



應用監測式自然衰減法之可行性評
估準則、設計及成效評估參考指引
(113年修正版)

出版年份：民國 113 年 5 月
出版單位：環境部環境管理署

版本修正對照表

項次	第一版 (97 年)	第二版 (113 年修正版)	說明	頁碼
一	有關健康風險評估之方法與撰寫指引，可參考 <u>環保署</u> 公告之「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」……	有關健康風險評估之方法與撰寫指引，可參考 <u>環管署</u> 公告之「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」……	因應環保署升格為環境部，轄下各分署單位名稱與相關網站網址調整，進行相關內文文字修正。	2-9
	至於風險評估的詳細執行方式，可以參考 <u>行政院環保署</u> 所擬定之「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」。	至於風險評估的詳細執行方式，可以參考 <u>環境部環境管理署</u> 所擬定之「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」。		2-53
	則可以參考環保署於 94 年 11 月 30 日公告之「土壤採樣方法」(NIEAS102.61B)....	則可以參考環保署於 111 年 1 月 4 日公告之「土壤採樣方法」(NIEA S102.64B)....		3-6
	井篩長度若是設計的太長，則建議採用 <u>環保署</u> 公告之微洗井採樣方法……	井篩長度若是設計的太長，則建議採用 <u>本署</u> 公告之微洗井採樣方法……		3-23
	目前國內於設置標準地下水水質監測井時，多依據 <u>環保署</u> 所公告之「地下水水質監測井設置規範」……	目前國內於設置標準地下水水質監測井時，多依據 <u>本署</u> 所公告之「地下水水質監測井設置規範」……		3-23
	依上述原則設計適當的井篩長度。否則建議採用 <u>環保署</u> 公告之微洗井採樣方式……	依上述原則設計適當的井篩長度。否則建議採用 <u>本署</u> 公告之微洗井採樣方式……		3-24
	根據 <u>環保署</u> 及 <u>中華民國環境</u> 檢測定商業同業公會所公佈的收費標準，估計該站進行 MNA 可行性評估以及……	根據 <u>本署</u> 及 <u>中華民國環境</u> 檢測定商業同業公會所公佈的收費標準，估計該站進行 MNA 可行性評估以及……		5-12

項次	第一版 (97 年)	第二版 (113 年修正版)	說明	頁碼
一	估計單價參考來源： <u>環保署</u> 訂定之「補助土壤及地下水採樣分析費用估算表」、中華民國環境檢測定商業同業公會「檢驗測定收費標準（96 年 11 月 1 日公佈實施）」及相關業者於 2007 年之施工報價。	估計單價參考來源： <u>環管署</u> 訂定之「補助土壤及地下水採樣分析費用估算表」、中華民國環境檢測定商業同業公會「檢驗測定收費標準（96 年 11 月 1 日公佈實施）」以及相關業者於 2007 年之施工報價。	因應環保署升格為環境部，轄下各分署單位名稱與相關網站網址調整，進行相關內文文字修正。	5-13
	估計單價參考來源： <u>環保署</u> 訂定之「補助土壤及地下水採樣分析費用估算表」、中華民國環境檢測定商業同業公會「檢驗測定收費標準」以及相關業者於 2007 年之施工報價。	估計單價參考來源： <u>環管署</u> 訂定之「補助土壤及地下水採樣分析費用估算表」、中華民國環境檢測定商業同業公會「檢驗測定收費標準」以及相關業者於 2007 年之施工報價。		5-14

應用監測式自然衰減法之可行性評估準則、設計及成效評估參考指引

目 錄

第一章	監測式自然衰減整治法介紹.....	1-1
1.1	MNA 之發展背景與定義.....	1-1
1.2	MNA 之優點與缺點.....	1-3
1.3	國外監測式自然衰減整治法應用情形.....	1-8
第二章	可行性評估準則.....	2-1
2.1	MNA 整治法之限制使用條件.....	2-1
2.2	可行性評估之目的.....	2-2
2.3	可行性評估執行流程.....	2-4
2.4	步驟 1：回顧歷史數據並建立場址概念模型之雛型.....	2-9
2.5	步驟 2：初步篩選與結果分析.....	2-11
2.5.1	步驟 2-1：確認自然衰減是否發生.....	2-12
2.5.2	步驟 2-2：確認污染源及受體暴露位置.....	2-40
2.5.3	步驟 2-3：確定地下水流及溶質傳輸參數.....	2-40
2.5.4	步驟 2-4：評估生物降解速率（污染物壽命）.....	2-41
2.5.5	步驟 2-5：溶質傳輸率與衰減率之模擬與分析.....	2-44
2.5.6	步驟 2-6：評定自然衰減可行性等級.....	2-46
2.6	步驟 3：進行場址特徵調查.....	2-49
2.7	步驟 4：修正場址概念模型.....	2-52
2.8	步驟 5：暴露途徑與受體分析.....	2-53
2.9	步驟 6：規劃長期監測計畫.....	2-54

第三章	監測設計準則.....	3-1
3.1	設計準則考量因素.....	3-1
3.2	監測計畫執行流程與內容	3-2
3.2.1	監測計畫執行流程.....	3-3
3.2.2	土壤監測計畫.....	3-4
3.2.3	地下水污染	3-10
第四章	成效評估準則.....	4-1
4.1	成效評估準則考量因素.....	4-1
4.2	成效評估方式.....	4-2
4.3	成效未達預期之緊急備用方案/補救措施	4-15
4.3.1	啟動時機.....	4-15
4.3.2	緊急備用方案.....	4-16
4.4	場址暫時或解除列管條件	4-18
第五章	場址案例介紹與成本分析	5-1
5.1	場址案例資料與整治費用	5-1
5.2	MNA 常搭配使用整治技術簡介	5-15
5.3	可行性評估案例：美國猶他州希爾（Hill）空軍基地	5-20
5.3.1	場址背景.....	5-20
5.3.2	初步篩選資料.....	5-20
5.3.3	評估結果.....	5-23
5.4	可行性評估案例：美國 Twin Cities 陸軍彈藥工廠.....	5-24
5.4.1	場址簡介.....	5-24
5.4.2	評估方法簡介.....	5-26
5.4.3	地球化學環境.....	5-28
5.4.4	污染物之分佈.....	5-32

5.4.5	BIOPLUME III 模式模擬	5-34
5.4.6	氫在 TCAAP 場址生物降解反應所扮演之角色	5-50
5.5	監測與成效評估案例：美國北卡州 Rocky Point	
	污染場址	5-52
5.5.1	場址背景	5-52
5.5.2	地質條件	5-52
5.5.3	地下水文	5-54
5.5.4	地球化學參數	5-55
5.5.5	水流方向 BTEX 及指標參數的變化	5-55
5.5.6	水流垂直方向 BTEX 及指標參數的變化	5-59
5.5.7	小結	5-60
5.6	監測及成效評估案例：美國威斯康辛州與伊利諾州	
	之七個場址	5-64
5.6.1	場址介紹	5-64
5.6.2	場址背景資訊	5-65
5.6.3	自然衰減場址可行性評估要件	5-67
5.6.4	MNA 之監測設計	5-68
5.6.5	MNA 成效評估（數據分析-趨勢與關聯性分析）	5-69
5.6.6	案例結論	5-74
5.7	可行性評估案例：地下水受苯污染場址	5-75
5.7.1	場址背景	5-75
5.7.2	場址特徵調查	5-76
5.7.3	可行性評估篩選	5-78
5.7.4	可行性評估討論	5-82
5.7.5	本案例結論	5-82

參考文獻

第三章 表 次

表 1.2-1	污染物現地自然衰減率總覽	1-6
表 2.5-1	常見污染物在地下環境中之自然衰減機制	2-15
表 2.5-2	主要自然衰減程序所需評估參數	2-16
表 2.5-3	各項參數於自然衰減篩選/評估之重要性	2-17
表 2.5-4	含氯有機物之衰減反應式	2-20
表 2.5-5	BTEX 之生物衰減反應式	2-29
表 2.5-6	含氯有機物厭氧生物降解發生可行性評估	2-35
表 2.5-7	石油碳氫化合物生物降解可行性篩選與等級評估	2-37
表 2.5-8	MNA 可行性等級評估表	2-47
表 2.6-1	土壤及地下水特性分析項目數據取得方式	2-50
表 3.2-1	建議土壤監測頻率及項目	3-10
表 3.2-2	土壤及地下水監測地球化學參數種類及其意義	3-12
表 3.2-3	監測計畫中地球化學參數採樣位置及其目的	3-13
表 3.2-4	監測計畫中地球化學參數採樣位置及其頻率	3-13
表 4.2-1	油品類污染場址自然衰減時地球化學參數變化趨勢	4-10
表 4.2-2	含氯碳氫化合物污染場址自然衰減時地球化學參數 變化趨勢	4-10
表 4.2-3	污染帶穩定性判定因子	4-14
表 4.3-1	土壤及地下水污染主要整治工程技術對自然衰減整治 法優缺點比較表	4-17
表 5.1-1	污染場址使用之整治技術統計表	5-2
表 5.1-2	應用監測式自然衰減場址一覽表	5-3
表 5.1-3	MNA 整治法可行性評估之成本估計	5-13
表 5.1-4	MNA 整治法於監測及成效評估階段之成本估計	5-14
表 5.2-1	空氣注入法(AS)改善成效影響因子	5-16

表 5.2-2	影響土壤氣體抽除法(SVE)成效之因子	5-17
表 5.3-1	OU-5 之水文地質條件	5-21
表 5.3-2	OU-5 之物理化學條件	5-21
表 5.3-3	OU-5 污染物之生物降解率參數	5-22
表 5.3-4	OU-5 之污染物濃度	5-22
表 5.4-1	TCAAP 場址 1998 年 6 月之地下水檢測結果	5-30
表 5.4-2	地下水中 TCE 與 1,1,1-TCA 之濃度檢測結果	5-43
表 5.4-3	TCE 衰減率之推估結果	5-43
表 5.4-4	TCAAP 場址之地球化學參數	5-51
表 5.5-1	BTEX 及指標參數沿著污染帶中心線之濃度變化	5-58
表 5.5-2	B-B' 剖面之 BTEX 及指標參數的濃度變化	5-63
表 5.6-1	案例四-各場址水文與地質背景資料	5-65
表 5.6-2	苯在不同監測井之濃度變化	5-72
表 5.6-3	苯之一階反應自然衰減率評估值	5-73
表 5.7-1	1998 年 4 月之前的電子接受者濃度	5-80
表 5.7-2	1998 年 4 月之後的電子接受者濃度	5-80
表 5.7-3	現地微生物分析結果	5-81

圖 次

圖 2.3-1	自然衰減可行性評估流程圖	2-6
圖 2.3-2	自然衰減初步篩選流程圖	2-7
圖 2.5-1	含氯碳氫化合物於地下環境之衰減機制示意圖	2-21
圖 2.5-2	含氯烯類化合物還原脫氯反應途徑	2-22
圖 2.5-3	含氯烷類化合物還原脫氯反應途徑	2-23
圖 2.5-4	含氯碳氫化合物還原脫氯反應途徑	2-25
圖 2.5-5	石油碳氫化合物於地下環境之衰減機制示意圖	2-29
圖 3.2-1	MNA 整治設計準則評估指引流程圖	3-5
圖 3.2-2	地下水監測井網設置示意圖	3-19
圖 3.2-3	地下水監測井設置示意圖	3-21
圖 3.2-4	地下水監測井設置示意圖	3-26
圖 3.2-5	地下水監測井設置示意圖	3-28
圖 4.2-1	不同時期污染物等濃度分佈示意圖	4-5
圖 4.2-2	污染帶範圍與監測井位置示意圖	4-7
圖 4.2-3	監測井污染物濃度與時間、距離關係圖	4-8
圖 4.2-4	Mann-Kendall Test 分析圖	4-11
圖 4.2-5	應用統計方法評估污染帶穩定性示意圖	4-14
圖 5.2-1	土壤氣體抽除與空氣注氣系統示意圖	5-15
圖 5.4-1	TCAAP 場址地質組成示意圖	5-25
圖 5.4-2	TCAPP 場址地下水 TCE 污染帶分佈示意圖	5-25
圖 5.4-3	取得評估參數之井位置示意圖	5-29
圖 5.4-4	TCE 與 Cis-1,1-DCE 濃度分布比較	5-33
圖 5.4-5	1,1-DCE 與 1,1,1-TCA 濃度分布比較	5-33
圖 5.4-6	1,1-DCA 及 1,1,1-TCA 濃度分布比較	5-34
圖 5.4-7	地下水等高線圖	5-36

圖 5.4-8	水力傳導係數分佈圖	5-36
圖 5.4-9	地下水流場校正依據之井位示意圖	5-37
圖 5.4-10	抽水井位置與模擬區塊之相關位置示意圖	5-38
圖 5.4-11	1988 年之水頭模擬結果	5-39
圖 5.4-12	2022 年之水頭模擬結果	5-39
圖 5.4-13	BIOSCREEN 參數輸入畫面	5-41
圖 5.4-14	BIOSCREEN 最佳校正值	5-41
圖 5.4-15	BIOSCREEN 第二次校正參數與輸入畫面	5-42
圖 5.4-16	BIOSCREEN 第二次校正之最佳校正值	5-42
圖 5.4-17	未進行抽除處理時之污染帶分布範圍	5-45
圖 5.4-18	1988 年時污染帶之分布情況模擬結果	5-46
圖 5.4-19	1998 年時污染帶之分布情況模擬結果	5-47
圖 5.4-20	2008 年時污染帶之分布情況模擬結果	5-48
圖 5.4-21	2018 年時污染帶之分布情況模擬結果	5-49
圖 5.5-1	場區的監測井分佈圖	5-53
圖 5.5-2	地質剖面圖	5-54
圖 5.5-3	BTEX 及指標參數沿著污染帶中心線之濃度分佈圖	5-57
圖 5.5-4	水流垂直方向之 BTEX 濃度分佈圖	5-61
圖 5.5-5	B-B'剖面之 BTEX 濃度分佈圖	5-62
圖 5.7-1	場址配置示意圖	5-75
圖 5.7-2	場址地質示意圖	5-76
圖 5.7-3	場址地下水流向示意圖	5-77
圖 5.7-4	苯污染帶範圍變化示意圖	5-79

第一章 監測式自然衰減整治法介紹

1.1 MNA 之發展背景與定義

美國在 1978 年發生「愛渠」(Love Canal) 事件之後，在當時美國環境保護署 (U.S. EPA) 雖然有「資源保育及回收法 (RCRA)」法源依據，以適當管理營運當中或正結束營業工廠之有害廢棄物，但對於包括類似「愛渠」事件在內之大量已廢棄之污染場址所造成之嚴重環境及健康危害卻束手無策，於是在全國新聞注目之下，美國國會遂於 1980 年通過了「全面性環境應變補償及責任法」(Comprehensive Environmental Response Compensation and Liability Act, CERCLA)，動用約 16 億美金之基金 (即一般通稱之「超級基金」(Superfund))，針對美國境內土壤及地下水受污染之場址展開大規模的污染改善/整治工作。而當時所採用之整治方法仍然多以各種經過設計之工程技術為主，試圖將污染物由受污染的土壤或地下水中移除。較常使用的工程技術包括有：將受污染土壤開挖，並以掩埋或是焚化方式處理；而地下水的部份則是以抽取處理 (Pump-and-Treat, P&T) 的方式，即將地下水自地表抽出，並於現場立即處理或載離至其他處理廠進行處置。

但是前述的工程技術，因為可能會大面積的開挖，反而使污染物質直接的暴露於環境中，或是使得附近的居民暴露在這些有害的環境底下，且可能會接觸到這些污染物質而產生危害，甚而可能會對自然環境生態產生破壞或是造成衝擊；而利用抽取處理的方式亦通常無法將場址內的污染物給完全移除。而不論是開挖處理、掩埋、焚化或是抽取處理等工程技術，對於部份面積較大場址或是污染程度較為嚴重的場址，其整治工程的費用亦相當的可觀 (Chapelle,1999; Rifai et al.,1995; Rifai, 1998; National Academy of Sciences, 2000)。因此在這時候，開始有學者朝向較低成本、能夠自然發生且將污染物轉變為無

害型態物質之污染去除方法進行研究，不過，在初期這類的研究大多著重於油品類污染，如 BTEX 等污染物質（Benzene, Toluene, Ethyl benzene, Xylenes, BTEX）（[National Academy of Sciences, 2000](#)）。

根據文獻記載，美國一些鄉村地區利用自然衰減整治法概念來進行受污染場址的改善工作，其實已經有數十年之歷史（[USEPA, 1997](#); [National Academy of Sciences, 2000](#)）。不過一直到了 1990 年，美國環保署國家應變計畫（National Contingency Plan, [USEPA, 1990](#)）的報告中才首次提出「自然衰減（Natural Attenuation）」的概念，並且受到政府組織及大多數污染場址所有人的認同。同時期的相關文獻資料中也已經提及透過微生物的作用，可以在污染物移動到遠方或下游之前降低或控制污染物濃度。在這些文獻中已經初步的將「自然衰減」定義為：「包含所有可自然發生，且能降低水相介質中污染物濃度之物理、化學或生物等作用（[National Academy of Sciences, 2000](#)）。」

美國國家研究委員會（National Research Council, NRC）亦曾於 1993 年發表一篇名為「In Situ Bioremediation: When Does It Work?」的報告，內容介紹自然環境中微生物分解污染物的程序，以及其如何在沒有人為干預的情況下發生。該報告將這個概念稱為「自然生物整治法（Intrinsic Bioremediation）」，並將其定義為：「利用存在於自然環境中的微生物天生即具有的能力促使污染物濃度衰減，且不需要透過任何工程方法來加強這個反應程序。」

其他曾經於 1990 年代提出關於自然衰減技術報告與定義之政府組織，還包括有美國陸軍科學研究委員會（[Army Science Board, 1995](#)）、美國空軍（Air Force）（[Weidemeier et al., 1995&1997](#)）以及美國試驗與材料協會（American Society for Testing and Materials, ASTM）（[ASTM, 1997](#)）等。其所使用的名稱不一，包括有自然整治法（Intrinsic Remediation）、監測式自然衰減法、自然生物整治法（Intrinsic

Bioremediation)、自然重建法 (Natural Restoration) 及被動式生物整治法 (Passive Bioremediation) 等。

到了 1999 年，美國環保署發佈最終的政策方針，將施以有計畫的監控策略之自然衰減整治法稱為「監測式自然衰減 (Monitored Natural Attenuation, MNA)」，其定義為：

「在無人為作用的干預下，因現地自然發生的物理、化學及生物作用，包含生物降解 (Biodegradation)、擴散 (Diffusion)、稀釋 (Dilution)、吸附 (Sorption)、揮發 (Volatilization)、放射性衰減，以及化學性或生物性穩定 (Stabilization) 等，而使得土壤或地下水中污染物的質量、毒性、移動性、體積或濃度，降低到足以保護人體健康和自然環境的水準。」

而在這個報告中也指出，應用 MNA 整治法的場址其上、下游區域，均應受到嚴謹且詳細的監測，而且與採用其它工程技術比較起來，更能在合理的時間內使污染物濃度降低到場址特定整治目標 (USEPA, 1999; Hazardous Waste Section, 2000)。

1.2 MNA 之優點與缺點

由前述定義，「MNA 整治法」係指在適當的監測下，利用現地存在之自然程序包括物理、化學及生物等作用，將污染物重量、毒性、移動性、體積或濃度等降低到整治目標以下的一種整治技術。以自然衰減整治法現地處理受污染之土壤或地下水作用雖較為緩慢，但因無須外加能量或化學物質，故對於危害風險低、土地不急於開發的場址而言，被視為是一個可以長期攤提成本的替代性整治技術。

大多數污染場址均會發生自然衰減機制，惟衰減效率因各場址現地條件之不同而有所差異，故需配合適當的環境條件才有較佳的效

果，否則整個污染衰減程序將會非常緩慢，甚或導致清除效果不完全是達到整治目標的期程變得遙遙無期。因此，為確保自然衰減作用持續進行，需進行適當的長期監測（包含背景環境監測、場址監測、偵查性的監測）與污染控制，以確認場址確實是朝向自然衰減的方向進行，且能夠在預期的時間內達到整治目標（郭雅鈴，2006）。

雖然自 1990 年開始，美國環保署與其他美國政府單位已經陸續發表自然衰減整治法的報告，不過在 1993 年之前，美國超級基金場址中（Superfund Sites）僅有不到 15% 的場址採用自然衰減整治法進行污染改善，顯示當時自然衰減尚未廣泛的應用在污染場址整治上。一直到 1994 年開始，才有越來越多的 Superfund Sites（超過 20%）開始採用自然衰減整治法進行場址污染整治（National Academy of Sciences, 2000）。

但是並非所有的污染場址均適合採用 MNA 整治法，在美國環保署（United States Environmental Protection Agency, U.S. EPA）建立之行政指引－OSWER Directive 9200 14-17P 中，說明 MNA 與其它整治方法一樣會有優缺點及使用限制（USEPA, 1999）：

1.MNA 的優點

- （1）減少整治過程中廢棄物產生量；與離地處理比較，可降低不同介質間之交錯污染；降低人體暴露於污染物、污染介質或其他危害之風險，以及降低對生態受體之衝擊。
- （2）自然衰減的反應機制可達到現地破壞污染物之效果。
- （3）地面設施少，對外界造成的影響亦較少。
- （4）視場址狀況及整治目標，自然衰減整治法可以作為特定污染場址之整治方法或是搭配其他的整治技術一起使用。
- （5）相較於其他工程整治技術，自然衰減整治法可降低污染整治總

成本。

2.MNA 的缺點

- (1) 相較於其他工程整治技術，自然衰減整治法達到整治目標所需之時間較長。
- (2) 場址特徵調查所需的時間較長、費用較高。
- (3) 經自然衰減所產生之物質，其毒性或（及）移動性可能大於原來的污染物。
- (4) 長期監測一般較為廣泛且所需之時間較長。
- (5) 為確認能夠保護人體健康，必要時會採取相關的管制措施。
- (6) 由於污染物並沒有真正的移除，其持續存在污染物移動現象，可能會造成污染物在不同介質間轉移。
- (7) 場址水文或地球化學條件可能隨時間而改變，可能使原先穩定不動的物質，重新開始移動，造成對整治效果不利的影響。
- (8) 為使民眾接受自然衰減整治法進行污染場址之整治，需要致力於更廣泛的教育宣導作業。

參考美國國家研究委員會（National Research Council, NRC）於 2000 年發表的報告中彙整統計了美國境內污染場址之衰減情形，報告中依場址內主要污染物濃度的衰減程度是否能達到保護人體健康及環境的水準，將該類污染物利用自然衰減作為復育策略且能夠成功的可能性分為「高」、「中等」和「低」等三個程度，其彙整結果列如表 1.2-1 所示，表中被評定的污染物涵蓋了有機與無機類的污染物。一般較為關切的 BTEX、汽油、燃料油、多環芳香烴、含氯脂肪族與含氯芳香族等，僅 BTEX 及亞甲基氯之衰減能力較高，其它則均為低或中等。

表 1.2-1 污染物現地自然衰減率總覽

化學類別	主要衰減機制	衰減能力 ¹	現地自然衰減整治 ¹ 可成功性
碳氫化合物 (Hydrocarbons)			
BTEX	生物轉換	高	高
汽油、燃料油	生物轉換	中等	中等
非揮發性脂肪族化合物 (Nonvolatile aliphatic compounds)	生物轉換、不移動化	中等	低
多環芳香烴 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)	生物轉換、不移動化	中等	低
焦油 (Creosote)	生物轉換、不移動化	中等	低
氫氧化物 (Oxygenated Hydrocarbons)			
低分子的醇、酮、酯 (Low-molecular-weight alcohols, ketones, esters)	生物轉換	高	高
MTBE	生物轉換	中等	低
鹵化脂肪族 (Halogenated Aliphatics)			
四氯乙烯 (Tetrachloroethene) 三氯乙烯 (Trichloroethene, TCE) 四氯化碳 (Carbon Tetrachloride)	生物轉換	中等	低
三氯乙烷 (Trichloroethane, TCA)	生物轉換、非生物轉換	中等	低
亞甲基氯 (Methylene chloride)	生物轉換	高	高
氯乙烯 (Vinyl chloride, VC)	生物轉換	中等	低
二氯乙烯 (Dichloroethene)	生物轉換	中等	低
鹵化芳香族 (Halogenated Aromatics)			
高氯			
多氯聯苯 (PCBs) 四氯氧芴 (Tetrachlorodibenzofuran, TCDF) 五氯酚 (Pentachlorophenol) 多氯苯 (Multichlorinated benzenes)	生物轉換	中等	低
低氯			
多氯聯苯 (PCBs) 戴奧辛 (Dioxins)	生物轉換	中等	低
一氯苯 (Monochlorobenzene, MCB)	生物轉換	中等	中等
硝基芳香族 (Nitroaromatics)			
2,4,6-三硝基甲基苯 (2,4,6-trinitrotoluene, TNT) 三甲撐三硝基胺 (環三次甲基三硝銨) (Hexahydro-1,3,5-trinitros triazine, Hexogen, RDX)	生物轉換、非生物轉換、不移動化	中等	低

表 1.2-1 污染物現地自然衰減率總覽（續）

化學類別（Chemical Class）	主要衰減機制	衰減能力 ¹	現地自然衰減整治 ¹ 可成功性
金屬（Metals）			
鎳（Nickel）	不移動化	中等	中等
銅（Copper）	不移動化	中等	中等
鋅（zinc）	不移動化	中等	中等
鎘（Cadmium）	不移動化	中等	低
鉛（Lead）	不移動化	中等	中等
鉻（Chromium）	生物轉換、不移動化	中等	低 to 中等
汞（Mercury）	生物轉換、不移動化	中等	低
非金屬（Nonmetals）			
砷（Arsenic）	生物轉換、不移動化	中等	低
硒（Selenium）	生物轉換、不移動化	中等	低
含氧陰離子（Oxyanions）			
硝酸鹽（Nitrate）	生物轉換	高	低
過氯酸（ClO ₄ ）（Perchlorate）	生物轉換	中等	低
放射性（Radionuclides）			
鈷-60（Cobalt-60, ⁶⁰ Co）	不移動化	中等	中等
銫-137（Cesium-137, ¹³⁷ Cs）	不移動化	中等	中等
氚（Tritium, ³ H）	放射衰減	高	中等
銣-90（Strontium-90, ⁹⁰ Sr）	不移動化	高	中等
鎝-99（Technetium-99, ⁹⁹ Tc）	生物轉換、不移動化	低	低
鈾-238, -239, -240 （Plutonium-238, -239, -240, ²³⁸ , ²³⁹ , ²⁴⁰ Pu）	不移動化	中等	低
鈾-235, -238 （Uranium-235, -238, ²³⁵ , ²³⁸ U）	生物轉換、不移動化	中等	低
高：已有足夠的證據及科學知識證實，75%以上的受污染場址可經由自然衰減程序將污染物濃度降低至足以保護人體健康及自然環境的水準。 中等：約 50%的場址中，此種污染物可經由適當的控制發生自然衰減。 低：少於 25%的受污染場址其污染物濃度能經由自然衰減降低至可接受的程度，或因學理上已知衰減能力較差			

註 1：根據參考之來源資料，本欄可行性為該文作者彙整文獻資料所得。

編譯自：K. M. Krupka, W. J. Martin, 2001. *Subsurface Contaminant Focus Area: Monitored Natural Attenuation (MNA) – Programmatic, Technical, and Regulatory Issues*. Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RL01830. & NRC (National Research Council). 2000. *Natural Attenuation for Groundwater Remediation*. National Academy Press, Washington, D.C.

1.3 國外監測式自然衰減整治法應用情形

在國外，針對一個受污染的場址欲進行污染整治工作，不論是土壤或是地下水污染，一般均會先進行場址的風險評估，並依據風險評估的結果，提出一污染整治目標值。而此整治目標值有可能會比聯邦政府或州政府所訂定的法令規定要來得更加嚴格（例如：該場址若鄰近將地下水做為飲用水水源的地區，而有可能對此水源造成衝擊時）。這和目前國內在使用風險評估上有比較大的觀念差異，對目前國內的污染場址而言，若就現行的法令規定來看，在部份場址具特殊情況而無法將污染物濃度改善至管制標準以下時，才會依據環境與健康風險評估的結果，擬定合理的整治目標值。

而在進行場址的風險評估過程中，場址污染行為人（或是預定執行污染改善工作者），需不斷的與政府部門及當地民眾進行溝通（風險溝通），一方面需要說服政府部門，其所擬定的污染整治計畫可以達到預定的整治目標值，並順利的完成污染整治工作；另一方面，亦必須向民眾說明，並說服民眾相信，其所進行風險評估的結果，在未來執行污染改善工作的期間，確保不會對民眾健康或是其周圍生活環境產生影響，或是無法預期的風險。在三方均達成一致的共識之後，即依此擬定場址之污染整治目標值。

在這個溝通協調的過程中，因為對於大多數的民眾而言，土壤及地下水污染整治技術或是人體健康風險評估，都是相當專業的工作，並沒有辦法在短時間或是完整的瞭解其詳實內容，這時候，部份的州政府會透過基金的運用，委託第三公證團體來協助當地居民加開相關的公聽會，藉由會議的討論以及第三公證團體的專業知識，協助居民瞭解相關的整治改善措施，並監督污染行為人確實執行各項工作內容。

在國外應用 MNA 做為場址的整治技術的案例中可以發現，大多數的場址整治工作大致上可以分成三個階段來執行，首先是先將場址內

污染源區的高濃度污染土壤給移除（特別是場址污染濃度特別高情形下），接著再依據場址的水文地質特性，選擇適當整治技術，例如：SVE、抽取處理或是現地化學氧化等。最後，當改善進行一段時間，當場址內的污染物濃度大幅降低或是降至某一標準水平之後（這時候可能大多數的場址只剩下低濃度的地下水污染情形），再採用 MNA 以完成最後的整治工作（詳如報告本文第 5.2 節所述），當然，若是場址內具有明顯的生物降解現象，則在第二階段中亦可以 MNA 為場址的整治技術，或是採用加強式生物降解（例如：注入氧化或是營養鹽等），以 MNA 完成場址的污染改善。由報告本文第 5.1 節中所整理的 44 個應用 MNA 的污染整治場址看來，MNA 應多為一污染場址整治技術的配套措施，僅少數場址是單獨採用 MNA 做為場址的整治技術。

第二章 可行性評估準則

監測式自然衰減（MNA）整治法應用於土壤及地下水污染場址的整治於國外已行之有年，而國內雖然有專家學者提出相關的研究報告，但仍較侷限在自然衰減理論性方面的介紹與反應機制的探討，因此，在應用 MNA 整治法可行性評估準則研擬的工作上，本工作團隊仍然以國外文獻資料為主，考量國內環境保護法令規定、環保政策發展方向、整治技術發展成熟度及現況等，研擬適合於國內使用之 MNA 整治法可行性評估準則。

由國內外相關文獻資料顯示，不論污染物的種類為何，其污染場址欲應用 MNA 整治法所做的可行性評估概念與流程大致上是相同的，僅在於部份的調查或評估的項目略有所差別，以下即針對本準則的適用範圍、目的、排除條件與執行流程做進一步的說明。

2.1 MNA 整治法之限制使用條件

本準則適用於土壤／地下水受含氯有機溶劑、油品類污染物或常見無機物污染之場址，欲以 MNA 整治法做為場址的整治技術或是整治技術之配套方案時，藉由本準則工作流程，分析污染物在場址地下環境中發生自然衰減之潛勢、自然衰減過程對可能受體的影響、達到整治目標的時間以及民眾接受度等條件，評估污染場址是否適合實施 MNA 整治方法。但若污染場址在進行可行性評估前，已知存在下列狀況時，則不符合 MNA 整治法之實施要件，在未排除下列限制條件前，該場址不可使用 MNA 進行整治：

1. 缺乏適當的法源依據實施 MNA。
2. 場址鄰近居民無法接受。
3. 污染場址具有急迫性或嚴重的危害風險。
4. 污染物衰減之中間產物可能比原來的污染物具有更高的移動性或毒性，且會造成嚴重的危害風險。
5. 評估顯示污染物衰減或污染帶擴大的情形超過可控制範圍之外。
6. 污染源未移除或仍在持續釋放中。
7. 污染帶影響範圍包含初評辦法中第 2 條第 1 項第 3～6 款規定者。

2.2 可行性評估之目的

由於在各個場址內或多或少都有自然衰減的現象存在，只是程度上的差別而已，但由於場址條件與污染物特性等因素，使得 MNA 整治法之適用變異性相當的高，因此，任何污染場址均不應預設立場是否可使用 MNA 進行污染整治（[U.S. EPA, 1997 \(b\)](#)）。對於一污染場址而言，如欲選擇以 MNA 整治法做為場址的污染改善方案，首要之務便是進行 MNA 應用於該場址的可行性評估，評估該場址是否適合採用 MNA 整治法，及確保採用此整治法不會造成人體健康與自然環境安全上的威脅。其主要必須考量的各項因素包括：

- 在土壤或是地下水中的污染物質，是否能夠有效的依自然衰減程序而改善
- 污染帶是否已經達到穩定的狀態？以及會影響污染帶穩定的環境因子（條件）是否會隨著時間而改變
- 人體健康、飲用水來源、其他地下水源、地面水、生態系統、

沉積物、空氣，或是其他環境資源是否可能因為採用 MNA 整治法而受到衝擊

- 場址污染物或是鄰近污染物的累積，是否會對水資源（或是其他環境資源）產生長期性的不良影響
- 以 MNA 進行整治所需要的時間，若是與採用其他的工程整治技術所需要的時間比較起來是否合理？
- 污染源與污染帶的分佈是否已經適當的控制
- 現有污染物經由降解之後的產物，是否可能因為毒性或是移動性的增加，而產生比現有污染物更大的風險

在上述各項因子中，考量一個污染場址是否適合採用 MNA 做為整治技術，其重點可以歸納如下：

1. 場址污染物可以有效的以自然衰減程序達到整治目標值
2. 場址污染帶必須維持穩定或縮小狀態，並研判其可能移動潛勢
3. 污染物對人體健康或是自然環境均不會產生危害風險

因此 MNA 可行性評估的工作最主要的目的即在於確認污染帶是否已受到適當的控制而呈現縮小或是穩定的狀態，而且藉由場址內自然衰減的程序將可以使污染物的濃度降低至整治目標值以下，同時，在整個整治的過程中，不會對人體健康或是自然環境產生嚴重的危害風險。若是採用 MNA 整治技術會造成場址內污染帶的移動，或是對自然環境資源產生衝擊，則不能採用 MNA 做為場址的整治方法。換言之，若是一個污染場址的污染範圍（污染帶）不再繼續擴大或是有縮小的現象，則適合採用 MNA 之整治法。

假若在一個污染場址中，於高污染區域採用抽取處理控制，以防止污染持續擴散，而在外圍污染濃度較低的區域採用 MNA 的整治方

式，如此兩種不同的整治技術之搭配結合的方式，可以有效的發揮 MNA 整治效益，且大幅降低採用其他的整治技術可能花費的大量成本。但在此場址中，如果高污染區未完善的控制，而使得污染物擴散，威脅下游的監測井或是其他的環境資源，則不適合再採用 MNA 整治技術或必須採取緊急應變措施。

另外，在進行場址自然衰減的可行性評估時，還必須考量污染物可能的暴露途徑，包括目前與未來可能因不同的使用用途而產生的可能接觸到污染物的機會，例如：抽用地下水等。最後則是評估以目前場址內自然衰減的程序下(即採用 MNA 整治法)，與採用其它的工程技術進行污染改善所需要的時間比較起來是否合理，且能夠在此一時間內達成場址整治目標。

USEPA (1998) 指出，除非環保主管機關認為目前之條件已具有足夠的證據證實場址內的自然衰減程序確實存在，方可作出適用 MNA 整治法的決定，否則就須要求場址所有人或污染行為人進一步提出證據證明自然衰減的條件存在。而最後若選擇以 MNA 整治法進行場址污染改善，則需要配合適當的監測計畫，以確保自然環境及人體健康無受污染危害的風險疑慮。

2.3 可行性評估執行流程

對於一個土壤或地下水污染場址而言，MNA 整治法是否適合做為其污染整治改善技術，可依圖 2.3-1 之評估流程/步驟進行可行性評估，整體流程可概分為 6 個主要的步驟，茲簡述如下：

步驟 1：回顧歷史數據並建立場址概念模型之雛型。 首先檢視污

染場址所有可用的數據及歷史資料，藉以建立場址概念模型之雛型，同時可初步瞭解可能的暴露途徑及潛在受體。

步驟 2：初步篩選與結果分析，判定是否具有自然衰減潛勢。依圖 2.3-2 進行初步篩選，以評估場址自然衰減的潛勢。本步驟可再分細分為 6 個流程，將於後續

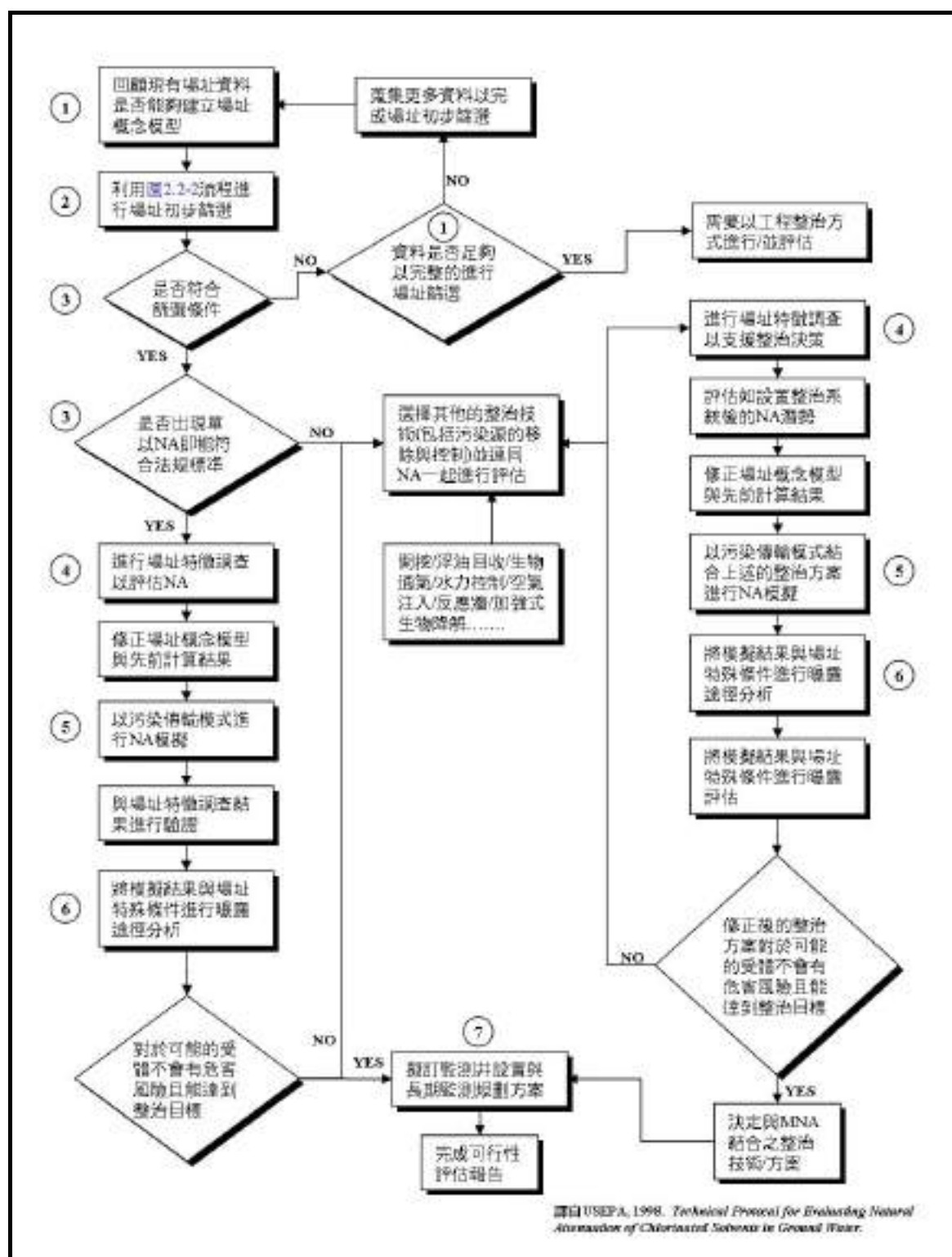
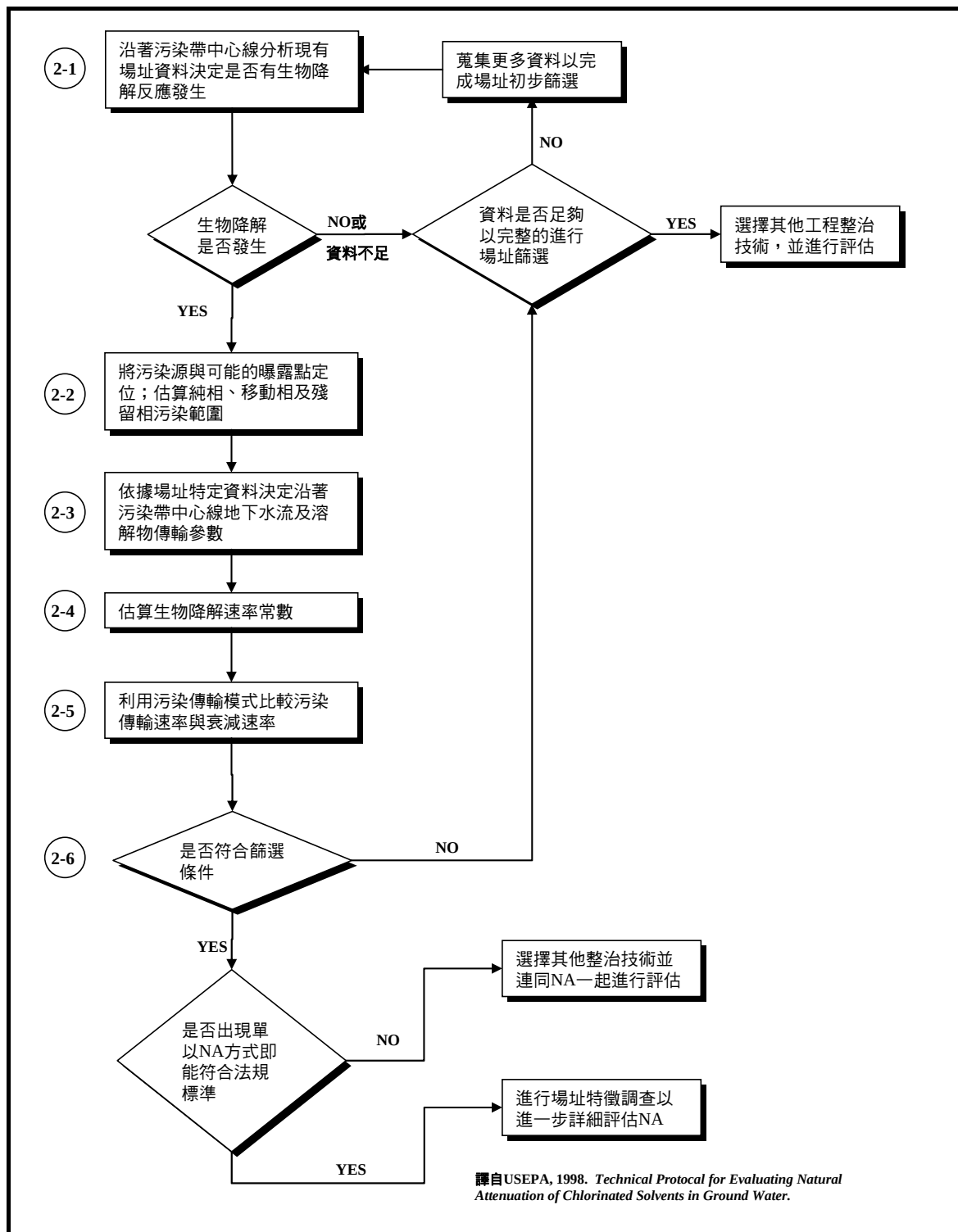


圖 2.3-1 自然衰減可行性評估流程圖



譯自 USEPA, 1998. *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water.*

圖 2.3-2 自然衰減初步篩選流程圖

章節說明。若場址初步篩選結果為具有自然衰減之潛勢，則可以進行場址特徵調查，進一步評估應用自然衰減整治之可行性；反之，若篩選結果認定該場址無自然衰減潛勢，則代表該場址不適合使用 MNA 整治法進行污染整治，需評估是否應採行其他更適合之工程整治技術。

步驟 3：進行場址特徵調查。進行場址特徵調查，並依據調查結果修正先前所建立的場址概念模型雛型，以確實掌握場址特性。

步驟 4：修正場址概念模型。利用污染傳輸模式或是自然衰減模式進行模擬，並與實際場址特徵調查結果進行驗證，如結果差異性較大時，可以適當修正模式所用之相關參數，並重新進行模擬。

步驟 5：暴露途徑與受體分析。辨識潛在的暴露途徑及可能的受體，並且進行暴露途徑分析。

步驟 6：規劃長期監測計畫。如果暴露途徑分析的結果，對於人體健康及自然環境並不會有危害的風險，且能夠在合理的時間內達到整治目標，則規劃長期性的監測方案，完成可行性評估報告。

在上述可行性評估的過程中，若依據圖 2.3-2 初步篩選結果顯示場址內具有自然衰減潛勢，但是無法單以 MNA 整治法完成場址的污染整治時，則可以同時將其他的工程整治技術一併納入考量，評估是否需要額外增加污染源控制措施（例如：將高污染區開挖移除）或是搭配其他的工程整治技術，可以促使 MNA 成為可行的整治方案，甚或減少以自然衰減整治法進行整治達到整治目標所需要的時間。

在進行暴露途徑分析的過程中，需要瞭解污染是否有可能會經由這些暴露途徑危害到人體健康或是自然環境，此時需要進行場址的風險評估，以瞭解前述危害的風險值，由風險值的計算結果評估是否會有危害性，例如：人體健康致癌風險值需低於百萬分之一。而在這個風險評估的過程中，應該與地方主管機關或當地居民進行溝通協商，並由協商或是風險評估的結果訂定適當的整治目標值。有關健康風險評估之方法與撰寫指引，可參考環管署公告之「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」（土壤及地下水污染整治網－風險評估專區中可免費下載檔案）。

2.4 步驟 1：回顧歷史數據並建立場址概念模型之雛型

檢視污染場址所有的歷史數據及資訊，為進行 MNA 可行性評估的第一個步驟。由歷史數據中篩選出可用的資料，可用於後續的初步篩選步驟，亦可用於建立場址概念模型的雛形。

建立場址概念模型最主要的目的即在於透過可視化（Visualize）模型的建立，讓污染行為人或污染整治管理人員，能夠充份瞭解場址的特性，包括污染物分佈概念模型與水文地質條件概念模型等，以利用模式軟體進行模擬並評估於場址應用自然衰減整治法的可行性，而場址概念模型所建立起來的資訊，亦是設計完善監測計畫重要的依據。由於概念模型的建立需藉由檢視／回顧大量完整且可用的場址資訊、歷史數據或相關調查結果等，才得以完成；而在建立概念模型的過程，亦可能發現更多污染場址存在的問題，甚或發現資訊不足之處，故在建立概念模型的過程中，將進而得以最科學且具經濟效益之方法增加場址污染補充調查數量及點位。

在本步驟，所需蒐集和檢視的資訊包含：

1. 污染物特性：包括污染物本身的物化性質及污染程度等

(1) 污染（洩漏）歷史：

- 為一次污染事件或是持續性排放污染？
- 一個以上的污染源或有多個污染源？
- 單一或混合性質？

(2) 污染物化學和物理性質

(3) 污染物之溶解相和殘留相傳輸分佈狀況

(4) 污染範圍、污染深度及污染物總量

(5) 歷史數據顯示之污染物水平及垂直變化趨勢

(6) 污染物受生物降解潛勢

(7) 因污染物自然衰減作用，使環境中原本存在之金屬毒性及移動性增加的可能性

2. 水文地質條件：

(1) 地下水及土壤的化學性質

(2) 岩石性質和地層分層結構

(3) 土壤粒徑分佈（礫石、砂、粉土、黏土等）

(4) 含水層水力傳導係數，包括垂直和水平方向

(5) 阻水層阻水性（Effectiveness of Aquitards）

(6) 地下水水力梯度、水位差或地下水位圖（需有豐、枯水季）

(7) 可能之優勢水流途徑

(8)地表水之滲漏率/補注率對地下水的影響

3.暴露途徑和潛在受體：

- (1)地下水源區、地下水飲用或供水井抽水影響地區
- (2)任何可能釋放到地表水或其它生態系統的管道
- (3)是否會揮發釋放到地下室或其它密閉空間
- (4)場址周圍或下游地區可能潛在受體（如一般居民）
- (5)鄰近地區是否有抽水之行為

一般而言，不管是歷史文獻資料或是相關的場址調查資料均是文字的書面資訊，單僅從這些書面資訊並無法充份的掌握場址的環境特性，若是能夠將這些資訊，特別是透過電腦軟體的輔助，建立起二維或是三維視覺化的模型，將可以有效的協助污染行為人或是管理人瞭解場址的情況。另外在進行場址自然衰減可行性評估的過程，由於評估的參數相當多且繁雜，此時可以利用一些自然衰減的模式進行模擬以協助評估工作的執行，但由於部份的模擬模式必須是架構在場址概念模型底下，或是需要這些場址特徵資訊才得以進行，因此，場址概念模型的建立在自然衰減可行性評估的過程當中，是相當重要的一環。

2.5 步驟 2：初步篩選與結果分析

在回顧場址歷史資訊及建立場址概念模型雛型後，必須進行場址污染物自然衰減的潛勢評估。因此初步篩選主要目的在利用現有的數據評估，MNA 是否可以在可以接受的時間內，使場址污染物達到整治的目標，其篩選步驟如圖 2.3-2 流程所示。

對於重金屬污染場址而言，自然衰減可行性評估必須要先決定污染帶現狀（如穩定或縮減）及確定污染帶尚未影響水體之利用，再來便要知道污染帶內重金屬鉻與含水層內土壤之反應。若是污染帶內自然衰減現象有持續進行，土壤中重金屬鉻含量應該隨時間而增加，此數據可由地球化學參數（如 pH 值或離子含量）得知。

生物降解在有機物的自然衰減的機制中扮演非常重要的角色，因此在進行初步篩選的過程中，需要對場址內是否具有自然生物降解的潛勢加以評估，以瞭解場址中的污染物是否具有自然生物降解的潛勢，從而決定 MNA 是否可以做為該場址之整治方式。若自然衰減為造成污染物削減的重要機制，且 MNA 評估結果為可行，則應繼續進行更仔細的場址特徵描述。因此，初步篩選流程（圖 2.3-2）中明確指出，若無生物降解（或其他自然衰減機制）發生的充份條件，或污染帶尚未達到穩定或縮小的必要條件，則表示受評估場址不適合使用 MNA，而應採用其它主動式整治方案。此外，若污染物沒有生物降解現象（或降解速率太慢），但可以證明有其它機制使污染物發生自然衰減，使場址可以在合理的時間內達到整治目標，則可行性評估可以仍然可以繼續進行步驟 2-2。若場址情況滿足篩選條件，卻無法在可以接受的時程內達到整治目標，亦應考慮搭配其它主動整治方式，以提高效率。本篩選流程可概分為 6 個步驟，茲於後續小節中介紹。

2.5-1 步驟 2-1：確認自然衰減是否發生

在先前依現有資料建立起的場址概念模型雛型中，由污染區域的二維平面圖，可以分辨出主要污染源、高污染核心區域、污染帶分佈、污染帶上下游及污染帶周圍未受污染區域等。此時可再篩選沿著地下水流向（或平行地下水流方向）上，沿著污染帶的中心線之數據資料進行自然降解速率的分析。若數據不足以判斷生物降解或其他衰減作

用是否可以發生，應補充蒐集額外的資訊來幫助判斷。

在數據充足的情況下認定場址之地球化學條件不適合自然衰減發生，則應選擇其它可行的工程整治技術。當場址之地球化學條件符合生物降解發生條件，或知道污染物可以透過其它機制（例如：揮發、吸附、厭氧還原或轉換等）發生自然衰減，且現場數據顯示自然衰減現象存在，則繼續進行步驟 2-2。

一、污染物衰減機制與評估參數的選擇

雖然在步驟 2 一開始就強調生物降解在自然衰減中扮演相當重要的角色，但環境中多種常見污染物種卻因其化學組成不同，主要的自然衰減機制可能是生物性或非生物性的作用，在評估自然衰減是否存在時，需視污染物的特性將非生物性衰減機制一起進行篩選/評估。

評估者可依據表 2.5-1 至表 2.5-3 提供的資訊，得知污染物種類在地下環境中之主要自然衰減機制，進而蒐集所需要的篩選/評估參數。台灣常見污染物種類在地下環境中之自然衰減作用包含表 2.5-1 所列之離子交換、沉降、吸附、揮發或氧化還原等作用；而因為衰減機制不同，所需要蒐集的評估資訊範圍也有所不同，可依據表 2.5-2 所列之參數類別蒐集需要的資訊；表 2.5-3 中另指出表 2.5-2 中參數類別所包含的項目與其在 MNA 評估上之用途。以重金屬類之鉛為例，在環境中主要降解機制為甲基化、沉降與陽離子交換，以及吸附與固定等，當場址地下水或土壤受到這類物質污染時，建議需要的評估參數至少應包含地質與含水層特性、污染物化學性質、原生污染物濃度、總有機碳、氧化還原反應、pH 值與鐵氫氧化物的可用性等。

（一）含氯有機物主要衰減反應途徑

大部分含氯有機化合物在自然界中可以透過取代（Substitution）、去鹵化氫（Dehydrohalogenation）、氧化（Oxidation）與還原（Reduction）等反應進行分解，這些反應又可區分為化學性及生物性轉換，典型之反應式列於表 2.5-4。去鹵化氫反應通常為化學性轉換，氧化為生物性

表 2.5-1 常見污染物在地下環境中之自然衰減機制

污染物種類	代表性常見物質	非生物降解作用 之衰減機制				生物降解作用 之衰減機制					
		甲基化	沉降與陽離子交換	吸附與沉澱	揮發 ²	好氧降解 ³	厭氧降解 ⁴	還原降解	發酵	共代謝	氧化 / 還原
含氯溶劑 ^{5,6} 氯數 ≥ 3 氯數 < 3	PCE;TCE;TCA;TCM DCM;VC;DCE			○ ○	○ ○	○? ◎	○ ○	◎ ○	○ ⁷	○ ○	○
石油碳氫化合物	BTEX;中間餾出物			○	○	◎	○		○	○	
氧化物	MTBE;TAME;EBTE				○	◎				○	
重金屬 (陽離子)	Hg,Cd,Zn,Pb,Ni,Sr,Co	○ ⁸	○	◎							
重金屬 (負離子)	CrO ₄ ,AsO ₄ ,AsO ₃ ,TcO ₄			◎							
氨	NH ₃ ,NH ₄ ⁺		◎	○		○					
氰化物	KCN、NaCN			○		○					○
硝酸鹽	NO ₃ ⁻						○		○		◎
多環芳香烴	萘			◎		○	○			○?	
雜酚油	酚與酚類				○	◎	◎		○	○	

◎ = 主要衰減機制

○ = 次要衰減機制

? = 部分污染物衰減過程尚有疑義

註：

1. 延散及擴散作用適用所有污染物，因此未列於本表中。
2. 主要發生在不飽和層中。
3. 好氧降解－污染物為電子供給者。氧為電子接受者。
4. 厭氧降解－污染物為電子供給者，例如脫氮作用、Fe³⁺還原、硫酸鹽還原、甲烷化作用（甲烷母質作用）（methanogenesis）等。電子接受者為NO₃⁻、Fe³⁺、SO₄²⁻ and CO₂（依反應順序）。
5. PCE = 四氯乙烯（Tetrachloroethene）；TCE = 三氯乙烯（Trichloroethene）；TCA = 1,1,1 三氯乙烷（1,1,1-trichloroethane）；TCM = 氯仿或三氯甲烷（Trichloromethane）；DCM = 二氯甲烷（Dichloromethane）；VC = 乙烯（Vinyl Chloride）；DCE = 二氯乙烯（Dichloroethene）
6. 若為高度氯化之有機溶劑幾乎不會發生好氧降解。
7. DCM 容易經由發酵機制衰減。
8. 汞在甲基化作用後，容易揮發。

資料來源：M. A. Carey, J. R. Finnimore, M. J. Morrey & P.A. Marsland, 2000. *Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater*. ISBN: 1 85705 263 2. United Kingdom: Environment Agency R&D Dissemination Centre.

表 2.5-2 主要自然衰減程序所需評估參數

優勢衰減機制	地質與水文學	化學							地球化學							微生物相
		污染物化學性質	原生污染物濃度	共存污染物濃度 ¹	副產物濃度	溶氧	總有機碳	電子接受者的濃度 ²	氧化還原電位	pH 值	鹼度	溫度	氯化物	鐵氫氧化物可用性	溶解態的氫	
稀釋、延散和擴散	◎	◎	◎										○			
吸附與沉澱	◎	◎	◎			○	◎		◎	◎		○		◎		
揮發			◎								○	○				
好氧降解 (污染物作電子供應者)	◎	◎	◎		○	○	○	○	○	○	○	○	○			○
厭氧降解 (污染物作電子供應者)	◎	◎	◎		○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○
還原降解 (污染物作電子接受者)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○		○	○

◎ = 主要評估參數；○ = 推薦項目

註：

1. 污染物為石油碳氫化合物或含氯有機溶劑時，應考慮降解之副產物濃度。
2. 例如 Fe^{3+} , Mn^{4+} , NO_3^- 等為電子接受者時； Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , N_2 , H_2S , CH_4 等為氧化還原反應之代謝副產物。
3. 每一個污染場址均應進行上游污染源、污染洩漏時間、描繪污染源與污染帶範圍、鄰近地點的抽水行為及其他可能導致污染物總質量大量減少的原因等之調查，不因污染衰減機制不同而受影響。

資料來源：M. A. Carey, J. R. Finnimore, M. J. Morrey & P.A. Marsland, 2000. *Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater*. ISBN: 1 85705 263 2. United Kingdom: Environment Agency R&D Dissemination Centre.

表 2.5-3 各項參數於自然衰減篩選/評估之重要性

適用於評估之參數		適用污染物種類與重要性			在 MNA 評估上的應用 (篩選/論證/評估)
		含氯有機溶劑	石油系碳氫化合物	無機物質	
地質與水文學	岩性(Lithology)	◎	◎	○	判斷含水層的等向性(isotropic)特徵，包含優勢路徑、含水層、侷限/非侷限含水層。會影響地下水流速和方向。
	孔隙率(Porosity)	◎	◎	◎	影響地下水傳輸的關鍵因子。可用於計算滲流率。
	水力傳導係數	◎	◎	◎	
	水力梯度	◎	◎	◎	
	季節性水位變化	◎	◎	◎	因地下水流速、方向與季節性變化，對污染物分佈有絕對影響。
	地下水補注率	△	△	△	影響地下水傳輸、地下水量。
化學	污染物化學性質	◎	◎	◎	影響傳輸、衰減機制、危害風險等。
	原生污染物濃度與降解產物濃度	◎	◎	△	獲得原生污染物和降解產物之種類和數量的資訊。用於估計生物衰減能力，例如半衰期(half-life)或降解率常數。
	共存污染物濃度(Co-contaminant concentrations)	◎	◎	◎	共存污染物或催化劑的存在，可作為環境有利於衰減作用發生的指標。
地球化學	DO	◎	◎	○	對有機物的生物降解而言，是最優先利用的電子接受者。溶氧濃度在 0.5 mg/L 以下通常表示反應途徑將趨向厭氧。
	NO ₃ ⁻	◎	◎	△	是環境中有機物的微生物降解作用時，優勢次於溶氧之電子接受者。若硝酸鹽耗盡，代表有機物之脫硝作用(厭氧降解)發生。
	NO ₂ ⁻	△	△	△	硝酸鹽還原之產物。在厭氧情形下產生。
	Fe ³⁺	△	△	△	在有機物厭氧降解期間，Fe ³⁺ 能作為生物可利用電子接受者。
	Fe ²⁺	◎	◎	△	Fe ²⁺ 可作為微生物在氧氣、硝酸鹽、Mn ⁴⁺ 缺乏的情況下降解有機物之過程中，Fe ³⁺ 減少情形的指標。
	Mn ⁴⁺	△	△	△	污染物厭氧降解時可做為電子接受者。就熱力學而言，Mn ⁴⁺ 是優勢的電子接受者，但在環境中卻比較少存在。
	Mn ²⁺	○	○	△	有機物的厭氧降解指標。與 Mn ⁴⁺ 同樣為電子接受者。

表 2.5-3 各項參數於自然衰減篩選/評估之重要性（續）

適用於評估之參數		適用污染物種類 與重要性			在 MNA 評估上的應用 (篩選/論證/評估)
		含氯 有機 溶劑	石油 系碳 氫化 合物	無機 物質	
地球 化學	SO ₄ ²⁻	◎	◎	○	為有機物生物降解時之電子接受者。還原後產生硫化物。
	硫化物	△	△	△	因微生物造成之硫酸鹽還原成硫化物的形式。為還原的狀況的指標。
	CH ₄	◎	◎	--	厭氧條件與甲烷菌降解有機物的指標。顯示因微生物作用導致之二氧化碳減少。
	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄	○	△	--	用於測定含氯溶劑之生物轉化。 為含氯有機化合物進行還原脫氯(reductive dehalogenation)最終產物。可提供含氯有機化合物完全脫氯的證據，並可指出甲烷菌(methanogenic)的活動情形。
	溶解態的氫	△	△	--	作為氧化還原狀態的指標，因在厭氧環境下，厭氧活動(甲烷生成作用、硫酸鹽還原的形式與溶解態氫的濃度有關。
	ORP (E _H)	◎	◎	◎	環境中之氧化還原電位值。 通常的 ORP 值範圍可由 +800 mV(好氧狀態)到 -400 mV 以下的(厭氧環境)
	pH	◎	◎	◎	pH 值在 6~8.5 以外時，生物活動力會降低，且許多厭氧菌對於 pH 的變動相當敏感。 pH 值也會影響金屬存在的型態。
	TOC	○	○	--	總有機碳(自然的與人為的)在水中可能可作為生物降解的主要基質。
	溫度	◎	◎	◎	影響微生物新陳代謝速率。低溫時生物降解作用將減緩。 影響污染物的溶解度，可能進而影響氧化還原程序。
	CO ₂	○	△	--	厭氧時，甲烷菌(methanogenic)可利用有機物做為電子接受者，將其衰減並產生降解產物及 CO ₂ ，故 CO ₂ 可作為有機化合物生物降解情形之判斷依據。
	鹼度 (Alkalinity)	○	○	○	鹼度可提供水之緩衝能力以及二氧化碳溶解在水中的總量的指標。
	氯化物 (Chloride)	△	--	--	可能為生物脫氯的指標，為保守評估的示蹤劑。
	揮發性脂肪酸 (Volatile fatty acids)	○	○	--	如 BTEX，為好氧衰減的新陳代謝副產物。

表 2.5-3 各項參數於自然衰減篩選/評估之重要性（續）

適用於評估之參數		適用污染物種類 與重要性			在 MNA 評估上的應用 (篩選/論證/評估)
		含氯 有機 溶劑	石油 系碳 氫化 合物	無機 物質	
地球 化學	導電度(EC) (Specific Conductivity)	◎	◎	◎	為一般性水質參數。 用於判斷樣品是否屬於同一含水層的指標 項目。
	磷	△	△	--	為微生物生長與進行生物降解的根本營養 素。
	脫氫酶(酵素) (Dehydrogenase)	△	△	--	好氧菌存在的指標物。
生物 學	微生物數量/質量	△	△	△	了解現地之原生微生物是否能夠降減污染 物、提供衰減率的資訊、建立營養需求及限 制條件。
	RNA 探測 (RNA probes)	△	△	△	偵測可衰減污染物之特殊菌種
其他	上游污染源與污染 帶電子接受者的情 形	◎	◎	◎	評估污染帶的狀態(如：穩定、縮小、或 移動)
	污染洩漏時間	◎	◎	◎	將預期污染擴散範圍與實際擴散範圍做比 較
	描繪污染源與污染 帶範圍	◎	◎	◎	污染濃度在水流方向上的變化
	鄰近地點的抽水行 為	○	○	○	--
	其他可能導致污染物 總質量大量減少的原因	◎	◎	◎	--

資料來源：UKEA (2000) & USEPA (2004)

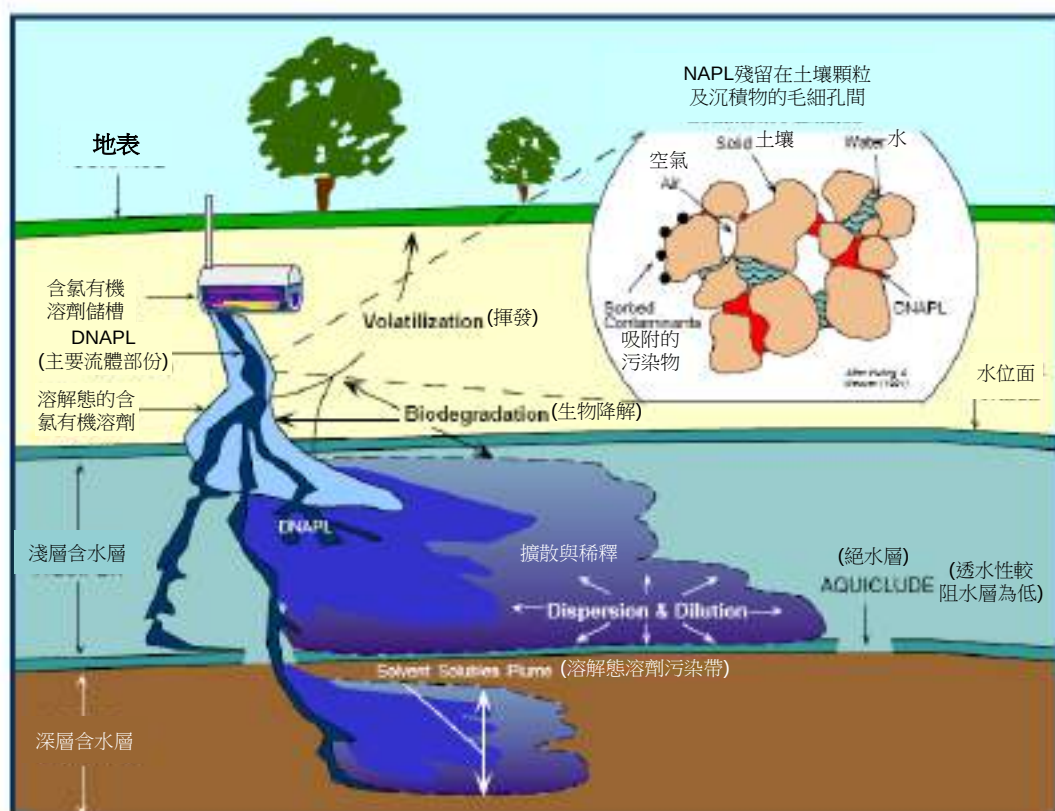
◎ = 重要項目；○ = 次要項目；△ = 視實際情形決定

表 2.5-4 含氯有機物之衰減反應式

反應種類	實例
1.取代 a.水解 $RX + H_2O \rightarrow ROH + HX$ b.其他親核反應 $RX + N^- \rightarrow RN + X^-$	$CH_3CH_2CH_2Cl + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + HCl$ $CH_3CH_2Cl + HS^- \rightarrow CH_3CH_2SH + Cl^-$
2.去鹵化氫 $\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ X \quad H \end{array} \rightarrow \diagup C=C \diagdown + HX$	$CCl_3CH_3 \rightarrow CCl_2CH_2 + HCl$
3.氧化 a.羥化 (hydroxylation) 反應 $\begin{array}{c} \\ -C-X \\ \\ H \end{array} + H_2O \rightarrow \begin{array}{c} \\ -C-X \\ \\ OH \end{array} + 2H^+ + 2e^-$ b. 環氧化 (epoxidation) 反應 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + H_2O \rightarrow \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C \quad C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + 2H^+ + 2e^-$	$CH_3CHCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CCl_2OH + 2H^+ + 2e^-$ $CHClCCl_2 + H_2O \rightarrow CHCl_2OCCH_2 + 2H^+ + 2e^-$
4.還原 a. 氫解 (Hydrogenolysis) $RX + 2H^+ + 2e^- \rightarrow RH + X^-$ b. dihaloelimination $\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ X \quad X \end{array} + 2e^- \rightarrow \diagup C=C \diagdown + 2X^-$ c. coupling $2RX + 2e^- \rightarrow R-R + 2X^-$	$CCl_4 + H^+ + 2e^- \rightarrow CHCl_3 + Cl^-$ $CCl_3CCl_3 + 2e^- \rightarrow CCl_2CCl_2 + 2Cl^-$ $2CCl_4 + 2e^- \rightarrow CCl_3CCl_3 + 2Cl^-$

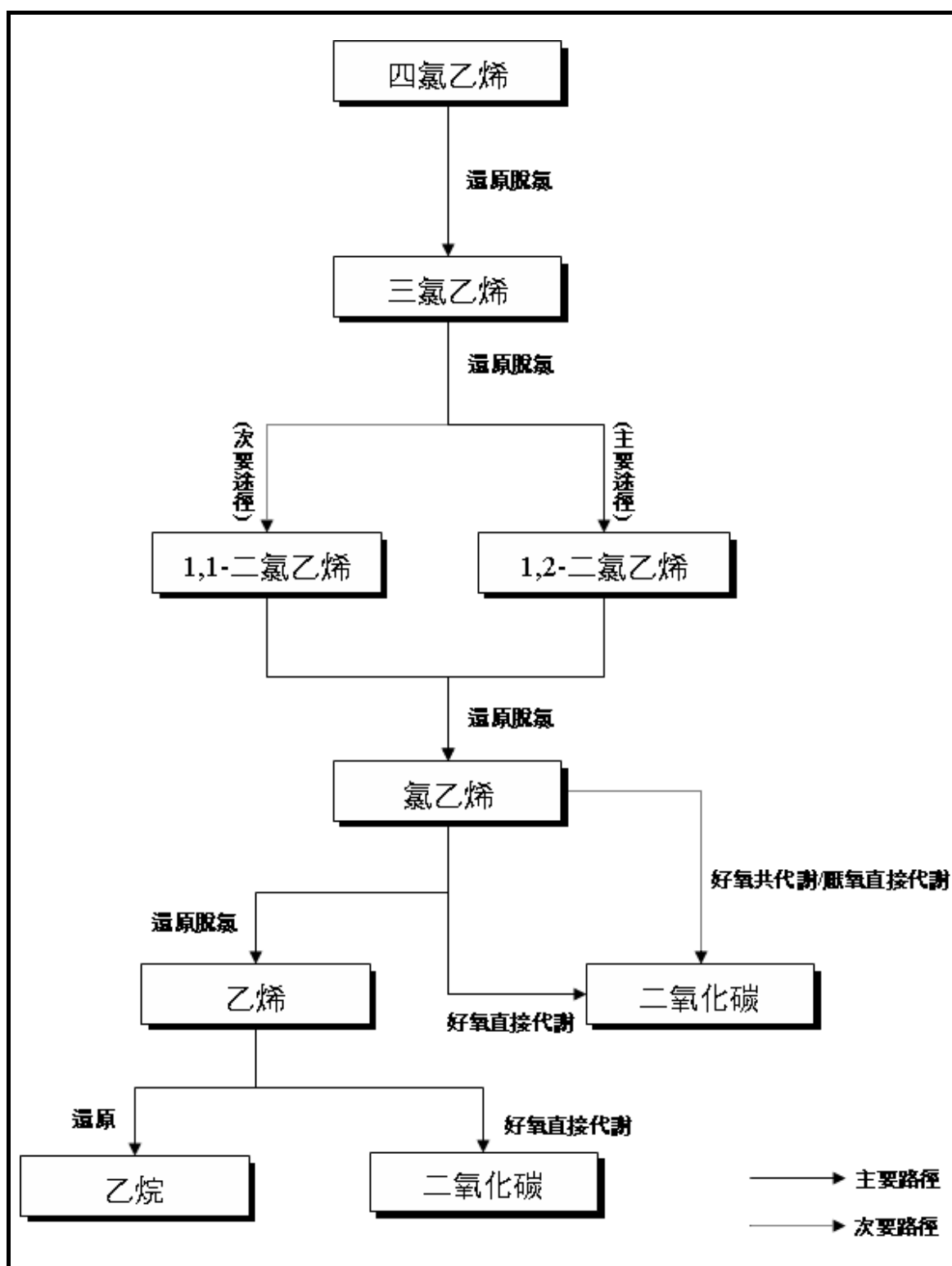
資料來源：雷世恩（2000）。以生物處理法整治三氯乙烯及四氯乙烯污染之場址。國立中山大學環境工程研究所碩士論文，高雄市。

轉換，而取代與還原則可能為兩者之一。一般而言，化學性轉換的速率比較慢，而且僅部分轉換化合物，產生微生物可分解或難分解的中間產物。含氯有機化合物中氯取代數目對反應速率有極大的影響，通常含氯數目愈高，取代反應速率愈慢，而去鹵化氫反應速率愈快（雷世恩，2000）。對於含氯碳氫化合物之自然衰減機制而言，則以生物性的厭氧還原脫氯反應為最重要，其在地下環境中之傳輸與衰減機制如圖 2.5-1 所示。含氯脂肪烴的生物降解通常循著一階反應進行，在降解程序中，含氯碳氫化合物係作為電子接受者（Electron Acceptor），氯離子將被氫離子取代。常見的含氯烯類化合物還原脫氯的轉換過程如圖 2.5-2 至圖 2.5-4 所示。



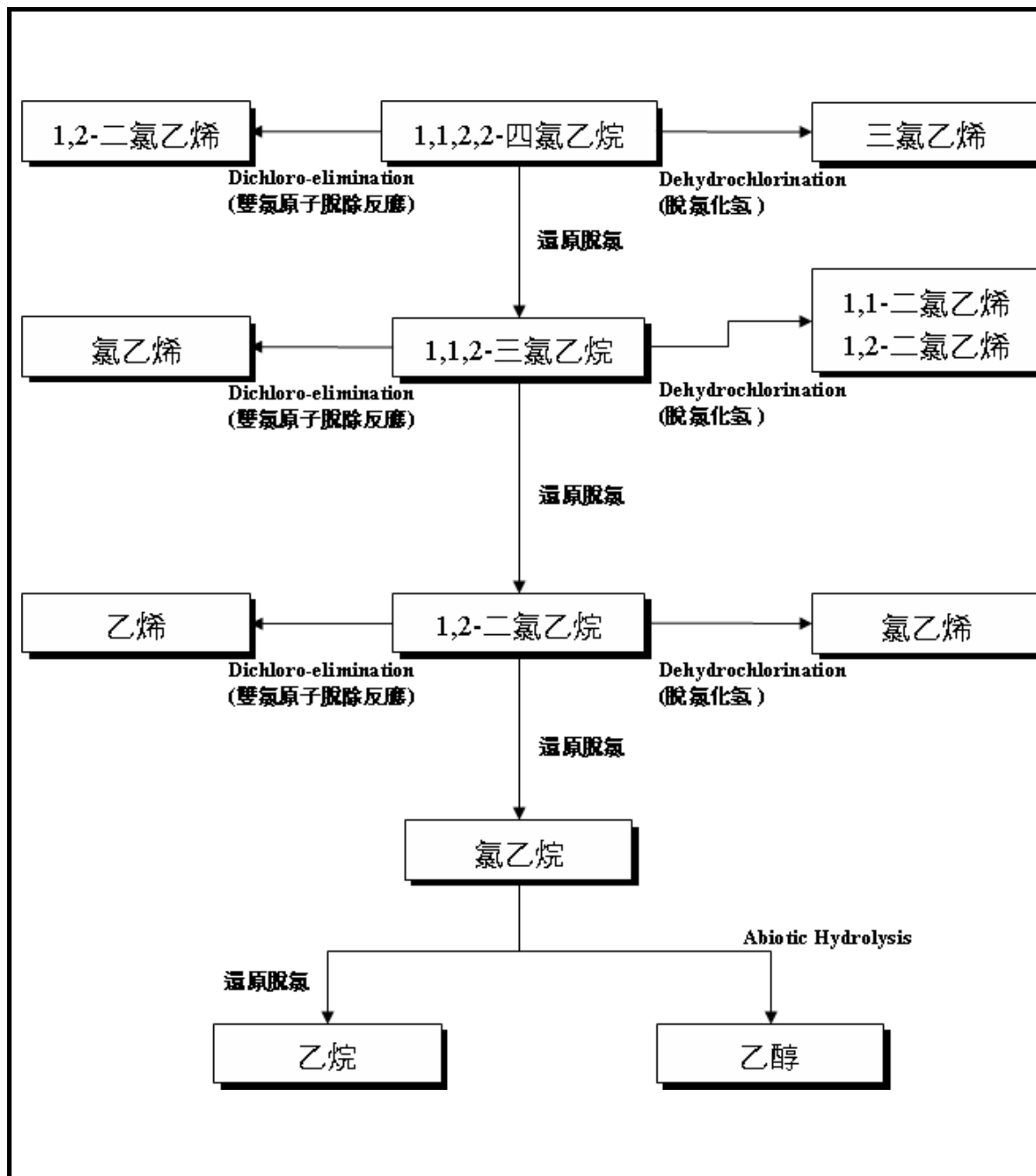
資料來源：U.S. EPA, 1999. Monitored Natural Attenuation of Chlorinated Solvents: U.S. EPA remedial technology fact sheet, EPA/600/F-98/022.

圖 2.5-1 含氯碳氫化合物於地下環境之衰減機制示意圖



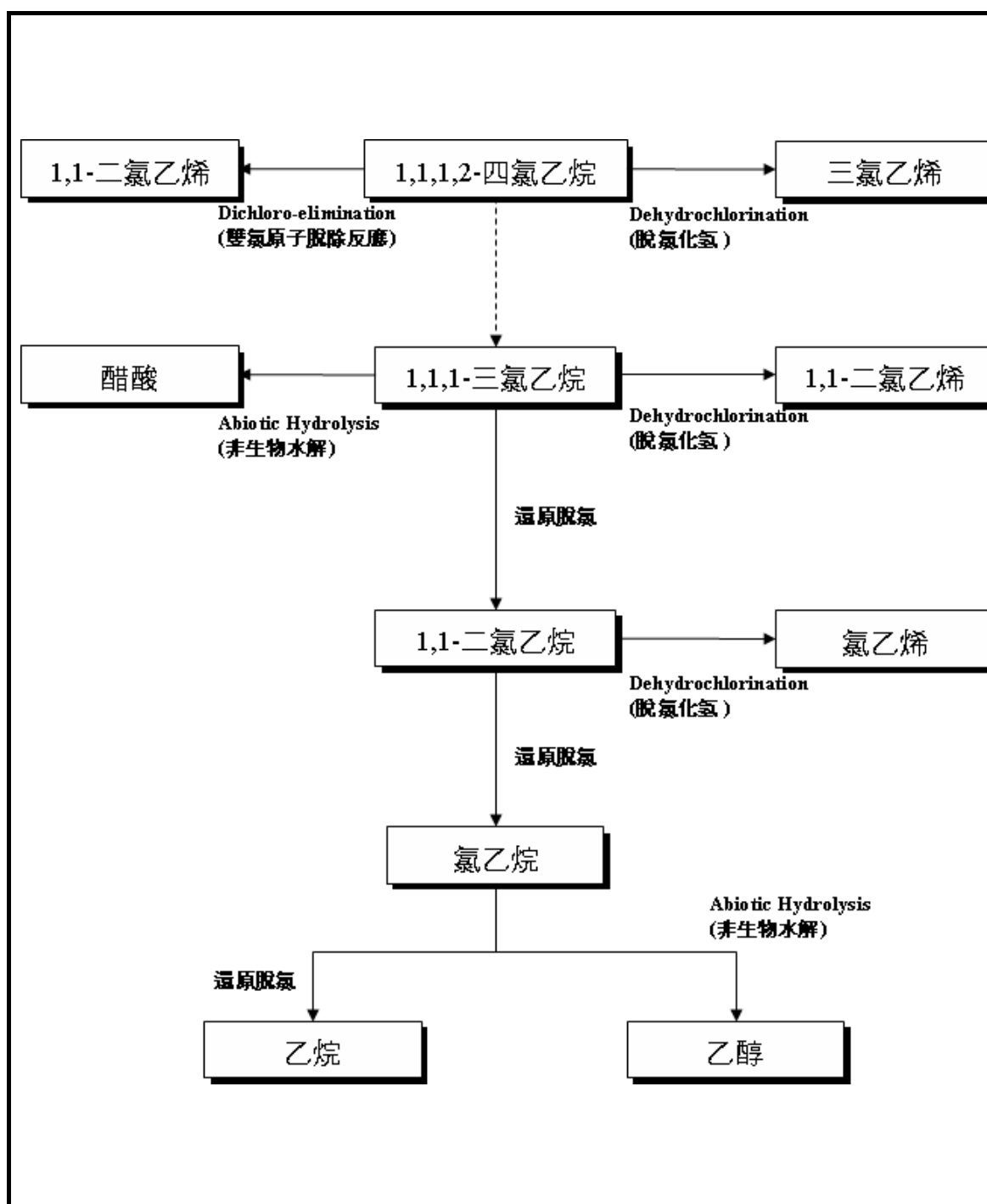
資料來源：Washington Savannah River Company, Scenarios Evaluation Tool for Chlorinated Solvent MAN, 2007.

圖 2.5-2 含氯烯類化合物還原脫氯反應途徑



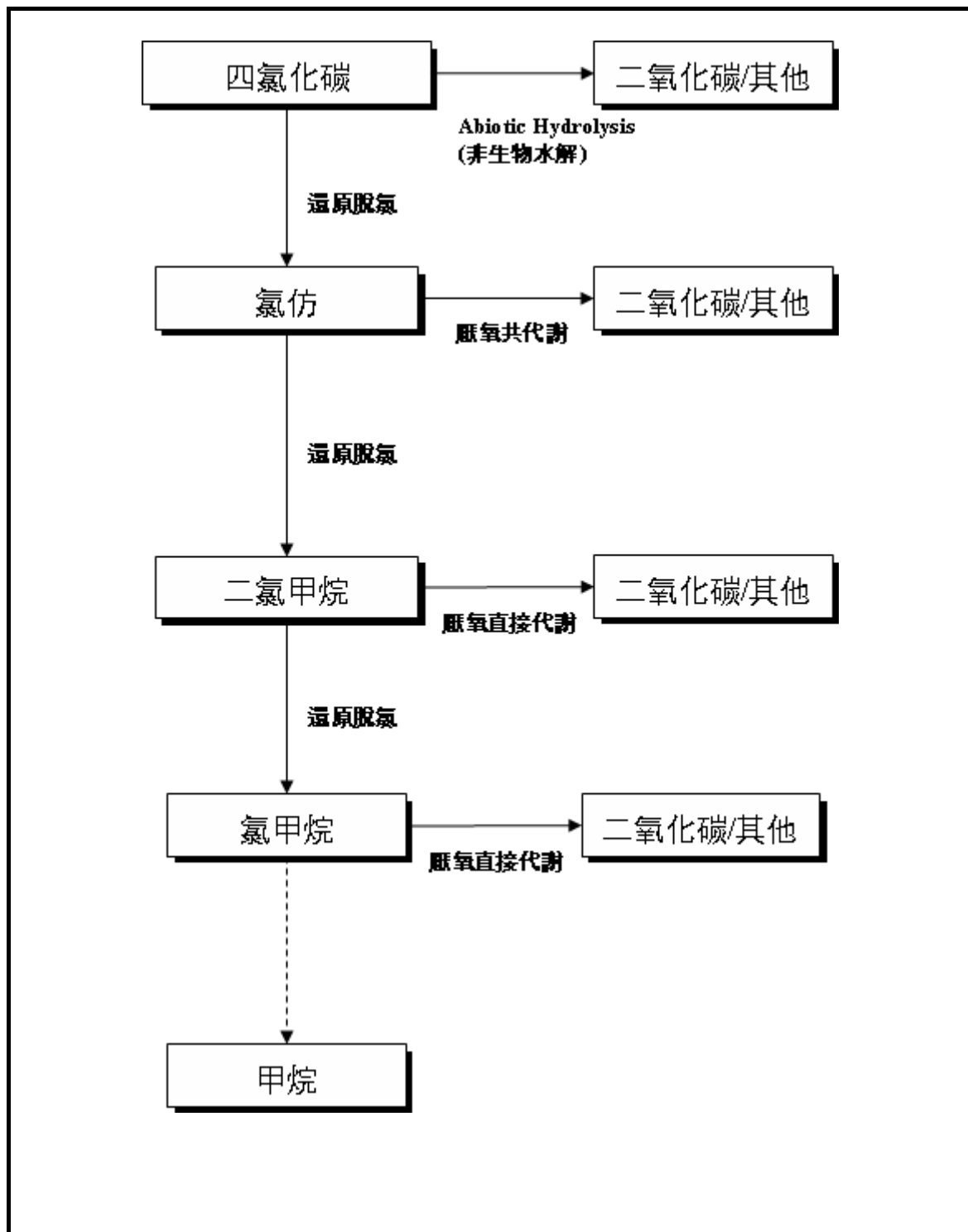
資料來源：Washington Savannah River Company, Scenarios Evaluation Tool for Chlorinated Solvent MAN, 2007.

圖 2.5-3 含氯烷類化合物還原脫氯反應途徑



資料來源：Washington Savannah River Company, Scenarios Evaluation Tool for Chlorinated Solvent MAN, 2007.

圖 2.5-3 含氯烷類化合物還原脫氯反應途徑（續）



資料來源：Washington Savannah River Company (2007), Scenarios Evaluation Tool for Chlorinated Solvent MAN.

圖 2.5-4 含氯碳氫化合物還原脫氯反應途徑

一般而言，脫氯程序是自四氯乙烯 (PCE)、三氯乙烯 (TCE)、二氯乙烯 (DCE)、氯乙烯 (VC) 到乙烯，一連串的脫氯反應。但因環境場址特性與條件不同，不一定每個場址都會產生如上述一連串的脫氯反應。在上述一連串的還原脫氯反應中，理論上三種不同排列型式的二氯乙烯（包括順-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯及 1,1-二氯乙烯）都有可能產生，不過因為生物降解的影響，順-1,2-二氯乙烯比反-1,2-二氯乙烯更常出現為還原脫氯反應的中間產物，而 1,1-二氯乙烯則是最少出現的 (Bouwer, 1994)。對於含氯有機污染物，在不同的條件下(例如：好氧或厭氧)，亦有不同的反應途徑。以圖 2.5-2 為例，在偏厭氧的環境下，四氯乙烯會依序降解成三氯乙烯、1,2-二氯乙烯及氯乙烯，環境如持續維持在厭氧的條件下，則可能依序降解為乙烯及乙烷，但若環境轉變為偏好氧的條件時，則會以好氧直接代謝反應成二氧化碳。

含氯有機化合物的還原脫氯反應會產生累積降解產物 (Daughter Products)，而氯離子濃度也會隨著增加。由於 PCE、TCE、DCE 及 VC 等含氯碳氫化合物的氧化還原能力不同，因此隨著氯化程度 (Degree of Chlorination) 的減少，還原脫氯反應的速率也會越慢 (Vogel and McCarty, 1985; Bouwer, 1994)，而這也可以解釋為什麼在 PCE 與 TCE 污染且有還原脫氯反應進行中的場址，其 VC 的濃度會逐漸的累積 (Murray and Richardson, 1993)。

在脫硝還原與鐵還原的環境中，通常也會發生還原脫氯反應，但是生物降解反應速率最快的，也是影響最大的，則是在硫酸鹽還原與甲烷化環境中。由於在還原脫氯的反應中，含氯碳氫化合物是扮演著電子接受者的角色，在環境中則必需要有適當的碳源 (Carbon Source)，以做為微生物因應此一反應生長所需 (Bouwer, 1994)。而這些碳源包括有自然有機質，或是其他燃油

類的碳氫化合物等。

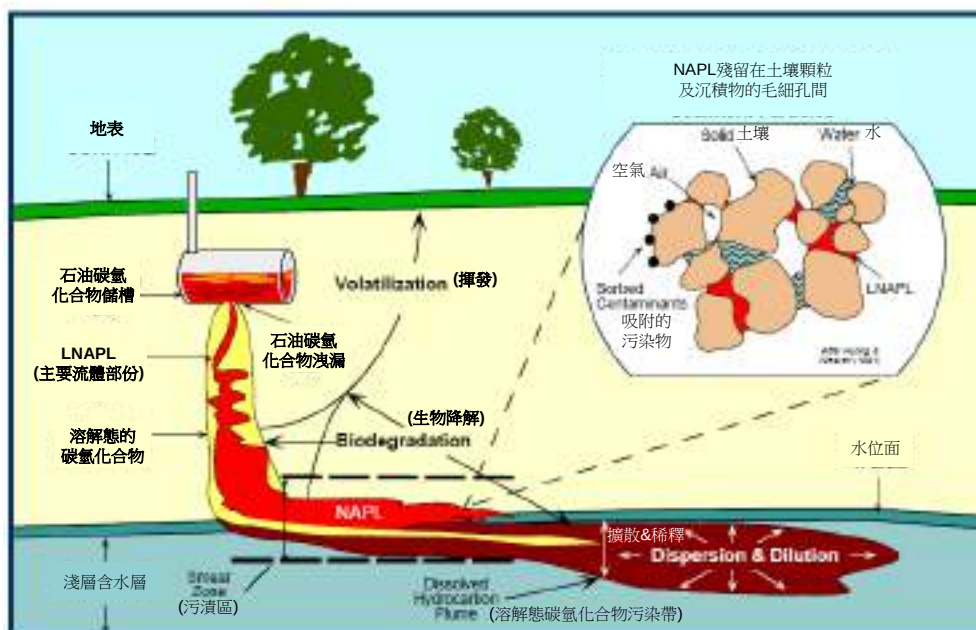
(二) 石油碳氫化合物主要衰減反應途徑

石油碳氫化合物經洩漏至環境中，非水溶相液態污染物 (Non-Aqueous-Phase Liquids, NAPLs) 可能會經由揮發或溶解等方式進入土壤氣體或水溶相中。可溶解進入水溶相的組成物，如苯 (Benzene)、甲苯 (Toluene)、乙苯 (Ethylbenzene)、二甲苯 (Xylene) (合稱 BTEX) 衍生物等一般石油碳氫化合物及甲基第三丁基醚 (MTBE)，因其有較高的溶解性及移動性，且又具有致癌性，於洩漏發生時，極易藉由吸附及毛細作用而長時間滯留於油管或油槽附近之淺層土壤之中，直接污染土壤資源、降低土壤品質。另外尚有鏈烷烴類 (Paraffins)、烯烴類 (Olefins)、萘 (Naphthenes)、芳香烴類 (Aromatic) 等 4 碳至 12 碳化合物、氧、氮、硫及微量金屬等，均可能會隨地下水流進行傳輸作用，並同時進行自然衰減程序。

這類污染物在地下之衰減機制如圖 2.5-5 所示。當污染物進入地下後即開始發生揮發作用，並且在到達地下水含水層之前即開始因微生物作用而發生衰減；石油碳氫化合物通常會在地下水位變動的範圍產生污漬區 (Smear Zone)，在這一區裡面，揮發 (產生蒸氣相)、溶解 (產生溶解相)、生物降解 (產生副產物)、被土壤顆粒吸附 (產生殘留相)、擴散與延散作用 (致污染帶擴大) 將同時或交替發生。好氧生物降解為石油碳氫化合物主要衰減機制，其次為厭氧生物降解、共代謝、發酵、揮發與吸附作用。

常見石油碳氫化合物如苯、甲苯、乙苯及二甲苯等之主要代

謝反應列如表 2.5-5。在生物衰減過程中，污染物通常作為電子提供者，氧、硝酸根、四價錳、三價鐵、硫酸根、二氧化碳等則依次作為電子接受者。當污染物初洩漏至地表下，生物性的優勢代謝途徑為好氧代謝，氧分子首先被消耗殆盡，然後發生硝酸鹽還原、錳還原、鐵還原、硫酸鹽還原以及甲烷化等代謝程序。以苯為例，在好氧環境下可以利用氧為電子接受者，於代謝過程產生二氧化碳及水，通常 1 mole 的苯在代謝過程會消耗掉 7.5 moles 的氧分子；當氧分子不足時，環境條件轉為厭氧，硝酸鹽將成為主要的電子接受者，此時每 1 mole 的苯約需要 6 moles 的硝酸鹽進行轉化，並產生氮分子；接著四價錳及三價鐵成為電子接受者，在生物代謝過程被消耗並還原為二價錳及二價鐵，每 1 mole 的苯在此時將分別消耗 15 moles 及 30 moles 之四價錳、三價鐵；當污染物洩漏至環境中一段時間後，硫酸鹽還原反應開始發生，每 3.75 moles 的硫酸根 (SO_4^{2-}) 可以與 1 mole 的苯反應形成 3.75 moles 的硫化氫；經過前述反應步驟後，氧氣、硝酸根、硫酸根、三價鐵與四價錳等均消耗盡，氫氣及二氧化碳逐漸累積，此時地下環境轉為缺氧條件，微生物細胞開始進行發酵作用，而甲烷生成菌 (Methanogens) 將成為優勢微生物種，並進行甲烷化作用（生物代謝之最終過程）。甲烷生成菌能夠利用只有含碳的小分子化合物做為電子接受者，因此發酵作用（將大分子有機物分解為低分子有機物）產生之低碳數有機物可以再被甲烷生成菌利用。但若甲烷化作用不發生，則發酵作用產生之二氧化碳、有機物（如乙酸）及氫氣等含碳化合物將在環境中累積。



資料來源：U.S. EPA, 1999. Monitored natural attenuation of petroleum hydrocarbons: U.S. EPA remedial technology fact sheet, EPA/600/F-98/021.

圖 2.5-5 石油碳氫化合物於地下環境之衰減機制示意圖

表 2.5-5 BTEX 之生物衰減反應式

代謝反應		電子接受者	污染物種類		
			苯	甲苯	乙苯和二甲苯
好氧 (Aerobic)		氧分子 (O ₂)	$C_6H_6 + 7.5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	$C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$	$C_8H_{10} + 10.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 5H_2O$
厭氧 (Anaerobic)	脫硝	硝酸根 (Nitrate, NO ₃ ⁻)	$C_6H_6 + 6H^+ + 6NO_3^- \rightarrow 6CO_2 + 3N_2 + 6H_2O$	$C_7H_8 + 7.2H^+ + 7.2NO_3^- \rightarrow 7CO_2 + 3.6N_2 + 7.6H_2O$	$C_8H_{10} + 8.4H^+ + 8.4NO_3^- \rightarrow 8CO_2 + 4.2N_2 + 9.2H_2O$
	錳還原	四價錳 (Manganese, Mn ⁴⁺)	$C_6H_6 + 15Mn^{4+} + 12H_2O \rightarrow 6CO_2 + 30H^+ + 15Mn^{2+}$	$C_7H_8 + 18Mn^{4+} + 14H_2O \rightarrow 7CO_2 + 36H^+ + 18Mn^{2+}$	$C_8H_{10} + 21Mn^{4+} + 16H_2O \rightarrow 8CO_2 + 42H^+ + 21Mn^{2+}$
	鐵還原	三價鐵 (Iron, Fe ³⁺)	$C_6H_6 + 30Fe^{3+} + 12H_2O \rightarrow 6CO_2 + 30H^+ + 30Fe^{2+}$	$C_7H_8 + 36Fe^{3+} + 14H_2O \rightarrow 7CO_2 + 36H^+ + 36Fe^{2+}$	$C_8H_{10} + 42Fe^{3+} + 16H_2O \rightarrow 8CO_2 + 42H^+ + 42Fe^{2+}$
	硫酸鹽還原	硫酸根 (Sulfate, SO ₄ ²⁻)	$C_6H_6 + 3.75SO_4^{2-} + 7.5H^+ \rightarrow 6CO_2 + 3.75H_2S + 3H_2O$	$C_7H_8 + 4.5SO_4^{2-} + 9H^+ \rightarrow 7CO_2 + 4.5H_2S + 4H_2O$	$C_8H_{10} + 5.25SO_4^{2-} + 10.5H^+ \rightarrow 8CO_2 + 5.25H_2S + 5H_2O$

缺氧	甲烷化	二氧化碳 (Carbon Dioxide, CO ₂)	$C_6H_6 + 4.5H_2O \rightarrow 2.25CO_2 + 3.75CH_4$	$C_7H_8 + 5H_2O \rightarrow 2.5CO_2 + 4.5CH_4$	$C_8H_{10} + 5.5H_2O \rightarrow 2.75CO_2 + 5.25CH_4$
----	-----	--	--	--	---

資料來源：U.S. EPA, 1998. Natural Attenuation Decision Support System: User's Manual Version 1.0, EPA/600/R-98/010.

(三) 無機重金屬在地下環境中之主要自然衰減途徑

1. 重金屬在環境中之存在與分佈

在自然的情況下，土壤中只存在微量的重金屬，但在某些礦物中則含有較高的濃度，因此成土母質可能成為土壤重金屬的來源之一（何念祖與孟賜福，1987），除此之外，土壤或地下水中重金屬累積的主要來源多為人類活動造成（蘇惠靖，2003）。

當重金屬自不同來源進入土壤環境後，在土壤中會進行吸附、溶解、沉澱、錯合等複雜之作用，而這些作用有可能單獨、互相合併、前後連續或同時進行（郭魁士，1990），因此土壤的一些基本性質，如土壤類型與分佈、質地、pH、氧化還原電位、陽離子交換能力(Cation Exchange Capacity, CEC)等，都是影響這些反應之重要因素。重金屬通常會以下列五種狀態存在於土壤環境中（莊佩祺，2003）：

1. 自由金屬離子及可溶的金屬複合物狀態存在於土壤溶液中。
2. 金屬離子佔據土壤膠體的離子交換位置，以及被吸附於土壤中無機物的表面。
3. 與有機物鉗合在一起。
4. 沉澱或形成不溶的化合物，例如金屬氧化物、碳水化合物及氫氧化物等。

5. 存在於含矽礦物中。

人為的重金屬污染土壤中，金屬態大多為 1 至 4 類型，第 5 類型為自然狀態下的金屬狀態（劉鎮宗，1996）。而各化學型態（Chemical Fractionation）之分佈，則依重金屬之化學特性與土壤特性而有很大之差異（Soon and Bates., 1982）。

以鉻為例：鉻於自然界裡之存在並不像其他重金屬（如錳）普遍，雖礦物組成裡很少含鉻，然礦物裡所含三價鉻或鉻酸鹽與重金屬鉛的混合礦石皆不難於自然界裡發現。而六價鉻更會於自然水體裡存在，於美國亞利桑那州好氧、偏鹼及古老的地下水層裡曾發現上百甚至上千 $\mu\text{g/L}$ 六價鉻之濃度。近年來，六價鉻更於美國加州類似的地下水層發現，根據過去經驗，六價鉻所偏好的地下水體環境為好氧的地下水，地下水 pH 為偏中至偏鹼，且含有其它負離子存在（如硫酸鹽），這樣的地下水體不僅適六價鉻存在，還因六價鉻溶於水的特性，反而有利其傳輸。

2. 重金屬的自然衰減機制－以鉻為例

重金屬污染在土壤中對於生態性活動或人體健康之影響，主要乃是取決於各種型態之金屬化合物濃度分佈情形，而非重金屬污染之全量濃度（Hoover, 1978; Venugopal et al., 1978; Shuman, 1985; Calmano et al., 1986; Ton, 1990; Ton, 1993. 莊佩祺，2003），因此重金屬污染場址的自然衰減機制與原理，並非指有機物一般會有濃度或體積上的衰減，而是評估地下環境是否會造成其在型態上轉變，進而使重金屬的移動力與毒性降

低，並且不會對環境受體造成更大的危害。

以鉻為例：致癌物質重金屬六價鉻之整治目標乃欲將其還原成較低毒性且活動力較低之三價鉻，因此，成功的六價鉻整治取決於 3 價鉻沉澱物之形成與穩定性。六價鉻在水中所形成之化合物隨著 pH 及其濃度而有不同，當 $\text{pH} > 6$ ，主要存在於水中的化合物為 CrO_4^{2-} ，當 $0 < \text{pH} < 6$ ，鉻濃度又低於 0.003 mole/L (160 mg/L) 時，主要形成化合物為 HCrO_4^- 。當地下水存在鈣或三氧化鐵時，鉻的溶解相化合物普遍為 CaCrO_4° 及 FeCrO_4^- (Perkins and Palmer, 2000; Baron and Palmer, 1996)。簡單來說，於地下水中 $\text{pH} < 3.5$ 時，三價鉻將主要存在於地下水中，而當 $\text{pH} < 7$ 或 $\text{pH} > 11$ 情況下，三價鉻的濃度亦將隨 pH 降低或增高情形下相對增加。三價鉻與有機物將形成結合力很強之化合物，一但形成，此化合物於自然界之存在將很持久，因此在一些水中 pH 值接近 7 的濕地、掩埋場的滲出水或有機質含量高的土壤裡，經常可以測到高濃度之三價鉻。

二、自然衰減的確認方法：

現地場址是否發生自然衰減，可綜合調查所蒐集到的資訊，依據以下三個現象 (Lines of evidence) 進行評估：

1. 現象 I (Primary Lines of Evidence)：本項現象為判斷 NA 是否發生的主要證據，重要性超過現象 II 及現象 III。當沿著地下水流平行方向或主要傳輸途徑中心線，距離污染源不同距離的污染物濃度若是隨著距離污染源越遠而有逐漸下降情形，則顯示自然衰減極可能已經發生，但無法確認是生物或非生物的作用機制。

2.現象Ⅱ (Secondary Lines of Evidence)：由地球化學與化學數據，計算質量/濃度損失情形。主要用途有二：

進行質量平衡，以分析原生污染物、電子接受者/供給者以及降解產物濃度之間的關聯性。一般而言，若是原生污染物的濃度有逐漸降低，而降解產物的濃度有逐漸上升的趨勢，則代表場址內應有自然衰減的情形。

利用歷史數據，在有必要時加入示蹤劑，以確認污染帶狀態為穩定、縮小或有擴大的趨勢（以調查所得較快的地下水流速估計）。污染物質量損失或污染帶的穩定狀態亦可以利用相關的統計方法進行評估，例如 Mann-Whitney 與 Mann-Kendall 法。

3.現象Ⅲ (Tertiary Lines of Evidence)：當現象Ⅰ及現象Ⅱ均無法判斷自然衰減是否發生時，可以此作為判斷依據。主要作法為透過實驗室之微生物分析數據（例如現地之硫酸鹽還原菌是否存在），判別現地的微生物是否可降低污染物的濃度／質量，進而證明自然衰減作用存在。

除了上述 3 項判定現象外，還有其他的判定方式：如當污染源或溶解態污染帶下游之檢測數據出現代謝產物，意味著污染物可能已經發生衰減作用。

而針對其它常見污染物，例如氧化物（MTBE、TAME、EBTE）、重金屬（Hg, Cd, Zn, Pb, Ni, Sr, Co）、氨（ NH_3 , NH_4^+ ）、氰化物（CN）、硝酸鹽（ NO_3^- ）、多環芳香烴（Poly-Cyclic Aromatic Hydrocarbon, PAHs）與酚類等，除了氧化物、硝酸鹽與酚類污染物外，大多以非生物性降解（例如沉降、離子交換或吸附等）之衰減作用為主要自然衰減機制。污染物在地下環境中之非生物性自然衰減作用包含表

2.5-1 所列之沉降、吸附與或揮發等作用，環境中多種常見污染物種因其化學組成不同，主要自然衰減機制可能是生物性或非生物性的作用，在評估自然衰減是否存在時，可以視污染物特性將非生物性之降解機制一併考量。

以下另外針對國內污染場址主要污染物種類（例如：含氯碳氫化合物、石油碳氫化合物及重金屬等），做進一步的自然衰減確認方式說明。

（一）進一步確認含氯碳氫化合物之生物降解

表 2.5-6 為適用於含氯碳氫化合物所需要的評估篩選參數，最右欄之權重值係用於評定含氯碳氫化合物發生自然衰減的可能性。評估者必須依場址現有的或歷史的實際調查數據，依該欄中之權值給分，再依所得之總分判定該場址發生自然衰減以及利用此法為進行整治的可能性。例如，若污染區大多數採樣/監測點所測得地下水溶氧大多 $<0.5 \text{ mg/L}$ ，則給予 3 分；若最後累計總分達到 15 分甚至更高，則表示有相當足夠的證據顯示該場址具有厭氧生物降解含氯有機物的條件，可以繼續進行第二步驟。若總分僅 5 分或 5 分以下，則表示該場址不適合發生含氯有機物之厭氧生物降解作用。亦即，當評估 NA 潛勢等級為 3 或 4 時表示該場址污染物之 NA 的潛勢較高，MNA 可能為可行的整治方案，否則應考慮其他更適當的整治技術。針對部份土壤污染場址而言，

表 2.5-6 含氯有機物厭氧生物降解發生可行性評估

一、篩選項目與權重：

項次	分析項目	多數污染區濃度	說明	權重
1	溶氧*	<0.5mg/L	若濃度太高會抑制還原途徑	3
2	溶氧*	>5 mg/L	不允許；然而 VC 在好氧條件下會被氧化	-3
3	硝酸鹽*	<1 mg/L	若濃度太高會競爭還原途徑	2
4	二價鐵*	>1 mg/L	可能會發生還原途徑	3
5	硫酸鹽*	<20 mg/L	若濃度太高會競爭還原途徑	2
6	硫酸鹽*	>1 mg/L	可能會發生還原途徑	3
7	甲烷*	<0.5mg/L	VC 氧化	0
8	甲烷*	>0.5mg/L	還原降解之最終產物；VC 會累積	3
9	氧化還原電位*	<50 mV <-100 mV	可能會發生還原途徑	1 2
10	酸鹼值*	5≤pH≤9 5>pH, pH >9	還原途徑最理想的範圍 超出還原途徑最理想的範圍	0 -2
11	總有機碳	>20 mg/L	碳源及能量來源；驅動脫氯可能自然發生	2
12	溫度*	>20℃	大於 20℃ 會加速生物化學程序	1
13	二氧化碳	>兩倍背景值	最終氧化降解產生	1
14	鹼度	>兩倍背景值	會引起含水層中二氧化碳與礦物反應	1
15	氯化物*	>兩倍背景值	含氯有機物的降解產生	2
16	揮發性脂肪酸	>0.1mg/L	碳源及能量來源	2
17	BTEX*	>0.1mg/L	碳源及能量來源；驅動脫氯	2
18	四氯乙烯	--	污染物仍在洩漏	0
19	三氯乙烯	--	污染物仍在洩漏 PCE 降解產物	0 2
20	二氯乙烯*	--	污染物洩漏 TCE 降解產物(若順-1,2-二氯乙烯佔總二氯乙烯達 80%，則可能為三氯乙烯之降解產物)；1,1-DCE 可能是三氯乙烷的降解產物	0 2 ^a
21	氯乙烯*	--	污染物洩漏 DCE 降解產物	0 2 ^a
22	1,1,1-三氯乙烷*	--	污染物洩漏	0
23	二氯乙烷	--	還原條件下 TCA 之降解產物	2
24	四氯化碳	--	污染物洩漏	0
25	氯乙烷*	--	還原條件下 DCA 與 VC 之降解產物	2
26	乙烯/乙烷	>0.01mg/L >0.1mg/L	氯乙烯/乙烯之降解產物	2 3
27	氯仿	--	污染物洩漏 四氯化碳降解產物	0 2
28	二氯乙烷	--	污染物洩漏 氯仿降解產物	0 2

*/必要的項目；a/當其為非來自污染源本身之原始組成時才進行計算

表 2.5-6 含氯有機物厭氧生物降解發生可行性評估（續）

二、含氯有機物於厭氧環境下生物降解評估結果等級

等級	權值總分	代表意義
1	0-5	無證據顯示含氯有機物能於厭氧環境下生物降解
2	6-14	僅有限證據顯示含氯有機物能於厭氧環境下生物降解
3	15-20	有適當證據顯示含氯有機物能於厭氧環境下生物降解
4	>20	有強烈證據顯示含氯有機物能於厭氧環境下生物降解

譯自 U.S. EPA, 1998. *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water*. EPA/600/R-98/128. Washington DC: U.S. EPA Office of Research and Development.

在表 2.5-6 中的部份項目並無法直接由分析土壤樣品中獲得，此時，可以檢測土壤中的氣體濃度，以獲取相關的參數資料，例如：氧氣濃度、甲烷氣濃度及二氧化碳濃度等。一般對於含氯碳氫化合物污染的場址來講，若檢測出具有低氯的碳氫化合物（如二氯乙稀或氯乙烯等），即顯示該場址具有生物降解之潛勢存在。

（二）進一步確認石油系碳氫化合物之生物降解

若污染物屬石油碳氫化合物類之有機物，可行性評估所需之參數與等級評定方式如表 2.5-7 所列。

表 2.5-7 石油碳氫化合物生物降解可行性篩選與等級評估

一、篩選參數與標準：

篩選參數		自然衰減發生可能性		
		高	中	低
環境因子	pH 值	在適合微生物作用的 pH 值範圍內(通常在 6-8.5 之間)	pH 值在適合微生物作用的範圍界線上	任一項不符合左列範圍
	溶氧	好氧 (當 DO >1.0 mg/L，有利好氧反應發生)	厭氧 (通常 DO < 0.5 mg/L 時反應趨向厭氧)	
	ORP(mV)	好氧 ORP 100~800 mV	厭氧 ORP -300~100 mV	

二、自然衰減發生可能性等級判定：

計算「一、篩選參數與標準」中各項參數所屬潛勢範圍之數量，依本表進行等級判定。

可行性等級評估	高等	中等	低等
篩選標準判斷	所有參數均為”高”	參數範圍落於”高”或”中”	有任一項屬於 ”低”

資料來源：Research and Development (R&D) Dissemination Centre (2000). M. A. Carey, J. R. Finnamore, M. J. Morrey, and P.A. Marsland. 2000. *Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater* (ISBN: 1 85705 263 2). United Kingdom (UK): Environment Agency.

由於石油碳氫化合物在地環境之主要衰減機制為好氧性生物衰減，故透過現場的 pH 值、溶氧以及氧化還原電位值即可判定場址是否具有發生生物降解的優勢條件。依該表最下方之評定標準進行生物降解潛勢評估，若評估結果為”低”，表示污染物在場址的生物降解現象不明顯，或是發生速率慢的不足以符合污染改善的整治期程與目標，除非評估者能證明有其它機制可以使污染物有效的衰減（例如在淺層地下水中，當溫度夠高時，揮發作用明顯），否則就必須考慮其它的整治方案。然而，對受石油碳氫化合物污染的土壤場址而言，也有可以考慮透過土壤氣體的監測來瞭解場址內是否具有自然衰減機制存在。因在土壤層中若有微生物的作用反應，其首先會消耗掉大量的氧氣，因此，如果在高污染源區中未飽和層的土壤中之氧氣濃度持續降低（但長期而言仍須維持在 0.5 mg/L 以上，才能確保好氧作用持續發生），而二氧化碳濃度持續增加，則是發生有生物降解最好的指標。

（三）進一步確認重金屬之生物降解－以鉻為例

1.地下水中重金屬鉻種類之辨識

辨識地下水中移動性重金屬鉻種類十分重要，因它決定如何控制鉻污染物之移動力。鉻之移動力乃藉由兩大方式：(1)藉由溶解反應；(2)藉由與類膠懸浮顆粒之結合。一般而言，於中性偏鹼的好氧水體環境，六價鉻是活動性最強的溶解態重金屬鉻種類（[Ball and Izbicki, 2004](#)），而由各種不同的移動性鉻種類之分布狀況可得知究竟哪一種衰減反應扮演著鉻污染帶控制之最主要因素。辨識地下水中鉻金屬種類的方法可至美國環保署網頁搜尋編號：「EPA SW-846」與編號：「EPA/600/R-94/111」兩份文件。此外，在受鉻污染的場址採樣，必須需注意監測并

材質為是否含有鉻，這可能是地下水中鉻的來源之一。

2.辨識及定量六價鉻還原物

決定六價鉻還原能力的最主要因子含 pH 值及溶氧、二價鐵、硫化物、有機碳等之含量，pH 透過兩種方式影響六價鉻還原力，第一，三價鉻與六價鉻之間的氧化還原反應仰賴地下水 pH 值，第二，氧化還原反應的速率亦仰賴 pH 值；而水中溶氧量太高不利六價鉻還原反應之進行；環境中微量存在的二價鐵或硫化物可加速鉻還原反應之進行；而水體中若含有高有機碳，則表示可以還原六價鉻之有機化合物可能存在。

六價鉻的還原物若存在於水中，表示自然水體適於自然衰減，不過大部分六價鉻的還原力還是存在於底泥內（[Palmer and Puls, 1994](#)）。有時就算地下水中測不到六價鉻之還原物，沉積泥裡還是極可能存在還原物。一些重要的還原物包含二價鐵、礦物質及有機物質等。

3.以同位素判定還原速率

六價鉻之還原速率可由較穩定之鉻同位素（ $^{53}\text{Cr} / ^{52}\text{Cr}$ ）來判定（[Ellis, Johnson, and Bullen, 2002](#)），六價鉻之還原反應將使較輕的同位素在任一時間點增加，而由於六價鉻中較輕的同位素反應速率比較重的同位素來得快，故可由污染帶傳輸路徑上同位素的組成得知溶解態的六價鉻還原速率。因此，若是六價鉻起初的同位素組成為已知，其隨著傳輸路徑而發生之還原反應速率便可求得。

4.地下水中固態重金屬鉻種類之辨識

透過萃取土壤或沉積底泥中的六價鉻，可以定量固態鉻；辨識主要目的在於確認地下環境中究竟是由哪種固態反應來控制重金屬鉻的移動性。

5.長期穩定性監測

含水層化學狀態的改變將影響主宰六價鉻的移動性及衰減程序，因此在地下水 pH 及溶解鹽類的濃度改變時，六價鉻化合物的移動性以及其於沉積泥上之吸附反應均會受到影響。例如：偏酸的環境可能使六價鉻的還原能力提高或降低，酸化現象亦將提高三價鉻之活動性；而溶氧增加時，將使六價鉻之還原物氧化。

因地下水體之化學環境十分難掌握，自然衰減之長期性成效亦難預估，因此，地下水地球化學參數之長期監測十分重要，若是地下水中溶氧量持續增加，長期監測亦可增加對沉積泥中六價鉻還原能力的評估。

2.5.2 步驟 2-2：確認污染源及受體暴露位置

為進行步驟五之模式模擬（包括污染物傳輸模擬及自然衰減模式模擬等），必須確認場址內之污染源、高污染核心區域、污染帶範圍及鄰近可能之受體所在位置，包含平行及垂直地下水流方向上任何可能的受體暴露點，並確認這些潛在受體與污染帶間的距離。

2.5.3 步驟 2-3：確定地下水流及溶質傳輸參數

在確認場址有足夠的條件發生自然衰減後，必須進一步利用水力梯度、水力傳導係數、土壤質地和孔隙率等參數，透過模式分析方式

模擬地下水的流動情形與溶質傳輸情形，以估計污染帶的變化與移動的潛勢。

每個水文區域至少需要 3 個以上，測量過高程（以相同基準點）的監測井的水文測量資料（即地下水位高程），以推估地下水流向及計算水力梯度。這些監測井應位於足以代表場址地下水流向之上游及下游的位置，且相互間不成一直線，使井與井之相對位置可涵蓋大部分場址範圍。土壤粒徑和孔隙率等參數可以由已知之場址地質資訊、相關參考文獻中公認之數值或實際場址特徵調查的結果獲得。若可取得土壤之總有機碳數值，則可進一步估計阻滯係數（Coefficient of Retardation），否則就必須假設溶質傳輸速率與地下水流速相同。

2.5.4 步驟 2-4：評估生物降解速率（污染物壽命）

一、含氯有機物與石油碳氫化合物

生物降解作用是主要的破壞性衰減機制，因此在自然衰減中微生物反應是一個很重要的關鍵（[Smets and Pritchard, 2003](#)）。它是一種生化反應，以 2 種不同之方式發生作用，一個是氧化有機污染物當作主要的生長基質，另一個是共代謝作用（Co-metabolism）。有機污染物在生物降解過程中是作為電子提供者或是電子接受者，通常與地下之地質環境、化學性質及微生物種類等因素有關。在適合之氧化還原狀況下將發生生物降解作用，但降解速率之快慢則與反應速率有關。經由場址之監測數據（例如電子接受者的消耗、代謝產物之生成及最初的氧化還原狀況是否適合生物降解反應等）進行評估，可以得知是否有發生生物降解作用。

因每個場址地質條件不同，各有其特定的生物降解率，評估者

必須盡量取得符合實際情形的降解率參數（例如：一階反應常數（一階衰減係數））。因多數常見的污染物之生物衰減是依據一階反應（First-Order Rate）進行，在此條件下最佳的方式是沿著污染帶中心線（即沿著平行地下水流方向），在離污染源不同距離的點位上進行現場採樣分析，以獲得不同時間及不同距離之污染物濃度來取得一階反應常數。若無法透過現場的檢測資料分析時，亦可以使用具有公信力之文獻報告數值。

詳細之一階反應在 MNA 中的應用說明，可以參考美國環保署國家風險管理研究實驗室於 2002 年 11 月所發行之「一階反應速率常數於自然衰減法之計算及使用研究（Calculation and Use of First-Order Rate Constants for Monitored Natural attenuation Studies）」報告（網址：<http://www.epa.gov/ada/download/issue/540S02500.pdf>）。其中說明了如何評估衰減速率與其在自然衰減法中之應用情形，包括認定污染帶擴散之特性（如污染帶擴大、縮小或相對地顯示出些微的變化），以及如何應用於評估達到整治目標所需之時間等。

（一）取得估計污染源壽命之 k 值：

污染源壽命（衰減率或半衰期）長短，不僅僅會影響達到整治目標的時間，還會影響到地下水受污染的嚴重程度，以及污染帶移動的趨勢。潛在受體可能受到的衝擊包括直接接觸到污染物（如土壤中殘留相或是自由相）、攝食溶解相的污染物，或是吸入蒸氣相的污染物，因而遭到危害。因此，本步驟之目的，即在決定污染源會存在多久，以及在這一段時間之內是否會影響到潛在的受體。

在不同的時間所檢測之污染高濃度中心點污染濃度，可以利用一階反應公式（式 2-1），代入同一監測點在第一個時間（ C_0 ）及第二個時間（ C ）之濃度計算一階衰減速率常數（ k ）。另外一個方法是繪製濃度對時間的關係圖，由迴歸結果所得到的斜率即為一階反應常數（ k ）值。此處所得之 k 值不適合用來評估污染帶之生物衰減速率，但可用於估計污染源（指污染源移除後的殘留相高濃度中心）在多久以後會衰減至整治目標值（ C ）。

一階反應式：

$$k \cdot t = \ln \left(\frac{C_0}{C_0 - C} \right) \quad \text{式 2-1}$$

其中， k ：一階反應常數

t ：時間

C_0 ：污染物之初始濃度

C ：污染物之目標濃度

（二）取得估計污染帶傳輸距離之 k 值

同樣沿著利用污染帶中心線（即沿著平行地下水流方向），在離污染源不同距離的點位上進行採樣分析，將所得數據繪製濃度對距離之關係圖，由迴歸結果所得到的斜率乘以滲流速率（Seepage Velocity, V_s ）（式 2-2），可以得到一階反應常數（ k ）值。本方法求得之 k 值通常作為評估污染帶傳輸距離之用，進而為長期監測計畫設計適當的監測點。

$$V_s = K \times i / n \quad \text{式 2-2}$$

其中，Vs：滲流率（Seepage Velocity）

K：水力傳導係數（Hydraulic Conductivity）

i：水力梯度（Hydraulic Gradient）

n：孔隙率（Porosity）

二、無機重金屬

決定重金屬自然衰減之速率及主要反應過程（如吸附反應）之方法，可藉助同位素分析方法，於同一點位的不同時間進行多次採樣分析，將有助於了解污染物的傳輸速率，並由此判斷自然衰減是否足以有效控制污染帶擴散。此外，重金屬的存在型態將決定自然衰減的主要過程，必須進行此資訊的了解。以鉻為例，可透過直接的化學分析式決定之：

1. 計算地下水中重金屬鉻的飽和濃度，並將其與直接量測的濃度比較（[Wilkin, Su, Ford, and Paul, 2005](#)）。若地下水懸浮物含量高，須先行過濾。
2. 決定含水層礦物條件（Mineralogy），藉由參考文獻或經驗值裡決定重金屬鉻之吸附能力（[Amonette, 2002](#)）
3. 辨識重金屬鉻與含水層土壤組成之反應，可藉由化學萃取方式配合顯微鏡或分光鏡得知。
4. 藉由所建立之場址特徵模式及數學模擬證實自然衰減反應之存在。

2.5.5 步驟 2-5：溶質傳輸率與衰減率之模擬與分析

一、含氯有機物與石油碳氫化合物

此步驟主要之目的在確認污染物的衰減速率是否大於溶質傳輸速率，若污染物的衰減速率大於其傳輸移動的速率，則表示污染帶應該可以持續穩定或是縮小的狀態，反之可能會造成污染帶的擴散或是移動至下游區域。另外也可以進一步得知污染物透過自然衰減程序使濃度降低到符合場址整治目標之時間，且與採取其他工程整治技術所需要的時間比較起來是否合理。若模式模擬結果符合以下兩項，則可繼續進行後續的行動：

- 依據污染物釋放入地下水的時間以及污染物在地下水中傳輸的速率，模擬所得之污染物傳輸距離比預期的傳輸距離短或相當，若傳輸距離較預期來的長許多，需不會對受體造成危害。
- 與其它工程整治技術所需要的整治時間相比，採用 MNA 所需要的整治時間是合理的或是可以接受的（若風險評估結果允許，政策及民眾接受度允許下，則整治其成是否可以接受由土地所有者認定）。

當污染物為石油碳氫化合物，可以使用 BIOSCREEN 模式進行一階衰減模擬；污染物為含氯碳氫化合物時，適用 BIOCHLOR 模式進行一階衰減模擬；而當地下水受有機物污染，欲考慮二階衰減（二階反應）與傳輸時，則可以使用 BIOPLUME III 模式。此三種模式均為免費軟體，可在美國環保署網頁下載，相關介紹與操作請參考報告本文第六章。

二、無機重金屬

確認重金屬之自然衰減反應機制存在後，必須掌握中金屬在土壤中的穩定性，以及含水層的條件是否具有可持續吸附具移動性重金屬之能力；必須掌握的水文條件例如：是否有抽水井存在、降雨量等。然後藉由地下水模擬程式掌握場址流場變化。

非移動性重金屬之穩定性亦需由預估之地下水化學參數之變化，例如：地下水氧化還原電位之改變將明顯地改變重金屬鉻與硫化鐵，或鉻與含氧氫氧化鐵之結合力，因此，可分析含水層土壤之 TCLP 分析，以得知重金屬鉻之移動性被氧化還原電位影響有多大。

於步驟 2-4 所得知之主要自然衰減機制與衰減率後，可將衰減率與地下水中重金屬注入量進行比較，掌握含水層因為自然衰減機制存在對於重金屬的衰減能力有多大，才能進一步評估自然衰減之長期有效性。若地下水中重金屬的穩定性夠，然而含水層之地球化學特性卻不足以有效控制污染量及污染之傳輸，則必須配合或採取其他方法進行污染改善。

2.5.6 步驟 2-6：評定自然衰減可行性等級

當確認污染物之衰減機制及該場址之自然衰減發生可行性高低後，最後依據表 2.5-8 進行進一步篩選，以獲得利用 MNA 整治之可行性等級。

當前完成本步驟（步驟 2）後，若以判定可以實施 MNA，則評估者應進行更仔細的場址特徵調查，以取得更適用於場址之參數條件，作為後續修正先前所建立之場址概念模型（雛型）之重要依據。執行 MNA 整治法期間，亦應定期檢視並修正場址概念模型，以求能更精確的評估及預測自然衰減發生情形與評估執行成效。

表 2.5-8 MNA 可行性等級評估表

一、篩選參數與標準：

篩選參數		可行性		
		高	中	低
A.技術因子				
*A1. 地下水污染源		已移除	逐漸減少或已耗盡	繼續釋放
A2. 污染帶界定		可明確定義	-	不明確
A3. 污染帶狀態		縮小	穩定	擴大
*A4. 自然衰減發生可能性	含氯有機溶劑	表 3.5-6 等級 4	表 3.5-6 等級 2-3	表 3.5-6 等級 1
	石油碳氫化合物	表 3.5-7 等級”高”	表 3.5-7 等級”中”	表 3.5-7 等級”低”
	其他	主要衰減機制明顯	--	不符合主要衰減發生機制條件
A5. 污染物在環境中的持續性		易衰減	不易衰減	衰減作用不明顯
A6. 優勢衰減機制		不可逆或破壞性反應	-	可逆或非破壞性反應
A7. 污染物移動性		中	慢	快
A8. 副產物的污染潛勢		比原生污染物低	與原生污染物相同	比原生污染物高
A9. 多種污染物合併影響		不影響 NA 發生	-	受共存污染物影響
A10. 含水層非均質性和各項同性現象		具均質性與等向性	-	非均質性和異向性
A11. 地下水移動率		慢	中	快
A12. 受體		無環境受體	有受體(低風險)	有受體(高風險)
*A13.地下水源保護區域		在保護區外	在保護區附近	在保護區內
A14. 預期地下水利用率		利用率低	利用率中	利用率高
A15. 監測數據		監測數據完整且大於 2 年	-	無完整監測數據或監測數據不足 2 年
A16. 污染物分佈		分布在較淺的含水層	-	分布在較深的含水層
B.限制性篩選因子				
B1. 管理者與制度之接受度		不違反現有政策。且目前技術可行。	不違反現有政策。目前技術可能有疑慮。	違反目前的環保政策。且主要技術有疑慮。

表 2.5-8 MNA 可行性等級評估表（續）

篩選標準	可行性		
	高	中	低
C. 可實行性和經濟限制			
C1. 場址範圍外的監測地點	場址外監測點容易取得且可利用	--	監測點取得不易/有限或不可利用之禁止/管制區
C2. 財務支援	有長期可用的財務資源，或有明確法律支援財務來源	有長期支援，但沒有法律約束預算來源	沒有長期財務支援
C3. 地主對整治期程的期望	可接受長期整治(>10 年)上	中期(3-10 年)	短期(<3 年)

二、MNA 篩選等級判定：

計算「一、篩選參數與標準」中各項參數所屬潛勢範圍之數量，依本表進行等級判定。

可行性等級評估	高等	中等	低等
篩選參數範圍	沒有任一項符合”低” 所有參數均為高或中	參數範圍落於高、中、低三個潛勢區裡 但”A1、A4、A13”三項均不屬於”低”	符合下列任一點： 1. 沒有任一項符合”高” 2. ”A1、A4、A13”三項，有任一項屬於”低”

資料來源：Research and Development (R&D) Dissemination Centre(2000).M. A. Carey, J. R. Finnamore, M. J. Morrey, and P.A. Marsland. 2000. Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater (ISBN: 1 85705 263 2). United Kingdom (UK): Environment Agency.

2.6 步驟 3：進行場址特徵調查

在進行完整的 MNA 整治法可行性評估時，所需要的場址特徵調查資料之詳細程度更甚於在執行整治階段進行成效評估所需的資訊。然而這並非意味在整治階段就不需要詳細的場址特徵資訊，因許多整治工作失敗的原因並不在於整治技術本身不可靠（或不可行），而是可能因為使用不適當或錯誤的場址特徵資訊，進而設計了不適當或是錯誤的整治方案所導致。

建立場址概念模型的方式可以藉由歷史文獻的回顧以蒐集相關的資訊，或是直接進行場址的特徵調查，以獲得可行性評估以及模式模擬所需的資料參數。而在文獻回顧與資料蒐集的過程，可能會發現更多污染場址存在的問題，甚或發現資訊不足之處，此時則需要由實際的場址特徵調查來補足所需要的資訊，另外依據調查的結果發現與先前所建立的場址概念模型雛型有所差異時，亦可以依據實際的調查數據進行修正，以得到正確的場址概念模型。而場址特徵調查主要需要調查/確認的資訊有三大部份，包括污染物特性、水文地質條件及暴露途徑和潛在受體。表 2.5-3 中已列出在執行場址特徵調查時所需要蒐集的資料項目，並分別指出含氯有機物、其它有機物，以及無機污染物等三大類污染物適用之項目重要性。表 2.6-1 則簡列表 2.5-3 中各項調查項目之資料或數據獲得的方式，供評估者參考。所取得的資料必須能夠提供完整的場址特徵描述，包括污染物分佈情況與場址的水文地質條件，以及其他進行 MNA 可行性評估所需要的資訊。取得這些包括地質、生物、地球化學、水文學、氣候學與污染分析數據後，可以利用二維或是三維可視化模型展示場址內污染物分佈情形、高污染源區附近地下環境、下游未受污染地區的狀態、地下水流場以及污染傳輸系統等，即完成場址特徵概念模型的建立。

表 2.6-1 土壤及地下水特性分析項目數據取得方式

樣品基質	分析項目	數據取得方式
A.地質與水文地質		
土壤	岩性(Lithology)	一般實驗室分析
土壤	孔隙率(Porosity)	一般實驗室分析
土壤	容積密度	一般實驗室分析、文獻資料
土壤	黏土量/種類	一般實驗室分析、文獻資料
土壤	有機碳含量	一般實驗室分析
土壤	吸附、脫附係數	特殊實驗室分析、示蹤劑
土壤	離子交換能力	文獻資料、利用示蹤劑、實驗室實驗
水	地下水含水層水力傳導係數	現場試驗、文獻資料、實驗室分析
水	地下水位(季節性水位變化)	現場測量
水	地下水補注率	依降雨、蒸發、土地利用等資訊推估
水	亨利常數	文獻資料
水	水力梯度	現場測量
水	含水層深度(Aquifer depth)	現場測量
水	混合層厚度(Mixing depth)	現場測量
水	地下水抽取率	環保機關公告資訊、現場調查資訊
水	延散係數	實驗室分析、經驗值或文獻資料、示蹤劑
水	河川或補助源	地形圖、河床高程、環保單位的資訊
水	擴散率	實驗室分析、文獻資料
B.化學（原生污染物與降解產物濃度、共存污染物濃度）		
土壤	芳香烴（BTEX）、鹵化碳氫化合物（脂肪族芳香烴、含氯有機物）	一般實驗室分析
土壤	脫氫酶	特殊實驗室分析
土壤氣體	石油碳氫化合物、含氯之揮發性有機物	一般實驗室分析
土壤氣體	甲烷(CH ₄)、氧(O ₂)、二氧化碳(CO ₂)	現場測定容易、儀器容易取得
水	芳香烴、鹵化碳氫化合物（脂肪族芳香烴、含氯有機物）	一般實驗室分析
水	氯化物	一般實驗室分析
水	揮發性脂肪酸	一般實驗室分析
水	脫氫酶	特殊實驗室分析
污染物	污染物比重	文獻資料、離子濃度(現場試驗)
污染物	溶解度/沉澱	文獻資料
污染物	不溶性	文獻資料
污染物	水解性	文獻資料
其他	生物衰減率	污染物濃度、微生物分析、文獻資料

表 2.6-1 土壤及地下水特性分析項目數據取得方式（續）

樣品基質	分析項目	數據取得方式
C.地球化學		
土壤	總有機碳(TOC)	一般實驗室分析
土壤	Fe ³⁺ (生物可利用性)	特殊實驗室分析
水	溶氧（DO）	一般性的現場分析
水	硝酸鹽(NO ₃ ⁻)	一般實驗室分析
水	亞硝酸鹽(NO ₂ ⁻)	一般實驗室分析
水	Fe ³⁺ (生物可利用性)	一般實驗室分析
水	Fe ²⁺	一般性的現場測定
水	Mn ⁴⁺	一般性的現場測定
水	Mn ²⁺	一般性的現場測定
水	硫酸根 SO ₄ ²⁻	一般實驗室或現場分析
水	硫化物	一般實驗室分析
水	主要陽離子	一般實驗室分析
水	甲烷、乙烷(C ₂ H ₆)、乙烯(C ₂ H ₄)	特殊實驗室分析
水	溶解態的氫(H ₂)	特殊的現場測定儀器
水	總有機碳(TOC)	一般實驗室分析
水	pH	一般性的現場測定
水	鹼度	一般性的現場分析
水	氧化還原電位(ORP)	一般性的現場測定
水	溫度	一般性的現場測量
水	氯	一般實驗室分析、現場測定
水	導電度(EC)	一般性的現場測定
水	磷	一般實驗室分析
D.生物學		
土壤	微生物數量/質量	特殊實驗室分析
土壤	菌種	
水	微生物數量/質量	
水	菌種	
E.其他		
--	潛在受體	參考環保機關公告資訊、現場調查資訊
--	目前及未來土地利用	
--	用水情形	

資料來源 1：U.S. EPA, 1998, *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water*, EPA/600/R-98/128.

資料來源 2：Research and Development (R&D) Dissemination Centre (2000).M. A. Carey, J. R. Finnamore, M. J. Morrey, and P.A. Marsland. 2000. *Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater* (ISBN: 1 85705 263 2). United Kingdom (UK): Environment Agency.

由所建立的場址概念模型或是所蒐集到的各項資訊，讓污染行為人或是管理者可以正確的判定場址目前污染現況，是否有生物降解潛勢、污染物傳輸移動的速率，以及是否有可能在整治的期間影響周圍環境與潛在受體，並據此完成 MNA 可行性評估的工作。因此，在完成場址概念模型後，必須要能夠確認以下各項資訊：

- 1.確定污染物現在及未來的影響範圍。
- 2.確認高污染核心區的狀態與移動潛勢。
- 3.確認場址水文地質條件特性。
- 4.污染區域之垂直剖面，後續適當之監測點位
- 5.場址主要污染物之物理及化學性質。
- 6.任何其它需要的資訊

若在場址特徵調查結果中已知場址有下列情形時，則不允許採用 MNA 之整治方式，亦即不需再進行後續的評估步驟，包括：

- 1.場址內之污染物總量大到足以對地下水環境產生巨大的危害風險
- 2.場址鄰近有潛在的受體，其承受的危害風險大於可接受的程度
- 3.自然衰減中間產物的移動性或毒性可能高於原本的污染物
- 4.場址內有自由相（Free Product）或高濃度污染源存在
- 5.場址內已存在之污染範圍並沒有縮小之跡象

2.7 步驟 4：修正場址概念模型

本步驟之目的如同[步驟 2-6](#)，在取得更多或更新的現場數據之後，

評估者應修正先前所建立之場址概念模型，在後續執行 MNA 之監測期間，如取得最新的監測數據資料，亦應隨時修正場址概念模型，以求能更精確的評估及預測自然衰減發生情形與執行成效。

2.8 步驟 5：暴露途徑與受體分析

在完成初步篩選評估以及污染傳輸與宿命模擬之後，則需要進行可能受體暴露途徑的分析。這個分析則包括了需要定義出可能潛在的人體與生物接受者或是其他自然資源，在現有與未來的土地和地下水使用的情形下，其可能產生暴露的危害風險。也就是說，在進行暴露途徑分析的過程中，需要瞭解污染是否有可能會經由這些暴露途徑危害到人體健康或是自然環境資料，一般可以藉由場址的風險評估，以瞭解前述危害的風險值，由風險值的計算結果評估是否會有危害性，例如：人體健康致癌風險值需低於百萬分之一。而在這個風險評估的過程中，應該與地方主管機關或當地居民進行溝通協商，並由這協商的結果或是風險評估的結果訂定適當的整治目標值。至於風險評估的詳細執行方式，可以參考環境部環境管理署所擬定之「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」。

某一些污染較為嚴重的場址，在進行場址初步篩選評估的時候，可能會被列為不適合採用 MNA 整治法之場址，但是若能夠將這些危害的因子移除，例如將污染源開挖移除處理，或是採取圍堵措施等，均可以降低達到場址特定整治目標所需要的自然衰減的時間，或是使 MNA 能夠成為場址之整治技術評估方案之一。除此之外，尚有許多其他的工程技術可以有效降低污染物的濃度，亦可以依據場址的特性或是法規的要求而搭配實施。而如果場址的污染傳

輸與宿命的模式已經建立，就可以很快的經由污染帶選項的修正，而得到移除污染源或移除高污染區域之後的影響結果，並重新評估暴露途徑的分析。在一些需要將含水層之水質回復到飲用水的標準，或是需要防止污染物進入生物敏感地區的案例中，若場址的污染傳輸與宿命的模式已經建立，即可以預估利用自然衰減方法，將地下水質回復到飲用水標準及降低污染物對於敏感生物體系影響所需要的時間，藉此評估執行污染源移除或是污染控制所帶來的效益（利益）。

2.9 步驟 6：規劃長期監測計畫

場址概念模型經過修正後，可以得到整治期程的預估值，適當的整治期程以不超過 20 年為宜。若評估者可以接受預估之整治期程，並在確定暴露途徑與受體風險後認定應用監測式自然衰減整治污染場址為可行的方法，則應規劃長期監測計畫。

長期監測計畫目的如下：

1. 掌握污染帶之濃度、範圍、風險等變化情形，以證實自然衰減確實在場址內發生。
2. 確定實際發生的自然衰減率，且其足以在評估預定的時間內使污染物衰減至評估計畫的整治目標（經政府核定，整治目標可能是污染物的體積、濃度或毒性等）。
3. 確保污染物在衰減過程不會對環境受體造成危害或預期之外的風險。
4. 監測數據可用於隨時修正場址概念模型，過程中可不斷重新評估

整治期程和對環境受體的危害風險等。

當在監測過程發現實際的自然衰減率無法滿足預估的整治期程與目標，甚或整治過程中對環境產生預期外的危害，則應檢討 MNA 的可行性，並啟動備用的應變方案。有關監測設計與成效評估方法之準則，分別於第三章及第四章進行說明。

當場址採用 MNA 為改善方法時（包含單獨實施 MNA），於污染控制計畫內容（土污法細則第 14 條）「五、污染控制及防治方法」以及整治計畫內容（土污法細則第 21 條）「七、整治方法」則應說明該場址進行 MNA 可行性評估之詳細內容及評估結果；控制計畫「六、污染監測方式」與整治計畫「八、污染監測計畫」應說明 MNA 之長期監測計畫；MNA 之緊急備用方案與啟動時機則應於控制計畫「五、污染控制及防治方法」及整治計畫「九、污染防治計畫」等內容中說明。

第三章 監測設計準則

在完成可行性評估之後，接下來則必須設計一個完整的且長期的監測計畫，並在執行 MNA 整治法的過程中持續進行監測，以充份掌握場址內污染物的變化情形。以下將就設計主要考量的因素、設計流程與方式的分別敘述如后。

3.1 設計準則考量因素

由於若是採用 MNA 整治法進行場址污染整治工作所需要的時間比較長，而在這麼長的整治過程中，會有許多不確定性的因子，例如：污染物是否有可能移動擴散等。因此，對於採用其他的整治工程技術，一個完善的監測計畫對於採用 MNA 整治法的場址而言，相對要來得重要許多。也因此，MNA 整治法的設計工作，即是必需設計出一個長期性且完整的監測計畫，以確實掌握並瞭解在整治過程中場址的變化情形。

而一個監測計畫的執行，最主要即是能夠希望確認二個基本目標：其一為污染物濃度是持續的下降；其二則是污染物並沒有移動且有逐漸縮小現象。為了要能夠確認上述的目標，則必需要針對每個土壤或地下水污染場址之特性，考量場址之水文地質狀況、場址地層特徵、污染物種類、污染物分布情形、高污染源區分佈情形、污染物移動路徑、污染帶移動速率、地下水流速及潛在受體的距離等因子，設計一套完整的長期性監測計畫，其中以地下水流速及潛在受體的距離兩個因素最為重要，其將影響監測井設置的位置、密度以及採樣監測

頻率的設計。

完整設計的內容應包括監測位置、數量、頻率、監測項目種類及期程等，由監測結果以評估 MNA 整治法確實如預期的發生，且能夠達到預定的整治目標。一個完整的 MNA 整治法設計準則需要考量之因素包括有：

- 能夠證明自然衰減如所預期的正在發生。
- 能夠偵測出任何會降低自然衰減成效的環境狀況改變，包括水文地質、地球化學（Geochemical）、微生物族群或其他的改变。
- 界定任何潛在具有毒性或移動性的降解產物。
- 能夠證實污染帶正持續縮減。
- 能夠證實對於下游潛在受體不會有無法接受之衝擊。
- 能夠偵測出有新的污染物質釋放至環境中，且可能會影響到 MNA 整治法之成效。
- 能夠證實可以達到整治目標。

3.2 監測計畫執行流程與內容

在設計監測頻率時，最主要則需要考量能夠監測到場址內條件隨著時間變化的情況，且所獲得的監測資料，至少要能夠決定自然衰減速率，及以自然衰減速率隨時間變化的情形。而所設計的監測頻率並非是一成不變不能修改的，其可以隨著整治工作的進行而做適當的調整。例如：在整治的過程中，自然衰減程序已經如預期的發生，或是在兩次採樣分析結果間僅有些微的變化，則部份監測點位可以適當地減少其監測頻率；相對地，如果觀測到非預期中的情況發生（例如：

污染帶的移動），則需要適當的增加監測頻率。

監測計畫的期程應該持續監測到達到整治目標為止，且在達到整治目標之後，仍應持續再監測 1 至 2 年的時間，以確定污染物濃度確實維持在整治目標值以下。雖然在進行可行性評估的過程中，會利用電腦軟體模式來模擬場址採用 MNA 整治法整治的結果，但實際上是否能夠如模式所預期的達到整治目標值，只有透過實際現場的監測數據資料，才能夠證明（或說明）場址內的污染物濃度確實已經達到整治目標。如果前述的監測結果顯示，採用 MNA 整治法無法在合理的時間之內，將場址內的污染物濃度降低至整治目標值以下，此時則必需要啟動備用方案，採取其他替代的工程整治技術來進行污染改善工作。

3.2.1 監測計畫執行流程

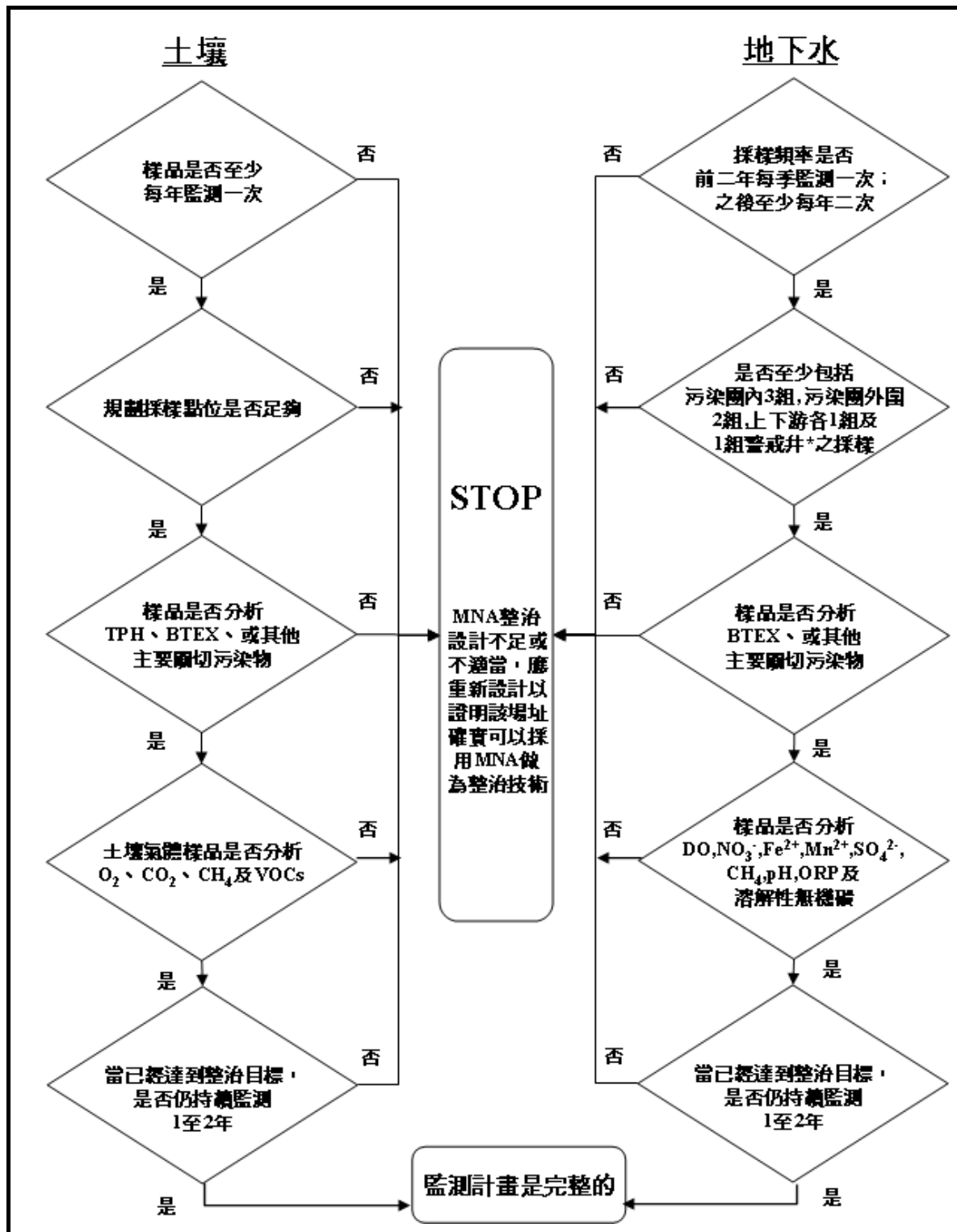
監測計畫是否完整可以藉由圖 3.2-1 的流程圖來進行評估，由圖中的流程指引，監測計畫的設計者（或是場址污染行為人等）就可以瞭解其所設計的監測計畫，包括土壤與地下水的監測是否完整。而不論是土壤或地下水的監測計畫，其設計主要的流程大致上可以歸納為以下五個步驟來進行：

1. 確認達成整治目標後，仍持續監測至少 1 至 2 年
2. 確認監測頻率是否足夠
3. 確認監測數量是否足夠
4. 確認與污染物有關的監測項目是否完整
5. 確認有關地球化學參數監測項目是否完整

以下分別就土壤及地下水的監測計畫設計內容做進一步說明。

3.2.2 土壤監測計畫

針對土壤污染的監測計畫，最主要的目標即在已知土壤污染體積量下，設計出以最少的土壤採樣數量，界定出土壤污染分佈情形（包括二維和三維分佈），且能夠滿足統計學上可信度（Degree of Confidence）的要求。且由於在未來執行整治工作的過程中，會一直重覆進行土壤採樣的工作，故選擇採樣點位置及採集樣品的方法均需要先詳細的加以規劃設計。



*警戒井：設置在溶解相污染帶下游邊界及可能受體（例如飲用水井）間的地下水監測井。位置應在受體所在之地下水上游處足夠遠的地方，以允許受污染的地下水到達受體之前，能夠有足夠的時間可以採取其他措施以防止污染地下水到達受體處。參考資料來源：「Chapter IX Monitored Natural Attenuation」USEPA, MAY 2004.

圖 3.2-1 MNA 整治設計準則評估指引流程圖

MNA 整治法是否有效有一項很重要的判定原則，即是在每一次採樣檢測分析的結果中，污染物的體積及濃度皆有持續的下降，且在一定合理的時間之後，污染物濃度會下降到整治目標值以下。也就是說每一次的採樣結果均必需和前一次的採樣結果做比較，才能瞭解污染物濃度變化的趨勢。但土壤採樣工作是一個「破壞性」的採樣調查，在某一個點位自地表下取出土壤採品之後，理論上在同一個點位與深度即無法再採出同樣的土壤樣品。因此，在土壤污染監測計畫的設計上，有一個很重要的假設前提：即在每一次土壤採樣的監測點位均相當的接近前一次土壤採樣的監測點位，如此方能將每一次的採樣結果拿來做比較分析，以掌握污染物濃度變化趨勢。

就風險管理的角度而言，若一場址採樣 MNA 作為其整治技術(或整治配套方案之一)，在這麼長的整治過程中，最大的風險即在於場址內的污染物向外擴散，對於場址周圍附近潛在的受體造成影響或衝擊，而由於污染物溶於地下水後，會隨著地下水流向場址外擴散，因此在以 MNA 整治的過程中，如何有效的監測場址內、外地下水質的變化情形，相對而言比起對於土壤污染的監測工作上，則顯得更加重要，也因此在国外相關的資料文獻上，對於地下水污染的監測設計上亦著墨較多，而有關於土壤污染的監測部份，則資料甚少。因此，在土壤採樣工作的規劃上，包括採樣點數、採樣點位佈置及採樣深度等，則可以參考本署於 111 年 1 月 4 日公告之「土壤採樣方法」(NIEA S102.64B)，以及在 94 年 1 月 1 日公告之「以環境場址潛在土壤污染評估辦理事業用地土壤污染檢測參考指引」及「以網格法辦理事業用地土壤污染檢測參考指引」來進行規劃。以下就採樣數量、採樣點位佈置、採樣深度、採樣頻率及檢驗分析項目等，分別說明如后。

一、採樣區域與採樣點位佈置

由於在發生污染洩漏之後，污染物會「卡鎖」在土壤顆粒孔隙間，主要的污染物(純相部份)並不會隨地下水往場址外擴散，因此，在土壤採樣區域的規劃上，主要應包含前一次土壤採樣監測結果中污染濃度最高的區域，或是場址內主要的高污染源區（Source Area）。若是在進行 MNA 整治工作前，即先採取人為的整治方式，例如將主要的污染源洩漏區域(高污染源區)開挖移除，則監測的區域則主要以相對的高污染源區域以及污染帶邊界範圍內為主。前述有關於高污染源區、污染帶範圍邊界則依據可行性評估過程中，所進行的場址特徵調查結果而定。

在確認預定要進行採樣的區域範圍後，因為已知高污染區域及污染帶邊界範圍，因此在佈點的規劃上，可以採用「主觀判斷採樣」，根據專業判斷直接於定點採樣，其優點是可節省採樣及分析成本，但其結果可能不適合作統計分析。另外亦可以採用「系統及網格採樣」方式，即利用虛擬網格方法，在網格內或交叉處採樣，當污染範圍面積過大時亦相當適合採用。且因為透過系統式的網格採樣方式，也有利於未來將不同時期的採樣分析結果做一比較，或是進行統計分析。

二、採樣(樣品)數量與採樣頻率

採樣數量的決定可依據監測計畫的數據品質目標、濃度變異性、可容忍之採樣誤差等，透過適當之統計方法加以計算，其使用之統計方法應符合採樣監測之目的。

參考「土壤採樣方法」中建議的統計方法為例，假設污染濃度分佈屬常態分佈時，則將樣品初步（或多次）分析結果計算其平均值、標準偏差，及預估的數據品質目標（例如預設以 90 % 之信賴

區間為採樣分析結果可涵蓋族群平均值之機率，及樣品分析結果之平均與族群平均間預設可容忍的差異，作為採樣的數據品質目標）。利用下式計算所採集樣品數是否可達採樣監測計畫的精密度與準確度。

$$n \geq \frac{S^2}{\left(d / z_{(1-\alpha/2)}\right)^2} + 0.5(z_{1-\alpha/2})^2$$

其中 n：樣品數

S：樣品濃度值之標準偏差，為計算值（代表精密度）

d：樣品濃度平均與族群平均的差異值，為設定值（代表準確度）

$z_{(1-\alpha/2)}$ ：信賴區間（自行設定）於自由度無限大時之司徒頓 t 值

如採用系統及網格的監測方式，則可以每隔 5 至 50 公尺間距進行虛擬網格作業，網格形狀可為正方形、長方形、三角形、菱形或平行四邊形等形狀，於網格節點處即為採樣點。一般較常用的網格形狀為正方形，並於完成前述網格分區規劃後，每一網格內至少應於該網格中心點佈設一調查點為原則。間距大小實際上可依現場面積大小、污染分佈與污染物傳輸速率、污染程度、土壤質地、污染物質之物理化學性質與場址地表情況而變動。

一般而言，在每一次土壤採樣監測調查中，至少應有 8 組土壤樣品以確認污染物濃度是否有降低情形。而在監測頻率的規劃上則至少每年監測一次，以確認場址內的污染物濃度確實有持續的降低。如部份場址其受季節影響性大(例如豐、枯水季差異明顯)，則其監測頻率可以每年進行兩次採樣(於豐、枯水季各進行乙次)，並依據監測結果再做適當的調整。

三、採樣深度

在完成採樣點位規劃之後，在進行土壤採樣時，可利用輔助篩選工具於現場進行篩選，並依篩選結果決定代表性之採樣位置/深度。因採用 MNA 做為場址的整治技術，其污染物型態仍以揮發性有機物為主，因此，在土壤採樣的工法上，則是以不擾動連續取樣的方式，現場則將採集之土壤採樣襯管分成數段(如分成每段 40~60 公分)，每一段採集少量土壤樣品，以現場攜帶式篩選儀器（如：火焰離子偵測器(FID)、光離子偵測器(PID)或現地/攜帶式 GC 等）進行土壤氣體偵測篩選，連續採樣至篩選儀器篩試至無污染深度為止。而由篩試結果，亦可以選取篩試濃度最高的土壤樣品，送至實驗室進行檢驗分析。在預算經費許可下，每一個土壤採樣點位，亦可以送多個(例如篩試濃度最高與次高者)至實驗室分析。

由於每一次監測結果均需與前一次土壤採樣檢驗分析結果做一比較，因此，在採樣深度的規劃上，亦可以參考前一次檢測結果中，濃度最高的深度位置。一般而言，若是 LNAPL 污染場址，則建議採集至枯水季時的地下水位面下 1~2 公尺為止；而若是 DNAPL 污染場址，則建議至少採集至第一含水層底部為止。

四、土壤檢測與土壤氣體檢測項目

土壤樣品檢測分析項目應包括 BTEX、TPH、含氯有機物，以及其他場址內主要關注的污染物，包括原有污染物之降解產物，主要的監測項目列如表 3.2-1 所示。

表 3.2-1 建議土壤監測頻率及項目

污染介質	監測頻率	監測項目	監測位置及數量
土壤	至少每年一次，部份地區受季節性影響較大者，則豐、枯水季各一次	TPH、BTEX、含氯有機物或其他主要污染物；	在污染區域內，至少 8 個土壤樣品(或可以滿足統計學上可信度的要求)
土壤氣體分析		O ₂ 、CO ₂ 、CH ₄ 、有機化合物	

資料來源：本計畫整理。另參考本計畫 97 年 2 月 14 日，「可行性評估及設計準則審查會議紀錄」之審查委員意見修正。

如果場址內主要污染物為揮發性有機化合物（VOCs），除了可以採集土壤樣品送至實驗室分析外，另可以在部份監測點位增加土壤氣體（Soil Gas）之監測，其監測頻率可以短於土壤採樣監測頻率(例如：每季乙次)，以較低的成本獲得較多的場址污染物衰減資訊。土壤氣體的監測項目則包括有：氧氣、二氧化碳、甲烷氣及揮發性有機物等，以確定微生物在土壤中的活動狀態。例如，如果在高污染源區中未飽和層的土壤中之氧氣濃度降低，而二氧化碳濃度增加，則是發生有生物降解最好的指標。其中，氧氣、二氧化碳及甲烷氣等，可以利用攜帶式檢測儀器，例如：多用氣體偵測器等進行檢測；另土壤氣體中有機物的檢測部份，則可以利用攜帶式檢測儀器進行檢測以節省相關費用成本，例如：光離子偵測器（PID）或火焰離子偵測器（FID）等。

3.3.3 地下水污染

一般而言，在場址特徵調查的過程中即會設置許多地下水監測井以進行地下水的調查工作，這些監測井亦可做為後續持續監測的採樣

井位。在監測計畫中的地下水部份，因可從地下水監測井中取得適當的地下水樣品進行檢測分析，故採樣點位的選擇不像土壤監測般具有高不確定性。但地下水監測的基本目標與土壤監測是一致的，即需要確認污染物在三維空間的分佈範圍，以及污染物濃度的變化趨勢。

一、監測井位設計原則

地下水污染監測計畫的設計準則之一，即要能夠確定地下水中之污染物在垂直向與側向（垂直於地下水流方向）之分佈範圍，故針對場址內任何一個不同的地下水含水層（應於場址特徵調查中取得資料），以及相關的地球化學參數變化（如表 3.2-2 至表 3.2-4 所列），均需要加以監測以評估場址之整治情況。由監測所得到的數據資料，必需要能夠決定下列事項：

- 污染帶是呈現穩定、縮小或是擴大的狀態
- 衰減速率常數
- 對於敏感的受體所造成的衝擊能有預警的作用

表 3.2-2 土壤及地下水監測地球化學參數種類及其意義

地球化學參數	介質	
	地下水	土壤
溶氧	決定代謝路徑及生物活性	部分氧氣可利於決定於未飽和區之生物活性與種類
三價鐵離子	--	預測鐵還原作用
揮發性有機物	決定地下水污染物之範圍	決定土壤污染物之範圍
總有機碳	污染物移動及生物降解之指標性參數	污染物移動及生物降解之指標性參數
二氧化碳	--	決定未飽和區之生物活性
硝酸鹽	無氧呼吸作用之指標參數	在某些情況下有機物行氧化作用之電子接受者
二價鐵離子	厭氧降解作用之指標參數	電子提供者
多環芳香烴	燃料組成	燃料組成
氯鹽	含氯溶劑之還原產物	含氯溶劑之還原產物
硫酸鹽	厭氧代謝呼吸作用之指標參數	在某些情況下有機物行氧化作用之電子接受者
氧化還原電位	好氧或厭氧作用之指標參數	好氧或厭氧作用之指標參數
鹼度	緩衝量之指標參數	好氧或厭氧作用之指標參數
甲烷	甲烷化作用	--
pH 值	代謝程序會受到 pH 值的影響	代謝程序會受到 pH 值的影響
溫度	影響低流速監測的穩定性	影響代謝之種類及降解速率
導電度	水質參數	--

註：資料來源：經濟部工業局，土壤與地下水污染整治技術手冊-生物處理技術，2004。

表 3.2-3 監測計畫中地球化學參數採樣位置及其目的

監測井位置	採樣目的	地球化學參數	
		最初採樣	後續採樣
污染源上游處	背景水質	污染物、降解產物、及完整系列之地球化學參數	相關之地球化學參數
污染帶邊緣處	背景水質		
污染帶範圍內	污染源濃度變化趨勢		污染物、降解產物、及完整系列之地球化學參數
污染帶範圍內之下游處	污染物或污染帶隨時間變化情形		
污染源下游處	偵測污染帶之移動		污染物及降解產物
污染源監督監測井(警戒井)	污染源預警監測		

註：參考資料來源：經濟部工業局，土壤與地下水污染整治技術手冊-生物處理技術，2004。

表 3.2-4 監測計畫中地球化學參數採樣位置及其頻率

參數項目	監測頻率	監測井位
VOCs 或關注污染物	1.前兩年：每季監測 2.之後：每年監測 2 次	1.前兩年：所有監測井 2.之後：污染帶與污染帶下游監測井
地下水位	每一次監測	所有監測井
DO, ORP, pH, 溫度, 導電度	每一次監測	所有監測井
NO ₃ ⁻ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , CH ₄ , 鹼度, 總有機碳	1.前半年：每季監測 2.之後：每年監測 2 次	1.前半年：所有監測井 2.之後：沿污染帶中心線監測井

為了能夠決定出污染帶是呈現穩定、縮小或是擴大的狀態，監測井的位置必須設置在適當的地點，以描繪出污染帶的分佈情形。一般可以採以下兩種方式來輔助判定污染帶所呈現的狀態：

1.等濃度圖法

將場址內所有監測井污染物的監測數據結果繪製等濃度圖，而為了要能夠得到完整的等濃度圖，監測井的位置必須要涵蓋「無污染區域」，意即，所繪製之等濃度圖的邊界範圍，其污染物的濃度應為 ND 值或是管制值（例如：第一類地下水污染管制標準）。而藉由不同時期所繪製的等濃度圖，其污染帶隨著時間變化的情形，即可以判定污染帶的狀態。

2.中心線法

於平行地下水流向的方向上，沿著污染帶的中心線，依距離污染源的遠近選擇至少 4 口監測井（包括位於污染帶內 3 口以及污染帶下游處 1 口），監測污染物濃度隨著時間的變化情形。將監測井位置距污染源的距離為 X 軸，污染物濃度的對數值為 Y 軸，繪製距污染源距離與污染物濃度關係於半對數圖上，將所有的資料點進行迴歸分析後，所得到的直線斜率乘上滲流速率即得到污染物一階衰減常數。

二、監測井位置應涵蓋的範圍

除了前述的設計原則外，一般而言，對地下水監測計畫其所需要監測的地點包括有：背景區域、污染源區、主要污染帶、污染帶末端及邊界。一般典型的地下水污染監測區域分別說明如下：

1.污染源區域，以及緊臨污染源區的下游區域

在這個區域裡進行監測的主要目的是要估計污染物的總量，以評估污染源可能的壽命（Longevity），因為這個將會決定在未來整治的期間，污染物會持續的釋放到自然環境中的時間會有多久。

2.具有最高污染濃度區域與水力傳導係數的區域

具有最高污染物濃度的區域與最高水力傳導係數的區域（即地下水流速最快），是影響場址內的污染帶是否能夠維持穩定或是縮小狀態最重要的兩個區域，如果這兩個區域內的場址條件一有改變或是產生具大的變化時，相對其他區域將會快速的衝擊影響到下游可能的潛在受體而產生風險。

3.污染帶之末端或邊緣部份

在污染帶的末端或是邊緣區域由於已經遠離主要的高污染源區，因此其污染物的濃度應該是最快能夠達到場址預期的整治目標值，因此，在這個區域進行監測，將可以有效的進行自然衰減成效之評估。另外，由這個區域的監測結果，也可以反應出高污染源區的污染濃度是否有擴散的情形。

4.污染帶之邊界地區

在污染帶的邊界、污染帶下游區，以及污染帶邊界與下游潛在受體間的區域，可以藉由設置多深度（Multi-level）監測井巢（Nested Wells）或監測井叢（Clustered Wells）。井巢（Nested Wells）又稱巢式監測井（Nested Monitoring Wells）或巢式井。井叢又稱叢式井，是指在一個小區域或平台上，鑽出若干口甚至上百口井，各井的井口相距不超過 10 公尺（井底可能伸向不同方位），可用

來監測任何非預期中的污染帶的擴大。

5. 污染物濃度較不容易下降地區

如因為場址內的某些條件（例如：殘留相存在或是電子接受者較少），使得污染物消滅的時間變慢或是不易降解，造成原本預期可以達到整治目標的合理時間會延長。這一種情況可以藉由監測的資料來加以研判，如有必要時，可能需要再進行一些場址特徵的補充調查，或是需要採取其他的工程整治技術，以達到預期的整治目標。

6. 背景地區

需要監測的背景區域包括有污染帶上游區域以及側邊的上游區域。同樣的，在這些區域的監測中，亦可以設置多深度監測井叢來掌握背景環境中的變化。任何可能會進入到污染帶內的電子接受者、電子提供者，甚至是其他可能新的污染物質，都必須要加以監測，以解釋說明在污染帶內監測所得到的資料。

背景區域的地球化學參數亦需要進行監測，以說明在污染帶內所監測到的地球化學參數濃度的變化，究竟是污染物轉換降解程序所導致的結果，還是僅止是自然界的變化，這時候就必須要將污染帶內與背景監測所得到的地球化學參數資料做一比較才能夠判定（因為在污染帶內地質參數的變化有可能不是與污染物的自然衰減有直接的關連）。如果在污染帶上游或是側邊的區域所監測的地球化學參數變化與污染帶內所觀測的結果類似，即可以說明在污染帶內的地球化學參數變化並非僅因降解程序而導致，而這也無法做為污染帶內有降解情形的證據。

7.設置警戒井

另外一種型式需要監測的井稱為「警戒井 (Sentinel Well)」。

警戒井是設置在溶解相污染帶下游邊界及可能受體（例如飲用水井）間的地下水監測井。位置應在受體所在之地下水上游處足夠遠的地方，以允許受污染的地下水到達受體之前，能夠有足夠的時間可以採取其他措施以防止污染地下水到達受體處。如果在警戒井中監測到有污染物質，顯示污染帶可能已經擴散，這對一個採用 MNA 整治法的場址來講，即代表場址內的自然衰減作用並未如預期的發生，且必須要立即採取緊急應變的措施，或是啟動緊急備用方案。而對於下游的受體若為飲用水井，或是居民仍然有使用地下水，則是需要另外供應其他乾淨替代飲用水源。例如：採取緊急應變措施所需要的時間為 1 週，則依據場址地下水流速推估 1 週內可能移動的距離，此距離即為於受體上游處設置警戒井的參考值。

三、規劃監測井網

為了證實 MNA 如預期的發生，必須要設置足夠數量的監測井，且均設置在適當的位置上（包括水平與垂直方向的分佈）。而監測井設置的密度（包括位置與數量）則必須要依據場址地質條件、水文條件、整個污染帶大小、污染帶的範圍、污染帶在空間上與時間上的分佈而定，且能夠滿足統計分析上可信度要求所需要的數量。由於污染帶在水平及垂直方向之濃度變化相當的大，而這也會造成在研判污染物的分佈上以及進行整治成效評估上的困難，因此，一般會設計密集的多深度監測井網 (Network) 以獲取更多的資訊。

一般建議多深度監測井網的設置方式，則是依據地下水的流

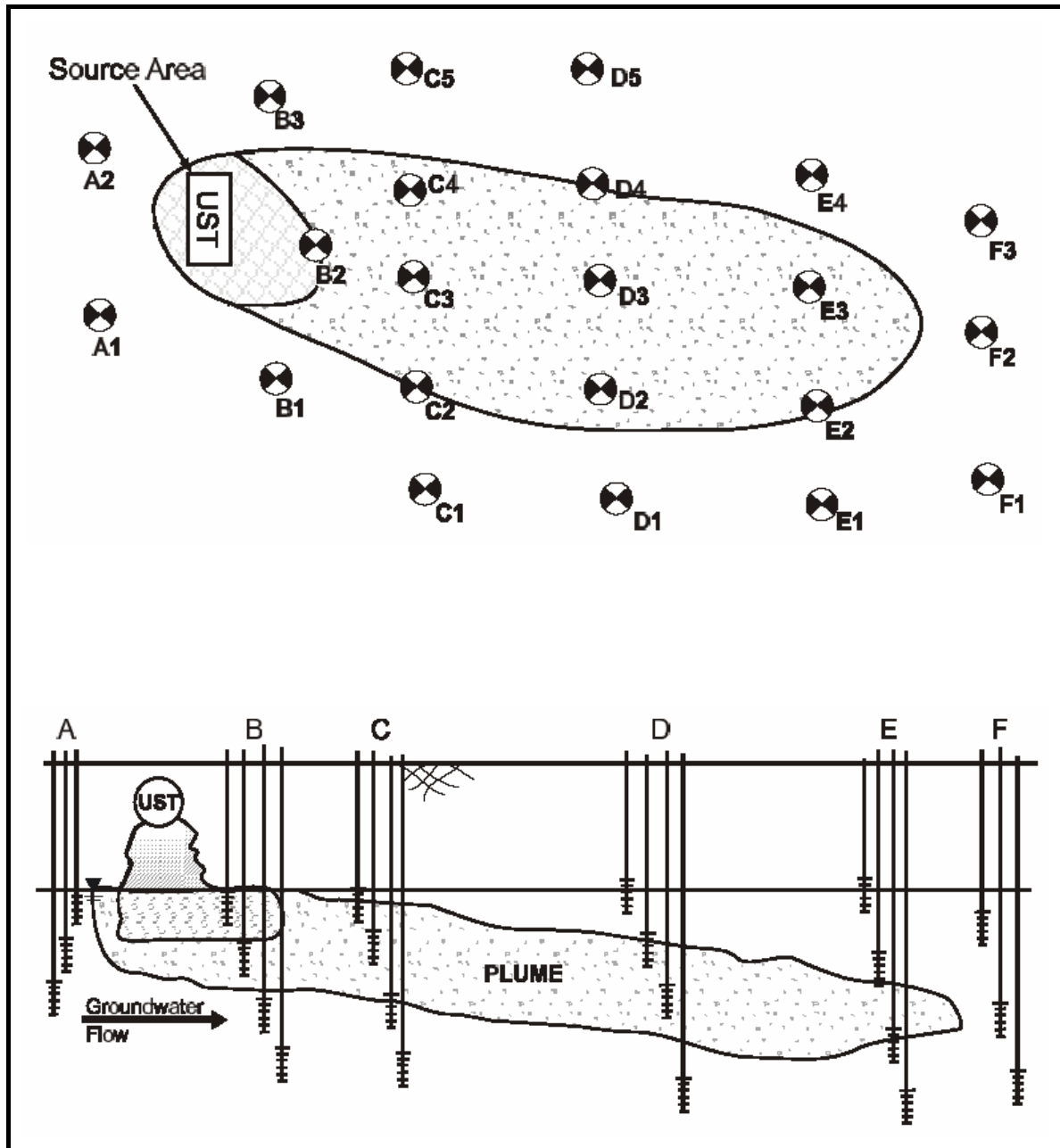
向，於平行及垂直地下水流方向的切面上適當的位置，進行地下水監測井的設置（如圖 3.2-2 所示）。其包括有：

- 污染源區：B1 至 B3
- 污染帶中段：C1 至 C5 及 D1 至 D5
- 污染帶趾部（末端）：E1 至 E4
- 上游區：A1 至 A2
- 下游區：F1 至 F3
- 污染帶中心線：B2--C3--D3--E3

在每一個切面中，監測井巢（Nested Wells）在水平及垂直方向上的距離，則必須要依據場址水文地質異質性的尺度而定，因其會影響污染物傳輸與在空間中分佈的情形。而兩個切面間的距離則應考量污染物濃度沿著污染帶變化情形、污染源位置、以及其與污染末端的距離。藉由監測井網的設計方式，可以明確的界定出污染物的分佈範圍以及其在三維空間的分佈情形，因此可以大幅降低許多在監測過程中的不確定性。而橫切面的設置方式，在水力梯度差異較大的場址中，亦可以提供較佳的監測結果。

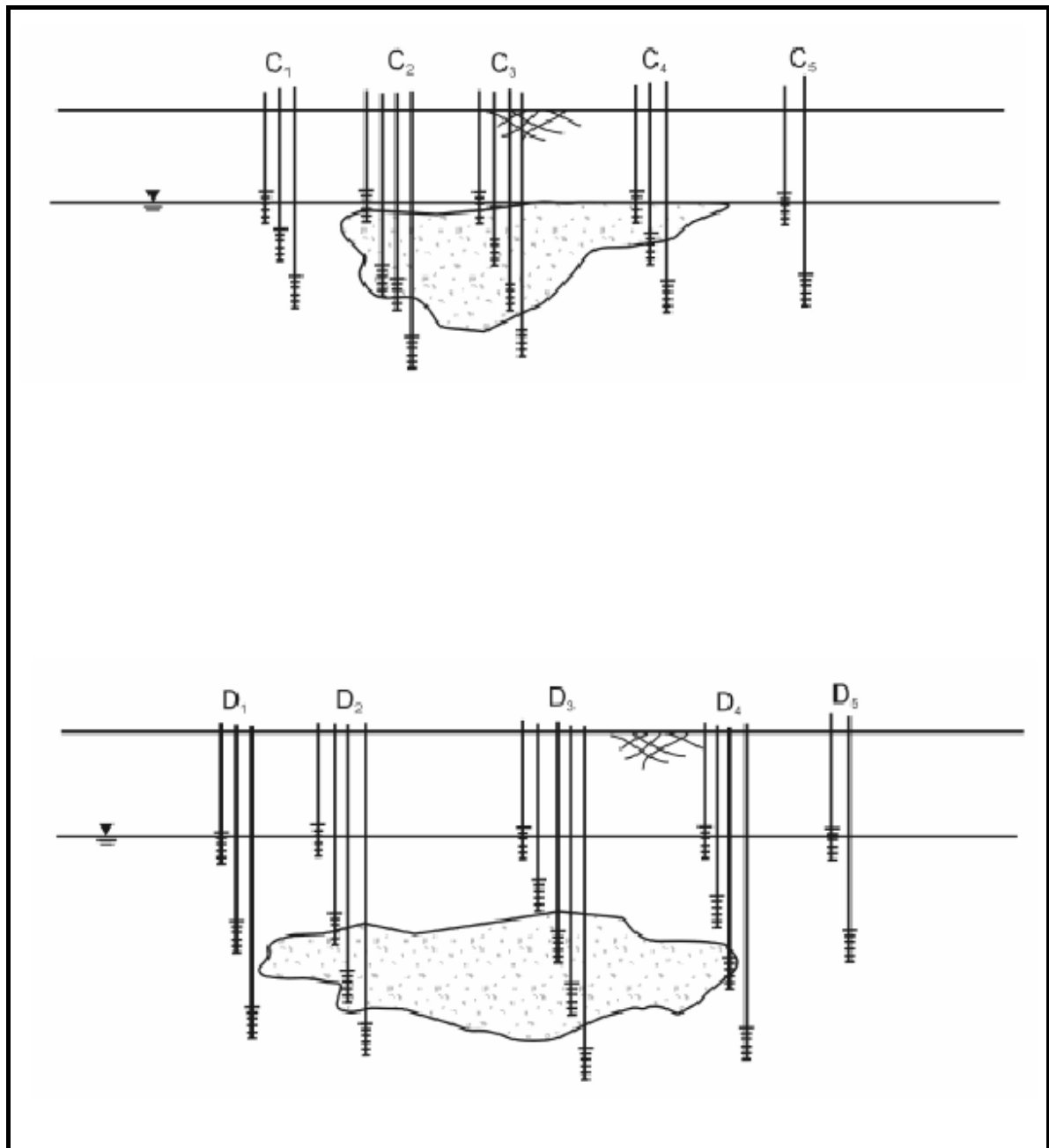
圖 3.2-2 所設置的「監測井網」雖然可以完整的涵蓋整個污染區域以及其上、下游區域，然在污染場址範圍不大或是經費預算受限的情況底下，往往無法設置這麼多的地下水監測井。在此情況底下，一般建議至少需要設置的監測井位分佈圖如圖 3.2-3 所示。由圖中資訊顯示，監測井井位主要平行於地下水流方向上，沿著污染帶的中心線而設置，包括有污染帶上、下游區域各 1 口（UG-1 及 MW-4）；污染帶內至少 3 口，1 口位於高污染源區內（MW-1），2 口位於污染帶內（MW-2 及 MW-3）；另外在污染帶外側各設置 1 口，同樣當做背景值觀測用（MW-5 及 MW-6）。這樣子設置的好處在於，除了

可以觀測污染帶內主要區域的濃度變化情形外，由沿著污染帶中心線的監測井位污染物濃度資料，亦可以推算出污染物一階衰減常數。



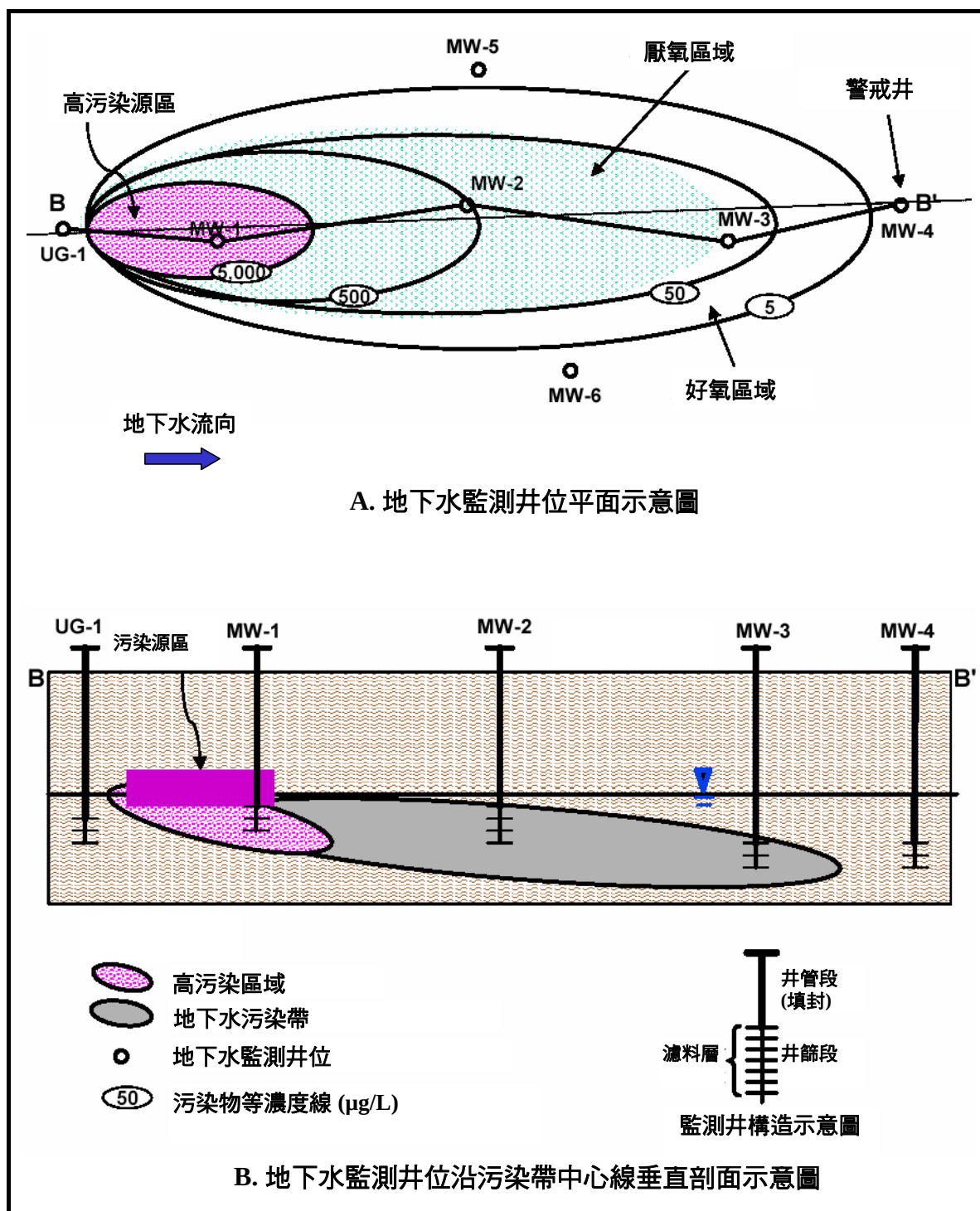
資料來源：EPA, 2004. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites. A Guide for Corrective Action Plan Reviewers.

圖 3.2-2 地下水監測井網設置示意圖



資料來源：EPA, 2004. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites. A Guide for Corrective Action Plan Reviewers.

圖 3.2-2 地下水監測井網設置示意圖（續）



資料來源：WSDE, 2005. Guidance on Remediation Petroleum-Contaminated Ground Water by Natural Attenuation.

圖 3.2-3 地下水監測井設置示意圖

四、井篩長度

在地下水監測計畫裡面，井篩長度的設計會影響到界定污染物在三維空間分佈的情形，故對於三維空間監測的而言非常重要。設置井篩最主要的目的，是要取得關注區段間（Interval of Interest）的地下水樣品，而這一段區間長度的設計則與場址的地層分層情況、污染物特性與地球化學參數等有關。以下即介紹決定井篩長度主要的考量因子：

1.地層分層情況

如果某一地層的分層情形相對來講並不會非常的厚，且在這一個地層間的地球化學參數或是污染物的濃度差異並不大的時候，則可以依據地層分層的厚度情況來設計井篩長度。例如：在污染的地下水移動傳輸的路徑上，有一層厚度為 1.5 公尺的砂質地層，則可以設計井篩長度為 1.5 公尺以涵蓋這一層地層。若不同的地層分層之間有差異極大的水力傳導係數（K）值（例如砂層與黏土層），則其井篩長度應該有所不同，或可以設計多深度井叢（Clustered Wells）或井巢（Nested Wells）的方式，監測不同深度（或地層）污染物的濃度。

2.污染物的特性

在同一個監測場址內的地下水監測井井篩長度應儘量設計成一樣的長度，並且需要依據場址污染物的特性來做設計。若是場址內監測井的井篩長度都不相同，則在進行衰減速率的估算以及污染帶邊界的界定上，可能都會與實際的情形產生極大的差異；

而即使井篩長度都設計成相同的長度，但是其設置的深度（垂直位置）不同，也都會影響到污染帶分佈情形的判定。

以石油碳氫化合物的污染為例，而言（如 BTEX），其污染物因為比水輕的關係而浮在地下水位面上，而在垂直向溶解至地下水的部份，可能厚度在 1.5 公尺至 3.0 公尺之間，此時井篩長度的設計應該以能夠採集到最嚴重的污染情形為原則，即建議井篩的長度設計為 1.5 公尺，以評估後續自然衰減的情形。井篩長度若是設計的太長，則建議採用本署公告之微洗井採樣方法，以避免在取樣的過程中因為混合稀釋的效應，降低污染物的濃度或是偵測不到，進而影響衰減速率的評估。

3.特殊地質特性

如果場址內某一區域或是地層分層有特殊的地球化學性質，則可以針對此一區域情況進行井篩長度的設計。由於部分污染物特性其衰減情況對地球化學環境非常敏感。在這種情況底下，則需要有適當的井篩長度設計，以較精確的界定出地球化學環境。

4.法規之規範

目前國內於設置標準地下水水質監測井時，多依據本署所公告之「地下水水質監測井設置規範」做為設井時之參考依據。有關於井篩長度的內容提到：

「……井篩長度方面，建議非受壓含水層之井篩長 6 米；豐水期間高地下水位情況，需有 1 米井篩置於地下水位面之上，5 米之井篩置於地下水位面之下；枯水期間低地下水位情況，需有 5 米井篩置於地下水位面之上，1 米之井篩置於地下水位面之下……」

也因此目前多數的污染場址，其地下水監測井的井篩長度多為 6 米，甚至更長。若是就環境背景水質監測的目的而言，井篩長度越長，越能夠涵蓋更多的監測範圍，以偵測任何可能的環境變化。

在針對污染場址特徵調查，或是污染場址污染帶濃度變化趨勢的監測而言，過長的井篩長度常會造成濃度稀釋的情形，反而無法反應出場址真正的濃度變化趨勢。特別是以 MNA 作為場址污染整治方案時，因生物降解機制造成污染物濃度的下降，對於多數的 MNA 整治場址而言是相當重要的，而若是因濃度稀釋所造成的「污染物濃度下降」，可能會對場址的自然衰減速率產生誤判的情形。故應針對場址污染物特性，依上述原則設計適當的井篩長度。否則建議採用本署公告之微洗井採樣方式進行地下水採樣，以避免上述情形發生。

五、監測井設置深度

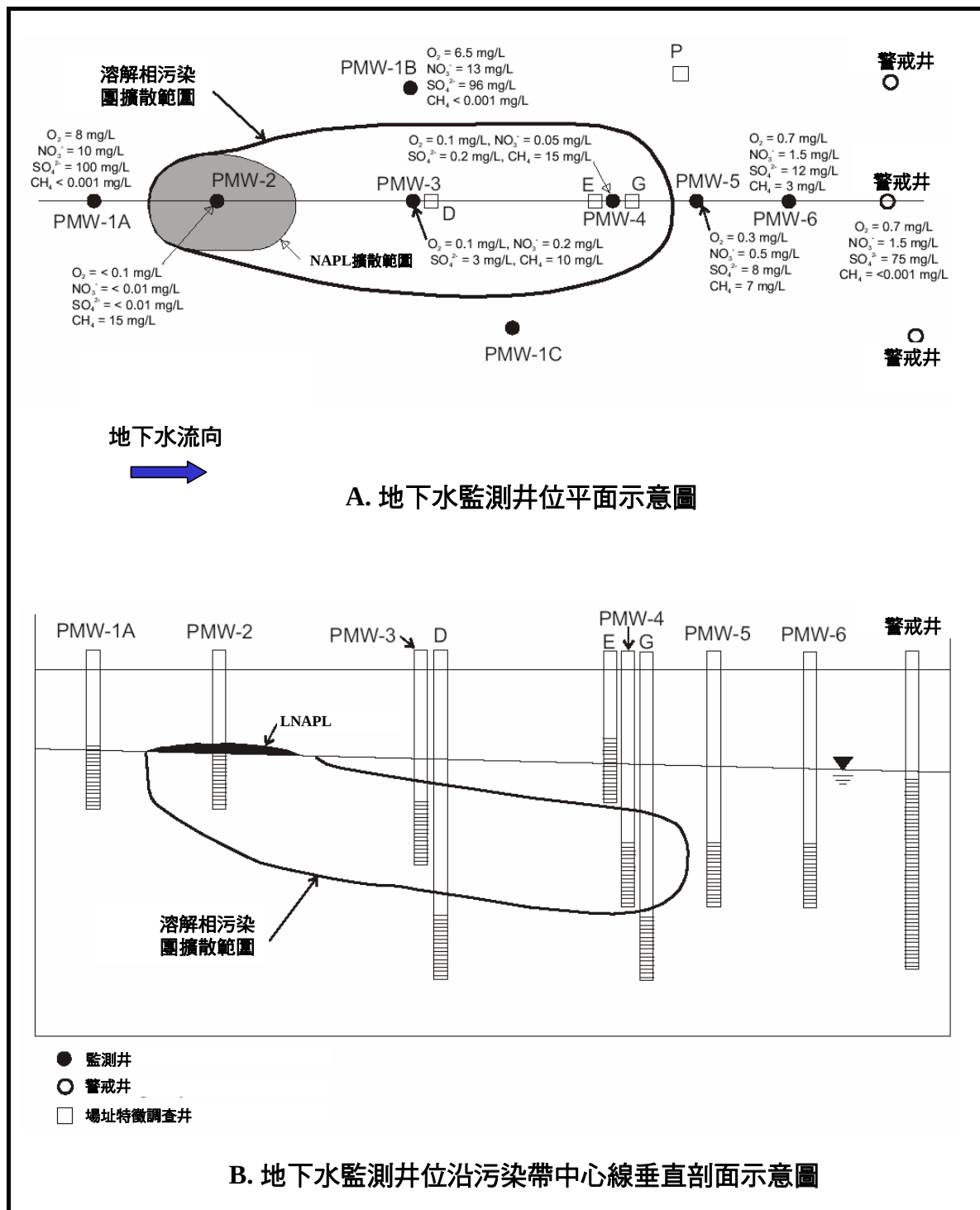
除了在水平方向上需適當的設計監測井位置以界定污染帶在水平方向上（二維）的分佈之外，在垂直方向上，亦需要設計適當的監測井深度與井篩設置的位置，以清楚的界定出污染帶在三維空間上分佈變化的情形。由於 LNAPL 與 DNAPL 污染物的特性差異極大，其監測井設置的深度亦有不同的考量，分別說明如下：

1. LNAPL 污染物

LNAPL 污染物因為比重比水輕的特性，其洩漏之後在地層中因受重力影響逐漸往下移動，直到遇到地下水位面為止，在地下

水位面附近逐漸形成一自由相（Free Product），且會逐漸的溶解至地下水中而形成所謂的溶解相，而這兩個部份均會隨著地下水流向外擴散。而對於 MNA 監測計畫而言，最重要的即是監測溶解相的變化情形，包括污染帶上、中、下的位置（如圖 3.2-4 所示）。

圖 3.2-4 是採用多深度井巢設置的方式，即在同一個監測點位中，會設有不同深度的監測井，以確實掌握污染帶在垂直方向上的變化情形。而由圖 3.2-4 中資訊得知，監測井設置最深的深度則需至污染帶下方，而其他監測井設置的深度則依據污染帶在垂直方向的分佈情形做適當的設計。至於井篩設置的深度則是由前述章節中設計的井篩長度，由監測井底部往上開篩設置。例如：監測井設置深度是 10 公尺，井篩長度是 1.5 公尺，則井篩的位置則位在 8.5 至 10 公尺。



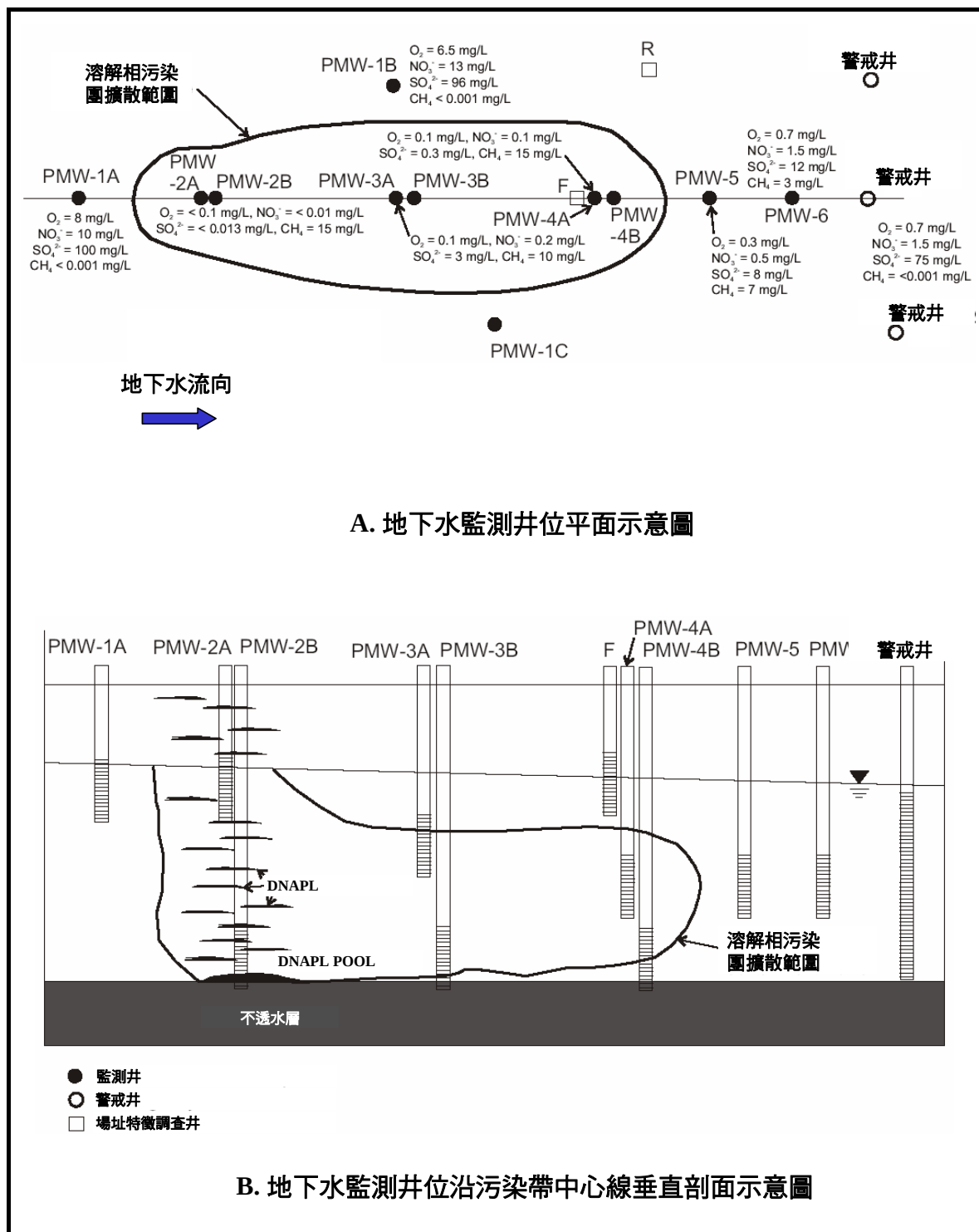
資料來源：AFCEE, 2000. Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation.

圖 3.2-4 地下水監測井設置示意圖

2.DNAPL 污染物

DNAPL 污染物因為其比重比水重的特性，在洩漏之後污染物會隨著重力逐漸向下移動，在移動的過程中，因土壤質地影響，部份污染物會「卡鎖」在土壤孔隙中而形成「殘留相」，當其移動到地下水位面時亦會穿透地下水位面繼續往下移動，直到遇到非常密緻的地層（如黏土層）或是阻水層（Aquitard）才會停止，並逐漸的在其上累積而形成一 DNAPL 池（DNAPL Pool）。由於其移動的過程會深受地質條件的影響，因此也造成其在污染範圍、污染源界定，以及整治上的困難。

不過，對 MNA 監測計畫而言，主要需要監測對象仍是針對溶解相的部份進行監測，但由於 DNAPL 污染物可能會一直移動到黏土層或是難透水層為止，因此在監測井深度的設計上，亦必須達到此一地層，一般至少是到第一含水層的底部（如圖 3.2-5 所示）。當然，如果污染物的移動已經造成其他侷限含水層的污染時，監測井設置的深度仍需要設計至這一含水層為止。而其他監測井設置的深度則依據污染帶在垂直方向的分佈情形做適當的設計。至於井篩設置的深度則是由前述章節中設計的井篩長度，由監測井底部往上開篩設置。例如：監測井設置深度是 10 公尺，井篩長度是 1.5 公尺，則井篩的位置則位在 8.5 至 10 公尺。



資料來源：AFCEE, 2000. Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation.

圖 3.2-5 地下水監測井設置示意圖

六、監測頻率與期程

監測採樣頻率的設計將會攸關數據的有效與否，所謂「有效」的數據即能夠反應出污染物濃度隨著時間變化及長期的變化趨勢，並進一步推估污染帶可能移動的情形；反之若監測頻率設計不當，在各次監測間的檢測數據結果，並無法顯示出污染物濃度變化的情況，則該次的監測就像是一次「無效」的監測，亦增加了監測費用的成本，意即適當的採樣頻率設計應該是在時間上能夠察覺污染物濃度降解或是移動的變化情形。

地下水監測的頻率在開始的前二年至少要每季進行一次，以確認污染物隨著季節性變化的情形，但有些場址可能監測時間需要更長（大於兩年），以建立起長期性的變化趨勢；而對於地下水文條件變化差異性大，或是易隨著季節有明顯的變化，則需要更密集的監測頻率，以掌握長期性的變化趨勢；而在監測兩年之後，監測的頻率可以依據污染物移動時間以及場址其他特性做適當的調整，但在前兩年仍至少維持每年二次的監測頻率，即豐、枯水季各一次。採樣監測的頻率設計完成後並非一成不變的，其可以依據監測結果之污染物濃度變化情形做適當的調整或是修正。例如：在監測了一段時間之後，自然衰減程序已經如預期的發生，或是在兩次採樣分析結果間僅有些微的變化，則部份監測點位可以適當地減少其監測頻率；相對地，如果觀測到非預期中的情況發生（例如：污染帶的移動），則需要適當的增加監測頻率。

監測計畫的期程應該持續監測到達到整治目標為止，且在達到整治目標之後，仍應持續再監測 1 至 2 年的時間，以確定污染物濃度確實維持在整治目標值以下。而如果前述的監測結果顯示，採用

MNA 整治法無法在合理的時間之內，將場址內的污染物濃度降低至整治目標值以下，此時則必需要啟動緊急備用方案，採取其他替代的工程整治技術來進行污染改善工作。

七、地下水監測項目

地下水監測檢測分析的項目主要是依據污染物種類的不同而有所差異。相對於石油碳氫化合物的污染而言，含氮有機污染物場址可能需要分析更多不同的地球化學參數，此乃不同的污染物會有不同的生物降解機制或是不同的反應途徑，而這些必須藉由相關地球化學參數的變化來輔助判斷，也是在進行自然衰減成效的評估上，相當重要的參考判斷依據。以圖 3.2-5 為例，在污染帶內的監測井，包括 PMW-2A、PMW-3A 及 PMW-4A 等，其監測井中檢測出之溶氧、硝酸鹽及硫酸鹽等之濃度均較污染帶上游區域的監測井，如 PMW-1A 要來得低很多，但甲烷氣濃度的部份剛好相反，則比上游的背景水質要高出許多。而在污染帶下游區域的監測井包括 PMW-5 及 PMW-6，其溶氧、硝酸鹽及硫酸鹽等之濃度均略高於污染帶內監測井，但甲烷濃度則略低於污染帶內監測井，此即為污染帶內有生物降解反應發生的最好證明。當場址污染帶內發生有生物降解作用機制時的地球化學參數變化趨勢，於第 4.2 節中有進一步的說明。

土壤及地下水監測之地球化學參數種類及其意義列如表 3.2-2 所示，而針對不同的監測區域與相對的採樣目的，在整個監測的過程中，亦可以設計適當不同的監測項目，監測計畫之地球化學參數採樣位置與其目的列如表 3.2-3。

在一開始監測的時間，所有的監測區域均需要分析污染物、污染物之降解產物及完整的地球化學參數，以充分的瞭解整個場址的

水文地質特性與污染分佈。在後續的監測過程中，則可以依據不同的監測區域與目的，做適當的調整。例如在背景水質的監測（污染源上游處），於後續的監測項目中則可以集中在相關會影響場址內污染物衰減程序的地球化學參數上；反之，在污染源下游處因為需要偵測污染帶可能移動的情形，因此主要的監測分析項目反而是集中在污染物及其降解產物上。

在石油碳氫化合物及含氯有機化合物的衰減過程中，採樣分析的地球化學參數包括有：揮發性有機化合物、總石油碳氫化合物、總有機碳、溶解性有機碳、二氧化碳、甲烷、揮發性脂肪酸、溶氧、硝酸鹽、硫酸鹽、二價鐵離子、氯化物、氫氣、pH、溫度、氧化還原電位、導電度、鹼度、硬度以及其他主要關注污染物等。如果發現有重金屬污染物，亦應適當增加重金屬項目的分析。

需要監測的地球化學參數可以依據先前場址特徵調查結果，包括污染物種類、場址水文地質條件與主要反應衰減機制等。一般建議的主要的監測項目列如表 3.2-4 所示。前述的檢測分析結果，包括污染物濃度或是地球化學參數等，均可以繪製成等濃度圖，由圖面的資訊可以幫助瞭解場址內污染物濃度分佈、傳輸移動及降解的情形。

第四章 成效評估準則

4.1 成效評估準則考量因素

在完成可行性評估，確認場址可以 MNA 整治法作為場址的整治方案，並妥善規劃設計一個完整的長期性監測計畫之後，即可於場址內實施 MNA 整治法的整治工作。意即，藉由現場定期的監測，以瞭解場址內自然衰減的變化情形。而在這個監測的過程當中，如何評估檢測分析數據結果，據以判定自然衰減程序是否如預期的方向進行，並評估場址內以自然衰減整治進行污染改善的成效。

而成效評估的依據來源即為監測過程中所得到的檢測分析結果，而在進行監測計畫的設計時，則希望藉由定期的監測達成以下 7 項目標：

1. 能夠證明自然衰減如所預期的正在發生。
2. 能夠偵測出任何會降低自然衰減成效的環境狀況改變，包括水文地質、地球化學（Geochemical）、微生物族群或其他的改变。
3. 界定任何潛在具有毒性或移動性的降解產物。
4. 能夠證實污染帶正持續縮減。
5. 能夠證實對於下游潛在受體不會有無法接受之衝擊。
6. 能夠偵測出有新的污染物質釋放至環境中，且可能會影響到 MNA 整治法之成效。
7. 能夠證實可以達到整治目標。

換句話說，在進行自然衰減整治法的成效評估時，即必須彙整分析歷次的監測數據，研判是否已經達成上述的各項目標。上述的 7 項目標大致上可以歸納成兩大類，其一為污染帶變化情形（第 1、4、5

及 7 項)；其二為偵測到環境變化(第 2、3 及 6 項)。是否能夠偵測到環境中的變化，包括：是否有新的污染物質釋放、原污染物的相關降解產物，以及地球化學參數的改變等，由檢測分析的數據與前一次(或是歷史資料)分析結果做一比對即可清楚明瞭。不過對於污染帶變化的判定上，包括：污染帶是呈現穩定或縮小狀態、污染帶是否有擴散可能危害下游潛在受體、自然衰減是否確如預期發生，以及是否能夠在合理的時間內達到整治目標，則是必須要藉由進一步的分析判定，才能夠瞭解。

綜合上述，在成效評估的工作上，最重要的即必須藉由監測結果，判定污染帶的變化情形，以決定場址以 MNA 整治法做為場址整治方案的改善成效，後續將進一步說明成效評估方式。

4.2 成效評估方式

如前所述，定期監測結果必須要能夠呈現出場址內污染帶是否呈現穩定或是縮小的狀態，若答案是肯定的，則表示場址內自然衰減程序正在進行，且污染帶沒有擴散情形，因此並不會對下游潛在受體造成威脅，而由衰減速率評估，則可以進一步確認是否能夠在合理的時間內達到整治目標。而污染帶是否呈現穩定或是縮小的狀態，一般可以利用「圖解方式」與「數學統計方式」來進行評估，茲分別說明如后。

4.2.1 圖解方式

以圖解的方式呈現污染帶的變化情形是最常用也是最容易判定的方式，一般可以不同的圖來表示，包括：1.不同時期的污染物等濃度分佈圖；2.監測井內污染物濃度隨時間變化趨勢圖；3.沿地下水流方向不同距離之監測井內污染物濃度變化趨勢圖。

一、污染物等濃度分佈圖

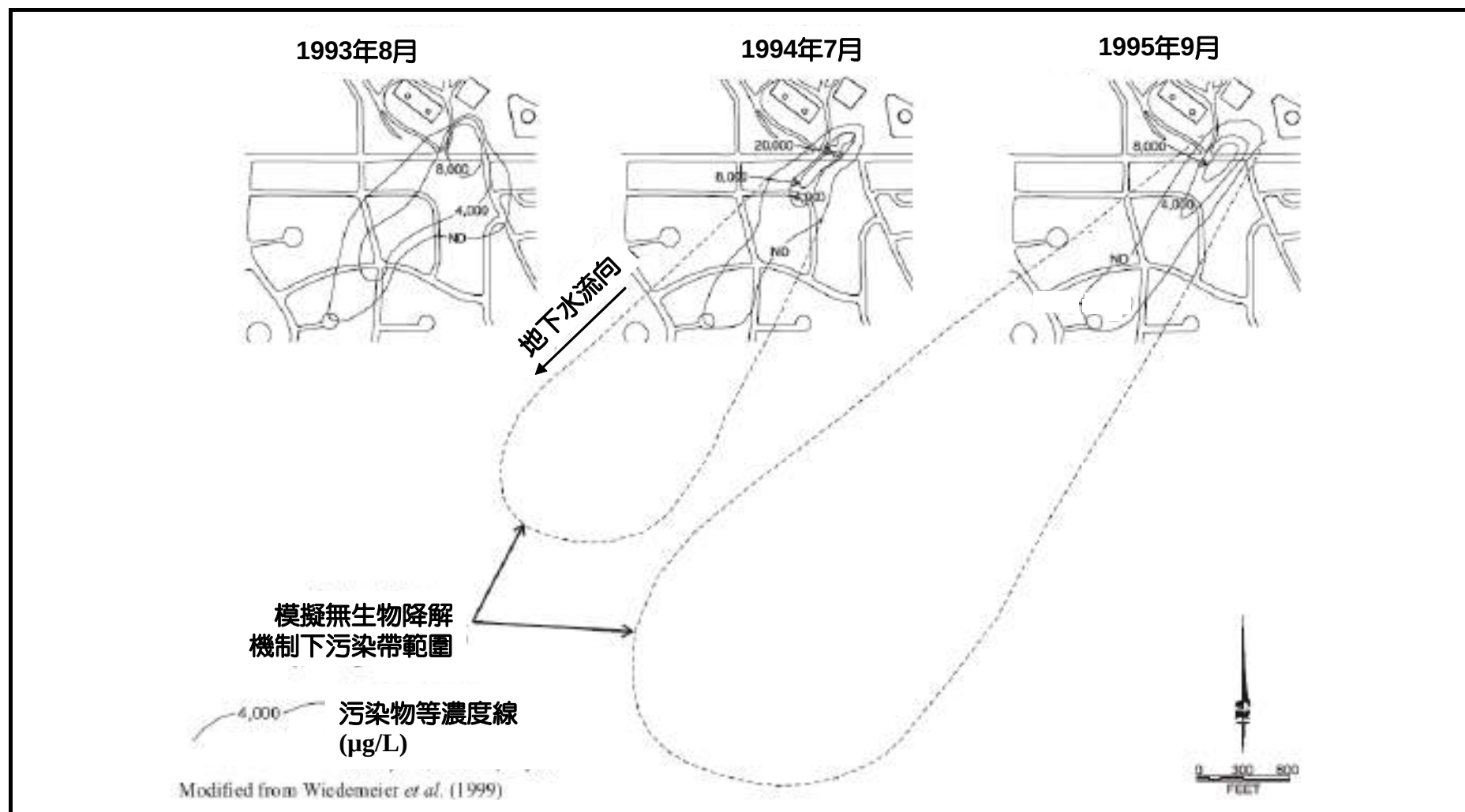
將場址內不同時期各個監測井中的污染物濃度繪製成等濃度圖，由不同的等濃度線範圍，即可以清楚的瞭解場址內不同區域的污染程度，包括高污染源區域、未污染區域及污染帶範圍。污染帶的等濃度分佈圖亦是在進行可行性評估的過程中，可以清楚的描繪出污染物分佈的情形，而在執行 MNA 整治過程中，將不同時期的監測結果均繪製成等濃度圖，則可以進一步瞭解污染帶的變化情形。

圖 4.2-1 為污染物等濃度圖隨著時間變化的示意圖。

在圖 4.2-1 中，實線的部份為實際監測結果所繪製的污染物等濃度圖，由 1993 年 8 月至 1995 年 9 月不同時期的等濃度圖，即可以清楚的判定污染帶是呈現擴大、縮小或是穩定的狀態。另外虛線的部份則是模擬若是場址內沒有發生生物降解的情況，僅有擴散、延散及吸附等作用下，依場址內地下水流速模擬污染帶擴散分佈的情形。由圖中資訊顯示，若是在沒有生物降解的反應機制下，污染物在 3 年後將擴散場址外 5000 英尺處。不過由實際的監測結果（圖面中實線的部份）顯示污染帶並未如模擬的結果向場址外擴散，而是僅限於場址內。而由此比對的結果亦可以清楚的說明場址內的自然衰減機制確實存在，且污染帶是呈現縮小或穩定的情形。

在選取資料進行等濃度圖的繪製時，需儘量選取不同年份但同

一季節的資料來進行分析。例如：皆選擇枯水季節（1 至 3 月）或是皆選擇豐水季節（7 至 9 月）的資料來進行等濃度圖的繪製，由於不同季節會影響地下水位變動情形，進而影響污染物濃度分佈。例如：在降雨量比較豐沛的豐水季節，污染物濃度可能會因為有較多的地表水源補注而稀釋其濃度。



參考資料來源：AFCEE, 2000. Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation,

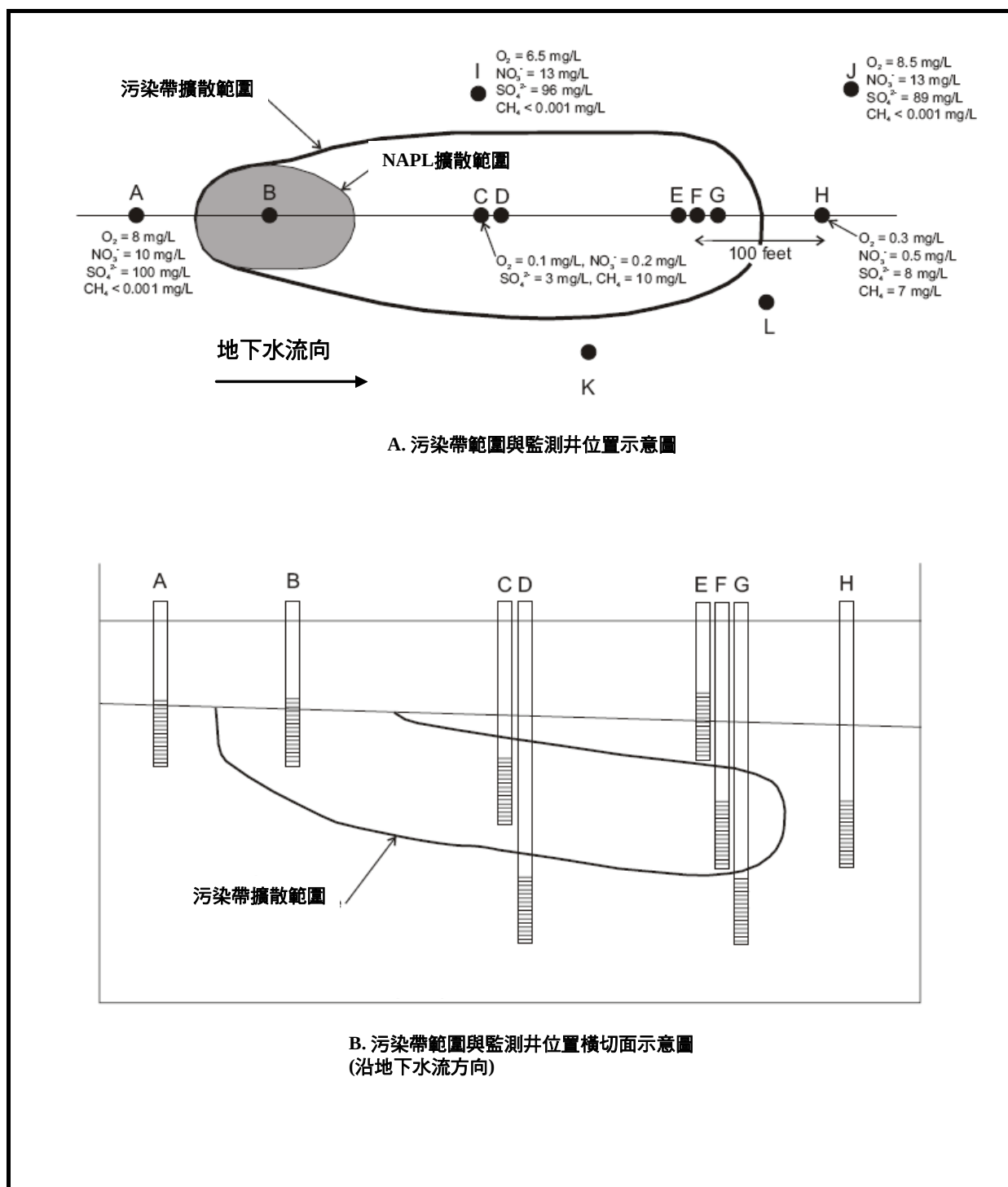
圖 4.2-1 不同時期污染物等濃度分佈示意圖

二、監測井內污染物濃度隨時間或距離變化趨勢圖

除了以污染物等濃度分佈圖來呈現污染帶的變化情形外，另一個常用的圖解方式則是繪製監測井中污染物濃度隨著時間或是距離污染源遠近的關係圖（如圖 4.2-2 至圖 4.2-3 所示）。圖 4.2-3（A）為圖 4.2-2 中位於污染帶範圍內編號 C 號監測井中污染物濃度與時間的關係圖，由圖中資訊顯示，污染物濃度隨著時間的增加而有遞減的趨勢。圖 4.2-3（A）所呈現的是單一監測井內污染物濃度的變化情形，另外，亦可以同時繪製多口監測井污染物濃度的變化情況。圖 4.2-3（B）為沿著地下水流方向，距污染源由近至遠，分別選取編號 B、C 及 F 號監測井，繪製其不同時期污染物濃度變化情形。由圖 4.2-3（B）中資訊顯示，在同一個時期中，距污染源距離越遠的監測井，其污染物濃度亦最低，且隨著離污染源越遠，污染物濃度亦呈現下降的趨勢。而各監測井中的污染物濃度隨著時間的增加，亦有逐漸遞減的趨勢。

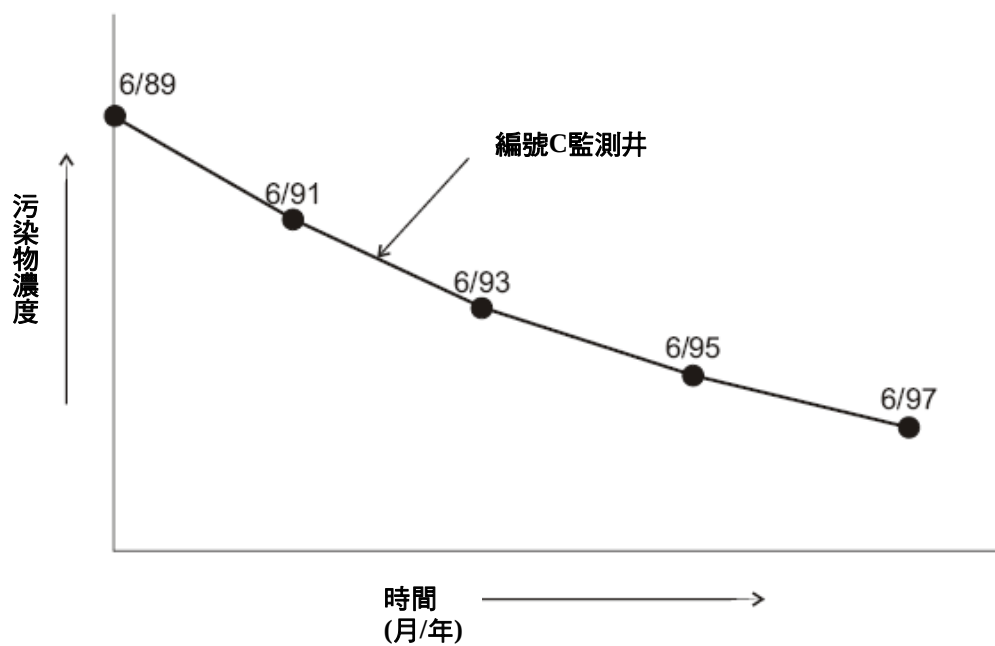
由圖 4.2-3 中即可以清楚的瞭解場址內污染物濃度是否有隨著時間的增加而逐漸的降低，以掌握場址內的自然衰減機制反應是否發生。再配合下游監測井位的監測結果，例如圖 4.2-2 中編號 H 號監測井，假定其距離 F 號監測井為 100 英呎，地下水流速率為每年 50 英呎，若監測至少 2 年的時間內均未檢測出任何的污染物質，則可以確定污染帶並未向外擴散，而呈現穩定或是縮小的狀態。

另外由地球化學參數的監測結果，除可以判斷監測井所在的位置是否位於污染帶下游區域或是背景區域外，亦可以輔助判斷污染帶內是否有生物降解作用發生。以圖 4.2-2（A）為例，位在污染帶內編號 C 之監測井，其溶氧、硝酸鹽及硫酸鹽濃度相對於污染帶上游背景區域編號 A 之監測井均有大幅的降低，但甲烷氣濃度卻較背景值增加，此即代表有生物降解的情況發生。而在污染帶下游的監測井 H，其溶氧、硝酸鹽、

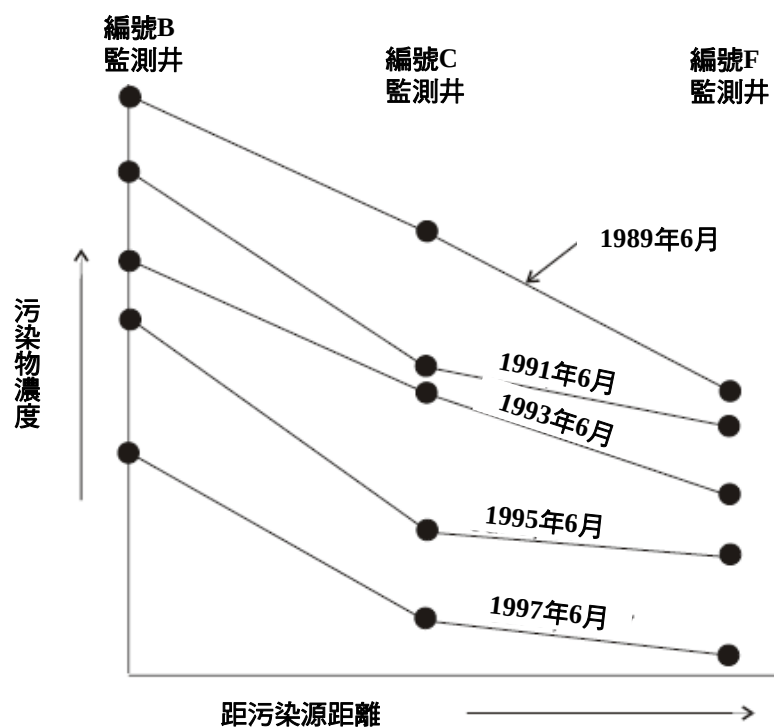


參考資料來源：AFCEE, 2000. Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation

圖 4.2-2 污染帶範圍與監測井位置示意圖



A. 編號C監測井污染物濃度與時間關係圖



B. 不同時期編號B,C,F監測井污染物濃度與距污染源距離關係圖

參考資料來源：AFCEE, 2000. Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation.

圖 4.2-3 監測井污染物濃度與時間、距離關係圖

硫酸鹽及甲烷氣濃度的變化趨勢與監測井 C 相同，但是在污染帶下游處另一口監測井 J 的濃度則與污染帶上游背景區域編號 A 之監測井非常接近，其變化的趨勢與監測井 H 並不相同，顯示其並非位在污染帶路徑會經過的下游區域，其監測值只能做為背景值參考。一般在受石油類碳氫化合物與含氯碳氫化合物污染之場址，其若有生物降解反應機制發生時，場址內主要的地球化學參數變化趨勢分別列如表 4.2-1 及表 4.2-2 所示。

若場址內設置有多深度井巢時（如圖 4.2-2（B）），則應選擇位於污染帶範圍內適當開篩位置之監測井污染物濃度資料進行分析，如圖 4.2-2（B）中編號 B、C 及 F 號監測井。

4.2.2 數學統計方式

由監測井中污染物濃度隨著時間的變化關係研判污染物濃度是否有下降的趨勢是簡易又清楚的方法（如圖 4.2-3）。不過，有的時候污染物濃度的變化趨勢並不是這麼的明顯，或是當數據資料量較多的時候，往往無法直接由圖面資訊研判其濃度變化的趨勢，這時候，則可以透過統計的圖面呈現方式，來輔助進行污染物濃度變化趨勢的評估。茲分別說明如后。

一、Mann-Kendall Test

選取位在污染帶內的監測井中主要關切的污染物濃度，至少必須要有 4 次（含 4 次）以上的監測數據，利用 Mann-Kendall Test 即可以進行污染帶變化趨勢的分析（如圖 4.2-4 所示）。

其分析的步驟如下：

表 4.2-1 油品類污染場址自然減時地球化學參數變化趨勢

地球化學參數項目	用途	變化趨勢
溶氧(DO)	最終電子接受者。在大部分場址，濃度 < 1ppm 為厭氧狀態	下降
硝酸鹽(NO ₃ ⁻)	當氧氣耗盡時的電子接受者	下降
錳(Mn ²⁺)	Mn ⁴⁺ 還原作用之代謝副產物	上升
亞鐵(Fe ²⁺)	Fe ³⁺ 還原作用之代謝副產物	上升
硫酸鹽(SO ₄ ²⁻)	最終電子接受者	下降
甲烷(CH ₄)	甲烷生成反應代謝副產物	上升
鹼度	量測地下水的緩衝能力，受 CO ₂ 濃度影響(從生物降解而來)	上升
氧化還原電位	對地下生物活動的影響很重要	下降
pH	生物活動對於 pH 值很敏感	下降或不變

註：參考資料來源：Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases, Wisconsin DNR, 2003

表 4.2-2 含氯碳氫化合物污染場址自然減時地球化學參數變化趨勢

地球化學參數項目	用途	變化趨勢
溶氧(DO)	< 0.5 ppm，溶氧太高不利於還原脫氯反應進行	--
硝酸鹽(NO ₃ ⁻)	< 1 ppm，硝酸鹽太高不利於還原脫氯反應進行	--
錳(Mn ²⁺)	錳作為電子提供者，在錳還原的條件下不會產生還原脫氯反應	上升
亞鐵(Fe ²⁺)	在鐵還原的條件下會產生還原脫氯反應	上升
硫酸鹽(SO ₄ ²⁻)	在硫酸鹽還原的條件下會產生還原脫氯反應；但硫酸鹽濃度太高也會抑制脫氯反應	下降
甲烷(CH ₄)	地下水最後還原狀態的指標	上升
氯鹽 (Cl ⁻)	還原脫氯而得	上升
氧化還原電位	< -100mV 會產生還原脫氯； < 50mV 可能會產生還原脫氯	--
pH	5 < pH < 9	--

註：參考資料來源 Wisconsin Department of Natural Resources, "Understanding Chlorinated Hydrocarbon Behavior in Groundwater: Investigation, Assessment and Limitations of Monitored Natural Attenuation, April 2003.

MANN-KENDALL ANALYSIS OF PLUME:		MONITORING WELL NO. _____		CONTAMINANT _____							
	Event 1	Event 2	Event 3	Event 4	Event 5	Event 6	Event 7	Event 8	Event 9	Event 10	Sum Rows
Total BTEX (mg/L)											
Row 1: Compare to Event 1:	→										
Row 2: Compare to Event 2:		→									
Row 3: Compare to Event 3:			→								
Row 4: Compare to Event 4:				→							
Row 5: Compare to Event 5:					→						
Row 6: Compare to Event 6:						→					
Row 7: Compare to Event 7:							→				
Row 8: Compare to Event 8:								→			
Row 9: Compare to Event 9:									→		
Mann-Kendall Statistic (S) = TOTAL											

S	Total No. of Sampling Events						
Value	4	5	6	7	8	9	10
0							
±1							
±2							
±3							
±4							
±5							
±6							
±7							
±8							
±9							
±10							
±11							
±12							
±13							
±14							
±15							
±16							
±17							
±18							
±19							
±20							

污染帶穩定性評估結果

- 資料點落在「No Trend Indicated」區：污染帶為穩定，並沒有擴大或是縮小情形
- 資料點落在「Trend Present」區：
 - S<0：污染帶為縮小
 - S>0：污染帶為擴大

參考資料來源：AFCEE, 2000. Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation.

圖 4.2-4 Mann-Kendall Test 分析圖

1.輸入監測井中污染物濃度資料

選擇位在污染帶內的監測井中主要的關切污染物（例如：苯），將其歷次的監測數據依序輸入第一列中。（如圖 4.2-4 中「Total BTEX」這一系列）

2.污染物濃度資料比較

從第二列開始（如圖 4.2-4 中「ROW1」這一系列），比較每一次檢測分析的數據結果，並由比較結果分別輸入 1、0 及 -1 的數值。其輸入原則為：

- 第二次檢測數據結果>第一次檢測數據結果則輸入「1」
- 第二次檢測數據結果=第一次檢測數據結果則輸入「0」
- 第二次檢測數據結果<第一次檢測數據結果則輸入「-1」

重覆上述的動作，直到將所有的檢測分析資料均比較完成。

3.計算 Mann-Kendall S 值

將步驟 2 每一列輸入的結果加總，並輸入表格中的最右一欄。將最右一欄「Sum Rows」的輸入數值加總，即得到 Mann-Kendall S 值。並記錄在「Mann-Kendall Statistic (S) = TOTAL」的欄位中。

4.可信度分析

依據監測採樣的次數以及步驟 3 計算得到的 Mann-Kendall S 值，點繪在圖 4.2-4 中「Confidence Level Chart」中，由描繪點位所落在的區域，決定污染帶的狀態。如果資料點是落在「No Trend Indicated」區域，即檢測分析的數據資料並沒有明顯的趨勢或污染帶是呈現穩定狀態；而若資料點是落在「Trend Present」區域，且 Mann-Kendall S 值小於 0，則代表趨勢存在，且污染帶是呈現縮小的情形，反之，則是

呈現擴大的狀態。

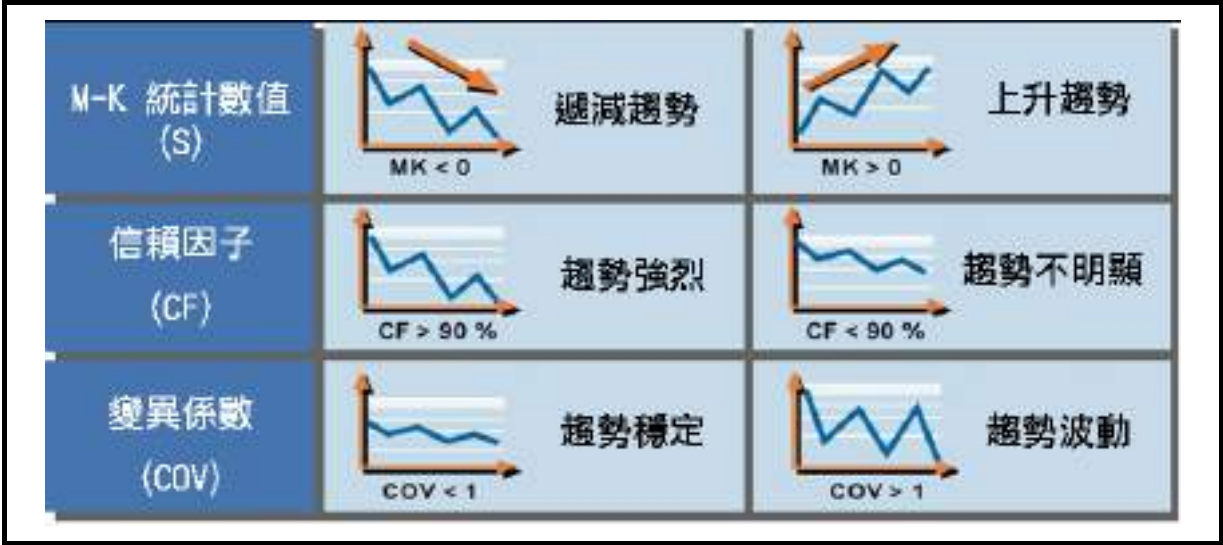
5. 污染帶穩定性分析

將污染帶內其他的監測井，依據步驟 1 至步驟 4 的程序進行分析，由其資料點最後所落在的區域分析結果，綜合研判污染帶的變化趨勢。

二、綜合分析方法

利用 Mann-Kendall Test 方法雖然可以簡易的得到評估結果，但有時候資料量很多，卻仍然無法有明顯的趨勢（如資料點大多落在「No Trend Indicated」區域中），此時除了利用 Mann-Kendall Test 方法進行分析外，亦可以進一步計算監測資料的變異係數（Coefficient of Variation），配合 Mann-Kendall S 值的分析結果以及可信度因子（Confidence Factor），做一綜合的評估。圖 4.2-5 為 Mann-Kendall S 值、可信度因子及變異係數分析結果的示意圖。Mann-Kendall S 值代表趨勢變化的方向是擴大或是縮小；可信度因子則代表趨勢的強烈度，或表示趨勢並不明顯；而變異係數分析結果則表示趨勢的變化是穩定的還是變動的。例如：在某一個場址中，其可信度因子小於 90%，且變異係數小於 1，則污染帶應該是屬於穩定的狀態。

Groundwater Service Inc.在 1998 年曾開發設計一套電腦軟體，其結合上述三種統計方法分析的結果，使用者只要輸入監測數據資料，此軟體即可以自動分析其污染帶狀態。由各項判定因子的判定結果（如表 4.2-3 所示），即可以知道場址內的污染帶是呈現穩定、縮小、擴大，或是分析資料無法顯示出變化的趨勢。



參考資料來源：Scenarios Evaluation Tool for Chlorinated Solvent MNA, WSRC, 2007

圖 4.2-5 應用統計方法評估污染帶穩定性示意圖

表 4.2-3 污染帶穩定性判定因子

可信度因子 M-K S 值	CF >95%	90%<CF<95%	CF<90%
M-K T < 0	縮小	可能縮小	COV<1：穩定
			COV >1：無趨勢
M-K T >0	擴大	可能擴大	無趨勢

註 1：參考資料來源：Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation, AFCEE, 2000

註 2：CF：可信度因子；COV：變異係數；M-K T：Mann-Kendall Test S 值

4.3 成效未達預期之緊急備用方案/補救措施

4.3.1 啟動時機

緊急備用方案是在 MNA 整治法無法達到預期目標，或是當場址內污染有惡化情形，污染帶有持續擴散的趨勢時，作為土壤或地下水污染整治的備用方案；緊急備用方案為採用其他工程整治技術，而不是僅以原有的自然衰減機制來進行場址的整治工作。緊急備用整治計畫的啟動依土壤污染及地下水污染二方面說明於后。

一、在土壤污染方面的啟動時機

1. 在整治期間，土壤污染物濃度並無如預期中有下降情形。
2. 污染物揮發氣相部份可能移動到附近的地下結構物中（如地下室）。
3. 污染源附近採樣結果顯示污染濃度有大幅增加情形，表示可能有新的污染源釋放出來。
4. 因土地使用改變，造成污染暴露途徑。
5. 於場址列管後發生新的污染事件。

二、在地下水污染方面的啟動時機

1. 地下水中污染物濃度大幅增加，或監測井中出現新的污染物。
2. 污染源附近採樣結果顯示污染物濃度有大幅增加情形，表示可能有新的污染源釋放出來。
3. 在原來污染帶邊界以外的監測井發現污染物。
4. 衝擊到下游地區潛在的受體。
5. 污染物濃度下降速率不足以達到整治目標。
6. 地球化學參數之濃度改變，以致於生物降解能力改變而下降。
7. 因土地或地下水使用改變，造成污染暴露途徑。

8. 於場址列管後發生新的污染事件。

在前述所指的污染物濃度大幅增加，可以由幾個方面來做判斷：

- 若監測一段時間之後於某次監測結果，場址內主要污染物的濃度大於前一次監測結果 2 至 5 倍時，顯示可能有新的污染源釋放。
- 在監測初期，場址內主要污染物濃度回到場址之初始濃度，甚至比初始濃度更高時，顯示污染源可能持續的釋放。

4.3.2 緊急備用方案

適用於土壤及地下水污染整治的工程技術相當的多，在選取的考量上，除了工程技術的可行性、應用性、成熟度，及可能會增加的費用成本外，由於場址原本整以自然衰減整治法進行污染改善工作，或是在實施工程整治一段時間之後，可以再回復到自然衰減的整治方法，因此，在考量整治工程技術時，亦應同時考量其執行之後可能會對自然衰減整治造成的影響，茲將一般常用的土壤及地下水污染整治技術對於應用自然衰減整治法的優缺點影響列如表 4.3-1 所示。

以化學氧化法為例，一般常用的化學氧化藥劑如 H_2O_2 、Fenton 試劑或高錳酸鉀等。由於加入這些化學氧化藥劑會使得地下環境中的氧氣濃度增加而呈現好氧的狀態，此對於石油類碳氫化合物污染的場址而言，正好提供作為電子接受者，使得微生物可以分解污染物質，而達到自然衰減的目的。但若是對於需要厭氧環境而產生脫氯還原的含氯有機物污染場址而言，此增加的氧氣濃度反而會減低厭氧還原脫氯反應速率，而部份化學氧化反應需要偏酸的環境下進行（例如 Fenton 試劑），較低的 pH 值亦會抑制生物的活動，而減低自然衰減的成效。

表 4.3-1 土壤及地下水污染主要整治工程技術對自然衰減整治法優缺點比較表

整治技術	可能優點		可能缺點	
	石油類碳氫化合物	含氯有機化合物	石油類碳氫化合物	含氯有機化合物
生物漱洗	污染源移除；揮發；加強氧氣傳輸/好氧生物降解	污染源移除；揮發；加強 DCE,VC 氧化；可能加強好氧共代謝	無	加強氧氣傳輸/降低厭氧還原脫氯
抽取處理	污染帶圍阻；加強氧氣傳輸/好氧生物降解	污染帶圍阻；加強 DCE,VC 氧化；可能加強好氧共代謝	無	加強氧氣傳輸/降低厭氧還原脫氯
空氣注入	揮發；加強氧氣傳輸/好氧生物降解	揮發；加強 DCE,VC 氧化；可能加強好氧共代謝	無	加強氧氣傳輸/降低厭氧還原脫氯
SVE/生物注氣	污染源減量；特別是 BTEX	未飽和層污染源減量	無	空氣注入使得非降解物擴散
井內循環/氣提	揮發；加強氧氣傳輸/好氧生物降解	揮發；加強 DCE,VC 氧化；可能加強好氧共代謝	無	加強氧氣傳輸/降低厭氧還原脫氯
掩埋覆蓋	污染源圍阻/隔離	污染源圍阻/隔離；減少氧氣來源供應，加強厭氧還原脫氯	減低氧氣傳輸與好氧生物降解	減低 DCE,VC 氧化及好氧共代謝
植物復育	特定植物蒸發；加強根圍微生物降解；污染帶圍阻	特定植物蒸發；加強根圍微生物降解；污染帶圍阻	無	未知
開挖/回填	污染物移除；加強氧氣傳輸/好氧生物降解	污染物移除；加強 DCE,VC 氧化；可能加強好氧共代謝	無	加強氧氣傳輸/降低厭氧還原脫氯
化學氧化	加強氧化	加強氧化	無	加強氧氣傳輸/降低厭氧還原脫氯
釋氧劑	加強氧氣傳輸/好氧生物降解	加強 DCE,VC 氧化	無	加強氧氣傳輸/降低厭氧還原脫氯
零價鐵反應牆	未知	加強厭氧還原脫氯	未知	無
生物反應牆	未知	加強厭氧還原脫氯	未知	無

本計畫重編自：Wiedemeier, T.H. & Haas, P. (1999). Designing Monitoring Programs to Evaluate the Performance of Natural Attenuation. In Natural Attenuation of Chlorinated Solvents, Petroleum Hydrocarbons, and Other Organic Compounds 5(1), Battelle, pp313-323. & Carey, M. A., J. R. Finnimore, M. J. Morrey & P.A. Marsland, (2000). Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. ISBN: 1 85705 263 2. United Kingdom: Environment Agency R&D Dissemination Centre.

4.4 場址暫時或解除列管條件

綜合考量現行法令規定以及應用 MNA 整治法進行污染改善工作，在實施監測計畫的過程中，如場址內所有的監測數據均已經低於現行污染管制標準或是整治基準值(或整治目標)，則可以向所在地主管機關申請「暫時解除列管」。其必須繼續再監測 1~2 年的時間之後，證實場址內所有的監測資料確實均已低於污染管制標準或是整治基準值(或整治目標)，並經過所在地主管機關驗證確認後，則可以申請「解除列管」。

依據目前現行土壤及地下水污染整治法以及相關法令的規定，污染場址在提送污染控制計畫或污染整治計畫時，可以考量選擇以 MNA 整治法作為場址的整治方案之一，在經過場址自然衰減可行性評估並提出完整的監測計畫之後，可以交由所在地主管機關（如縣市環保局）進行審查，並在審核通過後據以實施。而解除場址列管的條件，最主要則是要能夠證明場址內的污染物濃度均已低於土壤及地下水污染管制標準，或是整治基準值，並經由環保局驗證確認後，公告解除列管。

而在場址進行污染改善的過程，也就是執行監測計畫的過程中，所在地主管機關（如縣市環保局）可於重要的查核點進行改善成效的評核，例如：污染控制計畫或污染整治計畫實施者，可於每半年提送污染改善（或整治）工作成果報告書，送交所在地主管機關（如縣市環保局）審核，而縣市環保局可以召開審查委員會（如整治推動小組）進行審核，以瞭解污染改善工作執行進度與改善成效。

第五章 場址案例介紹與成本分析

5.1 場址案例資料與整治費用

一、國外案例資料與整治成本

目前於美國環保署資料庫中登記在案的土壤或地下水污染整治場址共計有 1331 處(包含部份已經完成整治之場址就全美國而言，應該不只有 1331 處污染場址)。1331 處所採用的整治技術主要包括有生物整治法、SVE、AS、化學氧化法及植物復育法等，各項整治技術之場址數統計列如表 5.1-1 所示。在這些污染場址中，應用最多的污染整治技術為生物整治法，共計有 331 處，佔比例為 24.9%；其次為土壤氣體抽除系統(SVE)，共計有 249 處，佔比例為 18.7%。其餘較多場址所使用的整治技術還包括有化學氧化法(13.7%)、空氣注入法(AS，13.4%)及植物復育法(13.1%)等。而使用 MNA 整治法的場址數則計有 44 處，僅佔比例為 3.3%。由於這些場址多為 Superfund 場址，可能其風險性較高，不適用於 MNA 之整治技術，故比例可能有略微偏低的情形。另一個可能則是在這個資料庫中並沒有涵蓋所有的土壤及地下水污染場址，加上部分場址為私人所有，可能未登錄在這個資料庫中，故在比例上可能無法反應出真實的情況。上述應用 MNA 整治法的 44 處場址之簡要資料彙整列如表 5.1-2 所示。由表中資訊顯示，場址主要的污染物均為揮發性有機物，包括 LNAPL(例如：苯、甲苯等)及 DNAPL(例如：四氯乙烯、三氯乙烯等)等污染物質，並無重金屬無機物之污染場址。其中，場址內污染物均為石油碳氫化合物者計有 9 處；均為含氯有機化合物者有 23 處；場址內既有石油碳氫化合物又有含氯有機化合物者計有 12 處。若由前述數據看來，較適合採用 MNA 做為場址污染整治技術，其污染物的主要型態仍以揮發性有機物為主(包括有石油碳氫化合物及含氯有機化合物)。

表 5.1-1 污染場址使用之整治技術統計表

項次	整治技術	場址數
1	Air Sparging	179
2	Air Stripping	12
3	Bioremediation	331
4	Chemical Oxidation	183
5	Containment	6
6	Electrochemical Treatment	2
7	Excavation	41
8	Flushing (In Situ)	40
9	Fracturing	16
10	Horizontal Wells	1
11	In-Well Air Stripping	1
12	Monitored Natural Attenuation	44
13	Multi Phase Extraction	64
14	Permeable Reactive Barrier	64
15	Phytoremediation	175
16	Pump and Treat	146
17	Recirculating Wells	3
18	Removal	33
19	Soil Vapor Extraction	249
20	Solidification/Stabilization	3
21	Thermal Desorption (Ex Situ)	4
22	Thermal Treatment (In Situ)	132

資料來源：彙整自 USEPA Clu-in 網站(<http://clu-in.org/databases/search/>)

表 5.1-2 應用監測式自然衰減場址一覽表

項次	場址名稱	所在地 (城市/州)	主要污染物	污染介質	地下水位 (ft)	污染範圍	主要整治技術	整治方案概述	污染物濃度(ppb)			整治現況	整治經費 (美金)
									目標	整治前	整治後		
1	Abandoned Service Station, MA - D	Boston/MA	BTEX/MTBE	土/水	10	土:760 m3 水:30*210 m	現地生物整治/MNA	先將污染源區儲槽及土壤移除，現地好氧式生物降解法至苯 100ppb；再以 MNA 降至 5ppb	苯:5	60000	100	完成	400,000
									MTBE:70	2500	20		
2	Base Exchange Service Station, Vandenberg Air Force Base	Lompoc/CA	BTEX/MTBE	土/水	--	土:5928 m3	開挖/MNA/植物復育	將主要的高污染區土壤開挖移除後，利用植物復育及 MNA 進行整治	--	--	--	整治中	--
3	Chemical Plant, TX - D	Pasadena/TX	BTEX/MTBE	土/水	--	水:30*180 m	生物整治/MNA	於高污染源區注入氧氣、營養鹽，以現地生物降解及 MNA 方式進行整治	苯:5	2000	100	整治中	--
									MTBE:100	60000	500		
4	NY 1-8504473	-/NY	BTEX/MTBE	土/水	10	--	AS/SVE/開挖/抽取處理/MNA	共設置 5 口 AS、10 口 SVE 及 1 口抽水井，配合開挖方式，進行污染整治	BTEX:--	30000	1000	整治中	--
									MTBE:--	22000	<50		
5	NY 1-8910209	-/NY	BTEX/MTBE	土/水	35	--	開挖/MNA/SVE	配合土壤開挖、SVE 及 MNA 進行污染整治	BTEX:--	5000	<5	整治中	--
									MTBE:--	9300	8		
6	NY 1-9003951	West Babylon/NY	MTBE	土/水	--	--	AS/SVE/開挖/抽取處理/MNA	配合土壤開挖、抽取處理、AS/SVE 及 MNA 進行污染整治	MTBE	7900	<10	完成	415,212
7	Service Station, LA - A	Lake Charles/LA	BTEX/MTBE/氯乙烯/1,1-二氯乙烯	土/水	15	土:228 m3 水:60*270 m	生物整治/開挖/MNA/抽取處理	先將污染源區儲槽及土壤(約 304 m3)移除；設置 8 口監測井，3 口位於污染源區進行抽水，5 口位於下游周界區域。再配合現地好氧式生物降解及 MNA 進行整治。	苯:5	26000	200	整治中	--
									MTBE:400	32000	900		
8	Service Station, NH - B	Somersworth/NH	BTEX/MTBE	土/水	15	5 區共 6300m2	生物整治/MNA/抽取處理/SVE	先將污染源區 3 座儲槽及土壤(約 860 噸)移除，並抽出 27000 加侖之地下水；設置 SVE 及抽取處理系統，持續進行污染改善，同時進行浮油回收。之後再配合現地好氧式生物降解及 MNA 進行整治。	苯:5	1000000	50	整治中	--
									MTBE:13	145000	10000		
9	Stormwater Basin, TX - E	Houston/TX	苯/乙苯/苯乙烯/MTBE/t-Butyl Alcohol	土/水	--	--	生物整治/MNA	污染地下水以離場生物降解方式處理，土壤則以現地生物降解及 MNA 進行整治。	MTBE:10	1500	10	完成	500,000
									t-Butyl Alcohol: 500	30000	100		

表 5.1-2 應用監測式自然衰減場址一覽表（續 1）

	場址名稱	所在地 (城市/州)	主要污染物	污染 介質	地下 水位 (ft)	污染範圍	主要整治技 術	整治方案概述	污染物濃度(ppb)			整治現 況	整治經 費 (美金)
									目標	整治前	整治後		
10	Tahoe Boat Company	Lake Tahoe/CA	BTEX/MTBE	水	--	水:30*45 m	AS/MNA/多 相抽取	先以抽取處理及活性碳吸附處 理污染地下水，接著以空氣注入 法(AS)，最後以 MNA 持續進行 整治工作。	MTBE	--	ND	完成 (1995/8 ~ 1999/4)	--
11	Turtle Bayou Easement Area	Turtle Bayou/TX	苯/MTBE/萘/1,2-二氯 乙烷	土/水	--	--	生物整治 /MNA/開挖 /SVE/離場熱 脫附	先以現地熱脫附、SVE 及熱氧 化法處理污染土壤；開挖方式處 理土壤浮油部份；離場生物降解 處理污染物萘；現地生物降解及 MNA 技術處理污染之含水層。	t-Butyl Alcohol: 1000	200000	100	整治中	--
12	Cedarburg Drycleaners	Wisconsin	PCE/TCE/1,1-二氯乙 烯	土/水	5	水:21*50 m	生物整治 /MNA/SVE	以現場移動式注入系統處理污 染土壤，並以高溫方式使污染物 揮發。地下水部份則注入稀釋之 糖蜜液，造成還原環境，以加強 厭氧還原脫氯。	PCE:6000(土)	21000	390	整治中	--
									PCE: (水)	6800	--		
13	City Hall (Former Swift Cleaners)	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯 乙烯/氯乙烯	土/水	4	1.6 英畝	土壤移除/化 學氧化/MNA	土壤開挖移除可能之污染源；接 著以現地化學氧化法注入 Fenton 藥劑。最後再以加強式生 物降解及 MNA 持續地下水整 治工作。	cis-1,2-DC E: 70(水)	1400(水),3 5(土)	281(水)	整治中	--
									PCE:3(水) 0.3(土)	22(水),530 (土)	10(水)		
									TCE:3(水)	440(水)73 (土)	150(水)		
14	Clotheschanger Cleaners (former)	Florida	PCE/TCE/氯乙烯	土/水	40	水:90*360 m	MNA/多相抽 取	於高污染源區，利用雙相處理系 統同時處理受污染的地下水與 土壤氣體。下游溶解相的部份則 以 MNA 方式進行整治。	PCE:3(水) 0.3(土)	10000(水) 4300(土)	2040 ~8200(水)	整治中	--
15	Colonial Square Mall	Minnesota	PCE/TCE/順-1,2-二氯 乙烯/反-1,2-二氯乙烯	土/水	105	水:120*270 m	MNA/SVE	先以 SVE 進行整治後，以 MNA 持續進行後續整治工作。	PCE:3.8(水)	3500(水)	--	完成 (1999/6 ~ 2004/6)	458,000
16	Cypress Village Shopping Center	Missouri	PCE/TCE/1,2-二氯乙 烯/反-1,2-二氯乙烯/氯 乙烯	水	11	長 45m	HRC/MNA	以 HRC 注入進行整治後，以 MNA 持續後續整治工作。	PCE:5(水)	110000(水)	2700(水)	整治中	--

表 5.1-2 應用監測式自然衰減場址一覽表（續 2）

項次	場址名稱	所在地 (城市/州)	主要污染物	污染介質	地下水位 (ft)	污染範圍	主要整治技術	整治方案概述	污染物濃度(ppb)			整治現況	整治經費 (美金)
									目標	整治前	整治後		
17	Daisy Fresh Dry Cleaners	Georgia	PCE/TCE/1,1-二氯乙烯/1,2-二氯乙烯/苯/氯仿/順-1,2-二氯乙烯/氯乙烯/萘/二甲苯	土/水	15	水:60*150 m	抽取處理/化學氧化/MNA	先以抽取處理大幅降低污染物濃度後，再注入 Fenton 化學氧化藥劑，最後以 MNA 進行下游地區地下水污染整治。	cis-1,2-DC E: 156(水),78.2(土)	1600(水),12600(土)	--	整治中	--
									PCE:5(水)0.5(土)	20000(水),219000(土)	--		
									TCE:5(水),0.5(土)	2300(水)560000(土)	--		
18	Decorah Shopping Center Drycleaners	Wisconsin	PCE/TCE/1,2-二氯乙烯	土/水	10	水:150*480 m	化學氧化/MNA/SVE	SVE 系統抽氣以防止氣體擴散。高污染源區則注入 KMnO4 進行整治，最後以 MNA 完成整治工作。	PCE:5(水),	99(水)1500(土)	2.5~18(水)25~1400(土)	整治中	--
19	Dixie Cleaners	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯/氯乙烯	土/水	2	水:52.5*105 m	生物整治/MNA	以注入 HRC 藥劑加強生物降解與自然衰減作用。	cis-1,2-DC E: 70(水),0.4(土)	7500(水),430(土)	--	整治中	--
									PCE:3(水)0.03(土)	5200(水),4550(土)	--		
									TCE:3(水),0.03(土)	4100(水)145(土)	--		
20	Dry Clean Inn	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯/氯乙烯	土/水	4	水:12*24 m	MNA/SVE；土壤移除/活性碳吸附	以開挖方式處理高濃度污染土壤，以 SVE 處理 VOC 氣體部份，最後以 MNA 處理污染之地下水。	cis-1,2-DC E: 70(水)	127(水)	--	完成 (1999/7~2001/9)	237,000
									PCE:3(水)30(土)	80.9(水),3200(土)	<3(水),<30(土)		
21	Former 60 Minute Cleaners (College)	Florida	1,1-二氯乙烯/1,1-二氯乙烷/BTEX/順-1,2-二氯乙烯/PCE/TCE/反-1,2-二氯乙烯/氯乙烯	土/水	4	水:67.5*150 m	生物整治/MNA/SVE	SVE 處理滲透性高的未飽和層區域；注入乳酸乙脂(ethyl lactate)加強生物降解作用，並配合 MNA 進行整治。	cis-1,2-DC E: 70(水)	2321(水)	50(水)	整治中	--
									PCE:3(水)30(土)	6820(水),1800(土)	14(水)		
									TCE:3(水),30(土)	2040(水)2.97(土)	15(水)		
22	Former American Cleaners - Arnold Park Mall	Missouri	氯仿/順-1,2-二氯乙烯/PCE/TCE/反-1,2-二氯乙烯/甲苯	土/水	30	--	MNA	依風險評估結果，進行 MNA 整治工作。	cis-1,2-DC E: 70(水)	3790(水),230(土)	--	完成	--
									PCE:5(水)	6150(水),310(土)	--		

表 5.1-2 應用監測式自然衰減場址一覽表（續 3）

項次	場址名稱	所在地 (城市/州)	主要污染物	污染介質	地下水位 (ft)	污染範圍	主要整治技術	整治方案概述	污染物濃度(ppb)			整治現況	整治經費 (美金)
									目標	整治前	整治後		
23	Former Country Club Cleaners	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯/1,1-二氯乙烯	土/水	6.3	--	MNA/土壤移除	將污染土壤移除後，以 MNA 進地下水污染整治工作	cis-1,2-DC E: 70(水)	3080(水)	--	完成 (2000~2003/9)	149,750
									PCE:3(水) 30(土)	860(水), 49(土)	--		
24	Former Dollar Cleaners	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯	土/水	5	水:21*40 m	MNA/SVE/活性碳吸附	以 SVE 處理 VOC 氣體部份，最後以 MNA 處理污染之地下水	cis-1,2-DC E: 70(水)	63.7(水)	--	完成 (2001/12~2002/10)	244,806
									PCE:3(水) 30(土)	19.9(水), 190(土)	--		
25	Former Market Place Shopping Center Site	South Carolina	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/氯乙烯	水	10	水:60*75 m	MNA/臭氧空氣注入	於高污染區注入臭氧，並以 MNA 進行整治	cis-1,2-DC E: 70(水)	6300(水)	77(水)	整治中	--
									PCE:5(水)	13000(水),	146(水)		
									TCE:5(水),	5600(水)	33.6(水)		
26	Former Sages Drycleaners	Florida	TCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯	水	8	0.35 英畝	生物整治/MNA/界面活性劑與共溶劑淋洗	以共溶劑淋洗方式去除主要的高濃度污染物。	cis-1,2-DC E:--	3400(水)	--	整治中	--
									TCE:--	3400(水)	--		
27	King of Cleaners	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/氯乙烯	土/水	10	水:42*90 m	MNA	在 MNA 實施 5 年之後，污染物濃度已不再持續下降，考慮加入生物降解方式。	PCE:3(水)	390(水), 170(土)	ND(水)	完成 (1997/~2005/)	168,400
26	Former Sages Drycleaners	Florida	TCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯	水	8	0.35 英畝	生物整治/MNA/界面活性劑與共溶劑淋洗	以共溶劑淋洗方式去除主要的高濃度污染物。	cis-1,2-DC E:--	3400(水)	--	整治中	--
									TCE:--	3400(水)	--		
27	King of Cleaners	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/氯乙烯	土/水	10	水:42*90 m	MNA	在 MNA 實施 5 年之後，污染物濃度已不再持續下降，考慮加入生物降解方式。	PCE:3(水)	390(水), 170(土)	ND(水)	完成 (1997/~2005/)	168,400
28	Long Prairie	Minnesota	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/氯乙烯/1,1-二氯乙烯	土/水	55	--	MNA/SVE；抽取處理/活性碳吸附	於高污染源區將土壤移除後，以抽水處理進行控制，最後配合 MNA 進行整治	PCE:5(水)	140(水), 1200(土)	--	整治中	--
29	Mariners' Village Cleaners	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/氯乙烯/甲苯	土/水	9	水:18*24 m	MNA/土壤移除	於高污染源區將土壤移除後，配合 MNA 進行整治	cis-1,2-DC E:--	22.2(水) 318(土)	ND(水)	完成 (1999~2002)	95,500
									PCE:3(水)	5(水),814(土)	ND(水)		

表 5.1-2 應用監測式自然衰減場址一覽表 (續 4)

項次	場址名稱	所在地 (城市/州)	主要污染物	污染介質	地下水位 (ft)	污染範圍	主要整治技術	整治方案概述	污染物濃度(ppb)			整治現況	整 (美)
									目標	整治前	整治後		
30	New Method Cleaners	Florida	順-1,2-二氯乙烯/氯乙烯/TEX/萘	土/水	4	水:4.5*7.5 m	MNA/土壤移除	於高污染源區將土壤移除後，配合 MNA 進行地下水污染整治	cis-1,2-DC E:70(水)	136(水)	ND(水)	完成 (2000~2004)	131,639
31	One Price Drycleaners	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/氯乙烯/1,1-二氯乙烯	土/水	7	水:60*300 m	MNA/SVE	以 SVE 處理 VOC 氣體部份，最後以 MNA 處理污染之地下水	PCE:5(水) 30(土)	2.8(水), 5300(土)	<5(水) <30(土)	完成 (1998~2000)	263,000
32	Renaud Executive Cleaners	Florida	PCE	土/水	34	水:12*30 m	MNA/SVE/活性碳吸附	以 SVE 處理 VOC 氣體部份，最後以 MNA 處理污染之地下水	PCE:3(水) 30(土)	14.8(水), 5300(土)	<3(水)	完成 (2001~2006)	177,700
33	Sable French Cleaners	Florida	PCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯	土/水	5	水:9*12 m	MNA/SVE/活性碳吸附	以 SVE 處理 VOC 氣體部份，最後以 MNA 處理污染之地下水	PCE:3(水) 30(土)	9.7(水), 216(土)	<3(水) <30(土)	完成 (2000~2005)	215,000
34	Shorty Cleaners	Minnesota	1,2,4-三甲基苯/1,3,5-三甲基苯/BTEX/順-1,2-二氯乙烯/萘/PCE/TCE/氯乙烯/正丙基苯/正丁基苯/第二丁基苯/對-異丙基甲苯	土/水	12	--	化學氧化/MNA/SVE	先以 SVE 處理 BTEX 污染部份，並注入空氣加速生物降解；再以化學氧化處理含氯有機物，最後以 MNA 處理污染之地下水	--	5000(水) 6100(土)	--	整治中	--
									--	50000(水), 1200000(土)	--		
									--	5500(水) 16000(土)	--		
35	Sir Galloway Dry Cleaners	Florida	PCE/順-1,2-二氯乙烯	土/水	8	水:30*165 m	MNA/SVE/活性碳吸附	以 SVE 處理 VOC 氣體部份，最後以 MNA 處理污染之地下水	PCE:3(水) 30(土)	26(水), 1400(土)	<3(水) <30(土)	完成 (1997~2000)	232,178
36	Stannard Dry Cleaners and Launderers	Wisconsin	Stoddard 溶劑/萘/TCE/氯乙烯	水	8	水:11*21 m	MNA/生物整治/土壤移除/Biopile	將高污染源區土壤開挖移除離場處理，再以生物整治方式配合 MNA 進行地下水整治	Stoddard's Solvent:--	1500	--	完成	94,104
37	Star Brite Cleaners	Florida	PCE/TCE/TPH	土/水	14	水:18*36m	MNA/土壤移除	將高污染源區土壤開挖移除後，再以 MNA 進行地下水整治	PCE:3(水) 30(土)	88(水), 270(土)	<3(水) <30(土)	完成 (1997~2002)	136,500
									TPH	119000(土)	--		
38	Sunshine Cleaners	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯/1,1-二氯乙烯/氯乙烯	土/水	8	水:36*144m	MNA/SVE	以 SVE 處理 VOC 氣體部份，最後以 MNA 處理污染之地下水	cis-1,2-DC E:70(水)	216(水)	--	完成 (2000~2005)	266,600
									PCE:3(水) 30(土)	627(水),170(土)	--		
									TCE:3(水),	527(水)	--		

表 5.1-2 應用監測式自然衰減場址一覽表（續 5）

項次	場址名稱	所在地 (城市/州)	主要污染物	污染介質	地下水位 (ft)	污染範圍	主要整治技術	整治方案概述	污染物濃度(ppb)			整治現況	整治經費 (美金)
									目標	整治前	整治後		
39	Toni's Cleaners	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯/1,1-二氯乙烯	土/水	10	水:20*54m	MNA/土壤移除	將高污染源區土壤開挖移除後，再以 MNA 進行地下水整治	cis-1,2-DC E: 70(水), 400(土)	130(水) 470000(土)	--	完成 (1997~2001)	126,900
									PCE:3(水) 30(土)	359(水), 1500000(土)	--		
									TCE:3(水), 30(土)	35(水) 1300000(土)	--		
40	Village Green Shopping Center	Florida	PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/氯乙烯	土/水	4	水:42*99m	生物整治/MNA/多相抽除/氣提法/活性碳吸附	以多相抽取處理方式進行整治，抽出之地下水經氣提法去除污染物，並以活性碳吸附進行尾氣處理。最後注入乳酸乙脂加強生物整理。	cis-1,2-DC E: 70(水),	8550(水)	--	整治中	--
									PCE:3(水) 30(土)	27300(水), 564000(土)	--		
									TCE:3(水), 30(土)	7900(水) 5007(土)	--		
41	Washington Square Mall Dry Cleaners	Wisconsin	PCE/TCE/1,2-二氯乙烯	土/水	13	水:30*60m	生物整治/MNA/土壤移除	將高污染源區土壤開挖移除後，再以 MNA 進行地下水整治	PCE:--	2000(水), 80000(土)	--	完成	1,270,000
									TCE:--	95(水) 110(土)	--		
42	Westgate Cleaners	Oregon	1,1,1-三氯乙烷/氯仿/PCE/TCE/順-1,2-二氯乙烯/反-1,2-二氯乙烯/氯乙烯/甲苯	土/水	20	水:90*180m	MNA/土壤移除	將高污染源區土壤開挖移除後，再以 MNA 進行地下水整治	PCE:--	65000(水), 21000(土)	--	整治中	--
									TCE:--	302(水) 200(土)	--		
43	Wright's Dry Cleaners	Florida	1,2,4-三甲基苯/1,3,5-三甲基苯/順-1,2-二氯乙烯/萘/PCE/TCE	土/水	9	水:18*42m	MNA/SVE	以 SVE 處理 VOC 氣體部份，最後以 MNA 處理污染之地下水	PCE: 3(水), 30(土)	54(水), 493(土)	--	完成 (1998~2003)	238,640
									1,2,4-三甲基苯	225(土)	--		
44	In Situ Biogeochemical Reductive Dechlorination (BiRD) at Altus Air Force Base, Oklahoma	Oklahoma	TCE	水	--	--	MNA	加強硫還原環境，以加強還原脫氯作用	--	--	--	完成	--

在 44 處場址中，多數為土壤及地下水同時都受到污染，只有 6 處僅有地下水污染情形，並沒有只有土壤受污染的情形；在此 44 處場址中，僅有 3 處場址單獨採用 MNA 做為場址的整治技術，其餘 41 處場址，除了 MNA 整治技術外，亦搭配應用其它的整治技術，包括有抽取處理、SVE、AS 及生物整治等。在這些有搭配其它整治技術的場址中，大多是先將高污染源區中，污染濃度偏高的土壤給移除，再依據污染場址的特性，採用土壤氣體抽除法(SVE)加空氣注入法(AS)，或是添加營養鹽與碳源等加強場址內生物降解，部份的場址亦同時採用抽取處理方式控制污染物不再繼續的擴散，而前述的整治系統操作一段時間，場址內的污染物濃度降低至某一定程度之後，再採用 MNA 技術進行最後的地下水污染整治。

由於使用 MNA 做為一場址的整治技術有其限制性，包括：1.場址內之污染物總量大到足以對地下水產生巨大的衝擊；或 2.場址內有浮油/自由移動相(Free Product)存在等限制條件，因此，若是一場址中的污染物濃度過高時(如高到足以對人體健康或周圍環境產生衝擊)，或是存在有自由移動相時，則無法利用 MNA 做為該場址之整治技術。若是要使 MNA 可應用於該污染場址，則必須要先將此限制因子移除，如將高污染源區的土壤開挖並移除，以大幅降低場址內主要污染物之濃度，使其可以符合實施 MNA 之條件因子。所以在前述的 41 處場址中，即有 16 處場址是採用此一模式進行場址的整治工作，若進一步看這些場址內主要污染物的濃度亦可以發現，場址土壤中的污染物濃度多在數十個至數百個 PPM 之間，濃度均相當的高。若沒有先將這些高濃度污染的土壤移除，其可能在執行 MNA 可行性評估工作時即無法符合其執行的必要條件，亦或是僅以自然衰減的機制欲達到整治目標值，其所需要的整治時間將遠遠超過採用人為工程整治技術所需要的時間。

而在高污染源區的土壤開挖移除之後，則會依據污染場址的特性，包括水文地質條件或是污染物本身特性，規劃選擇下一階段適當的整治方式。若土壤質地適合(例如砂質土壤)，則採用土壤氣體抽除設備(SVE)進行

土壤孔隙中揮發性有機物的抽除(41 處場址中共有 19 處採用 SVE 整治，另有 3 處是採用多相抽除設備，即可以同時抽除氣相及液相部份)，有少部份場址則會同時配合空氣注入法(AS)，以處理地下水污染的部份。而若是場址土壤質地不適合採用 SVE 技術，則可以利用其它的整治技術，例如現地化學氧化法(共有 6 處)，來破壞移除污染物質。而若是場址內有明確的自然衰減現象(經 MNA 初步篩選評估確認)，則可以注入空氣、營養鹽、碳源，或是其它適當的基質，以加強場址內生物降解作用(共有 13 處)。當場址內的整治系統操作一段時間，使主要污染物的濃度大幅降低或降至一定濃度值以下之後，則可以 MNA 方式，持續進行後續的整治工作。

由於國外的土壤及地下水污染場址欲進行整治前，都會先進行場址風險評估工作，由風險評估結果(包括對人體健康及生態環境之風險評估)擬訂一整治目標值，而由於每一個場址水文地質條件不同、場址污染物特性也不一樣，因此，對同一種污染物而言，在不同的整治場址中，即可能訂定出不同的整治標準。以表 5.1-2 中 44 處的場址為例，場址內主要污染物均為石油碳氫化合物者計有 9 處，但是這 9 處的污染物整治目標值卻不盡相同，以地下水中苯及 MTBE 為例，苯的整治目標值多為 5ppb，不過，MTBE 的整治目標值則從 10-400ppb。同樣類似的情況亦出現在受含氯有機化合物污染的場址，以地下水中 PCE、TCE 及順-1,2-二氯乙烯為例，其整治目標多在 3-5 ppb 之間；而順-1,2-二氯乙烯則在 70-156ppb 之間。這與目前國內的土壤及地下水污染場址，大多以土壤或地下水污染管制標準做為整治目標值所很大的不同。

在已經完成整治的 20 處場址中，其所花費的經費在美金 94,104 至 1,270,000 元之間，平均為 291,046 元，折合新台幣約為 960 萬元。若以污染物的型態來做區分，僅有石油碳氫化合物污染的場址有 3 處，其所花費的經費在美金 400,000 至 500,000 元之間，平均為 438,404 元，折合新台幣約為 1400 萬元；僅有含氯有機化合物污染的場址有 12 處，其所花費的經費在美金 126,900 至 1,270,000 元之間，平均為 317,445 元，折合新台幣約

為 1016 萬元。而同時有石油碳氫化合物及含氯有機化合物污染的場址共有 5 處，其所花費的經費在美金 94,104 至 238,640 元之間，平均為 139,227 元，折合新台幣約為 446 萬元。前述的整治經費，實際上應包含有特徵調查、可行性評估、工程費用及 MNA 整治費用，不過由於從資料庫所登錄的資料僅為一整治費用的總數值，並無法進一步再分析各項部份的經費需求。不過，整體而言，以 MNA 進行場址污染的整治工作，或是僅做為場址的整治方案配套之一，其所需要花費的經費，其實並不低。

在 20 處已經完成整治的場址中，其中有登錄整治時間(開始進行整治到完成整治的時間)的共有 16 處場址，其所需要的整治時間為 1 至 8 年，平均約為 4 年(這也包括場址特徵調查、可行性評估及人為工程整治等)的時間，亦可以提供給國內未來執行上之參考。

二、國內場址應用 MNA 整治成本估計

對發現污染歷史較短的場址而言，往往缺乏足夠的資料進行 MNA 可行性評估，因此在評估工作階段可能需要進行的補充調查工作包含：土壤品質與特性調查、水文地質特性調查、地下水水質調查（既有井）、場址地下水流下游地表水調查、可能影響地區之室內空氣品質調查、污染傳輸模擬以及健康風險評估等。當污染場進入長期監測與成效評估階段，污染場址在計畫執行初期需要進行的工作可能包含設置地下水監測井、環境監測（土壤、地下水、地表水與空氣等採樣檢測），以及進行模式模擬及成效評估（監測衰減狀況是否如預期般，同時檢視是否需要修正計畫）等。整治期程越長，所需要的整治成本越高，相關主管機關所需付出的監督成本以及社會成本也相對增加。

以加油站面積規模的場址，土壤及地下水受油品類溶劑污染為例，已知加油站鄰近地區自來水普及率高，但有零星農地及其他加油站在附近，可能會有抽取地下水使用的情形；距場址地下水流下游 300 公尺處有河川流經；此外，加油站位於低密度住宅區，且其污染物質具有高度揮發性，且已有 1 年 2 次站內的土壤及地下水污染調查數據；根據以上情形，該加

油站場址缺乏足夠的資料進行 MNA 可行性評估，因未除了關注的土壤及地下水污染需要 1~2 年的監測數據外，至少還必須調查地質與地下水文特性、電子接受者濃度、鄰近地區的地下水使用情形、污染帶地上建築物內空氣以及下游地表水中的 VOCs 含量等。

根據本署及中華民國環境檢測定商業同業公會所公佈的收費標準，估計該站進行 MNA 可行性評估以及整治監測階段之直接成本估計如表 5.1-3 與表 5.1-4 所示。在評估階段規劃針對土壤、地下水、地表水與室內空氣等採樣分析各 2 次，並進行污染傳輸模擬與可能受體的危害風險評估等相關調查，則保守估計該場址之 MNA 可行性評估費用約 2,004,000 元；在不需設置新的監測井的前提下，進入實際整治階段後，該場址每年付出的相關監測及評估費用保守估計約 3,536,000 元。廠商施工報價可能與相關單位公佈的收費標準有差距，且檢測項目可再依實際污染物種類及評估需求做調整，因此相關費用可能比表 5.1-3 與表 5.1-4 來的低。

表 5.1-3 MNA 整治法可行性評估之成本估計

類別	項目	單位	數量	估計單價 (含稅)	估計複價 (含稅)	備註
顧問費	人時	小時	480	1,500	720,000	
土壤	採樣人力費	天	4	18,000	72,000	1 年 2 次，每次 2 天。
	進尺費	公尺	40	2,200	88,000	每點 5 公尺，共 8 點。
	移機費	式	2	20,000	40,000	1 年 2 次。
	銑孔、復原費	口	16	1,000	16,000	1 年 2 次，每次 8 點。
	檢測分析-VOCs	樣	16	10,000	160,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品，59 項。
	檢測分析-TPH	樣	16	15,000	240,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品。
	檢測分析-pH 值	樣	16	500	8,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品。
水文地質	土壤篩分析、土壤剖面紀錄	樣	8	6,000	48,000	共 1 次、共 8 點。
	微水試驗	口	4	4,000	16,000	共 1 次，使用 4 口現有監測井。
地下水	採樣人力費	天	4	8,000	32,000	1 年 2 次，每次 8 口 2 天，以 1 年估計。
	檢測分析-一般項目	樣	16	8,000	128,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品。pH、TOC、總硬度、氯鹽、總溶解固體物硝酸鹽、硫酸鹽、氨氮、氧化還原電位、鹼度、氯化物。
	檢測分析-VOCs	樣	16	10,000	160,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品，59 項。
	檢測分析-二價鐵	樣	16	2,000	32,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品。
	檢測分析-二價錳	樣	16	2,000	32,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品。
地表水	採樣人力費	點	8	3,000	24,000	1 年 2 次，每次 4 點。
	檢測分析-一般項目	樣	8	500	4,000	1 年 2 次，每次 4 個樣品。水溫、pH、溶氧。
	檢測分析-VOCs	樣	8	10,000	80,000	1 年 2 次，每次 4 個樣品，59 項。
室內空氣	採樣人力費	天	2	12,000	24,000	1 年 2 次，每次 1 天，以 1 年估計。
	檢測分析-VOCs	樣	8	10,000	80,000	1 年 2 次，每次 4 個樣品。
總計					2,004,000	

註 1：以加油站規模之油品污染場址為採樣數量規劃基準。

註 2：本表未含風險評估作業、污染傳輸模擬以及交通、差旅、文書印刷費用。

估計單價參考來源：環管署訂定之「補助土壤及地下水採樣分析費用估算表」、中華民國環境檢測定商業同業公會「檢驗測定收費標準（96 年 11 月 1 日公佈實施）」以及相關業者於 2007 年之施工報價。

表 5.1-4 MNA 整治法於監測及成效評估階段之成本估計

類別	項目	單位	數量	估計單價 (含稅)	估計複價 (含稅)	備註
顧問費	人時	小時	1,800	1,500	2,700,000	
土壤	採樣人力費	天	4	18,000	72,000	1 年 2 次，每次 2 天，以 1 年估計
	銑孔、復原費	式	4	1,000	4,000	
	進尺費	公尺	20	2,200	4,400	每點 5 公尺，以 4 點計
	移機費	式	1	20,000	20,000	
	檢測分析-VOCs	樣	8	10,000	80,000	1 年 2 次，每次 4 個樣品，59 項。
	檢測分析-TPH	樣	8	15,000	120,000	1 年 2 次，每次 4 個樣品
	檢測分析-pH 值	樣	8	500	4,000	1 年 2 次，每次 4 個樣品
地下水	採樣人力費	天	4	8,000	32,000	1 年 2 次，每次 8 口 2 天，以 1 年估計
	檢測分析-一般項目	樣	16	8,000	128,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品，以 1 年估計。 pH、TOC、總硬度、氯鹽、總溶解固體物硝酸鹽、硫酸鹽、氧化還原電位、鹼度、氯化物
	檢測分析-VOCs	樣	16	10,000	160,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品，以 1 年估計，59 項。
	檢測分析-二價鐵	樣	16	2,000	32,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品，以 1 年估計
	檢測分析-二價錳	樣	16	2,000	32,000	1 年 2 次，每次 8 個樣品，以 1 年估計
地表水	採樣人力費	點	8	3,000	24,000	1 年 2 次，每次 4 點
	檢測分析-一般項目	樣	8	500	84,000	1 年 2 次，每次 4 個樣品。水溫、pH、溶氧
	檢測分析-VOCs	樣	8	10,000	80,000	1 年 2 次，每次 4 個樣品，59 項。
室內空氣	採樣人力費	天	1	8,000	8,000	1 年 1 次，每次 1 天，以 1 年估計
	檢測分析-VOCs	樣	4	10,000	40,000	1 年 1 次，每次 4 個樣品
總計					3,536,000	

註 1：以加油站規模之油品污染場址為採樣數量規劃基準。

註 2：本表未含交通、差旅、文書印刷、成效評估以及整治/監測計畫修正費用。

估計單價參考來源：環管署訂定之「補助土壤及地下水採樣分析費用估算表」、中華民國環境檢測定商業同業公會「檢驗測定收費標準」以及相關業者於 2007 年之施工報價。

5.2 MNA 常搭配使用整治技術簡介

一、空氣注入法（AS）

空氣注入法(Air Sparging, AS)主要是透過設置注氣井，將空氣送入地下水中，使地下水中之污染物以氣提方式吹離地下水而達降低水中污染物濃度之目的(如圖 5.2-1 所示)。同時，由於注氣過程也可增加地下水中溶氧，兼收生物復育功效（以生物復育為主要目的之空氣曝氣法，稱為生物曝氣法）。

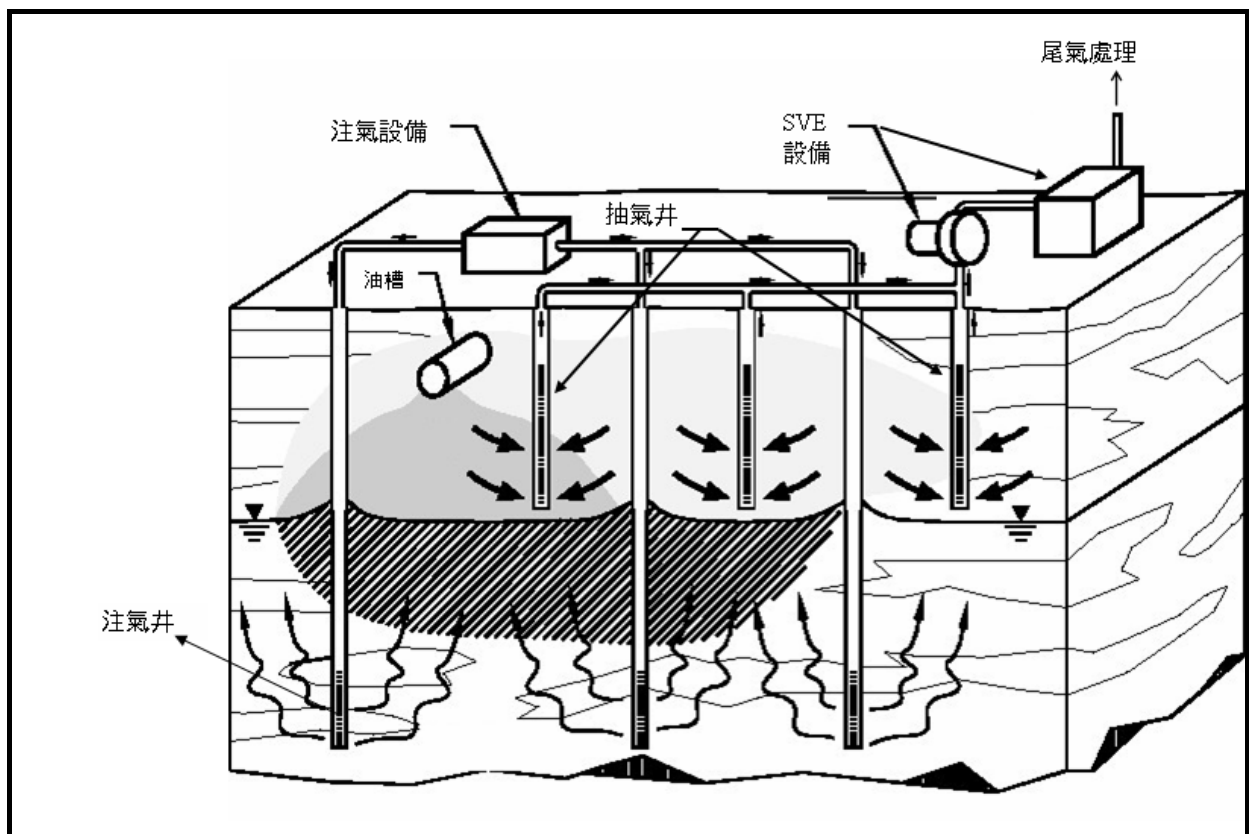


圖 5.2-1 土壤氣體抽除與空氣注氣系統示意圖

一般使用 AS 常需配合土壤氣體抽除法（SVE）或其它方式，以控制自地下水中氣提出而進入未飽和層孔隙中之污染物，避免其於土壤氣相之任意移動而造成污染範圍之擴大，或避免於特定地點（地下室或地下管溝）累積而造成爆炸等工安意外。

一般會影響 AS 成效之原因可分為二大類，一為污染物之氣態與水溶液態之分配比，另一為土壤透氣性之因子，有關該二大類之相關影響因子列如表 5.2-1，其中有關污染物氣態與水溶液態之分配比，主要是以污染物之亨利常數來代表該物質由水溶液態揮發至氣態的趨勢。

二、土壤氣體抽除法（SVE）

土壤氣體抽除法(Soil Vapor Extraction, SVE)主要是透過設置抽氣井，將土壤孔隙氣體抽出，連帶將分佈於土壤氣相之揮發性污染物移除，達到降低土壤或地下水中污染物濃度之目的(如圖 5.2-1 所示)。就污染去除機制而言，污染物揮發至土壤孔隙及土壤氣體被抽除之難易度為主要關鍵。影響此二機制之因素整理如表 5.2-2。

表 5.2-1 空氣注入法(AS)改善成效影響因子

分類	項目	說明
污染物於氣態及水溶液態之分配比	亨利常數	化合物之亨利常數高，代表污染物較易由水溶液態揮發至氣態，故亨利常數較大者，化合物易由不飽和層土壤中之孔隙或水，揮發至土壤氣體中，一般以亨利常數是否為 100 atm 以上作為初步評估適用 AS 之標準。
	污染物組成及沸點	化合物沸點也代表氣化之趨勢，一般以沸點低於 250~300 °C 為適用 AS 之標準，此溫度範圍包含所有汽油及部份柴油或煤油之成份。
	蒸氣壓	係指化學物質由液態蒸發成氣態之趨勢，蒸氣壓高代表該化合物較易由液態揮發為氣態。一般以 0.5 mmHg 為適用 AS 之初步判斷標準。
	溶解度	蒸氣壓及溶解度之比值為亨利常數，溶解度高代表亨利常數較低，即 AS 改善成效也較差。
土壤透氣性	實質透氣性	一般要求土壤透氣性需大於 10^{-9} cm^2 以上。
	土壤結構及均質性	土壤之孔隙分佈影響 AS 需施加之壓力及空氣於飽和層散佈情形，若土壤有較大之不均質性或分層現象，空氣可能無法流入該區，而降低改善成效。
	地下水中鐵的含量	地下水中之鐵離子 (Fe^{2+}) 可能因曝氣而產生氧化鐵沉澱，阻塞井篩或土壤孔隙，一般以 $\text{Fe}^{2+} < 10 \text{ mg/L}$ 為可接受之範圍。

表 5.2-2 影響土壤氣體抽除法(SVE)成效之因子

因子名稱	說明	適用 SVE 條件
------	----	-----------

污染物之蒸氣壓 (Vapor Pressure)	係指化學物質由液態蒸發成氣態之趨勢，蒸氣壓高代表該化合物較易由液態揮發為氣態，也較易由 SVE 去除。	一般以 0.5 mmHg 為初步篩選可否適用 SVE。
污染物之亨利常數 (Henry's Law Constant)	化合物之亨利常數高，代表污染物較易由水溶液態揮發至氣態，故亨利常數較大者，化合物易由不飽和層土壤中之孔隙或水，揮發至土壤氣體中，也輕易由 SVE 去除。	一般來說以大於 100 atm 為可接受之範圍。
土壤透氣性 (Soil Permeability)	土壤透氣性直接影響 SVE 之流量及影響範圍，一般以實質透氣性(Intrinsic Permeability, k)來表示，土壤透氣性與土壤粒徑及均質程度有直接關係，實質透氣性較大者代表 SVE 於同樣壓差條件下，有較大流量及影響半徑。	一般實質透氣性須大於 10^{-8} cm^2 ，相對之地質條件為粉土或粉土質砂。
地質條件	除上述透氣性要求外，地質均質程度(是否有低透氣之夾層)亦為影響因素，由於低透氣性夾層較易累積污染物，且空氣流速減少或僅能靠擴散去除污染。	-----
地下水水位	地表至地下水位之距離為 SVE 可作用之範圍，若水位過高或地下水位變化過大皆會影響 SVE 之效能。	一般以地下水位距地表需超過 3 英尺為至少之要求，超過 10 英尺以上較易有成效。
土壤水份含量	土壤水份含量過高時，代表土壤孔隙被水份佔據比例高，直接影響土壤透氣性。	-----

由於影響土壤透氣性（**Soil Permeability**）之主要原因為土壤粒徑大小及粒徑分佈，但土壤粒徑可能非均質而難以預測，現地土壤實質透氣性（**Intrinsic Permeability**）亦不易量測，通常直接由現地單井試驗決定設計參數，再進行系統處理容量設計，與全場之系統佈置。

三、現地化學氧化法(ISCO)

針對土壤及地下水受污染的整治改善技術，現地化學氧化方式(**In-Situ Chemical Oxidation, ISCO**)，近年來已被廣泛的應用於土壤及地下水受污染的場址。利用現地化學氧化方法進行整治改善的工作，其在適當的條件下，可以在短時間內對特定污染物質達到具經濟成本及符合整治目的效果，且無大量的廢棄物產生，對於時效性、材料、監測及維護費用等可以大幅的降低，對於特定場址條件下確實是實際可行的方法。在美國及歐洲已經有許多的成功案例與研究報告。國內的學術界與工程界目前也已經開始在實驗室或現地的污染場址中，進行這一方面的研究，目前已有場址進入實場試驗及實際的整治改善工作。

此方法原理為利用化學藥劑的強氧化力破壞含氯有機化合物而達到污染改善的，經常使用之化學藥劑有高錳酸鹽（**Permanganate**）、過硫酸鹽（**Persulfate**）、臭氧（**Ozone**）及 **Fenton** 反應劑（如 Fe^{3+} , H_2O_2 ）等氧化劑。其中氧化氫、臭氧及過硫酸鹽等三種氧化劑，均可以產生自由基，因此氧化能力均比不會產生自由基之高錳酸鹽大許多。高錳酸鹽因為氧化能力最弱，因此對於苯、四氯化碳等污染物氧化效果有限，其它氧化劑則效果大約相當。不過高錳酸鹽則對於含氯乙烯有不錯的氧化效果。此外，除非添加抑制劑(**inhibitor**)，否則以過氧化物及臭氧反應(因產生自由基)最為快速。相對而言，以非自由基反應之氧化劑高錳酸鹽，氧化速率較其它氧化劑則小了很多。

氧化劑與污染物之接觸受兩大因素影響，即注入方法與土壤均質性，以及土壤中還原性物質多寡兩項，前者需配合場址土壤滲透性選擇適當工

法，此部分現在是主要研究方向之一。有關土壤還原物質部份，多數的氧化劑的氧化屬於非選擇性，因此氧化劑注入地下時，在與目標污染物反應前，會與其它還原性或可氧化的物質起反應，氧化劑使用量會依場址特性不同而必須考慮增加氧化劑之使用量。整體而言，氧化劑需要量需要考量的因子包括土壤氧化劑需要量(Soil oxidant demand, SOD)、氧化劑分解量(如過氧化氫、過硫酸鹽)以及氧化污染物所需之化學劑量等。而現場氧化反應速率受許多因素之影響，包括溫度、pH 值、污染物濃度、催化劑、副產物、背景水質及有機質等。

四、抽取處理(P&T)

P&T 系統係藉著抽取井將受污染之地下水抽取至地表再進行處理，其常用之後續處理方式為活性碳吸附、生物處理法及氣提法等。主要之功能在控制受污染地下水污染帶的移動，預防污染範圍持續擴張。其設置可以是單一的抽取井、抽取井配合地表下流出以及抽取井配合阻隔牆，或是一連續性的抽水井設置，以達到水力阻絕牆(Hydraulic Barrier)的效果。

抽取處理方法為長期性的整治技術，整治期受污染物種類及濃度、受污染地下水範圍及深度、污染區的土壤及岩石種類等因素影響，一般至少需 5~10 年的時間，針對部份污染物特性可能達數十年甚至數百年的時間，才能將污染物抽取移除完畢。其特點在操作維護費高、短期內即可獲得明顯的成效，但在停止抽水後污染物濃度往往因含水層中 NAPL 仍然存在而再度回升(Rebound)。

五、生物復育法 (Bioremediation)

生物復育法係利用具有分解污染物能力之菌種，注入至受到污染之土壤或地下水體中，再添加適合該類菌種生長之營養鹽等物質，以促使其生長，進而達到分解污染物之效果（林財富、洪旭文，1999）。但生物復育受現地條件影響較大，多數干擾不易控制或去除，不易應用在大部分現地實場的整治上。

5.3 可行性評估案例：美國猶他州希爾（Hill）空軍基地

5.3.1 場址背景

本場址位於美國猶他州之希爾（Hill）空軍基地內西側，英文場址名稱為「Hill Air Force Base, Utah, Operable Unit 5」，簡稱「OU-5」。

OU-5 早期（約西元 1942 年）原為陸軍兵工廠，負責軍用鐵路以及機械、武器的維修、維護和改良。維修設備過程大量使用 TCE 或石油系溶劑清洗零件，但清洗廢液多以逕流的方式排放，再利用地勢或溝槽導流至地下油水分離池。

於 1989 年的調查行動發現 OU-5 之地下水遭受以 TCE 為主的有機溶劑污染，隨即進行風險評估與 MNA 可行性之初步評估。軍方於 1996 年完成 2 套整治設備並進行運轉，但 1998 年之補充調查卻發現更嚴重的地下水污染情形，軍方遂於 1999 年關閉 OU-5 場址，停止持續釋放有機溶劑的可能。其後於 2002 年的監測結果仍顯示地下水含有高濃度的 TCE，因此於 2003 年增設地 3 套整治設備（為 Extraction Trench and Slurry）。目前（2008 年）尚未完成整治。

5.3.2 初步篩選資料

OU-5 之主要污染物為 PCE 與 TCE，根據 1997 至 2000 年之監測數據，PCE 與 TCE 之最高濃度分別高達 253 mg/L 與 355 mg/L。場址之水文地質、物理化學因子、生物降解率以及污染物濃度等場址特徵資訊分別如表 5.3-1 ~ 表 5.3-4 所示。

表 5.3-1 OU-5 之水文地質條件

項目	單位	最小	最大	平均
----	----	----	----	----

土壤種類	S=Sand(砂), G=Gravel(礫石), ST=Silt(粉土), C=Clay(黏土)	ST/S, S, ST/C		
地下水深	ft	0	58.7	--
地下水流速	ft/year	2	8212	60.5
	ft/day	0.005	22.5	0.03-0.3
土壤 TOC	mg/L	--	--	0.00079

表 5.3-2 OU-5 之物理化學條件

項目	單位	最大	最小	平均
氫離子濃度 [H ⁺]	nM/L	5	--	--
氧 O ₂	mg/L	--	0.3	4.5
硝酸根 NO ₃ ⁻	mg/L	--	0.17	3.1
二價鐵 Fe ²⁺	mg/L	0.2	--	ND
硫酸根 SO ₄ ³⁻	mg/L	14.6	--	28.2
甲烷 CH ₄	mg/L	0.428	--	ND
氧化還原反應 電位 ORP	mv	216	-170	--
鹼度 Alk	mg/L	>500	70	--
酸鹼值 pH	--	7.9	6.8	7.3
溫度 Temp.	°C	--	--	17.4
總有機碳 TOC	mg/L	--	--	2.4

表 5.3-3 OU-5 污染物之生物降解率參數

項目	單位	平均值	相關文獻
Avg. Contam.速度	ft/L	38	--
Avg. 三甲苯 (TMB)	1/day	--	--
Avg. 三氯乙烯 (TCE)	1/day	3.50×10^{-4}	Buscheck & Alcantar (1995)
其它化合物	1/day	1.00×10^{-6}	Moutoux el. (1996)

表 5.3-4 OU-5 之污染物濃度

污染物	最高濃度
PCE	253 mg/L
TCE	355 mg/L
1,1-DCE	2.3 mg/L
Cis 1,2-DCE	15.6 mg/L
Tran 1,2-DCE	<10 mg/L
VD	ND mg/L
1,1-TCE	64 mg/L
1,1-DCA	5.6 mg/L
CB	ND mg/L
BTEX	ND mg/L

依特徵數據推估，1996 年時 OU-5 之 TCE 污染帶大小（長×寬×高）約為 5400 ft × 1300 ft × 126 ft，而可能降解產物 cis-1,2 二氯乙烯（Cis-1,2-DCE）之污染帶大小推估為 750 ft × 350 ft × 15 ft。因當時污染範圍已擴散至下游的社區，因此必須進行風險評估，其評估結果顯示：

- 位於污染帶上方之室內空氣（Indoor Air）中僅測得低濃度的 TCE、TCA 與 CHCl_3 ，未達健康危害標準，故不需納入風險評估

考量。

- 於鄰近地表水中檢測出部分 VOCs，但濃度遠低於健康危害標準。
- 地下水（Groundwater）中之 TCE 濃度遠高於 U.S. EPA 訂定之飲用水標準（因國民有飲用地下水的習慣）。
- 檢測結果顯示場址內之土壤含有 TPH、Pb 與 As，但濃度均低於健康危害標準。

雖地下水中含有超過飲用水標準之 TCE，但污染帶下游之室內空氣與地表水之檢測結果顯示污染對於潛在受體的危害性低，故其整體評估結果認為 OU-5 地下水之污染情形沒有造成對公眾健康危害的疑慮，可以選擇 MNA 作為整治方法，這項結論亦獲得美國毒物和疾病登記署（ASTDR）的認可，理由如下：

- OU-5 非為國家軍事基地，並非一般民眾容易接近的區域，故場址內受到污染的土壤不會與人體接觸。
- 因該場址下游居民均已知地下水遭受污染，判定附近社區居民沒有人會繼續飲用場址附近的地下水。
- 於鄰近及下游之室內空氣所檢測到之 VOCs 濃度（由污染帶所揮發）以及地表水中之 VOCs 均遠低於公眾健康危害標準。

5.3.3 評估結果

整治目標為 TCE 濃度符合飲用水標準（0.005 mg/L）；依 TCE 衰減率 $6 \times 10^{-6} \text{ day}^{-1}$ 、半衰期 316 年之參數，利用 MODFLOW 配合 MT3D 模擬之結果顯示達到整治目標之時程大於 100 年以上。因此最後決定搭配其它措施進行整治，實行之整治方案為 MNA+IC（Institutional Controls）+AS（Air Sparging）+GE（Groundwater Extraction）。OU-5 場址在整治執行前之調查、監測及傳輸模擬所耗費之成本粗估約 313,360 美元。

監測計畫於場址上游至下游地區設置了至少 50 口以上的地下水監測井以及 5 處地表水長期監測站。地下水上游之背景監測井 3 口、污染帶內之監測井約 29 口、污染帶下游監測井約 6 口、其餘監測井則位於與污染帶附近，與地下水流平行的位置。地下水以每年採樣分析 1 次的頻率進行長期監測。

5.4 可行性評估案例：美國 Twin Cities 陸軍彈藥工廠

本案例選擇地下水受含氯有機物之污染場址，依據本報告第二章可行性評估準則之程序，評估污染物在場址內自然衰減之變化趨勢，以及污染源被其它較積極的整治工程技術處理後，自然衰減所扮演的角色。

5.4.1 場址簡介

本案例(參考資料來源：Evaluation of the Protocol for Natural Attenuation of Chlorinated Solvents: Case Study at the Twin Cities Army Ammunition Plant, March 2001)為美國 Twin Cities 陸軍彈藥工廠 (Twin Cities Army Ammunition Plant, TCAAP)，場址位於 St. Paul 北側約 6 公里處，地下水流向朝西南流向密西西比河，場址地下地質組成如圖 5.4-1 所示。圖 5.4-2 則顯示場址現況污染帶 (Plume) 分佈情形。污染帶長度超過 8 公里 (範圍約 8 km x 3.28 km)，且大部分範圍位於破碎的白雲石及破碎砂岩地質區。

TCAAP 場址於 1980 年代發現地下水受到三氯乙烯 (以下簡稱 TCE) 及 1,1,1-三氯乙烷 (以下簡稱 1,1,1-TCA) 污染，1988 年開始採用抽取處理方式處理。根據 2000 年之監測資料，於 TCAAP 下游監測井所監測到的濃度較 1988 年降低至少 10 倍。因此 U.S. EPA 認為對於污染帶範圍控制及削減的最大功臣，乃是自 1988 年即進行地下水抽取處理法 (Pump and Treat

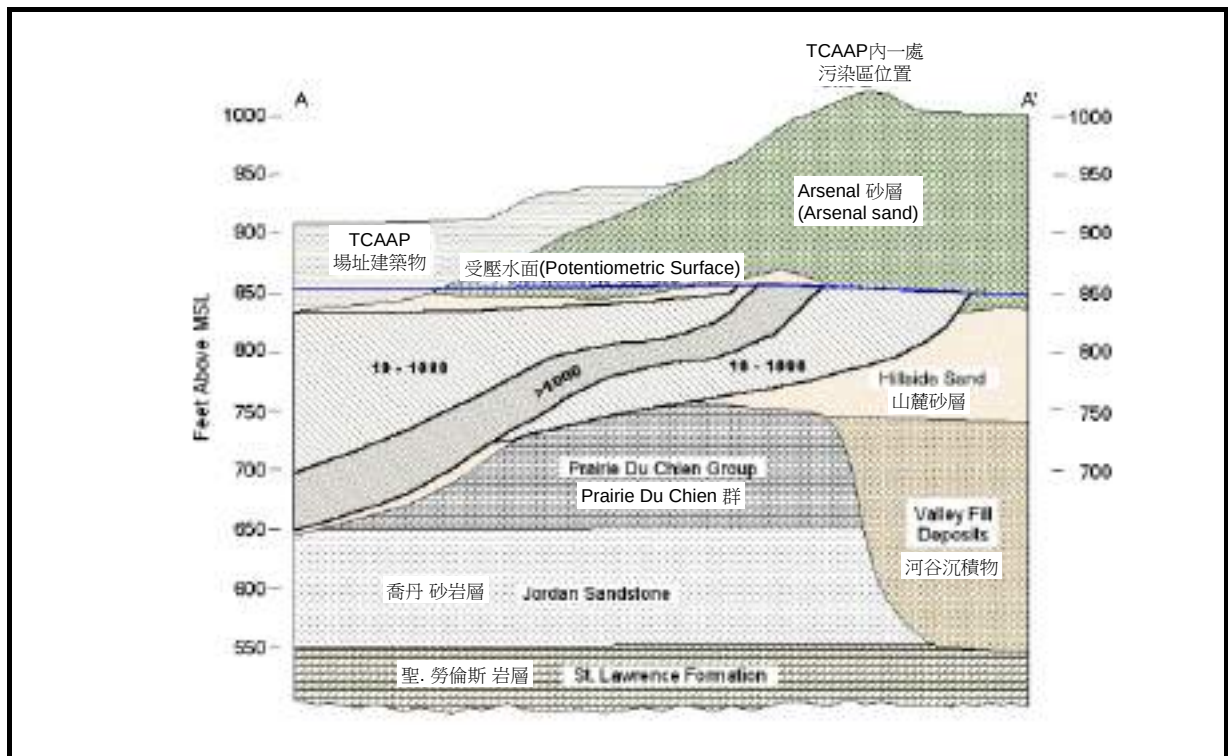


圖 5.4-1 TCAAP 場址地質組成示意圖

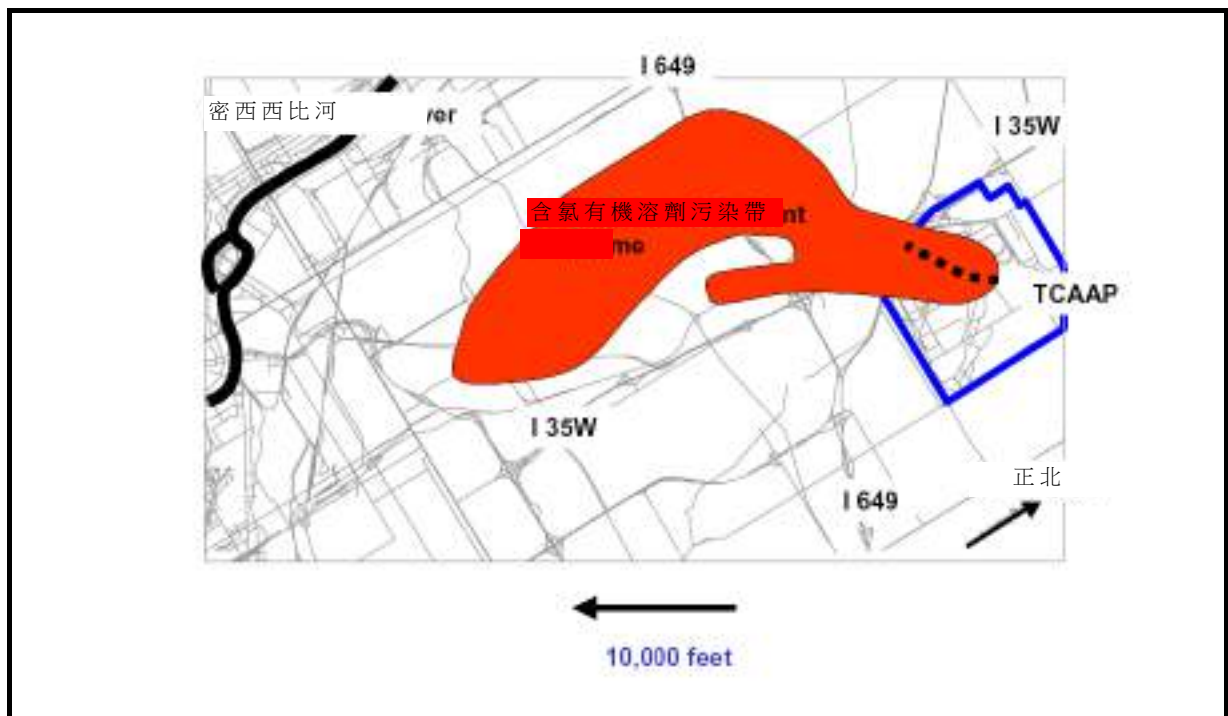


圖 5.4-2 TCAPP 場址地下水 TCE 污染帶分佈示意圖

, P&T)。為了解本場址若僅採用 MNA 作為場址唯一的整治方法，污染物衰減的情形是否會與 P&T 處理達到同樣的效果，U.S. EPA 於是依據 1998 年提出之評估準則（[U.S. EPA, 1998](#)），並使用 BIOPLUME III 模式來評估場址含氯化合物之自然衰減現象。

5.4.2 評估方法簡介

含氯有機物污染場址之 MNA 整治可行性評估程序之第一個步驟，便是需要回顧與蒐集污染場址所有可用的歷史資料及調查數據，藉以建立場址概念模型之雛形。

一、確認自然衰減是否發生

評估工作的第一步，需判斷場址是否具有發生自然衰減的基本條件。可藉由三大現象來判斷：

現象 1. 歷史數據：是否顯示污染物含量呈持續下降趨勢

首先把 1988 年抽水前 TCE 污染帶之特性與在沒有生物降解情形污染帶之特性拿來比較，並假設若有生物降解情形，其機制應為還原脫氯反應。

現象 2. 水文或地球化學數據：藉以判定場址具有自然衰減的條件，並其對污染物削減之影響

為檢視 TCE 自然衰減之第二要件，場址地下水地球化學情形則與有發生還原脫氯反應之場址的地球化學參數做比較。生物降解速率之預測乃將模式模擬結果調整，使其能與場址執行抽水處理法前的地下水污染帶分佈範圍接近。

自然衰減之第二要件檢視，是將實際觀察到之 1,1,1-TCA 污染帶分佈範圍與因非生物（Abiotic）降解而產生之 1,1,1-TCA 污染帶分佈範圍做比較。

現象 3. 現場調查數據：顯示任一自然衰減形式存在，以及此作用降解關切污染物的能力

針對自然衰減第三要件，要檢視 TCE 自然衰減之有效性，則將實際測得之地下水中氫的濃度與一般有還原脫氯反應現象場址所含氫的濃度做比較。

二、確定參數與評估生物降解速率

在模擬過程將使用由現場所蒐集之參數，以及由文獻資料獲得衰減率常數，以評估生物降解率。衰減率常數主要用於預測當污染源被控制後（例：被移除），污染帶的動態及變化趨勢。

TCAAP 場址污染帶大部份分佈於深層地下水層，污染物揮發現象應不存在。此外，由於污染存在已久，污染帶分佈除已達到最大的範圍，並已開始縮減。吸附作用（Sorption）對於污染帶傳輸之影響並不顯著。場址內含氯化合物污染物分佈情形，主要受自然衰減及稀釋作用影響。因此可歸納造成污染物下游濃度漸減之主要原因為：

- 污染帶外圍尚未抵達監測點
- 稀釋（Dilution）及延散作用（Dispersion）使濃度降低
- 生物降解或非生物性（Abiotic）之物化轉換現象

三、模式模擬與分析

本案例使用 BIOSCREEN 及 BIOPLUME III 為主要的模擬程式。模擬結果顯示 TCAAP 地下水之污染帶，若以傳輸時間推測，已達到最遠的傳輸範圍，亦即污染帶之範圍將不再繼續擴大。

假設稀釋及延散作用並非影響現存 TCE 污染帶分佈之主要因素，則意味著有其它現象主宰著污染帶分佈的現況。由於污染物存在場址地下水中已久，各相均已達到平衡，若排除揮發之可能性，則污染帶各項污染物濃

度之加總上、下游應該一樣。因此，若目前上、下游之污染物濃度差，可合理推斷為於生物降解或非生物物化轉化之衰減作用。

5.4.3 地球化學環境

場址目前之污染帶 3D 分布情形乃是選取場址內 250 口監測井之數據而得，另並選取於整治前之調查階段即已設置之 6 處監測井（如圖 5.4-3 所示），評估抽水處理法之整治效益。此 6 處監測井位包含 1 處監測地下水背景狀況之多深度監測井巢，2 座位於高污染區（Hot Spot）之監測井巢（如圖 5.4-3 A 所示），其它則是位於高污染區及場址周界的抽水井（如圖 5.4-3 B 所示）。所選取井位分別於 1996 年 6 月及 12 月、1997 年 6 月及 11 月及 1998 年 6 月進行採樣分析作業，下游之監測井位，歷年來監測結果皆測得 TCE 及 1,1,1TCA 污染物。表 5.4-1 為 1998 年 6 月各監測井所採樣分析結果，與不同期監測結果差異不大。

一、溶氧

大致而言，下游井位（19142、04U821 及 04U872）溶氧量皆低於 0.5 mg/L，抽水井（03U314、03U317 及 03F306）及深層井（03M020、03L020、04U020、03M002、03L002 及 04U002）溶氧量亦皆小於 0.5 mg/L。最淺層井位（03U020 及 03U002）則含氧氣濃度高於還原脫氯反應所能進行範圍。背景監測井所調查出溶氧量，於淺層井位（03U113）高於 0.5 mg/L，深層井（03L113）則低於 0.5 mg/L，總而言之，污染帶內所監測得含氧量應不至於限制還原脫氯反應之進行。

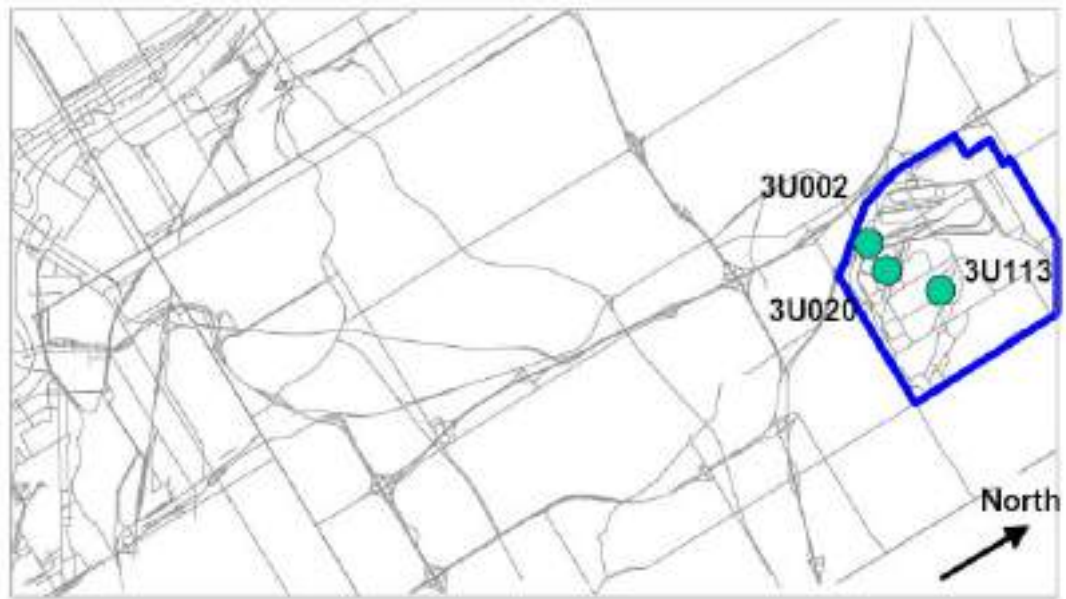


圖 5.4-3 A.

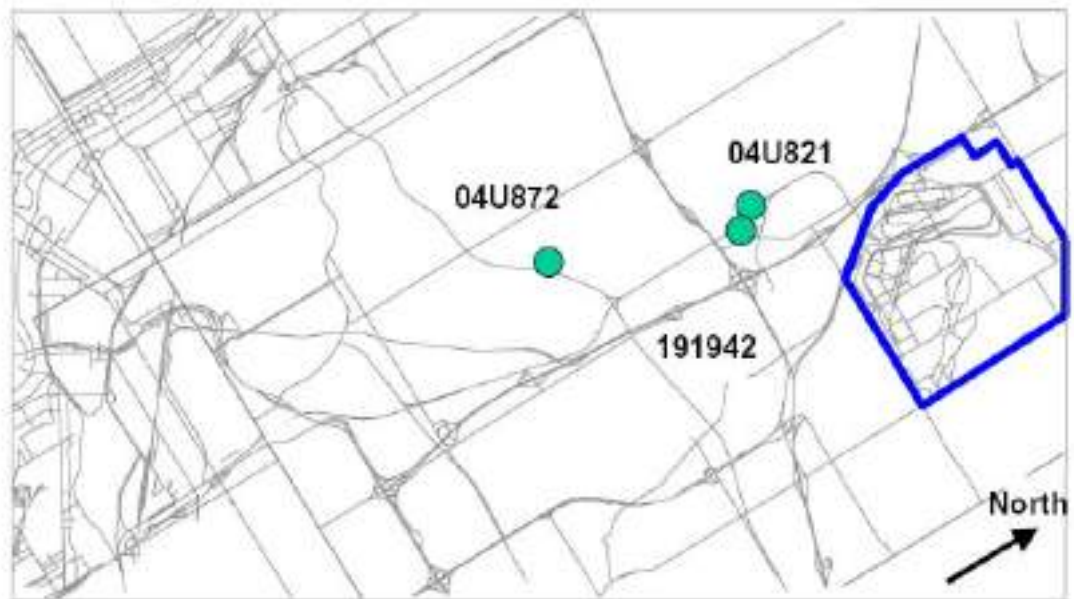


圖 5.4-3 B.

圖 5.4-3 取得評估參數之井位置示意圖

表 5.4-1 TCAAP 場址 1998 年 6 月之地下水檢測結果

監測井 編號 (Well)	氧 (Oxyge) mg/L	二價錳 (Mangane) mg/L	二價鐵 Iron (II) mg/L	鹼度 (Alkalinity) mg/L	硫酸鹽 (Sulfate) mg/L	甲烷 (Methane) mg/L	硝酸鹽 (Nitrate) mg/L
背景值(Background)							
03U113	1.8	0.02	0.0	247	13.3	0.001	0.59
03L113	0.1	0.33	0.0	224	4.5	0.018	<0.1
污染區抽水井 (Source Area Pump-out Wells)							
03U314 (SC-2)	0.4	0.65	0.25	236	17.2	0.011	0.44
03U317 (SC-5)	1.0	0.37	0.0	234	17.2	0.001	0.59
污染區監測井 (Source Area Monitoring Wells)							
03U020	6.7	0.70	0.0	291	32.6	0.001	2.35
03M020	0.1	0.80	0.0	231	2.9	0.035	0.11
03L020	0.5	6.0	0.25	227	4.2	0.015	<0.1
04U020	0.1	0.8	0.65	231	5.9	0.007	<0.1
03U002	3.3	0.1	0.0	274	14.2	0.001	0.62
03M002	0.2	1.1	0.0	284	10.7	0.001	0.57
03L002	0.0	0.34	0.25	230	6.2	0.008	<0.1
04U002	0.0		0.15	237	2.8	0.011	<0.1
周界抽水井 (Perimeter Pump-out Wells)							
03F306 (B-5)	0.5	0.66	0.0	242	7.4	0.004	0.17
場址下游 1400 公尺處監測井 (Downgradient from TCAAP 4,600 feet)							
191942	0.1	<0.1	0.7	260	12.4	0.005	<0.1
04U821	0.2	<0.1	0.1	220	10.4	0.001	0.25
場址下游 5200 公尺處監測井 (Downgradient from TCAAP 17,000 feet)							
04U872	0.3	<0.5	0.25	269	25.1	0.017	<0.1

二、二價鐵

Fe^{2+} 於所有監測井位測得濃度皆顯低，最高達 2 mg/L（深層井 04U020）。 Fe^{2+} 容易吸附於土壤而不易於地下水溶解相測得，因此場址所測得濃度顯示 Fe^{3+} 在持續還原中。此外，場址下游井位測得 Fe^{2+} 濃度最高達 0.7mg/L，然而這些低濃度顯示場址並不存在進行還原脫氯反應所偏好之厭氧環境。

三、二價錳

另於污染帶內所測得 Mn^{2+} 濃度大致高於 Fe^{2+} 濃度，顯示金屬錳之還原現象應較金屬鐵來得高。

四、鹼度

根據鹼度（Alkalinity）檢測結果，背景監測井與污染帶內之監測井檢測結果並無明顯差異，濃度亦未有高於背景值兩倍之現象(如表 2.5-6)。通常生物代謝產物 CO_2 會影響地下水之鹼度，因此，本次檢測結果顯示場址內並無明顯微生物活動現象。

五、硫酸鹽

SO_4^{2-} 濃度於本次監測結果並不高，大致低於表 2.5-6 所建議之濃度（20mg/L）。 NO_3^- 檢測結果濃度亦不高，低於建議值 1mg/L。

六、甲烷

CH_4 濃度檢測結果皆未高於建議值 0.5mg/L，由於 CH_4 乃還原脫氯現象之產物，低濃度暗示還原脫氯現象存在之可能性極低。

七、副產物

氯化物（Chloride，還原脫氯產物）、硫化物（Sulfide，硫酸鹽還原產物）及總有機化合物（TOC）於本場址之含量，皆未高於建議值或背景值。總之，TCAAP 場址地球化學監測結果並未顯示還原脫氯反應存在。

5.4.4 污染物之分佈

還原脫氯反應需要電子供應者來提供生物代謝能量，而場址檢測結果所含電子供應者（如 BTEX）含量皆低於建議值（BTEX 0.1mg/L）。然而多處抽水井位（03U314、03U317 及 03F306）及監測井位（03U020、03M020、03M002 及 191942）皆測得順-1,1 二氯乙烯（Cis-1,1 DCE）（TCE 降解產物），濃度大致為 TCE 濃度之 1%（如圖 5.4-4）。其它測得之“降解產物”包含 1,1-DCE（為 1,1,1-TCA 之非生物降解產物）、1,1-二氯乙烷（1,1-DCA）、反-二氯乙烯（Trans-DCE）（TCE 降解產物）及氯乙烯（VC）（DCE 降解產物），除 Cis-DCE 及 1,1-DCA 有測得較具代表性濃度外，Trans-DCE 及 VC 檢測濃度皆低於 5 μ g/L。相較於其它含氯化合物，Cis-DCE 測得相當高之濃度（含抽水井 03U314、03U317 及 03F306；場內監測井 03U020、03M020、03U002、03M002、03U317 及 03F306 及下游監測井 191942、04U821 及 04U827）。而針對 1,1-DCA 所測得濃度，下游監測井位大致測得為 1,1,1-TCA 濃度之 50%左右。1,1-DCE 及 1,1,1TCA 與 1,1DCA 及 1,1,1TCA 污染分佈情形如圖 5.4-5 及圖 5.4-6 所示。

綜合以上所論，雖然 TCAAP 地下水中之原生化合物（Parent Compound）濃度現已下降好幾倍，其降解產物濃度總和卻無法等於原污染物在自然衰減情形下之濃度。

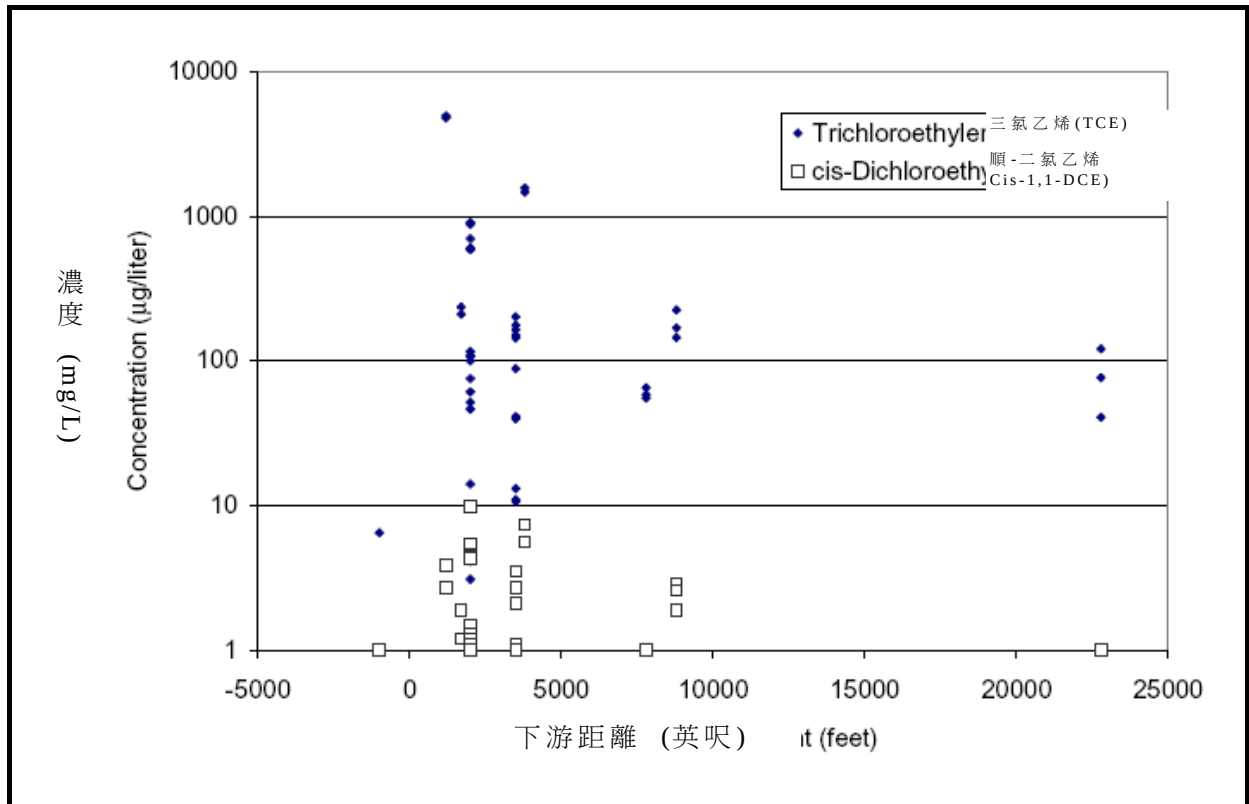


圖 5.4-4 TCE 與 Cis-1,1-DCE 濃度分布比較

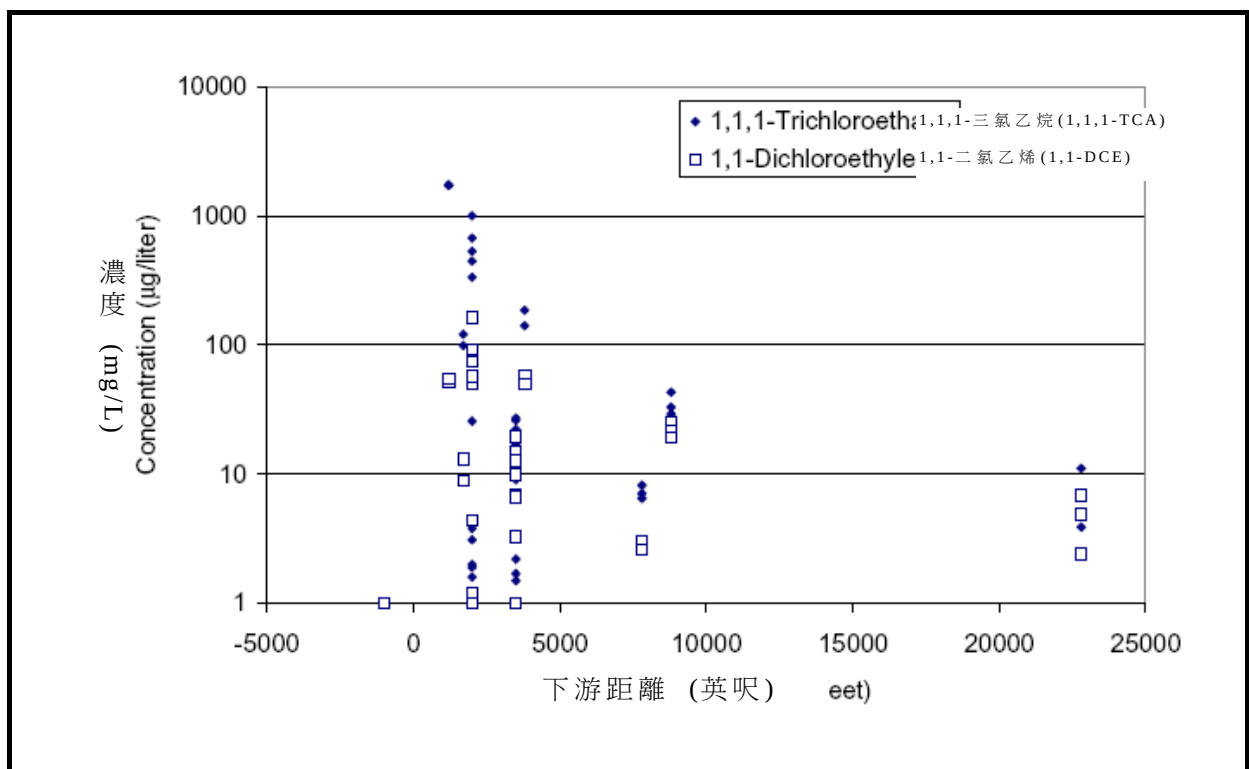


圖 5.4-5 1,1-DCE 與 1,1,1-TCA 濃度分布比較

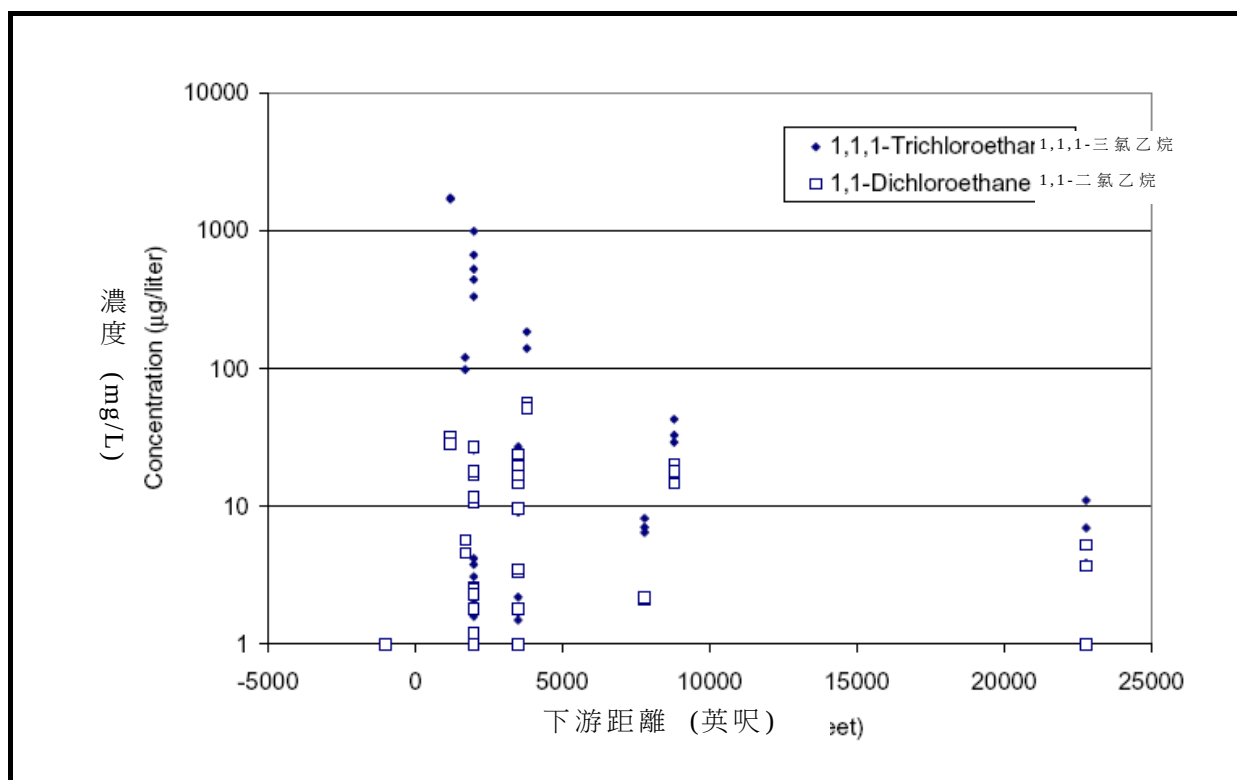


圖 5.4-6 1,1-DCA 及 1,1,1-TCA 濃度分布比較

5.4.5 BIOPLUME III 模式模擬

一、BIOPLUME III 之校正

本場址最難降解的污染物為 TCE（如圖 5.4-4、圖 5.4-5 及圖 5.4-6），故此模擬以 TCE 之傳輸與命運為主。而模擬過程所需參數除由場址取得外，亦採用其它類似場址取得參數套用之。

二、地下水流場之校正

BIOPLUME III 乃 2D 之模擬，在污染物傳輸路徑為 3D 之情形下，2D 模擬忽略了垂直向之延散作用（Dispersion），且因忽略垂直向之污染物濃度變化，BIOPLUME III 低估了自然衰減中之延散作用。本模擬校正乃是假設含水層中任一點，其垂直向之任一深度濃度皆相同，並使用最高濃度模擬之，因此本校正結果將顯示比實際狀況更高之污染狀況。

TCE 及 1,1,1-TCA 於 TCAAP 是由二次大戰後開始使用，因此 BIOPLUME III 模擬起始年為 1950，並假設於 70 年後之 2020 年結束。模擬所需首要參數為地下水流狀況，藉由置入之地下水等高線圖取得水頭（Hydraulic Head），而本模擬所使用之地下水等水位線圖（圖 5.4-7）乃是根據專業經驗而非經由軟體繪製而成。此外，根據場址地下水文地質特性（為單一含水層），使用相同地質所執行抽水試驗（Pumping Test）結果，得知場址污染帶內水平水力傳導係數為 200 ft/day，下游處因其地質不同，所得水力傳導係數為 380 ft/day，圖 5.4-8 為水力傳導係數分佈情形。

針對 TCE 污染帶之模擬，以位於方格 5 及 8 之注入井（圖 5.4-9）作為校正依據，為避免影響地下水流場，校正中假設了低注入量（5 gal/min），注入井內之 TCE 濃度則依經驗依次慢慢調整，直至與 1988 實際濃度相等。當模擬中注入井之注入地下水 TCE 濃度為 2,500,000 μ g/L，模擬之結果地下水 TCE 濃度則為 27,000 μ g/L。

場址目前污染帶藉由多口抽水井控制之，這些抽水井的影響亦由 BIOPLUME III 藉由假設相同之抽水量模擬之，圖 5.4-9 說明了各抽水井的相對位置。由區塊 1、3、4、6、7 及 8 所得總抽水量為 2440gal/min，區塊 9 總抽水量則為 1000gal/min（1950~1996 年）、2000gal/min（1996~2000 年）及 2700gal/min（2000 年以後），區塊 10 總抽水量則為 1000gal/min（1992 年開始）。圖 5.4-10 則說明了抽水井的實際位置與模擬實使用不同區塊之相關性，在區塊 1 之抽水井抽水量為 B-12:240gal/min、B-7:248gal/min 及 B-10:210gal/min，共計 698gal/min。區塊 2、3、4、6 及 8 之總抽水量則分別為 833、558、128、141 及 103gal/min。圖 5.4-11 及圖 5.4-12 分別為 1988 和 2022 年於地下水抽水處理前之水頭模擬結果。模擬預測水頭於抽水後幾年內即達到平衡，但於場址周界處因抽水處理而產生之水位下降約達 4 英尺。

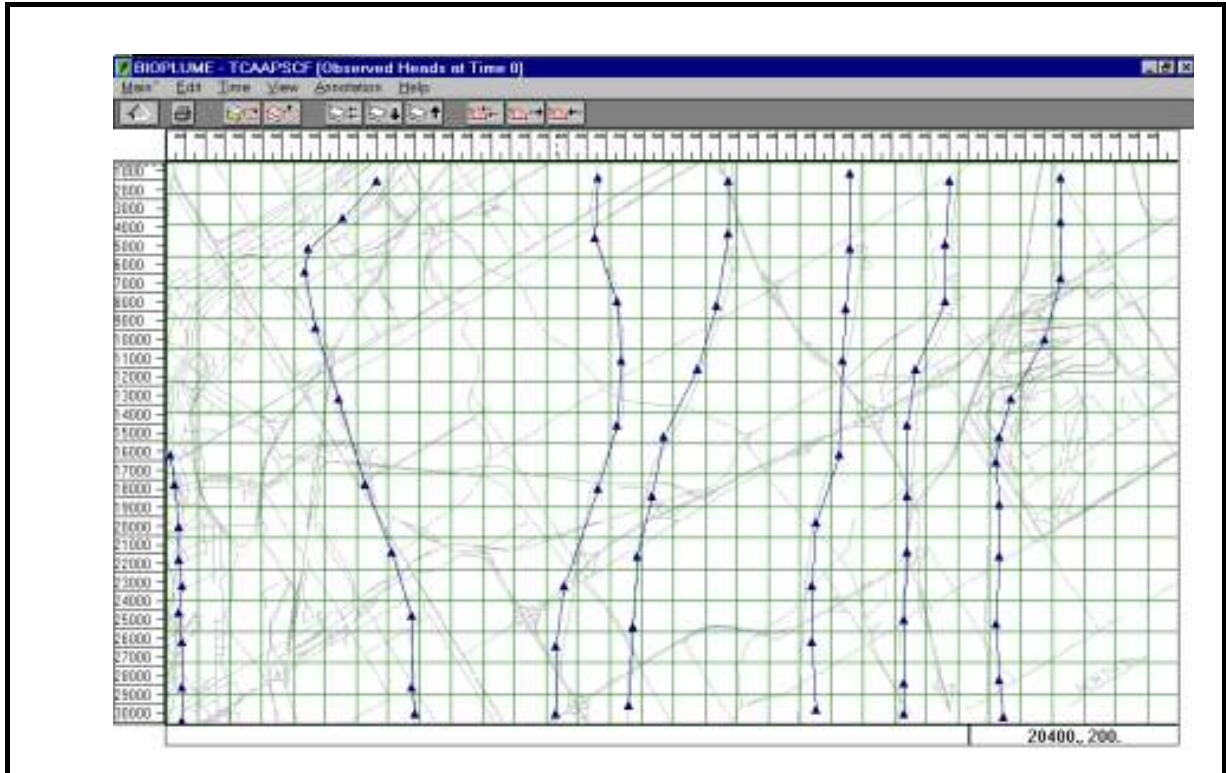


圖 5.4-7 地下水等高線圖

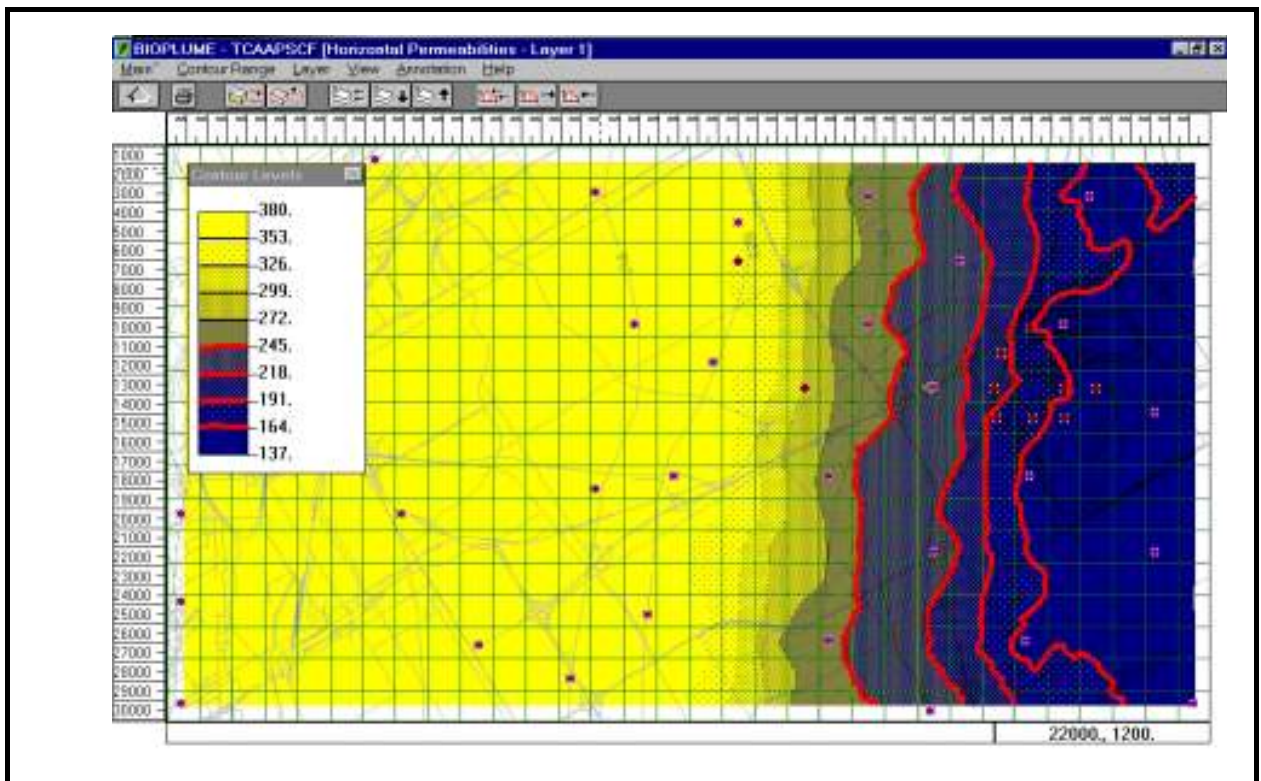


圖 5.4-8 水力傳導係數分佈圖

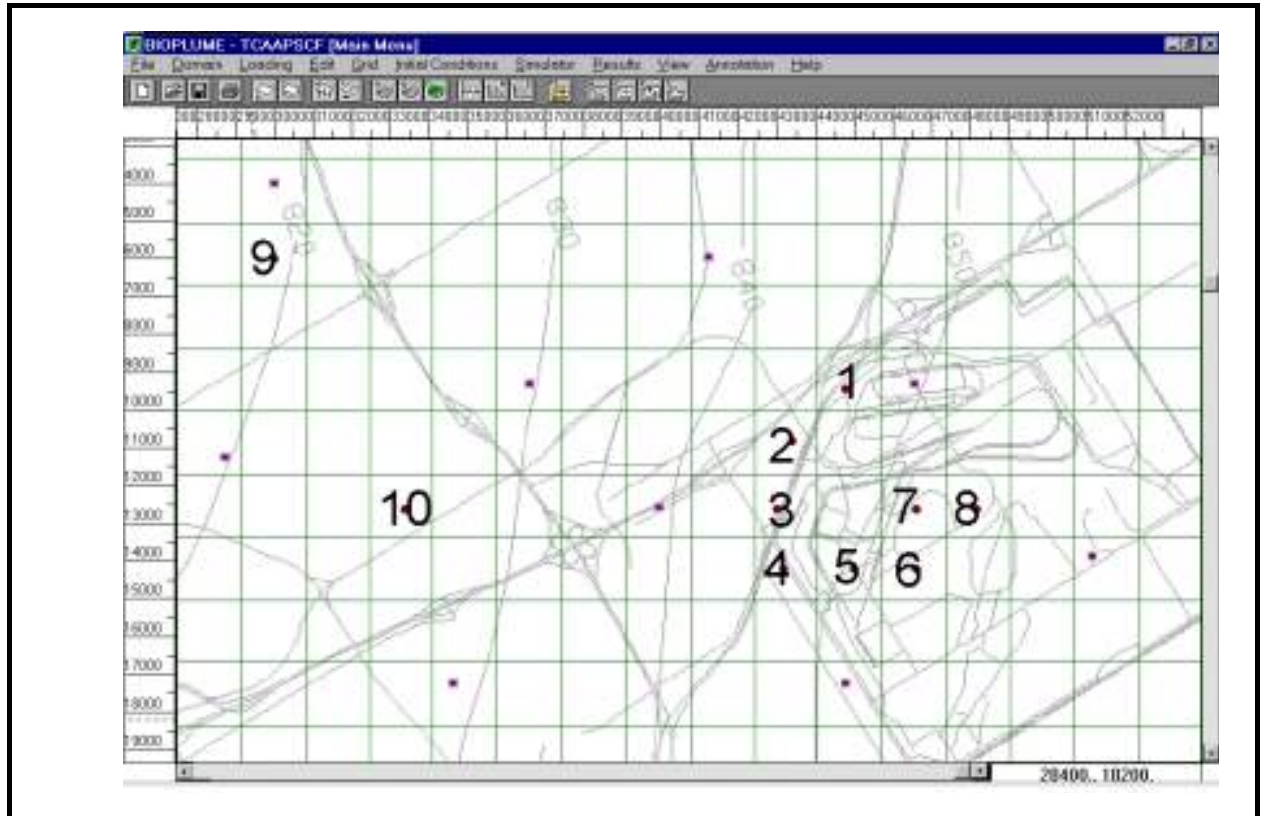


圖 5.4-9 地下水流場校正依據之井位示意圖

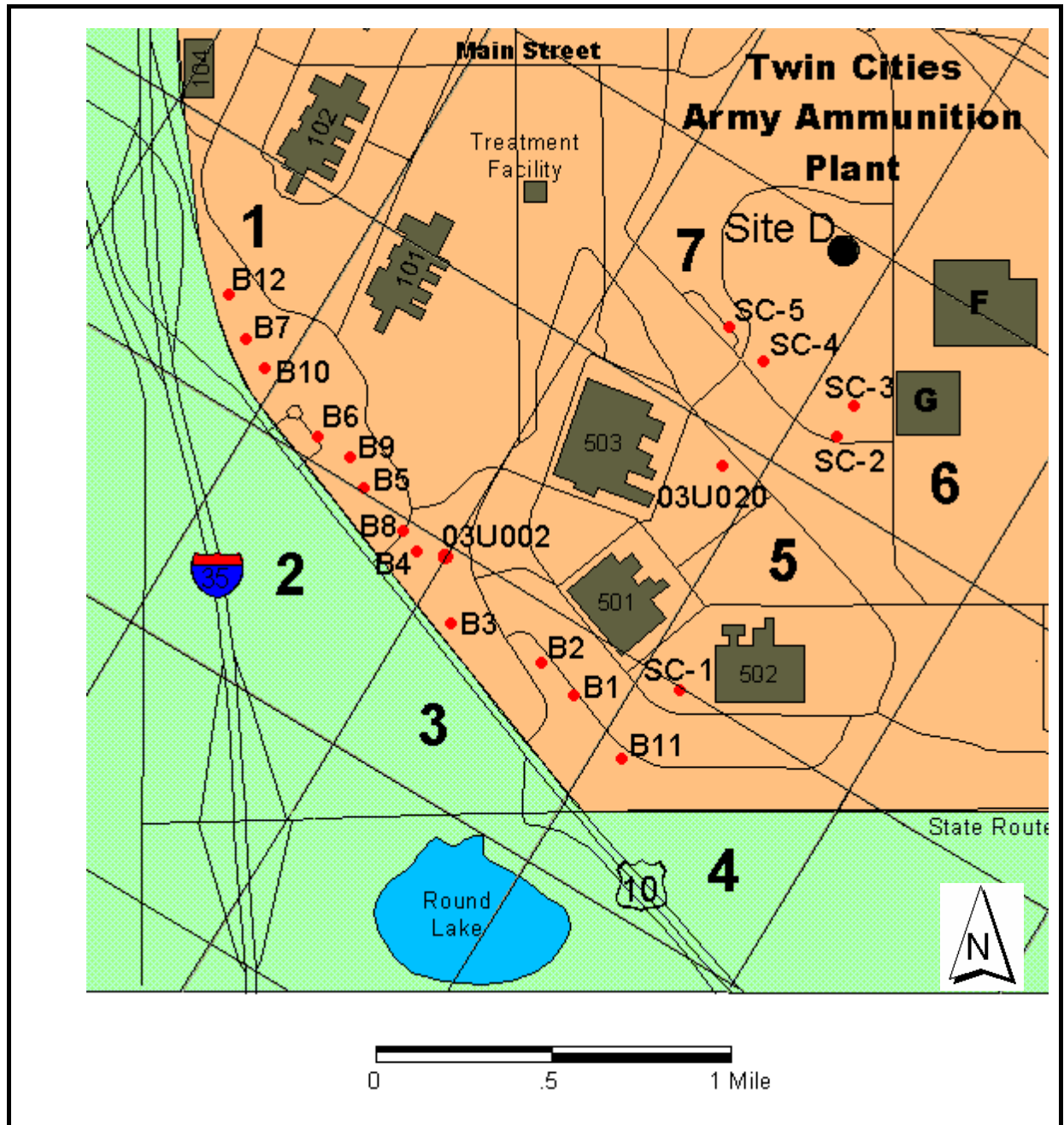


圖 5.4-10 抽水井位置與模擬區塊之相關位置示意圖

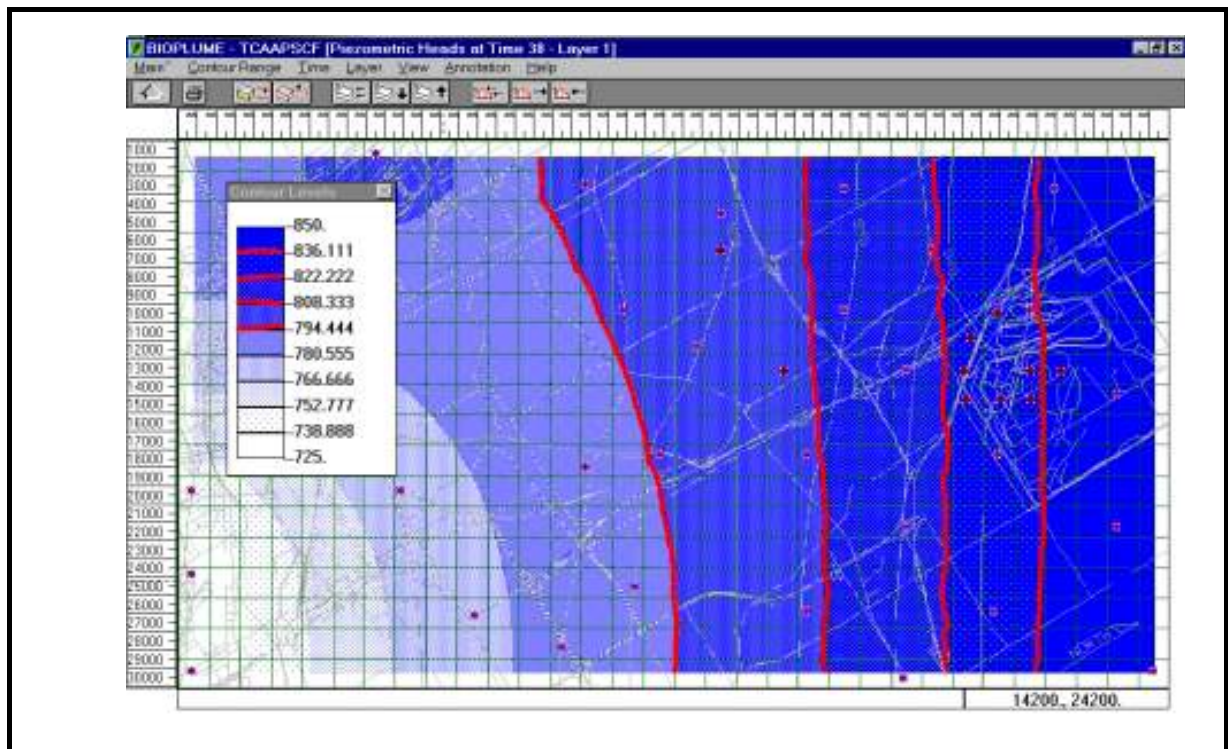


圖 5.4-11 1988 年之水頭模擬結果

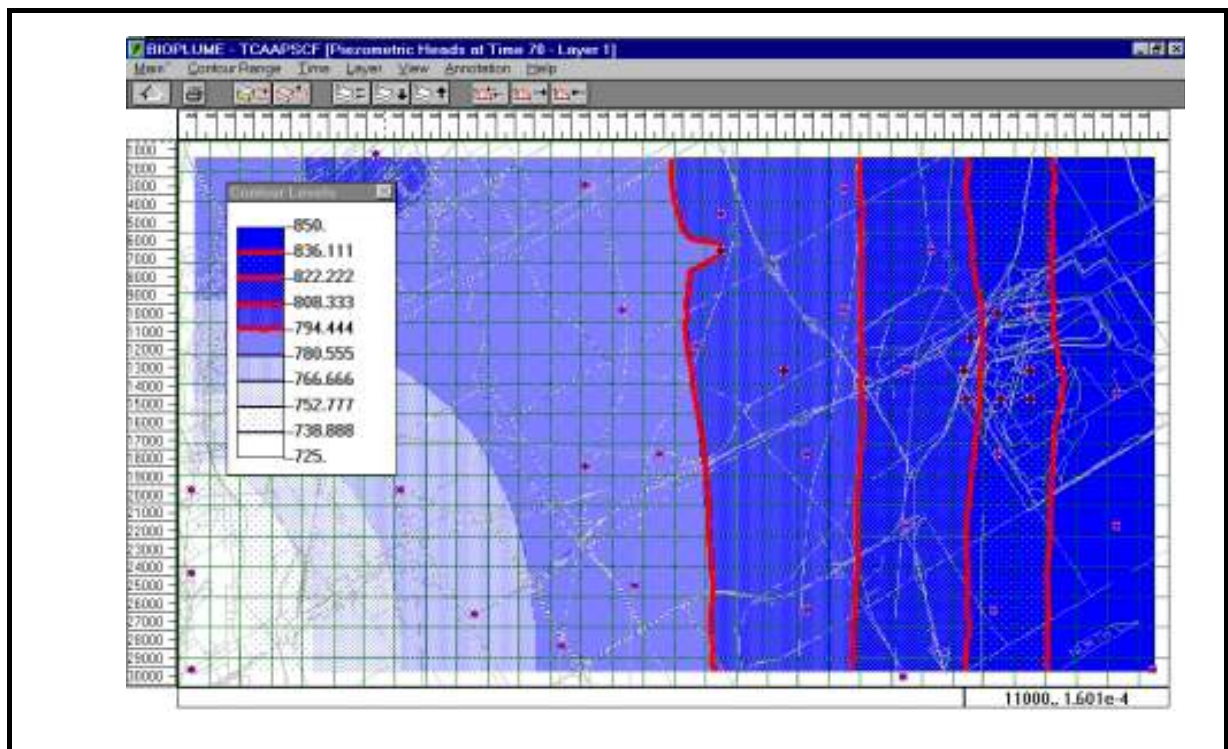


圖 5.4-12 2022 年之水頭模擬結果

三、生物降解速率之校正

從 1950 年開始，大量的 TCE 及 1,1,1-TCA 被現地棄置於場址，這些污染物極可能部份存在於純相之 DNAPL，離棄置區鄰近區域的 TCE 及 1,1,1-TCA 污染物至今仍持續存在。

假設污染帶之分佈於抽水處理前已達平衡狀態，生物降解速率以此推估之。圖 5.4-13 為 BIOSCREEN 的輸入畫面，模擬所需參數亦由此畫面可得知，現場所取得 TCE 數據如表 5.4-2 所示，這些濃度是歷史檢測結果之最高濃度。

生物降解常數為假設值，為了能輸出與實際檢測濃度最吻合的模擬結果，需要校正 BIOSCREEN 部分參數。由圖 5.4-14 顯示了 BIOSCREEN 之最佳校正值，紅色線為納入稀釋（Dilution）、延散（Dispersion）及遲滯效應（Retardation）而產生之預期濃度。本模擬亦假設足夠之時間可容 TCE 污染帶分佈及傳輸達到平衡狀態，此假設已可由現場檢測數據證實之。此外，0.17/yr 之生物降解速率為本模擬所使用之假設值（相當於 4.1 年半衰期）。圖 5.4-15 為 BIOSCREEN 的第二次校正狀況，係針對場址下游處因不同地質狀況而產生不同水文地質參數來校正。水力傳導係數假設為 480 ft/day，於此狀況下，所需生物降解常數為 0.28 /yr（相當於 2.8 年半衰期）。

相同的作法應用於 1,1,1-TCA 之衰減模擬（主要為非生物性之化合物轉化），1,1,1-TCA 檢測濃度如表 5.4-2 所示。場址地下水溫度約為 10~12°C，推估 1,1,1-TCA 於 15 °C 下非生物性之轉化常數為 0.14 /yr。另根據表 5.4-2 數據及所假設之 1600 ft/yr 滲透速率（Seepage Velocity），所得自然降解速率為 0.4 ± 0.19 /yr。若假設滲透速率為 931 ft/yr，則自然降解速率則為 0.24 ± 0.11 /yr。

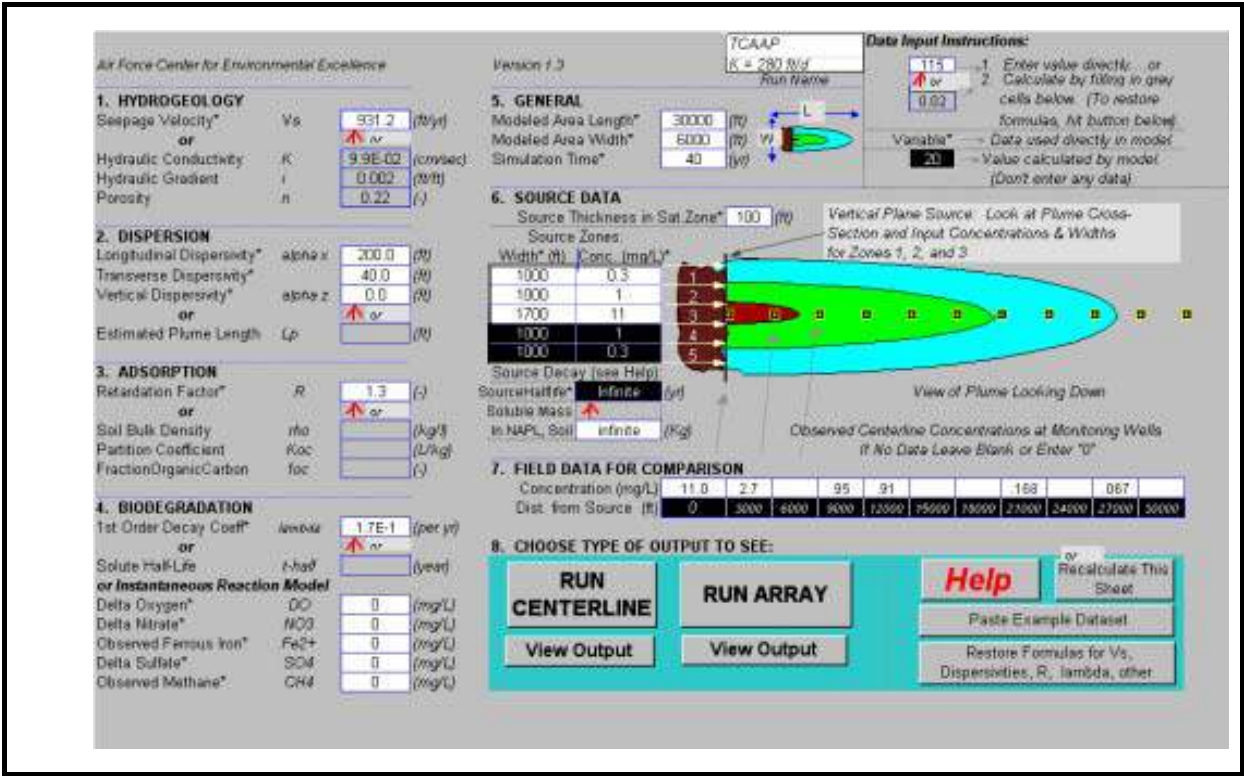


圖 5.4-13 BIOSCREEN 參數輸入畫面

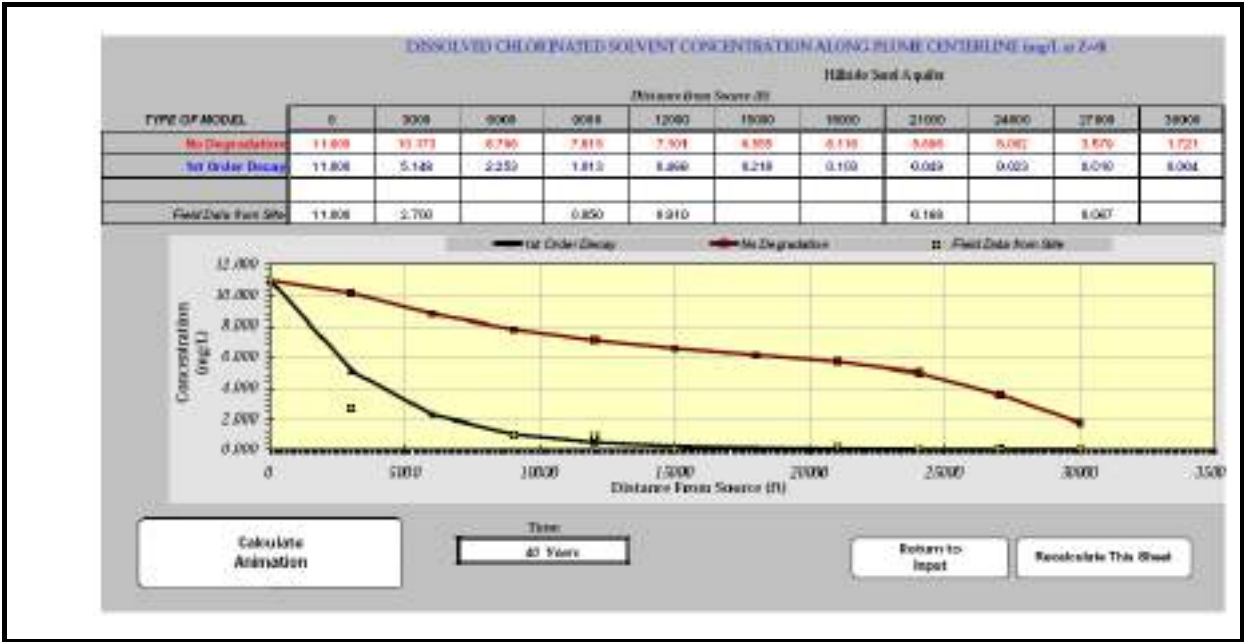


圖 5.4-14 BIOSCREEN 最佳校正值

Air Force Center for Environmental Excellence
Version 1.3

1. HYDROGEOLOGY
Seepage Velocity* V_s 1589 E (ft/yr)
or Hydraulic Conductivity* K 1.7E-01 (cm/sec)
Hydraulic Gradient i 0.002 (ft/ft)
Porosity n 0.22 (-)

2. DISPERSION
Longitudinal Dispersivity* α_{Lx} 200.0 (ft)
Transverse Dispersivity* α_{Lz} 40.0 (ft)
Vertical Dispersivity* α_{Lz} 0.0 (ft)
or Estimated Plume Length L_p 100 (ft)

3. ADSORPTION
Retardation Factor* R 1.3 (-)
or Soil Bulk Density ρ_{so} 1.3 (kg/dm³)
Partition Coefficient K_{oc} (L/kg)
Fraction Organic Carbon f_{oc} (-)

4. BIODEGRADATION
1st Order Decay Coeff* λ_{bio} 2.8E-1 (per yr)
or Solute Half-Life $t_{1/2}$ (year)
or Instantaneous Reaction Model
Delta Oxygen* DO 0 (mg/L)
Delta Nitrate* NO_3 0 (mg/L)
Observed Ferrous Iron* Fe^{2+} 0 (mg/L)
Delta Sulfate* SO_4 0 (mg/L)
Observed Methane* CH_4 0 (mg/L)

5. GENERAL
Modeled Area Length* 30000 (ft)
Modeled Area Width* 5000 (ft)
Simulation Time* 40 (yr)

6. SOURCE DATA
Source Thickness in Sat Zone* 100 (ft)
Source Zones
Width* (ft) Conc. (mg/L)*
1 1000 0.3
2 1000 1
3 1700 11
4 1000 1
5 1000 0.3
Source Decay (see Help)
Source Half-Life* $t_{1/2}$ infinite (yr)
Soluble Mass M_{sol} infinite (kg)
In NAPL, Soil infinite (kg)

7. FIELD DATA FOR COMPARISON
Concentration (mg/L) 11.0 2.7 95 91 158 067
Dist. from Source (ft) 0 3000 6000 9000 12000 15000 18000 21000 24000 27000 30000

8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:
RUN CENTERLINE
RUN ARRAY
View Output
View Output

Vertical Plane Source: Look at Plume Cross-Section and Input Concentrations & Widths for Zones 1, 2, and 3
View of Plume Looking Down
Observed Centerline Concentrations at Monitoring Wells
If No Data Leave Blank or Enter "0"

Help
or Recalculate This Sheet
Paste Example Dataset
Restore Formulas for V_s , Dispersivities, R , λ_{bio} , $t_{1/2}$, other

圖 5.4-15 BIOSCREEN 第二次校正參數與輸入畫面

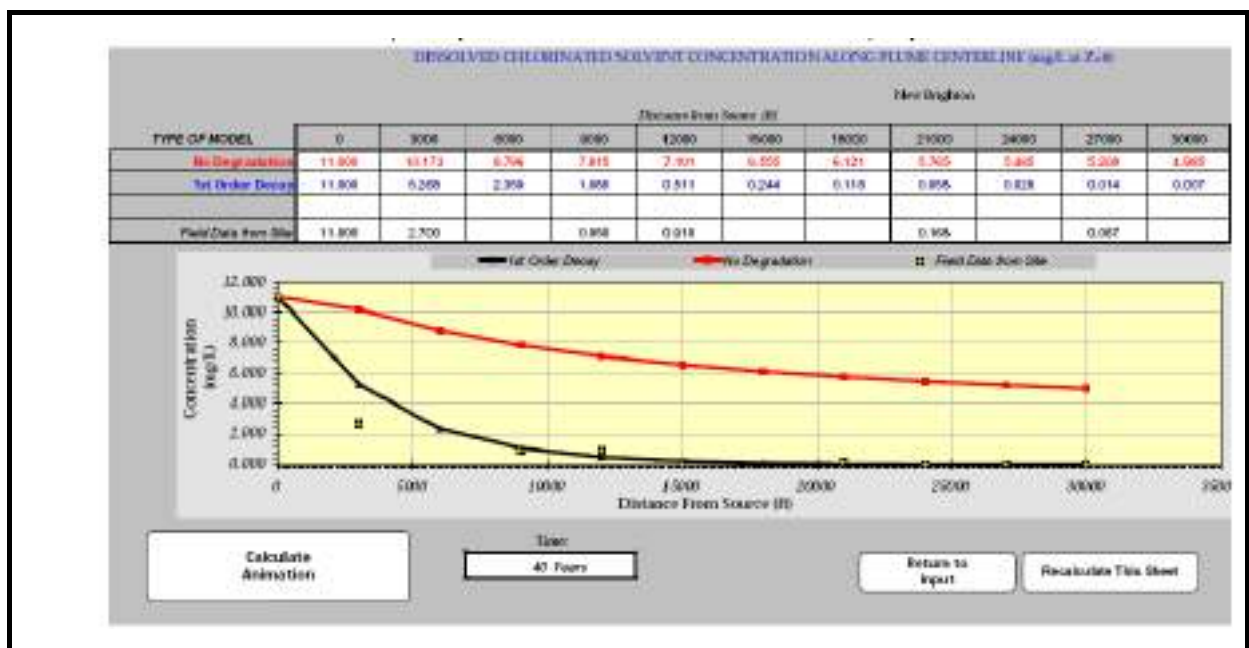


圖 5.4-16 BIOSCREEN 第二次校正之最佳校正值

表 5.4-2 地下水中 TCE 與 1,1,1-TCA 之濃度檢測結果

監測井編號	下游距離 (feet)	最高 TCE 濃度 (μ g/liter)	最高 1,1,1-TCA 濃度 (μ g/liter)	移動時間估計 (years)
03U020	2,000	11,000	6,000	1.25
03L002	3,500	2,700	4,200	2.20
04U821	7,800	950	170	4.9
04U850	13,200	910	71	8.30
04U872	22,800	168	19	14.3
04U882	27,000	67	7.7	17.0

表 5.4-3 TCE 衰減率之推估結果

監測井編號	回歸之時間區間 (Time Interval in Regression) (years)	回歸之樣品數目 (Number of Samples in Regression)	一階衰減反應率 (First-Order Rate of Attenuation) (per year)	衰減率之 95%信 賴區間 (95% Confidence Interval on the Rate of Attenuation) (per year)
03U096	10	10	0.365	0.202
03U094	9	9	0.359	0.245
03U003	21	21	0.278	0.206
03U079	16	16	0.353	0.277
03U093	27	27	0.691	0.574
03U094	9	9	0.359	0.245
03L002	14	14	0.383	0.296
03L020	4	4	0.430	0.218
03L883	13	13	0.376	0.239
04U002	13	13	0.348	0.283
04U020	15	15	0.556	0.457
04U848	18	18	0.574	0.486
TGRS	8	8	0.229	0.185
MEAN			0.41	0.30

自 1988 起歷次之檢測數據顯示，TCE 自殘餘相溶解出之濃度處於降低狀態，並主要由抽水處理所引起，而污染源區之污染物削減，已由 BIOPLUME III 中所假設之注入井濃度中之濃度削減模擬之，表 5.4-3 為降解速率之推估結果。為了能更保守推估，BIOPLUME III 針對污染源區使用之降解率為 0.25 /yr。接下來 BIOPLUME III 又根據 3 種情況進行校正：

- 無生物降解情況
- 0.28 /年之生物降解速率
- 0.17 /年之生物降解速率

根據以上三種假設情況，模擬 1969 年，未進行抽除處理時之污染帶分布範圍（圖 5.4-17），顯示三種假設條件差異不大。圖 5.4-18 則比較了 1988 年執行抽除處理後污染帶之分布情況，於無生物降解情形下，TCE 污染帶將傳輸至其下游之川密西西比河。即使生物降解會發生，污染帶之範圍亦會擴大（如圖 5.4-17 及圖 5.4-18）。圖 5.4-19 為模擬抽水 10 年後（1998 年），根據上述 3 種不同狀況，污染帶之模擬結果。結果顯示污染帶皆呈平衡狀態（如圖 5.4-18 及圖 5.4-19）。圖 5.4-20 則比較了 2008 年之結果，在沒有生物降解情形下，模擬結果與先前結果差異不大。即，當有生物降解發生時，2008 年時污染源區之濃度將較 1988 年抽水處理前濃度低的許多（如圖 5.4-20 及圖 5.4-18）。

此外，由各項模擬結果，顯示高污染區（Hot Spot）將隨時間離開 TCAAP 場址，朝下游傳輸。這說明了在自然衰減中，積極整治法控制污染源之重要性。圖 5.4-21 重新根據上述 3 種條件，模擬 2018 年時之結果。於無生物降解狀態下，大部分的污染物將存留於地下水中；在 0.28 /yr 生物降解率下，污染帶將於 2018 年前消失；在 0.17/yr 狀態下，TCE 濃度則會於 2018 年前符合美國的飲用水水質標準。

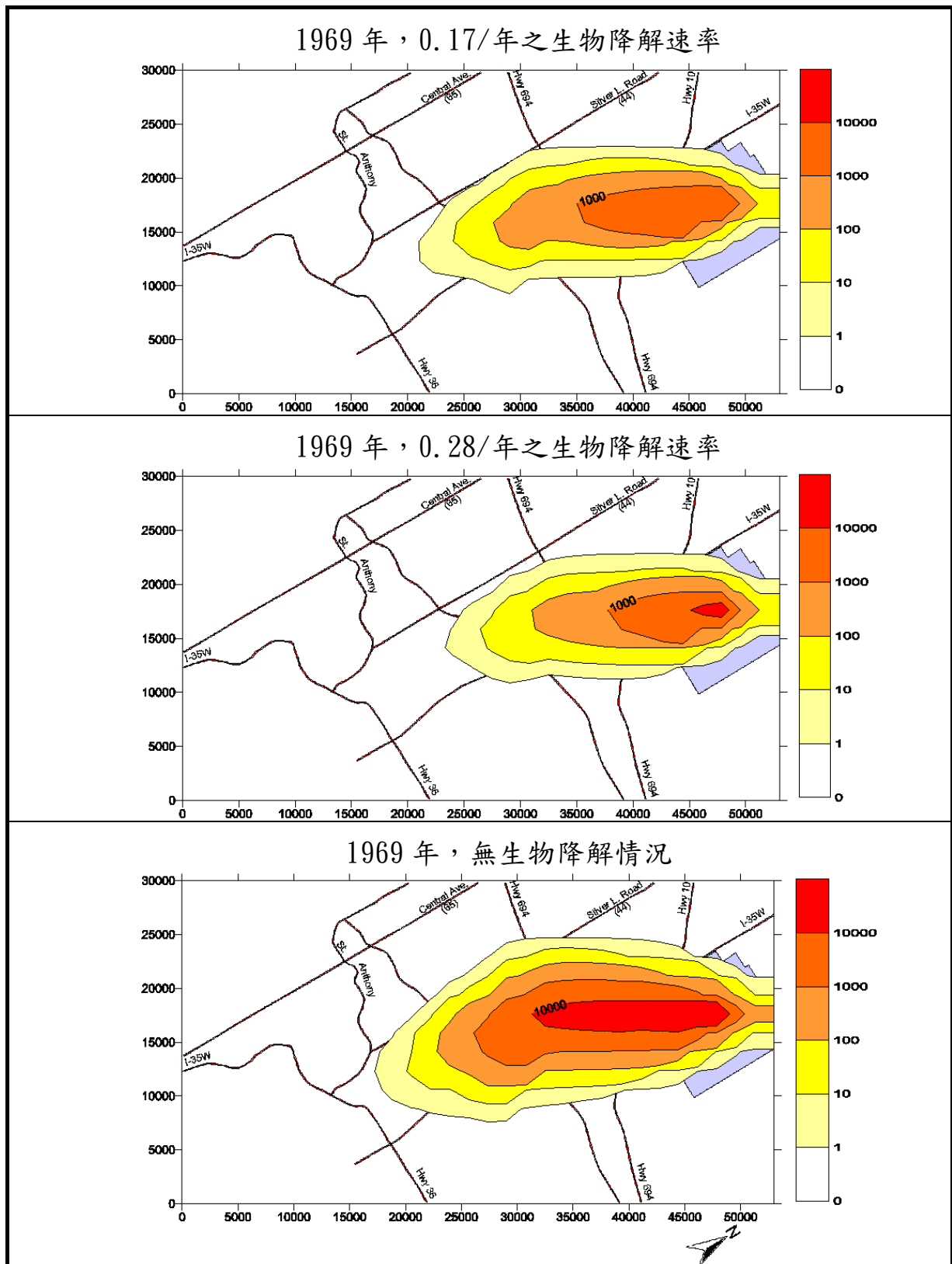


圖 5.4-17 未進行抽除處理時之污染帶分布範圍

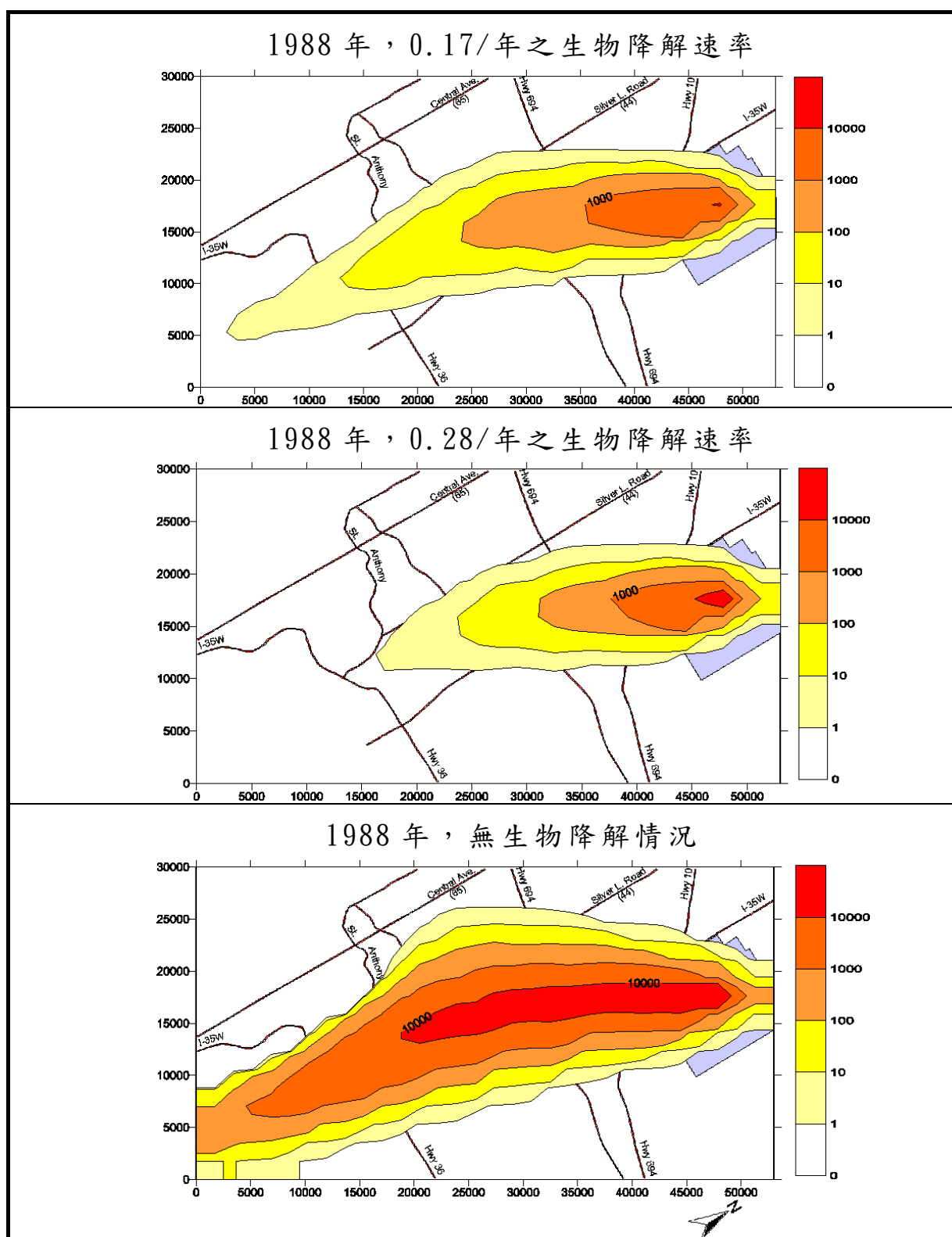


圖 5.4-18 1988 年時污染帶之分布情況模擬結果

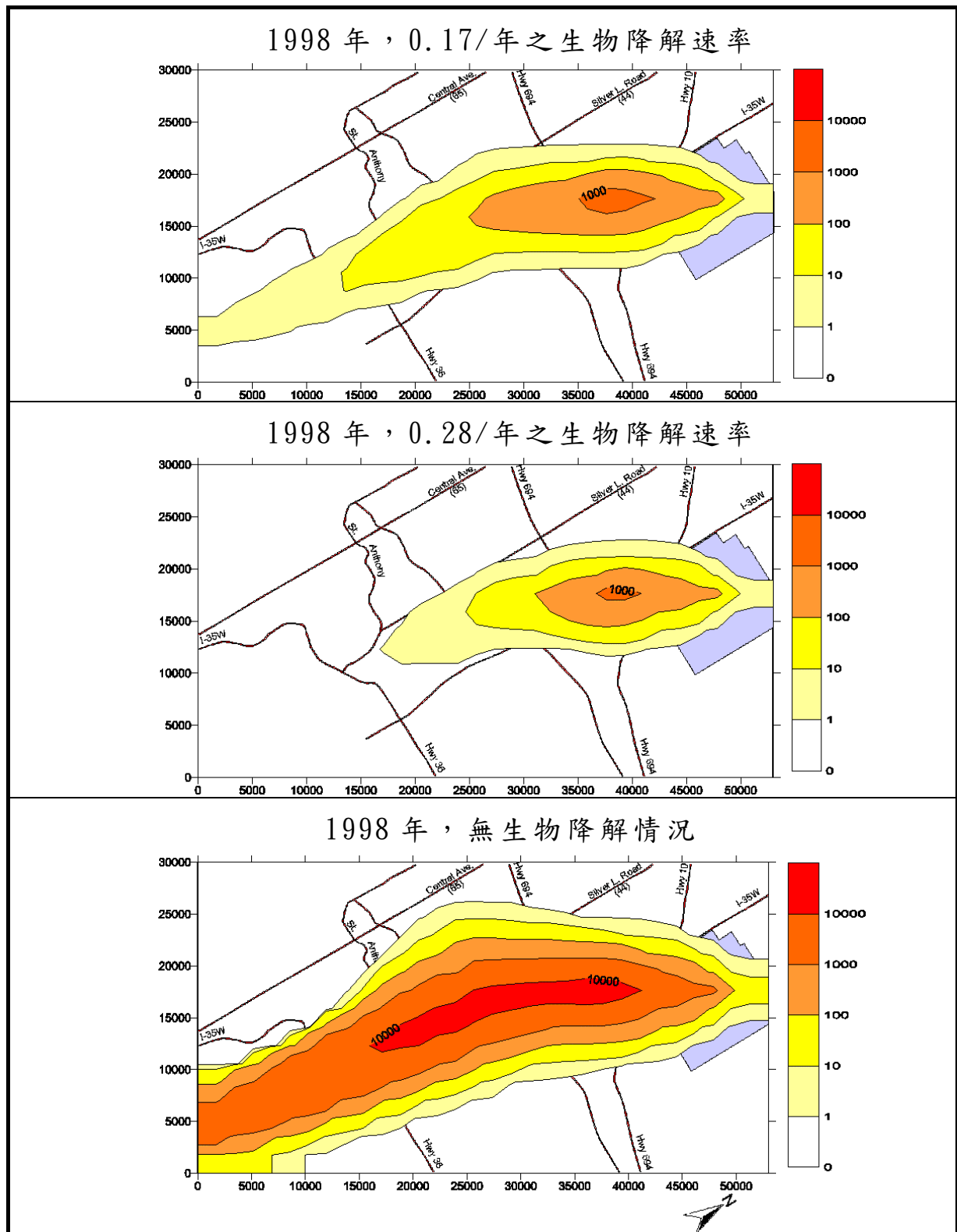


圖 5.4-19 1998 年時污染帶之分布情況模擬結果

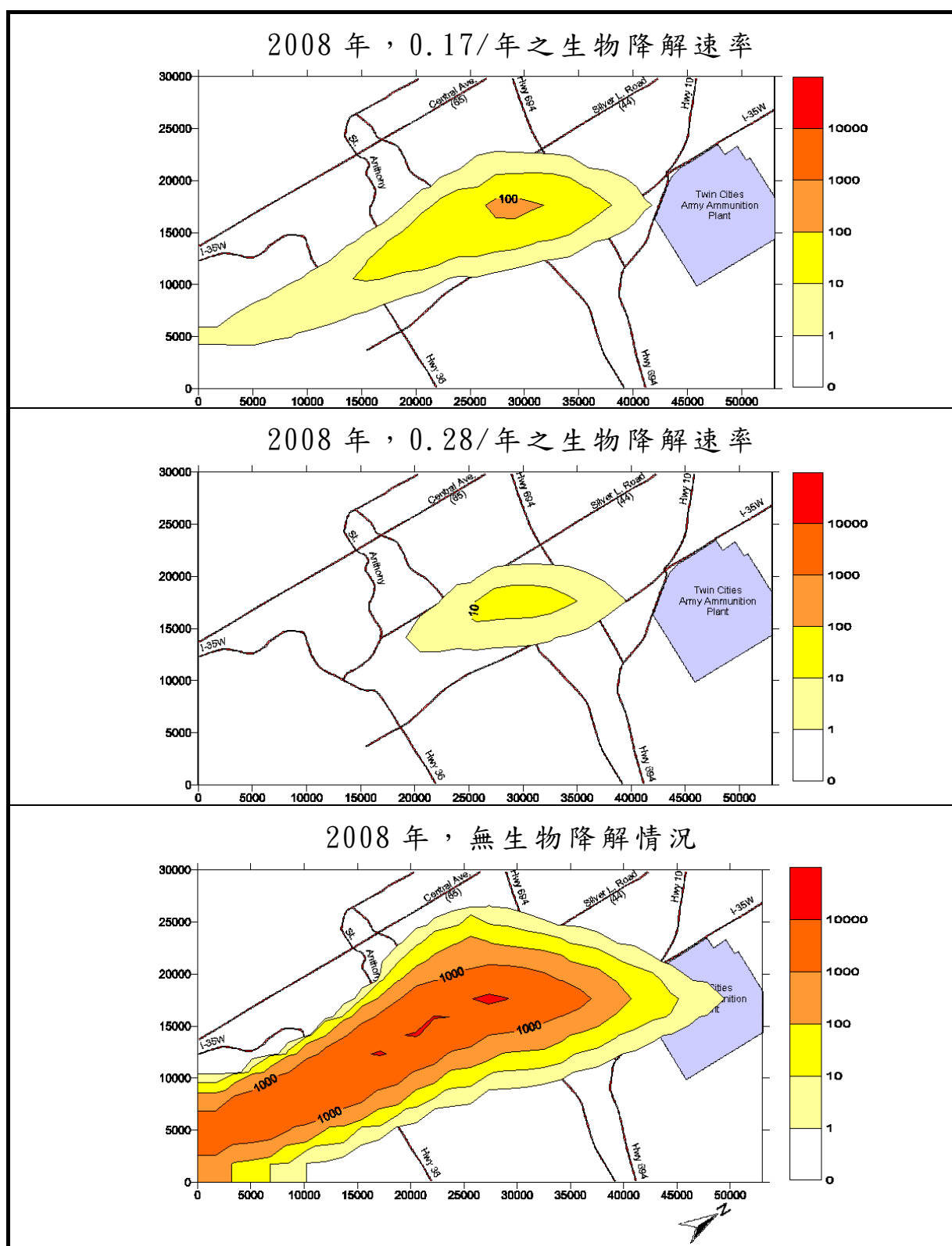


圖 5.4-20 2008 年時污染帶之分布情況模擬結果

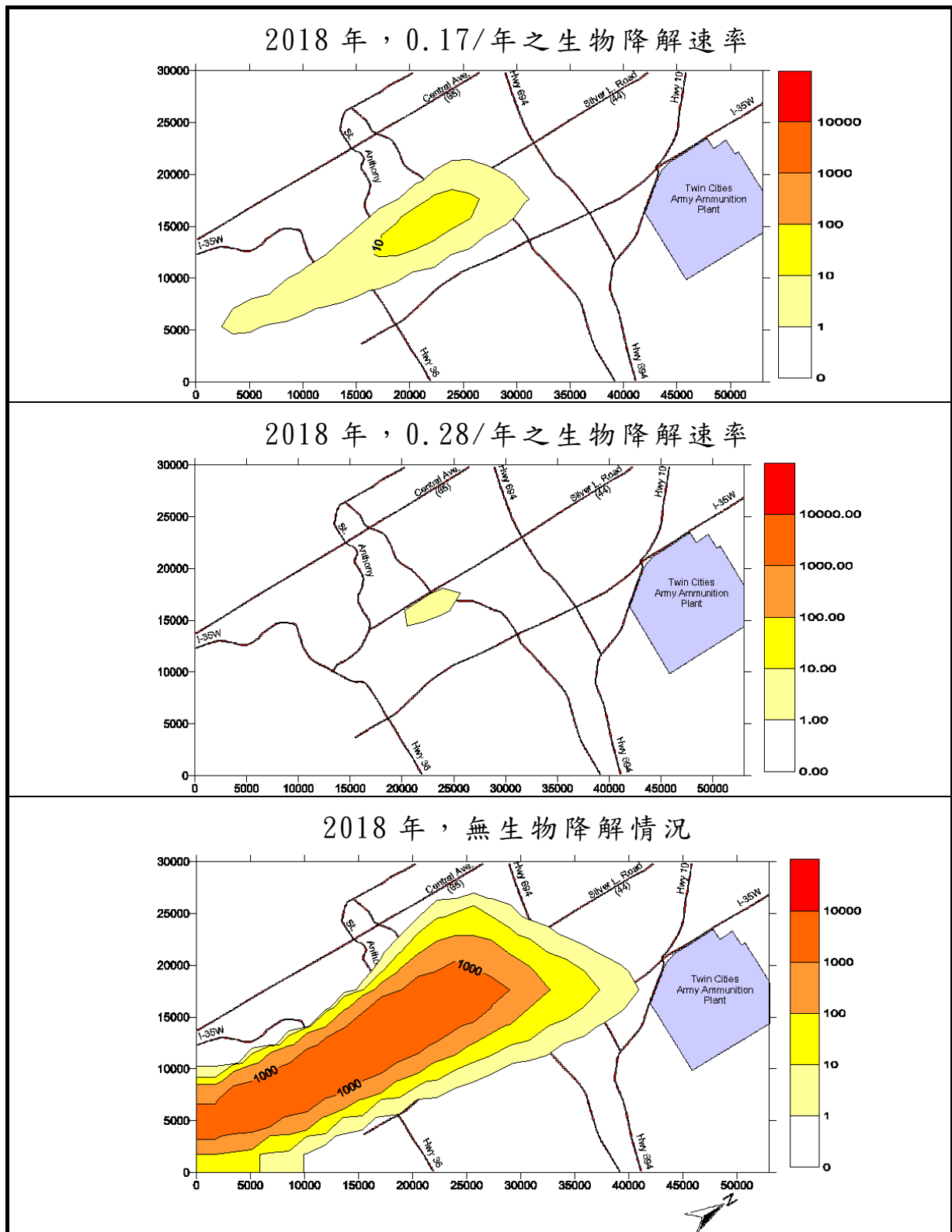


圖 5.4-21 2018 年時污染帶之分布情況模擬結果

5.4.6 氫在 TCAAP 場址生物降解反應所扮演之角色

TCAAP 之地質水文條件顯示，脫氯還原之生物降解反應於場址為可行，然而助益卻不大。

氫乃是藉由地下水中之發酵作用形成，其於還原脫氯反應中扮演著極佳的物質（Maymo-Gatell et al., 1995; Jackson et al, 1998）。若足夠的氫濃度存在於地下水，還原脫氯反應即應發生，而氫濃度之高低主要受現地生物活動影響。Lovely, Chapelle 及其工作團隊（Lovelt et al, 1994）發展了一種技術，藉由溶解於地下水中氫濃度之濃度推測地下水中主要電子接受反應之過程。他們發現硫酸鹽還原需要至少 $1 \mu\text{M}$ 之氫濃度，甲烷化作用（methanogenesis）則需要 $4 \mu\text{M}$ 氫濃度。研究並指出，還原脫氯反應可於硫酸鹽還原或甲烷化作用過程中進行。在 Lovely 等人研究後，U.S. EPA（1998）亦預測，當氫濃度高於 $1 \mu\text{M}$ ，還原脫氯作用即可以發生。近期研究結果亦顯示相同結論（Yang and McCarthy, 1998）。U.S. EPA（1998）同時表示，於表 5.4-4 所列之地球化學參數狀況下，還原脫氯反應反率太慢，於污染帶之控制作用不大。

於在鐵還原狀態，氫濃度一般介於 $0.2\sim 0.8 \mu\text{M}$ 間，TCAAP 場址污染帶內所測得氫濃度大約介於此範圍內，有些甚至高於 $1 \mu\text{M}$ （表 5.4-4）。由背景深層監測井 03L113 氫濃度顯示，場址地下水背景環境可支持還原脫氯之反應，此現象甚至達場址下游監測井位 04U821。有趣的是，在監測井 03U020 及 03U002 亦測得高濃度的氫，而這些井位也同時測得高濃度之氧氣及硝酸鹽。此外，這幾口監測井含有高於背景濃度至少 5 倍之 Cis-DCE 及氯離子，證實 TCE 之降解反應，較可能之解釋為這些監測井所測得地下水為不同地下地質層所混合，因此呈現了兩種互相衝突的地球化學數據。此外，表 5.4-4 中，場址地下水溫度介於 $9.6\sim 12.4^\circ\text{C}$ 之間，Jakobsen 預測於 10°C 狀態下，氫濃度為 $0.3 \mu\text{M}$ （Jakobsen et al.,1998），遠低於 Lovely 所推估之氫濃度值（Lovely et al., 1994）。假若溫度於還原脫氯反應扮演著相同之影響，則 U.S. EPA 之氫濃度建議值 $1 \mu\text{M}$ （USEPA, 1998）或許就偏

高。

表 5.4-4 TCAAP 場址之地球化學參數

監測井編號	次序 (由淺至深)	氫 (nM)		氧化還原反應電 位(ORP) (mV)		溫度 (°C)	
日期		6/1997	6/1998	6/1997	6/1998	6/1997	6/1998
背景 Background							
03U113	1.0	0.84	0.8	-113	93.8	11.3	10.8
03L113	2.0	12.9	1.16	-123	-52.0	10.6	10.5
污染源區(Source Area)內監測井							
03U020	1.0	3.05	3.2	126	97.0	12.4	11.0
03M020	2.0	1.41	7.5	104	-175.1	9.57	11.8
03L020	3.0	0.79	13.6	-133	-115.0	10.8	11.0
04U020	4.0	0.38	5.5	-171	-166.6	10.8	10.6
污染源區(Source Area)下游端							
03U002	1.0	0.76	1.4	94	106.0	11.6	11.4
03M002	2.0	0.36	1.3	97	2.0	11.0	11.7
03L002	3.0	1.07	0.2	45	-5.1	11.3	10.6
04U002	4.0	1.5	36	-74	-79.6	11	10.5
TCAAP 下游 4,600 英尺處							
191942		0.97	0.86	-117	-162.0	11.3	11.2
04U821		1.16	0.18	-78	-122.0	10.9	10.7
TCAAP 下游 17,000 英尺處							
04U872		0.90	0.44	-140	-114.0	10.9	10.0

5.5 監測與成效評估案例：美國北卡州 Rocky Point 污染場址

本案例資料係節錄自經濟部工業局，於 93 年出版之「土壤與地下水污染整治技術手冊－生物處理技術」中所介紹之 MNA 整治案例。

5.5.1 場址背景

污染場址位於美國北卡州岩岬（Rocky Point），於 1987 年，由於兩個地下貯油槽洩露，而使得地下水遭到污染。北卡州立大學於 1992 年的春天開始進行場址污染調查，其資金由美國協會提供。場址監測井分佈圖如圖 5.5-1 所示。

5.5.2 地質條件

該場址的地質主要是由墨綠或灰色的雲母質細砂所組成，上方為 5-15 ft（1.5~4.5 m）厚之粉砂、黏土及黏土質砂（clayey sand）所覆蓋，如圖 5.5-2 所示。

低滲透性的黏土及黏土質砂形成一表面拘限層（Surface-Confining Layer），覆蓋於污染帶範圍的砂質含水層上。該場址含水層物質通常是細粒、深灰或灰綠色的砂及雲母質、海綠石質、含微量粉砂質的石英砂。在場址較南方的部份（監測井 A18 之南邊），有一層 1~2 ft（0.3~0.6 m）之貝殼物質及碳酸鹽的蒸發砂岩，其深度約 15 ft（4.5 m）。在這一層下方有罕見的貝殼物質散佈於此砂層中。與監測井 U2 相鄰的深層探勘井，位於污染源西方大約 50 ft（15 m）處，由鑽探結果可知，在 15 ft（4.5 m）厚之灰色黏土層下方是 40 ft（12 m）厚之細粒灰色砂層，其間還有一些黑色的黏土透鏡體（Clay lenses）。

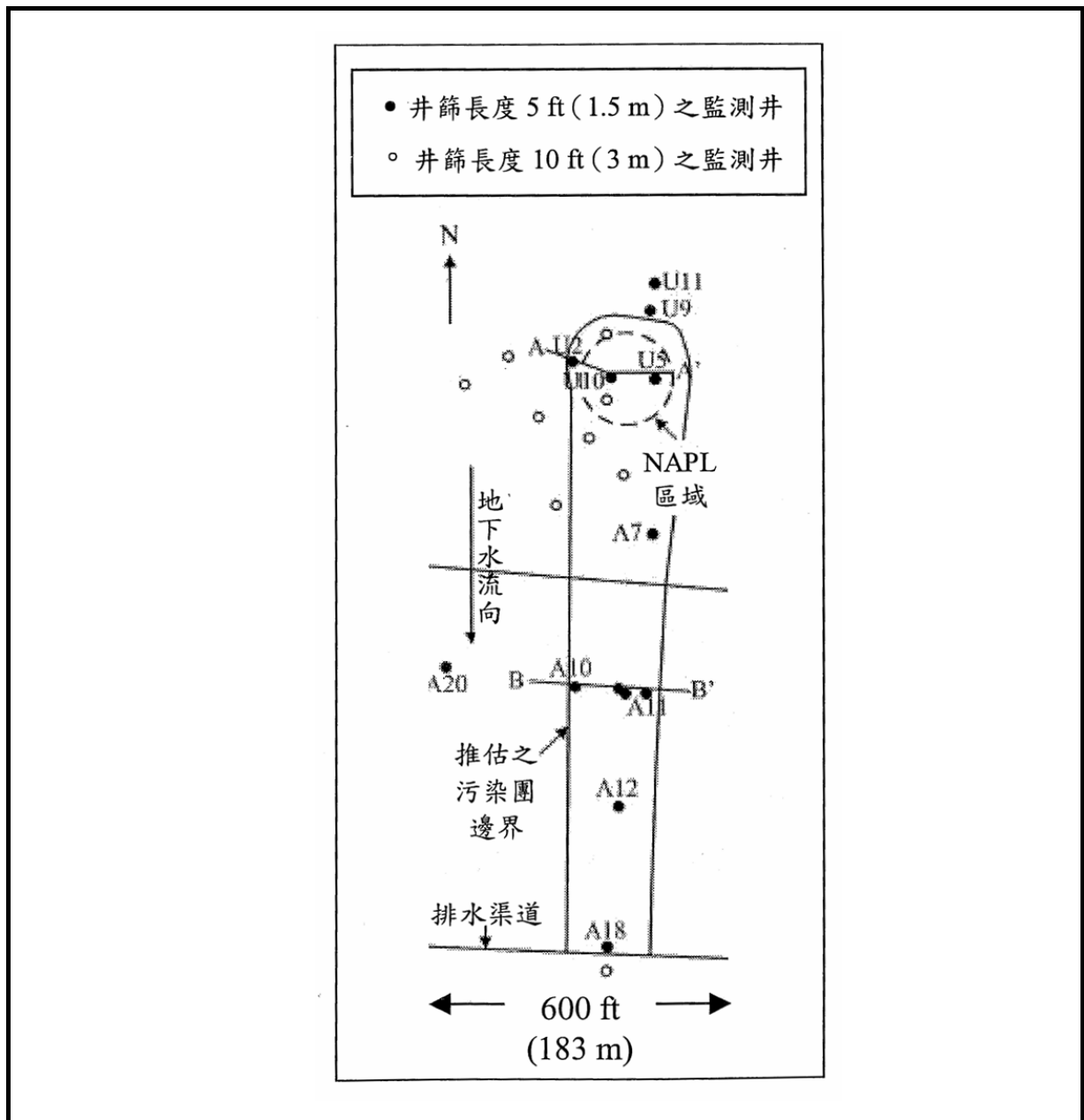


圖 5.5-1 場區的監測井分佈圖

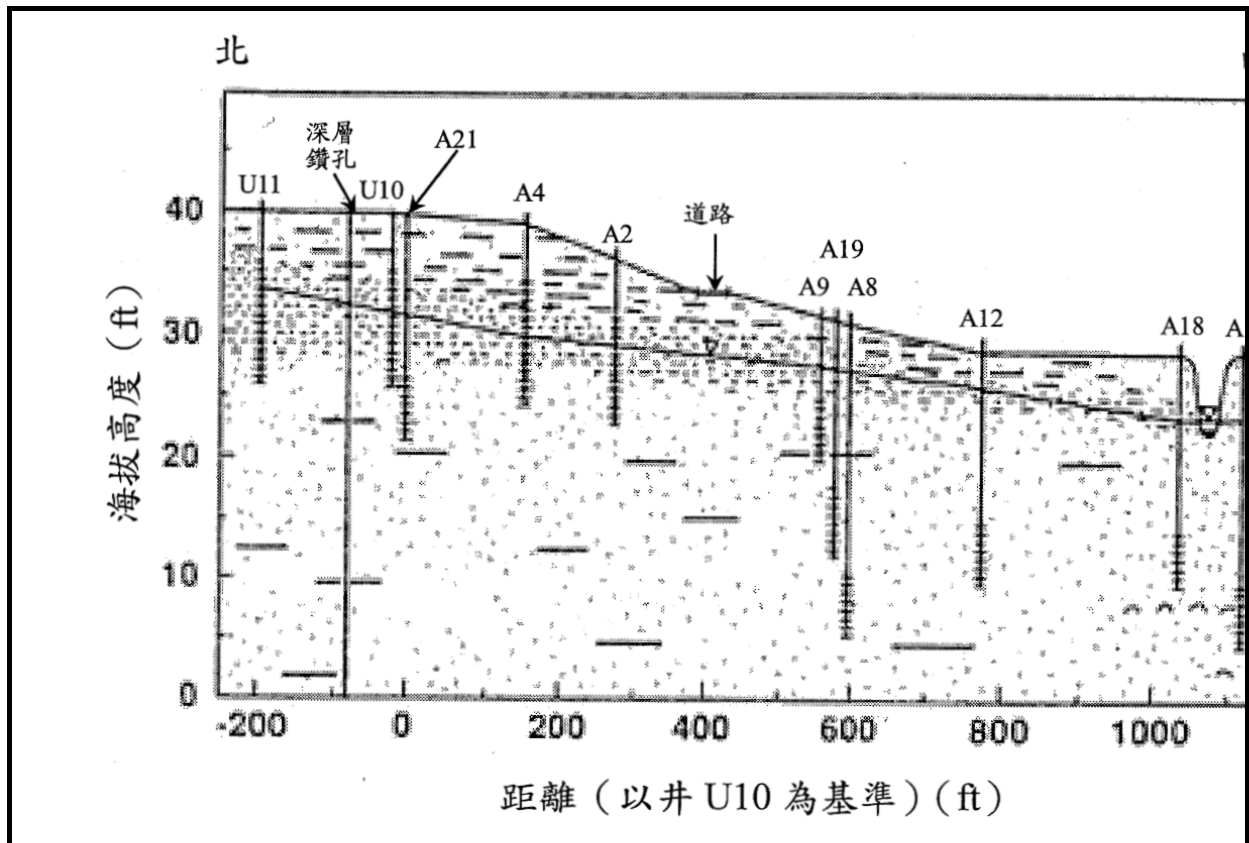


圖 5.5-2 地質剖面圖

5.5.3 地下水文

該場址有結構單一之地質及地形，因此可簡化水文地質及污染物傳輸的分析。細粒砂層含水層是物質傳輸及污染物之移動路徑。覆蓋其上之黏土層及黏土質砂層，會形成一個可滲透之表面拘限層。

水位以一固定的坡度向正南方和緩下降。在上游地區之監測井，水位從 1991 年 2 月到 7 月下降了 7 ft (2.1 m)，並且在雨季過後的幾週 (8 月) 上升了 3~6 ft (0.9~1.8 m)。水位大量變化的原因應該是由黏土拘限層的低出水量 (高保水量) 所造成的。

從 1991 年 3 月到 1992 年 10 月的平均水力坡降為 0.0065。該場址水力傳輸係數為 3~25 ft/day (0.9~7.5 m/day)，平均值為 10 ft/day (3 m/day)，其有效孔隙率為 0.25，因此評估該場址之地下水流流速為 25~240 ft/yr

(0.75~72 m/yr)，其平均值為 100 ft/yr (30 m/yr)。

5.5.4 地球化學參數

上游監測井 U11 與 U9 及西側監測井 A20 中之地下水包含中等濃度的溶氧 (2~3 mg/L)、硝酸鹽 (1~6 mg/L as N) 及硫酸鹽 (6~9 mg/L as S)，其硫主要是以硫酸鹽的形式存在。

亞鐵在所有的位置的濃度均偏低 (<0.5 mg/L)。地下水是偏酸性 (pH<5) 伴隨低的緩衝含量 (鹼度約 6 mg/L as CaCO₃) 及低濃度的溶解性二氧化碳 (15~30 mg/L as C)。背景的溶解性正磷酸鹽含量很低 (<0.2 mg/L)，可作為限制生物降解速率的因子。

5.5.5 水流方向 BTEX 及指標參數的變化

BTEX、電子接受者及指標參數沿著污染物團中心線之濃度變化如圖 5.5-3 及表 5.5-1 所示。溶解性之碳氫化合物會直接利用電子接受者進行生物降解作用。

監測井 U9 及 U10 之間的濃度變化，總溶解性 BTEX 從 0 mg/L 上升至 29 mg/L，氧氣及硝酸鹽耗盡、亞鐵離子上升至 29 mg/L (0.52 mg/L)，而氧化還原反應電位從 +190 mV 降至 -132 mV。溶氧及硝酸鹽濃度急速的下降與亞鐵離子的增加，表示這些化合物都是於碳氫化合物生物降解期間擔任最終電子接受者。氧化還原反應電位的降低則代表從上游的氧化狀態 (缺少溶解性碳氫化合物) 進入污染源的還原狀態 (存在溶解性碳氫化合物)。

電子接受者的濃度亦可用 meq/L 來表示，且 1 meq/L 的電子接受者可以降解 1 meq/L 的電子接受者 (碳氫化合物)。監測井 U9 及 U10 之間的濃度變化可知該區為還原狀態，且根據這些數據指出，在這區域中最重要的電子接受者是硝酸鹽，接接者是鐵及溶氧。

在污染帶的上游區域，溶解的二氧化碳濃度從 16 mg/L as C 增加到 60 mg/L as C，而 pH 值從 4.7 增加到 5.8。由含水層沉澱物質的岩石分析結果，

得知在污染或非污染區域中的碳酸鹽礦物在偵測極限下 ($<0.01\%$)。溶解性二氧化碳的增加是因為有機物礦化作用，並且已經有 $40\sim 50\text{ mg/L}$ 之碳氫化合物被降解。二氧化碳的增加應該會抑制 pH 值上升，但該場址之 pH 值增加的狀況應該是因為鐵還原作用將氫離子耗盡所造成的，因此當亞鐵濃度增加，pH 值也會隨之增加。

污染源下游 300 ft (90 m) 的區域，溶氧與硝酸鹽仍處於低濃度 (耗盡) 的狀態。硫酸鹽濃度從 11 mg/L as S 降至 0.2 mg/L as S ，總硫亦從 12 mg/L as S 降至 1.7 mg/L as S ，而亞鐵離子從 29 mg/L 增加到 65 mg/L 。硫酸鹽大幅下降及亞鐵離子的增加，表示硫酸鹽及鐵之還原作用在此處同時發生。總硫小幅下降是因為硫酸鹽被還原，但並非移除沉澱的硫化亞鐵。硫酸鹽大幅下降及總硫小幅下降的現象，將持續到更下游的地區，這是因為有膠羽狀之硫化亞鐵或硫化物之中間氧化態產物 (如硫代硫酸鹽 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) 或元素硫 (S^0) 的形成。

監測井 U10 到 A7 (下游 300 ft 處；約 90 m) 之間的濃度變化，甲苯及鄰二甲苯急速下降，接著是間二甲苯、對二甲苯及苯，而乙苯沒有明顯的下降。沿著污染帶中心線更下游的地區 (300~800 ft；約 90~240 m) 生物降解作用之速率降低。從監測井 A7 到 A12 的總 BTEX 濃度大概保持一定，這是因為地下水中的電子接受者已經耗盡。而監測井 A7 的下游，沒有剩餘的硫酸鹽、硝酸鹽或溶氧存在於污染帶中心。再加上 pH 值太低 ($\text{pH} = 6.1$)，會限制甲烷化的速率。在這個區域最普通的電子接受者是存在於混合氧化狀態的黏土礦物 (海綠石) 之鐵離子，但此黏土礦物使微生物無法利用鐵離子而進行生長。

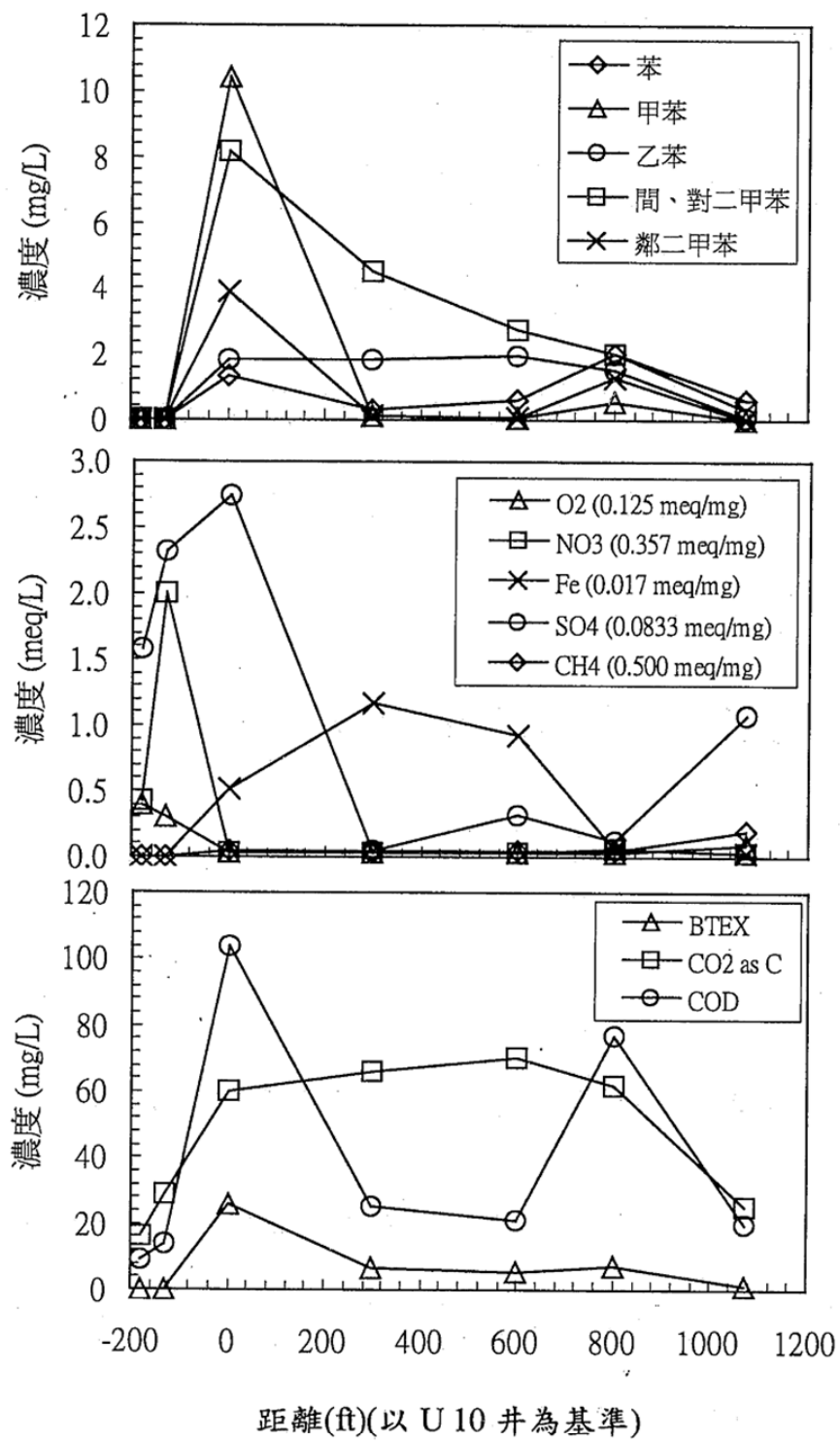


圖 5.5-3 BTEX 及指標參數沿著污染帶中心線之濃度分佈圖

表 5.5-1 BTEX 及指標參數沿著污染帶中心線之濃度變化

監測井號	U11	U9	U10	A7	A19	A12	A18
與污染源之距離 (ft) *	-180	-128	0	300	600	800	1074
苯 (µg/L)	BQL**	BQL	1326	316	628	2025	615
甲苯 (µg/L)	BQL	BQL	10436	117	80	566	26
乙苯 (µg/L)	BQL	BQL	1814	1824	1925	1507	42
間、對二甲苯 (µg/L)	BQL	BQL	8179	4501	2752	1995	335
鄰二甲苯 (µg/L)	BQL	BQL	3873	111	38	1293	13
總 BTEX (µg/L)	BQL	BQL	25628	6869	5423	7387	1031
甲烷 (mg/L)	BQL	BQL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
化學需氧量 (mg/L)	9	14	104	25	21	77	20
氧化還原反應電位 (mV)	196	190	-132	-181	-118	-161	-187
溶氧 (mg/L)	3.1	2.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.7
硝酸鹽 (mg/L as N)	1.4	6.6	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
二價鐵 (mg/L)	0.2	0.2	29	65	52	3	2
硫酸鹽 (mg/L as S)	6.3	9.3	11	0.2	1.3	0.5	4.3
總硫 (mg/L as S)	7.0	10	12	1.7	2.3	6.3	6.0
鹼度 (mg/L as CaCO ₃)	6	7	54	97	122	49	148
pH 值	4.6	4.7	5.8	6.2	6.1	5.7	7.1
二氧化碳 (mg/L as C)	16	29	60	66	70	62	25
總溶解固體物 (mg/L)	62	105	123	165	303	105	224
溫度 (°C)	18.3	19.3	19.9	19.4	17.3	18.9	17.6
鈣離子 (mg/L)	5	14	7	13	7	15	75

註：* 距離是沿著污染帶中心線所測量的，負值為監測井 U10 之上游地區；正值為監測井 U10 之下游地區。

** BQL 為低於偵測極限。

該場址中，最高的苯濃度出現在監測井 A12（在監測井 U10 下游約 800 ft 處；約 240 m）。當 USTs 移除並經過監測井 A12 時，BTEX 在此處發生洩漏進而污染地下水，這可由高濃度的 COD 及二氧化碳證明。於此處將持續進行地下水的採樣監測，以決定監測井 A12 是否有濃度降低的現象。

污染帶的最下游端（監測井 A18），其含水層物質組成與上游地區不同，且發現此處有生物降解作用進行，生物降解速率增加。在監測井 A18 附近發現在含水層中有貝殼物質的存在，其可由 pH 值增加、溶解性鈣濃度增加、鹼度增高及溶解性甲烷產生等現象所證實。在監測井 A18 發現有硫酸鹽增加及二氧化碳減少的現象，這表示此處為碳氫化合物污染帶的邊緣。

5.5.6 水流垂直方向 BTEX 及指標參數的變化

在一系列的監測井中，設置兩個垂直於地下水流方向的橫剖面上，其可用以評估污染帶邊緣的稀釋及生物降解作用。圖 5.5-4 表示經過污染帶橫剖面的 BTEX 濃度：A-A' 位於污染源地區，B-B' 位在下游 600 ft（180 m）處。B-B' 剖面的 BTEX 及指標參數的垂直分布情形，如圖 5.5-5 及表 5.5-2 所示。在經過向下游傳輸後，BTEX 最高濃度的地方似乎消失了。在污染源地區最大的 BTEX 濃度在水位下，而在 B-B' 切面最大 BTEX 濃度出現在水位下 7~12 ft（2.1~3.6 m）井篩處（監測井 A19）。沿著污染帶長度的垂直下降是因為地面的地下水會補注，會在污染帶的頂部增加一層乾淨未受污染的水及補助水中引進的氧氣會增加生物降解作用。

在 B-B' 剖面的底部井篩處，二氧化碳的濃度最低，表示在這個深度比較不容易發生生物降解作用。從 B-B' 橫剖面可知，甲苯及鄰二甲苯可有效的被移除，反而是高濃度的間、對二甲苯及乙苯仍然留在監測井的中央。苯在監測井的上部及污染源的東邊及西邊發生還原作用，但仍存在污染帶的中央及底部。

鐵離子的分布與苯正好相反，高濃度的亞鐵離子出現在污染帶的上部、東邊及西邊，表示那裡有發生生物降解作用。較低的鐵離子濃度出現

在污染帶的中間及底部，表示那裡的苯降解速率很慢。當氧與污染帶混和，BTEX 進行生物轉換形成氧化的中間產物，其中間產物會被之後發生的鐵還原作用降解掉。

5.5.7 小結

該場址之溶解性的 BTEX 持續在洩漏，其洩漏來源是一剩餘非水溶相的汽油，在原來 USTs 附近的水位下方處被捕獲。溶解性的 BTEX 污染帶有發生生物降解作用。其內部生物降解的證據包括有（1）BTEX 污染帶中的溶氧、硝酸鹽及硫酸鹽被耗盡（2）亞鐵及二氧化碳的產生；及（3）某一 BTEX 化合物被優先移除。甲苯及鄰二甲苯隨著距離快速的下降，接著是間二甲苯、對二甲苯及苯。在厭氧狀態下，於污染帶中間的乙苯似乎降解的最慢。

溶解性二氧化碳及電子接受者的監測，可作為評估生物降解範圍的有效工具，亦可確定在污染帶各個部份之生物降解速率的控制因子。二氧化碳是細菌行呼吸作用及生物降解作用是否發生的指標參數，但是在富含碳酸鹽礦物的含水層中，將二氧化碳當作是唯一的生物降解指標是不恰當的。

而在污染源上、下游處有溶氧、硝酸鹽及硫酸鹽存在時，將會有較快的生物降解速率。一但這些電子接受者用完的話，生物降解的速率會變的相當緩慢。因此，內部生物整治的速率及範圍似乎被電子接受者的種類及數量所控制。

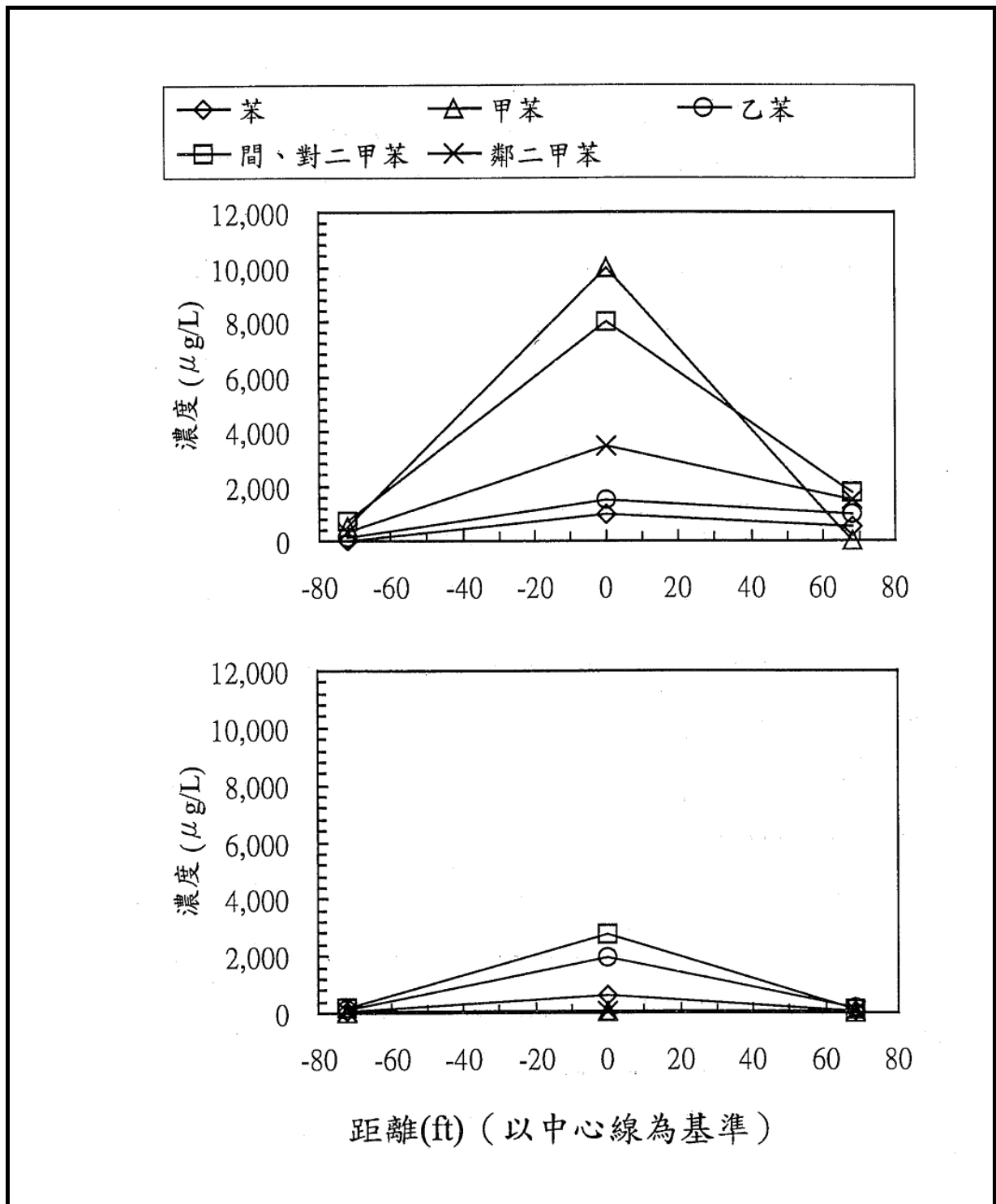


圖 5.5-4 水流垂直方向之 BTEX 濃度分佈圖

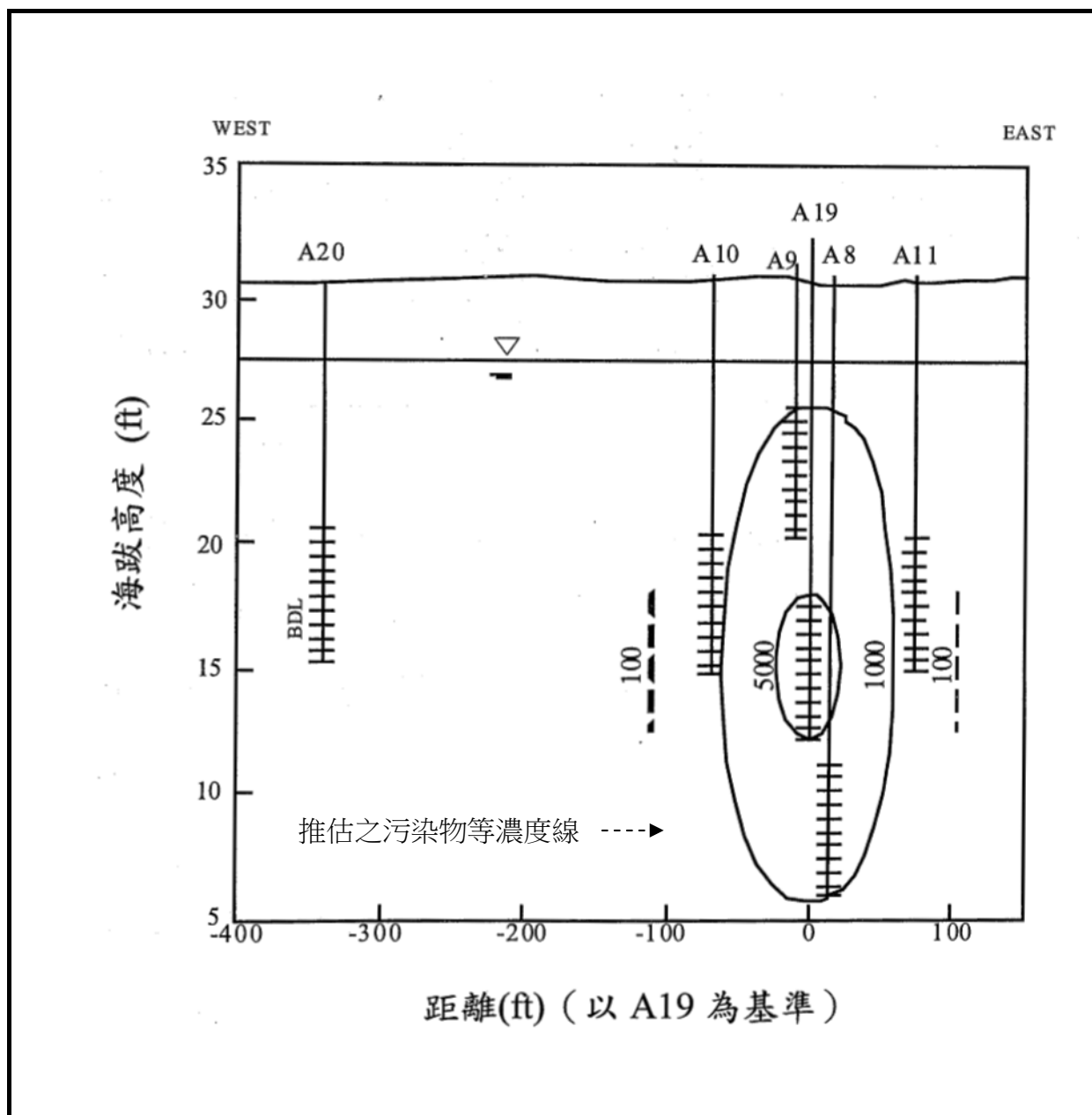


圖 5.5-5 B-B'剖面之 BTEX 濃度分佈圖

表 5.5-2 B-B' 剖面之 BTEX 及指標參數的濃度變化

深度	中等	中等	中等	淺	深
位置	中心	西邊	東邊	中心	中心
監測井	A19	A10	A11	A9	A8
與中心線之距離 (ft)	0	-72	+68	0	0
地下水位下的深度 (ft)	7~12	7~12	7~12	2~7	17~22
苯 (µg/L)	628	42	88	167	656
甲苯 (µg/L)	80	8	9	39	41
乙苯 (µg/L)	1,925	96	158	984	758
間、對二甲苯 (µg/L)	2,752	199	152	1,580	556
鄰二甲苯 (µg/L)	38	81	38	39	354
總 BTEX (µg/L)	5,423	425	444	2,808	2,367
甲烷 (mg/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
化學需氧量 (mg/L)	21	8	11	8	30
氧化還原反應電位 (mV)	-118	-166	-161	-176	-217
溶氧 (mg/L)	0.2	0.4	0.4	0.5	0.5
硝酸鹽 (mg/L as N)	0.1	0.8	0.6	0.9	0.1
亞鐵離子 (mg/L)	52	84	86	102	0.1
硫酸鹽 (mg/L as S)	1.3	1.7	1.3	0.3	3.3
總硫 (mg/L as S)	2.3	2.3	2.7	1.7	12
鹼度 (mg/L as CaCO ₃)	122	67	72	83	26
pH 值	6.1	6.4	6.4	6.5	5.5
二氧化碳 (mg/L as C)	70	67	68	67	57
總溶解性固體 (mg/L)	303	185	185	175	98
溫度 (°C)	17.3	18.6	18.7	18.4	18.6
鈣離子 (mg/L)	7	7	6	10	5

5.6 監測及成效評估案例：美國維斯康辛州與伊利諾州之七個場址

5.6.1 場址介紹

當 1988 年美國聯邦法 LUST(Leaking Underground Storage Tank)通過後，許多不同州的州法令開始預期將會有大量的地下儲槽洩漏案不段地湧出，另一方面，因為監督需求，許多新創的環保法規與管理方式也因此厥起。例如，傳統式的風險評估及其評估方式也因此而改變並整合成現今的以風險為基準的整治方案相關法規（RBCA，Risk-based Correction Action programs）。RBCA 相關法規促使各個州政府及責任歸屬單位能善加管理 LUST 法規通過後之巨大工作量，因而針對人體及環境具有較高風險之場址能被優先處理。

過去十年來針對污染場址之現場調查及整治技術均有相當大之進步，因此，自然衰減也成為許多州環境法規所允許之可行整治方案。為使更多的州政府能瞭解自然衰減，美國環保署因而參與在州政府相關的自然衰減研究計畫裡，提高更多州政府對自然衰減的可接收度及研擬出規範自然衰減的相關新法規。在此之後，1994 初期美國環保署第五分區開始接觸 WDNR (Wisconsin Department of Natural Resources)及 Amoco 石油公司針對維斯康辛州內不同 LUST 場址進行自然衰減法之可行性評估。

本案例中七個場址分別位於美國維斯康辛州與伊利諾州，其地質組成較為複雜，透過：1.執行場址篩選；2.決定須研究之自然衰減指標參數；3.建立監測方案；4.執行監測方案等方式進一步瞭解石油碳氫化合物污染場址之自然衰減現象，以及決定有效且具經濟效益之監測方式。然而自然衰減有效與否則取決於各場址污染帶範圍是否擴大、穩定或縮減現象，此可由監測數據進行研判。

5.6.2 場址背景資訊

一、場址地質水文特性

本案例內容為維斯康辛州中 4 個 LUST 場址及依利諾州的 3 個 LUST 場址之自然衰減可行性評估，初步篩選原則除透過文獻資訊外，更囊括現場資訊，包含：1.場址歷史所含 BTEX 污染物濃度；2.風險接受者所面臨之風險；3.場址地下水背景含氧量。此 7 處適合自然衰減評估之場址地質、水文及背景資料摘錄於表 5.6-1。

表 5.6-1 案例四-各場址水文與地質背景資料

場址	Concord, WI	Milwaukee, WI	Hales Corners, WI	Marshfield, WI	Highland Park, IL	Broadview, IL	Chicago, IL
報告發行 日期	2/89	2/92	11/89	6/89	8/89	6/91	6/92
地質	粉質粘土 (Silty)與砂 質粘土 (Sandy Clay)	黏土(Clay) 與粉質粘 土	黏土底層 為床岩	砂質粘土	黏土(Clay) 與粉質粘 土	粉質粘土 與微量砂 (sand)與礫 石(gravel)	0-7ft:回填 7-12 ft:砂 層 12-14 ft: 粉質粘土
深度 (地表 下,ft)	8 - 11	11 - 16	上部含水 層：5-7 下部含水 層：13-16 背景含水 層：39-43	24 - 29	2 - 6	3 - 6	5 - 9
平均水力 傳導係數 cm/sec	3.1×10^{-3}	9.5×10^{-5}	8.2×10^{-5} (上部含水 層)	7.9×10^{-5}	1.4×10^{-6}	5.2×10^{-5}	5.2×10^{-4}
平均水力 坡度 ft/ft	0.0014	0.003	0.017 (上 部含水層)	0.03	0.10	0.08	0.004
地下水 流速 ft/yr	10	3	1.5 (上部 含水層)	7.5	0.2	1.2	7
液相碳氫 化合物	無	無	--	無	無	無	無
苯-歷史最 高濃度 µg/L	300 (9/93)	24.000 (11/94)	8.600 (2/91)	12.000 (5/94)	4.070 (1/90)	5.600 (10/93)	2.000 (11/92)
苯-1996 年 最高濃度 µg/L	<1.0 (4/96)	17.000 (3/96)	1.800 (3/96)	10.000 (6/96)	3.200 (12/96)	3.600 (12/96)	96 (3/96)
潛在受體	無	無	無	無	無	無	無

二、地下水採樣分析方法

為了檢測地下水中石油污染物質，地下水監測井首先以深水泵進行 5

倍井體積之洗井作業或抽水至井乾枯為止，接著以貝勒管取樣再存放至以鹽酸保存的 40ml 採樣瓶內，地下水樣品即被送至 Pace Analytical Services 進行石油揮發性有機化合物分析（PVOCs，EPA Method 8020）及汽油類有機物（Gasoline Range Organics，GRO，WDNR Modified GRO Method 8015）。伊利諾州的地下水樣品則送至 Industrial & Environmental Analysts, Inc., 分析 BTEX（使用 EPA Method 8020）。

三、地下水中生物降解參數取得方式

為了評估生物降解的發生及其速率，必須進行場址性的環境參數測量，計畫執行期間所測量參數含石油碳氫化合物的總類及含量、溶氧量、氧化還原反應電位、pH、水溫及導電度。在地下水採樣送實驗室分析後，其餘生物參數則直接由井水內測量。

四、土壤氣體之生物參數取得方式

本計畫土壤中之生物參數如氧氣及二氧化碳濃度由土壤氣體量測，此外，甲烷氣體及揮發性有機化合物氣體濃度由伊利諾州 3 處場址及威斯康辛州 1 處場址（Marshfield）測得，量測方式使用 1 含有取樣軟管的 PVC 井蓋，直接置於地下水監測井口處，再使用幫浦抽取井管內井頭氣體 5 分鐘之久，接著使用採樣袋（Tedlar Bag）採集氣體，並以 GASTECH32500X 儀器測量氧氣及二氧化碳濃度，倘若氧氣已耗盡，便使用 10:1 空氣：土壤氣體樣品比例混合成一新樣品，再以 FOXBORO OVA 128 儀器進行揮發性有機化合物之量測（含甲烷氣）。實際揮發性有機氣體濃度則為扣除甲烷氣量測濃度後之濃度，量測甲烷氣前，則先將土壤氣體通過活性碳過濾裝置，以吸附揮發性有機物。

5.6.3 自然衰減場址可行性評估要件

石油污染之場址，可經由監測地下環境中的 BTEX 濃度藉以得知是否場址存有自然衰減的潛勢，根據 ASTM 石油污染場址地下水自然衰減整治法之標準手冊（ASTM Standard Guide for Remediation of Groundwater By

Natural Attenuation at Petroleum Sites) 及 U.S.EPA Directive 9200.4-17，場址過去歷史濃度變化趨勢乃是判斷自然衰減存在與否之主要指標數據，並且由此可得知污染帶隨著時間其範圍是否呈擴大、穩定或縮減趨勢。因此污染場址欲評估 NA，BTEX 濃度不能太低，方可監測到是否有明顯下降的趨勢。無論場址為運轉中、已停止運轉、是否為正在執行整治之列管場址，其下游受體可承受之風險都必須確實考量，各場址背景資料如表 5.6-1。

自然衰減法所涉及過程不僅包含生物降解，還包含稀釋擴散吸附及揮發等多樣不同機制，因此要定量化生物降解過程之於其它機制在整體自然衰減現象所佔的角色並不切實際，反之，主要考量因子應為場址目前衰減情形污染帶的變化趨勢，以及其它次級考量因子，例如場址是否具備適於自然衰減進行之環境。無論如何，任一場址只要生物降解情形為優勢衰減機制，其自然衰減的潛力就相當大。

溶氧量為快速生物降解反應最重要參數之一，這也是石油污染物自然衰減之特徵現象。苯、甲苯及二甲苯發生生物降解的條件之一為溶氧大於 0.5 ml/L，本案例 7 處污染場址地下水溶氧量皆高於 0.7mg/L，顯示地下條件為適合 BTEX 生物降解之好氧環境。而污染帶中間之溶氧量高低與否實際上在生物降解過程並不扮演重要角色，因為就算位於厭氧區，微生物還是可以利用其它電子接受者（硝酸鹽氮、硫酸鹽、二價鐵及二氧化碳）進行生長代謝。

由於各監測井溶氧量明顯比地下水背景值低出很多，顯示各場址之生物降解反應正在進行，而除了維斯康辛州的 Marshfield 場址，其餘場址的溶氧量與監測井位置均可尋得相關性。

因各場址於污染帶邊界地下水溶氧量已顯示好氧環境存在，將有利於污染帶分佈趨向穩定甚至縮減，故未進行其餘電子接受者（如硝酸鹽氮濃度）的監測。因添加營養成分不會對增快生物降解速率有幫助，因此各場址亦未進行氮及磷等營養成分分析。此外，雖然在初期有進行微生物量檢驗，但因為幾乎所有石油污染場址皆顯示其地下水體含有足夠之微生物

量，因此後期即未再進行此項參數的監測。由於大多石油污染場址地下水 pH 多位於 5.5~8.5 之間，為好氧生物降解的最佳 pH 值範圍，因此 pH 值不需要定期監測。

由以上述論可知，本案例 7 處場址於初步篩選過程中，決定場址具有自然衰減潛力的重要因素為：風險接受者之評估結果、歷史污染物濃度變化趨勢、背景溶氧量、污染源是否已移除及浮油(若存在)有持續進行回收。

5.6.4 MNA 之監測設計

為規劃一具經濟效益之長期監測計畫，必須定期執行生物參數（除污染物濃度及溶氧量外）之監測，以決定其對自然衰減成功進行之附加價值。地下水生物參數包含 pH、氧化還原反應電位、水溫及導電度；土壤中生物參數則包括微生物數量及土壤氧氣、二氧化碳、甲烷氣及揮發性有機化合物等濃度。此外，值得一提的是，多數場址亦歷經地下污染調查以確認污染範圍，調查作業含土壤鑽探設置地下水監測井及周邊環境氣體調查。

如前所述，微生物量在監測初期沒多久後即從定期監測項目中排除，至於土壤氣體各項物質濃度（ O_2 , CO_2 , CH_4 , $VOCs$ ），因檢測結果顯示有一致性趨勢，因此後續的定期監測項目亦將這些參數刪除。同樣地，pH、水溫、導電度、氧化還原反應電位等參數雖可提供場址資訊，然針對自然衰減反應之有效進行與否，並無法提供不可取代性的意義，亦由監測項目中刪除。

污染帶的分布狀況為自然衰減或污染物濃度下降之最主要證據，而證明自然衰減正在進行，且具有其代表性之評估項目則為位於污染帶內、外監測井之溶氧，且透過比對、評析溶氧與污染物分別對時間之濃度變化、對地下水流向之濃度變化（下降趨勢）等，亦可掌握污染帶邊界對下游風險受體之距離。

5.6.5 MNA 成效評估（數據分析-趨勢與關聯性分析）

一、維斯康辛州 4 大場址

1. Concord 場址

Concord 場址自 1988 年停止場地之使用，地下儲槽則於 1989 年移除，約有 300 立方碼（cubic yard）之石油污染土壤被挖除，而地下水污染自然衰減現象於此場址存在與進行，使場址污染物濃度在 3 年內下降至管制標準以內。經由監測結果顯示，自 1995 年 2 月起，苯即未於監測井測得，另由場外設置的監測井及水壓計得知，污染帶已有效地被控制住未擴散至場外。

2. Milwaukee 場址

Milwaukee 場址自 1992 年即停止使用，並移除地下儲槽，當時污染土壤並未進行開挖處置。地下水歷史數據顯示污染物濃度隨著時間下降，監測井 OW-4 位於先前儲槽區內，是唯一測得較高苯濃度的井位。由下游監測井 MW-13 及 MW-14 監測數據看來，地下水含有一 MTBE 污染帶，位於 BTEX 污染帶之前，因 MTBE 濃度僅微微高出維斯康辛州地下水管制標準，因此未進一步對 MTBE 污染帶進行調查。

3. Hales 場址

Hales 場址之污染帶主要位於第一含水層，其地質組成多為黏土，將可有效抑制污染帶往下游傳輸至風險受體。場址於進行自然衰減評估之前已經歷 SVE 及抽水處理法整治，因地下地質組成較複雜，土壤及地下水整治方案被視不具效益而停止操作。然而場址內之自然衰減現象卻於 SVE 系統停止操作後，因為監測到苯的濃度隨著時間下降，而發現場址可能存在生物降解現象，污染帶處於穩定甚至縮減的狀態。

4. Marshfield 場址

Marshfield 場址於 1988 年停止使用，並於 1989 年移除場內之地下儲槽，當時約有 400 立方碼（cubic yard）石油污染土壤被開挖並於現

地處理。WDNR 進一步進行場外協調工作使 Amoco 能於場外監測自然衰減參數。此場址自然衰減評估結果顯示，極可能因為下游場外存在著其它污染源，致使自然衰減法並不適於單獨存在。

二、依利諾州 3 大場址

1. Highland Park 場址

Highland Park 場址係根據由苯濃度隨著時間之變化觀察得知自然衰減現象的存在，且污染帶處於穩定狀態。下游場外之監測井 MW-17 歷次監測結果顯示自然衰減正有效地控制污染帶往下游場外擴散。

2. Broadview 場址

Broadview 場址同樣觀察到處於穩定狀態之苯污染帶，此場址於 1987 即停止使用，並於 1988 年移除場內地下儲槽。自 1993 年開始，苯濃度即趨穩定甚至有下降現象，然而卻於場外下游處測得微量污染，為找出場外石油碳氫化合物污染源，調查工作團隊通知可能的風險受體，並定出下游地下水、電管路或人孔等位置，但調查結果並未在下游發現其它的污染源。

3. Chicago 場址

Chicago 場址歷次監測結果顯示，苯污染濃度已呈穩定且濃度持續降低，雖有輕微之污染存在於先前及現存儲槽區旁，然透過 BTEX 污染物濃度隨著時間之變化趨勢，證明自然衰減有效地控制住污染帶的範圍。此外，場址與其它場址不同處為，其乃正在操作使用中場址，而藉由一些濃度的波動亦可得知，場址不定期地有小洩漏位於加油泵島區。為更進一步評估自然衰減現象之存在及可行性，場址進行一系列的生物參數（如 DO、ORP、pH 等）與 BTEX 濃度變化之關連性，以及地下水位波動對於 BTEX 濃度或生物參數之關聯性的檢視評估。

結果顯示並無明顯關聯性存在於生物參數與 BTEX 濃度變化，ORP 與 DO 間亦無直接之關聯。

如前所述，BTEX 污染物之濃度變化趨勢為最佳之自然衰減現象之證據，表 5.6-2 列有各監測井苯污染濃度隨時間之變化，由表得知，當上游污染井位濃度下降時，污染帶下游或邊界井位之濃度呈穩定或下降趨勢。大致而言，7 處研究場址皆顯示污染帶呈穩定或甚至縮減跡象，由於各場址並無其它整治系統進行操作中，顯示自然衰減情形存在於此 7 場址。

另根據監測井監測結果，苯污染物之自然衰減速率 (First-Order Decay) 列如表 5.6-3，結果顯示苯之自然衰減速率處於 0.05%~0.82% 之間。

表 5.6-2 苯在不同監測井之濃度變化

場址	上游井 (UP-gradient Wells)	邊界井 (Side-gradient Wells)	受影響井位 (Impacted Wells)	下游井 (Down-gradient Wells)
Concord, WI	MW-1(0), MW-9(0), MW-13(0)	MW-5(0), Mw-8(0), Mw-11(0), MW-112	MW-3(0), MW-4(-), MW-6(0)	MW-7(0), MW-10(0), MW-14(0)
Milwaukee, WI	OW-1(0), OW-5(0), GMOW-12(0)	OW-10(0)	OW-4(0)	OW-6(0), OW-7(0), GMOW-8(0), GMOW-9(0), GMOW-11(0), MW-14(0)
Hales Corners, WI	OW-1(0), Ow-6(0), GMOW-2S(0), GMOW-6D(0)	OW-5(0), GMOW-2S(0), GMOW-5d(0)	GMOW-1S(-), GMOW-1D(-)	OW-2(-), GMOW-3S(-), GMOW-3D(0), GMOW-4D(0), GMOW-8D
Marshfield, WI	MW-10(0)	MW-4(0)	MW-8(0), MW-9(0), MW-12(0), MW-13(0)	MW-6(0), MW-14
Highland Park, IL	MW-7(0), MW-9(0), MW-10(0)	MW-16(0)	MW-1(0), MW-3(-), MW-14(0), MW-15(-)SVE	MW-4(0), MW-17(0)
Broadview, IL	MW-6(0), MW-8(0), MW-9(0)	MW-3(0), MW-10(-), MW-11(0)	MW-2(0), MW-5(-), MW-7(0)	MW-12(0)
Chicago, IL	MW-1(0), MW-2(-), MW-6(0)	MW-5(0), RW-2(-), RW-3(-)	MW-3(-), RW-1(0)	MW-4(0)

(-)：減少；(0)：沒有變化

表 5.6-3 苯之一階反應自然衰減率評估值

數據來源	一階反應常數估計 (First-Order Rate Constant Estimated)	半衰期(days) (Half Lives)	判定係數 (R-square of Fit)
MW-3 in Concord WI	0.16%	430	65.0%
MW-4 in Concord WI	0.20%	350	44.6%
GMOW-IS in Hales Corners WI	0.11%	630	30.0%
OW-6 in Hales Corners WI	0.13%	580	24.3%
MW-3 in Broadview IL	0.16%	430	23.0%
MW-5 in Broadview IL	0.17%	410	36.5%
MW-10 in Broadview IL	0.28%	250	40.0%
MW-2 in Chicago IL	0.12%	560	16.1%
MW-3 in Chicago IL	0.82%	85	53.2%
MW-3 in Chicago IL	0.20%	350	61.8%
RW-3 in Chicago IL	0.17%	410	46.2%
MW-14 in Highland Park IL	0.27%	260	33.9%
MW-15 in Highland Park IL	0.05%	1390	35.9%
MW-16 in highland Park IL	0.13%	530	49.4%

5.6.6 案例結論

在沒有積極整治系統操作情形下，於 7 處研究場址均顯示石油碳氫化合物之污染帶呈現穩定、縮減或消散跡象，顯示有自然衰減存在。另根據各場址於污染帶內、外之生物參數量測結果得知，污染帶之穩定或縮減現象可歸功於生物降解反應。

針對任一污染場址，自然衰減現象有效性評估，可由污染帶現況及其對下游風險接受者（人體或環境）之保護程度得知，但當生物參數監測項目增加時，自然衰減法的經濟效益將隨著監測費用的提高而降低，因此評估者可以視場址污染物特性與初期監測結果，可以在整治或控制計畫中刪除不需要持續監測的項目（經主管機關審核通過後實施）。對石油污染場址而言，在多項參數監測裡以溶氧為最重要指標，且事實上，在多數情況下針對石油碳氫化合物之污染，單測量溶氧量（污染區與背景值）已足夠評估自然衰減是否存在，加上污染物濃度之變化趨勢便可評估自然衰減之有效性。畢竟，監測之目的並非要找出或定量所有生物降解機制，而是確認生物降解確實存在，並且足以使污染衰減達到預期的目標。

5.7 可行性評估案例：地下水受苯污染場址

5.7.1 場址背景

本場址面積約 5 公頃，其平面配置如圖 5.7-1 所示，場址內主要設施包含停用的燃料貯存槽與供油站。場址北側為住宅區；東側及南側為道路及小型工業區；西側及西南側為開放式農場用地。場址地形平坦，平均高程約海拔 73 公尺，距場址範圍最近的河道位於其南側約 500 公尺遠處。

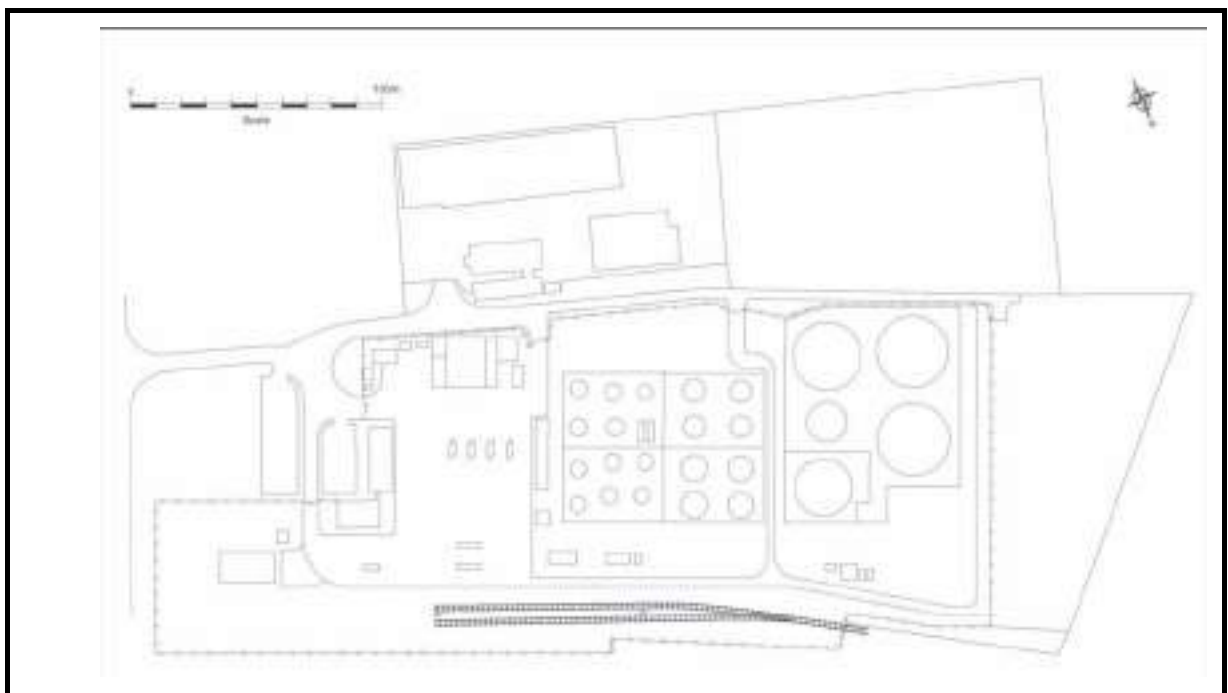


圖 5.7-1 場址配置示意圖

供油站建於 1958 年，於 1991 年關閉。主要供應油品為碳數較小的油類，包括汽油、柴油及燃料油，但也有存貯部分的重油，曾經是鄰近地區城市的主要供油站，供油量每年約一億公升。各種油品經由鐵路運輸至本站，再由槽車載運出去。1960 年代末期，甲苯及苯的貯槽曾發生意外洩漏，因此短暫關閉供油站，並進行場址污染評估。調查結果發現土壤及地下水受到苯污染，同時評估結果認為 MNA 為可行整治技術。其整治計畫首先移除高污染區土壤，而地下水中溶解相之碳氫化合物則使用 MNA 進行整治。這項整治計畫由當地環保主管機關同意並進行。

5.7.2 場址特徵調查

1992 年開始執行場址調查評估，至 1995 年止，共進行三次補充細密調查。這些後續調查目的是要確認污染帶範圍及提供相關資訊，以修正場址概念模型之雛型。場址之地質如圖 5.7-2 所示。調查結果發現場址西側之 Gault 黏土層位在 Whitchurch 砂層之上，Gault 黏土層厚約 18 公尺，但在場址東側則未發現 Gault 黏土層。Whitchurch 砂層主要位在副含水層(Minor Aquifer)。場址下之含水層由多種地質層所組成，地表下 3 至 4 公尺為 1 公尺厚之紅棕色地層。在地表下 12 至 14 公尺為灰綠色之砂層，顯示該層為厭氧環境；砂層為中、細砂夾薄層黏土，偶含小圓狀礫石。此砂層之下為 Purbeck 層，但厚度未知。

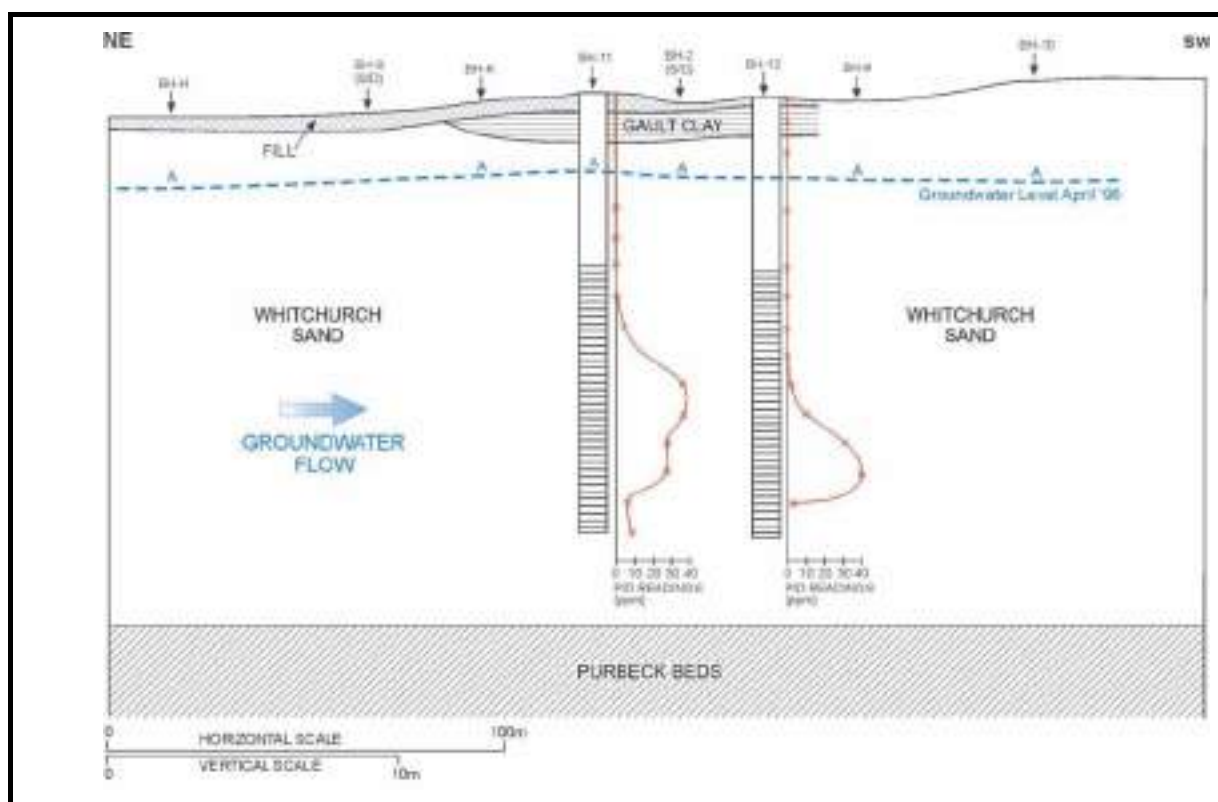


圖 5.7-2 場址地質示意圖

場址之地下水位，約在地表下 2.75 到 3.5 公尺間，其季節性變化低於 0.3 公尺。地下水向由東北往西南方向流（圖 5.7-3），水力梯度約為 0.003

m/m $\sim$ 0.009 m/m 間。場址南側邊界 BH-2 監測井附近梯度較陡，表示具有較低之透水性。根據相關水力試驗(原文為”Limited tests”)，顯示 Whitchurch 砂層含水層之水力傳導係數約介於 7 $\sim$ 14 m/day 之間。

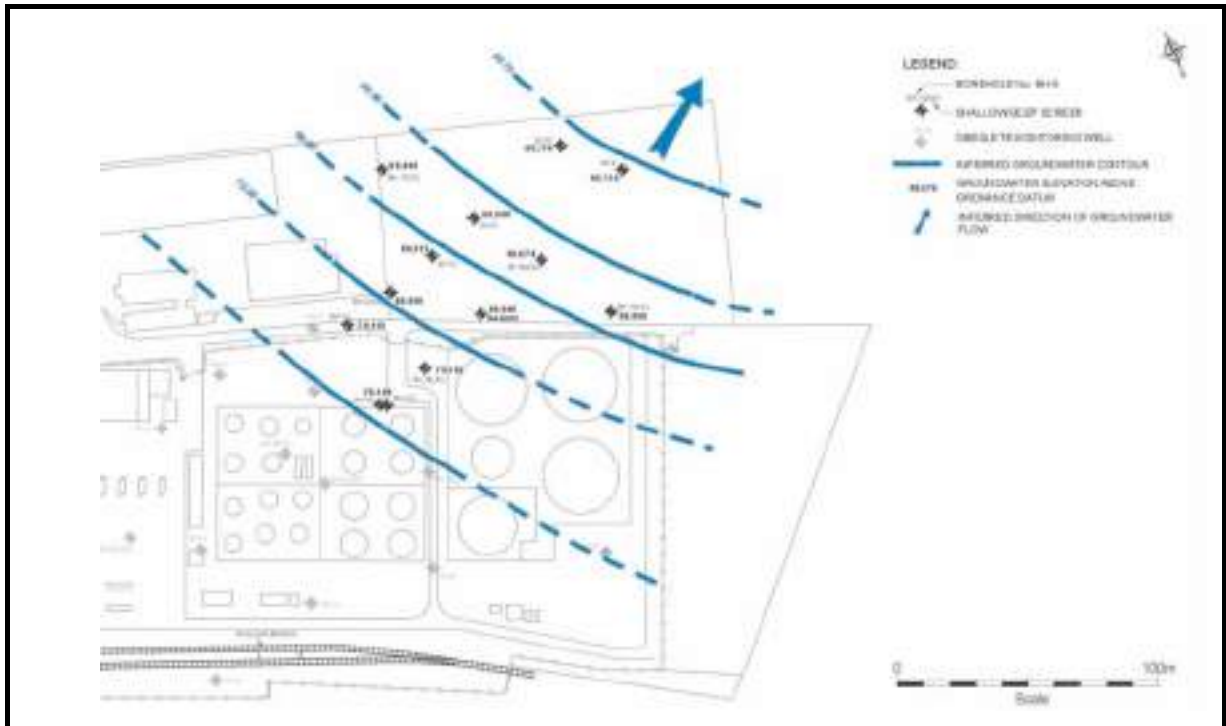


圖 5.7-3 場址地下水流向示意圖

3 次階段性細密調查共設置 20 口地下水監測井，以了解污染帶之水平分佈及濃度變化。部份井為雙層井篩設計，上層位於地表下 2-7 公尺，下層設於地表下 8-14 公尺處。水質分析結果顯示場址內尚下含水層均有高濃度污染分布，而場址外之污染則多分布在較深的含水層中（圖 5.7-2）。

場址根據評估調查結果，進行健康風險評估，以訂定適合該場址未來再開發成住宅區之整治目標值，針對 BTEX、碳氫化合物和金屬（鉛與砷）訂定整治目標，應用 MNA 進行整治，監測期程為每 6 個月 1 次。

5.7.3 可行性評估篩選

場址在進行可行性評估之初始條件，已經滿足：(1)土壤中之污染源已

經去除，(2)且已知地下水中污染帶是呈現穩定或收縮，(3)對場址附近可能受體未造成不可接受程度之危害風險等重要條件。

場址根據現象 I 之證據 (Primary lines of evidence) (參考第 2.5 章)，顯示污染帶降解作用正在發生。而根據現象 II (Secondary) 之條件，則提供了場址的地球化學和生物化學條件適合自然衰減的證據。

主管機關同意以每 6 個月監測 1 次的頻率，觀察污染帶之狀態及地下水地球化學及污染物濃度之變化，同時要求場址進行潛在的電子接受者之檢測以及生物機制的分析，以增進未來對 MNA 執行之應用知識。

一、微生物檢測

場址地下水之溶氧濃度小於 5 mg/l，大多時候是小於 1 mg/l (近厭氧狀態)。在 1997 年 11 月於進行 20 個監測井之地下水樣品分析，檢測硫酸鹽還原菌 (sulphate-reducing bacteria, SRB) 和厭氧性異營菌 (anaerobic heterotrophic bacteria, AHB)。SRB 的分析主要運用二個方法：(1) 使用商業性之測試套件定量 Adenosine -5- Phosphosulphate Reductase 酵素，因為這種酵素通常存在所有 SRB 之細胞內。(2) 對樣品接種用來培養 SRB 之基質；被接種後的培養基放在 25 °C 之黑暗環境下，經過 28 天以後，分析 SRB 培養基之鐵硫化物濃度來估算 SRB 之量。

二、確認自然衰減現象之證據 (Lines of Evidence)

場址透過現象 I 及現象 II 進行含水層中苯之降解作用的評估，並且得到污染物確實於現地發生自然衰減。

(一) 現象 I

觀察污染發生至今之含水層之水力傳導係數，推估污染帶可移動距離約 750 到 1500 公尺。但依據現地觀測結果，污染帶前端僅移動 150 公尺，說明下游的污染帶正在衰減中。

歷史監測到之苯的最高濃度大約 74 mg/L，由監測數據分析污染帶中心之一階反應常數約為 0.002 /day~0.005 /day 之間。採樣分析結果顯示污染帶的範圍在縮減中（如圖 5.7-4 所示）。雖然污染會隨著地下水流持續向下游移動，但污染帶中心之降解率比污染帶下游來得低，且整體降解作用大於污染之移動率，故污染帶中心位置沒有明顯改變。

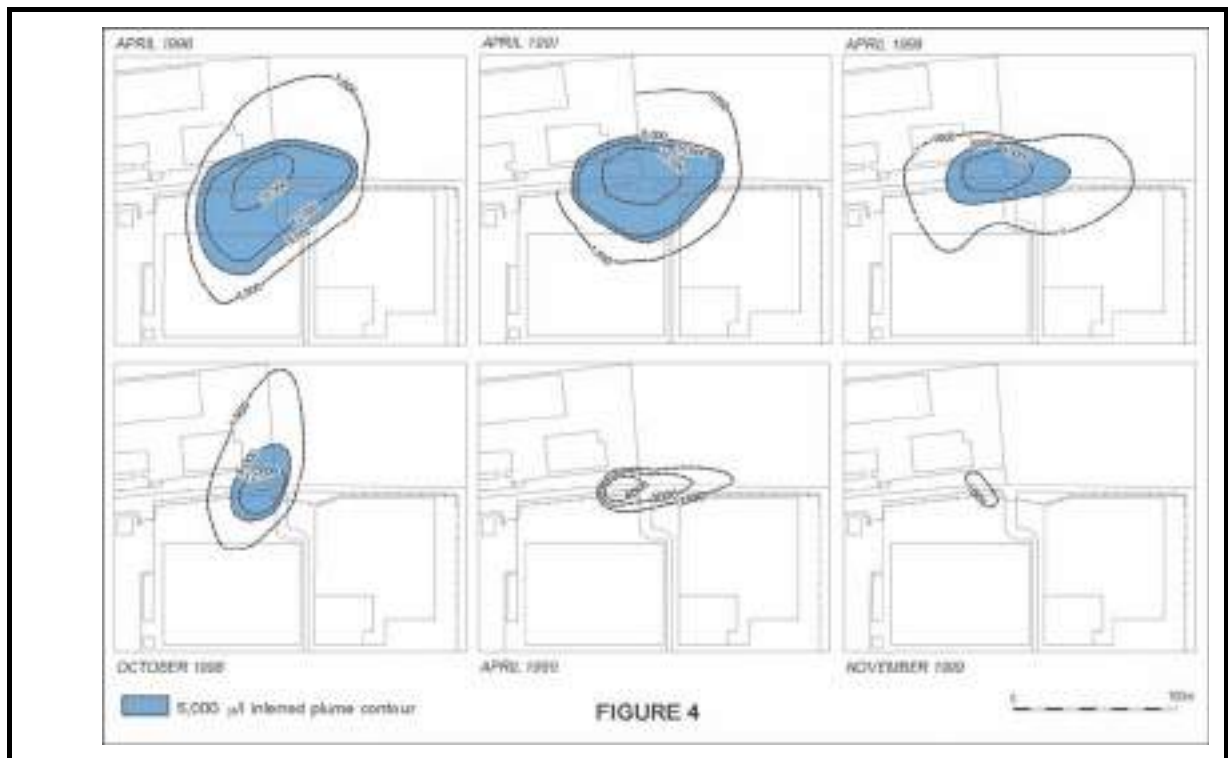


圖 5.7-4 苯污染帶範圍變化示意圖

(二) 現象 II

表 5.7-1 與表 5.7-2 為場址地下水中所測得之電子接受者濃度，由表中可明顯得知，在苯被氧化的過程，硫酸鹽作為主要的電子接受者，由最高與最低電子接受者濃度之差異，也可預測苯將可被氧化降解的最高濃度。

表 5.7-1 1998 年 4 月之前的電子接受者濃度

	最大濃度(mg/l)	最小濃度(mg/l)	氧化苯的潛在能力(mg/l)	預測對苯的氧化量(mg/l)
氧氣	5.4	0	1.7	1.7
硝酸鹽	9.2	0.01	1.9	1.9
硫酸鹽	220	7	46.2	44.7
錳	1	0.01	0.1	0.1
鐵	22.4	0.01	0.5	0.5

資料來源：Research and Development (R&D) Dissemination Centre (2000). M. A. Carey, J. R. Finnamore, M. J. Morrey, and P.A. Marsland. 2000. *Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater* (ISBN: 1 85705 263 2). United Kingdom (UK): Environment Agency.

表 5.7-2 1998 年 4 月之後的電子接受者濃度

	最大濃度(mg/l)	最小濃度(mg/l)	氧化苯的潛在能力(mg/l)	預測對苯的氧化量(mg/l)
氧氣	5.4	0	1.7	1.7
硝酸鹽	9.2	0.01	1.9	1.9
硫酸鹽	610	7	128.1	126.6
錳	1	0.01	0.1	0.1
鐵	22.4	0.01	0.5	0.5

資料來源：同表 7.7-1。

觀察硫酸鹽及其他相關電子接受者之減少量發現，鐵離子濃度與苯濃度成反比現象，硫酸鹽持續減少之原因推測為硫化氫與鐵反應而產生硫化鐵沉澱。其他電子接受者之濃度與苯濃度的變化則沒有明顯的關連性。含水層中氫離子濃度維持在 6.5 到 7.1 範圍內，與苯濃度無明顯關聯。溶氧的變化與苯的濃度亦無明顯的關連性，研判可能是因

為含水層本身氧濃度大多時候均偏低（<5 mg/L），所以看不出明顯的變化。

（三）現象 III

4 個地下水樣品之現地檢測（以商業套裝測試品來測定 Adenosine-5- Phosphosulphate Reductase 酵素）結果如表 5.7-3 所示，數據說明 SRB 存在數量豐富，檢測值甚至有超過偵測極限（ 10^4 /ml）的情形，說明硫酸鹽還原菌確實存在現地的地下水中。

表 5.7-3 現地微生物分析結果

編號	RapidChek® II Immunoassay (SRB 菌/ml)	培養基可計數的 SRB 數量 (菌/ml)
1-D	bdl	<10
1-S	104	<10
2-D	bdl	10
2-S	bdl	10
3-D	102	104
3-S	bdl	<10
4	bdl	10
5	bdl	<10
6	103	102
7	NT	NT
8	bdl	NT
9	NT	NT
10	103	103
11	bdl	NT
12	bdl	103
F-D	103	102
F-S	bdl	102
K	bdl	10
Q	bdl	104
S	bdl	102

註：NT = 沒有檢測；bdl = 低於偵測極限（ 10^3 SRB /ml）；可計數之偵測極限 = 10 菌數/ml。

資料來源：同表 7.7-1。

5.7.4 可行性評估討論

本場址顯示地下水中的溶解相苯可以透過 MNA 整治方式被移除，由污染帶之物理行為與降解的程度（現象 I），強烈的顯示 NA 的存在。污染帶實際的移動距離僅為依據含水層特性所推估的十分之一，且此外污染帶形狀持續縮小，與場址之地下水之移動率及與地球化學特性對照均符合。污染帶前端持續縮小，原因在於地下水有足夠的營養源與電子接受者，使污染帶於上游端即發生降解。污染帶中央與邊緣方面，苯的一階反應常數為 $0.002 \text{ /day} \sim 0.005 \text{ /day}$ 與文獻中所載之數值大致符合。此外，現象 II 的觀察證據提供了地下水中苯降解反應，其中硫酸鹽持續減少為化學與微生物反應之有力證據。整體而言，本場址藉由現象 I 與現象 II 的顯示結果證據支持本場址之苯的 MNA 發生。

5.7.5 本案例結論

1. 由本案例可知，利用 MNA 可以成功整治地下水受苯污染的場址，且現地微生物相的分析對於自然衰減的判斷提供極大的幫助。
2. 現地苯的一階反應常數（生物降解常數）約為 $0.002 \text{ /day} \sim 0.005 \text{ /day}$ ，大致符合文獻中所載之平均數值。
3. 現地含水層中微生物具有之苯的降解能力比研究文獻（實驗室）中記載之平均值還高，但仍在實驗室研究的範圍內。
4. 依數據顯示，地下水中苯在厭氧降解過程會消耗硫酸鹽，與文獻中提到「苯於厭氧降解時，將使用硫酸鹽作為電子接受者」的理論一致。
5. 硫酸鹽減少可作為含水層中芳香族化合物生物降解的證據。

參考文獻

英文文獻

- American Society for Testing and Materials [ASTM] (1997). *Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites (Draft)*. Philadelphia: Author.
- Air Force Center for Environmental Excellence [AFCEE] (1999). *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater*. Texas: Author.
- AFCEE (2000). *Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation*. Texas: Author.
- AFCEE (2001). *Comparison of Predicted and Observed Plume Trends at Fuel and Solvent Contaminated Sites Technical Summary Report*. Texas: Author.
- Amonette, J.E. (2002). *Methods for determination of mineralogy and environmental availability. In Soil Mineralogy with Environmental Applications. J.B. Dixon and D.G. Schulze (Eds.)*, Soil Science Society of America Book Series; Soil Science Society of America, Inc., Madison, WI, pp.153-197.
- Bouwer, E.J. Bouwer (1994). *Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors, In Handbook of Bioremediation. Norris, R.D., Hinchey, R.E., Brown, R., McCarty, P.L., Semprini, L., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Reinhard, M., Bouwer, E.J., Borden, R.C., Vogel, T.M., Thomas, J.M., and Ward, C.H. (Eds.)*. 149-175. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Bedient, P. B., H. S. Rifai, and C. J. Newell, (1994). *Ground water contamination: transport and remediation*. 237-477. Prentice Hall, Inc., New Jersey.
- Borden, R. C, C. A. Gomez, and M. T. Becker (1995). Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. *GROUND WATER*, 33(2), 180-189.
- Baron, D., C.D. Palmer, and J.T. Stanley (1996). *Identification of two iron-chromate precipitates in a Cr(VI)-contaminated soil*. *Environmental Science and Technology* 30: 964-968.
- Ball, J.W. and J.A. Izbicki (2004). *Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California*. *Applied Geochemistry* 19: 1123-1135.
- Calmano, W., Forstner, U. and Kersten, M. (1986). *Metal associations in anoxic sediments and changes following upland disposal*. *Toxicol. and Environ. Chem.* 12:313-321.
- Chapell, Eli. (1999). *Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated*

- groundwater: The perspectives of history and hydrology*. Ground Water 37(1):122-132.
- Carey, M. A., J. R. Finnimore, M. J. Morrey & P.A. Marsland, (2000). *Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater*. ISBN: 1 85705 263 2. United Kingdom: Environment Agency R&D Dissemination Centre.
- Dyer, M. (2003). *Field investigation into the biodegradation of TCE and BTEX at a former metal plating works*. Engineering Geology, 70, 321-329.
- Ellis, A.S., T.J. Johnson, and T.D. Bullen (2002). *Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment*. Science 295: 2060-2062.
- Gilbert, R.O. (1987). *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. Van-Nostrand Reinhold, New York
- Hoover, T.B. (1979). *Inorganic species in water: ecological significance and analytical needs (A literature review)*. EPA-600/3-78-064, Athens, Georgia.
- Holliger, C. and A. J. B. Zehnder (1996). Anaerobic biodegradation of hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology*, 7, 326-330.
- Jakobsen, R., H-J. Albrechtsen, M. Rasmussen, H. Bay, P.L. Bjerg, and T.H. Christensen (1998). H₂ concentrations in a landfill leachate plume (Grindsted, Denmark): In situ energetics of terminal electron acceptor processes. *Environ. Sci. Technol.*, 32(14):2142-2148.
- Johnson, S. J., K. J. Woolhouse, H. Prommer, D. A. Barry, and N. Christofi (2003). Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation in groundwater. *Engineering Geology*, 70, 343-349.
- Kao, C. M., S. C. Chen, J. K. Liu, and Y. S. Wang, (2001). Application of microbial enumeration technique to evaluate the occurrence of natural bioremediation. *Wat. Res.*, 35(8), 1951-1960.
- Krupka, K. M., W. J. Martin (2001). *Subsurface Contaminant Focus Area: Monitored Natural Attenuation (MNA) – Programmatic, Technical, and Regulatory Issues* (Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract: DE-AC06-76RL01830). Washington, DC: U.S. DE.
- Lovley, D.R., F.H. Chapelle, and J.C. Woodward (1994). Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in ground water. *Environ. Sci. Technol.*, 28:1255.
- Mann, H.B. & D.R. Whitney (1947). On a test of whether one or more random variables is stochastically larger than in the other. *Ann. Math. Sci.*, vol. 18, 52-54.

- Murray, W.D. & M. Richardson (1993). Progress toward the biological treatment of C1 and C2 halogenated hydrocarbons: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 23(3):195-217.
- Maymo-Gatell, X., V. Tandoi, J.M. Gossett, and S.H. Zinder (1995). Characterization of an H₂-utilizing enrichment culture that reductively dechlorinates tetrachloroethylene to vinyl chloride and ethene in the absence of methanogenesis and acetogenesis. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61:3928-3933.
- National Research Council [NRC] (1993). *In Situ Bioremediation: When Does It Work?*, Washington, D.C.: National Academy Press.
- NRC (2000). *Natural Attenuation for Groundwater Remediation*, Washington, D.C.: The National Academy of Sciences.
- Perkins, R.B. and C.D. Palmer (2000). *Solubility of Ca₆[Al(OH)₆]₂(CrO₄)₃ • 26H₂O, the chromate analog of ettringite; 5-75°C*. *Applied Geochemistry* 15: 1203-1218.
- Research and Development (R&D) Dissemination Centre (2000). *M. A. Carey, J. R. Finnamore, M. J. Morrey, and P.A. Marsland. 2000. Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater* (ISBN: 1 85705 263 2). United Kingdom (UK): Environment Agency.
- Rifai, H., R. Borden, J. Wilson, and C. H. Ward (1995). Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration. In Hinchee, R. E., Wilson, J., and Downey, D. (eds.) *Intrinsic Bioremediation*. 1-30. Columbus, Ohio: Battelle Memorial Institute.
- Rifai, II. (1998). One hundred years of natural attenuation. *Bioremediation Journal*, 2(3&4):217-219.
- Soon, Y. K., and Bates, T. E. (1982). *Chemical pools of cadmium, nickel, and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants*. *J. Soil Sci.*, 33, 477-488.
- Smets, B. F., and Pritchard, P. H. (2003). Elucidating the microbial component of natural attenuation. *Current Opinion in Biotechnology*, 14, 283-288.
- Ton, S.(1990). *Natural Wetland Retention of Lead from a Hazardous Waste Site.*, M.S. Thesis, University of Florida, Gainesville, Florida, USA.
- U.S. Environmental Protection Agency [U.S. EPA] (1990 (a)). *Preamble to the national oil and hazardous substances pollution contingency plan, final rule*. Federal Register 55(46): 8666-8732.
- U.S. EPA (1990 (b)). *Preamble to the national oil and hazardous substances pollution contingency plan, final rule*. Federal Register 55(46): 8666-8732.
- U.S. Army Science Board, Infrastructure and Environment Issue Group (1995). *Remediation of Contaminated Army Sites: Utility of Natural Attenuation. Draft Report*. Washington, D.C.: Department of the Army.

- U.S. EPA (1997(a)). *Cleaning Up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends*. 1996 Edition. EPA 542-R-96-005. Washington, D.C.: EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response.
- U.S. EPA (1997(b)). *Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Correction Action, and Underground Storage Tank Sites (OSWER Directive 9200.4-17)*. Report Number OSWER Directive 9200.4-17. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.
- U.S. EPA (1998). *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water*. EPA/600/R-98/128. Washington DC: EPA Office of Research and Development.
- U.S. EPA (1999 (a)). *Monitored natural attenuation of petroleum hydrocarbons: U.S. EPA remedial technology fact sheet*. EPA/600/F-98/601.
- U.S. EPA (1999 (b)). *Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites*. Directive number 9200A-17P. Washington, D.C.: EPA. Office of Solid Waste and Emergency Response.
- U.S. EPA (2001). *Evaluation of the Protocol for Natural Attenuation of Chlorinated Solvents: Case Study at the Twin Cities Army Ammunition Plant*. EPA 600/R-01/025.
- U.S. EPA (2004). *How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers*, EPA 510-R-04-002.
- Venugopal, B., and Luckey, T. D. (1978). *Metal toxicity in mammals 2: chemical toxicity of metals and metalloids*. p.185-195. Plenum Press.
- Vogel, T. M., and P.L. McCarty, (1985). Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions: *Appl. Environ. Microbiol.*, 49(5):1080-1083.
- Wiedemeier, T., J. T. Wilson, D. H. Kampball, R. N. Miller, J. E. and Hansen (1995). *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater*, Vols. 1 and 2. San Antonio, Tex.: Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base.
- Wiedemeier, T. H, M. A. Swanson, D. E. Moutoux, E. K. Gordon, J. T. Wilson, B.H. Wilson, J. H. Karnpball, J. E. Hansen, P. Haas, and F. H. Chapalle (1997). *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater*. San Antonio, Tcx.: Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base.
- Wiedemeier, T.H. & Haas, P. (1999). *Designing Monitoring Programs to Evaluate the*

- Performance of Natural Attenuation*. In *Natural Attenuation of Chlorinated Solvents, Petroleum Hydrocarbons, and Other Organic Compounds* 5(1), Battelle, pp313-323.
- Wisconsin Department of Natural Resources (2003). *Understanding Chlorinated Hydrocarbon Behavior in Groundwater: Investigation, Assessment and Limitations of Monitored Natural Attenuation*.
- Washington State Department of Ecology [WSDE] 2005. *Guidance on Remediation Petroleum-Contaminated Ground Water by Natural Attenuation*. Publication No. 05-09-091 (Version 1.0), Washington State Department of Ecology.
- Wilkin, R.T., C. Su, R.G. Ford, and C.J. Paul. (2005). *Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier*. *Environmental Science and Technology* 39: 4599-4605.
- Washington Savannah River Company [WSRC] (2007). *Scenarios Evaluation Tool for Chlorinated Solvent MNA*. WSRC-STI-2006-00096, Rev. 2. Washington Savannah River Company Savannah River Site.
- Yang, Y. Yang & P.L. McCarty (1998). Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture. *Environ. Sci. Technol.*, 32:3591-3597.

中文文獻

- 何念祖及孟賜福（1987）。**植物營養原理**。上海科學技術出版社，頁 344-363。
- 阮國棟、張金豐及郭荔安（1998a）。天然衰減法整治土壤及地下水污染之政策立場及實務準則。**工業污染防治**，第 68 期，頁 25-37。
- 阮國棟、張金豐及郭荔安（1998b）。天然衰減法之原理及使用限制。**工業污染防治報導**，第 11 期，第 129 號，頁 1-3。
- 阮國棟及陳啟仁（1999）。天然衰減法整治土壤及地下水污染之技術內涵與案例研究。**工業污染防治**，第 71 期，頁 87-102。
- 毒性化學物質緊急防治及災害防救中心（1999）。**毒性化學物質專業技術管理人員訓練班講義**。1999 年 3 月(第一版)。
- 梁經傑及盧至人（1997）。受 BTEX 污染土壤現地生物復育及其分解之基質效應研究。**第十二屆廢棄物處理技術研討會論文集**，頁 391-400。
- 陳滄欣及郭文健（1999）以過氧化氫作為電子接受者在受油污染之土壤及地下水生物復育之研究。**第二十四屆廢水處理技術研討會論文集**，頁 709-714。
- 陳谷汎（2001）。以生物復育法整治 2,4-二氯酚污染之地下水。國立中山大學環境工程研究所碩士論文，高雄市。
- 陳谷汎（2005）。地下水中 MTBE 生物可分解性之研究。國立中山大學環境工程研究所博士論文，高雄市。
- 張莉茹（2004）。以自然衰減整治受石油碳氫化合物污染之地下水。國立中山大學環境工程研究所碩士論文，高雄市。
- 郭魁士（1990）。**土壤學**。中國書局，頁 270-271。
- 郭雅鈴（2006）。應用監測式自然衰減法整治受石油碳氫化合物污染之地下水。國立中山大學環境工程研究所碩士論文，高雄市。
- 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。國立中山大學環境工程研究所碩士論文，高雄市。
- 經濟部工業局（2004）。**土壤與地下水污染整治技術手冊－生物處理技術**。頁 4-172。
- 廖文彬（1991）。污染物在地下水之傳輸現象。**地工技術雜誌**，頁 28-37。

蔣立為（1991）。地下水中有機污染物傳輸機制、對人體健康影響及其整治技術之探討。**礦業技術**，頁 52-58。

鄭宗雄（1992）。受芳香族碳氫化合物污染之地下水現地生物復育研究。國立台灣大學環境工程研究所碩士論文，高雄市。

劉鎮宗（1996）。土壤中有毒重金屬的清道夫。**環境工程會刊**，第七卷，第一期。

劉勝宏及盧至人（1996）。無氧脫硝狀態下苯、甲苯、乙苯及鄰-二甲苯(BTEX)生物降解之研究。**第二十一屆廢水處理技術研討會論文集**，頁 560-564。

劉敏信、王奕森、韓國興、姚俊宇及莊煒志（2002）。特定場址自然衰減潛勢分析研究。**第一屆海峽兩岸土壤與地下水污染整治研討會論文集**，頁 227-234。

鄭雅文、陳信源、林啟文、洪照先及羅伊翔（2003）。MTBE 分解菌之外加碳源及最適量化研究。**第一屆土壤與地下水研討會論文集光碟**，F-04。

蘇惠靖（2003）。以萃取法復育受重金屬污染土壤之可行性評估。屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文，屏東縣。

網路資料

台灣中部地區化學災害資訊網，
<http://mtcc.vghtc.gov.tw/intrChemicalAidList.as>