



## 環境部環境管理署

112 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

# 利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種 去除地下水中氯酚類污染物 期末報告(定稿)

主辦單位：  環境部環境管理署  
專案執行單位： 臺北醫學大學／公共衛生學系所  
專案主持人： 胡景堯 教授  
專案執行期間： 112 年 12 月 15 日起至  
113 年 11 月 29 日止

中 華 民 國 113 年 12 月 印製



## 審查意見回覆對照

## 環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■構想書 ☐申請計畫書 ☐期中報告  
☐修正計畫書 ☐期末報告

## 審查意見回覆對照表

計畫年度	112年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：胡景堯 NO：R19	
計畫名稱	利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. P.9提到過錳酸根會造成地下水的色度升高，在國內較不受歡迎，計畫中有無後續說明本方法與國外資料比較。 2. 有關乾冰使用之成本考量。 3. 研究方法介質僅用水較難說服實際面上的運用。 4. P13.圖六-單位請再確認。		1. 感謝委員的指證，由於美國環保署已經將過錳酸根列為土壤地下水整治的化學藥劑之一，計畫書中已將相關佐證比較列於表七。 2. 感謝委員的建議，目前台灣乾冰售價小於每公斤100元，應該不會有成本過高的問題。 3. 感謝委員的指正，本研究砂箱合成實驗會使用土壤介質。 4. 感謝委員的糾正，y軸單位改為吸光值。	
委員二 1. 土壤中適當的鐵錳含量如何判定？若用添加方式如何確保均勻度？環境背景中存在其他許多複雜基質，對高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物的影響也應一併討論。		1. 感謝委員的建議，本研究會進行土壤中元素分析以估計其鐵錳含量，若過低則會以人工混合的方式添加鐵錳礦物。未來現地整治則可以溶液的方式與次氯酸鹽一起注入。 2. 感謝委員的建議，本研究的水質條件實驗會考慮土壤基質的影響。	
委員三 1. 氯酚在目前國內污染場址，除中石化場址外，出現情形如何？建議能補充說明其重要性。 2. 本技術雖然不用加入氧化劑，但是加入二氧化碳，其整體經濟以及能耗增加部分，建議能探討。		1. 感謝委員的建議，國內酚及氯酚類化合物列管廠址一覽請見表三，雖然目前沒有氯酚類化合物的污染場址，但總酚的場址仍然不少。高價鐵錳物種去除酚及氯酚類化合物的能力相差不大，故只要能將氯酚礦化，理論上也可以將酚礦化。 2. 感謝委員的建議，整體經濟以及能耗增加部分會以生命週期評估探討。	
委員四 1. 附件1-11，本計畫整體研究架構包含離地合成去除實驗、現地合成去除實驗，以及LCA 碳排評估，其架構完整，惟在LCA 碳排評估建議宜強化說明。 2. 附件1-11，有關本計畫說明於水中加入各種土壤中常見的鐵錳礦物後，調整pH值至鹼性並加入不同濃度的次氯酸鈉，在適當的		1. 感謝委員的建議，已補充說明於計畫書研究方法及步驟的部分。 2. 感謝委員的建議，已補充說明於計畫書研究方法及步驟的部分。 3. 感謝委員的建議，遵照辦理於計畫書及期中報告說明。 4. 感謝委員的建議，遵照辦理補上頁碼編號。	



<p>時間取樣以分光光度計法分析水中的鐵酸根或過錳酸根的濃度，以探討現地合成鐵酸根及過錳酸根的可行性及最佳的配比，建議宜補充說明本計畫實驗之操作參數。</p> <p>3. 附件1-13，有關本計畫預期目標及可能成果說明，其內容建議多針對利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物，直接產生之成果進行說明。</p> <p>4. 建議本計畫補上頁碼編號，以利委員檢視。</p>	
<p>委員五</p> <p>1. 建議試驗條件考量實務需求，例如場址實際氯酚濃度，分布在土壤或是地下水層，反應劑現場可行添加之方式。</p>	<p>1. 感謝委員的建議，本研究目前尚未計畫進行模廠實驗，若實驗結果良好，未來進行模場實驗時會針對實務需求進行探討。</p>
<p>委員六</p> <p>1. 地下水硬度對此現地合成高價鐵錳化合物的影響。</p> <p>2. 合成反應的影響範圍。</p> <p>3. 符合專案主題，可行性有待探討。</p>	<p>1. 感謝委員的建議，硬度會納入水質參數進行探討。</p> <p>2. 感謝委員的建議，合成反應的影響範圍會納入現地實驗進行探討。</p>
<p>委員七</p> <p>1. 計畫書中說明：“現地鐵酸根合成技術：本技術於國內外已有發展，學理上已具有可行性，但尚未用於地下多孔隙水環境，亦缺乏最佳操作參數。”</p> <p>2. 本計畫利用土壤中本來就有的鐵錳元素，”...以先添加鹼性物質及次氯酸根現地合成鐵酸根及過錳酸根，再注入二氧化碳或其他的無機酸將水質調整成中性進行反應，這樣土壤中的鐵元素總量就不會增加，可避免土壤孔隙堵塞的問題。充分利用污染場址計有的物質...”。</p> <p>3. 現地土壤含有一些天然有機物，本計畫也會探討 TOC 對鐵酸根的生成及對氯酚的去除的影響。</p> <p>4. 氯酚是典型的有機污染物，容易被氧化去除。但國內氯酚污染場址(農藥為主)已不多見。</p> <p>5. 天然物質(土壤中本來就有的鐵錳元素)經此改質後的最終環境宿命?建議討論。</p>	<p>1. 感謝委員的建議，本研究目前只著重於技術開發，最佳操作參數的探討為本計畫的研究目的之一。</p> <p>2. 本計畫的概念是以次氯酸根氧化土壤中本來就有的鐵錳元素形成高價鐵錳物種，故土壤中鐵錳元素總量不變。</p> <p>3. 感謝委員的建議，已補充說明於計畫書研究方法及步驟的水質參數實驗的部分。</p> <p>4. 感謝委員的建議，國內近年來陸續發現一些酚及氯酚類化合物的土水污染場址，其中最具代表性的場址為台南中石化安順廠的五氯酚污染。國內酚及氯酚類化合物列管廠址一覽請見表三，雖然目前沒有氯酚類化合物的污染場址，但總酚的場址仍然不少。高價鐵錳物種去除酚及氯酚類化合物的能力相差不大，故只要能將氯酚礦化，理論上也可以將酚礦化。</p> <p>5. 感謝委員的建議，本研究會以固相分析討論其結晶型態以了解其最終環境宿命。</p>



# 環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☒申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☐期末報告

## 審查意見回覆對照表

計畫年度	112年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：胡景堯 NO：R16	
計畫名稱	利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 附件 8-17，「其中最常見...軟錳礦(pyrolusite, $\beta$ - $\text{MnO}_2$ )」，誤繕請修正。 2. 此計畫若順利進行，方可去除水中氯酚類污染物，惟建議評估實場之可行性。		1. 感謝委員的建議，遵照辦理。 2. 感謝委員的建議，本研究會進行砂箱實驗以評估實場之可行性。	
委員二 1. 研究設計以先添加鹼性物質及次氯酸根現地合成鐵酸根及過錳酸根，再注入二氧化碳或其他的無機酸將水質調整成中性進行反應，這樣土壤中的鐵元素總量就不會增加，可避免土壤孔隙堵塞的問題。若反應劑量不足，只需再添加鹼性物質及次氯酸根即可。唯在操作時如何即時掌握現地合成鐵酸根及過錳酸根的劑量是否足夠據以調整鹼性物質、次氯酸根、及二氧化碳的注入量，應有即時判斷機制，以避免產生鐵錳氧化物固體顆粒阻塞土壤孔隙造成反效果。 2. 乾冰的投放方式應有所說明。 3. 乾冰的投放位置將造成地下水偏酸性，對鐵錳化合物的型態轉變、及欲利用鐵酸根及過錳酸根進行氯酚降解的影響也應納入討論。		1. 感謝委員的建議，本研究會進行砂箱實驗以評估達西滲透性係數的變化以了解適合的操作條件及阻塞發生時的水頭變化情形。相關敘述請見 P.17。 2. 由於乾冰是固體，故其投放方式以重力或推力注入為主。相關敘述請見 P.17。 3. 感謝委員的建議，本研究會進行砂箱實驗搭配固相表面分析加以討論。	
委員三 1. 研究中是否擬以次氯酸在鹼性條件下，氧化鐵錳，成為鐵酸或高錳酸根？如果是，建議應考量其與天然有機質生成之消毒副產物，如果濃度過高，反而影響在現場使用的可能性。 2. 現場注入二氧化碳，其注入量取決於質傳情形。此部分建議應探討可行性，包括處理效果、成本、及能耗。		1. 感謝委員的建議，遵照辦理。相關敘述請見 P.16。 2. 感謝委員的建議，遵照辦理。相關敘述請見 P.17。	





<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 附件8-6，有關具體敘明研究成果對本署政策推動之助益，其於產業面提及申請新型專利1件與洽談產業合作開發地高價鐵錳物種合成技術及開發乾冰中和緩衝技術，惟於附件8-5(二)產業面卻未提及。</li> <li>2. 附件8-42，有關十一、研究經費(四)臨時工資，建議說明待聘之人員於本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍。另修正表中總計(一)~(四)合計為285,000。</li> <li>3. 本研究將利用生命週期評估(Life cycle assessment, LCA)比較本方法與直接加入鐵酸根去除單位氯酚的碳排放量，以評估其減碳效益。</li> <li>4. 本研究使用乾冰作為中和緩衝劑，由於土壤地下水系統為一種半封閉的環境，氣體注入需要加壓，但直接投放固體卻可利用其半封閉的特性大幅減少溢散量，進而減少加藥所需的能量，可有效減少碳排放量。惟建議說明將使用乾冰作為中和緩衝劑應注意事項。</li> <li>5. 本研究嘗試利用注入鹼性次氯酸鹽的方式，現地合成高價鐵錳氧化物，將鐵錳元素從反應物變成催化劑，不需持續注入鐵酸根及過錳酸根，避免形成大量不可溶解的鐵錳沉澱物堵塞土壤孔隙而造成傳輸困難，具技術前瞻性。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員的指教，遵照辦理。相關敘述請見二、成果績效自評表。</li> <li>2. 感謝委員的指教，遵照辦理。相關敘述請見P.38。</li> <li>3. 感謝委員的指教，遵照辦理，相關結果會於報告中呈現。</li> <li>4. 感謝委員的指教，遵照辦理，相關結果會於報告中呈現。</li> <li>5. 感謝委員的肯定。</li> </ol>
<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 建議應考慮未來應用時所遇到的困難進行研究。</li> <li>2. 本研究與相關文獻中研究之差異為何。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員的建議，遵照辦理。</li> <li>2. 感謝委員的建議，遵照辦理。</li> </ol>
<p>委員六</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 總酚僅有監測標準，未列有管制標準。超過監測標準僅需監測即可，不會被納入列管場址。</li> <li>2. 建議試驗設計考量實務需求，例如場址實際氯酚濃度，分布在土壤或是地下水層，反應劑現場可行添加之方式，可先與業界交流，以增進研究成果實務運用潛力。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員的指正。</li> <li>2. 感謝委員的建議，遵照辦理。</li> </ol>
<p>委員七</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫無研究生參與請說明。</li> <li>2. 「現地合成去除實驗」情境式在砂箱執行名</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本團隊一般的實驗工作會由大專生完成，固相表面分析及產物分析會由計畫主持人及研究生負責執行，研究生沒列入工作人員主要</li> </ol>



<p>稱宜修正。</p> <p>3. 生命週期評估須借助 SimaPro，請補充說明。</p>	<p>是因為他主要負責國科會計畫的研究工作，無法在本計畫中列名。</p> <p>2. 感謝委員的建議，遵照辦理。相關敘述請見 P.17。</p> <p>3. 感謝委員的建議，遵照辦理。相關敘述請見 P.19。</p>
<p>委員八</p> <p>1. 計畫主持人及本計畫執行團隊的學術研究能力佳，足以勝任本計畫。主持人及本計畫執行團隊近五年的研究績效佳。</p> <p>2. 本計畫對國內土壤及地下水污染整治的推動有貢獻。</p> <p>3. 本計畫書撰寫具體完整，計畫書中已經說明本計畫的執行方式。</p> <p>4. 計畫書所述的構想具可行性，且具有實務應用潛力(本計畫擬：“...以次氯酸根氧化土壤中本來就有的鐵錳元素形成高價鐵錳物種，故土壤中鐵錳元素總量不變...”)(經氧化改變的地下環境(如孔隙...等)值得評估，另氧化反應被用以氧化非標的物質所消耗的氧化力，值得討論。其他的物種對整體污染改善成效的影響也值得了解)(酚類物質氧化不完全的中間產物的物化與毒理特性值得評估，中間產物的傳輸擴散性(擴大污染範圍)也值得了解(是否更容易擴散?))。</p> <p>5. 計畫執行期限合理，也已經說明預期的研究成果。</p>	<p>1. 感謝委員的肯定。</p> <p>2. 感謝委員的肯定。</p> <p>3. 感謝委員的肯定。</p> <p>4. 感謝委員的建議，遵照辦理。</p> <p>5. 感謝委員的肯定。</p>
<p>委員九</p> <p>1. 耗材費:實驗廢棄物/廢液清運費請單獨編列。</p>	<p>1. 感謝委員的建議，但本校的實驗廢棄物/廢液清運是由學校總務處統一處理，所以/廢液清運費用含在行政事務費中。</p>



# 環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☐申請計畫書 ☒期中報告  
☐修正計畫書 ☐成果報告

## 審查意見回覆對照表

計畫年度	112 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他		主持人：胡景堯 NO：D1
計畫名稱	利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物		
審查意見		執行單位回覆	
委員一		1. 感謝委員的建議，但由於五氯酚毒性過高，水溶性過低，不適合用於砂箱實驗，故以本研究以三氯酚為標的。	
1. 建議未來氯酚之去除宜以三、五氯酚為標的。		2. 感謝委員的建議，由於國內污染場址之氯酚類濃度不一，本研究主要以酚及氯酚類化合物地下水監測標準及管制標準的 10 倍為添加濃度，以低於標準值為目標濃度。	
2. 添加之氯酚濃度應考量目前國內污染場址之污染情形。		3. 感謝委員的建議，遵照辦理，請參考 18 頁。	
3. 砂箱合成去除實驗應具體說明砂箱製備方式、組成成分(百分比)。		4. 感謝委員的建議，遵照辦理，請參考 42 頁。	
4. 除礦物種類及次氯酸鹽劑量外，建議可探討其他干擾因子之影響(例如 SOM、含水率...)		5. 感謝委員的指正，遵照辦理，請參考 1 頁。	
5. 表 1-1 所列三、五氯酚之監測及管制值有誤應修正(差了 10 <sup>6</sup> 倍，g/l→mg/l)(3700→3.7)			
委員二		1. 感謝委員的指正，2,4,6-三氯酚之 HPLC 檢量線圖以補充至頁。但由於五氯酚水溶性過低，且無法以 HPLC 分析，故無法提供 HPLC 檢量線圖。	
1. 本研究係針對三氯酚或五氯酚等高毒性的物質。惟實驗對於 HPLC 的檢量線為酚、對一氯酚及 2,4-二氯酚之檢量線。請補充說明。		2. 感謝委員的建議，已補充二氯酚及三氯酚的降解機制如圖 3-4。	
2. 圖 3-3 鐵酸根去除水中氯酚類化合物的機制圖。圖為對氯酚的降解機制，建議補充其他氯酚類化合物的降解機制圖。		3. 由於土壤地下水環境具備半封閉性(質量傳輸較慢)本團隊將以添加固體氫氧化鈉的方式在局部形成高 pH 的環境，以利六價鐵合成。	
3. 對次氯酸根合成六價鐵影響最大的水質參數為 pH，由半反應式(1)~(3)可知理論上當 pH>10 時次氯酸根才具有氧化三價鐵為六價鐵的能力。請補充說明未來如何在現地維持此高 pH 值。		4. 感謝委員的建議，遵照辦理，請參考 29 頁。	
4. 圖 5-1 及 5-2 分別比較玻璃容器與塑膠容器相同反應條件下六、七價鐵生成量。建議補充說明所使用的塑膠材質。		5. 感謝委員的建議，由於本研究原本的方法無法有效去除三氯酚，故後來改以固態合成法法和成六價鐵，其生成量與時間的關係如圖 5-18(b)所示。	
5. 圖 5-3 及 5-5 分別比較次氯酸鹽添加量對於六、七價鐵生成量關係圖。建議增加探討六、七價鐵生成量隨時間變化的情形。		6. 感謝委員的建議，本研究已考量其他的酸性物質(硫酸及碳酸氫鈉)，請參考 48 及 49 頁。	
6. 本研究擬注入二氧化碳(乾冰)將水質調整成中性進行反應。建議補充目前的研究數據。建議考量其他的酸性物質。		7. 感謝委員的建議，本研究已補充各種礦物所使用的粒徑分布及比表面積，如表 5-1。	



<p>7. 在比較不同礦物對於六、七價鐵生成量關係的實驗中，請補充說明各種礦物所使用的粒徑分布。及其對生成量的影響。</p>	
<p><b>委員三</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本研究已初步完成實驗設計及礦物種類對目標污染物去除效果，後續宜再強化礦物種類對目標污染物去除效果實驗並加速砂箱實驗和生命週期評估工作。</li> <li>2. 表 1-1 之單位可能有誤？</li> <li>3. 本文中提及之圖和表編碼等，可能有誤植？</li> <li>4. P.32，對氯酚和二氯酚加氯反應後，可能 A、B、C 產物是否已驗證？結果？</li> <li>5. HPLC 為本研究主要分析儀器之一，宜盡速修復，以利後續研究順利進行。</li> <li>6. 宜強化呈現使用材料反應前後的固相表面特性成果？</li> <li>7. 實驗室杯瓶試驗顯示在高 pH 值(pH=12)較易生成六價鐵和七價錳，惟應將現地環境 pH 值納入實驗參數選擇考量；另當 pH 為中性時，二氯酚及其氯化產物可在 1 小時內被完成去除(未見成果呈現)，宜再評估於整治過程調整 pH 值在實場應用之可行性或限制及經濟效益。</li> <li>8. 宜說明六價鐵和七價錳在不同環境因子(如 pH、溫度、土壤基質等)穩定存在的持續時間或壽命？其氧化降解專一性？</li> <li>9. 生成毒性較高副產物的可能性或預防方法？</li> <li>10. 成果報告宜說明本研究成果的實場應用性和限制及後續具體可行的精進或優化的研究方向？</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員的建議，遵照辦理，請參考期末報告。</li> <li>2. 感謝委員的指正，遵照辦理，請參考 1 頁。</li> <li>3. 感謝委員的指正，遵照辦理。</li> <li>4. 相關樣品已送中研院分析，將在定稿本中呈現。</li> <li>5. HPLC 已修復。</li> <li>6. 感謝委員的建議，本研究已補充各種礦物所使用的粒徑分布及比表面積，如表 5-1。</li> <li>7. 感謝委員的建議，本研究會在注藥區局部形成高 pH 值區域，並在六價鐵產生後，會以二氧化碳或其他酸性物質中和以回復 pH。</li> <li>8. 感謝委員的建議，六價鐵和七價錳均為強氧化劑，故其在還原性環境(土壤地下水多為還原性環境)的存在時間都很短，本研究顯示其氧化降解並不具備專一性(如圖 5-20 所示)，也會氧化水中腐植酸等溶解性有機物。</li> <li>9. 感謝委員的建議，六價鐵和七價錳均有良好的氧化能力，其中一氯酚及二氯酚在中性條件下以可完全降解。三氯酚雖然仍有產物留存，但若增加添加劑量，仍可以將其完全降解，如圖 5-19 所示。</li> <li>10. 感謝委員的建議，本研究成果的實場應用性和限制及後續具體可行的精進或優化的研究方向請參考結論與建議。</li> </ol>
<p><b>委員四</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 以塑膠容器合成高價鐵錳，容器表面是否有裂化情形，應是與添加劑有關，容器是 P.P.或含氯塑膠？</li> <li>2. 離地實驗步驟儘可能詳細列出，方便對照實驗結果。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員的建議，器是 P.P.，研判表面有裂化情形，請參考頁。</li> <li>2. 感謝委員的建議，遵照辦理，請參考 16~18 頁。</li> </ol>





委員五

1. 本案之工法應與現有之相關工法進行比較（如：花費時間、成本、是否會造成傳輸困難、碳排或減少碳排等），以利呈現本工法之特性及預期效益。
2. 本案之工法建議朝永續、節能、減廢等維持環境平衡的方向設計，以符合本署政策。

1. 感謝委員的建議，遵照辦理，請參考本報告生命週期評估之結果。
2. 感謝委員的建議，遵照辦理，請請參考本報告生命週期評估之結果。



# 環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書   ☐申請計畫書   ☐期中報告  
☐修正計畫書   ☒成果報告

## 審查意見回覆對照表

計畫年度	112 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他		主持人：胡景堯 NO：D1
計畫名稱	利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物		
審查意見		執行單位回覆	
委員一		1. 感謝委員的建議，遵照辦理。	
6. 建議補充學術產出及人才培育之具體績效。		2. 感謝委員的建議，遵照辦理，請見建議部分。	
7. 土壤質地、配比、SOM 含量、水分、pH 等理化條件建議列入未來研究之探討參數。		3. 砂土為通過 10 目(2.0 mm)到 80 目(0.2 mm)的石英砂，黏土平均粒徑為 1.82μm。坨土無表準品故無法摻配。	
8. 砂、坨、黏土等購買之標準土其理化特性為何？		4. 感謝委員的建議，遵照辦理。	
9. 報告撰述中所引用之參考文獻應於引用處標註。			
委員二		1. 感謝委員的建議，由本計畫可知，乾冰適合用於砂土等多孔隙水環境，不適用於黏土含量高的土壤。若其加入點位於含水層底部則具有良好的垂直擴散性。相關論述請見結論 H。	
8. 本案擬採用乾冰中和緩衝技術，本技術於學理上有可行性，但因為逸散的問題，不適用於地下多孔隙水環境。建議評估適用乾冰中和技術的適用土壤條件。		2. 感謝委員的指教，本研究發現 pH>10 時，添加次氯酸根具有氧化三價鐵為六價鐵的能力且可氧化對氯酚及二氯酚。但 2,4,6-三氯酚所需之六價鐵劑量較高，需以固態合成法現地合成高濃度的六價鐵注入，才能有效去除 2,4,6-三氯酚。該法需要添加固態的氫氧化鈉及次氯酸鈣形成局部 pH 極高的環境 (pH>14)，搭配添加鐵鹽可產生高濃度的六價鐵。相關說明請參考三氯酚去除實驗。	
9. 對次氯酸根合成六價鐵影響最大的水質參數為 pH，建議評估本研究適用的地下水 pH 值範圍。理論上當 pH>10 時次氯酸根才具有氧化三價鐵為六價鐵的能力，本研究使用固態 NaOH 調整 pH 值，請說明其合理性？		3. 感謝委員的指教，最佳合成配比是以轉化率 (鐵錳元素轉化為高價鐵錳的百分比) 決定。由於該實驗為離地實驗，故沒有針對土壤組成進行探討。	
10. 本研究會針對次氯酸根與鐵錳元素的反應莫耳比進行最佳化實驗，請說明最佳合成配比的決定依據。並說明土壤組成影響因素對最佳配比的影響。		4. 感謝委員的指教，垂直砂箱與水平砂箱分別探討加藥後水平傳輸及垂直傳輸的速率，後來發現藥品的垂直向下傳輸效果較佳，故加藥點應位於污染水層上方。相關成果有在結論中呈現。	
11. 砂箱實驗中，垂直砂箱與水平砂箱的差異性？圖 5-22 垂直砂箱之六價鐵傳輸結果圖顯示比水平砂箱有更好的六價鐵傳輸結果。此結果主要是重力的影響可以預期。應評估垂直砂箱與水平砂箱實驗結果何者較適合現地處理的合理性。			
12. 圖 4-4 鐵酸根 UV-Vis 檢量線圖。請補充過錳酸根 UV-Vis 檢量線圖。			
13. 20 頁，酚、對一氯酚及 2,4-二氯酚之檢量線			



<p>分別如圖 4-4~4-6 所示。圖 4-4 為鐵酸根 UV-Vis 檢量線圖。請修正為圖 4-5~4-8。</p> <p>14. 乾冰昇華後體積會增加數百倍，過大的壓力可能會造成砂箱破裂。本研究團隊進行中和反應實驗時會先以較低的劑量注入，再逐漸增加劑量，然而適當的乾冰劑量會與砂箱的體積與污染量有關。乾冰昇華後的氣體傳輸會如何達到中和的效果？請補充相關數據。</p> <p>15. 高價鐵錳氧化物生成實驗時，容器效應對於發現六價鐵生成量有影響(有趣的觀察)，建議補充說明所使用的塑膠及玻璃容器的材質。</p> <p>16. 對氯酚和二氯酚加氯反應後，可能 A、B、C 產物是否已驗證？原回覆意見將送中研院分析，分析結果應補充於期末報告。</p> <p>17. 3-1 頁，圖序有誤，圖 5-3 不是七價錳與次氯酸鹽添加量的關係。整份報告的圖序，請確認並修正。</p> <p>18. 本計畫為研究型，已大部分釐清相關參數對於所研提技術之影響。惟應於結果與建議中敘明，僅利用砂箱實驗，未來如何進行現地整治的影響因素。</p>	<p>5. 感謝委員的指教，以補充於圖 4-4。</p> <p>6. 感謝委員的指教，已修正。</p> <p>7. 感謝委員的指教，本研究的乾冰添加量約為 20.0 g (氫氧化鈉當量約 20.0 g)。由於是以顆粒狀添加(粒徑大於 1 公分)，故其並不會立刻全部昇華。誠如委員所說，實驗時每次加入量大約為 1.0~2.0 g(無法精確秤重)，昇華後的氣體傳輸方向主要向上，由於當時水中 pH，很高，故會吸收二氧化碳氣泡形成碳酸根。相關數據如圖 5-27。由於乾冰在常溫下會昇華，所以每次添加的重量無法準確定量，故無法得到加入劑量與中和效果的關係圖。</p> <p>8. 感謝委員的指教，塑膠材質(聚丙烯，polypropylene, PP)，已有在第五章說明。</p> <p>9. 感謝委員的指教，已將結果呈現於表 5-2。</p> <p>10. 感謝委員的指教，已修正。</p> <p>11. 感謝委員的建議，已在建議中增加相關內容。</p>
<p>委員三</p> <p>11. P.25，自評已完成預期之工作項目和計畫目標。</p> <p>12. 成果績效自評表是否達成預期目標？</p> <p>13. 期末報告宜移除 P.23 之預計可能遭遇之困難及解決途徑？</p> <p>14. 本文中提及之圖和表編碼等，可能有誤植？且圖表之清晰度有再提升的空間？</p> <p>15. 圖 4-2 和圖 4-3，應增列水平砂箱和垂直砂箱尺寸單位？</p> <p>16. 第四章宜說明依所附數據品保報告書進行樣品分析之 QA/QC 執行成果？</p> <p>17. 期末報告定稿請增列 P.33，對氯酚和二氯酚加氯反應後，A、B、C 產物之驗證成果？</p> <p>18. 宜強化呈現使用材料反應前後的固相表面特性成果？</p> <p>19. 實驗室杯瓶試驗顯示在高 pH 值(pH=12)較易生成六價鐵和七價錳，後續會在注藥區局部形成高 pH 值區域，再以二氧化碳或其</p>	<p>1. 感謝委員的指教，已完成。</p> <p>2. 感謝委員的指教，已完成。</p> <p>3. 感謝委員的指教，已移除。</p> <p>4. 感謝委員的指教，圖和表編碼已修正。</p> <p>5. 感謝委員的指教，尺寸單位已增列。</p> <p>6. 感謝委員的指教，已完成，請見第四章。</p> <p>7. 感謝委員的指教，已完成，請見表 5-2。</p> <p>8. 感謝委員的指教，由於各礦物反應後表面並無明顯變化，故未能進行有意義的比較。</p> <p>9. 感謝委員的指教，圖 5-25 說明本方法不適用於含水層黏土比例大於 20%的土層，已於結論中補充說明。</p> <p>10. 感謝委員的指教，圖 5-23 及圖 5-24 證明只要藥劑可傳輸至污染物所處之部位，就可成功去除三氯酚等污染物。</p> <p>11. 感謝委員的指教，若使用次氯酸鈉去除一氯酚及二氯酚可能會產生三氯酚，但只要降低 pH 值就可將其完全消除。相關論述已補充至結論。</p>



<p>他酸性物質中和，此舉可能危害土壤品質並增加操作成本，宜再評估於整治過程調整 pH 值在實場應用之可行性或限制及經濟效益。</p> <p>20. 六價鐵和七價錳在地下環境存在時間短，是否會限制其整治效益？</p> <p>21. 宜留意現地整治應用，是否可能會生成毒性較高的副產物？</p>	
<p><b>委員四</b></p> <p>3. 請補充氯酚、二氯酚等加氯反應後產物以 LC/MS 分析為何種化合物。</p> <p>4. 反應時間(reaction time)圖 5-13、5-17。</p> <p>5. 氯酚化合物反應後的最終產物？</p> <p>6. 請說明本計畫設置水平砂箱的規畫與執行成效。</p> <p>7. 生命週期評估稍簡略，包含範疇界定應更清楚，1 公斤受污染地下水用 0.04kg 的藥劑污染物濃度等，請再強化補充。</p>	<p>1. 感謝委員的指教，已將結果呈現於表 5-2。</p> <p>2. 感謝委員的指教，圖 5-13 及 5-17 反應時間在 x 軸呈現。</p> <p>3. 感謝委員的指教，若使用次氯酸鈉去除一氯酚及二氯酚可能會產生三氯酚，但只要降低 pH 值就可將其完全消除。</p> <p>4. 感謝委員的指教，平砂箱執行成效是得到藥劑平均水平傳輸速度約為 9.3 cm/hr，由此可知在沒有水平流動的情況下，注藥點之水平影響半徑約為 2.2 公尺(以一天(24 小時)傳輸距離計)。後來由於水平砂箱有漏水問題，故無法(三氯酚為毒化物)進行去除實驗加以驗證。</p> <p>5. 感謝委員的指教，遵照辦理，相關資料已補充至生命週期盤查的部分。</p>
<p><b>委員五</b></p> <p>3. 本計畫原針對乾冰進行研究，後續亦參考委員意見以其他物質及工法進行操作及比較，其優缺點各異，建議可進行整合，並配合未來發展可能性再行精進。</p>	<p>1. 感謝委員的指教，遵照辦理，相關比較請見生命週期評估的部分。</p>





112年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗申請計畫書

申請編號： (由本署填寫)

一、專案基本資料表

專案性質		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案技術編碼		LAB-P-R-C1-C (如非實驗性質含氣溶劑之生物整治模場為 NLAB-S-R-C1-B，填寫請參考附件1-4)			
專案類別(單選)		<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型		研究主題		<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 政策類或其他			
申請機構系所		臺北醫學大學公共衛生學系							
機構地址		235 新北市中和區圓通路301號 生醫大樓10樓							
專案主持人		胡景堯		職等／職稱		教授			
協同主持人				職等／職稱					
專案名稱	中文	利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物							
	英文	Using iron and manganese minerals in soil to in-situ produce high valent iron and manganese species to remove chlorophenol pollutants in groundwater							
	關鍵字	鐵錳礦物、高價鐵錳物種、氯酚類污染物							
執行期程		自民國 112年 12月 15日起至民國 113年 11月 29日止							
專案主持人		姓名：胡景堯		E-mail：cyhu@tmu.edu.tw		專線：02-66202589-16015 手機：0927784672			
專/兼任人員		姓名：		E-mail：		專線： 手機：			
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專案預估總經費		第一年申請經費		第二年申請經費		編列說明		
	1.	人事費用		327,750				(1~5項相加之50%為限)	
	2.	設備使用含維護費		153,000				(與計畫實驗相關)	
	3.	耗材與主要費用		380,000				(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用		0				(含差旅與租賃費用)	
	5.	行政管理費		135,250				(1~5項相加之15%為限)	
	6.	自籌款		0				(申請單位自行籌備款項)	
	申請補助經費(1~5項)		996,000				總金額：996,000		
	計畫總經費(1~6項)		996,000				總金額：996,000		

說明：

1. 本署以部份補助為原則，得指定不補助項目，不補助項目應為自籌款項，應自行核銷不得申請。

2. 非實驗性質之專案，若第一項費用編列金額超出比率，須於申請公文內向本署說明，俾利審查。

3. 補助專案經費編列自申請起經專案核准後，經費編列中各項費用單價與需求只可減少與下修。

專案主持人： 胡景堯 (簽名或蓋章) 日期： 2024/03/14

(定稿本請蓋上申請單位大小)



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案  
112 年度專案成果績效自評表

二、成果績效自評表：「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

(一) 學術面

項目			目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學術產 出及活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文						
		(2)研討會論文	1	1	1			
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1		1			
		(2)國際研討會 論文發表						
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告						
		(2)研究報告						
	4.專著 (本數)							
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會						
		(2)成果發表會						
		(3)論壇						
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術							
	(2)技術平台							
7.技術獎項(項數)								
B 人才 培育	8.研發人員 (人數)	(1)碩士						
		(2)博士						
	9.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊						
		(2)跨機構團隊						
		(3)形成研究中 心						
(4)形成實驗室								
10.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						



(二) 產業面

項目			目標達成程度		申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已核准	發明						
			新型/設計						
			合計						
		申請中	發明						
			新型/設計						
			合計						
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數							
		授權金(仟元)							
		衍 生 利 益 金 (仟元)							
	3.技術移轉 (專利)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金 (仟元)							
	4.技術移轉 (應用技術)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍 生 利 益 金 (仟元)							
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)							
		(2)品種/系 (件數)							
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數							
		金額(仟元)							
	7.促成投資	件數							
		投資金額 (仟元)							
	8.促成取得 業界科專	件數							
業界投資金額 (仟元)									
9.其他指標 (請自行命名)			(請自填)						



(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預估數	期中達成數	成果達成數	結案後半年達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					





三、主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」、「兼任人員」及「臨時工」等類別之順序分別填寫。

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	執行期間
胡景堯	臺北醫學大學/ 公共衛生學系	教授	研究設計、實驗執行、品保品管監督查核、結果整理、論文撰寫。	民國 112 年 12 月 15 日起至民國 113 年 11 月 29 日止
田宗翰	臺北醫學大學/ 公共衛生學系	大學生	協助實驗執行、樣品分析、品保品管	民國 113 年 4 月 17 日起至民國 113 年 7 月 31 日止
江善薇	臺北醫學大學/ 公共衛生學系	大學生	協助實驗執行、樣品分析、品保品管	民國 113 年 4 月 17 日起至民國 113 年 7 月 31 日止
戴璿宸	臺北醫學大學/ 公共衛生學系	大學生	協助實驗執行、樣品分析、品保品管	民國 113 年 4 月 17 日起至民國 113 年 7 月 31 日止

註：表格不敷使用時，請自行增列。



#### 四、中文摘要（以1000字為限）

酚及氯酚類化合物是地下水中常見的污染物，添加氧化劑或催化劑對這些污染物進行現地處理是一個較經濟可行的選項。鐵與錳是土壤中常見的元素，他們的高價氧化物(鐵酸根及過錳酸根)能有效去除氯酚類化合物，但是大量添加鐵酸根及過錳酸根卻可能因為反應後的沉澱物堵塞土壤孔隙造成傳輸困難。本研究嘗試利用注入鹼性次氯酸鹽的方式合成高價鐵錳氧化物，可以將鐵錳元素從反應物變成催化劑，不需要持續注入鐵酸根及過錳酸根，以避免形成大量不可溶解的鐵錳沉澱物堵塞土壤孔隙而造成傳輸困難。另外，本研究計畫使用乾冰作為之後的中和緩衝劑。由於土壤地下水系統為一種半封閉的環境，氣體注入需要加壓，但直接投放固體卻可利用其半封閉的特性大幅減少溢散量，進而減少加藥所需的能量，可有效減少碳排放量。

本研究首先會在水中加入各種土壤中常見的鐵錳礦物，之後調整 pH 值至鹼性並加入不同濃度的次氯酸鈉，在適當的時間取樣以分光光度計法分析水中的鐵酸根或過錳酸根的濃度，以探討砂箱合成鐵酸根及過錳酸根的可行性及最佳的配比。結果顯示，由於高價鐵氧化物反應活性太高，與高價鐵氧化物有關的實驗都須以無機容器進行，以免容器消耗高價鐵物種。高濃度的六價鐵無法穩定存在於含有較低價固態鐵的環境中。七價錳的生成量與次氯酸鹽的添加量成正比。這主要是由於七價錳的化學活性較低，不會發生自身氧化還原作用所致。離地實驗中一氯酚及二氯酚均會在中性環境下被完全礦化，氧化2,4,6-三氯酚所需之六價鐵劑量較高，需以固態合成法現地合成高濃度的六價鐵注入，才能有效去除2,4,6-三氯酚。腐植酸等天然有機質是影響2,4,6-三氯酚去除效果的主要水質因子，可藉由增加添加量改善。現地實驗證實六價鐵藥劑之藥位置應配置於地下水污染層之上，氣態中和劑(乾冰)的注藥位置應配置於地下水污染層之下。相較於其他氧化劑，以乾冰為中和劑的六價鐵氧化法在資源成本及碳排放量上均有明顯的優勢。



## 五、英文摘要（以1000字為限）

Phenols and chlorophenol compounds are common contaminants in groundwater. The addition of oxidants or catalysts for the on-site treatment of these pollutants is a more economically viable option. Iron and manganese are common elements in soil, and their high oxidation states (iron sulfate and permanganate) can effectively remove chlorophenol compounds. However, excessive addition of these oxidants may lead to the formation of precipitates that can block soil pores and hinder transport.

This study attempts to synthesize high-valent iron-manganese oxides in situ by injecting alkaline hypochlorite salts. This approach transforms iron and manganese elements from reactants into catalysts, eliminating the need for continuous injection of iron sulfate and permanganate to avoid the formation of insoluble iron-manganese precipitates that could clog soil pores and impede transport. Additionally, dry ice will be used as a neutralization buffer in later stages. As the soil groundwater system is a semi-closed environment, gas injection requires pressurization, but direct introduction of solids can take advantage of its semi-closed nature to significantly reduce dispersion and consequently decrease the energy required for dosing, effectively reducing carbon emissions.

This study first adds various iron and manganese minerals commonly found in soil to water, then adjusts the pH to alkaline and adds different concentrations of sodium hypochlorite. Samples are taken at appropriate times, and the concentrations of ferrate or permanganate in the water are analyzed using spectrophotometry to explore the feasibility and optimal ratios for synthesizing ferrate and permanganate in a sandbox experiment. The results show that due to the high reactivity of higher-valent iron oxides, experiments related to higher-valent iron oxides must be conducted using inorganic containers to prevent the containers from consuming the high-valent iron species. High concentrations of hexavalent iron cannot stably exist in environments containing lower-valent solid iron. The amount of heptavalent manganese generated is proportional to the amount of hypochlorite added. This is mainly due to the lower chemical reactivity of heptavalent manganese, which prevents self-redox reactions. In off-site experiments, both monochlorophenol and dichlorophenol were completely mineralized in a neutral environment, while a higher dose of hexavalent iron was required to oxidize 2,4,6-trichlorophenol. Solid-state synthesis must be used to produce high concentrations of hexavalent iron on-site for effective removal of 2,4,6-trichlorophenol. Natural organic



matter, such as humic acid, is a major water quality factor affecting the removal of 2,4,6-trichlorophenol, and the effect can be improved by increasing the dosage. On-site experiments confirmed that the injection location for the hexavalent iron reagent should be positioned above the contaminated groundwater layer, while the injection location for the gaseous neutralizer (dry ice) should be positioned below the contaminated groundwater layer. Compared to other oxidants, the hexavalent iron oxidation method using dry ice as a neutralizer has significant advantages in terms of resource cost and carbon emissions.



目次

第一章	前言 .....	1
第二章	研究目的 .....	3
第三章	文獻探討 .....	4
1.	酚及氯酚類化合物可能造成的危害及其在環境中的轉化機制 .....	4
2.	高價鐵錳物種之物化特性與去除酚及氯酚類化合物的機制.....	5
3.	高價鐵錳物種的合成方法 .....	11
4.	二氧化碳氣體的物理化學特性.....	11
5.	土壤及地下水污染現地處理技術.....	12
第四章	研究方法與過程（含工作進度甘特圖） .....	14
1.	整體研究架構.....	14
2.	樣品分析方法 .....	19
3.	貴重儀器使用情形.....	24
5.	研究進度甘特圖 .....	26
第五章	結果與討論（含結論與建議） .....	28
1.	離地實驗 .....	28
2.	砂箱實驗 .....	45
3.	生命週期評估 .....	52
4.	結論與建議.....	55
	參考文獻.....	57
	數據品保報告書.....	60
第 1 章	前 言 .....	60
第 2 章	計畫內容 .....	61
2.1	計畫目標說明 .....	61
2.2	預定開始日期及完成日期.....	61



2.3 計畫目標與工作內容.....	61
第 3 章 計畫執行之組織及職責.....	63
3.1 計畫執行組織.....	63
3.2 實驗室職責劃分及新進人員訓練及評估.....	64
3.2.1 職責劃分.....	64
3.2.2 新進人員訓練及評估.....	65
第 4 章 數據品保目標.....	66
第 5 章 取樣程序.....	69
第 6 章 樣品管制.....	70
第 7 章 樣品程序及頻率.....	71
第 8 章 分析程序.....	77
第 9 章 數據之演算、驗證與報告.....	80
9.1 各檢測方式之數據運算.....	80
9.2 檢驗數據紀錄管理.....	80
9.3 檢測數據審核.....	81
9.4 報告製作說明.....	81
9.5 數據結果報告表示.....	83
第 10 章 內部品質管制及查核.....	85
第 11 章 績效查核與系統查核頻率.....	94
11.1 分析查核.....	94
11.2 績效查核.....	94
11.3 系統查核.....	94
第 12 章 預防性維護.....	99
第 13 章 評估數據品質目標.....	101
第 14 章 改正措施.....	103
第 15 章 品保報告提出.....	108



## 圖次

圖 3-1 酚及氯酚類化合物在地下水環境中的轉化機制圖 .....	5
圖 3-2 鐵元素 pH-電位物種分佈圖 .....	6
圖 3-3 鐵酸根去除水中氯酚類化合物的機制圖 .....	7
圖 3-4 六價鐵活化機制整理圖 .....	8
圖 3-5 錳元素 pH-電位物種分佈圖 .....	10
圖 4-1 研究架構圖 .....	15
圖 4-2 本研究所使用之水平砂箱設計圖 .....	16
圖 4-3 本研究所使用之垂直砂箱設計圖 .....	17
圖 4-4 鐵酸根 UV-Vis 檢量線圖 .....	20
圖 4-5 酚之 HPLC 檢量線圖 .....	21
圖 4-6 對一氯酚之 HPLC 檢量線圖 .....	22
圖 4-7 2,4-二氯酚之 HPLC 檢量線圖 .....	22
圖 4-8 2,4,6-三氯酚之 HPLC 檢量線圖 .....	23
圖 4-9 研究進度甘特圖 .....	27
圖 5-1 本研究所選用的礦物之 XRD 光譜圖 .....	30
圖 5-2 玻璃容器與塑膠容器相同反應條件下六價鐵生成量比較圖 .....	31
圖 5-3 玻璃容器與塑膠容器相同反應條件下七價錳生成量比較圖 .....	31
圖 5-4 各種鐵礦物六價鐵生成量隨次氯酸鹽添加量變化關係圖 .....	32
圖 5-5 當低價鐵礦物(二價或三價)存在時六價鐵自催化降解機制示意圖 .....	33
圖 5-6 七價錳生成率隨次氯酸鹽添加量變化關係圖 .....	33
圖 5-7 酚及對氯酚標準品層析圖譜 .....	34
圖 5-8 對氯酚標準品加氯反應一小時後的層析圖譜 .....	35
圖 5-9 不同礦物次氯酸添加量與產物 A 生成量關係圖 .....	36
圖 5-10 不同礦物次氯酸添加量與產物 B 生成量關係圖 .....	36
圖 5-11 二氯酚標準品層析圖譜 .....	38



圖 5-12 二氯酚標準品加氯反應 6 小時後的層析圖譜 .....	38
圖 5-13 不同礦物加氯反應後二氯酚去除率與反應時間變化圖 .....	39
圖 5-14 不同礦物加氯反應後二氯酚產物(C)產生量與反應時間變化圖 .....	40
圖 5-15 調整酸鹼值前後的層析圖譜 .....	41
圖 5-16 2,4,6-三氯酚標準品層析圖譜 .....	42
圖 5-17 不同礦物加氯反應後 2,4,6-三氯酚去除率與反應時間變化圖 .....	42
圖 5-18 固態合成法 .....	44
圖 5-19 不同變化圖 .....	44
圖 5-20 不同變化圖 .....	45
圖 5-21 水平砂箱之六價鐵傳輸結果圖 .....	46
圖 5-22 垂直砂箱之六價鐵傳輸結果圖 .....	47
圖 5-23 三氯酚去除率與注藥體積及管柱位置變化圖 .....	48
圖 5-24 高濃度腐植酸存在時三氯酚去除率與注藥體積及管柱位置變化圖 .....	48
圖 5-25 不同黏土比率下達西滲透性係數 K 注藥前後變化圖 .....	49
圖 5-26 不同黏土比率下三氯酚去除率與管柱位置變化圖 .....	50
圖 5-27 注入乾冰後不同管柱位置 pH 隨時間變化圖 .....	51
圖 5-28 注入濃硫酸後不同管柱位置 pH 隨時間變化圖 .....	51
圖 5-29 注入碳酸氫鈉與濃硫酸後不同管柱位置 pH 隨時間變化圖 .....	52
圖 5-30 以乾冰中和處理 1 公斤受三氯酚污染地下水碳排量分析圖 .....	54
圖 5-31 以硫酸中和處理 1 公斤受三氯酚污染地下水碳排量分析圖 .....	54
圖 5-32 以碳酸氫鈉與硫酸中和處理 1 公斤受三氯酚污染地下水碳排量分析圖 .....	54

表次

表 1-1 常見之酚及氯酚類化合物地下水監測標準及管制標準表 ..... 1

表 1-2 國內酚及氯酚類化合物列管廠址一覽表 ..... 2

表 2-1 核心技術之技術成熟度（TRL）評估表 ..... 3

表 3-1 常見之酚及氯酚類化合物理化特性表 ..... 4

表 3-2 土壤中常見的鐵礦物特性資料表 ..... 6

表 3-3 六價鐵降解各種有機污染物效率表 ..... 8

表 3-4 常見的二氧化錳礦物特性資料表 ..... 10

表 3-5 常用之現地氧化劑優缺點比較 ..... 13

表 4-1 本計畫預計使用之各項固相表面分析儀器表 ..... 25

表 5-1 選用礦物之比表面積及平均粒徑比較表 ..... 25

表 5-2 三氯酚、二氯酚及對氯酚氯化產物之液相層析質譜圖的荷質比物種比較  
表..... 37

表 5-3 不同氧化方法各損害類別生命週期衝擊量比較表 ..... 55



# 第一章 前言

酚及氯酚類化合物是地下水中常見的污染物，其被大量用於農藥合成、殺菌劑、防腐劑、脫葉劑、木材保存、造紙、印染等工業，污染來源主要為上述各種化學工業及農業活動，由於其具有一定的水溶性，故其可能因儲槽洩漏或污水入滲而污染土壤及地下水。我國飲用水水質標準規定酚類化合物最大限值為1 g/L，常見之酚及氯酚類化合物的地下水水質監測標準及管制標準則如表 1-1 所示。國內近年來陸續發現一些酚及氯酚類化合物的土水污染場址，其中最具代表性的場址為台南中石化安順廠的五氯酚污染。該場址本為生產五氯酚除草劑之化學工廠，自 1982 年關廠後被發現土壤及地下水中含有大量戴奧辛、五氯酚及汞等污染物，其中又以五氯酚濃度最高、污染範圍最大，經整治後雖然地下水中的污染物濃度已有明顯降低，但由於五氯酚疏水性較高，土壤之中的五氯酚還無法完全去除。表 1-2 為國內酚及氯酚類化合物列管廠址一覽表，雖然目前沒有氯酚類化合物的污染場址，但總酚的場址仍然不少。

表 1-1 常見之酚及氯酚類化合物地下水監測標準及管制標準表

污 染 物 項 目	監測標準值(μg/L)		管制標準值(μg/L)	
	I	II	I	II
總 酚	14	140	-	-
2,4,5-trichlorophenol	185	1850	370	3700
2,4,6-trichlorophenol	5	50	10	100
Pentachlorophenol	4	40	8	80

I: 飲用水水質水量保護區內

II: 飲用水水質水量保護區外



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

添加氧化劑或催化劑對這些污染物進行現地處理是一個較經濟可行的選項。鐵與錳是土壤中常見的元素，他們的高價氧化物(鐵酸根及過錳酸根)能有效去除氯酚類化合物，但是大量添加鐵酸根及過錳酸根卻可能因為反應後的沉澱物堵塞土壤孔隙造成傳輸困難。本研究嘗試利用注入鹼性次氯酸鹽的方式合成高價鐵錳氧化物，可以將鐵錳元素從反應物變成催化劑，不需要持續注入鐵酸根及過錳酸根，以避免形成大量不可溶解的鐵錳沉澱物堵塞土壤孔隙而造成傳輸困難。另外，本研究計畫使用乾冰作為之後的中和緩衝劑。由於土壤地下水系統為一種半封閉的環境，氣體注入需要加壓，但直接投放固體卻可利用其半封閉的特性大幅減少溢散量，進而減少加藥所需的能量，可有效減少碳排放量。

表 1-2 國內酚及氯酚類化合物列管廠址一覽表

縣市別	代碼	列管狀態	土壤/地下水污染物
桃園市	H10309	控制場址	總石油碳氫化合物:1000(mg/Kg)/1,2-二氯乙烷:0.136(mg/L);總酚:1.1(mg/L);二氯甲烷:0.0812(mg/L)
桃園市	H10281	控制場址	無/乙苯:7.23(mg/L);總酚:149(mg/L);1,1,2-三氯乙烷:2.03(mg/L);柴油總碳氫化合物 (TPHd):160(mg/L)
高雄市	E00010	控制場址	無/苯:13(mg/L);甲苯:63.8(mg/L);總酚:0.4438(mg/L)
高雄市	E10033	整治場址	總石油碳氫化合物:1530(mg/Kg);二甲苯:685(mg/Kg);苯:40.7(mg/Kg)/柴油總碳氫化合物 (TPHd):822(mg/L);甲苯:115(mg/L);苯:105(mg/L);總酚:0.562(mg/L)
高雄市	E00024	整治場址	總石油碳氫化合物:15499(mg/Kg)/苯:11.2(mg/L);甲苯:28.1(mg/L);總酚:0.272(mg/L)
臺南市	R00004	整治場址	苯:24.3(mg/Kg);甲苯:914(mg/Kg);二甲苯:2051(mg/Kg);乙苯:513(mg/Kg);總石油碳氫化合物:9990(mg/Kg)/甲苯:19.5(mg/L);苯:20.6(mg/L);總酚:0.453(mg/L);萘:0.683(mg/L)

資料來源：土壤及地下水整治

<https://sgw.moenv.gov.tw/SgwSiteInfo/SituationMap/>

第二章 研究目的

表 2-1 為本計畫之核心技術之技術成熟度（TRL）評估表，由表可知鐵酸根及過錳酸根的製備方法在基礎化學理論上具備可行性，之前的研究也證明這兩種氧化劑能有效去除氯酚類化合物，故在研究可行性上應該沒有問題。本研究的新穎性及未來性主要是將鐵錳元素從反應物變成催化劑，不需要持續注入鐵酸根及過錳酸根，以避免形成大量不可溶解的鐵錳沉澱物堵塞土壤孔隙而造成傳輸困難。另外，本研究計畫使用乾冰作為之後的中和緩衝劑。由於土壤地下水系統為一種半封閉的環境，氣體注入需要加壓，但直接投放固體卻可利用其半封閉的特性大幅減少溢散量，進而減少加藥所需的能量，可有效減少碳排放量。

目前國內外相關的核心技術均處於學理上已具有可行性，但尚未實際應用的階段，本計畫團隊現有之技術成熟度大致上與國內外相關機構相同，但在現地過錳酸根合成技術方面已經有實際的應用，但缺乏最佳操作參數方面的數據。本計畫預定達成之目標主要是希望能將相關技術用於土壤地下水污染整治的技術可行性加以驗證，並探討其最佳操作參數。

表 2-1 核心技術之技術成熟度（TRL）評估表

項次	核心技術名稱	TRL 評估			核心技術及 TRL 判定之說明
		計畫團隊現有技術之 TRL	國內外相似技術之 TRL(最高)	團隊預定達成目標之 TRL	
1	現地鐵酸根合成技術	2	2	4	本技術於國內外已有發展，學理上已具有可行性，但尚未用於地下多孔隙水環境，亦缺乏最佳操作參數。
2	現地過錳酸根合成技術	3	2	4	本技術於本研究團隊已有發展，但尚未用於地下多孔隙水環境，亦缺乏最佳操作參數。
3	乾冰中和緩衝技術	2	2	4	本技術於學理上有可行性，但尚未用於地下多孔隙水環境，亦缺乏最佳操作參數。

### 第三章 文獻探討

#### 1. 酚及氯酚類化合物可能造成的危害及其在環境中的轉化機制

酚及氯酚類化合物是地下水中常見的污染物，其被大量用於農藥合成、殺菌劑、防腐劑、脫葉劑、木材保存、造紙、印染等工業，污染來源主要為上述各種化學工業及農業活動。酚及氯酚類化合物的理化特性如表三所示，由表可知氯酚類化合物的含氯量越高則疏水性越強，在土壤及地下水中的停留時間也越久，造成的環境影響也越大。酚及氯酚類化合物均具有生物毒性，其毒性隨氯原子含量增加而增加，以會因氯原子位置改變而有差異，通常以對位毒性最高，鄰位及間位較低[1]。相關的毒理試驗以三氯酚及五氯酚較多，2,4,6-trichlorophenol 對大鼠口服攝入的半致死劑量(LD50)為 820- mg/kg[2]，五氯酚則為 386 mg/kg [2]。三氯酚具有致癌性[3]及神經毒性[4]，五氯酚則具有致突變性[5]及致癌性[6-8]。

表 3-1 常見之酚及氯酚類化合物理化特性表[9]

Compounds	MW (g/mole)	Solubility (mg/L)*	log Kow
Phenol	94.1	82,800	1.46
2-chlorophenol	128.5	28,000	2.39
3-chlorophenol	128.5	26,000	2.5
4-chlorophenol	128.5	27,100	2.39
2,4-dichlorophenol	163.0	8,000	3.06
2,4,6-trichlorophenol	197.4	800	3.69
Pentachlorophenol	266.3	14	5.12

\* at 20°C



酚及氯酚類化合物在地下水環境中的轉化機制如圖3-1所示，其中土壤吸附及揮發只是相轉移，化學結構與毒性沒有改變，必須配合氧化還原、生物降解、植物吸收及水解聚合等機制才能真正將其轉化移除。在上述轉化機制中，植物吸收只適用於接近地表的污染場址，生物降解較適用於毒性較低的化合物。針對三氯酚或五氯酚等高毒性的物質，若要快速而有效達成整治目標，添加氧化劑或催化劑進行現地處理可能是一個較可行的選項[10-15]。

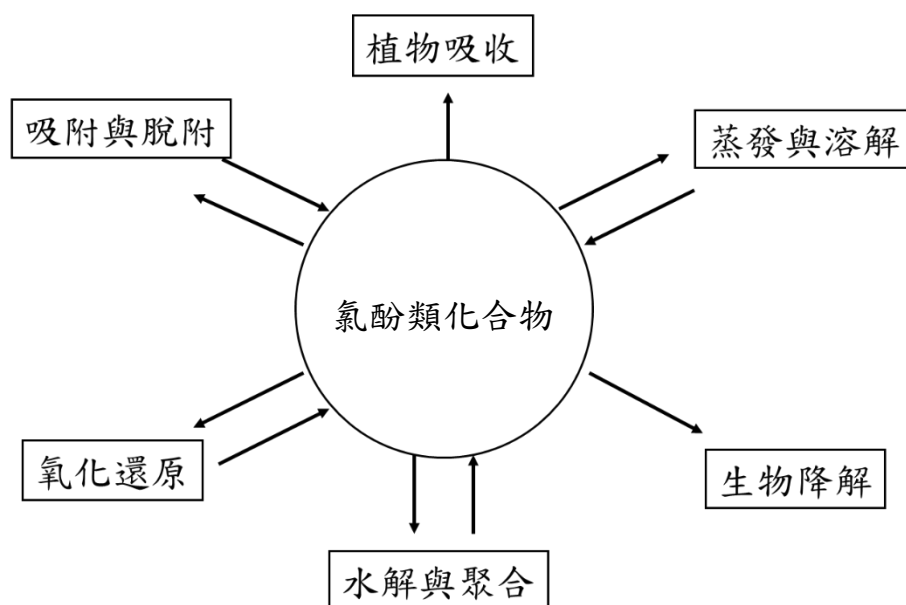


圖3-1 酚及氯酚類化合物在地下水環境中的轉化機制圖 [16]

## 2. 高價鐵錳物種之物化特性與去除酚及氯酚類化合物的機制

鐵與錳皆為過渡金屬，原子序分別為26及25，原子量分別為55.845及54.938 g/mole，在地殼中濃度分別約為50及1.0 g/Kg，在土壤中的含量都算豐富。鐵最常見的氧化態價數有+2、+3、+4、+5及+6，其中以+3價在一般的好氧環境中最穩定，常見的鐵礦物如表3-1所示。高價鐵物種是指氧化態為6、5及4價的鐵物種，其 pH-電位物種分佈圖如圖3-2所示。其中以6價鐵物種最穩定，最常見的6價鐵為鐵酸根(Ferrate(VI))，通常只能在強鹼環境穩定存在。鐵酸根在中性或酸性環境會分解為三價鐵(反應式1)，四價鐵(Fe(IV))及五價鐵(Fe(V))為該反應的中間產物，這些中間產物的反應性更高，能更有效的去除水中的還原性污染物[17]。

鐵酸根去除水中氯酚類化合物的機制如圖3-3所示，由圖可知當鐵酸根劑量足夠時，氯酚會被完全礦化為二氧化碳及氯離子，不會有二次污染的問題[18-21]。





利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 3-2 土壤中常見的鐵礦物特性資料表

礦物	結晶系	化學分子式
Hematite (赤鐵礦)	六方晶系	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Goethite (針鐵礦)	斜方晶系	$\alpha\text{-FeO(OH)}$
Magnetite (磁鐵礦)	面心立方	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Limonite (褐鐵礦)	不結晶或微晶	$\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Siderite (菱鐵礦)	三方晶六邊形偏三角	$\text{FeCO}_3$
Pyrite (黃鐵礦)	五角十二面體	$\text{FeS}_2$
Ilmenite (鈦鐵礦)	菱面體	$\text{FeTiO}_3$

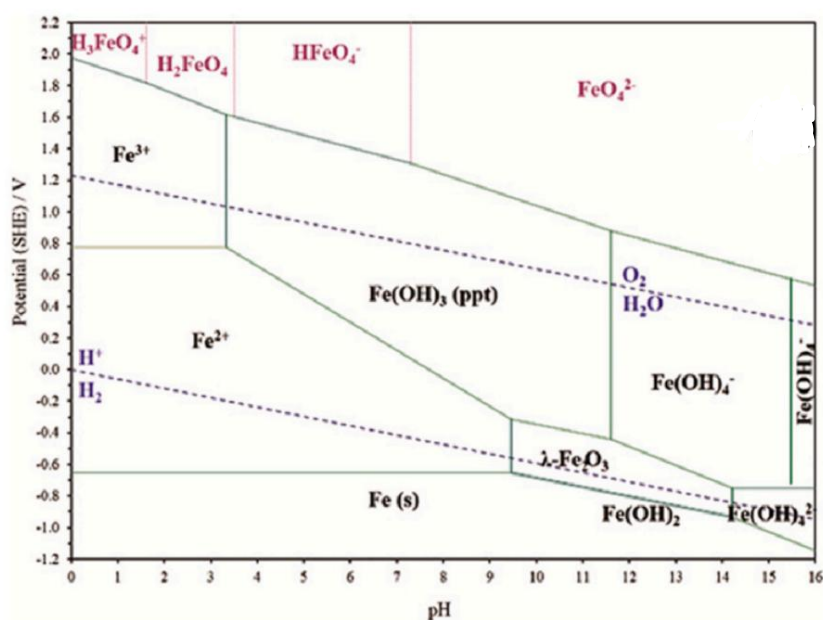


圖 3-2 鐵元素 pH-電位物種分佈圖



## 第三章 文獻探討

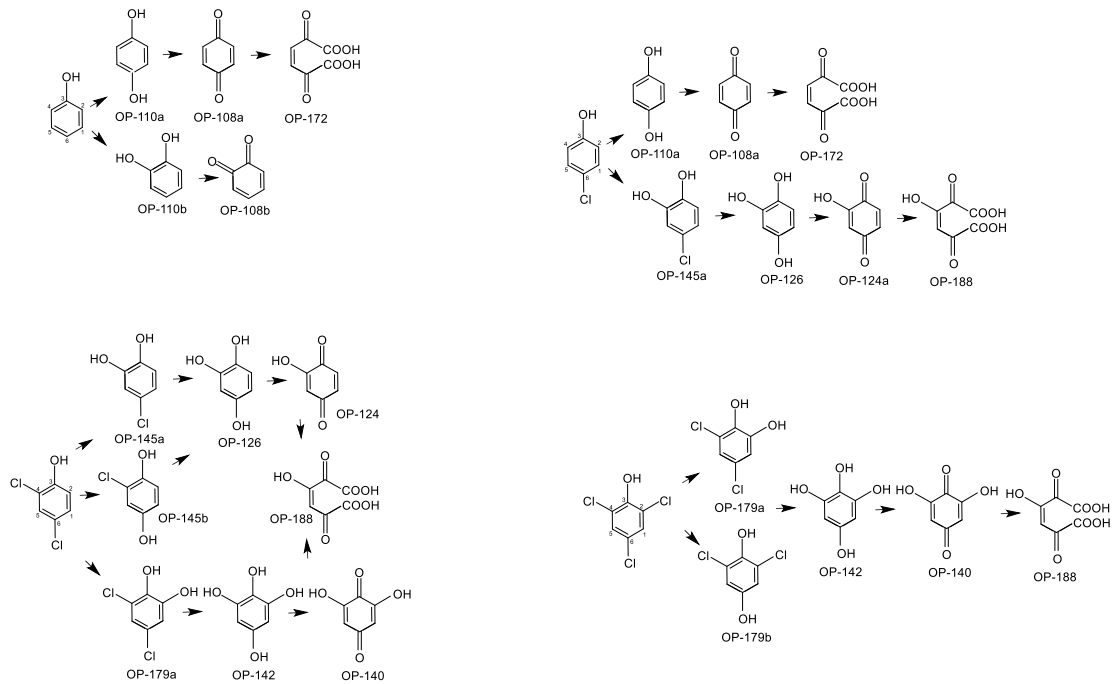


圖 3-3 鐵酸根去除水中酚及氯酚類化合物的機制圖[18-21]

He 等人於2022年整理鐵酸根對各種有機污染物的去除效率如表3-2所示[22]，由表可知其去除率多在70%以上，可有效去除大多數的各種有機污染物[22]。此外，鐵酸根在中性環境會分解為三價鐵，四價鐵(Fe(IV))及五價鐵(Fe(V))為該反應的中間產物，這些中間產物的反應性更高，能更有效的去除水中的還原性污染物[22]。除了酸鹼值外，還有許多方法可以將鐵酸根活化為四價鐵及五價鐵，He 等人將其整理如圖3-4所示[22]。由圖可知，外加能量也會活化鐵酸根，這可能會使得合成六價鐵時，外加能量存在一個最佳比例，過高的能量可能反而會導致鐵酸根釋放出氧氣轉化為四價鐵及五價鐵。

利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

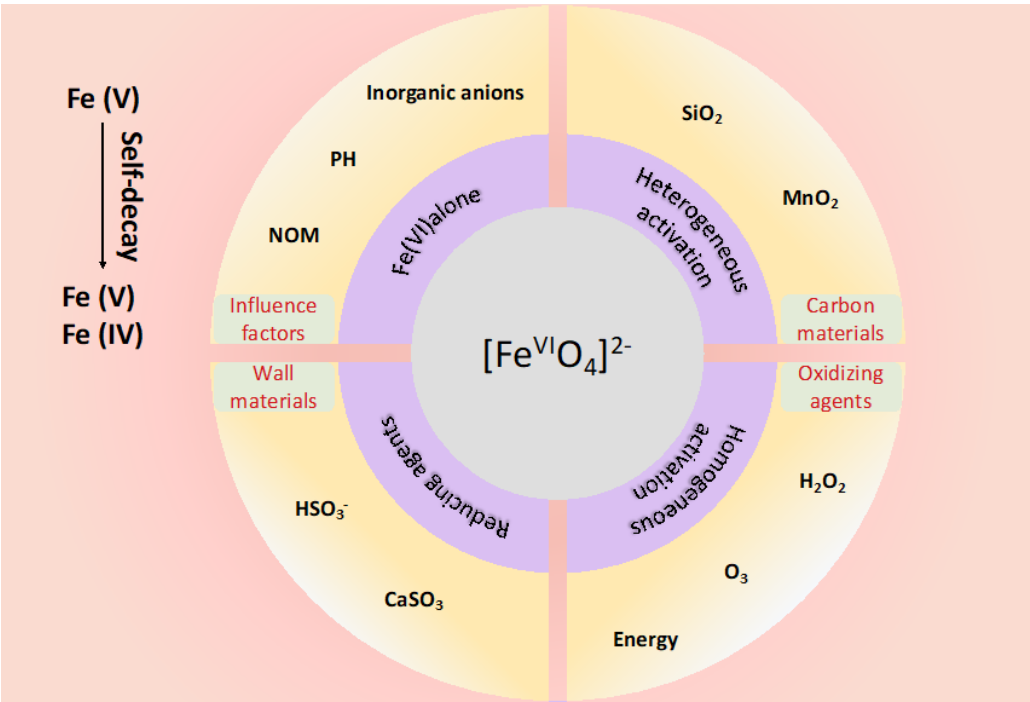


圖3-4 六價鐵活化機制整理圖(摘錄整理自[22])

表3-3 六價鐵降解各種有機污染物效率表(摘錄整理自[22])

Compounds	[Fe (VI)]	Pollutant con.	Removal rate
Sulfamethoxazole	200 mg/L	20 mg/L	55%– 90%
Erythromycin			
Ofloxacin			
Ciprofloxacin			
Tetracycline			
Oxytetracycline			
Trimethoprim			
Azithromycin	50 μM	10 μg/L	85%
Sulfamethazine	90 mg/L	15 mg/L	100%
Sulfadiazine			
Sulfamethizole			
Sulfachloropyridazine	6 μM	1 μM	100%
Sulfapyridine	5 mg/L	500 μg/L	86%
Oxytetracycline	5 mg/L	100 μg/L	70%
Chloramphenicol	41 mg/L	1 mg/L	25%
Ofloxacin	120 μM	8 μM	90%
Simvastatin	5 mg/L	100 μg/L	55%
Ivermectin			35%



Fluoxetine			75%
Diclofenac	24 $\mu\text{M}$	0.8 $\mu\text{M}$	90%
Diclofenac	100 $\mu\text{M}$	30 $\mu\text{M}$	65%
Diclofenac	450 $\mu\text{M}$	30 $\mu\text{M}$	75%
Fluoxetine	400 mg/L	10 mg/L	88%
Fluvoxamine			90%
Imidacloprid	50 $\mu\text{M}$	5 $\mu\text{M}$	100%
Imidacloprid	50 $\mu\text{M}$	10 $\mu\text{g/L}$	78%
p-Arsanilic acid	300 mg/L	10 mg/L	99%
Roxarsone			75%
Roxarsone	100 $\mu\text{M}$	5 $\mu\text{M}$	95%
Chlorpyrifos	100 $\mu\text{M}$	1 $\mu\text{M}$	100%
Potassium hydrogen phthalate	100 $\mu\text{M}$	30 $\mu\text{M}$	76%
Substituted anilines	30 $\mu\text{M}$	2 $\mu\text{M}$	92%
Theophylline	50 $\mu\text{M}$	5 $\mu\text{M}$	100%
Indole	25 $\mu\text{M}$	2.5 $\mu\text{M}$	80%
Polychlorinated diphenyl sulfides	400 $\mu\text{M}$	20 $\mu\text{M}$	100%

錳最常見的氧化態價數有+2、+3、+4、+6及+7，其中以+4價在一般的好氧環境中最穩定。環境中常見的錳礦物如表3-3所示，其構造基本有層狀及隧道狀兩種，包含了軟錳礦(pyrolusite)、硬錳礦(psilomelane)、褐錳礦(braunite)、以及菱錳礦(rhodochrosite)等。其中最常見的錳氧化物為軟錳礦(pyrolusite)及鈉水錳礦(Birnessite)。根據 Tessier 等人(1995)研究指出，這些錳的氧化物在自然界當中，扮演著重要的氧化劑或催化劑的角色[17]。錳元素的 pH-電位物種分佈圖如圖3-5所示。高價錳氧化物中以7價的過錳酸根最為穩定，為現一種成本最低、氧化持久力最長(可達數月)的現地處理藥劑，但因殘留之過錳酸根有顏色而造成處理後地下水的色度升高，使得過錳酸根現地處理技術在國內較不受歡迎。



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 3-4 常見的二氧化錳礦物特性資料表[23]

礦物或化合物	結晶系	化學分子式
Pyrolusite (軟錳礦)	四方晶系	$\text{MnO}_2$
Ramsdellite (直錳礦)	正交晶系	$\text{MnO}_2$
Nsutite (六方錳礦)	六方晶系	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}) (\text{O}, \text{OH})_2$
Hollandite (錳鉬礦)	四方晶系	$\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$
Cryptomelane (錳鉀礦)	四方晶系	$\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$
Coronadite (鉛硬錳礦)	四方晶系	$\text{Pb}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$
Todorokite (鈣錳礦)	正交晶系	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Mn}^{2+})_2 \text{Mn}_4\text{O}_{12} \cdot 2.8 \text{H}_2\text{O}$
Birnessite (鈉水錳礦)	六方晶系	$(\text{Na}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})\text{Mn}_7\text{O}_{12} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$

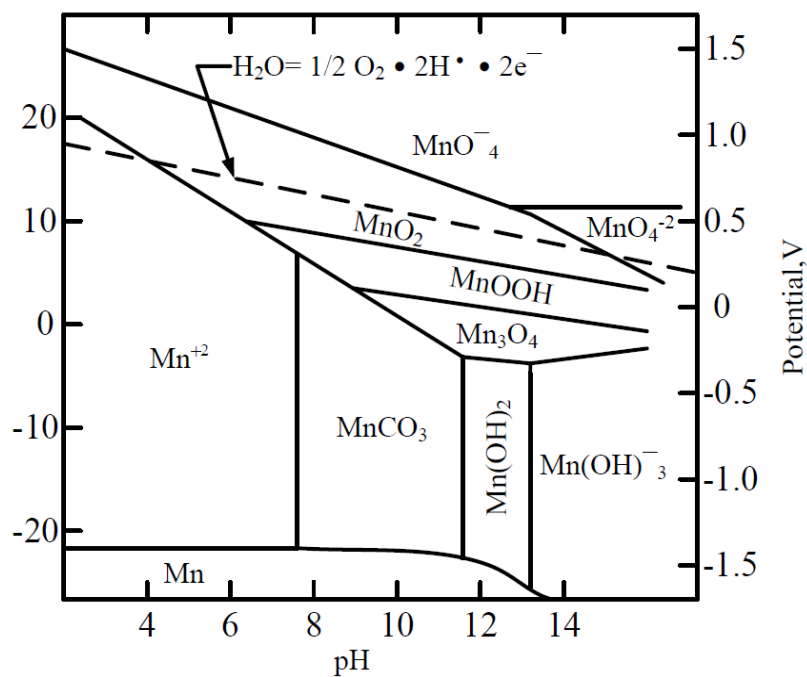


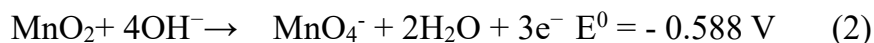
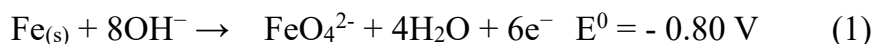
圖 3-5 錳元素 pH-電位物種分佈圖





### 3. 高價鐵錳物種的合成方法

目前最常用的鐵酸根合成法有兩種，分別為次氯酸根合成法及鹼性電解氧化現地合成法，其中次氯酸根也可以與二氧化錳反應成過錳酸根，其化學反應如反應式1~3所示。這兩種方法都需要在強鹼的環境下反應，第一種為非自發性反應，需要電能驅動，第二種為自發性反應，但反應速率較低。



這兩種方法都只適合飲用水或廢水處理而不適合地下水處理，因為反應後的三價鐵及二氧化錳會形成不可溶解的沉澱物，可能會堵塞土壤孔隙造成傳輸困難。土壤中本來就有大量鐵錳元素，若能以先添加鹼性物質及次氯酸根現地合成鐵酸根及過錳酸根，再注入二氧化碳或其他的無機酸將水質調整成中性進行反應，這樣土壤中的鐵元素總量就不會增加，可避免土壤孔隙堵塞的問題。若反應劑量不足，只需再添加鹼性物質及次氯酸根即可，鐵錳元素在整個反應中扮演催化劑，不需要持續注入鐵酸根及過錳酸根。

近年來，有些研究發現外加能量可以有效增加次氯酸根合成法六價鐵的效率。2021年 Tong 等人發現超音波可有效增加次氯酸根合成法產生六價鐵的效率[24]。Wang 等人則於2023年採用摻硼鑽石電極(BDD) 陽極在近中性的條件下生成六價鐵[25]。這些研究顯示 RCS 及羥基自由基可以有效增加六價鐵的合成效率，但其最佳轉化參數尚缺乏系統性的研究。

### 4. 二氧化碳氣體的物理化學特性

二氧化碳（CO<sub>2</sub>）是一種氣態分子，由一個碳原子和兩個氧原子組成。以下是二氧化碳的一些主要物理化學特性：

- (1) 狀態：在標準大氣壓下，二氧化碳是一種無色、無味、無臭的氣體。然而，在低溫下，二氧化碳可以凝結成固體（乾冰）或液體。
- (2) 固態二氧化碳（乾冰）：二氧化碳在-78.5°C（-109.3°F）的溫度下會直接從氣態轉換為固態，形成乾冰。乾冰是一種固體，外觀類似冰，但溶解時不轉為液態，而是直接變為氣體，。
- (3) 溶解性：二氧化碳是可以溶解於水的氣體，形成碳酸。這種溶液在水中



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

形成碳酸，對水的酸鹼性有影響，其第一及第二解離常數分別為 $10^{-6.3}$ 及 $10^{-10.3}$ 。

- (4) 密度：二氧化碳氣體的密度比空氣略重，這使得它具有下沉的趨勢，氣體密度約為 $1.8 \text{ g/L}$ ，固態二氧化碳（乾冰）密度約為 $1.4\sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ 。
- (5) 惰性：二氧化碳是相對穩定的分子，不易參與化學反應。然而，它在一些特殊條件下，例如高溫和高壓，可能參與一些化學反應。
- (6) 溫室氣體：二氧化碳是一種主要的溫室氣體，具有吸收和再放射長波紅外輻射的能力，對地球的能量平衡產生影響。

本計畫將以二氧化碳作為主要的鹼度中和劑，並計畫以乾冰的方式投放至地下水層中，由於土壤地下水系統為一種半封閉的環境，乾冰昇華後不容易逸散，當其體積膨脹至一定的程度就可以形成壓差在土壤孔隙中自行傳輸。

## 5. 土壤及地下水污染現地處理技術

現地化學氧化法(in-situ chemical oxidation, ISCO)是指將具有高氧化態的化學藥劑注入受污染之未飽和層與飽和含水層中，以化學氧化反應破壞各種污染物質，最終形成無毒產物之技術。常用之氧化劑包括過氧化氫 (Hydrogen peroxide,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton 試劑)、臭氧(Ozone,  $\text{O}_3$ )、過錳酸鹽(Permanganate,  $\text{MnO}_4^-$ )及過硫酸鹽(Persulfate,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )等四種，其優缺點如表3-4所示[26]。

上述四種藥劑中，過錳酸鉀的成本最低，氧化持久力最長(可達數月)，為一種極具經濟效益的現地處理藥劑，但其容易產生二氧化錳沉澱造成土壤滲透性降低及色度殘留的問題，使得過錳酸鉀現地處理技術在國內較不受歡迎。



表 3-5 常用之現地氧化劑優缺點比較[26]

氧化劑	優點	缺點
過氧化氫	1.處理效率高。	1.反應產生大量熱與氣體。
	2.適用污染物多。	2.持久性不足。
	3.技術較成熟。	3.需在酸性條件下反應。
	4.可增加溶氧，提升好氧微生物整治之功效。	4.傳輸距離短，低滲透性的土壤較不適用。
臭氧	1.處理效率高。	1.持久性不足。
	2.適用污染物多。	2.增加氣體短暫揮發進入鄰近建築結構或公共設施的風險。
	3.可增加溶氧，提升好氧微生物整治之功效。	3.傳輸距離短，低滲透性的土壤較不適用。
		4.費用較高。
過錳酸鉀	1.反應過程不會產生熱及氣體。	1.易產生沉澱固體顆粒，造成含水層土壤孔隙阻塞。
	2.氧化處理期程較長，具持久性。	2.傳輸距離短，低滲透性的土壤較不適用。
	3.pH 適用範圍廣。	3.殘留過錳酸鉀會產生高色度。
	4.藥劑費用低。	4.處理石油類的污染場址效能較差。
過硫酸鹽	1.處理效率高。	1.需要催化劑。
	2.無色度問題。	2.反應後 pH 變動性大。
	3.氧化處理期具持久性。	3.實場經驗少。
	4.pH 適用範圍廣。	4.藥劑費用較高。



## 第四章 研究方法與過程（含工作進度甘特圖）

### 1. 整體研究架構

本研究的整體研究架構圖如圖4-1所示，以下針對每項步驟及實驗詳細說明之。

#### (1) 離地合成去除實驗

離地合成去除實驗首會在人工合成水樣中加入各種土壤中常見的鐵錳礦物，之後調整pH值至鹼性並加入不同濃度的次氯酸鈉，在適當的時間取樣以分光光度計法分析水中的鐵酸根或過錳酸根的濃度，以探討現地合成鐵酸根及過錳酸根的可行性及最佳的配比。找出最佳的鐵酸根產生條件後，會在水中添加不同種類的氯酚，並將pH調整至中性，在適當的時間取樣，以HPLC或GC分析殘餘的氯酚濃度，以探討其去除不同種類氯酚的效果。本部分實驗的探討參數如下所述：

##### A. 礦物種類

土壤中可能的含鐵錳之礦物種類如表四及表六所示，本部分實驗將會選用較常見的氫氧化鐵( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )、磁鐵礦( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )及褐鐵礦( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )，以及在土壤中最常見且最穩定的錳氧化物為軟錳礦(pyrolusite,  $\beta\text{-MnO}_2$ )及鈉水錳礦(Birnessite)作為原料進行實驗。

##### B. 合成配比

本研究會針對次氯酸根與鐵錳元素的反應莫耳比進行最佳化實驗，以求得最佳合成配比。

##### C. 水質條件

對次氯酸根合成六價鐵影響最大的水質參數為pH，由半反應式(1)~(3)可知理論上當 $\text{pH} > 10$ 時次氯酸根才具有氧化三價鐵為六價鐵的能力。故最重要的水質條件為pH，本研究首先會針對pH進行最佳化。此外，本研究也會探討地下水中常見的陰陽離子及溶解性有機物對合成反應的影響及考量次氯酸根與天然有機質生成之消毒副產物的問題。

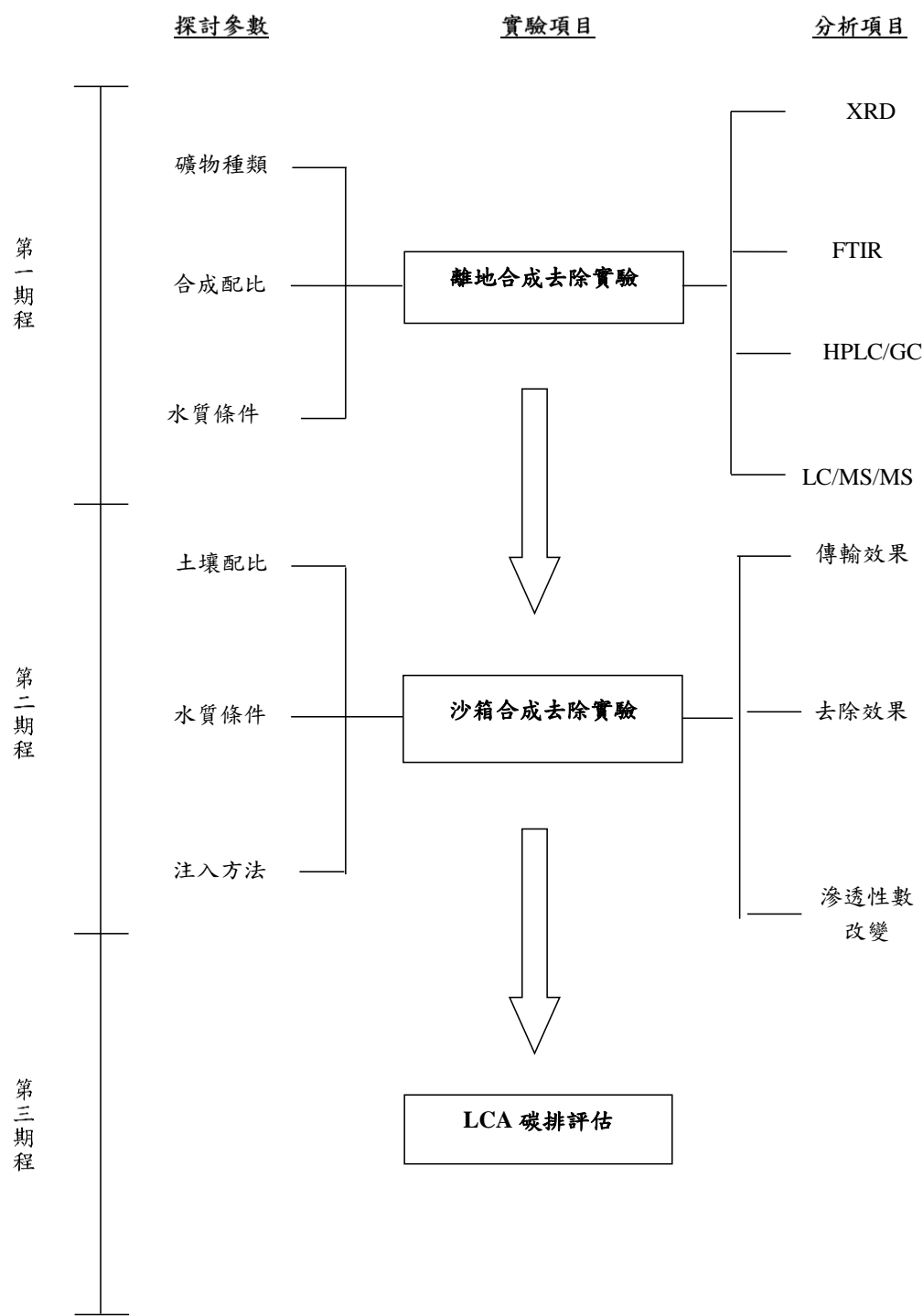


圖 4-1 研究架構圖





利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

## (2) 砂箱合成去除實驗

完成離地實驗後，本研究團隊會配製不同配比的土壤樣品進行砂箱合成去除實驗。實驗程序與之前大致相同，先在鹼性的條件下產生鐵酸根及過錳酸根，再加入乾冰至土壤中將水樣至中性，之後量測現地條件下本方法對氯酚的去除效果。此外，由於現地土壤可能含有一些天然有機物，故也會探討其對鐵酸根的生成及氯酚的去除是否會有顯著的影響。圖4-2及4-3分別為本研究計畫使用之水平傳輸及垂直傳輸的砂箱設計圖。在水平砂箱中鹼性次氯酸溶液會由右側方進入砂箱，由左側流出，上方小孔為採樣點。在垂直砂箱中鹼性次氯酸溶液會由上方進入砂箱，由下方流出，右側小孔為採樣點。

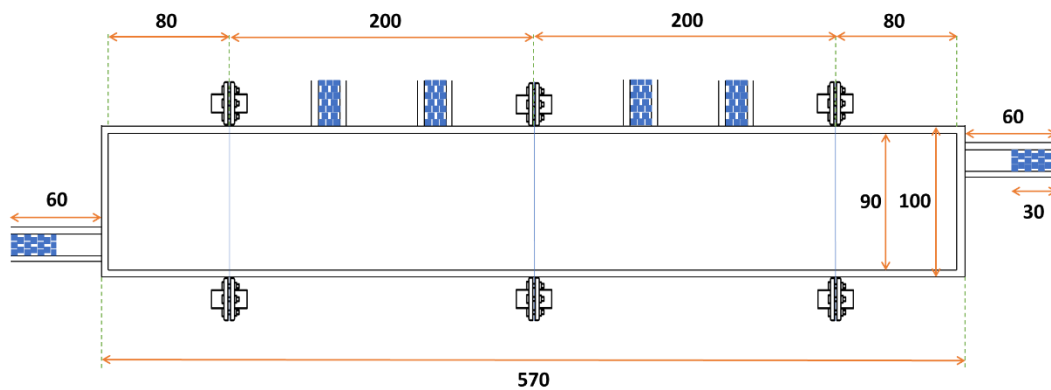


圖 4-2 本研究所使用之水平砂箱設計圖(單位:mm)



第四章 研究方法與過程

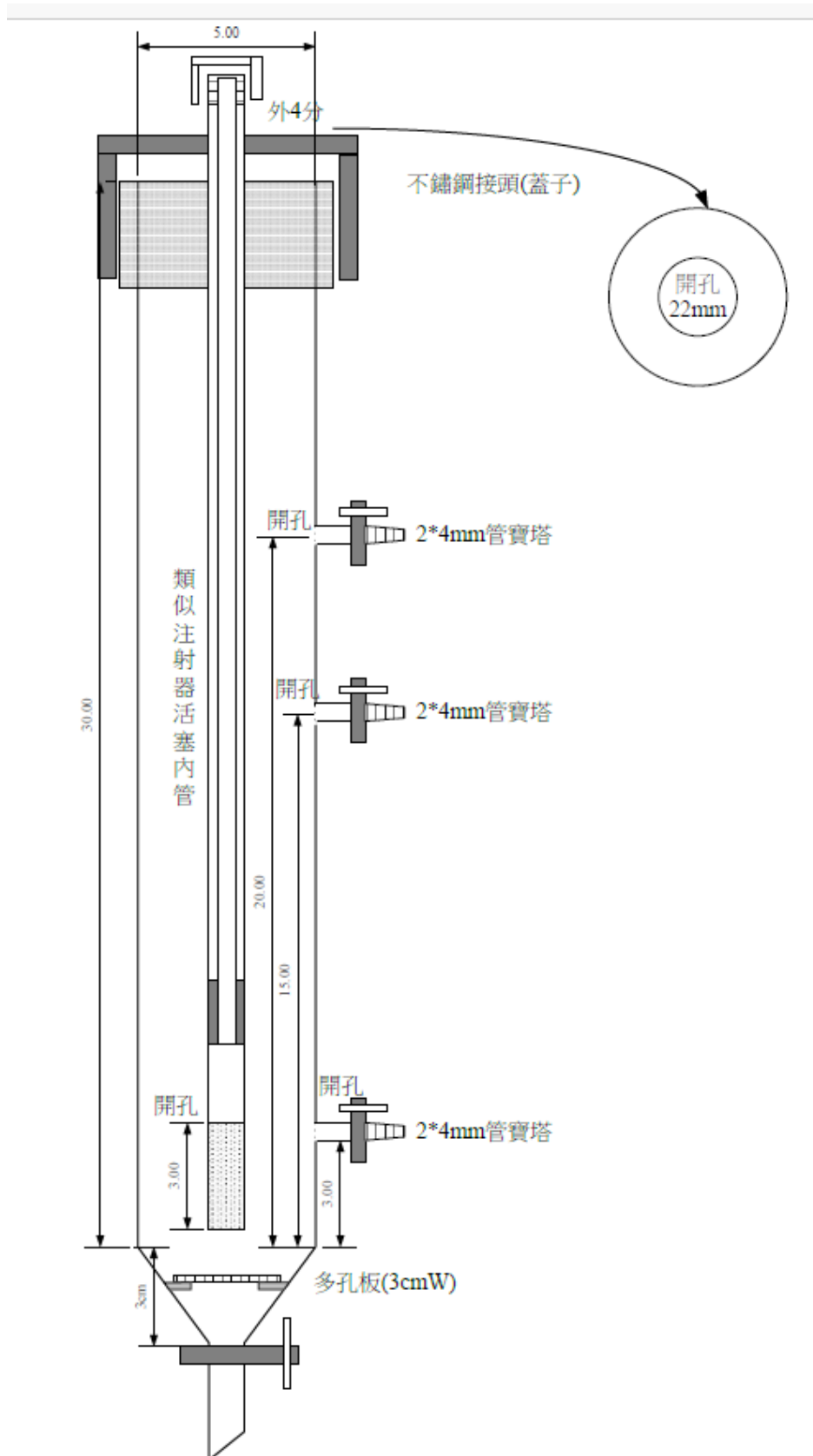


圖 4-3 本研究所使用之垂直砂箱設計圖(單位:cm)



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

本部分實驗的探討項目如下所述：

#### A. 土壤配比實驗

砂箱實驗主要是探討現地土壤地下水處理的可行性，故需針對不同土壤配比對處理效果的影響進行探討。土壤配比實驗主要會考量砂土與黏土的比例。其中砂土會以通過10目(2.0 mm)到80目(0.2 mm)的石英砂配製，黏土則是使用標準酸性黏土，平均粒徑為 $1.82\mu\text{m}$ 。由於黏土的透水性極差，大部分的地下水含水層不會有太多的黏土成分，故其添加比例最多不會超過30%，以造免成實驗時間過久及嚴重的堵塞問題。研究重點除了去除效果之外，還會評估達西滲透性係數的變化以了解適合的操作條件及阻塞發生時的水頭變化情形。

#### B. 水質條件實驗

水質條件實驗探討的參數與離地實驗類似，主要的目的是土壤及地下水中溶解性有機物質對去除效果的影響，此外也會針對反應產物進行探討。

#### C. 注入方法實驗

本研究本來規劃注入二氧化碳或乾冰作為砂箱合成實驗的中和劑，後來採納期中審查委員的建議，也會添加其他酸性物質(碳酸氫鈉及硫酸)作為中和劑並比較其中和效果。最後以生命週期評估針對不同土質的質傳情形對處理效果、成本、及能耗的影響。

### (3) 生命週期評估(Life cycle assessment, LCA)

最後本研究會利用生命週期評估(Life cycle assessment, LCA)比較本方法與直接加入鐵酸根去除單位氯酚的碳排量，以評估其減碳效益。分析軟體將使用SimaPro，該軟體由荷蘭PRé Sustainability公司自1990年開發完成至今，是一款專業的生命週期評估(Life Cycle Assessment, LCA)軟體，用於評估產品或服務的環境影響。它可以幫助使用者分析產品的整個生命週期，從原材料採購、生產、運輸、使用到最終處置，並量化這些活動對環境的影響，例如溫室氣體排放、能源消耗、水資源利用等。SimaPro提供了廣泛的資料庫，包括各種產品和材料的生命週期數據，並提供了多種評估方法和指標，使使用者能夠進行全面的分析和比較，以支援永續發展和環境管理決策。具備以下基本功能模組：

#### A. 目標與範疇界定



- B. 生命週期盤查
- C. 生命週期衝擊評估
- D. 結論闡釋

為簡化問題，範疇界定的邊界會設定在直接使用過錳酸鹽及鐵酸鹽及現地合成高價錳鐵物種。另外，也會針對二氧化碳注入方式進行LCA分析。

## 2. 樣品分析方法

常用的六價鐵分析法有鉻滴定法及與UV-Vis分析法，其中以UV-Vis分析法偵測極限較低，故本研究團隊採用此方法進行六價鐵分析。鐵酸根在波長510 nm的位置有最大吸收光譜，本研究團隊已經完成的鐵酸根濃度對應吸光值的檢量線如圖4-3所示。另外會以原子吸收光譜儀分析溶解性總鐵，以計算六價鐵所佔的比例。過錳酸根的分析方法與六價鐵類似，本研究也將以UV-Vis分析法定量產出的過錳酸根。



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

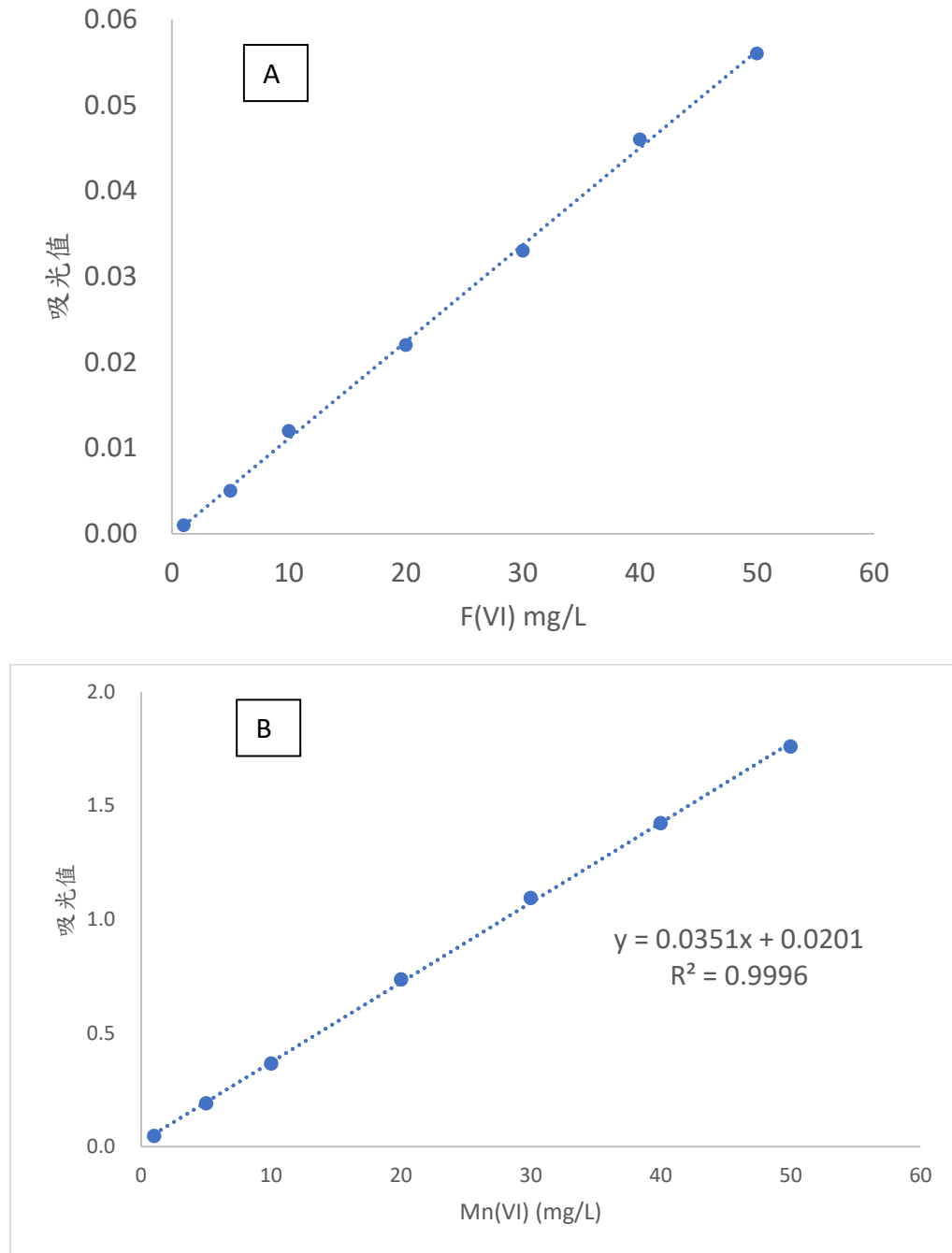


圖 4-4 鐵酸根(A)及過錳酸根(B)之 UV-Vis 檢量線圖

本研究計畫以高效能液相層析儀( HPLC )分析水中氯酚類化合物，目前已經建立了二氯酚的分析方法如下：

(1) HPLC設定條件：

- LC column：C18 ( Myghtysil PR-18 GP 150-4.6, 5 $\mu$ m )
- 移動相A：60% Acetonitrile ; B：40% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>
- 注入體積：20.0  $\mu$ l
- 流速：1 ml/min



- e. 時間設定：10.0 min
- f. 方法：等位等速沖提
- g. UV偵測波長：210 nm, 250 nm, 270 nm

(2) 配製檢量線：

配製六個不同濃度的標準品上機分析，並取得檢量線。檢量線之線性相關係數 $r$ 值應大於0.995以上方可進行樣品分析，酚、對一氯酚及2,4-二氯酚之檢量線分別如圖4-5~4-7所示。

(3) 空白分析(Blank analysis):

每個測量批次前執行一個空白樣品分析，作為判斷時是否遭受污染之判斷基準。本研究之空白皆無問題。

(4) 查核樣品分析 (Quality check sample)：

以試劑水將標準品稀釋至50 $\mu$ M後（與檢量線各自獨立配置），每一批次樣本分析時，執行一次查核樣品分析，藉此確保操作分析的準確度。本研究之查核標準品之回收率均在90~110以內。

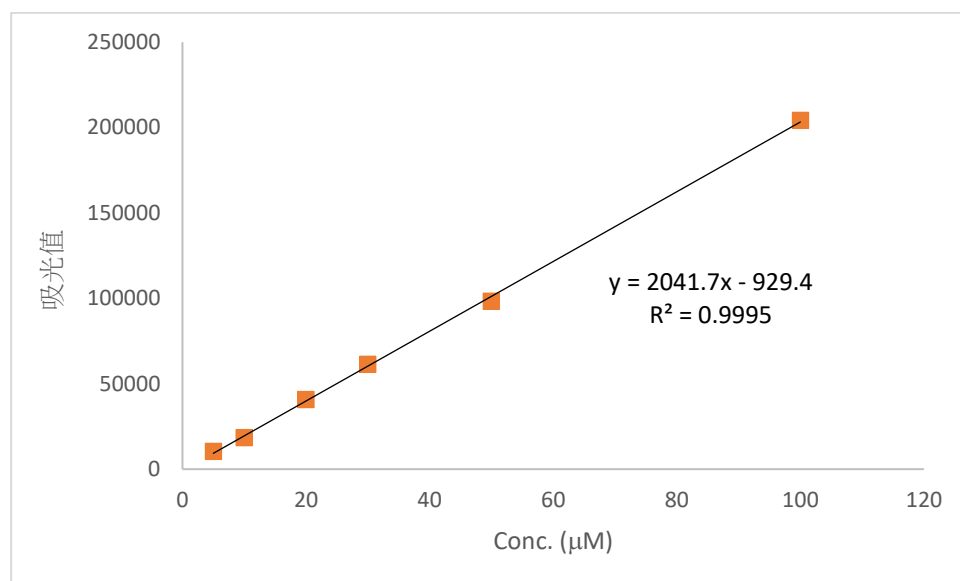


圖 4-5 酚之 HPLC 檢量線圖





利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

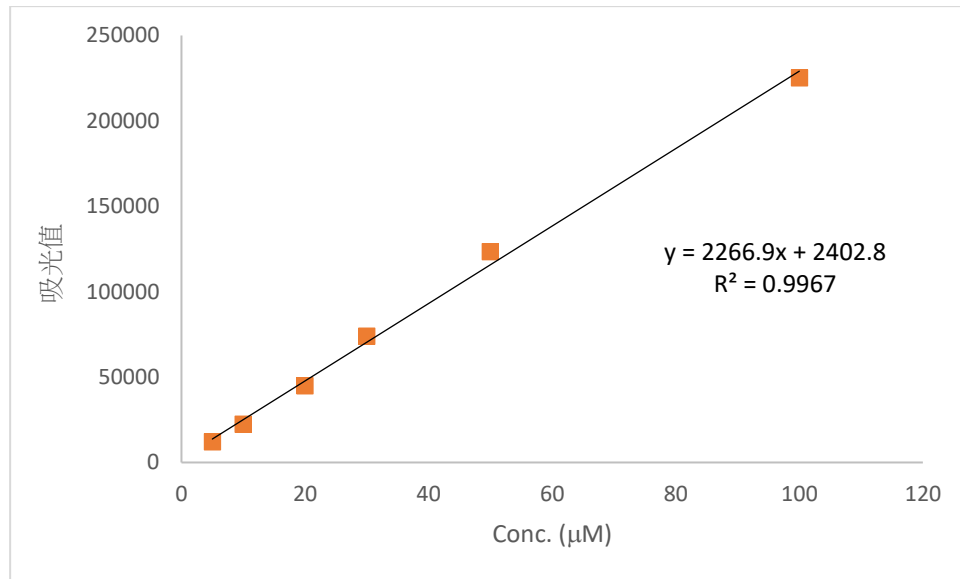


圖 4-6 對一氯酚之 HPLC 檢量線圖

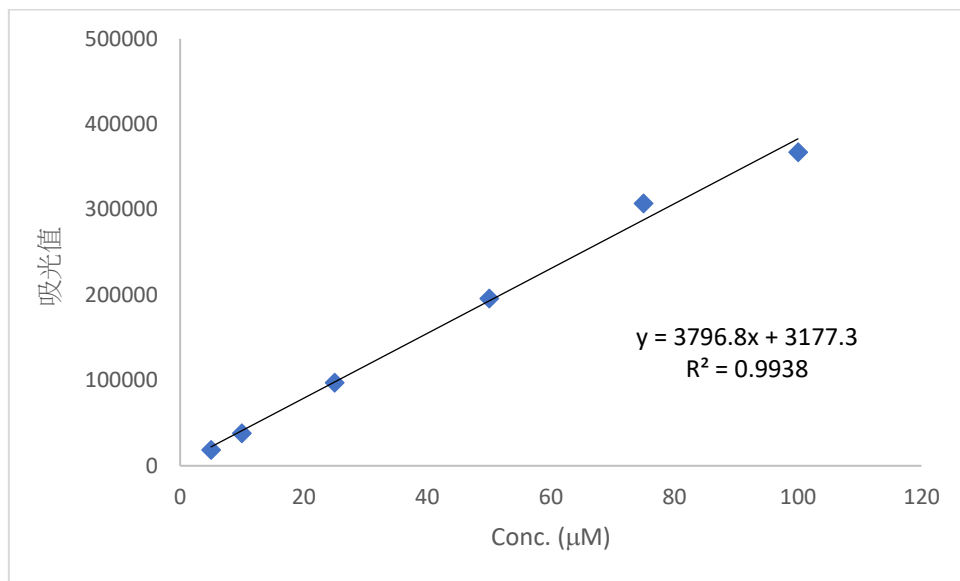


圖 4-7 2,4-二氯酚之 HPLC 檢量線圖



## 第四章 研究方法與過程

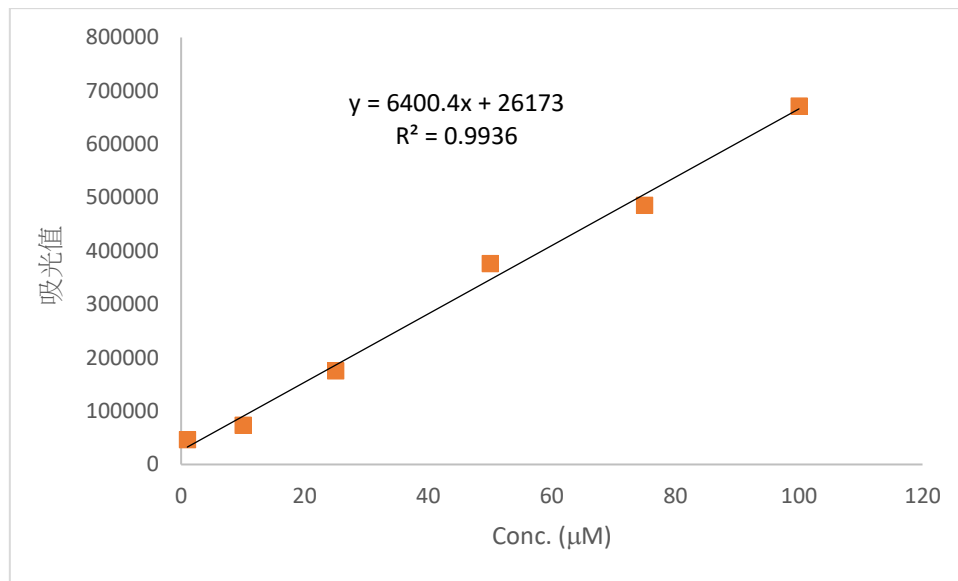


圖 4-8 2,4,6-三氯酚之 HPLC 檢量線圖



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

### 3. 貴重儀器使用情形

六價鐵的原材料為三價鐵，三價鐵在鹼性的環境下主要以氫氧化鐵( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )、磁鐵礦( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )或褐鐵礦( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )的形式存在。過錳酸根的原材料為二氧化錳，在土壤中最常見且最穩定的錳氧化物為軟錳礦(pyrolusite,  $\beta\text{-MnO}_2$ )及鈉水錳礦(Birnessite)。離地合成實驗中，本研究團隊會以表4-1所列之儀器分析原材料反應前後的固相表面特性。其中電子顯微鏡用於觀察固體顆粒的表面型態及元素分布，化學分析影像能譜儀用於觀察固體顆粒的表面的元素價態，衰減式全反射傅立葉轉換紅外線光譜分析儀用於觀察固體顆粒的表面的官能基吸附情況，X光繞射儀用於觀察固體顆粒的結晶型態，動態光散射粒徑分析儀及界面電位分析儀用於觀察固體顆粒的表面電性及粒徑分布，比表面積分析儀則用於量測固體顆粒的表面積及孔隙型態。

表 4-1 本計畫預計使用之各項固相表面分析儀器表

名稱	型號	製造商
衰減式全反射傅立葉轉換紅外線光譜分析儀 Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR)	Frontier	PerkinElmer
動態光散射粒徑分析儀及界面電位分析儀 Particle Size and Zeta Potential Analyzer	Zetasizer Nano	Malvern
場發射掃描電子顯微鏡 Field emission scanning electron microscopy (SEM)	Nano SEM 230	NovaTM
化學分析影像能譜儀 Electron Spectroscopy for chemical Analysis System (XPS)	VG Scientific	ESCALAB 250
比表面積分析儀 Specific Surface Area Analyzer (BET)	Micromeritics	ASAP2020
X 光繞射儀 X-ray Diffractometer (XRD)	Rigaku	TTRAX III

利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

4. 研究進度甘特圖

本研究之甘特圖如圖4-7所示，在期中報告之前會完成文獻回顧、實驗設計及離地合成法去除效果實驗中的礦物種類實驗，最後的成果報告之前會完成離地合成法去除效果實驗、現地合成法去除實驗及生命週期評估，各項工作均已完成。

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目													
文獻收集與研究設計						➤							
A 離地合成法去除效果評估						A1							
A1 礦物種類實驗						➤							
A2 合成配比實驗						A2							
A3 水質條件實驗						➤A3	※						
B 砂箱合成法去除效果評估													
B1 合成配比實驗								➤B1					
B2 水質條件實驗								➤B2					
B3 注入方法實驗											B3		
C 生命週期評估												※	
C1合成方法生命週期評估												➤C1	
C2 注入方法生命週期評估												➤C2	
工作進度估計百分比 ( 累 積 數 )	8	16	25	35	45	55	65	75	85	95	98	100	
預定查核點	期中		完成文獻回顧、實驗設計及離地合成法去除效果實驗中的礦物種類實驗										
	成果		完成離地合成法去除效果實驗、現地合成法去除實驗及生命週期評估										



說明：

- 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。
- 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。
- 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。
- 4、以12個月作規劃，其中期中報告書初稿提送要件需達計畫執行進度50%以上，成果報告書初稿需於計畫結束前1.5個月提送。

圖 4-9 研究進度甘特圖





## 第五章 結果與討論（含結論與建議）

### 1. 離地實驗

#### (1) 高價鐵錳氧化物生成實驗

本研究目前已經參考表3-1與3-3購入赤鐵礦(Hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、針鐵礦(Goethite,  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ )、磁鐵礦(Magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )及軟錳礦(Pyrolusite,  $\text{MnO}_2$ )等四種常見鐵錳礦物進行離地實驗。原本還想購入土壤中最常見的鈉水錳礦(Birnessite,  $(\text{Na}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3}) \text{Mn}_7\text{O}_{12} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ )進行實驗，但由於化學藥品廠商只有大顆粒結晶型態的礦物標準品，期比表面積過低，反應性不佳，因此作罷。此外，如第四章所述，若土壤針缺乏鐵錳礦物，本研究計畫注入鐵錳鹽類作為鐵源，故也會試驗添加氯化鐵的生成及去除效果。以下針對生成實驗的結果進行說明。

#### A. 礦物顆粒表面分析

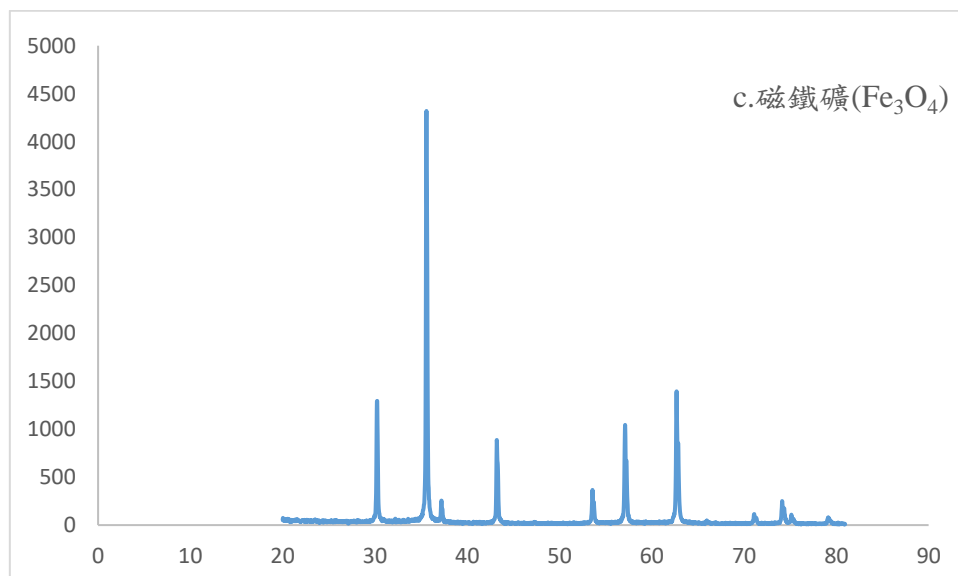
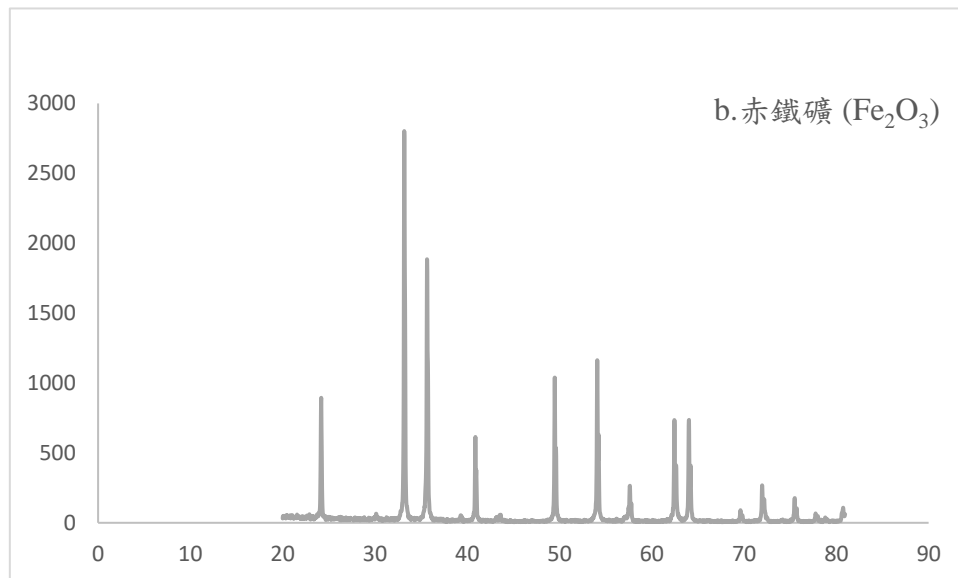
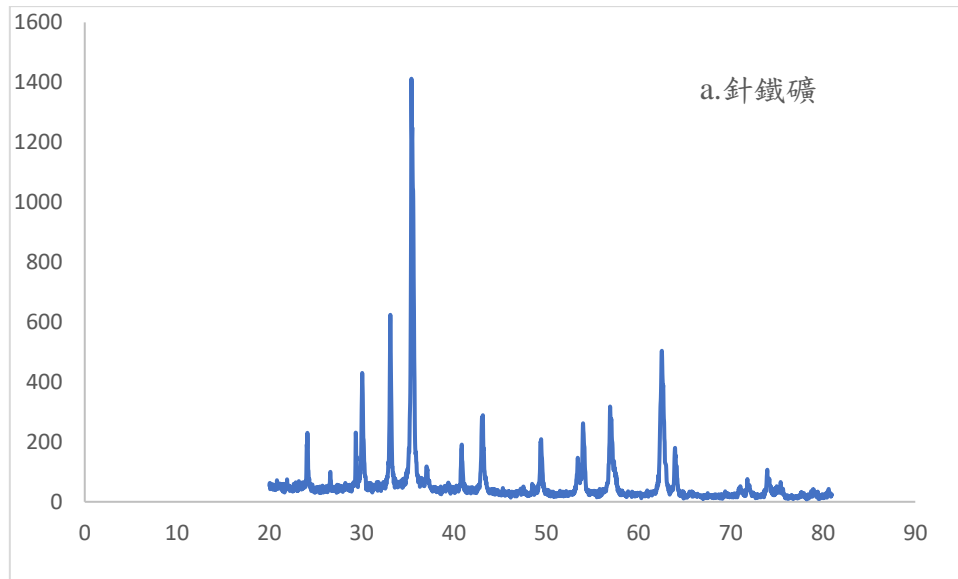
表5-1為本研究所選用的礦物之比表面積及平均粒徑比較表。由表可知其平均粒徑均為微米等級，接近黏土的範圍。比表面積以軟錳礦最高，赤鐵礦最低，但均超過 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，具備一定的表面反應活性。圖5-1為本研究所選用的礦物之XRD光譜圖，經與比對後均予標準礦物資料的庫光譜型態符合。各種礦物中以軟錳礦的晶型光譜強度最差，顯示其中可能含有很多非晶相的成分。其他礦物均有很高的晶型光譜強度，顯示其結晶狀況良好，但其反應活性可能會較低。各礦物反應後表面並無明顯變化。

表 5-1 選用礦物之比表面積及平均粒徑比較表

礦物	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )
赤鐵礦	4.63	4.35
針鐵礦	10.2	2.83
磁鐵礦	11.1	2.21
軟錳礦	27.8	1.56



第五章 結果與討論





利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

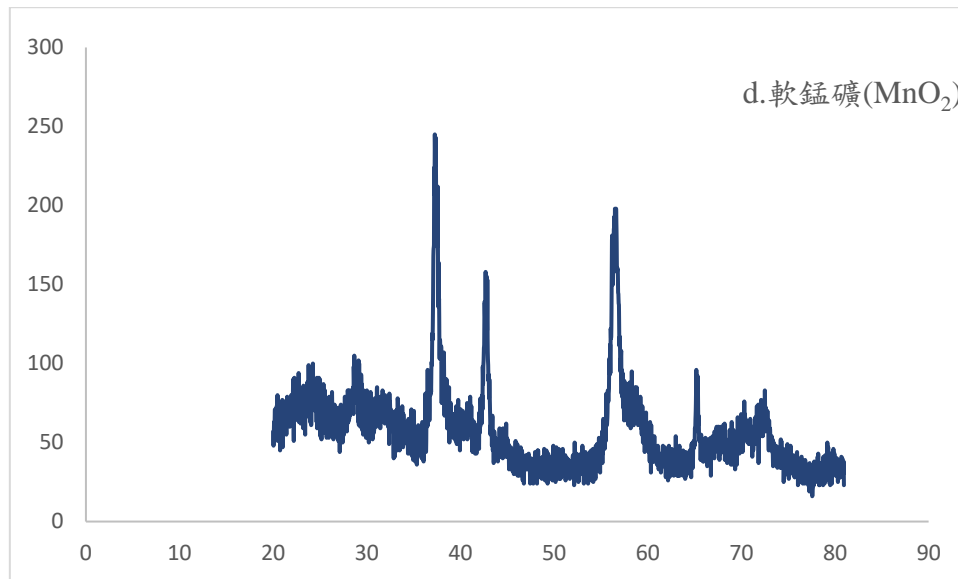


圖5-1 本研究所選用的礦物之XRD光譜圖

## B. 容器效應

本研究剛開始進行高價鐵錳氧化物生成實驗時，發現六價鐵生成量遠比文獻報告的生成量低，經更換反應容器後發現是容器材質不合適所致。圖5-2為氯化鐵在不同材質的反應容器與不同濃度的次氯酸鹽反應後的六價鐵生成量比較圖，由圖可知塑膠材質(聚丙烯，polypropylene, PP)的反應容器中的六價鐵生成量遠小於玻璃容器，這應該是因為六價鐵反應活性會氧化塑膠所致，也可能是塑膠表面有嚴重裂化。圖5-2為軟錳礦在不同材質的反應容器與不同濃度的次氯酸鹽反應後的七價錳生成量比較圖，由圖可知雖然生成量差異不大，但玻璃容器的生成量仍略高於塑膠容器。上述的結果顯示塑膠容器的使用匯兌生成實驗造成顯著的干擾，對後續實驗的進行有非常重要的影響。相關發現本團隊已投稿至2024年第38屆環境分析化學研討會，論文主要內容為闡明反應容器與承裝容器對六價鐵分析的影響。

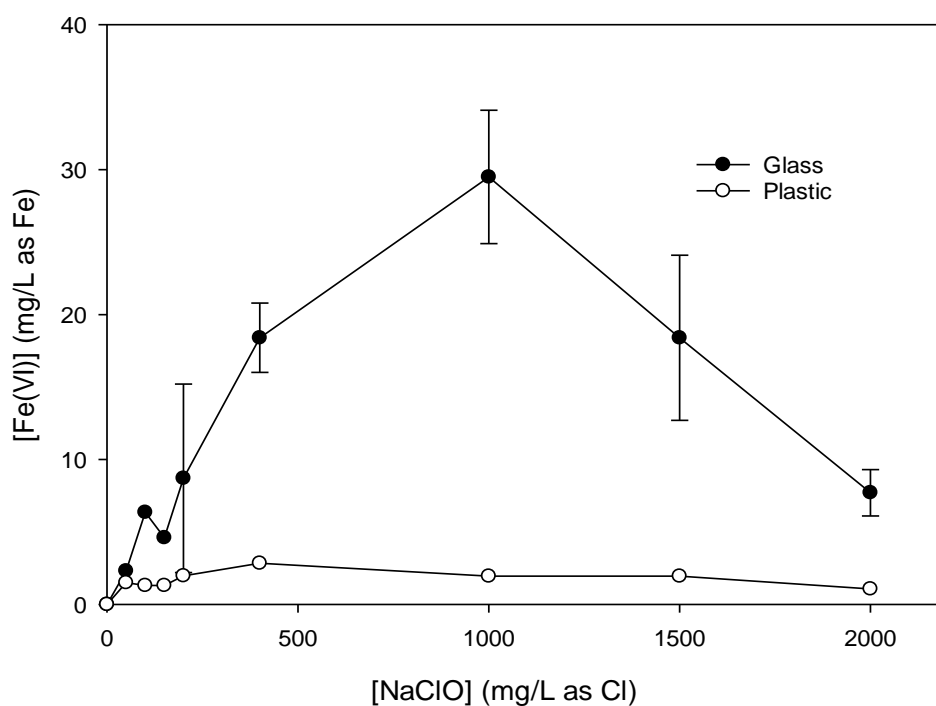


圖5-2 玻璃容器與塑膠容器相同反應條件下六價鐵生成量比較圖(反應礦物: 氯化鐵(5g/L), pH = 12.0, 反應時間: 一天)

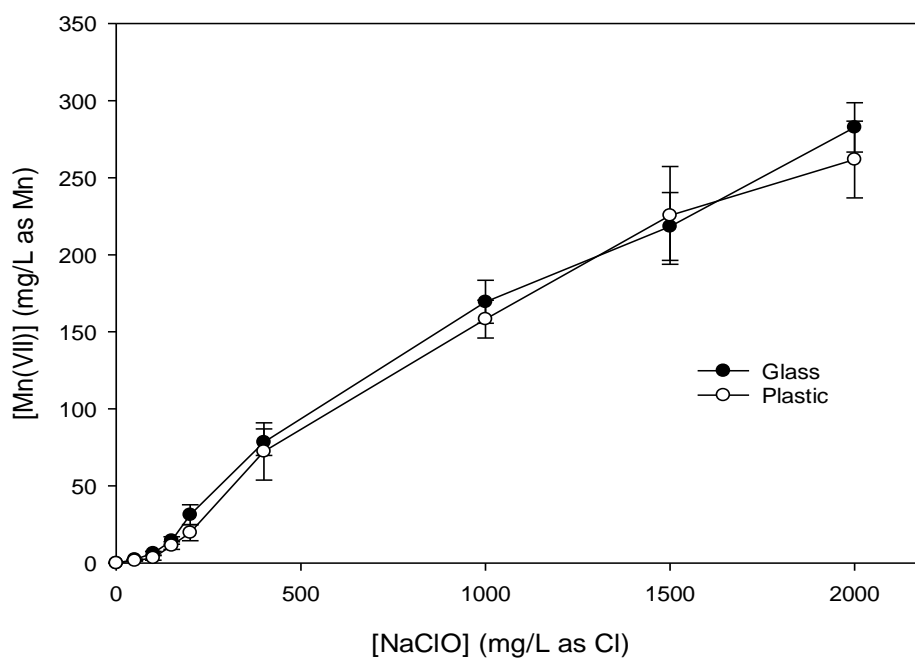


圖 5-3 玻璃容器與塑膠容器相同反應條件下七價錳生成量比較圖(反應礦物: 軟錳礦(5g/L), pH = 12.0, 反應時間: 一天)



### C. 礦物種類及次氯酸鹽劑量影響

七價錳與次氯酸鹽添加量的關係如圖5-3所示，圖5-4為各種鐵礦物六價鐵生成量隨次氯酸鹽添加量變化關係圖，由以上兩圖可知六價鐵的生成量與礦物種類高度相關，常見的礦物中以磁鐵礦的生成效果最好，這可能是因為其含鐵量及氧化空缺較多所致。此外六價鐵的生成量並沒有隨著氯酸鹽的添加量增加而提升，這可能是因為六價鐵的反應活性太高，其生成後會與礦物中的三價鐵反應成四價鐵或五價鐵，而四價鐵或五價鐵又會加速六價鐵的分解[22]，其反應機制如圖5-5所示[22]。這個現象導致高濃度的六價鐵無法穩定存在於含有較低價固態鐵的環境中。七價錳的生成量與次氯酸鹽的添加量成正比，其產生率如圖5-6所示。由圖可知當次氯酸鹽超過500mg/L as Cl後，其產生率大致穩定在20~25%左右。這主要是由於七價錳的化學活性較低，不會發生自身氧化還原作用所致。

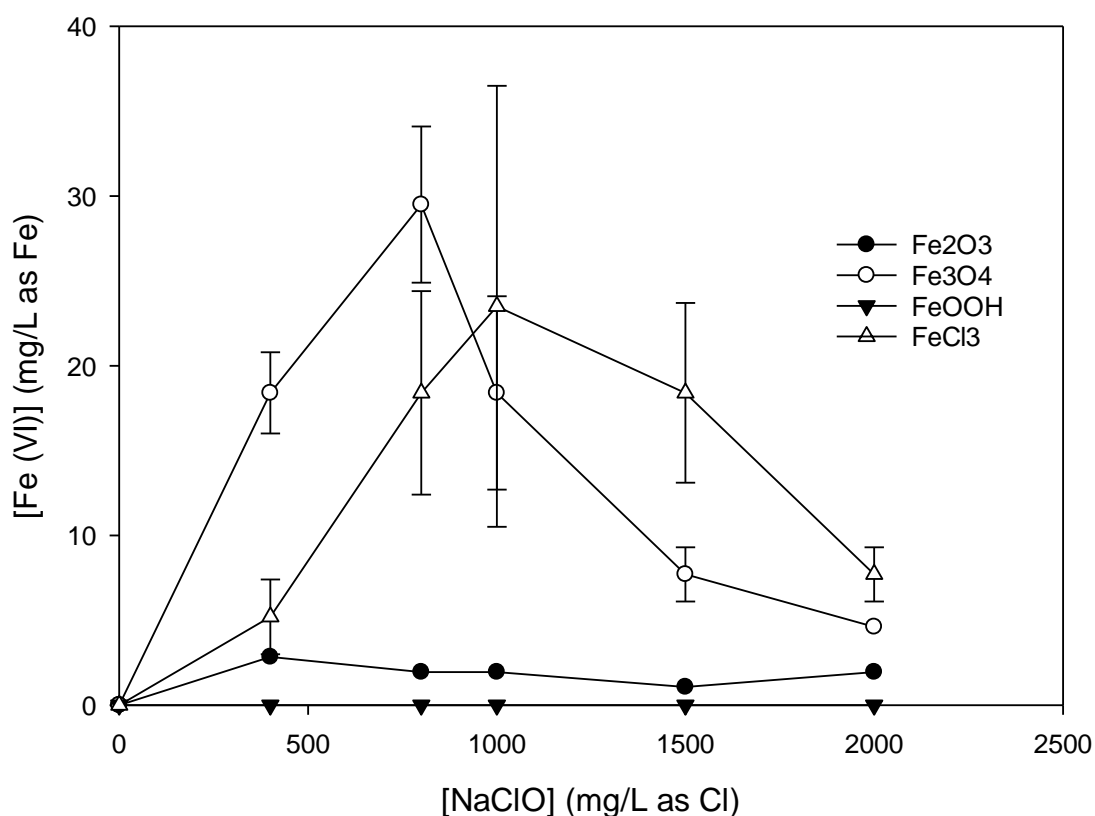


圖5-4 各種鐵礦物六價鐵生成量隨次氯酸鹽添加量變化關係圖(反應劑量: 5g/L, pH = 12.0, 反應時間: 一天)

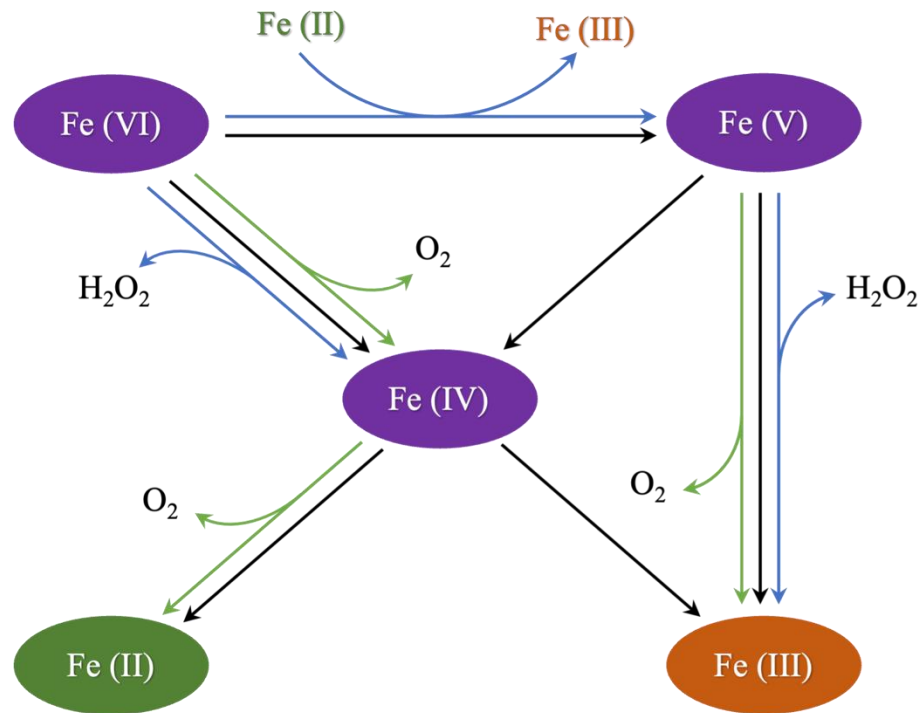


圖5-5 當低價鐵礦物(二價或三價)存在時六價鐵自催化降解機制示意圖 [22]

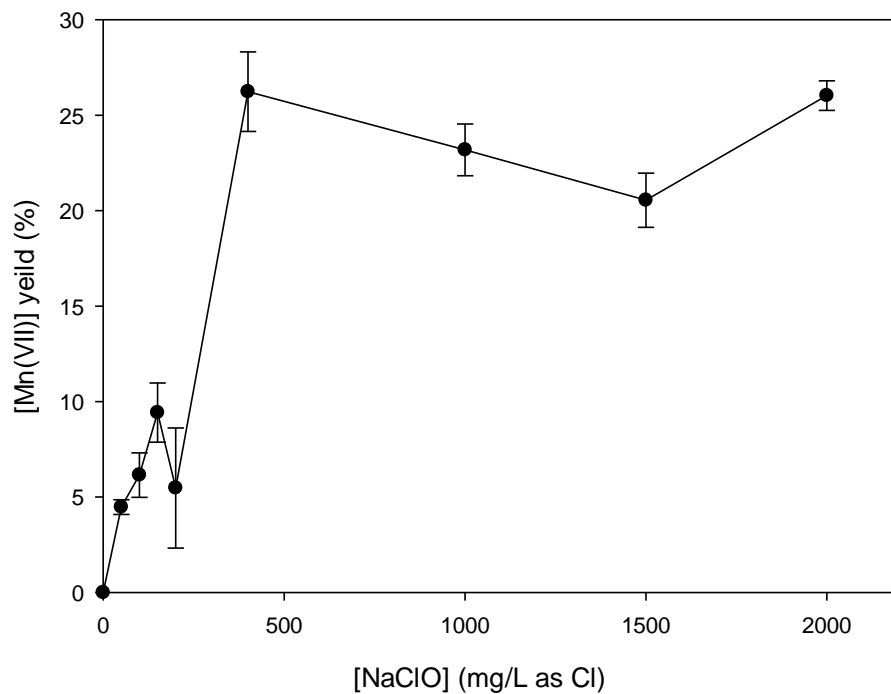


圖 5-6 七價錳生成率隨次氯酸鹽添加量變化關係圖 (反應容器材質: 玻璃, 礦物: 軟錳礦(5g/L), pH = 12.0, 反應時間: 一天)





利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

## (2) 對氯酚去除實驗

圖5-7為酚及對氯酚標準品層析圖譜，而圖5-8則為對氯酚加氯反應一小時後的層析圖譜，比較兩圖可知對氯酚的氯化反應十分快速，但在鹼性環境中會產生兩種(A, B)氯化產物。A產物在層析管柱中的停留時間較短，約為3.5分鐘，屬於親水性較高的化合物。B產物在層析管柱中的停留時間較長，約為5.2分鐘，屬於疏水性較高的化合物。由於這兩種產物在層析管柱中的停留時間都大於對氯酚，表示其疏水性均大於對氯酚，而氯取代反應會增加疏水性，故初步推測A產物為某種二氯酚，而B產物為某種三氯酚。將上述產物與本研究計畫所使用的2-4二氯酚( $t = 4.0$ 分鐘)及2,3,4三氯酚( $t = 6.0$ 分鐘)標準品對比後發現並不是這兩種化合物。由於氯酚類化合物的結構異構物很多，氯取代位置的不同會導致極性不同，極性不同則會改變其親疏水性，故這兩種產物還是可能是二氯酚或三氯酚。

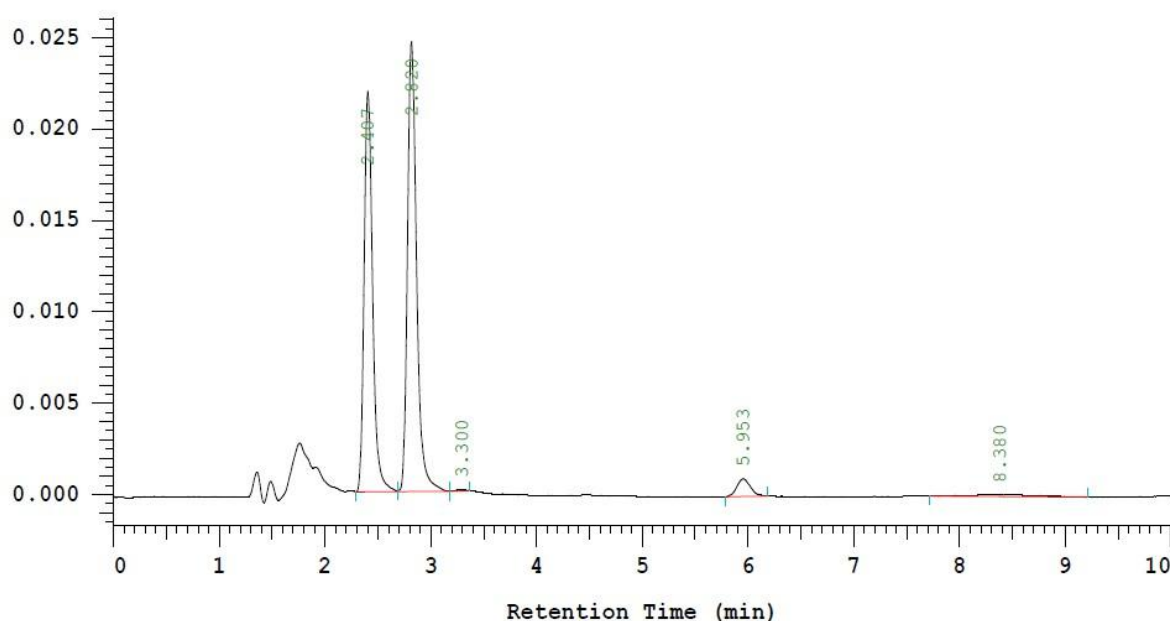
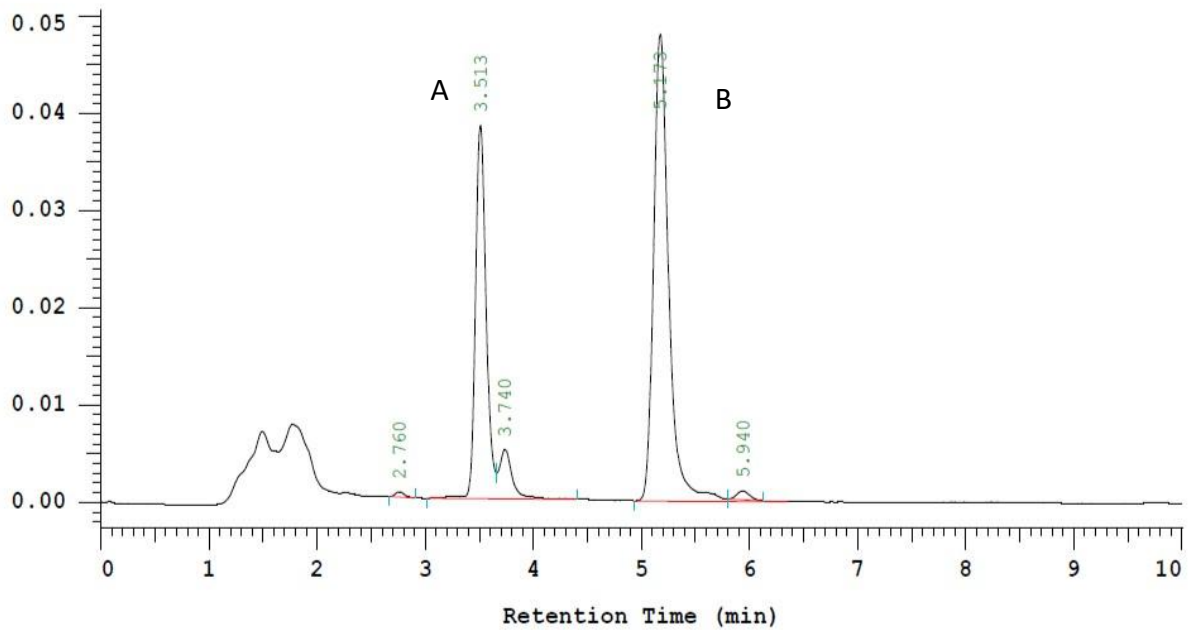


圖5-7 酚及對氯酚標準品層析圖譜(濃度為30  $\mu\text{M}$ )



**圖5-8** 對氯酚標準品加氯反應一小時後的層析圖譜(初始對氯酚濃度: 50  $\mu\text{M}$ , pH = 12.0,  $[\text{NaClO}] = 50\text{mg/L as Cl}$ )

圖5-9及5-10為在不同礦物存在時，這兩種產物隨次氯酸添加量的產生量變化圖，比較兩圖可知，當氯化鐵、針鐵礦及磁鐵礦存在時，產物A為主要生成產物，而當軟錳礦及褐鐵礦存在時，產物B為主要生成產物。次氯酸添加量增加有利於產物B生成，這呼應了之前的推測，這兩種產物均為氯取代產物，而B被氯取代的數量較多。這些產物在鹼性下會穩定存在，但當水溶液被調整成酸性後皆會在短時間內(小於一小時)被完全氧化(層析圖譜上無明顯峰值)。

利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

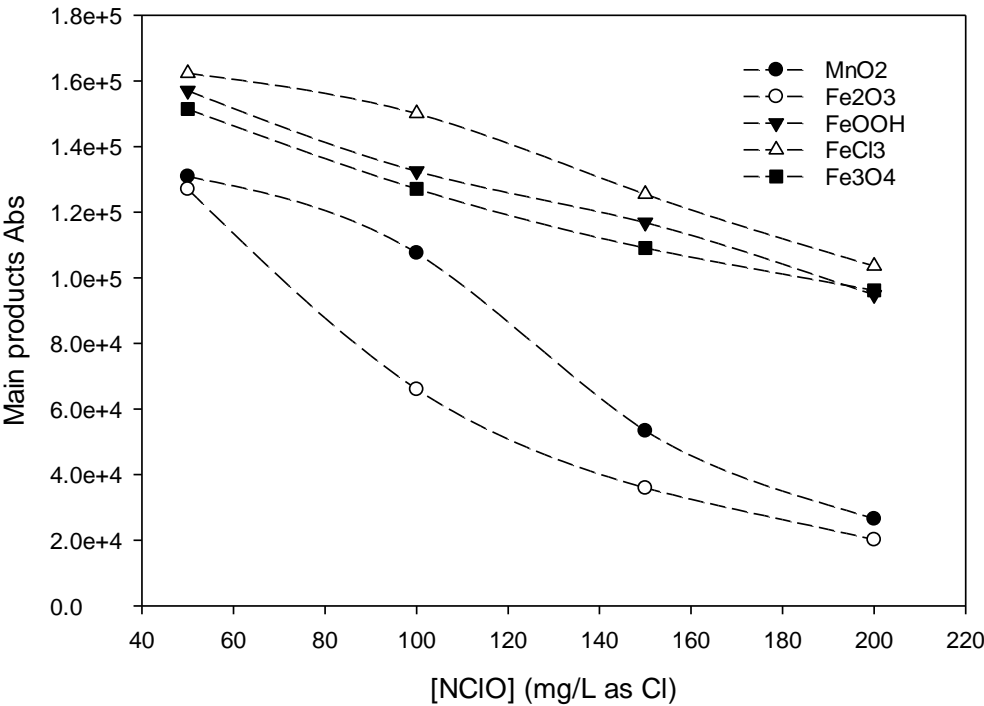


圖5-9 不同礦物次氯酸添加量與產物A生成量關係圖(初始對氯酚濃度: 50  $\mu$ M, pH = 12.0, 礦物添加量 5.0 g/L)

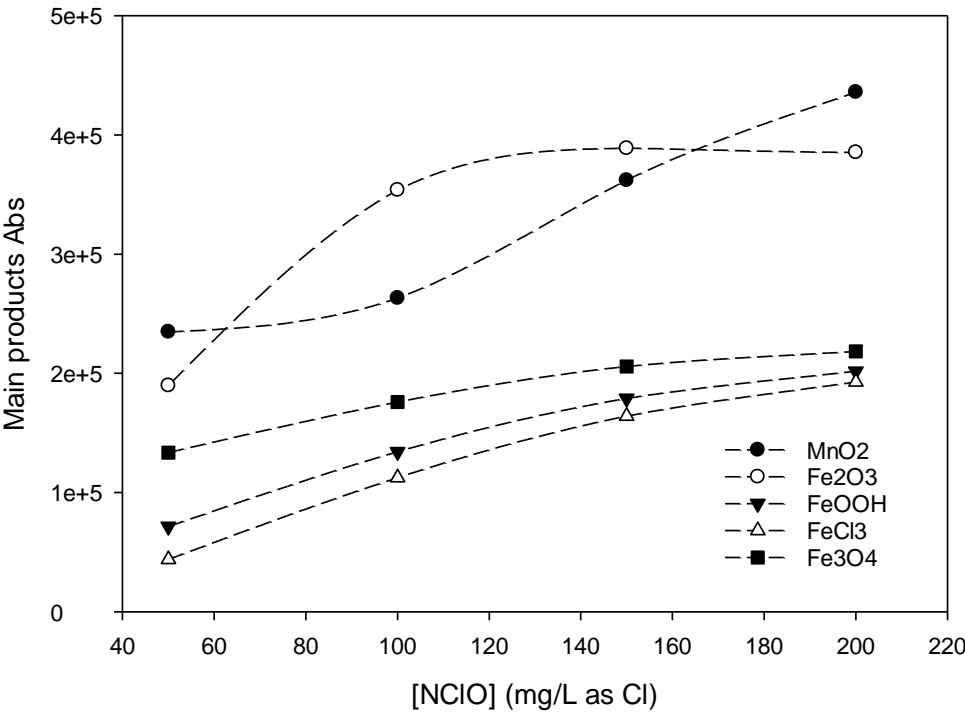
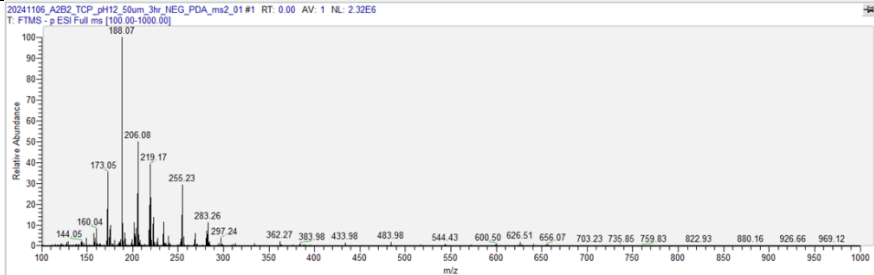
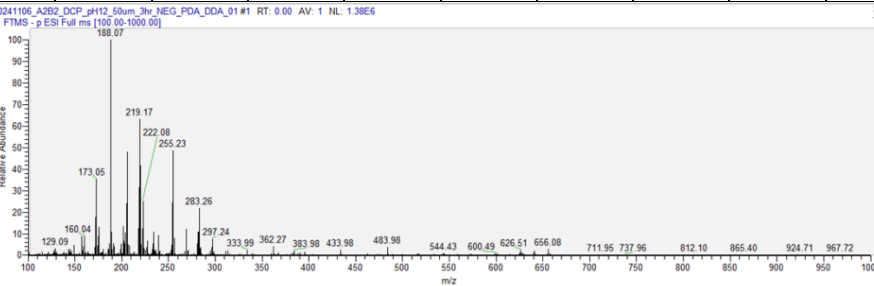
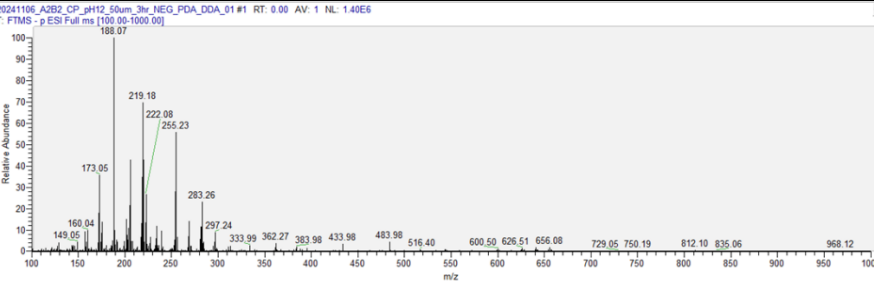


圖5-10 不同礦物次氯酸添加量與產物B生成量關係圖(初始對氯酚濃度: 50  $\mu$ M, pH = 12.0, 礦物添加量 5.0 g/L)

(3) 二氯酚去除實驗

圖5-11為4-二氯酚標準品層析圖譜，而圖5-12則為對氯酚加氯反應6小時後的層析圖譜，比較兩圖可知對二氯酚的氯化反應較為緩慢，在鹼性環境中主要會產生一種(C)氯化產物。該產物在層析管柱中的停留時間約為5.8分鐘，由於這該產物在層析管柱中的停留時間大於二氯酚，表示其疏水性均大於二氯酚，而氯取代反應會增加疏水性，故推測該產物為某種三氯酚。表5-2為2,4,6三氯酚、二氯酚及對氯酚氯化產物之液相層析質譜圖的荷質比物種比較表，由表可知二氯酚及對氯酚的氯化產物的荷質比物種與三氯酚標準品大致相同，可證實此推論。

表 5-2 三氯酚、二氯酚及對氯酚氯化產物之液相層析質譜圖的荷質比物種比較表

Compounds	M/Z									
	144	160	173	188	206	213	219	255	283	297
2,4,6 trichlorophenol 標準品										
Dichlorophenol 氯化物	129	160	173	188	206	213	219	255	283	297
										
Chlorophenol 氯化物	149	160	173	188	206	213	219	255	283	297
										



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

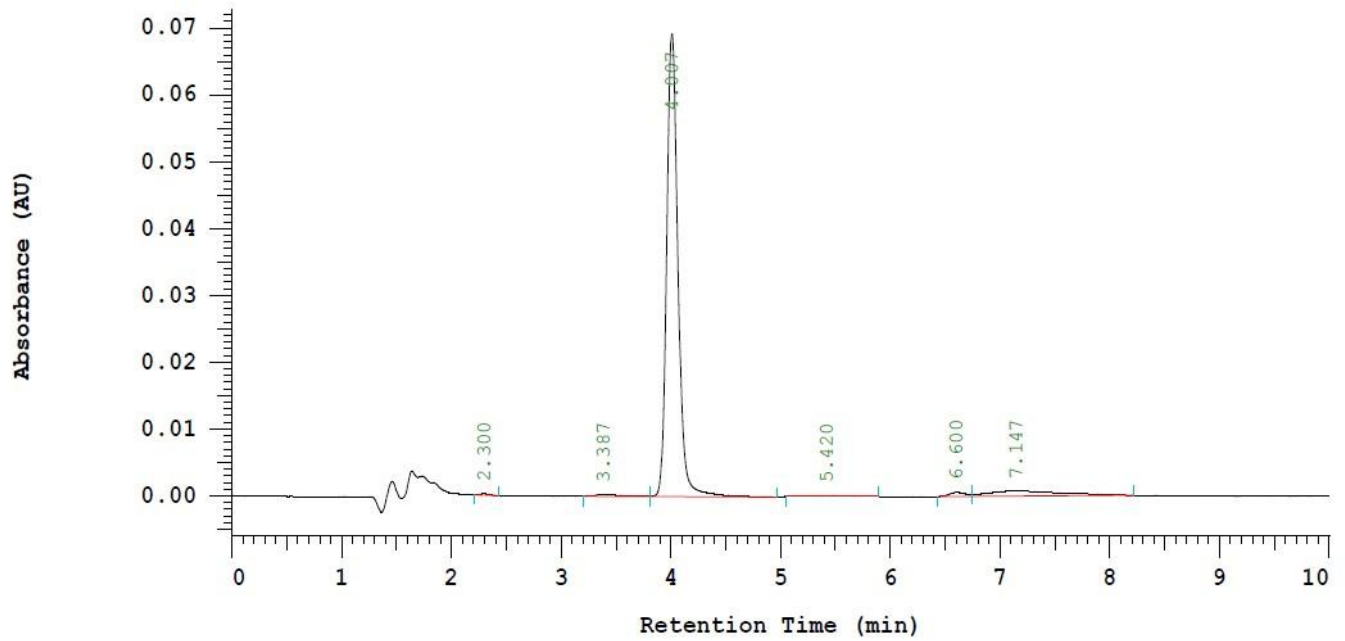


圖 5-11 二氯酚標準品層析圖譜(濃度為 50  $\mu\text{M}$ )

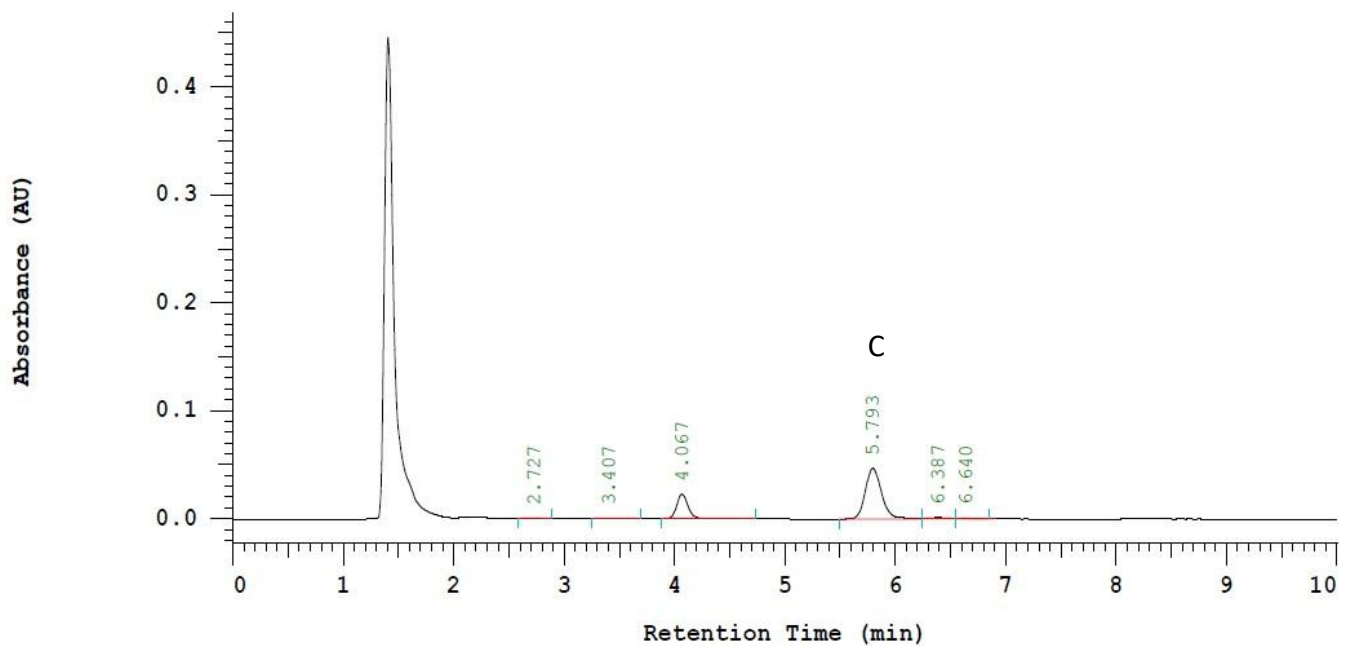
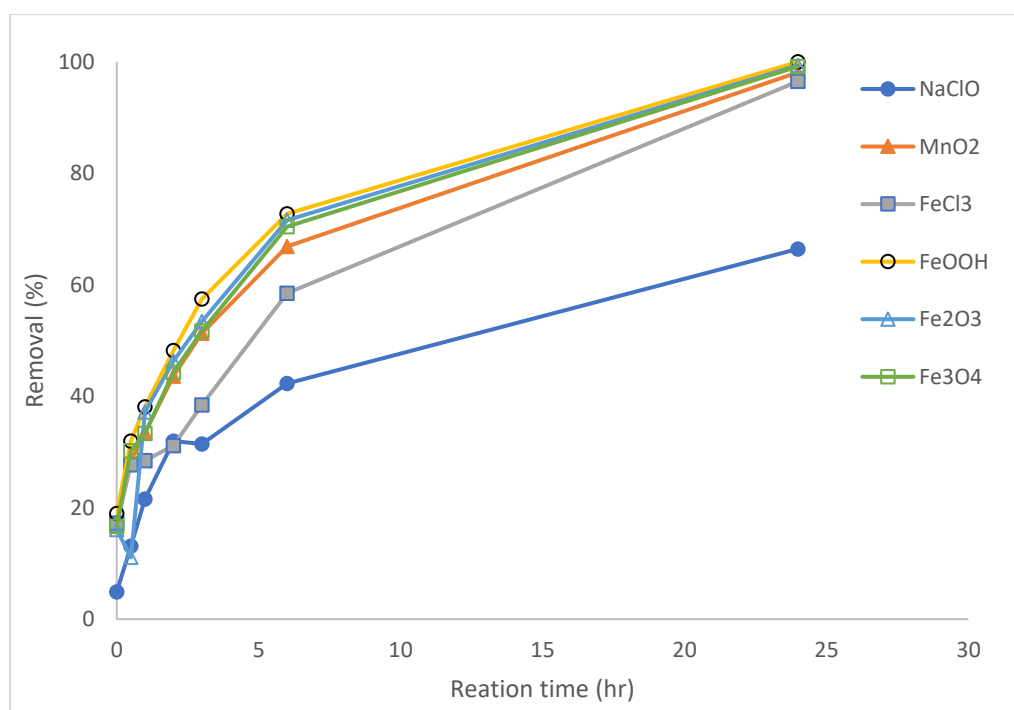


圖5-12 二氯酚標準品加氯反應6小時後的層析圖譜(初始二氯酚濃度: 50  $\mu\text{M}$ , pH = 12.0,  $[\text{NaClO}] = 400\text{mg/L as Cl}$ )



圖5-13為不同礦物加氯反應後二氯酚去除率與反應時間變化圖，雖然在沒有礦物存在的環境下，次氯酸就可以在鹼性溶液中有效的降解二氯酚，但在加入鐵錳氧化物後，大致可將去除率提高一倍。在氯化產物生成量方面，如圖5-13所示，只有次氯酸鹽的氯化產物生成量最高，有礦物存在的環境下氯化產物生成量較低，其中又以添加氯化鐵的系統最低。

上述結果可能的原因應該是當鐵錳礦物存在時，系統中同發生氯化反應及鐵錳氧化反應。氯化反應的產物主要是產物C，可能是一種三氯酚。而鐵錳氧化反應則會產生高價鐵錳氧化物，進而完全氧化二氯酚成為無機碳，如圖3-3所示[18-21]，故其氯化產物的生成量較低。此外，由圖5-4可知，當次氯酸鹽的添加量為400mg/L as Cl時，六價鐵的產生量最多，故其氯化產物的生成量最低。最後，當酸鹼值調整為中性後(pH=7.0)，二氯酚及其氯化產物均在短時間(1小時)內被完全去除，證明本研究的方法確實可行。



**圖5-13** 不同礦物加氯反應後二氯酚去除率與反應時間變化圖(初始二氯酚濃度: 50  $\mu$ M, pH = 12.0, [NaClO] = 400 mg/L as Cl, 礦物添加量 5.0 g/L)





利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

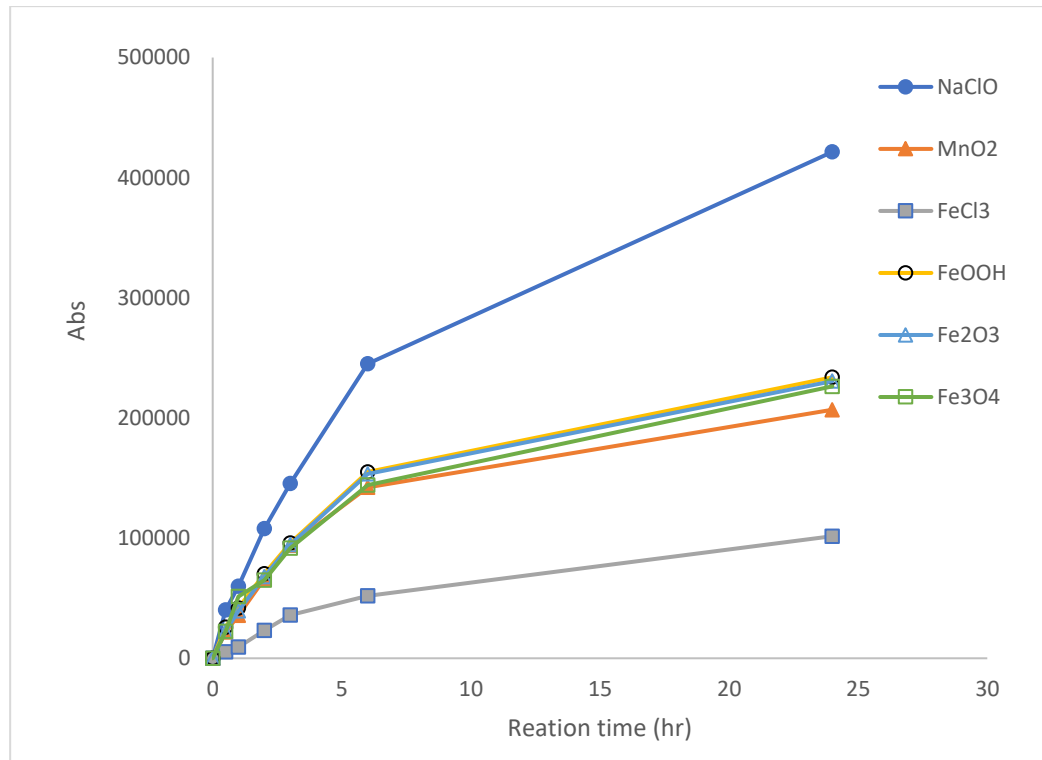


圖5-14 不同礦物加氯反應後二氯酚產物(C)產生量與反應時間變化圖(初始二氯酚濃度: 50  $\mu\text{M}$ , pH = 12.0,  $[\text{NaClO}] = 400 \text{ mg/L as Cl}$ , 礦物添加量 5.0 g/L)

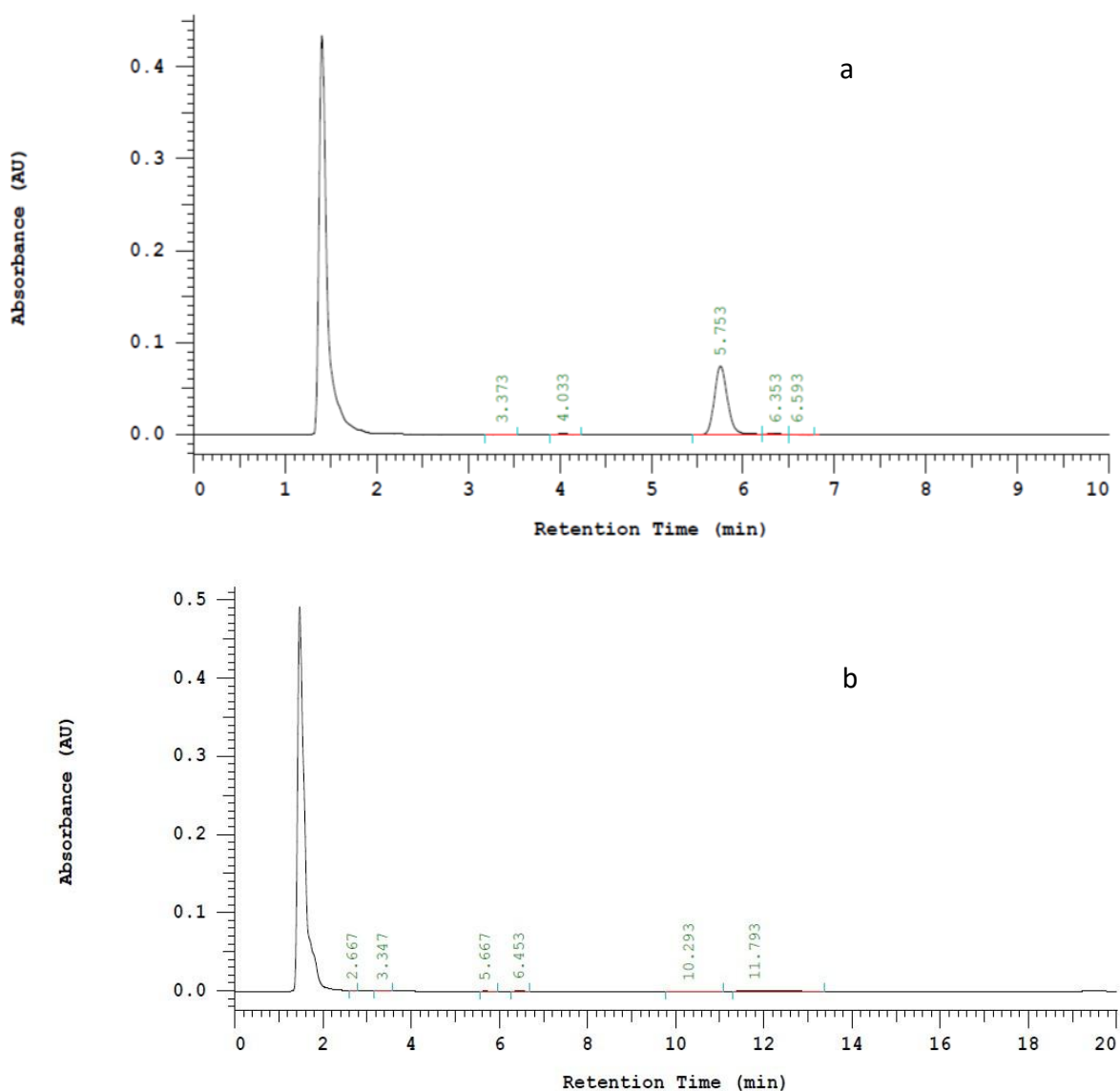


圖5-15 調整酸鹼值前後的層析圖譜(初始二氯酚濃度: 50  $\mu$ M, (a) pH=10.0 (b)pH = 7.0, [NaClO] = 400 mg/L as Cl, 礦物添加量 5.0 g/L)

#### (4) 三氯酚去除實驗

圖5-16為2,4,6-三氯酚標準品層析圖譜，圖5-17為不同礦物加氯反應後2,4,6-三氯酚去除率與反應時間變化圖。由圖可知次氯酸對2,4,6-三氯酚去除效果並不理想，添加礦物後雖然略有升高，但仍然不到20%，這應該是六價鐵濃度過低所致。



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

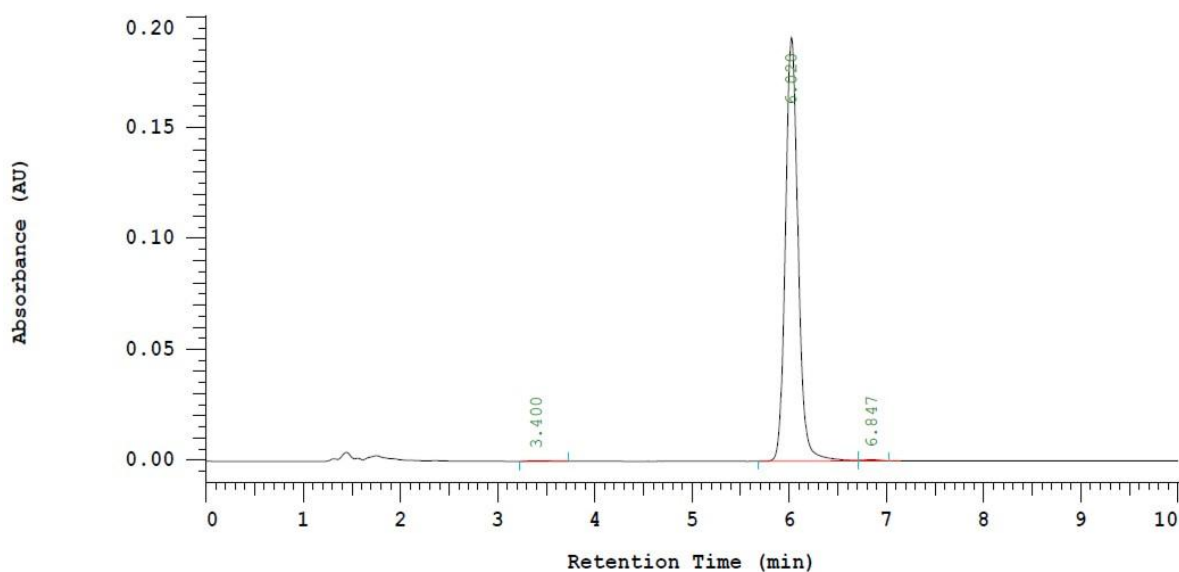


圖5-16 2,4,6-三氯酚標準品層析圖譜(濃度為50  $\mu\text{M}$ )

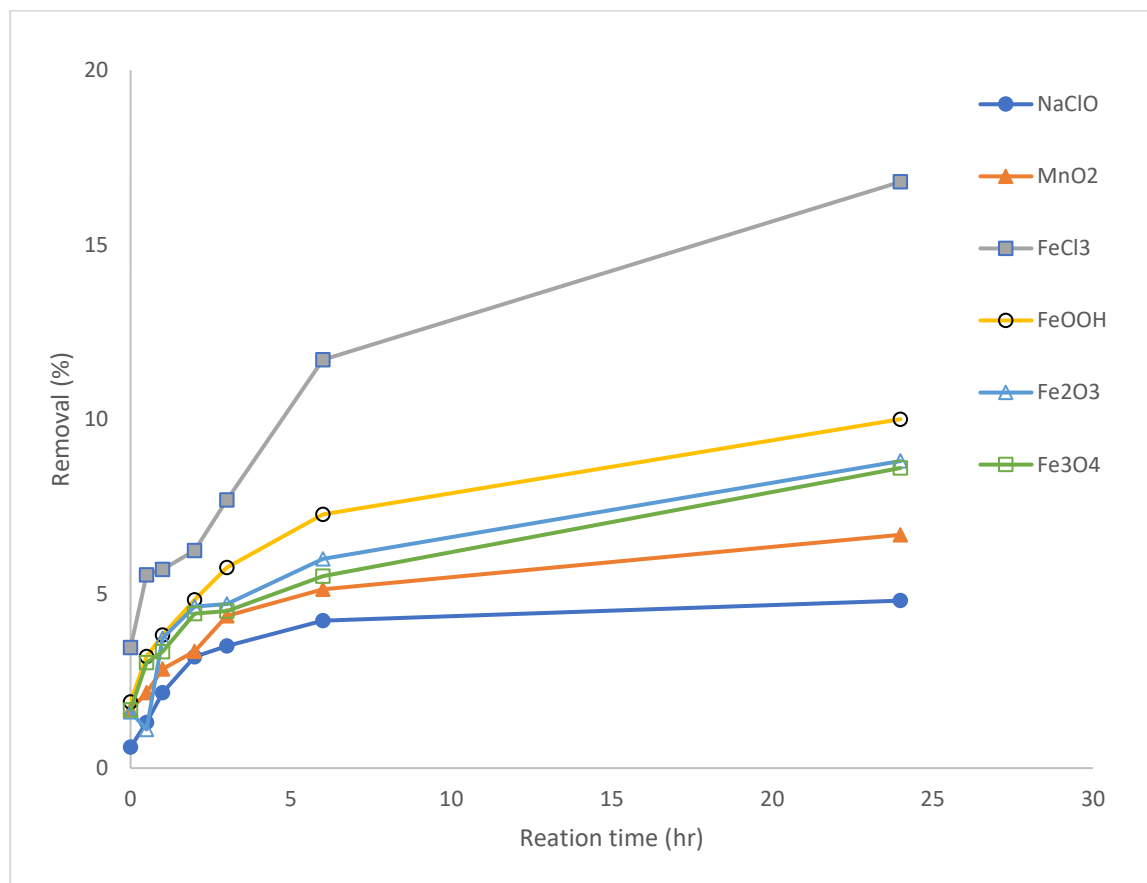
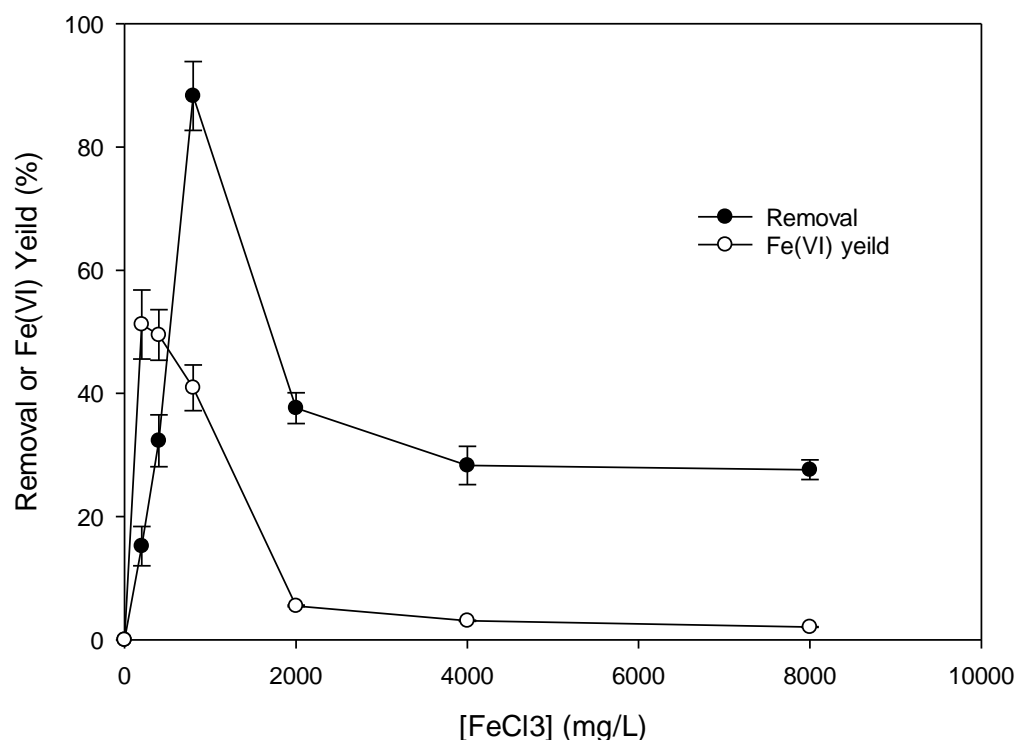


圖5-17 不同礦物加氯反應後2,4,6-三氯酚去除率與反應時間變化圖(初始三氯酚濃度: 50  $\mu\text{M}$ , pH = 12.0,  $[\text{NaClO}] = 400 \text{ mg/L as Cl}$ , 礦物添加量 5.0 g/L)



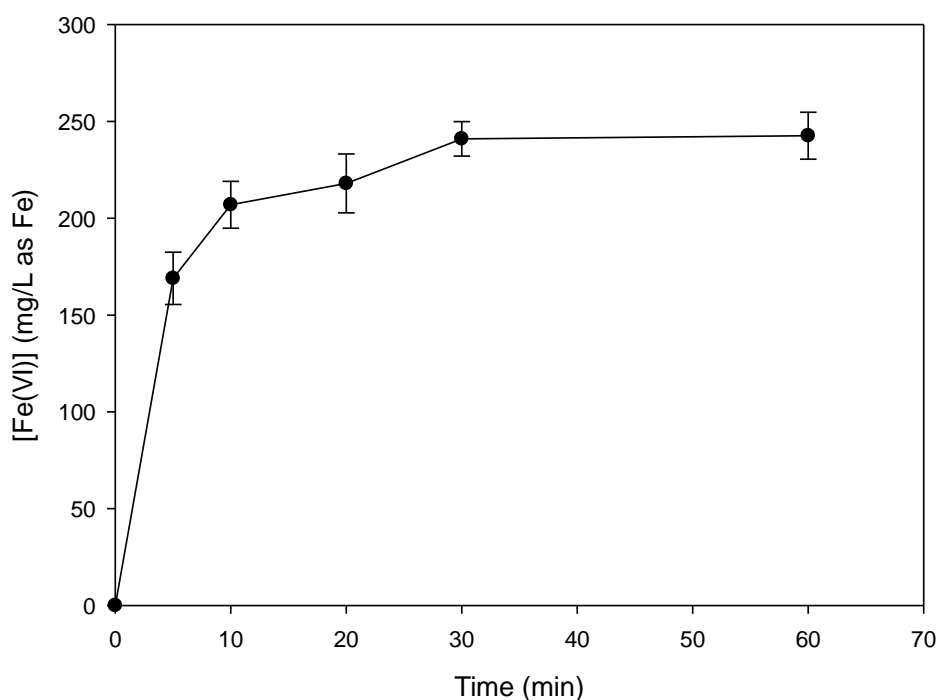
本研究為了提高系統中六價鐵濃度，參考最新的高效六價鐵固態合成方法[27]，該法以次氯酸鈣取代次氯酸鈉並減少合成水量以增加氫氧化鈉濃度形成局部pH極高的環境( $\text{pH} > 14$ )，搭配添加鐵鹽可產生超高的六價鐵轉化率及理想的2,4,6-三氯酚去除率，如圖5-18(a)所示。由圖可知當六價鐵轉化率與氯化鐵的劑量高度相關，當劑量超過800mg/L後轉化率就大幅降低，這主要是因為氯化鐵本身的酸度頗高，降低了鹼度所致。此外，由圖5-18(b)可知固態合成法法應時間非常快，只要30分鐘即可達到88%左右的六價鐵轉化率。當六價鐵劑量提高後，2,4,6-三氯酚去除率也大幅提高，且無明顯的副產物生成，如圖5-19所示。

本研究團隊為了解土壤地下水中溶解性有機質對處理效果之影響，本研究團隊在反應系統中添加不同濃度的腐植酸(humic acid, HA)，觀察其對2,4,6-三氯酚去除效果之影響，如圖5-20所示。由圖可知水中溶解性有機質確實會大幅降低2,4,6-三氯酚去除效果，但隨著添加藥劑體積比的提高，可成功克服溶解性有機質的影響。

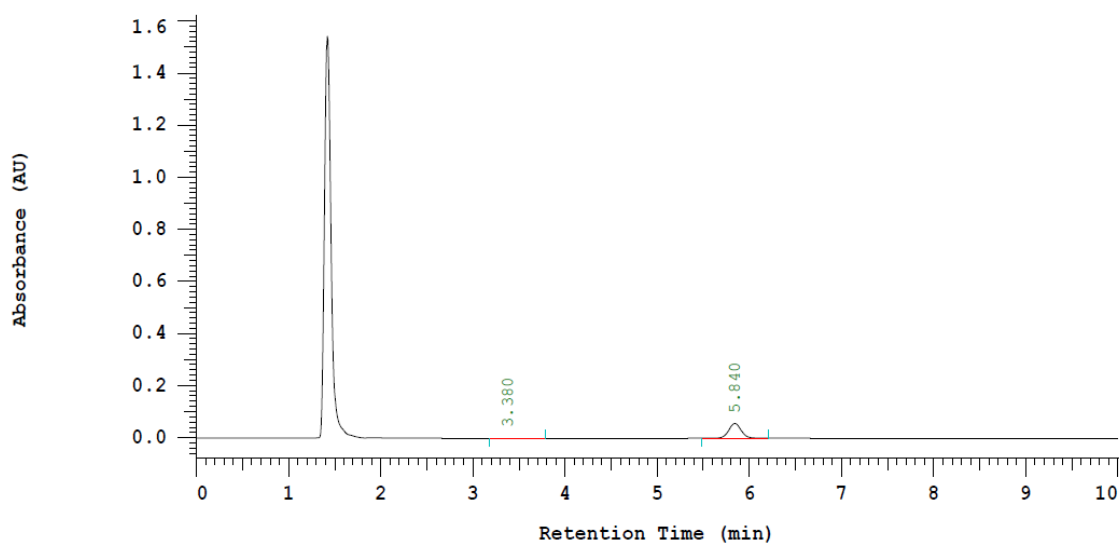




利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物



**圖5-18** 固態合成法(a)不同氯化鐵劑量對六價鐵產率及三氯酚去除率變化圖(初始2,4,6-三氯酚濃度: 50  $\mu$ M, pH = 13.0,  $[\text{Ca}(\text{ClO})_2] = 2000$  mg/L, 反應時間: 30.0分鐘) (b)六價鐵產生量與反應時間關係圖(pH = 13.0,  $[\text{Ca}(\text{ClO})_2] = 2000$  mg/L,  $[\text{FeCl}_3] = 800$ mg/L,)



**圖5-19** 不同變化圖(初始2,4,6-三氯酚濃度: 50  $\mu$ M, pH = 12.0,  $[\text{Ca}(\text{ClO})_2] = 2000$  mg/L,  $[\text{FeCl}_3] = 800$ mg/L, 反應時間: 30分鐘)

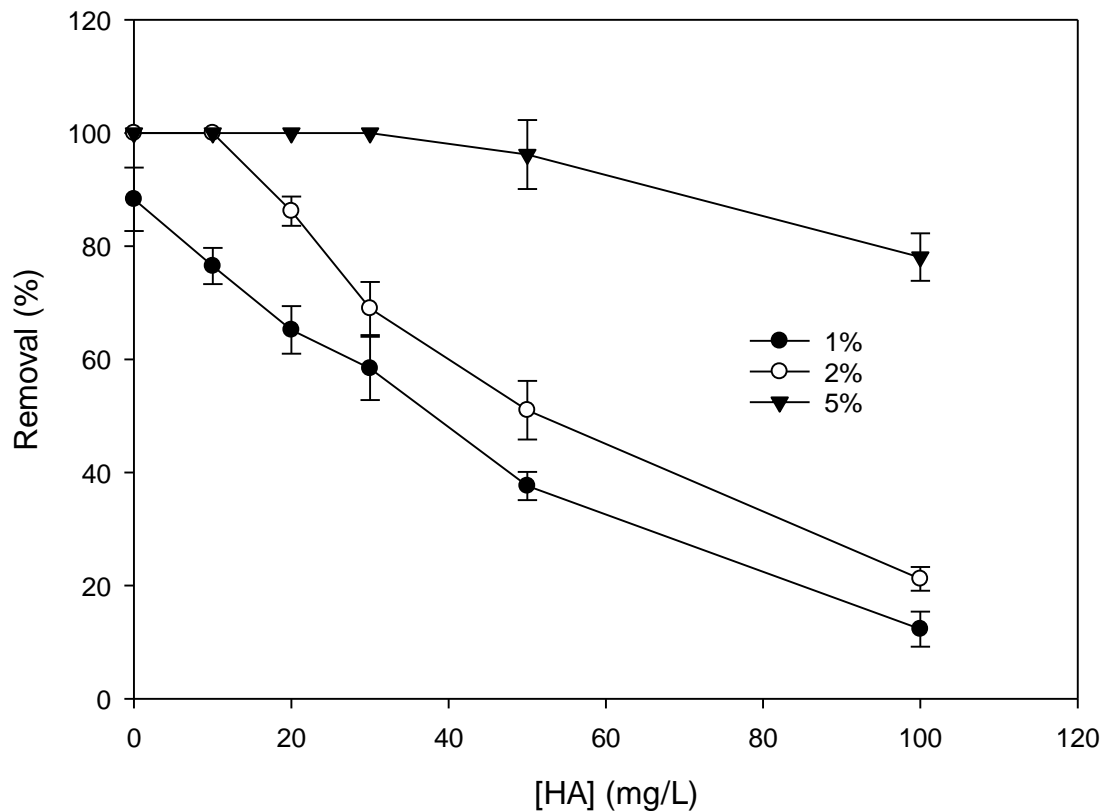


圖5-20 不同變化圖(初始2,4,6-三氯酚濃度: 50  $\mu$ M, 反應時間: 30分鐘)

## 2. 砂箱實驗

本團隊目前已完成砂箱的製作，也已購入砂土、坩土及黏土的標準土，未來會以此三種土壤質地進行砂箱實驗。

### (1) 六價鐵傳輸實驗

圖5-21為水平砂箱之六價鐵傳輸結果圖，由圖可知當六價鐵溶液注入後約6小時才能傳輸至出流水端，其傳輸距離為56.0公分，平均傳輸速度約為9.3 cm/hr，若以一天(24小時)計算，注藥點之水平影響半徑約為2.2公尺。由於本實驗並沒有外加水頭推動地下水流動，所以六價鐵主要是以擴散作用的方式進行質量傳輸，故其傳輸時間頗久。由於六價鐵水溶性很高，若有水平流動應可大幅提升傳輸速度。

圖5-22為垂直砂箱之六價鐵傳輸結果圖，六價鐵由中央注藥口注入。由圖可知當六價鐵溶液注入後約10分鐘後就可傳輸至所有管柱空間，之後會逐漸向下集中，這可能是因為六價鐵溶液及注入藥品的密度較高，故會



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

受重力作用向下集中。

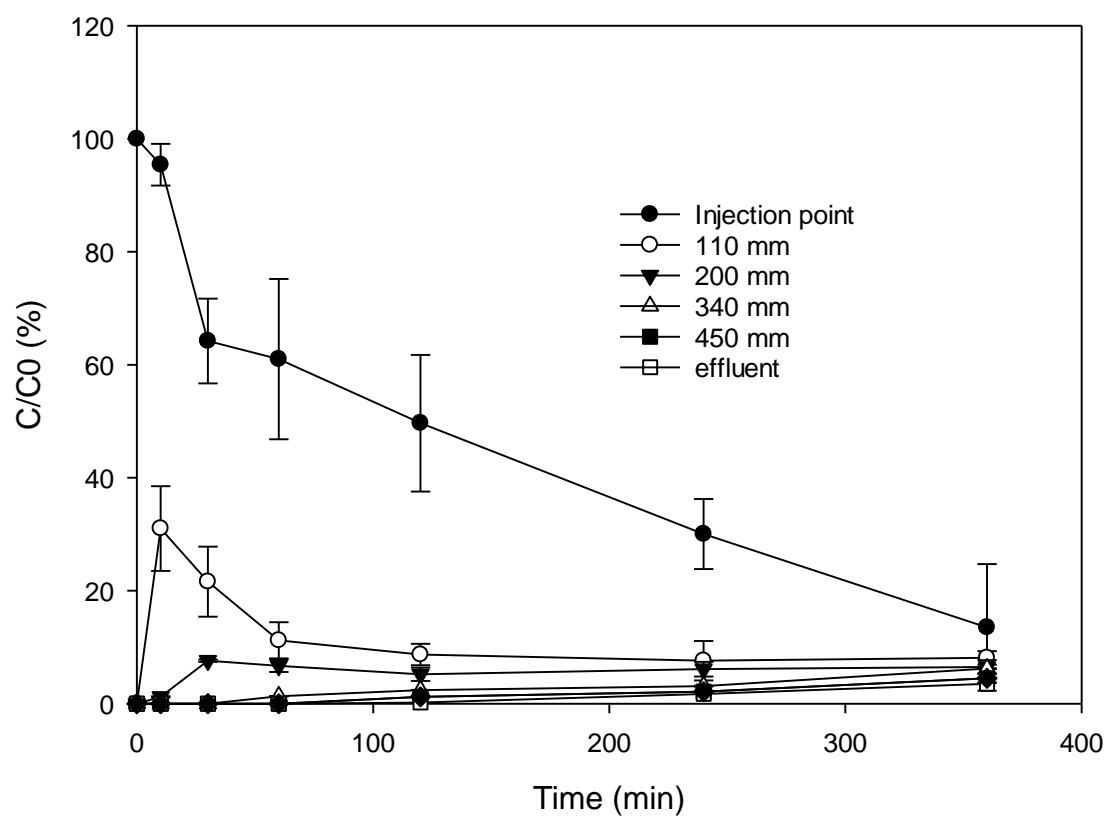


圖5-21 水平砂箱之六價鐵傳輸結果圖(初始Fe(VI)濃度: 1200 mg/L as Fe)



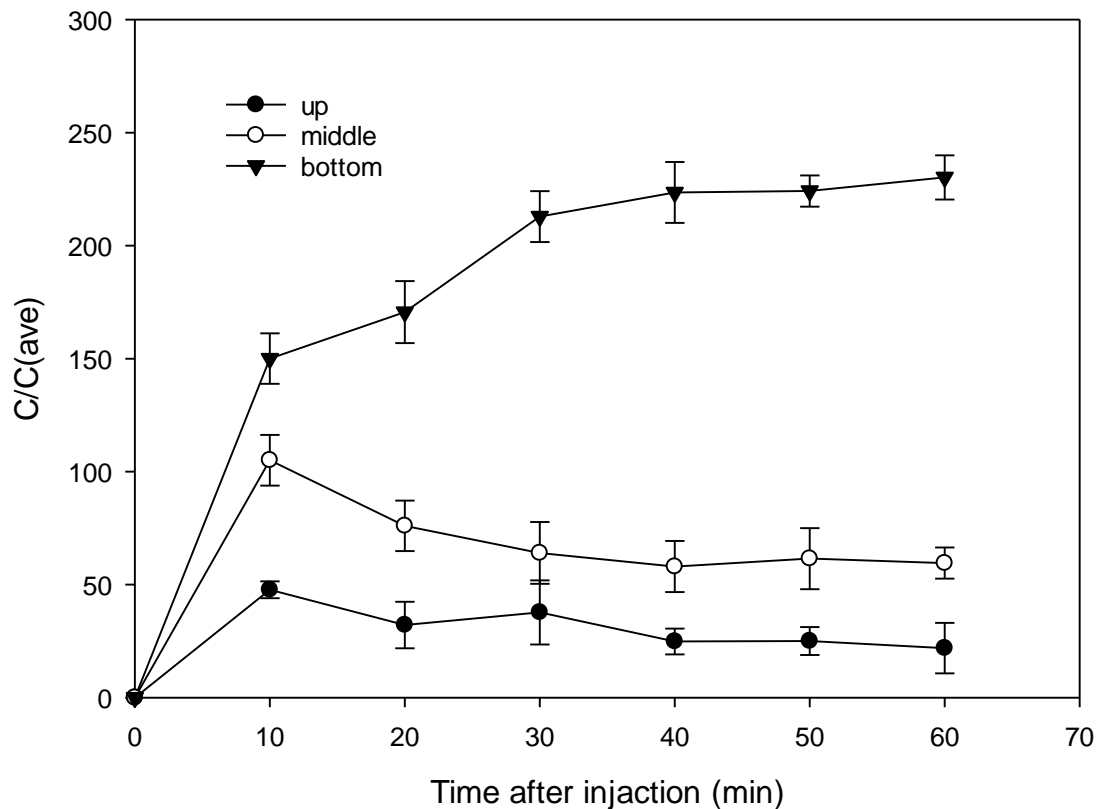


圖5-22 垂直砂箱之六價鐵傳輸結果圖(初始Fe(VI)濃度: 1200 mg/L as Fe, C(ave):12.0 mg/L as Fe, 注藥體積比:1.0 %)

## (2) 三氯酚去除實驗

由於水平砂箱有密封性不佳的問題，會有毒化物滲出的問題，無法進行三氯酚去除實驗，故本研究只探討垂直砂箱之三氯酚去除結果，如圖5-23所示。由圖可知當管柱中部及底部的2,4,6-三氯酚均可被有效去除，但注藥點上方的去除效果並不理想，需要大約5%的注藥體積比才能達到80%以上的去除效果。主要的原因應是六價鐵溶液不易向上傳輸所致。故未來實地整治時，注藥點應選在污染水層之上方較合適。

圖5-24為高濃度腐植酸(100.0 mg/L)存在時三氯酚去除率與注藥體積及管柱位置變化圖，由圖可知高濃度腐植酸雖然會明顯降低三氯酚去除效果，但當注藥體積比增加後管柱中部及底部的2,4,6-三氯酚仍可被有效去除。



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

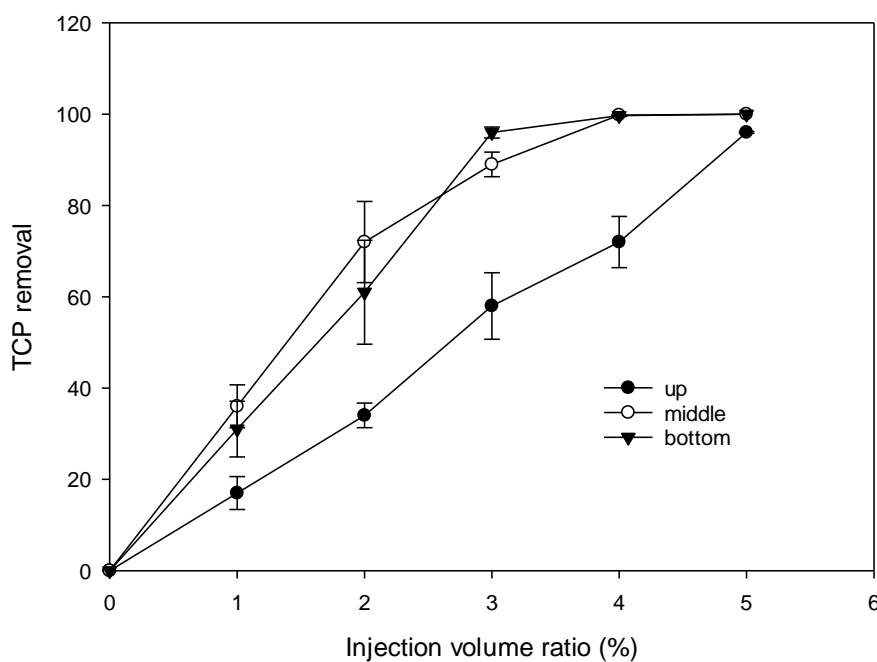


圖5-23 三氯酚去除率與注藥體積及管柱位置變化圖(初始2,4,6-三氯酚濃度: 50  $\mu\text{M}$ , pH = 13.0,  $[\text{NaClO}] = 2000 \text{ mg/L as Cl}$ , 初始Fe(VI)濃度: 1200 mg/L as Fe, 反應時間: 60.0 min)

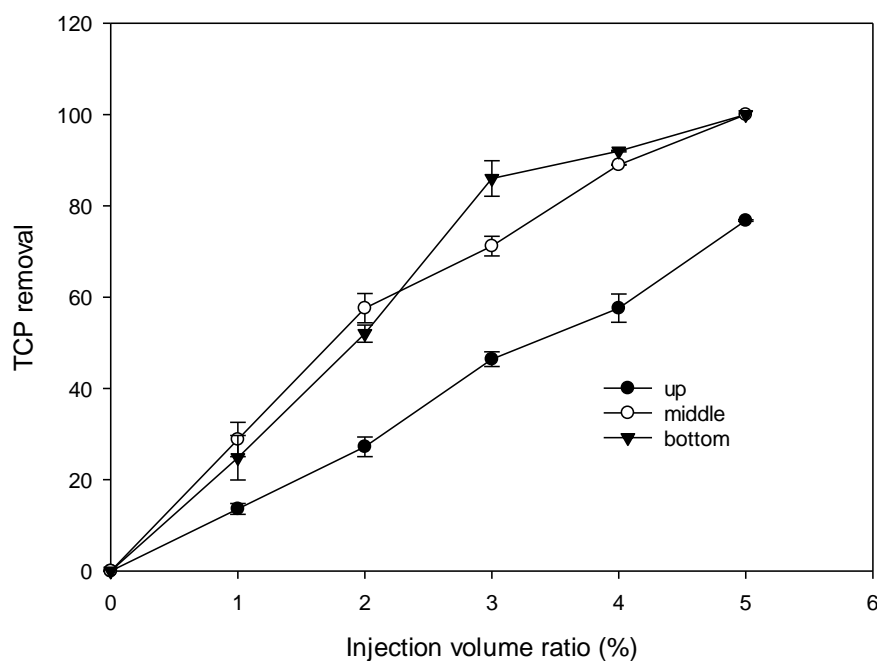


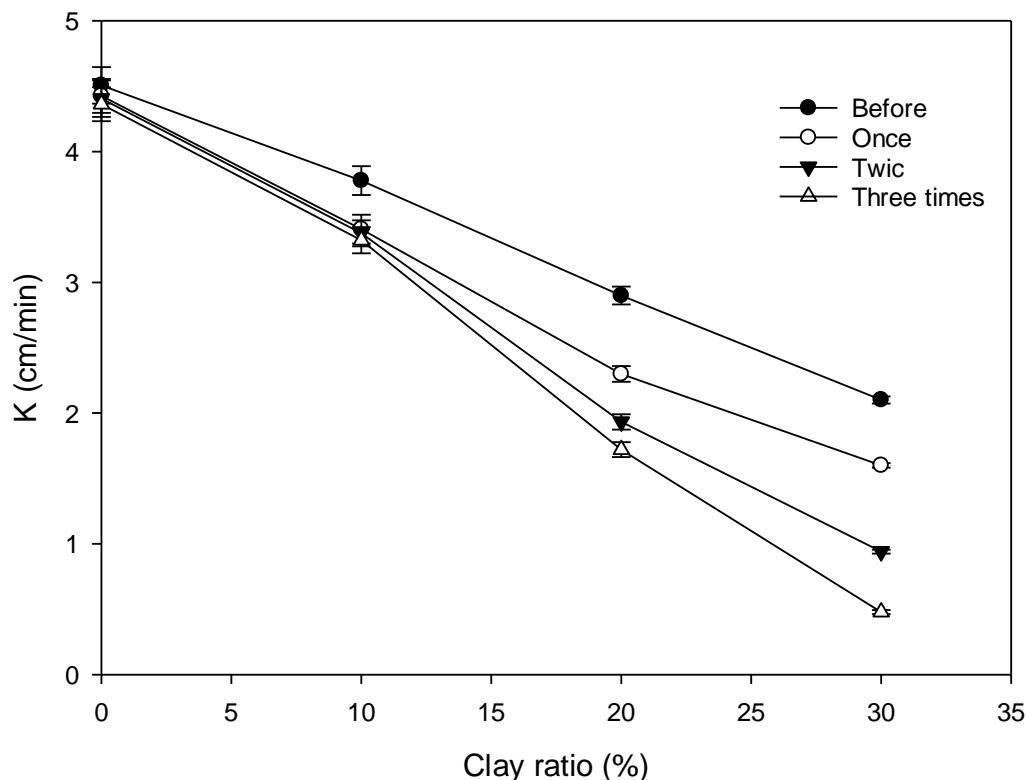
圖5-24 高濃度腐植酸存在時三氯酚去除率與注藥體積及管柱位置變化圖(初始2,4,6-三氯酚濃度: 50  $\mu\text{M}$ , pH = 13.0,  $[\text{NaClO}] = 2000 \text{ mg/L as Cl}$ ,



初始Fe(VI)濃度: 1200 mg/L as Fe, [HA] = 100 mg/L, 反應時間: 60.0 min)

### (3) 滲透性改變實驗

圖5-25為不同黏土比率下，達西滲透性係數 $K$ 注藥前後的變化圖，由圖可知當黏土比例在10%以下時，注藥對滲透性的改變有限，但當黏土比例升高至20%以上後，每次注藥都會導致滲透性明顯下降，這應該是因為六價鐵還原後會生成氫氧化鐵，會大幅減少孔隙率。且其主要會沉積在透水層底部，這可能會造成底部的滲透性大幅下降，故本技術只適用於黏土比率較低的土壤。圖5-26為不同黏土比率下三氯酚去除率與管柱位置變化圖，由圖可知管柱中間(與注藥口等高)及下方的三氯酚去除率基本不會受黏土比例的影響，但注藥口上方的去除率卻隨黏土比例增加而大幅下降。這說明滲透性的降低對藥劑向上傳輸的影響非常明顯。



**圖5-25** 不同黏土比率下達西滲透性係數 $K$ 注藥前後變化圖(pH = 13.0, 每次注入[NaOH] = 20.0 g/L, [NaClO] = 2000 mg/L as Cl, [FeCl<sub>3</sub>] = 800 mg/L as Fe)



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

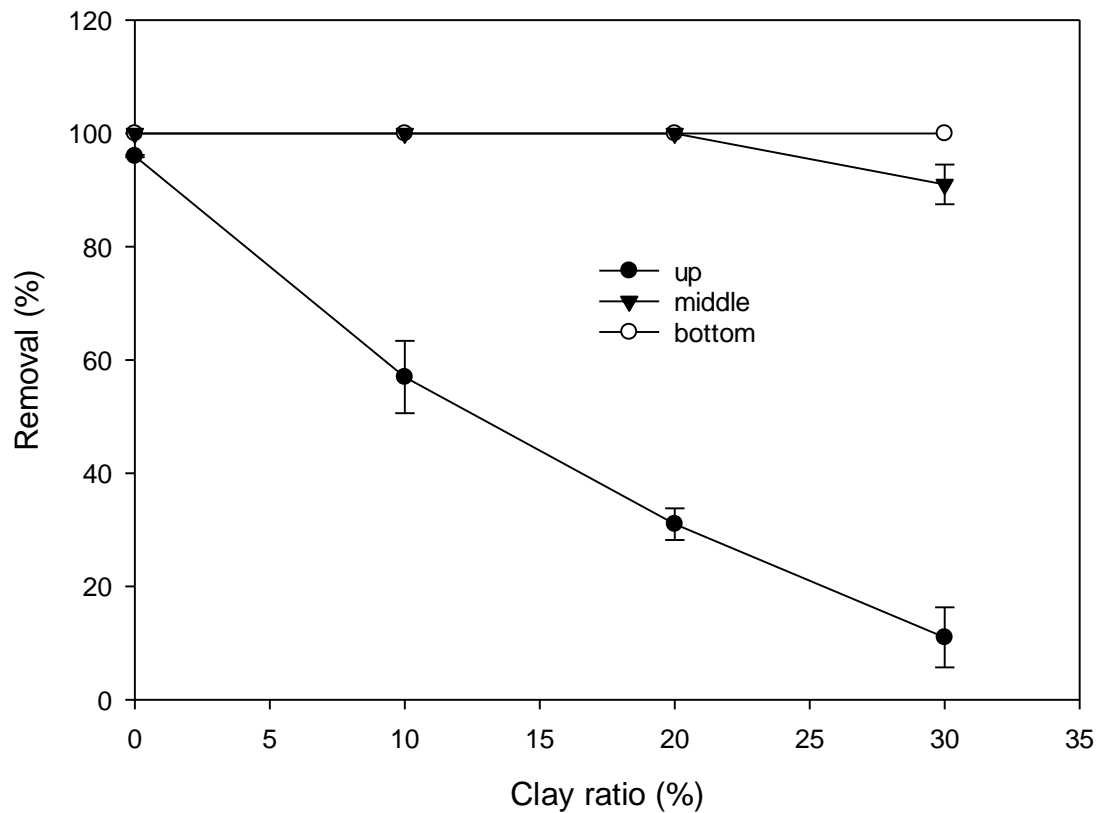


圖5-26 不同黏土比率下三氯酚去除率與管柱位置變化圖(初始2,4,6-三氯酚濃度: 50  $\mu$ M, pH = 13.0, 注入體積比: 5.0 %, 反應時間: 60.0 min)

#### (4) 中和實驗

由於六價鐵生成藥劑檢度非常高，故需添加中和劑以還原土壤地下水中的酸鹼值。圖5-27及5-28分別為注入20.0 g粒徑大於1公分的乾冰(氫氧化鈉當量約20.0 g)及6.7ml濃硫酸(氫氧化鈉當量約10.0 g)後不同管柱位置pH隨時間變化圖。乾冰汁當量較高是考慮其有一定的逸散量。由圖可知注入乾冰時管柱中央及上方的中和效果很好，但下方的中和效果很差，這應該是下方的藥劑量較多(如圖5-22所示)，且氣體傳輸向上的速率遠大於向下的速率，使得下方的水體無法被中和。若改以硫酸作為中和劑，雖然向下的傳輸有所增加，但中央及上方(藥劑量較少)卻會被酸化。

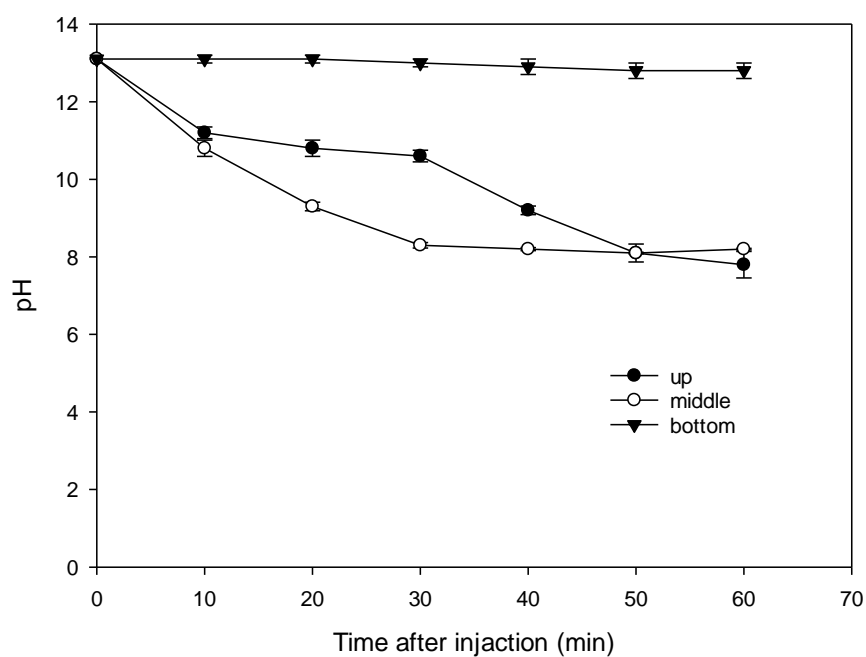


圖5-27 注入乾冰後不同管柱位置pH隨時間變化圖(初始pH = 13.1, 注入量: 20.0 g, 反應時間: 60.0 min)

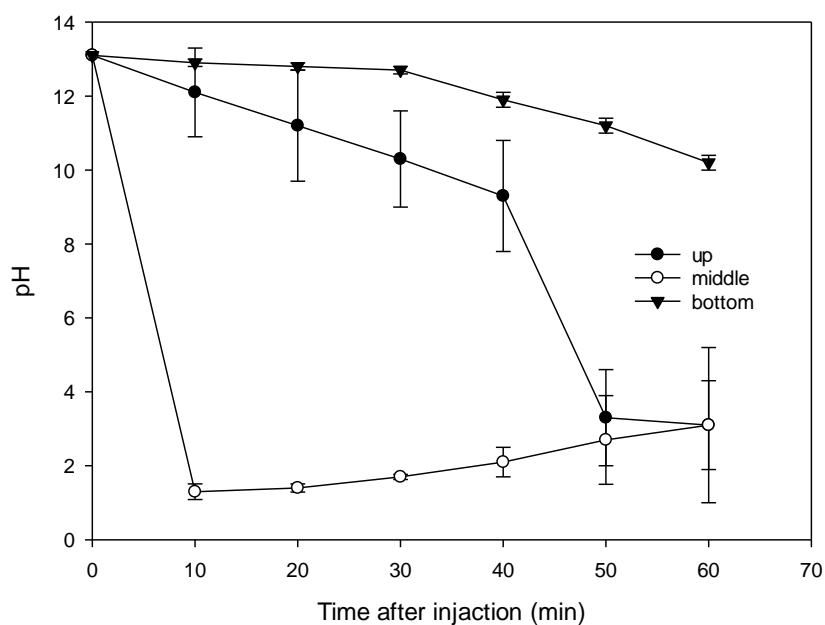
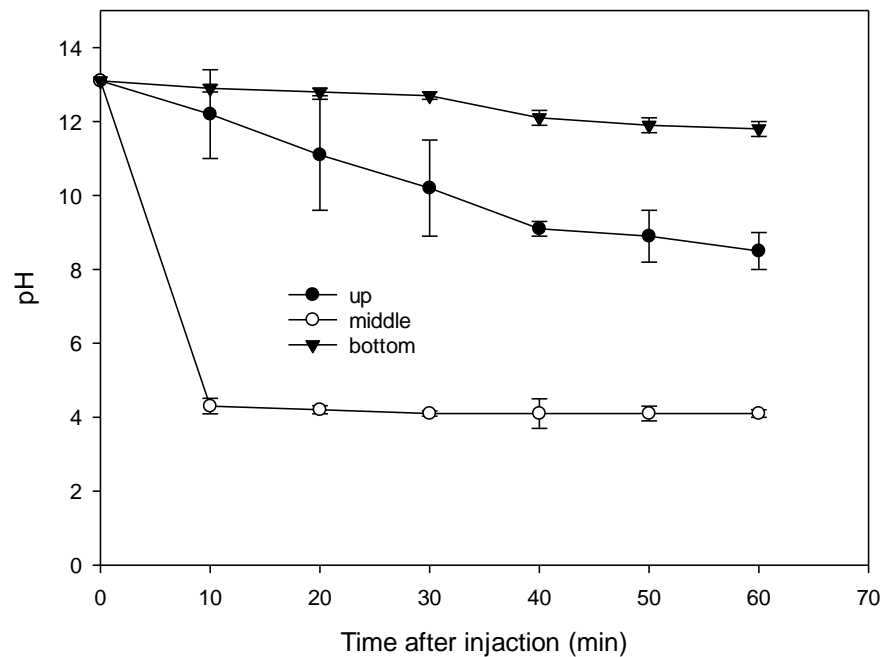


圖5-28 注入濃硫酸後不同管柱位置pH隨時間變化圖(初始pH = 13.1, 注入量: 6.7 ml, 反應時間: 60.0 min)



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

為解決硫酸過度中和的問題，本團隊將部分硫酸改成碳酸氫鈉，兩者混合後會產生二氧化碳，其中和效果如圖5-28所示，由圖可知雖然管柱中間的區域仍會過酸(靠近注入口)，但由於碳酸氫鈉的緩衝效果，pH並不會下降至4.0以下，但管柱下方的部分中和效果仍然不好，這個問題可能要改變注入口的位置(需降低至底部)才能解決。



**圖5-29** 注入碳酸氫鈉與濃硫酸後不同管柱位置pH隨時間變化圖(初始pH = 13.1, 硫酸注入量: 3.0 ml, 碳酸氫鈉添加量: 10.0 g, 反應時間: 60.0 min)

### 3. 生命週期評估

本研究團隊已選定SimaPro作為生命週期評估軟體，該軟體由荷蘭PRé Sustainability公司自 1990年開發完成至今，是一款專業的生命週期評估（Life Cycle Assessment, LCA）軟體，用於評估產品或服務的環境影響。它可以幫助使用者分析產品的整個生命週期，從原材料採購、生產、運輸、使用到最終處置，並量化這些活動對環境的影響，例如溫室氣體排放、能源消耗、水資源利用等。SimaPro提供了廣泛的資料庫，包括各種產品和材料的生命週期數據，並提供了多種評估方法和指標，使使用者能夠進行全面的分析和比較，以支援永續發展和環境管理決策。



### (1) 目標與範疇界定

由於土壤地下水污染現地整治皆須建造注藥井及監測井，其施工造成的各種環境衝擊基本相同，故本研究進行的LCA不考慮施工過程所造成的各種環境衝擊，只針對添加的整治藥劑進行評估。

### (2) 生命週期盤查

根據離地實驗及砂箱實驗，本研究處理1公斤受三氯酚污染的地下水(超標十倍)需要使用約0.04公斤的六價鐵藥劑(4%)，其合成配比為：

氫氧化鈉10.0g。

次氯酸鈣1.0g，資料庫中並無次氯酸鈣的相關排放資料，故改以15%商用次氯酸鈉溶液進行評估，換算為6.95g。

無水氯化鐵0.4g。

所需中和劑：

乾冰: 20.0 g

濃硫酸: 6.7ml or 12.2g

濃硫酸+碳酸氫鈉: 3ml or 5.49 g濃硫酸+10g碳酸氫鈉。

### (3) 生命週期衝擊評估

圖5-29~5-31分別為本研究三種不同中和方式處理1公斤受三氯酚污染地下水的碳排量分析圖。比較三圖後發現主要的碳排集中於氫氧化鈉(約40%)及次氯酸鈉(約60%)。值得一提的是因為以乾冰中和時每公斤污染水會吸收11.0 g的二氧化碳，其碳排應再減去0.011公斤，所以以乾冰中和處理1公斤受三氯酚污染地下水的真實碳排量應為0.020 kg CO<sub>2</sub>-eq。濃硫酸的碳排當量很少(0.0166 kg CO<sub>2</sub>-eq/kg)，故以其為中和劑碳排量與乾冰相差不大。相反的碳酸氫鈉的碳排當量很高(1.29 kg CO<sub>2</sub>-eq/kg)，這主要是因為其本身就是二氧化碳的一次解離酸根，但考量其產生的二氧化碳應該都會被受污染地下水吸收，其碳排應再減去0.011公斤，所以其真實碳排應為0.0311 kg CO<sub>2</sub>-eq，與只添加濃硫酸為中和劑的碳排量相等。





利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

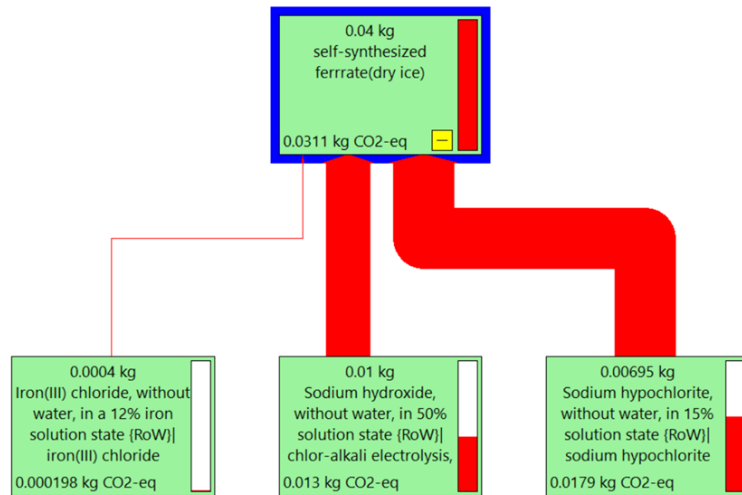


圖5-30 以乾冰中和處理1公斤受三氯酚污染地下水碳排量分析圖

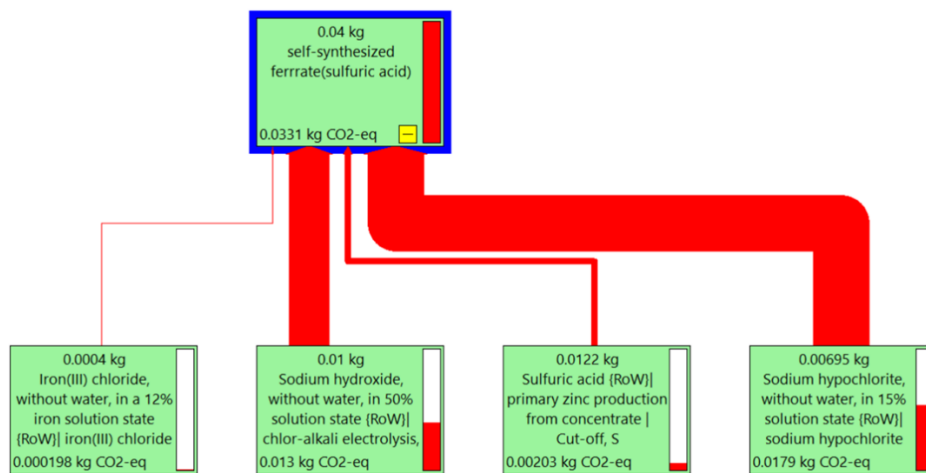


圖5-31 以硫酸中和處理1公斤受三氯酚污染地下水碳排量分析圖

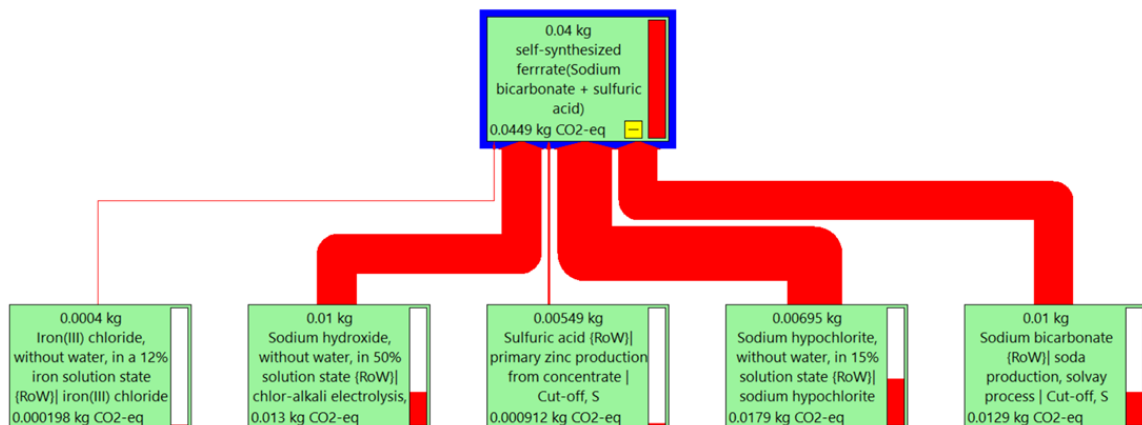


圖5-32 以碳酸氫鈉與硫酸中和處理1公斤受三氯酚污染地下水碳排量分析圖



#### (4) 結論闡釋

表5-3為不同氧化方法(注藥量均為1公斤)各損害類別生命週期衝擊量比較表，由表可知以乾冰為中和劑的六價鐵氧化法在資源成本及碳排放量上均有明顯的優勢，若以硫酸為中和劑，則在資源成本上具有優勢。

**表5-3 不同氧化方法各損害類別生命週期衝擊量比較表**

損害類別	單位	六價鐵 (硫酸)	六價鐵 (乾冰)	六價鐵(硫酸 +碳酸氫鈉)	KMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sodium persulfate
Resources	USD(2013)	0.078	0.077	0.1025	0.128	0.134	0.114
Ecosystems	species.yr	7.55E-09	7.50E-09	1.19E-08	8.70E-9	7.26E-9	9.58E-9
Human health	DALY	4.45E-06	4.36E-06	6.75E-06	4.87E-6	3.99E-6	6.30E-6
CO <sub>2</sub> uptake	kg CO <sub>2</sub> -eq	1.56	1.00	1.56	1.83	1.51	1.53

## 4. 結論與建議

### (1) 結論

- A. 由於高價鐵氧化物反應活性太高，與高價鐵氧化物有關的實驗都須以無機容器進行，以免容器消耗高價鐵物種。
- B. 高濃度的六價鐵無法穩定存在於含有較低價固態鐵的環境中。七價錳的生成量與次氯酸鹽的添加量成正比。這主要是由於七價錳的化學活性較低，不會發生自身氧化還原作用所致。
- C. 離地實驗中若使用次氯酸鈉去除一氯酚及二氯酚可能會產生三氯酚，但只要降低pH值就可將其中性環境下被完全礦化，證明本研究的方法確實可行。
- D. 氧化2,4,6-三氯酚所需之六價鐵劑量較高，需以固態合成法現地合成高濃度的六價鐵注入，才能有效去除2,4,6-三氯酚。
- E. 腐植酸等天然有機質是影響2,4,6-三氯酚去除效果的主要水質因子，可藉由增加添加量改善。
- F. 現地實驗證實六價鐵藥劑之水平傳輸效果尚可，但垂直傳輸時向下



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

的傳輸速率果遠大於向上的傳輸速率，故其注藥位置應配置於地下水污染層之上。

- G. 含水層黏土比例的增加會嚴重影響六價鐵藥劑的向上傳輸效果，且注藥量增加會導致滲透性降低，故本方法不適用於含水層黏土比例大於20%的土層。
- H. 氣態中和劑(乾冰)向上傳輸效果較好，故其注藥位置應配置於地下水污染層之下。
- I. 強酸中和劑傳輸效果較好，但可能造成局部區域pH出現過低的現象。
- J. 強酸中和搭配酸鹼緩衝物質(碳酸氫鈉)可減緩局部區域pH下降，但會大幅增加藥劑成本。
- K. 以乾冰為中和劑的六價鐵氧化法相較於其他氧化劑在資源成本及碳排放量上均有明顯的優勢。

## (2) 建議

- A. 次氯酸鹽本身對一氯酚及二氯酚就有很強的氧化效果，但主要的問題是可能產生危害性更高的氯化產物，故次氯酸鹽在土壤地下水污染整治上的應用條件需要進一步評估。
- B. 注藥位置對六價鐵藥劑在土壤地下水中的傳輸效果有很大的影響，本研究受限於砂箱設計，無法有效地調整注藥位置，未來應可進行進一步的驗證。
- C. 未來模場研究應考慮土壤質地、配比、SOM含量、水分、pH等理化條件等參數，並對注藥量與土壤導水性的變化進行研究。



## 參考文獻

- [1] L.G. Torres, A. Sanchez-de-la-Vega, N.A. Beltran, B.E. Jimenez, Production and characterization of a Ca-alginate biocatalyst for removal of phenol and chlorophenols from wastewaters, *Process Biochem*, 33 (1998) 625-634.
- [2] J.V.K. Kukkonen, Lethal body residue of chlorophenols and mixtures of chlorophenols in benthic organisms, *Arch Environ Con Tox*, 43 (2002) 214-220.
- [3] J. Huff, Long-term toxicology and carcinogenicity of 2,4,6-trichlorophenol, *Chemosphere*, 89 (2012) 521-525.
- [4] X.H. Xu, W.N. Nembhard, H.D. Kan, G. Kearney, Z.J. Zhang, E.O. Talbott, Urinary trichlorophenol levels and increased risk of attention deficit hyperactivity disorder among US school-aged children, *Occup Environ Med*, 68 (2011) 557-561.
- [5] P.H. Lin, D.K. La, P.B. Upton, J.A. Swenberg, Analysis of DNA adducts in rats exposed to pentachlorophenol, *Carcinogenesis*, 23 (2002) 365-369.
- [6] R.S. Chhabra, R.M. Maronpot, J.R. Bucher, J.K. Haseman, J.D. Toft, M.R. Hejtmancik, Toxicology and carcinogenesis studies of pentachlorophenol in rats, *Toxicol Sci*, 48 (1999) 14-20.
- [7] B.G. Reigner, F.Y. Bois, T.N. Tozer, Pentachlorophenol Carcinogenicity - Extrapolation of Risk from Mice to Humans, *Hum Exp Toxicol*, 12 (1993) 215-225.
- [8] P.C. Hung, S.H. Chang, C.C. Ou-Yang, M.B. Chang, Simultaneous removal of PCDD/Fs, pentachlorophenol and mercury from contaminated soil, *Chemosphere*, 144 (2016) 50-58.
- [9] C.M.A.e. al., Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants in: O.o.W.P.a. Standards (Ed.), USEPA, Washington, D.C., 1979, pp. 841-848.
- [10] S. Chaliha, K.G. Bhattacharyya, Catalytic wet oxidation of phenol and its derivatives with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub>, *Indian J Chem Techn*, 13 (2006) 499-504.
- [11] C.M.J. Chang, C.M. Ko, K. Shih, Kinematic evaluation of wet oxidation for phenolic contaminated waters, *Chem Eng Commun*, 156 (1996) 201-214.
- [12] C.M.J. Chang, S.S. Li, C.M. Ko, Catalytic Wet Oxidations of Phenol-Contaminated and P-Chlorophenol-Contaminated Waters, *J Chem Technol Biot*, 64 (1995) 245-252.
- [13] J. Liu, Z.W. Zhao, P.H. Shao, F.Y. Cui, Activation of peroxymonosulfate with



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation, *Chem Eng J*, 262 (2015) 854-861.

[14] Z.Y. Shi, J. Zhang, L. Zhu, Role of oxalate in permanganate oxidation of 4-chlorophenol, *Chemosphere*, 203 (2018) 117-122.

[15] J. Jiang, Y. Gao, S.Y. Pang, X.T. Lu, Y. Zhou, J. Ma, Q. Wang, Understanding the Role of Manganese Dioxide in the Oxidation of Phenolic Compounds by Aqueous Permanganate, *Environ Sci Technol*, 49 (2015) 520-528.

[16] M. Czaplicka, Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, *Sci Total Environ*, 322 (2004) 21-39.

[17] J. Yu, R. Jiao, H. Sun, H. Xu, Y. He, D. Wang, Removal of microorganic pollutants in aquatic environment: The utilization of Fe(VI), *J Environ Manage*, 316 (2022) 115328.

[18] D. Majid, I.K. Kim, F.B. Laksono, A.R. Prabowo, Oxidative Degradation of Hazardous Benzene Derivatives by Ferrate(VI): Effect of Initial pH, Molar Ratio and Temperature, *Toxics*, 9 (2021).

[19] X. Dan, Z. Luo, M. Dai, M. Zhang, X. Yue, S. Xie, Oxidative degradation of p-chlorophenol by ferrate (VI): kinetics, intermediates and pathways, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105810.

[20] T. He, B. Zhou, H. Chen, R. Yuan, Degradation of organic chemicals in aqueous system through ferrate-based processes: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2022) 108706.

[21] M. Dai, Z. Luo, Y. Luo, Q. Zheng, B. Zhang, Degradation of 2, 6-dichlorophenol by ferrate (VI) oxidation: Kinetics, performance, and mechanism, *Separation and Purification Technology*, 278 (2021) 119475.

[22] T.C. He, B.H. Zhou, H.L. Chen, R.F. Yuan, Degradation of organic chemicals in aqueous system through ferrate-based processes: A review, *J Environ Chem Eng*, 10 (2022).

[23] McKenzie, Manganese oxides and hydroxides, in: J.B.W. Dixon, S. B. (Ed.) *Minerals in soil environments*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 1989, pp. 439-465.

[24] R. Tong, P. Zhang, Y. Yang, R. Zhang, X. Sun, X. Ma, V.K. Sharma, On line



continuous chemical synthesis of ferrate (VI): Enhanced yield and removal of pollutants, J Environ Chem Eng, 9 (2021) 106512.

[25] S. Wang, Y. Lin, B. Shao, H. Dong, J. Ma, X. Guan, Selective Removal of Emerging Organic Contaminants from Water Using Electrogenerated Fe (IV) and Fe (V) under Near-Neutral Conditions, Environmental Science & Technology, (2023).

[26] USEPA, How to evaluate alternative cleanup technologies for ground storage tank sites-A guide for corrective action plan reviewers in, USEPA, 2004.

[27] J. Zhang, W. Zhao, Z. Zhou, In situ synthesis of ferrate based on calcium hypochlorite for organic matter removal, Journal of Environmental Engineering and Science, 18 (2023) pp. 121-130.



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

## 數據品保報告書

### 第1章 前言

環境數據（Environmental data）是環保決策的重要參考依據，正確的決策必須依據正確的環境數據。因此，如何獲得正確的環境數據，以避免決策之錯誤，是極為重要的事。

本品保規劃書依據行政院環境保護署環境檢驗所公佈之環保署委託計畫品保規劃書（QA Project Plan）撰寫指引（87.04.28）、九十四年度環保署委託計畫檢測數據品保分類（94.02.25）及九十四年度環保署委託計畫品保規劃書撰寫要項（94.02.25）之規定撰寫，以作為計畫執行時現場採樣與實驗室分析的品質保證與品管要求。

本品保規劃書係根據台北醫學大學公共衛生系環境微量有機分析實驗室針對環境部環境管理署 112 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數據品質要求而編訂。包含前言、計畫內容、採樣作業方法、分析作業方法、現場作業之稽查程序及數據分析作業、品質保證與品質管制作業及工作組織與人力配置等。

本品保規劃書之規定於計畫執行前分發參與此項計畫之工作人員，於計畫執行期間必須確實依據本規劃書之規範來執行，以落實計畫之品保目標與品管要求。





## 第2章 計畫內容

### 2.1 計畫目標說明

本品保規劃書係台北醫學大學執行環境部環境管理署「112 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-利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物」的品質保證作業依據。其目標在於確保檢測工作之品保及品管作業，俾使檢測數據結果可供計畫委託單位參考。

### 2.2 預定開始日期及完成日期

自決標日起 11 個月（含星期例假日、國定假日或其他休息日）完成。

### 2.3 計畫目標與工作內容

依據評選須知規定，本計畫主要目標及其工作內容說明如下：

計畫工作內容則包含下列各項：

#### (1) 離地合成去除實驗

離地合成去除實驗首會在人工合成水樣中加入各種土壤中常見的鐵錳礦物，之後調整 pH 值至鹼性並加入不同濃度的次氯酸鈉，在適當的時間取樣以分光光度計法分析水中的鐵酸根或過錳酸根的濃度，以探討現地合成鐵酸根及過錳酸根的可行性及最佳的配比。找出最佳的鐵酸根產生條件後，會在水中添加不同種類的氯酚，並將 pH 調整至中性，在適當的時間取樣，以 HPLC 或 GC 分析殘餘的氯酚濃度，以探討其去除不同種類氯酚的效果。本部分實驗的探討參數如下所述：

#### A. 礦物種類

土壤中可能的含鐵錳之礦物種類如表四及表六所示，本部分實驗將會選用較常見的氫氧化鐵( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )、磁鐵礦( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )及褐鐵礦( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )，以及在土壤中最常見且最穩定的錳氧化物為軟錳礦(pyrolusite,  $\beta\text{-MnO}_2$ )及鈉水錳礦(Birnessite)作為原料進行實驗。

#### B. 合成配比

本研究會針對次氯酸根與鐵錳元素的反應莫耳比進行最佳化實驗，以求得最佳合成配比。



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

### C. 水質條件

對次氯酸根合成六價鐵影響最大的水質參數為 pH，由半反應式(1)~(3)可知理論上當  $\text{pH} > 10$  時次氯酸根才具有氧化三價鐵為六價鐵的能力。故最重要的水質條件為 pH，本研究首先會針對 pH 進行最佳化。此外，本研究也會探討地下水中常見的陰陽離子及溶解性有機物對合成反應的影響及考量次氯酸根與天然有機質生成之消毒副產物的問題。

第3章 計畫執行之組織及職責

3.1 計畫執行組織

本計畫由臺北醫學大學執行，計畫人員依職務權責組成組織架構圖如 3-1 參與人員背景如表 3-1。

表 3-1 計畫參與人員背景表

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	執行期間
胡景堯	臺北醫學大學/ 公共衛生學系	教授	研究設計、實驗執行、品保品管監督查核、結果整理、論文撰寫。	民國 112 年 12 月 15 日起至民國 113 年 11 月 29 日止
田宗翰	臺北醫學大學/ 公共衛生學系	大學生	協助實驗執行、樣品分析、品保品管	民國 113 年 4 月 17 日起至民國 113 年 7 月 31 日止
江善薇	臺北醫學大學/ 公共衛生學系	大學生	協助實驗執行、樣品分析、品保品管	民國 113 年 4 月 17 日起至民國 113 年 7 月 31 日止
戴璿宸	臺北醫學大學/ 公共衛生學系	大學生	協助實驗執行、樣品分析、品保品管	民國 113 年 4 月 17 日起至民國 113 年 7 月 31 日止

利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

### 3.2 實驗室職責劃分及新進人員訓練及評估

#### 3.2.1 職責劃分

實驗室各組職務權責需劃分清楚（表 3-2），並依據實驗室所有人員學/經歷（配合工作職責以達適材適用之目的。

表 3-2 研究室職責劃分表

職 稱	職 責
研究室負責人 （胡景堯）	1. 制定、監督實驗室品保品管工作。 2. 樣品檢驗進度追蹤管理。 3. 各式記錄表格及圖表之製作及歸檔。 4. 實驗室各式品保品管記錄審核及歸檔。 5. 採樣現場記錄及實驗室檢測數據查核。 6. 藥品之購買、清點、儲存及管制。 7. 實驗室儀器設備之校正及管理。
品保品管人員 （田宗翰）	1. 執行實驗室品保品管工作。 2. 審核檢測報告初稿。 3. 驗算確認採樣現場記錄及查核實驗室檢測數據。
樣品管理人員 （江善薇）	1. 負責簽收運送至實驗室之樣品及運送文件。 2. 負責樣品之清點、儲存、管制。 3. 樣品領用文件之管理歸檔。
藥品/器皿管理人員 （戴璿宸）	1. 負責藥品之購買、清點、儲存、管制。 2. 藥品使用登錄之管理歸檔。 3. 器皿之請購、校正、清點、廢棄管理。
分析人員 （田宗翰）	1. 執行檢驗工作。 2. 儀器之管理定期檢查。 3. 器皿清洗。 4. 試劑、標準品配製。 5. 廢棄樣品之清除。 6. 廢液回收及清除。 7. 精密儀器之維護、保養、校正、維修工作。 8. 連繫儀器供應廠商進行維修工作。 9. 執行實驗室品管工作。



### 3.2.2 新進人員訓練及評估

新進分析人員需由實驗室主持人或資深檢驗人員予以工作輔導，包含實驗室之環境認識、實驗室品保品管程序作業、分析方法介紹、儀器使用注意事項、藥品管理作業介紹、實驗室安全衛生介紹等。接著由品保負責人負責準備標準品，檢驗新進人員的分析能力。實驗室主持人應將新進人員的評估結果記錄於人員訓練評估表備查(如表 3-3)，且需經實驗室負責人授權方可執行業務。

表 3-3 人員訓練評估表

項目		訓練內容	評估結果	日期	備註
一	管理系統	1、實驗室品保作業及規範介紹			
		2、品質文件紀錄作業			
二	技術訓練	1、檢驗標準方法介紹			
		2、檢驗操作流程及檢驗品管操作			
		3、檢驗操作熟練度			
		4、實驗室資訊管理系統操作作業			
		5、標準品測試(附檢驗工作紀錄：_____)			
三	儀器管理	1、儀器分析功能及儀器使用注意事項			
		2、儀器操作及設定			
		3、儀器管理及品保作業			
		4、儀器校驗(校正、查驗)			
		5、儀器保養(基本維護、配件更換)			
		6、檢驗分析報告查詢及列印			
四	藥材管理	1、藥材請購及領用紀錄填寫作業			
		2、藥材管理及品保作業			
五	安衛管理	實驗室環境介紹及實驗室安全衛生管理作業			
人員資格核定與授權		實驗室主持人口試檢驗相關規定，並判定人員是否能獨立行使作業。			

檢驗人員：

實驗室主持人：

此表單保存期限三年



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

## 第4章 數據品質目標

本計畫擬定的品質要求包括準確性、精密性、完整性、代表性及比較性等五項數據品質指標來對數據品質目標作定量和定性之描述，並進而訂出表 4.1 之數據品質目標範圍。有關各數據品質描述如下：

### 一、 準確性：

以查核樣品分析值與配製值比較，由管制圖作為準確性判斷，查核樣品分析之目的主要能長期觀察檢驗室對各分析方法檢驗之正確性，包括儀器校正程序、人員分析技術及實際樣品分析值之確認。本計畫每批樣品或每隔 40 個樣品至少應併同樣品分析一次參考標準樣品，以檢核實驗室執行本方法的準確度。六價鐵分析的回收率目標訂在 80%-120%。每批樣品或每隔 40 個樣品至少包含一個天家分析樣品，樣品添加的回收率目標訂在 75%-125%。

### 二、 精密性：

以樣品重覆分析值之再現性（即相對差異百分比）作為依據，重覆樣品分析之目的主要能瞭解檢驗室對各分析方法檢測之穩定性，包括儀器操作條件、人員分析技術及實際樣品分析值之確認。在每批次分析時，檢驗員對其中某一樣品，以相同操作條件及程序，進行樣品重覆分析。每個或每一批次樣品（每批次樣品小於 20 個時）至少作一個，其相對百分偏差值應  $< 20\%$ 。

### 三、 完整性：

完整性係衡量自一項檢測系統中所取得之有效樣品數，與預期能取得之樣品數的比較。樣品檢測完整性 100% 之定義基準為：樣品自採樣設備準備、設備除污、採樣操作、樣品封存、保存、運送、接收、分析、數據出具之整體過程中，各項操作措施均符合品保規畫書規範。任一數據從最初採樣至最終數據產出之過程，只要任一流程操作未符合品保規畫書規範即可視為「非有效數據」。實際得到之檢驗數據的數目與品保人員確認可接受數據的數目之比較。數據之完整性可用百分比表示，一般土壤完整性要求標準定為 90% 以上。

### 四、 代表性：

為求所得的數據可代表其研究目的之特性。經過現地探勘了解採樣地點及週遭環境，並依標準採樣方法進行採樣取得代表性樣品，並依保存及運送規定進行樣品保存運送。並依現行公告分析方法或文獻中使用方法進行分析，分析結果須符合本實驗所建立之品質管制目標，俾使檢測數據合乎計畫目的。



## 五、 比較性

所有資料與報告必須使用共同單位，以便與其他部門有相同的報告格式而且可在一致的基準下作比較。pH 值無單位，有機碳、水份及粒徑分布以百分比呈現，金屬濃度則以 mg/kg 表示單位。



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 4-1 分析樣品品保目標

項目	檢測方法	MDL (mg/kg)	查核標準 品分析回收率 (準確度)(%)	樣品添加 分析回收率 (準確度)(%)	重複分析 差異百分比 (精密 度)(%)	完整性
pH	土壤酸鹼值 (pH 值)測 定方法－電極 法(NIEA S410. 62C)	-	-	-	± 0.2 pH	95%

IDL :儀器偵測極限(instrument detection limit)

MDL:方法偵測極限(method detection limit)



## 第5章 取樣程序

本研究之分析樣品皆在實驗室配製進行取樣，無環境樣品。



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

## 第6章 樣品管制

執行人員必須訂定樣品的連續追蹤管理程序，以掌握每個樣品，自採樣現場運抵實驗室的所有變因。連續管理程序原則上必須包括樣品標示及簽封、現場工作及實驗室日誌、連續管理記錄等。



## 第7章 校正程序及頻率

校正之目的是為了確保監測結果之準確性，通常於下列四種情形下，監測設備應進行校正工作：(1)儀器有漂移、老化、劣化等現象；(2)儀器故障損壞經修復後重新校正；(3)新出廠之監測儀器需作校正；(4)例行定期校正。

本計畫相關之儀器應有定期之維修校正之項目及頻率說明如下：

### 一、 設備

- (一) 電子精密天平：每日開機後進行內部砝碼校正校準天秤，並檢查水平度，每次使用後需確實清理稱盤及天秤周遭環境。每年請廠商校正保養一次。
- (二) pH meter：先以 pH7.00 標準緩衝溶液(Orion 910107, Thermo)校正，再以 pH4.01 標準緩衝溶液(Orion 910104, Thermo)校正其斜率。使用後 pH7.00 偏差需小於  $\pm 0.05$ 。同時檢查電極是否污損斷裂，電極內電解液是否要換新或補充。每次使用後需以二次水清洗電極。
- (三) 純水製造系統：本設備導電度自動顯示，純水的比電阻需  $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (四) 樣品冷藏櫃：將溫度計浸於水浴讀取溫度，溫度保持  $1\sim 5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  內。
- (五) 恆溫培養箱：使用校正過的溫度計，溫度保持  $37.0 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- (六) 高效能液相層析儀(HPLC)：每次使用前利用濃度為 5 M 氯酚標準溶液，確認其吸光值，誤差需在  $\pm 5\%$  內。每季委由廠商執行保養校正。
- (七) 六價鐵分析儀：每次使用前以濃度為 10 mg/L 的六價鐵標準液確認其訊號值。每季委由廠商執行保養校正。

### 二、 容器

- (一) 分析用容器皿清洗：實驗室中最適用的容器為硼矽玻璃及聚乙烯製品，必要時應依需要採用具耐酸鹼、低硼含量或遮光等特殊性質之玻璃器皿。樣品於烘乾或灰化時所盛裝之容器應以耐高溫之磁器為主、如坩堝、蒸發皿等。瓶蓋及塞子應選用能抗所盛物品腐蝕之材質，玻璃蓋因其易與瓶子黏住不適於強鹼性液體。橡皮塞適用於鹼性溶液，但因其會膨脹或分解不適用於有機溶劑。容器在每次使用前必須以適當之中性或鹼性清潔劑、鉻酸清洗劑清洗乾淨。鉻酸清洗劑係將 1L 濃硫酸緩慢加入於 35ml 飽和重鉻酸鈉溶液並攪拌之。清潔劑或濃鹽酸可用來清洗硬橡皮和聚乙烯瓶。清洗後之容器必須用清水沖洗後，再用蒸餾水淋洗，倒置晾乾備用。



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

(二) 定容器皿校正方法：根據環境檢驗器皿清洗及校正指引(NIEA-PA106)進行定容器皿校正，詳細說明如下：

1. 將試劑水置於適當容量之燒杯或其他容器中，連同欲校正的量瓶，在天平室中置放足夠時間，使之與室溫平衡。
2. 記錄量瓶的標示體積（V）於量瓶校正紀錄表中(如表 7-1 所示)。
3. 經清洗乾燥或風乾之量瓶，置於天平室中使之與室溫平衡。
4. 量瓶連蓋一同精確稱重，記錄重量（IE）於校正紀錄表。
5. 由天平中取出量瓶，在量瓶內置入適當大小的漏斗，以便注水入量瓶。
6. 將水經由漏斗注入量瓶中，使稍低於標線，並且潤濕塞子以下的整個瓶頸，靜置兩分鐘讓水流下。
7. 以細口滴管接觸量瓶標線上 1 公分之內壁處，徐徐注水，使恰至標線。(此步驟亦可用移液管或滴定管取代細口滴管)。
8. 立即加蓋，精確稱重，記錄重量（IL）記錄於校正紀錄表中。
9. 將溫度計置於量瓶中測量水溫。若量瓶口如太細，無法置入溫度計，則測量燒杯（或其他容器）中水的水溫（℃），記錄水溫（T）於校正紀錄表中。
10. 測量大氣壓力（P），記錄於校正紀錄表中，或記錄並列印由官方網站（如：氣象局）所發布的當地海平面氣壓值，做為大氣壓力的數值。
11. 由表 7-2 查得水的密度（ $\rho_w$ ），表 7-3 查得空氣的密度（ $\rho_a$ ）（若無法直接於表上查得，則以內插法計算之），記錄於校正紀錄表中。
12. 將 IE、IL、T、 $\rho_w$ 、 $\rho_a$  代入公式：  

$$V_{20} = (I_L - I_E) [1 / (\rho_w - \rho_a)] (1 - \rho_a / 7.78) [1 - 0.000010(T - 20)]$$
 求得量瓶在 20℃時的含容體積（V20），記錄於校正紀錄表中。
13. 依據步驟 3 至步驟 12，重複測定 3 次，計算出 3 次重複測定所得量瓶在 20℃時體積的平均值，記錄於校正紀錄表中。
14. 計算量瓶體積之誤差值＝（V20 之平均值－V）之絕對值，記錄於校正紀錄表中。
15. 由表 7-4 查得該量瓶之容忍誤差值，記錄於校正紀錄表中，並決定該量瓶是否符合規格（若容忍誤差值大於或等於量瓶誤差值，則視為符合規格）。若



檢驗室所使用之量瓶另訂有容忍誤差值則必須遵守其容忍誤差值，但不得大於表五所定之容忍誤差值。

利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 7-1 量瓶校正紀錄表

校正人員：

校正日期：

編號	標示 體積 V (m l)	I <sub>E</sub> (g )	I <sub>L</sub> (g )	T ( °C )	P (k pa )	ρ <sub>w</sub> (g /c m <sup>3</sup> )	ρ <sub>a</sub> (g/ cm <sup>3</sup> )	(I <sub>L</sub> - I <sub>E</sub> )	1/ (ρ <sub>w</sub> - ρ <sub>a</sub> )	(1 - (ρ <sub>a</sub> /7 .7 8) )	V <sub>20</sub> (m L)	平均 值	真實 誤差 值 (m L)	容許 誤差 值 (m L)	結果
															<input type="checkbox"/> 符合 <input type="checkbox"/> 不符合
															<input type="checkbox"/> 符合 <input type="checkbox"/> 不符合
															<input type="checkbox"/> 符合 <input type="checkbox"/> 不符合
															<input type="checkbox"/> 符合 <input type="checkbox"/> 不符合
															<input type="checkbox"/> 符合 <input type="checkbox"/> 不符合



表 7-2 去空氣水的密度

溫度 (°C)	密度 (g/cm³)
15	0.999098
16	0.998941
17	0.998773
18	0.998593
19	0.998403
20	0.998202
21	0.997990
22	0.997768
23	0.997536
24	0.997294
25	0.997043
26	0.996782
27	0.996511
28	0.996232
29	0.995943
30	0.995645
31	0.995339
32	0.995024
33	0.994701
34	0.994369
35	0.994030

註：來源 ASTM E542 TableX1.1 Density of Air-free Water( $\rho_w$ )

利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 7-3 空氣在 50 % 相對濕度下的密度 (ρ<sub>a</sub> , g/cm<sup>3</sup>)

壓 力			溫 度 (°C)					
kPa	mbar	mmHg	18	20	22	24	26	28
77.33	773	580	0.00092	0.00092	0.00091	0.00091	0.00090	0.00090
79.99	800	600	0.00095	0.00095	0.00094	0.00093	0.00093	0.00092
82.66	827	620	0.00099	0.00098	0.00097	0.00096	0.00096	0.00095
85.33	853	640	0.00102	0.00101	0.00100	0.00100	0.00099	0.00098
87.99	880	660	0.00105	0.00104	0.00103	0.00103	0.00102	0.00101
90.66	907	680	0.00108	0.00107	0.00107	0.00106	0.00105	0.00104
93.33	933	700	0.00111	0.00110	0.00110	0.00109	0.00108	0.00107
95.99	960	720	0.00114	0.00114	0.00113	0.00112	0.00112	0.00110
98.66	987	740	0.00118	0.00117	0.00116	0.00115	0.00114	0.00113
101.32	1013	760	0.00121	0.00120	0.00119	0.00118	0.00117	0.00117
103.99	1040	780	0.00124	0.00123	0.00122	0.00121	0.00121	0.00120
106.66	1067	800	0.00127	0.00126	0.00125	0.00124	0.00124	0.00123

註：來源 ASTM E542 TableX1.2 Density of Air Water

表 7-4 量瓶的容忍誤差 (ISO 1042)

標示體積 (mL) (小於或等於)	容忍誤差 (mL)
5	0.025
10	0.025
25	0.04
50	0.06
100	0.10
200	0.15
250	0.15
500	0.25
1000	0.40
2000	0.60

註：來源 ISO 1042 Table 1 one-mark volumetric flasks



## 第8章 分析程序

本研究所用之分析方法均依據環保署公告之方法。常用的六價鐵分析法有鉻滴定法及與 UV-Vis 分析法，其中以 UV-Vis 分析法偵測極限較低，故本研究團隊採用此方法進行六價鐵分析。鐵酸根在波長 510 nm 的位置有最大吸收光譜，本研究團隊已經完成的鐵酸根濃度對應吸光值的檢量線如圖 8-1 所示。另外會以原子吸收光譜儀分析溶解性總鐵，以計算六價鐵所佔的比例。過錳酸根的分析方法與六價鐵類似，本研究也將以 UV-Vis 分析法定量產出的過錳酸根。

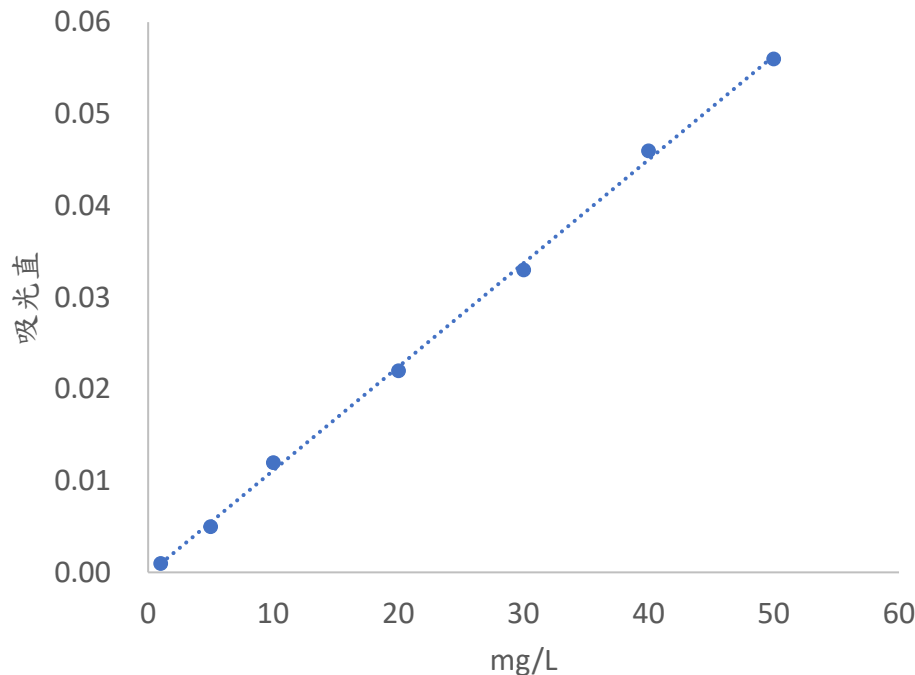


圖 8-1 鐵酸根 UV-Vis 檢量線圖

本研究計畫以高效能液相層析儀( HPLC )分析水中氯酚類化合物，目前已經建立了二氯酚的分析方法如下：

(1) HPLC 設定條件：

- LC column：C18 ( Myghtysil PR-18 GP 150-4.6, 5 $\mu$ m )
- 移動相 A：60% Acetonitrile ; B：40% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>
- 注入體積：20.0  $\mu$ l
- 流速：1 ml/min
- 時間設定：7 min
- 方法：等位等速沖提
- UV 偵測波長：210 nm, 250 nm, 270 nm



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

## (2) 配製檢量線：

配製六個不同濃度的標準品上機分析，並取得檢量線。檢量線之線性相關係數  $r$  值應大於 0.995 以上方可進行樣品分析，酚、對一氯酚及 2,4-二氯酚之檢量線分別如圖 8-2~8-4 所示。

## (3) 空白分析(Blank analysis):

每個測量批次前執行一個空白樣品分析，作為判斷時是否遭受污染之判斷基準。

## (4) 查核樣品分析 (Quality check sample)：

以試劑水將標準品稀釋至 50 $\mu$ M 後(與檢量線各自獨立配置)，每一批次樣本分析時，執行一次查核樣品分析，藉此確保操作分析的準確度。

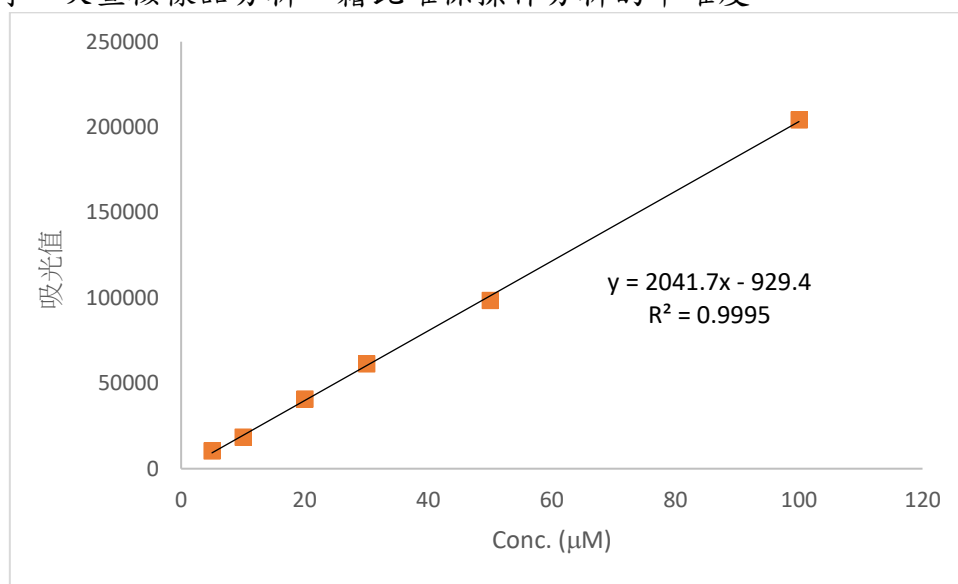


圖 8-2 酚之 HPLC 檢量線圖

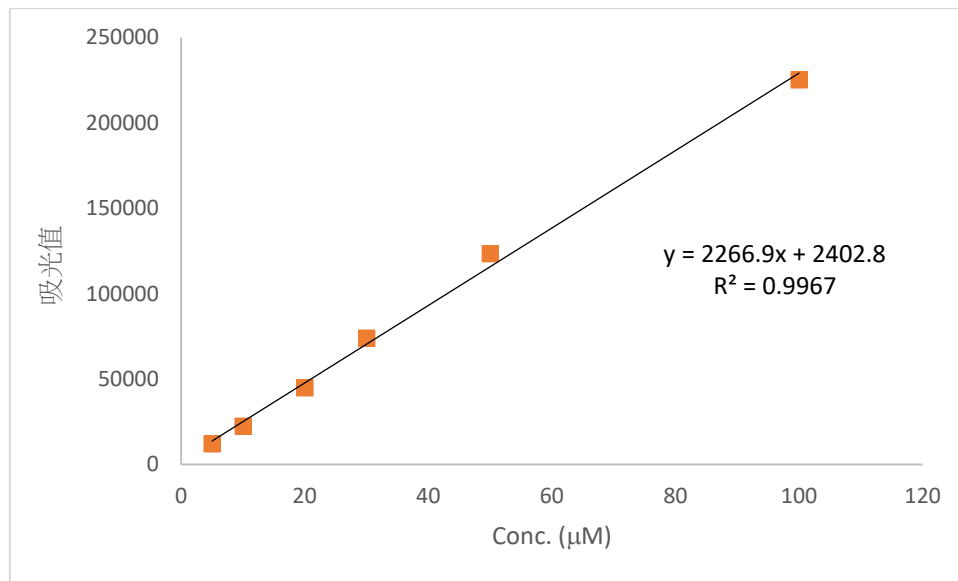


圖 8-3 對一氯酚之 HPLC 檢量線圖

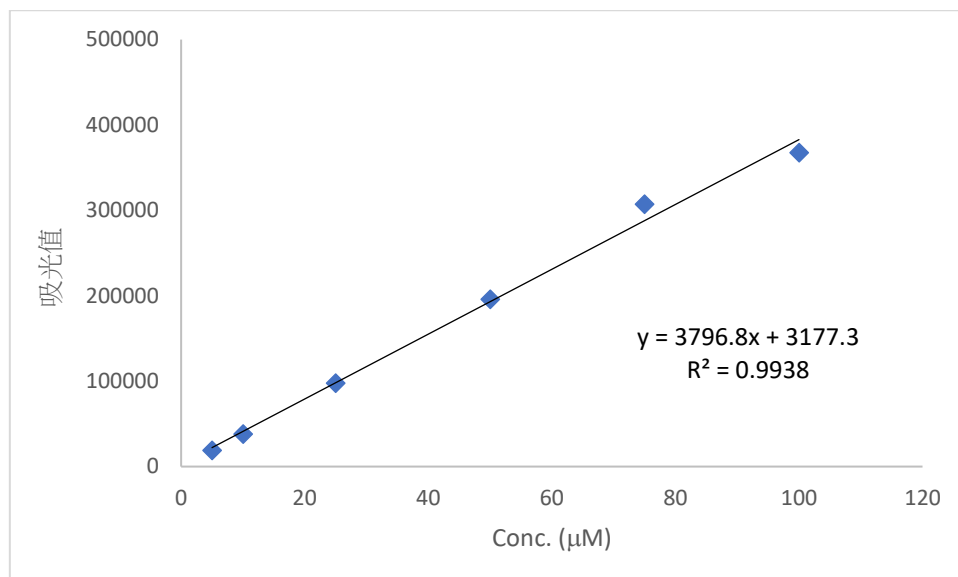


圖 8-4 2,4-二氯酚之 HPLC 檢量線圖



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

## 第9章 數據之演算、驗證與報告

數據之演算、驗證與報告其流程如圖 9-1。說明如下：

### 9.1 各檢測方式之數據運算

#### 一、有機碳含量 (%)

$$\text{有機碳(OC, \%)} = \frac{\text{Oxi}(1 - V_s/V_b) \times 1.0 \times (12/4000)}{0.77 \times (100/\text{烘乾土重})}$$

Oxi：重鉻酸鉀添加體積 (mL)。

Vs：土壤滴定 1 N 硫酸亞鐵銨之體積 (mL)。

Vb：空白試驗 1 N 硫酸亞鐵銨之體積 (mL)。

#### 二、水份含量 (%)

$$\text{水分含量}(W_{H_2O}, \%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

m<sub>0</sub>：含蓋稱量瓶空重 (g)。

m<sub>1</sub>：含蓋稱量瓶及風乾樣品或田間含水土壤重 (g)。

m<sub>2</sub>：含蓋稱量瓶及烘乾樣品重 (g)。

#### 三、土壤中各鐵錳元素濃度 (mg/kg)

$$\text{土壤中各重金屬元素濃度 (mg/kg)} = \frac{A \times V \times f \times 1000}{W \times 100 / (100 + W_{H_2O})}$$

A：檢量線求得之濃度 (mg/L)。

V：消化液定量體積 (L)。

f：上機測試時之稀釋倍數。

W：樣品取樣量 (g)。

W<sub>H2O</sub>：樣品之水分含量 (%) (水分含量以乾基為基準)。

### 9.2 檢驗數據紀錄管理

- 一、數據紀錄包括了工作日誌本、儀器、樣品使用紀錄本及各檢測項目數據紀錄本等，數據的記載必須用原子筆或鋼筆，絕對不可以用鉛筆。紀錄錯誤時在錯誤處用原子筆劃一條線表示錯誤然後紀錄正確的數據，不得用立可白塗改，並以簽名或蓋章確認。遇上空白頁或頁上有空白處都必須註上一個大



X 號。檢驗紀錄本上的記載都必須有記載人的簽名及日期。由各實驗室品保人員每週定期查閱工作人員的檢驗紀錄。

- 二、 檢驗完之數據若須計算，皆以 Excel 軟體自動化處理，此軟體除了輸入的資料外，所有的計算程式皆被設定密碼，除了各實驗室負責人及品保人員外，其餘人員皆無法自行更改。此軟體並設有固定的各項檢驗紀錄表，檢測人員依各項紀錄表所列項目輸入資料，再將此紀錄表印出，黏貼於裝訂成冊並編有流水號碼之空白樣品檢驗紀錄本。
- 三、 為了維護此軟體計算結果之正確性，必須計算之檢測項目皆有一組以電子計算機驗證之數據，此組數據作為驗算之標準值，各實驗室品保人員不定時將此組數據輸入軟體，並保存紀錄，以確認自動化處理數據之正確性。
- 四、 所有自動化處理資料除了儲存在電腦上之外，各實驗室品保人員同時備有一份資料。
- 五、 填寫工作日誌本時應包括：測試分析項目，測試日期，分析方法及流程，使用之試劑編號，檢測結果。

### 9.3 檢測數據審核

- 一、 檢驗人員完成分析工作並確認檢測數據無誤後，將工作日誌本及檢驗紀錄表交付各實驗室品保人員查驗各項檢測項目紀錄本，標準格式內各欄位填寫是否完整，數據計算是否正確，品管分析是否執行，數據紀錄方式是否合乎規定等。
- 二、 遇有疑問不妥之處時，應和檢驗人員討論，並作適當修正或重新檢測。
- 三、 數據追查發現疑問時，將由各實驗室負責人或品管人員會同檢驗人員查視原樣品，前處理後之樣品（如蒸餾、萃取或過濾等）及分析樣品狀況，並進行問題討論，做異常追蹤至找出原因解決問題。
- 四、 每週由各實驗室負責人主持召開內部會議，對實驗室內部紀錄作查核追蹤及品保品管問題討論，若有缺失則改善修正，並討論追蹤改善情形。

### 9.4 報告製作說明

- 一、 數據表示：所有原始數據填寫及檢驗紀錄表上之計算都以有效數字表示，並依歸整法進位。檢驗員分析所得之各種數據，運算分析必須採用四則運算。

#### (一) 有效數字

在物理、化學之測量中，測值與真實值間多少都有些不同，此差異稱之為誤





利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

差，對每一觀測值所得之最大誤差即稱為此量測之不準度或絕對不準度。

通常為方便計算，將不準度略去，而以一個正確數字後加一位未確定數字之組成來表示觀測值，此種表示法稱之為有效數字法。

實驗室採用四則運算計算，舉例說明如下：

A. 進位：四捨六入五成雙

例： $0.455 \rightarrow 0.46$                        $0.445 \rightarrow 0.44$

B. 估計值視為有效數字

例： $0.0025 \rightarrow$  二位                       $13.20 \rightarrow$  四位

C. 以指數符號克服“0”的困擾

例： $130000 \rightarrow$  ? 位                       $1.30 \times 10^5 \rightarrow$  三位

$1.3 \times 10^5 \rightarrow$  二位

D. 作加減時，以最小位數為準

例： $120.05 + 10.1 + 56.323 = 186.473$  以 186.5 表示

E. 作乘除時，以最小位數之有效位數表示

例： $2.4 \times 0.452 / 100.0 = 0.0108 = 0.011 \rightarrow$  二位

F. 作加乘時，以最小位數之有效位數表示

例： $(1256 \times 12.2) + 125 = 1.53 \times 10^4 + 125 = 1.54 \times 10^4$

二、數據處理及確認：當檢驗員完成檢驗後，填寫檢驗紀錄表連同工作日誌本交給各實驗室品保人員，各實驗室品保人員完成數據查核無誤後，整理成檢驗報告初稿。並將檢驗紀錄及檢驗報告初稿交由行政人員製作正式的檢驗報告。行政人員將檢驗報告連同檢驗紀錄及檢驗報告初稿一併交給實驗室負責人，實驗室負責人審核合格後核章，即完成正式的檢驗報告。報告編號同樣品號碼。

註：

(一) 當檢驗人員將各種檢驗紀錄交給各實驗室品保人員，製作檢驗報告初稿；並審核檢驗紀錄是否詳實及有效數字是否正確外，最重要的是檢驗數據是否在實驗室訂定的管制範圍內。若超出範圍，和檢驗員檢討原因視情況需要決定是否重驗。

(二) 有效數字表示位數是根據分析偵測極限及一般有效數字的觀念而訂出。待各



實驗室品保人員確定無誤後，即請行政人員製成正式的檢驗報告，並連同檢驗紀錄交給實驗室負責人審核。若不合，將資料退回檢驗人員重新檢討，如審核無誤，即可簽名並核章。

## 9.5 數據結果報告表示

重金屬濃度根據環保署公告之土壤中重金屬監測、管制標準濃度單位表是檢驗結果，重金屬濃度以 mg/kg 表示之。重金屬之生物可及性則以百分比呈現。

實驗室出具報告時考慮數據值之大小，必須對報告表示位數具意義性。檢測報告之有效位數，以三位表示之，若污染物濃度很低時，則表示至與 ND 值同位數，且其運算過程中，為避免數字取捨所造成的誤差（Rounding Error），應保留至少比欲表示之有效數字多一位之安全數字。

至於若分析數據小於偵測極限時，以無法被偵測（ND）表示之，並註明其方法偵測極限值（MDL）及單位。



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

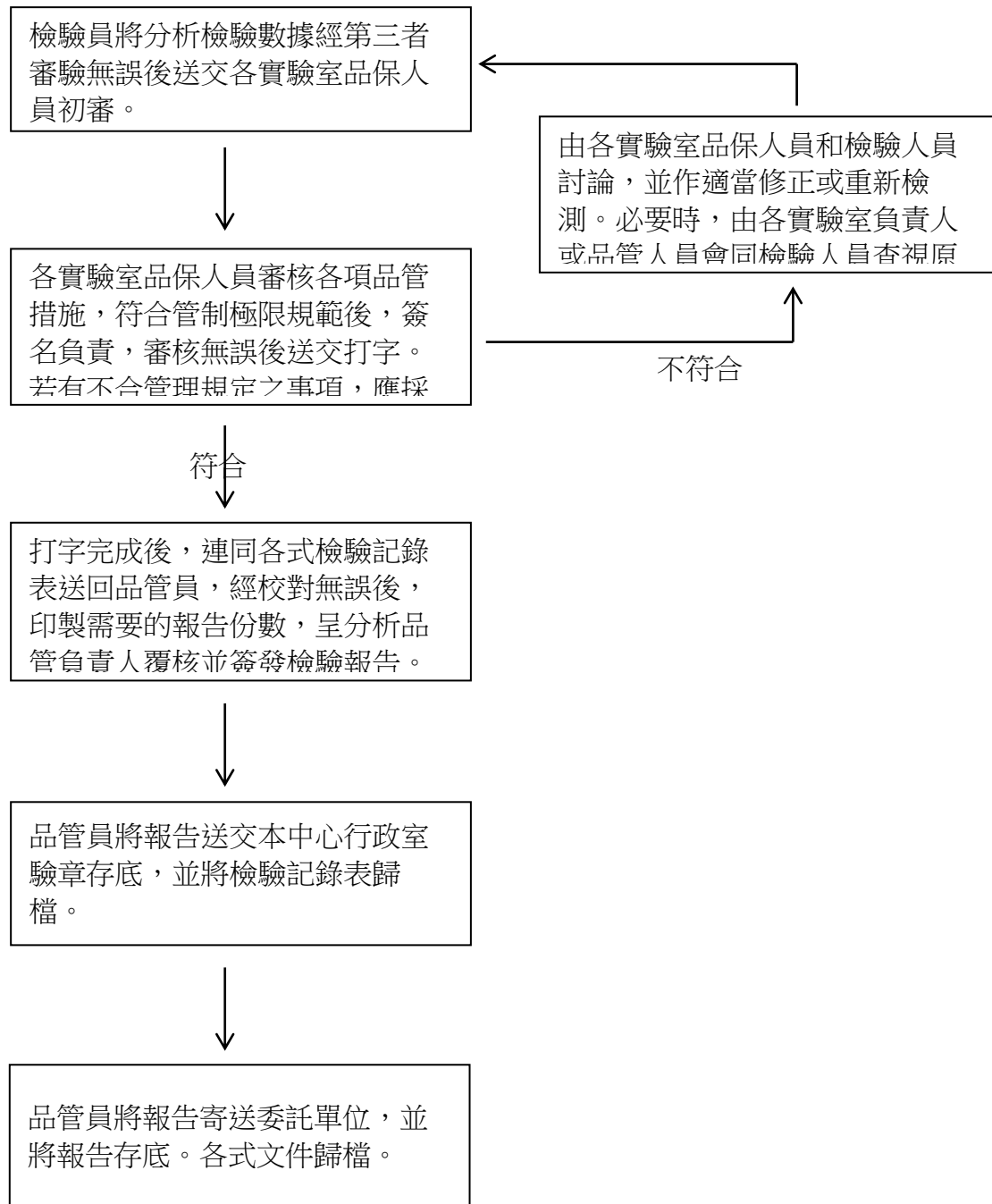


圖 9-1 報告製作流程



## 第10章 內部品質管制及查核

儘管實驗室進行樣品檢測分析時，均依照或參考環保署公告之檢測方法，以滿足法規之需要，然而僅使用確認的方法尚不足以保證結果之正確性。誤差可能由許多原因造成，包括不可預期的干擾效應、儀器異常或分析者的失誤等，皆會造成數據的誤差。因此實驗室之品管程序是不可或缺的，藉此以測知數據之誤差為實驗方法的既存偏差或是操作過程中所發生的系統誤差和隨機誤差。

誤差之評估方式可藉由求取精密度和準確度以了解誤差之大小。實驗室為獲得高品質的數據，應正確執行品管程序，評估誤差，找出原因並校正之。所有品管數據及紀錄應由實驗室品保人員保管。

### 一、空白樣品分析

(一) 主要是檢測樣品在前處理及分析過程中是否受到污染。空白樣品係以試劑水為樣品，經過與待測樣品相同之前處理及分析步驟檢驗所得之測定值為實驗室空白值。至少每批次或每 20 個樣品應執行 1 個空白樣品分析，樣品需使用和樣品相同的處理程序。

(二) 空白樣本分析應 < 2 MDL。

### 二、查核樣品分析

(一) 本計畫採用之標準土壤樣品為 NIST 2710a 或 NIST 2709a (National Institute of Standards and Technology, USA) 作為標準參考品。每批樣品或每隔 40 個樣品至少執行一個參考標準樣品分析。回收率計算公式如下：

$$\text{回收率 } P\% = \frac{\text{測試濃度}}{\text{樣品已知濃度}} \times 100\%$$

(二) 總量金屬分析的回收率目標應在 ±20%。

(三) 查核樣品品管圖建立

1. 累積至少 15 個查核樣品之回收率，計算其平均值  $\bar{P}$ 。

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n}$$

$P_i$  = 查核樣品之個別回收率



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

$\bar{P}$  = 查核樣品測定值之回收率

$n$  = 測定值數目

2. 依下式計算標準偏差  $s$ ：

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2 / n - 1}$$

3. 依下式分別計算警告上限值(UWL)，警告下限值(LWL)、管制上限值(UCL)以及管制下限值(LCL)。

$$UWL = \bar{P} + 2s$$

$$LWL = \bar{P} - 2s$$

$$UCL = \bar{P} + 3s$$

$$LCL = \bar{P} - 3s$$

4. 審查所累積之回收率，若有落於 UCL 及 LCL 以外者，應加以剔除，並重新依步驟 1.至 3.，計算 UWL、LWL、UCL 及 LCL。

5. 建立查核樣品分析管制圖，如圖 10-1。

6. 爾後之每一查核樣品之測定值應立即登錄於檢驗記錄表，並繪至管制圖上，以明瞭圖型變化之趨勢，方便必要時作適當之矯正措施。

7. 針對查核樣品管制圖有下述數項情形時，作為判斷分析過程是否失控及執行修正之依據：

(1) 若有一點超出管制上下限時，立即重新分析，如重新分析未超出管制上下限時，則繼續分析；反之，則停止分析，並且修正問題。

(2) 若連續兩點超出警告上下限時，立即重新分析，如未超出警告上下限時，則繼續分析；反之，則停止分析，並評估可能潛在之偏離，並且修正問題。

(3) 有漸昇或漸減之趨勢時（連續六點），立即重新分析，如小於一個標準偏差，或改變趨勢方向時，則繼續分析；反之，則停止分析，並且修正問題。

(4) 若連續七點在平均值之一邊時，則停止分析，並且修正問題。

(5) 若連續七點在平均值之一邊時，則停止分析，並且修正問題。

(6) 以上在完成修正問題後，應重新分析所有失控之樣品。

8. 注意事項：



- (1) 查核樣品管制圖每年應重新製備一次。使用至少 15 個查核樣品之測定值，依前述步驟 1.至 5.製備管制圖表。

### 三、 添加樣品分析

- (一) 為確認樣品中有無基質干擾或所用的檢測方法是否為適當之分析過程，其操作方式為：將樣品等分為二，一部份依樣品前處理、分析步驟直接分析之，另一部份添加適當濃度之待測物標準溶液後再依樣品前處理、分析步驟分析之。所添加之濃度應在法規管制標準或與樣品濃度相當。因不同土壤樣品中，各元素的濃度差異極大，故濃度高( $\geq 1$  ppm)及濃度低( $< 1$  ppm)的分析元素，其添加的濃度分別為土壤重金屬監測標準值及十倍的方法偵測極限。每批樣品或每隔 40 個樣品至少執行一個參考標準樣品分析。回收率計算公式如下：

$$\text{回收率}\% = \frac{(\text{SSR} - \text{SR})}{\text{SA}} \times 100\%$$

SSR：添加樣品中待測物之測定值

SR：未添加樣品中待測物之測定值

SA：添加樣品中待測物標準品之添加值

- (二) 添加樣品分析的回收率應在 $\pm 30\%$ 。

### (三) 添加樣品品管圖建立

1. 累積至少 15 個添加樣品之回收率，計算其平均值  $\bar{P}$ 。

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n}$$

$P_i$  = 查核樣品之個別回收率

$\bar{P}$  = 查核樣品測定值之回收率

$n$  = 測定值數目

2. 依下式計算標準偏差  $s$ ：

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2 / n - 1}$$

3. 依下式分別計算警告上限值(UWL)，警告下限值(LWL)、管制上限值(UCL)以及管制下限值(LCL)。

$$\text{UWL} = \bar{P} + 2s$$

$$\text{LWL} = \bar{P} - 2s$$

$$\text{UCL} = \bar{P} + 3s$$



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

$$LCL = \bar{P} - 3s$$

4. 審查所累積之回收率，若有落於 UCL 及 LCL 以外者，應加以剔除，並重新依步驟 1.至 3.，計算 UWL、LWL、UCL 及 LCL。
5. 建立添加樣品分析管制圖，如圖 10-2。
6. 爾後之每一添加樣品之測定值應立即登錄於檢驗記錄表，並繪至管制圖上，以明瞭圖型變化之趨勢，方便必要時作適當之矯正措施。
7. 添加樣品管制圖之判斷與查核樣品管制圖相同。
8. 注意事項：
  - (1) 添加樣品管制圖使用於相同或類似基質之樣品時，可每年重新製備一次。使用前一年至少 15 個查核樣品之測定值，依前述步驟 1.至 5.製備管制圖，且添加樣品管制圖之判斷如查核樣品管制圖之規定。
  - (2) 但使用於不同基質之樣品分析時，因對分析結果影響不同，利用上述管制圖之統計學管制方式不適宜，可以個案結果之判斷加以管制。

#### 四、重複樣品分析

- (一) 指將一樣品等分為二，依相同前處理及分析步驟，針對同批次中之同一樣品作兩次以上的分析（含樣品前處理、分析步驟），藉此可確定操作程序的精密度。重複分析之樣品應為可定量之樣品。每個或每一批次樣品至少作執行一次。相對百分偏差計算公式如下：

$$RPD(\%) = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100\%$$

$X_1$ 、 $X_2$ ：重複分析兩次測值

- (二) 其相對百分偏差值應  $< 20\%$ 。

#### (三) 重複樣品品管圖建立

1. 累積至少 15 個添加樣品之 RPD，計算其平均值  $\overline{RPD}$ 。

$$\overline{RPD} = \frac{\sum_{i=1}^n RPD_i}{n}$$

$RPD_i$  = 查核樣品之個別回收率

$\overline{RPD}$  = 查核樣品測定值之回收率

$n$  = 測定值數目

2. 依下式計算標準偏差  $s$ ：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RPD_i - \overline{RPD})^2}{n-1}}$$





3. 依下式分別計算警告上限值(UWL)，警告下限值(LWL)以及管制下限值(LCL)。

$$UWL = \overline{RPD} + 2s$$

$$LWL = \overline{RPD} - 2s$$

$$LCL = \overline{RPD} - 3s$$

4. 審查所累積之回收率，若有落於 UCL 以外者，應加以剔除，並重新依步驟 1.至 3.，計算 UWL 及 UCL。
5. 建立重複樣品分析管制圖，如圖 10-3。
6. 爾後之每一重複樣品之測定值應立即登錄於檢驗記錄表，並繪至管制圖上，以明瞭圖型變化之趨勢，方便必要時作適當之矯正措施。
7. 針對重複分析的管制圖有下述情形時，作為判斷分析過程是否重複失控及執行矯正之依據：
- (1) 若有一點超出管制上限時，立即重新分析，如重新分析未超出管制上限時，則繼續分析；反之，則停止分析，並且修正問題。
  - (2) 若有連續兩點超出警告上限時，立即重新分析，如未超出警告上限時，則繼續分析；反之，則停止分析，並評估可能潛在之偏離，並且修正問題。
  - (3) 有漸昇或漸減之趨勢時（連續六點），立即重新分析，如小於一個標準偏差，或改變趨勢方向時，則繼續分析；反之，則停止分析，並且修正問題。
8. 注意事項：
- (1) 重複分析管制圖表每年應重新製備一次。使用至少 15 個樣品重複分析值，依前述步驟 1.至 5.製備管制圖。
  - (2) 製作重複分析管制圖，必要時可區分不同濃度範圍分別製作適用之管制圖。

## 五、檢量線製備

- (一) 製備檢量線時至少應包括五種不同濃度（不包括空白零點）的標準溶液，樣品之濃度應介於上述濃度範圍，且以介於檢量線最高濃度 20%至 80%之間為適當。
- (二) 由儀器所得的感應訊號值相對應標準溶液濃度，繪成一相關線性圖。此線性



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

圖必須以座標曲線方式表示，並標示其座標軸。

- (三) 利用直線的最小平方差方程式 (Least Square Error Equation) 可求得一直線迴歸方程式，並計算其相關係數  $r$ 。
- (四) 原則上上述線性相關係數  $r \geq 0.995$ 。若檢測方法或環境檢驗所對檢量線製備及相關係數另有規定時，依其規定。
- (五) 檢量線應每日重新配製。

## 五、檢量線確認

- (一) 檢量線於製備完成後，應隨即以不同於檢量線製備用標準品來源之標準溶液來確認檢量線的適用性，檢量線確認之標準溶液其濃度建議取檢量線中間濃度確認之。於同一工作日如係連續操作，則每 12 小時亦應進行檢量線確認。由儀器上的感應訊號值，利用已建立檢量線求得濃度，比對測定值與檢量線確認用標準溶液濃度，求其相對誤差值。
- (二) 檢量線確認差異百分比應在  $\pm 20\%$ 。
- (三) 若檢量線確認時，其相對誤差值大於所規定之適用範圍時，可再進行乙次確認步驟，若仍大於適用範圍則必須重新製備檢量線。

## 六、儀器偵測極限 (Instrument Detection Limit, IDL)

- (一) 儀器能夠偵測到超出背景雜訊之最小訊號。偵測極限=直接以試劑空白不經過任何前處理步驟，重複測定 10 次所得之 3 倍標準偏差之相當濃度。計算公式如下：

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n-1)}$$

$X_i$  = 方法空白樣品之個別測定值

$\bar{X}$  = 方法空白樣品測定值之平均值

$n$  = 測定值數目 (10)

## 七、方法偵測極限 (Method Detection Limit, MDL)

- (一) 指在一含特定基質的樣品中，在 99% 可信度 (Confidence) 內 (表 10-1)，可偵測到待測物的最低的濃度，在一個含待測物已知基質的樣品檢驗時，此濃度必須大於零。在統計學上，方法偵測極限濃度必須與空白值有顯著的不同。
- (二) 方法偵測極限製作方法如下：

1. 初步方法偵測極限之製作：



- (1) 配製一組標準檢量線。
- (2) 配置至少七個 1 至 5 倍預估方法偵測極限濃度之樣品。
- (3) 分析上述七個樣品，如有需要分別對每一樣品進行空白測試，再由樣品測試中扣除空白測試的平均值。
- (4) 計算平均值  $A1$ 、標準偏差  $S1$ 。

$$\text{平均值 } A = \sum_{i=1}^N \frac{Ai}{N}, \quad Ai: \text{個別測定值}, N: \text{測定次數}$$

$$\text{標準偏差 } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (A - Ai)^2}{N - 1}}$$

- (5) 以三倍標準偏差值計算初步之方法偵測極限。

## 2. 方法偵測極限確認步驟：

- (1) 配製由 1.(5)所得之方法偵測極限濃度，再依步驟 1.(3)開始一完整重複分析，並計算平均值  $A2$ 、標準偏差  $S2$ 。
- (2) 以此次和前一此所得的  $S2$  值做  $F$  檢定（較大的  $S2$  值放在分子， $SA2$ ；較小的  $S2$  值放在分子， $SB2$ ），若  $SA2/SB2 > 3.05$  則表示確認失敗，應以第二次（或後續）所得到的方法偵測極限濃度，再做重複分析，若樣品在添加最近之方法偵測濃度後仍不能夠定性，則出具報告之方法偵測濃度應介於此次與前次計算得到的方法偵測濃度之間表示。若  $SA2/SB2 < 3.05$  則表示確認成功，則計算共同標準偏差  $Sp$ 。

$$Sp = \left[ \frac{6S_A^2 + 6S_B^2}{12} \right]^{\frac{1}{2}}$$

## 3. 最後之方法偵測極限值

$MDL = 2.681 \times Sp$ ，其中 2.681 為  $t_{(12, 1-\alpha=0.99)}$  的值

(三) 每年需測得方法偵測極限一次以上。

利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 10-1 99.9%信賴度範圍內之 Student's 值

重複分析數	自由度 (n - 1)	t (n - 1 , 1 - α= 0.99)
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
13	12	2.681
∞	∞	2.326

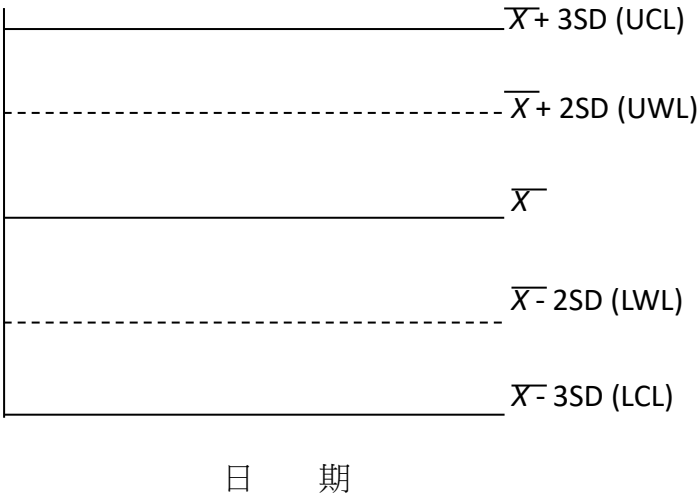


圖 10-1 查核樣品分析管制圖例

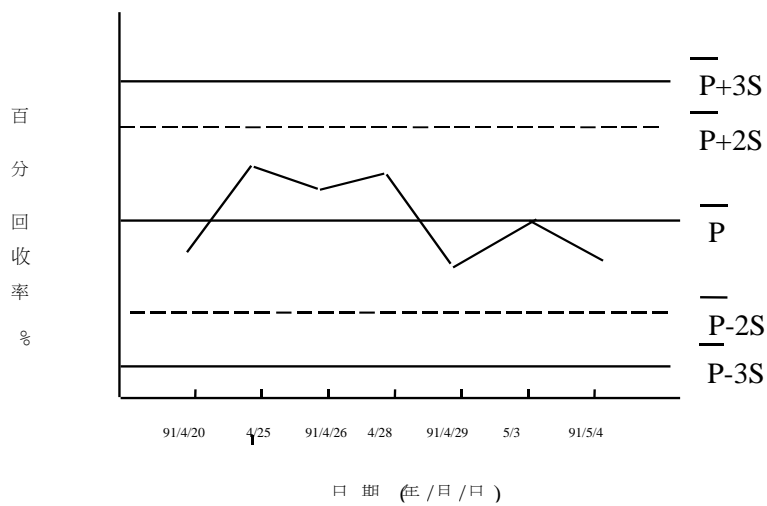


圖 10-2 添加樣品分析管制圖例

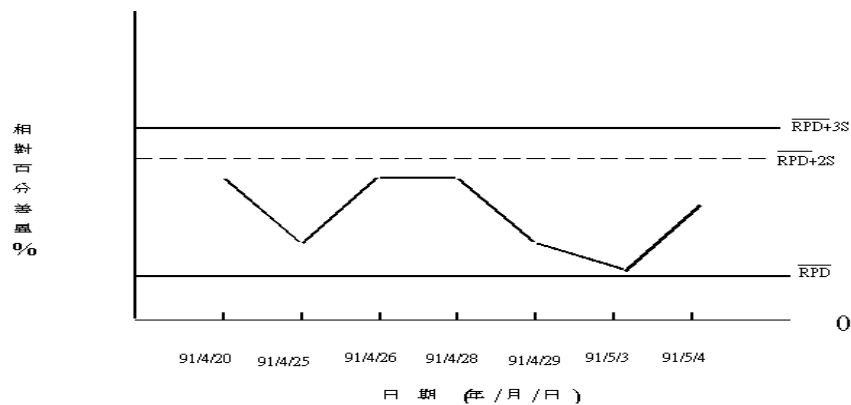


圖 10-3 重複樣品析管制圖例



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

## 第11章 績效查核與系統查核頻率

本計畫品質稽查作業主要分有：分析查核、績效查核及系統查核。在一般作業中，分析查核屬例行性之品管作業。至於其它各項查核，將配合計畫性之查核，可做項目之調整與安排。同時為確保數據之可靠性，將進行內部系統查核。整個查核作業方式與執行方法，詳細之說明如下：

### 11.1 分析查核

乃指各實驗室品管人員對檢驗員每日分析工作記錄及分析報告表之查核，以了解檢驗員是否依品管手冊之要求執行各項分析工作，同時可查核分析數據之準確性及精密度，查核項目包括：

#### 一、記錄本填寫查核

查核分析記錄本是否填寫，勿使用修正液、鉛筆，空白處以斜線畫掉。

#### 二、藥品配製查核

註明配製日期、配製人、配製過程。

#### 三、品管措施查核

查核空白樣品分析、查核樣品分析、添加樣品分析、重覆樣品分析及檢量線是否符合管制標準。

#### 四、分析報告查核

查核分析報告謄寫及計算結果是否有誤，有效數字是否依規定取捨。

### 11.2 績效查核

各實驗室依各檢驗室內部運作定時/不定時使用外購查核樣品或由各實驗室品管人員負責樣品配製，再分發檢驗員分析，並建立檔案以便管理。本計畫採用之查核樣品(標準土壤樣品)為 NIST 2710a 或 NIST 2709a (National Institute of Standards and Technology, USA)。

### 11.3 系統查核

系統查核為本計畫品保品管工作中非常重要之一環。其主要目的在於藉著稽核的程序，了解個人分析之過程，是否依本品保規劃書規定執行，結果應於每年的品保會議中提出，同時對整個計畫之執行成果做一全面之檢討，以作日後品保執行修訂之參考。各項目的內部系統查核由各實驗室負責人及品管人員負責，系統查核所需之表格如表 11-1 至表 11-3 所示。

表 11-1 內部系統查核彙整及追蹤總表

查核人員：

查核日期:

查核項目:(請在查核項目中打勾)

□一般資料查核

## □案件查核

□安全/衛生

## □藥品儀器與設備查核

□項目( )查核

[illegible]

主管审核:

审核日期:





利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 11-2 藥品儀器與設備查核表

查核人員：

查核日期：

查核項目	是	否	說明
藥品			
藥品是否有編號	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
藥品標籤資料是否完整	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
藥品開封須註明日期及開封人	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
藥品是否依規定存放	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
藥品是否過期	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
儀器設備			
儀器設備均有操手冊	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
使用記錄是否填寫確實	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
維修記錄卡是否確實填寫維修記錄	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
新購之儀器設備是否有簡易說明卡	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
須校正之儀器設備是否有每年之校正時程表	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
是否依校正程執行校正維修工作	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
執行校正時，是否有校正記錄（校正日期、人員、結果及使用之校正標準）	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
已校正之儀器是否有校正標籤註明上次校正日期及下次校正日期	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	



表 11-2 藥品儀器與設備查核表(續)

查核人員：

查核日期：

查核項目	是	否	說明
分析天平放置位置是否保持乾淨	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
pH meter 每日使用前是否有校正記錄	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
是否使用 A 級之定容器皿	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
A 級之定容器皿是否校正	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
器皿校正之校正方法是否有 SOP	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
HPLC 每日使用前是否有記錄敏感度查核(sensitivity check)濃度結果	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
六價鐵分析儀每月是否有記錄燈管訊號強度查核結果	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 11-3 安全衛生查核表

查核人員：

查核日期：

查核項目	是	否	說明
檢驗員是否穿戴實驗衣、手套等安全護具			
實驗室之地面是否保持乾燥	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
實驗室之廢棄玻璃瓶是否依規定放置	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
實驗室之鋼瓶是否依規定固定	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
實驗室之抽風設備是否足夠	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
抽風櫃是否定期量測風速	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
是否在抽風櫃中操作強酸、強酸、有機溶劑			
有缺陷之工具, 玻璃器皿是否依規定棄置不用	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
洗眼液、沖洗器是否定期檢查	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
實驗室之滅火器是否定期更換	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
實驗室其緊急急救設備之使用方法及位置	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
檢驗員是否了解急救設備之使用方法及位置	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
廢液是否分類貯存處理	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
緊急照明設備是否定期檢查	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
火警示警器及逃生出口燈是否正常	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	



## 第12章 預防性維護

為了確保儀器設備能保持在最佳使用狀況，因此針對分析使用之儀器設備，擬定一套有效之預防性維護規劃，避免儀器產生誤差，提高監測數據之精確性及精密度。

本規劃依據廠商提供之服務手冊及品質管制計畫之規定，訂定名稱、測試項目、測試頻率、一般程序或注意事項及備註，除實驗操作者負責儀器每工作日校正及維護外，另儀器保管負責人按期測試，並將各測試結果，詳實紀錄在各校正及維護紀錄本上，以確保儀器正常使用，紀錄本由品管負責人定期審查，以保證其符合各校正及維護程序需要。

有關實驗室中重要儀器維護保養日程表，已在校正程序及頻率一章有詳細之說明，詳見表 7-1，至於平時之保養維護工作應注意事項如表 12-1 所示，儀器進行維修保養時，應填寫儀器設備維修紀錄表，如表 12-2 所示。

表 12-1 儀器維修保養工作項目

保養時程與性質	工作項目
不定期維修保養	(1) 查證儀器設備是否發生故障 (2) 機動進行修護作業
定期維修保養	(1) 儀器清理保養功能檢查，是否有老化信號衰退現象。 (2) 儀器設備排氣閥及趨動裝置檢查及耗材補充。 (3) 照明、空調等公用設施之檢查、清潔。 (4) 製作每月儀器運轉及維修記錄表。 (5) 檢查及確認數據收集器、數據列印機功能有無異常現象。

利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 12-2 儀器設備維修紀錄表

儀器名稱：廠牌：機型：

編號：廠商電話：

維修代號：01 自行保養 02 自行維修 03 合約保養 04 合約維修 05 故障維修 06 更換配件

維修日期	維修人	維修結果	維修紀錄編號

※除自行保養外均應填列維修紀錄表

本表單依儀器使用年限保存



## 第13章 評估數據品質目標

本計畫書中規劃之品保作業成果將可提供對分析數據品質量化之評估。

### 一、精密度 (Precision)

指一組重複分析其各測定值間相符的程度。精密度可由各測定值間之相對標準偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) (重複次數大於 2 時) 或相對差異百分比 (Relative Percent Difference, RPD, 或稱 Relative Range, RR) (重複次數等於 2 時) 來認定。精密度於本計畫是指對同一樣品重複檢測後, 其一致性的程度。本計畫利用各項目之重複分析加以計算, 以相對百分偏差 RPD 方式表示。其計算公式如下:

$$RPD(\%) = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100\%$$

$X_1$ 、 $X_2$ : 重複分析兩次測值

### 二、準確性 (Accuracy)

指一測定值或一組測定值之平均值與確認值或配製值接近的程度, 準確性可由已知確認值或配製值之標準品來認定。準確性於本計畫是指分析標準土壤樣品 (SRM, NIST 2710a 或 NIST 2709a) 之分析值與已知確認值之間的符合度, 以回收率表示。其計算公式如下:

$$\text{回收率}P\% = \frac{\text{測試濃度}}{\text{樣品已知濃度}} \times 100\%$$

### 三、完整性 (Completeness)

完整性係衡量自一項檢測系統中所取得之有效樣品數, 與預期能取得之樣品數的比較。樣品檢測完整性 100% 之定義基準為: 樣品自採樣設備準備、設備除污、採樣操作、樣品封存、保存、運送、接收、分析、數據出具之整體過程中, 各項操作措施均符合品保規畫書規範。任一數據從最初採樣至最終數據產出之過程, 只要任一流程操作未符合品保規畫書規範即可視為「非有效數據」。完整性之評估可由計畫執行最終確認符合品保規畫書之成功蒐集「有效數據數量」與「應蒐集數據數量」之比值而得。其計算公式如下:

$$\text{完整性}C(\%) = \frac{V}{T} \times 100\%$$

V: 有效數據數量



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

T: 應蒐集數據數量

#### 四、方法偵測極限（Method Detection Limit，MDL）評估方式

指在一含特定基質的樣品中，在 99% 可信度（Confidence）內（表 10-1），可偵測到待測物的最低的濃度。方法偵測極限製作方法如下：配製一組標準檢量線，配置七個 1 至 5 倍預估方法偵測極限濃度之樣品進行分析，計算標準偏差  $S_A$ ，以三倍  $S_A$  計算初步之方法偵測極限，再以此濃度重複上述分析步驟，計算標準偏差  $S_B$ ，若  $S_A^2/S_B^2$  (或  $S_B^2/S_A^2$ ) 小於 3.05，以再依下列公式計算共同標準偏差  $S_p$  及最後之方法偵測極限值。

$$S_p = \left[ \frac{6S_A^2 + 6S_B^2}{12} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$MDL = 2.681 \times S_p$$





## 第14章 改正措施

為確保檢驗數據合乎品質管制要求，當檢驗數據超出本規劃書訂定之品保目標(詳見第三章)或進行稽查作業有異常不符事項(詳見第十一章)時，應由檢驗人員或稽核人員填寫異常/矯正處理報告表，由各實驗室負責人及品保人員和相關人員共同檢討誤差來源，並研擬改善措施。

實驗室須維持和實施一套異常報告回饋系統，來執行測試或相關管理系統運作過程中發生異常不符事項等之原因分析和改善行動，所有異常之提報、分析、鑑別和改善行動均須記錄於「異常/矯正處理報告單」，如表 14.1 所示。圖 14.1 為改善措施之程序流程圖，詳細說明如下：

### 一、檢驗數據超出本規劃書訂定之品保目標

在檢測儀器之操作過程中，可能遭遇到無法預期之問題時，必須要立即處理以確保數據品質，可能之問題包括設備故障、程序上之缺失以及其它來源。因此必須採取改善措施來解決問題。詳細步驟如下：

- (一) 測試完成後，若測試結果超出本規劃書訂定之品保目標時，應由檢驗人員填寫異常/矯正處理報告單，並告知各實驗室負責人或品管人員。
- (二) 由各實驗室負責人或品管人員鑑定研析不符合原因，該項檢驗人員協助探討不符合事件因果及矯正改善對策措施，就不符合之事件提出說明及分析研判：
  1. 儀器之校正狀況及操作功能是否正常。
  2. 待測件原始狀態是否合乎規定否。
  3. 檢驗流程是否依操作標準作業程序規定執行。
  4. 環境是否變異。
  5. 人員疏失或計算結果錯誤。
- (三) 執行改善措施。
- (四) 改善措施執行結果之追蹤。
- (五) 確認矯正措施改善後，再重新進行測試。
- (六) 若測試結果仍超出本規劃書訂定之品保目標時，則再次依步驟(二)至(四)進行，直到測試結果符合本規劃書訂定之品保目標。

### 二、進行稽查作業有異常不符事項



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

各實驗室品保人員應定期或不定期實施稽核，對本實驗室執行之各項作業發現有不符管理系統要求時，應填寫異常/矯正處理報告單，並追蹤至改善完成，以確保實驗室管理系統之有效性。詳細步驟如下：

- (一) 進行稽查時，稽查人員發現有異常不符事項，應由稽查人員填寫異常/矯正處理報告單，並告知各實驗室負責人或品管人員。
- (二) 由各實驗室負責人或品管人員鑑定研析不符合原因，探討不符合事件因果及矯正改善對策措施，就不符合之事件提出說明及分析研判。

### 1. 分析查核

- (1) 記錄本是否依規定填寫：當場於錯誤部分立即改正。
- (2) 分析報告是否依規定謄寫、計算：當場討論完後，重新出具分析報告。
- (3) 品管措施是否符合管制標準：依「一、檢驗數據超出本規劃書訂定之品保目標」執行。

### 2. 績效查核

- (1) 查核樣品回收率不符管制標準：依「一、檢驗數據超出本規劃書訂定之品保目標」執行，並同時由其他檢驗人員進行查核樣品分析，確認問題原因。

### 3. 系統查核

- (1) 整個分析過程是否依本品保規劃書規定執行：
- (2) 人員訓練是否充足：針對異常不符事項之原因，納入人員訓練中。
- (3) 環境與儀器設備是否符合需求：檢視環境的安全/衛生條件，不符者應立即改善，無法立即改善者應限期進行改善；檢視儀器設備是否依規定進行校正保養，不符者限期進行校正。
- (4) 異常報告回饋系統是否正常運作：垂直溝通，即各實驗室負責人、品保人員及作業相關人員是否有適當管道通報、溝通。

(三) 執行改善措施。

(四) 改善措施執行結果之追蹤。

(五) 確認異常不符事項是否改正，整個分析系統是否符合本品保規劃書規定。

(六) 若仍有異常不符事項時，則再次依步驟(二)至(四)進行，直到異常不符事項改正。



改善措施應立即執行以避免問題點持續發生，而影響工作執行之成果。然而，所選取之措施必須適切與完整，足以完全解決問題。應儘量避免不適宜、執行不當或只能解決部份問題之修正措施。

所有異常提報系統之各項記錄，應予妥善保存，於每年的品保會議中提出，以作日後品保系統修訂之參考。

利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

表 14-1 異常/矯正處理報告表

檢驗員/稽查員：		日期：	
異常類別	<div><input type="checkbox"/>一般資料查核</div> <div><input type="checkbox"/>藥品儀器與設備查核</div> <div><input type="checkbox"/>系統查核</div>	<div><input type="checkbox"/>案件查核</div> <div><input type="checkbox"/>品管分析結果</div> <div><input type="checkbox"/>其他 (</div>	<div><input type="checkbox"/>安全/衛生</div> <div><input type="checkbox"/>績效查核</div> <div>)</div>
異常事件說明及原因分析：(由承辦人填寫及探討發生原因)			
檢驗員/稽查員：			
矯正措施：(由檢驗員執行改善對策)			
檢驗員/稽查員：		品保人員：	
改善對策結果確認：			
<div><input type="checkbox"/> 已完成改善。</div> <div><input type="checkbox"/> 需持續追蹤改善：</div> <div>查核日期：     年     月     日</div> <div>查核結果：<input type="checkbox"/> 已完成持續改善     <input type="checkbox"/> 未完成持續改善</div>			
品保人員：		實驗室負責人：	結案日期：   年   月   日

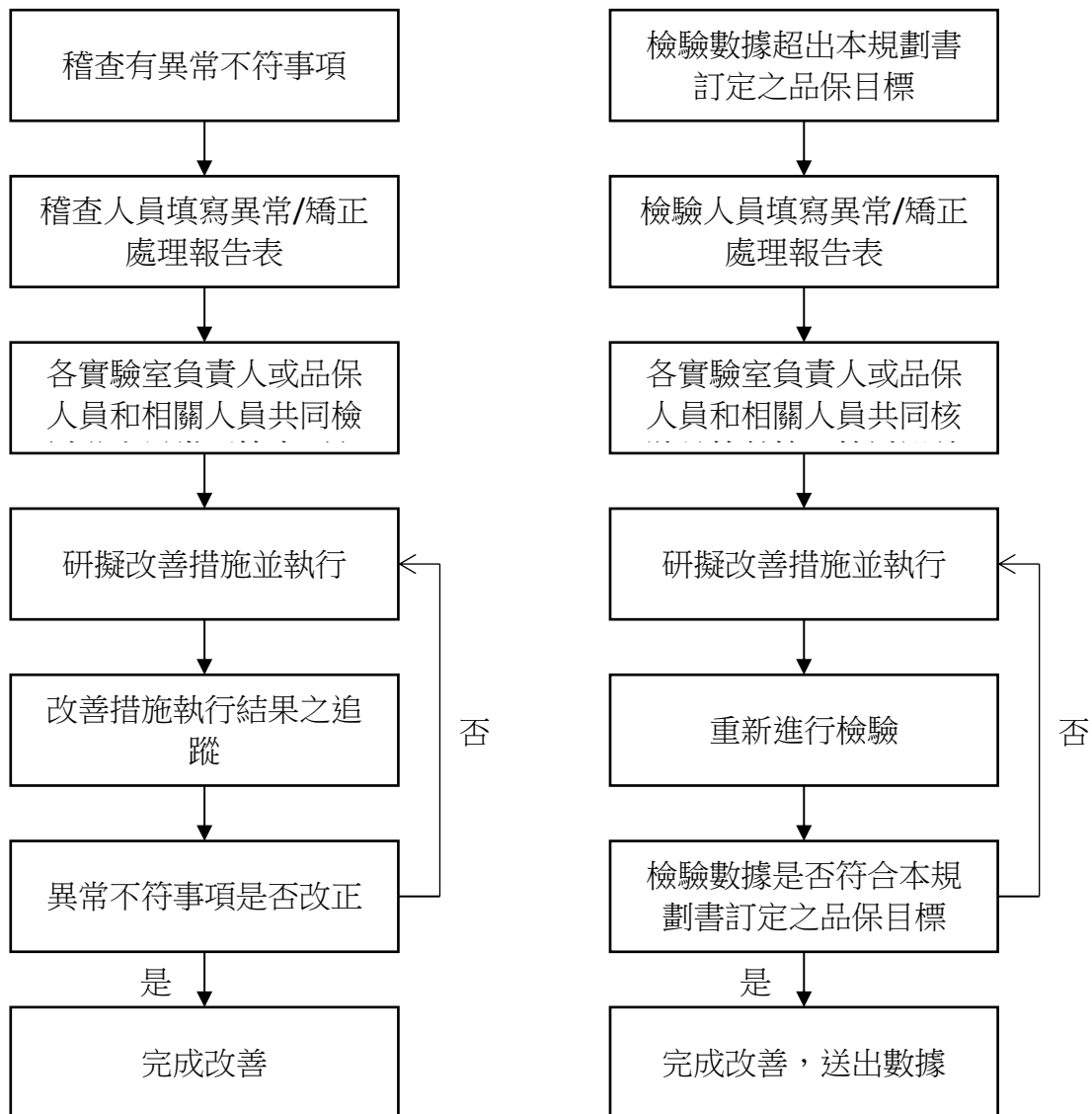


圖 14-1 改善措施之程序流程圖



利用土壤中鐵錳礦物現地產生高價鐵錳物種去除地下水中氯酚類污染物

## 第15章 品保報告提出

品保報告由計畫品管負責人定期提出，本計畫執行期間擬以每兩月進行一次品保報告，可以口頭或書面報告之。

品保報告之內容包括下列各項：

- 一、 品保規劃書之修改。
- 二、 品保執行及改正措施之現狀。
- 三、 績效查核及系統之結果。
- 四、 檢驗數據以精密度、準確度、完整性、代表性及比較性作評估。
- 五、 品保相關之訓練。
- 六、 方法偵測極限之評估。