



應用過硫酸鹽於整治土壤及地下水有機污染物之發展與挑戰

卓儀秦／國立臺灣大學環境工程學研究所 博士生

林逸彬／國立臺灣大學環境工程學研究所 副教授

農藥的使用、生活污水的排放以及工業廢水廢棄物的不當處置所導致的土壤及地下水污染問題，一直是台灣及許多發展中國家所面臨的重大環境議題，找尋良好的土壤及地下水污染整治方法是現今持續努力的重要課題。使用現地化學氧化法（In-Situ Chemical Oxidation）是整治土壤及地下水污染快速且常見的作法，近年以過硫酸鹽為氧化劑的應用研究也逐年增加，本文將簡述應用過硫酸鹽於現地化學氧化法去除有機污染物的發展、反應機制、應用案例與未來挑戰，以期能開拓土壤及地下水污染處理方法之面向。

過硫酸鹽應用於現地化學氧化法的發展

有效整治受有機物污染之土壤及地下水為建立永續水資源之重要議題。土壤及地下水污染整治技術類型甚多，必須考量污染物質的種類與特性、污染廠址水文地質條件、整治經費與預算等，才能選擇最適合的整治技術。其中現地化學氧化法係將各種化學氧化劑，直接注入土壤或地下水污染層中，透過氧化劑本身或反應產生之自由基降解各種有機污染物，相對於其他整治方法，現地化學氧化法具有較少的基礎設施投資、較低的操作維護成本、及較快速的處理時間等優點^[1]。圖1為常見之現地化學氧化處理操作示意圖，利用幫浦將氧化劑注入井中，氧化劑會擴散至周圍的土壤及地下水層，再與污染物混合、反應，並可由鄰近之監測井觀察處理效率。

常見的氧化劑包含雙氧水（hydrogen peroxide, H_2O_2 ）、過錳酸鹽（permanganate, MnO_4^- ）、臭氧（Ozone, O_3 ）等，但各有其應用上的限制，以雙氧水為氧化劑的芬頓法最佳的反應條件多在酸性 pH 值，且

會產生大量污泥及氣體，過錳酸鹽氧化法對苯、石油等有機物的去除效果不盡理想，也容易產生二氧化錳沉澱而降低土壤滲透性^[3]，而使用臭氧做為氧化劑除了要有固定的臭氧產生設備，也要解決臭氧因半衰期短無法有效散佈在地底層的問題^[4]。由於上述氧化劑的限制，以過硫酸鹽做為氧化劑的化學氧化技術也逐漸被發展，過硫酸鹽包含過單硫酸鹽（peroxymonosulfate, HSO_5^- ）和過二硫酸鹽（peroxydisulfate, $S_2O_8^{2-}$ ）兩類，擁有 O-O 鍵（peroxide group），主要以液態或粉末的形式存在，在環境中可穩定存在數小時至數週，與上述其他氧化劑相比，兼具了在自然中存在時間長，適合在反應介質中長途運輸，可適用在較廣 pH 範圍的特性，亦可以藉由活化反應產生自由基，增加對有機污染物的選擇性，快速降解特定有機污染物^[5]。

反應機制與活化方法

過硫酸鹽氧化反應對有機物的降解機制可以分為兩種途徑：自由基降解反應與非自由基降解反應^[6]。過

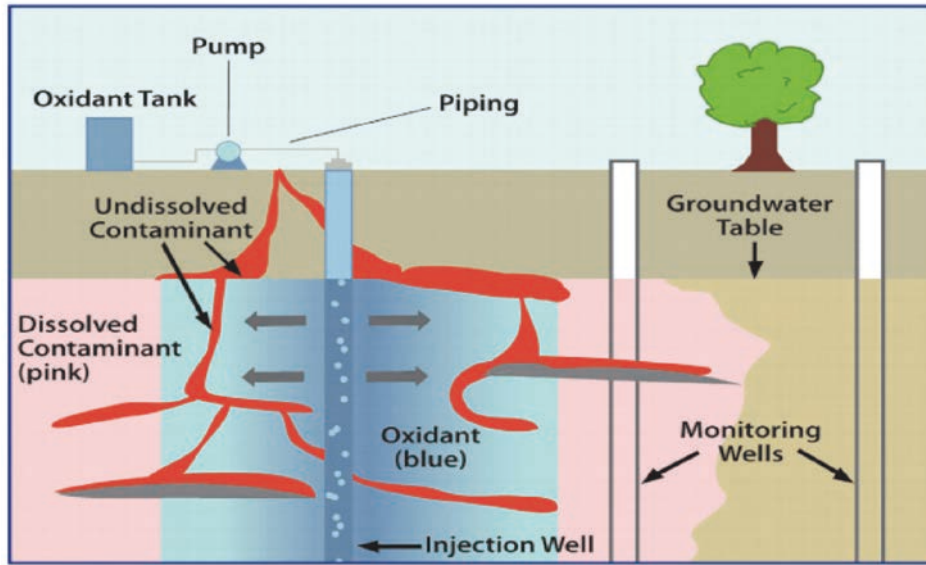


圖 1 現地化學氧化處理操作示意圖 [2]

硫酸鹽本身即為強氧化劑 ($E^0 = 2.1V$)，但與多數有機物反應較慢，因此會利用活化方式提高過硫酸鹽的反應性。最早使用過硫酸鹽化學氧化法降解有機物的方式是將過硫酸鹽分子結構中的 O-O 鍵斷裂，轉變成氧化性較高的硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$, $E^0 = 2.5-3.1 V$)，硫酸根自由基可與水或氫氧基反應產生氫氧自由基 (OH^{\cdot})，硫酸根自由基或氫氧自由基再將水中的有機物污染氧化成無機物或無害物質 [7]。常見的過硫酸鹽自由基活化方法可分為以下幾項，(1) 熱分解活化法，是利用紫外光或微波等方式提供額外能量使過硫酸鹽產生硫酸根自由基 [8,9]；(2) 鹼性活化法，將反應環境酸鹼值調整至鹼性（通常大於 pH 11）可加速過硫酸鹽的分解並產生超氧化物 ($O_2^{\cdot-}$) [10]；(3) 過渡金屬離子活化，利用過渡金屬離子在水中的氧化還原特性，金屬離子氧化會失去一個電子變成價態較高的離子，而過硫酸鹽則接收電子分解成一個硫酸根 (SO_4^{2-}) 和一個硫酸根自由基 [11]；(4) 異相催化方法，使用金屬氧化物表面的金屬氧化還原反應或非金屬碳材之官能基特性，將過硫酸鹽分解得到硫酸根自由基，此方法可以有效分離催化劑並減少有害金屬離子的溶出 [12]；(5) 利用有機物直接與過二硫酸鹽反應，如：酚 (phenol)、醌 (quinone)。圖 2 列出上述所提及之產生硫酸根自由基的過硫酸鹽活化方

法。其中，鹼性活化法最常應用於地下水污染整治。除此之外，亦有部分現地處理方式結合過氧化氫活化過硫酸鹽，增加操作便利性與自由基產生效率。

然而，自由基的反應機制，會受到自然水體中的鹵素、天然有機物及其他水質參數的影響，可能間接影響反應速率或產生毒性更強的副產物 [14]。因此，以非自由基反應機制降解污染物的處理方式亦是目前廣為被探討的議題。利用氧化銅 (CuO) 活化過二硫酸鹽去除 2,4-二氯酚 (2,4-dichlorophenol) 是較早提出以過硫酸鹽為氧化劑產生非自由基降解反應的研究 [15]。其他如使用改質的奈米碳管、石墨烯、 $CoFe_2O_4-GO$ 和 $CuBi_2O_4$ 等金屬氧化物活化過硫酸鹽也是非自由基的降解過程 [16,17]。

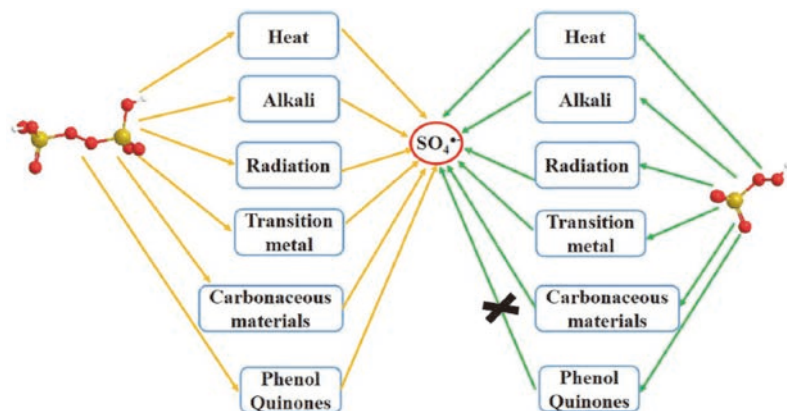


圖 2 活化過硫酸鹽產生自由基的方法 [13]

國內外應用案例

表 1 列出國內 105 年列管之控制場址地下水污染物種類與場址數百分比，可以發現三氯乙烯仍是台灣地下水污染最常見的污染物，台灣許多研究都著重在受三氯乙烯污染的地下水整治，部分研究結果顯示，使用活性碳或不同型態的鐵礦物活化過二硫酸皆可以使三氯乙烯在水體中被有效降解^[18,19]，活性碳雖有直接吸附有機物的效果，但是當地下水中存在多種污染物時，會形成競爭吸附降低處理效果，也必須耗費成本進行活性碳再生，亦有現地研究結果提出，連續注入大量過硫酸鹽是維持三氯乙烯具有長期良好處理效率的方式^[20]。苯、甲苯等碳氫化合物是石油相關產品的主要成分，其密度比水小，是最常見的輕質非水相液體（Light Non-Aqueous Phase Liquid, LNAPL）污染物，相關文獻指出，約有八成的苯、甲苯可以透過亞鐵離子活化過二硫酸的氧化方法而順利被移除^[21,22]，不過上述使用亞鐵離子或其氧化物作為活化劑的缺點是，硫酸根自由基會和亞鐵離子快速反應，降低與有機物反應的能力^[23]。

表 1 地下水污染物種類百分比分佈^[26]

污染物	次數	占比 %	污染物	次數	占比 %
三氯乙烯	20	25.60%	甲基第三丁基醚	4	5.10%
氯乙烯	9	11.50%	萘	3	3.80%
順-1,2-二氯乙烯	8	10.30%	四氯乙烯	3	3.80%
總石油碳氫化合物	8	10.30%	氯苯	2	2.60%
苯	5	6.40%	鎳	1	1.13%
1,1-二氯乙烯	4	5.10%	二甲苯	1	1.13%
二氯甲烷	4	5.10%	鉛	1	1.13%
甲苯	4	5.10%	乙苯	1	1.13%
總計				78	100%

在國外已有許多案例使用過硫酸鹽對受污染的地下水體進行現地處理，並比對不同催化劑活化過硫酸鹽對現地處理的影響，以及其成本效益分析。利用鹼性活化法在現地對被 BTEX（苯、甲苯、乙苯與二甲苯）污染的水體進行處理，可以得到有效的去除效果，在美國加州曾分別利用鹼、過氧化氫或螯合鐵為活化劑對直接注入之過硫酸鹽進行活化，以降解受三氯乙烯、甲基第三丁基醚、苯或石油碳氫化合物污染之廠址^[24]，其現地處理之設備單元如圖 3 所示，圖 4 顯示



圖 3 以過硫酸鹽現地處理污染地下水之設備單元^[24]

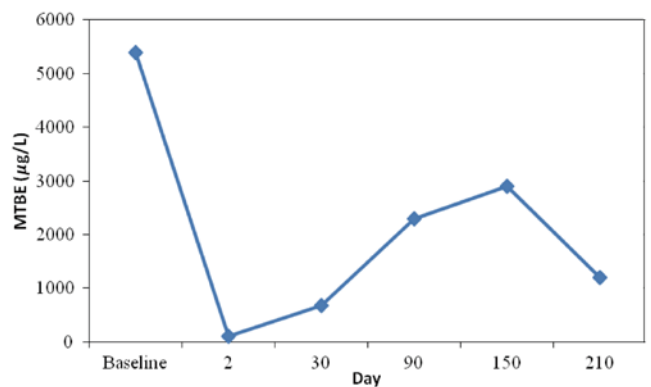


圖 4 甲基第三丁基醚現地處理結果^[24]

甲基第三丁基醚經由過氧化氫活化過二硫酸鹽法進行處理可以得到 77% 以上的去除。亦有文獻提及，活化的方法必須考量到污染物的種類及污染地的條件，選用良好的活化劑皆可使污染物的去除率達到 85% 以上，而使用過氧化氫或鹼為活化劑是較佳的過硫酸鹽活化方法，但其主要反應機制仍為硫酸根自由基或氫氧自由基的降解反應^[25]。

未來挑戰

硫酸根自由基的生成可視為過硫酸鹽氧化反應中重要的一環，然而，硫酸根自由基濃度的量測，多半是從過硫酸鹽的消耗或反應目標物的減少來推算，許多地下水環境因子，包括含水層天然有機物及表面礦物、水質參數等，與過硫酸鹽或硫酸根自由基反應所造成的影響仍尚未釐清。多數的研究機制只提及活化後的硫酸根自由基與有機化合物進行反應，硫酸根自由基會還原成硫酸根，被氧化的有機化合物則可能轉變成其他有機物的自由基型態，也未有明確的研究說明硫酸根自由基後續完整的鏈反應，有鑑於此，非自由基機制的過硫酸鹽氧化反應或許是一個後續值得加以研究的課題，推測可以減少自由基反應機制後續的不確定性，不被破壞的活化劑表面亦可增加重複利用性減少資源損耗。進一步的實場應用，可探討過硫酸鹽結合不同固體活化劑應用於透水性反應牆對有機污染物降解的可行性，並與現有的處理技術進行比較，期許更加完善土壤及地下水污染的整治。

參考文獻

- Pham, A. L., Doyle, F. M. and Sedlak, D. L. (2012), "Inhibitory effect of dissolved silica on H_2O_2 decomposition by iron (III) and manganese (IV) oxides: implications for H_2O_2 -based in situ chemical oxidation", *Environ. Sci. Technol.*, 46(2), 1055-1062.
- US EPA (2012), *A Citizen's guide to in situ chemical oxidation*.
- Liu, H., Bruton, T. A., Doyle, F. M. and Sedlak, D. L. (2014), "In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials", *Environ. Sci. Technol.*, 48(17), 10330-10336.
- Blanchard, C. (2010), *Applying Chemical Oxidation Technologies at NAPL-Impacted Sites to Facilitate Risk-Based Closure*. Groundwater & Environmental Services, Inc. (GES), 10.
- Waldener, R. H., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L. and Nurmi, J. T. (2007), "Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products", *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1010-1015.
- Yun, E. T., Yoo, H. Y., Bae, H., Kim, H. I. and Lee, J. (2017), "Exploring the role of persulfate in the activation process: radical precursor versus electron acceptor", *Environ. Sci. Technol.*, 51(17), 10090-10099.
- Liang, S. H., Kao, C. M., Kuo, Y. C., Chen, K. F. and Yang, B. M. (2011), "In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system", *Water Res.*, 45(8), 2496-2506.
- Yang, S., Wang, P., Yang, X., Wei, G., Zhang, W. and Shan, L. (2009), "A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation", *J. Environ. Sci.*, 21(9), 1175-1180.
- Lin, Y. T., Liang, C. and Chen, J. H. (2011), "Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol", *Chemosphere*, 82(8), 1168-72.
- Furman, O. S., Teel, A. L. and Watts, R. J. (2010), "Mechanism of base activation of persulfate", *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6423-6428.
- Anipsitakis, G. P. and Dionysiou, D. D. (2004), "Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants", *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3705-3712.
- Liu, J., Zhao, Z., Shao, P. and Cui, F. (2015), "Activation of peroxy-monosulfate with magnetic Fe_3O_4 - MnO_2 core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation", *Chem. Eng. J.*, 262, 854-861.
- Wang, J. and Wang, S. (2018), "Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants", *Chem. Eng. J.*, 334, 1502-1517.
- Anipsitakis, G. P., Dionysiou, D. D. and Gozalez, M. A. (2006), "Cobalt mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1000-1007.
- Zhang, T., Chen, Y., Wang, Y., Le Roux, J., Yang, Y. and Croue, J. P. (2014), "Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation", *Environ. Sci. Technol.*, 48(10), 5868-5875.
- Cheng, X., Guo, H., Zhang, Y., Liu, Y., Liu, H. and Yang, Y. (2016), "Oxidation of 2,4-dichlorophenol by non-radical mechanism using persulfate activated by Fe/S modified carbon nanotubes", *J. Colloid Interface Sci.*, 469, 277-286.
- Chen, L., Ding, D., Liu, C., Cai, H., Qu, Y., Yang, S., Gao, Y. and Cai, T. (2018), "Degradation of norfloxacin by $CoFe_2O_4$ -GO composite coupled with peroxymonosulfate: A comparative study and mechanistic consideration", *Chem. Eng. J.*, 334, 273-284.
- Liang, C., Lin, Y. T. and Shih, W. H. (2009), "Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 8373-8380.
- Lin, Y. T., Liang, C. and Yu, C. W. (2016), "Trichloroethylene degradation by various forms of iron activated persulfate oxidation with or without the assistance of ascorbic acid", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55(8), 2302-2308.
- Chang, Y. C., Chen, T. Y., Tsai, Y. P. and Chen, K. F. (2018), "Remediation of trichloroethene (TCE)-contaminated groundwater by persulfate oxidation: a field-scale study", *RSC Adv.*, 8(5), 2433-2440.
- Liang, C. J., Kuo, Y. T., Lin, M. D. and Hsu, I. Y. (2009), "Effects of activation process on persulfate oxidation of benzene", *Journal of Engineering, National Chung Hsing University*, 20(2), 111-126.
- Long, A., Lei, Y. and Zhang, H. (2014), "Degradation of toluene by a selective ferrous ion activated persulfate oxidation process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(3), 1033-1039.
- Ahn, S., Peterson, T. D., Righter, J., Miles, D. M. and Tratnyek, P. G. (2013), "Disinfection of ballast water with iron activated persulfate", *Environ. Sci. Technol.*, 47(20), 11717-11725.
- JAG Consulting Group, Inc. http://jagconsultinggroup.com/Home_Page.html.
- Cronk, G. (2008), "Case study comparison of multiple activation methods for sodium persulfate ISCO treatment", *Battelle, 6th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*.
- 105 土壤及地下水污染整治年報 — 污染場址列管統計及重要場址介紹。