

行政院環境保護署

「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

利用奈米零價鐵還原降解受TNT、RDX及HMX高能 火炸藥污染水體及現址整治工程技術評估及研發 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／化學工程與材料系所

計畫主持人：林錕松教授

計畫執行期間：100 年11 月26 日起至

101 年11 月25 日

中 華 民 國 101年10 月 印製

(二) 中文摘要

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為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)污染土壤及地下水體；另外，本研究更利用奈米零價鐵觸媒對火炸藥污染去除，提供工程技術放大及經濟上有效之處理技術與研究成果。本計畫研究內容可分為三大部分：第一部分完成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；第二部份完成以液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS)，探討受污染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；第三部份完成利用貴重精密儀器，例如：FE-SEM、XRD、ESCA/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，後續將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土壤、廢水或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土壤、廢水或地下水之效果；另外，後續亦將積極進行 ZVINs 批式與管柱測試處理系統，以利後續經濟效益評估或基本工程放大設計之參考。本計畫研究重點成果分別說明如下：

1. 已完成收集火炸藥特性、污染源、污染現況及彙整目前國內外有關奈米零價鐵粉及表面改質分散技術之相關資料；
2. 已完成奈米零價鐵粉合成方法及結構特性分析鑑定；
3. 已完成 PEG 改質奈米零價鐵粉之最佳表面改質與粉體分散技術；
4. 完成建立 PEG 表面改質前後奈米零價鐵粉處理含火炸藥溶液之批式/連續式管柱系統之反應動力參數及最佳反應操作條件；
5. 已完成使用 XRD、FE-SEM/EDS 及 TEM 分析鑑定 PEG 表面改質前後奈米零價鐵粉表面及晶體結構特性之差異；並利用 EXAFS 光譜研究鐵原子結構(鍵距或配位數)，另以 XPS/Auger 及 XANES 光譜分析表面改質前後奈米零價鐵微粒之氧化價數及種類；

6. 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 5~10 nm 之 PEG 高分子膜。
7. 由FE-SEM分析其粒徑為 20~50 nm，BET量測其比表面積為 $42.557 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。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 9.743、10.079 及 $12.460 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。
8. 奈米零價鐵降解高能火炸藥反應性結論：在奈米零價鐵降解高能火炸藥的反應性研究中，發現由高能火炸藥的結構中接 NO_2 官能基團元素推、拉電子能力、立體結構障礙及官能基數目，在立體結構障礙中，TNT因具苯環結構，其立體結構是平面的，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，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，其立體障礙為 $\text{HMX} > \text{RDX} > \text{TNT}$ ，在硝基鍵結的拉電子能力與官能基的數目與反應速率研究中，拉電子的能力越強與官能基的數目越多就越不容易進行還原取代，在TNT中結構中硝基團接的元素為C，RDX及HMX硝基團接的元素為N，又N的陰電性(3.0) > C (2.5)，N拉電子的能力> C，可以得知反應速率應為 $\text{TNT} > \text{RDX}、\text{HMX}$ ，在官能基的數目部份HMX比RDX多出一組 NO_2 ，故其反應速率應為 $\text{TNT} > \text{RDX} > \text{HMX}$ ，與實驗結果相符。
9. 奈米零價鐵降解高能火炸藥反應途徑及中間產物結論：奈米零價鐵降解高能火炸藥的反應途徑研究實驗中，是以三種不同的高能火炸藥進行研究，並以LC/MS/MS及GC/MS鑑定其中間產物。由實驗發現(1)TNT反應中間產物是趨向於 NO_2 官能基團被取代 NH_2 的單取代反應、(2)RDX反應中間產物是趨向於 NO_2 官能基團被取代不同數量的NO，其取代的趨勢為單取代 > 雙取代 > 三取代及(3)HMX反應中間產物是趨向於 NO_2 官能基團被取代不同數量的NO後再進一步被還原為 NH_2 。在以上數種不同中間產物會因 NO_2 官能基團被還原為NO或 NH_2 ，將導致結構不穩定而開環水解作用形成長鏈烷類、methylenedinitramine 以及 bis-nitroamine，之後會再降解到 formaldehyde、methanol、hydrazine和dimethyl hydrazine，這些中間產物最

後分解成 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 。

(三) 英文摘要

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 was developed utilizing zero-valent iron nanoparticles (ZVINs) to reduce the explosives-contaminated groundwater. Experimentally, The LC/MS/MS technique was 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 were surface-modified and then enhanced the efficiency of reduction by adding polyethylene glycol (PEG) nanofilms. The lab-scale batch ZVINs reactor system was conducted and tested. 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 were also investigated with XRD, TEM, FE-SEM/EDS, XPS/ESCA, and EXAFS/XANES techniques. In addition, analyses of these experimental data, optimal operations, conversion, mechanism, basic engineering design of abatement technologies, and economic estimation of a lab-scale column reductive ZVINs reactor was also tested for further on-site or industrial performance and development. Therefore, outcomes of this project were comprised of the major results shown as following:

1. The tasks of survey the kinds, sources, amounts, distribution, properties, abatement technologies, and impact risks of explosives species in soils, wastewaters or groundwater were already finished;
2. Establishment of the ZVINs synthetic procedures and determine the surface or fine structural properties of ZVINs have been finished;
3. Establishment of the optimal surface-modification using PEG thin film and well suspension/dispersion technology of ZVINs have been achieved;
4. Obtaining of the optimal operations of a lab-scale batch column reduction reactor using ZVINs for the removal of explosives species in groundwater were finished;
5. Primary determination of the morphology, crystallinity, fine structures, oxidation states of ZVINs before and after used for the removal of explosives contaminants

- in groundwater for a lab-scale batch reactor by XRD, FE-SEM/EDS, TEM, EXAFS, XPS/Auger or XANES spectroscopy have been achieved;
6. Experimentally, ZVI nanoparticles of this proposed study were prepared by borohydride reduction method at room temperature and ambient pressure. The surface of ZVI nanoparticles was coated with 5~10 nm thin film of polyethylene glycol (PEG) measured by TEM microphotos;
 7. Zero-valent iron nanoparticles with a diameter of 20-50 nm and specific surface area of $42.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ were measured by FE-SEM and BET. Zero-valent iron nanoparticles had a strong characteristic peak at $2\theta = 44.6^\circ$ were investigated by XRPD patterns. In the degrading experiments, 90 ppm TNT, 35 ppm RDX and 5 ppm HMX at room temperature ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) were degraded completely with 0.1 g zero-valent iron nanoparticles in 1 h. The experimental results were placed into a simple Langmuir-Hinshelwood equation ($\ln(C_0/C_a) = kt$) and the R-squares were all upon 0.995. However, the degradation statistics corresponded to the pseudo first order kinetics. The thermodynamics study was carried on three different high-explosives under $25\text{-}35^\circ\text{C}$ and the activation energies of TNT, RDX, and HMX were calculated to 9.74, 10.08, and $12.46 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ by Arrhenius equation, respectively;
 8. The reductive kinetic rates of high energy explosives contaminants are $\text{TNT} > \text{RDX} > \text{HMX}$. Based on the different ring structures of TNT, RDX, and HMX, the NO_2 functional group and bezenene group of TNT, three N of six ring for RDX, and three N of eight rings for HMX structures make the different stabilities of these explosives contaminants;
 9. The mechanisms and products/by-products of TNT, RDX, and HMX explosives contaminants reductive degradation onto ZVINS were investigated by using HPLC/MS/MS techniques. The intermediates of TNT, RDX, and HMX degradation onto ZVINS were from NO_2 converted into NO and then converted into NO or NH_2 . The products or by-products were hydrolysed from alkenes, methylenedinitramine, and bis-nitroamine, and further degraded to formaldehyde, methanol, hydrazine, and dimethyl hydrazine. These intermediates were also decomposed into N_2O , CH_4 , and CO_2 .

(四) 計畫緣起與目的

4.1 計畫由來

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，也成為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。而高能火炸藥為非常穩定的物質，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為重要環境有害污染並將環保法規標準並公告 TNT 與 RDX 的含量限定為 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為劇毒性物質，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，明文規定為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，即成為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第 202 廠(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第 202 廠(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 4.1 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/C ommercial	II	III	Residential/ Public	Industrial /Commer cial	Micr obial	Invertebrat es/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-N B	0.1	25	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4-D NT	5	5	—	—	—	—	—	11	18	11
2,6-D NT	—	—	—	—	0.0002	0.03	—	10.6	45	10.6

註：單位：mg/kg； “—”：無相關資訊。

表 4.2 美國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	
		Indus trial	Residenti al	Non-Re sidential	Residenti al	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-D NB	—	62	6.1	—	—	64	5.8
2,4-D NT	1.0	5.5	1.6	3	0.7	4.3	1.2
2,6-D NT		620	61	3	0.7	3.8	1.2

註：單位：mg/kg； “—”：無相關資訊。

表 4.3 美國 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 4.4 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。單位：mg/kg； “—”：無相關資訊。

表 4.5 Highest OU1 Off-Post Explosives Plume Concentrations (2001 to 2008) [11]

檢測化合物	Highest off-post concentrations (µg/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.

4.2 計畫目的

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。而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)污染土壤及地下水體上；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。

4.3 計畫構想

4.3.1 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。

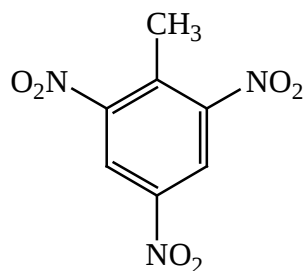


圖 4.1 TNT 化學結構[15]

表 4.6 TNT 的物理及化學資料總覽[15]

TNT	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 4.7 TNT 製程及污染處理專利總覽[14-17]

年代	專利號碼	發明者	專利名稱
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 remelttable
1977-01-18	US 4,003,97	Gilligan.	Removal of tetranitromethane from TNT plant waste gases
1977-01-18	US 4,003,953	Gilbert	Purification of TNT with magnesium sulfite-bisulfite mixtures
1977-01-04	US 4,001,373	Hall	Removal of tetranitromethane from TNT plant waste
1976-12-28	US 4,000,021	Voigt	Process for suspending particulate additives in molten TNT
1976-05-11	US 3,956,409	Gilbert	Process for purifying TNT

4.3.2 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 4.8 所示，其製程及污染處理專利如表 4.9 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]。

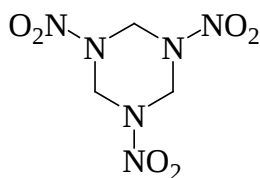


圖 4.2 RDX 的化學結構[15]

表 4.8 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 4.9 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

4.3.3 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 4.10 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]。

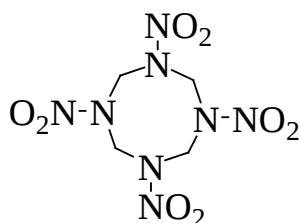


圖 4.3 HMX 的化學結構[15]

表 4.10 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
2003-1 1-25	US6,653,506 B	Phillips et al.	Recovering nitramines and reformulation of by-products
2003-0 4-29	US6,555,735	Sarreal et al.	Lettuce named HMX 7555
2001-0 4-10	US 6,214,988	Lukasavage et al.	Process for making an HMX product
2001-0 2-27	US 6,194,571	Lukasavage et al.	HMX compositions and processes for their preparation
1999-1 2-07	US 5,998,199	Moser et al.	Compost decontamination of soil contaminated with TNT, HMX and RDX with aerobic and anaerobic microorganisms

1995-0 2-14	US 5,389,263	Gallagher et al.	Gas anti-solvent recrystallization and application for the separation and subsequent processing of RDX and HMX
1993-1 2-07	US 5,268,469	Lukasavage et al.	Process of making impact insensitive Alpha-HMX
1990-0 5-15	US 4,925,936	Levinthal et al.	Recovery of nitric acid and sulfuric acids in production of beta HMX
1988-1 2-27	US 4,794,180	Heinemeyer et al.	Process for producing fine-grained .beta.-HMX
1988-1 1-15	US 4,785,094	Levinthal et al.	Crystallization of beta HMX
1988-0 8-30	US 4,767,854	Lewicki et al.	Separation of RDX and HMX
1987-0 1-20	US 4,638,065	Svensson et al.	Crystallization method for HMX and RDX
1984-0 2-21	US 4,432,902	McGuire et al.	Method for synthesizing HMX
1982-0 9-21	US 4,350,542	Kincaid et al.	Bonding agent for HMX (cyclotetramethylenetetranitramine)
1978-0 5-30	US 4,092,383	Reed et al.	Modification of ballistic properties of HMX by spray drying
1977-0 8-23	US 4,043,850	Hoffman et al.	Polymeric-coated HMX crystals for use with propellant materials
1977-0 3-29	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

4.3.4 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 9000 毫克以上的 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)為每公斤土壤中含有 110 毫克的 TNT；無發現效應濃度(no observed effect concentration, NOEC)為每公斤土壤中含有 55 毫克的 TNT[28]。對於被 RDX 污染的土壤，其 LOEC 值為每公斤土壤中含有 95 毫克的 RDX，而 NOEC 值則為小於每公斤土壤中含有 95 毫克。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 的濃度為每公斤土壤含有 143 毫克的 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 值為每公斤土壤中含有 280 毫克的 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。

表 4.11 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

4.3.5 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 *diphnia 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。*diphnia 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 的文獻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 年所發表的文獻中，由於較高的鹽分，使得 *Nitocra spinipes* 對 TNT 的敏感度比 *daphnia 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。

4.3.6 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]。

4.3.7 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LD₅₀為 28.9 mg kg⁻¹。將HMX溶於二甲亞砷中，靜脈注入豚鼠體內，LD₅₀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]。

4.3.8 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膚炎[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膚炎[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 2,4-二胺基-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]。

4.3.9 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有很大的危險度，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。

4.3.10 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]。

4.3.11 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]。

4.3.12 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[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為氣相後，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。

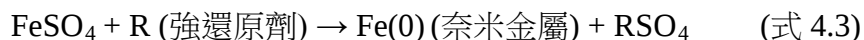
表 4.12 常見奈米材料製法[77-79]

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	

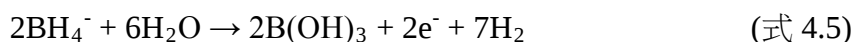
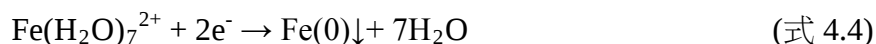
能提供製備各式微粒的最有效辦法是化學法，也是最基本的奈米微粒生成方式，其原理是氧化還原反應：以金屬鹽溶液作為反應前驅物，並加入還原劑將金屬離子還原成奈米金屬微粒，化學還原劑可分為 NaBH_4 、 LiBH_4 、 KBH_4 、 NaBHEt_3 、 LiBHEt_3 、 KBHEt_3 、 N_2H_4 、 LiAlH_4 等強還原劑。至目前為止，在製備奈米粒子的研究中，主要有利用界面活性劑或模板(template)的方式，加以控制奈米粒子的形狀與大小，或加以修飾奈米粒子的表面，促使奈米粒子自組裝(self-assembly)成超晶格(superlattices)排列[77,78]。最早藉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

4.3.13 奈米零價鐵製備

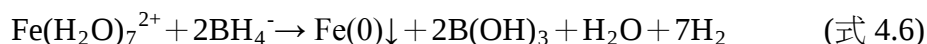
本研究利用強還原劑將硫酸亞鐵水溶液中鐵離子還原成奈米零價鐵(20-50 nm)，其反應式如下所示[80]：



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，持續通入氬氣，使其避免直接接觸空氣(如圖 4.4 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。

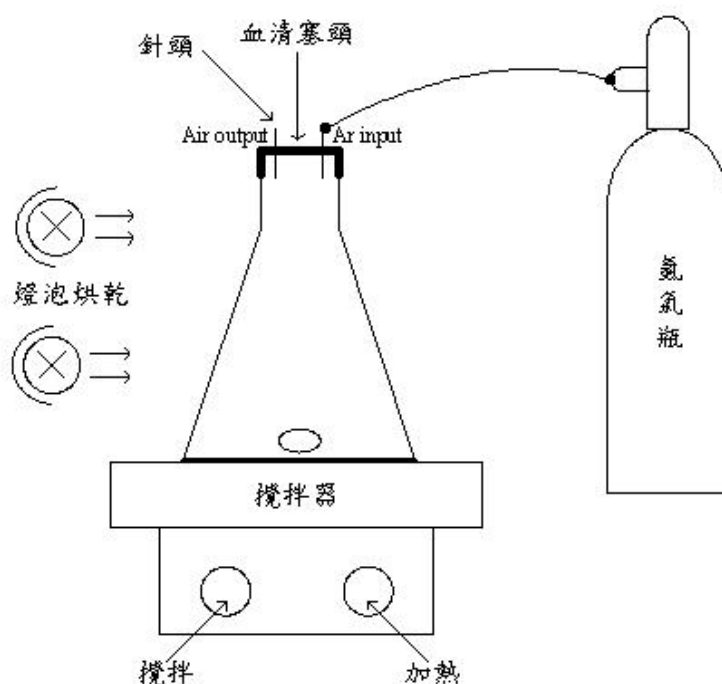
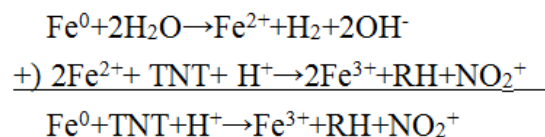


圖 4.4 奈米零價鐵粉氬氣烘乾示意圖

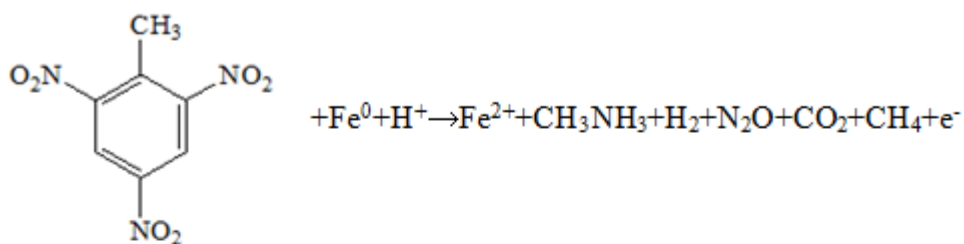
4.3.14 電子轉移過程

因為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 4.5 至圖 4.7) [81]：

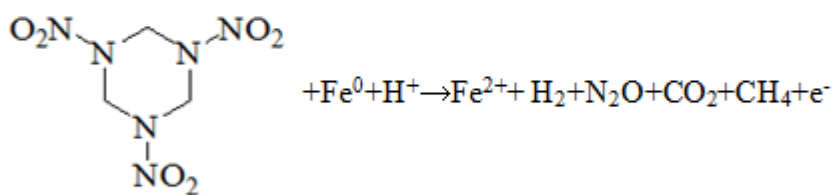
研究指出其主要的反應途徑，是TNT 其結構中的nitro官能基團可以被連續取代成氨基後，再開環裂解成其他可被生物降解的產物。 Fe^0 與 H_2O 反應得到 Fe^{2+} 與 H_2 ， Fe^{2+} 與TNT氧化成 Fe^{3+} ，而TNT與 H^+ 反應，TNT上的 NO_2^+ 被H取代得到RH與取代出的 NO_2^+ 。



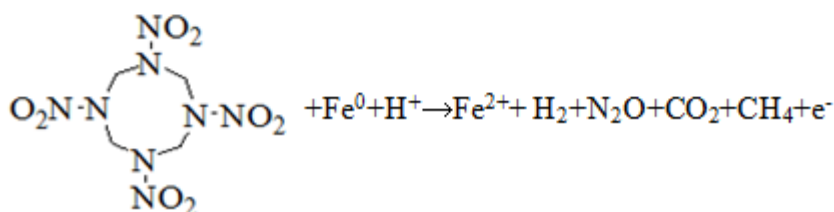
高能火炸藥TNT降解



高能火炸藥RDX降解



高能火炸藥HMX降解



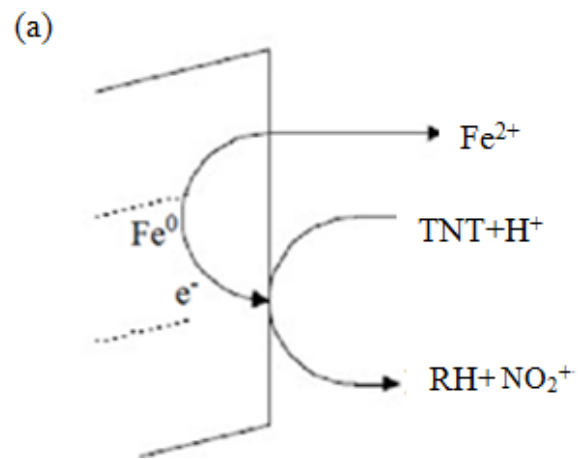


圖 4.5 零價鐵電子轉移過程[81]

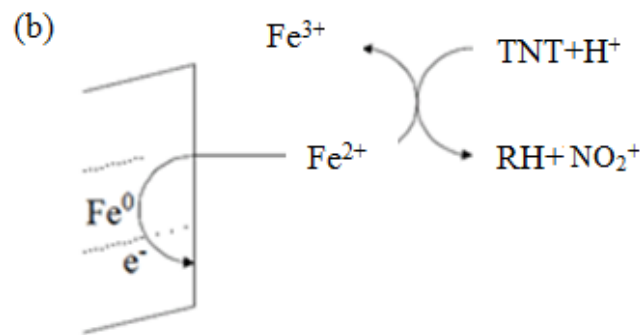


圖 4.6 二價鐵電子轉移過程[81]

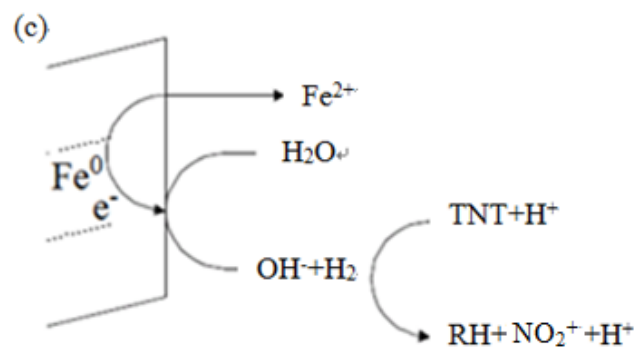


圖 4.7 零價鐵將電子轉移至水[81]

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，還原含火炸藥廢水或地下水污染物。

4.3.15 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 m²/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 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SO₄²⁻、NO₃⁻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，而在外層生成一層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HPO₄²⁻)，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 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 4.8 所示。

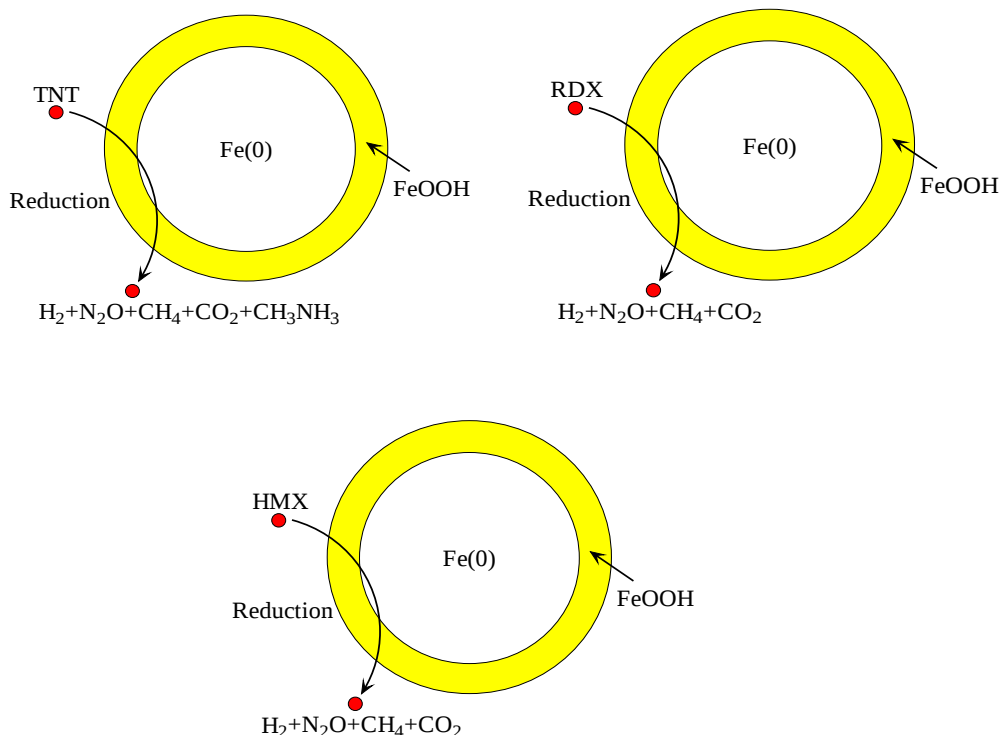


圖 4.8 本計畫所使用之奈米零價鐵處理火炸藥(a) TNT、(b) RDX、(c) HMX 之反應機制示意圖

4.3.16 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 4.13 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]。

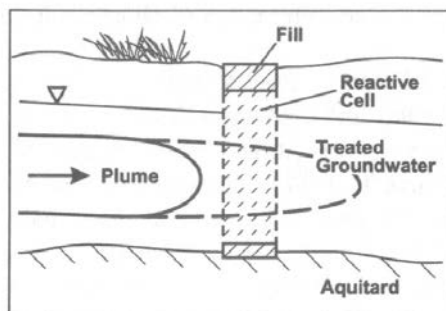


圖 4.9 可透水性屏障[108]

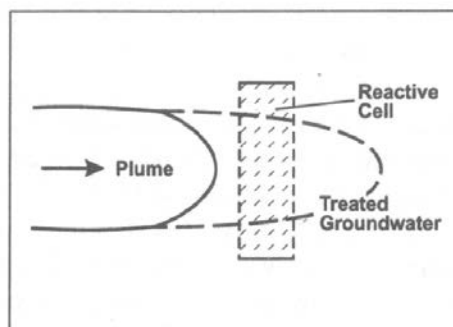


圖 4.10 連續性反應屏障之形式[108]

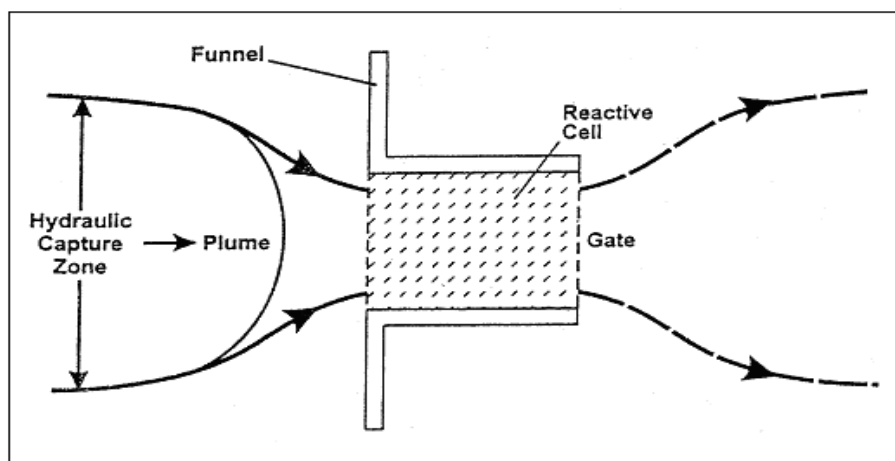


圖 4.11 斗閘系統(funnel-and-gate system)之形式[108]

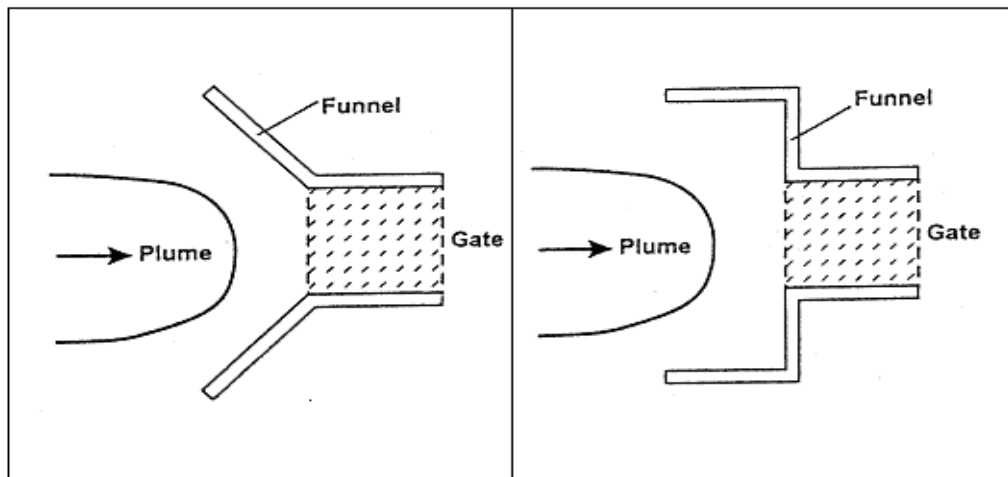


圖 4.12 斗閘系統(funnel-and-gate system)之其他形式[108]

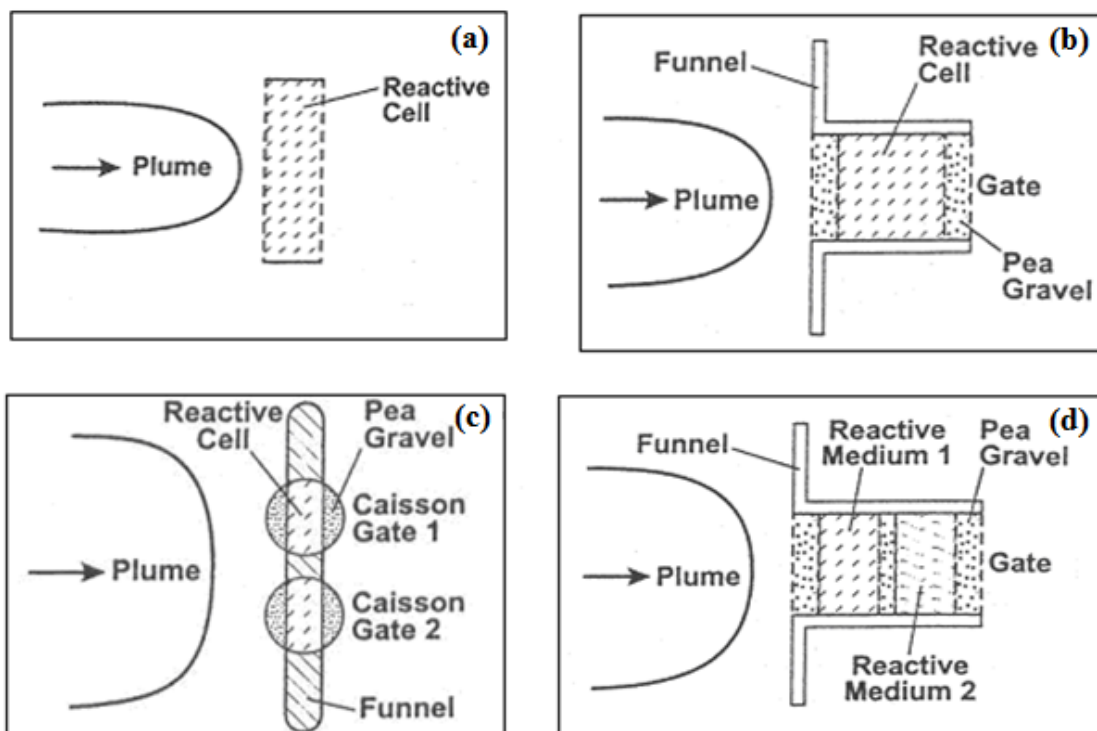


圖 4.13 各種不同可透水性屏障之形式(a)~(d) [108]

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。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、管柱測試及模擬現址奈米零價鐵砂箱處理系統，並進行水體中奈米零價反應系統與化學還原 on-site 連續式 bench-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。

表 4.13 地下水整治技術的優缺點比較[109]

技術 ⁴⁾	名稱 ⁴⁾	主要整治對象 ⁴⁾	優點 ⁴⁾	缺點 ⁴⁾	References ⁴⁾
移除 ⁴⁾	活性炭吸附 ⁴⁾	溶解相 ⁴⁾	● 對高濃度污染物效率高⁴⁾ ● 可處理許多種類之揮發性有機污染物⁴⁾	● 有時對低濃度污染物效率不佳⁴⁾ ● 活性炭使用後須再光或最終處置⁴⁾ ● 僅將污染物由溶解相移除，未將污染物破壞去除⁴⁾ ● 處理成本高⁴⁾	U.S.EPA (1998a) ⁴⁾
去除 ⁴⁾	抽取處理法(Pump and Treat) ⁴⁾	溶解相 ⁴⁾	● 可控制污染圈的移動及降低其濃度⁴⁾	● 低透水性地層效率不佳⁴⁾ ● 需長期整治，所需經費龐大⁴⁾ ● 需控制地下水位面之變動，避免污染範圍的擴大⁴⁾ ● 可能無法達到 MCLs⁴⁾	Fountain (1998) ⁴⁾
	真空強化抽取再處理(Vacuum Enhanced Pump and Treat) ⁴⁾	溶解相 ⁴⁾ 蒸汽相 ⁴⁾	● 可控制污染圈的移動及降低污染濃度⁴⁾ ● 同時整治溶解相及蒸汽相污染⁴⁾ ● 抽取量為傳統抽取再處理的 3-10 倍，所需整治時間可簡短⁴⁾ ● 低透水性地層處理效果佳⁴⁾ ● 能夠移除殘留於土壤中之污染物⁴⁾	● 真空幫浦所抽出之氣體需做處理⁴⁾ ● 在短時間內即抽出大量需做處理的地下水⁴⁾ ● 需控制地下水位面之變動，避免污染範圍的擴大⁴⁾ ● 可能無法達到 MCLs⁴⁾	U.S.EPA (1993) ⁴⁾

技術 ⁴⁾	名稱 ⁴⁾	主要整治對象 ⁴⁾	優點 ⁴⁾	缺點 ⁴⁾	References ⁴⁾
移除 ⁴⁾	灌氣併同土壤蒸氣萃取(Air Sparging with Soil Vapor Extravtion) ⁴⁾	溶解相 ⁴⁾	● 能夠迅速減少地下水以下之揮發性有機物濃度⁴⁾ ● 能夠強化並加速土壤蒸氣萃取的效果⁴⁾	● 只能移除揮發性的成分⁴⁾ ● 對低濃度效率較差⁴⁾ ● 在低透水性及異質性地層較不適用⁴⁾ ● 通入氣體的分佈難以控制⁴⁾ ● 可能造成污染圈及蒸氣的遷移與擴散⁴⁾ ● 收集氣體後續處理⁴⁾ ● 污染物濃度可能隨著時間經過而再度提高⁴⁾	U.S.EPA (1993) ⁴⁾
	電動力法(Electrokinetics) ⁴⁾	殘留量 ⁴⁾	● 對於低透水性土壤同樣有效⁴⁾ ● 整治過程中，地層溫度升高，增加 DNAPL 之揮發⁴⁾	● DNAPL 在整治過程之移動機制尚未完全確定⁴⁾ ● 需回收污染物或需併同其他整治技術同時進行⁴⁾	Fountain (1998) ⁴⁾
	雙相萃取(Dual Phase Extraction) ⁴⁾	自由移動相 ⁴⁾ 溶解相 ⁴⁾	● 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⁴⁾	● 僅適合使用於 LNAPL 洩漏之場址對於 DNAPL 則不適用⁴⁾ ● 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⁴⁾	盧至人 (1998)陳慎德等人 (1999) ⁴⁾
	蒸氣注入(Steam Injection) ⁴⁾	殘留量 ⁴⁾ 溶解相 ⁴⁾	● 能夠迅速移除飽和層或不飽和層之污染物⁴⁾ ● 可處理物種廣泛⁴⁾ ● 可處理濃度範圍廣⁴⁾ ● 縮短抽取整治所需時程⁴⁾	● 低透水性及異質性地層效率不佳⁴⁾ ● 有造成污染範圍擴大之虞⁴⁾ ● 操作費用高(耗能源)⁴⁾	Fountain (1998) Yin and Allen(1998) ⁴⁾

技術 ^o	名稱 ^o	主要整治對象 ^o	優點 ^o	缺點 ^o	References ^o
去除 ^o	現地生物復育(In Situ Bioremediation) ^o	溶解相 ^o	● 在現地將污染物還原^o ● 能夠整治其他技術不易處理的低濃度有機物污染^o ● 環境上較安全可靠且不會產生廢棄物^o ● 利用天然微生物族群，且不會產生具潛在危害性之微生物^o ● 整治經費較低^o	● 可能受到有機物或重金屬之抑制^o ● 污染物還原速率慢^o ● 微生物生長可能形成土壤阻塞，影響水流流通^o ● 透水性低的土壤可能造成所添加的營養鹽無法順利流通^o ● 營養鹽添加可能危害鄰近區域的水體水質^o ● 部分代謝產物會產生臭味^o	Fountain (1998) ^o 盧至人 (1998) ^o
	生物通氣 ^o	溶解相 ^o	● 在現地將污染物還原^o ● 可減少污染氣體溢散及其後續處理^o	● 在低透水性地層較不適用^o ● 氣體分佈不易控制^o ● 操作相關資料仍少^o	U.S.EPA (1993) ^o
	現地化學氧化(In Situ Oxidation) ^o	溶解相 ^o	● 能夠迅速破壞污染物^o ● 部分氧化劑使用後不需回收，可現地分解^o	● 低透水性及異質地層效率不佳^o ● 對不易氧化之污染物不適用^o ● 藥劑可能為地層中可氧化物質所消耗^o ● 部分藥劑需維持酸性環境，較不適用於高鹼度地層^o ● 對不含雙鍵之污染物處理效率較差^o ● 反應生成沉澱物可能造成地層阻塞^o ● 對 DNAPL 池有質傳上的限制^o ● 可能生成有毒副產物^o	Fountain (1998) Yin and Allen(1998) ^o

技術 ^o	名稱 ^o	主要整治對象 ^o	優點 ^o	缺點 ^o	References ^o
去除 ^o	零價鐵反應牆(Zero Valent Iron Reactive Barrier) ^o	溶解相 ^o	● 現地將污染物還原^o ● 被動式整治，不需額外能源消耗，操作維護費用低^o ● 處理效率高^o ● 可處理濃度範圍廣^o ● 不需添加其他化學藥劑^o ● 最終產物為低分子量之碳氮化合物對生物及環境之危害較小^o ● 鐵容易取得且價廉^o ● 不需地面設備，只需設置監測井^o ● 避免抽取整治時所造成受污染的水與乾淨的水相混合^o ● 對地不水流沉干擾較小^o ● 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^o	● 整治對象僅為溶解相污染物^o ● 可能產生更具毒性之還原產物^o ● 污染區位置需經完整調查及確定^o ● 實場操作及監測之相關資料有限^o ● 反應牆長期阻作之透水性及反應性仍須進一步確認^o ● 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)^o	Fountain (1998) ^o U.S.EPA (1997) ^o U.S.EPA (1998a) ^o U.S.EPA (1998b) ^o

4.3.17 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]。

4.3.18 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[110,111]。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[111]，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 1E-04EPA 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[110,111]。

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[110,111]。

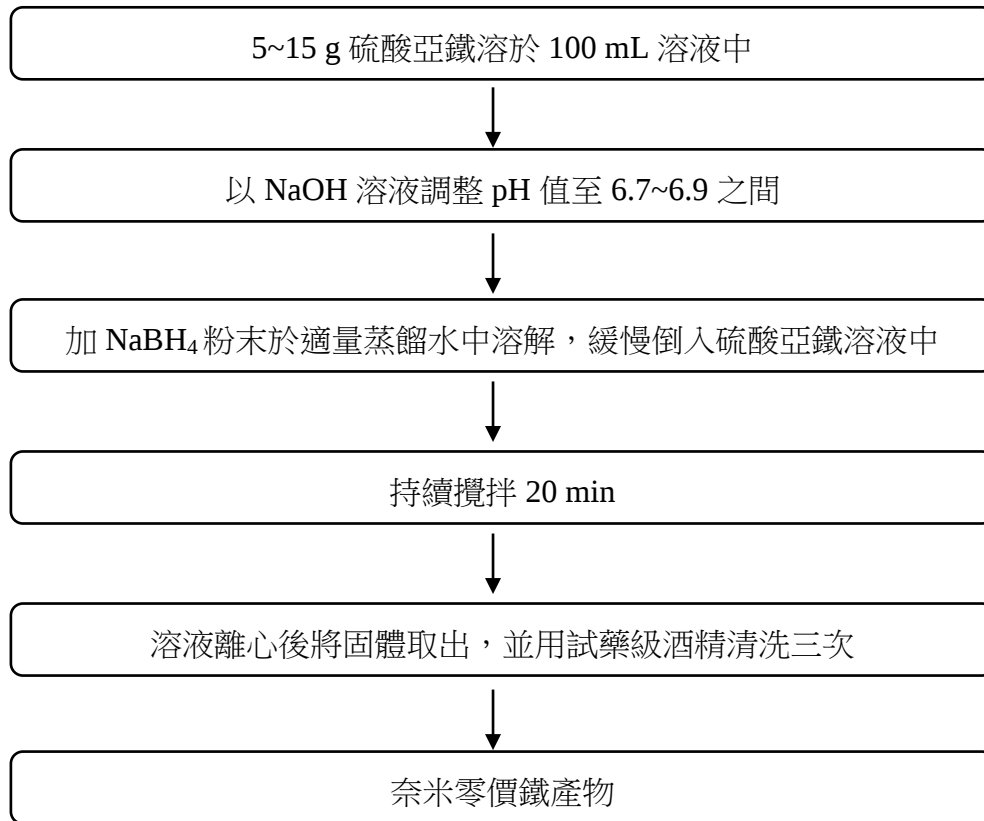
表 4.14 軍服用相關火炸藥的水質標準[111]

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	—	—	—

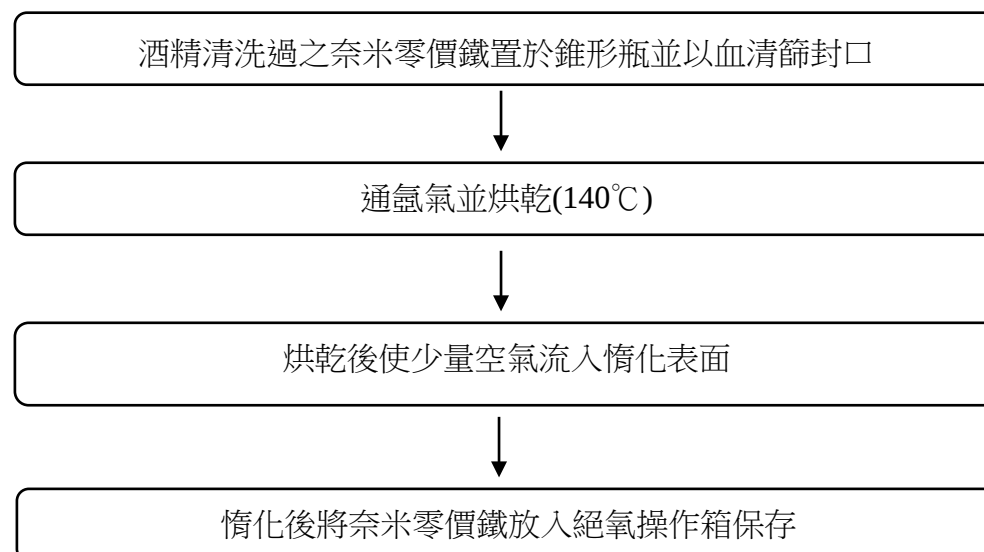
註：單位：mg/kg； “—”：無相關資訊。

(五) 研究方法與過程

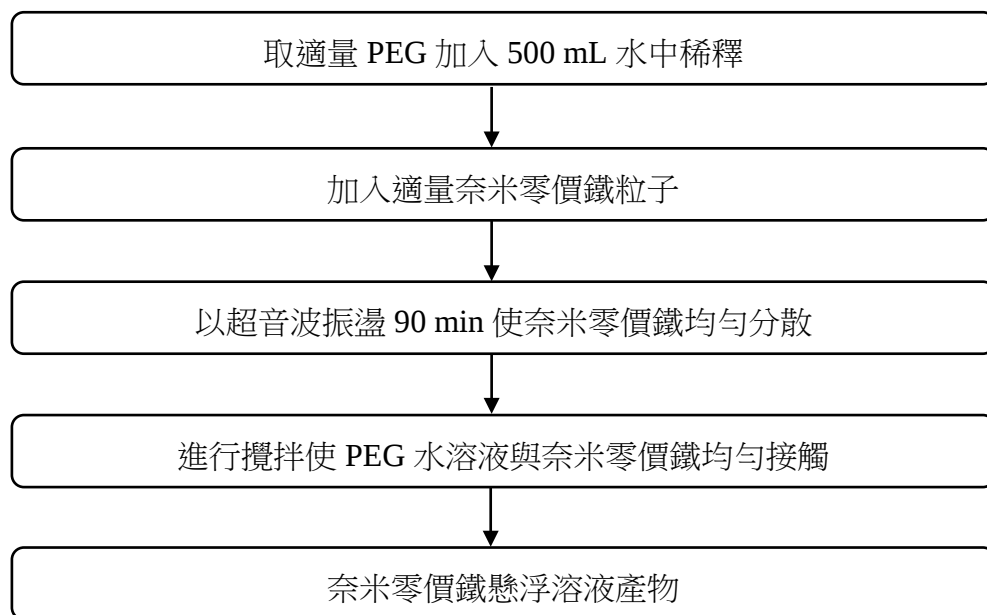
5.1 奈米零價鐵之合成方法



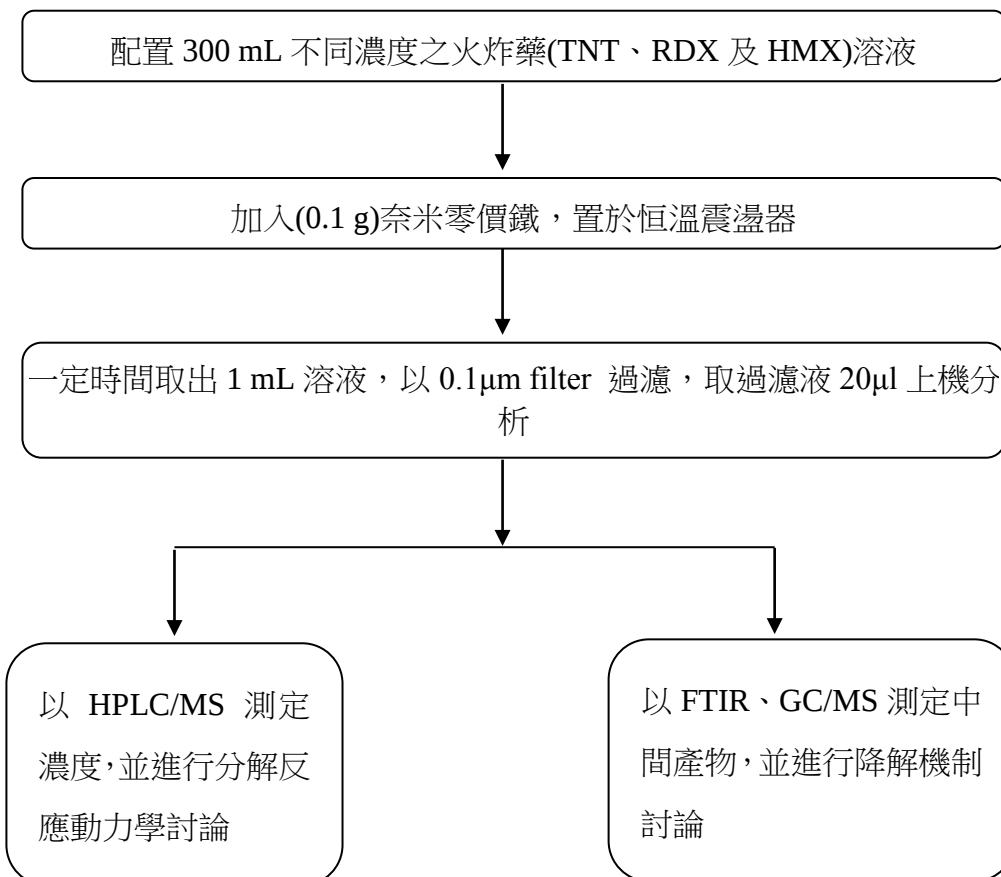
5.2 奈米零價鐵烘乾與惰化保存



5.3 奈米零價鐵表面改質



5.4 奈米零價鐵降解火炸藥實驗



5.5 奈米零價鐵粉與火炸藥溶液之化學還原批式試驗

- (a)將合成出之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 Fe^0/L 放置鐵粉克數，最後以血清塞封住瓶口；
- (b)準備 50 mg/L 之火炸藥溶液，將其裝入注射針管內；
- (c)將火炸藥溶液打入分裝好奈米零價鐵粉之錐形瓶內；
- (d)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；
- (e)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；
- (f)依照步驟(5)之結果及在相同條件下作出 100 (以 2.5 g Fe^0/L 放置鐵粉克數)及 200 mg/L (以 7 g Fe^0/L 放置鐵粉克數)濃度之平衡濃度與吸附量之關係圖。

5.6 奈米零價鐵粉與火炸藥溶液之化學還原連續式管柱試驗

- (a)奈米零價鐵粉(約 3 g)與砂(約 15 g，過 30~60 mesh)在絕氧操作箱中分裝至長度為 19.7 cm 內徑為 1.1 cm 模擬管柱設備內，如圖 4.1，以能使管柱填充滿之覆膜砂量，將管柱填滿，用蠕動幫浦輸送液體，模擬地下水流速；
- (b)準備 200 mg/L 之火炸藥溶液，將其接上入蠕動幫浦管內；
- (c)將火炸藥溶液打入分裝好奈米零價鐵/砂之管柱內；
- (d)維持恆溫 298 K，定時間，取樣；
- (e)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。

5.7 模擬奈米零價活性反應牆與火炸藥溶液之化學還原砂箱試驗

砂箱尺寸為長 1.2 m，高 1 m，寬 0.1 m，用壓克力材料製作以避免酸鹼腐蝕。1.2 m 長度的頭尾各留 10 cm 作為蓄水槽，如圖 4.2，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。1 m 高的空間由壓克力板均分為上、下兩部份。上部空間不置入物體，下部空間內置 50 公分厚預先篩選的石英砂。亦即，砂箱之石英砂體積為 1 m × 0.5 m × 0.1 m。下部石英砂空間側邊 1 m × 0.5 m 壓克力面板預設 18 個平均排列的水樣採集。石英砂預篩成均質細砂、均質粗砂、及粗細混合非均質砂，分別置入三組砂箱。乾砂置入砂箱後用蠕動式幫浦抽真空，灌入二氧化碳，再自頭槽蓄水，流入砂層排除二氧化碳，自尾槽流出。殘留於石英砂孔隙間的二氧化碳氣泡會逐漸溶於水，使砂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，再自灌注點注入已知濃度的奈米零價鐵。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。其實驗步驟如下：

- (a) 奈米零價鐵粉與砂在絕氧操作箱中分裝至壓克力砂箱中，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) 準備 200 mg/L 之火炸藥溶液，將其接上入蠕動幫浦管內；
- (c) 將火炸藥溶液打入分裝好奈米零價鐵/砂之砂箱內；
- (d) 維持恆溫 298 K，定時間，取樣；
- (e) 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。

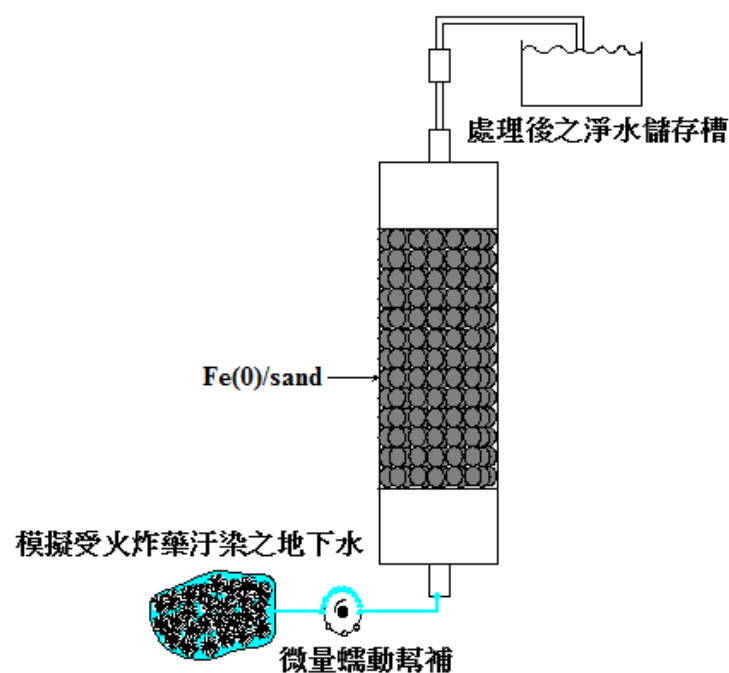


圖 5.1 受火炸藥污染廢水及地下水之奈米零價活性化學還原連續式管柱試驗裝置

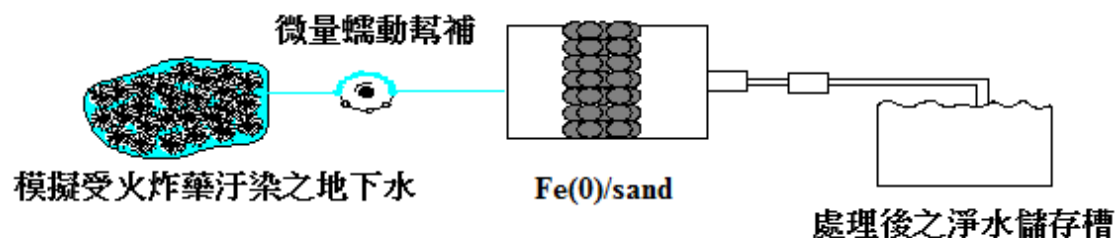


圖 5.2 模擬奈米零價活性反應牆與受火炸藥污染廢水及地下水之化學還原砂箱試驗裝置

5.8 重要儀器之配合使用情形

模擬奈米零價鐵化學還原含火炸藥廢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：

5.8.1 傅利葉轉換紅外光譜分析(FTIR)

表面官能機分析主要利用FTIR幫助分析包覆於鐵粉表面之PEG，利用FTIR吸收和有機化合物結構相關表幫助了解PEG是否成功的包覆在鐵粉外層並且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} 。

5.8.2 原子吸收光譜儀(AA)

模擬奈米零價鐵化學還原含火炸藥廢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。

5.8.3 X 光繞射儀(XRD)

XRD分析可測定模擬奈米零價鐵化學還原含火炸藥廢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。

5.8.4 場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM/EDS)

FE-SEM 是分析反應前後奈米零價鐵化學還原含火炸藥廢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 5000~100000。因粉末表面不導電，需先鍍金，以提高解析度便於觀察。

5.8.5 穿透式電子顯微鏡(TEM)

TEM 是用來鑑定奈米零價鐵化學還原含火炸藥廢水之結構鑑定。TEM 之廠牌型號為 Hitachi H-7500，放大倍率為 50000~500000。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。

5.8.6 化學分析電子光譜儀(XPS/ESCA)

XPS可用來鑑定奈米零價鐵化學還原含火炸藥廢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。

5.8.7 比表面積(ASAP)

ASAP 可用來鑑定奈米零價鐵化學還原含火炸藥廢水反應前後之表面積及孔隙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。

5.8.8 電子順磁性共振光譜儀(EPR)

EPR是用來測定模擬奈米零價鐵處理含火炸藥污染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廢水之吸收度。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廢水濃度；所有EPR光譜需normalization為相同的頻率、樣品重及spectrometer gains。

5.8.9 固態核磁共振儀(SSNMR)

SSNMR是用來測定模擬奈米零價鐵處理含火炸藥污染水體之還原反應之⁵⁷Fe結構與特性。測定時先將奈米零價鐵置入 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 。

5.8.10 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 7112 eV，實驗步驟包括(如圖 5.3 所示)：

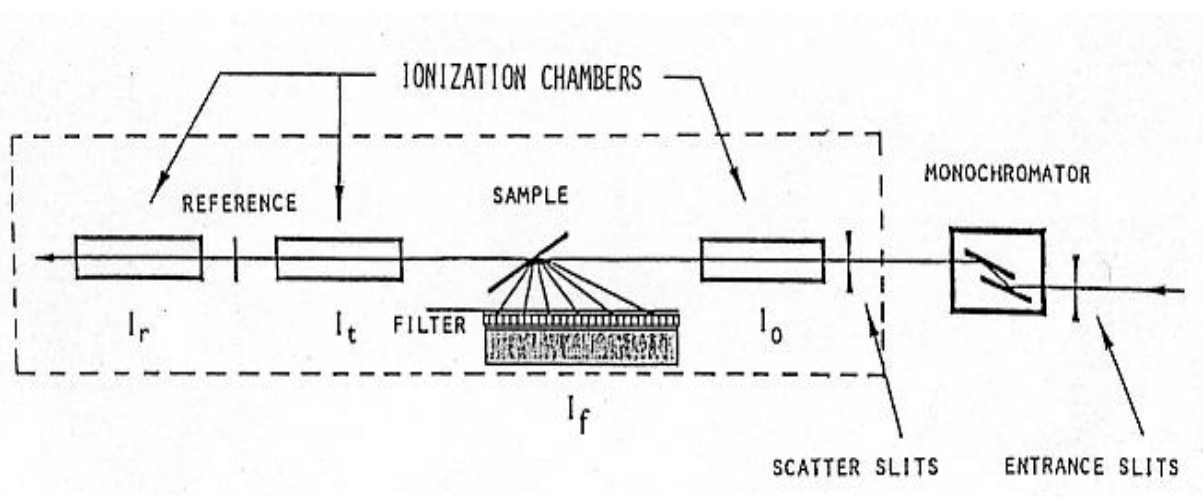


圖 5.3 同步輻射光譜站之 EXAFS 及 XANES 分析裝置及設施示意圖

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。

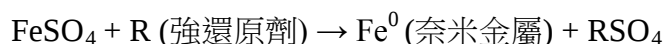
EXAFS數據分析使用軟體為UWXAFS 3.0及FEFFIT 8.0，分析步驟包括：

- 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區域內平滑背景の扣除：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のEXAFS函數，至於不同樣品のEXAFS振幅高低便全取決於Fe金屬元素の局部結構。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，為了進一步の數據分析，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，原子序愈小の元素取小の n 值。
- 5.傅立葉變換(FT)： $\chi(k)$ 為在k-空間の許多不同頻率(因為 R_j 值不同)之正弦函數項の總和，FT操作能將各項の貢獻分離出來，亦即令由各種不同距離每一Fe金屬原子各層產生の背向散射效應在延著R軸方向上分別呈現狹窄波峰，各波峰出現の位置可反應 R_j 大小(R軸上の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金屬原子層の配位數。
- 6.曲線適配-結構參數の計算：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の方法萃取出結構參數。

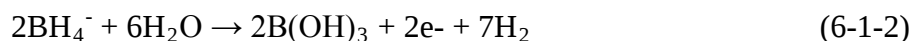
(六) 主要發現與結論

6.1 奈米零價鐵的合成

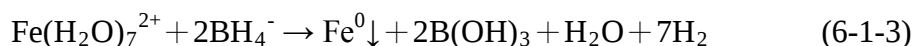
Ponder et al.[21]提出利用強還原劑將硫酸亞鐵水溶液還原成奈米零價鐵，其反應式如下所示：



由於本實驗使用的強還原劑為 NaBH_4 ，反應物為硫酸亞鐵水溶液，其半反應式如下所示：



將半反應式合併後之全反應式如下：



在合成奈米零價鐵實驗過程中先將 5~15 g 硫酸亞鐵粉末加入適量蒸餾水，利用磁石攪拌器攪拌使硫酸亞鐵粉末均勻溶解於蒸餾水中，之後再加入適量酒精並攪拌至均勻，文獻[21]中提及加入酒精之目的為避免反應生成時奈米零價鐵直接與空氣中的氧氣接觸進而發生氧化的情形；接著再利用氫氧化鈉水溶液調整硫酸亞鐵水溶液之 pH 值至 6.7~6.9 間，此範圍為文獻[21]中提出之最佳範圍，而文獻中也提及當溶液中含有二價或三價鐵離子時，有效的升高溶液 pH 值可得到鐵的氫氧化物，本實驗調整後之硫酸亞鐵水溶液呈深藍綠色；之後將調整完的硫酸亞鐵水溶液加入 0.9~2.7 g 硼氫化鈉粉末(此時會產生大量氫氣)還原溶液中鐵的氫氧化物，緊接著將反應溶液持續攪拌使其反應完全，待反應完全後將固體及液體離心分離可得數克奈米零價鐵粒子產物。將奈米零價鐵粒子以 FE-SEM 分析觀察(如圖 6.2)，TEM 分析觀察(如圖 6.3)，奈米零價鐵粒子以鍊狀排列，其顆粒大小在 20~120 nm 間，而粒子間相互聚集非常明顯，原因可能為奈米零價鐵為磁性物質，本身粒子間聚集力相較其他非磁性奈米顆粒來的大。以 XRD 圖譜分析(如圖 6.4)，在 $2\theta = 44.59$ 及 64.62 出現訊號，經與資料庫鐵標準品圖譜比對後，其訊號符合鐵標準品之圖譜，顯示出自行合成之奈米顆粒確實為奈米零價鐵粒子。

為將潮濕之奈米零價鐵粒子烘乾保存，且避免因烘乾過程中奈米零價鐵顆粒表面酒精保護層受熱逸散，使奈米零價鐵顆粒與空氣中的氧氣發生劇烈氧化作用，於粒子烘乾過程中持續通入氬氣使奈米零價鐵顆粒與空氣中的氧氣隔絕，烘乾後之奈米零價鐵顆粒須立即進行表面惰化處理，其過程為在裝有奈米零價鐵顆粒瓶子上之血清篩插入針頭，使少量空氣流入與奈米零價鐵顆粒表面產生氧化鐵保護層，以避免烘乾後之奈米零價鐵顆粒接觸空氣立即產生燃燒氧化反應。烘乾惰化後之奈米零價鐵顆粒應保存於無氧狀態中，並置於絕氧手套箱存放(圖 6.1)。本實驗採用自行研發之燈罩法烘乾，其示意圖如圖 6.5。



圖 6.1 烘乾之奈米零價鐵粒子保存於絕氧手套箱

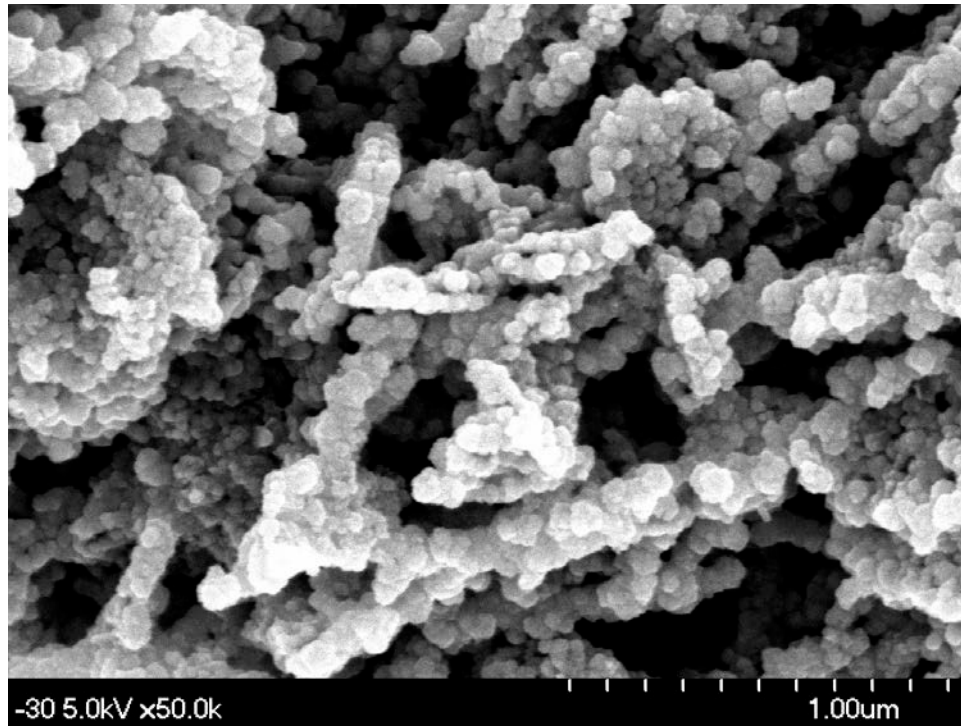


圖 6.2 未改質之奈米零價鐵粒子 FE-SEM 分析

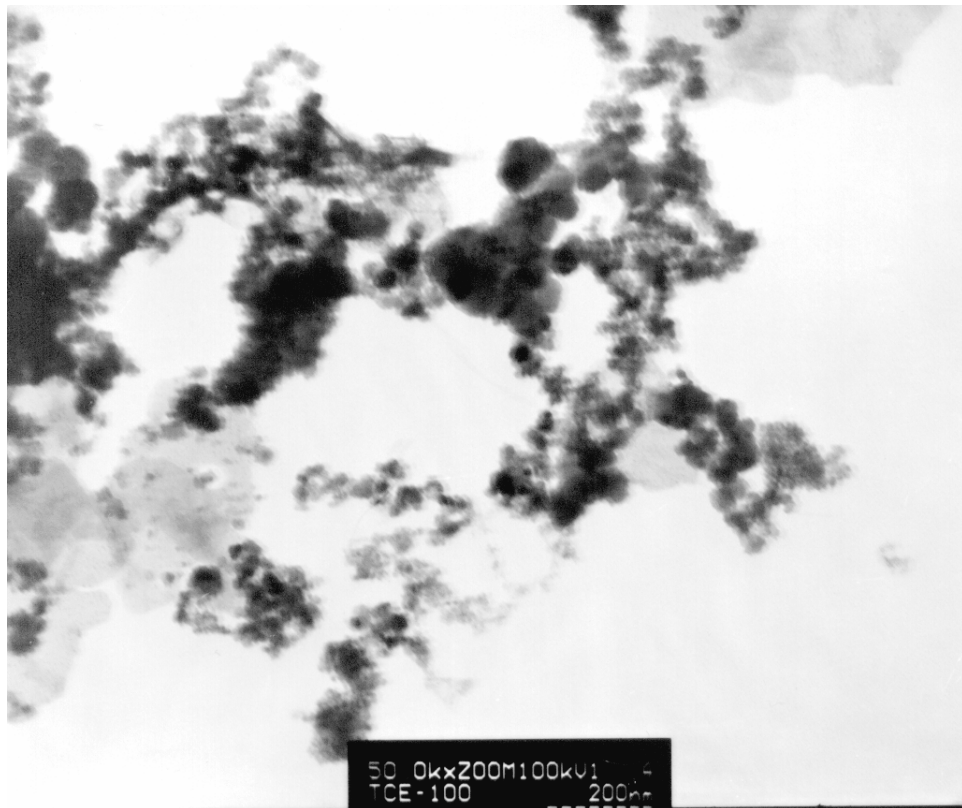


圖 6.3 未改質之奈米零價鐵粒子 TEM 分析

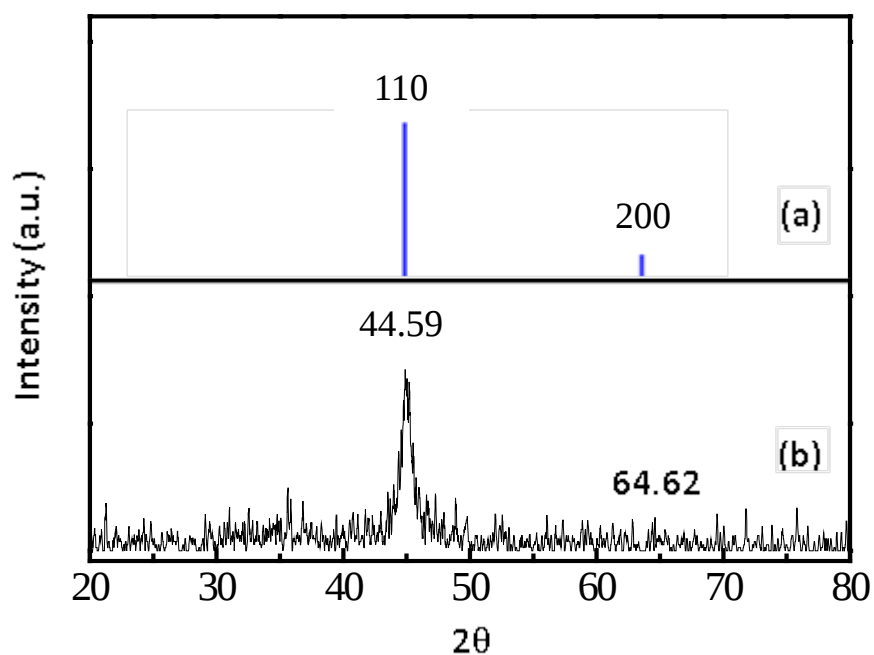


圖 6.4 (a)資料庫 Fe 及(b) nano Fe(0)經氬氣烘乾之 XRD 分析

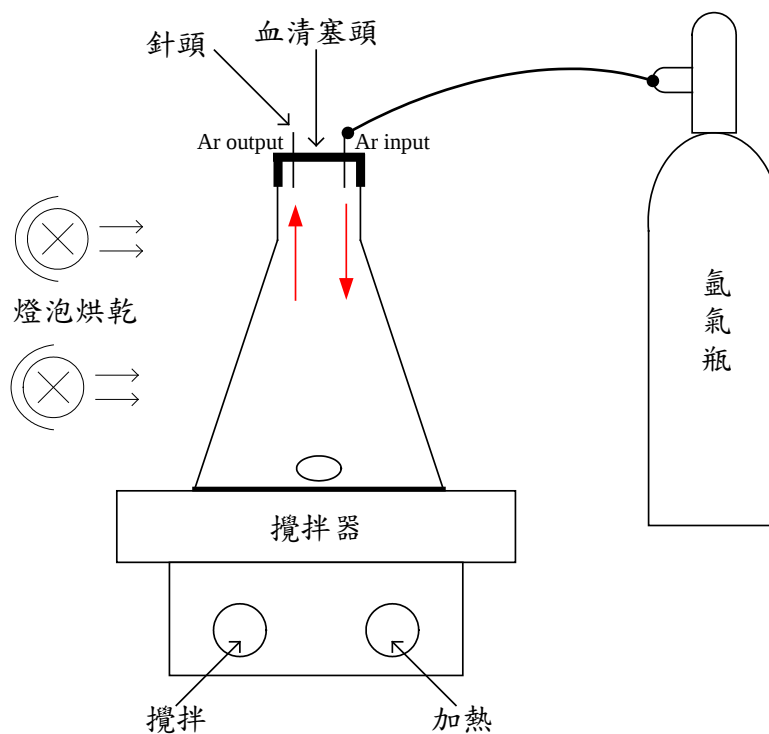


圖 6.5 奈米零價鐵粒子燈照烘乾示意圖

6.2 奈米零價鐵之表面改質

6.2.1 聚乙二醇包覆奈米零價鐵粉之膜厚及特性分析

奈米零價鐵微粒是具有強還原性，讓奈米零價鐵微粒直接接觸在空氣中，會產生相當強的氧化情形，產生火花。本研究則藉由高分子聚乙二醇之無臭、無毒及易溶於水特性，將聚乙二醇先溶於酒精，再添加此聚乙二醇溶液至奈米零價鐵微粒中攪拌均勻，經燈照法烘乾，讓奈米零價鐵微粒表面上覆蓋一高分子層，使其曝露在空氣亦不會與空氣中氧氣產生氧化反應，造成零價鐵失去其活性，失去本身擁有之強還原性。

圖 6.6 及圖 6.7 為經由 TEM 以 100,000 倍率放大拍攝。由照片可明顯看出在奈米零價鐵微粒旁皆有一層微透明的膜，此膜將零價鐵包覆，可阻絕氧氣的侵略，膜厚約為 5~10 nm，但因零價鐵具有強磁性，高分子膜包覆零價鐵時，會包覆團聚後之零價鐵，此並非是理想狀態，本實驗室之目標是將每一顆零價鐵均勻分散後包覆，故將零價鐵均勻分散於溶劑便是未來相當重要目標。

圖 6.8 為利用 FE-SEM 以 50,000 倍率放大拍攝。由照片觀測出聚乙二醇包覆奈米零價鐵微粒亦是包覆團聚後之奈米零價鐵微粒，單一顆零價鐵微粒約為 70~80 nm，聚集後之零價鐵團表面有著類似膏狀物質將其包覆，推斷此膏狀物便是聚乙二醇，可藉由圖 6.2 及圖 6.8 相比較，即可明顯發現未以聚乙二醇包覆之零價鐵微粒與以聚乙二醇包覆之零價鐵微粒間之差別。

將聚乙二醇包覆奈米零價鐵微粒放入水中溶解聚乙二醇，溶解時間為一小時，將其乾燥後，均勻塗抹在膠帶上，利用同步輻射實驗來判定零價鐵微粒是否仍維持在零價，圖 6.9 為水溶解聚乙二醇後零價鐵之傅立葉轉換(Fourier transform)光譜，其中圓圈表示 EXAFS 光譜與零價鐵最佳之擬合(fitting)曲線。

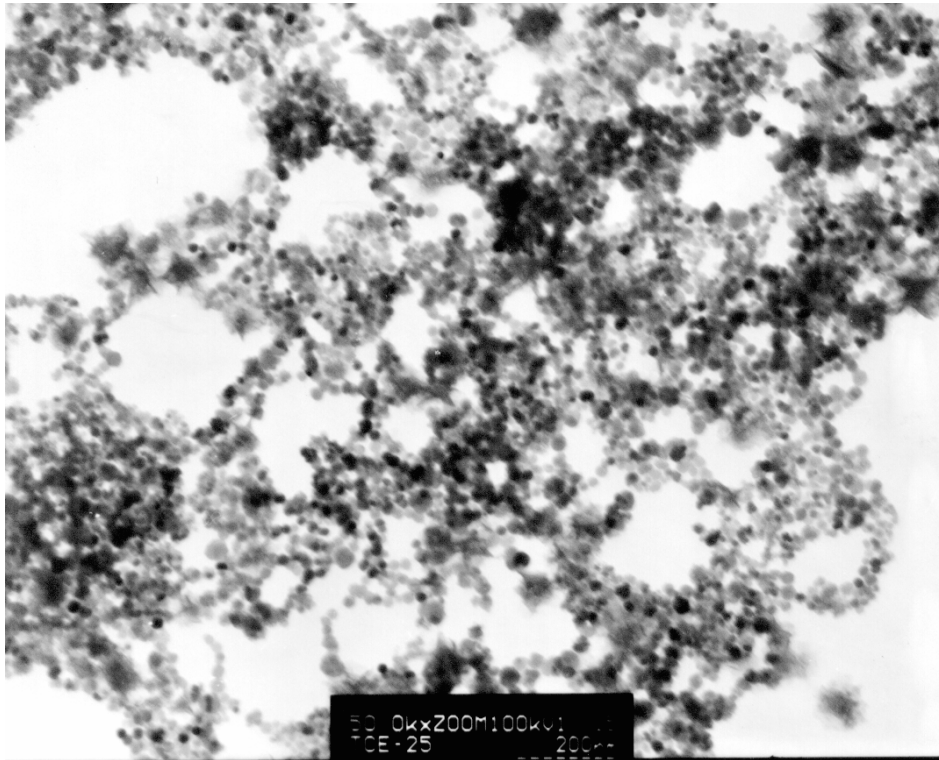


圖 6.6 聚乙二醇包覆奈米零價鐵微粒之 TEM 分析(倍率為 100,000 倍)

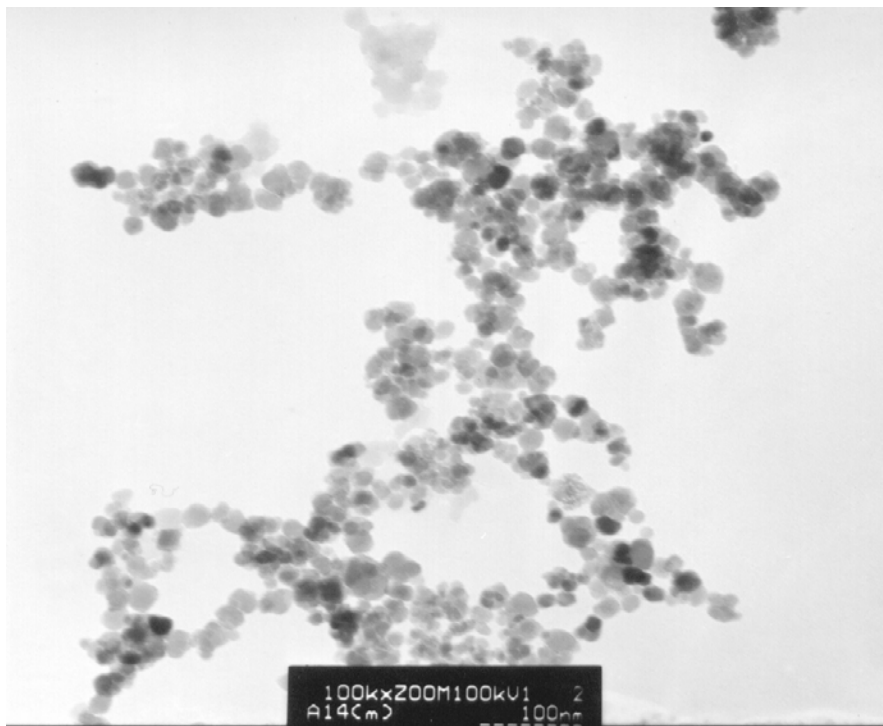


圖 6.7 聚乙二醇包覆奈米零價鐵微粒之 TEM 分析(倍率為 100,000 倍)

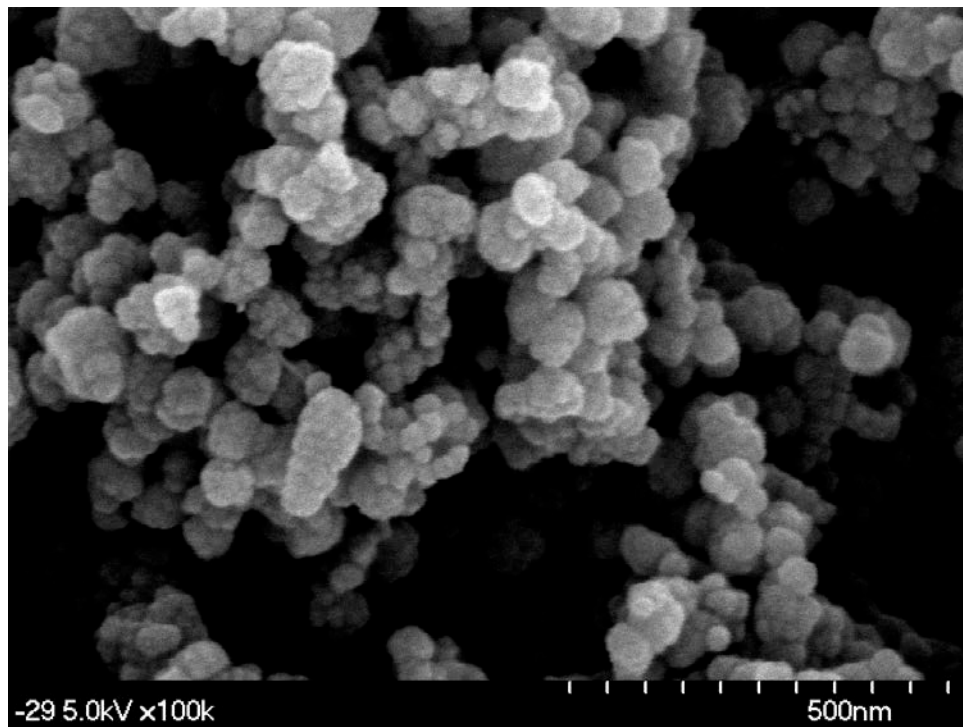


圖 6.8 聚乙二醇包覆奈米零價鐵微粒之 FE-SEM 分析(倍率為 100,000 倍)

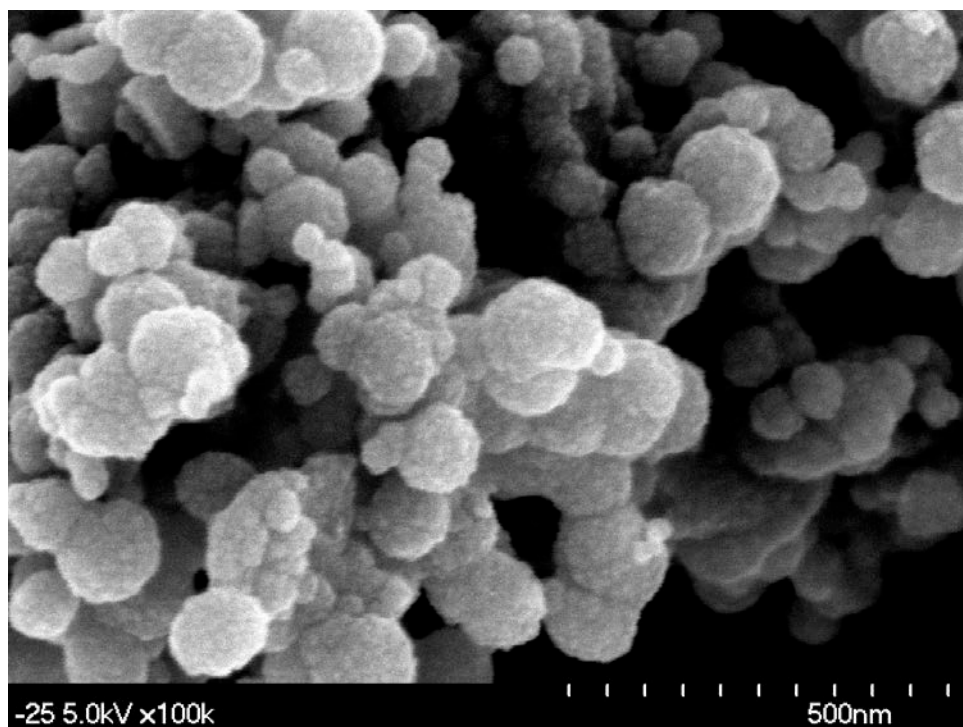


圖 6.9 聚乙二醇包覆奈米零價鐵微粒之 FE-SEM 分析(倍率為 100,000 倍)

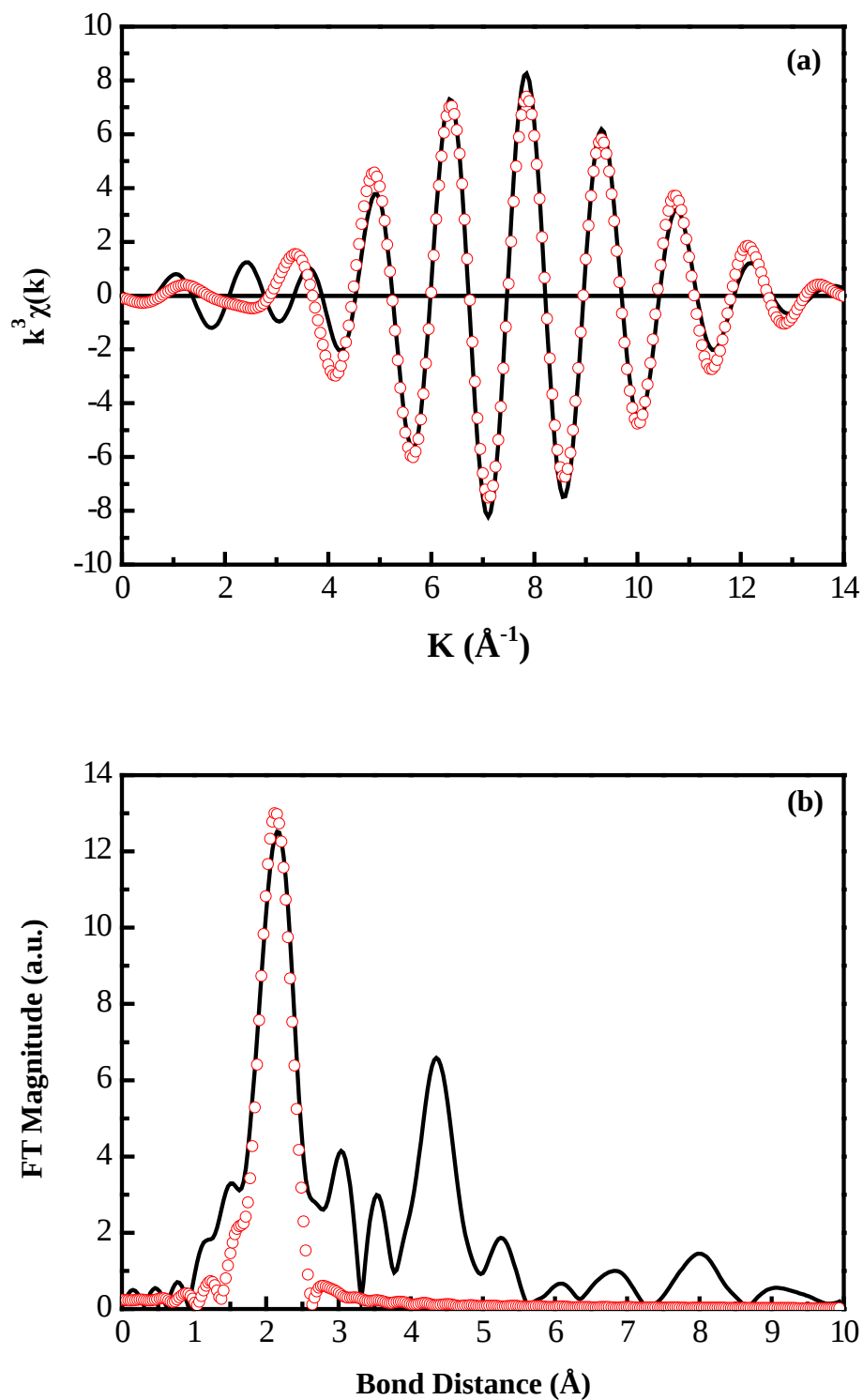


圖 6.10 (a) Fe K-edge 在 $k^3\chi(k)$ 之EXAFS振盪圖譜及(b) 水溶解聚乙二醇後零價鐵之傅立葉轉換(Fourier transform)光譜，其中圓圈表示EXAFS光譜與零價鐵最佳之擬合(fitting)曲線。

6.2.2 聚乙二醇包覆奈米零價鐵粉之水中溶解速率計算

將包覆不同濃度聚乙二醇之奈米零價鐵微粒放入水中，利用聚乙二醇易溶於水的特性，將覆膜於奈米零價鐵微粒表面之聚乙二醇膜溶解，溶解時間為一小時，定時間取點，利用總有機碳分析儀分析水中總有機碳濃度，圖 4.11 為不同濃度之聚乙二醇水中溶解濃度曲線圖。由圖得知，包覆 PEG 濃度分別為 6、8、10 及 12 wt.% 等四種不同濃度之 PEG，所達到飽和時間分別為 2 分鐘、45 分鐘、30 分鐘及 45 分鐘，並由表 4.3 得知其溶解速率分別為 158.5 (mg/L min)、11.41 (mg/L min)、17.3 (mg/L min) 及 14.2 (mg/L min)。由此得知，6 wt.% 在單位時間內的溶解速率最快，其原因為 PEG 含量較低，PEG 膜較薄，故溶解速率最快，而 10 及 12 wt.% 則因濃度略高，在覆膜奈米零價鐵微粒時，有烘不乾的現象產生，而形成誤差，故目前四種覆膜效果中以 8 wt.% PEG 包覆最好。

表 6.12 不同聚乙二醇濃度包覆奈米零價鐵粉之水中平均溶解速率

聚乙二醇濃度 (wt.%)	6	8	10	12
平均溶解濃度 (mg/L min)	158.5	11.41	17.3	14.2

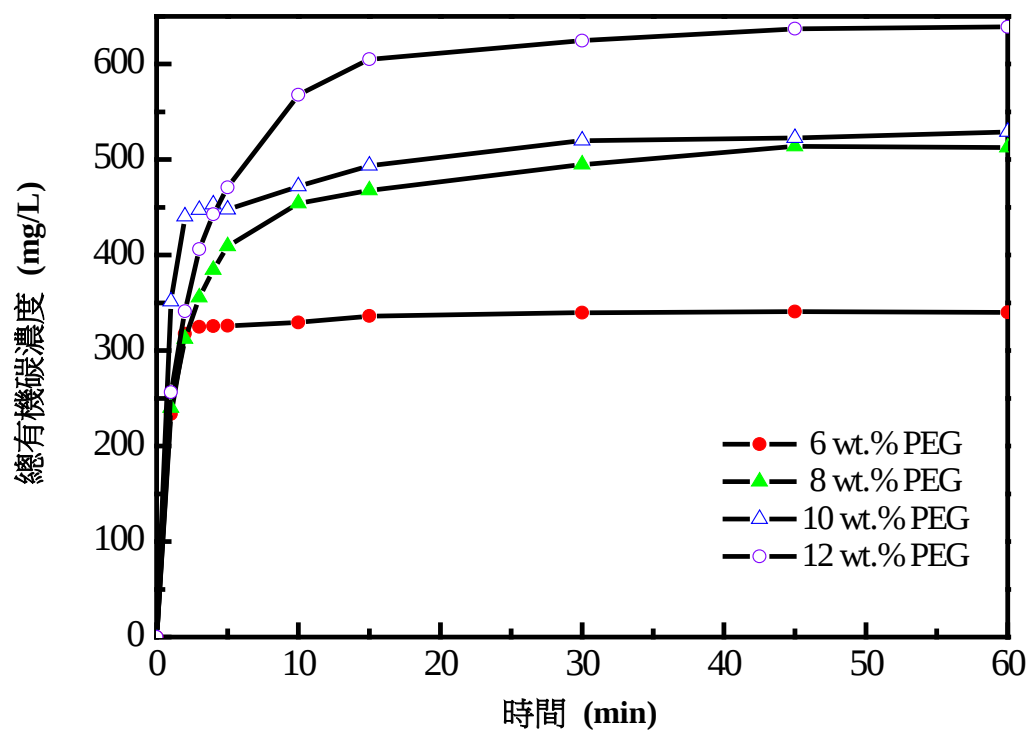


圖 6.11 不同聚乙二醇濃度包覆奈米零價鐵粉之水中溶解濃度曲線圖

6.3 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 $42.28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 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 6.11 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 6.12 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 6.13 所示。

比較 Hundal *et al.* [104] 及 Joel Z *et al.* [105] 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。

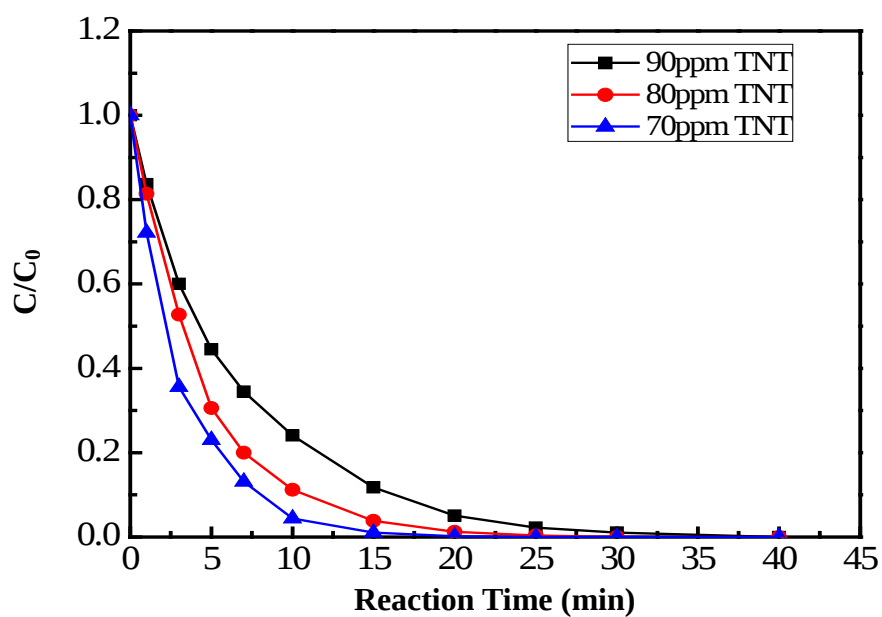


圖 6.12 以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解不同濃度 TNT 曲線

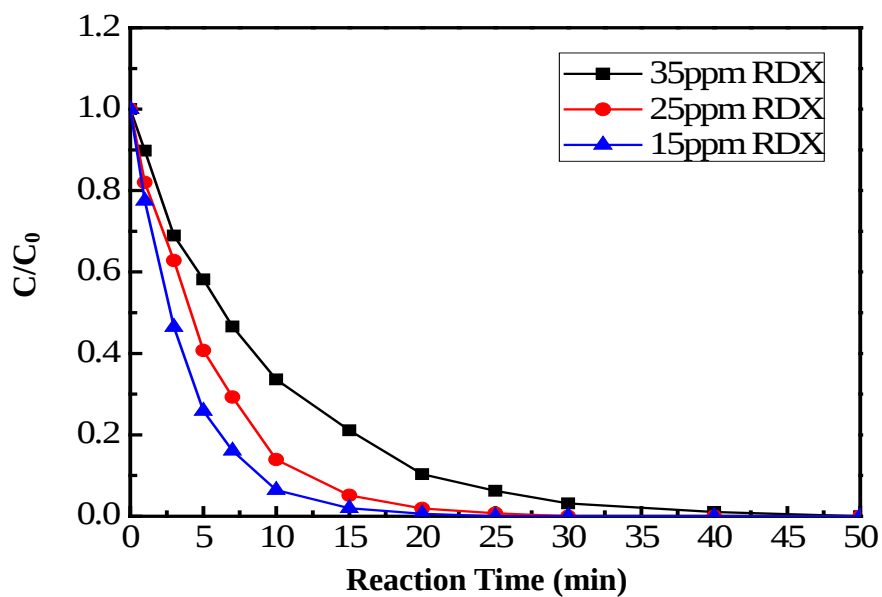


圖 6.13 以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解不同濃度 RDX 曲線

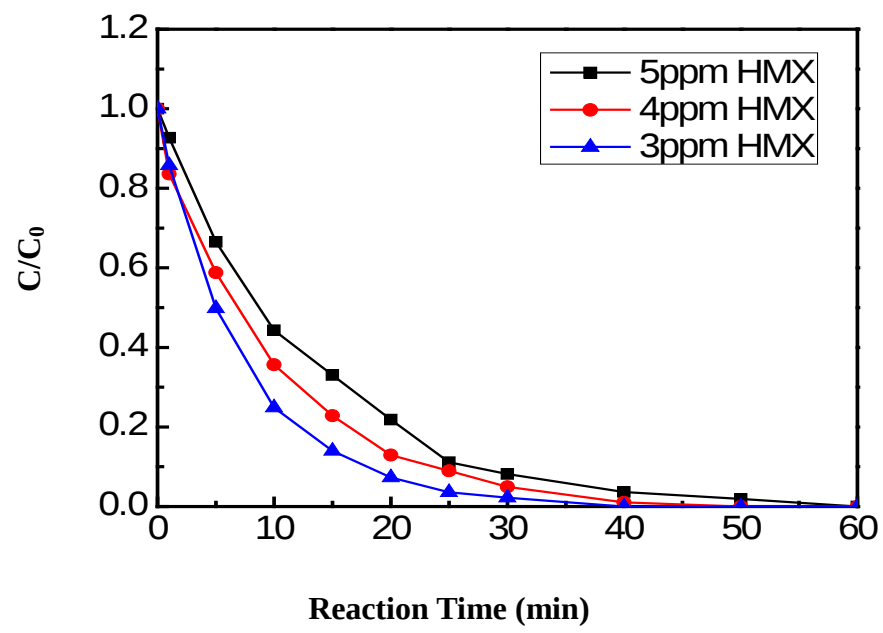


圖 6.14 以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解不同濃度 HMX 曲線

6.4 奈米零價鐵降解高能火炸藥降解動力及熱力學

6.4.1 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(6.4.1)所示:

$$\begin{aligned}\frac{d[C]}{dt} &= K_{SA} a_s \rho_m [C]^m [Fe]^n \\ \frac{d[C]}{dt} &= K_{SA} \rho_a [C]^m [Fe]^n \\ \frac{d[C]}{dt} &= K_{SA} \rho_a [C]^m\end{aligned}\quad \text{式(6.4.1)}$$

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：

$$\begin{aligned} -\frac{d[C]}{dt} &= K_{SA}\rho_a [C_0] \\ -\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] &= K_{SA}\rho_a t \end{aligned} \quad \text{式(6.4.2)}$$

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 $42.28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 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，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 4.2.1 所示，代入動力學一階方程式可以得到其 R-squared 值為 0.99826、0.99893 及 0.99865， K_{SA} 值為 0.01067、0.01581 及 $0.01581 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 如表 6.2 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。

(2) 在奈米零價鐵粉降解 35、25 及 15 ppm RDX 實驗結果如圖 4.2.2 所示，代入動力學一階方程式可以得到其 R-squared 值為 0.9987、0.99874 及 0.99872， K_{SA} 值為 0.00799、0.01382 及 $0.018472 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 如表 6.3 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。

(3) 在奈米零價鐵粉降解 5、4 及 3 ppm HMX 實驗結果如圖 6.4 所示，代入動力學一階方程式可以得到其 R-squared 值為 0.99548、0.98919 及 0.99840，一階方程式之， K_{SA} 值為 0.00577、0.00746 及 $0.00925 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 如表 4.2.3 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 6.13 奈米零價鐵還原 90、80 及 70 ppm 之 TNT R^2 及 K_{SA} 值

TNT 濃度		90 ppm	80 ppm	70 ppm
一次反應 $-\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K_{SA} \rho_a t$	R-squared (R^2)	0.99826	0.99893	0.99865
	反應數率常數 ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.01067	0.01581	0.01581

表 6.14 奈米零價鐵還原 35、25 及 15 ppm 之 RDX R^2 及 K_{SA} 值

RDX 濃度		35 ppm	25 ppm	15 ppm
一次反應 $-\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K_{SA} \rho_a t$	R-squared (R^2)	0.9987	0.99874	0.99872
	反應數率常數 ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.00799	0.01382	0.018472

表 6.15 奈米零價鐵還原 5、4 及 3 ppm 之 HMX 之 R^2 及 K_{SA} 值

HMX 濃度		5 ppm	4 ppm	3 ppm
一次反應 $-\ln \left[\frac{C}{C_0} \right] = K_{SA} \rho_a t$	R-squared (R^2)	0.99548	0.98919	0.99840
	反應數率常數 ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.00577	0.00746	0.00925

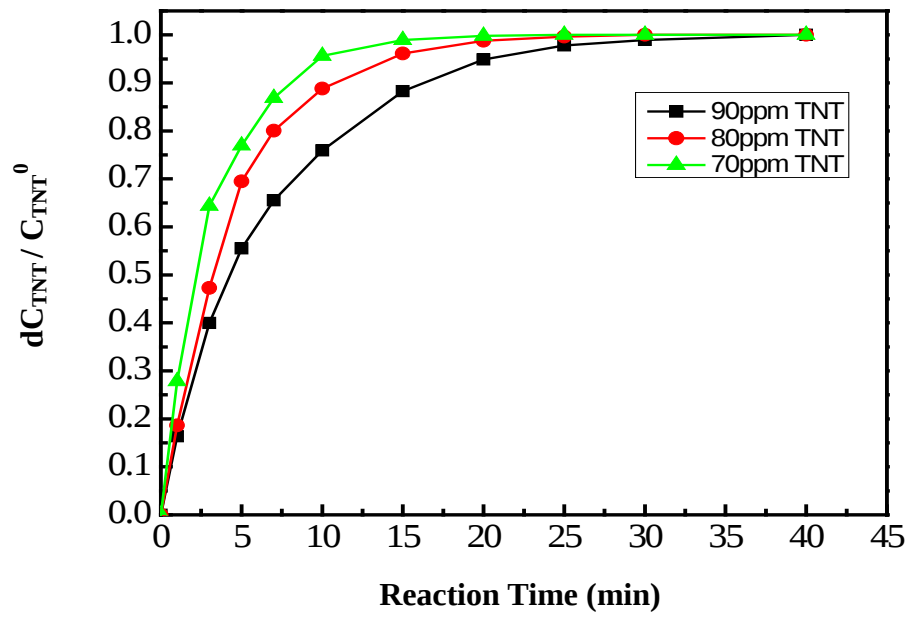


圖 6.15 以奈米零價鐵粉降解不同濃度 TNT 轉換率

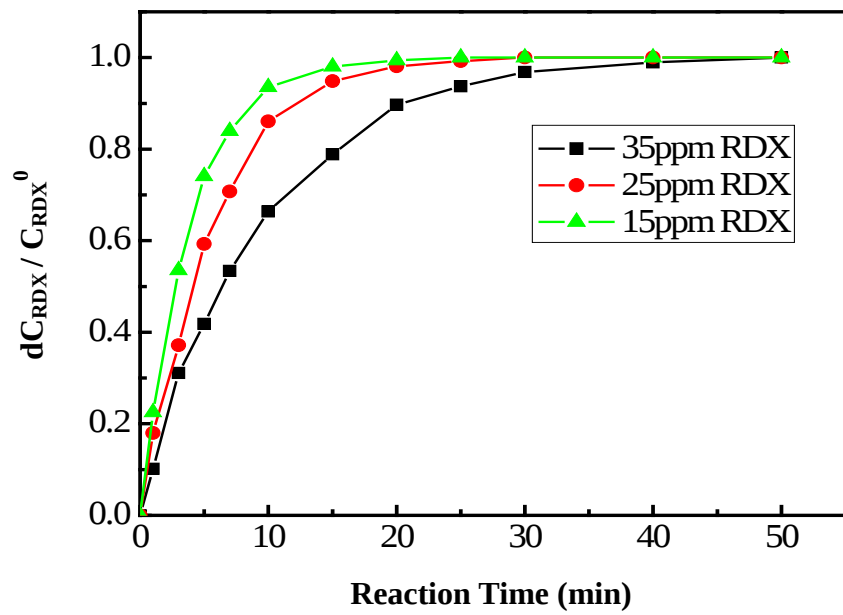


圖 6.16 以奈米零價鐵粉降解不同濃度 RDX 轉換率

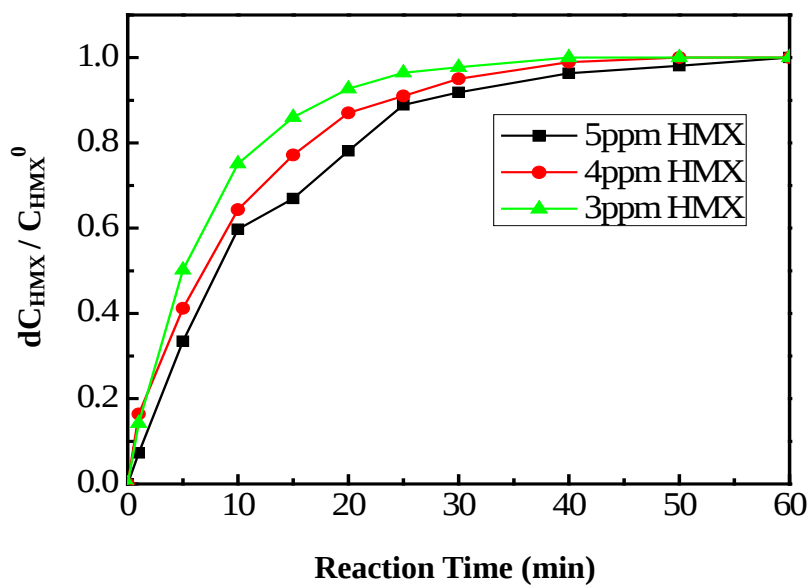


圖 6.17 以奈米零價鐵粉降解不同濃度 HMX 轉換率

6.4.2 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：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (\text{式 6.4.3})$$

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。

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

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{式 6.4.4})$$

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 6.20)，求得求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 6.21)，求得求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 6.22)，求得求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，固可得知使用奈米零價鐵降解火炸藥效率苑高於自然降解。

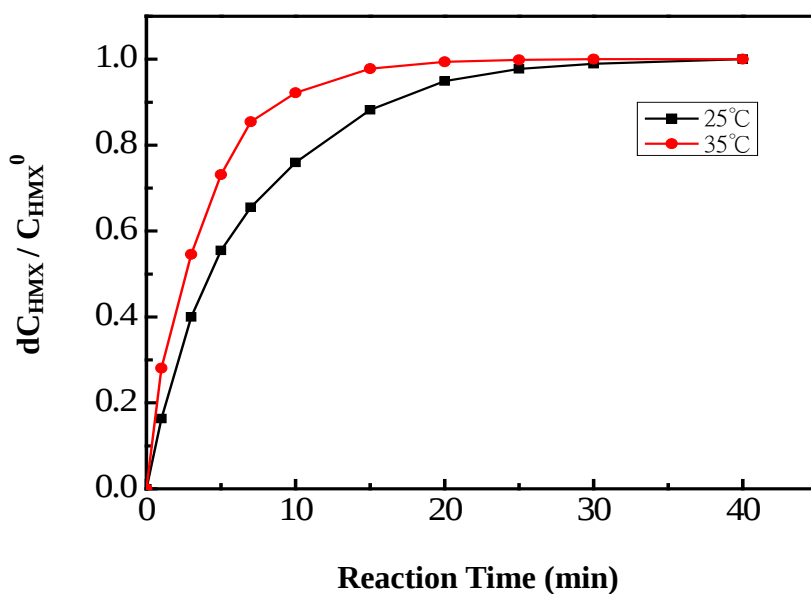


圖 6.18 奈米零價鐵降解 90 ppm 的 TNT 熱力學分析

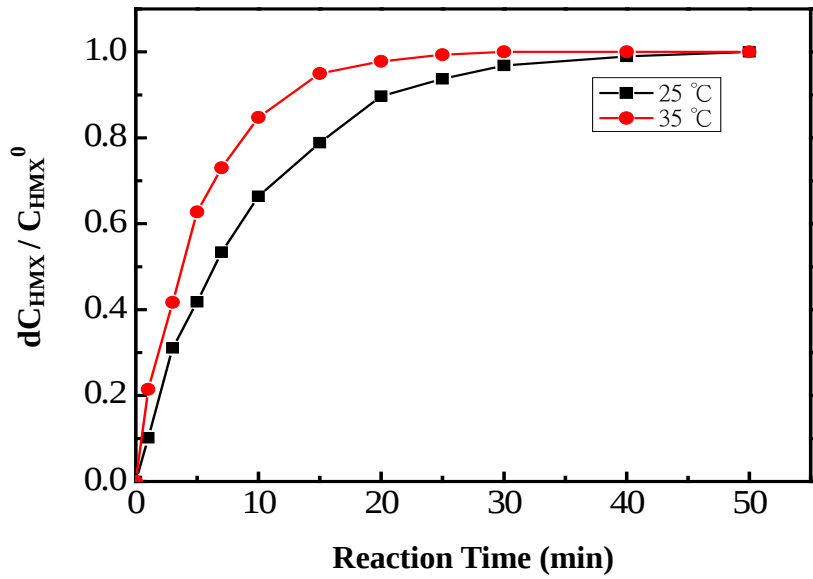


圖 6.19 奈米零價鐵降解 35 ppm 的 RDX 熱力學分析

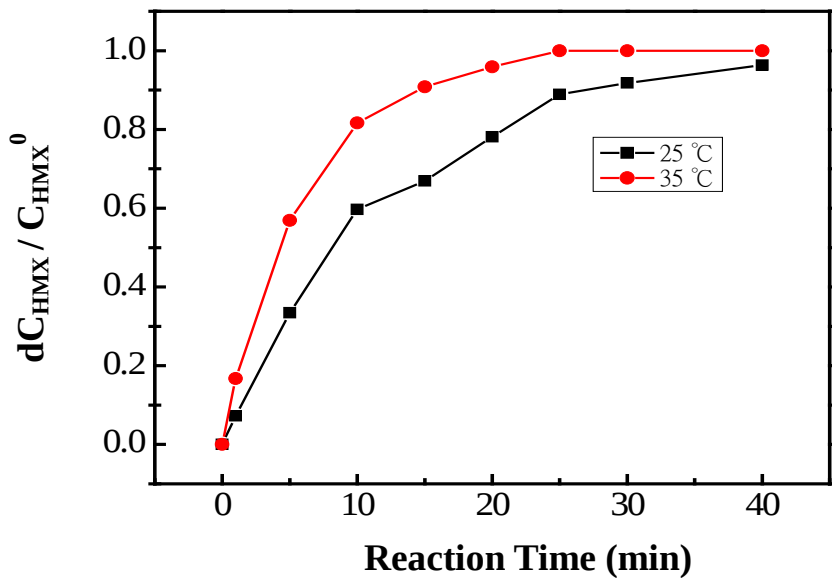


圖 6.20 奈米零價鐵降解 5 ppm 的 HMX 熱力學分析

6.4.3 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 6.17 至 6.19)，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 6.20 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 6.21 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 6.22 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 6.23 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 6.25、圖 6.26 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。

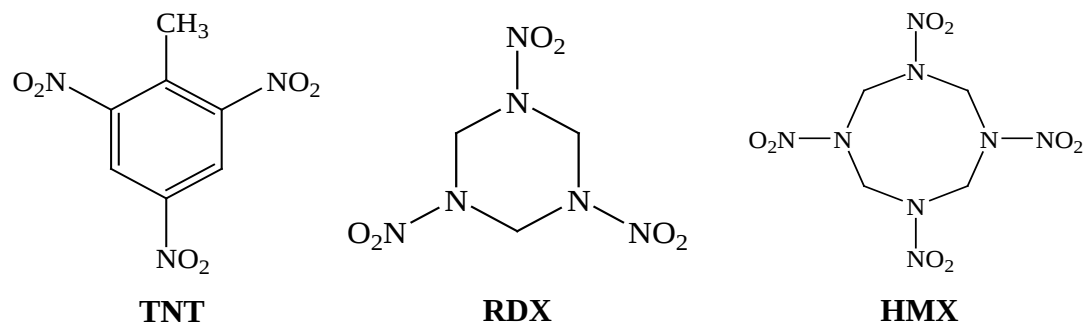


圖 6. 21 TNT、RDX 及 HMX 化學結構

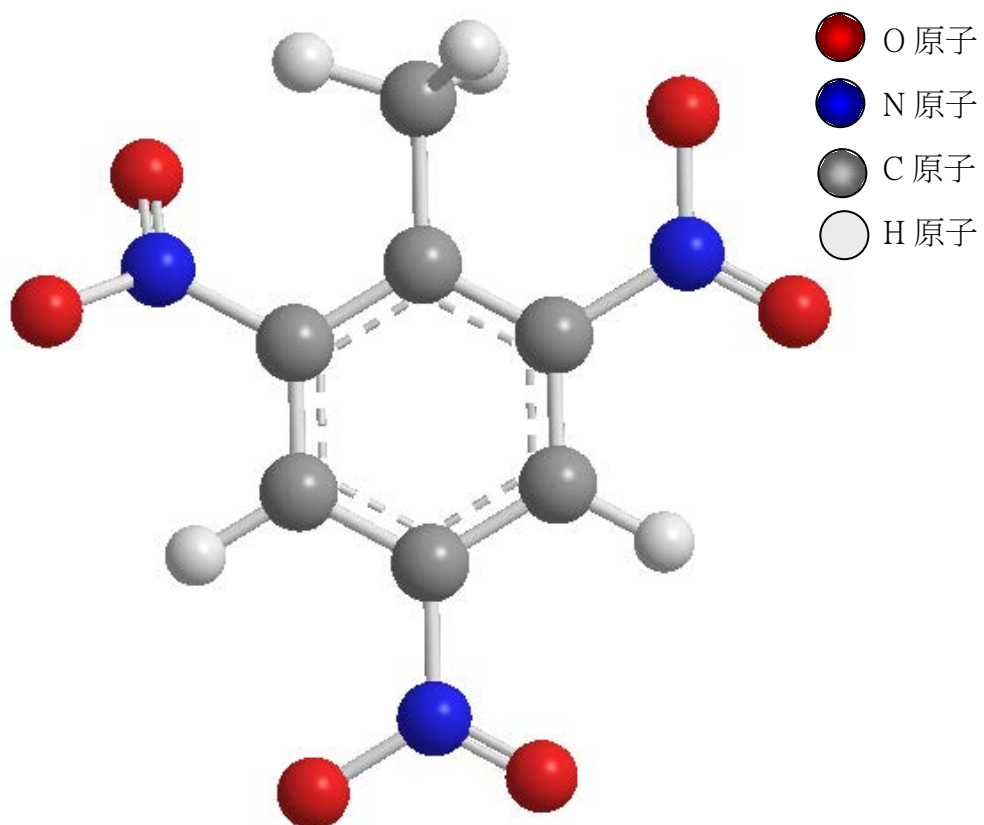


圖 6.22 TNT 的立體結構示意

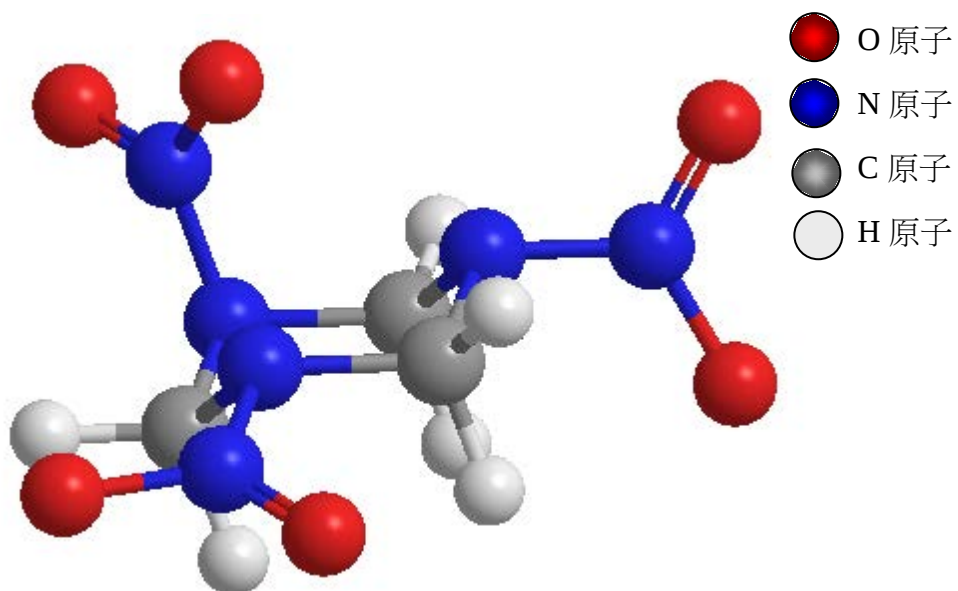


圖 6.23 RDX 的椅型立體結構示意

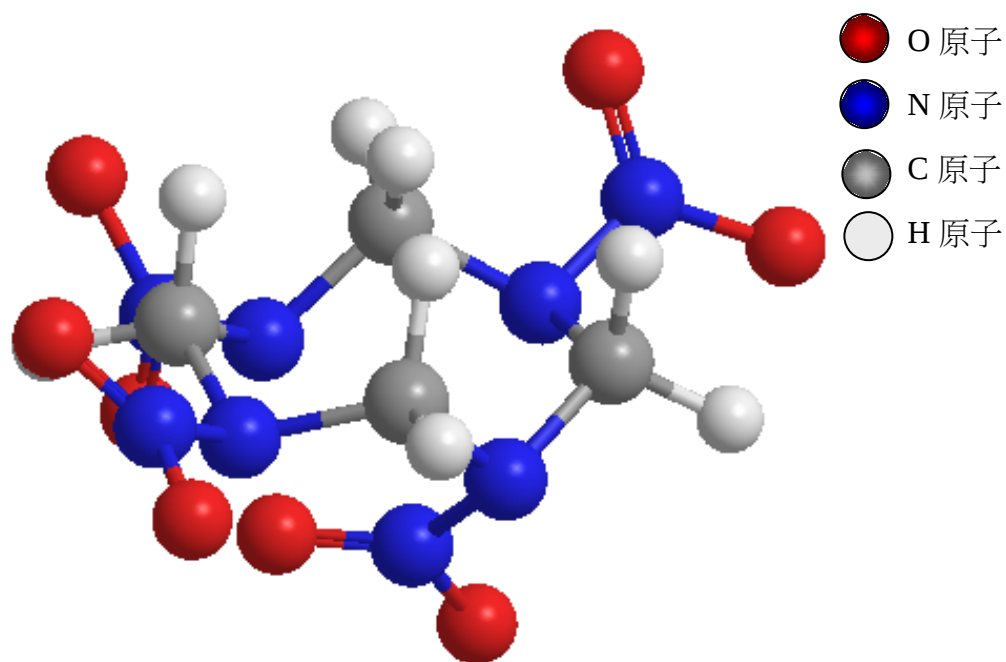


圖 6. 24 HMX 的皇冠狀立體結構示意

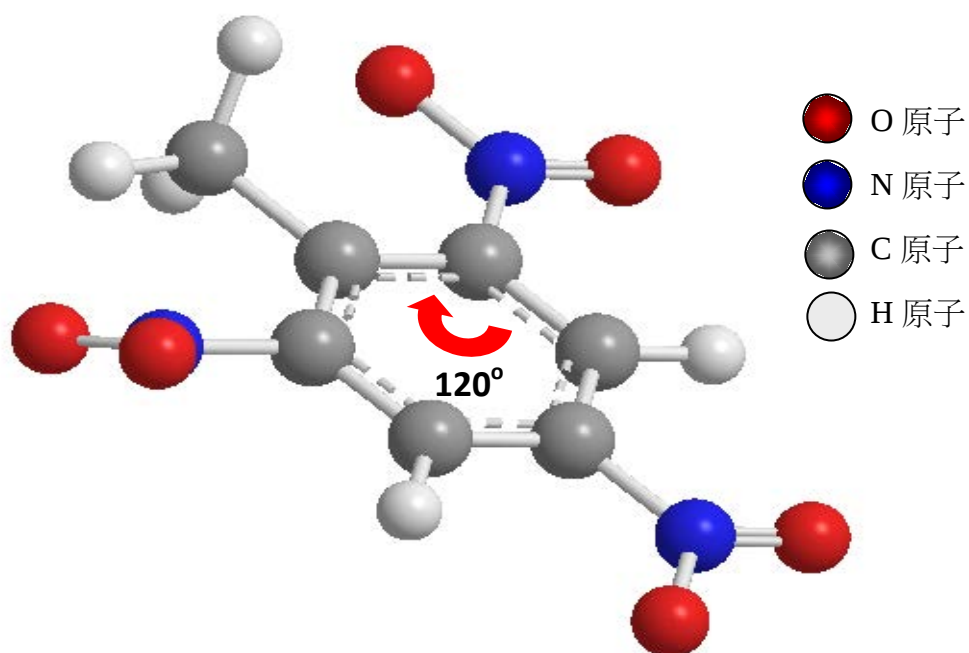


圖 6. 25 TNT 立體結構中 C-C-C 環鍵角

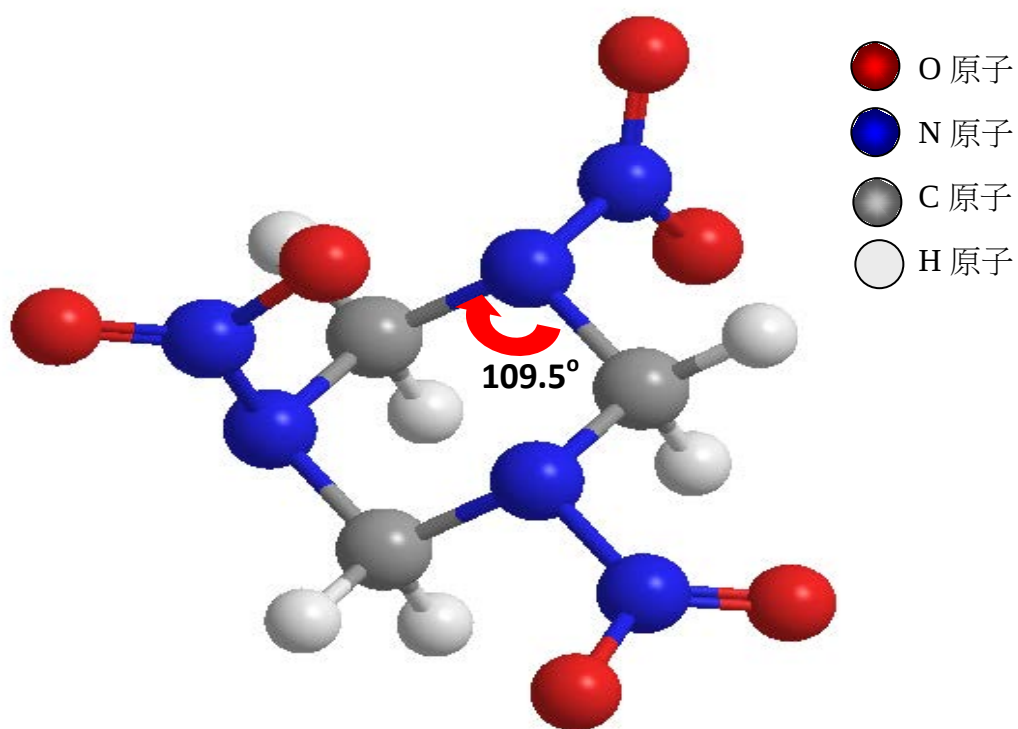


圖 6. 26 RDX 立體結構中 C-N-C 環鍵角

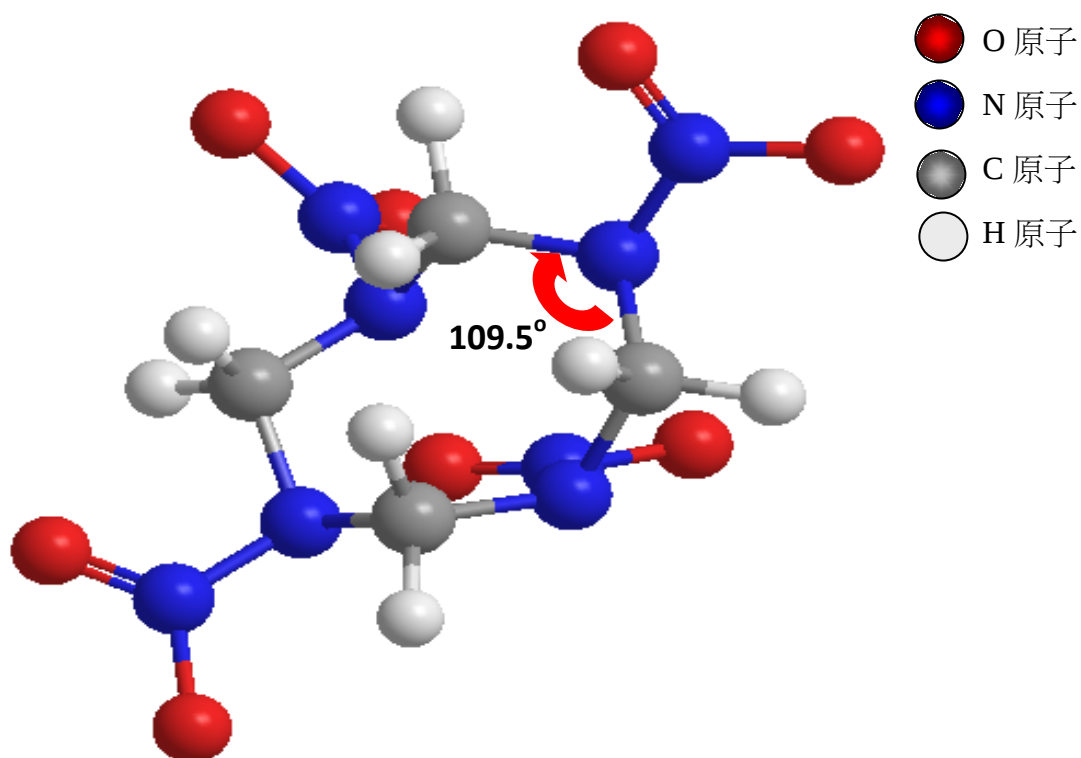


圖 6. 27 HMX 立體結構中 C-N-C 環鍵角

6.5 高能火炸藥降解途徑探討

由於目前研究單位主要是軍事相關組織，故文獻資料是少量而難覓，在相關資料中，Nefso *et al.* [112]和Joel *et al.* [113]於2005 年提出使用二價鐵(Fe^{2+}) 及零價鐵($\text{Fe}(0)$) 對高能火炸藥以及其他nitroaromatic 和nitramine 等污染物進行降解反應後，其最後中間產物為triaminotoluene(TAT) [114]，而TAT 隨後可以被更進一步進行生物降解，使這些污染物降解到不那麼危險的產物[114-118]。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[116]。

在另外兩種RDX 及HMX 方面，研究指出較適合在缺氧條件下進行降解，在此條件下有機生物可快速的降解RDX 及HMX [119]。McCormick 觀察研究指出RDX 及HMX 其主要的反應途徑的第一個降解是nitro 官能基團成為亞硝基的單、雙、三取代來進行反應，其相對產生的中間產物為hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine(MNX) exahydro-1,3-dinitroso-5-nitro-1,3,5-triazine(DNX)和hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine(TNX)，其第二步的降解則為設當亞硝基取代成羥胺類時，RDX 及HMX 的環狀變成不穩定的狀態，隨後便開環水解。Hawarif *et al.* [120]於2000年提出RDX 的三氮六環(triazine)被因水解作用劈開形成methylenedinitramine(MDNA)以及bisnitroamine，之後會再降解到formaldehyde、methanol、hydrazine 和dimethyl hydrazine。這些中間產物最後分解成 N_2O ，而formaldehyde 和methanol 將最終轉變成 CH_4 和 CO_2 。

以上的研究僅證明TNT、RDX 及HMX 在奈米零價鐵降解反應中，其結構中硝基最終會被取代成羥胺類，但其反應中所可能產生的中間產物並無法鑑定，本研究計畫乃使用LC/MS/MS 藉以鑑定TNT、RDX及HMX 在零價鐵反應中其可能產生的中間產物，以瞭解其中可能的反應途徑。

6.5.1 高能火炸藥 TNT 降解途徑探討

在奈米零價鐵降解TNT 反應過程中，由過往的研究中[121]，當零價鐵加入水中會形成 H_2 而使其TNT 結構中硝基會被取代成羥胺類或是硝基會被還原為亞硝基，分別為TNT 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 或是 NO ，其反應產物可能有單取代、雙取代及三取代還原，單取代還原反應可能會由2、4 及6 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，雙取代反應可能是2 及4 號位置(6 及4 號位置)或是2 及6號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，三取代反應可能是2、4 及6號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，其取代還原反應可能有10種不同可能的中間產物會產生，其可能產生的中間產物如表6.5，其中間產物鑑定則以LC/MS/MS

針對各種可能不同的中間產物進行分析。

進行LC/MS/MS 分析時，針對單取代、雙取代及三取代還原反應中間產物分子量進行分析，因LC/MS/MS 設定為負離子模式，其分子量在MS 圖譜中為原分子量-1。在奈米零價鐵降解高能火炸藥TNT反應中，其中間產物的測定區分為兩部份，第一部份為TNT 的NO₂被取代不同數量的為NO 其分子量為210 (單取代)、194 (雙取代)及178 (三取代)，第二部份為TNT 的NO₂ 被取代不同數量的為NH₂ 其分子量為196 (單取代)、166 (雙取代)及136 (三取代)，分別取奈米零價鐵降解TNT 反應後5、10 及60 min 的樣品來LC/MS/MS 進行分析。

在反應後5 min 的LC/MS/MS 圖譜中，TNT 的NO₂ 被取代不同數量的NO(如圖6.28 所示)其分子量為210 (單取代)、194 (雙取代)、178 (三取代)皆接近背景值；而TNT 的NO₂ 被取代不同數量的為NH₂(如圖6.29 所示)其分子量為196 (單取代)、166 (雙取代)、136 (三取代)可以發現有分子量196 (單取代)的訊號出現，而分子量166 (雙取代)及136 (三取代)其訊號接近背景值。

在反應後10 min 的LC/MS/MS 圖譜中，TNT 的NO₂ 被取代不同數量的NO (如圖6.30 所示)其分子量為210 (單取代)、194 (雙取代)及178 (三取代)皆接近背景值；而TNT 的NO₂ 被取代不同數量的為NH₂(如圖6.31 所示)其分子量為196 (單取代)、166 (雙取代)及136 (三取代)可以發現有分子量196 (單取代)的訊號出現，但其訊號強度較5min 樣品的強度有下降的趨勢，而分子量166 (雙取代)及136 (三取代)其訊號接近背景值。

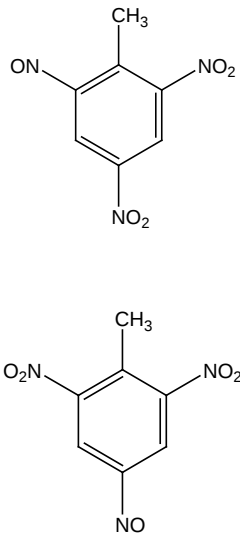
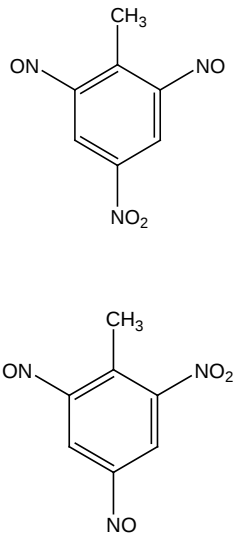
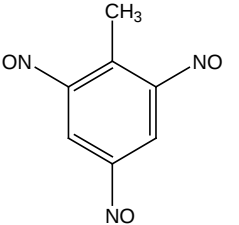
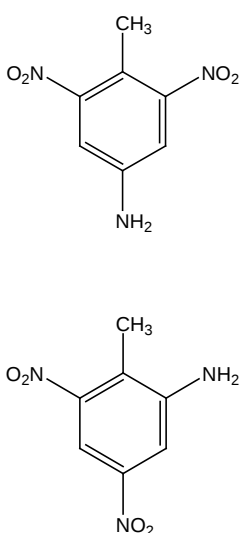
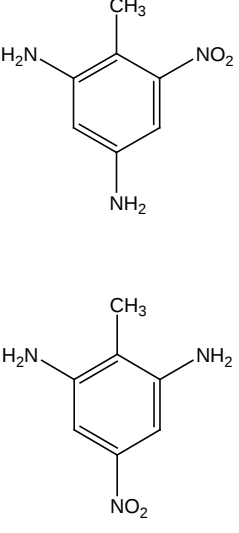
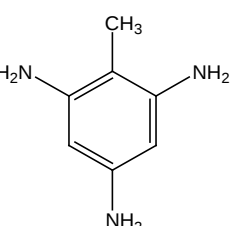
在反應後60 min 的LC/MS/MS 圖譜中，TNT 的NO₂ 被取代不同數量的NO(如圖6.32 所示)其分子量為210 (單取代)、194 (雙取代)及178 (三取代)皆接近背景值；而TNT 的NO₂ 被取代不同數量的為NH₂(如圖6.33 所示)其分子量為196 (單取代)、166 (雙取代)及136 (三取代)可以發現其訊號接近背景值；再對照60 min 的GC/MS 中間產物的分析結果(如圖6.34 所示)，可得到其最終中間產物為長鏈烷類及CH₃NH₂。

由以上的分析結果可以得知，奈米零價鐵降解高能火炸藥TNT反應中間產物是趨向於NO₂ 被取代不同數量的為NH₂ 的單取代反應，對照TNT 的結構式，單取代亦是較容易發生的反應是屬合理的現象，但在本研究中最終產物與Joel *et al.* [113]所發現最終產物為2-methylbenzene-1,3,5-triamine 的三取代產物不同。

由於在本研究中所使奈米零價鐵活性大於市售鐵粉，故當奈米零價鐵降解TNT 時，會還原成單取代的4-methyl-3,5-dinitrobenzenamine，由文獻得知硝基芳香族本身會自發性的開環水解[66]，而TNT 結構中2 及6 號位置的硝基由於1 號甲基立體障礙，促使其降解反應趨向於開環水解的反應，而不會得到三取代

2-methylbenzene-1,3,5-triamine 的中間產物，而會得到開環水解後的長鏈烷類及 CH_3NH_2 ，其脫硝可能機構及可能反應途徑如圖6.35 所示。

表 6.16 奈米零價鐵降解 TNT 可能中間產物結構

取代方式	單取代	雙取代	三取代
NO_2 被取代 不同數量 的NO			
NO_2 被取代 不同數量 的 NH_2			

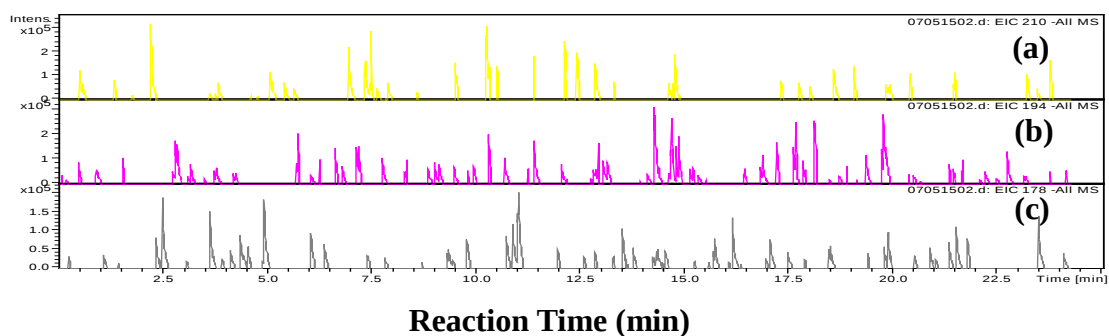


圖 6.28 奈米零價鐵降解 TNT 5 min 後樣品中 NO 取代數(a)單取代(分子量 210)、(b)雙取代(分子量 194)及(c)三取代(分子量 178)

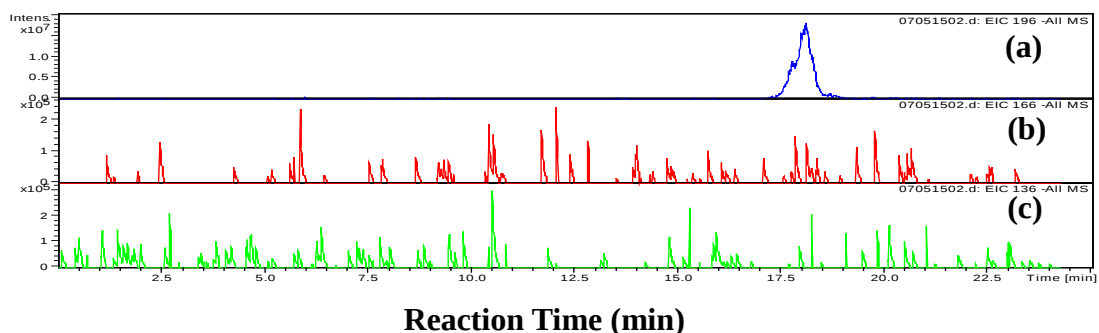


圖 6.29 奈米零價鐵降解 TNT 5 min 後樣品中 NH₂ 取代數(a)單取代(分子量 196)、(b)雙取代(分子量 166)及(c)三取代(分子量 136)

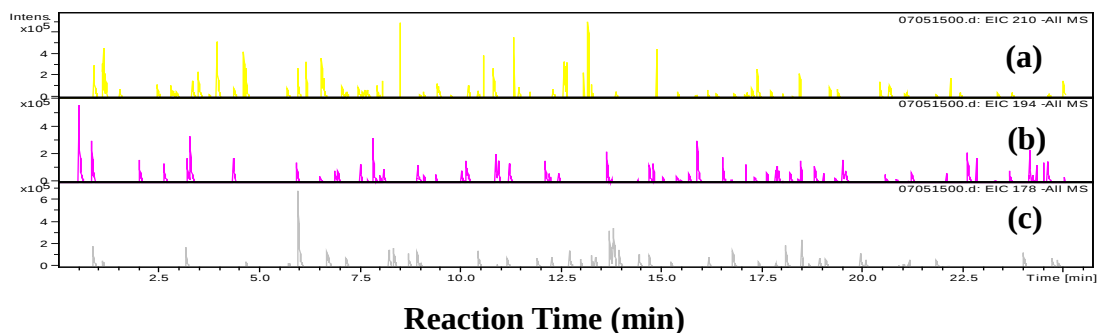


圖 6.30 奈米零價鐵降解 TNT 10 min 後樣品中 NO 取代數(a)單取代(分子量 210)、(b)雙取代(分子量 194)及(c)三取代(分子量 178)

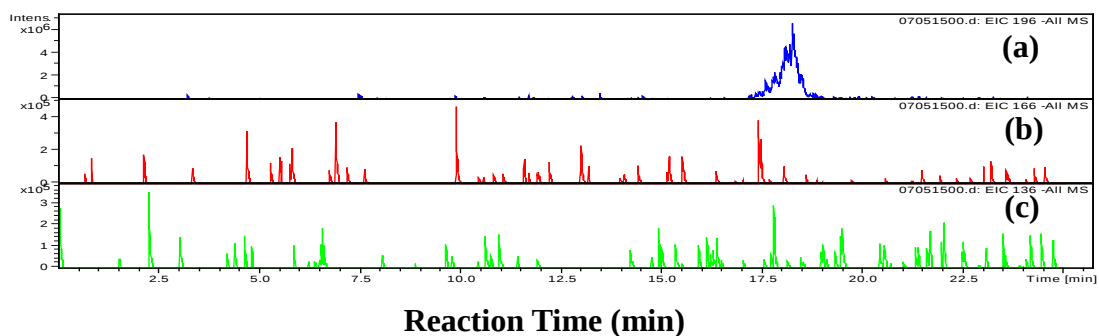


圖 6.31 奈米零價鐵降解 TNT 10 min 後樣品中 NH₂ 取代數(a)單取代(分子量 196)、(b)雙取代(分子量 166)及(c)三取代(分子量 136)

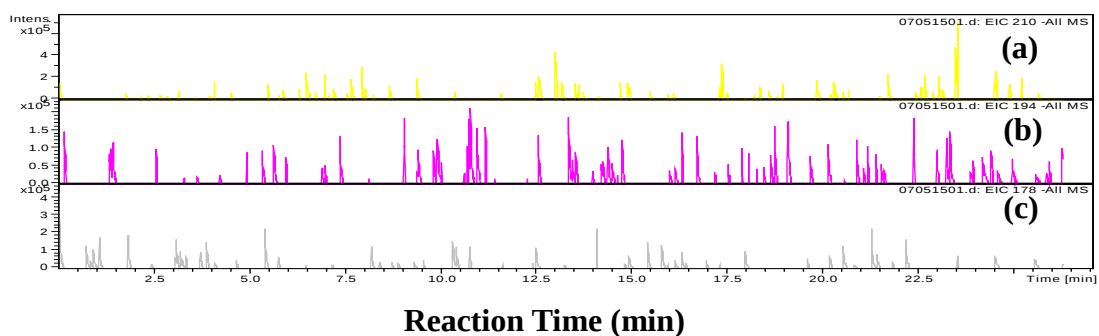


圖 6.32 奈米零價鐵降解 TNT 60 min 後樣品中 NO 取代數(a)單取代(分子量 210)、(b)雙取代(分子量 194)及(c)三取代(分子量 178)

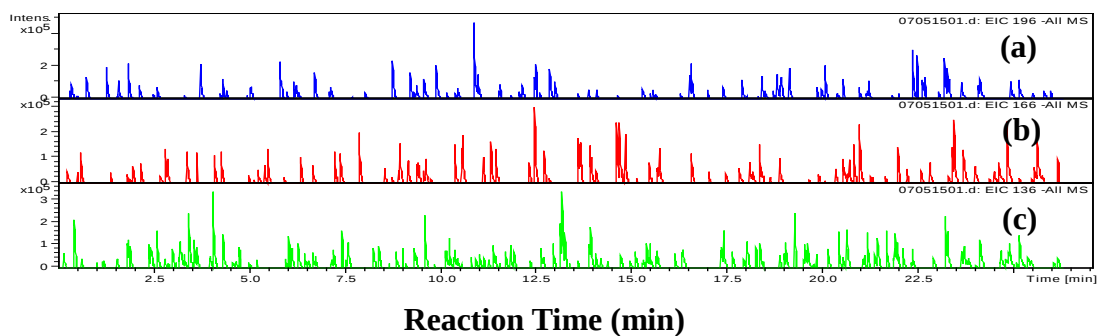
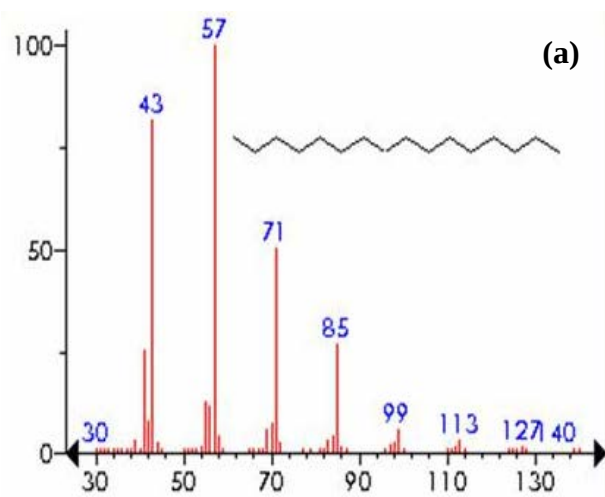


圖 6.33 奈米零價鐵降解 TNT 60 min 後樣品中 NH₂ 取代數(a)單取代(分子量 196)、(b)雙取代(分子量 166)及(c)三取代(分子量 136)



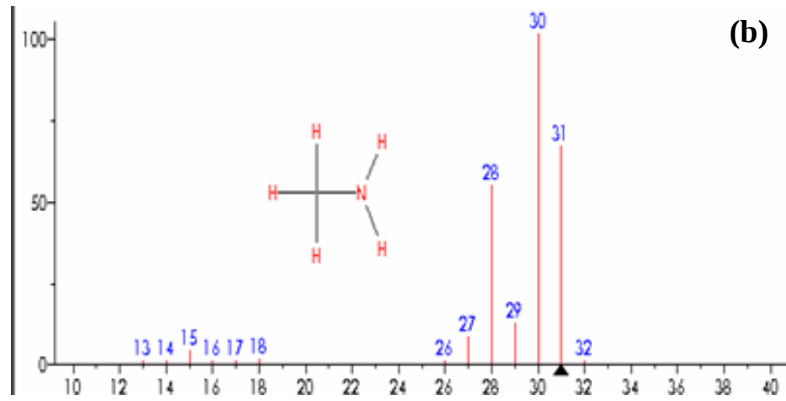


圖 6.34 奈米零價鐵降解TNT 60 min 後樣品中GC/MS 分析 (a)長鏈烷類及(b) CH_3NH_2

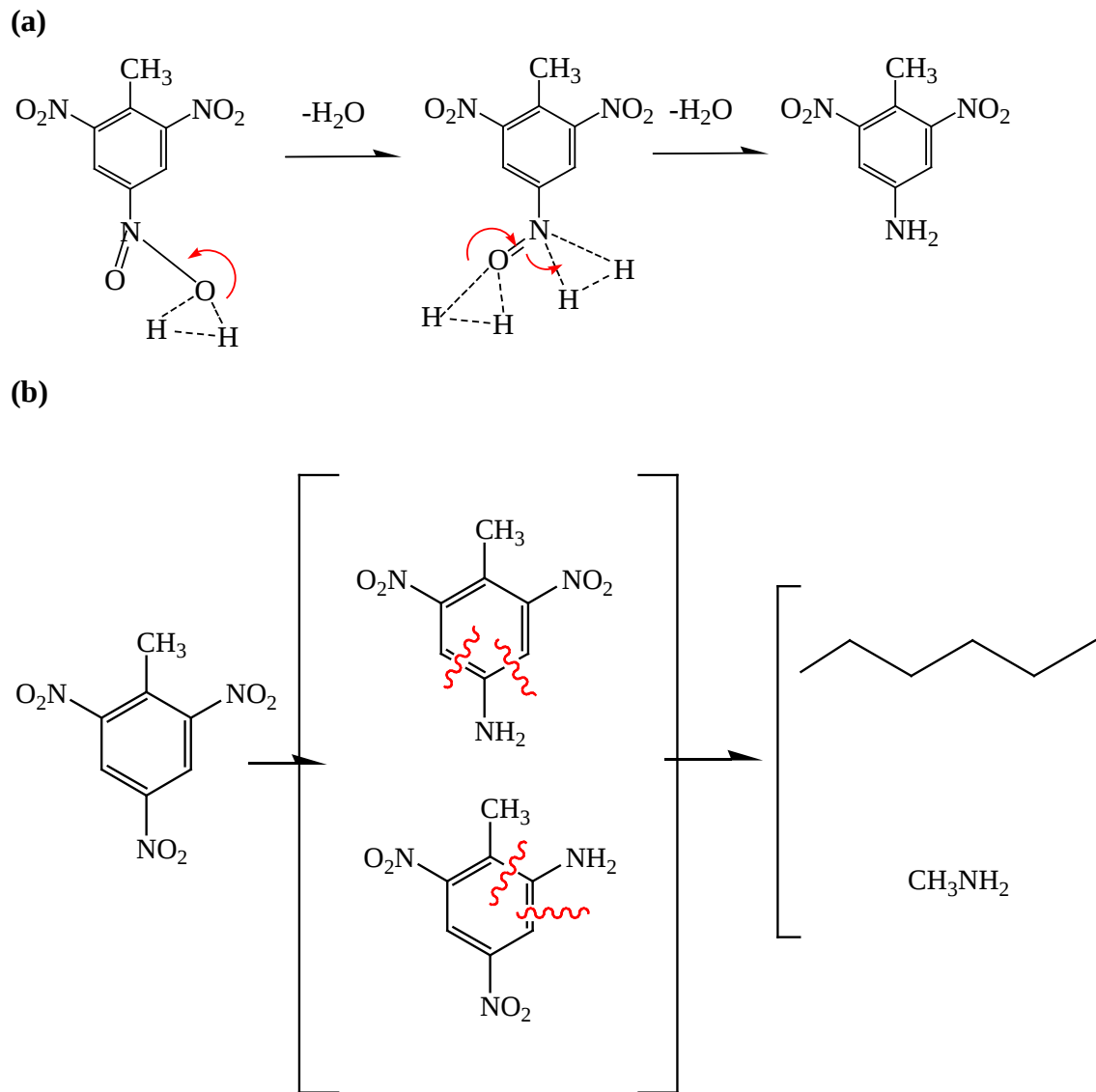


圖6.35 奈米零價鐵降解TNT 脫硝(a)可能機制及(b)可能反應路徑

6.5.2 高能火炸藥 RDX 降解途徑探討

在奈米零價鐵降解RDX 反應過程中，過往的研究中[121]，當零價鐵加入水中會形成 H_2 而使其RDX 結構中硝基會被取代成羥胺類或是硝基會被還原為亞硝基，分別為RDX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 或是 NO ，其反應產物可能有單取代、雙取代及三取代還原，單取代還原反應可能會由1、3 及5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，雙取代反應可能是1 及3 號位置或是1 及5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，三取代反應可能是1、3 及5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，其取代還原反應可能有6 種不同可能的中間產物會產生，其可能產生的中間產物如表6.2 所示，其中間產物鑑定則以LC/MS/MS 針對各種可能不同的中間產物進行分析。

進行LC/MS/MS 分析時，針對單取代、雙取代及三取代還原反應中間產物分子量進行分析，因LC/MS/MS 設定為負離子模式，其分子量在MS 圖譜中為原分子量-1，由於是採用二氯乙烷萃出樣品，在負離子模式有可能帶上一個 Cl^- 離子。在奈米零價鐵降解高能火炸藥RDX 反應中，其中間產物的測定區分為兩部份，第一部份為RDX的 NO_2 被取代不同數量的為是 NO 其分子量為241 (單取代)、225 (雙取代)及209 (三取代)，第二部份為RDX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 其分子量為227 (單取代)、197 (雙取代)及167 (三取代)，分別取奈米零價鐵降解RDX 反應後10、30 及60 min 的樣品來進行LC/MS/MS 分析。

在反應後10min 的LC/MS/MS 圖譜中，RDX 的 NO_2 被取代不同數量的 NO (如圖6.35 所示)其分子量為241 (單取代)、225 (雙取代)及209 (三取代)皆有訊號出現，其強度為 7×10^6 (單取代) $> 1.5 \times 10^6$ (雙取代) $> 2 \times 10^5$ (三取代)；而RDX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 (如圖6.36 所示)其分子量為196 (單取代)、166 (雙取代)及136 (三取代)其訊號接近背景值。

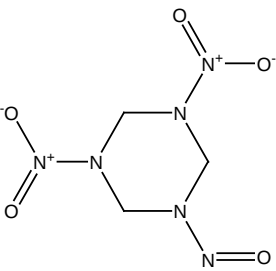
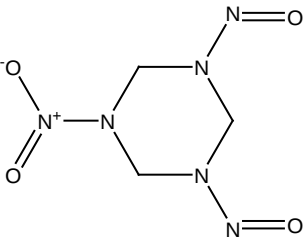
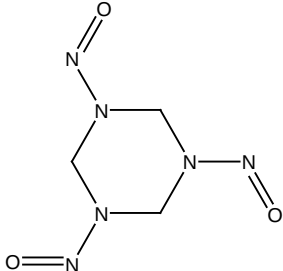
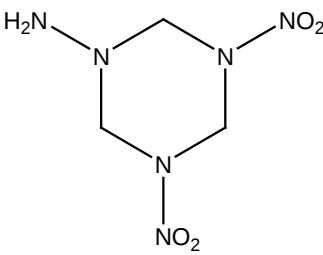
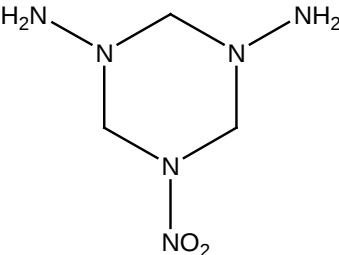
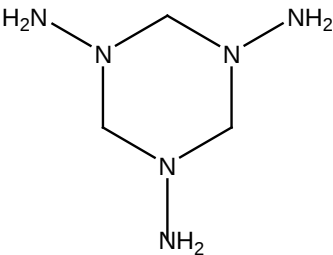
在反應後10min 的LC/MS/MS 圖譜中RDX 的 NO_2 被取代不同數量的 NO (圖6.36)其分子量為241 (單取代)及225 (雙取代)、皆有訊號出現，其強度為 1×10^6 (單取代) $> 2 \times 10^5$ (雙取代)，但其訊號強度有下降的趨勢，分子量209 (三取代)其訊號接近背景值；而RDX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 (圖6.37)其分子量為196 (單取代)、166 (雙取代)及136 (三取代)其訊號接近背景值。

在反應後60 min 的LC/MS/MS 圖譜中，RDX 的 NO_2 被取代不同數量 NO (如圖6.40 所示)其分子量為241 (單取代)、225 (雙取代)及209 (三取代)其訊號皆接近背景值；而RDX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 (如圖6.40 所示)其分子量為196 (單取代)、166 (雙取代)及136 (三取代)其訊號接近背景值。

由以上的分析結果可以得知，奈米零價鐵降解高能火炸藥RDX反應中間產物

是趨向於 NO_2 被取代不同數量的 NO ，其取代的趨勢為單取代 > 雙取代 > 三取代，對照 RDX 的結構式為三氮六環，其結構上的 NO_2 官能基團無立體上的障礙，故單取代趨勢大於雙取代 > 三取代是屬合理的現象，但在本研究中並無觀察到 RDX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 ，此一現象與奈米零價鐵降解 TNT 有所不同，應為 RDX 為 NO_2 官能基接在 N 原子上，而 TNT 為 NO_2 官能基接在 C 原子上， N 原子陰電性 > C 原子陰電性，使其被 NO_2 官能還原 NO 的趨勢大於 NH_2 ，在 RDX 的 NO_2 官能基被取代為 NO 官能後會導致 RDX 的三氮六環(triazine)結構不穩定而產生因水解作用劈開形成 MDNA 以及 bis-nitroamine ，之後會再降解到 formaldehyde 、 methanol 、 hydrazine 和 $\text{dimethyl hydrazine}$ 。這些中間產物最後分解成 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ，其脫硝可能機構及可能反應途徑如圖6.42 所示。

表 6.17 奈米零價鐵降解 RDX 可能中間產物結構

取代方式	單取代	雙取代	三取代
NO_2 被取代不同數量的 NO			
NO_2 被取代不同數量的 NH_2			

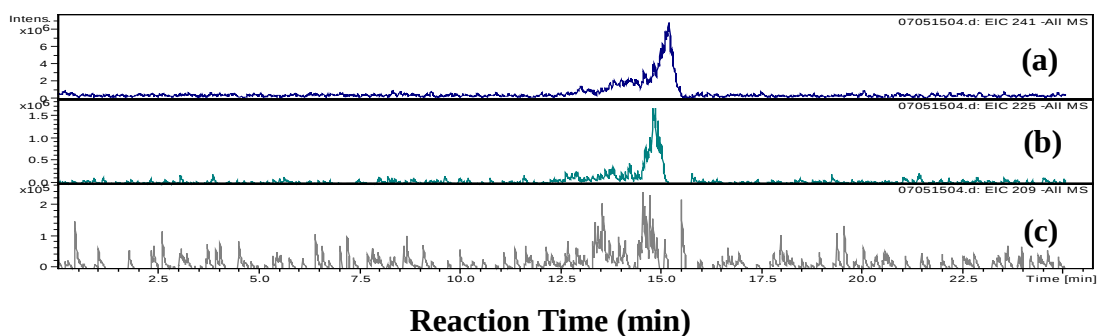


圖 6.36 奈米零價鐵降解 RDX 10 min 後樣品中 NO 取代數(a)單取代(分子量 241)、(b)雙取代(分子量 225) 及(c)三取代(分子量 209)

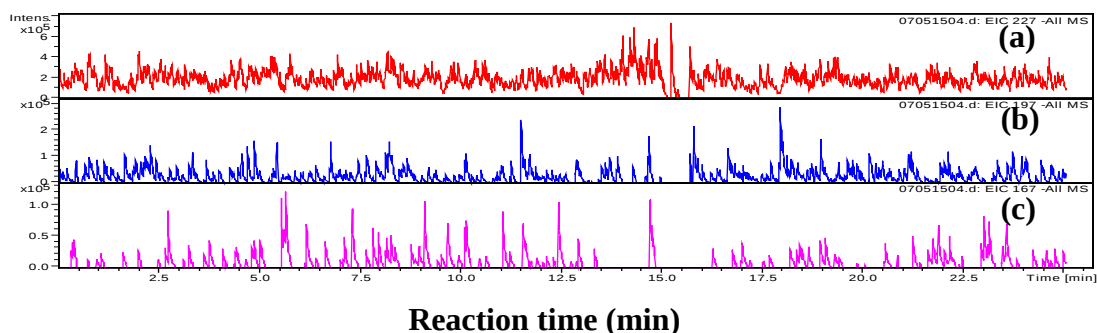


圖 6.37 奈米零價鐵降解 RDX 10 min 後樣品中 NH₂ 取代數(a)單取代(分子量 227)、(b)雙取代(分子量 197)及(c)三取代(分子量 167)

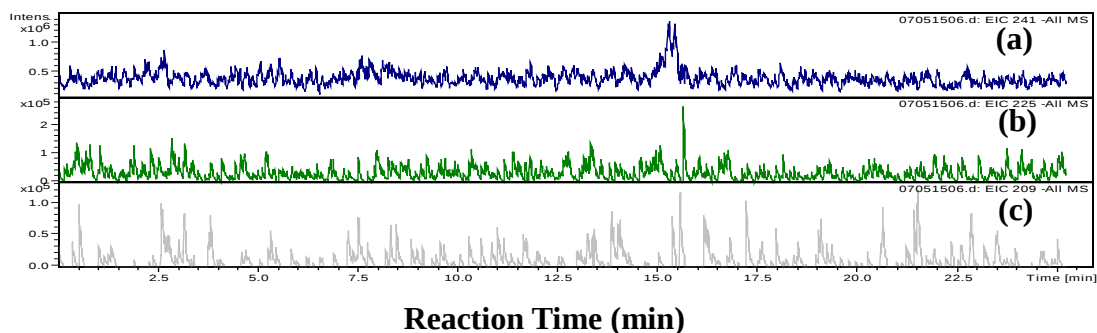


圖 6.38 奈米零價鐵降解 RDX 30 min 後樣品中 NO 取代數 (a)單取代(分子量 241)、(b)雙取代(分子量 225)及(c)三取代(分子量 209)

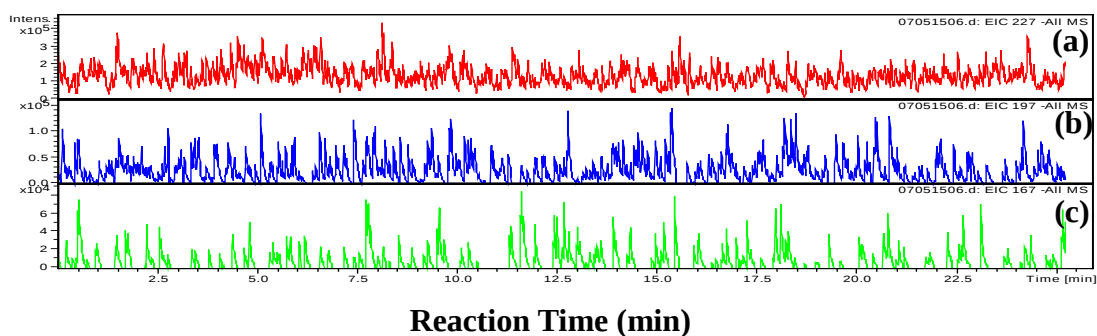


圖 6.39 奈米零價鐵降解RDX 10 min 後樣品中 NH_2 取代數(a)單取代(分子量 227)、(b)雙取代(分子量 197)及(c)三取代(分子量 167)

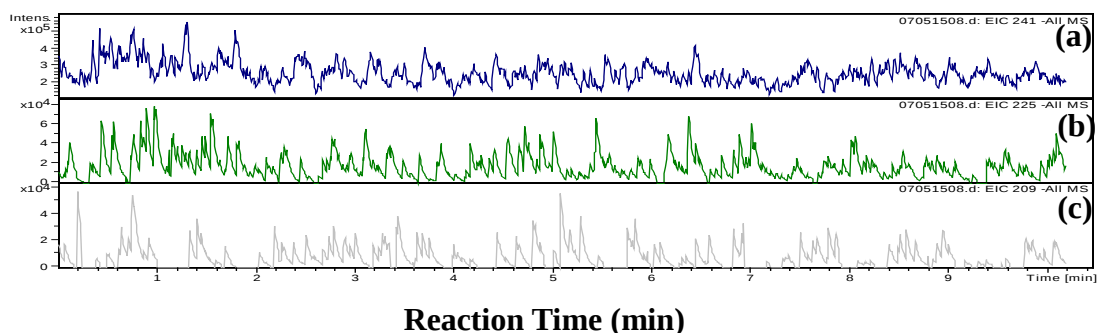


圖 6.40 奈米零價鐵降解RDX 60 min 後樣品中 NO 取代數(a)單取代(分子量 241)、(b)雙取代(分子量 225)及(c)三取代(分子量 209)

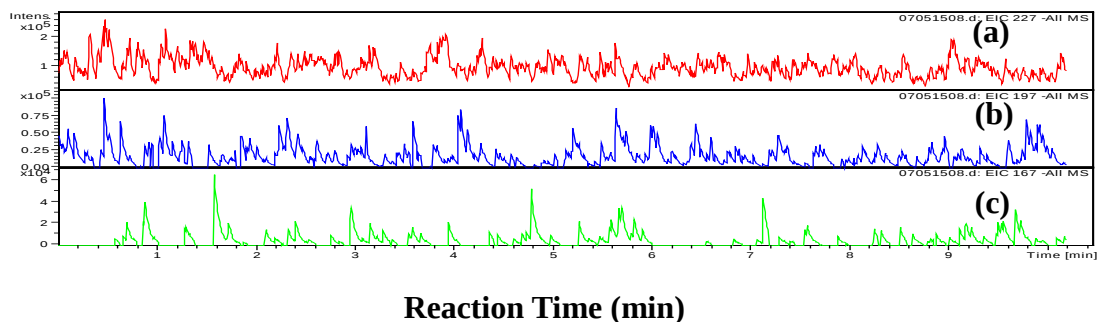


圖 6.41 奈米零價鐵降解RDX 60 min 後樣品中 NH_2 取代數(a)單取代(分子量 227)、(b)雙取代(分子量 197)及(c)三取代(分子量 167)

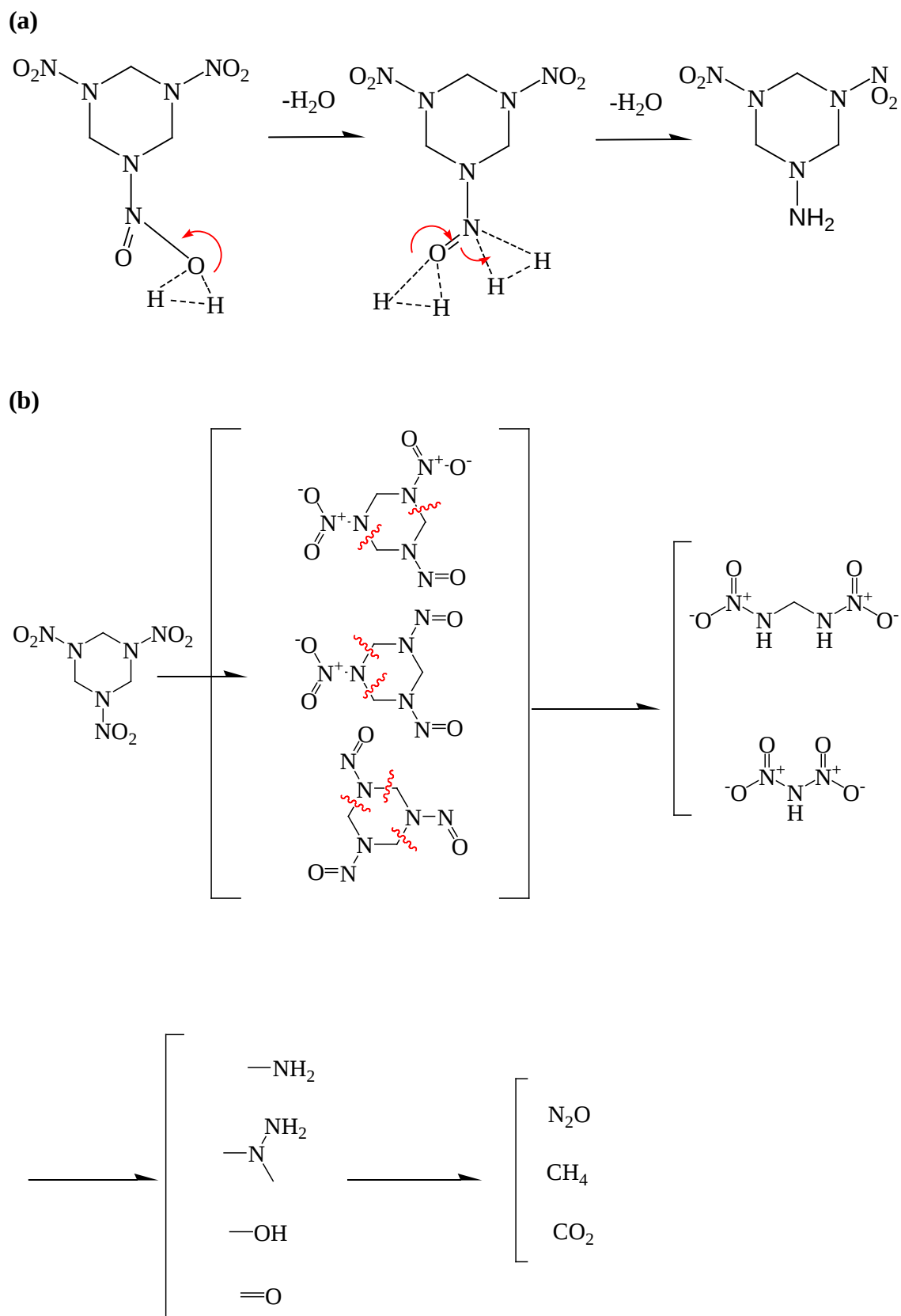


圖 6.42 奈米零價鐵降解 RDX 脫硝(a)可能機制及(b)可能反應路徑

6.5.3 高能火炸藥 HMX 降解途徑探討

在奈米零價鐵降解HMX 反應過程中，過往的研究中[121]，當零價鐵加入水中會形成 H_2 而使其HMX 結構中硝基會被取代成羥胺類或是硝基會被還原為亞硝基，分別為HMX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 或是 NO ，其反應產物可能有單取代、雙取代、三原為 NH_2 或是 NO ，三取代反應可能是1、3 及5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，四取代還原及四取代還原，單取代還原反應可能會由1、3、5 及7 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，雙取代反應可能是1 及3 號位置或是1 及5 號位置 NO_2 取代還原反應可能是1、3、5 及7 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，其取代還原反應可能有10 種不同可能的中間產物會產生，其可能產生的中間產物如表6.7，其中間產物鑑定則以LC/MS/MS 針對各種可能不同的中間產物進行分析。

進行LC/MS/MS 分析時，針對單取代、雙取代、三取代及四取代還原反應中間產物分子量進行分析，因LC/MS/MS 設定為負離子模式，其分子量在MS 圖譜中為原分子量-1，由於是採用二氯乙烷萃出樣品，在負離子模式有可能帶上一個Cl 離子。在奈米零價鐵降解高能火炸藥HMX 反應中，其中間產物的測定區分為兩部份，第一部份為RDX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NO 其分子量為315 (單取代)、299 (雙取代)、283 (三取代)及267 (四取代)，第二部份為HMX的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 其分子量為301 (單取代)、271 (雙取代)、241 (三取代)及211 (四取代)，分別取奈米零價鐵降解HMX 反應後10、30 及60 min 的樣品來進行LC/MS/MS 分析。

在反應後10 min 的LC/MS/MS 圖譜中，HMX 的 NO_2 被取代不同數量的 NO (如圖6.43 所示)其分子量為315 (單取代)及299 (雙取代)有訊號出現，其強度為 4×10^6 (單取代) $> 1 \times 10^6$ (雙取代)，而283 (三取代)及267 (四取代)其訊號接近背景值；而HMX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 (如圖6.44 所示)其分子量為301(單取代)及211(四取代)有訊號出現，其強度為 5×10^5 及 4×10^5 ，其強度略高於背景值(105)，而271 (雙取代)及241 (三取代)其訊號接近背景值。

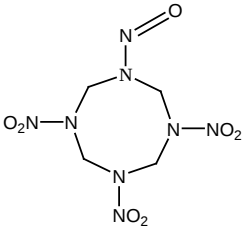
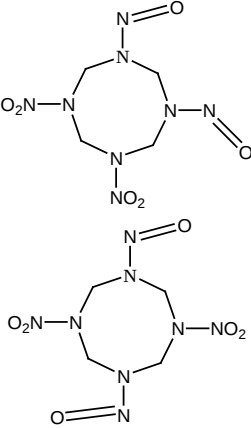
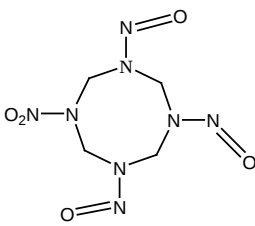
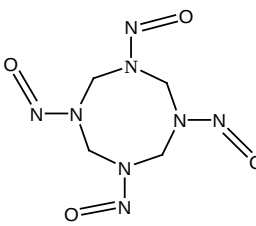
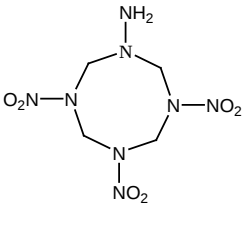
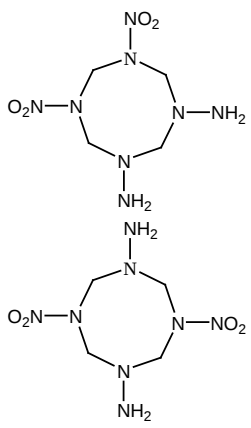
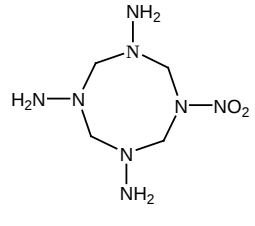
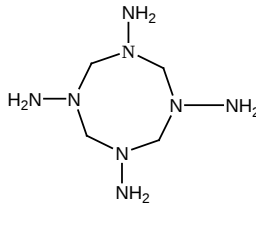
在反應後30 min 的LC/MS/MS 圖譜中HMX 的 NO_2 被取代不同數量的 NO (如圖6.45 所示)其分子量為其分子量為315 (單取代)、299 (雙取代)、283 (三取代)及267 (四取代)皆有訊號出現，其強度為 7×10^6 (單取代) $> 3 \times 10^6$ (雙取代) $> 4 \times 10^6$ (四取代) $> 2 \times 10^6$ (三取代)；而HMX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 (如圖6.46 所示)其分子量為301 (單取代)其訊號強度為 1×10^6 ，而271 (雙取代)、241 (三取代)及211 (四取代)其訊號接近背景值。

在反應後60 min 的LC/MS/MS 圖譜中，HMX 的 NO_2 被取代不同數量的

NO(如圖6.47 所示)在分子量267(四取代) 訊號強度為 1×10^6 ，而分子量為315 (單取代)、299 (雙取代)及283 (三取代)其訊號皆接近背景值；而RDX 的NO₂ 被取代不同數量的為NH₂(圖6.48)其分子量為301 (單取代)、271 (雙取代)、241 (三取代)及211 (四取代)其訊號接近背景值。

由以上的分析結果可以得知，奈米零價鐵降解高能火炸藥HMX反應中間產物是趨向於NO₂ 被取代不同數量的NO，其取代的趨勢為單取代 > 雙取代 > 四取代 > 三取代，在反應中亦發現NO₂ 官能基被取代不同數量的NH₂，對照奈米零價鐵降解高能火炸藥HMX 的反應速率來看，HMX 的降解速率較慢，其結構相對於TNT 及RDX 較為穩定，使HMX 中NO₂ 官能基被奈米零價鐵還原為NO 時，其結構不易開環水解，故可再進一步被奈米零價鐵還原為NH₂ 官能基後再開環水解形成MDNA 以及bis-nitroamine，之後會再降解到formaldehyde、methanol、hydrazine 和dimethyl hydrazine，這些中間產物最後分解成N₂O、CH₄ 和CO₂，其脫硝可能機構及可能反應途徑如圖6.49 所示。

表 6.18 奈米零價鐵降解 HMX 可能中間產物結構

取代方式	單取代	雙取代	三取代	四取代
NO ₂ 被取代不同數量的 NO				
NO ₂ 被取代不同數量的 NH ₂				

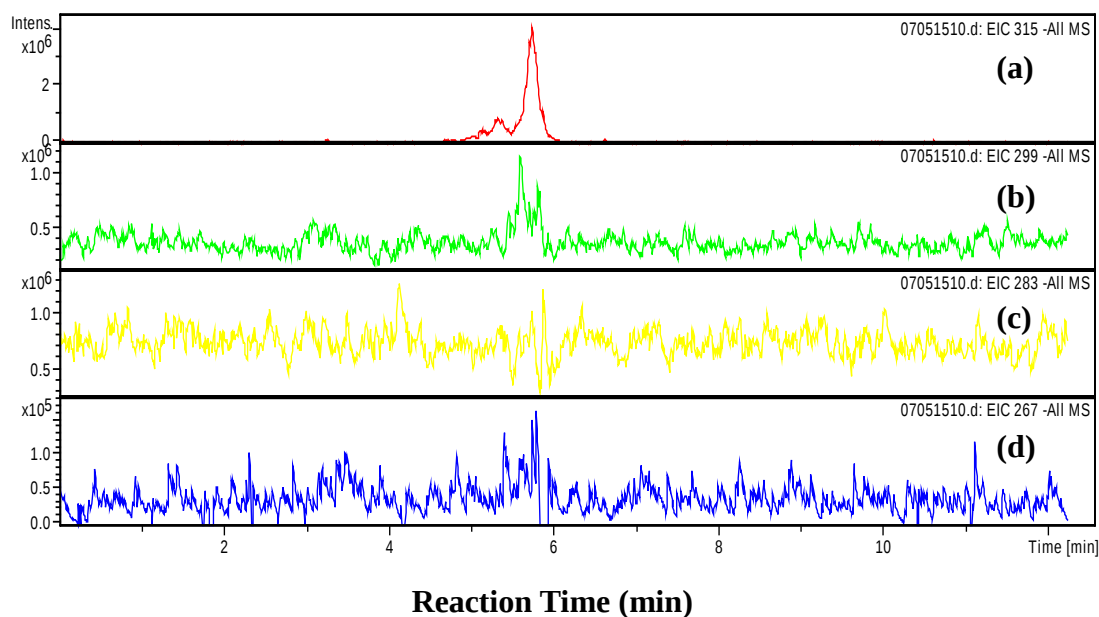


圖 6.43 奈米零價鐵降解 HMX 10 min 後樣品中 NO 取代數(a)單取代(分子量 315)、(b)雙取代(分子量 299)、(c)三取代(分子量 288)及(d)四取代(分子量 267)

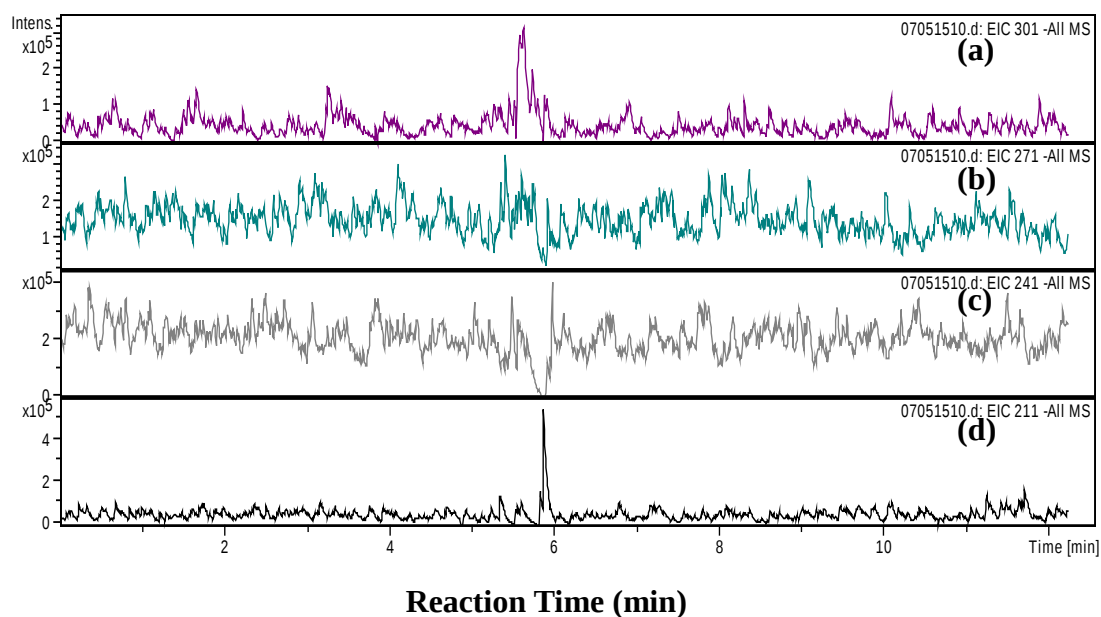


圖 6.44 奈米零價鐵降解HMX 10 min 後樣品中NH₂ 取代數(a)單取代(分子量 301)、(b)雙取代(分子量 271)、(c)三取代(分子量 241)及(d)四取代(分子量 211)

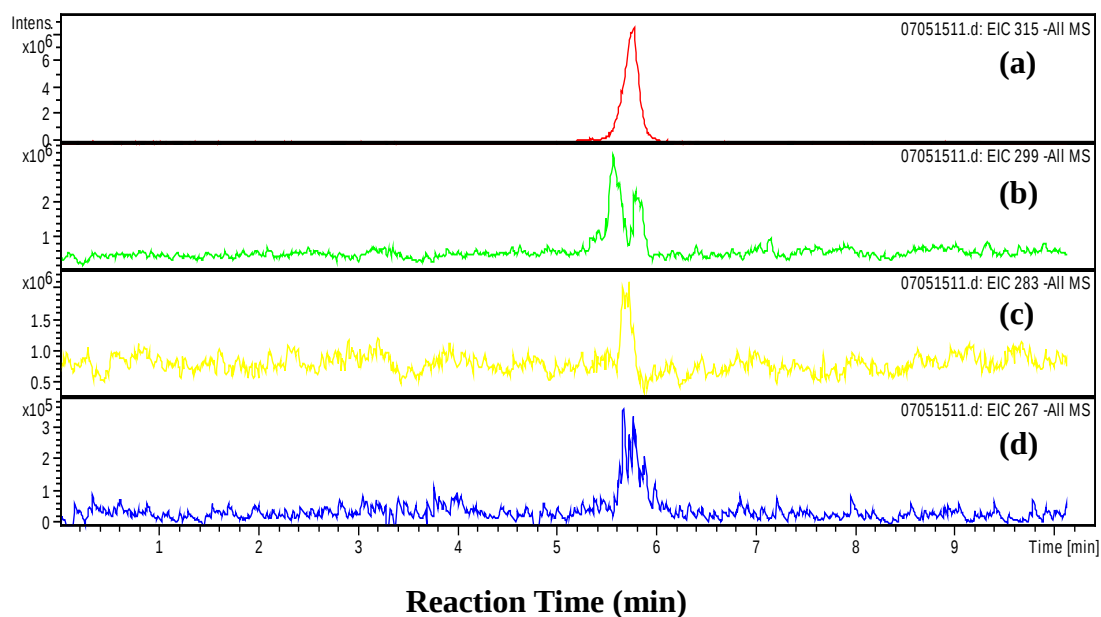


圖 6. 45 奈米零價鐵降解 HMX 30 min 後樣品中 NO 取代數(a)單取代(分子量 315)、(b)雙取代(分子量 299)、(c)三取代(分子量 288)及(d)四取代(分子量 267)

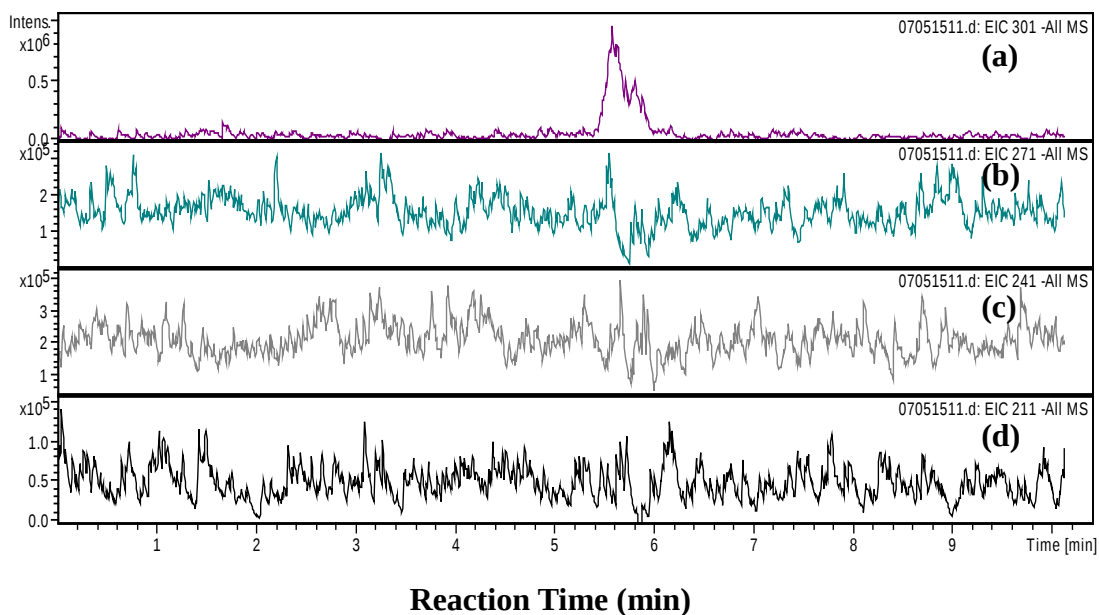


圖 6. 46 奈米零價鐵降解HMX 30 min 後樣品中NH₂ 取代數(a)單取代(分子量 301)、(b)雙取代(分子量 271)、(c)三取代(分子量 241)及(d)四取代(分子量 211)

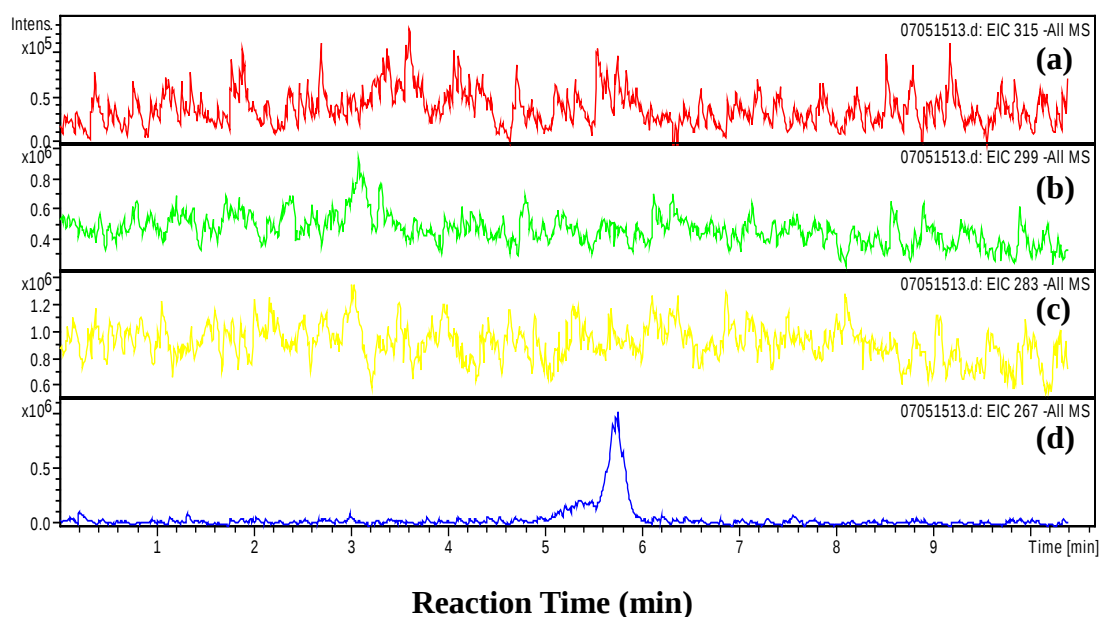


圖 6.47 奈米零價鐵降解 HMX 60 min 後樣品中 NO 取代數(a)單取代(分子量 315)、(b)雙取代(分子量 299)、(c)三取代(分子量 288)及(d)四取代(分子量 267)

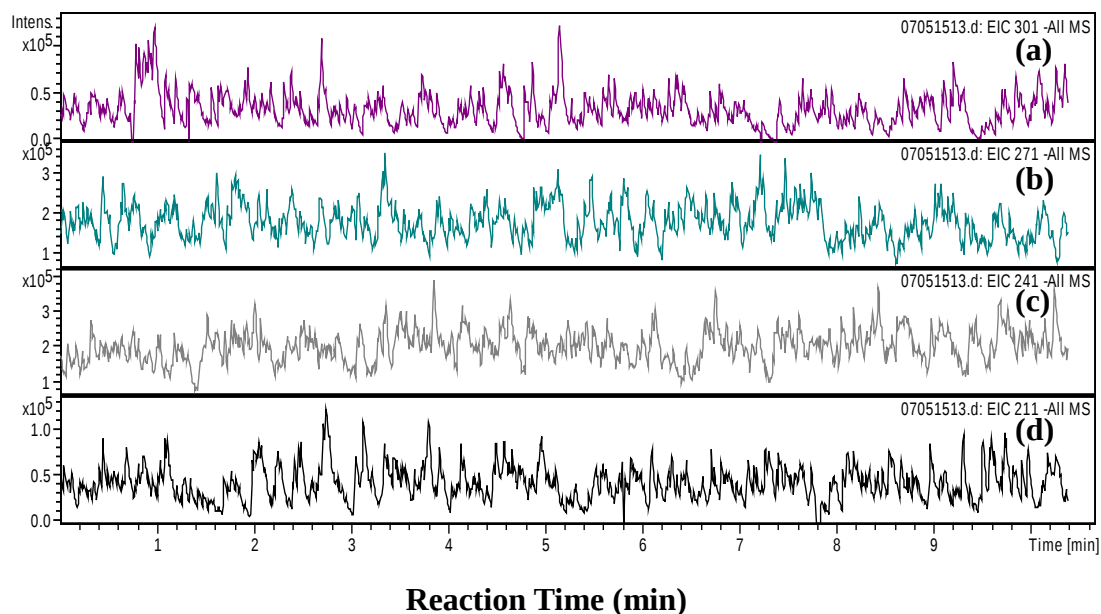


圖 6.48 奈米零價鐵降解HMX 60 min 後樣品中NH₂ 取代數(a)單取代(分子量 301)、(b)雙取代(分子量 271)、(c)三取代(分子量 241)及(d)四取代(分子量 211)

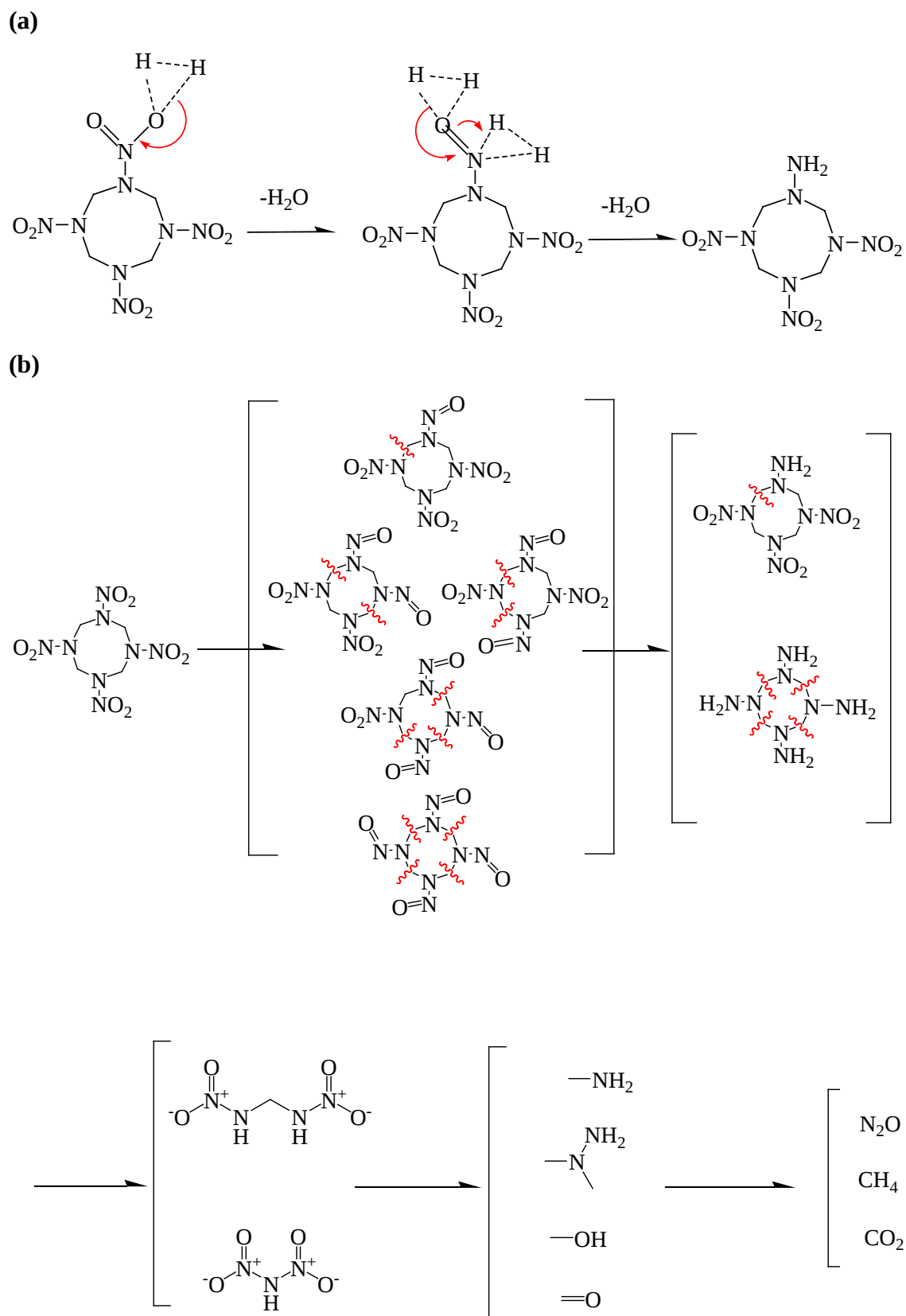
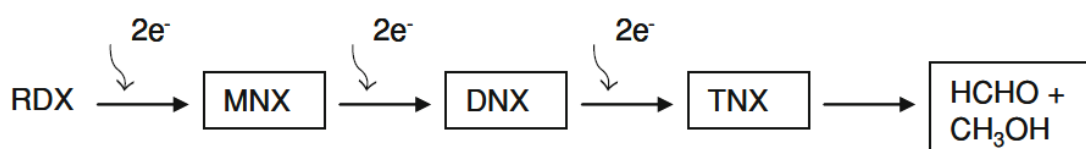


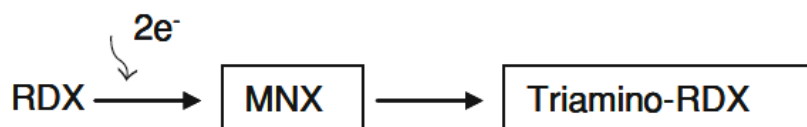
圖 6.49 奈米零價鐵降解 HMX 脫硝(a)可能機制及(b)可能反應路徑

6.5.4 高能火炸藥的生物性降解

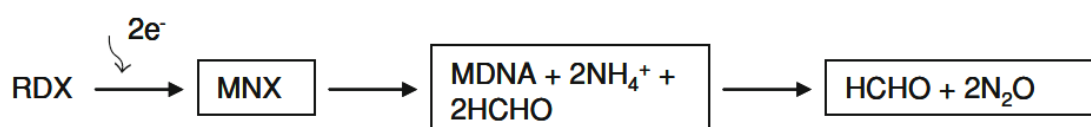
為了進行與火炸藥污染物之化學性還原降解反應做比較，本計畫以深入討論利用生物性降解火炸藥之差異。其中Hawari et al.[122]和Crocker et al.[123]已對RDX和HMX利用生物降解之代謝途徑提出討論。圖為已知RDX降解途徑。已被提出的RDX的轉化機制分別有：兩電子還原，單電子還原、脫硝，直接酶裂解。兩電子之還原途徑(Path A)，經由兩個電子的還原，利用亞硝基產物進一步將環裂解，先轉化成經氨基-RDX中間體，再由環切割得到聯胺，甲醇和甲醛。此兩電子還原途徑對一些細菌來說為一個小的RDX降解。另一種機制無電子還原從MNX分散在McCormick途徑(Path B)，在 H_2 存在下，RDX MNX，經氨基，和氨基中間體經過轉化成1,3,5-triamino-1,3,5-triazine。MNX，和MDNA（形成瞬時中間體），但DNX及TNX並沒有觀察到（Path C），因此證明了MNX為MDNA之前體並且在還原途徑發生時會減少。Hawari et al.[127]和Halasz et al.[128]提出在C-N，N- NO_2 ，或亞甲基C-H鍵中直接酶裂解形成MDNA和BHNA為主要中間體，RDX在厭氧的生物中進行轉化一氧化二氮、氮氣、甲醛、甲酸、甲醇、二氧化碳和甲烷(Path D)。MDNA在水中會自發分解成一氧化二氮和甲醛。脫硝，也被作為RDX生物轉化的主要途徑之一(Path E和F)。無氧脫硝涉及一個單一電子的轉移，可能會發生對氧的敏感度，type II nitroreductase產生自由基陰離子和釋放硝基。硝基的基團會導致環裂解破壞分子形成MDNA和其他未知的中間體。RDX之有氧脫硝有兩個電子轉移並在環裂解釋放兩個硝基(Path D)。



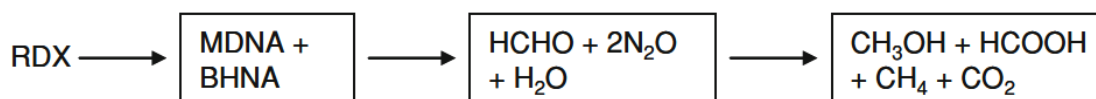
Path A: 環裂解RDX變成亞硝基衍生物[124]



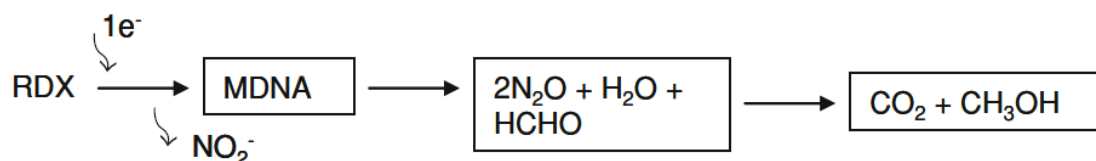
Path B: 還原RDX變成1,3,5-triamino-1,3,5-triazine[125]



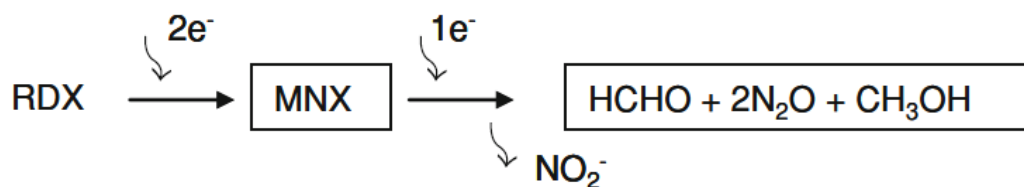
Path C: RDX經由硝酸鹽氧化還原酶還原[126]



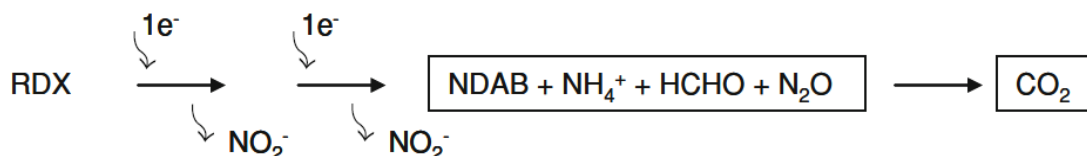
Path D: RDX的直接酶裂解[127]



Path E: RDX在厭氧環境下脫硝[129]



Path F: RDX還原的過程中經過MNX脫硝而成[130]

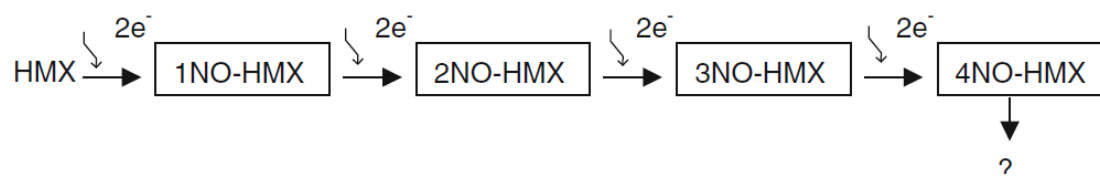


Path G: RDX有氧脫硝[131,132]

生物還原降解 RDX 的可能機制與反應路徑：MNX hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine, DNX hexahydro-1,3-dinitroso-5-nitro-1,3,5-triazine, TNX hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine, MDNA thylene dinitramine, BHNA bis-(hydroxymethyl)nitramine, NDAB 4-nitro-2,4-diazabutanal。

已被發現的生物降解機制中，HMX的RDX是極為相似的。在無氧的條件下，從兩電子還原中，亞硝基衍生物形成HMX環上的硝基組成取代基的中間體(Path A)。HMX經由生物轉化使環裂解MDNA中間體(Path B)，再被轉化為甲醛，甲酸，和一氧化二氮。在試管中進行HMX環裂解之生物轉化產生MDNA和NDAB暫時

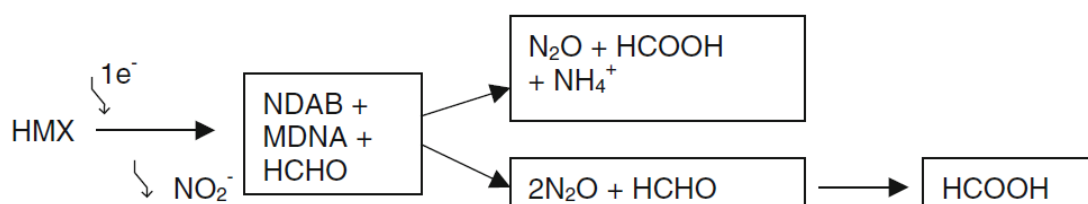
積聚，伴隨著產生亞硝酸鹽、一氧化二氮、銨、甲醛和甲酸（Path C）。缺乏亞硝基和中間體的存在下，亞硝酸鹽和NDAB被還原，此證據類似於RDX的脫硝。



Path A: 環裂解HMX變成亞硝基衍生物[133]



Path B: HMX的直接酶裂解[134]



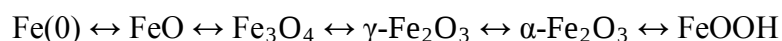
Path C: 經由黃嘌呤氧化酶使HMX脫硝[135]

生物降解HMX的可能機制與反應路徑：1NO-HMX octahydro-1-nitroso-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetrazocine, 2NO-HMX octahydro-1,3-dinitroso-5,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazocine or octahydro-1,5-dinitroso-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazocine, 3NO-HMX octahydro-1,3, 5-trinitroso-7-nitro-1,3,5,7-tetrazocine, 4NO-HMX octahydro-1,3,5,7-tetranitroso-1,3,5,7-tetrazocine, MDNA methylenedinitramine, BHNA bis-(hydroxymethyl)nitramine, NDAB 4-nitro-2,4- diazabutanal。由上述之研究結果可知，利用ZVINS之化學性還原降解或炸藥污染物之降解機制與生物降解差異是明顯不同的。

6.6 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 6.50 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 6.8 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 6.51 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 6.52 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 6.53 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 6.19 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

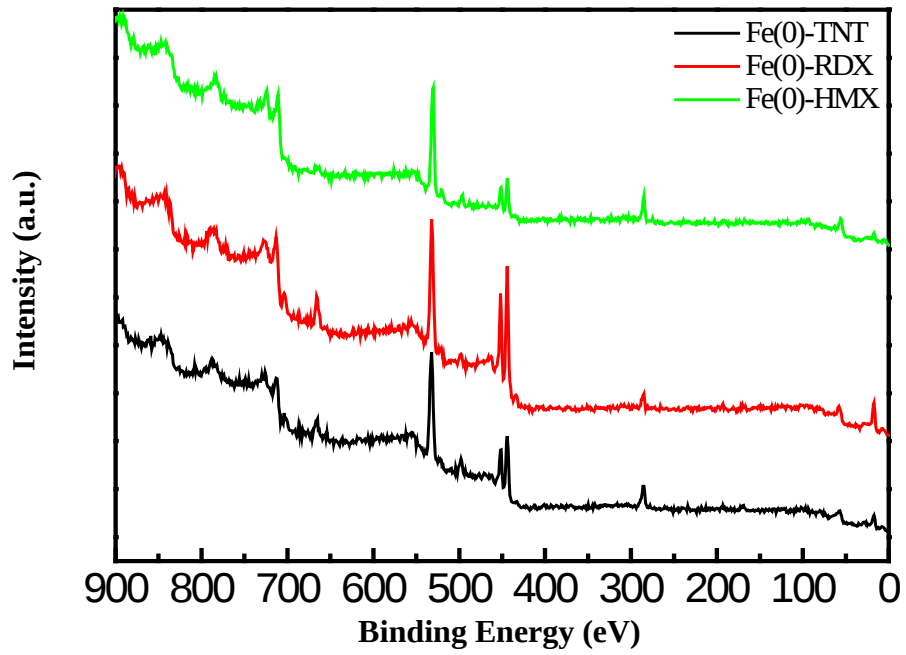


圖 6.50 奈米零價鐵降解高能火炸藥後 XPS/ESCA 分析

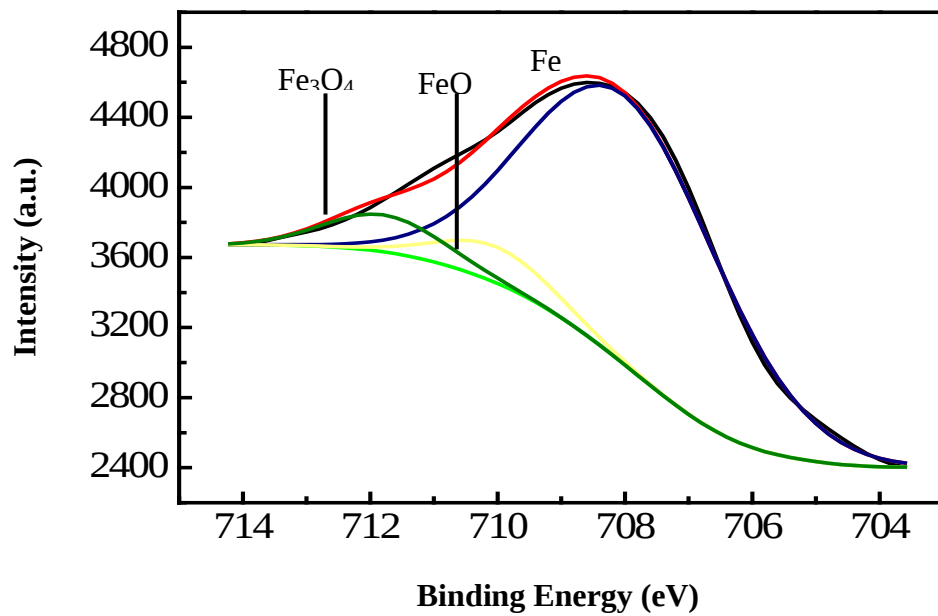


圖 6.51 奈米零價鐵降解高能火炸藥 5 min 後 XPS/ESCA Fe 微區分析

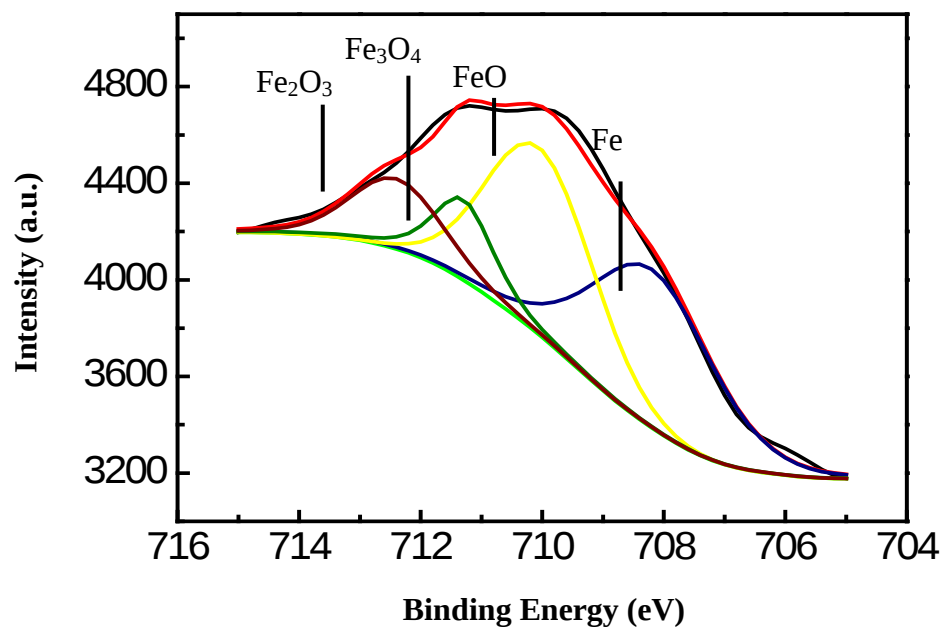


圖 6.52 奈米零價鐵降解高能火炸藥 10 min 後 XPS/ESCA Fe 微區分析

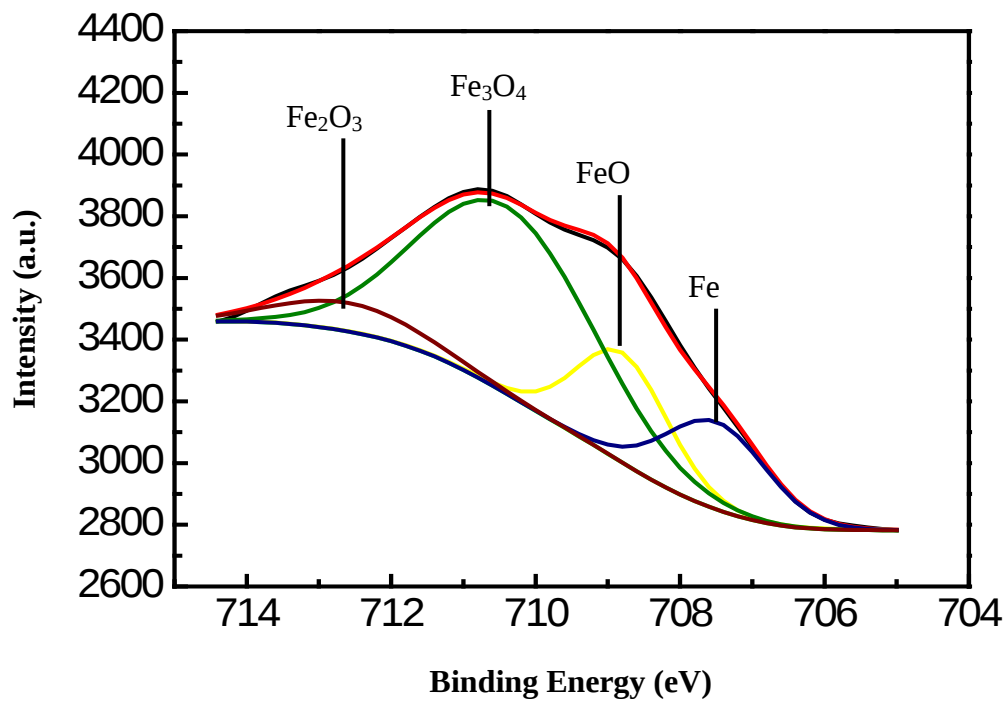


圖 6.53 奈米零價鐵降解高能火炸藥 60 min 後 XPS/ESCA Fe 微區分析

6.7 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)分析顯示吸附鉻之奈米零價鐵粉中，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 6.54 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 6.55 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 6.54 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 6.55 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 6.58 及 6.59 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 6.56 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 6.60 及 6.61 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 6.57 所示)。

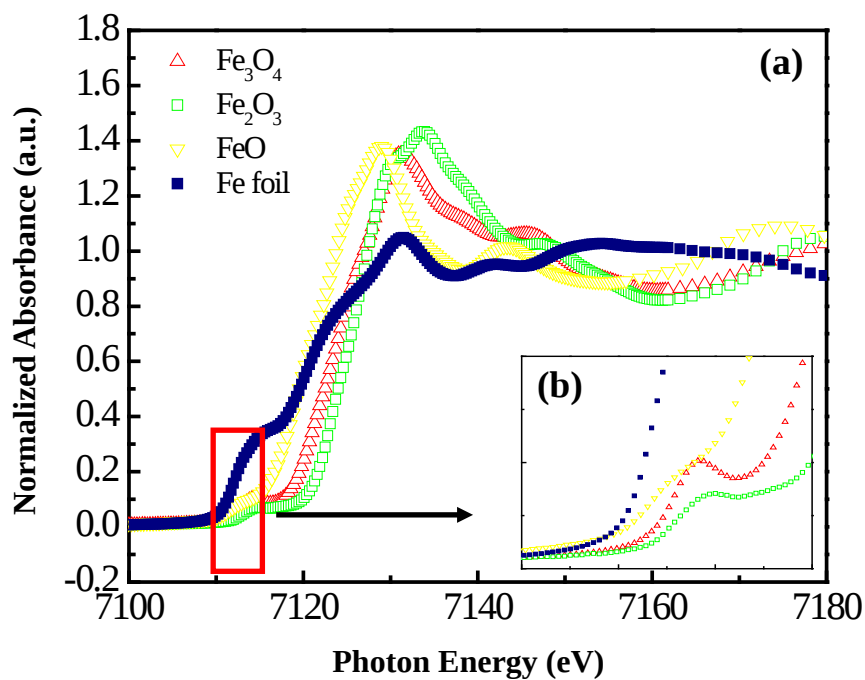


圖 6.54 (a)標準Fe(0)、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃的之Fe XANES及(b)pre-edge分析

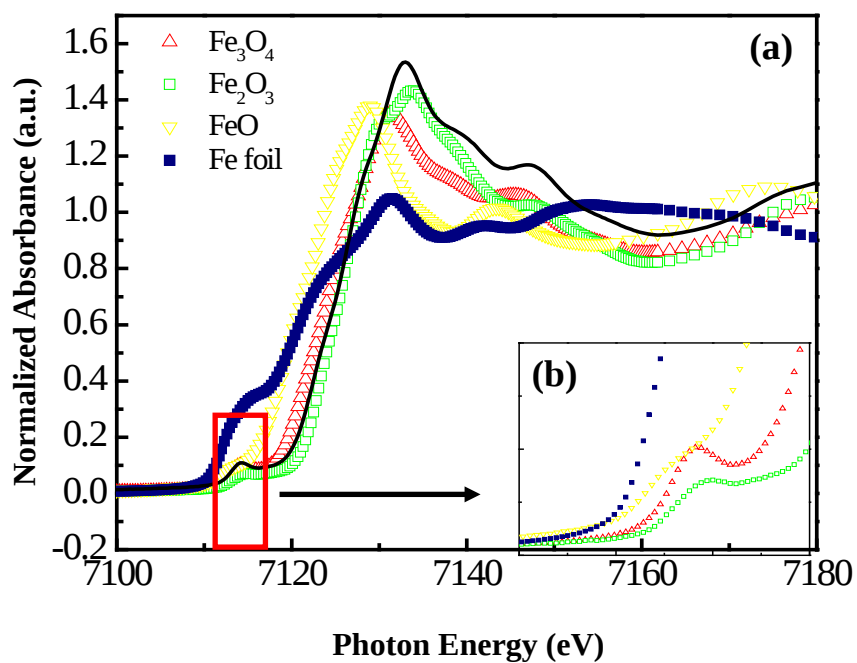


圖 6.55 降解TNT後奈米零價鐵之Fe (a)XANES及(b)pre-edge分析

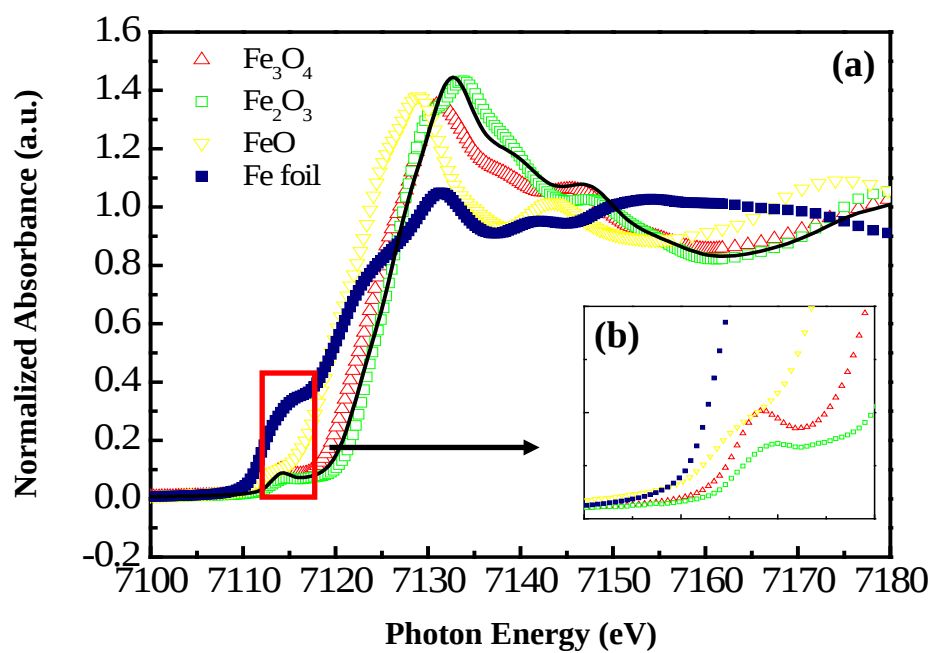


圖 6.56 降解RDX後奈米零價鐵 之Fe (a)XANES及(b)pre-edge分析

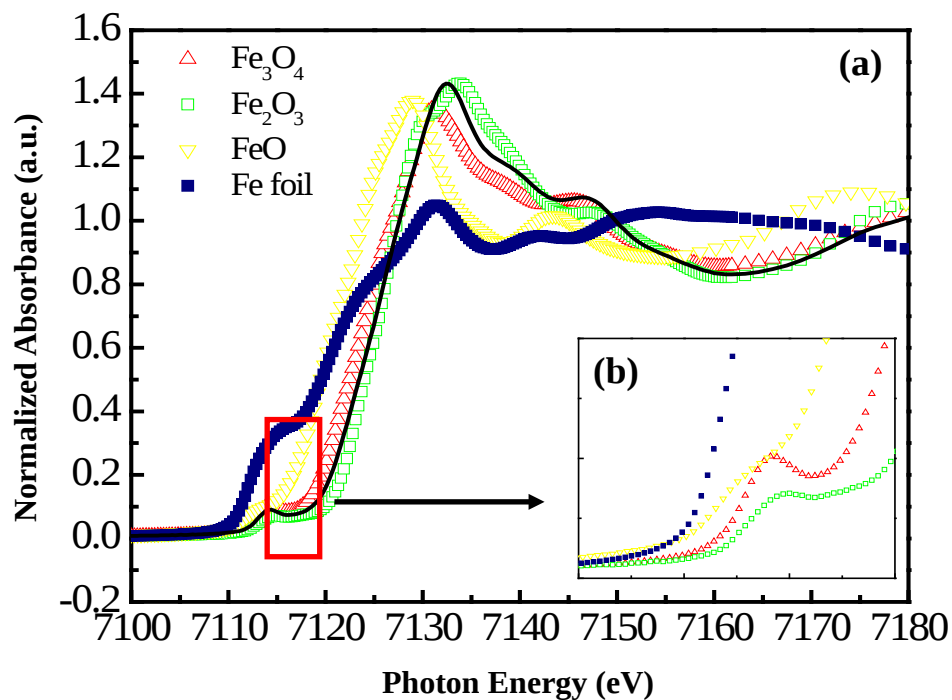


圖 6.57 降解HMX後奈米零價鐵 之Fe (a)XANES及(b)pre-edge分析

■6.8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6.58 及6.59 所示), 在以EXAFS 針對 Fe_2O_3 最佳擬合曲線, 可以發現其r-factor 為0.003039, 配位數為4.2525, 長為1.9421, 在以EXAFS 針對 Fe_3O_4 最佳擬合曲線, 可以發現其rfactor 為0.002037, 配位數為3.7606, 鍵長為1.9413; 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6.60 及6.61 所示), 在以EXAFS 針對 Fe_2O_3 最佳擬合曲線, 可以發現其r-factor 為0.005711, 配位數為4.3334, 鍵長為1.9413, 在以EXAFS 針對 Fe_3O_4 最佳擬合曲線, 可以發現其rfactor為0.006041, 配位數為4.2679, 鍵長為1.9431; 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6.62 及6.63 所示), 在以EXAFS 針對 Fe_2O_3 最佳擬合曲線, 可以發現其r-factor 為0.005605, 配位數為4.3730, 鍵長為1.9563, 在以EXAFS 針對 Fe_3O_4 最佳擬合曲線, 可以發現其r-factor 為0.005976, 配位數為4.2983, 鍵長為1.9582; 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6.9 所示。

表 6.20 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	0.003039	4.2525	1.9421	0.010619
	Fe ₃ O ₄	0.002037	3.7606	1.9413	0.009418
Fe-RDX	Fe ₂ O ₃	0.005711	4.3334	1.9413	0.011227
	Fe ₃ O ₄	0.006041	4.2679	1.9431	0.011175
Fe-HNX	Fe ₂ O ₃	0.005605	4.373	1.9563	0.011832
	Fe ₃ O ₄	0.005976	4.2983	1.9582	0.011763

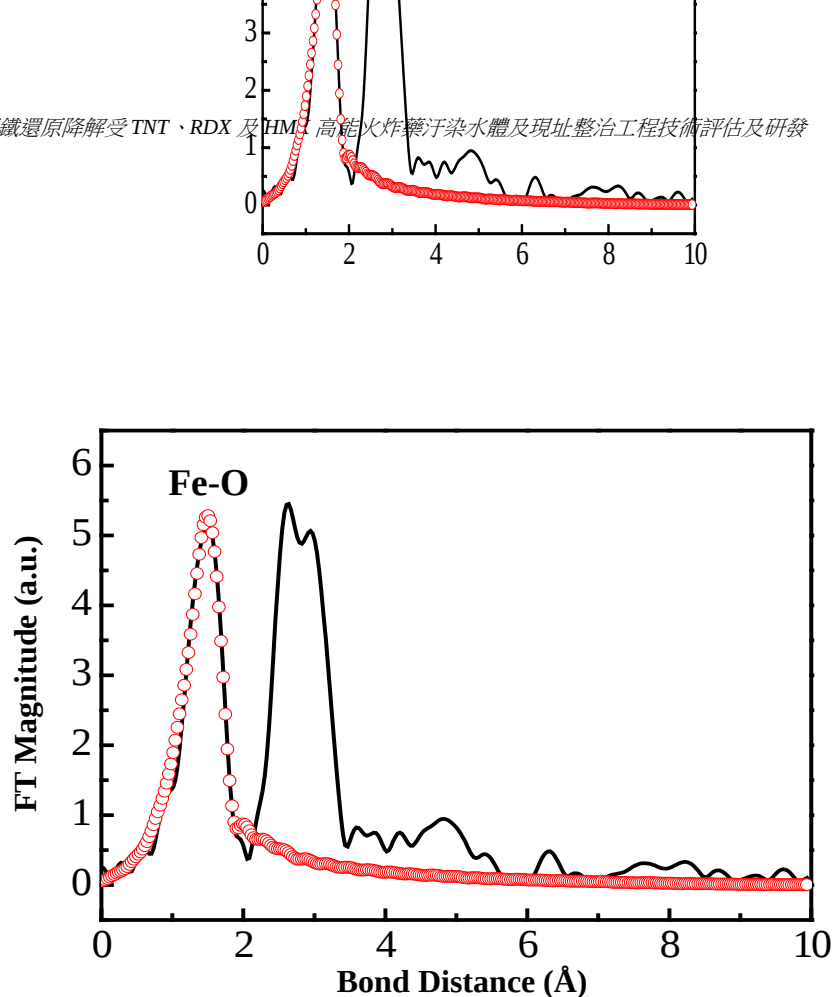


圖 6.58 奈米零價鐵粉降解 TNT 後 Fe 之傅立葉轉換(Fourier transform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe_2O_3 最佳擬合曲線)

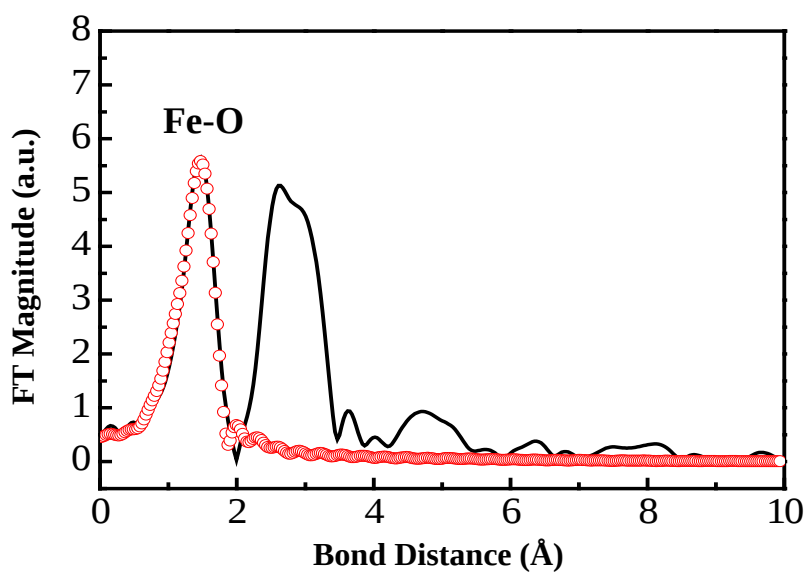


圖 6.59 奈米零價鐵粉降解 TNT 後 Fe 之傅立葉轉換(Fourier transform)光譜(圓圈表示 EXAFS 光譜與 Fe_3O_4 最佳擬合曲線)

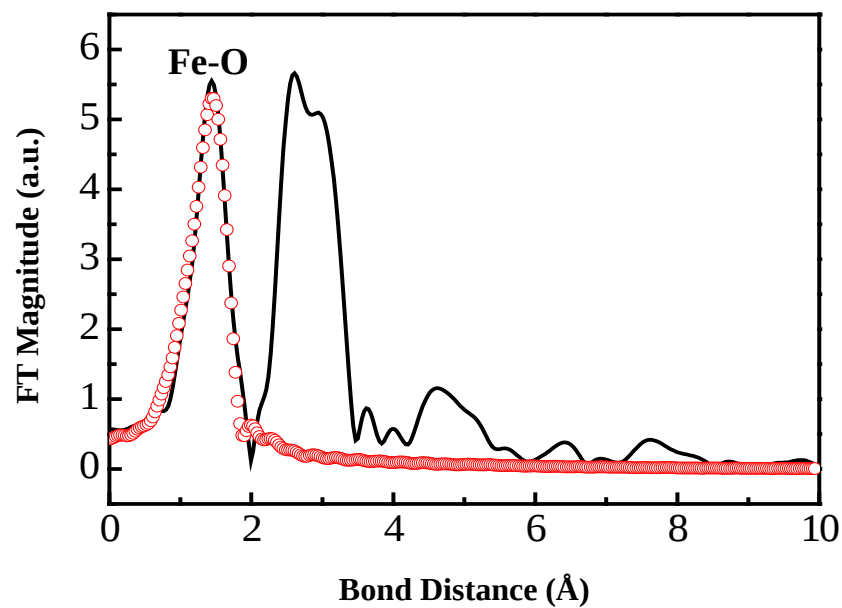


圖 6.60 奈米零價鐵粉降解RDX 後Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示EXAFS 光譜與 Fe_2O_3 最佳擬合曲線)

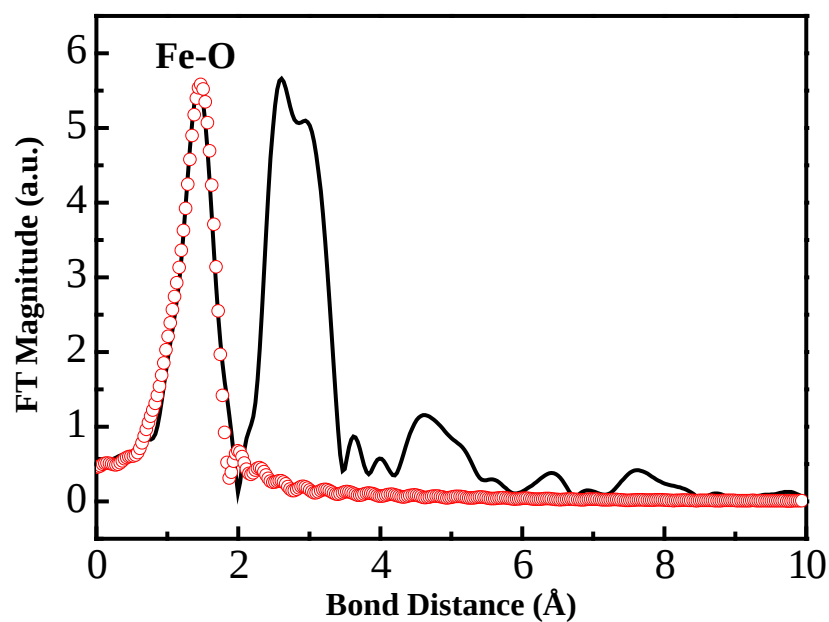


圖 6.61 奈米零價鐵粉降解RDX 後Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示EXAFS 光譜與 Fe_3O_4 最佳擬合曲線)

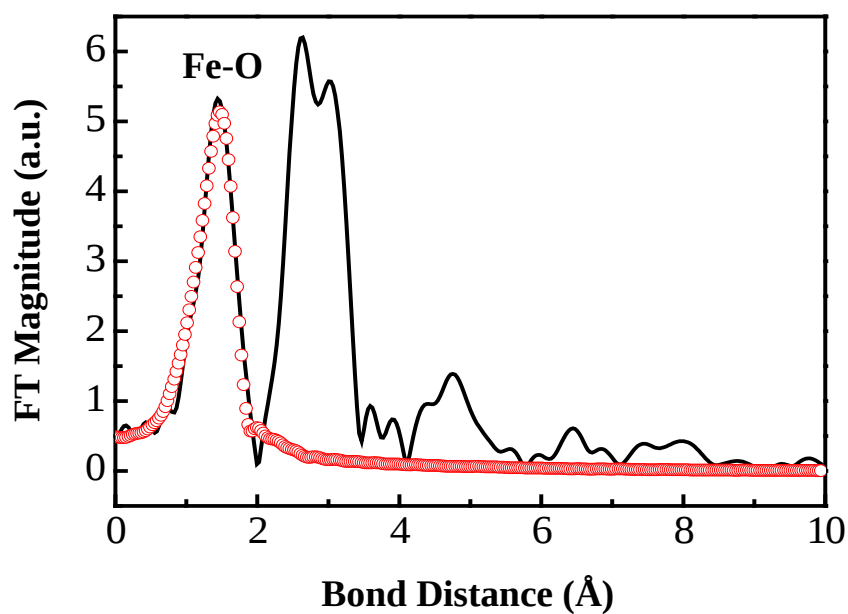


圖 6.62 奈米零價鐵粉降解HMX 後Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示EXAFS 光譜與 Fe_2O_3 最佳擬合曲線)

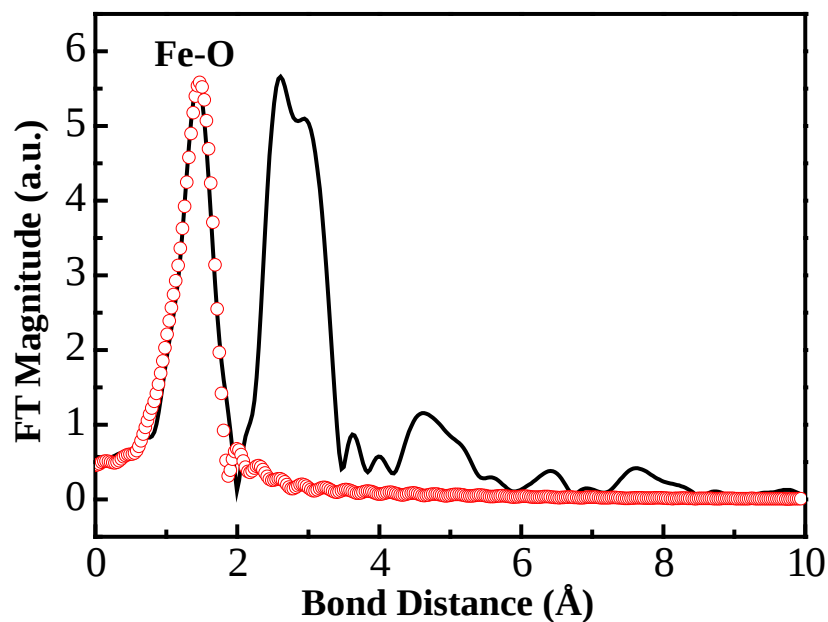


圖 6.63 奈米零價鐵粉降解HMX 後Fe 之傅立葉轉換(Fouriertransform)光譜(圓圈表示EXAFS 光譜與 Fe_3O_4 最佳擬合曲線)

6.9 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(圖 6. 64 及圖 6. 65)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 6. 66 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

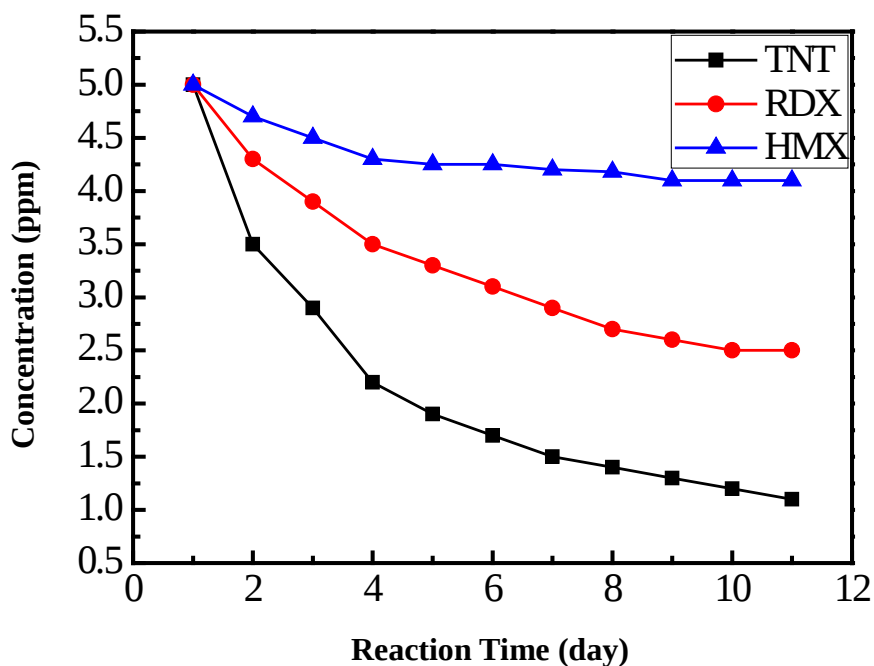


圖 6. 67 模擬奈米零價鐵活性反應管柱降解受火炸藥污染土壤中 TNT、RDX 和 HMX 濃度與反應時間之關係

6.10 利用奈米零價鐵降解去除火炸藥污染地下水體之基本工程設計及參數

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 6.66 至圖 6.68 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。

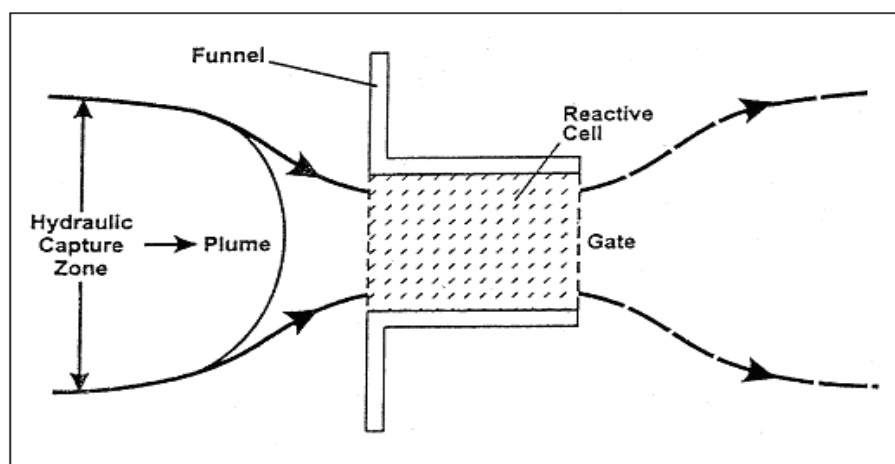


圖 6.68 斗閘系統(funnel-and-gate system)之形式[108]

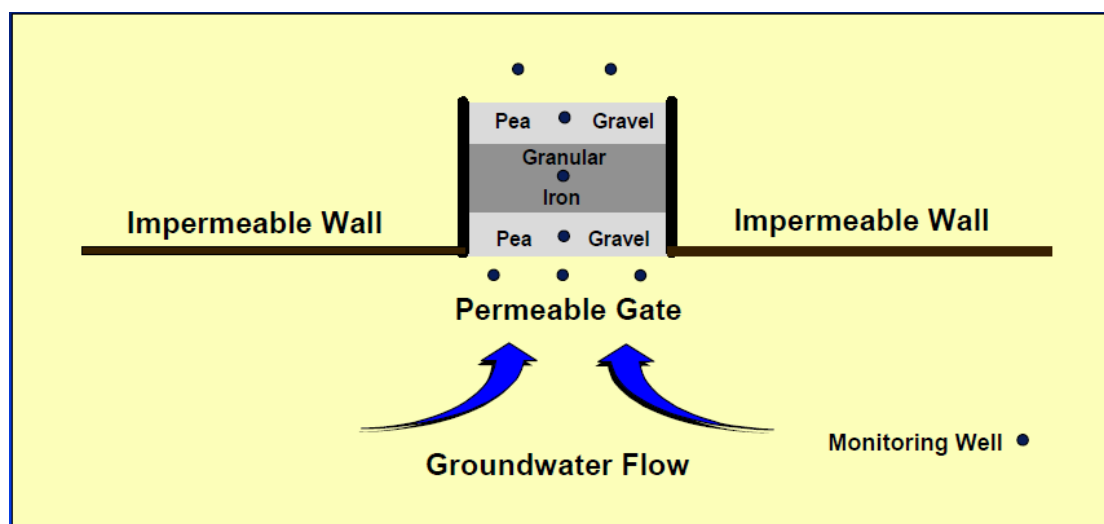


圖 6.67 斗閘系統的概念示意圖

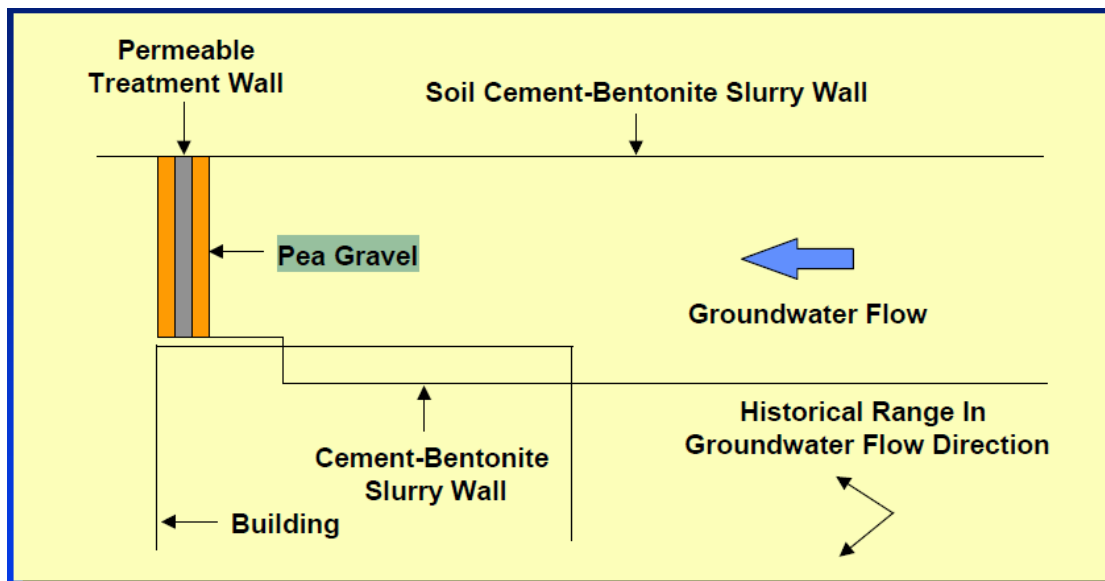


圖 6.68 斗閘系統之透水處理壁的示意圖

由表 6.10 及圖 6.69 至圖 6.72 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 6.21 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；RDX 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。
實驗日期	2012/10/8

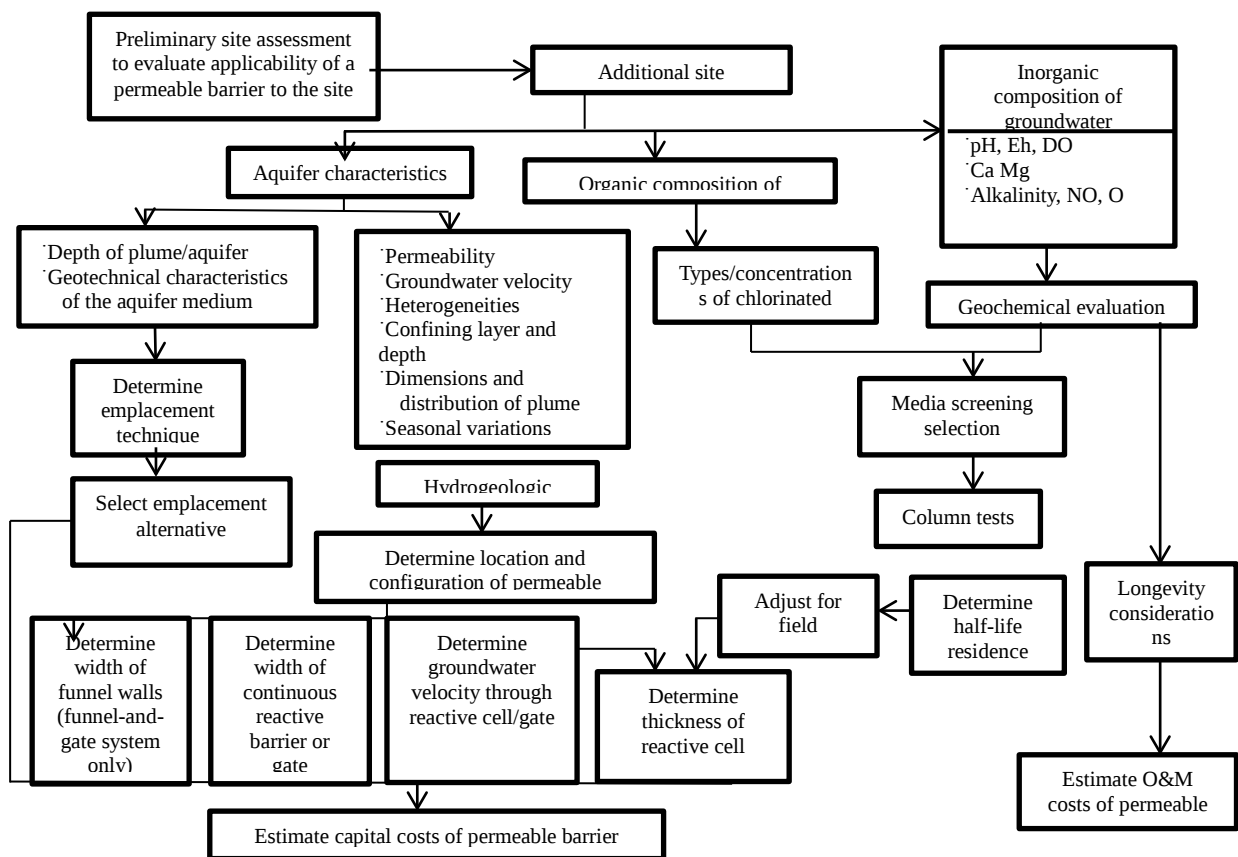


圖 6.69PRB 設計的步驟[136]

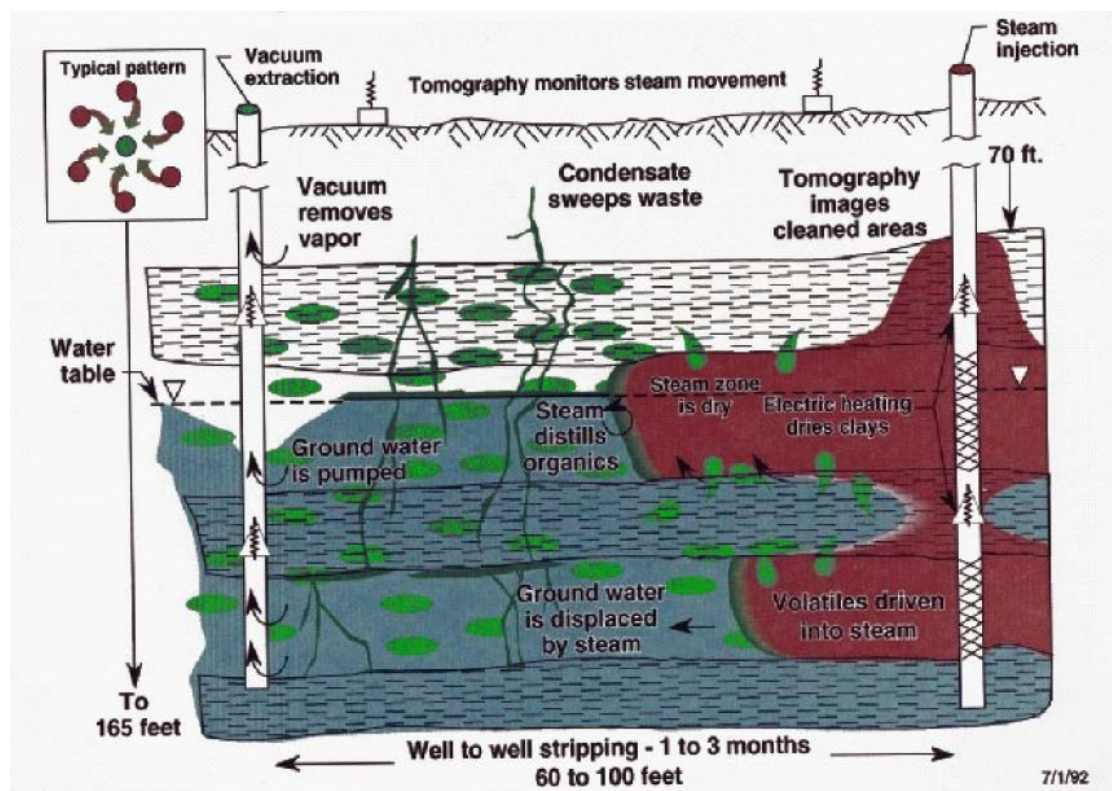


圖 6.70 受火炸藥污染地下水污染示意圖[136]

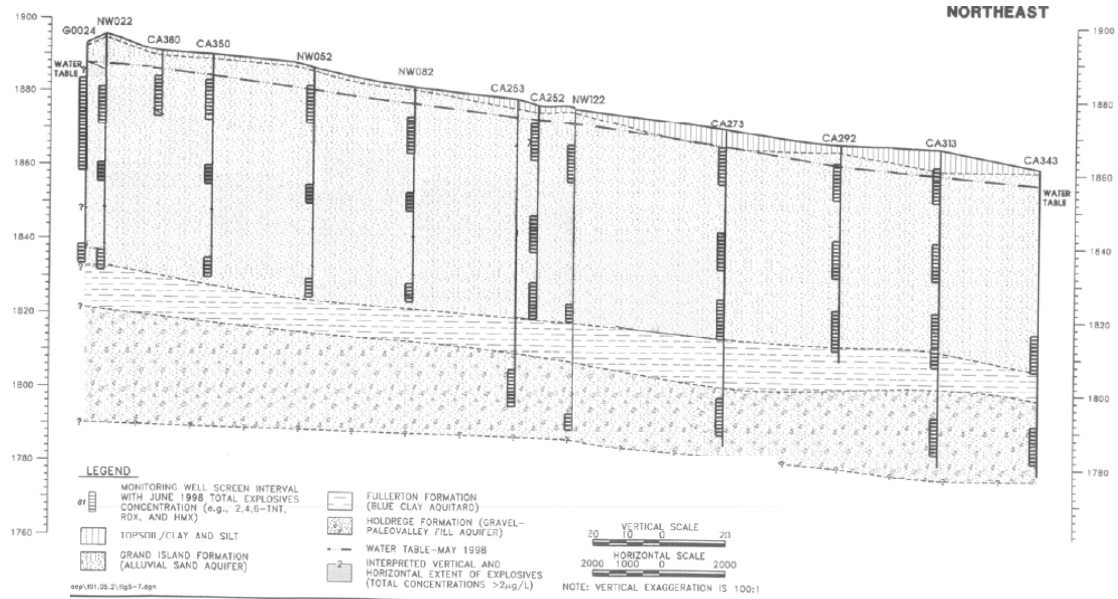


圖 6.71 受火炸藥污染地下水污染地質截面圖[136]

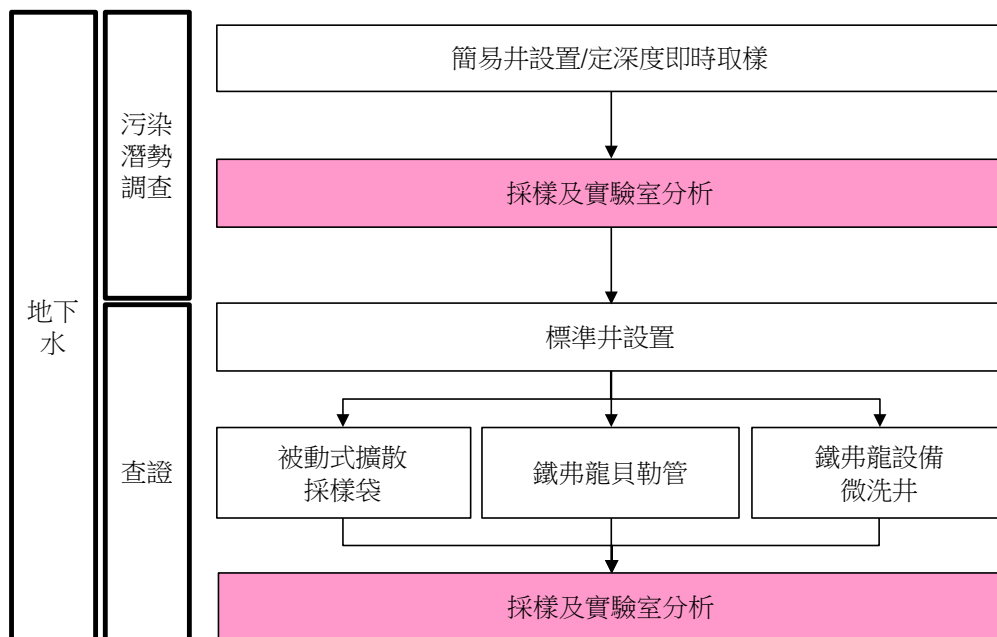


圖 6.72 受火炸藥污染地下水污染潛勢調查現場工作流程圖(借助現有監測井進行污染地下水採樣)

(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 6.11 至表 6.20)，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 6.73 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 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。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 6.22 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；RDX 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 $K_{sat} \sim 7.9 \text{ to } > 90 \text{ m/d}$
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。
實驗日期	2012/9/17

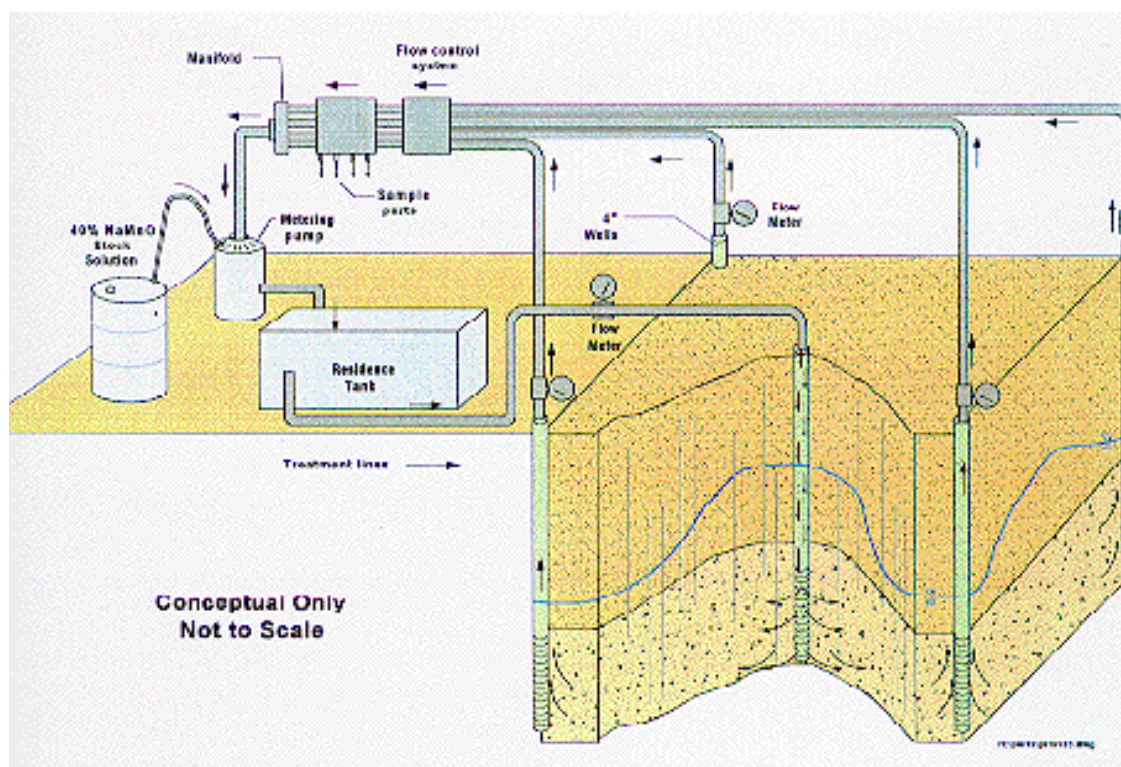


圖 6.73 奈米零價鐵使用直接注入法處理受火炸藥污染地下水示意圖

表 6.23 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

序號	檢驗項目	單位	定量 極限	GW01	
				採樣深度:5.6	採樣深度:21m
				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

表 6.24 大台中市某軍事營區土壤樣品火炸藥物質篩測結果

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	>36.00 ³ (37.73)	橘色
S06	0-30	0.00	琥珀黃	>36.00 ³ (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

表 6.25 TNT 在監測、安裝地點的濃度[136]

DEPTH					DEPTH						
	11	10	9	2		1	2	3	4	5	6
-6.1	28.1	104.0	110.0	117.6	-6.1	131.2	117.6	131.8	1.6	1.1	0.0
-6.7	91.5	65.5	91.8	--	-6.7	2.8	154.5	4.1	0.3	0.4	0.1
-7.3	133.8	98.1	50.7	154.5	-7.3	--	--	--	--	--	--
-7.9	27.3	51.5	0.3	--	-7.9	--	--	--	--	--	--
-8.5	57.9	26.6	0.8	--	-8.5	--	--	--	--	--	--
-9.1	39.8	23.1	2.8	1.7	-9.1	41.0	1.7	0.1	0.0	0.1	0.1
-9.8	21.2	18.2	7.8	--	-9.8	--	--	--	--	--	--
-10.4	--	--	--	--	-10.4	--	--	--	--	--	--
-11.0	17.2	11.8	13.7	0.1	-11.0	1.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
-11.6	--	--	--	--	-11.6	--	--	--	--	--	--
-12.2	--	--	--	1.3	-12.2	0.4	1.3	0.0	0.2	0.1	0.1
-12.8	--	--	--	--	-12.8	--	--	--	--	--	--
-13.7	---	--	--	0.1	-13.7	0.6	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1
--	No sample at that depth	>100 µg/L		>10 µg/L		>1 µg/L			>0.1 µg/L		

表 6. 26 RDX 在監測、安裝地點的濃度[136]

DEPTH (m)	11	10	9
-6.1	0.6	0.3	0.4
-6.7	0.3	0.3	0.3
-7.3	0.3	0.4	0.2
-7.9	0.9	0.4	0.1
-8.5	0.0	0.4	0.0
-9.1	0.2	0.5	0.0
-9.8	0.1	0.2	0.2
-10.4	--	--	--
-11.0	0.3	0.2	0.7
-11.6	--	--	--
-12.2	--	--	--
-12.8	--	--	--
-13.7	--	--	--

表 6. 27 分析參數[136]

Parameter	Sample Collection Volume	Field Preservation	Analysis Location	Sample Holding Time
TNT/RDX	1L	Sep-Pak	OHSU	2 weeks
Anions	40 m:	none	OHSU	2 weeks
Cations	40 mL	none	OHSU	2 weeks
Dissolved oxygen	In line meter	none	Field	none
Field parameters (pH. Temp. conductance. Eh)	In line meter	none	Field	none
Ferrous iron	10 mL	none	Field	none
Alkalinity	25 mL	none	Field	none

表 6. 28 2003 年 12 月 TNT 的濃度數據[136]

TNT(ug/L)	Distance(M)				
DEPTH(M)	8	10	11	12	14
-5.7	21	0	0	46	63
-6.3	199	0	0	145	149
-6.9	119	0	0	0	15
-7.5	108	0	0	0	27
-8.1	84	0	0	0	1
-8.7	18	0	0	0	1
-9.3	29	0	0	2	2
-9.9	39	0	0	0	33

表 6. 29 TNT 2004 年 2 月 TNT 的濃度數據[136]

TNT(μg/L)	Distance(M)				
Depth(M)	8	10	11	12	14
-5.7	165	0	0	0	18
-6.3	113	0	0	0	4
-6.9	102	0	0	0	0
-7.5	106	0	0	0	0
-8.1	23	0	0	0	0
-8.7	49	0	0	0	0
-9.3	28	0	0	0	0
-9.9	33	0	0	0	17

表 6. 30 TNT 2004 年 3 月 TNT 的濃度數據[136]

TNT(μg/L)	Distance(M)				
Depth(M)	8	10	11	12	14
-5.7	136	0	0	0	0
-6.3	120	0	0	0	0
-6.9	91	0	0	0	0
-7.5	88	0	0	0	0
-8.1	25	0	0	0	0
-8.7	51	0	0	0	0
-9.3	20	0	0	0	0
-9.9	37	0	0	11	0

表 6. 31 2004 年 11 月 TNT 的濃度數據[136]

TNT($\mu\text{g/L}$)	Distance(M)				
Depth(M)	8	10	11	12	14
-5.7	112	0	0	0	0
-6.3	109	0	0	0	0
-6.9	58	0	0	0	0
-7.5	97	0	0	0	0
-8.1	12	0	0	0	0
-8.7	65	0	0	0	0
-9.3	27	0	0	0	0
-9.9	20	0	0	0	12

(七) 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. C. Carlon et al., 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、瞿美林、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., van Hullebusch E. D., Cassir M., Bermond A., Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 10-28 (2010).
26. Chen Y., Hong L., Han W., Wang L, Sun X., Li J., Treatment of high explosive production wastewater containing RDX by combined electrocatalytic reaction and anoxic-oxic biodegradation, *Chemical Engineering Journal*, 168, 1256-1262 (2011).
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, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 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, *Journal of Hazardous Materials*, 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 (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: 244310 (2005).
44. Savolainen H., Tenhunen R and Harkonen, H. Reticulocyte haem synthesis in occupational exposure to trinitrotoluene, *Br J Ind Med*, 42: 354-5 (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. et al., The neurotoxicity of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in a child: a clinical and pharmacokinetic evaluation, *J Toxicol Clin Toxicol*, 24: 305-19 (1986).
47. Harrell-Bruder B. and Hutchins K. L., Seizures caused by ingestion of composition C-4, *Ann Emerg Med*, 26: 746-8 (1995).
48. Testud F., Glanclaude J. M. and Descotes J., Acute hexogen poisoning after occupational exposure, *J Toxicol Clin Toxicol*, 34: 109-11 (1996).
49. Kaplan A. S., Berghout C. R. and Peczenik A., Human Intoxication from Rdx, *Arch Environ Health*, 10: 877-83 (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: 871-6 (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 Intern Med*, 124: 726-30 (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: 1475-82 (2002).
53. Hendricks A. A. and Dec G. W. Jr., Contact dermatitis due to nitroglycerin ointment, *Arch Dermatol*, 115: 853-5 (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. et al., Accidental oral poisoning caused by RDX (cyclonite) : a report of 5 cases, J Intensive Care Med, 18: 42-6 (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: 243-8 (1996).
 57. Brooks L. R. et al., 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: 205-9 (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: 1272-9 (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. Pisch 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. Gillhan 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., Dnapl-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).

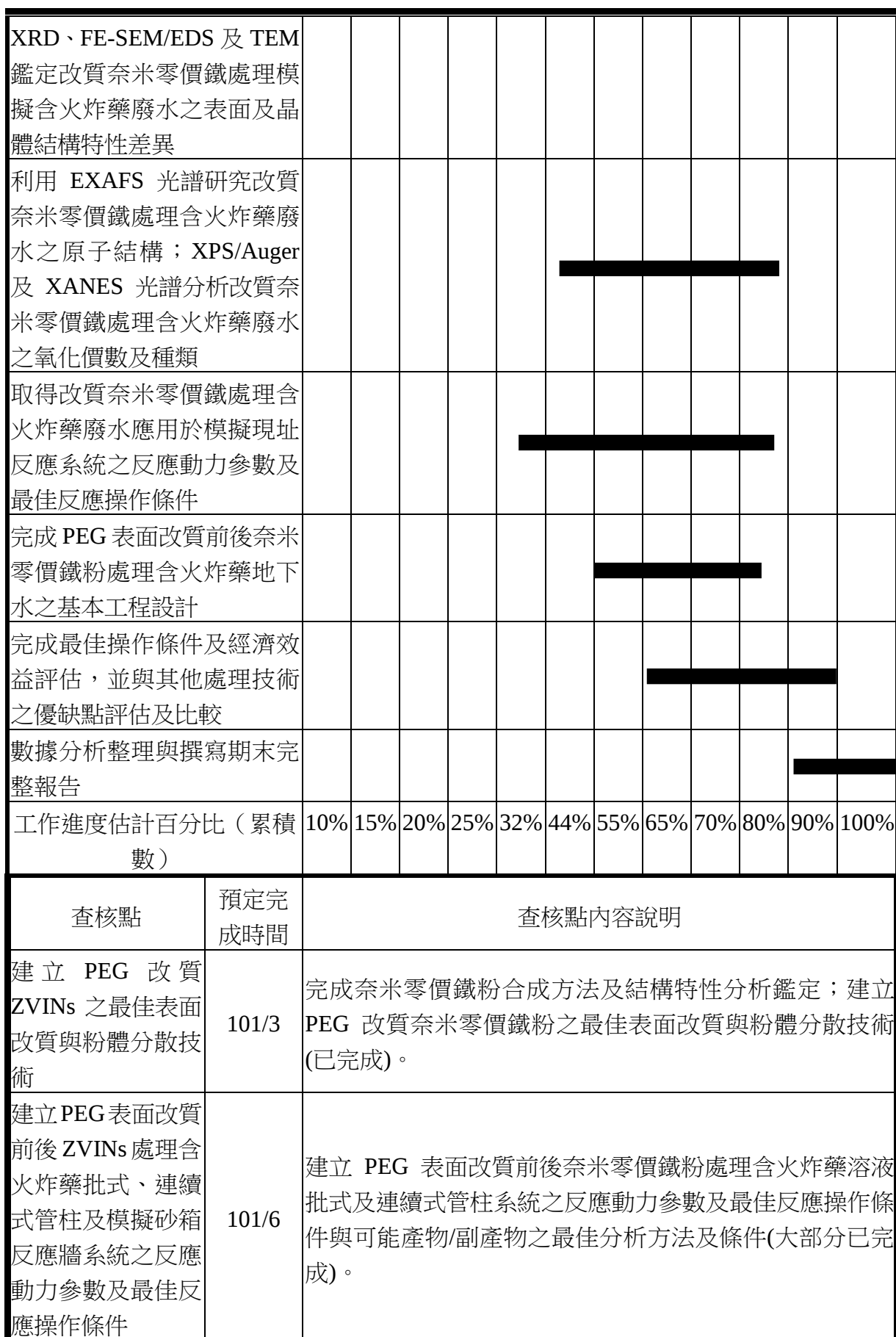
101. 林財富、洪旭文,「受污染場址現地化學處理方法介紹」,工業污染防治,72 期, 178-200 (1999)。
102. 阮國棟、陳啟仁,「天然衰減法整治土壤及地下水污染之技術內涵與案例研究」, 工業污染防治, 71 期, 87-102 (1999)。
103. Gavaskar A. R., Gupta N., Sass B. M., Janosy R. J., and O'Sullivan D., Permeable barriers for ground water remediation design, construction and monitoring, Battelle 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. Mu, Y., Yu, H. Q., Zheng, J. C., Zhang, S. J., Sheng, and 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, Ampleman G, Microbial degradation of explosives: biotransformation versus mineralization, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54:605–618 (2000)
123. Crocker FH, Indest KJ, Fredrickson HL, Biodegradation of the cyclic nitramine explosives RDX, HMX and CL-20, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 73:274–290 (2006)
124. McCormick NJ, Cornell JH, Kaplan AM, Biodegradation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine, *Appl. Environ. Microbiol.*, 42:817–823 (1981)
125. Zhang C, Hughes JB, 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 JC, Thiboutot S, Ampleman G, 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, Groom C, Paquet L, Rhofir C, Ampleman G, Thiboutot S, Characterization of metabolites during biodegradation of hexahydro-1, 3, 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, 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 JS, Halasz A, Paquet L, Beaulieu C, 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 JS, Paquet L, Halasz A, 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 JC, 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, Fiurasek P, 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 NJ, Cornell JH, Kaplan AM, 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, 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 JC, Hawari J, Mechanism of xanthine oxidase catalyzed biotransformation of HMX under anaerobic conditions, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 306:509–515 (2003)

(八) 研究進度及已完成之工作項目(甘特圖)

月份	第 1 月	第 2 月	第 3 月	第 4 月	第 5 月	第 6 月	第 7 月	第 8 月	第 9 月	第 10 月	第 11 月	第 12 月
工作項目												
收集及彙整目前國內外有關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 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												
建立反應前後產物之最佳分析方法及條件												
利用 EXAFS 光譜研究改質奈米零價鐵處理含火炸藥廢水之原子結構，另使用 XPS/Auger 及 XANES 光譜分析改質奈米零價鐵處理含火炸藥廢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廢水之去除率、分解率及反應機制或中間機構，以瞭解處理模擬含火炸藥廢水可能路徑模式，便於瞭解及控制副產物之可能生成												
建立改質奈米零價鐵處理含火炸藥廢水之可能產物/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												



完成 PEG 表面改質後 ZVINs 處理含火炸藥地下水之基本工程設計	101/9	完成 PEG 表面改質前後奈米零價鐵粉處理含火炸藥地下水之基本工程設計(已完成)。
完成完成最佳操作條件及經濟效益評估，並撰寫期末完整報告	101/11	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(已完成)。
說明：1.工作項目請視計畫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。		