

應用輻射技術處理高科技產業 有機氯廢水之可行性評估

謝栢滄¹ 李博修²

摘要

三氯乙烯 (TCE) 及四氯乙烯 (PCE) 等有機氯污染物，不論在台灣或美國都是除污重點。目前，活性炭吸附法、氣提法是較經濟有效的方式，但僅能將污染物由水源移除，無法達到真正降解的目的。利用輻射配合氧化劑，如臭氧或二氧化鈦去除有機氯污染物，清除率最為理想。TCE 和 PCE 經輻射降解後的產物不具毒性。若能適當地加入特定的金屬離子，像鐵離子，使降解效果更好。以目前的數據看來，應用輻射線來實際處理有機氯廢水之發展潛力無窮。

關鍵詞：三氯乙烯、四氯乙烯、加瑪射線、臭氧、輻射誘導降解。

1. 中臺科技大學放射科學研究所教授

2. 中臺科技大學放射科學研究所研究生

收稿日期：九十四年七月五日

接受日期：九十四年十二月七日

通訊作者地址：李博修

421 台中縣后里鄉甲后路 299 號

聯絡電話：04-255741188

E-mail：atlaslbs@yahoo.com.tw

前 言

一、有機氯污染現況

在美國，根據美國環保署（USEPA）對 546 個國家優先整治場址（National Priorities List, NPL）中地下水常見的 5 種污染物及其所污染之場址數目百分比所做的調查統計，其中污染佔最大宗的是 TCE，約有 33%，見表 1（陳谷汎，2001）。

表 1 美國針對 546 個國家優先整治場址地下水中 5 種污染物及其所占比例

順序	污 染 物	污染場址比例 (%)
1.	三氯乙烯 (TCE)	33
2.	含鉛化合物 (lead and compound)	30
3.	甲苯 (toluene)	28
4.	苯 (benzene)	26
5.	多氯聯苯 (PCBs)	22

在台灣，有機氯污染問題似乎越來越嚴重，眾所皆知的例子便是二十餘年前桃園 RCA（台灣美國無線電股份有限公司桃園廠）因儲存不當而導致三氯乙烯（trichloroethylene, TCE）及四氯乙烯（tetrachloroethylene, PCE）外洩進而污染到地下水源（林佩君，2004）。

地下水中所發現之有機化合物多為非水相液體（non-aqueous phase liquid, NAPL）。依其特性可分為兩類：比水輕者稱為 LNAPL（Light NAPL），比水重者稱為 DNAPL（Dense NAPL），而含氯有機物大多為 DNAPL。最常見的有機污染物包括三氯乙烯（TCE）、二氯甲烷（methylene chloride）、四氯乙烯（PCE）、甲苯（toluene）、1,1-二氯乙烯（1,1-dichloroethylene, 1,1-DCE）、苯（benzene）... 等（雷世恩，2000）。

當污染到地下水層時，含氯有機化合物會形成可移動的 DNAPL（Dense NAPL）污染團，並不斷溶解於地下水中，造成地下水資源嚴重的污染（劉振宇、陳增壽，1995）。

由中華民國海關進出口資料庫可知，國內含氯有機化合物 1998 年上半年（1-6

月)之進口值及進口量,見表 2 (雷世恩, 2000) ;三氯乙烯進口約 400,000 公噸,四氯乙烯進口量有 320 公噸。TCE 多使用在金屬清洗上,而 PCE 則多用於乾洗紡織上,見表 3 (雷世恩, 2000)。由上可知, TCE 與 PCE 用量很大,所以才會有 TCE 及 PCE 污染的問題產生。

由行政院環保署的物質安全資料庫和毒理資料庫可知, TCE 與 PCE 等含氯有機物質, 會造成中樞神經麻痺, 肝臟及腎臟中毒作用。

依照我國土壤及地下水污染整治法規定, 地下水中 TCE 及 PCE 濃度管制值標準, 在水質保護區內之地下水與水質保護區外之地下水的含量, 分別不能高於 0.005mg/L 與 0.05mg/L。

表 2 1998 年上半年 (1-6 月) 含氯有機化合物的進口值及進口量

品名	1-6 月進口值 (佰元)	1-6 月進口量 (公斤)
二氯甲烷	484,679	1,888,000
三氯甲烷	239,036	1,069,000
1,2 二氯乙烷	20,905,717	288,833,000
三氯乙烷	251,553	1,003,000
三氯乙烯	625,102	98,678,000
四氯乙烯	78,161	320,000

表 3 TCE 及 PCE 的主要用途

三氯乙烯 (TCE)	(%)	四氯乙烯 (PCE)	(%)
金屬清洗	85	乾洗紡織	56
PVC 生產	7	化工中間體	29
黏著劑	1	金屬清洗	11
油漆脫除	1	其他	4
其他	6		

二、文獻回顧

輻射技術 (radiation technologies) 偶用於地下水源遭有機污染 (organic pollutants) 時的純化工作上 (Getoff, 1991; 1996) (Cooper, Curry, & Shea, 1998) (Pikaev, 2000)。Gehring 等人利用輻射照射導致 TCE 和 PCE 的降解作了相關研究, 他們指出使用加瑪射線 (gamma-rays) 或電子射束 (electron-beams) 可以完

全降解有機污染物，當中若有臭氧（O₃）存在，降解會更有效（Gehring, Proksch, Szinovatz, & Eschweiler, 1988a; 1988b; Gehring, Eschweiler, Szinovatz, Fiedler, & Sonneck, 1994; Gehring, Eschweiler, & Fiedler, 1994a; 1994b）。

加瑪射線或電子射束照射受污染的地下水時，會產生輻射裂解（radiolysis），進而產生化學性質相當活潑的氫氧自由基（OH radical），而這些氫氧自由基會把有機污染物的化學鍵結破壞，使結構不完整，進而把毒性較大的有機氯降解（decomposition）成為毒性較小或不具毒性的化合物。

活性碳吸附法（activated carbon）及氣提法（air-stripping）是較有效且經濟的有機氯除污方法，不過，它們都只將污染物移除，而無法徹底的破壞有機氯污染物（Proksch, Gehring, Szinovatz, & Eschweiler, 1987）。反觀輻射降解法，卻可以將污染物降解，為徹底去污的方法。

利用輻射降解 TCE 及 PCE，從化學結構上可知，C-Cl 鍵能為 81.0 kcal/mol，為鍵能最小，最容易也最可能斷裂的地方，見表 4（蕭德福，2000）。

表 4 化學鍵的斷鍵能量（節錄）

Bond	Dissociation energy(kcal/mol)	Maximum wavelength to break(nm)
C-C	82.6	346.1
C=C	145.8	196.1
C≡C	199.6	143.2
C-Cl	81.0	353.0
C-F	116.0	246.5
C-H	98.7	289.7

Gehring 等人使用電子射束合併臭氧方式（electron beam/ozone）來處理水中有機污染物（Gehring, Proksch, Eschweiler, & Sinovatz, 1992; Gehring & Eschweiler, 1999）。而 Lee, Jung, Yoon, & Chung 等人使用加瑪射線合併臭氧技術（ γ -rays/O₃）來降解有機氯中的三氯乙烯（TCE）及四氯乙烯（PCE）結果為加瑪射線合併臭氧技術，清除率比單獨只有加瑪射線或臭氧存在時效果還好，清除率幾乎到可達 100%（Lee & Yoo, 2004）。文獻上也有成功應用於地下水除氯的報告（Gehring & Eschweiler, 1996; 1998）最近，Kubesch 等人將此技術應用於酚（phenol）的降解

(Kubesch, Zona, Solar, & Gehringer, 2003)。

輻射降解使用方法及效果

一、輻射降解有機氯的流程

理想的流程可概分為四個主要部分：（一）樣品取樣，（二）輻射照射，（三）分析前處理，（四）照射後分析，見圖 1。

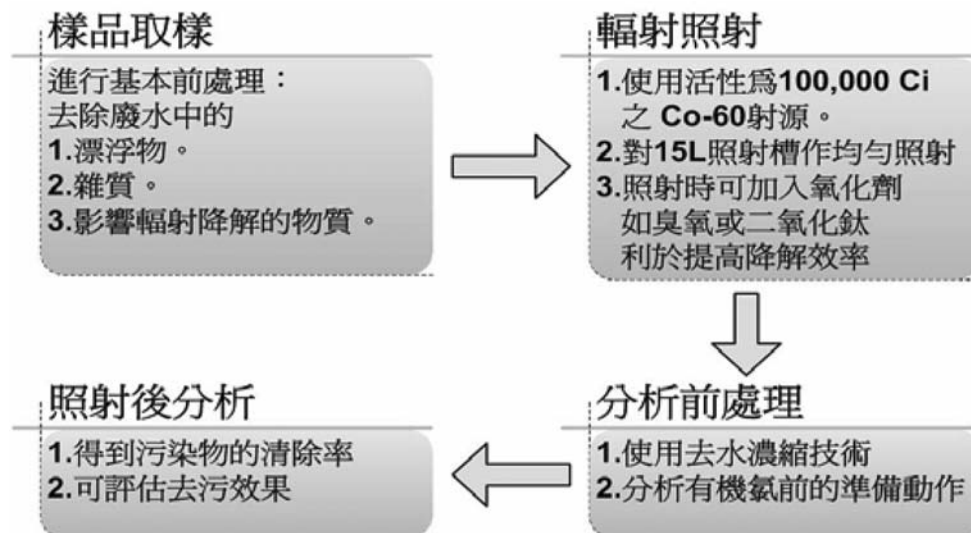


圖 1 輻射降解流程圖

（一）樣品取樣

直接從污染源取樣品。過程中，對樣品作初步的基本處理，如去除廢水中漂浮物、雜質、或影響輻射降解的物質...等等。

（二）輻射照射

利用 Co-60 射源所發出的加瑪射線，讓污染物最脆弱的 C-Cl 鍵結斷裂，進而破壞整個原始結構，而達到降解去污目的。估計使用活性為 100,000 Ci，對著 15L 照射槽作均勻照射，外圍有適當的屏壁保護，使操作安全，照射時加入氧化劑，如臭氧或二氧化鈦，可加速反應進行，提高降解效

率，見圖 2，參考 Lee & Yoo (2004) 等人的實驗方法並加以修改。

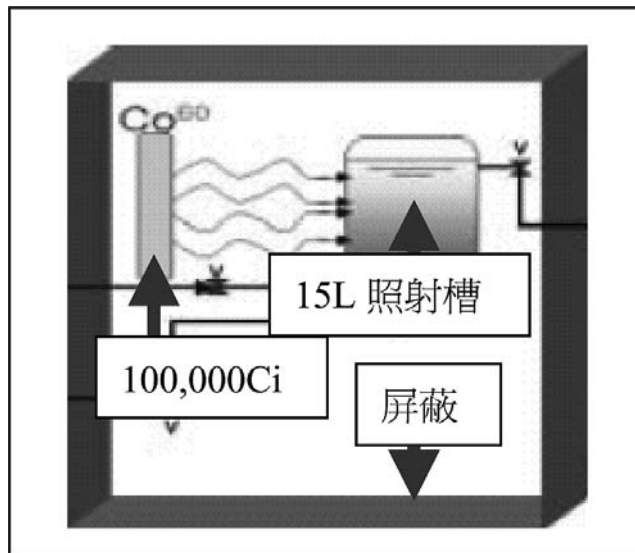


圖 2 照射裝置之設計

(三) 分析前處理

選用固相萃取 (Solid Phase Extraction, 簡稱 SPE) 作為前處理的方法。SPE 的優點是可將樣品作高倍數的濃縮且有機溶劑用量很少，同時又可充分淨化萃取物。減少有機溶劑的用量便是減少了萃取物蒸發的時間與溶劑的成本。

(四) 照射後分析 (參考中華民國環境保護署之環境檢驗所公告資料) (IEA R703.11B)

取微量樣品注入氣相層析儀進行分析，氣相層析儀設定條件如下

1. 分離管柱：DB-624 60m×0.32mmID，膜厚：1.8 μ m
2. 烘箱溫度：啓始 60 $^{\circ}$ C 維持 4 分鐘，每分鐘以 8 $^{\circ}$ C 升溫到 200 $^{\circ}$ C 維持 7 分鐘。
3. 注射器溫度：160 $^{\circ}$ C
4. 載流氣體：氮氣
5. 載流氣體流速：1.2mL/min
6. 分流比率：1 比 10

經過這四個過程後，將所得之分析數據，轉為污染物的清除率，便可

瞭解輻射降解的成效。

二、輻射降解的效果

(一) 輻射降解作用機轉

由Co-60 射源所發出的加瑪射線使廢水產生輻射裂解 (radiolysis)，之後產生具有高活潑性質的物質，如氫氧自由基 (hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$)) 與水合電子 (hydrated electrons ($e\text{-aq}$))。絕大多數水合電子會與二氧化物 (dioxygen) 反應，因此有機氯污染物主要是與氫氧自由基反應，而達到降解的目的地。

(二) 輻射劑量

由Lee等人所做出的結果可知， $\gamma\text{-rays}/\text{O}_3$ 的清除效率是最高，由圖3可知，在20 Gy時清除率大於80%，遠大於只有使用加瑪射線的方式，而單獨使用臭氧的方式其清除率小於2%。(Lee & Yoo, 2004)

由此可知，臭氧具有加強降解有機化合物的效果，而實際上，當輻射劑量小於40Gy時， $\gamma\text{-rays}/\text{O}_3$ 的清除率會大於只有使用加瑪射線的清除率，這是因為臭氧經過輻射照射後，產生聯合效應 (synergic effect)，使氫氧自由基增加，而增加氫氧自由基便會增加有機氯化學鍵結被破壞的可能性，故加了臭氧提高降解效果。

而當輻射劑量開始大於50 Gy時， $\gamma\text{-rays}/\text{O}_3$ 和臭氧兩者清除率的差異性縮小，是因為由輻射所產生的自由基大於由臭氧所產生。

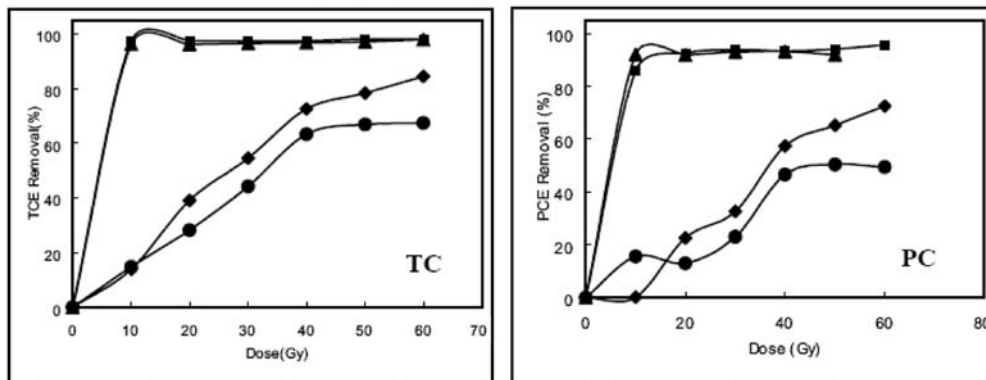


圖3 TCE 及 PCE 在合成地下水降解效率

(◆ : demi-water + gamma-rays ● : synthetic groundwater + gamma-rays
 ▲ : demi-water + gamma-rays + Ozone ■ : synthetic groundwater + gamma-rays + ozone)

三、輻射降解後的毒性

Jung 等人利用 Chinese hamster cell line V79 對 TCE 與 PCE 及降解後的副產物作毒性試驗 (Cytotoxicity test)，如表 5 所示。發現只有完全不治療及使用 O_3/TiO_2 會造成些許毒性，其他都不具毒性，換句話說，TCE 與 PCE 經過輻射降解後，其毒性比原先來的低 (Jung, Yoon, Chung, & Lee, 2002)。

表 5 TCE、PCE 及降解後副產物的毒性試驗

處理方式	三氯乙烯	四氯乙烯
None	無	1.7%
O_3 alone	無	無
O_3/TiO_2	無	6.8%
γ -ray alone	無	無
γ -ray/ O_3	無	無
γ -ray/ O_3/TiO_2	無	無

四、影響輻射降解的物質

由 Lee 等人所做出的結果可知，若碳酸鹽濃度越高，則輻射降解 PCE 與 TCE 的清除率越低。這是因為碳酸鹽是一個自由基清除劑 (hydroxyl radical scavenger)，會將原本經由輻射及臭氧所產生的自由基清除，而降低降解效果，如圖 4 (Lee & Yoo, 2004)。

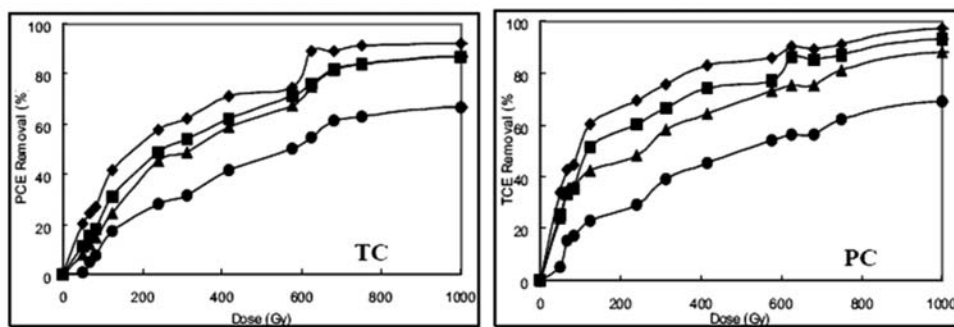


圖 4 碳酸鹽對輻射降解之清除率的影響

(◆ : 0 M ■ : 10^{-3} M ▲ : 5×10^{-3} M ● : 10^{-2} M)

另外由 Myun-Joo Lee 等人研究特定金屬離子對輻射降解的影響，研究的對象有： Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ，結果發現加了金屬離子後，TCE 降解效率改變。降解效率由好到壞為： $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \gamma\text{-rays alone} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ ，而 PCE 的降解也有類似情況，分別為 $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \gamma\text{-rays alone} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ ，見圖 5 (Lee, Yoo, 2004)。

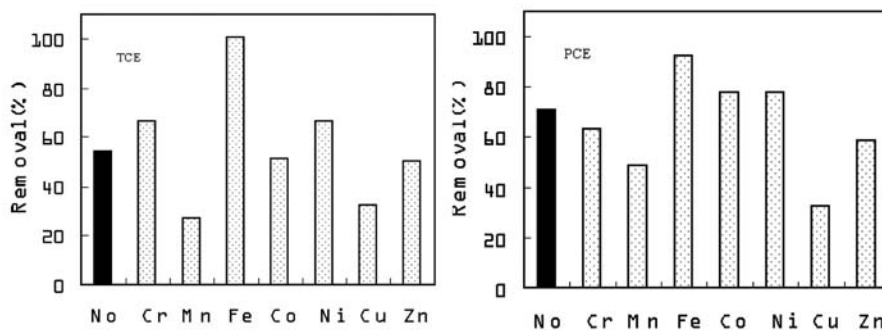


圖 5 金屬離子對於 T C E 及 P C E 降解的影響

(TCE 和 PCE 的濃度為 20 mg/L；金屬離子的濃度為 0.18 mM；照射的劑量為 100 Gy；No (black bar) 表示只有使用 γ -rays 的清除率。)

由圖 5 可知，加了 Fe^{3+} ，無論 TCE 或是 PCE 兩者的清除率都比只有 (γ -rays 時還要高；相反的，若加了 Cu^{2+} ，清除率就會下降，這就不是好現象，也不是我們樂見的，事實上， Cu^{2+} 正是一個氫氧自由基清除劑。

除了鐵離子具有加強輻射降解的效果外，二氧化鈦也具有相同功用。Jung 等人指出在二氧化鈦存在下，會增加輻射降解 TCE 及 PCE (Jung, Yoon, Chung, Lee, 2002)。因為輻射照射二氧化鈦後，二氧化鈦形成電子電洞對 (electron/hole pairs) 進而造成激活中心 (activated centers)，使氫氧自由基增加，加強降解效果。

瞭解水中金屬離子對降解的影響，對於實際應用於地下水或廢水的治療是一大幫助，我們可以避開影響因子，而取用對於治療有利的金屬離子來增強效果。

比 較

傳統處理有機氯污染的方法可分為物化方法及生物方法。物化方法有化學氧化法、活性炭吸附、離子交換、萃取法、氣提法與焚化等。

選擇處理的方式需依據處理對象的型態、污染範圍、污染物的濃度與經濟性等因素作考量，每種方法都有其優劣點，與限制。

活性炭吸附法是利用活性炭高離子交換容量特性，吸附有機污染物，而達到除污之目的。生物復育法，是利用微生物消耗有機物中的碳，產生生物降解作用，轉換有機污染物達到整治目的（雷世恩，2000）。

化學氧化法使用氧化劑氧化污染物，達到除污效果，但過程中易會產生具毒性之中間產物而降低實用性。而活性炭與離子交換只是將污染物從水中移除，吸附污染物後的活性炭仍具毒性，依舊有後續處理問題，而所需材料十分昂貴，且當吸附溫度偏高時，吸附效率大為降低。萃取法可將污染物萃取出來，但同時也產生有機氯溶劑污染，處理是一大問題。

活性炭吸附法（activated carbon）及氣提法（air-stripping）是較有效且經濟的有機氯除污方法，不過，它們都只將污染物移除，而無法徹底的破壞有機氯污染物（Proksch, Gehringer, Szinovatz, & Eschweiler, 1987）。焚化法雖能有效除污，但所生成的二次污染卻更加棘手。

輻射降解法與生物法都可以將污染物的結構降解，達到去污的目的，但是生物法的處理過程較輻射法繁複，需供給養分（如氮、磷）以養殖微生物，降解的時間也比輻射處理長出許多。實際應用的經濟價值便不高。

應用輻射線來處理污染物最大的優點便是不會產生二次污染，而現今的處理方法卻都隱含著二次污染的後續問題，使除污效果大打折扣。反觀輻射降解法不論在處理方式，處理的過程，都較簡便，是較具優勢的方法。

討 論

應用輻射來處理地下水或廢水遭有機氯污染，在國內尚未有人提出。然而在韓國的原子能研究學院（Korea Atomic Energy Research Institute）所做的研究，顯示有正面之效果（Lee & Yoo, 2004；Jung, Yoon, Chung, & Lee, 2002）。

雖然目前尚未實際的應用輻射來處理廢水，但由實驗可知，輻射搭配氧化劑(如臭氧跟二氧化鈦)合併使用，其清除率最為理想。

若水中有碳酸鹽類，或銅離子會降低降解效果，這是應避免的；若水中有鐵離子，則可增強效果，這卻可加以利用。實際應用時，可在照射前，先行進行前處理，將一些會影響輻射降解的物質移除，若做到這點，理論上都是可以達到良好的清除率。

輻射處理廢水的過程並不耗時，理論上整個處理流程應可在短時間內完成，以應付龐大的廢水量。初步估計，若以一次照射 15 公升為例，那一個工作天，約可處理數百公升廢水，若提高一次照射量，便可輕易提升日產量，這對於日後實際應用應是極大優勢。

以 TCE 及 PCE 成功被輻射降解為基礎，未來可以將輻射技術應用在其他種類的有機氯污染物上，甚至也可考慮使用在其他污染物上，都是值得努力開發的方向，相信善用輻射技術，它便能將便利帶給人們，還給我們一個乾淨的地球。

結 論

這次的評估中，舉出很多實驗數據作為有效的最佳佐證，單憑實驗數據來看，輻射處理法的確是一個良好的新方法，值得加以開發利用。

誌 謝

特別感謝中臺科技大學提供“輻射技術於有機氯化合物廢水處理研究”的計畫（CTC93-A-3-2），使本報告得以順利完成。

參考資料

- 林佩君 (2004)。整合零價金屬與電動力法復育有機污染土壤-以四氯乙烯為例。(碩士論文, 朝陽科技大學環境工程與管理系, 2004)。全國博碩士論文資訊網, 92CYUT5087003。
- 事業廢棄物萃出液中揮發性有機物檢測方法—吹氣捕捉/毛細管柱氣相層析質譜儀偵測法 (NIEA R703.11B), 中華民國環境保護署之環境檢驗所, 取自: <http://www.niea.gov.tw/>。
- 陳谷汎 (2001)。以生物復育法整治 2,4-二氯酚污染之地下水。(碩士論文, 國立中山大學環境工程研究所, 2001)。全國博碩士論文資訊網, 89NSYS5515012。
- 雷世恩 (2000)。以生物處理法整治三氯乙烯及四氯乙烯污染之場址。(碩士論文, 中山大學環境工程研究所, 2000)。全國博碩士論文資訊網, 88NSYS5515002。
- 劉振宇、陳增壽 (1995)。加油站地下油槽之管理。*環境工程會刊*, 6 (2), 57-64。
- 蕭德福 (2000)。以改質之 TiO₂ 光觸媒探討四氯乙烯分解率及礦化率之影響。(碩士論文, 中山大學環境工程研究所, 2000)。全國博碩士論文資訊網, 88NSYS5515009。
- Cooper, W. J., Curry, R. D., Kevin, E., & O'Shea. (1998). *Environmental Application of Ionizing Radiation*. (pp. 395-428,451-466) Wiley, New York.
- Getoff, N. (1991). Radiation-and photon induced degradation of pollutants in water. A comparative study. *Radiat. Phys. Chem*, 47, 581-593.
- Getoff, N. (1996). Radiation-induced degradation of water pollutants. State of the art. *Radiat. Phys. Chem.*, 37, 673-680.
- Gehring, P., Proksch, E., Szinovatz, W., & Eschweiler, H. (1988a). Decomposition of trichloroethylene and tetrachloroethylene in drinking water by a combined radiation/ozone treatment. *Wat. Res.*, 22(5), 645-646.
- Gehring, P., Proksch, E., Szinovatz, W., & Eschweiler, H. (1988b). Radiation-induced decomposition of aqueous trichloroethylene solutions. *Appl. Radiat. Isot.*, 39(12) 1227-1231.
- Gehring, P., Proksch, E., Eschweiler, H., & Sinovatz, W. (1992). Remediation of groundwater

- polluted with chlorinated thylenes by ozone-electron beam irradiation treatment. *Appl. Radiat. Isot.* 43, 1107-1115.
- Gehring, P., Eschweiler, H., Szinovatz, W., Fiedler, H., & Sonneck, G. (1994). *Radiation processing of groundwater for chlorinated solvents with and without combination of ozone*. In: Proceedings of the Fifth Forum on Innovative Hazardous Waste Treatment Technologies: Domestic and International. U.S.EPA, Chicago.
- Gehring, P., Eschweiler, H. & Fiedler, H. (1994a). *Advanced oxidation process based on ozone/electron beam irradiation for treating groundwater*. In: Proceedings of the AWWA Annual Conference. AWWA, New York.
- Gehring, P., Eschweiler, H. & Fiedler, H. (1994b). *Ozone-electron beam treatment for groundwater remediation*. In: *Proceedings of the 9th International Meeting on Radiation Processing*. IAEA, Istanbul.
- Gehring, P., & Eschweiler, H. (1996). The use of radiation-induced advanced oxidation for water reclamation. *Water Sci. Technol.* 34, 343-349.
- Gehring, P., & Eschweiler, H. (1998). Radiation-induced cleanup of water and waste water, In: Cooper, W. J., Curry, R. D., Kevin, E., O'Shea. *Environmental applications of ionizing radiation*, (pp. 325) Wiley, NY.
- Gehring, P., & Eschweiler, H. (1999). Ozone/electron beam process for water treatment: design, limitations and economic considerations. *Ozone: Sci. Eng.* 21, 523-538.
- Jung, J., Yoon, J. H., Chung, H. H., & Lee, M. J. (2002). TCE and PCE decomposition by a combination of gamma-rays, ozone and titanium dioxide, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 252(3), 451-454.
- Kubesch, K., Zona, R., Solar, S., & Gehring, P. (2003). Ozone, electron beam and ozone-electron beam degradation of phenol. A comparative study. *Ozone: Sci. Eng.* 25(5), 377-382.
- Lee, M. J., & Yoo, D. H. (2004), Gamma rays treatment of groundwater polluted by TCE and PCE, *waste treatment 2004*, 81-86.
- Lee, M. J., Jung, J., Yoon, J. H., & Chung, H. H. Radiation treatment of groundwater polluted by TCE and PCE,
from: [http://www.iahr.org/e-library/beijing_proceedings/Theme_B/RADIATION%](http://www.iahr.org/e-library/beijing_proceedings/Theme_B/RADIATION%20)

20TREATMENT%20OF%20GROUNDWATER.html.

Pikaev, A. K. (2000). Current status of the application of ionizing radiation to environmental protection. 1. Ionizing radiation sources, natural and drinking water purification. *High Energy Chem.* 34, 1-12.

Proksch, E., Gehringer, P., Szinovatz, W & Eschweiler, H. (1987). Radiation-induced decomposition of small amounts of perchloroethylene in water. *Appl. Radiat. Isot.*, 38(11), 911-919.

Feasible Assessment of Treating Waste Water Containing Organic Chlorine with Radiation

Bor-Tsung Hsieh Po-Hsiu Lee

Abstract

Organic chlorine pollutants such as trichloroethylene (TCE) and perchloroethylene (PCE) are the focal points of waste water that must be treated in Taiwan or America. At present, although activated carbon and air-stripping methods are more economical and efficient, they can only remove the pollutants from water. However, those methods can not decompose them. Irradiation treatment showed efficient removal of TCE and PCE. The reviewed articles showed the best removal by utilizing irradiation cooperating with the oxidant like ozone (O_3) and titanium dioxide (TiO_2). The decomposition products of TCE and PCE showed no cytotoxicity. When we added some specific metallic ions like the iron ion to water, it brought a more effective decomposition. According to the present data, there will be a huge potential for the development of using irradiation on treating waste water containing organic chlorine practically.

Key words: TCE, PCE, gamma-ray, ozone, radiation-induced decomposition.

