

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以管柱試驗探討零價金屬及雙金屬組合對地下水中五氯酚 之去鹵還原處理效果：還原態硫及溶氧量之影響

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2313-B-041-008-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：余光昌

共同主持人：李美貴

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 10 月 4 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以管柱試驗探討零價金屬及雙金屬組合對地下水中五氯酚之去鹵還原處理效果： 還原態硫及溶氧量之影響

Study of reductive dehalogenation of pentachlorophenol in groundwater by zero-valent metals and bimetallics via column tests: effects of sulfides and dissolved oxygen

計畫編號：NSC- 92-2313-B-041-008

執行期限：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

主持人：余光昌 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 教授

共同主持人：李美貴 嘉南藥理科技大學職業安全衛生系 副教授

研究助理：劉聰德 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 碩士班研究生

賴慧如 中華醫事技術學院工業安全衛生系 五專部學生

1、 中文摘要

本計畫將以管柱試驗(column test)探討還原態硫化物及水中溶氧對各種零價金屬及雙金屬組合進行五氯酚之去鹵還原處理時之影響。結果顯示，管柱進流初期，水中溶氧及還原態硫化物將阻礙零價鐵對五氯酚之去氯還原效果。隨著進流量增加(即 pore volumes 增加)，無論溶氧高低，零價鐵去氯還原五氯酚之效果均逐漸提升，但仍以低溶氧時之效果較高。但隨著進流量增加(即 pore volumes 增加)，不含還原態硫化物時去氯還原五氯酚之效果仍然顯著大於含還原態硫化物時之效果。此外，於進流初期，鐵鎳雙金屬組合對五氯酚之去氯還原效果比單獨零價鐵之效果稍高，但隨著 pore volumes 增加，鐵鎳雙金屬組合對五氯酚之去氯還原效果比單獨零價鐵之效果差異已很小，甚至當進流量增加至 6.10 pore volumes 時，單獨零價鐵之效果已稍微超越鐵鎳雙金屬組合。

關鍵詞：零價金屬；五氯酚；去氯還原；溶氧；還原態硫化物；雙金屬組合

Abstract

The aim of this study is to reveal the effect of reduced sulfur and dissolved oxygen on the dechlorination of PCP by zero valent metal or bimetallics via column tests. Results show that reduced sulfur and dissolved oxygen lowered the effect of dechlorination of PCP by zero-valent metal or bimetallics via column tests in the low pore-volume inflowing period. The effect of dechlorination of PCP by Fe⁰ or Fe⁰/Ni⁰ via

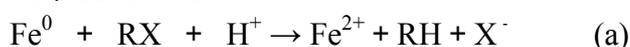
column tests increased with the increase of pore-volumes inflowing. The effect of Fe⁰/Ni⁰ bimetal on dechlorination of PCP was more than that of Fe⁰ in the low pore-volume inflowing period. However, the effect of Fe⁰/Ni⁰ bimetal on dechlorination of PCP was nearly the same as that of Fe⁰ in the high pore-volume inflowing period.

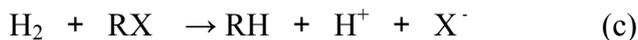
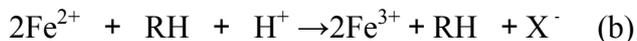
Keywords: zero-valent metal; pentachlorophenol; dechlorination-reduction; dissolved oxygen; reduced sulfur; bimetallics

2、 緣由與目的 (Introduction)

近幾年來，零價金屬已廣泛應用於廢水或地下水中有機鹵化物(organohalides)或氧化態金屬離子(oxidized metal ions)之還原處理。此外，也可應用於透水性反應牆現地處理地下水污染物，是一種較經濟且有別於傳統"抽出處理"之整治技術。

零價金屬應用於有機鹵化物之研究，在一些揮發性有機鹵化物(halogenated VOCs)去鹵還原作用(reductive dehalogenation)之效果顯著。例如，三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)或四氯化碳之去鹵還原反應後形成乙烯、乙烷或甲烷之研究已經很多[1-10]。在 Fe⁰-H₂O 系統可能有三個途徑引起揮發性有機鹵化物之去鹵還原作用，包括下列三式：





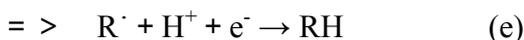
Fe^0 、 Fe^{2+} 及 H_2 扮演還原劑角色，將揮發性有機鹵化物還原。而 Fe^{2+} 及 H_2 則是零價鐵在水中腐蝕之產物。

含氯有機化合物氯烷類之還原脫氯反應為一多步驟之還原反應[11]，第一步驟為單電子轉換，形成一烷類自由基，其反應如下：

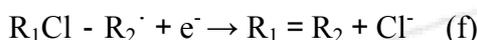


第二步驟可分為三個途徑：

第一途徑為氫取代反應(hydrogenolysis)



第二途徑為雙氯原子之消除反應(dichloro-elimination) = >



第三途徑為偶合反應(coupling) = >



然而，以零價金屬去鹵還原鹵化環狀有機物(例如氯酚、多氯聯苯、DDT等)之研究卻很少[12、13]，而且效果也不一。對五氯酚之去鹵還原作用效果很差，而對DDT、DDD、DDE等殺蟲劑成份之效果則視有無加入界面活性劑(Triton X-114)而定，有加入Triton X-114，則效果明顯較好。因此，如何來改進反應之材料與操作條件，進而有效地處理鹵化環狀有機物，便成為非常值得探討之課題。

在揮發性有機鹵化物之去鹵還原作用上，有一些金屬材料被使用，包括鐵(Fe^0)、鋅(Zn^0)、銅(Cu^0)、鎳(Ni^0)及雙金屬(Bimetals)，如 Fe^0/Ni^0 、 Fe^0/Pd^0 、 Zn^0/Ni^0 、 Zn^0/Pd^0 等。研究發現[9]， Zn^0 對揮發性有機鹵化物之去鹵還原作用效果比 Fe^0 好，雙金屬對揮發性有機鹵化物之去鹵還原作用效果比單一零價金屬之效果好。可是，零價金屬對鹵化環狀有機物(五氯酚(PCP))之去鹵還原效果遠不如對揮發性有機鹵化物之效果，而且，雙金屬對五氯酚之去鹵還原效果也不如單一零價鐵之效果[11]。上述零價金屬或雙金屬對五氯酚之去鹵還原效果不佳可能緣於下列原因：(1)PCP與反應性 $\text{H}_{2(\text{g})}$ 對零價金屬或雙金屬表面之競爭吸附，(2)吸附對腐蝕之效應，(3)pH變化對PCP及較少氯之酚化物(lesser

chlorinated phenols)行為及其被吸附之影響。然而，前面已提及 H_2 可還原揮發性有機鹵化物。因此，到底多少產氫量最有利於揮發性有機鹵化物之還原，是一個非常值得研究之課題。

此外，有一些文獻[14、15]也指出以零價金屬對鹵化有機物去鹵還原處理之效果取決於鹵化有機物在零價金屬表面之吸附量，而且約有百分之五十之鹵化有機物是被吸附去除。因此，零價金屬或雙金屬之比表面積是去鹵還原速率之重要決定因子。所以，本研究也將就研究材料方面來探討如何提升零價金屬或雙金屬之比表面積。

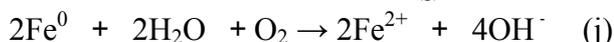
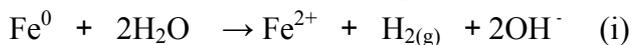
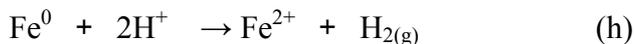
鹵化環狀有機物在零價金屬或雙金屬之去鹵還原過程中之反應機制也是非常值得探討之課題。在揮發性有機鹵化物或硝基苯(nitrobenzene)去鹵還原過程之反應機制、反應過程及速率之研究已相當多[4、5、6]。可是，鹵化環狀有機物之去鹵還原過程之反應機制(reaction mechanism)、反應途徑(reaction pathways)及速率(reaction rates)之研究則相當缺乏，值得進行研究探討。

為了去除或降低鹵化環狀有機物在水中的毒性，如五氯酚已有各種不同的方法來處理，其中常用者有：以生物方式分解水中五氯酚，其速度不僅太慢且分解較不完全[16]。若以化學強氧化之藥劑如高錳酸根離子，在鹼性環境下能將五氯酚完全氧化，但此技術不僅不符合生態需求且不符合經濟效益[17]。五氯酚氧化反應通常反應是以OH來取代Cl，分解後的生成物變成hydroquinone或benzoquinone[18]，此種結果可能不僅未將水中毒性降低反而增加其毒害性，但若能氧化完全則產物為較無毒害之HCl、 CO_2 與 H_2O 。還原反應可降低水體中五氯酚毒害性是以依序去氯方式，達成氯數減少而降低毒性之效果。以電化學方法配合Fenton's reagent在水溶液中將五氯酚還原分解，失去氯離子形成毒性較低的四氯酚，甚至更少氯數的三氯酚等之去氯反應(dechlorination)[19]即是。

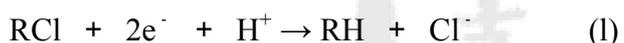
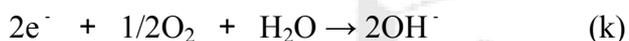
2.1 溶氧對零價金屬作用之影響

倘若思考如何降低 $\text{H}_{2(\text{g})}$ 產生量以提高PCP

在零價金屬或雙金屬表面之吸附量，便有可能增加 PCP 之去鹵還原效果。為了降低 $H_{2(g)}$ 產生量，本人覺得可以考慮以增加水中溶氧來進行，可能之反應式如下：



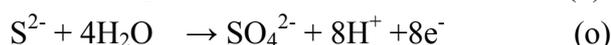
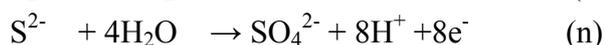
若零價鐵直接與水或氫離子反應，就會產生 $H_{2(g)}$ 來與鹵化環狀有機物競爭吸附零價金屬或雙金屬之表面。倘若，增加水中之溶氧或降低水中氫離子含量就可減少 $H_{2(g)}$ 產生量，以提高鹵化環狀有機物競爭吸附零價金屬或雙金屬之表面位置。但是，溶氧也是一種良好的氧化劑與電子接收者，可能會取代鹵化環狀有機物之氧化劑角色，因而降低鹵化環狀有機物接受電子而被去鹵還原之效果。可能之反應式如下：



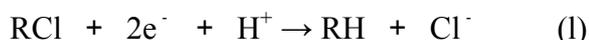
由(e)式也可見鹵化有機物接受電子而被去鹵還原之反應需與 H^+ 反應，因此 Matheson and Tratnyek [14] 指出 pH 值增加會降低四氯化碳之還原速率。因此，以零價金屬或雙金屬組合探討對鹵化環狀有機物之去鹵還原處理之效果時，水中溶氧及 pH 值到底要控制在何種範圍，是值得重視及研究之操作條件。

2.2 還原態硫化物對零價金屬作用之影響

還原態硫化物在環境污染處理上之應用目前主要在硫氧化菌對污泥或底泥中重金屬之生物淋溶處理[20、21、22]。本人從 1999 年起獲國科會專題研究補助進行重金屬污染之底泥以生物淋溶方式(bioleaching)處理，為期三年，分別探討還原態硫化物添加量、溫度及總固體物對硫氧化菌淋溶效果之影響，並探討淋溶前後重金屬鍵結形態之變化。還原態硫化物在水中進行氧化還原反應能產生質子並釋出電子，此現象與零價金屬之反應類似。因此若能於在零價金屬或雙金屬對五氯酚之去鹵還原過程中添加還原態硫化物來，應能促進反應效率。還原態硫化物在含有鹵化環狀有機物的水中可能有下列之氧化還原半反應：

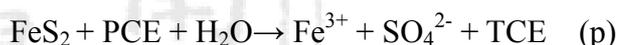


上式中還原態硫化物($S_2O_3^{2-}$, S^{2-} 及 S^{2-})進行氧化還原反應之半反應中氧化為 SO_4^{2-} ，並釋出電子，由鹵化環狀有機物來接受而進行如下之半反應：



因此，若能添加還原態硫化物參與零價金屬對鹵化環狀有機物之去鹵還原反應之過程，預計能有相當成效。至於能有多大幫助，有賴本年度之研究來瞭解。

此外，像同時含有還原態硫及鐵之黃鐵礦(pyrite, FeS_2)，也可在對鹵化有機物之去鹵還原反應中扮演很好之電子供應者，以利鹵化環狀有機物之去鹵反應。有一些文獻[23、24]曾針對 CCl_4 、PCE 及 TCE 等直鏈鹵化有機物之零價金屬去鹵還原反應中添加 FeS_2 ，以增進去除效果。其反應如下：



文獻中並未 FeS_2 針對五氯酚之去鹵還原反應或 FeS_2 協助零價金屬進行五氯酚之去鹵還原反應之研究。因此，本年度也將針對 FeS_2 在零價金屬或雙金屬對五氯酚之去鹵還原過程中所扮演之協助角色，進行研究。

本計畫將以管柱試驗(column test)探討還原態硫化物及水中溶氧對各種零價金屬及雙金屬組合進行五氯酚之去鹵還原處理時之影響。

3、材料與方法 (Materials and Methods)

3.1 管柱試驗-高溶氧

2000 ppm 五氯酚之儲備溶液配製：秤取 50mg 溶於 25ml 甲醇中，於超音波震盪器中震盪 30min。1ppm PCP 標準溶液之配製：取 4L 二次水倒入 5L 血清瓶中，接著以 air pump 曝氣 4hr，然後從 2000 ppm 五氯酚儲備溶液中取 2ml 加入血清瓶中。共有四支管柱分別為 C1、C2、C3 和 C4，各秤取 837 克砂砂和 93 克鐵粉(重量比為 9：1)進行均勻的混合後，分別填充到 C1 和 C3；C2 和 C4 分別填充 930 克砂砂。管柱填

充完畢後，打入 CO₂ 氣體依序為 C1、C2、C3 和 C4，每支管柱各打入 CO₂ 氣體約 3 分鐘，接著以經過 air pump 曝氣 4hr 的二次水，藉由 pump 依序沖洗 C1、C2、C3 和 C4，在打入一倍孔隙體積後調整 pump 流速 0.1ml/min 接著打入 1ppm PCP 儲備溶液，並於進行反應後 4hr、24 hr、48 hr、72 hr、96 hr、120 hr、144 hr、168 hr、192 hr 進行採樣，以利後續各項化學分析。

3.2 管柱試驗-低溶氧

跟上述高溶氧試驗不同於，1ppm PCP 標準溶液之配製：取 4L 二次水倒入 5L 血清瓶中，接著打入高純度氮氣脫氧 4hr，然後從 2000 ppm 五氯酚儲備溶液中取 2ml 加入血清瓶中。其餘實驗步驟與上述試驗皆相同。

3.3 管柱試驗-雙金屬與還原態硫

在低溶氧條件下，試驗管柱為 N1 和 S1，分別填充砂+鐵粉+鎳粉(重量比=9:0.5:0.5)和砂+鐵粉+硫粉(重量比=8.5:1:0.5)，填充物的總重 930 克。其餘實驗步驟與上述試驗皆相同。

3.4 化學分析

每次採樣後，用注射針從管柱中抽取 1ml 的樣品到乾淨樣本瓶，在加入 19ml 的二次水。將每一組樣品調整 Ph 直至 1-2 之間，分別進行液相萃取步驟：將樣品倒入分液漏斗中，加入 60ml 二氯甲烷(分三次加入；第一次 20ml 先用來洗裝上溶液的樣本瓶，再倒入分液漏斗中)。蓋子蓋緊，劇烈搖晃 1~2min，一邊搖晃一邊洩氣。靜置，待有機層與水層分開後，收集下層液(再重覆上述步驟 2 次)。接著，進行濃縮步驟。濃縮完後之樣品倒入吹氮定量瓶中，先以少量的二氯甲烷清洗濃縮瓶中的殘留液，在吹氮過程中需使用二氯甲烷淋洗吹氮瓶內壁，吹氮定量至 1ml，樣品以玻璃吸管吸取至於小玻璃瓶中，接著以 GC-ECD 進行分析，求出溶液中各種氯酚類化合物之濃度。各種氯酚類化合物分別為五氯酚(PCP)、總四氯酚(TeCP)(含各種異構物)、總三氯酚(TCP)(含各種異構物)、總二氯

酚(DCP)(含各種異構物)、一氯酚(MCP)。

氯酚類化合物之分析條件如下：GC-ECD(HewLett)，管柱為 Supelco DB-5(ID: 30m x 0.25mm x 0.25μm)，分析條件：Inj.: 250 ; Det.: 320 ; Sample flow: 1μL; splitless mode injection; oven temperature program: 5 min at 40 , 8 /min to 300 , hold: 5 min; carrier gas (N₂) flow rate: 1ml/min。

4、結果與討論 (Results and Discussion)

4.1 溶氧的影響

水溶液中溶氧濃度的高低對零價鐵去氯還原五氯酚之效果如圖一所示。原始含五氯酚水溶液之溶氧較低時(DO = 0.06 mg/L)，零價鐵對五氯酚之去氯還原效果明顯高於溶氧較高時(DO = 6.90 mg/L)。於進流初期，溶氧較低時，管柱中各採樣口五氯酚濃度迅速減低，而一氯酚含量則逐漸增加，於進流 0.13pore volume 時，約佔整體氯酚類濃度之 50% 左右。此結果顯示其去氯還原效果及速度顯著，並大量形成含氯量最少之一氯酚。然而，溶氧較高時，管柱中各採樣口五氯酚濃度雖也快速逐漸減低，但取而代之的為四氯酚，其含量則逐漸增加。於進流 0.13pore volume 時，約佔整體氯酚類濃度之 90% 以上。其他氯酚類含量則甚微小，顯示溶氧較高時，五氯酚雖可被去氯還原，但僅能轉化為四氯酚，去氯效果遠比低溶氧時差。此結果可能肇因於溶氧是一種良好的氧化劑與電子接收者，可能會取代鹵化環狀有機物之氧化劑角色，因而降低鹵化環狀有機物接受電子而被去鹵還原之效果。隨著進流量增加(即 pore volume 增加)，無論溶氧高低，零價鐵去氯還原五氯酚之效果均逐漸提升(如圖二所示)。於進流量達 6.10 pore volumes 時，溶氧較低之條件可使各採樣口五氯酚幾乎轉變為一氯酚，而溶氧較高之條件也可使一氯酚含量逐漸增加，約佔整體氯酚類濃度之 60% 左右。

4.2 還原態硫化物的影響

水溶液中還原態硫化物對零價鐵去氯還原五氯酚之效果如圖三所示。於低溶氧條件下，

水中不含還原態硫化物時，零價鐵去氯還原五氯酚之效果隨著 pore volume 增加而顯著提升，一氯酚之形成量可逐漸提升至 90% 以上。然而於低溶氧條件下，水中含還原態硫化物時，零價鐵去氯還原五氯酚之效果則明顯比不含還原態硫化物時低很多，隨著 pore volume 增加，五氯酚僅去氯還原為四氯酚，幾乎無法去氯還原為一氯酚(如圖四所示)。此結果顯示還原態硫化物會阻礙零價鐵去氯還原五氯酚之效果。此結果與本計畫原先預計還原態硫化物進行氧化還原反應之半反應氧化為 SO_4^{2-} ，並釋出電子，由五氯酚接受進而釋出氯離子之有相當大之差異。

4.3 雙金屬的影響

鐵鎳雙金屬組合對五氯酚之去氯還原效果與單獨零價鐵之效果比較如圖五及六所示。於低溶氧條件下，管柱各採樣口之觀測結果顯示，於進流初期鐵鎳雙金屬組合對五氯酚之去氯還原效果比單獨零價鐵之效果稍高，但隨著 pore volume 增加，鐵鎳雙金屬組合對五氯酚之去氯還原效果比單獨零價鐵之效果差異已很小，甚至當進流量增加至 6.10 pore volumes 時，單獨零價鐵之效果已稍微超越鐵鎳雙金屬組合。此結果顯示，雙金屬組合可於短時間獲致不錯之去氯還原效果，但長時間之管柱試驗來看，單獨零價鐵對五氯酚之去氯還原效果還是比較好。

5、結論(Conclusions)

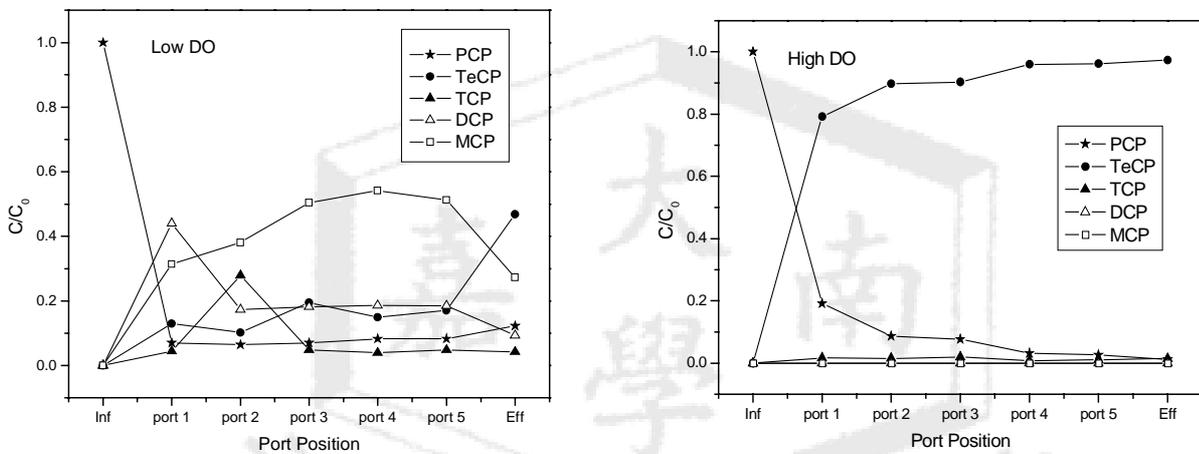
管柱進流初期，水中溶氧及還原態硫化物將阻礙零價鐵對五氯酚之去氯還原效果。隨著進流量增加(即 pore volumes 增加)，無論溶氧高低，零價鐵去氯還原五氯酚之效果均逐漸提升，但仍以低溶氧時之效果較高。但隨著進流量增加(即 pore volumes 增加)，不含還原態硫化物時去氯還原五氯酚之效果仍然顯著大於含還原態硫化物時之效果。此外，於進流初期，鐵鎳雙金屬組合對五氯酚之去氯還原效果比單獨零價鐵之效果稍高，但隨著 pore volumes 增加，鐵鎳雙金屬組合對五氯酚之去氯還原效果比單獨零價鐵之效果差異已很小，甚至當進流量增

加至 6.10 pore volumes 時，單獨零價鐵之效果已稍微超越鐵鎳雙金屬組合。

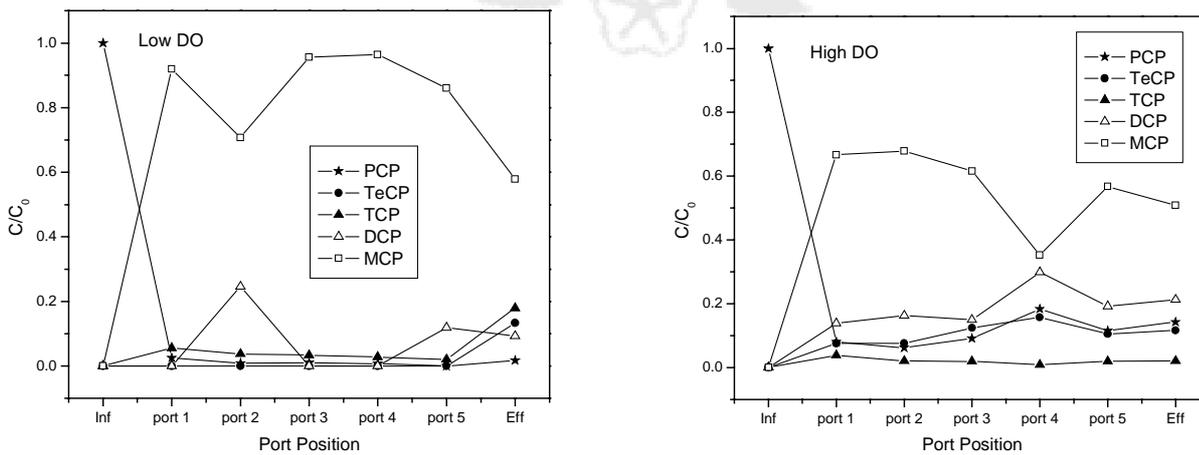
6、參考文獻 (References)

1. Scott W and Gillham RW (1996) Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 , *Environ. Sci. Technol.* 30: 66-71.
2. Johnson TL, Scherer MM and Tratnyek PG (1996) Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* 30: 2634-2640.
3. Gillham RW and O'Hannesin SF (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water* 32:958-967.
4. Hung HM, Ling FH and Hoffmann MR (2000) Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound, *Environ. Sci. Technol.* 34: 1758-1763.
5. Arnold WA, Ball WP and Roberts AL (1999) Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc: pathways and rate control, *Journal of Contaminant Hydrology* 40: 183-200.
6. Roberts AL, Totten LA, Arnold WA, Burris DR and Campbell TJ (1996) Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals, *Environ. Sci. Technol.* 30: 2654-2659.
7. Burris DR, Campbell TJ and Manoranjan VS (1995) Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system, *Environ. Sci. Technol.* 29: 2850-2855.
8. Muftikian R, Fernando Q and Korte N (1995) A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water, *Wat. Res.* 29: 2434-2439.
9. Cheng SF and Wu SC (2000) The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals, *Chemosphere* 41:1263-1270.
10. Farrell J, Kason M, Melitas N and Li T (2000) Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene, *Environ. Sci. Technol.* 34: 514-521.
11. Vogel TM, Criddle CS and McCarty PL (1987) Transformation of halogenated aliphatic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 21: 722-736.
12. Kim YH and Carraway ER (2000) Dechlorination of pentachlorophenol by zero-valent iron and modified zero-valent irons, *Environ. Sci. Technol.* 34: 2014-2017.
13. Sayles GD, You G, Wang M and Kupferle MJ (1997) DDT, DDD and DDE dechlorination by zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 31: 3448-3454.
14. Matheson L and Tratnyek P (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* 28: 2045-2053.
15. Sivavec TM, Horney DP and Baghel SS (1995) Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal and iron sulfide minerals, *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Special Symposium of American Chemical Society*. September 17-20, Atlanta, GA.
16. Muller JG, Middaugh DP, Lantz SE and Chapman PJ (1991) *Appli. Environ. Microbiol.* 57:1227
17. Beattie JK, De Martin JA, Kennedy BJ (1994) *Aust. J. Chem.* 47:1074

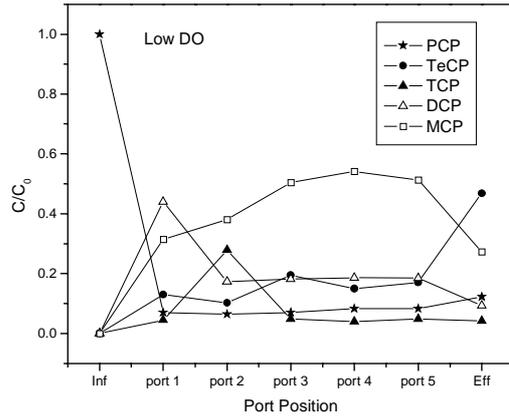
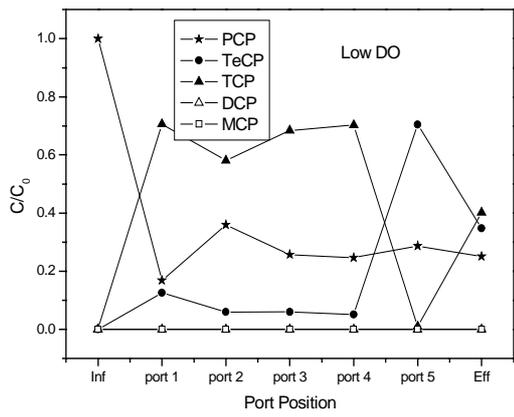
18. Nagata Y, Nakagawa M, Okuno H, Mizukoshi Y (2000) *Ultrason. Sonochem.* 7:115-120
19. Oturan MA, Oturan N, Lahitte C, Trevin S (2001) *J. Electro.Chem.* 507:96-102.
20. Blais J.F., Tyagi R.D., Auclair J.C. and Lavoie M.C. (1992a) Indicator bacteria reduction in sewage sludge by a metal bioleaching process. *Wat. Res.*, 26 (4), 487-495.
21. Sreekrishnan T.R., Tyagi R.D., Blais J.F. and Campbell P.G.C, (1993) Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge - I. effects of process parameters. *Wat. Res.*, 27, 1641-1651.
22. Tyagi R.D., Meunier N. and Blais J.F. (1996) Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching - effect of temperature. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 46, 422-431.
23. Burris DR, Campbell TJ, and Manoranjan VS (1995) Sorption of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in a Batch Reactive Metallic Iron-Water System, *Environ. Sci. Technol.* 29: 2850 – 2855.
24. Kriegman-King MR and Reinhard M (1994) Transformation of Carbon Tetrachloride by Pyrite in Aqueous Solution, *Environ. Sci. Technol.* 28: 692 - 700.



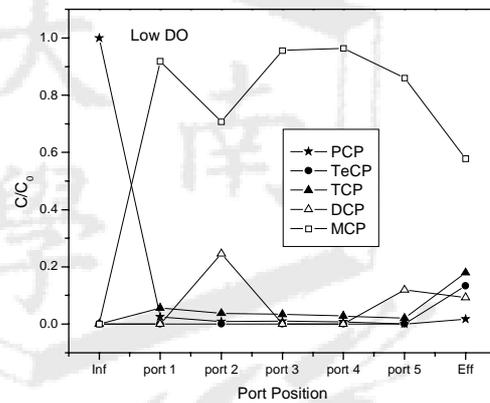
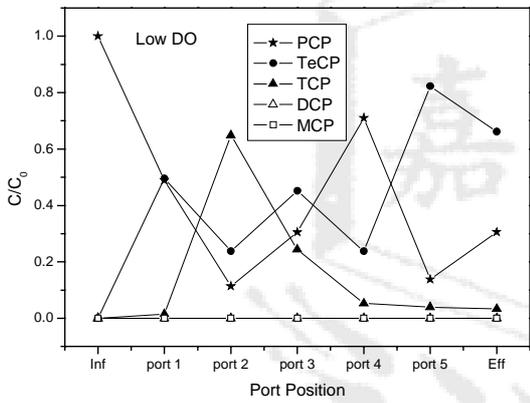
圖一 於進流量為 0.13(pore volumes)時水中溶氧高低對管柱各採樣口氯酚類濃度變化之影響



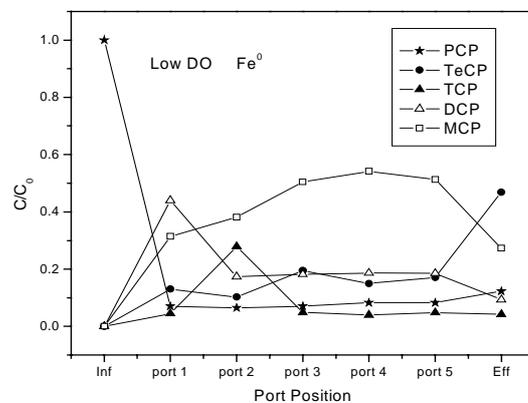
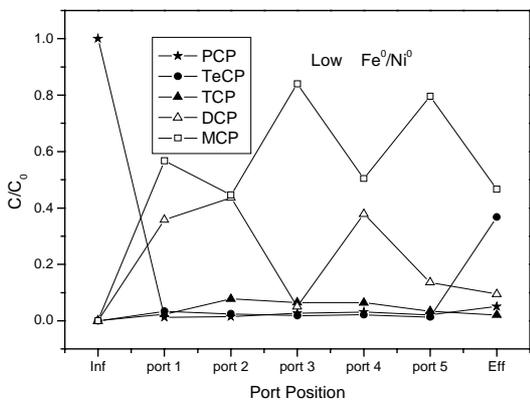
圖二 於進流量為 6.10(pore volumes)時水中溶氧高低對管柱各採樣口氯酚類濃度變化之影響



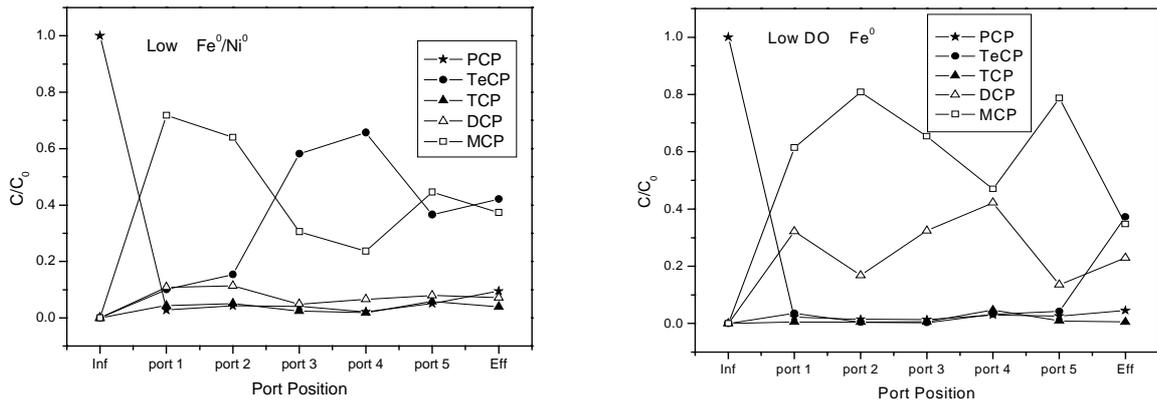
圖三 於進流量為 0.13(pore volumes)時水中還原態硫對管柱各採樣口氯酚類濃度變化之影響 (低溶氧條件)



圖四 於進流量為 6.10(pore volumes)時水中還原態硫對管柱各採樣口氯酚類濃度變化之影響 (低溶氧條件)



圖五 於進流量為 0.13(pore volumes)時單雙零價金屬對管柱各採樣口氯酚類濃度變化之影響 (低溶氧條件)



圖六 於進流量為 3.04(pore volumes)時單雙零價金屬對管柱各採樣口氯酚類濃度變化之影響 (低溶氧條件)

