




行政院環境保護署

108 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

以活化還原方式降解地下水中 全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究 期末報告（定稿）

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立台灣大學／環境工程學研究所
專案主持人： 林逸彬 教授
專案執行期間： 108 年 01 月 04 日起至
108 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 108 年 12 月 印製



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		專案類別(單選)		<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"/> 其他					
申請機構系所		國立臺灣大學環境工程學研究所					
機構地址		台北市大安區舟山路 71 號					
專案主持人		林逸彬		職等／職稱		副教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案 名稱	中文	以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究					
	英文	Degradation of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid in groundwater by activated reduction					
	關鍵字	Peroxydisulfate; H ₂ O ₂ ; superoxide radical; PFOA; PFOS					
執行期程		自民國 108 年 01 月 04 日起 至民國 108 年 11 月 30 日止					
專案主持人		姓名：林逸彬 Email：yipinlin@ntu.edu.tw				專線：02-33664380 手機：0978-665878	
專任助理		姓名： Email：				專線： 手機：	
經費 分析 總 表		專 案 預 估 經 費		第一年 金額	第二年 金額	編列說明	
		1.	人事費用	416,064		(1~5 項相加之 50% 為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費	26,850		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用	531,726		(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.	雜支費用	22,798		(1~6 項相加之 5% 為限)	
		6.	行政管理費	100,000		(1~5 項相加之 10% 為限)	
		7.	自籌款	0		(自行籌備款項)	
		申請補助金額(1~6 項)		1,097,438		總金額：1,097,438	
計畫總金額(1~7 項)		1,097,438		總金額：1,097,438			

專案主持人(簽名及蓋章)：_____

日期：_____



**行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案**

108 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：108 年 10 月 29 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	國立台灣大學環境工程學研究所	計畫主持人	林逸彬
專案名稱	以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

二、成果績效自評

「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「結案達成數」欄位中。(僅模場試驗類型專案需填寫工作進度達成數)

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估 數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 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	0	0	0	-	預計之國內研討會論文發表，已改投國外研討會論文
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	0	0	將於期末結案後6個月投稿期刊
		(2)研討會論文	0	1	0	1	1	5 th International Conference on Environmental Pollution, Treatment and Protection
	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						



項目 \ 目標達成程度		申請 預估 數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因 或學術產出發 表名稱)
B 人 才 培 育	(3)論壇						
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	1	1	1	
		(2)博士	1	1	1	1	
	8.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					
	9.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	工作 進度 達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 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	工作進度達成數	期中達成數	期末達成數	結案達成率	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 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策						
		(2)法規						
		(3)規範						
		(4)標準						
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)							
	5.獲得獎項(件數)							
	6.提升能源效率(%)							
	7.節能減碳效率(%)							
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						



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

學術成就

本研究計畫使用與以往不同的反應機制對全氟辛酸及全氟辛烷磺酸進行降解，一方面確認還原降解的方式更適合用於此兩種有機污染物的去除。另一方面，藉由研究過程中實驗設計操作，了解更多活化劑本身的作用機制，後續可經由調整相關參數，提高此類反應的效率，擴大還原降解的應用層面。

環境效益

由於全氟辛酸及全氟辛烷磺酸已被列入台灣列管之毒性化學物質，但對於其在環境中的流佈及處理仍存在許多未知的資訊，實際遭污染地下水的處理措施未有明確的說明及規範，因此本研究的價值在於早一步開發一個有效的處理程序，評估地下水不同水質參數對處理效果的影響，以降低潛在的環境風險。



行政院環境保護署

「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒申請計畫書 ☐期中報告

☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	108 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：林逸彬 副教授	
計畫名稱	以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 構想書審查回覆意見表未附報告內。 2. 請說明預定試驗之地下水含有污染的全氟辛酸及全氟辛烷磺酸樣品之來源。 3. 在現有的污染場址，常出現多種的污染物，是否會造成影響。 		<p>委員一：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 構想書審查回覆意見表已附於申請計畫書修正稿中。 2. 謝謝委員的意見，由於全氟辛酸及全氟辛烷磺酸近幾年才被列管為毒性化學物質，目前於地下水污染之調查仍未完善，因此本研究預計採集地下水後使用額外添加的方式配置水樣，進行實驗。 3. 謝謝委員的提問，關於其他污染物的影響，推測可能分為兩大類，容易以還原途徑降解的污染物可能與本研究目標污染物產生競爭反應，易於氧化降解的污染物，則可提高目標污染物之選擇性，然而本年度之研究首先著重在反應機制對目標污染物降解可行性之評估，可於預期研究項目結束後，後續做更深入研究。 	
<p>委員二：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 目前在台灣仍沒有明確公告為 PFOA 及 PFOS 地下水污染之廠址，建議說明本案未來可以實際應用的場域。建議本案先進行相關污染場域的調查。 2. 請補充說明本案所提的活化劑種類。 3. 由於超氧自由基的活性，建議可以探討其在自然水體的存在條件，以利後續實場應用。 		<p>委員二：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的建議，本研究會持續對污染場域做更深入的調查，雖然目前沒有明確公告之污染場址，但仍有多數 PFOA 及 PFOS 之相關產品被使用，因此未來仍有可能存在於地下水系統，故進行此次之研究。 2. 本案所使用的活化劑包含銅鐵複合氧化物及氧化錳兩類，其相關之結構及表面特性會於研究結果中詳細呈現。 	



4. 本研究所提出之辨別反應系統中之超氧自由基的方法是否有定量的效果。
5. 建議評估全氟辛酸及全氟辛烷磺酸進行降解達到的礦化程度。
6. 建議評估殘留活化劑金屬物質對於水體的影響。

委員三：

1. 建議說明選擇 2 個選擇場址資料與選用評估之意義。
2. 對複雜地下水質參數影響，在試驗中宜以實際地下水影響作試驗外，單一或其他污染物可能干擾可作探討。

委員四：

1. 主持人的學術研究能力與土水污染技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本計畫。主持人近五年研究與土水污染技術發展績效亦佳。
2. 本計畫執行團隊的學術研究能力與土水污染技術發展能力佳，其研發能力足以勝任本研究計畫。本計畫執行團隊近五年執行與土水污染相關計畫的執行績效佳。
3. 本計畫的執行對國內未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動有其貢獻，但工程實務應用的可行性仍待進一步評估。本專案的屬性為” 補助研究與模場試驗專案”，建議具體評估實務應用性。五.(二) 二. 中說明：“反應模組架設”的可能方式，本計畫

3. 謝謝委員的建議，本研究會加以評估超氧自由基存在之條件，以利後續應用。
4. 謝謝委員的提問，本研究超氧自由基辨別方法中，自由基捕捉劑無法進行定量，電子順磁共振法可進行相對定量。
5. 謝謝委員的建議，本單位會使用 TOC，評估此反應方式對目標污染物之礦化程度。
6. 本研究中亦會量測反應水樣中重金屬之濃度，評估殘留活化劑之影響。

委員三：

1. 謝謝委員的建議，目前預計選用南部和北部兩處不同地域之地下水，以評估不同地域水質參數對本反應系統的影響，相關之選用地點資料，將於研究結果中加以詳述。
2. 謝謝委員的意見，此部分說明可參閱委員一第 3 點之回覆。

委員四：

- 1-2. 謝謝委員的評鑑，本研究單位會持續致力於土水污染相關之研究。
3. 謝謝委員的建議，本年度之研究仍屬初期之反應機制探究，預期可先透過實驗室試驗驗證再擴至模場規模，本單位會就後續的研究結果持續進行更深入之實務應用探討。
4. 謝謝委員的審核。
5. 謝謝委員的提問，國內目前無明確公告之污染場址，但本單位會持續調查污染場域相關資訊。
- 6-8. 謝謝委員的審核，本單位會依循計畫書規畫內容執行。



<p>的成果宜以實務應用的觀點討論。</p> <p>4. 依申請計畫書內所提出的成果績效自評表，可推估本專案所預估的執行成果對國內水土污染的技術研發有其貢獻。</p> <p>5. 本計畫書撰寫具體，計畫書中對 研究方法的說明具可行性。但計畫執行成果對未來水土污染的實場實務應用性仍待評估。國內對此類污染物仍待評估（國內是否有類似的污染場址?）。</p> <p>6. 本計畫書中對相關文獻蒐集尚完整。計畫主持人對國內外本研究領域現況了解。</p> <p>7. 本計畫書所規畫之執行期限合理，本計畫書對預期成果已有適當的說明。</p> <p>8. 本計畫書已將原初審意見加以說明(或修正)。</p>	
本署審查意見	計畫單位回覆
<p>1. 計畫書其他研究相關費用總計金額有誤，請修正。</p>	<p>1. 已於申請計畫書修正稿，依據最新核定金額，加以修正。</p>





行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒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	108 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：林逸彬 NO：5	
計畫名稱	以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一：</p> <ol style="list-style-type: none"> 目前地下水全氟辛酸及全氟辛烷磺酸污染之案件少。 宜說明活化還原後之全氟辛酸及全氟辛烷磺酸化合物之穩定性。 <p>委員二：</p> <ol style="list-style-type: none"> 本案擬處理之污染物為全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之長碳鏈有機化合物，請補充說明目前相關之污染場址。 請補充說明 PFOA/PFOS 濃度之測定方法。 建議探討 PFOA/PFOS 降解後的副產物。 <p>委員三：</p> <ol style="list-style-type: none"> 過去以 Cu-Fe composite oxide 處理有機物之效益與 PFOA、PFOS 之可行性。 宜考量處理對地下水源品質影響(pH、EC、Do…)之週期性影響，與可能產生之衍生物？ 過去是否評估地下水含 F⁻、Cl⁻ 等可能影響及降解率評估分析？ 		<p>委員一：</p> <ol style="list-style-type: none"> 目前在台灣對於地下水全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的規範仍未完善，因此目標污染物相關之案件較少，本研究旨在預建立一套可行之降解法。 謝謝委員意見，文獻中對於污染物還原降解的機制各有不同，因此對於以超氧自由基還原後的副產物穩定性仍需先進行副產物分析後再加以評估。 <p>委員二：</p> <ol style="list-style-type: none"> 台灣目前仍無全氟辛酸及全氟辛烷磺酸地下水標準，因此仍未有相關污染場址，但於淨水廠中已被檢測到。 本研究預計使用 LC-TOF/MS 及 IC 對 PFOA/PFOS 進行測定。 本研究之副產物分析亦使用 LC-TOF/MS 及 IC 進行分析。 <p>委員三：</p> <ol style="list-style-type: none"> 過去以銅鐵氧化物處理有機物之活化機制多是以氧化方式對易被氧化之有機物進行降解，因為 PFOA、PFOS 屬環境穩定之有機物，本研究提出以還原降解 PFOA、PFOS，預期是可行的。 謝謝委員的提問，本研究在執行過程會收集相關地下水數據，預計將相關地下水參數加入實驗中進行探討。 	



<p>委員四：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 原計畫書中說明：“…本研究將使用活化還原方式，以二氧化錳活化過氧化氫(MnO₂/H₂O₂)和銅-鐵複合氧化物活化過二硫酸鹽(Cu-Fe composite oxide/S₂O₈²⁻)，兩種會產生超氧自由基(Superoxide radical (O₂ ·-))的方法，在不同的水質參數條件下，以批次式反應分別評估不同活化處理方式對全氟辛酸及全氟辛烷磺酸降解的能力…”。 2. 建議說明與地下水污染的關係。 3. 建議說明研究成果的應用。 <p>委員五：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 可參考本署歷年地下水調查計畫於新竹科學園區執行新興污染物(PFOA/PFOS)之調查資料。 2. 請補充說明 PFOA/PFOS 產業及生活中之運用。 	<ol style="list-style-type: none"> 3. 過往文獻已評估 Cl⁻在氧化性自由基中會降低有機物降解的效率，但在本研究單位使用非自由基的降解反應中，Cl⁻並非是影響污染物降解的因素，對於 F⁻、Cl⁻在還原性系統的影響於研究中會加以探討。 <p>委員四：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員審核。 2. 謝謝委員提問，污染物可能進入地下水中的途徑已於計畫書內補充說明。 3. 本計畫之研究成果已撰寫於申請書中，期望本研究能開發一個有效的處理程序，針對現有的條件進行更多的環境評估，降低潛在的環境風險。 <p>委員五：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員意見，已參考相關調查結果進行。 2. PFOA/PFOS 之相關產品主要用於食品包裝、衣物、地毯、不沾鍋、電子產品製程、消防泡沫等，目前各行業對於兩者之使用也有相關之限制範圍。
--	---



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐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	108 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它		主持人：林逸彬 NO：A2
計畫名稱	以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 108 年度專案成果績效自評表，皆為空白，請說明原因並改正。 2. 研究進度及預期完成之工作項目，包括探討兩種活化還原方式的初步處理效率及反應機制機制，以及探求不同活化劑量與氧濃度的最佳條件，大致符合。 3. 對於 MnO ₂ /H ₂ O ₂ 活化還原反應降解全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的試驗，PFOA 在 10 分鐘內即可有效的被降解，且 H ₂ O ₂ 減少的速率也高於在沒有 MnO ₂ 存在的系統。觀察 PFOS 的反應結果，在 30 分鐘後的反應測得較高的濃度，此異常狀況需再加以確認。以及實際參與反應的活性物質為何，仍待後續釐清。 4. 後續執行工作項目請積極進行。		委員一 1. 謝謝委員的審查，本計畫於期中報告繳交前，尚未參與相關研討會論文或期刊論文投稿，已修正填寫於報告書中。 2. 謝謝委員的審查。 3. 謝謝委員的意見，本單位亦有留意到 PFOS 於反應 30 分鐘後濃度較高的現象，並於期中報告後仍持續釐清此問題。 4. 謝謝委員，本單位會依照工作項目內容持續進行相關研究。	
委員二 1. 績效自評表填表日期請更新，另自評表期中達成數請補填列。 2. 已完成兩種活化還原反應實驗試驗。 3. 後續將探討最佳操作條件，建議釐清 PDS 影響原因。 4. 建議後續採樣實場地下水水樣實驗時，能使用不同特性之地下水實驗。 5. 期末報告建議能有成本效益分析。		委員二 1. 謝謝委員審查，已修正績效自評表內容。 2. 謝謝委員的審查。 3. 謝謝委員的建議，目前推測 PDS 可能無法順利被銅鐵氧化物活化產生超氧自由基，而無法有效降解過目標污染物。 4. 謝謝委員的建議，本單位預計採集不同地域的地下水進行實驗，亦會對採集之地下水進行相關水質分析。 5. 謝謝委員建議，本研究並未將成本效益分析列在工作項目中，但於期末工作結束後，如時間允許，我們會積極辦理。	
委員三 1. 本研究將使用活化還原方式(MnO ₂ /H ₂ O ₂)和銅鐵複合氧化物活化過二硫酸鹽 所產生的超氧自由基進行氟有機物質處理。 2. 建議補充說明如何辨別超氧自由基在活化還原降解過程中是否生成。 3. 本案所使用之 MnO ₂ 乃自行合成，是否可以與市售之 MnO ₂ 進行比較。		委員三 1. 謝謝委員的審查。 2. 謝謝委員的意見，本研究已使用自由基捕捉劑及電子順磁共振 (EPR) 兩種方式鑑別反應過程中是否有超氧自由基的生成，可參閱 5-2 第 2 小節內文。	



<ol style="list-style-type: none"> 4. 請根據 XRD 圖(圖 5-1b),補充銅鐵複合氧化物的組成。 5. 表 4-1,不同活化還原方法所欲處理的目標污染物差異頗大,請補充說明。 6. 表 4-1 活化劑的濃度為 1000mg/L,表 4-3 活化劑的濃度為 0.5-5 mg/L,請確認。 7. 建議補充說明實驗參數中 pH 值選定的依據。 8. 圖 5-3a, $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 系統中 PFOS 的含量隨時間增加而增加,請於期末報告補充說明。 9. 圖 5-7b, $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 系統中 PFOS 的含量隨 $\text{H}_2\text{O}_2(1\text{M})$ 變化的情形,請於期末報告補充說明。 10. 如計畫書審查意見,建議探討中間產物,更能釐清相關機制。 	<ol style="list-style-type: none"> 3. 謝謝委員的提問,本單位並未將不同 MnO_2 納入工作項目中進行比較,但可額外延伸相關實驗進行研究。 4. 謝謝委員的提問,根據圖 5-1(b)結果與文獻對照,初步判定銅鐵複合氧化物可能包含 Fe_2O_3 及 CuO 型態,尚待研究結束後進行 XPS 分析得知表面金屬的價態組成。 5. 謝謝委員的提問,經由初步結果得知,使用 $\text{Cu-Fe composite oxide}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的方法較難以有效降解目標污染物,因此在研究中選用較低的濃度範圍。 6. 謝謝委員的審查,此為撰寫錯誤,表 4-3 活化劑的濃度已更正為 0.5-5 g/L。 7. 謝謝委員的建議,已補充相關內容於報告書中。 8-9 謝謝委員的意見,本單位仍在持續探究此部分 PFOS 濃度隨時間增加而提高的可能原因,會於期末報告詳細說明。 10. 謝謝委員的建議,本研究將於後續工作內容中進行中間產物的分析,並依據結果於期末報告進行更多機制討論。
<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 專案執行進度符合期程之工作內容。 2. 建議後續對於超氧自由基還原後之副產物產生、穩定性宜評估之。 3. MnO_2 與 H_2O_2 活化能力劑量添加評估基礎與關係宜說明之。 4. MnO_2 與 H_2O_2 對 PFOA 反應週期性應再強化說明。 	<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的審查。 2. 謝謝委員的建議,後續會利用儀器對目標污染物之副產物進行分析,並找尋相關文獻進行比對。 3. 謝謝委員的提問,根據文獻指出 H_2O_2 劑量應大於 0.5 M 可達到有效的反應能力,而在本研究中仍在調整 MnO_2 與 H_2O_2 的劑量關係,找尋最佳的反應參數,希望能減少 H_2O_2 的使用以降低成本。 4. 謝謝委員的建議,針對 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 對 PFOA 的週期性,後續可經由重複試驗進行評估。
<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 活化還原降解 PFOA 及 PFOS 已有初步成果,但 $\text{Cu-Fe composite oxide}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 則無,是否與表 4-1 中設定濃度劑量過低有關? 2. 部份實驗設定目標污染物濃度為 $0.025\mu\text{M}$,為 P.27 內容 LC-MS/TOF 分析之可分析低標,將造成降解後無法有效定量水殘餘濃度。 3. 使用之重金屬氧化物是否會有反應後釋出造成額外環境污染問題,需小心確認。 	<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的提問,文獻中常見的 PDS 使用劑量多不超過 mM,可參考如圖 5-9 所示,在使用高濃度的 PDS 時(10 mM),仍無法有效降解 PFOA,搭配 EPR 的分析結果,推測是活化系統中無法有效產生超氧自由基,進而無法造成 PFOA 的降解。 2. 謝謝委員的審核,此部分為撰寫錯誤,實際可檢測的範圍為 0.0005-0.25 M,已於報告書中修正。 3. 謝謝委員的提問,本單位待最佳劑量確認後,會一併進行水中重金屬濃度的檢測,並評估可能的影響。



<p>2 委員六</p> <p>1. 目前反應機制對目標污染物降解可行性，建議歸納：</p> <p>(1) 活化還原反應機制？定性/定量探討？</p> <p>(2) 超氧自由基存在條件？</p> <p>(3) 最佳化及最大化操作條件？耗能評估？</p> <p>(4) 降解效果(率)。</p> <p>2. 實際地下水測試可考量</p> <p>(1) 國內主要目標污染物產業區域？放流水偏高區域？淨水區域？</p> <p>(2) 降解副產物？</p> <p>(3) 其他污染物影響？</p> <p>3. 必要時可多做幾重複(組)。</p> <p>4. 該反應機制模組如何與現地反應牆搭配使用？</p>	<p>委員六</p> <p>1. 謝謝委員的建議，關於反應系統中的降解機制、降解效果、最佳操作條件等，本單位在相關工作項目結束後，於期末報告整理闡述。</p> <p>2. 感謝委員的提問，今年度計畫目的著重在氧化還原方法的嘗試，針對實際地下水試驗，因無相關污染場址，現規劃採集不同地域特性的水體進行。針對特定產業區域或綜合污染物的影響，可待所有工作項目結束後，列入後續應用實驗中。</p> <p>3. 謝謝委員的建議，本單位會進行多組重複實驗，以確認反應可行性。</p> <p>4. 謝謝委員提問，現地反應牆的應用，初步可根據本研究團隊 107 年度的計畫內容進行配合。</p>
<p style="text-align: center;">專案主持人： <u>林逸軒</u> (簽名及蓋章)</p>	



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□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	108 年度	計畫類型	■ 研究型 □ 模場型
計畫類別	■ 整治 □ 調查 □ 其它		主持人：林逸彬 NO：A2
計畫名稱	以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一		委員一	
<p>5. 建議針對可能降解 PFOA、PFOS 之氯離子、碳酸氫根、腐植酸等因子可能原因及何種情況下受上述因子使 PFOA、PFOS 即有自然衰減可補述？另若後續評估可能有哪些因子亦可能影響而降解？</p> <p>6. 請增述添加 H₂O₂，是否對地下水品質造成影響。</p> <p>7. 以 MnO₂ 活化 H₂O₂ 降解 PFOA、PFOS 於地下水整治時其使用條件及適用情境及注意事項。</p>		<p>1. 謝謝委員的提問，目前並未有相關文獻指出氯離子、碳酸氫根、腐植酸等因子會對 PFOA 及 PFOS 造成自然衰減，但有文獻指出這些因子的存在會與系統中的自由基反應，造成目標物降解效率改變，詳細內容已補充報告內文，請委員參閱。</p> <p>2. 謝謝委員的審查，本單位已補充相關說明於報告中。根據文獻指出，在地下水現地氧化處理中，H₂O₂ 之半衰期為數小時至 10 天，且根據圖 5-3 之結果，1M H₂O₂ 可在 7 分鐘內被分解超過 50%，其不穩定且容易被分解特性，初步認為對地下水之影響相對較低。</p> <p>3. 謝謝委員的審查，統整本計畫實驗內容及相關文獻後，初步歸納結果包括 H₂O₂ 之使用濃度不宜過低（高於 0.3 M）才可有效產生不同種類之含氧活性自由基；MnO₂ 劑量不宜過高，否則將導致 MnO₂ 團聚降低能產生自由基之有效活性區域；亦有可能受到水中其他陰離子如碳酸鹽類之干擾，詳細相關作用現階段尚未明確，可列入未來計畫內容之延伸。</p>	
委員二		委員二	
<p>1. 本計畫以活化劑還原降解全氟辛酸及全氟辛烷磺酸，並釐清相關作用機制，</p>		<p>1. 謝謝委員的建議，針對選擇適當 MnO₂ 及 H₂O₂ 的考量，考參閱委員一第 3 點</p>	



<p>有機會發展現地整治相關技術，建議說明選擇適當 MnO_2 及 H_2O_2 的考量及成本效益。</p> <p>2. 實驗數據分析有時變異/振動幅度大，如圖 5-8~5-10，應加強分析 QA/QC 並說明二種化合物的偵測極限。</p> <p>3. 建議可分析還原降解過程中的副產物，以確認以此處理方式是否會生成其他毒性更高的降解產物。</p> <p>4. Eq.(4)中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 來源未說明，Eq.(10)左方應無 MnO_2。</p>	<p>之回覆，且還原降解機制有機會直接攻擊吸附在土壤中之污染物。成本效益的部分並未列在計畫內容中，不過可待整理機制更為完善、後續擴及實場應用前做一完整探討。</p> <p>2. 謝謝委員的審查，兩種污染物分析方法之偵測極限已補充於報告中，日後也會注重相關品管分析。</p> <p>3. 謝謝委員的建議，副產物之分析仍在著手進行中，預計將相關結果一併發表於期刊。</p> <p>4. 謝謝委員的審查，已修正將相關反應式並標示清楚。</p>
<p>委員三</p> <p>1. 期中報告審查意見回覆未附報告內。</p> <p>2. 國內研討會論文發表，已改投國外研討會論文，後續請將投稿國外期刊備註。</p> <p>3. 研究結果 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 活化還原反應，可以降解 45%PFOA 及 80%PFOS。惟建議後續探討實際作用機制，提高反應效率。</p> <p>4. 本研究副產物之穩定性，乃有待後續研究分析。</p>	<p>委員三</p> <p>1. 謝謝委員的審查，已新增期中報告審查意見回覆表於期末報告內。</p> <p>2. 謝謝委員的審查，待完成期刊投稿後會去函告知並更新相關資訊。</p> <p>3-4. 謝謝委員的建議，副產物的分析仍持續在進行，待分析完畢即有利推測相關之降解反應機制，並將相關結果加入期刊投稿內容。</p>
<p>委員四</p> <p>5. 本案擬以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究。</p> <p>6. 建議評估全氟辛酸及全氟辛烷磺酸進行降解達到的磺化程度。</p> <p>7. 本研究所提出之辨別反應系統中之超氧自由基的方法。分析之結果，目前推論參與反應的自由基可能包含氫氧自由基與超氧自由基，建議未來可進一步分析其降解機制。</p> <p>8. 建議評估殘留活化劑金屬物質對於水體的影響。</p>	<p>委員四</p> <p>1. 謝謝委員的審查。</p> <p>2. 謝謝委員的建議，本單位會進行相關分析，並嘗試在期刊投稿中加入相關數據。</p> <p>3. 謝謝委員的建議，本研究單位將藉由正在進行中的副產物的分析進一步完善本系統之降解機制。</p> <p>4. 謝謝委員的建議，已將相關評估實驗及說明整理於報告內文與附錄，再請參閱。</p>



- | | |
|---|--|
| <p>9. 單一或其他污染物可能干擾可作探討。圖 5-10 不同水質參數下的數據指出其他污染會對氟化物的降解有影響，建議未來可進一步探討。</p> <p>10. 圖 5-1，PFOA 的 C/C_0 會 >1，請補充說明。</p> <p>11. 背景控制實驗中 PFOA 及 PFOS 濃度訂為 $0.25\mu\text{M}$ 之代表性。</p> <p>12. 圖 5-3，建議比較沒有 MnO_2 的情況下的 H_2O_2 的降解情形。</p> <p>13. 圖 5-4 初始 H_2O_2 濃度 1M 下 PFOA 的降解似乎沒有比 0.5M 佳。</p> <p>14. 圖 5-6 不同 MnO_2 劑量下，PFOS 的降解似乎與 MnO_2 含量沒有正相關。</p> <p>15. 圖 5-7 不同污染物濃度下，PFOA 的濃度似乎隨時間而增加。</p> | <p>5. 謝謝委員的提議，本研究團隊已補充部分可能影響因素，未來可針對多種污染物的干擾影響進行更深入探討。</p> <p>6. 謝謝委員的審查，由於本研究團隊首次使用 LC-MS/TOF 進行目標污染物分析，其定性分析能力稍優於定量，已於內文補充分析之相關偵測極限，目前仍持續對分析方法做優化以改善分析結果，但對控制實驗整體而言，PFOA 濃度並沒有顯著下降。</p> <p>7. 謝謝委員的審查，由於目前 PFOA 及 PFOS 濃度分布範圍介於 $0.005\sim 1000\mu\text{M}$，在一般自然水體中 PFOA 及 PFOS 濃度均為 ng/L 等級(工業廢水除外)，配合儀器分析之限制，綜合考量下，決定選用 $0.25\mu\text{M}$ 作為實驗條件濃度。</p> <p>8. 謝謝委員的建議，已遵照委員意見更新圖 5-3，實驗結果顯示在沒有 MnO_2 的情況下，H_2O_2 於反應時間內無顯著降解。</p> <p>9. 謝謝委員的提問，承接第 6 點之回覆，除了本研究認為 PFOA 分析方法可能需要再優化確保分析穩定性外，PFOA 本身較難降解，實驗結果顯示需要在 $>1\text{ M H}_2\text{O}_2$ 以上的條件才能達到較明顯的降解效果，此部分可能與反應機制有所關聯，還需再做進一步分析確認。</p> <p>10. 謝謝委員的審查，本研究結果除了觀察到在低 MnO_2 劑量下仍有高濃度 H_2O_2 存在而持續進行反應外，根據文獻指出，催化劑劑量和污染物之降解效果並非成正比，過低之固體催化劑劑量會無法有效進行催化反應，導致產生之含氧活性自由基不足以降解污染物；反之，若催化劑劑量過高亦可能</p> |
|---|--|



	<p>導致固體催化劑發生凝聚現象，降低催化劑表面可供催化之表面積，使整體降解效果下降，此部分論述已補充在期末報告中。</p> <p>11. 謝謝委員的審查，如同第 6、9 點的回答，目前仍持續進行優化分析，減少實驗誤差。</p>
<p>委員五</p> <p>4. 本報告中中、英文摘要宜再加強已獲之成效。</p> <p>5. 本研究採用 AOPs 之 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除地下水之 PFOA 及 PFOS，未考量地下水之 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}$ 亦可活化 H_2O_2？是否可列為未來探討方向？</p> <p>6. 本研究對水質中 Cl^-、HCO_3^-、HA 等已進行實驗，然對結果探討並未充分討論，宜增補。並與真實地下水測試進行比較分析。</p> <p>7. 本研究目的之 PFOA、PFOS 之降解反應機制為何？請增補。</p>	<p>委員五</p> <p>1. 謝謝委員的建議，本研究單位已於摘要中補強研究內容成效。</p> <p>2. 謝謝委員的審查，根據本報告之文獻探討，在 1990 年代已有相關文獻探討使用溶解態鐵離子、含鐵之螯合物或天然含氧化鐵之礦物進行活化 H_2O_2 (Sun and Pignatello, 1992; Pignatello and Baehr, 1994) (Watts et al., 1993)，並應用在降解污染物的部分。然而，為避免氫氧化鐵之沉澱，溶解態鐵離子之應用需控制在酸性環境下 ($\text{pH} < 3$)，而含鐵之螯合物因為有添加螯合劑，可在中性環境下加以應用，固可列為未來探討的方向之一。</p> <p>3. 謝謝委員的意見，針對水質參數和真實地下水的結果探討，本研究團隊已於報告書內補充相關文獻並進行更充分探討。</p> <p>4. 謝謝委員的提問，本研究初步認定 PFOA 及 PFOS 之降解由反應系統中之氫氧自由基及超氧副產物所貢獻，然詳細之反應機制仍待以進行中之副產物分析加以釐清，未來會將整體降解反應機制加入期刊投稿內容中加以說明。</p>





中文摘要

全氟辛酸及全氟辛烷磺酸，為含氟之長碳鏈有機化合物，因其化學結構特性具有較佳之熱穩定性、抗氧化能力，且難以在傳統的水處理程序中達到有效的處理。由於長期暴露可能對人體健康造成危害，全球許多國家或環境組織已針對此類含氟化學物質進行限制或禁止其使用，在台灣也已經將全氟辛酸及全氟辛烷磺酸列管為毒性化學物質。因氟元素本身有較大的電負度，代表其具有較好的吸引電子能力，使用氧化方式對含氟有機物質進行處理的效果並不顯著。由於目標污染物的化學特性，本研究使用活化還原方式，預期以二氧化錳活化過氧化氫 ($\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) 產生之活性物質，在不同的水質參數條件下，以批次式反應分別評估不同活化處理方式對全氟辛酸及全氟辛烷磺酸降解的能力。

研究結果顯示在 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 活化還原反應系統中，PFOA 及 PFOS 可以在此系統於 7 分鐘內降解 45 % PFOA 及 80% PFOS。在高濃度 H_2O_2 ($> 1\text{M}$)、低目標污染物濃度有較佳之去除效率，且系統之初始 pH 介於 5-9 間不影響降解效率。目標污染物的降解在含有氯離子、碳酸氫根離子、天然有機物或真實地下水環境的條件下影響不大，但須考量系統 H_2O_2 濃度隨時間存在的問題，選擇適當的 MnO_2 劑量。綜合自由基捕捉劑實驗及電子順磁共振分析結果，推論參與反應的自由基可能包含氫氧自由基與超氧自由基。





英文摘要

Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) are long-chain fluorinated organic compounds possessing excellent thermal stability and oxidative resistance. They are stable in the environment and difficult to be degraded using traditional water treatment processes. Their applications have been restricted or prohibited in many countries considering their potential harm to human health after long-term exposure. In Taiwan, PFOA and PFOS have been regulated as toxic chemicals. Advanced oxidation processes have been shown ineffective for their removal. Considering the high electronegativity of fluorine in the PFOA and PFOS structures, reductive degradation would be more suitable for their removal. In this project, activated reduction process ($\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) was conducted on the reductive degradation for PFOA and PFOS.

Our results show that PFOA and PFOS could be degraded in the $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ activated reduction process, in which 45% and 80% removal can be achieved in 7 minutes for PFOA and PFOS, respectively. A high H_2O_2 concentration ($> 1 \text{ M}$) and a low target pollutant concentration were found to have a better performance in the system. No obvious inhibition of target pollutant degradation was found in the initial pH range of 5 to 9 or in the presence of Cl^- , HCO_3^- and humic acid. This activated reduction process can be applied in real groundwater matrix. Based on the results of quenching experiments and electron paramagnetic resonance (EPR) analysis, it is concluded that hydroxyl radical and superoxide radical could be involved in the degradation of PFOA and PFOS.



目錄

第一章	前言	33
第二章	研究目的	35
第三章	文獻探討	37
第四章	研究方法與過程	43
4-1	研究流程圖	43
4-2	工作項目	44
4-3	工作進度甘特圖	49
第五章	結果與討論	51
5-1	MnO ₂ 活化 H ₂ O ₂ 背景控制實驗	51
5-2	不同反應劑量參數對目標污染物降解的影響	55
5-3	地下水質參數測試	65
5-4	反應系統自由基鑑定	73
5-5	結論與建議	79
第六章	參考文獻	81
附錄	88



圖次

圖 4-1 研究流程圖.....	43
圖 4-2 二氧化錳製備流程.....	44
圖 4-3 二氧化錳活化過氧化氫降解目標污染物之批次實驗步驟.....	45
圖 5-1 PFOA 背景控制試驗 (a) PFOA (b) H_2O_2	52
圖 5-2 PFOS 背景控制試驗 (a) PFOS (b) H_2O_2	53
圖 5-3 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 背景控制試驗.....	54
圖 5-4 不同初始 H_2O_2 濃度下 (a) PFOA (b) H_2O_2 的降解情形	56
圖 5-5 不同初始 H_2O_2 濃度下 (a) PFOS (b) H_2O_2 的降解情形.....	57
圖 5-6 不同 MnO_2 劑量下，(a) PFOS (b) H_2O_2 的降解情形	59
圖 5-7 不同污染物濃度下，(a) PFOA (b) PFOS 的降解情形	61
圖 5-8 不同初始 pH 下，(a) PFOA (b) H_2O_2 的降解情形.....	63
圖 5-9 不同初始 pH 下，(a) PFOS (b) H_2O_2 的降解情形	64
圖 5-10 不同水質參數下 (a) Cl^- (b) HCO_3^- (c) HA，PFOA 的去除效率.....	67
圖 5-11 不同水質參數下 (a) Cl^- (b) HCO_3^- (c) HA，PFOS 的去除效率.....	68
圖 5-12 H_2O_2 在含有 HA 水質條件下的濃度變化趨勢.....	69



圖 5-13 不同區域地下水環境下，(a) PFOA 及(b) PFOS 的去除情形	71
圖 5-14 不同自由基捕捉劑下 (a) PFOA (b) H_2O_2 的降解情形	74
圖 5-15 在單獨 MnO_2 或 H_2O_2 系統中之 EPR 圖譜	77
圖 5-16 MnO_2 活化不同 H_2O_2 濃度條件下之 EPR 圖譜	77
圖 5-17 MnO_2 活化 H_2O_2 在水中及乙醇中之 EPR 圖譜	78
圖 5-18 MnO_2 活化 H_2O_2 在不同反應物中之 EPR 圖譜	78



表次

表 3-1 PFOA 及 PFOS 在水體之濃度.....	37
表 4-1 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 活化還原方法之水質參數實驗組別對照表.....	46
表 5-1 地下水水樣資料.....	70





第一章 前言

全氟辛酸 (Perfluorooctanoic acid, PFOA) 及全氟辛烷磺酸 (Perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)，為含氟之長碳鏈有機化合物，主要來源包含食品包裝、衣物、地毯、不沾鍋、電子產品製程、消防泡沫、採礦和油井表面活性劑、防污劑、拋光劑、油漆及塗料等 (Moriwaki et al., 2003; Trudel et al., 2008)，其中 PFOA 亦是製造鐵氟龍之原料，環境中的 PFOA 大多來自 PFOS 的分解。此類含氟物質因其化學結構特性具有較佳之熱穩定性、抗氧化能力，容易累積於水圈及生物圈，且難以利用傳統的水處理程序進行有效處理，暴露在含有此類物質的環境下，可能對人體健康造成危害。

由於目標污染物的化學特性，本研究採用活化還原方式，使用二氧化錳 (MnO_2) 活化過氧化氫 (H_2O_2) 產生超氧自由基 (Superoxide radical ($\text{O}_2^{\cdot-}$))，以批次式反應設計，嘗試處理水中之全氟辛酸及全氟辛烷磺酸。過氧化氫為高級氧化處理常見之氧化劑，主要用以產生氫氧自由基，再進一步與有機污染物反應進行降解。在本研究中使用過氧化氫產生超氧自由基，透過還原反應，對全氟辛酸及全氟辛烷磺酸進行處理，預期透過還原處理的方式，具有脫氟反應，可產生與氧化處理方式不同之副產物。



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究



第二章 研究目的

本研究使用活化還原方式($\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$)，產生具有還原有機物能力的超氧自由基($E^0 = -0.33 \text{ V}$)，以批次式反應實驗，評估在特定實驗條件下，降解全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之能力。本計畫之研究目的可以包含下列幾項：

1. 測定二氧化錳活化過氧化氫方法在控制實驗條件下對全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之降解。
2. 辨別超氧自由基在活化還原降解過程中是否生成。
3. 探討活化還原方法在不同劑量(活化劑、氧化劑、目標污染物濃度及酸鹼環境)條件下，對全氟辛酸及全氟辛烷磺酸降解之影響。
4. 評估不同地下水質操作參數下對目標污染物降解的影響。
5. 評估真實地下水對目標污染物降解的影響。

註：本研究原定使用兩種活化方式對目標污染物進行降解測試，經初步試驗後得知銅鐵複合氧化物與過二硫酸鹽反應，以吸附為主要去除機制，無法有效降解，故在評估後，不在後續研究中繼續執行，相關之初步研究結果可參閱附錄。



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究



第三章 文獻探討

表 3-1 整理並比較目前台灣與國際上有關 PFOA 及 PFOS 在自然水體與飲用水中存在濃度的資料。地表水的部分，台灣的 PFOA 及 PFOS 含量均在 2 ng/L 以下，而國際間的平均約為 1~10 ng/L。地下水的部分，在台灣 PFOA 最高為 40 ng/L，PFOS 最高可達 80 ng/L，國外則是 PFOA 濃度比 PFOS 更高，可達 230 ng/L。飲用水的部分雖檢測資料較少，但根據 2017 年台北自來水事業處檢驗結果，自來水之 PFOA 濃度為 6.3 ng/L，國外研究所測得的數值則是 1-100 ng/L。對於工業放流水的部分，在台灣於高科技半導體廠域附近有被測得，PFOA 可達 480 ng/L，PFOS 更可高達 5700 ng/L，而國際間則是 PFOA 濃度略高於 PFOS，在某些極端情況下，PFOA 和 PFOS 甚至可高達 100000 ng/L (或 0.1 mg/L)。

表 3-1 PFOA 及 PFOS 在水體之濃度

	Taiwan (ng/L)	International (ng/L)
Surface water	PFOA: 1.138 PFOS: 0.324 (Greenpeace Organization, 2015)	1-10 (average) (M. Trohanowicz et al., 2018)
Ground water	PFOA: 0.1-40.3 PFOS: 1.1-76.8 (Lin et al., 2015)	PFOA: 11-230 PFOS: 10-97 (Plumlee et al., 2008; Schaidler et al., 2014)
Drinking water	PFOA: 6.3 (Taipei Water Department, 2017)	1-100 (average) (M. Trohanowicz et al., 2018)
Industry effluent	PFOA: 480.3±280.2 PFOS: 5663.3±427.4 (Lin et al., 2015)	PFOA: 31.8-1057.1 PFOS: 48.1-560.9 (Yu et al., 2009)

雖然 PFOA 和 PFOS 相比其他有機物，在一般水體的濃度並不算高，然而其存在仍對人體產生很大的影響。根據文獻指出，從人體中的血清，到婦女哺乳的母乳，以及身體內部的肝臟，甚至是生殖系統的精液等，都能驗出具有全氟化合物的存在，顯示全氟化合物的影響對象可以從婦女體內的胎兒、嬰兒，擴及到成人 (Health)。全氟烷基化學品 (Perfluoroalkyl chemicals, PFCs)，包括 PFOA 和



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

PFOS 在內，在美國 98% 以上人口的血液中皆能被檢測到，且血清中的 PFCs 含量與慢性腎病 (Chronic Kidney Disease) 呈正相關(Shankar et al., 2011)。

有鑑於上述 PFOA 和 PFOS 存在於環境中所造成的負面影響，全球許多國家或環境組織已針對此類含氟化學物質進行限制或禁止使用(Vierke et al., 2012)。全氟辛烷磺酸於 2009 年 5 月被加到斯德哥爾摩公約中 (Annex B of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)。美國環境保護署 (USEPA) 於 2006 年與八家製造商達成 PFOA 管理協議 (2010/15 PFOA Stewardship Program)，目標於 2010 年減量 95% 並於 2015 年禁止這些化學品的使用，並於 2016 年將 PFOA 和 PFOS 的飲用水健康建議值降至 70 ng/L (USEPA, 2016)。在 2018 年 12 月，紐約通過一個新的 PFOA 和 PFOS 飲用水標準，提出兩者均需在 10 ng/L 以下。挪威從 2013 起禁止於消費產品中使用 PFOA，德國亦提出飲用水中的建議最大濃度，歐盟執委會公告全氟辛酸、其鹽類及 PFOA 相關物質納入 REACH 法規附錄 17 限制清單 (REACH annex XVII restricted substances list(entry 68))，於 2020 年起陸續實施相關規範，包括開始限制新製產品內與 PFOA 結構相關物質之總濃度需小於 1 mg/kg。在台灣，行政院環境保護署於 2018 年 6 月依毒性化學物質管理法，將全氟辛酸新增公告為第四類毒性化學物質，並將全氟辛烷磺酸管制濃度加嚴修正為 0.01% 以上 (列管毒性化學物質及其運作管理事項)，其中 PFOS 根據我國毒管法已列管為不易分解及具慢毒性之化學物質。

關於 PFOA 及 PFOS 對於地下水體的污染，主要可能透過消防泡沫使用活動或經由垃圾棄置掩埋場而從地表水體滲入地下水中 (Cheng et al., 2008)，目前在台灣雖尚未有明確公告為廠址之 PFOA 及 PFOS 地下水污染事件。為了避免全氟辛酸及全氟辛烷磺酸存在於環境中所造成的潛在危害，近年許多研究開始針對此類含氟有機物質提出不同的處理方式探討各種反應機制對此類有機污染物的降解作用。一般而言，針對全氟辛酸與全氟辛烷磺酸兩者之處理方法主要可歸類為以下幾類 (Cooper, 2018): 一、不涉及自由基反應之處裡方法: 其包括傳統水處理程序之混凝、沉澱、過濾及活性碳吸附等，然而根據文獻指出，傳統之混凝、沉澱、過濾處裡方法對於 PFOA 與 PFOS 之去除效果相對較為有限 (Takagi et al., 2011; Eschauzier et al., 2012; Xiao et al., 2013; Bao et al., 2014; Rahman et al., 2014; Pramanik et al., 2015; Merino et al., 2016)。活性碳吸附對於長碳鍊之全氟化合物處理效果較佳，其中粉末狀活性碳 (powdered-activated carbon, PAC) 之吸附效果比顆粒狀活性碳 (granular-activated carbon, GAC) 好 (Pramanik et al., 2015); 二、超聲波 (sonolysis) 法: 超聲波可有效降解 PFOA 及 PFOS，但地下水中其他有機物的存在會產生競爭性，降低 PFOA 及 PFOS 的降解速率 (Cheng et al., 2008)，而

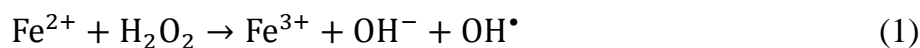


第三章

不同無機物質存在時則又表現出不一樣的降解趨勢 (Cheng et al., 2010)；三、高級氧化處理：包含利用芬頓法 (Fenton method) 及利用 UV 或微波能量輔助之類芬頓法來增加目標污染物的降解效率 (Tang et al., 2012; Li et al., 2017)，然使用氫氧自由基 (OH^\bullet) 氧化方式對含氟有機物質進行處理的效果並不顯著。亦有文獻使用以產生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) 為主的過硫酸鹽 (persulfate) 氧化方式對 PFOA 進行反應 (Lee et al., 2009; Lee et al., 2010; Liu et al., 2012; Park et al., 2016)，實驗結果顯示最快可於 1.5 小時間達到 90 % 以上的降解效率，但須在高溫或非中性的反應條件下進行；四、高級還原處理：由於氟元素本身有較大的電負度，代表其具有較好的吸引電子能力，因此，使用 UV/ β - Ga_2O_3 (Zhao and Zhang, 2009)、UV/KI photolysis (Qu et al., 2010) 或 UV/sulfite (Gu et al., 2016) 等還原方式可較有效地降解 PFOA 及 PFOS。文獻中皆提出強還原劑 hydrated electrons (e_{aq}^-) 是造成 PFOA 降解的主要反應物質。其他如光解、光催化、電化學反應等，各有其使用之利弊。利用波長 254 nm 的 UV 光直接對水中 40 μM 的 PFOS 進行光解，24 小時後只有 8% 的降解效果 (Yamamoto et al., 2007)。UV 再加上二氧化鈦 (TiO_2)、氧化銦 (In_2O_3)、鐵離子等作為催化劑對 PFOA 及 PFOS 進行光催化反應，4 小時可達 80 % 的降解 (Li et al., 2012; Ohno et al., 2014; Sansotera et al., 2014)，使用 TiO_2 -rGO₂ 的光催化系統則有助於提升 PFOA 降解至 90% 以上 (Gomez-Ruiz et al., 2018)。使用電化學的方法處理 PFOA 雖可得到較高的反應速率，但其所需投入的能源也相對較多，並沒有增加處理效益 (Zhuo et al., 2011)。綜合上述各類反應系統，還原降解可能更適合用於 PFOA 和 PFOS 的去除及脫氟反應。

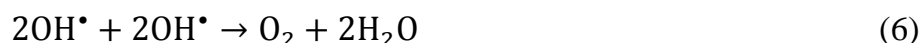
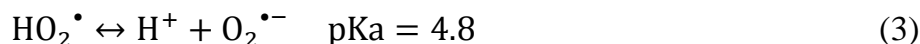
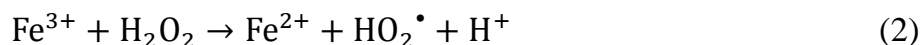
考量 PFOA 和 PFOS 的化學特性，本研究提出以二氧化錳活化過氧化氫 ($\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) 活化還原方式，預期可以產生超氧自由基 (Watts et al., 2005)。利用超氧自由基具有還原有機物的能力，降解全氟辛酸及全氟辛烷磺酸，並評估在不同操作條件下對目標污染物降解的能力。

以過氧化氫為氧化劑的芬頓法是現地化學氧化法 (In situ chemical oxidation, ISCO) 中常見處理土壤及地下水中有機污染物的一種方式。芬頓法是西元 1894 年由 Henry John Horstman Fenton 所發明 (Fenton, 1894)，隨後有學者提出芬頓法之相關反應機制，其主要做法為加入過量的 Fe^{2+} 進入 H_2O_2 中，使其反應產生氫氧根自由基 (OH^\bullet) (Haber and Weiss, 1932)，在化學計量上 H_2O_2 和 OH^\bullet 的生產比例約為 1:1 (Northup and Cassidy, 2008)，其主要之反應式(1)-(6)如以下所示：





以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究



上述反應是主要可區分為三大部分，包括初始階段(Initial step)、傳播階段(propagation step)及終止階段(termination step) (Zhu et al., 2019)，其中反應式(1)-(3)為初始階段，即二價鐵與 H_2O_2 反應形成氫氧根自由基，同時三價鐵會再和 H_2O_2 反應，再度被還原為二價鐵形成連鎖反應，反應形成之過羥基自由基 (HO_2^\bullet) 在 pH 大於 4.8 之情況下，可生成超氧自由基 ($\text{O}_2^{\bullet-}$)；反應式(4)-(5)為傳播階段，即氫氧根自由基和 H_2O_2 反應形成過羥基自由基，另外，在反應式(3)中產生之超氧自由基也可和 H_2O_2 反應產生氫氧根自由基；最後，反應式(6)則為中止階段，即氫氧根自由基互相反應產生水及氧氣。上述反應產生之氫氧根自由基具有優異之氧化能力，其氧化電位約為 1.95 V (pH 14) ~2.8 V (pH 0) (Tchobanoglous et al., 2003)。氫氧根自由基為非選擇性自由基，和多數污染物之反應速率常數均可達 10^8 至 10^{10} (Deng and Zhao, 2015)，再加上其具有操作簡便、低成本與低藥劑毒性之優勢 (Zhang et al., 2017)，故適合用來降解有機污染物。然而，芬頓法需在酸性環境 (pH<3) 下才能運作，在中或微鹼性環境下，三價鐵離子會優先形成氫氧化鐵 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 沉澱，導致溶液中之三價鐵離子濃度下降及污泥大量產生的問題 (Bokare and Choi, 2014)。因此，在實際應用面向會傾向使用修改過之芬頓法來進行有機物染料之處理，如現地氧化法中常使用其他含過渡金屬之天然礦物 (Teel et al., 2007) 進行異相催化或添加螯合劑捕捉三價鐵離子 (Kang and Hua, 2005) 等作法，降低中性環境下產生之沉澱反應 (Northup and Cassidy, 2008)。

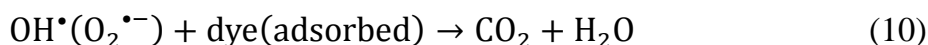
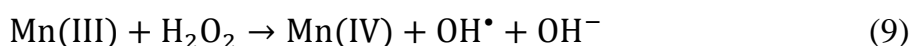
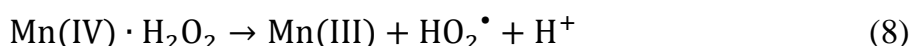
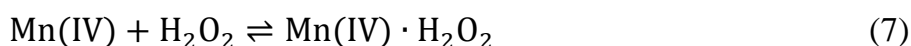
另一部分則是增加 H_2O_2 之濃度來改善原始芬頓法，最早是由 1990 年 Watts 及其研究團隊所提出 (Watts et al., 1990)，該團隊命名此機制為 H_2O_2 之催化傳播反應 (Catalyzed H_2O_2 Propagations, CHP)。文獻顯示當 H_2O_2 濃度達 0.3 M (1%) 以上可啟動此反應機制，使原本芬頓法產生之氫氧根自由基產生其他種含氧活性物質 (Reactive oxygen species, ROS) 如過羥基自由基 (HO_2^\bullet) 與超氧自由基 ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (反應式(3)和(4)) (Watts and Teel, 2006)。



第三章

過羥基自由基 (HO_2^\bullet) 適合在酸性環境下產生 (Petri et al., 2011)，故在一般偏中性之水體中較不適合應用，而超氧自由基為 HO_2^\bullet 之共軛鹼，其氧化電位為 -0.33 V，代表其具有還原能力，且在中性條件下主要是以超氧自由基的形式存在。早期超氧自由基被認為在水體環境下要維持其存在是一件困難的事，因為其十分容易被水分子「溶劑化」(solvation)，然而近幾年有文獻認為，在高濃度之 H_2O_2 條件下，要維持穩定之超氧自由基是可以實現的 (Smith et al., 2004)，因為高 H_2O_2 濃度搭配特定天然礦物如軟錳礦 (pyrolusite) 或赤鐵礦 (hematite) 可以大幅提升超氧自由基的生成 (Furman et al., 2009; Petri et al., 2011)。

二氧化錳 (Manganese oxide, MnO_2) 具有高反應性，可在一般室溫下進行催化反應。錳除了在地球中之含量豐富 (Birkner et al., 2013; Robinson et al., 2013)，且具環境友善性 (environmental-friendly) (Tizaoui et al., 2010)。近幾年已有許多文獻將含錳之化合物應用在改良之芬頓法中代替原始之鐵離子，也發現錳化合物和 H_2O_2 反應，在高濃度之 H_2O_2 下 ($>0.3 \text{ M}$) 有機會產生 HO_2^- 陰離子與超氧自由基兩種還原劑 (Watts et al., 1999)，後續研究也證實錳化合物和 H_2O_2 之組合可以引發氧化與還原之相關反應，Watts 等人發現若在酸性條件下會產生氧化反應，然而若初始 pH 調至中性，將會轉為引發還原反應 (Watts et al., 2005)，如在中性條件下使用 MnO_2 和 H_2O_2 進行反應，可成功降解六氯乙烷 (Hexachloroethane)，且在電子順磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 中，以 DMPO 做為自由基捕捉劑的情況下，可同時看出有 DMPO-OH 與 DMPO-OOH 之訊號產生，代表反應中產生氫氧根自由基與超氧自由基，該研究提到 MnO_2 和 H_2O_2 作用不會產生氫氧根自由基，並提出 DMPO-OH 之訊號來源為 DMPO-OOH 分解所產生 (Furman et al., 2009)。然而，有文獻認為 MnO_2 和 H_2O_2 反應會有氫氧根自由基的產生，如使用自行合成之 $\beta\text{-MnO}_2$ 與 H_2O_2 進行亞甲基藍 (methylene blue)、甲基橙 (methyl orange)、羅丹明 B (rhodamine B) 與橙 II (acid orange II) 染料之降解，其降解機制為吸附-氧化反應-脫附，反應機制如下所示 (反應式 (7)-(10)) (Yu et al., 2014)：





以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

H_2O_2 先吸附在 MnO_2 表面上，隨後被 MnO_2 分解而產生 HO_2^\bullet 、 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 與 OH^\bullet 等 (反應式(7)-(9))，接著這些自由基會和被吸附在 MnO_2 表面之染料進行降解產生 CO_2 與 H_2O (反應式(10))，最後染料再被脫附釋放至水體，目前亦有其他文獻提出類似之反應機制 (Fang et al., 2017; Kim et al., 2017; Pan et al., 2019)。然而，針對以二氧化錳活化過氧化氫降解全氟辛酸之研究，僅有一文獻指出可於中性條件下在一小時內達到 50% 以上的處理效果 (Mitchell et al., 2013)，但研究中尚未更進一步探討反應劑量與其他水質參數對全氟辛酸降解的影響，亦沒有針對全氟辛烷磺酸進行降解實驗，因此本研究將透過設計不同的實驗條件，釐清二氧化錳活化過氧化氫的反應機制，並進一步了解超氧自由基對於全氟辛酸及全氟辛烷磺在不同水質環境下的降解情形，以利後續應用於真實水環境中。



第四章 研究方法與過程

4-1 研究流程圖

本研究計畫，採用批次式反應進行實驗，透過不同的條件設計逐步模擬目標污染物在地下水環境之情形，加以評估使用二氧化錳活化過氧化氫的活化還原反應對目標污染物降解的影響。整體的研究流程如下圖 4-1 所示。

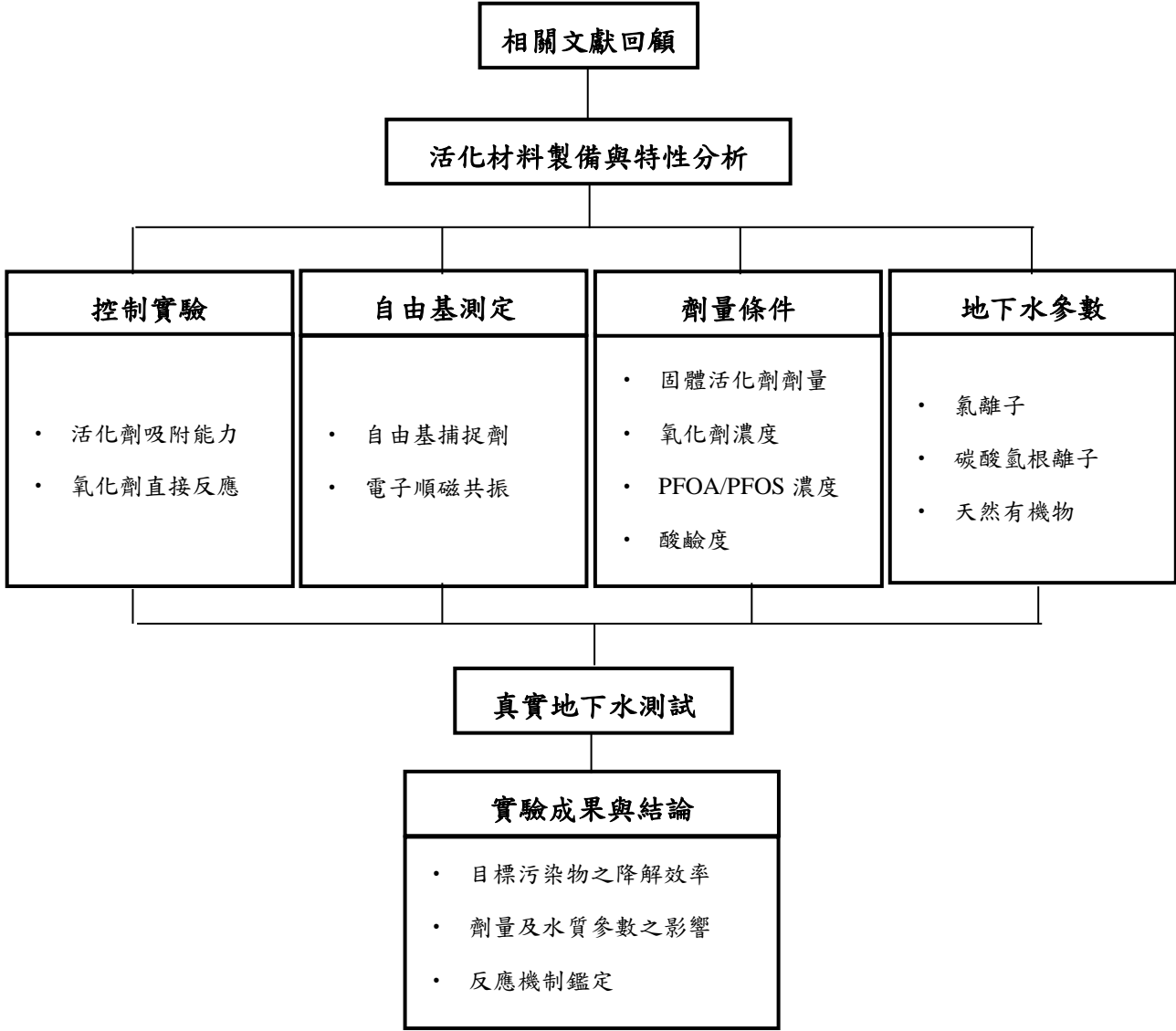


圖 4-1 研究流程圖



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

4-2 工作項目

針對所提之研究目的，本計劃包含以下幾個工作項目：

一、 活化劑材料製備與特性分析

本研究利用水熱法製備實驗所需之二氧化錳活化劑材料，由硫酸亞錳($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)與過硫酸銨($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)經由水熱法所製備而成。二氧化錳材料之製備流程如下所述：溶解 20 mM 硫酸亞錳與過硫酸銨於 80 mL 去離子水中，待攪拌 30 分鐘後，將混和溶液倒至 100 mL 不鏽鋼高壓水熱釜中，並置於 90°C 烘箱內 24 小時。反應結束後取出水熱釜，待材料冷卻至室溫後，以抽氣過濾的方式濾除材料之上層澄清液，並將剩餘固體部分以去離子水進行多次淋洗，再抽氣至水分去除，最後將去除水分之二氧化錳前驅物放至 80°C 烘箱中烘 12 小時，結束後再另以高溫爐於 300°C 鍛燒 3 小時，即可得到二氧化錳材料成品。簡易的製備流程可參考圖 4-2 所示。

使用 X-ray diffraction (XRD) 分析固體材料結晶型態，可與標準圖譜 JCPDCS-140644 對照，顯示所製備之活化材料屬於 $\gamma\text{-MnO}_2$ ；利用 Brunauer-Emmett-Teller surface area analyzer 求得固體活化劑比表面積為 $69.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔體積為 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，此結果與文獻所提供的數值接近，代表本研究所製備之二氧化錳具有良好的材料製備穩定性，以提供後續多組批示式實驗使用， MnO_2 之 XRD 圖譜與氮氣吸脫附曲線請參閱附錄圖 1 及圖 2。

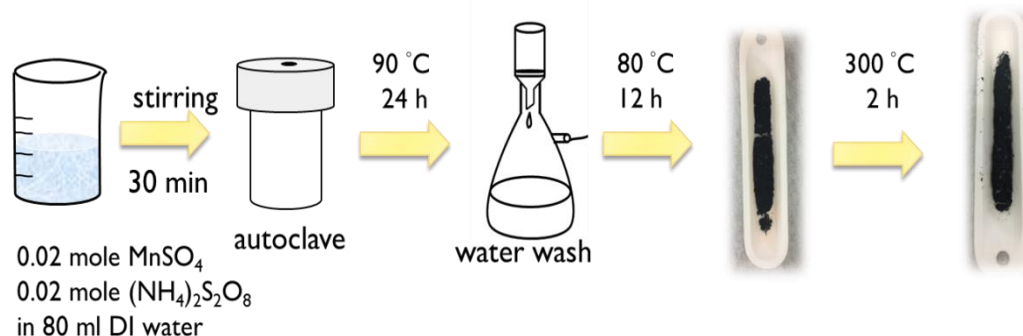


圖 4-2 二氧化錳製備流程



二、批次式反應與參數設計

本研究以批次式實驗探討過氧化氫活化還原機制在不同參數條件下對全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之降解情形，實驗配置固定濃度之氧化劑及兩種目標污染物之儲備溶液，於實驗時取定量之儲備溶液稀釋至所需濃度(100 mL)，倒入反應瓶中調整反應溶液 pH 至所需條件，由於系統中欲使用高濃度 H_2O_2 進行反應，難以利用緩衝溶液控制系統之 pH，故本研究採無添加緩衝溶液方式進行試驗，但於反應前後皆會量測記錄水樣 pH。反應於加入活化劑後開始進行，並於固定時間點進行取樣，初期實驗發現用於分離二氧化錳之過濾頭對 PFOA 及 PFOS 具有吸附能力，影響處理效率的判斷，因此，實驗設計採離心方式分離二氧化錳與水樣，並於取樣後立即添加高濃度過氧化氫抑制劑（本實驗使用 Ascorbic acid）於樣品中，以終止離心過程中過氧化氫與二氧化錳的持續反應；分析樣品中過氧化氫濃度則利用 $0.22\ \mu\text{m}$ PVDF 過濾頭分離固體活化材料後，經適當稀釋後加以分析，以測得其隨時間的變化。完整之批次實驗步驟示意圖，如圖 4-3 所示，各實驗參數詳細的操作設計如下所述：

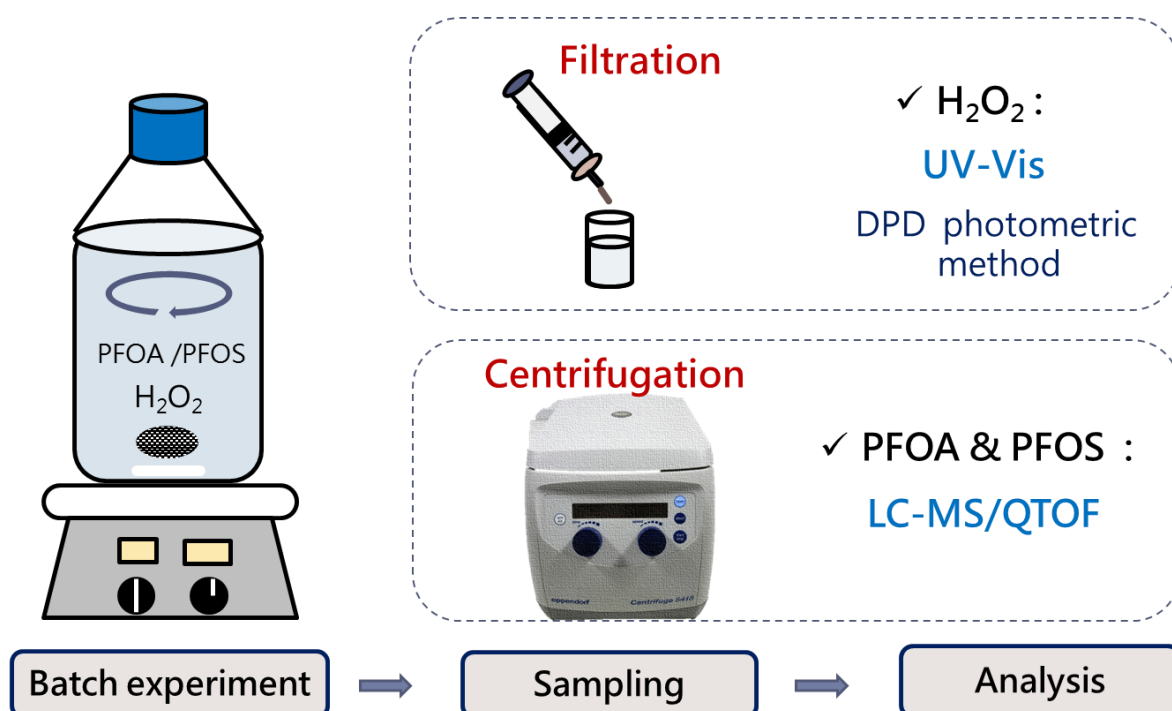


圖 4-3 二氧化錳活化過氧化氫降解目標污染物之批次實驗步驟



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

1. 活化還原反應對全氟辛酸及全氟辛烷磺酸降解之控制實驗

針對地下水的環境參數與活化還原機制，首先進行活化劑 MnO_2 對於氧化劑 H_2O_2 及目標污染物 PFOA 及 PFOS 的吸附實驗，觀察活化劑是否具有吸附目標污染物或直接與氧化劑反應的能力，以作為評估後續降解能力的背景基準。接著再進行 H_2O_2 與 PFOA 和 PFOS 污染物反應的控制實驗 (H_2O_2 /PFOA 或 PFOS)，以釐清 H_2O_2 直接氧化 PFOA 和 PFOS 的能力。

2. 不同反應劑量條件下對目標污染物降解的影響

本階段工作項目依序改變不同的活化劑添加量、氧化劑濃度、目標污染物濃度及 pH 值，探討在上述參數改變的情況下，目標污染物的降解變化情形，並嘗試得出每種目標污染物處理的最佳之操作條件，實驗設計之參數整理如下表 4-1。實驗參數中 pH 值選定的依據，主要是考量到超氧自由基生成的條件 ($\text{pK}_a > 4.8$) 及氧化劑的主要活化條件，以排除不同機制下的影響。另外，考量 MnO_2 可能在反應過程中溶出溶解態錳離子，故額外加入探討錳離子溶出影響及其對 PFOA/PFOS 之降解影響。

表 4-1 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 活化還原方法之水質參數實驗組別對照表

$\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	實驗組別			
活化劑劑量(mg/L)	30, 60, 125	125	125	125
氧化劑濃度(M)	1	0.5, 1, 2	1	1
目標污染物濃度(μM)	0.25	0.25	0.1, 0.25, 1	0.25
pH	7	7	7	5, 7, 9



3. 不同地下水參數對二氧化錳活化過氧化氫降解目標污染物的影響

參考實際不同地域地下水水質數值，本研究於實驗系統中設計添加地下水相關水質參數，包含氯離子($\text{Cl}^- = 0, 5, 50 \text{ mg/L}$)、碳酸氫根離子($\text{HCO}_3^- = 0, 20, 200 \text{ mg/L}$)及天然有機物 ($0, 1, 5 \text{ mgC/L}$)，探討這些地下水中常見物質在本研究所使用的活化還原反應系統中，對目標污染物降解所造成影響。其中天然有機物使用腐植酸 (Humic acid, HA) 為代表，其為一種天然有機高分子化合物，是土壤主要有機成分之一。

4. 真實地下水測試

在真實的地下水體中因地理條件不同，具有不同的背景基質，增加了反應系統的複雜性，為了評估本研究未來的發展性，選用 2 個不同地域 (台北與台南各一) 的地下水做為反應基質溶液，以自行添加目標污染物的方式進行測試，初步觀察不同的地下水基質對目標污染物降解的影響，可以修正實驗室條件設計的不足，也有利於評估實際現地處理的可行性。

5. 辨別反應系統中之自由基

過往文獻中氫氧自由基為活化過氧化氫時主要產生的自由基，故判定不同自由基於反應系統中的生成是決定反應機制重要的一環。在此研究項目中，使用自由基捕捉劑 (Radical quencher) 及電子順磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 兩種方式進行鑑別。使用自由基捕捉劑方法，為在批次式實驗條件下，分別於系統中再額外加入高濃度的乙醇 (ethanol)、三級丁醇 (tert-butanol) 及 1,4-苯醌(1,4-Benzoquinone)，觀察目標污染物的反應趨勢是否有顯著改變。三級丁醇僅能捕捉氫氧自由基，乙醇可以快速地與氫氧自由基和硫酸根自由基發生反應，進而捕捉不同自由基，而 1,4-苯醌對超氧自由基有較快的反應速率，可以鑑別出系統中是否有超氧自由基存在。電子順磁共振為一種直接量測方式，透過不成對電子在磁場中表現的磁共振現象，產生不同自由基特定的圖譜，進而辨識與定量自由基分子，本研究中利用 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) 捕捉自由基形成特定且較穩定的加合物 (adduct)，於 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 反應系統中添加 500 mM DMPO，在 EPR 掃描範圍下進行分析，以觀察系統中自由基存在的種類。



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

三、分析儀器與分析方法

本研究使用液相層析質譜儀串聯飛行時間分析(LC-MS/TOF)量測目標污染物樣品濃度，量測範圍介於 0.005-0.25 μM PFOA/PFOS，儀器偵測極限與方法偵測分別為 0.0003 μM 與 0.00065 μM 。使用 UV-vis spectroscopy 分析樣品中過氧化氫濃度的變化情形，採用 DPD 呈色法於 2mL 樣品中，依序加入 0.4 mL 之 0.5M EDTA-磷酸緩衝液、50 μL 之 1% DPD 溶液、50 μL 過氧化酶溶液及 7.5 mL 去離子水後混和均勻，待呈色至少 60 秒後使用 UV-vis spectroscopy，以波長 551 nm 進行吸光度分析，所得結果使用已知的摩爾消光係數 (Molar Extinction Coefficient)換算樣中 H_2O_2 濃度(H_2O_2 : $21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，由於本研究中使用之氧化劑濃度較高，使用上述方法進行分析前需要先進行稀釋。使用 ICP-OES 量測溶出之溶解態錳離子濃度。採集之真實地下水，於過濾後，使用離子層析儀 (Ion Chromatography) 分析水中離子濃度(包含 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})，使用水中鹼度滴定法 (NIEA W449.00B) 測定地下水之碳酸氫根濃度 (HCO_3^-)，同時進行總有機碳(TOC) 分析。批次式實驗前後以 pH meter 測定反應系統酸鹼值的變化。利用 EPR-plus system (Bruker) 在下述條件下分析不成對電子之訊號： microwave frequency = 9.8 GHz, modulation frequency = 100 kHz, center field = 3500 G, sweep width = 100 G, power = 2 or 31.7 mW, gain = 20 or 30 dB and sweep time = 168 s.



4-3 工作進度甘特圖

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	備 註
資料蒐集與文獻回顧	■											
活化材料製備		■	■									
背景控制試驗			■									
自由基測定			■	■								
劑量條件-活化劑劑量				■	■							
劑量條件-氧化劑濃度				■	■	■						
劑量條件-有機物濃度					■	■	■					
劑量條件-酸鹼度						■	■	■				
地下水參數實驗							■	■	■			
真實地下水測試									■	■	■	
成果報告撰寫										■	■	
工作進度估計百分比 (累 積 數)	5%	15%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%		
國際期刊論文投稿	註：將於計畫截止後6個月內提出相關投稿佐證											
預定查核點	期中	1. 探討活化還原方式的初步處理效率及反應機制 2. 不同活化劑劑量與氧化劑濃度的最佳條件										



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

	期末	<ol style="list-style-type: none">1. 不同有機物濃度與酸鹼度對反應系統的影響2. 探討地下水參數對反應機制可能造成影響3. 評估真實地下水的處理效率
--	----	--



第五章 結果與討論

5-1 MnO_2 活化 H_2O_2 背景控制實驗

為了了解 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 活化還原反應對全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的影響，首先分別觀察活化劑 MnO_2 及氧化劑 H_2O_2 個別與目標污染物反應所造成的去除率變化情形，以利與下一節使用 MnO_2 對 H_2O_2 活化的一系列反應進行比對。

圖 5-1 及 5-2 為 PFOA 和 PFOS 分別單獨與 H_2O_2 及 MnO_2 反應之目標污染物去除結果，以及其對應之 H_2O_2 濃度變化情形。由圖 5-1 (a) 可以觀察到在 PFOA 的控制實驗中，雖然去除率的變化有些微波動，但在 7 分鐘的反應時間內沒有減少反應系統中整體的濃度，表示 PFOA 並不會直接經由 MnO_2 吸附而被去除，且從 H_2O_2 隨時間的變化來看(圖 5-1 (b))，在含有 1M H_2O_2 的反應系統中， H_2O_2 的濃度在此反應時間內並沒有顯著改變，代表在背景控制實驗條件下， H_2O_2 亦不會直接與 PFOA 進行反應。針對 PFOS 而言，結果如圖 5-2(a) 所示，整體的反應趨勢比 PFOA 穩定，不論是在 MnO_2 或是 H_2O_2 的個別系統中，皆無法造成 PFOS 有顯著的降解現象，亦不會直接造成 H_2O_2 的減少 (圖 5-2(b))。另外，在無目標污染物之控制實驗組別中(圖 5-3)，結果顯示在沒有 MnO_2 的條件下， H_2O_2 並未隨著時間有顯著的濃度變化，而在 MnO_2 與 H_2O_2 反應系統中， H_2O_2 的濃度會隨著反應時間而下降，此結果與文獻符合，在此條件下錳離子的溶出先升後降，最高溶出約為 2.7 mg/L ，但在反應結束後，錳離子濃度約為 0.15 mg/L (附錄 圖 3)，針對殘留錳離子對於水體及實驗系統的影響，目前國內法規尚無針對錳離子進行地下水標準管制，而本研究亦利用錳離子進行相關實驗測試，結果顯示水中錳離子無法有效分解 H_2O_2 ，造成目標污染物無法被降解 (附錄圖 4(a) 及 4(b))。綜合上述實驗結果顯示 MnO_2 具有活化 H_2O_2 的能力，推測利用活化產生之活性物質能與本研究之目標污染物反應，造成有效的降解，而 Watts and Teel (2006) 指出在地下水現地氧化處理中， H_2O_2 之半衰期為數小時至最高 10 天，其相對不穩定且容易被分解的特性，初步評估添加 H_2O_2 對地下水質之影響相對較低。下一章節接著會利用此活化反應，探討在不同參數條件下降解 PFOA 及 PFOS 的能力。



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

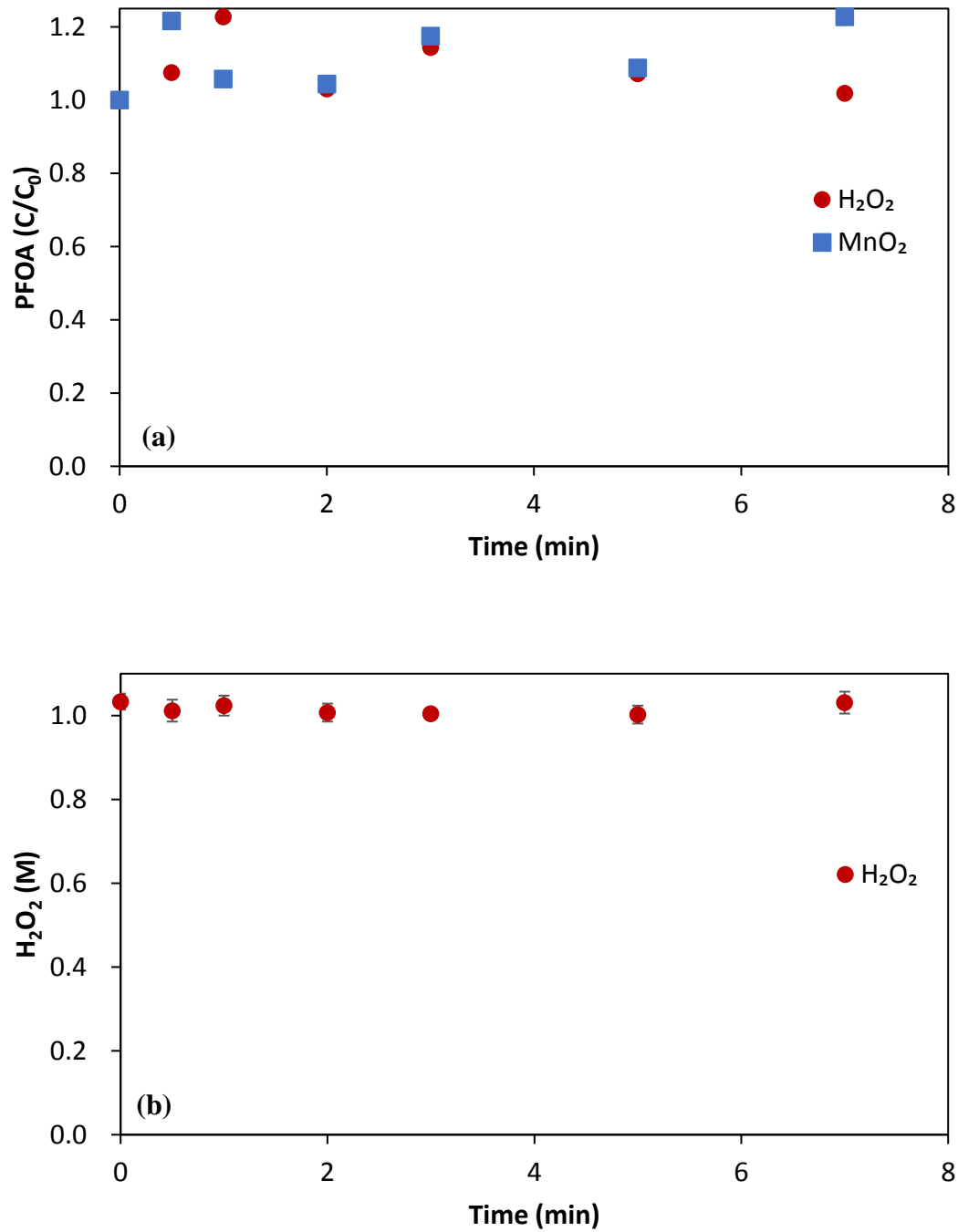
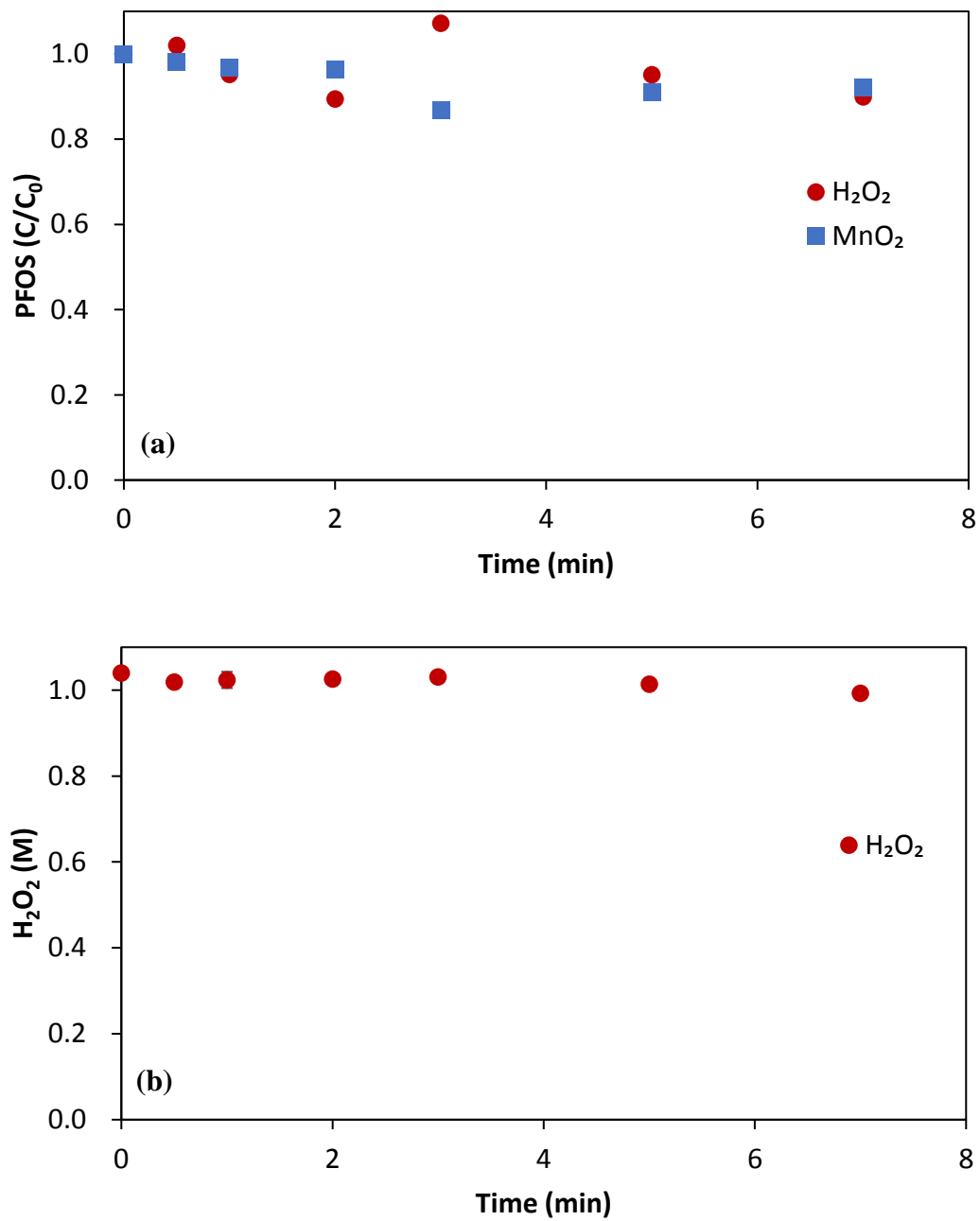


圖 5-1 PFOA 背景控制試驗 (a) PFOA (b) H₂O₂

Initial H₂O₂ conc. = 1 M, initial PFOA conc.= 0.25 μ M, MnO₂ = 125 mg/L, pH= 7.

圖 5-2 PFOS 背景控制試驗 (a) PFOS (b) H_2O_2

Initial H_2O_2 conc. = 1 M, initial PFOS conc. = $0.25 \mu M$, MnO_2 = 125 mg/L, pH = 7.



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

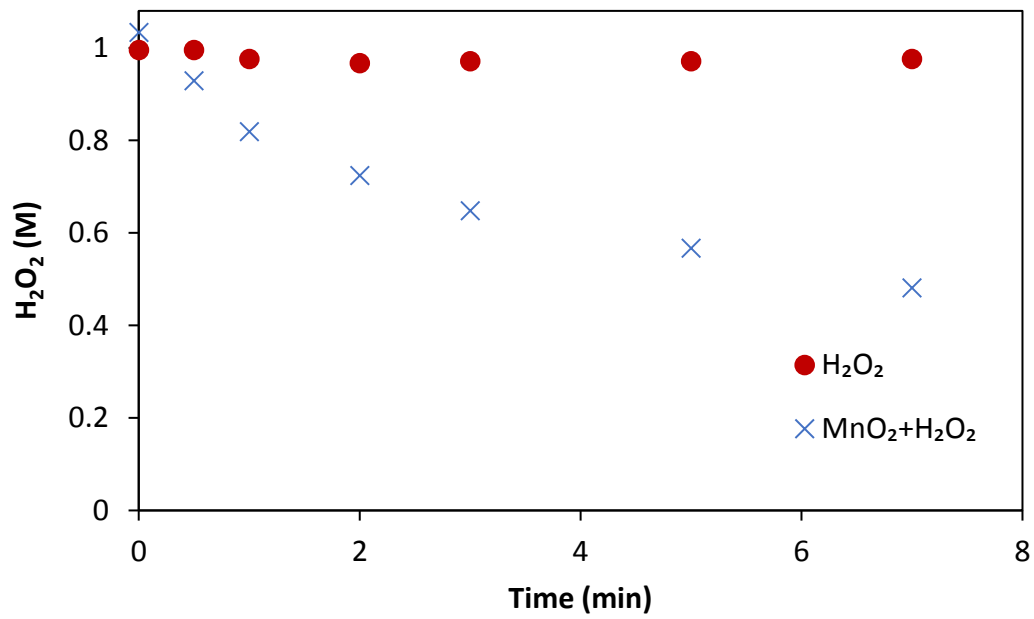


圖 5-3 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 背景控制試驗

Initial H_2O_2 conc. = 1M, MnO_2 = 125 mg/L, pH = 7.



5-2 不同反應劑量參數對目標污染物降解的影響

a. 初始 H_2O_2 濃度

圖 5-4 與圖 5-5 顯示 PFOA 及 PFOS 在不同初始 H_2O_2 濃度之去除率，與其 H_2O_2 濃度隨時間變化的情形，由於文獻中提出適合產生超氧自由基機制的 H_2O_2 濃度應大於 0.3-0.5 M，為避免反應系統受其他機制影響，本研究將初始 H_2O_2 濃度的範圍設為 0.5- 2 M。圖 5-4 (a)為在同時有 MnO_2 及 H_2O_2 存在的系統中，PFOA 在不同初始 H_2O_2 濃度下之降解情形。由實驗結果可以發現，PFOA 在 1 分鐘內即有明顯降解，3 分鐘後系統中 PFOA 的濃度趨於穩定，且整體的降解趨勢隨 H_2O_2 濃度的上升而有所提升，雖 PFOA 之分析結果波動較大，但整體而言可看出 H_2O_2 在高濃度(>1 M)條件下有更顯著的下降趨勢，說明在固定 MnO_2 使用劑量的條件下，高濃度之 H_2O_2 有利於經由一連串的催化反應，能夠在同一時間點被活化產生更多的活性物質與 PFOA 作用，以提高目標污染物的降解效率，此結果和文獻較相符。

在 PFOS 的降解系統中(圖 5-5 (a))，可以發現 PFOS 整體的去除效率優於 PFOA，於 7 分鐘反應結束後可達 80 % 的去除率，初步推測可能是二氧化錳活化過氧化氫的反應機制對 PFOS 的反應性較高，然而對於不同初始 H_2O_2 濃度的影響在 PFOS 的系統中較不顯著，整體而言還是可以觀察到隨著系統中 H_2O_2 濃度的提高，於 3 分鐘反應時間內，PFOS 的降解效率仍然會提升。 H_2O_2 的濃度趨勢(圖 5-5 (b))，則與 PFOA 組別的差異不大，可以發現 H_2O_2 濃於 5 分鐘反應後濃度已下降至 0.3 M，根據文獻結果，推測在此情況下，產生超氧自由基的機制已無法作用，造成目標污染物無法再繼續降解。接下來的實驗，使用的 H_2O_2 濃度設定在 1 M，除了少數條件造成 H_2O_2 濃度下降趨勢有所改變，須另外說明外，其餘組別之 H_2O_2 濃度的變化情形與圖 5-4(b)及圖 5-5 (b)中 1 M H_2O_2 的現象幾乎類似，因此將實驗結果呈現於附錄中。



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

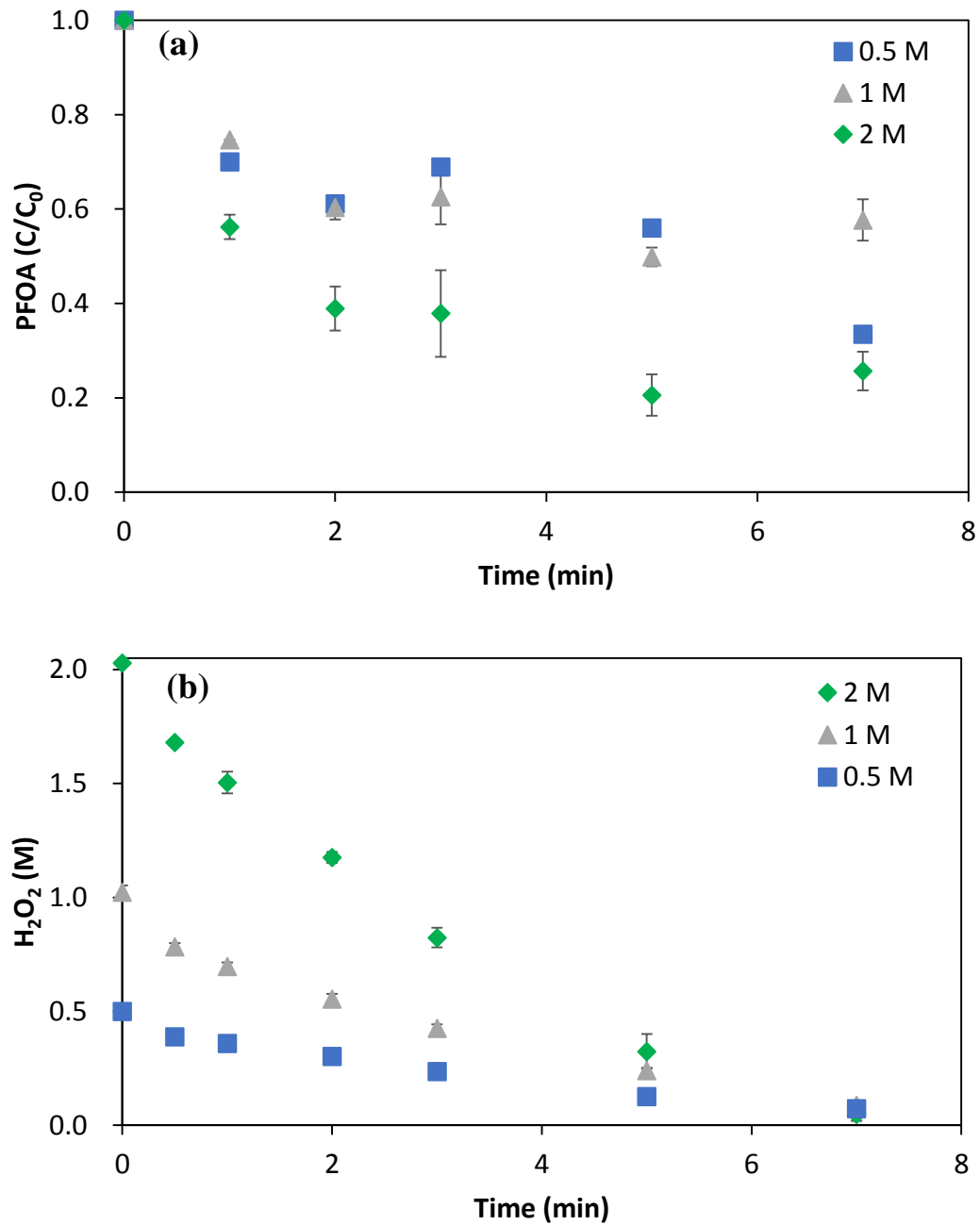


圖 5-4 不同初始 H₂O₂ 濃度下 (a) PFOA (b) H₂O₂ 的降解情形

Initial PFOA conc.= 0.25 μ M, MnO₂ = 125 mg/L, pH = 7.

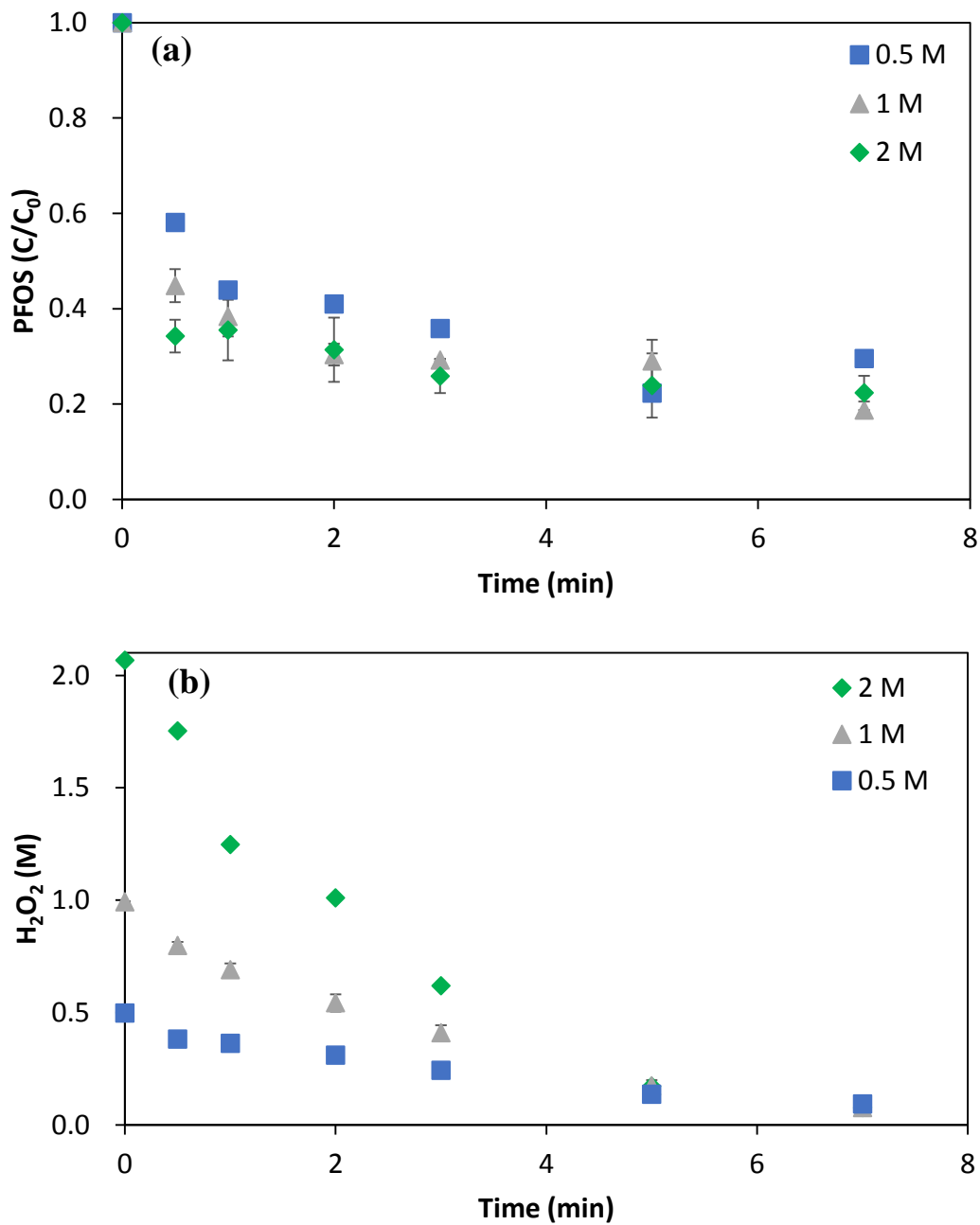


圖 5-5 不同初始 H_2O_2 濃度下 (a) PFOS (b) H_2O_2 的降解情形

Initial PFOS conc. = $0.25 \mu\text{M}$, $\text{MnO}_2 = 125 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$.



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

b. MnO_2 劑量

圖 5-6 為 PFOS 及 H_2O_2 於 1M H_2O_2 系統中，經由不同 MnO_2 劑量活化後的去除率及濃度變化情形。由圖 5-6 (a)，可以觀察到當 MnO_2 劑量由每批次 30 mg/L 增加至 125 mg/L 時，於前 3 分鐘反應時間內，PFOS 的去除效果會從 60 % 提升至 70 %，然而，於 3-7 分鐘的反應階段， MnO_2 為 60、125 mg/L 的組別，PFOS 的降解至多只有再增加 10 %，但 30 mg/L MnO_2 的條件，卻可使原本 60 % 的去除率提升至 80 %，造成此一現象的原因，推測是在 30 mg/L MnO_2 的組別，於 3 分鐘反應後系統仍有高達 0.8 M H_2O_2 存在 (圖 5-6 (b))，可持續提供足夠的氧化劑與 MnO_2 反應，使活化還原反應持續進行。從 H_2O_2 濃度變化的角度來看， H_2O_2 濃度隨著系統中 MnO_2 劑量提高而有較快的反應速率，代表在高 MnO_2 劑量的條件下，活化劑材料應可提供足夠的反應位置使單位時間有較大量 H_2O_2 可以參與反應，然而亦有文獻提及，過高之 MnO_2 劑量可能造成 MnO_2 彼此出現團聚現象而降低 MnO_2 可供催化之表面積，因此導致降解效果降低 (Kim et al., 2017)。整體而言，就 PFOS 降解趨勢在不同劑量條件下觀察到的結果，系統中如果持續有 H_2O_2 存在，會使降解反應穩定進行，就實際應用及成本面向考量，選擇適當的 MnO_2 劑量是反應中重要的一環。

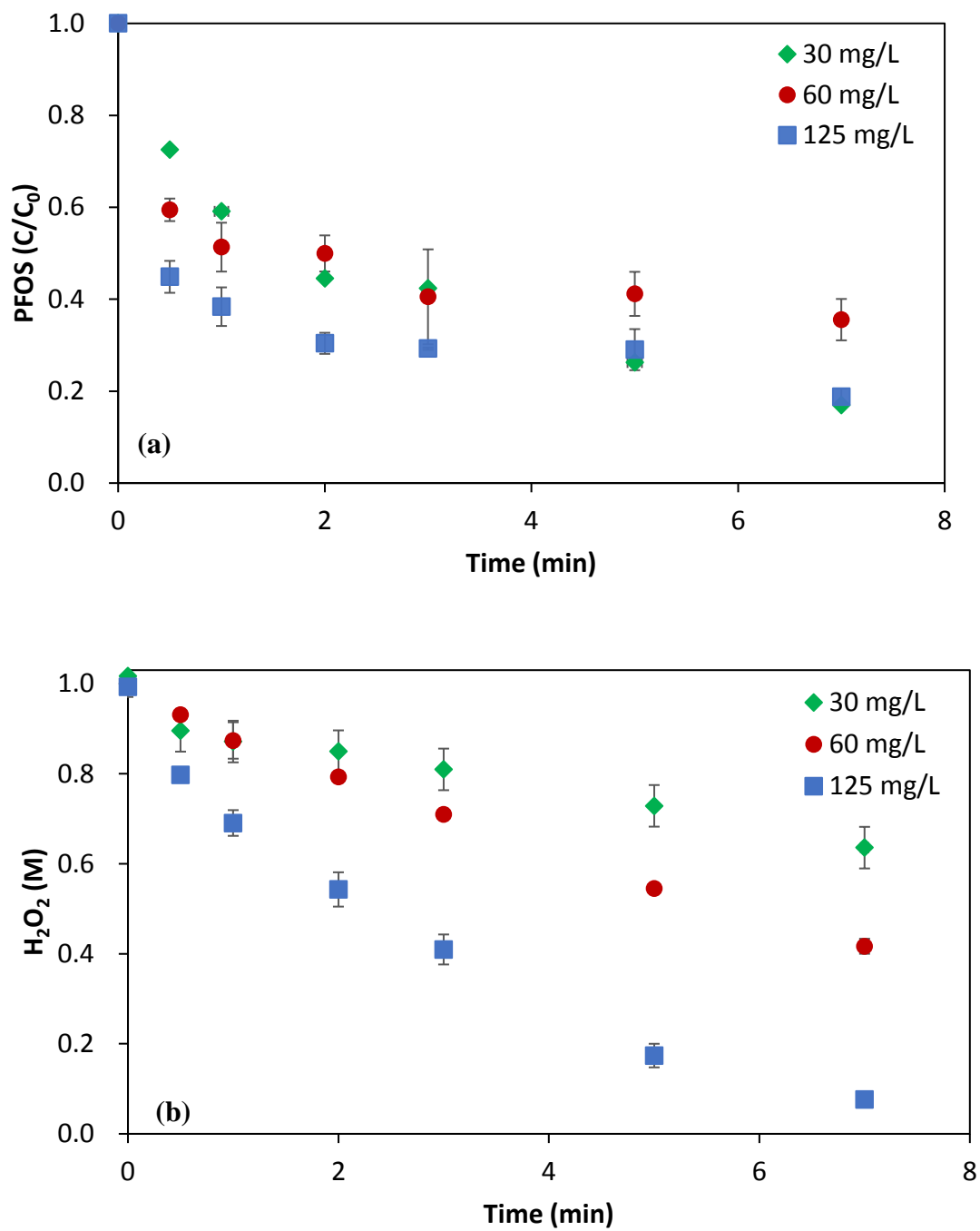


圖 5-6 不同 MnO_2 劑量下，(a) PFOS (b) H_2O_2 的降解情形

Initial H_2O_2 conc. = 1M, Initial PFOS conc. = $0.25 \mu M$, pH = 7.



c. 目標污染物濃度

在真實的水環境中，存在許多複雜的物質，可能會與目標污染物形成競爭反應，因此在特定操作參數下可以有多少目標污染物藉由此活化還原系統被降解是需要加以釐清的，本研究選定 0.1、0.25、1 μM 三個不同初始目標物濃度，透過不同濃度的變化情形，觀察反應系統可承受之目標污染物量，以利於後續應用階段判定適宜的操作條件。

圖 5-7 顯示 PFOA 及 PFOS 在不同初始濃度下，透過二氧化錳活化過氧化氫對其降解隨時間變化之去除率。對於 PFOA 來說 (圖 5-7(a))，在 0.1 μM 的初始濃度條件，可以在 1 分鐘內顯著觀察到降解，而 0.25 μM 和 1 μM 的條件，則有接近的去除趨勢，但換算成總量來說，在單位時間內，仍是以 1 μM 的條件有更多的目標污染物可以被降解。對於 PFOS 來說 (圖 5-7(b))，其在不同初始濃度條件下的去除趨勢又更顯著，分別是 $0.1 > 0.25 > 1 \mu\text{M}$ ，其中在 0.1 μM 的條件下可高達 95 % 以上之去除率，在 1 μM 的條件下，亦有接近 60 % 的去除率。整體而言，在同時固定 MnO_2 及 H_2O_2 濃度的條件下，目標污染物的去除效率會隨著系統中初始 PFOA 或 PFOS 的濃度提高而下降，因此在評估污染物可處理的濃度範圍時，需要同時考量多種待處理之目標污染物的濃度範圍，以達到預期之降解成效。

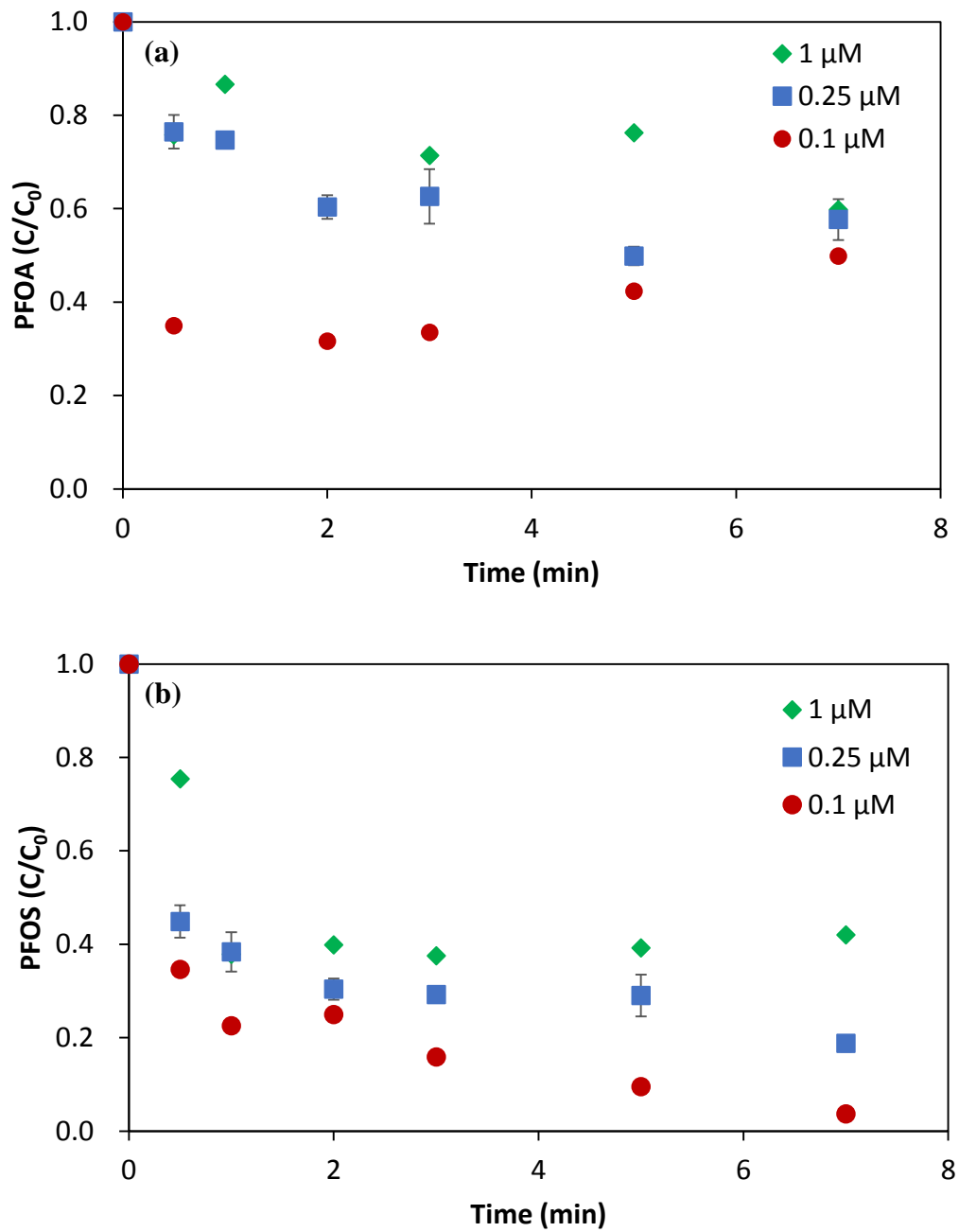


圖 5-7 不同污染物濃度下，(a) PFOA (b) PFOS 的降解情形

Initial H_2O_2 conc. = 1M, MnO_2 = 125 mg/L, pH = 7.



d. 不同初始 pH

針對不同 pH 條件下，PFOA 與 PFOS 在二氧化錳活化過氧化氫降解反應中的研究，由於超氧自由基的生成需在 pH 大於 5 的條件，加上鹼性環境可能使 H_2O_2 容易被分解，因此實驗設計選用初始 pH 5、7、9 三個條件來評估不同 pH 條件下對於目標污染物降解的影響。

圖 5-8 與圖 5-9 為 PFOA 及 PFOS 在不同初始 pH 下的去除效果與其 H_2O_2 濃度隨時間變化的情形。有文獻提及(Smith et al., 2015)，在低 pH 條件下得到較佳的降解效果，但在本研究中，pH 對於整體反應的降解無顯著影響 (圖 5-8(a)與圖 5-9(a))；值得注意的是，在 pH 9 的條件下， H_2O_2 快速被分解 (圖 5-8(b)與圖 5-9(b))，推測有其他機制加速 H_2O_2 降解，但與 PFOA 和 PFOS 的降解無關。綜合上述兩種情況，二氧化錳活化過氧化氫的反應機制應可有效地被應用在中性條件的水環境下，對於更複雜的真實地下水環境，本研究於下一章節針對一些重要的水質參數進行討論，評估此方法之真實環境應用性。

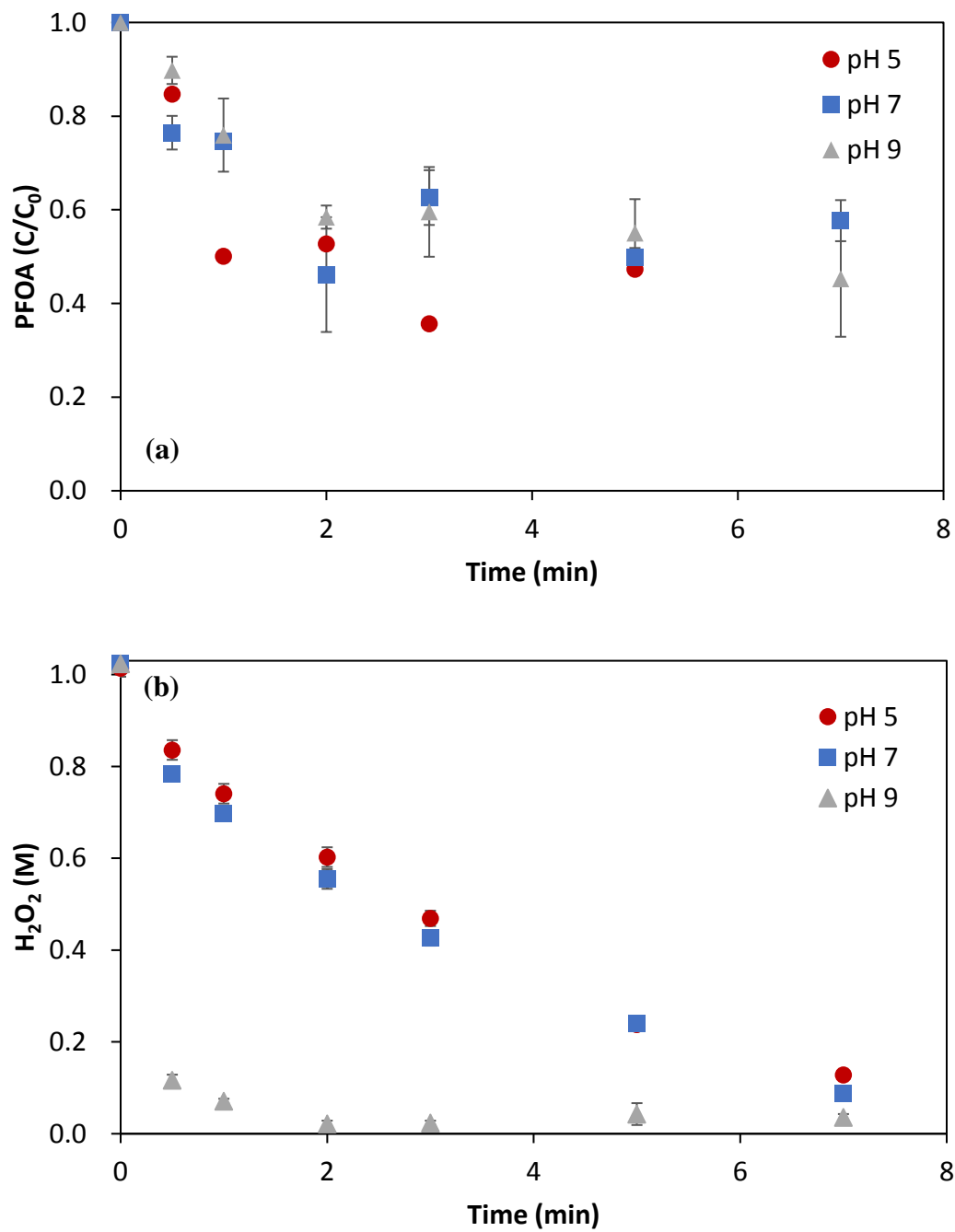


圖 5-8 不同初始 pH 下，(a) PFOA (b) H_2O_2 的降解情形

Initial H_2O_2 conc. = 1M, Initial PFOA conc. = $0.25 \mu\text{M}$, MnO_2 = 125 mg/L.



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

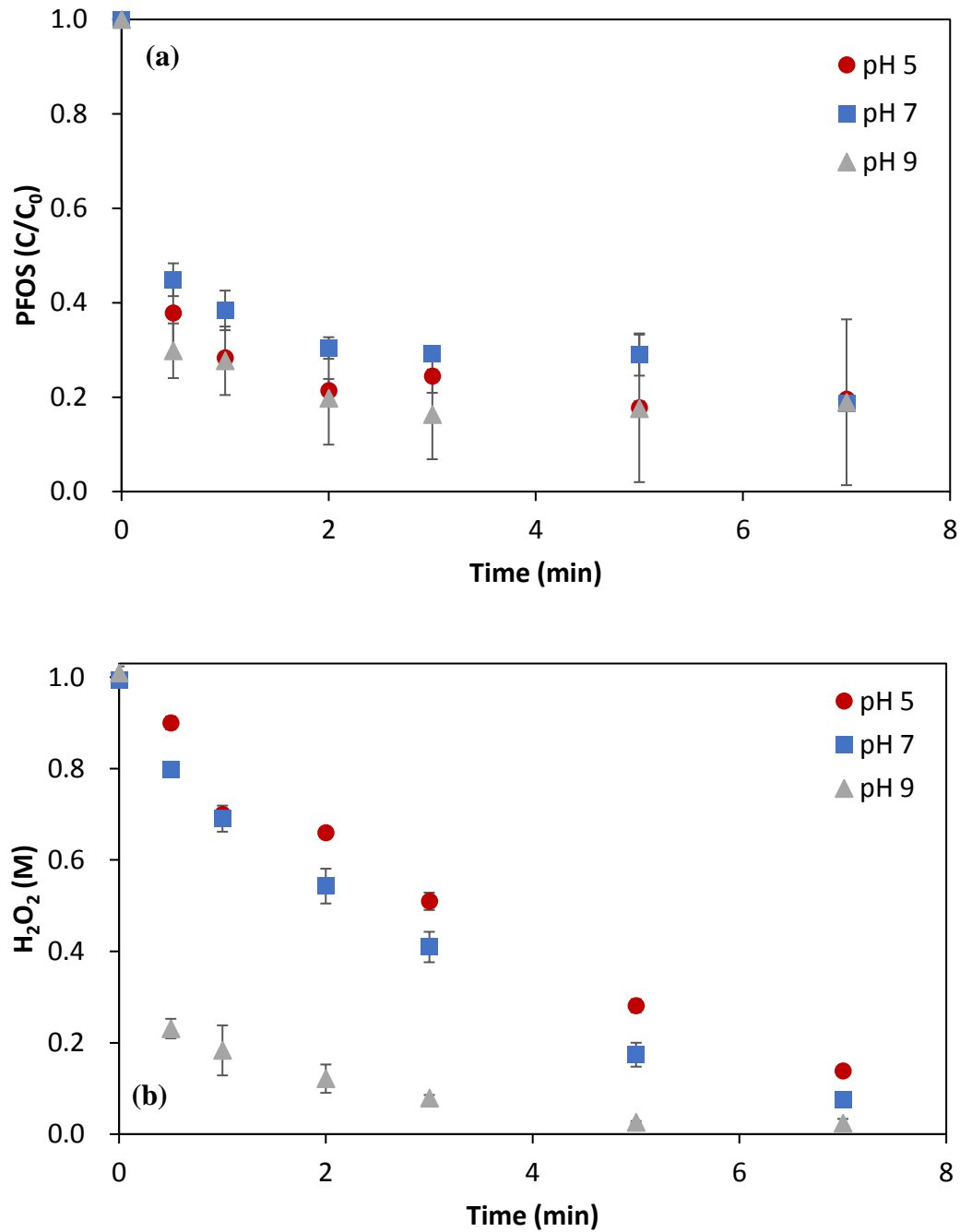


圖 5-9 不同初始 pH 下，(a) PFOS (b) H₂O₂ 的降解情形

Initial H₂O₂ conc. = 1M, Initial PFOS conc.= 0.25 μ M, MnO₂ = 125 mg/L.



5-3 地下水質參數測試

考量真實地下水環境的複雜性及本研究活化還原機制的應用性，接續的實驗內容將測試幾組不同濃度範圍的水質參數及真實地下水樣，以評估全氟辛酸及全氟辛烷磺酸在此活化還原系統的降解能力。

a. 水質參數

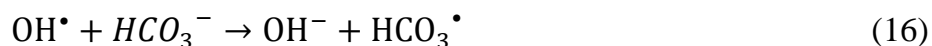
本研究所選用的水質參數包含氯離子(Cl^-)、碳酸氫根離子 (HCO_3^-)及天然有機物。在許多自由基降解機制相關的研究中，氯離子的存在常會與系統中的自由基進行反應，產生具有氧化能力的含氯自由基，Yu and Barker (2003) 提出氯離子和氫氧根自由基之連鎖反應 (反應式(11)-(15))，說明氯離子和氫氧根自由基反應可形成二氯自由基 (dichloride radical anion, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$)，二氯自由基可在快速連鎖反應生成氯氣排放，然而研究指出要達成此連鎖反應需要一些比較極端的條件，包括酸性環境、高氯離子濃度與低過氧化物濃度 (De Laat et al., 2004)，在一般水體環境中較不易發生，然而本研究之操作條件不同，有可能進一步參與反應，衍生出一系列具有毒性的副產物，因此在本研究中有必要加以探討其對活化還原反應系統的影響。

地下水中可能有高濃度的碳酸氫根存在而改變降解的效果，有文獻提及水中之碳酸氫根離子會對氫氧根自由基具有捕捉作用，在中性或偏鹼性的水體中，水中的碳酸氫根或碳酸根會和氫氧根自由基形成碳酸氫根自由基 (HCO_3^{\bullet})與碳酸根自由基 ($\text{CO}_3^{\bullet-}$)(反應式(16)-(17))，而此兩種自由基對有機污染物之降解速率遠低於氫氧根自由基，因此會較不利於降解 (Petri et al., 2011)。然而，另有文獻指出由上述反應生成之碳酸氫根自由基與碳酸根自由基可有助於氧化降解有機污染物 (Umschlag and Herrmann, 1999; Merouani et al., 2010; Pétrier et al., 2010)，其中水體中碳酸根與碳酸氫根除了和氫氧根自由基作用外，亦可和水中溶解態金屬離子發生錯合現象，或是加速水中金屬離子和 H_2O_2 之反應速率，如水中二價鐵離子和碳酸根反應後形成溶解態碳酸鐵 ($\text{FeCO}_3(\text{aq})$)，碳酸鐵和 H_2O_2 之反應速率大於二價鐵離子($\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$)，因此反應也會更加迅速 (Lipczynska-Kochany et al., 1995)，由上述可知，水體中的碳酸根亦可能對降解反應提供一定程度的貢獻，需加以釐清其影響。



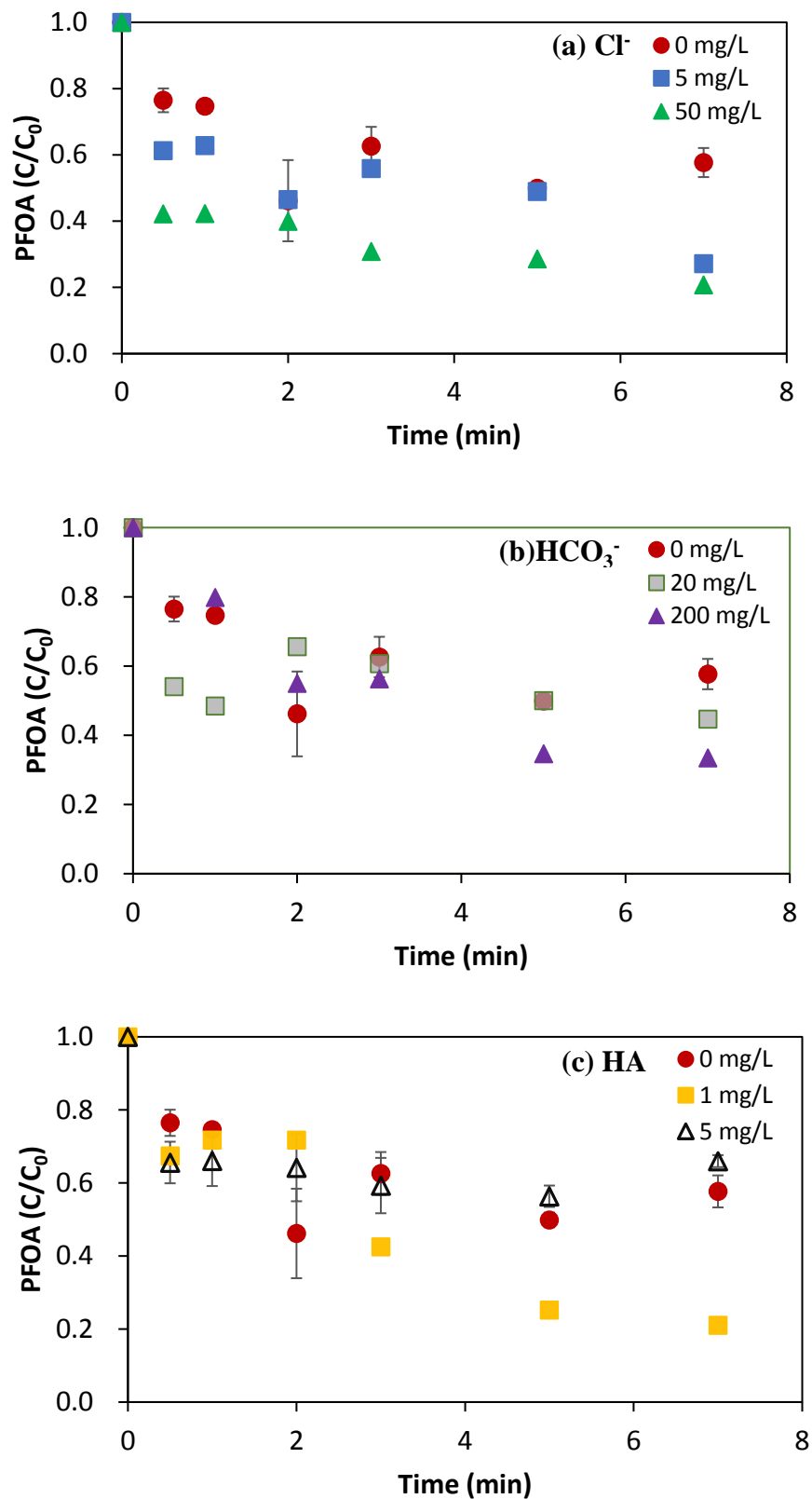


以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究



至於天然有機物 (Natural organic matter, NOM) 的部分，其為自然水體中之有機質來源，由於其具有較大的分子結構，可能會阻礙催化反應中表面反應的發生，造成降解效果的改變，有文獻發現不同濃度之 NOM 條件下， H_2O_2 被鐵離子分解的速率不同 (Crimi and Siegrist, 2005; Bissey et al., 2006)，抑或是污染物被吸附至 NOM 表面，使 H_2O_2 需先擴散到 NOM 表面才可攻擊污染物，增加表面擴散之難度，進而造成降解效率之下降 (Huling et al., 2009)。然而，有其他學者認為 NOM 的存在有助於整個降解反應的進行，如有研究發現 NOM 有助於 Fenton 法中氫氧根自由基的生成 (Huling et al., 2001)，其可能的原因為 NOM 可做為 Fenton 法中三價鐵離子還原成二價鐵離子之還原劑，使整體 Fenton 法可持續發生反應 (Vione et al., 2004)；本研究添加腐植酸 (HA) 於實驗水樣中以模擬自然水體中天然有機物存在情境，用以探討的地下水中天然有機物的存在對二氧化錳活化過氧化氫機制降解目標污染物的影響。

圖 5-10 及圖 5-11 顯示 PFOA 及 PFOS 在 $1\text{M H}_2\text{O}_2$ 、 125 mg/L MnO_2 的條件下，各別在不同水質參數環境中的去除效率，各水質參數使用的濃度分別為： $\text{Cl}^- = 0, 5, 50\text{ mg/L}$ 、 $\text{HCO}_3^- = 0, 20, 200\text{ mg/L}$ 與 $\text{HA} = 0, 1, 5\text{ mgC/L}$ 。比對 PFOA 及 PFOS 的降解結果，總體而言，在水中添加部分氯離子、碳酸氫根離子及腐植酸皆可以促進水中目標污染物的去除效率，其中以 PFOA 的變化效果更為顯著。以氯離子來說，提高濃度至 50 mg/L ，可在反應一開始即增加 40 % 的 PFOA 去除效率，推測在還原的條件下，氯離子可扮演不同的角色，但目前仍缺乏相關研究。在添加碳酸氫根離子的實驗中，亦能達到提升 PFOA 去除效率的效果，有可能是受到錯合現象的影響。在 HA 的系統中，值得一提的是，添加 HA 雖然會影響到 H_2O_2 被分解的速率 (圖 5-12)，但是系統中仍存在足夠的活性物質與 PFOA 反應，當 HA 提高至 5 mgC/L 時，高濃度的 HA 可能會阻礙 PFOA 與 H_2O_2 和 MnO_2 表面的反應產生之活性物質的接觸，因而沒有增加 PFOA 的去除效果。對於 PFOS 的去除效果來說，可能是 PFOS 相對可以與系統中的自由基快速地反應，當有足夠之反應含氧自由基存在時，即使有部分自由基與水質參數中的物質進行反應，也不會干擾 PFOS 反應的進行。我們可以根據此部分所得之初步水質參數影響，對照接下來真實地下水條件下的反應結果，進行驗證。

圖 5-10 不同水質參數下 (a) Cl^- (b) HCO_3^- (c) HA，PFOA 的去除效率

Initial H_2O_2 conc. = 1M, Initial, PFOA conc. = $0.25 \mu\text{M}$,

MnO_2 = 125 mg/L, pH = 7 (HCO_3^- 除外)



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

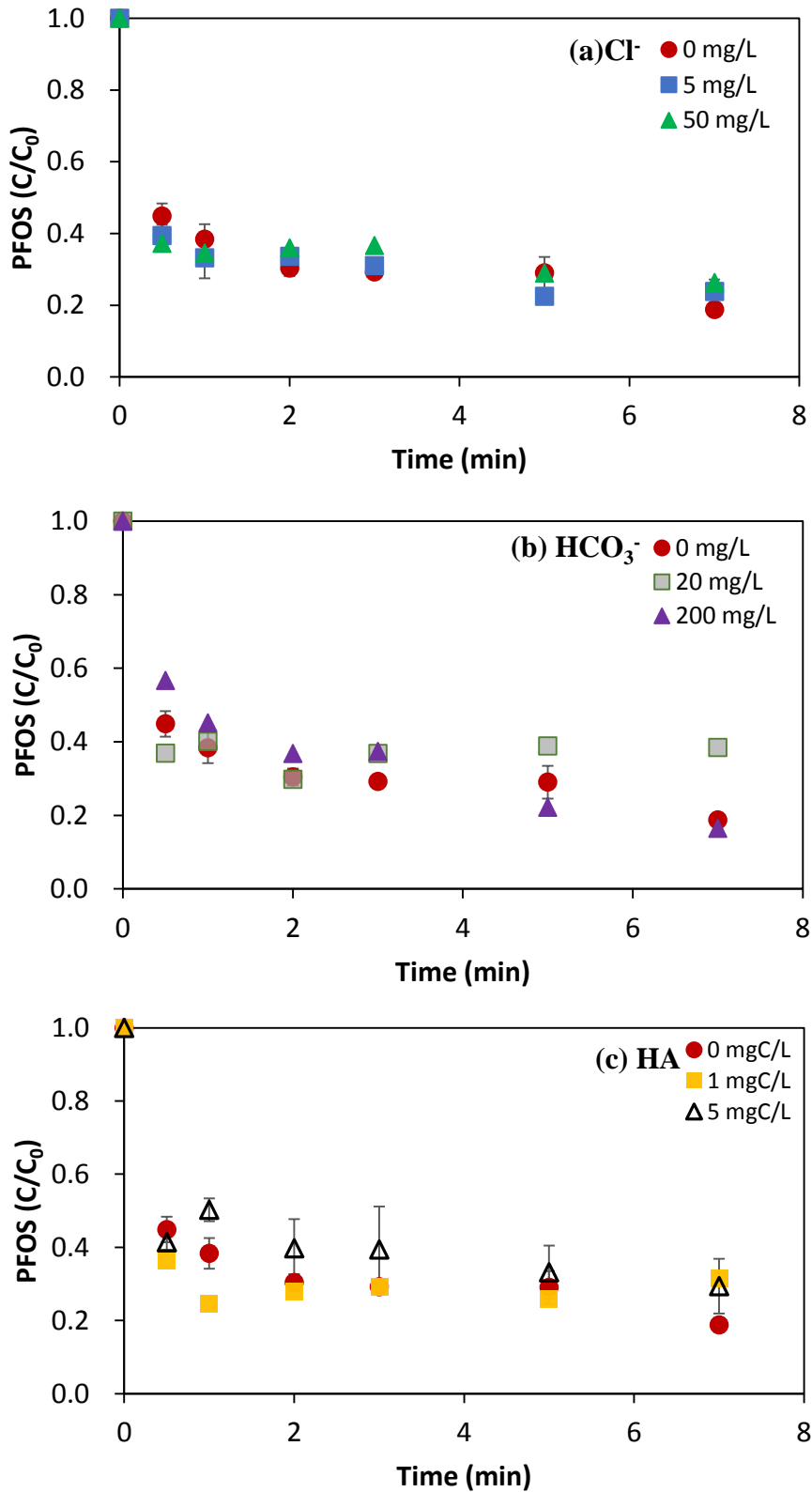


圖 5-11 不同水質參數下 (a) Cl^- (b) HCO_3^- (c) HA，PFOS 的去除效率

Initial H_2O_2 conc. = 1M, Initial PFOS conc. = $0.25 \mu\text{M}$,

MnO_2 = 125 mg/L, pH = 7 (HCO_3^- 除外)

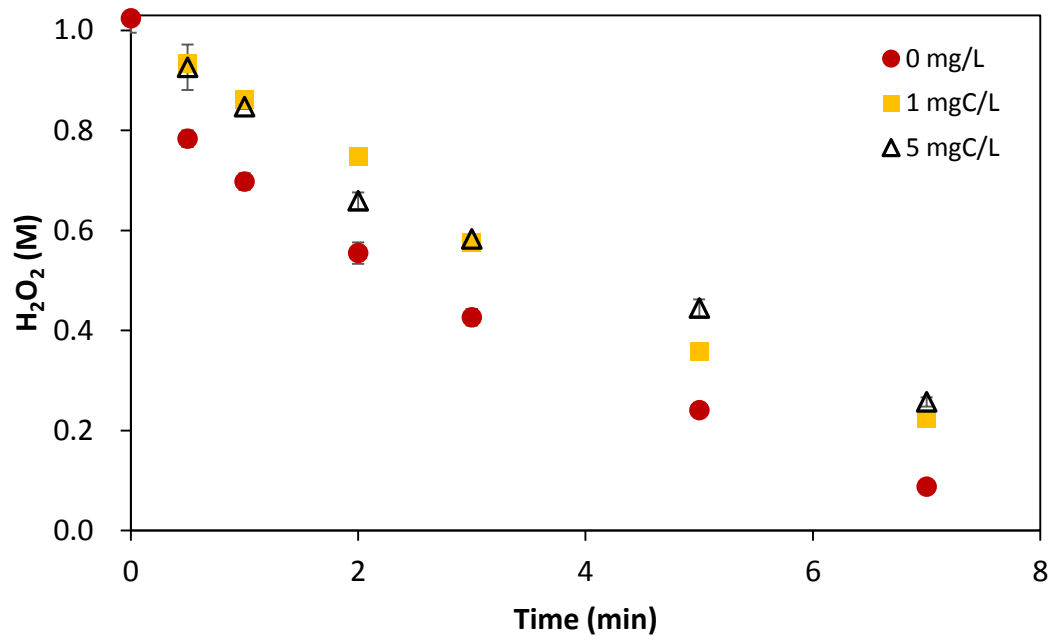


圖 5-12 H_2O_2 在含有 HA 水質條件下的濃度變化趨勢

Initial H_2O_2 conc. = 1M, Initial PFOA conc.= 0.25 μM , MnO_2 = 125 mg/L, pH = 7



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

b. 真實地下水測試

本研究採集北部與南部兩個不同地區之地下水水樣，比較不同區域特性之地下水對於使用本研究活化還原反應降解目標污染物的能力。相關之採樣地點及各項水質參數整理如表 5-1 所示，採集之地下水經由過濾後，以額外添加 PFOA 和 PFOS 的方式配製成批次式實驗所需之水樣，以進行降解實驗。

圖 5-13 顯示 PFOA 及 PFOS 在不同地域地下水環境下，以二氧化錳活化過氧化氫所造成的去除效率趨勢。由結果可以發現，不論是 PFOA 還是 PFOS，相對於去離子水，在兩種真實地下水環境下皆可提升其去除效率，呼應上述結果所提及的水質參數有利於提升目標污染物的去除效率。比對 PFOA 系統的實驗結果，南部地區水樣的 PFOA 去除效果在反應一開始 2 分鐘內即有最顯著的下降，推測應與系統中之氯鹽濃度較高有關。除了因為氯離子、碳酸氫根離子及腐植酸的因素促進水中 PFOA 的去除外，相比於單一水質參數的測試研究，PFOS 亦能在真實地下水中也有明顯增加的降解能力，推測不單受到以上水質參數的影響，在自然水體中仍存在更多複雜的因子，可促進二氧化錳活化過氧化氫對目標污染物的降解效率，這是在氧化處理系統中普遍致使目標污染物降解效果降低的主要限制因素，但使用本研究所提出之活化還原方法降解對於真實地下水中的 PFOA 及 PFOS 的降解是可行的，是後續值得加以研究的課題。

表 5-1 地下水水樣資料

採樣 地點	pH	氯鹽 (Cl ⁻ , mg/L)	硝酸鹽 (NO ₃ ⁻ , mg/L)	硫酸鹽 (SO ₄ ²⁻ , mg/L)	碳酸氫根 (HCO ₃ ⁻ , mg/L)	TOC (mgC/L)
北部	7.7	5.7	1.8	14.2	17.7	0.97
南部	8.54	57.7	1.9	65.5	182.3	0.82

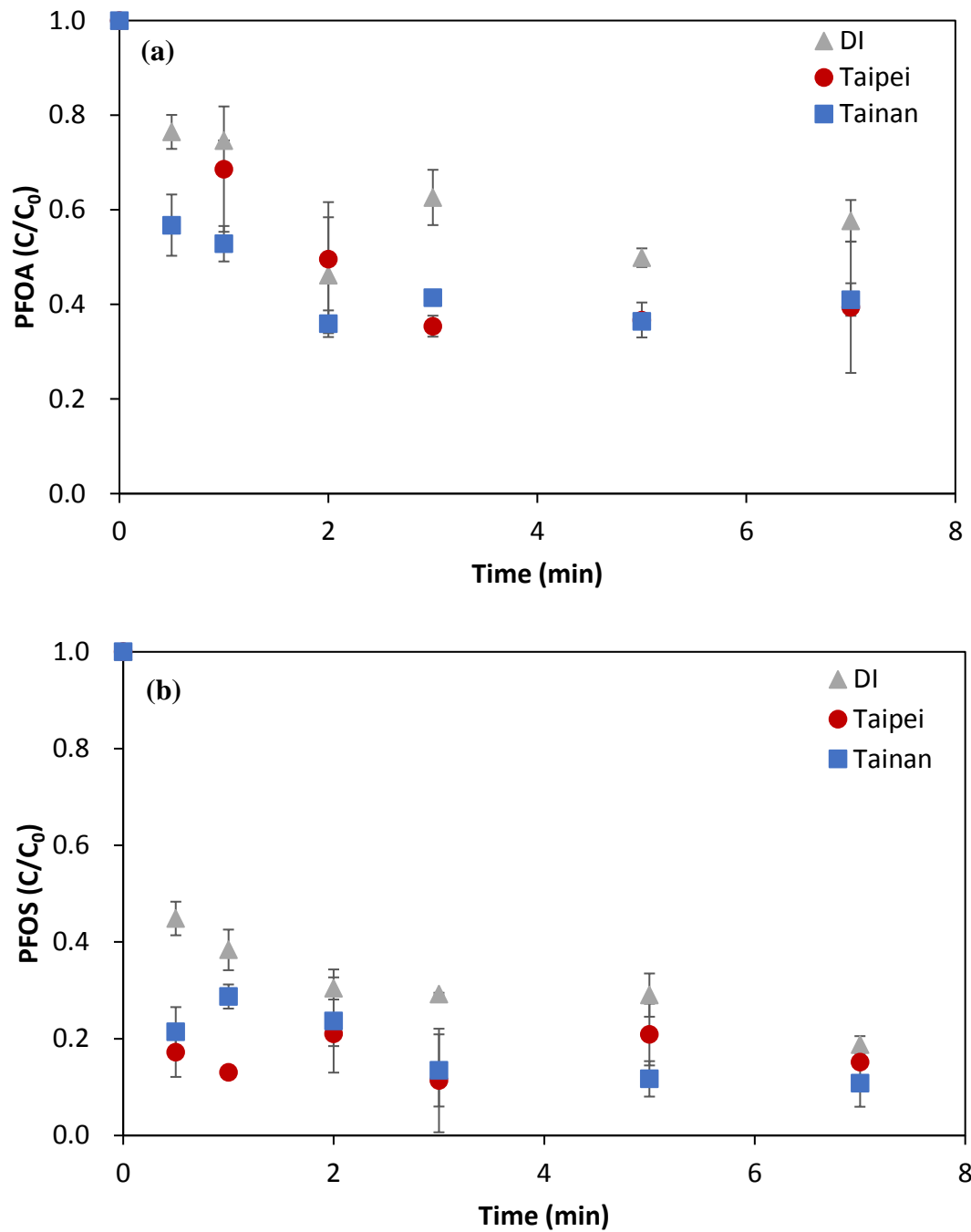


圖 5-13 不同區域地下水環境下，(a) PFOA 及(b) PFOS 的去除情形

Initial H_2O_2 conc. = 1M, Initial PFOA or PFOS conc.= 0.25 μM ,

MnO_2 = 125 mg/L, no pH adjustment.



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究



5-4 反應系統自由基鑑定

基於 5-2 及 5-3 節的實驗結果，此部分接著利用自由基捕捉劑 (Radical quencher) 及電子順磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR) 兩種方式鑑別反應系統中可能存在的自由基。這部分將使用 PFOS 的降解變化現象做為探討基準。

a. 自由基捕捉劑

圖 5-14 為 PFOS 及 H_2O_2 在有無自由基捕捉劑的條件下的降解情形，其中乙醇 (EtOH) 是催化反應中常用的自由基捕捉劑，被認為可以快速與反應系統中生成之硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和氫氧自由基 (OH^{\cdot}) 反應，叔丁醇 (TBA) 是判定系統中是否有氫氧自由基生成常用的氫氧自由基捕捉劑，1,4-苯醌 (BQ) 對超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 則有較快的反應速率，因此，添加上述的自由基捕捉劑於反應系統中，可用來判定催化反應過程中系統產生的自由基為何。

根據實驗結果，我們可以發現使用三種自由基捕捉劑皆會降低 H_2O_2 的活化速率 (圖 5-14(b))，對 PFOS (圖 5-14(a)) 的降解而言，存在有自由基捕捉劑的系統中會有不同程度的改變，對於可以捕捉氫氧自由基的乙醇和叔丁醇系統中，PFOS 幾乎無法被去除，推測可能存在大量的氫氧自由基於系統中且其能參與反應，但氫氧自由基在反應系統中所扮演的角色仍不明確，且此兩種自由基捕捉劑對於捕捉超氧自由基的能力尚無法判定，加上於高濃度的 H_2O_2 條件下，我們預期會超氧自由基的生成，因此我們繼續比對有無添加 1,4-苯醌於反應系統中的實驗結果，發現 1,4-苯醌的存在不會使 PFOS 的去除率減低，但考量 BQ 本身的溶解度較低，在本研究中所使用的濃度 (10 mM) 遠低於 H_2O_2 濃度 (1 M)，以及無法判定 BQ 與系統中自由基反應後是否會有其他機制產生，因此無法直接斷定無超氧自由基的生成，需利用電子順磁共振分析儀器進行更完善的佐證。整合上述 PFOA 及 H_2O_2 的變化，初步推測反應系統可能同時存在有氫氧根自由基及超氧自由基。



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

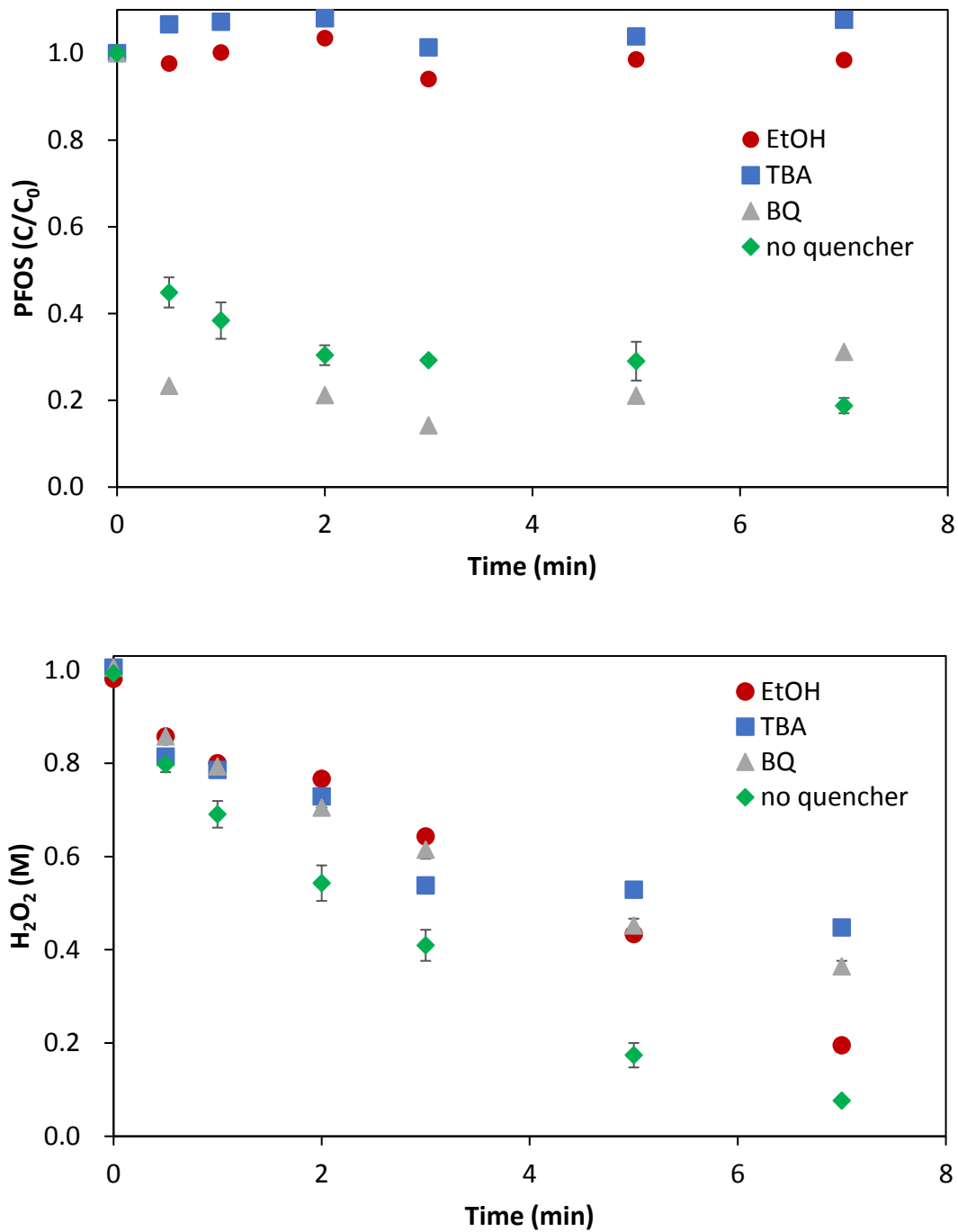


圖 5-14 不同自由基捕捉劑下 (a) PFOA (b) H₂O₂ 的降解情形

Initial H₂O₂ conc. = 1M, initial PFOS conc.= 0.25 μ M, MnO₂ = 125 mg/L,

EtOH = 5 M, BQ = 10mM, pH =7.



b. 電子順磁共振

圖 5-15 至圖 5-18 為 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 一系列反應系統之電子順磁共振(EPR)圖譜，實驗中加入 500 mM DMPO 作為自由基的螯合劑，在特定的儀器操作條件下，觀察不成對電子在磁場中的表現圖譜，利用圖譜判定系統中生成何種自由基加成物。

由圖 5-15 分析結果可知，在單獨只有 MnO_2 或 H_2O_2 的系統中，即有部分氫氧自由基的存在，因為本身的活性，使少部分的 H_2O_2 形成最常見的氫氧根自由基，且隨著 H_2O_2 濃度的增加，氫氧自由基加成物的訊號(■:DMPO-OH)也顯著增加，可用來解釋在控制實驗中可能造成些微目標污染物濃度降低的原因。圖 5-16 為在不同 H_2O_2 濃度條件下，添加 MnO_2 進行反應的結果。比對有無添加 MnO_2 的系統，可以發現反應系統的訊號有所改變，原本 DMPO-OH 的訊號減弱，且有其他的自由基產生(紅框處)。觀察不同 H_2O_2 濃度的組別，可以發現 H_2O_2 濃度在大於 0.5 M 以上，才有明顯自由基訊號的產生，符合文獻中提及需要高濃度的 H_2O_2 才有超氧自由基產生的可能。比對 $2\text{M H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_2$ 在不同反應時間下的訊號，可以觀察到隨著反應時間的增加， H_2O_2 消耗完畢後，即沒有自由基的產生。

圖 5-17 比對 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_2$ 系統在水中及乙醇中之反應結果，由於乙醇可以與系統中液相之氫氧自由基反應，因此可以用來排除反應系統中氫氧自由基的訊號，比對文獻及標準圖譜，我們可以得出在 H_2O_2 與 MnO_2 的反應系統中會有超氧自由基加成物訊號的產生(▲:DMPO-OOH)，但是其特徵峰位置與 DMPO-OH 有部分重疊，造成在水系統中兩者訊號的交疊，使原本 DMPO-OH 位置的訊號會變寬，且不易觀察到 DMPO-OOH 的產生。最後觀察系統在添加不同反應物後的結果(圖 5-16)，用以進一步確認系統反應的自由基及反應機制。TBA 亦可與反應系統中之氫氧自由基結合，因此在圖中可以顯著觀察到 DMPO-OOH 的訊號。而在 BQ 的系統中，我們也可以觀察到顯著 DMPO-OH 的訊號，代表系統中之超氧自由基應可被 BQ 所消耗。比對 PFOA 及 PFOS 存在的條件，相對於 TBA 和 BQ 的系統，DMPO-OOH 及 DMPO-OH 訊號皆顯著下降，代表系統中之超氧自由基及氫氧自由基可能都參與反應，且 PFOS 組別之剩餘訊號比 PFOA 弱，也證明 PFOS 在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MnO}_2$ 系統中的降解效果優於 PFOA。

綜合自由基捕捉劑實驗及電子順磁共振分析之結果，目前推論參與反應的自由基可能包含氫氧自由基與超氧自由基，且氫氧根自由基可與 H_2O_2 反應產生過羥基自由基(HO_2^\cdot)，可能為產生超氧自由基的其中一種機制，詳細的反應機制需要靠副產物分析做初步判定。本研究於現階段的實驗過程中額外嘗試副產物分析，然所得之結果並無偵測到任何短碳鏈全氟化物副產物，可能是目前的實驗條件設計所產生副產物濃度低於儀器偵測極限，抑或是反應機制確實執行一系列脫氟反應，為了深入釐清整體反應機制，建議後續應提高目標污染物之濃度進行實驗，搭配量測氟離



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

子濃度(目前實驗條件之氟離子濃度也低於偵測極限)，以得到完整的機制研究。

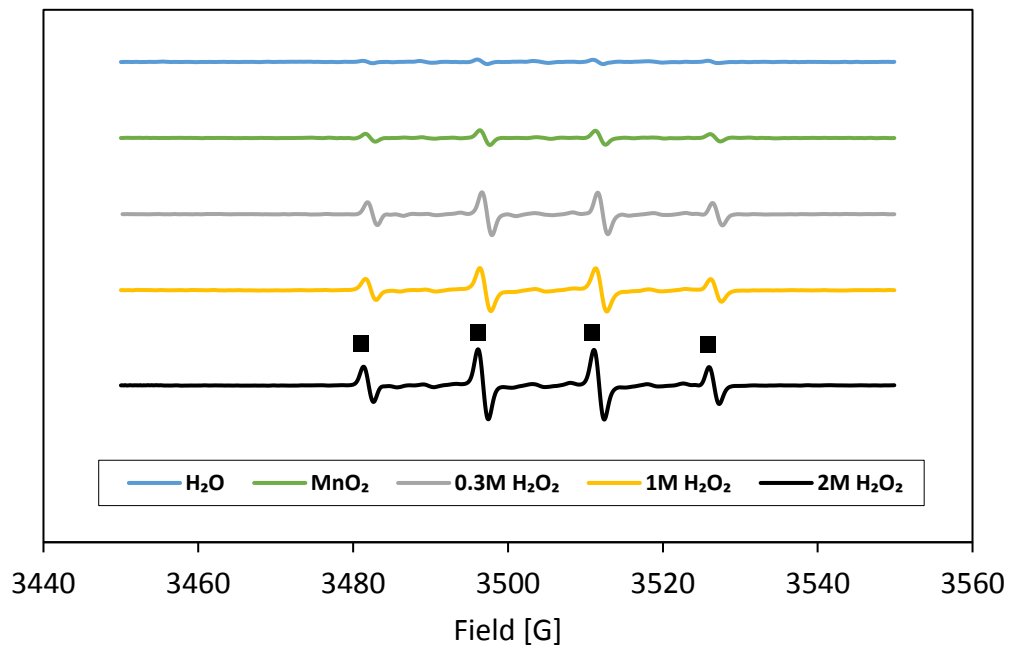


圖 5-15 在單獨 MnO_2 或 H_2O_2 系統中之 EPR 圖譜

$\text{MnO}_2 = 125 \text{ mg/L}$, $\text{DMPO} = 0.5\text{M}$, $\text{Power} = 2 \text{ mV}$, $\text{ModAmp} = 1 \text{ G}$.

(■ = DMPO-OH)

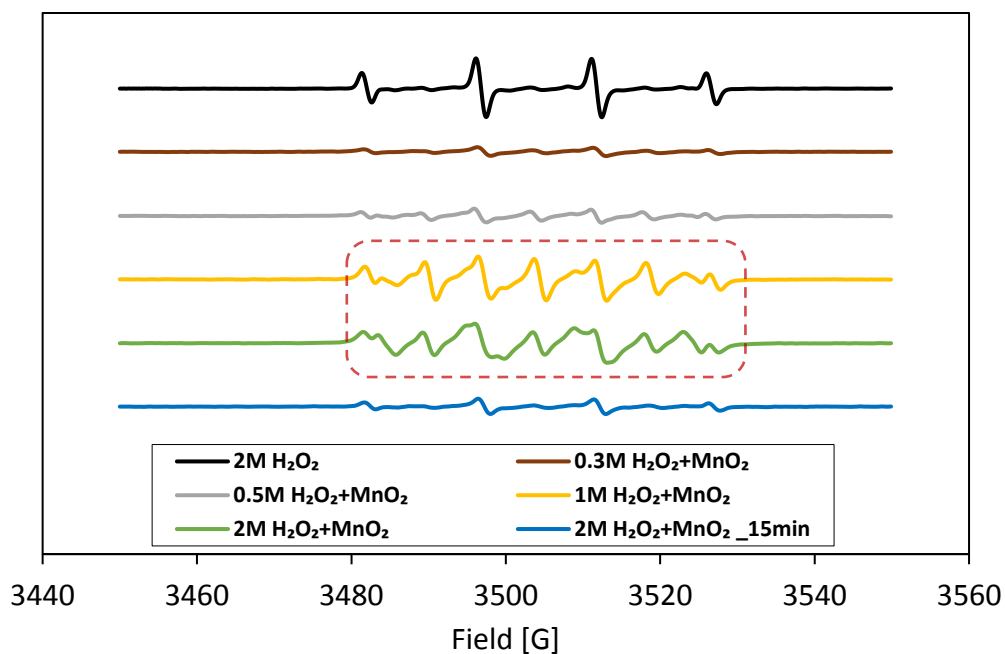


圖 5-16 MnO_2 活化不同 H_2O_2 濃度條件下之 EPR 圖譜

$\text{MnO}_2 = 125 \text{ mg/L}$, $\text{DMPO} = 0.5\text{M}$, $\text{Power} = 2 \text{ mV}$, $\text{ModAmp} = 1 \text{ G}$.



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

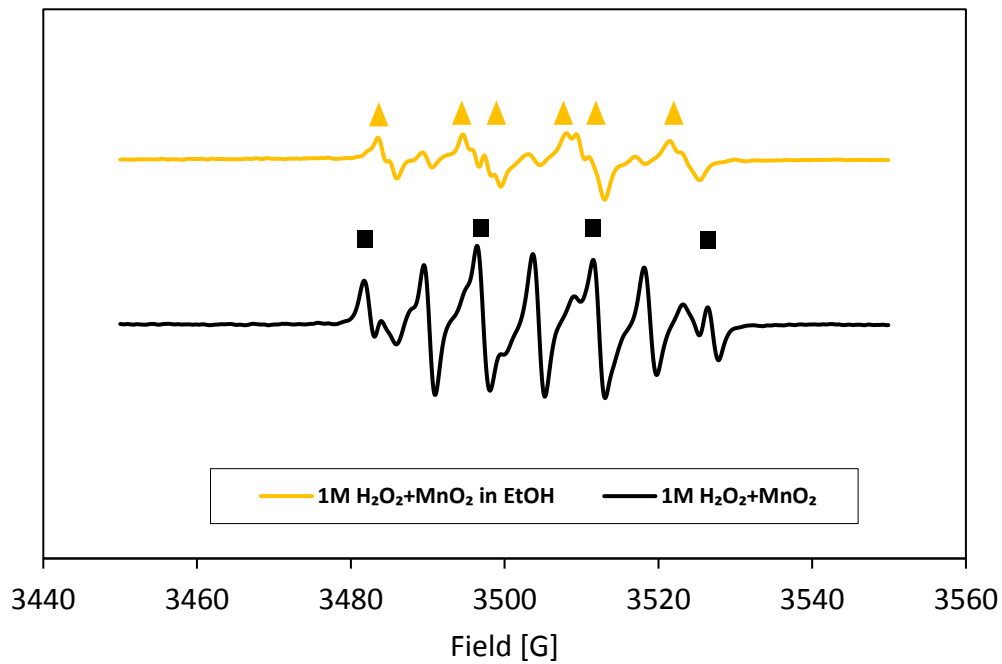


圖 5-17 MnO_2 活化 H_2O_2 在水中及乙醇中之 EPR 圖譜

$\text{MnO}_2 = 125 \text{ mg/L}$, $\text{DMPO} = 0.5\text{M}$, $\text{Power} = 2 \text{ mV}$, $\text{ModAmp} = 1 \text{ G}$.

(▲ = DMPO-OOH)

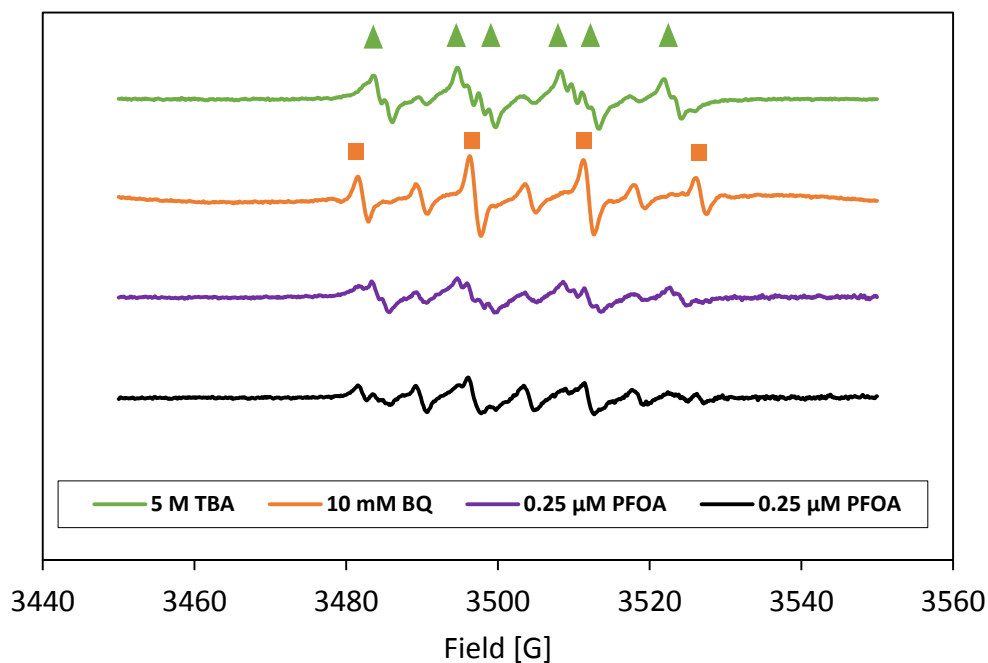


圖 5-18 MnO_2 活化 H_2O_2 在不同反應物中之 EPR 圖譜

$\text{H}_2\text{O}_2 = 1\text{M}$, $\text{MnO}_2 = 125 \text{ mg/L}$, $\text{DMPO} = 0.5\text{M}$,

$\text{Power} = 31.7 \text{ mV}$, $\text{ModAmp} = 0.25 \text{ G}$.



5-5 結論與建議

根據本年度之實驗結果，以下提出幾個結論與後續可再延伸之實驗建議：

1. 由背景控制實驗得知， MnO_2 及 H_2O_2 不會直接造成 PFOA 與 PFOS 的去除，但 MnO_2 具有直接活化 H_2O_2 的能力，在 $1\text{M H}_2\text{O}_2$ 、 125 mg/L 的條件下，於 7 分鐘內可降解 45 % PFOA 及 80% PFOS。
2. 不同反應劑量參數試驗中，高濃度 H_2O_2 、低目標污染物濃度可使 PFOA 及 PFOS 有較佳之去除效率，且系統之初始 pH 介於 5-9 間不影響降解效率，但就不同劑量條件下，需考量系統 H_2O_2 濃度隨時間存在的問題，選擇適當的 MnO_2 劑量。
3. 在真實地下水環境中，PFOA 及 PFOS 皆可有效被降解，除了受到自然水體中氯離子、碳酸氫根離子及腐植酸等因素影響外，可能還存在更多複雜的因素，後續進行更詳細的探討。
4. 綜合自由基捕捉劑實驗及電子順磁共振分析結果，目前推論參與反應的自由基可能包含氫氧自由基與超氧自由基，且氫氧根自由基可與 H_2O_2 反應產生過氧基自由基 (HO_2^\cdot)，可能為產生超氧自由基的其中一種機制。
5. 為了完善二氧化錳活化過氧化氫降解 PFOA 及 PFOS 之反應機制，後續將提高目標污染物濃度進行實驗，並搭配量測氯離子濃度，以驗證整個反應機制。



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究



第六章 參考文獻

- Bao, Y., Niu, J., Xu, Z., Gao, D., Shi, J., Sun, X., Huang, Q., 2014. Removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from water by coagulation: mechanisms and influencing factors. *Journal of Colloid and Interface Science*. 434, 59-64.
- Birkner, N., Nayeri, S., Pashaei, B., Najafpour, M. M., Casey, W. H., Navrotsky, A., 2013. Energetic basis of catalytic activity of layered nanophase calcium manganese oxides for water oxidation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 110(22), 8801-8806.
- Bissey, L. L., Smith, J. L., Watts, R. J., 2006. Soil organic matter-hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H_2O_2 propagations (modified Fenton's reagent). *Water Research*. 40(13), 2477-2484.
- Bokare, A. D., Choi, W., 2014. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*. 275, 121-135.
- Cheng, J., Vecitis, C. D., Park, H., Mader, B. T., Hoffmann, M. R., 2008. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects, *Environmental Science & Technology*. 42, 8057-8063.
- Cheng, J., Vecitis, C. D., Park, H., Mader, B. T., Hoffmann, M. R., 2010. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: Kinetic effects of matrix inorganics, *Environmental Science & Technology*. 44, 445-450.
- Cooper, J. M., 2018. Investigation of the Efficacy of in situ Degradation Methods for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) in Groundwater. University of Waterloo.
- Crimi, M. L., Siegrist, R. L., 2005. Factors affecting effectiveness and efficiency of DNAPL destruction using potassium permanganate and catalyzed hydrogen peroxide, *Journal of Environmental Engineering*. 131(12), 1724-1732.
- Deng, Y., Zhao, R., 2015. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment.



- Current Pollution Reports. 1(3), 167-176.
- De Laat, J., Le, G. T., Legube, B., 2004. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe (II)/ H_2O_2 and Fe (III)/ H_2O_2 . *Chemosphere*. 55(5), 715-723.
- Eschauzier, C., Beerendonk, E., Scholte-Veenendaal, P., De Voogt, P., 2012. Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain. *Environmental Science & Technology*. 46(3), 1708-1715.
- Fang, Z.-d., Zhang, K., Liu, J., Fan, J.-y., Zhao, Z.-w., 2017. Fenton-like oxidation of azo dye in aqueous solution using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ nanocomposites as catalysts. *Water Science and Engineering*. 10(4), 326-333.
- Fenton, H., 1894. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 65, 899-910.
- Furman, O., Laine, D. F., Blumenfeld, A., Teel, A. L., Shimizu, K., Cheng, I. F., Watts, R. J., 2009. Enhanced reactivity of superoxide in water—solid matrices. *Environmental Science & Technology*. 43(5), 1528-1533.
- Gomez-Ruiz, B., Ribao, P., Diban, N., Rivero, M. J., Ortiz, I., Urtiaga, A., 2018. Photocatalytic degradation and mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) using a composite TiO_2 -rGO catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 344, 950-957.
- Gu, Y., Dong, W., Luo, C., Liu, T., 2016. Efficient reductive decomposition of perfluorooctanesulfonate in a high photon flux UV/sulfite system. *Environmental Science & Technology*. 50, 10554-10561.
- Haber, F., Weiss, J., 1932. Über die Katalyse des Hydroperoxydes. *Naturwissenschaften*. 20(51), 948-950.
- Huling, S. G., Arnold, R. G., Sierka, R. A., Miller, M. R., 2001. Influence of peat on Fenton oxidation. *Water Research*. 35(7), 1687-1694.
- Huling, S. G., Kan, E., Wingo, C., 2009. Fenton-driven regeneration of MTBE-spent granular activated carbon—effects of particle size and iron amendment procedures. *Applied Catalysis B: Environmental*. 89(3-4), 651-658.
- Kang, N., Hua, I., 2005. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere*. 61(7), 909-922.
- Kim, E.-J., Oh, D., Lee, C.-S., Gong, J., Kim, J., Chang, Y.-S., 2017. Manganese oxide nanorods as a robust Fenton-like catalyst at neutral pH: Crystal phase-dependent



- behavior. *Catalysis Today*. 282, 71-76.
- Lee, Y. C., Lo, S. L., Chiueh, P. T., Chang, D. G., 2009. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate. *Water Research*. 43, 2811-2816.
- Lee, Y. C., Lo, S. L., Chiueh, P. T., Liou, Y. H., Chen, M. L., 2010. Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation. *Water Research*. 44, 886-892.
- Lei, Y., Chen, C. S., Tu, Y. J., Huang, Y. H., Zhang, H., 2015. Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by CuO-Fe₃O₄: Mechanism, stability, and effects of pH and bicarbonate ions. *Environmental Science & Technology*. 49, 6838-6845.
- Li, S., Zhang, G., Zhang, W., Zheng, H., Zhu, W., Sun, N., Zheng, Y., Wang, P., 2017. Microwave enhanced Fenton-like process for degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) using Pb-BiFeO₃/rGO as heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 326, 756-764.
- Li, X., Zhang, P., Jin, L., Shao, T., Li, Z., Cao, J., 2012. Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by indium oxide and its mechanism. *Environmental Science & Technology*. 46, 5528-5534.
- Lipczynska-Kochany, E., Sprah, G., Harms, S., 1995. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere*. 30(1), 9-20.
- Liu, C. S., Higgins, C. P., Wang, F., Shih, K., 2012. Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water. *Separation and Purification Technology*. 91, 46-51.
- Merino, N., Qu, Y., Deeb, R. A., Hawley, E. L., Hoffmann, M. R., Mahendra, S., 2016. Degradation and removal methods for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water. *Environmental Engineering Science*. 33(9), 615-649.
- Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., Pétrier, C., 2010. Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*. 175(1-3), 593-599.
- Mitchell, S. M., Ahmad, M., Teel, A. L., Watts, R. J., 2013. Degradation of perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed H₂O₂ propagation reactions.



- Environmental Science & Technology Letters. 1, 117-121.
- Moriwaki, H., Takata, Y., Arakawa, R., 2003. Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes. *Journal of Environmental Monitoring*. 5, 753-757.
- Northup, A., Cassidy, D. (2008). Calcium peroxide (CaO_2) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials*. 152(3), 1164-1170.
- Ohno, M., Ito, M., Ohkura, R., Mino, A. E., Kose, T., Okuda, T., Nakai, S., Kawata, K., Nishijima, W., 2014. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid mediated by iron in strongly acidic conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 268, 150-155.
- Pan, X., Cheng, S., Su, T., Zuo, G., Zhao, W., Qi, X., Wei, W., Dong, W., 2019. Fenton-like catalyst Fe_3O_4 @ polydopamine- MnO_2 for enhancing removal of methylene blue in wastewater. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 181, 226-233.
- Park, S., Lee, L. S., Medina, V. F., Zull, A., Waisner, S., 2016. Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6:2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation. *Chemosphere*. 145, 376-383.
- Petri, B. G., Watts, R. J., Teel, A. L., Huling, S. G., Brown, R. A., 2011. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide In situ chemical oxidation for groundwater remediation (pp. 33-88): Springer.
- Pétrier, C., Torres-Palma, R., Combet, E., Sarantakos, G., Baup, S., Pulgarin, C., 2010. Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions. *Ultrasonics Sonochemistry*. 17(1), 111-115.
- Pramanik, B. K., Pramanik, S. K., Suja, F., 2015. A comparative study of coagulation, granular-and powdered-activated carbon for the removal of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment. *Environmental Technology*. 36(20), 2610-2617.
- Qu, Y., Zhang, C., Li, F., Chen, J., Zhou, Q., 2010. Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water Research*. 44, 2939-2947.
- Rahman, M. F., Peldszus, S., Anderson, W. B., 2014. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. *Water Research*. 50, 318-340.
- Dismukes, G. C., 2013. Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of



- manganese oxides: structural requirements for catalysis. *Journal of the American chemical Society*. 135(9), 3494-3501.
- Sansotera, M., Persico, F., Pirola, C., Navarrini, W., Di Michele, A., Bianchi, C. L., 2014. Decomposition of perfluorooctanoic acid photocatalyzed by titanium dioxide: Chemical modification of the catalyst surface induced by fluoride ions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 148-149, 29-35.
- Shankar, A., Xiao, J., Ducatman, A., 2011. Perfluoroalkyl Chemicals and Chronic Kidney Disease in US Adults. *American Journal of Epidemiology*. 174, 893-900.
- Smith, B. A., Teel, A. L., Watts, R. J., 2004. Identification of the reactive oxygen species responsible for carbon tetrachloride degradation in modified Fenton's systems. *Environmental Science & Technology*. 38(20), 5465-5469.
- Smith, B. A., Teel, A. L., Watts, R. J., 2015. Destruction of 1, 1, 1-trichloroethane and 1, 2-dichloroethane DNAPLs by catalyzed H_2O_2 propagations (CHP). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 50(8), 846-854.
- Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Watanabe, I., Tanabe, S., Kannan, K., 2011. Fate of Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Research*. 45(13), 3925-3932.
- Tang, H., Xiang, Q., Lei, M., Yan, J., Zhu, L., Zou, J., 2012. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*. 184, 156-162.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy Inc. McGraw-Hill, Inc., New York.
- Teel, A. L., Finn, D. D., Schmidt, J. T., Cutler, L. M., Watts, R. J., 2007. Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering*. 133(8), 853-858.
- Tizaoui, C., Karodia, N., Aburowais, M., 2010. Kinetic study of the manganese-based catalytic hydrogen peroxide oxidation of a persistent azo-dye. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 85(2), 234-242.
- Trudel, D., Horowitz, L., Wormuth, M., Scheringer, M., Cousins, I. T., Hungerbuhler, K., 2008. Estimating consumer exposure to PFOS and PFOA. *Risk Analysis: An International Journal*. 28, 251-269.
- Umschlag, T., Herrmann, H., 1999. The carbonate radical ($HCO_3^{\cdot-}/CO_3^{\cdot-}$) as a reactive



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

- intermediate in water chemistry: kinetics and modelling. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*. 27(4), 214-222.
- USEPA, 2016. Lifetime health advisories and health effects support documents for perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate.
- Vierke, L., Staude, C., Biegel-Engler, A., Drost, W., Schulte, C., 2012. Perfluorooctanoic acid (PFOA) -- main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view. *Environmental Sciences Europe*. 24, 16-26.
- Vione, D., Merlo, F., Maurino, V., Minero, C., 2004. Effect of humic acids on the Fenton degradation of phenol. *Environmental Chemistry Letters*. 2(3), 129-133.
- Wang, Q., Wang, B., Ma, Y., Xing, S., 2018. Enhanced superoxide radical production for ofloxacin removal via persulfate activation with Cu-Fe oxide. *Chemical Engineering Journal*. 354, 473-480.
- Watts, R. J., Udell, M. D., Rauch, P. A., Leung, S. W., 1990. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*. 7(4), 335-345.
- Watts, R. J., Bottenberg, B. C., Hess, T. F., Jensen, M. D., Teel, A. L., 1999. Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. *Environmental Science & Technology*. 33(19), 3432-3437.
- Watts, R. J., ASCE, A. M., Howsawkung, J., Teel, A. L., 2005. Destruction of a carbon tetrachloride dense nonaqueous phase liquid by modified Fenton's Reagent. *Journal of Environmental Engineering*. 131.
- Watts, R. J., Sarasa, J., Loge, F. J., Teel, A. L., 2005. Oxidative and reductive pathways in manganese-catalyzed Fenton's reactions. *Journal of Environmental Engineering*. 131(1), 158-164.
- Watts, R. J., Teel, A. L., 2006. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*. 10(1), 2-9.
- Webster, G. (2010). Potential human health effects of perfluorinated chemicals (PFCs). http://www.nccch.ca/sites/default/files/Health_effects_PFCs_Oct_2010.pdf
- Xiao, F., Simcik, M. F., Gulliver, J. S. , 2013. Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by



- conventional and enhanced coagulation. *Water Research*. 47(1), 49-56.
- Yamamoto, T., Y. N., Sakai, S., Shibata, Y., 2007. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol. *Environmental Science & Technology*. 41, 5660-5665.
- Yu, X. Y., Barker, J. R., 2003. Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*. 107(9), 1313-1324.
- Yu, C., Li, G., Wei, L., Fan, Q., Shu, Q., Jimmy, C. Y., 2014. Fabrication, characterization of β -MnO₂ microrod catalysts and their performance in rapid degradation of dyes of high concentration. *Catalysis Today*. 224, 154-162.
- Zhang, Z., Guo, Y., Wang, Q., Louis, B., Qi, F., 2017. Heterogeneous Fenton-like reactions with a novel hybrid Cu–Mn–O catalyst for the degradation of benzophenone-3 in aqueous media. *Comptes Rendus Chimie*. 20(1), 87-95.
- Zhao, B., Zhang, P., 2009. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with β -Ga₂O₃ wide bandgap photocatalyst. *Catalysis Communications*. 10, 1184-1187.
- Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G., He, H., 2019. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 255, 117739-117754.
- Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, J., Yu, G., 2011. Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode. *Environmental science & technology*. 45, 2973-2979.



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

附錄

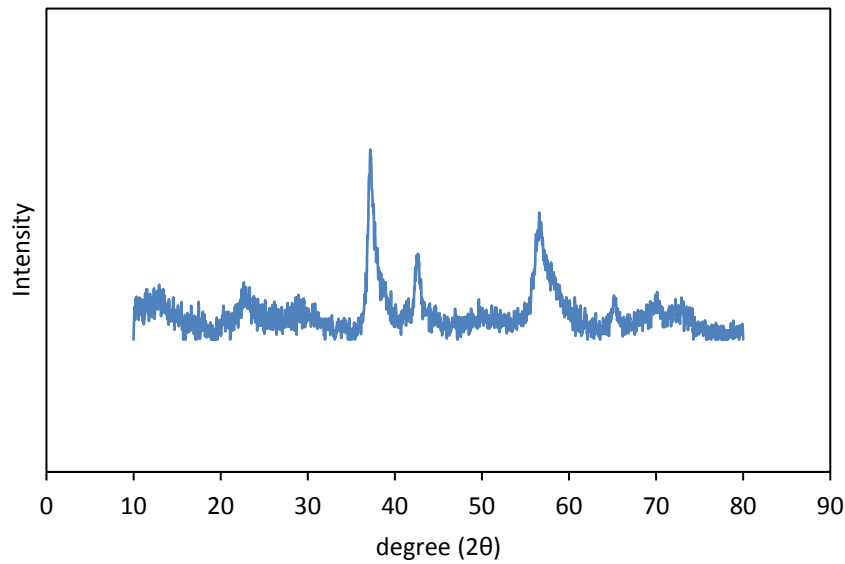


圖 1 MnO₂ XRD 圖譜

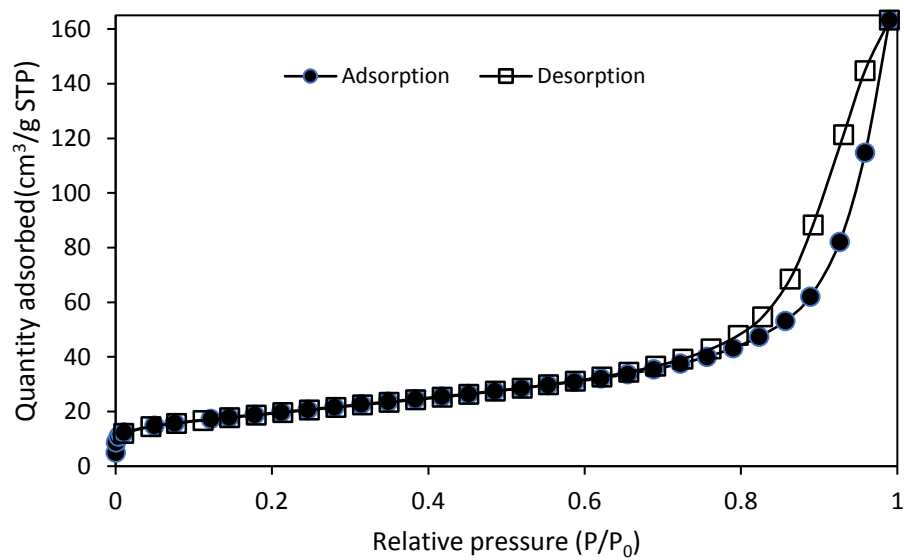


圖 2 BET 氮氣吸脫附曲線

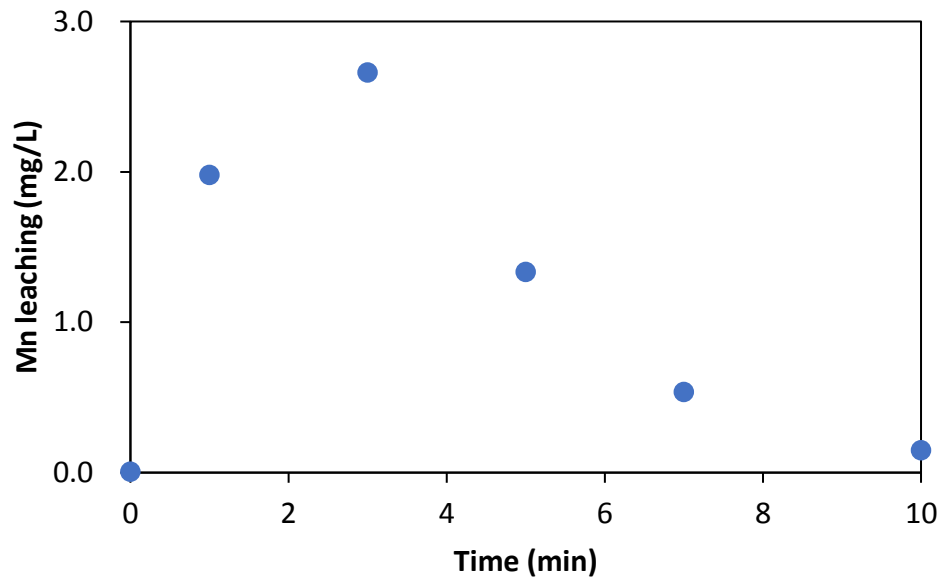


圖 3 MnO_2 活化 H_2O_2 反應下，錳離子溶出情形
Initial H_2O_2 conc. = 1M, MnO_2 = 125 mg/L, pH =7.



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

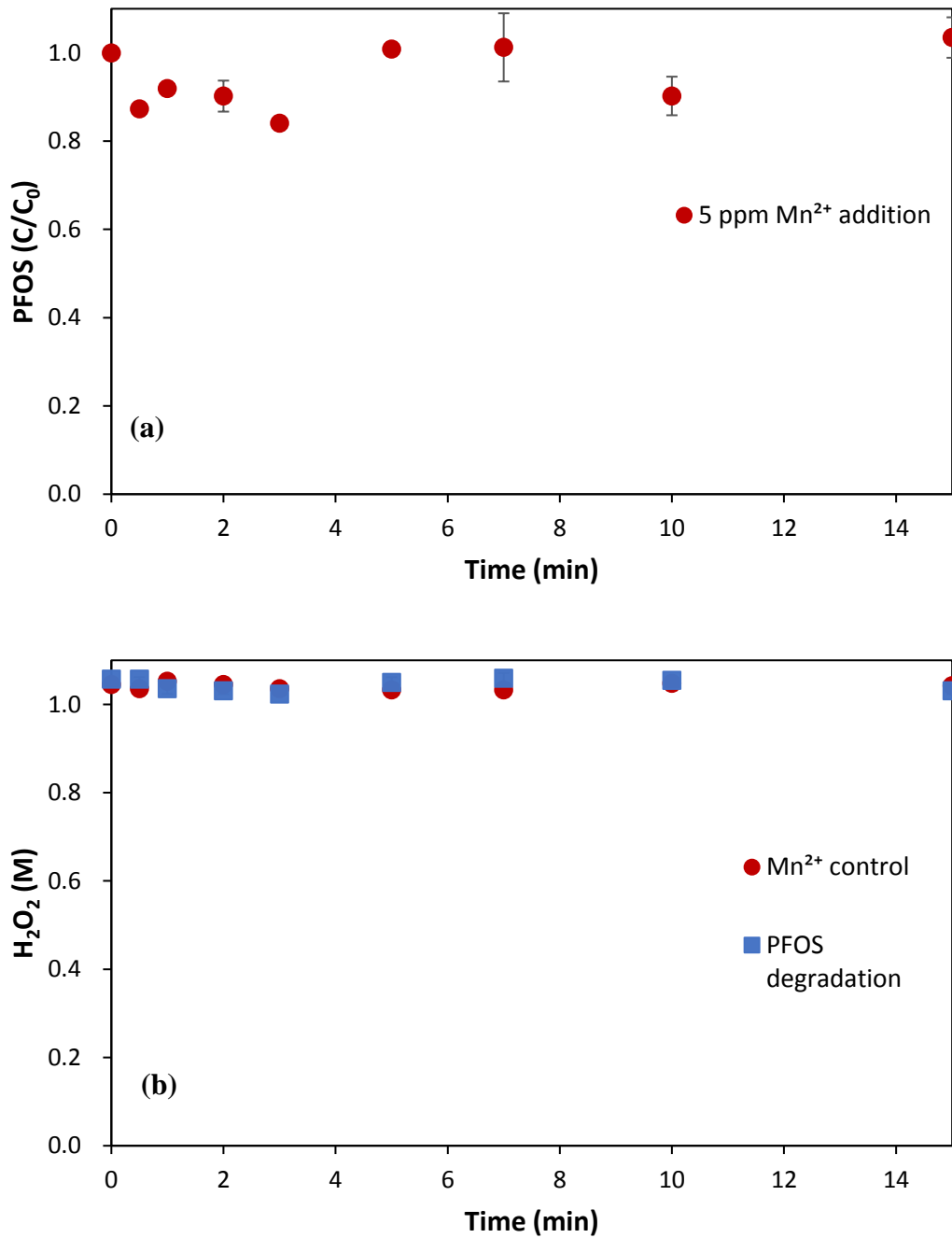


圖 4 添加二價錳離子對(a) PFOS 及(b) H_2O_2 之影響

Initial H_2O_2 conc. = 1M, Initial PFOS conc.= 0.25 μ M, Mn^{2+} conc. = 5 mg/L, pH=7.



Cu-Fe composite oxide 活化 $S_2O_8^{2-}$ 反應降解全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之試驗

一、銅鐵複合氧化物(Cu-Fe composite oxide)製備

Cu-Fe 複合氧化物使用 0.1 M 之硝酸鐵($Fe(NO_3)_3$)與硝酸銅($Cu(NO_3)_2$)以水熱法進行製備。將定量之硝酸鐵與硝酸銅溶於去離子水中，混和溶液以高濃度氫氧化鈉調整至 pH 10，產生沉澱物。將上述含有沉澱物之鹼性混和溶液倒至不鏽鋼高壓釜中，置於 $120^\circ C$ 高溫爐內 12 小時。待反應結束後溫度降至室溫，利用抽氣過濾方式濾除材料上層澄清液，並將剩餘固體部分以去離子水淋洗至中性，同時以抽氣過濾的方式將多餘水分去除，最後將所得之材料前驅物再置於 $110^\circ C$ 高溫爐中放至隔夜，即可得到銅鐵複合氧化物成品。簡易的製備流程可參考圖 5 所示，XRD 圖譜可參閱圖 6。

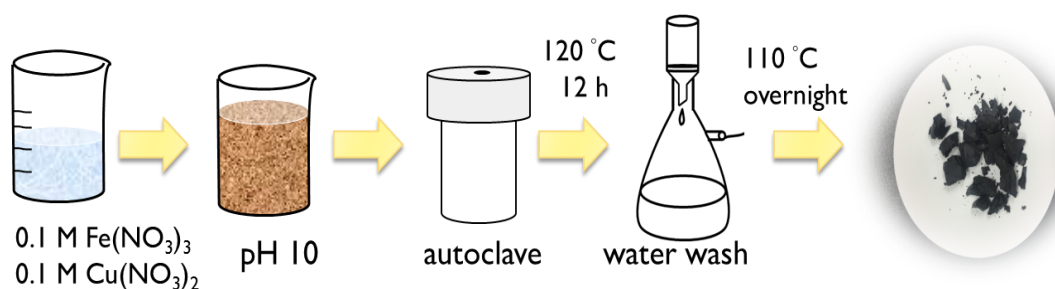


圖 5 銅鐵複合氧化物製備流程



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

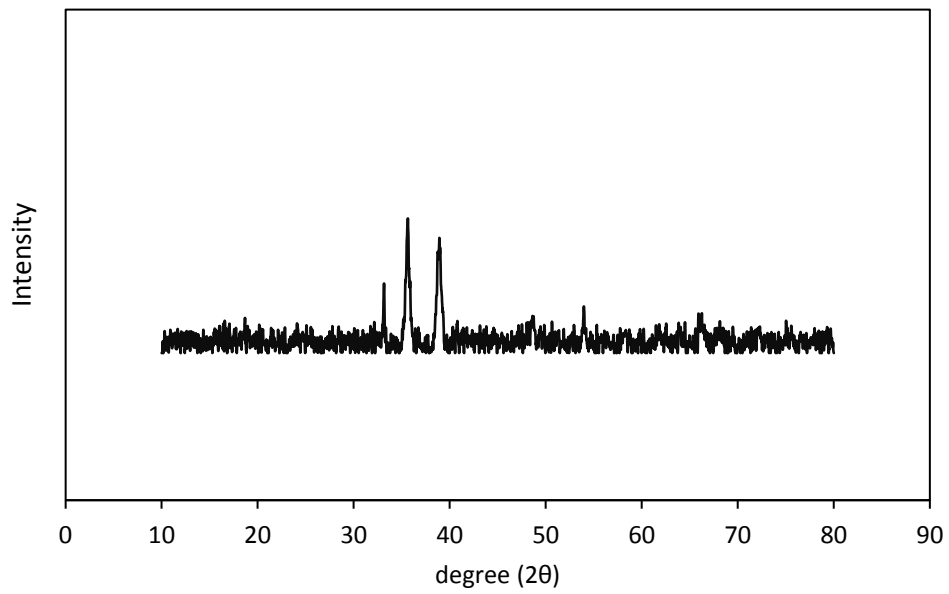


圖 6 Cu-Fe composite oxide XRD 圖譜



二、 初步試驗結果

1. 控制試驗

在 Cu-Fe composite oxide/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 活化還原反應的系統中，PFOA 皆無法在圖 7 中的任何操作條件下被去除

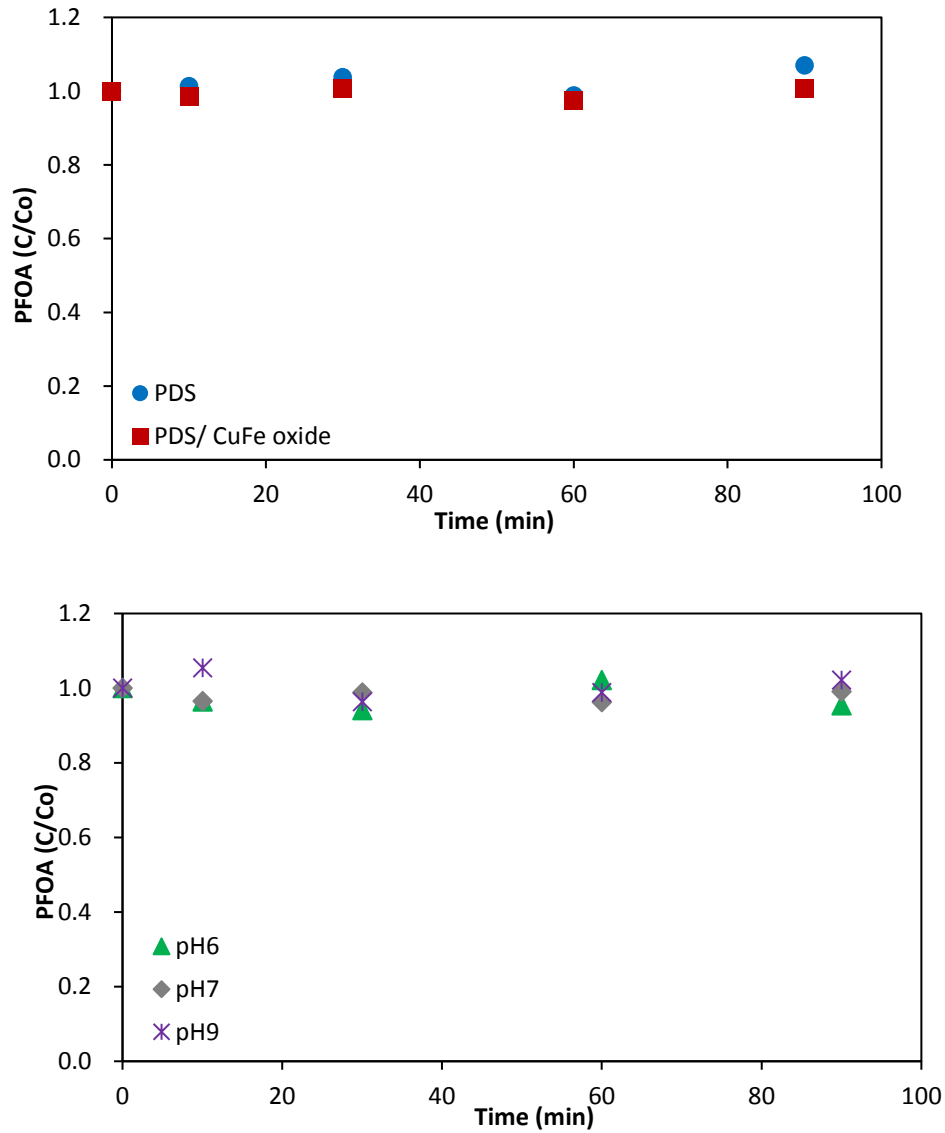


圖 7 不同操作條件下 PFOA 濃度變化情形

Initial PDS= 10 mM, Initial PFOA= 5 μM , Cu-Fe oxide =400 mg/L, pH=6.5



2. 反應系統自由基辨識

根據參考文獻所提出的反應機制，本活化還原系統之超氧自由基的產生是過二硫酸鹽直接與活化劑表面之高價態銅、鐵金屬離子($\equiv \text{Cu}^{2+}$, $\equiv \text{Fe}^{3+}$)作用而生成，雖然在上一部份的控制實驗中無法從目標污染物的變化加以驗證此機制，而我們依然能利用電子順磁共振分析直接觀察是否系統中可能存在的活性物質。

圖 8 顯示在 Cu-Fe composite oxide/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反應系統與 5 mM DMPO 反應的 EPR 圖譜變化，我們可以觀察到在只有銅鐵氧化材料或過二硫酸鹽的系統中，僅有很微弱的訊號產生，主要是以氫氧自由基為主，但在銅鐵氧化材料的系統中，還可以觀察到極小的超氧自由基訊號。然而，在同時含有 Cu-Fe composite oxide/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的系統中，產生的訊號則轉變為 DMPOX，推測可能是活化反應後產生之活性物質與 DMPO 結合後最終轉變成較穩定型態的 DMPOX。提高 PDS 的濃度至 15 mM，除了原本 DMPOX 的訊號外，還有微弱硫酸根自由基之訊號 (DMPO-SO_4)，推測來自部分高濃度的 PDS 被銅鐵材料表面活化所產生。

相對於 $\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 反應系統在 EPR 上可以明確的辨識出超氧自由基的訊號，此 Cu-Fe composite oxide/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反應系統尚無法驗證文獻中之結果，也解釋其目前對目標污染物較差的降解能力。後續除了調整實驗參數，仍可參考更多 EPR 的操作參數，嘗試更深入判定系統的反應機制。

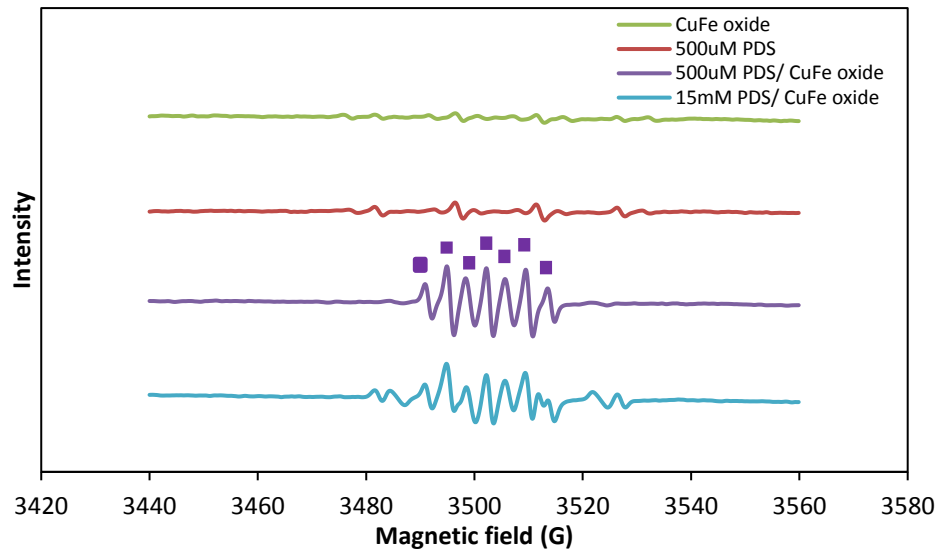


圖 8 Cu-Fe composite oxide/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反應系統中之 EPR 圖譜

CuFe oxide = 2 g/L, DMPO = 5 mM, pH=6. (■= DMPOX)



3. 不同劑量條件對目標污染物降解的影響

雖然目前在此活化還原系統降解目標污染物的表現不如預期，但仍可就不分不同劑量條件有所觀察到的現象進行初步探討。圖 9 及圖 10 分別顯示 PFOA、PFOS 及 PDS 在下列條件下的變化情形，圖例(X g/L/ Y μ M/ PDS)的表示分別代表有多少劑量的 CuFe oxide，目標污染物濃度及有無 PDS。

a. 活化劑劑量

由於在 EPR 分析系統中，銅鐵複合材料的存在可能導致有超氧自由基存在，因此調整實驗中活化劑劑量為 1 g/L 及 2 g/L，並觀察對 0.025 μ M PFOA 及 PFOS 的影響。根據圖 9 的結果目前觀察到幾個有趣的現象：(1) 不論是在 PFOA 或 PFOS 系統中，反應溶液中沒有加入 PDS 的組別(比對紅、藍與灰、綠)，可以有較好的目標污染物去除率，但反應機制為吸附作用或自由基反應，仍待釐清。初步推測是 PFOA ($pK_a < 3.8$) 及 PFOS ($pK_a < 1$) 在反應溶液中皆帶負電，而被吸附在材料表面上，當額外存在亦為帶負電的高濃度 PDS 時，產生競爭吸附，減緩目標污染物去除的效果，此結果後續可利用量測材料之等電點電位 (pH_{pzc}) 加以驗證；(2) 在沒有 PDS 的組別中(比對紅與藍)，含有 1 g/L 活化劑的反應具有較佳的去除結果，而在有 PDS 的組別中並沒有與劑量相關趨勢。觀察圖 10 PDS 的變化會發現在含有較高 CuFe oxide 劑量的條件下，PDS 亦減少的較快速，說明 CuFe oxide 表面應能提供特定的活化位置給 PDS 進行活化，PDS 及活化後的產物在此系統中所扮演的角色，則仍待確認。

b. 初始有機物濃度

關於不同初始濃度的影響，比對在沒有 PDS 的情況，存在較高濃度的有機物時，有較佳的去除效果，原則上當催化反應系統中有固定的反應位置與足夠的反應活性物質時，目標污染物隨時間變化應接近一階反應，但目前的實驗結果難以用此現象解釋，且有 PDS 存在時，PFOA 及 PFOS 的去除率亦明顯下降，代表本系統可能有其他作用機制存在。

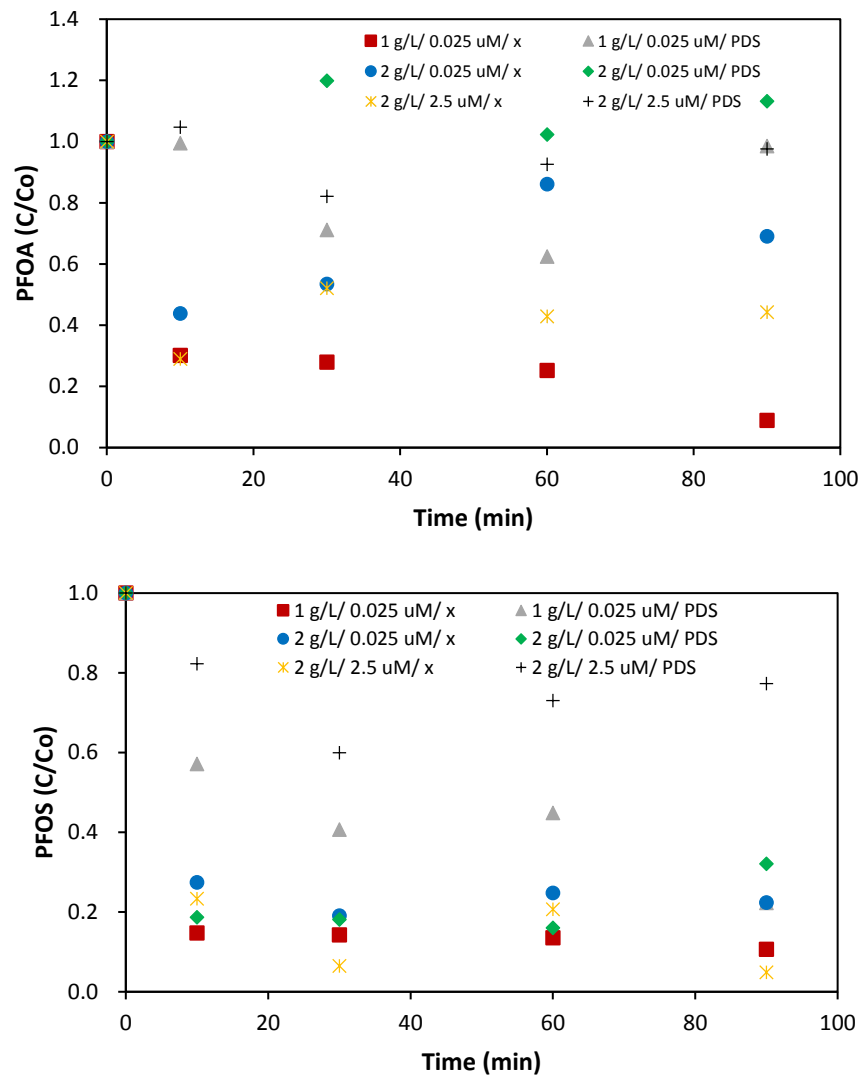


圖 9 不同活化劑劑量及目標污染物濃度下 (a) PFOA (b) PFOS 變化情形

Initial PDS= 500 μ M, pH=6. (CuFe oxide/PFOA or PFOS conc./PDS)



以活化還原方式降解地下水中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸之研究

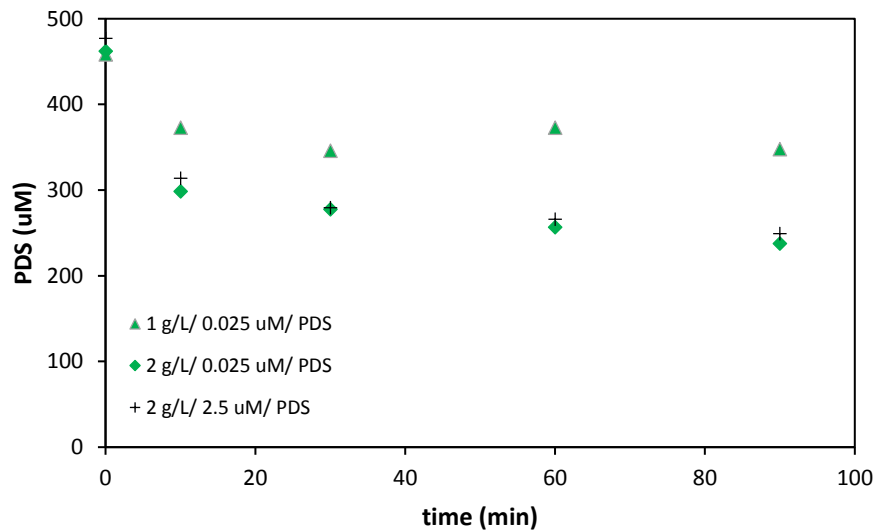
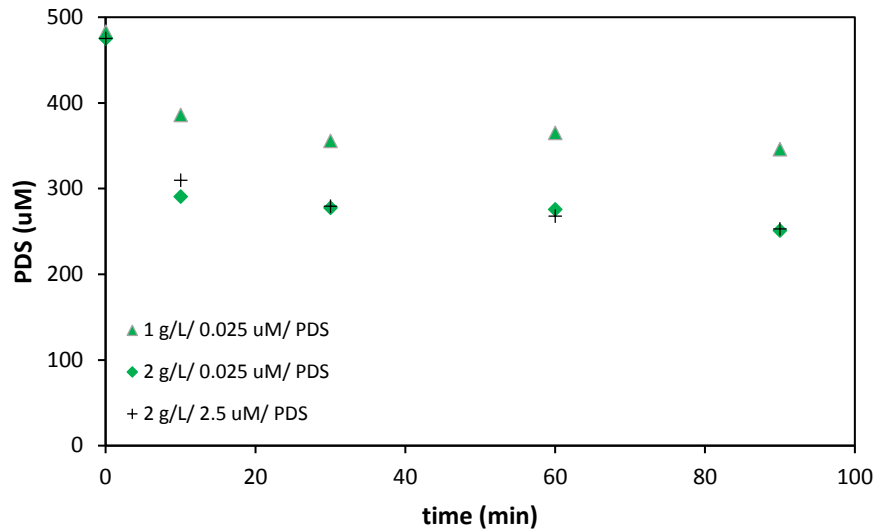


圖 10 不同活化劑劑量及目標污染物濃度下，PDS 於 (a) PFOA (b) PFOS 系統中濃度變化情形

Initial PDS= 500 μ M, pH=6. (CuFe oxide/PFOA or PFOS conc./PDS)

