

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 應用脂肪醇化合物質為追蹤劑量測未飽和土壤層中氣液交 界面積之研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 95-2221-E-041-012-  
執行期間：95年08月01日至96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：宋孟浩  
共同主持人：李孫榮  
計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：陳必祥、甘鳳琴

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96 年 10 月 29 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

■ 成果報告

□ 期中進度報告

應用脂肪醇化合物質為追蹤劑量測未飽和土壤層中氣  
液交界面積之研究

計畫類別：■ 個別型計畫 □ 整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2221-E-014-012-

執行期間： 95 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

計畫主持人：宋孟浩

共同主持人：李孫榮

計畫參與人員： 陳必祥、甘鳳琴

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：■ 精簡報告 □ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

□ 涉及專利或其他智慧財產權，□ 一年 □ 二年後可公開查詢

執行單位：嘉南藥理科技大學

中 華 民 國 96 年 10 月 29 日

# Application of Aliphatic Alcohol in Tracer Tests for Characterizing Gas-Liquid Interfacial Area in the Vadose Zone

## Abstract

Methods to characterize gas-liquid interfacial area include the dynamic and static method; each has its advantages and drawbacks. This study focused on developing a new method using aliphatic alcohol as gaseous tracer for gas-liquid interfacial area measurement. It was found that decanol can properly serve as the interfacial tracer. However, the moisture content plays an important role in its application. When the moisture content is too high, preferential flow would occur and the method would not be feasible. Soil moisture contents of 3%, 6%, 9%, and 12% were studied. The interfacial areas were found to be between 100 and 150  $\text{cm}^{-1}$ , which is within the reasonable range of prediction.

Keywords: interfacial area, tracer, aliphatic alcohol

## 摘要

決定氣液交界面積之方法包括動態法與靜態法，其各有不同之優缺點；本研究專注於發展一新穎之方法，利用脂肪醇化合物為氣相追蹤劑。研究結果顯示，正癸醇(decanol)可以作為適當之追蹤劑；然而同時亦發現，其主要之限制為含水率，當含水率過高時，將發生偏向流之情況，這時由此法決定之交界面積將有誤差。本研究所應用之土壤含水率為 3%，6%，9% 以及 12% 等，實驗結果發現，其交界面積之值介於 100  $\text{cm}^{-1}$  與 150  $\text{cm}^{-1}$  之間，這與以其他方法推估之估計值接近。

關鍵字：交界面積、追蹤劑、脂肪醇化合物

## I. 前言

揮發性有機污染物(Volatile Organic Compounds, VOCs)在土壤中之傳輸是一非常重要之現象，過去許多關於土壤中氣相 VOC 之研究，其目的均在了解 VOC 之分布在固體礦物、有機物、水及氣等四相中之相對重要性。很多的研究顯示，化學物質在空氣-水交界面積(air-water interfacial area)之吸附與 VOC 在土壤中之傳播(transport)與存留(retention)息息相關。此外，在一些土壤整治的程序中如：土壤蒸氣萃取法(SVE, Soil Vapor Extraction)、現地空氣曝氣法(IAS, In-situ Air Sparging)以及現地土壤臭氣整治法(ISO, In-situ Soil Ozonation)中，亦發現空氣-水交界面積是一極重要的因子，故此正確並有效的測量此面積是一重要之工作。

目前使用之空氣-水交界面積測量方法有兩大類：動態(dynamic)及靜態(static)法。動態法主要是以氣相界面追蹤劑如 heptane、halomethane，等，將其直接注入未飽和層之土壤中，利用化學物質在液相表面之分布(partition)特性，由量測遲滯係數(retardation factor)之方法以決定交界面積；靜態法則係利用液相界面活性劑如 SDBS(sodium dodecyl benzene sulfonate)等與土壤接觸，其表面張力之差異將造成水份之移動，經由量測水分移動之量，可進一步決定界面活性劑移動之量並計算交界面積。Brusseau 等人(Brusseau, Peng et al. 2007)以 heptane 為動態追蹤劑量測石英沙之空氣-水交界面積，結果發現在 10%水分含量時，其值為  $61095 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ，而理論之預測值僅約為  $200 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 。其差異是因為過高之追蹤劑濃度，導致多層吸附之生成。此法亦應用於研究土壤質地對交界面積之影響以及界面範圍吸附之各種現象。Karkare 及 Kim 等人(Karkare and Fort 1996; Kim, Rao et al. 1997)利用界面活性劑來量測交界面積，並找出最適當之界面活性劑；此外，他們更進一步利用此法評估交界面積對 VOC 傳輸之影響。

然而，這些方法各具有不同之缺點，例如：動態方法有多層吸附之現象而可能使交界面積之實際值被高估，且此法僅適用於低水份含量之土壤；而靜態方法中應用之界面活性劑雖不會有多層吸附之情況，但其不適用於現地之測量，且無法應用於低水份含量之土壤。因此，為改善現有空氣-水交界面積測量法之缺點，本研究提出以脂肪醇化合物(aliphatic alcohols)作為追蹤劑，因其稍具有揮發性且其分子具有親油與親水兩端，可有效的以單層吸附之方式分布於液體表面(Lin, Lu et al. 1995)，故其同時具有動態與靜態方法之優點。

為了評估脂肪醇化合物作為追蹤劑之可行性，評估效率與最佳之操作條件，因而究訂定以下幾個研究方向：(1)對結構不同之脂肪醇化合物進行測試，以找出最佳之追蹤劑物質。(2)利用最佳之追蹤劑物質，在不同粒徑石英砂與不同的含水率組合，經由模式推導找出最佳氣液之間交界面積。(3)經由以上最佳組合，應用在不同特性之未飽和層土壤。此外，本研究將可達到以下之預期效益：(1)找出比目前使用中更有效的空氣-水交界面積測量法。(2)了解土壤物理化學性質對空氣-水交界面積之影響，以更有效的掌控復育過程中 VOC 污染物之傳輸。

## II. 研究方法與儀器設備

本實驗過程所使用之儀器設備如圖 1 所示。為能真實模擬土壤場址現地之條件，本研究所採用的土壤樣品係採集自台南縣某大學附近操場附近的土壤，採集該區乾淨無污染之土壤而後進行土之配製。將採回之一部分之土樣取出，去除樹枝、雜草、碎石等雜物，且將大土塊壓碎，再經過 3~7 天的風乾後，以木槌將較大之土塊打碎，再經 10 mesh (2.00mm) 的篩網過篩後，將之收集保存於密封之塑膠桶中，以供後續實驗及基本性質分析之用。

由於南部地區土壤乃是黏質土壤，由於此土壤氣體通透性太差，本研究在於未飽和層性質的土壤，所以進一步採用接近此性質的砂石當作土壤，砂石採集在台南縣市交界處的砂石場，由於國內合法砂石場不足，現在砂石廠都進口對岸大陸的砂石為主，將採回之一部分之砂樣取出，去除樹枝、雜草、碎石等雜物，且將大塊石頭移除，再經過 3~7 天的風乾後，再經 2、1、0.5、0.125mm 的篩網過篩後，並留下 2mm 至 1mm、1mm 至 0.5mm、0.5mm 至 0.125mm 的砂，再利用試劑水沖起乾淨，放置在長方型皿中，拿至烘箱烘 105°C 約一天時間，再拿至桌上冷卻後，將收集至保存密封之塑膠桶中，以供後續實驗及基本性質分析之使用。

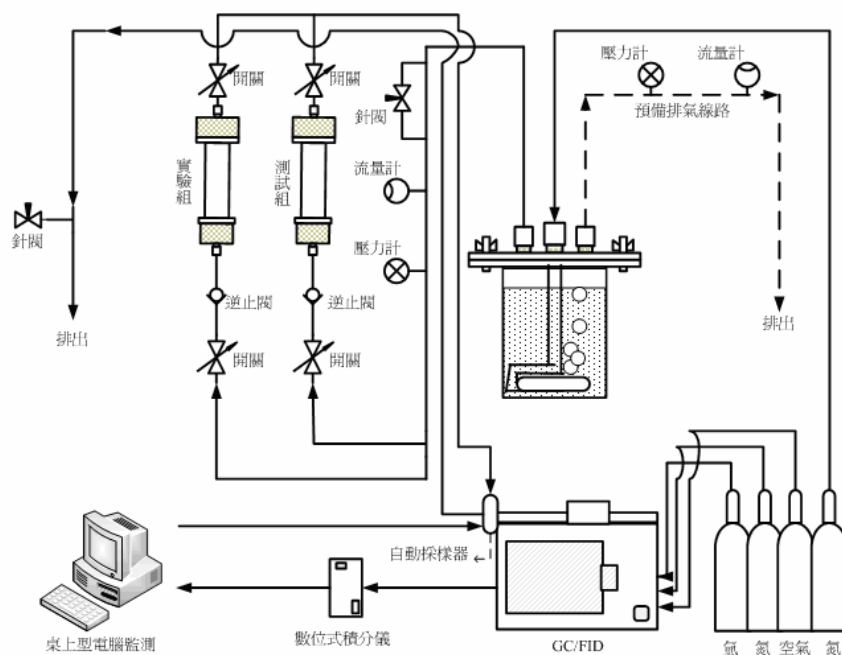


圖 1、儀器設備流程圖

實驗之步驟如下所述。首先使已經處理過乾淨石英砂，利用電子天平秤量重石英砂 150 g，裝進 1000 ml 白鐵不鏽鋼燒杯，依照所需的含水率乘上石英砂 150 g，就是要加入多少的水量(ml)，例如：本實驗所需 3% 的含水率，就是 150 g 石英砂  $\times$  0.03 含水率 = 4.5 ml 試劑水。利用攪拌棒充分攪拌石英砂與試劑水，讓每一克的石英砂充滿試劑水，裝進試驗的管柱裡面，試驗管柱大約體積為 85 ml，裝進去石英砂隨著不同含水率，而有不同石英砂體積，例如：含水率 3% 至 15%，

相對裝進管柱量為約 125 g 至 135 g 左右。石英砂在填入管柱中，利用圓形柱狀棒緊實推入管柱中，直到管柱瓶口時，在利用上蓋封閉起來，拿至抽風櫃與曝氣槽體連接，打開 GC 儀器，依照 GC 控溫程序控制，設定電腦接收與指令下達，GC 訊號是以 6 毫秒接收，自動採樣是通氣 10 秒打入 GC 裡，GC 分析時間為 70 秒，設定完成之後再開氣體曝，馬上按下電腦接收與打樣程序，隨時監控面積是否到達飽和。

VICI 自動採樣控制器，主要的功能是接收由介面卡輸出的電壓訊號，用來打開或關閉 10 個輸出 RELAY (Electromechanical Spdt Relays)，而每一個 RELAY 的開關均可由附設的 LED 指示燈指示出在開啟或關閉的狀態。而當進行開啟或關閉的動作時需一外加約 5V 的電壓用來啟動閥門驅動器(4-way Solenoid)，使我們在實驗的分析程序中可完整的控制 6 個閥門的轉動。

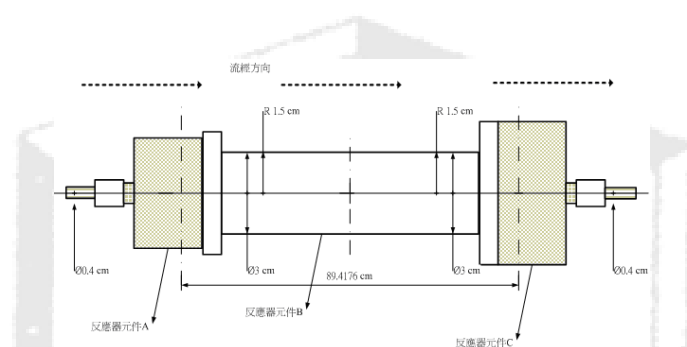


圖 2、實驗之不鏽鋼管柱剖面圖

### III. 結果與討論

圖 3 為以 decanol 為追蹤劑測試在不同土壤含水率(3%、6%、9%、12%以及 15%等)，當流速為 50 mL/min 之下的穿透曲線。首先當吾人比較 3%與 15%之結果時發現，當含水率低時(3%)其穿透之時間遠較含水率高時(15%)為晚，此原因乃因為在較低之含水率情況下，其氣液交界面積較大，因此有較多量之 decanol 會分佈至液體之表面，因而造成其穿透之時間延遲。吾人可由此推估得知，當含水率較低時，其氣液交界面積之值將較高，此與文獻中所得知的趨勢一致(Karkare and Fort 1996)。除了 9%之數據外，當含水率逐次由 3%增加為 6%、12%以及 15%，decanol 之穿透時間亦隨之逐次提早，這是符合以上所提及之趨勢的。至於 9%含水率之數據，推測主要乃由土壤異質性以及偏好流(preferential flow)之綜合效應所造成。

圖 4 為以 decanol 為追蹤劑測試在不同土壤含水率(3%、6%、9%、12%以及 15%等)，當流速為 100 mL/min 之下的穿透曲線。此圖之結果，亦存在上述土壤異質性以及偏好流之問題。3%、6%以及 9%之數據其趨勢是符合文獻建議的，然而在高含水率之情況下(12%以及 15%)，偏好流之問題若存在，其應造成 decanol 之提早穿透；實驗數據之延遲穿透，可能意味著部分之 decanol 可能溶解

進入土壤水分之中。

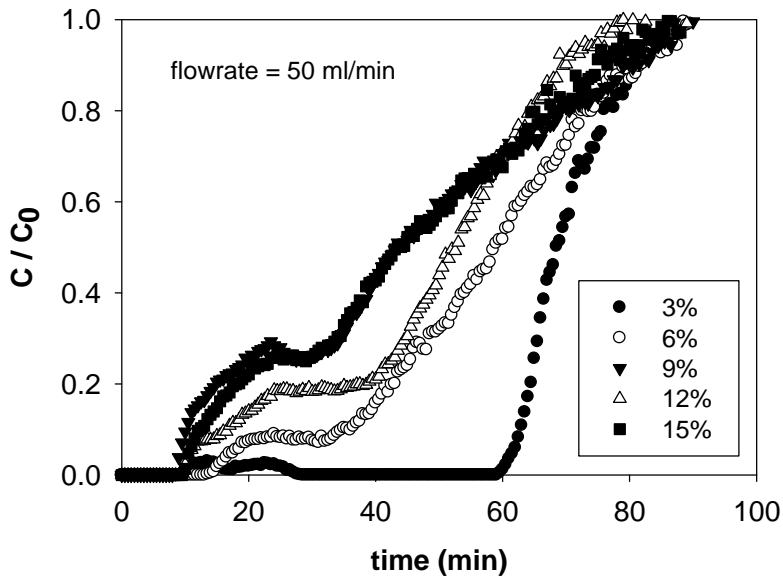


圖 3、以 decanol 為追蹤劑測試在不同土壤含水率之下的穿透曲線(decanol 蒸氣流速為 50 mL/min，土壤粒徑為：0.125-0.495 mm)

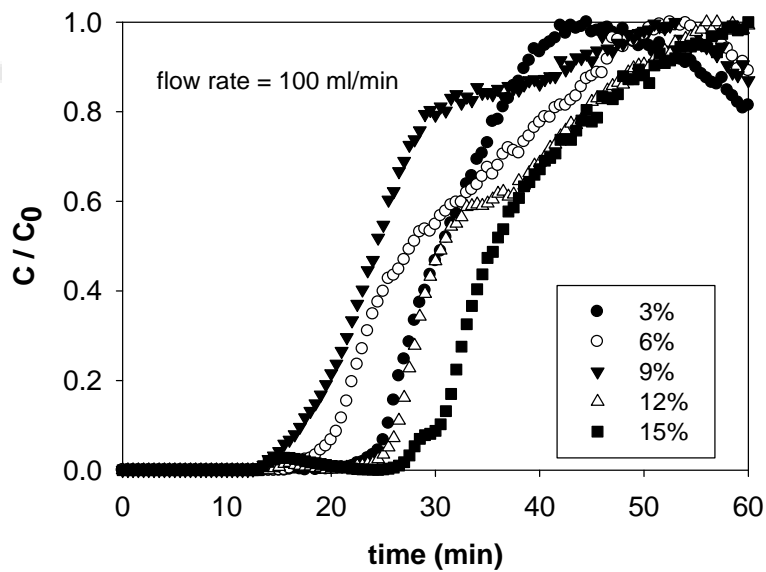


圖 4、以 decanol 為追蹤劑測試在不同土壤含水率之下的穿透曲線(decanol 蒸氣流速為 100 mL/min，土壤粒徑為：0.125-0.495 mm)

以上之數據，吾人需進一步利用其操作參數(如表一所示)以便計算獲得其遲滯係數，在此我們所利用之軟體為 STANMOD(STANMOD 1995)。其中具有反演算功能之 CXTFIT 程式，主要係由 Toride 等人開發(Toride, Leij et al. 1999)，其主要之功能係由已知之穿透曲線數據中，在輸入已知之參數後，以最佳化之方式找

出未知參數之值，下圖(圖 5)為 CXTFIT 程式之操作畫面視窗。

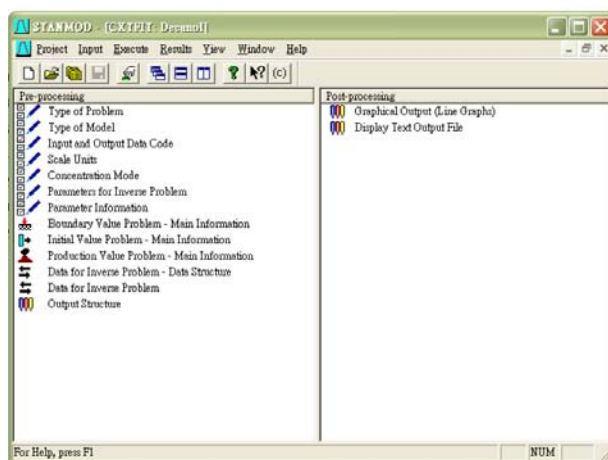


圖 5、STANMOD 程式中之 CXTFIT 操作視窗

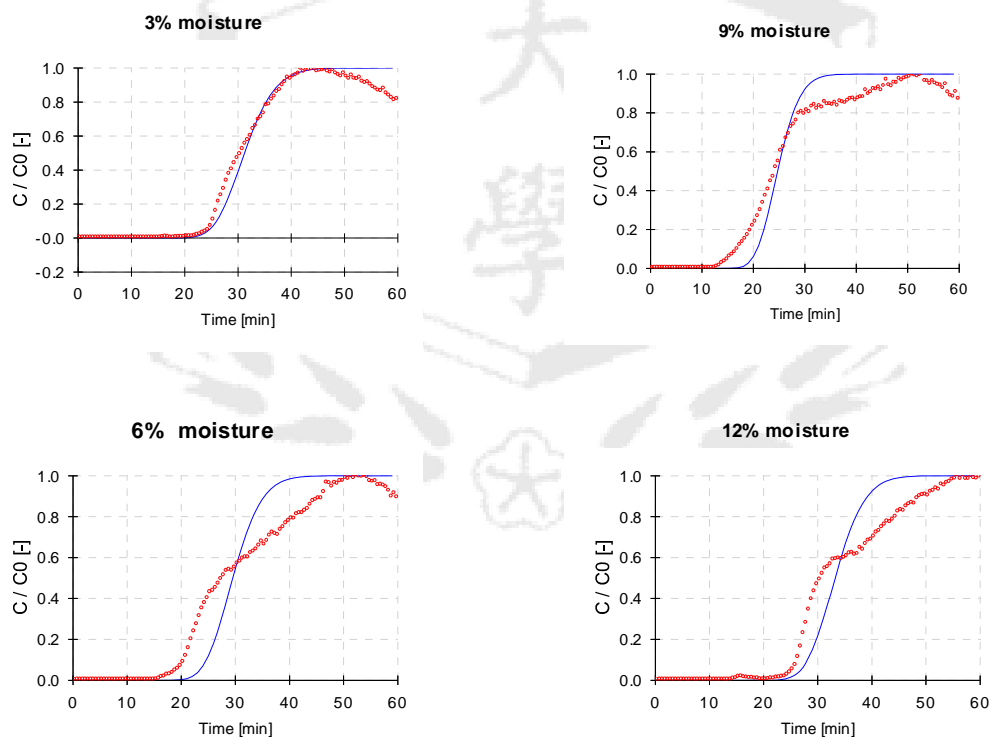


圖 6、以 STANMOD 最佳化反演算程式模擬 decanol 穿透曲線(100 mL/min)

針對 100 mL/min 之流量，在不同之含水率情況下(如圖 4 所示)，經由 STANMOD 程式模擬出來之結果以及實驗數據之結果比較，如圖 6 所示。在 3% 之含水率時，除 50 分鐘以後之數據外，模擬之結果與實驗數據間有不錯之吻合度；在 6% 之含水率時，其中間部分之吻合度較差，此原因可能是因為延散係數效應之影響，這樣的影響在 9% 以及 12% 中亦可見。



整體而言，此模擬之結果是可接受的，由此所獲得之遲滯係數值介於 58 至 88 之間，如表 1 所示。這樣的遲滯係數值，較一般使用純氣體為追蹤劑時所得之值為高(Brusseau, Popovicova et al. 1997)。我們進一步的利用這些遲滯係數值，來計算氣液交界面積之值，其結果如表一下方所示。

表 1、decanol 穿透曲線之實驗條件與模擬結果

Moisture content	0%	3%	6%	9%	12%	15%
Porosity(-), $n$	0.479158	0.527131	0.540064	0.546516	0.544197	0.546214
$S_w$	0	0.074756	0.14194	0.207445	0.279192	0.346162
$S_a$	1	0.925244	0.85806	0.792555	0.720808	0.653838
$\theta_a$	0.479158	0.487725	0.463408	0.433144	0.392262	0.357135
$\theta_w$	0	0.039406	0.076657	0.113372	0.151935	0.189079
velocity (cm/min)	30.11545	29.58645	31.13903	33.3147	36.78681	40.40501
fitted $R_t$		73.9	70	58.6	79.1	88
$\frac{\theta_w}{\theta_a H}$	0	73.03882	149.5384	236.6136	350.1462	478.6041
$K_{ia}$ (cm) - Langmuir	-	0.2263	0.2263	0.2263	0.2263	0.2263
$a_i$ (cm-1)- Langmuir	-	157.1152	141.2953	110.2479	135.3763	137.2991

註：本實驗條件為 100 mL/min；平均粒徑=0.31 mm。

針對以上特定粒徑(0.125-0.495 mm 或平均 0.31 mm)之實驗外，本研究亦針對其他兩種不同粒徑(0.75 mm 及 1.5 mm)之沙進行研究，各種不同粒徑之沙，其氣液交界面積與含水飽和度間之關係，如以下圖 7 所示。0.31 mm 以及 1.5 mm 之沙，其交界面積之趨勢，有隨含水飽和度之增加而降低之傾向；而 0.75 mm 之數據，則未有類似之趨勢。

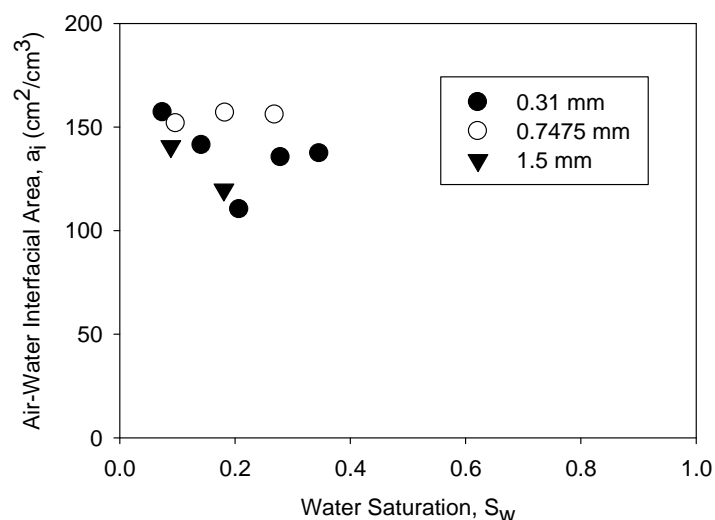


圖 7、氣液交界面積與土壤含水飽和度之關係圖

#### IV. 參考文獻

Brusseau, M. L., S. Peng, et al. (2007). "Measuring Air-Water Interfacial Areas with X-ray Microtomography and Interfacial Partitioning Tracer Tests." *Environ. Sci. Technol.* 41(6): 1956-1961.

Brusseau, M. L., J. Popovicova, et al. (1997). "Characterizing Gas-Water Interfacial and Bulk-Water Partitioning for Gas-Phase Transport of Organic Contaminants in Unsaturated Porous Media." *Environ. Sci. Technol.* 31(6): 1645-1649.

Karkare, M. V. and T. Fort (1996). "Determination of the Air-Water Interfacial Area in Wet "Unsaturated" Porous Media." *Langmuir* 12(8): 2041-2044.

Kim, H., P. S. C. Rao, et al. (1997). "Determination of effective air-water interfacial area in partially saturated porous media using surfactant adsorption." *Water Resour. Res.* 33: 2705-2711.

Lin, S. Y., T. L. Lu, et al. (1995). "Adsorption kinetics of Decanol at the air water interface." *Langmuir* 11: 555-562.

STANMOD (1995). "Studio of analytical models for solving the convection-dispersion equation." US Salinity Laboratory.

Toride, N., F. J. Leij, et al. (1999). "The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments." U.S. Salinity Laboratory, ARS-USDA, Riverside, CA. Ver. 2.1. Res. Rep. No. 137.

#### V. 計畫成果自評

本研究依照原計畫進度。研究發現，此新開發之方法，能決定特定條件下之氣液交界面積。本研究成果在做最後之綜合整理與分析後，將投稿於相關學術期刊。