

應用現地生物降解法進行地下水中含氯乙稀類有機物 質污染場址之模場試驗

許茹婷¹，李依穎¹，陳明華²，EcoCycle Co.

摘要

一般土壤和地下水污染場址在未進行任何化學氧化法的整治手段之前，其地下環境中較易呈現還原和厭氧的狀態，本研究選址於台南縣永康市某含氯乙稀類有機物質污染之場址，依據該場址特性進行微生物還原脫氯之研究，分別進行實驗室管柱試驗和現地模場試驗，運用對環境無害之生物助劑(Eco-clean)培養現地脫鹵菌種 *Dehalococcoides ethenogenes* (DHC 菌)，該菌種可成功將三氯乙烯降解成乙稀。微生物菌群試驗過程藉由 Polymerase Chain Reaction(PCR)分生技術進行微生物 DNA 的定性和定量檢測。實驗室管柱試驗為期 40 天，共注入 10L 生物助劑，現地模場試驗為期 160 天，分兩階段進行注藥，共注入 5500L 生物助劑。研究結果顯示，當環境控制於 $ORP < -250mV$ 、 $DO < 1mg/L$ 時，四氯乙烯和三氯乙烯可於短時間內快速降解，其次為順-1,2-二氯乙烯和氯乙烯，並由最終產物乙稀之產生和 DHC 菌生長數量達 $1.70E+06$ copies/ml 確知生物降解反應順利於模場內進行。

¹ 冠誠環境科技工程股份有限公司 工程師(Guan Cheng Enviro Tech Protection Co., Ltd)

² 冠誠環境科技工程股份有限公司 總經理(Guan Cheng Enviro Tech Protection Co., Ltd)

A Field Application of In Situ Pilot Scale Test by Biodegrading Chlorinated Ethene-containing Organic Compounds in A Groundwater Contaminated Site

Hsu Ju-Ting ¹ , Li Yi-Yin ¹ , Chen Ming-Hwa ² , EcoCycle Co.

Summary

Generally a soil and groundwater contaminated site shows a reductive and anaerobic condition before it conducting any remediation such as chemical oxidation. This study chose a site where located in Yung-Kang city, Tainan. It demonstrated the field operation of chlorinated ethene contaminated site by biodegrading the chlorine-containing organic compounds in a laboratory scale column test and an in-situ pilot scale test. Using non-poisonous bio-sustenance called Eco-clean to cultivate Dehalococcoides ethenogenes (DHC) in which TCE are able to be used directly by microbes during the dechlorinated reaction. The microorganisms were observed by polymerase chain reaction (PCR) technology to get qualitative and quantitative DHC microbes count. As the lab column test was proceeded with 10 liters Eco-clean by 40 days and the in-situ pilot test proceeded with 5500 liters Eco-clean for two injections by 160 days. It showed a good result of in situ bioremediation occurred in the pilot area, where first had a rapid reductive dechlorination of PCE and TCE under the conditions of $ORP < -250mV$ and $DO < 1mg/L$. Secondly the DHC microbes went for cis-1,2-DCE and VC consumption where yielded the final product ethene and got quantitative DHC microbes count which is $1.70E+06$ copies/ml.

1、前言

由於含氯有機溶劑對酯類具有高溶解力、低可燃、易爆及低沸點極高蒸氣壓等特性，故大量使用於脫脂及電子零件清洗等製程中¹，因此，近年來含氯有機溶劑等亦成為土壤及地下水主要污染來源之一。在台灣，如桃園縣美國無線電公司(RCA)地下水之含氯溶劑污染場址、高雄縣大寮鄉義仁村赤崁福德爺廟之地下水井亦發現遭三氯乙烯污染等，都可發現含氯脂肪族碳氫化合物 (Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons, CAHs) 的存在；但也由於 CAHs 具有低水溶性及高沸點特性，使得其被歸類為最難處理污染物種類之一²。當 CAHs 以比水重非水相液體(Dense Non-Aqueous Phase Liquid, DNAPL)存在於地下環境時，由於密度比水大緣故，當其進入地表下時會迅速向下移動直至不透水層，並於底部累積形成 DNAPL 池 (DNAPL Pool)，再加上地質之不均質性與不確定性，使得處理相關之土壤及地下水污染調查及整治工作，更具挑戰及增加困難度。

四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)、三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)等含氯乙烯類物質為含氯有機溶劑之一，受含氯有機溶劑污染之地下環境，其可應用土壤間隙蒸氣抽除、焚化、加熱脫附、生物整治、地下水注氣、透水性反應牆與植物整治法等技術進行場址修復；除此之外，化合物自身在適合條件下，於地下環境中亦可進行還原脫氯或生物反應。因此，本研究選定一處受含氯乙烯類有機物質污染區域，以添加生物助劑 Eco-clean 降解場址內污染物，使改善過程更符合自然環境特性、相對較經濟及對場址較少擾動。Eco-clean 為日本 Eco cycle 公司所研發，其為一種可轉變為地下環境為厭氧狀態，且可提供電子及氮、磷等供地下

微生物生長之生物助劑。藉由添加 Eco-clean 可馴養環境中 DHC 菌株 (Dehalococcoides sp.)，厭氧共代謝場址內含氯乙烯類物質。

2、場址背景

本研究場址位於台灣台南縣永康市(圖 1)，場址內之土地利用多為工商業用地 (金屬表面處理業、汽修業及加油站等)，地表多為不透空建築物所覆蓋，少部分則為未使用之空地。2001 年發現地表下 10 公尺以內之第一含水層受到 PCE、TCE 等含氯乙烯類物質污染後，陸續進行一系列相關調查，雖已清楚描繪地下環境包含水文、地質及污染物之概念模型 (Conceptual Site Model, CSM)，惟調查結果顯示高濃度區域均位於民房或建築物下方，對於污染修復工作為一極大挑戰。綜合場址目前土地利用現況及污染情形，最適合場址內修復技術，既不是大規模開挖，也不是焚化等技術，而是利用場址內少數未使用空地，藉由水文傳輸方式之現地技術進行污染改善。

3、研究方法

本研究首先於實驗室進行小規模管柱試驗，確認 Eco-clean 處理成效後，再放大至現地模場試驗(pilot test)。

3.1 實驗室管柱試驗

圖 2 為管柱試驗示意圖。本研究使用直徑 4.25 cm、長度 36 cm 管柱，填充現地採集之土壤，以 1 ml/min 速率注入現地採集地下水至完全填滿管柱；確認管柱內環境為無氧狀態後，再以同樣速率注入稀釋後 10 L 之 Eco-clean 溶液，始開始進行關切污染物及微生物 Dehalococcoides ethenogenes 監測。

3.2 現地模場試驗

圖 3 為本研究之現地模場試驗配置圖，本研究於現地設置一口注藥井(注 1)及 5 口(#1~#5) 分布於注藥井上下游之監測井，此 5 口監測井與注藥井距離為 0.54 m~2.92 m 不等。現地模場試驗方法為首先於注藥井注入約 5,500 L Eco-clean 後，觀測地下水中氧化還原電位 (Oxidation-Reduction Potential, ORP) 及溶氧 (Dissolved Oxygen, DO) 變化，待地下環境 ORP 逐漸升高再注入 5,000 L Eco-clean，試驗期間觀測地下環境 DO、ORP 及 *Dehalococcoides ethenogenes*。

4、結果與討論

4.1 實驗室管柱試驗

實驗室之管柱試驗時間為 40 天，包含微生物馴養及含氯污染物降解情形之監測。圖 4 為試驗開始至結束之環境 ORP 變化，結果顯示試驗期間環境均為還原狀態且至試驗結束時仍維持環境中 ORP 為 -400 mV 以下。

圖 5 為管柱之 TCE、cis-1,2-DCE、trans-1,2-DCE 等關切物質等降解情形。圖中顯示場址關切物質濃度均呈現明顯降解趨勢，且在第 21 天所有關切污染物濃度均低於偵測極限。圖 6 為管柱試驗地下水樣品其 *Dehalococcoides ethenogenes* 之 PCR 試驗 (Polymerase Chain Reaction) 結果。試驗結果顯示，編號 12/29 的水樣在約 800 base pair 處可發現明顯的 band 即 PCR 產物。

4.2 模場試驗

圖 7~8 為現地模場 ORP 及 DO 變化圖。圖中顯示試驗模場自添加 Eco-clean 配方後，地下環境中 ORP 逐漸降至 -250 mV 以下，水中溶氧亦小於 1.0 mg/L，呈現厭氧還原狀態。

圖 9 為試驗模場地下水中 TCE 濃度變化趨勢圖。圖中顯示模場之 5 口觀測井 TCE 原始濃

度均高於地下水第二類污染管制標準 (0.05 mg/L)，Eco-clean 配方添加 90 天後監測濃度為 ND~0.00485 mg/L，均遠低於地下水第二類污染管制標準。

圖 10~12 為模場地下水中 TCE 降解之衍生物質 (DCE、VC) 濃度變化趨勢圖。對照圖 9 之 TCE 降解趨勢圖，第 34 天之地下水中 TCE 濃度降低，cis-及 trans-DCE 濃度升高，再參考模場地下水中 ORP 及 DO 監測數值，顯示場址地下水因添加 Eco-clean 而強化其厭氧狀態。故地下水中原始關切污染物 TCE 幾乎降解消失，第一階段降解衍生物質 cis-1,2-、trans-1,2- 及 1,1-DCE 濃度於第 34 天增加；但 90 天之監測數據顯示第一階段降解衍生物質 cis-1,2-、trans-1,2- 及 1,1-DCE 濃度又呈現降低趨勢，此時 VC 濃度呈現上升趨勢，顯示第二階段降解 (即 DCE 降解為 VC) 持續進行中。

圖 14 為監測井 #4 之各種含氯乙烯類物質濃度變化情形。在 Eco-clean 配方添加後第 34 天即可觀察到 TCE 轉變為 DCE 的變化，TCE 在第 90 天完成降解，爾後的監測亦無濃度反彈的現象；而在試驗的第 90 天可發現 DCE 濃度開始降低並轉化為 VC，地下水中亦發現乙烯的存在，且當乙烯濃度正逐漸上升時，VC 濃度相對的受到抑制，顯示最終階段的降解反應已發生。

圖 14 為現地模場試驗地下水樣品之 *Dehalococcoides ethenogenes* 之 PCR 試驗，試驗結果顯示模場試驗後地下水樣品，以 Primer DHC 16S9F 放大後，在約 1492 base pair 發現亮度較暗的 band (即 PCR 產物)，即有 *Dehalococcoides ethenogenes* 存在，其濃度約為 1.70×10^6 copies/ml。

5、結論

冠誠公司於 98 年 9 月至 12 月期間與日本 Eco cycle 公司進行本場址之小型模場試驗討

論，綜合試驗結果顯示，Eco-clean 可促進 *Dehalococcoides ethenogenes* 生長，在本次試驗已呈現 $TCE \rightarrow cis-DCE \rightarrow VC \rightarrow$ 乙烯的降解過程。然而，在試驗第 34 至 120 天碳源的供應量最為足夠，因此對照圖 10~圖 12 亦呈現最佳的降解反應，但在第 161 天碳源已略顯不足，又模場內關切物質的濃度受到周界污染物持續流入的影響，必須處理額外的關切物質，故而影響持續生成的 VC 分解效果。未來在進行本場址 EDC 整治工法時，建議先重上游污染熱區開始執行，避免預定處理範圍受到干擾。

參考文獻

1. 世環科技工程股份有限公司 (2007), 「土壤及地下水受比水重非水相液體污染場址之調查、驗證作業及整治工作等技術參考手冊建置計畫」, 行政院環境保護署編印。
2. 習良孝、黃文彥、謝爵安、吳雪蘋、黃于峰、汪俊育、林威州, 「含氯系有機溶劑污染源區域整治問題初探」, 台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊, 8, P.3~P.7。



圖 1 本研究場址地理位置

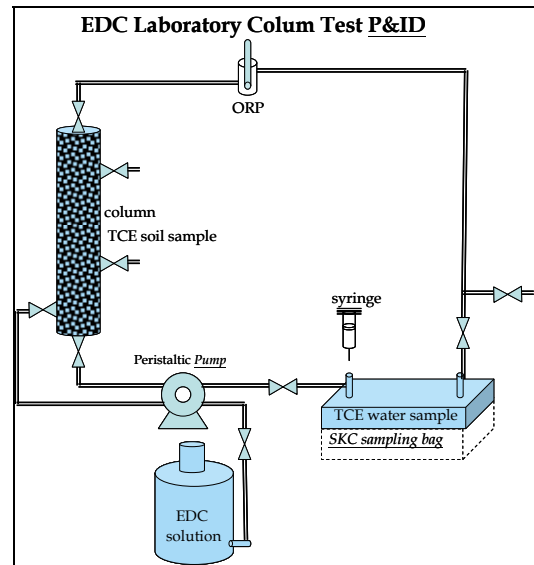


圖 2 本研究實驗室管柱試驗配置圖

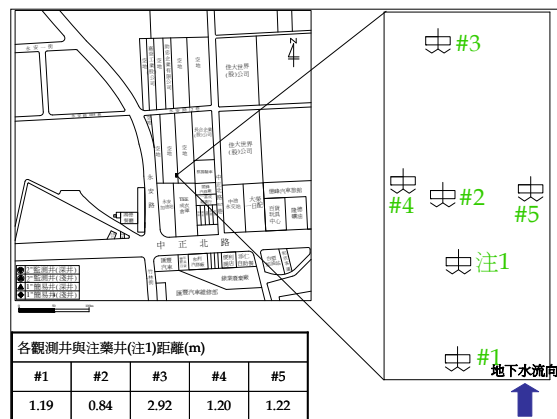


圖 3 本研究現地模場試驗配置圖

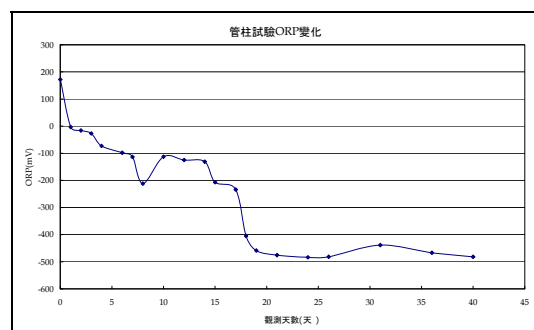


圖 4 管柱試驗之 ORP 變化趨勢圖

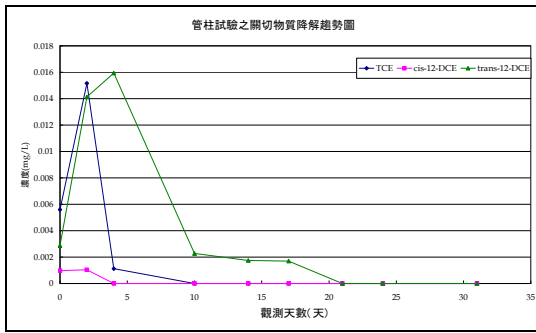


圖 5 管柱試驗之關切物質降解情形

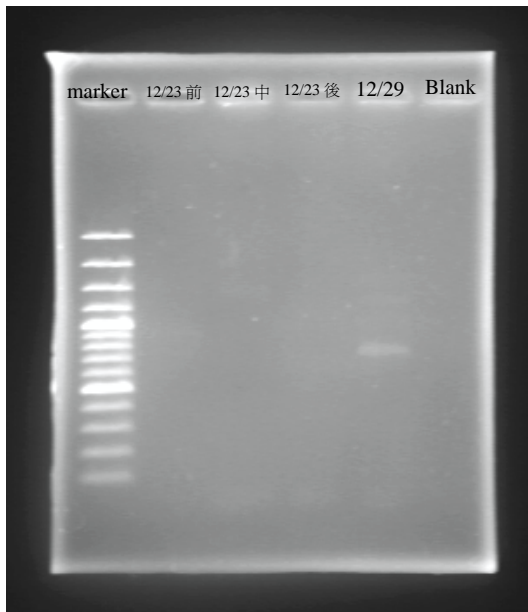


圖 6 管柱試驗地下水樣品 PCR 結果

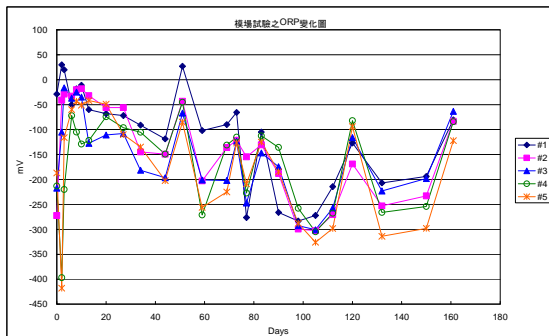


圖 7 現地模場地下水中 ORP 變化圖

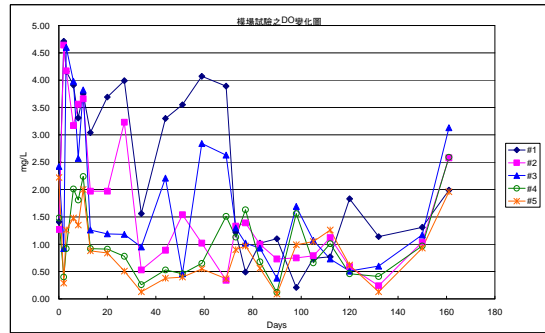


圖 8 現地模場地下水中 DO 變化圖

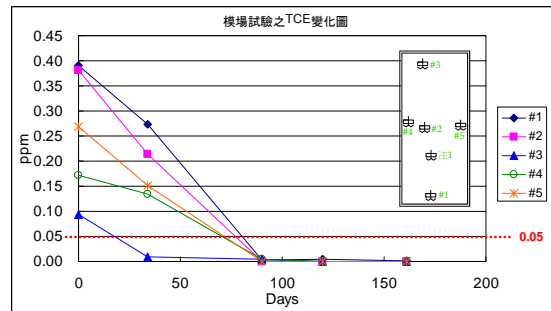


圖 9 現地模場地下水中 TCE 變化圖

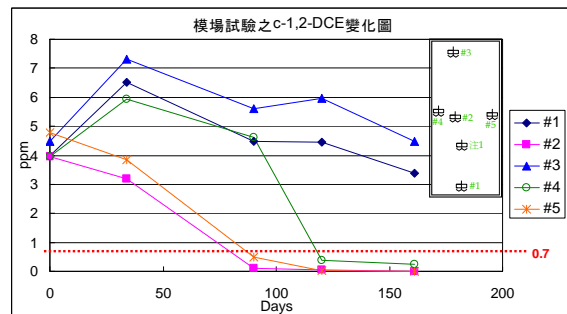


圖 10 現地模場地下水中 cis-1,2-DCE 變化圖

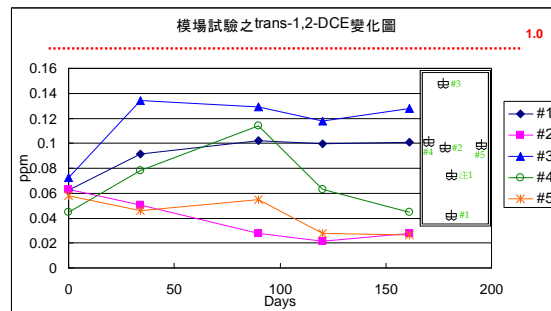


圖 11 現地模場地下水中 trans-1,2-DCE 變化圖

圖

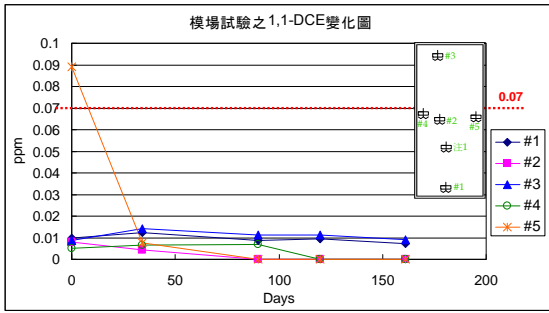


圖 11 現地模場地下水中 1,1-DCE 變化圖

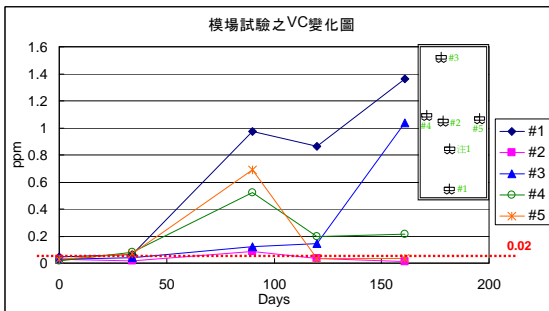


圖 12 現地模場地下水中 VC 變化圖

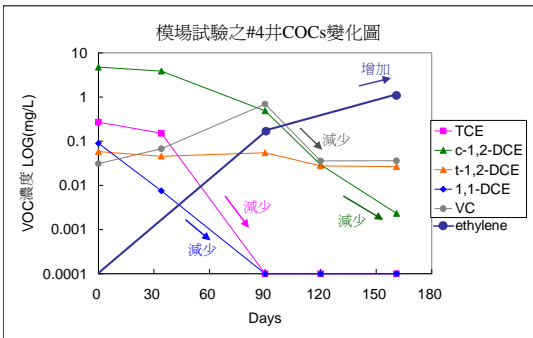


圖 13 模場#4 井地下水中 COCs 變化圖

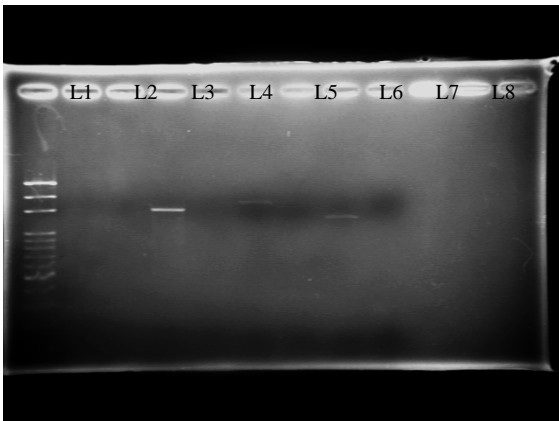


圖 14 現地試驗地下水樣品 PCR 結果