

# 行政院環境保護署

## 103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

### 維生素C還原降解火炸藥污染物-以硝基苯為例之翻土混合工 法應用評估 期末報告

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

計畫執行單位：國立中興大學／環境工程學系

計畫主持人：梁振儒 教授

計畫執行期間：102年11月25日起至

103年11月24日

中 華 民 國 103 年 11 月 印製

## 土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 計畫成果自評表

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

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估



達成目標



未達成目標（請說明，以 100 字為限）



實驗失敗



因故實驗中斷



其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐已發表\_\_\_\_篇；☒未發表之文稿1篇；☐撰寫中\_\_\_\_篇；☐無

專利：☐已獲得\_\_\_\_件；☐申請中\_\_\_\_件；☒無

技轉：☐已技轉；☐洽談中；☒無

其他：(100 字為限)

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

本計畫經一年之研究，截至期末已確實完成計畫書所規劃之試驗，且由結果可證實維生素 C 確實具有還原降解火炸藥污染物之能力，可做為未來應用於現地處理火炸藥類污染土壤之一新穎、綠色還原劑。此外，研究內容可分為水相與泥水相試驗兩部分，於水相結果中，維生素 C 在鹼性環境下可有效去除硝基苯，並且經由 HPLC/UV 以及 GC/MS 分析副產物推論硝基苯可能之降解途徑，結果可作為未來探討火炸藥物質還原降解與反應動力一學術研究參考。泥水相試驗則進一步得知此一技術之適用性，提供現地使用時水土比例、調整 pH 方式、土壤粒徑以及施作工法等參考依據，提高技術應用可行性。此外，研究後期亦針對此技術進行成本評估，可提供未來與現有常見之土壤及地下水整治技術進行比較。本研究計畫主要係以綠色化學為主要考量，未來若能有效將此技術應用於土壤及地下水整治，則可達到去除污染物且不危害環境危害之目的。

## 中文摘要

軍事營區內土壤及地下水遭受火炸藥類物質污染為一常見之環境問題，此類物質皆屬於硝基芳香族化合物(Nitro aromatic compounds, NACs)，其苯環上之硝基(-NO<sub>2</sub>)具+III之N氧化態，因而具有吸收電子之特性，易行還原降解反應，硝基苯(Nitrobenzene, NB)為NACs中結構相對簡單之化合物。維生素C(即抗壞血酸, Ascorbic acid, AA)為可釋放兩電子之還原劑，因此，本研究探討AA還原降解NB之可行性，並評估反應系統中不同pH、NB濃度、AA濃度之影響。更進一步，藉由NB降解副產物推估整體反應系統之降解途徑。

由不同pH條件下之實驗結果可知，於鹼性(pH>12)之條件下，AA能有效還原降解NB，亦可觀察到亞硝基苯(Nitrosobenzene)、偶氮苯(Azobenzene)、氧化偶氮苯(Azoxybenzene)及苯胺(Aniline)等副產物之生成及降解，並推估出NB於系統中之反應降解途徑。進一步藉由NB及AA兩者對反應影響之關係推估，AA還原降解NB之反應速率式： $r = (0.89 \pm 0.11) \times 10^{-4} \text{ mM}^{1-(a+b)} \text{ h}^{-1} [\text{NB}]^a = 1.35 \pm 0.09 [\text{AA}]^b = 0.89 \pm 0.01$ 。於泥水相系統，以CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>或1 M NaOH作為調整反應pH之方式，雖然皆能於反應時間120小時內，有效將系統維持在鹼性(pH>11)，但只有添加1 M NaOH於100 mM AA溶液之組別能有效還原降解泥水相NB，並可藉由提高反應水土比(100/100→200/100 ml/g)增加泥水相NB去除率(40→80%)。進一步採用攪拌及超音波震盪之方式模擬翻土混合工法(soil mixing)，皆能有效去除泥水相NB(去除率約80-90%)，因此，此研究計畫案成果證實鹼性維生素C具有處理火炸藥類物質污染土壤之潛力。

關鍵字：維生素C、抗壞血酸、硝基芳香族化合物、現地化學還原技術、土壤及地下水污染

## 英文摘要

The soil and groundwater contaminated with explosives in military bases are common environmental concerns. These explosive compounds are clarified as nitro aromatic compounds (NACs), in which structure nitrite ion ( $\text{NO}_2^-$ ) owns a +III oxidation state of the nitrogen atom and tends to gain electrons. Nitrobenzene (NB) is the simplest compound of NACs. Vitamin C (a.k.a. ascorbic acid, AA) is a two-electron reductant. Therefore, the vitamin C reductive degradation of NB was evaluated and the effects of pH, NB concentration, AA concentration were examined. Also, degradation products and pathway were assessed.

The experimental results indicated that the degradation of NB (1 mM) by AA (100 mM) is strongly pH dependent. The removal of NB can be reached above 80% at pH 12 and 13. Additionally, nitrosobenzene, azobenzene, azoxybenzene and aniline were detected as major intermediate byproducts and NB degradation pathway was thus proposed. Furthermore, the reaction kinetics were determined and revealed that the reaction rate equation:  $r = (0.89 \pm 0.11) \times 10^{-4} \text{ mM}^{1-(a+b)} \text{ h}^{-1} [\text{NB}]^a = 1.35 \pm 0.09 [\text{AA}]^b = 0.89 \pm 0.01$ . In the water-soil slurry system, pH was adjusted to alkaline ( $\text{pH} > 11$ ) condition by adding CaO,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  or 1 M NaOH. However, even though pH was well maintained at alkaline conditions ( $\text{pH} > 11$ ) within 120 h reaction, only the system of 1 M NaOH with 100 mM AA solution exhibited the ability to degrade NB. Furthermore, the removal of NB can be increased from 40% to 80% by adjusting the ratio of solution/soil from 100/100 to 200/100 ml/g. When using mechanical or ultrasonic soil mixings, the removal of NB can also reach 80-90%. Therefore, this innovative alkaline AA reductive reaction exhibits the potential in degrading explosives contaminated soils.

Keywords: Vitamin C, Ascorbic acid, Nitro aromatic hydrocarbon, In situ chemical reduction, Soil and groundwater contamination

## 第一章 前言

許多軍事營區內之彈藥存放場、砲彈處理場及軍火工廠之彈藥，常在演習、運送、儲存及除役之過程導致其中火炸藥(explosives)成分殘留於營區內，而造成周遭土壤及地下水污染[1]，加上近年來由於觀光產業蓬勃發展及國軍人力精簡政策，開放了許多離島軍事營區而使火炸藥污染問題逐漸受到重視。火炸藥類物質皆屬於硝基芳香族化合物(Nitro aromatic compounds, NACs)，為苯環上帶有硝基( $-\text{NO}_2$ )之結構，且由於硝基上之氮(N)原子具+III氧化態，容易接收電子( $e^-$ )進行還原降解反應。其中硝基苯(nitrobenzene, NB)為 NACs 中結構相對簡單之化合物，已被國際癌症研究署(International Agency for Research on Cancer, IARC)列為 Group 2B，為疑似人體致癌物質；且具微水溶性及密度比水大之特性，屬於重質非水相溶液(Dense Non-Aqueous Phase Liquids, DNAPLs)，若經由管線洩漏或儲存不當污染土壤，並滲透至深層土壤最後累積於地下水層之不透水層，造成長時間之污染源。

許多土壤及地下水污染場址整治技術中，現地化學還原法(In situ chemical reduction, ISCR)是指不移動污染物質或受污染土壤之情況下，將還原劑導入地表下，使其與污染物接觸發生還原作用，而使污染物轉化為無毒或較無害之物質。目前常應用於 ISCR 之反應試劑為零價鐵(Zero-valent iron, ZVI)、硫氫化物(Hydrosulfide)、針鐵礦(Goethite)等[2]。Lin and Liang (2013)[3]證實鹼性條件下利用維生素 C (即抗壞血酸, Ascorbic acid, AA)可有效還原降解四氯化碳(carbon tetrachloride, CT)污染物。AA 為二質子酸，於不同 pH 環境下解離，以不同離子形式存在，當 pH 大於  $\text{pK}_{a2} = 11.79$ ，會釋出氫離子形成 AA 二價陰離子(Dianionic acid,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}$ )，而後  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}$  轉換成抗壞血酸自由基(Ascorbyl radical,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^\cdot$ )並釋出一個電子，進一步再轉換成脫氫維生素 C( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ )，且再釋出一個電子；或可由  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6^{2-}$  直接釋出兩個電子，並氧化成  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ，因此，AA 具有提供電子之還原能力。NB 苯環上， $-\text{NO}_2$  的結構具易吸引電子的特性，其化學性質亦類似於高碳(C)氧化態之含氯有機污染物，例如：四氯化碳(具有最高碳氧化態(+IV))，易接收電子而使其脫氯降解。由於 NB 與含氯有機污染物皆具有意接收電子被還原的特性，因此，本研究主要探討 AA 於不同操作條件環境下，針對 AA 還原降解 NB 之可行性予以評估。

## 第二章 研究目的

NB 為一疑似人體致癌性的化合物，若不慎洩漏到環境中可能造成土壤及地下水污染，NB 所帶的-NO<sub>2</sub> 結構中氮(N)原子具有較高氧化態(+III)，易經由得到電子行還原降解，而 AA 具有還原降解有機物的能力。因此，本研究進行 AA 還原降解 NB 之可行性評估，探討內容如下：不同 pH 條件下，AA 還原降解 NB 之反應機制；AA 及 NB 濃度對反應系統還原降解 NB 之影響，藉此找出較佳操作條件作為後續翻土混合工法(soil mixing)應用上之參考依據。

研究目標如下：

1. 探討維生素 C 還原降解硝基苯
  - (1) 尋找水相系統較佳操作參數(pH、NB 濃度、AA 濃度)
  - (2) 探討反應動力
  - (3) 推估維生素 C 與硝基苯反應途徑
2. 評估翻土混合工法處理硝基苯污染土之效能
  - (1) 尋找泥水相系統較佳操作條件
  - (2) 評估翻土混合工法應用性

### 第三章 文獻探討

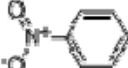
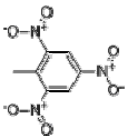
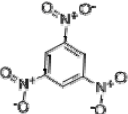
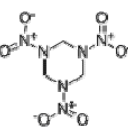
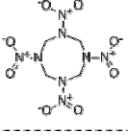
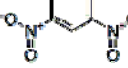
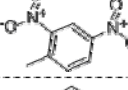
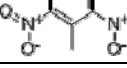
#### 3-1 硝基芳香族之污染與整治技術

國軍砲彈射擊場、武器銷毀廠和彈藥儲藏庫周遭之土壤及地下水常遭受到火炸藥類物質污染[1]，而此類物質多屬於 NACs 為苯環上帶有-NO<sub>2</sub>之結構，於製造過程中經過多次硝化(Nitration)反應會釋放出熱能，若控制不當或受到環境刺激(例如：受熱、摩擦、撞擊)後會有爆炸之危險。

前述之火炸藥類物質，依特性可分為一級與二級火炸藥，一般而言一級火炸藥較不穩定且容易引爆，如史帝芬酸鉛(lead styphnate)、雷酸汞(mercury fulminate)、疊氮化鉛(Lead Azide)等；軍事營區或彈藥試爆等場址所殘留之火炸藥類物質則以二級火炸藥為主，爆炸威力較為強大，此類物質為炸藥的基本組成，如海掃更(Hexahydro-1,35-trinitro-1,3,5-triazine, RDX)、三硝基甲苯(2,4,6-Trinitrotoluene, TNT)、奧克托景(Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, HMX)、特出兒(2,4,6-Trinitrophenylmethylnitramine, Tetryl)為主[4, 5]。

軍事營區或彈藥試爆等場址殘留火炸藥物質，或是火炸藥製程中廢水等不慎排放至環境中，常造成土壤及地下水污染，例如作為軍事作戰要點的離島地區隨著政策逐漸開放觀光，過去位於前線的金門營區內累積了許多廢棄彈藥與未爆彈，為了避免這些火炸藥物質對居民造成影響以及為了解當地土壤與地下水污染狀況，環保署與金門縣環保局於 2006 年開始對島內軍事場址進行調查[6]，調查結果指出，島內軍事營區遭受到高濃度火炸藥類污染，主要是因儲槽破裂、管線腐蝕或是銷毀彈藥的廢水處理廠後端所造成。因此，環保署於民國 102 年修訂「土壤污染管制標準」草案[7]，增列了八項 NACs 之火炸藥類物質管制標準，並對其毒性進行分類，如表 3-1 所示；而此類管制化合物之物化特性則如表 3-2。NACs 之苯環上皆帶有硝基-NO<sub>2</sub>的結構，其中氮(N)原子具有+III 氧化態，其易接收電子(e<sup>-</sup>)進行還原降解反應，因此，本研究選擇結構相對簡單的 NB 作為探討之目標火炸藥污染物。

表 3-1 火炸藥土壤污染管制標準(草案)及毒性分類 [7]

項目	結構式	非軍事 用途 (mg/kg)	軍事 用途 (mg/kg)	毒性 分類*
硝基苯 (Nitrobenzene, NB)		5	50	Group 2B
2,4,6-三硝基甲苯 (Trinitrotoluene, TNT)		20	100	Group 3
1,3,5-三硝基苯 (1,3,5-Trinitrobenzene, TNB)		2000	10000	-
環三亞甲基三硝胺 (Hexahydro-1,3,5-trinitro- 1,3,5-triazine, RDX)		5	25	Group 2A
環四亞甲基四硝胺 (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3, 5,7-tetrazocine, HMX)		5000	50000	-
間-二硝基苯 (1,3-Dinitrobenzene, 1,3-DNB)		10	50	-
2,4-二硝基甲苯 (2,4-Dinitrotoluene, 2,4-DNT)		2	7	Group 2B
2,6-二硝基甲苯 (2,6-Dinitrotoluene, 2,6-DNT)		140	700	Group 2B

\*Group 1 對人類有致癌性(Carcinogenic to humans)

Group 2A 可能對人體有致癌性(Probably carcinogenic to humans)


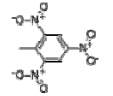
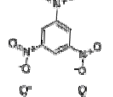
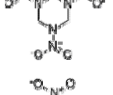
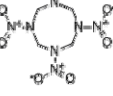
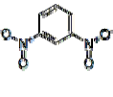
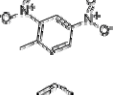
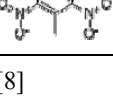
Group 2B 疑似對人體有致癌性(possibly carcinogenic to humans)

Group 3 不歸類為對人體有致癌性(not classifiable as to its carcinogenic to humans)

Group 4 可能對人體無致癌性(probably not carcinogenic to humans)



表 3-2 管制火炸藥類物質之物化特性[8]

化合物	化學式	結構式	分子量	沸點 (°C)	熔點 (°C)	水中溶解度 (mg/L) @20°C	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	蒸氣壓 (mmHg) @25°C	log k <sub>ow</sub>
硝基苯 (Nitrobenzene, NB )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>		123.11	210-211	5-6	1.9 @20°C 2.1 @25°C	1.21	0.27	1.85
2,4,6-三硝基甲苯 (Trinitrotoluene, TNT)	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>		227.13	339.2*	80.9	130	1.65	-	1.6
1,3,5-三硝基苯 (1,3,5-Trinitrobenzene, TNB)	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>		213.1	314.99*	122	330	1.71(*)	-	0.24
環三亞甲基三硝胺 (Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, RDX)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>		222.12	747.027	-	-	1.90	-	0.87
環四亞甲基四硝胺 (Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, HMX)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>		296.16	906.135	-	-	1.95	-	-
間-二硝基苯 (1,3-Dinitrobenzene, 1,3-DNB)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		168.11	297-301	86	500	1.58	0.002*	1.49
2,4-二硝基甲苯(2,4-Dinitrotoluene, 2,4-DNT)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		182.13	300	67-70 (lit.)	300	1.52	0*	1.98
2,6-二硝基甲苯(2,6-Dinitrotoluene, 2,6-DNT)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		182.13	300	56-61 (lit.)	182	1.28	-	2.02

資料來源：chemical book [9]；chemical spider [10]；行政院環保署 [8]

### 3-1-1 硝基苯特性及應用

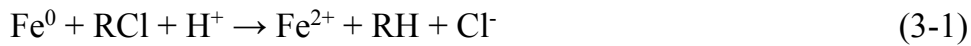
NB 為一種油狀黃色具有杏仁氣味之液體，常為機械中使用之潤滑油，主要用以工業上合成苯胺(aniline, AN)之重要原料，並廣泛用於製造合成橡膠、醫藥、染料及殺蟲劑之重要前驅物[11]。而工業上 NB 之製程是以硫酸與硝酸兩者混合使硝酸失去一個羥基(-OH)形成一價硝基離子( $\text{NO}_2^-$ )的中間體，再加入芳香族化合物(例如苯)經過多次的硝化反應(Nitration)，藉由親電性芳香環取代反應(Electrophilic aromatic substitution)而生成 NACs(例如 NB)[12]。此外，NB 之辛醇水分配係數( $\log k_{ow}$ )為 1.85，具有微溶於水且密度比水重之特性，若於製造或運送過程洩漏至環境中，吸附於土壤或溶解至地下水中時，將會形成長久性之污染源。

NB 已被 IARC 列為 Group 2B 疑似人體致癌物質，若暴露於高濃度 NB 下，會與紅血球反應產生高鐵紅蛋白(methemoglobin)，導致血液中攜帶氧氣能力下降。若有此症狀時，會有頭痛、嘔吐、嗜睡、呼吸急促等症狀，且皮膚可能會帶有藍色的色澤。為了判別是否長期暴露於硝基苯環境中，目前是透過檢驗尿液中 NB 分解物，p-硝基苯酚(p-nitrophenol)與 p-氨基苯酚(p-aminophenol)作為判定之依據，但此項檢驗並無法得知 NB 暴露量與對人體健康影響之直接關係[13]。另外，美國政府工業衛生師協會(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)亦將 NB 列為 A3，為動物致癌物質，對雄大鼠餵食單一劑量的硝基苯會導致其睪丸損壞及精子含量下降[14]；由於上述 NB 對身體之危害，我國行政院勞工委員會公告勞工作業環境空氣中 NB 8 小時日時量平均容許濃度為 1 ppm[15]，環保署亦於民國 102 年修訂「土壤污染管制標準」草案，其中硝基苯管制濃度在非軍事營區不得超過 5 mg/kg 及軍事營區不得超過 50 mg/kg[7]。

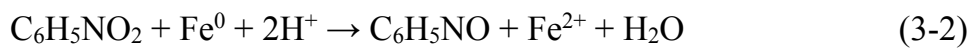
### 3-1-2 硝基苯污染整治技術

#### 零價鐵(Zero-valent iron, ZVI)

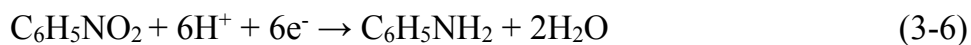
因鐵礦為地表上豐富金屬礦物之一，近年來土壤及地下水遭受到氯化有機溶劑污染之場址常利用 ZVI 易氧化之特性與污染物接觸，透過電子轉移降解含氯脂肪族化合物，使氯化物質得到電子( $e^-$ )還原脫氯降解，如下式(3-1)所示：



由於 NB 為苯環結構體上帶有硝基的物質，且硝基上氮(N)原子具+III 氧化態屬於易吸引電子基團，與含氯有機污染物中高碳(C)氧化態之化學性質相似。Agrawal 及 Trenyek[16]曾探究 ZVI 與 NB 之間反應，結果指出 ZVI 於反應過程中能透過與污染物接觸經電子轉移還原降解 NB，並於反應時間 100 分鐘內 NB ( $[\text{NB}] = 15 \mu\text{M}$ ) 去除率達 95%，且反應速率常數與 ZVI 面積呈線性關係。Mantha et al.[17]將 ZVI 加到 NB 合成廢水中進行處理，證實了 ZVI 在氧化過程中能提供電子將 NB ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) 還原成亞硝基苯 (Nitrosobenzene,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ , NSB) 如式(3-2)， $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$  再持續接收電子後會更進一步轉換成苯基羥胺(phenylhydroxylamine,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ , NHOH) 如式(3-3)，最後  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$  還原成最終產物 AN( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) 如式(3-4)，接著將上述之三式整理過後可知，NB 可被 ZVI 還原降解成 AN 如式(3-5)，且整體反應過程中 NB 獲得 6 個電子而降解成苯胺如式(3-6)。



Overall reaction :



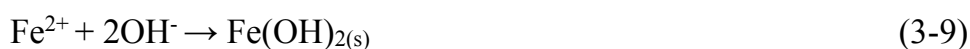
Henderson and Demond [18]曾將 ZVI 作為透水性反應牆(Permeable reactive barrier, PRB)中之填充材質，用以處理遭受含氯有機物及硝基芳香族化合物之污染地下水體，然而 PRB 處理效率容易受到地下水 pH 之影響，且 ZVI 於好氧或厭氧條件下(反應如式(3-7)及(3-8))，會釋出氫氧根離子( $-\text{OH}$ )，其易與鐵離子( $\text{Fe}^{2+}$ )反應於金屬表面形成氧化物沉澱如式(3-9)所示，因而縮

短了 ZVI 於 PRB 中使用年限，或是金屬氫氧化物之沉澱阻塞了 PRB 中之孔隙，不僅降低了其滲透性亦造成處理效果隨時間降低。

厭氧反應：



好氧反應：

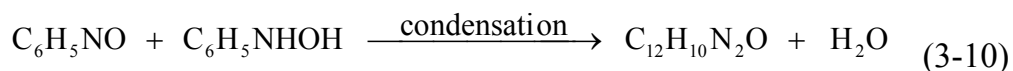


Yin et al. [19]曾探討水體中影響 ZVI 還原降解 NB 污染之因素，結果顯示，反應 pH 會影響 NB 之去除率，當 pH 為鹼性條件(pH = 8, 10)時，會於 ZVI 表面生成氧化物沉澱，降低 ZVI 與 NB 之接觸機會，而使 NB 去除率降低；在 pH 為酸性條件時(pH = 4, 5.5)時，雖然 NB 去除率達 90%，但同時亦使 ZVI 受到腐蝕釋出亞鐵離子而消耗。此外，Yin et al.[19]更針對地表下常見陰離子對反應之影響進行探討，其中氯離子( $\text{Cl}^-$ )隨著濃度增加可迅速擴散至 ZVI 內層，並與鐵形成錯合物進而去除 ZVI 表面鈍化物；而硫酸鹽離子( $\text{SO}_4^{2-}$ )則是隨著濃度增加具有去除 ZVI 鐵氧化物及氫氧化物沉澱能力，使 ZVI 表面重新具有反應之能力；硝酸鹽離子( $\text{NO}_3^-$ )則會與 NB 彼此競爭電子( $e^-$ )，但由於 NB 上的- $\text{NO}_2$ 為強吸電子基，因此硝酸鹽離子濃度的上升並不會對 ZVI 還原降解 NB 系統有抑制之作用，反而因為  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ (0.01 V)還原電位高於  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ (-0.44 V)能加速 ZVI 氧化引起更多 NB 還原降解。

### 光催化(photochemistry)

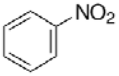
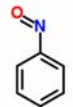
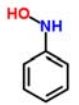

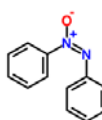
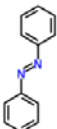
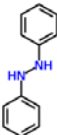
Yang et al.[20]曾提出以可見光催化三乙醇胺(triethanolamine, TEOA)此種低耗能方式還原降解 NB 污染，並在反應中以核磁共振光譜儀( $^1\text{H}$  NMR)分析，觀察到 NSB、NHOH、氫化偶氮苯(Hydrazobenzene,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ )及 AN 之生成，但反應有氫化偶氮苯生成，因此，推估 NB 還原途徑還有另一條路徑，即中間產物亞硝基苯與苯基羥胺行縮合反應(condensation)脫去一個水分

子，如式(3-10)，生成氧化偶氮苯(Azoxybenzene,  $C_{12}H_{10}N_2O$ )，接著再持續行還原反應，依序生成偶氮苯(Azobenzene,  $C_{12}H_{10}N_2$ )、氫化偶氮苯，最終產物仍為 AN。



綜合上述結果，若以還原降解方式處理，NB 於反應中得到電子後，可能依序會生成亞硝基苯、苯基羥胺及 AN，其中亞硝基苯會與苯基羥胺行縮合反應並有氧化偶氮苯生成，接著持續行還原反應依序生成偶氮苯及氫化偶氮苯，最終還原產物為 AN，因此，NB 產生之副產物反應降解途徑整理如圖 3-1，其物化特性整理於表 3-3。

表 3-3 硝基苯還原降解副產物之物化特性[8, 13]

	化學結構式	化學式	分子量 (g/mole)	密度 (g/ml)	蒸氣壓 (mmHg)	熔點 (°C)	水溶解度 (g/L)	log <sub>k<sub>ow</sub></sub>	外觀	毒性 分類
<b>硝基苯</b> (Nitrobenzene, NB)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	123.11	1.2	0.15 @20°C 0.27 @25°C	5-6	1.9 @20°C 2.1 @25°C	1.85	液體 (黃色)	Group 2B
<b>亞硝基苯</b> (Nitrosobenzene, NSB)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO	107.11	1±0.1	2.7±0.3 @25°C	65	2.1	2.01	粉末 (淺褐色)	-
<b>苯基羥胺</b> (Phenylhydroxylamine, NHOH)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHOH	109.13	1.2±0.1	0.1±0.4 @25°C	83	31.78	0.79	固體	-
<b>苯胺</b> (Aniline, AN)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	93.12	1.02	0.3 @20°C 0.67 @25°C	6.15	34 @20°C 35 @25°C	0.9	液體 (淺黃色)	Group 3
<b>氧化偶氮苯</b> (Azoxybenzene)		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	198.23	1±0.1	0.000224 @25°C	32-36 <sup>(2)</sup>	9.24×10 <sup>4</sup>	4.09 <sup>(1)</sup>	固體 (黃綠色)	-
<b>偶氮苯</b> (Azobenzene)		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	182.22	1.09	3.6×10 <sup>-4</sup> @25°C	65-68	0.01	4.11	粉末 (紅色)	Group3
<b>肼化偶氮苯</b> (Hydrazobenzene)		C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	184.24	1.2	0.00044 @25°C	123-126	0.16	3.06	粉末 (黃色)	-

資料來源： ChemSpider [10]；Chemical Book [9]；行政院環保署[8]；國家衛生研究院[13]

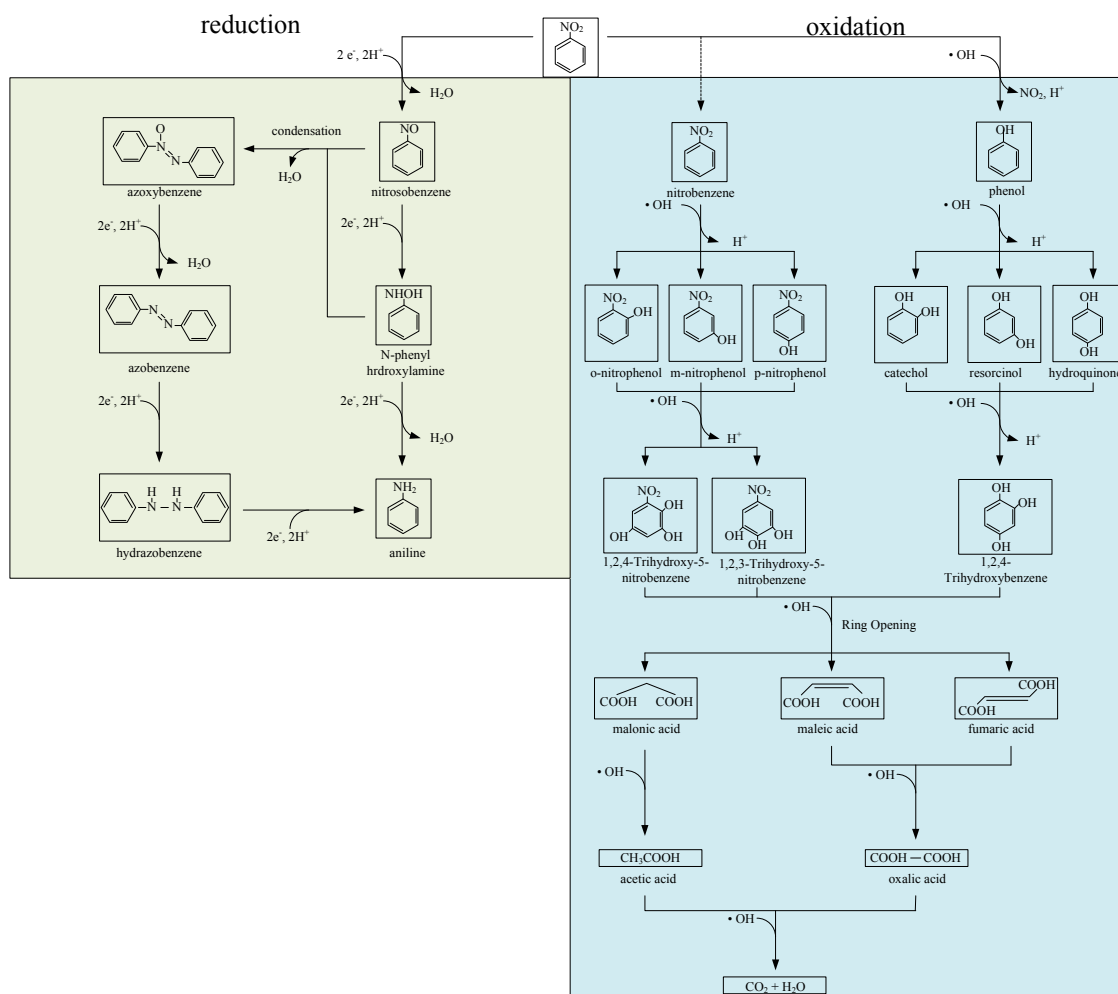
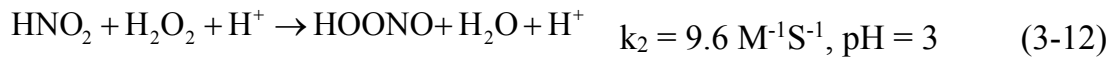


圖 3-1 硝基苯之氧化還原途徑(修改自 [16, 19-24])

## 芬頓法(Fenton)

Carlos et al. [25]曾以 Fenton 法產生具高氧化力氫氧自由基( $\cdot\text{OH}$ ,  $E^0 = 2.8\text{ V}$ )處理 NB 合成廢水，並探討添加硝酸鹽( $\text{NO}_3^-$ )、亞硝酸鹽( $\text{NO}_2^-$ )及有無照 UV 光對副產物 1,3-二硝基苯(1,3-dinitrobenzene, 1,3-DNB)生成之影響。結果指出，沒有照光之傳統 Fenton 法組別，於反應時間 30 分鐘內濃度 1 mM 之 NB 約有 80%被降解，不論是否添加  $\text{NO}_3^-$ 對於 NB 去除率及副產物 1,3-DNB 生成皆沒有影響；另一方面，若是添加  $\text{NO}_2^-$ 則明顯造成 NB 去除率下降 ( $[\text{NB}]_{\text{removal}} = 60\%$ )及增加副產物 1,3-DNB 之生成，推測是因為過氧化氫( $\text{H}_2\text{O}_2$ )主要與亞鐵離子( $\text{Fe}^{2+}$ )反應生成 $\cdot\text{OH}$  ( $k_1 = 63\text{ M}^{-1}\text{S}^{-1} > k_2 = 9.6\text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ )，如式(3-11)與(3-12))，而生成之 $\cdot\text{OH}$ 又被  $\text{NO}_2^-$ 所攫取並產生硝基自由基( $\cdot\text{NO}$ )，如式(3-11)，所導致之結果。除此之外，雖然傳統 Fenton 法 NB 去除率可達 80%，但卻易生成毒性較高降解副產物 1,3-DNB ( $[\text{DNB}]_t/[\text{NB}]_0 = 6\%$ )；因此當嘗試以 Fenton 法結合 UV 光照射予以降解 NB，結果指出，此法不僅可保持高 NB 去除率，還能有效降低 1,3-DNB 生成( $[\text{DNB}]_t/[\text{NB}]_0 < 0.5\%$ )。



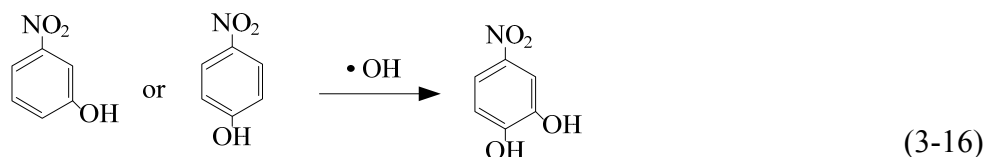
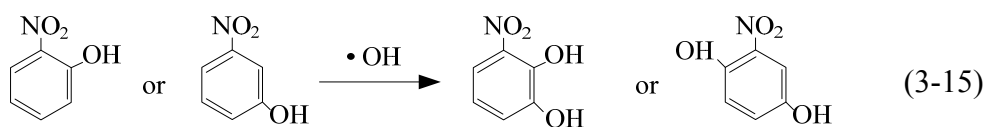
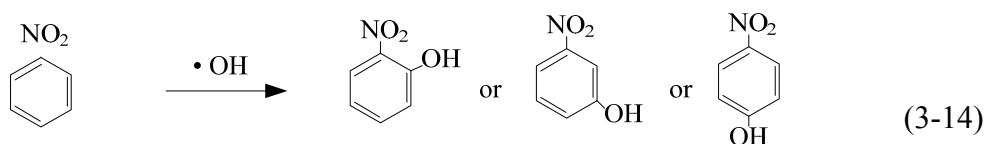
另外，Sacan et al., [26]曾利用水藻(*Scenedesmus obliquus*)，加上定量構效關係(quantitative structure–property relationship, QSPR)以不同模式進行模擬，作為 NACs 毒性評估之依據，結果顯示，1,3-DNB 毒性約為 NB 30 倍，因此於氧化處理 NB 之技術應用上需避免副產物 1,3-DNB 之生成。

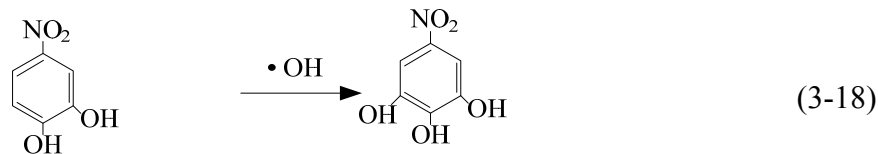
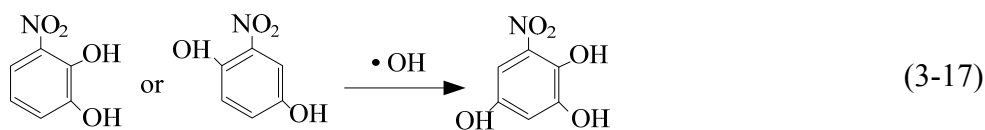


## 臭氧處理(Ozonation)

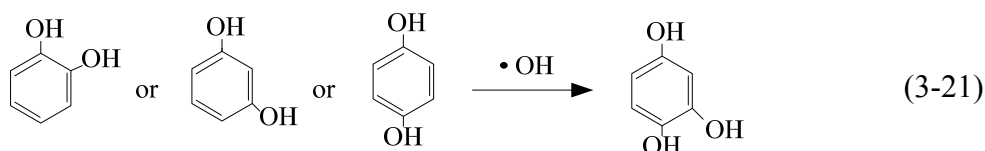
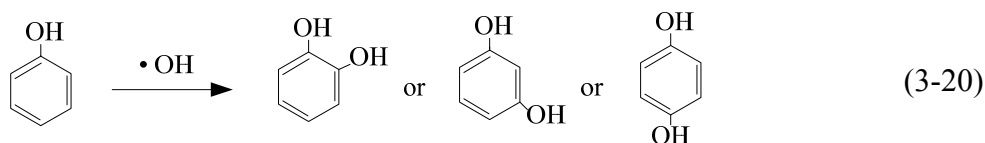
Zhao et al. [22]曾嘗試以陶瓷蜂窩(ceramic honeycomb)催化臭氧(Ozonation,  $O_3$ )產生高氧化力之 $\cdot OH$ ，結果顯示，催化臭氧破壞NB之過程主要經由以下步驟：芳香環羥基化、有機氮礦化、破壞芳香烴環狀結構轉化成脂肪族化合物及脂肪族氧化反應。催化 $O_3$ 產生之 $\cdot OH$ 攻擊NB分子時會有電子轉移(electron transfer)及脫硝(denitration)反應發生，並依據 $\cdot OH$ 攻擊位置而生成不同之副產物。

因此，若 $\cdot OH$ 攻擊的位置為苯環上之碳(C)，可能會經由親電加成(electrophilic addition)反應而生成副產物鄰-、間-、對-硝基酚，如式(3-14)；接著因苯環上同時接著羥基( $-OH$ )及硝基( $-NO_2$ )兩個官能基，其中之 $-NO_2$ 為強吸電子官能基，會增加鄰位-及對位-(對- $-OH$ 而言)之電子密度，導致該位置會先行- $-OH$ 取代反應，而生成4-兒茶酚(4-nitrocatechol)、1,4-二羥基-2硝基苯(1,4-dihydroxy-2nitrobenzene)及3-兒茶酚(3-nitrocatechol)，如式(3-15)及(3-16)；若 $\cdot OH$ 持續攻擊電子密度較高之位置可能會生成1,2,4-三羥基-6-硝基苯及1,2,3-三羥基-5硝基苯，如式(3-17)及(3-18)。





另一方面，若 $\cdot\text{OH}$ 攻擊苯環上與硝基( $-\text{NO}_2$ )相接之碳(C)，使C-N斷鍵 $\cdot\text{OH}$ 進行取代反應生成酚(phenol)，如式(3-19)，接著依據 $\cdot\text{OH}$ 攻擊不同位置而生成兒茶酚(catechol)、間苯二酚(resorcinol)及氫醌(Hydroquinone)三種副產物，如式(3-10)；若 $\cdot\text{OH}$ 持續攻擊上述生成之副產物，則可能會生成1,2,4-苯三酚(1,2,4-trihydroxybenzene)，如式(3-21)。



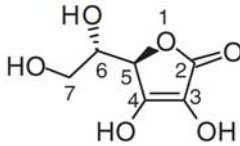
此外，即使因為 $\cdot\text{OH}$ 攻擊不同位置而產生相對應之多酚芳香環化合物，但苯環上之C-C鍵可能會因所鍵結之羥基( $-\text{OH}$ )過於靠近而呈現不穩定之狀態，容易於再次受到 $\cdot\text{OH}$ 攻擊時造成C-C斷鍵行開環反應，而有丙二酸(malonic acid)、順-丁烯二酸(maleic acid)及反-丁烯二酸(fumaric acid)等有機酸之生成。接著由於 $\cdot\text{OH}$ 之持續攻擊，丙二酸會被轉換成醋酸(acetic acid)；而順、反丁烯二酸則轉換成草酸(oxalic acid)，最後被礦化(mineralized)成二氧化碳及水。

## 3-2 維生素 C 於現地化學還原技術之應用

### 3-2-1 維生素 C 物化特性

AA 為常見人體所需營養素之一，其中又以綠色蔬菜(花椰菜、香菜及油菜)及表皮鮮豔水果(番石榴、草莓及柑橘)之含量最為豐富。此外，因其具有抗氧化之特性，可防止體內生成之自由基對細胞造成破壞或是人體皮膚老化，但又由於人體內無法自行合成該營養素且缺乏 AA 容易引發壞血病，因此需每日攝取蔬果或服用食品營養廠開發之口服藥錠補充人體所需營養素[27]。然而，AA 攝取量仍需要適當控制，若攝取過多(超過 2000 mg)則會導致嘔心或痢疾之現象，因此衛生署建議成年人每日營養素參考攝取量應達 100 mg [28]。此外，AA 不僅只作為人體營養保健食品，在許多行業中也有其應用之實例，例如：農業上噴灑其水溶液至植物(芹菜、菠菜及萵苣)上，抵抗病原體攻擊並促進植物生長；於食品製造業則是允許適量添加抑制氧化反應發生，作為食品防腐劑使用[29]。AA 物化特性列於表 3-4。

表 3-4 AA 之物化特性

名稱	維生素 C
化學式	$C_6H_8O_6$
結構式	
分子量 (g/mole)	176.12
熔點 ( $^{\circ}C$ )	193
水中溶解度 (g/L @25 $^{\circ}C$ )	330
密度 (g/mL @20 $^{\circ}C$ )	1.65

AA 為二質子酸，可透過改變環境 pH 而以不同離子形式存在，當 pH 高於  $pK_{a1} = 4.25$ ，會脫去一個氫離子(位置 4)，形成 AA 單價陰離子(Ascorbate anion,  $C_6H_7O_6^-$ ,  $HA^-$ )；當 pH 高於  $pK_{a2} = 11.8$ ，會更進一步脫去一個氫離子(位

置 3)，形成 AA 二價陰離子(Dianionic acid,  $C_6H_6O_6^{2-}$ ,  $A^{2-}$ )。此外，AA 具有二烯醇(dienol)官能基(如圖 3-2 所示)，此官能基具有螯合金屬能力[30]。

AA 容易受 pH、溫度、過渡性金屬及氧等影響而氧化[31]，透過電子轉移，釋出氫離子( $H^+$ )形成 DHA，其反應步驟可能為 AA 脫去一個氫離子，反應生成 AA 之單價陰離子  $C_6H_7O_6^-$ ，生成之  $C_6H_7O_6^-$  可能行兩途徑，其一可能為持續脫去一個氫離子生成 AA 二價陰離子  $C_6H_6O_6^{2-}$ ；其二可能為釋出電子形成抗壞血酸自由基(Ascorbyl radical,  $C_6H_7O_6^{\cdot-}$ ,  $HA^{\cdot-}$ )；接著  $C_6H_7O_6^{\cdot-}$  會先脫去一個氫離子形成脫氫維生素 C 自由基(dehydroascorbate radical,  $C_6H_6O_6^{\cdot-}$ ,  $A^{\cdot-}$ )，接著再釋出電子轉化成 DHA，反應途徑如圖 3-2 所示。

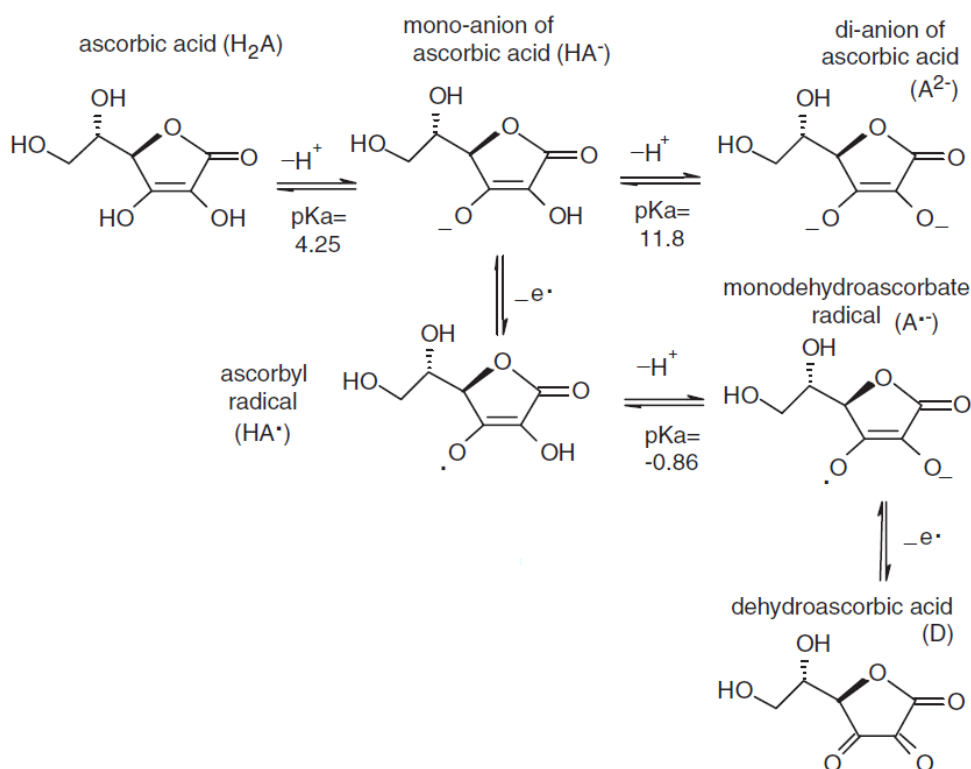


圖 3-2 AA 於不同 pH 環境下解離產物(修改自[32])

由於白葡萄酒中常能測得豐富 AA 含量，因此 Danilewicz 曾利用熱反應動力學解釋氧氣對酒類物質之影響，其中於酸性( $pH = 3.5$ )酒類中，AA 釋出氫離子( $H^+$ )及電子( $e^-$ )，轉化成  $DHA^{\cdot-}$  之氧化還原電位為 +0.19 V，如式(3-22)；氧氣之氧化還原電位為 +0.57 V，如式(3-23)，將兩式合併整理後，其氧化還

原電位( $E^0 = 0.38 \text{ V} > 0$ )，如式(3-24)，可知 AA 與氧氣會行自發反應且反應後會有 DHA 及過氧化氫之生成，由此可推論氧氣為釀酒業中影響品質主要因素之一[33]。因此，許多學者開始針對不同環境下 AA 降解副產物進行探討。首先於好氧酸性環境下，AA 會解離出 2 個氫離子轉化成 DHA，再行開環反應生成 2,3-二酮古洛糖酸(2,3-diketogulonic acid)，接著脫去羥基(-OH)轉化成木酮醛(L-xylosone)，最後以電子轉移或脫水反應生成 3-羥基-2-吡喃酮(3-hydroxy-2-pyrone, 3OH2P)及 2-糠酸(2-furoic acid)；另外於厭氧酸性環境下，AA 並不會行生成 DHA 途徑，而是直接以開環反應及分子內分子重新排列，反應生成糠醛(furfural) [34]，反應途徑如圖 3-3 所示。

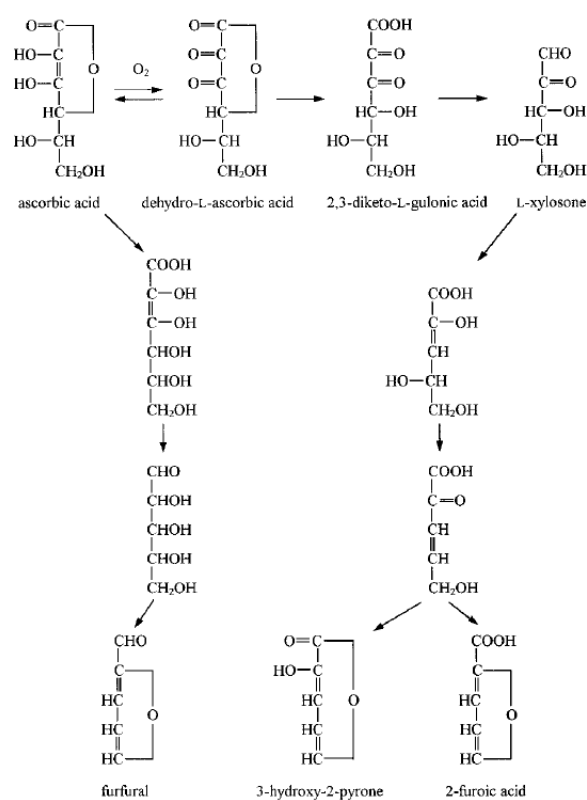
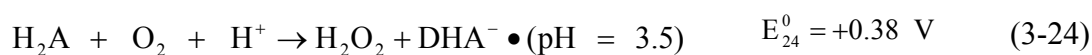
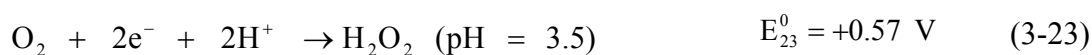
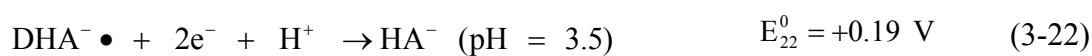


圖 3-3 AA 於好氧或厭氧環境下之可能降解產物(修改自[34])

### 3-2-2 環境復育之應用

#### 還原特性

Halliwell [35]曾利用 AA 溶液還原過渡性金屬(Cu、Fe)以產生高氧化力之 $\cdot\text{OH}$ ，結果顯示，離子態過渡性金屬( $\text{M}^{n+1}$ )會於 AA 解離時以電子轉移的方式被還原成( $\text{M}^n$ )，接著與過氧化氫反應生成 $\cdot\text{OH}$ ，如式((3-25)~(3-26))所示，由此可知於反應過程中 AA 不僅僅是抗氧化劑亦可作為促氧化劑(prooxidation)使用。目前工程中所使用之芬頓法，即是利用過渡性金屬活化用以進行廢水處理及土壤復育。Danilewicz [33]研究指出酸性環境(pH 2-5.5)下 AA 氧化速率與生成之 AA 單價陰離子濃度( $\text{HA}^-$ )成正比，且氧化速率隨著反應環境變酸而降低。然而，於強酸(pH 1.5-3.85)且含有過渡性金屬離子( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )環境下，反應速率與 AA 及金屬離子濃度有關。Bucala [36]研究證實，人體內之 AA 於還原過渡金屬時，過氧化脂質(lipid hydroperoxides, LOOH)會反應產生脂質自由基(lipid alkoxyl radicals)，如式(3-27)。此外，AA 亦應用於合成奈米金屬之還原劑，Nadagouda and Varma [37]證實 AA 具有還原 Ag、Pb、Cu 及 Pt 金屬能力，使其以奈米晶體存在。Buettner and Jurkiewicz [38]研究利用電子自旋共振(Electron paramagnetic resonance, EPR)證實，以乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)作為螯合劑與金屬螯合，AA 具有將螯合態金屬  $\text{EDTA-M}^{n+}$  還原成  $\text{EDTA-M}^{(n-1)+}$  之能力，且對於螯合態鐵金屬( $\text{EDTA-Fe}$ )之催化效果較螯合態銅金屬( $\text{EDTA-Cu}$ )佳。



Lin and Liang [3]研究於不同 pH 環境下 AA 還原降解 CT 之能力，並比較鹼性環境(pH 13)下存在不同鐵礦(磁鐵礦(magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、赤鐵礦(hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、針鐵礦(goethite,  $\text{FeOOH}$ )、黃鐵礦(pyrite,  $\text{FeS}_2$ ))對 AA 還原降解 CT 之影響。結果指出，於鹼性環境(pH 13)反應 28 天，CT 幾乎被 AA

還原降解，並於反應 7 天時，觀測到反應生成之副產物三氯甲烷(chloroform)亦隨之降解；此外，藉由比表面積反應速率常數(surface area normalized rate constants,  $k_{SA}$ )可知，不同鐵礦催化 AA 還原降解四氯化碳之效果，依序為  $FeOOH > FeS_2 > Fe_2O_3 > Fe_3O_4$ 。

### 螯合特性

AA 不僅能還原金屬離子，且因結構上具有二烯醇(dienol)官能基(如圖 3-2 所示)，因此能於還原反應過程中與金屬離子螯合形成螯合物 [30]。Verma et al. [39]曾研究以不同過渡金屬( $Co^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ )與 AA 溶液於 pH 3-9 及過氧化氫環境下，去除染料廢水(synthetic dyes)之色度。結果指出，含有偶氮(azo)、啉(acridine)、三苯甲烷(triphenyl methane)及噻嗪(thiazine)之染料廢水，於 15 分鐘內就可達到 90%以上之脫色效果，因此可推論與 AA 具有螯合過渡性金屬之能力，且具有活化過氧化氫產生 $\cdot OH$ 去除水中色度之能力。

### 3-3 翻土混合工法之應用

土壤翻土混合(soil mixing, SM)工法為美國環境保護署(Environmental Protection Agency, EPA)整治手冊中之一項整治技術[40]，其可利用螺旋鑽掘機(Auger)於現地(in situ)進行攪拌使反應試劑與污染物充分混合，並以負壓抽取可能產生之揮發性氣體進行尾氣處理，如圖 3-4。此工法與現今處理遭受重金屬污染之整治技術相似，其中若是遭受較低濃度重金屬污染，可採用「土壤翻轉稀釋法(attenuation)」，先對污染場址進行開挖，使表層土壤(0-30 公分)與未受污染之深層土(>30 公分)進行混合稀釋，使其符合法規標準再進行回填；若是遭受較高濃度重金屬污染，則可採用「土壤酸洗法(soil acid washing)」，以弱酸(鹽酸、硫酸)移除土壤中重金屬後再進行回填。但由於土壤翻轉稀釋法開挖費用昂貴，且治標不治本並無法將污染物予以去除；土壤酸洗法，則是於整治過程中會產生大量廢液及土壤酸化問題[41-43]。

SM 以螺旋鑽掘機進行攪拌，不須挖除土壤可直接於現地或地表上處理，能克服土壤異質性之問題，增加污染物與反應物間之有效接觸，並藉由添加水溶性還原劑能較金屬固體物還原劑有較佳之混合及接觸程度，將污染

物予以破壞，無後續廢水處理之必要。Moos et al. [44]曾以土壤翻土混合工法結合加熱方式(soil mixing with thermally enhanced soil vapor extraction, SM/TESVE)處理低滲透度黏土遭受有機揮發有機物(volatile organic compounds, VOCs)之污染場址，並探究添加 ZVI 能否增加處理效率，結果指出，相較於單獨使用 SM/TESVE 進行處理之場址，於反應過程中額外添加 ZVI 可有效提升污染物去除效率，其中，SM/TESVE 結合 ZVI 後 NB 去除率從 25-52%提升至 95%。由此可知，SM 是個具有潛力之整治技術，並可針對污染物特性結合不同工法增加其去除效率。

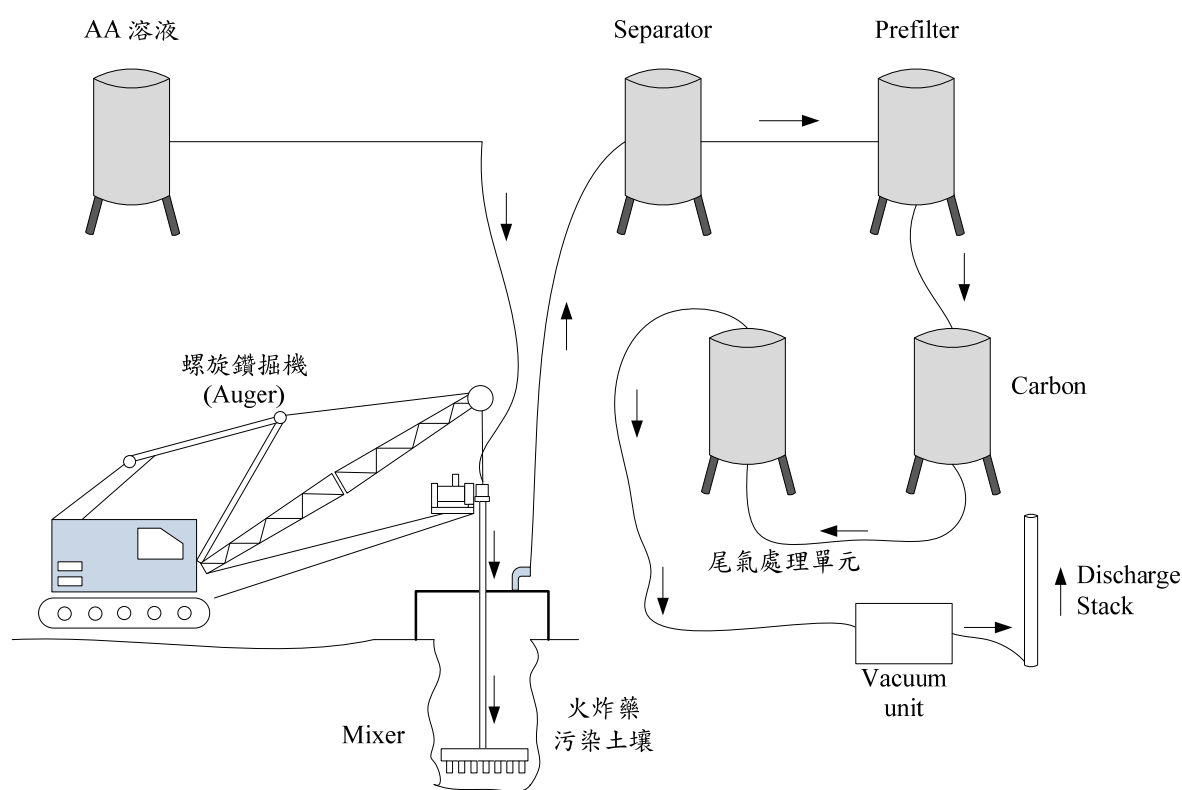


圖 3-4 翻土混合工法示意圖(修改自[40])



## 第四章 研究方法與過程

### 4-1 實驗藥品與材料

實驗藥品皆為試藥等級，試劑水皆經逆滲透系統(廠牌：Sky water，型號：XL-300A)經由逆滲透(Milipore reverse osmosis, RO)系統製備，pH 值為 6.65。

#### 還原降解試驗

硝基苯(nitrobenzene,  $C_6H_5NO_2$ ,  $\geq 99\%$ )：Merck。

苯胺(Aniline,  $C_6H_5NH_2$ , 99+%)：Alfa-Aesar

維生素 C(L-Acorbic acid,  $C_6H_8O_6$ , 99.7-100.5%)：Sigma-Aldrich。

氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH,  $\geq 99\%$ )：Sigma-Aldrich。

硫酸(Sulfuric acid,  $H_2SO_4$ , 95-97%)：Sigma-Aldrich。

乙腈(Acetonitrile,  $CH_3CN$ ,  $\geq 99\%$ )：ECHO。

土壤取自於南台灣的農地並收集地表下 30-100 公分之土壤。土壤先經風乾，再過篩(實驗所用土壤之粒徑為通過#70 篩網)後使用。

#### 硝基苯及其副產物分析

正己烷(Hexane,  $C_6H_{14}$ , 95%)：Tedia。

苯胺(Aniline,  $C_6H_5NH_2$ , 99+%)：Alfa-Aesar。

亞硝基苯(Nitrosobenzen,  $C_6H_5NO$ ,  $\geq 98\%$ )：Sigma-Aldrich。

偶氮苯(Azobenzene,  $C_{12}H_{10}N_2$ , 99%)：Sigma-Aldrich。

## 4-2 實驗流程

本研究以維生素 C 處理水相及泥水相系統中之 NB，探討不同操作條件對 NB 降解之影響，再利用獲得之較佳操作條件進行翻土混合工法應用評估，實驗流程如圖 4-1 所示。以批次方式進行維生素 C 還原降解 NB 實驗，首先針對水相進行不同操作條件探討，其操作條件包含不同 pH、AA 濃度及 NB 濃度，對其可能降解副產物進行分析及降解途徑與反應動力探討。接著以上述較佳操作條件，對泥水相進行不同土水比及反應時間探討，並進行翻土混合工法應用評估。

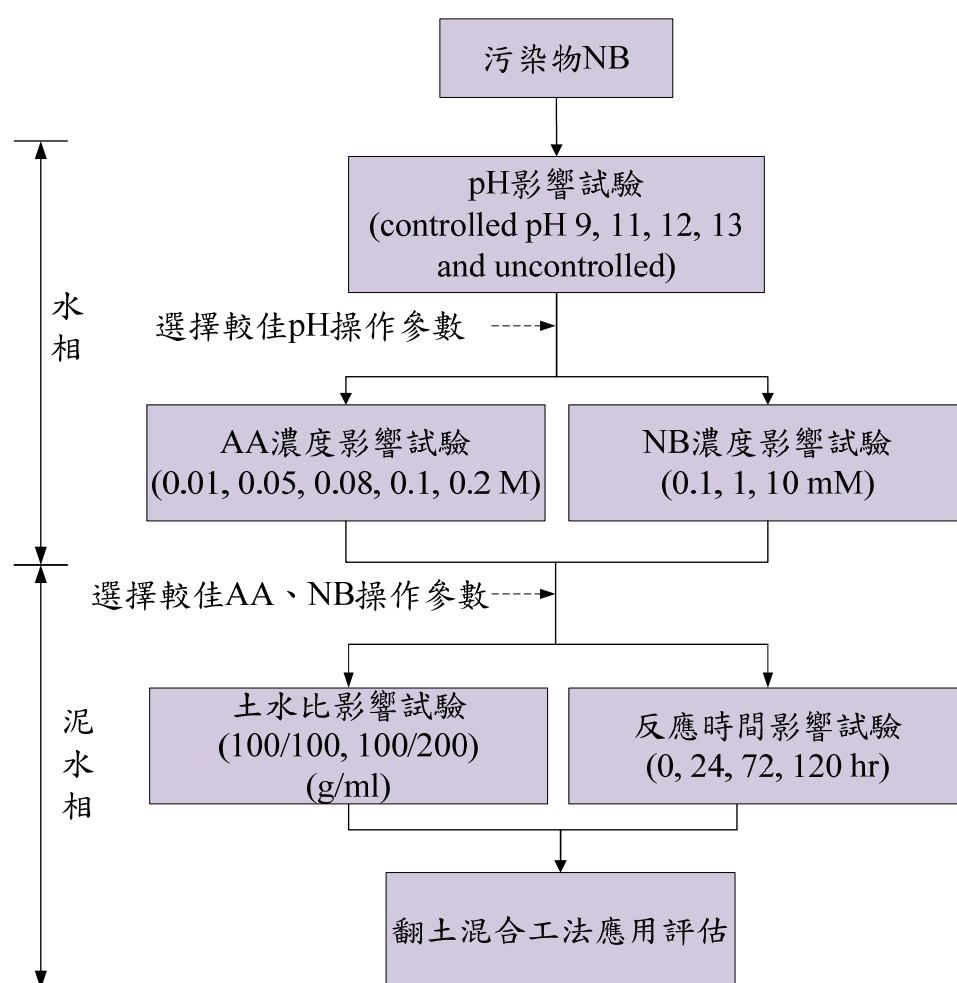


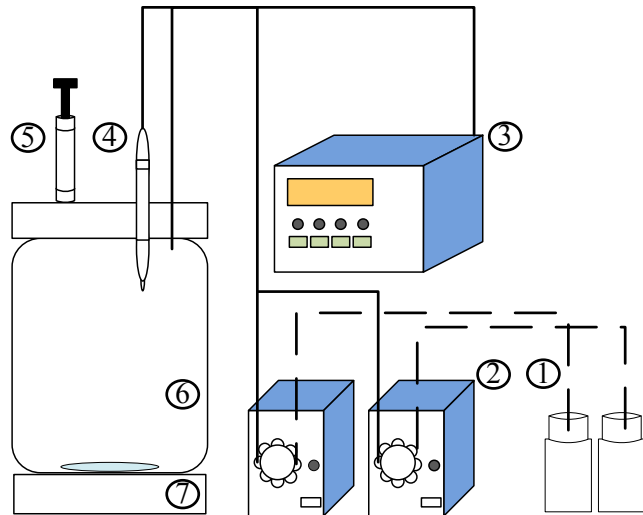
圖 4-1 維生素 C 還原降解 NB 及翻土混合工法應用評估實驗流程

#### 4-2-1 水相系統試驗

本實驗目的為探討不同操作條件(pH、AA 濃度及 NB 濃度)對 AA 還原降解水相 NB 之影響，並篩選出較佳反應操作條件，實驗規劃如表 4-1 所示，實驗操作如圖 4-2 所示。

以批次方式進行水相系統試驗，首先以定量瓶定量 1.2 L RO 試劑水並放置於 1.36 L 玻璃反應瓶內，接著以 pH 控制器(SUNTEX pH/ORP controller, PC-310)監測瓶內 pH 值，以氫氧化鈉和硫酸調整至目標 pH 值(若為 pH 未控制組別，則不添加任何物質)，加入適量 NB，以磁石攪拌器均勻攪拌(約 3-4 小時，待 NB 完全溶解)，自反應瓶中取約 15 mL 溶液至棕色瓶內，測定初始 NB 濃度，最後加入適量 AA，待 AA 均勻溶解與 pH 穩定後，於設計取樣時間點自反應瓶取約 15 mL 溶液至棕色瓶內，進行 NB、AA 及副產物濃度分析。反應過程以 pH 控制器連接蠕動泵浦(Cole-Parmer Masterflex C/L variable-speed tubing pump, 50 to 300 rpm, 115 VAC)分別加入 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 1N NaOH，於反應過程中控制 pH 值(反應於 pH>12 或 [AA] = 0.2 M 條件下，為避免加入過多鹼液，導致瓶內體積變化而造成濃度稀釋，因此改以 10 N NaOH 進行調整)。

所有實驗均進行二重複實驗以確保實驗結果之再現性，實驗結果反應動力分析皆以全部實驗數據之平均值表示。



1. 酸鹼調整液(1 N 或 10 N NaOH 與 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
2. 蠕動泵浦(Cole-Parmer Masterflex C/L variable-speed tubing pump, 50 to 300 rpm, 115 VAC)
3. pH 控制器(SUNTEX pH/ORP controller, PC-310)
4. pH probe(METTLER TOLEDO Lnlab Routine)
5. 氣密針
6. 1.36 L 玻璃反應瓶
7. 磁石攪拌器

圖 4-2 維生素 C 還原降解 NB 試驗操作示意圖

表 4-1 水相系統實驗規劃

Item	NB (mM)	AA (M)	pH	Time (hr)	Parameters measured
pH 條件之影響		0.1	6*, 9, 11, 12, 13		
AA 濃度之影響	1	0.01, 0.05, 0.08, 0.1, 0.2	pH <sub>optimal</sub> (pH12)	0, 2, 6, 24, 48, 72, 120	NB, AA, NB byproduct, pH
NB 濃度之影響	0.1, 1, 10	AA <sub>optimal</sub> ([AA]=0.1)	pH <sub>optimal</sub> (pH12)		
控制組	1	-	6*, 9, 11, 12, 13		

(\*)pH 未調整

#### 4-2-2 泥水相系統試驗

此實驗目的為探討以不同調整反應 pH 值方式(NaOH、CaO 或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )對 AA 還原降解泥水相 NB 之影響，實驗規劃如表 4-2 所示。如規劃表所示，試驗過程除了使用經過 30-200 mesh (0.074-0.59 mm)之土壤改變調整反應 pH 值方式外，亦有探討不同土水比以及不同土壤粒徑之影響；其中，探討不同粒徑之土壤影響於試驗進行前，亦使用固體總有機碳分析儀分析土壤有機質含量。

硝基苯污染土配製先取正己烷(約 400 mL)加入 500 mL 棕色瓶中，再將適量 NB 純質加入瓶中，接著以超音波震盪 5 分鐘，使正己烷與 NB 均勻混合，完成儲備液製備，再將儲備液倒入含 1000 g 土之棕色瓶中，以水平震盪 24 小時，使儲備液與土壤充分混合，接著污染土取出置於通風櫥中(1-2 天)揮發正己烷，完成污染土製備並儲存乾燥箱中。

本實驗亦以批次方式進行。將上述配製好之污染土取 100 g 置於樣品瓶中，添加適量石灰或熟石灰予以攪拌並充分混合，最後再加入配製好之 AA 溶液混合攪拌，於各設計取樣時間點，取適當量土壤(5 g)加入秤好 15 g 無水硫酸鈉之 30 mL 瓶中，經適當攪拌混合後再加入適量的己烷以高速震盪器震盪 3 次，每次 5 分鐘進行萃取，而後將溶液自樣品瓶中取出，測量土相中 NB 及其副產物之濃度。並於最後反應時間點，取瓶中上層液進行過濾，量測水相中 NB 及 AA 濃度，並參照環保署公告「土壤酸鹼值(pH 值)測定方法-電極法(NIEA S410.62C)」進行土壤 pH 量測。

控制組實驗共分兩項，(1) AA 溶液(未以 NaOH 或添加 CaO 或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  調整 pH)；(2) RO 水(添加 NaOH 維持水中鹼性條件)，以確定反應期間可能影響 NB 降解之情形，相關準備程序與上述步驟相同，所有實驗均進行二重複以確保實驗結果之再現性。

表 4-2 泥水相系統實驗規劃

Item	particle diameter (mesh)	NB (mg/kg)	AA (M)	pH			soil/soluti on ratio (g/ml)	Time (hr)	Parameters measured
				NaOH (M)	CaO (g)	Ca(OH) <sub>2</sub> (g)			
土水比 影響	30-200*	1380	AA <sub>optimal</sub> ([AA]=0.1 )	0.21	-	-	100/100  100/200  optimum ratio	0, 2, 6, 24, 48, 72, 120	NB, AA, NB byproduct, pH <sub>soil</sub>
				1	-	-			
				-	10	-			
				-	-	10			
不同土壤 粒徑影響	30-70*	1380	AA <sub>optimal</sub> ([AA]=0.1 )	optimum pH adjustment			optimum ratio	0, 2, 6, 24, 48, 72, 120	NB, AA, NB byproduct, pH <sub>soil</sub>
70-200*									
控制組	30-200*	1380	AA <sub>optimal</sub> ([AA]=0.1 )	-	-	-	100/100	0, 2, 6, 24, 48, 72, 120	NB, AA, NB byproduct, pH <sub>soil</sub>
				0.21	-	-			
				1	-	-			
				-	-	-			

(\*) 30-200 mesh 為土壤粒徑 0.074-0.59 mm; 30-70 mesh 為土壤粒徑 0.21-0.59 mm; 70-200 mesh 為土壤粒徑 0.074-0.21 mm。

## 4-3 實驗分析方法

### 4-3-1 硝基苯及其副產物之分析

#### 1. 高效能液相層析儀分析

NB 及其可能副產物以高效能液相層析儀(High-performance liquid chromatography, HPLC，型號：Agilent 1100)搭配 UV 可變波長偵測器(VWD)分析，使用管柱為 SUPELCOSIL™LC-18。並以乙腈/RO 水 = 60/40(v/v)作為流洗液，流速為 0.9 ml/min，NB 以波長 270 nm 進行分析；副產物 AN 則以波長 230 nm 進行分析。

NB 檢量線配製方式，先取適量 NB 配製在甲醇中作為儲備液，配製一系列不同濃度之 NB 濃度，再以 HPLC 進行分析；苯胺則是配製在 RO 水中，其餘皆跟 NB 配製方式相同。圖 4-3 為 NB 之分析圖譜，圖 4-4 則為 NB 之檢量線；圖 4-5 為 AN 之分析圖譜，圖 4-6 則為 AN 之檢量線。

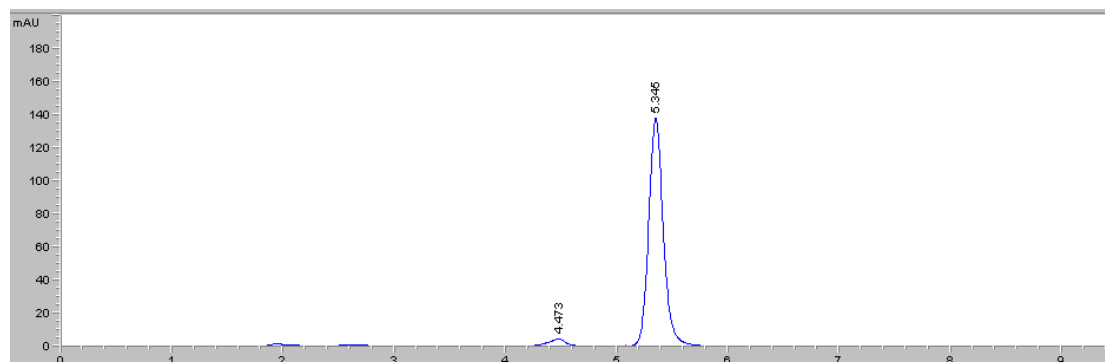


圖 4-3 NB 之 HPLC 層析圖譜

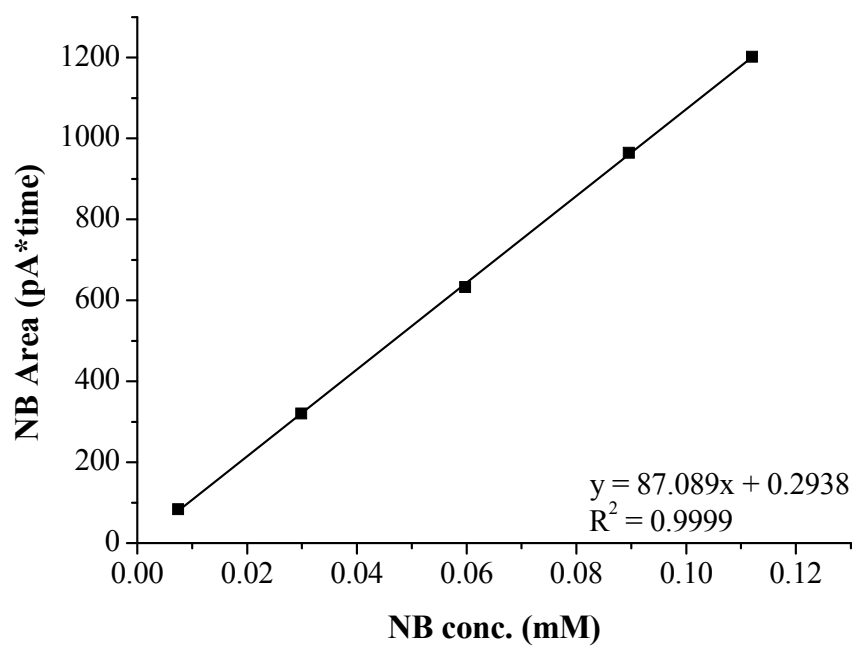


圖 4-4 NB 檢量線範例



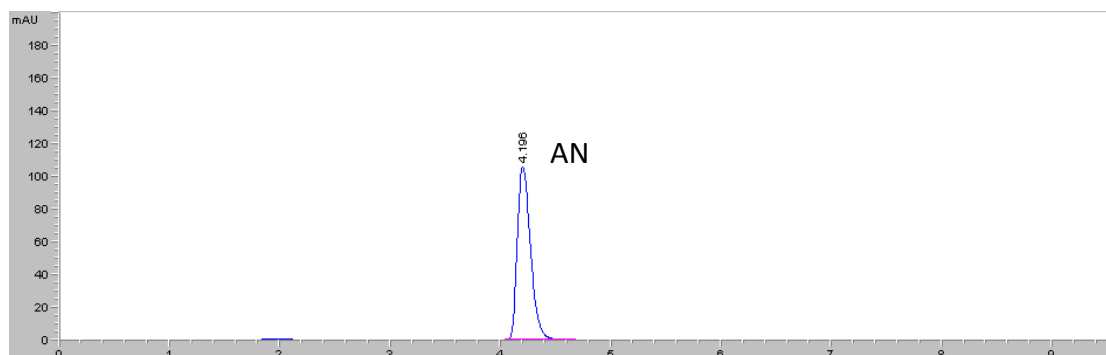


圖 4-5 AN 之 HPLC 層析圖譜

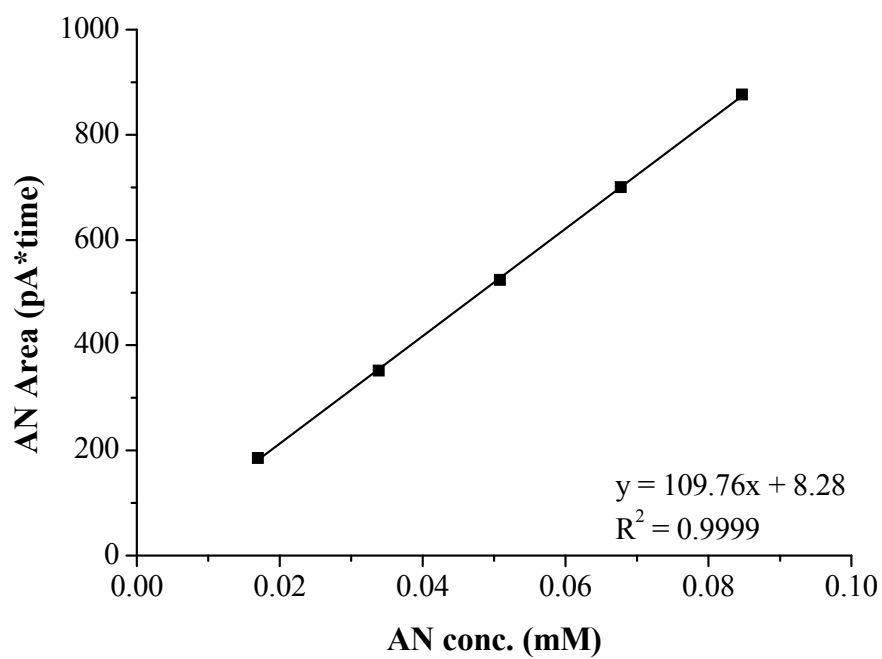


圖 4-6 AN 檢量線範例

## 2. 氣相層析/質譜儀分析

本實驗亦嘗試以氣相層析/質譜儀 (Gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)分析 NB 及其可能降解副產物，GC 型號為 Agilent 7890A；MS 之型號則為 Agilent5975C。採用之分析管柱為 Agilent J&W Scientific HP-5。MS 之游離源為電子撞擊式(Electron impact, EI)，電子能量為 70 eV，掃描模式為全離子掃描，對質荷比(Mass-to-charge ratio,  $m/z$ )50~260 之離子進行掃描。圖 4-7(a)及(b)分別為 NB 及 AN 之質譜圖。

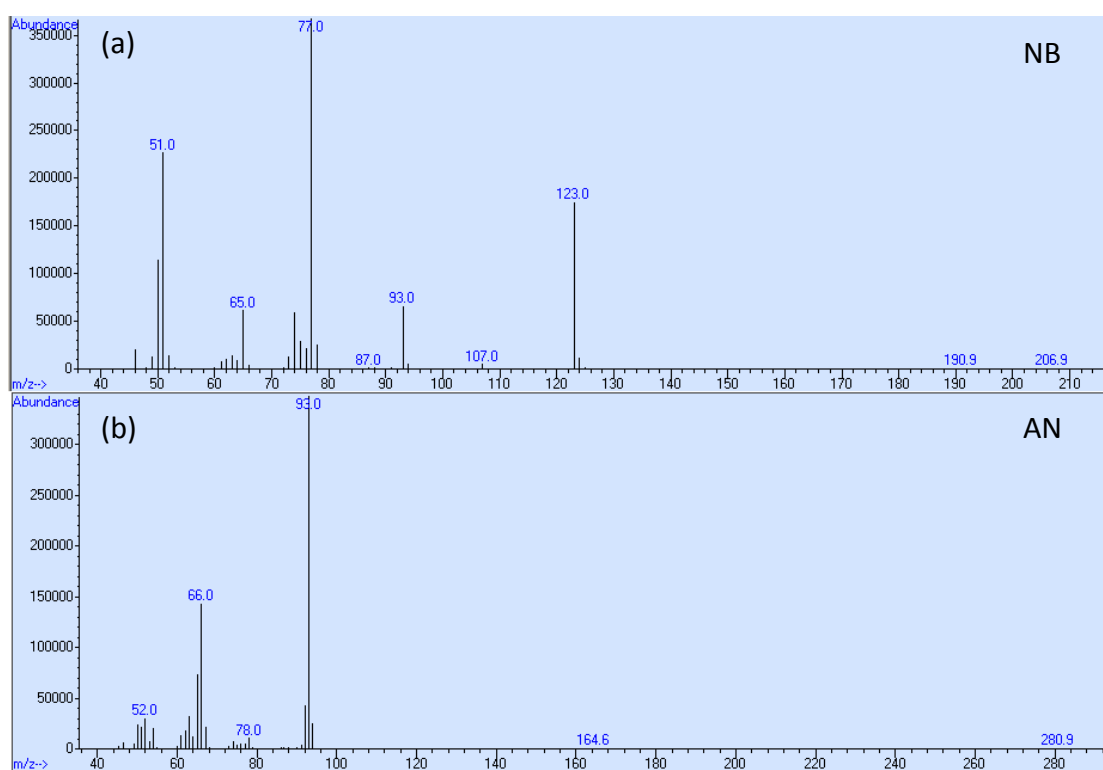


圖 4-7 (a)NB 及(b)AN 之質譜圖

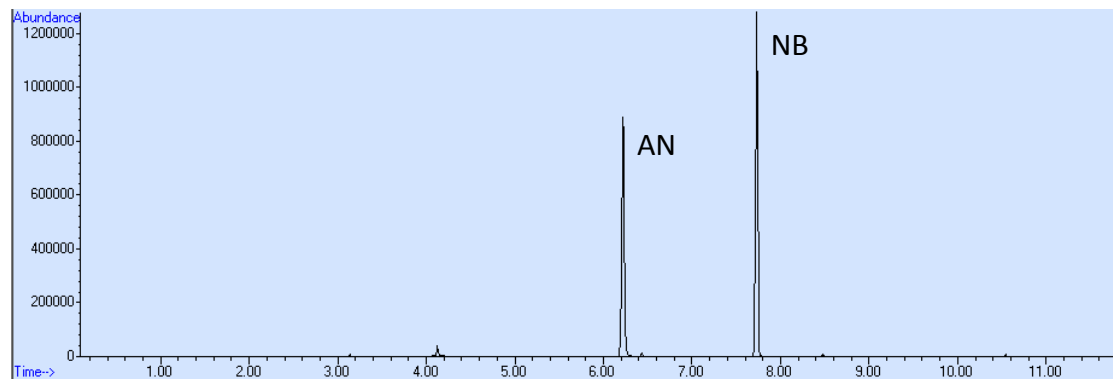


圖 4-8 NB 及 AN 之 GC/MS 層析圖譜

#### 4-3-2 維生素 C 分析

AA 檢量線則是取適量 AA 配製成一系列不同濃度之 AA 溶液，再以 HPLC 進行分析，AA 分析方法與 4-3-1 節分析 AN 方式相同(分析波長：230 nm)。圖 4-9 為 AA 之分析圖譜，圖 4-10 則為 AA 之檢量線。

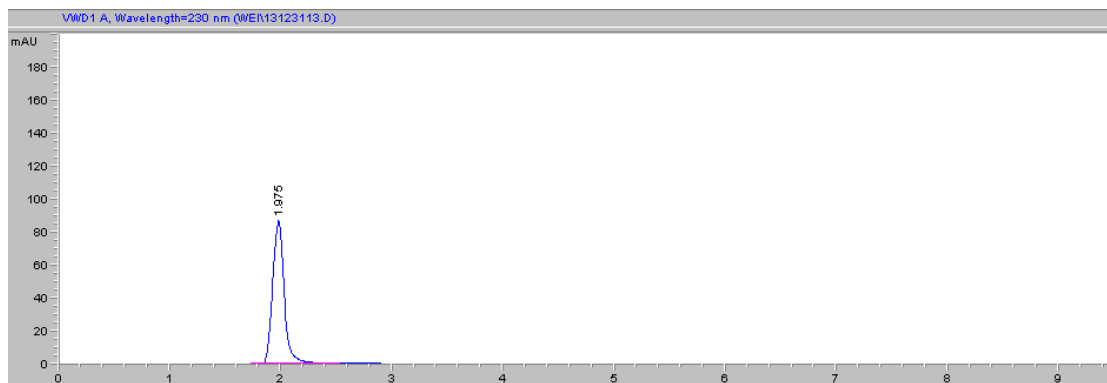


圖 4-9 AA 之 HPLC 層析圖譜

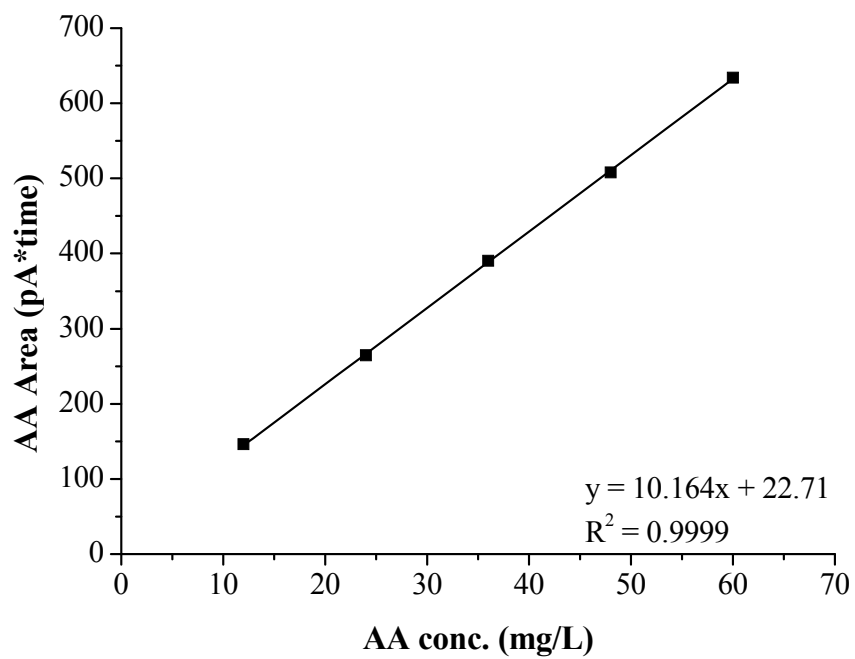


圖 4-10 AA 檢量線範例

## 4-4 工作進度甘特圖

年月  工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備 註
目標一：探討不同 pH 之條件下，維生素 C 還原降解硝基苯之能力及其反應動力模式													
不同 pH													
不同維生素 C 濃度													
不同硝基苯濃度													
目標二：探討維生素 C 還原降解硝基苯污染土壤之效能，評估翻土混合法現址施作的操作條件。													
操作參數 (不同土水比、泥水相 攪拌速度、反應時間)													
濃度條件影響													
現址翻土混合法													
報告撰寫													
工作進度估計百分比 (累積數)	10%	20%	30%	40%	50%	55%	60%	70%	80%	90%	100%		
預定查核點	第一季		探討維生素 C 於水相中降解硝基苯之能力										
	期中		模擬現地處理硝基苯污染土可行性評估										
	期末		相關數據探討及完成報告撰寫										
說明：													
1、 工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。													
2、 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。													
3、 「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。													

## 第五章 結果與討論

### 5-1 不同 pH 對水相系統之影響

實驗首先探討不同 pH (~6 (unctrl.)、9、11、12 及 13) 及 AA 有無添加下，NB 還原降解之情形，圖 5-1 顯示。不同 pH 條件下，AA 還原降解 NB 反應過程中，NB 及 AA 隨時間之濃度變化。實驗結果顯示，提高 pH，NB 之降解效果增加(圖 5-2 (a))，亦可觀察到 AA 會隨 NB 降解而隨之分解(圖 5-2 (b))。

此外，由此部分之實驗結果得知，AA 還原 NB 之降解效果受溶液 pH 之影響，因此後續實驗進一步進行 AA 還原降解 NB 隨時間之濃度變化趨勢，探討 AA 還原降解 NB 之反應速率。

實驗結果得知，於不同 pH 及無 AA 存在之條件下，反應 120 小時後，NB 幾乎無降解情形發生。由圖 5-1 亦可觀察到添加 AA 及 pH 為~6 (unctrl.)、9、11、12 及 13 之條件下，反應 120 小時後，NB 之降解量分別約為 0、10、30、80 及 80%。於 pH~6 (unctrl.)之條件下，AA 無法有效還原降解 NB，可能是因 AA 為二質子酸，當 AA 添加後，其溶液之 pH 降至 2，於低 pH 之條件下，AA 主要以分子形態  $C_6H_8O_6$  存在，無進一步解離及釋出電子，因此，無法還原降解 NB。

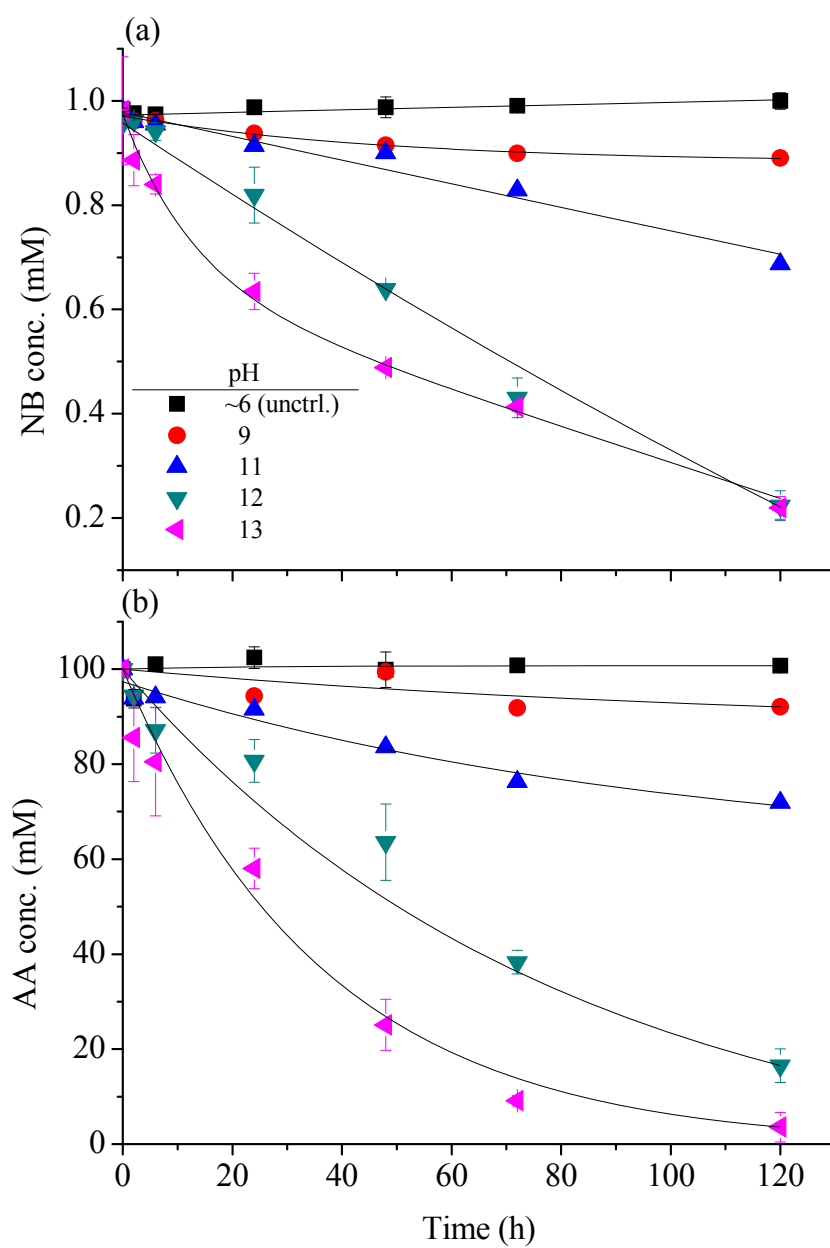


圖 5-1 不同 pH 條件下，AA 還原降解 NB 反應過程中(a)NB 及(b)AA 隨時間之濃度變化

實驗條件： $[\text{NB}]_0 = 1 \text{ mM}$ 、 $[\text{AA}]_0 = 100 \text{ mM}$ 。

於 pH 9 - 13 之條件下，NB 降解程度隨 pH 增加而增加。當溶液 pH 控制在 9 及 11 ( $> pK_{a1, AA}$  (4.25))，AA 可解離出一個  $H^+$ ，形成  $C_6H_7O_6^-$ ，其可能會再進一步釋出電子，而可與 NB 作用，使 NB 還原降解。而當溶液 pH 控制在 12 及 13 ( $> pK_{a2, AA}$  (11.79))，AA 會再解離出  $H^+$ ，形成  $C_6H_6O_6^{2-}$ ，並進一步釋出電子，而可有效還原降解 NB。而 Lin and Liang[3]曾探討於不同初始 pH (2, 7, 12, 13)之條件下，AA 對四氯化碳還原降解之影響，其研究結果指出溶液維持鹼性環境，AA 可有效還原降解四氯化碳，由此可知，於鹼性條件下，AA 具有較強之還原能力。

由於 NB 降解的同時會伴隨 AA 分解，為避免 AA 分解造成之反應干擾及了解 NB 降解動力，嘗試以初始速率法計算 NB 之初始反應速率(initial rate,  $r_0$ )，其反應速率如式(5-1)所示。同樣地，AA 之分解速率亦可以此法計算其初始反應速率如式(5-2)所示。

$$r_0 = -\frac{d[NB]}{dt} \quad (5-1)$$

$$r_0 = -\frac{d[AA]}{dt} \quad (5-2)$$

$r_0$  為初始反應速率，[NB]及[AA]分別為 NB 及 AA 之濃度。以多項式迴歸分析(polynomial regression analysis)進行 NB 降解及 AA 分解之方程式迴歸，其所獲得的方程式中反應速率代表在此迴歸曲線中單位時間之切線斜率，若假設此方程式之時間點為 0，即可代表初始反應速率。因此，於不同 pH (9、11、12 及 13)之條件下，AA 還原降解 NB 之 NB 初始反應速率依序為 0.0015、0.0016、0.0082 及 0.0099 mM/h。而 AA 之分解初始反應速率則分別為 0.02、0.25、0.54 及 1.85 mM/h (如表 5-1 所示)。由 NB 及 AA 之初始反應速率可知，NB 及 AA 之降解及分解初始反應速率隨 pH 增加而增加。進一步由初始反應速率可知，於 pH 為 9、11 ( $> pK_{a1, AA}$  (4.25);  $< pK_{a2, AA}$  (11.79)) 之條件下，NB 之降解速率相似，但 AA 之分解速率則會隨 pH 提高而增加。而於 pH 為 12、13 ( $> pK_{a2, AA}$  (11.79))之條件下，NB 降解及 AA 分解速率皆隨 pH 增加而增加。數據顯示，當溶液之 pH 高於 AA 之  $pK_{a2}$ ，可有效使 NB 還原降解，此乃 AA 除自身具有還原力外，亦可能於分解過程中產生電子轉



移，依據式(5-3)-(5-5) [3]，進而可促使 NB 還原降解。

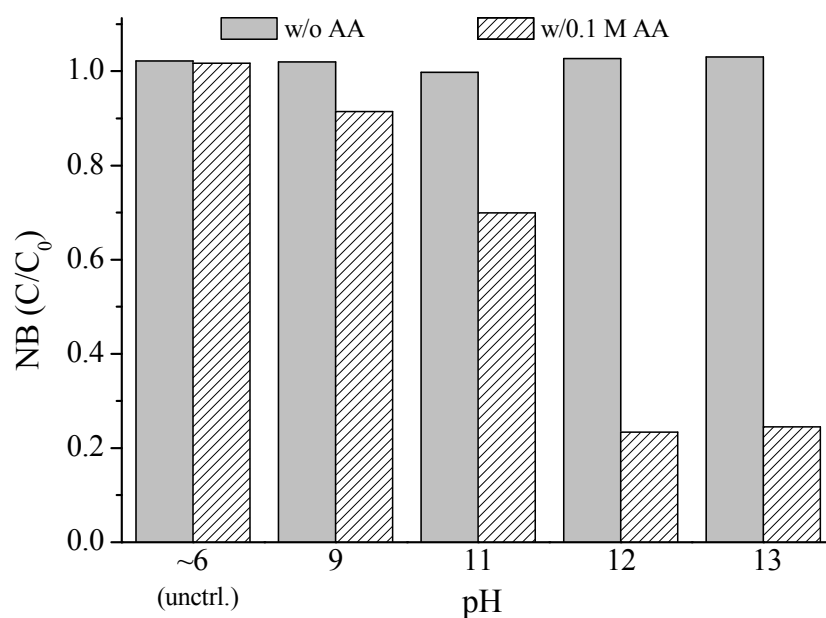
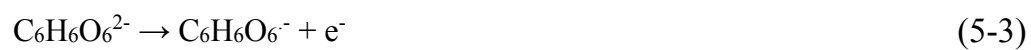


圖 5-2 不同 pH 條件下，AA 還原降解 NB 之去除率

實驗條件：[NB]<sub>0</sub> = 1 mM、[AA]<sub>0</sub> = 100 mM、pH = ~6 (unctrl.), 9, 11, 12, 13、  
反應時間：120 小時。

雖然 pH 越高，AA 還原降解 NB 之初始反應速率越快，但高 pH 亦可能導致 AA 過度消耗，而無法有效降解 NB，且由初始速率得知，pH 增加(12 升至 13) NB 之降解速率僅些微提高，而 pH 13 之 AA 分解速率卻約高於 pH 12 的 3.5 倍，因此，後續實驗選用 pH 12 之條件下，探討改變 NB 及 AA 濃度對 AA 還原降解 NB 之影響。

Lin and Liang [3]研究指出於初始 pH 13、AA 之濃度為 10 mM 及四氯化碳濃度為 0.08 mM 之條件下，AA 不僅可有效還原降解四氯化碳，且於反應 28 天後，AA 之濃度測無顯著變化。其結果與本研究之結果有所差異，可能原因為本研究使用之 AA 初始濃度(100 mM)較高(濃度相差 10 倍)，而 1 mol AA 可解離出 2 mol  $H^+$ ，因此，100 mM [AA]若完全解離，會產生 200 mM  $[H^+]$ 。若溶液中 pH 9 (0.01 mM  $[OH^-]$ )、pH11 (1 mM  $[OH^-]$ )、pH 12 (10 mM  $[OH^-]$ )及 pH 13 (100 mM  $[OH^-]$ )之條件下，AA 之解離皆會使溶液之 pH 降至酸性，然而本研究為使溶液之 pH 維持固定，使用 pH 控制器使各溶液之 pH 固定於設定之數值 $\pm 0.2$  內，因此額外添加  $OH^-$ 以控制鹼性 pH，可能進一步促使 AA 分解，而維持之 pH 越高， $OH^-$ 之添加量相對越多，因此 pH 越高，使得 AA 之消耗量越多，因此在 AA、NB、 $H^+$ 及  $OH^-$ 交互作用下，使得 AA 有顯著分解之情形發生。

表 5-1 不同 pH 條件下，NB 及 AA 之初始降解速率

pH	NB $r_0$ (mM/h)	AA
unctrl. ( $6_{(initial)} - 2_{(final)}$ )	-	-
$9 \pm 0.2$	0.0015	0.02
$11 \pm 0.2$	0.0016	0.25
$12 \pm 0.2$	0.0082	0.54
$13 \pm 0.2$	0.0099	1.85

## 5-2 維生素 C 及硝基苯濃度對水相系統之影響

由前節不同 pH 實驗中所得 pH 12 為較佳之 NB 降解條件，因此後續實驗進一步於 pH 12 條件下進行試驗，探討改變不同 NB 及 AA 濃度對 AA 還原降解 NB 之影響。

圖 5-3 (a)呈現不同 NB 濃度對 AA 還原降解 NB 隨時間變化之關係，實驗結果顯示，當反應 120 小時後，於不同 NB 濃度(0.1, 1, 10 mM)下，NB 之去除率分別為 100、75 及 25%。而由圖 5-3 (b)亦可觀察到 AA 分解量隨 NB 濃度增加而增加。進一步推算其初始反應速率，可知改變 NB 濃度(0.1, 1, 10 mM)，AA 還原降解 NB 之 NB 初始降解反應速率分別為 0.0025、0.0082 及 0.0711 mM/h；而 AA 初始分解反應速率則分別為 0.3777、0.5436 及 2.018 mM/h，初始反應速率數值列於表 5-2 中。

由 NB 去除率及 NB 初始降解反應速率得知，低濃度之 NB (0.1 mM)於反應 120 小時後雖可完全還原降解，但其初始反應速率僅為 0.0025 mM/h。相較於高濃度之 NB (10 mM)，其去除率雖僅 25%，但其初始反應速率(0.0711 mM)高於低濃度 NB 之組別。此外，由 AA 之初始反應速率發現 NB 之濃度越高，AA 之初始分解反應速率越快。數據顯示，改變 NB 初始濃度及固定 AA 濃度之條件下，低濃度 NB (0.1 mM)之初始降解反應速率較慢，而 AA 之初始分解反應速率亦較慢，因此於反應 120 小時後，AA 可完全降解低濃度之 NB。相較於高濃度之 NB (10 mM)其降解之初始反應速率較快，且會消耗較多 AA (初始分解速率為 2.018 mM/h)，然其去除率僅 25%，可能是因反應 120 小時後，AA 也幾乎完全分解，致使無法有效降解 NB，因此，針對高污染濃度之 NB，可能需更高濃度之 AA 才可提高 NB 之去除率。顯示 AA 還原降解 NB，NB 之降解效果除了會受 pH 影響外，NB 之初始濃度亦是影響 NB 降解效率主因之一。

當 NB 為 1 mM 時，於反應 120 小時內，則不僅可觀察到 NB 幾乎降解，AA 之殘留濃度亦高於高濃度 NB 組別，因此後續實驗則固定 NB 濃度為 1 mM，探討不同濃度之 AA 對 AA 還原降解 NB 之影響。

表 5-2 NB 及 AA 濃度影響試驗，AA 還原降解 NB 之降解速率

Experiment	AA/NB(mM/mM)	NB	AA	$k \times 10^{-4}$ (mM <sup>-0.8</sup> h <sup>-1</sup> )
		$r_0$ (mM/h)		
1	100/0.1	0.0025	0.3777	1.702
2	100/1	0.0082	0.5436	0.820
3	100/10	0.0711	2.0180	1.044
4	50/1	0.0033	0.4705	0.660
5	100/1	0.0082	0.5436	0.820
6	200/1	0.0091	0.9888	0.455

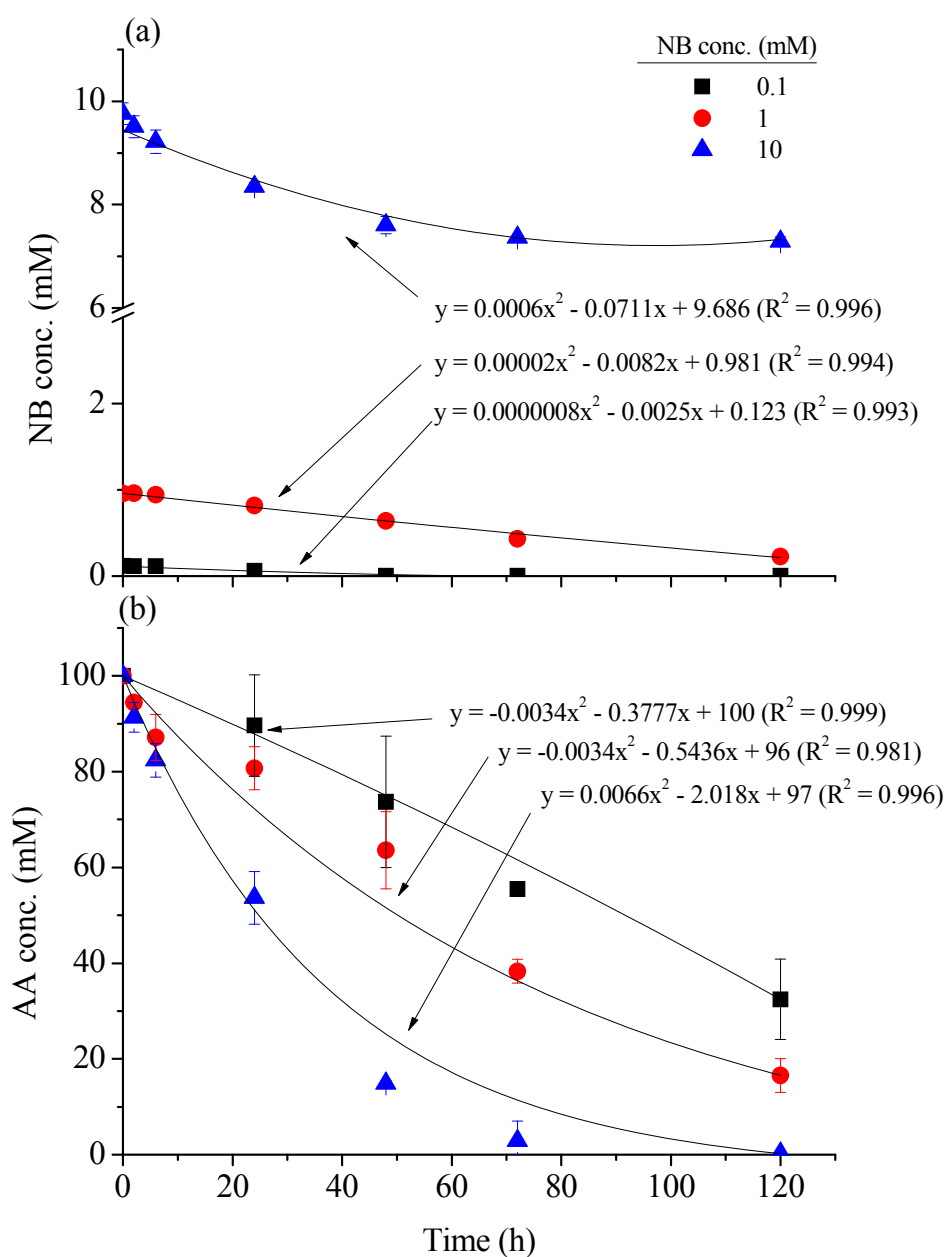


圖 5-3 於 pH 12 之條件下，不同 NB 濃度對 AA 還原降解 NB 之(a) NB 及(b) AA 隨時間之濃度變化

實驗條件：[NB]<sub>0</sub> = 0.1, 1 and 10 mM、[AA]<sub>0</sub> = 100 mM、pH = 12。

實驗進一步探討 pH 12 之條件下，維生素 C 濃度對 AA 還原降解 NB 之影響，NB 之降解趨勢如圖 5-4 (a)所示。由實驗結果發現，改變不同 AA 濃度，NB 之降解程度隨 AA 濃度增加而增加，而 AA 之消耗程度亦隨 NB 降解程度提高而增加。不同維生素 C 濃度(50, 100, 200 mM)對 AA 還原降解 NB 之 NB 初始降解反應速率分別為 0.0033、0.0082 及 0.0091 mM/h，其於反應 120 小時後，NB 之去除率分別為 30、75 及 90%，而 AA 之初始分解速率則分別為 0.4705、0.5436 及 0.9888 mM/h。由數值得知，當 AA 之濃度為 100 及 200 mM 時，反應 120 小時後，NB 之降解效果皆較佳(相較於 50 mM AA)，且 NB 之初始降解反應速率相似，但組別 200 mM AA 之初始分解反應速率則高於組別 100 mM AA 的 1.8 倍，顯示提高 AA 之初始濃度，雖可加快 NB 之降解速率，但亦可能會過度消耗 AA，因此，AA 還原降解 NB 之 AA 較適濃度為 100 mM，其可有效還原降解 1 mM NB。

於 pH 12 之條件下，AA 還原降解 NB 可以式(5-6)之反應速率方程式表示。而為了避免 AA 或 NB 分解相關副產物生成所造成 AA 與 NB 之交互反應之干擾，因此使用初始速率法[45]，將式(5-6)改寫成式(5-7)。

$$r = k[NB]^a[AA]^b \quad (5-6)$$

$$r_0 = k[NB]^a[AA]^b \quad (5-7)$$

$r$  為反應速率， $k$  為反應速率常數， $a$  及  $b$  分別為 NB 及 AA 之反應階數， $r_0$  則為初始反應速率。

由改變不同 NB 濃度(0.1、1 及 10 mM)對 AA 還原降解 NB 之影響試驗，可求得各實驗條件之初始反應速率(列於表 5-2 中)。由上述之實驗數值可求得反應階數  $a$ 。

以改變 NB 濃度為 1 及 10 mM (實驗組別為 2 及 3)之組別為例

表 5-2 中之實驗組別為 2 及 3 之初始反應速率分別為 0.0082 及 0.0711 mM/h，其 NB 之反應階數可以下式(8)進行計算[46]，而當 AA 濃度固定之條件下，可將式(5-8)可改寫成(5-9)，再代入這兩個組別之初始反應速率(如式(5-10))，可求得反應階數  $a = 0.938$ 。

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{k[NB]_3^a [AA]_3^b}{k[NB]_2^a [AA]_2^b} \quad (5-8)$$

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{k[NB]_3^a}{k[NB]_2^a} = \left( \frac{[NB]_3}{[NB]_2} \right)^a \quad (5-9)$$

$$\frac{0.0711 \text{ mM/h}}{0.0082 \text{ mM/h}} = \left( \frac{10 \text{ mM}}{1 \text{ mM}} \right)^a ; a = 0.938 \quad (5-10)$$

另一方面，由改變不同 AA 濃度(50、100 及 200 mM)對 AA 還原降解 NB 之影響試驗，亦可求得各實驗條件之初始反應速率(亦列於表 5-2 中)。由上述之實驗數值可求得反應階數  $b$ 。

以改變 AA 濃度為 50 及 200 mM (實驗組別為 4 及 6)之組別為例

表 5-2 中之實驗組別為 4 及 6 之初始反應速率分別為 0.0033 及 0.0091 mM/h，其 NB 之反應階數亦可以式(5-8)進行計算，而當 NB 濃度固定之條件下，可將式(5-8)可改寫成(5-11)，再代入此兩組別之初始反應速率(如式(5-12))，可求得反應階數  $b = 0.732$ 。

$$\frac{r_6}{r_4} = \frac{k[AA]_6^b}{k[AA]_4^b} = \left( \frac{[AA]_6}{[AA]_4} \right)^b \quad (5-11)$$

$$\frac{0.0091 \text{ mM/h}}{0.0033 \text{ mM/h}} = \left( \frac{200}{50} \right)^b ; b = 0.732 \quad (5-12)$$

由計算兩兩組別間之比值，可求得 NB 及 AA 之反應階數分別為  $a = 0.833 \pm 0.149$  及  $b = 1.022 \pm 0.411$ 。此外，由求得之反應階數及初始反應速率，可進一步換算求得  $k = (1.0092 \pm 0.4107) \times 10^{-4} \text{ mM}^{-0.8} \text{ h}^{-1}$ ，因此，AA 還原降解 NB 之反應速率方程式(如式 5-13 所示)。

$$r = (1.0092 \pm 0.4107) \times 10^{-4} \text{ mM}^{-0.8} \text{ h}^{-1} [\text{NB}]^{0.833 \pm 0.149} [\text{AA}]^{1.022 \pm 0.411} \quad (5-13)$$



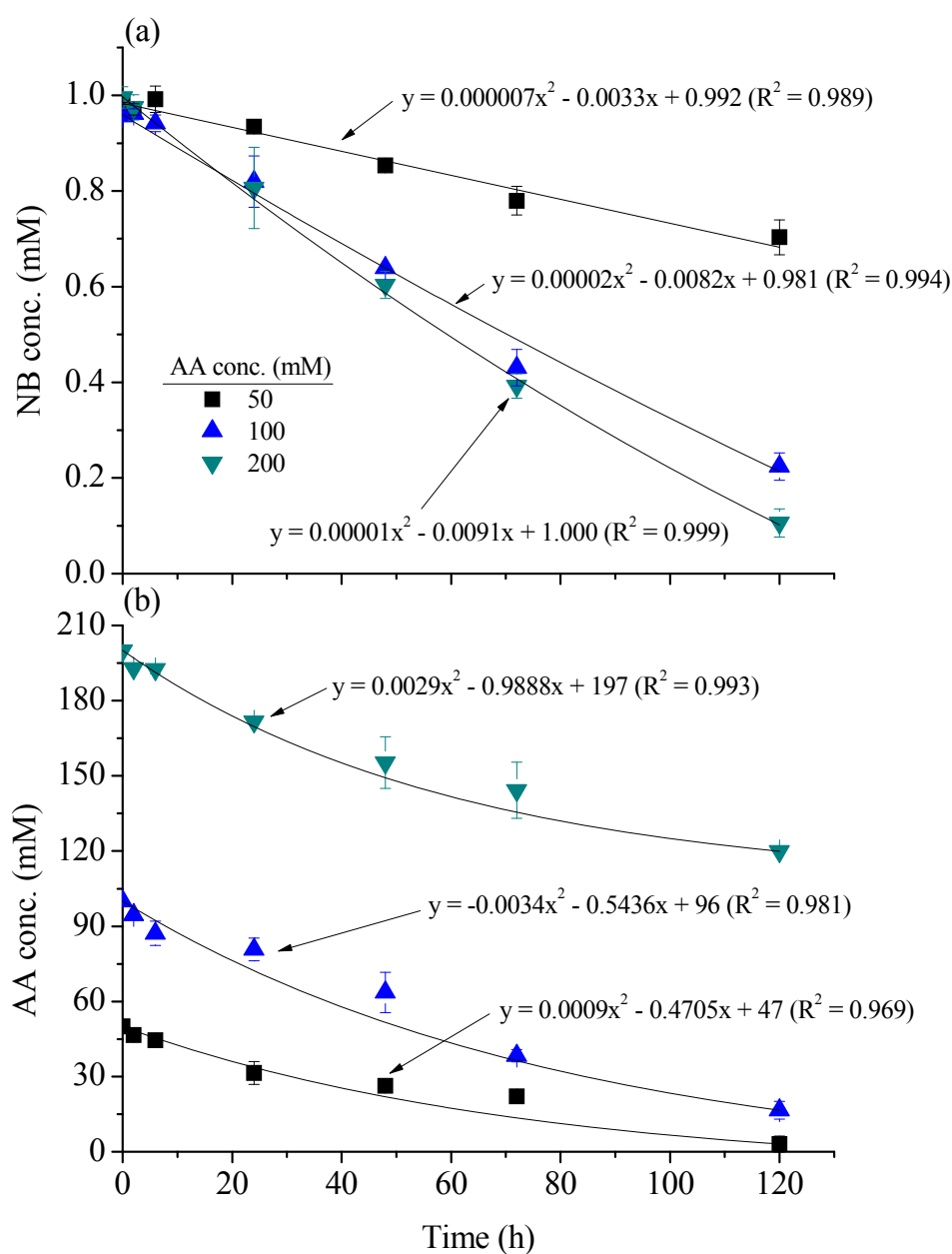


圖 5-4 於 pH 12 之條件下，不同 AA 濃度對 AA 還原降解 NB 之(a) NB 及(b) AA 隨時間之濃度變化

實驗條件：[NB]<sub>0</sub> = 1 mM、[AA]<sub>0</sub> = 50, 100 and 200 mM、pH = 12。

### 5-3 硝基苯降解之反應途徑

本研究以 HPLC/UV 分析 NB 及 AA 隨時間變化之濃度趨勢，於 pH 12 及 13 之條件下，AA 還原降解 NB 之分析過程中，觀察到層析圖譜中除了有 NB 及 AA 之波峰外，亦量測到可能為 NB 副產物之波峰。而由於本研究以還原之方式降解 NB，因此推估 NB 之還原降解副產物可能與 Agrawal 及 Trenyek [16] 探討零價鐵還原降解 NB 之影響，其降解副產物 AN 相同。進一步，以相同方法分析 AN 標準品，由圖 5-5 之 HPLC/UV 層析圖譜可知，於分析時間為 4 分鐘時，確認有 AN 之波峰，顯示 AA 還原降解 NB 之過程中有副產物 AN 之生成。

由圖 5-1、5-5 及量測 NB 及 AN 之濃度，可知於 pH 12 及 13 之條件下，由於 NB 之降解速率較快，因此降解生成副產物 AN 之濃度較高。進一步於 pH 12 之條件下，AA 還原降解 NB 之反應過程中，量測 NB 及其副產物 AN 隨時間之濃度變化，其濃度變化趨勢如圖 5-6 所示。結果顯示，NB 降解過程中，會伴隨著副產物 AN 之生成，且由圖 5-6 內插圖之 NB 及 AN 之氮平衡，於各反應時間點之氮平衡皆未達 100%，且於反應 120 小時後，總氮僅 60%，其可能原因為 AA 還原降解 NB 之過程中，除了產生副產物 AN 外，於反應系統中亦可能有其他 NB 副產物之生成。

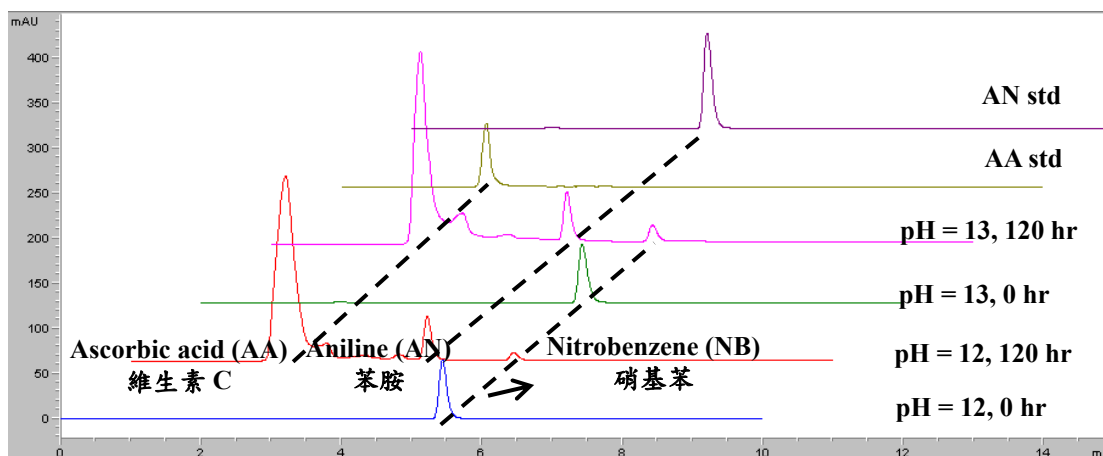


圖 5-5 鹼性條件下，AA 還原降解 NB 之 HPLC/UV 層析圖譜

實驗條件： $[NB]_0 = 1 \text{ mM}$ 、 $[AA]_0 = 100 \text{ mM}$ 、 $\text{pH} = 12, 13$ 。

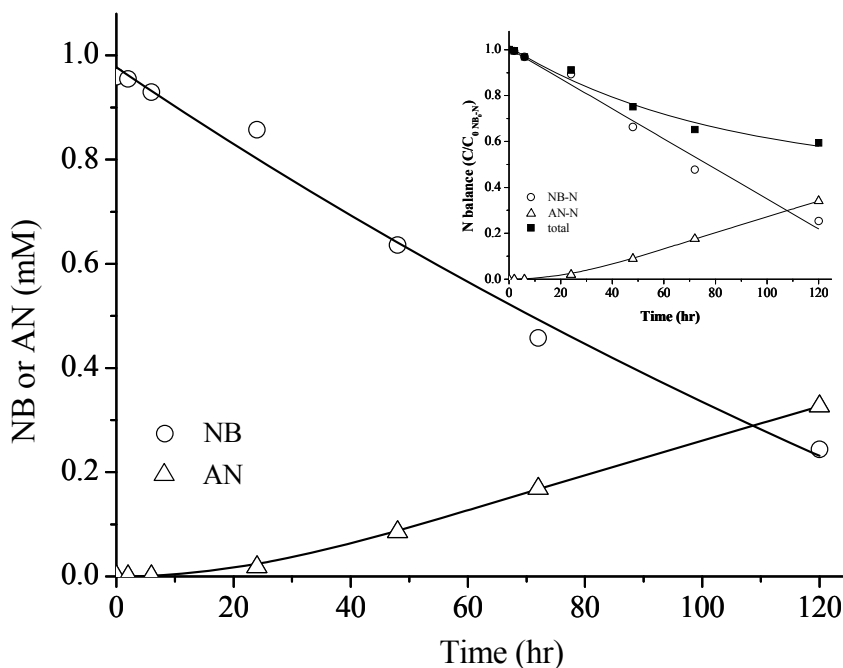


圖 5-6 AA 還原降解 NB 之過程中，NB 及其副產物隨時間之濃度變化內插圖為 NB 及其副產物之氮平衡

實驗條件： $[NB]_0 = 1 \text{ mM}$ 、 $[AA]_0 = 0.1 \text{ M}$ 、 $\text{pH}=12$ 。

由於 AA 還原降解 NB 之過程中，以 HPLC/UV 分析僅可觀察到 AN 副產物之生成，且其總氮不平衡，顯示於此系統中，可能還有 NB 其他副產物之存在，因此，後續實驗進一步以 GC/MS 分析 NB 及其可能產生之副產物，並探討 NB 之降解反應途徑。

由 GC/MS 及 MS 之分析模式為掃描模式(Scan mode)條件下，分析樣品為 pH 12 之條件下，反應 120 小時後，AA 還原降解 NB 之萃取溶液，其 GC/MS 分析圖譜如圖 5-7 所示，其中圖 5-7 (a)為此分析步驟使用之內標準品分析圖譜，圖 5-7 (b)則為此分析條件下 NB、副產物 AN 及內標準品之分析圖譜，圖 5-7 (c)則為除了 NB、AN 及內標準品外，量測到之可能副產物，於分析約 5 分鐘，發現有 NB 副產物 NSB 之波峰；而於分析約 16 分鐘時，發現可

能有偶氮苯(Azobenzene)或氧化偶氮苯(Azoxybenzene)副產物之生成。

以 GC/MS 及掃描模式下，由總離子層析圖譜(Total ion chromatogram, TIC)得知 AA 還原降解 NB 之可能副產物包含 AN、亞硝基苯、偶氮苯及氧化偶氮苯，此些物質比對 GC/MS 之質譜資料庫，其相似度皆> 90%，而其各別之主次要離子分別為(93, 66, 55)、(77, 51, 107)、(77, 51, 182)及(77, 51, 91) (如圖 5-8 所示)。TIC 分析圖譜顯示，此些物質皆可能為 NB 之降解副產物，但於分析時間為 16 分鐘時，波峰比對資料庫之數據，發現其可能為偶氮苯或氧化偶氮苯，然而圖譜並無法將其分離而判斷確切之物質。

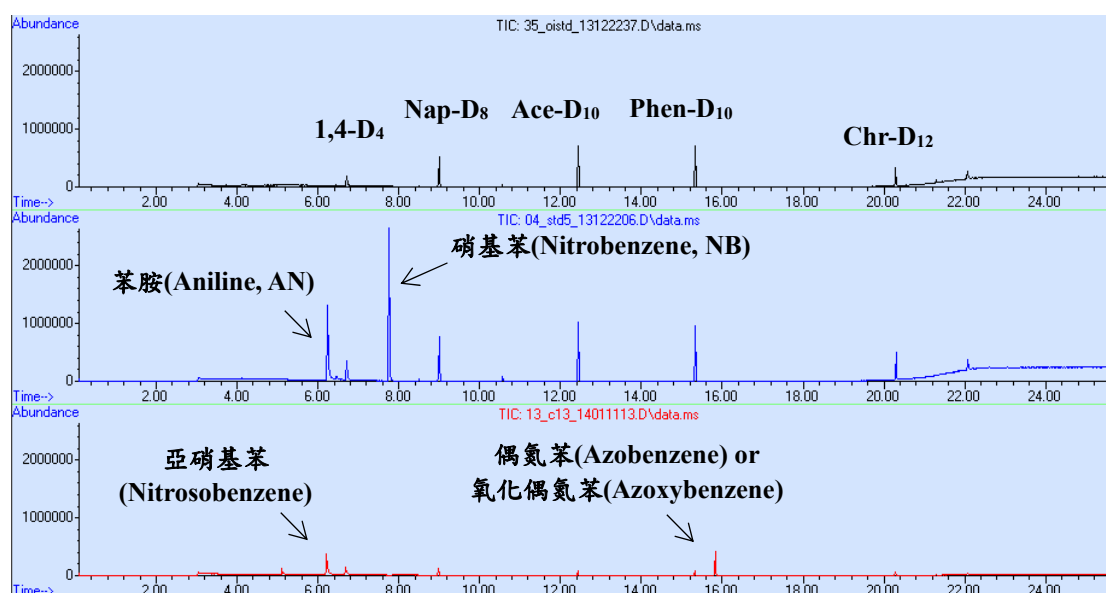
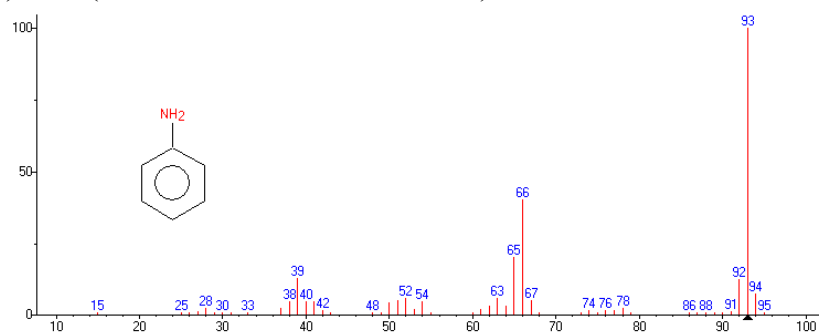
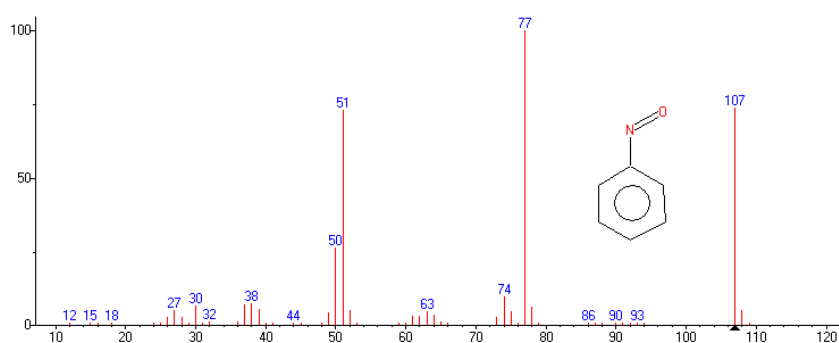


圖 5-7 (a)內標準品、(b) NB、AN 標準品及內標準品及(c) pH 12 之條件下，反應 120 小時後，AA 還原降解 NB 之 GC/MS 層析圖譜

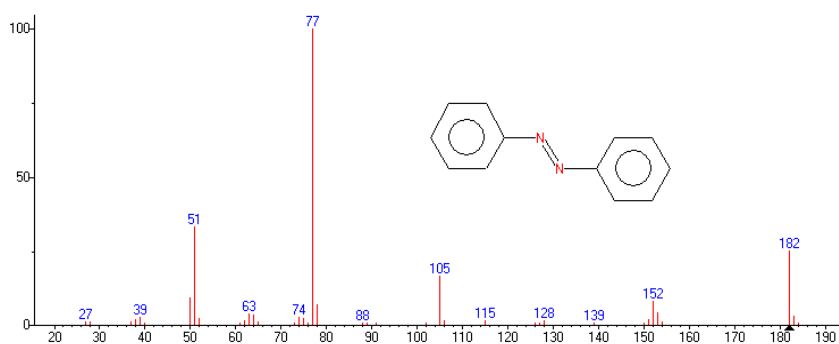
(a) 苯胺(主、次要離子：93, 66, 65)



(b) 亞硝基苯(主、次要離子：77, 51, 107)



(c) 偶氮苯(主、次要離子：77, 51, 182)



(d) 氧化偶氮苯(主、次要離子：77, 51, 91)

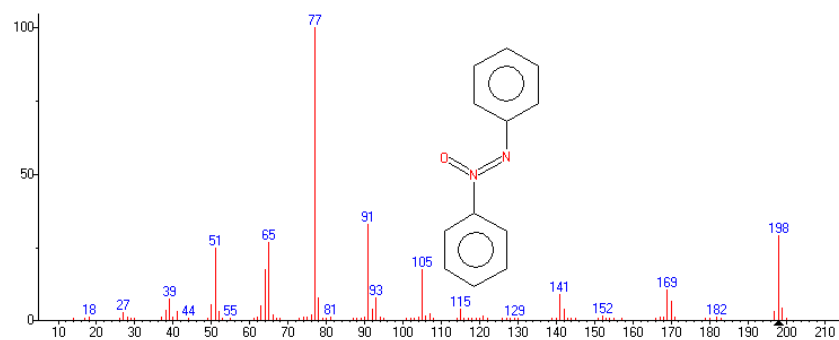


圖 5-8 (a) 苯胺；(b) 亞硝基苯；(c) 偶氮苯及(d) 氧化偶氮苯之質譜圖

為進一步釐清 NB 之副產物為偶氮苯及氧化偶氮苯、僅偶氮苯或僅氧化偶氮苯，因此嘗試將 MS 分析模式改為選擇離子模式(Selected ion monitoring, SIM)進行分析。首先先選擇偶氮苯之主次要離子進行分析(如圖 5-9 (a)所示)，由 SIM 之分析圖譜發現於約 16 分鐘時，有偶氮苯之波峰；接著改以氧化偶氮苯之主次要離子進行分析(如圖 5-9 (b)所示)，亦於相同時間發現有氧化偶氮苯之波峰。顯示於 SIM 模式下分析，有偶氮苯及氧化偶氮苯之存在，但仍無法確定於 AA 還原降解 NB 之過程中，是否皆有生成此兩種化合物，因偶氮苯及氧化偶氮苯之主次要離子分別為(77, 51, 182)及(77, 51, 91)，若於 SIM 下選擇這兩種物質之主次要離子，由於皆有 77 及 51 兩離子碎片，因此，於 SIM 模式下分析，仍無法有效區別是否存在此兩種化合物。

由於偶氮苯及氧化偶氮苯之主次要離子僅 182 及 91 之離子碎片不同，因此，進一步於 SIM 模式下，分別僅選擇 182 及 91 之離子碎片進行分析。圖 5-9 (c)及(d)分別為 SIM 模式下分別選擇 182 及 91 分析之分析圖譜。由分析圖譜得知，於 SIM 模式下，選擇離子碎片為 182，可量測到有偶氮苯之波峰；而離子碎片 91 時，則無。分析結果顯示，於分析時間為 16 分鐘時，在 Scan 模式下分析樣品，雖可能有偶氮苯及氧化偶氮苯之波峰同時存在，但經進一步於 SIM 模式下分析後，可知於此分析時間出現之波峰為偶氮苯。由此可確認，於鹼性條件下，AA 還原降解 NB 之主要可能副產物分別為 AN、NSB 及偶氮苯。

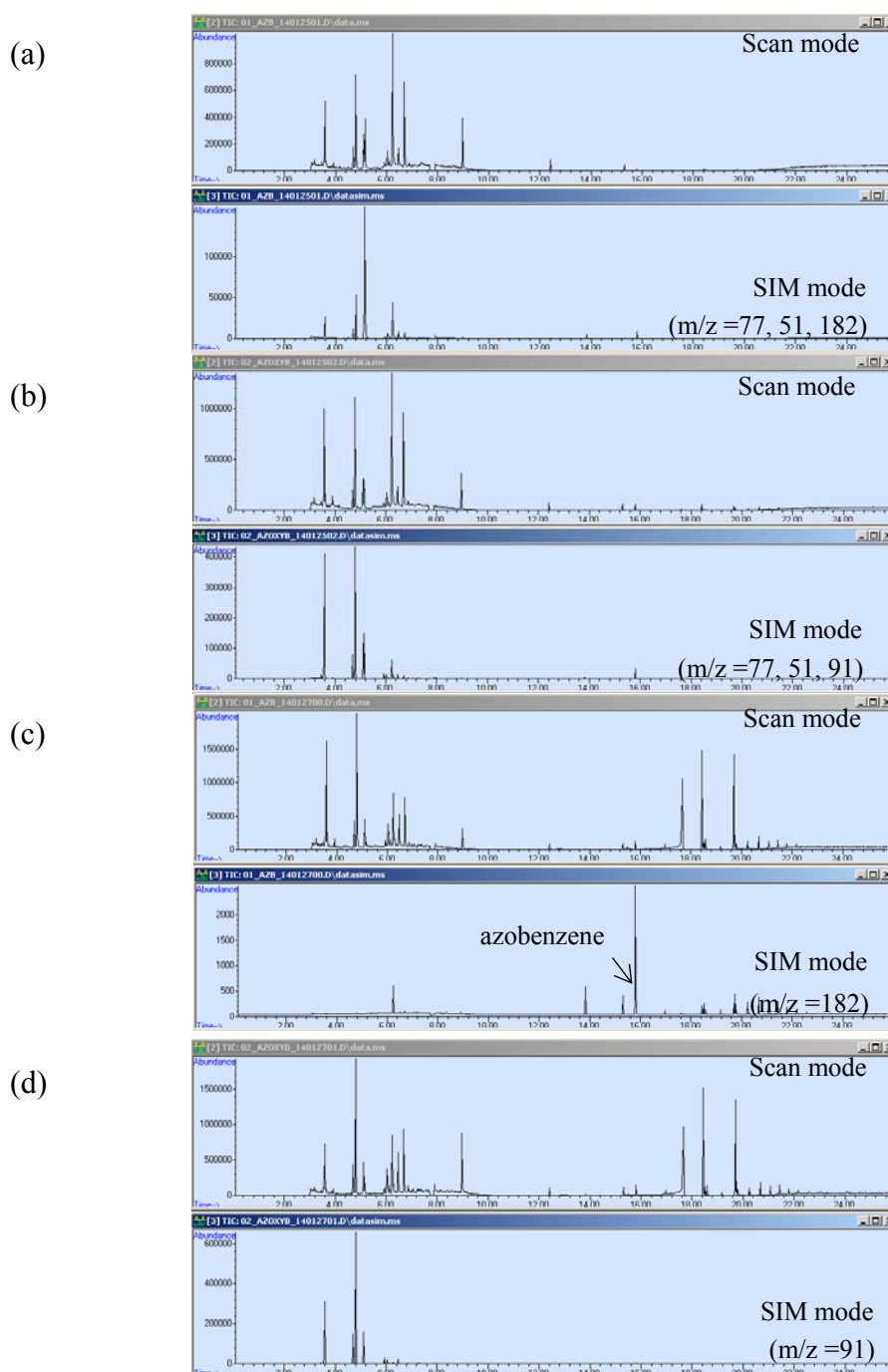
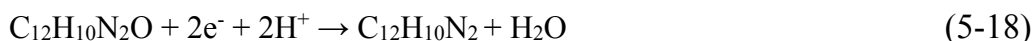
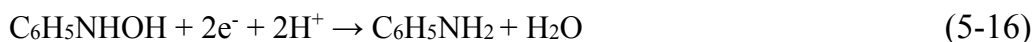


圖 5-9 於 pH 12 之條件下，AA 還原降解 NB 反應 120 小時之樣品，於 Scan 及 SIM 模式下之 GC/MS 層析圖譜，其選擇離子碎片分別為(a)偶氮苯 77, 51, 182；(b)氧化偶氮苯 77, 51, 91；(c)偶氮苯 182；(d)氧化偶氮苯 91

後續則由分析到之 NB 及副產物進行 NB 可能降解途徑之推估，見圖 5-10。由 GC/MS 之分析結果可推估 NB 得到兩個電子會先轉變成 NSB(如式(5-14))，而亞硝基苯可能再進一步得到電子，降解成苯基羥胺(N-phenyl hydroxylamine) (如式(5-15))，而苯基羥胺則可能再進一步得到電子後，降解成 AN (如式(5-16))。Agrawal and Tratnyek [16]、Mantha et al. [17]及 Dong et al. [47]曾以零價鐵還原降解 NB，其降解途徑與本研究之降解途徑相似。

此外，NB 得到電子還原轉換成 NSB 後，亦可能經縮合(Condensation)反應產生氧化偶氮苯(如式(5-17))，而產生之氧化偶氮苯得到電子，可再還原成偶氮苯(如式(5-18))，由先前 GC/MS 分析結果得知，反應過程中偶氮苯及氧化偶氮苯不易由 GC 管柱分離確認，然而可知偶氮苯相較於氧化偶氮苯為主要之中間產物，偶氮苯再進一步得到電子，可再還原成二苯基聯胺 (Hydrazobenzene) (如式(5-19))，其可再得到電子還原成 AN (如式(5-20))。





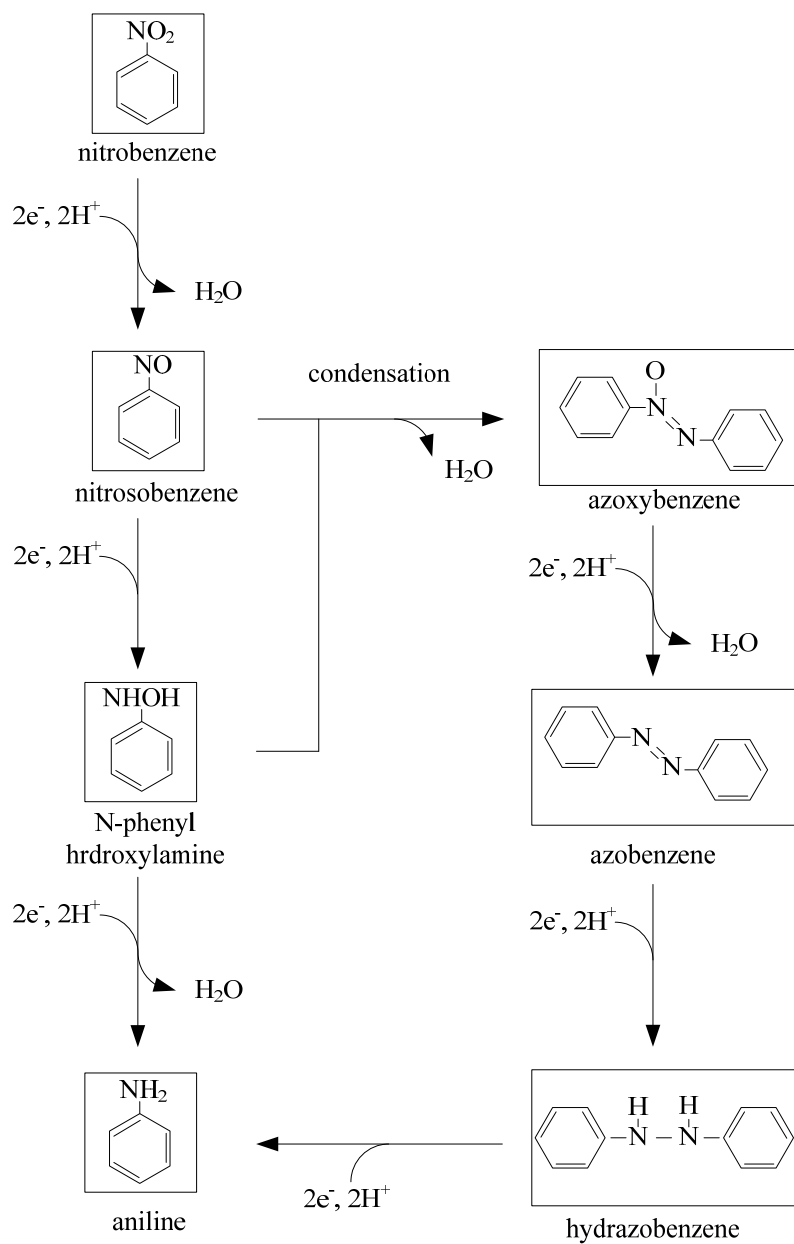


圖 5-10 鹼性環境下，AA 還原降解 NB 之 NB 可能降解途徑

#### 5-4 維生素 C 還原降解硝基苯污染土之各項參數影響

由 5-1 節之試驗結果可知，反應環境於鹼性條件( $\text{pH} > 12$ )下，AA 溶液具有較佳還原降解 NB 之能力，因此，此部分實驗先以靜置(static)方式模擬翻土混合工法，並添加石灰( $\text{CaO}$ )、熟石灰( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )及氫氧化鈉( $\text{NaOH}$ )調整反應  $\text{pH}$ ，探討對 AA 還原降解 NB 污染土之影響。

圖 5-11 (a)顯示  $\text{CaO}$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加量對 RO 水溶液  $\text{pH}$  值影響，實驗結果得知，於單獨只有 20 ml RO 水溶液組別添加適量  $\text{CaO}$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $> 0.1$  g)即可將 RO 水溶液維持於鹼性條件( $\text{pH} 13$ )；此外，若是將  $\text{CaO}$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  加到有添加 10 g 土壤之組別中，亦具有維持鹼性條件的能力( $\text{pH} 13$ )。而由圖 5-11 (b)可觀察到添加  $\text{CaO}$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $> 0.5$  g)於 AA 溶液(100 mM AA)中，亦可使其維持在鹼性條件( $\text{pH} 13$ )；此外，AA 為二質子酸，即 1 mole AA 可解離出 2 mole  $\text{H}^+$ ，因此，100 mM AA 若完全解離與 0.21 M  $\text{NaOH}$  反應，剩 0.01 M  $[\text{OH}^-]$  ( $\text{pH} 12$ )，反應系統應為鹼性條件，且由圖 5-11 (b)之內插圖顯示，藉由添加  $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (1 g)或是  $\text{NaOH}$  (0.21 M)於 AA (100 mM)溶液中，於反應時間 5 天內皆具有將環境維持在鹼性( $\text{pH} > 10$ )之能力，因此，依照相同配比等比例放大，後續實驗選擇添加  $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (10 g)或  $\text{NaOH}$  (0.21 M)作為維持反應系統  $\text{pH}$  值之方式，並探討不同水土比(100/100、200/100 ml/g)及有無添加 AA (100 mM)溶液對 AA 還原降解 NB 污染土之影響。

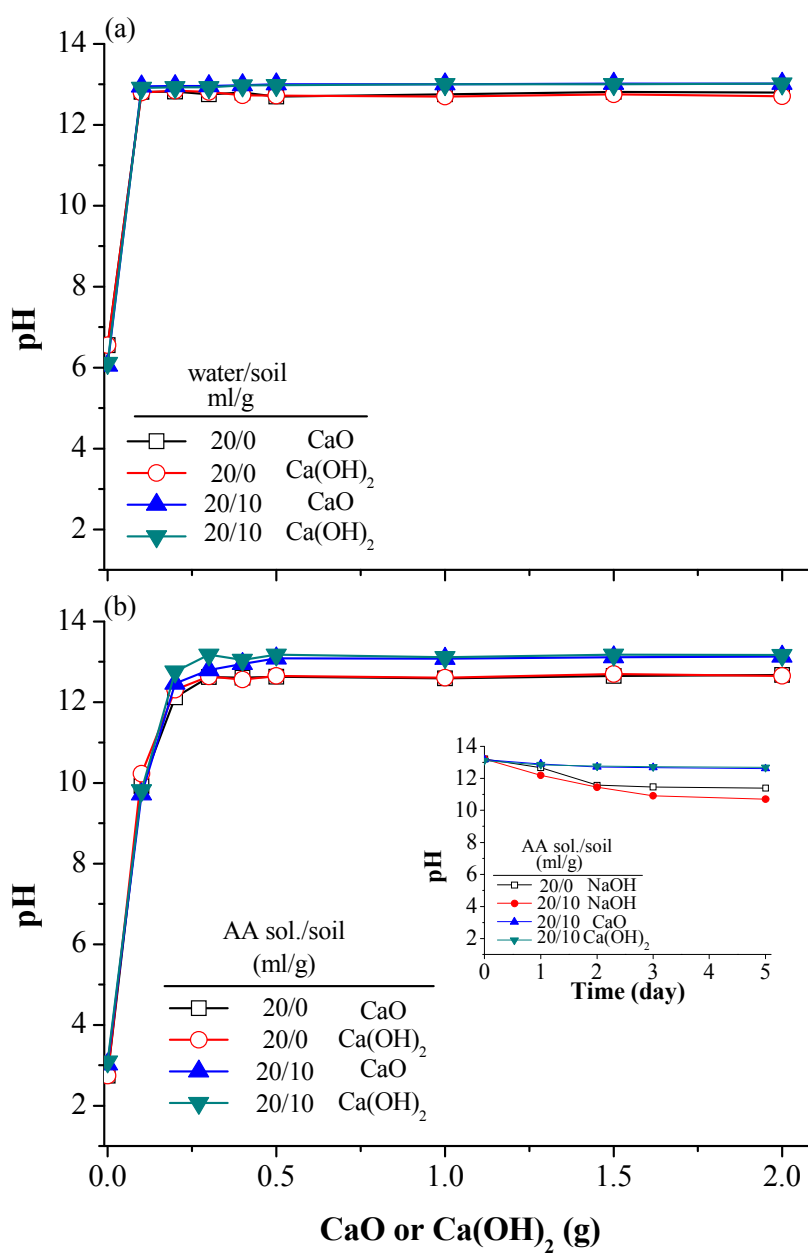


圖 5-11 CaO 或 Ca(OH)<sub>2</sub> 於(a) RO 水中(b) AA 溶液中添加量與 pH 之關係。

實驗條件： $[\text{NaOH}]_0 = 0.21 \text{ M}$ ， $[\text{AA}]_0 = 100 \text{ mM}$ ，每數據點之 pH 值於添加混合後 10 分鐘量測。

圖 5-12 顯示不同維持反應系統 pH 方式、有無添加 AA 溶液及不同水土比，AA 還原降解 NB 污染土之土相濃度隨時間變化情形，實驗結果得知，於 100 mM AA 溶液中(水土比 = 100/100 ml/g)有添加 10 g CaO、Ca(OH)<sub>2</sub> 或 0.21 M NaOH 調整 pH 值之組別，於反應時間 6 小時內，可將土相中 NB 降解約 40-60%，但由於後續反應之降解趨勢趨於穩定，即使反應 120 小時後，NB 去除率也僅提升至 60-70%，因此，實驗進一步提高反應水土比 200/100 ml/g，探討水土比對反應系統之影響。結果顯示，提高水土比(200/100 ml/g)，於反應 6 小時內即可將 NB 去除率些微提升至 60-70%，並隨著反應時間達 120 小時後，更能將 NB 去除率提高至 80-98%，因此，推測 AA 溶液具有還原降解土相 NB 之能力且反應系統之水土比為主要影響因素之一，反應溶液越多造成較佳之反應性。然而，卻觀察到控制組(無添加 AA 之 RO 水、0.21 M NaOH 或 100 mM AA 溶液)之土相 NB 濃度隨反應時間增加而減少，且其降解趨勢及反應 120 小時土相 NB 去除率(約 60%)皆與其他水土比(100/100 ml/g)之組別具有相似結果，因此，推測隨時間減少之 NB 土相濃度可能是與溶液接觸後逐漸轉移至水相中，而非與 AA 反應降解。

雖然提高反應系統水土比有助於去除土相中 NB 之污染，但為證實 AA 確實具有還原降解 NB 污染土之能力，於反應 120 小時後，將反應瓶中之上層液予以過濾，更進一步以 HPLC/UV 分析水相中 NB 及 AA 濃度，並藉由探討 NB 於土相及水相中之質量平衡評估 AA 還原降解泥水相 NB 能力。圖 5-13 為 AA 溶液以不同方式調整反應系統 pH 值，並探討不同水土比下反應 120 小時，AA 還原降解泥水相 NB，於水相及土相中 NB 之質量分布。首先以水土比(100/100 ml/g)為例，單獨添加 0.21 M NaOH、100 mM AA 或 RO 水溶液作為反應之控制組，並將圖 5-13 中控制組於水相及土相之 NB 質量進行加總，其數值整理於表 5-3，可證實於圖 5-12 中隨時間逐漸減少之土相 NB 濃度，並非揮發至氣相中或是與 AA 反應降解，而是與水溶液接觸後逐漸轉移至水相，且未經 pH 調整之 AA 溶液不具有還原降解泥水相 NB 能力。亦針對反應 120 小時後之土壤進行 pH 值測定，並整理如表 5-3，其中於 AA/CaO 或 AA/ Ca(OH)<sub>2</sub> 組別反應 120 小時後 pH 分別為 12.6、12.5，雖可將系統維持在鹼性環境，但卻不具有處理泥水相 NB 之效用，推測可能是因 AA 具有螯合金屬之能力，而 CaO、Ca(OH)<sub>2</sub> 一旦與溶液接觸反應釋出 Ca<sup>2+</sup>，隨即被 AA 螯合進而使 AA 失去還原降解 NB 之能力。另一方面，亦量測 AA/0.21 M NaOH 組別於反應 120 小時後之 pH 只有 6.8，並無法將系統維持

在鹼性環境，因此，推測可能是 NaOH 劑量不足而導致 AA 無法去除泥水相 NB。實驗為探討鹼性環境是否為影響去除泥水相 NB 效率之因素，進一步將 NaOH 劑量提高至 1M，結果顯示(見圖 5-12 及 5-13)，於 AA/1 M NaOH 組別可有效降解泥水相 NB 污染且去除率約 43%，並量測反應後 pH 為 11.4，與 5-1 節水相系統結果相符，證實將反應系統環境維持於鹼性條件下，AA 即具有還原降解 NB 之能力。

實驗為了提供更多影響現址操作參數之依據，更進一步探討反應水土比之影響，將水土比由 100/100 ml/g 提高至 200/100 ml/g，結果指出，將 AA/CaO、AA/ Ca(OH)<sub>2</sub> 及 AA/0.21 M NaOH 組別之水土比提高亦無法提升泥水相 NB 去除效果，且結果與上述水土比(100/100 ml/g)之組別相似。此外，由表 5-3 中可知水土比(100/100 ml/g)之各組別(依序為 AA/CaO、AA/Ca(OH)<sub>2</sub>、AA/0.21 M NaOH、AA/1 M NaOH)於土相中 NB 質量分別為 45.2、40.3、38.6、23.6 mg，且於相同條件下提高反應水土比(200/100 ml/g)之組別，土相中 NB 質量會稍微減少分別為 18.5、9.1、23.6、1.8 mg，而 NB 於水相中之質量除 AA/1 M NaOH 有明顯降解外，其他組別則無太大變化，因此，推測由於 NB 之辛醇-水分配係數(log<sub>K</sub>ow)為 1.85 具微溶於水之特性，且水相濃度尚未高過於最大溶解度(2100 mg/L @25°C)前，透過適當提升水土比可增加土相中 NB 轉移至水相之機會。此外，於水土比(200/100 ml/g)之 AA/1 M NaOH 組別，相較於水土比(100/100 ml/g)組別具有更佳之泥水相 NB 去除效果，且去除率可達 80%，因此，推測提升反應水土比可增加土相中 NB 轉移至水相中，可能導致 NB 與 AA 接觸機會提高，以至於反應得以更進一步去除泥水相 NB。

本實驗嘗試以 CaO、Ca(OH)<sub>2</sub> 及 NaOH 三種方式調整 AA 溶液 pH 值，結果顯示，以 1 M NaOH 調整反應系統 pH 為本實驗中較佳之方式，並藉由提升反應水土比(200/100 ml/g)將土相 NB 轉移至水相中，增加 AA 與 NB 接觸之機會以進行還原降解反應。由此可知，只要將反應系統有效維持於鹼性環境下，AA 具有還原降解泥水相 NB 之能力，更透過適當方式(如：提升水土比)增加 NB 相轉移以提升 NB 去除效率，因此，以 AA 還原降解泥水相 NB 為一可行之方式。

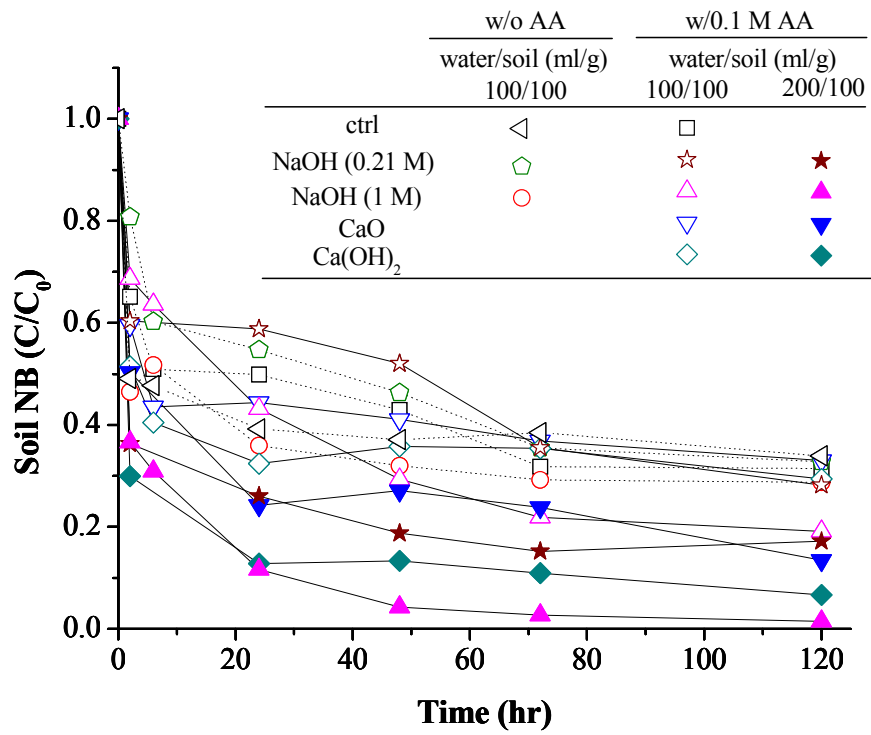


圖 5-12 於不同 pH 調整方式下，AA 還原降解泥水相 NB 隨時間之土相濃度變化

實驗條件：[AA]<sub>0</sub> = 100 mM，[NB]<sub>0</sub> = 1330.9 mg/kg，[NaOH] = 0.21、1 M，CaO、Ca(OH)<sub>2</sub> = 10 g，反應時間：120 小時。

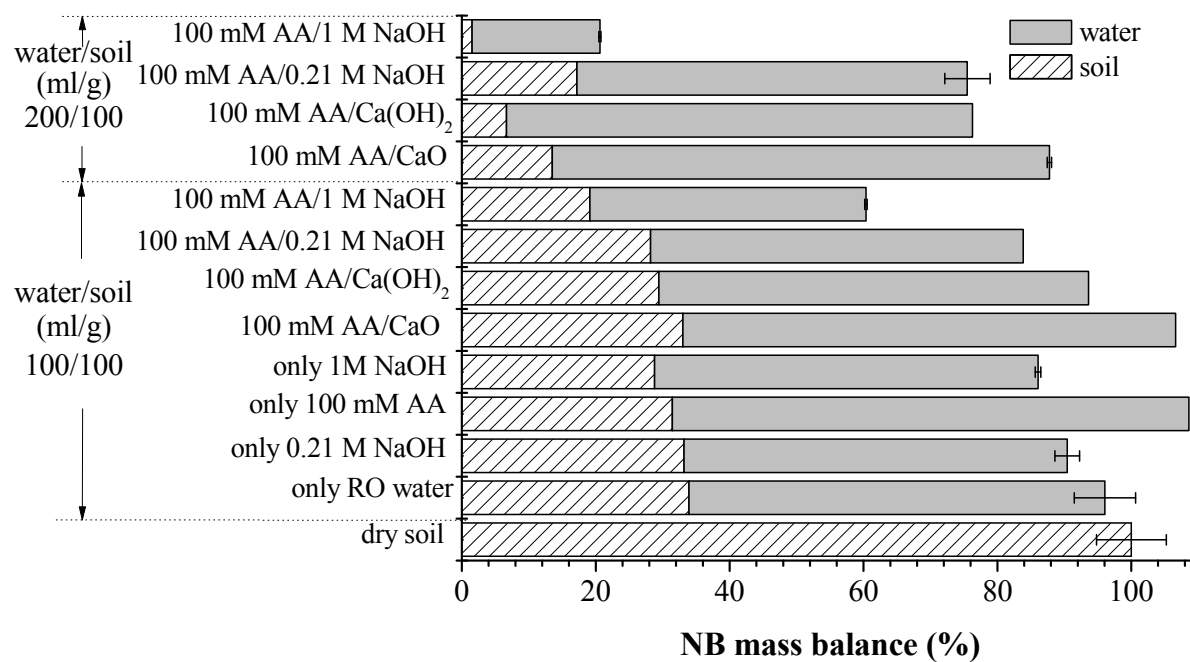


圖 5-13 於不同 pH 調整方式下，AA 還原降解泥水相 NB 於水相及土相之質量變化

實驗條件：[AA]<sub>0</sub> = 100 mM，[NB]<sub>0</sub> = 1330.9 mg/kg，[NaOH] = 0.21、1 M，CaO、Ca(OH)<sub>2</sub> = 10 g，反應時間：120 小時。

表 5-3 AA 還原降解泥水相 NB，各組分析結果

組別	水土比 (ml/g)	土相		水相		NB	土壤 pH	[AA] <sub>remaining</sub> (mM)
		NB 濃度 (mg/kg)	NB 質量 (mg)	NB 濃度 (mg/L)	NB 質量 (mg)	總質量 (mg)		
dry soil	-	1330.9	133.1	-	-	133.1	5.3	-
only RO	100/100	471.0	47.1	862.3	86.2	133.3	5.3	-
only 0.21 M NaOH	100/100	460.9	46.1	794.5	79.4	125.5	10.9	-
only 1 M NaOH	100/100	354.7	35.5	706.9	70.7	106.2	11.5	-
only AA	100/100	387.8	38.8	951.4	95.1	133.9	3.7	73.3
AA/CaO	100/100	452.3	45.2	1008.8	100.9	146.1	12.6	1.2
AA/Ca(OH) <sub>2</sub>	100/100	403.3	40.3	879.7	88.0	128.3	12.5	0.8
AA/0.21 M NaOH	100/100	386.3	38.6	763.4	76.3	115.0	6.8	24.2
AA/1 M NaOH	100/100	235.7	23.6	508.9	50.9	74.5	11.4	16.0
AA/CaO	200/100	185.0	18.5	508.9	101.8	120.3	12.6	0.5
AA/Ca(OH) <sub>2</sub>	200/100	91.2	9.1	477.2	95.4	104.6	12.4	0.5
AA/0.21 M NaOH	200/100	235.9	23.6	399.6	79.9	103.5	7.3	61.6
AA/1 M NaOH	200/100	18.4	1.8	118.0	23.6	25.4	11.4	14.0



由於實場應用時，反應系統將會受到土壤環境影響而產生更多不可預期之結果，因此為更進一步釐清本研究之技術可行性，試驗過程接著選用不同土壤粒徑代表不同質地之環境，探討 AA 於不同環境條件之適用性。

圖 5-14 為不同污染土壤粒徑，AA 還原降解泥水相 NB 於水相及土相之質量變化結果，而表 5-4 為整理自此項目實驗所分析之數值。由圖 5-14 結果可發現，不同土壤粒徑之控制組組別(only 1 M NaOH、only RO water 以及 dry soil)與前述之試驗結果相同，在反應系統中無 AA 存在的條件下，土壤中的 NB 皆無明顯的去除效果。此外，土壤中的 NB 亦會由土相環境轉移至水相環境中，導致土相之 NB 濃度降低而添加之水體 NB 濃度增高，但在未有顯著降解反應進行下，各控制組之 NB 質量平衡濃度接可維持於 80-100%。然而，進一步觀察不同土壤粒徑之 NB 於土相與水相中濃度分布情形，可發現 70-200 mesh 之土壤其 NB 濃度於土相所佔之比例相較 30-70 mesh 之土壤高(約多 20%)，此現象可說明質地越細之土壤具有較高之污染吸附能力，其原因推測為一般粒徑較小之土壤其比表面積較高以及具有較高之有機質之分布，因此可附著或吸附之物質相對提高所致。另由添加有 100 mM AA/1 M NaOH 之反應組別可發現，不同土壤粒徑之 NB 污染土皆可於鹼性環境下受 AA 還原降解(去除率約達 90%)，惟其粒徑較小之土壤(70-200 mesh)之去除率相較顆粒較大之土壤(30-70 mesh)有些微較低(相差約 5%)，其原因推測應與上述所說明之土壤比表面積與有機質含量相同所致。

此項目之實驗證實 AA 於不同土壤粒徑下皆可有效處理火炸藥污染物，然而 AA 還原降解污染物較易於水相環境中進行，因此促使污染物進入水相環境中與 AA 反應為系統中一關鍵因子。是故粒徑較小之土壤可能因具有較高之比表面積與有機質含量，間接影響 NB 於土相與水相中之質量傳輸能力，導致去除效果些微下降。

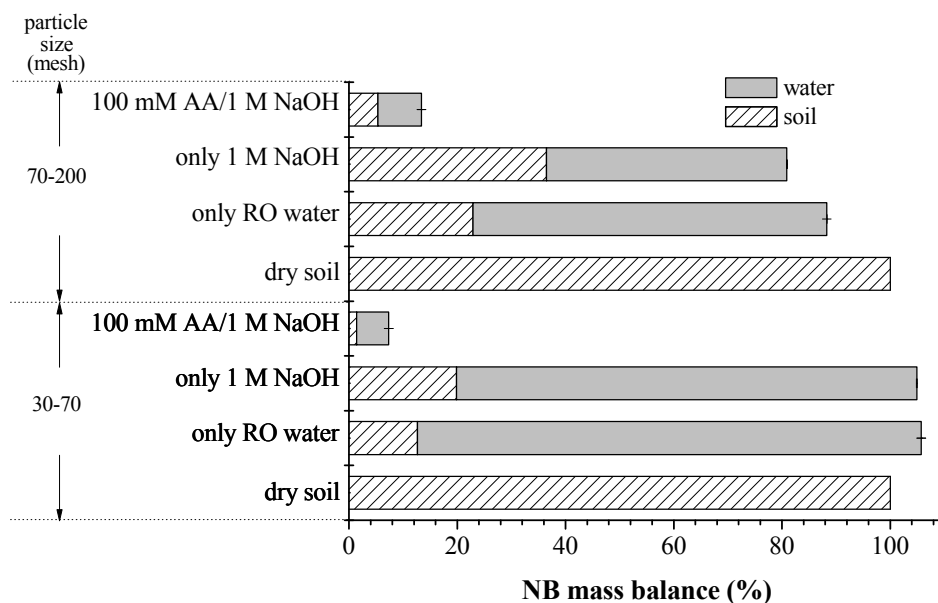


圖 5-14 不同污染土壤粒徑，AA 還原降解泥水相 NB 於水相及土相之質量變化

表 5-4 不同土壤粒徑下，AA 還原降解泥水相 NB 之分析結果

土壤 粒徑 (mesh)*	組別	水土比 (ml/g)	土相		水相		NB 殘		土壤 pH	[AA] <sub>remaining</sub> (mM)
			NB 濃度 (mg/kg)	NB 質量 (mg)	NB 濃 度 (mg/L)	NB 質 量 (mg)	NB 殘 留總 質量 (mg)	NB 殘 留率 (%)		
	dry soil	-	694.4	69.4	-	-	69.4	100	5.40	-
30-70	only RO	200/100	87.8	8.8	323.28	64.7	73.4	105.8	4.82	-
	ctrl/NaOH	200/100	138.0	13.8	295.28	59.1	72.9	104.9	12.11	-
	AA/NaOH	200/100	10.0	1.0	20.45	4.1	5.1	7.3	11.91	2.6
	dry soil	-	1807.6	180.8	-	-	180.8	100.0	5.40	-
70-200	only RO	200/100	413.9	41.4	591.00	118.2	159.6	88.3	4.51	-
	ctrl/NaOH	200/100	659.6	66.0	401.48	80.3	146.3	80.9	11.46	-
	AA/NaOH	200/100	96.6	9.7	72.70	14.5	24.2	13.4	11.60	5.0

(\*) 30-70 mesh 為土壤粒徑 0.21-0.59 mm；70-200 mesh 為土壤粒徑 0.074-0.21 mm。

## 5-5 翻土混合工法應用評估

由 5-4 節可知，於靜置(static)條件下以 NaOH 作為調整反應 pH 方式，AA 具有較佳處理泥水相 NB 之能力，並可透過適當提高反應水土比增加 NB 去除率，因此，挑選其中能有效降解泥水相 NB 之組別(水土比(100/200 ml/g)、AA/NaOH (100 mM/1 M))，進一步以攪拌器攪拌(mechanical)及超音波洗淨器震盪(ultrasonic)兩種方式模擬實場上翻土混合工法之應用。其模擬方式是於反應時間 120 小時內，每隔 12 小時以攪拌器(轉速 500 rpm)攪拌或超音波洗淨器震盪 30 分鐘，增加土壤與反應試劑接觸機會，以達模擬翻土混合工法之目的。為了證實翻土混合工法具有處理泥水相 NB 之功效，實驗亦對反應 120 小時後之土壤及上層液進行分析，並針對土相及水相中所含之 NB 進行質量平衡的探討，如圖 5-15 所示。將圖中控制組(only RO、only 1 M NaOH、only AA)分布於土相及水相中 NB 相加後，可觀察到與污染乾土中所含 NB 相近，因此，單獨添加 RO 水或 1 M NaOH 溶液並不會導致 NB 降解，而單獨添加 100 mM AA 溶液組別可能是因未將其調整至鹼性，才不具有處理泥水相 NB 之能力。此外，由上述三組控制組之結果，推測由於 NB 水溶解度(2100 mg/L @25°C)具微水溶性，因此，污染土壤與水溶液接觸後容易經由相轉移至水相中，但不會對 NB 之總量造成影響。接著比較靜置條件下之 100 mM AA/1 M NaOH 組別，不同水土比(100/100、200/100 ml/g)對 AA 還原降解泥水相 NB 之影響，其 NB 去除率分別為 57%及 20%，可以觀察到隨著反應水土比提高，可能會增加 NB 相轉移至水相中並提高泥水相 NB 去除效率。因此，實驗選擇水土比 200/100 ml/g 作為反應操作條件，再進一步以相同劑量(100 mM AA/1 M NaOH)下，比較靜置、攪拌器攪拌或超音波震盪三種模擬翻土混合工法處理泥水相 NB 之去除效率。結果顯示，三種模擬翻土混合工法之方式皆能有效去除泥水相 NB (去除率>80%)，且以超音波震盪之組別，NB 去除率可略微提升至 90%，推測是由於以超音波震盪的方式會提供額外的能量破壞污染物，而使去除率能略為提升。

此外，本研究於 5-4 節中曾探討添加 CaO、Ca(OH)<sub>2</sub> 或 NaOH 調整反應 pH 對 AA 還原降解泥水相 NB 之影響，結果顯示，添加 10 g CaO 或 Ca(OH)<sub>2</sub> 雖可將反應 pH 維持於鹼性(pH>12)，卻無法還原降解泥水相 NB，因此，本章節僅探討能有效還原降解 NB 之組別，再針對反應過程中會使用到之化學藥劑及消耗的電能進行整治成本之計算，數值整理於表 5-5。表中化學藥劑(純度>99%)成本是由阿里巴巴網站搜尋而得，再依照台灣銀行牌告現金匯率

將幣值單位轉換成新台幣(NT\$)；另一方面，電費計算是依照台灣電力公司於民國 98-102 年常見家庭用電(約 300 度電)之平均電價(NT\$ 2.77/度)，搭配各操作儀器功率計算反應操作時間內所消耗之電能；最後再將兩項費用加總除以 NB 去除量，作為整體反應系統處理成本評估之依據。首先探討靜置方式之組別，由表 5-5 可知，於水土比(100/100 ml/g)之操作條件下，提高 NaOH 劑量雖會增加藥劑成本，但卻可有效提升泥水相 NB 去除率(12%→43%)，進而將泥水相 NB 之處理費用由 7.8 NT\$/kg NB 降低至 3.32 NT\$/kg NB，減少約 42%成本支出；另一方面，提高反應水土比(200/100 ml/g)亦觀察到相似之情況，且相較於水土比(100/100 ml/g)組別更能有效提升 NB 去除率，但是對於 AA/1 M NaOH 組別，處理費用並沒有明顯改變，顯示提升水土比並無法再降低處理成本，而 AA/0.21 M NaOH 組別，可能因為 NB 去除率偏低反而導致處理費用增加。接著進行靜置、攪拌器攪拌、超音波震盪三種不同模擬方式之比較，NB 去除率分別為 80%、81%、90%，而處理費用依序為 3.31、13.48、16.83 NT\$/kg NB，結果顯示，僅有以超音波震盪的方式能些微提升泥水相 NB 去除率，但是以攪拌或超音波震盪方式，處理費用相較於靜置之組別分別提升了 4.1 及 5.1 倍。結果顯示，透過攪拌或超音波震盪方式模擬，可能會提升 AA 與 NB 接觸之機會，但去除率並沒有明顯之變化，且由於反應操作時間內消耗之電能，導致整體處理費用明顯較靜置之組別高。

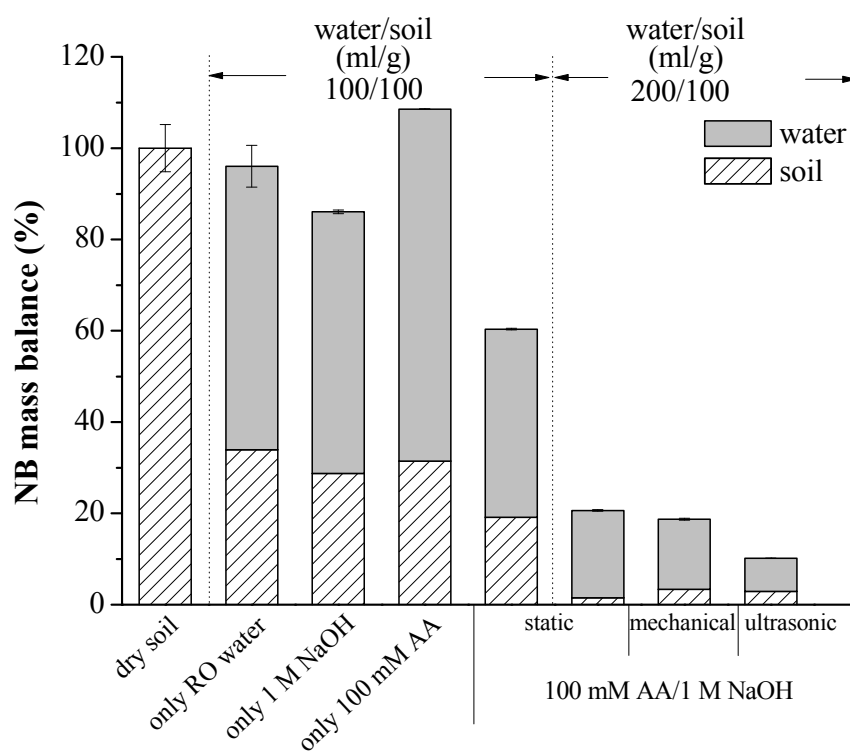


圖 5-15 不同模擬翻土混合工法方式，AA 還原降解泥水相 NB 於水相及土相之質量變化

實驗條件： $[AA]_0 = 100 \text{ mM}$ ， $[NB]_0 = 1330.9 \text{ mg/kg}$ ， $[NaOH] = 1 \text{ M}$   
 反應時間：120 小時，每隔 12 小時以攪拌器(轉速 500 rpm)或超音波洗淨器，攪拌或震盪 30 分鐘。

表 5-5 AA 還原降解硝基苯污染土之成本分析表

實驗組別		水土比 (ml/g)	NB 去除量 , g (%)	每批試驗成本(NT\$)			處理費用 (NT\$/kg NB)	
				AA	NaOH	電費		
static	AA/0.21 M NaOH	100/100	15.2 (12)	0.166	0.002	-	7.80	
	AA/1 M NaOH		55.8 (43)	0.166	0.009	-	3.32	
	AA/0.21 M NaOH	200/100	26.67 (21)	0.331	0.004	-	10.28	
	AA/1 M NaOH		104.8 (80)	0.331	0.019	-	3.31	
	mechanical	AA/1 M NaOH	200/100	108.2 (81)	0.331	0.019	1.108	13.48
		ultrasonic	AA/1 M NaOH	200/100	119.6 (90)	0.331	0.019	1.662

註：

1. NB 污染土濃度為 1330.9 mg/kg，反應瓶中 NB 總質量約為 133 mg。
2.  $[AA]_0 = 100 \text{ mM}$ ； $[NaOH]_0 = 0.21, 1 \text{ M}$ 。
3. 以反應 5 天後各組別 NB 去除量做計算。
4. 藥劑成本搜尋自阿里巴巴網站[48]：AA = NT\$ 94 /kg；NaOH = NT\$ 2.35 /kg。
5. 匯率計算依據台灣銀行現金匯率[49](2014/6/3)：1RMB = 4.7 NT\$
6. 攪拌器功率：100 W，超音波洗淨器功率：150 W，每隔 12 小時震盪或攪拌 30 分鐘，反應時間內共花費 4 小時。
7. 電費成本來自於台灣電力公司近 5 年家庭常見耗電量(約 300 度電/月)平均電價[50]：NT\$ 2.77/度。
8. 1 度電 = 1 千瓦(kw) × 小時(hr)

## 5-6 結論與建議

### 5-6-1 結論

本研究以 AA 還原降解 NB，過程中探討不同操作參數對水相與泥水相 NB 降解之影響，並由 NB 降解狀況篩選出較佳之 pH，更進一步改變 NB 及 AA 濃度進行反應動力方程式及 NB 降解途徑之推估，所獲得之研究成果如下所示：

1. 由不同 pH 之影響試驗結果可知，於 pH 9 - 13 之條件下，NB 降解程度隨 pH 增加而增加。當溶液 pH 控制在 9 及 11 ( $> pK_{a1}$ , AA (4.25))，AA 可解離出一個  $H^+$ ，形成  $C_6H_7O_6^-$ ，其還原性較低不致有效降解 NB。而當溶液 pH 控制在 12 及 13 ( $> pK_{a2}$ , AA (11.79))，AA 會再解離出  $H^+$ ，形成  $C_6H_6O_6^{2-}$ ，並進一步釋出一個或二個電子形成脫氫維生素 C ( $C_6H_6O_6$ )，則可有效還原降解 NB。
2. 由於 NB 降解的同時伴隨 AA 分解，因此本研究以初始速率法計算 NB 之初始反應速率及 AA 之分解初始反應速率，於不同 pH (9、11、12 及 13) 之條件下，AA 還原降解 NB 之 NB 初始反應速率依序為 0.0021、0.0046、0.0058 及 0.0115 mM/h。於 pH (11、12 及 13) 之條件下 AA 之分解初始反應速率則分別為 1.10、1.33 及 3.58 mM/h。
3. 由初始反應速率可知，pH 增加(12→13) NB 之降解速率僅些微提高，而 pH 13 之 AA 分解速率卻約高於 pH 12 的 2.7 倍，因此，後續實驗選用 pH 12 之條件，探討改變 NB 及 AA 濃度對 AA 還原降解 NB 之影響
4. 由改變 NB 及 AA 初始濃度所獲得之 NB 降解反應動力實驗結果分析，可知 NB 及 AA 之反應速率方程式為：

$$r = (0.89 \pm 0.11) \times 10^{-4} \text{ mM}^{1-(a+b)} \text{ h}^{-1} [\text{NB}]^{a=1.35 \pm 0.09} [\text{AA}]^{b=0.89 \pm 0.01}$$

5. 由 HPLC/UV 及 GC/MS 副產物分析結果可推論 NB 可能降解途徑，AA 還原降解 NB 主要透過電子轉移方式進行，並於鹼性條件(pH 13)下降解 NB 之主要可能副產物為 NSB、AZOXY、AZO 及 AN。
6. 由泥水相試驗結果可知，添加 10 g CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  或 1 M NaOH 雖能於反應時間 120 小時內，將反應系統維持於鹼性環境(pH>11)下，但由於 AA 具有螯合金屬之能力，可能會將 CaO 或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  與水溶液反應釋出之  $\text{Ca}^{2+}$  螯合，進而使 AA 失去還原降解 NB 之能力。

7. 藉由分析泥水相試驗中土相及水相中所含有之 NB，進行質量平衡計算可知，NB 具有微水溶特性(水溶解度：2100 mg/L @25°C)，水溶液與污染土壤接觸後 NB 容易相轉移至水相中。
8. 提高反應水土比(100/100→200/100 ml/g)有助於土相 NB 轉移至水相中，且於 AA/1 M NaOH 組別，NB 去除率由 40%提高至 80%，推測可能原因為提高水土比後可增加 AA 與 NB 接觸機會，進而增加 NB 去除率。
9. 由不同土壤粒徑試驗結果顯示，鹼性環境下 AA 皆可有效去除 NB 之污染土，但較小之土壤粒徑之去除率略低於較大之土壤粒徑(約差 5%)，推測原因為質地較細之土壤對污染物有較高吸附能力所致。
10. 利用靜置、攪拌器攪拌或超音波震盪作為模擬翻土混合工法之方式，並由試驗結果可知，三種模擬方式皆能有效去除泥水相 NB，且去除率皆可達 80%，再經由 NB 去除率、藥劑成本及電費等因素作為此工法應用評估之依據後，其處理費用分別為 3.31、13.48、16.83 NT\$/kg NB。

經綜合評估實驗所得之數據，影響 AA 作用之主要因素為溶液中 pH 值，因此，需將反應環境提升至鹼性條件( $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}2}$ , AA (11.79))，AA 即具有還原降解泥水相 NB 之能力，並可作為未來 ISCR 應用之基礎。然而，此技術仍屬實驗室規模之試驗，因此未來應用於現地時，建議需先進行污染場址之特性評估，了解該場址 NB 污染濃度及土壤特性，並利用反應階數推估整治所需花費之時間及消耗劑量，再進行整體應用性的評估。



### 5-6-2 建議

1. 本研究為避免影響反應水土比，並無法隨時間點進行水相中 NB 之量測，僅以反應 120 小時後，量測土相及水相中剩餘之 NB 濃度進行質量平衡，作為泥水相 NB 去除率之計算，因此，後續可選擇以批次方式隨時間點量測水相中 NB 之濃度，評估攪拌或超音波震盪的方式是否能縮短反應操作時間。
2. 本研究於泥水相試驗中，推測 NB 是透過相轉移至水相中再與 AA 反應降解，並進一步藉由不同土壤粒徑初步了解不同土壤環境對系統之影響，但並未深入探討土壤中是否存在與 AA 反應之成分，因此未來之研究可進一步探討土壤中所含礦物或有機質對反應之影響。

## 第六章 參考文獻

1. 行政院環境保護署. 軍事場址土壤及地下水污染調查評估及整治技術手冊. 2011.
2. Dolfing, J.; M. Van Eekert; A. Seech; J. Vogan; J. Mueller. In situ chemical reduction (ISCR) technologies: Significance of low Eh reactions. *Soil & Sediment Contamination*, 2007, **17**, (1), 63-74.
3. Lin, Y.-T.; C. Liang. Carbon Tetrachloride Degradation by Alkaline Ascorbic Acid Solution. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**, (7), 3299-3307.
4. 孟憲輝. 恐怖份子爆裂物運用之初探. 第一屆恐怖主義與國家安全學術研討暨實務座談會. 2005, 45-48.
5. Pichtel, J. Distribution and fate of military explosives and propellants in soil: A review. *Applied and Environmental Soil Science*, 2012, **2012**.
6. 張建騰. 火炸物污染檢測濃度低. <http://www.kinmen.gov.tw/>. 金門日報社, 2012.
7. 行政院環保署. 土壤管制標準草案. 2013.
8. 行政院環保署. 物質安全資料表. 2014.
9. Chemical book. Chemical book, <http://www.chemicalbook.com/>. 2014.
10. ChemSpider. ChemSpider <http://www.chemspider.com/>. 2014.
11. Spain, J. C. Biodegradation of nitroaromatic compounds. *Annual Reviews in Microbiology*, 1995, **49**, (1), 523-555.
12. Coon, C. L.; W. G. Blucher; M. E. Hill. Aromatic nitration with nitric acid and trifluoromethanesulfonic acid. *The Journal of Organic Chemistry*, 1973, **38**, (25), 4243-4248.
13. 國家衛生研究院. 毒性物質資料庫. 2014.
14. 行政院環保署. 毒性化學物質災害防護查詢系統. 2014.

15. 勞工安全衛生研究所. 勞工作業環境空氣中有害物容許濃度標準. 2014.
16. Agrawal, A.; P. G. Tratnyek. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environmental Science & Technology*, 1995, **30**, (1), 153-160.
17. Mantha, R.; K. E. Taylor; N. Biswas; J. K. Bewtra. A continuous system for Fe<sup>0</sup> reduction of nitrobenzene in synthetic wastewater. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**, (15), 3231-3236.
18. Henderson, A. D.; A. H. Demond. Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: a critical review. *Environmental Engineering Science*, 2007, **24**, (4), 401-423.
19. Yin, W.; J. Wu; P. Li; X. Wang; N. Zhu; P. Wu; B. Yang. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **184**, 198-204.
20. Yang, X.-J.; B. Chen; L.-Q. Zheng; L.-Z. Wu; C.-H. Tung. Highly efficient and selective photocatalytic hydrogenation of functionalized nitrobenzenes. *Green Chemistry*, 2014, **16**, 1082-1086.
21. Jiang, B.-C.; Z.-Y. Lu; F.-Q. Liu; A.-M. Li; J.-J. Dai; L. Xu; L.-M. Chu. Inhibiting 1, 3-dinitrobenzene formation in Fenton oxidation of nitrobenzene through a controllable reductive pretreatment with zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **174**, (1), 258-265.
22. Zhao, L.; J. Ma; Z.-z. Sun. Oxidation products and pathway of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **79**, (3), 244-253.
23. Carlos, L.; D. Nichela; J. M. Triszcz; J. I. Felice; F. S. García Einschlag. Nitration of nitrobenzene in Fenton's processes. *Chemosphere*, 2010, **80**, (3), 340-345.

24. Rabaaoui, N.; Y. Moussaoui; M. S. Allagui; B. Ahmed; E. Elaloui. Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *Separation and Purification Technology*, 2013, **107**, 318-323.
25. Carlos, L.; D. Fabbri; A. L. Capparelli; A. B. Prevot; E. Pramauro; F. S. G. Einschlag. Intermediate distributions and primary yields of phenolic products in nitrobenzene degradation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 2008, **72**, (6), 952-958.
26. Saçan, M. T.; M. Özkul; S. S. Erdem. QSPR analysis of the toxicity of aromatic compounds to the algae (*Scenedesmus obliquus*). *Chemosphere*, 2007, **68**, (4), 695-702.
27. Fairfield, K. M.; R. H. Fletcher. Vitamins for chronic disease prevention in adults: scientific review. *Jama*, 2002, **287**, (23), 3116-3126.
28. 行政院衛生署. 國人膳食營養素參考攝取量. 2011.
29. Carr, A. C.; B. Frei. Toward a new recommended dietary allowance for vitamin C based on antioxidant and health effects in humans. *The American journal of clinical nutrition*, 1999, **69**, (6), 1086-1107.
30. Seib, P. A.; B. M. Tolbert. Ascorbic Acid: chemistry, Metabolism and Uses. *Advances in Chemistry Series, Vol. 200, American Chemical Society, Washington D. C.*, 1982.
31. Nishikawa, Y.; Y. Toyoshima; T. Kurata. Identification of 3, 4-dihydroxy-2-oxo-butanal (L-threosone) as an intermediate compound in oxidative degradation of dehydro-L-ascorbic acid and 2, 3-diketo-L-gulonic acid in a deuterium oxide phosphate buffer. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 2001, **65**, (8), 1707-1712.
32. Bradshaw, M. P.; C. Barril; A. C. Clark; P. D. Prenzler; G. R. Scollary. Ascorbic acid: a review of its chemistry and reactivity in relation to a wine environment. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2011, **51**, (6), 479-498.

33. Danilewicz, J. C. Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2003, **54**, (2), 73-85.
34. Yuan, J.-P.; F. Chen. Degradation of ascorbic acid in aqueous solution. *Journal of agricultural and food chemistry*, 1998, **46**, (12), 5078-5082.
35. Halliwell, B. Commentary: Vitamin C: antioxidant or pro-oxidant in vivo. *Free radical research*, 1996, **25**, (5), 439-454.
36. Bucala, R. Lipid and lipoprotein oxidation: basic mechanisms and unresolved questions in vivo. *Redox Report*, 1996, **2**, (5), 291-307.
37. Nadagouda, M. N.; R. S. Varma. A greener synthesis of core (Fe, Cu)-shell (Au, Pt, Pd, and Ag) nanocrystals using aqueous vitamin C. *Crystal Growth and Design*, 2007, **7**, (12), 2582-2587.
38. Buettner, G. R.; B. A. Jurkiewicz. Catalytic metals, ascorbate and free radicals: combinations to avoid. *Radiation research*, 1996, **145**, (5), 532-541.
39. Verma, P.; P. Baldrian; F. Nerud. Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt (II)/ascorbic acid/hydrogen peroxide system. *Chemosphere*, 2003, **50**, (8), 975-979.
40. Moos, L. P. Optimization of soil mixing technology through metallic iron addition. in *Tenth National Technology Information Exchange (TIE) Workshop, Willowbrook, Illinois*. 1998.
41. 劉泰銘. 土壤不均質對翻土稀釋整治法之影響. 台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊. 2006, **21**, 4-10.
42. 陳尊賢; 蘇紹瑋. 土壤清洗法整治重金屬污染土壤國內外最新研究與整治案例之回顧. 台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊. 2008, **27**, 4-12.
43. 何建仁. 我國土壤及地下水污染整治之未來發展方向. 工業污染防治. 2012, **121**, 89-111.

44. Moos, L.; R. Swale; P. Lynch; R. Murray; P. LaMori; C. Siatro. Optimization of the soil mixing/thermally enhanced soil vapor extraction process by zero-valent iron addition. *paper presented at the Waste Management Conference, Tucson, February/March, 1999.*
45. Casado, J.; M. A. Lopez-Quintela; F. M. Lorenzo-Barral. The initial rate method in chemical kinetics: evaluation and experimental illustration. *Journal of Chemical Education*, 1986, **63**, (5), 450.
46. Patnaik, P.; M. Yang; E. Powers. Kinetics of phthalate reactions with ammonium hydroxide in aqueous matrix. *Water research*, 2001, **35**, (6), 1587-1591.
47. Dong, J.; Y. Zhao; R. Zhao; R. Zhou. Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**, (11), 1741-1747.
48. 阿里巴巴 <http://www.1688.com/> 於 2014/10/15 於網路上瀏覽.
49. 台灣銀行牌告現金匯率  
<http://rate.bot.com.tw/Pages/Static/UIP003.zh-TW.htm> 於 2014/6/3 於網路上瀏覽.
50. 台灣電力公司 [http://www.taipower.com.tw/content/q\\_service/q\\_service02.aspx](http://www.taipower.com.tw/content/q_service/q_service02.aspx). 於 2014/6/16 於網路上瀏覽.

本報告僅係受託單位或個人之意見，僅供環保署施政之參考

本報告之著作財產權屬環保署所有，  
非經環保署同意，任何人均不得重製、仿製或為其他之侵害