

環境奈米技術在地下環境應用之回顧與展望

原登載於 2004 環境工程會刊

連興隆 助理教授 國立高雄大學土木與環境工程學系

一、奈米技術在環境之應用

對環境工程師或科學家而言，奈米（nanometer，度量衡單位，一奈米相當於 10^{-9} 公尺）包含兩種層面上的意義，一是就奈米大小的污染物，例如，自然環境中的風化（weathering）作用或微生物的生長過程產生之奈米級物質、空氣中懸浮物與高科技廢水如化學機械研磨廢水（Chemical Mechanical Polishing, CMP）中含有之奈米級微粒等，如何處理、定量生態毒性或了解其在環境中的宿命，是當前重要之研究議題。另一方面，就奈米技術而言，如何將奈米技術或奈米級材料應用於環境保護上，則是另一個更吸引人的研究範疇。

奈米技術應用於環境上（或稱環境奈米技術）主要包括有：污染防制（Pollution Prevention/Clean Production）、處理與復育技術（Treatment and Remediation）及污染偵測（Pollution sensing and detection）¹。污染防制（或稱乾淨生產技術），主要是針對工業製程的改善而言，利用奈米技術來達到有效利用原料、減少有害物質的產出與使用再生物質等等，例如奈米級催化劑（如 Nano-RuO₂）可使原本須在高溫高壓下的化學反應，在一般的條件下也可以進行，使整個製程更環境友善化（environmental friendly）。奈米科技做為環境整治技術則是目前最被廣泛研究的課題，例如奈米級二氧化鈦（TiO₂）、奈米級零價金屬顆粒應用於污染物的去除、奈米碳管應用於污染物之吸附去除等等，本文將針對奈米級零價鐵金屬顆粒應用於地下環境之應用做一深入之回顧與探討。

二、奈米零價鐵金屬之回顧

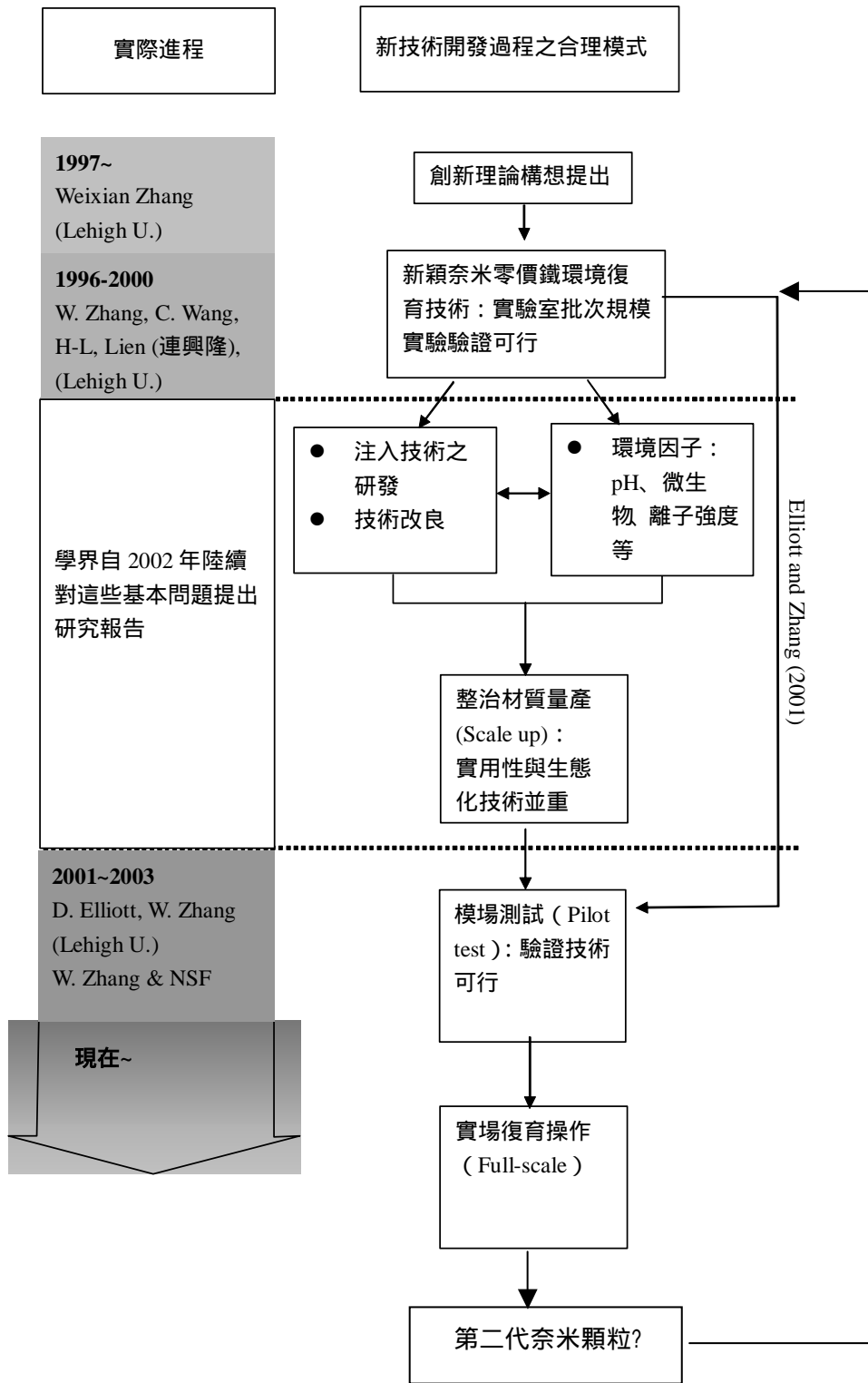
在眾多的奈米技術中，奈米零價鐵金屬應用於土壤與地下水復育或許是最早研究及最為成熟的技術之一。回顧地下水污染整治技術的發展不難發現，地下水受污染非常容易，但要處理卻很困難，其原因很多包括了：認知上的問題、法規上的規範、與技術的可行性。由於地下水特殊的地質與水文環境，加上分布相當廣泛，一旦遭受污染，皆為大規模範圍，且污染濃度偏低，無法快速定位污染源（hot spot）及其範圍，因此在整治技術的開發上往往無法跟上污染的速度。相較於

傳統成熟而多樣的廢水處理技術，地下水整治技術可稱的上是貧乏的。從早期在 1980 年代由 Perry L. McCarty 和 Edward Bouwer 等人所發展出的厭氧(anaerobic)生物復育技術 (Bioremediation) 到後來的抽出再處理 (Pump-and-treat)，應用範圍相當有限。在 1990 年代後，以零價鐵金屬 (Zero-valent iron) 為主要處理材質的透水性反應牆 (Permeable reactive barrier) 的開發成功，以及同一時期創新技術的大量研發如現地深度氧化 $H_2O_2/KMnO_4$ 注入法、Surfactant Flushing、電動力法等等，才讓地下環境的整治技術有了較多樣的選擇。

由於零價鐵金屬之應用簡便處理對象廣泛包括：含氯有機物、重金屬、放射性核種、農藥、以及無機污染物等，零價鐵金屬透水性反應牆 (或稱鐵牆，Iron wall) 從實驗室的研發到現地實場的操作短短不到五年的時間。這當中同時並進的，除了實驗室內學理機制的探討之外 (來自學界的競爭)，還有鐵牆設置技術如斗閘式 (Funnel-and gate) 或溝渠式 (Trench) 反應牆的開發 (商業利益上的競爭)。此一發展模式也出現於奈米零價鐵金屬的研發上 (圖一)。筆者於 1997 年提出奈米零價鐵技術²，其後在 2001 年發表第一個現地模場測試 (*In situ* pilot test) 證實此技術之可行性後³，相關之基礎問題的研究漸獲重視並於 2002 年後陸續被發表，同時，由於預期到奈米零價鐵金屬的廣大商機，量產技術的開發成了商家必爭之地。與鐵牆不同的是，奈米零價鐵金屬尚未有現地實場 (Full scale) 操作的實際應用，這反映出了此一技術的進入障礙遠高於傳統鐵牆技術。

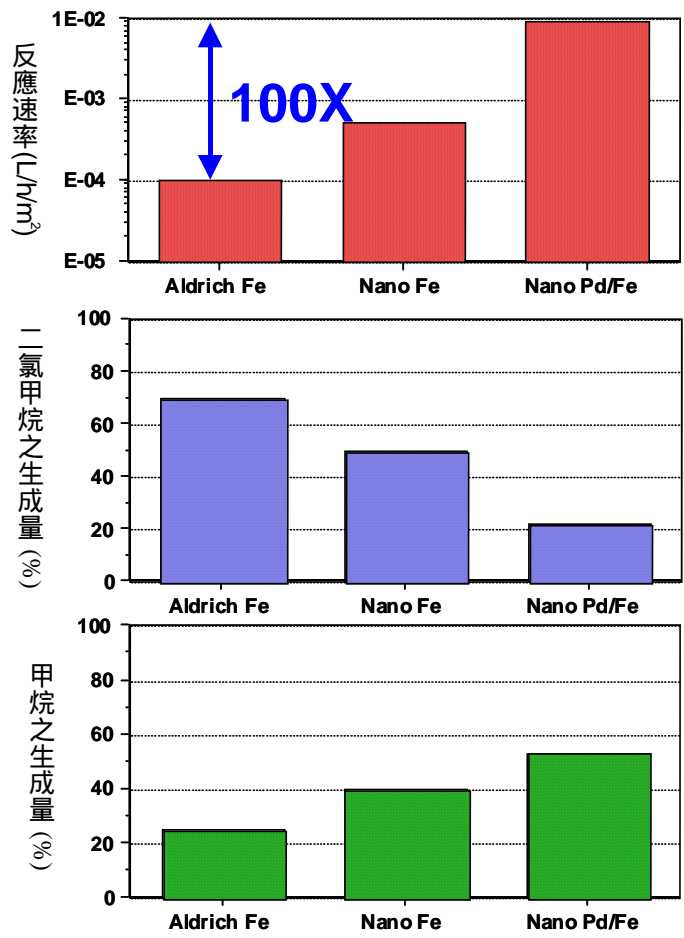
三、小顆粒的優勢與問題

奈米零價鐵金屬的優勢可歸納有：(1) 高的表面積。表面積的增加代表反應活性位址的增加，因此可顯著提高反應的活性。(2) 減少毒性副產物之生成。利用奈米零價金屬可顯著降低還原脫氯反應過程中毒性中間產物之生成，特別是當存在催化金屬如鈀 (palladium) 之奈米複合金屬時，其效果特別顯著⁴ (圖二)。雖然含氯有機污染物如四氯乙烯的脫氯反應路徑，已被廣泛的研究，但似乎多以均相化學 (homogeneous reaction) 的角度來解釋，直到最近，考慮鐵本身表面作用的異相反應 (heterogeneous reaction) 才被討論。筆者之研究亦顯示污染物與金屬表面之中間相 (transition phase)，才是決定反應途徑之重要因素⁵。越來越多的研究指出，含氯有機污染物的分解產物，受不同來源的零價鐵金屬影響很大，以三氯乙烯的分解為例，利用硼氫化鈉還原法製成之奈米鐵其主要產物為乙烷，但是其他種類之鐵金屬則以乙烯或乙炔為主要產物。目前對造成此一現象的原因尚待研究，但是一般認為金屬表面之不純物如氧化鐵或硼 (B)，應扮演一定的角色⁶。(3) 操作的機動與便利性。由於奈米顆粒粒徑極小，可藉由地下水井直接注入受污染之地下水中，在含水層中形成現地透水性反應牆，以達復育之效果 (圖三) 示。同時，奈米金屬顆粒直接可針對污染源 (hot spot) 進行整治，

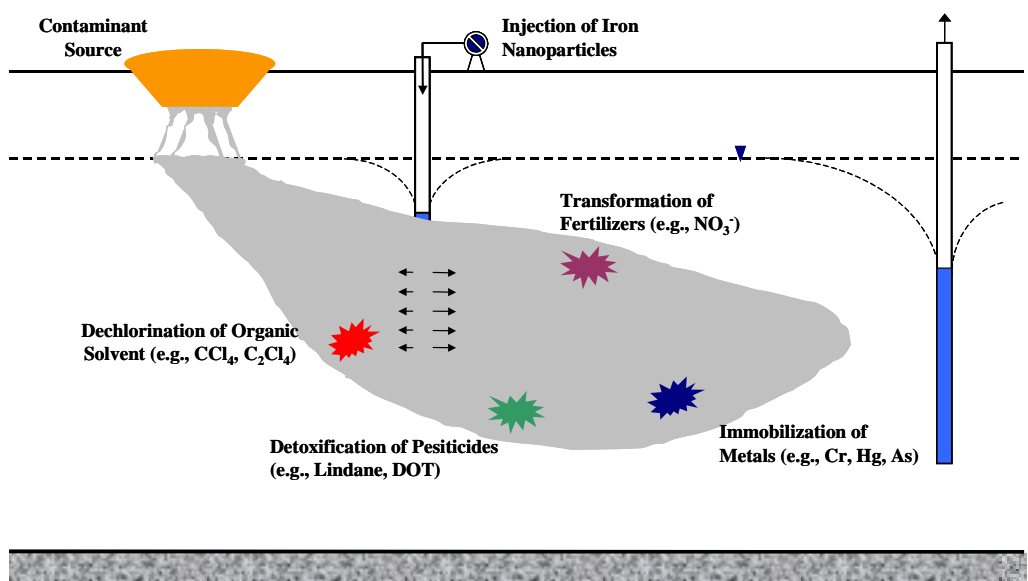


或依現場實際需要調整注入位置⁷。

圖一 奈米級零價金屬之發展進程。

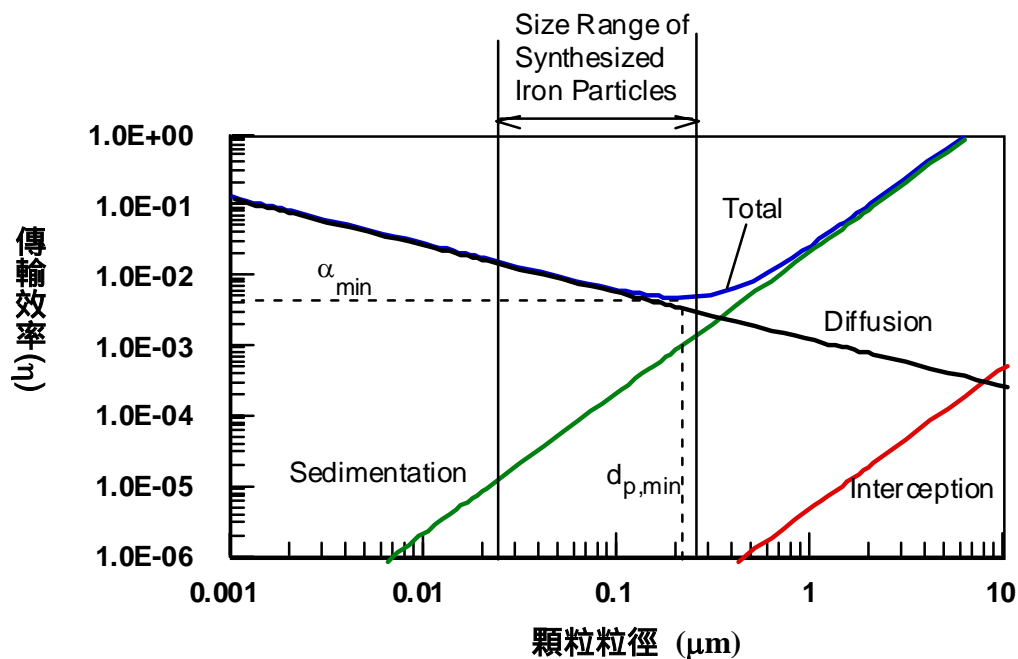


圖二 傳統零價鐵金屬 (Aldrich Fe) 奈米級零價鐵 (Nano Fe) 與奈米級鐵/鈀複合金屬 (Nano Pd/Fe) 在去除四氯化碳之比較。



圖三 奈米零價鐵金屬現地注入技術示意圖。

膠體顆粒在地下環境中的運動行為受顆粒大小、pH、離子強度、地下水的成分、流速、土壤基質等影響。利用過濾理論推估，當顆粒粒徑非常小(<50 nm)，或偏大(>300 nm)時，顆粒之運動將分別受擴散(Diffusion)與沉澱(Sedimentation)作用所控制⁸(圖四)，即使顆粒介於最佳粒徑範圍，碰撞頻率往往也可高達每公尺數百次以上。顯然，如何避免顆粒之凝聚作用與減少碰撞之發生，將是決定奈米零價鐵金屬注入技術可行性之重要因素。最新的研究，已提出「輸送載具」(Delivery vehicle)概念，利用適當的載體將奈米鐵附在其上以便利奈米鐵之傳輸。目前成功研發出的有疏水性碳(hydrophilic carbon)與多丙烯酸(Poly Acrylic Acid)等，實驗室的研究已顯示以疏水性碳或多丙烯酸為載體之奈米鐵在水中之沉降非常慢(幾小時到幾天)且在地下環境中之移動性良好⁹。此外由美國太空總署(NASA)贊助，中佛羅里達大學(University of Central Florida)研究出的膠囊型零價鐵(Emulsified zero-valent iron)，利用可生物分解之油類或介面活性劑將零價鐵包附在其中以達到傳輸之目的¹⁰。



圖四 利用過濾理論分析奈米顆粒之最佳尺寸範圍。

四、實例介紹

第一個奈米金屬現地注入技術的模場實驗是由 Elliott 及 Zhang 在美國紐澤西州，對一 4.5m×3.0m×6m 之有機氯污染區所進行的測試，結果顯示，1.7 公斤之奈米複合金屬可有效去除三氯乙烯，並維持 96% 之去除率超過一個月之久³。

筆者的研究群於 2002 年進一步與工程顧問公司合作，於美國北卡 (North Carolina) 進行了一個規模更大的現地測試¹¹。測試區位於一封閉之廢棄物處置場下游 38 公尺處，主要污染物為含氯有機物如三氯乙烯、二氯乙烯等，濃度在 10 ppm 以上。此一測試共使用了 11.2 公斤的奈米鐵/鈦複合金屬，與水混合後，形成總體積 6056 公升，奈米顆粒濃度為 1.9g/L 之”奈米漿”(Nanoparticle slurry)，然後以每分鐘約 2.3 公升之速度注入含水層。結果顯示，奈米顆粒之有效半徑範圍約為 12 公尺 (若使用加壓注入或循環井將可擴大其範圍)，地下水中之還原電位由 +50 ~ -100mV 降至約 -700mV，污染物之去除效率可達 99.9%，持續有效時間超過 2 個月。值得注意的是，此一測試包含了對微生物影響之分析，由於氧化還原電位的改變，將影響厭氧性微生物之菌相組成與活性，因此本測試以脫氯微生物 *Dehalococcoids ethenogenes* 與磷脂質脂肪酸 (Phospholipid fatty acid, PLFA) 分析進行研究，結果發現微生物之菌相組成確有改變且改變之程度與注入井之距離成反比，整體生物質量 (Biomass) 降低，而革蘭氏陽性 (Gram-positive) 之細菌比例提高。有關奈米顆粒對環境—生物性與非生物性—衝擊的探討，可說是目前最缺乏的，此一測試提供了我們對奈米金屬對環境影響之初步認知。

隨著越來越多的研究發現，現有之監測參數如 pH 值、氧化還原電位、導電度、溫度、容氧等，已不足以了解奈米金屬顆粒在地下環境之分布情形，開發更新的監測與分析技術實有其必要性。此外，在顆粒的評估上，傳統上認為對污染物處理效率越佳應是越適合的選擇，此一看法基於兩點理由，已有新的認知。第一、現場環境中已存在的微量或污染性金屬如鎳 (Ni) 或鉛 (pb)，可使零價鐵於現地形成複合性金屬來達到加速污染物分解之效果¹²；第二、如何使奈米顆粒在輸送至整治區前不被消耗掉 (例如與水發生反應)，是實務上很重要的問題，因此，利用氧化性保護層形成 core-shell 結構，將可確保金屬顆粒的可利用性，如果因而降低分解速率，或許可接受。

五、結論與展望

在美國，整治一個超級基金（Superfund）場址所需之花費平均約二千五百萬美元，而現在已有超過 1500 個污染場址等待處理。單就美國能源部（Department of Energy）本身的污染場址而言，就有高達 64 億立方公尺的受污染土壤與地下水需要處理，以一立方公尺之整治費用需要 100 美元計算，所需之整治費用將是驚人的天文數字。而這正是奈米零價金屬現地復育技術吸引人的地方，試想當此一技術可以降低 20% 或更多的成本時，其所節省下的同樣也是另一個天文數字！隨著此一技術的日臻成熟，奈米金屬量產及注入技術的克服與開發將是指日可待，然而隨之來的，除了成本經濟上的考量之外，作為一位從事環境教育與研究的工作者而言，強調奈米技術對環境的潛在衝擊與問題，也是一點都不為過的。

在今年初美國化學協會春季年會裡（American Chemical Society National Meeting），環境毒物學家 Dr. Eva Oberdörster 以九隻大口鱸魚（largemouth bass）做研究，利用由 60 個碳原子組成狀似足球的大碳分子（ C_{60} ，或稱為 buckyballs）做為奈米污染物，她發現在水中 buckyball 濃度為 500ppb 時（相當於一般於池塘中發現之污染物濃度），僅僅 48 小時的時間便對鱸魚的腦部細胞膜造成損害，而其症狀與造成人腦阿默海氏症（Alzheimer's disease）之現象有所相似¹³，這是目前奈米物質釋放於環境後所可能種成之影響的第一個相關測試。此一結果的意義是：奈米技術的開發與應用是一個需要嚴肅面對的課題！

在結束前，筆者想分享一個科學小故事。Thomas, Midgley Jr. 先生（1889-1944）是一位擁有 117 項專利之美國發明家，任職於通用汽車公司，他的兩大重要發明曾經被認為對世界貢獻卓著：含鉛汽油（當初做為引擎的抗震劑）與氟氯碳化物（CFC's），但事後兩者皆因為對環境造成了難以彌補的衝擊而被禁用（含鉛汽油 1986 年、氟氯碳化物 1978 年）。這並非是 Midgley Jr. 的錯，而是我們對於未知物品的使用過於大意，對未來可能發生之結果未做一通盤之考量的必然苦果。二十世紀人類發明了各種的有機合成物，使我們享受了生活上的舒適與便利，但就如 DDT、PCB's 等等很多人造有機合成物，也讓我們付出慘痛的代價。汽油添加劑甲基第三丁基醚（MTBE）對地下水的污染，正是一個活生生以現在進行式正在發生的例子。一言以蔽之，我們真正的問題是不尊重地球！奈米技術被認為是二十一世紀改變人類生活方式的工業革命，同時也被樂觀的期待著是人類通往永續發展的途徑，然而，在面對我們僅有的一個地球時，我們是需要謙卑下來。奈米技術的發展的確提供了我們一個機會，一個避免再重蹈二十世紀人造有機合成物傷害環境覆轍的機會，請容筆者以美國環保署 Barbara Karn 博士於去年工研院與環保署舉辦之「2003 環境奈米技術國際研討會」中的一句話做為結束 ”*The opportunity exists right now for doing it right in the first place.*”。

參考文獻

1. Masciangioli, T.; Zhang, W-X. 2003. "Environmental Technologies at the Nanoscale" *Environ. Sci. Tech.* 102A-108A.
2. Wang, C.; Zhang, W-X. 1997. "Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs," *Environ. Sci. Tech.* 31: 2154-2156.
3. Elliott, D.; Zhang, W-X. 2001. "Field Assessment of Nanoparticles for Groundwater Treatment," *Environ. Sci. Tech.* 35: 4922-4926.
4. Lien, H-L.; Zhang, W-X. 1999. "Reactions of Chlorinated Methanes with Nanoscale Metal Particles," *J. Environ. Eng.* 125: 1042-1047.
5. Lien, H-L.; Zhang, W-X., 2004 "Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles," *J. Environ. Eng.* *In press*.
6. Oh, S.-Y.; Cha, D. K.; Chiu, P. C., 2002. "Graphite-Mediated Reduction of 2,4-Dinitrotoluene with Elemental Iron," *Environ. Sci. Technol.* 36: 2178-2184.
7. Zhang W-X. 2003. "Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: an Overview," *J. Nanoparticle Research* 5: 323-332.
8. Lien, H-L., 2000. "Nanoscale Bimetallic Particles for Dehalogenation of Halogenated Aliphatic Compounds." 博士論文, 理海大學(Lehigh University).
9. Schrick, B.; Hydutsky, B. W.; Blough, J. L.; Mallouk, T. E. 2004. "Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater," *Chem. Mater.* 16:2187-2193.
10. Geiger, C. L., C. A. Clausen, K. Brooks, and D. Major. 2001. "Nanoscale and Microscale Iron Emulsions for Treating DNAPL," 221st National Meeting, American Chemical Society. San Diego, CA. Preprint Extended Abstracts, Division of Environmental Chemistry, 41, No. 1. 1028-1033.
11. Glazier, Robert, Venkatakrisnan, R., Gheorghiu, F., Walata, L., Nash, R., Zhang, W. 2003. "Nanotechnology Takes Root," *Civil Engineering*, 73 (5): 64-69.
12. 連興隆、蔡郁佳 2004. "污染性重金屬對奈米級零價鐵金屬加速還原脫氯反應之探討" 第一屆環境保護與奈米科技學術研討會, 新竹。
13. Oberdörster, E. 2004. "Toxicity of nC60 Fullerenes to Two Aquatic Species: Daphnia and Largemouth Bass," Abstract IEC 21. 227th ACS National Meeting. March 28-April 1. Anaheim, Calif.