

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

利用奈米零價鐵微粒去除DNAPLs含氯有機污染物之技術研 發及地下水污染場址整治工程評估 期末報告

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

計畫執行單位：元智大學／化學工程與材料科學學系

計畫主持人：林錕松 教授

計畫執行期間：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 0 篇； ☒ 未發表之文稿 1 篇； ☒ 撰寫中 1 篇； ☐ 無

專利：☐ 已獲得 件； ☒ 申請中 1 件； ☐ 無

技轉：☐ 已技轉； ☒ 洽談中； 麒翰工程科技有限公司 ☐ 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)

台灣過去因工業發達而產生許多含氯有機物，不當排放後進入地下水而造成嚴重污染。因其屬於比水重之非水相液體(DNAPL)，會穿透地下水位面進入含水層，不隨地下水流場而移動，在含水層中以垂直向下移動為主，並在移動路徑上形成殘留量，增加地下水污染範圍，形成永久性污染源。奈米零價鐵微粒(ZVINS)經表面改質後分散在水相中，再注入地下水層，讓分散之 ZVINS 接觸 DNAPL 殘留量而還原降解成較無害之產物。實驗所合成之 ZVINS，粒徑大小為 20-50 nm，表面改質披覆 PEI 膜後其粒徑大小約為 50~80 nm，並能有效懸浮並完全分散在水相中。因 ZVINS 的表面改質劑為水溶性高分子薄膜，於水中會緩慢溶解，曝露新鮮的 ZVINS 微粒。在現場水井投入 ZVINS 懸浮液後，部分污染物濃度已明顯降低。實驗室測出之導電度趨勢與地電儀(RIP)影樣圖判定結果相符，顯示投入之 ZVINS 懸浮液，確實已在地底下隨著水流移動，進而和污染物 plume 作用。由施測結果可知，經 PEI 表面改質後 ZVINS 懸浮溶液與 DNAPL 污染物產生之氧化鐵為低導電率，表示地層中電阻率增加亦有表面改質後 ZVINS 懸浮液，與 DNAPL 反應而還原降解所造成。本計畫已初步建立 ZVINS 粉體及地電阻顯影儀現址處理地下水污染之完整操作程序及技術，進而提升國內地下水污染之現址處理技術，並可做為日後污染場址的整治復育之參考，落實整治技術之本土化目標。

中文摘要

隨著台灣科技工業的發展，在眾多工業製程中，含氯有機化合物因具有特殊物化特性，因此被廣泛使用。而近年來意外排放和使用過程中不當處置，造成含氯有機化合物大量進入土壤和地下水層中，且含氯有機化合物具有毒性，對人體更具有致癌性及致基因突變性，因此對環境的衝擊格外受到重視。本研究之主要目的是探討利用化學還原法製備奈米零價鐵顆粒(zero-valent iron nanoparticles, ZVINs)，經由表面包覆有機分子使 ZVINs 懸浮於水相中並將其應用於受 DNAPL 污染物污染之現地場址整治，其結果藉由場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)、X 光粉末繞射儀(XRD)及穿透式電子顯微鏡(TEM)測試檢測 ZVINs 懸浮溶液與 DNAPL 污染地下水體反應後之變化與結構分析，以期望進一步了解利用 ZVINs 懸浮溶液及地電阻顯影儀(RIP)處理現地場址污染地下水體之效能及可行性。

在實驗部分，實驗室中所合成之 ZVINs 顆粒於氫氣下經燈罩法烘乾並惰化後 XRD 圖譜文獻資料相符，且自行合成之 ZVINs 顆粒在 FE-SEM 圖中為粒徑為 20~50 nm 之球形顆粒；而經聚乙基亞胺(PEI)改質後之 ZVINs 顆粒其 XRD 圖譜文獻資料相符，但在 $2\theta = 34.36^\circ$ 處多出一與 PEI 鍵結後之訊號，而由其 FE-SEM 圖可判定經 PEI 改質後之 ZVINs 顆粒粒徑在 50~80 nm 間，較未改質之前小。將表面包覆 PEI 之 ZVINs 懸浮溶液利用直接注入法應用於現地受污染場址試驗中，於注入後場址內各井位之 7 種主要 DNAPL 污染物濃度均呈現降低的趨勢，可見表面包覆 PEI 之 ZVINs 懸浮溶液隨著地下水流動至污染物殘留層將 DNAPL 污染物還原成無毒害之產物。此外，於實驗室中利用 ZVINs 懸浮溶液與各井污染地下水體模擬現地反應後，由其測驗之結果與地下水管制項目及管制標準比較後，7 種主要有機污染物其濃度經處理 1 天後濃度也大幅降低，甚至低於飲用水管制標準值，其結果與現地場址試驗結果相符。由實驗室中 ZVINs 處理各井位抽取污染水樣試驗之 FE-SEM 及 TEM 分析，可知未改質之 ZVINs 顆粒反應後其粒徑大小在 20~50 nm 之間且聚集嚴重，而表面經 PEI 高分子包覆改質之 ZVINs 顆粒其粒徑大小在 50~80 nm 之間。XRD、ESCA 及同步輻射分析中未改質或改質之 ZVINs 顆粒與污染水樣反應一天後氧化為 Fe_3O_4 。可見在現場水井投入 ZVINs 懸浮液後，部分污染物濃度已明顯降低。實驗室測出之導電度趨勢與地電儀影樣圖判定結果相符，顯示投入之 ZVINs 懸浮液，確實已在地底下隨著水流移動，進而和污染物 plume 作用。由施測結果可知，表面 PEI 改質後 ZVINs 懸浮溶液與 DNAPL 污染物產生之氧化鐵為低導電率，表示地層中電阻率增加亦有表面 PEI 改質後 ZVINs 懸浮液，與 DNAPL 反應而還原降解所造成。本計畫已初步建立 ZVINs 粉體及地電阻顯影儀現地處理地下水污染之完整操作程序及技術，進而提升國內地下水污染之現地處理技術，並可做為日後污染場址的整治復育之參考，落實整治技術之本土化目標。

英文摘要

In Taiwan, remediation of sites contaminated by dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs), especially chlorinated organic compounds, is a significantly priority in the environmental field because of their widespread use in many applications. Therefore, the main objectives of the present study were to prepare surface-modified zero-valent iron nanoparticles (ZVIN) by coating polyethyleneimine (PEI) nanofilms and *in-situ* DNAPLs-contaminated groundwater remediation. Characterization of ZVIN or PEI/ZVIN reacted with DNAPLs-polluted groundwater were also investigated by field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray powder diffractometer (XRD), transmission electron microscopy (TEM), electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) and resistivity image profiling (RIP). In addition, field tests of this study were also carried out to provide information concerning the removal efficiencies and feasibilities in the chemical reductive treatment processes for DNAPLs contaminated sites, and determined if further developments would be warranted.

Experimentally, from FE-SEM microphotos and TEM images, spherical ZVIN with a diameter of 20-50 nm were measured. ZVIN having a strong characteristic peak of PEI at $2\theta = 34.36$ was investigated by XRD patterns. The specific surface area of ZVIN measured by BET isotherms is $34.7 \text{ m}^2/\text{g}$. From ESCA spectra, the proportion of Fe/O is 1.33 on ZVIN surface including the main species of FeO, Fe_3O_4 , and FeSO_4 . In addition, ZVIN coated with PEI (PEI/ZVIN) in the form of spherical particles with a diameter of 50-80 nm were also measured by FE-SEM and TEM microphotos. PEI/ZVIN has a strong characteristic peak of Fe(0) at $2\theta = 44.83$ identified by XRD patterns and surface area of $53.4 \text{ m}^2/\text{g}$ measured by BET isotherms was also investigated. From ESCA spectra, the proportion of Fe/O is 0.39 on PEI/ZVIN surface including the main species of Fe_3O_4 and FeSO_4 . By using resistivity image profiling (RIP), the conductivity data of modified ZVINs solution and sampling groundwater were similar. It indicated that lower conductivity of FeO species was found. Obviously, the data of *in-situ* remediation indicated that concentrations of DNAPLs after using well-injection method were notably reduced. In addition, RPI can elucidate complex subsurface DNAPLs structures by dense sampling of resistivity variation at shallow depth. The combinative technology of floating surface-modified ZVINs and RIP technique would be economically and environmentally attractive. Furthermore, the simulation calculation, basic engineering design, and economic estimation of this in-situ remediation technique were also performed to develop a domestic in-situ remediation technology in the near future.

一、前言

由於台灣地小人稠，比水重之非水相液體(DNAPLs)含氯有機物染物之廢水在製程中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 DNAPLs 含氯有機物染物污染之地下水體技術，即成為現今技術研發之重要課題。含氯有機化合物屬於 DNAPLs，會穿透地下水位面進入含水層，不隨地下水流場而移動，在含水層中以垂直向下移動為主，並在移動路徑上形成殘留量，增加土壤及地下水污染範圍，形成永久性污染源。奈米零價鐵微粒經表面改質後分散在水相中，再注入地下水層，讓分散之奈米零價鐵接觸 DNAPL 殘留量而還原降解成較無害的產物。因奈米零價鐵的表面改質劑(油酸(oleic acid)、聚乙二醇(PEG)及聚乙基亞胺(PEI))為水溶性高分子薄膜，於水中會緩慢溶解，曝露新鮮的奈米零價鐵微粒。顯示投入之奈米零價鐵懸浮液，確實已在地底下隨著水流移動，進而和污染源作用。因此，本研究計畫之主要目為利用化學還原法製備奈米零價鐵顆粒(ZVINS)，經表面改質後應用於處理國內目前 DNAPLs 含氯有機污染場址，提供環保署日後工程技術放大及經濟有效之處理技術與研究成果參考。

零價金屬處理技術已被許多研究證實是可行的，常用之零價金屬主要有 Fe(0)、Zn(0) 及 Al(0)等。Al(0)之金屬表面大都是生成 Al_2O_3 或 AlCl_3 路易士酸形式且具催化效果，其中零價鐵更具較無溶出毒性的優點，而零價鋅及鋁卻有可能產生影響人體及環境生態之顧慮。不管是以零價鐵或是其他活性材料，都能成功的去除污染物。

隨著奈米微粒粒徑減小，比表面積增大，表面原子數增多及表面原子配位不飽和性導致大量的懸鍵和不飽和鍵等，這就使得奈米微粒具有高的表面活性。零價鐵粉在不同表面積時，其對污染物的去除效果也不同[1]；奈米零價鐵的粒徑更小，表面積較大，表面活性也就更強，其去除效果當然也有更好的功效。

二、研究目的

目前全世界處理 DNAPL 方法很多，都具有一些優缺點，例如以抽取處理法(pump and treat)整治受污染之地下水[2]，由經驗顯示，抽取式處理法整治時間甚長，所需動力經費較高，而結果也有限；移除(removal)整治技術僅是將污染物質轉移至另一介質中或做相的轉移，但未將物質破壞去除，仍需增設後續處理設備；生物處理法[3]一項比較經濟之復育技術，但生物對環境因子較敏感，因此不易維持處理之效果。近幾年處理 DNAPL 方法，則是將零價鐵分散在水相中，再注入地下水層，讓分散之零價鐵接觸 DNAPL 殘留量並將之還原，復育污染場址。零價鐵方法因成本低、效率佳、來源充沛，參考文獻[4]，一般零價鐵粉無法對常見的二氯甲烷(DCM)進行反應。因此，零價鐵常需經過改質作用來擴大其整治功能。經過不斷的技術發展和改良，零價鐵已相當廣泛地用於實場 DNAPL 及重金屬污染整治。美國環保署、能源部、國防部亦組織聯合委員會對此技術作性能評估(federal remediation technologies roundtable, FRTR, www.frtr.gov)，可見其被重視的程度。

可溶性污染處理法以近年來發展整治技術中，最經濟、簡單的，便是零價鐵反應牆。在現址復育中設置一座反應性透水屏障(permeable reactive barriers, PRB)，其中活性物質以零價鐵粉填充，當地下水污染團(pollutant plume)通過時，不需花費任何動力裝置，便可將污染物經由還原使毒性降低，故零價鐵反應牆為一深具發展力與實用性的地下水整治技術。有鑑於此，本文將自行合成出奈米級零價鐵，且再利用高分子—聚乙基亞胺(polyethyleneimine, PEI)，包覆 Fe(0)，此高分子穩定且無臭，易溶於水，因此也被應用在生化領域上。PEI 的用途多用在化學改質(modification)及加附於其他分子或表面上。以 PEI 包覆 Fe(0)，可使零價鐵於水相中均勻分散。

本計畫之目的為利用自行合成之奈米零價鐵，以 PEI 將奈米零價鐵改質並分散於水相中，討論其還原三氯乙烯(trichloroethylene)、1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane)和四氯乙烯(tetrachloroethylene)污染物的效果，並配合現地廠址整治處理，探討自行合成之奈米零價鐵處理效果，此計畫分為四個部分：第一部分為合成奈米零價鐵，將已合成之奈米零價鐵以聚乙基亞胺(PEI)進行表面改質以分散於水相，討論其表面性質；第二部份為將改質之零價鐵量產，將其投入現地污染場址並討論其效果；第三部分將改質後奈米零價鐵量測不同含氯有機化合物多種濃度之處理效果及其動力學模式，以描述被包覆的零價鐵接觸污染物的反應情形；第四部份配合現地廠址整治，探討整治效果。各部份分別以精密儀器觀察並討論。

三、文獻探討

3.1 研究起源

3.1.1 DNAPL 污染物特性及場址背景

非水相重質液體(dense non-aqueous phase liquids, 簡稱為 DNAPL)為半揮發性有機液體, 與水不相混, 具高致癌性。國內外屢屢發現 DNAPL 污染地下水案例。DNAPL 滲入地下後的移動深受重力、毛細壓、及水文地質變化影響, 在移動路徑上形成不再移動的殘留相。DNAPL 可穿透毛髮粗細的岩石裂隙或黏土隙縫, 若入滲質量夠大 DNAPL 可侵入數十至上百公尺的地層[5-10]。因為溶解度低, DNAPL 在地下水中會緩慢溶解造成持久性污染問題。在國內環保署今年開始公告數個”整治場址”一需進行整治的土壤或地下水污染場址。其中受到 DNAPL 污染的有台南中石化安順廠(五氯氫、戴奧辛; 及重金屬—汞)及桃園美商無線電 RCA 廠(含氯溶劑)。至於新竹科學園區(含氯溶劑)、苗栗台灣氯乙烯廠(含氯溶劑)、及其他若干尚未曝光案件未來都有可能被公告為整治場址。整體而言, DNAPL 污染問題相當複雜, 其污染整治不易。國內已開始出現 DNAPL 污染整治場址, 故發展相關技術是相當重要的當務之急。

30 年前台灣經濟快速起飛時期, 外資紛湧而至, 美國家電第一品牌 RCA 於 1969 年至台灣桃園設廠, 每年營業額近百億元, 後來台幣升值導致利潤下降, RCA 才於 1992 年停產關廠, 逾萬名耗盡青春的中年女工也隨之失業。1994 年, 趙少康揭發 RCA 廠嚴重公害污染問題, 經環保署及工研院調查研究, 才發現 RCA 廠多年來直接傾倒有毒廢料和有機溶劑, 造成廠址土壤、水源破壞殆盡, 技術上無法整治, 已成永久污染區。連離廠區 2 公里遠的地下水都含有過量的三氯乙烯、四氯乙烯, 超出飲用水標準的 1,000 倍。已離職多年的員工更陸續傳出罹患肝癌、肺癌、大腸癌、胃癌、骨癌、鼻咽癌、淋巴瘤、乳癌、腫瘤等職業性癌症, 已證實至少有 1,059 人罹患癌症, 216 人癌症死亡, 102 人罹患各式腫瘤, 專家指出, RCA 員工的罹癌率為一般人的 20-100 倍[5-7]。

台氣頭份廠 62 年建廠, 主要生產塑膠原料氯乙烯, 當時將生產廢棄物儲放在廠區, 之後發現土壤遭污染, 且已滲透到地底。廠方移除廢棄物並挖除土壤, 但污染已進入涵水層持續擴散, 84 年工研院檢測時發現土壤及地下水都遭氯乙烯污染, 研判污染起因於廢液處理不當及管線滲漏, 自 86 年即關廠。經檢驗指出, 地下水含有氯乙烯、二氯乙烷、三氯乙烯、氯甲烷、二氯乙烷、苯以及四氯乙烯。環保署發現, 氯乙烯最高濃度達 18.8 mg/L, 是地下水管制標準 0.02 mg/L 的 940 倍之多, 二氯乙烷最高濃度 3.02 mg/L, 為標準值的 60.4 倍。發現污染後台氣廠進行整治, 土壤部分開挖整治後, 89 年已符合標準, 但地下水污染改善始終不見成效。土汙基管會委員會審議指出, 台氣頭份廠單一污染物濃度超過管制標準 20 倍以上, 且七項污染總分達 734 分, 只要 20 分以上就被列為整治場址, 顯見污染相當嚴重。公告為污染整治場址後, 廠區內 14 筆土地禁止買賣與開發[7-9]。

非水相重質液體(DNAPL)係指液體密度比水重的化學物質，具疏水性(不易溶於水)，這些物質包括含氯溶劑(如三氯乙烯四氯乙烯與二氯乙烯)、雜酚油(cresote)、煤焦油(coal tar)、多氯聯苯(PCB)等。DNAPL 主要以自由相或殘留相等兩種型態存留在地下環境，當濃度足以在土壤孔隙間形成聯結(pore-to-pore connection)，DNAPL 則以自由相存在。DNAPL 因重力作用，具有移動性，除遇到特殊的地層構造可攔住 DNAPL 的移動外，在移動的過程中，因毛細作用會在移動路徑的土壤孔隙間殘留少量 DNAPL，而形成殘留相，殘留相 DNAPL 不具移動性，且不易被調查出來。DNAPL 污染調查可區分成非侵入式(noninvasive)與侵入式(invasive)。非侵入式技術一般於地面上進行調查工作，或有限度破壞地下環境之透氣層或飽和層，而侵入式技術通常須於地上鑿孔或鑽孔，以深入地下環境，因此調查過程中易產生衍生廢棄物。DNAPL 污染初步調查階段，一般建議先採用非侵入式的調查技術，並配合有限的侵入式調查(即需鑽孔或設井者)，而 DNAPL 污染源調查技術的選擇，則應考量能提供後續污染整治技術所需的資料或數據，同時，並應避免調查工作造成不可控制的污染物移動現象，其詳細技術說明如表 3.1 所示。

DNAPL 為半揮發性有機液體，與水不相混，具高致癌性，有非常低的介電常數和導電率。國內外屢屢發現 DNAPL 污染地下水案例。DNAPL 在土壤的飽和層及未飽和層中的移動路徑和分佈現象非常複雜，當 DNAPL 自地表滲入地層後，首先經過未飽和土層，會以四種不同的相體(phase)存在；溶於土壤孔隙水份中的溶解相(dissolved phase)，揮發於空氣中的蒸汽相(vapor phase)，以連續相狀態移動於孔隙中的可移動相(mobile phase)及獨立分佈於孔隙中的不可移動相(immobile phase)，不可移動相的 DNAPL 又稱為殘留量(residual saturation or residues)；當 DNAPL 繼續向下進入飽和土層時，則會以溶解相、可移動相及殘留量三種狀態存在。DNAPL 遇到低滲透性地層或黏土層時，會堆積在其上而形成 DNAPL 池。因 DNAPL 比重較水大，若污染源量相當多且時間已久，則 DNAPL 將會穿過地下水面在飽和層中持續向下移動，在移動的路徑上會碰到顆粒較小的土壤而形成殘留量並殘留於土壤孔隙中，殘留量一旦形成後，將不再受重力或周遭地下水流影響而移動，雖然殘留量不再移動，但 DNAPL 因為溶解度低，在地下水中會緩慢溶解，若無適當污染整治處理，將形成永久性的污染源[10,11]，如圖 3.1 所示。圖 3.2 及表 3.2 說明國內環保署今年開始公告數個“整治場址”—需進行整治的土壤或地下水污染場址之最新情況。其中受到 DNAPL 污染的有台南中石化安順廠(五氯氛、戴奧辛；及重金屬—汞)、桃園美商無線電 RCA 廠(含氯溶劑)、台南縣煜林電鍍廠(鉻污染)、台南縣嘉南加油站(苯、甲苯及萘)、中油高雄煉油廠(嚴重漏油及苯)。至於新竹科學園區(含氯溶劑)、苗栗台灣氯乙烯廠(含氯溶劑)及其他若干尚未曝光案件未來都有可能被公告為整治場址。整體而言，DNAPL 污染問題相當複雜，其污染整治不易。國內已開始出現 DNAPL 污染整治場址，故發展相關技術是相當重要的當務之急。

美國環保署「Site Characterization Technologies for DNAPL Investigations (EPA 542-R-04-017)」將 DNAPL 污染調查技術分成非地球物理(non-geophysical)與地球物理

(geophysical)等兩大類，其檢測方法與技術限制分別說明如：非地球物理調查技術有 7 項，包括：擴散取樣(dfusion smpling)、直接貫入、現地地下水取樣(i-situ goundwater sampling)、疏水性染料、DNAPL 液相分配(partitioning)、光學造影儀(optical televiewer)與土壤氣體繪製污染特徵(soil gas profiling)，其檢測 DNAPL 之方法與技術限制，如表 3.1 所示。其中曾經應用於國內污染調查的技術有直接貫入、現地地下水取樣與土壤氣體繪製污染特徵等方法。地球物理調查技術有鑽孔法、電阻法、電磁波法、透地雷達、磁場與震測法等，技術類型繁多，其中曾經應用於國內污染調查的技術有透地雷達、電磁波探測、地電阻影像剖面探測技術與高解析反射震測技術等。

1.透地雷達

雷達波屬於一種高頻的電磁波，其頻率通常介於 1 MHz -1,000 MHz 之間，藉由量測反射波的強度，以了解場址地下環境的狀況。由於使用高頻率電磁波，受到地層衰減效應與電磁波能量過低的影響，探測深度成為透地雷達技術的主要限制之一，有效探測深度已不超過 10 公尺為原則。透地雷達可用以瞭解污染場址地質分層、廢棄物掩埋與地下公共管線的橫斷面分布情形[12]。

2.電磁波探測

電磁波法應用電磁感應原理，在地表發射線圈(transmitter coil)中通以可變頻率之交流電(通常其頻率為聲頻範圍)，造成隨時間變動的原生(primary)電磁場，由於地層導電程度的差異，依據冷次定律(Lenz's Law)，此變動的原生電磁場會引發強度不同之變動渦電流，再引發次生(secondary)電磁場；在地表離發射線圈不遠處，以一接收線圈(receiver coil)記錄次生電磁場強度，可藉以獲得地下地層導電率分布情形。探測深度與使用的電磁波頻率大小及線圈間距有關；一般而言，頻率愈低、線圈間距愈大者其探測深度愈深，反之，頻率愈高、線圈間距愈小者探測深度愈淺。電磁波探測可用以瞭解具電傳導性污染物的存在、廢棄物掩埋與場址地質分層的情形[12]。

3.地電阻影像剖面探測技術

電阻法一般在地表上佈置 4 根電極，在電極上以低頻(約 1 Hz-10 Hz)的交替直流電通入地下，同時使用電流計量測電流強度，當電極展開在某一距離時，電流將會通過某一相對深度的地層，如果在此範圍內地層的導電程度有差異情形，則由電位極量測此時的電位差，可反映該導電差異的特性，並據以測定地下地層的導電特性。地電阻影像剖面探測技術除可有效應用於地下管線滲漏調查、污染團範圍界定及整治成效評估等方面外，由於 DNAPL 的電阻比地下水高，因此利用二者的不同，可繪製出顯示 DNAPL 位置之二維或

三維電阻分布圖[12]。

4.高解析反射震測技術

高解析反射震測技術係利用人為之高頻率震波傳入地下，由佈置在地表一系列的震波接收器，感應從地下地層界面傳回的反射訊號，由快速的震測訊號收集系統記錄後，經過一連串複雜的資料處理過程，最後可獲得連續的地下地層影像。高解析反射震測技術不能直接偵測污染物的位置，而是由高解析度的訊號，瞭解地層結構的細微變化(例如黏土層裂縫等)，進而推測出污染物可能的移動路徑及蓄積處，惟仍需傳統採樣分析作最後確認[12]。

表 3.1 非物理性 DNAPL 技術測定法[13]

技術名稱	可檢測的物理特性	調查 DNAPL 之技術限制
擴散取樣(diffusion sampling)		
擴散取樣器 (Diffusion Sampler)	使用於鑽孔(borehole)或已完成設置的監測井中。	可提供地下水污染濃度分布情形之資訊，無法直接調查出 DNAPL 的存在。
直接貫入(direct push)技術		
圓錐貫入試驗設備 (cone penetrometer testing rig)	提供土壤介質之相對電阻與摩擦力之連續讀值，據以比對場址之土壤類型。應以現場實際鑽取之土柱進行校正。	無法直接或間接調查出 DNAPL 的存在。惟不同的鑽頭，可用於偵測 DNAPL。
電導度探測器 (conductivity probe)	可協助解讀圓錐貫入試驗(CPT)的資料。	可作為 DNAPL 存在的間接指標。
誘發螢光技術 (induced fluorescence)	為圓錐貫入試驗探測器的一種。	可偵測螢光性化學物質(如芳香族與多環芳香族碳氫化合物)，可將污染濃度區分成高、中、低，但無法確認自由相或殘留相 DNAPL 的存在。其訊號反應與污染物濃度非成線性關係，現有的商業設備對於煤焦油(coaltar)的訊號反應微弱。
現地攝影 (in-site camera)	可顯示貫入過程中所遇到土壤的影像，可用於確認地質特性的變化。	攝影探測器應置於 DNAPL 存在的污染區域，在特定情形下，可拍攝到顆粒 DNAPL。
雙套管連續岩心取樣(Dual Tube Continuous Coring)一般有效取樣深度約 15 尺，某些鑽桿可取樣至 30 公尺，可提供直接進行檢測的試樣，不適用於卵礫石層。此外，有土壤回收率不高的問題。		一般結合現地檢測儀器，如可攜式氣相層析儀(GC)。可提供確認採樣點的污染濃度，並可藉由追蹤溶解相 DNAPL 之淺層污染團，找出污染源。可能可採集到 DNAPL 樣品。
現地地下水取樣(in-situ groundwater sampling)		
BAT	無法提供任何分層資	以真空取樣管採集地下水樣品，如取樣

	料。如果有不同的分層，DNAPL 較可能的移動路徑應先取樣，因此在取樣前應先了解地下水分層的狀況。	管被鑽入至 DNAPL 池中，可能可採集到 DNAPL。
小口徑 入式井篩 (small diameter telescoping screen, or hydropunch)	無法提供任何分層資料。如果有不同的分層，DNAPL 較可能的移動路徑應先取樣，因此在取樣前應先了解地下水分層的狀況。	取樣管可用以採集地下水樣品。將取樣管鑽至採樣深度後，再將鑽桿收回，露出井篩，使地下水可以流入取樣管中，以採集地下水樣品。如取 管被鑽入至 DNAPL 池中，利用適合的採樣器材，採集到 DNAPL。
simuprobe	可同時採集土壤、土壤氣體與地下水樣品。如果有不同的分層，DNAPL 較可 的移動路徑應先取樣，因 在取樣前應先了解地下水分層的狀況。	取樣管可用以採集土壤、土壤氣體與地下水樣品。取樣管被鑽至擬採樣深度後，再將鑽桿收回，露出井篩，使地下水可以流入取樣中，以採集地下水樣品。如有 DNAPL 存在，取樣管本身構造可使 DNAPL 流入取樣管下金屬容器中，而同時採集的土壤樣品中，可能會有殘留相的 DNAPL 存在。
waterloo profiler	可初步評估土壤類型。如果有不同的分層，DNAPL 較可能的移動路徑應先樣。	利用取樣管可連續採集不同深度的地下水樣品。如鑽至 DNAPL 自由相移動區域 本設備的泵浦可以將 DNA L 抽出至地面。該技術可每 15 公分採集 1 個地下水樣品
薄膜介面探測器 membrane interface probe (MIP)	無法提供任何分層資料。如果有不同的分層，DNAPL 較可能的移動路徑應先取樣，因此在取樣前應先了解地下水分層的狀況。	利用探測器前端的薄膜，在薄膜加熱後，土壤中的氣體藉由擴散作用通過薄膜，再被抽 至地面的儀器進行分析，因此可提供採樣點處不同深度土壤及地下水污染的情形。污染物分析儀器有採用光離子偵測器(PID)、有機氣體分析儀(OVA)，或利用特別的氣體 捉吹氣法設備，再以 GC 或 C/MS 進行分析。
疏水性染料(hydrophobic dyes)		
sudan IV oiredo	無法提供任何分層資料。	將樣品與試劑置入瓶中搖動，觀察其反應情形，以瞭解是否有 DNAPL 的存在。Sudan IV 毒性強，操作時須非常小心。
疏水性可彎曲薄膜		
FLUTe	無法提供任何分層資料。	直接顯示 DNAPL 的存在。須先鑽孔再置入薄膜。無法直接提供污染物類型之資料，須進一步處理及分析後，才可研判污染物類型。負反應不代表鑽孔中沒有 DNAPL 的存在。

光學造影儀 (optical televiewer)		
光學造影儀	可協助判斷地層斷裂面的走向，以及調查岩層的隙縫。	如鑽孔鑽至 DNAPL 處，攝影機可以拍攝到 DNAPL。
示蹤劑試驗(tracer testing)		
液相分配井間示蹤劑試驗(Partitioning)	無法提供任何分層資料	可間接顯示 DNAPL 的存在。整治前可用以評估污染範圍，整治後可評估整治
interwell tracer test, (PITT)		須設置一系列平行注入井與抽水井。不適用於黏土層。如場址存在 DNAPL 優先可移動的路徑，可能錯估污染範圍。
土壤氣體(soil gas)		
土壤氣體繪製污染特徵(soil gas profiling)	無法提供任何分層資料。	可間接顯示 DNAPL 的存在，以及可提供揮發性有機物在地下透氣層(不飽和層)的直接濃度。可用以繪製溶解相 DNAPL 的污染範圍，以及利用水位面上的土壤氣體濃度的變化推估 DNAPL 的污染源。僅適用於揮發性有機物，不適用於黏土層。

零價金屬微粒(zero-valent metals, ZVM)用來吸附催化分解水中的毒性物質(如含氯有機物)是近年來受廣泛研究的主題，其主要原因是此處理技術具經濟、方便及直接加入水中單純化的優點，較不易產生二次污染，而零價鐵處理技術的發現和發展，將給予處理環境污染物提供有效的方法。近年來經過製造零價鐵反應屏障及直接注入法之研究，也確實證明零價鐵對於去除環境含氯有機污染物或含鉻地下污染水體，並運用於現址復育上有明顯的去除效果，且零價鐵反應牆或直接注入法是近年來發展受污染地下水現地整治技術中，最經濟、簡單的。在現址復育中設置一座反應性透水屏障(permeable reactive barriers, PRB)，其中活性物質以零價鐵填充，當地下水污染團(pollutant plume)通過時，完全不需花費任何動力裝置，為一深具發展力與實用性的地下水整治技術。其中填充物質—零價鐵的比表面積大小，將會決定其活性大小，進而影響其去除污染物的能力。一般而言，零價鐵的粒徑愈小，其活性越大，因此將會提高對污染物的去除效果。奈米零價鐵的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大，而其表面活性基也就較多，故對於去除環境污染物的能力，應將會大為提升。有鑑於此，本研究計畫將自行合成出奈米級零價鐵粉，將其懸浮於水相，直接注入應用在處理受污染之地下水體中，以期利用奈米觸媒能對現址(in-situ)地下水污染整治及環境科學有所貢獻。

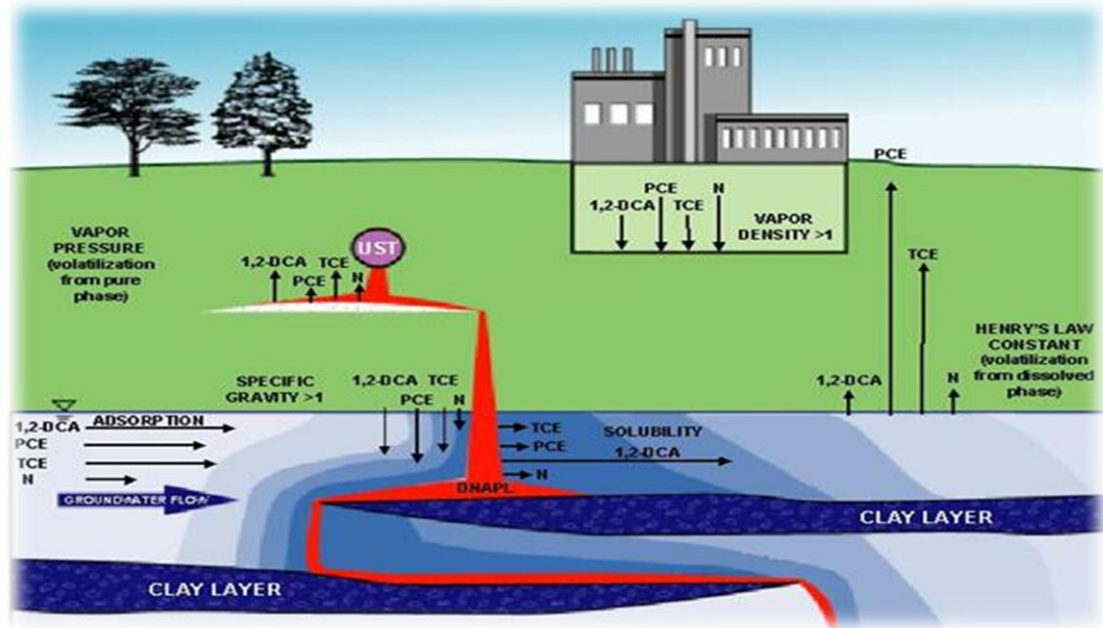


圖3.1 DNAPL物質於土壤及地下水之移動情形[14]

列管中場址數



控制場址查詢

類型	公告	解除
控制場址	2421	2450
整治場址	67	6
地下水 限制地區	19	1
本月新增控制場址數	5	

103 年 11 月行政院環境保護署目前國內列管中場址數(2014/11/24)

圖 3.2 行政院環境保護署目前國內最新列管中污染場址數

監測自然衰變法(MNA)是目前最具成本用來淨化地下水氯化溶劑的技術。最後一次修訂為 2000 年，在 2015 年會有第二次修訂。表 3.3 是 2007-2009 年法國在三地不同監測井中所測得知地下水污染數據。

表 3.2 台灣地區地下水 NDPALs 污染案例近四年統計表(更新至 2014/11/24) [5-9,15]

公告為控制場址日期	污染廠址來	污染物	污染型式	污染對象	污染範圍(m ²)	污染類型
2014/09/10	國慶化學股份有限公司	苯、甲苯、氯苯	無資料	工廠	12,577	地下水
2014/08/25	(原)錦明實業股份有限公司	順-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯	無資料	工廠	10,531	地下水
2014/07/08	景二金屬工業股份有限公司	順-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯	無資料	工廠	6,135	地下水
2014/04/28	閩江企業股份有限公司	三氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯	無資料	工廠	1,750	地下水
2014/01/22	台耀化學股份有限公司蘆竹廠	1,2-二氯乙烷、二氯甲烷	無資料	工廠	18,442	地下水
2013/12/26	正峰化學製藥股份有限公司	TPH-d、苯	無資料	工廠	13,348	地下水
2013/05/27	全峰工業股份有限公司	1,1,2-三氯乙烷	無資料	工廠	3,600	地下水
2013/12/26	正峰化學製藥股份有限公司	TPH-d、苯	無資料	工廠	13,348	地下水
2013/06/06	大園聯合水處理股份有限公司(大園廠)	三氯乙烯	無資料	工廠	3,581.55	地下水
2013/01/24	慶泉金屬工業股份有限公司	氯、三氯乙烯	無資料	工廠	4,317	地下水
2012/11/27	旭富製藥科技股份有限公司(桃園廠)	二氯甲烷、苯	無資料	工廠	25,826	地下水
2012/09/18	東培工業股份有限公司(中壢廠)	三氯乙烯	無資料	工廠	56,137	地下水
2012/05/14	桃園航勤股份有限公司	四氯乙烯	無資料	工廠	83,678	地下水
2011/05/30	大洋塑膠工業股份有限公司(桃園廠)	氯乙烯	無資料	工廠	135,932	地下水
2011/05/12	功學社教育用品股份有限公司過嶺第一廠	三氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯	無資料	工廠	29,000	地下水

(資料來源：行政院環境保護署土壤及地下水污染整治網；修改日期：2014/11/24) (http://sgw.epa.gov.tw/public/0401_Top.asp?Top=3)。

表 3.3 2007-2009 年法國在三地不同監測井中所測得知地下水污染數據[16]

Chlorinated compound	P2 (mg/L)	P4 (mg/L)	P14 (mg/L)	P15 (mg/L)	French EQS for ground waters (µg/L)	River (µg/L)	French EQS for inland surface waters (µg/L)
TC	55.78	32.87	11.43	0.01	10	3	10
PCE	10 98	4.36	1.90	0.04	10	1	10
1,1-DCE	6.81	3.50	6.91	0.35	No EQS	<0.5	1.6
1,1,1,2-tetra-chloroethane	3.95	0.90	0.39	0.15	No EQS	<0.5	No EQS
1,1,2,2-tetra-chloroethane	1.29	<0.01	0.11	0.04	No EQS	<0.5	140
cis-1,2-DCE	1.19	13.98	10.45	3.11	No EQS	5	1100
trans-1,2-DCE	0.51	0.30	0.72	0.22	No EQS	<0.5	1100
VC	0.17	1.90	3.29	2.66	No EQS	7	0.5
carbon tetrachloride	0.15	<.01	0.12	0.04	No EQS	<0.5	12
trichloro-methane	0.13	<.01	0.07	<.001	No EQS	<0.5	12
1,2-dichloro-ethane	0.09	0.46	0.29	0.09	No EQS	10	10
1,1,1-trichloro ethane	0.09	0.97	0.09	0.02	No EQS	4	26
chloroethane	<.001	<.001	<.001	<.001	No EQS	<0.5	No EQS
1,1-dichloro-ethane	<.001	<.001	<.001	<.001	No EQS	<0.5	92
1,2-dichloro-propane	<.001	<.001	<.001	<.001	No EQS	<0.5	No EQS
1,1,2-trichloro ethane	<.001	<.001	<.001	<.001	No EQS	6	300
pentachloro-ethane	<.001	<.001	<.001	<.001	No EQS	<0.5	No EQS

監測自然衰變法(monitored natural attenuation, MNA)，面對一個土壤或是地下水污染整治場址，通常並不容易以單一種整治技術完成污染整治工作，有時候需要不同的整治技術搭配使用，甚至在不同的整治階段中，亦會 有不同的整治配套措施。但不論是採用何種的整治技術或整治方案，欲將土壤或地下水污染場址改善至無污染情形或符合現行的法規標準，均需要花費不少的整治費用。尤其針對部份污染程度較為嚴重、地質條件狀況或是污染物本身性質較為特殊的場址，其所需要的整治期程、整治費用則更為龐大。然而對於部份污染場址而言，其污染情形並不會對人體健康或是自然環境造成立即危害，而該場址在適當的水文地質條件且具有特殊場址地下環境，使其場址內之污染物濃度會隨著時間而降低，配合適當的定期場址環境監測規劃，來進行場址污染改善工作。這種藉由地

層中若干自然發生的物理、化學與生物作用機制，降低污染物濃度並達到污染整治目標，以整治土壤及地下水污染問題的方法，美國環保署將其正式定名為「監測式自然衰減」[17]。圖 3.3 為美國 Lille Skensved 三氯乙烯污染的流域，黃色區域為測量點，藍色點為其河域的流區，偵測三氯乙烯污染的多寡[18]。

在 1995 到 2005 之間，最佳的含水層、污染物、及工廠廢水污染的最佳基準值，如表 3.4 所示[18]。



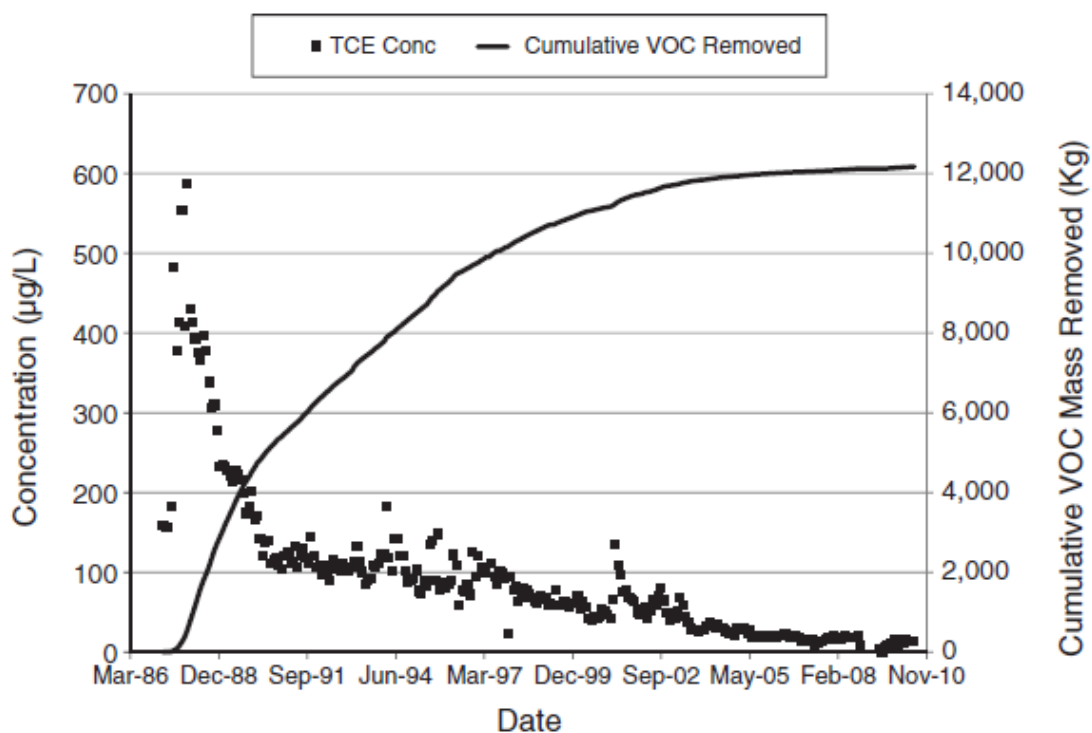
圖 3.3 三氯乙烯污染的流域[18]

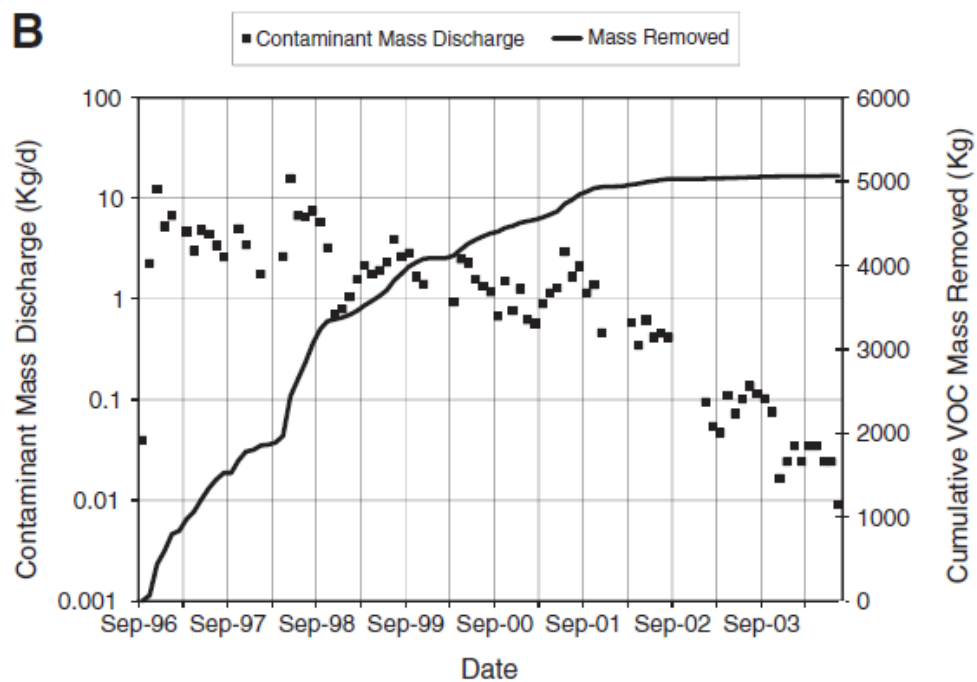
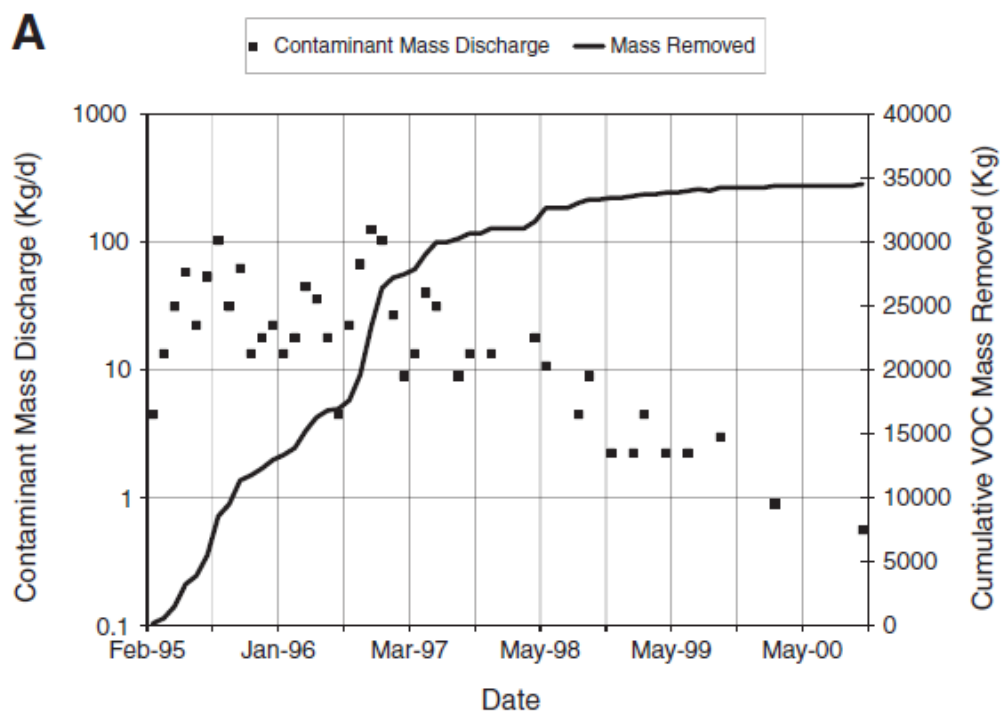
表 3.4 廢水污染的最佳基準值[18-24]

Aquifer parameters	Estimate	References
thickness [m]	10	GEO (2009)
hydraulic conductivity [md^{-1}]	19	calibration parameter; Christensen and Raun (2005)
hydraulic gradient [–]	0.00473	Christensen and Raun (2005)
effective porosity [–]	0.02	GEO (2009)
seepage velocity [md^{-1}]	45	calculated
site parameters		
aquifer material organic carbon content [–]	0.02	Christensen et al. (1996)
depth to GW [m]		GEO (2009)
longitudinal dispersivity [m]	6.86	calculated; Xu and Eckstein (1995)
transverse vertical dispersivity [m]	0.0001	Klenk and Grathwohl (2002)
distance from source to P&T well [m]	500	Christensen and Raun (2005)
distance from source to receptor [m]	750	Christensen and Raun (2005)
minimum (summer) surface water flux [m^3d^{-1}]	544	Christensen and Raun (2005)
contamination parameters		
pool width [m]	11	calibration parameter

pool length [m]	15	calibration parameter
thickness [m]	10	calibration parameter
NAPL molecular weight [g mol^{-1}]	131.4	U.S. EPA (2009b)
NAPL density [kg L^{-1}]	1.46	U.S. EPA (2009b)
interfacial tension NAPL/water [dynes cm^{-1}]	42	Mayer and Hassanizadeh (2005)
interfacial tension NAPL/air [dynes cm^{-1}]	32	Mayer and Hassanizadeh (2005)

美國在 ITTA 機場幾處檢測幾個飲用地下水中的三氯乙烯，1999-2007 年的地下水中三氯乙烯的濃度以及利用溶劑去除後的溶劑質量，如圖 3.4 所示[25]。





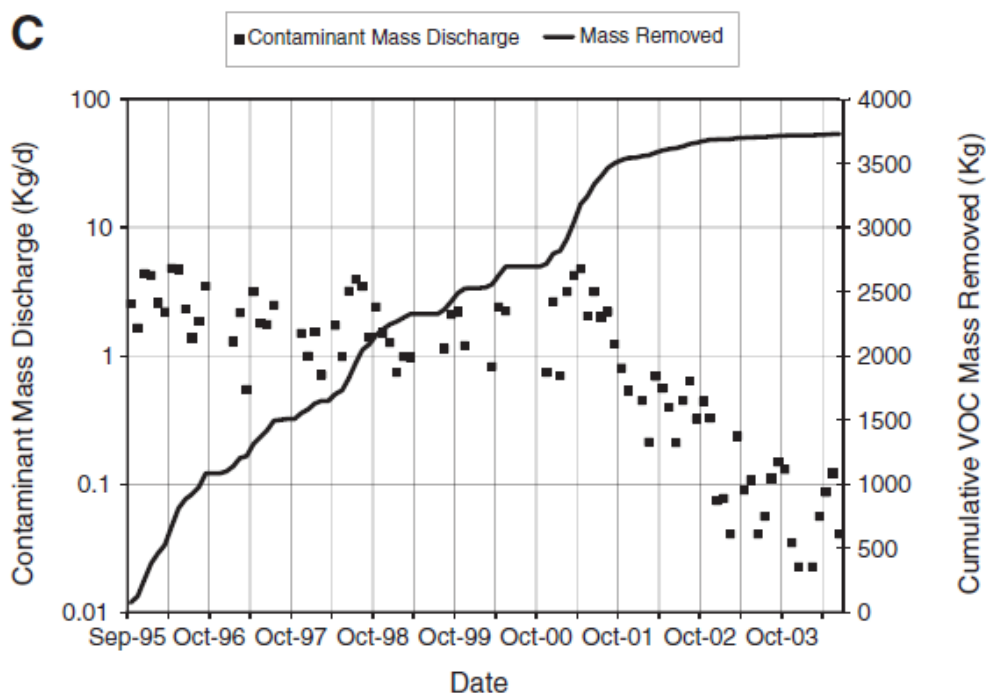


圖 3.4 美國在 ITTA 機場幾處檢測幾個飲用地下水中的三氯乙烯，1999-2007 年的地下水中三氯乙烯的濃度以及利用溶劑去除後的溶劑質量，其中 A 圖為 2 廠址源區，B 圖為 3 廠址源區，C 圖為 5 廠址源區[26]。

3.1.2 目的

零價金屬微粒(zero-valent metals, ZVM)用來吸附催化分解水中的毒性物質(如含氯有機物)是近年來受廣泛的研究主題，其主要原因是此處理技術具經濟、方便及直接加入水中單純化的優點，較不易產生二次污染，而零價鐵處理技術的發現，將可給予處理環境污染物提供有效的方法。近來更製造零價鐵反應屏障且經過近幾年之研究，也確實證明零價鐵對於去除環境含氯有機污染物或含鉻地下污染水體，運用於現址復育上有明顯的去除效果。零價鐵反應牆是近年來發展受污染地下水現地整治技術中，最經濟、簡單的。在現址復育中設置一座反應性透水屏障(permeable reactive barriers, PRB)，其中活性物質以零價鐵填充，當地下水污染團(pollutant plume)通過時，完全不需花費任何動力裝置，為一深具發展力與實用性的地下水整治技術。其中填充物質—零價鐵的比表面積大小，將會決定其活性大小，進而影響其去除污染物的能力。一般而言，零價鐵的粒徑愈小，其活性越大，因此將會提高對污染物的去除效果。奈米零價鐵的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大，而其表面活性基也就較多，故對於去除環境污染物的能力，應將會大為提升。有鑑於此，本研究計畫將自行合成出奈米級零價鐵粉應用在處理受污染之地下水體上，以期利用奈米觸媒能對現址(in-situ)地下水污染整治及環境科學有所貢獻。

3.1.3 RCA 簡介

RCA 是 Radio Corporation of America 美國無線電公司的縮寫。在 1918 年第一次世界大戰結束後，美國羅斯福總統同意開放民間使用無線電。1919 年，美國無線電公司成立，開始研發無線電發射器及接收器。1920 年美國第一座無線電台成立，當時每天只廣播一小時。1921 年 RCA 開始量產販售收音機，將美妙的音樂及新聞帶入每一個美國家庭，使美國的家庭生活進入革命性的新轉變，進而改變全世界未來的生活娛樂方式。RCA(台灣美國無線電公司)於民國 56 年來台設廠(總廠設於桃園市，並在新竹市、台北市、宜蘭縣設分廠)，主要生產電視及電器產品，民國 75 年桃園廠被併入美國奇異公司(以下稱 GE)，以生產電視機之電腦選台器為主，民國 77 年桃園廠再被法國湯姆笙公司(以下稱 Thomson)併購，曾經和奇異公司在合約中明訂只買工廠，不買污染，顯然那時雙方早已知道廠房的土地已有污染。民國 81 年關廠，將廠房及土地售予宏億建設開發股份有限公司。

3.2 污染物介紹

幾乎所有的奈米零價鐵其平均粒徑(直徑)皆小於 100 nm，在水溶液中所有的奈米零價鐵與水和氧反應，形成外圍一圈鐵(氫)氧化物層。那外圍薄薄的氧化物層直接可利用通過諸如坑或針孔之通道使有缺陷的電子產生金屬轉移之特性。如下表 3.5 所示利用各種氯化物之半反應氧化還原電位可得知奈米零價鐵(ZVINS)與其之去除機制需求，其氧化還原電位數字越小之氯化化合物可利用金屬氧化電位之特性更易被還原出離子出來，同時也可知副產物為何並再繼續探討如何去除或利用，以達到純化之目的。表 3.6 亦說明常見之 DNAPLs 含氯污染物之物理化學特性。

表 3.5 在 25°C 下各常見水中氯化化合物之反應氧化還原電位 $E^0(V)$ [27]

水溶液	學名	半反應	$E^0(V)$
1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	$ClH_2C-CH_2Cl + 2e^- \leftrightarrow H_2C=CH_2 + 2Cl^-$	0.74
四氯化碳	carbon tetrachloride (CT)	$CCl_4 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow CHCl_3 + Cl^-$	0.67
四氯乙烯	tetrachloro ethylene (PCE)	$Cl_2C=CCl_2 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl_2C=CHCl + Cl^-$	0.57
三氯乙烯	trichloroethylene (TCE)	$Cl_2C=CHCl + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl_2C=CH_2 + Cl^-$	0.53
氯乙烯	vinyl chloride (VC)	$ClHC=CH_2 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2C=CH_2 + Cl^-$	0.45
1,1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene (1,1-DC)	$Cl_2C=CH_2 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow ClHC=CH_2 + Cl^-$	0.42

3.2.1 三氯乙烯

早於 1864 年 Fisher 即首先利用乙炔(acetylene)及乙烯(ethylene)製造出三氯乙烯，至於美國則於 1925 年才開始製造三氯乙烯。三氯乙烯之化學式為 C_2HCl_3 ，同義字如下：trichloroethylene; 1,1,2-trichloroethylene ; 1,1-dichloro-2-chloroethylene ; acetylene trichloride ; ethylene trichloride。其為一種無色、不可燃、不具腐蝕性(noncorrosive)但具揮發性的液體(沸點為 $87^{\circ}C$)，微溶於水，但可溶於酒精、氯仿、乙醚。此外，它尚可溶解大部分的揮發性油類(volatile oils)，對脂肪、蠟而言，三氯乙烯是很有效的有機鹵化物溶劑。三氯乙烯之主要用途如下：金屬表面及電子零件之去油污溶劑；潤滑劑；低溫熱傳導液體；外科，婦產科，牙科及獸醫之麻醉藥物。1976 年國際癌症研究中心(national cancer institute)以小鼠(B6C3F)及大鼠(osborne-mendel)作研究，結果發現：在雌雄兩種小鼠體內皆可發現肝細胞癌，且具劑量效應。此外，實驗組之雄性小鼠發生肝細胞癌轉移成肝癌之機率为 7/98，對照組為 1/98。至於大鼠體內則無肝癌的發生。相同的實驗方法 1983 年國際毒物研究計畫(national toxicology program; NTP)的研究指出，三氯乙烯除了引起雌雄性小鼠之肝細胞癌外，尚可引起肝細胞腺瘤(hepatocellular adenomas)；此外，三氯乙烯可導致雌雄性大鼠的腎病變及雄性大鼠的腎腺細胞癌。1987 年 Herren-Freund 等人以三氯乙烯的代謝物，例如三氯乙酸及二氯乙酸，餵食 B6C3F 小鼠，結果發現該二種代謝物是完全致肝癌劑(complete hepatocarcinogen)，不需要啟始劑。1980 年 Henschler 等人以三氯乙烯施予 Wistar 大鼠，MMRI 小鼠及 Syrian 倉鼠，結果發現雌性小鼠之惡性淋巴瘤發生率有顯著增加的情形。1983 年 Fukuda 等人以三氯乙烯施予 ICR 小鼠，結果小鼠之肺腺細胞癌有增加的情形。1986 年 Maltoni 等人以 Sprague-Dawley 大鼠、Swiss 小鼠及 B6C3F 小鼠做研究。結果發現 Sprague-Dawley 大鼠在暴露三氯乙烯 104 個星期後，其體內有較多的腎小管腺細胞癌及睪丸之 Leyding 細胞腫瘤。至於 Swiss 小鼠則在暴露 78 個星期後，可發現雄性小鼠之肝細胞癌有發生之情形。至於肺腺細胞癌及肺腺細胞癌(lung adenoma and denocarcinoma)之增加，則可見於雌雄兩性。此外，雌雄兩性 B6C3F 小鼠體內，可見到肝細胞癌增加之情形，又雌性 B6C3F 小鼠更可見到肺腺細胞癌(lung adenoma)增加。1979 年 Van Duuren 等人將三氯乙烯以皮膚塗抹及皮下注射之方式施予 ICR Swiss 小鼠，但並未引起施予部位皮膚之乳頭狀瘤(papilloma) [28]。

綜合上述研究報告可發現(表 3.7)：口服或吸入方式將三氯乙烯施予小鼠(B6C3F,及 Swiss)，可使雌雄兩性產生肝細胞癌及肺腫瘤。同樣的方式施予大鼠(osborne-mendal 及 sprague-dawley)，則引起腎小管腺瘤及 Sprague-Dawley 之睪丸 Ledying 細胞腫瘤。經由呼出的氣體、血液與尿液測試，可以得知是否暴露 1,1,1-三氯乙烷，在某些案例中可以評估其暴露量，但這些測試有其限制，呼氣與血液樣本必須於暴露後數小時內取得；尿液樣本要在暴露後 1-2 天內取得，而且需要特殊分析設備，這些檢驗無法應用於一般例行性的醫院臨床上使用。美國環保署已經訂定飲用水中 1,1,1-三氯乙烷的濃度標準，最高濃度不可

超過 0.2 ppm，湖水、溪水的濃度不得超過 18 ppm。任何釋放超過 1,000 磅的 1,1,1-三氯乙烷至環境中的，必須向美國國家應變中心報告；美國職業安全衛生署規定工作場所空氣中 1,1,1-三氯乙烷的暴露濃度，平均一天暴露 8 h，一週暴露 40 h 的暴露容許濃度為 350 ppm [26]。三氯乙烯及四氯乙烯對人類肺癌細胞之生長抑制作用，利用氣相暴露法，將 H322、H460 與 H1299 三株人類肺癌細胞暴露於不同劑量之三氯乙烯或四氯乙烯 24 h 後，計算細胞數目。發現 H322 及 H1299 在處理 60 mL 的三氯乙烯其存活率皆有 60% 以上，而 H460 在相同劑量之三氯乙烯暴露下的存活率只有 37%。另外，在 20 mL 四氯乙烯的暴露下，H322 及 H1299 的細胞存活率皆在 70% 左右，然 H460 的存活率只有 40%。四氯乙烯對这三株細胞的毒性明顯高於三氯乙烯；尤其對 H460 細胞，經 20 mL 三氯乙烯暴露之下的細胞存活率為四氯乙烯的 2.5 倍(三氯乙烯為 100%，四氯乙烯為 40%) [28]。世界衛生組織 (WHO) 在去年 12 月宣稱三氯乙烯 (TCE) 是一種致癌的因子，WHO 認為這種 TCE 可能跟腎臟癌有關，但是在以前的研究報告中不只與腎臟癌有關，還跟肝癌、子宮頸癌、食道癌、非何杰金氏淋巴瘤都有關係。TCE 是一種常見的工業清洗液，如果由呼吸道入這種物質時，如果劑量比較高或者經由皮膚吸收可能會致癌，而這種工業清洗液在美國常被使用，在北歐則比較少，在美國曾經因為三氯乙烯污染食用水及洗澡水而引發癌症並造成死亡。最近在北歐做了一個關於 TCE 的研究，他們將 5,553 名在丹麥、瑞典、芬蘭從 1947 年到 1989 年曾經因為工作而接觸 TCE 的工人，其中有 1,777 名是女性，追蹤這些人是否有罹患癌症的風險[29]。結果發現跟 WHO 所提出的報告有所不同，他們原先預估這 5,553 中有 20 人會罹患肝癌，但是最後卻有 36 人罹患肝癌，子宮頸癌原本預估只有 2 人，最後卻增加到 7 人，腎臟癌原先預估為 32 人，結果與預估一樣是 32 人，也就說暴露在 TCE 底下工作的工人增加了肝癌、子宮頸癌的風險，但是沒有增加腎臟癌的風險，所以他們認為 TCE 是種致癌物質，但是主要是與肝癌跟子宮頸癌有關。在台灣可能對於 TCE 比較沒有詳細的資料，但是應該盡可能避免接觸這些工業用原料，這篇研究相當重要，證實暴露在 TCE 之下確實會罹患癌症[29]。

TCE 具有不易燃，且可清洗金屬表面油污之功能，故於 1930 年代，即普遍被用作金屬清洗業中的有機溶劑。在美國，TCE 常因為儲存槽設計維護不良或老舊，而導致外洩至土壤及地下水中，使其成為目前美國能源部污染場址中常見的土壤及地下水污染物之一。而國內近年來也逐漸出現了 TCE 的污染場址，目前已被公告之場址包含了台灣氯乙烯工業股份有限公司林園廠、頭份廠及桃園縣台灣美國無線電公司 (RCA) 桃園廠等。由於 TCE 對人體健康具有致癌的可能性及危害性，故建立有效的整治技術實具有其急迫性，故有越來越多的研究及工程應用致力於 TCE 的污染整治技術。現地化學氧化法 (in-situ chemical oxidation, ISCO) 因具有處理有機污染物成效快速，且不破壞地表結構等優點，近年來常被應用於土壤及地下水整治工程。其中，過硫酸鹽因具備了適用於廣泛的有機污染物種類、穩定性高、無沉澱產物及適用 pH 範圍廣等等優點，故近年來，越來越多研究及工程應用致力於過硫酸鹽氧化技術之開發。然而，過硫酸鹽氧化 TCE 過程中，Cl⁻ 是 TCE

的最終產物之一，且台灣屬於海島型國家，沿海地區之地下水中常有高濃度之鹵素離子，例如： Cl^- 及溴離子（Bromide, Br^- ）等，依據文獻記載，此類鹵素離子將會參與 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化過程的自由基反應，故推測其可能會與污染物競爭 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 及其自由基（ $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ），而減緩污染物的氧化速率或降低其處理效能。因此，在工程應用上，實應考量鹵素離子的存在對於過硫酸鹽氧化污染物所造成之影響與衝擊，再決定過硫酸鹽氧化技術可否應用於此類型的土壤及地下水整治。有鑑於此，本研究添加不同濃度之 Cl^- 至過硫酸鹽氧化 TCE 的反應系統中，藉由觀察 TCE 的去除率及 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 消耗率，建立動力模式並求得兩者的反應速率，以了解地下水中最常見的 Cl^- 離子，對於過硫酸鹽氧化 TCE 之效能所造成的影響，三氯乙烯（TCE）被選為 DNAPL 實驗，因為它是其中最常檢測到的污染物，如圖 3.5 [30-33]。

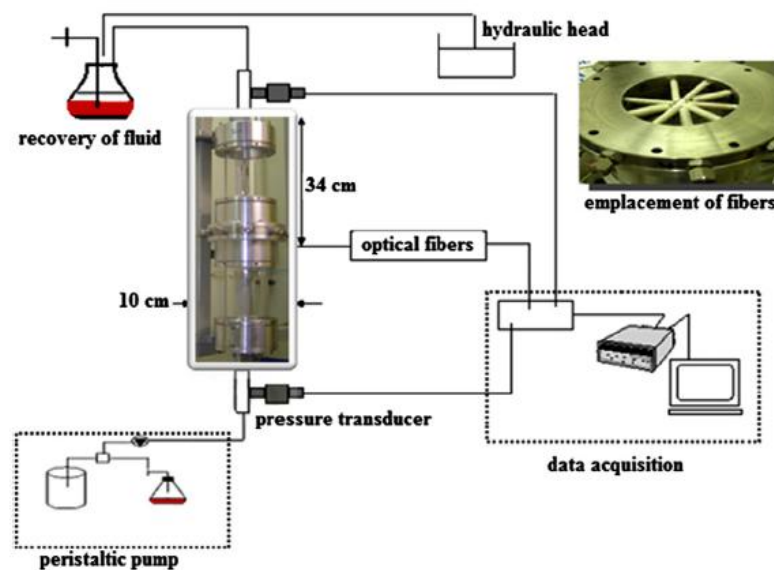


圖3.5 TCE在DNAPL實驗檢測[30]

3.2.2 四氯乙烯

四氯乙烯之化學式為 C_2Cl_4 ，同義字如下：tetrachloroethylene; ethylene tetrachloride; 1,1,2,2-tetrachloroethylene。其為無色、不可燃具揮發性的液體(沸點為 121°C)，不溶於水，常用於乾洗業，較少當作金屬物品之去油脂劑，在醫學上，其可當作殺腸蟲劑 (anthelmintic)，其特性與使用範圍都與三氯乙烯類似。由於其具較高的揮發性，因此在受污染的地下水源中，較難檢測到四氯乙烯的存在。四氯乙烯侵入人體過量而急性發作時的症狀，會引起頭痛、噁心、嗜睡、眩暈、平衡失調，更嚴重時會失去知覺，眼、鼻、喉會有刺激感，數週之後肝受到傷害，出現黃疸。據指出，室內空氣中四氯乙烯濃度達到五千 ppm 時，吸入 10 min 之後，會引起上述急性症狀。空氣中濃度為 275 ppm 時，吸入 3 h 會引起失去知覺[31,32] (表 3.8)。國際衛生組織訂立飲水標準，四氯乙烯含量不得超過 40 環保單位指出竹北飛利浦廠內監測井發現其中一口為 94.4PCE，雖然超過上限一倍以上，但對人體應不會有立即影響，如果儘早發現、及時改善，應無大礙。四氯乙烯極易自肺及

皮膚進入人體。進入人體之四氯乙烯，約有 95% 會以原來的型態呼出，只有 2% 的四氯乙烯會轉變成三氯乙酸排泄。四氯乙烯之排泄，起初很快，但會越來越慢，其半衰期約 70 h，因此，若重複暴露於四氯乙烯，將會使四氯乙烯累積於脂肪組織。只有極少部分的四氯乙烯會轉變成三氯乙酸排泄於尿中，因此，若四氯乙烯的暴露少部 20 ppm，則無法在尿液中測得其代謝物。反之，若暴露於高濃度之四氯乙烯，由於並沒有成一定的比例，因此也無法從尿液中評估四氯乙烯的暴露量。因此，偵測血中四氯乙烯的濃度，是評估暴露量較實用的方法。此外，四氯乙烯可穿過胎盤進入嬰兒體內，和胎兒之肝、腎組織結合，但經由動物實驗證明，四氯乙烯不是致畸胎物[33,34]。1986 年國際毒物研究計劃，以 200 至 400 ppm 之四氯乙烯，施予 F344/N 大鼠，結果發現大鼠罹患單核細胞型血癌(mononuclear leukemia)的機率增加，且具劑量效應。1987 年 IARC 之專論指出，已有足夠的證據，證明四氯乙烯對動物具致癌性[31-33]。四氯乙烯能控制患者導致中樞神經系統作用的寄生蟲，例如醉、感知畸變和過度興奮。幾個發展中症狀，例如眼睛、耳朵、中樞神經系、染色體和口部裂縫反常現象，皆為受四氯乙烯等溶劑共同污染的飲用水供應暴露下所衍生。吸入性暴露對女性乾洗工作者會產生生理毒害，包括月經混亂和自發性流產。部分案件報告和小規模流行病學研究、臨床研究職業性暴露研究中建議，四氯乙烯的暴露量須限定在 1,890-2,600 mg/m³ 的濃。然而，工人經常連續暴露在幾種溶劑的環境之下，由檢驗洗衣店和乾洗工人身體中可檢驗獲得充分證據，雖然在數組死亡率研究的報告中皆發現與癌症發生的關聯性，而癌症的發生對於暴露於四氯乙烯下的工作者亦有高度風險，但對其他化學製品和大小毒性物質樣本的伴隨暴露，使它難以得出對人體危害程度的確定結論[31-33]。H1299 細胞經氣相暴露法處理不同劑量的三氯乙烯或四氯乙烯 24 h 後，作微核(MN)分析(圖 13)。結果暴露於四氯乙烯的胞雙核(BN)率在暴露劑量為 10 mL 時即明顯下降，而 20 mL 雙核率降到只有 35%；細胞在 20 mL 三氯乙烯的暴露下，雙核率與控制組相當(控制組是 74%；20 mL 為 72%)，即使提高兩倍的劑量 40 mL 雙核率僅稍微下降至 64%。在微核方面，細胞於不同濃度三氯乙烯與四氯乙烯暴露下，皆與控制組相當，每千個雙核細胞只有 5-6 個具微核的細胞。

3.2.3 1,2-二氯乙烷

1,2-二氯乙烷化學式為 C₂H₄Cl₂，同意字如下：1,2-ethylene dichloride; ethylene dichloride; sym-dichlorethane; ethane dichloride; EDC; ethylene dichloride; dichloroethylene; glycol dichloride。其為無色、高易燃性液體(沸點為 83.5°C)，微溶於水，用於皮革清洗及藥物處理用溶劑，也用於去脂化合物、橡膠黏著劑及丙烯酸黏著劑。由空氣中吸入 1,2-二氯乙烷蒸氣 3-12 h 時後通常會出現中毒症狀，嚴重暴露則可能造成昏迷，抽筋及肺水腫。在眼耳鼻喉方面，暴露在 1,2-二氯乙烷下會導致上呼吸道刺激作用及鼻腔和口咽部的燒灼感，暫時性視覺模糊症狀也可能出現。在心臟血管方面，由空氣中吸入高濃度 1,2-二氯乙烷可能導致心室纖維化作用(ventricular fibrillation)。中樞神經方面，可能出現頭昏、頭痛、

意識模糊、昏睡、抽筋及昏迷，中毒晚期如果出現明顯腦部缺氧則可能造成有機性腦部症(organic brain syndrome)及腦部外椎體病變(extrapyrarnidal effects)。而胃腸方面，可能出現噁心、嘔吐、食慾不振及腹痛，肝臟方面晚期可能發生在肝臟中毒症狀。生殖泌尿方面，中毒晚期可能造成少尿、無尿及腎臟衰竭，但通常可完全恢復正常。血液方面，可能造成溶血現象。皮膚方面，是一種強烈起水泡劑，會導致嚴重皮膚灼傷。精神方面，早期中毒表徵可能出現類似精神病(psychosis)的行為異常[32] (表 3.9)。

1,2-二氯乙烷中毒病例可在中毒後 5-8 天出現血清麩氨酸鹽草酸乙酸鹽胺轉換(glutamate oxalacetate transaminase)，麩氨酸鹽丙酮酸鹽胺轉換(glutamatepyruvate transaminase)，及麩氨酸鹽去氫(glutamate dehydrogenase)的最大活性，有一病例則是在 12 天後出現上述情況。以 1,2-二氯乙烷測試 2 種人類淋巴球生成細胞 AHH-1 及 TK6 基因突變誘導作用，1,2-二氯乙烷在 AHH-1 細胞上的基因突變性比在 TK6 細胞上高 25 倍； AHH-1 及 TK6 細胞不同敏感度和 2 種細胞內麩氨基硫 S-轉移(glutathione S-transferase)的活性有關。用大白鼠試驗 1,2-二氯乙烷，急性暴露會導致蔓延性出血症狀，主要發生在肝臟；慢性暴露則導致肝臟變質及腎小管受損及壞死。經世界衛生組織對致癌性的判斷，有關動物致癌性資料充足，此物在人類可能是致癌物，國家職業安全與健康協會(NIOSH)也建議將 1,2-二氯乙烷視為人類致癌物來處理[32]。

3.2.4 二氯乙烯

二氯乙烯化學式為 C_2H_3Cl ，同義字如下：chlorethene; chloroethene; chlorethylene; vinylchloride; VCM; monochloroethylene。其為無色、易燃性液體(沸點-13.37℃)，微溶於水，主要用途有塑膠工業、有機合成及聚氯乙炔聚合物的單元體，在橡膠、紙張及玻璃工業上對氯乙炔依賴甚深。氯乙炔可經由呼吸道、皮膚或眼睛接觸而使人體中毒，主要為對皮膚的刺激。吸入性中毒之症狀在中濃度(1,000 ppm 以下)，其蒸氣中度刺激鼻子和喉嚨，會出現輕微麻醉、昏昏欲睡、輕微視覺障礙、蹣跚步伐、麻木感及四肢刺痛感；在高濃度下(8,000-10,000 ppm 下)，造成麻醉，影響中樞神經系統、窒息、甚至死亡。皮膚接觸性中毒之症狀，液體接觸皮膚，會因氯乙炔急速吸熱蒸發而導致凍傷，浸在液體中則會引起中度的化學性灼傷。眼睛接觸性中毒之症狀，會產生立即的疼痛、刺激及凍傷[33,34] (表 3.10)。美國肯塔基州(Kentucky)羅以斯瓦(Louisville)一座氯乙炔聚合工廠有 10 個員工被偵測出和氯乙炔暴露有關的肝血管瘤(hepatic angiosarcoma)，臨床症狀有非特殊性肝受損伴隨輕度肝功能測驗結果異常，胎胚致癌性抗原(carcinoembryonic antigen)及 α -胚胎蛋白質(alpha-fetoprotein)兩者皆測不出來，確認診斷只有在肝切片檢查後才能達成，診斷確定後平均存活率是 12 個月左右，而肝衰竭通常只是一個中、末期前的症狀，也是致命的主因。基於一般人肝血管瘤極少的發生率，由 16 個在聚合進程中暴露在氯乙炔單元體而導致肝血管瘤病例中可說明氯乙炔和此疾病有因果關係。回顧齧齒動物氯乙炔致癌性的不同研究

資料，尤其是氯乙烯劑量、動物年齡、暴露時間長短及損害潛在恢復性方面，發現氯乙烯誘導齧齒動物致癌和氯乙烯劑量及暴露時間有關；小鼠即使暴露一個月後或大鼠暴露 6 個月後損害仍不能恢復。國家職業安全與健康管理局也建議將氯乙烯視為對人類有致癌潛在性的物質[33,34]。

3.2.5 1,2-二氯乙烯

1,2-二氯乙烯化學式為 $C_2H_2Cl_2$ ，同義字如下：acetylene dichloride; dichloro-1,2-ethylene; sym-dichloroethylene; 1,2-dichloroethene; dioform; trans-acetylene dichloride。其為無色、具揮發性液體(沸點 48-60°C)，主要用途有作為脂肪、酚及樟腦的溶劑、天然橡膠的溶劑、冷凍工廠的冷媒及低溫溶劑。1,2-二氯乙烯液體會刺激皮膚，接觸會紅、痛，並會刺激眼睛，也會造成對黏膜的刺激。蒸汽會刺激鼻、咽喉，暴露於高濃度蒸汽會產生暈眩、頭昏眼花或失去意識。而暴露在蒸氣下會產生中樞神經抑制，在較輕微的暴露時，造成反胃、嘔吐、衰弱、戰慄、上腹部痙攣及暫時性眼角膜糊。就中樞神經抑制劑來講，二氯乙烯較氯仿為弱，而順-二氯乙烯的急性毒性較反-二氯乙烯為強[27] (表 3.11)。利用大腸桿菌 K-12 及鼠肝細胞漿活化作突變實驗，發現二氯乙烯並無產生突變能力。將動物(大白鼠、兔子、天竺鼠及狗)以 500 或 1,000 ppm 的二氯乙烯，一星期處理 5 天，每天處理 7 h，連續處理 6 個月後，並未發現有任何變化。檢查的項目包括了生長速率，死亡率，器官及體重，血液學臨床化學，病理學等。而在大白鼠不論是皮下或是由皮滲透的急性或慢性給予二氯乙烯，皆未觀察到任何變化。將鼠肝之微粒(microsome)與二氯乙烯培養，會造成細胞色素 p450 的含量減低，但並不會影響其它的微粒酵素。p450 之減低可能是因為血色素被破壞的原因，因為只要 p450 的含量降低，其微粒中血色素的含量也會隨之減低。根據一些人類中毒及動物資料顯示二氯乙烯的毒性與三氯乙烯相當，但二氯乙烯對人的致癌性資料仍然不足[27]。

3.2.6 1,1,2-三氯乙烷

1,1,2-三氯乙烷化學式為 $C_2H_3Cl_3$ ，同義字如下：ethane trichloride; 1,1,2-TCE; beta-trichloroethane; vinyl trichloride。其為無色、不可燃且具揮發性液體(沸點為 113.8°C)，主要用途為瓷器及表面塗裝用、黏著劑及脂肪、油、蠟、樹脂之溶劑。1,1,2-三氯乙烷液體會使皮膚產生刺痛、灼熱感和暫時性皮膚變白。液體接觸眼睛及鼻子會產生刺激。吸入或食入 1,1,2-三氯乙烷會產生困倦、失去協調感、失去意識和死亡，也會造成肝臟和腎臟傷害。長期暴露會造成肝臟及腎臟慢性傷害，有肝病和腎臟病者更易受危害[35] (表 3.12)。1,1,2-三氯乙烷對大白鼠口服後產生的半數致死劑量為 0.1-0.2 g/kg，大白鼠吸入後產生的半數致死濃度為 2,000 ppm/4 h，兔子皮下注射後產生的半數致死濃度為 3.73 mL/kg，狗腹腔注射的 ED50 為 0.4 mL/kg，毒性效應為腎臟壞疽，小白鼠腹腔注射的 ED50 為 0.17 mL/kg，毒性效應為腎臟壞疽，小白鼠腹腔注射的半數致死劑量為 378 及 491 mg/kg。1,1,2-

三氯乙烷目前無人類致癌證據，動物致癌證據有限，所以無法被歸類為人體致癌物質，國家職業安全與健康管理局也建議將 1,1,2-三氯乙烷視為對人類有致癌潛在性的物質[35]。表 3.13 說明最新含氯有機污染物管制標準，以利民眾對 DNAPLs 危害之瞭解。

表 3.6 含氯有機化合物物化特性表[26,27,-33,35,36]

化合物 項目	1,2-二氯乙 烷	1,2-二氯乙稀	氯乙烯	三氯乙烯	四氯乙烯	1,1,2-三 氯乙烷
顏色及性狀	無色液體	無色液體	無色液體	無色液體	無色液體	無色液體
分子式	C ₂ H ₄ Cl ₂	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ H ₃ Cl	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	C ₂ H ₃ Cl ₃
分子量	99.0	97.0	62.5	131.4	165.9	133.4
氣味	甜味	微苦辣	醚味	氯仿味	微甜味	氯仿味
熔點(°C)	-35	-57	-153.8	-73	-22.7	-35
沸點(°C)	83.5	48-60	-13.37	87	121	113.8
比重(g/mL)	1.2351	1.27	0.9121	1.449	1.623	1.4416
蒸氣壓(mmHg, 20-25°C)	61	180-265	2,660	57.9	15.8	19
蒸氣比重 (空氣=1)	3.35	3.34	2.2	4.53	5.8	4.6
水中溶解度 (mg/L, 25°C)	8,000	順、反-二氯 乙烯分別為 3,500 及 6,300	1,000	1,100	150	4,500

表 3.7 三氯乙烯對人體之危害[26]

危害效應類別		說明
急性	吸入	1.<30 ppm：蒸氣會刺激鼻子和咽喉。 2.100~600 ppm：可能會抑制中樞神經系統，其徵狀為暈眩、頭痛、噁心及過度疲勞。 3.>1,000 ppm:可能造成意識喪失、顫抖、肌肉協調功能喪失及視覺異常。
	接觸	1.長時間接觸會造成嚴重刺激和皮膚炎。2.產生化學灼傷。
	皮膚	1.蒸氣會刺激眼睛。2.液體會造成角膜損害。
	眼睛	1.可能造成嘔吐、腹瀉、心臟衰弱、肺出血、神經系統損害及失明。
慢性		1.長期暴露會造成肝臟損害及行為問題。 2.可能造成神經系統傷害，其徵狀為顫抖、暈眩、焦慮、心跳減慢、手的知覺減弱及失明。 3.暴露於 100-630 ppm 高濃度下會始男性性功能降低。 4.使女性月經不規則，亦會引起神經系統混亂。

表 3.8 四氯乙烯對人體之危害[31]

危害效應類別			說明
急性	吸入		1.過度暴露會產生噁心、頭痛、暈眩及虛弱等症狀。 2.於 1,000-2,000 ppm 濃度下，會抑制中樞神經系統，且傷害肝臟及腎臟。 3.極高濃度可能導致意識喪失及死亡。
	接觸	皮膚	1.接觸液體會導致紅、熱及皮膚炎。
		眼睛	1.高濃度蒸氣下具輕度刺激。 2.液體會造成疼痛、灼傷及流淚。
	食入		1.造成腹部疼痛。 2.食入 2.8-4 mL 會產生酒醉症狀。
慢性			1.慢性職業性暴露曾造成肝炎、意識模糊、方向感喪失、肌肉痙攣、疲倦及興奮。 2.造成蛋白尿、血尿及少尿性腎臟衰竭的症狀。 3.可能出現肝臟毒性作用及肝臟內酵素濃度升高 4.可能導致心律不整。

表 3.9 1,2-二氯乙烷對人體之危害[32]

危害效應類別			說明
急性	吸入		1.會導致呼吸道刺激、充血、水腫及肺炎。 2.損害心血管系統、肝臟及腎臟功能。 3.導致頭痛、虛弱、噁心及意識喪失。
	接觸	皮膚	1.嚴重刺激會造成水腫及組織破壞（壞死）。 2.造成疼痛及皮膚呈現青色。
		眼睛	1.造成眼睛刺激。
	食入		1.損害心血管系統、肝臟及腎臟功能。 2.食入會產生虛弱、噁心及意識喪失。
慢性			1.慢性職業性暴露曾造成肝炎、意識模糊、方向感喪失、肌肉痙攣、疲倦及興奮。 2.造成蛋白尿、血尿及少尿性腎臟衰竭的症狀。 3.可能出現肝臟毒性作用及肝臟內酵素濃度升高。 4.可能導致心 不整。

表 3.10 二氯乙烯對人體之危害[34]

危害效應類別			說明
急性	吸入		1.1,000 ppm 以下，其蒸氣中度刺激鼻子和喉嚨，會出現輕微麻醉、昏昏欲睡、輕微視覺障礙、蹣跚步伐、麻木感及四肢刺痛感。 2.暴露在 8,000-10,000 ppm 之氯乙烯，造成麻醉，影響中樞神經系統、窒息、甚至死亡。
	接觸	皮膚	1.液體接觸皮膚，會因氯乙烯急速吸熱蒸發而導致凍傷。 2.浸在液體中則會引起中度的化學性灼傷。

	眼睛	1.液體接觸眼睛會產生立即性疼痛、嚴重刺激及凍傷。
	食入	1.實際工作沒有此情況發生的報告。
慢性		1.引起肝臟血管肉瘤——一種人體罕見的肝癌。氯乙烯也與腦、肺、血液和淋巴系統的癌症有關連。 2.消化道、泌尿系統和婦女乳房致癌性的評估尚未成熟。 3.許多報告指出：工人暴露於氯乙烯增加血液細胞中染色體改變的頻率。1975 年間大多數研究是暴露在 20 ppm 以上；1975 年後數個研究指出當暴露濃度降低到 12 ppm 或以下，染色體改變的數目沒有不同。 4.過去長期暴露於數千 ppm 高濃度下會造成皮膚和骨的疾病。

表 3.11 1,2-二氯乙烯對人體之危害[27]

危害類別			說明
急性	吸入		1.蒸汽會刺激鼻、咽喉。 2.暴露於高濃度蒸汽會產生暈眩、頭昏眼花、失去意識。
	接觸	皮膚	1.液體會刺激皮膚，接觸會紅、痛。 2.浸在液體中則會引起中度的化學性灼傷。
		眼睛	1.液體會刺激眼睛。
	食入		1. 實際工作沒有此情況發生的報告
慢性			1.重複暴露會傷害肝及腎。 2.傷害肺，產生支氣管炎。 3.重複暴露會導致血球數目降低。

表 3.12 1,1,2-三氯乙烷對人體之危害[35]

危害效應類別			說明
急性	吸入		1.產生困倦、失去協調感、失去意識和死亡。 2.造成肝臟和腎臟傷害。
	接觸	皮膚	1.使皮膚產生刺痛、灼熱感。 2.暫時性皮膚變白。
		眼睛	1.造成眼睛刺激。
	食入		1.損害心血管系統、肝臟及腎臟功能。 2.食入會產生虛弱、噁心及意識喪失。
慢性			1.慢性職業性暴露曾造成肝炎、意識模糊、方向感喪失、肌肉痙攣，疲倦及興奮。 2.造成蛋白尿、血尿及少尿性腎臟衰竭的症狀。 3.可能出現肝臟毒性作用及肝臟內酵素濃度升高。

表 3.13 含氯有機污染物管制標準[34]

含氯有機污染物	台灣地區飲用水質標準 (mg/L)	土壤污染管制標準 (mg/kg)	地下水污染管制標準 (mg/L)	
			第一類 ¹	第二類 ²
三氯乙烯	0.005	60	0.005	0.05
四氯乙烯	無資料	10	0.00	0.05
1,2-二氯乙烷	0.005	無資料	0.85	8.5
氯乙烯	0.002	10	0.002	0.02
1,2-二氯乙烯	0.007	無資料	0.007	0.07
1,1,2-三氯乙烷	0.20	無資料	0.20	2.0

註：1.第一類地下水：飲用水水源水質保護區內之地下水。

2.第二類地下水：第一類以外之地下水。

3.3 零價鐵處理技術的緣起

3.3.1 技術背景

隨著台灣科技工業的發展，在眾多工業製程中，含氯有機化合物(chlorinated organic compounds)具有特殊物化特性，如強溶解性、非可燃性及親脂性佳，因此被廣泛使用於農藥、乾洗溶劑、熱交換液體、電子變壓器內之絕緣液體和冷卻氣體及有機溶劑中[37]。近年來，由於意外排放和使用過程中不當處置，加上含氯有機化合物在環境中傳輸容易，造成含氯有機化合物大量進入土壤和地下水層中，且含氯有機化合物具有毒性，在自然環境中之生物性或非生物性降解速率非常緩慢[38,39]，對人體更具有致癌性及致基因突變性[40,41]，因此對環境的衝擊格外受到重視。此外，含氯有機化合物屬於 DNAPL，有非常低的介電常數及導電率，常見的 DANPL 污染物主要有三氯乙烯(TCE)、三氯乙烷(TCA)、四氯乙烯(PCE)等含氯有機溶劑，因比重大於水，會穿透地下水位面進入含水層，不隨地下水流場而動，在含水層中以垂直向下移動為主，並在移動路徑上形成殘留量，一旦形成殘留量，將不受重力或周圍地下水流動的影響而移動，因此一旦進入地層，可能同時分佈於固相、液相與氣相中，增加土壤及地下水污染範圍，形成十分複雜的污染情形[42]，若無適當污染整治處理，會形成永久性的污染源[42]，使得復育整治工作進行更加困難。

目前全世界處理 DNAPL 方法很多，都具有一些優缺點，例如以抽取處理法(pump and treat)整治受污染之地下水[43]，由經驗顯示，抽取式處理法整治時間甚長，所需動力經費較高，而結果也有限；移除(removal)整治技術[44]僅是將污染物質轉移至另一介質中或做相的轉移，但未將物質破壞去除，仍需增設後續處理設備；生物處理法[45]是一項比較經濟之復育技術，但生物對環境因子較敏感，因此不易維持處理之效果。最新研發之處理 DNAPL 技術，則是將零價鐵分散在水相中，再注入地下水層，讓分散之零價鐵接觸 DNAPL 殘留量並將之還原，復育污染場址。零價鐵方法因成本低、效率佳、來源充沛，自 90 年

代由 Zhang 等人[46]提出後即受到重視。值得注意的是是一般零價鐵粉無法對常見的二氯甲烷(DCM)進行反應；如台灣氯乙烯場址即含有 DCM。因此，零價鐵常需經過改質作用來擴大其整治功能[47]。經過不斷的技術發展和改良，零價鐵已相當廣泛地用於實場 DNAPL 及重金屬污染整治[48-53]。美國環保署、能源部、國防部亦組織聯合委員會對此技術作性能評估(federal remediation technologies roundtable, FRTR, www.frtr.gov)，可見其被重視的程度。零價金屬處理技術已被許多研究證實是可行的，常用之零價金屬主要有 Fe(0)、Zn(0) 及 Al(0)等。Al(0)之金屬表面大都是生成 Al_2O_3 或 $AlCl_3$ 路易士酸形式且具催化效果，其中零價鐵更具較無溶出毒性的優點，而零價鋅及鋁卻有可能產生影響人體及環境生態之顧慮。不管是以零價鐵或是其他活性材料，都能成功的去除污染物。表 3.14 列出目前可利用零價鐵處理之污染物，例如烷類、乙烯類、芳香族類而表 3.15 列出目前難以用零價鐵處理之污染物，表 3.16 則說明目前尚未利用零價鐵處理之污物種類[54-75]。

表 3.14 利用零價鐵活性材料處理各種污染物之實際應用[54-75]

有機物		無機物	
甲烷類	四氯甲烷、三氯甲烷、二氯甲烷	金屬類	鉻 (Cr)、鎳 (Ni)、鉛 (Pb) 鈾 (U)、鎔 (Tc)、鐵 (Fe) 錳 (Mn)、硒 (Se)、銅 (Cu) 鈷 (Co)、鎘 (Cd)、鋅 (Zn)
乙烷類	六氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、 1,1,2-三氯乙烷、1,1-二氯乙烷		
乙烯類	四氯乙烯、三氯乙烯、 順、反-1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙 烯、氯乙烷		
丙烷類	1,2,3-三氯丙烷、1,2-二氯丙烷	陰離子污 染物	硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、砷
芳香族類	苯、甲苯、乙基苯		
其他	六氯丁二烯、1,2-二溴乙烷 二氯二氟代甲烷 113、(freon 113) N-nitrosodimethylamine		

表 3.15 目前使用 Fe(0)難以處理之污染物種類[56-68]

有機物	無機物
二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯乙烷、氯甲烷	氯化物 (chloride)、高氯酸鹽 (perchlorate)

表 3.16 尚未使用 Fe(0)處理之污染物[55-75]

有機物	無機物
氯苯 (chlorobenzenes)、氯酚 (chlorophenol)、 某些殺蟲劑、多氯聯苯 (PCBs)	汞

3.3.2 金屬奈米粒子的製備

在過去，液態廢棄物之處理往往是直接打入地表，並經由洩漏之儲存池及表面溢漏而滲進地表中，而沒有任何證據顯示此類廢棄物可以一直存在地表下達十年之久而不會污染

可能引用之水源。一般常見的污染泥漿中常常夾帶著各種工業製程中，因處理不當而生成之非水相液體污染物。此類多為含氯之非水相溶劑，並且會污染水源長達十年之久，而一般在廢棄場址或是工業廠區處近水源最為顯著。雖然目前之處理方法以及科技已日漸成形，例如蒸氣及密度改質位移、穩定度/固化度以及氧化還原的方法等[76-79]。零價鐵奈米金屬材料具有很多方面的應用價值，因此研究者對於奈米零價鐵金屬材料尺寸由大變小後所表現的性質產生極大的好奇。對於奈米零價鐵金屬粒子之製備，已發展出相當多方法，表 3.17 說明金屬奈米粒子之製備法主要分為物理法與化學法。在物理法中，如將零價鐵金屬氯化再堆積成奈米粒子、或以雷射侵蝕巨觀金屬而成奈米材料等。在化學法中，一般採用還原法，如以化學反應還原、電化學方式還原奈米粒子等[75,80,71]。

表 3.17 常見奈米材料製法[82]

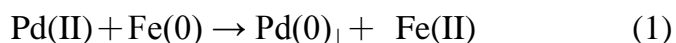
化學法	物理法
沉澱法	粉碎法
加水分解法	濺鍍法
氧化還原法	鹽析結晶法
水熱合成法	電弧放電法
雷射合成法	真空蒸發法
溶膠凝膠法	氣相蒸發法 電阻加熱 高周波感應加熱 電子束加熱 雷射束加熱
噴霧法	
微乳化法	
化學氣相沉積法	
超臨界流體乾燥法	

能提供製備各式微粒的最有效製備法是化學法，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[81,82]。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[83]，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。

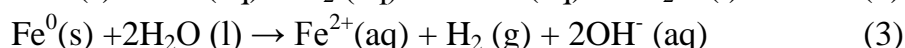
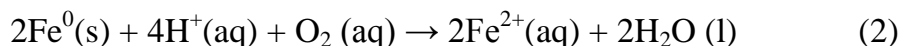
3.3.3 奈米零價鐵之特性及應用

隨著奈米微粒粒徑減小，比表面積增大，表面原子數增多及表面原子配位不飽和性導致大量的懸鍵和不飽和鍵等，這就使得奈米微粒具有高的表面活性。零價鐵粉在不同表面

積時，其對污染物的去除效果也不同；奈米零價鐵的粒徑更小，表面積較大，表面活性也就更強，其去除效果當然也有更好的功效。2000 年 Ponder 等人發現，利用奈米的零價鐵復育 Cr(VI)及 Pb(II)，其復育速度是鐵屑或是鐵粉的 30 倍。其中，Cr(VI)還原速率更是超過商用鐵屑的 4.8 倍。1999 年 Choe 等人利用奈米零價鐵去探討還原去氮的動力學，其中有利用 BET 比表面積去比較奈米與微米鐵粉，發現奈米鐵粉的 $31.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 遠大於微米鐵粉的 $0.063 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因為奈米粒子很小，所以容易產生團聚，Ponder 等人就以 PolyFlo 當作粒子的支撐物，以增加其粒子的表面積。1997 年有人為了提升去除 TCE 的能力，避免產生鐵的氧化物，使 Fe^{2+} 覆蓋在金屬 Pd 的表面上，提升復育能力，其反應如下：



近年來，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，零價鐵反應牆可視為深具發展潛力的整治技術，值得進一步加以研究。所謂的零價鐵(zero-valent iron, ZVI)即是常見的金屬鐵屑或鐵粉，可與溶氧(酸性環境中)或與水反應而被氧化，其化學反應式如下[84]：



藉此氧化作用啟動 DNAPL 之還原脫氯反應，將 DNAPL 轉換成無害的甲烷或乙烯。傳統零價鐵整治屬於被動式技術，是將零價鐵置入預先挖好的槽溝中形成所謂的滲透性反應壁障(permeable reactive barrier/wall, PRB)。通常 PRB 設於污染帶(plume)下游，以攔截污染地下水。受污染地下水流經 PRB 時與零價鐵產生還原脫氯反應，流出水的濃度在設計良好的情況下可低於相關整治標準。為提昇整治效率有時會用 funnel-and-gate 的設計[85]；亦即，在 PRB 上游附近增設漏斗狀低滲透性阻水設施導引污染地下水進入 PRB。含氯碳氫化合物如：四氯乙烯(tetrachloroethene, PCE)、三氯乙烯(trichloroethene, TCE)、四氯化碳(carbon tetrachloride, CT)、氯仿(chloroform, CF)及二氯甲烷(dichloromethane, DCM)等污染物，為工業上廣泛使用之材料，其主要用來做為脫脂、清洗、萃取、發泡、噴霧及製造等溶劑。此類化合物之化學性質穩定，生物分解慢，在水中溶解度低，容易累積吸附在複雜的土壤及地下水中，且大多數之含氯有機溶劑一旦流佈於環境中，容易沈積在不透水層，形成比水重之非水相液體(DNAPLs)，很難去除，為土壤及地下水中常見之污染物[75,80-87]。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 Starr 及 Wang 等人 [63,88]。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)。在 Starr 等人 [63]後續所發表的研究報告中，亦提出鐵、鋅及鋁粉對廢水中各種含氯有機化合物包括三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)、三氯乙烷(TCA)、三鹵甲烷(trichloromethanes)、氯苯類(chlorobenzenes)、多氯聯苯(PCBs)及氯丹(chlorodane)等之分解成效及機制。後續的研究學者還有 Puls and Paul [87]，其利用鐵粉來分解三氯乙烯及四氯乙烷等。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[56]。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 Gillhan 等人 [61]及 Naftz 等人[47]，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，自此，零價金屬技術便引起世界各地的關注，如表 3.18 所示。

表 3.18 利用零價鐵處理 DNAPLs 之專利

Date	Country	Patent Title
2006/05/02	United States	Zero-valent Metal Emulsion for Reductive Dehalogenation of DNAPLs.
2010/12/14	Taiwan	Treatment System Capable of Degrading Chlorinated DNAPL.
2011/10/16	Taiwan	Oxidative Treatment For Chloric Contaminants.
2012/06/16	Taiwan	可降解含氯有機廢溶劑之處理劑系統 Treatment System Capable Of Degrading Chlorinated DNAPL.
2014/03/01	Taiwan	可降解含氯有機廢溶劑之處理劑系統 Treatment System Capable Of Degrading Chlorinated DNAPL.

零價鐵的反應速率與其表面積成正比，而粒徑越小的顆粒其表面積越大[48]。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)，奈米零價鐵的反應速率迅速；Suthan [85]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 Lien [88,89]，Lien and James [90,91]，及 Reetz [83]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)、及重金屬(汞、鎳、鎘、銀)等。一顆奈米零價鐵粒子一般來說直徑小於 100 nm，在水溶液中，所有的零價鐵粒子會和水與氧氣發生反應來形成一個氫氧化鐵層的外部結構。進而使得零價鐵粒子的以形成一個中心包覆的結構[92-94]，如圖 3.6 所示。較薄及彎曲的氧化層可以使得電子從金屬中傳遞方式如下所示：

1. 直接經由缺陷傳遞如針孔及凹槽。
2. 間接地由氧化物導帶、雜質或局部頻帶通過。
3. 從被吸附的或是 Fe²⁺的結構，進而維持零價鐵的活性來減少污染源的污染物[95]。
4. 此一外部的氫氧化鐵層也扮演著各種污染物的強吸附劑。

零價鐵可以經由數種方法合成製備，包含超聲化學法、電化學法、氣相還原法以及液相還原法[101,102-105]。在這些方法中氣相還原以及液相還原法是合成奈米零價鐵最廣為人知的方法，藉由此類方法合成之零價鐵粒子會因為只空氣和水反應而迅速的發展成一個芯-殼結構，但是氧化層之顆粒大小、表面積、結晶度以及厚度及組成上會有著些許差異[97,106,107]。這些活性奈米零價鐵顆粒是由直徑 40-70 nm 相對來說較大的 α -Fe 核心以及外部磁性層(Fe₃O₄) [97,107,108]所製備。 α -Fe 可以被視為有著體心立方結構之鐵的同素異

形體[109]。合成活性奈米零價鐵便是利用硼氫化鈉和 α -Fe 而形成一個 α -Fe 核心與氫氧化鐵外層 [97,100,110] 之非晶相顆粒結構。這些顆粒一般來說直徑約為 10-100 nm [97,107,111-113,109]。

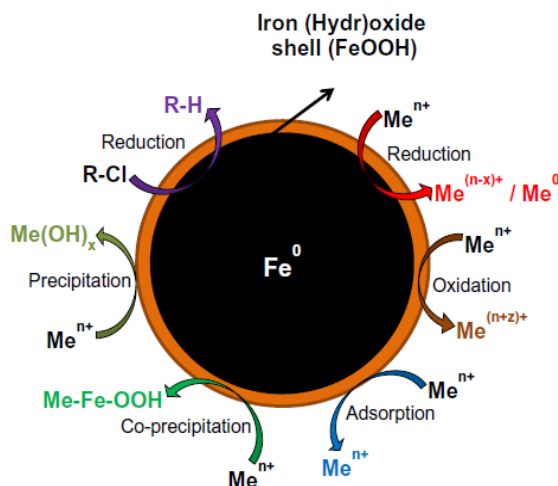


圖 3.6 殼層結構之奈米零價鐵用於去除廢棄物之各種機制[96]

近期對於去除氯化物之研究，ZVINs 已被建議作為一種很有前途的候選範圍廣泛的有機污染物的去除，然而，其氯代芳烴的反應速率慢，須利用一階動力學來或更長的時間加以計算其反應半衰期，而緩慢的反應機制可能導致其脫氯之有毒副產物的累積，對環境增加新的污染物，由於奈米零價鐵是利用其外圍表面積作為其減少污染物之媒介，透過提高其表面積之疏水性可提升這點特性，例如將帶有陽離子行之介面活性劑可提升其對於全氯乙烯(PCE)之去除率。以帶有疏水性機制奈米零價鐵還原之氯酚化合物反應已在多方證實是有用的，像是用以去除 2-氯苯酚，2,4-二氯苯酚，2,4,6-三氯苯酚和五氯苯酚，利用此法也可得知其提升其去除效率和其氯酚化合物之疏水性有著正相關性，並利用線性關係可得到此反應速率常數。如下圖 3.7 可得知其反應機制。

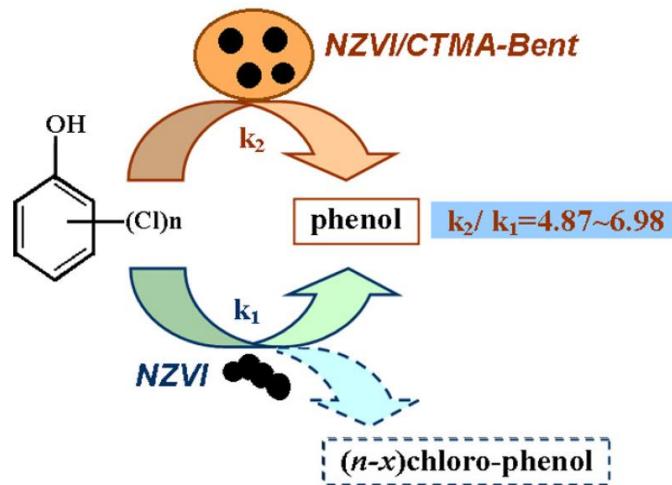


圖 3.7 利用奈米零價鐵還原氯酚化合物之反應及速率常數得知簡示圖[110]

已有實例是應用含有奈米零價鐵之球形二氧化矽顆粒合成通過氣霧加壓形成使之有效的整治地下水污染，二氧化矽顆粒作為奈米零價鐵是非常適合及有效的載體。注入到的多孔微米二氧化矽顆粒的奈米粒子聚集可保護其鐵磁性不減，亦可增加它們的在地下的流動性。此外，二氧化矽粒子的表面有矽烷醇基團的存在下可以透過使用有機官能團的矽烷醇改性來控制其表面性能，如氧化矽粒子表面上的乙基透過氣霧化之程序步驟，提升其吸附水中三氯乙烯(TCE)之功能。因此這些材料可作為其吸附劑之功能用途，如下圖 3.8 所示[111]

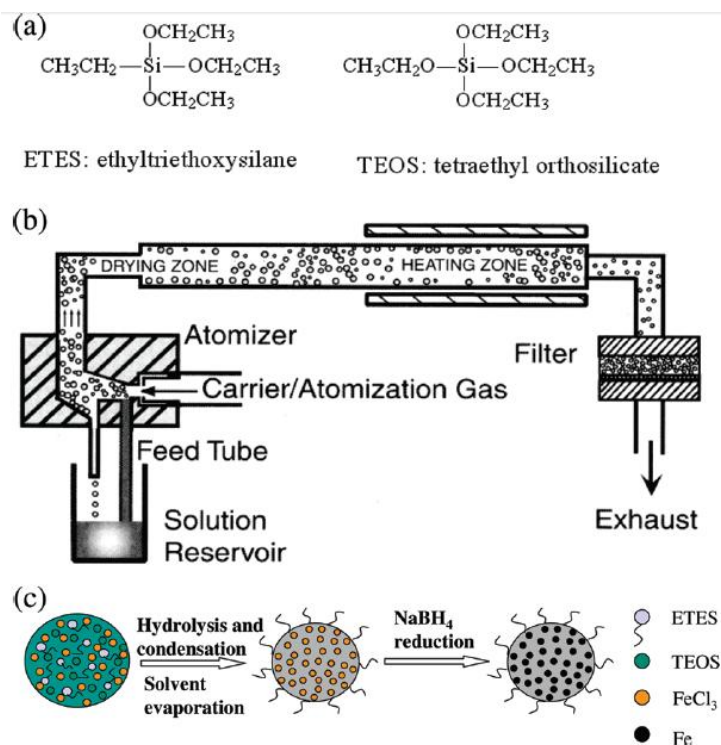


圖 3.8 (a)二氧化矽前體結構示意圖、(b)氣霧溶膠裝置過程示意圖及(c)於氣霧溶膠反應中的二氧化矽與零價鐵之水解與縮合示意圖[111]

奈米鈰/鐵雙金屬加氫催化反應技術應用，在介面活性反應當中，常可見幾個步驟，包含表面擴散、表面化學反應及由產物擴散至溶液之中的反應。由速率限制步驟中，最慢的反應步驟需要最大的活化能，決定了整體的反應動力學。在一般情況下，一個典型的最低值，用於控制化學反應的活化能為 29 (kJ/mol)。在這項研究中使用奈米級 Pd/Fe 與 Fe 顆粒獲得的活化能都大於 29 (kJ/mol)，這表示此為表面化學反應，而不是 PCE 擴散脫氯過程中的速率限制步驟。所有測試中的判定係數(R²)的值均大於 0.9，如下表 3.19 所示總結了奈米鈰/鐵顆粒在不同溫度下 PCE 脫氯反應的速率常數[112]。

表 3.19 在不同溫度反應下 PCE 脫氯反應之速率常數比較[112]

溫度(°C)	奈米 Pd/Fe 顆粒		奈米 Fe 顆粒	
	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
5	1.14	0.978	N.A	N.A
15	1.23	0.958	0.011	0.97
25	2.07	0.94	0.023	0.908
40	N.A	N.A	0.064	0.926
50	6.71	0.948	0.081	0.958

註:N.A 是“Not Available”

在鈰/鐵雙金屬系統中，由於低活化障礙 H₂ 解離在鈰表面，容易在鈰表面形成原子氫與陰極低氫過電位。然而，間接還原對金屬具有高的氫過電位，像是鐵元素。因此可透過此系統改善氯代烴加氫鈰催化行為的概念來進行脫氯，如下圖 3.9 所示。零價鐵的溶解水導致氫的析出，其次是在鈰表面的氫原子形成，然後通過介面活性的過程中使四氯乙烯等降解氯代烴[112]。

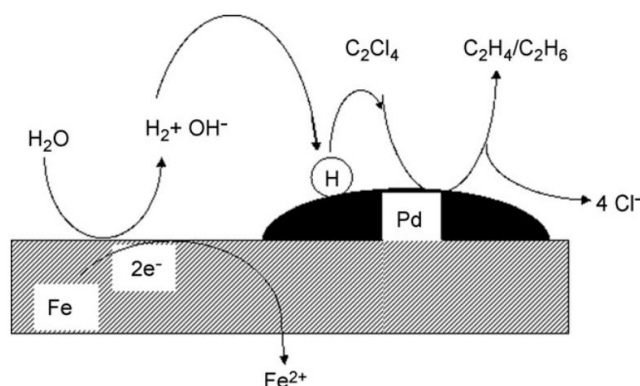
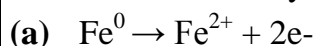


圖 3.9 奈米鈰/鐵雙金屬系統將四氯乙烯脫氯過程機制示意圖[112]

3.3.4 零價鐵電子轉移過程

因為還原過程是由零價鐵失去電子以還原污染物的過程，而對於電子轉移的過程 Mathesone 及 Tratnydk 提出三種過程[113]，如圖 3.10 至圖 3.12 所示：



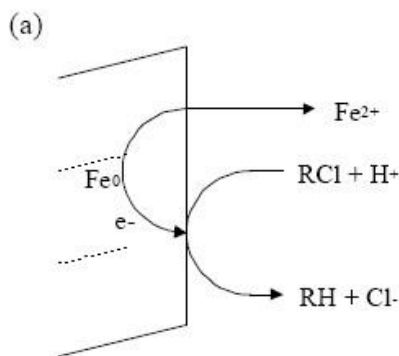
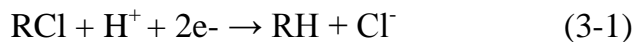


圖 3.10 零價鐵電子轉移過程[113]

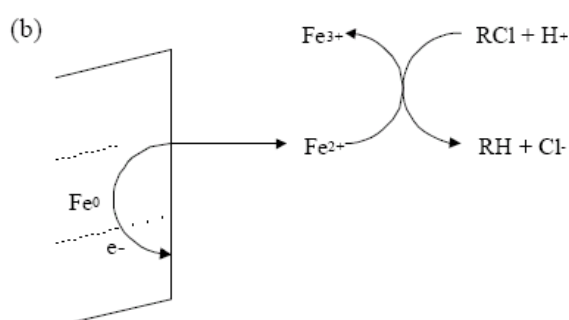
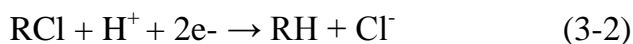
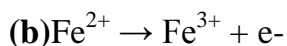


圖 3.11 二價鐵電子轉移過程[113]

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，還原染料。鐵與水接觸時先將電子轉移至水，由水與觸媒接觸污染物，將污染物還原。

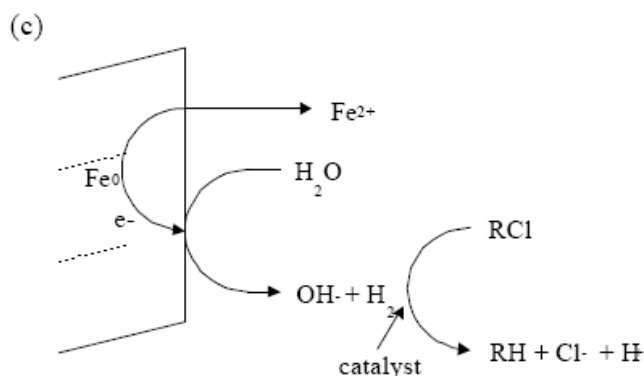
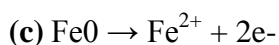


圖 3.12 零價鐵將電子轉移至水[113]

3.3.5 反應牆形式之地下水整治技術

大部分的地下水整治技術都有其優缺點，由表 3.20 及表 3.21 可分析其優缺點。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

的污染整治技術，則存在使污染範圍擴大之風險，此外，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[114]。在地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[115,116]，利用抽取處理法整治受污染之地下水，在整治初期，污染物濃度的確能夠迅速降低，但經過一段抽取時間後，污染物濃度降低速率變得非常緩慢，然而此時水中污染物濃度仍遠高於飲用水水質標準，且一旦停止抽水整治後，污染物濃度有會逐漸提高[89,94]，甚至回到與整治前相近的濃度。目前已有研究指出[117]，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，由此顯示抽取處理法有其限制[118,119]，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[119]，且利用抽取處理法能源花費高，所需時間長，需要較多之操作及維護工作，在停止操作後，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[118]。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，為目前全世界有志於整治復育技術研究者之共同目標。

而化學藥劑處理法是利用 KMnO_4 、 O_3 、Fenton 反應劑及 H_2O_2 等強還原劑以及現地淋洗所用之界面活性劑及共溶劑，將高猛酸鉀注入，產生二氧化猛(MnO_2)等沉澱物，使土壤透水性降低。以 Fenton 反應劑進行處理時，為提高其效果會注入酸性溶液調整 pH 值，但加入酸性溶液對生態環境系統會有不良影響[120]。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[121]。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，使含氯有機物之濃度減少、毒性降低及移動性減緩[122]。土壤氣提法之去除對象為不飽和水層中具溶解性及揮發性的含氯有機物，其原理為自地表注入氣體，使污染物揮發至氣體中，再收集此逸散氣體並進一步處理。但此法在低滲透性或異質性高的介質中效果不佳，且氣體分佈不易控制，反而造成污染物的擴散[123]。近年來，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，零價鐵反應牆可視為深具發展潛力的整治技術，相關專利列於表 3.20 [124-135]。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[53]。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(斗閘系統)，說明如圖 3.13 至圖 3.14。而每種系統形式及規模，都有其一定的效用，如圖 3.16 所示[136]。

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。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 小時，受污染的地下水就不會有潛流(underflow)發生。理想的 continuous PRB 是設立有一定深度，填滿鐵粉及其他活性物質，能完全包圍垂直的與水平的污染團。決定 PRB 的厚度，就足以復育所設立之污染物濃度[51]。

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[136]。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[69]。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 及 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。

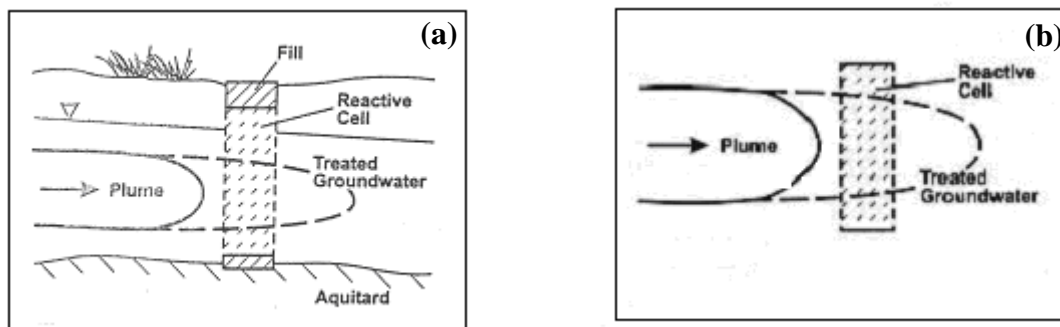


圖3.13 (a)可透水性屏障及(b)連續性反應屏障之形式[136]

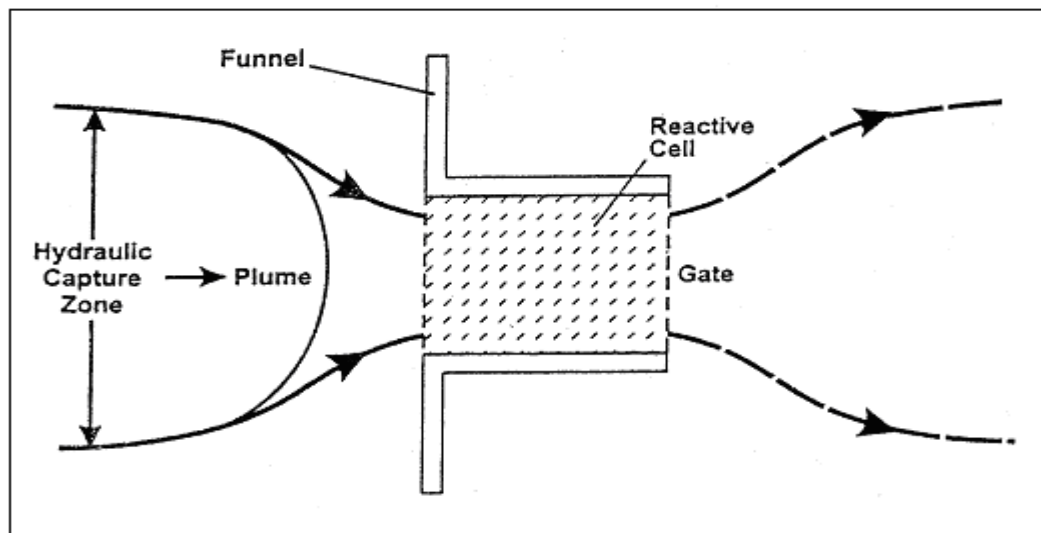


圖3.14 斗閘系統（funnel-and-gate system）之形式[136]

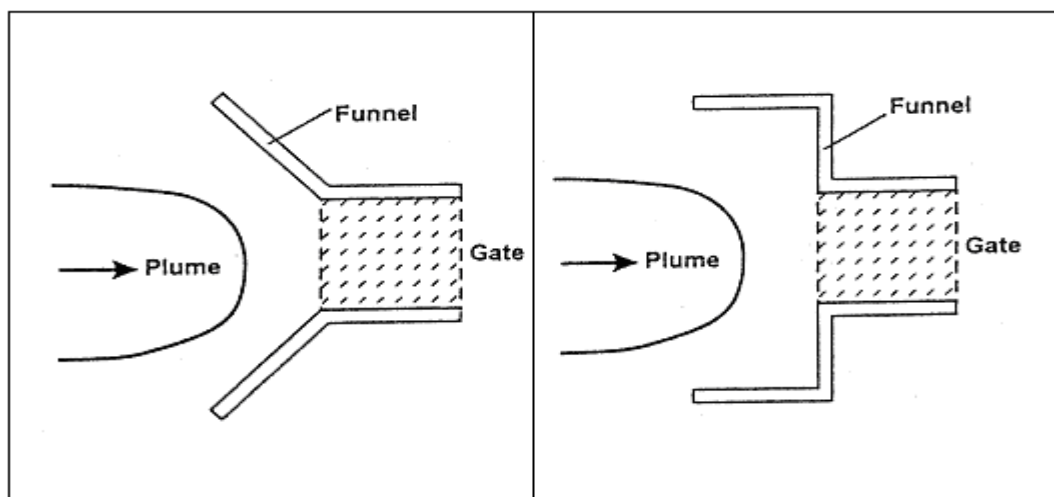
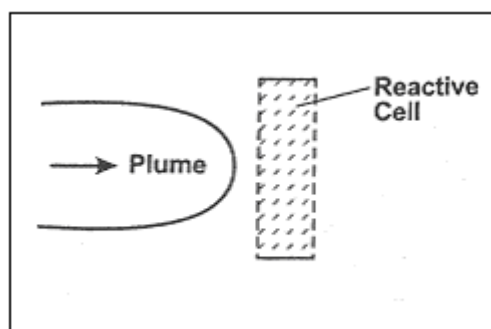
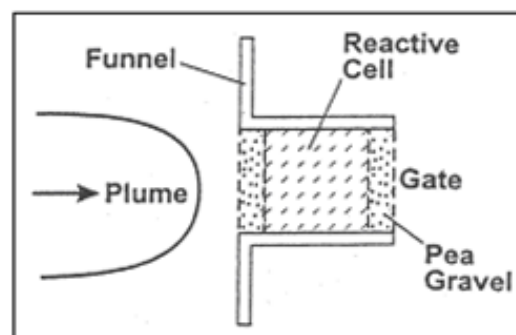


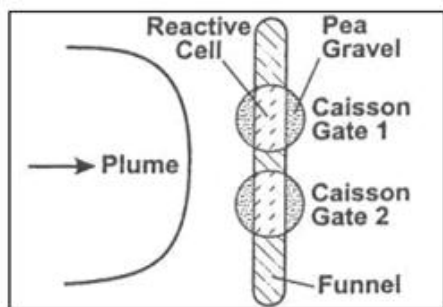
圖3.15 斗閘系統（funnel-and-gate system）之其他形式[136]



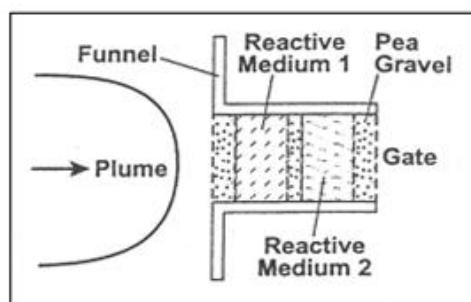
(a)連續性反應屏障之形式



(b)斗閘系統之形式



(c)多個防水閘之形式



(d)多層反應介質之形式

圖3.16 各種不同可透水性屏障之形式(a)-(d) [136]

表3.20 常用土壤及地下水污染整治技術方法分類[129-161]

物理化學法		電化學或熱處理法		生物法	
現地	離場	現地	離場	現地	離場
固化	固化	電動移除法	玻璃化	植物穩定法	土地耕種法
添加土壤改良劑	土壤清洗	玻璃化	燃燒法	植物移除	稀釋
土壤氣體萃取	化學萃取		熱解法	土地耕種法	植物穩定法
深耕/混合稀釋法	化學氧化		熱脫附法		土壤改良劑
土壤淋洗	不同粒徑分離				

表 3.21 地下水整治技術的優缺點比較[136-158]

技術	名稱	主要整治對象	優/缺點	References
移除	灌氣併同土壤蒸氣萃取(air sparging with soil vapor extravtion)	溶解相	<ul style="list-style-type: none"> ● 能夠迅速減少地下水面以下的揮發性有機物濃度 ● 能夠強化並加速土壤蒸氣萃取的效果 ● 只能移除揮發性的成分 ● 對低濃度效率較差 ● 在低透水性及異質性地層較不適用 ● 通入氣體的分佈難以控制 ● 可能造成污染團及蒸氣的遷移與擴散 ● 收集氣體後續處理 ● 污染物濃度可能隨著時間經過而再度提 	U.S.EPA (1993)
	電動力法(electrokinetics)	殘留量	<ul style="list-style-type: none"> ● 對於低透水性土壤同樣有效 ● 整治過程中，地層溫度升高，增加 DNAPL 之揮發 ● DNAPL 在整治過程之移動機制尚未完全確定 ● 需回收污染物或需併同其他 	Fountain (1998)

			<p>整治技術同時進行</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 當大量 LNAPL 存在，此方式特別有效，可迅速品收洩漏之 LNAPL，避免污染範圍擴大 ● 僅適合使用於 LNAPL 洩漏之場址對於 DNAPL 則不適用 ● 兩套抽取單元之抽取率需經過計算方可得到較理想的整治效果，避 NAPL 殘留於地層中 	<p>盧至人(1998) 陳慎德等人 (1999)</p>
	<p>雙相萃取 (dual phase extraction)</p>	<p>自由移動相溶解相</p>		
	<p>蒸氣注入 (stream injection)</p>	<p>殘留量溶解相</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● 能夠迅速移除飽和層或不飽和層之污染物 ● 可處理物種廣泛 ● 可處理濃度範圍廣 ● 縮短抽取整治所需時程 ● 低透水性及異質性地層效率不佳 ● 有造成污染範圍擴大之虞 ● 操作費用高(耗能源) 	<p>Fountain (1998) Yin and Allen (1998)</p>
<p>移除</p>	<p>活性炭吸 附</p>	<p>溶解相</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● 對高濃度污染物效率高 ● 可處理許多種類之揮發性有機污染物 ● 有時對低濃度污染物效率不佳 ● 活性炭使用後須再光或最終處置 ● 僅將污染物由溶解相移除，未將污染物破壞去除 ● 處理成本高 	<p>U.S.EPA (1998)</p>
<p>去除</p>	<p>抽取處理 法</p>	<p>溶解相</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● 可控制污染團的移動及降低其濃度 ● 低透水性地層效率不佳 ● 需長期整治，所需經費龐大 ● 需控制地下水位面之變動，避免污染範圍的擴大 ● 可能無法達到 MCL_s 	<p>Fountain (1998)</p>
	<p>真空強化 抽取再處 理</p>	<p>溶解相 蒸汽相</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● 可控制污染團的移動及降低污染濃度 ● 同時整治溶解相及蒸汽相污染 ● 抽取量為傳統抽取再處理的 3-10 倍，所需整治時間可簡短 	<p>U.S.EPA (1993)</p>

			<ul style="list-style-type: none"> ● 低透水性地層處理效果佳 ● 能夠移除殘留於土壤中之污染物 ● 真空幫浦所抽出之氣體需做處理 ● 在短後間內即抽出大量需做處理的地下水 ● 需控制地下水位面之變動，避免污染範圍的擴大 ● 可能無法達到 MCL_s 	
去除	現地生物復育	溶解相	<ul style="list-style-type: none"> ● 在現地將污染物降解 ● 能夠整治其他技術不易處理的低濃度有機物污染 ● 環境上較安全可靠且不會產生廢棄物 ● 利用天然微生物族群，且不會產生具潛在危害性之微生物 ● 整治經費較低 ● 可能受到有機物或重金屬之抑制 ● 污染物降解速率慢 ● 微生物生長可能形成土壤阻塞，影響水流流通 ● 透水性低的土壤可能造成所添加的營養鹽無法順利流通 ● 營養鹽添加可能危害鄰近區域的水體水質 ● 部分代謝產物會產生臭味 	Fountain (1998)
	生物通氣	溶解相	<ul style="list-style-type: none"> ● 在現地將污染物降解 ● 可減少污染氣體溢散及其後續處理 ● 在低透水性地層較不適用 ● 氣體分佈不易控制 ● 操作相關資料仍少 	U.S.EPA (1993)
	現地化學氧化	溶解相	<ul style="list-style-type: none"> ● 能夠迅速破壞污染物 ● 部分氧化劑使用後不需回收，可現地分解 ● 低透水性及異質地層效率不佳 ● 對不易氧化之污染物不適用 ● 藥劑可能為地層中可氧化物 	Fountain (1998) Yin and Allen (1998)

			<p>質所消耗</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 部分藥劑需維持酸性環境，較不適用於高鹼度地層 ● 對不含雙鍵之污染物處理效率較差 ● 反應生成沈澱物可能造成地層阻塞 ● 對DNAPL池有質傳上的限制 	
去除	零價鐵反應牆(zero valent iron reactive barrier)	溶解相	<ul style="list-style-type: none"> ● 現地將污染物降解 ● 被動式整治，不需額外能源消耗，操作維護費用低 ● 處理效率高 ● 可處理濃度範圍廣 ● 不需添加其他化學藥劑 ● 最終產物為低分子量之碳氫化合物對生物及環境之危害較小 ● 鐵容易取得且價廉 ● 不需地面設備，只需設置監測井 ● 避免抽取整治時所造成受污染的水與乾淨的水相混合 ● 對地下水水流干擾較小 ● 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 ● 整治對象僅為溶解相污染物 ● 可能產生更具毒性之降解產物 ● 污染團位置需經完整調查及確定 ● 實場操作及監測之相關資料有限 ● 反應牆長期捆作之透水性及反應性仍須進一步確認 ● 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) 	<p>Fountain (1998) U.S.EPA (1997) U.S.EPA (1998a) U.S.EPA (1998b)</p>

3.3.6 奈米零價鐵直接注入污染復育法之優勢

奈米零價鐵污染整治技術有別於傳統零價鐵粉被動式反應壁方法，而是將奈米零價鐵與水混合製成奈米零價鐵水漿灌入含水層。進入含水層後，奈米零價鐵藉地下水流場傳輸到目標污染區。由於灌入井個數、方位排組、灌注率及深度可依場址水文地質變化及污染物流佈情況選擇及設計，奈米零價鐵整治技術比傳統反應壁更具適變性及主動性。Gavaskar 等人[137]在美國新澤西州一含有 TCE 的非受壓含水層，Elliott 等人[138]在美國北卡洛蘭納州淺層破裂岩層，進行奈米零價鐵灌注實驗的 pilot study。這兩組實驗顯示在特定實驗情況下(1)奈米零價鐵可用一般水井灌入含水層，唯需要在井中進行攪動以避免鐵粉聚集成塊狀物，(2)奈米零價鐵在地下水中的活性可達 4 至 8 週之久，(3)奈米零價鐵最遠傳輸距離大約可達 20 m，及(4)注入兩三天後，99%的 TCE 即被清除[117]。

儘管奈米零價鐵整治技術有一定的優點，但它們在地下水中的流佈與傳輸機制尚未被充分瞭解。缺乏此種知識則無法確定此技術的發展潛力及實用限制；舉凡含水層水文地質特性對傳輸距離及影響範圍的評估，水漿灌注井個數、方位排組、灌注率及深度之最佳設計，是否造成地下水質的二次污染或其他不利結果...等皆無法有效進行之。奈米零價鐵整治技術的先驅，深入瞭解奈米零價鐵微粒在地下水中之反應機制及傳輸性，將有助於此復育技術之潛力及應用限制”。因為奈米零價鐵大小屬原/分子級，自此觀點來看，它們在水中的移動似乎接近溶解相行為。但它們實際上是以懸浮微粒形式存於水中，它們在水中的移動似乎又類似膠體活動。Gavaskar 等人[137]在 pilot study 中並未直接監測奈米鐵粒子的遷移，而是地利用地下水中總鐵(Fe Total)及二價鐵(Fe^{2+})濃度推算奈米鐵的傳輸距離。此一方法易受到背景水質之 Fe^{2+} 濃度干擾。雖然氧化還原電位(ORP)可協助判斷 Fe^{2+} 濃度是否由零價鐵氧化而成，但 Gavaskar 等人[137]推算出零價鐵平均速率(0.8 m/d)比地下水平均速率(0.3 m/d)要大 2.7 倍，然而並無明確解釋理由或證實真偽。因此如何有效監測奈米零價鐵在含水層中的傳輸亦是一重要且待解決的問題。本計畫之目的是調查並瞭解奈米零價鐵在地下水中的流佈及傳輸機制，和發展有效之處理與監測技術。

3.4 地電阻影像剖面法原理

電阻法(electric resistivity method)或稱為直流電阻法(direct current resistivity method)或地電阻法(geoelectric resistivity method)。是利用直流電通入地層以量測地下地層電阻率，並依此判定不同物質的界面，所測得的結果即地電阻率剖面。影響地層電阻率的因子有組成礦物、顆粒大小、組態、以及地層之含水量與水中所含物質，當地層有明顯的電阻率對比，就適用於直流電阻法。當連續相繼續向下移動時，遇到細粒砂層或岩盤時則會形成 DNAPLs 池。比較飽和土壤的電阻及 DNAPLs 電阻發現此污染物的電阻率遠大於原始地層電阻率，本研究計畫即利用此特性來藉著地電阻影像法探測高濃度的 DNAPL 池。利

用 RIP 可以高濃度的 DNAPLs 池為探測目標，針對 DNAPLs 高電阻的特性藉著地電阻影像法對此污染物做測勘，可以訂出 DNAPLs 在該地地層中污染的深度，並能有效而準確地推論污染物在地層中的分佈範圍。常見的不同地層岩性及不同含水狀況時所對應的電阻率分佈情形，如圖 3.17。

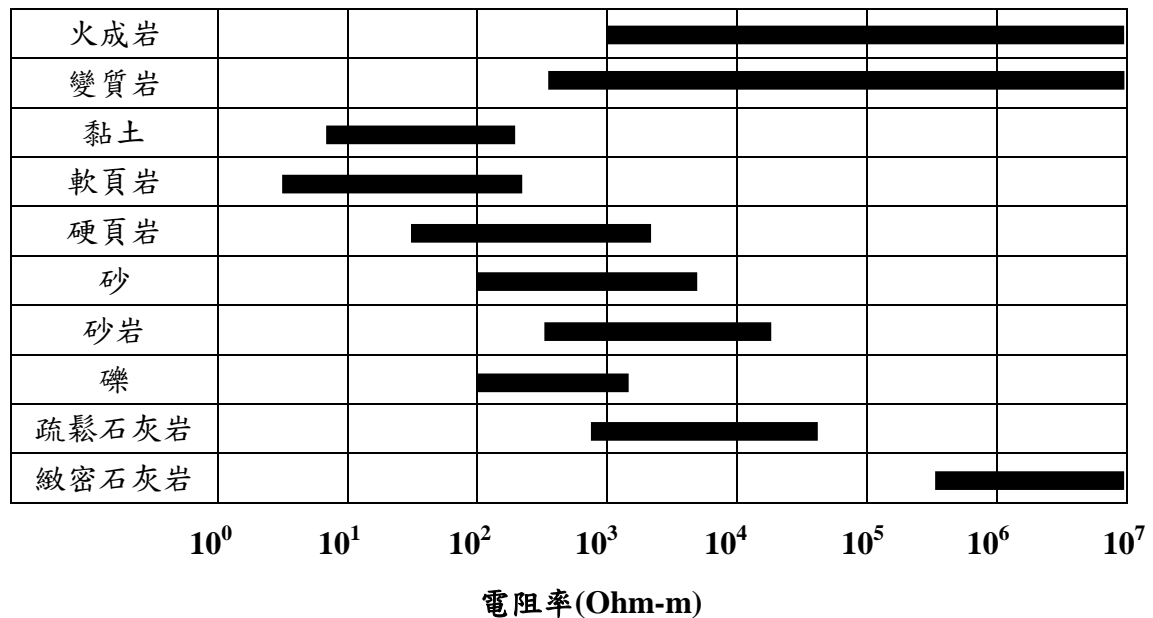


圖3.17 不同地層岩性所對應電阻率分佈範圍[152]

直流電阻法[151]發展迄今已近百年，其理論或解釋技巧及資料處理均已發展至成熟階段，在一維構造的研究中，垂直探測法(vertical electrical sounding)使用得相當普遍。直流電阻法之施測原理，為利用直流電或低頻交替直流電經由一對電流極 A、B 將電流通入地下，建立人為電場。藉由地層間介質不同和導電性之差異，再利用另一對電位極 M、N 測量電場在 M、N 之間造成的電位差，由此求出地層視電阻率(apparent resistivity)，進而估算地下地層的導電性分佈。影響地層電阻率的因子有組成礦物、顆粒大小、組態以及地層之含水量及水中所含物質，當地層有明顯的電阻率對比，就適用於直流電阻法。在一電性均質等向電阻率為 ρ 的半空間介質中，如圖 3.18，由點電流源通以強度為 I 的電流，則在距離 R 之任一點的電位為

$$V = \rho I / 2\pi R \quad (3-4)$$

由通入地下的電流強度(I)、電位極間的電位差(ΔV)以及電流極與電位極間的相對位置，經數學推導，即可得到 ΔV 、 I 、電極間相對位置與地電參數(厚度與電阻率)之間的關係式。假設一任意四極排列，圖 3.19 所示，以 A、B 極通電流及 M、N 極度量電位差，其關係式為：

$$\begin{aligned}\Delta V &= V(\overline{AM}) - V(\overline{AN}) - V(\overline{BM}) + V(\overline{BN}) \\ &= \frac{\rho I}{2\pi} \left\{ \left(\frac{1}{\overline{AM}} - \frac{1}{\overline{BM}} \right) - \left(\frac{1}{\overline{AN}} - \frac{1}{\overline{BN}} \right) \right\}\end{aligned}\quad (3-5)$$

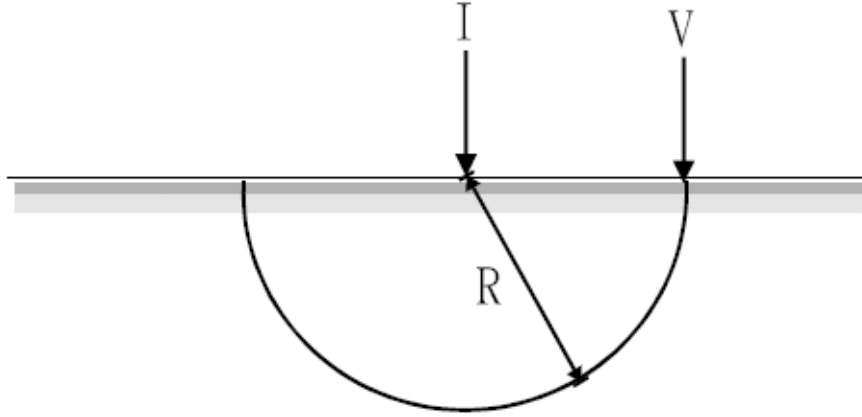


圖3.18 直流電阻法單電流極、電位極在均質半空間示意圖[152]

由通入地下的電流強度(I)、電位極間的電位差(ΔV)以及電流極與電位極間的相對位置，經數學推導，即可得到 ΔV 、I、電極間相對位置與地電參數(厚度與電阻率)之間的關係式。假設一任意四極排列，圖 3.19 所示，以 A、B 極通電流及 M、N 極度量電位差，其關係式為：

$$\begin{aligned}\Delta V &= V(\overline{AM}) - V(\overline{AN}) - V(\overline{BM}) + V(\overline{BN}) \\ &= \frac{\rho I}{2\pi} \left\{ \left(\frac{1}{\overline{AM}} - \frac{1}{\overline{BM}} \right) - \left(\frac{1}{\overline{AN}} - \frac{1}{\overline{BN}} \right) \right\}\end{aligned}\quad (3-5)$$

式中 ΔV ：電位極間的電位差

ρ ：介質的電阻率

I：通入地下的電流強度

AM，BM，AN，BN：電流極至電位極間的距離式(3-5)可縮寫為式(3-6)

$$\rho = K \frac{\Delta V}{I} \quad (2-6)$$

$$\text{式中 } K = 2\pi \left[\left(\frac{1}{\overline{AM}} - \frac{1}{\overline{BM}} \right) - \left(\frac{1}{\overline{AN}} - \frac{1}{\overline{BN}} \right) \right]^{-1}$$

K 稱為幾何排列因子(geometric factor)，依電極間相對位置而定。

由於地層實際上並非均質半空間介質，真實的地層可能由多層組成，因此根據式(3-6)

算得的電阻率稱為「視電阻率」(apparent resistivity, ρ)表示為：

$$\rho = K \frac{\Delta V}{I} \quad (3-7)$$

通常視電阻率並不一定是地下各電性地層的真實電阻率，而是表示在對應之電極排列下，所有小於此深度之電性地層的綜合效應。地下各電性地層的電阻及厚度需要經過資料處理才可求得。

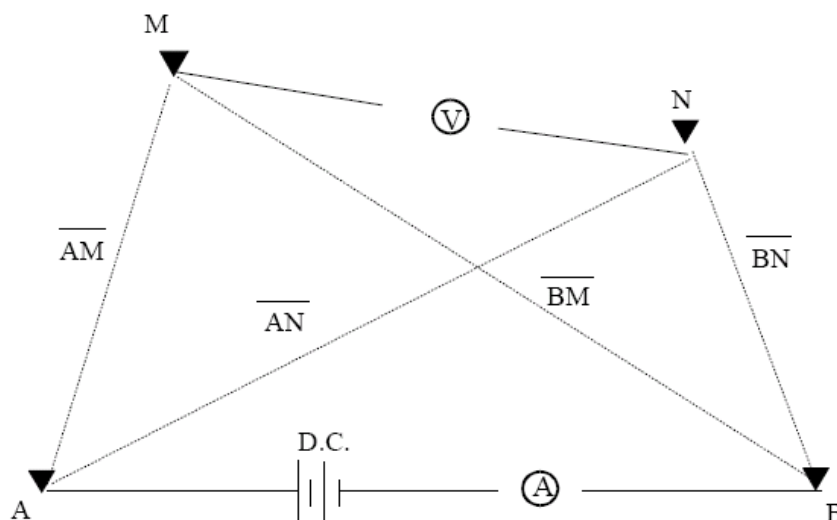


圖3.19 直流電阻法任意四極排列示意圖，A、B表電流極，M、N表電位極[153]

雙極排列法(pole-pole array)類似傳統的四極排列法，但是卻將其中一個電流極和一個電位極固定於無限遠處，如圖 3.20。於野外施測時，遠極位置為最大測深的十倍以上，另外兩極將其中一極當作電流極，另一極為電位極，此時電流極固定不動，只移動電位極，等到電流極和電位極無法再展開時，再移動電流極，重複這些步驟，就可以得到地層由淺至深的電阻率變化。雙極排列法所受到的地形限制較小，資料品質穩定可靠，並且在施測時可以減少更換電極的數目，以達到節省施測時間的效果。

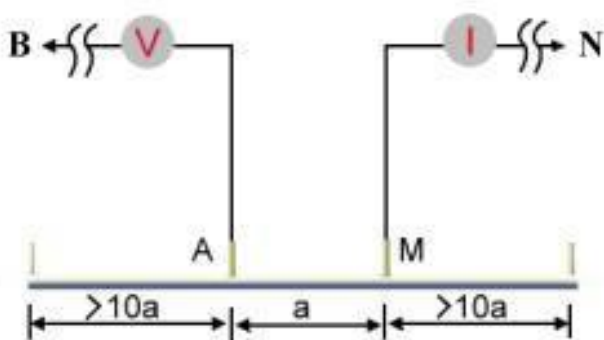


圖3.20 雙極排列法示意圖[153]

3.5 地下水傳輸理論

地下水場中，控制水流傳輸過程的因素包括孔隙結構大小、邊界條件，物質的類型、幾何形狀等，以受到對流(advection)、擴散(diffusion)、延散(dispersion)及毛細作用(capillarity)等傳輸機制影響表現出來，在此描述基本傳輸機制：

對流：對流的主要原因是受地下水流動而被帶動的現象。以 Darcy's Law 描敘[153]：

$$Q = -KA \frac{\Delta h}{\Delta L}$$

Q=流量，表示單位時間內水流過的體積

K=地質的透水係數，表示地質的透水性好壞，為單位時間內流過的距離

A=水流過的截面積； Δh =兩水頭間的高度差； ΔL =兩水頭間的水平距離

$\frac{\Delta h}{\Delta L}$ =水力梯度，表示趨動水流力道的大小

擴散：物質因不同位置間有不同濃度而造成物質從高濃度向低濃度移動的現象。物質分子間因熱而造成的熱擾動形成布朗運動使得分子有著向四面八方不規則移動，而高濃度移動的分子數量比低濃度移動的分子數量多，因此整體看來為物質從高濃度向低濃度移動，此即是擴散作用(diffusion)。由Fick's Law描敘[154]：

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

J=流通量，表示單位時間單位面積內流過的莫爾數

D=擴散係數，物質單位時間內所走的距離

ΔC =不同濃度間的濃度差； Δx =不同濃度間的距離差； $\Delta C / \Delta x$ =濃度梯度，表示趨動力

延散：Darcy's law是以巨觀方式討論地下水從某一位置到某一位置間的流動，而在討論微觀狀態下也就是地下水在多孔細介質中的流動情形時並無假設，因此用延散(dispersion)，以想辦法彌補對流(advection)的不足。以Fichian dispersion描敘[153]：

$$m_{\text{disp}} = -D_{\text{disp}} \frac{\Delta C}{\Delta L}$$

m =機械延散； $D_{\text{disp}} = V \times \alpha$ ； V =地下水平均流速

α =延散係數用以代表延散的強弱，原假設 α 與地質材料性質有關，但實驗後發現 α 只與實驗傳輸距離有關

$\frac{\Delta C}{\Delta L}$ =濃度梯度，表示趨動力

毛細作用：毛細作用明顯發生於孔細很小的通道中。在污染物傳輸中，毛細壓的簡單定義就是發生在潤溼相與非潤溼相之間的壓力差[154]：

$$P_c = P_{nw} - P_w$$

P_c =毛細壓

P_{nw} =在非潤溼流體中的壓力

P_w =在潤溼流體中的壓力

3.5.1 污染物於地下水體傳輸行為

污染物受到地下水流動影響其分部受到許多影響，但通常做了以下幾種假設[153]：

1. 含水層為均質。
2. 地下水流動為穩態。
3. 溶質傳輸受到影響包括：對流、擴散、延散。
4. 溶質會衰減，或受到吸附。

Bear 提出溶質在多孔隙介質中數學傳輸模式，可以用來探討溶質在地下水含水飽和層中的傳輸行為[154]：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(C + \frac{1-n}{n} F \right) = \nabla (D_{dis} \nabla C) - v \nabla C + D_m (\nabla^2 C) - \lambda \left(C + \frac{1-n}{n} F \right) - R$$

C =溶質或流體中某成份在觀測點的濃度

n =有效連通孔隙率

F =單位體積固相介質所吸附之溶質質量

D_{dis} =機械延散係數

v =孔隙流速

D_m =分子擴散係數

λ =衰變因子(針對放射性物質而言)

R =化學反應造成之溶質損失

若不考慮溶質之核衰變、化學反應及忽略分子擴散。僅考慮溶質濃度動態分佈主要由對流、延散及吸附作用影響，方程式可簡化成：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(C + \frac{1-n}{n} F \right) = \nabla (D_{dis} \nabla C) - v \nabla C$$

此方程式為溶質傳輸模式最常使用之溶質濃度分佈方程式。

3.5.2 目前含鹵素有機廢棄物處理技術情形之比較

目前國內外對於工業上含鹵素有機物之處理方法與研究，有熱處理方法、生物分解法、高等氧化化學法、熱脫附再生法、可見光還原脫氯法、光裂解法等[155-157]。

3.5.2.1 熱處理方法

熱處理方法包含有焚化及熱裂解，此方法廣泛應用在有害工業廢棄物之處理，但由於要求焚化溫度高(約 1100°C)耗能甚鉅，因此效果雖好，但都很不經濟，尤其是面對低濃度、含水量高之廢棄物則更不適用。且含鹵素有機廢棄物燃燒，會產生強酸的氯化氫腐蝕爐

壁，成本高且可能產生毒性含鹵素之有機副產物[158-161]。

3.5.2.2 熱脫附再生法

亦有許多利用活性碳或沸石做為吸附材質，再以熱脫附再生法加熱脫附有機物之相關研究。然而，加熱會造成吸附材質損耗高，且利用熱脫附回收再利用效率並不高，所以就經濟效益方面考量下，處理效果並不顯著[162]。

3.5.2.3 生物分解法

生物分解法是一熱門之研究課題，在處理上相當節省處理經費，但環境因子影響微生物活性甚巨，環境因子包括：微量有機或無機養份的含量、氧氣濃度、氧化還原電位、pH 值、水飽合的程度、土壤之水力傳導係數、滲透壓(包括溶解的固體)、溫度、競爭(包括毒性及生長上的限制)、優勢種及污染物的濃度及種類等[163]。另外，因生物復育程序中存有某些特殊因素無法克服，如優勢種、微生物群競爭、地下水鹽化等。若使用實驗室培養微生物種，有產生操作上異常的可能。若採用土壤中原有微生物處理污染物，則應可降低操作上之困難，此種改良土壤環境以強化微生物活性，以分解污染物的方法即所謂微生態調理生物復育方法。

3.5.2.4 高等氧化化學法

高等氧化化學法則多數依賴高能之紫外光源及 TiO_2 催化劑或 $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 等程序之混用，在水處理及消毒方面已有不少成功應用實例，但對於含鹵素量高、不易被氧化之含鹵素有機化合物效果則較不顯著。為使用半導體來進行光催化反應的研究，也就是所謂的紫外線/光觸媒程序。因其可藉由光的激發產生電子/電洞對，並經由鏈鎖反應，生成具高氧化力的氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，以達到將有機物污染物分解進而達到礦化的目的[164]。一般常用的光觸媒有 TiO_2 、 CdS 及 ZnO 等，但因 TiO_2 具有較佳的光化學活性、價格低廉與穩定性高等優點，故為大部分學者所採用。但其方法是利用 UV 高能量來分解，耗能甚鉅。

3.5.2.5 可見光還原脫氯法

光化學還原脫氯是透過妥善選擇之光感劑做為反應媒介，有效率的運用太陽光能來激發光感劑之電子，在供電子試劑的存在基礎條件下，經由電子轉移反應機制，可使含氯有機物進行光化學還原反應，進而達到含氯有機物脫氯之目的。其處理速率與其他方法相較之下較慢，但因藉由自然界中的物質做為媒介，以太陽光做為反應之能量，因此於處理費用上成本相當低，可適合用於污染場址的整治復育上，惟未能完全清楚了解其脫氯過程之反應機制，反應後有醛類之產物，目前尚在研究中，但相當具有研究之價值[165]。

3.5.2.6 微波處理法

微波處理法是透過低能量損失且耐熱的硼矽玻璃反應器，並在 2.45GHz 低微波能量

的電磁場基礎條件下，添加粒狀活性碳做為有機物之吸附劑與微波處理媒介。由於微波在活性碳孔洞介面多次部份反射而提高溫度，藉由空氣中之水分，使有機物經由蒸氣蒸餾作用而脫附，並由粒狀活性碳間所產生的高溫弧光進行分解反應，進而達到有機物去除之目的。其處理效果快速且對寸土寸金、土地有限之台灣而言，未來相當具有潛力[165]。

四、研究方法與過程

4.1 實驗步驟

4.1.1 奈米零價鐵合成及表面改質：

奈米零價鐵之合成主要是以硼氫化鈉還原法，產生 20-50 nm 之奈米級奈米零價鐵。但因奈米零價鐵微粒具強磁性，非常不易分散，其應用性大為減少，故研發有效的分散技術，並能完全分散於水相，以便應用於奈米零價鐵在地下水孔隙介質之流佈與傳輸研究。奈米零價鐵與界面活性劑或高分子分散劑間的界面作用，主要由界面面積與界面強度所決定，其中界面面積與奈米零價鐵顆粒大小有關，而界面強度則與奈米零價鐵與界面活性劑或高分子分散劑間之鍵結有關，並且其強度對奈米零價鐵顆粒之形變量、破壞行為、及巨觀的機械性質，都有重大影響，因此在奈米零價鐵顆粒與界面活性劑或高分子分散劑間，界面強度亦為一重要的考慮因素。添加界面活性劑或高分子分散劑對奈米零價鐵顆粒的表面處理，一般可區分為四大類：(a)非反應性表面處理；(b)反應性表面處理；(c)高分子潤濕吸附奈米零價鐵顆粒表面；(d)彈性界面層形成於奈米零價鐵顆粒表面[61-75,83]。最常使用之表面處理方式為第一類，亦即將低分子量有機物質，又稱為界面活性覆蓋於奈米零價鐵顆粒表面。通常此等偶合劑(coupling agent)同時具有極性之親水基，及疏水基。而極性親水基易吸附於奈米零價鐵顆粒表面並易生成離子鍵；而疏水基雖然與非極性高分子基材較為相容，但是顆粒之濕潤度(wettability)反而減低。奈米零價鐵顆粒之表面處理，可以降低顆粒與顆粒間的聚集度，但高分子基材與奈米零價鐵顆粒間之界面作用強度亦會減弱。另一方面，界面活性劑或高分子分散劑濃度亦不應過高或過低，濃度過低則表面處理之效果不大，若濃度過高則部分界面活性劑或高分子分散劑僅以物理性吸附於奈米零價鐵顆粒表面，在混煉過程中易與奈米零價鐵顆粒分離，反而會對奈米零價鐵顆粒表面性質造成負面影響。最佳之界面活性劑或高分子分散劑濃度應可完全覆蓋奈米零價鐵顆粒表面，並形成化學鍵結。至於反應性表面處理，則是藉界面活性劑或高分子分散劑與顆粒表面及界面活性劑或高分子分散劑同時形成化學鍵結，以改善界面活性劑或高分子分散劑與奈米零價鐵顆粒間之界面強度[84-93,113-117]。圖 4.1 為奈米零價鐵合成之實驗流程、圖 4.2 為奈米零價鐵烘乾與惰化保存。

奈米零價鐵合成與改質分為三部分：(1)奈米零價鐵合成；(2)奈米零價鐵惰化與保存；(3)奈米零價鐵表面改質。

4.1.1.1 奈米零價鐵合成

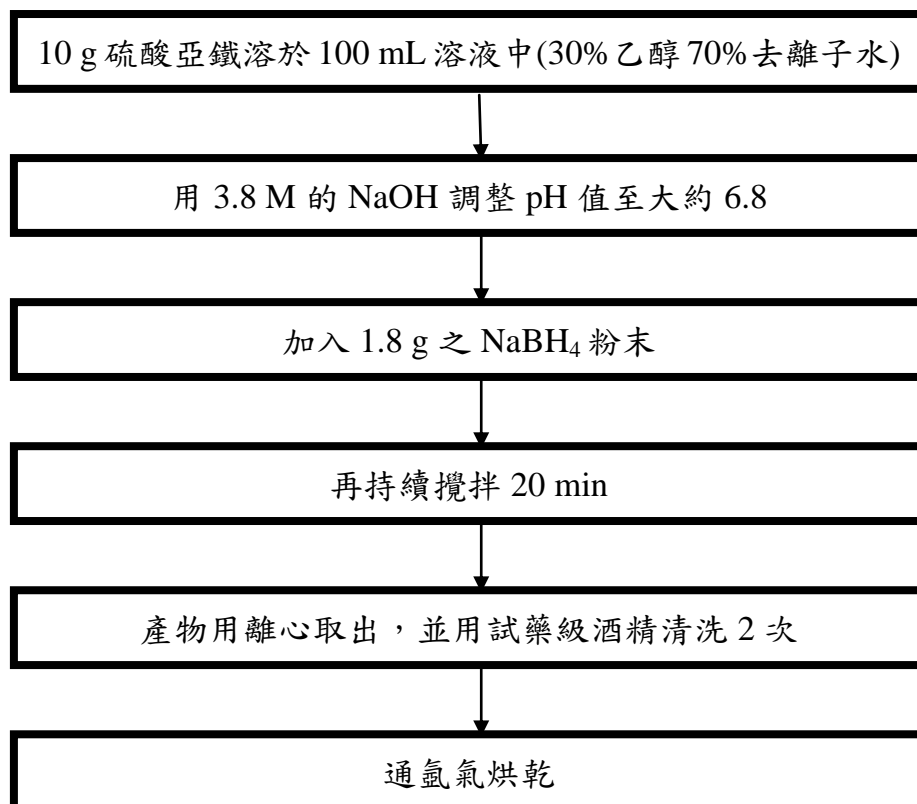


圖 4.1 奈米零價鐵合成之實驗流程

4.1.1.2 奈米零價鐵烘乾與惰化保存

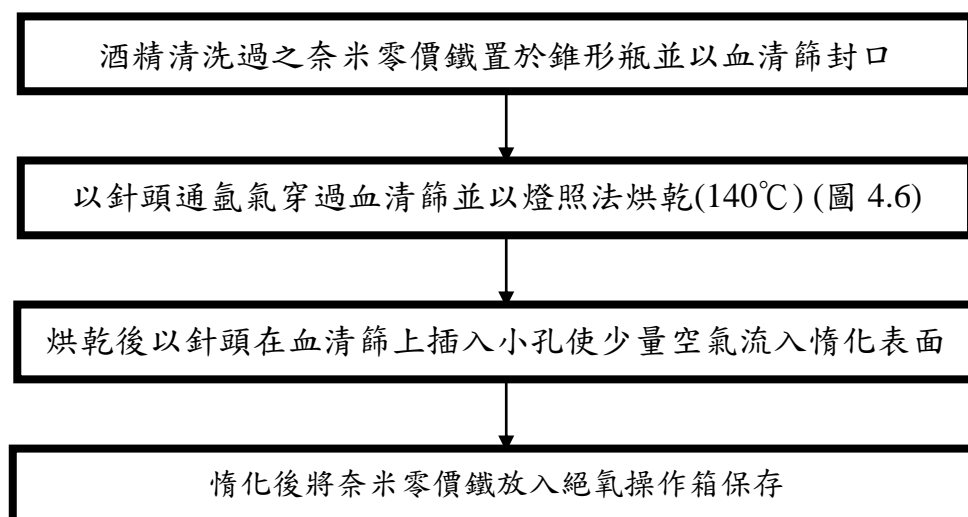


圖4.2 奈米零價鐵烘乾與惰化保存

4.1.1.3 奈米零價鐵表面改質

表面改質劑實驗所使用之藥品選取主要三種：(1)油酸、(2)聚乙二醇、(3)聚乙基亞胺，分別詳述於下[70-73]：

A. 油酸

油酸(oleic acid)又名 9-十八烯酸 (cis-9-octadecene acid) $(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。當作甘油酯(glyceride)含於一切動植物油中，尤其是橄欖油等油脂類的主要成分之一。無色微臭的油狀液體。mp:14°C，bp:360°C 不溶於水，溶於有機溶劑，比重:0.898，放置於空氣中則漸漸吸收氧而著色，發出酸敗臭味。還原會變成硬脂酸(stearic acid)，異構化而變成反式的油酸。是軟皂、潤滑油的原料，應密封保存於暗處[70]。

B. 聚乙二醇

聚乙二醇(polyethylene glycol)又名環氧乙烷聚合物，簡稱為 PEG。以通式 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 所示的分子量 200 以上的聚醚，也有達到分子量 10000 以上的高聚合度。工業上的製法是在 Friedel-Crafts 型觸媒、酸或鹼觸媒共存下利用環氧乙烷的開環聚合而製造。高分子量則穩定，揮發性、無臭，結晶性佳。因醚基的親水性的關係，易溶於水，不溶於脂族烴，但可溶於許多芳族烴中，分子量 4,000-6,000 間溶解度可達 50% 以上。單獨或混合作為潤滑油、溶媒、醫藥基劑，同時也廣泛當作橡膠、食品、藥品、化粧品、紙、石油化學工業的中間體使用。分子量 700 以下者呈透明或乳白色的液體，1,000 以上者呈脂膏狀或蠟狀。液狀聚乙二醇的酯化主要是當做非離子界面活性劑，而固體狀環氧乙烷聚合物主要是當橡膠、藥品、纖維工業等的原料[71]。

C. 聚乙基亞胺

聚乙基亞胺(polyethyleneimine)簡稱 PEI 由兩個碳原子與一個氮原子的單體結構所組成，經由鏈成長反應聚合而成，是一種多分枝的帶正電荷鏈狀高分子，主要含有 25% 一級胺、50% 二級胺、25% 三級胺，呈弱鹼性、親水性，於水中溶解度可達 50%。早期用在處理紙或紡織品。透明液體，無色無味，比重 1.08，常溫常壓下安定性良好，避免強氧化劑，分解會產生 CO 、 CO_2 、 NO ，液體與蒸氣易燃會刺激眼睛及呼吸系統。在自然環境下於土壤中會快速揮發掉；於中性水中，5 個月內會完全水解，於酸性水中更快；在大氣中會與氫氧自由基反應，半衰期為 1.5 天。由於它可與帶負電荷之蛋白質和核酸形成靜電吸引力，因而在生化上常被使用，如圖 4.3 所示[72,73]：

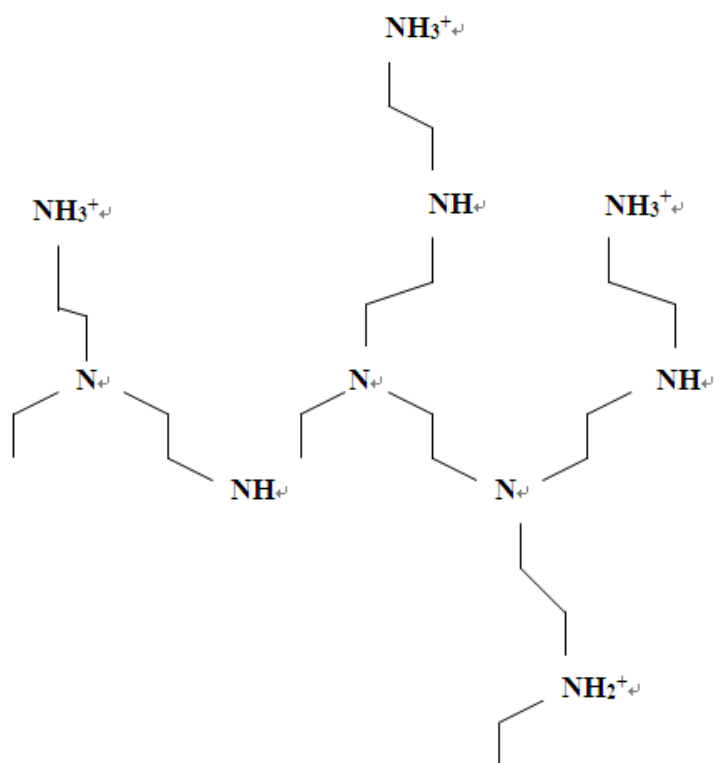


圖 4.3 聚乙基亞胺結構[72]

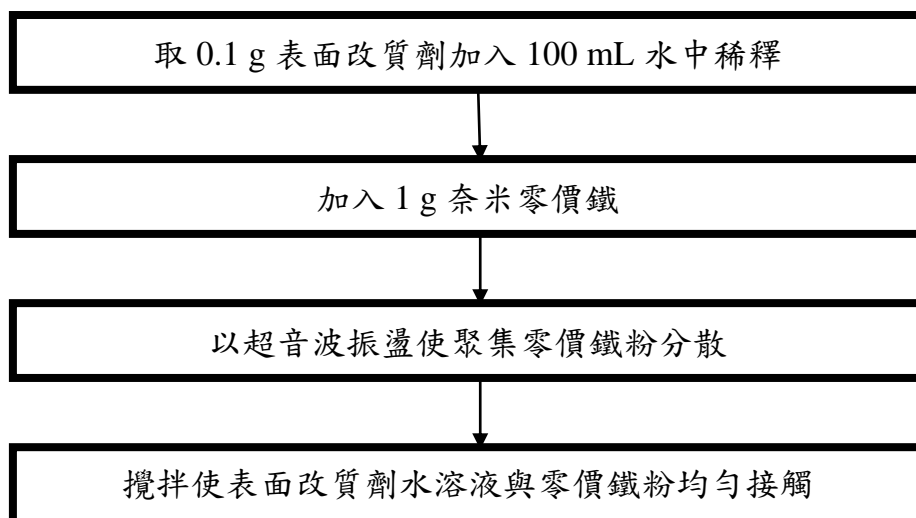


圖 4.4 奈米零價鐵分散於水相之實驗流程

4.1.2 奈米零價鐵微粒水中分散與懸浮實驗

比較三種藥品後，以表面改質劑作為奈米零價鐵分散於水中之表面改質藥品，量測不同濃度表面改質劑包覆零價粉後之零價鐵粉之懸浮時間(請參見圖 4.4 至圖 4.7)。

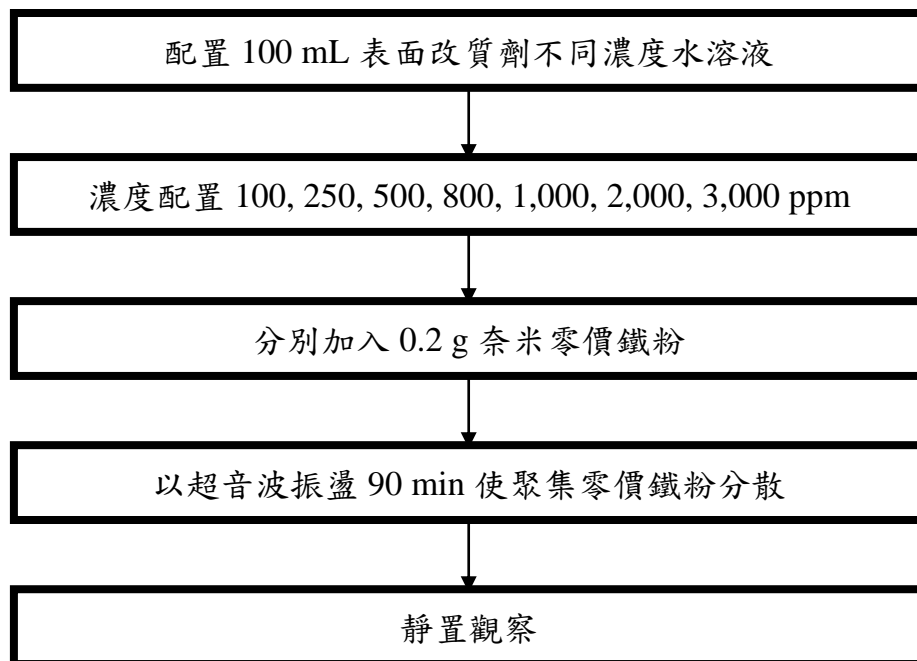


圖4.5 以不同濃度表面改質劑包覆零價粉後量測懸浮時間實驗流程

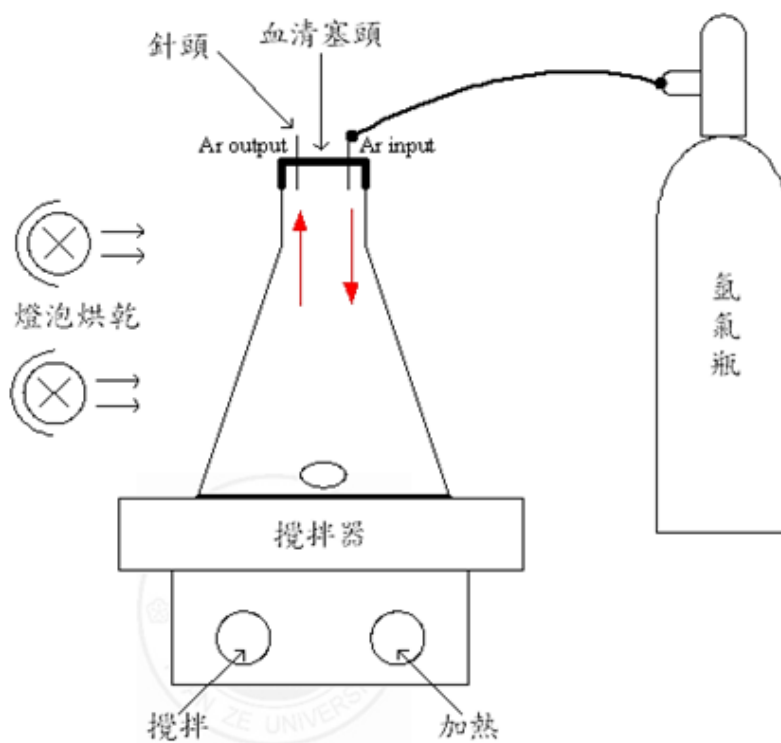


圖4.6 奈米零價鐵粒子燈照烘乾示意圖

4.1.3 零價鐵粉以表面改質劑包覆後表面改質劑於水中溶解速率

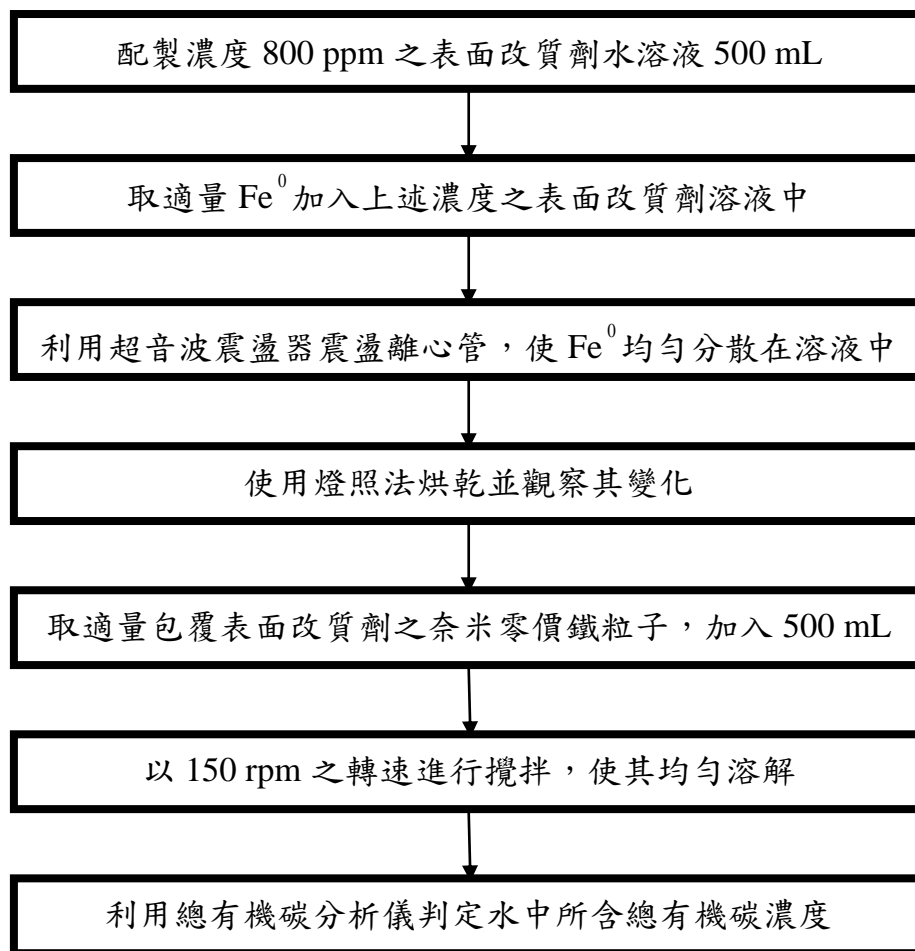


圖4.7 包覆於零價鐵粒子表面之面改質劑溶解速率實驗流程

4.1.4 奈米零價鐵處理受有機氯污染採樣水體實驗

利用處理受有機氯污染採樣水體實驗比較改質前與改質後率，實驗分二部分：A.未改質奈米零價鐵處理受有機氯污染採樣水體；B.以面改質劑改質奈米零價鐵粒子處理受有機氯污染採樣水體(請參見圖 4.8 及圖 4.9)。

A.未改質奈米零價鐵處理受 DNAPLs 有機氯污染採樣水體

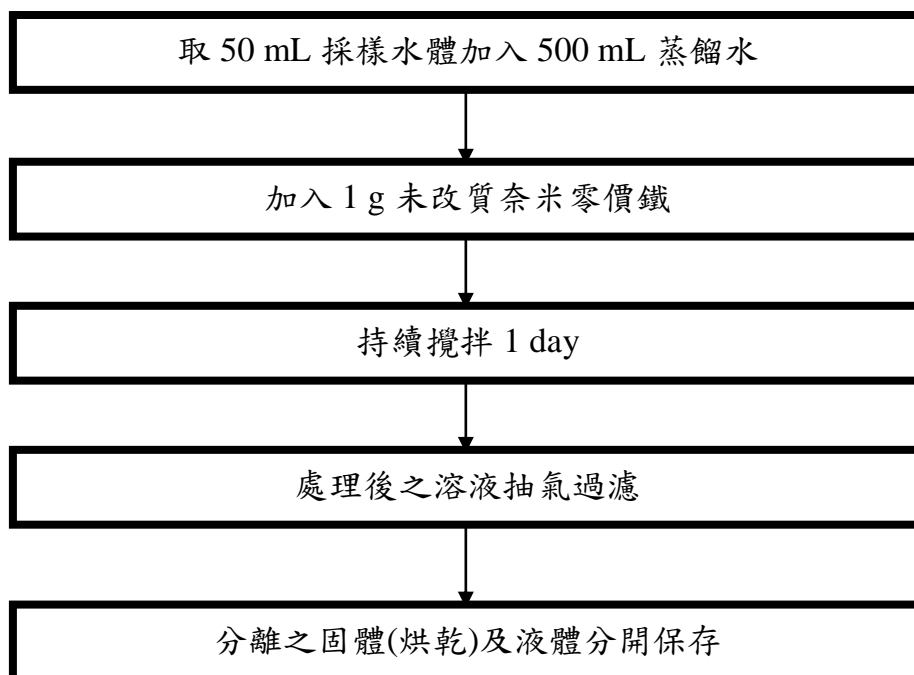


圖4.8 未改質奈米零價鐵處理受DNAPLs有機氯污染採樣水體

B.以面改質劑改質奈米零價鐵粒子處理受 DNAPLs 有機氯污染採樣水體

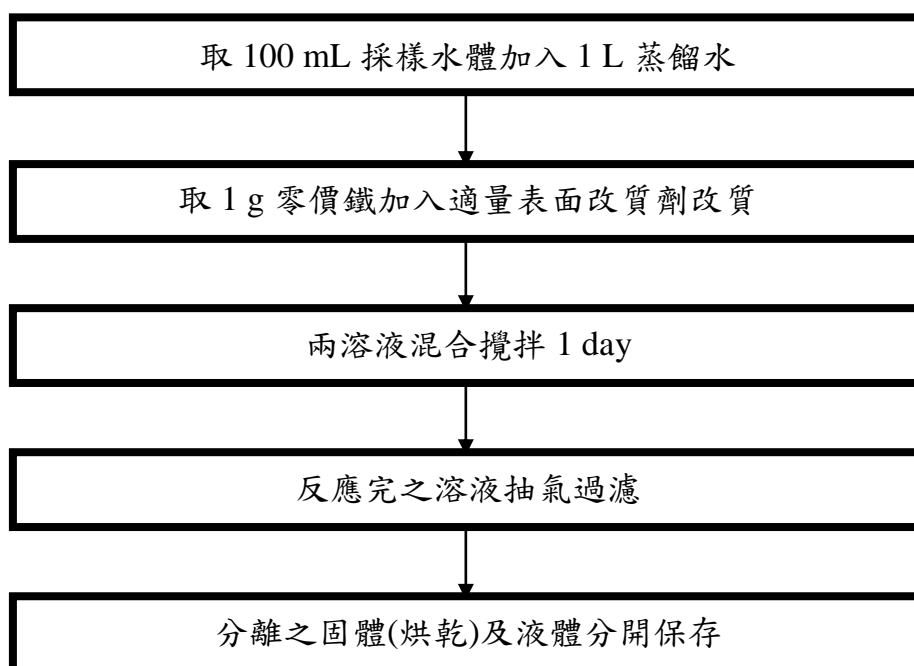


圖4.9 以表面改質劑改質奈米零價鐵處理受DNAPLs有機氯污染採樣水體

4.1.5 奈米零價鐵處理含氯有機物水溶液批次實驗

利用處理 DNAPLs 含氯有機物水溶液(三氯乙烯、四氯乙烯及 1,2-二氯乙烷)實驗比較改質前與改質後奈米零價鐵降解效率，實驗分二部份：(1)未改質奈米零價鐵處理 3 種含氯有機水溶液；(2)經面改質劑改質奈米零價鐵處理 3 種 DNAPLs 含氯有機水溶液(請參見圖 4.10 及圖 4.11)。

4.1.5.1 未改質奈米零價鐵處理 DNAPLs 含氯有機水溶液

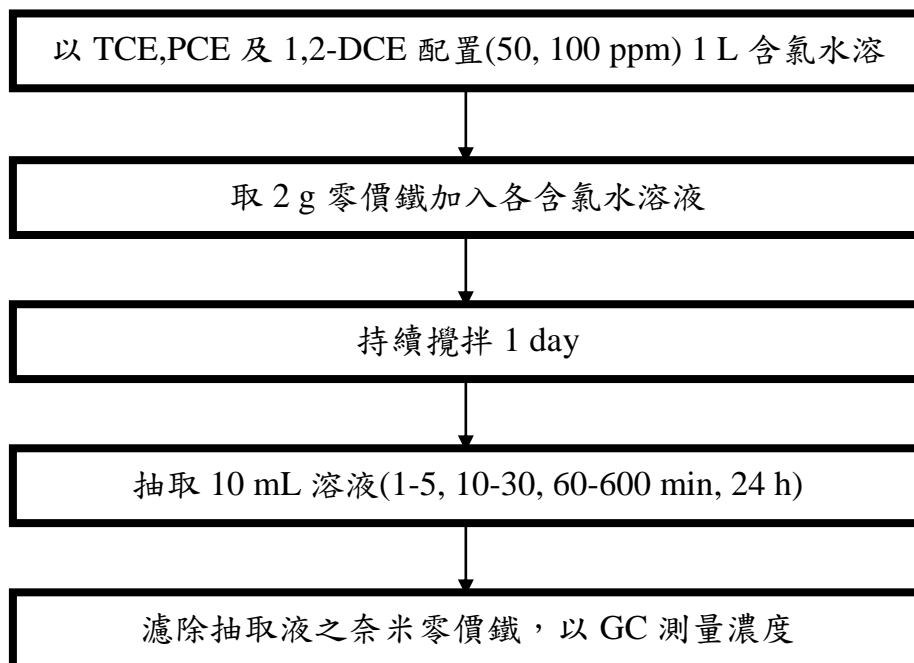


圖4.10 未改質Fe(0)處理DNAPLs含氯有機水溶液實驗流程

4.1.5.2 改質奈米零價鐵處理 DNAPLs 含氯有機水溶液：

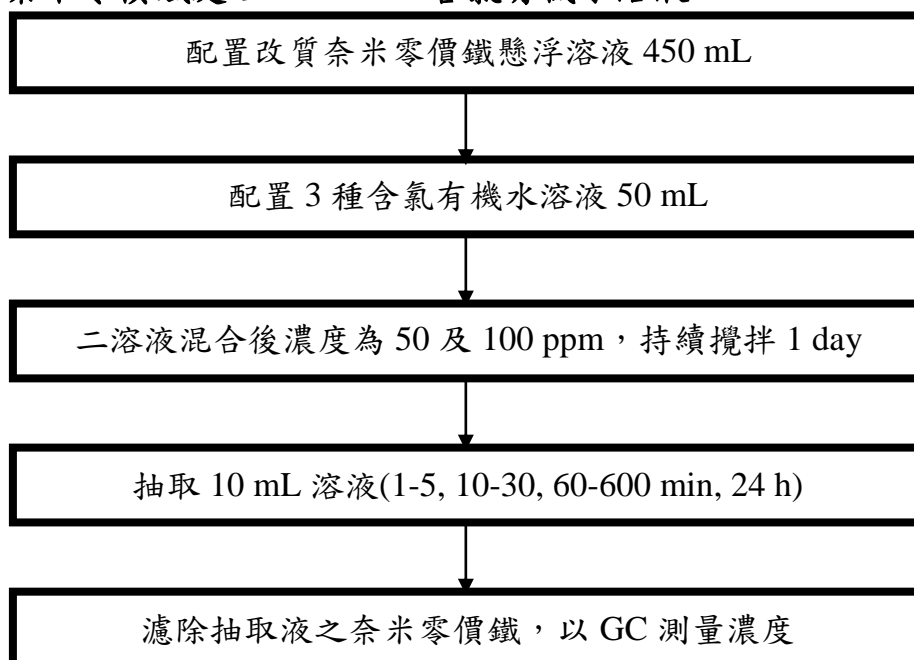


圖4.11 改質Fe(0)處理DNAPLs含氯有機水溶液實驗流程

自然環境提貢地層電阻率的材料可分為固態材料，及流態材料二類。固態材料，如金屬礦床，含有導電物質且接觸良好就呈現低的電阻率。一般地層之固態顆粒多為非導體，在乾燥狀況下，電阻率高接近絕電物質。地下水則是地層中主要導電的流態材料。地下水中之導電粒子(如離子)愈多，導電愈好。例如海邊的地層和受導電廢水污染的地層都呈現低電阻率。就一般地層而言，地層的電阻率可反應地下水之導電狀況。可用於研究地下水傳輸的行為。奈米零價鐵通過砂箱定點時會增加該點的局部性電導，而地電阻影像剖面法(resistivity image profiling, RIP)是一項傳統的地球物理探勘方法，技術及儀器設備均臻成熟。所以我們將使用地電阻儀來偵測各定點的電阻率變化，發展和評估此技術用於監測奈米零價鐵的傳輸行為[5,6,8,9,142,143]。一般野外用地電探測儀器有很精確測量設計，但須供應大電流，其最小的輸出電流 1-2 mA 也比砂箱實驗所需的電流大數十倍。因此，應用野外地電阻探測儀作砂箱實驗時需改變輸入砂箱的電流，此需求可用分流電路設計達成。我們有三組野外用地電探測儀。其中較輕便的一組(型號 McOHM-EL，日本 OYO 公司製造)較適合本研究使用。它的電位解析度為高精度的 1 μ V，最小的輸出電流為 2 mA 交替式直流電。經分流電路(自行設計)可得需求的電流強度。另二組型號 McOHM-21 與 McOHM profiler 4，電位差精度分別是 6 μ V 與 1 μ V。但體積與重量及接點都較大，在第一組儀器故障時可代用[143]。

4.1.6 地電阻影像剖面法測定：

調製不同奈米零價鐵水漿濃度，用地電阻儀量測各濃度的電阻，決定奈米零價鐵濃度與電阻的關係曲(直)線。為瞭解溴離子是否會影響電阻率，調製不同溴濃度，用地電阻儀量測各濃度的電阻，決定溴濃度與電阻是否有關係，若有則決定其關係曲(直)線。進一步確認溴與奈米零價鐵混合時是否會產生聯合效應，改變已知的奈米零價鐵濃度與電阻關係，亦將混合已知濃度的溴與奈米零價鐵，量測、決定電阻關係。本研究採用美國 AGI 製造的 Super Sting R8 地電測勘儀，如圖 4.12，透過電極棒傳送電流至地下，並依地下地層之電性差異(電阻率)來解釋地底下構造，野外施測相關配備如下：

- (1)主機(Sting)和 SWIFT
- (2)衛星定位系統(GPS)
- (3)電纜線(cable)
- (4)電腦(須具備 RS232 連接埠)
- (5)內極電極棒及遠極電極棒
- (6)遠極線(pole-pole array 使用)
- (7)12 V 鉛蓄電池數個
- (8)電壓計(量測遠極是否通電)

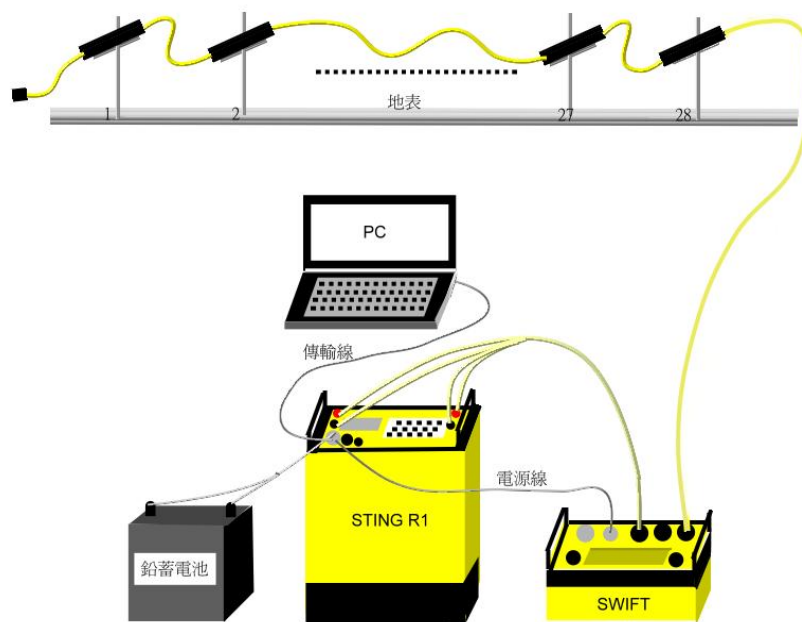


圖4.12 Super Sting R8地電阻儀施測示意圖[155]

接地電阻儀 - 接地電阻儀特性：

1. 雙鉗法/地樁法雙重測量方式：適合任意接地場所，多點或單點接地，都可正常測試。
2. 抗干擾能力強：自產生高頻電流，從而過濾市電中 50 Hz、100 Hz 等諧波干擾電流，即使在 500 kV 變電站環境下，也能精確測量。
3. 測量範圍廣、解析度高：量程從 $0.01\ \Omega \sim 1000\ \Omega$ ，解析度 $0.01\ \Omega$ ，對 $0.7\ \Omega$ 以下接地電阻，也能準確測量。
4. 大鉗口設計：鉗口直徑 50 mm，滿足用扁鐵/鋼作接地引線的情況。

接地電阻儀—注意事項：

1. 存放保管本表時，應注意環境溫度濕度，應放在乾燥通風的地方為宜，避免受潮，應防止酸鹼及腐蝕氣體。
2. 測量保護接地電阻時，一定要斷開電氣設備與電源連接點。在測量小於 $1\ \Omega$ 的接地電阻時，應分別用專用導線連在接地體上。
3. 測量大型接地網接地電阻時，不能按一般接線方法測量，可參照電流表、電壓表測量法中的規定選定埋插點。
4. 測量地電阻時最好反覆在不同的方向測量 3~4 次，取其平均值。
5. 本儀錶為交直流兩用，不接交流電時，儀錶使用電池供電，接入交流時，優先使用交流電。
6. 當表頭左上角顯示「←」時表示電池電壓不足，應更換新電池。儀錶長期不用時，應將電池全部取出，以免鏽蝕儀錶。

4.2 重要儀器之配合使用情形

本研究乃利用 X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD)及高解析度穿透式電子顯微鏡(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)鑑定奈米零價鐵合成及改質前後微粒之晶體結構及顆粒大小；場發射掃描式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy, FESEM/EDS)分析奈米零價鐵合成及改質前後微粒之表面特性與元素鑑定；原子吸收光譜(atomic adsorption spectroscopy, AA)、感應耦合電漿質譜分析儀(induced couple plasma/mass spectroscopy, ICP/MS)及化學分析電子光譜儀(electron spectroscopy for chemical analyzer, ESCA 或 X 光光電子光譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析 Fe 重金屬成份與氧化價數；固態核磁共振儀(solid-state magnetic resonance, SSNMR)測定奈米零價鐵合成及改質前後微粒之 ^{13}C 及 ^{57}Fe 結構與特性；同步輻射之延伸性 X 光吸收精細結構(extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS)光譜研究奈米零價鐵合成及改質前後微粒之 Fe 原子精細結構及 X 光吸收邊緣結構(X-ray absorption near edge structure spectroscopy, XANES)光譜分析探討奈米零價鐵合成及改質前後微粒之 Fe 元素存在之氧化價數及種類。由上述分析之結果，可進一步深入瞭解奈米零價鐵合成及改質前後微粒之 Fe 元素前後之差異，有利於瞭解奈米零價鐵合成及改質前後微粒在地下水流動性及分佈情形。此外，由上述之精密儀器分析結果，亦可能可以推導奈米零價鐵在地下水中之反應機制、路徑及產物分佈。本計畫擁有相當完善之研究分析工具以利計畫進行，不論在精密儀器設備，實驗場地配置及測試空間均可取得相互支援配合。分別說明如下：

4.2.1 傅利葉轉換/擴散反射紅外光譜分析(FTIR/DRIFTS)

奈米零價鐵合成及改質前後微粒之 DRIFTS 擴散反射光譜(diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, DRIFTS)樣品槽測定，進行 on-line IR 光譜分析。紅外光是指全光譜中頻率介於可見光區與微波之間的輻射，其範圍由 $4,000$ 至 666cm^{-1} ($0.75\text{-}300\ \mu\text{m}$)，一般紅外線吸收光譜主要應用範圍局限於 $4,000$ 至 $400\ \text{cm}^{-1}$ 之間。紅外線光譜分析係利用紅外光照射奈米零價鐵合成及改質前後微粒，當分子振動頻率與所照射之紅外光頻率相同時，該頻率之紅外光即被吸收，光譜圖上則產生吸收峰。吸附劑各種官能基的振動頻率不同，相對地其對紅外光之吸收頻率也不同，利用化合物的吸收頻率與樣本之質量、化學鍵強度及幾何結構有直接關係，可藉由吸收峰之頻率鑑定奈米零價鐵合成及改質前後微粒之吸附重金屬種類。兩者之比值即為吸收圖譜。奈米零價鐵合成及改質前後微粒之 DRIFTS 線上偵測，材質為 pyrex 玻璃，視窗(window)為溴化鉀(KBr)。傅利葉轉換紅外線光譜儀操作特性如下：機型：FTIR, Bio-RAD, FTS-40；偵測器：DTGS 及 DRIFTS；參考光源：He-Ne 雷射光($632.8\ \mu\text{m}$)；掃描速度：5 KHz；光柵：全開(open)；延遲：1 秒；掃描次數：64 次；解析度： $4\ \text{cm}^{-1}$ ；收集波長範圍： $4,000\text{-}1,000\ \text{cm}^{-1}$ ，如圖 4.13 所示。



圖 4.13 FTIR/DRIFTS 儀器裝置

4.2.2 原子吸收光譜儀(AA)

奈米零價鐵合成及改質前後微粒之重金屬種類及含量是採用火焰式原子吸收光譜儀測定。原子吸收光譜儀之操作特性如下：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。



圖 4.14 原子吸收光譜儀儀器裝置

4.2.3 X 光粉末繞射儀(XRPD)

X-ray 粉末繞射儀(X-ray Powder Diffractometer, XRPD)，自從 1895 年倫琴發現 X-ray，X-ray 的發展就開始進展快速的應用在單晶結構及材料分析上。因為晶體為原子有週期性在三度空間的排列，晶格可以看成由一組原子面在某一特定方向重覆排列。我們通常使用密勒指數(Miller indices)的(hkl)來命名這些原子面。當 ZVINs 粉末試樣在受到單色 X 光(波長為 λ)照射時，當試樣中某些粒子之面間距中之格子面(hkl)，對入射之 X 光剛好傾斜 θ 角(Bragg's angle)而符合布拉格定律(Bragg's law):

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

其中， d 為原子面的間距， λ 為 X 光的波長， θ 為入射角度， n 為常數。所以藉著 X-ray 與物質的交互作用就可以分析材料的結構及組成，如圖 4.15 所示。

而 X-ray 樣品的準備方式為：

(1)先將欲測 ZVINs 樣品使用研鉢磨成粉末狀。

(2)準備一石英玻璃，先切成適當的大小(使能放入 sample holder 中)，再將 X-ray 打到的玻璃附近均勻的塗上凡士林。

(3)將 ZVINs 粉末樣品均勻的散佈在凡士林上，即完成 X-ray 樣品的準備。

本計畫所使用之 X-ray 粉末繞射儀採用的機器是日製 MAC Science, MXP18 旋轉陽極粉末繞射儀。使用的量測方法是連續模式，樣品放置的轉盤以連續的方式轉動，由即時量測而得。實驗參數為 50 kV，100 mA，掃描速度為每 $4^\circ/\text{min}$ ，如圖 4.16 所示。

X 射線是短波的電磁波，遇到晶體即發生繞射現象，繞射強度與晶體內的電子密度分佈(依原子種類及排列而定)成比例，故依晶體的布拉菲晶格(Bravais lattice)、空間群概念，並根據繞射現象即可得知晶體結構。X 光線繞射分析可測定奈米零價鐵合成及改質前後微粒之排列結構及結晶構造，主要原理為利用 X 光照射奈米零價鐵合成及改質前後微粒所產生之繞射圖形，將繞射圖譜強度與繞射角度(2θ)與 XRD 標準圖譜(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)比較，便可決定奈米零價鐵合成及改質前後微粒之結晶之種類及結晶度。奈米零價鐵合成及改質前後微粒以 XRD 作晶體結構分析後，所得的繞射圖形與美國材料學會(ASM)XRD 標準圖譜比對，鑑定晶體的種類與構造。X 光繞射儀之機型：MAC Science, MXP18；掃描速度： $4^\circ/\text{min}$ ； 2θ ： 5° - 80° ；能量：20,000 eV；吸收強度：10,000。

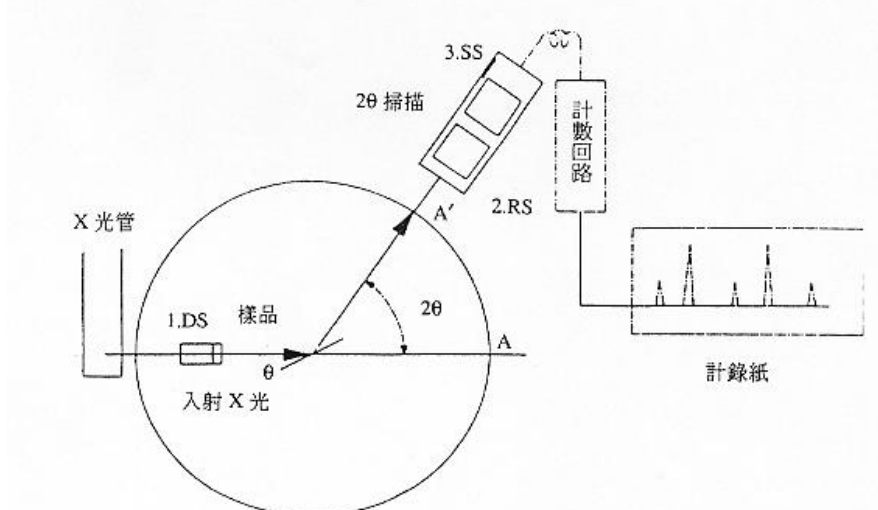


圖 4.15 X 光繞射儀之基本原理



圖 4.16 X 光繞射儀裝置

4.2.4 場發掃描式電子顯微鏡(FESEM/EDS)

場發掃描式電子顯微鏡(field-emission-scanning-electron-microscopy, FE-SEM)是用來分析奈米零價鐵合成及改質前後微粒之表面與元素鑑定。場發掃描式電子顯微鏡是利用電磁場偏折、聚焦電子及電子與物質作用產生散射分析物質構造及微細結構，FESEM可應用在環工、奈米觸媒、材料、生物、醫學、電子及機械等領域上，除可觀察三度空間的立體影像外，亦可加裝 X 光之偵測器(如 EDS 或 WDS)，作化學成份的分析，是一高性能的表面與材料分析利器。場發掃描式電子顯微鏡之廠牌型號為 Hitachi, S-4700, Type

II FE-SEM)，放大倍率為 1,000-100,000。因奈米零價鐵合成及改質前後微粒之表面不導電，需先鍍金，以提高解析度便於觀察，如圖 4.17 所示。

場發射掃描式顯微鏡，可以幫助觀測 ZVINS 粉末顆粒之大小，形狀，表面結構，或粒子間的吸著情形，並且還能決定粒子的分佈情形，FE-SEM 最常之運作方式(mode)為發射電子束方式(emissive-mode)。電子束由燈絲(F)放出，而由約 5-30 kV 之電壓加速，經過三個電磁透鏡(L1，L2，L3)，這些電磁透鏡使電子束聚集成微小的電子束聚集成微小的電子束而發射至試片(S)表面，放掃描線圈通常為於 L2 及 L3 之間，使電子束掃描過試片表面，一般使通過掃描線圈之電流同時通過相對應之陰極射線偏折電子束，而在螢光幕上產生一相似而較大之掃描動作當作電子束照到試片表面即引起二次電子之發射，這些二次電子射入偵測器(C)，產生電流經放大而調整 CRT (cathode radiation tube)螢光幕之亮度。因此自試片表面一點放出之二次電子收集於偵測器中，在 CRT 螢光幕上顯現一對應點，快速掃描時，即使影像呈現於螢光幕下，如圖 4.18 所示。使用掃描式電子顯微鏡時，樣品必須以雙面膠固定於樣品台上，並蒸鍍上一層金或鉑，利用金屬層所產生二次電子顯相。

FE-SEM 可應用在環工、觸媒、材料、生物、醫學、電子及機械等領域上，除可觀察三度空間的立體影像外，亦可加裝 X 光之偵測器(如 EDS 或 WDS)，作化學成份的分析，是一高性能的表面與材料分析利器。



圖 4.17 FE-SEM 儀器裝置

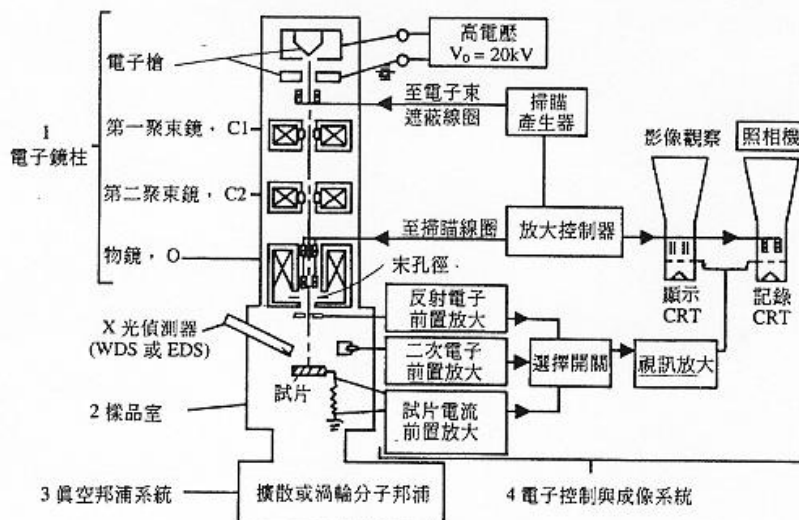


圖 4.18 場發射掃描式顯微鏡之主要構造

4.2.5 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM)，是利用電磁場偏折、聚焦電子及電子與物質作用所產生散射之原理來研究物質構造及微細結構的精密儀器。早期因為研磨試片的困難及乏應用的動機，所以較少普遍使用。在 1950 年左右，因為試片研磨的改進、TEM 的分辨率的提高、雙聚光透鏡的應用、電子繞射成相對比理論的發展及改進試片在 TEM 中的處理，TEM 才廣泛為大家使用。穿透式電子顯微鏡其本體可分為四部份：(1)照明系統(2)成像電磁透鏡系統(3)試片室(4)影像訊號偵測記錄系統，如圖 4.20 所示。TEM 的主要用途在分辨各種訊號用在晶體結構、微細組織、化學成份、化學鍵結和電子分布情況分析。

為了要使用 TEM 來分析我們的樣品，ZVINs 樣品必須先做一些特別的處理：

(1) 首先要將塊狀的 ZVINs 樣品放入研鉢中研磨成粉狀。

(2) 接下來將部份粉狀 ZVINs 樣品放入錐形瓶中以乙醇或丙酮稀釋，使樣品能溶解於溶劑中。

(3) 由於 ZVINs 粉體通常有聚集的特性，所以我們將錐形瓶置於超音波震盪器中，震盪時間約為 1 h，使粉體分散，同時也使奈米粒子均勻分佈於溶劑中。

(4) 準備 TEM 放置 ZVINs 樣品的銅網，大小約為 400 mesh，上面鍍有碳膜使奈米粒子不會穿通過銅網的空隙而過，使用乳頭滴管吸取溶液，將溶液滴於銅網上，等待溶劑的揮發，即完成 TEM ZVINs 樣品的配製。

本計畫所使用的 TEM 儀器為日製 Hitachi H-7500 型，其放大倍率為 700-200,000X (30 steps, zoom mode)、50-1,000X (10 steps, low mag mode)，加速電壓為 120 kV，如圖 4.19 所示。



圖 4.19 穿透式電子顯微鏡之儀器裝置

4.2.6 感應耦合電漿/原子放射光譜分析儀(ICP/AES)

感應耦合電漿(Inductively Coupling Plasma, ICP)原子放射光譜分析儀是測定奈米零價鐵合成及改質前後微粒之重金屬的種類及濃度。將奈米零價鐵合成及改質前後微粒加入強酸消化液中，緩慢加熱至沸騰，再進行微波消化 8 h 後得澄清酸性溶液，其中消化液組成是將濃硝酸、過氯酸及氫氟酸以 3 : 1 : 0.5 比例混合而成。將澄清液以 0.2 μm 濾紙過濾後以 ICP/AES 分析奈米零價鐵合成及改質前後微粒之重金屬濃度。儀器種類及型號為 Kontron, S-35 及 Jarrell-Ash, ICAP 9000 之感應耦合電漿/原子放射光譜分析儀，如圖 4.20 所示。



圖 4.20 感應耦合電漿/原子放射光譜分析儀(ICP/AES)

4.2.7 化學分析電子光譜儀(XPS or ESCA/Auger)

化學分析電子光譜儀(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)或 X 光光電子光譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)，其原理是當 X 光由材料表面入射進入材料內部時，X 光會將原子內的核心電子或鍵結電子激發至高能態，靠近材料表面的高能態電子，逃逸出材料表面進入真空，這些逃逸出材料表面的電子稱為 X 光光電子。X 光光電子能譜包括各種核心電子、鍵結電子、歐傑電子以及非彈性碰撞電子。其中核心電子、鍵結電子、歐傑電子的能量，都會因化學元素不同而不同，也會因化學元素的鍵結狀態不同而不同。所以 XPS 是利用特定能量的 X 光來激發出各金屬內層軌域電子，此被 X 光激發出的電子稱為光電子。光電子的動能(kinetic energy)僅與各金屬原子的束縛能(binding energy)有關，因此便可以由能譜上的能峰位置來判定各金屬元素種類。X 光光電子能譜常用來鑑定觸媒表面的化學反應是否發生，以及反應生成物的種類。當有化學變化時，原子間的鍵結電荷密度會重新分佈，促使原子內的各個核心電子的能量產生位移，此能量位移現象稱為化學位移(chemical shift)。各個核心電子的化學位移可由 X 光光電子能譜直接測出，藉此可判斷反應生成物的種類。一般的 X 光光電子能譜儀具有 0.3-1.0% 的濃度靈敏度，200 μm 的空間解析度，以及 0.8-1.0 電子伏特的能量解析度。X 光光電子能譜儀的裝置共有真空系統、光源、試片操縱裝置、電子能量分析器以及數據擷取等 5 大項。

XPS 可用來鑑定奈米零價鐵合成及改質前後微粒之重金屬成份與氧化價數。光電子的動能僅與各金屬原子的束縛能(binding energy)有關，故可以由能譜上的能峰(peak)位置來判定各金屬元素種類。因為每種化合物中組成原子的陰電性(electronegativity)不同，所以對電子束縛能便有所不同。由於陰電性不同而造成能譜上能峰(peak)移位稱為化學偏移(chemical shift)，化學分析電子光譜便藉此特性來鑑定化合物的種類。X 光光電子光譜儀廠牌型號：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、各金屬 2p 及 O1s。並以 C1s(284.6 eV)做整圖譜之校正，如圖 4.21 所示。



圖 4.21X 光光電子能譜儀儀器裝置

4.2.8 氣相層析質譜儀(GC-MS)

氣象層析質譜儀(Gas Chromatograph Mass Spectrometry, GC-MS)主要用以分析奈米零價鐵合成及改質前後微粒。原理：將樣品以注射器注入管柱中，經加溫氣化後，由載流氣體帶動於管柱中進行分離。樣品需稍具揮發性及熱穩定性，以免沉積於注射器或管柱中，或避免於分析過程中變質或熱分解。GC 的流動相及樣品都是氣態，其靜相為均勻塗佈在多孔的惰性材料上的不揮發液體。GC 層析管柱：填充管柱的材料可為矽膠、氧化鋁、不鏽鋼、鎳、鋁、銅，但以矽烷化(cilanization)後表面呈惰性的矽膠較為完全，其次為鎳、不鏽鋼等，顆粒較小的熔融石英管柱(fused silica)亦大量應用於毛細管層析技術，本研究計畫使用之 GC-MS 型號為 Aligent 6890N/5973N，層析管柱為 DB-5MS 的層析管柱(35 m, 0.53 μ m)，並使用質譜儀偵測器進行樣品分析，有關氣相層析質譜儀操作條件及外型，如表 4.1 及圖 4.24 示：

表 4.1 GC-MS 操作條件

Detector	Quadruple mass spectrometer
Flow rate	10 mL/min
Fnjection temperature	260 °C
Detector temperature	260 °C
Temperature gradient initial temperature	80 °C
Rate	15 °C/min
Final temperature	250 °C



圖 4.22 GC-MS 儀器裝置

4.2.9 X 光吸收光譜儀(XAS)

奈米零價鐵合成及改質前後微粒可利用同步輻射之(XAS 分析包括 EXAFS 及 XANES 光譜)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)及日本國家同步輻射研究中心(SPring-8)設置及量測。其中 NSRRC 及 SPring 儲存環的能量分別為 1.5 及 8.0 GeV，電子束的電流大小介於 100-200 mA 之間，Fe 金屬原子之 K 吸收邊緣為 7,112 eV，實驗步驟包括(如圖 4.23 所示)：

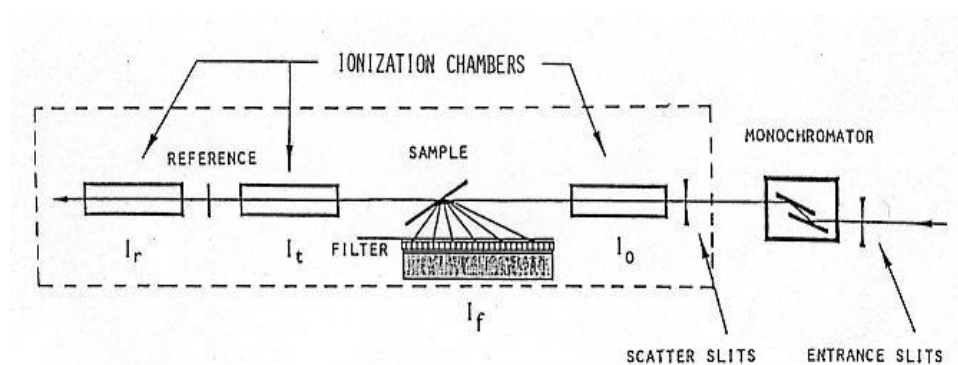


圖 4.23 同步輻射光譜站之 EXAFS 及 XANES 分析裝置及設施示意圖

- 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：

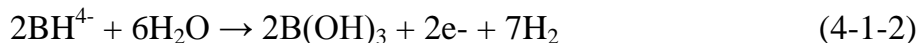
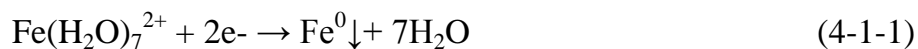
- 1.將奈米零價鐵合成及改質前後微粒淨化、乾燥、磨細及過篩(300 mesh)；
 - 2.將奈米零價鐵合成及改質前後微粒裝填入樣品槽中、壓平及上膠帶；
 - 3.將奈米零價鐵合成及改質前後微粒表面與入射X光呈 45° ，而偵測器窗口的法向量與入射光方向呈 90° ；打開光柵欄進行掃描，收集數據。
-
- 1.吸收邊緣的背景扣除：將整個光譜減去外插背景，所得光譜在吸收邊緣前端區應接近一水平直線。
 - 2.EXAFS區域內平滑背景の扣除：平滑背景必須不能含有任何EXAFS之振動頻率，而背景扣除後的EXAFS函數應延著一條水平曲線振動而非騎在蛇行狀之曲線上。
 - 3.正規化處理(normalization)：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 $[\chi\mu(E)-\chi\mu_o(E)]$ 。
 - 4.將能量座標轉換至k-空間並進行kn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kn(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。

此外，有關地下水監測水井採樣之相關方法與細節，乃完全依照環保署公告之深層大口徑監測井地下水微洗井採樣方法(W10550B)及監測井地下水採樣方法(W10354B)。至於現地投注奈米零價鐵需事先以氮氣(N_2 gas)曝氣30 min，再從上游採樣井位已pump機送入預定之不同深度點。由於無法預知DNAPLs之潛藏量為何，故乃以未加入ZVINS前之DNAPLs濃度值，以理論摩爾濃度反應比例($\times 1.1$ 倍ZVINS數量)進行估算。

5.1.結果與討論奈米零價鐵(ZVINS)粉體之合成/表面改質

5.1.1 奈米零價鐵之合成

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[25]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[30]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，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 5.1)，TEM 分析觀察(如圖 5.2)，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 5.2)，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氫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。

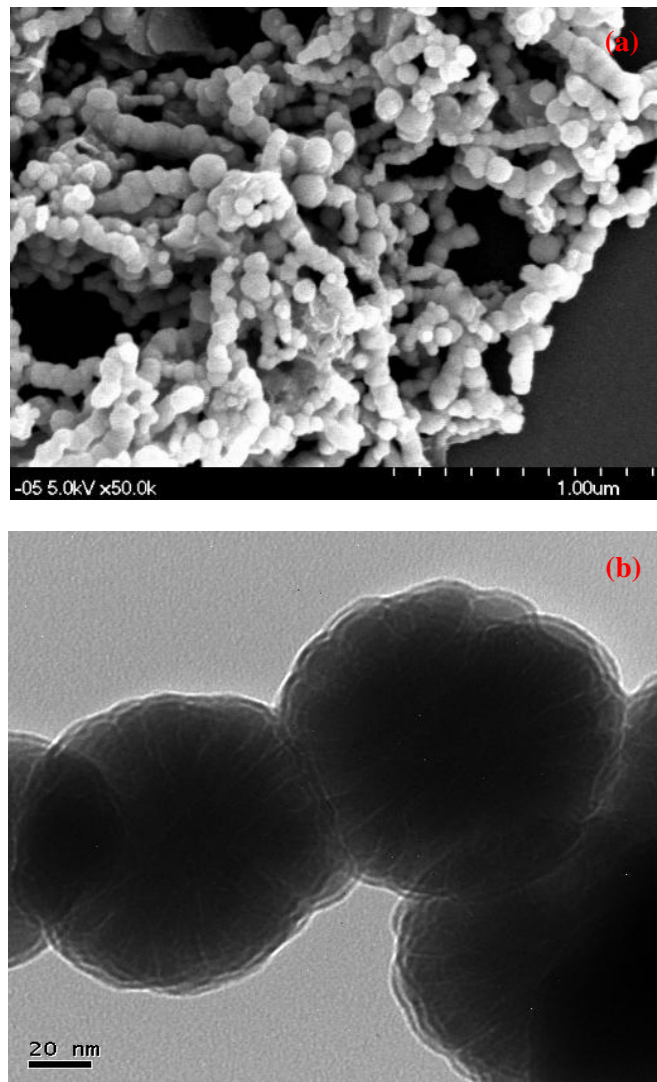


圖 5.1 (a)圖為未改質之奈米零價鐵粒子 FE-SEM 分析以及(b)圖為 TEM 分析

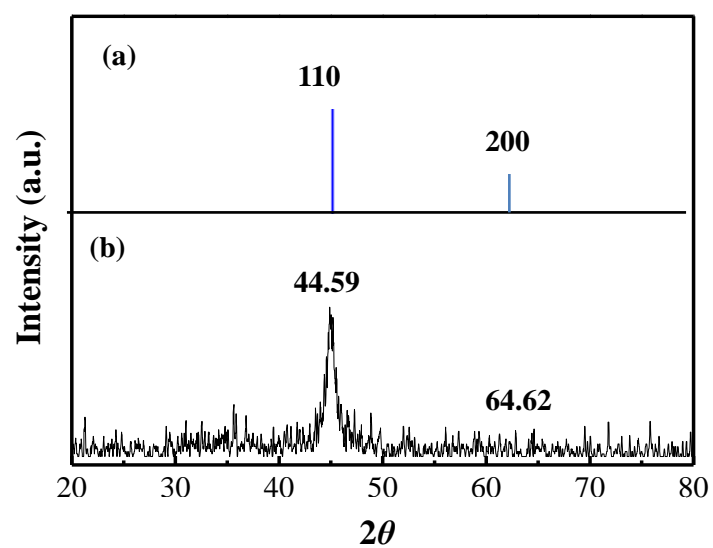


圖 5.2 (a)資料庫 Fe 及(b) nano Fe(0)經氫氣烘乾之 XRD 分析

5.1.2 奈米零價鐵比表面積及孔洞分析

利用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 為原料利用化學合成法合成奈米零價鐵粒子，其表面積利用 ASAP 量測吸附前後的壓力變化，以估算被吸附的氣體體積，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。由表 5.1 可知，文獻中[108,109]利用化學還原法合成之奈米零價鐵比表面積在 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右，商業用微米級零價鐵比表面積為 $0.0634 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而自行合成之奈米零價鐵粒子比表面積則為 $34.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 略大於文獻值，顯示出自行合成之奈米零價鐵粒子具更大之表面積用來降解 DNAPL 污染物。由圖 5.3 所示，自行合成之奈米零價鐵粒子經氫氣烘乾並惰化之後，其孔徑分佈主要在 $32\sim45$, $100\sim120$ 及 $180\sim260 \text{ \AA}$ 之間，由於孔徑小且均勻分布在奈米零價鐵粒子中，也使得自行合成之奈米零價鐵粒子之比面積相較於文獻值略大的原因。而圖 5.4 後段有些較大之孔徑，因合成之奈米零價鐵粒子呈鍊狀排列(參考圖 5.3 及圖 5.4)，顆粒與顆粒間有較大之空隙存在，此為在量測樣品比表面積時會測得較大孔徑之原因。

表 5.1 自行合成奈米零價鐵與文獻比表面積比較

鐵粉類型	比表面積(m^2/g)	References
商業用微米級 Fe(0)	0.0634	[114]
以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 為原料合成之奈米級 Fe(0)	31.4	[114]
以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 為原料合成之奈米級 Fe(0)	~ 30	[115]
自行合成之奈米級 Fe(0)	34.7	-

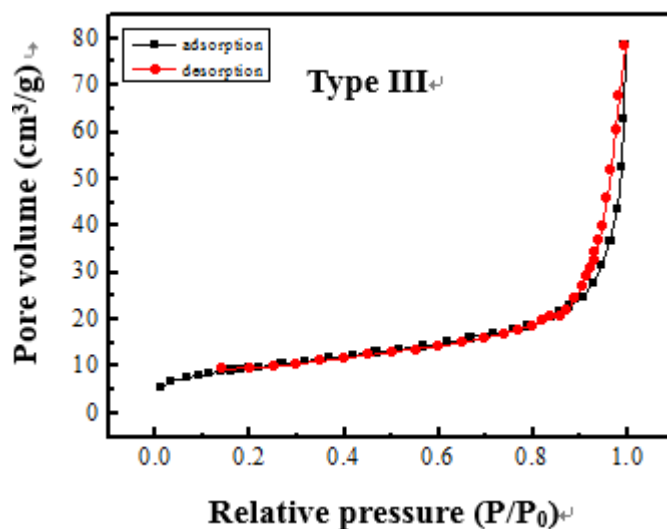


圖 5.3 奈米零價鐵粒子烘乾惰化後之吸/脫附曲線

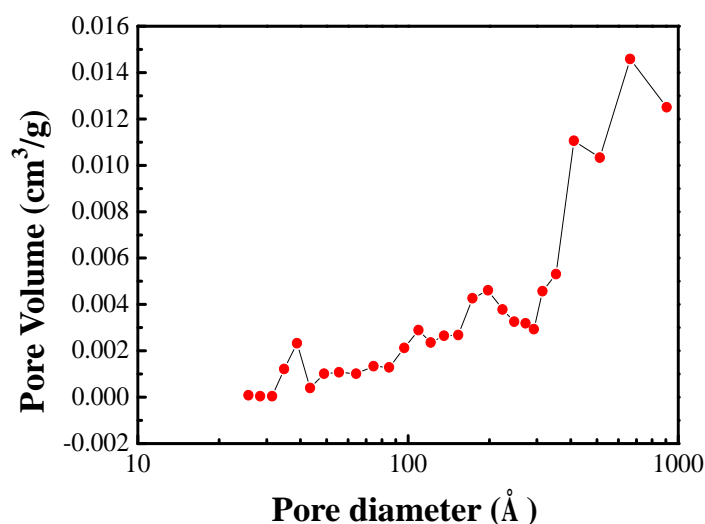


圖 5.4 奈米零價鐵粒子烘乾惰化後之孔洞分

5.1.3 奈米零價鐵 XPS 分析

藉由 XPS 表面元素分析了解自行合成奈米零價鐵表面元素相對含量(表 5.2)，圖 5-5 表示奈米零價鐵烘乾惰化後之全譜圖分析，含大量 O 表示惰化烘乾後產生氧化情形，由相對原子百分比自行合成奈米零價鐵粒子表面 Fe/O 的比例約為 1.33，而 Choe 等人之團隊 [114]以硼氫化鈉還原之零價鐵後表面 Fe/O 值之範圍正常在 0.41~0.55 間，至於 Fe_2O_3 表面元素分析之 Fe/O 值則在 0.67 左右，自行合成的奈米零價鐵粒子 Fe/O 比例與文獻值相比高出甚多，原因可能是自行合成奈米零價鐵粒子表面氧化程度比文獻中來的低許多而造成此現象；由於 Fe 及 O 的訊號表示可能在奈米零價鐵粒子表面有金屬鐵的氧化物存在，在此利用 XPS 的微區圖並利用分析軟體分析表面可能的化合物；Fe 的微區圖(如圖 5.6)在經分析後表面的氧化鐵以 FeO, Fe_3O_4 , FeSO_4 等 3 種鐵氧化合物最有可能，且含量以 Fe_3O_4 最多。由於奈米零價鐵粒子表面的氧化層可能是先產生 Fe_3O_4 ，而在零價鐵與 Fe_3O_4 的界面處再發生氧化使 Fe_3O_4 變為 Fe_2O_3 ，然而由 ESCA 分析奈米零價鐵粒子表面，以 Fe_3O_4 為主要的訊號但 FeO 與 FeSO_4 的訊號其實也很強；至於產生 FeSO_4 訊號原因為合成奈米零價鐵粒子之原料為硫酸亞鐵顆粒，合成過程結束後仍有些許 FeSO_4 殘留，而造成 ESCA 分析具有 FeSO_4 訊號。

表 5.2 零價鐵粉表面所含元素與其原子相對百分比

元素	O	Fe	C
atomic percent (%)	39.21	52.17	8.62

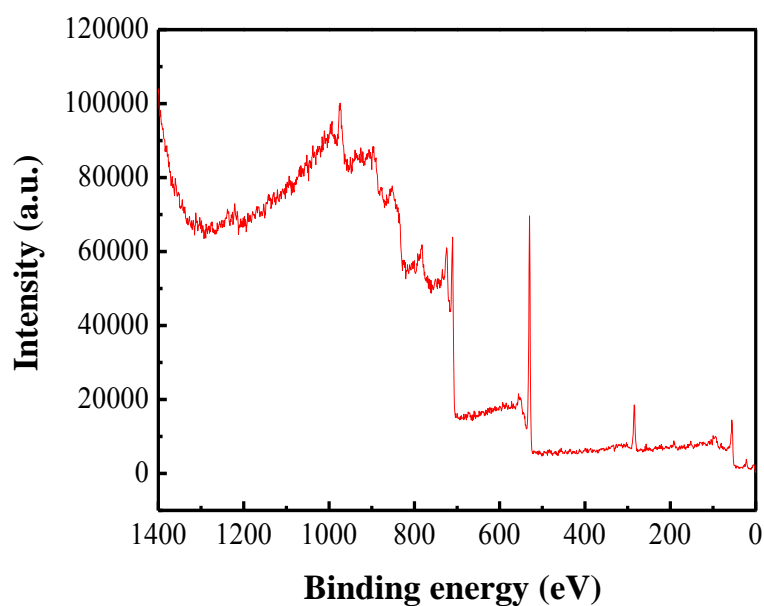


圖 5.5 奈米零價鐵烘乾惰化後表面全譜圖

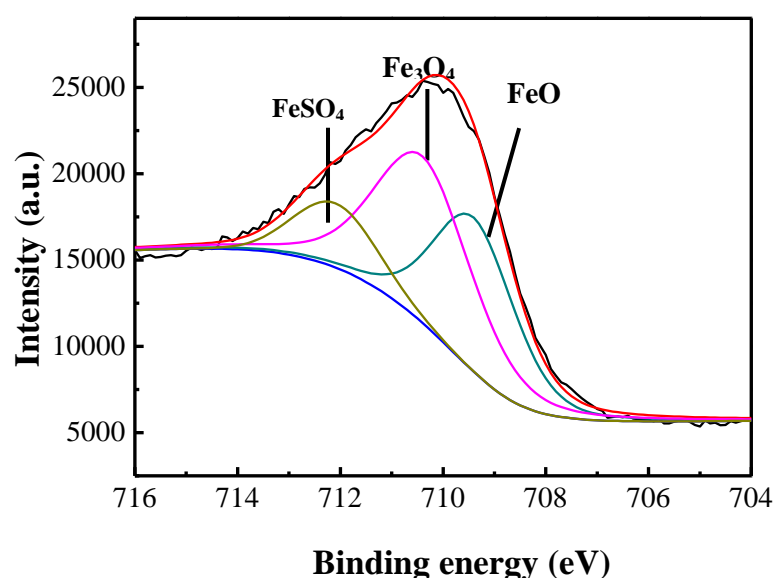


圖 5.6 奈米零價鐵烘乾惰化後表面 Fe 分析

5.1.4 奈米零價鐵 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 7,112 eV) 與鐵原子的氧化價數有關，一般鐵的氧化數會使吸收邊緣位置(通常是取吸收係數曲線躍升區段的第一個反曲點)向較高能量偏移，且氧化數愈高，化學偏移量愈大 (即由左至右依次為 Fe foil、FeO、 Fe_3O_4 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)。由 XANES 分析結果可知(如圖 5.7 所示)，自行合成奈米零價鐵粒子經烘乾惰化後之波形介於 Fe_3O_4 與 Fe_2O_3 間，但較傾向於 Fe_3O_4 。雖然惰化過程通入些許氧氣使奈米零價鐵粒子表面形成氧化層，用以保護氧化層內之奈米零價鐵，但在進行同步輻射樣品實

驗前必須先將樣品做前處理，而在前處理時因樣品裸露於空氣中，且經研玻研磨而使樣品繼續氧化，故經分析後呈現出接近於 Fe_3O_4 之波形。表 5.3 為不同類型鐵粉 pre-edge 反曲點位置，圖 5-10 (b) 為 pre-edge 反曲點放大圖，用以判定反曲點之位置。由放大圖可知，經惰化烘乾後之奈米零價鐵粒子其 pre-edge 波形位置介於 Fe_3O_4 與 Fe_2O_3 間，顯示出氧化後之樣品 2 種鐵氧化化合物成分皆存在，但其波形形狀較相似於 Fe_3O_4 之波形，可能原因為氧化後 Fe_3O_4 所佔比例較 Fe_2O_3 來的高，故呈現此現象。

表 5.3 不同鐵粉類型吸收曲線最強躍升區段的反曲點

鐵粉類型	吸收曲線躍升區段的反曲點(eV)
Fe^0 Standard	7,111
FeO Standard	7,113
Fe_3O_4 Standard	7,115
Fe_2O_3 Standard	7,117
奈米零價鐵於氬氣烘乾惰化	7,114

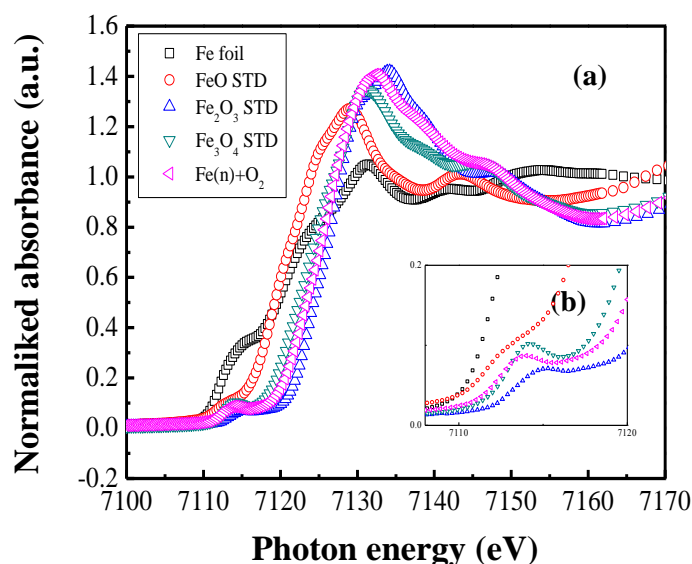


圖 5.7 奈米零價鐵烘乾惰化後 Fe 的(a) XANES 分析及(b) pre-edge 分析

5.1.4 奈米零價鐵 EXAFS 分析

得力於同步輻射的高強度連續光譜，X 射線吸收光譜束線已普及成為一種強而有力的分析技術。延伸 X 光吸收細微結構(EXAFS)提供了吸收原子周圍之局部結構，包括：周圍各層的原子種類、個數、與中心吸收原子間的平均距離及其排列的雜亂程度等。由於待測樣品可以是晶型(crystal)或是非晶型(amorphous)固體，甚至為液體或是氣體，因此應用範圍十分廣泛，尤其是各元素的吸收邊緣(absorption edge)能量較少重疊，可調節入射能量至各元素的吸收區進行掃描及分別偵測，十分適合測定同時含多種元素的樣品。

將自行合成之奈米零價鐵粒子惰化烘乾後進行 EXAFS 分析，圖 5.8 為分析後之最佳擬合曲線，其分析後之參數值如表 5.4 所示。此樣品之 EXAFS 曲線以 Fe 及 Fe_3O_4 做擬合分析，

發現其曲線與 Fe_3O_4 相符合而不符合 Fe 之曲線，原因在於雖然惰化過程通入些許氧氣使奈米零價鐵粒子表面形成氧化層，用以保護氧化層內之奈米零價鐵，但在進行同步輻射樣品實驗前必須先將樣品做前處理，而在前處理時因樣品裸露於空氣中，且經研玻研磨而使樣品繼續氧化，故經分析後呈現出接近於 Fe_3O_4 之曲線。樣品分析結果第一層訊號為 Fe-O 鍵結，配位數為 4.39，鍵長為 1.95 Å。

表 5.4 奈米零價鐵惰化烘乾後 Fe 之結構分析

	first shell	coordination number (± 0.05) ^a	bond distance ($\pm 0.01\text{\AA}$) ^b	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$ ^c
Fe(0)於氫氣烘乾惰化	Fe-O	4.39	1.95	0.016174

Note : “ σ^2 ” denotes “Debye-Waller factor”

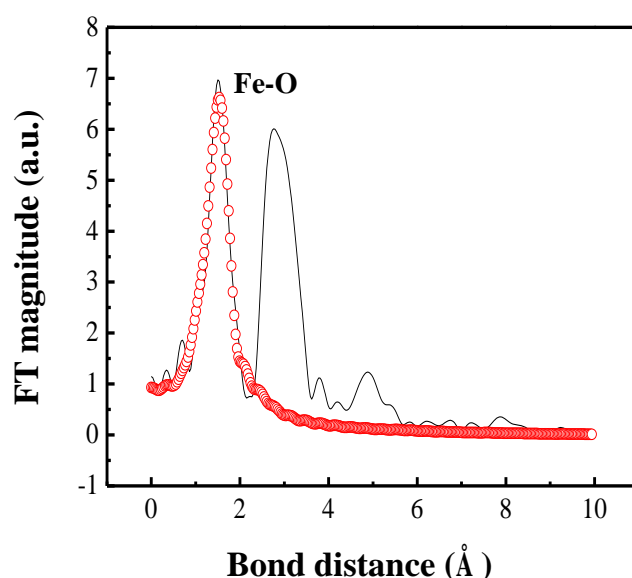


圖 5.8 奈米零價鐵烘乾惰化後之傅立葉轉換(Foueiier transform)光譜

5.2 奈米零價鐵之表面改質

合成奈米價鐵粒子後之首要任務便是進行其表面之改質，藉由加入穩定分散劑使奈米零價鐵粒子表面與溶液間產生阻力如電荷斥力或立體障礙等，使其長時間均勻分散於溶液中。本實驗選取之溶液為蒸餾水，粒子為奈米零價鐵粒子，用於分散磁性奈米粒子於水相的穩定分散劑為聚乙基亞胺(簡稱 PEI)，其分子式為 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$ ，PEI 是一種多分枝的帶正電荷鏈狀高分子，主要含有 25%一級胺、50%二級胺、25%三級胺，呈弱鹼性。屬親水性；早期用在處理紙或紡織品；由於它可與帶負電荷之蛋白質和核酸形成靜電吸引力，所以廣泛被應用於生化科技上。

5.2.1 奈米零價鐵以 PEI 包覆後 FE-SEM 以及 HR-TEM 分析

以聚乙基亞胺包覆(PEI)奈米零價鐵粒子：先將合成出的奈米零價鐵粉加入 PEI 水溶液中，並以超音波震盪分散奈米零價鐵粒子，使其與 PEI 溶液均勻接觸，將分散後之奈米零價鐵分散溶液取出並滴至玻片烘乾，以 FE-SEM 觀察被 PEI 包覆之顆粒(如圖 5.9 所示)，其形狀呈球形，粒徑大小在 20~80 nm 間；Wilson 等人之團隊[72]討論到 PEI 為一長鏈形聚合物，化學式 $-(CH_2-CH_2-NH)_n-$ ，而鍵上帶有氨基，所以聚合物在水溶液中呈微正電性，與帶電不穩定粒子接觸時，粒子會與高分子 PEI 間發生正負電荷吸引產生包覆；而奈米零價鐵粒子於正常情況下處於不穩定帶電子狀態所以接觸 PEI 時外層就發生被高分子所包覆的現象；由於 PEI 在水中帶正電造成表面電位增加而增加粒子間的斥力，使因凡得瓦爾力發生的凝聚現象減小，而粒子長時間懸浮於水相，表示受重力影響產生下沉的現象小於因熱擾動產生的布朗運動，使得粒子主要受布朗運動而懸浮於水相中。再 TEM 下觀察到經 PEI 包覆後的奈米零價鐵粒子形狀為球形，其大小不等，粒徑在 20~80 nm 間，表面有顏色較淡的一層包覆層。於包覆層的文獻中提到有機分子在 TEM 下顯示較不清楚，且奈米零價鐵粒子若不以有機高分子包覆，外層仍會出現淡淡不同顏色的一層，而 Pankow 等人之團隊 [112]等人也提到其應為鐵的氧化層；在此將有機分子包覆鐵粒子在 TEM 觀察情況分為三部分：(1)中心未氧化的鐵；(2)外層氧化鐵層；(3)最外層有機分子包覆層。以 PEI 包覆奈米零價鐵粒子後於水相中因粒子顆粒很小造成 TEM 下氧化層與未氧化層間更難區分，至於外層有機分子層幾乎無法判斷，若以有機分子與氧化鐵比較應為氧化鐵較有可能因其顯示會較清楚。

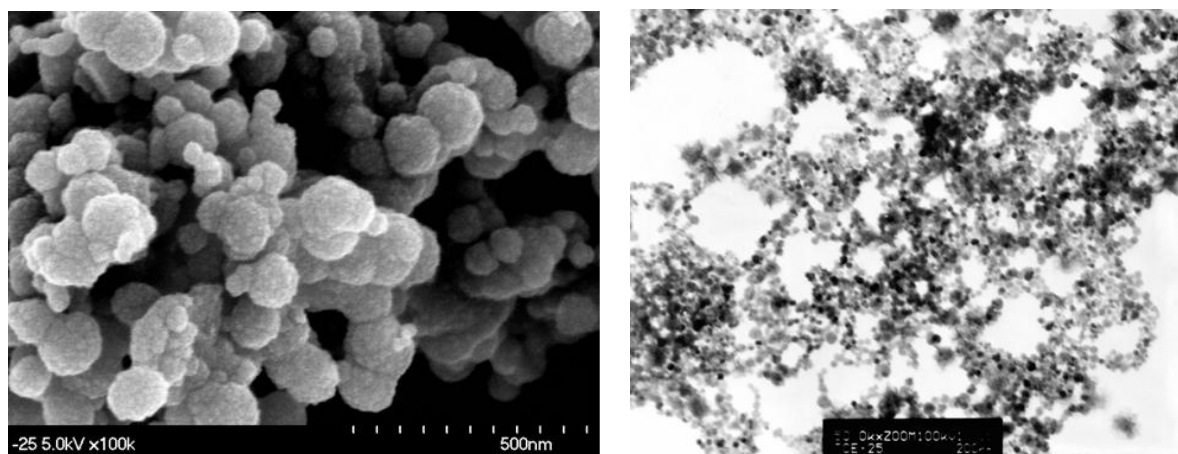


圖 5.9 左圖為奈米零價鐵以聚乙基亞胺包覆之 FE-SEM 分析;右圖為以聚乙基亞胺包覆之 TEM 分析

5.2.2 奈米零價鐵以 PEI 包覆後 XRD 分析

穩定分散劑 PEI 在文獻[30]中討論及圖 5.11 示意，PEI 是以正負電子相吸的狀態下包覆於奈米零價鐵顆粒表面，因電子被 PEI 所共用，對於被包覆的奈米零價鐵粒子來說是屬於氧化

的狀態。因此將被 PEI 所包覆的奈米零價鐵顆粒以燈罩法烘乾成磨成粉末後再利用 XRD 進行性質分析，以了解奈米零價鐵顆粒被 PEI 包覆後之晶形(如圖 5.10)。雖然被包覆的奈米零價鐵顆粒在 $2\theta=44.47^\circ$ 處仍存在有奈米零價鐵顆粒的晶形，但強度比未改質(圖 5.3)之前小且在 $2\theta=34.36^\circ$ 處多了訊號，而此訊號從 JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, International Center of Diffraction Data)資料庫找尋最符合之化合物訊號。

從文獻[25]中討論結果，奈米零價鐵顆粒與 PEI 高分子間最有可能產生鍵結的元素為 H 或 N，而資料庫中並無 Fe、H 與 N 同時建結的晶形訊號，因此個別尋找 Fe 與 H 鍵結或 Fe 與 N 鍵結的訊號。由資料庫中 Fe 與 H 鍵結的化合物在 $2\theta=30^\circ\sim40^\circ$ 間並無明顯訊號，而 Fe 與 N 鍵結的化合物在 $2\theta=36^\circ$ 處則有一較強的訊號出現；若是因接觸氧氣而發生氧化情形，從資料庫中發現在 $2\theta=35^\circ$ 處會有 Fe_3O_4 化合物較強的訊號出現，探究其原因可能是奈米零價鐵顆粒加入 PEI 水溶液中分散時，與氧氣接觸的機會增加進而發生氧化情形產生些許 Fe_3O_4 化合物，使得 XRD 分析有 Fe_3O_4 化合物的訊號出現。

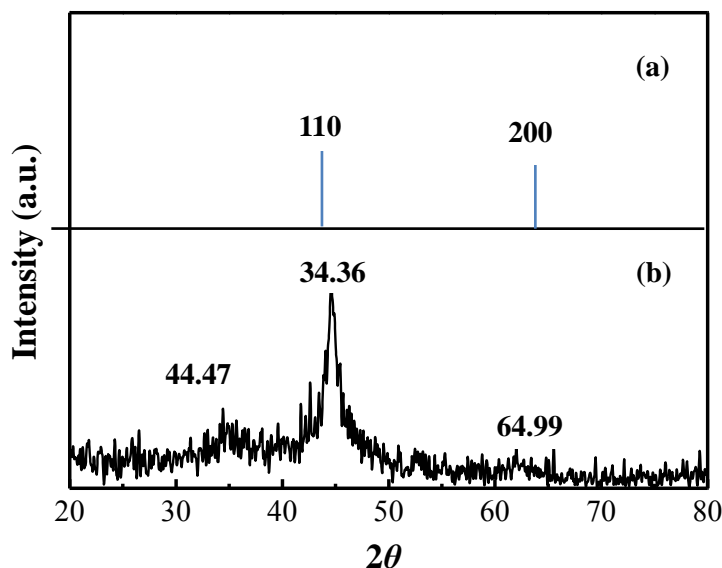


圖 5.10 (a)資料庫 Fe 及(b)以 PEI 包覆之 Fe(0)經氫氣烘乾之 XRD 分析

5.2.3 奈米零價鐵以有機分子包覆後之 FTIR 分析

表面官能機分析是利用 FTIR 測試包覆於奈米零價鐵顆粒表面之高分子分散劑，利用紅外線吸收和有機化合物結構相關資料庫圖表，用以協助瞭解有機高分子是否成功的包覆在奈米零價鐵顆粒之外層表面，且分析高分子之官能機在經過烘乾前後是否有所變化。圖 5.11 可以說明以 PEI 包覆奈米零價鐵顆粒後在 $3,380\text{ cm}^{-1}$ 處有一寬峰出現，由於 PEI 為聚合物亞胺類分子式為 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$ ，分子式中具有 N-H 此官能機，而此官能基在 $3,400\sim3,300\text{ cm}^{-1}$ 間會出現訊號，表示 PEI 高分子成功包覆在奈米零價鐵顆粒表面，因而在 $3,380\text{ cm}^{-1}$ 處出現

吸收峰之訊號。圖中 850 cm^{-1} 處顯示位置也出現碳氫及氮氫官能基之訊號，顯示出 PEI 高分子與奈米零價鐵粒子接觸後除了包覆在奈米零價鐵粒子表面外，受奈米零價鐵粒子具高活性之影響，測得其他碳氫及氮氫官能基的吸收峰。

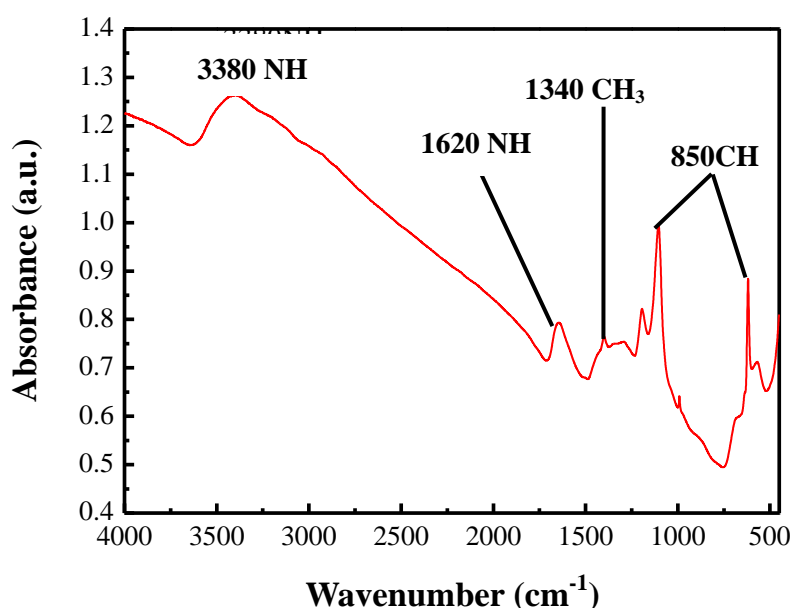


圖 5.11 以 PEI 包覆奈米零價鐵粒子後之 FTIR 分析

5.2.4 奈米零價鐵以 PEI 包覆後 PEI 於水中溶解速率

PEI 為水溶性高分子，以 PEI 包覆奈米零價鐵粒子表面後，在 PEI 濃度 800 ppm 下包覆效果最佳，而本實驗目的在於了解 PEI 包覆零價鐵粉後於水中之溶解速率；實驗方法以 800 ppm 的 PEI 水溶液與奈米零價鐵粒子混合，當 PEI 包覆奈米零價鐵粒子後以燈照法烘乾再加入水中量測總有機碳量之變化。由於 PEI 的溶解度可達 50% 以上，而實驗以 800 ppm 濃度之 PEI 包覆奈米零價鐵粒子烘乾後加入水中 PEI 會緩慢溶於水，當攪拌時間達 90 min 時 TOC 濃度趨於平衡，PEI 溶解度約為 250 ppm (如圖 5.12 所示)，顯示出 PEI 包覆在奈米零價鐵粒子外層後並不是一次便完全溶解於水中，而是溶解到一定量時便停止，此結果有利於將表面改質後之奈米零價鐵懸浮溶液應用於實際場址整治中。其原因為當零價鐵懸浮溶液注入污染場址地下水流中，改質後之奈米零價鐵懸浮溶液會隨著地下水流動至汙染區域，利用奈米零價鐵粒子的高活性來降解 DNAPL 污染物，而包覆於奈米零價鐵粒子表面之 PEI 高分子膜不會於奈米零價鐵懸浮溶液注入時便全溶解於水中，而是隨地水流緩慢的溶解，如此能讓奈米零價鐵粒子傳輸範圍更廣泛，達到大面積場址整治之效能。日後更可利用不同 PEI 濃度之膜厚，經計算適當量後使改質之奈米零價鐵懸浮溶液流動至設定目標區，利用奈米零價鐵之特性改善目標區之污染程度，以達成場址復育效果。

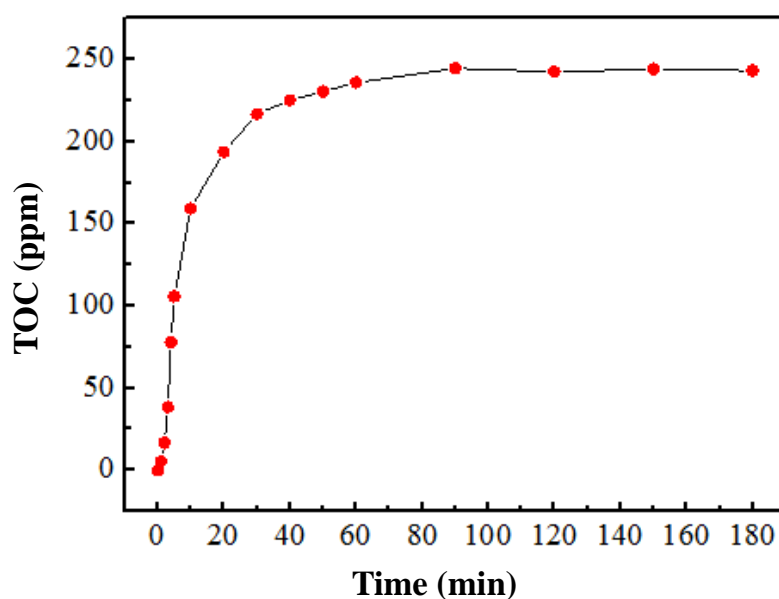


圖 5.12 以 PEI 包覆奈米零價鐵粒子後 PEI 於水中之溶解速率

5.2.5 奈米零價鐵以 PEI 包覆後 XPS 分析

奈米零價鐵粒子以 PEI 包覆後烘乾並壓錠後，再利用 XPS 量測其元素分析。由表 5.5 可知奈米零價鐵粒子以 PEI 包覆後多了 C、N 的訊號，來源主要應來自加入的穩定劑 PEI，其結構式具碳氫及氮氫之官能基，並可發現雖然奈米零價鐵粒子表面經 PEI 包覆但在烘乾及惰化的過程中仍會與些許空氣接觸，且置於空氣中壓錠和後續實驗之步驟，表面氧化情形嚴重氧的比例佔 54% 以上，Fe/O 值為 0.39 比 Ponder 等人之團隊[113]提出的小些(硼氫化鈉還原之奈米零價鐵後表面 Fe/O 值之範圍 0.41~0.55 間，Fe₂O₃ 表面元素分析之 Fe/O 值約 0.67)；微區圖量測包覆 PEI 奈米零價鐵粒子表面並以程式分析可能的化合物(如圖 5.15 所示)，以 PEI 包覆後外層氧化物訊號以 Fe₃O₄ 與 FeSO₄ 為主且 Fe₃O₄ 含量居多，與未包覆前相比不同的之處在 FeO 的訊號經分析後不符分析結果，原因可能是包覆 PEI 之奈米零價鐵粒子表面氧化成 Fe₃O₄，並未氧化成 FeO，因此於圖 5.13 中並未見到 FeO 訊號的曲線。

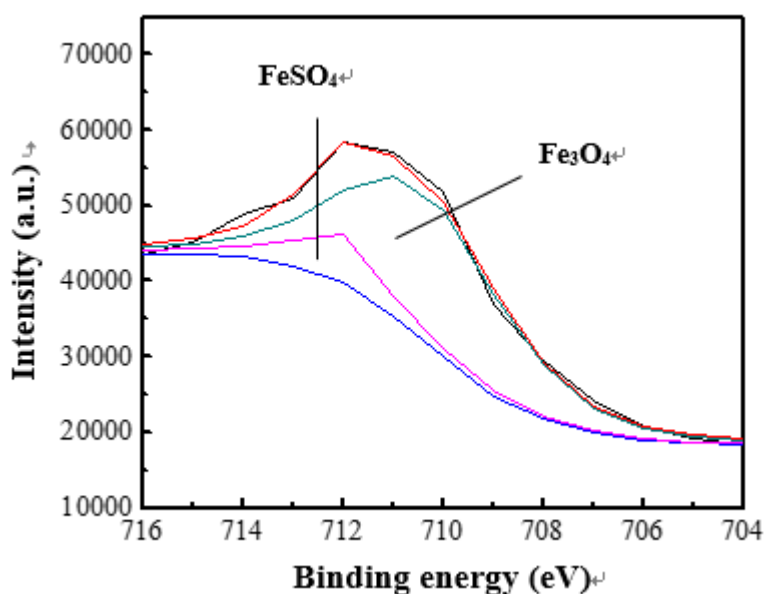


圖5.13 奈米零價鐵表面包覆PEI後Fe分析

5.2.6 奈米零價鐵以 PEI 包覆後比表面積及孔洞分析

以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 為原料利用化學合成法合成奈米零價鐵粒子，再經適量濃度 PEI 與奈米零價鐵進行面改質，其表面積利用 ASAP 量測吸附前後的壓力變化，以估算被吸附的氣體體積，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。由表 5.5 可知，而自行合成之奈米零價鐵粒子比表面積則為 $53.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ，與未改質之前相比較多出 $18.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ，顯示出經 PEI 改質後之奈米零價鐵粒子具更大之表面積用來降解 DNAPL 污染物。由圖 5.14 所示，自行合成之奈米零價鐵粒子經氫氣烘乾並惰化之後，其孔徑分佈主要在 $30\sim 42 \text{ \AA}$ 之間，由於孔徑小且均勻分布在奈米零價鐵粒子中，也使得自行合成之奈米零價鐵粒子之比面積相較於文獻值略大的原因。而圖 5.15 後段有些較大之孔徑，因合成之奈米零價鐵粒子呈鍊狀排列(參考圖 5.10 及圖 5.13)，顆粒與顆粒間有較大之空隙存在，此為在量測樣品比表面積時會測得較大孔徑之原因。

表 5.5 自行合成奈米零價鐵表面包覆 PEI 前後比表面積

鐵粉類型	比表面積 (m^2/g)
自行合成之奈米級 Fe(0)	34.7
以 PEI 包覆自行合成之奈米級 Fe(0)	53.4

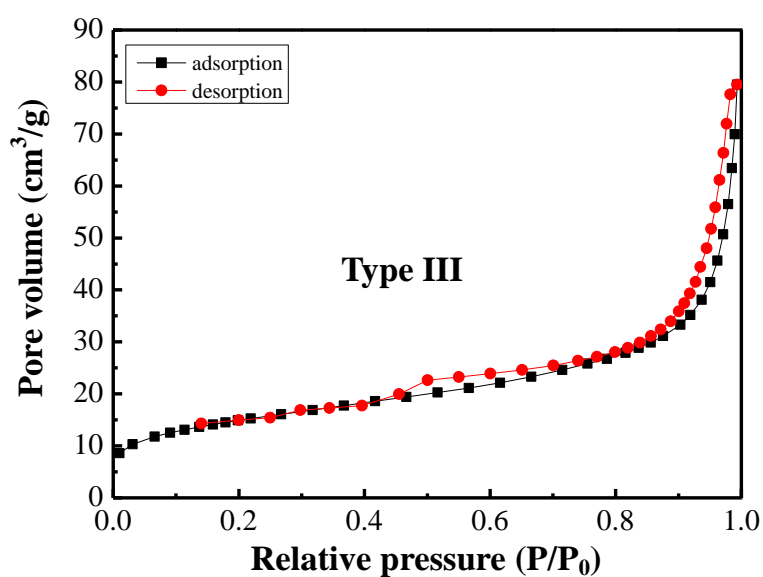


圖5.14 奈米零價鐵粒子烘乾惰化後之吸/脫附曲線

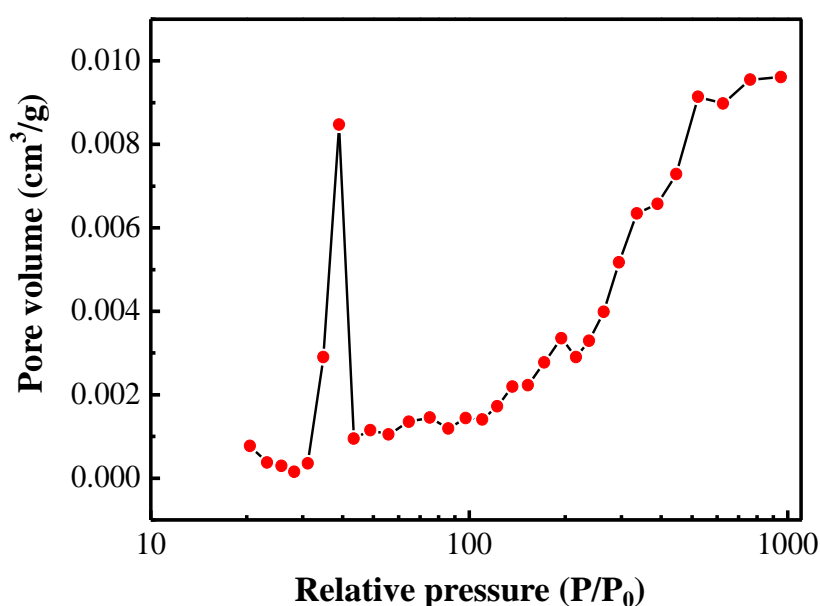


圖 5.15 以 PEI 包覆奈米零價鐵粒子烘乾後之孔洞分析

5.2.7 以 PEI 改質後奈米零價鐵 XANES 分析

由 XANES 分析結果可知(如圖 5.16 所示)，自行合成奈米零價鐵粒子經 PEI 包覆烘乾後之波形較相似 Fe foil。與未包覆 PEI 前之奈米零價鐵(圖 5.9)相比較後，改質完之奈米零價鐵氧化程度明顯降低。在進行同步輻射樣品實驗前必須先將樣品做前處理，而在前處理時樣品裸露於空氣中，有可能讓樣品繼續氧化，由圖 5.16 可知經 PEI 包覆後之奈米零價鐵因其表面有高分子膜包覆，行成一薄層保護層使奈米零價鐵不易受同步輻射樣品前暴露於空氣或是樣

品經過研磨之影響，故經分析後呈現出接近於 Fe foil 之波形。表 5.6 為不同類型鐵粉 pre-edge 反曲點位置，圖 5.16 (b)為 pre-edge 反曲點放大圖，用以判定反曲點之位置。由放大圖可知，經 PEI 改質後之奈米零價鐵粒子其 pre-edge 波形位置介於 Fe_3O_4 與 Fe foil 之間，顯示出改質後之樣品雖有氧化情形發生但程度並不嚴重，因此，鐵氧化合物成分雖可能存在，但其波形形狀仍相似於 Fe foil 之波形。

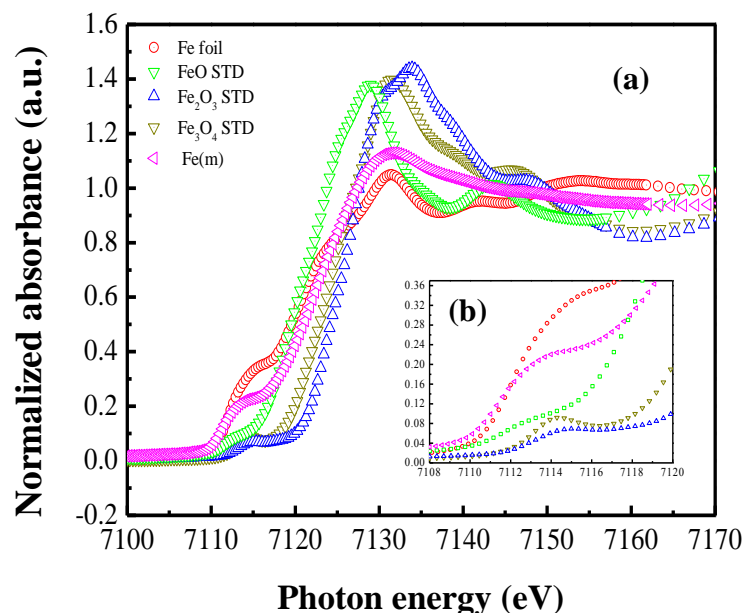


圖 5.16 以 PEI 包覆奈米零價鐵烘乾後(a) XANES 分析及(b) pre-edge 分析

表 5.6 以 PEI 包覆奈米零價鐵吸收曲線最強躍升區段的反曲點

鐵粉類型	吸收曲線躍升區段的反曲點(eV)
Fe^0 Standard	7111.99
FeO Standard	7113.74
Fe_3O_4 Standard	7115.10
Fe_2O_3 Standard	7117.88
以 PEI 包覆奈米零價鐵烘乾	7115.01

5.2.8 以 PEI 改質後奈米零價鐵 EXAFS 分析

將自行合成之奈米零價鐵粒子以 PEI 包覆烘乾後進行 EXAFS 分析，圖 5.17 為分析後之最佳擬合曲線，其分析後之參數值如表 5.7 所示。此樣品之 EXAFS 曲線以 Fe 及 Fe_3O_4 做擬合分析，發現其曲線與 Fe 相符合而不符合 Fe_3O_4 之曲線，原因在於以 PEI 進行奈米零價鐵粒子表面改質後，其表面形一薄層保護層用以保護合成後之奈米零價鐵避免與氧氣接觸而氧化。在進行同步輻射樣品實驗前必須先將樣品做前處理，而

在前處理時因樣品裸露於空氣中，且經研玻研磨而使樣品繼續氧化，經改質後奈米零價鐵表面之 PEI 保護層具保護作用，故經分析後呈現出接近於 Fe 之曲線。樣品分析結果第一層訊號為 Fe-Fe 鍵結，配位數為 0.88，鍵長為 2.51 Å。

表 5.7 奈米零價鐵惰化烘乾後 Fe 之結構分析

	first shell	coordination number (± 0.05) ^a	bond distance ($\pm 0.01\text{\AA}$) ^b	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$ ^c
Fe(0)於氫氣烘乾 惰化	Fe-Fe	0.88	2.51	0.012693

Note: “ σ^2 ” denotes “Debye-Waller factor”

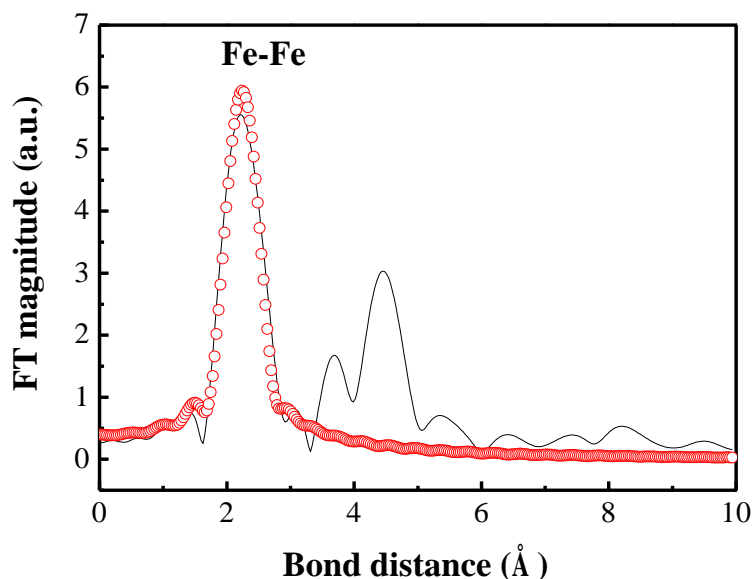


圖 5.17 以 PEI 包覆 Fe(0)烘乾後之傅立葉轉換(Foueiier transform)光譜

5.2.9 以 PEI 改質後奈米零價鐵 zeta potential 分析

圖 5.18 為未改質與改質後奈米零價鐵表面之 zeta potential 分析，利用此分析了解奈米零價鐵表面經包覆及未包覆 PEI 高分子於水中之穩定性，且利用不同 pH 值情況下了解懸浮效果最差之等位點位置。由圖可知無論改質與外改質之其 zeta potential 值隨著 pH 值升高呈現降低之趨勢，因 zeta potential 值在 ± 50 時可視為完全懸浮狀態，在 ± 20 間開始發生聚集情形，而未改質之奈米零價鐵合成後初始 pH 值為 8.8，此時未改質之奈米零價鐵於水中呈現聚集情形，僅少部分較小之顆粒呈現懸浮情況，且其等位點在 pH=9.8 處；改質之奈米零價鐵合成後初始 pH 值為 7.2，其 zeta potential 值約為 45 mV，此時改質之奈米零價鐵於水中呈現均勻分散情形，懸浮效果佳。綜以上結果顯示出經 PEI 高分子改質後之奈米零價鐵其懸浮效果比未改質奈米零價鐵好，符合應用於現址整治之條件。

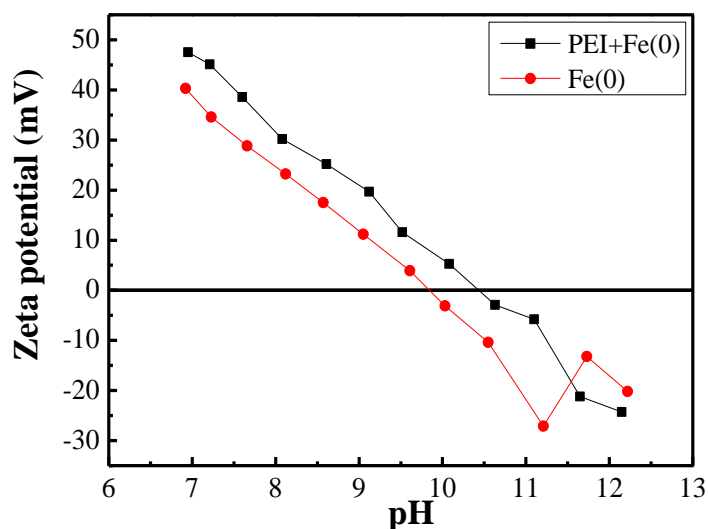


圖 5.18 未改質與改質 Fe(0)之 zeta potential 分析

5.2.10 奈米零價鐵應用於現地場址整治

圖 5-19 為 A11 井位歷年採樣趨勢圖，由 103 年 2 月 15 日採樣結果顯示，經長期抽水處理並趨穩定之污染物濃度再度升高，導致 DNAPL 污染物有南移趨勢，使採樣結果呈現濃度上升。但第二次投料當天(9 月 13 日) DNAPL 污染物濃度已明顯下降，表示奈米零價鐵懸浮溶液已逐漸溶解，裸露新鮮高活性奈米零價鐵微粒，提高降解 DNAPL 污染物之能力；而 103 年 9 月 20 日採樣結果比第二次投料當天(3 月 13 日)高之原因，可能是 A11 井位於地下水流下游處，有其他 DNAPL 污染物經由地下水流至此處，因而導致濃度比投料之前更高。

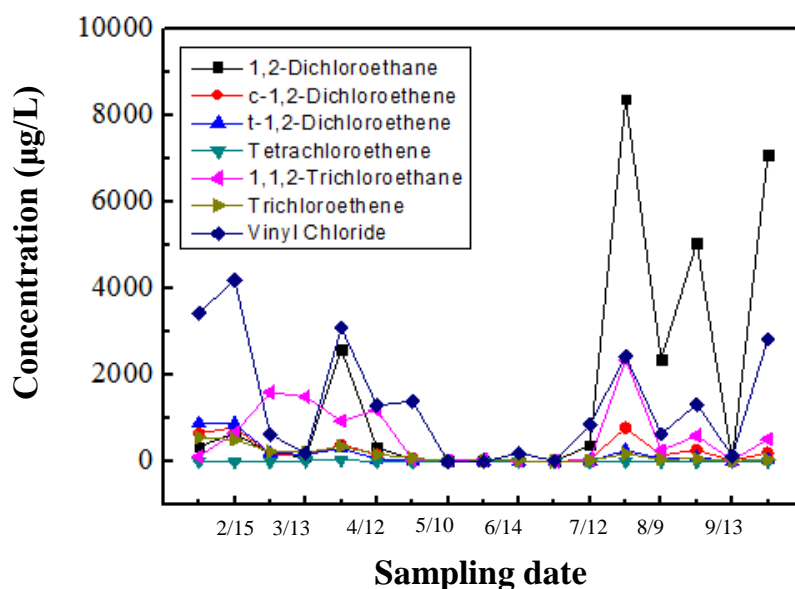


圖 5-19 A11 井位歷年污染物濃度變化

圖 5-20 為 A1 井位歷年採樣趨勢圖，A1 井位設置於 103 年 3 月間，是污染最嚴重之地點，其位置在開挖大坑區中央，由採樣結果顯示，7 種主要 DNAPL 污染物濃度均非常高，特別是 1,2-二氯乙烷更高達 2,800,000 ppb，主要是因 DNAPL 污染物經長時間之溶出，造成 DNAPL

污染濃度竄升，因此，須經長期連續抽水處理以暫時降低污染物濃度。103 年 4 月 19 日採樣及投料結果顯示，經長期抽水處理地下水後已達一定之效用，但仍有污染物殘留於地底，繼續溶出，並直接投入零價鐵懸浮溶液，以觀察後續之污染物濃度變化。在 103 年 5 月 17 日於 D2 及 D18 井位第二次投入零價鐵懸浮溶液之後，部分污染物濃度已明顯降低，但未達預期成效，經研判後可能原因是大坑污染區設置多個自動抽水井，零價鐵懸浮液投入之後可能因抽水而被驅動力(driving force)帶動到其他位置，無法長時間滯留污染區井位附近，所以整治效果較無法明確看出。

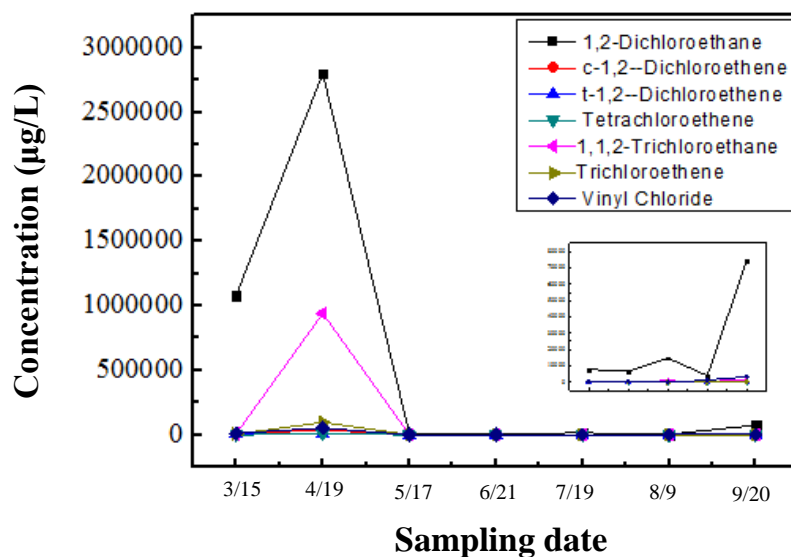


圖 5-20 A1 井位歷年污染物濃度變化

圖 5-21 和圖 5-24 為 A16 及 A24 井位歷年採樣趨勢圖，該 2 井位於 103 年 6 月後污染物濃度已受控制，可見長期抽水整治已有些許成效，但仍無法完全去除污染物，而該井位位於投料井位之上游處，零價鐵懸浮溶液無法經由地下水流至該井位附近，以致沒選取 A16 及 A24 井位為投料後之採樣點。由於奈米零價鐵粉直接注入法，需事先瞭解原先 DNAPL 污染場址之污染背景值，才能進行整治前後比較，由目前(同時採三次平均值)之背景採樣及檢驗平均值，可知污染情形尚為嚴重程度，且因多處進行抽井而有污染擴散之趨勢，已向事業單位主管反應，建議停止進行抽出污染地下水，以免污染擴大發生。

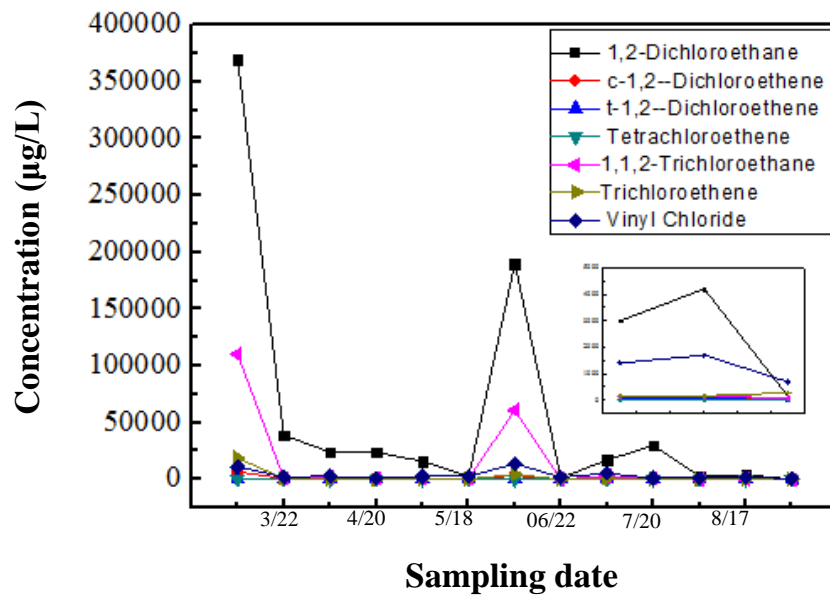


圖 5-21 A24 井位歷年污染物濃度變化

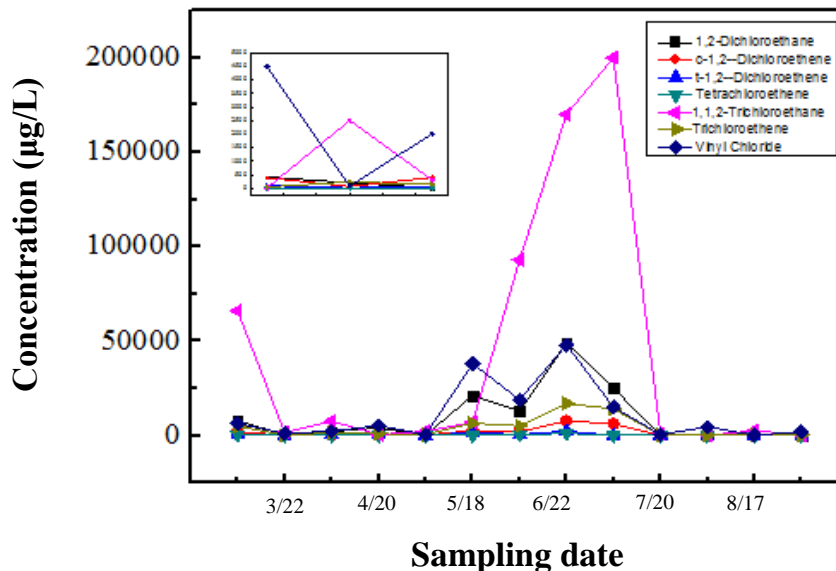


圖 5-22 A16 井位歷年污染物濃度變化

圖 5-23 為 A14 井位歷年採樣趨勢圖，此井設置於 103 年 2 月並於設置完成後即開始 24 h 抽水整治。由圖形趨勢可知 103 年 5 月污染物濃度值迅速竄升乃因抽水整治裝置於 103 年 4 月間故障損壞，在經更換新裝置後 DNAPL 污染物濃度便迅速降低，呈現出長期抽水整治些微效果，但仍無法符合環保法規之要求。在 103 年 8 月第二次投料後污染物濃度仍維持投料之前濃度原因，可能為此井位經長期抽水整治後濃度已受控制，而該井位又距離奈米零價鐵懸浮溶液投料井位較遠，以至於奈米零價鐵懸浮溶液無法快速的經由地下水流至該井位處與污染物產生反應，所以無法看出立即處理效果。

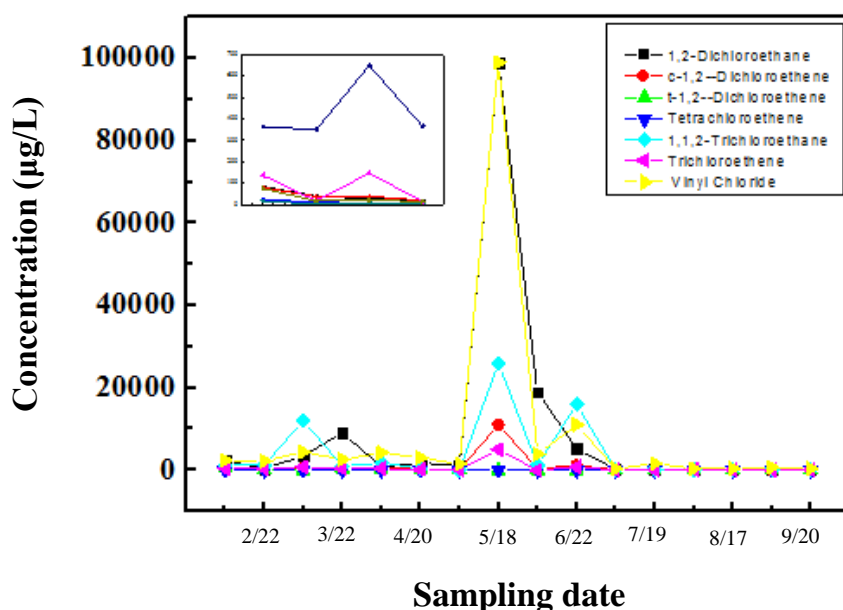


圖 5-23 1 A14 井位歷年污染物濃度變化

圖 5-24 至圖 5-30 為將奈米零價鐵懸浮溶液直接投入污染場址 D2 及 D18 井位(位置參考圖 3-8)後，A11、A14、A16、A24 四井位之歷年濃度變化趨勢，由圖可知各 DNAPL 污染濃度明顯下降，可見高活性之奈米零價鐵顆粒已發揮立即降解成效，將 scale 放大後更可明顯看出濃度變化趨勢。而圖 4-31 及圖 4-37 中 A11 井位之 1,2-二氯乙烷和氯乙烯濃度再度升高，其原因為在 A11 井位此 2 種 DNAPL 污染物濃度原本就較高，以直接注入法投入奈米零價鐵懸浮溶液初期能將以溶出之 DNAPL 污染物去除，但投入之奈米零價鐵懸浮溶液量仍然有限，無法完全去除 DNAPL 污染物，而污染物再度溶出使得採樣後側出污染物之濃度值再次升高。由此次現地場址試驗結果，奈米零價鐵懸浮溶液的確有去除 DNAPL 污染物之成效，若日後再加以改良奈米零價鐵懸浮溶液注入設備以及量產設備，相信對現地場址整治會有更佳的效果且更具經濟效益。

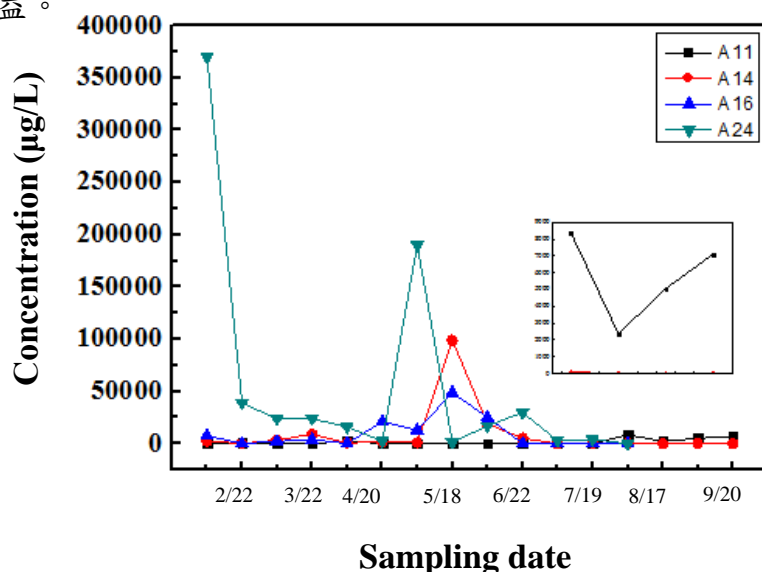


圖 5-24 A11、A14、A16、A24 井位 1,2-二氯乙烷歷年濃度變化

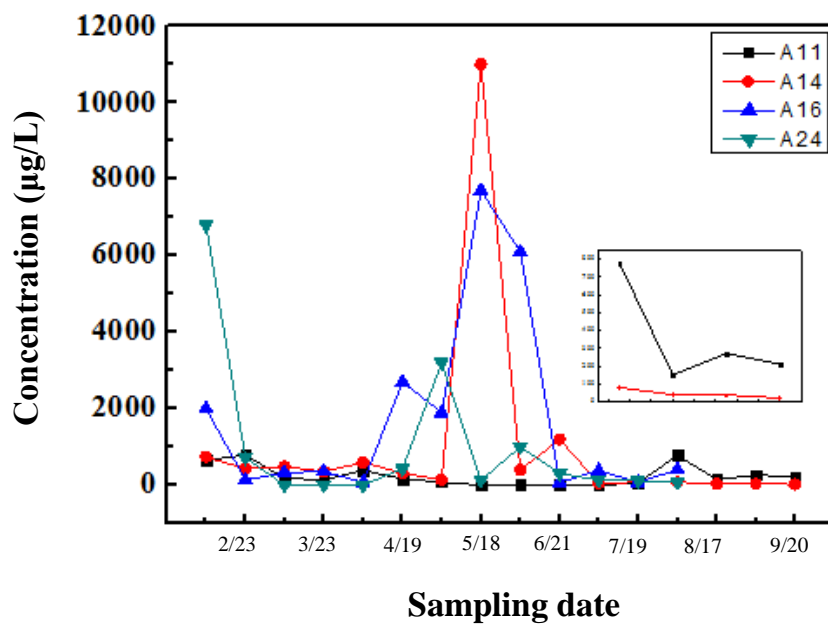


圖 5-25 A11、A14、A16、A24 井位順-1,2-二氯乙烯歷年濃度變化

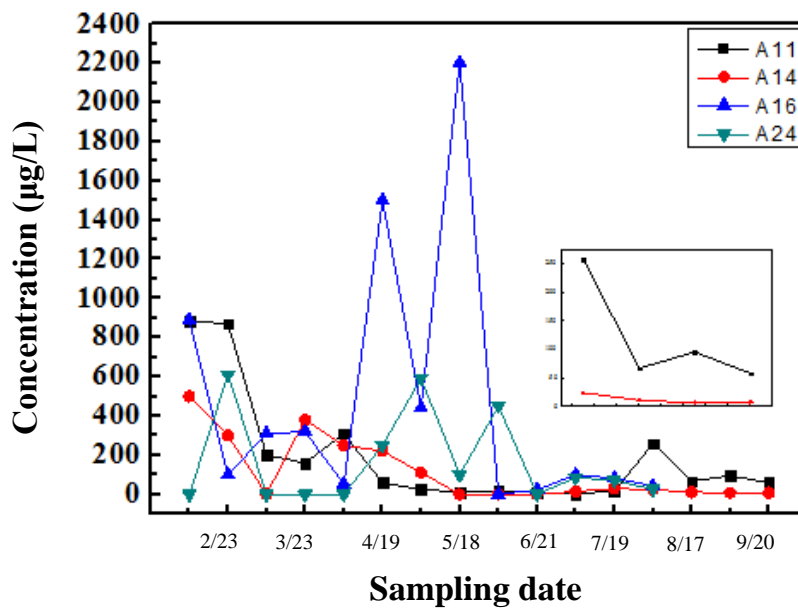


圖 5-26 A11、A14、A16、A24 井位反-1,2-二氯乙烯歷年濃度變化

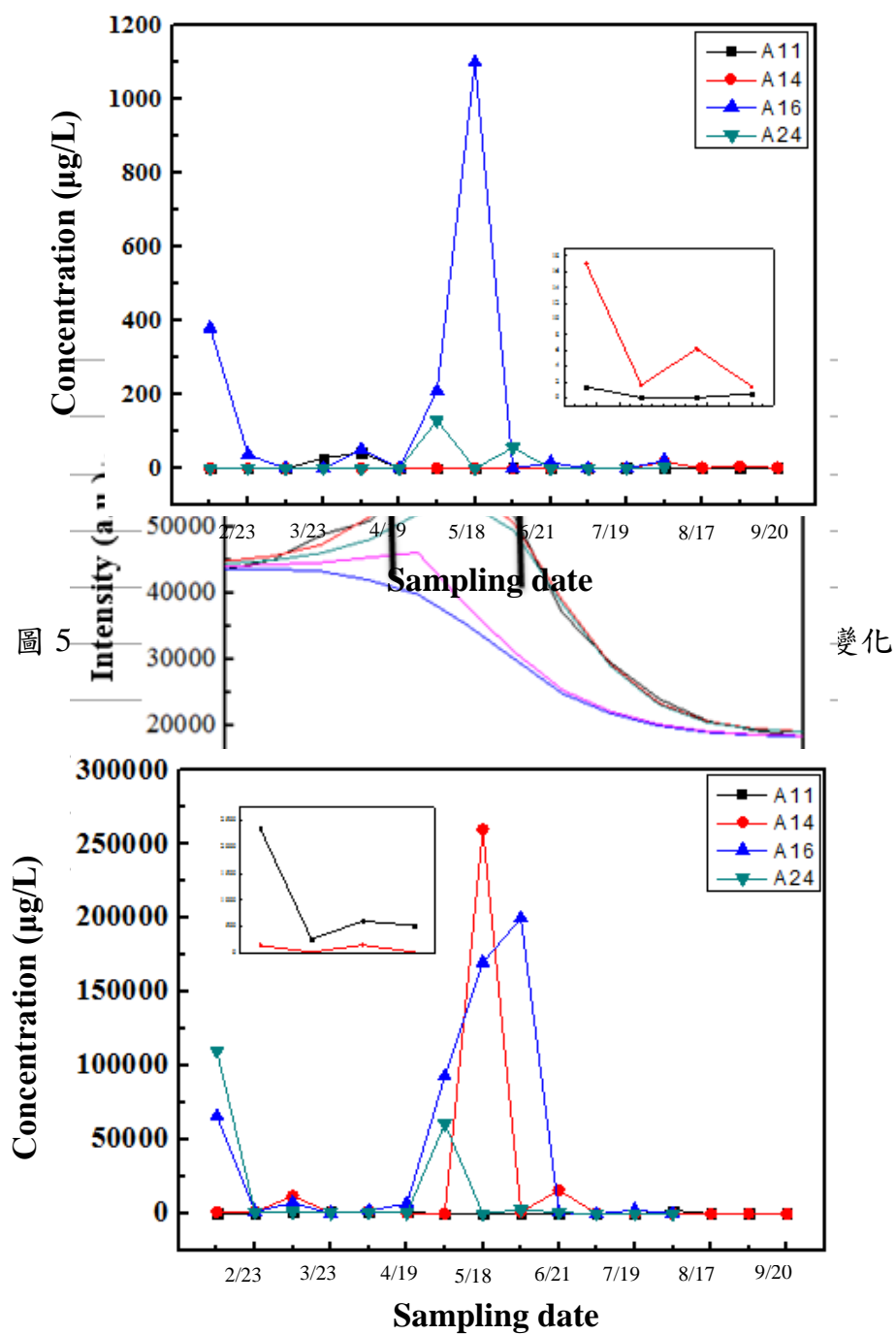


圖 5-28 A11、A14、A16、A24 井位 1,1,2-三氯乙烷歷年濃度變化

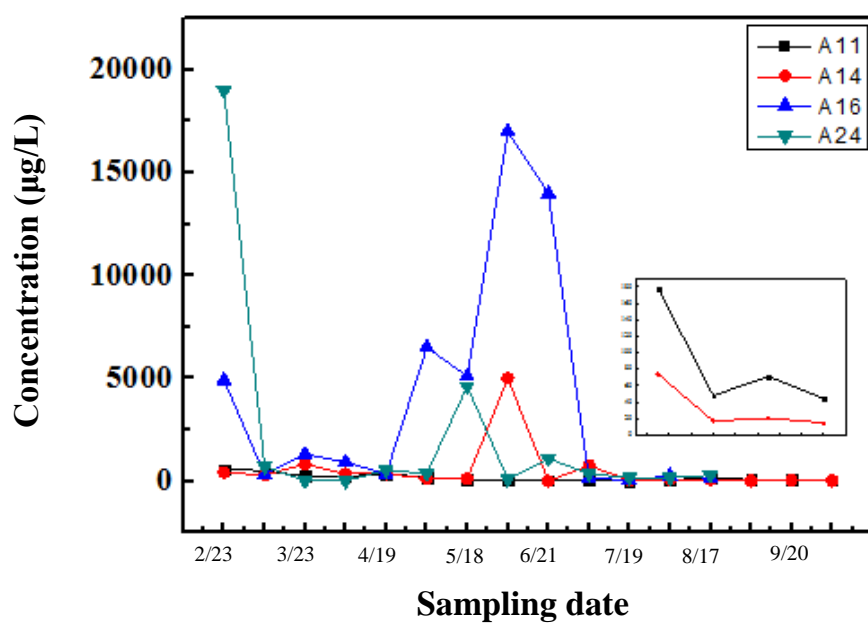


圖 5-29 A11、A14、A16、A24 井位三氯乙烯歷年濃度變化

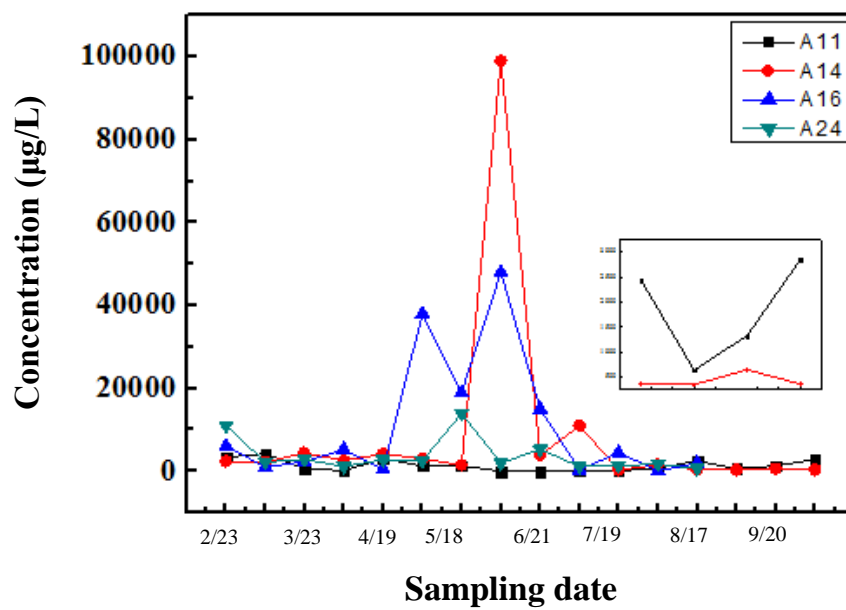


圖 5-30 A11、A14、A16、A24 井位氯乙烯歷年濃度變化

5.2.11 地電阻顯影儀現場探測成果及趨勢變化

現場未遭受 DNAPL 污染的淺地層，深度在 3~20 m 的區域的背景其電阻率為 20~25 ohm-m [91]。開挖整治區內第一阻水層(深度 12~15 m)附近電阻率的變化自 2014 年至今增加量最高可達 20~30 ohm-m，此電阻率變化的可能是地層中殘留的有機污染物受降雨變化及抽水等因素所造成。

圖 5-32 為測線 1 投料(8/29/2014) (與圖 5-31 對照)後 1 h 的探測成果，紫色矩形表示抽水井，黑色矩形表示投料井。從圖中明顯發現高電阻集中區的電阻率有升高的趨勢，推測此為投入奈米零價鐵懸浮溶液的影響，因投入的奈米零價鐵懸浮溶液電阻率較現場含水層中的地下水電阻率為高，因此造成此一現象，而測線 50 m 附近的抽水井抽水量相當大，使得投入奈米零價鐵懸浮溶液後，汙染源有向南移的傾向，再輔以圖 5-35 之電阻率圖的佐証，顯見奈米零價鐵懸浮溶液已使含水層的電性產生變化。

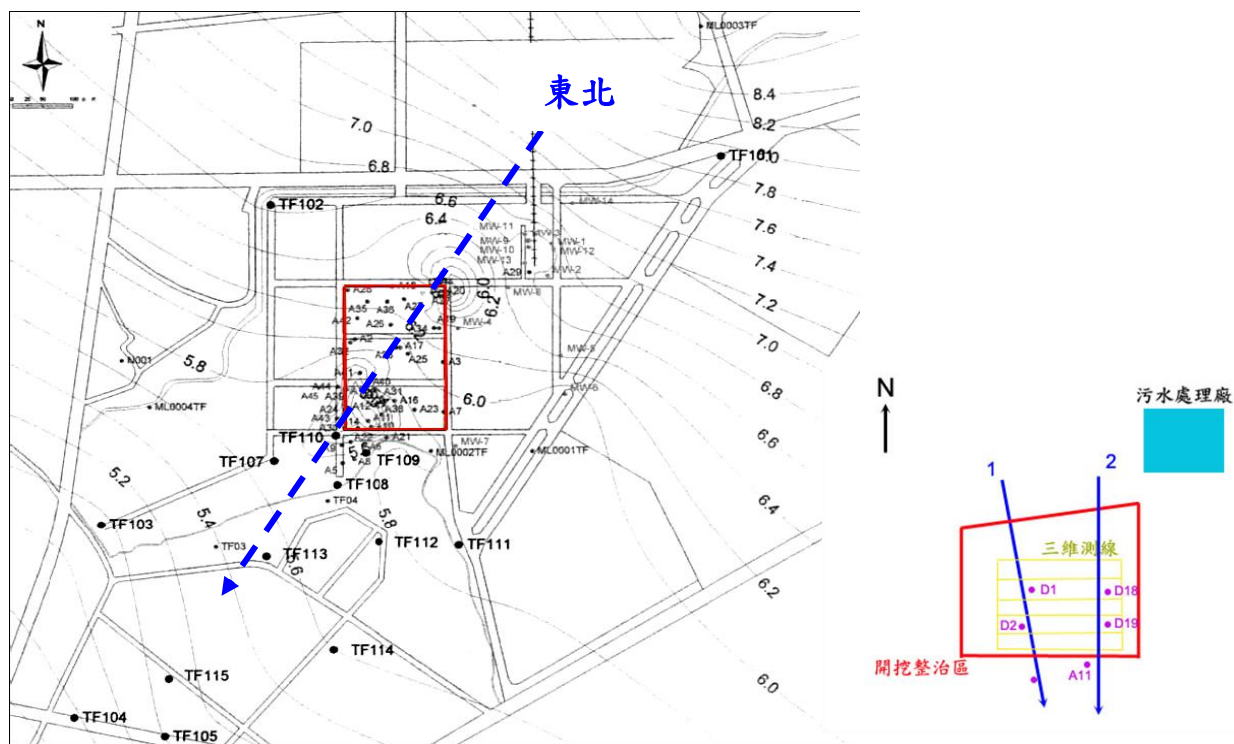


圖 5-31 地電阻影像剖面法測線配置圖

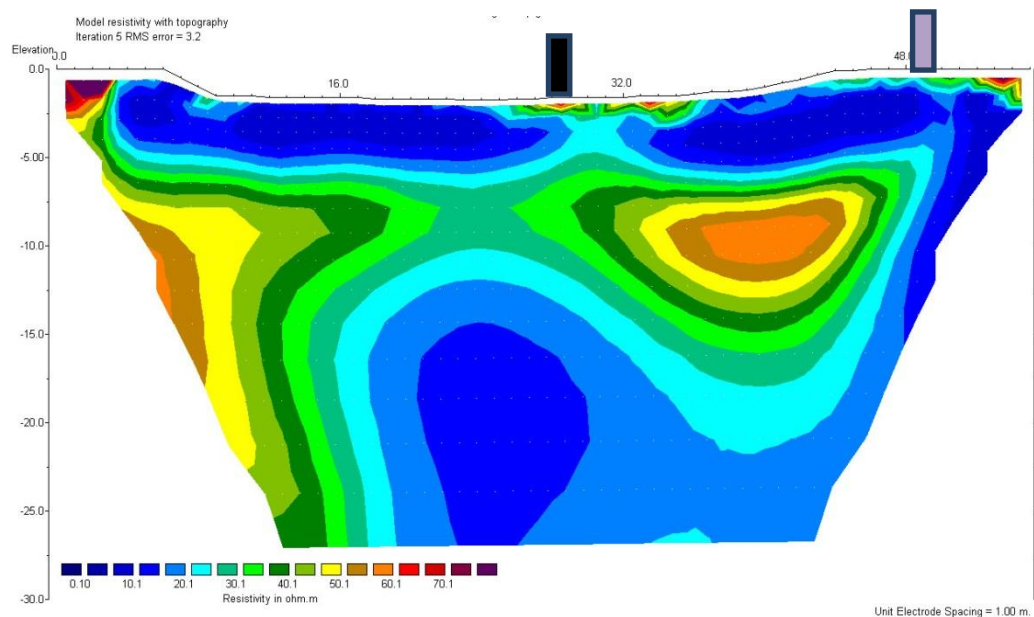


圖 5-32 地電阻顯影儀測線 1 投料前探測結果

圖 5-33 為測線 1 投料(8/29/2014) (與圖 5-31 對照)後 1 h 的探測成果，紫色矩形表示抽水井，黑色矩形表示投料井。從圖中明顯發現高電阻集中區的電阻率有升高的趨勢，推測此為投入奈米零價鐵懸浮溶液的影響，因投入的奈米零價鐵懸浮溶液電阻率較現場含水層中的地下水電阻率為高，因此造成此一現象，而測線 50 m 附近的抽水井抽水量相當大，使得投入奈米零價鐵懸浮溶液後，污染源有向南移的傾向，再輔以圖 5-34 之電阻率圖的佐証，顯見奈米零價鐵懸浮溶液已使含水層的電性產生變化。

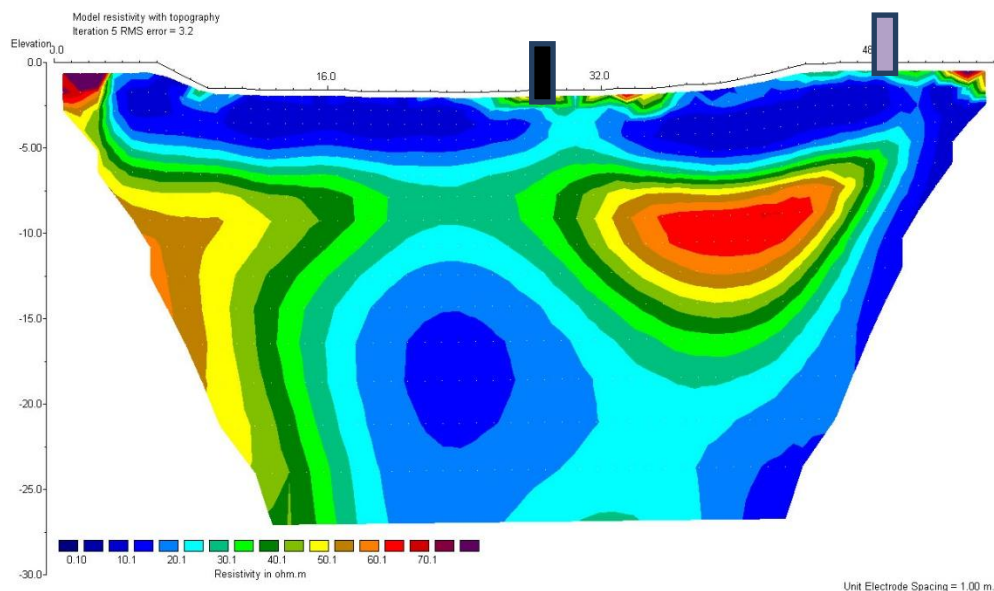


圖 5-33 地電阻顯影儀測線 1 投料後 1 h 探測結果

圖 5-34 為測線 1 投料 5 day 後探測結果，紫色矩形表示抽水井，黑色矩形表示投料井。圖中顯示電性的改變不明顯，唯在測線 12 m 處下方出現與圖 5-34、圖 5-35 略微不同的高電阻集中之現象，推測為測線北方之抽水井使奈米零價鐵懸浮溶液向北移動之可能，然與測線 50 m 處之抽水井相較，測線北側之其他抽水井，對於本測線之影響較小。圖中水平距離 30~50 m 處下方仍顯現高電阻，與圖 5-32 相似，此處之高電阻率集中區有受地層凹向影響的可能性，使藥劑於此處有聚積的現象。綜觀圖 5-32 至圖 5-34 之施測成果，目前可研判投入之奈米零價鐵懸浮溶液已進入含水層，且受抽水井的影響加速其移動，分散於地下水中。

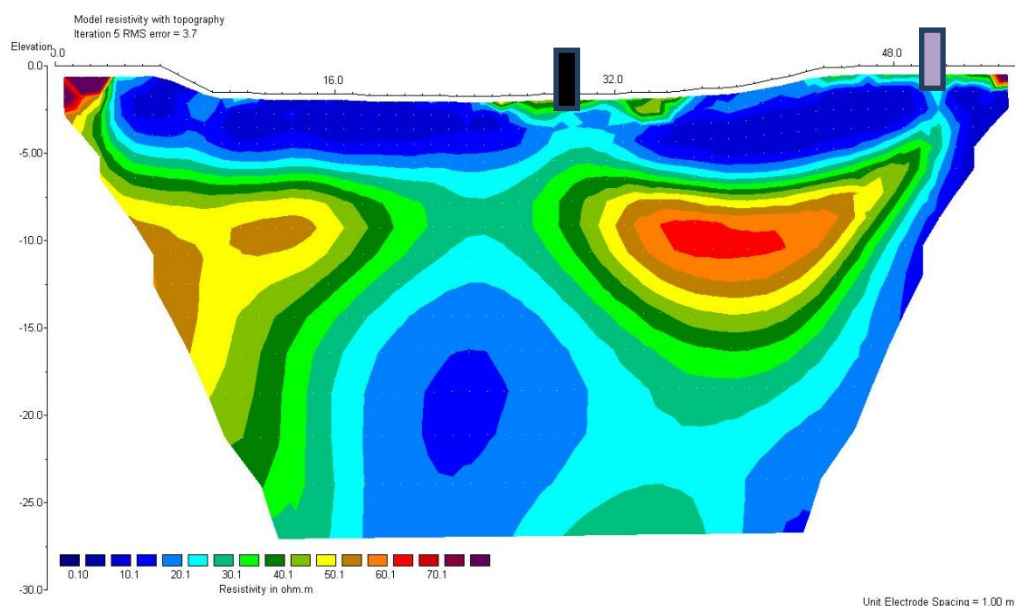


圖 5-34 地電阻顯影儀測線 1 投料後 5 day 探測結果

圖 5-35 為測線 1 投入奈米零價鐵懸浮溶液後 17 day 之探測結果，紫色矩形表示抽水井，黑色矩形表示投料井。由圖中可發現水平距離 32~48 m，深度約 10 m 處疑似為奈米零價鐵懸浮溶液與污染物反應所產生之高電阻區域有更向南側移動的現象，造成此一趨勢的原因推測為南方的抽水井所致，此高電阻區域原先懷疑為奈米零價鐵懸浮溶液聚積處，經由採樣檢驗結果發現其中含有鐵氧化化合物的成份，而鐵氧化化合物其導電度較低，因此造成高電阻率的現象。綜合採樣結果及電阻率探測分析，方可推測此處之高電阻疑似為奈米零價鐵懸浮溶液與污染物反應而造成。圖 5-34 中測線水平距離 8~24 m 處所見之高電阻率集中區，於本次探測中已較不明顯，推測造成此現象之原因為測線北方仍有抽水井運作中，持續將奈米零價鐵懸浮溶液或反應後之鐵氧化化合物向北側帶離，而測線前半段中並無抽水井，故形成此一連續之相對高電阻率的連通管道。

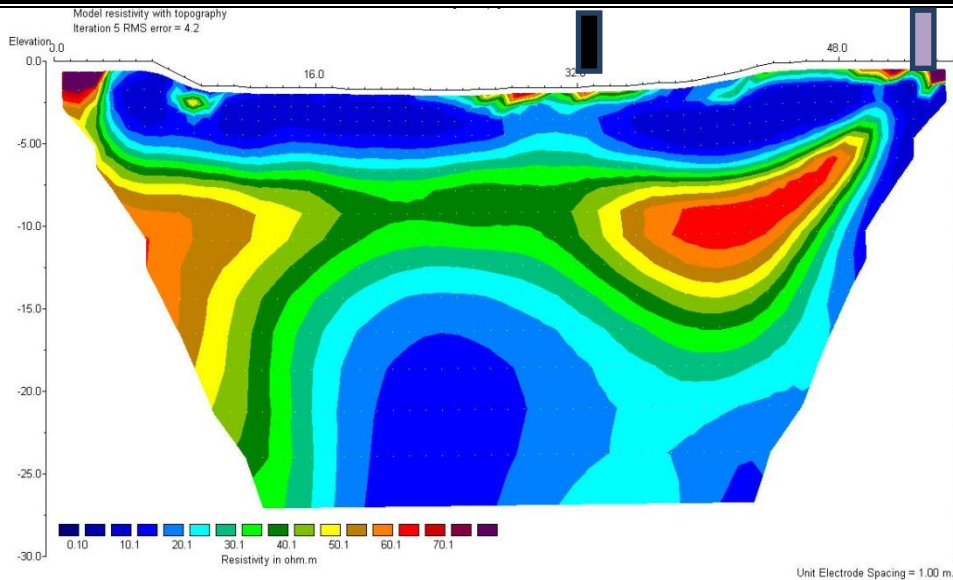


圖 5-35 地電阻顯影儀測線 1 投料後 17 day 探測結果

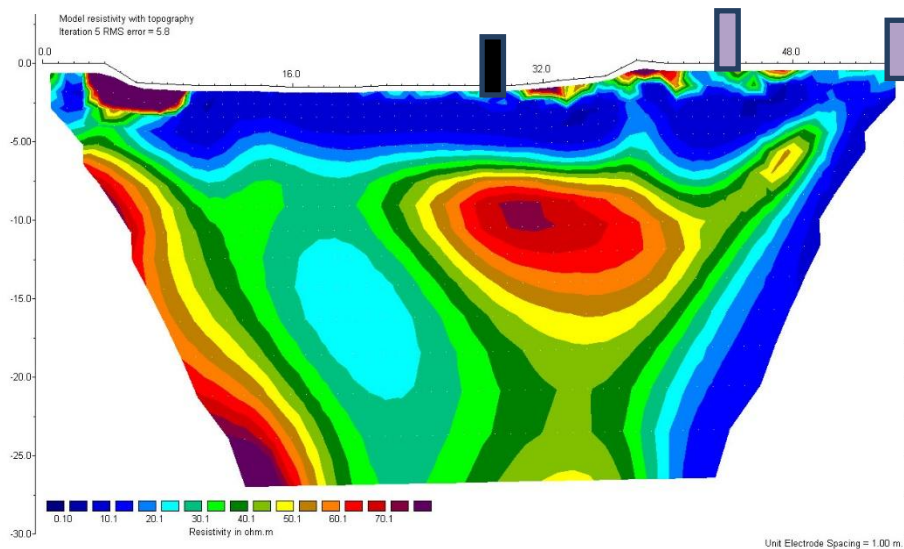


圖 5-36 地電阻顯影儀測線 2 投料前探測結果

圖 5-36 為測線 2 於未投入奈米零價鐵懸浮溶液前施測結果，紫色矩形表示抽水井，黑色矩形表示投料井。圖中顯示疑似污染團的高電阻集中區出現在測線水平距離 22~42 m 處，此高電阻集中區於水平距離 40 及 50 m 處有向地表延伸的趨勢，推測為受到抽水井的影響，而地層中的高電阻率亦有自北向南連接的通路，研判污染有自北方流向南側的可能。圖 5-37 為測線 2 投入奈米零價鐵懸浮溶液後 1 h 的探測成果，紫色矩形表示抽水井，黑色矩形表示投料井。從圖中可發現高電阻集中區的電阻率仍有略為升高的現象，推測此為投入奈米零價鐵懸浮溶液的影響，因投入的奈米零價鐵懸浮溶液電阻率較現場含水層中的地下水電阻率為高，因而造成此現象，此測線中 40 及 50 m 分別經過兩口抽水井，可知此測線受到抽水的影響較測線 1 更為明顯，使得奈米零價鐵懸浮溶液投入地下水後有向南移甚至向東西方擴散的傾向。比較圖 5-38 及圖 5-39 之電阻率探測成果，亦可推測藥劑已使含水層的電性產生變化。

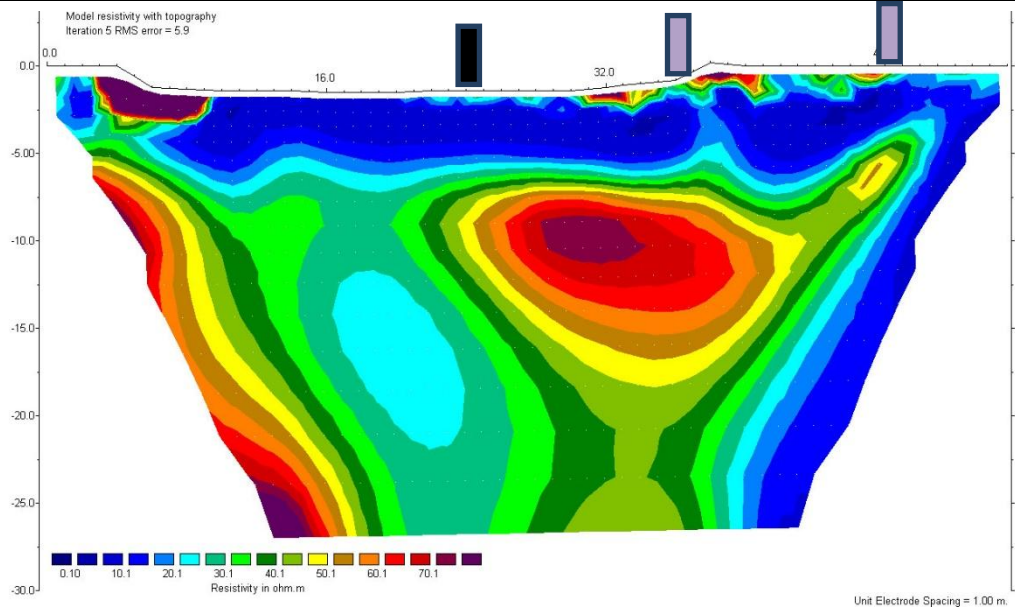


圖 5-37 地電阻顯影儀測線 2 投料後 1 h 探測結果

圖 5-38 為測線 2 投料 5 day 後之探測成果，由此探測結果可發現，地層中的電性剖面幾乎與未投料前(圖 5-36)之探測成果相同，推測造成此結果的原因有可能為此處地層滲透性較佳，且測線 2 剖面中經過之抽水井較多，使得藥劑已向四週擴散；另一種可能為藥劑已被抽離含水層，其結果尚需多項試驗及更長的時間監測方能驗證。

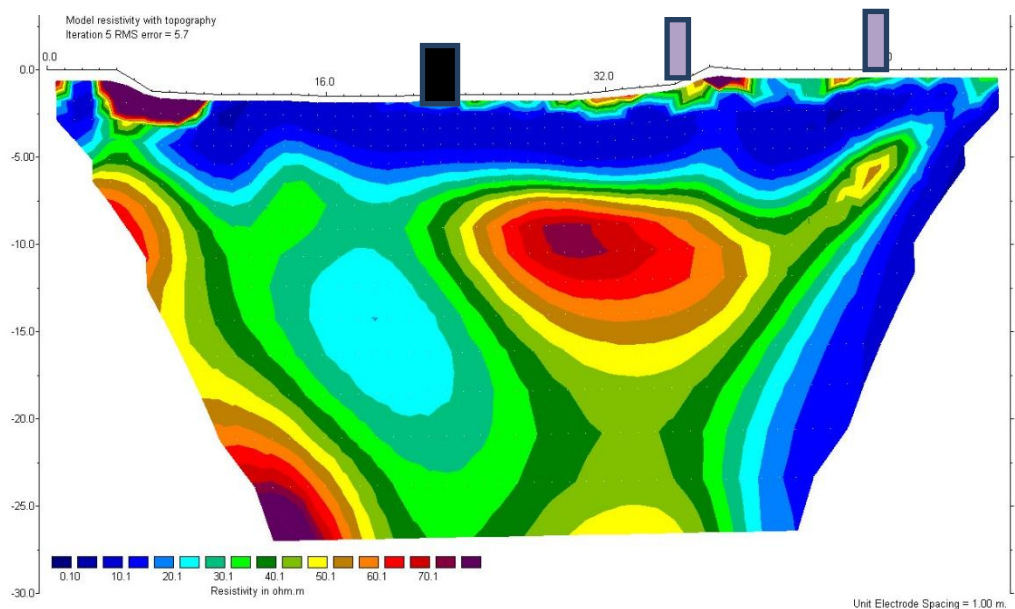


圖 5-38 地電阻顯影儀測線 2 投料後 5 day 探測結果

圖 5-39 為測線 2 投料後 5 day 再投入少量藥劑 1 h 後之探測成果，由於再投入之藥劑相

對於第一次投藥的藥劑量較少，故由電性剖面中看不出電性上的改變。

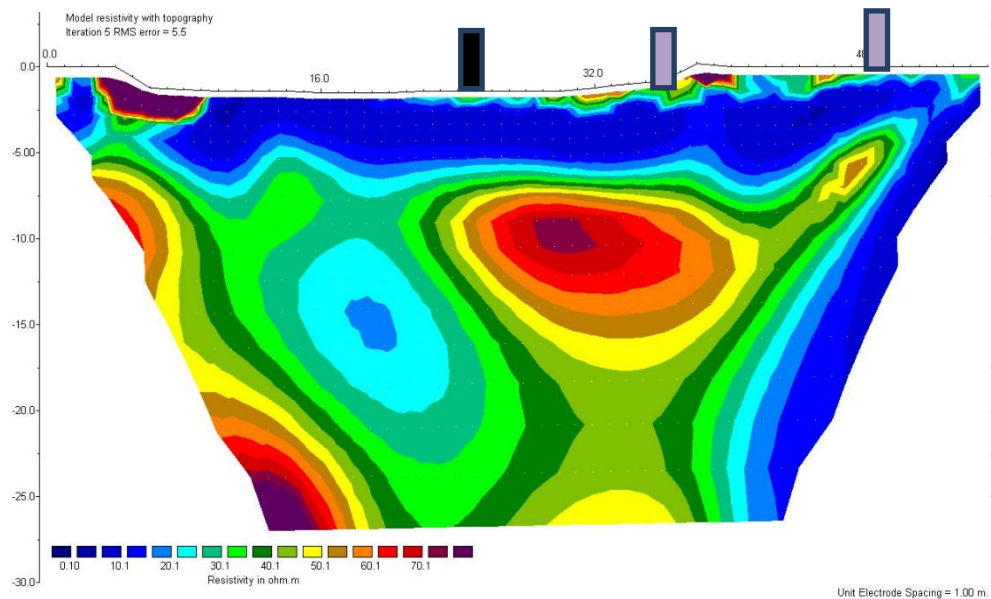


圖 5-39 地電阻顯影儀測線 2 投料後 5 day 再投料後 1 h 之探測結果

圖 5-40 為測線 2 距第一次投料後 27 day 之探測成果，紫色矩形表示抽水井，黑色矩形表示投料井。由探測結果發現，測線水平距離 22~42 m 處之高電阻率集中區之電阻率有微幅上升的傾向，水平距離 40~48 m 處受抽水井影響被提升之地下水電阻率亦有略微升高的情形，推測造成電阻率微幅上揚的可能是由奈米零價鐵懸浮溶液與污染反應後的產生鐵氧化合物所致，然整個剖面之形態與先前之探測結果相近，電性的變化不若測線 1 明顯，造成此結果的原因仍推測為抽水井較多，及本身地層透水性較佳，使得奈米零價鐵懸浮溶液有迅速向四周移動擴散，及被抽水井抽離的兩種可能，因此探測成果不若測線 1 明確，但經由地下水取樣結果的輔助，仍可推測有部分投入的藥劑於此測線下探測範圍內與污染物產生反應，因此才有電阻率升高的情形，且反應後的產物亦有被南側抽水井抽離的可能性。

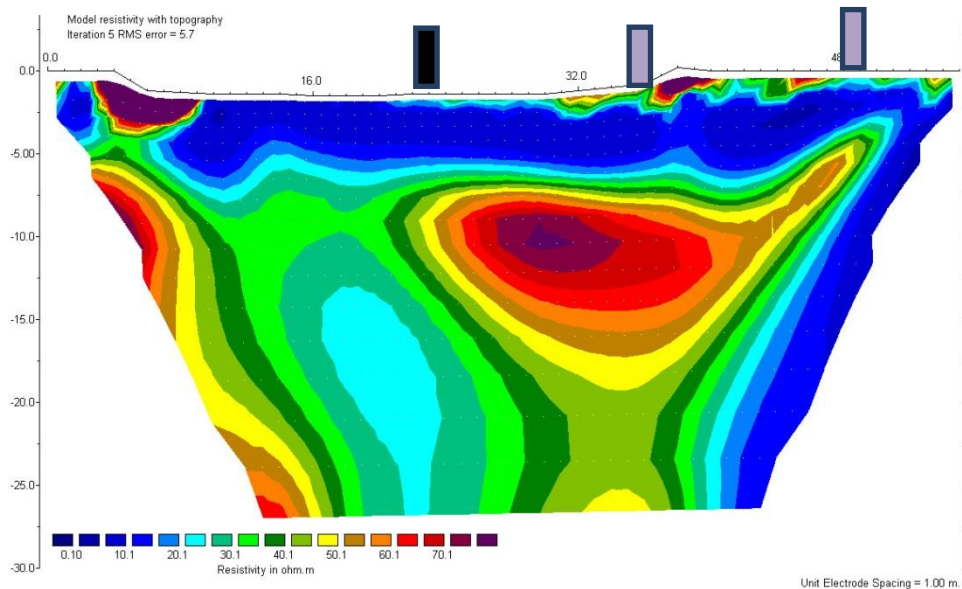


圖 5-40 地電阻顯影儀測線 2 投料後 27 day 之探測結果

綜觀以上電阻率探測之成果可知，由於奈米零價鐵懸浮溶液本身之物理性質，初投入地層時會造成高電阻率的反應；而奈米零價鐵懸浮溶液與污染物反應之後所產生之鐵氧化合物，亦由於本身物性條件於地層中顯現高電阻率的情形，因此，若以各測線 2 之電阻率變化百分比，能顯看出奈米零價鐵懸浮溶液投入地層後造成電阻率變化；而奈米零價鐵懸浮溶液反應之後，更能張顯高電阻率移動、擴張的情況，進而對於反應較佳的區域做出更正確的研判。

圖 5-40 為測線 1 於投入奈米零價鐵懸浮溶液初期與投入時產生反應之電阻率變化率圖，其中紅、紫色表示電阻率增加率較大的區域，如黑色虛線方框內所示，水平距離約 32 m 處之黑色矩形表示投入井的位置，由圖中明顯可發現，奈米零價鐵懸浮溶液投入之後，受南北兩側之抽水井抽水效應影響，奈米零價鐵懸浮溶液確實有向南北兩側移動的情形，並非只停留在投入井附近，而南側之高電阻增加率較大的區域，與先前研判之污染團位置相符，此處造成電阻率增加的原因應為藥劑與污染物反應後之鐵氧化合物所造成；北側之高電阻增加率較大的區域於初期研究(圖 5-30)時並無較明顯之高電阻率集中反應，但仍約略可見有一條高電阻率的連通路徑與北側相連，由圖 4-41 中所見之高電阻率增加可對於此高電阻率的現象做一研判，推測此處仍有污染源的存在，致使反應後的產物顯現出電阻率大幅增加的情形。

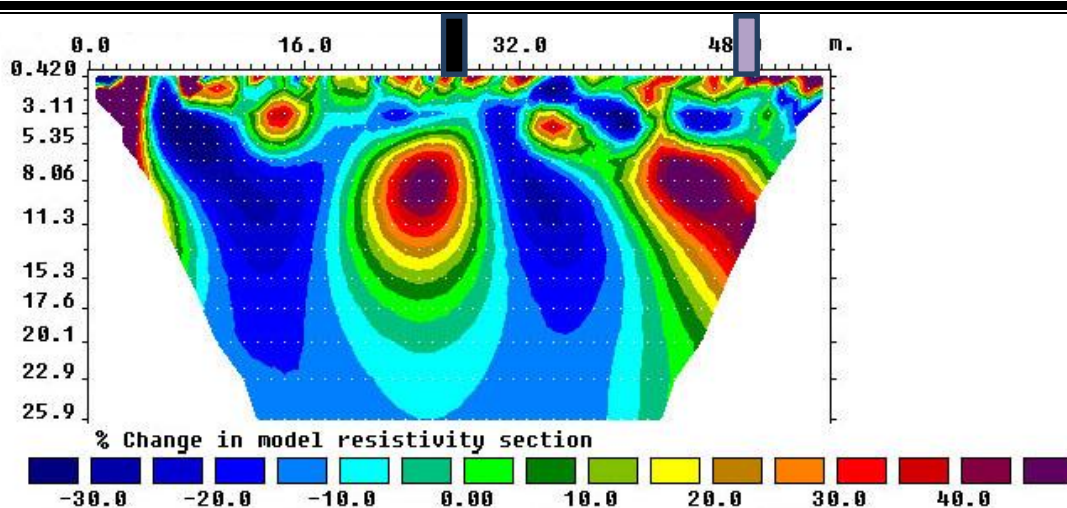


圖 5-41 地電阻顯影儀測線 1 電阻率變化率圖

圖 5-42 為測線 2 於投入奈米零價鐵懸浮溶液初期與投入時產生反應之電阻率變化率圖，其中紅、紫色表示電阻率增加率較大的區域，如黑色虛線方框內所示，水平距離約 26 m 處之黑色矩形表示投入井的位置，由圖中明顯可發現，藥劑投入之後，高電阻率增加較高的位置出現在南側及投入井下方，與測線 1 相同，此現象導因於南北兩側之抽水井所致，而測線 2 於南側之抽水井多於測線 1，故於圖中可知，電阻率變化高之區域出現於測線中測及南側，此與現場條件相符合。本測線中高電阻率變化較高的區域亦與初期研究(圖 5-38)研判為污染團的位置相接近，故可驗證此電阻率增加的原因為奈米零價鐵懸浮溶液與污染物反應後的鐵氧化合物所致。

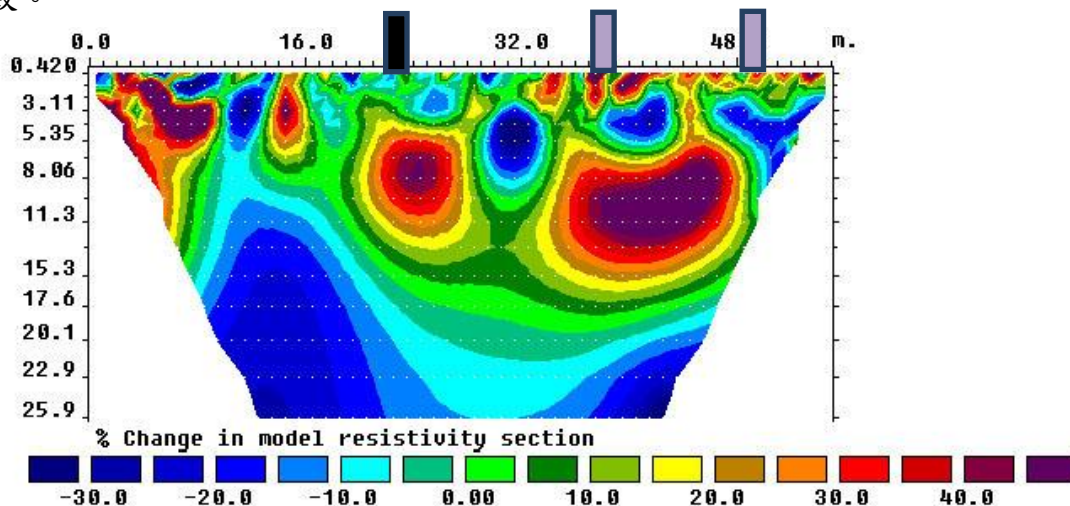


圖 5-42 地電阻顯影儀測線 2 電阻率變化率圖

本計畫於開挖整治區內，另施以三維地電阻影像剖面法探測如圖 5-44，並與 2014 年之探測成果如圖 5-43 相較，由探測結果中發現，開挖整治區內之疑似污染團之高電阻率集中區明顯有擴大及升高的現象，因此研判仍有污染向此開挖整治區內移動的可能，經由本研究不同時間之探測，於二維剖面中已可明顯發現電阻率在投入奈米零價鐵懸浮溶液前、投入後及奈

米零價鐵懸浮溶液反應後的改變，並輔以水樣檢驗，更明確顯示本研究之成效。下圖 5-45 以及 5-46 為場址採樣示意圖。

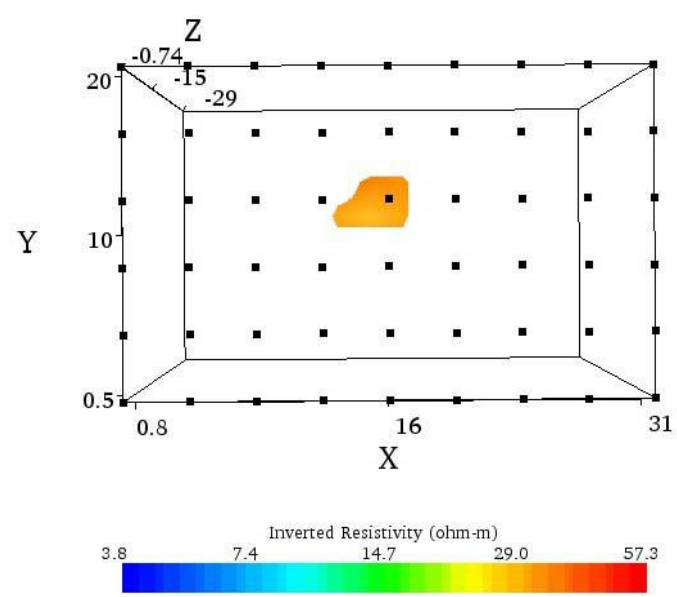


圖 5-43 地電阻顯影儀三維測線 2014 年 3 月探測結果

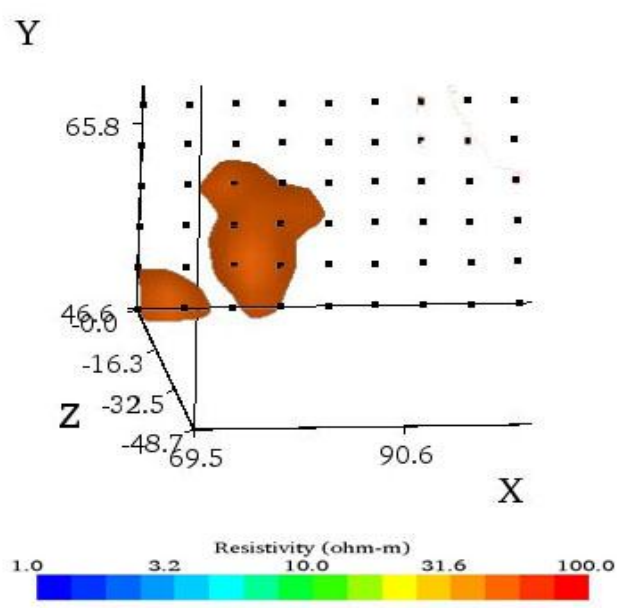


圖 5-44 地電阻顯影儀三維測線 2014 年 8 月探測結果



圖 5-45 不同採樣場址地區圖

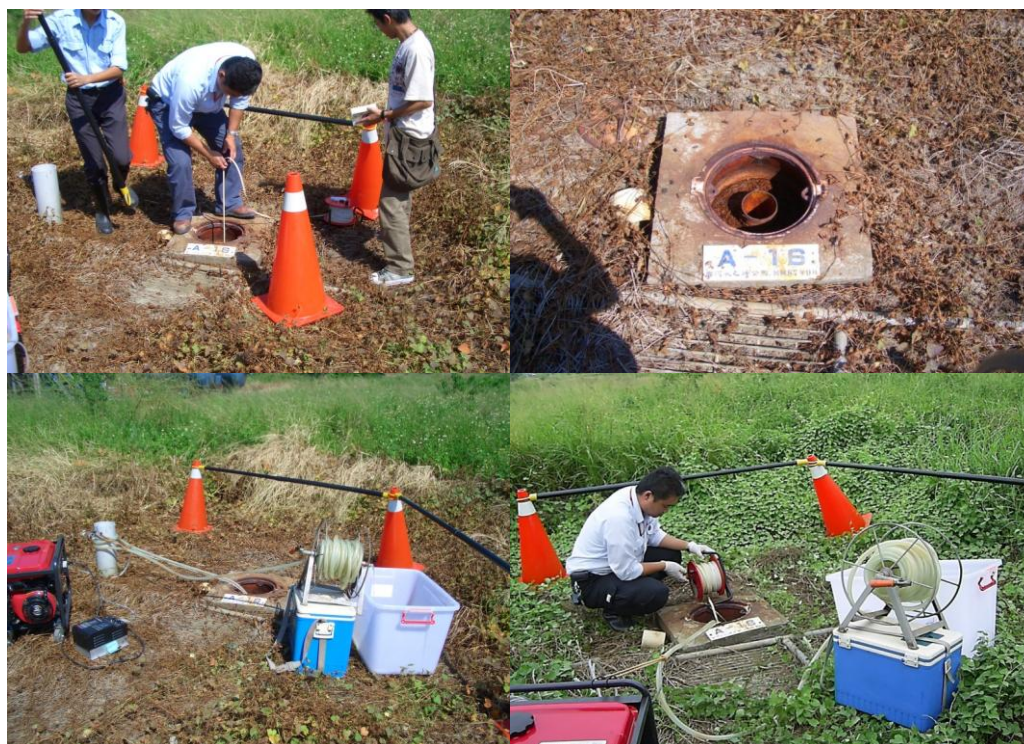


圖 5-46 A14、A16、A24 場址採樣現況

5.2.12 實驗室奈米零價鐵與污染場址污染水樣處理

表 5-8 和表 5-9 及圖 5-45 至圖 5-51 為自行合成之奈米零價鐵懸浮溶液與各井位採樣液處理前後效果整理，與 1 g 未改質奈米零價鐵反應之採樣液其量為 50 mL，並加入 500 mL 之蒸餾水；與 1 g 改質奈米零價鐵反應之採樣液其量為 100 mL，並加入 1 L 之蒸餾水。而各實驗之反應時間皆為 1 天，反應完後利用抽氣過濾裝置將固體及液體分離，溶液取樣裝入 VOC 瓶並測量其 VOC 濃度，固體則利用燈照法烘乾後在手套箱進行研磨，並進行其他貴儀之分析研究。由其測驗之結果與表 5-8 及表 5-11 地下水管制項目及管制標準比較後，A11, A14, A16, D1, D2 和 D19 井位採樣液與 1 g 未改質奈米零價鐵反應 1 天後，1,2-二氯乙烷濃度由 506, 2.8, 1.94, 20.4, 316 和 0.62 ($\mu\text{g/L}$)，分別降至 70.6, 0.73, 0.64, 0.71, 140.5 和 0.62 ($\mu\text{g/L}$)；A11, A14 和 D1 井位採樣液與 1 g 改質之奈米零價鐵反應 1 天後，1,2-二氯乙烷濃度，分別由 506, 2.8 和 20.4 ($\mu\text{g/L}$) 降至 22.8, 1 和 2.74 ($\mu\text{g/L}$)；其他 6 種主要有機污染物其濃度經處理 1 天後濃度也大幅降低，甚至低於飲用水管制標準值，顯示出利用直接注入法注入奈米零價鐵懸浮溶液整治現地場址之技術，是值得施行且具良好整治效果的方法，可經研究改良後使用於 DNAPL 污染場址整治。又由表 5-8 及表 5-9 比較反應前後之差值，未改質零價鐵可處理 A11 井採樣液 1,2-二氯乙烷，氯乙烯，1,1,2-三氯乙烷之量分別為 435.4, 131.45, 133 $\mu\text{g/L}$ ，而改質零價鐵可處理 A11 井採樣液 1,2-二氯乙烷，氯乙烯，1,1,2-三氯乙烷之量分別為 483.2, 53.5, 57.89 $\mu\text{g/L}$ ，因此改質後之奈米零價鐵可處理 DNAPL 的量略高於未改質前之奈米零價鐵，而其他井的採樣液也有相同趨勢，可能是改質後之奈米零價鐵有較大之比表面積之緣故，故能處理較多量之污染物濃度。

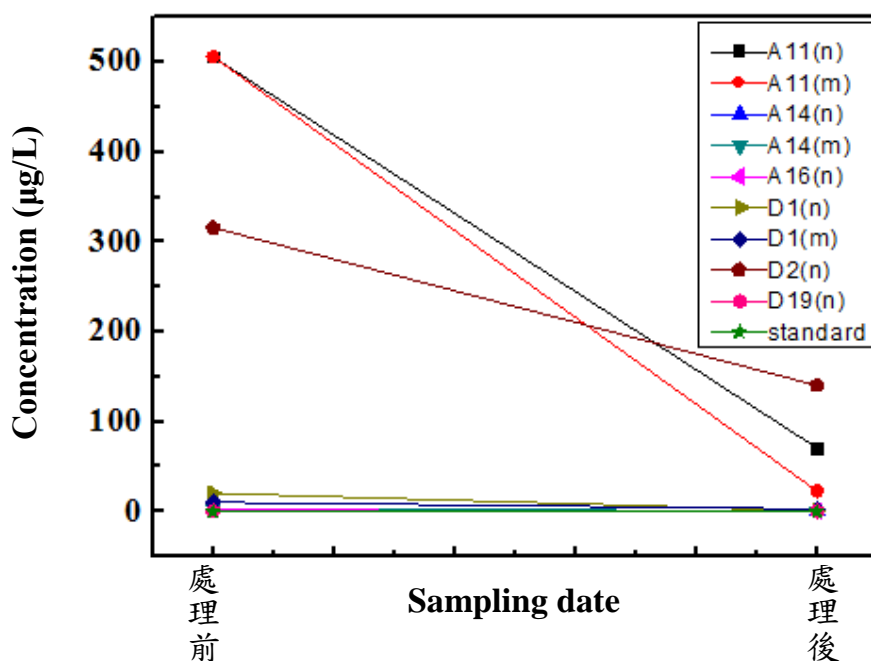


圖 5-45 實驗室奈米零價鐵懸浮溶液處理各井位採樣液濃度 1,2-二氯乙烷濃度變化

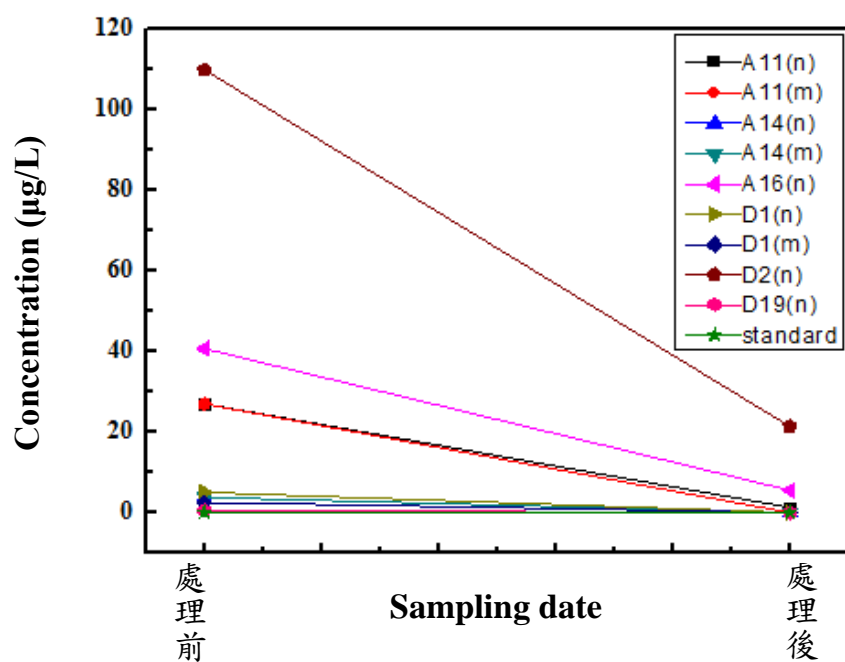


圖 5-48 實驗室奈米零價鐵懸浮溶液處理各井位採樣液濃度順-1,2-二氯乙烯濃度變化

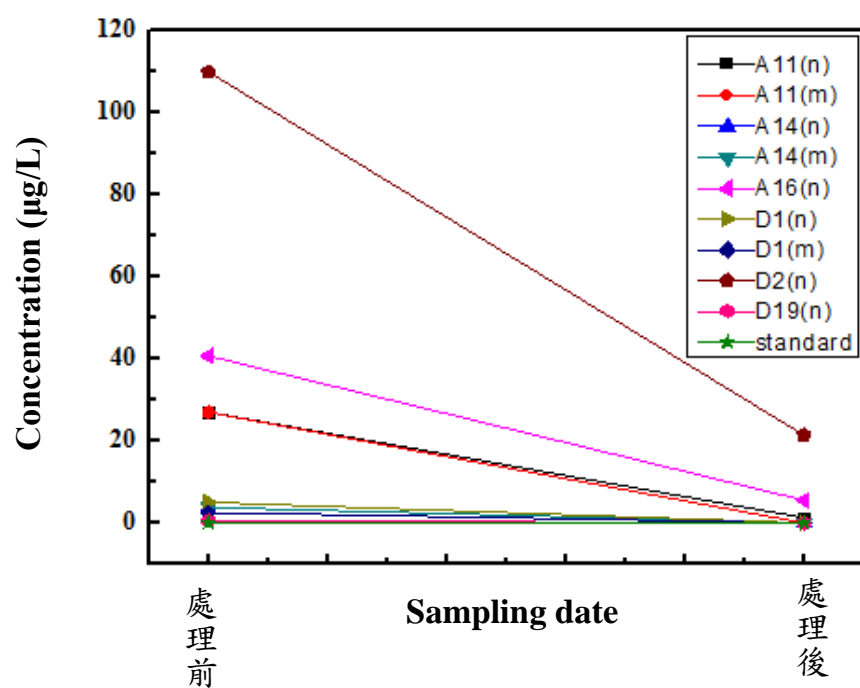


圖 5-49 實驗室奈米零價鐵懸浮溶液處理各井位採樣液濃度反-1,2-二氯乙烯濃度變化

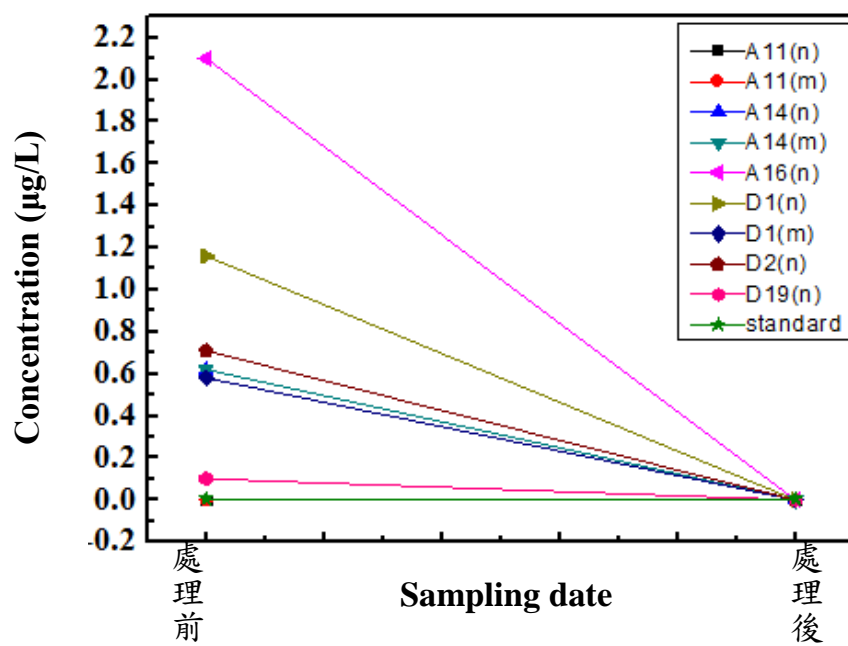


圖 5-50 實驗室奈米零價鐵懸浮溶液處理各井位採樣液濃度四氯乙烯濃度變化

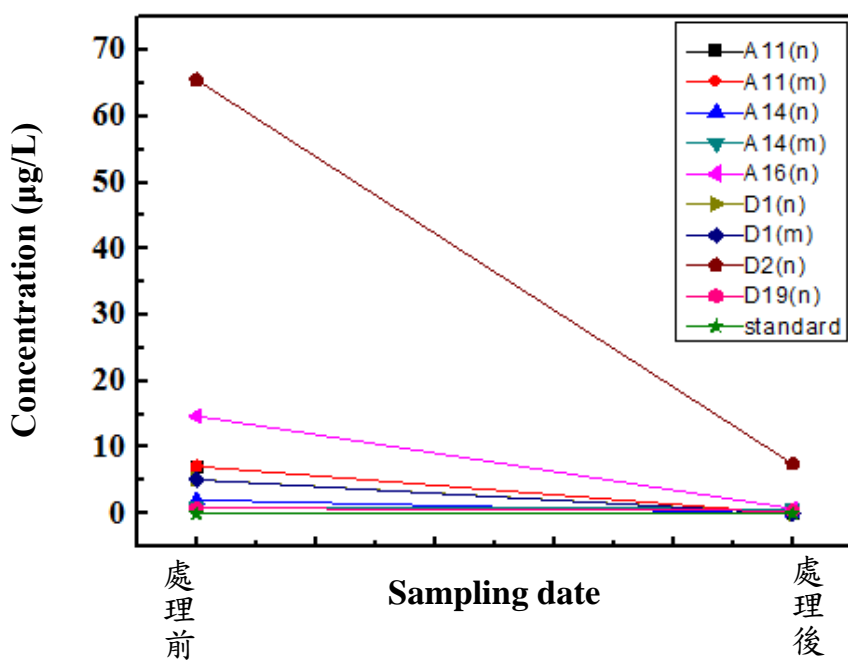


圖 5-51 實驗室奈米零價鐵懸浮溶液處理各井位採樣液濃度三氯乙烯濃度變化

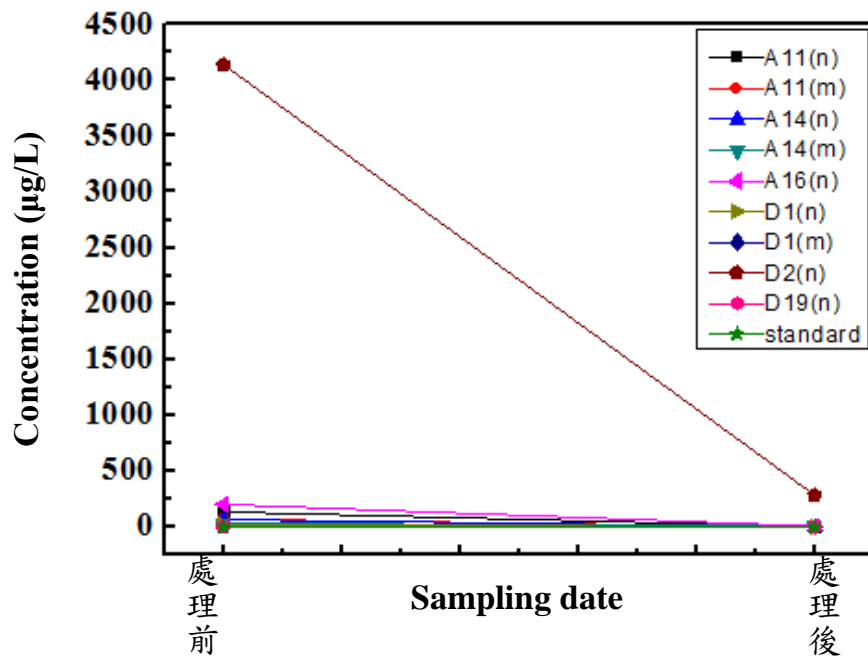


圖 5-52 實驗室奈米零價鐵懸浮溶液處理各井位採樣液濃度氯乙烯濃度變化

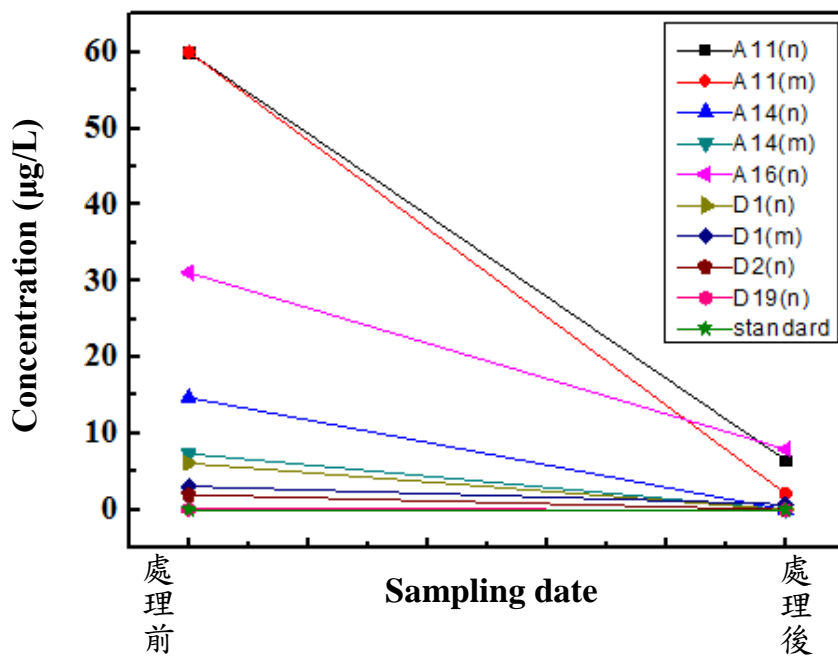


圖 5-53 實驗室奈米零價鐵懸浮溶液處理各井位採樣液濃度 1,1,2-三氯乙烷濃度變化

表 5-8 實驗室奈米零價鐵懸浮溶液處理前各井位採樣液濃度(單位： $\mu\text{g/L}$)

井位 汙染物	A11 ^a	A11 ^b	A14 ^a	A14 ^b	A16 ^a	D1 ^a	D1 ^b	D2 ^a	D19 ^a
1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane)	506	506	2.8	2.8	1.94	2.8	2.8	316	0.62
順-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-dichloroethene)	27	27	3.8	3.8	40.7	3.8	3.8	110	0.56
反-1,2-二氯乙烯 (trans-1,2-dichloroethene)	9.52	9.52	0.65	0.65	4.2	0.65	0.65	202	0.73
四氯乙烯 (tetrachloroethene)	N.D.	N.D.	0.62	0.62	2.1	0.62	0.62	0.71	0.1
三氯乙烯 (trichloroethene)	7.11	7.11	2.05	2.05	14.7	2.05	2.05	65.5	0.82
氯乙烯 (chloroethene)	133	133	64.8	64.8	202	64.8	64.8	4,140	5.51
1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-trichloroethane)	60	60	14.7	14.7	31.1	14.7	14.7	1.39	0.06

註：1.^a：表示加入未改質之1 g奈米零價鐵；2.^b：表示加入改質之1 g奈米零價鐵；
ND：表示低於方法偵測極限(not detectable)之檢測值。

表5-9 實驗室奈米零價鐵懸浮溶液處理後各井位採樣液測試 (單位：μg/L)

井位 污染物	A11 ^a	A11 ^b	A14 ^a	A14 ^b	A16 ^a	D1 ^b	D1 ^a	D2 ^b	D19 ^a
1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane)	70.6	22.8	0.73	1.00	0.64	0.71	2.74	140.5	0.64
順-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-dichloroethene)	1.35	N.D.	N.D.	N.D.	5.57	N.D.	N.D.	21.4	N.D.
反-1,2-二氯乙烯 (trans-1,2-dichloroethene)	N.D.	N.D.	N.D.	0.79	N.D.	N.D.	N.D.	21.5	N.D.
四氯乙烯 (tetrachloroethene)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
三氯乙烯 (trichloroethene)	N.D.	N.D.	N.D.	0.71	0.76	N.D.	N.D.	7.5	0.42
氯乙烯 (chloroethene)	1.55	N.D.	0.75	7.61	5.04	N.D.	N.D.	284	0.78
1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-trichloroethane)	6.5	2.11	N.D.	N.D.	7.94	N.D.	0.68	N.D.	N.D.

註：1.^a：表示加入未改質之1 g奈米零價鐵；2.^b：表示加入改質之1 g奈米零價鐵；

ND：表示低於方法偵測極限(not detectable)之檢測值。

目前法規之管制：

表 5-10 及表 5-11 分別為 103 年度公告之最新土壤及地下水污染物管制標準，根據投料後各井位歷次採樣數據分析，A11 及 A14 井位測出四氯乙烯濃度分別為 0.0005 及 0.0014 ppm，其濃度皆低於管制標準(0.005 ppm)；而反-1,2-二氯乙烯濃度分別為 0.014 及 0.0072 ppm，也低於管制標準值(0.1 ppm)，至於 A14 井位之順-1,2-二氯乙烯濃度為 0.0198 ppm，也低於管制標準值(0.07 ppm)，由此顯示出利用直接注入法注入懸浮奈米鐵微粒之溶液具顯著之整治效果，且污染物濃度經處理後低於管制之標準值，因此運用直接注入法注入懸浮奈米鐵微粒溶液來整治現地場址是相當可行的方法，而此方法效果顯著且方便施行[166]。

表 5-10 土壤污染物之管制項目及管制標準值 (103 年度公告)

管制項目	管制標準值
重金屬(單位：mg/kg)	
砷(As)	60
鎘(Cd)	20 (食用作物農地之管制標準值為 5)
鉻(Cr)	250
銅(Cu)	400 (食用作物農地之管制標準值為 200)
汞(Hg)	20 (食用作物農地之管制標準值為 5)
鎳(Ni)	200
鉛(Pb)	2000 (食用作物農地之管制標準值為 500)
鋅(Zn)	2000 (食用作物農地之管制標準值為 600)
有機化合物(單位：mg/kg)	
苯(benzene)	5
四氯化碳(carbon tetrachloride)	5
氯仿(chloroform)	100
1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane)	8
順-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-dichloroethylene)	7
反-1,2-二氯乙烯(trans-1,2-dichloroethylene)	40
1,2-二氯丙烷(1,2-dichloropropane)	0.3
1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)	100

表5-10 土壤污染物之管制項目及管制標準值(續)(103年度公告)

1,3-二氯苯(1,3-dichlorobenzene)	100 mg/kg
3,3-二氯聯苯胺(3,3-dichlorobenzidine)	2
乙苯(ethylbenzene)	250
六氯苯(hexachlorobenzene)	500
五氯酚(pentachlorophenol)	200
四氯乙烯(tetrachloroethylene)	10
甲苯(toluene)	500
總石油碳氫化合物(TPH) (total petroleum hydrocarbons)	800
三氯乙烯(trichloroethylene)	60
2,4,5-三氯酚(2,4,5-trichlorophenol)	400
2,4,6-三氯酚(2,4,6-Trichlorophenol)	40
氯乙烯(Vinyl chloride)	10
二甲苯(Xylenes)	500
農藥(單位：mg/kg)	
阿特靈(Aldrin)	0.03
可氯丹(Chlordane)	0.5
二氯二苯基三氯乙烷(DDT)及其衍生物 (4,4-Dichlorodiphenyl triichloroethane)	3
地特靈(Dieldrin)	0.04
安特靈(Endrin)	20
飛佈達(Heptachlor)	0.5
毒殺芬(Toxaphene)	0.6
安殺番(Endosulfan)	60
其他有機化合物	
戴奧辛(Dioxins)	1000 ng-TEQ/kg
多氯聯苯(Polychlorinated biphenyls)	0.09 mg/kg

表 5-11 地下水污染物之管制項目及管制標準值(單位：mg/L) (103 年度公告)

污 染 物 項 目	管 制 值	
	第一類	第二類
單環芳香族碳氫化合物		
苯(Benzene)	0.005	0.050
甲苯(Toluene)	1	10
多環芳香族碳氫化合物		
奈(Naphthalene)	0.04	0.40
氯化碳氫化合物		
四氯化碳(Carbon tetrachloride)	0.005	0.030
氯仿(Chloroform)	0.1	1.0
氯甲烷(Chloromethane)	0.03	0.10
1,4-二氯苯(1,4-Dichlorobenzene)	0.075	0.50
1,1-二氯乙烷(1,1-Dichloroethane)	0.85	8.50
1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloroethane)	0.005	0.050
1,1-二氯乙烯(1,1-Dichloroethylene)	0.007	0.050
順-1,2-二氯乙烯(cis-1,2-Dichloroethylene)	0.07	0.70
反-1,2-二氯乙烯(trans-1,2-Dichloroethylene)	0.1	1.0
總酚(Phenols)	0.014	0.1
四氯乙烯(Tetrachloroethylene)	0.005	0.050
三氯乙烯(Trichloroethylene)	0.005	0.030
氯乙烯(Vinyl chloride)	0.002	0.020
農 藥		
2,4-地(2,4-D)	0.07	0.70
加保扶(Carbofuran)	0.04	0.40
可氯丹(Chlordane)	0.002	0.020
大利松(Diazinon)	0.005	0.050
達馬松(Methamidophos)	0.02	0.20
巴拉松(Parathion)	0.022	0.220
毒殺芬(Toxaphene)	0.003	0.030
重金屬		
砷(As)	0.05	0.50
鎘(Cd)	0.005	0.050
鉻(Cr)	0.05	0.50
銅(Cu)	1	10
鉛(Pb)	0.05	0.50
汞(Hg)	0.002	0.020
鎳(Ni)	0.1	1.0
鋅(Zn)	5	50
一般項目		
硝酸鹽氮(以氮計)(Nitrate as N)	10	100

第六章 結論與建議

A. 結論

1. 根據環保署之最新全國性工廠土壤及地下水調查資料可知，台灣地區地下水 NDPALs 污染案例由 2011/5/12 至 2014/11/24 期間，至少共有 15 件嚴重污染案例，相當值得國人去注意及列管整治。
2. 經 PEI 表面改質後之 ZVINS 懸浮液能有效均勻分散於水相中，且處理 DNAPL 污染物效果顯著，因此未來很具潛力作為現地場址直接注入法(*in-situ* direct injection method)整治應用。
3. 因 ZVINS 微粒的 PEI 表面改質劑為環境友善(environmental friendly)水溶性高分子薄膜，放入水中會緩慢溶解，曝露新鮮的 ZVINS 微粒，理論上對 ZVINS 微粒還原降解能力影響有限，之前在實驗室中曾以 DNAPL 標準品配製之含氯有機水溶液，測試表面改質後之 ZVINS 效果，分解效率確實會受到質傳阻力及反應表面積變小而有所影響，造成表面活性降低而減小還原降解污染物能力。
4. 依據北部某污染場址地下水流方向及趨勢圖分析判斷有疑似 DNAPL 污染物殘留量向開挖整治區內移動的可能，因此開挖整治區內適合做投藥成效之研究，由 103 年採樣結果顯示，7 種主要 DNAPL 污染物濃度均非常高，特別是 1,2-二氯乙烷更高達 2800000 ppb，主要是因 DNAPL 污染物經長時間之溶出，造成 DNAPL 污染濃度竄升；103 年 9 月 20 日採樣結果顯示，經長期抽水處理地下水後已達一定之稀釋效用，但仍有污染物殘留於地底，繼續溶出。在投入 ZVINS 懸浮液之後，部分污染物濃度已明顯降低，但未達預期成效，經研判後可能原因是大坑污染區設置多個自動抽水井，ZVINS 懸浮液投入之後可能因抽水而被驅動力帶動到其他位置，無法長時間滯留污染區井位附近區域，所以整治效果較無法明確看出。
5. 實驗室測出之導電度趨勢與地電儀影(RIP)樣圖判定結果相符，顯示投入之 ZVINS 懸浮液，確實已在地底下隨著水流移動，進而和污染物 plume 作用，進行還原降解的反應。
6. 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 懸浮液已擴散進入含水層中。
7. 由於北部某污染場址仍有其他單位持續整治中，地下水之導電率相較於表面改質後 ZVINS 懸浮液為高，因此表面改質後 ZVINS 懸浮液投入後會使地層之電性剖面之電阻率有上升的現象，此上揚的現象推測並非是由 DNAPL 污染增加所造成。
8. 表面改質後 ZVINS 懸浮液與 DNAPL 污染物產生之氧化鐵為低導電率，因此，目前可

假設地層中電阻率增加亦有表面改質後 ZVINS 懸浮溶液與 DNAPL 污染物反應而還原降解所造成之可能性。

9. 以長期監測的觀點來探討，地層中 DNAPL 污染物，及與表面改質後 ZVINS 懸浮液反應後之氧化鐵，在一段時間後若有濃度下降及抽水排出地層之現象後，地層中的電阻率是否有下降的可能性將值得觀察，此驗證除了地電阻影像剖面法的非破壞性的大範圍剖面探測之外，更需地下水採樣檢驗等更直接之量測結果，相互驗證，方能得到最佳之整治效能成果之研判。
10. 本計畫之材料開發與表面改質將是後續模擬 DNAPLs 污染地下水整治之關鍵，尤其是如何讓強磁性 ZVINS 微粒可以在水相分散良好並不會容易凝聚與氧化，提前喪失高還原活性之特質及優勢，以更具有高度移動性隨著地下水流傳遞到達 DNAPLs plumes 區域，進而利用 ZVINS 之高還原破壞能力，將 DNAPLs 中之氯離子抓取降解生成較無害之物質。由於強磁性奈米零價鐵微粒，在水相分散不易，目前各國許多專家學者正積極研發良好的分散技術，仍具研究及技術發展之空間，由於現址整治之情況主要以水相為標的，故亟需積極研發成功完全分散於水相及量產技術。
11. 近年來經過利用 ZVINS 直接注入法之研究，也確實證明零價鐵對於去除環境含氯有機污染物地下污染水體，並運用於現址復育上有明顯的去除效果，且 ZVINS 直接注入法是近年來發展受污染地下水現地整治技術中最經濟與簡單的方法。一般而言，ZVINS 的粒徑愈小，其活性越大，因此將會提高對污染物的去除效果。ZVINS 的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大，而其表面活性基也就較多，故對於去除環境污染物的能力，應將會大為提升。有鑑於此，本研究計畫將自行合成出 ZVINS 鐵粉，將其懸浮於水相，直接注入應用在處理受污染之地下水體中，以期利用奈米觸媒能對現址(*in-situ or on-site*)地下水污染整治及環境科學有所貢獻。

B.建議：

1. 本計畫所蒐集之 DNAPLs 相關資料可以提供 EPA 瞭解評估選定之受污染場址有害污染物來源、種類、特性、數量及其可能造成土壤及地下水污染程度。
2. 目前已初步完成 ZVINS 粉體之合成/表面改質/量產技術及地電阻顯影儀設備之現址應用程序及技術，在國內 DNAPL 污染場址之實場測試及整治經驗缺乏情形之下，整治成效及數據獲得是十分艱辛而難得。
3. 本計畫可以提供未來利用 ZVINS 粉體及地電阻顯影儀現址處理地下水污染之技術可行性，來處理受污染場址，使該污染場址土地無害、安定/穩定化，以避免污染擴散至周遭

土壤及地下水，進而填平後能進行開發工業或經濟的商業利用價值。

4. 本計畫已初步建立 ZVINS 粉體及地電阻顯影儀現址處理地下水污染技術及設備之完整操作程序及技術，進而技術轉移，以提升國內地下水污染之現址處理技術或組裝處理設備能力。
5. 本計畫已建立復原後之該污染場址，整治期間及後續之土壤及地下水之環境品質監測或檢驗數據資料庫，可做為日後相似污染場址的整治、復育或研究之參考。
6. 本計畫預計完成 ZVINS 粉體及地電阻顯影儀現址處理地下水污染技術或設備之成本估算及經濟影響評估，以落實地下水污染現址整治應用技術之本土化目標。
7. 建議政府相關單位對土壤及地下水之整治政策，能多加重視及支持；尤其是對污染土壤及地下水污染嚴重列管之場址，能有效掌握事業單位或善良管理人之責任義務，依照污染者付費原則，嚴格監督整治進度及成效，以避免浪費國家資源及人民之血汗錢。
8. 由於國內對於 DNAPL 污染場址現地整治機會及經驗缺乏，尤其北部某污染場址為典型 DNAPL 污染場址，十分適合從事實作整治或學術領域方面之測試及研究，因而造成場址仍有其他單位持續整治及測試中，且因多處進行抽井而有污染擴散之趨勢，已向事業單位主管反應，建議立即停止進行抽出 DNAPL 污染地下水，以免污染源擴大發生。
9. 目前實驗室級最高產量為 50 L/day，經粗略成本估算 ZVINS 懸浮液單價約 280 NT\$/L(含藥品、人力、電力及儀器折舊等費用)，成本仍高，未來需積極研究開發改質後奈米零價鐵懸浮液更有效率量產方式、生產設備及投料機具設備，以因應大幅污染面積及高濃度 DNAPL 污染之污染場址現地整治。
10. 由於污染場址地下水之真實情形因經費不足而無法完全掌握，例如真實含氧量、地下水溫、pH 值、其他污染物干擾等問題，都會明顯影響 ZVINS 注入法之成敗。目前使用 ZVINS 注入 pumping 設備，仍有 N₂ 曝氣防止氧化效率是否能持續過久，在 ZVINS 到達 DNAPLs plumes 前尚未氧化，依舊保持強還原力之特性難題需要克服，將是未來可以改善之方向。另外，ZVINS 表面披覆高分子之阻氧效果及其溶解於地下水而呈現新鮮 ZVINS 之精確動力測試，仍需要再努力進行修正及測試。
11. 目前利用地電阻影像剖面法(RIP)來偵測地下水或土層各定點的電阻率變化，其施測面積約為 41.25 m × 30 m，成本約為 120,000 NT\$/次(含材料、人力、電力及儀器折舊等費用，不含鑽井費用)，若再加上 200 L/次之 ZVINS 懸浮液及出車交通費用成本，總計約為 250,000 NT\$/次，費用不貲。

七、研究進度及已完成之工作項目（甘特圖）

工作項目	年月													備註	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
1.DNAPLs/ZVInS 資料蒐集及分析整理															
2.完成 ZVInS 粉體之合成/表面改質															
3.完成 ZVInS 粉體表面改質前後之特性鑑定與分析															
4.完成表面改質 ZVInS 之在水中之懸浮性/水溶解度測試及建立最佳化條件															
5.實驗/貴儀數據整理及撰寫期中報告							期中查核點								
6.完成表面改質 ZVInS 處理 DNAPLs 之降解效率測試及最佳降解條件探討															
7.完成表面改質 ZVInS 處理 DNAPLs 之產物/副產物分析及確認															
8.建立表面改質 ZVInS 處理 DNAPLs 之還原降解反應機制/路徑之探討															
9.小型模擬 DNAPLs 污染場址之地電探測儀 RIP 測試及污染模擬追蹤分析															
10.利用 ZVInS 處理 DNAPLs 技術或設備之成本估算及經濟評估，並與其他處理技術之優缺點評估及比較															
11.完成實驗/貴儀數據總整理及期末報告							期末查核點								
工作進度估計百分比（%累積數）	10	15	20	25	32	44	55	65	70	80	90	100			
查核點	期中	1. 完成 ZVInS 粉體之合成/表面改質； 2. 完成 ZVInS 粉體表面改質前後之特性鑑定； 3. 完成表面改質 ZVInS 之懸浮性/水溶解度測試及建立最佳化條件與期中報告。													
	期末	1. 完成 ZVInS 處理 DNAPLs 之降解效率測試； 2. 完成 ZVInS 處理 DNAPLs 之產物/副產物分析及降解反應機制/路徑之探討； 3. 建立小型模擬 DNAPLs 污染場址之 RIP 測試及技術/設備之成本估算及經濟評估與期末報告。													
說明：															
1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。															
2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。															
3、「查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。															

八、參考文獻

1. 孫任賢，「微波誘導奈米零價鐵降解四氯乙烯及五氯酚之研究」，碩士論文，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程研究(2005)。
2. 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)。
3. Vogel T. M., Criddle C. S., and McCarty P. L., Transformation of halogenated aliphatic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 21(8), 722-736 (1987).
4. 官之嫻、李季眉、盧至人，「酚分解菌共代謝三氯乙烯」，第二十三屆廢水處理技術研討會論文集，第710-718頁(1998)。
5. 陳家洵，「台灣地區地下水污染之討論」，現代化研究，12，49-55 (1997)。
6. 盧至人(譯)，「地下水的污染整治」，國立編譯館 (1998)。
7. 行政院環境保護署地下水污染管制標準(2001)。
8. 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，72，178-200 (1999)。
9. 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，71，87-102 (1999)。
10. Glazier R., R. Venkatakrishnan, F. Gheorghiu, L. Walata, R. Nash, and W. Zhang, Nanotechnology takes root, *Civil Eng.*, 73(5), 64-69 (2003).
11. Cohen, R. M. and J. W. Mercer, DNAPL Site Evaluation, CRC Press (1993).
12. 陳呈芳工程師，重質非水相液體(DNAPL)污染調查技術介紹，中興工程顧問股份有限公司。
13. USEPA, Site Characterization Technologies for DNAPL Investigations, EPA542-R-04-017 (2004).
14. Chickadee Remediation Company: <http://www.chickadeeusa.com/site%20remediation.htm>.
15. Jerald, L. S., Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, *Air & Soil*, 519-527 (1996).
16. Christelle Courbet, Agnes Riviere, Simon Jeannotat, Sandro Rinaldi, Daniel Hunkeler, Hocine Bendjoudi, and Ghislain de Marsily, Complementing approaches to demonstrate chlorinated solvent biodegradation in a complex pollution plume: Mass balance, PCR and compound-specific stable isotope analysis, *J. Contam. Hydrol.*, 126, 315-329 (2011).
17. 行政院環保署應用監測式自然衰減整治法之可行性評估準則、設計及成效評估等規範

建置計畫(2012)。

18. McKnight, U.S., Fundera, S. G., Rasmussen, J. J., Finkel, M., Binning, P. J., and Bjerg, P. L., An integrated model for assessing the risk of TCE groundwater contamination to human receptors and surface water ecosystems, *Ecolog. Eng.*, 36, 1126-1137, (2010).
19. GEO, Lille Skensved, grundvandsforurening med chlorerede Oplosningsmidler, Groundwater contamination by chlorinated solvents, Assessment of afvaergeanlaeg, GEO projekt nr. 31817, Rapport 1 (2009).
20. Christensen, S.B. and Raun, K. D., Leakage of Point Sources of Contaminated Groundwater to Surface in a Water Framework Perspective, Master's Thesis. Institute for Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby, Denmark (2005).
21. Christensen, T. H., Lehmann, N., Jackson, T., and Holm, P. E., Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer materials, *J. Contam. Hydrol.*, 24, 75-84 (1996).
22. Klenk, I. D. and Grathwohl, P. Transverse vertical dispersion in groundwater and the capillary fringe. *J. Contam. Hydrol.*, 58, 111-128 (2002).
23. EPA, Integrated Risk Information System (IRIS), United States Environmental Protection Agency (2009).
24. Mayer, A. S. and Hassanizadeh. M., Soil and Groundwater Contamination: Nonaqueous Phase Liquids, American Geophysical Union, Washington, D.C. (2005).
25. Brusseau, M. L., Hatton, J., and DiGuseppi, W., Assessing the impact of source-zone remediation efforts at the contaminant-plume scale through analysis of contaminant mass discharge, *J. Contam. Hydrol.*, 126, 130-139 (2011).
26. Denis O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., and Kocur, C., Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resources*, 51, 1, 4-12. (2002).
27. 行政院環境保護署毒物物質管理(2012)。
28. 蔡欣怡,「三氯乙烯與四氯乙烯對人類肺癌細胞之毒性研究」, 碩士論文, 國立中央大學生命科學研究所(2000)。
29. 財團法人台灣癌症臨床研究發展基金會,「三氯乙烯可能會增加肝癌的風險」, 台灣癌症防治網(2013)。
30. 林佩雲、林財富,「氯離子對過硫酸鹽氧化地下水中三氯乙烯之影響」, 中興工程季刊,

31. National Primary Drinking Water Standard, USEPA (2006).
32. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, USEPA (2006).
33. Guidelines for Drinking Water Quality, WHO (2006).
34. 蔡欣怡,「三氯乙烯與四氯乙烯對人類肺癌細胞之毒性研究」,碩士論文,國立中央大學生命科學研究所(2000)。
35. 行政院環境保護署環境資料庫, CAS化學註冊號碼75-01-4。
36. Yang Z., Niemi A., Fagerlunda F., Illangasekare T., Detwiler R.L., Dissolution of dense non-aqueous phase liquids in vertical fractures: Effect of finger residuals and dead-end pools, *Journ. Contam. Hydrol.*, 149, 88-89 (2013).
37. 孫任賢,「微波誘導奈米零價鐵降解四氯乙烯及五氯酚之研究」,碩士論文,國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程研究,(2005)。
38. 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)。
39. Vogel, T. M., C. S. Criddle, and P. L. McCarty, Transformation of halogenated aliphatic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 21(8), 722-736 (1987).
40. 官之嫻、李季眉、盧至人,「酚分解菌共代謝三氯乙烯」,第二十三屆廢水處理技術研討會論文集, 710-718 (1998)。
41. Grathwohl, P. and G. Teutsch, In-situ remediation of persistent organic contaminants in groundwater, *International Conference on Groundwater Quality Protection*, 85-99 (1997).
42. 陳家洵,「台灣地區地下水污染之討論」,現代化研究, 12, 49-55 (1997)。
43. Gotpagar, J., Grulke, E., Tsang, T., and Bhattacharyya, D., Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron, *Environ. Prog.*, 16(2), 137-143 (1997).
44. 盧至人(譯),「地下水的污染整治」,國立編譯館(1998)。
45. Gillham R. W. and O'Hannesin S. F., Metal-catalyzed abiotic degradation of halogenated organic compounds, IAH Conference: Modern Trends in Hydrogeology, *Hamilton, Ontario*, May 10-13, 94-103 (1992).
46. Zhang, P., Simunek, J., and Bowman, R. S., Nonideal transport of solute and colloidal tracers through reactive zeolite/iron pellets, *Water Resources Research*, 40-44 (2004).
47. Naftz D. L., Fuller C. C., Davis J. A., Morrison S. J., Freethey, G. W., Feltcorn E. M., Gillham R. G., Piana M. J., Rowland R. C., and Blue J. E., Field demonstration of

- permeable reactive barriers to remove dissolved uranium from groundwater, *U.S. Environ. Prot. Agency*, Washington, D.C. (2000).
48. O'Hannesin S. F., and Gillham R. W., Long-term performance of an in situ iron wall for remediation of VOCs, *Ground Water*, 36, 164-170 (1996).
 49. Puls, R. W., Paul C. J., and Powell R. M., Application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: A field test, *Appl. Geochem.*, 14(8), 989-1000 (1999).
 50. Puls, R. W., Blows D. W., and Gillham R. W., Emplacement verification and long term performance monitoring of a permeable reactive barrier at the USGS Support Center, Elizabeth City, North Carolina, *IAHS Publ.*, 250, 459-466 (1999).
 51. Reeter C., Gavaskar A., Gupta N., and Saas B., Permeable reactive wall remediation of chlorinated hydrocarbons in groundwater, *Proceedings of the 2nd International Water Resources Engineering Conference* (1998).
 52. USEPA, Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation, USEPA/600/R-98/125 (1998).
 53. Bostick W. D., Shoemaker J. L., Osborne P. E., and Evans-Brown B., Treatment and disposal options for a heavy metals waste containing soluble technetium-99, *Emerg. Technol. Hazard. Waste Manage.*, 345-367 (1990).
 54. Bowers A. R., Ortiz C. A., and Cardozo, R. J., Iron process for treatment of Cr(VI) wastewaters, *Met. Finish.*, 465-473 (1986).
 55. Blowes D. W. and Ptacek C. J., Geochemical remediation of groundwater by permeable reactive walls: removal of chromate by reaction with iron-bearing solids, Subsurface Restoration Conference, *3rd International Conference on Ground Water Quality Research*, 21-24 (1992).
 56. Dearden R.A., Noy D.J., Lelliott R. M.R., Wealthalla G.P. Wilson, Release of contaminants from a heterogeneously fractured low permeability unit underlying a DNAPL source zone, *Journ. Contam. Hydrol.*, 153, 141-155 (2013).
 57. Sweeny K. H. and Fischer J. R., Decomposition of halogenated pesticides, *U.S. Patent*, 3,737,384 (1973).
 58. Senzaki T. and Kumagai Y., Removal of chlorinated organic compounds from wastewater by reduction process: III. Treatment of tetrachloroethane with iron powder II, *Kogyo Yosui*,

391, 29-35 (1988).

59. Keely J. F., Introduction, Seminar Publication: Transport and Fate of Contaminants in the Subsurface, Chapter 1, EPA-625-4-89-019, 1-4 (1989).
60. 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).
61. Gillham R. W., Cleaning halogenated contaminants from groundwater, *U.S. Patent*, No. 5,266,213, Nov. 30 (1993).
62. Palmer C. D. and Puls R. W., Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils, *U. S. EPA Ground Water Issue*, EPA/540/S-94/505 (1994).
63. Starr R. C. and Cherry J. A., In-Situ remediation of contaminated ground water: the funnel-and-gate system, *Ground Water*, 32(3), 465-476 (1994).
64. Kent D. B., Davis J. A., Anderson L. C. D., Rea B. A., and White T. D., Transport of chromium and selenium in the suboxic zone of a shallow aquifer: Influence of redox and adsorption reactions, *Water Resour. Res.*, 30(4), 1099-1114 (1994).
65. Powell R. M. and Puls R. W., Proton generation by dissolution of intrinsic or augmented aluminosilicate minerals for in situ contaminant remediation by zero-valence-state iron, *Environ. Sci. Technol.*, 31(8), 2244-2251 (1997).
66. Powell R. M., Puls R. W., and Paul, C. J., Chromate reduction and remediation utilizing the thermodynamic instability of zero-valence state iron, Proceedings Water Environment Federation, Innovative Solutions for Contaminated Site Management, *Water Environment Federation*, Miami, Florida, March 6-9 (1994).
67. Powell R. M., Puls R. W., Hightower S. K., and Clark D. A., Corrosive and geochemical mechanisms influencing in situ chromate reduction by metallic iron, 209th ACS National Meeting, *American Chemical Society*, Anaheim, California April 2-7 (1995).
68. 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).
69. 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).
70. Blowes D. W., Ptacek C. J., Benner S. G., Waybrant K. R., and Bain J. G., Porous reactive walls for the prevention of mine drainage: a review, *Mineral Processing*, (1997).

71. Pratt A. R., Blowes D. W., and Ptacek C. J., Products of chromate reduction on proposed remediation material, *Environ. Sci. Technol.*, 31(9), 2492-2498 (1997).
72. 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).
73. Nyer E. K., Dnapi-stop the madness, *Ground Water Monitor. Remed.*, 19(1), 62-66 (1999).
74. Gandhi S., Oh B. T., Schnoor J. L., and Alvarez P. J., Degradation of TCE, Cr(VI), sulfate, and nitrate mixtures by granular iron in flow-through columns under different microbial conditions, *Water Res.*, 36(3), 1973-1982 (2002).
75. Fruchter J. S., Cole C. R., Williams M. D., Vermeul V. R., Amonette J. E., Szecsody J. E. Creation of a subsurface permeable treatment zone for aqueous chromate contamination using in situ redox manipulation, *Ground Water Monit. Remed.*, 20, 66-77 (2000).
76. Ramsburg C. A. and Pennell K. D., Density-modified displacement for DNAPL source zone remediation, Density conversion and recovery in heterogeneous aquifer cells, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 76-87 (2002).
77. She H. Y. and Sleep B. E., Removal of perchloroethylene from a layered soil system by steam flushing, *Ground Water, Monitor. Remed.*, 19, 70-77 (1999).
78. C. D. almer and P. R. Wittbrodt, Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites, *Environ Health Perspect*, 92, 25-40(1990)
79. 莊萬發編撰，超微粒子理論應用，復漢出版社(1995)。
80. 陳郁文，奈米材料在觸媒上的運用，*化工*，5(5)，21-28 (1998)。
81. 馬振基，「奈米材料科技原理與應用」，全華科技圖書公司，(2003)。
82. 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)。
83. Reetz M. T. and Helbig W., Size-selective synthesis of nanostructured transition metal cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(16), 7401-7402 (1994).
84. Zhang, W-X, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *J. Nanoparticle Res.*, 5, 323-332 (2003).
85. Suthan S. Suthersan, Remediation Engineering Design Concepts, CRC Press, 362 (1997).
86. Johnson T. L., Scherer M. M., and Tratnyek P. G., Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, 30(8), 2634-2640 (1996).

87. Puls R. and Paul C., Low –flow purging and sampling of groundwater monitoring wells with dedicated systems, *Gwmr Winter 1995*, 116-123 (1995).
88. 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).
89. Lien H. and Zhang W. X., Complete dechlorination of chlorinated ethenes with nanoparticles, *Colloid Surface A.*, 191, 97-105 (2001).
90. Lien H. and Zhang W. X., Reactions of chlorinated methanes with nanoscale metal particles in aqueous solutions, *J. Environ. Eng.*, 125(11), 1042-1047 (1999).
91. James T. Nurmi, Paul G. Tratnyek, Vaishnavi Sarathy , Donald R. Baer , James E. Amonette , Klaus Pecher , Chongmin Wang , John C. Linehan , Dean W. Matson , R. Lee Penn , and Michelle D. Driessen, Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1221-1230 (2005).
92. Li X. Q. and Zhang W. X., Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles – a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), *J. Phys. Chem. C*, 111, 6939-6946 , (2007).
93. Sun Y. P., Li X. Q., Cao J. S., Zhang W. X., and Wang H P., Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Adv. Colloid Interface*, 120, 47-56 (2006).
94. Li X. Q., Elliot D. W., and Zhang W. X., Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects, *Crit. Rev. Solid State*, 31, 111-122 (2006).
95. Wang C. B. and Zhang W. X., Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2154-2156 (1997).
96. Uegami M., Kawano J., Okita T., Fujii Y., Okinaka K., Kakuyua K., et al, Iron particles for purifying contaminated soil or ground water. Process for producing the iron particles, purifying agent comprising the iron particles, process for producing the purifying agent and method of purifying contaminated soil or ground water, Toda Kogyo Corp., US Patent Application 0217974 A1 (2003).
97. Yoo B. Y., Hernandez S. C., Koo B., Rheem Y., and Myung N. V., Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron–nickel, and iron–palladium nanowires for environmental remediation applications, *Water. Sci. Technol.*, 55, 149-156 (2007).

98. Glavee G. N., Klabunde K. J., Sorensen C. M., and Hadjipanayis G. C., Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media – formation of nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B powders, *Inorg. Chem.*, 34, 28-35 (1995).
99. Grinstaff M. W., Salamon M. B., and Suslick K. S., Magnetic-properties of amorphous iron, *Phys. Rev. B*, 48, 269-273 (1993).
100. Signorini L., Pasquini L., Savini L., Carboni R., Boscherini F., and Bonetti E., Sizedependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles, *Phys. Rev.*, 68-70 (2003).
101. Liu Y., Majetich S. A., Tilton R. D., Sholl D. S., and Lowry G. V., TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1338-1345 (2005).
102. Phenrat T., Saleh N., Sirk K., Tilton R. D., Lowry G. V., Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 284-290 (2007).
103. Kakani S. L. and Kakani A., Material science, New Delhi: New Age International Publishers (2004).
104. Yan W. L., Herzing A. A., Kiely C. J., Zhang W. X., Nanoscale zero-valent iron (nZVI): aspects of the core–shell structure and reactions with inorganic species in water, *J. Contam. Hydrol.*, 118, 96-104 (2010).
105. Song H. and Carraway E. R., Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zerovalent iron: kinetics, pathways, and effects of reaction conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6237-6245 (2005).
106. Wang C. B. and Zhang W. X., Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2154-2156 (1997).
107. Phenrat T., Kim H. J., Fagerlund F., Illangasekare T., Tilton R. D., and Lowry G. V., Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe(0) nanoparticles in sand columns, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 5079-5085 (2009).
108. Yuan L., Illangasekare T. H., Kitanidis K. P., Long-term mass transfer and mixing-controlled reactions of a DNAPL plume from persistent residuals, *Journ. Contam. Hydrology*, 157, 11-24 (2014).
109. Fruchter J. S., Cole C. R., Williams M. D., Vermeul V. R., Amonette J. E., Szecsody J. E.,

- Creation of a subsurface permeable treatment zone for aqueous chromate contamination using in situ redox manipulation, *Ground Water Monit Remed.*, 20, 66-77 (2000).
110. Wei Wang, Minghua Zhou, Zhaohui Jin and Tielong Li, Reactivity characteristics of poly(methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation, *Journal of Hazardous Materials*, 15, 724-430 (2010)
111. Fruchter J. S., Cole C. R., Williams M. D., Vermeul V. R., Amonette J. E., Szecsody J. E., Creation of a subsurface permeable treatment zone for aqueous chromate contamination using in situ redox manipulation, *Ground Water Monit Remed.*, 20, 66-77 (2000).
112. Pankow, J.F., and Cherry J. A., Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater, *Waterloo Press*, 522 (1996).
113. 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), 2564-2569 (2000).
114. Choe S., Chang Y. Y., Hwang K. Y., and Khim J., Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere*, 41(8), 1307-1311 (2000).
115. Sweijen T., Hartog N., Marsman A., Keijzer J. S T., The transport behaviour of elemental mercury DNAPL in saturated porous media: Analysis of field observations and two-phase flow modelling, *Journ. Contam. Hydrol.*, 161, 24-34 (2014).
116. Eary L. E. and Rai D., Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion, *Environ. Sci. Technol.*, 22(8), 972-977 (1988).
117. Orth W. S. and Gillham R. W., Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 , *Environ. Sci. Technol.*, 30, 66-71 (1996).
118. Su C. and Puls R. W., Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products, *Environ. Sci. Technol.*, 33(1), 163-168 (1999).
119. U.S. Air Force, Design guidance for application of permeable barriers to remediate dissolved chlorinated solvents, *U.S. Army Corps of Engineers*, DG 1110-345-11 (1997).
120. Allen-King R. M., Halket R. M., and Burris D. R., Reductive transformation and sorption of cis- and trans-1,2-dichloroethene in a metallic iron-water system, *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 424-429 (1997).
121. 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，72，178-200

(1999)。

122. 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，71，87-102 (1999)。
123. USEPA, An overview of underground storage tank remediation options, Office of Solid Waste and Emergency Response, USEPA/510/F-93/029 (1993).
124. Reinhart D, R., Clausen C., Geiger C. L., Quinn J., and Brooks K., Zero-valent metal emulsion for reductive dehalogenation of DNAPLs, *U.S. Patent*, 7037946 (2006).
125. Clausen C. A., Quinn J. W., Geiger C. L., Reinhart D., Filipek L. B., Coon C., and Devor R., Contaminant removal from natural resources, *U.S. Patent*, 7008964 (2006).
126. Zhang W. X., Dispersed zero-valent iron colloids, *U.S. Patent*, 20050199556 (2005).
127. Chowdhury A. K., Kinsman L., and Wilk S. K., Method for treating recalcitrant organic compounds, *U.S. Patent*, 20050056598 (2005).
128. Hensman, C. and Ramage M. D., Material and method for water treatment, *U.S. Patent*, 20050051493 (2005).
129. Sorenson, K. S. J., Emplacement of treatment agents using soil fracturing for remediation of subsurface environmental contamination, *U.S. Patent*, 20050006094 (2005).
130. Harrup M. K. and Stewart F. F., Organic/inorganic nanocomposites, methods of making, and use as a permeable reactive barrier, *U.S. Patent*, 20050124748 (2005).
131. Jiwon Choi , Ryo Tamaki , Seung Gyoo Kim , and Richard M. Laine, Organic/Inorganic Imide Nanocomposites from Aminophenylsilsesquioxanes, *Chemistry of materials*, 15 ,3365-3375(2003)
132. Alvarez, P. J., Till, B. A., Weathers, L. J., Parkin, G. F., and Schnoor, J. L., Fe(0)-based bioremediation of aquifers contaminated with mixed wastes, *U.S. Patent*, 6719902 (2004).
133. Miller C. T., Density-enhanced remediation of non-aqueous phase liquid contamination of subsurface environments, *U.S. Patent*, 6261029 (2001).
134. Miller, C. Y., Density-enhanced remediation of dense non-aqueous phase liquid contamination of subsurface environments, *U.S. Patent*, 6190092 (2001).
135. Batchelor B., Hapka A. M., Igwe G. J., Jensen R. H., Mcdevitt M. F., Schultz D. S., and Whang J. M., Method for Remediating contaminated soils, *U.S. Patent*, 5789649 (1998).
136. Hunt S. C., Meiggs T. O., Murdoch L. C., and Slack W. W., Method and system for bioremediation of contaminated soil using inoculated support spheres, *U.S. Patent*, 5733067

(1998).

137. 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).
138. Elliott D. and W. Zhang, Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 35(24), 4922-4926 (2001).
139. Glazier R., R. Venkatakrishnan, F. Gheorghiu, L. Walata, R. Nash, and W. Zhang, Nanotechnology takes root, *Civil Engineering*, 73(5), 64-69 (2003).
140. Cohen R. M. and Mercer J. W., DNAPL Site Evaluation, CRC Press (1993). De Marsily, Quantitative Hydrogeology: Groundwater Hydrology for Engineers, *Academic Press, Florida*, 440 (1986).
141. Pankow J. F. and Cherry J. A., Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater, *Waterloo Press*, 522 (1996).
142. 行政院環境保護署地下水污染管制標準(2001)。
143. 鐘進渝,「地電儀影像法應用於地層污染檢測之研究」,碩士論文,國立中央大學(2001)。
144. Matheson L. J. and Tratnyek P. G., Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, 28(12), 2045-2053 (1994).
145. Blowes D. W., Ptacek C. J., and Jambor J. L., In-Situ remediation of Cr(VI)- chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls, *Environ. Sci. Technol.*, 31(12), 3348-3357 (1997).
146. Blowes D. W., Puls R. W., Bennett T. A., Gillham R. W., Hanton-Fong C. J., and Ptacek C. J., In-situ porous reactive wall for treatment of Cr(VI) and trichloroethylene in groundwater, TCTCE, *St. Petersburg, Florida*, 9-12 (1997).
147. Eary L. E. and Rai D., Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C, *Amer. J. Sci.*, 289, 180-213 (1989).
148. Fetter C. W., Contaminant Hydrogeology, 2nd ed., Prentice Hall, NJ, 500 (1999).
149. Gillham R. W. and O'Hannesin S. F., Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, 32(6), 958-967 (2004).
150. Gould J. P., The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron, *Water Res.*, 16, 871-877 (1982).

151. Harter T., Wagner, S., and Atwill, E. R., Colloid transport and filtration of *Cryptosporidium parvum* in sandy soils and aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 34(1), 62-70 (2000).
152. Powell R. M., Puls R. W., Hightower S. K., and Sabatini D. A., Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation, *Environ. Sci. Technol.*, 29(8), 1913-1922 (1995).
153. Ryan J. N., and Elimelech M., Colloid mobilization and transport in groundwater, *Colloid Surface A.*, 107, 1-56 (1996).
154. Sweeny K. H. and Fischer J. R., Reductive degradation of halogenated pesticides, *U. S. Patent*, 4,382,865 (1972).
155. Zhang P., Johnson W. P., Piana M. J., Fuller C. C., and Naftz D. L., Potential artifacts in interpretation of differential breakthrough of colloids and dissolved tracers in the context of transport in a zero-valent iron permeable reactive barrier, *Ground Water*, 39(6), 831-840 (2001).
156. 張立德、牟季美，「奈米材料和奈米結構」，滄海書局(2002)。
157. 程淑芬，「斗匣式現地地下水污染復育技術之探討—含氯有機化合物以零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)。
158. 孫任賢，「微波誘導奈米零價鐵降解四氯乙烯及五氯酚之研究」，碩士論文，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程研究(2005)。
159. 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)。
160. USEPA, Metal-enhanced dechlorination of volatile organic compounds using an in-situ reactive iron wall, National Risk Management Research Laboratory and office of Research and Development, EPA/542/R-99/006 (1999).
161. Jerald L. S., Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, *Air & Soil*, 519-527 (1996).
162. 王智龍、周志儒、林啟燦、葉寶華，「利用微波處理四氯乙烯之研究」，第十六屆廢棄物處理技術研討會論文集，國立高雄第一科技大學(2001)。
163. 陳致谷、張添晉「土壤污染生物復育技術之應用及展望」，工業污染防治，53，113-137 (1995)。
164. 顧洋、馬志明「以紫外線/二氧化鈦程序處理氣相三氯乙烯污染物反應行為之研究」，

中華民國環境工程學會第十五屆空氣污染控制技術研討會論文集，國立中山大學，271-278 (1998)。

165. 王智龍，「利用微波處理與光化學還原四氯乙烯」，碩士論文，國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程研究所(2002)。
166. 行政院環境保護署土壤及地下水污染整治網之土壤及地下水管制標準網址 (http://sgw.epa.gov.tw/public/0401_Top.asp?Top=3)。