

現地化學氧化法過氧化氫、過硫酸鈉 及高錳酸鉀氧化劑對土壤衝擊影響 之探討

梁振儒

中興大學環境工程學系副教授

林毓玲

中興大學環境工程學系碩士

摘 要

現地化學氧化法(In situ chemical oxidation, ISCO)常使用的水溶性氧化劑為過氧化氫(H_2O_2)、高錳酸鹽(MnO_4^-)及過硫酸鹽($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)。由於大多數氧化劑不具選擇性，因此若欲使目標污染物達到良好的降解效率，必須考量目標污染物所需之氧化劑劑量、氧化劑本身自我降解量，以及與土壤中其他可氧化物質(oxidizable matter, OM)反應之消耗量，此三者綜合才是真正現地應用所需之氧化劑總量，而用以克服土壤中非目標 OM 之氧化劑量稱為土壤氧化劑需求量(soil oxidant demand, SOD)，此 SOD 通常為 ISCO 應用時主要之氧化劑需要劑量。本研究針對上述三種氧化劑，探討坵質壤土特性及不同反應條件對 SOD 之影響，並以「田口氏直交表」設計實驗以探討對 SOD 影響最甚之變因。

過硫酸鹽對土壤 OM 之氧化作用為一緩慢、溫和之反應，反應時間越長，對 OM 之降解越顯著；過氧化氫無論在何種條件下皆會完全降解，因而當使用過氧化氫作為 ISCO 氧化劑時，不宜以 SOD 做為估算氧化劑用量之指標；過錳酸鹽在坵壤土中，OM 降解量可達原始 OM 之 70%，遠高於其他兩種氧化劑。當探討土壤表面於氧化反應前後之變化，由掃描式電子顯微鏡影像結果顯示氧化處理後之土壤其礦物結構形狀變得較為尖銳、破碎，尤以過錳酸鹽處理之土樣更為明顯。過錳酸鹽對土壤總有機碳之降解量在所有實驗組中最為顯著。總菌數分析結果顯示，較高濃度氧化劑殘留或 pH 偏低之土樣，其土壤微生物生長皆會被抑制。

關鍵字：現地化學氧化法、過硫酸鹽、Fenton、高錳酸鹽、土壤氧化劑需求量



一、前言

現地化學氧化法(In situ chemical oxidation, ISCO)是指在不移動污染物或受污染土壤之情況下，將氧化劑導入地表下，經由氧化作用使目標污染物降解之土壤及地下水整治法。ISCO 為目前極具潛力的整治方法之一，可處理地表下污染區域而不受地面結構物之干擾，相較於其他整治方法，ISCO 不僅能縮短復育時程，並可節省開挖或抽取後之處理費用，而氧化劑之高氧化性能夠使污染物迅速被破壞，因此 ISCO 適用於較高濃度之土壤及地下水污染(梁, 2007)。

ISCO 一般最常使用的水溶性氧化劑為高錳酸鹽(MnO_4^-)、Fenton 試劑(即以亞鐵離子(Fe^{2+})催化過氧化氫(H_2O_2))及過硫酸鹽($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)，此三種氧化劑氧化反應如式 1 至 5 所示，其中 Fenton 試劑與 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在反應過程中會分別產生自由基中間產物，如氫氧根自由基($\text{HO}\cdot$)及硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)。一般而言，自由基與污染物之反應速率較非自由基氧化劑(如高錳酸鹽)之氧化反應快速，但因高錳酸鹽容易與具 π 鍵結構之有機物質反應(Gates-Anderson and Siegrist, 2001)，因此在處理此類污染(例如：氯乙烯)場址時，常選用高錳酸鹽做為主要氧化劑(經濟部工業局, 2006)。

高錳酸鹽



過氧化氫



過硫酸鹽



然而，在實際應用上，ISCO 所需之氧化劑注入量除了須依照化學計量估算目標污染物所需之氧化劑劑量外，尚需考量氧化劑本身自我降解量以及與土壤中其他可氧化物質(oxidizable matter, OM)反應的消耗量，此三者綜合才是真正現地應用所需之氧化劑總量。氧化劑一旦注入地表下後，將有部分氧化劑與土壤或地下水中之可氧化物質作用，這些物質包括有機碳、還原態金屬及硫化物等，由於大多數氧化劑不具選擇性，因此若欲使目標污染物達到良好的降解效率，則必須注入較高劑量之氧化劑以克服地表下其他可氧化物質之耗損。氧化劑與未受污染之土壤反應所造成的降解量稱為土壤氧化劑需求量(soil oxidant demand, SOD)，通常以「氧化劑克重/每公斤乾土壤」(g/kg soil)表示。

根據污染場址之土壤特性，如：總有機碳(total organic carbon, TOC)含量，可用以評估氧化劑於天然土壤中之消耗量；而其他反應參數，例如 pH、氧化劑及活化劑濃度等，亦將對氧化劑消耗量造成影響。進行 ISCO 整治時，高 SOD 之土壤將使氧化劑消耗量增加，而降低整治效果，使整治成本提高。另外，使用 ISCO 處理土壤地下水污染對環境所造成的衝擊，也是不容忽視的課題。

由於不同反應條件會造成不同的 SOD 值，故在整治工程進行之初，必須根據整治場址中之土壤特性，計算不同氧化劑之 SOD 值，以確保提供足夠之氧化劑劑量，達到良好的整治效果。本研究為探討粉質壤土(silt loam)及不同氧化反應條件(氧化劑濃度、時間及 pH)對 SOD 之影響，實驗以過氧化氫、過硫酸鈉與高錳酸鉀做為 ISCO 氧化劑，以「田口氏直交表」(Taguchi's orthogonal arrays)設計實驗以探討影響 SOD 之反應條件。本研究之目標包括三種氧化劑對土壤反應特性的比較及處理前後土壤特性改變進行探討。

二、研究方法

(一)田口氏直交表實驗設計

本研究之實驗設計以氧化劑濃度、反應時間及 pH 為影響因子，針對三種不同氧化劑(H_2O_2 (HP)、 KMnO_4 (PM)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PS))，探討在各反應條件下的土壤氧化劑需求量、可氧化性物質之降解量(ΔOM)及氧化劑消耗量/可氧化性物質降解量之比值($\Delta \text{Oxi.} / \Delta \text{OM}$)，以上述三者為指標，利用田口式直交表分別找出影響最甚之因子，以及各因子之影響程度。所有實驗共可分為三個實驗組別，其中各探討因子皆有兩種水準等級，如表 1 所示。各組別之影響因子配置表依照田口方法之「直交(orthogonal)」特性，每一組皆可配製出八項不同的實驗，如表 2 所示。在田口氏直交表中經由計算訊號雜訊比(signal to noise ratio, S/N)可探討實驗結果之平均值與其變異數，依照需求以選擇適當的品質特性做為指標，並求出影響最甚因子及最佳反應條件。S/N 比單位為 dB(decibel)，依照不同的特性而有不同的計算公式，一般可分成望大特性(The-Larger-The-Better)、望小特性(The-Smaller-The-Better)以及望目特性(The-Nominal-The-Better)等三種(丁等, 2001)。

本研究中所選擇的三種指標為(ΔOM)、(SOD)以及($\Delta \text{Oxi.} / \Delta \text{OM}$)，此三種指標皆具有望小特性，其目的皆在於尋求造成最小 SOD 值之實驗反應條件，因此可利用式(6)計算各項實驗結果在此三種指標中所得之 S/N 比(如表 2 中所示)。將不同水準之因子所得之 S/N 比平均後，可得此因子在不同



水準下之回應值，如表 3。將不同水準之因子所得之 S/N 比平均後，可得此因子在不同水準下之回應值(response)，並計算各因子最大及最小回應值之差，所得之結果即為主效果(main effect)，而各因子之主效果占所有主效果總和之百分比即為貢獻率(contribution)。望小特性即期望最終之品質特性值越小越好。

$$\frac{S}{N} \text{ ratio(dB)} = -10 \log \left[\frac{y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots}{n} \right] \quad (6)$$

表 1 實驗影響因子配置及氧化劑濃度劑量

反應環境	影響因子	實驗組別		
		一 Na ₂ S ₂ O ₈	二 H ₂ O ₂	三 KMnO ₄
坩堝土或 水溶液(控 制組)	氧化劑濃度	高/低	高/低	高/低
	時間(週)	1/4	1/4	1/4
	pH	3/7	3/7	3/7

試劑	分子量 (g/mole)	低濃度(Level 1)			高濃度(Level 2)		
		(mM)	%	mg/L	(mM)	%	mg/L
過硫酸鈉	238	16.8	0.4	4000	168	4	40000
過氧化氫	34	16.8	0.06	600	168	0.57	5700
高錳酸鉀	158	16.8	0.27	2700	168	2.65	26500

表 2 直交表配置範例

項次	實驗配置				實驗結果 (y _i)	S/N 比 (S/N _i)
	氧化劑濃度 (因子 A)	反應時間 (因子 B)	pH (因子 C)	誤差相 (因子 D)		
	水準 (Level)					
1	1	1	1	1	y ₁	S/N ₁
2	1	1	2	2	y ₂	S/N ₂
3	1	2	1	1	y ₃	S/N ₃
4	1	2	2	2	y ₄	S/N ₄
5	2	2	1	2	y ₅	S/N ₅
6	2	2	2	1	y ₆	S/N ₆
7	2	1	1	2	y ₇	S/N ₇
8	2	1	2	1	y ₈	S/N ₈

由各因子之最大及最小回應值之差值可得知此因子在實驗中所造成之影響效果，而各因子之效果在所有效果總和中所佔的百分比即為貢獻率，如式(7)，貢獻率越高代表此因子對實驗之影響程度越大。

$$\text{貢獻率} = \frac{\text{某因子之效果}}{\text{各因子之效果總和}} \times 100\% \quad (7)$$

表 3 回應值(response)及計算方式

因子	平均 S/N 比(回應值)		最大值— 最小值		
	水準 1	水準 2			
A 氧化劑濃度	$\bar{A}_1$	$\bar{A}_2$	效果(A)	$\bar{A}_1 = \frac{S/N_1 + S/N_2 + S/N_3 + S/N_4}{4}$	$\bar{A}_2 = \frac{S/N_5 + S/N_6 + S/N_7 + S/N_8}{4}$
B 反應時間	$\bar{B}_1$	$\bar{B}_2$	效果(B)	$\bar{B}_1 = \frac{S/N_1 + S/N_2 + S/N_7 + S/N_8}{4}$	$\bar{B}_2 = \frac{S/N_3 + S/N_4 + S/N_5 + S/N_6}{4}$
C pH	$\bar{C}_1$	$\bar{C}_2$	效果(C)	$\bar{C}_1 = \frac{S/N_1 + S/N_3 + S/N_5 + S/N_7}{4}$	$\bar{C}_2 = \frac{S/N_2 + S/N_4 + S/N_6 + S/N_8}{4}$
D 誤差相	$\bar{D}_1$	$\bar{D}_2$	效果(D)	$\bar{D}_1 = \frac{S/N_1 + S/N_3 + S/N_6 + S/N_8}{4}$	$\bar{D}_2 = \frac{S/N_2 + S/N_4 + S/N_5 + S/N_7}{4}$

(二)實驗流程

所有實驗皆採用 40 mL 樣品瓶(附中空螺蓋、鐵氟龍墊片)作為反應進行之反應瓶。首先稱取 10 g 土壤(密度約 2.56 g/cm³)放入樣品瓶(總體積約 43 mL)中，並加入 34 mL 硫酸亞鐵溶液或純水(Millipore Milli-Q)，接著以硫酸或氫氧化鈉溶液將泥水相之 pH 調整至 3 或 7，所添加的酸或鹼溶液體積約在 25~125 μ L 之間，對總體積之影響可忽略，最後加入 5 mL 濃縮之氧化劑溶液，使溶液混合後其濃度符合實驗所設計之濃度。樣品瓶置於往復式振盪器(IKA HS 260)上以 160 rpm 之速度振盪混合 10 分鐘後，於 20°C 恆溫箱(KANSIN LTI 603)中保存。經過所需之反應時間後，取出樣品瓶，以電極測量泥水相之 pH，而後過濾並以分析水溶液相中之過硫酸鹽及過氧化氫濃度。過濾所得之土樣以純水沖洗，直至洗出液中測不出氧化劑濃度為止，置於烘箱中以 35°C 乾燥至少 24 小時，以夾鏈袋密封，於 20°C 恆溫箱中保存土樣。高錳酸鉀由於溶解度的限制，無法配置成濃縮之氧化劑溶液，故所有高錳酸鉀之實驗組別，均事先將純水以硫酸或氫氧化鈉溶液調整至 pH 3 或 7，再以調整過 pH 之純水配製成所需之高錳酸鉀溶液，其餘程序則皆與前述相同。

粉質壤土採自高雄地區之農用耕地，約於地表下 0.3~1 公尺處，pH 7.1 屬中性土壤，土樣選取粒徑介於 10 號及 200 號篩之間之土壤進行實驗分析，



土壤特性分析結果列於表 4 中。

表 4 土壤特性

Parameters	Silt loam soil	References
Soil Texture		
Sand, %	29.9	(Gee and Bauder, 1986)
Clay, %	21.3	
Silt, %	48.8	
pH	7.1	NIEA S410.61 C
Moisture content, %	1.67	NIEA S280.61C
Soil oxidizable matter (OM), %	1.64	(Page, 1982)
Total carbon (TC), %	1.57	
Total organic carbon (TOC), %	1.51	
Total inorganic carbon (TIC), %	0.06	
Cation exchange capacity (CEC), meq/100 g	18.8	NIEA S202.60 A
Metal Contents		
Fe, mg/kg	31,150	
Mn, mg/kg	242	NIEA S321.63B
Cu, mg/kg	27	
Zn, mg/kg	147	
Total bacterial counts, CFU/g	6.6×10^6	NIEA E203.54B

Note: National Institute of Environmental Analysis (NIEA) methods established by the government of Taiwan.

(三)分析方法

土壤總菌數: 同一反應條件之實驗組分別配置成兩個反應瓶，其中一瓶用以分析 pH、氧化劑濃度，另一瓶做為分析土壤總菌數之用。分析時取出樣品瓶，以高速振盪器於 1,400 rpm 之速度振盪 10 分鐘，靜置待土壤顆粒沉澱後，於無菌操作台中取出土壤上澄液，分別配置成 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 等稀釋倍率之菌種懸浮液(稀釋倍率之範圍視原上澄液之總菌濃度而定)，由各懸浮液中分別取出 0.1 mL 均勻塗抹於事先製備之培養基上，於 30℃ 恆溫箱中培養 48 小時，將菌落數換算成每公克乾土之菌落數，以「菌落數/每公克乾土壤」表示(Germida, 1993; 環檢所, 2005b)。土壤序列萃取: 為探討經由氧化劑處理過後之土壤其金屬型態及含量之變化，分別將處理前後之土壤做一系列之金屬萃取試驗，將天然存在土壤中的四種金屬(鐵、錳、銅、鋅)經由五個步驟分成不同之型態(可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態、有機物結合

態、殘留態)，進而比較各型態金屬之含量變化(Tessier et al., 1979)。過硫酸鹽及過氧化氫之分析：利用碘滴定法(Kolthoff and Belcher, 1957)。高錳酸鹽之分析：以分光光度計於波長 525 nm 下分析水溶液相中高錳酸鹽之吸光度，並換算成濃度(Day and Underwood, 1986)。土壤總有機碳(TOC)、總碳(TC)以固體總有機碳分析儀(O.I. Analytical SOLID M.)測定總有機碳及總碳含量。掃描式電子顯微鏡(SEM, JEOL JSM-6700F)分析土壤表面結構。

三、結果與討論

(一)不同氧化劑對可氧化性物質、土壤氧化劑需求量及有機碳之影響

在過硫酸鹽/坩堝土實驗中，為使 ΔOM 最小，反應最佳條件為低氧化劑濃度、較短時間及低 pH(項次 1)，影響結果最甚之變因為時間，貢獻率高達 80.81%，如表 5 至 7 之資料所示。由實驗結果可發現，氧化劑濃度對於 OM 降解之貢獻甚微(貢獻率 2.82%)， ΔOM 不會因提高氧化劑濃度而增加，但延長反應時間卻可使 OM 持續降解，由此現象可推測，過硫酸鹽氧化土壤 OM 之為一緩慢、溫和之反應。在此指標中，誤差項之貢獻率大於氧化劑濃度和 pH，因此實驗中尚存在著比此兩項因子更具影響力之因子。坩堝土之初始 OM 為 1.64%，理論上應有較高之 ΔOM 值，而本實驗組之 ΔOM 值卻只有 0.06~0.29%，只占初始 OM 之 4~18%，推測可能是由於坩堝土所含之有機物為較不易被過硫酸鹽破壞之結構組成，但可由重鉻酸鹽經加熱氧化並測得殘留 OM 含量。為達到最小 SOD，反應最佳條件為低氧化劑濃度、較短時間及高 pH(項次 2)，影響結果最甚之變因為氧化劑濃度，貢獻率 65.61%，而時間對 SOD 的貢獻率為 22.48%，由此可知氧化劑濃度及時間皆會增加過硫酸鹽之降解消耗量。

使 $\Delta Oxi./\Delta OM$ 為最小的反應條件為低氧化劑濃度、較長時間及高 pH(項次 4)，影響結果最甚之變因為氧化劑濃度，貢獻率 58.29%。為得到較小之 $\Delta Oxi./\Delta OM$ ，必須具有較高的 ΔOM 值或較低的 SOD，而時間對 ΔOM 的貢獻率為 80.81%，而對 SOD 的貢獻率只有 22.48%，因此為使 $\Delta Oxi./\Delta OM$ 較小，必須選擇較長之反應時間，使其有較高的 ΔOM 值。高氧化劑濃度的組別其最終 pH 皆介於 2.1~2.5 之間；而低氧化劑濃度組別中，初始 pH 為 7 之項目(第 2 和 4 項)，其最終 pH 為 5.2 和 4.3，初始 pH 為 3 的項目其最終 pH 則大約在 2.6 左右。坩堝土本身的 pH 為 7.1，其 OM 含量較高，因此能夠藉由土壤顆粒表面之官能基提供較多之陽離子交換位置，使其能在低氧化劑濃



度下緩衝過硫酸鹽氧化所造成的酸化情形。

表 5 過硫酸鹽/坩壤土之實驗結果、標準偏差及 S/N 比

No.	Factor				ΔOM (%)			SOD (g/kg soil)			$\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$ (g/g)			Final pH
	A	B	C	D	Raw data	S.D.	S/N ratio	Raw data	S.D.	S/N ratio	Raw data	S.D.	S/N ratio	
1	1	1	1	1	0.10	0.04	19.39	4.72	0.13	-13.48	6.22	4.63	-17.39	2.6
2	1	1	2	2	0.09	0.03	20.38	3.60	0.13	-11.13	4.40	1.69	-13.32	5.2
3	1	2	1	1	0.15	0.05	16.38	9.31	0.08	-19.38	6.93	2.41	-17.19	2.7
4	1	2	2	2	0.22	0.03	13.12	6.97	0.12	-16.87	3.24	0.47	-10.27	4.3
5	2	2	1	2	0.29	0.02	10.84	33.96	0.68	-30.62	11.88	0.69	-21.51	2.1
6	2	2	2	1	0.14	0.01	17.35	31.39	1.36	-29.94	23.33	2.44	-27.40	2.4
7	2	1	1	2	0.06	0.05	22.44	22.30	0.97	-26.97	26.32	5.46	-28.53	2.2
8	2	1	2	1	0.11	0.07	17.86	22.08	0.78	-26.88	30.67	24.65	-31.45	2.5

表 6 過硫酸鹽/坩壤土之 ΔOM 、SOD 及 $\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$ 回應值

Factor		ΔOM			SOD			$\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$		
		Level 1	Level 2	Max-min	Level 1	Level 2	Max-min	Level 1	Level 2	Max-min
A	Oxidant conc.	17.32	17.12	0.19	-15.21	-28.60	13.39	-14.54	-27.22	12.68
B	Time	20.01	14.42	5.59	-19.62	-24.20	4.59	-22.67	-19.09	3.58
C	pH	17.26	17.18	0.08	-22.61	-21.21	1.41	-21.15	-20.61	0.54

表 7 過硫酸鹽/坩壤土之 ΔOM 、SOD 及 $\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$ 貢獻率

Factor		Response		
		ΔOM	SOD	$\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$
A	Oxidant conc.	2.82	65.61	58.29
B	Time	80.81	22.48	16.46
C	pH	1.18	6.90	2.50
D	Error	15.19	5.01	22.75

在過氧化氫/坩壤土實驗中，為使 ΔOM 最小，反應最佳條件為低氧化劑濃度、較短時間及高 pH(項次 2)，如表 8 及 9，影響結果最甚之因子為氧化劑濃度，貢獻率 42.99%，見表 10。由表 8 可知，在一週時過氧化氫已完全降解，一週之後土壤 OM 不再與氧化劑作用，因而時間在此項指標中之貢獻率

只有 0.15%。而 pH 之貢獻率為 26.27%，由回應值顯示較高之 pH 能使 ΔOM 較小，可能因為低 pH 會促進土壤中礦物質(例如鐵)溶出而活化過氧化氫，使 OM 被氧化。誤差項於此項指標中之貢獻率高於 pH，且遠大於時間，因此可推測反應過程中尚存在比 pH 及時間更具影響力之因素。

ΔOM 值介於 0.08~0.33%之間，占原土 OM 之 5~20%，與過硫酸鹽之氧化效果略同。對 SOD 而言，真正具有影響的因子只有氧化劑濃度，貢獻率高達 99.98%，由實驗各組結果可知，無論在任何條件下，過氧化氫皆會在短時間內完全降解。使 $\Delta Oxi./\Delta OM$ 為最小的條件為低氧化劑濃度、較長時間及低 pH(項次 3)，影響最甚因子為氧化劑濃度，貢獻率 56.58。從 ΔOM 值觀察可知， ΔOM 值來自較高之氧化劑濃度，而為使氧化劑消耗量較少，必須選擇低之氧化劑濃度，但因為氧化劑濃度在 SOD 指標中之貢獻率為 99.98%，大於 ΔOM 中之貢獻率 42.99%，由此可知，不論過氧化氫濃度為何，其消耗降解之情形極為快速且完全，所以其 SOD 值會隨著過氧化氫之初始濃度高低而有不同之值。因而當使用過氧化氫做為 ISCO 氧化劑時，不宜以 SOD 做為估算指標，反之，若就 OM 而言，較高之過氧化氫濃度則會有較多之 OM 消耗，此現象可能會造成過氧化氫對目標污染物之氧化限制。初始 pH 為 3 之組別，其最終 pH 介於 2.9~4.2 之間；而初始 pH 為 7 之組別，其最終 pH 則介於 6.3~7.1 之間，皆與初始 pH 值相近，由此可知，當過氧化氫單獨加入土壤中反應後，其對土壤中初始 pH 並不會造成明顯改變。

表 8 過氧化氫/坩壤土之實驗結果、標準偏差及 S/N 比

No.	Factor				ΔOM (%)			SOD (g/kg soil)			$\Delta Oxi./\Delta OM$ (g/g)			Final pH
	A	B	C	D	Raw data	S.D.	S/N ratio	Raw data	S.D.	S/N ratio	Raw data	S.D.	S/N ratio	
1	1	1	1	1	0.10	0.03	19.91	2.34	0	-7.38	2.61	1.01	-8.81	2.9
2	1	1	2	2	0.12	0.04	18.19	2.34	0	-7.38	2.15	0.60	-6.90	6.3
3	1	2	1	1	0.09	0.01	21.20	2.34	0	-7.38	2.75	0.39	-8.85	3.5
4	1	2	2	2	0.08	0.03	21.66	2.34	0	-7.38	3.14	0.83	-10.15	6.5
5	2	2	1	2	0.31	0.04	10.03	22.23	0	-26.94	7.19	0.99	-17.19	4.2
6	2	2	2	1	0.17	0.02	15.51	22.21	0	-26.93	13.56	1.95	-22.71	7.1
7	2	1	1	2	0.33	0.02	9.66	22.23	0	-26.94	6.80	0.52	-16.67	3.0
8	2	1	2	1	0.09	0.03	20.73	22.23	0	-26.94	28.05	10.53	-29.39	6.7

表 9 過氧化氫/坩壤土之 ΔOM 、SOD 及 $\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$ 回應值

Factor	ΔOM			SOD			$\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$		
	Level 1	Level 2	Max-min	Level 1	Level 2	Max-min	Level 1	Level 2	Max-min
A Oxidant conc.	20.24	13.98	6.26	-7.38	-26.94	19.55	-8.68	-21.49	12.81
B Time	17.12	17.10	0.02	-17.16	-17.16	0	-15.44	-14.73	0.72
C pH	15.20	19.02	3.82	-17.16	-17.16	0	-12.88	-17.29	4.40

表 10 過氧化氫/坩壤土之 ΔOM 、SOD 及 $\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$ 貢獻率

Factor	貢獻率		
	ΔOM	SOD	$\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$
A Oxidant conc.	42.99	99.98	56.58
B Time	0.15	0.01	3.18
C pH	26.27	0.01	19.45
D Error	30.60	0.01	20.80

在高錳酸鹽/坩壤土實驗中，為使 ΔOM 最小，最佳反應條件為低氧化劑濃度、較長時間及低 pH(項次 3)，如表 11 及 12，影響結果最甚之變因為氧化劑濃度，貢獻率 80.05%，見表 13，在所有實驗中，高錳酸鹽對 OM 的去除效率最高，低氧化劑濃度項次之 ΔOM 值介於 0.25~0.39%之間，為原土 OM 之 15~24%，而高氧化劑濃度項次之 OM 則介於 1.03~1.14%之間，為原土 OM 之 63~70%，約為低濃度時的 3 倍，由此可知，坩壤土中之 OM 組成雖不易被過硫酸鹽及過氧化氫降解，但卻可輕易地被高錳酸鹽氧化，在此項指標中，時間的貢獻率只有 15.48%，可說明高錳酸鹽與土壤 OM 之反應極為迅速。

為使 SOD 最小，其反應條件為低氧化劑濃度、較短時間及低 pH(項次 1)，影響結果最甚之因子為氧化劑濃度，貢獻率 96.16%。由實驗結果顯示，低濃度氧化劑之實驗項次中，反應時間一週與四週之實驗項次具有相同之 SOD，因一週時氧化劑即完全被消耗，故四週時之 SOD 與一週相同，而高濃度氧化

劑項次在四週時之 SOD 為低濃度時之 10 倍，亦由於高錳酸鹽完全消耗所致。高濃度氧化劑之實驗項次中，四週時之 SOD 約比一週時增加 16.3 g/kg，但其 ΔOM 卻相差不大，因此推測有少部份之高錳酸鹽在 OM 降解達平衡之後仍會繼續消耗。

時間對於 ΔOM 及 SOD 之貢獻率分別只有 15.48% 及 3.63%，因此不論是 OM 或高錳酸鹽之降解，其受時間影響程度皆遠不及其影響最甚因子(即氧化劑濃度)，因此 OM 及高錳酸鹽之降解可視為一快速之反應。使 $\Delta Oxi./\Delta OM$ 為最小的條件為低氧化劑濃度、較短時間及高 pH(項次 2)，影響結果最甚之變因為氧化劑濃度，貢獻率 66.51%，由此可知避免提供過高濃度之高錳酸鹽可避免其無謂之消耗。高錳酸鹽的作用受 pH 的影響極小，在 ΔOM 及 SOD 之貢獻率分別為 2.54% 及 0.11%。各項次最終 pH 介於 7.2~7.8 之間，無論初始 pH 為何，高錳酸鹽與坩壤土之作用皆會將 pH 提升至中性，可能與高錳酸鹽在進行氧化作用時，會消耗 H^+ 及產生 OH^- 有關，因此使 pH 提升。

比較上述三種氧化劑對於坩壤土 OM 之降解情形，可知過硫酸鹽與過氧化氫之降解效能相似，其 ΔOM 只占坩壤土原始 OM 之 4~20% 之間，而高錳酸鹽降解 OM 之程度最高可達到原土 OM 之 70%，較其他兩種氧化劑為高，而 SOD 值也屬高錳酸鹽最高。由於坩壤土之緩衝能力較強，土壤初始 pH 也相對較高，因此較能緩和過硫酸鹽氧化反應所造成之酸化情形。

表 11 高錳酸鹽/坩壤土之實驗結果、標準偏差及 S/N 比

No.	Factor				ΔOM (%)			SOD (g/kg soil)			$\Delta Oxi./\Delta OM$ (g/g)			Final pH
	A	B	C	D	Raw data	S.D.	S/N ratio	Raw data	S.D.	S/N ratio	Raw data	S.D.	S/N ratio	
1	1	1	1	1	0.34	0.08	9.09	10.53	0	-20.45	3.22	0.92	-10.40	7.8
2	1	1	2	2	0.39	0.07	8.00	10.53	0	-20.45	2.73	0.49	-8.84	7.8
3	1	2	1	1	0.25	0.06	11.98	10.52	0	-20.44	4.49	1.11	-13.23	7.5
4	1	2	2	2	0.25	0.05	11.85	10.52	0	-20.44	4.33	0.87	-12.85	7.6
5	2	2	1	2	1.03	0.03	-0.24	103.33	0.02	-40.28	10.06	0.25	-20.05	7.5
6	2	2	2	1	1.03	0.03	-0.29	103.35	0	-40.29	10.01	0.30	-20.01	7.4
7	2	1	1	2	1.13	0.09	-1.07	87.06	0.46	-38.80	7.75	0.57	-17.80	7.2
8	2	1	2	1	1.14	0.06	-1.18	87.90	0.56	-38.88	7.70	0.45	-17.74	7.2

表 12 高錳酸鹽/坩壤土之 ΔOM 、SOD 及 $\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$ 回應值

Factor		ΔOM			SOD			$\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$		
		Level 1	Level 2	Max-min	Level 1	Level 2	Max-min	Level 1	Level 2	Max-min
A	Oxidant conc.	10.23	-0.69	10.92	-20.44	-39.56	19.12	-11.33	-18.90	7.57
B	Time	3.71	5.82	2.11	-29.64	-30.36	0.72	-13.70	-16.54	2.84
C	pH	4.94	4.59	0.35	-29.99	-30.01	0.02	-15.37	-14.86	0.51

表 13 高錳酸鹽/坩壤土之 ΔOM 、SOD、 $\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$ 貢獻率

Factor		貢獻率		
		ΔOM	SOD	$\Delta\text{Oxi.}/\Delta\text{OM}$
A	Oxidant conc.	80.05	96.16	66.51
B	Time	15.48	3.63	24.97
C	pH	2.54	0.11	4.50
D	Error	1.93	0.11	4.02

(二)處理前後土壤特性改變之探討

1.氧化處理前後土壤之 SEM 分析

圖 1 為坩壤土於氧化處理前後之 SEM 影像，可發現坩壤土之結構為片狀之黏土型態，土壤顆粒為片狀結構所組合而成，在高錳酸鹽處理後之土樣中明顯發現黏土礦物之片狀結構形狀變得較為尖銳，不但礦物結構十分破碎，片狀結構也較小。於高錳酸鹽處理之土樣取樣過程中，無法利用過濾方式將坩壤土與錳氧化物分離，因此在高錳酸鹽/坩壤土組別之所有分析實驗皆連同混合之錳氧化物一併分析，因此圖中之破碎結構可能有部分來自錳氧化物之微粒。然而過硫酸鹽及過氧化氫對坩壤土 OM 之去除率只達原土 OM 之 16~20% 左右，而高錳酸鹽之 ΔOM 卻可達原土 OM 之 70%，此因素可能也與礦物結構之破損有關。Mikutta 等學者在 2005 年所彙整之文獻中曾提及：Van Langeveld 等學者(1978)將 30% 過氧化氫於 80 °C 下與黏土礦物反應 6 小時後，以 SEM 影像觀察土壤礦物結構之變化，也發現有邊緣破損之情形，並推測可能是因為過氧化氫降解時對礦物結構之侵蝕，或有機質降解產生之酸性物質破壞礦物結構所導致。

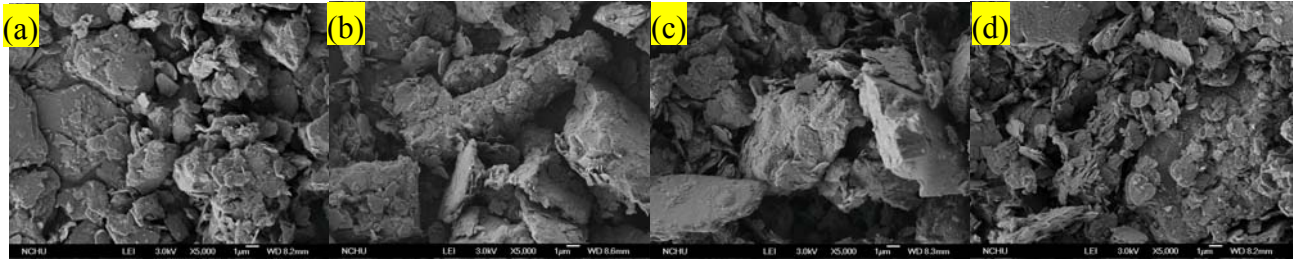


圖 1 (a)原始坩壤土、(b)過硫酸鹽/坩壤土(項次 5)、(c)過氧化氫/坩壤土(項次 7)、(d) 高錳酸鹽/坩壤土(項次 6)之 SEM 影像

2. 氧化反應對土壤金屬型態之影響

圖 2 為原始及反應後坩壤土之金屬型態分布。進行分析之土樣：過硫酸鹽實驗採用項次 5、過氧化氫實驗採用項次 7、高錳酸鹽實驗採用項次 6 之反應條件。坩壤土氧化前後之 Fe 仍以殘留態之含量最高，而有少量之鐵錳態及有機態，大致上無明顯改變。原始坩壤土之 Mn 型態以鐵錳態占最大比例，其次為殘留態，過硫酸鹽處理後土樣中，碳酸態之 Mn 減少，可能因最終 pH 為 2.1，使土壤中碳酸鹽溶解而無法與金屬鍵結。高錳酸鹽處理之土壤中，Mn 型態多集中在碳酸態、鐵錳態及有機態之中，依次為鐵錳態>有機態>碳酸態，由於錳氧化物與坩壤土無法分離，因此 Mn 增加的程度相對較高，同時，因其最終 pH 為 7.4，可使碳酸鹽礦物保持固態，故能夠與氧化反應所釋出之 Mn 結合，使碳酸態之 Mn 增加。Cu 之金屬型態多集中於鐵錳態、有機態及殘留態，依序為殘留態>有機態>鐵錳態。以過硫酸鹽處理之土樣其 Cu 含量稍微偏低，而以高錳酸鹽處理之土樣則以鐵錳態最高，其次為殘留態及有機態，在蘇氏學者(2003)之研究中提到，由於有機質對 Cu 有較高之親和力，有機質含量較高之土壤其有機態鍵結之 Cu 比例較高，反之，在本研究結果中，高錳酸鹽對有機質之去除率達可 70%，因此有機態之 Cu 比例降低。Zn 之型態分布大致上無明顯消長變化，經氧化處理之土樣其 Zn 之含量有稍微減少之情形。

3. 土壤總有機碳含量分析

圖 3 為坩壤土經氧化處理過前後之 TOC 含量變化，過硫酸鹽實驗採用項次 5、過氧化氫實驗採用項次 7、高錳酸鹽實驗採用項次 6 之反應條件。原始坩壤土之有機碳含量高達 1.51%，而 OM 為 1.64%，因此坩壤土之 OM 幾乎全屬有機碳成分(約占 92%)。過硫酸鹽與過氧化氫對總有機碳之氧化作用差異不大，然而高錳酸鹽對總有機碳之去除則相當顯著。高錳酸鹽對坩壤土中總有機碳之去除率仍為所有實驗組別中最高，去除量可達



1.17%，用以分析總有機碳之土樣同時也是具有最高 ΔOM 之土樣， ΔOM 值為 1.14%，兩者結果相近，再次證明高錳酸鹽對有機物之反應性較高，且坵壤土 OM 幾乎全為有機質。

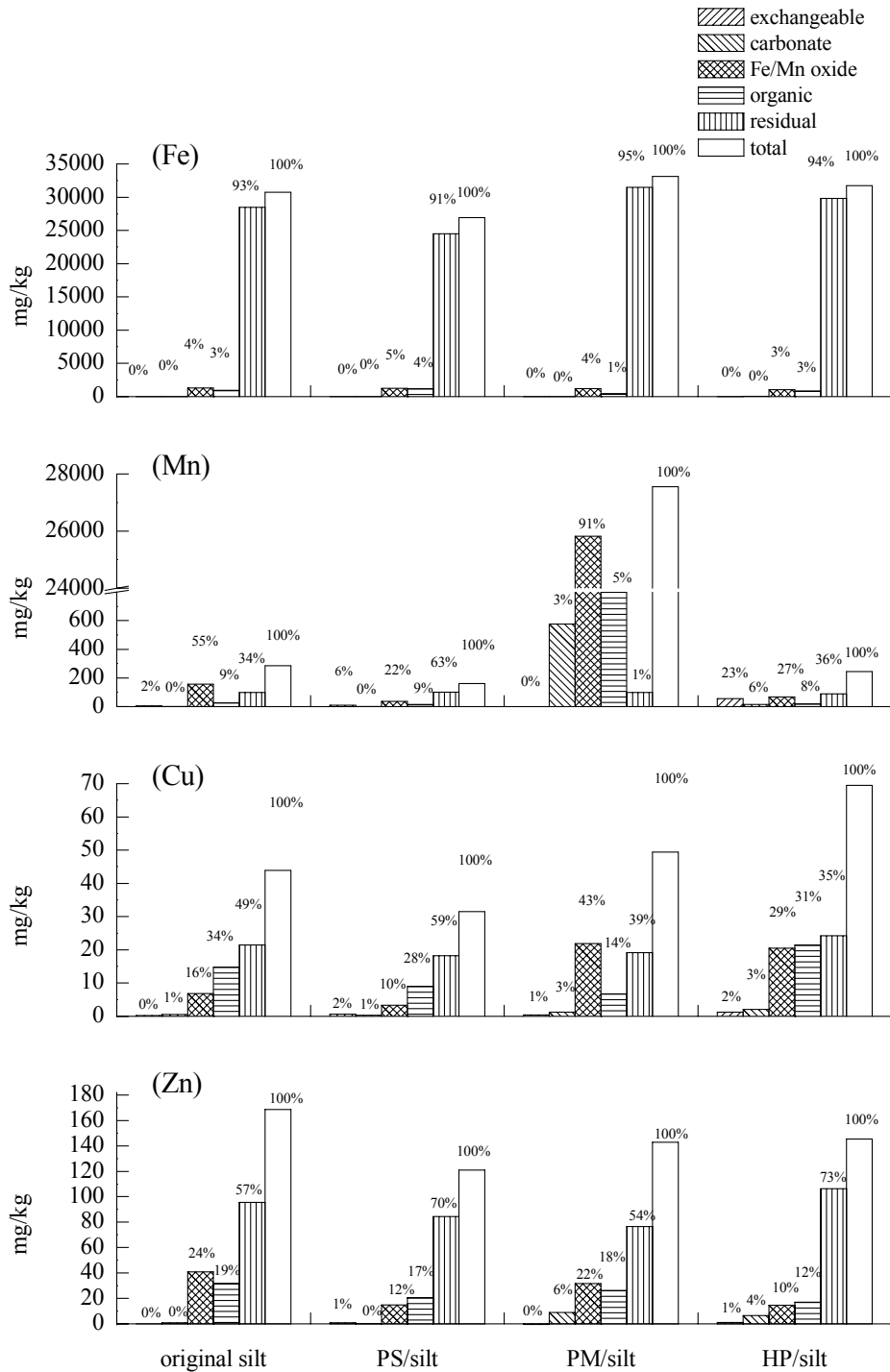


圖 2 氧化前後之坵壤土金屬型態分佈

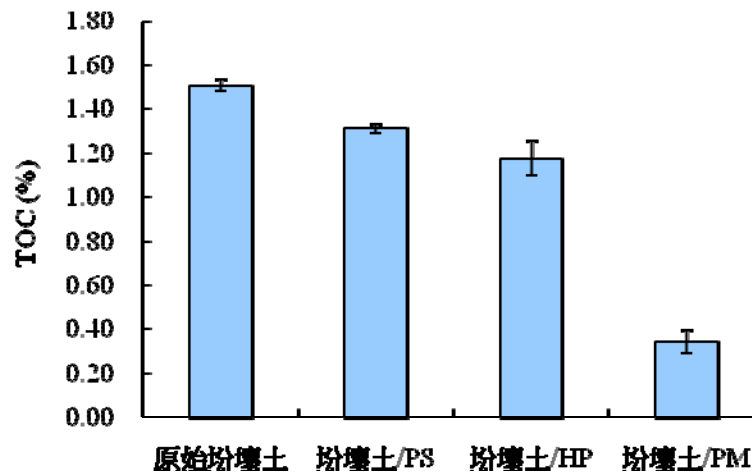


圖 3 坭土於氧化前後之有機碳含量

4. 氧化反應對土壤中總菌數之影響

為評估 ISCO 法整治土壤是否會影響土壤中微生物之數量，此部分研究分析氧化劑與土壤反應 6 個月後之土壤中總菌數，以做為評估土壤功能之依據。表 14 為坭土經氧化處理 6 個月後之總菌數分析結果。在過硫酸鹽處理之土樣中，其最終氧化劑殘留率皆不到 10%，pH 介於 2~4 之間，在低氧化劑濃度之項次中，由於氧化劑殘留率較低，因此相較於高濃度氧化劑之項次，其總菌數較多，可達到 $10^3 \sim 10^4$ CFU/g 之多，但仍不及原始坭土之總菌數 (6.6×10^6 CFU/g)，Droste 等學者(2002)以過硫酸鹽處理實場中之三氯乙烯，在氧化劑注入後發現有還原脫氯之作用產生，且過硫酸鹽的使用於長時間反應後，可刺激硫酸鹽還原菌之生長，強化氧化後之污染物生物降解。過氧化氫處理之土樣在 6 個月後氧化劑已完全降解，而最終 pH 介於 3~8 之間，最終 pH 介於 2~4 之項次與最終 pH 介於 7~8 之項次其總菌數約相差 10 倍，此時過氧化氫已不存在，而過氧化氫降解時所產生之氧氣可供給微生物存活之需，因此過氧化氫處理之土樣其總菌數較過硫酸鹽處理之土樣要高。而土壤中某些微生物具有過氧化氫酶，能分解過氧化氫，並抵抗反應過程中所產生之氫氧自由基，而不具有此酵素之微生物將會被過氧化氫抑制，因此過氧化氫處理後土壤雖然總菌數不會明顯降低，但可能有菌相重組之現象發生(Sahl and Munakata-Marr, 2006)。

高錳酸鹽在 6 個月後已完全降解，而最終 pH 介於 7.2~8.3 之間，初始 pH 為 7 之項次出現 TNTC(too numerous to count, TNTC)之結果，此因總菌數分析過程中，由於低估土壤中總菌數之緣故，選擇了較低之稀釋比



範圍，使菌落數過高而無法計數之現象，因此以 TNTC 之結果呈現，由於，此四項次所用之稀釋比範圍相同，故推測在此兩項次中，存在著比初始 pH 為 3 之項次更多之總菌數。由於坵壤土之有機質含量極高，高錳酸鹽可降解大部分之土壤有機質，因此當部分難分解之有機質被轉變成生物可及性較高之小分子時，即可做為微生物之營養來源，而土壤中 *Dehalococcoides* 屬之還原脫氯菌可存活於二氧化錳微粒中，利用二氧化錳微粒進行附著生長(Sahl and Munakata-Marr, 2006)，因此當高錳酸鹽完全降解後，土壤中微生物即可利用環境優勢迅速生長。

表 14 氧化反應系統於反應六個月後之土壤總菌數

System	Oxi.	pH	Microb. Popul.	Final Oxi.		Final pH
	level	level	CFU/g	mg/L	C/C ₀	
坵壤土 /PS	1	1	3.2×10 ³	105	0.03	3.0
	1	2	1.3×10 ⁴	64	0.02	3.7
	2	1	59	1109	0.03	2.1
	2	2	98	2457	0.06	2.0
坵壤土 /HP	1	1	2.7×10 ⁴	0	0	3.7
	1	2	2.6×10 ⁴	0	0	6.8
	2	1	5.7×10 ⁴	0	0	4.3
	2	2	4.8×10 ⁴	0	0	7.9
坵壤土 /PM	1	1	2.8×10 ⁵	1.2	0	7.2
	1	2	TNTC	3.0	0	7.2
	2	1	4.2×10 ⁵	1.5	0	8.7
	2	2	TNTC	1.5	0	8.6

五、結論

過硫酸鹽的使用會使土壤 pH 下降，約介於 2~4 之間，然而當氧化劑消耗後 pH 則會逐漸回升，而過硫酸鹽對土壤 OM 之氧化作用為一緩慢、溫和之反應；過氧化氫無論在何種條件下皆會完全降解，因而當使用過氧化氫作為 ISCO 氧化劑時，不宜以 SOD 做為估算用量之指標，而其對土壤 OM 之降解反應具有高度不確定性，由於過氧化氫當接觸土壤後將會迅速降解，因此對土壤 pH 之影響不明顯；高錳酸鹽對坵壤土所造成 OM 降解量可達原始 OM 之 70%，遠高於其他

兩種氧化劑，且約於一週降解趨緩，而高錳酸鹽與土壤反應後會提升 pH 值，可能因高錳酸鹽之反應會消耗 H^+ 及產生 OH^- 所致。由直交表結果顯示三種氧化劑為達到較低 SOD 值之反應條件整理如表 15 所示。

由 SEM 影像中可發現，過氧化氫、高錳酸鹽及鐵活化過氧化氫處理後之坵壤土其礦物結構形狀變得較為尖銳、破碎，尤以高錳酸鹽處理之土樣更為明顯，此破碎結構可能有部份來自錳氧化物之微粒；於序列萃取結果可知，Fe 之型態絕大部分為殘留態，屬於礦物晶格中之金屬型態，氧化劑無法破壞礦物晶格，故 Fe 之型態無明顯變化，而以高錳酸鹽處理之土壤其鐵錳態之 Mn 會增加，在低 pH 下，碳酸鹽呈溶解態，無法與 Cu 結合，故碳酸態之 Cu 會減少，在高錳酸鹽處理之坵壤土中，有機態之 Cu 減少，此乃由於大部份有機物被高錳酸鹽降解所致。

高錳酸鹽對土壤 TOC 之降解量在所有實驗組中最為顯著，而過硫酸鹽及過氧化氫其 TOC 之降解量無明顯差別。在總菌數分析實驗中可知，凡較高濃度氧化劑殘留，或 pH 偏低之土樣，其土壤微生物活性將被抑制。過硫酸鹽處理後之坵壤土在反應六個月後，氧化劑殘留率較低，因此在低濃度過硫酸鹽之項次中可發現有菌數回升之情形。過氧化氫於六個月後皆完全降解，唯有在 pH 較低之項次中，微生物生長有被抑制之情形。高錳酸鹽處理之坵壤土在六個月後，由於高錳酸鹽快速地與有機質反應，故氧化劑殘留率極低，因此可觀察到土壤菌數有明顯回升之趨勢。

由本研究結果可了解三種不同氧化劑與土壤之反應性，藉此了解不同氧化劑在氧化反應過程中之影響最甚因子以及土壤反應前後之變化，期能夠在 ISCO 之應用上，選擇最佳操作條件，減少氧化劑之消耗，藉此可提高目標污染物之去除效率，並節省整治成本。

表 15 達到較低 SOD 值之氧化反應條件

氧化系統	反應條件
過硫酸鹽	低氧化劑濃度 較短反應時間 高初始 pH
過氧化氫	無法判別
高錳酸鹽	低氧化劑濃度 較短反應時間 pH 無影響



參考文獻

1. 丁志華, 游璨瑋, 戴寶通, 朝春光, 2001. 田口實驗計畫法簡介(II). 毫微米通訊 8, pp. 22-37.
2. 梁振儒, 2007. 淺談土壤及地下水污染現地過硫酸鹽化學氧化整治法. 環境保護協會簡訊, pp. 13-20.
3. 經濟部工業局, 2006. 鋼鐵冶鍊業土壤及地下水污染預防與整治技術手冊.
4. 環檢所, 1994. 土壤中陽離子交換容量—醋酸鈉法 (NIEA S202.60A). 土壤檢測方法.
5. 環檢所, 2002. 土壤水分含量測定方法—重量法 (NIEA S280.61C). 土壤檢測方法.
6. 環檢所, 2003. 土壤中重金屬檢測方法—王水消化法 (NIEA S321.63B) 土壤檢測方法.
7. 環檢所, 2005a. 土壤中酸鹼值測定方法 (NIEA S410.61C) 土壤檢測方法.
8. 環檢所, 2005b. 水中總菌落數檢測方法—塗抹法 (NIEA E203.54B) 環境生物檢測方法.
9. 蘇惠靖, 2003. 以萃取法復育受重金屬污染土壤之可行性評估. 國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文, 屏東縣.
10. Day, R.A., Underwood, A.L., 1986. Quantitative analysis, 5th ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
11. Droste, E.X., Marley, M.C., Parikh, J.M., Lee, A.M., 2002. Observed enhanced reductive dechlorination after in situ chemical oxidation pilot test. The Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA.
12. Gates-Anderson, D.D., Siegrist, R.L., 2001. Comparison of potassium permanganate and hydrogen peroxide as chemical oxidants for organically contaminated soils. Journal of Environmental Engineering 127, 337-347.
13. Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Partical-size Analysis. In: Klute, A., Canvpbell, G.S., Nielsen, D.R., Jackson, R.D., Mortland, M.M. (Eds.). Methods of Soil Analysis-Part 1. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc, Madison, Wisconsin, USA, pp. 404-408.
14. Germida, J.J., 1993. Cultural methods for soil microorganisms. In: Carter, M.R. (Ed.). Soil sampling and methods of analysis. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida
15. Kolthoff, I.M., Belcher, R., 1957. Titration methods: oxidation-reduction reactions Volumetric Analysis. John Wiely & Sons, Inc, New York, pp. 287-291.
16. Liang, C., Su, H.-W., 2009. Identification of sulfate and hydroxyl radical yields in

- thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 5558-5562.
17. Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R., 1982. Chemical and microbiological properties. 2nd ed. *Methods of Soil Analysis-Part 2*. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc, Madison, Wisconsin, USA, pp. 571-572.
 18. Sahl, J., Munakata-Marr, J., 2006. The effects of in situ chemical oxidation on microbiological processes: A review. *Remediation Journal*, 57-70.
 19. Siegrist, R.L., Urynowicz, M.A., West, O.R., Crimi, M.L., Lowe, K.S., 2001. Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate. Battelle Press, Ohio, USA.
 20. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851.
 21. Van Langeveld, A.D., Van der Gaast, S.J., Eisma, D., 1978. A comparison of the effectiveness of eight methods for the removal of organic matter from clay. *Clays Clay Miner.* 26, 361-364.