

國立臺灣大學工學院環境工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master thesis

光還原法處理添加異丙醇之全氟辛酸水溶液

Photoreduction of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in
Isopropanol Aqueous Solution



顏維志

Yen, Wei-Chih

指導教授：於幼華 教授

Advisor: Yu, Yue-Hwa, Sc. D.

中華民國 99 年 7 月

July, 2010



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

光還原法處理添加異丙醇之全氟辛酸水溶液
Photoreduction of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in
Isopropanol Aqueous Solution

本論文係顏維志君 (R97541206) 在國立臺灣大學環境
工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 99 年 7 月 1 日
承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：



(簽名)

(指導教授)

陳奕宏

高純斌

系主任、所長

吳先琪

(簽名)



誌謝

在環工所兩年中經歷了很多很多很多的事情，愉快且充實，但也告一段落。

事情的完成是成果，展現在人們眼前的風景。旅途中匆匆一瞥的背後是無數看似細微的故事點滴匯聚而成。但因為親自走來，沿途一草一木在自己心中留下深刻的感觸。

於幼華老師——我的指導教授——的運籌帷幄；商能洲學長給予的實驗指導；北科大陳奕宏老師在實驗分析上的支持；林郁真老師在學業上的幫助與開明；吳先琪老師對我的支持與配合；實驗室同仁——宴伶、怡心、慧君、功賢、宗毅、儷滢——與同學們——常在 305 的諸位——的互通有無；朋友們、家人與親友的支援。還有來自對岸的協助：中科院城環所于昌平學長提供如此好的環境；王涵、王麗、李妍、周海瑞、許海麗、李義純、王敏，在實驗及生活上的幫忙；此外，也謝謝儀器中心的林立峰在分析上協助。

與上述諸位互動的種種——不論花費心思的討論或是無關緊要的閒談——最終化作向前的動力，鑄造成這篇文章。一方面是責任，一方面也是見證，見證了人生中的一段足跡。





摘要

全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 是全氟化物 (perfluorinated compounds, PFCs) 的一種，自 1950 年代被合成出來後，廣泛使用在聚合物、塗料等工業製程中。由於具有持久性有機污染物的性質，近年來 PFOA 在環境中的流佈途徑、及生態毒理機制已被廣泛的研究與重視。因此，本研究嘗試利用光 (紫外線) 還原反應的處理方式，探討在水溶液為無氧狀態下，初始 pH 值、電子提供者 (異丙醇) 濃度與觸媒 (二氧化鈦) 添加量對 PFOA 降解的影響。

研究結果顯示，在不添加二氧化鈦觸媒的情況下，不論 pH 值變化與添加異丙醇濃度為何，PFOA 在 24 小時反應時間的去除率都約在 20% 左右，但氟離子產率則隨初始 pH 值與異丙醇濃度的增加而上升。根據質譜儀的分析結果，未添加異丙醇時 PFOA 紫外線反應之降解產物以短鏈全氟羧酸為主，而含異丙醇環境下之降解機制則明顯不同，其中 $m/z=235[C_4F_9O]$ 為可能的中間產物。推測未添加異丙醇時，PFOA 以直接光解方式氧化成短鏈全氟羧酸，而在含異丙醇的環境下，短鏈全氟羧酸進一步產生自由基連鎖還原反應，因此產生更多的氟離子，尤其在鹼性環境下則有利於還原性更強的自由基產生。

在添加觸媒的光還原反應 PFOA 研究結果上，0.5 g/L 的二氧化鈦添加量有最佳的 PFOA 降解效果，然而在鹼性環境下 PFOA 降解不明顯，推測原因為二氧化鈦與 PFOA 在鹼性條件下均帶負電，在電性相斥的現象下，二氧化鈦無法發揮作用；在酸性溶液之不同異丙醇濃度環境下，PFOA 在 24 小時反應時間的去除率在 57 至 73% 之間，與未添加二氧化鈦觸媒的條件比較，已明顯提高甚多去除率。根據質譜儀的分析結果，未添加異丙醇時降解產物以短鏈全氟羧酸為主，而含異丙醇環境下之降解機制亦明顯不同，還原產物 $m/z=395[C_7F_{14}HCOO]$ 為可能的中間產物。推測未添加異丙醇時，PFOA 與二氧化鈦產生的電洞產生氧化反應，生成短鏈全氟羧酸；在含異丙醇環境下，異丙醇與電洞反應產生自由基，進一步還原 PFOA。綜合上述各反應條件，結果顯示添加 0.5 g/L 二氧化鈦、2 wt % 異丙醇與初始 pH3 的反應條件下，PFOA 有最佳的降解效果，24 小時反應時間有 73% 的降解率。

關鍵字：全氟辛酸、光還原反應、觸媒、電子提供者、二氧化鈦、異丙醇



Abstract

Perfluorinated compounds (PFCs) were used as an industrial raw material since 1950s, Perfluorooctanoic acid (PFOA) was one of these PFCs. PFOA has properties of persistent organic pollutants (POPs) and the characteristics of environmental fate and bio-toxicology had investigated widely in recent years. Based on above, this study investigated the photo-reduction (UV) of PFOA under various pH, electron donor (isopropanol, IPA) concentration and amount of catalyst (titanium dioxide, TiO_2) in anaerobic aqueous solution.

The experimental result showed that decomposition rate of PFOA was about 20% after 24 hours reaction time in all conditions of no titanium dioxide added. Moreover, higher pH value and isopropanol concentration implied higher fluoride ion yield in aqueous solution. According to the MASS analysis, the formation of short chain perfluorocarboxylic acids (PFCAs) were main byproduct under no IPA condition, and the reaction mechanism was significantly different with IPA aqueous solution. Especially, the intermediate compound of $m/z=235$ $[\text{C}_4\text{F}_9\text{O}]^-$ was inferred in IPA aqueous solution. In no IPA condition, direct photolysis was suggested the reaction mechanism to form shorter chain PFCAs. However, the byproduct of shorter chain PFCAs would induce into radical chain reaction and yield more fluoride ion in IPA aqueous solution, especially in alkaline condition.

In catalytic photo-reduction PFOA, the result exhibited that the 0.5 g/L of titanium dioxide (optimum dose) presented significantly higher PFOA removal rate than no TiO_2 condition. The PFOA removal rate could be ranged from 57% to 73% during 24 hours reaction time under various IPA concentrations in acidic condition. However, in alkaline condition PFOA did not display same high removal rate. The reason could refer that electrical repulsion between TiO_2 and PFOA caused by same negative surface charges in alkaline condition. Formation of short chain PFCAs were main byproduct under no IPA condition, and the reaction mechanism was also significantly different with IPA aqueous solution. The intermediate compound of $m/z=235$ $[\text{C}_7\text{F}_{14}\text{HCOO}]^-$ of reduced PFOA was inferred in IPA aqueous solution. PFOA react with electron hole which generated by UV/ TiO_2 to produce shorter chain PFCAs under no IPA added. In IPA aqueous solution, IPA reacts with electron hole to incur radical chain reaction and reduced PFOA. Summarizing, the highest PFOA removal efficiency of 73% during 24 hours reaction

time was under the condition of 0.5 g/L TiO₂, 2 wt% IPA and pH 3 in aqueous solution.

Key words: Perfluorooctanoic acid (PFOA), Photoreduction reaction, Catalyst, Electron donor, Titanium dioxide, Isopropanol.



目錄

誌謝.....	i
摘要.....	iii
Abstract.....	v
目錄.....	vii
圖目錄.....	xi
表目錄.....	xiii
第一章 緒論.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 全氟化物.....	3
2.2 全氟辛酸性質.....	5
2.2.1 全氟辛酸物化性質.....	5
2.2.2 全氟辛酸的持久性有機汙染物特性.....	6
2.3 全氟辛酸製造.....	8
2.4 全氟羧酸鹽製造、使用與排放.....	9
2.4.1 全氟羧酸鹽製造.....	12
2.4.2 氟聚合物製造與加工.....	13
2.4.3 氟聚合物分散液.....	14
2.4.4 水膜生成泡沫(Aqueous film forming foams, AFFF).....	15
2.4.5 消費及工業產品.....	15
2.4.6 PFOS 相關物質.....	15
2.4.7 氟調聚物相關物質.....	16
2.5 全氟羧酸環境濃度及規範.....	18
2.5.1 工業製程中產品或廢水全氟羧酸濃度.....	18
2.5.2 環境水體中全氟羧酸濃度.....	19
2.5.3 全氟羧酸濃度規範.....	19
2.6 全氟辛酸處理.....	20
2.6.1 高級氧化法.....	23

2.6.2	光化學法.....	25
2.6.3	電化學法.....	27
2.6.4	超音波.....	27
2.6.5	還原方法.....	28
2.6.6	小結.....	30
2.7	鹵化有機物的還原處理.....	30
2.7.1	UV 結合鹼性異丙醇還原有機鹵化物.....	30
2.7.2	光催化還原有機鹵化物.....	33
第三章	實驗方法.....	40
3.1	實驗內容.....	40
3.2	實驗材料.....	42
3.2.1	實驗藥品.....	42
3.2.2	實驗設備.....	44
3.2.3	反應槽.....	45
3.3	實驗步驟.....	45
3.3.1	UV 照射異丙醇溶液實驗.....	45
3.3.2	UV 照射添加觸媒之異丙醇溶液實驗.....	46
3.4	分析方法.....	47
3.4.1	樣品前處理.....	47
3.4.2	氟離子選擇電極.....	48
3.4.3	離子層析儀.....	48
3.4.4	高效液相層析儀.....	49
3.4.5	ABI 3200 Qtrap 質譜儀 Q1 掃描.....	51
第四章	結果與討論.....	52
4.1	UV 照射含異丙醇之 PFOA 水溶液.....	52
4.1.1	不使用 UV 之對照組實驗.....	52
4.1.2	溶液中 IPA 濃度對 PFOA 降解影響.....	53
4.1.3	初始 pH 值對 PFOA 降解影響.....	60
4.1.4	未添加 TiO ₂ 時 PFOA 光降解機制探討.....	67
4.2	UV 照射添加 TiO ₂ 與異丙醇之 PFOA 水溶液.....	69
4.2.1	不使用 UV 之對照組實驗.....	69
4.2.2	TiO ₂ 使用量對 PFOA 降解影響.....	71

4.2.3	初始 pH 值對 PFOA 降解影響.....	72
4.2.4	溶液中 IPA 濃度對 PFOA 降解影響.....	73
4.2.5	添加 TiO ₂ 時 PFOA 光降解機制探討.....	81
第五章	結論與建議.....	85
5.1	結論.....	85
5.2	建議.....	86
參考文獻	87
附錄一	92
附錄二	97
附錄三	99





圖目錄

圖 2.1-1 全氟辛酸.....	4
圖 2.1-2 氟調聚物 FTOH	5
圖 2.4-1 環境中全氟羧酸的來源.....	10
圖 2.4-2 氟調聚物製造流程.....	18
圖 2.6-1 PFOA 吸收光譜.....	25
圖 2.6-2 超音波降解 PFOS 機制圖	28
圖 2.7-1 P25 TiO ₂ 表面電荷與 PH 關係圖	35
圖 2.7-2 TiO ₂ 光催化還原二氧化碳	38
圖 3.1-1 實驗流程圖	41
圖 3.2-1 反應槽結構.....	45
圖 4.1-1 對照組實驗 (2 WT% IPA、初始 PH12)	52
圖 4.1-2 不同 IPA 濃度下 PFOA 降解情況及氟離子產率.....	53
圖 4.1-3 0、2 WT% IPA 時，PFOA 濃度與 F ⁻ 產率隨時間變化 (初始 PH12).....	54
圖 4.1-4 PFCAS 中間產物濃度隨時間變化圖 (0 WT% IPA、初始 PH12；SUM OF CARBON MASS 指 PFOA、PFHPA、PFHXA 的碳總值量).....	55
圖 4.1-5 PFCAS 中間產物濃度隨時間變化圖 (2 WT% IPA、初始 PH12；SUM OF CARBON MASS 指 PFOA、PFHPA、PFHXA 的碳總值量).....	56
圖 4.1-6 0 WT% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH12).....	57
圖 4.1-7 0 WT% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH12).....	57
圖 4.1-8 2WT% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH12).....	58
圖 4.1-9 2 WT% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH12).....	59
圖 4.1-10 2 WT% IPA、反應 36 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH12).....	59
圖 4.1-11 初始 PH 值對 PFOA 降解以及氟離子產率影響 (2 WT% IPA)	60
圖 4.1-12 初始 PH11、PH3 時，PFOA 濃度與 F ⁻ 產率隨時間變化圖 (2 WT% IPA)	61
圖 4.1-13 PFCAS 中間產物濃度隨時間變化圖 (2 WT% IPA、初始 PH11；SUM OF CARBON MASS 指 PFOA、PFHPA、PFHXA 的碳總值量).....	62

圖 4.1-14	PFCAS 中間產物濃度隨時間變化圖 (2 WT% IPA、初始 PH3 ; SUM OF CARBON MASS 指 PFOA、PFHPA、PFHXA 的碳總值量).....	62
圖 4.1-15	2 WT% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH10).....	64
圖 4.1-16	2 WT% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH10).....	64
圖 4.1-17	2 WT% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH 未調整).....	65
圖 4.1-18	2 WT% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH 未調整).....	65
圖 4.1-19	2 WT% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3).....	66
圖 4.1-20	2 WT% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3).....	66
圖 4.2-1	未照射 UV 之對照實驗 (2 WT% IPA、初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂)	70
圖 4.2-2	未照射 UV 之對照實驗 (2 WT% IPA、初始 PH12、0.5 G/L TiO ₂)	70
圖 4.2-3	TiO ₂ 添加量對 PFOA 降解影響 (2 WT%IPA、初始 PH3).....	71
圖 4.2-4	初始 PH 值對 PFOA 降解影響 (2 WT% IPA、0.5 G/L TiO ₂).....	73
圖 4.2-5	IPA 濃度對 PFOA 降解影響 (初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂).....	74
圖 4.2-6	PFCAS 中間產物濃度隨時間變化圖 (0WT% IPA、初始 PH3、0.5 G/LTiO ₂)	74
圖 4.2-7	PFCAS 中間產物濃度隨時間變化圖 (2WT% IPA、初始 PH3、0.5 G/LTiO ₂)	75
圖 4.2-8	0 WT% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂)	77
圖 4.2-9	0 WT% IPA、反應 36 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂)	77
圖 4.2-10	0.1 WT% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂)	78
圖 4.2-11	0.1 WT% IPA、反應 36 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂)...	78
圖 4.2-12	2 WT% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂)	79
圖 4.2-13	2 WT% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂)	79
圖 4.2-14	10 WT% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂)	80
圖 4.2-15	10 WT% IPA、反應 36 小時 Q1 掃描圖 (初始 PH3、0.5 G/L TiO ₂) ...	80

表目錄

表 2.1-1 全氟化物的主要類別.....	3
表 2.2-1 全氟辛酸物化性質一覽.....	5
表 2.2-2 PFOA 之 BCF 值.....	7
表 2.2-3 PFOS 及 PFOA 的毒理數據.....	7
表 2.3-1 PFOA 的工業製造程序.....	9
表 2.4-1 世界全氟羧酸製造及排放量.....	11
表 2.4-2 全球 APFO 生產量估計.....	12
表 2.4-3 2001 年世界氟聚合物產量 (中國與俄羅斯除外, 單位: 千公噸).....	14
表 2.5-1 工業製程中產品或廢水全氟羧酸全氟磺酸鹽濃度.....	18
表 2.5-2 環境水體中 PFOA 濃度.....	19
表 2.5-3 飲用水全氟化物健康風險限制.....	19
表 2.6-1 PFOA、PFOS 降解處理方法.....	21
表 3.1-1 實驗操作變因與主要控制變因.....	42
表 3.2-1 實驗使用藥品.....	42
表 3.2-2 二氧化鈦性質一覽表.....	43
表 3.2-3 實驗儀器設備.....	44
表 4.2-1 UV 光解相關實驗比較.....	84



第一章 緒論

1.1 研究動機

全氟化物 (perfluorinated compounds, PFCs) 從 1950 年代開始被製造使用 (Organization for Economic Co-operation and Development [OECD], 2007b)，因為化學性質穩定、具形成穩定泡沫的能力與降低表面張力的性質，被廣泛應用在塗料、消防泡沫、紡織等行業上 (Prevedouros, Cousins, Buck, & Korzeniowski, 2006)。隨著全氟化物的生產、使用、廢棄、排放，這些物質——例如全氟羧酸 (perfluoroalkyl carboxylates, PFCAs) 及其前驅物質——在人體及野生動物體內被發現，且範圍遍及全球，因而引起科學家以及政府組織的注意 (Prevedouros, et al., 2006)。在眾多全氟化物中，全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 與全氟辛烷磺酸鹽 (perfluorooctane sulfonate, PFOS) 被認為是引起環境污染的主要全氟化物 (de Voegt & Saez, 2006; 羅兆君, 2007)。

2000 年起，全球主要 PFOS 製造商，3M 公司決定逐漸停止生產 PFOS 及其相關物質 (OECD, 2007b)，2008 年，歐盟開始限制 PFOS 的使用，並預計於 2011 年達到全面限制 (Paul, Jones, & Sweetman, 2009)，美國前環保署長 Stephen L. Johnson 也在 2006 年發起一項 PFOA 的減產計畫，目前有八家生產工廠參與 (<http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>)。但到目前為止，因為無法找到適當的替代品，PFOS 在半導體產業的使用仍會持續 10 至 15 年，直到新的替代品可以被量產為止 (Tang, Fu, Robertson, Criddle, & Leckie, 2006)。

PFOA 與 PFOS 在世界各地的水體、沉積物、動物組織皆有被測量出，且具持久性、生物累積性、毒性，PFOA 與 PFOS 於 2005 年被列在持久性有機污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 候選名單中 (Paul, et al., 2009; Yu, Zhang, Deng, Huang, & Yu, 2009)，而 PFOS 已在 2009 年被列在持久性有機污染物的名單之中 (<http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/tabid/673/language/en-US/Default.aspx>)，在替代物質出現前，為減緩 PFOA 與 PFOS 的排放與環境累積，可以在工廠等具較高濃度 (可至數百 ppm) 污染源頭處便先進行處理。本研究希望以紫外線 (ultraviolet, UV) 結合異丙醇 (isopropyl alcohol, IPA) 的還原性脫氟方法，去除工廠

製程中所含高濃度全氟化物廢水，特別是同時產生全氟化物及 IPA 廢水之產業，例如半導體產業。

1.2 研究目的

本研究希望藉由還原方式，藉由添加電子提供者（異丙醇）、觸媒（ TiO_2 ）至溶液中，並以 UV 照射，達到 PFOA 的降解，研究目的如下：

1. 探討 pH 值、IPA 濃度、 TiO_2 添加量對 PFOA 降解效率的影響。
2. 分析 PFOA 降解生成之中間產物及探討可能反應機制。



第二章 文獻回顧

2.1 全氟化物

本研究所探討的物質為全氟化物中的全氟辛酸。全氟化物的主要種類如表 2.1-1 所示，包含全氟磺酸鹽 (PFASs)、磺胺 (SAs)、全氟羧酸 (PFCAs)、氟調聚合物 (fluorotelomer) 等 (Rayne, Forest, & Friesen, 2009)。

表 2.1-1 全氟化物的主要類別

	R=OH; sulfonic acid (PFSA)
	R=F; sulfonyl fluoride (PFSF)
	R=NH ₂ ; sulfonamide (SA)
	R=NH(CH ₃); N-methyl sulfonamide (NMeSA)
	R=NH(CH ₂ CH ₃); N-ethyl sulfonamide (NEtSA)
	R=NH(CH ₃) ₂ ; N, N-dimethyl sulfonamide (NNdiMeSA)
	R=NH(CH ₂ CH ₃) ₂ ; N,N-diethyl sulfonamide (NNdiEtSA)
	R=N(CH ₂ CO ₂ H); sulfonamidoacetate (SAA)
	R=N(CH ₂ CO ₂ H) (CH ₃); N-methyl sulfonamidoacetate (NMeSAA)
	R=N(CH ₂ CO ₂ H) (CH ₂ CH ₃); N-ethyl sulfonamidoacetate (NEtSAA)
	R=N(CH ₂ CH ₂ OH); sulfonamidoethanol (SE)
	R= N(CH ₂ CH ₂ OH) (CH ₃); N-methyl sulfonamidoethanol (NMeSE)
	R= N(CH ₂ CH ₂ OH) (CH ₂ CH ₃); N-ethyl sulfonamidoethanol (NEtSE)
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}_{2n+1}\text{C}_n - \text{C} - \text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	
$C_x; x = n$	
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}_{2n+1}\text{C}_n - \text{C} - \text{OH} \end{array} $	Ccarboxylic acid (PFCA)
$C_x; x = n+1$	

$F_{2n+1}C_n-R$ R=CH₂CH₂OH; fluorotolemer alcohol (FTOH)

R=CH₂CO₂H; fluorotolemer acid (FTAc)

$C_x; x = n$ R= CH₂=CH₂; fluorotolemer olefin (FTOl)

資料來源：Rayne, et al., 2009

從文獻中可針對全氟羧酸作出以下定義：

全氟化物 (perfluorinated Compounds, PFCs)：

指所有與碳鍵相鍵結的氫皆被氟取代之有機物 (OECD, 2007b)。

全氟羧酸鹽 (perfluoroalkyl carboxylates, PFCAs)：

全氟化物的一種，指全氟化的羧酸鹽類，化學式 F(CF₂)_nCO₂X。當 X=H 時稱全氟羧酸 (Perfluorocarboxylic acids, PFCA) (OECD, 2007b; Prevedouros, et al., 2006)。

全氟磺酸鹽 (Perfluoroalkyl sulfonate, PFAS)：

全氟化物的一種，指全氟化的磺酸鹽類化合物 (OECD, 2007b)。

全氟辛酸 (Perfluorooctanoic acid, PFOA)：

結構如圖 2.1-1，是含有 8 碳之全氟羧酸 (OECD, 2007a)。

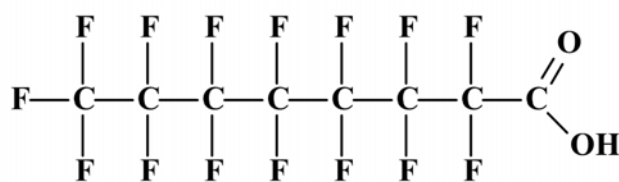


圖 2.1-1 全氟辛酸

全氟辛酸相關物質 (PFOA related substances)：

是指全氟辛酸的鹽類，例如鈉鹽、銨鹽、鉀鹽、銀鹽，或是含全氟辛酸結構之聚合物，此外也包含可降解成 PFOA 的氟調聚物 (例如 fluorotolemer alcohol, FTOH, 圖 2.1-2)。OECD 報告中指出了 30 種全氟辛酸相關物質 (OECD, 2005, 2007a)。

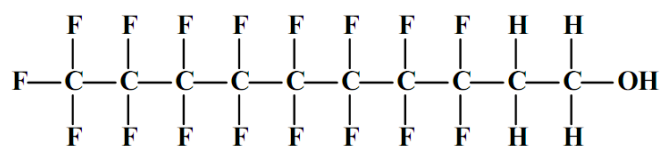


圖 2.1-2 氟調聚物 FTOH

因為對於 PFOA 的定義並沒有一致，為避免往後的混淆，本文將採取較為寬鬆解釋，意即：

全氟辛酸 (PFOA) 包含全氟辛酸本身及其鹽類，具有 $\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{CO}_2^-$ 結構。

2.2 全氟辛酸性質

2.2.1 全氟辛酸物化性質

表 2.2-1 全氟辛酸物化性質一覽

性質	PFOA
分子量	414
密度 (g/cm^3)	1.792 (20°C)
熔點(°C)	54.3
沸點(°C)	189 - 192 (736 mm-Hg) 188 (1013.25 hPa)
蒸氣壓 (mm-Hg)	10 (25°C)
純水中溶解度 (mg/L)	3400 9.5 (25°C)
其它溶液溶解度	甲醇 >10 (wt%) 丙酮 >10 (wt%)
K_{ow}	無法測量
pK_a	2.5
pH	2.6(1g/L, 20°C)
純水中亨利常數 ($\text{Pa m}^3/\text{mole}$)	---

資料來源：3M, 2003; OECD, 2005

全氟辛酸的性質如表 2.2-1 所示，其中 K_{ow} 部分，因為全氟化物中的全氟烷基具有很低的表面能量，所以全氟化物容易形成界面，因此 K_{ow} 值很難測量出 (OECD, 2007b)。PFOA 在水中幾乎完全解離，其陰離子部分會鬆散地締合 (associate) 在水表面，分離水/空氣界面，如果經攪拌可以分散在水中，當濃度高時則形成微胞 (micelle)，以反離子為鈉離子為例，PFOA 的微胞臨界濃度 (critical micelle concentration, CMC) 為 15,696 mg/L (3M, 2003; Yu, et al., 2009)。

2.2.2 全氟辛酸的持久性有機污染物特性

PFOA 被列在持久性有機污染物候選名單中，以下針對持久性有機污染物四項特性：(1) 持久性；(2) 生物累積性；(3) 毒性；(4) 長距離傳輸 (Dietz, Bossi, Riget, Sonne, & Born, 2008; 蔡家弘, 2008)，作細部介紹。

1. 持久性 (persistence)

環保署持久性有機污染物資訊網站對持久性定義為：「對生物降解、光解、化學分解等作用有較強的抵抗能力，因此這些物質一旦排放到環境中就難以被分解，且能在水體、土壤及底泥等多種環境介質中殘留數年或更長的時間。」
(http://gis.cy1000.com.tw/Dioxin_Toxic_Instruction/Main.asp)

目前常採用半衰期作為衡量其在環境中持久性的評價參數。PFOA 無法生物降解 (OECD, 2002)，PFOA 水解與水中光解實驗證明其在自然環境中半衰期相當長 (Qiu, 2007)。

2. 生物累積性 (bioaccumulation)

生物累積性可以由辛醇-水分布係數 (K_{ow}) 或是生物累積因子 (bioaccumulation factor, BAF)、生物濃縮因子 (bioconcentration factor, BCF)、生物放大因子 (biomagnifications factor, BMF) 來估計，BAF 與 BCF 通常應用在水生生物上，定義皆為生物體內的平均濃度除以環境中污染物濃度的值；BMF 的定義則為掠食者體內的平均濃度除以獵物體內污染物濃度的值 (Qiu, 2007)。

與許多持久性有機污染物的通常情況相反，PFOA 在脂肪組織中不會累積，這是因為 PFOA 既具有疏水性，又具有疏油性。相反地，PFOA 吸附於血液和肝臟中

的蛋白質。由 2.2-1 小節可知 PFOA 的 K_{ow} 皆無法測得，BCF 值如表 2.2-2 所示，《斯德哥爾摩公約》附件 D 中的 BCF 數值標準為 5000，雖然報告中 BCF 值皆小於標準，但由於全氟化物獨特的物理化學特性，其生物蓄積機制可能與其它持久性有機污染物不同，BCF 值不能充分反映該物質的生物蓄積潛力 (UNEP, 2006)。

表 2.2-2 PFOA 之 BCF 值

物種	汙染物項目	BCF 值
野生龜 (<i>Trachemys scripta elegans</i> and <i>Chinemys reevesii</i>)	PFOA	3.2

資料來源：Morikawa, et al., 2006

3. 毒性 (Toxicity)

PFOA 對實驗動物及人類可能造成一般毒性、肝臟毒性、神經毒性、胚胎毒性、生殖毒性、遺傳毒性及致癌性等 (OECD, 2002)，PFOA 毒理數據如表 2.2-3 所示。

表 2.2-3 PFOS 及 PFOA 的毒理數據

物質	物種	毒性參數	值
PFOA	大鼠	口服 LD50	>250 mg/kg
PFOA	兔子	皮膚接觸 LD50	>2000 mg/L

資料來源：United States Environmental Protection Agency [USEPA], 2005;

章濤、王翠苹與孫紅文，2008

4. 長距離傳輸

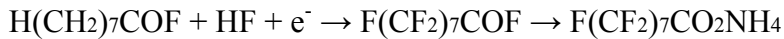
PFOA 是人為所合成，但卻存在於遠離人類活動的北極生物區，例如北極熊肝臟內就檢測到 PFOA 存在 (Smithwick, et al., 2005)，且 PFOS 濃度 (1700 – 4000 ng/g) 是有機鹵化物中濃度最高者，這也間接證明遠距離遷移性質 (UNEP, 2006)。

2.3 全氟辛酸製造

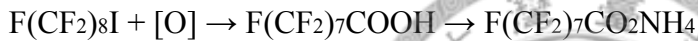
製造全氟化物主要有兩種方法：電化學氟化 (electrochemical fluorination, ECF) 與調聚反應 (telomerisation)，調聚反應又可再分成碘化氟調聚物氧化法 (fluorotelomer iodide oxidation)、烯類氟調聚物氧化法 (fluorotelomer olefin oxidation)、碘化氟調聚物羧化法 (fluorotelomer iodide carboxylation) 等三種 (OECD, 2007b; Prevedouros, et al., 2006)。

在 PFOA 的工業製造，電化學氟化與調聚反應兩種方式皆有：

電化學氟化



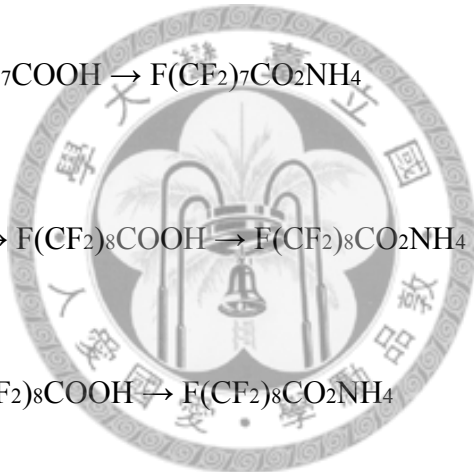
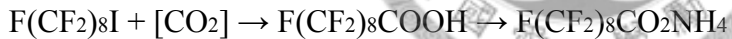
碘化氟調聚物氧化法



烯類氟調聚物氧化法



碘化氟調聚物羧化法



兩者的差異在於以電化學氟化方式製造出的全氟化物具有直鏈與支鏈，而調聚反應的產物只有直鏈 (表 2.3-1) (OECD, 2007b)。

表 2.3-1 PFOA 的工業製造程序

程序	碘化氟調聚物氧化法	電化學氟化
產品純度	> 99%	99%
不純物 ¹	PFNA、PFDA、PFUA、 PFDDA、PFTDA (≤0.01%)	5 碳至 7 碳同分異構物 0.2% PFNA PFDA、PFUA、PFDDA、 PFTDA (≤0.01%)
直鏈 / 支鏈	100% 直鏈	< 30% 支鏈

資料來源：OECD, 2006

註 1：PFNA: perfluorononanoic acid, PFDA: perfluorodecanoic acid, PFUA: perfluoroundecanoic acid, PFDDA: perfluorododecanoic acid, PFTDA: perfluorotridecanoic acid

2.4 全氟羧酸鹽製造、使用與排放

本節將分別針對 PFOA 所屬的全氟羧酸鹽 (PFCAs) 作介紹。

環境中全氟羧酸鹽來源可分成直接與間接兩大類 (圖 2.4-1)，直接來源是指從製造或使用過程中所釋放的全氟羧酸鹽；間接來源則來自於反應過程中所產生的不純物以及可能降解成全氟羧酸鹽的物質 (Prevedouros, et al., 2006)。表 2.4-1 為歷史上全球工業方面全氟羧酸鹽排放量估計。

依據圖 2.4-1 所示，本節將分成七個項目：(1) 全氟羧酸鹽製造；(2) 氟聚合物製造與加工；(3) 氟聚合物分散液；(4) 水膜生成泡沫；(5) 消費及工業產品；(6) PFOS 相關物質；(7) 氟調聚物相關物質。

直接來源

間接來源

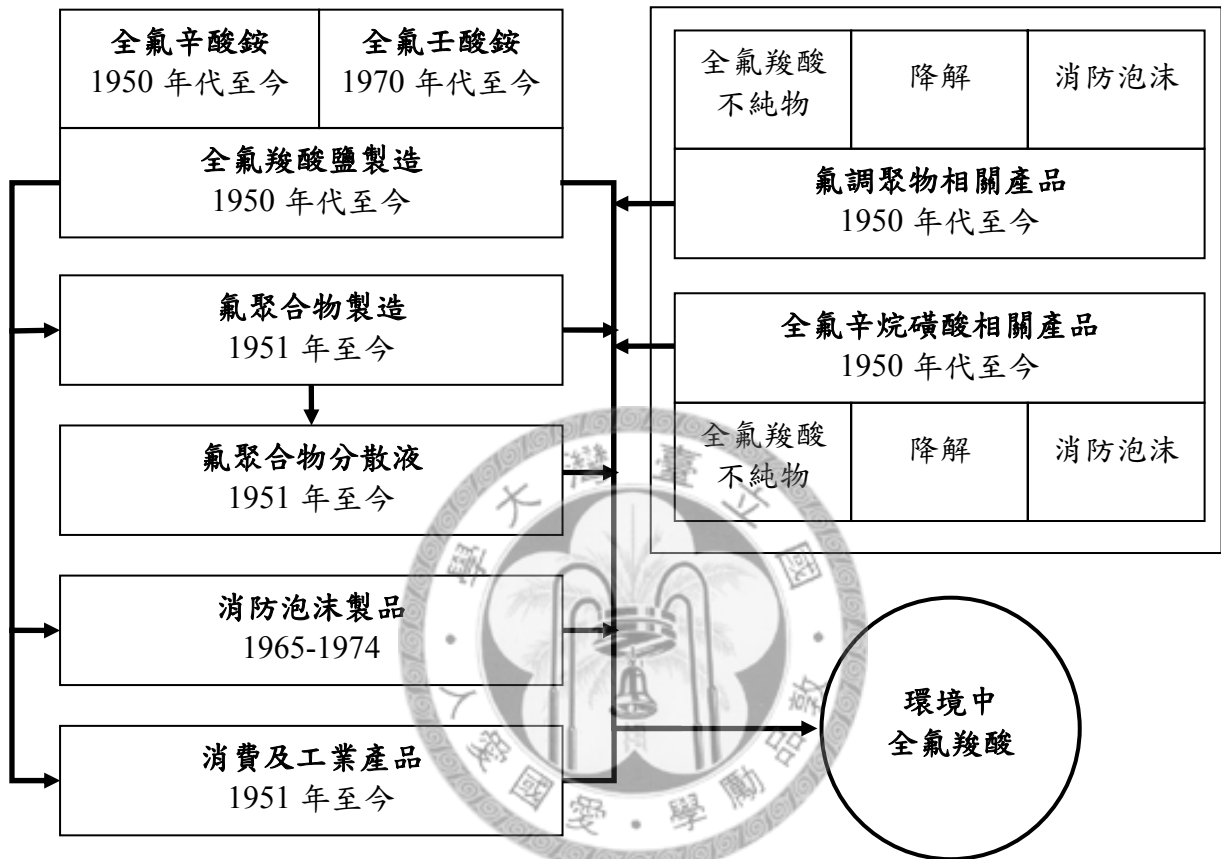


圖 2.4-1 環境中全氟羧酸的來源

轉繪自 Prevedouros, et al., 2006

表 2.4-1 世界全氟羧酸製造及排放量

環境輸入來源	年代(西元)	全氟羧酸排放量 估計(公噸)	全氟羧酸製造量 估計(公噸)
直接來源			
全氟羧酸製造			
	1951 - 2004	400 - 700	3600 - 5700
	1975 - 2004	70 - 200	800 - 2300
總製造量		470 - 900	4400 - 8000
工業與消費使用			
	1951 - 2004	2000 - 4000	
	1951 - 2004	200 - 300	
	1975 - 2004	400 - 1400	
	1975 - 2004	10 - 20	
	1965 - 1974	50 - 100	
	1960 - 2000	40 - 200	
直接來源總量		3200 - 6900	
間接來源			
全氟辛烷磺酸相關產品			
	1960 - 2002	20 - 130	
	1960 - 2002	1 - 30	
	1970 - 2002	3 - 30	
氟調聚物相關產品			
	1974 - 2004	0.3 - 30	
	1974 - 2004	6 - 130	
	1975 - 2004	< 1	
間接來源總量		30 - 350	
總計		3200 - 7300	

資料來源：Prevedouros, et al., 2006

2.4.1 全氟羧酸鹽製造

PFCAs 很少直接運用在產品原料上，主要用途被用來做為製造含氟聚合物的加工助劑，亦即界面活性劑 (fluoropolymerization aid, FPAs)，PFCAs 不會參與反應也不會併入在氟聚合物中 (OECD, 2007b)。

PFOA 的製造與使用主要是以銨鹽的形式 (OECD, 2006b)，八碳的全氟羧酸類並非唯一使用的全氟化物，根據製程與產品的不同，其他全氟羧酸類物質也會被使用，例如全氟壬酸銨 (OECD, 2006b)。全氟辛酸銨 (ammonium perfluorooctanoate, APFO) 以及全氟壬酸銨 (ammonium perfluorononanoate, APFN) 是全球 PFCAs 的主要生產項目 (OECD, 2007b)。

從 1947 年開始製造 APFO 起至 2002 年止，ECF 方法是世界上主要的製造法，例如在 2000 年，80-90% 的 APFO 以 FCF 方式產生，主要生產地為美國及比利時，剩餘的部分以碘化氟調聚物氧化法產生，主要生產地為德國及日本。2002 年，大部分的 ECF 方法工廠停止使用此方法，使得 APFO 目前有 >99% 以碘化氟調聚物氧化法生產。APFN 由 1975 年起以烯類氟調聚物氧化法以及碘化氟調聚物羧化法製造至今 (OECD, 2006b; Prevedouros, et al., 2006)。

1999 年，全球約生產 260 公噸的 APFO，2004 年的 APFN 估計生產量為 15 至 75 公噸，全球歷史 APFO 生產量如表 2.4-2 所示。

表 2.4-2 全球 APFO 生產量估計

年分 (西元)	歷經時間 (年)	全球平均 APFO 生產估計 (公噸/年)	累積量 (公噸)
2003-	3	Data not available	Data not available
1995-2002	8	200 – 300	1600 – 2400
1980-1994	15	100 – 150	1500 – 2250
1965-1979	15	30 – 50	450 – 750
1951-1964	14	5 – 25	70 – 350
1951-			3600 – 5800

資料來源：OECD, 2006

全氟辛酸的製造量很少，3M 公司曾經每年生產 3.6 公噸 PFOA 作為藥膜的使用，此外約 0.23 公噸的 PFOA 被衍生化為酯類使用在電子產業中，作為電路防潮用，此外，PFOA 也可作為清潔用品、潤滑劑的界面活性劑 (OECD, 2006b)。

在排放方面，以全球最大 ECF 法製造廠為例，2000 年有產量 5 - 10% 的全氟辛酸鹽被排放至環境中，其中 5% 排放到大氣中，剩下的 95% 排放到水體。此外，全氟壬酸鉍約有產量 10% 排放至環境。從 1951 年至 2004 為止，全球全氟辛酸鉍 (APFO) 排放估計量約在 400 至 700 公噸之間，而全氟壬酸鉍 (APFN) 的排放估計量則約在 70 至 200 公噸之間，目前世界各國政府已對全氟辛酸鹽的排放做出約束，使得全氟辛酸鹽的排放量有下降的趨勢，但全氟壬酸則無 (Prevedouros, et al., 2006)。

2.4.2 氟聚合物製造與加工

氟聚合物製造是 APFO 及 APFN 的主要使用來源，而 APFO 是最常被用在氟聚合物的加工助劑 (3M, 2003; United States Environmental Protection Agency [USEPA], 2005)，PFOA 可用來生產鐵氟龍 (polytetrafluoroethylene, PTFE)，PFNA 可用來生產聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)，作用為溶解氟單體以增加其在水溶液的聚合作用。

PFCAs 作為氟聚合物的加工助劑已有超過 50 年歷史，OECD (2006) 資料指出 2001 年全世界約生產 95,000 公噸的氟聚合物 (表 2.4-3)，Prevedouros et al. (2006) 的資料則指出在 2002 年，全世界 33 個製造廠共生產約 144,000 公噸的氟聚合物；而根據 2000 年資料，230 至 375 公噸的 APFO (占 85%) 及 APFN (占 15%) 用來做為氟聚合物製造過程中的加工助劑 (Prevedouros, et al., 2006)。

表 2.4-3 2001 年世界氟聚合物產量 (中國與俄羅斯除外，單位：千公噸)

	美國	西歐	日本	總計
鐵氟龍 (polytetrafluoroethylene, PTFE)	19	16	12	47
氟化乙丙烯 (fluorinated ethylene propylene, FEP)	10	1.5	3.7	15
聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)	11	6.1	1.2	19
其他	6.5	1.4	5.9	14
總計	47	25	23	95

資料來源：OECD, 2006a

APFO 在氟聚合物製造過程中扮演乳化劑的角色，並不會被消耗，而是被(1) 排放至空氣、水體，占總量 61%；(2) 殘留在最終產品裡，占總量 16%；(3) 回收再使用，占總量 14%；(4) 破壞，占總量 7%。排放的全氟羧酸鹽有 23% 至大氣中，65% 至水體，其餘 12% 則排放至陸地上 (OECD, 2006b; Prevedouros, et al., 2006)。

據估計，每年約有 110 至 250 公噸的 PFCAs 由氟聚合物製造工廠排放至環境中，從 1951 至 2004 年全球約有 2400 至 5400 公噸的 APFO 與 APFN 因氟聚合物製造而被排放，是目前所知最大的 PFCAs 排放來源。而因科技的進步，PFCAs 的回收再使用率逐漸升高，使得排放量逐漸下降，1999 全世界約有數百公噸的 APFO 排放至環境中，2006 年的估計則可降至 50 公噸以下，APFN 也可以有 67% 的削減 (Prevedouros, et al., 2006)。

2.4.3 氟聚合物分散液

大部分氟聚合物產品是固體顆粒，其中 99% 以上的 APFO 被移除。而有大約 16% 的產品是以分散液 (aqueous fluoropolymer dispersion, AFD) 的方式呈現，分散液中仍會含有 APFO，濃度通常在 2000 ppm 以下，但最大可以到 7000 ppm (Prevedouros, et al., 2006)。

氟聚合物分散液從 1951 年起開始製造使用，大多用在塗料上，當金屬或織品等物品塗抹分散液後，曾經一連串不同溫度的加熱，可將 APFO 分解，研究結果

顯示，平均約 62% 的 APFO 在加熱過程中分解，26% 則排放至空氣、水及固體廢棄物，剩於 12% 則未知。從 1951 製造至 2004 年止全球估計有 200 至 300 公噸的 APFO 在使用分散液的過程中被排放，在 2005 年，Fluoropolymer Manufacturing Group (FMG) 宣布將大幅減少分散液中 APFO 的濃度至 90%。由 APFN 製造的 PVDF 皆以固體方式生產，其中會殘留 100 - 200 ppm 的 APFN，估計歷史排放量約 10 至 20 公噸 (OECD, 2006a; Prevedouros, et al., 2006)。

2.4.4 水膜生成泡沫(Aqueous film forming foams, AFFF)

由 ECF 製造的 PFCAs 是 AFFF 的成分之一，此種滅火劑在 1965 至 1975 年間被使用在軍事設施、煉油廠、機場等地方，一但滅火劑被使用，PFCAs 會直接排放至土壤或水體中。

在 1965 至 1974 十年間，含 PFCAs 的 AFFF 產量為每年 5 至 10 公噸，由 AFFF 排放至土壤及水體的 PFCAs 歷史排放量約在 50 至 100 公噸 (Prevedouros, et al., 2006)。

2.4.5 消費及工業產品

PFCAs 及其衍伸物可作為消費及工業產品中的添加劑，包含清潔劑、調色劑、潤滑劑、紙、皮革、織品、電子及半導體等。PFCAs 在工業上使用的濃度約在 100 至 5000 ppm。消費與工業產品中所含 PFCAs 最終會因使用而排放至大氣或水體，從 1960 至 2000 年，全球每年約排放 1 至 6 公噸的 PFCAs，歷史排放量約在 40 至 200 公噸 (Prevedouros, et al., 2006)。

2.4.6 PFOS 相關物質

PFOS 相關產品在 1960 年代開始生產，2002 年，3M 決定停止繼續生產 (占 80 - 90% 的產量)。由 ECF 製成之 PFOS 相關物質其產品會含有 PFCAs 之不純物，含量約在 200-1600 ppm 間，主要成分為 8 碳全氟辛酸鹽 (OECD, 2006b)。在點污染源，PFCAs 大多排放至大氣或水體中；在產品使用，最終會送至掩埋場或焚化廠，從 1960 至 2002 年，PFCAs 歷史排放量約在 20 至 130 公噸。

PFOS 相關物質也在 1970 年代取代 PFCAs 作為 AFFF 的成分，其中 PFCAs 含量約在 0.1 至 1.0 wt %，以 PFO 為最多。AFFF 的使用會直接將 PFCAs 排放至環境中，從 1970 至 2004 年，PFCAs 歷史排放量約在 3 至 30 公噸。

POSF 相關物質在環境中也有潛勢降解成 PFCAs，例如 0.6% 的 N-EtFOSE ($F(CF_2)_8SO_2N(Et)CH_2CH_2OH$) 會經生物降解成全氟辛酸根離子。目前無科學證據證明 POSF 相關物質可在自然環境下降解成 PFCAs，但在實驗環境下或焚化或回收處理過程中，POSF 相關物質可以降解成 PFCAs，但極為少量。根據資料，約 0.1 至 3.0 wt % 的 POSF 相關物質會殘留在產品中，而其中約 0.1 至 1.0% 會降解成 PFCAs，從 1960 至 2002 年，PFCAs 歷史排放量約在 1 至 30 公噸 (Prevedouros, et al., 2006)。

2.4.7 氟調聚物相關物質

氟調聚物相關物質自 1970 年代起開始被製造使用，其用途與 PFOS 相關物質幾乎相同，製造過程如圖 2.4-2，調聚物 A (telomer A; 全氟烷基碘，perfluoroalkyl iodide) 是調聚反應最基本的原物料，2000 至 2002 年平均年產量為 5,000 至 6,000 公噸，調聚物 A 經化學反應後產生新的氟調聚物原料作進一步使用，例如碘化物 (fluorotelomer iodide)、烯類 (fluorotelomer olefin, FTO)、酒精 (fluorotelomer alcohol, FTOH; 8:2 telomer alcohol)、丙烯酸酯單體 (OECD, 2006b)。

氟調聚物被用來做為界面活性劑或表面化學處理用，用途如：(1) 紡織業；(2) 紙業；(3) 消防業；(4) 清潔產品。從碘化氟調聚物製成 FTOH 的過程中會有 2% 以下的碘化氟調聚物殘留，此外會產生 2 至 5 wt % 的 FTO 副產物生成，氟調聚物的丙烯酸酯單體可以由碘化氟調聚物或 FTOH 製成，丙烯酸酯單體是氟聚合物產品的基本構成要素，氟調聚物的製造與使用有超過 80% 是屬於丙烯酸酯單體。從 FTOH 製造丙烯酸酯單體會有 0.1 至 0.5 wt % 未反應的 FTOH，而從碘化氟調聚物製造丙烯酸酯單體會有 3 至 8 wt % 的 FTO 副產物。據估計，約 2 wt % 的 FTOHs 與 FTOs 會殘存在氟調聚物相關產品，在 2000 至 2002 年間，每年約有 200 公噸的 FTOH 殘留原料以及 FTO 副產物，各約 100 公噸，其中，FTOH 是最被廣泛討論的一項 (OECD, 2007b)。

殘存的氟調聚物在製造過程中具有轉變成 PFCAs 的潛勢，一般而言，氟調聚物相關產品 PFCAs 及 PFO 含量最高可至 100 ppm，從 1974 至 2004 年，因氟調聚物製造所排放至空氣或水體的 PFCAs 約在 0.3 至 30 公噸。

除了製造過程外，調聚物產品中所含的未反應物質或副產物皆有可能在環境中將解成 PFCAs。由氟調聚物製造的氟聚合物產品，其在使用時或丟棄後皆有機會降解成 PFCAs，前者如流入汙水處理廠之洗衣廢水，後者如掩埋或焚化，不過目前並未有科學證據可證明在自然環境條件下，氟調聚物製造的氟聚合物產品可降解成 PFCAs。

FTOHs 及 FTOs 皆有足夠之蒸氣壓，可以在大氣中被檢測到，報告指出，在缺乏 NO_x 情況下，大氣中 1 至 10% 的 FTOHs 會與 HO_x 反應形成 PFCAs，而 FTOs 除了會與 HO_x 反應外，也會和臭氧形成奇數碳的 PFCAs。在活性汙泥中，FTOHs 有 3 至 6 wt % 會降解成 PFO，從 1974 至 2004 年，FTOHs 或 FTOs 降解成 PFCAs 的歷史排放量估計值約在 6 至 130 公噸。

雖然在 2000 年之前，AFFF 主要是以 PFOS 相關物質製成，但自 1970 年代起，仍有小於 50% 的 AFFF 是由氟調聚物製造，通常以六碳為主，這部分造成 PFCAs 排放量很少，估計小於 1 公噸 (Prevedouros, et al., 2006)。

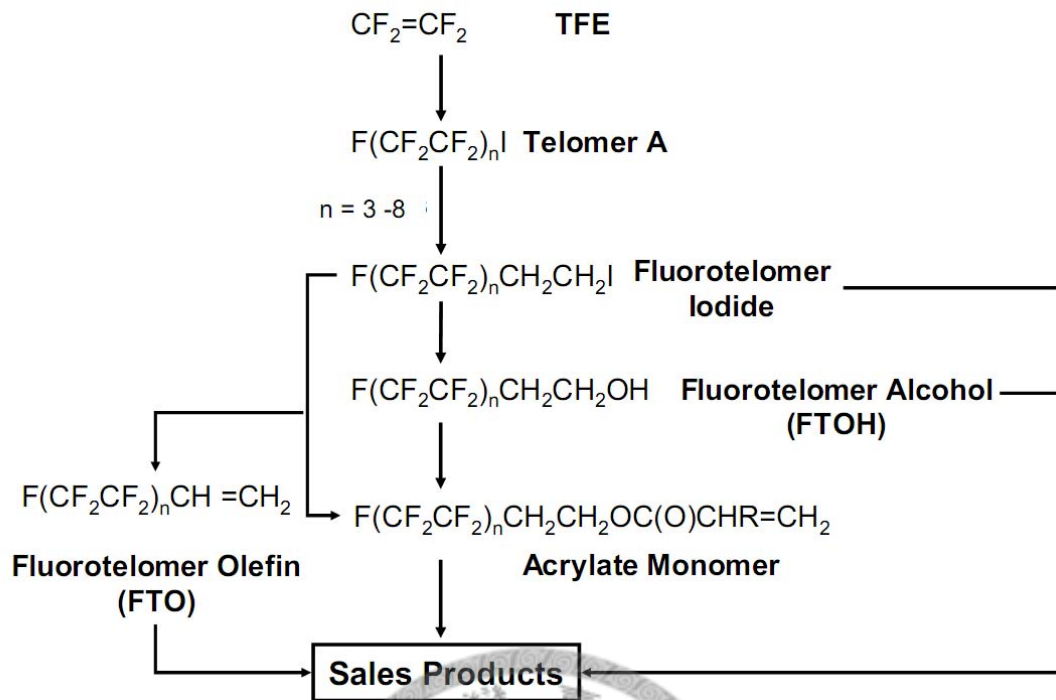


圖 2.4-2 氟調聚物製造流程

資料來源：Prevedouros, et al., 2006

2.5 全氟羧酸環境濃度及規範

2.5.1 工業製程中產品或廢水全氟羧酸濃度

工業製程中產品或廢水全氟羧酸 (PFCA) 濃度如表 2.5-1 所示，PFOA 主要來自氟聚合物製造廠，廢水濃度可以由數百至數千 ppm。

表 2.5-1 工業製程中產品或廢水全氟羧酸全氟磺酸鹽濃度

來源	項目	濃度(mg/L)	資料來源
氟聚合物製造 乳化程序廢水	PFOA	141-1390	Hori, et al., 2004
聚四氟乙烯樹脂 製造廢水	PFOA	1000	杨波, 南碎飞, 余 晓斌, & 窦梅, 2006
地板蠟	PFNA	75.4	Hori, et al., 2005

2.5.2 環境水體中全氟羧酸濃度

環境水體中 PFOA 濃度如表 2.5-2 所示，水體中的最大濃度數量級約在 0.1 ppb 左右。

表 2.5-2 環境水體中 PFOA 濃度

地點	PFOA 濃度 (ng/L)
中國黃埔江蘇州河交會口	---
中國長江	<0.01-14
中國大連渤海灣	---
日本東京灣	12.7-25.4
韓國海域	0.04-730
美國伊利諾湖	11-39
加拿大安大略湖	18-121
大西洋中部	0.04-0.07

資料來源：刘超、胡建信、刘建国與仝宣昌，2008；
章涛、王翠苹與孙红文，2008

2.5.3 全氟羧酸濃度規範

美國明尼蘇達州衛生部 (Department of Health, Minnesota [MDH] , <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/hazardous/topics/pfcs/healthlinks.html#fish>) 針對了飲用水中 PFBA、PFOAS 的提出健康風險限制 (health risk limits, HRL)，此外北卡羅來納州與紐澤西州也有對 PFOA 定出規範，如表 2.5-3 所示。配合上一小節的環境水體濃度可發現韓國海域的 PFOA 最大值皆超過健康風險限制。

表 2.5-3 飲用水全氟化物健康風險限制

項目	HRL 值 (µg/L)	發布單位
PFBA	7	明尼蘇達州衛生部
PFOA	0.3	明尼蘇達州衛生部
PFOA	0.63	北卡羅來納州
PFOA	0.04	紐澤西州

資料來源：MDH, 2008

2.6 全氟辛酸處理

PFOA 在處理上可依原理分成兩類：其中一類為吸附 (Yu, et al., 2009) 或分離 (Tang, et al., 2006) 方法，目的是希望能將全氟化物從水溶液中分離出來；另一類為降解方法，目的是希望將全氟化物分解，進而完全礦化或是轉變成可生物分解的物質。本研究屬於降解方法，因此將對目前 PFOA 以及化學性質相似的全氟辛烷磺酸鹽 (PFOS) 降解方法做整理。

目前文獻中可找到的方法如表 2.6-1 所示，依其特性可分成氧化方法及還原方法兩大類，而氧化方法可再分成 4 類：高級氧化法、光化學法、電化學法、熱解 (超音波) 法。



表 2.6-1 PFOA、PFOS 降解處理方法

處理方法	初始濃度	半生期	產物(反應時間)	資料來源
O_3 、 O_3/UV 、 O_3/H_2O_2 、 H_2O_2/Fe^{2+}	PFOS: 20 mg/L	無降解	---	Schroder & Meesters, 2005
過硫酸鹽 + UV	PFOA: 560 mg/L	$\tau_{1/2} = 1$ hr	73.8 % F^- (12 hr)	Hori, et al., 2005
過硫酸鹽 + 80°C 水	PFOA: 150 mg/L	$\tau_{1/2} = 0.51$ hr	77.5% CO_2 、70.2% F^- (6 hr)	Hori, Nagaoka, Murayama, & Kutsuna, 2008
零價鐵 + 過硫酸鹽 + 90°C 水	PFOA: 100 mg/L	$\tau_{1/2} = 0.79$ hr	22.5 % F^- (2hr)	Lee, Lo, Chiueh, & Chang, 2009
微波 + 零價鐵 + 過硫酸鹽	PFOA: 100 mg/L	$\tau_{1/2} = 0.39$ hr	---	張世佳, 2007
零價鐵 + 次臨界水	PFOS: 199 mg/L	$\tau_{1/2} = 0.9$ hr	1 % F^- (6 hr)	Hori, et al., 2006
UV_{185nm}	PFOA: 25 mg/L	$\tau_{1/2} = 1.5$ hr	17.1 % F^- (2 hr)	Chen, Zhang, & Liu, 2007
UV + $\beta-Ga_2O_3$	PFOA: 40 mg/L	$\tau_{1/2} = 4.1$ hr	15% F^- (3 hr)	Zhao & Zhang, 2009
UV + Fe^{3+}	PFOA: 20 mg/L	$\tau_{1/2} = 1.8$ hr	38.7% F^- (4 hr)	Wang, Zhang, Pan, & Chen, 2008
UV	PFOA: 560 mg/L	$\tau_{1/2} = 24$ hr	34% F^- (24 hr)	Hori, et al., 2004
UV + $PW_{12}O_{40}$	PFOA: 560 mg/L	$\tau_{1/2} = 8.3$ hr	88% F^- (24 hr)	

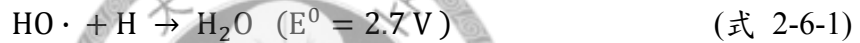
UV + TiO₂	PFOS: 750 mg/L PFOA: 750 mg/L	無降解 ---	--- 44 % CO ₂ 、47 % F ⁻ (24 hr)	Dillert, Bahnemann, & Hidaka, 2007
UV + TiO₂ + HClO₄	PFOA: 50 mg/L	$\tau_{1/2}$ =2.6 hr	49 % F ⁻ (7 hr)	S. C. Panchangam, Lin, Tsai, & Lin, 2009
超音波 + UV + TiO₂	PFOA: 50 mg/L	$\tau_{1/2}$ = 5.3 hr	5.3% F ⁻ (8 hr)	Sri Chandana Panchangam, Lin, Shaik, & Lin, 2009
UV+ KI	PFOS: 8.3 mg/L PFOS: 0.083 mg/L PFOA: 8.3 mg/L PFOA: 0.083 mg/L	$\tau_{1/2}$ = 5.8 hr $\tau_{1/2}$ = 1.5 hr $\tau_{1/2}$ = 6.3 hr $\tau_{1/2}$ = 4.7 hr	50 % F ⁻ (150 min) 50 % F ⁻ (150 min) 10 % F ⁻ (150 min) 10 % F ⁻ (150 min)	Park, et al., 2009
UV	PFOS: 22 mg/L	$\tau_{1/2}$ = 132 hr	71 % F ⁻ (10 day)	Yamamoto, Noma, Sakai, & Shibata, 2007
UV +IPA	PFOS: 22 mg/L	$\tau_{1/2}$ = 18 hr	NaF _(s)	
超音波	PFOS: 0.11 mg/L PFOA: 0.10 mg/L	$\tau_{1/2}$ = 0.43 hr $\tau_{1/2}$ = 0.28 hr	100% F ⁻ (120 min) 100% F ⁻ (90 min)	Vecitis, Park, Cheng, Mader, & Hoffmann, 2008
超音波	PFOS: 10 mg/L PFOA: 10 mg/L	$\tau_{1/2}$ = 0.72 hr $\tau_{1/2}$ = 0.37 hr	60% F ⁻ (60 min) 85% F ⁻ (60 min)	Moriwaki, et al., 2005
電化學氧化	PFOS: 215 mg/L	$\tau_{1/2}$ = 0.089 hr	82% F ⁻ (30 min)	Carter & Farrell, 2008
VitaminB₁₂ Ti(III)-citrate	+ PFOS: 166 mg/L	$\tau_{1/2}$ = 34 hr (支鏈)	18% F ⁻ (10 day)	Ochoa-Herrera, et al., 2008

資料來源：Vecitis, et al. (2009) ；本研究整理

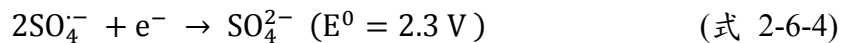
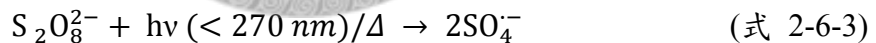
2.6.1 高級氧化法

高級氧化法的原理是利用自由基 (例如氫氧自由基) 的高氧化能力進行連鎖反應來去除目標污染物, 在文獻中共提到 3 種高級氧化方法: O_3 直接氧化; O_3/UV 、 O_3/H_2O_2 、 H_2O_2/Fe^{2+} 等方式產生氫氧自由基 (OH^\cdot); 過硫酸鹽 ($S_2O_8^{2-}$) 加熱或是經 UV 照射產生硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$)。

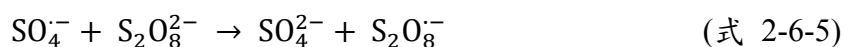
臭氧與氫氧自由基被證實無法降解 PFOS (Schroder & Meesters, 2005), 氫氧自由基的強氧化效果主要來自於與有機物的氫進行奪氫反應 (式 2-6-1), 但對於 PFOS 與 PFOA 等全氟化物而言, 並沒有氫可供反應, 所以氫氧自由基會以直接電子傳遞方式反應 (式 2-6-2), 由還原電位可知 PFOS 與 PFOA 對氫氧自由基反應相當慢, 估計 $k_{OH^\cdot+PFOA} \leq 10^5 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 運用氧為基礎之自由基的傳統高級氧化法程序對全氟化物並非有效的方法 (Vecitis, Park, Cheng, Mader, & Hoffmann, 2009)。



過硫酸鹽 ($S_2O_8^{2-}$) 在 UV 照射或加熱下會產生硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$, 式 2-6-3), 而硫酸鹽直接電子傳遞的還原電位比氫氧自由基高 (式 2-6-4) (Vecitis, et al., 2009)。



Hori, Nagaoka, Murayama, and Kutsuna (2008) 探討在 80°C 及 150°C 環境下, 添加過硫酸鹽對 PFCAs、全氟醚羧酸鹽 (PFCAs 替代品) 以及含 PFNA 蠟的處理效果。實驗結果顯示 PFOA 的假一階反應動力常數 (pseudo-first-order) 隨過硫酸鹽濃度增加而增加, 但過硫酸鹽濃度過高時, 過硫酸鹽與硫酸根自由基的反應便不可忽略 (式 2-6-5)。



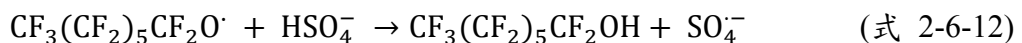
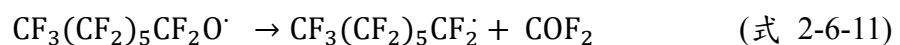
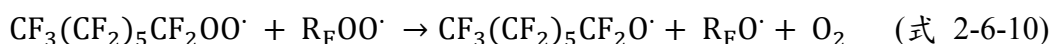
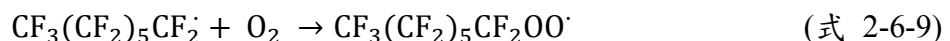
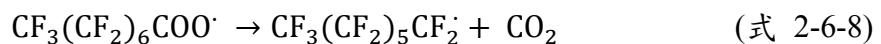
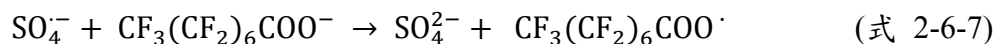
反應 6 小時後 PFOA 降解成不具生物累積性的 6 碳以下 PFCAs, 氟離子與二氧化

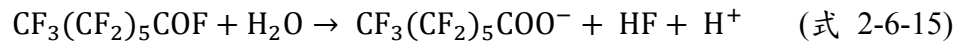
碳生成率分別為77.5% 與70.2%。4至6碳的PFCAs與全氟醚羧酸鹽在6小時反應下也完全降解，含PFNA蠟則有83% 降解率。在150°C下PFOA處理效率反而不及80°C，推測可能原因可能是PFOA在此溫度下部分變成氣態，所以不參加反應，或是硫酸根自由基與水發生反應而降低其與PFOA反應的機會 (式2-6-6)。



硫酸根自由基與PFOA反應機制如下 (Vecitis, et al., 2009)：

- (1) 羧酸官能基與硫酸根自由基進行電子傳遞 (式2-6-7)；
- (2) 氧化後的PFOA脫去羧酸形成全氟庚烷自由基 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^{\cdot}$ ，式2-6-8)；
- (3) 全氟庚烷自由基與氧氣反應形成過氧全氟庚烷自由基 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{OO}^{\cdot}$ ，式2-6-9)；
- (4) 在缺乏還原劑下，過氧全氟庚烷自由基相互反應形成兩個氧化全氟庚烷自由基 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{O}^{\cdot}$) 以及一個氧分子 (式2-6-10)；
- (5) 氧化全氟庚烷自由基可以進行單分子的分解生成全氟己烷自由基 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_2^{\cdot}$) 與氟化羰基 (式2-6-11)，或是奪氫反應 (占75%) 形成全氟庚醇 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{OH}$ ，式2-6-12)；
- (6) 全氟己烷自由基會與氧分子反應 (式2-6-9)，重新自由基循環，氟化羰基則會水解形成二氧化碳及氫氟酸 (式2-6-13)；
- (7) 全氟庚醇會進行單分子的分解形成全氟庚醯氟 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COF}$) 及氫氟酸 (式2-6-14)；
- (8) 全氟庚醯氟水解形成全氟庚酸 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO}^-$ ，式2-6-15)。





當水溶存在其它有機物時會與 PFOA 競爭反應，所以過硫酸鹽方法只適合在純 PFOA 水溶液或是 PFOA 濃度遠大於總有機物下 ($[\text{PFOA}]/[\text{Organic}]_{\text{total}} > 100$) 進行 (Vecitis, et al., 2009)。

2.6.2 光化學法

PFOA 吸收光譜如圖 2.6-1 所示，在 220 nm 以下有強的吸光值，220 至 270 nm 吸光值很弱，270 nm 以上則幾乎無吸光值。

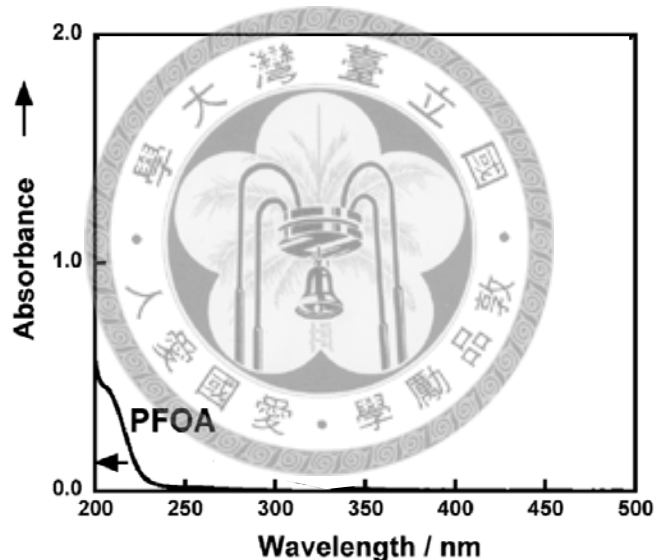
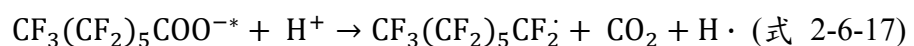
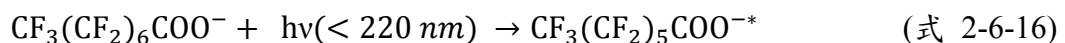


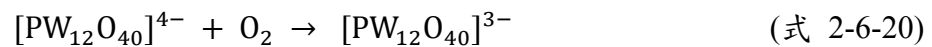
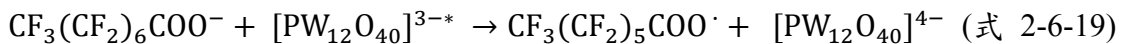
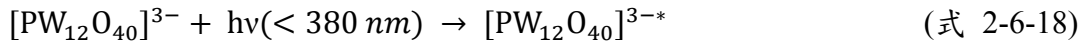
圖 2.6-1 PFOA 吸收光譜

資料來源：Hori, et al., 2005

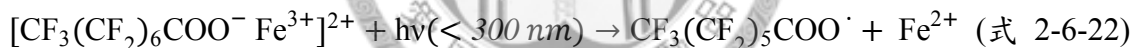
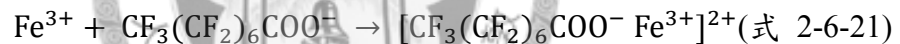
PFOA 直接光解機制如下：PFOA 照射 UV 後成為激發態 (式 2-6-16)，激發態可進行單分子的分解成全氟庚烷自由基 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\cdot$ ，式 2-6-17)，之後的反應則類似於過硫酸鹽法 (式 2-6-9 至式 2-6-15) (Hori, et al., 2004; Vecitis, et al., 2009)。



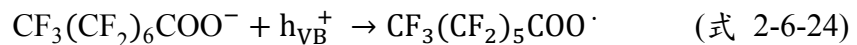
Hori, et al. (2004) 利用磷鎢酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$) 作為光觸媒進 PFOA 的降解實驗，在 $pH < 2$ 的情況下，磷鎢酸經 UV 照射形成激發態 ($[PW_{12}O_{40}]^{3-*}$ ，式 2-6-18，激發態的磷鎢酸會與 PFOA 進行電子傳遞形成過氧全氟庚烷自由基 ($CF_3(CF_2)_5CF_2OO\cdot$ ，式 2-6-19)，之後的反應則類似於過硫酸鹽法 (式 2-6-8 至式 2-7-15)，實驗中必須提供氧氣以利於的再氧化 (式 2-6-20)。



三價鐵離子也有與磷鎢酸相類似的反應，三價鐵離子先與 PFOA 形成錯合物 ($[CF_3(CF_2)_6COO^- Fe^{3+}]^{2+}$ ，式 2-6-21)，錯合物經 UV 照射後形成過氧全氟庚烷自由基 ($CF_3(CF_2)_5CF_2OO\cdot$) 與二價解離子 (式 2-6-22)，之後的反應則類似於過硫酸鹽法 (式 2-6-8 至式 2-6-15)，二價解離子則會被氧分子氧化成三價解離子 (式 2-6-23)(Wang, et al., 2008)。

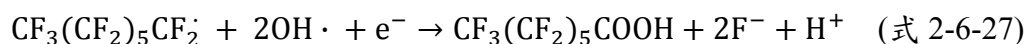


利用二氧化鈦作為光觸媒對 PFCAs 可降解但對 PFAS 則無效果 (Dillert, et al., 2007)，這點跟 PFOS 可作為二氧化鈦表面塗層且安定可重複使用的觀察一致 (Vecitis, et al., 2009)，當二氧化鈦受紫外線照受後產生電洞($h\nu_B^+$)，PFOA 會將電子傳遞給電洞形成過氧全氟庚烷自由基($CF_3(CF_2)_5CF_2OO\cdot$ ，式 2-6-24)，之後的反應則類似於過硫酸鹽法(式 2-6-8 至式 2-6-15)。



Panchangam, Lin, Tsai, and Lin (2009) 與蔡家弘 (2008) 則提出不同的降解機制，一開始 PFOA 會將電子傳遞給電洞形成過氧全氟庚烷自由基 ($CF_3(CF_2)_5CF_2OO\cdot$ ，式 2-6-24)，過氧全氟庚烷自由基脫去羧酸形成全氟庚烷自由

基 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\cdot$ ，式 2-6-25)，在酸性環境下，全氟庚烷自由基與超氧離子 (O_2^-) 反應生成全氟庚酸以及氟離子 (式 2-6-26)，在鹼性環境下，全氟庚烷自由基與氫氧自由基反應生成全氟庚酸以及氟離子、氫離子 (式 2-6-27)。



2.6.3 電化學法

Carter and Farrell (2008) 利用摻硼金剛石 (boron-doped diamond, BDD) 薄膜電極氧化 PFOS，在反應過程中氧化機制可能為電極生成之氫氧自由基氧化或是電子的直接傳遞，運用 DFT (density function theory) 模式計算兩種機制活化能與實驗計算比較後可得知：氫氧自由基氧化並非為 PFOS 氧化速率決定步驟，氧化速率決定步驟為直接電子轉移。

2.6.4 超音波

超音波可以在常溫常壓下對水中污染物做處理，超音波所傳遞的壓縮波可以在溶液中產生氣核 (gas nuclei) 並在準絕熱 (quasi-adiabatic) 狀態下破裂崩塌，破裂時的氣泡內溫度可達 4,000K，而氣液接觸面也有 600 至 1,000 K 的溫度，瞬間的高溫造成熱解反應 (pyrolytic reaction)，熱解反應除可以直接分解目標物質外，也可以分解水分子產生氫氧自由基、氧原子、氫原子，進而與氣泡內或氣液接觸面的物質反應，超音波法對高亨利常數的物質的分解最為有效，因為這些物質可以進入氣泡內或在氣液接觸面聚集 (Vecitis, et al., 2008)。

Vecitis, et al. (2008) 探討運用超音波處理水中 PFOS、PFOA，實驗結果顯示氟離子與 PFOA/PFOS 在任何時間的氟總合占總氟量的 90% 以上，氣體部分有 1 至 3 碳的氟化烷類及烯類、4-8 碳的氟化烯類，但含量均不超過 0.1%，總量則約為 0.5%，表示 PFOX 的分解速率與礦化速率相等 (中間產物分解迅速)，作者認為 PFOA 與 PFOS 的降解機制有三大步驟 (圖 2.6-2)：

- (1) PFOA 或 PFOS 吸附氣核表面，經熱解反應由離子部分開始斷鍵；
- (2) 熱解後產生亨利常數較大的中間產物，進入氣核內部，快速進行單分子的降解，

最終產物為 1 碳氟自由基；

- (3) 1 碳氟自由基與熱解生成的氫氧自由基、氧原子等反應，產生一氧化碳、二氧化碳及氫氟酸。

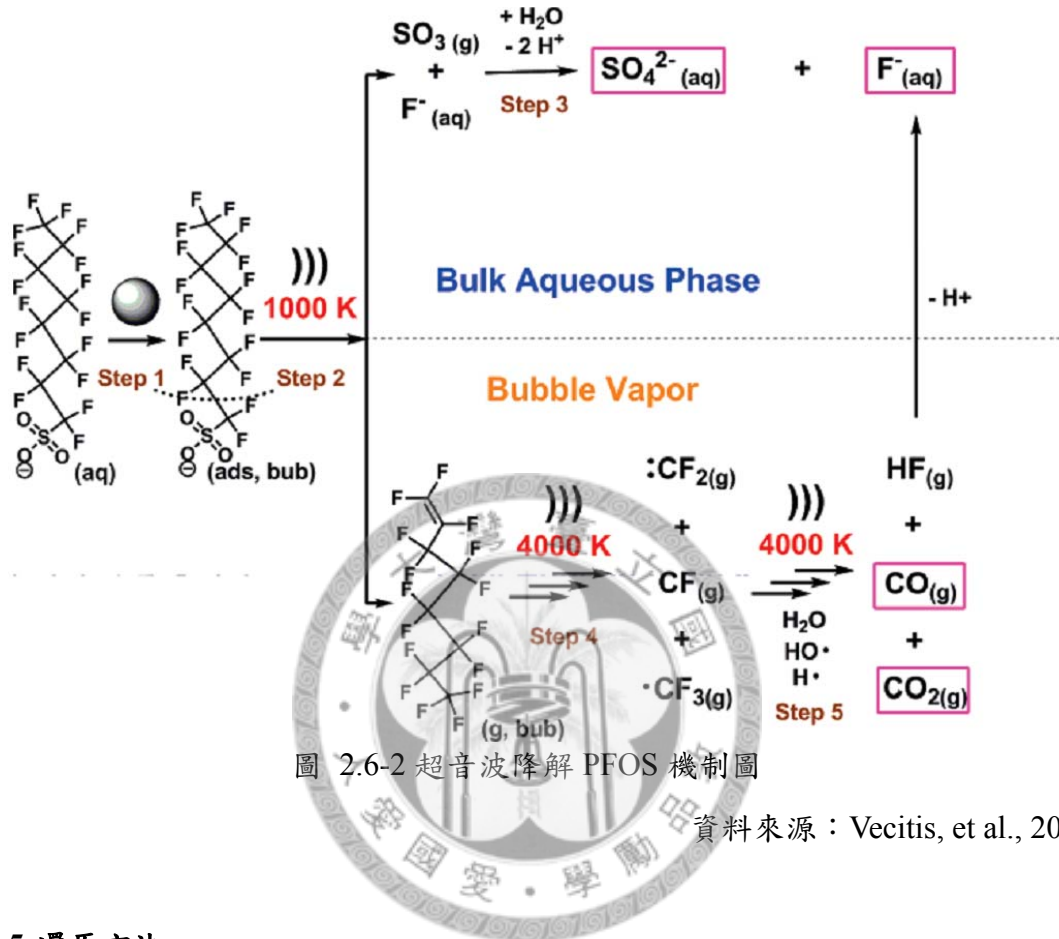


圖 2.6-2 超音波降解 PFOS 機制圖

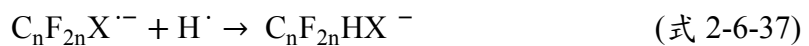
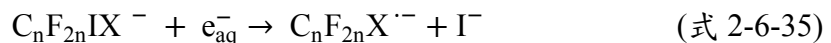
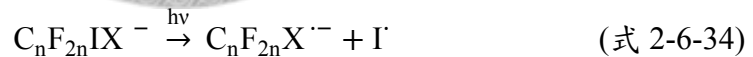
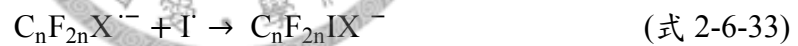
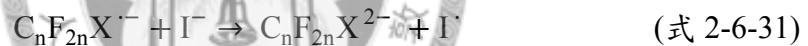
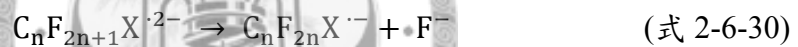
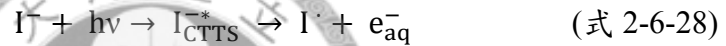
資料來源：Vecitis, et al., 2008

2.6.5 還原方法

還原脫鹵是指用氫原子取代有機物分子上的鹵原子以達到降解的目的，還原脫鹵降解法雖然不能使鹵代有機物完全礦物化，還必須進一步使用氧化、生物、熱分解的方式，但是通過減少有機物分子上的鹵原子可以使其毒性降低甚至完全消除，因此一直是人們關注的研究課題 (Vecitis, et al., 2009)。

Hori, et al. (2006) 使用鋁、銅、鋅、鐵等元素在次臨界水中將解 PFOS，結果發現零價鐵的效果最佳，降解發生在鐵的表面，且中間產物也會吸附在鐵表面而不會脫附至溶液中，PFOS 完全降解時間估計在 6 至 15 小時之間。Hori, Nagaoka, Sano, and Kutsuna (2008) 研究全氟己烷磺酸鹽在次臨界水及超臨界水中加入零價鐵的反應，研究發現超臨界水雖然降解效果較佳，但約有 14.2% 的氟會降解成 CF_3H ，是一種溫室氣體。

Park, et al. (2009) 利用 UV 照射碘化鉀水溶液經由電荷傳送至溶液 (charge-transfer-to-solvent, CTTS) 產生水合電子(式 2-6-28), 水合電子與 PFCA 或 PFAS ($C_nF_{2n+1}X^-$; $n = 8, X = SO_3$ for PFOS; $n = 7, X = CO_2$ for PFOA) 反應產生陰離子自由基 ($C_nF_{2n+1}X^{\cdot 2-}$, 式 2-6-29), 陰離子自由基快速脫氟分解成全氟烷基自由基 ($C_nF_{2n}X^{\cdot -}$, 式 2-6-30), 具親電子性的全氟烷基自由基可以氧化碘離子 (式 2-6-31)、與水合電子反應(式 2-6-32)或是與碘自由基攜帶者 ($I^{\cdot}, I_2^{\cdot -}, I_3^{\cdot -}$)反應 (式 2-6-33), 前兩者產生全氟烷基碳陰離子 ($C_nF_{2n}X^{2-}$), 後者產生全氟烷基碘化物 ($C_nF_{2n}IX^-$), 全氟烷基碘化物會行碳-碘鍵的分裂 (式 2-6-34)或與水合電子反變回成全氟烷基自由基 ($C_nF_{2n}X^{\cdot -}$, 式 2-6-35), 脫氟反應的完成則由全氟烷基碳陰離子 ($C_nF_{2n}X^{2-}$) 與氫離子或水反應 (式 2-6-36), 另外也可由全氟烷基自由基 ($C_nF_{2n}X^{\cdot -}$) 與氫原子反應達成 (式 2-6-37)。



Ochoa-Herrera, et al. (2008) 利用檸檬酸鈦 (Ti(III)-citrate) 作為還原劑, 並用維他命 B₁₂ 做為催化劑進行 PFOS 的處理, 實驗結果顯示對支鏈 PFOS 的降解效果較直鏈佳, 7 天後支鏈 PFOS 降解約 90%, 但直鏈則幾乎沒有變化。

2.6.6 小結

除了在 UV/KI 系統下的還原脫氯法外，PFOA、PFOS 處理大致遵循著羧酸降解速率比磺酸快，短碳鏈比長碳鏈降解速率快的規則。對於 PFOA 及 PFOS 的處理，氫氧自由基(O_3/UV 、 O_3/H_2O_2 、 H_2O_2/Fe^{2+})被証實無明顯的效果；硫酸根自由基($S_2O_8^{2-}/UV$ 、 $S_2O_8^{2-}/熱水$)在 6 小時內可達到至少 75% 的處理效果；超音波可在 3 小時內達到完全降解；單使用 UV 照射其處理效果較為緩慢，且依實驗設計不同處理結果差異很大，不過最快也需 3 天才有 90% 的處理效果；若使用 UV 結合其他物質 (TiO_2 、 $PW_{12}O_{40}$ 、IPA 等) 可將處理時間縮短至 1 天內。

2.7 鹵化有機物的還原處理

對有機鹵化物的還原處理，一般可以在 UV 照射的環境下添加氫原子提供者或是觸媒來進行處理，前者如 UV 在鹼性異丙醇溶液中對多氯聯苯的還原脫氯，後者如光催化還原。

2.7.1 UV 結合鹼性異丙醇還原有機鹵化物

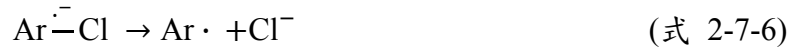
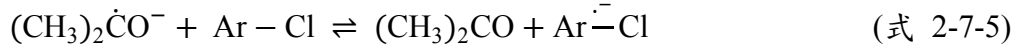
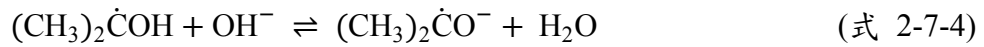
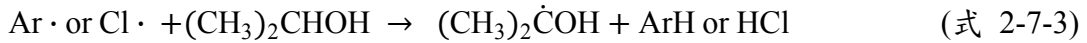
利用輻射分解鹼性異丙醇溶液中含鹵有機物源自 1968 年 Sherman 的報告，而後在 70 年代此方法被使用於多氯聯苯的脫氯反應，以去除多氯聯苯之毒性，在日本實行多年 (Singh & Kremers, 2002)。

Hawari, Demeter, Greer, and Samson (1991) 提出多氯聯苯的降解機制：多氯聯苯的分解是由自由基連鎖反應所致：多氯聯苯 ($Ar-Cl$) 吸收 UV 光後形成三重態 (式 2-7-1)，進而解離形成芳基自由基 ($Ar\cdot$) 或氯原子 ($Cl\cdot$ ，式 2-7-2)，上述自由基會與異丙醇反應，摘取異丙醇上的一個氫原子，產生羰自由基 ($CH_3CH_2\dot{C}OH$ ，式 2-7-3)，羰自由基會與氫氧根離子生成陰離子羰自由基 ($CH_3CH_2\dot{C}O^-$ ，式 2-7-4 式)，陰離子羰自由基與單重態多氯聯苯經電子轉移產生陰離子芳基自由基 ($Ar\dot{-}Cl$ ，式 2-7-5)，陰離子芳基自由基會再脫去氯離子然後再次形成芳基自由基 (式 2-7-6)，終止階段則如式 2-7-7 至式 2-7-9。

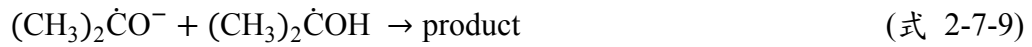
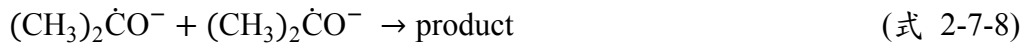
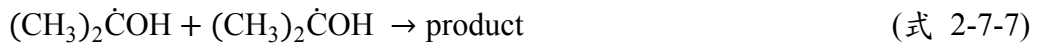
Initiation



Propagation



Termination

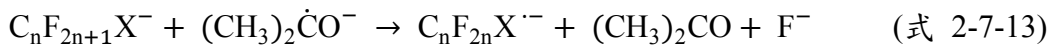
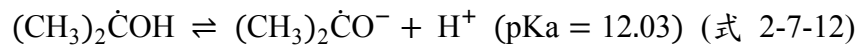


Vecitis, et al. (2009) 則提出 PFOX ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{X}^-$; $n = 8, \text{X} = \text{SO}_3$ for PFOS; $n = 7, \text{X} = \text{CO}_2$ for PFOA) 的可能降解機制：UV 照射後產生單電子氧化物 ($\text{Ox}\cdot$, 式 2-7-10)，單電子氧化物與異丙醇反應，摘取異丙醇上的一個氫原子，產生羰自由基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$, 式 2-7-11)，羰自由基在鹼性條件下形成更具還原能力的陰離子羰自由基 ($(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{O}^-$, 式 2-7-12)，PFOX 與陰離子羰自由基 ($(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{O}^-$) 反應生成全氟烷基自由基 ($\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{X}\cdot$) 與氟離子(式 2-7-13)，全氟烷基自由基會奪取異丙醇的氫，完成脫氟反應(式 2-7-14)，終止階段則如式 2-7-15。

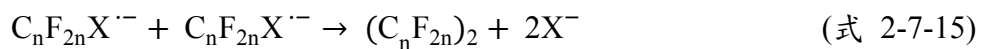
Initiation



Propagation



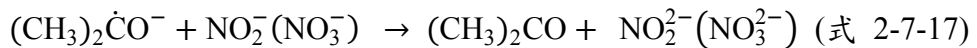
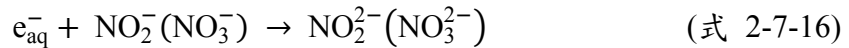
Termination



Singh and Kremers (2002)討論純異丙醇處理多氯聯苯時其它物質的干擾，包含：

1. 無機離子

Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{2-} 在 10^{-3} M 時，對多氯聯苯脫氯無影響， NO_2^- 、 NO_3^- 會使脫氯反應分別降低 1/3 至 1/5，原因如式 2-7-16、式 2-7-17。

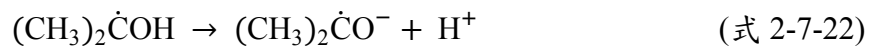
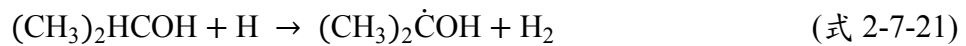


2. 鹼

鹼(KOH)添加量沒影響，用 NaOH 取代 KOH 並不影響實驗結果，但當使用 NH_4OH 作為鹼的來源時，脫氯反應完全被抑制，推測可能原因為銨離子與陰離子羰基自由基快速反應(式 2-7-18)或是銨離子與多氯聯苯($\text{C}_{12}\text{H}_x\text{Cl}_y$; $x+y=12$)形成錯合物(式 2-7-19、式 2-7-20)，



上述式 2-7-20 會因為氫原子的產生而形成一鏈鎖反應，使得異丙醇快速分解(式 2-7-21、式 2-7-22)。



3. 丙酮

添加 0.5 % 的丙酮會使脫氯效率減少為原本的 20 %，而 2 % 的丙酮則使脫氯反應停止，確切機制不明，可能跟陰離子羰基自由基與丙酮間的錯和反應有關。

4. 水

水是多氯聯苯反應的產物之一，同時異丙醇與反應物也多少含有水分。在含 0.25 % 多氯聯苯的溶液中加入 10 % 的水仍不會對反應造成影響。25 % 的水會使脫氯反應減緩，G 值（每吸收 100 電子伏特的能量時分子破壞或生成的數量）由 2.5 % 時的 51.28 $\mu\text{mole}/\text{J}$ 降至 25 % 時的 36.36 $\mu\text{mole}/\text{J}$ 。

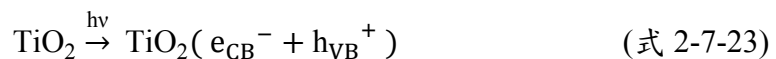
5. 氧

氧氣會抑制脫氯反應的進行，氧氣的存在會嚴重影響到光解反應，實驗中當氧氣存在時觀察不到脫氯反應，氧氣會捕捉多氯聯苯的三重態或是自由基產物如芳基自由基、氯原子(Hawari, et al., 1991)。

雖然 UV 照射異丙醇溶液處理多氯聯苯已有實場進行現地處理，可見其可行性，但必須注意這些處理是針對土壤中多氯聯苯，以純異丙醇進行還原脫氯，反應過後異丙醇再進行回收再利用，而本研究的對象為廢水，如欲應用在實廠處理，勢必無法以高濃度異丙醇溶液進行處理，這是本研究與此方法最大差異之處。

2.7.2 光催化還原有機鹵化物

光催化還原法是利用 UV 照射光觸媒而產生電子電洞分離（以 TiO_2 為例，式 2-7-23），藉由電子提供者/電洞捕抓劑（electron donor / hole scavenger），移除帶正電的電洞 (h_{VB}^+)，抑制電荷攜帶者（電子電洞對）的結合，讓電子 (e_{CB}^-) 有效導引至催化劑表面，還原反應的進行有兩種類別：(1) 電子 (e_{CB}^-) 的直接還原；(2) 與氧化物質反應後的電子提供者形成自由基，進一步產生自由基連鎖反應(Weaver & Mills, 1997; 曾雨凡, 2007)。光催化還原法可利用在硝酸鹽、氮氧化物、二氧化碳、重金屬、有機鹵化物等物質的還原上。



觸媒主要可以分成兩類：同相、異相，同相觸媒如過度金屬離子 ($\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$) 等；異相同相觸媒則有金屬氧化物 (MnO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3)、負載於金屬氧化物等載體上的金屬或金屬氧化物 ($\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 、 Cu-TiO_2 、 Ru-CeO_2 、

TiO₂/Al₂O₃、Fe₂O₃/Al₂O₃、V-O/TiO₂、V-O/silica gel) 等，觸媒的催化能力最主要取決於觸媒種類、觸媒表面性質、溶液 pH 值。

金屬氧化物的吸附性質在異相催化反應中非常重要，藉由吸附濃縮機可以增進處理效果，欲了解整個反應過程必定要知道吸附的情形；此外，因為金屬氧化物的吸附性質，也可能會造成水中無機離子吸附其上而造成催化能力的降低。

本研究使用 TiO₂ 觸媒，屬於異相觸媒的金屬氧化物。氫氧基普遍存在金屬氧化物表面，是金屬氧化物的催化中心，可以進行離子交換與配位基交換性質，離子交換性來自於氫氧基的解離或是質子化 (式 2-7-24、式 2-7-25)，由溶液的 pH 值決定，當表面靜電荷為零的 pH 值稱為等電點 (point of zero charge)，可以由 K₁、K₂ 決定 (式 2-7-26)，TiO₂ 的等電點如表 2-9-1 所示，當 pH < pK₁ 時，金屬氧化物具陰離子交換性質；當 pH > pK₂ 時，金屬氧化物具陽離子交換性質 (Kasprzyk-Hordern, Ziolk, & Nawrocki, 2003)。



$$pH_{PZC} = 0.5(K_1 + K_2) \quad (\text{式 2-7-26})$$

Kormann, Bahnemann, and Hoffmann (1991) 利用模式算出商用 P25 TiO₂ 的表面電荷與 pH 值關係的變化圖，結果如圖 2.7-1 所示，條件為 pK_{a1}=2.4；pK_{a2}=8.0；離子強度 0.01 M；表面交換能力 0.46 mol/g；表面積 50 m²/g；TiO₂ 濃度 0.5 g/L。圖中●表示-TiOH；○表示-TiOH₂⁺；△表示-TiO⁻。

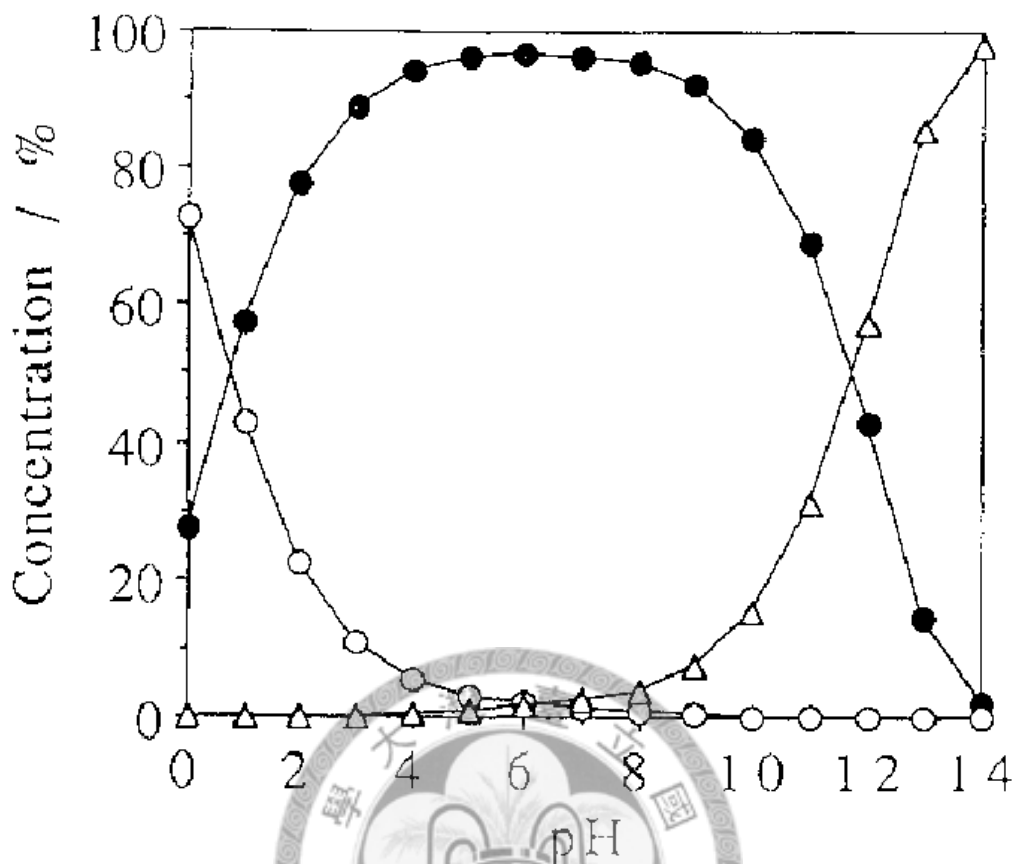
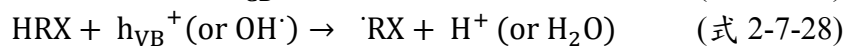
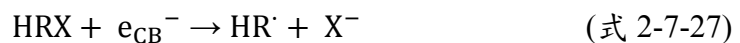


圖 2.7-1 P25 TiO₂ 表面電荷與 pH 關係圖

資料來源：Kormann, et al., 1991

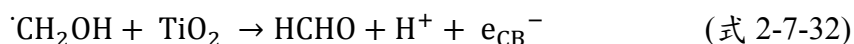
利用電磁波激發 TiO₂ 的電子可以產生具強氧化力的電洞 ($h_{\nu B}^+$; $E_0=+2.7$ V vs NHE at pH=7) 與普通還原能力電子 (e_{CB}^- ; $E_0=-0.5$ V vs NHE at pH=7)。電子電洞對可以進一步誘發氧化還原反應(式 2-7-27、2-7-28, 以有機鹵化物為例) (Choi & Hoffmann, 1995)。



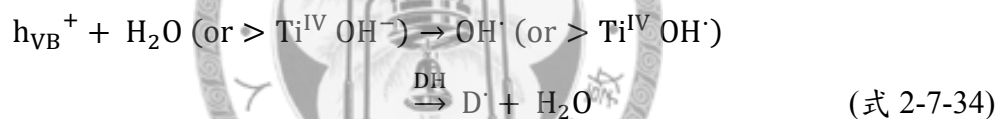
因為 e_{cb}^- 的還原能力不強，所以大部分使用 TiO₂ 的研究著重於 $h_{\nu b}^+$ 誘發的氧化反應，但對於全鹵化有機物 (perhalogenated hydrocarbon) 而言，氧化反應在一些物質 (例如：四氯化碳) 效果不佳。還原反應的重要性便提升 (Choi & Hoffmann, 1995)。大致來說，光催化反應受到 (1) 電子轉移；(2) 觸媒與基質交互作用；(3) 電子提供、接受者的種類與濃度；(4) 光波長與強度；(5) pH 值；(6) 基質氧化

還原電位；(7) 觸媒電子的能階狀態；等因素影響 (Kim, Park, & Choi, 2004)。

Choi and Hoffmann (1995) 研究四氯化碳的 TiO₂ 光催化還原，還原能力與電子提供者 (electron donors; D) 種類與 pH 值有極密切的關係。不同 pH 值下 TiO₂ 的表面電荷狀態與電子提供者離子狀態影響著反應速率。四氯化碳的還原機制有兩種：一種為 e_{CB}⁻ 直接還原 (式 2-7-29)；另一種則由電子提供者引發的還原 (式 2-7-30 至 2-7-32，以甲醇為例)



式 2-7-30 的電洞清除有兩種可能機制：式 2-7-33 的直接電洞轉移；式 2-7-34 的間接電洞轉移 (D、DH 表示電子提供者) (Choi & Hoffmann, 1996)。

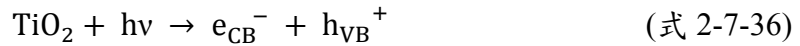


在低 pH 值時，e_{CB}⁻ 還原電位為 -0.27 V (pH=3，式 2-7-35)，不利於 e_{CB}⁻ 與四氯化碳反應，整體脫氯還原反應速率限制步驟決定於 e_{CB}⁻ 的傳遞。當 pH>11 時，e_{CB}⁻ 與 h_{VB}⁺ 的氧化還原電位分別為 -0.75 與 2.45 V，此時電子提供者與 h_{VB}⁺ 的反應就必須納入考慮。同位素實驗結果顯示，pH>11 時，脫氯還原反應速率限制步驟決定於電子提供者與 h_{VB}⁺ 的反應。作者進一步提出，除了前述原因外，二氯碳烯 (dichlorocarbene) 水解隨 pH 上升而升高 (式 2-7-47) 也是四氯化碳在高 pH 下可以更快降解的原因之一。

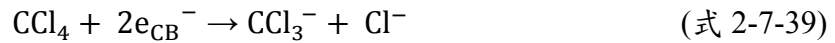
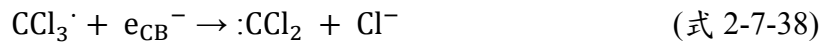
$$E_{\text{CB}} (\text{V vs NHE}) = -0.1 - 0.059 \text{ pH} \quad (\text{式 2-7-35})$$

反應機制如下：TiO₂ 照射紫外光後產生電子電洞對 (式 2-7-36)，電子電洞對與溶液中四氯化碳及電子提供者 (以醇類為例) 產生初始的電荷轉移 (式 2-7-37 至 2-7-43)，生成中間產物 (式 2-7-44 至 2-7-46)，最終礦化成二氧化碳 (式 2-7-47 至 2-7-49)。

電子電洞對生成



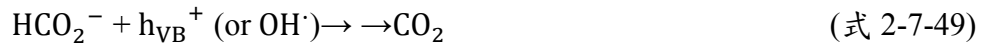
初始電荷轉移



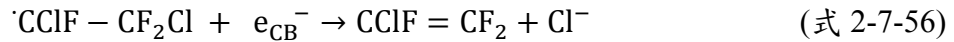
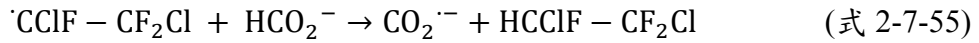
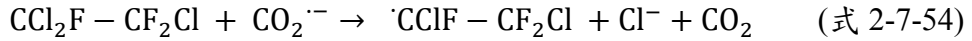
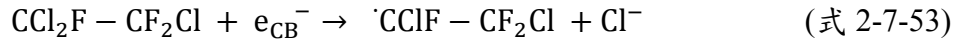
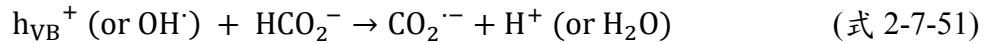
中間產物生成



礦化成二氧化碳 (無氧環境)



Weaver and Mills (1997) 研究氟氯碳化物 (CFC 113) 在 TiO₂ 中的光催化還原，並使用甲酸為電子提供者。結果顯示 O₂ 的存在會使反應速率明顯下降；當甲酸 (pK_a=3.77) 離子化形成甲酸根陰離子且 TiO₂ 帶正電時，有最大反應速率；水中陰離子會減低反應速率，推測是這些陰離子會降低甲酸根離子與反應物在 TiO₂ 表面的濃度所致。反應機制如式 2-7-50 至 2-7-56。



曾雨凡 (2007) 利用 TiO_2 負載金屬銅或鈦進行硝酸鹽的還原，並選擇甲酸、乙酸、草酸、甲醇、乙醇作為電洞捕抓劑，實驗結果發現以濃度 0.04 mole/L 的甲酸作為電洞捕抓劑，可以將 40 mg-N/L 之硝酸鹽完全降解。

Linsebigler, Lu, and Yates (1995) 提到可利用 TiO_2 將二氧化碳還原成甲酸、甲醛、甲醇或是甲烷 (圖 2.7-2)，如果 TiO_2 負載例如金、鉑、鈷等金屬則可以加速反應進行。

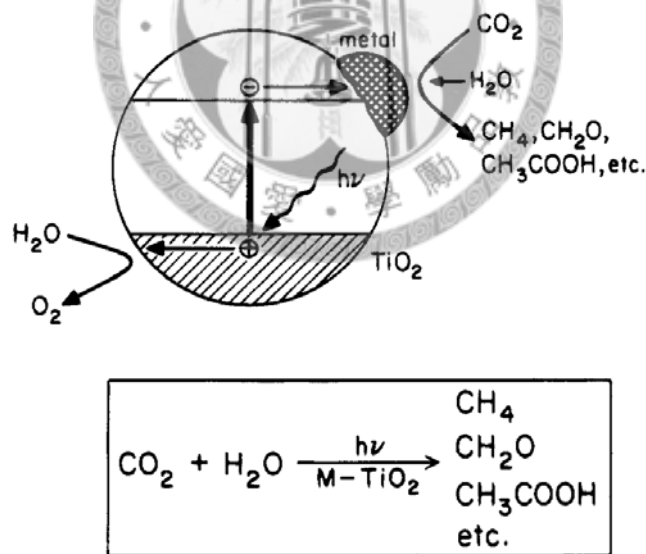


圖 2.7-2 TiO_2 光催化還原二氧化碳

資料來源：Linsebigler, et al., 1995

Ukisu (2008) 提到利用觸媒達到氫轉移而還原脫氯，觸媒方面可使用同相 (Pd、Pt、Ru、Ir、Rh、Fe、Ni、Co 等鹽類或錯合物) 或是異相 (Pd/C、Pd/ TiO_2 、Pt/ Al_2O_3 等)，而氫提供者則可以包括碳水化合物、醇類、羧酸類等。

Aguado, Giménez, and Cervera-March (1991) 利用 TiO_2 、 ZnO 等半導體物質作為光催化還原六價鉻的觸媒，實驗進行時會曝氫氣以去除生成的氧氣，在酸性、 0.5 g/L 的觸媒量下， TiO_2 的反應速率最快，反應速率與六價鉻濃度的平方根成正比。

杨莉、吴光辉、周韦、时武龙 (2005) 利用 TiO_2 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 CdS/TiO_2 、薄膜進行對汞離子(Hg^{2+})的光催化還原，實驗結果發現， TiO_2 觸媒反應約在 30 分鐘達到平衡，還原率約 60%，若加入 15% (V/V) 的甲醇作為電洞捕抓劑則還原率可達 100%。



第三章 實驗方法

3.1 實驗內容

本實驗的流程如圖 3.1-1 所示，因為相關產業含 PFOA 廢水濃度約在數十至數千個 ppm 間，本研究選擇 20 ppm 作為實驗初始濃度，經 UV 照射異丙醇等電子提供者反應後，檢測 PFOA 降解率，氟離子生成率(礦化率)、以及中間產物 (全氟羧酸) 隨時間變化濃度。

實驗控制變因與操作變因如表 3.1-1 所示，UV 波長選擇 254 nm，為大多數實驗所採用，在實際應用上也多採用此波長；在純異丙醇處理多氯聯苯及全氟辛烷磺酸的研究 (Singh & Kremers, 2002; Yamamoto, Noma, et al., 2007; Yamamoto, Ohara, et al., 2007) 中，NaOH 一般皆採用 3000 mg/L 的添加量，因為此添加量 pH 值偏高 (pH>12)，對分析造成極大影響，且考慮反應體系不同及應用性 (多氯聯苯多溶於脂類中，而 PFOA 多為水溶液)，故實驗用 pH 作為酸鹼添加量的度量；IPA 濃度則參考王春盛 (2002) 對半導體廠所採集含異丙醇廢水之分析，分析結果顯示異丙醇濃度變異很大，6 組數據中有 2 組濃度約在 1.5 wt%，其餘 4 組則高達 70 wt%，本研究則以 0 至 10 wt% 作為實驗範圍；觸媒種類則使用購買之商用 TiO₂ 觸媒，參考 Legrini, Oliveros, and Braun (1993) 以及 Weaver & Mills (1997)，採用 0.5、0.2、0.1 g/L。反應體積為 1 L，溫度由反應器外水浴槽控制，水浴槽內水循以確定反應槽溫度穩定。

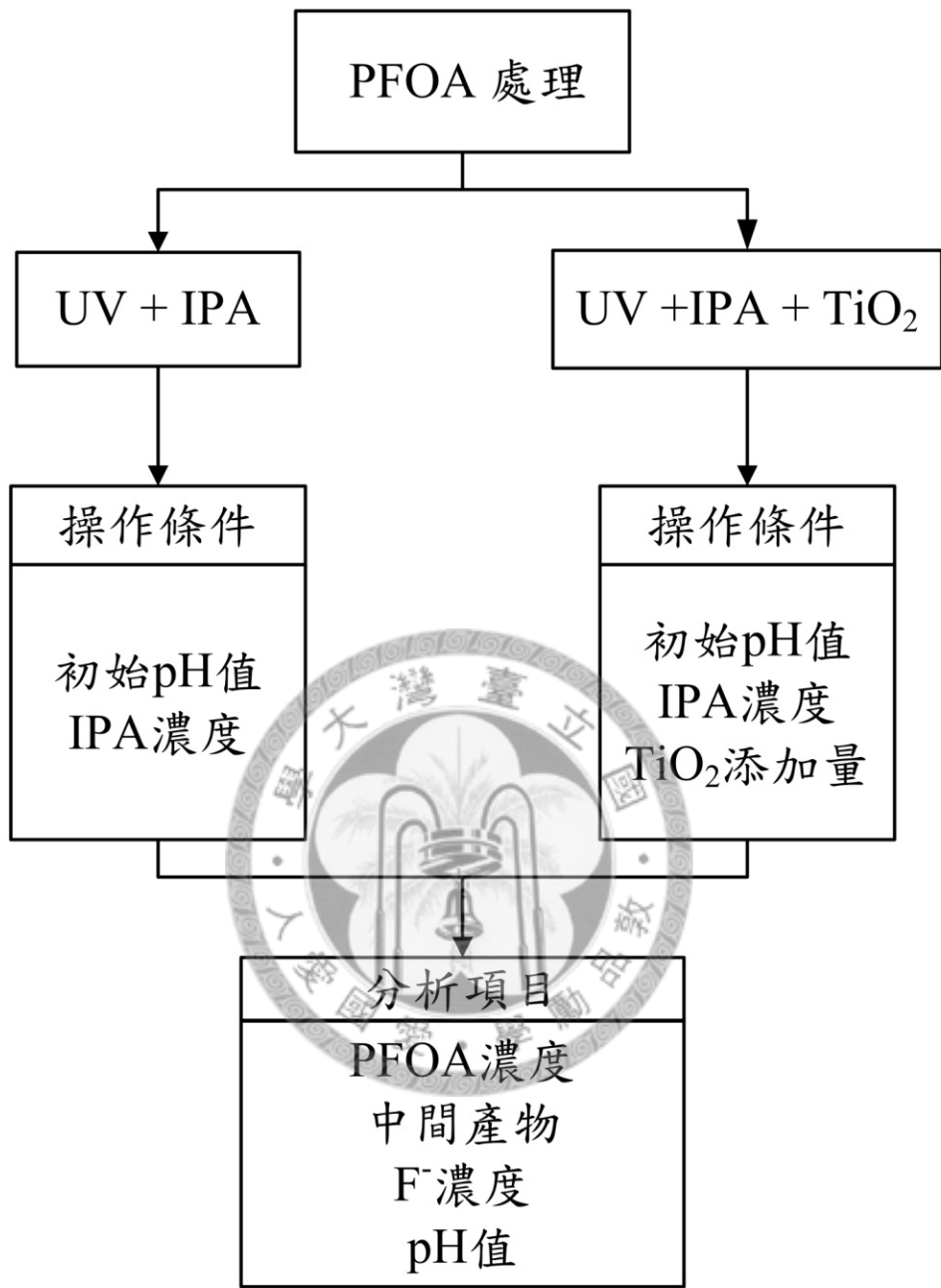


圖 3.1-1 實驗流程圖

表 3.1-1 實驗操作變因與主要控制變因

	項目	條件
操作變因	pH 值	3、10、11、12、未調整
	異丙醇濃度 (wt%)	0、0.1、1、2、10。
	觸媒種類	TiO ₂
	TiO ₂ 添加量(g/L)	0.1、0.5
控制變因	波長 (nm)	254
	溫度 (°C)	30
	溶液體積 (L)	1

3.2 實驗材料

3.2.1 實驗藥品

本實驗所使用藥品如表 3.2-1 所示。

表 3.2-1 實驗使用藥品

藥品	純度	來源
全氟辛酸銨 (ammonium perfluorooctanoate, APFO)	98%	Sigma-Aldrich
全氟庚酸 (perfluoroheptanoic acid, PFHpA)	98%	Alfa Aesar
全氟己酸 (perfluorohexanoic acid, PFHxA)	97%	Fluka
全氟戊酸 (perfluoropentanoic acid, PFPeA)	97%	Alfa Aesar
氫氧化鈉	分析純	國藥集團化學試劑有限公司
氟化鈉	Reagent grade	Nacalai tesque Inc.
醋酸銨	HPLC 級	Roe Scientific Inc.

氯化鈉	分析純	國藥集團化學試劑有限公司
CDTA		Mallinckrodt
異丙醇 (Isopropanol, 2-propanol, or isopropyl alcohol, IPA)	HPLC 級	上海化學試劑研究所
甲醇	HPLC 級	Tedia
乙腈	HPLC 級	Tedia
過氧酸	分析純	金鹿化工有限公司
冰醋酸	分析純	國藥集團化學試劑有限公司
去離子水(de-ionized water)	比抗阻值 18.2 MΩ/cm (25°C)	比抗阻值 18.2 MΩ/cm (25°C)
二氧化鈦	80% 鈦脫礦 (anatase) 和 20% 紅金石 (rutile) 所組成 (Choi & Hoffmann, 1996)	AEROXIDE® P25 商用二氧化鈦，性質資料如表 3.2-2
氮氣	99.99%	新行工業氣體有限公司

表 3.2-2 二氧化鈦性質一覽表

性質	單位	AEROXIDE® TiO ₂ P25
比表面積 (BET)	m ² /g	50 ± 15
pH (4% 懸浮液)		3.5 - 4.5
pH _{pzc}		6.2-6.5
平均粒徑	nm	21
壓實密度	g/l	約 130

資料來源：<http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/effects/photocatalyst/pages/default.aspx>
Weaver & Mills, 1997

3.2.2 實驗設備

本實驗所使用儀器設備如表 3.2-3 所示。

表 3.2-3 實驗儀器設備

儀器設備名稱	廠商	型號
高效液相層析儀	Shimadzu	20A 系列
質譜儀	Applied Biosystems	3200 Qtrap
離子層析儀	DIONEX	ICS-3000
氟離子選擇電極	Cole-Parmer	27502-19
紫外線燈管	WaterTec	LS287T5L (14W)
石英套管	WaterTec	LS-001D
pH 儀	Danver	UB-7
磁力攪拌器	Qilinbeier	GL-325013
蠕動泵	保定蘭格恆流泵有限公司	BT100-2J

3.2.3 反應槽

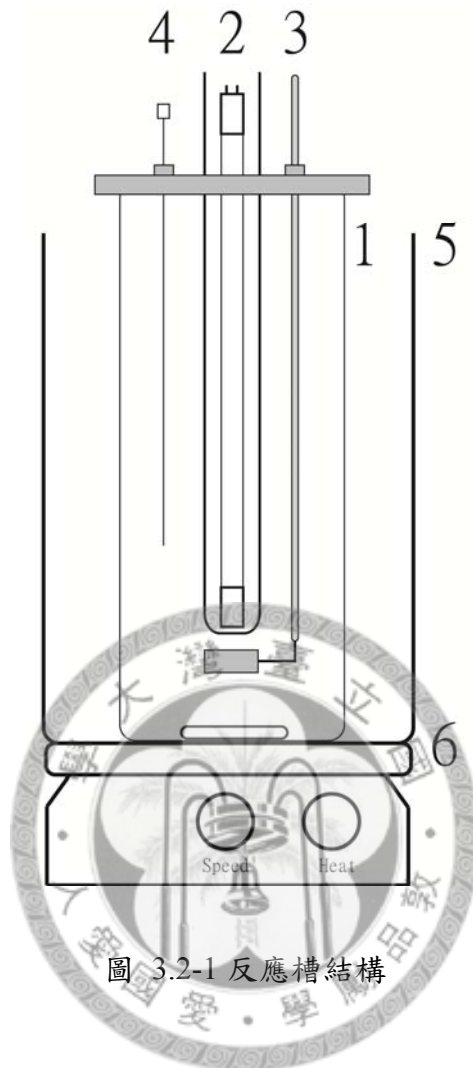


圖 3.2-1 反應槽結構

反應槽結構如圖 3.2-1 所示，反應物於槽體 (1) 反應，UV 燈則放置在槽體中央的石英套管 (2) 中，氮氣由不鏽鋼管 (3) 進入槽體，樣品則用塑膠針筒由採樣口 (4) 進行採樣，5,000 mL 的燒杯 (5) 作為水浴槽，槽中水循環維持溫度恆定，加熱攪拌器 (6) 則用來帶動磁石攪拌器，增進槽體中溶液的均勻混合。

3.3 實驗步驟

3.3.1 UV 照射異丙醇溶液實驗

1. 空白實驗

- i. 以精密天秤分別量取 1.000 gPFOA，置入 1 L 塑膠量瓶加入去離子水溶解後定容至 1 L，將配製好溶液置於 HDPE 瓶中於 4°C 冷藏，其濃度分為 1000

ppm。

- ii. 在 1 L 塑膠量瓶中加入約 500 mL 的去離子水，用吸量管量取 24.45 ml IPA (IPA 密度為 0.785 g/cm^3) 後加入量瓶，以去離子水定量至 1 L。
- iii. 以塑膠量筒量取 20 mL 之 PFOA。
- iv. 配好之溶液分別倒入反應槽中，將反應槽組裝完成。
- v. 曝氣氣 (99.99%) 至少 30 分鐘，通氣時水面視實驗條件會產生泡沫，小心調整氮氣流量，使泡沫不致於生成太厚。
- vi. 開始計時採樣，採樣時距與正式實驗一致。

2. UV 照射異丙醇溶液實驗

- i. 在 1 L 塑膠量瓶中加入約 500 mL 的去離子水，用吸量管量取欲配製 IPA 濃度之體積 (IPA 密度為 0.785 g/cm^3) 後加入量瓶，以去離子水定量至 1 L。
- ii. 以塑膠量筒量取 20 mL 之 PFOA。
- iii. 配好之溶液分別倒入反應槽中，將反應槽組裝完成。
- iv. 曝氣氣 (99.99%) 至少 30 分鐘，通氣時水面會產生泡沫，小心調整氮氣流量，使泡沫不致於生成太厚。
- v. 曝氣完成後，靜置一段時間至水面泡沫消失。打開 UV，開始進行實驗。
- vi. 於第 0、4、8、12、24、36 小時採樣，每次採約 5 ml，第 0、36 小時多採 15 ml 作為測量 pH 用。採樣總體積在總體積之 10% 以下。

3.3.2 UV 照射添加觸媒之異丙醇溶液實驗

1. 空白實驗

- i. 在 1 L 塑膠量瓶中加入約 500 mL 的去離子水，用吸量管量取 24.45 ml IPA 後加入量瓶，以去離子水定量至 1 L。
- ii. 以塑膠量筒量取 20 mL 之 PFOA，。
- iii. 量取 0.5 g TiO_2 ，觸媒不經前處理使用。
- iv. 配好之溶液分別倒入反應槽中，加入 TiO_2 。
- v. 用 1 N 之 HClO_4 或 NaOH 調整酸鹼值，將反應槽組裝完成。

- vi. 曝氣氣 (99.99%) 至少 30 分鐘，通氣時水面會產生泡沫，小心調整氮氣流量，使泡沫不致於生成太厚。
- vii. 於第 0、4、8、12、24、36 小時採樣，每次採約 5 ml，第 0、36 小時多採 15 ml 作為測量 pH 用。

2. UV 照射添加觸媒之異丙醇溶液實驗

- i. 在 1 L 塑膠量瓶中加入約 500 mL 的去離子水，用吸量管量取所需 IPA 體積後加入量瓶，以去離子水定量至 1 L。
- ii. 以塑膠量筒量取 20 mL 之 PFOA，。
- iii. 量取 TiO_2 ，觸媒不經前處理使用。
- iv. 配好之溶液分別倒入反應槽中，加入 TiO_2 。
- v. 用 1 N 之 HClO_4 或 NaOH 調整酸鹼值，將反應槽組裝完成。
- vii. 曝氣氣 (99.99%) 至少 30 分鐘，通氣時水面會產生泡沫，小心調整氮氣流量，使泡沫不致於生成太厚。
- vi. 曝氣完成後，打開 UV，開始進行實驗。
- vii. 於第 0、4、8、12、24、36 小時採樣，每次採約 5 ml，第 0、36 小時多採 15 ml 作為測量 pH 用。

3.4 分析方法

實驗取得之樣品經過前處理後，使用高效液相層析儀 (High performance liquid chromatography, HPLC) 分析 PFOA、及中間產物，氟離子選擇電極或離子層析儀測量氟離子濃度。

3.4.1 樣品前處理

1. PFOA 樣品前處理

- i. 所有容器儘量以 PP 材質為主，玻璃器皿會有吸附的現象 (de Voogt & Saez, 2006; Villagrasa, de Alda, & Barcelo, 2006) 應盡量避免。
- ii. 吸取 1 ml 之樣品加入 100 ml 容量瓶，用去離子水定容至 100 ml。
- iii. 吸取稀釋後之樣品 3 ml 至 10 ml 容量瓶，用甲醇定容至 100 ml。

iv. 用 0.22 μm 尼龍膜過濾至 HPLC 樣品瓶。

2. 氟離子樣品前處理

i. 使用 0.22 μm 尼龍膜過濾至 HPLC 樣品瓶。

3.4.2 氟離子選擇電極

根據 American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation 所出版的水及廢水標準檢驗方法 (1999) 指出，若水體中含有例如甲酸、乙酸等有機物，則使用一般離子層析儀分析方法，氟離子將會出現峰重疊的現象。由於異丙醇經反應後產生丙酮等氧化產物，而實際實驗結果也發現出現峰重疊的現象，故採用氟離子選擇電極法，步驟則依照環檢所公告之「水中氟鹽檢測方法－氟選擇性電極法」(NIEA W413.52A)。

3.4.3 離子層析儀

前述氟離子與其它低分子量有機酸的干擾問題可以藉由層析柱及流動相的選擇來消除，方法參考 Cao and Xia (2007)、Rantakokko, Mustonen, Yritys and Vartianen (2004)、Zhong, Chen, Zhang and Li (2007)。

操作條件如下：

1. 層析柱：IonPac AS11-HC, 4X250 mm
2. 保護柱：IonPacAG11-HC, 4X50 mm
3. 樣品量：10 μL
4. 流洗液：含 KOH 水溶液
5. 流量：1.5 mL / min
6. 柱溫：30 $^{\circ}\text{C}$
7. 偵測器溫度：35 $^{\circ}\text{C}$
8. 抑制器：ASRS_4 mm
9. 抑制器電流：112 mA
10. 梯度：

時間 (min)	KOH 濃度 (mM)
0	1
8.1	1
8.2	30
13.2	30
13.3	1
18.3	1

3.4.4 高效液相層析儀

高效液相層析儀 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 是目前溶液中 PFOA 濃度的主要測量方式，可根據其偵測器的種類分成兩類，第一種為質譜或串連質譜儀，優點在於偵測極限低，可至 ppb 等級，若搭配固相萃取則可至 ppt 等級，缺點是價格昂貴，且有基質效應 (matrix effect) 的問題 (Chambers, Wagrowski-Diehl, Lu, & Mazzeo, 2007)；第二種為導電度偵測器，優點為價格較便宜且操作較簡單，缺點為偵測極限較高。本實驗採用高效液相層析儀串連質譜質譜作為分析 PFOA 工具，定量範圍為 2 至 100 ppb。

HPLC 操作條件如下：

1. 層析管柱：Inertsil ODS-SP, 4.6 X 150 mm, 5 μ m.
2. 進樣量：10 μ L
3. 流洗液：10 mM 醋酸銨水溶液 (A) / 乙腈 (B)
4. 流量：1 mL / min
5. 柱溫：室溫
6. 梯度：

時間 (min)	A 比例 (%)
0	55
0.3	55
7	5
10	5
10.1	55
15	55

7. 質譜儀條件：

離子源模式	電灑游離法 (Electrospray ionization, ESI)
Curtain Gas (CUR)	10
Collision Gas (CAD)	450
Ionspray Voltage (IS)	-4500
Temperature (TEM)	450
Ion Source Gas1 (GS1)	50
Ion Sources Gas2 (GS2)	60
Entrance Potential (EP)	-3
Collision Cell Exit Potential	-3

8. 離子對條件 (MRM)：

化合物	Q1 Mass (amu)	Q3 Mass (amu)	DP ¹	CE ²
PFOA	413.0	369.0	-40	-20
		169.1		
PFHpA	363.0	319.1	-20	-20
		168.9		
PFHxA	312.9	268.9	-25	-20
		119.0		
PFPeA	263.0	219.0	-25	-20

註： 1. DP: Declustering Potential.

2. CE: Collision Energy.

3.4.5 ABI 3200 Qtrap 質譜儀 Q1 掃描

PFOA 降解時除了短鏈 PFCA 外，還可能會有其它中間產物生成，因為無法確切知道該物質之分子量，所以僅使用質譜儀第一段四極桿 (Q1) 對反應產物進行掃描，由此可獲得產物的 m/z 值，進一步推測產物的性質。

操作條件如下：

1. 針筒注射流速：10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。
2. 掃描範圍： $m/z=100$ 至 $m/z=410$ 。
3. Declustering Potential (DP)：-20。
4. Entrance Potential (EP)：-3。



第四章 結果與討論

本研究探討 (1)添加 IPA；(2)添加 IPA 及 TiO_2 ；兩種情況下，PFOA 的光還原降解結果。並討論在這兩種情況下 pH 值以及 IPA 濃度的影響。

4.1 UV 照射含異丙醇之 PFOA 水溶液

4.1.1 不使用 UV 之對照組實驗

圖 4.1-1 顯示在添加 2 wt% IPA、pH12、未經 UV 照射下 PFOA 濃度隨時間變化。由圖可知在經過 36 小時的放置後，PFOA 濃度變化在 5% 以內。由此可知，PFOA 在 IPA 溶液中的降解、吸附於容器的現象並不明顯。

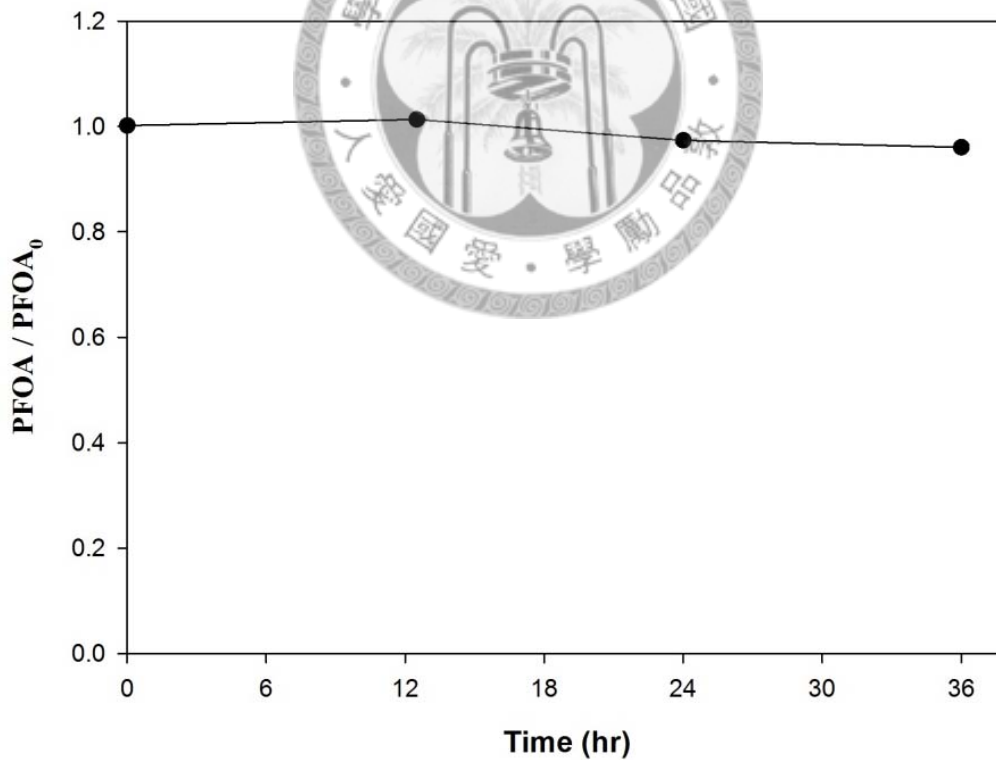


圖 4.1-1 對照組實驗 (2 wt% IPA、初始 pH12)

4.1.2 溶液中 IPA 濃度對 PFOA 降解影響

圖 4.1-2 顯示在添加 0 至 10 wt% IPA，經 UV 照射 24 小時後，殘存 PFOA 的比例 ($PFOA/PFOA_0$) 以及氟離子的生成率 (F^- yeild)：

$$F^- \text{ yeild} = \frac{C_{F^-}}{C_{PFOA_0} \times 15} \times 100\%$$

其中 C_F 是氟離子濃度， C_{PFOA_0} 指 PFOA 初始濃度，15 是指 PFOA 含的氟原子數目。由圖可知在 24 小時 UV 照射後，PFOA 的降解程度皆差不多，只有約 20% 的 PFOA 降解；氟離子產率在無添加 IPA 以及 0.1 wt% IPA 時，產率比 IPA 濃度 >1 wt% 低，但增加 IPA 濃度（從 1 wt% 至 10 wt%）並未顯著提升氟離子的產率。圖 4.1-3 顯示 0 wt% 與 2 wt% IPA 時，PFOA 與 F^- 隨時間的變化，從圖中可以再次確認 PFOA 在不同 IPA 濃度下降解速率大致差不多而氟離子產率有明顯差異。24 小時後，PFOA 的殘留比例分別為 0.82 與 0.84；氟離子產率則為 3.2% 與 12.3%。

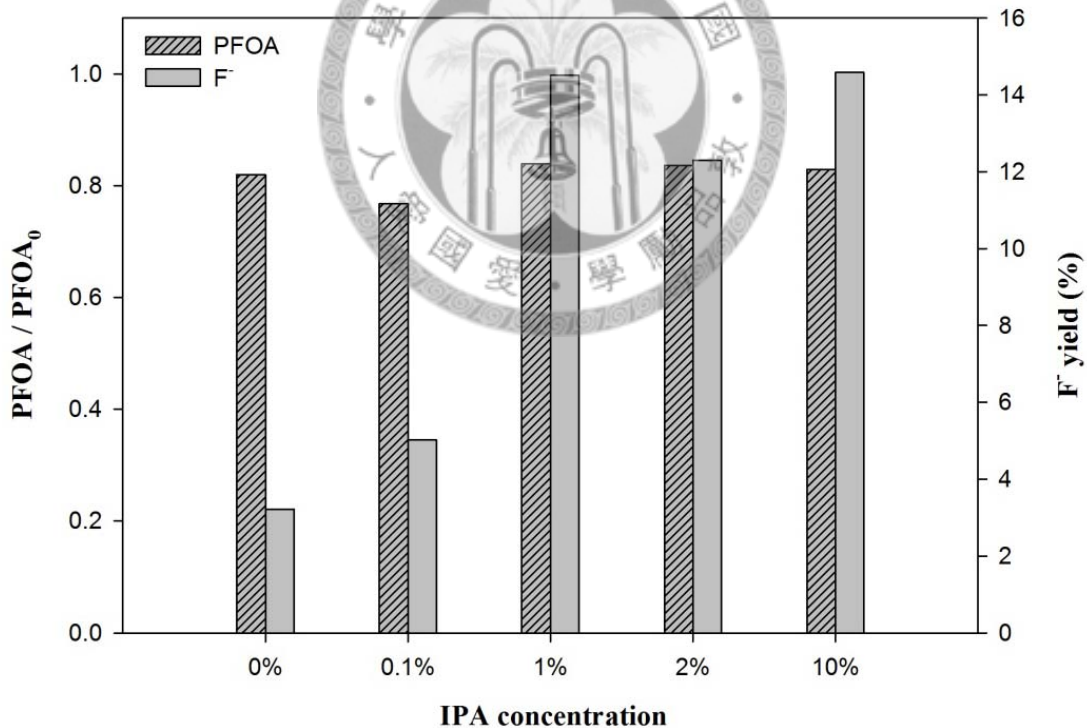


圖 4.1-2 不同 IPA 濃度下 PFOA 降解情況及氟離子產率
(初始 pH12、反應 24 小時)

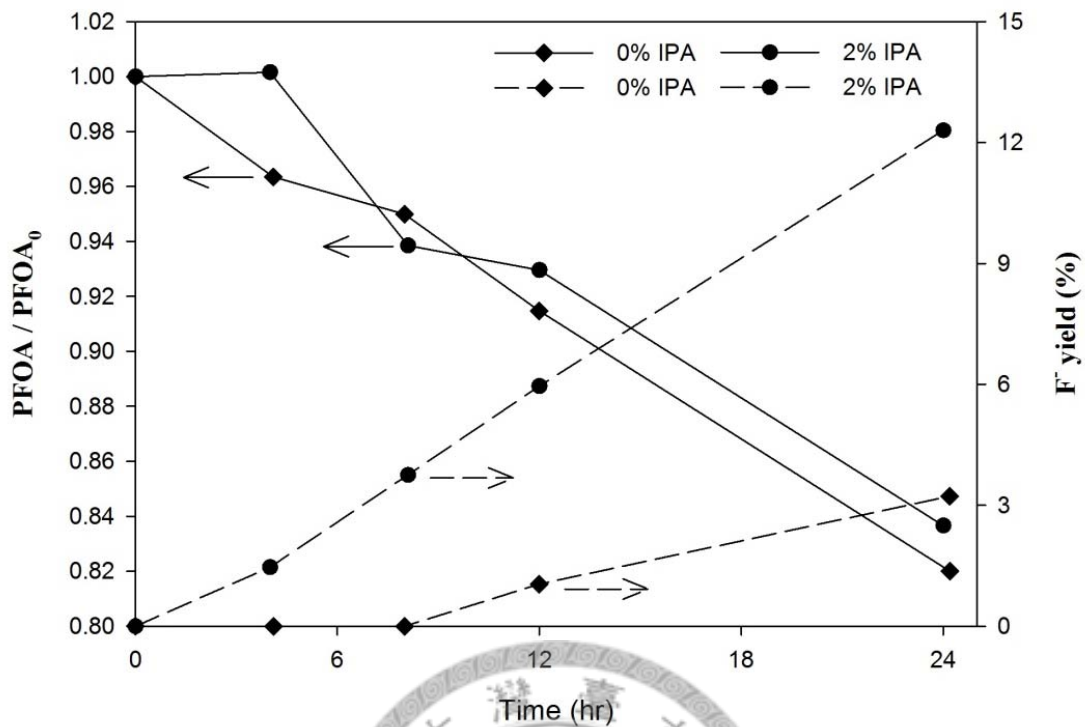
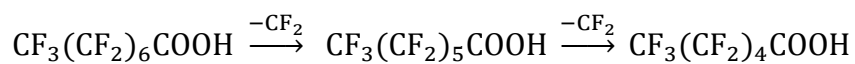


圖 4.1-3 0、2 wt% IPA 時，PFOA 濃度與 F⁻ 產率隨時間變化 (初始 pH12)

會造成 PFOA 降解程度差不多而氟離子產率不同的可能原因有兩種。第一種可能原因是兩者降解機制的差異，添加一定程度 IPA 所引發的反應不同於無 IPA 時的反應。第二種可能原因是添加 IPA 引起的反應只發生 PFOA 的降解產物，因此 PFOA 降解跟 IPA 添加與否無關，氟離子生成主要是靠短鏈 PFCAs 反應形成。

為了探討 IPA 濃度所造成氟離子生成差異之原因，本研究進一步分析 PFOA 降解過程中有可能的中間產物，包含 3 至 7 碳的 PFCAs，並以 IPA 添加量為 0 wt% 與 2 wt% 時為例，結果如圖 4.1-4、4.1-5 所示。圖中 sum of carbon mass 項表示 PFOA、PFHpA、PFHxA 的總碳質量。在 IPA 添加量為 0 wt% 時 (圖 4.1-4)，隨反應時間增加，PFHpA (7 碳 PFCA) 與 PFHxA (6 碳 PFCA) 的濃度也逐步上升，5 碳以下 PFCAs 則低於偵測極限；而在 IPA 添加量為 2 wt% 時 (圖 4.1-5)，PFHpA 濃度隨反應時間增加，但 6 碳以下 PFCAs 則低於偵測極限。由 PFOA、PFHpA、PFHxA 總碳質量可發現，IPA 添加量為 0 wt% 時的總碳量大致維持恆定，說明在此條件下 PFOA 的分解主要遵循著逐步去除一個 CF₂ 的方式進行：



而當 IPA 添加量為 2 wt% 時，PFOA、PFHpA、PFHxA 總碳質量隨時間逐步減少，且 PFHxA 並未檢測出，表示有其它不同的機制在進行。

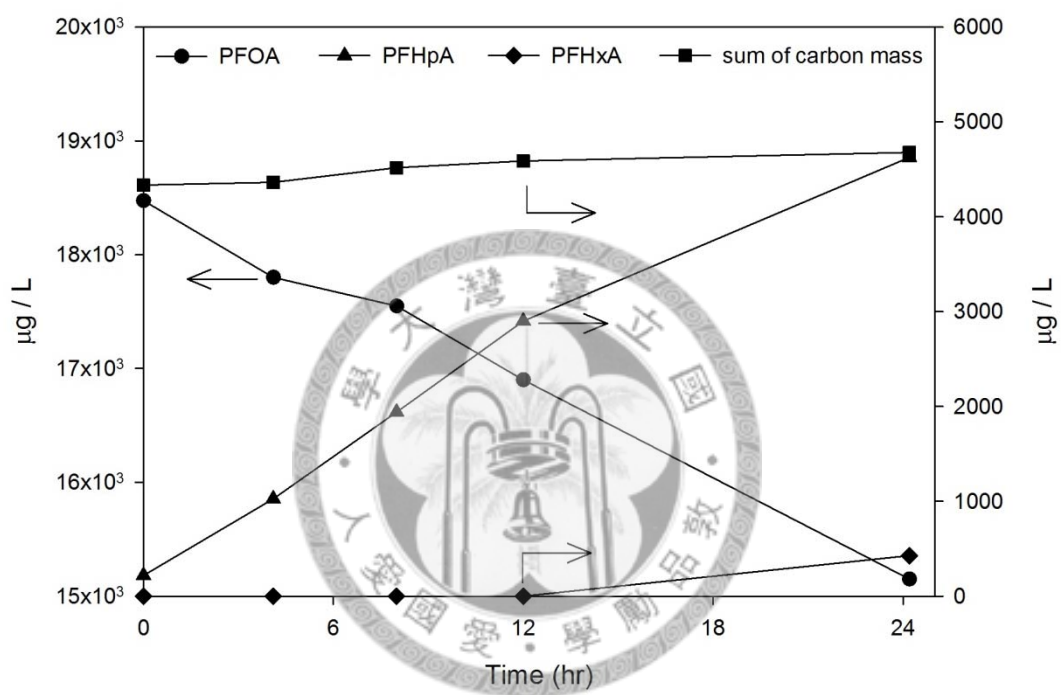


圖 4.1-4 PFCAs 中間產物濃度隨時間變化圖 (0 wt% IPA、初始 pH12; sum of carbon mass 指 PFOA、PFHpA、PFHxA 的碳總值量)

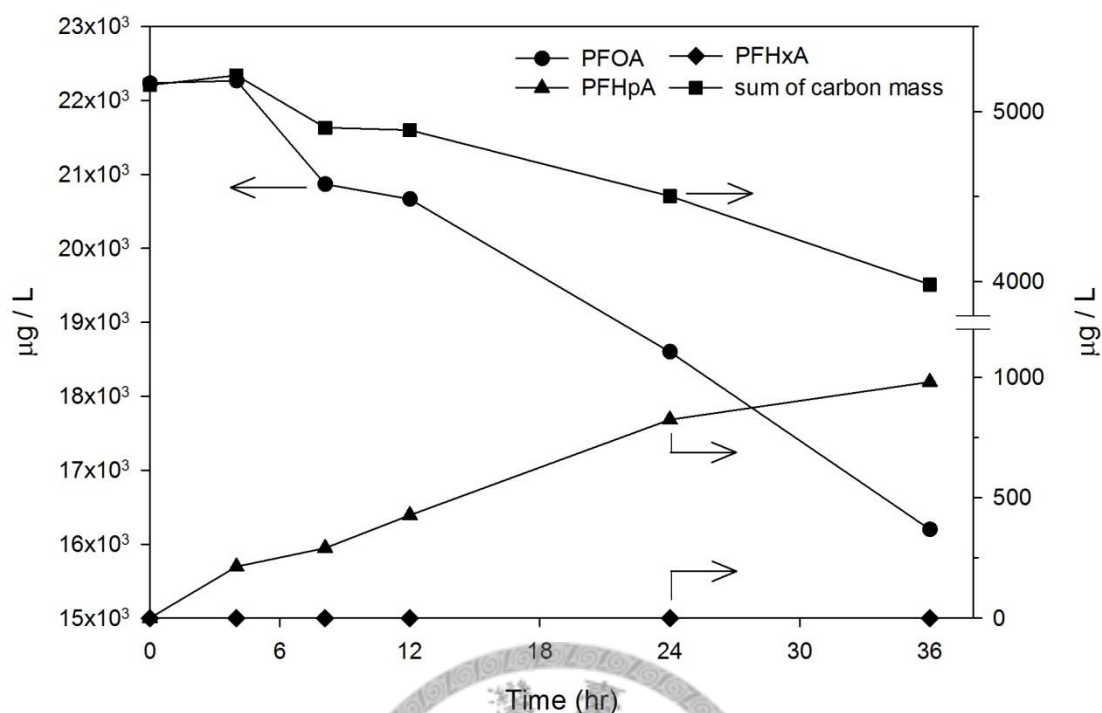


圖 4.1-5 PFCAs 中間產物濃度隨時間變化圖 (2 wt% IPA、初始 pH12; sum of carbon mass 指 PFOA、PFHpA、PFHxA 的碳總值量)

在添加 IPA 情況下，因為反應機制與不添加不同，所以可能產生非 PFCAs 的中間產物。因為可能中間產物眾多，無法全部用已知標準品定性定量，故本研究使用串聯質譜儀做 Q1 母離子掃描，希望藉由掃描結果找尋可能的中間產物。

Qiu (2007) 提到在對 PFHxDA (16 碳 PFCAs) 進行 Q1 掃描時，除了 [M-H]⁻ (M=PFHxDA)，另外還有三類可能的碎片：(1) 從碳氟端開始斷裂的 [C_nF_{2n}COO]⁻ 系列；(2) 從羧基開始斷裂的 [C_nF_{2n+1}]⁻ 系列；(3) 從羧基開始斷裂且同時脫去兩個氟原子的 [C_nF_{2n-1}]⁻ 系列。若出現以上三種 m/z 值碎片可用來判定屬於 PFCAs。

圖 4.1-6、4.1-7 顯示在未添加 IPA 下，反應開始及反應 24 小時後的 Q1 掃描圖，圖中虛線標示出響應值為 3.0 × 10⁵ cps 時的位置。在反應一開始時，主要的峰為 m/z=369，屬於 [PFOA-COOH]⁻。反應 24 小時後，m/z=369 減低，表示 PFOA 降解，而 m/z=363、m/z=313、m/z=263 處出現明顯的峰，分別屬於 [PFHpA-H]⁻、[PFHxA-H]⁻、[PFPeA-H]⁻，可再次證明 PFOA 在無添加 IPA 情況下，遵循著逐步脫去一個 CF₂，產生比原本少一個碳的 PFCAs。

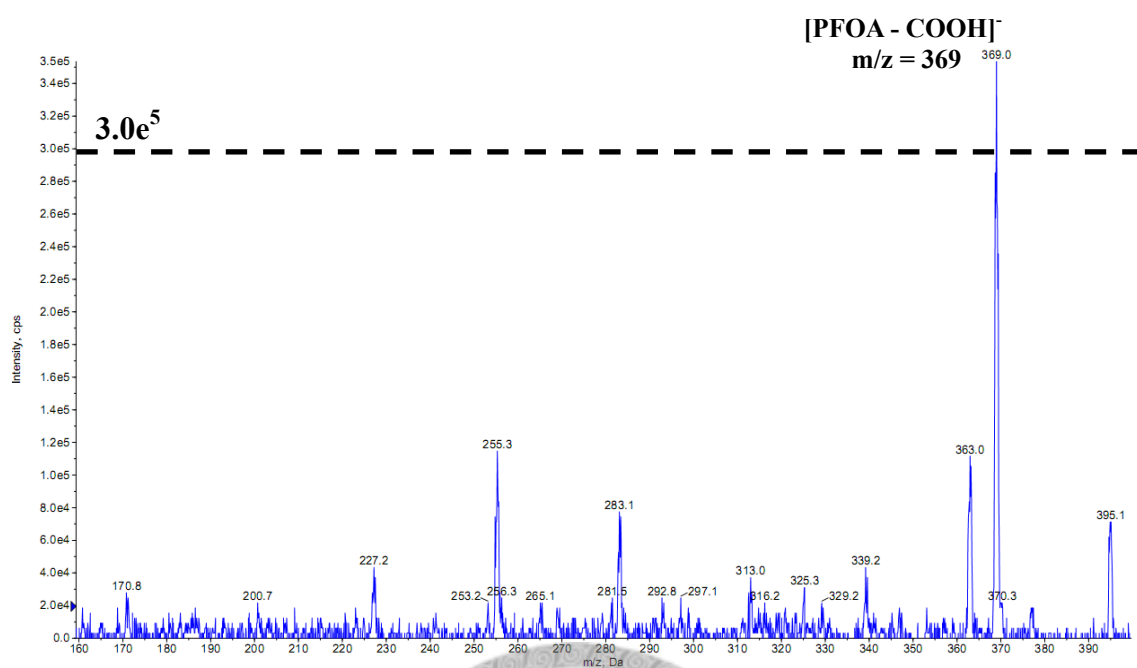


圖 4.1-6 0 wt% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH12)

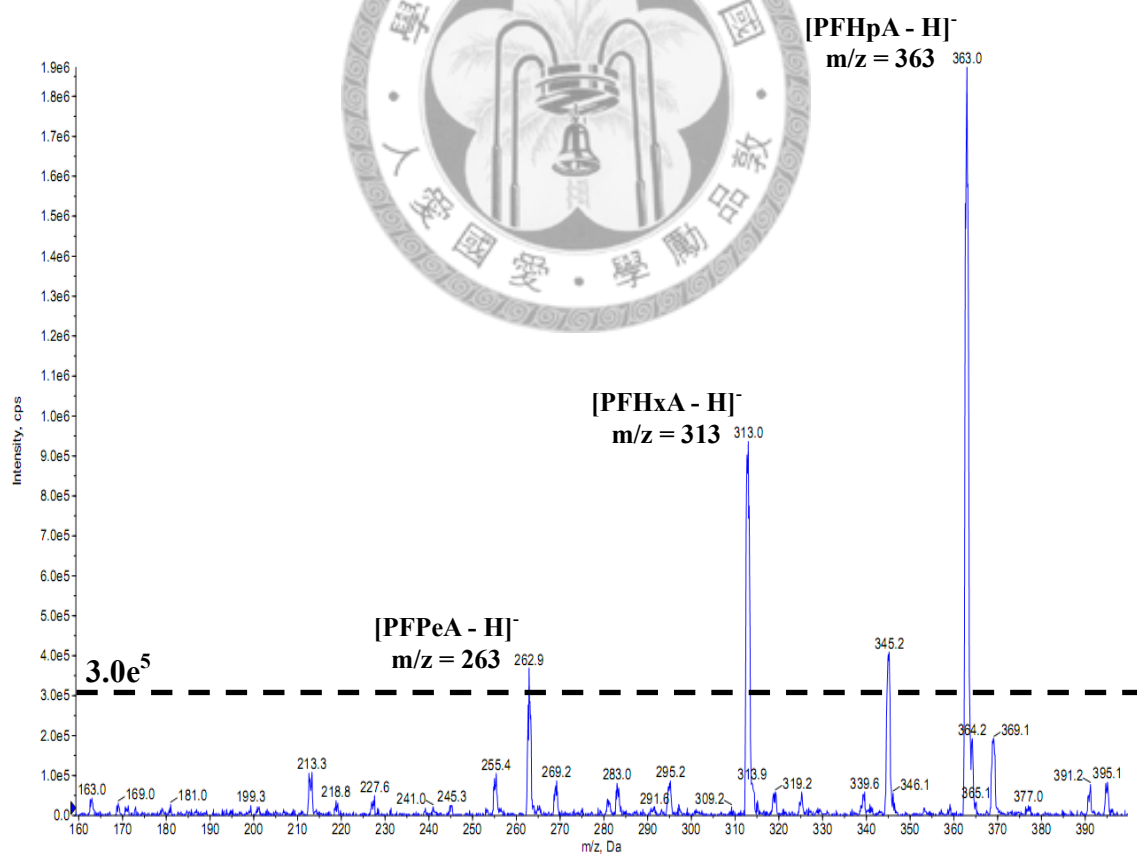


圖 4.1-7 0 wt% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH12)

圖 4.1-8、4.1-9、4.1-10 顯示在添加 2 wt% IPA 下，反應開始及反應 24、36 小時後的 Q1 掃描圖，圖中虛線標示出響應值為 2.0×10^5 cps 時的位置。在添加 IPA 的體系下出現許多雜峰，這點可以由比對三個時間的 Q1 掃描圖來確認。若在反應初始即有該 m/z 值峰出現，且響應值隨時間變化不大，則視為背景雜訊而非中間產物。在反應一開始出現的 $[\text{PFOA-COOH}]^-$ (m/z=369) 隨時間只出現微幅下降； $[\text{PFHpA-H}]^-$ 隨反應時間增加而上升。值得注意的是，m/z=235 在反應初無響應，但隨實驗進行，其響應值逐漸明顯地上升，顯示一種可能的中間產物生成，表示在添加 IPA 的情況下，PFOA 降解途徑與無添加情況下可能有不同的機制。m/z=235 根據 Yamamoto, Noma, et al. (2007) 進行純 IPA 下 PFOS 的光還原降解的結果，可推測為 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{O}]^-$ 。

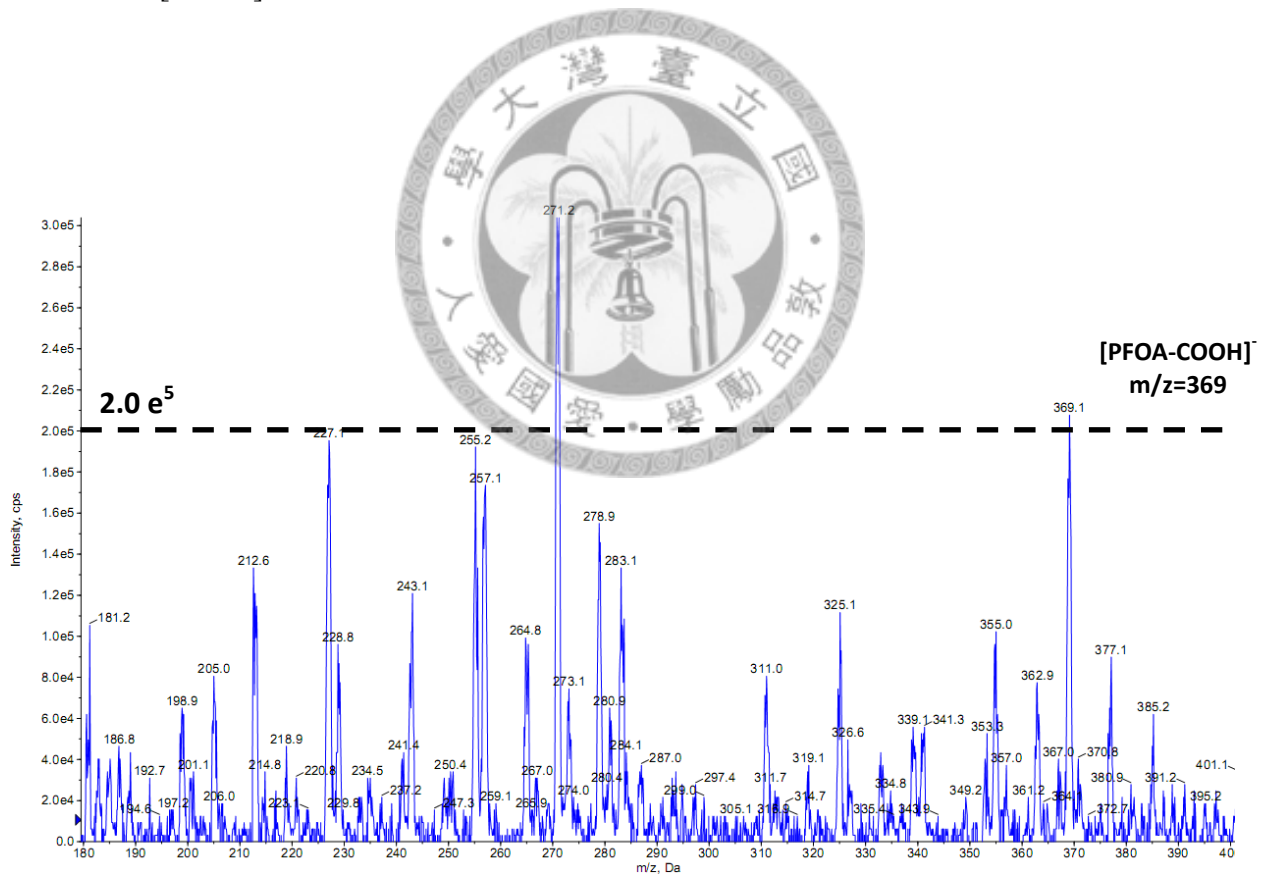


圖 4.1-8 2wt% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH12)

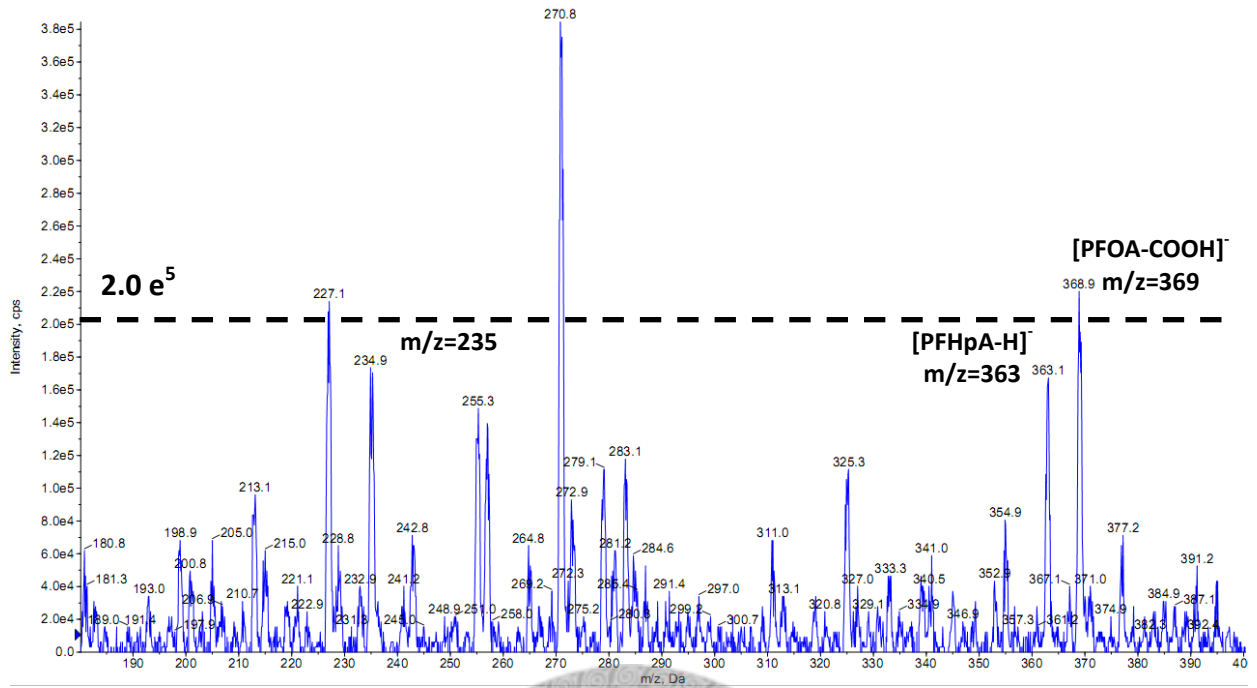


圖 4.1-9 2 wt% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH12)

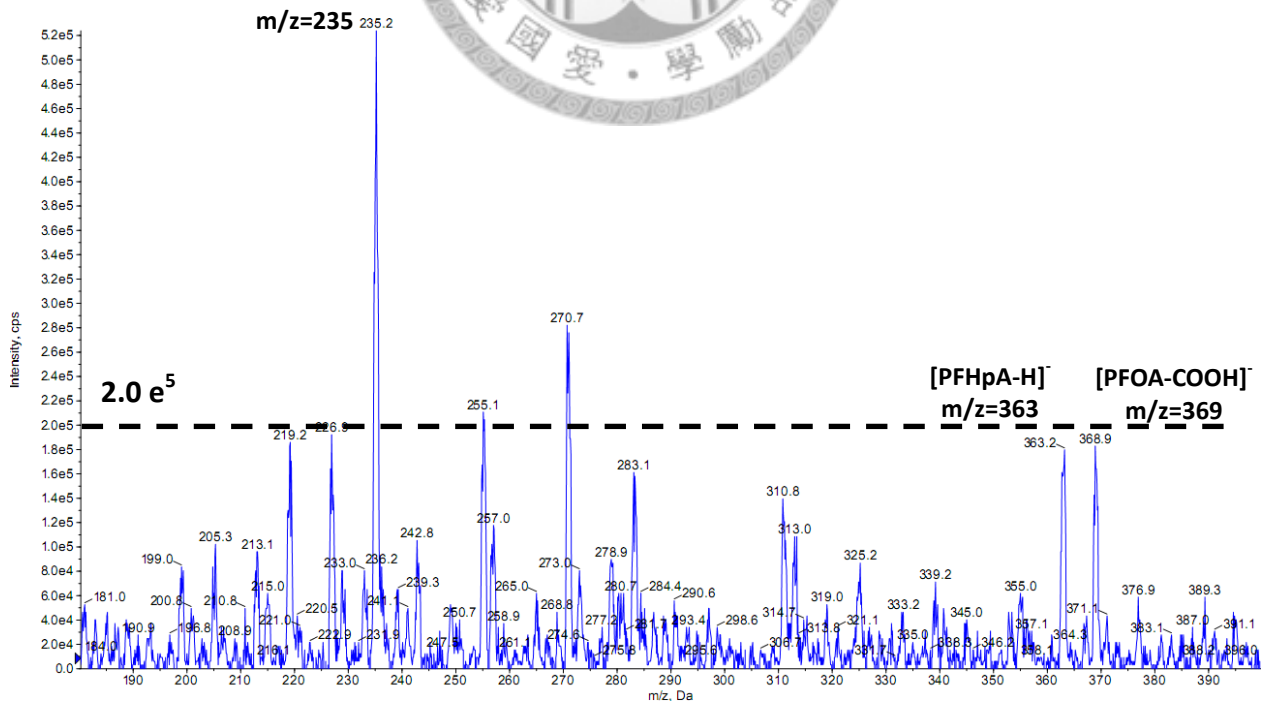


圖 4.1-10 2 wt% IPA、反應 36 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH12)

4.1.3 初始 pH 值對 PFOA 降解影響

在利用 IPA 處理多氯聯苯的光還原反應時，鹼的添加有利於自由基連鎖反應的進行 (Hawari, et al., 1991)，圖 4.1-11 顯示 2 wt% IPA，pH12、pH11、pH10、pH3 以及未調整 pH 下 (pH 範圍在 4 至 6 間)，反應 24 小時後 PFOA 的殘留比例及氟離子產率。由圖可知，PFOA 的降解率在不同 pH 下並未有太大差異，但在 pH11、pH12 時的氟子產率比 pH=10 或酸性條件下來的高。圖 4.1-12 則進一步顯示 pH3 與 pH11 兩組實驗下 PFOA 殘留比例及氟離子產率隨時間變化關係。

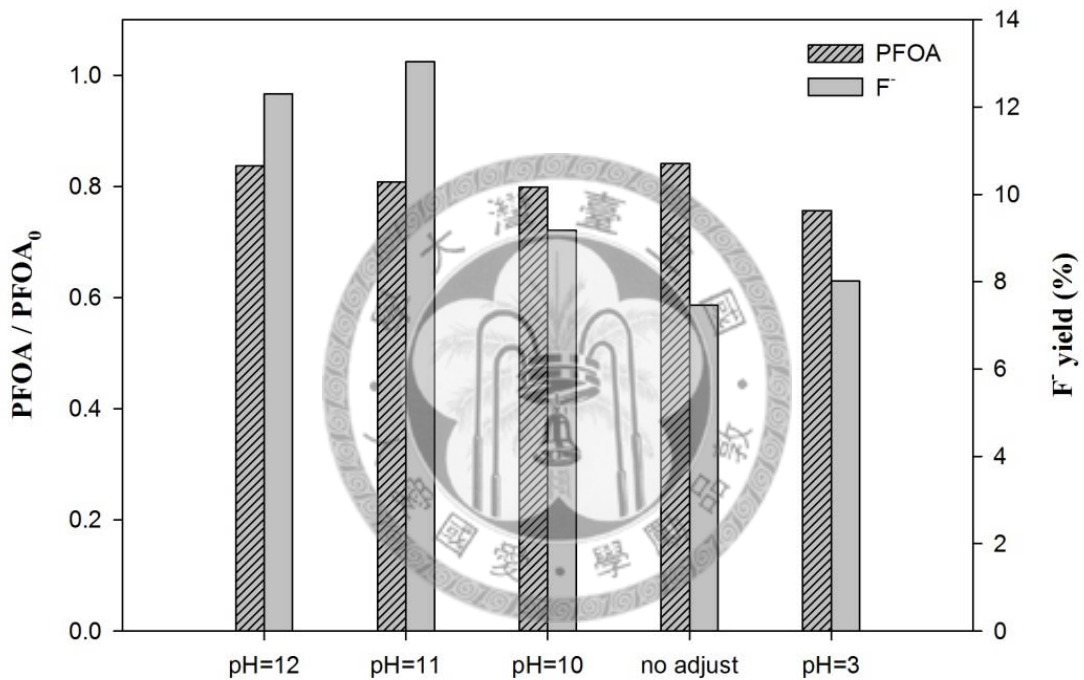


圖 4.1-11 初始 pH 值對 PFOA 降解以及氟離子產率影響 (2 wt% IPA)

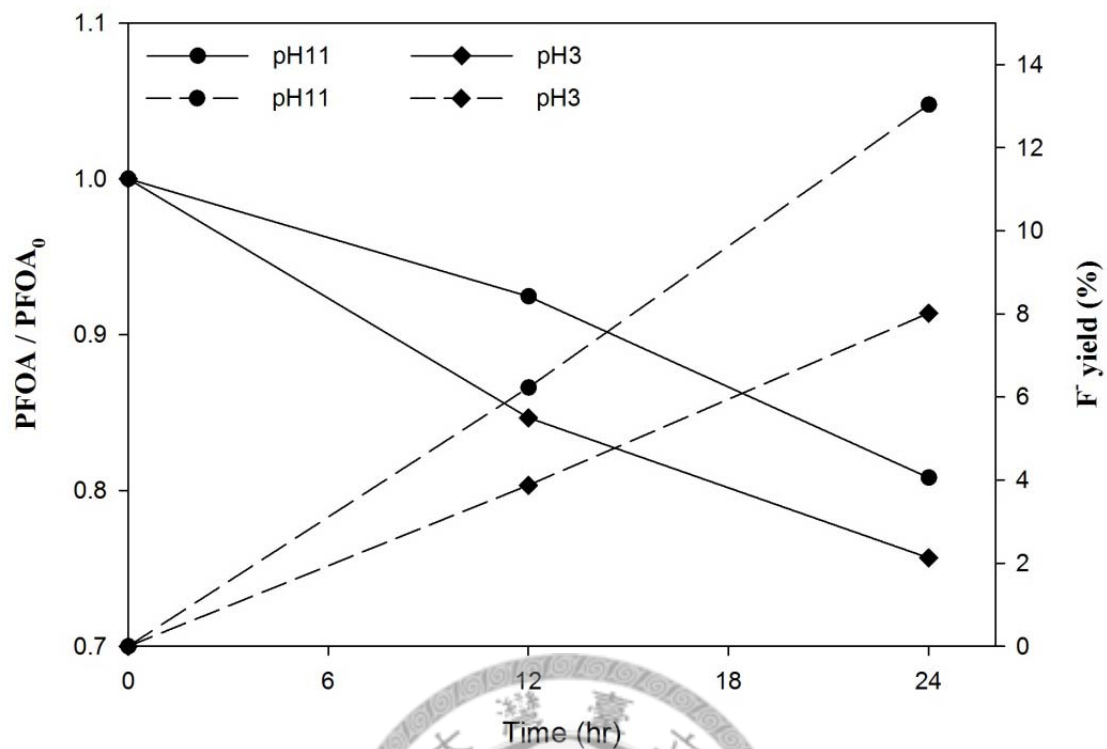


圖 4.1-12 初始 pH11、pH3 時，PFOA 濃度與 F 產率隨時間變化圖 (2 wt% IPA)

pH11 與 pH3 時，3 至 8 碳 PFCAs 隨時間變化如圖 4.1-13、圖 4.1-14 所示，圖中 sum of carbon mass 項表示 PFOA、PFHpA、PFHxA 的總碳質量。在兩種情況下皆未測出 6 碳以下 PFCAs。PFOA、PFHpA、PFHxA 總碳量隨時間降低。與圖 4.1-4、4.1-5 相比較可知在添加 2 wt% IPA 環境下，不論 pH 值為何，相較於未添加 IPA 時，中間產物以及總碳量變化趨勢較為一致，表示降解途徑較為相似；但在酸性與鹼性環境中，其降解機制仍存在差異。

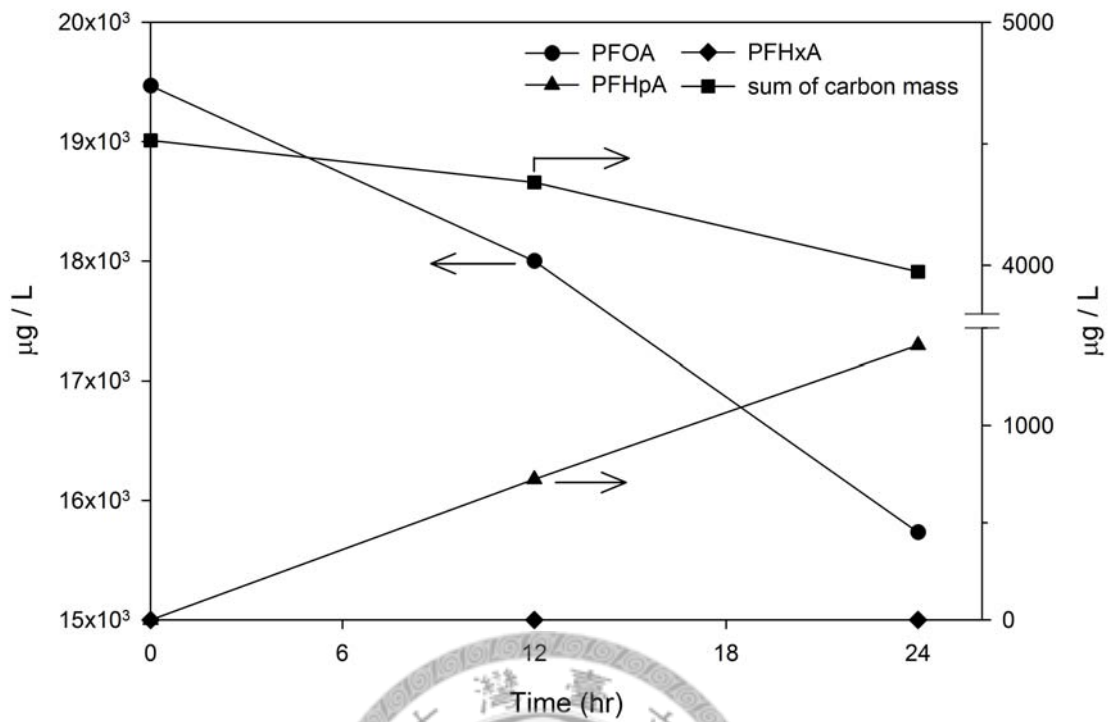


圖 4.1-13 PFCAs 中間產物濃度隨時間變化圖 (2 wt% IPA、初始 pH11；sum of carbon mass 指 PFOA、PFHpA、PFHxA 的碳總值量)

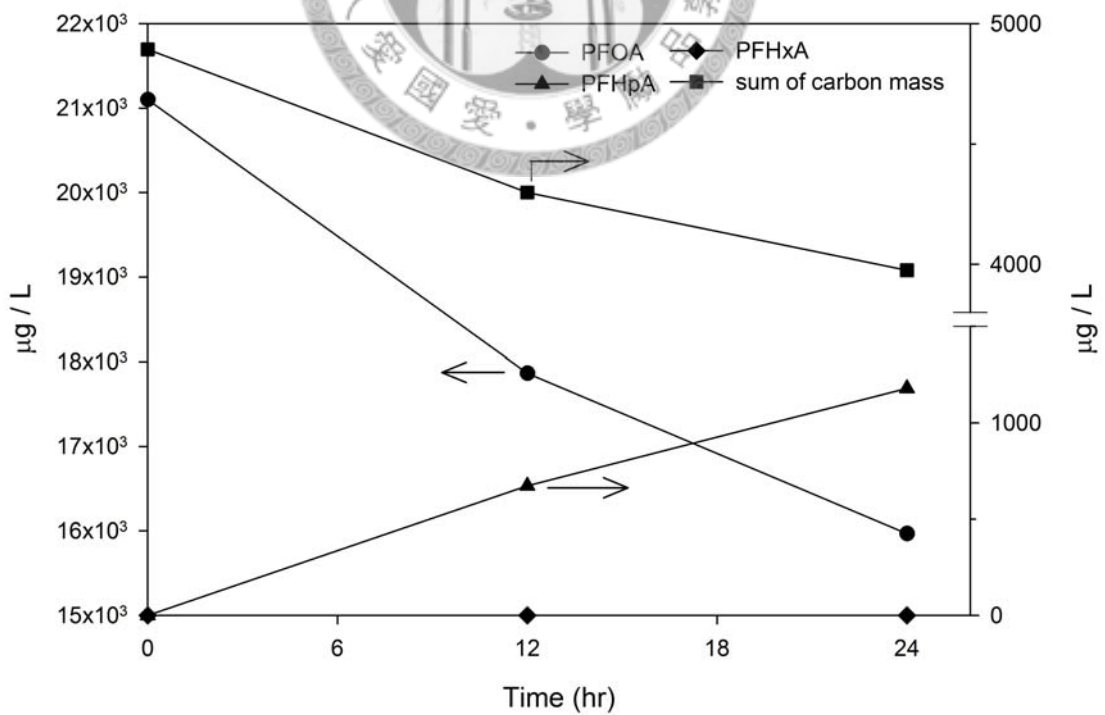


圖 4.1-14 PFCAs 中間產物濃度隨時間變化圖 (2 wt% IPA、初始 pH3；sum of carbon mass 指 PFOA、PFHpA、PFHxA 的碳總值量)

為了探討非 PFCAs 的可能中間產物，本研究分析 pH10、未調整 pH (pH 範圍 4 至 6)、pH3 三種條件下，反應初始與 24 小時後的 Q1 掃描圖。

圖 4.1-16、圖 4.1-17 分別顯示在 pH10、添加 2 wt% IPA 下，反應開始及反應 24 小時後的 Q1 掃描圖，圖中虛線標示出響應值為 2.0×10^5 cps 時的位置。在反應開始時，除了 $m/z=369$ 代表[PFOA-COOH]外，其他兩組在 24 小時反應後仍存在的峰 $m/z=255$ 、 $m/z=283$ ，可能與 $m/z=227$ 、 339 、 395 等響應值較低的峰為同系列之化合物，因為彼此之間 m/z 差值為 14 的倍數，可歸納為 $m/z=227+14n$ 。在 24 小時反應後， $m/z=369$ ([PFOA-COOH]) 下降， $m/z=363$ ([PFHpA-H]) 上升，表示有部分 PFOA 分解成 PFHpA。 $m/z=235$ 處有明顯的峰，與 pH12 時的結果相似，因此可以判斷兩者可能有相同的降解機制。

圖 4.1-18、圖 4.1-19 分別顯示在未調整 pH 值、添加 2 wt% IPA 下，反應開始及反應 24 小時後的 Q1 掃描圖，圖中虛線標示出響應值為 2.0×10^5 cps 時的位置。反應初始的 Q1 掃描圖與 pH10 (圖 4.1-16) 相似，當經過 24 小時反應後，除了 PFOA 響應值降低而 PFHpA 升高外， $m/z=235$ 、 $m/z=367$ 處有明顯的峰，前者已在其它實驗的掃描裡發現，後者之前並未出現但屬於前述 $m/z=227+14n$ (n 為整數) 系列中。整體而言，掃描結果與 pH12 時相似，因此可以判斷兩者可能有相同的降解機制。

圖 4.1-20、圖 4.1-21 分別顯示在 pH3、添加 2 wt% IPA 下，反應開始及反應 24 小時後的 Q1 掃描圖，圖中虛線標示出響應值為 1.5×10^5 cps 時的位置。整體而言，添加 2 wt% IPA 的反應初始 Q1 掃描圖皆相似，會出現 $m/z=227+14n$ 的峰，當經過 24 小時反應後，PFCAs 趨勢 (PFOA 響應值減低，PFHpA 升高) 也一致。但在 pH3 的體系下並未出現 $m/z=235$ 峰，而 $m/z=395$ 有增高的現象， $m/z=395$ 除了有可能是屬於前述 $m/z=227+14n$ 系列外，也有可能是 PFOA 中一個氟原子還原後的產物 $C_7F_{14}HCOO^-$ 。

除了 $m/z=227+14n$ 的雜峰外，另外還可以歸納出於酸性環境下出現的 $m/z=221$ 、 223 、 225 雜峰；鹼性環境下出現的 $m/z=271$ 雜峰以及 $m/z=199$ 、 210 、 203 、 216 、 218 等雜峰。

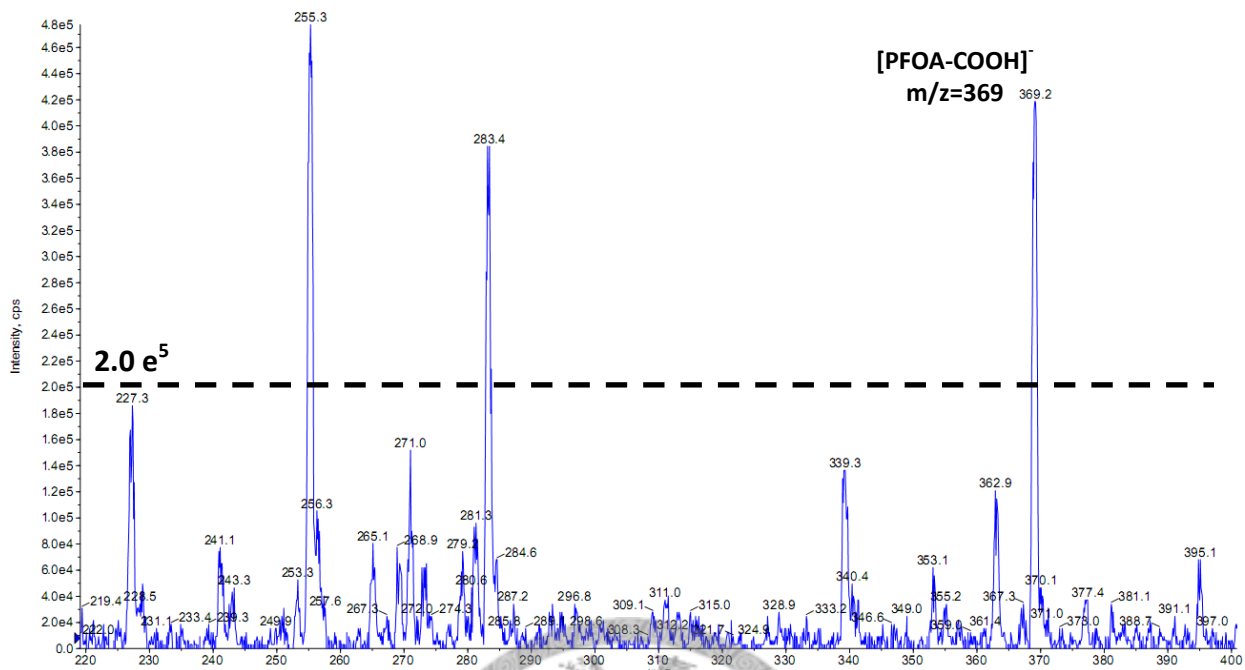


圖 4.1-15 2 wt% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH10)

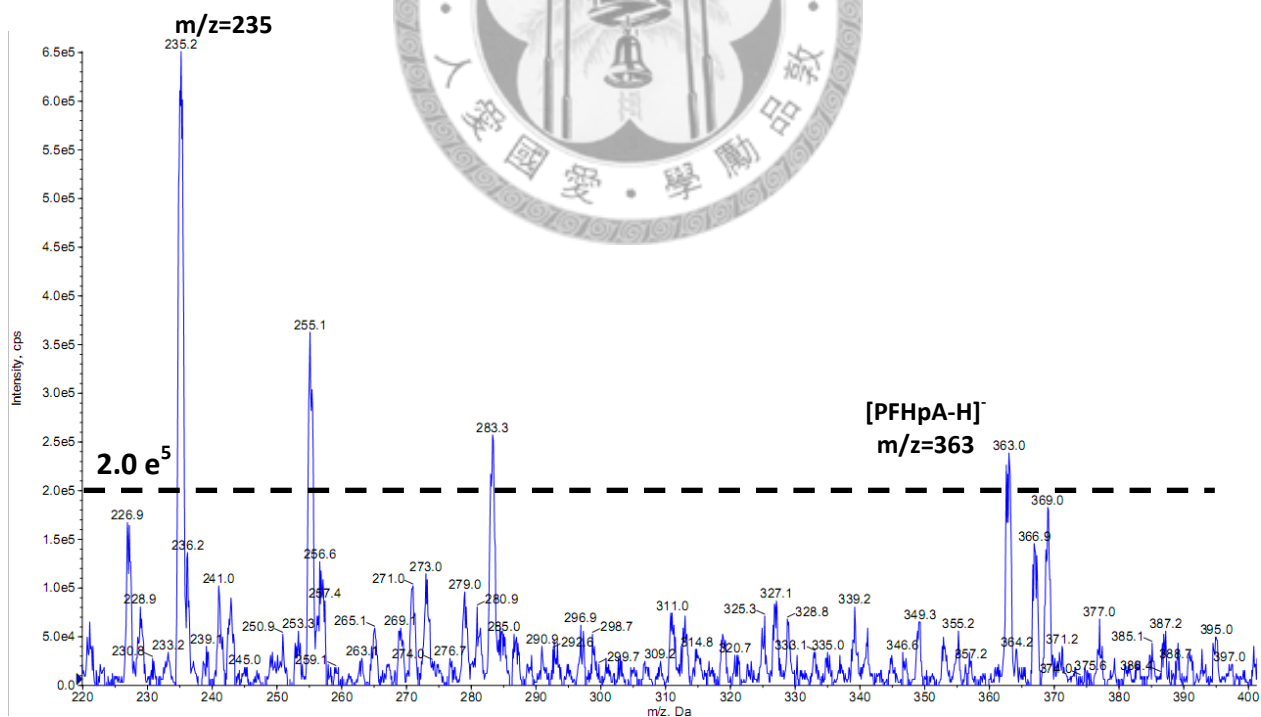


圖 4.1-16 2 wt% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH10)

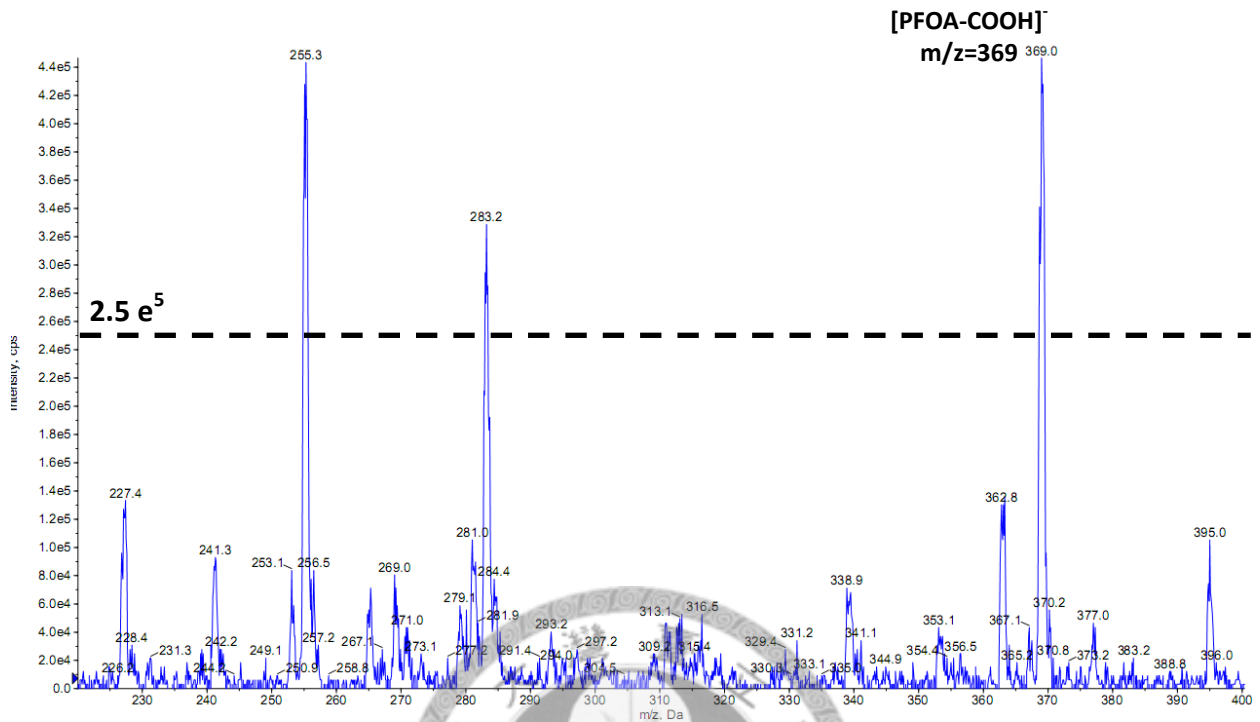


圖 4.1-17 2 wt% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH 未調整)

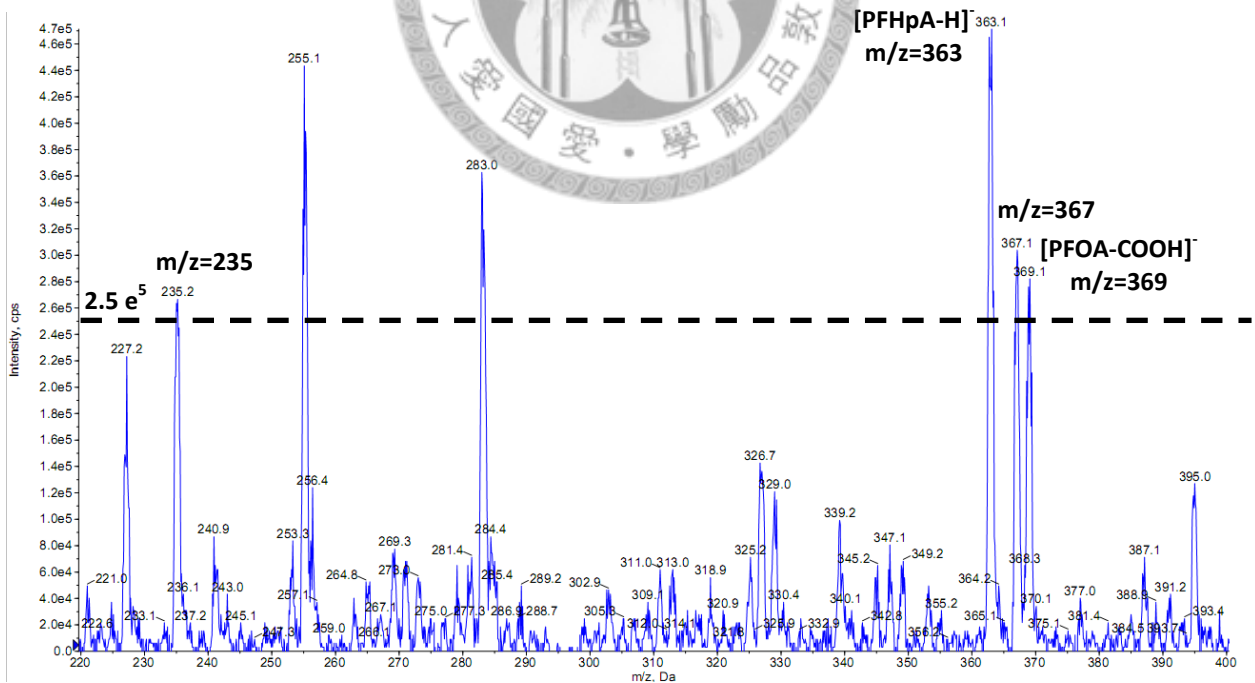


圖 4.1-18 2 wt% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH 未調整)

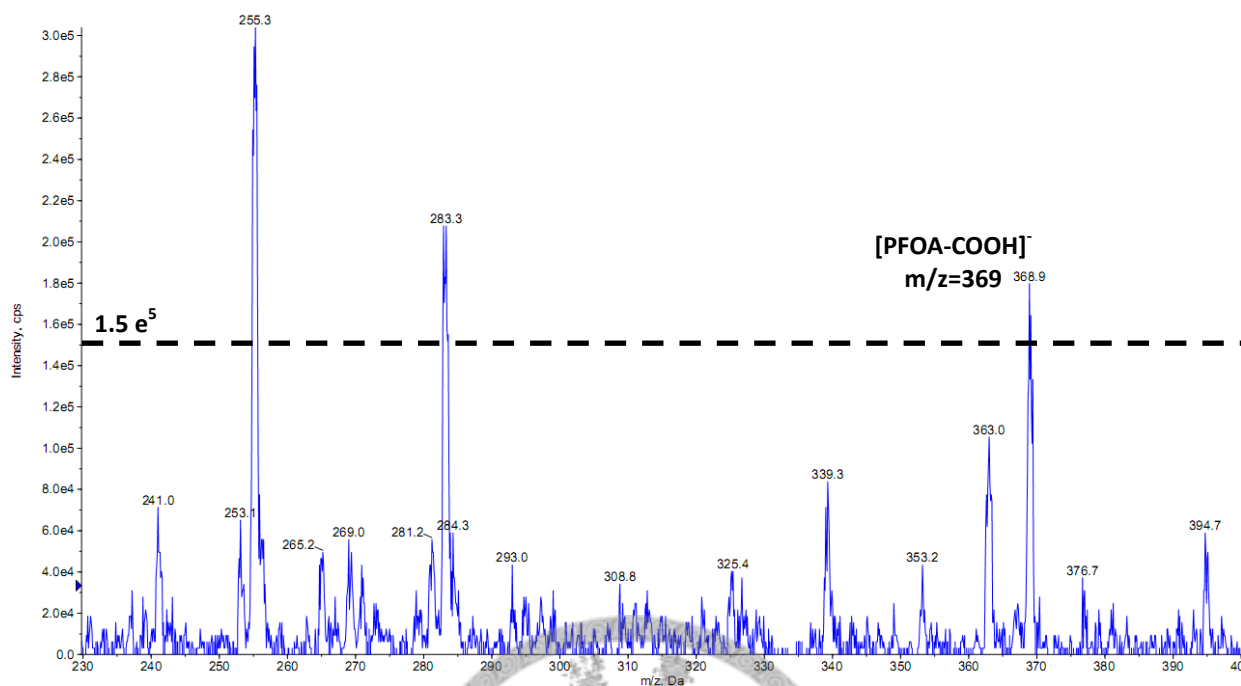


圖 4.1-19 2 wt% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3)

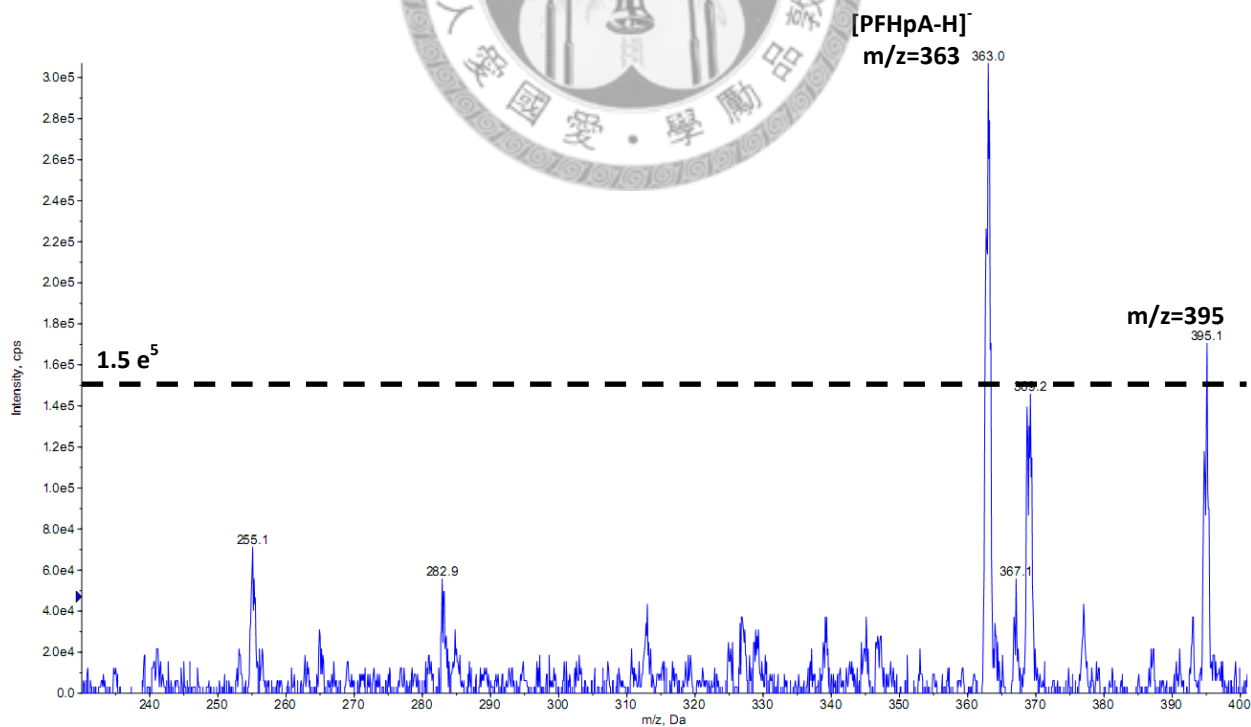


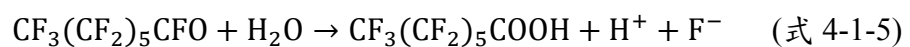
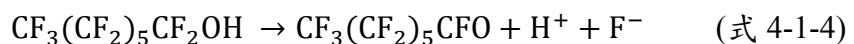
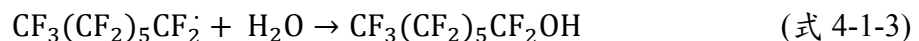
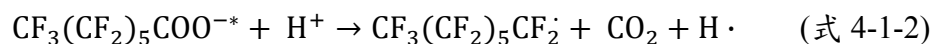
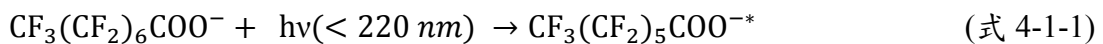
圖 4.1-20 2 wt% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3)

4.1.4 未添加 TiO₂ 時 PFOA 光降解機制探討

Vecitis, et al. (2009) 提到在 PFOA 的降解反應中，如果是氧化機制，則屬於脫羧反應 (decarboxylation)，PFCAs 會已逐步脫去 CF₂ 的方式進行，形成更短碳鏈的 PFCAs；若屬於還原機制，則是以脫氟機制為主。所以若一個反應其短鏈 PFCAs (中間產物) 生成量很少，則可以判定此反應以還原機制為主。

在未添加 IPA 的體系中，從中間產物的分析可以得知 PFOA 主要的光降解機制應為氧化機制，因為 7 碳以下 PFCAs 為主要的分解產物。Hori, et al. (2004) 發現在好氧及厭氧的條件下，PFOA 的降解速率差不多，並利用 H₂(¹⁸O) 探討 PFOA 直接光降解的產物，發現產物中的氧絕大部分來屬於 ¹⁸O，因此推測水在 PFOA 降解中也占有重要角色。所以雖然本實驗是在厭氧環境下進行，仍有可能進行氧化機制。推測的反應機制如下：

- (1) 因為反應環境 pH 大於 PFOA 的 P_{Ka}，所以 PFOA 主要以陰離子的形態存在；
- (2) Vecitis, et al. (2009) 提到在直接光解反應中，PFOA 接受 UV 照射後形成激發態 (式 4-1-1)；
- (3) 激發態 PFOA 單分子分解成全氟庚烷自由基 (式 4-1-2)；
- (4) Qiu (2007) 則提到全氟庚烷自由基在水中形成不穩定的醇類 (式 4-1-3，反應式未平衡)；
- (5) 不穩定醇類進一步脫去 HF 形成全氟庚醯氟 (式 4-1-4)；
- (6) 全氟庚醯氟水解後產生全氟庚酸及一個 HF (式 4-1-5)；
- (7) 全氟庚酸則可重覆前述步驟降解成碳數更少的 PFCAs。

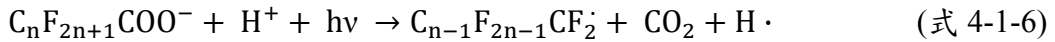


當添加 IPA > 1% (167 mM)時，氟離子產率增加，且從碳質量觀點來看短鏈 PFCAs 並非 PFOA 降解的唯一產物，所以推測除了上述氧化機制外，還原機制也可能參與其中。Yamamoto, Noma, et al. (2007) 利用純 IPA 鹼性溶液處理全氟辛烷磺酸鹽，根據 MS 掃描的結果，推測可能降解途徑為 C_8HF_{17} 與 $C_8F_{17}OH$ 兩種逐步去 CF_2 。Hawari, et al. (1991) 和 Vecitis, et al. (2009) 則提出 IPA 參與的還原機制，其中間產物為含氟氫的羧酸。從 Q1 掃描中可以得知當加入 IPA 時有 $m/z=235$ 的峰出現，可能即為還原後的中間產物。故推測添加 IPA 後的反應機制除了上述直接光解外，還存在自由基連鎖反應的還原機制，但由於 PFOA 降解速率與添加異丙醇與否無關，還原機制可能只存在於 PFOA 氧化後產生的短碳鏈 PFCAs。

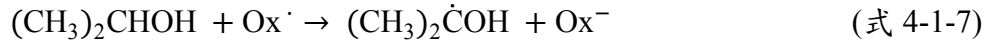
IPA 參與的還原機制如下：

- (1) PFCAs 受 UV 照射形成全氟庚烷自由基 (式 4-1-6)；
- (2) 異丙醇與全氟庚烷自由基或溶液中其它單電子氧化物 (以 Ox^{\cdot} 表示) 反應，摘取異丙醇上的一個氫原子，產生羰自由基 (式 4-1-7)；
- (3) 羰自由基會依據水中 pH 值與陰離子羰自由基達成平衡，而後者的還原能力 ($E=-2.1 V$) 大於前者 ($E=-1.4 V$) (式 4-1-8)；
- (4) 陰離子羰自由基與 PFOA 反應生成 PFOA 自由基、氟離子與丙酮 (式 4-1-9)；
- (5) PFOA 自由基再與異丙醇反應，形成含氟氫的羧酸及新的羰自由基 (式 4-1-10)；
- (6) 終止階段來自於羰自由基間的反應 (式 4-1-11) 以及全氟羧酸自由基間的反應 (式 4-1-12)。

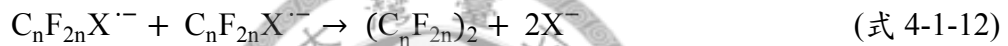
Initiation



Propagation



Termination



根據實驗結果，添加 IPA 時會引發還原的反應，但除了 PFCAs 還原反應外，PFCAs 的氧化反應也同時在進行，這個現象在其它還原的實驗中也有被觀測到 (Qu, Zhang, Li, Chen, & Zhou, 2010)。

式 4-1-8 決定參與還原反應羰自由基型式，酸性環境中以羰自由基 $(CH_3)_2\dot{C}OH$ ($E=-1.4\text{ V}$) 為主，強鹼性環境中則以陰離子羰自由基 $(CH_3)_2\dot{C}O^-$ ($E=-2.1\text{ V}$) 為主，還原能力的差異可以說明在相同 IPA 濃度下， $pH \geq 11$ 的氟離子產率大於 $pH \leq 10$ 的原因。

4.2 UV 照射添加 TiO_2 與異丙醇之 PFOA 水溶液

4.2.1 不使用 UV 之對照組實驗

圖 4.2-1、4.2-2 分別顯示在添加 2 wt% IPA、0.5g/L TiO_2 下，pH 為 3 與 12 時，未照射 UV 的對照組實驗。由圖可以得知，無論在酸性或鹼性條件下，PFOA 在 22 小時內的濃度變化少於 5%。說明在暗環境靜置一段時間後， TiO_2 與器材的吸附效應可以忽略。

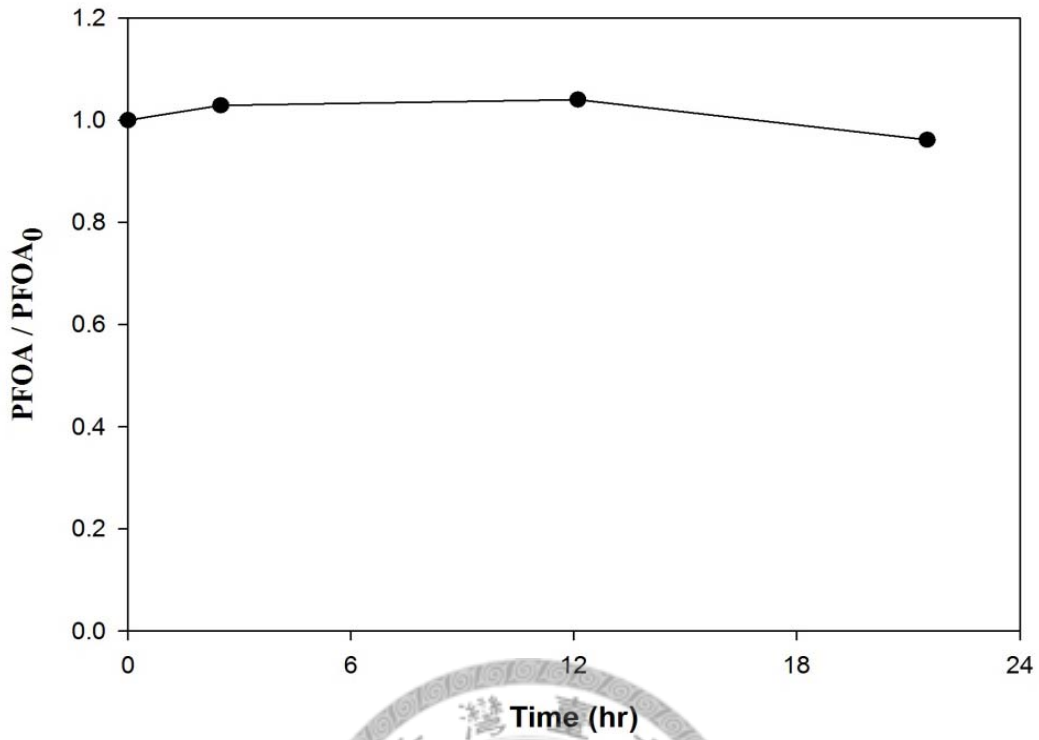


圖 4.2-1 未照射 UV 之對照實驗 (2 wt% IPA、初始 pH3、0.5 g/L TiO₂)

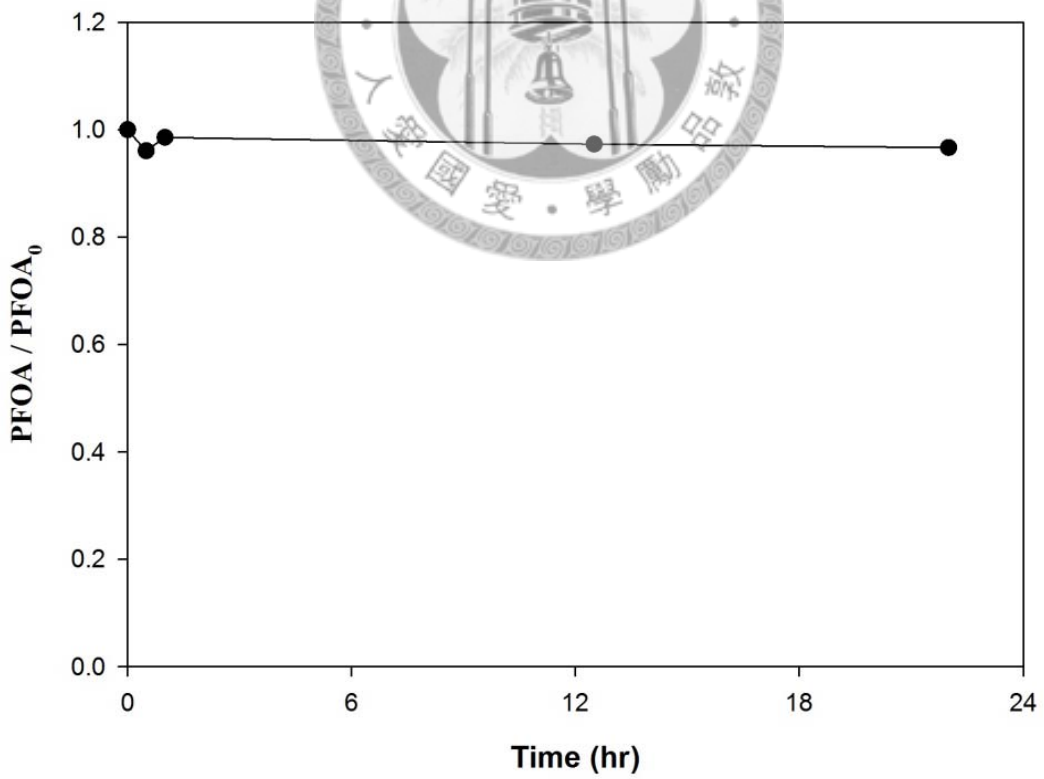


圖 4.2-2 未照射 UV 之對照實驗 (2 wt% IPA、初始 pH12、0.5 g/L TiO₂)

4.2.2 TiO₂ 使用量對 PFOA 降解影響

本實驗所用商用 P25 TiO₂ 加入水中後會形成白色混濁溶液。當 TiO₂ 添加量太少時，會因有效反應位置不足導致反應效果不佳；但如果 TiO₂ 添加過多，則會因為 TiO₂ 降低 UV 的穿透度而導致光催化效率的降低 (Sri Chandana Panchangam, et al., 2009)。本研究依據文獻中提到的 TiO₂ 添加劑量，選擇 0.1 g/L、0.5 g/L 兩種劑量的 TiO₂ 來進行比較，結果如圖 4.2-3 所示。在實驗條件下 (pH3, 2 wt%IPA)，0.5 g/L 的添加其降解效率較 0.1 g/L 好，此結果與 Weaver and Mills (1997) 相同，0.5 g/L 添加量也在其它實驗中被使用 (Choi & Hoffmann, 1996; Kim, et al., 2004)，且上述實驗皆使用與本實驗相同之商用 P25 TiO₂。

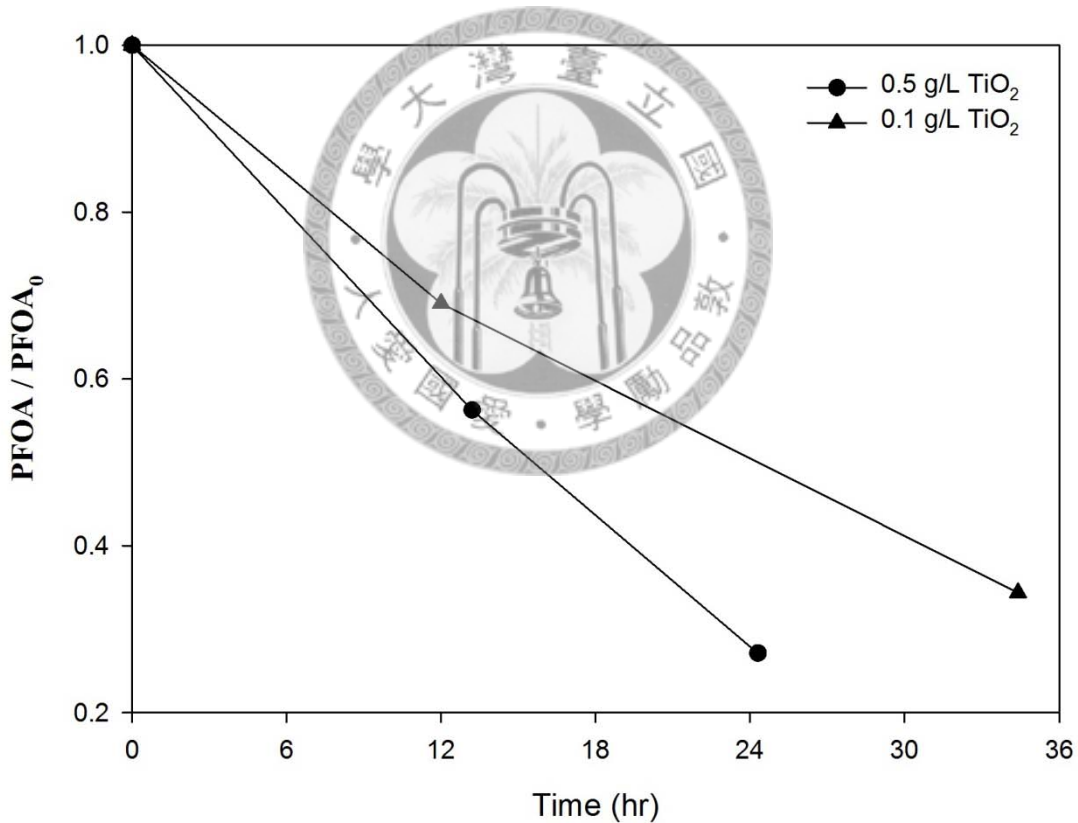


圖 4.2-3 TiO₂ 添加量對 PFOA 降解影響 (2 wt%IPA、初始 pH3)

4.2.3 初始 pH 值對 PFOA 降解影響

在添加觸媒的溶液中，pH 值主要的影響之一在於決定觸媒表面的帶電性質。商用 P25 TiO₂ 的 pH_{zpc} 在 6.2 至 6.5 間，表示在 pH 溶液低於 pH_{zpc} 時，TiO₂ 表面帶正電；高於 pH_{zpc} 時，TiO₂ 表面帶負電。圖 4.2-4 顯示在 pH3、pH10、pH12 三種 pH 值下，PFOA 隨時間的降解趨勢 (2 wt% IPA 與 0.1 g/L TiO₂)。由圖可知，在酸性環境下 PFOA 的降解比未添加 TiO₂ 時加快許多，反應 36 小時的降解率由原本的 32% 提升至 68%；反之，在鹼性環境下 PFOA 幾乎沒有降解，PFOA 在 36 小時內的濃度變化少於 5%，沒有明顯地降解。實驗結果可以由 TiO₂ 的表面電荷來解釋，TiO₂ 在接受電磁波照射後產生電子電洞等和活性反應位置，在 pH3 時，TiO₂ 表面帶正電，而 PFOA (pK_a=2.5) 為陰離子，故 PFOA 因電荷吸引力吸附至 TiO₂ 表面，進而在活性位置反應；在 pH10、12 時，TiO₂ 表面帶負電，PFOA 因電荷排斥力的關係而無法靠近 TiO₂，且大部分的 UV 被 TiO₂ 散射、吸收，使得 PFOA 也無法進行直接光解反應，故在鹼性 TiO₂ 環境下 (pH > pH_{pzc})，PFOA 幾乎無降解，這也說明了 PFOA 在 TiO₂ 溶液中的反應發生觸媒表面。S. C. Panchangam, et al (2009) 使用 0.66 g/L TiO₂、pH10 觀察到 PFOA 降解量比 pH4 還高，這項結果與本研究有很大的差異，考慮兩者實驗條件的差異，比較有可能的原因在於該實驗有使用超音波，因而造成 PFOA 的降解。Theron, Pichat, Guillard, Petrier, and Chopin (1999) 利用 P25 TiO₂ 降解 PTMK (phenyltrifluoromethylketone)，在未調整 pH 狀態下 (pH6 至 pH6.5)，其產物之一三氟乙酸 (trifluoroacetic acid, TFA) 隨反應時間增加而累積，而在 PTMK 降解完後 TFA 濃度並未有顯著變化；Dillert, et al. (2007) 則在添加 0.1 M HClO₄ 下發現 TFA 可以降解。兩者比較可以看出 pH 值對 TFA (2 碳 PFCAs) 的影響。

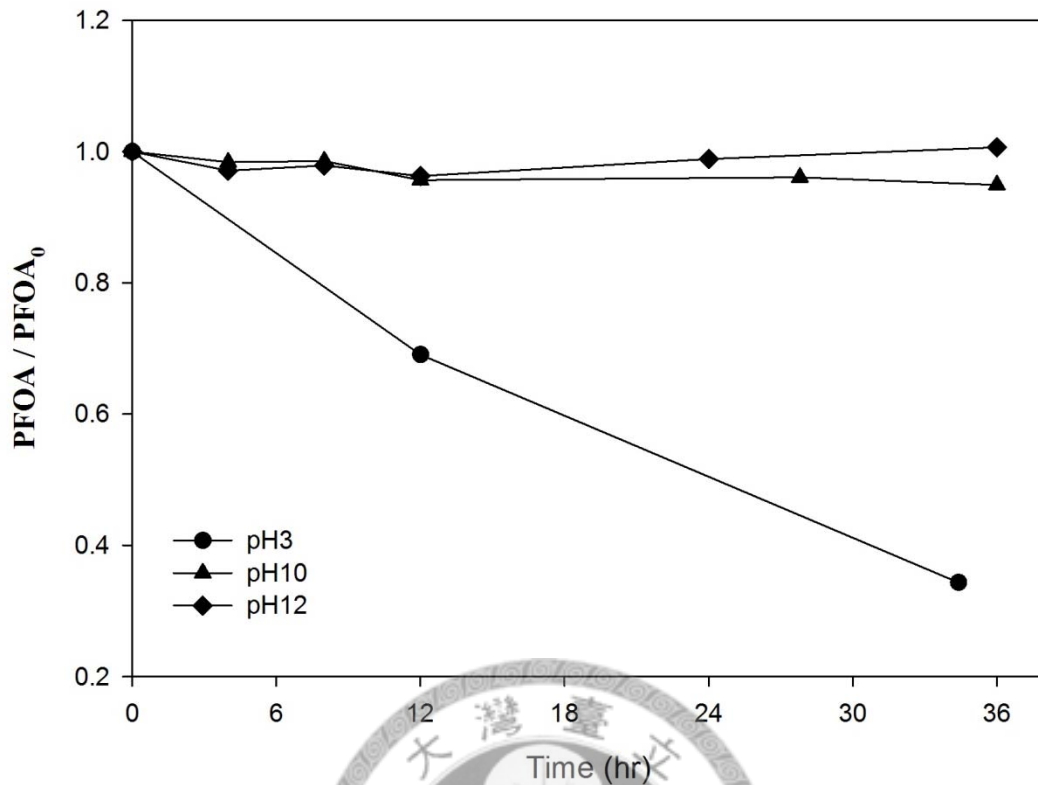


圖 4.2-4 初始 pH 值對 PFOA 降解影響 (2 wt% IPA、0.5 g/L TiO₂)

4.2.4 溶液中 IPA 濃度對 PFOA 降解影響

由上一小節可知在酸性環境下，PFOA 可以有效地降解。圖 4.2-5 顯示在 pH3、0.5 g/L TiO₂ 條件下，不同濃度 IPA (0 wt%、0.1 wt%、2 wt%、10 wt%) 對 PFOA 降解的影響。在 24 小時反應後，降解程度範圍在 57% 至 73%，其中以 2 wt% IPA 降解最多；10 wt% IPA 最少。進一步討論其 PFCAs 中間產物，其結果如圖 4.2-6 (0 wt% IPA)、圖 4.2-7 (2 wt% IPA) 所示。兩相比較可以看出未添加 IPA 其 PFCAs 中間產物的產率較添加 IPA 時來的多，而其它添加 IPA 的實驗的 PFCAs 中間產物也不及未添加 IPA 組。24 小時反應後，PFHpA 的濃度分別為 7.2 mg/L (0 wt% IPA)、0.2 mg/L (2 wt% IPA)。由此可推測，如同未添加 TiO₂ 時的結果，IPA 的有無會使 PFOA 的降解有著不一樣的反應機制。

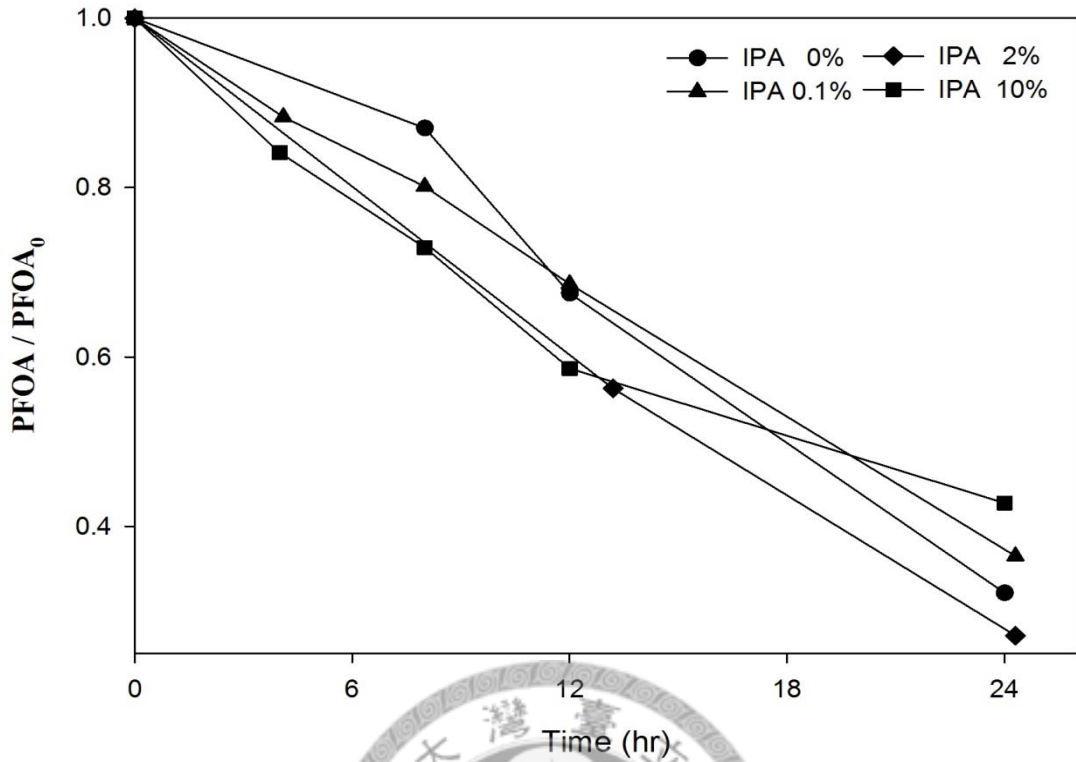


圖 4.2-5 IPA 濃度對 PFOA 降解影響 (初始 pH3、0.5 g/L TiO₂)

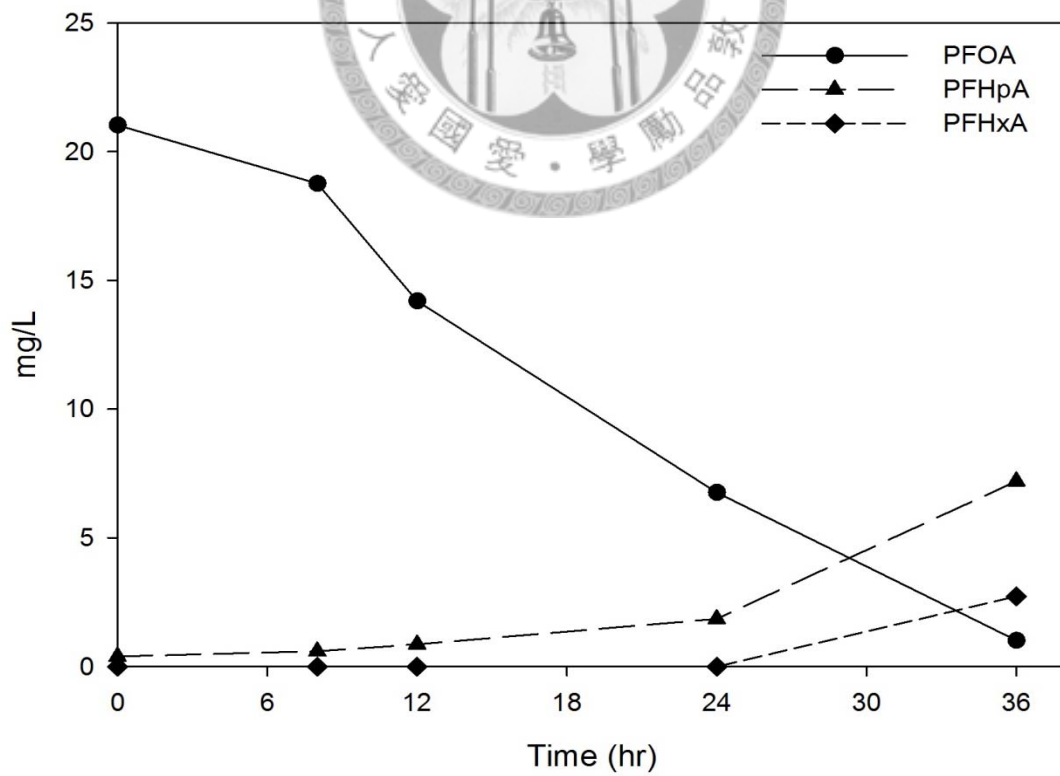


圖 4.2-6 PFCAs 中間產物濃度隨時間變化圖 (0wt% IPA、初始 pH3、0.5 g/L TiO₂)

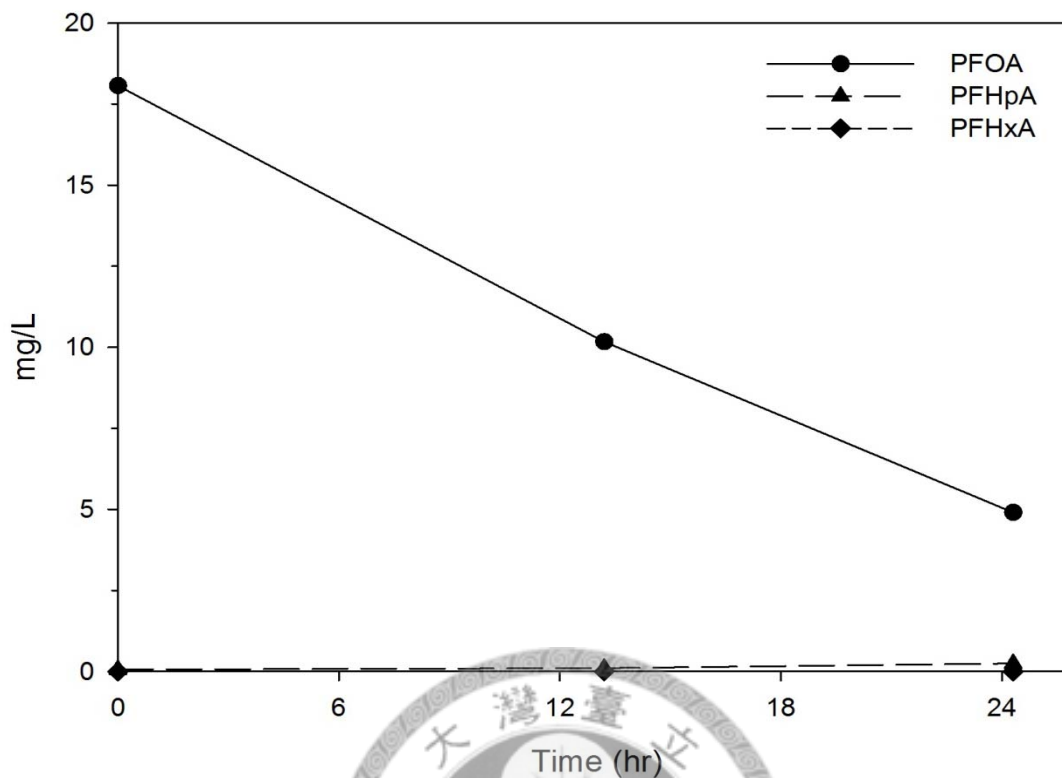
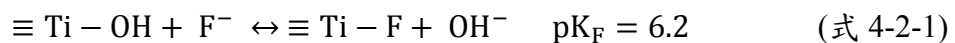


圖 4.2-7 PFCAs 中間產物濃度隨時間變化圖 (2wt% IPA、初始 pH3、0.5 g/LTiO₂)

氟離子濃度在添加 TiO₂ 的酸性條件下其濃度並未隨時間增加而上升，這點與理論不符，所以本研究並無法有效確定添加 TiO₂、酸性條件下的氟離子濃度。可能原因有兩個，其一是在 pH3 環境下，水中氟離子主要是以氫氟酸 (pK_a=3.2) 型式存在，而氫氟酸可能會與玻璃反應器本身反應，因而造成氟離子量測不準確；另一個可能原因是在酸性環境下，氟離子會與表面 TiO₂ 結合，形成錯合物 (式 4-2-1)，因而干擾了氟離子的測量 (Park & Choi, 2004)。



為了進一步確認反應過程中非 PFCAs 的產物，本研究進一步對四種 IPA 濃度情況下反應初及 24 (或 36) 小時後的產物做 Q1 掃描，結果如圖 4.2-8 至 4.2-15 所示。在反應初 (第 0 小時)，除了 m/z=369 ([PFOA-COOH]⁻)、m/z=363 ([PFHpA-H]⁻) 外，還有其它如前述 m/z=227+14n 系列、m/z=237、239、259、261、337、339 等雜峰。無添加 IPA、第 36 小時 Q1 掃描結果如圖 4.2-9，圖中虛線標示出響應值為 1.5×10⁵ cps 時的位置。非常明顯地，經過 36 小時的反應，m/z=369 ([PFOA-COOH]⁻)

消失，取而代之的是三個明顯 PFCAs 峰，分別為 $m/z=363$ ($[PFHpA-H]^-$)、 $m/z=313$ ($[PFHxA-H]^-$)、 $m/z=263$ ($[PFPeA-H]^-$)。較小的 $m/z=319$ 、 $m/z=269$ 峰則是 $[PFHpA-COOH]^-$ 及 $[PFHxA-COOH]^-$ ，其餘無明顯的產物。0.1% IPA、第 36 小時 Q1 掃描結果如圖 4.2-11，圖中虛線標示出響應值為 1.0×10^5 cps 時的位置。掃描結果與未加 IPA 時近似，但可以注意到 $m/z=395$ 有增加的現象。2% IPA、第 24 小時 Q1 掃描結果如圖 4.2-13，圖中虛線標示出響應值為 1.0×10^5 cps 時的位置。相較於前兩組，PFCAs 中間產物只有 $m/z=363$ ($[PFHpA-H]^-$) 較為明顯，而 $m/z=395$ 有顯增加的現象。上述現象與 10% IPA、第 36 小時 Q1 掃描結果相似 (圖 4.2-15，圖中虛線標示出響應值為 8.0×10^4 cps 時的位置)，但響應值更明顯，推測與 2% IPA 時 PFOA 降解速率較快有關。

TiO_2 的光催化作用起始於電子電洞對的生成，其後隨反應體系而進行不同的氧化還原反應，若添加電子提供者則有利於還原反應地進行 (Choi & Hoffmann, 1995)。IPA 是一種常見的電子提供者 (Singh & Kremers, 2002; Yamamoto, Ohara, et al., 2007)，由實驗結果發現，IPA 的濃度上升，PFOA 降解成短鏈 PFCAs 有下降的趨勢，而 $m/z=395$ 在添加 IPA 下產生，因此推測可能為 PFOA 還原後的產物。根據 Vecitis, et al. (2009) 提出的看法， $m/z=395$ 極有可能為 $[C_7HF_{14}COOH-H]^-$ 。添加 IPA 與否可能存在著不同的降解機制。

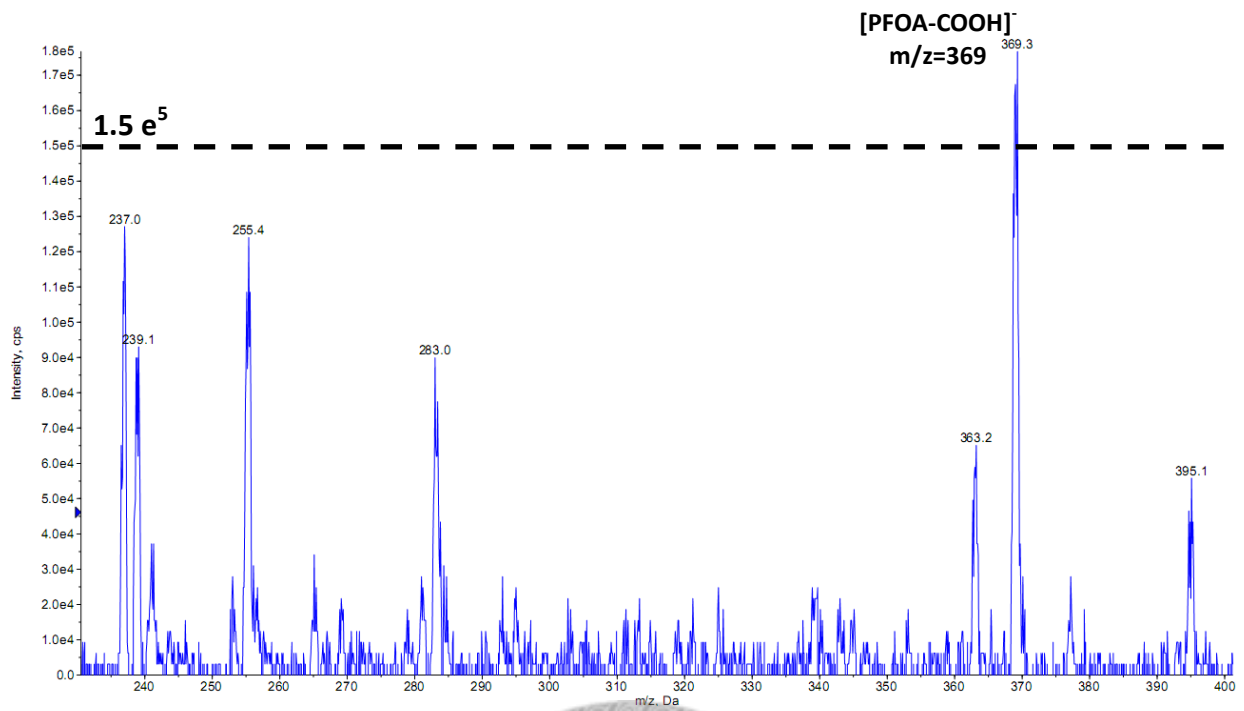


圖 4.2-8 0 wt% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3、0.5 g/L TiO₂)

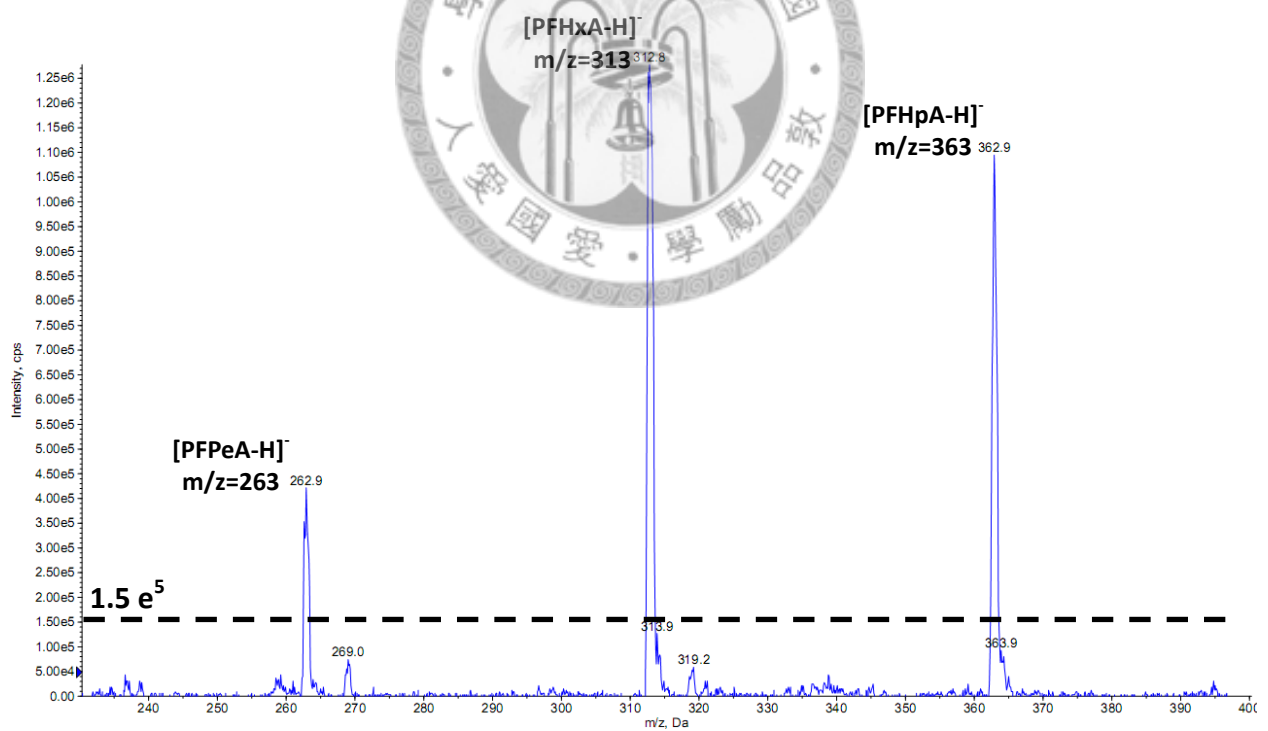


圖 4.2-9 0 wt% IPA、反應 36 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3、0.5 g/L TiO₂)

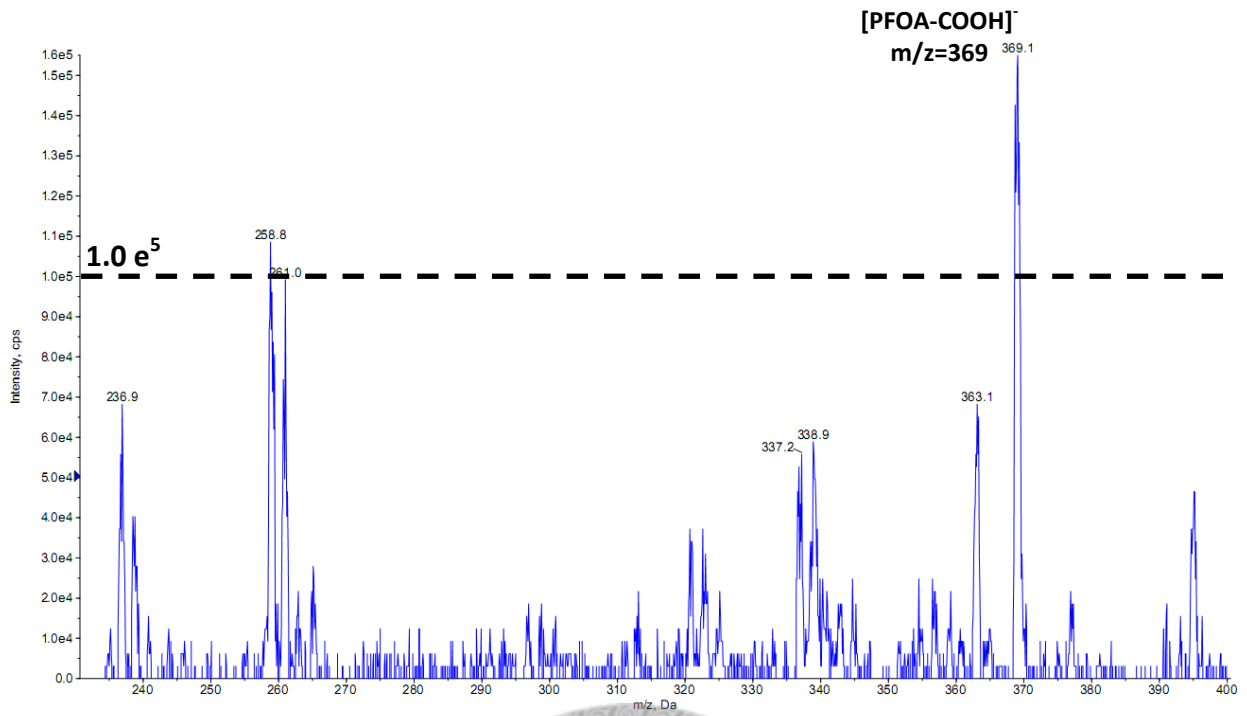


圖 4.2-10 0.1 wt% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3、0.5 g/L TiO₂)

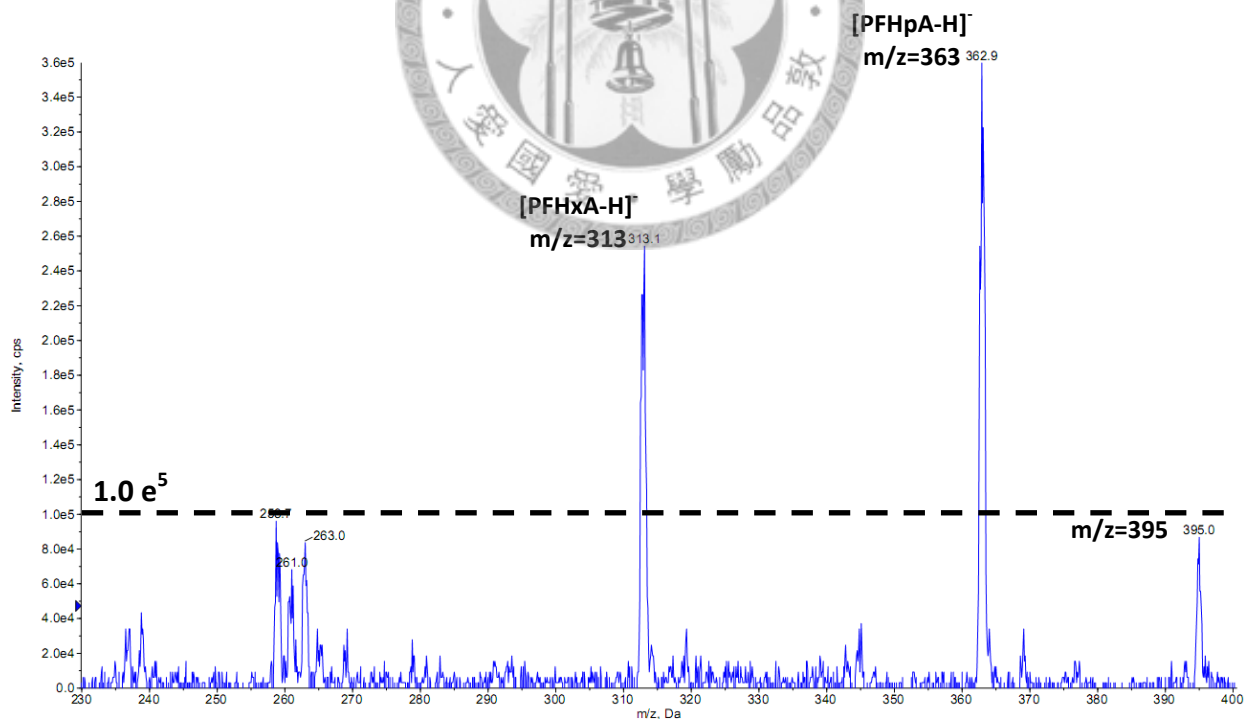


圖 4.2-11 0.1 wt% IPA、反應 36 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3、0.5 g/L TiO₂)

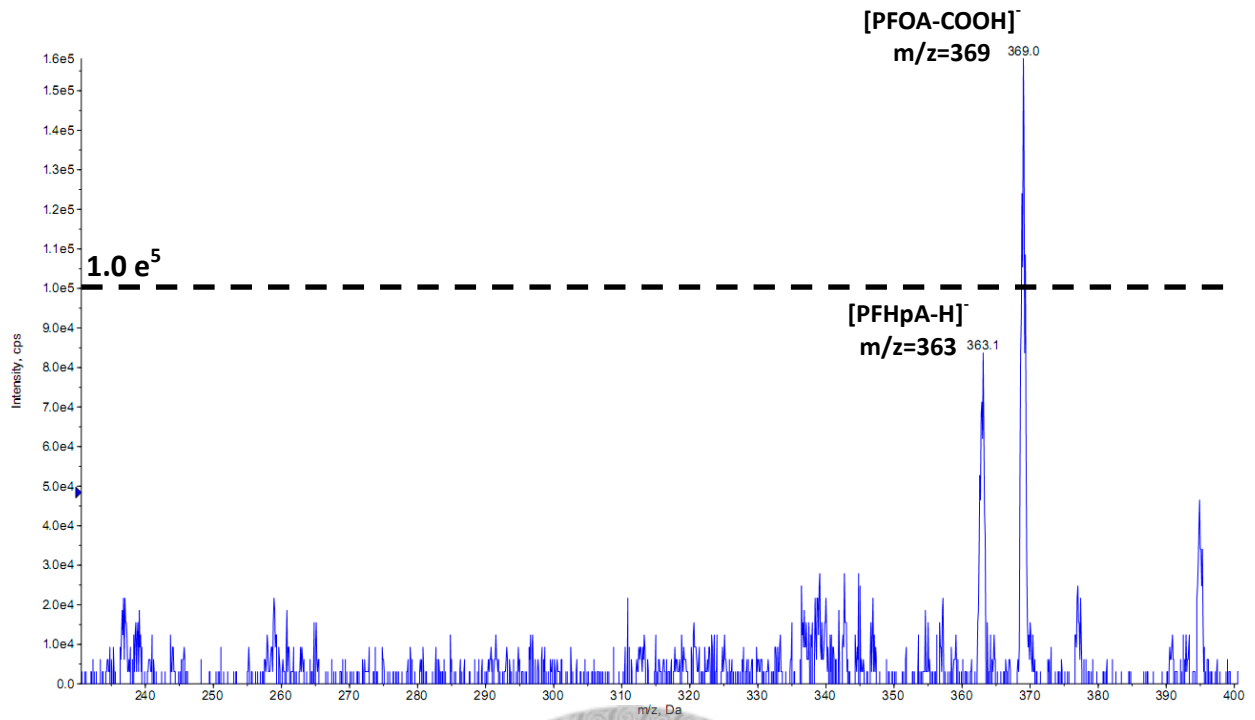


圖 4.2-12 2 wt% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3、0.5 g/L TiO₂)

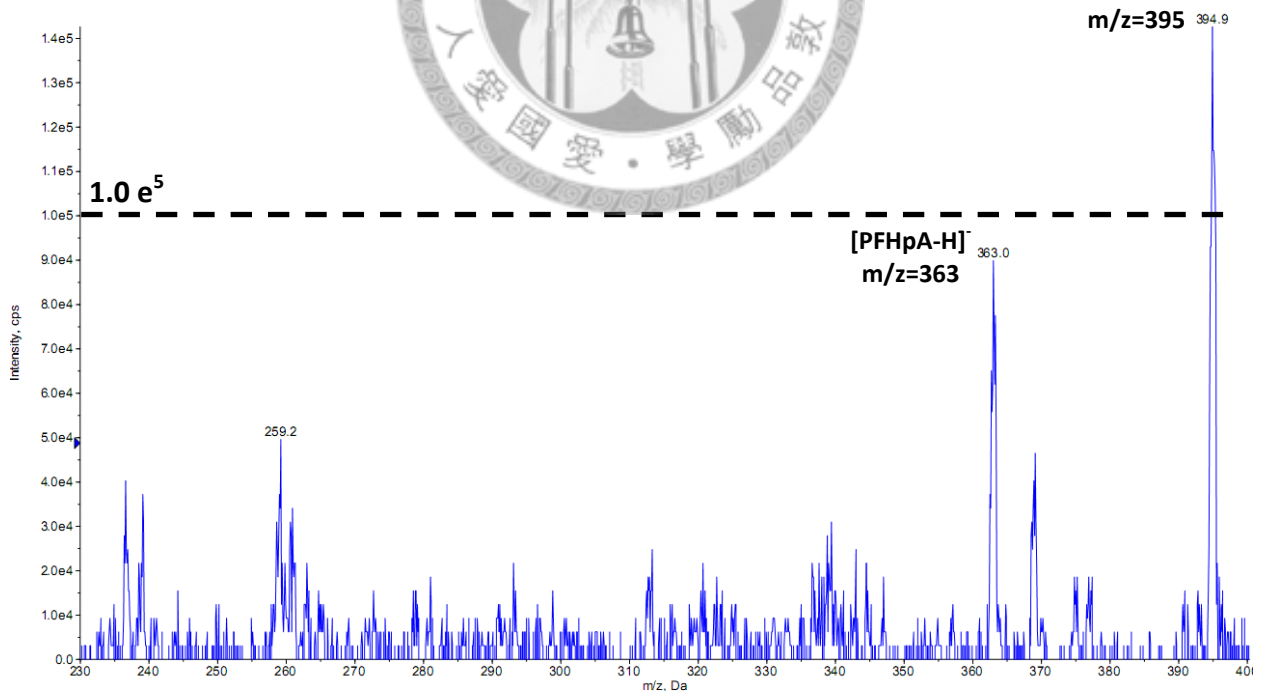


圖 4.2-13 2 wt% IPA、反應 24 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3、0.5 g/L TiO₂)

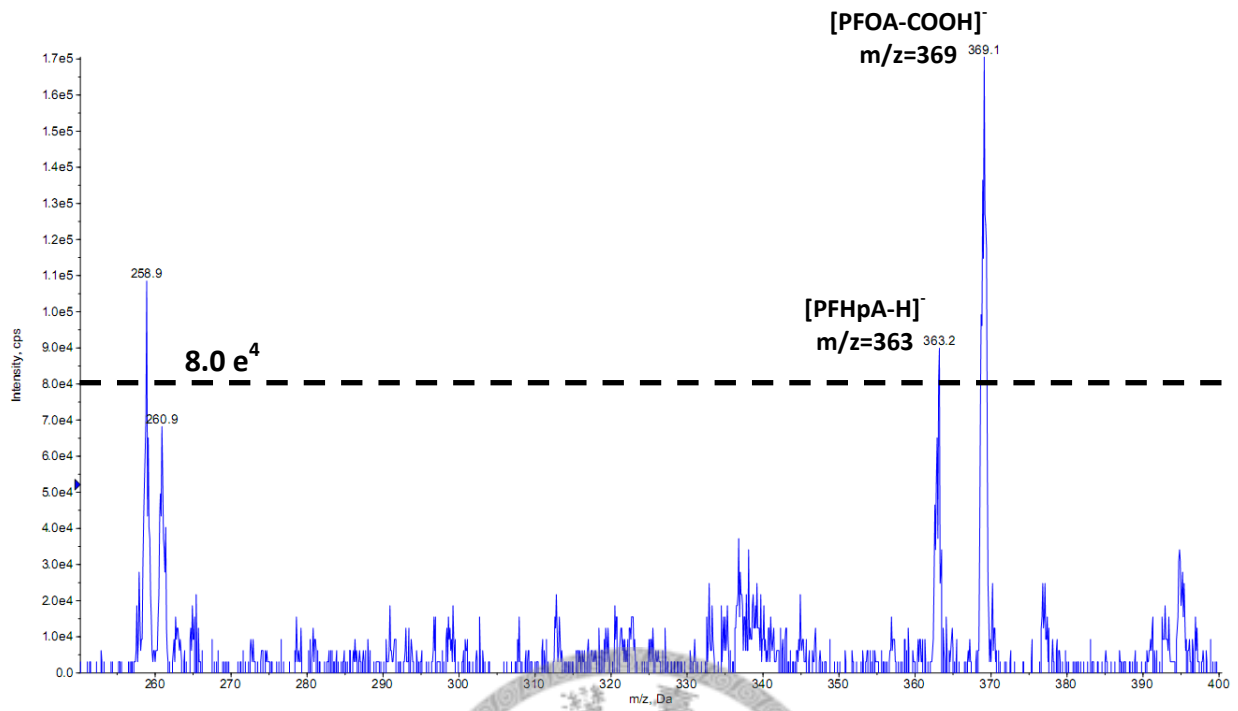


圖 4.2-14 10 wt% IPA、反應 0 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3、0.5 g/L TiO_2)

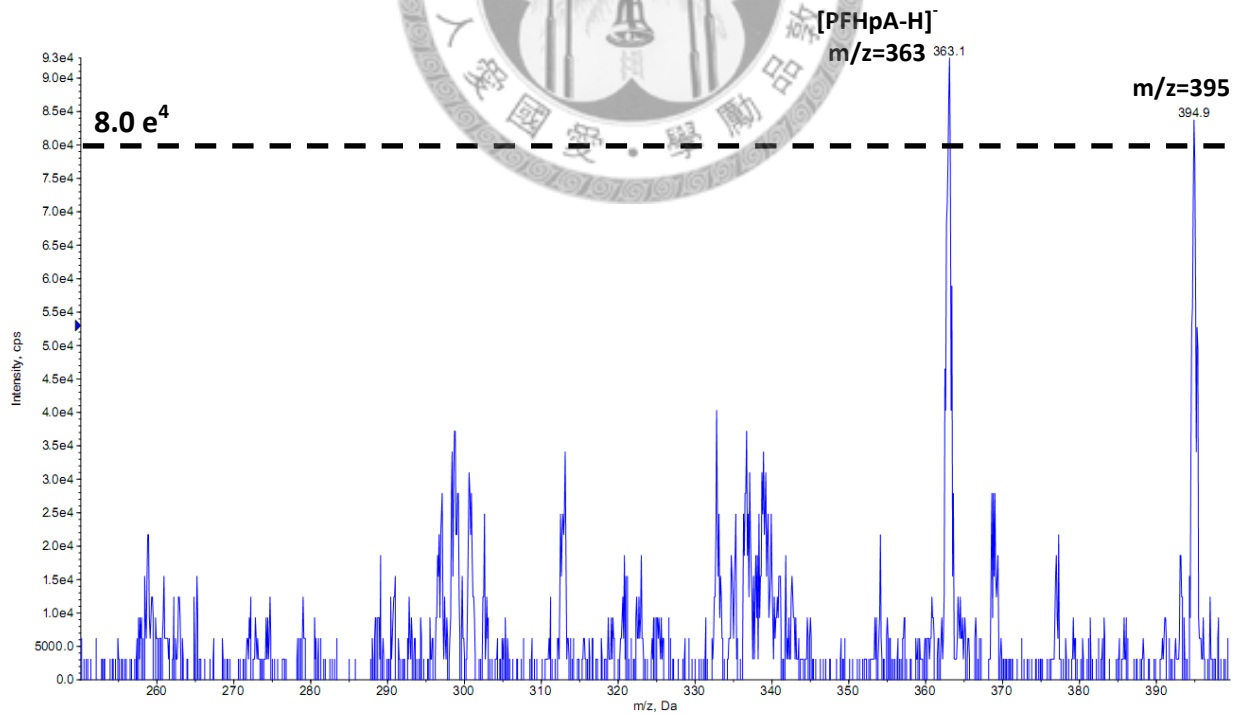


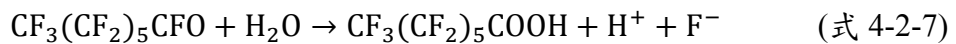
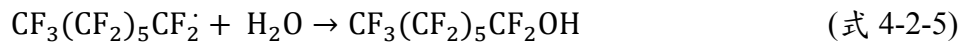
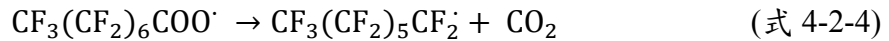
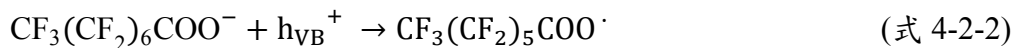
圖 4.2-15 10 wt% IPA、反應 36 小時 Q1 掃描圖 (初始 pH3、0.5 g/L TiO_2)

4.2.5 添加 TiO₂ 時 PFOA 光降解機制探討

TiO₂ 受 UV 照射後產生電子電洞對，電子電洞對可以進一步產生氧化還原反應。如同前述，若 PFOA 是經由氧化反應降解，則產物以短鏈 PFCAs 為主；若經由還原反應，則產物會以脫去氟的氟氫碳化物為主。由圖 4.2-8 至 4.2-15 可以看出，在未添加 IPA 或 IPA 濃度較低 (0.1 wt%) 時，有明顯 PFCAs 產生，說明在此環境下 PFOA 主要經由氧化的方式降解。當 IPA 的濃度逐漸增加，PFCAs 的產生濃度下降，取而代之的是 m/z=395 處出現可能是還原產物 [C₇F₁₄HCOO]⁻ 的峰，表示在添加 IPA (電子提供者) 的環境中，還原是主要的降解途徑。

推測在未添加 IPA 時的降解機制如下：

- (1) TiO₂ 受能量比能隙大之波長的 UV 照射後產生電子電洞對 (式 4-2-1)；
- (2) 電洞與吸附在帶正電 TiO₂ 表面的 PFOA 反應，生成全氟庚烷自由基 (式 4-2-2)；
- (3) 電子與電子接受者 (A，例如 H⁺) 反應 (式 4-2-3)；
- (4) 全氟庚烷自由基在水中形成不穩定的醇類 (式 4-2-4，反應式未平衡)；
- (5) 不穩定醇類進一步脫去 HF 形成全氟庚醯氟 (式 4-2-5)；
- (6) 全氟庚醯氟水解後產生全氟庚酸及一個 HF (式 4-2-6)；
- (7) 全氟庚酸則可重覆前述步驟降解成碳數更少的 PFCAs (式 4-2-7)。



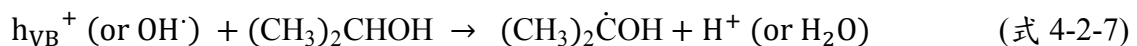
以往研究利用 TiO₂ 在酸性環境下降解 PFOA 都需要持續供氧。Sri Chandana Panchangam, et al.(2009) 在 0.66 g/L TiO₂、0.15 M HClO₄ 的環境下，7 小時後 PFOA 即有接近 100% 的降解率，氟離子生成率為 49%；蔡家弘 (2008) 在 0.66 g/L TiO₂、

pH4 的環境下，8 小時約有 30% 的降解率；Dillert, et al. (2007) 在 2 g/L TiO₂、0.1 M HClO₄ 的環境下，24 小時後氟離子生成率為 47%。雖然各實驗使用 TiO₂ 種類、用量與 pH 值皆不同，但這些結果跟本實驗比較 (0 wt% IPA、pH3，8 小時後約有 10% 降解率) 都來的有效果許多，說明如果想要走氧化途徑，持續供氧可能有助於氧化的進行。氧分子除了可能參與 PFOA 氧化過程外，也可做為電子接受者 (Dillert, et al., 2007)。

IPA 是一種電子提供者，在光催化反應中可以清除電洞，使還原反應得以進行。IPA 與電洞反應後產生的羰自由基 ((CH₃)₂ĊOH) 與 TiO₂ 生成的電子 (e_{CB}⁻) 都有可能參與 PFOA 的還原過程。在酸性 (pH3) 環境下羰自由基的還原電位 E = -1.4 V；而 e_{CB}⁻ 為 E = -0.27 V (Choi & Hoffmann, 1995; Vecitis, et al., 2009)。Hori, et al. (2006) 利用零價鐵 (E = -0.44 V) 還原 PFOS，該實驗在高溫高壓下進行，而 IPA 與水合電子 (E = -2.9 V) 還原 PFOA、PFOS 的實驗皆在常溫常壓下反應 (Park, et al., 2009; Yamamoto, Noma, et al., 2007)。PFOA 的還原電位利用循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 估計約在 -1.1 V (Park, et al., in press)。比較各還原劑的還原電位及對應之反應條件，e_{CB}⁻ 似乎不太可能在本實驗環境下進行還原，因此推測 PFOA 的還原主是以與羰自由基反應的方式進行，降解途徑應類似於水合電子的反應。

推測在添加 IPA 時的降解機制如下：

- (1) TiO₂ 受能量比能隙大之波長的 UV 照射後產生電子電洞對(式 4-2-8)；
- (2) 電洞 (或電洞產生的氫氧自由基) 與 IPA 反應，摘取異丙醇上的一個氫原子，產生羰自由基 (式 4-2-9)；
- (3) 電子與電子接受者 (A，例如 H⁺) 反應 (式 4-2-10)；
- (4) 陰離子羰自由基與 PFOA 反應生成 PFOA 自由基、氟離子與丙酮 (式 4-2-11)；
- (5) PFOA 自由基再與異丙醇反應，形成含氟氫的羧酸及新的羰自由基 (式 4-2-12)。





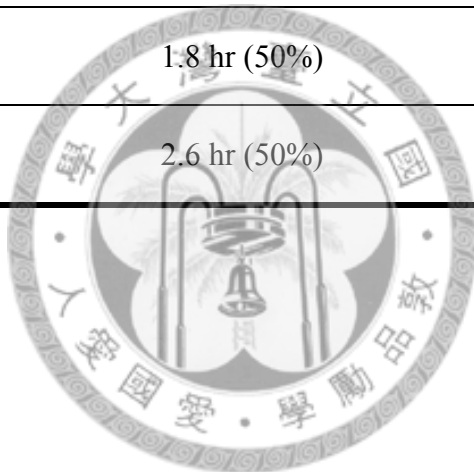
根據本文所做推測，在添加 IPA 情況下，不論有無 TiO₂，都存在 IPA 所引發的自由基還原反應，但從實驗結果得知，有 TiO₂ 時的降解速率比無添加時來的快，推測有以下可能原因：(1) 由電洞與 IPA 反應產生的羧自由基，其產生速度比由單電子氧化物反應產生的速度快；(2) 本實驗使用全氟辛酸銨做為 PFOA 來源，而銨離子會與陰離子羧自由基快速反應，因此降低羧自由基與 PFOA 的反應 (Singh & Kremers, 2002)。而在酸性 TiO₂ 的環境下，反應在帶正電的 TiO₂ 表面進行，銨離子因帶正電與 TiO₂ 排斥，故減少與羧自由基的反應。

利用還原方式會產生氟氫碳化物，這些物質不易溶解，會以氣態型式逸散出。Park, et al. (2009) 利用 UV 照射碘化鉀產生水合電子的方式還原 PFOA、PFOS，並利用 GC/MS 測量氣態產物，結果得到一系列的氟氫碳化物或氟氫碘碳化物。氣態產物在其它還原實驗中也有被偵測出 (Hori, Nagaoka, Sano, et al., 2008; Yamamoto, Ohara, et al., 2007)，故如果想要進一步得知還原產物以確定完整降解機制，對氣態產物做分析使必要的。

表 4.2-1 將本實驗与其它相似實驗的 UV 光降解結果作一比較。可以發現雖然光催化反應的效率較其它低，但是直接光解的反應效率也是本實驗較低，因此並無法推斷本實驗的處理效果較差。影響反應速率的因素有很多，包含 UV 的波長分布、UV 擺放位置 (Yamamoto, Noma, et al., 2007)、實驗條件 (如初始 pH、曝氣、PFOA 濃度) 等。在沒有相同背景條件下，各實驗之間的結果比較只能做為參考。

表 4.2-1 UV 光解相關實驗比較

處理條件	反應時間 (去除率)	資料來源
UV ₂₅₄ UV ₂₅₄ +TiO ₂ +IPA	36 hr (30%) 14 hr (50%)	本實驗
UV ₂₅₄₊₁₈₅	0.3 hr (50%)	Qiu, 2007
UV ₁₈₅	1.5 hr (50%)	Chen, et al., 2007
UV	24 hr (50%)	Hori, et al., 2004
UV ₂₅₄	2hr (<10%)	Wang, et al., 2008
UV ₂₅₄ +TiO ₂ /Ni-Cu	1.8 hr (50%)	Chen, Zhang, & Zhang, 2006
UV ₂₅₄ +TiO ₂	2.6 hr (50%)	S. C. Panchangam, et al., 2009



第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究利用添加電子提供者 (IPA) 及觸媒 (TiO_2) 的方式對具持久性有機汙染物性質的 PFOA 進行光還原降解。探討溶液 pH 值、IPA 濃度、 TiO_2 添加量對 PFOA 降解的影響，並測量礦化產物氟離子、短鏈 PFCAs 中間產物及質譜儀 Q1 掃描未知中間產物。研究結果發現：

1. 未添加觸媒時，PFOA 降解率與 IPA 濃度無關，24 小時降解率約為 20%。氟離子產率在 IPA 存在下明顯增加，當 IPA 濃度 $>1 \text{ wt} \%$ 時，氟離子產率 (12 至 14%) 與 IPA 濃度無關。測量短鏈 PFCAs 中間產物及 Q1 掃描可發現未添加 IPA 時，中間產物以 PFCAs 為主；IPA 存在時，PFCAs 中間產物的碳質量無法守恆，且 Q1 掃描出現未知峰，說明 IPA 的存在與否會改變 PFOA 的降解機制。
2. 在未添加觸媒、 $2 \text{ wt} \%$ IPA 環境中，pH 值的變化對 PFOA 降解無明顯影響，24 小時降解率約為 20%。當 $\text{pH} \geq 11$ 時，氟離子的產率較高 (12%)。
3. 根據降解產物的分析，在無 IPA 時，PFOA 以直接光解的方式氧化，每次反應斷去一個 CF_2 ，依次生成 PFHpA、PFHxA、PFPeA。而 IPA 存在時，反應傾向自由基連鎖還原反應，所以 PFCAs 中間產物減少，主要產物推測為脫氟之氟氫碳化物。pH 值影響連鎖反應中自由基的還原電位大小，故鹼性時氟離子產率較高。由於 PFOA 降解在任何條件下差異不大，還原機制可能未發生在 PFOA，而是短鏈、較易降解的 PFCAs。
4. 添加觸媒、pH3 時， 0.5 g/L 的添加量有較好的處理效率。
5. 添加觸媒時，在鹼性環境下 PFOA 沒有明顯的降解，推論應該是在鹼性環境中， TiO_2 表面電荷與 PFOA 產生相斥，以致於 PFOA 無法與 TiO_2 的有效位置產生反應。而在酸性 (pH3) 環境下， TiO_2 表面電荷與 PFOA 相吸，因而有明顯的降解效果。
6. 添加觸媒、pH3、不同濃度 IPA 時，在 24 小時反應後，降解程度範圍在 57% 至

73%，其中以 2 wt% IPA 降解最多。氟離子產率在含觸媒之酸性環境下無法測量。短鏈 PFCAs 中間產物及 Q1 掃描分析顯示，未添加 IPA 時，有明顯的 PFCAs 中間產物生成；IPA 存在時，PFCAs 中間產物產量很少，Q1 掃描顯示出現 $m/z=395$ 峰，有可能為 $[C_7H_{14}HCOO]^-$ 。說明 IPA 的存在與否會改變 PFOA 的降解機制。

7. 根據降解產物的分析，在無 IPA 時，PFOA 主要是以與電洞反應的方式氧化，生成更短鏈的 PFCAs。而 IPA 存在時，IPA 與電洞反應生成自由基，進一步還原 PFOA，生成氟氫碳化物。
8. 不論有無添加觸媒，無添加 IPA 或 IPA 存在時的反應機制皆相似，但降解速率不同，推測應該與羧酸自由基產生速率、溶液中所含其它離子（例如銨離子）、pH 等因素有關。
9. 實驗結果顯示添加 TiO_2 可以大幅增加 PFOA 的降解速率，最佳反應條件為 2% IPA、pH3、0.5 g/L TiO_2 ，在 24 小時反應後，約有 73% PFOA 降解。



5.2 建議

在設計及實驗過程中，發現了一些無法克服或是有待進一步研究的議題，在此提出以做為參考：

1. 在酸性環境中 TiO_2 易與氟離子產生錯合物，因而造成氟離子測量上的困難，氟離子為 PFOA 礦化指標，建立可正確測量氟離子的方法有其必要性。
2. 依據文獻上所提到，PFOA 的還原產物有氣態的部分，如果欲詳細探討反應機制，必須對氣態產物做採集與分析。
3. 利用質譜儀做 Q1 掃描出現許多雜峰，質譜條件的需要再優化，或是使用其它類型的質譜儀。
4. TiO_2 觸媒產生的電子其還原能力不強，建議可以使用其它類型觸媒或是在 TiO_2 表面批覆金屬增加對 PFOA 的還原能力。
5. 建議使用含 PFOA 廢水做進一步研究，探討其應用價值。

參考文獻

英文部分

- 3M. (2003). Perfluorooctanoic Acid Physiochemical Properties and Environmental Fate Data. Retrieved from <http://www.fluoridealert.org/pesticides/pfos.reports.htm>
- Aguado, M. A., Gimenez, J., & Cerveramarch, S. (1991). Continuous Photocatalytic Treatment of Cr(VI) Effluents with Semiconductor Powders. *Chemical Engineering Communications*, 104, 71-85.
- Cao, H., & Xiao, J. B. (2007). Analysis of anions in alkaline solutions by ion chromatography after solid-phase extraction. *Annali Di Chimica*, 97(1-2), 49-58.
- Carter, K. E., & Farrell, J. (2008). Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6111-6115.
- Chambers, E., Wagrowski-Diehl, D. M., Lu, Z. L., & Mazzeo, J. R. (2007). Systematic and comprehensive strategy for reducing matrix effects in LC/MS/MS analyses. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 852(1-2), 22-34.
- Chen, J., Zhang, P. Y., & Liu, J. (2007). Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light. *Journal of Environmental Sciences-China*, 19(4), 387-390.
- Chen, J., Zhang, P. Y., & Zhang, L. (2006). Photocatalytic decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid. *Chemistry Letters*, 35(2), 230-231.
- Choi, W. Y., & Hoffmann, M. R. (1995). Photoreductive Mechanism of CCl₄ Degradation on TiO₂ Particles and Effects of Electron-Donors. *Environmental Science & Technology*, 29(6), 1646-1654.
- Choi, W. Y., & Hoffmann, M. R. (1996). Kinetics and mechanism of CCl₄ photoreductive degradation on TiO₂: The role of trichloromethyl radical and dichlorocarbene. *Journal of Physical Chemistry*, 100(6), 2161-2169.
- de Voogt, P., & Saez, M. (2006). Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 25(4), 326-342.
- Dietz, R., Bossi, R., Riget, F. F., Sonne, C., & Born, E. W. (2008). Increasing perfluoroalkyl contaminants in east Greenland polar bears (*Ursus maritimus*): A new toxic threat to the Arctic bears. *Environmental Science & Technology*, 42(7), 2701-2707.
- Dillert, R., Bahnemann, D., & Hidaka, H. (2007). Light-induced degradation of perfluorocarboxylic acids in the presence of titanium dioxide. *Chemosphere*, 67(4), 785-792.
- Hawari, J., Demeter, A., Greer, C., & Samson, R. (1991). Acetone-Induced Photodechlorination of Aroclor 1254 in Alkaline 2-Propanol - Probing the Mechanism by Thermolysis in the Presence of Di-Tert-Butyl Peroxide. *Chemosphere*, 22(12), 1161-1174.
- Hori, H., Hayakawa, E., Einaga, H., Kutsuna, S., Koike, K., Ibusuki, T., et al. (2004). Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches. *Environmental Science & Technology*, 38(22), 6118-6124.

- Hori, H., Nagaoka, Y., Murayama, M., & Kutsuna, S. (2008). Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7438-7443.
- Hori, H., Nagaoka, Y., Sano, T., & Kutsuna, S. (2008). Iron-induced decomposition of perfluorohexanesulfonate in sub- and supercritical water. *Chemosphere*, 70(5), 800-806.
- Hori, H., Nagaoka, Y., Yamamoto, A., Sano, T., Yamashita, N., Taniyasu, S., et al. (2006). Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals using zerovalent iron in subcritical water. *Environmental Science & Technology*, 40(3), 1049-1054.
- Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., & Kutsuna, S. (2005). Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2383-2388.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziolkowski, M., & Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B-Environmental*, 46(4), 639-669.
- Kim, S., Park, H., & Choi, W. (2004). Comparative study of homogeneous and heterogeneous photocatalytic redox reactions: PW12O40³⁻ vs TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(20), 6402-6411.
- Kormann, C., Bahnemann, D. W., & Hoffmann, M. R. (1991). Photolysis of Chloroform and Other Organic-Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions. *Environmental Science & Technology*, 25(3), 494-500.
- 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. [doi: DOI: 10.1016/j.watres.2009.03.052]. *Water Research*, 43(11), 2811-2816.
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. M. (1993). Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. Q., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces - Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735-758.
- Moriwaki, H., Takagi, Y., Tanaka, M., Tsuruho, K., Okitsu, K., & Maeda, Y. (2005). Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. *Environmental Science & Technology*, 39(9), 3388-3392.
- Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., Somogyi, A., Jacobsen, N. E., Wysocki, V. H., & Field, J. A. (2008). Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate. *Environmental Science & Technology*, 42(9), 3260-3264.
- OECD. (2002). *Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Its Salts*. Paris: Organization for Economic Co-operation and Development.
- OECD. (2005). *Result of Survey on Production and Use of PFOS, PFAS and PFOA, Related Substances and Products/Mixtures Containing These Substances*. Paris: Organization for Economic Co-operation and Development.
- OECD. (2006a). *Results of the 2006 OECD Survey on Production and Use Of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Their Related Substances and Products/Mixtures Containing These Substances*. Paris: Organization for Economic Co-operation and Development.
- OECD. (2006b). *SIDS Initial Assessment Report After SIAM 22*. Paris: Organization for Economic Co-operation and Development.

- OECD. (2007a). *Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Related Compounds and Chemicals That May Degrade to PFCA*. Paris: Organization for Economic Co-operation and Development.
- OECD. (2007b). *Report of An OECD Workshop on Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) and Precursors*. Stockholm: Organization for Economic Co-operation and Development.
- Panchangam, S. C., Lin, A. Y.-C., Shaik, K. L., & Lin, C.-F. (2009). Decomposition of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium. [doi: DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.07.003]. *Chemosphere*, 77(2), 242-248.
- Panchangam, S. C., Lin, A. Y. C., Tsai, J. H., & Lin, C. F. (2009). Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere*, 75(5), 654-660.
- Park, H., & Choi, W. (2004). Effects of TiO₂ surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(13), 4086-4093.
- Park, H., Vecitis, C. D., Cheng, J., Choi, W., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2009). Reductive Defluorination of Aqueous Perfluorinated Alkyl Surfactants: Effects of Ionic Headgroup and Chain Length. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(4), 690-696.
- Park, H., vecitis, C. D., Cheng, J., Dalleska, N., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (in press). Photolytic reduction and oxidation of perfluoroalkyl compounds: the relative reactivity of aquated electrons and sulfate radicals. *Environmental Science & Technology*.
- Paul, A. G., Jones, K. C., & Sweetman, A. J. (2009). A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. *Environmental Science & Technology*, 43(2), 386-392.
- Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C., & Korzeniowski, S. H. (2006). Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environmental Science & Technology*, 40(1), 32-44.
- Qiu, Y. (2007). *Study on treatment technologies for perfluorochemicals in wastewater*. Kyoto University.
- Qu, Y., Zhang, C. J., Li, F., Chen, J., & Zhou, Q. (2010). Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water Research*, 44(9), 2939-2947.
- Rantakokko, P., Mustonen, S., Yritys, M., & Vartiainen, T. (2004). Ion chromatographic method for the determination of selected inorganic anions and organic acids from raw and drinking waters using suppressor current switching to reduce the background noise. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 27(5), 829-842.
- Rayne, S., Forest, K., & Friesen, K. J. (2009). Linear free energy relationship based estimates for the congener specific relative reductive defluorination rates of perfluorinated alkyl compounds. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 44(9), 866-879.
- Schroder, H. F., & Meesters, R. J. W. (2005). Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1082(1), 110-119.

- Singh, A., & Kremers, W. (2002). Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls using alkaline 2-propanol solutions. *Radiation Physics and Chemistry*, 65(4-5), 467-472.
- Smithwick, M., Muir, D. C. G., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Martin, J. W., Sonne, C., et al. (2005). Perfluoroalkyl contaminants in liver tissue from East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(4), 981-986.
- Tang, C. Y. Y., Fu, Q. S., Robertson, A. P., Criddle, C. S., & Leckie, J. O. (2006). Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater. *Environmental Science & Technology*, 40(23), 7343-7349.
- Theron, P., Pichat, P., Guillard, C., Petrier, C., & Chopin, T. (1999). Degradation of phenyltrifluoromethylketone in water by separate or simultaneous use of TiO₂ photocatalysis and 30 or 515 kHz ultrasound. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(19), 4663-4668.
- Ukisu, Y. (2008). Highly enhanced hydrogen-transfer hydrodechlorination and hydrogenation reactions in alkaline 2-propanol/methanol over supported palladium catalysts. *Applied Catalysis a-General*, 349(1-2), 229-232.
- UNEP. (2006). *Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting: Risk profile on perfluorooctane sulfonate*: nited Nations Environment Programme.
- Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2008). Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(18), 4261-4270.
- Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2009). Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3(2), 129-151.
- Villagrasa, M., de Alda, M. L., & Barcelo, D. (2006). Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(4), 953-972.
- Wang, Y., Zhang, P. Y., Pan, G., & Chen, H. (2008). Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by 254 nm UV light. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 181-186.
- Weaver, S., & Mills, G. (1997). Photoreduction of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane initiated by TiO₂ particles. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(19), 3769-3775.
- Yamamoto, T., Noma, Y., Sakai, S. I., & Shibata, Y. (2007). Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol. *Environmental Science & Technology*, 41(16), 5660-5665.
- Yamamoto, T., Ohara, A., Noma, Y., Nishizawa, K., Yasuhara, A., & Sakai, S. (2007). Photodegradation of tetraphenyltin contained in polychlorinated biphenyl-based transformer oil simulants in alkaline 2-propanol solution. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 9(2), 188-193.
- Yu, Q., Zhang, R. Q., Deng, S. B., Huang, J., & Yu, G. (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Research*, 43(4), 1150-1158.

- Zhao, B. X., & Zhang, P. Y. (2009). Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with beta-Ga₂O₃ wide bandgap photocatalyst. *Catalysis Communications*, 10(8), 1184-1187.
- Zhong, F. J., Chen, X. Q., Zhang, S. C., & Li, Y. P. (2007). Organic acids and inorganic anions in Bayer liquors by ion chromatography after solid-phase extraction. *Journal of Central South University of Technology*, 14(2), 191-195.

中文部分

- 王春盛. (2002). 半導體高濃度廢水之高及氧化處理與有機廢液之異丙醇回收. 元智大學化學工程學研究所碩士論文.
- 刘超, 胡建信, 刘建国, & 仝宣昌. (2008). 镀铬企业周边全氟辛酸磺酰基化合物环境风险评价. *中国环境科学*, 28(10), 950-954.
- 張世佳. (2007). 以微波熱水輔助過硫酸鹽降解水中全氟辛酸. 國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文.
- 章涛, 王翠苹, & 孙红文. (2008). 环境中全氟取代化合物的研究进展. *安全与环境学报*, 8(03), 22-28.
- 曾雨凡. (2007). 選擇性光催化還原水中硝酸鹽為氮氣之研究. 國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文.
- 蔡家弘. (2008). 超音波促進光催化氧化法去除水中全氟辛酸. 國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文.
- 羅兆君. (2007). 電子業放流水中全氟化物流布之研究. 國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文.
- 杨波, 南碎飞, 余晓斌, & 寔梅. (2006). 含低浓度全氟辛酸铵废水溶液的处理研究. *水处理技术*(04), 30-33.
- 杨莉, 吴光辉, 周韦, & 时武龙. (2005). TiO₂ 薄膜光催化还原 Hg²⁺ 的研究. *感光科学与光化学*(06).

附錄一

對照組實驗數據

Time (hr)	PFOA (ppb)	PFHpA (ppb)	PFHxA (ppb)	F ⁻ (ppb)	pH
pH no adjust, 20 wt% IPA, 0 g/L TiO₂, UV turn off					
0	60.7	---	---	---	---
12.5	61.4	---	---	---	---
24	59	---	---	---	---
36	58.2	---	---	---	---
pH12, 2 wt% IPA, 0.5 g/L TiO₂, UV turn off					
0	63.5	---	---	---	---
0.5	61	---	---	---	---
1	62.6	---	---	---	---
12.5	61.8	---	---	---	---
22	61.4	---	---	---	---
pH3, 2 wt% IPA, 0.5 g/L TiO₂, UV turn off					
0	54.7	---	---	---	---
2.5	56.3	---	---	---	---
12.1	56.9	---	---	---	---
21.5	52.6	---	---	---	---
pH no adjust, 0 wt% IPA, 0 g/L TiO₂, UV turn on					
0	73.9	n.a.	n.d.	0	5.92
4.1	71.2	4.1	n.d.	0	---
8	70.2	7.76	n.a.	0	---
12	67.6	11.6	n.a.	133	5.22
24.2	60.6	18.9	n.a.	411	4.91
36	51.3	23.3	3.15	---	---

未添加觸媒時 IPA 影響實驗數據

Time (hr)	PFOA (ppb)	PFHpA (ppb)	PFHxA (ppb)	F ⁻ (ppb)	pH
pH12, 0.1 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	59.6	---	---	n.d.	11.53
12	51.0	---	---	681	11.28
24	45.8	---	---	686	11.54
pH12, 1 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	20.1	---	---	n.d.	11.77
12	19.9	---	---	948	12.07
24	16.7	---	---	1992	12.15
pH12, 2 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	64.5	n.d.	n.d.	n.d.	12.10
12	59.8	2.02	n.d.	838	12.15
24	55.2	2.56	n.d.	1823	12.13
pH12, 2 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	66.7	n.a.	n.d.	n.d.	11.90
4	66.8	n.a.	n.d.	224	---
8.1	62.6	2.15	n.d.	575	---
12	62	2.56	n.d.	912	---
24	55.8	3.75	n.d.	1884	---
36	48.6	4.22	n.d.	3109	12.04
pH12, 10 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	58	---	---	n.d.	12.36
12	52.6	---	---	918	12.40
24	48	---	---	1942	12.41

未添加觸媒 pH 影響實驗數據

Time (hr)	PFOA (ppb)	PFHpA (ppb)	PFHxA (ppb)	F ⁻ (ppb)	pH
pH11, 2 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	58.4	n.d.	n.d.	n.d.	10.53
12	54	2.17	n.d.	836	10.33
24	47.2	4.23	n.d.	1751	10.45
pH10, 2 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	58.5	n.d.	n.d.	n.d.	9.55
12	51.8	n.a.	n.d.	612	7.47
24	46.7	3.54	n.d.	1235	6.78
pH no adjust, 2 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	59.1	n.d.	n.d.	n.d.	5.81
12.5	56.1	2.36	n.d.	490	4.6
24	49.7	4.37	n.d.	1014	4.37
pH3, 2 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	63.3	n.d.	n.d.	n.d.	3.07
12	53.6	2.02	n.d.	564	3.04
24	47.9	3.54	n.d.	1167	3.03
pH3 (adjust by H₂SO₄), 2 wt% IPA, 0 g/L TiO₂					
0	60.2	n.d.	n.d.	n.d.	3.06
12	52.4	2.51	n.d.	626	3.03
24	47.1	3.64	n.d.	1124	3.04

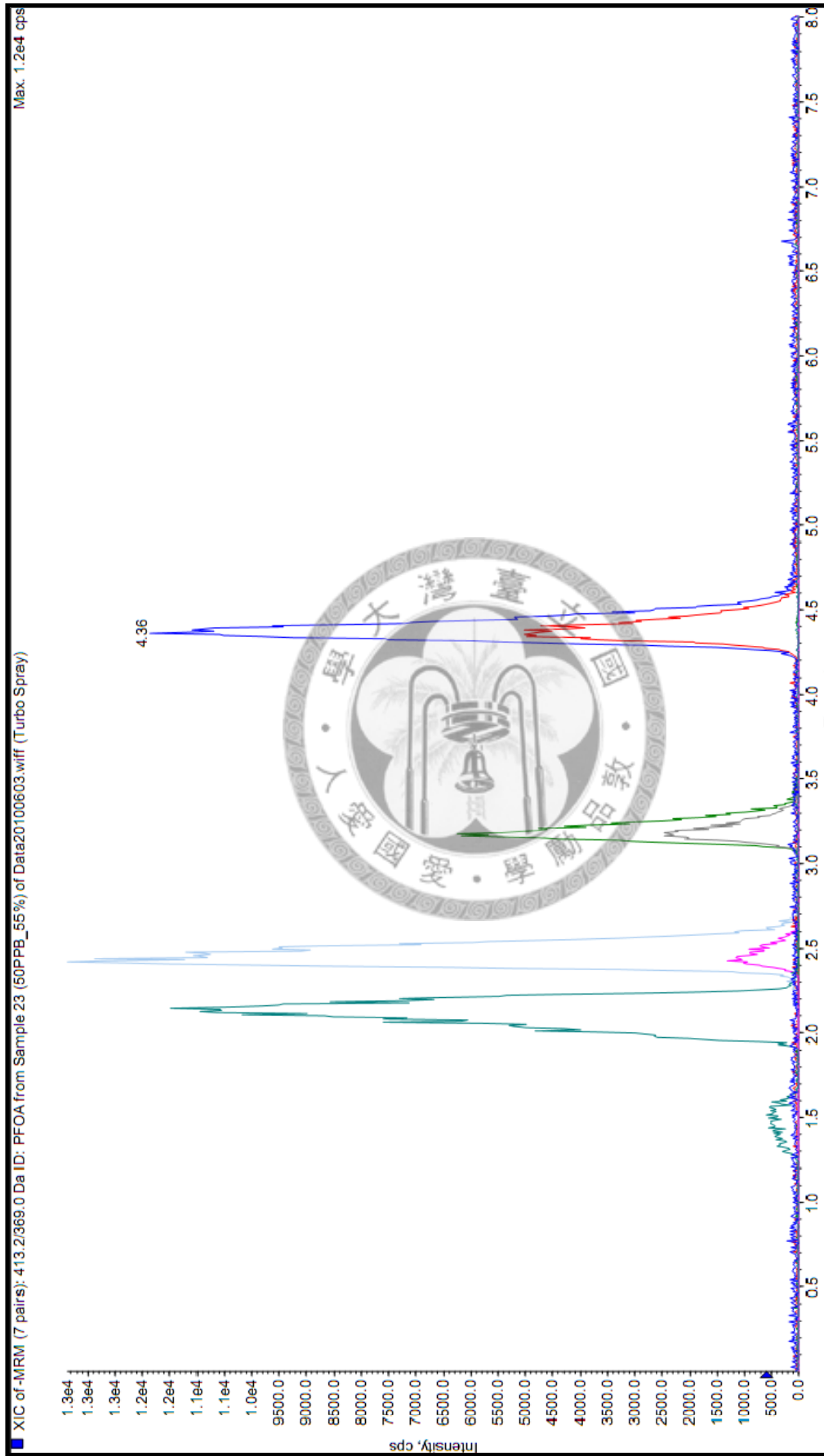
添加觸媒實驗數據

Time (hr)	PFOA (ppb)	PFHpA (ppb)	PFHxA (ppb)	F ⁻ (ppb)	pH
pH12, 2 wt% IPA, 0.1 g/L TiO₂					
0	61.8	n.d.	n.d.	n.d.	---
4	60	n.d.	n.d.	n.a.	---
8	60.5	n.d.	n.d.	64	---
12	59.5	n.d.	n.d.	91	---
24	61.1	1.25	n.d.	176	---
36	62.2	1.91	n.d.	290	12.05
pH12, 2 wt% IPA, 0.2 g/L TiO₂					
0	68.2	n.d.	n.d.	---	12.07
4	69.5	n.d.	n.d.	---	---
8.5	67	n.d.	n.d.	---	---
12	68.3	n.d.	n.d.	---	---
24.3	68.1	n.d.	n.d.	---	---
36	67.1	n.d.	n.d.	---	12.08
pH12, 2 wt% IPA, 0.5 g/L TiO₂					
0	61.5	n.d.	n.d.	n.d.	12.18
12	60.1	n.d.	n.d.	n.a.	12.18
24	60.2	n.d.	n.d.	58	12.11
pH10, 2 wt% IPA, 0.1 g/L TiO₂					
0	69	n.d.	n.d.	---	9.87
4	67.9	n.d.	n.d.	---	---
8	68	n.d.	n.d.	---	---
12	66	n.d.	n.d.	---	---
27.8	66.3	n.d.	n.d.	---	---
36	65.5	n.d.	n.d.	---	---
pH3, 2 wt% IPA, 0.1 g/L TiO₂					
0	61.4	n.d.	n.d.	---	2.98
12	42.4	2.28	n.d.	---	2.99
34.4	21.1	3.39	n.d.	---	2.99

pH3, 0 wt% IPA, 0.5 g/L TiO₂						
0	63.1	n.a.	n.d.	---	2.96	
6.5	54.9	n.a.	n.d.	---	---	
8	56.3	n.a.	n.d.	---	---	
12	42.6	2.59	n.d.	---	---	
24	20.3	5.56	n.d.	---	---	
36	3.05	21.6	8.19	---	2.96	
pH3, 0.1 wt% IPA, 0.5 g/L TiO₂						
0	54.8	n.a.	n.d.	---	2.92	
4.1	48.4	n.a.	n.d.	---	---	
8	43.9	n.a.	n.d.	---	---	
12	37.6	n.a.	n.d.	---	---	
24.3	20	2.98	n.d.	---	---	
36	8.1	4.45	n.d.	---	2.96	
pH3, 2 wt% IPA, 0.5 g/L TiO₂						
0	54.2	n.d.	n.d.	---	3.01	
13.2	30.5	n.d.	n.d.	---	3.03	
24.3	14.7	n.d.	n.d.	---	3.02	
pH3, 10 wt% IPA, 0.5 g/L TiO₂						
0	49.1	n.d.	n.d.	---	2.74	
4	41.3	n.d.	n.d.	---	---	
8	35.8	n.d.	n.d.	---	---	
12	28.8	n.d.	n.d.	---	---	
24	21	n.d.	n.d.	---	---	
36	17.6	2.27	n.d.	---	2.74	

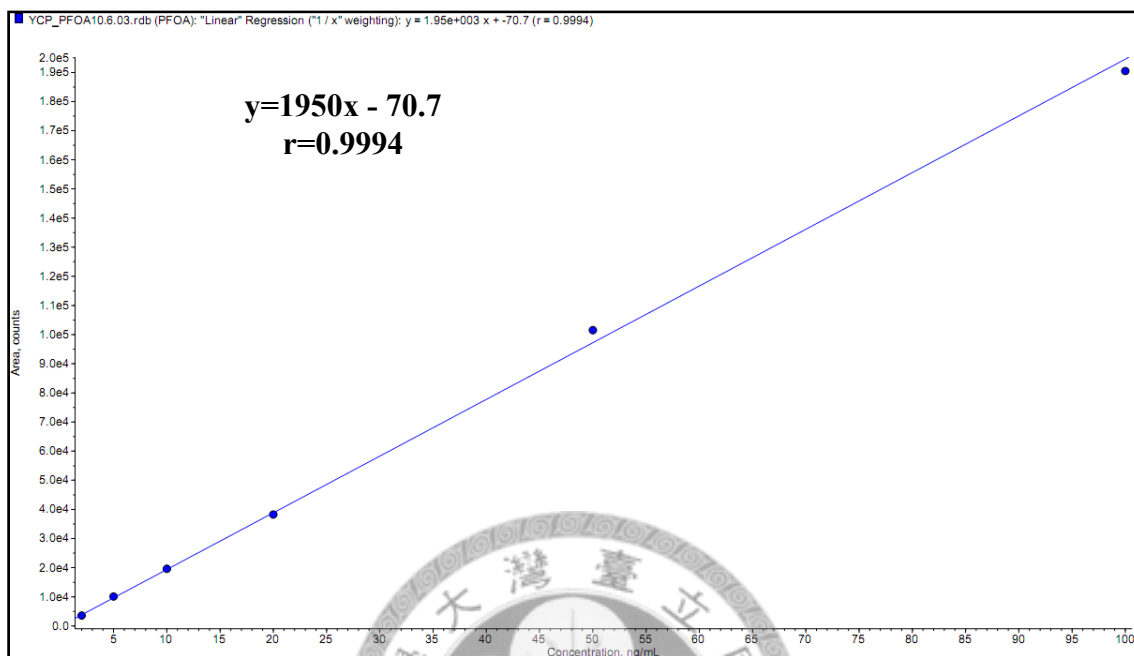
附錄二



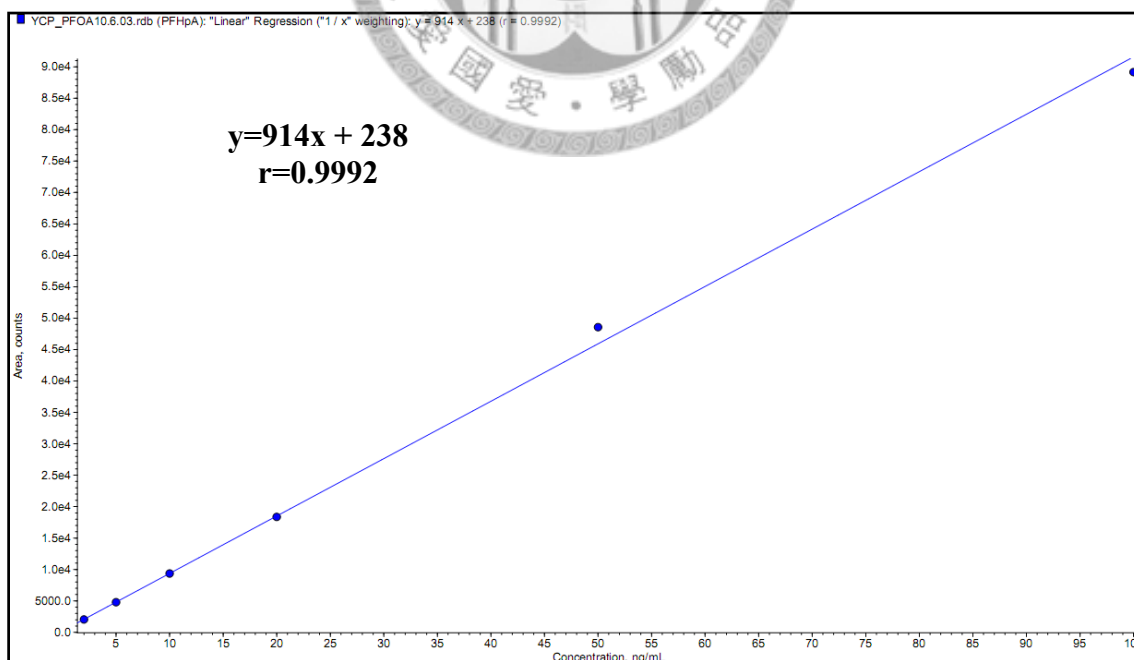


C₅ 至 C₈ PFCAs LC/MSMS 圖

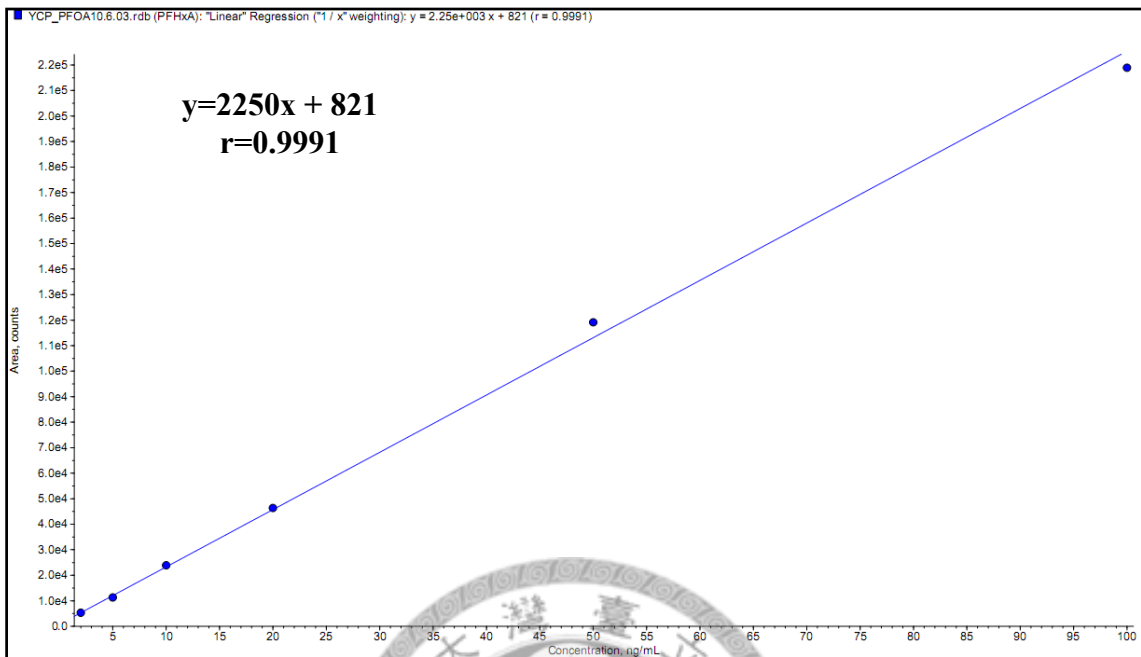
附錄三



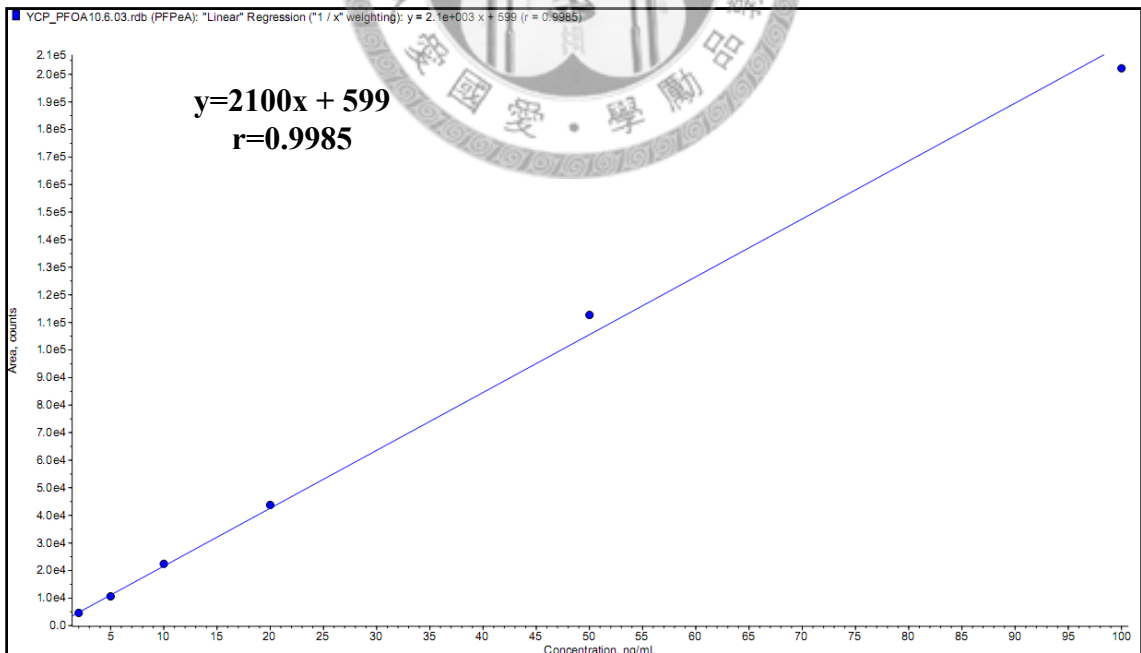
PFOA 標準曲線圖



PFHpA 標準曲線圖



PFHxA 標準曲線圖



PFPeA 標準曲線圖