

行政院環境保護署

102 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

利用表面改質奈米零價鐵還原降解高能火炸藥TNT、RDX及 HMX污染場址整治工程技術評估及測試 期末報告

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

計畫執行單位：元智大學／化學工程與材料科學學系

計畫主持人：林錕松 教授

計畫執行期間：101年12月10日起至

102年12月09日

中 華 民 國 102 年 12 月 印製

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗 專案成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

- ☒ 達成目標
☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）
☐ 實驗失敗
☐ 因故實驗中斷
☐ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

- 論文：☒已發表 ☐未發表之文稿 ☐撰寫中 ☐無
專利：☐已獲得 ☒申請中 ☐無
技轉：☐已技轉 ☒洽談中 ☐無
其他：（以 100 字為限）

學術論文：

1. **Kuen-Song Lin**^{*}, Khalilallahman Dehviri, Ming-June Hsien, Pei-Ju Hsu, and Hua Kuo, **12/2013**, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 38(5), 1-5 (DOI: 10.1002/prop.201200205). (**IF=1.245**)
2. **Kuen-Song Lin**^{*}, Khalilallahman Dehviri, Yeu-Jye Liu, Hua Kuo, and Pei-Ju Hsu, **4/2013**, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13(4), 2675-2681. (**IF=1.149**)

申請中之專利：

利用奈米零價鐵處理高能火炸藥污染物及其設備。

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

由於台灣地小人稠，高能火炸藥(TNT、RDX 及 HMX)在製程中之廢水極可能排放於周遭環境中，常常造成土壤及地下水的污染，此污染物對人體及生態具高毒性且難以從環境中降解去除，故環保且有效的處理受高能火炸藥污染的土壤及水體的技術，即成為現今技術研發之重要課題。因此，本研發計畫已成功研發奈米零價鐵微粒(ZVINs)之合成、特性鑑定、絕氧保存及部分表面改質後完全分散於水體技術，目前正積極測試將製成表面改質後奈米零價鐵稀釋泥漿(slurry)或溶液(diluted solution)應用於直接注入法，處理受含火炸藥成分污染土壤/地下水場址復育，並模擬分析污染物在地下水場分佈及宿命，以瞭解地下水流速對改質奈米零價鐵粉的傳輸影響。一般而言，零價鐵的粒徑愈小，其活性越大，因此將會提高對污染物的去除效果。奈米零價鐵的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大，因此其表面活性基也就較多，因此對於去除含火炸藥成分污染土壤/地下水的力量，應將會大為提升。另外，由於強磁性奈米零價鐵微粒，在水相分散不易，目前各國許多專家學者正積極研發良好的分散技術，仍具研究及技術發展之空間。由於國內早期受含火炸藥成分污染土壤/地下水場址眾多而複雜，污染情形嚴重，故較有機會測試現地污染場址，並配合利用地電阻影像剖面法(RIP)來偵測污染土壤/地下水或土層各定點的電阻率變化，並評估此技術用於監測奈米零價鐵的傳輸行為，目前亦是嶄新而深具潛力之技術，後續亦可以作為軍方污染場址整治之依據。若能整合環保署或是軍方各相關污染調查與整治計畫之執行成果，彼此交換經驗心得及資訊，相信未來更有機會完成此重要任務及使命。

(二) 中文摘要：

關鍵字：奈米零價鐵、高能火炸藥、TNT、RDX、HMX、還原降解、現址污染整治技術。

由於台灣地小人稠，高能火炸藥(TNT、RDX 及 HMX)在製程中之廢水極可能排放於周遭環境中，常常造成土壤及地下水的污染，此污染物對人體及生態具高毒性且難以從環境中降解去除，故環保且有效的處理受高能火炸藥污染的土壤及水體的技術，即成為現今技術研發之重要課題。因此，本研究計畫之主要目的在利用化學還原法製備奈米零價鐵顆粒(ZVINS)，加以表面改質後，應用於處理因高能火炸藥三硝基甲苯(TNT)、海掃更(RDX)及奧特更(HMX)污染地下水體；另外，本研究計畫更利用奈米零價鐵觸媒對火炸藥污染去除，並以台中某軍事污染場址進行初步現址整治測試，提供工程技術放大及環保經濟效益上有效之處理技術與研究成果。本計畫內容可分為三大部分：第一部分將藉由自行合成及表面改質 ZVINS 微粒，並以精密儀器測定奈米 Fe(0)之晶相、價數表面積及孔洞分析及與火炸藥反應後之表面分析及金屬氧化物種類，探討 Fe(0)還原火炸藥之途徑；第二部份以液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS)，探討受污染地下水體中高能火炸藥之降解效率、反應動力參數、熱力學模式及反應途徑；亦利用貴重精密儀器，例如：FE-SEM、XRD、XPS、TEM、BET 比表面積測定儀(ASAP)及同步輻射(XANES/EXAFS)分析，鑑定 ZVINS 反應前後結構特性及產物之差異性，進而深入瞭解表面改質前後 ZVINS 還原降解反應高能火炸藥之機制及途徑，並探討處理含火炸藥地下水之界面化學及反應機制，以利提升去除含火炸藥污染之地下水之效果；第三部份則進行 ZVINS 批式、管柱測試及模擬現址砂箱反應牆處理系統，並以台中某軍事污染場址進行 ZVINS 還原降解反應高能火炸藥之初步現址整治測試，以利後續經濟效益評估或基本工程放大設計之參考。本研究計畫之相關研發成果說明如下：

1. XRD 圖譜顯示自行合成之奈米零價鐵粉在 $2\theta=44.59$ 處有強訊號，並且在 FE-SEM 圖中為粒徑 10-50 nm 之球形顆粒，經由 BET 量測其比表面積為 $42.557 \text{ m}^2/\text{g}$ 總孔體積為 $0.232 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，利用 XPS 分析表面 Fe/O 之比例為 0.54，並且含有 FeO, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeSO_4 , FeB, B_2O_3 等在惰化之零價鐵粉表面；
2. 已完整建立 PEG 改質奈米零價鐵粉之最佳表面改質與粉體分散技術；實驗中，由穿透式電子顯微鏡(TEM)分析可明顯發現，在奈米零價鐵微粒表面上有 200

nm 之外層為片狀 PEG 高分子膜，分散效果佳且置於水中 24 h 內尚未完全沉澱；而使用油酸之改質處理，其在表面上有 5-10 nm 之分子膜之包覆，分散效果較差，置於水相中 6 h 後仍會發生聚集無法分散。

3. 新鮮經脣化之奈米零價鐵粉由 BET 量測其比表面積為 $43.65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。降解研究中，以 0.1 g 之 nano-Fe(0) 降解 3 種高能火炸藥水溶液，實驗結果顯示在室溫下 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) 於 1 h 內可完全降解 90 ppm 之 TNT、35 ppm 之 RDX 及 5 ppm 之 HMX。在動力學研究中，將 nano-Fe(0) 降解三種不同濃度高能火炸藥實驗結果代入簡化的 Langmuir-Hinshelwood 動力學模式 $\ln(C_0/C_a) = kt$ 計算得到 $R^2 > 0.995$ ，其降解反應為一階反應。在熱力學模式研究中，則是以三種不同的高能火炸藥於 25 及 35°C 的溫度下進行實驗，並以 Arrhenius equation 計算其活化能，得到 TNT、RDX 及 HMX 的活化能分別為 9.6、10.2 及 12.2 kcal/mol 。
4. 在利用奈米零價鐵粉降解三種不同濃度高能火炸藥反應前中後之產物分析，由 FE-SEM 及 TEM 分析發現奈米零價鐵顆粒數量減少及片狀產物的增加的趨勢，再以 XPS 分析顯示其表面具有 Fe、FeO、 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 等四種不同的氧化物，且其反應鐵化合物之趨勢為 $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。
5. 在利用奈米零價鐵粉降解高能火炸藥之反應途徑研究中，由 LC/MS/MS 及 GC/MS 分析結果顯示高能火炸藥反應反應途徑是第一步為 NO_2 官能基團被還原取代成 NO 官能基團，第二步為 NO 官能基團被還原取代成 NH_2 官能基團後，導致結構不穩定而水解開環。
6. 在利用奈米零價鐵粉降解高能火炸藥反應後最終產物，以 XANES 分析結果顯示，其反曲點最接近 Fe_3O_4 ，且藉由 EXAFS 分析其中心 Fe 原子配位數接近 4，表示結構可能是八面體中平面四邊形結構；Fe-O 的鍵距約為 $1.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ，再以 XRD 分析晶形結構，其圖譜結果發現相似 Fe_3O_4 。
7. 管柱實驗顯示，在奈米零價鐵需要量的試驗，若要得到比較快速的成果，可選擇 2 g/kg 的使用量，但由於零價鐵本身特性屬於表面有孔洞，污染物在進入孔洞時會產生反應，使表面產生氧化鐵層，導致傳導速率下降，故反應速率會大於質傳速率，若使用 1 g/kg 的濃度其去除污染物的能力還是能夠達到 80% 以上，但相對時間較長。使用管柱來處理受火炸藥污染土壤的實驗中，奈米零價鐵處理受 TNT 污染的土壤去除率約為 40%，而奈米零價鐵處理受 RDX 污染的土壤去除率約為 50%，推測為缺少燒杯中的攪拌，未能完全與奈米零

價鐵反應，僅依賴水流之淋洗難以將土壤中污染物與奈米零價鐵接觸，亦是火炸藥容易被土壤吸附，地下水淋洗時不易攜帶，故處理能力有限，上中下三層處理後污染濃度差只有 10% 不到也說明此點。砂箱試驗可得知土壤中 TNT 的濃度在前 3 次循環有明顯的下降，而水中的濃度並沒有明顯上升，推斷是因為土壤中一部分的 TNT 被水淋洗並與奈米零價鐵牆反應，才會造成土壤中的濃度降低而水中的濃度無明顯提升，而差距部分為奈米零價鐵反應牆之反應能力，而進行到第 4 次循環之後，土壤中的濃度已經停止下降，推測與土壤吸附有關，土壤中有機質含量高其陽離子交換能力也較好，故相對不容易被淋洗，其土壤中的 TNT 濃度不容易再下降，與管柱實驗結果相符。

(二)英文摘要：

Keywords: Zero-valent iron nanoparticle, High-explosives, TNT, RDX, HMX, Reductive degradation, In-situ contamination remediation.

In the recent years, soil, wastewater and groundwater are polluted by explosives-contaminated wastewaters discharged from military factory worldwide. These high-explosives are toxic to human beings/ecosystems and very difficult to be removed from the environment. Therefore, a highly efficient and clean method has been already developed utilizing zero-valent iron nanoparticles (ZVINS) to reduce the explosives-contaminated soil and groundwater. In this research, LC/MS/MS have been used to determine the efficiency of degradation, kinetic model, thermal model, activation energy, and reaction pathways for ZVINS degradation of high-explosives. Nanophase zero-valent iron powders have been surface-modified and then enhanced the efficiency of reduction by adding oleic acid/polyethylene glycol (PEG) nanofilms. The lab-scale batch ZVINS reactor, continuous-flow column ZVINS reductive system, and simulated sand-boxed type permeable reactive ZVINS barrier were also conducted. Moreover, the properties of ZVINS before or after degradation were also analyzed. The morphology and crystallinity of ZVINS, fine structures, oxidation states of metals in ZVINS have been investigated with FE-SEM/EDS, XRD, XPS, TEM, ASAP, and EXAFS/XANES techniques. By these experimental data, optimal operations, conversion, mechanism, basic engineering design of abatement technologies, and economic estimation of a lab-scale reductive ZVINS column reactor of contaminated soils were further performed and tested from Tai-Chung County military contaminated area. Therefore, the proposed research has been finished and the results were shown as following.

1. ZVINS with a strong characteristic peak at $2\theta = 44.6^\circ$ were investigated by XRD patterns. By FE-SEM analyses, spherical ZVINS with a diameter of 10-50 nm were found. The specific surface area and pore volume of ZVINS measured by BET isotherms are $42.557 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.232 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively. From XPS spectra, the proportion of Fe/O is 0.54 on ZVINS surface including the main species of FeO, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeSO_4 , FeB, and B_2O_3 .
2. By using the surface coating of oleic acid (OA), ZVINS were in the chain form of spherical particle with 5-7 nm outside nanofilms measured by TEM. Similarly, ZVINS coated with polyethylene glycol (PEG) in the form of spherical particle with 200 nm, outside mixing layer of 50 nm for PEG and iron oxide nanofilms were found. The dispersion stability of PEG/ZVINS (<24 h) is higher than that of QA/ZVINS (<6 h).

3. In the degrading experiments, 90 ppm of TNT, 35 ppm of RDX, and 5 ppm of HMX at room temperature ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) were degraded completely with 0.1 g ZVINS within 1 h. The experimental results were simulated using Langmuir-Hinshelwood equation ($\ln(C_0/C_a) = kt$) and the r^2 were all approached to 0.995. However, the degradation statistics corresponded to the pseudo first order kinetics. The thermodynamics study was carried on three different high-explosives under 25-35 $^\circ\text{C}$ and the activation energies of TNT, RDX, and HMX were calculated of 9.6, 10.3, and 12.2 kcal/mol by Arrhenius equation, respectively;
4. In reductive degradation of TNT/RDX/HMX high-energy explosives onto ZVINS, the amount of ZVINS were decreased and converted to sheet-typed ZVINS were observed. Moreover, the surface composition of Fe, FeO, Fe_3O_4 , and Fe_2O_3 was measured by XPS and the crystalline structures were consistent with the data of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 identified by XRD patterns.
5. In the investigation of degradation pathways/mechanisms for TNT/RDX/HMX high-energy explosives onto ZVINS, the intermediates of TNT/RDX/HMX degradation were identified by LC/MS/MS. The substitution of high-explosives was reduced by different quantities of nitroso group into hydroxylamine. The ring structure of the explosives became destabilized when nitroso group was further reduced to a hydroxylamine group resulting into ring cleavage by a hydrolysis route eventually.
6. The valence of ZVINS after degradation of TNT/RDX/HMX high-energy explosives onto ZVINS was 8/3 identified by XANES technique. The coordination numbers of Fe atom in ZVINS were close to 4 and the bond distance of Fe-O was $1.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$ determined by EXAFS spectra.
7. In column tests, the amount of ZVINS of 2 g/kg is good enough for the prediction of TNT/RDX/HMX contaminants degradation onto ZVINS. Since the pore structure of ZVINS that reductive degradation of explosives was occurred on the surface, it may cause the higher mass transfer resistance control of iron oxides inside the pore structures compared with that of reaction rate resistance control. Based on using 1 g/kg of ZVINS, the longer resistance time of explosives degradation efficiency approached 80%. The degradation efficiencies of TNT, RDX, and HMX onto ZVINS for degradation tests were 40, 50, and 45%, respectively. The results were possibly affected by the mixing problems and adsorption capacity of soils with explosives. In addition, the washing ability of flowing water for explosives contaminated soils was more difficult than that of lab-scale tests. The derivation of the three layers of contaminated soils was only 10% that may be confirmed and is consistent with the results. Moreover, the TNT concentrations in soils of the first

three-cycle column experiments were significantly decreased and slightly increased in groundwaters. It may be affected by the reductive degradation ability of explosives onto ZVINS for washed contaminated soils. The concentration of contaminated soil was stopped decreasing in the fourth cycle that may be caused by soil adsorption or higher organic cation exchange capacity (CEC) of soils. The result was also consistent with that of column tests.

（三）計畫緣起與目的

一、研究起源

1.1 計畫背景

高能火炸藥對環境水體的污染，已受到全球的重視，在美國環保署在 1999 年所公佈的一份調查技術公報中[1]，明確地指出全美火炸藥製造商處理軍械品的廢除而使用的開放式燃燒、爆炸後所產生毒化物質以及任意排放於潟湖中的火炸藥廢水的不當處置習慣所散溢出的火炸藥污染物質，常常造成環境水體的污染。最有名的事件發生在中國大陸，在中國大陸生產 TNT 的工廠周圍空間硝煙成災，酸霧如雲，製程中產生的紅水毒害附近河流中的魚蝦，污染幾十公里以外的水源，危及樹木和農田作物等，不但影響工商業生產也影響人民的健康，受到人民的多次控告。此類高能火炸藥對於自然水體的污染及對於人類的傷害已日漸受到重視，而如何處理受高能火炸藥污染的水體，也已成爲國際上熱門的研究領域[1]。

國軍的軍火工廠、火炮試驗場、及砲彈處理場的各式彈藥在長時間的儲存、運送、演訓與除役廢棄的過程中，火炸藥成分均可能因處理不當殘留於營區或訓練場中，造成環境水體的污染，進而影響人體的健康。而高能火炸藥爲非常穩定的物質，不易於自然環境自然的被分解，在 2000 年美國國家研究研討會中，所提出一份「地下水整治的自然衰減研究報告」[1]中指出現今流布於環境水體中 TNT 與 RDX 的含量屬於中等，但僅藉由自然衰減法，便欲將其裂解到對於人體健康無虞之程度的可能性則很低，在對人體的傷害上，目前義大利立陶宛、加拿大及美國環保署已將高爆性炸藥列爲重要環境有害污染並將環保法規標準並公告 TNT 與 RDX 的含量限定爲 17.2 mg kg^{-1} 及 5.8 mg kg^{-1} [3-9] (請參見表 1-1 至表 1-5)，足見此一類物質對於人體爲劇毒性物質，除對環境造成衝擊，更進一步若不慎藉水體進入火炸藥分析結果人體將造成莫大的傷害[4-6]。

我國的「土壤及地下水污染整治法」於 89 年 2 月 2 日完成立法公佈，明文規定爲預防及防治土壤與地下水污染，必須制定相關防治、評估與復育作為。環保署於 98 年「軍事儲槽、保修廠及兵工廠場址土壤及地下水污染預防調查計畫」調查台灣土壤及地下水火炸藥類物質污染潛勢，且在 100 年 7 月 14 日及 100 年 9 月 23 日邀集專家學者分別召開第一次及第二次「研擬火炸藥物質納入土壤及地下水污染管制項目暨管制標準訂定專家諮詢會議」。面對國內眾多的軍事基地、彈藥廠庫與國軍大型演訓場，均可能潛在此水體污染問題，因此，經濟有效的處理方法受高能火炸藥污染水體的方法，即成爲現今研究之重要課題。表 1-1 至表 1-5 列出其他國家對於土壤中火炸藥類物質的管制現況與整治目標[10,11]。

目前國軍及中科院負責生產或研發槍砲及高能火炸藥(TNT、RDX 及 HMX)之生產及研發基地主要有：(1)新北市南港國防部軍備局生產製造中心第 202 廠(主

要生產種類有 105 等砲彈系列)；(2)新北市三峽鎮國防部軍備局系統製造中心(主要生產種類有砲彈系列組裝等)；(3)大高雄大樹鄉國防部軍備局生產製造中心第 203 廠(主要生產種類有高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 等火炸藥系列)；(4)高雄國防部軍備局生產製造中心(主要生產種類槍砲等一般砲彈系列)；(5)屏東縣九鵬中科院第四研究所推進劑研發製造廠(主要研發測試種類有高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 等火炸藥系列)。另外，亦有在台灣及金門馬祖等各地之砲彈射擊靶場，亦存在因火炸藥射擊練習中造成土壤及地下水污染之可能風險及虞慮，加上靶場周遭仍有很多水果田園農作物田地持續種植生產及販售，對於民眾之健康可能造成危害，故亦列入污染整治重點。環保署及國防部最近及過去都一直十分重視此火炸藥污染問題土壤及地下水污染之影響及現地評估，故不餘遺力地積極推動相關調查研究及整治技術評估之業務，期待能在最短期間能有效瞭解污染情形及範圍，進而研發土壤及地下水污染之現場整治技術，協助國防部解決此困難棘手的火炸藥土壤及地下水污染問題。

表 1.1 義大利、立陶宛與加拿大土壤中火炸藥類物質管制現況與建議值[10]

項目	Italy		Lithuania		Canada Quebec		Canada			
	Residential/ Public	Industrial/ Commercial	II	III	Residential/ Public	Industrial/ Commercial	Microbial	Invertebrates/ plant	Wildlife	SCMTS _E
TNT	0.05	0.05	—	—	0.04	1.7	9.6	42	102	9.6
TNB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
RDX	—	—	—	—	—	—	—	167	10.8	10.8
HMX	—	—	—	—	—	—	—	89	139	89
NB	0.5	30	2	40	—	—	—	—	—	—
1,3-NB	0.1	25	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4-DNT	5	5	—	—	—	—	—	11	18	11
2,6-DNT	—	—	—	—	0.0002	0.03	—	10.6	45	10.6

註：單位：mg/kg； “—”：無相關資訊。

表 1.2 土壤中火炸藥類物質管制現況[10]

項目	RCRA	U.S. EPA Region 3 & Region 9		New Jersey		Florida	
	Action levels	Soil Screening Levels		Soil Remediation		Soil Cleanup target	
		Industrial	Residential	Non-Residential	Residential	Industrial	Residential
TNT	—	79	19	—	—	97	28
TNB	—	27,000	2,200	—	—	25,000	2,000
RDX	—	24	5.6	—	—	77	28
HMX	—	49,000	3,800	—	—	—	—
NB	—	24	4.8	340	31	140	18
1,3-DNB	—	62	6.1	—	—	64	5.8
2,4-DNT	1.0	5.5	1.6	3	0.7	4.3	1.2
2,6-DNT		620	61	3	0.7	3.8	1.2

註：單位：mg/kg； “—”：無相關資訊。

表 13 國 NPL 污染場址土壤整治目標[10]

火炸藥物質	U.S.EPA Region 9 & Region 3 SL of Explosives (May 2010)		Joliet Army Ammunition Plant		Umatilla Army DEPOT	Milan Army Ammunition Plant	Iowa Army Ammunition Plant
	工業區	住宅區	休閒區	工業區	—	住宅區	—
TNT	79	19	290	190	23	25	196
TNB	27,000	2,200	180	100	2.3	—	—
RDX	24	5.5	78	52	52	10	53
HMX	49,000	3,800	10,000	10,000	—	—	51,000
NB	24	4.8	1,800	1,000	—	—	—
1,3-DNB	62	6.1	370	200	—	—	—
2,4-DNT	5.5	1.6	13	8.4	1.9	—	8.7
2,6-DNT	620	61	13	8.4	—	—	—

註：單位：mg/kg； “—”：無相關資訊。

表 1.4 土壤火炸藥類物質管制標準建議值[10]

火炸藥類物質	土壤火炸藥類物質管制標準建議值		U.S.EPA Region 9 & Region 3 SL of Explosives (June, 2011)		Italy		Lithuania		Quebec		Canada
	軍事用地 ¹	非軍事用地 ²	工業區	住宅區	工業區	住宅區	II	III	工業區	住宅區	SCMTS _E
TNT	100	20	79	19	0.05	0.05	—	—	1.7	0.04	9.6
TNB	10,000	2,000	27,000	2,200	—	—	—	—	—	—	—
RDX	50	5	24	5.6	—	—	—	—	—	—	10.8
HMX	25,000	2,500	49,000	3,800	—	—	—	—	—	—	89
NB	50	5	24	4.8	30	0.5	2	40	—	—	—
1,3-DNB	25	5	62	6.1	25	0.1	—	—	—	—	—
2,4-DNT	10	2	5.5	1.6	5	5	—	—	—	—	11
2,6-DNT	350	70	620	61	—	—	—	—	0.03	0.0002	10.6

註：1.將軍事用地管制標準代入第一層次風險評估，曝露途徑以工商業區計算。

2.將非軍事用地管制標準代入第一層次風險評估，曝露途徑以住宅區計算。

3.單位：mg/kg； “—”：無相關資訊。

表 1.5 Highest OU1 Off-Post Explosives Plume Concentrations (2001 to 2008) [11]

檢測化合物	Highest off-post concentrations (ug/L)							
	March 2008	March 2007	March 2006	March 2005	March 2004	March 2003	March 2002	March 2001
RDX	4.9	6.6	8.4	8.3	11	9.4	11 (19)	8.3 (12)
TNT	4.1	3.3	5	5.8	6.8	11	13	19 (24)
HMX	2.5	3.4	3.8	3.6	4.1	4.3	4.8 (8.4)	4.1 (5.8)
1,3,5-TNB	0.74	1	1.1	0.86	1.4	ND	1.2	0.63
2,4-DNT	ND	ND	ND (0.67)	ND (0.85)	0.17 (1.4)	ND (1.9)	ND (2.9)	ND (3.6)
2-Am-DNT	9.3	9.5 (12)	9.4 (14)	3.8 (18)	4.6 (28)	2.6 (35)	4.5 (49)	5.5 (65)
4-Am-DNT	6.2	4.6 (6.6)	6.4 (8.8)	3.5 (11)	3.6 (15)	3.0 (21)	3.1 (35)	4.2 (45)

Notes: Concentrations measured in feedlot well clusters were often higher than other off-post locations, and are shown in parentheses. Source: Bay West and URS, 2008 NA = not applicable ND = not detected.

1.2 目的

近年來，國內對於火炸藥廢水與污染土壤/地下水處理技術的研究工作甚少，其研究範疇僅限於傳統昂貴且有二次污染之虞的焚燒破壞去除法[12]，而新穎奈米零價鐵技術為目前簡單、有效且不會對環境造成二次污染的處理方法。當零價鐵與受高能火炸藥污染水體反應時，完全不需花費任何動力裝置，便可將此一類水體中污染的高能火炸藥還原破壞降解而去除[13,14]，故奈米零價鐵為一深具發展力與實用性的水質整治技術。

奈米微粒之比表面積大小將影響將會決定零價鐵的去除污染物的能力，奈米零價鐵的粒徑愈小比表面積越大，其活性越大，因此將會提高對污染物的去除效果。奈米零價鐵的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大，因此其表面活性基也就較多且活性變大，與水體中火炸藥污染物反應，也將大大提升。有鑑於此，本研究計畫將自行合成出奈米級零價鐵，加以表面改質後，應用於處理因高能火炸藥三硝基甲苯(TNT)、海掃更(RDX)及奧特更(HMX)污染地下水體上；另外，本研究更利用奈米零價鐵觸媒對火炸藥污染防治，提供工程技術放大及經濟上有效之處理技術與研究成果。本研究第一部分將藉由自行合成奈米零價鐵微粒，並以精密儀器測定奈米 Fe(0)之晶相、價數表面積及孔洞分析及與火炸藥反應後之表面分析及金屬氧化物種類，探討 Fe(0)還原火炸藥之途徑。本研究第二部分，以奈米零價鐵微粒還原不同濃度標準軍用炸藥 TNT 與 RDX 及 HMX，探討其破壞去除效率(destruction and removal efficiency, DRE)及尋找其較為適當的指數動力學模式，期望對奈米零價鐵微粒對於還原火炸藥特性及機制做一個完整的描述，進而瞭解技術工程放大之可行性技術及成本經濟影響評估。

二、火炸藥性質特性

2.1 火炸藥物理化學性質

2.1.1 TNT 物理化學性質

TNT 是三硝基甲苯的簡稱，學名 2,4,6-三硝基甲苯或 α -三硝基甲苯如圖 2.1 所示，是目前最廣泛使用的二級炸藥(secondary high explosive)，常用於各式砲彈裝填，或與 RDX、PETN 等炸藥混合使用，目前為國軍標準軍用火炸藥。但是 TNT 為毒性化學物質，對於人類有中毒的危害，在生產過程與使用後的廢棄亦會對環境造成嚴重污染[15]，TNT 的物理及化學資料如表 2.1 所示，其製程及污染處理專利如表 2.2 所示。

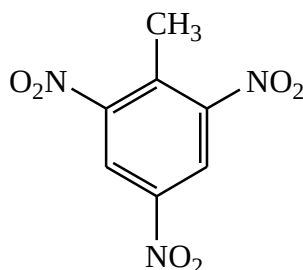


圖 2.1 TNT 化學結構[15]

表 2.1 TNT 的物理及化學資料總覽[15]

T T	三硝基甲苯
化學名稱	2,4,6-三硝基甲苯
一般名稱	TNT
CAS 註冊碼	118-96-7
化學式	$C_7H_5N_3O_6$
分子量	227.13
水中溶解度	15 °C 時為 0.2 g/L
溶解性	在酒精內為 12.5 g/L 在二乙基醚內為 25 g/L 在三氯甲烷內為 250 g/L
蒸氣壓	在 53°C 至 142°C 時為 0.046~0.116 mmHg
沸點	在 50 torr 下為 240°C
熔點	82°C
物性	室溫下為固體
顏色	無色

表 2.2 TNT 製程及污染處理專利總覽

年代	專利號碼	發明者	專利名稱
2012-01-18	US 4,003,953	Gilbert	Purification of TNT with magnesium sulfite-bisulfite mixtures
2011-12-28	US 4,000,021	Voigt	Process for suspending particulate additives in molten TNT
2010-08-03	US7,767,868 B2	Kyler et al.	Process for preparing high purity TNT
2009-12-17	US0312584 A1	Kyler et al.	Process for preparing high purity TNT
2009-04-21	US7,521,585 B2	Arcuri et al.	Recovery of nitramine and TNT from mixtures thereof
2008-09-09	US7,423,187 B1	Arcuri et al.	Recovery of TNT and RDX from bulk composition B explosives
2006-06-2	US7,067,024	Doll et al.	Reduced sensitivity, melt-pourable TNT replacements
2005-04-19	US 6,881,871	Davis et al.	Trinitrotoluene (TNT) and environmentally friendly methods for making the same
2004-08-17	US 6,777,586	Arcuri et al.	Reclaiming RDX and TNT from composition B and composition B containing military shells
2002-11-05	US 6,476,286	Taylor et al.	Reclaiming TNT and aluminum from tritonal and tritonal-containing munitions
2001-01-23	US 6,177,077	Tobinick et al.	TNT inhibitors for the treatment of neurological disorders
2000-05-23	US 6,066,772	Hater et al.	Treatment of TNT-contaminated soil
1994-10-25	US 5,358,587	Voigt et al.	Simplified emulsion coating of crystalline explosives in a TNT melt
1984-05-01	US 4,445,948	Stanton et al.	Polymer modified TNT containing explosives
1982-11-23	US 4,360,394	Portnoy	Production of fine-grained cast charges with unoriented crystal structure of TNT or explosive compositions containing TN
1982-05-11	US 4,329,131	Roane	TNT State sensor
1982-04-20	US 4,325,759	Voigt	Preparation of TNT-thermoplastic polymer granules readily soluble in a TNT melt
1981-11-10	US 4,300,001	Hendrickx	Desensitized TNT; its preparation and use
1981-08-18	US 4,284,442	Voigt	Castable TNT compositions containing a broad spectrum preformed thermoplastic polyurethane elastomer additive
1981-03-24	4,258,224	Ribaud	Process for recovering TNT isomers
1979-05-08	US 4,152,987	Lundstrom	Impermeable polymer bomb liner for use with TNT containing explosives
1978-08-22	US 4,108,604	Heller	Analytical method for TNT in water
1977-03-15	US 4,012,245	Voigt, Jr.	Cast TNT explosive containing polyurethane elastomer which is free from oily exudation and voids and uniformly remeltable
1977-01-18	US 4,003,977	Gilligan.	Removal of tetranitromethane from TNT plant waste gases
1977-01-04	US 4,001,373	Hall	Removal of tetranitromethane from TNT plant waste
1976-05-11	US 3,956,409	Gilbert	Process for purifying TNT

2.1.2 RDX 物理化學性質

俗稱海掃更的 RDX，學名為 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮雜環己烷(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)其結構如圖 2.2 所示，是軍方所廣泛使用的高爆炸藥之一。它是一種能量大、高爆速、高安定性的單質主裝炸藥，其與 TNT 混製成不同配比之混合炸藥，廣泛用於榴彈炮、破甲彈、炸彈、魚雷裝藥，RDX 的物理及化學資料如表 2.3 所示，其製程及污染處理專利如表 2.4 所示[15]。海掃更在土壤中的吸附分配系數不大，對於海掃更的水溶液，含有機質多的土壤，分配係數為 4.2，而在沙質土壤中的分配系數只有 0.8 故土壤對它的吸附能力不大[16]。RDX 於製程中除產生大量的強酸性廢水，更於長時間的儲存、運送與演訓過程，易殘存於土壤而污染環境與地下水系。美國環保署針對其對人體的可能致癌性及對環境的毒害效應，將其列管為 C 類化合物，並立法列管環境中一系列高能硝化物。因其對於人體與環境的毒害性，美國環保署甚至訂定以 Fenton 試劑處理軍事營區 NOP (nebraska ordnance plant) 土壤至 5.8 mg kg^{-1} 的標準[17]，目前正動用「超級基金」有計劃地針對五十多個高能硝化物污染廠址進行整治[17]。

RDX 為白色晶體熔點為 202°C ，直接硝解法產品的熔點 $202\sim 204^{\circ}\text{C}$ ，乙酰法的產品中因含少量 HMX 熔點為 $192\sim 193^{\circ}\text{C}$ 。微溶於水、酒精、乙醛、醋酸乙酯及四氯化碳，易溶於苯胺、苯酚及丙酮，以稀酸。RDX 在常溫下的蒸氣壓很低，因此蒸發不是 RDX 在環境中消失的主要原因。RDX 可被濃硫酸和鹼液分解，但它在自然環境中的水解是一個緩慢的過程，在室溫 31°C ， $\text{pH} = 9.07$ 時，於置 21 天的水解量為 27%。霍夫索默(Hoffsomer) [18]亦發現，當海水中海掃更在酸性和中性水溶液中的雙分子水解速度常數為 $4.7 \times 10^{-8} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{L}$ 及 $4.7 \times 10^{-8} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{L}$ ，二者的水解速率常數均很低，因此水解並不能使海掃更在環境中完全地自然消失。由此可知 RDX 在了環境中的殘留能力極強[15]。

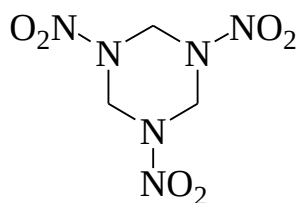


圖 2.2 RDX 的化學結構[15]

表 2.3 RDX 的物理及化學資料總覽[15]

RDX	海掃更
化學名稱	1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮雜環己烷
一般名稱	RDX
CAS 註冊碼	121-82-4
化學式	$C_3H_6N_6O_6$
分子量	222.1
水中溶解度	微量
在有機溶液中的溶解性	微溶於酒精和乙烷；可溶於丙酮
蒸氣壓	在 110°C 時為 0.00054 mbar
熔點	204°C
物性	室溫下為固體
顏色	為無色晶體

表 2.4 RDX 製程及污染處理專利總覽

年代	專利號碼	發明者	專利名稱
2009-04-30	US0107593 A1	Lee et al.	RDX explosive and method
2008-09-09	US7,423,187 B1	Arcuri et al.	Recovery of TNT and RDX from bulk composition B explosives
2006-12-07	US0272756 A1	Kneisl et al.	RDX composition and process for its manufacture
2004-08-17	US6,777,586	Arcuri et al.	Reclaiming RDX and TNT from composition B and composition B containing military shells
1999-12-07	US 5,998,199	Moser et al.	Compost decontamination of soil contaminated with TNT, HMX and RDX with aerobic and anaerobic microorganisms
1995-02-14	US 5,389,263	Gallagher et al.	Gas anti-solvent recrystallization and application for the separation and subsequent processing of RDX and HMX
1993-10-05	US 5,250,687	Lukasavage et al.	Process for preparation of RDX
1988-08-30	US 4,767,854	Lewicki et al.	Separation of RDX and HMX
1987-01-20	US 4,638,065	Svensson et al.	Crystallization method for HMX and RDX
1981-02-24	US 4,252,537	Cattran et al.	Quantification of the munitions, HMX, RDX, and TNT in waste water by liquid chromatography

2.1.3 HMX物理化學性質

HMX 學名 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮雜環辛烷，也稱環四亞甲基四硝胺，(如圖 2.3 所示)，為白色晶體，純品熔點為 278°C，工業產品的熔點應不低於 273°C [15]。是一種威力和猛度都很高，安定性好、機械感度與海掃更接近的炸藥，它是目前爆炸性質最好的一種炸藥，主要用於軍事目的，也用作油井射孔彈裝藥，其製程及污染處理專利如表 2.5 所示。

HMX 今可以看作 RDX 的同系物，它的許多理化性質與 RDX 相似，但比 RDX 加穩定，在酸、鹼中的水解比 RDX 更慢，在水中的溶解度很低，常溫下約為 5 mg/L，因而在自然界中的降解更加緩慢[15]。

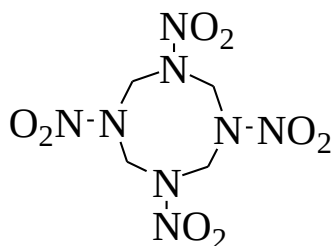


圖 2. 3 HMX 的化學結構[15]

表 2. 5 HMX 製程及污染處理專利總覽

年代	專利號碼	發明者	專利名稱
2012-03-29	US 4,014,720	Wells et al.	Flexible explosive composition comprising particulate RDX, HMX, or PETN and a high viscosity introcellulose binder plasticized with TEGDN
2003-11-25	US6,653,506 B	Phillips et al.	Recovering nitramines and reformulation of by-products
2003-04-29	US6,555,735	Sarreal et al.	Lettuce named HMX 7555
2001-04-10	US 6,214,988	Lukasavage et al.	Process for making an HMX product
2001-02-27	US 6,194,571	Lukasavage et al.	HMX compositions and processes for their preparation
1999-12-07	US 5,998,199	Moser et al.	Compost decontamination of soil contaminated with TNT, HMX and RDX with aerobic and anaerobic microorganisms
1995-02-14	US 5,389,263	Gallagher et al.	Gas anti-solvent recrystallization and application for the separation and subsequent processing of RDX and HMX
1993-12-07	US 5,268,469	Lukasavage et al.	Process of making impact insensitive Alpha-HMX
1990-05-15	US 4,925,936	Levinthal et al.	Recovery of nitric acid and sulfuric acids in production of beta HMX
1988-12-27	US 4,794,180	Heinemeyer et al.	Process for producing fine-grained .beta.-HMX
1988-11-15	US 4,785,094	Levinthal et al.	Crystallization of beta HMX
1988-08-30	US 4,767,854	Lewicki et al.	Separation of RDX and HMX
1987-01-20	US 4,638,065	Svensson et al.	Crystallization method for HMX and RDX
1984-02-21	US 4,432,902	McGuire et al.	Method for synthesizing HMX
1982-09-21	US 4,350,542	Kincaid et al.	Bonding agent for HMX (cyclotetramethylenetetranitramine)
1978-05-30	US 4,092,383	Reed et al.	Modification of ballistic properties of HMX by spray drying
1977-08-23	US 4,043,850	Hoffman et al.	Polymeric-coated HMX crystals for use with propellant materials

2.2 高能火炸藥的毒理測試特性

2000 年 Dave *et al.* [15]的研究為了解 TNT、RDX 等高能火炸藥的毒性強弱，利用沉積底泥中的火炸藥成分對兩種甲殼類動物(*daphnia magna* 與 *nitocra spinipes*)的影響，用以了解上述的火炸藥，是否能夠經由水解或生物分解方式去除毒性，在這篇研究中也討論到這四種火炸藥儲存時間及暴露在紫外線光之下，探討是否能夠分解這些毒化物或是更增加其毒性。*Daphnia magna* 的毒性測試方法是依據 ISO1996 的測試方法[19]；*Nitocra spinipes* 的毒性測試及養殖方法是根據 SIS1991 標準測方法[20]。

在自然環境的生態系統中，決定未達中毒致死量與慢性的毒物效應主要是依賴蚯蚓作為生物鑑定，在 Robidoux *et al.*[22-24]與 Renoux *et al.*[27]發表的文章中定義了蚯蚓的中毒性，而倖存的蚯蚓顯示出 TNT 的毒性與在土壤中的濃度呈反比，而蚯蚓不能在 1 公斤的土壤中含有 9,000 mg 以上的 TNT 濃度下生存。對於被 TNT 污染後的土壤，最低可發現效應濃度(lowest observed effect concentration, LOEC)為每 kg 土壤中含有 110 mg TNT；無發現效應濃度(no observed effect concentration, NOEC)為每 kg 土壤中含有 55 mg 的 TNT[28]。對於被 RDX 污染的土壤，其 LOEC 值為每 kg 土壤中含有 95 mg 的 RDX，而 NOEC 值則為<每 kg 土壤中含有 95 mg。在森林的砂土中，歷經 14 天之後，而開始出現了 50%的蚯蚓死亡之時，其土壤內 TNT 的濃度為每 kg 土壤含有 143 mg 的 TNT。而 TNT 能夠在蚯蚓體內轉換成 2-amino-4,6-dinitrotoluene (2-ADNT)、4-amino-2,6-dinitrotoluene (4-ADNT)、2,4-diamino-6-nitrotoluene (2,4-DANT)與 2,6-diamino-4-nitrotoluene (2,6-DANT)。從表皮上攝入 TNT 是一項重要的暴露程序，在 LOEC 值為每 kg 土壤中含有 280 mg 的 HMX 時，蚯蚓的繁殖力減少，但是沒有死亡的情形發生。在評估污染區的毒性時，是使用蠐螬作為生物的指標劑[29-31]，而蠐螬的皮膚暴露途徑，在 TNT 危害狀況時是最重要的暴露管道。當蠐螬在遭受 TNT 污染的土壤中活動時[29]，蠐螬皮膚上可偵測到微量的 TNT 成分，然而 2,6-DANT 只在倖存者的皮膚及腎臟上被發現[31]，因此在蠐螬皮膚上判斷出有 TNT 的初步分解。當蠐螬暴露在含有 1 ppm TNT 的土壤時，並且餵食同污染一地區的蚯蚓時，器官重量與體重的比值、脾臟內噬菌的細胞數目與血液參數，都與未遭受 TNT 污染時的情形相同，然而生存下來的蠐螬會顯現出富含鐵的顏色，並且在研究過程時蠐螬的生長速率減緩[31-33]。

關於毒性物對哺乳動物的影響，是以老鼠來進行實驗[34,35]。當 TNT 的濃度為每公斤 601 mg 時，所被餵食的白老鼠在 14 天後並沒有死亡，而且在白老鼠中並沒有發現特定的免疫力，包括脾臟重量增加並且與劑量有關的現象。由研究結果中顯示，硬毛老鼠的肝臟酵素與貧血現象，能夠做為在陸地上火炸藥污染情形之生物指標[35]。在最近的文章中，則有發表老鼠脾臟重量增加、貧血、上升的氧

化血紅素值與體重增加，以及居民的生活組織改變等現象，皆能夠做為在陸地上火炸藥污染情形之生物指標。現今主要的火炸藥毒性研究方針為 RDX 毒性對哺乳動物的影響以及其他炸藥對哺乳動物造成的影響效應。美國根據哺乳動物的口服半致死量(LD₅₀)和吸入半致死濃度(LC₅₀)將排入環境的污染毒性物質分為 6 級(見表 2.6) [36]，將 TNT、RDX 及 HMX 列為高毒物質。因此，環保署及國防部近年來都一直十分重視此火炸藥污染問題土壤及地下水污染之影響及現地評估，故不餘遺力地積極推動相關調查研究及整治技術評估之業務，期待能在最短期間能有效瞭解污染情形及範圍，進而研發土壤及地下水污染之現場整治技術，協助國防部及中科院解決此困難棘手的火炸藥土壤及地下水污染問題。此外，一般地下水之背景污染物質眾多而複雜，確實會影響奈米鐵之反應性及持續有效性，對還原去除地下水中之火、炸藥污染物，將會有一定程度之影響。由於敝研究室所合成之表面改質後奈米零價鐵，將先行惰化，以降低其迅速反應性而失活；並稀釋泥漿(slurry)或溶液(diluted solution)應用於直接注入法，等到達火炸藥成分污染物集散地(plume)後，再以超音波震下外層惰化表面外層，裸露新鮮之高活性奈米零價鐵粉體，以提升處理受含火炸藥成分污染地下水場址復育能力，並模擬分析污染物在地下水流場分佈及宿命，以瞭解地下水流速對改質奈米零價鐵粉的傳輸影響。

表 2.6 毒物的毒性分類[36]

毒物等級	毒性程度	LD ₅₀ (mg/L)	LC ₅₀ (mg/L)
1	劇毒	≤ 1	< 10
2	高毒	1~50	10~100
3	中毒	50~500	100~1000
4	輕毒	(0.5~5)×10 ³	(1~10)×10 ³
5	實際	(5~15)×10 ³	(10~100)×10 ³
6	相對	> 15×10 ³	> 100×10 ³

2.2.1 TNT 的毒理測試特性

TNT 與苦味酸的結果相似，與底泥放置在一起時，同樣地，它並不能進行水解、生物分解及光分解作用。然而，TNT 的毒性比苦味酸大了一個數量級，所以對於環境的衝擊更加的巨大，而 *daphnia magna* 在含有 TNT 的新鮮水中的敏感度稍微小於 *Nitocra spinipes* 在含有鹽類水中的敏感度。*daphnia magna* 對 TNT 的敏感度已由 Davenport *et al.* [37]及 Johnson *et al.* [38]所發表出來，但是在 Davenport 等人及 Johnson 的論文中並無提到新鮮水中 TNT 的敏感度情形，老化後的 TNT 對 *ntocra spinies* 不管是在水中或是在底泥中都具有光毒性(Photo toxic)。而 Berglind *et al.* [39]於 1996 年所發表的論文中，由於較高的鹽分，使得 *Nitocra spinipes* 對 TNT 的敏感度比 *daphina magna* 顯得更高。Fuller *et al.* [40]，研究中發現 TNT 和土壤的親和性與土壤中鐵與黏土的濃度以及陽離子的交換能力有關。TNT 在放置一段時間

內的底泥中會有分解效應，這與。這些由 TNT 分解後的產物可能為光毒性，而且這些有機物出現時對於環境並沒有太多益處，其裂解後的產物的毒性甚至更強。TNT 的中毒的依其劑量的多寡而有不同的症狀，說明如下[37-40]：

- (1) 輕微中毒症狀：一般表現為鼻不適，打噴嚏，鼻出血，卡他鼻炎，喉嚨發乾和乾咳等；皮炎，紅斑，可能發生脫屑和剝脫性皮炎；胃炎，噁心，嘔吐，食欲不振，便秘，上腹痛。
- (2) 較重中毒症狀：一般表現為紫紺，首先出現在唇、舌、耳、指尖和粘膜；中毒性黃疸，嚴重的肝損害，甚至造成死亡；再生障礙性貧血，有時伴隨黃疸，容易發生死亡；神經衰弱，眼球震顫，腱反射紊亂，輪替運動不能，迷走神經過敏；手足多汗，發紺和心律過緩；白內障；排尿困難；月經紊亂等。

2.2.2 RDX 的毒理測試特性

RDX 的毒性在與底泥接觸後，經由光照射的作用下會增加，特別是 RDX 在底泥內放置一段時間之後。在 2005 年 Mishra *et al.*[41]發現對 *Ceriodaphnia* 而言，RDX 毒性減弱的情形伴隨著光分解的結果，由 Dave 的研究中亦發現被生物分解而累積的 RDX 分解物似乎對紫外光很敏感，並且 RDX 的毒性似乎與 TNT 相似，同樣在接受紫外光照射後也會有相同特徵[41]。RDX 亦能導致人體急性中毒，其染毒途徑主要是吸入海掃更細粉，但也可能藉由通過消化道攝入。海掃更中毒的臨床症狀為體溫增高、脈搏加快、血尿、蛋白尿、氮血症。有時可發生輕度貧血，嗜中性白血球增多，血清谷草麩胺酶增高和胸電圖失常，但未發現肝功能失常；胸脊髓液正常。在 RDX 的中毒案例主要是以軍工廠的工人為主，海掃更的中毒，主要染毒途徑是吸入及消化道攝入。海掃更中毒的臨床症狀為體溫增高、脈搏加快、血尿、蛋白尿、氮血症。有時可發生輕度貧血和腦電圖失常；肝功能與腦脊髓液仍保持正常。據孫榮康等人[18]的報導，1939~1942 年間，17 名海掃更中毒的義大利工人中，有 10 人未發生痙攣就失去知覺，兩人發生頭暈、1 人嘔吐和神志不清。發生這些症狀之前，有的人沒有任何先兆症狀，有的人前幾天就發生失眠、不安、暴躁或憂鬱。全部病例都發生了暫時性高血壓，但是後都能自行恢復，恢復的時間與染毒劑量有關，從幾天至 3 個月[36]。

2.2.3 HMX 的毒理測試特性

HMX 的毒性資料顯示[18]大鼠靜脈注射奧特更的 LD_{50} 為 28.9 mg kg^{-1} 。將 HMX 溶於二甲亞砷中，靜脈注入豚鼠體內， LD_{50} 為 28.2 mg kg^{-1} ，經 5 分鐘後死亡。用 HMX 的二甲亞砷溶液對狗作靜脈注射，劑量 40 mg kg^{-1} 時，被試驗動物全部死亡，注入後發生嚴重的心血管衰弱，並伴隨有脈壓狹窄、心跳減緩和呼吸改變等症狀，腦電圖上出現高電壓低頻率放電。當劑量為 20 mg kg^{-1} 時，注入 15 min 後，即發生嘔吐後 2 h，在此期間對振動和光刺激的反應過度敏感，但外表和眼瞼角膜反射仍正常，5 h 後變得非常活躍和痙攣發作，5 day 後死亡。根據上述的 HMX

藥理活性，人們認為它的作用應與亞硝酸鹽相似，不同的是奧特更在動物體內不形成高鐵血紅蛋白具咖啡色的血液。靜脈注射 HMX 最初產生循環系統衰弱，若劑量太高，中毒動物可能立即死亡，若受試動物從循環系統衰弱中恢復過來，隨之而來的是中樞神經紊亂，須幾天後才能恢復正常[36]。

2.2.4 火炸藥對人體健康的影響

二次大戰期間作戰人員受到火炸藥的危害報告英、美國都有；近年來國際間注意力轉向生態環保方面，美國環保單位提出炸藥原料對人體有致癌的可能性，並呼籲美國國家職業安全衛生署（NIOSH）建立相關準則。中國最近完成之調查指出TNT血色素鍵結物與肝脾等問題有相關性。94年度國內勞研所對爆竹、煙火及民間炸藥三種不同類型工廠完成健康狀況比較；15年前國防醫學院也針對士兵做過調查。部分火炸藥的原料已證實對生物體有害，硝化甘油會引起接觸性皮炎[42]、HMX與TNT會造成皮膚變黃、病變及皮膚炎[43-45]，TNT刺激上呼吸道則造成打噴嚏（sneezing）、咳嗽（cough）、鼻炎（rhinitis）[45]，亦會造成毒性肝炎、再生不良性貧血、周邊神經炎等疾病[46]，海掃更會造成癲癇、長久性精神紊亂、失憶症、僵直性痙攣、昏迷、嗜眠症、尿失禁、噁心、嘔吐等徵狀[47-51]；將老鼠分組並連續13週分別給予口服5或125 mg/kg/day的TNT，發現老鼠產生的毒性反應包括：貧血（anemia）、血膽固醇過高症（hypercholesterolemia）、肝腫大（hepatomegaly）、脾腫大（splenomegaly）、睪丸萎縮（testicular atrophy）等症狀[52]，而將*C. tentans*暴露TNT濃度400和1000 mg/kg後，發現幼體生長變慢且體重顯著減少。四硝酸異戊四醇（Pentaerythritol Tetranitrate, PETN）會引起過敏疾病，研究指出塗抹含硝化甘油（nitroglycerin）的軟膏會引起接觸性皮炎[53]。在毒理學及組織病理學的研究發現，陸生蠐螬暴露於含有高劑量暴露（5000 mg RDX/kg soil）RDX的土壤中，有明顯的毒性及體重降低，證明RDX會經由亞慢性皮膚接觸而引起毒性[54]。2003年由Kucukardali等學者研究指出服用RDX產生口服毒性，症狀包括：全身性強直性痙攣（repetitive generalized tonic-clonic convulsions）、昏迷（postictal coma）、嗜眠症（lethargy）、精神紊亂（confusion）、尿失禁（hyperreflexia）、記憶喪失（postictal amnesia）、噁心（nausea）、嘔吐（vomiting）等徵狀[55]。

TNT、RDX、HMX三種炸藥廣泛用於二次世界大戰；二次世界大戰期間，各國均發生過相關原料造成人員中毒事件。其中，美國因製造及裝卸TNT炸藥造成17,000人中毒、475人死亡[45]。英國在1916至1941年間共有475個TNT中毒案件，造成125人死亡[45]。TNT致死的原因大多為毒性肝炎和再生不良性貧血，且其潛伏期均短暫，毒性肝炎與再生不良性貧血之中位數分別為63和216天[45]。美國、義大利、德國的彈藥製造工人在二次世界大戰亦發生RDX中毒事故，美國曾發生5名彈藥廠員工因RDX中毒而造成抽痙、意識喪失的中毒症狀[49]。TNT 是重要的環境以及職場污染源，暴露在TNT下的勞工，明顯的表現中毒症狀包括有貧血、肝炎、白內障、肝腫大以及肝癌[56]。當人類與齧齒動物暴露TNT後，尿液中會有相似的代謝產物[57]。其中2,4-二氨基-6-硝基甲苯（2,4-diamino-6-nitrotoluene,

2,4-DANT）、6-胺基2,4-二硝基甲苯（6-amino-2,4-dinitro-toluene, 6-ADNT）、4-胺基2,6-二硝基甲苯（4-A-2,6-DNT, 4-ADNT）及未經體內轉胺作用的TNT，皆同時存於人類和老鼠的尿液中。此外，3-胺基-5-硝基甲苯（3-amino-5-nitroaniline）只會出現在暴露過TNT的老鼠尿液中[58-60]，而暴露過TNT的人類在尿液中可偵測出2-A-4,6-DNT和2,6-二胺基-4-硝基甲苯（2,6-diamino-4-nitrotoluene）[59,60]。中國軍火工廠勞工調查結果發現TNT代謝物，4-胺基2,6-二硝基甲苯（4-A-2,6-DNT, 4-ADNT）在體內生成的血紅素結合物與肝脾腫大、白內障的罹患率相關。4-ADNT為尿液中TNT的主要代謝物，為血紅素結合物及暴露量的最佳指標。在中國的研究中發現，在工廠慢性地暴露TNT後，導致41%的工人肝腫大[61]；且其中有79%的工人同時患有白內障[61]。暴露TNT超過一年的男性工人得到肝癌的機會較高，得到肝癌的比列是31.9%，其發病率為控制組的3.97倍[61]。

近年來對TNT等含有硝基的火炸藥研究發現人體中各階段代謝物，如hydroxyaminodinitrotoluenes（HADNTs）、aminodinitrotoluenes（ADNTs）、diaminonitrotoluenes（DANTs）、triaminotoluenes（TAT）以及在身體中hydroxyaminenitroso自然縮合反應產生的azoxy類物質可能具有致癌性以及由氧化壓力造成之細胞毒性的健康危害。此外肝臟損傷、血液毒性、溶血、神經損傷等可能與Neuronal Nitric Oxide Synthase（nNOS）有關。代謝物群當中HADNTs、ADNTs、DANTs等已證實為人體肝臟細胞代謝後之生成物，試管中證實血紅素與TNT會形成鍵結物。美國環境保護署已將TNT及RDX列為可能對人體有致癌風險等級，並呼籲國立工業安全衛生研究所（NIOSH）建立職場安全衛生準則；歐盟已有國家開始著手容許濃度的訂定及管理。目前國內對火炸藥製造處理勞工健康狀況調查極少，87-89年間國軍曾經做過未公開之調查，對接觸到火炸藥及硝化甘油的國軍戰士的健康狀況均有所發現[59-61]。

2.3 火炸藥有機污染物常用之處理方法簡介

(1) 生物處理法

微生物被應用在地方及工業上的廢棄物處理已經歷十多年。生物降解廢棄物的優點包括所需花費較少、容易操作且較為大眾所接受。生物降解通常會在需氧的條件下進行，如此可促進有機化合物分解為二氧化碳及水。在 1994 年，Crawford 等人就已證明了 *Desulfovibrio* 及 *Clostridium* 單一厭氧菌種將 TNT 分解為甲苯的能力。1999 年，Tharakan 等人添加 3000 mg/L 葡萄糖或檸檬酸做為「共同受質 (co-substrate)」促進微生物代謝能力。另外，Boopathy 及 Manning 用界面活性劑 Tween 80，以之做為共同受質促進生物利用性，增進 TNT 在土壤反應器中的分解率[62-66]。1998 年 Singh 等人[62]即曾經對於遭受 RDX 污染的土壤，進行了長時間的吸收與降解研究，也因此發現藉由自然衰減法便欲將其裂解到對於人體健康無虞的可能性則很低。此外，Boopathy *et al.*[63,64]，曾提出一系列以生物移除法有效分解 TNT 及其他火炸藥污染物的研究報告，但是這些研究中也顯示生物法僅能將污染物作表面分解或轉移的處理，仍不能達到完全分解的功效；Boopathy *et al.* [65]於 2000 年提出以泥漿反應器及現地處理等兩種生化技術，來處理被 TNT 炸藥所污染過的土壤，這兩種生化處理技術都呈現出較佳的成果。而其他處理高能火炸藥的方法，已經有研究使用活性碳來做 RDX 等火炸藥的處理[66]，其動力常數為 0.1118 及反應級數為 2.983。使用活性碳來做 RDX 等火炸藥的處理其缺點是活性碳吸附將 TNT、RDX 及 HMX 是吸附作用而不是分解處理，吸附後的產物仍具污染性。

(2) 奈米零價鐵處理法

近年來，國內火炸藥廢水與污染土壤處理技術的研究範疇僅限於傳統昂貴且有二次污染之虞的焚燒法。目前發展受污染地下水整治技術中，最簡單及便利的零價鐵技術。其好處為當地下水污染物通過活性物質零價鐵粉，完全不需花費任何動力裝置，就可將硝酸鹽氮還原脫硝有效去除。

(3) 焚化破壞分解法

因 TNT、RDX 及 HMX 都是受熱容易爆炸的危險化學品，若需要使用此法，必須要有安全防範之防爆設施，熱處理之成本相當高及具很大的危險度，而且溫度需要相當高才能有效分解有機物，目前僅有外島須就地處理廢砲彈，會使用焚化破壞分解法來處理 TNT、RDX 及 HMX 廢火炸藥有機污染物。

此外也有使用臭氧、過氧化氫、鐵粉催化的 Fenton 法和氯降解法已經證明對 RDX 是無效的。另外也有使用物理方法來進行受高能火炸藥污染水體的研究[66]，使用的方法是利用 UV 光來進行污染物的分解，使用波長 254 nm 的紫外光進行降

解，其降解半衰期是 3.7 min，缺點是這個方法會產生有害的中間產物，如 N 硝基乙基二胺 (n-nitroso-methylenediamine)、甲醛 (formaldehyde)、二甲基甲醯胺 (formamide) 除了有害的中間產物外，使用 UV 法處理大量的被高能火炸藥污染的水體花費是昂貴的，因此如何找到一個有效可以降解高能火炸藥及不會產生二次污染的方是迫切需要的而具有相當重要性。

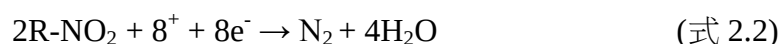
2.3.1 零價鐵的介紹

零價鐵的比表面積及粒徑大小，將會決定其活性大小。一般而言，零價鐵的粒徑愈小，比表面積越大，其活性越大，將會提高對污染物的去除效果。奈米零價鐵的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大、粒徑來的小，因此其表面活性基也就較大，對於去除火炸藥的能力，將會大為提升[67-70]。

2.3.2 零價金屬處理技術

零價鐵降解水中不同的污染物的研究已有多年的歷史，首先將零價金屬技術應用在現地復育工程上的為在加拿大 Waterloo 大學的一群研究者 Reynolds *et al.*[67]，他們致力於研究零價金屬配合斗閘系統來處理受含氯有機化合物污染之地下水，並於 1993 年取得該技術之專利[68]，自此，零價金屬技術便引起世界各地的關注。從文獻上的追溯，首先將零價金屬應用在含氯有機化合物之脫氯分解反應的為 1972 年的 Sweeny 及 Fischer *et al.*[69,70]。當時其利用金屬鋅在酸性的條件下來分解含氯之有機農藥，研究結果發現，在室溫下，鋅對 p, p-DDT 有非常令人滿意的脫氯分解效果，主要產物為乙烷(ethane)。而在此之前，對於零價金屬之應用多僅在工業廢水的處理研究[71]。在 1959 年，Kasten *et al.*與 Kaplan *et al.*[72]利用鐵粉來還原三硝基苯酸衍生物，如將 TNT 與鐵粉直接進行反應，會產生 2,4,6-三羰基甲苯；而在 1992 年，Jenkins *et al.*[73]發表利用鋅粉來促進 RDX 分解成硝酸；而在 1996 年，Agrawal *et al.*與 Tratnyek *et al.*[74]以鐵粉來促進硝基苯的還原達到有效地分解 RDX 與 TNT，而在 2007 年，Kim *et al.*[75]更以 Fe(0)結合 Halide salts，增進降解高能火炸藥的速率。

而使用零價鐵降解受高能火炸藥污染的水體是否可行，而高能火炸藥其結構類似硝基化合物，可以從零價鐵對於硝基化合物之還原反應來探討，硝基化合物其氧化還原反應主要是由零價鐵的氧化作用及硝基化合物的還原作用，此兩半反應所組成，反應如下所示[76]：



其中，Fe(0)標準還原電位為 0.440 V，而 NO₂ 標準還原電位為 1.24 V 左右，因此，由熱力學的觀點顯示，零價鐵降解受高能火炸藥污染的水體的氧化還原反應是可進行而有效的[76]。

2.4 奈米零價鐵製備

2.4.1 常用奈米粒子製備法

常用奈米粒子的製備方法可分為兩大類 (如表 2.7 所示) [77]：

1. **物理法**：物理法主要是利用機械力或者是雷射將塊材微粒化，或者是將固相塊材轉變成氣相後，再經過冷凝程序收集其重新析出之微粒。物理能還原法乃是以電化學法即為電鍍而去進行鍍膜加工，在電解槽內以金屬鹽溶液或是金屬板為金屬來源，藉由此方法先解離金屬板至溶液內，而在陰極極板上將金屬離子還原，再配合超音波以製備奈米金屬微粒。
2. **化學法**：包含有沈澱法、溶膠凝膠法、水熱法、噴霧裂解法、電化學、化學還原法等。它可製備出各種不同組成的奈米材料，如金屬、陶瓷、介金屬及半導體、高分子等各式奈米粒子。

表 2.7 常見奈米材料製法[77-79]

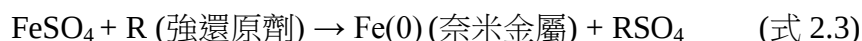
化學法	物理法
沉澱法	粉碎法
加水分解法	濺鍍法
氧化還原法	鹽析結晶法
水熱合成法	電弧放電法
雷射合成法	真空蒸發法
溶膠凝膠法	氣相蒸發法： 電阻加熱 高周波感應加熱 電子束加熱 雷射束加熱
噴霧法	
微乳化法	
化學氣相沉積法	
超界流體乾燥法	

能提供製備各式微粒的最有效辦法是化學法，也是最基本的奈米微粒生成方式，其原理是氧化還原反應：以金屬鹽溶液作為反應前驅物，並加入還原劑將金屬離子還原成奈米金屬微粒，化學還原劑可分為 NaBH_4 、 LiBH_4 、 KBH_4 、 NaBHEt_3 、 LiBHEt_3 、 KBHEt_3 、 N_2H_4 、 LiAlH_4 等強還原劑。至目前為止，在製備奈米粒子的研究中，主要有利用界面活性劑或模板(template)的方式，加以控制奈米粒子的形狀與大小，或加以修飾奈米粒子的表面，促使奈米粒子自組裝(self-assembly)成超晶格(superlattices)排列[77,78]。最早藉由氧化還原方式製出奈米金屬微粒是 1857 年 Faraday 利用檸檬酸鈉還原 AuCl_4 來製備奈米金粒子，至 1994 年 Reetz 等人於提

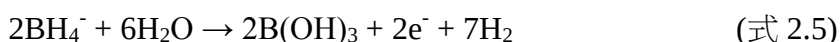
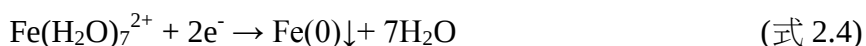
出電化學法[79]，無須添加化學還原劑，製備奈米金屬微粒過程中對於不穩定或者是不易製備之金屬微粒，只需增加電解電位即可[77-79]。

2.4.2 奈米零價鐵製備

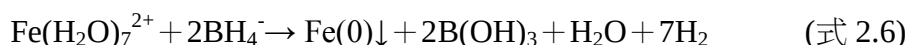
本研究利用強還原劑將硫酸亞鐵水溶液中鐵離子還原成奈米零價鐵(20-50 nm)，其反應式如下[80]：



當還原劑為 NaBH_4 ，反應物為硫酸亞鐵水溶液時，半反應過程如下所示：



合併後以全反應過程表示：



合成後的零價鐵以燈照烘乾法烘乾，避免與空氣中氧氣接觸。由於奈米零價鐵粉烘乾過程，表面酒精保護層會受熱散逸，使得奈米零價鐵易受水分及空氣中氧的影響，產生劇烈氧化反應。有鑑於此，本實驗烘乾過程中，持續通入氫氣，使其避免直接接觸空氣(如圖 2.4 所示)；本實驗室將合成烘乾後之奈米零價鐵微粒保存於絕氧手套箱。

2.4.3 電子轉移過程

因還原過程是由零價鐵失去電子以還原含火炸藥廢水或地下水污染物的過程，而對於電子轉移的過程 Mathesone 及 Tratnydk 提出三種過程(圖 2.5 至圖 2.7) [81]：

研究指出其主要的反應途徑，是 TNT 其結構中的 nitro 官能基團可以被連續取代成氨基後，再開環裂解成其他可被生物降解的產物。 Fe^0 與 H_2O 反應得到 Fe^{2+} 與 H_2 ， Fe^{2+} 與 TNT 氧化成 Fe^{3+} ，而 TNT 與 H^+ 反應，TNT 上的 NO_2^+ 被 H 取代得到 RH 與取代出的 NO_2^+ 。

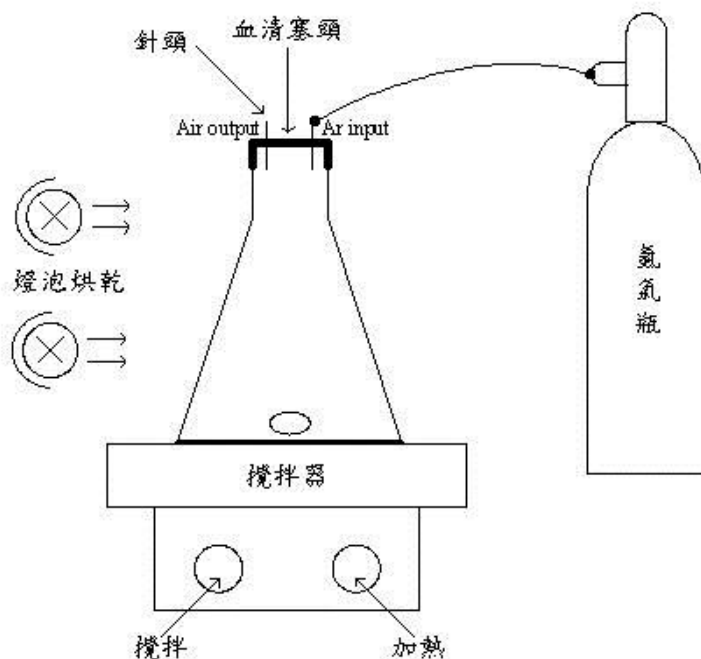
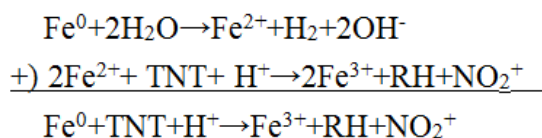
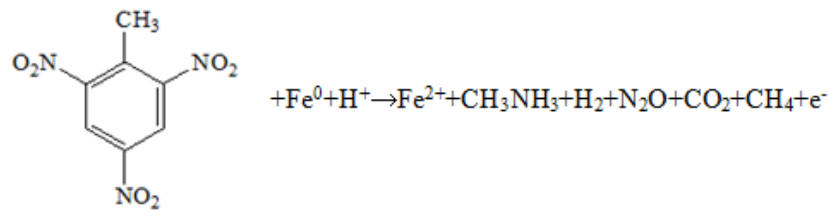
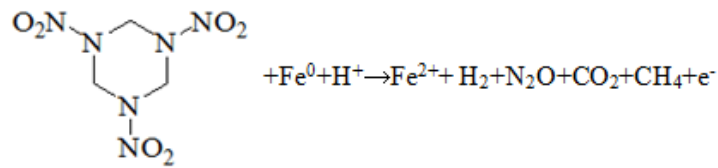


圖 2.4 奈米零價鐵粉氮氣烘乾示意圖

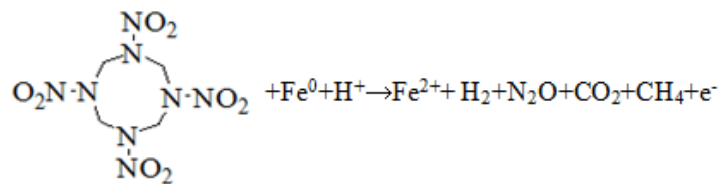
高能火炸藥TNT降解



高能火炸藥RDX降解



高能火炸藥HMX降解



(a)

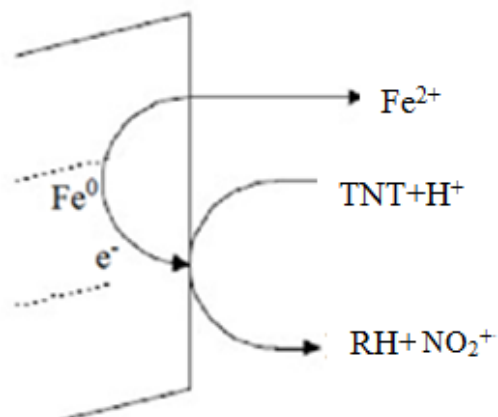


圖 2.5 零價鐵電子轉移過程[81]

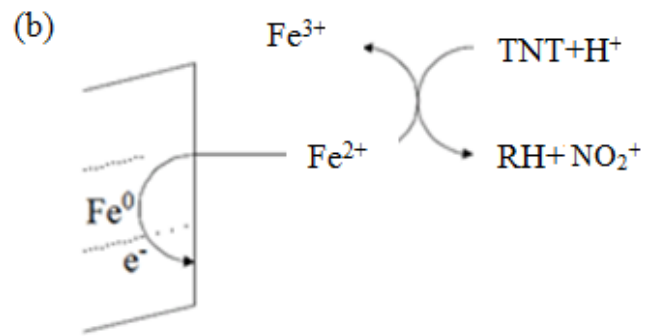


圖 2.6 二價鐵鐵電子轉移過程[81]

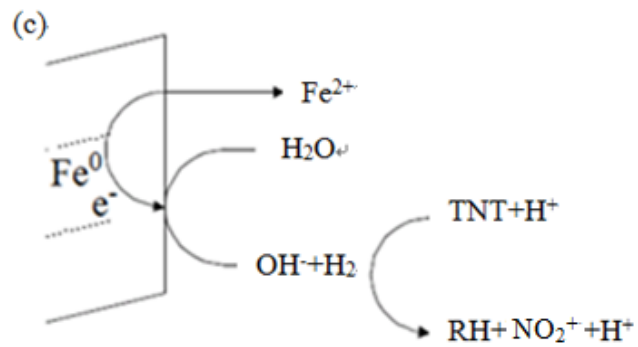


圖 2.7 零價鐵將電子轉移至水[81]

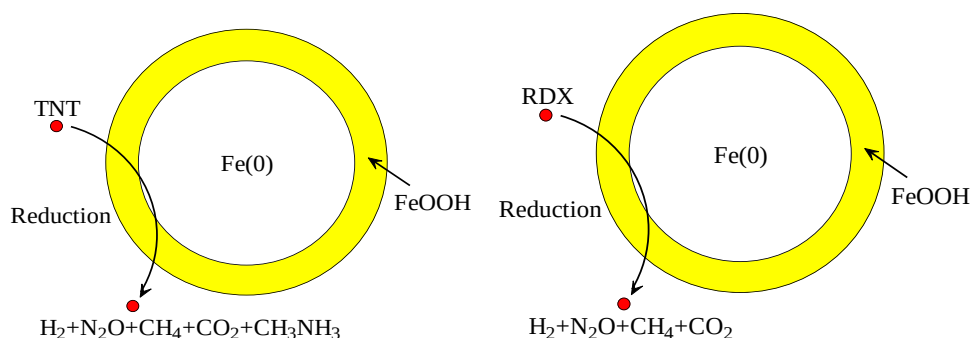
由零價鐵與污染物直接接觸發生電子交換、二價鐵與污染物接觸發生電子交換的化學反應，還原含 TNT 火炸藥廢水或地下水污染物。

2.4.4 奈米零價鐵在土壤及地下水污染整治之應用

隨著奈米科技的發展，零價鐵整治技術已演進至使用奈米級(1~100 nm, 1 nm = 10^{-9} m)零價鐵。因其表面積相當大(約 $141 \text{ m}^2/\text{g}$)，因此奈米零價鐵的反應速率相當迅速；Zhang [81]指出使用劑量為 6.25 g/L 的奈米零價鐵可在 8 h 內將三氯甲烷(TCA)、三氯乙烯(TCE)及四氯乙烯(PCE)降至偵測極限($<10 \text{ g/L}$)之下，在 24 h 內可去除 99% 的 TCA、TCE、PCE 質量。Wang and Zhang [82]，Lien and Zhang [83]，及 Zhang [81]證實奈米零價鐵可有效摧毀多種常見有機或無機污染物，包括氯化甲烷族、氯化乙烷族、氯化乙烯族(含氯溶劑)、氯化苯族、多氯聯苯、戴奧辛、五氯酚、殺蟲劑(DDT) [81-83]。

除了有機污染物之外，無機污染物的去除也是地下水整治工作的目標之一。因為陽離子水解(hydrolysis)作用的產生，使得路易士酸分解產物的形成，像陰離子(anions)及含氧陰離子(oxyanions)等，都是地下水重要的污染物。在自然狀況下，元素態發生成為陰離子及含氧陰離子的有銅(Cu)、砷(As)、硒(Se)、鉻(Cr)、鎢(Tc)和銻(Sb)等。除此之外，還有硝酸鹽(nitrate)、磷酸鹽(phosphate)和硫酸鹽(sulfate)等。因為陰電荷不會去攻擊陰極，因此上述之陰離子及含氧陰離子，在中性 pH 值條件下，不會存在帶有陰電荷的礦物表面，而在地下含水土層(aquifers)中出現。由於吸附傾向的限制及含氧陰離子礦物的高溶解度，因而導致這些元素在地下含水土層持續存在[83-85]。

近來也有不少研究是處理陰離子無機污染物，包含有 Cr(VI)、Se(VI)、As(III)、As(V)、Tc(VII)和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等[84,85]。不管是實驗室規模或是現址復育，都在持續發展中。其圖 2.8 為奈米零價鐵處理污染物之示意簡圖，當有機或無機污染物，與奈米零價鐵氧化還原反應後，其奈米零價鐵氧化後，內層保有零價鐵性質，而外層生成一層 FeOOH 氧化層，其外層之 FeOOH 在液相時能廣泛及有效率的吸附能力，而在水中依溶液之化學性質不同，其氧化層可吸附類金屬物質或是同等配位基物質，例如在不同 pH 值時，能吸附不同的物質，其在低 pH 值時，外層之氧化鐵生成正電荷，而會吸引負電荷配物體(如：磷酸鹽類 HPO_4^{2-})，其在高 pH 值時，外層之氧化鐵生成負電荷，而會吸引陽離子配物基還原生成化合物吸附於氧化層表面(如：Cu(II))。當充足之奈米零價鐵粒子($>0.1 \text{ g/L}$)加入水中，則水相 pH 值範圍為 8~10 [86]。本計畫所使用之奈米零價鐵處理火炸藥 TNT, HMX, RDX 之反應機制示意圖，如圖 2.8 所示。



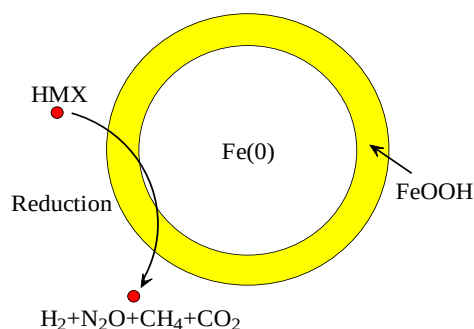


圖 2.8 本計畫所使用之奈米零價鐵處理火炸藥(a) TNT、(b) RDX、(c) HMX 之反應機制示意圖

2.4.5 奈米級零價鐵反應牆形式之水體整治技術

大部分的整治技術仍存在許多缺點，例如，部分技術需高額的整治經費且無法於短暫時程內完成污染整治工作，而提高殘留量移動性的含火炸藥污染整治技術，則存在促使含火炸藥污染範圍擴大之風險，此外，於現地注入藥劑之整治方式，則有造成毒性殘留或生成更具毒性產物之可能，生物復育則明顯受到環境因子之影響，不易維持預期之處理結果。因此，由上述討論可知，單一整治技術並無法整治含火炸藥污染物存在於多相之污染場址，必須經由技術的整合，配合地層性質的調查，並界定含火炸藥污染範圍及污染程度，方可有效率地達到地下水污染整治之目的[87-93]。

在含火炸藥下水污染之整治復育工程中，以往最常使用的方法為現地抽出再處理(pump-and-treat)，然而在過去幾年的經驗顯示[92-95]，利用抽取處理法整治受污染之地下水，在整治初期，含火炸藥污染物濃度的確能夠迅速降低，但經過一段抽取時間後，含火炸藥污染物濃度降低速率變得非常緩慢，然而此時水中含火炸藥污染物濃度仍往往遠高於飲用水水質標準，且一旦停止抽水整治後，含火炸藥污染物濃度有會逐漸提高[92-95]，甚至回到與整治前相近的濃度[92]。而研究指出，以抽取處理法整治受污染之地下水，所需時程為數十至數百年左右，故其所需消耗之動力費用甚為龐大，此顯示抽取處理法有其限制[96,97]，單獨使用並無法有效將受污染之地下水整治至未受污染前的水質狀況[90-91,97]，且利用抽出處理能源花費高，所需時間長，需要較多之操作及維護工作，往往在停止操作後，含火炸藥污染物又慢慢的從污染源釋出。因此未來整治技術之採用，應以不需抽取地下水至地面處理的現地整治技術為優先考量[96]。因此研發高效率及實用性之復育技術，以提高整治復育之成效。

近年來，奈米級零價鐵反應牆在地下水整治技術中受到高度矚目並引起廣泛的研究，主要是由於該技術為被動式之污染整治技術，且在長期操作下，其整治成本亦較為經濟，符合地下水污染整治的需求，因此，奈米級零價鐵反應牆可視為深具發展潛力的整治技術[98,99]。現地整治處理為現今復育技術發展之主要趨

勢。透過滯留時間及通過反應性透水屏障所需的地下水流速，設計可以達到我們所欲整治目標的 PRB 尺寸大小[100]。

生物復育法是利用具脫氯功能之菌種注入受污染之地下水體，再添加適合該菌種生長之營養物質，以促進菌種生長，進而達到分解含氯有機物之效果[101]。自然整治法又稱天然衰減法(natural attenuation, NA)，其原理是利用大自然環境自清潔作用，包括稀釋、擴散、揮發、吸附、污染物衰變、生物分解以及生物性固定等方式，使含火炸藥污染物之濃度減少、毒性降低及移動性減緩[102]。現地整治處理為現今復育技術發展之主要趨勢。透過滯留時間及通過反應性透水屏障所需的地下水流速，設計可以達到我們所欲整治目標的 PRB 尺寸大小[90]。有兩種常見被用來作現址復育應用的形式有 continuous PRB 及 funnel-and-gate (如圖 2.9 至圖 2.12 所示)。而每種系統形式及規模，都有其一定的效用(如圖 2.13 所示)[103]。

連續式反應牆的設計及建造在地下水流動系統的場址中，只有相當細微的影響。一般而言，典型的 continuous PRB 為設置一個溝渠，必須先挖鑿後再置入鐵粉回填[104,105]。這種連續式的設計完全是用自然的地下水流速，來促使水通過反應屏障。因此這種設計的重點則是只要能使反應屏障能夠覆蓋整個污染團(plume)的截面積就可以了。而地下水流經 PRB 時的流速，也會與通過地下含水土層的流速非常相似。只要地下含水土層的水力係數(hydraulic conductivity)比 PRB 小的話，受污染的地下水就不會有潛流(underflow)發生。理想的 continuous PRB 是設立在一定深度，填滿鐵粉及其他活性物質，能完全包圍垂直的與水平的的污染團。決定 PRB 的厚度，就足以復育所設立之污染物濃度[106]。

利用斗閘系統配合零價金屬所形成的反應性透水屏障，被認為最具有取代傳統抽出再處理系統，來整治污染場址之優勢，本處理技術最主要之優點為設置後不需後續的操作及維護處理的成本。反應性透水屏障安置完成後，污染團(plume)依循著地下水文的傳導途徑，流經屏障而被分解處理掉，不需任何外加動力[103]。因此，集合眾多優點，零價鐵反應性透水屏障是相當適合用作現址復育[107]。反應性透水屏障係構築具反應性之處理區域，藉由物理、化學及生物性的程序，被動式攔截，及整治地下水污染團，然而在眾多反應牆填充材料中，以零價鐵最被廣為使用，並經由 bench-scale、pilot-scale 實驗結果，證實有效並且推廣至整治現址受污染之地下水[108]。

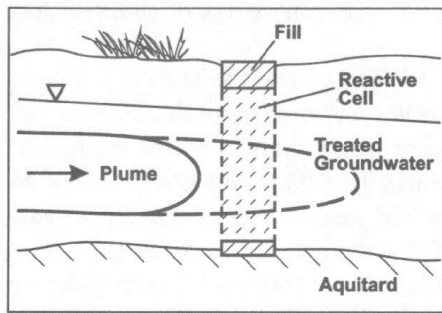


圖 2.9 可透水性屏障[108]

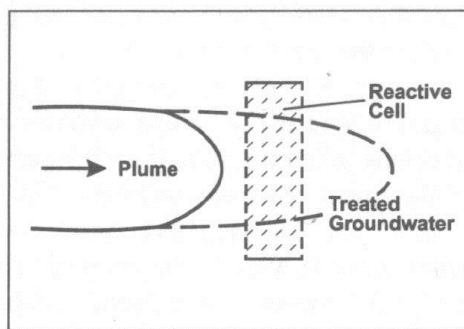


圖 2.10 連續性反應屏障之形式[108]

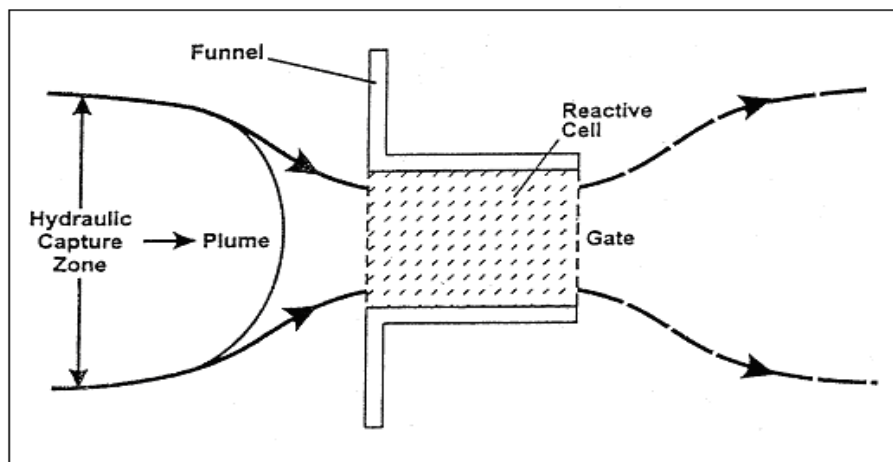


圖 2.11 斗閘系統(funnel-and-gate system)之形式[108]

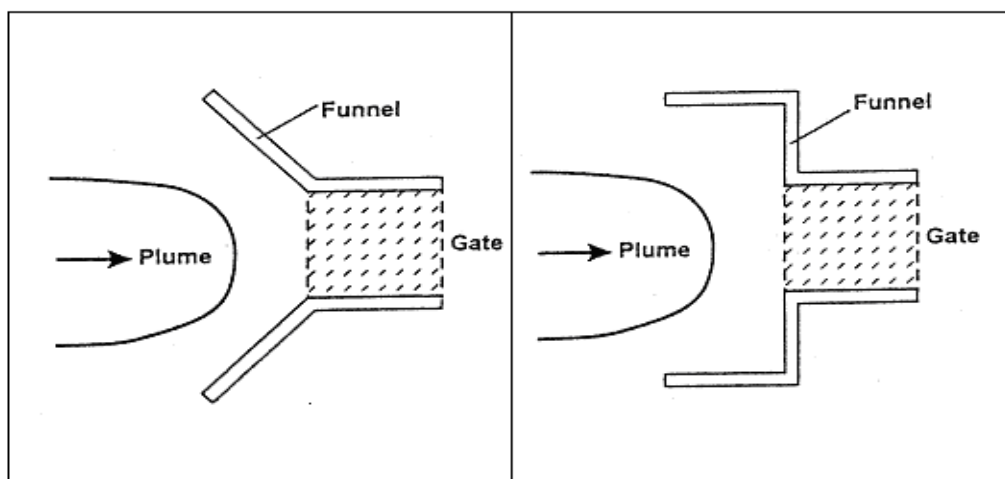


圖 2.12 斗閘系統(funnel-and-gate system)之其他形式[108]

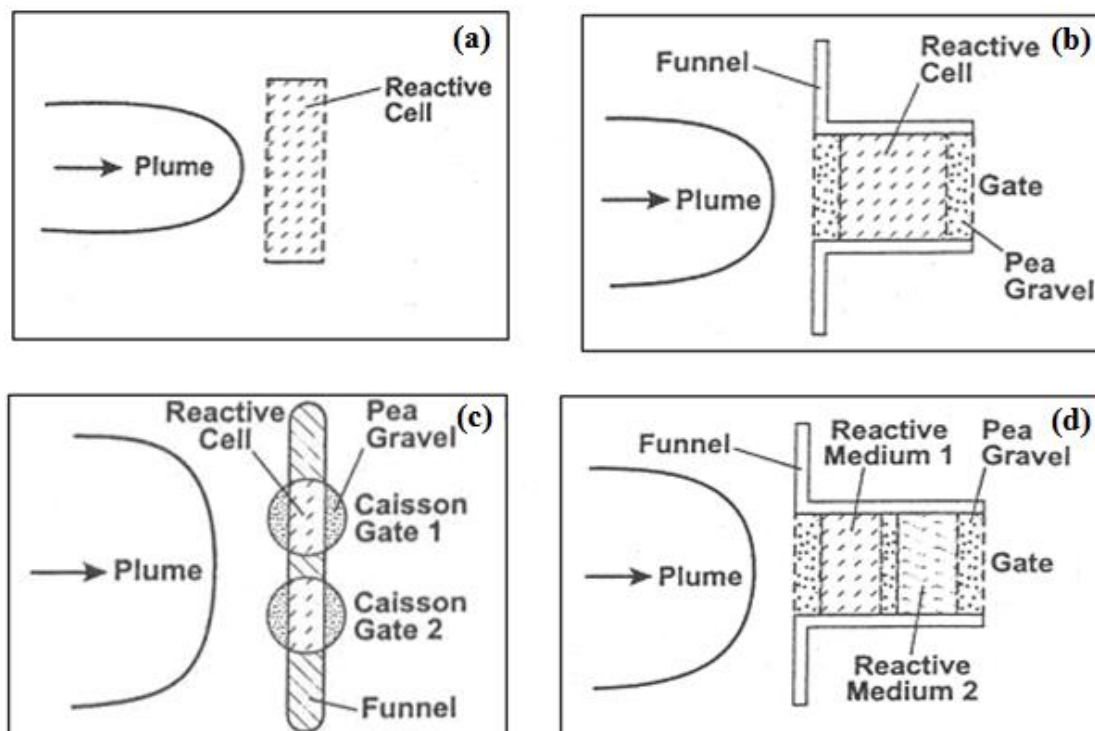


圖 2.13 各種不同可透水性屏障之形式(a)~(d) [108]

國軍的軍火工廠、火炮試驗場、及砲彈處理場的各式彈藥在長時間的儲存、運送、演訓與除役廢棄的過程中，火炸藥成分均可能因處理不當殘留於營區或訓練場中，造成環境水體的污染，進而影響人體的健康。而高能火炸藥為非常穩定的物質，不易於自然環境自然的被分解。因此，本計畫之主要目的是探討利用化學還原法製備奈米零價鐵微粒，藉由精密光譜分析儀器檢測表面改質前後奈米零價鐵微粒吸附及化學還原含火炸藥污染物後之變化與結構分析，並利用聚乙二醇

(PEG)保護膜來增加奈米零價鐵還原含火炸藥污染之水體活性及提升去除效率。目前敝研究室已初步測試將製成表面改質後奈米零價鐵稀釋泥漿(slurry)或溶液(diluted solution)應用於直接注入法，處理受含火炸藥成分污染地下水場址復育，並模擬分析污染物在地下水流場分佈及宿命，以瞭解地下水流速對改質奈米零價鐵粉的傳輸影響。一般而言，零價鐵的粒徑愈小，其活性越大，因此將會提高對污染物的去除效果。奈米零價鐵的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大，因此其表面活性基也就較多，因此對於去除含火炸藥成分污染地下水的的能力，應將會大為提升，亦是未來各國重要的研究課題。另外，由於強磁性奈米零價鐵微粒，在水相分散不易，目前各國許多專家學者正積極研發良好的分散技術，仍具研究及技術發展之空間。由於國內早期受含火炸藥成分污染地下水場址眾多而複雜，污染情形嚴重，故較有機會測試現地污染場址，並配合利用地電阻影像剖面法(RIP)來偵測污染地下水或土層各定點的電阻率變化，並評估此技術用於監測奈米零價鐵的傳輸行為，目前亦是嶄新而深具潛力之技術。另外，亦利用貴重精密儀器，例如：XRD、TEM、FE-SEM/EDS、XPS、SSNMR、EPR、XANES/EXAFS等，深入瞭解表面改質前後奈米零價鐵粉處理含火炸藥污染水體之界面化學及反應機制，以利提升去除含火炸藥污染水體之效果，並進行奈米零價鐵粉批式反應、管柱測試及模擬現地奈米零價鐵砂箱處理系統，並進行水體中奈米零價鐵連續式 lab-scale 系統處理含火炸藥污染之水體之基本工程設計，以利後續經濟效益評估或基本工程設計之參考。此外，亦進行分析探討火炸藥污染物在環境中之宿命、遷移、傳輸、流佈、轉變及物種分佈與其可能降解副產物之污染潛勢調查，以提供生活上常見之含火炸藥污染之水體污染分佈現況資訊，並瞭解對人類生命延續及生態之影響，以便即時降低含火炸藥污染之水體對生態之衝擊及危害。故環保署及國防部最近及過去都一直十分重視此火炸藥污染問題土壤及地下水污染之影響及現地評估，故不餘遺力地積極推動相關調查研究及整治技術評估之業務，期待能在最短期間能有效瞭解污染情形及範圍，進而研發土壤及地下水污染之現場整治技術，協助國防部解決此困難棘手的火炸藥土壤及地下水污染問題。

2.4.6 奈米零價鐵直接注入污染復育法之優勢

奈米零價鐵污染整治技術有別於傳統零價鐵粉被動式反應壁方法，而是將奈米零價鐵與水混合製成奈米零價鐵水漿灌入含水層。進入含水層後，奈米零價鐵藉地下水流場傳輸到目標污染區。由於灌入井個數、方位排組、灌注率及深度可依場址水文地質變化及污染物流佈情況選擇及設計，奈米零價鐵整治技術比傳統反應壁更具適應性及主動性。Elliott and Zhang [81-83]在美國新澤西州一含有 TCE 的非受壓含水層，Glazier et al. [60]在美國北卡洛蘭納州淺層破裂岩層，進行奈米零價鐵灌注實驗的 pilot study。這兩組實驗顯示在特定實驗情況下(1)奈米零價鐵可用一般水井灌入含水層，唯需要在井中進行攪動以避免鐵粉聚集成塊狀物，(2)奈米零價鐵在地下水中的活性可達 4~8 週之久，(3)奈米零價鐵最遠傳輸距離大約

可達 20 m，及(4)注入兩三天後，99%的 TCE 即被清除。

儘管奈米零價鐵整治技術有一定的優點，但它們在地下水中的流佈與傳輸機制尚未被充分瞭解。缺乏此種知識則無法確定此技術的發展潛力及實用限制；舉凡含水層水文地質特性對傳輸距離及影響範圍的評估，水漿灌注井個數、方位排組、灌注率及深度之最佳設計，是否造成地下水質的二次污染或其他不利結果...等皆無法有效進行之。奈米零價鐵整治技術的先驅，Zhang [81-83]亦強調”to investigate the transport and reaction mechanisms are clearly needed to further determine the potential and limits of the technology”。

因為奈米零價鐵大小屬原/分子級，自此觀點來看，它們在水中的移動似乎接近溶解相行為。但它們實際上是以懸浮微粒形式存於水中，它們在水中的移動似乎又類似膠體活動。究竟奈米零價鐵的傳輸與流佈可用溶解相之水力延散理論解釋，亦或遵循膠體活動理論，還是有其它方式，是有待解決的問題。此外，無論是現地監測奈米零價鐵之復育成效或是瞭解研究奈米零價鐵的傳輸與流佈，都需要有效的監測技術。Elliott and Zhang[83]在 pilot study 中並未直接監測奈米鐵粒子的遷移，而是地利用地下水中總鐵(FeT)及二價鐵(Fe^{2+})濃度推算奈米鐵的傳輸距離。此一方法易受到背景水質之 Fe^{2+} 濃度干擾。雖然氧化還原電位(ORP)可協助判斷 Fe^{2+} 濃度是否由零價鐵氧化而成，但 Elliott and Zhang[83]推算出零價鐵平均速率(0.8 m/d)比地下水平均速率(0.3 m/d)要大 2.7 倍，然而並無明確解釋理由或證實真偽。因此如何有效監測奈米零價鐵在含水層中的傳輸亦是一重要且待解決的問題。本研究的目的是調查並瞭解奈米零價鐵在地下水中的流佈及傳輸機制，和發展有效之監測技術。

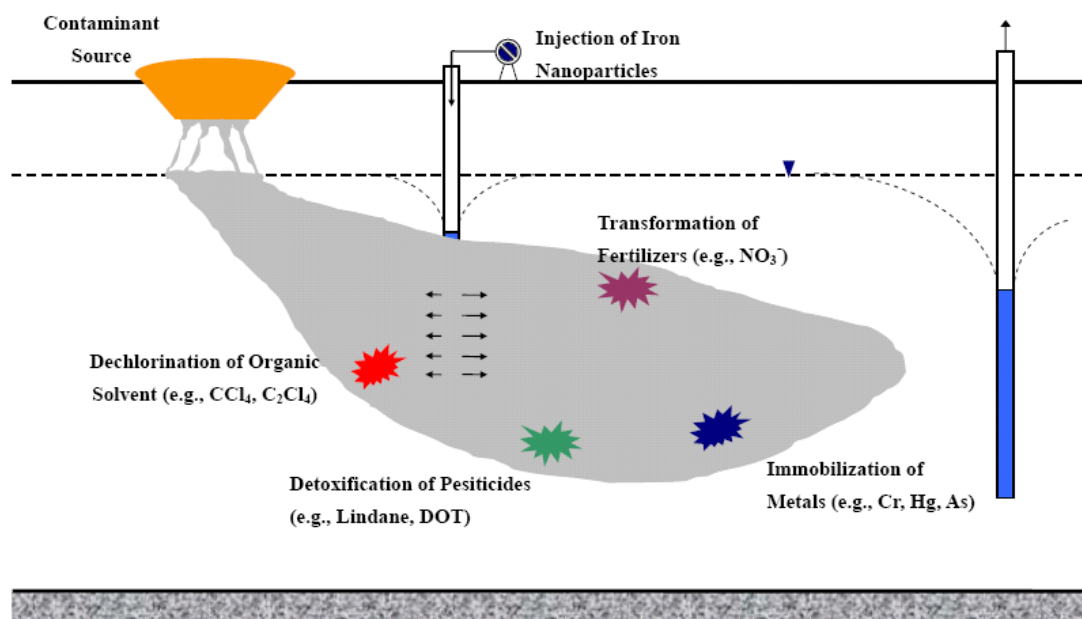


圖 2.14 零價鐵直接注入法示意圖[81]

表 2.8 地下水整治技術的優缺點比較[109]

技術 [↙]	名稱 [↙]	主要整治對象 [↙]	優點 [↙]	缺點 [↙]	References [↙]
移除 [↙]	活性碳吸附 [↙]	溶解相 [↙]	● 對高濃度污染物效率高[↙] ● 可處理許多種類之揮發性有機污染物[↙]	● 有時對低濃度污染物效率不佳[↙] ● 活性碳使用後須再光或最終處置[↙] ● 僅將污染物由溶解相移除，未將污染物破壞去除[↙] ● 處理成本高[↙]	U.S.EPA (1998a) [↙]
去除 [↙]	抽取處理法(Pump and Treat) [↙]	溶解相 [↙]	● 可控制污染團的移動及降低其濃度[↙]	● 低透水性地層效率不佳[↙] ● 需長期整治，所需經費龐大[↙] ● 需控制地下水位面之變動，避免污染範圍的擴大[↙] ● 可能無法達到 MCLs[↙]	Fountain (1998) [↙]
	真空強化抽取再處理(Vacuum Enhanced Pump and Treat) [↙]	溶解相 [↙] 蒸汽相 [↙]	● 可控制污染團的移動及降低污染濃度[↙] ● 同時整治溶解相及蒸汽相污染[↙] ● 抽取量為傳統抽取再處理的 3-10 倍，所需整治時間可簡短[↙] ● 低透水性地層處理效果佳[↙] ● 能夠移除殘留於土壤中之污染物[↙]	● 真空幫浦所抽出之氣體需做處理[↙] ● 在短時間內即抽出大量需做處理的地下水[↙] ● 需控制地下水位面之變動，避免污染範圍的擴大[↙] ● 可能無法達到 MCLs[↙]	U.S.EPA (1993) [↙]
技術 [↙]	名稱 [↙]	主要整治對象 [↙]	優點 [↙]	缺點 [↙]	References [↙]
移除 [↙]	灌氣併同土壤蒸氣萃取 [↙] (Air Sparging with Soil Vapor Extravtion) [↙]	溶解相 [↙]	● 能夠迅速減少地下水面以下的揮發性有機物濃度[↙] ● 能夠強化並加速土壤蒸氣萃取的效果[↙]	● 只能移除揮發性的成分[↙] ● 對低濃度效率較差[↙] ● 在低透水性及異質地層較不適用[↙] ● 通入氣體的分佈難以控制[↙] ● 可能造成污染團及蒸氣的遷移與擴散[↙] ● 收集氣體後續處理[↙] ● 污染物濃度可能隨著時間經過而再度提高[↙]	U.S.EPA (1993) [↙]
	電動力法(Electrokinetics) [↙]	殘留量 [↙]	● 對於低透水性土壤同樣有效[↙] ● 整治過程中，地層溫度升高，增加 DNAPL 之揮發[↙]	● DNAPL 在整治過程之移動機制尚未完全確定[↙] ● 需回收污染物或需併同其他整治技術同時進行[↙]	Fountain (1998) [↙]
	雙相萃取(Dual Phase Extraction) [↙]	自由移動相 [↙] 溶解相 [↙]	● 當大量 LNAPL 存在，此方式特別有效，可迅速品收洩漏之 LNAPL，避免污染範圍擴大[↙]	● 僅適合使用於 LNAPL 洩漏之場址對於 DNAPL 則不適用[↙] ● 兩套抽取單元之抽取率需經過計算方可得到較理想的整治效果，避免 NAPL 殘留於地層中[↙]	盧至人 (1998)陳慎德等人 (1999) [↙]
	蒸氣注入(Steam Injection) [↙]	殘留量 [↙] 溶解相 [↙]	● 能夠迅速移除飽和層或不飽和層之污染物[↙] ● 可處理物種廣泛[↙] ● 可處理濃度範圍廣[↙] ● 縮短抽取整治所需時程[↙]	● 低透水性及異質地層效率不佳[↙] ● 有造成污染範圍擴大之虞[↙] ● 操作費用高(耗能源)[↙]	Fountain (1998) Yin and Allen(1998) [↙]

技術 ^⓪	名稱 ^⓪	主要整治對象 ^⓪	優點 ^⓪	缺點 ^⓪	References ^⓪
去除 ^⓪	零價鐵反應牆(Zero Valent Iron Reactive Barrier) ^⓪	溶解相 ^⓪	● 現地將污染物還原^⓪ ● 被動式整治，不需額外能源消耗，操作維護費用低^⓪ ● 處理效率高^⓪ ● 可處理濃度範圍廣^⓪ ● 不需添加其他化學藥劑^⓪ ● 最終產物為低分子量之碳氫化合物對生物及環境之危害較小^⓪ ● 鐵容易取得且價廉^⓪ ● 不需地面設備，只需設置監測井^⓪ ● 避免抽取整治時所造成受污染的水與乾淨的水相混合^⓪ ● 對地不水流況干擾較小^⓪ ● 整治過程不會產生廢棄物，沒有廢棄物處理及最終處置之困擾^⓪	● 整治對象僅為溶解相污染物^⓪ ● 可能產生更具毒性之還原產物^⓪ ● 污染團位置需經完整調查及確定^⓪ ● 實場操作及監測之相關資料有限^⓪ ● 反應牆長期拙作之透水性及反應性仍須進一步確認^⓪ ● 反應牆深度受開挖設備之限制，目前大約可挖深至 15-22.5 m(50-75 ft)^⓪	Fountain (1998) U.S.EPA (1997) ^⓪ U.S.EPA (1998a) ^⓪ U.S.EPA (1998b) ^⓪
技術 ^⓪	名稱 ^⓪	主要整治對象 ^⓪	優點 ^⓪	缺點 ^⓪	References ^⓪
去除 ^⓪	現地生物復育(In Situ Bioremediation) ^⓪	溶解相 ^⓪	● 在現地將污染物還原^⓪ ● 能夠整治其他技術不易處理的低濃度有機物污染^⓪ ● 環境上較安全可靠且不會產生廢棄物^⓪ ● 利用天然微生物族群，且不會產生具潛在危害性之微生物^⓪ ● 整治經費較低^⓪	● 可能受到有機物或重金屬之抑制^⓪ ● 污染物還原速率慢^⓪ ● 微生物生長可能形成土壤阻塞，影響水流流通^⓪ ● 透水性低的土壤可能造成所添加的營養鹽無法順利流通^⓪ ● 營養鹽添加可能危害鄰近區域的水體水質^⓪ ● 部分代謝產物會產生臭味^⓪	Fountain (1998) ^⓪ 盧至人 (1998) ^⓪
	生物通氣 ^⓪	溶解相 ^⓪	● 在現地將污染物還原^⓪ ● 可減少污染氣體溢散及其後續處理^⓪	● 在低透水性地層較不適用^⓪ ● 氣體分佈不易控制^⓪ ● 操作相關資料仍少^⓪	U.S.EPA (1993) ^⓪
	現地化學氧化(In Situ Oxidation) ^⓪	溶解相 ^⓪	● 能夠迅速破壞污染物^⓪ ● 部分氧化劑使用後不需回收，可現地分解^⓪	● 低透水性及異質地層效率不佳^⓪ ● 對不易氧化之污染物不適用^⓪ ● 藥劑可能為地層中可氧化物質所消耗^⓪ ● 部分藥劑需維持酸性環境，較不適用於高鹼度地層^⓪ ● 對不含雙鍵之污染物處理效率較差^⓪ ● 反應生成沉澱物可能造成地層阻塞^⓪ ● 對 DNAPL 池有質傳上的限制^⓪ ● 可能生成有毒副產物^⓪	Fountain (1998) Yin and Allen(1998) ^⓪

2.5 粒子表面改質及分散

2.5.1 改質與分散

奈米材料並不因合成出來即可有很好使用效果，為配合使用需要而有表面改質目的[116]：

1. 改善奈米粉體在水或有機介質中的潤濕性。例如 TiO_2 粉體，由於表面羥基含量高，屬親水性材料，但表面用油酸改質後，可以使用在多種有機介質中。
2. 根據實際應用需求，強化或減弱粉體在某方面性質。例如在 TiO_2 表面包覆一層 SiO_2 ，可抑制奈米 TiO_2 光催化活性，防止塗料使用中有機溶劑分解，提高塗料耐久性。
3. 可改善基體間較強親和力和相容性，使複合材料性更佳。如 SiC 粉體表面包覆 Al_2O_3 後，燒結的奈米複相陶瓷力學性能較單相 Al_2O_3 高。
4. 對有害健康粉體進行表面改質，可減少對環境污染。

奈米粉體分散目的，其中主要原因為分散才能有效控制及使用，另一部分則是可將材料效能強化[116]：

1. 研究奈米粉體在液相介質中的相互作用力及團聚形成機制，可提供製造分散性與團聚性的奈米粉體理論上幫助。
2. 奈米粉體穩定分散在液相介質成的分散體，本身就是重要產品，產品性能與奈米粉體分散狀況密切相關。例：奈米 TiO_2 分散在水或有機溶劑中可製成具抗紫外，自清潔，光催化等特殊功能塗。
3. 奈米粉體的分散是製造奈米合材料的基礎，有助於製造奈米相均勻分佈的奈米複合材料。例如：奈米氧化鋁顆粒加入橡膠中可提高橡膠耐磨性和介電性等。

2.5.2 分形理論

評價奈米粉體懸浮體穩定性，模擬懸浮液中團聚體生長，早期主要以分形理論為主，分形理論生於 1977 年，研究對象是自然界和非線性系統中出現的不光滑不規則的何形體，應用於物理、化學、材料、地質、生物、天文等，為相關學科提供新的研究手段[118]。分形理論研對象具有自相似性，即局部與整體相似。在問題中為了考察一個事物是否存在局部和整體的相似性，以尺度 r 把事物劃分為 N 個相似部分，對變化的 r 畫出 $\log(r)$ - $\log(N)$ 曲線，檢查曲線上是否有明顯直線段，直線段對應 r 區域即是相似性區域[116]。

2.5.3 化學法分散奈米粉體

於奈米材料中，由於磁性奈米粒子可藉由磁場變化加以控制之可操控性，因此廣泛的應用為人們所關注，但由於粒子尺寸效應，奈米微粒表面的活性易使其凝聚在一起以降低表面能量，形成尺寸較大的凝聚體，尤其是磁性粒子表面具較高能量使得奈米微粒製備與收集相當困難。且不管是化學或物理方式所製造出的粒子，當其分散於溶液中時，較大顆粒易沈降，而奈米顆粒因布朗運動懸浮於溶液中形成懸浮液，懸浮液仍會因庫倫力或凡得瓦力而形成凝聚現象，雖然可用物理法利用超音波振盪破壞微粒與微力間庫倫力與凡得瓦力，但以此種方式來懸浮並不能長久保持。

為了抗拒微粒之間的凝聚，所使用的基制有兩種[117]：

1. 空間排斥力：利如於微粒表面接附高分子聚合物，以阻止微粒之間凝聚，形成保護層。當兩粒子靠近時，表面高分子互相擠壓，產生粒子聚合的阻力。
2. 靜電斥力：利如加入鹵化物或羧酸基等官能基於溶液中，在粒子表面形成吸附作用，此機制用於粒子表面形成電荷，利用電荷之間相斥而使系統穩定。

奈米顆粒在水介質中的分散是個分散與絮凝平衡的過程，儘管物理方法可以較好地實現奈米顆粒在水等液相介質中的分散，例如超音波，但一旦機械力的作用停止，顆粒間由凡得瓦爾力的作用，又會相互聚集起來。而採用化學法，即在懸浮體中加入分散劑，使其在顆粒表面吸附，可以改變顆粒表面的性質，從而改變顆粒與液相介質、顆粒與顆粒間的相互作用，使顆粒間有較強的排斥力。實際生產中常將物理分散與化學分散結合起來，利用物理手段解團聚，加入穩定劑實現漿料穩定化，可以到較好的分散效果[116]。

常用穩定劑主要有以下幾類：

1. 表面活性劑：分子量不大，由親油基和親水基兩部分組成。包括長鏈脂肪酸、十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)等。作用主要是空間位阻效應，親水基吸附在粉體表面，疏水鏈伸向溶劑中。2002 年 Caseri 等人在 TiCl_4 水解過程中加入 4-十二烷基苯酸(DBSA)，水解後產物用甲苯多次萃取得到經 DBSA 改質的 TiO_2 粉體，使之容易分散在有機介質中。2002 年 Bourlinos 等人使用 caprylate 覆蓋在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上進行表面改質，以用於有機溶液中[121]。2005 年 Quinn 等人以乳化法將零價鐵分散，比例為 44.3% 水、37.2%花生油、1.5%失水山梨醇三油酸酯，以處理含氯有機化合物[123]。
2. 小分子量無機電解質或無機聚合物：主要可以發生解離而帶電，吸附在粉體表面可以提高顆粒表面電位，使靜電斥力增大，提高穩定性。例如矽酸鈉、鋁酸鈉、檸檬酸銨、三聚磷酸鉀($\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)、焦磷酸鉀($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)等。1981 年，Massarts 等利用共沉澱法製出酸與鹼的磁性流體：於合成出磁鐵礦粒子後加入四甲基氫氧化銨(tetramethylammonia hydroxide, TMA)，使磁鐵礦表面吸附離子，形成電雙層機制，利用電荷斥力，使粒子穩定於水基中[119]。
3. 聚合物類：具有較大分子量，形成幾奈米到幾十奈米厚的吸附層，產生空間位阻以阻止顆粒間相互聚集，可分為離子型和非離子型。離子型：即聚電解質，主鏈或支鏈上基團可發生解離而帶電，包括聚丙類酸、木質磺酸鹽、海藻酸鹽、聚乙烯亞胺等；非離子型：透過位阻作用穩定漿料，包括阿拉伯樹膠、明膠、羧甲基纖維素等。1999 年，Sidorove 等人將 polyethyleneoxide 與 polyethyleneimine 等先行結合成(PEO)_n-b-PEI 再包附於粒子上[120]。2002 年 Moeser 等人使用 polyethylene oxide 與 polypropylene oxide 包附 Fe_3O_4 上使用於水相，外層 PEO 親水，用以穩定膠質，內層 PPO 疏水，用以穩定有機化合物[122]。

以上總體結果，為了將物質分散於水相中，使用電解質類聚合物吸附在物質表面的實驗過程，比較簡單，但是這樣的方法容易因為外在環境改變而大大影響分散效果，例如溶液 pH 值的變化、溫度等；相對的，使用高分子聚合物以及表面活性劑包附粒子以達到分散的效果不易因外在環境而產生大改變，但不易控制條件，高分子聚合物及表面活性劑呈濃稠狀，分子量較大。

2.6 磁性微球種類

由於實驗選用的穩定劑主要屬於聚合物類，與奈米零價鐵包附後成為帶磁性粒子微球，種類約包含三種形式(如圖 4.1 所示) [124]。

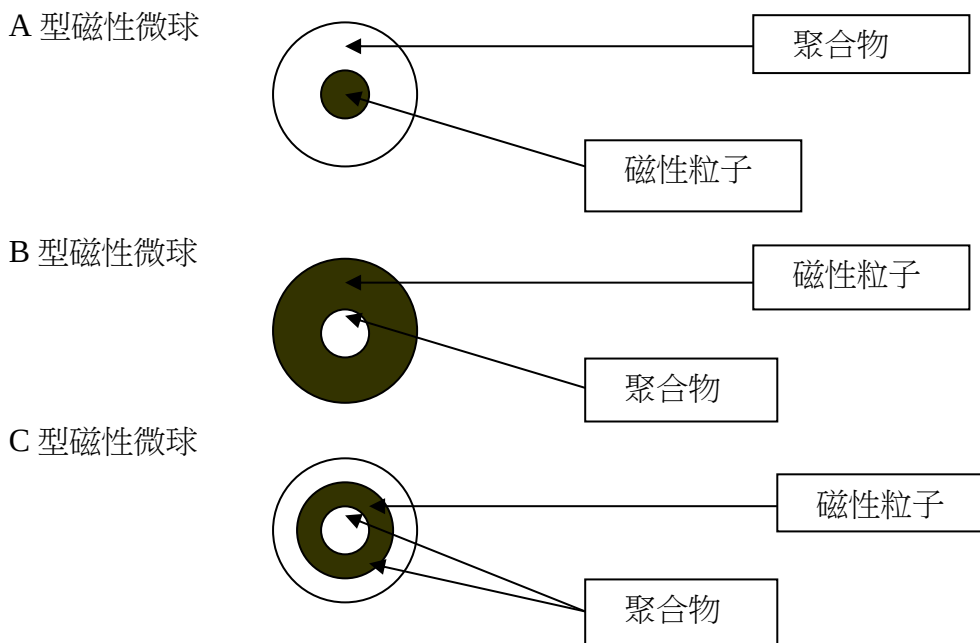


圖 2.15 磁性微球種類

2.6.1 A 型磁性微球

中間為粒子，外層為聚合物。其製備的方法討論較多，主要分三種方法，包附法、原位法以及單體聚合法。

1. 包附法：包附法是先將磁性粒子先加入至聚合物溶液中並於以分散，通過霧化、絮凝、沉澱等方式而得到磁性聚合物微球，屬於最早被使用的方法，常用的包附材料有尼龍、磷脂、聚醯胺、聚丙烯醯胺、矽烷聚合物等。例如通過將磁性粒子分散至聚乙酰胺溶液中，通過過濾並乾燥處理可以得到包附聚乙酰胺的磁性微球。Bahar 等人用蒸發溶劑的方法製備具反應性醛基的磁性聚苯乙烯微球[125]。通過包附法製得的磁性微粒，粒子與包附物間的作用力主要是凡得瓦力、氫鍵、螯合作用、以及官能機間的共價鍵。以此方法製得的磁性微球形狀較不規則，粒徑難以控制，外層難免混有雜質，優點是方法簡單。
2. 原位法：Ugelstad 等人發明了一種與眾不同的製備磁性微球方法，原位法[126]，並用該方法開發了一系列商品化產品 Dynabead 應用於分子生物學，微生物學等。該法方首先製備分散且具多孔細微球，此微球根據不同需要含有可與鐵鹽形成配位鍵或離子鍵的基團（含 N 基團、環氧、-OH、-COOH 等），直接加入含二價或三價鐵鹽溶液，使鐵鹽溶液在聚合物微球中滲透，升高 pH 值，就可得到鐵的氫氧化物，最後升溫至適當溫度，可得 Fe_3O_4 微粒的磁性高分子微球。如含有 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ONO}_2$ 等氧化性基團或 $-\text{NH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等還原性基團，可

分別加入含二價鐵或三價鐵溶液，控制適當溫度與 pH 值，也可得到含 Fe_3O_4 的磁性微球。此方法具有幾種優點：磁性微球合成過程中，因微球粒徑不變，因此可以控制粒徑；最終產物與微球一樣具有高分散性。缺點是步驟稍長，需先合成聚合物微球，再進一步合成具磁性微球。

3. 單體聚合法：單體聚合法是在磁性粒子與有機單體存在的情況下，根據不同的聚合方式加入引發劑、表面活性劑、穩定劑等物質以聚合出磁性聚合物微球的方法。例如懸浮聚合、乳液聚合、分散聚合法等，均被用於磁性微球的製備。

(1) 懸浮聚合：Tricot 等人在油溶性的引發劑、懸浮穩定劑和磁粉共存的條件下，利用懸浮聚合引發聚合乙烯基芳香單體的磁性微球[127]。Margel 等人利用懸浮聚合，在合適的表面活性劑存在的條件下，得到粒徑範圍為 0.03~80 μm 的磁性聚丙烯酰胺微球，並對其表面醛基、羧基及雙鍵含量進行測定[128]。Tsuruta 首先製得磁流體單體，引發劑、分散劑的懸浮液，在攪拌的同時施與低頻超音波分散，然後聚得到粒徑範圍 0.1~10 μm 的磁性聚合物微球，Tsuruta 認為所合成微球的粒徑大小隨超音波的頻率而改變[129]。Daniel 等人採用微懸浮聚合得到了粒徑範圍為 0.03~5 μm 的磁性親油性聚合物膠乳。該方法為首先均化含有乳化劑的水相和分散有磁粉、油性引發劑及單體的油相，然後聚合反應，不過所得磁生微球中的磁性顆粒傾向遷移至微球四周[75]。Charmot 等人同樣採用微懸浮聚合合成了粒徑範圍為 0.05~10 μm 的親油性交聯複合磁性微球，在該發明中磁性微粒集中於微球內部，即複合微球的表面幾乎不含磁性顆粒[131]。懸浮聚合法因微球粒徑範圍寬，使得應用受到限制，因此之後研究傾向於乳液聚合法和分散聚合法。

- (2) 乳液聚合法：又分為傳統乳液聚合法、無皂乳液聚合法、種子乳液聚合法。傳統乳液聚合法：Solc 在分散有磁性粒子的水相體系，乳化單體，得到穩定的乳化體，然後用乳液聚合得到了膠體尺寸的疏水磁性聚合物微球[132]。無皂乳液聚合法：主要應用在生物醫學領域，因要求較不含特別凝聚因素（例如乳化劑），因此無皂乳液聚合是指在不含乳化劑或含非常微量乳化劑的條件下進行反應。Noriko 等人在磁流體存在的情況下不加表面活性劑，製出磁性聚乙烯微球，作者認為在磁流體存在的乳液聚合和通常的乳劑聚合行為類似，但前者的反應機制比後者複雜[133]。Hwee 等人在磁流體存在的情況下合成出含有表面羧基，平均粒徑為 30 nm 的磁性聚合物微球，發現用 NaAA 代替 MAA 能降低磁性微粒分部，還能得到高的表面羧基分部[134]。種子乳液聚合：A. Elaissari 等人以磁性乳膠為種子，單體用苯乙烯，合成用於蛋白質吸附的磁性聚合物微球。

- (3) 分散聚合法：主要組成單體、分散介質、穩定劑、引發劑，聚合反應前，整個體系呈均相，但反應生成物不溶於介質，在達到臨界鏈長後沉澱出來，聚集成小顆粒，並借助穩定劑懸浮在介質中，形成類似聚合物乳液的穩定分散體系。單體可是油性或水性；極性介質一般選低級醇，非極性一般選烷類；穩定劑有聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚丙烯酸、聚乙二醇；分散聚合大多採用油性引發劑，過氧化苯甲醯（BPO）與偶氮二異丁腈（AIBN）。分散聚合法的成核模型人們傾向於二種機制，低聚物沉澱機制與接枝共聚物

沉澱機制，低聚物沉澱機制認為穩定劑以物理方式吸附在顆粒表面；接枝共聚物機制認為含活性氫的穩定劑在自由基的作用下與低分子量聚合物形成接枝共聚物，再吸附於顆粒表面。

2.6.2 B 型磁性微球

外層為磁性粒子，內層為聚合物，可使用兩種製備法而得：EPS 法與懸浮聚合法。

1. EPS 法：將貴重金屬的鹽類接在帶有功能基的聚合物微球上，然後將其還原為零價，製得外層為無機磁性物質聚合物微球。
2. 懸浮聚合法：將單體、引發劑、無機物、水，通過均化器分散均勻，然後在適當條件下聚合。

2.6.3 C 型磁性微球

可使用乳液聚合法而得，Hui 等人合成了具有光電特性的 Polymer/ Fe_2O_3 /Polymer 磁性微球，首先通過乳液聚合，再通過電荷吸附作用將 Fe_2O_3 粒子包於表面，再以其為種子進行聚合而得此類微球[135]。

2.6.4 磁性微球的特徵

磁性微球的各項特徵如，平均粒徑、粒徑分布、磁含量、耐酸鹼性等，需要用不同儀器和實驗方

法進行試驗。磁性微球通常的特徵方法如下：

1. 磁性聚合物微球形貌、結構及組成分析：採用 SEM 分析可直接觀察磁性微球形貌，如球形規整性、表面粗糙度等。紅外線光譜(IR)則可以對磁性微球的基體表面功能基及磁性無機物質進行定性分析。
2. 平均粒徑及粒徑分布：以電子顯微鏡法為主，包括 TEM、SEM。利用電子顯微鏡法可直接觀察和測量磁性微球的粒徑，也可以拍照，取具代表性照片，由統計的方法求得平均粒徑。電子顯微鏡法是在磁性微球研究的早中期所廣泛採用的一類方法。

2.6.5 反應參數對微球粒徑影響

文獻上討論，不管是何種反應體系，以下普遍規律存在，討論一項反應參數的影響時，其它參數為定值[136-138]。

1. 穩定劑：穩定劑濃度越高，粒徑越小，但分散性也越小，過高或低的穩定劑濃度都無法得到單分散性的微球。
2. 隨著分散介質的極性增加，聚合物顆粒的粒徑變小，分散性也變小。
3. 反應溫度升高，聚合物粒徑增大，分散性也增大。

2.6.6 磁性微球的應用

1. 磁性塑料：磁性高分子微球可用於加工磁性塑料，其製品應用於電子電氣，儀表，通訊，體育用品及日常生活用品等領域。美國的 Tricot 和 Daniel 已分別在各自專利中報導磁性塑料在複印、磁帶和磁記錄材料中的應用[139,140]。與單純以無機磁粉為填料的磁性塑料相比，磁性高分子微球除具有加工性好、易於成型、產品精度高等共性，還有以下特性：磁粉與樹脂的相容性好；磁粉的分散較均勻；此類塑料的成型加工流動性較好。
2. 固定化酶：在固定化酶體系中，磁性高分子微球可用作結合酶的載體，具有以下優點[141,142]：易將固定化酶與產物分開；固定化酶可重複使用，降低成本；可以提高酶的穩定性；可以改善酶的生物相容性；若將多種酶結合在微球上，可進行多酶反應。
3. 細胞分離：磁性微球作為不溶性載體，在表面加上具有生物活性的吸附劑或其它活性物質（如抗體、螢光物質），利用它們與指定細胞的特異性結合，可在外加磁場的作用下將細胞分離、分類以及對其種類數量分布進行研究。Uelstad 總結用於細胞分離的磁性微球應滿足的條件：必須是化學穩定的；在分離介質中不會發生團聚；必須表現出順磁性，即在外加磁場撤除後不再具有磁性；與細胞之間不會發生特異性結合；在儲藏過程中抗體不會從顆粒上脫落，即其間的結合要牢固；必須能對所標記的細胞進行迅速而完全的磁分離；磁性球所具有的尺寸應能將吞噬胞作用降至最低[143]。
4. 藥物導向：藥物的給藥途徑與方法對藥物效果影響甚大，口服給藥由於受胃腸中各酶的降解和代謝效應影響，許多藥物很大一部分被代謝。靜脈注射由於藥物均勻分散在全身循環系統中，目標組織的量相對減少，如提高藥物用量也往往增加了藥物不良反應和毒副作用。後來因而改變給藥途徑，導向給於藥物或定位釋放藥物，把藥物直接定位於目標區使目標藥物濃度高於正常組織。藥物導向可減少用藥劑量，提高療效和減少藥物的毒副作用。

2.7 火炸藥的環境污染

火炸藥工業是工業生產中的重要污染源之一，生產過程中產生各種污染物，以氣體、液體和固體等形態排入環境。早在第一次世界大戰期間，TNT 生產和裝藥工人中，中毒的工人達到 24,000 多人，其中死亡 580 餘人。1965 年，美國彈藥廠為越南戰爭而滿載負荷生產，當時年產量約 150 千噸，也因此產生了嚴重的環境污染，使所在地區成了全國第三個嚴重污染地區，遭到居民的強烈反對後，被迫停產。中國大陸的 TNT 生產境污染也很嚴重，有的工廠周圍空間硝煙成災，酸霧如雲，紅水曾毒死了附近河流中的魚蝦，污染了幾十公里以外的水源，毒害了樹木和農田作物等，影響了工商業生產，受到人民的多次控告[1-10]。綜觀火炸藥工業排放的污染物有以下特點[5-17]：

(1)成份複雜：

火炸藥的原料、中間物、中間產物、產品以及它們在環境中形成的轉化物，有上百種之多，其中大部分有毒。排放的大氣污染物，有氮氧化物大(NO_x)、硫酸霧、四硝基甲烷(TNM)、硝基甲苯和 formaldehyde 等 40 多種；排放的水污染物，有地恩梯(DNT)、梯恩梯(TNT)、海掃更(RDX)等 60 多種；排放的粉塵，有梯恩梯、海掃更和棉塵等；在環境中變成穩定的化合物，如二硝基苯(DNB)和三硝基苯(TNB)等成了土壤污染物。還有許多物質至今尚未被分析鑑定出來[5-9]。

(2)排放量大：

依據中國大陸地區於 1979 年的粗略統計來看，廢氣排放量約 $2.4 \times 10^9 \text{ m}^3$ ；隨廢氣排入大氣的硫酸近 $1 \times 10^4 \text{ T}$ ，海掃更廢水 $2 \times 10^5 \text{ T}$ ，精製棉廢水和硝化棉廢水 $2.1 \times 10^7 \text{ T}$ ；隨廢水流入環境的芳烴硝基化合物約 110 t、硝化棉 $1.2 \times 10^3 \text{ T}$ 。全年流入環境的有用物價值 815 萬元，其中廢水流失物價值約 628 萬元，占 77%；廢氣流失物價值占 23%；廢氣中硫酸損失最大，占 18.4%。此外，有相當數量的未反應完全的物質、副反應形成的物質以及廢藥排入環境污染水體[9-17]。

2.7.1 火炸藥的管制標準

在 1985 年，美國環保署與美軍發表有關軍隊環境的污染物飲水健康報告[114,115]。報告中顯示出美國軍用化學製品毒物資料庫中之火炸藥的飲用水危害數限值，以及在地表水或沉積物基質中，對成人人體造成危害之忍限值，此報告中對於可能造成癌症和非致癌毒性皆有考慮，在表 3.1 顯示美國環保署對於曝露在特定的火炸藥中，美軍終生的飲用水的健康報告評估值及所計算出的 $1\text{E}-04\text{EPA Group B}$ 致癌症風險值。如所示：在飲用水方面，當 TNT 在水中超過 $2 \mu\text{g L}^{-1}$ 時便會對人體造成傷害，RDX 亦為 $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ，而 HMX 則為 $400 \mu\text{g L}^{-1}$ ；而若在一般的水中時，如 TNT 在 $570 \mu\text{g L}^{-1}$ 的含量下，會極度危害人體，而在 $90 \mu\text{g L}^{-1}$ 時則會造成慢性傷害[114,115]。此外，大陸地區亦已經因應時局制定了若干火炸藥污染的排放標準，其標準按照火炸藥生產技術和廢水排放去向，區分年限規定了火炸藥

工業水物最高允許排放濃度和產品最高允許排水量。規範範圍包括硝化甘油系火炸藥、硝化棉，粉狀鉍梯火炸藥生產廠的排放管理，以及上述產品生產的環境影響評價、設計、施工、竣工驗收及其建成後的排放管理；TNT、RDX 工業廢水的排放，則依照 TNT 工業水污染物排放標準 GB4274 與 RDX 工業水污染物排放標準 GB4275 執行。其排放標準區分三級，排入地面水中的Ⅲ類水域(水體保護區除外)和排入海水中第二類域的廢水，執行一級標準；而排入地面水中Ⅳ、Ⅴ類水域和海水中第三類海域的廢水，執行二級標準；最後，排入設置二級污水處理廠的城鎮下水道的廢水則執行三級標準。此外，若排入未設置二級污水處理廠的城鎮下水道的廢水必須根據下水道出水的受納水域功能要求，分別執行一級和二級的規定標準。1994 年 1 月 1 日之後的立案建設工程及其建成後運作的事業體依規定執行[114,115]。

表 2.9 軍用相關火炸藥的水質標準[114]

化合物種類	飲用水	水質與沉積物品質管制的基準		
	健康忍限值 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	急性暴露值 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	慢性暴露值 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	沉積物 (mg kg^{-1} 有機碳)
TNT	2	570	90	9.2
RD	2	700	190	1.3
HMX	400	1880	330	0.47
,3-DNB	1	110	20	0.67
1,3,5-TNB	—	30	10	0.24
2,4-DNT	5	—	—	—
2,6-DNT	5	—	—	—

註：單位：mg/kg； “—”：無相關資訊。

表 2.10 Nitroglycerin Contamination in Surface Soils on Military Installations

Nitroglycerin Contamination in Surface Soils on Military Installations (surface to 0.5 cm depth)		
Facility	Maximum Concentration ($\mu\text{g/kg}$)	Source
Fort Lewis, WA	344	105-mm Howitzer
Massachusetts Military Reservation, MA	130,000	Gun firing positioning
Yakima Training Facility, WA	13,000	Antitank (1LAW rockets)
Yakima Training Facility, WA	17,000	120-mm tank
Yakima Training Facility, WA	25,700	155-mm Howitzer firing position
Yakima Training Facility, WA	246	81-mm mortar firing position
Yakima Training Facility, WA	1,340	Claymore mine
Fort Bliss - Dona Ana Range, NM	1,060	155-mm Howitzer range
Fort Bliss - Dona Ana Range, NM	20,000	Crater of 155-mm Howitzer

2.8 目前已確認之受火炸藥污染之土壤及地下水污染場址

A. 台中市某受地下水污染潛勢調查結果

受火炸藥污染場址土壤污染調查結果顯示場址 A 區有重金屬污染情形，並檢出有火炸藥類物質。表 2.11 中 1-8 項為 A 區既有井兩種不同深度之地下水分析結果，由該表可知，GW01 地下水中火炸藥物質濃度均小於本計畫採用之 USEPA Method SW846 8330B 之定量極限[144]。

表 2.11 台中市某軍事單位附近地下水樣品火炸藥物質分析結果總覽[144]

序號	檢驗項目	單位	定量極限	GW01	
				採樣深度:5.6	採樣深度:21 m
				水位/井深：5.6/21 m	
				E:213295.36 N:2694386.17	
				PG4028801	PG4028802
1	環四亞甲基四硝基胺(HMX)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
2	環三亞甲基三硝基胺(RDX)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
3	1,3,5-三硝基苯(1,3,5-TNB)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
4	1,3-二硝基苯(1,3-DNB)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
5	硝基苯(NB)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
6	硝化甘油(NG)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
7	2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-TNT)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
8	2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005

註：地下水中火炸藥物質檢測方法為參考 USEPA Method SW846 8330B 執行。

(1) 大台中市某軍事單位附近場址受火炸藥污染場址土壤及地下水污染評估

A、B 兩污染潛勢區共包含台中市某軍事單位附近地號，為一停止運作營區，土地先前分別作為歸零靶場及 300 m 靶場使用，約於 2-3 年前停用，土地目前由台中市政府民政局管理。由場址土壤調查結果顯示，A 區(歸零靶場)土壤樣品中鉛與銅之濃度已超過土壤污染管制標準，濃度分別介於 2050~28,700 mg/kg 與 418~1,150 mg/kg，多集中於落彈區及其附近區域。火炸藥物質方面，A 區土壤檢出之火炸藥類物質為硝化甘油(nitroglycerin, NG)與 2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)，多集中於射擊線前方之區域，濃度最高分別為 57.8 與 0.568 mg/kg。硝化甘油濃度超過美國環保署第九區之火炸藥類物質住宅區土壤篩選值(USEPA 9th Regional Screening Level, RSL)，2,4-二硝基甲苯濃度則均未超過「非軍事用地土壤火炸藥類物質污染管制標準建議值」。NG 與 2,4-DNT 皆為現代無煙火藥(推進藥)之成分，

為推進子彈之主要動力來源，由此次分析結果得知，其爆炸後多殘留於射擊線前方區域之土壤。戴奧辛方面，A 區三個土壤樣品中戴奧辛濃度均未超過土壤污染管制標準。B 區(300 m 靶場)土壤僅針對 300 m 處靶區前方區域進行重金屬調查，結果並未發現有重金屬超過土壤污染管制標準之情形。另由 A 區既有井之地下水檢測結果顯示，火炸藥物質之濃度均低於定量極限，故推測土壤中發現之 NG 與 2,4-DNT 可能僅滯留於表、裏土，並未向地下水擴散[144]。

(2) 大台中市某軍事單位附近場址受火炸藥污染場址土壤及地下水污染場址概念模型

文獻資料中乃依據場址現勘及場址土壤及地下水污染調查結果，可初步建立本場址 A 區污染概念模型如圖 2.16 所示，說明如下：

1. 污染物及污染源

(1) 汚染物

- A. 由本污染場址土壤及地下水污染調查結果可知，A 區土壤中含有火炸藥物質等污染物，且已超過土壤污染管制標準；土壤中火炸藥類物質 NG 則超過 USEPA 住宅區 RSL 之值。

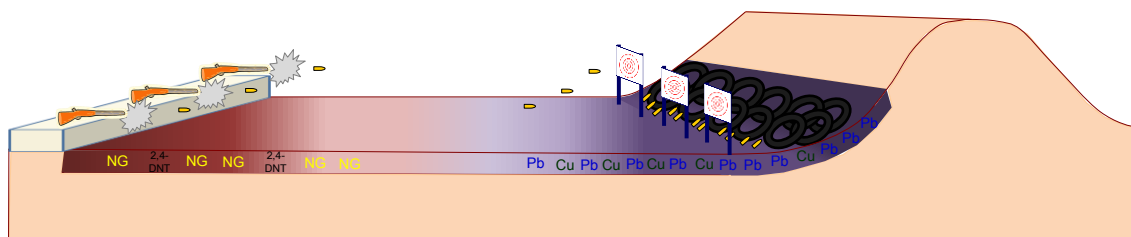


圖 2.16 台中市某軍事單位附近受火炸藥污染場址 A 區概念模型[144]

(2) 污染源

- B. 本污染場址過去作為靶場使用，依據調查結果，污染源分為重金屬與火炸藥物質兩種。重金屬為殘留於表土之彈頭經由雨水淋洗沖刷後，使彈頭上之鉛與銅溶出，以離子型態吸附於土壤；火炸藥物質則因現代無煙火藥(推進藥)之成分中含有硝化甘油(nitroglycerin, NG)與 2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)，其爆炸推進子彈後，即殘留於土壤中[144]。

2. 主要受體

本場址位於人口稀疏之郊區，周圍為墓地與一處火葬場，平時鮮少民眾會前往至此，故直接曝露於污染源之機會較低。

3. 污染傳輸途徑與機制

場址主要以土壤火炸藥物質污染為主，火炸藥物質則亦多殘留於表、裏土居多，如向下傳輸則多會轉化代謝成硝酸態氮或亞硝酸態氮之型態。

然依據土壤及地下水污染整治法且考量風險層面，仍須針對場址進行整治改善及適當管制措施，故可以建議污染場址管理與整治建議項目如下：

1. 針對 A、B 兩區或周遭其他靶場進行土壤及地下水細密調查，關切污染物為重金屬與火炸藥物質，藉以確認污染程度及範圍。
2. 依據土壤及地下水細密調查結果擬定適合之表面改質前後奈米零價鐵處理受火炸藥污染改善整治技術，使火炸藥污染物濃度降低至土壤或地下水污染管制標準以下。
3. 整治改善前或執行期間，增加場址定期巡察，並依據細密調查結果，於污染範圍外設立警告標示，防止遊民及一般民眾闖入，造成危害。
4. 定期針對下游民井或周邊區域性監測井進行地下水採樣分析項目為重金屬與火炸藥類物質，以確認是污染是否向外擴散[144]。

B. 大台中市某軍事營區

本污染場址位於台中市，運作歷史超過 30 年，依現勘結果，場址存在一座地上柴油油槽(輸油管為地下管線)、一處廢彈焚燒處理設施及一處銷毀坑，本場址具有火炸藥類物質污染潛勢，潛在污染區及可能之污染物如表 2.12 所示。由於本場址地質應屬更新世紅土台地堆積層，附近地質鑽探點主要地質為礫石與黃色粉土，且地下水位可能較深。本場址針對場址內 A 彈藥焚燒爐及 B 區銷毀坑進行土壤採樣，並使用 TNT test kit 及 RDX/HMX test kit(11 組)進行火炸藥類物質篩測，並篩選污染潛勢較高之樣品再進行土壤中火炸藥類物質[144]。

表 2.12 大台中市某軍事營區潛在污染區及可能之污染物一覽表[144]

項次	潛在污染區域		潛在污染物
2	A 區	廢彈焚燒爐	重金屬、TPH、VOCs、火炸藥類物質
3.	B 區	銷毀坑	重金屬、火炸藥類物質

表 2.13 為本場址土壤火炸藥篩測結果，由表可知，採樣點 S05、S06 及 S09 之 RDX/HMX test kit 篩測結果呈現較高篩測值，且 S05 及 S06 樣品顏色較特殊，呈現橘色及橘紅色，濃度均超過 RDX/HMX test kit 可分析的上限；S09 則呈現粉紅色，濃度約為 7.01 ppm。而 TNT test kit 則並無發現較高之測值。依據篩測結果，選取 S05、S06 及 S09 等 3 個較高篩測值之樣品進行實驗室分析，確認土壤中火炸藥物質之濃度。表 2.14 為本場址土壤火炸藥類物質分析結果，由表可知，位於 C 區之採樣點 S05、S06 及 S09 均檢出 1,3-TNB 及 2,4-DNT，其中 2,4-DNT 濃度超過軍事用地之火炸藥類物質土壤污染管制標準建議值，濃度分別為 265 mg/kg、361 mg/kg 及 170 mg/kg。另採樣點 S05 及 S06 亦檢出 RDX 及 NG[144]。

表 2.13 大台中市某軍事營區土壤樣品火炸藥物質篩測結果[144]

採樣點編號	深度(cm)	TNT test kit		RDX/HMX test kit	
		濃度(ppm)	呈色 ²	濃度(ppm)	呈色 ²
S01	0-30	0.13	淡黃色	0.00	無色透明
S02	0-30	0.00	淡黃色	0.15	無色透明
S03	0-30	0.00	淡黃色	0.00	無色透明
S04	0-30	0.00	淡黃色	0.83	無色透明
S05	0-30	0.00	淡橘色	>36.00³(37.73)	橘色
S06	0-30	0.00	琥珀黃	>36.00³(128.81)	橘紅色
S07	0-30	0.00	淡淡黃色	0.44	無色透明
S08	0-30	0.00	淡黃+淡粉	1.70	無色透明
S09	0-30	0.00	淡黃+淡粉	7.01	粉紅色
S10	0-30	0.00	無色透明	3.16	無色透明
S11	0-30	0.00	淡淡粉色	3.47	無色透明

註：1.粗體陰影表示送實驗室分析樣品。2.呈色判釋由實驗室分析人員主觀判釋，僅做為參考。3.超過快篩工具可分析上限，括弧內數值為推估值。

表 2.14 大台中市某軍事營區土壤火炸藥類物質分析結果[144]

採樣點編號/分析編號	土壤污染管制標準建議值 mg/kg)		S05	S06	S09
			0-30cm	0-30cm	0-30cm
	非軍事用地	軍事用地	PL6015701	PL6015702	PL6015703
環四亞甲基四硝基胺(HMX)	5,000	50,000	<0.100	<0.100	<0.100
環三亞甲基三硝基胺(RDX)	5	25	0.295	3.20	<0.100
1,3,5-三硝基苯(1,3,5-TNB)	2,000	10,000	<0.100	<0.100	<0.100
1,3-二硝基苯(1,3-DNB)	10	50	0.640	1.21	0.724
硝基苯(NB)	5	50	<0.100	<0.100	<0.100
硝化甘油(NG)	6 ²	62 ²	5.67	24.8	<0.100
2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-TNT)	20	100	<0.100	<0.100	<0.100
2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)	2	7	265	361	170

註：1.斜體字表示超過非軍事用地土壤污染管制標準建議值，粗體加底色表示超過軍事用地土壤污染管制標準建議值。

2.為文獻檢出之產物，目前尚無建議值，採以美國第九區土壤篩選值表示，其中非軍事用地採以住宅區之篩選值 6.1 mg/kg，軍事用地則比照工業區之篩選值 62 mg/kg。

2.9 國內軍事火炸藥類物質污染調查結果分析

2.9.1 靶場、演訓場火炸藥類物質污染潛勢分析及探討

一、場址類型概述

(一) 靶場

國內常見之此類型場址包括輕兵器射擊場、步槍射擊場或槍枝歸零靶場等小型武器試射之專用區域。本計畫乃針對已廢棄閒置，並已移交或將移交至政府單位之靶場進行污染潛勢調查。此類型場址多為露天設置，通常人員射擊區域(射擊線)具有完整鋪面；目標(靶)區則有所不同，舉凡靶溝、裸土擋彈坡或構造式擋彈坡(背彈牆)等，皆為常見之靶區型式；射擊線與靶區間之射擊範圍，則多為無鋪面裸土[144]。

(二) 演訓場

訓練演為射擊頻率最高之炸射演訓場，射擊之火砲彈藥種類多元。由於參與操演之對象多為戰車及坦克等重型武器，射擊之火炮多為大型砲彈或火箭，故目標靶區多為大面積之山坡面(裸土)，或設置人工障礙物於空曠平坦處(裸土)作為射擊目標[144]。

二、文獻資料之調查案例

調查兩處廢棄靶場及一處炸射操演場，將其火炸藥類物質說明如下。其中分析火炸藥物質所採集之土壤樣品，先以 TNT、RDX/HMX test kit 進行篩測，再根據篩測結果挑選樣品至實驗室針對火炸藥進行分析[144]。

(一) 台中某廢棄靶場

圖 2.17 為此靶場之採樣位置示意圖。本靶場以網格法搭配主觀判斷法進行土壤樣品採樣佈點，採樣深度為 0-15 公分（表土）與 15-30 公分（裏土）。網格法主要針對靶區及射擊線間之範圍進行佈點，每網格以 5 點混樣；靶區因發現大量廢彈頭，故採主觀判斷法進行採樣，每樣品則採 3 點混樣。另於靶場發現之一口既設井進行地下水採樣，分析項目為火炸藥類物質[144]。

火炸藥物質方面，快篩結果與實驗室檢測結果分別彙整於表 2.15 及表 2.16。結果顯示，本靶場土壤檢出之火炸藥類物質為硝化甘油(nitroglycerin, NG)與 2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)，多集中於射擊線前方之區域，濃度最高分別為 57.8 與 0.568 mg/kg。硝化甘油濃度超過美國環保署第九區之火炸藥類物質住宅區土壤篩選值(USEPA 9th Regional Screening Level, RSL)，2,4-二硝基甲苯濃度則均未超過「非軍事用途土壤火炸藥類物質污染管制標準草案」[144]。

地下水方面，靶場內既有井之檢測結果如表 2.17。結果顯示火炸藥類物質之濃度均低於定量極限，故推測土壤中發現之 NG 與 2,4-DNT 可能僅滯留於表、裏土，並未向地下水擴散。

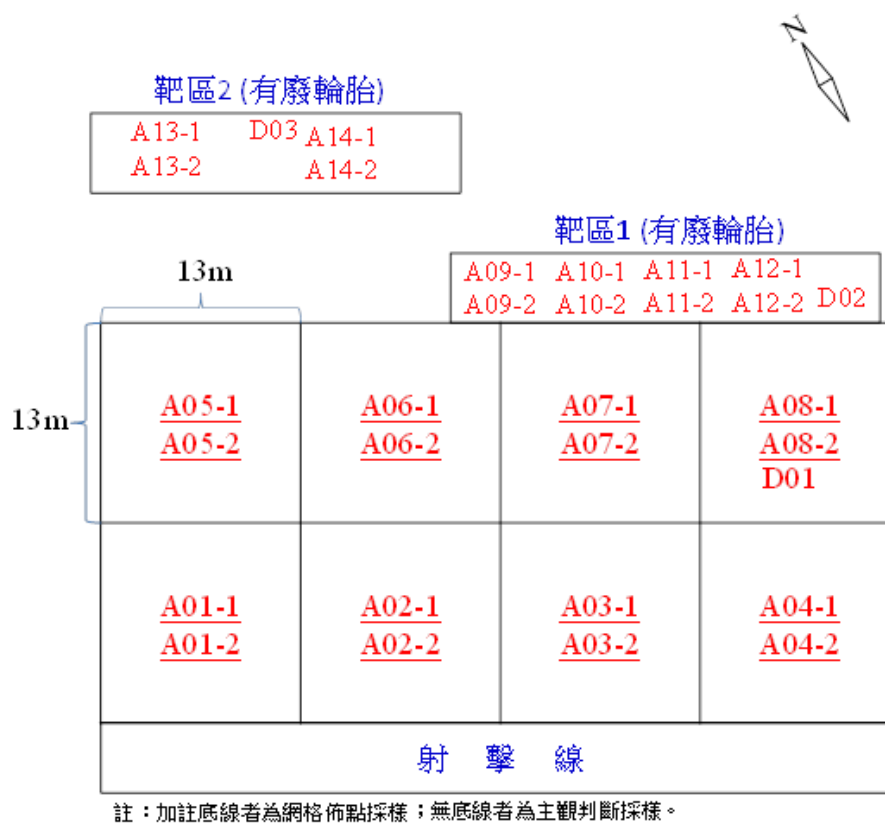


圖 2.17 台中某廢棄靶場採樣點位示意圖[144]

表 2.15 台中某廢棄靶場土壤樣品火炸藥物質篩測結果[144]

序號	採樣點編號	深度(cm)	TNT (mg/kg)	RDX/HMX(mg/kg)	實驗室分析
1	A01-1	0-15	0.00	3.08	◎
2	A01-2	15-30	0.00	0.06	◎
3	A02-1	0-15	0.00	12.33	◎
4	A02-2	15-30	0.00	11.30	◎
5	A03-1	0-15	1.32	17.91	◎
6	A03-2	15-30	1.14	18.41	◎
7	A04-1	0-15	0.88	25.87	◎
8	A04-2	15-30	1.38	23.30	◎
9	A05-1	0-15	0.00	0.00	—
10	A05-2	15-30	0.17	0.00	—
11	A06-1	0-15	2.11	0.99	◎
12	A06-2	15-30	0.12	0.76	—
13	A07-1	0-15	0.37	1.30	—
14	A07-2	15-30	0.19	0.01	—
15	A08-1	0-15	0.26	0.09	—
16	A08-2	15-30	0.08	0.00	—

17	A09-1	0-15	0.03	0.07	—
18	A09-2	15-30	0.00	0.06	—
19	A10-1	0-15	0.20	0.00	—
20	A10-2	15-30	0.00	0.00	—
21	A11-1	0-15	0.00	0.00	—
22	A11-2	15-30	0.06	0.36	—
23	A12-1	0-15	0.04	0.61	—
24	A12-2	15-30	0.00	0.53	—
25	A13-1	0-15	0.00	0.00	—
26	A13-2	15-30	0.00	0.00	—
27	A14-1	0-15	0.00	0.22	—
28	A14-2	15-30	0.00	0.77	—

註：符號「◎」為送實驗室分析之樣品。

表 2.16 台中某廢棄靶場土壤樣品火炸藥物質檢測結果[144]

序號	檢測項目	單位	土壤污染 管制標準草案		A01-1	A01-2	A02-1	A02-2	A03-1
			非軍事 用途	軍事 用途	0-15cm	15-30cm	0-15cm	15-30cm	0-15cm
1	環四亞甲基四 硝基胺(HMX)	mg/kg	5,000	50,000	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
2	環三亞甲基三 硝胺(RDX)	mg/kg	5	25	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
3	1,3,5- 三硝基苯 (1,3,5-TNB)	mg/kg	2,000	10,000	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
4	1,3- 二硝基苯 (1,3-DNB)	mg/kg	10	50	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
5	硝基苯(NB)	mg/kg	5	50	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
6	硝化甘油(NG)	mg/kg	6.1	62	1.96	0.448	24.1	7.46	22.1
7	2,4,6- 三硝基甲 苯(2,4,6-TNT)	mg/kg	20	100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
8	2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)	mg/kg	2	7	<0.100	<0.100	0.568	<0.100	0.235

註：1.粗體底線表示超過非軍事用途土壤污染管制標準草案。

2.硝化甘油為本計畫檢出之產物，目前尚無草案，採以美國第九區土壤篩選值表示，其中非軍事用途採以住宅區之篩選值 6.1 mg/kg，軍事用途則比照工業區之篩選值 62 mg/kg。

表 2.17 台中大甲劍井段廢棄靶場地下水火炸藥物質檢測結果[144]

序號	檢測項目	單位	GW01	
			採樣深度：5.6 m	採樣深度：21 m
1	環四亞甲基四硝基胺(HMX)	mg/kg	<0.005	<0.005
2	環三亞甲基三硝胺(RDX)	mg/kg	<0.005	<0.005
3	1,3,5-三硝基苯(1,3,5-TNB)	mg/kg	<0.005	<0.005
4	1,3-二硝基苯(1,3-DNB)	mg/kg	<0.005	<0.005
5	硝基苯(NB)	mg/kg	<0.005	<0.005
6	硝化甘油(NG)	mg/kg	<0.005	<0.005
7	2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-TNB)	mg/kg	<0.005	<0.005
8	2,4-二硝基甲苯(2,4-DNB)	mg/kg	<0.005	<0.005

註：1. 地下水中火炸藥物質檢測方法為參考環檢所公告之檢測方法”NIEAM804.00B”執行。

(二) 雲林某廢棄靶場

圖 2.18 為此靶場之採樣位置示意圖。本靶場亦採網格法搭配主觀判斷法進行土壤採樣，採樣深度為 0-15 公分（表土）。網格法主要針對靶區及射擊線間之範圍進行佈點，每網格以 5 點混樣；靶區則採主觀判斷法進行採樣，每樣品則採 3 點混樣。火炸藥部分，快篩結果與實驗室檢測結果分別彙整於表 2.18 及表 2.19。結果顯示，於土壤採樣點 S08、S09 及 S10 檢出 NG，其中 S09 濃度超過美國第九區住宅區之篩選值 6.1 mg/kg[144]。

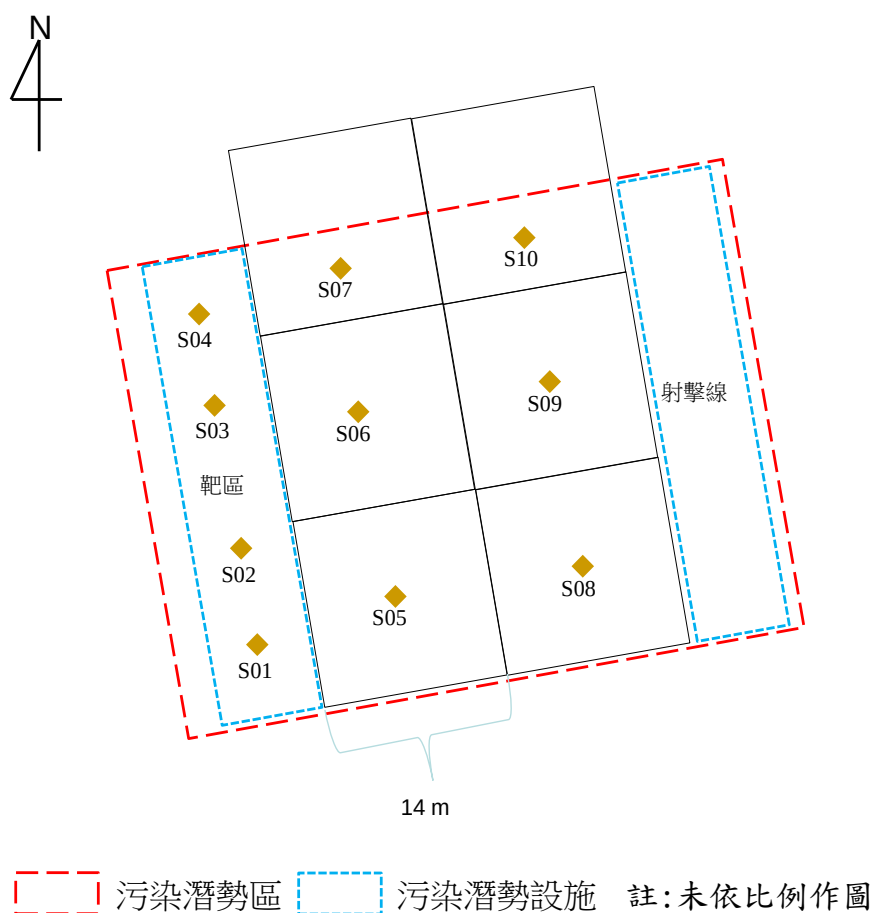


圖 2.18 雲林某營區土壤採樣位置示意圖[144]

表 2.18 雲林虎尾廢棄靶場土壤樣品火炸藥物質篩測結果[144]

序號	採樣點 編號	深度 (cm)	TNT (mg/kg)	RDX/HMX (mg/kg)	實驗室 分析
1	S01	0-15	0.68	32.92	◎
2	S02	0-15	0.87	1.72	◎
3	S03	0-15	0.88	0.92	—
4	S04	0-15	0.60	4.49	◎
5	S05	0-15	0.71	0.00	—
6	S06	0-15	0.32	0.01	—
7	S07	0-15	0.18	0.06	—
8	S08	0-15	1.12	0.16	◎
9	S09	0-15	1.00	7.39	◎
10	S10	0-15	0.84	1.14	◎

註：符號「◎」為送實驗室分析之樣品。

表 2.19 雲林某廢棄靶場土壤火炸藥物質檢測結果[144]

單位：mg/kg

檢測項目	土壤污染 管制標準草案		S01	S02	S04	S08	S09	S10
	非軍事 用途	軍事 用途	0-15cm	0-15cm	0-15cm	0-15cm	0-15cm	0-15cm
環四亞甲基四硝基胺(HMX)	5,000	50,000	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
環三亞甲基三硝基胺(RDX)	5	25	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
1,3,5- 三硝基苯 (1,3,5-TNB)	2,000	10,000	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
1,3- 二硝基苯 (1,3-DNB)	10	50	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
硝基苯(NB)	5	50	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
硝化甘油(NG)	6.1	62	<0.100	<0.100	<0.100	1.45	<u>11.9</u>	1.41
2,4,6-三硝基甲苯 (2,4,6-TNT)	20	100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)	2	7	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100

註：1.粗體底線表示超過軍事用途土壤污染管制標準草案。

2.為本計畫檢出之產物，目前尚無草案，採以美國第九區土壤篩選值表示，其中非軍事用途採以住宅區之篩選值 6.1 mg/kg，軍事用途則比照工業區之篩選值 62 mg/kg。

(三) 屏東三軍聯訓操演場

圖 2.19 為本操演場之採樣位置示意圖，本計畫於操演場內進行 A、B、C、D 共 4 區之調查，茲挑選較具代表性之 A、D 區進行說明。其中 A 區為戰車射擊線前方區域，採網格法進行佈點，每網格以 5 點混樣；D 區則為反裝甲火箭炮落彈區，採主觀判斷法進行採樣，每樣品以 3 點混樣。採樣深度均為 0-15 公分(表土)，分析項目為火炸藥類物質。

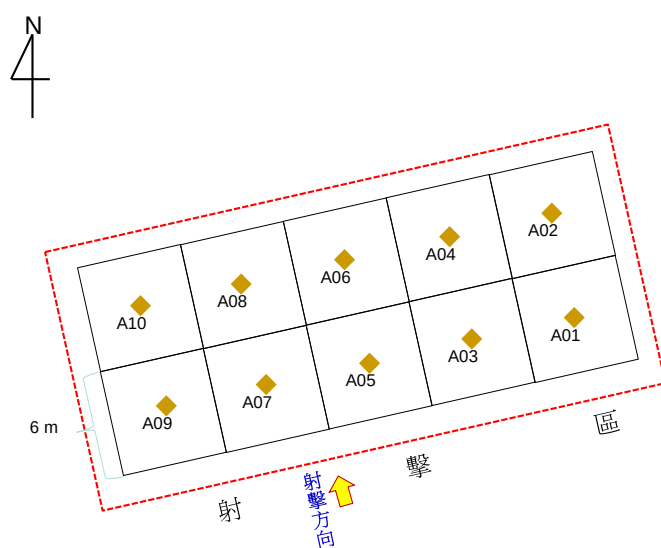
A 區之土壤樣品，快篩結果與實驗室檢測結果分別彙整於表 2.20 及表 2.21。結果顯示，A01、A02、A07 與 A08 皆檢出硝化甘油(NG)，然濃度未超過美國第九區住宅區篩選值 6.1 mg/kg 或工業區篩選值 62 mg/kg，濃度分別為 4.22、0.916、3.45 及 0.576 mg/kg。

D 區之土壤樣品，快篩結果與實驗室檢測結果分別彙整於表 2.22 及表 2.23。結果顯示，D03 及 D04 皆檢出環四亞甲基四硝基胺(HMX)，然濃度未超過軍事用途之火炸藥類物質土壤污染管制標準草案 50,000 mg/kg 或非軍事用途之火炸藥類物質土壤污染管制標準草案 5,000 mg/kg，濃度分別為 16.8 及 67.6 mg/kg；其中 D04 亦檢出 2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)，然濃度未超過軍事用途之火炸藥類物質土壤污染管制標準草案 7 mg/kg 或非軍事用途之火炸藥類物質土壤污染管制標準草案 2 mg/kg，濃度為 0.248 mg/kg[144]。

三、案例研析

(一) 污染潛勢區域

針對輕兵器類型之靶場，由於子彈射擊過程中，當撞針敲擊底火後，會引燃彈殼中之推進藥(發射藥)並於槍枝堂室中產生爆炸，導致高壓並擊發金屬彈頭，使鄰近射擊線之區域成為火炸藥殘留之高污染潛勢區[144]。



--- 污染潛勢區 註：未依比例作圖

圖 2.19 屏東某操演場土壤採樣位置示意圖[144]

表 2.20 屏東某訓練演場 A 區土壤火炸藥物質篩測結果[144]

序號	採樣點編號	深度 (cm)	TNT (mg/kg)	RDX/HMX (mg/kg)	實驗室分析
1	A01	0-15	0.00	1.04	◎
2	A02	0-15	0.00	6.81	◎
3	A03	0-15	0.00	0.65	—
4	A04	0-15	0.00	0.68	—
5	A05	0-15	0.00	0.95	—
6	A06	0-15	0.00	0.00	—
7	A07	0-15	0.33	2.58	◎
8	A08	0-15	0.00	2.89	◎
9	A09	0-15	0.00	0.80	—
10	A10	0-15	0.00	0.90	—

註：符號「◎」為送實驗室分析之樣品。

表 2.21 屏東某訓練演場 A 區土壤火炸藥類物質檢測結果[144]

單位：mg/kg

採樣點編號/ 分析編號	土壤污染 管制標準草案		A01	A02	A07	A08
	非軍事 用途	軍事 用途	0-15cm	0-15cm	0-15cm	0-15cm
環四亞甲基四硝基胺 (HMX)	5,000	50,000	<0.100	<0.100	<0.100	0.653
環三亞甲基三硝基胺 (RDX)	5	25	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
1,3,5-三硝基苯 (1,3,5-TNB)	2,000	10,000	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
1,3-二硝基苯 (1,3-DNB)	10	50	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
硝基苯 (NB)	5	50	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
硝化甘油 (NG)	6.1	62	4.22	0.916	3.45	0.576
2,4,6-三硝基甲苯 (2,4,6-TNT)	20	100	<0.100	<0.100	<0.100	<0.100
2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)	2	7	0.263	<0.100	<0.100	<0.100

註：採以美國第九區土壤篩選值表示，其中非軍事用途採以住宅區之篩選值 6.1 mg/kg，軍事用途則比照工業區之篩選值 62 mg/kg。

表 2.22 屏東某訓練演場 D 區土壤火炸藥物質篩測結果[144]

序號	採樣點 編號	深度 (cm)	TNT (mg/kg)	RDX/HMX (mg/kg)	實驗室 分析
1	D01	0-15	0.00	0.00	—
2	D02	0-15	0.00	0.13	—
3	D03	0-15	0.00	0.89	◎
4	D04	0-15	0.00	19.96	◎
5	D05	0-15	0.00	0.00	—
6	D06	0-15	0.00	0.00	—
7	D07	0-15	0.00	0.00	—
8	D08	0-15	0.00	0.00	—

註：符號「◎」為送實驗室分析之樣品。

表 2.23 屏東某訓練場 D 區土壤火炸藥類物質檢測結果[144]

單位：mg/kg

採樣點編號/ 分析編號	土壤污染 管制標準草案		D03	D04
	非軍事 用途	軍事 用途	0-15cm	0-15cm
環四亞甲基四硝基胺(HMX)	5,000	50,000	16.8	67.6
環三亞甲基三硝胺(RDX)	5	25	<0.100	<0.100
1,3,5-三硝基苯(1,3,5-TNB)	2,000	10,000	<0.100	<0.100
1,3-二硝基苯(1,3-DNB)	10	50	<0.100	<0.100
硝基苯(NB)	5	50	<0.100	<0.100
硝化甘油(NG)	6.1	62	<0.100	<0.100
2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-TNT)	20	100	<0.100	<0.100
2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)	2	7	<0.100	0.248

註：採以美國第九區土壤篩選值表示，其中非軍事用途採以住宅區之篩選值 6.1 mg/kg，軍事用途則比照工業區之篩選值。

炸射演訓場則因射擊之火炮多為大型砲彈或火箭，目標靶區因砲彈接觸地面後會再產生爆炸，故除射擊區域之土壤容易殘留射擊後所散出之火炸藥物質之外，導致落彈區域亦成為火炸藥類物質之高污染潛勢區[144]。

(二) 火炸藥種類

由於國內即將增訂土壤中火炸藥類物質之管制標準，然限於本土火炸藥類物質調查數據不足，故乃期望藉由相關火炸藥類型場址之調查數據及經驗，提供環保機關訂定標準或管理類似場址之參考依據。由前述三個調查案例中發現，土壤火炸藥物質多有檢出硝化甘油(nitroglycerin, NG)之情形，某些樣品中濃度甚至超過美國第九區住宅區篩選值 6.1 mg/kg 或工業區篩選值 62 mg/kg，提供了台灣火炸藥類型場址中存有硝化甘油之相關證據。由於硝化甘油為現代無煙火藥中雙基發射藥(Double-Base Propellant)之主要成分，其爆炸後為推進子彈之主要動力來源，而射擊線前方區域又多為無鋪面之裸土，致使爆炸後之發射藥飄散於空氣中，最後沉降殘留於表土，造成硝化甘油之累積。然硝化甘油並非為火炸藥類物質污染管制標準草案項目之列，故可參考文獻之調查成果，連同相關文獻研究、風險試算結果或各國管制標準，進一步評估將硝化甘油納入後續土壤中火炸藥類物質管制項目，並建立適宜之標準值[144]。

2.9.2 露天彈藥銷燬場火炸藥類物質污染潛勢分析及探討

依據「國軍廢(棄)彈藥處理手冊」，國軍目前採行之廢(棄)彈藥處理方式包括燒燬法、爆燬法、拆燬法、脫藥法、銷毀爐法或投海法，其中拆燬法、脫藥法需在彈藥保修或拆卸廠房中進行，並應搭配燒燬法、爆燬法、銷毀爐法或投海法進行銷毀(國防部聯合後勤司令部，2004)。由文獻資料中篩選初出 2 處彈藥保修廠所進行調查，發現番社庫營區(BL070)為一採行燒燬法及銷毀爐法之彈藥保修廠。圖 2.20(a)為台中某營區彈藥銷燬區之配置圖，其中 B-1 為大型彈藥銷燬爐依「國軍廢(棄)彈藥處理手冊」及現場訪談內容可知，此類銷燬爐大多用來處理清兵器彈藥、底火、手榴彈引信或雷管等。由拆燬法、脫藥法拆除之藥包或底火，則於場址內銷燬坑方型區塊採行開放式銷燬作業，銷燬後之殘餘物則推入銷燬坑圓型區塊內 [144]。

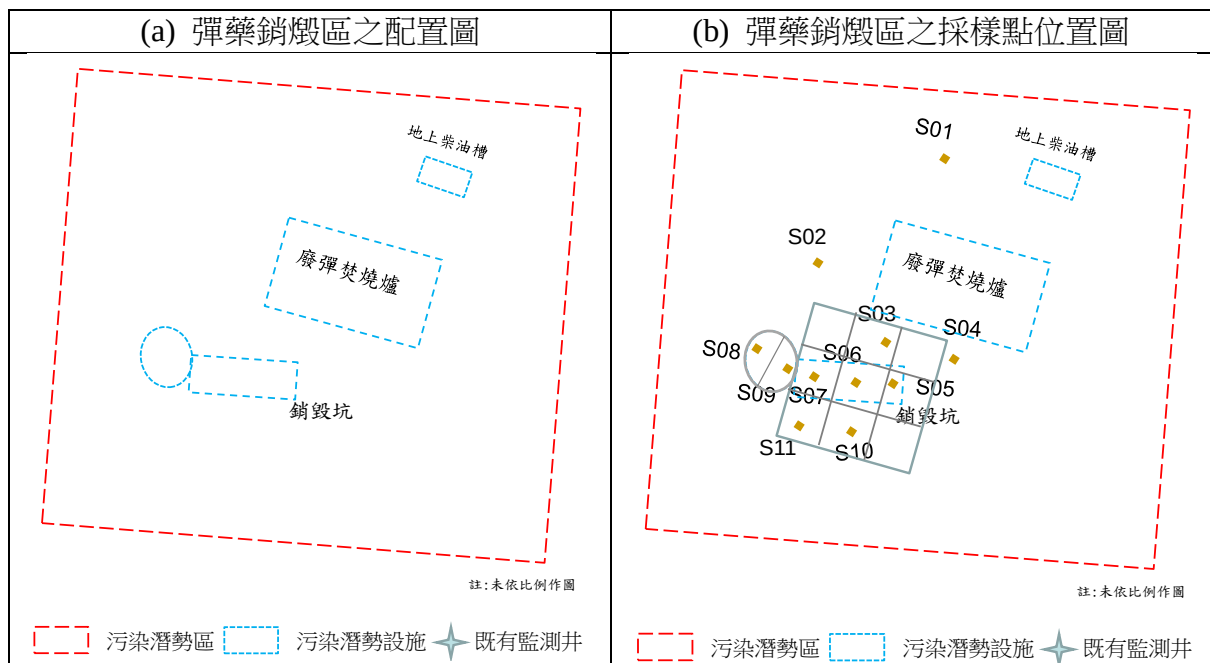


圖 2.20 台中某營區彈藥銷燬區配置圖及採樣點位置圖[144]

由於本場址之銷燬爐具有完整之空氣污染防治設備，且無濕式處理程序，火炸藥類物質污染機會較小，故選擇於污染潛勢較高之銷燬坑內及附近區域，在採樣點數及分析數量有限的情況下，以網格法之概念進行採樣(S05、S06、S07)，並依現場設備狀況，於銷燬坑方型區塊之南、北側圍籬外採樣，調整採樣位置至草皮生長不良處(S03、S04、S10、S11)。銷燬坑圓型區塊為一深約 2.5 m 的掘坑，則以專家判斷法，擇有接近廢料口之明顯燒灼處(S08)及彈藥殘骸處附近採樣(S09)。此外，為確認火炸藥類物質傳輸情況，於北側及東側預定整治區，進行土壤採樣(S01、S02)。

土壤採樣深度約為 30 cm，並以 TNT、RDX/HMX test kit 進行快篩，快篩結果詳表 2.24，彙整結果如圖 2.21，篩測結果顯示銷燬坑附近之土壤發現有濃度較高之 RDX/HMX，而 TNT 等則幾乎無檢出。文獻資料乃挑選篩測濃度最高之採樣點 S05、S06 及 S09 進行實驗室分析，分析結果詳表 2.25。S05、S06 及 S09 均檢出 1,3-TNB 及 2,4-DNT，其中 2,4-DNT 濃度超過軍事用途之火炸藥類物質土壤污染管制標準草案，濃度分別為 265 mg/kg、361 mg/kg 及 170 mg/kg。另採樣點 S05 及 S06 亦檢出 RDX 及 NG[144]。

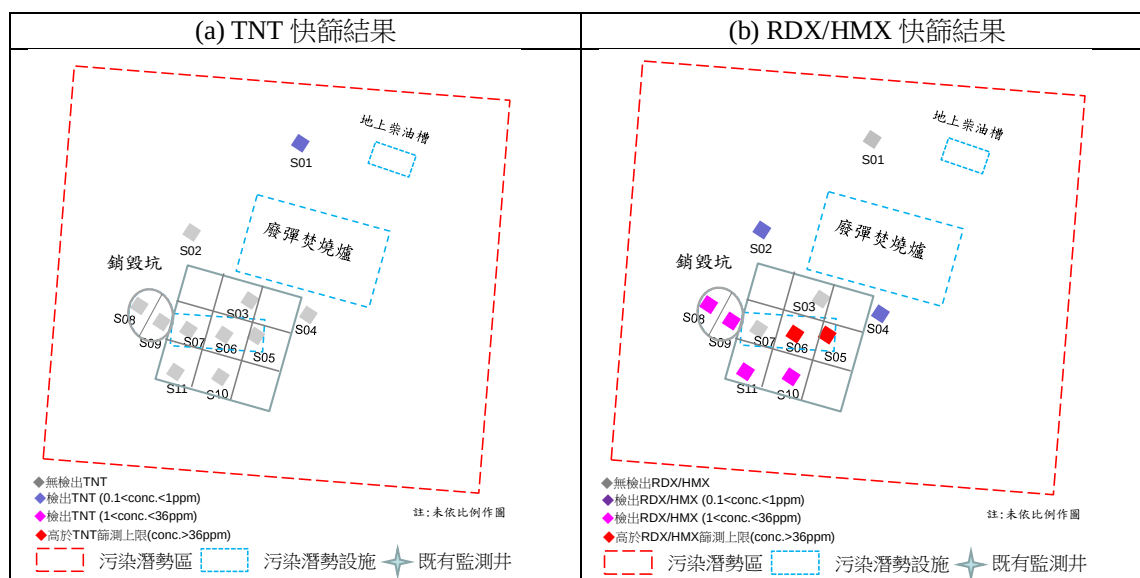


圖 2.21 番社庫營區土壤火炸藥類物質篩測結果示意圖[144]

表 2.24 台中某營區土壤樣品火炸藥物質篩測結果[144]

採樣點編號	深度(cm)	TNT test kit		RDX/HMX test kit	
		濃度(mg/kg)	呈色 ²	濃度(mg/kg)	呈色 ²
S01	0-30	0.13	淡黃色	0.00	無色透明
S02	0-30	0.00	淡黃色	0.15	無色透明
S03	0-30	0.00	淡黃色	0.00	無色透明
S04	0-30	0.00	淡黃色	0.83	無色透明
S05	0-30	0.00	淡橘色	>36.003 (37.73)	橘色
S06	0-30	0.00	琥珀黃	>36.003 (128.81)	橘紅色
S07	0-30	0.00	淡淡黃色	0.44	無色透明
S08	0-30	0.00	淡黃+淡粉	1.70	無色透明
S09	0-30	0.00	淡黃+淡粉	7.01	粉紅色
S10	0-30	0.00	無色透明	3.16	無色透明
S11	0-30	0.00	淡淡粉色	3.47	無色透明

註：1.粗體陰影表示送實驗室分析樣品。

2.呈色判釋由實驗室分析人員主觀判釋，僅做為參考。

3.超過快篩工具可分析上限，括弧內數值為推估值。

表 2.25 台中某營區土壤火炸藥類物質分析結果[144]

採樣點編號/ 分析編號	土壤污染管制標準草案 (mg/kg)		S05	S06	S09
			0-30 cm	0-30 cm	0-30 cm
	非軍事用途	軍事用途	PL6015701	PL6015702	PL6015703
環四亞甲基四硝基胺(HMX)	5,000	50,000	<0.100	<0.100	<0.100
環三亞甲基三硝胺(RDX)	5	25	0.295	3.20	<0.100
1,3,5-三硝基苯(1,3,5-TNB)	2,000	10,000	<0.100	<0.100	<0.100
1,3-二硝基苯(1,3-DNB)	10	50	0.640	1.21	0.724
硝基苯(NB)	5	50	<0.100	<0.100	<0.100
硝化甘油(NG)	62	622	5.67	24.8	<0.100
2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-TNT)	20	100	<0.100	<0.100	<0.100
2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)	2	7	265	361	170

註：1.斜體字表示超過非軍事用途土壤污染管制標準草案，粗體加底色表示超過軍事用途土壤污染管制標準草案。

2 採以美國第九區土壤篩選值表示，其中非軍事用途採以住宅區之篩選值 6.1 mg/kg，軍事用途則比照工業區之篩選值 62 mg/kg。

由圖 2.21 的快篩調查結果可以發現，本場址主要之火炸藥類污染物為 RDX/HMX，且主要高濃度點位集中於銷燬坑進行露天銷燬的區域(方型區塊)，而銷燬坑南側之土壤亦篩測出 RDX/HMX 存在。銷燬坑附近檢出火炸藥類物質推測主要是露天燃燒產生的煙塵傳輸所造成，銷燬坑北側之採樣點火炸藥類物質濃度較低，則可能是因為北側銷燬爐設施存在，阻礙煙塵向北傳輸，且距離銷燬坑之距離較遠所致。

依據加拿大國防部針對位於加拿大鄧登之加拿大兵工廠(Canadian Forces Ammunition Depot, CFAD)露天銷燬環境污染及健康風險之研究認為，場址內的表層土壤確實檢出 0.5~35.5mg/kg 的 RDX 及 TNT，但並無向下傳輸之虞，而因為場址距離住宅區極遠，地下水亦無檢出火炸藥類物質，對附近居民之健康風險危害較低。而該場址大多採露天炸燬(open detonation)的方式進行廢彈處理，但報告中仍認為露天銷燬(open burning)的方式，因燃燒溫度可能不足，因此較露天炸燬的方式，更易造成土壤及地下水之污染(Ampleman et. al., 1998)。此類進行露天銷燬作業之軍事營區，確實具有火炸藥類污染潛勢，距離露天銷燬作業區越近、污染物濃度越高。且此類場所大多直接於裸土地面進行，燃燒不完全之殘餘物，可能因為雨水淋洗進入土壤，容易造成土壤污染。地下水污染則須視場址水文地質條件而定[144]。

2.9.3 目前已確認之受火炸藥污染之地下水污染潛勢評估及後續管理建議

依 C 區目前之作業型態，為地面之焚化，可能造成之污染大多位於土壤表層，較無地下水污染之虞。此外本場址因地質屬卵礫石夾黃色粉土，粉土部份可能含有較多之有機質，故於土壤點位濃度較高附近，直接設置標準監測井，針對火炸藥物質有無向外擴散進行長期監測，以確保附近居民之生活健康。由於國防部聯勤單位已於本場址進行土壤污染調查工作，故本研究計畫僅針對火炸藥類物質進行背景調查工作。由採樣點 S01~S04 之土壤 TNT、RDX/HMX 篩測結果顯示，在 B 區廢彈焚燒爐附近之土壤中火炸藥類物質濃度較低，由於 B 區廢彈焚燒爐為一大型焚化爐系統，設施情況及操作情況良好，且無溼式廢棄處理程序，亦無廢水排放之疑慮。在 C 區則因持續有過期之推進器藥包及廢火藥之露天焚化工作，故於銷毀區、廢渣坑之採樣點 S05、S06 及 S09 檢出火炸藥類物質，採樣點 S05、S06 及 S09 均檢出 1,3-DNB 及 2,4-DNT，其中 2,4-DNT 濃度超過軍事用地之火炸藥類物質土壤污染管制標準建議值。另採樣點 S05 及 S06 另檢出 RDX 及 NG。南側裸土區之採樣點 S10 及 S11 之 RDX/HMX test kit 篩測結果亦顯示表層土壤中可能存在火炸藥類物質。C 區主要作業行為為過期或廢裝藥之露天銷毀，燃燒不完全之產物或燃燒產生之灰燼可能透過大氣傳輸至銷毀坑附近，為表層土壤之污染。本場址因地質屬卵礫石夾黃色粉土，且地下水位較深，初判較無地下水污染之虞。本場址為軍事彈藥銷毀之用地，運作歷史超過 30 年，C 區主要作業行為為過期或廢裝藥之露天銷毀，燃燒不完全之產物或燃燒產生之灰燼可能透過大氣傳輸至銷毀坑附近，火炸藥類物質恐有向下傳輸至飽和地下含水層之虞，並轉化為硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮之型態存於地下水中。因此建議於營區銷毀坑設置 1 口標準監測井，進行地下水中火炸藥物質、硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮之長期監測為了解火炸藥物質有無向外擴散進行長期監測，以確保附近居民之生活健康。圖 2.22 至圖 2.25 說明類似受受火炸藥污染之地下水污染之地質層概念模型、土層質地及深度分布剖面圖、地下水流向(GWT)及三氯乙烯(TCE)之濃度深度圖[144]。

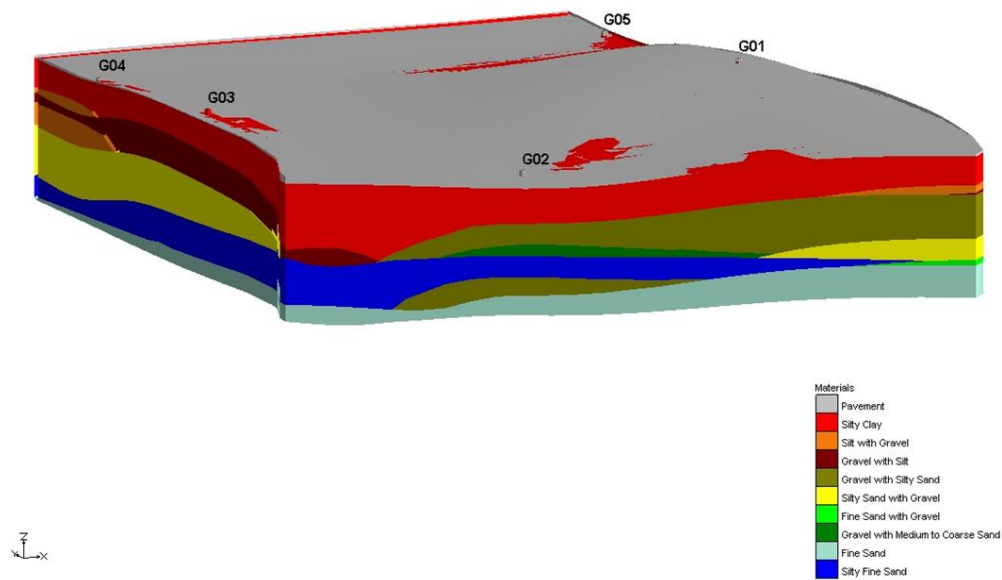


圖 2.22 類似台中市某軍事單位附近受火炸藥污染場址 A 區之地質層概念模型[144]

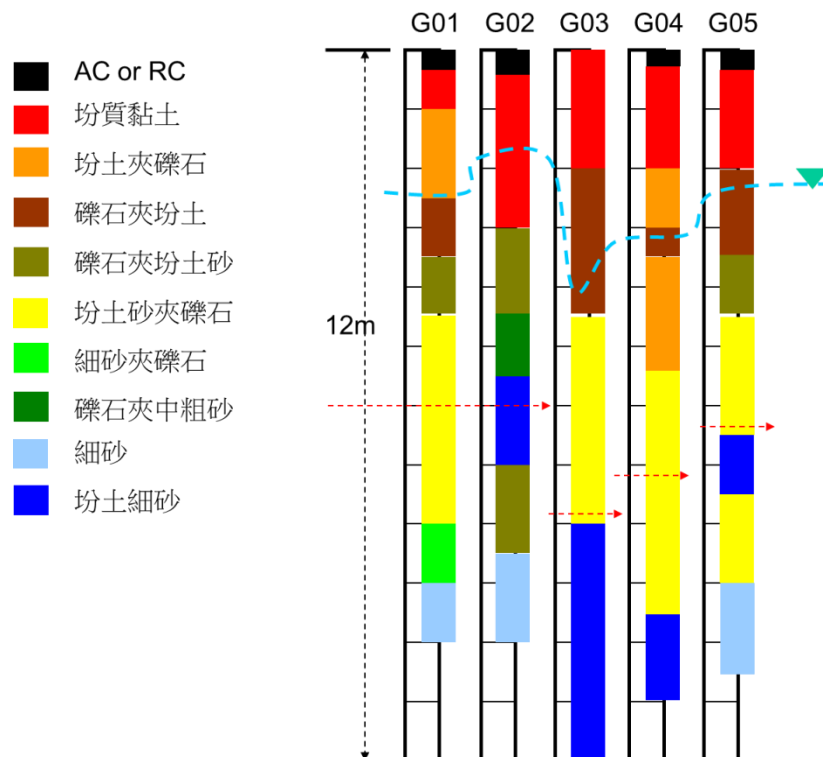


圖 2.23 類似台中市某軍事單位附近受火炸藥污染場址 A 區之土層質地及深度分布剖面圖[144]

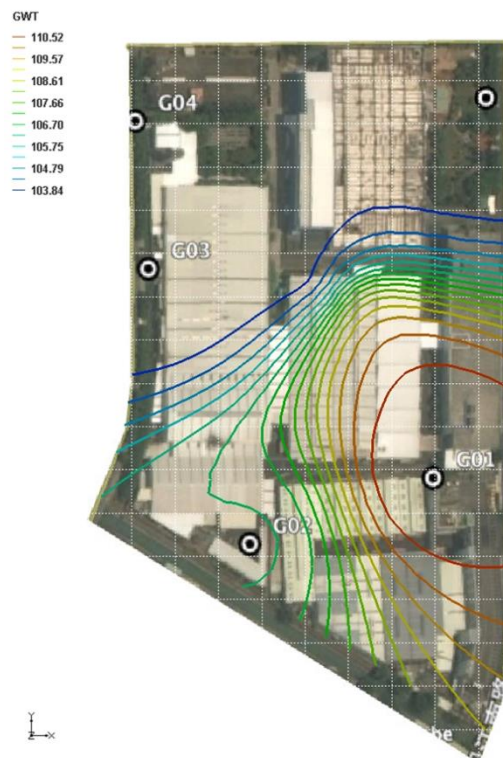


圖 2.24 類似台中市某軍事單位附近受火炸藥污染場址 A 區之地下水流向圖(GWT) [144]

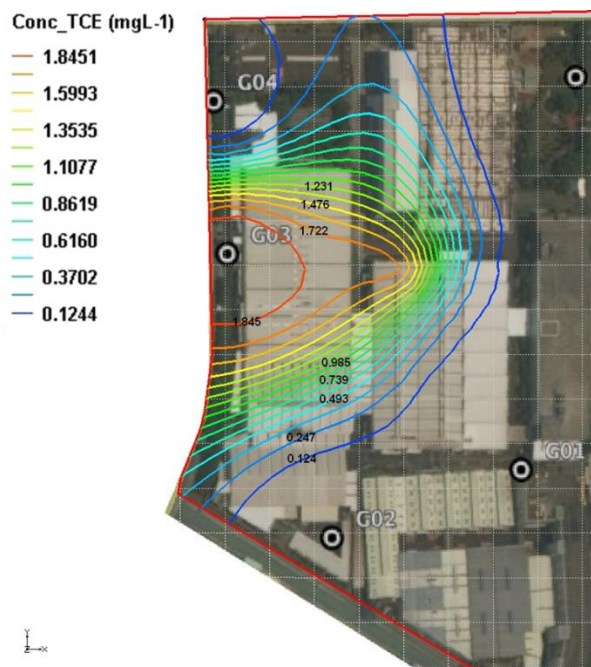
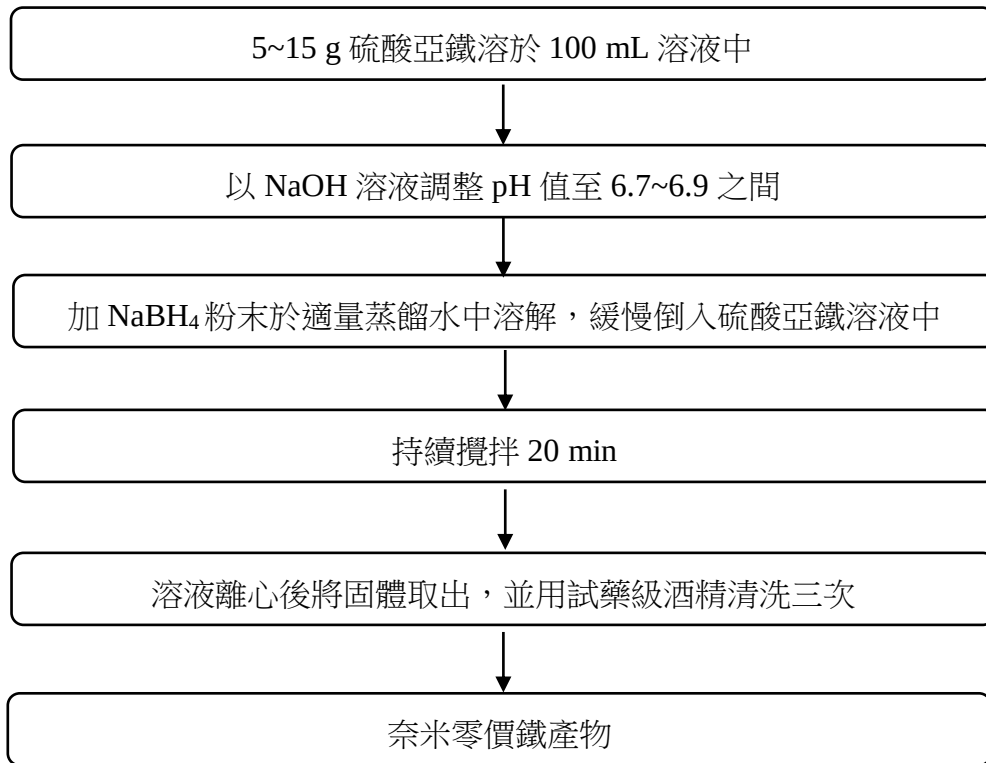


圖 2.25 類似台中市某軍事單位附近受火炸藥污染場址 A 區之濃度深度圖[144]

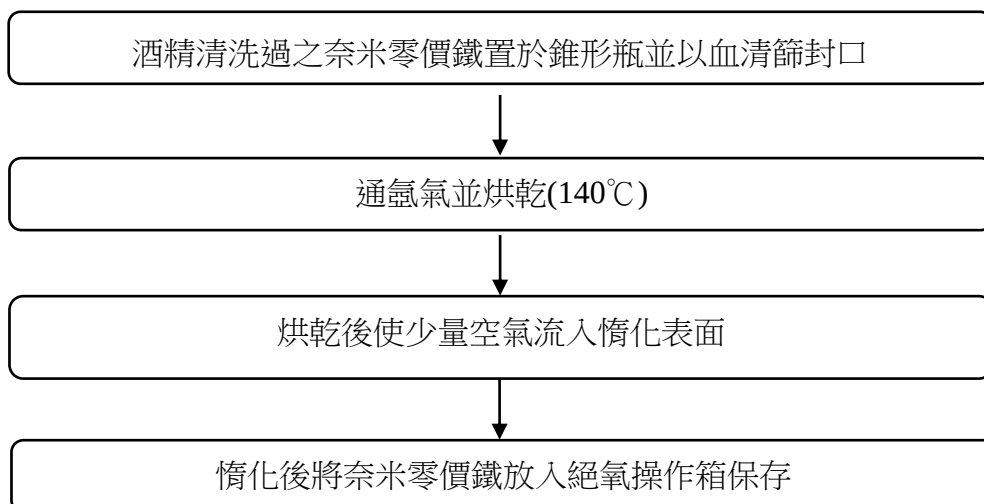
(三) 研究方法與過程

3.1 實驗步驟

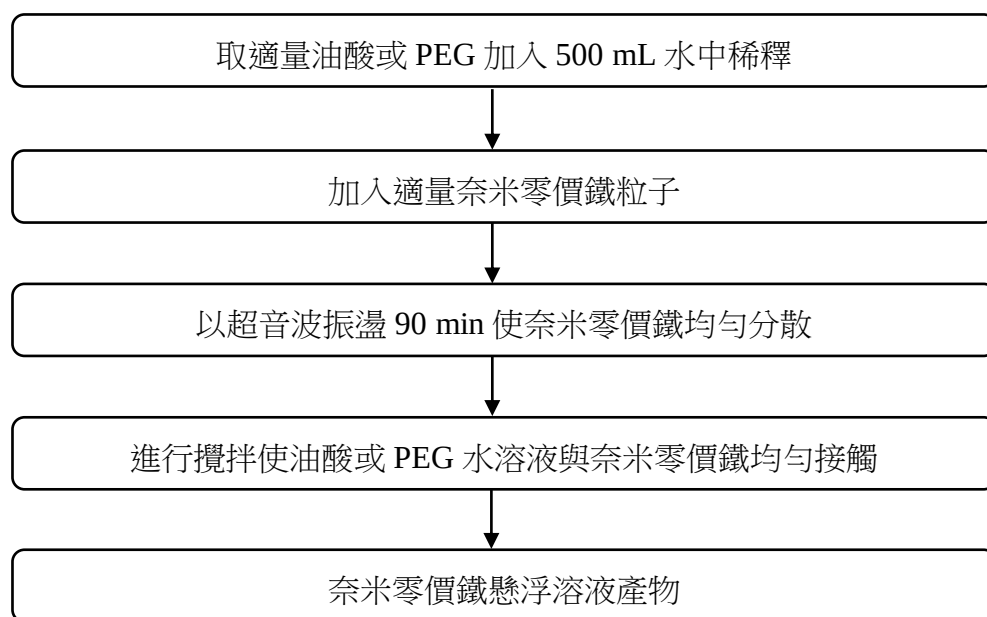
(1) 奈米零價鐵之合成方法



(2) 奈米零價鐵烘乾與惰化保存



(3)奈米零價鐵之表面改質技術研發



其中奈米零價鐵微粒所使用之表面改質劑主要兩種：(1)油酸及(2)聚乙二醇，皆為環境友善而無害之高分子分散劑，且微溶於水，在注入地下水體後，將會在奈米零價鐵微粒緩慢溶解，形成裸露，將會大大提升奈米零價鐵微粒之比表面積及高還原活性，更不會造成環境二次污染之問題。分別詳述於下：

A. 油酸

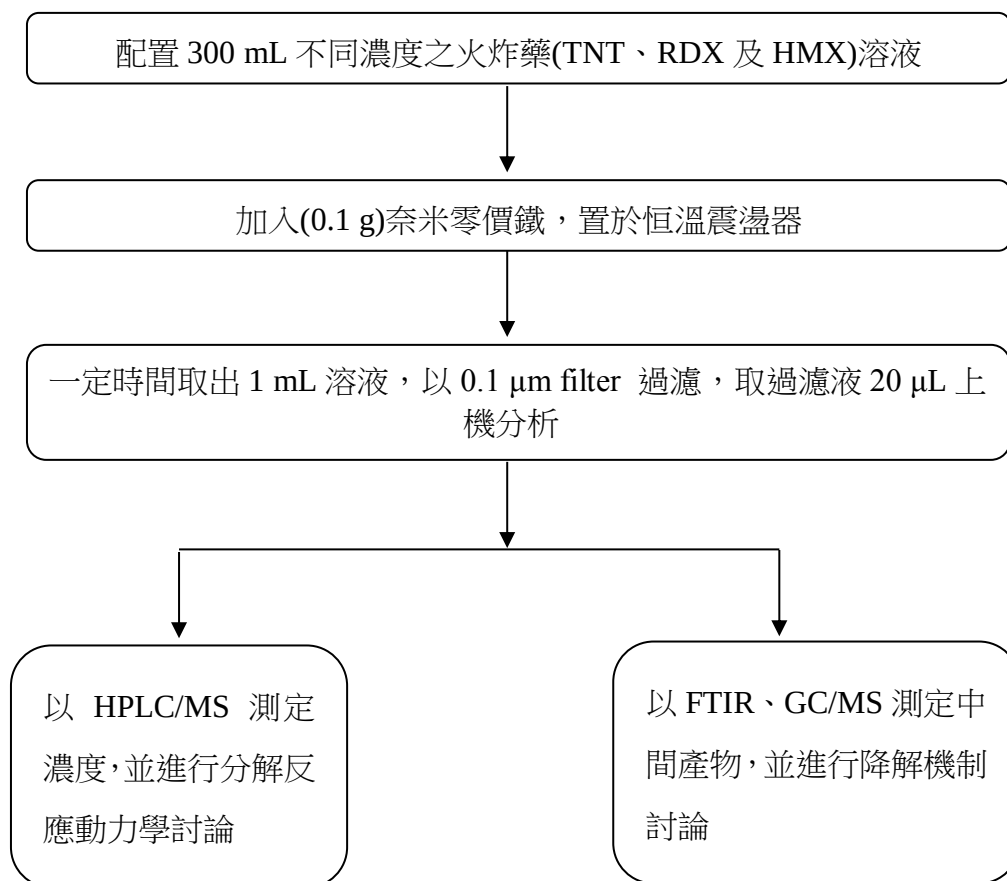
油酸 (oleic acid) 又名 9-十八烯酸 (cis-9-octadecene acid) $(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。當作甘油酯(glyceride)含於一切動植物油中，尤其是橄欖油等油脂類的主要成分之一。無色微臭的油狀液體。mp:14°C，bp:360°C 不溶於水，溶於有機溶劑，比重:0.898，放置於空氣中則漸漸吸收氧而著色，發出酸敗臭味。還原會變成硬脂酸(stearic acid)，異構化而變成反式的油酸。是軟皂、潤滑油的原料，應密封保存於暗處。

B. 聚乙二醇

聚乙二醇 (polyethylene glycol) 又名環氧乙烷聚合物，簡稱為 PEG。以通式 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 所示的分子量 200 以上的聚醚，也有達到分子量 10,000 以上的高聚合度。工業上的製法是在 Friedel-Crafts 型觸媒、酸或鹼觸媒共存下利用環氧乙烷的開環聚合而製造。高分子量則穩定，揮發性、無臭，結晶性佳。因醚基的親水性的關係，易溶於水，不溶於脂族烴，但可溶於許多芳族烴中，分子量 4,000~6,000 間溶解度可達 50%以上。單獨或混合作為潤滑油、溶媒、醫藥基劑，同時也廣泛當

作橡膠、食品、藥品、化粧品、紙、石油化學工業的中間體使用。分子量 700 以下者呈透明或乳白色的液體，1,000 以上者呈脂膏狀或蠟狀。液狀聚乙二醇的酯化主要是當做非離子界面活性劑，而固體狀環氧乙烷聚合物主要是當橡膠、藥品、纖維工業等的原料。

(4)表面改質奈米零價鐵降解火炸藥實驗



(5) 表面改質前後奈米零價鐵粉與火炸藥溶液之化學還原批式試驗

- 將合成出之表面改質前後奈米零價鐵粉在絕氧操作箱中分裝至 500 mL 錐形瓶內，鐵粉對火炸藥溶液的比例，約為 2.5 g Fe⁰/L 放置鐵粉克數，最後以血清塞封住瓶口；
- 準備 50 mg/L 之火炸藥溶液，將其裝入注射針管內；
- 將火炸藥溶液打入分裝好表面改質前後奈米零價鐵粉之錐形瓶內；
- 維持恆溫 293 K，定時取樣，並輔以 200 rpm 之轉速進行攪拌，使其均勻反應；
- 殘存液體濃度以 HPLC/MS 測定之，並做出時間對吸附量之關係圖；
- 依照步驟(5)之結果及在相同條件下作出 100 (以 2.5 g Fe⁰/L 放置表面改質前後奈米零價鐵粉克數)及 200 mg/L(以 7 g Fe⁰/L 放置表面改質前後鐵粉克數)濃度

之平衡濃度與吸附量之關係圖。

(6) 表面改質前後奈米零價鐵粉與火炸藥溶液之化學還原連續式管柱試驗

本實驗所使用的土壤為壤土，採土樣後過 2 mm 之篩網，其土壤特性之通水性與通氣性皆良好，圖為本研究之管柱(continuous column system)實驗設計圖，主要目的為改良以往設計較簡易之缺點，如控制淋洗液之注入流量以及使用針筒抽取管柱內之萃取液等，以達成火炸藥污染土壤分層處理效果之確認，皆是為了使實驗過程更加精準化，以利得到更佳之有代表性之結果。本實驗使用之管柱，如圖 3.1 所示，長度約 50 cm，直徑約 5 cm，材質為全透明壓克力，管柱本體中有兩個取樣點，距離管柱頂端與底端約 10 cm，取樣時使用針筒直接抽取水樣或是使用取樣針取出土樣測量(如圖 3.1 所示)。管柱系統試驗流程說明如下：

- (a) 將表面改質後奈米零價鐵粉(約 1g)加入受火炸藥污染之土壤(約 500g，過 30~60 mesh)，並混合均勻；
- (b) 在絕氧操作箱中將與奈米零價鐵混和均勻的土壤方別放入至長度為 50 cm 及內徑為 5 cm 模擬管柱設備內(如圖 3.1)，以能使管柱填充滿之污染土壤，並讓水充分流入將管柱填滿，用蠕動幫浦輸送液體，模擬地下水流速；
- (c) 準備 100mg/L 之火炸藥溶液，將其接上入蠕動幫浦管內；
- (d) 將火炸藥溶液打入分裝好表面改質後奈米零價鐵/污染土壤之管柱內；
- (e) 維持恆溫 298 K，定時間，每隔一小時利用取樣針從上層中層下層的取樣點取出土壤；
- (f) 將取出的土壤添加乙腈萃取後，震盪 18 h 接著以 0.22 μ 過濾；
- (g) 殘存液體濃度以 HPLC/MS 測定之，並作出時間對火炸藥殘餘量之關係圖。

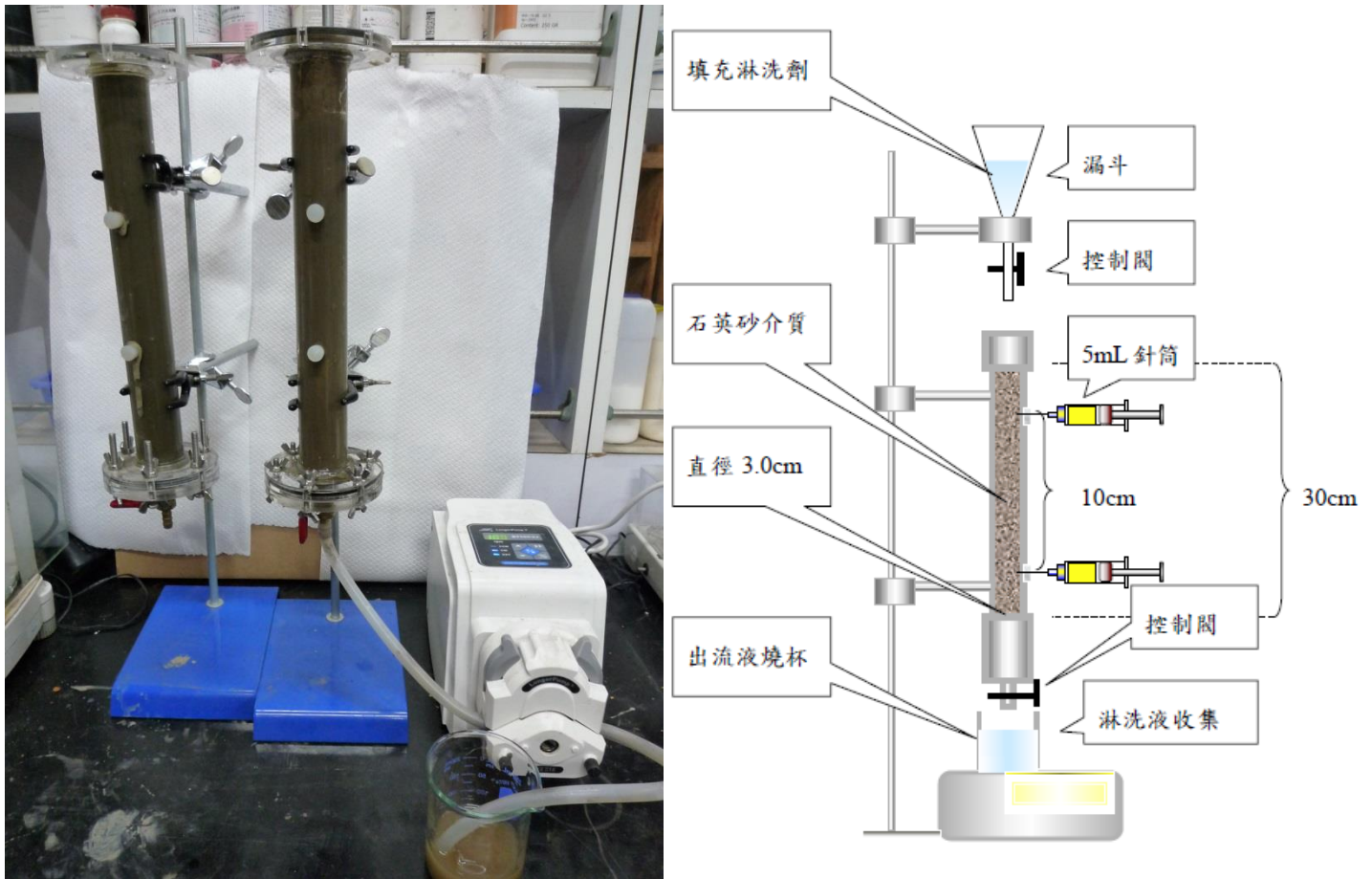
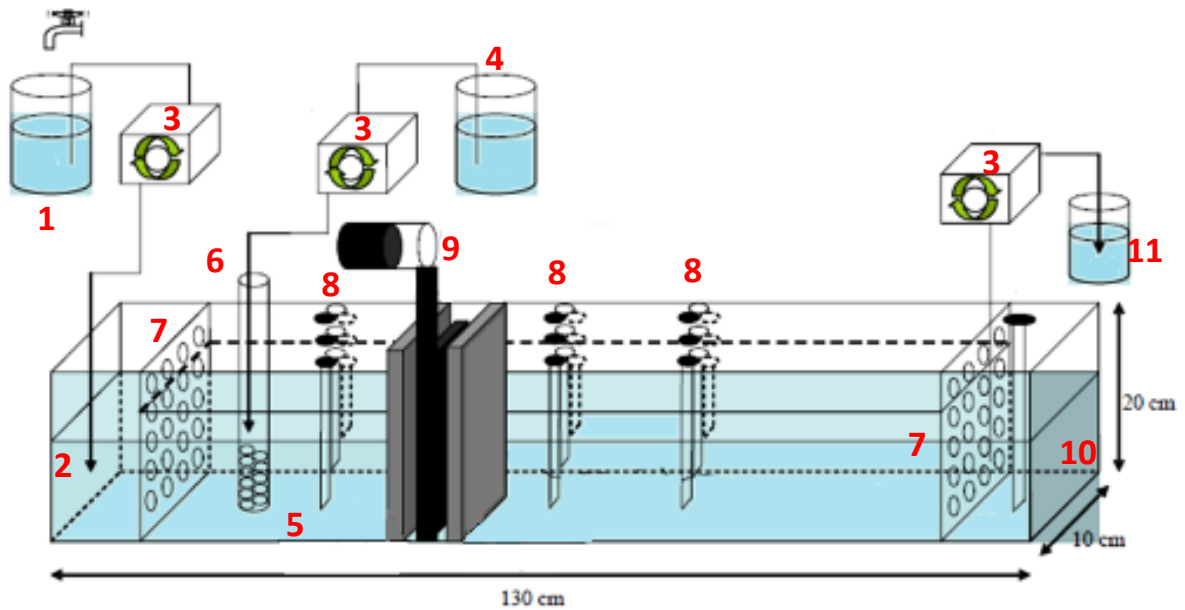


圖 3.1 受火炸藥污染土壤之奈米零價活性化學還原連續式管柱試驗裝置

(7)模擬表面改質前後奈米零價活性反應牆與火炸藥溶液之化學還原砂箱試驗

本實驗所使用之砂箱(continuous sand box)尺寸為長 1.0 m，高 0.2 m，寬 0.1 m，厚度約 5 cm 的壓克力材料製作以避免酸鹼腐蝕。1.0 m 長度的頭尾各留 10 cm 作為蓄水槽(如圖 3.2 所示)，每層隔板前有 0.1 mm 的篩網，用來阻擋土壤隨著水流流失，蓄水槽附設可調整高度的溢流閘口作為設定固定水頭之用。污染土壤置入砂箱後用蠕動式幫浦抽真空，灌入二氧化碳，並利用蠕動幫浦將水注入砂箱本體中，模擬地下水在地下水層中的流速。流入土壤層排除二氧化碳，自尾槽流出(如圖 3.2)。殘留於土壤孔隙間的二氧化碳氣泡會逐漸溶於水，使土壤層達到完全飽和狀態，並且製造酸性環境。控制頭、尾槽的水深，使砂箱水流達到一維穩態，再自加入點注入已知濃度的表面改質後奈米零價鐵於奈米零價鐵穿透式活性牆層。自監測點採及水樣，以 HPLC/MS 測定出時間對火炸藥殘餘量之關係圖。其砂箱系統試驗實驗步驟如下：

- (a) 將土壤與奈米零價鐵混合均勻後放入穿透式活性牆層，以能使砂箱填充滿之覆膜砂量，將砂箱填滿，用蠕動幫浦輸送液體，模擬地下水流速；
- (b) 將受污染之土壤與未受污染之土壤放置於砂箱本體中，並從注入井的位置將水注入；
- (c) 準備 200 mg/L 之火炸藥溶液，將其接上入蠕動幫浦管內；
- (d) 將火炸藥溶液打入分裝好表面改質前後奈米零價鐵/砂之砂箱內；
- (e) 維持恆溫 298 K，等待一段時間後，定時間從出水槽的位置取出樣品並以 0.22 μm 過濾，並同時從受污染的土壤中取出土樣；
- (f) 將出水槽收集到的水樣重新由注入井注入，每隔數個小時一次循環；
- (g) 殘存液體濃度以 HPLC/MS 測定之，並作出時間對火炸藥殘餘量之關係圖。



1.儲水槽 2.進水槽 3.蠕動幫浦 4.污染物 5.砂層區 6.注入井 7.井篩 8.採樣針點 9.奈米零價鐵穿透式活性牆層 10.出水槽 11.廢液儲槽

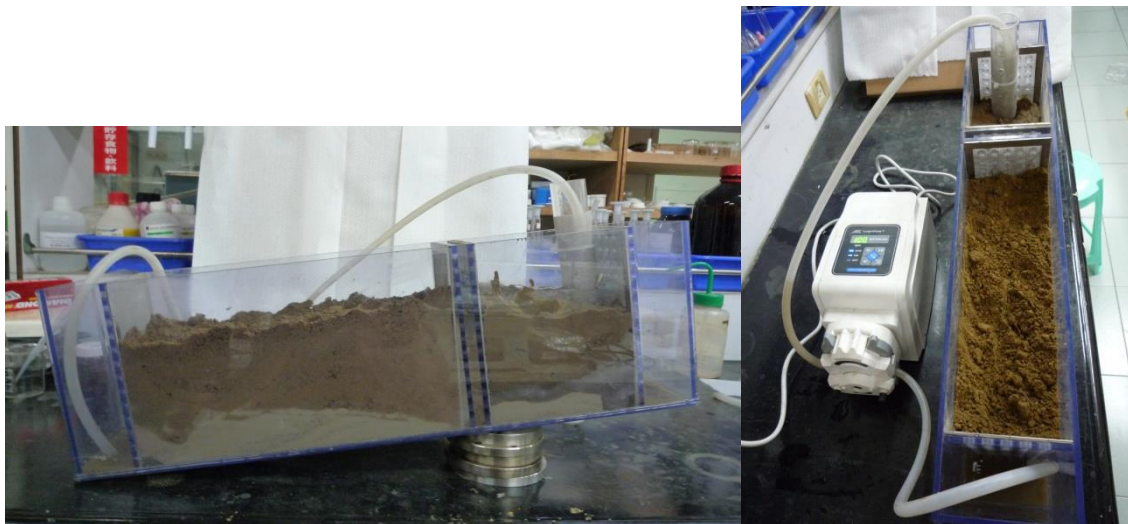


圖 3.2 受火炸藥污染土壤之奈米零價活性化學還原連續式砂箱試驗裝置

3.2 受火炸藥污染場址污染流佈調查及地下水污染整治評估與測試

本研究計畫參考環保署「場址環境評估法」、ASTM Phase I、Phase II 環境場址評估(E1527-05、E1903-97)及中興工程顧問有限公司計幾年之調查及查證經驗，將國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位(尤其是新北市三峽鎮國防部軍備局系統製造中心及大高雄大樹鄉國防部軍備局生產製造中心第 203 廠(主要生產種類有高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 等火炸藥系列)軍事場址可能受火炸藥污染土壤及地下水污染調查工作區分為若干階段，共計進行多處場址之現勘，並篩選其中幾處場址進行受火炸藥污染土壤潛勢調查及查證，當場址發現有受火炸藥污染土壤時，則藉助現有之設置簡易井，進行地下水污染潛勢調查。當場址地下水有受火炸藥污染之虞時，則進一步藉助現有標準監測井進行地下水污染查證，經調查發現有嚴重受火炸藥污染之地下水，且可能擴散至場址周界以外，則進行周界外民井地下水採樣及調查工作。各階段的調查則視場址特性、地質條件、污染情況等因素彈性調整，以下說明場址各項調查方法及流程[144]。

3.2.1 受火炸藥污染地下水污染之場址調查及評估

將篩選出之國防部軍備局土地地號，以內政部「地籍圖資網路便民服務系統」取得場址所在之坐標，並以空照圖確認土地位置、場址現況及周邊環境狀況，比對過去調查計畫所列之停止運作營區場址，並排除已完成現勘或調查之場址。優先將位於都市精華區及可能存在高污染潛勢設施之土地納入評估範圍[144]。

3.2.1.1 場址現勘及問卷調查

A.場址基本資料蒐集與分析

場址現勘前將先蒐集基本資料與研析現勘重點，藉由場址各項歷史及現況資料之研析，供後續工作包括場址受火炸藥污染潛勢區研判、場址採樣佈點規劃、研擬調查採樣計畫、火炸藥污染源與受體及可能暴露途徑分析、研判土壤及地下水可能受火炸藥污染範圍、建立場址概念模式等參考。預定蒐集與分析的基本資料整理如表 3.1，分述如下[144]：

- (1) 可能污染場址或該區域之水文地質資料；
- (2) 可能污染場址或該區域之地下水位面及地下水流向之季節性變化情形；
- (3) 可能污染場址內地下水使用狀況及可能之土壤及地下水污染受體及暴露途徑；
- (4) 可能污染場址附近(至少 1 公里內)工、商及住家分布情形、地下水使用狀況，及可能之土壤及地下水污染受體及暴露途徑；
- (5) 可能污染場址設施配置及運作流程之歷史資料；
- (6) 可能污染場址歷年所使用之油品及化學物質，及其污染預防設施及廢棄物處置方式；
- (7) 可能污染場址歷年所使用油品及化學物質之毒理資料、物化性質及文獻中所載其在環境中之演變(fate)及遷移(transport)情形；

(8) 重大工安環保事故紀錄。

B.前置作業

現勘可能受火炸藥污染之前先收集國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位背景資料，以便在到達現場後逐一比對可能之污染、流布、對人體及環境影響之可能風險。國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位背景資料包括以下項目[144]：

1. 環境背景描述
 - (1) 國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位基本資料；
 - a. 國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位附近水文地質及環境現況；
 - b. 聯絡人及營區平面簡圖、空照圖；
 - (2) 鄰近區域背景資料；
 - a. 毗鄰營區四周之土地使用狀況；
 - b. 方圓 500 m 範圍內環境敏感區與可能潛在之污染源描述。

表 3.1 國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位受火炸藥污染可能場址環境背景資料內容及來源[144]

資料項目	資料內容	來源
地理位置	1.場址位置、周界 2.場址附近工、商及住家分布	1.1/25,000 地形圖或 1/5,000 航照圖。 2.現場實地調查
地質	1.場址所在地地質圖 2.地質狀況描述	1.經濟部中央地質調查所鑽探資料 2.附近區域之地質鑽探資料(例如監測井網鑽探資料) 3.經濟部中央地質調查所網站(區域性地質) 4.水利署「水文水資源資料管理供應系統」水資源資料查詢 5.現場實地調查
地表水文	所屬河川流域、水位、流速、流量	1.台灣河川流域圖 2.水利署「水文水資源資料管理供應系統」水資源資料查詢 3.現場實地調查
地下水水文	1.區域水文地質剖面圖 2.地下水流向之季節變化 3.地下水水位面之季節變化 4.地下水流速、導水係數、孔隙率 5.含水層型態、厚度、範圍	1.附近區域井網鑽探資料或觀測資料 2.水利署「水文水資源資料管理供應系統」水資源資料查詢 3.現場實地調查
地下水使用	1.附近民眾使用地下水情形 2.附近其他地下水抽水井汲取狀	1.國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位歷年評估報告 2.水利署「水文水資源資料管理供應系統」水權資料

用情形	況	查詢 3.現勘調查
其他環境敏感區	1.飲用水水源水質保護區 2.自來水水源水質水量保護區 3.飲用水一定取水口 4.重要水庫集水區等重要環境敏感區	行政院環保署「環境敏感區位及特定目的區位查詢系統」

C. 篩選評估方法

本研究計畫將參考美國環保署之「Guidance for Performing Preliminary Assessments Under CERCLA」及美國國防部「Munitions Response Site Prioritization Protocol」之內容，辦理受火炸藥污染場址評估及確認，由受火炸藥污染場址有限的資料中，確認受火炸藥污染污染潛勢較高之場址，確認受火炸藥污染場址評估的考量原則，依據調查及現勘結果，考慮污染表徵、場址運作歷史、作業內容、環境因子等進行污染潛勢排序，確認污染潛勢較高之場址，進行受火炸藥污染土壤及地下水採樣及污染流佈調查[144]。

3.2.1.2 現勘場址火炸藥類物質之特性調查

本研究計畫選用 TNT 及 RDX/HMX EnSys Test kit 做為本計畫火炸藥類物質之快速篩選工具，此種快篩工具採用萃取、呈色的方式，可快速取得土壤中火炸藥類物質的組成及大約濃度。表 3.2 為 TNT 及 RDX/HMX Test kit 為分析項目及顯色結果一覽，表 3.3 為 TNT 及 RDX/HMX Test kit 分析極限及干擾物列表。火炸藥類物質快篩工具選用及採樣規劃，本研究計畫依現勘結果，將國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位運作火炸藥類物質場所區分為 4 類，但因計畫受限之原因，僅對國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位製造及裝配單位進行調查及確認[144]：

- (1)輕兵器靶場：於靶場中央採用網格法進行採樣，網格內採 5 點進行混樣，進行快篩，射擊區及落彈區則採主觀判定進行採樣，採 3 點進行混樣，進行快篩，採樣深度為 0-30 cm 土層。
- (2)彈藥銷毀廠：污染物存在深度可能較深，故對此類型污染潛勢區採樣時，規劃採樣深度為設施底部下 1 m。
- (3)銷毀坑：污染物存在深度推測為表裡土，故對此類型污染潛勢區採樣時，規劃以主觀判斷法，採 0-30 cm 土壤。
- (4)製造及裝配單位：主要是國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位製造及裝配單位，尤其是新北市三峽鎮國防部軍備局系統製造中心及大高雄大樹鄉國防部軍備局生產製造中心第 203 廠(主要生產種類有高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 等火炸藥系列)軍事場址。

表 3.2 TNT 及 RDX/HMX Test kit 之分析項目及顯色結果[144]

TNT Test kit		RDX/HMX Test kit	
顯色	可能物質	顯色	可能物質
紅	1,3,5-trinitrobenzene、TNT	粉紅/紅	RDX、HMX
橘	tetryl	橘	RDX、HMX、TNT
紫/藍紫	1,3 dinitrobenzene	Not available	Not available
藍	2,4 dinitrotoluene	Not available	Not available
粉紅/紫	2,6 dinitrotoluene	Not available	Not available

表 3.3 TNT 及 RDX/HMX Test kit 分析極限及干擾物一覽表[144]

TNT Test kit		RDX/HMX Test kit
分析範圍	1-30 ppm	1-30 ppm
RSD	TNT/TNB/DNT 為 8%	RDX/HMX 為 10%
MDL	0.7 ppm (TNT)	0.8 ppm (RDX) 2.4ppm (HMX)
干擾物	硫(造成黃色之顯色結果)	Nitrate(造成黃色之顯色結果)

3.2.1.3 受火炸藥污染場址之地下水污染潛勢調查

針對國防部軍備局所屬中科院與聯勤單位運作火炸藥類物質場所地下水污染之潛勢調查則依據土壤污染檢測或是調查結果，選擇具地下水污染之虞場址進行，現場工作之執行流程及使用之調查方法如圖 3.3 所示，選用方法之特性說明如表 3.4，說明如下[144]：

借助現有標準監測井進行污染地下水採樣，原則上若場址本身設有地下水抽水井、既有監測井等，則於環保署與受調單位同意下，進行地下水採樣，確認是否具有地下水污染潛勢。借助現有標準井進行污染地下水採樣，現場將進行井位測量(以 DGPS 定位)、井管頂之高程測量與地下水位量測，藉以推估研判地下水流向，但由於本計畫特性，若場址涉及軍事機密，則報請環保署同意後，不進行 DGPS 定位及高程量測[144]。

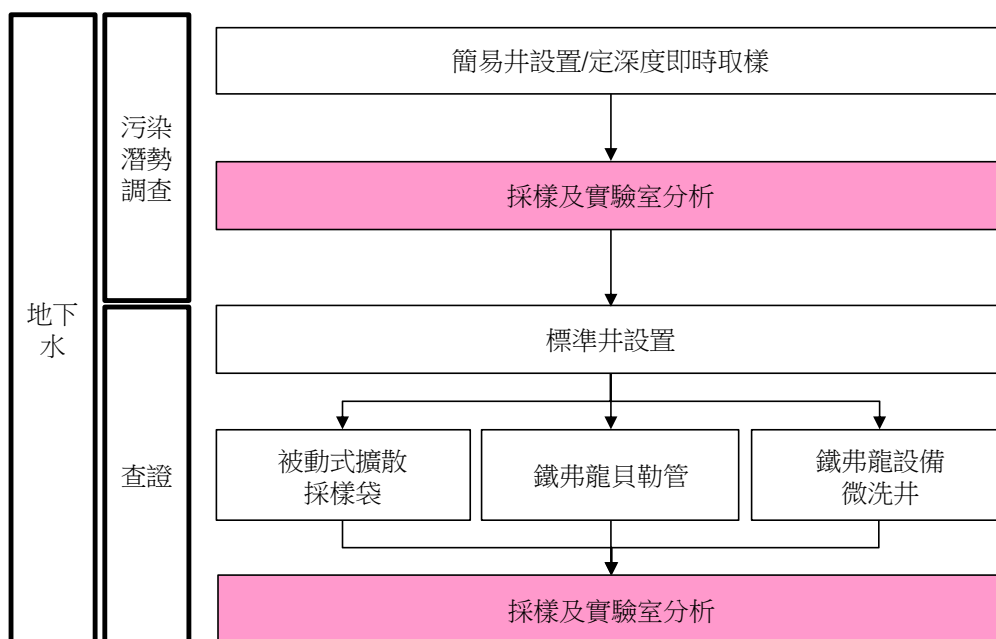


圖 3.3 受火炸藥污染地下水污染潛勢調查現場工作流程圖(以現有監測井進行污染地下水採樣) [144]

表 3.4 地下水污染調查技術之適用範圍及注意事項[144]

調查技術		適用時機	注意事項與限制
定深度即時取樣		1.直接貫入法定深度即時取樣適用砂質、礫土地質條件 2.搭配 MIP 調查結果，選擇 FID/PID/ECD 訊號異常之深度採樣	1.卵礫石地區無法採用直接貫入機具 2.須依 MIP 之 EC 分佈，研判高濃度區之地質條件，避免貫穿侷限污染之阻絕地層
簡易井設置		1.簡易井合適砂質、礫土地質條件，且設井深度不宜超過 20 公尺 2.堅硬地層或卵礫石層或設井深度超過 20 公尺，宜採用鑽堡設置標準監測井 3.瞭解地下水流場 4.瞭解調查區地下水是否污染	1.依上述調查結果決定設置位置與深度 2.由於 DNAPL 溶解相易隨地質環境分佈迥異而不易查證，須特別注意開篩位置與採樣深度 3.調查顯示高污染區或疑似污染源區呈現較均勻之分佈，建議採附有流速調節之貝勒管採樣 4.當調查評估顯示污染隨深度遞減或遞增，或濃度分佈在某一區域範圍，或出現明顯地層互層，建議考慮設置群井或多深度監測井，或於單井採用微洗井採樣
監測井設置			
地下水採樣	貝勒管	1.若有監測井中存在浮油，可取得油厚	1.採樣及洗井時間較長 2.採樣時應注意回收貝勒管的速度，降低擾動造成的影響
	微洗井	1.可依污染物分佈特性，取得較具代表性之濃度 2.可進行多深度採樣，取得不同深度資料 3.對地下水擾動較小	1.應注意汲水速率及汲水量是否穩定 2.線材、管材及氣囊應避免重複使用，防止造成污染 3.在放置微洗井設備時，應小心避免卡在井管中
	被動式擴散採樣袋	1.僅適用於揮發性有機物採樣	1.會受有機物之分子大小、形狀、疏水性及採樣袋材質等因素之影響，易造成採樣偏差。 2.放置及取出時應避免與 NAPL 接觸，以免有機污染物附著於採樣袋表面。 3.不適用於水層透水係數（K）低於 10-6 m/s 之低滲透含水層採樣。 4.採樣時間長
地下水流向	單井流速流向	1.量測小範圍之地下水流向及流場	1.井徑至少需要 2 英吋 2.每次至少量測 3 次數據，以協助評估資料之判斷

3.2.4 目前已確認之受火炸藥污染土壤及地下水污染之採樣方法及檢測分析方法

本研究計畫所規劃之土壤及地下水採樣，摘要說明如下：

(1) 土壤及地下水採樣

土壤採樣依據環保署「土壤採樣方法」(NIEA S102.61B)執行。地下水採樣依據環保署「監測井地下水採樣方法」(NIEA W103.54B)執行。

3.2.4.1 土壤污染場址現勘及採樣流程

土壤污染場址的現勘及採樣如圖 3.4(a)~(b)所示。



圖 3.4 土壤污染場址的現勘及採樣(a)現勘並且量測，(b)人工採樣，(c)採樣並且作紀錄及(d)多區域採樣

(2) 檢測分析

本研究計畫所檢測污染地下水之高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 污染物質，以及進行火炸藥污染場址吸附還原反應含火炸藥廢水前後火炸藥及有機成分，皆使用元智大學環境科技研究中心高性能液相層析/質譜儀(HPLC/MS)進行檢測與分析。

3.2.4.2 土壤檢驗流程

首先樣品進入實驗室先進行樣品登錄及填寫樣品分類標籤及貼上封條，如圖

3.5 所示，再將其捏碎烘乾，然後過篩取適當大小樣品，如圖 3.6 及圖 3.7 所示，加入乙腈震盪 18 h，如圖 3.8 所示，0.22 μ 過濾之後，將樣品萃取，如圖 3.9 所示，最後將其上機。



圖 3.5 進入實驗室標籤

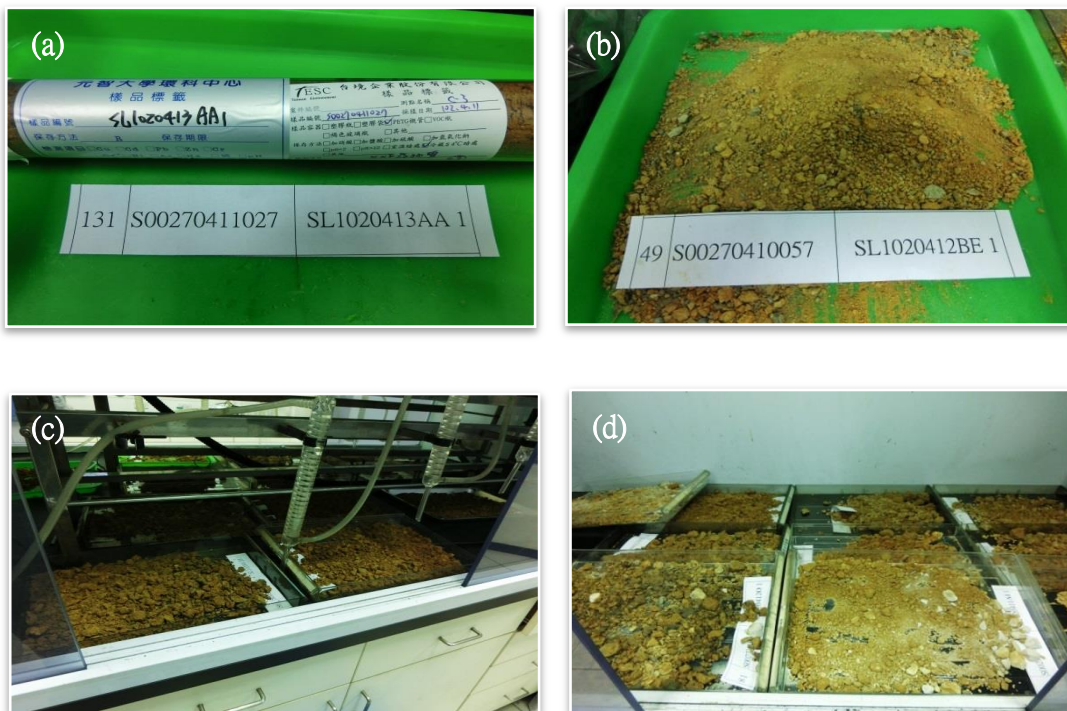


圖 3.6 捏碎風乾土樣之(a)檢測前未拆封樣品、(b)拆封後樣品、(c)捏碎樣品及(d)風乾中



圖 3.7 過篩土樣之(a)10 號篩及(b)過篩後樣品裝罐



圖 3.8 (a)添加乙腈及(b)震盪 18 h



圖 3.9 (a)0.22 μ 過濾及(b)樣品萃取後

3.3 重要儀器之配合使用情形：

模擬表面改質前後奈米零價鐵化學還原含火炸藥污染地下水之催化分解批式反應系統之產物包括：殘留液、固體沉澱物。主要分析儀器分別說明如下：

(1)傅利葉轉換紅外光譜分析(FTIR)：

表面官能機分析主要利用 FTIR 幫助分析包覆於奈米零價鐵粉表面之油酸或 PEG，利用 FTIR 吸收和有機化合物結構相關表幫助了解油酸或 PEG 是否成功的包覆在鐵粉外層並且油酸或 PEG 之官能機在經過烘乾後有否變化，FTIR 操作特性如下：機型 FTIR, Bio-RAD, FTS-40；偵測器：DTGS；參考光源：He-Ne 雷射光(632.8 μm)；掃描速度：5 KHz；光柵：open；延遲：1 秒；掃描次數：64 次；解析度：4 cm^{-1} ；收集波長範圍：4000-1000 cm^{-1} 。

(2)原子吸收光譜儀(AA)：

模擬表面改質前後奈米零價鐵化學還原受火炸藥污染地下水殘留液之重金屬種類及含量採用火焰式(flame) AA 測定。AA 操作特性如下：機型：GBC model 908；配備：微波消化器；分析波長：Cr-3579 nm；Pb-283.3 或 217 nm；Zn-213.9 nm；Cd-228.8 nm；Cu-324.7 nm。

(3)X 光繞射儀(XRD)：

XRD 分析可測定模擬表面改質前後奈米零價鐵化學還原含火炸藥污染地下水的粉末之原子排列結構及結晶構造，所得到的繞射圖形與 XRD 標準圖譜(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)比對，鑑定晶體的種類與構造。XRD 之機型：Nicole R3m/v Four-CSC；掃描速度：4°/min； 2θ ：5°~80°；能量：20 kV；吸收強度：10000。

(4)場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM/EDS)：

FE-SEM 是分析反應前後表面改質奈米零價鐵化學還原含火炸藥污染地下水之表面與元素鑑定。FE-SEM/EDS 之廠牌型號為 Hitachi S-4700 II，放大倍率為 5,000~100,000。因粉末表面不導電，需先鍍金，以提高解析度便於觀察。

(5)穿透式電子顯微鏡(TEM)：

TEM 是用來鑑定表面改質前後奈米零價鐵化學還原含火炸藥污染地下水之結構鑑定。TEM 之廠牌型號為 Hitachi H-7500，放大倍率為 50,000~500,000。製作 TEM 樣品之前處理準備工作十分重要，樣品放入試管後，添加適合分散劑後需在超音波震盪器中分散，以確保表面改質前後奈米零價鐵粉末均勻分散於分散溶液中，再以吸管吸取試管上層少許液體，滴在預先準備的銅網上，等分散劑確實乾燥後放置樣品固定盒內備用。

(6)化學分析電子光譜儀(XPS/ESCA)：

XPS 可用來鑑定表面改質前後奈米零價鐵化學還原含火炸藥污染地下水實驗前後奈米零價鐵之成份與氧化價數。XPS 廠牌型號：VG Scientific, Fison ESCA 210；操作條件：其中光激源：Mg K α (1253.6 eV)；分析器：CMA (cylindrical mirror analyzer)；濺射槍能量：3 及 5 kV 的 Ar⁺離子槍；分析元素：全譜圖 Fe 及 O 1s。並以 C 1s (284.6 eV)做整個圖譜之校正。

(7)比表面積/孔洞大小與分布(ASAP)：

ASAP 可用來鑑定表面改質前後奈米零價鐵化學還原含火炸藥污染地下水反應前後之表面積及孔洞分析其原理為測量吸附前後的壓力變化，以估算被吸附的氣體體積，利用代入 BET 或 Langmuir equation 計算比表面積，再用 BJH 或 t-plot 方法求得孔隙度分佈。本實驗所使用之 BET 表面積測定儀器為德國 JUWE Laborgeräte GmbH 公司製造之 AREA-mat II。表面積測定是利用 BET 計算在液氮溫度下之氮分子物理吸附。

(8)電子順磁性共振光譜儀(EPR)：

EPR 是用來測定模擬表面改質前後奈米零價鐵處理含火炸藥污染地下水體之化學還原反應之金屬結構特性。在不同溫度(T=77、298 及 463 K)下 EPR 測定之表面改質前後奈米零價鐵(30~60 mg)需先入毛細石英管(quartz capillary, 4~10 mm O.D., 5 cm height)，再不斷以 N₂ 吹拂約 30 min 來保持表面改質前後奈米零價鐵之原來特性；最後調整三種不同溫度以測量火炸藥污染地下水之吸收度。EPR 之廠牌型號：Bruker EMX-10(with a maximum microwave power of 200 mW)配備電腦自動取樣；操作條件如下：磁場強度：100 kHz 配合 Bruker ER 035 M gaussmeter 及 Bruker ER 032 M Hall effect field controller 校正；microwave frequency 校正測定：Hewlett Packard 5350B frequency counter；standard spectrometer settings：3300 G center field, 6000 G sweep width, 8192 points resolution；9.784 GHz microwave frequency with 20 mW microwave power；20.48 ms conversion, 163.84 ms time constant, 167.77 s sweep time；1.60 G modulation field amplitude 及 7.1×10^4 receiver gain。通常使用 diphenylpicrylhydrazyl 做標準絕對 g-value 定位： 2×10^{15} (在 0.1 mW ($g = 2.0037$))；使用 WinEPR 軟體計算模擬火炸藥污染地下水濃度；所有 EPR 光譜需 normalization 為相同的頻率、樣品重及 spectrometer gains。

(9)固態核磁共振儀(SSNMR)：

SSNMR 是用來測定模擬表面改質前後奈米零價鐵處理含火炸藥污染地下水體之還原反應之 ⁵⁷Fe 結構與特性。測定時先將表面改質前後奈米零價鐵置入 4 mm 或 7 mm 鋁材質旋轉樣品槽(zirconia rotor)，放入傾斜角(magic angle) 54.7°、磁場強度

為 5 kHz 的高速旋轉槽中。固態核磁共振儀之廠牌型號：Bruker AVNCE DSX 400；操作條件如下：磁場強度：9.4 T；測定溫度：298 K；測定頻率： ^{57}Fe 結構為 12.93 MHz；化學偏移校正標準品： ^{29}Si 及 ^{27}Al 分別為 TMS(tetramethylsilane)及 1M AlCl_3 。

(10) X 光吸收光譜儀(XAS)：

同步輻射之(XAS 分析包括 EXAFS 及 XANES 光譜，其能提供短距離內金屬原子周圍的鍵結情形(bonding distance)及配位狀態(coordination number)，可彌補 XRD 不足之處。奈米零價鐵合成及改質前後微粒可利用 EXAFS 研究 Fe 金屬原子精細結構及 XANES 分析探討 Fe 金屬原子存在之氧化價數及種類。X 光吸收光譜在新竹國家同步輻射研究中心(National Synchrotron Radiation Research Center，NSRRC)設置及量測。其中 NSRRC 及 SPring 儲存環的能量為 1.5 GeV，電子束的電流大小介於 100~200 mA 之間，Fe 金屬原子之 K 吸收邊緣為 7,112 eV，實驗步驟包括(如圖 3.10 所示)：

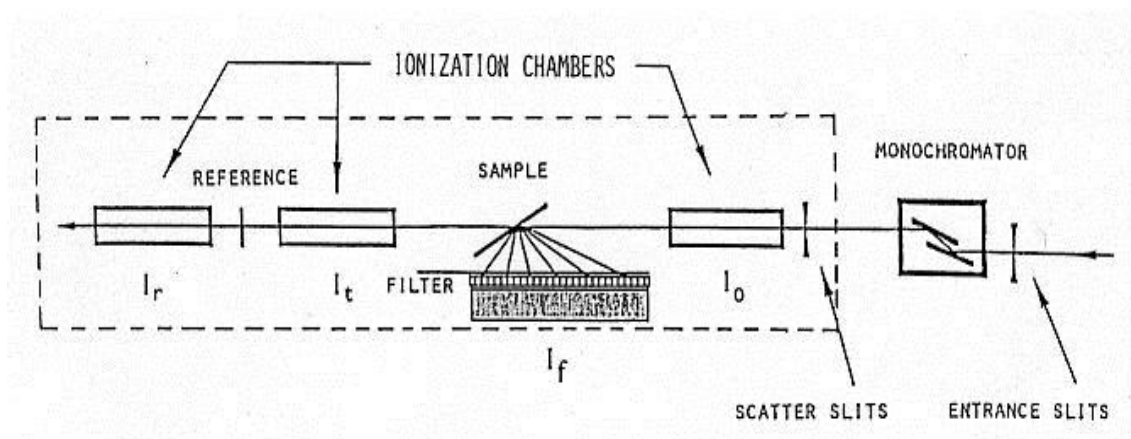


圖 3.10 同步輻射光譜站之 EXAFS 及 XANES 分析裝置及設施示意圖

- 1.將奈米零價鐵合成及改質前後微粒淨化、乾燥、磨細及過篩(300 mesh)；
- 2.將奈米零價鐵合成及改質前後微粒裝填入樣品槽中、壓平及上膠帶；
- 3.將奈米零價鐵合成及改質前後微粒表面與入射X光呈45°，而偵測器窗口的法向量與入射光方向呈90°；打開光柵欄進行掃描，收集數據。

EXAFS數據分析使用軟體為UWXAFS 3.0及FEFFIT 8.0，分析步驟包括：

1. 吸收邊緣的背景扣除：將整個光譜減去外插背景，光譜在吸收邊緣前端區應接近一水平直線。

2. EXAFS區域內平滑背景的扣除：平滑背景必須不能含有任何EXAFS之振動頻率，而背景扣除後的EXAFS函數應延著一條水平曲線振動而非騎在蛇行狀之曲線上。
3. 正規化處理(normalization)：為了能在相同的基礎上(以每一金屬原子為基礎)進行EXAFS數據之比較與分析，進行正規化計算，即除以該光譜在吸收邊緣處的躍升量。如此，不同實驗條件，如厚度或測量方式，造成影響應可排除，同一樣品應可得完重疊的EXAFS函數，至於不同樣品的EXAFS振幅高低便全取決於Fe金屬元素的局部結構。正規化處理是以同一個吸收邊緣躍升量 $\Delta\mu\chi$ 值遍除 $[\chi\mu(E)-\chi\mu_0(E)]$ 。
4. 將能量座標轉換至k-空間並進行 k^n 之加權運算：以上所述之背景扣除及正規化處理等步驟在能量空間中進行較為方便，為了進一步的數據分析，須將 $\chi(E)$ 轉換成 $\chi(k)$ 。將 $\chi(E)$ 乘以 k^n (n 常為1, 2, 3)進行加權，可依據背向散射Fe金屬元素之原子序高低而產生不同的強調效果，原則上，原子序愈小的元素取小的 n 值。
5. 傅立葉變換(FT)： $\chi(k)$ 為在k-空間的許多不同頻率(因為 R_j 值不同)之正弦函數項的總和，FT操作能將各項的貢獻分離出來，亦即令由各種不同距離每一Fe金屬原子各層產生的背向散射效應在延著R軸方向上分別呈現狹窄波峰，各波峰出現的位置可反應 R_j 大小(R軸上的波峰位置通常較實際 R_j 值小0.3至0.4 Å，這是因為FT操作時並未考慮相位偏移 δ_{ij} 之故)，而波峰面積正比於Fe金屬原子層的配位數。
6. 曲線適配-結構參數的計算：若每一Fe金屬原子各層彼此間皆有相當距離，則反FT操作便易於將各別貢獻獨立出來，如此可用一些較簡易的方法萃取出結構參數。

(四) 主要發現與結論

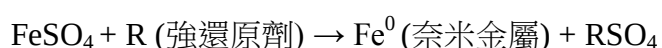
本計畫實驗所使用的奈米零價鐵是參考 Ponder 等人[80]在實驗中之製備方法所製出的奈米零價鐵，以便使用於表面改質，並用於後續之批次實驗與管柱實驗。

4.1 零價鐵粉合成與特性變化

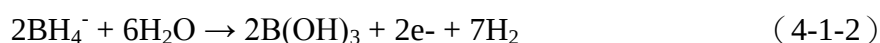
零價鐵是反應性很高的金屬，除非是保存在惰性氣體或絕氣空氣中否則易與空氣中的氧、水氣發生反應，本節實驗主要討論零價鐵合成後於空氣中的氧發生的反應並討論隨時間變化氧化的情形；實驗分二部分(1)奈米零價鐵合成實驗；(2)不同情況下零價鐵氧化情形 XRD 分析與 FE-SEM 分析；(3)奈米零價鐵粉於不同情況下比表面積及孔洞分析；(4)經惰化零價鐵粉之表面元素分析；(5)不同情況下零價鐵粉之 XANES 分析。

4.1.1 奈米零價鐵合成實驗

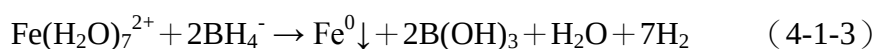
Ponder 等人[80]提出強還原劑將硫酸亞鐵水溶液中鐵離子還原成奈米零價鐵(10-30 nm)時其反應式應為下列反應：



由於使用的還原劑為 NaBH_4 ，因此反應物為硫酸亞鐵水溶液時，半反應過程應表示如下：



合並後以全反應過程表示



因此本實驗過程中以 70 mL 蒸餾水加入加入 10 g 硫酸亞鐵均勻攪拌至溶解再入 30 mL 酒精攪拌至均勻，加入酒精目的為文獻[80]提出為了使反應生成的零價鐵不至直接接觸氧氣而發生氧化；Yen 等人[71]提到當溶液中含有 2 價或 3 價鐵離子時，升高溶液的 pH 值可得到鐵的氫氧化物，因此本實驗以氫氧化鈉水溶液調整硫酸亞鐵水溶液之 pH 值，至 6.7~6.9 為文獻[80]提出最佳 pH 值，此時溶液呈深藍綠色；再添加 1.8 g 硼氫化鈉至溶液中還原溶液中鐵的氫氧化物，此時將放出大量氫氣，緩慢攪拌 30 min 使反應完全後將固液分離可得到 2 g 零價鐵固體；以 FE-SEM 及 XRD 分析觀察(如圖 4.1.8 及圖 4.1.4 所示)。

烘乾奈米零價鐵粉之步驟以燈照烘乾法，，避免與空氣中氧氣接觸。由於奈

米零價鐵粉烘乾過程，表面酒精保護層會受熱散逸，使得奈米零價鐵易受水分及空氣中氧的影響，產生劇烈氧化反應。有鑑於此，本實驗烘乾過程中，持續通入氫氣，使其避免直接接觸空氣(如圖 4.1.1 所示)；烘乾後之奈米零價鐵微粒須進行表面惰化以免接觸大量氧氣時立即產生燃燒氧化反應，步驟則是在烘乾奈米零價鐵時於瓶上之血清篩上插入一針頭，使少量空氣流入讓零價鐵粉表面產生一層很薄的氧化鐵以形成保護層使之於儀器量測時不至於快速接觸空氣中氧氣則產生快速氧化；經表面惰化後之零價鐵粒應迅速保存在無氧狀態，本實驗室將合成烘乾後之奈米零價鐵微粒保存於絕氧手套箱(如圖 4.1.2 所示)。

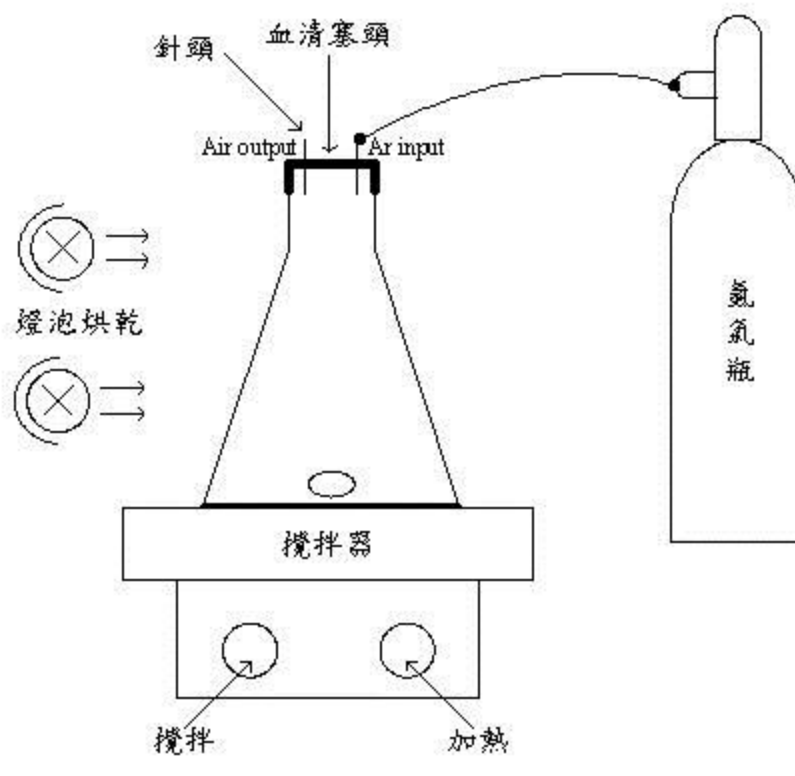


圖 4.1.1 持續通入氫氣烘乾奈米零價鐵微粒



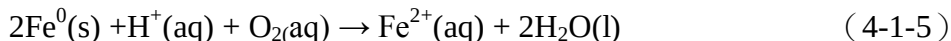
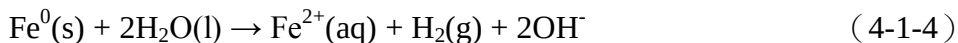
圖 4.1.2 奈米零價鐵粉保存於絕氧手套箱

4.1.2 不同情況下零價鐵粉氧化情形 XRD 分析與 FE-SEM 分析

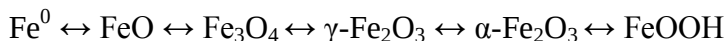
由於零價鐵置於水中或空氣中會發生氧化而，有鑑於此先了解自行合成之零價鐵粉於各情況下之氧化情形；主要以 XRD 與 FE-SEM 幫助分辨氧化物可能種類與外觀；首先將自行合成之零價鐵與其曝露在空氣後和 XRD 文獻之圖譜比較，以了解在正常情況下自行合成之產物接觸空氣時可能產生之不同化合物(如圖 4.1.4 至 4.1.7 所示)。

在合成步驟下合成之零價鐵並經過氫氣烘乾並惰化之步驟後之 XRD 圖譜在與文獻相比發覺與文獻之 Fe 相同因此表示經惰化後之零價鐵的氧化情形並不很嚴重(如圖 4.1.4 所示)；經氫氣烘乾並惰化但放置於空氣中三天後，鐵訊號減少並出現其它訊號表示自行合成零價鐵接觸空氣緩慢氧化，但比較文獻圖譜後不太像 FeO 而較接近 Fe₃O₄ 或 α-Fe₂O₃ 可能是二種晶型混合一起造成此結果(如圖 4.1.5 所示)；若經氫氣烘乾未惰化而接觸空氣則會發生燃燒現象快速反應並且燃燒後粉末呈紅褐色，雖然訊號不強但其圖譜比較文獻發覺在 2θ=50~70 間相似 α-Fe₂O₃ 在 2θ=20~45 間相似 Fe₃O₄ (如圖 4.1.6 所示)；在合成步驟下合成零價鐵但在烘乾步驟未通氫氣烘乾(未經章節 3.3.1-2)而在空氣中緩慢烘乾之樣品，此部分代表自行合成之零價鐵在水中緩慢烘乾的氧化，比較文獻後以 Fe₃O₄ 最為相似表示自行合成之零價鐵在水中緩慢烘乾氧化將變成 Fe₃O₄，如圖 4.1.7；訊號的資料來源以 JCPDS-ICDD(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data)資料庫。經過氫氣烘乾步驟的鐵粉接觸空氣氧化的表面與直接在空氣中烘乾氧化的表面相差很多，經過氫氣烘乾的鐵接觸空氣發生氧化後表面會產生片狀及針狀產物，由圖中可發現隨著片狀及針狀產物增加，10~30 nm 之顆粒不斷減少(如圖 4.1.9 與 4.1.10 所示)；而在水中緩慢烘乾的鐵會發生嚴重聚集成直徑 800 nm 之大型顆粒並呈圓球狀。

零價鐵在水中氧化的電化學反應文獻討論一般以 2 價鐵為主(式 4-1-4 及式 4-1-5)，不過 Irene 等人[102]提到零價鐵粉外層的氧化會由於含氧量的不同而產生不同氧化態，由於污染物地下水通常含高溶氧量，所以在水中外層通常被認為會出現鐵氧化物 Fe₃O₄、α-Fe₂O₃ 或氫氧化物 α-FeOOH 包覆在零價鐵外層，而文獻在 PRB 系統下的實驗結果零價鐵外層被認為是 Fe₃O₄ 與 Fe(OH)₂。



Flavia 等人發表了關於零價鐵粉氧化順序以及零價鐵粉與氧化鐵之間界面之反應，Flavia 等人將零價鐵氧化順序列為：



在廢水中零價鐵外層氧化層常被認為 Fe₃O₄、Fe₂O₃ 或 FeOOH，Flavia 等人[103]提到當外層為 Fe₃O₄ 內層為零價鐵時有二種可能氧化反應(圖 4.1.3 取自文獻[103])。

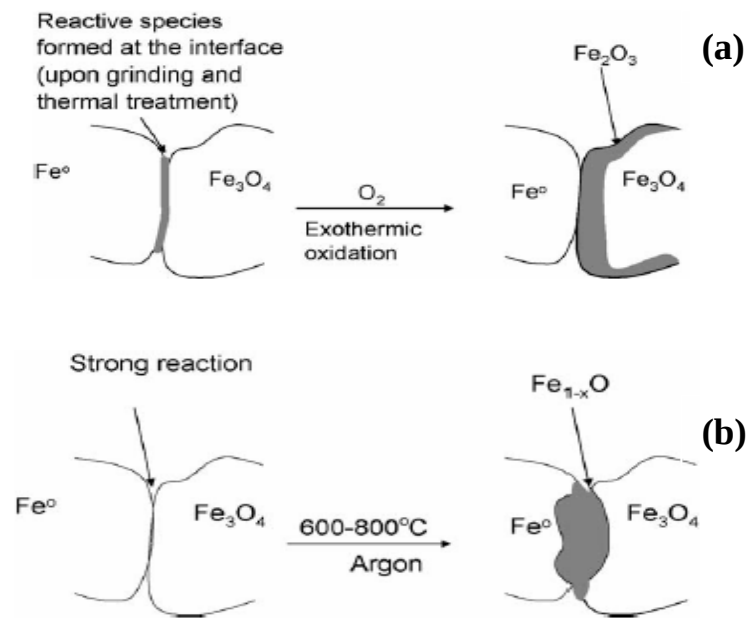


圖 4.1.3 外層 Fe_3O_4 內層 Fe^0 可能發生的氧化反應(a)放熱氧化及(b)600~800°C 氬氣環境

由於自備的零價鐵粉於空氣中氧化情形在 XRD 圖比較下接近 Fe_3O_4 並且不在高溫環境下所以氧化的反應過程可能會相似於 Flavia 等人之反應過程，也就是說可能當零價鐵在空氣中接觸氧時外層產生氧化形成 Fe_3O_4 內層為 Fe^0 的形態再不斷與氧氣接觸下 Fe_3O_4 與 Fe^0 界面處再氧化成 Fe_2O_3 的形態，這樣子的氧化過程也許可以解釋為何在 XED 下零價鐵氧化的訊號較雜亂不易分別。

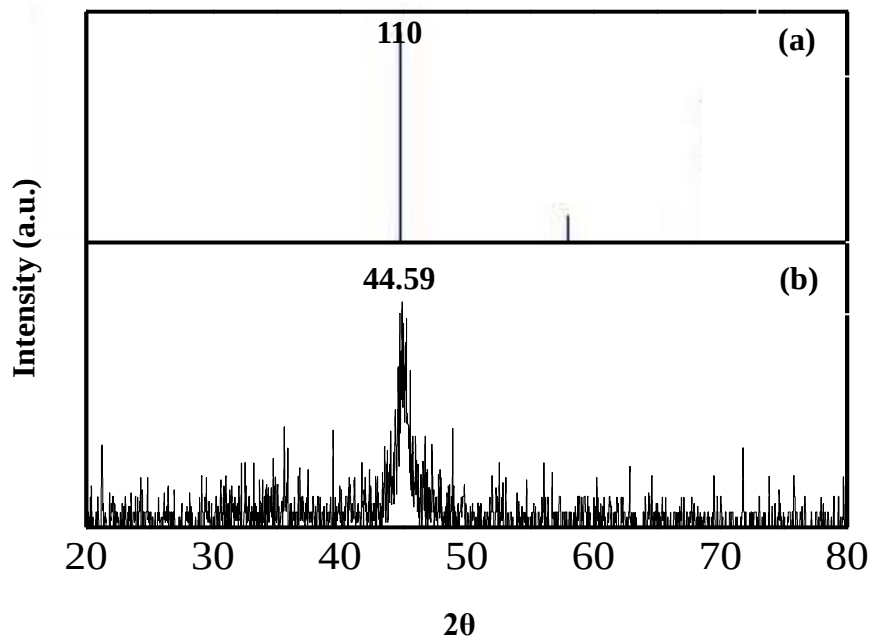


圖 4.1.4 (a)資料庫 Fe 及(b) 奈米零價鐵經氫氣烘乾惰化 XRD 分析

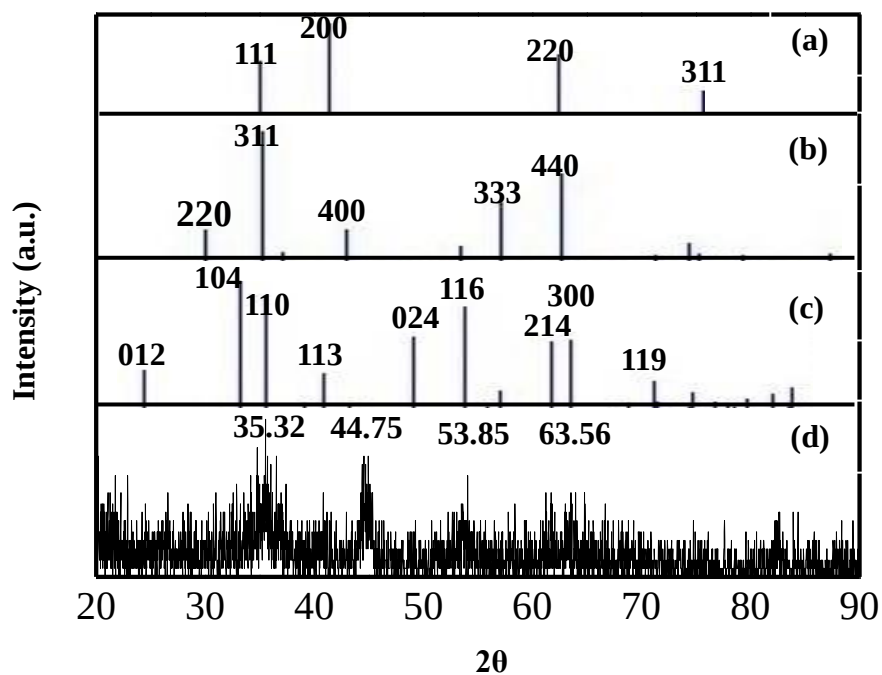


圖 4.1.5 (a)資料庫 FeO、(b)資料庫 Fe₃O₄、(c)資料庫 α-Fe₂O₃ 及(d) 奈米零價鐵經過氫氣烘乾惰化後於空氣中放置三天 XRD 分析

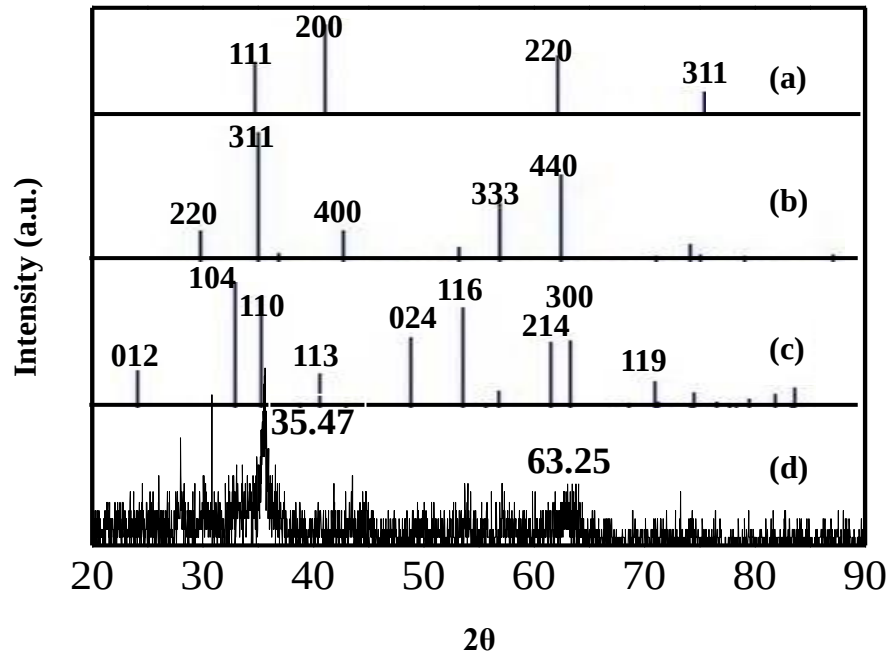


圖 4.1.6 (a)資料庫 FeO、(b)資料庫 Fe_3O_4 、(c)資料庫 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及(d) 奈米零價鐵經過氫氣烘乾未惰化接觸空氧後發生燃燒之 XRD 分析

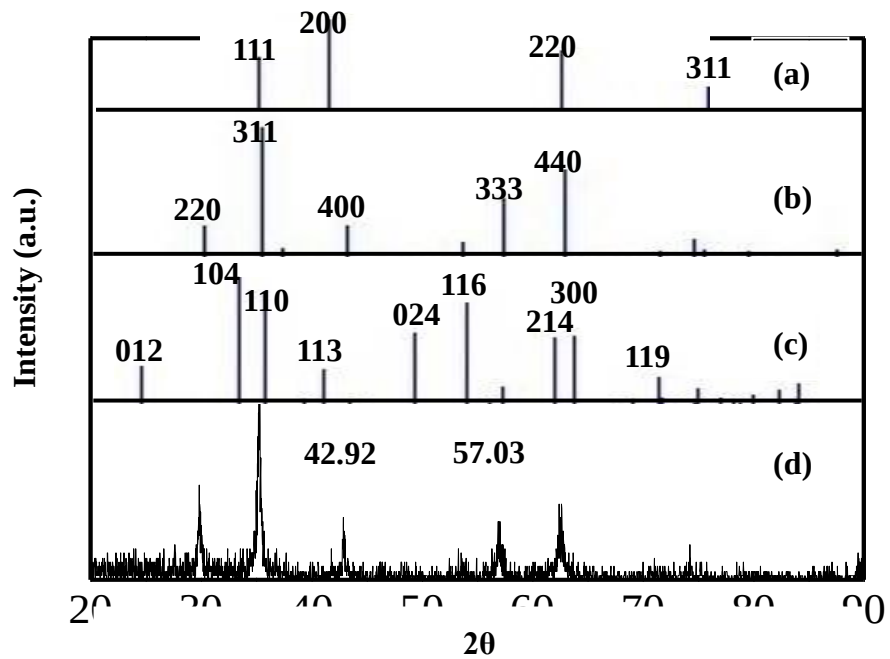


圖 4.1.7 (a)資料庫 FeO、(b)資料庫 Fe_3O_4 、(c)資料庫 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及(d) 奈米零價鐵於空氣中烘乾之 XRD 分析

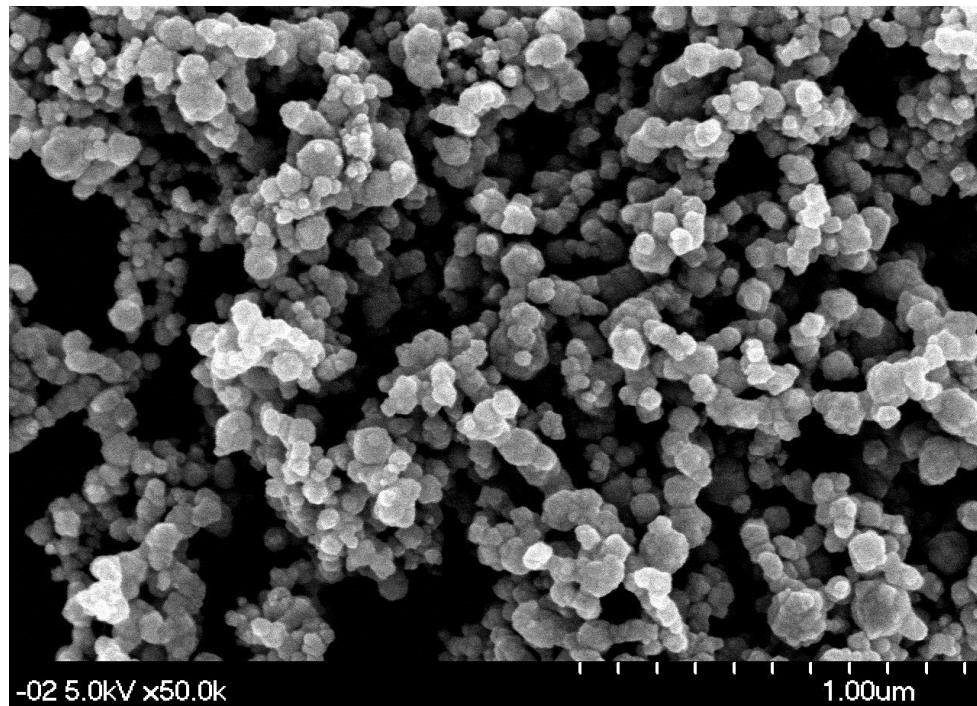


圖 4.1.8 奈米零價鐵經氫氣烘乾惰化之 FE-SEM 分析($\times 50$ k)

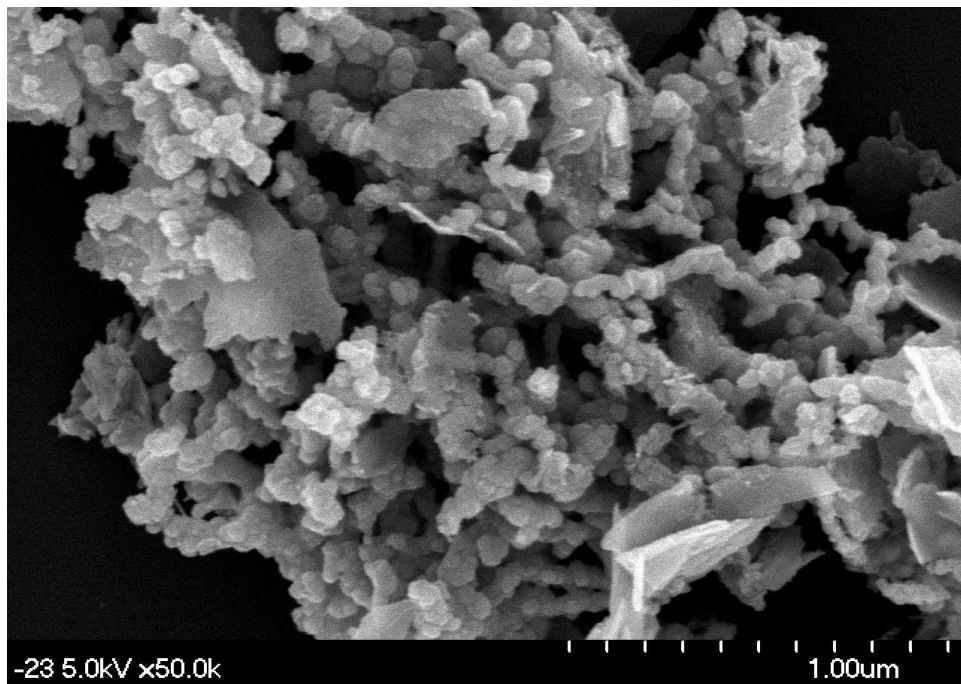


圖 4.1.9 奈米零價鐵經過氫氣烘乾惰化後於空氣中放置三天之 FE-SEM 分析($\times 50$ k)

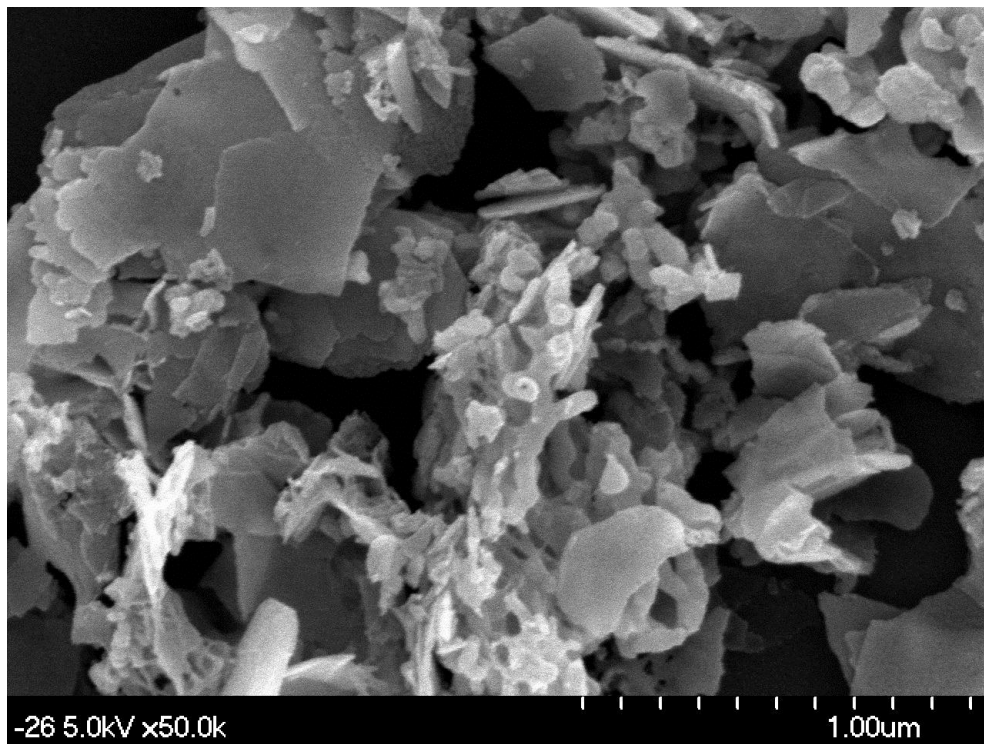


圖 4.1.10 奈米零價鐵經氫氣烘乾未惰化接觸空氧後發生燃燒之 FE-SEM 分析($\times 50$ k)

4.1.3 奈米零價鐵粉於不同情況下比表面積及孔洞分析

奈米零價鐵粉比表面積的變化藉由 BET 的量測幫助比較如表 4.1.1；鐵粉在氫氣烘乾下再放置空氣中其比表面積有隨著時間增加而增加的趨勢從 42 m²/g 增加至 55 m²/g，總孔體積由 0.232 cm³/g 增加至 0.337 cm³/g，體積的增加應該表示內部多了許多空隙，由於 FE-SEM 中含大量片狀及針狀結構，可能其表面積與總孔體積的增加是因為這些片狀及針狀結構呈膨鬆狀內含大量孔洞造成表面積與孔洞體積的增加(如圖 4.1.9 與 4.1.10 所示)。利用比表面積計算平均直徑，其中鐵的密度 $\rho = 7800 \text{ kg/m}^3$ ，已知比表面積與密度代入下式可得平均直徑 d (如表 4.1.1 所示)。

$$SSA = (\text{Surface Area}) / \text{Mass} = \frac{\pi d^2}{\rho \frac{\pi}{6} d^3} = \frac{6}{\rho d}$$

合成零價鐵粉後在水中緩慢烘乾的結果卻是比表面積減少至剩 7.126 m²/g 且總孔體積只有 0.03 cm³/g 表示零價鐵粉在水中緩慢烘乾下顆粒會緊密的聚集在一起，於 FE-SEM 下顆粒聚集呈大顆粒圓球狀而總孔體積很小可能表示內部並未呈膨鬆狀(如圖 4.1.11 所示)。

表 4.1.1 奈米零價鐵粉於不同情況下比表面積之比較

鐵粉類型	比表面積 (m ² /g)	總孔體積 (cm ³ /g)	平均直徑 (nm)
Fe(0)於氫氣烘乾並惰化	42	0.23	50
Fe(0)於氫氣烘乾並惰化後在 空氣中放置三天	55	0.33	54
Fe(0)於空氣中烘乾	7	0.03	108
市售微米級 Fe(0)	4.65	0.03	24,375

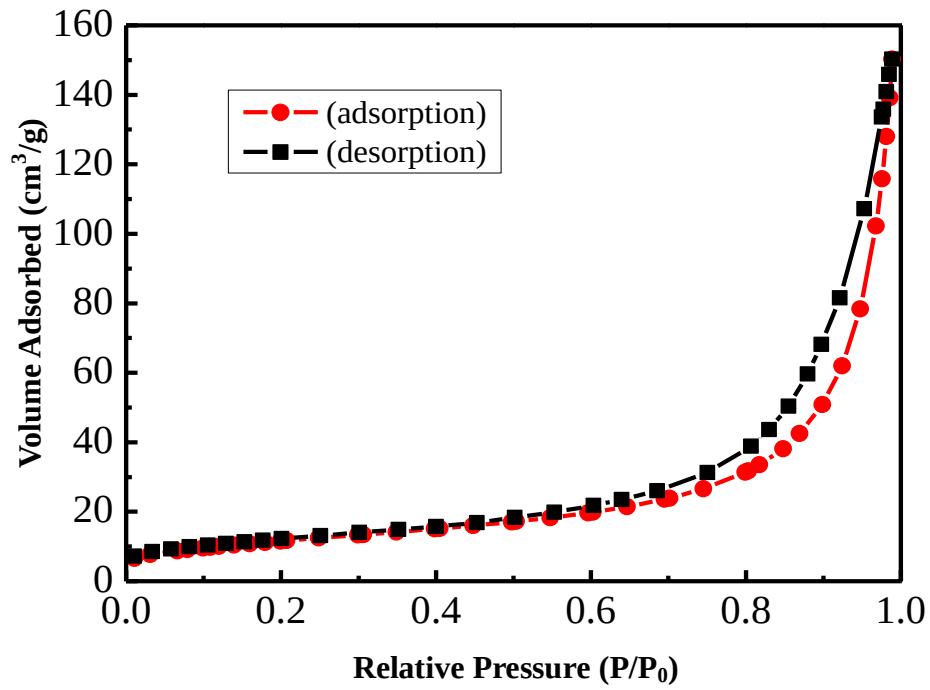


圖 4.1.11 奈米零價鐵粉於氫氣烘乾並惰化之吸/脫附曲線

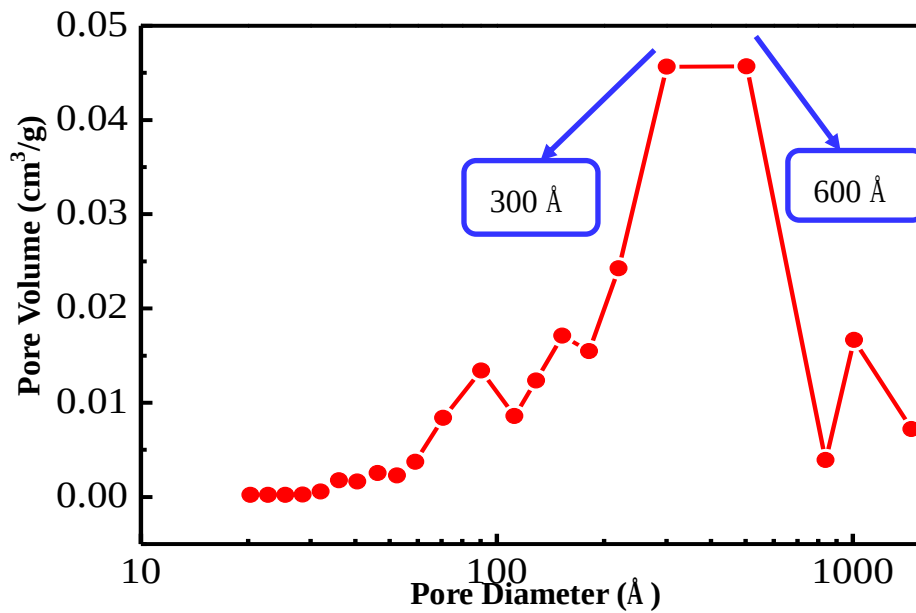


圖 4.1.12 奈米零價鐵粉於氫氣烘乾並惰化之孔洞分析

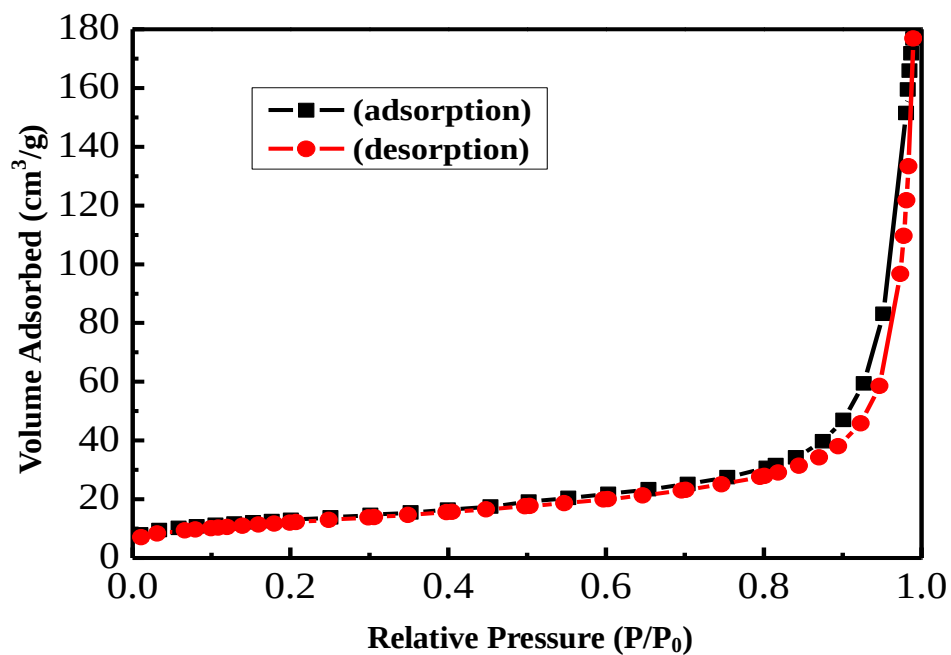


圖 4.1.13 奈米零價鐵粉於氫氣烘乾未惰化遇空氣發生燃燒之吸/脫附曲線

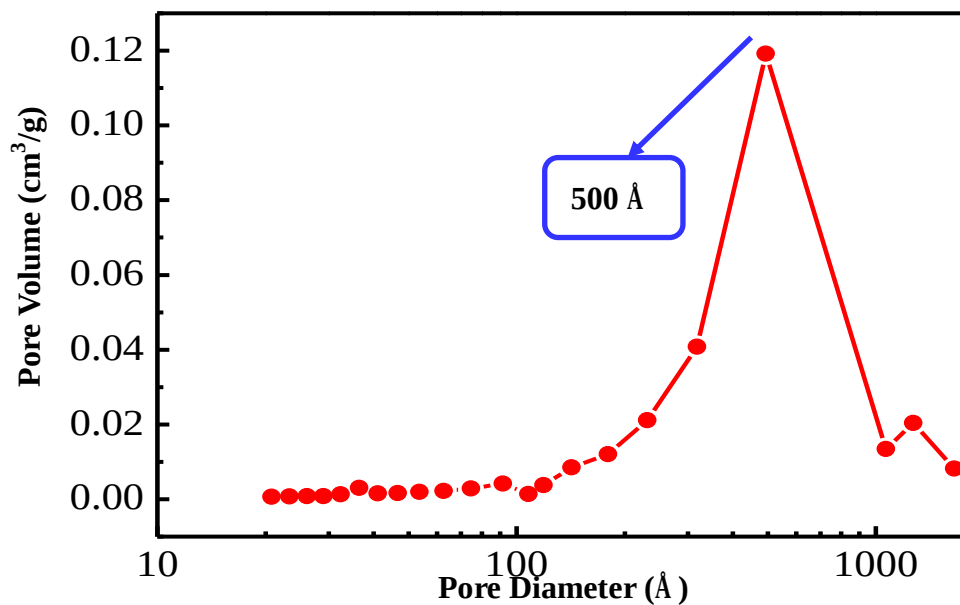


圖 4.1.14 奈米零價鐵粉於氫氣烘乾未惰化遇空氣發生燃燒之孔洞分析

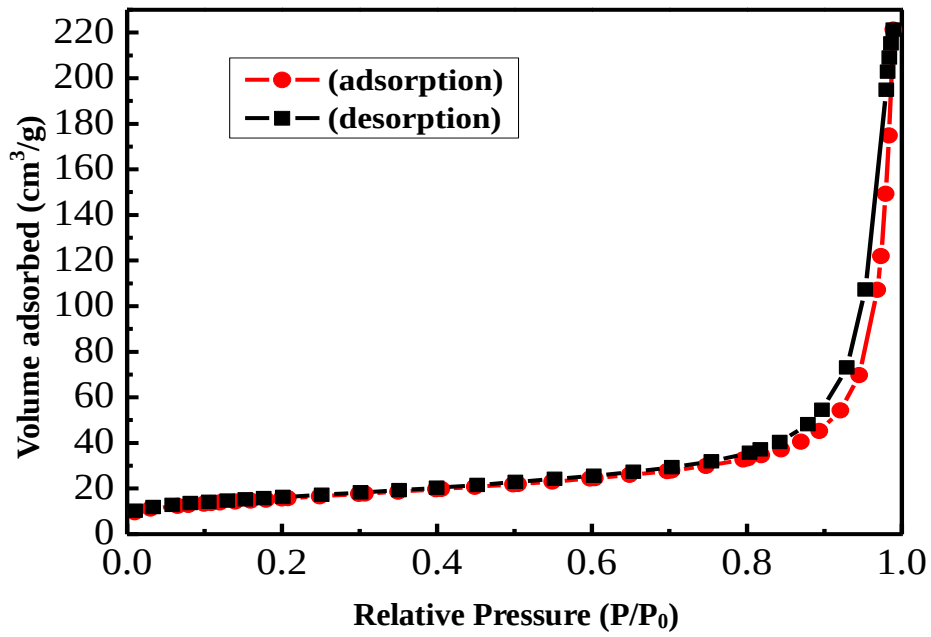


圖 4.1.15 奈米零價鐵粉於氫氣烘乾並惰化後在空氣中放置三天之吸/脫附曲線

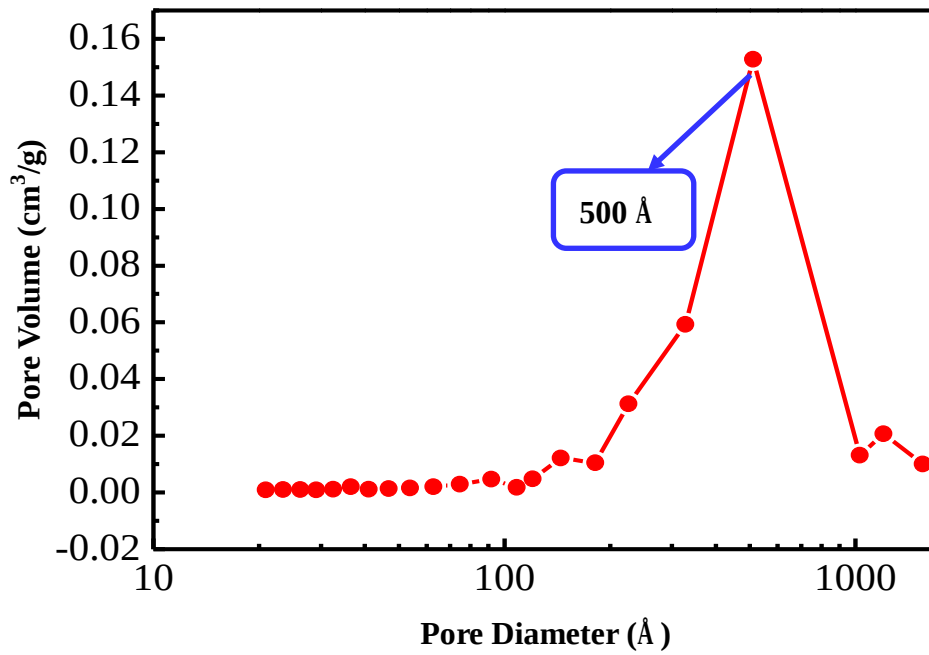


圖 4.1.16 奈米零價鐵粉於氫氣烘乾並惰化後在空氣中放置三天之孔洞分析

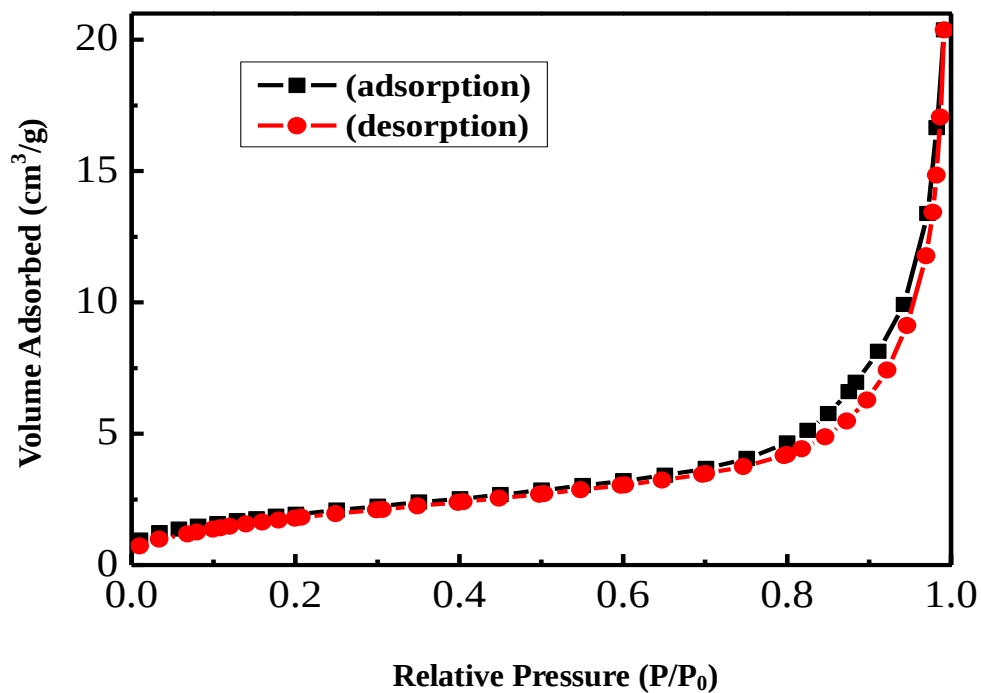


圖 4.1.17 奈米零價鐵粉於空氣中烘乾之吸/脫附曲線

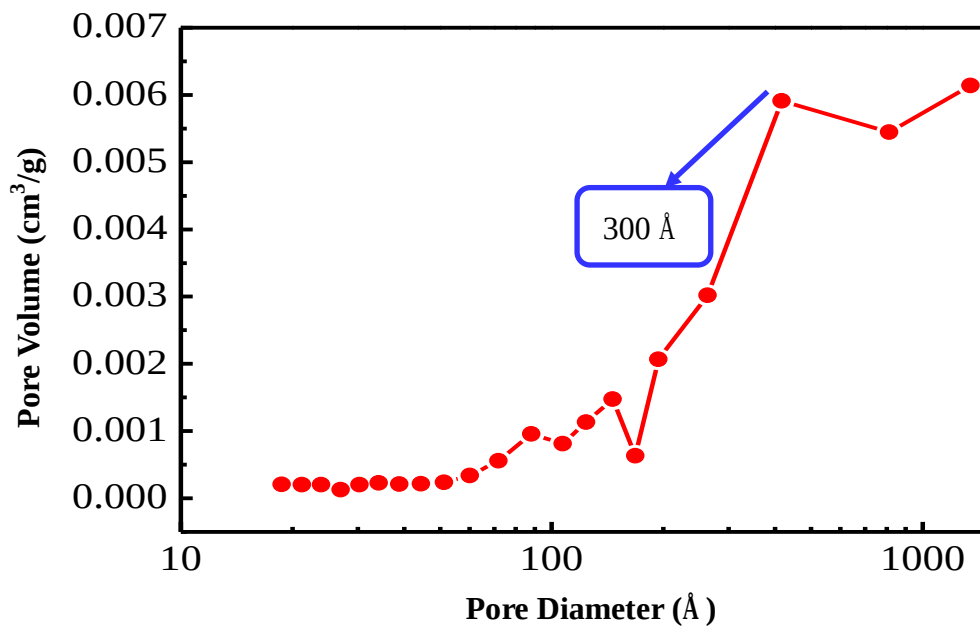


圖 4.1. 18 奈米零價鐵粉於空氣中烘乾之孔洞分析

4.1.4 經脩化零價鐵粉表面之 XPS/ESCA 元素分析

藉由 XPS/ESCA 表面元素分析了解自行合成零價鐵表面元素相對含量(表 4.1.2)，大量 O 應該表示氧化而少量的 S 的訊號產生應來自於前趨物 FeSO_4 ，而 B 來自於 NaBH_4 ，由相對原子百分比自行合成零價鐵粉表面 Fe/O 的比例約為 0.54，而 Steven[98]以硼氫化鈉還原之零價鐵後表面 Fe/O 值之範圍正常在 0.41-0.55 間，至於 Fe_2O_3 表面元素分析之 Fe/O 值則在 0.67 左右；由於 Fe, O, S, B 的訊號表示在零價鐵粉表面有金屬鐵的氧化物及其它化合物存在可能，在此利用 XPS 的微區圖並利用分析軟體分析表面可能的化合物；Fe 的微區圖在經分析後表面的氧化鐵以 FeO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeSO_4 等四種最明顯可能並且含量以 Fe_3O_4 最多，至於其它訊號例如： FeB 與 Fe_2B 等因訊號相對 Fe_3O_4 太微弱表現不出，如圖 4.1.21；B 的微區圖經分析後以 Fe_2B 與 B_2O_3 為較明顯訊號並且以 B_2O_3 最多(如圖 4.1.22 所示)。

分析的結果可了解自行合成的零價鐵粉表面可能含多種化合物；以 Fe_3O_4 訊號最強其次為 FeO 與 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ， B_2O_3 訊號強度又比 FeO 等弱很多，而以 Fe_2B 的訊號最弱；由這幾種化合物推測在自行合成零價鐵粉表面的鐵氧化價數應以 8/3 價為主少部分為 2 和 3 價可能；由於實驗過程在最初的加入量理論值 S 約為 9.5%、B 約為 4.3%、Fe 約為 29%、O 約為 38.2%、其它(NaOH , alcohol 等)約為 18%，經由水洗後 S 與 B 的相對量少許多，表示 S 在水洗過程中較容易被水洗掉而 B 則不容易被洗去。

由於章節 4.1.2 中提到零價鐵表面的氧化層可能是先產生 Fe_3O_4 ，而在零價鐵與 Fe_3O_4 的界面處再發生氧化使 Fe_3O_4 變為 Fe_2O_3 ，然而由 XPS/ESCA 分析零價鐵表面，雖然以 Fe_3O_4 為主要的訊號但 FeO 與 Fe_2O_3 的訊號其實也很強；對於 FeO 訊號的產生 Flavia 等人[103]提到，在界面的兩邊一邊是氧化鐵而另一邊是零價鐵，當零價鐵與氧化鐵接觸時仍然可能發生氧化還原反應而產生 FeO (如式 4-1-6 及 4-1-7 所示))。



這樣的反應過程或許比較能解釋為何在 XPS/ESCA 分析中加入 FeO 的訊號才能使圖形更為符合。

表 4.1.2 零價鐵粉表面所含元素與其原子相對百分比

元素	O	Fe	S	B
Atomic percent (%)	61.10	33.05	1.95	3.9

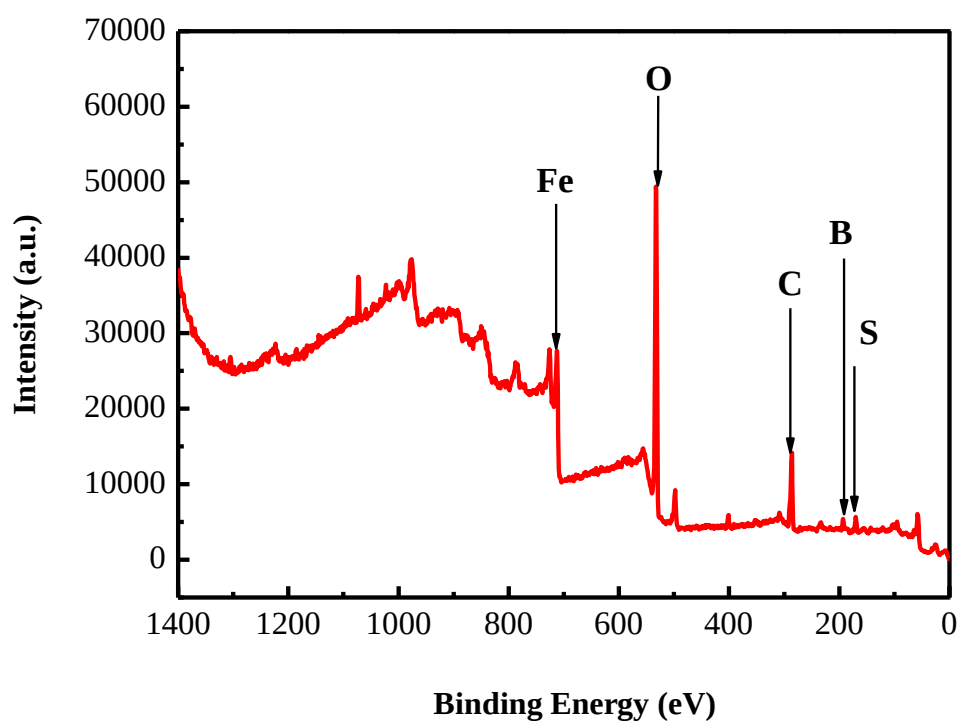


圖 4.1.19 零米零價鐵粉表面全譜圖

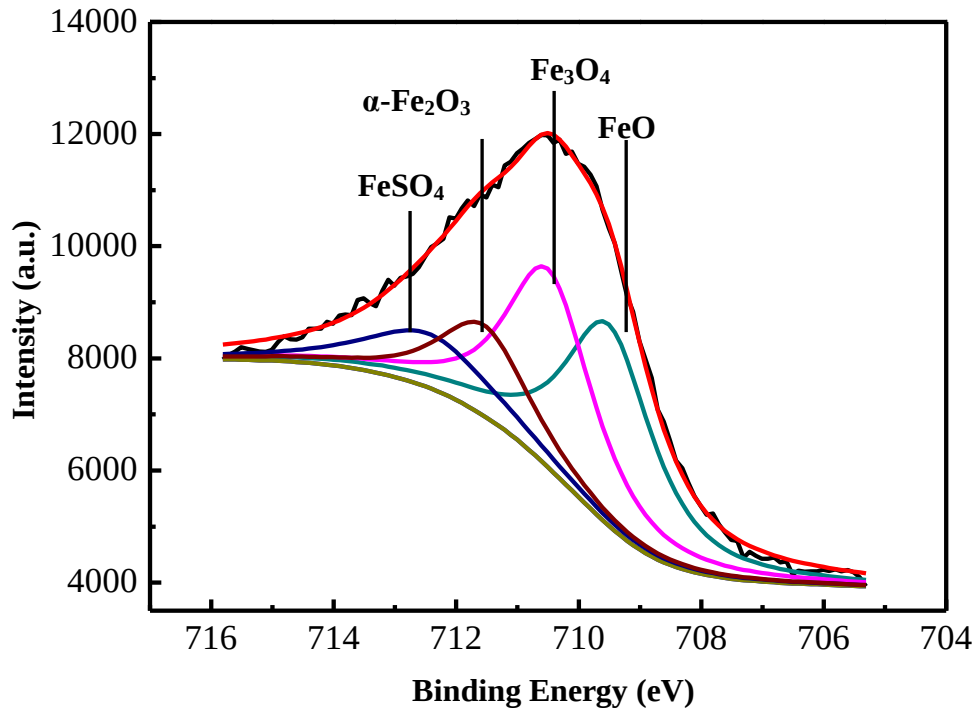


圖 4.1.20 零米零價鐵粉表面 Fe 之微區圖

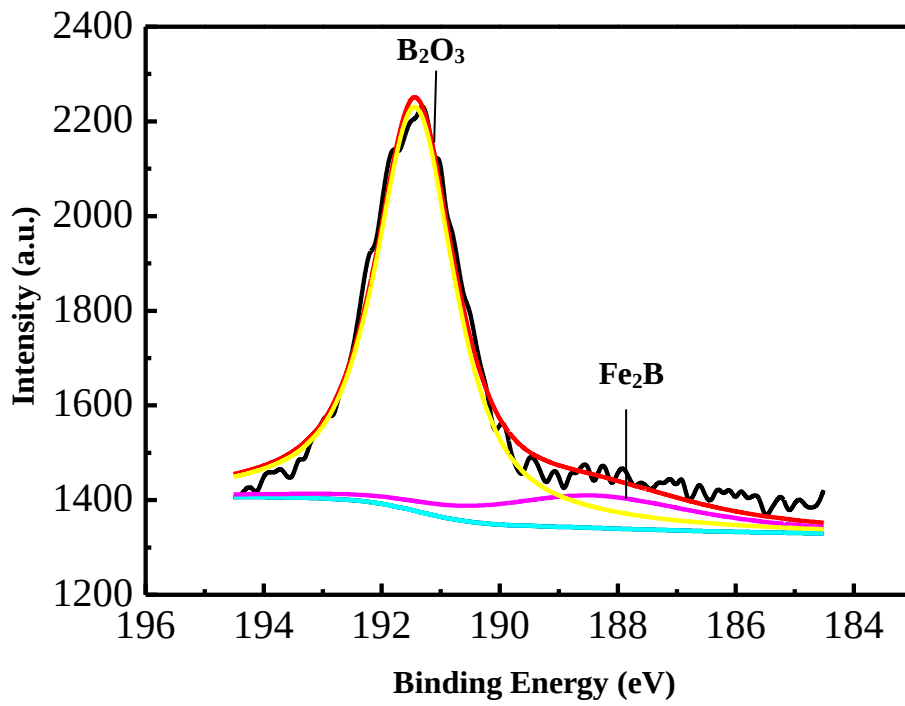


圖 4.1.21 零米零價鐵粉表面 B 之微區圖

4.1.5 零價鐵粉於不同情況下 XANES 分析

同步輻射 X 光吸收近邊緣結構(X-ray absorption near edge structure, 簡稱 XANES)分析顯示奈米零價鐵粉中,鐵原子的實際吸收邊緣能量(K edge 為 7112 eV)與鐵原子的氧化價數有關,一般是鐵的氧化數會使吸收邊緣位置(通常是取吸收係數曲線躍升區段的第一個反曲點)向較高能量偏移,且氧化數愈高,化學偏移量愈大(即由左至右依次為 Fe foil、FeO、Fe₃O₄ 及 α -Fe₂O₃)。

分析結果發現當合成零價鐵後若緩慢於水中烘乾則最強吸收係數曲線躍升區段的反曲點最符合 8/3 價的 Fe₃O₄ 並且波形也相當符合(如圖 4.1.26a 及表 4.1.5 所示);但零價鐵若於氫氣中烘乾後再接觸空氣發生燃燒現象的結果卻是吸收係數曲線躍升區段的反曲點會超過 8/3 價鐵 Fe₃O₄ 的位置雖然波形仍較符合 Fe₃O₄ 但隱約偏向 α -Fe₂O₃ (如圖 4.1.24a 及表 4.1.3 所示);若將零價鐵於氫氣烘乾後以少量空氣惰化後放置空氣中三天結果發覺吸收係數曲線躍升區段的反曲點更接近 3 價鐵的 α -Fe₂O₃, 但整體波形仍較符合 Fe₃O₄ (如圖 4.1.25a 及表 4.1.4 所示)。由實驗分析結果推斷,零價鐵合成後在水中緩慢烘乾的結果鐵由零價變成 8/3 價並且氧化物應該是 Fe₃O₄ 可能因為在水中氧化速度較緩慢;當零價鐵在氫氣中烘乾後若接觸空氣產生的產物在價數上似乎是超過 8/3 價並且隨置於空氣時間增加愈接近 3 價鐵可能是烘乾後接觸空氣中氧的氧化反應屬於劇烈氧化情形使得氧化數較高,並且就算經少量空氣惰化使零價鐵粉不會在空氣中燃燒,於空氣中放置結果價數仍會偏向 3 價鐵。

雖然零價鐵於氫氣中烘乾後再接觸空氣發生燃燒與零價鐵於氫氣烘乾以少量空氣惰化後放置空氣中三天的結果在 XANES 分析中較相似 α -Fe₂O₃ 而零價在水中緩慢烘乾的結果較相似 Fe₃O₄, 但整體的形狀與 pre-edge 峰的形狀其實是有著與 α -Fe₂O₃ 及 Fe₃O₄ 微量的不同,此結果表示在這兩種情況下 Fe 的電子結構是與 α -Fe₂O₃ 及 Fe₃O₄ 中 Fe 的電子結構不同的;因為 pre-edge 波形的強度、位置與 Fe 周圍環境的對稱性及 Fe 的氧化態相關,而 pre-edge 峰的躍升表示電子從 1s 被激發到 3d,並且非中心對稱系統的 pre-edge 峰強度會比中心對稱系統的 pre-edge 峰強度來的強,pre-edge 峰強度增加的原因被認為是金屬的 4p 軌域與 3d 軌域發生混合現象使得電子在躍升過程發生 1s 躍升到 4p[99]。

而對於 pre-edge 峰的描述,文獻上指出價數相同但不同成分化合物其 pre-edge 峰位置其實是會變動的 2 價鐵位置在 7111-7112 eV 之間而 3 價鐵在 7112-7114 eV 之間[99]。以 pre-edge 峰來描述 Fe 周圍環境的對稱性來看,奈米零價鐵經氫氣烘乾惰化並於空氣中放置三天後 Fe 周圍環境的對稱性較像 α -Fe₂O₃ 中的 Fe 雖然位置不相同但波形一樣(如圖 4.1.25b 所示);合成奈米零價鐵在水中緩慢烘乾後 Fe 周圍

環境對稱性較像 Fe_3O_4 中的 Fe 因 pre-edge 峰波形最相似(如圖 4.1.26b 所示)；奈米零價鐵經氫氣烘乾未惰化接觸空氣發生燃燒後其 pre-edge 峰最不容易判斷因位置不同且波形強度介於 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 Fe_3O_4 之間(如圖 4.1.24b 所示)。

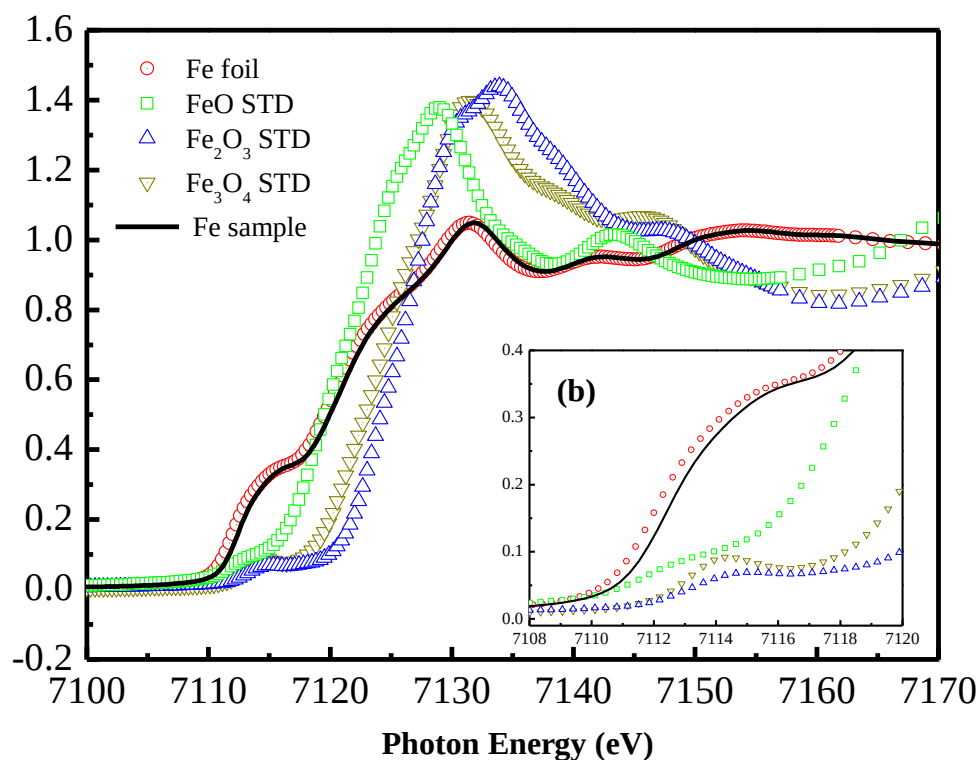


圖 4.1. 22 奈米零價鐵經氫氣烘乾惰化 Fe 的(a) XANES 分析及(b) pre-edge 分析

表 4.1.3 不同鐵粉類型吸收曲線最強躍升區段的反曲點

鐵粉類型	吸收曲線躍升區段的反曲點(eV)
Fe^0 標準品	7112.00
FeO 標準品	7119.34
Fe_3O_4 標準品	7125.19
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 標準品	7126.89
奈米零價鐵於氫氣烘乾惰化	7112.40

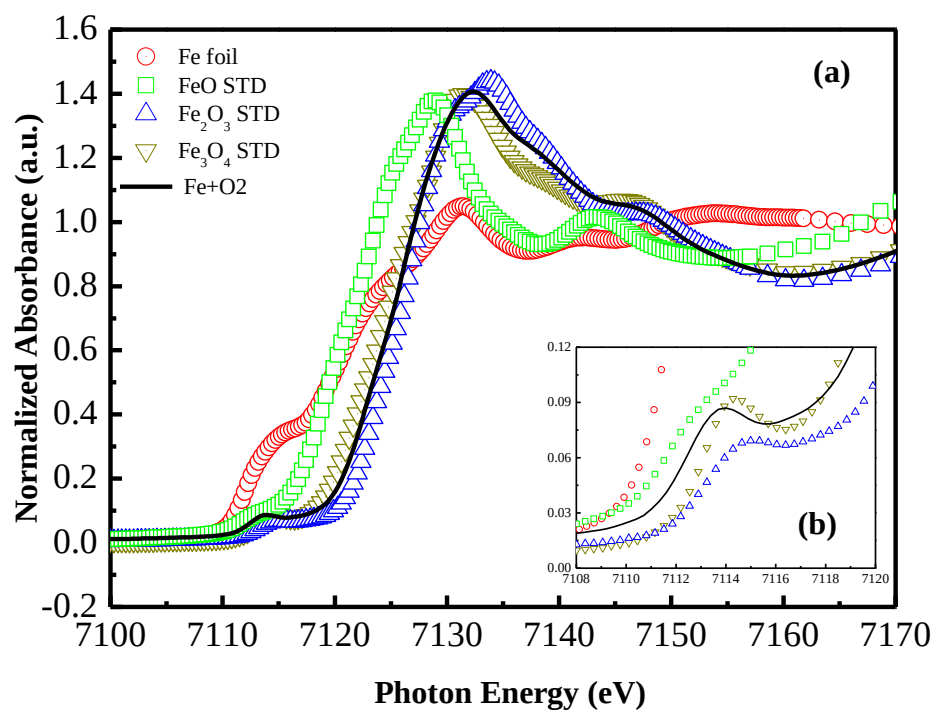


圖 4.1.23 奈米零價鐵經氫氣烘乾未惰化接觸空氣發生燃燒後 Fe 的(a) XANES 分析及(b) pre-edge 分析

表 4.1.4 不同鐵粉類型吸收曲線最強躍升區段的反曲點

鐵粉類型	吸收曲線躍升區段的反曲點(eV)
Fe ⁰ 標準品	7112.00
FeO 標準品	7119.34
Fe ₃ O ₄ 標準品	7125.19
α-Fe ₂ O ₃ 標準品	7126.89
奈米零價鐵於氫氣烘乾未惰化 接觸空氣發生燃燒	7125.84

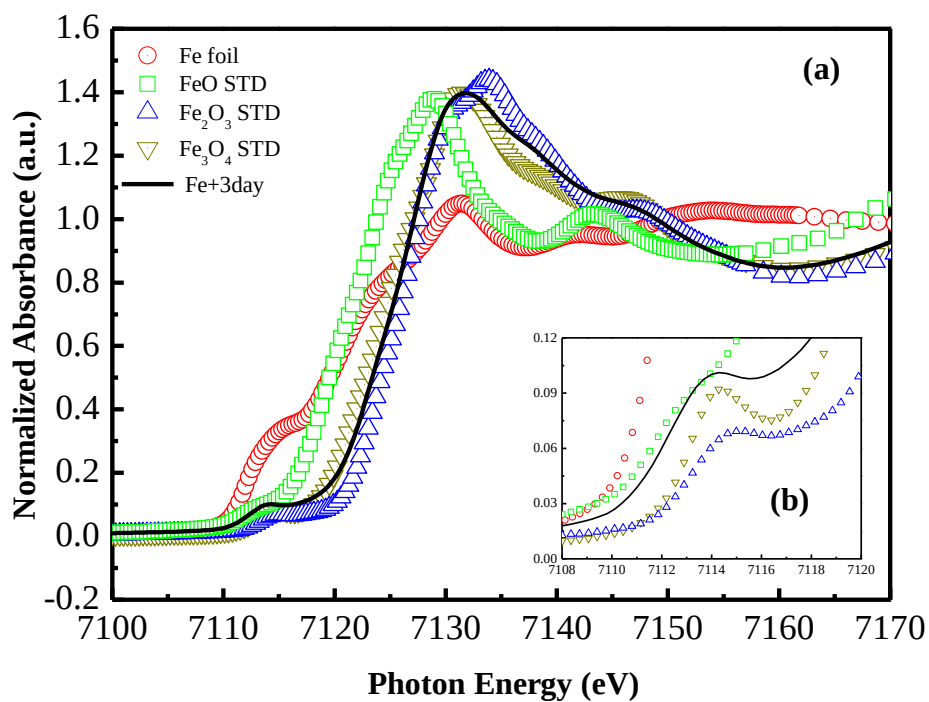


圖 4.1.24 奈米零價鐵經氫氣烘乾惰化後於空氣中放置三天後 Fe 的(a) XANES 分析及(b) pre-edge 分析

表 4.1.5 不同鐵粉類型吸收曲線最強躍升區段的反曲點

鐵粉類型	吸收曲線躍升區段的反曲點(eV)
Fe ⁰ 標準品	7112.00
FeO 標準品	7119.34
Fe ₃ O ₄ 標準品	7125.19
α-Fe ₂ O ₃ 標準品	7126.89
奈米零價鐵以氫氣烘乾並惰化後 於空氣中放置三天	7126.40

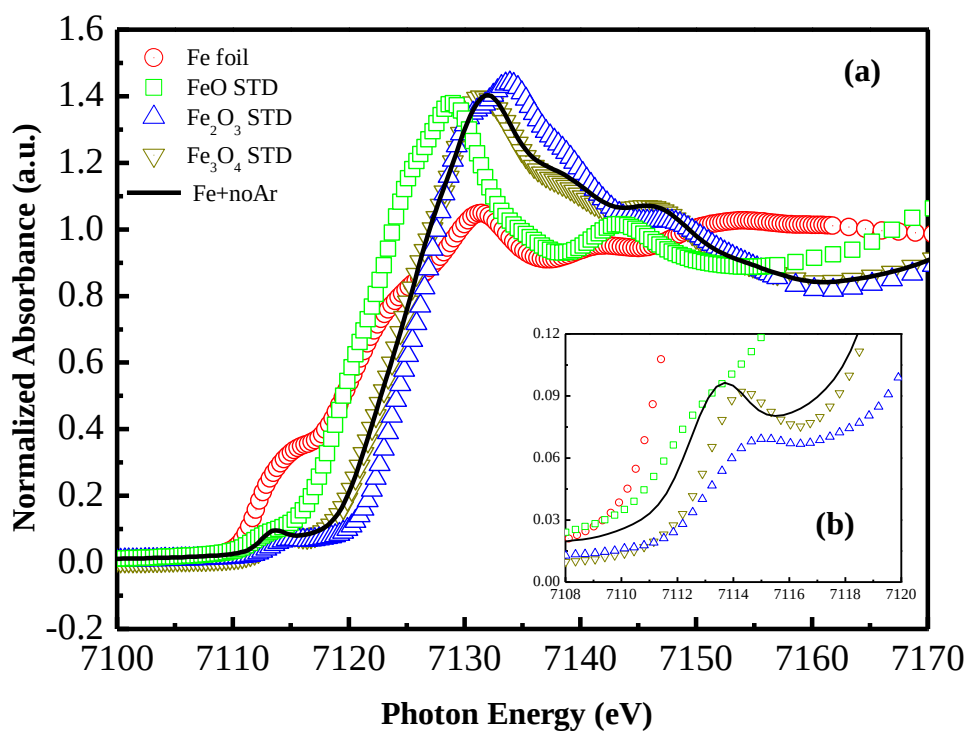


圖 4.1.25 合成奈米零價鐵後在空氣中緩慢烘乾後 Fe 的(a) XANES 分析及(b) pre-edge 分析

表 4.1.6 不同鐵粉類型吸收曲線最強躍升區段的反曲點

鐵粉類型	吸收曲線躍升區段的反曲點(eV)
Fe ⁰ 標準品	7112.00
FeO 標準品	7119.19
Fe ₃ O ₄ 標準品	7125.19
α-Fe ₂ O ₃ 標準品	7126.89
合成奈米零價鐵後在空氣中緩慢烘乾	7125.25

4.1.6 零價鐵粉於不同情況下 EXAFS 分析

延伸 X 光吸收細微結構 (EXAFS) 提供了吸收原子周圍之局部結構，包括：周圍各層的原子種類、個數、與中心吸收原子間的平均距離及其排列的雜亂程度等。由於待測樣品可以是晶型 (crystal) 或是非晶型 (amorphous) 固體，甚至為液體或是氣體，因此應用範圍十分廣泛，尤其是各元素的吸收邊緣 (absorption edge) 能量較少重疊，可調節入射能量至各元素的吸收區進行掃描及分別偵測，十分適合測定同時含多種元素的樣品。

將所合成出之奈米零價鐵粉透過 EXAFS 的分析(如圖 4.1.27 至 4.1.30 所示)為樣品透過 Fe 元素分析後之最佳擬合曲線，並將其分析後之參數值整理如表 4.1.6。於 Fe(0)於氬氣烘乾惰的分析中鐵分子內之第一層之 Fe-Fe 的金屬鍵其 Fe-Fe 的鍵距約為 2.36 Å 左右其配位數約為 6.53，至於第二層的訊號則與第一層重合，鍵距約為 2.98 Å 配位數為 5.45；當 Fe(0)置於空氣中三天後會發生氧化現象，由於以 XANES 分析發覺其較接近 Fe₂O₃ 因此其 EXAFS 以 Fe₂O₃ 比較(如圖 4.1.28 所示)並且第一層為 Fe-O 鍵結其鍵長為 1.98 Å 配位數為 2.28，第二層訊號與第一層分開為 Fe-Fe 鍵結其鍵長為 2.28 Å 配位數為 11.65；接觸空氣發生燃燒後其 XANES 訊號在 Fe₃O₄ 與 Fe₂O₃ 之間，在此對其 EXAFS 曲線以 Fe₃O₄ 擬合分析(如圖 4.1.29 所示)發現其第一層與第二層的訊號重合，第一層訊號為 Fe-O 鍵結其鍵長為 1.95 配位數為 4.16，第二層訊號為 Fe-Fe 鍵結其鍵長為 3.27 配位數為 15.44；Fe(0)在水中緩慢烘乾的在 XANES 分析中最接近 Fe₃O₄ 因此以 Fe₃O₄ 擬合分析，其第一層訊號與第二層訊號仍然重合第一層訊號為 Fe-O 其鍵長為 1.95 配位數為 4.33，第二層訊號為 Fe-Fe 鍵長為 3.20 配位數為 12.26。

表 4.1.7 奈米零價鐵粉於不同情況下 Fe 之結構參數

	First Shell		Coordination Number (± 0.05) ^a	Bond Distance ($\pm 0.01\text{\AA}$) ^b	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$ ^c
Fe(0)於氫 氣烘乾惰化	First	Fe-Fe	6.53	2.36	0.016486
	Second	Fe-Fe	5.45	2.98	0.005413
Fe(0)於空 氣中放置三 天	First	Fe-O	3.35	1.98	0.008569
	Second	Fe-Fe	11.65	2.28	0.001802
Fe(0)接觸 空氣後發生 燃燒	First	Fe-O	4.16	1.95	0.010952
	Second	Fe-Fe	15.44	3.27	0.011636
Fe(0)於水 中緩慢烘乾	First	Fe-O	4.33	1.95	0.010756
	Second	Fe-Fe	12.69	3.20	0.003279

Notes : ^a Coordination number; ^b Bond distance; ^c Debye-Waller factor.

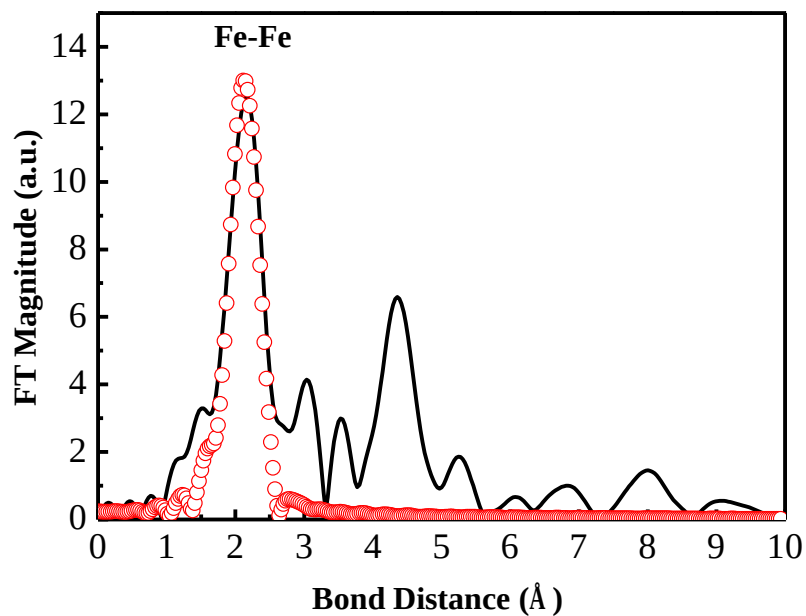


圖 4.1.26 奈米零價鐵於氫氣烘乾惰化之傅立葉轉換(Fourier transform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe 最佳擬合曲線)

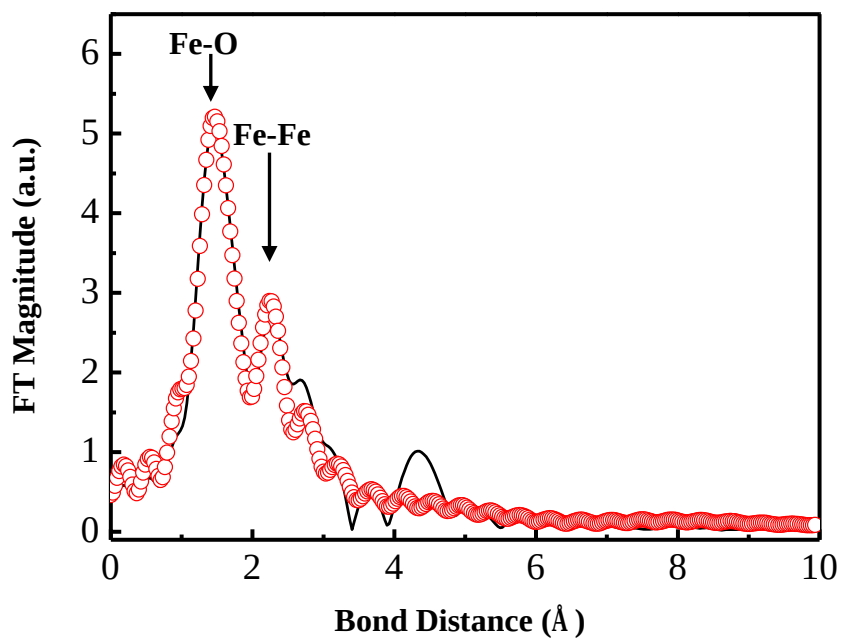


圖 4.1.27 傅立葉轉換(Fourier transform)光譜之奈米零價鐵於氫氣烘乾並惰化後在空氣中放置三天(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe_2O_3 最佳擬合曲線)

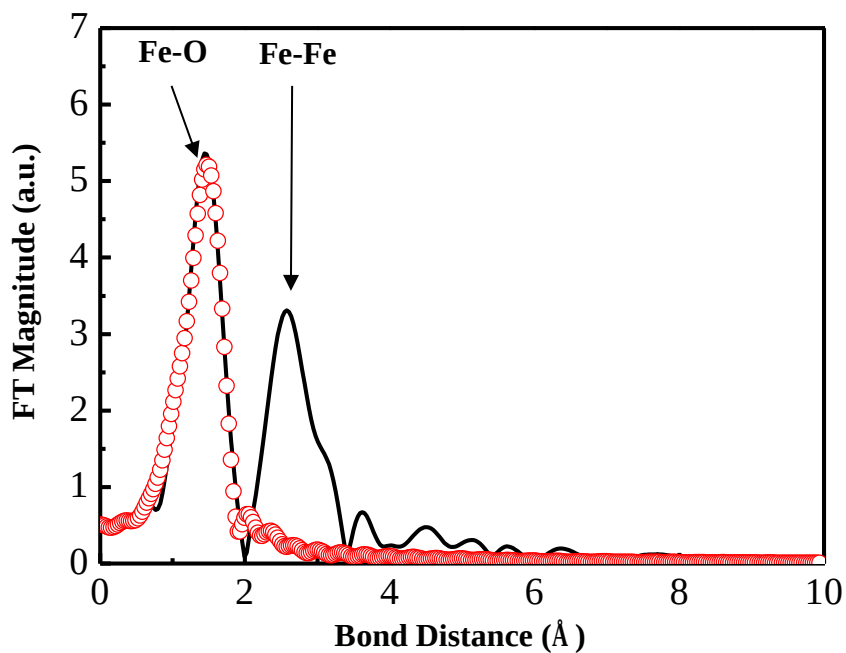


圖 4.1.28 奈米零價鐵經過氫氣烘乾未惰化接觸空氣後發生燃燒之傅立葉轉換 (Fourier transform) 光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe_3O_4 最佳擬合曲線)

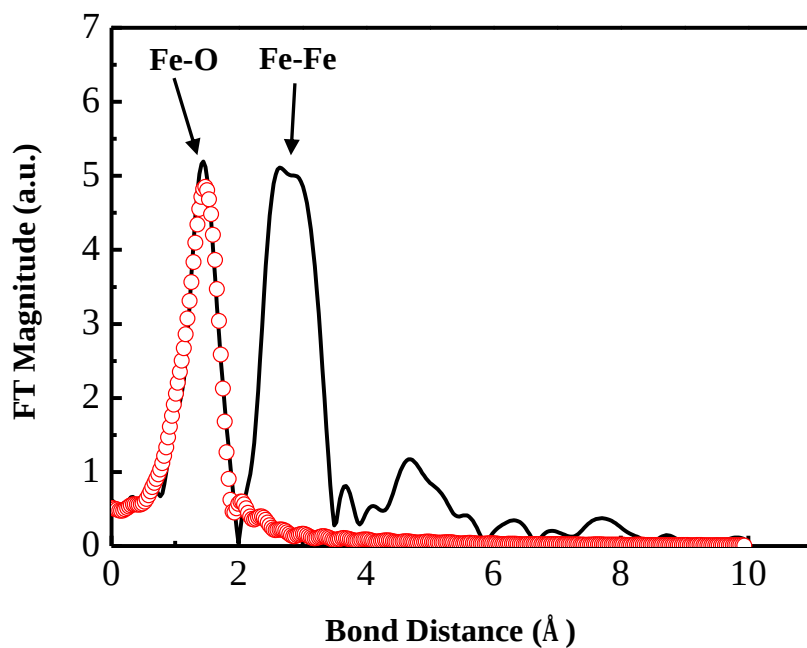


圖 4.1.29 奈米零價鐵於水中緩慢烘乾之傅立葉轉換(Fourier transform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe_3O_4 最佳擬合曲線)

4.2 零價鐵粉之表面改質與特性變化

由於以有機分子包覆零價鐵粉後可能產生外觀、粒徑、表面積及粉體孔洞上的改變，實驗結果分別觀察討論(1)零價鐵粉以有機分子包覆後 FE-SEM 分析；(2)零價鐵粉以有機分子包覆後 TEM 分析；(3)零價鐵粉以有機分子包覆後 XRD 分析；(4)零價鐵粉以有機分子包覆後 FTIR 分析；(5)零價鐵粉以有機分子包覆後表面積及孔洞分析；(6)以 PEG 包覆零價鐵粉之 XPS/ESCA 分析。

4.2.1 零價鐵粉以有機分子包覆後 FE-SEM 分析

經惰化並保存後之奈米零價鐵粉後首先討論表面改質部分，由文獻討論中尋找穩定劑，穩定劑的作用主要利用粒子與溶液中產生阻力如電荷斥力與立體障礙等，使粒子在溶液中懸浮時間拉長。本實驗所選取的溶液為水，粒子為奈米零價鐵粉。於文獻中討論發現常被用於分散磁性奈米粒子於水相的穩定劑有：油酸、聚乙二醇等藥品。

從穩定劑討論分類以上藥品可分為二種類形：

A.表面活性劑：油酸

B.聚合物類：聚乙二醇

因此本實驗取此幾種藥品作為穩定劑以包覆奈米零價鐵於水相並討論其效果，先討論藥品性質。

1. 油酸：分子式為 $(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ，含於一切動植物油中，尤其是橄欖油等油脂類的主要成分之一；無色微臭的油狀液體； $\text{mp} = 14^\circ\text{C}$ ， $\text{bp} = 360^\circ\text{C}$ 不溶於水；溶於有機溶劑，比重 = 0.898；是軟皂、潤滑油的原料。
2. 聚乙二醇(PEG)：又稱環氧乙烷聚合物；通式 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 高分子量則穩定，揮發性、無臭、結晶性佳、易溶於水、不溶於脂族烴，但可溶於許多芳族烴中；作為潤滑油、溶媒、醫藥基劑。

將所選取藥品(穩定劑)與零價鐵進行包覆後，以 FE-SEM 分析並描述其性質：

1. 不加穩定劑之奈米零價鐵粉：不含其它有機化合物，合成後以氫氣烘乾而得並 FE-SEM 觀察(如圖 4.2.1 所示)，可發現未改質前的粒徑範圍由 10~50 nm 大小不等的顆粒所組成，實際上應為更小之顆粒(Pender 等人[58]提到粒徑在 10-30 nm 間)但在正常情況下顆粒會相互聚集因此看起來的粒徑較大，FE-SEM 觀察下顆粒相互堆疊在一起；而於水相中不穩定，會相互凝聚形成肉眼可見的顆粒

而沉澱。

2. 以油酸包附奈米零價鐵粉：將合成出的零價鐵粉加入酒精中並加入油酸，以超音波振盪將凝聚的零價鐵粉分開使之與溶液均勻混合，再把溶液濾除將顆粒取出滴至玻片烘乾以 FE-SEM 觀察(如圖 4.2.6 所示)；以油酸包附鐵粒子加入水中發現粒子為一粒一粒被油酸分子包附黏在一起，在 FE-SEM 下觀察粒徑仍為 20-80 nm 但分散性不是很好；於水相中會聚成可見的顆粒，但由於油酸比重比水小、非親水性，因此黏聚在一起的粒子因外層油酸影響而易在水中懸浮，表示由於油酸分子 $(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 一邊親水性一邊親油性而 Moeser 等人[67]討論相關作用力時提出 OH 基與 COOH 基易被吸附在鐵粉表面，因此零價鐵在水中與油酸接觸時油酸親水性的一端 COOH 基吸附在零價鐵表面而親油性一端與水接觸使得零價鐵在水中呈現懸浮狀，但油酸分子的包附不足以使零價鐵不相互凝聚，使得懸浮的零價鐵呈現塊狀浮在水中(如示意圖 4.2.3 所示)。
3. 以聚乙二醇包附奈米零價鐵：先將合成出的奈米零價鐵加入濃 PEG 水溶液中，並以超音波先分散零價鐵粉，使鐵粉與 PEG 溶液均勻接觸，將含鐵粒子取出滴至玻片烘乾，以 FE-SEM 觀察被 PEG 包附的顆粒(如圖 4.2.4 所示)；發現粒徑變成半徑約為 200 nm 外層為高分子球狀物，於水相中顆粒仍易相互聚集成可見顆粒；由於選取的聚乙二醇為長鏈狀高分子， $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ 且平均分子量 5000 包附奈米零價鐵後於水相無法懸浮，平均大小 200 nm，可能表示奈米零價鐵接觸 PEG 時多個粒子同時被包起來並且 PEG 包附膜很厚，造成平均粒徑變為未包覆前的 3~4 倍，並且粒子間的吸附力大於凡得瓦力造成凝聚而沈凝無法在水相中懸浮(如示意圖 4.2.5 所示)。Moseer 等人[67]討論相關作用力時提出 OH 基與 COOH 基易被吸附在表面。

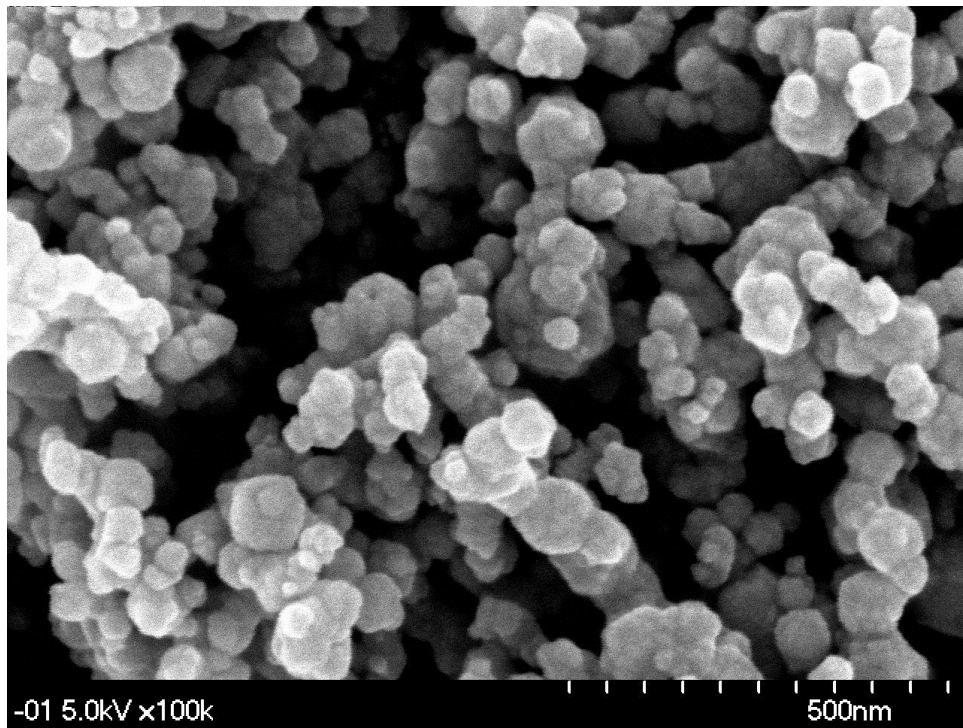


圖 4.2.1 未包覆之奈米零價鐵之 FE-SEM 分析 ($\times 100\text{ k}$)

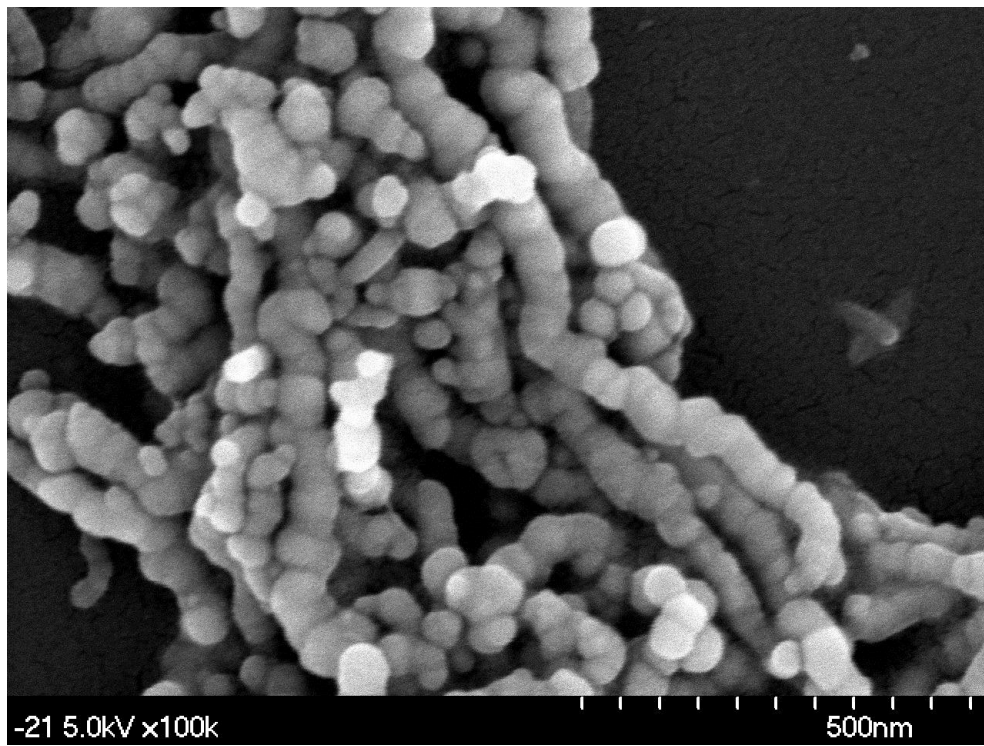


圖 4.2.2 奈米零價鐵以油酸包附之 FE-SEM 分析 ($\times 100\text{ k}$)

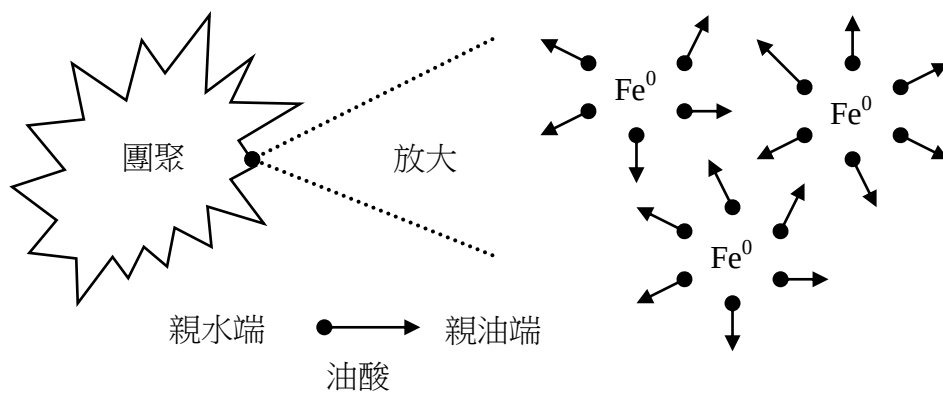


圖 4.2.3 以油酸包附奈米零價鐵示意圖

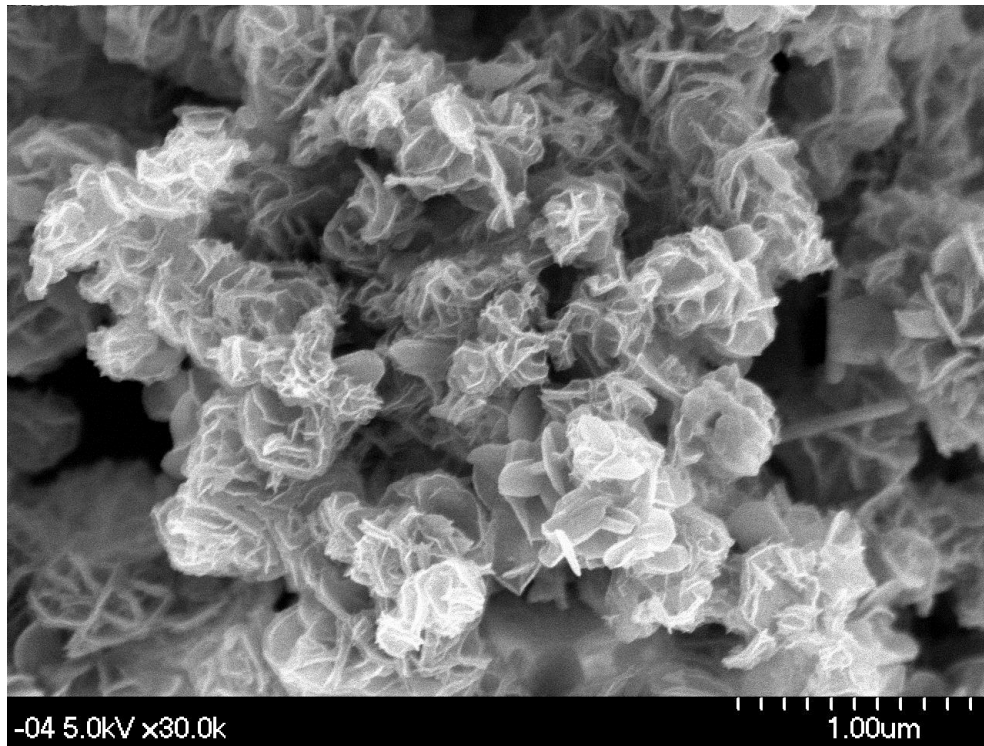


圖 4.2.4 奈米零價鐵以聚乙二醇包附之 FE-SEM 分析 ($\times 30\text{ k}$)

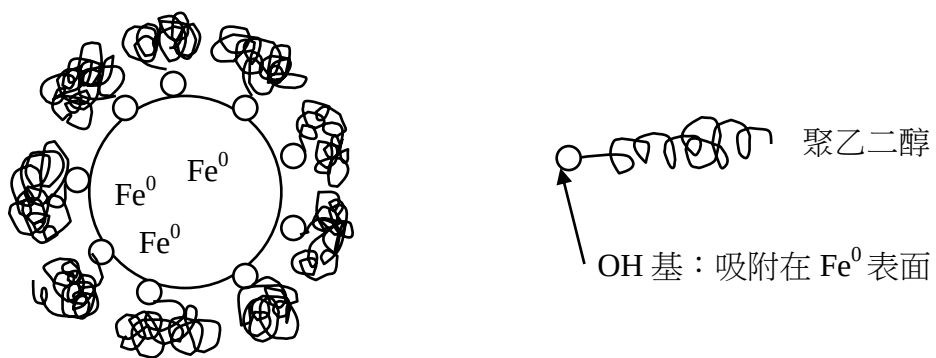


圖 4.2.5 以聚乙二醇包附奈米零價示意圖

4.2.2 零價鐵粉以有機分子包覆後 TEM 分析

經包覆後之零價鐵粉的粒徑大小分佈及晶相特性主要利用 TEM 幫助分析分別比較以油酸、PEG 包覆鐵粉後的結果；經油酸包覆的鐵粒子外層有明顯的鏈狀包覆層使得鐵粉長鏈狀連在一起，在 TEM 下觀察顆粒直徑在 10-30 nm 外層有著 5-7 nm 的包覆層(如圖 4.2.7 所示)；經 PEG 包覆的鐵粉發現顆粒呈不均勻團聚，可能因為使用 PEG 後大量顆粒被包在一起使得顆粒分區集中(如圖 4.2.8 所示)。

於包覆層的討論文獻中提到有機分子在 TEM 下顯示是不清楚的且就算零價鐵粉不以有機分子包覆，外層仍然會出現淡淡不同顏色的一層並且 Yuegiang 等人討論中提到其應為鐵的氧化層(圖 4.2.6 取自文獻[21])；在此將有機分子包覆鐵粒子在 TEM 觀察情況分為三部分：(1)中心未氧化的鐵、(2)外層氧化鐵層、(3)最外層有機分子包覆層。

以油酸包覆零價鐵粉的結果以此三部分表示(如圖 4.2.7 所示)，圖中可發覺油酸包覆層呈現不規則厚度分佈在最外層，而氧化鐵層則厚度較固定介於最外層油酸與中間未氧化的鐵。對於高分子 PEG 包覆顆粒的描述文獻傾向二種說法，一為含孔隙的高分子球並且多個顆粒卡在高分子球孔隙內，另一為高分子 PEG 包覆在鐵粉外，由於顆粒分區集中所以高分子 PEG 包覆在鐵粉外較有可能；以 PEG 包覆零價鐵後氧化層與未氧化層間大至上利用顏色深淺區分，但其最外 PEG 層與氧化層不易區分可能因為氧化層與有機分子層很厚不均勻混在一起造成不易判斷(如圖 4.2.8 所示)。

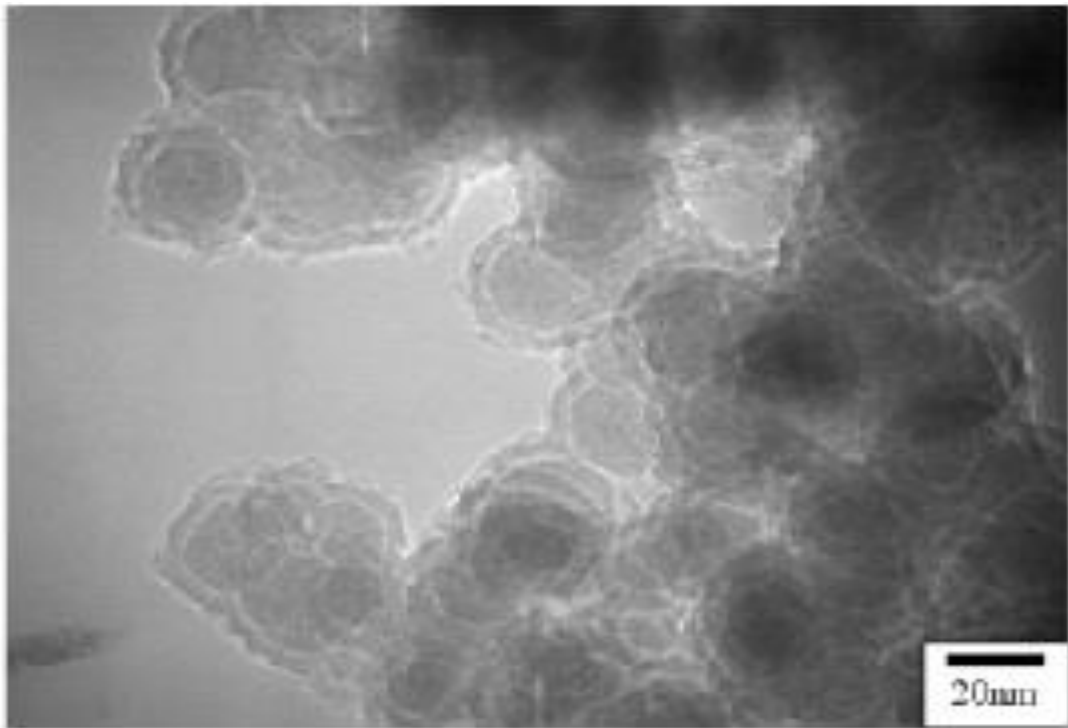


圖 4.2.6 文獻[21]描述反應前零價鐵之 TEM 圖

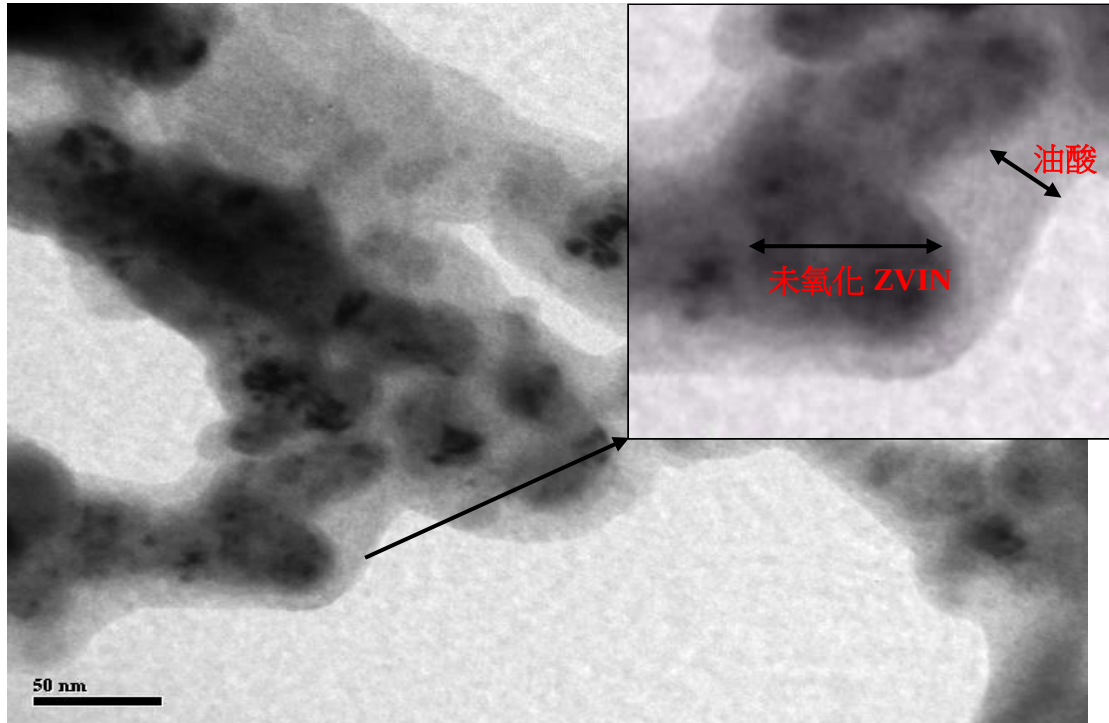


圖 4.2.7 以油酸包覆零價鐵粉之 TEM 分析

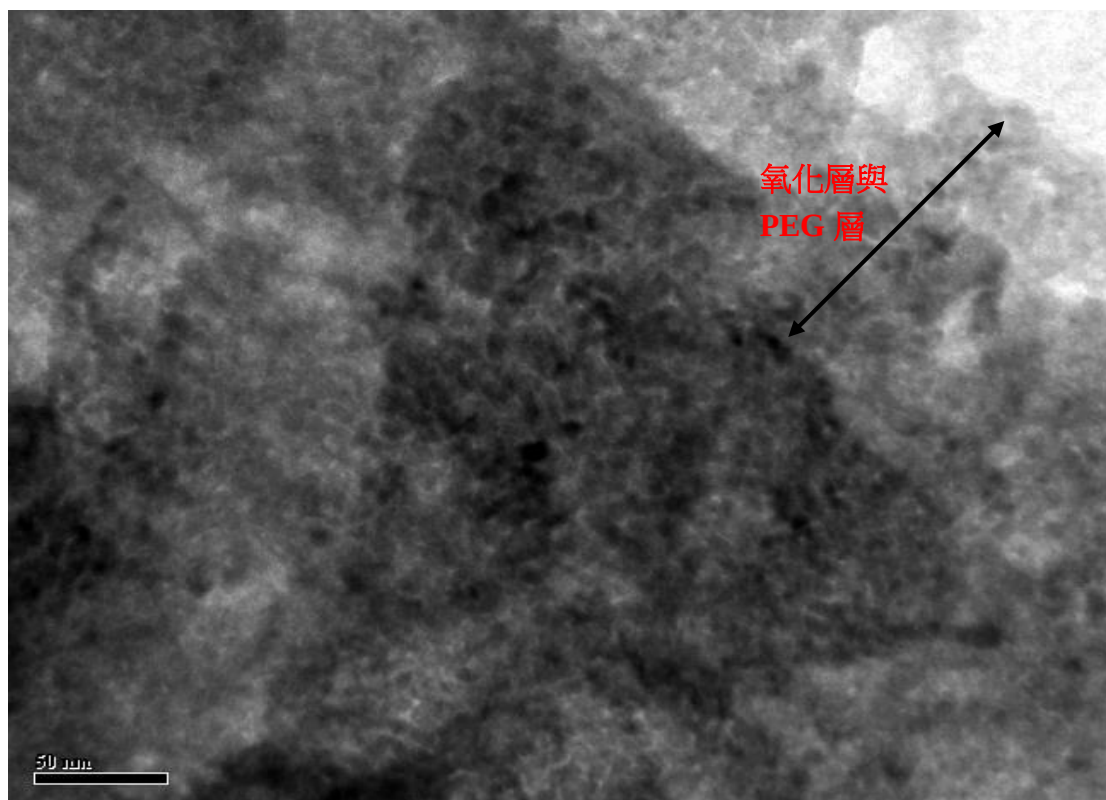


圖 4.2.8 以 PEG 包覆零價鐵粉之 TEM 分析

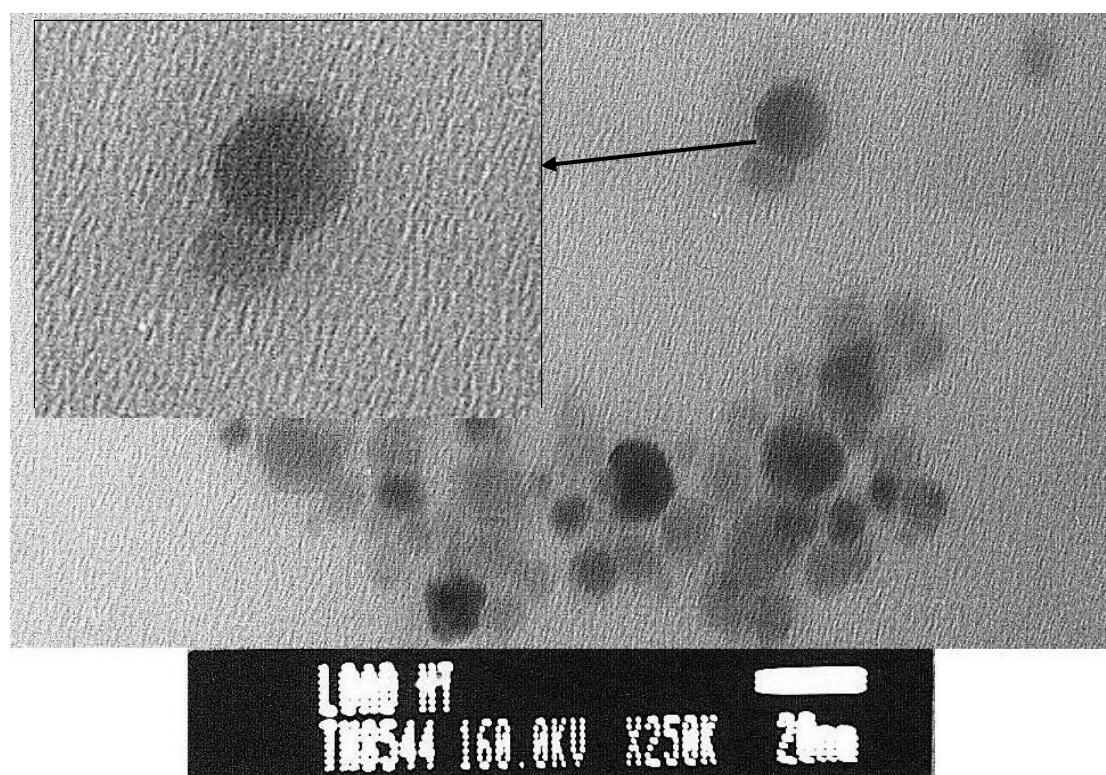


圖 4.2.9 以 PEG 包覆零價鐵粉之 TEM 分析

4.3 高能火炸藥降解實驗

在奈米零價鐵降解高能火炸藥的實驗中，是在室溫 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) 下取 0.1 g 比表面積為 $53.23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的奈米零價鐵粉下加入 300 mL，濃度分別為(1) 90、80 及 70 ppm 的 TNT、(2) 35、25 及 15 ppm 的 RDX 及(3) 5、4 及 3 ppm 的 HMX 進行降解反應，並於 1~180 min 中間隔取出 1 mL 水樣後，以 $0.1 \mu\text{m}$ 的 filter 過濾後，以 HPLC 分析。

實驗顯示(1)以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解 90、80 及 70 ppm 的三種不同濃度的 TNT 溶液皆於 40 min 內完全降解完畢如圖 4.3.1 所示、(2)以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解 35、25 及 15 ppm 的三種不同濃度的 RDX 溶液皆於 1 h 內完全降解完畢如圖 4.3.2 所示及(3)以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解 5、4 及 3 ppm 的三種不同濃度的 HMX 溶液皆於 1 h 內完全降解，相關數據如圖 4.3.3 所示。

比較 Hundal *et al.* [105]及 Joel Z *et al.* [106]零價鐵降解高能火炸藥的研究，其 1 g 零價鐵可處理的高能火炸藥量整理如下：

(1) 在 1997 年 Hundal *et al.*的研究中是以 1%的市售零價鐵粉與 70 ppm 的 TNT 與 3 ppm 的 RDX 進行反應，其研究顯示 TNT 在 8 小時內可完全移除；而 RDX 則需要在 96 小時後才能完全分解之，計算其每克處理量，其 1 g 零價鐵可處理 7 ppm 的 TNT 及 0.3 ppm 的 RDX。

(2) 在 2005 年 Joel Z *et al.*的研究中 以 17 g 比表面積為 $1.54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的市售零價鐵粉與 76 ppm 的 TNT 進行反應，其研究顯示需要 400 min 才能完全分解 76 ppm 的 TNT。計算其每克有效處理 TNT 量為 4.5 ppm。

(3) 在本研究，計算其每克有效處理量，為 1 g 零價鐵可處理 900 ppm TNT、350、ppm RDX 及 50 ppm 的 HMX，顯示零價鐵比表面積的增加及尺度的減少可有效的促進分解高能火炸藥的效果。

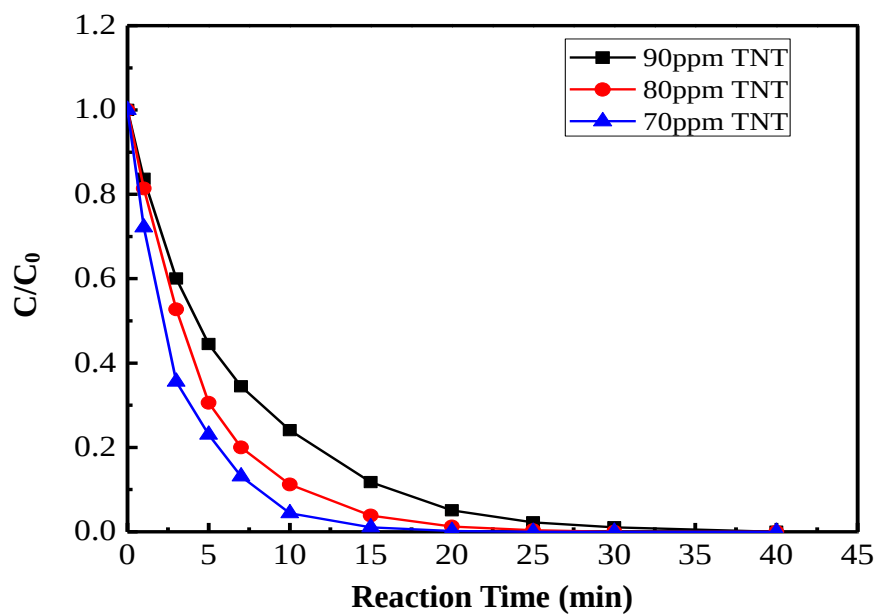


圖 4.3.1 以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解不同濃度 TNT 曲線

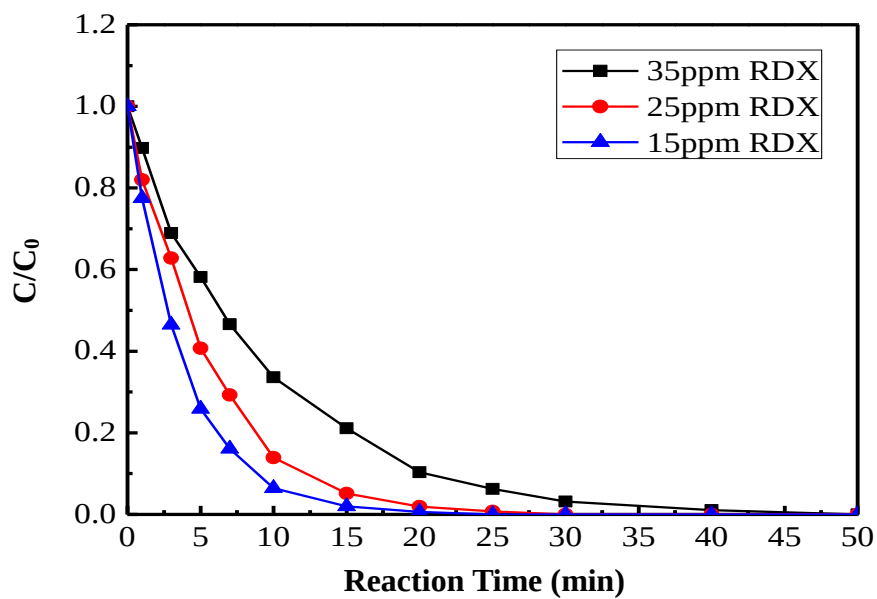


圖 4.3.2 以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解不同濃度 RDX 曲線

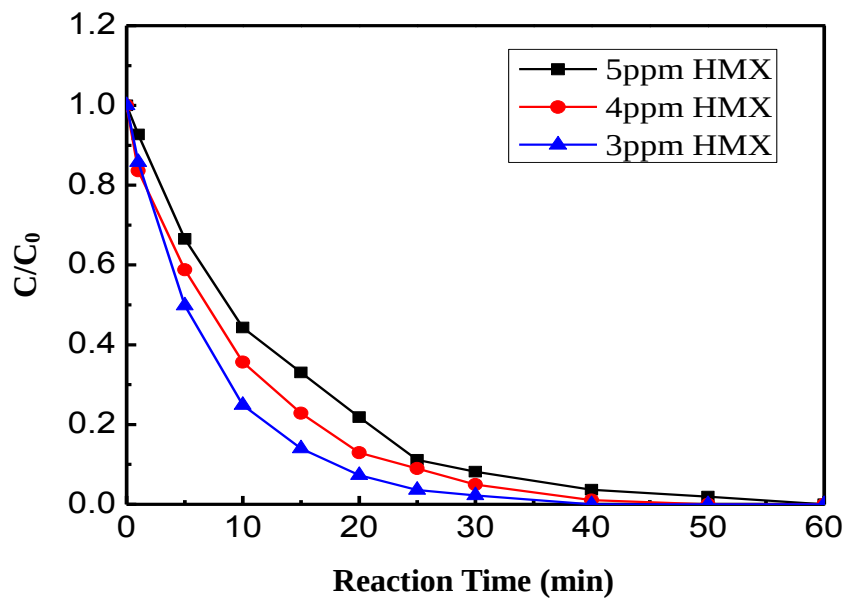


圖 4.3.3 以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解不同濃度 HMX 曲線

4.4 奈米零價鐵降解高能火炸藥降解動力及熱力學

4.4.1 降解動力學

反應速率與火炸藥濃度及鐵粉濃度的關係是分別成 m 階及 n 階之反應階數，由於本研究是以固定量之奈米零價鐵進行動力反應，因此其濃度可以視為定值於反應方程式將反應速率常數(K_s)轉換為常態表面積反應速率常數(k_{sa})對零價鐵比表面積(a_s)及零價鐵含量(ρ_m)的乘積，其動力學方程式如式(4.3.1)所示:

$$\begin{aligned}\frac{d[C]}{dt} &= K_{SA} a_s \rho_m [C]^m [Fe]^n \\ \frac{d[C]}{dt} &= K_{SA} \rho_a [C]^m [Fe]^n \\ \frac{d[C]}{dt} &= K_{SA} \rho_a [C]^m\end{aligned}\quad \text{式(4.4.1)}$$

k_{sa} ：常態表面積反應速率常數， $[l^{-(m+n-1)} \text{ time}^{-1} \text{ m}^{-2}]$

$[C]$ ：火炸藥濃度， mg L^{-1}

$[Fe]$ ：零價鐵濃度， mg L^{-1}

a_s ：零價鐵比表面積， $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$

ρ_m ：零價鐵含量， g L^{-1}

ρ_a ：表面面積濃度， $\text{m}^2 \text{ L}^{-1}$

m ：火炸藥的反應階數

n ：鐵離子的反應階數

t ：反應時間， min

以目前大部分文獻資料顯示，可以較合理假設零價鐵還原火炸藥反應為一階，即 $m = 1$ ，可變成：

$$-\frac{d[C]}{dt} = K_{SA}\rho_a [C_0]$$

$$-\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = K_{SA}\rho_a t \quad \text{式(4.4.2)}$$

在奈米零價鐵降解高能火炸藥的實驗中，是在室溫 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) 下取 0.1 g 比表面積為 $53.23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的奈米零價鐵粉下加入 300 mL，濃度分別為(1) 90、80 及 70 ppm 的 TNT、(2) 35、25 及 15 ppm 的 RDX 及(3) 5、4 及 3 ppm 的 HMX 進行降解反應，並於 1~180 min 中間隔取出 1 mL 水樣後，以 0.1 μm 的 filter 過濾後，以 HPLC 分析，再將結果代入動力方程式計算。

實驗顯示：

(1)在奈米零價鐵粉降解 90、80 及 70 ppm 的 TNT 結果如圖 4.4.1 所示，代入動力學一階方程式可以得到其 R-squared 值為 0.997、0.998 及 0.998， k_{sa} 值為 0.011、0.013 及 $0.013 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 如表 4.4.1 所示，由以上的結果在三種較高的火炸藥濃度對低濃度的 Fe(0)，其動力方程式為一階方程式。

(2)在奈米零價鐵粉降解 35、25 及 15 ppm RDX 實驗結果如圖 4.4.2 所示，代入動力學一階方程式可以得到其 R-squared 值為 0.998、0.998 及 0.998， k_{sa} 值為 0.008、0.013 及 $0.017 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 如表 4.4.2 所示，由以上的結果在三種較高的火炸藥濃度對低濃度的 Fe(0)，其動力方程式為一階方程式。

(3)在奈米零價鐵粉降解 5、4 及 3 ppm HMX 實驗結果如圖 4.4.3 所示，代入動力學一階方程式可以得到其 R-squared 值為 0.993、0.99 及 0.998，一階方程式之， k_{sa} 值為 0.00577、0.00746 及 $0.00925 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 如表 4.4.3 所示，由以上的結果在三種較高的火炸藥濃度對低濃度的 Fe(0)，其動力方程式為一階方程式。

表 4.4.1 奈米零價鐵還原 90、80 及 70 ppm 之 TNT r^2 及 k_{sa} 值

TNT 濃度(ppm)		90	80	70
一次反應 $-\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K_{sa} \rho_a t$	R-squared (r^2)	0.997	0.998	0.998
	反應數率常數 ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.011	0.013	0.013

表 4.4.2 奈米零價鐵還原 35、25 及 15 ppm 之 RDX r^2 及 k_{sa} 值

RDX 濃度(ppm)		35	25	15
一次反應 $-\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K_{sa} \rho_a t$	R-squared (r^2)	0.998	0.998	0.998
	反應數率常數 ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.008	0.013	0.017

表 4.4.3 奈米零價鐵還原 5、4 及 3 ppm 之 HMX 之 r^2 及 k_{sa} 值

HMX 濃度(ppm)		5	4	3
一次反應 $-\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K_{sa} \rho_a t$	R-squared (r^2)	0.993	0.99	0.998
	反應數率常數 ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.00577	0.00746	0.00925

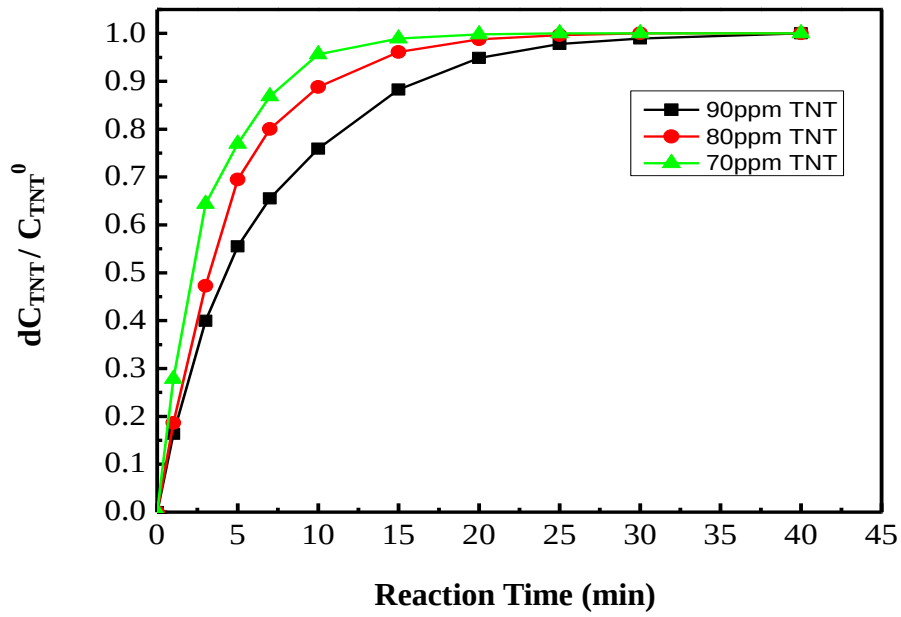


圖 4.4.1 以奈米零價鐵粉降解不同濃度 TNT 轉換率

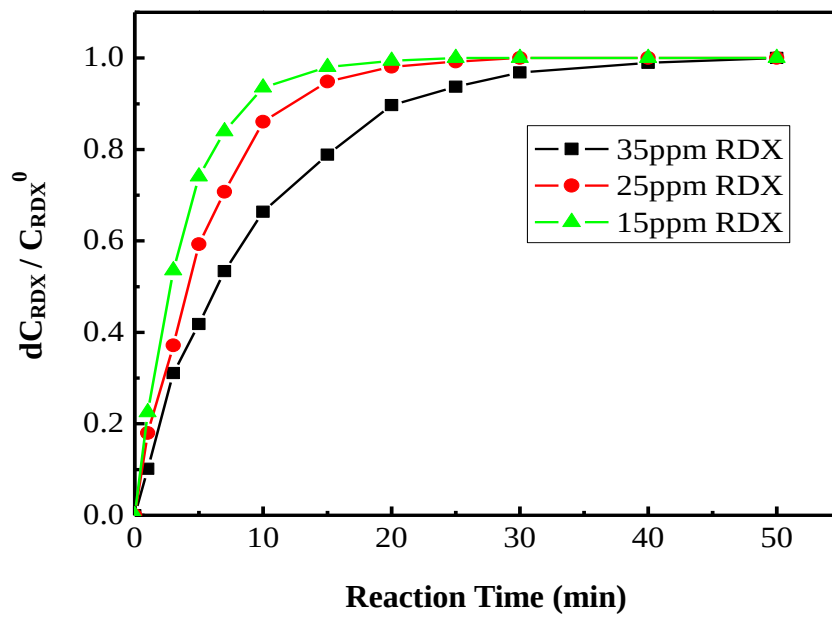


圖 4.4.2 以奈米零價鐵粉降解不同濃度 RDX 轉換率

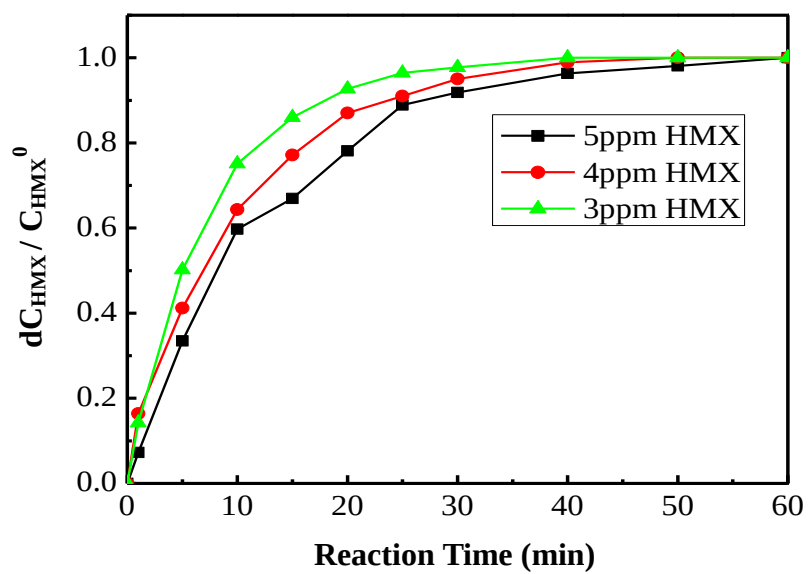


圖 4.4.3 以奈米零價鐵粉降解不同濃度 HMX 轉換率

4.4.2 奈米零價鐵降解高能火炸藥熱力學分析

阿瑞尼亞斯 (Svante August Arrhenius 1859~1927) 首先發展出能普遍描述溫度對反應速率影響的方程式。Arrhenius 指出說：反應速率常數 k 之對數值隨溫度 T 的變化率與絕對溫度平方之倒數成正比，著名的 Arrhenius equation 如下：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (\text{式 4.4.3})$$

k ：速率常數

T ：溫度

E_a ：活化能

R ：理想氣體常數($1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ or $8.314 \text{ joule} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$)

將不同溫度下所測得的速率常數的值取對數後($\ln k$)，對時間的倒數($1/T$)作圖，可以得到一條斜率為 $-E_a/R$ 的線性方程。

$$\int_{\ln k_1}^{\ln k_2} d \ln k = \frac{E_a}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} \cdot dT$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{式 4.4.4})$$

利用這條線性方程式，利用已知不同溫度下的反應速率常數，可以求得反應的活化能 E_a 。當我們有了活化能數據，再配合某一溫度下的速率常數，就可以算出任何溫度下的速率常數。

在奈米零價鐵還原降解的高能火炸藥研究中，由於本研究中的三種高能火炸藥(TNT、RDX 及 HMX)水溶液，加熱超過 40℃ 後，其結構會產生自然的水解現象，故本研究在熱力學活化能的實驗設計中，選定以室溫 25℃ 及 35℃ 來進行研究。

(1)在奈米零價鐵降解 TNT 的熱力學研究中，以較高濃度的 90ppm 的 TNT 於 25℃ (T_1)及 35℃ (T_2)下進行(圖 4.4.4)，分得求其其反應速率並計算如下：

$T_1=25^{\circ}\text{C}=298.15\text{K}$ ， $T_2=35^{\circ}\text{C}=308.15\text{K}$ ， $k_1=0.01067\text{ min}^{-1}\text{ m}^{-2}$ ， $k_2=0.01820\text{ min}^{-1}\text{ m}^{-2}$ ，理想氣體常數 $R=1.987\text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，分別代入：

$$\ln \frac{0.01067\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}}{0.01820\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}} = \frac{E_a}{1.987\cdot\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{308.15\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right)$$

$$E_a = 1.987\cdot\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \frac{298.15\text{K} \times 308.15\text{K}}{298.15\text{K} - 308.15\text{K}} \cdot \ln \frac{0.01067\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}}{0.01820\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}}$$

$$= 9.743\cdot\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

以上的活化能比較標準的 TNT 活化能 34 kcal/mol，以 nano-Fe(0)使得活化能下降近 4 倍。

(2)在奈米零價鐵降解 RDX 的熱力學研究中，以較高濃度的 35ppm 的 RDX 於 25℃ (T_1)及 35℃ (T_2)下進行(圖 4.4.5)，分得求其其反應速率並計算如下：

$T_1=25^{\circ}\text{C}=298.15\text{K}$ ， $T_2=35^{\circ}\text{C}=308.15\text{K}$ ， $k_1=0.00800\text{ min}^{-1}\text{ m}^{-2}$ ， $k_2=0.01389\text{ min}^{-1}\text{ m}^{-2}$ ，理想氣體常數 $R=1.987\text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，分別代入：

$$\ln \frac{0.00800\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}}{0.01389\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}} = \frac{E_a}{1.987\cdot\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{308.15\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right)$$

$$E_a = 1.987\cdot\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \frac{298.15\text{K} \times 308.15\text{K}}{298.15\text{K} - 308.15\text{K}} \cdot \ln \frac{0.00800\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}}{0.01389\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}}$$

$$= 10.079\cdot\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

以上的活化能比較標準的 RDX 活化能 47.1 kcal/mol，以 nano-Fe(0)使得活化能下降約 5 倍。

(3)在奈米零價鐵降解 HMX 的熱力學研究中，以較高濃度的 5 ppm 的 HMX 於 25℃ (T_1)及 35℃ (T_2)下進行(圖 4.4.6)，分得求其其反應速率並計算如下：

$T_1=25^{\circ}\text{C}=298.15\text{K}$, $T_2=35^{\circ}\text{C}=308.15\text{K}$, $k_1=0.00577\text{ min}^{-1}\text{ m}^{-2}$, $k_2=0.01143\text{ min}^{-1}\text{ m}^{-2}$, 理想氣體常數 $R=1.987\text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分別代入：

$$\ln \frac{0.00577\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}}{0.01143\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}} = \frac{E_a}{1.987\cdot\text{cal}\cdot\text{K}\cdot\text{mole}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{308.15\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right)$$

$$E_a = 1.987\cdot\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \frac{298.15\text{K} \times 308.15\text{K}}{298.15\text{K} - 308.15\text{K}} \cdot \ln \frac{0.00577\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}}{0.01143\cdot\text{min}^{-1}\text{ m}^{-2}}$$

$$= 12.460\cdot\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

以上的活化能比較標準的 HMX 活化能 52 kcal/mol，以 nano-Fe(0)使得活化能下降約 4 倍。由上述三種火炸藥污染物之活化能大小可以預測其反應速率及降解效率之差異，活化能越大其反應所需之能量越大，固可從理論判斷出其反應速率與降解速率應為 $\text{TNT} > \text{RDX} > \text{TMX}$ ，實驗所得結果與與理論相符合，而三種火炸藥經由零價鐵降解之活化能接遠小於自然降解之活化能，固得知使用奈米零價鐵降解火炸藥效率苑高於自然降解。

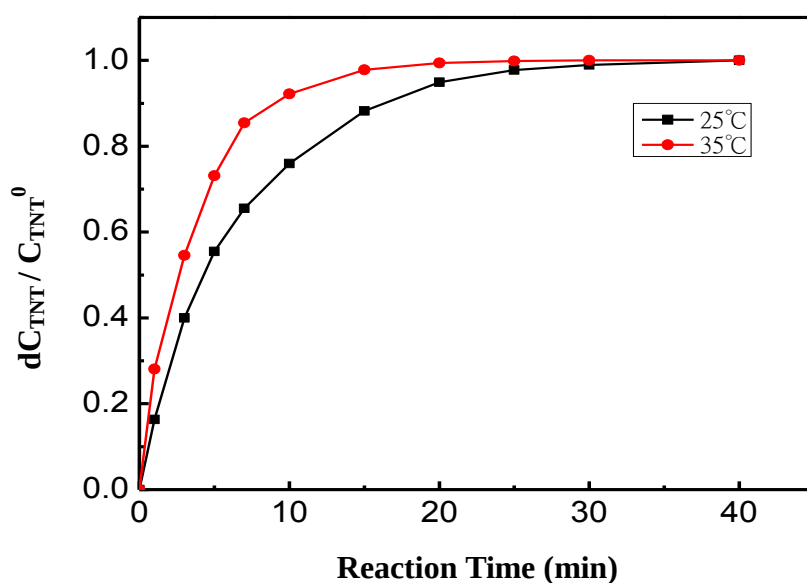


圖 4.4.4 奈米零價鐵降解 90 ppm 的 TNT 熱力學分析

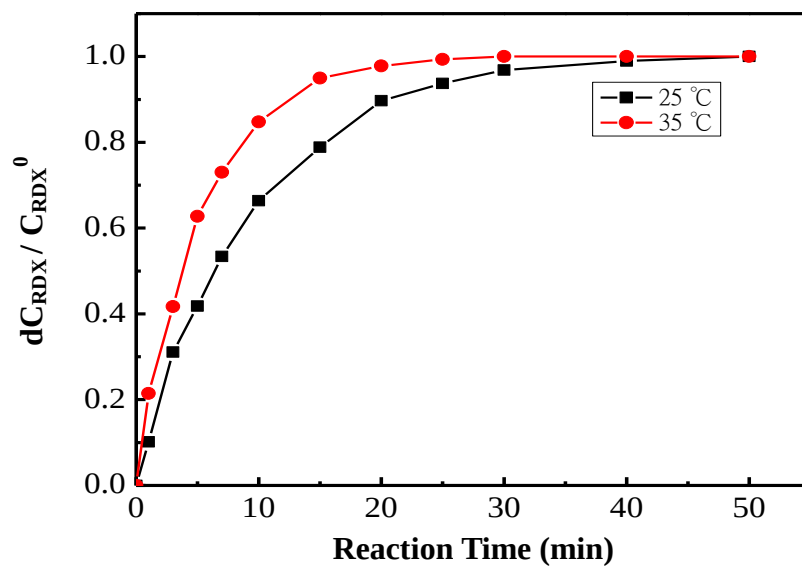


圖 4.4.5 奈米零價鐵降解 35 ppm 的 RDX 熱力學分析

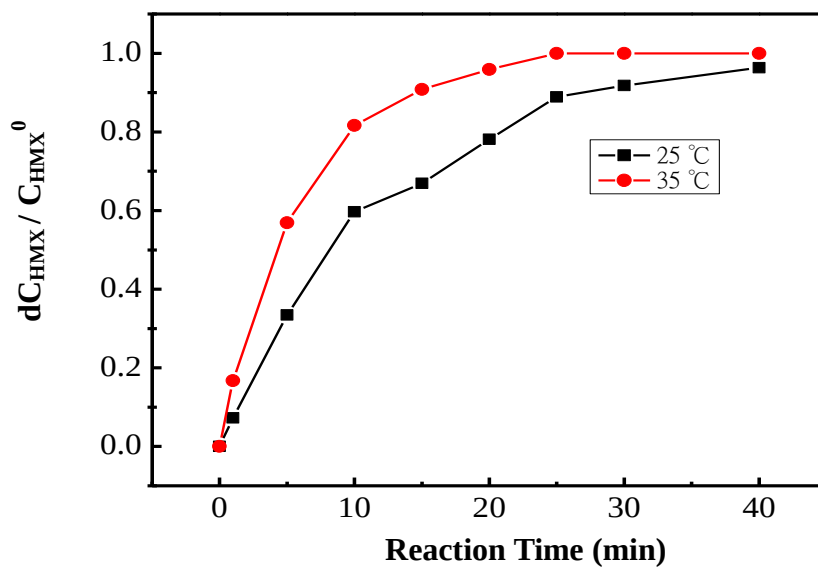


圖 4.4.6 奈米零價鐵降解 5 ppm 的 HMX 熱力學分析

4.4.3 高能火炸藥結構與降解效率

由奈米零價鐵降解高能火炸藥的實驗顯示(圖 4.4.4 至 4.4.6)，奈米零價鐵對 TNT、RDX 及 HMX 降解的效率為 $\text{TNT} > \text{RDX} > \text{HMX}$ ，在以下的文章中我們將由高能火炸藥的立體結構及官能基推、拉電子能力來做反應速率變化的探討。在還原取代反應中，拉電子能力決定反應速率，取代的難易決定於其拉電子的能力，拉電子的能力越強就越不容易進行還原取代。由 TNT、RDX 及 HMX 的結構式中可以得知(如圖 4.4.7 所示)，其接 NO_2 拉電子團的元素於 TNT 中為 C，RDX 及 HMX 為 N，又 N 的陰電性(3.0) > C (2.5)，N 拉電子的能力 > C，在 TNT 結構中 C- NO_2 的 NO_2 團較 RDX 及 HMX 中 N- NO_2 容易被還原取代。可以得知反應速率應為 $\text{TNT} > \text{RDX}$ 及 HMX，與實驗結果相符。

在還原取代反應中，立體障礙決定反應速率，取代的難易亦決定於立體障礙，立體障礙越強其越不容易進行還原取代。TNT 結構中因具有苯環，而苯環本身具有共軛雙鍵，其立體結構是平面的(如圖 4.4.8 所示)，而在 RDX 的立體結構上是為三氮六環，其立體結構最穩定為椅型結構(如圖 4.4.9 所示)，HMX 的立體結構是為四氮八環，其立體結構最穩定為皇冠型結構(如圖 4.4.10 所示)，就立體障礙而言，TNT 的平面結構的立體障礙較 RDX 及 HMX 的椅型及皇冠結構來的小，故其與零價鐵的反應速率比 RDX 與 HMX 來的快，且 TNT 的 C(1)-C(2)-C(3)環鍵角為 120° 較 RDX 與 HMX 的 C(1)-N(2)-C(3)環鍵角 109.5° 大(如圖 4.4.11、圖 4.4.12 所示)，其開環的所需能量 TNT 小於 RDX 與 HMX，故其與奈米零價鐵的反應性來說，TNT 較 RDX 與 HMX 來的快；在 RDX 及 HMX 的立體障礙的比較上，HMX 的皇冠與 RDX 椅型結構因其環狀結構為 C(1)-N(2)-C(3)環內鍵角皆為 109.5° ，鍵長為 1.446，就鍵角及鍵長來比較，兩者是相同的，但因 RDX 為三氮六環，其環狀結構會在椅型結構及船型結構中轉換，而 HMX 的皇冠結構並不會變化，故就結構上的穩定，HMX 較 RDX 穩定，故其與零價鐵的反應速率比 RDX 比 HMX 來的快。另一方面 RDX 與 HMX 的降解效率，可以就官能基的數量來說明，因為奈米零價鐵降解火炸藥的過程，是先將各高能火炸藥的 NO_2 官能基取代為 NO 基後再進一步取代為 NH_2 後開環水解，就結構上 HMX 比 RDX 多出一組 NO_2 ，故其零價鐵的反應速率比 RDX 比 HMX 來的快，與實驗結果相符。

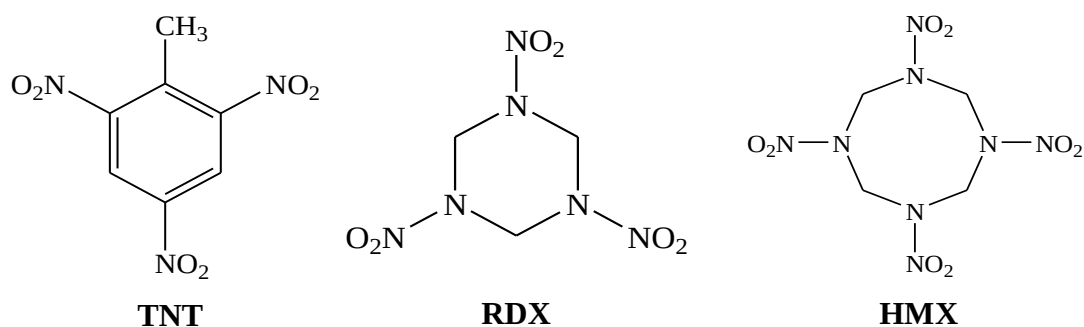


圖 4.4.7 TNT、RDX 及 HMX 化學結構

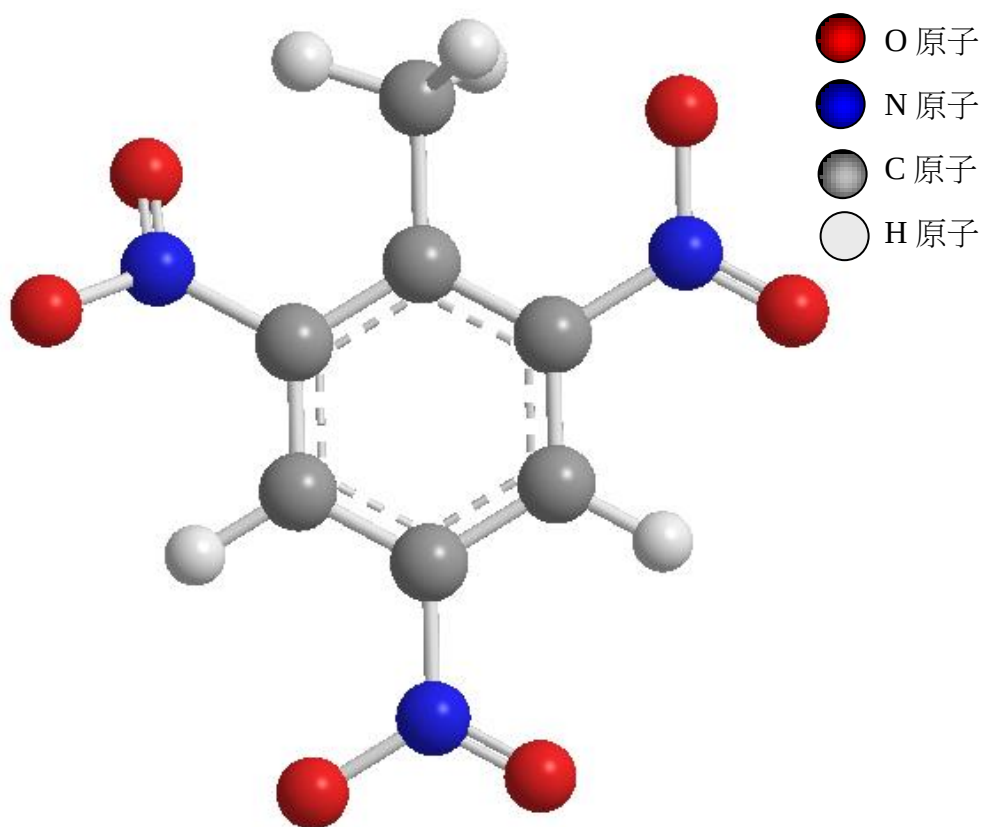


圖 4.4.8 TNT 的立體結構示意

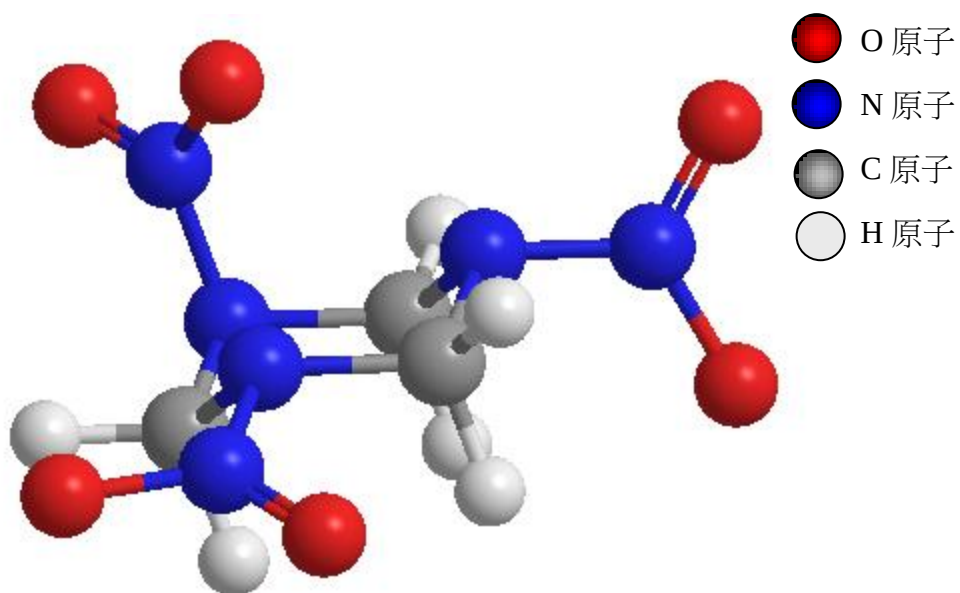


圖 4.4.9 RDX 的椅型立體結構示意

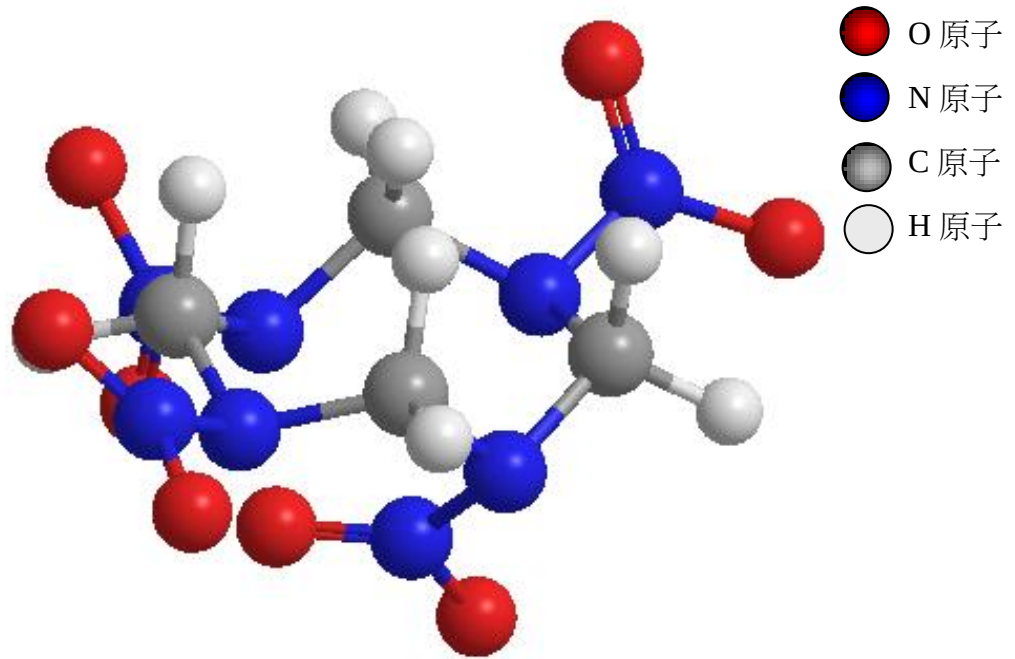


圖 4.4.10 HMX 的皇冠狀立體結構示意

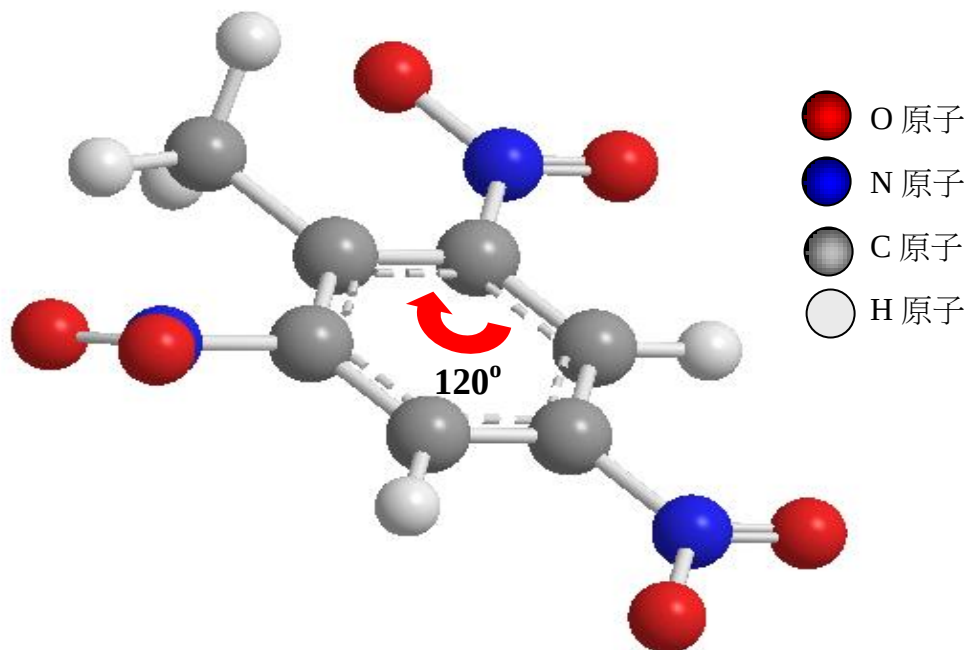


圖 4.4.11 TNT 立體結構中 C-C-C 環鍵角

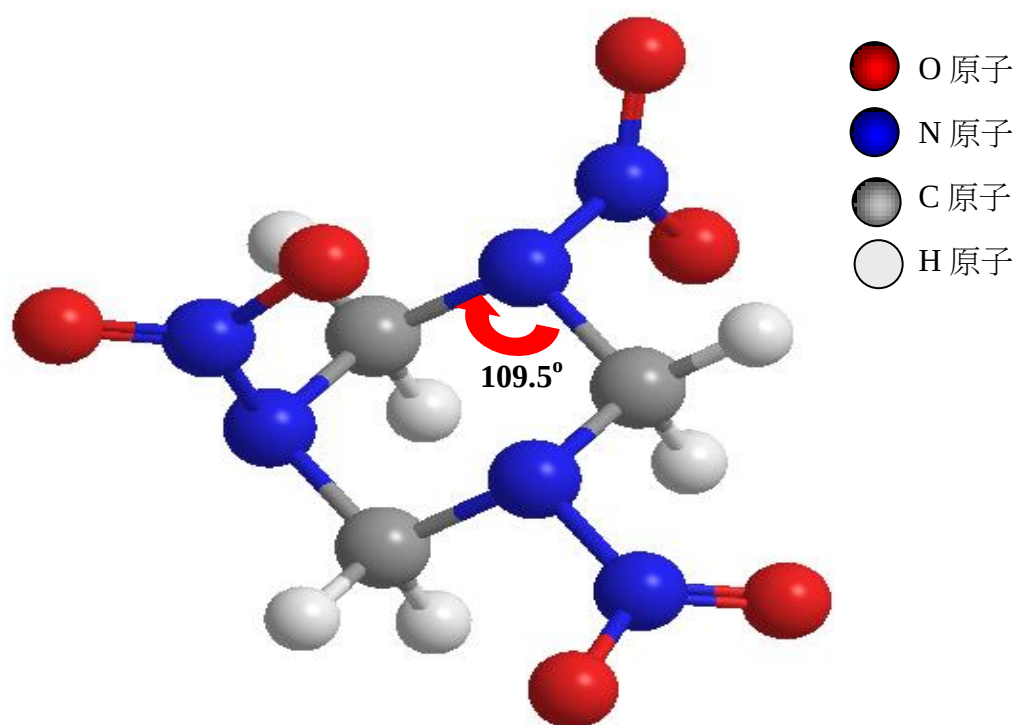


圖 4.4.12 RDX 立體結構中 C-N-C 環鍵角

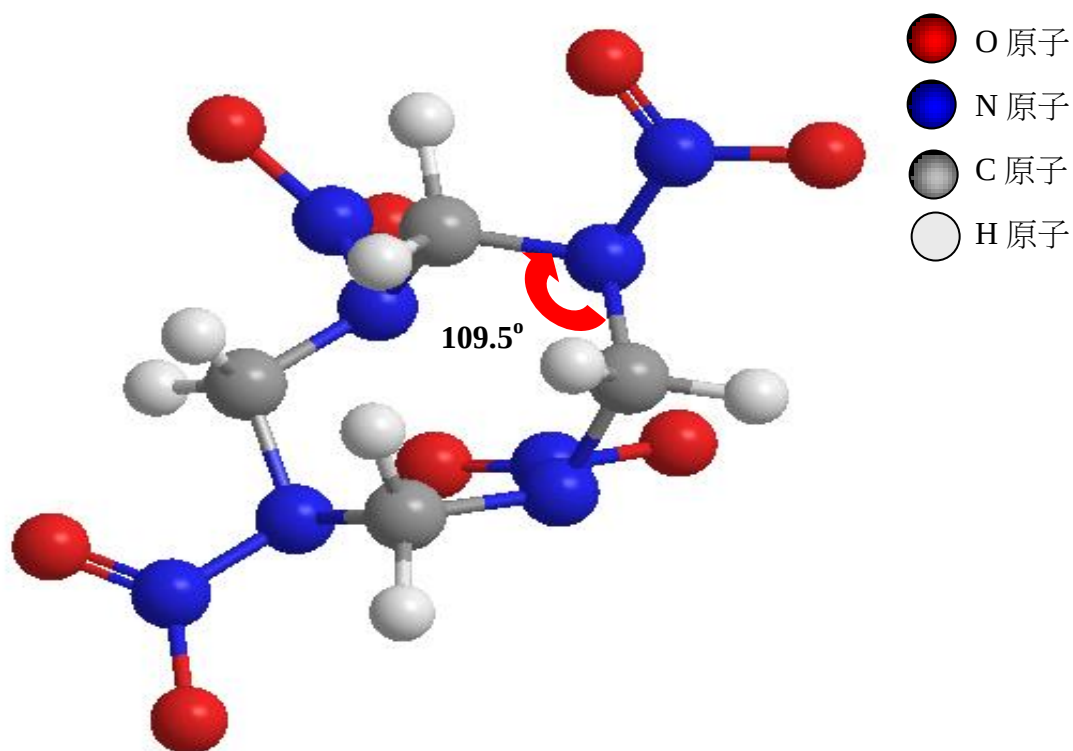
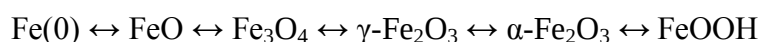


圖 4.4.13 HMX 立體結構中 C-N-C 環鍵角

4.5 奈米零價鐵降解高能火炸藥 XPS/ESCA 元素分析

藉由 XPS/ESCA 表面元素分析奈米零價鐵降解高能火炸藥後產物表面元素含量，分析的結果可了解降解高能火炸藥後奈米零價鐵粉表面可能含多種化合物，在降解三種不同高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 其奈米零價鐵表面具有 Fe、O 及少量 C 的訊號產生(如圖 4.5.1 所示)，；在此利用 XPS 的微區圖並利用分析軟體分析 binding energy 700-800 eV 間的 Fe 的微區表面可能的化合物，在經分析後表面的在降解三種不同的火炸藥後，其奈米零價鐵表面轉變為以 Fe、FeO、Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 等四種不同的氧化物。

對照 Flavia *et al.* [117]發表了關於零價鐵粉氧化順序以及零價鐵粉與氧化鐵之間界面之反應，Flavia *et al.*將零價鐵氧化順序列為：



在 Fe 的一般特性中，在酸性的條件中，Fe 的存在以 2 價較為穩定，在鹼性的條件下，Fe 的存在則以 3 價較為穩定，在三種不同的高能火炸藥其水溶液一開始為弱酸性及中性(如表 4.5.1 所示)但在與奈米零價鐵反應後的溶液的 pH 值為弱鹼性，使得零價鐵在與高能火炸藥反應後最終產物以 3 價為主。

而在降解高能火炸藥 5 min 的奈米零價鐵(如圖 4.5.2 所示)，其表面分析最明顯可能並且含量以 Fe 最多訊號最強其次為 FeO 與 Fe₃O₄；由於此時奈米零價鐵只與高能火炸藥只反應了 5 min，其反應尚未完成故此時水溶液仍有大量的 Fe，使得此時奈米零價鐵表面分析以 Fe 為主，2 價的 FeO 次之而 8/3 價的 Fe₃O₄ 最弱，且此時尚無 3 價的 Fe₂O₃。而在降解高能火炸藥 10 min 的奈米零價鐵(如圖 4.5.3 所示)，其表面分析最明顯可能並且含量以 FeO 最多訊號最強其次為 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 與 Fe；由於此時奈米零價鐵只與高能火炸藥只反應了 10 min，其反應尚未完成，其 Fe 存在水溶液中時以 2 價為主，使得此時奈米零價鐵表面分析以 2 價 FeO 為主，8/3 價的 Fe₃O₄、與 3 價的 Fe₂O₃ 與 0 價的 Fe 次之。

在降解高能火炸藥 60 min 的奈米零價鐵(如圖 4.5.4 所示)，其表面分析最明顯可能並且含量以 Fe₃O₄ 最多訊號最強其次為 Fe₂O₃、FeO 與 Fe 弱；由這幾種化合物的存在得知，在降解高能火炸藥 60 min 後奈米零價鐵粉表面的鐵氧化價數應以 8/3 價為主少部分為 2、3 價及 0 價，其結果與 XRPD 分析結果相符合，其最終的產物以 Fe₃O₄ 為主，Fe₂O₃ 次之，應為 Fe 在水溶液中所能接觸的 O 較少，使得 Fe 其氧化成 3 價的速率較慢。

表 4.5.1 高能火炸藥 pH 值

	TNT 水溶液	RDX 水溶液	HMX 水溶液
pH 值	5.6	7.6	7.4

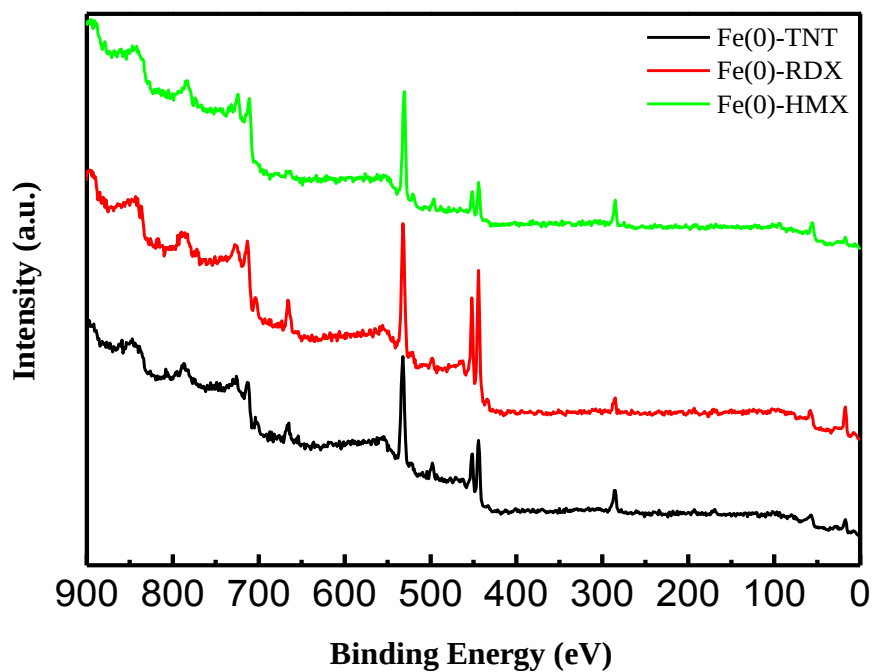


圖 4.5.1 奈米零價鐵降解高能火炸藥後 XPS/ESCA 分析

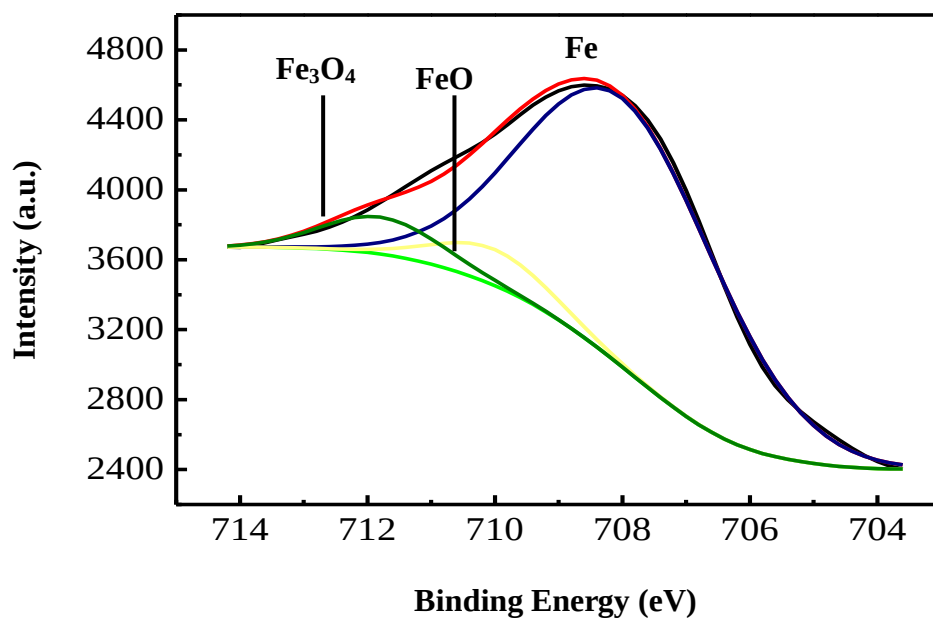


圖 4.5.2 奈米零價鐵降解高能火炸藥 5 min 後 XPS/ESCA Fe 微區分析

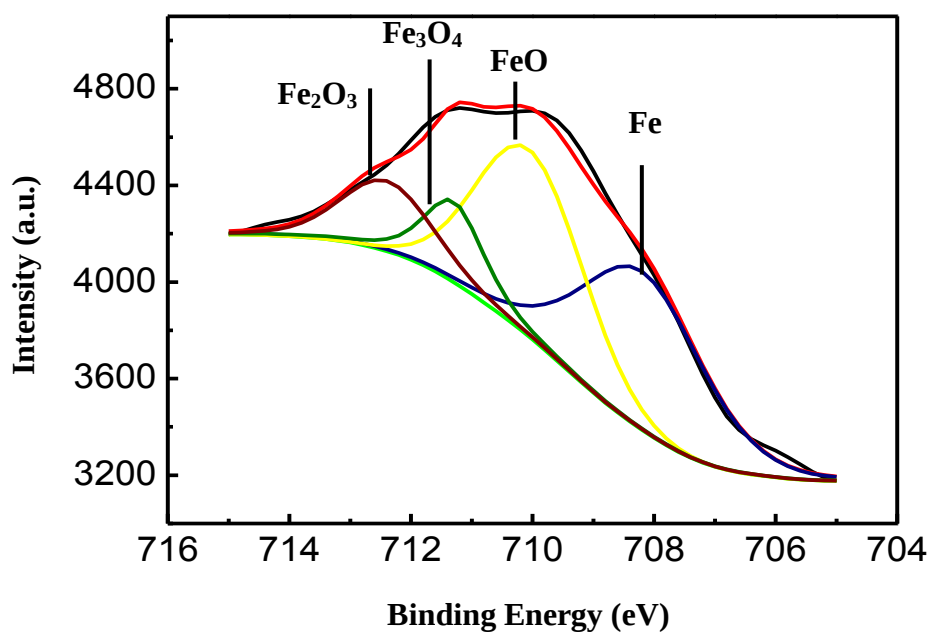


圖 4.5.3 奈米零價鐵降解高能火炸藥 10 min 後 XPS/ESCA Fe 微區分析

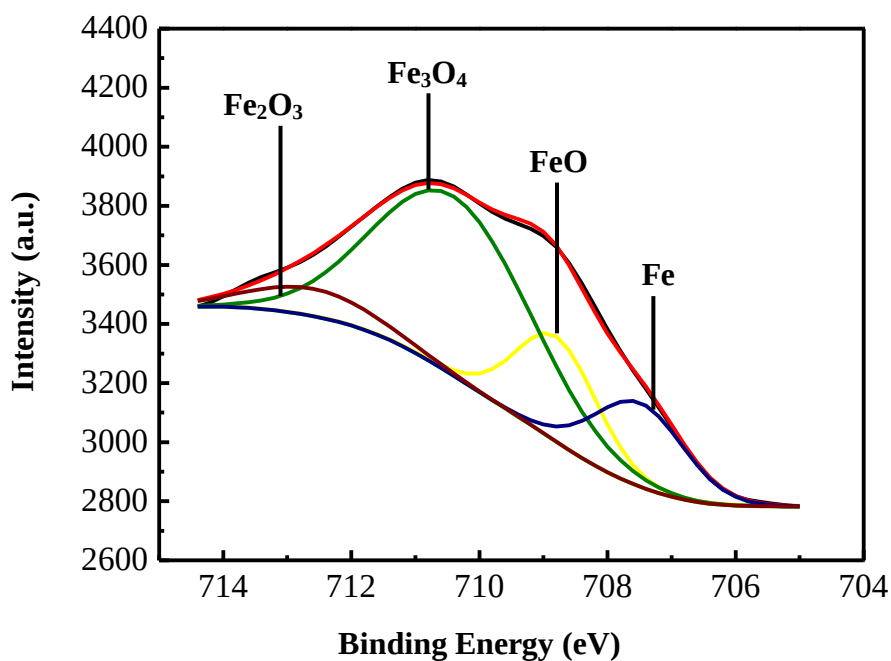


圖 4.5.4 奈米零價鐵降解高能火炸藥 60 min 後 XPS/ESCA Fe 微區分析

4.6 奈米零價鐵粉降解高能火炸藥後 XANES 分析

同步輻射 X 光吸收近邊緣結構(x-ray absorption near edge structure, 簡稱 XANES)分析顯示降解火炸藥之奈米零價鐵粉中, 鐵原子的實際吸收邊緣能量(k edge 為 7112 eV) 與鐵原子的氧化價數有關, 一般是鐵的氧化數會使吸收邊緣位置(通常是取吸收係數曲線躍升區段的第一個反曲點)向較高能量偏移, 且氧化數愈高, 化學偏移量愈大在圖 4.6.1 中可以得知由左至右依次為 Fe-foil、FeO、Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃, 不同的氧化態會造成 pre-edge 峰的躍升, 其由上而下為 Fe-foil、FeO、Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃(如圖 4.6.1 所示), 而對於 pre-edge 峰的描述, 文獻上指出價數相同但不同成分化合物其 pre-edge 峰位置其實是會變動的 2 價鐵位置在 7111-7112 eV 之間而 3 價鐵在 7112-7114 eV 之間(如圖 4.6.1 所示)。

在奈米零價鐵對 TNT 降解後 60 min 的樣品分析中, 其分析結果發現其最強吸收係數的曲線躍升區段的反曲點超過 8/3 價鐵 Fe₃O₄ 的位置但其波形最符合 8/3 價的 Fe₃O₄ (如圖 4.6.2 所示)。在奈米零價鐵對 RDX 降解後 60 min 的樣品分析中, 其分析結果發現其最強吸收係數的曲線躍升區段的反曲點(如圖 4.6.5 及 4.6.6 所示), 結果較相似 Fe₃O₄, 但整體的形狀與 pre-edge 峰的形狀其實是有著與 Fe₂O₃ 及 Fe₃O₄ 微量的不同 (如圖 4.6.3 所示)。在奈米零價鐵對 HMX 降解後 60 min 的樣品分析中, 其分析結果發現其最強吸收係數的曲線躍升區段的反曲點(如圖 4.6.7 及 4.6.8 所示), 結果較相似 Fe₃O₄, 但整體的形狀與 pre-edge 峰的形狀其實是有著與 Fe₂O₃ 及 Fe₃O₄ 微量的不同(如圖 4.6.4 所示)。

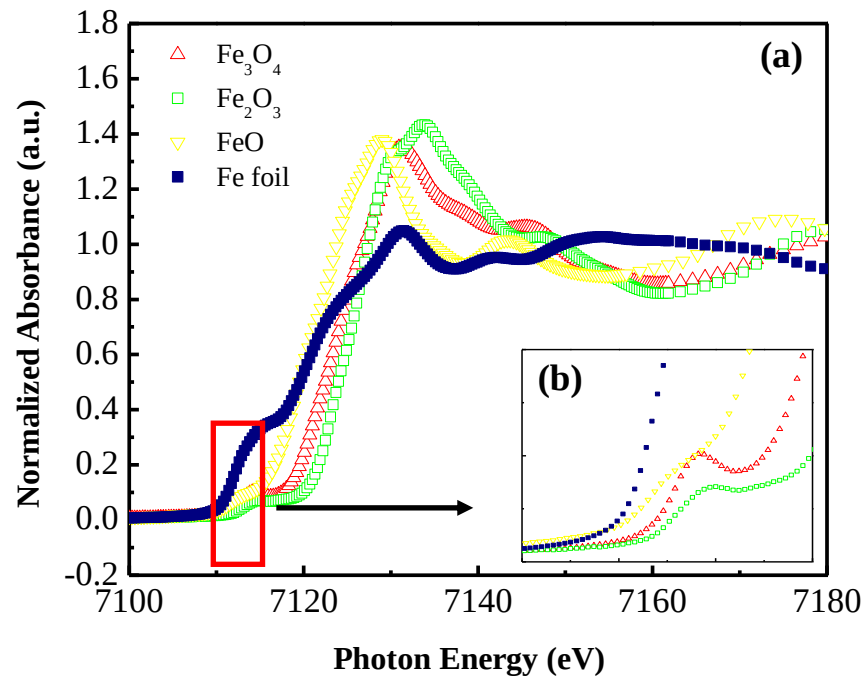


圖 4.6.1 (a)標準 Fe(0)、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 的之 Fe XANES 及(b)pre-edge 分析

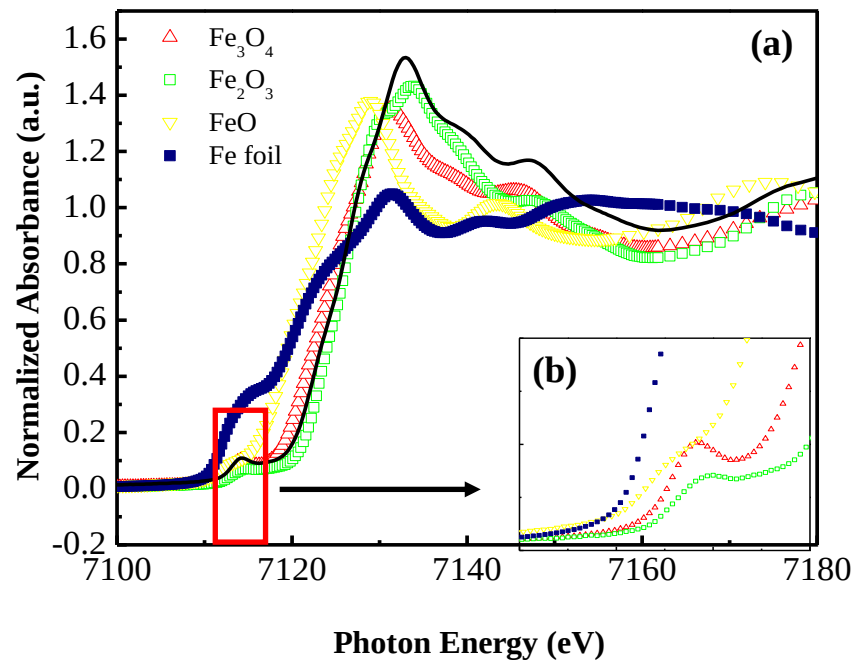


圖 4.6.2 降解 TNT 後奈米零價鐵之 Fe (a)XANES 及(b)pre-edge 分析

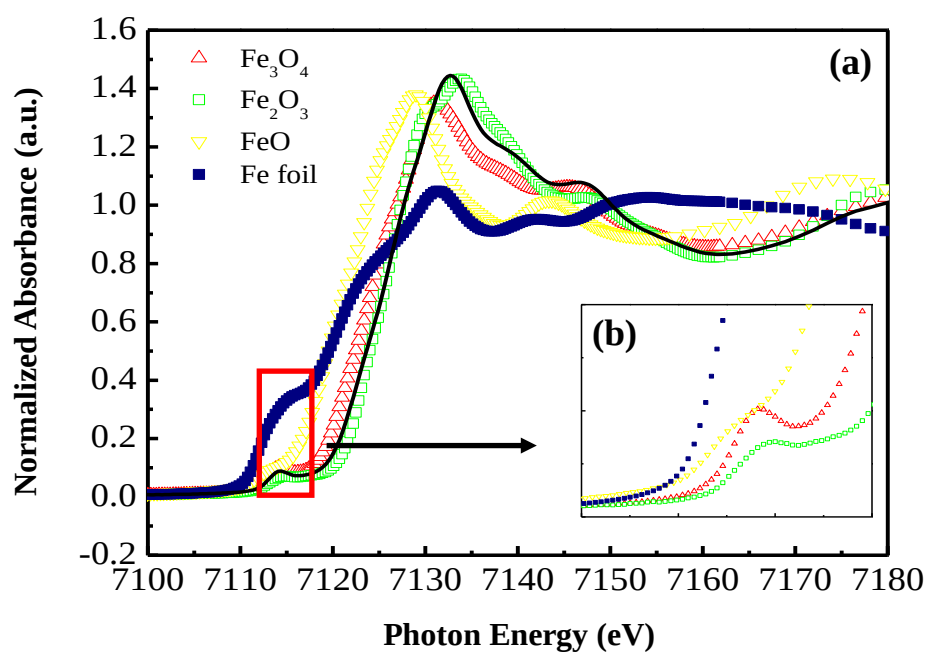


圖 4.6.3 降解 RDX 後奈米零價鐵之 Fe (a)XANES 及(b)pre-edge 分析

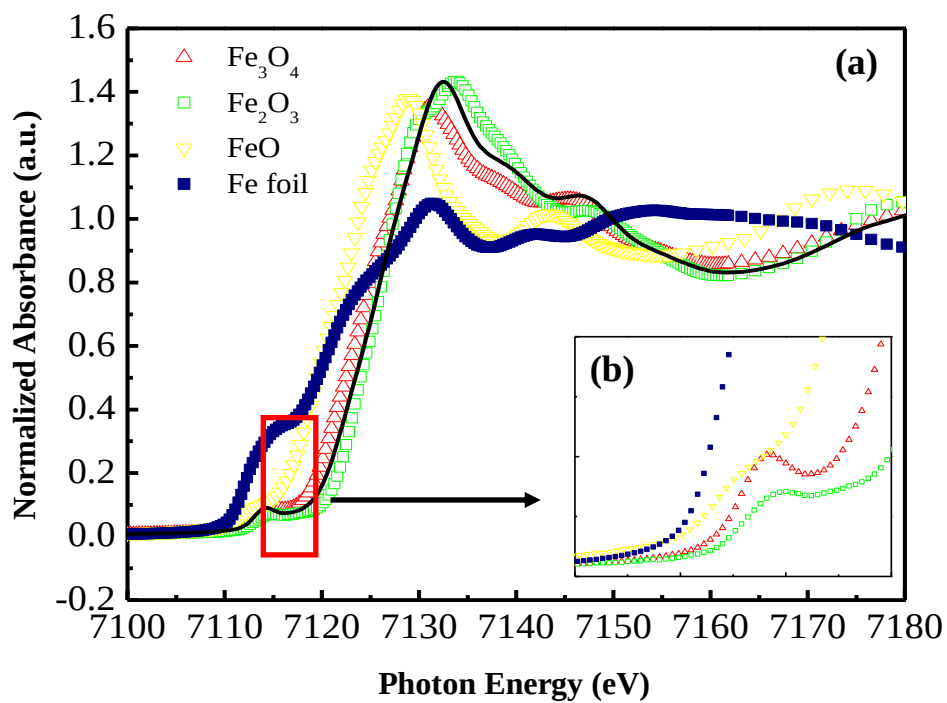


圖 4.6.4 降解 HMX 後奈米零價鐵之 Fe (a)XANES 及(b)pre-edge 分析

■4.6.2奈米零價鐵粉降解高能火炸藥後EXAFS分析

本研究利用延伸X 光吸收細微結構 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 來做奈米零價鐵與污染物反應後的產物鑑定, EXAFS 可以提供產物吸收原子周圍之局部結構, 包括: 周圍各層的原子種類、個數、與中心吸收原子間的平均距離及其排列的雜亂程度等。由於待測樣品可以是晶型 (crystal) 或是非晶型 (amorphous) 固體, 甚至為液體或是氣體, 因此應用範圍十分廣泛, 尤其是各元素的吸收邊緣 (absorption edge) 能量較少重疊, 可調節入射能量至各元素的吸收區進行掃描及分別偵測, 十分適合測定同時含多種元素的樣品。

將降解污染後的之奈米零價鐵粉透過XANES, 可以得知其降解污染物後的產物接近於 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 , 為求分析其正確的污染物, 進一步以EXAFS來進行分析, 以求樣品透過Fe元素分析後之最佳擬合曲線。奈米零價鐵降解TNT後60 min的產物, 以EXAFS來針對 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 分析(如圖4.6.5及4.6.6所示), 在以EXAFS針對 Fe_2O_3 最佳擬合曲線, 可以發現其r-factor為0.003, 配位數為4.33, 鍵長為1.94, 在以EXAFS針對 Fe_3O_4 最佳擬合曲線, 可以發現其rfactor為0.002, 配位數為3.92, 鍵長為1.94; 其降解後的產物再以EXAFS分析, 發現對於 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 的r-factor皆低於0.01, 符合度高, 對比XRPD及ESCA/XPS的分析結果, 可以得知, 其降解後的產物為 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 的混合物。

奈米零價鐵降解RDX後60 min的產物, 以EXAFS來針對 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 分析(如圖4.6.7及4.6.8所示), 在以EXAFS 針對 Fe_2O_3 最佳擬合曲線, 可以發現其r-factor為0.006, 配位數為4.34, 鍵長為1.94, 在以EXAFS針對 Fe_3O_4 最佳擬合曲線, 可以發現其rfactor為0.006, 配位數為4.26, 鍵長為1.94; 其降解後的產物再以EXAFS分析, 發現對於 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 的r-factor皆低於0.01, 符合度高, 對比XRPD的分析結果, 可以得知, 其降解後的產物為 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 的混合物。奈米零價鐵降解HMX後60 min的產物, 以EXAFS來針對 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 分析(如圖4.6.9及4.6.10所示), 在以EXAFS針對 Fe_2O_3 最佳擬合曲線, 可以發現其r-factor為0.006, 配位數為4.37, 鍵長為1.95, 在以EXAFS針對 Fe_3O_4 最佳擬合曲線, 可以發現其r-factor為0.006, 配位數為4.29, 鍵長為1.95; 其降解後的產物再以EXAFS分析, 發現對於 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 的r-factor皆低於0.01, 符合度高, 對比XRPD 的分析結果, 可以得知, 其降解後的產物為 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 的混合物, 並將其分析後之參數值整理如表4.6.1所示。

表 4.6.1 奈米零價鐵降解高能火炸藥 EXAFS 分析

Product	Fitting standard	r-factor	Coordination number (± 0.05) ^a	Bond distance ($\pm 0.01 \text{ \AA}$) ^b	$\sigma^2(\text{\AA}^2)^c$
Fe-TNT	Fe ₂ O ₃	0.003	4.33	1.94	0.010
	Fe ₃ O ₄	0.002	3.92	1.94	0.009
Fe-RDX	Fe ₂ O ₃	0.006	4.34	1.94	0.011
	Fe ₃ O ₄	0.006	4.26	1.94	0.011
Fe-HNX	Fe ₂ O ₃	0.006	4.37	1.95	0.011
	Fe ₃ O ₄	0.006	4.29	1.95	0.011

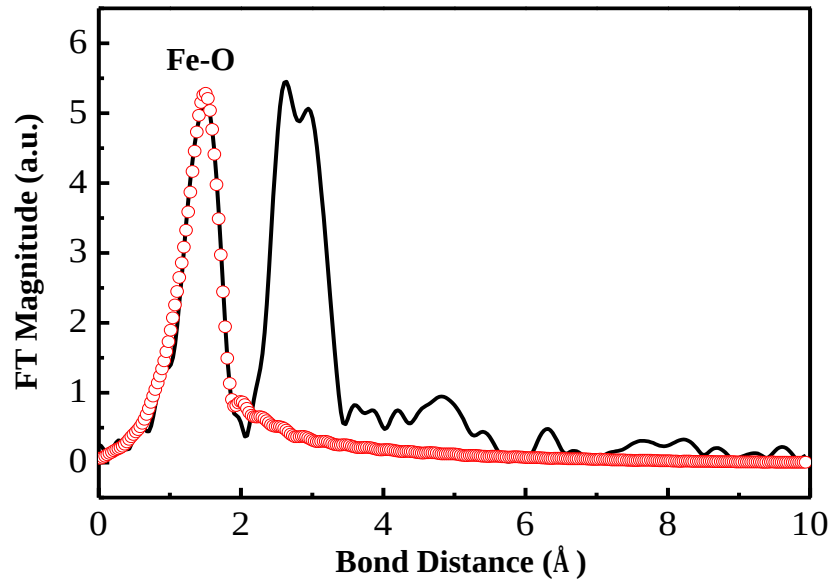
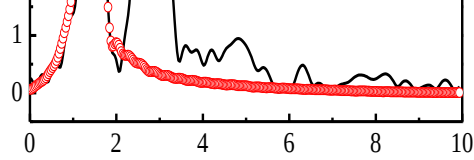


圖 4.6.5 奈米零價鐵粉降解 TNT 後 Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe_2O_3 最佳擬合曲線)

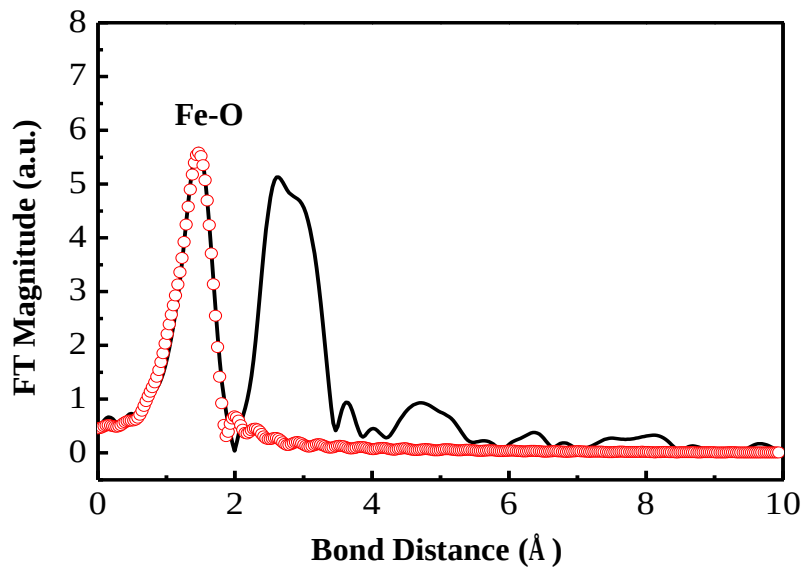


圖 4.6.6 奈米零價鐵粉降解 TNT 後 Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe_3O_4 最佳擬合曲線)

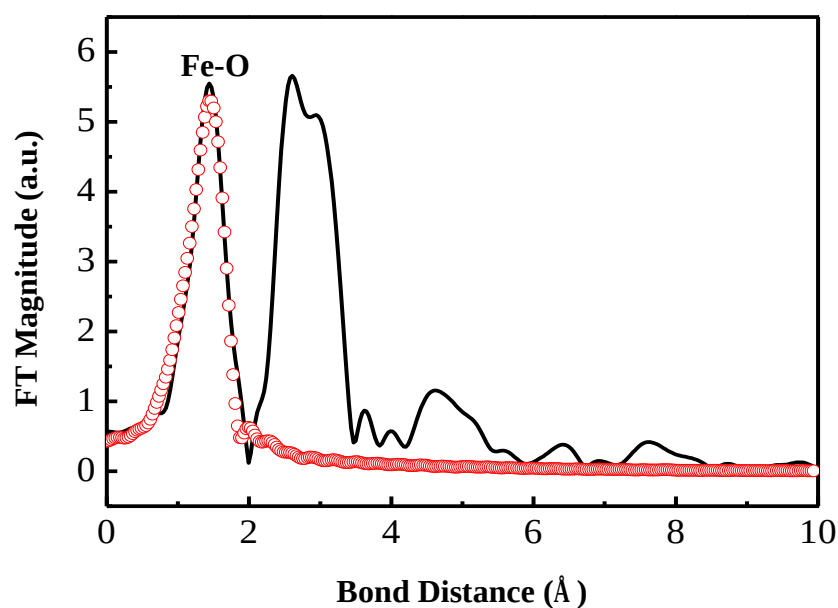


圖 4.6.7 奈米零價鐵粉降解 RDX 後 Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe_2O_3 最佳擬合曲線)

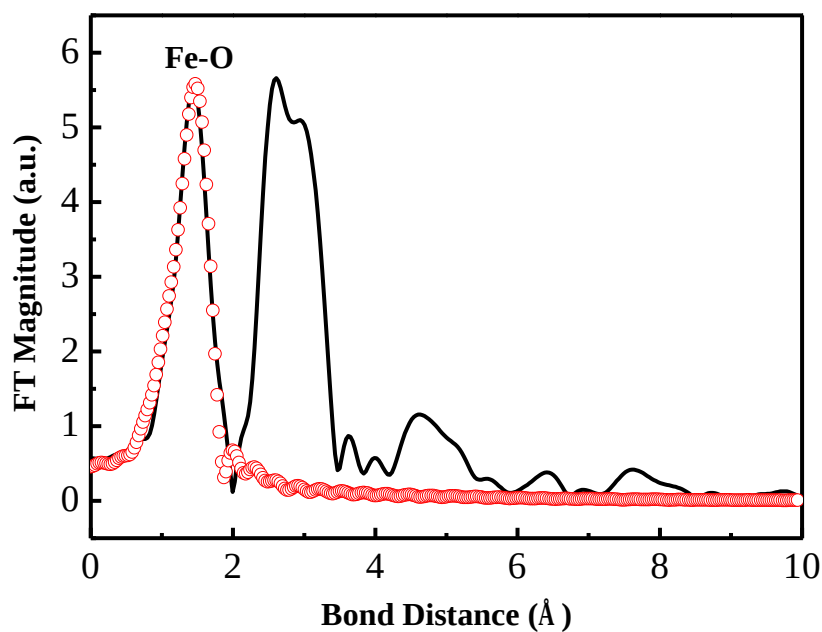


圖 4.6.8 奈米零價鐵粉降解 RDX 後 Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe_3O_4 最佳擬合曲線)

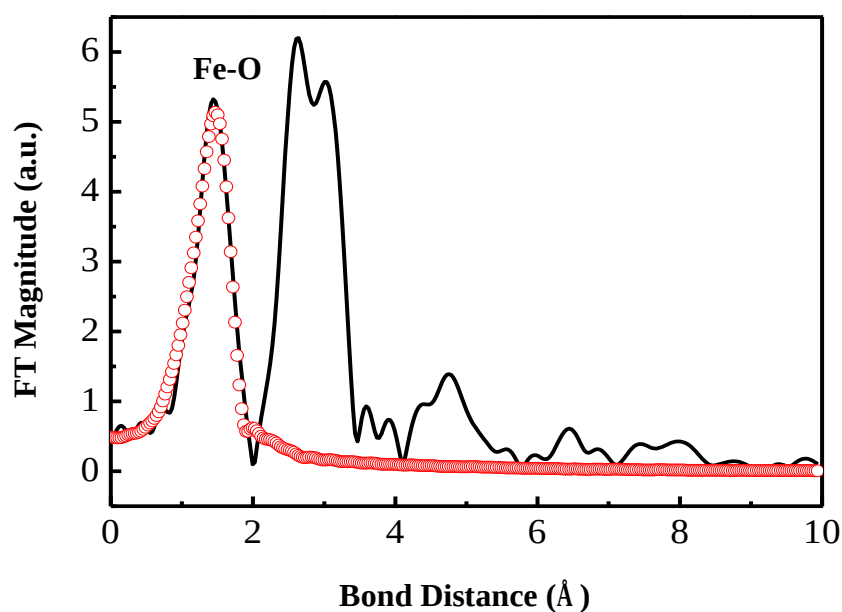


圖 4.6.9 奈米零價鐵粉降解 HMX 後 Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe₂O₃ 最佳擬合曲線)

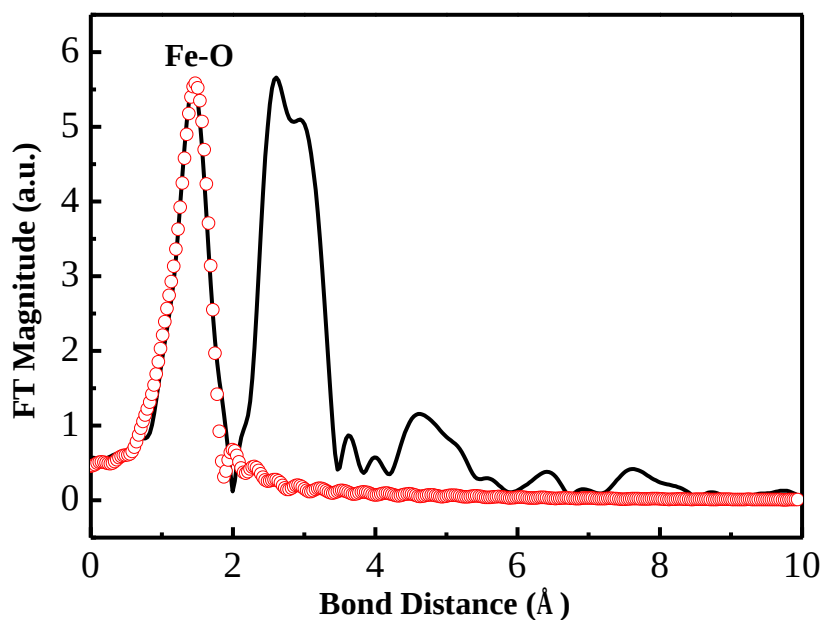


圖 4.6.10 奈米零價鐵粉降解 HMX 後 Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe₃O₄ 最佳擬合曲線)

4.7 模擬受 TNT/RDX/HMX 污染土壤之奈米零價鐵化學還原連續式管柱試驗

目前已初步完成受火炸藥污染土壤(TNT/RDX/HMX)之奈米零價鐵活性化學還原連續式管柱試驗，由實驗數據可知其還原降解速率大小依序如下：TNT > RDX > HMX，表示連續式管柱試驗之結果與批示反應結果相似，主要原因可能是 HMX 與 RDX 之結構強固，不易受 ZVINS 還原降解所致。圖為本年度之管柱實驗設計圖，主要目的為改良去年度之設計較簡易之缺點，如控制淋洗液之注入流量以及使用針筒抽取管柱內之萃取液等，已達成火炸藥污染土壤分層處理效果之確認，皆是為了使實驗過程更加精準化，以利得到更佳之有代表性之結果。

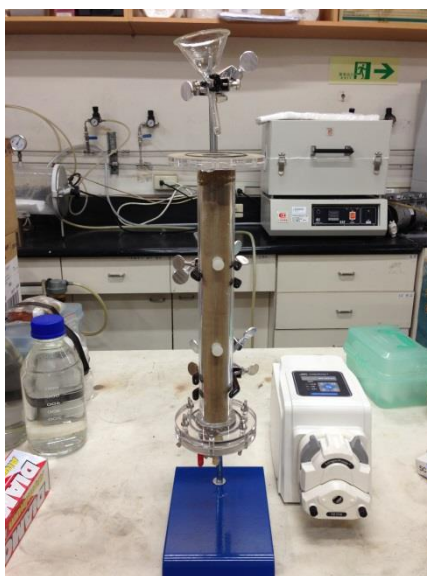


圖 4.7.1 受火炸藥污染土壤之奈米零價鐵活性化學還原連續式管柱試驗裝置

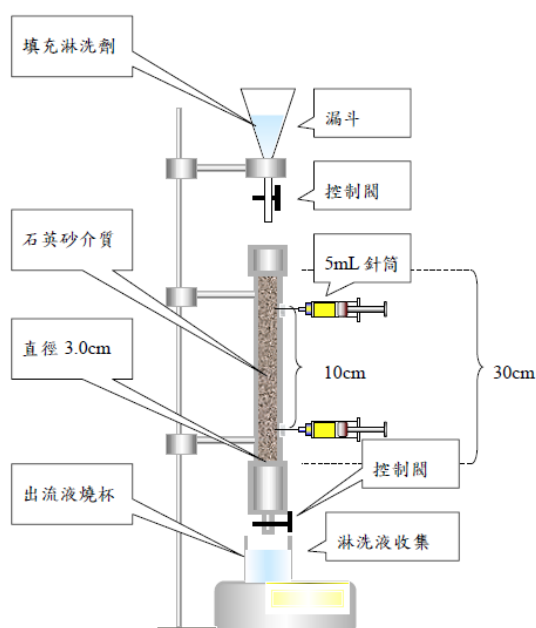


圖 4.7.2 受火炸藥污染土壤之奈米零價鐵活性化學還原連續式管柱試驗裝置

4.7.1 不同濃度之零價鐵處理受火炸藥污染之土壤

本階段研究利用管柱試驗來模擬零價鐵處理受火炸藥污染之土壤與地下水，分為三個階段，第一階段，使用不同克數之零價鐵剖析其降解能力來判斷後續實驗之零價鐵使用量，以避免零價鐵添入太多造成不必要之浪費與零價鐵添入太少造成降解能力不足，實驗結果顯示，不同濃度之零價鐵處理受 TNT 污染之土壤，如圖 4.7.3，零價鐵添加量為 2 g/kg 反應最快，其次為添加量為 1 g/kg，反應能力最差為添加量 0.5 g/kg 之處理，又添加量為 2 g/kg 與 1 g/kg 處理之濃度皆在 1 h 內降至 40% 以下，而 2 g/kg 處理更是在 3 h 時將濃度處理至 10% 以下，反觀 0.5 g/kg 此組處理雖在 1 h 時有顯著的濃度下降，但在反應 1 h 之後濃度下降趨勢微乎其微，直到 6 h 後濃度才降至 50%，故後續 TNT 降解實驗之零價鐵濃度選擇為 2 g/kg。

不同濃度之零價鐵處理受 RDX 污染之土壤，如圖 4.7.4，零價鐵添加量為 2 g/kg 反應最快，其次為添加量為 1 g/kg，反應能力最差為添加量 0.5 g/kg 之處理，又添加量為 2 g/kg 與 1 g/kg 處理之濃度皆在 2 h 內降至 50% 以下，而 2 g/kg 處理更是在 5 h 時將濃度處理至 0.2 以下，反觀 0.5 g/kg 此組處理雖在 1 h 時有顯著的濃度下降至 80%，但在反應 1 h 之後濃度下降趨勢微乎其微，直到 8 h 後濃度才降至 70%，故後續 RDX 降解實驗之零價鐵濃度選擇為 2 g/kg。

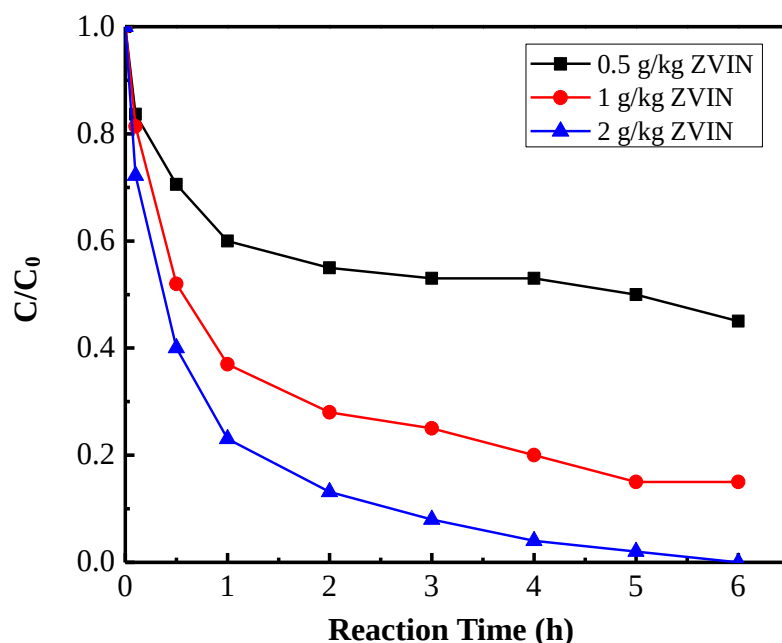


圖 4.7.3 Conversion efficiency for effects of different ZVIN concentration on TNT degradation.

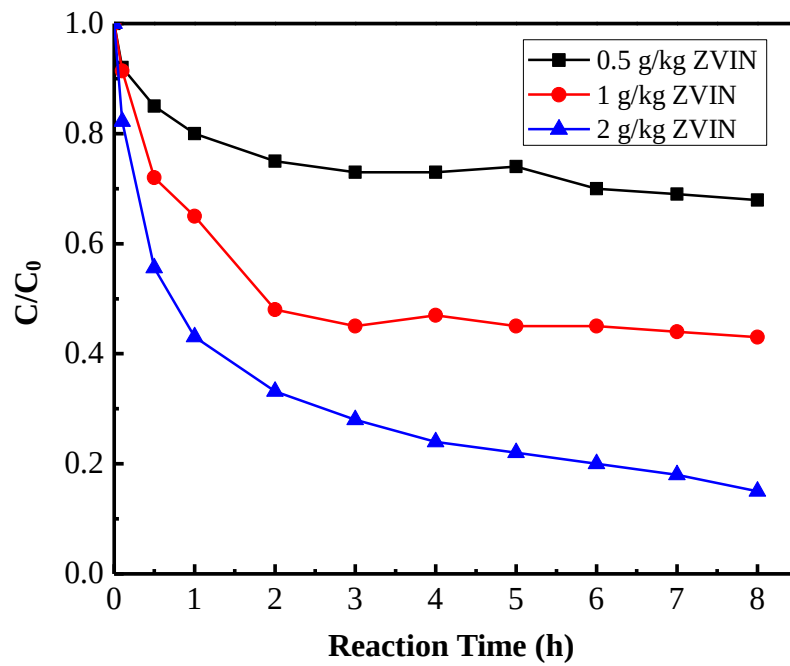


圖 4.7.4 Conversion efficiency for effects of different ZVIN concentration on RDX degradation.

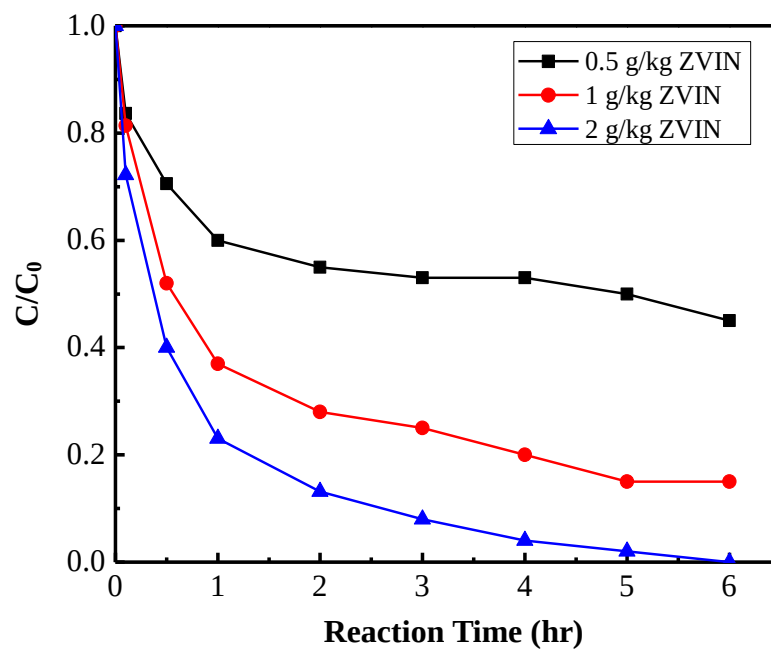


圖 4.7.5 Conversion efficiency for effects of different ZVIN concentration on HMX degradation.

4.7.2 奈米零價鐵混合土壤處理受火炸藥污染之地下水

本研究利用管柱試驗來模擬零價鐵處理受火炸藥污染之土壤與地下水，分為三個階段，第一階段，使用不同克數之零價鐵剖析其降解能力來判斷後續實驗之零價鐵使用量，以避免零價鐵添入太多造成不必要之浪費與零價鐵添入太少造成降解能力不足，第二階段，利用管柱試驗來模擬零價鐵處理受火炸藥污染之土壤，將零價鐵與土壤混合均勻後，利用管柱模擬受污染之地下水流經土壤，觀察受火炸藥污染之地下水流經混合零價鐵之土壤其濃度變化。

實驗結果顯示受 TNT 污染之地下水，如圖 4.7.6 所示，流經混有零價鐵之土壤時降解能力最好的是濃度為 60 ppm 的處理，經由 4 次的循環後其濃度已經低於 10%，而濃度為 80 ppm 與 100 ppm 之處理，在經過 4 次循環後雖然濃度已經降到 40% 與 60%，但在之後的 5 次處理，其濃度都沒有在顯著的下降，推測原因之一可能為一定比例之零價鐵有其反應能力之限制，至多能降解 50 到 60 ppm 左右之 TNT，故在 80 ppm 與 100 ppm 之處理無法完全降解完成，若要提高降解能力，則需要提高零價鐵與土壤之比例，推測原因之二可能為土壤中之零價鐵並未完全分散於土壤中，使得受污染之地下水與零價鐵接觸面積降低，導致降解能力受到限制。而受 RDX 污染之地下水處理，如圖 4.7.7 所示，流經混有零價鐵之土壤時降解能力最好的是濃度為 15 ppm 的處理，經由 5 次的循環後其濃度大約停滯在 20% 左右，而濃度為 25 ppm 與 35 ppm 之處理，在經過 5 次循環後雖然濃度已經降到 0.4 與 0.7，但在之後的 5 次處理，其濃度都沒有在顯著的下降，推測原因之一可能為一定比例之零價鐵有其反應能力之限制，至多能降解 10 到 15 ppm 左右之 RDX，故在 25 ppm 與 35 ppm 之處理無法完全降解完成，若要提高降解能力，則需要提高零價鐵與土壤之比例，推測原因之二可能為土壤中之零價鐵並未完全分散於土壤中，使得受污染之地下水與零價鐵接觸面積降低，導致降解能力受到限制。

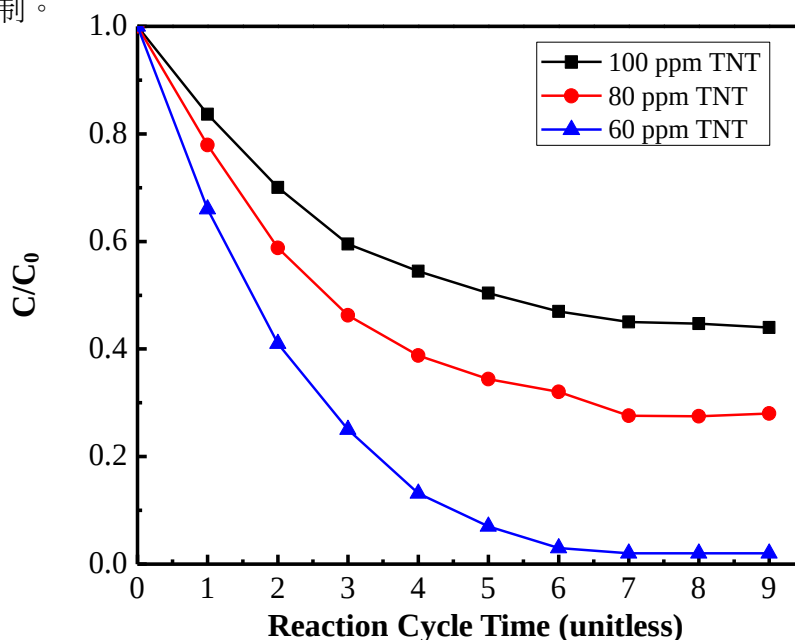


圖 4.7.6 Conversion efficiency of different concentration TNTs degradation onto ZIVNs.

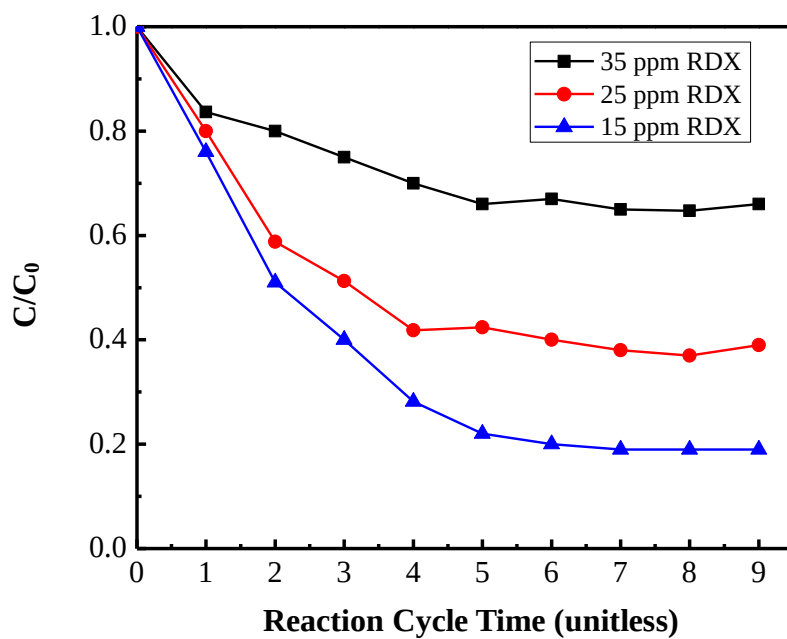


圖 4.7.7 Conversion efficiency of different concentration RDX degradation onto ZIVNs.

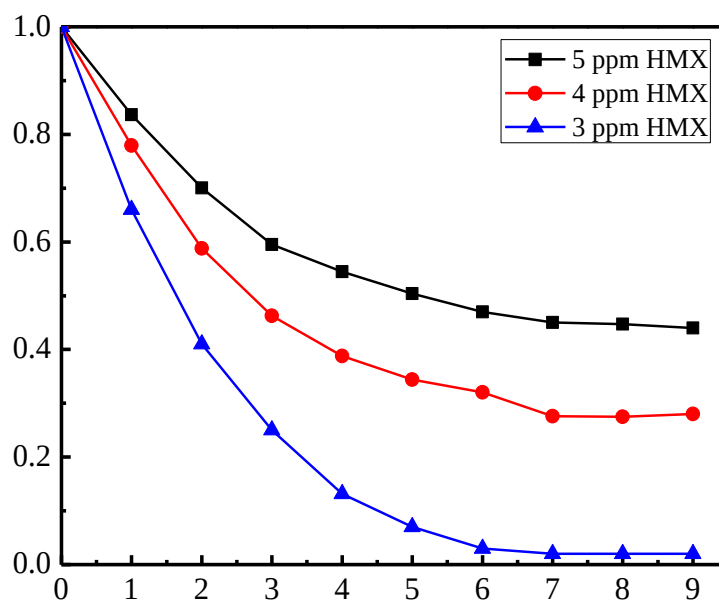


圖 4.7.8 Conversion efficiency of different concentration RDX degradation onto ZIVNs.

4.7.3 奈米零價鐵處理受火炸藥污染之土壤

本研究乃利用管柱試驗來模擬零價鐵處理受火炸藥污染之土壤與地下水，分為三個階段，第一階段，使用不同克數之零價鐵剖析其降解能力來判斷後續實驗之零價鐵使用量，以避免零價鐵添入太多造成不必要之浪費或零價鐵添入太少造成降解能力不足，第二階段，利用管柱試驗來模擬零價鐵處理受火炸藥污染之土壤，將零價鐵與土壤混合均勻後，利用管柱模擬受污染之地下水流經土壤，觀察受火炸藥污染之地下水流經混合零價鐵之土壤其濃度變化。第三階段利用奈米零價鐵處理受火炸藥污染之土壤以確定奈米零價鐵處理土壤中火炸藥之能力，藉由管柱上中下層取樣，經過數小時時間反應後各層污染物之濃度變化來判斷零價鐵在受污染之土壤中反應能力，再與第一階段相互驗證，零價鐵加入土壤後經過攪拌與未經攪拌之差異，判斷攪拌是否為降解能力之依據。

實驗結果顯示，在零價鐵處理受 TNT 污染之土壤情況，如圖 4.7.9 所示，上層之污染濃度在處理 1 h 後下降到 80%，處理 4 h 後下降至 60% 左右，處理 9 h 後下降至 55% 左右，明顯在處理 4 h 後下降程度有限，中層之污染濃度在處理 1 h 後下降到 90%，處理 4 h 後下降至 60% 左右，處理 9 h 後下降至 65% 左右，明顯在處理 4 h 後下降程度有限，而下層之污染濃度在處理 1 h 後下降到 90%，處理 4 h 後下降至 60% 左右，處理 9 h 後下降至 70% 左右，明顯在處理 4 h 後下降程度有限，與階段一之結果相對照，2 g 之零價鐵本應在 6 h 內降解土壤中之污染物，而階段三卻只將污染濃度將低至 50% 左右，推估原因可能為階段三為管柱試驗，缺少了燒杯中的攪拌，未能完全與零價鐵反應，單單依賴水流之淋洗難以將土壤中污染物與零價鐵接觸，亦是火炸藥容易被土壤吸附，地下水滲漏時不易攜帶，故處理能力有限，上中下三層處理後濃度差只有 0.1 不到也說明了這點，可見在火炸藥污染土壤中是不容易藉由水之入滲來將火炸藥帶入地下水中的，建議還是直接診治土壤與土壤接觸能得到較大的反應效率。

在零價鐵處理受 RDX 污染之土壤情況，如圖 4.7.10 所示，上層之污染濃度在處理 1 h 後下降到 80%，處理 4 h 後下降至 50% 左右，處理 9 h 後下降至 40% 左右，明顯在處理 4 h 後下降程度有限，中層之污染濃度在處理 1 h 後下降到 80%，處理 4 h 後下降至 60% 左右，處理 9 h 後下降至 50% 左右，明顯在處理 4 h 後下降程度有限，而下層之污染濃度在處理 1 h 後下降到 80%，處理 4 h 後下降至 60% 左右，處理 9 h 後下降至 55% 左右，明顯在處理 4 h 後下降程度有限，與階段一之結果相對照，2 g 之零價鐵本應在 6 h 內將土壤中之污染物降解至 20% 左右，而階段三卻只將污染濃度將低至 40% 左右，而乍看之下處理 RDX 效果較 TNT 來的好，但事實上由於初始濃度之差異，導致 RDX 之去除量還是較低於 TNT，推估原因可能為階段三為管柱試驗，缺少了燒杯中的攪拌，未能完全與零價鐵反應，單單依賴水流之淋洗難以將土壤中污染物與零價鐵接觸，亦是火炸藥容易被土壤吸附，地下水滲漏時不易攜帶，故處理能力有限，上中下三層處理後濃度差只有 20% 不到也說明了這點，可見在火炸藥污染土壤中是不容易藉由水之入滲來將火炸藥帶入地下水中的，建議直接診治土壤與土壤接觸能得到較大的反應效率。

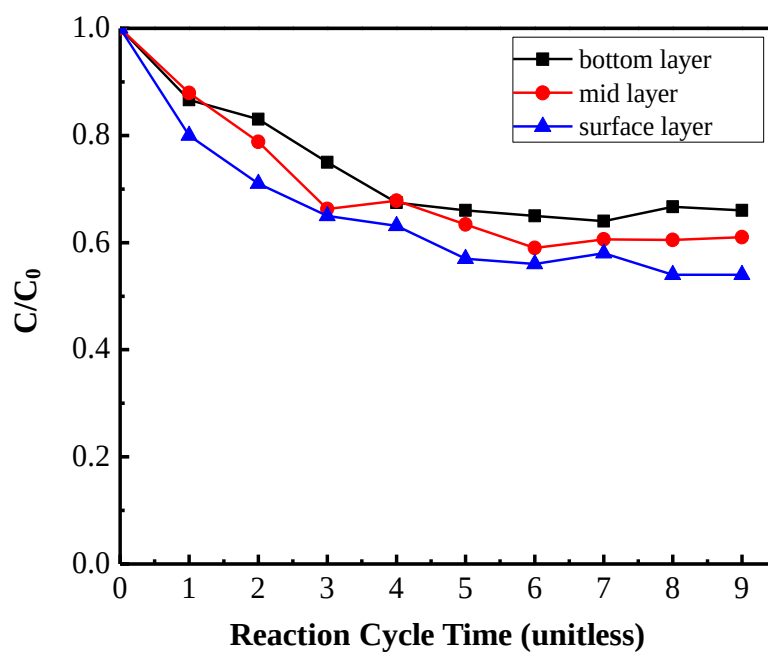


圖 4.7.9 Conversion efficiency of different concentration TNTs degradation onto ZIVNs.

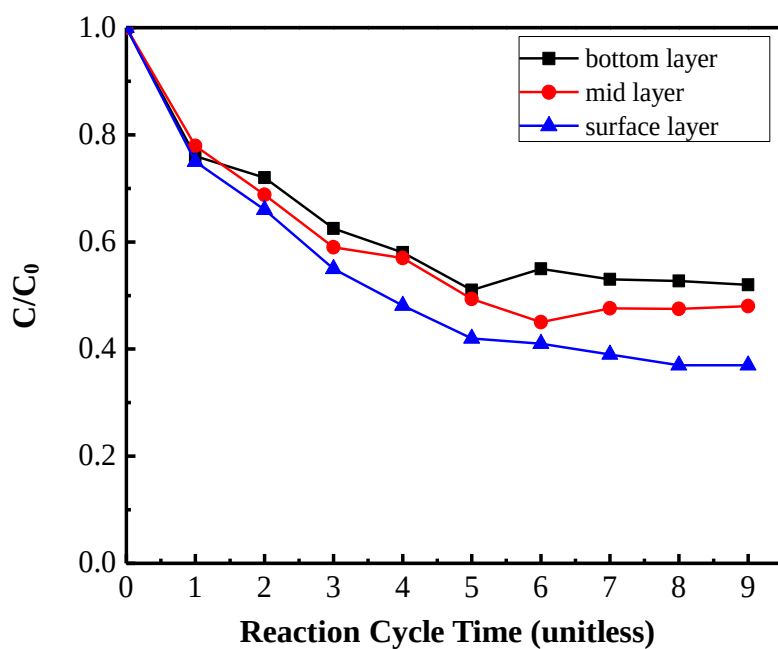


圖 4.7.10 Conversion efficiency of different concentration RDX degradation onto ZIVNs.

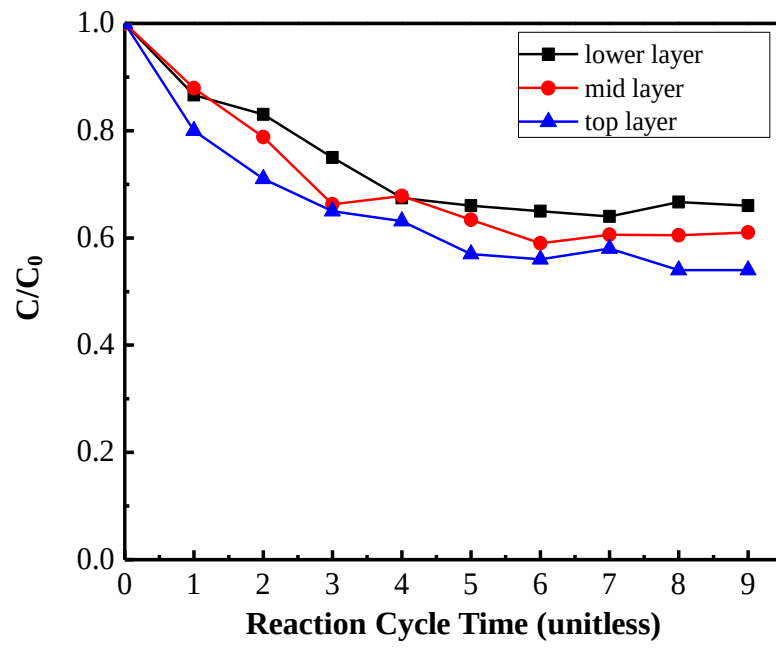


圖 4.7.11 Conversion efficiency of different concentration HMX degradation onto ZIVNs.

4.8 土壤及地下水受火炸藥污染之砂箱試驗

本研究利用砂箱試驗來分析受火炸藥污染之土壤與地下水其濃度變化與整治能力，利用砂箱中的活性奈米零價鐵反應牆(reactive ZVINs barrier)，與模擬地下水流動的情形，來判斷對於受污染之土壤利用活性奈米零價鐵反應牆是否具有整治的效果，觀察被土壤吸附之火炸藥是否可以經由地下水的流動將火炸藥往奈米零價鐵牆的方向淋洗，再經由土壤中剩餘的濃度與水中濃度差得知奈米零價鐵反應牆之反應能力，圖 4.8.1 是受 TNT 污染之土壤整治情形，由圖可得知土壤中 TNT 的濃度在前 3 次循環有明顯的下降，而水中的濃度並沒有明顯上升，推斷是因為土壤中一部分的 TNT 被水淋洗並與奈米零價鐵牆反應，才會造成土壤中的濃度降低而水中的濃度無明顯提升，而差距部分為奈米零價鐵反應牆之反應能力，而進行到第 4 次循環之後，土壤中的濃度已經停止下降，推測與土壤吸附有關。

圖 4.8.2 是受 RDX 污染之土壤整治情形，由圖可得知土壤中 RDX 的濃度在前 3 次循環有明顯的下降，而水中的濃度並沒有明顯上升，推斷是因為土壤中一部分的 TNT 被水淋洗並與奈米零價鐵牆反應，才會造成土壤中的濃度降低而水中的濃度無明顯提升，而差距部分為奈米零價鐵反應牆之反應能力，而進行到第 4 次循環之後，土壤中的濃度已經幾乎停止下降，推測與土壤吸附有關，土壤中有機質含量高其陽離子交換能力也較好，故相對不容易被淋洗，其土壤中的 TNT 濃度不容易再下降，與管柱實驗結果相符，使用與土壤直接接觸的方法應該可以提升其效果，如直接注入法，藉由表面改質後之奈米零價鐵與水一起進入土層淋洗，可增加土壤與奈米零價鐵接觸的機會。

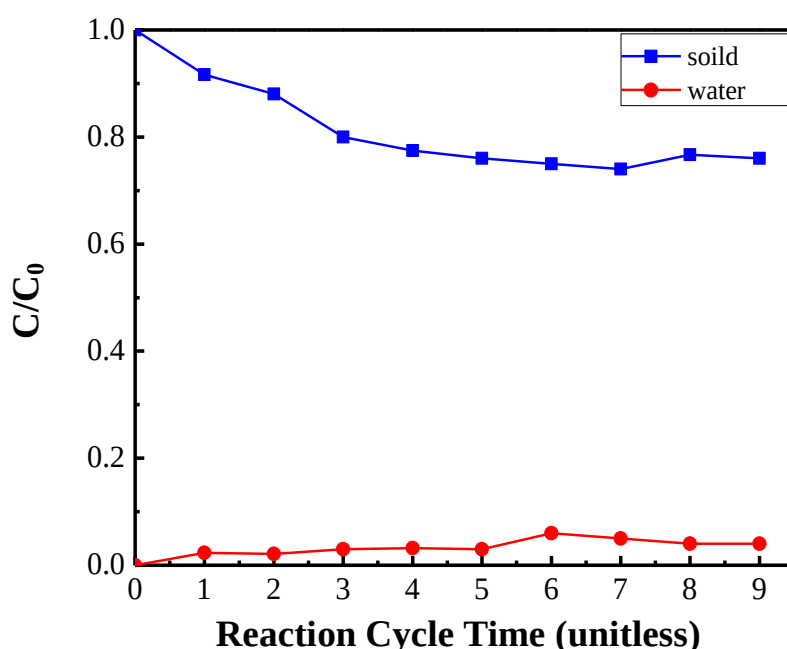


圖 4.8.1 Conversion efficiency of sand box test for TNT degradation onto ZIVNs.

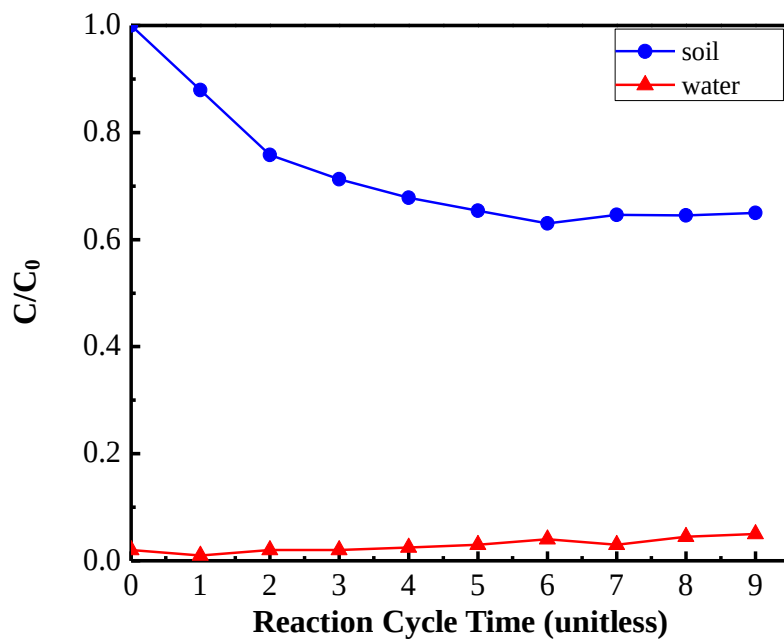


圖 4.8.2 Conversion efficiency of sand box test for RDX degradation onto ZIVNs.

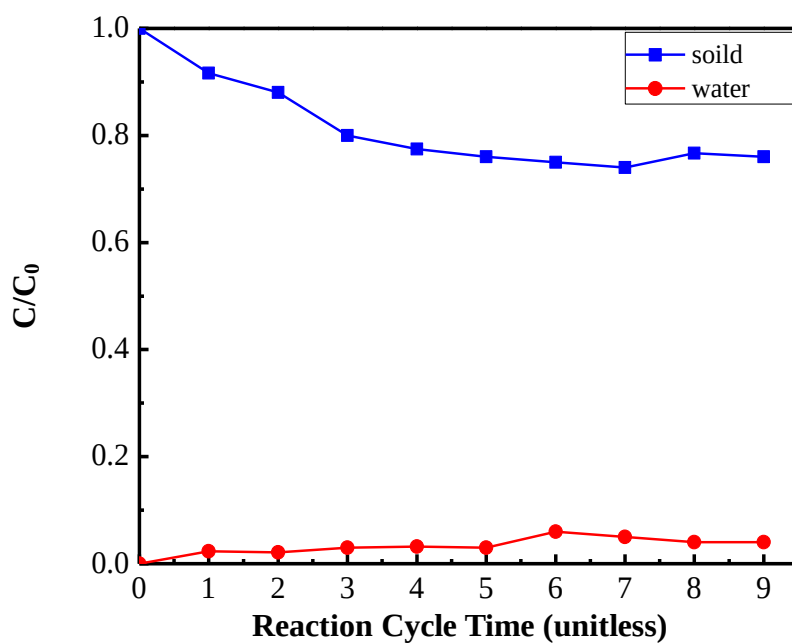


圖 4.8.3 Conversion efficiency of sand box test for HMX degradation onto ZIVNs.

4.9 利用奈米零價鐵降解去除火炸藥污染土壤及地下水之現址處理系統種類、基本工程設計概念與數據分析

(A).奈米零價鐵活性反應穿透牆系統設計

本研究計畫參考目前世界各國已經在實際場址(in-situ)測試之經驗，乃採用較實用之斗閘系統(funnel-and-gate system)形式奈米零價鐵穿透式活性反應牆(permeable reactive wall)，此形式反應牆具有結構簡易、抽換容易、匯集污染源效果佳等之優點(如圖 4.9.1 至圖 4.9.3 所示)，在確認地下污染源之流向後，由下游之 pumping 就能有效將污染源牽動至奈米零價鐵穿透式活性反應牆，便能有效去除及降低火炸藥污染地下水體之污染程度。

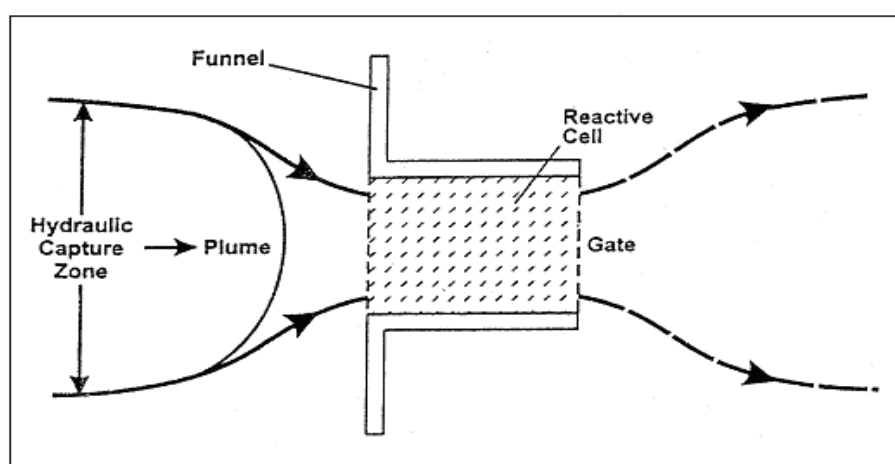


圖 4.9.1 斗閘系統(funnel-and-gate system)之形式[108]

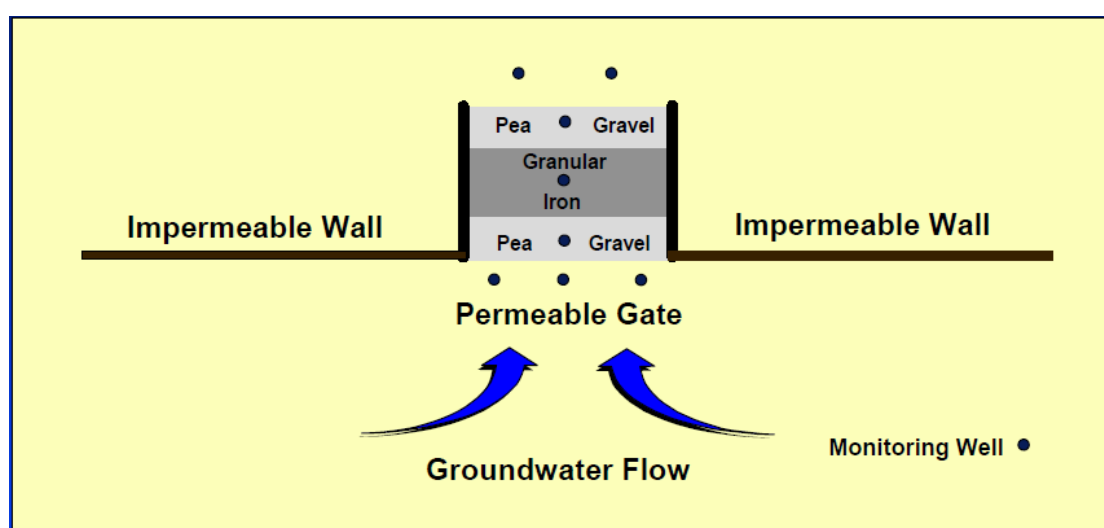


圖 4.9.2 斗閘系統的概念示意圖[108]

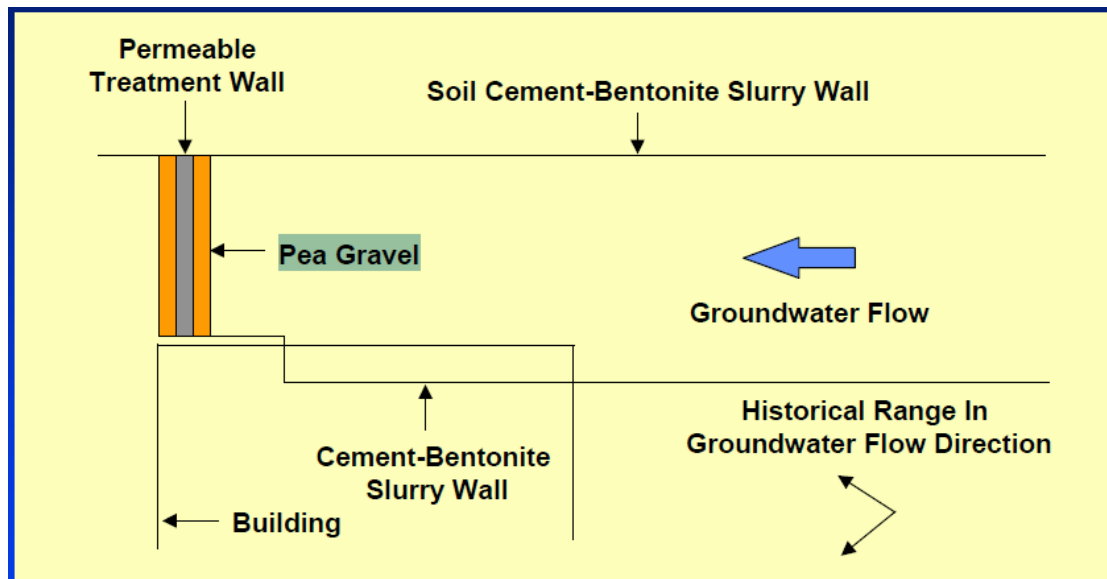


圖 4.9.3 斗閘系統之透水處理壁的示意圖[108]

由表 4.9.1 及圖 4.9.4 至圖 4.9.5 可知，利用奈米零價鐵反應牆處理受火炸藥污染地下水污染現址模擬研究中，可知預估目前一般火炸藥污染地下水之濃度範圍平均值經驗、反應牆((permeable reactive barrier, PRB)設計流程及採樣處理細節，並參照台中某軍事單位附近地下土層及地下水層之情況，在確認地下污染源之流向後，由下游之 pumping 就能有效將污染源牽動至奈米零價鐵穿透式活性反應牆，便能有效去除及降低 TNT/RDX/HMX 污染地下水之污染程度。

表 4.9.1 模擬奈米零價鐵反應牆處理受火炸藥污染地下水相關參數

地點	台中市某軍事單位附近地下水樣品
規模;試驗類型	污染現址模擬研究
COCs	TNT 在地下水中濃度為 50 ppm；RDX 在地下水中濃度為 20 ppm；HMX 在地下水中濃度為 5 ppm
實驗參數設定	大約 0.9 至 2.6 公尺厚的含水沙礫層 8.0-10.5 m 深的深土層 $K_{sat} \sim 7.9$ to >90 m/d
技術運用	此形式反應牆具有結構簡易、抽換容易、匯集污染源效果佳等之優點，在確認地下污染源之流向後，由下游之 pumping 就能有效將污染源牽動至奈米零價鐵穿透式活性反應牆，便能有效去除及降低火炸藥污染地下水體之污染程度。

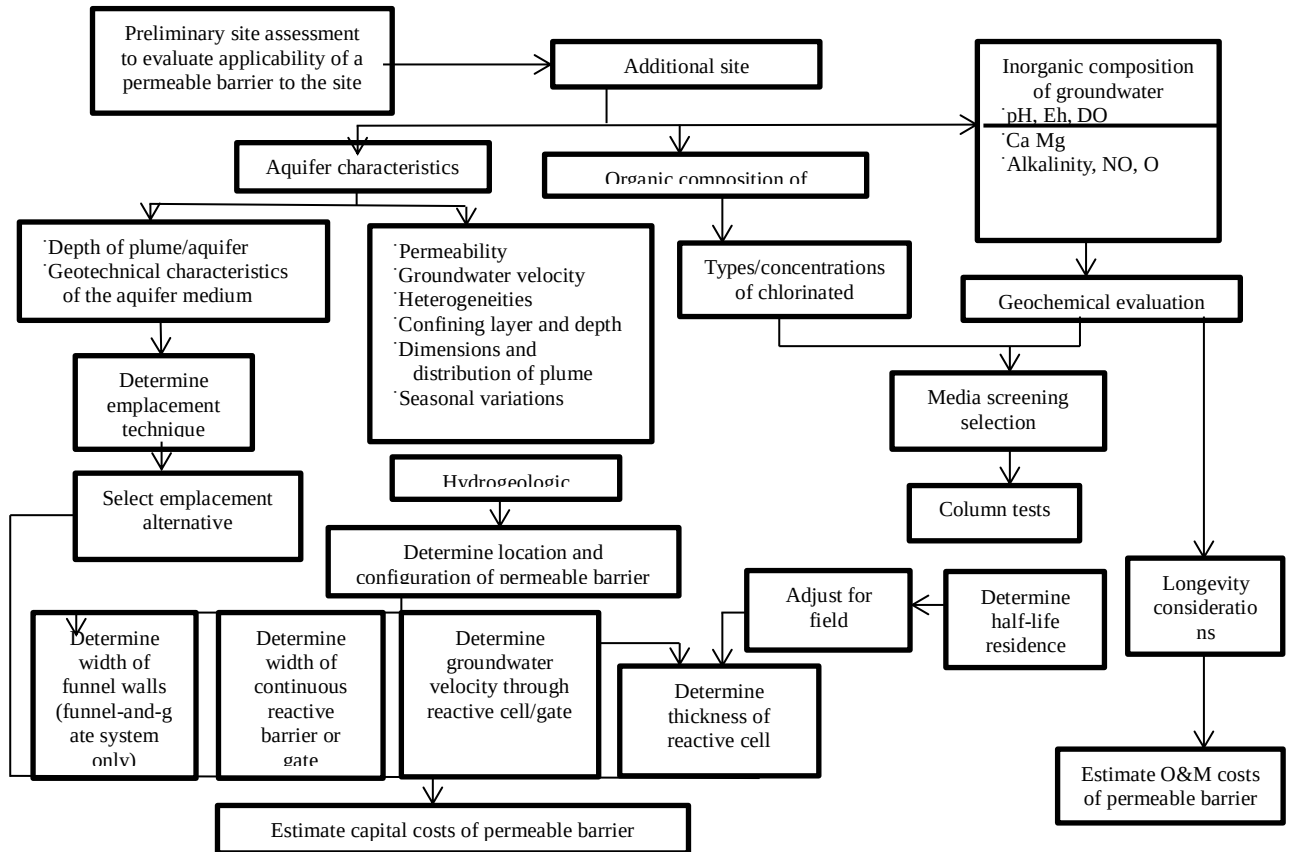


圖 4.9.4 PRB 設計的步驟[109]

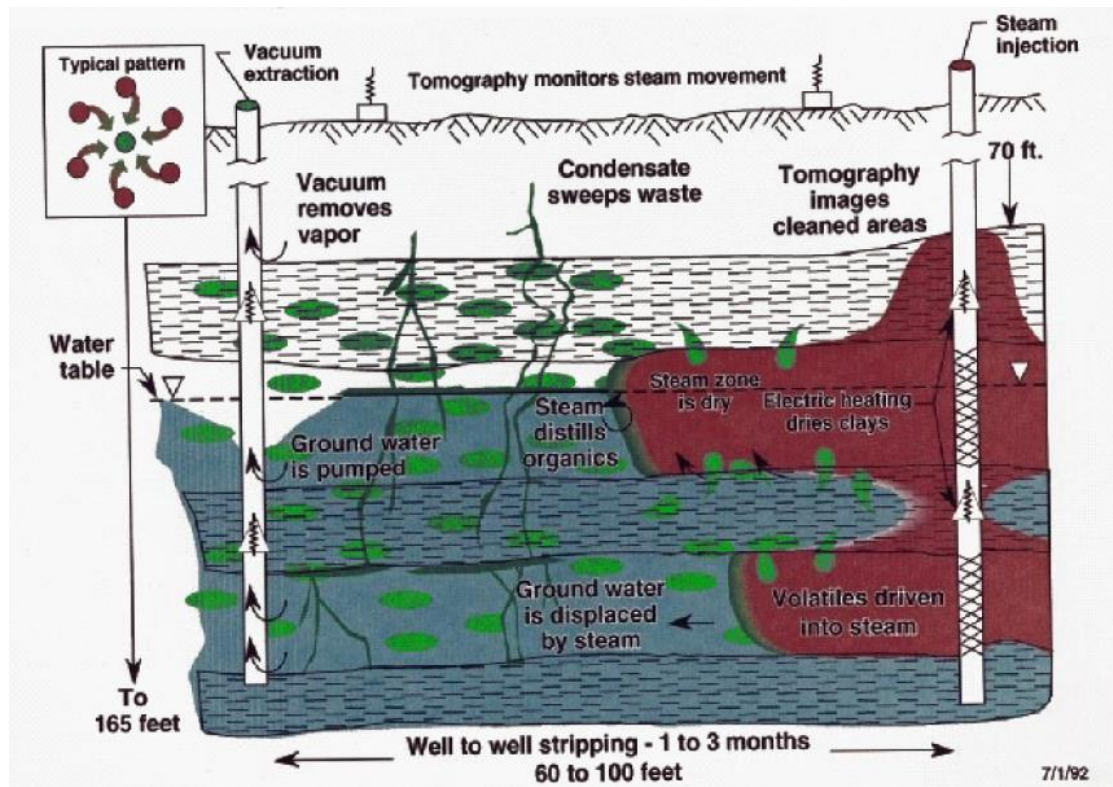


圖 4.9.5 受火炸藥污染地下水污染示意圖[109]

(B) 奈米零價鐵使用直接注入法處理

本研究計畫參考目前世界各國已經在實際場址(in-situ)測試之經驗(請參見表 4.9.2)，乃採用另一高效率直接注入法系統(direct injection method)，此形式具有方便到達污染源、操作容易、去除效果佳等之優點(如圖 4.9.6 所示)，在使用地電阻影像剖面法(resistivity image profiling, RIP)來偵測地下水或土層各定點的電阻率變化，並評估此技術用於監測奈米零價鐵的傳輸行為，並確認地下污染源及流向後，由污染源上游之式當位置點，直接注入已事先處理攪拌均勻之奈米零價鐵泥漿(slurry)，順著地下水流向便能有效去除及降低火炸藥污染地下水體之污染程度。

由於 ZVINS 粉體具強磁性，分散不易，尤其在水相中，更是技術瓶頸。本研究計畫已完整建立 ZVINS 粉體之合成/表面改質/量產之技術，實驗結果所合成之 ZVINS 粉體，粒徑大小為 50-80 nm，經表面改質披覆 PEG 膜後，能有效懸浮並完全分散在水相中，以利後續直接注入法應用於現址受污染場址。經由兩條二維地電阻影像剖面法探測成果，可研判表面改質後 ZVINS 懸浮液投入含水層中確實造成地層物性的改變，顯示表面改質後 ZVINS 懸浮溶液已擴散進入含水層中。

表 4.9.2 模擬奈米零價鐵使用直接注入法處理受火炸藥污染地下水相關參數

地點	台中市某軍事單位附近地下水樣品
規模,試驗類型	污染現址模擬研究
COCs	TNT 在地下水中濃度為 50 ppm；RDX 在地下水中濃度為 20 ppm；HMX 在地下水中濃度為 5 ppm
實驗參數設定	大約 0.9 至 2.6 公尺厚的含水沙礫層 8.0-10.5 m 深的深土層 $K_{sat} \sim 7.9$ to > 90 m/d
技術運用	垂直井再循環系統其中有 1 個主要注射孔，周圍有 4 個半徑 13.6m 用來抽取水樣的孔洞；所合成之奈米零價鐵粉體，粒徑大小為 20-50 nm，經表面改質披覆 PEG 膜後，能有效懸浮並完全分散在水相中，以利後續直接注入法應用於現址受污染場址。

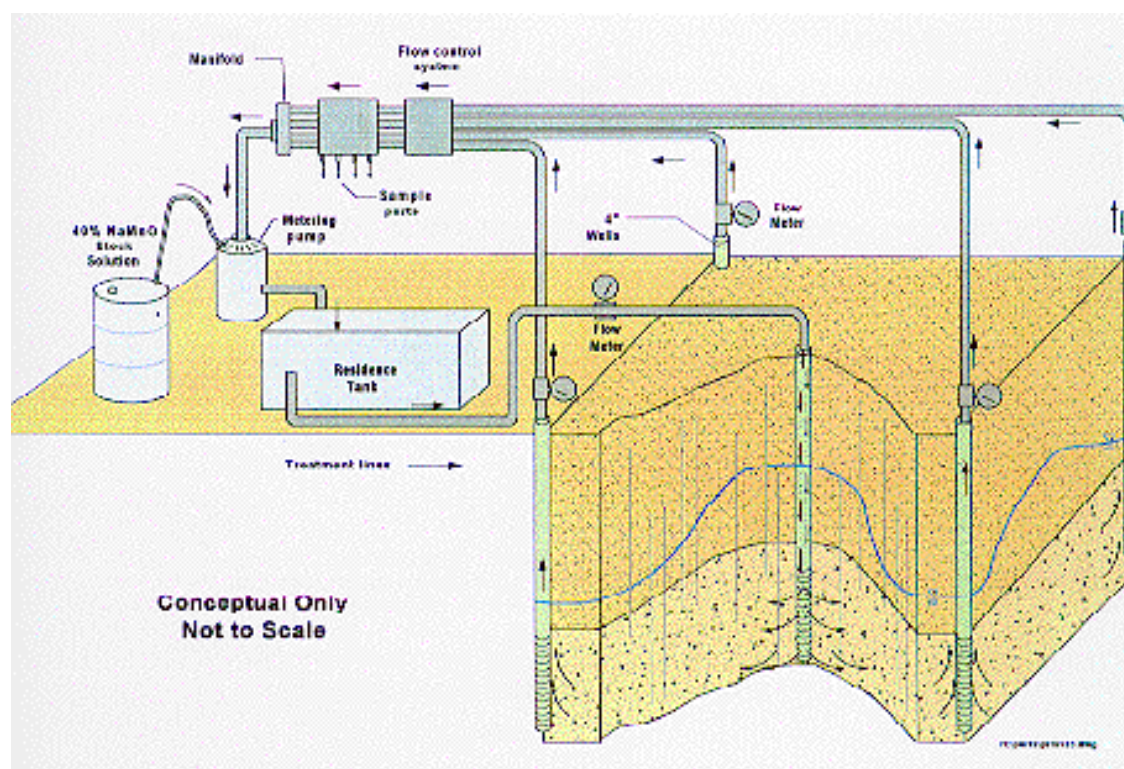


圖 4.9.6 奈米零價鐵使用直接注入法處理受火炸藥污染地下水示意圖[109]

表 4.9.3 台灣某中部某軍事單位之污染土壤火炸藥分析總覽

樣品 編號	檢測污染項目(單位：mg/kg)							
	HMX	RDX	1,3,5-TNB	1,3-DNB	NB	2,4,6-TNT	2,4-DNT	2,6-DNT
1	ND	ND	ND	ND	ND	7.46	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	3.93	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	3.82	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	87.3	1.26	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	130	2.08	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	2.41	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND	6.95	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND	1.65	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	2.56	ND	ND
10	ND	1.17	ND	ND	ND	25.5	ND	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND	1.16	ND	ND
12	ND	ND	ND	ND	ND	15.1	ND	ND
13	ND	ND	ND	ND	ND	2.01	ND	ND
14	ND	ND	ND	ND	ND	2.12	ND	ND
15	ND	ND	4.61	ND	ND	22.2	ND	ND

16	ND	ND	1.37	ND	ND	5.48	ND	4.03
17	ND	1.34	ND	3.05	ND	1,140	1.39	2.44
18	ND	3.45	5.98	ND	ND	262	1.13	1.20
19	ND	ND	4.47	ND	ND	188	ND	ND
20	ND	ND	1.23	ND	ND	4.68	1.43	ND
21	ND	ND	2.52	ND	ND	12.4	ND	ND
22	ND	ND	1.25	ND	ND	1,114	ND	0.50
23	ND	ND	4.46	ND	ND	582	ND	ND
24	ND	4.49	9.17	1.01	ND	6,533	6.96	5.47
25	ND	2.08	1.79	ND	ND	950	ND	ND
26	ND	2.39	1.53	ND	ND	1,394	ND	1.32
27	ND	ND	ND	ND	ND	524	ND	ND
28	ND	1.11	ND	ND	ND	160	ND	ND
29	ND	2.19	4.48	ND	ND	2,786	2.06	2.64
30	ND	1.24	1.69	ND	ND	213	ND	ND
31	ND	1.15	ND	ND	ND	372	ND	ND
32	ND	ND	ND	ND	ND	2.40	ND	ND
33	ND	ND	ND	ND	ND	1.79	ND	ND
34	ND	ND	ND	ND	ND	32.0	ND	ND
35	ND	ND	1.60	ND	ND	1,306	ND	ND
36	ND	ND	1.32	ND	ND	22.0	ND	ND
37	ND	ND	2.13	ND	ND	4.50	ND	ND
38	ND	2.59	1.31	ND	ND	93.9	1.96	ND
39	ND	3.96	5.86	ND	ND	228	ND	ND
40	ND	ND	4.77	ND	ND	51.5	18.1	2.11
41	ND	ND	7.43	ND	ND	52.4	ND	ND
42	ND	3.50	3.30	ND	ND	16.3	ND	ND
43	ND	ND	2.88	ND	ND	9.47	ND	ND
44	ND	1.27	3.24	ND	ND	6.01	ND	ND
45	ND	ND	ND	ND	ND	1.24	ND	ND

備註：”ND”表示是”not detectable”。

4.10 火炸藥類物質特性及環境宿命

火藥從軍事功能上可以分為煙火藥、爆炸藥、發射藥和推進劑等類別，煙火藥通常用來作信號彈、煙火彈、照明彈、煙幕劑及燃燒劑等用途。它的材料有：鎂、鋁、鋅、木炭、硫磺、黃磷、氧化鐵、硝酸鉍、三氧化硫、六氯乙烷、金屬氧化物、萘胺酸 (naphthamic Acid)、油酸 (oleic acid)、過氯酸胺及用來發色的無機鹽類(鉀、鉍、銻、鈉)等成分。依火炸藥之爆炸能量及使用特性可分為，一級(primary)火藥及二級(secondary)火藥[139]。

一級火藥對摩擦，震動或熱非常敏感，本身的爆炸威力不大，但是它所釋放出的能量卻足以引發其他藥劑發生爆炸反應，所以通常作為起爆劑 (initiating high explosives)。傳統一級火藥有雷汞 (mercury fulminate, $\text{Hg}(\text{OCNC})_2$)及史帝芬鉛 (styphnate lead)等。二級火藥雖然較不敏感，但威力較大。通常作為一般炸彈的主要爆炸劑。有時也設計成傳爆劑 (booster charge)的材料，藉以將爆能放大，以引爆主炸藥。常見的二級火藥有 Tetryl、TNT、RDX、HMX 及 PETN(pentaerythrite tetranitrate)等[136]。

若由組成來區分，軍用炸藥的主要成份可大致分為三類[139]：

- 一、無機化合物：包括疊氮化鉛、硝酸鉍鹽類等。
- 二、有機化合物：
 - (一) 硝酸酯類 (Nitrate esters)：包含硝化甘油及硝化纖維。
 - (二) 硝基化合物：包括 DNT、TNT 以及 Explosive D。
 - (三) 硝基氨 (nitramines)：包括 RDX 及 HMX。
- 三、氧化劑混合物：火藥成份與氧化劑成份的混合物。

國內火炸藥類污染物為靶場及炸射場落彈區、兵工廠、火箭或推進器製造中心等軍事場址常見之土壤或地下水污染物。火炸藥類物質土壤及地下水污染主要肇因於製程廢棄物、廢水不當處理，兵工廠除役時，未妥善處理含火炸藥之設施及彈藥，軍事演練後火炸藥殘留在靶場、炸射場裏之土壤中，造成土壤、地下水之污染，主要污染物為 TNT、RDX、HMX。長期暴露含這些物質之環境下，有潛在健康或致癌之風險，表 4.10.1 為常見火炸藥類化學品之物理化學特性彙整表，供作各單位在面對火炸藥類物質污染時之參考。

火炸藥類物質在自然界會自然進行傳輸 (transportation) 與轉化 (transformation)，其中傳輸包括溶解(dissolution)、揮發(volatilization) 與吸附(adsorption) 等過程；轉化則經由光解(photolysis)、水解(hydrolysis)、還原(reduction) 與降解(Degradation)等反應，如圖 4.10.1 所示。上述傳輸與轉化之過程另受以下三種因素影響[136]：

- 一、火炸藥自身性質：溶解度、 K_{ow} 、蒸氣壓與亨利常數。
- 二、環境因子：氣候、土壤性質、pH 與氧化還原電位。
- 三、生物因子：可降解火炸藥物質之微生物的存在與否。

表 4.10.1 常見火炸藥類化學品之物理化學特性彙整表[139]

化學名	2,4,6-Trinitro-toluene	1,3,5-Trinitrobenzene	2,6-Dinitro-toluene	2,4-Dinitrotoluene
縮寫	TNT	TNB	2,6-DNT	2,4-DNT
別名	2,4,6-三硝基 甲苯、黃色 炸藥	三硝基苯	2,6-二硝基甲苯	2,4-二硝基甲苯
CAS	118-96-7	99-35-4	606-20-2	121-14-2
化學式	$C_7H_5N_3O_6$	$C_6H_3N_3O_6$	$C_7H_6N_2O_4$	$C_7H_6N_2O_4$
密度(g/cm ³)	1.654	1.4775	1.2833	1.3208
熔點(°C)	80.35	123.2	66	71
沸點(°C)	295	314.8	285	300
溶解度 (mg/L)	115	278	182	200
亨利常數 (atm-m ³ /mole @20°C)	4.57×10^{-7}	3.08×10^{-9}	7.47×10^{-7}	5.4×10^{-8}
Koc (L/kg)	2812	1683	587.4	575.6
IARC 致癌性 分類	3	—	2B	2B
IRIS 致癌性 分類	C	—	—	-

備註：IARC 致癌性分類，”2B”人類致癌性資料有限，”3”人類致癌性資料不足
IRIS 致癌性分類，”C”毒理資料顯示具致癌性，但無足夠量化人體資料

表 4.10.1 常見火炸藥類化學品之物理化學特性彙整表(續) [139]

化學名	Nitrobenzene	1,3-Dinitrobenzene	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine	Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine
縮寫	NB	1,3-DNB	RDX	HMX
別名	硝基苯	間-二硝基苯; 1,3-二硝基苯	環三亞甲基三硝胺 、海掃更	環四亞甲基四硝胺 、奧克托今
CAS	98-95-3	99-65-0	121-82-4	2691-41-02
化學式	C ₆ H ₅ NO ₂	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈
密度(g/cm ³)	1.2037	1.5751	1.82	1.96
熔點(°C)	5.7	86	205.5	276-286
沸點(°C)	210	297	-	-
溶解度(mg/L)	2090	533	5	59.7
亨利常數 (atm-m ³ /mole @20°C)	2.4×10 ⁻⁵	4.9×10 ⁻⁸	6.32×10 ⁻⁸	8.67×10 ⁻¹⁰
Koc (L/kg)	226.4	351.6	89.7	531.6
IARC 致癌性 分類	2B	—	—	—
IRIS 致癌性 分類	—	D	D	C

備註： IARC 致癌性分類：”2B”人類致癌性資料有限；”3”人類致癌性資料不足；
IRIS 致癌性分類：”C”毒理資料顯示具致癌性，但無足夠量化人體資料。

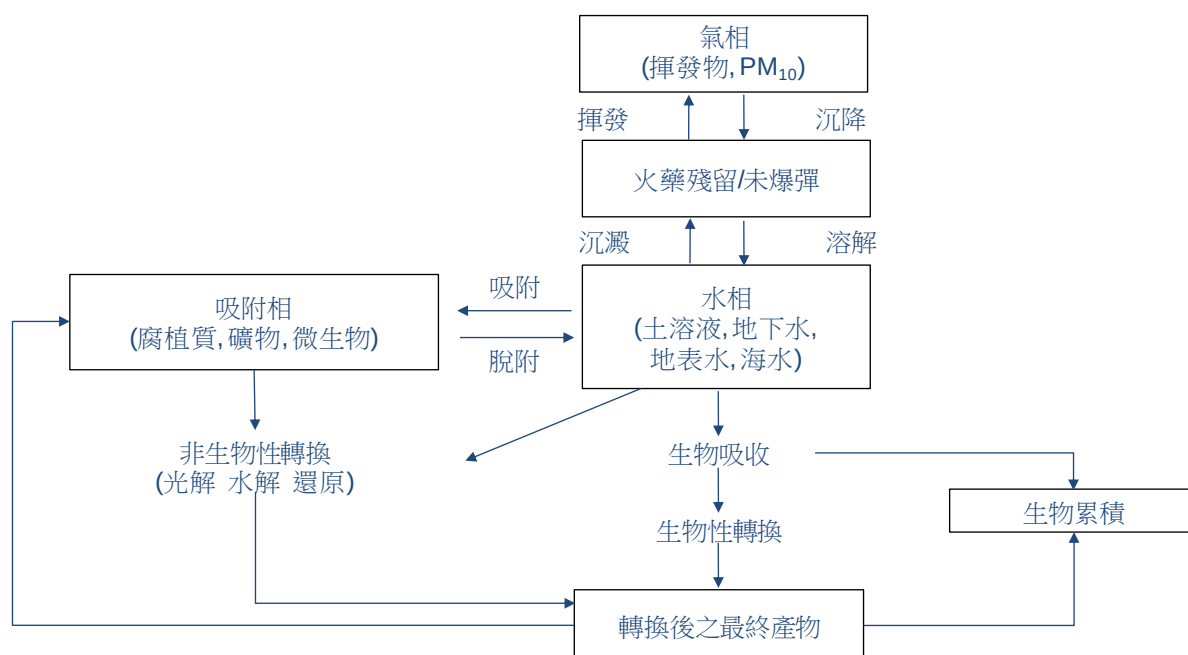


圖 4.10.1 火炸藥類物質環境宿命途徑[139]

TNT、HMX 與 RDX 為主要導致土壤污染之火炸藥物質，針對該三種火炸藥物質於環境中之傳輸與轉化，瞭解火炸藥類物質進入環境中可能之傳輸及轉化模式[137]：

一、火炸藥於環境中之傳輸

(一) 溶解

溶解為火炸藥物質進入環境中最主要之機制，相較於 RDX 與 HMX 之溶解度(42 與 5 mg/L)，TNT 之溶解度相對較高(130 mg/L)，故其亦較易於土壤中散佈與傳輸。另溫度亦是影響火炸藥物質溶解度高低的另一重要因素，於 3~33°C 的環境下，每增加 10°C 火炸藥物質的溶解度即增為 2 倍[140]。

(二) 揮發

由於 TNT、RDX、HMX 與 TNT 轉化後的產物 2,4-DNT 及 2,6-DNT 有低蒸氣壓與低亨利常數之特性，故其從固相或液相揮發至大氣中之量相當少[141]。

(三) 吸附

火炸藥物質於土壤中的吸附反應，受到火炸藥自身性質與土壤中環境之影響，如疏水性(hydrophobic partitioning)、氫鍵(hydrogen bonding)、離子交換(ion exchange) 與化學吸附(chemisorption)等；另吸附物之不同，如土壤膠體、腐植質、礦物或微生物亦為影響火炸藥物質於土壤中吸附反應之因素。火炸藥物質於土壤中的吸附量會隨著其 amino group(R-NH₂) 含量之增加而增加。土壤中所含黏土礦物(clay minerals)之離子種類亦影響後續對於火炸藥物質之吸附量，當 K⁺或 NH₄⁺為黏土礦物上之優勢離子時，此時對於 TNT 的吸附量最大；而當黏土礦物之離子為 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺與 Al³⁺時，對於 TNT 的吸附量則非常低。另不同的黏土礦物種類對於火炸藥物質的吸附量亦不同，研究顯示，蒙特石(montmorillonite)對於 TNT 之吸附量大於高嶺石 (Kaolinite) [141]。

二、火炸藥於環境中之轉化

(一) 光解

光解為物質直接吸收光能後，衍生出其他產物之直接光解反應(direct photolysis)，或經過氧化物(Peroxide)、臭氧(O₃)或其他感光化合物(photosensitized compounds)的能量轉換所產生之間接光解反應(indirect photolysis)，其中光的強度與波長則影響了光解作用之反應速率與反應程度。地表水中火炸藥物質主要藉由光解作用進行轉化，土壤中火炸藥物質之光解作用則僅於近地表附近之土壤中發生[139]。

TNT 之光解乃藉由氧化 TNT 上之 methyl groups (R-CH₃) 與還原 nitro groups(R-NO₂)之反應，生成 nitrobenzenes、benzaldehydes、azoxydicarboxylic acids 與 nitrophenols 等產物。如將 TNT 之製程廢水如暴露於陽光下，可明顯發現廢水顏色逐漸轉變為紅或粉紅色。RDX 與 HMX 經光解後，則形成 azoxy compounds、ammonia(NH₃)、formaldehyde(HCHO)、nitrate(NO₃⁻)、nitrite(NO₂⁻)、nitrous oxide(N₂O)與 N-nitroso-methylenediamine 等化合物。TNT、RDX 與 HMX 經直接光解後，其產物之半衰期分別介於 0.5~22h、9h~4d 及 1.4~70d；如經由間接光解，其光解產物之半衰期則會增長[139]。

(二) 水解

火炸藥物質為帶有許多官能基之化合物，如 amine ($R-NH_2$)、amide ($R-CONH_2$)、nitrile ($R-CN$)與 carboxylic ($R-COOH$)，這些官能基須在高 pH 的環境下才能啟動水解反應。鹼性環境下，首先 OH^- 會置換 TNT 上之 nitro groups ($R-NO_2$) 與 methyl groups ($R-CH_3$) 來啟動 TNT 的水解反應，pH 12 的環境下，超過 95% 之 TNT 會進行水解還原反應，而在 pH 11 時則僅有 20-25%。RDX 與 HMX 則在高於 pH 10 的環境下，會水解形成 NO_2 、 $HCHO$ 、 $HCOOH$ 、 NH_3 與 N_2O 等產物[139]。

(三) 還原

火炸藥物質可藉由非生物性反應 (abiotic reactions) 將 nitro groups ($R-NO_2$) 還原為 amino groups ($R-NH_2$)，此還原反應不僅受環境中 pH 與氧化還原電位 (redox potential) 控制，且需在鐵離子、黏土礦物或一些大型有機分子之催化 (catalysis) 下發生。TNT、HMX 與 RDX 能藉由磁鐵礦 (magnetite)、亞鐵離子 (Fe^{2+}) 或零價鐵 (Fe^0) 之催化發生還原反應。而還原反應所形成之產物如 aro-matic polyamines (NH_2-R-NH_2)、1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazinane (MNX)、1,3-dinitroso-nitro-1,3,5-triazinane (DNX) 與 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazinane (TNX) 將會再藉由生物進行代謝反應，或直接吸附於土壤[139]。

(四) 生物降解

1. TNT

TNT 可提供作為環境中細菌的碳源或氮源，並於好氧或厭氧的環境下，再進一步被細菌降解。在好氧或厭氧之環境下，細菌能將 TNT 轉化為含胺基之衍生物，主要為 2-ADNT、4-ADNT、2,4-DANT 與 2,6-DANT 等化合物，而這些經細菌降解之產物將再藉由生物性或非生物性的轉化過程進一步降解為其它化合物。圖 4.10.2 與圖 4.10.3 分別為細菌於好氧與厭氧環境下降解 TNT 之主要代謝途徑。在厭氧的情況下，會經由 nonspecific NAD(P)H-dependent nitroreductase，轉換為氨基酸衍生物(amino derivatives)，並產生 2-ADNT, 4-ADNT, 2,4-DANT, and 2,6-DANT 等中間代謝產物，最後產生氨基甲苯 (aminotoluene) 這些中間產物及代謝物會再經由生物或非生物作用進一步降解及轉化。在好氧的條件下，則會在 TNT 的環狀結構上加上一個離子，產生 meisenheimer complexes，稱之為 nucleophilic attack，這些產物則會於好氧或厭氧的條件下，進一步分解，但目前為止，TNT 的礦化多發生於混合族群的微生物系統，缺乏單一微生物代謝的報告 [139,141]。

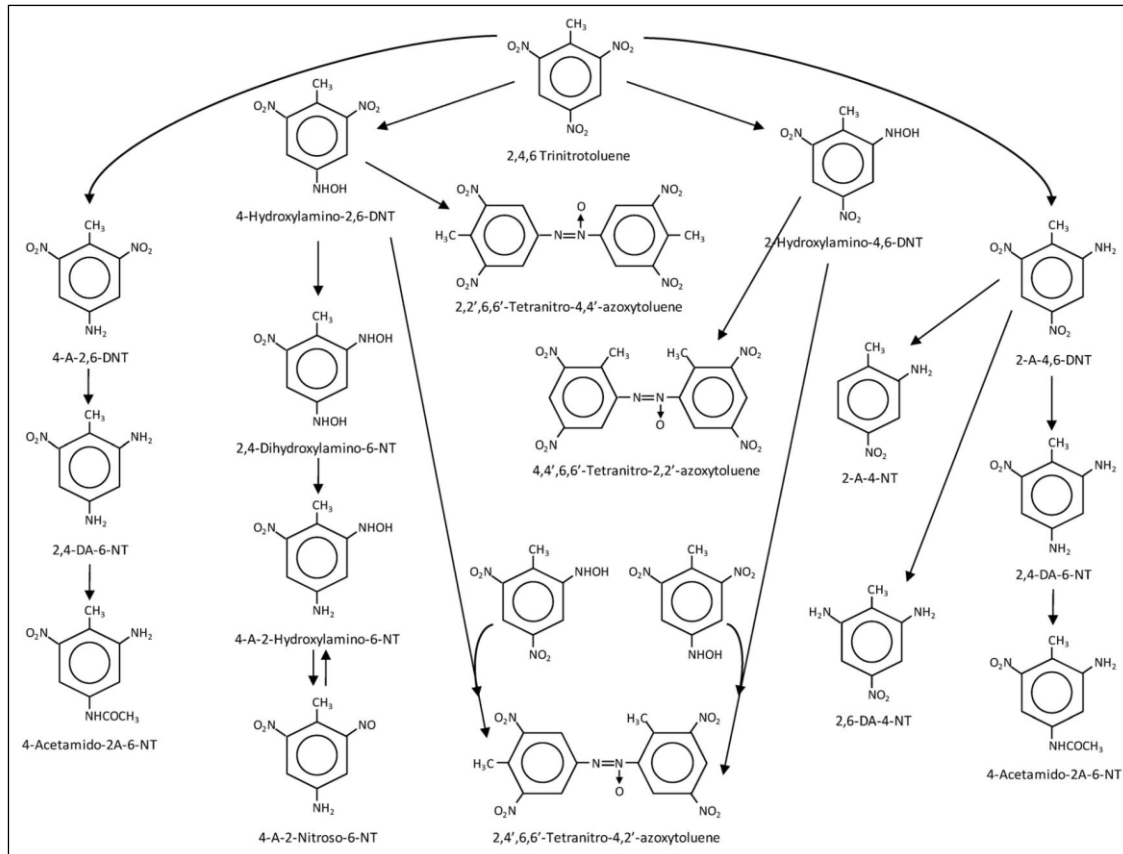


圖 4.10.2 細菌於好氧環境下降解 TNT 之過程[139]

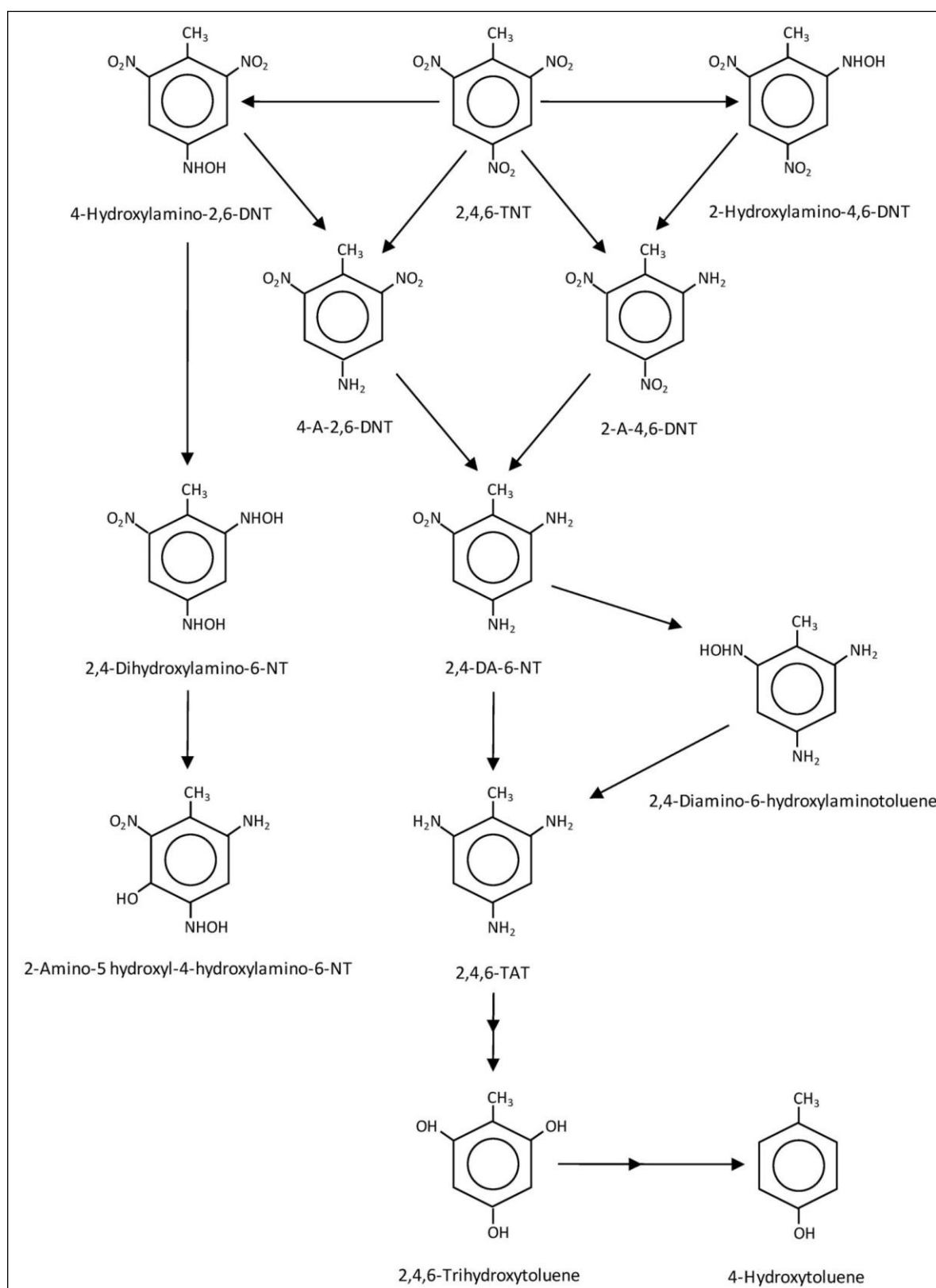


圖 4.10.3 預估利用奈米零價鐵於厭氧環境下降解 TNT 之可能途徑及機制

2. RDX

圖 4.10.4 為細菌於好氧與厭氧環境下降解 RDX 之示意圖。RDX 於厭氧環境下之降解，乃經由還原(Reduction)與環裂解(Ring cleavage)進行，或直接透過環裂解發生反應。於還原反應中，RDX 上之 Nitro groups(R-NO₂) 被還原形成 1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5- triazinane (MNX)、1,3-dinitroso-nitro-1,3,5- triazinane (DNX)與 1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazinane (TNX)，上述產物將再進一步轉化為 Hydroxylamine，並裂解形成 Dimethylhydrazine、Hydrazine、Formaldehyde 與 Methanol 等低分子量之化合物。硝胺類會進一步水解成 N₂O，而 Formaldehyde 則會在產酸菌及甲烷產生菌的作用下分解成 CO₂ [139,141,143]。

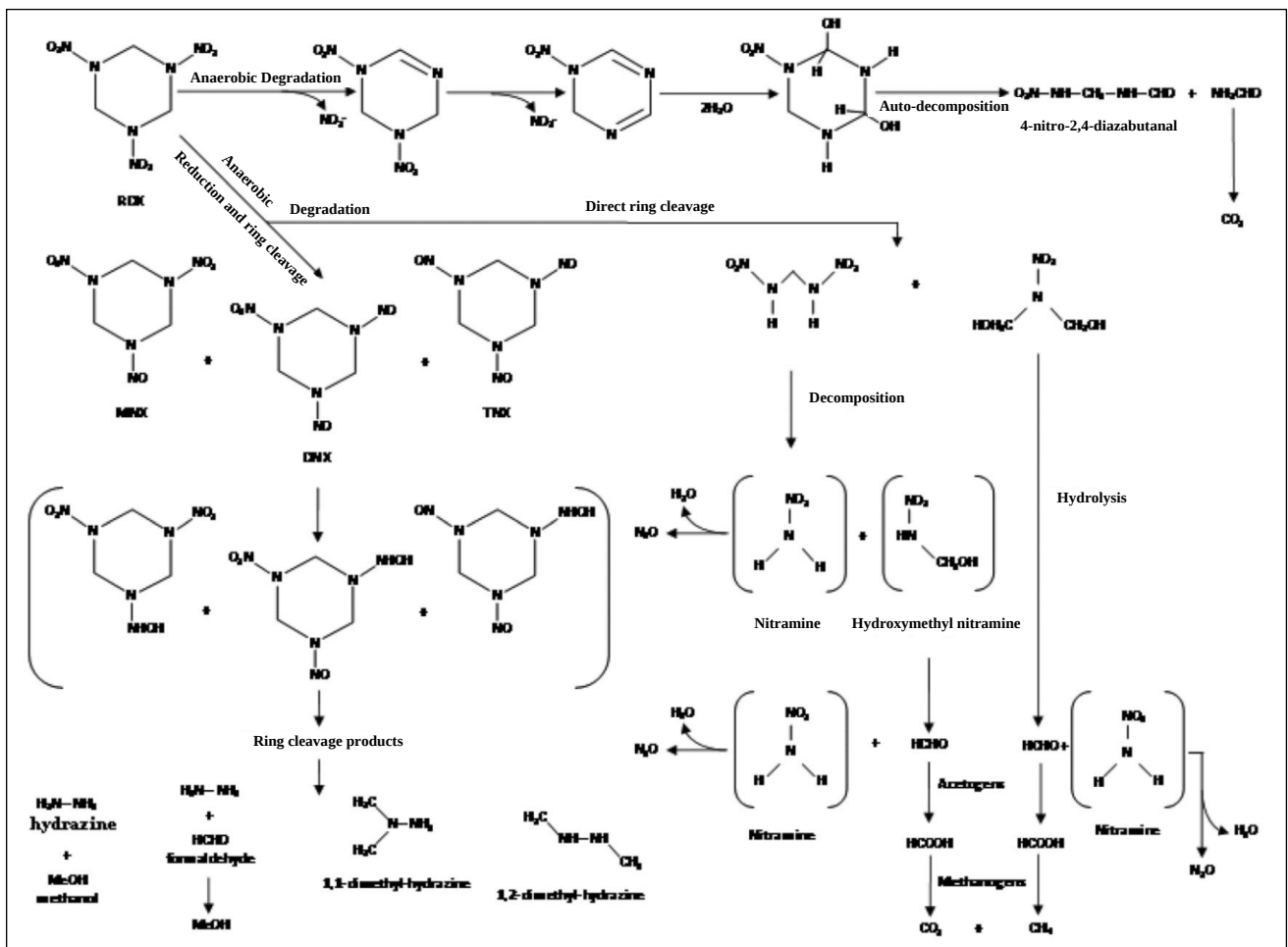


圖 4.10.4 細菌於好氧與厭氧環境下降解 RDX 之過程[139]

3. HMX

目前有關細菌降解 HMX 之研究有限，圖 4.10.5 為細菌與真菌降解 HMX 之示意圖，其降解機制與 RDX 相似，為於好氧或厭氧之環境下藉由 HMX 上之 Nitro groups 發生還原反應，形成 1-nitroso-3,5,7-trinitro- 1,3,5,7-tetrazocane、1,3-dinitroso-5,7-dinitro- 1,3,5,7- tetrazocane 與 1,5-dinitroso-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazocane 等中間產物(Kalderis et al., 2011)。細菌對於 HMX 之降解可利用環氧化(Ring oxidation)生成 Methylene dinitramine 與 Bis(hydroxymethyl)nitramine 等過渡產物，再進一步轉化為氧化亞氮(N_2O)與甲醛($HCHO$)，最後藉脫氮作用(denitrification)或甲烷化作用(methanogenesis)形成氮氣(N_2)、二氧化碳(CO_2)或甲烷(CH_4) 揮散於大氣中[139,141,143]。

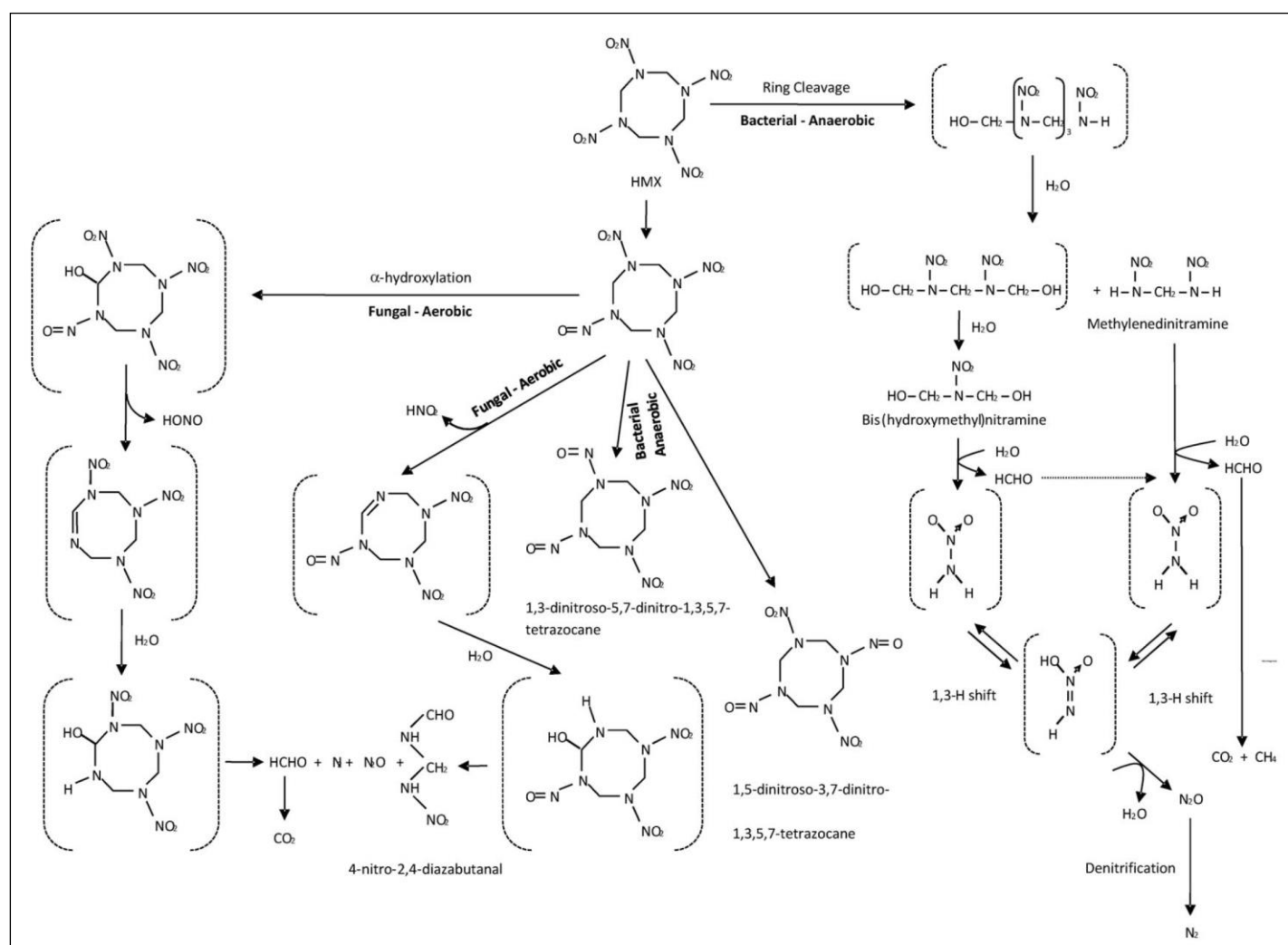


圖 4.10.5 細菌與真菌降解 HMX 之過程[139]

4.11 目前國內外各種去除火炸藥污染場址整治技術之經濟效益分析比較

表 4.11.1 國內外各種去除火炸藥污染場址整治技術與方法經濟成本估算比較總覽

項目		初設成本 (萬元/套)	操作成本 (萬元/年)	火炸藥回 收效益 (萬元/年)	土污費概算 100~102年 (萬元/年)	節稅支出 100~102年 (萬元/年)	101年度支 出概算 (萬元/年)
物理 法	真空強化抽取再處理	-2,000	-1,100	+100	+50	+300	-2,650
	抽取處理法	-1,800	-900	+100	+50	+300	-2,250
	蒸氣注入氣提法	-1,800	-900	+100	+50	+300	-2,250
化學 法	奈米零價鐵注入處理法	-1,200	-500	0	+50	+300	-1,350
	零價鐵反應牆處理法	-1,300	-600	0	+50	+300	-1,550
	活性炭吸附	-1,700	-900	+100	+50	+300	-2,150
	灌氣併同土壤蒸氣萃取	-1,800	-800	+100	+50	+300	-2,150
	電動力法	-2,000	-900	+50	+50	+300	-2,500
	雙向萃取法	-1,900	-800	+150	+50	+300	-2,200
	焚化破壞分解法	-2,100	-1,100	0	+50	+300	-2,850
生物 法	現地生物復育	-1,700	-300	0	+50	+300	-1,650
	生物通氣	-1,800	-300	0	+50	+300	-1,750
	現地化學氧化	-1,900	-300	0	+50	+300	-1,850
	生物處理法	-1,700	-200	0	+50	+300	-1,550

附註：

1. 未增設任何整治復育防制處理設備，土污費繳交金額：250 萬/年；100 年以後土污費繳交金額：300 萬/年；
2. 101 年度支出概算數據之計算基準為以將在 100 年度完成設置整治復育防制處理設備(含初設成本費用)之結果；
3. 設備初設成本(不含相關工程)採 10 年攤提概估(不含安裝工程及相關整治機具工程)；
4. +：收入；-：支出。100 年以後，因土污費費率隨污染程度遞增，102 年度增加幅度約較 100 年度 1-2 倍。

由目前國內外各種去除火炸藥污染場址整治技術與方法經濟成本估算比較，可以很清楚瞭解物理法因初設施工成本過高，且在台灣地震多斷層帶密集地區是相當危險而補實際之作法；化學法雖然技術眾多且部分方法優異，且初設施工成本亦高，但仍需加熱進行反應而耗能，亦不是很理想之技術；生物法雖然操作成本低且相當環境友善，但初設成本高且處理時效緩慢，有時生物很容易受到環境之變化或是污染而不甚穩定。利用奈米零價鐵注入處理法或是零價鐵反應牆處理法兼具初設成本較低且效果佳之優點，且奈米微粒之比表面積大小將影響將會決定零價鐵的去除污染物的能力，奈米零價鐵的粒徑愈小比表面積越大，其活性越大，因此將會提高對污染物的去除效果。奈米零價鐵的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大，因此其表面活性基也就較多且活性變大，與水體中火炸藥污染物反應，也將大大提升。由於國內早期受含火炸藥成分污染地下水場址眾多而複雜，污染情形嚴重，故較有機會測試現地污染場址，並配合利用地電阻影像剖面法(RIP)來偵測污染地下水或土層各定點的電阻率變化，並評估此技術用於監測奈米零價鐵的傳輸行為，目前亦是嶄新而深具潛力之技術，相當值得推廣及協助國防部或是業界提升處理受火炸藥污染之場址整治技術。

4.12 利用奈米零價鐵降解去除火炸藥污染地下水體之技術及建議

1. 由於奈米零價鐵粉體具強磁性，十分容易聚集，分散不易，尤其在水相中，更是技術瓶頸。本計畫已完整建立奈米零價鐵粉體之合成/表面改質/量產之技術，實驗結果所合成之奈米零價鐵粉體，粒徑大小為 50-80 nm，經表面改質披覆 PEG 膜後，密度減小，能有效懸浮並完全分散在水相中，以利後續直接注入法應用於現址受污染場址。目前能將強磁性奈米零價鐵粉體分散在水相中之研究或學術單位並不多，技術難度高，已達到世界技術水準。
2. 利用地電阻影像剖面法(RIP)來偵測地下水或土層各定點的電阻率變化，並評估此技術用於監測奈米零價鐵的傳輸行為，此合併技術目前仍為新技術，目前初步測試結果能達到預期之目標，對後續整治之技術提升及改進，相信會有莫大的助益。
3. 評估現址奈米零價鐵粉體及地電阻顯影儀現址去除火炸藥污染地下水體處理技術及設備之完整操作程序及技術，有效懸浮並完全分散在水相中之桶裝奈米零價鐵粉液體，如何注入精確位置之火炸藥污染地下水體，預測奈米零價鐵粉液體之流佈及傳輸行為，以提升國內地下水污染之現址處理技術或組裝處理設備能力。
4. 實驗室測出之導電度趨勢與地電儀影樣圖判定結果相符，顯示投入之奈米零價鐵懸浮溶液，確實已在地底下隨著水流移動，進而和火炸藥污染物 plume 作用，進行還原降解的反應。
5. 由於國內早期火炸藥污染物眾多而複雜，污染情形嚴重，故較有機會測試現地污染場址之機會。配合利用 RIP 來偵測污染地下水或土層各定點的電阻率變化，並評估此技術用於監測奈米零價鐵的傳輸行為，目前亦是新技術，有機會在台灣或國際研發及現址整治之舞台上發揮。
6. 由於目前實驗室級最高產量為 50 L/day，經粗略成本估算奈米零價鐵懸浮液單價約 247 NT\$/L(含藥品材料、人力、電力及儀器折舊等費用)，成本仍高，未來需積極研究開發改質後奈米零價鐵懸浮液更有效率量產方式、生產設備

及投料機具設備，以便提升量產能力，大幅降低成本，因應廣大污染面積及高濃度 DNAPL 污染場址之現址整治。

7. 目前利用地電阻影像剖面法(RIP)來偵測地下水或土層各定點的電阻率變化，其施測面積約為 $41.25\text{ m} \times 30\text{ m}$ ，成本約為 100,000 NT\$/次(含材料、人力、電力及儀器折舊等費用，不含鑽井費用)，若再加上 200 L/次之奈米零價鐵懸浮液及出車交通費用成本，總計約為 200,000 NT\$/次，費用相對其他現址處理技術是相當低廉，深具應用潛力。

4.13 結論

本研究的目的以化學還原法製備奈米零價鐵，用以處理受高能火炸藥(TNT、RDX 及 HMX)污染水體，探討反應過程中降解效率、動力學、活化能、奈米零價鐵反應後產物，本論文結論如下：

1.奈米零價鐵降解高能火炸藥降解效率

發現奈米零價鐵於不同合成時間，存在不同之殼層結構。鑑定結果顯示，合成時間 30 min 為 Fe(0)/FeOOH 之核/殼結構，粒徑分佈約 50~ 80 nm 左右，本研究所合成之奈米零價鐵粉，比表面積為 $42.557 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。在室溫($25 \pm 1^\circ\text{C}$)下以 0.1 g 奈米零價鐵粉可於 1 h 完全降解 100 ppm 的 TNT、35 ppm 的 RDX。

2.奈米零價鐵降解高能火炸藥動力學

在動力學討論部份，分別以奈米零價鐵粉降解(1)90、80 及 70 ppm TNT、(2)35、25 及 15 ppm RDX 結果代入簡化的 Langmuir-Hinshelwood 動力學模式 $\ln(C_0/C_a) = kt$ ，發現其 R^2 值均大於 0.995，其降解動力方程式為一階方程式。

3.奈米零價鐵降解高能火炸藥活化能結論

於活化能模式研究中，則是以三種不同的高能火炸藥於 25 及 35°C 的溫度下進行實驗，並以 Arrhenius equation 計算其活化能，得到 TNT、RDX 及 HMX 的活化能分別為 9.743、10.079、12.46 kcal/mol，比較標準的 TNT 活化能(34.0 kcal/mol)、RDX 活化能(47.1 kcal/mol)及 HMX 活化能(52 kcal/mol)，由實驗可以得知 ZVINs 可使高能火炸藥活化能下降約 4~5 倍。

4.奈米零價鐵反應後產物

在分析奈米零價鐵降解高能火炸藥後的氧化物，其氧化物以 FE-SEM 及 TEM 分析發現奈米零價鐵顆粒大小有減少的趨勢，且有片狀產物增加，再利用 ESCA 分析其表面，氧化後的 Fe 表面具有 Fe、O 及少量 C 的訊號產生，再利用分析軟體分析 XPS 的微區圖中 Binding Energy 為 700~800 間的 Fe 的微區分，其產物可能為 Fe、FeO、 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 等四種不同的氧化物。

藉由 XRPD 分析其晶形結構，在 XRPD 圖譜中 $2\theta = 44.6^\circ$ 零價鐵訊號下降並多了其它訊號，其圖譜結果發現相似 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 。在 X 光吸收近邊緣結構 (XANES) 分析結果顯示氧化物，其最強吸收係數的曲線躍升區段的反曲點，結果較相似 Fe_3O_4 ，但整體的形狀與 pre-edge 峰的形狀其實是有著與 Fe_3O_4 微量的不同。最後以 EXAFS 針對 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 最佳擬合曲線，發現其 r-factor 皆低於 0.01，故其最終產物應為 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 的混合物，其最佳擬合曲線發現氧化後的零價鐵鐵中心原子配位數接近 4；Fe-O 的鍵距約為 $1.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 。

5.管柱試驗結果與分析

管柱實驗顯示，在奈米零價鐵需要量的試驗，若要得到比較快速的成果，可

選擇 2 g/kg 的使用量，但由於零價鐵本身特性屬於表面有孔洞，污染物在進入孔洞時會產生反應，使表面產生氧化鐵層，導致傳導速率下降，故反應速率會大於質傳速率，若使用 1 g/kg 的濃度其去除污染物的能力還是能夠達到 80% 以上，但相對時間較長。使用管柱來處理受火炸藥污染土壤的實驗中，奈米零價鐵處理受 TNT 污染的土壤去除率約為 40%，而奈米零價鐵處理受 RDX 污染的土壤去除率約為 50%，推測為缺少了燒杯中的攪拌，未能完全與奈米零價鐵反應，單單依賴水流之淋洗難以將土壤中污染物與奈米零價鐵接觸，亦是火炸藥容易被土壤吸附，地下水淋洗時不易攜帶，故處理能力有限，上中下三層處理後污染濃度差只有 10% 不到也說明此點。

6. 砂箱試驗結果與分析

砂箱試驗可得知土壤中 TNT 的濃度在前 3 次循環有明顯的下降，而水中的濃度並沒有明顯上升，推斷是因為土壤中一部分的 TNT 被水淋洗並與奈米零價鐵牆反應，才會造成土壤中的濃度降低而水中的濃度無明顯提升，而差距部分為奈米零價鐵反應牆之反應能力，而進行到第 4 次循環之後，土壤中的濃度已經停止下降，推測與土壤吸附有關，土壤中有機質含量高其陽離子交換能力也較好，故相對不容易被淋洗，其土壤中的 TNT 濃度不容易再下降，與管柱實驗結果相符，使用與土壤直接接觸的方法應該可以提升其效果，如直接注入法，藉由表面改質後之奈米零價鐵與水一起進入土層淋洗，可增加土壤與奈米零價鐵接觸的機會。

(五) 參考文獻

1. Crockett A. B., Craig H. D. and Jenkins T. F., Field Sampling and Selecting On-site Analytical Methods for Explosives in Water, Field Facilities Forum Issue, EPA/600/S-99/002, 2, USEPA.(1999).
2. Rittmann B. E., Natural attenuation for groundwater remediation, A report of the National research Council, 5-8 (2000).
3. Alnaizy R. and Akgerman A., Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater, Wat. Res., 33(9), 2021-2030 (1999).
4. Pennington J. C. and Brannon J. M., Environmental fate of explosives, Thermochimica Acta, 384(1-2), 163-172 (2002).
5. Singh J., Comfort S. D. and Shea P. J., Iron-mediated remediation of RDX-contaminated water and soil under controlled Eh/pH, Environ. Sci. Technol., 33(9), 1488-1494 (1999).
6. 孫榮康、翟美林、陸才正，「火炸藥工業的污染及其防治」，38-138(TNT)；139-207 (RDX 及 HMX)，兵器工業出版社(1990)。
7. 鍾一鵬、胡雅選、江宏志，「國外炸藥性能手冊」，4-7 (TNT)；75-78 (RDX)；79-81 (HMX)，兵器工業出版社(1990)。
8. Das P., Datta R., Makris K. C. and Sarkar D., Vetiver grass is capable of removing TNT from soil in the presence of urea, Environmental Pollution, 158, 1980-1983 (2010).
9. Zhao Q., Ye Z. and Zhang M., Treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by vacuum distillation, Chemosphere, 80, 947-950 (2010).
10. Carlon C., Derivation Methods of Soil Screening Values in Europe. A Review and Evaluation of National Procedures towards Harmonisation, JRC Scientific and Technical Reports (2007).
11. Bay West and URS (2008).
12. 黃振家，「TNT 製程減廢及其廢水焚燒效率提昇研究」，聯勤 203 廠與中正理工學院學術合作研究計畫，6-10，中正理工學院應化系(1977)。
13. Mishra D. and Farrell J., Understanding Nitrate Reactions with Zerovalent Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy, Environ. Sci. Technol., 39(2), 645-650 (2005).
14. Su C. and Puls R. W., Nitrate Reduction by Zerovalent Iron: Effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate, and Phosphate, Environ. Sci. Technol., 38(9), 2715-2720 (2004).
15. Dave G., Nilsson E. and Wernersson A. S., Sediment and water phase toxicity and UV-activation of six chemicals used in military explosives, Aquatic Ecosystem Health Manage., 3(3), 291-299 (2000).
16. 孫榮康、翟美林、陸才正，「火炸藥工業的污染及其防治」，94-97，兵器工業

- 出版社(1990)。
17. Bier E. L., Singh J., Li Z.M., Comfort S.D. and Shea P. J., Remediating Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,2,5-tiazine-contaminated Water and Soil by Fenton Oxidation, *Environ.Toxicol. Chem.*, 18(6), 1078–1084 (1999).
 18. 孫榮康、瞿美林、陸才正，「火炸藥工業的污染及其防治」，139–164，兵器工業出版社(1990)。
 19. International Standard ISO, Water quality-determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea)-acute toxicity test (1996).
 20. Dave G., Bjornestad E. and Sundqvist M., Reproduction of *Daphnia magna* (clone 5) (Cladocera) in three media with three diets, *Crustaceana*, 61(3), 294–300 (1991).
 21. Talmage S. S., Opresko D. M., Maxwell C. J., Welsh C. J. E., Cretella F. M., Hovatter P. S. and Daniel F. B., Reviews *Environ. Contam. Toxicol.*, 161(9), 1–157 (1999).
 22. Robidoux P. Y., Hawari J., Thiboutot S., Ampleman G. and Sunahara G. I., Acute Toxicity of 2,4,6-Trinitrotoluene in Earthworm (*Eisenia andrei*), *Ecotoxicol. Ecotox. Environ. Safe.*, 44(3), 311–321 (1999).
 23. Robidoux P. Y., Hawari J., Thiboutot S., Ampleman G., and Sunhara G. I., Chronic toxicity of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) in soil determined using the earthworm (*Eisenia andrei*) reproduction test, *Environ. Pollut.*, 111(2), 283–292 (2001).
 24. Robidoux P. Y., Sevensen C., Caumartin J., Hawari J., Ampleman G., Thiboutot S., Weeks J. M. and Sunahara G. I., Chronic toxicity of energetic compounds in soil determined using the earthworm(*Eisenia andrei*) reproduction test, *Environ.Toxicol. Chem.*, 19(7), 1764–1773 (2000).
 25. Ayoub K., Hullebusch E. D., Cassir M., Bermond A., Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review, *J. Hazard. Mater.*, 178, 10–28 (2010).
 26. Chen Y., Hong L., Han W., Wang L, and Sun X., Li J., Treatment of high explosive production wastewater containing RDX by combined electrocatalytic reaction and anoxic–oxic biodegradation, *Chem. Eng. J.*, 168, 1256–1262 (2012).
 27. Renoux A. Y., Sarrazin M., Hawari J. and Sunhara G. I., Transformation of 2,4,6-Trinitrotoluene in soil in the presence of the earthworm *Eisenia andrei*, *Environ. Toxicol.Chem.*, 19(6), 1473–1480(2000).
 28. Fuller M. E. and Manning J., Evidence for differential effects of 2,4,6-trinitrotoluene and other munitions compounds on specific subpopulation of soil microbial communities, *Environ. Toxicol.Chem.*, 17(11), 2185–2195 (1998).

29. Johnson M. S., Franke L. S., Lee R. B. and Holladay S. D., Bioaccumulation of 2,4,6-trinitrotoluene and polychlorinated biphenyls through two routes of exposure in a terrestrial amphibian: Is the dermal route significant?, *Environ. Toxicol. Chem.*, 18(5), 873–878 (1999).
30. Johnson M. S., Holladay S. D., Lippenholz K. S., Jenkins J. L. and McCain W. C., Effects of 2,4,6-trinitrotoluene in a holistic environmental exposure regime on a terrestrial salamander, *Ambystoma tigrinum*, *Toxicol. Pathol.*, 28(2), 334–341 (2000).
31. Johnson M. S., Vodela J. K., Reddy G. and Holladay S. D., Fate and the biochemical effects of 2,4,6-trinitrotoluene exposure to tiger salamanders (*Ambystoma tigrinum*), *Ecotoxicol. Environ. Safe.*, 46(2), 186–191 (2000).
32. Lotufo G. R., Gibson A. B. and Yoo J. L., Toxicity and bioconcentration evaluation of RDX and HMX using sheepshead minnows in water exposures, *Ecotoxicol. Environ. Safe.*, 73, 1653–1657 (2010).
33. Monteil-Rivera F., Deschamps S., Ampleman G., Thiboutot S. and Hawari J., Dissolution of a new explosive formulation containing TNT and HMX: Comparison with octol, *J. Hazard. Mater.*, 174, 281–288 (2010).
34. Johnson M. S., Ferguson J. W. and Holladay S. D., Immune effects of oral 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) exposure to the white-footed mouse, *Peromyscus leucopus*, *Int. J. Toxicol.*, 19(1), 5–11 (2000).
35. Reddy G., Chandra S. A. M., Lish J. W. and Qualls Jr. C.W., Toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in hispid cotton rats (*Sigmodon hispidus*): Hematological, biochemical, and pathological effects, *Int. J. Toxicol.*, 19(3), 169–177 (2000).
36. 孫榮康、瞿美林、陸才正，「火炸藥工業的污染及其防治」，3，兵器工業出版社(1990)。
37. Davenport R., Johnson L. R., Schaeffer D. J. and Balbach H., Phototoxicology-1. Light-Enhanced toxicity of TNT and some related compounds to *Daphnia magna* and *lytechinus variagatus* embryos, *Ecotox. Environ. Safe.*, 27(1), 14–22 (1994).
38. Johnson L. R., Davenport R., Balbach H. and Schaeffer D. J., Phototoxicology-3. Comparative toxicity of trinitrotoluene and aminodinitrotoluenes to *Daphnia magna*, *Dugesia dorotocephala*, and sheep erythrocytes, *Ecotoxico. Environ.*, 27 (1), 34–49 (1994).
39. Berglind R. and Liljedahl B., Miljöfarliga ämnen i dumpad ammunition. FOA-R-96-00299-864-SE(1998).
40. Fuller M. E. and Manning J., Evidence for differential effects of 2,4,6-trinitrotoluene and other munitions compounds on specific subpopulation of soil microbial communities, *Environ. Toxicol. Chem.*, 17 (11), 2185–2195 (1998).

41. Mishra D. and Farrell J., Understanding Nitrate Reactions with Zerovalent Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2), 645–650 (2005).
42. Goh C. L. and Ng S. K., Allergic contact dermatitis to ranitidine, *Contact. Dermatitis*, 11, 252 – 265 (1984).
43. Guo Y. Q., Greenfield M and Bernstein ER. Decomposition of nitramine energetic materials in excited electronic states: RDX and HMX, *J. Chem. Phys.*, 122: 244–310 (2005).
44. Savolainen H., Tenhunen R. and Harkonen H., Reticulocyte haem synthesis in occupational exposure to trinitrotoluene, *Br. J. Ind. Med.*, 42, 354-355 (1985).
45. 廖錦成，「國軍彈藥製造及整修人員之職業疾病調查研究」，碩士論文，台北國防醫學院（1998）。
46. Woody R. C., The neurotoxicity of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in a child: a clinical and pharmacokinetic evaluation, *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 24, 305–319 (1986).
47. Harrell-Bruder B. and Hutchins K. L., Seizures caused by ingestion of composition C-4, *Ann. Emerg. Med.*, 26, 746–748 (1995).
48. Testud F., Glanclaude J. M. and Descotes J., Acute hexogen poisoning after occupational exposure, *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 34, 109–111 (1996).
49. Kaplan A. S., Berghout C. R. and Peczenik A., Human Intoxication from Rdx, *Arch. Environ. Health*, 10, 877–883 (1965).
50. Ketel W. B. and Hughes J. R., Toxic encephalopathy with seizures secondary to ingestion of composition C-4. A clinical and electroencephalographic study, *Neurology*, 22, 871–876 (1972).
51. Stone W. J., Paletta T. L., Heiman E. M., Bruce J. I. and Kneppshield J. H., Toxic effects following ingestion of C-4 plastic explosive, *Arch. Inter. Med.*, 124, 726–730 (1969).
52. Steevens J. A., Duke B. M., Lotufo G. R. and Bridges T. S., Toxicity of the explosives 2,4,6-trinitrotoluene, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in sediments to *Chironomus tentans* and *Hyalella azteca*: low-dose hormesis and high-dose mortality, *Environ Toxicol Chem*, 21, 59, 1475–1482 (2002).
53. Hendricks A. A. and Dec G. W., Contact dermatitis due to nitroglycerin ointment, *Arch. Dermatol.*, 115, 853–855 (1979).
54. Johnson M. S., Paulus H. I., Salice C. J., Checkai R. T. and Simini M., Toxicologic and histopathologic response of the terrestrial salamander *Plethodon cinereus* to soil exposures of 49 1,3,5-trinitrohexahydro-1,3,5-triazine, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 47, 496–501 (2004).

55. Kucukardali Y., Accidental oral poisoning caused by RDX (cyclonite) : a report of 5 cases, *J. Intensive. Care. Med.*, 18, 42–46 (2003).
56. Sabbioni G., Wei J. and Liu Y. Y., Determination of hemoglobin adducts in workers exposed to 2,4,6-trinitrotoluene, *J. Chromatogr. B Biomed.*, 682, 243–248 (1996).
57. Brooks L. R., Mutagenicity of HPLC-fractionated urinary metabolites from 2,4,6-trinitrotoluene-treated Fischer 344 rats, *Environ. Mol. Mutagen.*, 30, 298–302 (1997).
58. Yinon J. and Hwang D. G., Identification of urinary metabolites of 2,4,6-trinitrotoluene in rats by liquid chromatography-mass spectrometry, *Toxicol. Lett.*, 26, 205–209 (1985).
59. Yinon J. and Hwang D. G., Metabolic studies of explosives. 5. Detection and analysis of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites in urine of munition workers by micro liquid chromatography/mass spectrometry, *Biomed Chromatogr*, 1: 123–5 (1986).
60. Ahlborg G. Jr, Einisto P. and Sorsa M., Mutagenic activity and metabolites in the urine of workers exposed to trinitrotoluene (TNT) , *Br J Ind Med*, 45: 353–8 (1998).
61. Sabbioni G., Liu Y. Y., Yan H. and Sepai O., Hemoglobin adducts, urinary metabolites and health effects in 2,4,6-trinitrotoluene exposed workers, *Carcinogenesis*, 26: 1272–1279 (2005).
62. Singh J., Comfort S. D. and Shea P. J., Long-term RDX sorption and fate in soil, *J. Environ. Qual.*, 27(3), 572–577 (1998).
63. Boopathy R., Kulpa C. F. and Wilson M., Metabolism of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by *Desulfovibrio* sp.(B strain), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 39(2), 270–275 (1993).
64. Boopathy R., Manning J. and Kulpa C. F., A Laboratory Study of the Bioremediation of 2,4,6-trinitrotoluene-contaminated Soil Using Aerobic/Anoxic Soil Slurry Reactor, *Water Environ. Res.*, 70(1), 80–86 (1998).
65. Boopathy R., Bioremediation of explosives contaminated soil, *nt. Biodeterior. Biodegrad.*, 46(1), 29–36 (2000).
66. Pischa Wanaratna, Christos Christodoulatos, Mohammed Sidhoum, Kinetics of RDX degradation by zero-valent iron (ZVI), *J. Hazard. Mater.*, 136(1), 68–74 (2006).
67. Reynolds G. W., Hoff J. T. and Gillham R. W., Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, 24(1), 135–142 (1990).
68. Gillham R. W., Cleaning halogenated contaminants from groundwater, U. S. Patent,

- 5266213 (1993).
69. Sweeny K. H. and Fischer J. R., Decomposition of halogenated pesticides, U. S. Patent, 3737384(1973).
 70. Sweeny K. H. and Fischer J. R., Reductive degradation of halogenated pesticides, U. S. Patent 4382865 (1972).
 71. 程淑芬,「斗匣式現地地下水污染復育技術之探討—含氯有機化合物乙玲價金屬反應性透水牆還原脫氯之研究」,博士論文,國立台灣大學環境工程學研究所(2000)。
 72. Kastens M. L. and Kaplan J. F., TNT into phoroglucinol: a staff-industry collaborative, *Ind Eng Chem.*, 42(1), 402–413 (1959).
 73. Jenkins T. F. and M. E. Walsh, Development of field screening methods for TNT, 2,4-DNT, and RDX in soil, *Talanta*, 39(4), 419–428 (1992).
 74. Agrawal A., Tratnyek P. G., Reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, 30(1), 153–160 (1996).
 75. Kim J. S., Shea P. J., Yang J. E. and Kim J. E., Halide salts accelerate degradation of high explosives by zerovalent iron, *Environ. Poll.*, 1(1), 1–8 (2006).
 76. 李曉嵐,「奈米鐵粉結合電動力法處理含硝酸鹽土壤之研究」,碩士論文,國立中山大學環境工程研究所(2002)。
 77. 馬振基,「奈米材料科技原理與應用」,全華科技圖書公司(2003)。
 78. 魏明芬,「磁性金屬氧化物奈米粒的製備與鑑定」,碩士論文,國立中正大學化學研究所(2002)。
 79. Reetz M. T. and Helbig W., Size-selective synthesis of nanostructured transition metal cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(16), 7401–7402 (1994).
 80. Ponder S. M., Darab J. G. and Mallouk T. E., Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron, *Environ. Sci. Technol.*, 34(12), 2564–2570 (2000).
 81. Matheson L. J. and Tratnyek P. G., Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, 28(12), 2045–2053 (1994).
 82. Wang C. B. and Zhang W. X., Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, 31(7), 2154–2156 (1997).
 83. Lien H. and Zhang W., Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes, *Colloid Surface A.*, 191(1–2), 97–105 (2001).
 84. McRate C. M., Blowes D. W. and Ptacek C., Laboratory-scale investigation of As and Se using iron oxides, Sixth Symposium and Exhibition on Groundwater and Soil Remediation, Montreal, Quebec, Canada, March 18–21 (1997).
 85. Cantrell J. K., Kaplan D. I. and Wietsma T. W., Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater, *J. Hazard. Mater.*, 42(2), 201–212

- (1995).
86. Sun Y.P., Li X.Q., Cao J., Zhang W.X. and Wang H.P., Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 120(1–3), 47–56 (2006).
 87. Seaman J. C., Bertsch P. M. and Schwallie L., In situ Cr(VI) reduction within coarse-textured,oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 33(6), 938–944(1999).
 88. Tokunaga T. K., Wan J., Firestone M. K., Hazen T. C., Schwartz E. and Sutton S., Chromium diffusion and reduction in soil aggregates, *Environ. Sci. Technol.*, 35(15), 3196–3174 (2001).
 89. Xu Y. and Zhao D., Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research*, 41(10), 2101–2108 (2007).
 90. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation, U.S.A. EPA/600/R–98/125(1998).
 91. 蔡政勳，「零價鐵反應牆處理三氯乙烯污染物之反應行為研究」，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所(2000)。
 92. 陳家洵，「台灣地區地下水污染之討論」，現代化研究，第 12 期，49–55 (1997)。
 93. Nyer E. K., Dnapi-stop the madness, *Ground Water Monit. R.*, 19(1), 62–66 (1999).
 94. Wilson J. L. and Lin J., Duelling time constants: competing processes in aquifer contamination and remediation, *International conference on groundwater quality protection*, Taipei, 269–303 (1997).
 95. Keely J. F., Introduction, Seminar publication: transport and fate of contaminants in the subsurface,Chapter 1, EPA-625-4-89-019, 1–4 (1989).
 96. Gillhan R. W. and O'Hannesin S. F., Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, 32(4), 958–967 (1994).
 97. 盧至人(譯)，「地下水的污染整治」，國立編譯館(1998)。
 98. Reinhart Debra R., Clausen Cristian, Geiger Cherie L., Quinn Jacqueline, Brooks and Kathleen,Zero-valent metal emulsion for reductive dehalogenation of DNAPLs, U. S. Patent, 7037946 (2006).
 99. Clausen Christian A., Quinn Jacqueline W., Geiger Cheri L., Reinhart Debra, Filipek Laura B., Coon Christina, Devor and Robert, Contaminant removal from natural resources, U. S. Patent, 7008964(2006).
 100. Lee H.J., Chun B.S., Kim W.C., Chung, M. and Park, J.W., Zero valent iron and clay mixtures for removal of trichloroethylene, chromium(VI), and nitrate, *Environmental Technology* 27, (3), 299–306(2007).
 101. 林財富、洪旭文，「受污染場址現地化學處理方法介紹」，工業污染防治，72 期，

- 178–200 (1999)。
102. 阮國棟、陳啟仁，「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，71 期，87–102 (1999)。
103. Gavaskar A. R., Gupta N., Sass B. M., Janosy R. J. and O'Sullivan D., Permeable barriers for ground water remediation design, construction and monitoring, Battelle Press, U.S.A. (1998).
104. 李曉嵐，「奈米鐵粉結合電動力法處理含硝酸鹽土壤之研究」，碩士論文，國立中山大學環境工程研究所(2002)。
105. Wilson J. L. and Lin J., Duelling time constants: competing processes in aquifer contamination and remediation, International conference on groundwater quality protection, Taipei, 269–303 (1997).
106. Li F., Vipulanandan C. and Mohanty K. K., Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene, Colloid Surface A, 223(1–3), 103–112 (2003).
107. Cantrell K. J., Kaplan D. I. and Wietsma T. W., Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater, J. Hazard. Mater., 42(2), 201–212 (1995).
108. Lo I.M.C., Lam C.S.C. and Lai K.C.K., Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal, Water Research, 40 (3), 595–605 (2006).
109. 謝明君，「奈米零價鐵降解受 TNT、RDX 及 HMX 高能火炸藥污染水體之研究」，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學學系(2007)。
110. Roberts W. C. and Hartley W. R., Drinking Water Health Advisory: Munitions, United States Environmental, USEPA. (1992).
111. Stephan C. E., Mount D. I., Hansen D. J., Gentile J. H. and Brungs W.A., Guidelines for Deriving Numerical Water Quality Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and Their Uses, PB85-227049, USEPA. (1985).
112. Nefso, E. K., Burns, S. E., McGrath, and C. J., Degradation kinetics of TNT in the presence of six mineral surfaces and ferrous iron, J. Hazard Mater, 123(1–3), 79–88 (2005).
113. Bandstra, J. Z., Miehr, R., Johnson, R. L., Tratnyek, and P. G., Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal: Kinetic controls on product distributions in batch experiments, Environ. Sci. Technol., 39(1), 230–238 (2005).
114. Hofstetter T. B., Heijman C. G., Haderlein S. B., Holliger. C. and Schwarzenbach R. P., Complete reduction of TNT and other (poly)nitroaromatic compounds under iron-reducing subsurface conditions, Environ. Sci. Technol., 33 (9) 1479–1487 (1999).
115. Brannon J. M., Price C. B. and Hayes C., Abiotic transformation of TNT in

- montmorillonite and soil suspensions under reducing conditions, *Chemosphere*, 36 (6), 1453–1462 (1998).
116. Brannon J. M., Price C. B. and Hayes C., Abiotic transformation of TNT in montmorillonite and soil suspensions under reducing conditions, *Chemosphere*, 36 (6), 1453–1462 (1998).
117. Klausen J., Troeber S. P. and Haderlein, Schwarzenbach R. P., Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe (II) in aqueous mineral suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (9) 2396–2404 (1995).
118. Schwarzenbach R. P., Stierli R., Lanz K., Zeyer J. and Quinone, Iron porphyrin mediated reduction of nitroaromatic compounds in homogenous aqueous solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 24 (10) 1566–1574 (1990).
119. Bhatt M., Zhao J. S., Halasz A. and Hawari J., Biodegradation of hexahydro-1,3,5-nitro-1,3,5-triazine by novel fungi isolated from unexploded ordnance contaminated marine sediment, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 33 (10), 850–858 (2006).
120. Hawari J., Halasz A., Sheremata T., Beaudet S., Groom C., L. Paquet, Rhofir C., Ampleman G. and Thiboutot, Characterization of metabolites during biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) with municipal anaerobic sludge, *Appl. Environ. Microbiol.*, 66(6), 2652–2657 (2000).
121. Zheng J. C., Zhang S. J., and Sheng G. P., Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zerovalent iron, *Chemosphere*, 54 (7), 789–794 (2004).
122. Hawari J., Beaudet S., Halasz A., Thiboutot S. and Ampleman G., Microbial degradation of explosives: biotransformation versus mineralization, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54:605–618 (2000).
123. Crocker F. H., Indest K. J. and Fredrickson H. L., Biodegradation of the cyclic nitramine explosives RDX, HMX and CL-20, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 73:274–290 (2006).
124. McCormick N. J., Cornell J. H. and Kaplan A, M., Biodegradation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine, *Appl. Environ. Microbiol.*, 42:817–823 (1981)
125. Zhang C. and Hughes J., Biodegradation pathways of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5- triazine (RDX) by *Clostridium acetobutylicum* cell-free extract. *Chemosphere*, 50, 665–671 (2003).
126. Bhushan B., Halasz A., Spain J., Thiboutot S., Ampleman G. and Hawari J, Biotransformation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine catalyzed by a NAD(P)H: nitrate oxidoreductase from *Aspergillus niger*, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3104–3108 (2002).
127. Hawari J., Halasz A., Sheremata T., Beaudet S. and Groom C., Paquet L, Rhofir C, Ampleman G and Thiboutot S, Characterization of metabolites during

- biodegradation of hexahydro-1, 3, 9 Biodegradation of Military Explosives RDX and HMX 257 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) with municipal anaerobic sludge, *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 2652–2657 (2000).
128. Halasz A., Spain J., Paquet L., Beaulieu C. and Hawari J., Insights into the formation and degradation mechanisms of methylenedinitramine during the incubation of RDX with anaerobic sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 633–638 (2002).
129. Zhao J. S., Halasz A., Paquet L., Beaulieu C. and Hawari J., Biodegradation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine and its mononitroso derivative hexahydro-1-nitroso-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazine by *Klebsiella pneumoniae* strain SCZ-1 isolated from an anaerobic sludge, *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, 5336–5341 (2002).
130. Zhao J. S., Paquet L., Halasz A. and Hawari J., Metabolism of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine through initial reduction to hexahydro-1-nitroso-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazine followed by denitration in *Clostridium bifermentans* HAW-1, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 63:187–193 (2003).
131. Bhushan B., Paquet L., Halasz A., Spain J. C. and Hawari J., Mechanism of xanthine oxidase catalyzed biotransformation of HMX under anaerobic conditions, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 306, 509–515 (2003).
132. Fournier D., Halasz A., Spain J., Fournier P. and Hawari J., Determination of key metabolites during biodegradation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine with *Rhodococcus* sp. Strain DN22, *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, 166–172 (2002).
133. McCormick N. J., Cornell J. H. and Kaplan A. M., Biodegradation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine, *Appl. Environ. Microbiol.*, 42, 817–823 (1981).
134. Hawari J., Halasz A., Beaudet S., Paquet L., Ampleman G. and Thiboutot S., Biotransformation routes of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine by municipal anaerobic sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 70–75 (2001).
135. Bhushan B., Paquet L., Halasz A., Spain J. C. and Hawari J., Mechanism of xanthine oxidase catalyzed biotransformation of HMX under anaerobic conditions, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 306, 509–515 (2003).
136. Roberts W. C. and Hartley W. R., Drinking Water Health Advisory: Munitions, United States Environmental, USEPA. (2012).
137. Stephan C. E., Mount D. I., Hansen D. J., Gentile J. H. and Brungs W.A., Guidelines for Deriving Numerical Water Quality Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and Their Uses, PB85-227049, USEPA. (2012).
138. Gillhan R. W., Cleaning halogenated contaminants from groundwater, U. S. Patent, 6876213 (2013).

139. Kalderis D., Juhasz A. L., Boopathy R. and Comfort S., Soils contaminated with explosives: Environmental fate and evaluation of state-of-the-art remediation processes (IUPAC technical report), Chemistry and the Environment Division, 83, 7, 1407–1484 (2011).
140. Brannon J. M., Price C. B., Hayes C. and Yost S. L., Aquifer soil cation substitution and adsorption of TNT, RDX, and HMX, Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 11, 3, 327–338 (2002).
141. Haderlein S. B., Weissmahr K. W. and Schwarzenbach R. P., Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals, Environ. Sci. Technol., 30, 2, 612–622 (1996).
142. Hwang S., Felt D. R., Bouwer, E. J., Brooks M. C., Larson, S. L., and Davis, J. L., Remediation of RDX-Contaminated water using alkaline hydrolysis, Journal of Environmental Engineering, 132, 2, 256–262 (2002).
143. Gregory K.B., Larese-Casanova P.a, Parkin G.F., Scherer M. M. and Gregory, K. B., Abiotic Transformation of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by Fe II Bound to Magnetite, Environ. Sci. Technol., 38, 5, 1408–1414 (2004).
144. 行政院環境保護署，軍事場址土壤及地下水污染調查與查證計畫，中興工程顧問股份有限公司，EPA-100-G102-02-A207 (2012)。

(六)、研究進度及已完成之工作項目(甘特圖)

工作項目	年月												備註
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
收集及彙整目前國內外有關火炸藥污染及表面改質奈米零價鐵合成之相關資料及奈米零價鐵相關改質技術文獻													
完成油酸或 PEG 表面改質奈米零價鐵特性鑑定、最佳改質方法及改質後之特性分析與粉體分散技術													
建立表面改質奈米零價鐵處理含火炸藥污染地下水反應前後產物之最佳分析方法及條件													
利用 EXAFS 光譜研究表面改質奈米零價鐵處理含火炸藥污染地下水之原子結構，另使用 XPS/Auger、EPR 及 XANES 光譜分析表面改質奈米零價鐵處理含火炸藥污染地下水之氧化價數及種類													
數據分析整理與撰寫期中報告													
探討批式及連續式管柱改質奈米零價鐵處理含火炸藥污染地下水之去除率、分解率及反應機制或中間機構，以瞭解處理模擬含火炸藥污染地下水可能路徑模式，便於瞭解及控制副產物之可能生成													
建立表面改質奈米零價鐵處理火炸藥污染地下水之可能產物/副產物之最佳分析方法及條件													
處理改質奈米零價鐵處理模擬													

含火炸藥廢水之特性，以 XRD、FE-SEM/EDS 及 TEM 鑑定改質奈米零價鐵處理模擬含火炸藥廢水之表面及晶體結構特性差異						查核點							
利用 EXAFS 光譜研究表面改質奈米零價鐵處理含火炸藥污染地下水之原子結構；XPS/Auger、EPR 及 XANES 光譜分析表面改質奈米零價鐵處理含火炸藥污染地下水之氧化價數及種類													
取得表面改質奈米零價鐵處理火炸藥污染地下水應用於模擬砂箱反應牆系統之反應動力參數及最佳反應操作條件													
完成確認火炸藥污染場址及污染現況現址調查、油酸或 PEG 表面改質前後奈米零價鐵粉處理含火炸藥污染地下水之基本工程設計										查核點			
完成最佳操作條件及經濟效益評估，並與其他處理技術之優缺點評估及比較													
數據分析整理與撰寫期末完整報告											查核點		
工作進度估計百分比（累積數）	10%	15%	20%	25%	32%	44%	55%	65%	70%	80%	90%	100%	
預定查核點	期	1. 完成奈米零價鐵粉合成方法及結構特性分析鑑定；建立油酸或 PEG 改質奈米零價鐵粉之最佳表面改質與粉體分散技術。 2. 利用貴重儀器研究表面改質奈米零價鐵處理含火炸藥污染地下水之表面及精細原子結構。											

	期 末 ：	1. 建立油酸或 PEG 表面改質前後奈米零價鐵粉處理含火炸藥污染地下水批式、連續式管柱及模擬砂箱反應牆系統之反應動力參數及最佳反應操作條件與可能產物/副產物之最佳分析方法及條件；完成確認火炸藥污染場址及污染現況現址調查、油酸或 PEG 表面改質前後奈米零價鐵粉處理含火炸藥污染地下水之基本工程設計。 2. 完成最佳操作條件及經濟效益評估，並與其他處理技術之優缺點評估及比較；數據分析整理與撰寫期末完整報告。
說明： 1、 工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2、 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。 3、 「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。 4、 黑色實心部分為已完成之項目，空心部分為正在進行之部分		