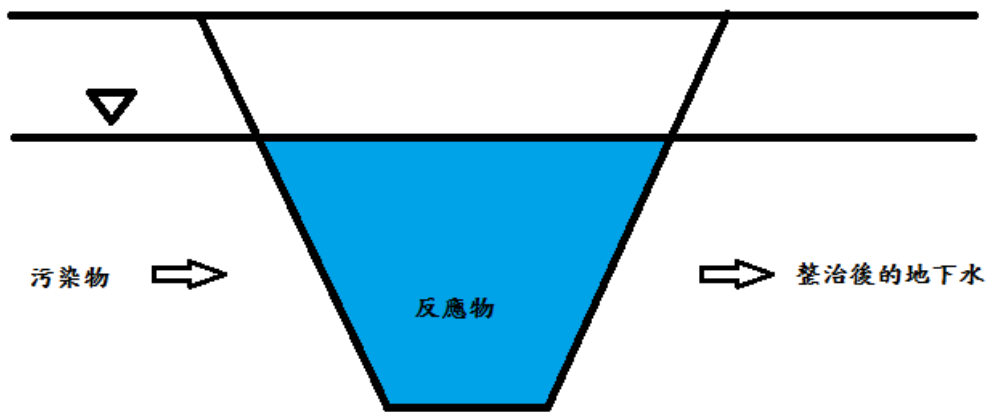


圖 2-9 整治渠示意圖

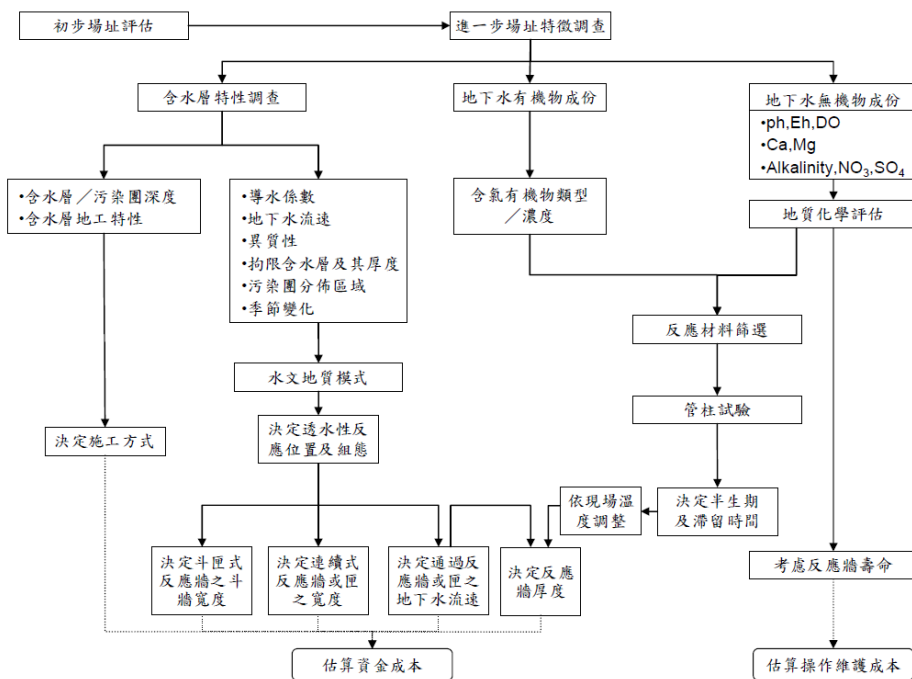


圖 2-10 透水性反應牆設計步驟(Gavaskar, 1999)

## 二、透水性反應牆設計指引

透水性反應牆之設置必須依靠完整且詳細之場址調查，處理可行性測試及水文模式評估等步驟，以設計適合的透水性反應牆，設計步驟如圖 2-10 所示。

### (一)初步調查透水性反應牆設置之可行性

瞭解污染物之種類，阻水層之深度建議小於 10 公尺，且場址地質適合施作，而地下水流速不能太快。

### (二)場址特性調查

蒐集場址之各項參數設定，包括地下水流速、坡降、水力傳導係數、地下水中污染物的種類及濃度以適合選擇合適的反應介質及反應牆厚度。

### (三)反應性介質的選擇

所選用的介質必須在可接受的停留時間內，對目標污染物具有有效處理的效果，一般而言選擇具有較短半生期且較高的反應速率常數之物質作為藥劑，其中，零價鐵為常見被選用之介質，而選用之介質粒徑大小也必須符合滲透率之要求。

### (四)反應牆配置選擇

一般建議長度方面能與污染團長軸相仿，厚度部分利用設計目標去除率、藥劑與污染物之反應速率常數可推估需要之反應牆厚度(L)，參考公式 2-10 與 2-11(蔡政勳，2000)。

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt = -k \frac{L}{v} \quad (2-10)$$

$$L = \frac{v}{k} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (2-11)$$

式中， $L$ ：反應牆所需厚度、 $v$ ：地下水於孔隙間之線速度(m/day)、 $k$ ：反應速率常數(1/day)、 $C_0$ ：污染物進流濃度(mg/L)、 $C$ ：污染物出流濃度、 $t$ ：停留時間(day)。

#### (五)水文模式建立

根據場址資料及水文模式推估，獲得地下水流模式及傳輸現象，以評估反應牆的設置位置、型式、尺寸、介質的種類。

#### (六)反應牆設置

一般建議反應牆設置於阻水層之上，因此阻水層之厚度為必須考量之因素。

#### (七)反應牆監測

必須進行反應牆監測，以評估污染團是否適切的處理，以確保流出反應牆流水質之品質，並評估反應牆是否有達到設計之要求。

#### (七)經濟性分析

滲透性反應牆之設置成本，及操作維護成本，均為必須考量之因素。

### 三、優缺點

反應牆可直接設置於污染現址，當地下水流與污染物通過時，污染物質與反應物接觸，進而產生降解之作用。另外，本方法最大的優勢在於採用地下水自然流過的方式，整治期間無須消耗掉能源，且無須將地下水抽出，無廢水處理的問題，但必須考慮監測費用及系統使用期限問題。

表 2-11 透水性反應牆優缺點比較(USEPA, 2001)

優點	缺點
1.建造成本比傳統之抽出處理法低。 2.安裝設置及圍容污染物較其他處理技術快。 3.安裝設置過程簡單，只和該地區土壤型態有關。 4.低操作成本，不需要連續額外輸入能量。 5.低維護成本，設置後只須定期監測地下水及更換處理單元。 6.較少之場址表面破壞及人力成本。 7.現地處理，沒有廢水排放問題。	1.反應材料有反應容量限制，須定期更換材料。 2.透水性可能因為金屬鹽類沉澱或生物活動副產物增加而降低。 3.可能因為現行施工技術與成本，而使反應牆深度或寬度受限。 4.反應牆長期操作之透水性及反應性仍須進一步確認。 5.反應牆深度受開挖設備限制，目前僅可挖深至 15~22.5 公尺。

## 2.4 現地場址之數值模擬相關案例

本研究使用之數值模擬軟體為 Visual Modflow，並選擇與其搭配之溶質軟體為 RT3D，原因為 RT3D 模式提供常見之化學反應模組，其內建本研究關切污染物含氯化物之降解反應模組，故以此搭配進行整治模擬及評估。

本節主要介紹使用模擬軟體來模擬整治之實際案例，

### 一、美國多佛空軍基地 (Clement et al., Johnson, Sun, Klecka, Bartlett, 2000)

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使用 MODFLOW 來進行地下水污染模擬及生物修復技術整治之評估。其蒐集了現地相關之參數設定，發現當地屬於非常平緩之北部地區，整理當地之鑽孔及水位資料後，設定含水層及建立等水位線形成流場，成功地重現了現地環境污染物之狀況之環境，並比較了實際與模擬之污染質量得知差異不大，以此驗證此模型可靠性。整治方面以 Zone 之型式加速某些特定區域之降解速率，模擬加快關切污染物之降解速率下之反應成果，觀察含氯有機溶劑在不同降解區域之變化。其一般土層中使用之降解參數為一階降解之速率，其中內文提到因為模式無法模擬細菌之生長或衰減，故只能透過網格設定不同之降解速率來模擬某些區域之厭氧反應特別高之狀況，用此來模擬在某些區域加入糖蜜來加速生物修復的效率，也發現確實降關切污染物之濃度下降，此文獻提供之靈感為可透過設定 Zone 的反應速率來模擬經過某些特定區域使污染物降解效率提升，以此方法也可用來模擬現地透水性反應牆。



## 二、美國佛羅里達州棕櫚灘 (Frederickson, Burnell, Dublin, Donahue, Ferris,2001)

在美國佛羅里達州棕櫚灘一處遊樂場一樣有發生含氯有機溶劑污染之問題，而此地以使用空氣注入法(Air Sparging)及氣體抽除法(Soil Vapor Extration)進行整治工作，而此篇文章也是使用 MODFLOW 進行整治之評估，但其重點並非放在使用 MODFLOW 模擬整治現象，而是模擬經過 AS 及 SVE 整治後，殘餘溶解相之含氯有機溶劑已擴散，而在提升自然降解效率之狀況下關切污染物是否去除完畢。文中提到當地之坡度非常的平緩，而使用 AS 及 SVE 進行整治時，污染會有更擴散之趨勢，但相對地注入空氣也會促進生物降解的發生，而此模擬使用的數據為現地所量測到之降解速率，利用此降解速率模擬殘餘現地之含氯有機溶劑之傳輸及降解情況，結果可發現降解速率其實對剩餘的污染物濃度而言，就足以發揮非常高的去除效果，而模擬結果也與現地的監測資料差異不大。此研究提供許多論點值得參考，其監測當地之降解速率發現其實生物降解之速率非常高，某些區域可能短時間內就會降解成其他產物。

## 三、泰國馬塔府工業區 (Taweelarp, 2013)

當地工業區存在含氯有機溶劑之污染源，其準備進行整治工作，而先使用 MODFLOW 模擬評估找出最佳之整治方法，其對於建模之部分考慮較為周到，針對土層導水度、地下水流之流向、降雨補注等等，而工業區內部因為主要都鋪設水泥鋪面，故其降雨補注之部分也不考慮，土層部分整理鑽孔資料並簡化成六個土層，地下水流向之設定較為麻煩，需要透過許多調整試誤才能得到大致吻合現況之水文條件，而污染物之降解速率方面也是取用經驗參數，污染物設定是利用監測井監測到之污染源畫出等濃度線後得知，此篇論文得到一結論，欲使模擬結果更加吻合現況，必須考量當地所有之條件，與量測數據不符合，得到之結果也完全不可用，對於整治前之評估工作，模擬是個有效的方法。

#### 四、案例統整

經由許多論文得知，欲得到完整的場址現況，需整理當地地質、水文、水質及各項基本物性試驗，嘗試建模並持續微調，才能得到擬真度較高之現地場址，也需考慮當地條件設定補助，例如工業區因水泥地舖面則不應設定補助、垃圾掩埋場則視當地降雨量決定補注量，若附近有河流則仍需考慮河流邊界之存在，污染物方面則視目前監測出之污染物濃度，繪出污染物等濃度線猜測污染物之分佈與大小再輸入模擬設定。

整治方面，發現使用 MODFLOW 模擬整治之相關論文均是透過調整特定區域之降解速率來模擬整治，而增加降解速率之理由各自不同，例如生物整治法，在特定區域加入糖蜜等加強生物降解反應、AS 及 SVE 對土壤注氣與抽氣之副效應造成強化生物降解反應，而這些模擬都是採大範圍調整其降解速率，均約幾百平方米的大小在調整，但降解速率相對也不會太高，因為主要還是採用生物降解，故本研究模擬策略為使用小區域調整其降解效率或吸附係數來模擬成現地透水性反應牆。

### 第三章 研究方法

本論文將高雄楠梓加工出口區做為模擬場址，此場址為國內著名的含氯有機溶劑污染場址，此場址土層中已存在含氯有機溶劑一段時間，污染物於地層中已透過地下水流隨時間擴散，故僅能透過濃度監測井來間接猜測現地污染物大概的形狀、濃度及位置。本研究欲針對此場址條件加入整治，使用現地透水性反應牆方法，將不同的現地透水性反應牆形狀、位置與注入之藥劑的配置，作為主要本研究的案例討論。並嘗試探討在不同的現地透水性反應牆配置下，對污染物整治的結果為何會有不同。

本研究使用的污染傳輸模擬軟體為 MODFLOW+RT3D，模擬 DNAPL 自然降解以及傳輸的現象。藉由使用 RT3D 模擬污染物傳輸，在特定區域變動降解速率及吸附係數來模擬現地透水性反應牆，使用現地的參數資料，將現地的資料整理，並合理的簡化，藉由 RT3D 內建的降解方程式，模擬在現地注入還原劑所產生的化學反應，經由數值模擬污染傳輸整治的結果，觀察不一樣的反應牆配置，最終污染物的擴散範圍及濃度分布狀況。本研究關切污染物為四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯和氯乙烯，因為三氯乙烯降解的產物為順 1,2-二氯乙烯、反 1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烯，其中又以順 1,2-二氯乙烯為主，及少量的反 1,2-二氯乙烯、1,1-二氯乙烯，故在模擬降解中直接假設其降解生成均為順 1,2-二氯乙烯。

## 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，模擬現地的水流狀況與污染物的傳輸現象。Visual MODFLOW 係以圖形介面做為資料之輸出、輸入及轉移，並提供了完善之介面工具，配合 Windows PC 操作。MODFLOW 可解二維及三維之飽和層之地下水流問題，含水層之種類可為自由、受壓、半受壓含水層，依地層分類可為均質、非均質及等向性、非等向性含水層。並搭配 RT3D、MT3D、MT3DMS 及 MOC3D 等溶質模式，進行傳輸模擬。

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)，經有限差分法做離散化後求得數值方程式，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，以模擬現地場址及周圍之地下水流況，並在此穩態地下水流條件下，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 是目前最完整的模式。RT3D 是 MT3DMS 的改良版，目前廣為使用之三維地下水流溶質傳輸模式，極易與其他地下水流模式整合，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的行為，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)；再降解方面，內建多種污染物降解化學反應式，其中包含氯化物在好氧及厭氧反應下的脫氯行為，故本研究選定 RT3D 中之模擬氯化物和地下水氧化降解反應模組為污染傳輸模式。

RT3D 化學反應模組內建了許多污染物化學反應，且容許使用者自行設定化學反應。RT3D 非常適用於模擬污染物自然衰減和生物整治。在這些化學反應中，LNAPL 中的 BTEX 的降解以及 DNAPL 中的含氯有機溶劑 PCE→TCE→DCE→VC→ 乙烯 → 乙烷→二氧化碳與水的脫氯反應系列最為常用。茲將 RT3D 模式中內建含氯有機溶劑降解反應污染傳輸介紹如下：

模式模擬行為中含氯有機溶劑在好氧與厭氧環境下降解反應，如圖 3-1。

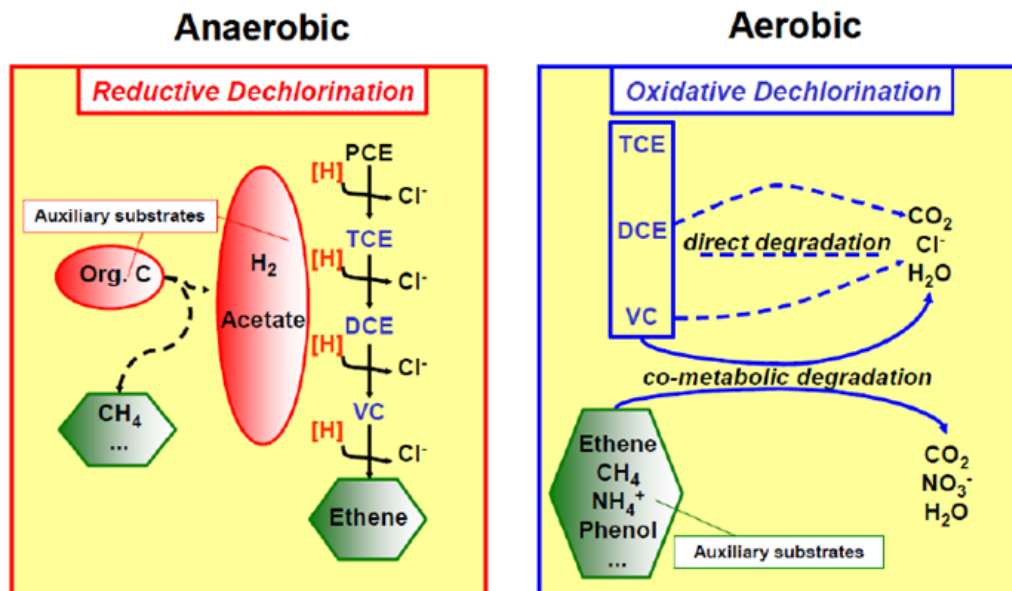


圖 3-1 氯烯類好氧與厭氧環境下降解反應



## 3.2 模型設定

### 3.2.1 現地場址設定

現地污染場址選定高雄楠梓加工出口區現地已有之含氯有機溶劑污染模擬，此現地污染物已存在地層中一段時間，故已造成大範圍的污染，存在地下含水層中的 DNAPL 仍會持續隨著地下水流緩慢擴散污染範圍，成為地下水的長久污染源。目前高雄楠梓加工出口區之現況為常見之含氯有機溶劑污染場址之濃度低且範圍廣之狀況，並發現污染物均已往區外移動，所以本研究針對 DNAPL 的溶解相進行溶質傳輸模擬和自然衰減反應，根據現況調整在特定區域使用現地透水性反應牆加以整治，評估不一樣的反應牆配置對於現的污染物的影響程度。

### 3.2.2 污染源設定

由於高雄楠梓加工出口區之含氯有機溶劑污染已存在一段時間，污染團的形狀及大小僅能依靠濃度監測井所監測到的濃度來畫出現地污染團的等濃度線來猜測目前污染團所在的位置及大小，因 DNAPL 污染物會隨著水流及時間不斷向外擴散並放大，而現今污染物存在地層多年，程式設定不規則形狀的污染團及濃度會較困難，故本研究利用固定的初始污染團濃度，並加長模擬時限為兩年，將已知的現地污染團濃度及大小往前回溯，猜測出現的污染團 3 個月前可能所在的位置，來假設成加入反應牆整治後模擬 21 個月期間，對於污染物去除的情況。

### 3.2.3 現地透水性反應牆設定

使用 MODFLOW 與 RT3D 整合來模擬現地透水反應牆，由於在現地整治方面，注入的整治藥劑的不同對污染物會產生不同的作用，本研究將打入針對注入還原劑(零價鐵)與氧化劑兩種物質，來選擇兩種不同的設定。

在現地反應牆中注入零價鐵整治，因零價鐵屬於還原性物質，會使含氯有機溶劑產生脫氯反應，故選擇變動網格的降解速率，則會一併連含氯有機溶劑脫氯後的產物一併考慮。而若屬於氧化劑反應牆，則因氧化劑需模擬注入後污染物視為立即消失，故選擇變動網格的吸附係數，此法則不會產生脫氯反應，僅使污染物停留於反應牆來模擬污染物通過反應牆後即消失之現象。

## 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 PCE/TCE 好氧厭氧降解反應式。高雄楠梓加工出口區場址模擬時間為 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

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

故在模擬中以 timestep=1(day)帶入。

### 3.3.2 含水層格網建立

本模式模擬含水層為 40m 厚之含水層，根據現地土層鑽孔資料，大致將含水層分層分為 6 個層面，分別為回填土層 2m、第一含水層、第一阻水層、第二含水層、第二阻水層，其中第一含水層又分為兩層，為方便觀察加入反應牆後，污染物在反應牆區域垂直的變化。如圖 3-2 所示。藍色部分為阻水層。而區域大小採 10 m x 10 m 格網。



圖 3-2 高雄楠梓加工出口區場址地層設定圖

模擬現地場址邊界由於需要考量較大的水流邊界，才能更加準確表達現地的情況，故模擬範圍定為南北向 1800m (TWD97、Y 座標介於 2513000~2514800 間)，東西向 2800m (TWD97、X 座標介於 177800~180600 間)，工業區位於選定模擬場址的左下方如圖 3-3 所示。





圖 3-3 高雄楠梓加工出口區場址

### 3.3.3 地下水流模式邊界條件

高雄楠梓加工出口區場址地下水的水力梯度約 0.005，需考慮現地水位監測井的水頭資料，以及掌握現地河流等邊界設定。由現地資料得知，所選定的模擬範圍的右方及上方有後勁溪經過故設定為溪流邊界，溪流設定依據為使加工出口區內水力坡降仍為約 0.005，故採自行假設，而根據現地監測井的水頭變化及監測井所量測到的流向，估推工業區左側的地下水流向為左下往右上流動，工業區右側的地下水流向為左往右流動，現地之地下水位流向如圖 3-4，根據監測井的 TWD97 座標點出各監測井的位置並記錄水位，猜測大約的等水位線，如圖 3-5，但此水位線圖未考慮後勁溪之水流邊界，且看似有人再工業區邊緣抽水，故本研究設定上再加入溪流邊界後，設定場址的水流邊界如圖 3-6。後勁溪設為最外邊界，後勁溪北及東面邊界未進行設定，為無流動邊界，而此地下水之穩態流場並不考慮模式區域內之抽水、地表入滲及蒸發散量。





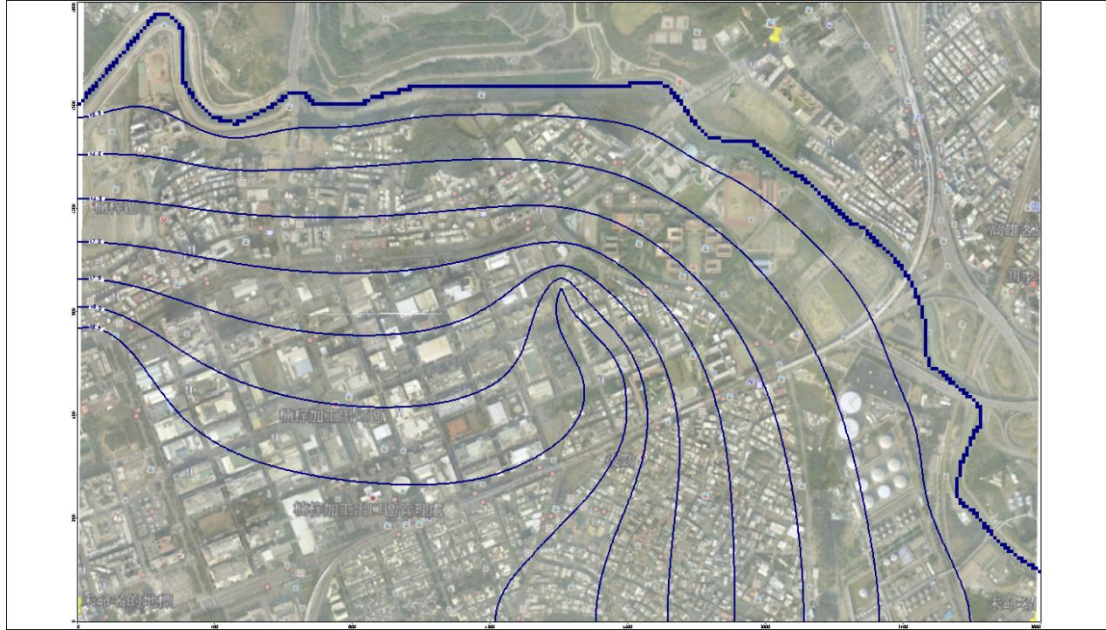


圖 3-6 高雄楠梓加工出口區場址模式設定流場

### 3.3.4 污染起始條件

污染源之條件設定蒐集傑明工程顧問及各單位(包括各級環保機關、目的事業主管機關、水利署)歷年地下水監測資訊，監測井濃度及位置如圖 3-7。初步判釋其可能污染源型態、濃度、位置、深度及時間並於模式中設定。另因難得知實際的溶解濃度、時間及位置，仍需不斷調整濃度、時間及位置，以符合現場資訊，才能找到合理的污染源濃度及位置之設定。

將現地之監測井濃度點出點源圖如圖 3-8。發現高雄楠梓加工出口區之右上方已有存在污染物，但本研究採用穩態分析，歷年之地下水位資訊都在變動，本模擬採用 2012 年六月份之訊息做模擬，故難以模擬現地實際污染團隨著水流不規則流動之特性，故設定上選擇溯源方法設定起始污染源，與實際現地污染團有些許落差。

本場址污染之起始條件，假設污染源設定均位於第一層回填土層上，三維污染源初始濃度網格大小為 10 m x 10 m x 2 m，污染物所設定的初始濃度均為 5ppm，而因現地的污染團為低濃度且已擴散很大，為了能夠表現此狀況，所設定的起始污染團範圍也設的較大，污染團面積分別為 560m<sup>2</sup>與 250m<sup>2</sup>，故污染源起始總量設定分別為 16.8 kg 與 7.5 kg，總共 24.3kg 作為起始條件，而此污染源起始條件為參考現地點源圖後之簡化設定。如圖 3-9。

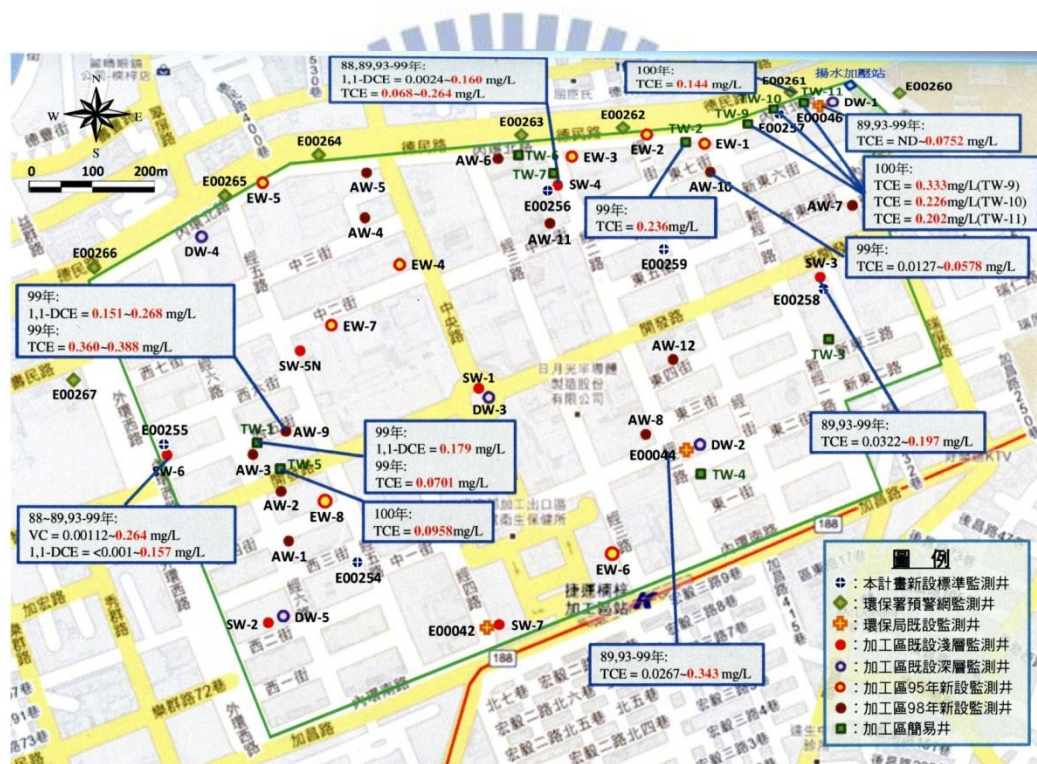


圖 3-7 高雄楠梓加工出口區場址現地監測污染團濃度



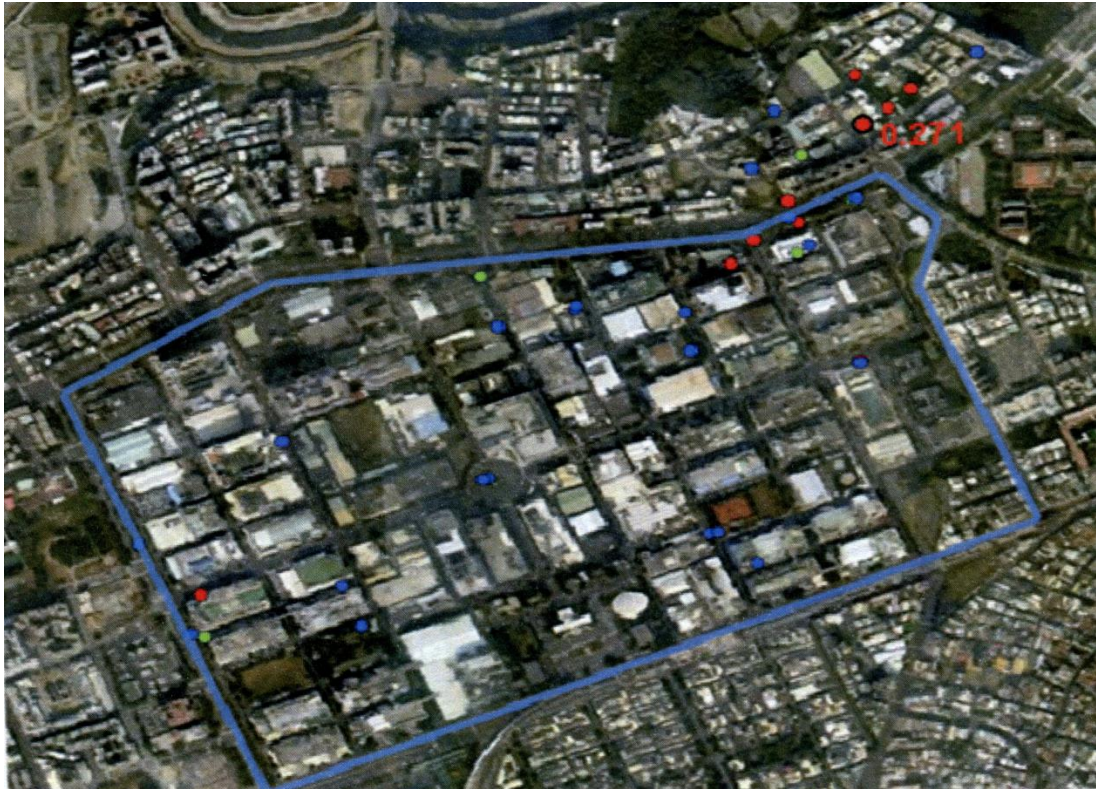


圖 3-8 高雄楠梓加工出口區場址現地監測污染團濃度(點源)

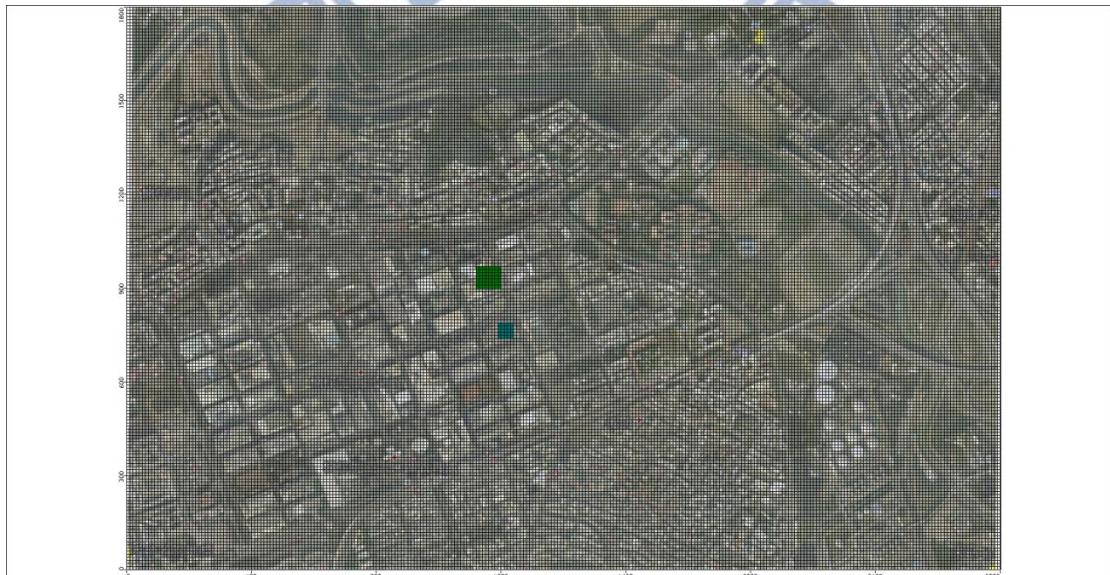
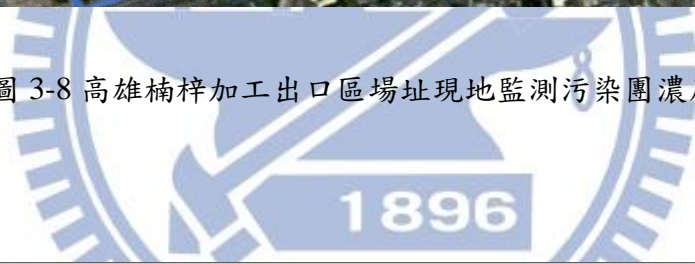


圖 3-9 高雄楠梓加工出口區場址起始污染團設定

### 3.3.5 水文地質參數

延散度可分為縱向延散度( $\alpha_L$ )、橫向延散度( $\alpha_T$ )及垂直延散度( $\alpha_V$ )，延散度大小隨尺度之大小亦有不同。含水層選用試驗傳輸距離為 100m 之縱向延散度為 10 m (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。第一含水層土壤大部分為砂質土壤，故設定含水層砂之儲水率( $S_y$ )為 0.2，比儲水率( $S_s$ )為 $10^{-5}$  (1/m)，有效孔隙率( $n_e$ )為 0.15。總體密度為  $1700 \text{ kg/m}^3$  (Hudal, 2000)。而地下水中溶氧量為  $1.0 \text{ mg/L}$  (Chiang, 2002)。本案例地質參數部分簡化成僅只有含水層與阻水層之導水度不同，設定第一及第二含水層之導水度( $K_h$ )= $1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ ，第一及第二阻水層之導水度( $K_h$ )= $1 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ ，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 吸附模式

假設場址模擬有機物吸附現象，使用模式為等溫線性模式 (Linear isotherm(equilibrium-controlled))，設定四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯的吸附分配係數( $K_d$ )， $K_d$ 為土壤固相吸附有機物於溶質液相污染濃度的分配係數。分配係數往往跟吸附劑上的有機碳含量有密切相關 $K_d=K_{oc} \cdot f_{oc}$ 。針對地下水關切污染物，有機污染物之有機碳分配係數 $K_{oc}$ 藉由  $\log K_{ow}$  的文獻數據與  $\log K_{oc}=0.95 \log K_{ow}-0.2$  方程式估計，作為各污染物分配係數的參數設定，如表 2-2。土壤有機碳含量比例 $f_{oc}$ 之文獻資料不多，且數值分布呈現非常大之差異，地區性也不同，如礫石、砂至黏土其一般數值範圍約 0.0001~0.02 之間(Domenico and Schertz, 1998)，所以需要實際現地調查其含量。故本模式假設土壤有機碳含量均質分布為  $2000 \text{ mg/kg}$ ( $f_{oc}=0.002$ )，根據文獻所常見的有機碳含量之範圍平均



值來模擬吸附作用。

假設土壤乾體積質量密度( $\rho_b$ )為  $1.7\text{g/cm}^3$ ，土壤體積含水比( $\theta$ )為 0.3，遲滯係數( $r_f$ )由公式 2-8 可得知。吸附作用所造成的遲滯速度( $v_c$ )由公式 2-9 可得知。本場址水力梯度約為 0.005，含水層之均質導水度為 0.0001 m/s，孔隙率為 0.15。因此在此模擬時間過程中，各關切污染物隨地下水傳輸距離也因各污染物分配係數的設定而有不同，如 PCE、TCE、DCE、VC 之傳輸距離稍有不同，VC 之吸附作用較小使得污染傳輸範圍較大，且土壤有機碳含量有將影響關切污染物的傳輸速度與範圍。

表 3-1 高雄楠梓加工出口區含水層分配係數參數設定

	PCE	TCE	DCE	VC
$K_{oc}$ (L/Kg)	186	118	59	8.2
$f_{oc}$ (Kg/Kg)	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
$K_d$ (L/Kg)	0.0372	0.0236	0.0118	0.00164
$K_d$ (L/mg)	0.0000000372	0.0000000236	0.0000000118	0.00000000164



表 3-2 高雄楠梓加工出口區阻水層分配係數參數設定

	PCE	TCE	DCE	VC
$K_{oc}$ (L/Kg)	186	118	59	8.2
$f_{oc}$ (Kg/Kg)	0.001	0.001	0.001	0.001
$K_d$ (L/Kg)	0.186	0.118	0.059	0.0082
$K_d$ (L/mg)	0.000000186	0.000000118	0.000000059	0.0000000082

### 3.3.7 降解模式

PCE 與 TCE 在自然界中自然衰減的速率相當的低，而且目前有關 PCE 與 TCE 在地下水中降解的相關研究，主要都以生物降解為主，其中又包括好氧與厭氧生物降解。厭氧還原作用為含氯有機溶劑主要生物降解反應行為，所以本研究主要設定場址污染物還原脫氯生物降解作用。假設場址模擬降解現象，以 RT3D 中 DNAPL 厭氧還原脫氯反應降解模式(Sequential decay reactions)模擬，根據地下水水質厭氧環境設定假設場址地下水厭氧還原脫氯模式。

PCE→TCE→DCE→VC

三氯乙烯厭氧還原脫氯反應，產生二氯乙烯的三種同分異構物，文獻指出主要為順-1,2 二氯乙烯，但模式中只能降解二氯乙烯的總量，無法判斷三種同分異構的生成速率與比例。本研究假設其生成總量都為順-1,2-二氯乙烯，模擬結果對於評估其他衍生物 1,1-二氯乙烯和反-1,2-二氯乙烯均有影響。

從過去文獻來看還原環境中各含氯有機溶劑常見的一階反應速率之範圍如表 2-3，可見 PCE:0.0021~0.071，TCE:0.0001~0.008，DCE:0.0014~0.008，VC:0.0005~0.002，所以於程式中設定 PCE 的一階降解速率為 0.005(1/day)(Bagley and Gosset, 1990)、TCE 的一階降解速率為 0.003(1/day)(Wilson et al, 1994)、DCE 的一階降解速率為 0.002(1/day) (Wilson et al, 1994)、VC 的一階降解速率為 0.001(1/day) (Wilson et al, 1994)。

### 3.3.8 現地透水性反應牆參數設定

本研究模擬加入現地氧化反應牆整治後，對含氯有機溶劑污染物的影響，主要模擬的反應牆化學物有兩種，零價鐵與過錳酸鉀。零價鐵主要應用於透水性反應牆(Permeable reactive barrier, PRB)，分解流經透水性反應牆的地下水污染物。其在處理有機污染物方面，主要藉由氧化還原作用，使有機污染物還原，轉化成危害性較低的化合物，故透過調整各種污染物的降解速率來表現使用零價鐵打入反應牆時會產生降解污染物之現象。而使用過錳酸鉀打入反應牆，其化學變化不屬於脫氯反應，產生的副產物為其他危害性較低之物質，故利用吸附模式模擬污染物通過反應牆即被吸附而消失之現象，故改動反應牆網格的吸附係數來模擬反應牆的整治。

表 3-3 零價鐵反應牆參數設定

	PCE	TCE	DCE	VC
降解速率( $d^{-1}$ )	1.68	1.44	1.2	0.6
導水度 (m/s)	0.001	0.001	0.001	0.001

零價鐵的降解速率之相關文獻很少，零價鐵與含氯有機溶劑的反應相關研究，均只著重於四氯乙烯及三氯乙烯的反應，但生成的二氯乙烯與氯乙烯則許多研究均不考慮，而原因是在量測過程中，降解成三氯乙烯後，二氯乙烯及氯乙烯幾乎在生成的瞬間又立即消失，故以上關於零價鐵與含氯有機溶劑的反應速率，DCE 及 VC 的部分是利用 PCE 與 TCE 與零價鐵的反應速率與一般降解速率的比值，再用 DCE 與 VC 的一般降解速率來推算求得，其倍率大約為一般降解的 500~600 倍之間。

而零價鐵通常應用於透水性反應牆，通常會搭配置換土壤一併施作，故也會針對反應牆的網格改動其導水度，使反應牆區的導水度比現地土層的導水度稍高，模擬成置換高透水性土壤的行為。

表 3-4 過錳酸鉀反應牆參數設定

	PCE	TCE	DCE	VC
Kd(L/mg)	0.5	0.5	0.5	0.5
導水度(m/s)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

過錳酸鉀應用於現地反應牆，其為高效能之氧化劑，其相關文獻幾乎只在說明去除率達 95% 以上，並未提供去除速率相關之參數，只能得知其在與污染物接觸後之幾小時內幾乎可去除完畢。故設定上主要是以吸附污染物的行為來整治，本設定吸附係數為 0.5 是屬於自行假設，0.5 設定後污染物則幾乎完全不會在流動，來模擬通過反應牆即消失之現象。

反應牆形狀配置部分，採主要四種配置，由左至右依序為橫向透水性反應牆、縱向透水性反應牆、橫向加長透水性反應牆、縱向加長透水性反應牆，如圖 3-10。設計理念為使各配置下之反應牆經濟層面相同，故面積均為 60 m<sup>2</sup>，寬度依據公式 2-11 計算，採用降解最慢之污染物之降解速率計算，至少透水性反應牆厚度需大於 3.3 m，故採用以下設計，反應牆之深度均為地表至深度 6m，橫向加長透水性反應牆之厚度為 5m，符合建議厚度設計，而 2.3.4 節之建議設定均未考量現地狀況，但實際上之設計還須依照現地地理條件決定。

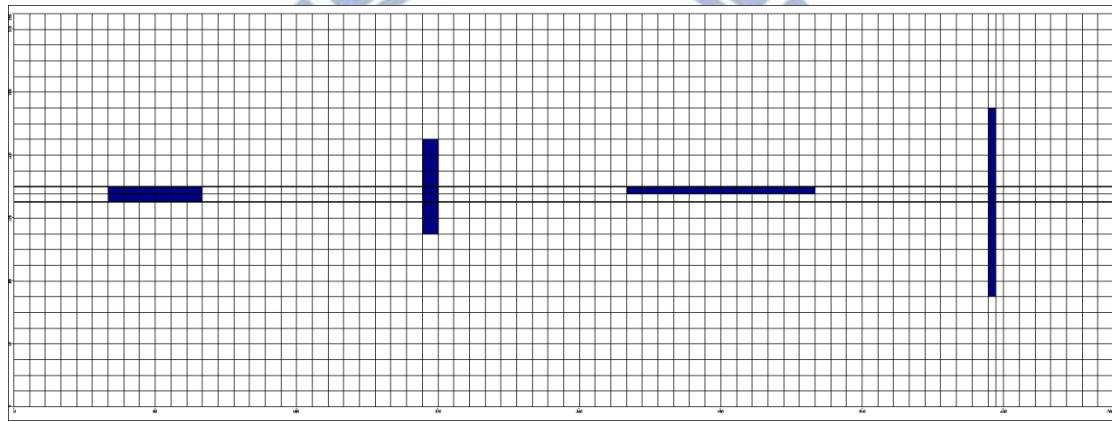


圖 3-10 現地透水性反應牆形狀配置設定

## 第四章 模擬結果與分析

在本章針對高雄楠梓加工出口區之含氯有機溶劑污染模擬結果進行討論，首先在 4.1 部分將整理後之現地參數整理並透過模擬輸出，了解目前現地的污染物分佈狀況，而後面章節則依此為基準加入整治工作。在 4.2 部分則加入零價鐵透水性反應牆整治，4.3 部分則使用過錳酸鉀透水性反應牆整治，且分別各以四種不同之反應牆配置呈現整治結果，並整理四種整治後之去除率數據，在 4.4 節將選出 4.2 及 4.3 其中一種較不佳的反應牆配置加以改良，加入導水壁體觀察是否有使污染物整治之結果更好，並在最後 4.5 節綜合討論以上之結果作一整合性之比較，來了解在不同之整治設定下，反應牆配置的不同會有怎麼樣的差異。

本研究結果主要有四種配置：

橫向透水性反應牆

縱向透水性反應牆

橫向加長透水性反應牆

縱向加長透水性反應牆

並在零價鐵與過錳酸鉀透水性反應牆中，四種配置下各挑出一結果較不佳的配置加入導水壁體引導污染物觀察加入導水壁體後之變化。本節中透過觀察場址俯視及側視圖觀察整治結果之差異，俯視圖均為整體場址顯示，側視圖之長寬比為 1800:40 公尺。



## 4.1 高雄楠梓加工出口區現況

本節模擬高雄楠梓加工出口區現地已存在含氯有機溶劑污染之現況，土壤降解及吸附參數均設定為自然狀況條件下之參數，觀察場址在自然衰減好氧反應下，各關切污染物濃度的變化及污染團的範圍分布，見圖 4-1 至圖 4-6。

經模擬結果得知，TCE 污染團於由加工出口區南向北移動，由於高雄楠梓加工出口區之地層以砂為主，其水力傳導係數較高，故 90 天期間污染團移動的範圍就已接近區外，在 TCE 濃度方面，研究結果顯示最高濃度為 2.302 mg/L 已由起始的 5 mg/L 下降近一半，TCE 污染物總量為 21.292 kg，原始設定之初使污染團總量為 24.3kg，發現三個月期間在此自然降解速率下污染物幾乎依舊存在，見圖 4-1 及圖 4-2。

DCE 方面，是由 TCE 在 3 個月期間之自然降解下產生，由模擬結果得知，並未生出太多之 DCE，污染團大小較 TCE 污染團小，濃度方面，DCE 最高濃度為 0.399 mg/L，，污染物總量為 3.885 kg，在此污染物設定下是設定初始濃度，亦即不會再有額外的 TCE 產生，原本存在於地表內的 TCE 只會隨著時間慢慢降解成 DCE，從數據得知，在短短 3 個月期間，由 TCE 降解出之 DCE 雖然分布範圍還不算廣，但污染團卻均已高於管制標準，見圖 4-3 至圖 4-4。

VC 方面則是由 TCE 降解為 DCE 後，生出之 DCE 在 3 個月期間自然降解產生，由模擬結果得知，最高濃度為 0.014 mg/L，污染物總量為 0.223 kg，在此降解設定下，生出之 VC 算非常的少量，但因 VC 毒性較高，其管制標準僅 0.02mg/L，發現 3 個月期間已非常接近管制標準，時間再久一些可能就會超標，見圖 4-5 及圖 4-6。

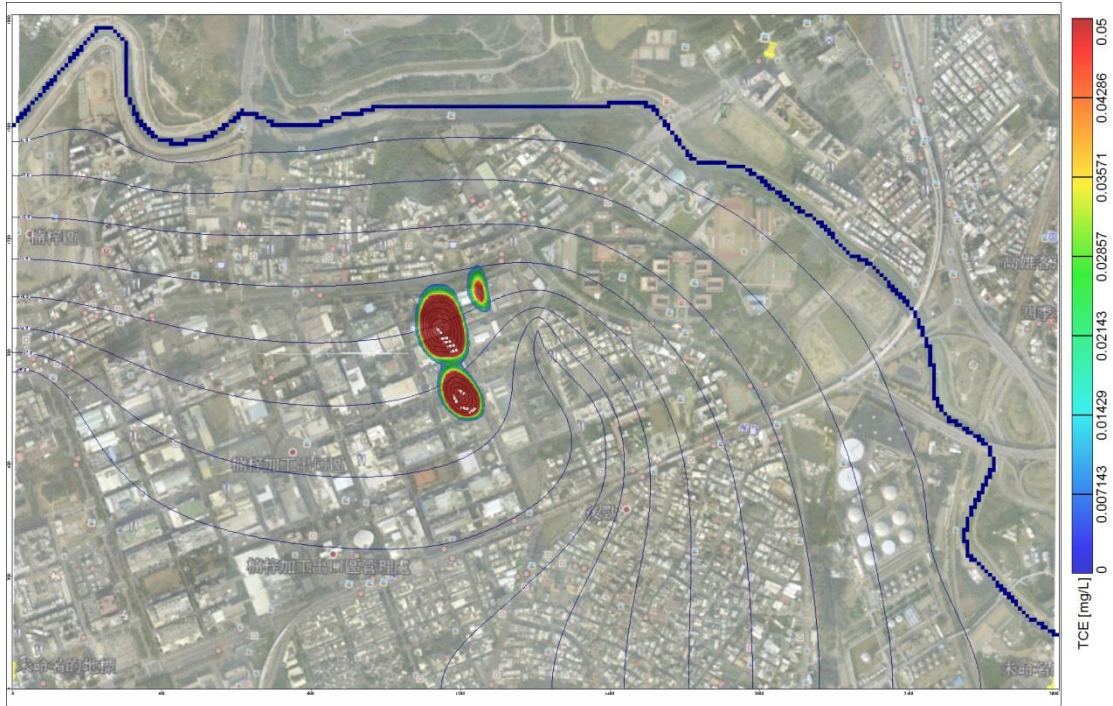


圖 4-1 高雄楠梓加工出口區 TCE 濃度分佈現況俯視圖

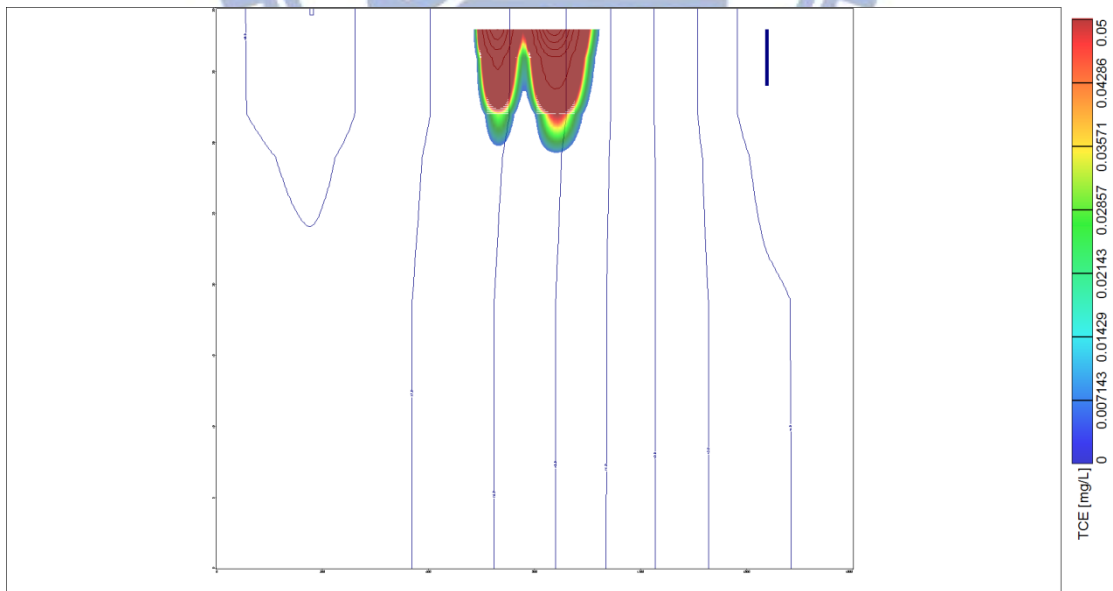


圖 4-2 高雄楠梓加工出口區 TCE 濃度分佈現況側視圖

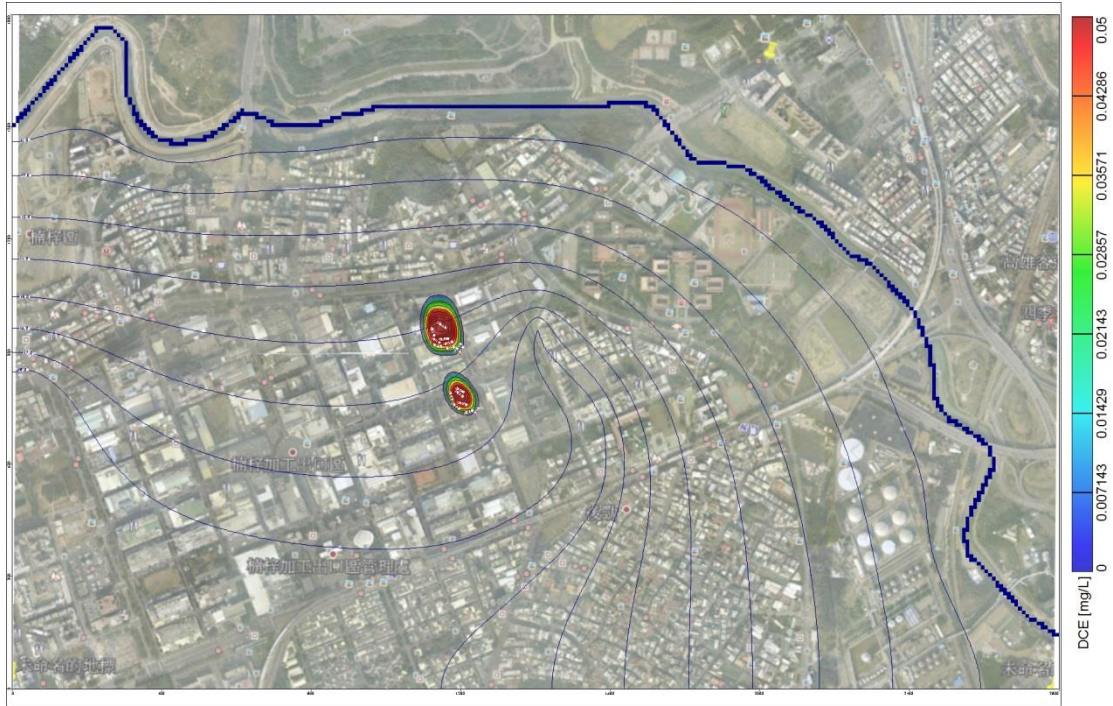


圖 4-3 高雄楠梓加工出口區 DCE 濃度分佈現況俯視圖

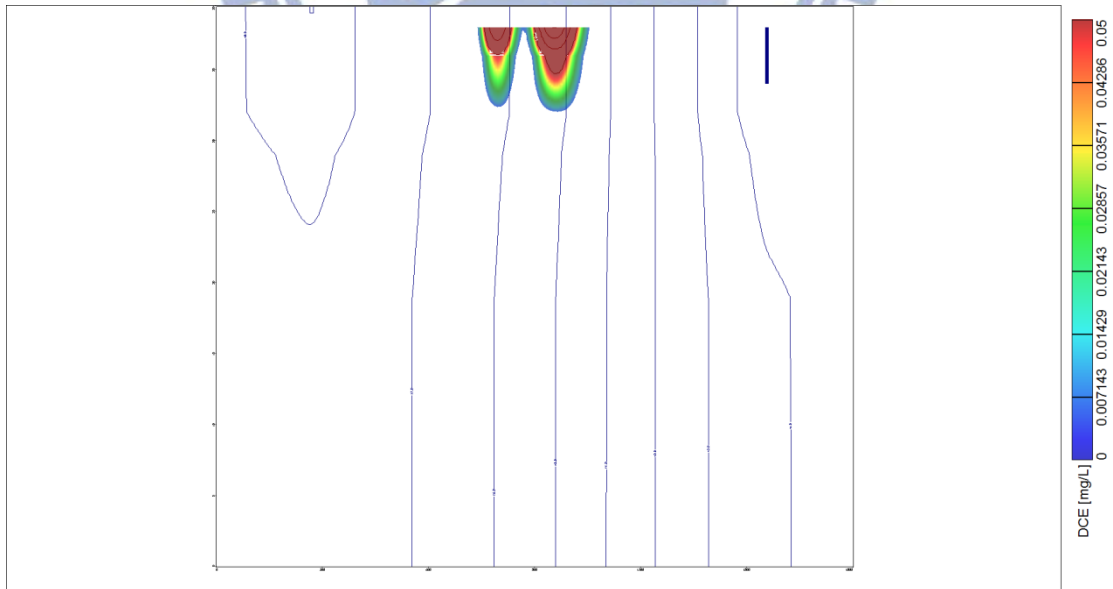


圖 4-4 高雄楠梓加工出口區 DCE 濃度分佈現況側視圖





圖 4-5 高雄楠梓加工出口區 VC 濃度分佈現況俯視圖

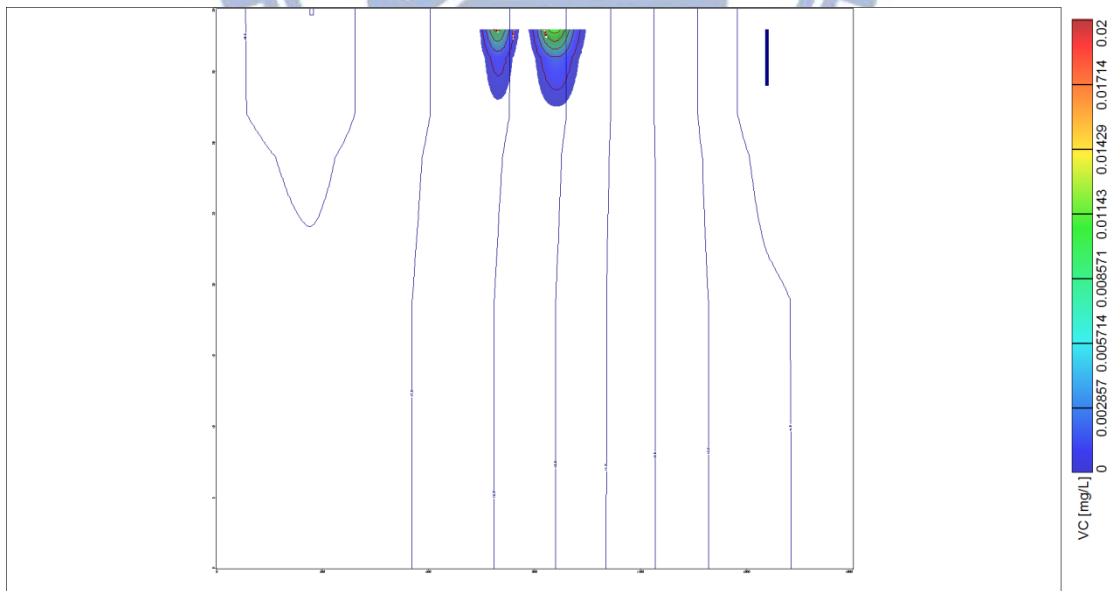


圖 4-6 高雄楠梓加工出口區 VC 濃度分佈現況側視圖

表 4-1 高雄楠梓加工出口區現況區外最高濃度及全區濃度總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	2.302	0.399	0.014	13.672	2.457	0.138
土層 2	0.510	0.094	0.005	6.672	1.242	0.073
土層 3	0.066	0.013	0.001	0.901	0.176	0.011
土層 4	0.006	0.001	9.91e-05	0.043	0.009	7.20e-04
土層 5	8.46e-05	1.67e-05	1.3e-06	0.004	0.001	5.40e-05
土層 6	1.75e-07	3.81e-08	3.37e-09	3.054e-06	8.030e-07	8.50e-08
Max	2.302	0.399	0.014			
Total				21.292	3.885	0.223



## 4.2 高雄楠梓加工出口區零價鐵透水性反應牆整治

### 4.2.1 橫向透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區加入配置 1 透水性反應牆後的整治成果，根據 4.1 節的高雄楠梓加工出口區現況加入零價鐵透水性反應牆整治，觀察場址在加入整治後各關切污染物濃度的變化及污染團的範圍分布，見圖 4-7 至 4-12。

經模擬結果得知，TCE 污染團於 21 個月間由加工出口區南向北移動，流出楠梓加工出口區，TCE 污染團通過零價鐵透水性反應牆後，其濃度明顯下降。研究結果顯示流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度由原本的 2.302 mg/L 下降至 0.033mg/L，TCE 污染物總量為 3.776 kg 與原本之濃度總量 21.292 kg 相比，雖去除率約 82.266%，也因剛好污染團最高濃度中心有通過零價鐵透水性反應牆，故污染團濃度均已低於管制標準 0.05 mg/L，見圖 4-7 及圖 4-8。

DCE 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.055 mg/L，與 TCE 相比，其最高濃度比 TCE 高，原因是因為 21 個月期間，已無新的 TCE 污染源污染，DCE 生成量會隨時間持續增加，故濃度比 TCE 來的高。污染物總量為 6.651 kg，去除率為-71.197%，為負值，代表其加入整治工作後，生成之 DCE 量高於原本 DCE 含量，而其最高濃度還是稍高，但也因 DCE 之管制標準為 0.07mg/L，相對毒性較低，故污染團濃度也均已低於管制標準。見圖 4-9 至圖 4-10。

VC 方面，由模擬結果得知，區外之最高濃度已從原本的 0.014mg/L 提高至 0.032mg/L，加入整治後 VC 最高濃度已高於管制標準 0.02mg/L。污染物總量為 4.061 kg，去除率約-1721.076%，見圖 4-11 至圖 4-12。

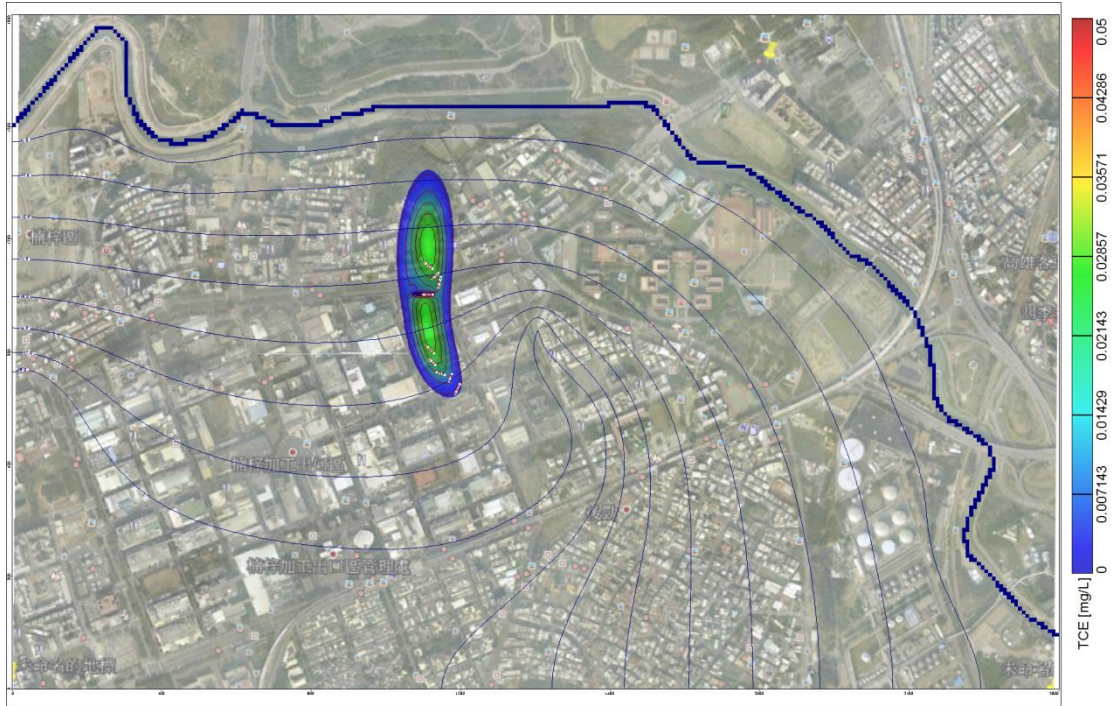


圖 4-7 零價鐵橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

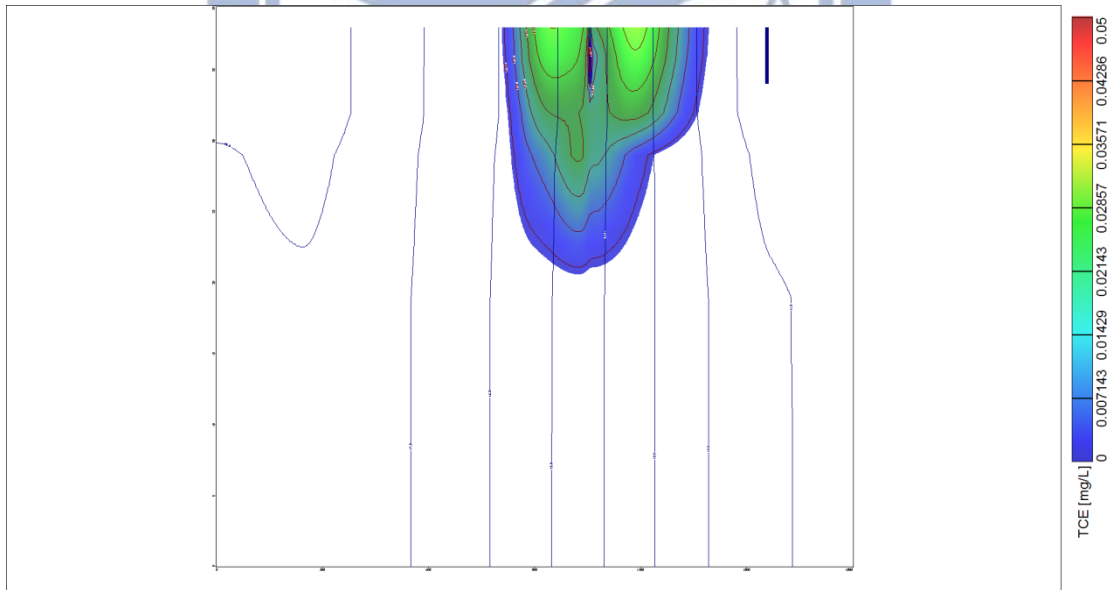


圖 4-8 零價鐵橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖

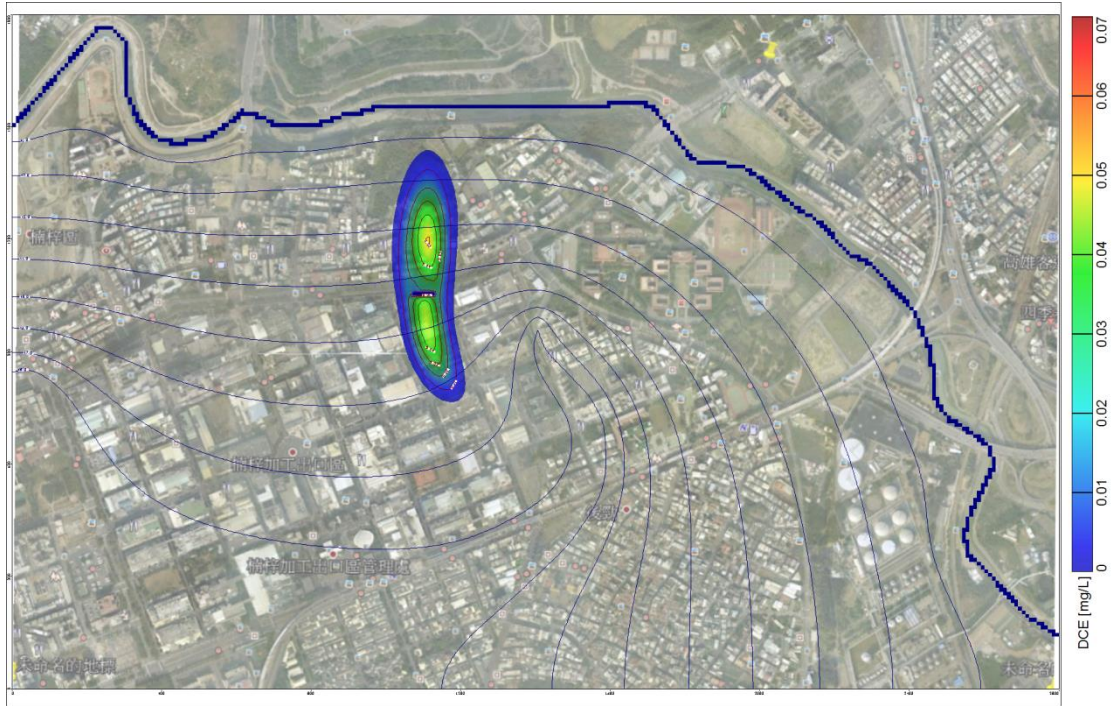


圖 4-9 零價鐵橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

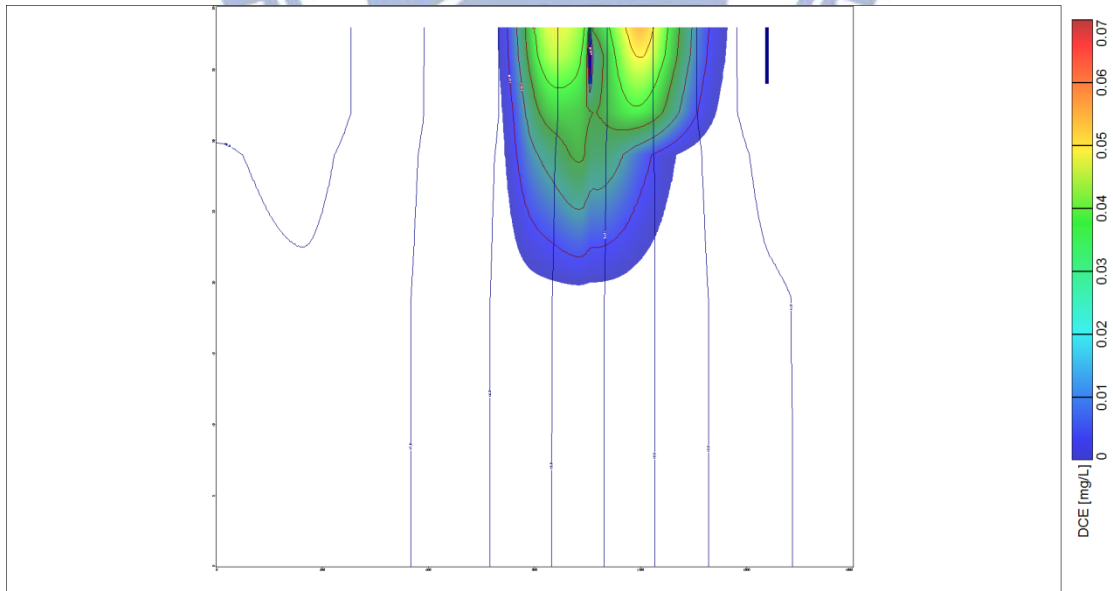


圖 4-10 零價鐵橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖



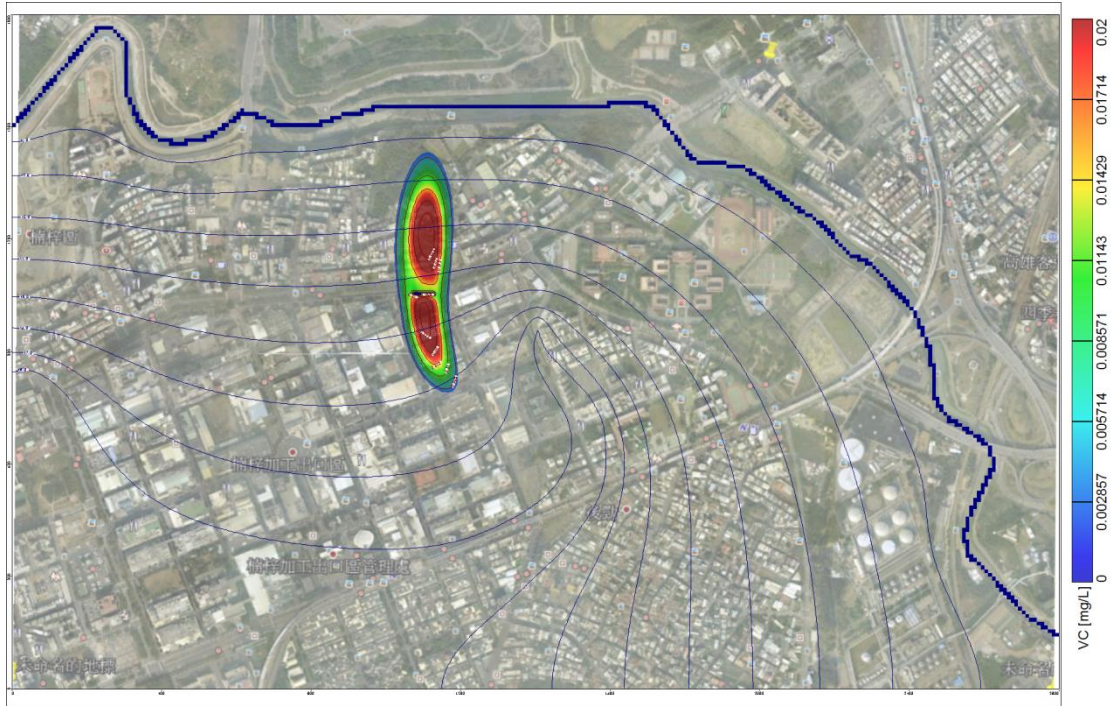


圖 4-11 零價鐵橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

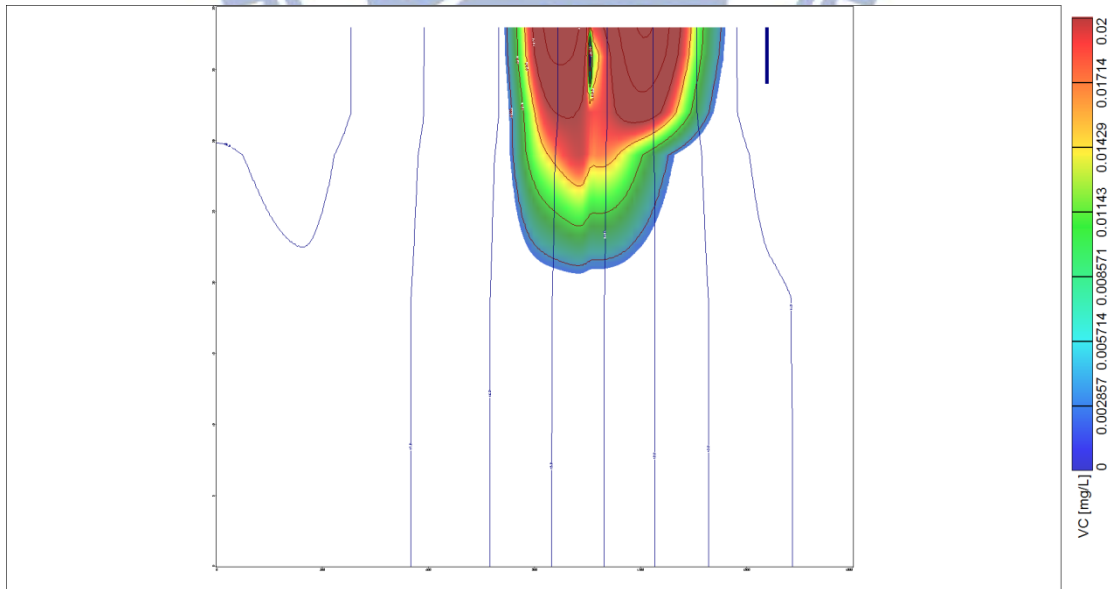


圖 4-12 零價鐵橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖

表 4-2 零價鐵橫向透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	0.033	0.055	0.032	0.789	1.376	0.815
土層 2	0.030	0.050	0.029	1.378	2.433	1.457
土層 3	0.023	0.039	0.023	1.062	1.904	1.168
土層 4	0.022	0.032	0.019	0.348	0.571	0.371
土層 5	0.0013	0.002	0.001	0.197	0.363	0.247
土層 6	0.00002	0.00003	0.00003	0.0015	0.0039	0.0027
Max	0.033	0.055	0.032	/	/	/
Total	/	/	/	3.776	6.651	4.061



## 4.2.2 縱向透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區加入配置 2 透水性反應牆後的整治成果，根據 4.1 節的高雄楠梓加工出口區現況加入零價鐵透水性反應牆整治，觀察場址在加入整治後各關切污染物濃度的變化及污染團的範圍分布，見圖 4-13 至 4-18。

經模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度由原本的 2.302mg/L 下降至 0.031mg/L，區外濃度均已低於管制標準 0.05 mg/L，TCE 污染物總量為 3.574 kg，去除率約 83.214%，見圖 4-13 及圖 4-14。

DCE 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.051 mg/L，區外濃度均已低於管制標準 0.07 mg/L，污染物總量為 6.264 kg，去除率約 61.236%，見圖 4-15 至圖 4-16。

VC 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度已從原本的 0.014mg/L 提高至 0.029 mg/L，最高濃度已高於管制標準 0.02 mg/L。污染物總量為 3.826 kg，去除率約 1615.695%，由圖形可發現，流出高雄楠梓加工出口區之污染團濃度分佈較不規則，與橫向之配置 1 相比，高於管制標準之污染團面積已減少，但還是部份超出管制標準濃度，雖透水性反應牆之導水度較高，但還是會有污染物受水流影響，未直接通過透水性反應牆，依舊是整治失敗，但發現了與橫向配置之透水性反應牆相比得到更佳的效果。見圖 4-17 至圖 4-18。

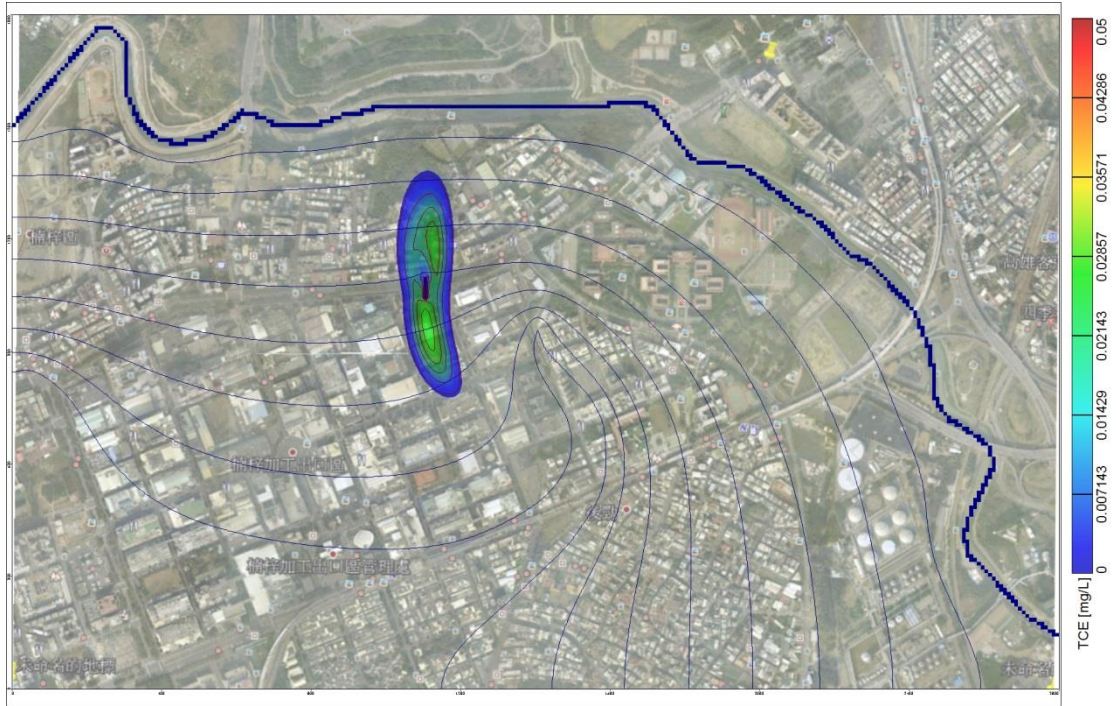


圖 4-13 零價鐵縱向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

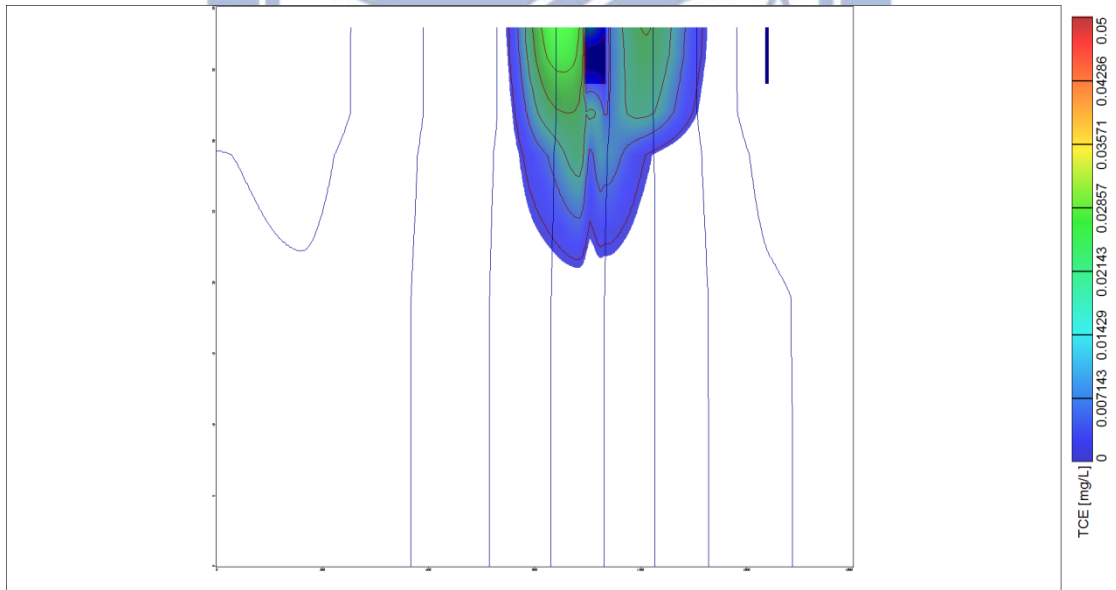


圖 4-14 零價鐵縱向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖

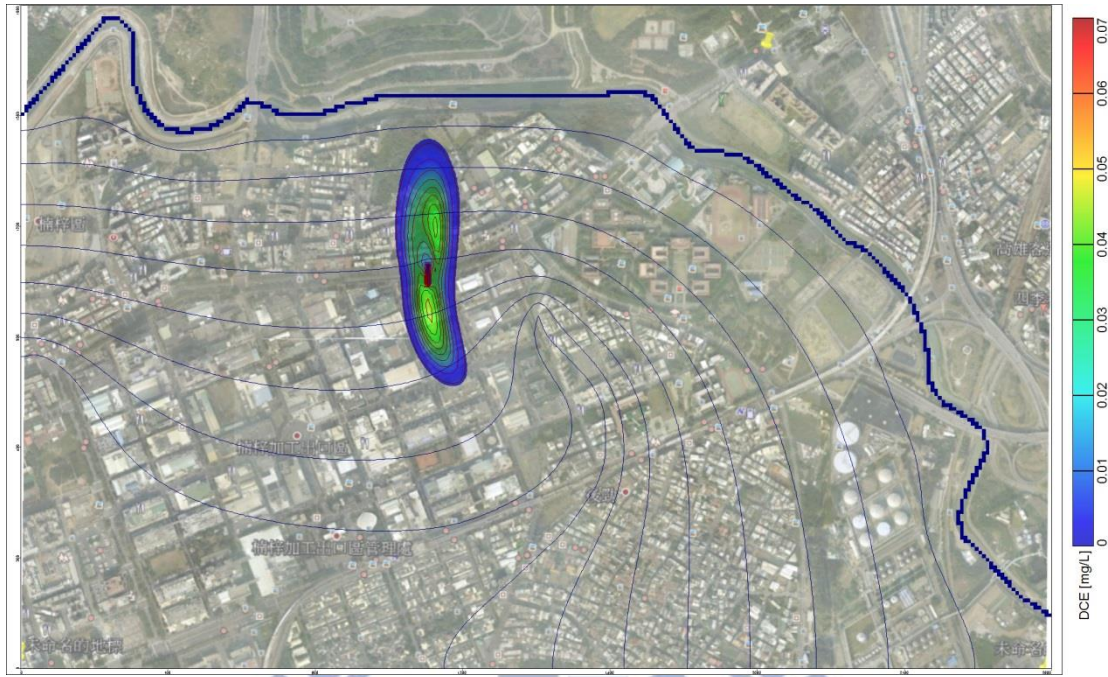


圖 4-15 零價鐵縱向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

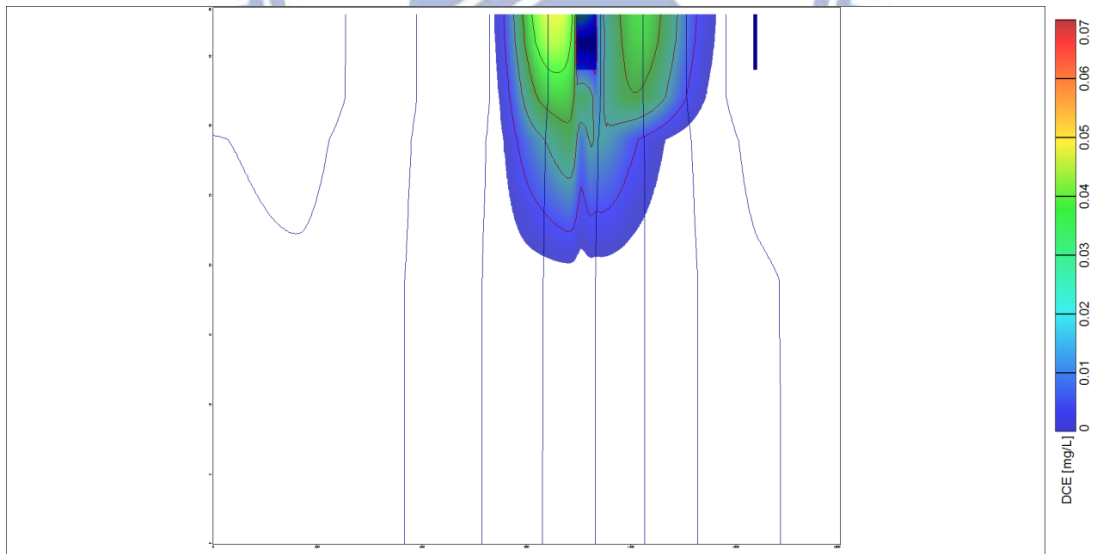


圖 4-16 零價鐵縱向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖





圖 4-17 零價鐵縱向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

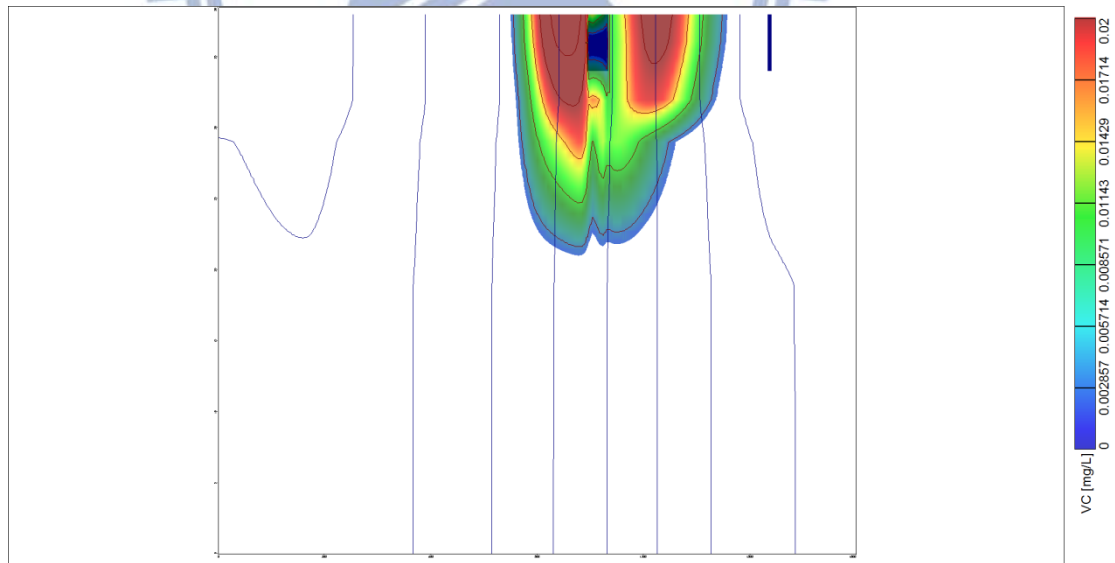


圖 4-18 零價鐵縱向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖



表 4-3 零價鐵縱向透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	0.031	0.051	0.029	0.721	1.263	0.750
土層 2	0.028	0.046	0.026	1.293	2.282	1.369
土層 3	0.020	0.035	0.021	1.011	1.809	1.108
土層 4	0.020	0.030	0.018	0.358	0.559	0.361
土層 5	0.001	0.002	0.001	0.190	0.348	0.235
土層 6	1.68E-05	3.37E-05	2.9E-05	0.0012	0.0027	0.0027
Max	0.031	0.051	0.029			
Total				3.574	6.264	3.826

### 4.2.3 橫向加長透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區加入配置 3 透水性反應牆後的整治成果，根據 4.1 節的高雄楠梓加工出口區現況加入零價鐵透水性反應牆整治，觀察場址在加入整治後各關切污染物濃度的變化及污染團的範圍分布，見圖 4-19 至 4-24。

經模擬結果得知，TCE 污染團於 21 個月間由加工出口區南向北移動，流出楠梓加工出口區，TCE 污染團通過零價鐵透水性反應牆後，其濃度明顯下降。研究結果顯示流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度由原本的 2.302 mg/L 降至 0.031 mg/L，均已低於管制標準 0.05 mg/L，TCE 污染物總量為 3.527 kg，去除率約 83.435%，見圖 4-19 及圖 4-20。

DCE 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.053 mg/L，均已低於管制標準 0.07mg/L。DCE 污染物總量為 6.189 kg 與原本的 3.885 kg 相比，去除率約 -59.305%，見圖 4-21 至圖 4-22。

VC 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度已從原本的 0.014 mg/L 提升至 0.03 mg/L，最高濃度已高於管制標準 0.02 mg/L。污染物總量為 3.916 kg，去除率約 -1656.054%，由圖形可發現，與配置 2 反應牆相比，流出高雄楠梓加工出口區之污染團形狀較規則，原因可能是因為污染物均有接觸到透水性反應牆，而高於管制標準之污染團面積較配置 2 來的多，但生成之總量其實是差不多，但若以管制標準濃度當成標準，其成效還是較配置 2 來的差。見圖 4-23 至圖 4-24。

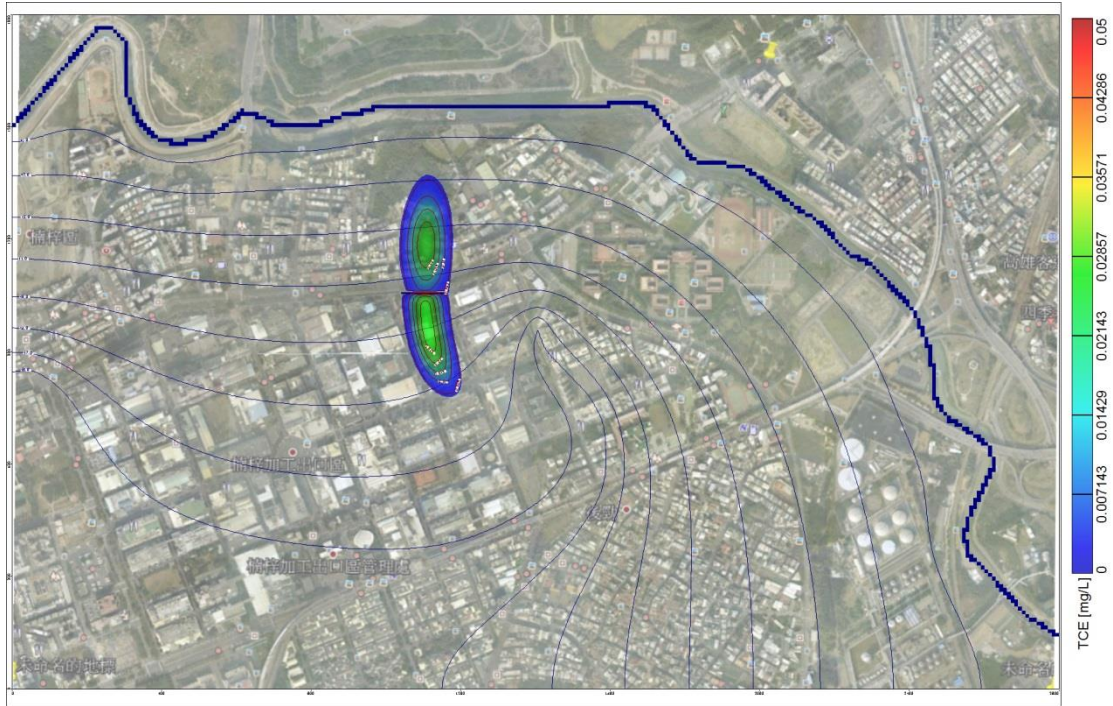


圖 4-19 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

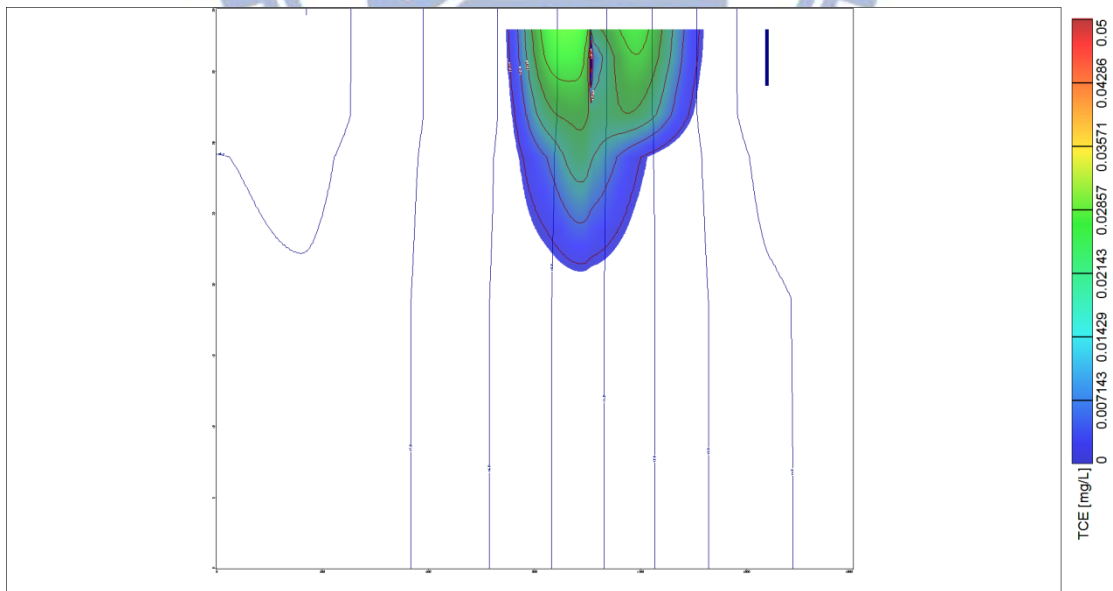


圖 4-20 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖



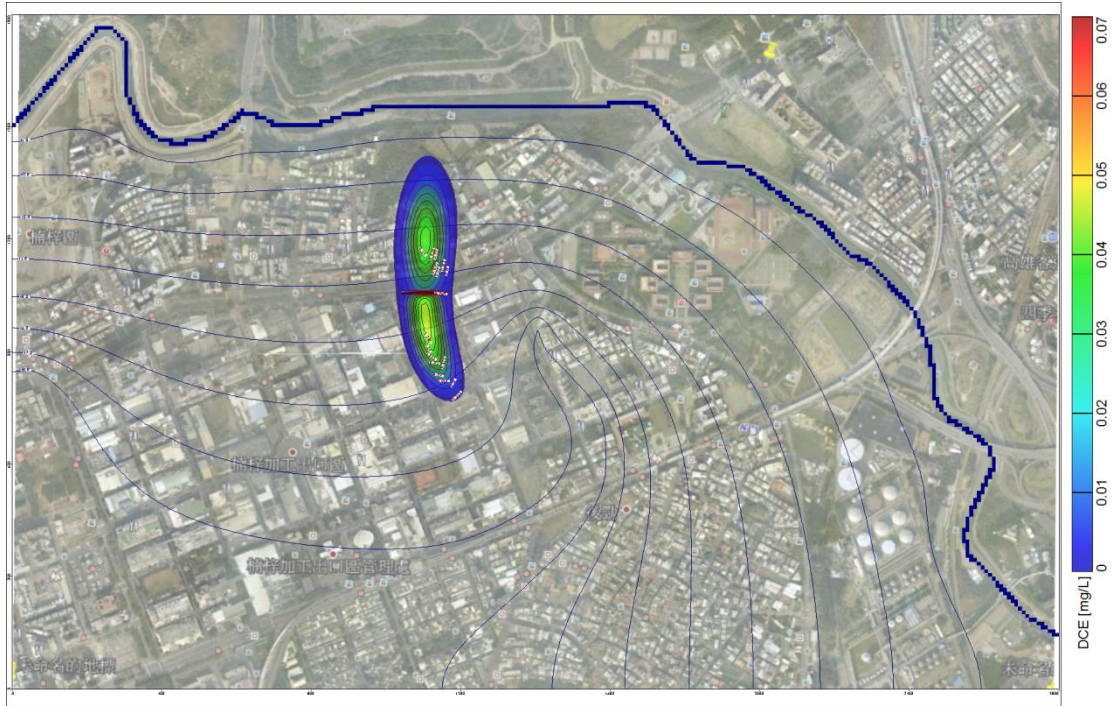


圖 4-21 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

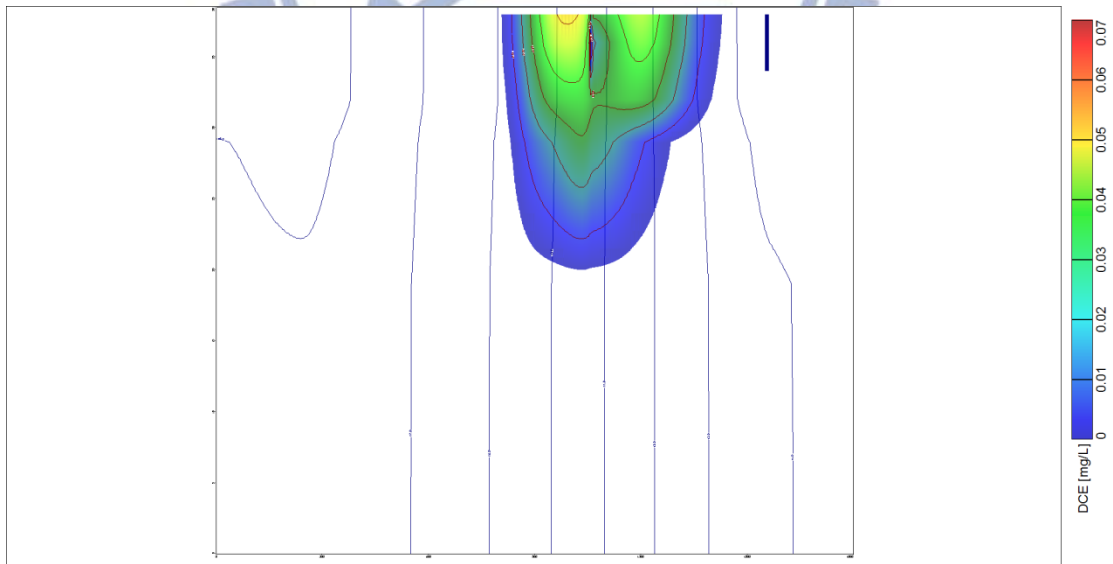


圖 4-22 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖



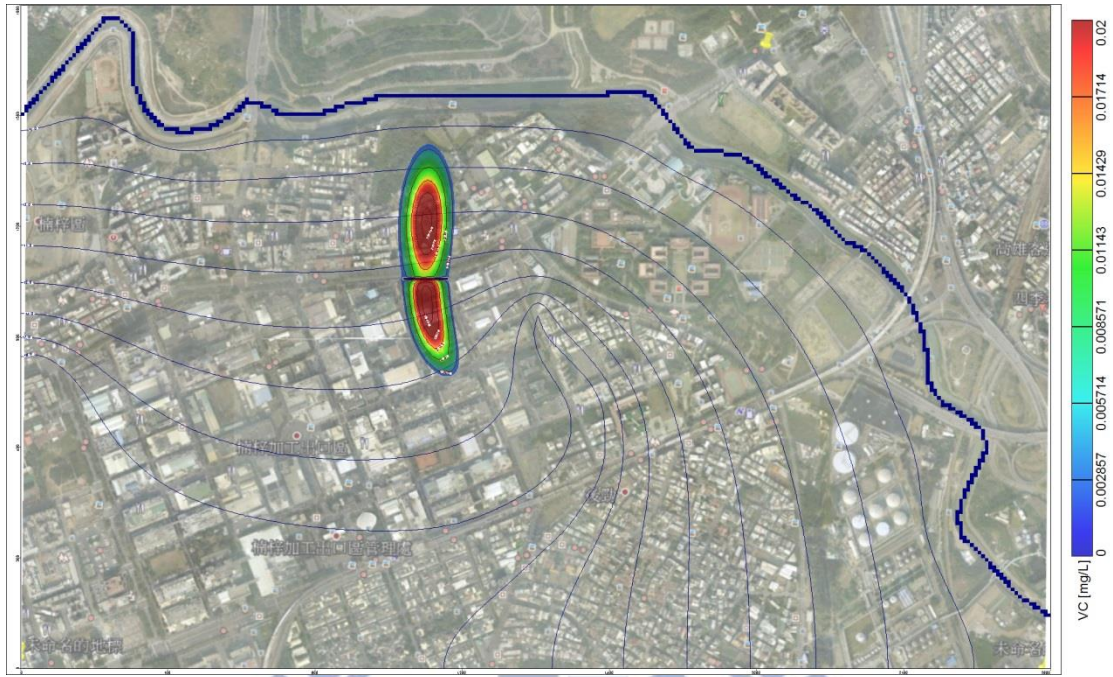


圖 4-23 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

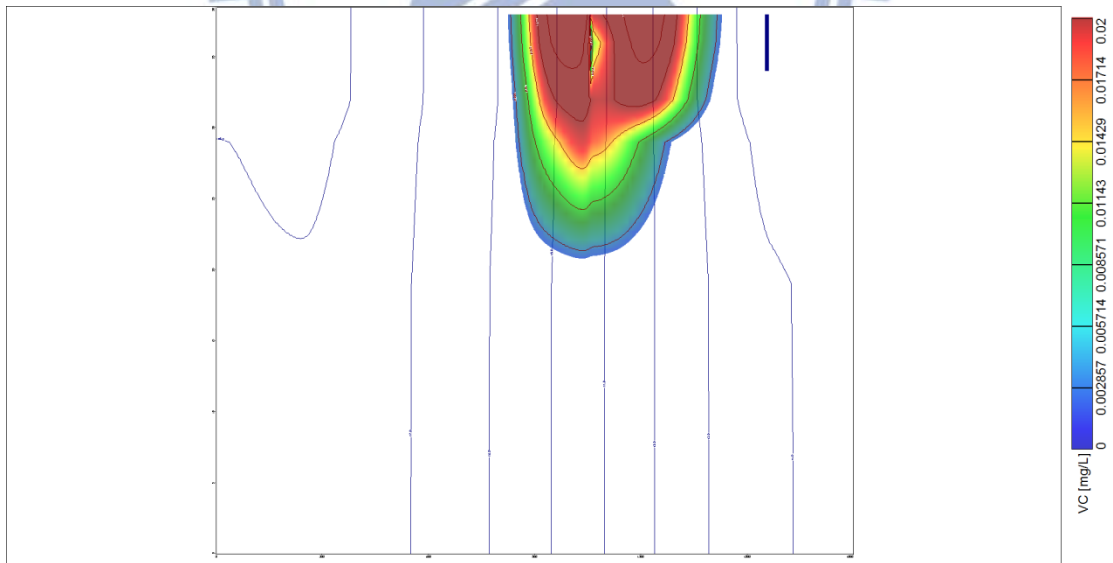


圖 4-24 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖

表 4-4 零價鐵橫向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	0.031	0.053	0.030	0.734	1.274	0.781
土層 2	0.028	0.048	0.028	1.249	2.200	1.378
土層 3	0.022	0.037	0.022	1.004	1.793	1.139
土層 4	0.021	0.032	0.019	0.342	0.559	0.371
土層 5	0.001	0.002	0.001	0.197	0.360	0.244
土層 6	1.68E-05	3.39E-05	2.94E-05	0.0012	0.003	0.0027
Max	0.031	0.053	0.030			
Total				3.527	6.189	3.9157

#### 4.2.4 縱向加長透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區加入反應牆配置 4 後的整治成果，根據 4.1 節的高雄楠梓加工出口區現況加入零價鐵透水性反應牆整治，觀察場址在加入整治後各關切污染物濃度的變化及污染團的範圍分布，見圖 4-25 至 4-30。

經模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度由原本的 2.302 mg/L 下降至 0.014 mg/L 均已低於管制標準 0.05mg/L，TCE 污染物總量為 2.023 kg 與原本之濃度總量 21.292 kg 相比，整體去除率約 90.499 %，目測流出工業區外之 TCE 污染團已幾乎全部消失，區外去除率約 95 % 以上。見圖 4-25 及圖 4-26。

DCE 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.033 mg/L 均已低於管制標準 0.07mg/L 許多。污染物總量為 4.059 kg，整體去除率約 4.479 %，流出高雄楠梓加工出口區之污染團也只剩非常稀少的微量濃度污染團，見圖 4-27 至圖 4-28。

VC 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區區外之最高濃度已從原本的 0.014 mg/L 提升至 0.015mg/L，雖有提高但已與原本差異不大，且濃度均已低於管制標準 0.02mg/L，且最高濃度在工業區內，污染物總量為 3.520 kg 與原本的 0.223 kg 相比，去除率約 1478.475 %。見圖 4-29 至圖 4-30。

由圖形可發現，此配置對應零價鐵透水性反應牆為最佳配置，流出高雄楠梓加工出口區之各項關切污染物均已低於管制標準。



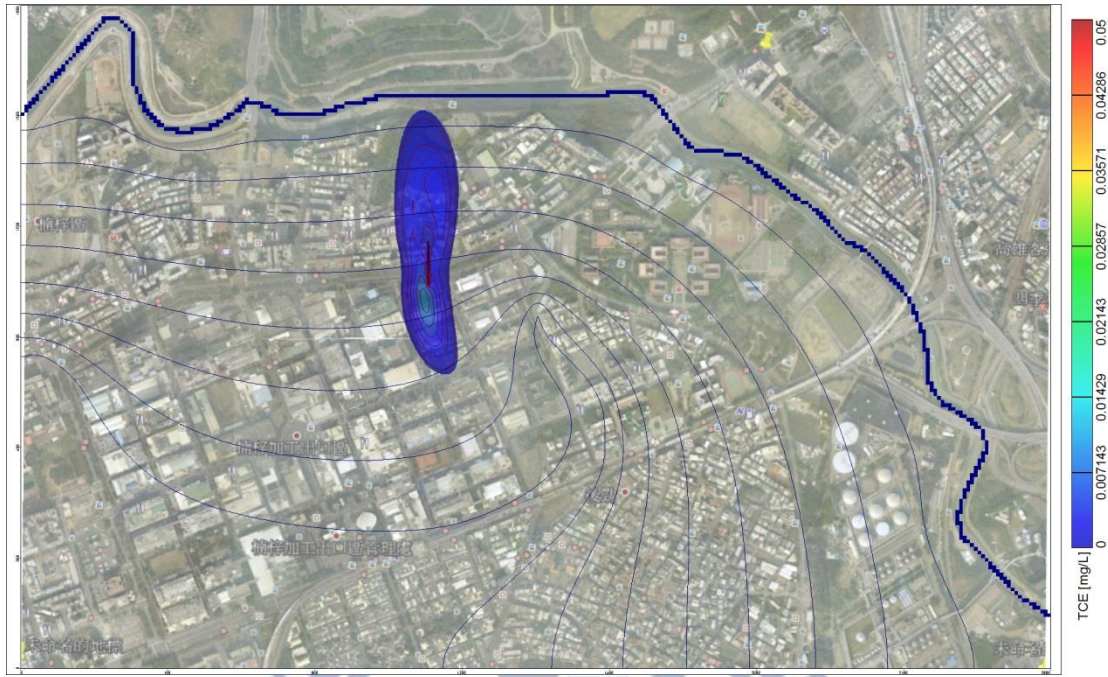


圖 4-25 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

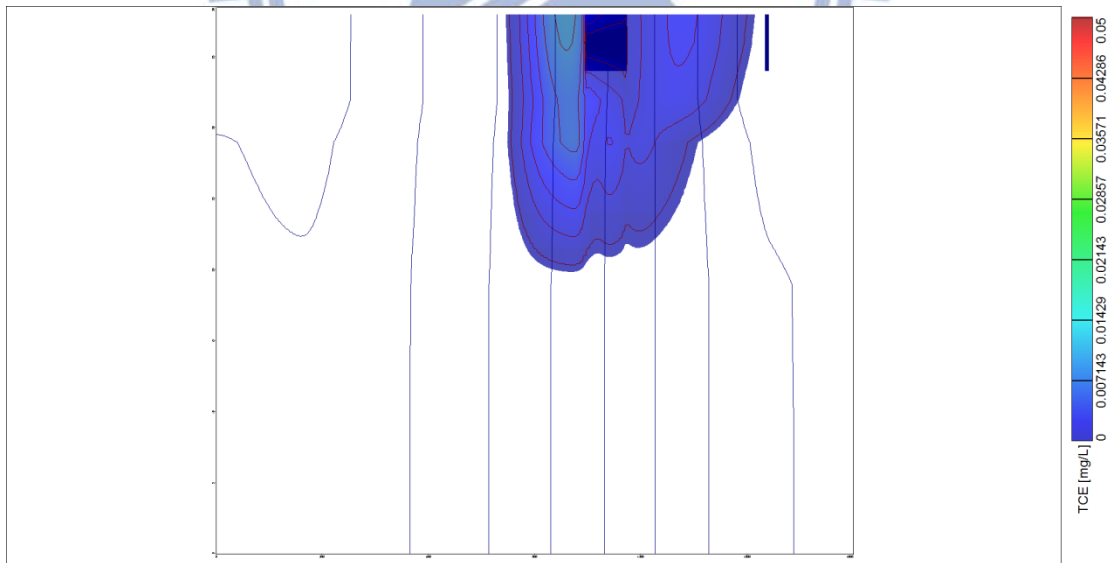


圖 4-26 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖



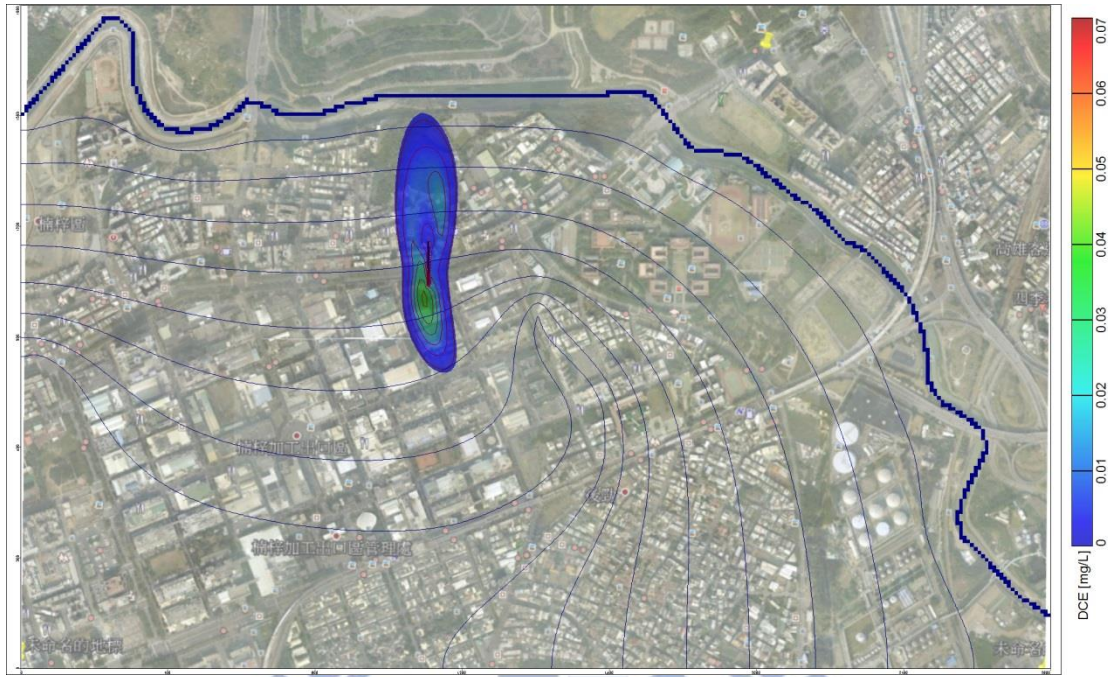


圖 4-27 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

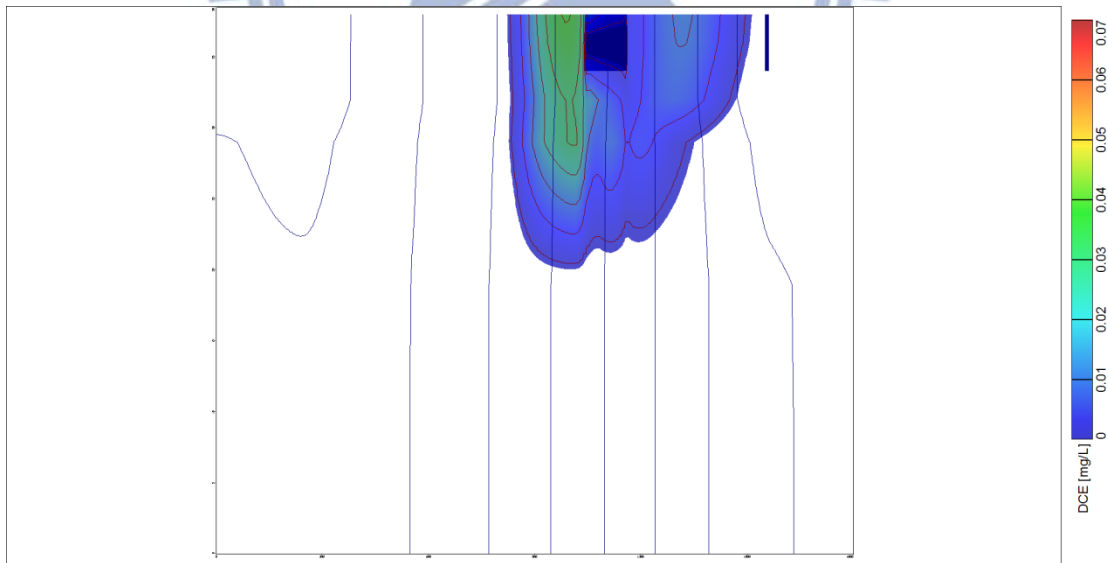


圖 4-28 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖

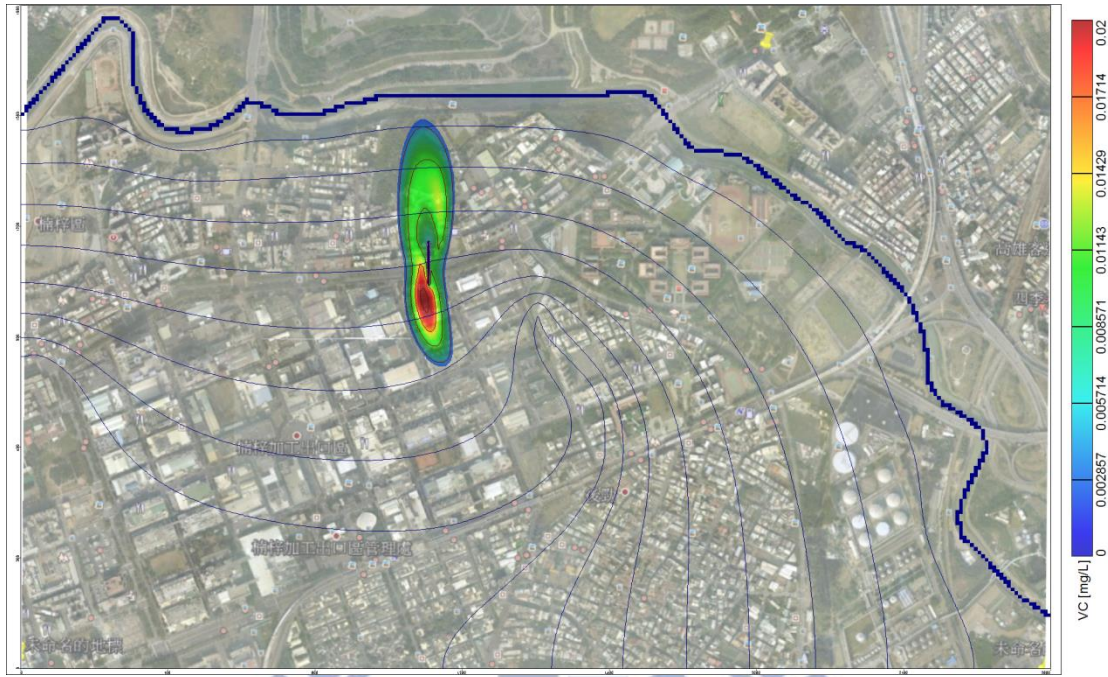


圖 4-29 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

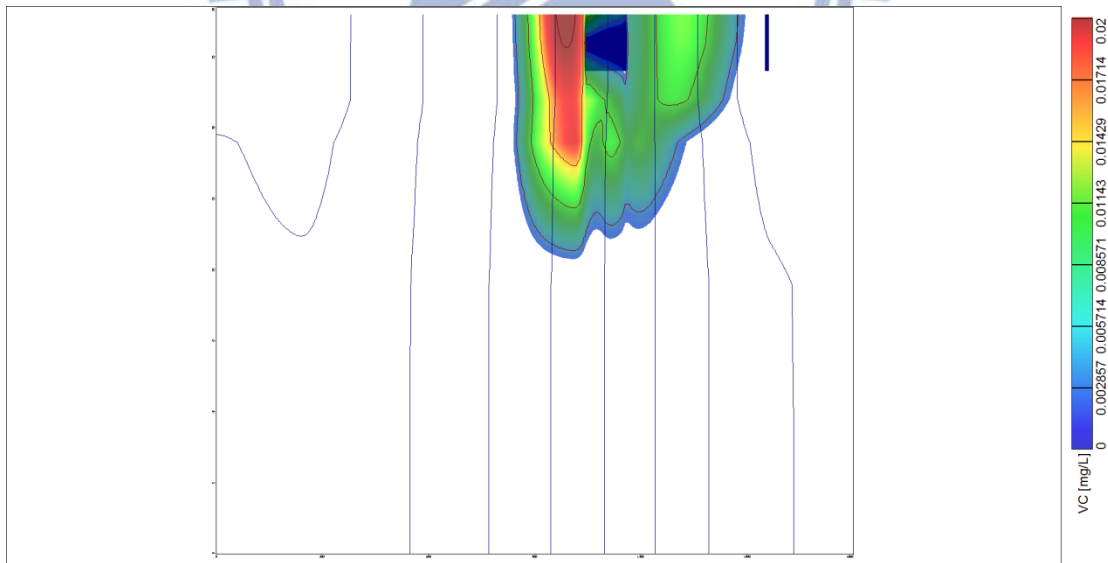


圖 4-30 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖

表 4-5 零價鐵縱向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	0.014	0.033	0.015	0.363	0.087	0.634
土層 2	0.013	0.031	0.014	0.672	1.608	1.177
土層 3	0.011	0.026	0.012	0.583	1.396	1.018
土層 4	0.010	0.026	0.001	0.227	0.543	0.392
土層 5	0.001	0.002	0.001	0.175	0.419	0.294
土層 6	2.92E-05	6.97E-05	3.83E-05	0.0027	0.0063	0.0045
Max	0.014	0.033	0.015			
Total				2.023	4.059	3.520



## 4.3 高雄楠梓加工出口區過錳酸鉀透水性反應牆整治

### 4.3.1 橫向透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區加入反應牆配置 1 後的整治成果，根據 4.1 節的高雄楠梓加工出口區現況加入過錳酸鉀透水性反應牆整治，觀察場址在加入整治後各關切污染物濃度的變化及污染團的範圍分布，見圖 4-31 至 4-36。

經模擬結果得知，TCE 污染團於 21 個月間由加工出口區南向北移動，流出楠梓加工出口區，TCE 污染團通過過錳酸鉀透水性反應牆後，其只要有經過反應牆的部分，濃度均直接消失。

研究結果顯示最高濃度由原本的 2.302 mg/L 下降至 0.031mg/L，TCE 污染物總量為 3.193 kg 與原本之濃度總量 21.292 kg 相比，去除率約 85.004 %，而因污染團最高濃度中心有通過過錳酸鉀透水性反應牆，故污染團濃度均已低於管制標準 0.05mg/L，見圖 4-31 及圖 4-32。

DCE 方面，由模擬結果得知，其最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.052mg/L，污染物總量為 5.529 kg 與原本的 3.885 kg 相比，去除率約-42.317 %，污染團濃度也均已低於管制標準。見圖 4-33 至圖 4-34。

VC 方面，由模擬結果得知，其最高濃度已從原本的 0.014 mg/L 上升至 0.029mg/L，最高濃度高於管制標準 0.02mg/L。污染物總量為 3.326 kg，去除率約-1391.480 %，由圖形可發現，未通過透水性反應牆的部分還是會直接流向區外，故區外還是有超出管制標準的 VC 污染團。見圖 4-35 至圖 4-36。



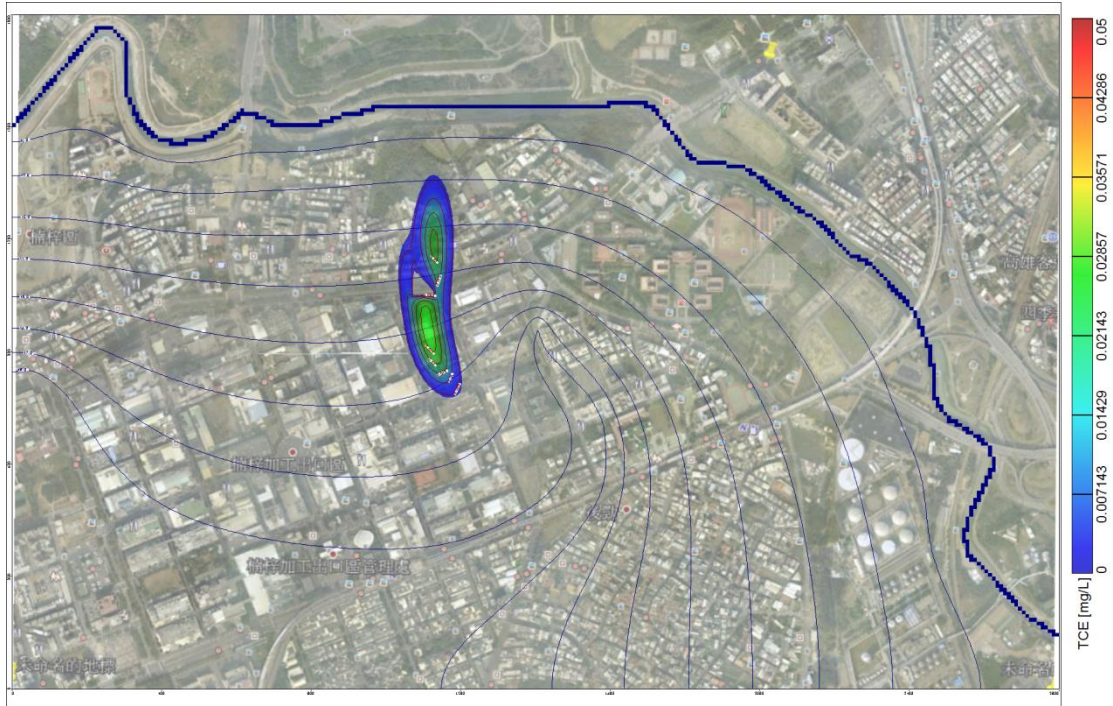


圖 4-31 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

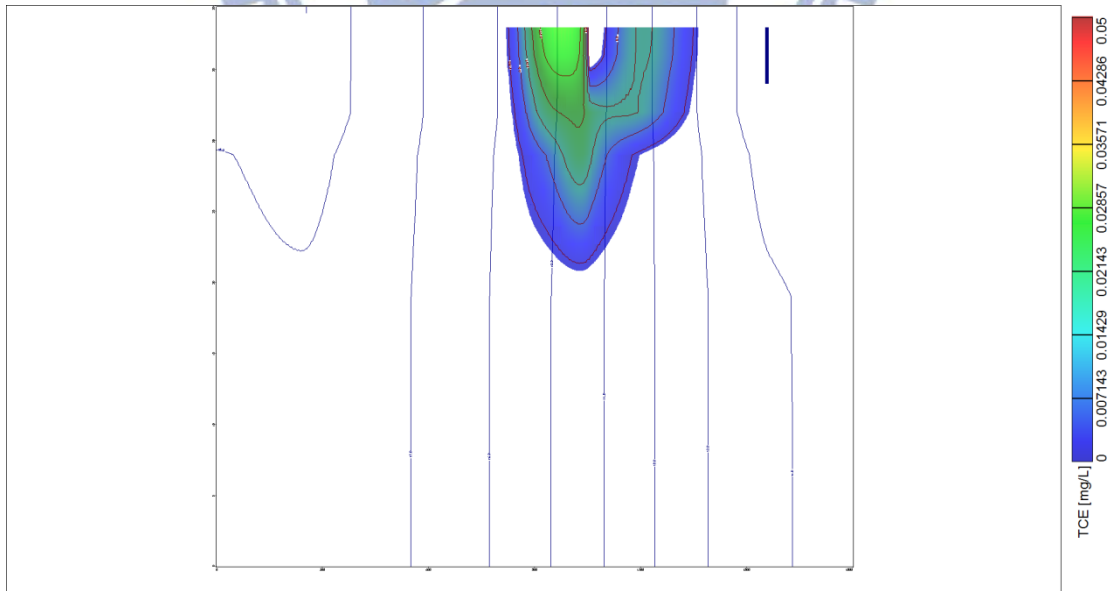


圖 4-32 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖

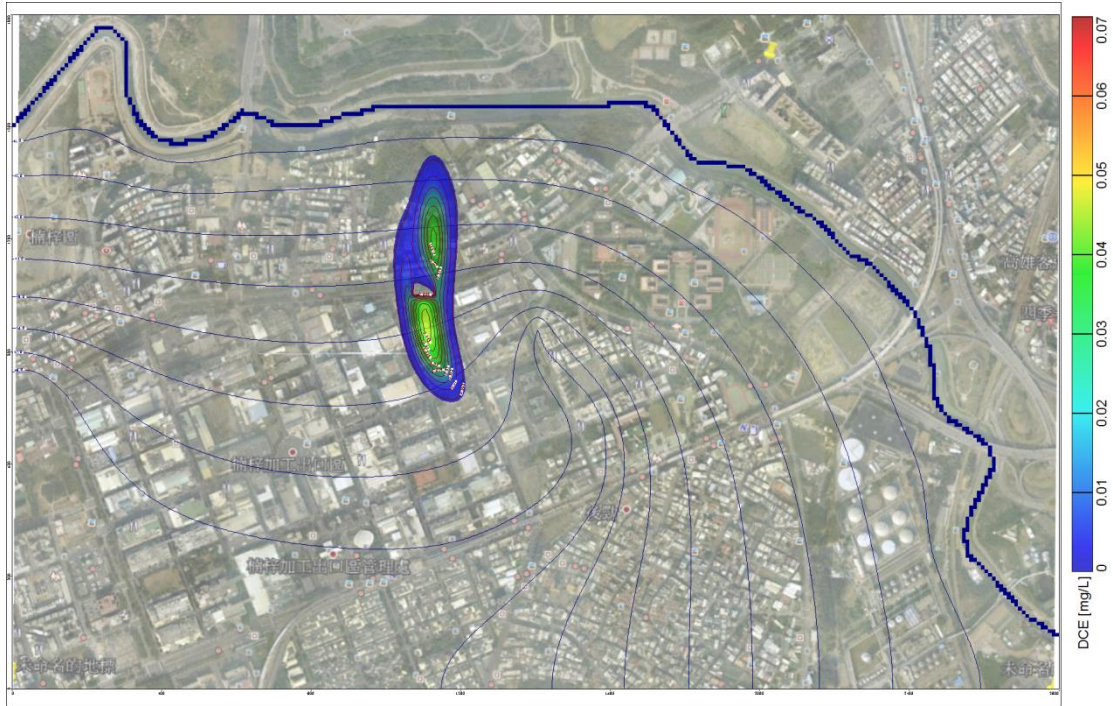


圖 4-33 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

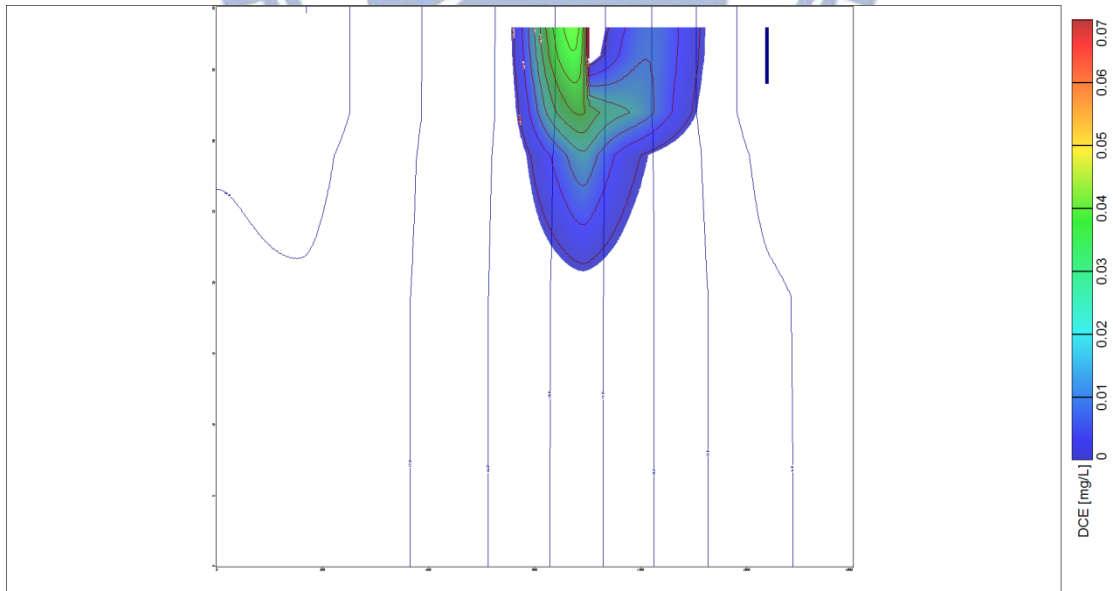


圖 4-34 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖



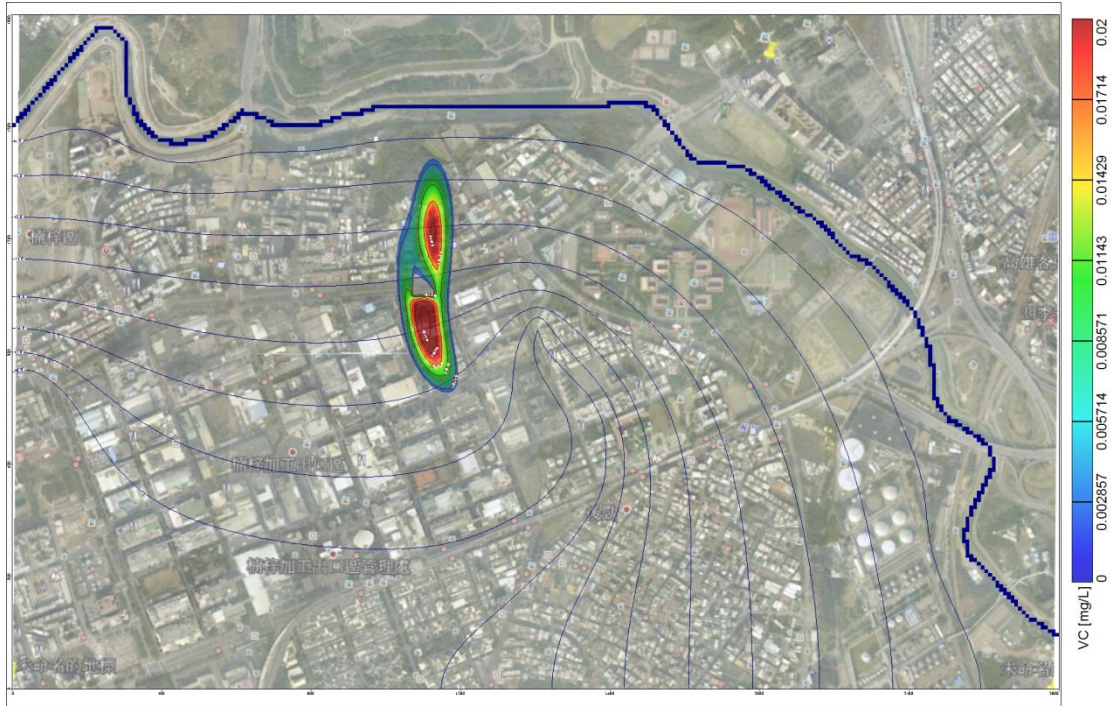


圖 4-35 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

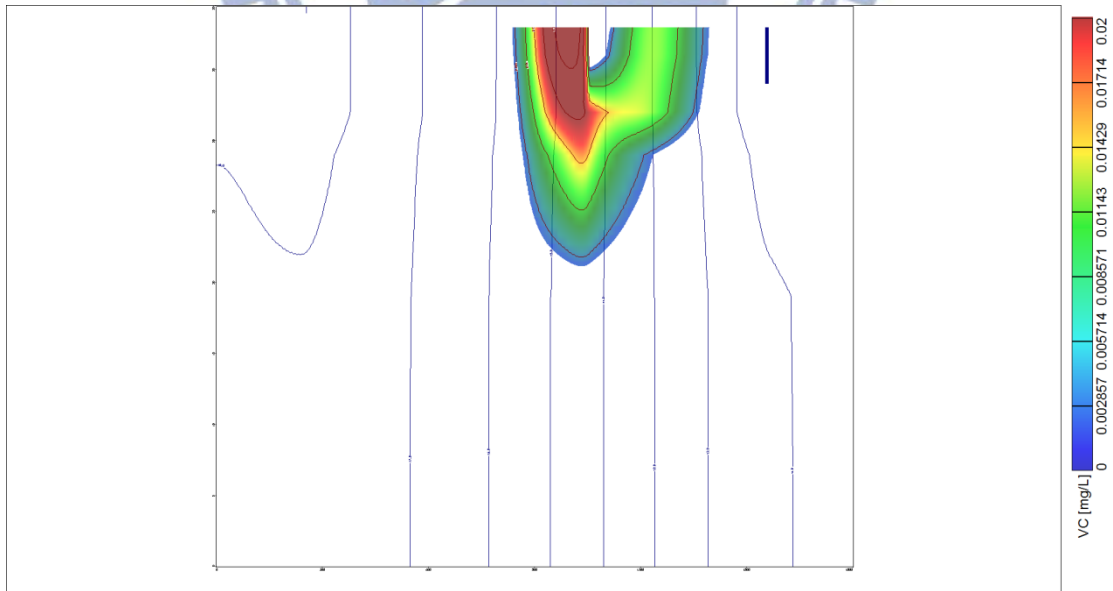


圖 4-36 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖

表 4-6 過錳酸鉀橫向透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	0.031	0.052	0.029	0.596	1.024	0.595
土層 2	0.028	0.047	0.027	1.105	1.914	1.124
土層 3	0.021	0.036	0.021	0.952	1.678	1.013
土層 4	0.020	0.032	0.019	0.335	0.540	0.343
土層 5	0.001	0.002	0.001	0.203	0.370	0.248
土層 6	1.71E-05	3.42E-05	2.95E-05	0.0015	0.003	0.0027
Max	0.031	0.052	0.029			
Total				3.193	5.529	3.326



### 4.3.2 縱向透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區加入反應牆配置 2 後的整治成果，根據 4.1 節的高雄楠梓加工出口區現況加入過錳酸鉀透水性反應牆整治，觀察場址在加入整治後各關切污染物濃度的變化及污染團的範圍分布，見圖 4-37 至 4-42。

研究結果顯示流出高雄楠梓加工出口區之 TCE 污染團最高濃度由原本的 2.302 mg/L 下降至 0.037mg/L，雖已低於管制標準，但主因是原污染團最高濃度有通過透水性反應牆，若稍偏則可能區外就會有超標之污染團。TCE 污染物總量為 4.146 kg，去除率約 80.528%，見圖 4-37 及圖 4-38。

DCE 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.062mg/L，均已低於管制標準，但非常接近管制標準，與上段描述相同，若稍有偏差則容易超標。污染物總量為 7.291 kg 與原本的 3.885 kg 相比，去除率約 87.671%。見圖 4-39 至圖 4-40。

VC 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之污染團最高濃度已從原本的 0.014mg/L 上升至 0.035mg/L，最高濃度高於管制標準 0.02mg/L 且面積廣大。污染物總量為 4.441 kg，去除率約 1891.480%，由圖形可發現，流出高雄楠梓加工出口區外的污染團幾乎都超出管制標準，可說是完全整治失敗。見圖 4-41 至圖 4-42。

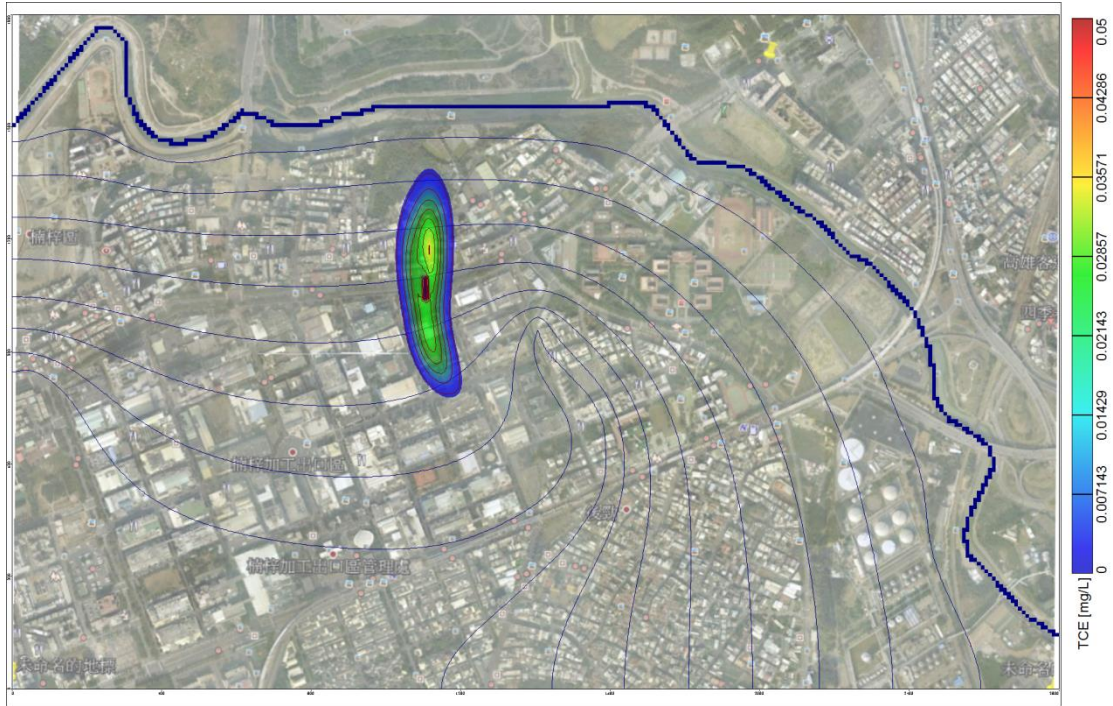


圖 4-37 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

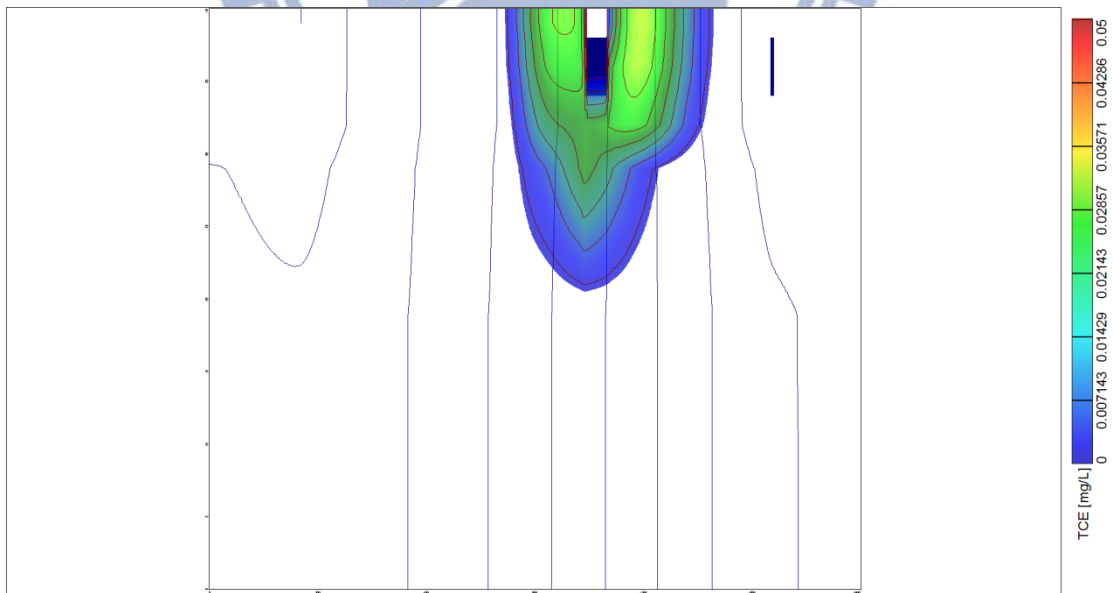


圖 4-38 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖

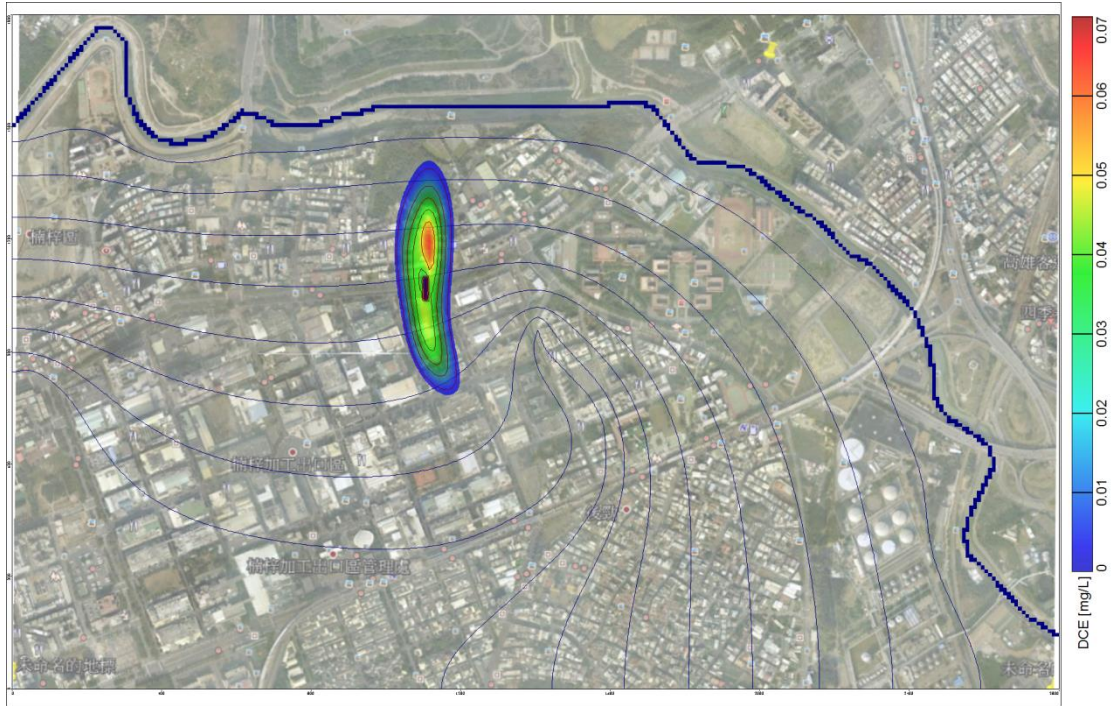


圖 4-39 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

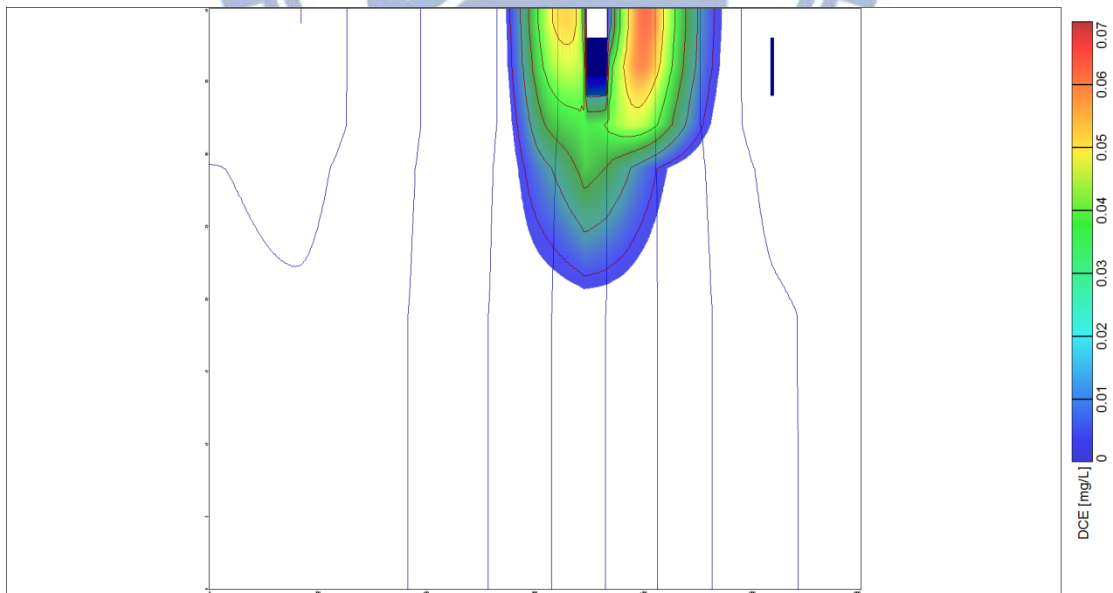


圖 4-40 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖



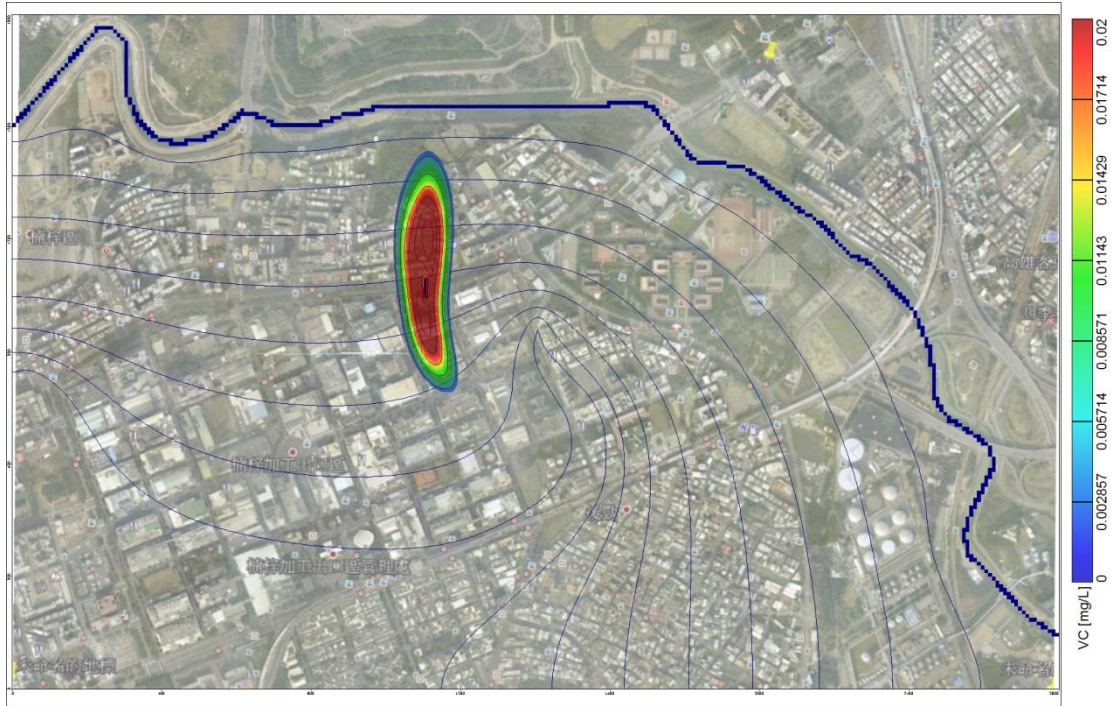


圖 4-41 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

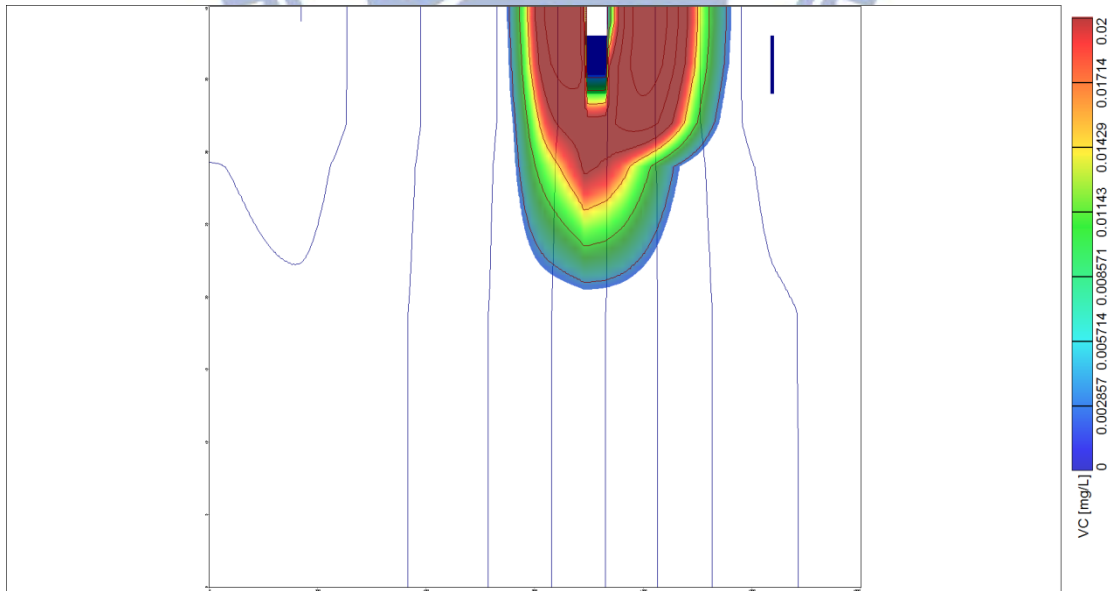


圖 4-42 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖



表 4-7 過錳酸鉀縱向透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	0.037	0.062	0.035	0.823	1.437	0.852
土層 2	0.035	0.059	0.033	1.539	2.709	1.617
土層 3	0.028	0.048	0.029	1.194	2.134	1.305
土層 4	0.024	0.037	0.023	0.379	0.625	0.406
土層 5	0.001	0.002	0.001	0.209	0.383	0.258
土層 6	1.71E-05	3.43E-05	3.00E-05	0.0015	0.003	0.0027
Max	0.037	0.062	0.035			
Total				4.146	7.291	4.441

### 4.3.3 橫向加長透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區加入反應牆配置 3 後的整治成果，根據 4.1 節的高雄楠梓加工出口區現況加入過錳酸鉀透水性反應牆整治，觀察場址在加入整治後各關切污染物濃度的變化及污染團的範圍分布，見圖 4-43 至 4-48。

研究結果顯示流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度由原本的 2.302 mg/L 下降至 0.006 mg/L，均已完全低於管制標準 0.05 mg/L，且污染團幾乎已去除。TCE 污染物總量為 2.599 kg 與原本之濃度總量 21.292 kg 相比，去除率約 87.794%，見圖 4-43 及圖 4-44。

DCE 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.012 mg/L，均以低於管制標準，且污染團幾乎已去除。污染物總量為 4.419 kg 與原本的 3.885 kg 相比，去除率約 -13.745 %。見圖 4-45 至圖 4-46。

VC 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度已從原本的 0.014 mg/L 下降至 0.007 mg/L，只剩下區內之最高濃度還是高於管制標準 0.02 mg/L。污染物總量為 2.642 kg，去除率約 -1084.753 %。見圖 4-47 至圖 4-48。

圖形顯示區外之各關切污染物均已幾乎去除完成，此配置為最佳配置。

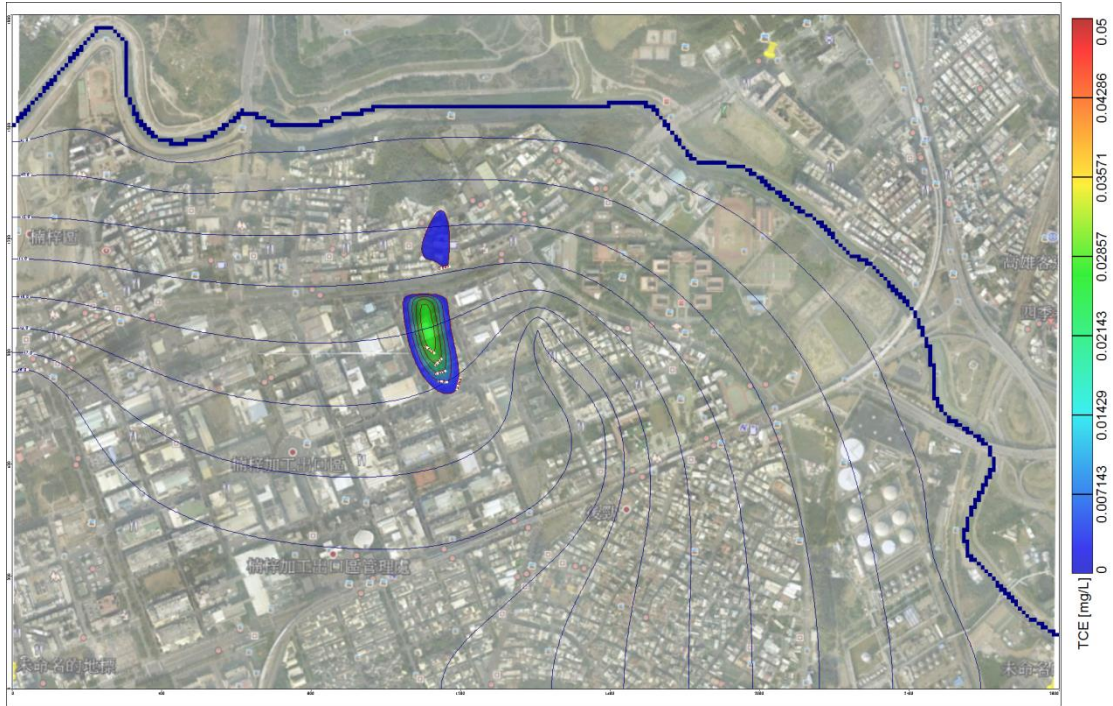


圖 4-43 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

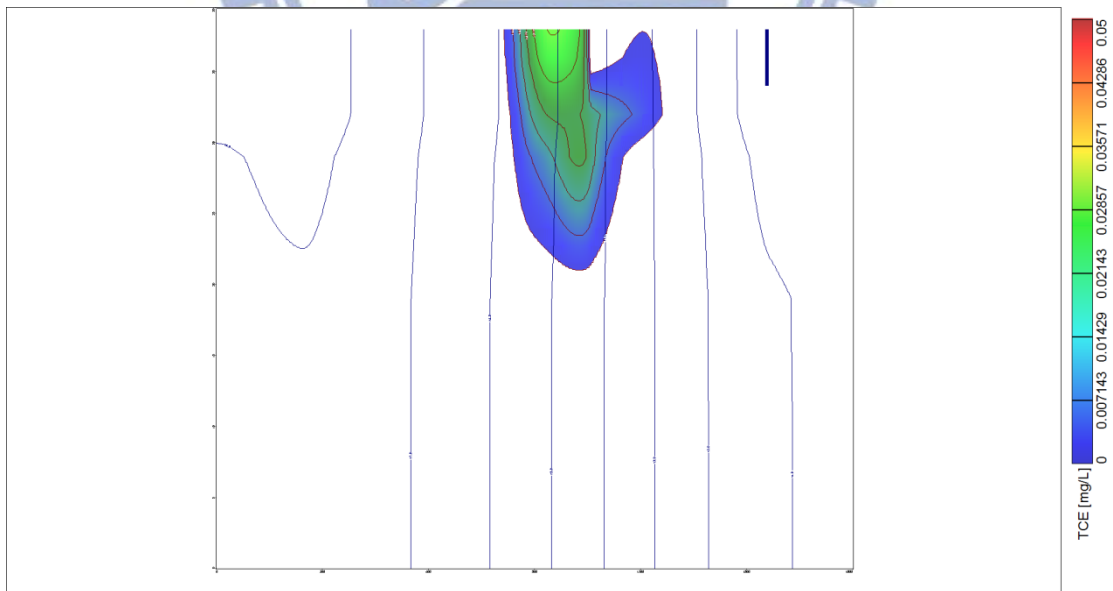


圖 4-44 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖



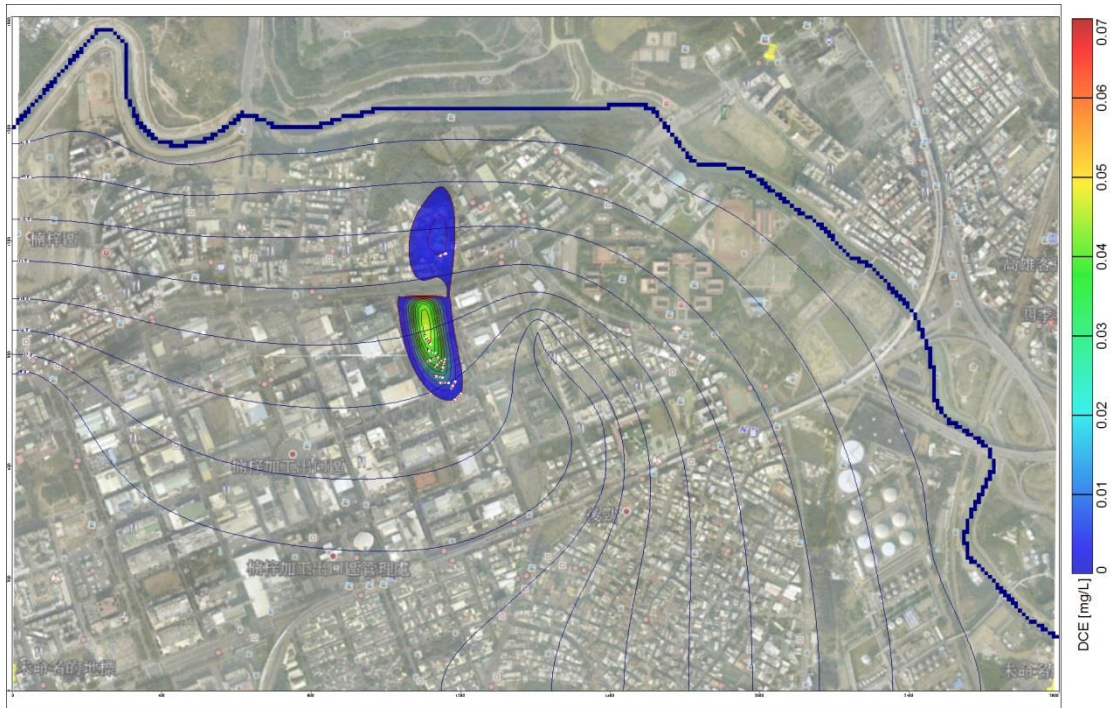


圖 4-45 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

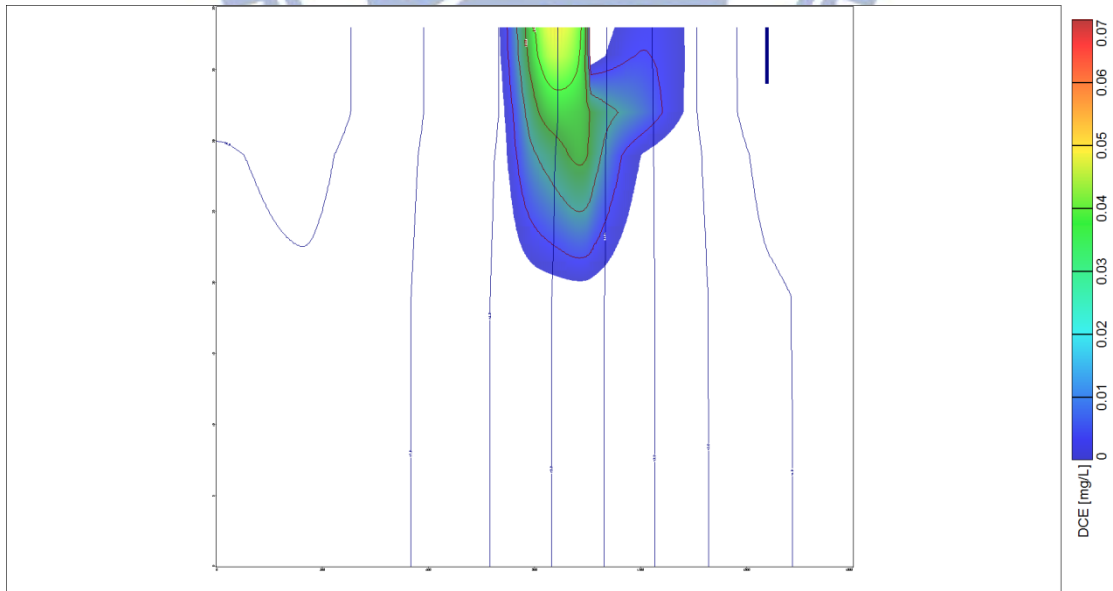


圖 4-46 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖



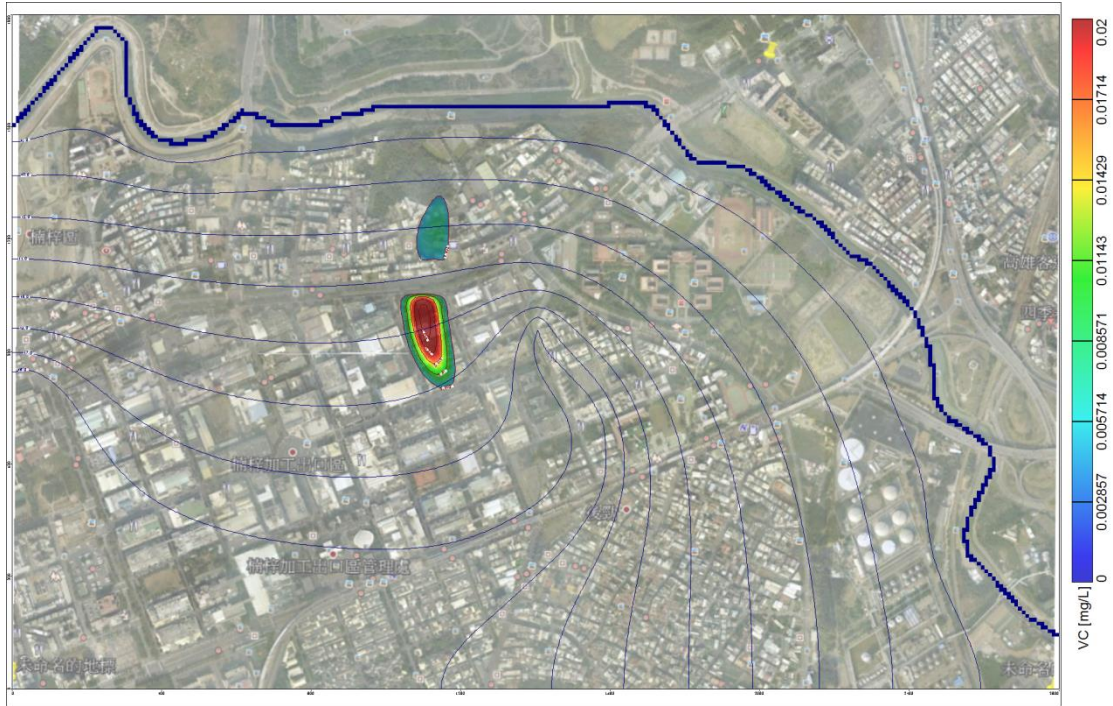


圖 4-47 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

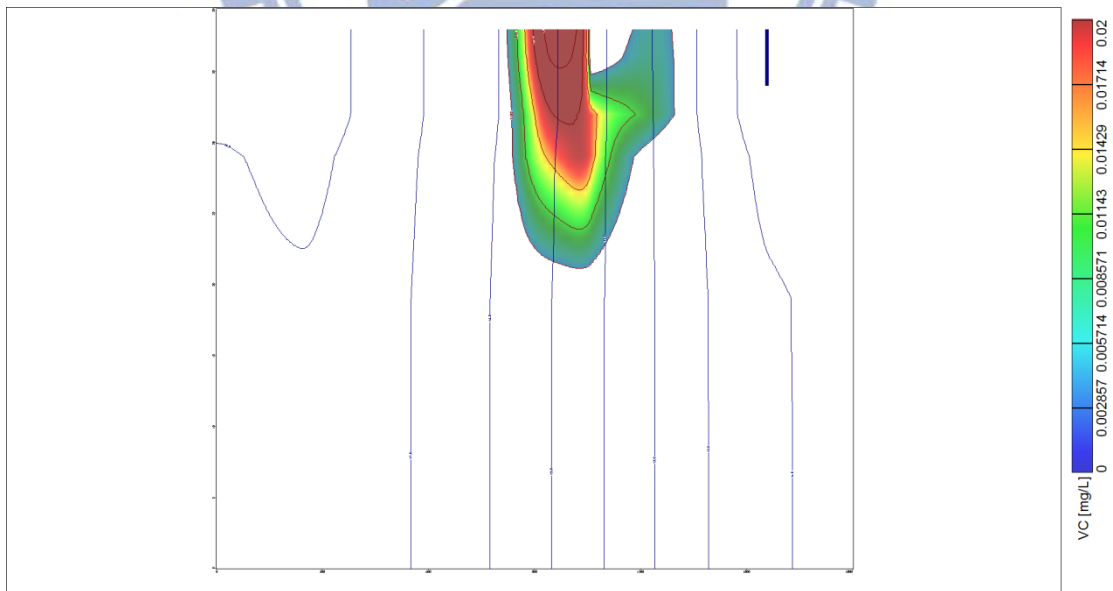


圖 4-48 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖

表 4-8 過錳酸鉀橫向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	0.006	0.012	0.007	0.431	0.723	0.416
土層 2	0.005	0.011	0.006	0.819	1.389	0.806
土層 3	0.005	0.010	0.005	0.825	1.429	0.854
土層 4	0.005	0.010	0.005	0.319	0.505	0.315
土層 5	0.001	0.002	0.001	0.203	0.370	0.248
土層 6	1.70E-06	3.42E-06	2.97E-06	0.0015	0.003	0.0027
Max	0.006	0.012	0.007			
Total				2.599	4.419	2.642

#### 4.3.4 縱向加長透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區加入反應牆配置 1 後的整治成果，根據 4.1 節的高雄楠梓加工出口區現況加入過錳酸鉀透水性反應牆整治，觀察場址在加入整治後各關切污染物濃度的變化及污染團的範圍分布，見圖 4-49 至 4-54。

研究結果顯示流出高雄楠梓加工出口區之 TCE 污染團最高濃度由原本的 2.302 mg/L 下降至 0.033 mg/L，已低於管制標準，TCE 污染物總量為 4.271 kg，去除率約 79.941%，整體去除率比縱向未加長之情況還低，見圖 4-49 及圖 4-50。

DCE 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.054mg/L，均已低於管制標準，但非常接近管制標準，污染物總量為 7.480 kg 與原本的 3.885 kg 相比，去除率約 92.535%。見圖 4-39 至圖 4-40。

VC 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之污染團最高濃度已從原本的 0.014 mg/L 上升至 0.030 mg/L，最高濃度還是高於管制標準 0.02mg/L 且面積廣大。污染物總量為 4.553 kg，去除率約 1941.704%。見圖 4-41 至圖 4-42。

此配置比起配置 2 縱向透水性反應牆，其整治效率更低，原因是其配置方向與地下水的流向平行，且污染物通過之斷面積又較配置 2 少了一半，得到此結果得知此配置為最差之配置。



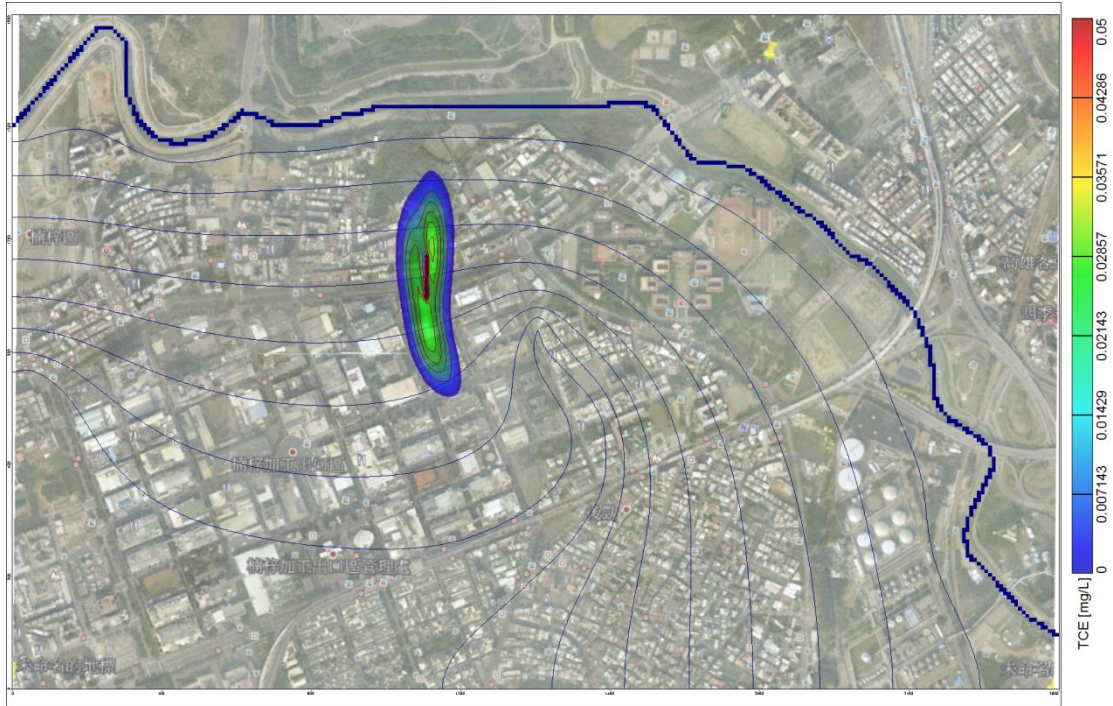


圖 4-49 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

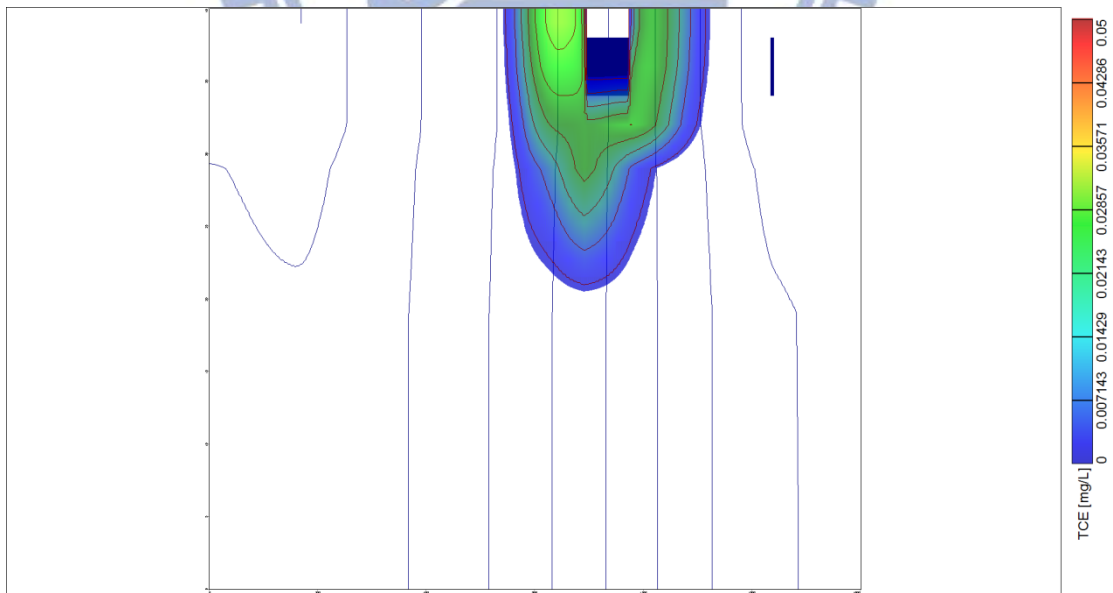


圖 4-50 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖



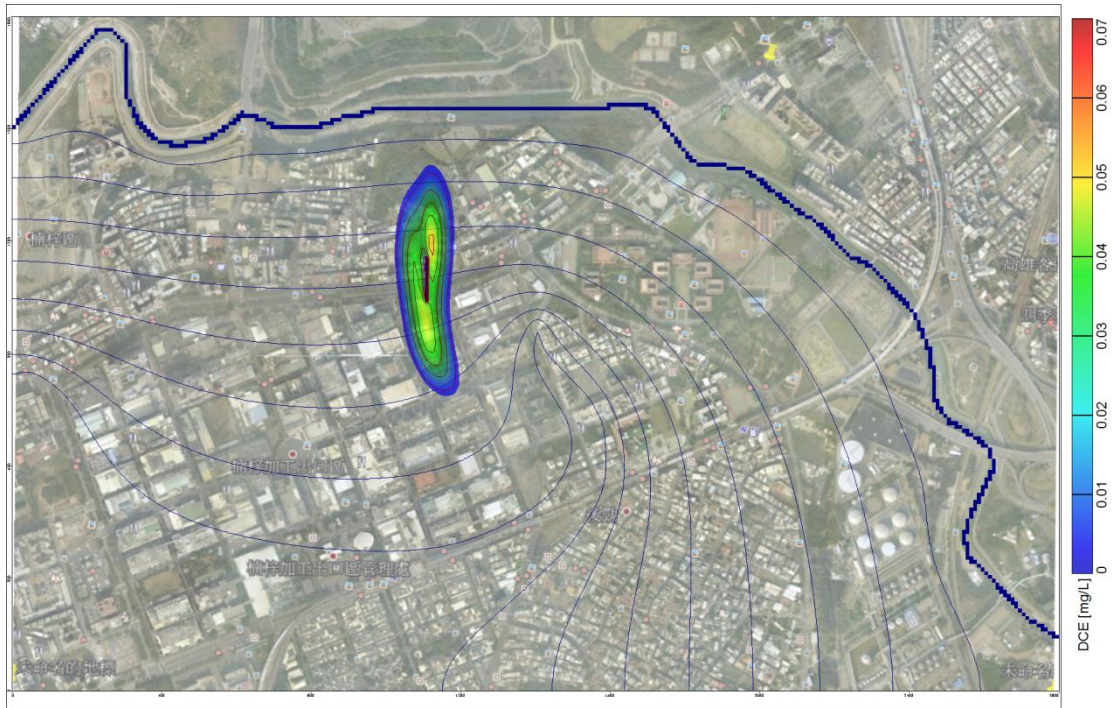


圖 4-51 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

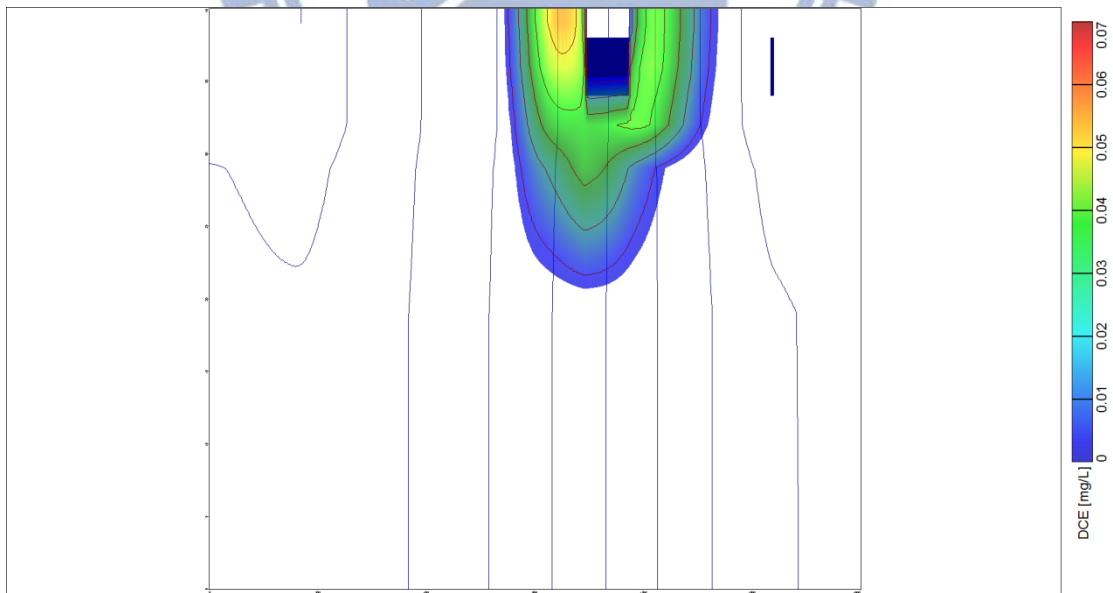


圖 4-52 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖

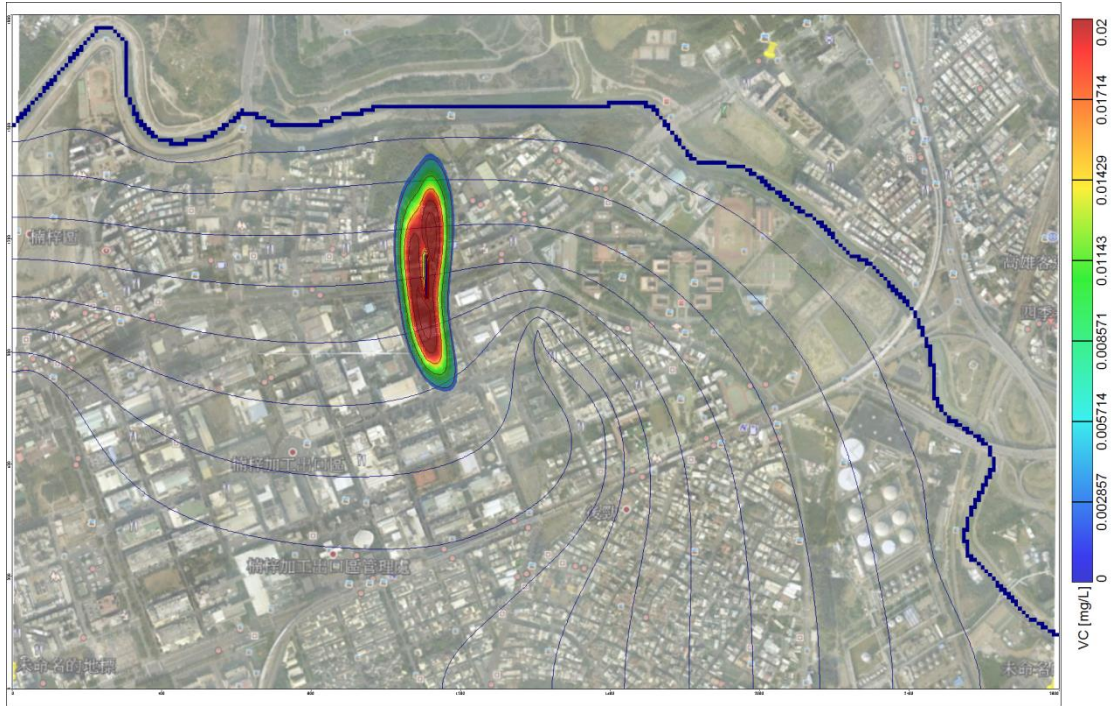


圖 4-53 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

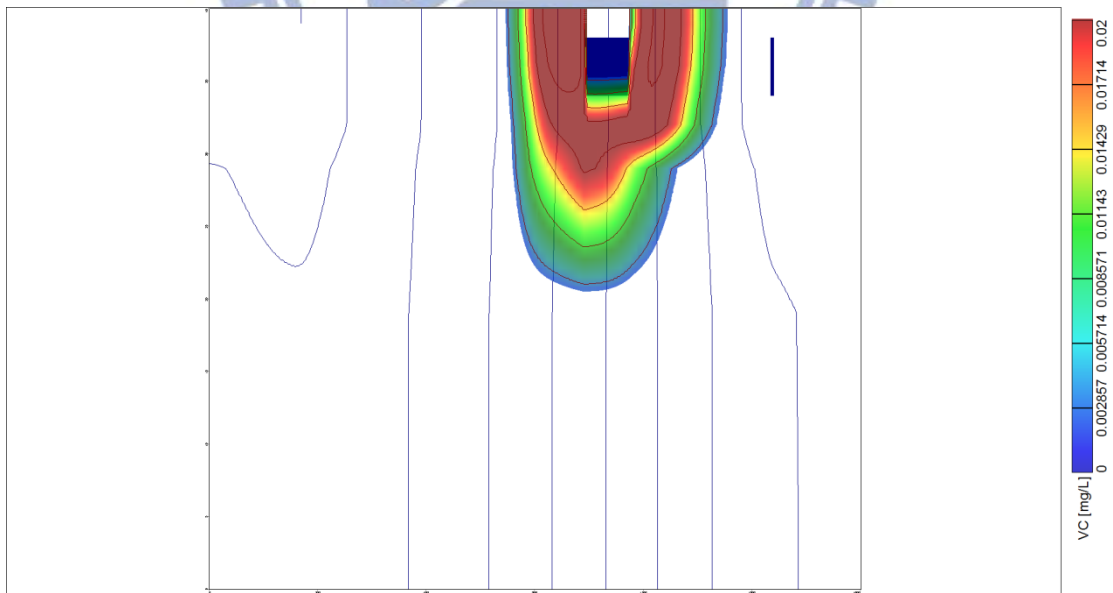


圖 4-54 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖

表 4-9 過錳酸鉀縱向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	0.033	0.054	0.030	0.824	1.431	0.846
土層 2	0.031	0.052	0.029	1.553	2.718	1.619
土層 3	0.027	0.044	0.025	1.271	2.258	1.376
土層 4	0.023	0.036	0.021	0.403	0.668	0.436
土層 5	0.001	0.002	0.001	0.218	0.402	0.273
土層 6	1.70E-05	3.43E-05	2.98E-05	0.0015	0.003	0.003
Max	0.033	0.054	0.030			
Total				4.271	7.480	4.553



## 4.4 高雄楠梓加工出口區導水壁透水性反應牆整治

### 4.4.1 零價鐵縱向加長導水壁透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區使用零價鐵透水性反應牆配置 4 之結果加入導水壁體後污染物濃度的變化及污染團的範圍分布狀況，見圖 4-55 至 4-60。

原本此配置即為零價鐵透水性反應牆中之最佳配置，而選用此配置進行改良的主因，是因為雖然此配置下污染物均已低於管制標準，但會發現其實還是有很大片之污染物流出加工出口區外，故希望透過導水壁的设置，使污染物集中通過透水性反應牆，觀察區外的污染物的範圍是否會較未設置導水壁前小。

研究結果顯示流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度由原本的 2.302 mg/L 下降至 0.009 mg/L，均已完全低於管制標準 0.05 mg/L，且污染團幾乎已去除。TCE 污染物總量為 2.406 kg 與原本之濃度總量 21.292 kg 相比，去除率約 88.700%，見圖 4-55 及圖 4-56。

DCE 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.022 mg/L，均以低於管制標準，且污染團幾乎已去除。污染物總量為 5.768 kg 與原本的 3.885 kg 相比，去除率約 48.468 %。見圖 4-57 至圖 4-58。

VC 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度已從原本的 0.014 mg/L 上升至 0.021 mg/L，高於管制標準 0.02 mg/L，效果比未加入導水壁還差，污染物總量為 3.988 kg，去除率約 1688.341 %。見圖 4-59 至圖 4-60。



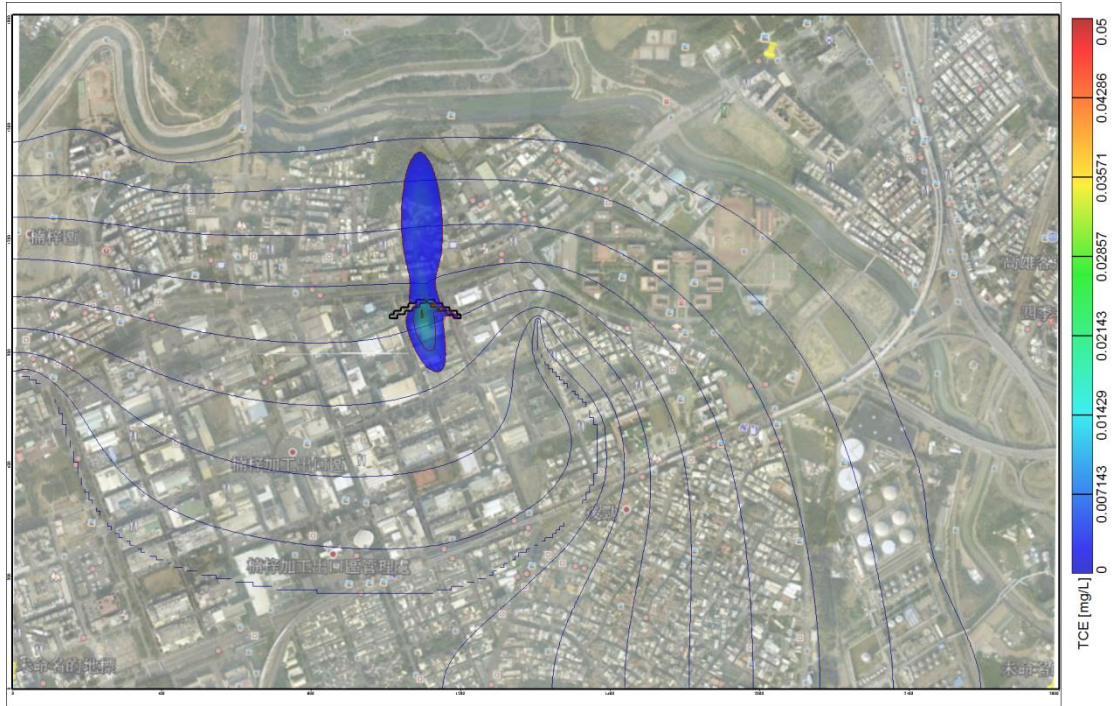


圖 4-55 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

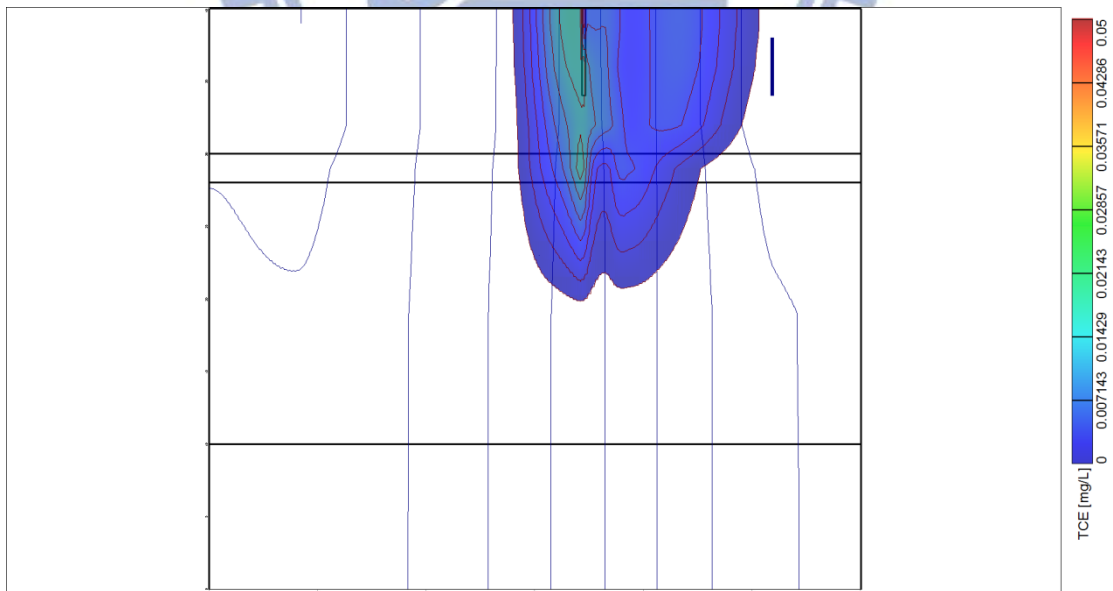


圖 4-56 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖

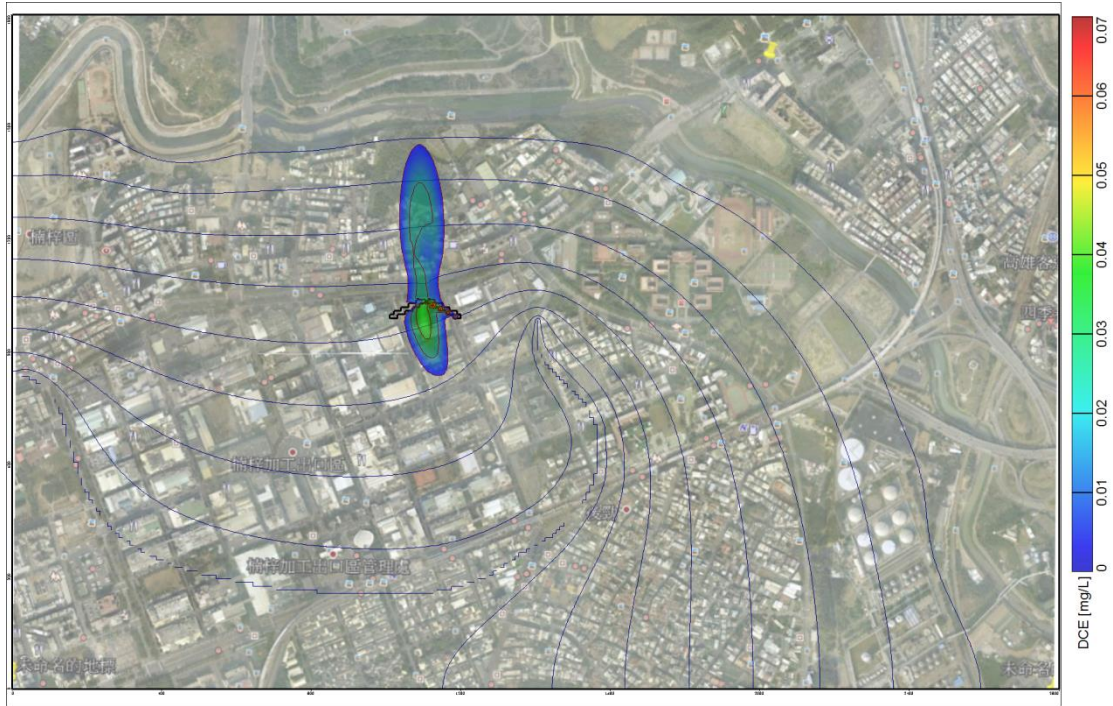


圖 4-57 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

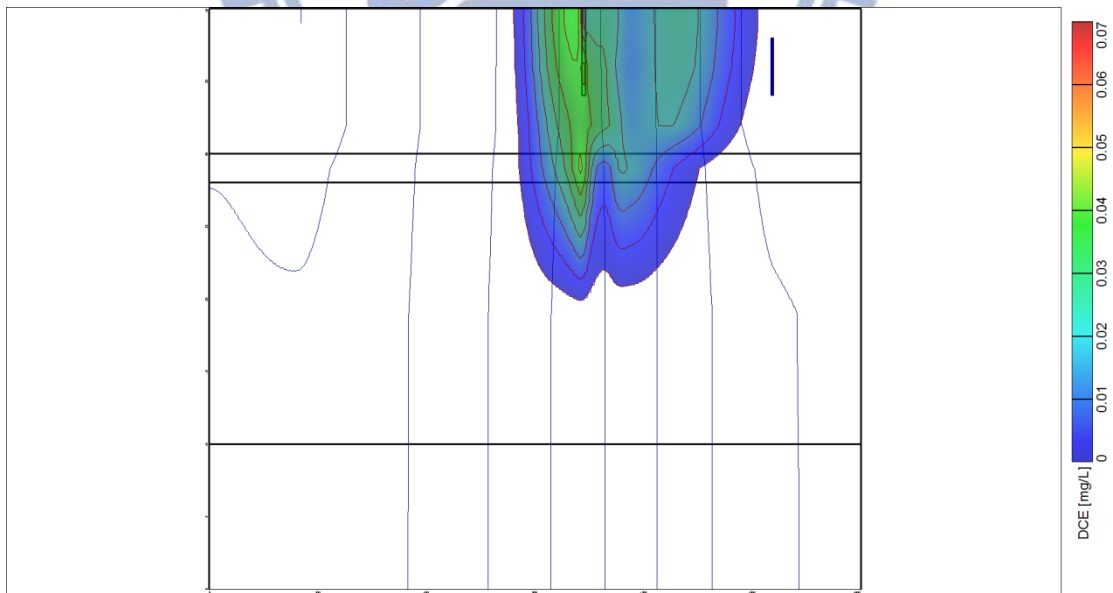


圖 4-58 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖





圖 4-59 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

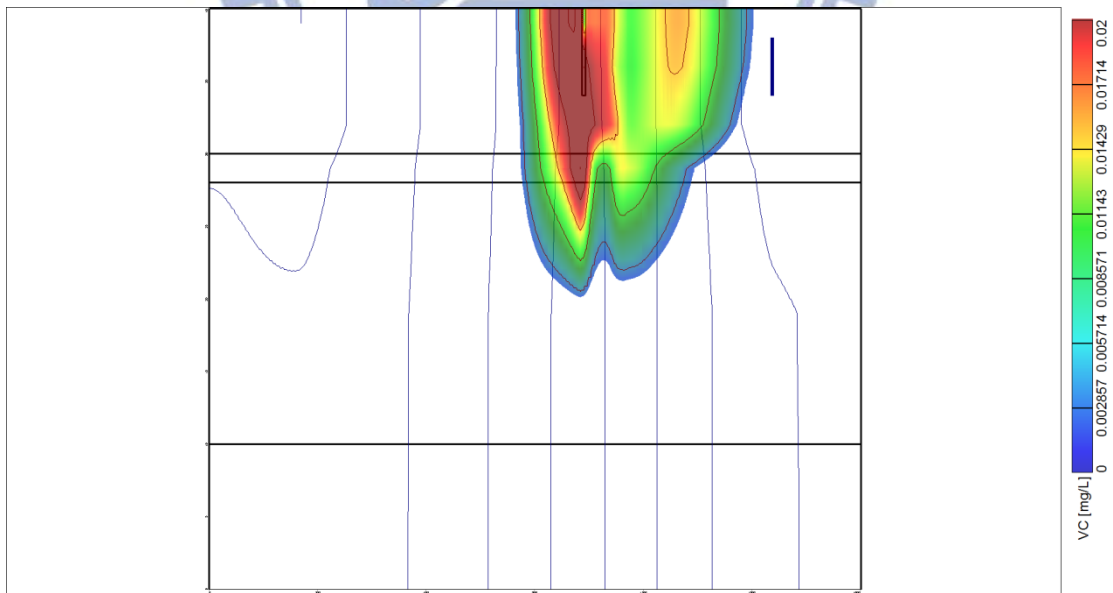


圖 4-60 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖

表 4-10 零價鐵導水壁縱向加長透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度  
總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (kg)	DCE 濃度總量 (kg)	VC 濃度總量 (kg)
土層 1	0.009	0.022	0.017	0.401	0.961	0.666
土層 2	0.008	0.021	0.019	0.774	1.854	1.281
土層 3	0.008	0.020	0.021	0.710	1.701	1.176
土層 4	0.006	0.017	0.018	0.275	0.660	0.456
土層 5	0.001	0.001	0.002	0.242	0.582	0.402
土層 6	0.001	0.001	0.001	0.0039	0.0096	0.0066
Max	0.009	0.022	0.021			
Total				2.406	5.768	3.988



#### 4.4.2 過錳酸鉀橫向導水壁透水性反應牆配置

本節模擬高雄楠梓加工出口區使用過錳酸鉀透水性反應牆配置 1 之結果加入導水壁體後污染物濃度的變化及污染團的範圍分布狀況，見圖 4-61 至 4-66。

選用此配置進行改良的主因，是因為此配置失敗之原因主要是未完全攔截污染物，未通過反應牆的污染團直接流向區外，造成區外還有一大團高於管制標準之污染物，故希望透過導水壁的設置，使污染物集中通過透水性反應牆，觀察區外的污染物的範圍是否會較未設置導水壁前小。

研究結果顯示流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度由原本的 2.302 mg/L 下降至 0.013 mg/L，均已完全低於管制標準 0.05 mg/L，且污染團幾乎已去除。TCE 污染物總量為 2.798 kg 與原本之濃度總量 21.292 kg 相比，去除率約 86.859%，見圖 4-61 及圖 4-62。

DCE 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度已從原本的 0.399 mg/L 下降至 0.038 mg/L，均已低於管制標準，且污染團幾乎已去除。污染物總量為 5.054 kg 與原本的 3.885 kg 相比，去除率約 -30.090 %。見圖 4-63 至圖 4-64。

VC 方面，由模擬結果得知，流出高雄楠梓加工出口區外之最高濃度已從原本的 0.014 mg/L 上升至 0.019 mg/L，均已低於管制標準 0.02 mg/L，導水壁有效使污染團通過反應牆，污染物總量為 3.055 kg，去除率約 -1269.955 %。見圖 4-59 至圖 4-60。

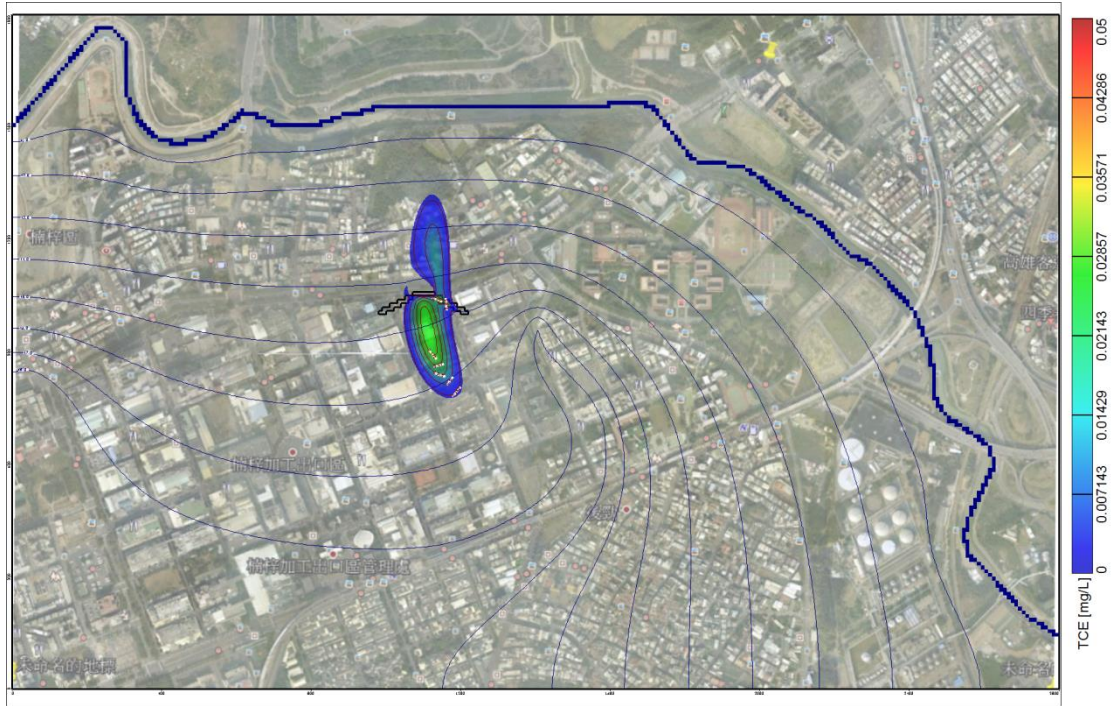


圖 4-61 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈俯視圖

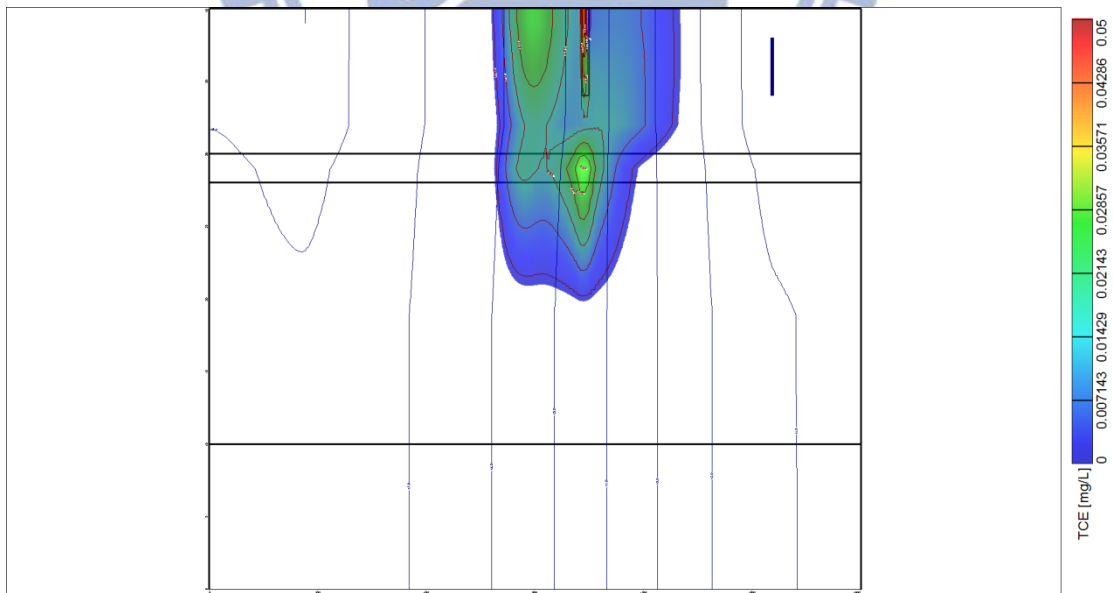


圖 4-62 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 TCE 濃度分佈側視圖

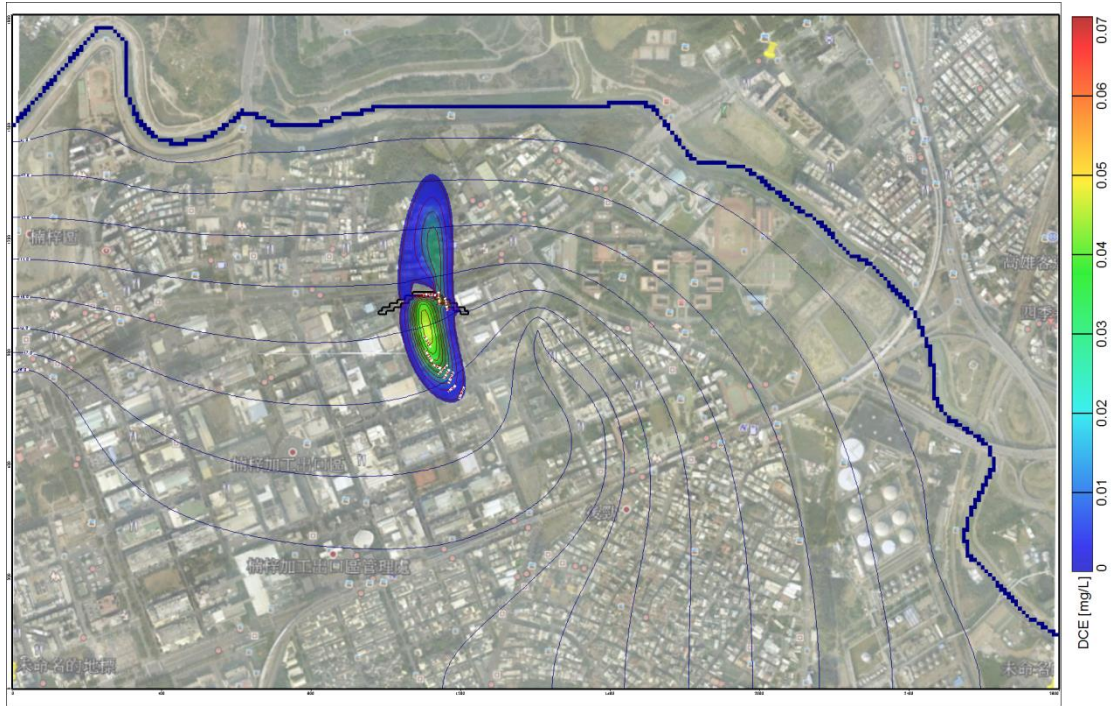


圖 4-63 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈俯視圖

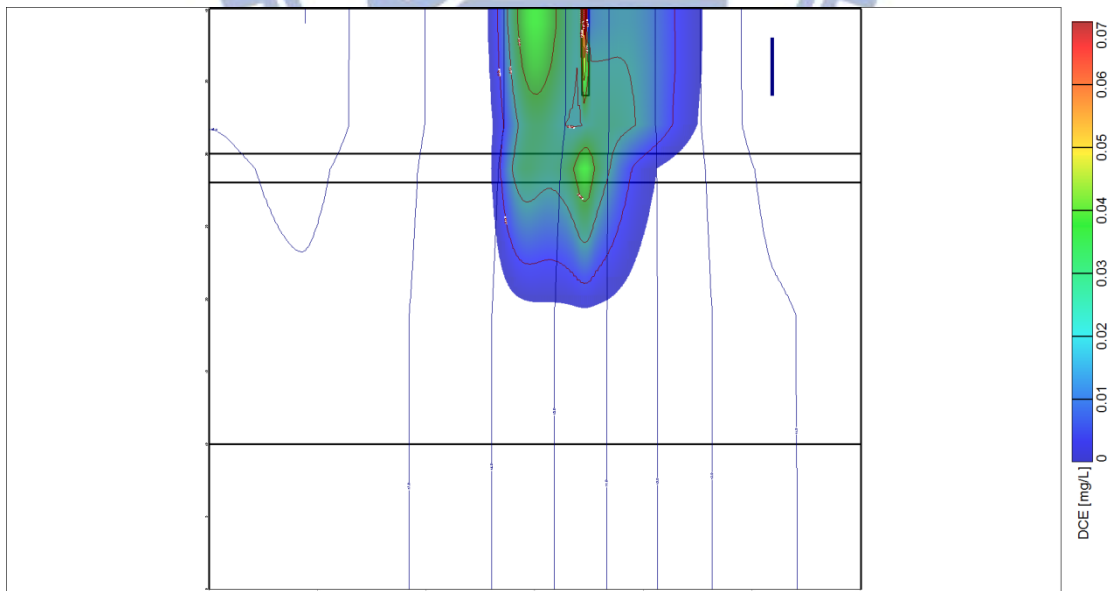


圖 4-64 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 DCE 濃度分佈側視圖



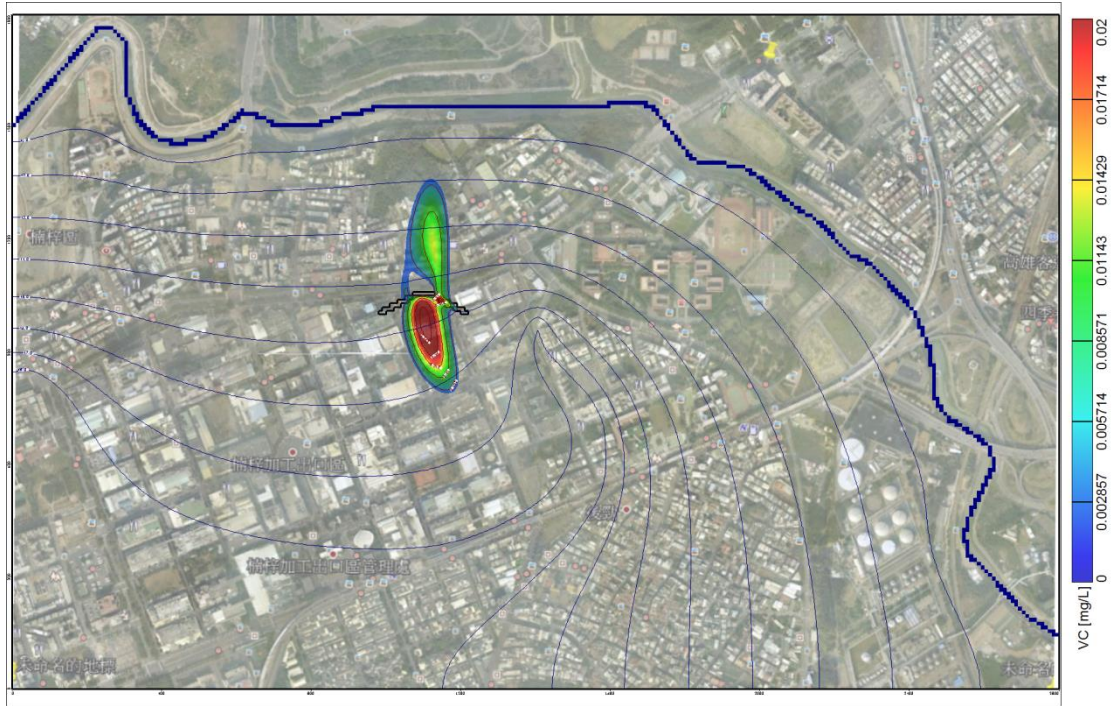


圖 4-65 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈俯視圖

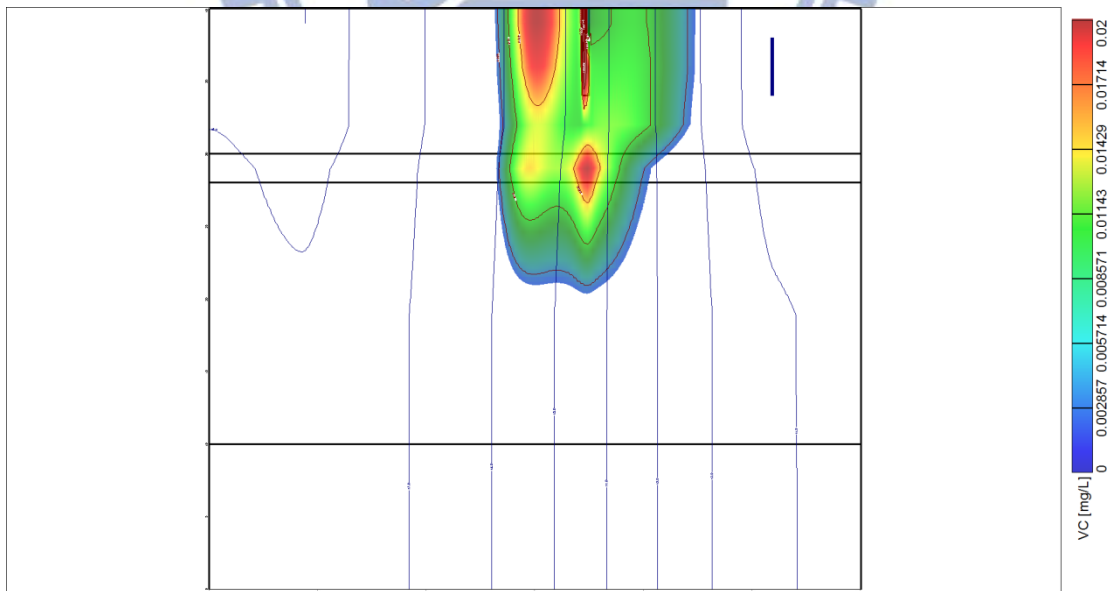


圖 4-66 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治 VC 濃度分佈側視圖



表 4-11 過錳酸鉀導水壁橫向透水性反應牆整治區外最高濃度及全區濃度  
總量

	TCE 最高濃度 (mg/L)	DCE 最高濃度 (mg/L)	VC 最高濃度 (mg/L)	TCE 濃度總量 (mg/L)	DCE 濃度總量 (mg/L)	VC 濃度總量 (mg/L)
土層 1	0.013	0.022	0.013	0.477	0.810	0.468
土層 2	0.014	0.024	0.014	0.929	1.600	0.935
土層 3	0.020	0.034	0.018	0.930	1.615	0.996
土層 4	0.027	0.038	0.019	0.367	0.573	0.353
土層 5	0.002	0.003	0.002	0.093	0.452	0.300
土層 6	2.62E-05	5.21E-05	4.45E-05	0.0018	0.0039	0.0033
Max	0.027	0.038	0.019			
Total				2.798	5.054	3.055

## 4.4 綜合討論

本節將4.2 零價鐵透水性反應牆 及4.3 過錳酸鉀透水性反應牆所得之結果做一整體比較，分為注入藥劑不同之比較及配置不同之比較，由於本研究建模之網格過密，故以上擷取之數據如濃度總量均為包含全邊界，意即包含加工出口區內部之污染濃度，不適合作為注入藥劑不同之比較基準，故利用圖形來說明注入藥劑不同之差異，利用數據來說明同種藥劑下配置不同之差異。

表 4-12 高雄楠梓加工出口區全區整治去除率比較

	零價鐵透水性反應牆去除率	過錳酸鉀透水性反應牆去除率
配置 1	TCE：82.266 %	TCE：85.004 %
	DCE：-71.197 %	DCE：-42.317 %
	VC：-1721.076 %	VC：-1391.48 %
配置 2	TCE：83.214 %	TCE：80.528 %
	DCE：-61.236 %	DCE：-87.671 %
	VC：-1615.695 %	VC：-1891.480 %
配置 3	TCE：83.435 %	TCE：87.794 %
	DCE：-59.305 %	DCE：-13.745 %
	VC：-1656.054 %	VC：-1084.753 %
配置 4	TCE：90.499 %	TCE：79.941 %
	DCE：-4.479 %	DCE：-92.535 %
	VC：-1478.475 %	VC：-1941.704 %

#### 4.4.1 零價鐵透水性反應牆配置

由表 4-12 得知，零價鐵透水性反應牆在配置 4 成效最佳，配置 2 與 3 效率差異不大，但圖形有差異，配置 1 成效最差。

##### 一、橫向配置與縱向配置之差異性

零價鐵屬還原劑，需考慮其脫氯生成之產物，配置 2 縱向反應牆之去除率高於配置 1 橫向反應牆，原因是關切污染物通過透水性反應牆時，反應牆中之降解速率較高，且反應牆本身導水度較一般土層高，故停留在反應牆之時間其實很短，降解速率高之情況下，通過時加速污染物之降解作用，使其生出更多的 DCE 及 VC，污染物通過反應牆但停留的時間不夠久，區外之 DCE 及 VC 可能會有比起始污染狀況更多的情況。

##### 二、縱向配置與橫向拉長配置之差異性

由表 4-12 得知，配置 2 縱向反應牆與配置 3 之去除率差不多，圖形顯示配置 3 情況下，污染物均有與透水性反應牆接觸，故去除率還是較配置 1 為高，而配置 2 雖然讓土壤通過之斷面積較小，但卻有差不多的整治效率，而若考慮區外高於管制標準之污染團大小，則明顯配置 2 情況下的污染團明顯較小，原因依舊是因為其滲流方向與反應牆平行，可停留於反應牆發生反應之時間較久。

##### 三、最佳配置

零價鐵透水性反應牆中，根據模擬結果得知，配置 4 縱向拉長之透水性反應牆有最佳之整治效率，也確保區外之污染團均已降於管制標準以下，雖讓污染團通過之斷面積為最小，但其擁有最長的滲流路徑，使 TCE 降解生成之 DCE 及

VC 有更充分的時間繼續降解，故若注入反應牆之藥劑屬於還原性藥劑，則配置與水流方向平行之反應牆效率較高。

#### 4.4.2 過錳酸鉀透水性反應牆配置

由表 4-12 得知，零價鐵透水性反應牆在配置 3 成效最佳，其次為配置 1，配置 2 與 4 效率差異不大，均非常低，屬於失敗案例。

##### 一、橫向配置與縱向配置之差異性

與零價鐵不同，過錳酸鉀屬氧化劑，本身擁有非常高效率之整治效率，其副產物也較不具危險性，也非氯化物，故不需考慮其脫氯生成之產物，由數據得知其橫向配置與縱向配置之整治效率相差非常大，圖形顯示，污染團只要有接觸到透水性反應牆則直接消失，故與透水性反應牆接觸之斷面積就很重要，如何更有效攔截到全部的污染物則為其配置之重點。

##### 二、縱向配置與縱向拉長配置之差異性

由表 4-12 得知，配置 2 縱向反應牆與配置 4 之去除率差不多，均約 1 成左右，但配置 4 縱向拉長又稍低，故確定影響氧化性透水性反應牆之主因為與污染物接觸之斷面積大小，只要能確保污染團均能順利通過透水性反應牆，就算透水性反應牆的厚度非常薄，依舊能有很優良的整治成果。

##### 三、最佳配置

過錳酸鉀透水性反應牆中，根據模擬結果得知，配置 3 橫向拉長之透水性反應牆有最佳之整治效率，區外幾乎已偵測不到各關切污染物，雖然其停留於反應牆之時間很短，但因其並非降解，可以直接將各關切污染物直接去除，故設計上可



適當犧牲一些反應牆的厚度，使反應牆之長度拉長，使其盡量能使往區外流動之污染團通過。故若注入之藥劑屬於氧化性藥劑，則配置與水流方向垂直之反應牆效率較高。

#### 4.4.3 導水壁體有無之比較

表 4-13 導水壁有無之去除率對照表

	無導水壁之各污染物去除率	有導水壁之各污染物去除率
零價鐵縱向加長透水性反應牆	TCE：90.499 %	TCE：88.700 %
	DCE：-4.479 %	DCE：-48.468 %
	VC：-1478.475 %	VC：-1688.341 %
過錳酸鉀橫向反應牆	TCE：85.004 %	TCE：86.859 %
	DCE：-42.317 %	DCE：-30.090 %
	VC：-1391.480 %	VC：-1269.955 %

##### 一、零價鐵縱向加長透水性反應牆

由表 4-10 得知，零價鐵縱向加長透水性反應牆加入導水壁體後，整體去除率下降，且區外之最高濃度也較未加入導水壁體前高，理由是因導水壁體使污染物有集中之趨勢，濃度集中並通過反應牆，而零價鐵透水性反應牆本身降解速率雖快，但屬於一階一階之降解，污染團濃度過高且過大，且反應牆滲流路徑不夠長時，會發生降解不完全之現象，像 4.2 節之零價鐵反應牆配置 2，最高濃度顯示位於區外，故若欲集中污染團通過還原性反應牆，則須適當加長透水性反應牆

之滲流路徑，使污染物通過反應牆之時間變久，以免有降解不完全之現象發生。

而圖形顯示上游處在導水壁體側有呈現污染物堆積之現象，下游處之污染團依舊很大，是因污染團流出反應牆後還是會擴散造成，而發現加入導水壁體後第三土層之污染物濃度均為最高，主要原因是網格非圓滑狀，導致污染團通不過導水壁有些污染團便向下流動，故發現會有第三層面之污染物濃度最高之現象。

## 二、過錳酸鉀橫向透水性反應牆

由表 4-13 得知過錳酸鉀透水性反應牆加入導水壁體後，整體去除率上升，且 DCE 及 VC 等產物濃度也均下降，原因是導水壁有效使污染物集中通過透水性反應牆，也因透水性反應牆處理效率夠高，污染物通過即反應完畢，故處理效果已逼近橫向加長型之過錳酸鉀透水性反應牆，由此推測，若導水壁體掌握的夠好，反應牆處理的面積也可縮小，也可達到極好的效果。

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究以 MODFLOW 及 RT3D 模擬現地透水性反應牆之整治，評估不同的注入藥劑及配置下，其整治效果的差異，並選擇高雄楠梓加工出口區做為場址進行模擬，得到以下結論：

#### 一、零價鐵透水性反應牆

在 4 種主要配置下，觀察透水性反應牆整治污染物之狀況，發現零價鐵透水性反應牆雖然整治效率高，但也因其反應屬於階段式之降解，TCE 降解成 DCE 又接著降解成 VC，導致若污染物停留於反應牆之時間不夠久時，反而會生成比原本更多的 DCE 或 VC，而 VC 相較 TCE 之下其毒性又更高，常會導致有 TCE 及 DCE 均已幾乎去除，但 VC 卻過量之現象，故若使用還原性物質如零價鐵作為透水性反應牆之藥劑時，需考量污染物停留於反應牆之時間，以免去除了 TCE 卻產生了更多的 VC。

#### 二、過錳酸鉀透水性反應牆

過錳酸鉀其反應途徑與零價鐵不同，非階梯式降解反應，故整治效率極高，污染物通過反應牆即處理完成，故把握污染物均能通過反應牆為主要關鍵，唯有無法完全攔截污染物才會發生整治失敗之案例，反應牆之厚度與污染物停留反應牆之時間並非重點，且設定導水壁體時能更加容易掌握整治效率，有效攔截所有污染物。

## 5.2 建議

本研究主要模擬不同注入藥劑與不同反應牆形狀下之整治差異，厚度設計部份參考建議設定發現三氯乙烯之去除率皆接近9成，但也因注入藥劑不同，有些案例有產生過多副產物之現象。另外，現地還需考慮當地環境下之限制來施作現地透水性反應牆，若當地有住宅建物等就無法施作現地透水性反應牆，通常都在馬路或街巷施作，故方向性問題時常不是設計者能完全掌握的部分，常見斜向的反應牆或反應牆面積狹小，故本研究希望提供在現地環境限制下，橫向或縱向之配置下何種屬於最佳配置，在現地設計時考量當地環境在選擇使用哪種物質作為現地透水性反應牆之藥劑，當然現地條件還存在許多變因，還須考慮更加周詳，使用數值軟體來模擬現地透水反應牆整治可提供事前規劃作業有效參考效果。





## 參考文獻

- 王智緯，2012，「好氧降解對地下水中 BTEX 污染團之影響」，碩士論文，國立交通大學。
- 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。
- 董天行，1998，「三氯乙烯污染地下水相關清除困難之研究，碩士論文」，中央大學應用地質學研究所，中壢。
- 劉韋恩，2010，「導水度異質性對於含氯有機溶劑污染場址健康風險評估之影響」，碩士論文，國立交通大學。
- 劉志忠，2006，「零價鐵反應牆應用於三氯乙烯還原脫氯之整合研究」，博士論文，國立中央大學。
- 蔡政勳，2000，「零價鐵反應牆處理三氯乙烯污染物之反應行為研究」，碩士論文，國立中央大學。
- 賴彥融，董瑞安，李俊錡，2004，「金屬離子與腐質植對零價鐵去除四氯乙烯之影響」，第二屆土壤與地下水技術研討會。
- Alexander M., 1999, Biodegradation and Bioremediation 2nd ed., Academic Press, San Diego, CA., U.S.A..
- Anderson M. R., Johnson R. L and Pankow J. F., 1992a, Dissolution of Dense Chlorinated Solvents into Ground Water: 1. Dissolution from a Well-Defined Residual

Source, Ground Water, v30 i2. 250-256.

Arun R. Gavaskar, 1999, Design and Construction Techniques for Permeable Reactive Barriers, Journal of Hazardous Materials.

ASTDR, 2007, CERCLA Priority List of Hazardous Substance, <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>, last accessed on 5 Oct 2010.

Ball W. P., Robert P. V., 1991, Long-term Sorption of Halogenated Organic-Chemicals by Aquifer Material at Equilibrium . Environ. Sci. Technol., 25, 1223-1236.

Banerjee S., 1984, Solubility of Organic Mixtures in Water. Environ. Sci. Technol. v18 i8. 587-591.

Bedient P. B., Rifai H. S., and Newell C. J., 1994, Contamination, Transport and Remediation, PTR Prentice Hall, Englewood cliff, New Jersey, 541pp.

Clement TP, Johnson CD, Sun Y, Kleeka GM, Bartlett C. 2000. Natural attenuation of Chlorinated Solvent Compounds: Model Development and Field-Scale Application. J Contam Hydrol 42:113-140.

El Fantroussi S, Naveau H and Agathos S. N., 1998, Anaerobic Dechlorinating Bacteria.

Biotechnol Prog 14:167–188  
Eggleston, J., Rojstaczer, S., 1998. Identification of Large-Scale Hydraulic Conductivity Trends and the Influence of Trends on Contaminant Transport. Water Resources Research 34 (9), 2155–2168.

Environment Agency UK, 2003, An Illustrated Handbook of DNAPL Transport and Fate

in the Subsurface.

Eskenazi B., Fenster L., Hudes M., Wyrobek A. J., Katz D. F., Gerson J. and Rempel D. M., 1991b, A Study of the Effect of Perchloroethylene Exposure on the

Freundt K. J., Liebaldt G. P., Lieberwirth E., 1977, Toxicity Studies on Trans-1,2-Dichloroethylene. *Toxicology*, 7:141-153.

Harmon T. C., Roberts P. V., 1994 Comparison of Intraparticle Sorption and Desorption Rates for a Halogenated Alkene in a Sandy Aquifer Material. *Environ. Sci. Technol.*, 28,1550-1560.

Homsy G. M., 1987, Viscous Fingering in Porous Media. *Annual Review of Fluid Mechanics*. Volume 19, Page 271-311.

How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites- A Guide for Corrective Action Plan Reviewers, USEPA, EPA 510-R-04-002, May, 2004.

J. W. Mercer, G. C. Frederickson, D. Burnell, S. Dublin, J. E. Donahue and R. M. Ferris. 2001. Successful Remediation of Chlorinated Solvents Using Source Treatment and Natural Attenuation.

Jang W. and Aral M. M., 2008, The Effect of Oxygen Transport on Biotransformation of Trichloroethylene in the Subsurface, *ASCE Conference Proceedings* 316, 60.

Johnson R. L. and Pankow J. F., 1992, Dissolution of Dense Chlorinated Solvents into Groundwater. 2. Source Function for Pools of Solvent. *Environ. Sci. Technol.*, 26,896-901.

Lash L. H., Qian W., Putt D. A., Desai K., Elfarra A. A., Sicuri A. R. and Parker J. C., 1998, Glutathione Conjugation of Perchloroethylene in Rats and Mice in Vitro: Sex-, Species-, and Tissue-Dependent Differences. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 150: 49-57.

Levine B., Fierro M. F. and Goza S. W., 1981, A Tetrachloroethylene Fatality. *J. Forensic Sci.* 26: 206-209.

Longino B. L. and Kueper, B. H., 1995, The Use of Upward Gradients to Arrest Downward DNAPL Migration in The Presence of Solubilizing Surfactants, *Can. Geotech. J.* 32, 296-308.

Mercer, J. W., and Cohen R. M., 1990, A Review of Immiscible Fluids in The Subsurface: Models, Characterization and Remediation, *Journal of Contaminant Hydrology*, 6(2):107-163.

Middeldorp P. J. M., Luijten M. L. G. C., van de Pas B. A., van Eekert M. H. A., Kengen S. W. M., Schraa G. and Stams A.J.M., 1999, Anaerobic Microbial Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes. *Biorem. J.*, 3 (3), 151–169.

Palmer C. J. and Johnson R. L., 1989, Physical Processes Controlling the Transport of Non-Aqueous Phase Liquids in the Surface, Seminar Publication: Transport and Fate of Contaminants in the Subsurface, Chapter 3, EPA/625/4-89/019, pp. 23-28.

Pankow, J. F., and Cherry J. A., 1996, Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater, Waterloo Press, Portland, OR, 522 p.



Pankow, J. F., and Cherry J. A., 1996, Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater, Waterloo Press, Portland, OR, 522 p.

Reproductive Outcomes of Wives of Dry-Cleaning Workers. Am. J. Ind. Med. 20: 593-600.

S. Taweelarp, S. Saenton, 2013, Groundwater Flow and Solute Transport Simulations of the VOCs-Contaminated Area in Map Ta Phut Industrial Estate, Rayong Province.

Schaerlaekens J., Mallants D., Simunek J., Van Genuchten M. Th. and Feyen J., 1999, Numerical Simulation of Transport and Sequential Biodegradation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons Using CHAIN\_2D. Hydrological Processes, 13, 17, 2847–2859.

Schaerlaekens J., Mallants D., Simunek J., Van Genuchten M. Th. and Feyen J., 1999, Numerical Simulation of Transport and Sequential Biodegradation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons Using CHAIN\_2D. Hydrological Processes, 13, 17, 2847–2859.

Schwille F., 1988, Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media. Lewis,Chelsea,MI.

Scott, M. J., Metting, F. B., Fruchter, J. S. and Wildung, R. E. 1998 In situ Redox Manipulation for Immobilization of Inorganic Contaminations: Subsurface Barrier Technology Results in Significant Cost Savings, Demonstrating the Value of Basic Science Investments. PNNL-SA-30297, UC-402

Srinivasan P. and Mercer J. W., 1988, Simulation of Biodegradation and Sorption Processes in Groundwater, *Ground Water*, 26(4):475-487.

Sujatha T. V. and Hegde M. J., 1998, C-Mitotic Effects of Trichloroethylene (TCE) on Bone Marrow Cells of Mice. *Mutat. Res.* 413: 151-158.

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

Tiehm A., Schmidt K., Stoll C., Muller A., Lohner S., Heidinger M., Wickert F. and Karch U., 2007, Assessment of Natural Microbial Dechlorination. *Italian Journal of Engineering Geology and Environment*, Special Issue I (2007): 71-77.

U.S.EPA., 1985, Health Assessment Document for Tetrachloroethylene(Perchloroethylene) - Final Report. Washington, D.C., U.S. Environ. Prot. Agency: EPA/600/8-82/006F.

U.S.EPA., 1992, Estimating Potential for Occurrence of DNAPL at Superfund Sites. OSWER Publication 9355.4-07FS.

U.S.EPA.,1992, Guidelines for Exposure Assessment. Risk Assessment Forum and U.S Environmental Protection Agency, Washington DC.

Verce M. F., Gunsch C. K., Danko A. S. and Freedman D. L., 2002, Cometabolism of cis-1,2-Dichloroethene by Aerobic Cultures Grown on Vinyl Chloride as The Primary Substrate. *Environ. Sci. Technol.*, 36(10): 2171-2177.

Verschueren. K. , 1983, Handbook of Environmental Data on Organic Chemical, 2d ed,

Van Nostrand Reinhold Co., Toronto, Ont. 1310 pp.

Vidic, R. D. and Pohland, F. G. 1996. Treatment Walls. Groundwater Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC), TE-96-01.

Wartenberg D., Reyner D and Siegel Scott C., 2000, Trichloroethylene and Cancer: Epidemiologic Evidence. Environ Health Perspect. 108(suppl. 2): 161-176.

