

國立臺灣大學工學院環境工程學研究所

碩士論文

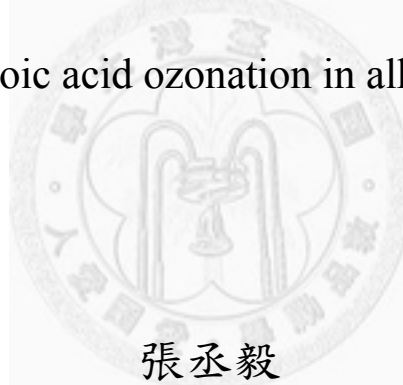
Graduate Institute of Environmental Engineering
College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

鹼性條件下臭氧去除水中全氟辛酸

Perfluorooctanoic acid ozonation in alkaline condition



張丞毅

Cheng-Yi Chang

指導教授：林郁真 博士

Advisor: Angela Yu-Chen Lin, Ph.D.

中華民國 99 年 6 月

June, 2010

國立臺灣大學 (碩) 博士學位論文
口試委員會審定書

鹼性條件下臭氧去除水中全氟辛酸

Perfluorooctanoic acid ozonation in alkaline condition

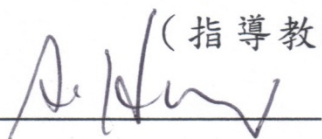
本論文係張丞毅君 (R97541124) 在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 99 年 6 月 10 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

林柳真

(簽名)

(指導教授)



林正芳

系主任、所長

吳先琪

(簽名)

誌謝

本論文得以順利完成，首先要感謝恩師 林郁真老師的悉心指導與關懷，除了在學問上的啟發與教導，在待人處事上也讓我獲益良多，深切體驗為學處世之道。在此特別感謝林正芳教授及康佩群教授，在論文之內容的諸多指正，致上由衷的謝意。

論文口試期間承蒙恩師林郁真教授、林正芳教授及康配群教授對研究內容提供之寶貴意見，使本論文更臻完善，僅至由衷誠摯的謝意。

在實驗過程中，特別感謝實驗室宇庭學長和筱歡學姐在研究上的幫忙，以及維庭在儀器設備上的協助，感謝實驗室伙伴Jerry、Hank、宗賢、兆君、怡婷、俊廷在生活上的照顧與協助，學弟妹冠岳、朝舜、瑋潔、明皓的協助，感謝305一起打拼的夥伴，內心的感謝實非筆墨所能形容。

最後，僅將此論文獻給我最親愛的家人，感謝你們多年來在精神與生活上不斷的支持與鼓勵，讓我能無後顧之憂專心於研究，終於堅持到最後。在此由衷的感謝所有成就此論文的人。

摘要

全氟碳化物(perfluorinated compounds, PFCs)常被半導體與光電產業用來酸洗電子零件或晶圓表面，或當作光版程序的界面活性劑。PFCs 因其強大的碳-氟鍵結(C-F bond)，在自然界中不易被光解、水解或生物降解，也導致其在環境中有持久性與生物累積性的特質。許多文獻已證實 PFCs 具有致突變腫瘤與致癌性，因此利用工程方法去除 PFCs 為近年來熱門的研究議題。其中，全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)為一種最被廣泛應用的人造全氟碳化物，且比起許多其他的 PFCs 更具毒性、更難以分解。

PFOA 無法在中性或酸性環境下使用臭氧直接降解，因此本研究嘗試使用臭氧在鹼性條件下，產生氫氧自由基(hydroxyl radical, OH•)降解水中 PFOA。實驗中改變之參數有：pH (5~6, 11)、臭氧濃度(0 wt%, 2 wt%, 2.5 wt%, 7 wt%, 9.5 wt%, 10.5 wt% (ozone/oxygen))、PFOA 初始濃度(50 ppb, 5 ppm)、過氧化氫($H_2O_2/O_3=5, 10, 20$ molar%)、腐植酸(15 mg/L)與外加超音波場源震盪影響。

當在鹼性條件(pH=11)下，使用臭氧能有效降解 PFOA。使用 2.5 wt%之臭氧可得到最佳處理效率(90%)；若添加過氧化氫增加氫氧自由基之穩定態濃度，可使去除效率增加 15%~56%；添加腐植酸抑制氫氧自由基之穩定態濃度，會使去除效率減少 15%~44%；外加超音波場源震盪則增加 2%去除效率，顯示降解機制為氫氧自由基攻擊目標污染物。此方法可將 PFOA 降解成毒性較低的中間產物如：全氟庚酸(PFHpA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟丁酸(PFBA)與氟離子，以減少 PFOA 在環境中的危害。

此外，本研究亦嘗試將最佳操作條件用於處理全氟辛烷磺酸(Perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)與實廠廢水，結果顯示 PFOS 去除效率可達 84%，用於處理實廠廢水 6 小時可去除 92%之 PFOA、4 小時即可去除 99%之 PFOS。

關鍵字：全氟碳化物、全氟辛酸、臭氧、鹼性臭氧、氫氧自由基

Abstract

Perfluorinated compounds (PFCs) have been widely used as surfactants in photolithographic processes in semiconducting and optoelectronic industry. The high stabilities in photodegradation, hydrolysis, and biodegradation of perfluorinated compounds is attributed to their strong C-F bond, resulting in persistence and bioaccumulation in the environment. PFCs have been proved to be a carcinogen to human. Perfluorooctanoic acid (PFOA), one of human-made PFCs, is more toxic and difficult to be degraded than many other PFCs.

PFOA can not be degraded by direct ozone reaction in acidic/neutral condition. Consequently, this study aims to investigate PFOA ozonation in alkaline condition due to the generation of hydroxyl radical to degrade PFOA. The degradation efficiency of PFOA varied with pH values (5~6, 11), ozone concentrations (0 wt%, 2 wt%, 2.5 wt%, 7 wt%, 9.5 wt%, 10.5 wt% (ozone/oxygen)), the initial PFOA concentrations (50 ppb, 5 ppm), the molar ratio of hydrogen dioxide to ozone ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 5, 10, 20$ molar%), presence of humic acid (15 mg/L) and with the assistant of ultrasound.

In alkaline condition (initial pH=11), ozonation can effectively degrade PFOA and exhibits the best efficiency with 2.5 wt% (ozone/oxygen). Adding hydrogen dioxide to enhance the steady concentration of hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$) increases 15~56% of the conversion. Adding humic acid to restrain the steady concentration of $\text{OH}\cdot$ decreases 15~44% of the conversion. Combining ultrasonic vibration increases 2% of the conversion. Those phenomena illustrate that the hydroxyl radical attacking the target compound is the main mechanism of degradation. In this study, PFOA can be degraded to the-lower-toxic intermediates such as PFHpA, PFHxA, PFPeA, PFBA, and fluoride ion.

In addition, this technology was also applied in treating perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) and industrial wastewater under the optimum operating condition. Result shows that 84% PFOS can be degraded, and 92% PFOA and 99% PFOS in the industrial wastewater can be degraded within 6 hours and 4 hours, respectively.

Keywords: perfluorinated compounds (PFCs), perfluorooctanoic acid (PFOA), ozonation, alkaline ozonation, hydroxyl radical

目錄

誌謝	I
摘要	II
Abstract	III
目錄	IV
圖目錄	VI
表目錄	VII
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機與假設	2
1-3 研究目標與內容	2
第二章 文獻回顧	3
2-1 全氟化合物之污染源與危害	3
2-1-1 全氟辛酸之物化特性與其應用	3
2-1-2 全氟辛酸之環境宿命	5
2-1-3 全氟辛酸之危害	6
2-1-4 全氟辛酸相關法規	6
2-1-5 全氟化物相關之化合物簡介	7
2-2 臭氧高級氧化處理方法介紹	9
2-3 超音波反應機制與原理	12
2-4 處理全氟化物之相關文獻	14
第三章 實驗方法與材料	17
3-1 實驗內容與項目	17
3-1-1 控制實驗(吸附、酸鹼值影響)	19
3-1-2 臭氧濃度實驗	20
3-1-3 臭氧添加過氧化氫(O ₃ /H ₂ O ₂)實驗	22
3-1-4 自由基抑制(Radical scavenger)與基質影響(Matrix effect)實驗	23
3-1-5 初始濃度影響實驗	25
3-1-6 外加超音波場源影響實驗	26
3-1-7 實場廢水操作實驗	27
3-2 實驗材料與器材	29
3-2-1 藥品	29
3-2-2 儀器器材	31
3-3 實驗設備	32
3-4 分析方法與儀器	34
3-4-1 高效能液相層析串聯質譜儀 (HPLC-MS/MS)	34

3-4-2 離子層析儀 (Ion Chromatography)	36
第四章 結果與討論	37
4-1 控制實驗 - 反應器吸附實驗	37
4-2 臭氧直接反應(pH=5~6)實驗	38
4-3 臭氧濃度實驗	40
4-4 臭氧添加過氧化氫(O ₃ /H ₂ O ₂)實驗	45
4-5 自由基抑制(Radical scavenger)與基質影響(Matrix effect)實驗	47
4-6 初始濃度影響實驗	49
4-7 臭氧外加超音波場源影響實驗	51
4-8 實場廢水操作實驗	54
4-9 中間產物與反應機制	57
4-10 PFOA、PFOS 混合處理實驗	65
4-11 鹼性臭氧處理 PFOS 實驗	65
第五章 結論與建議	67
5-1 結論	67
5-2 建議	69
第六章 未來工作	70
參考文獻	71
附錄	77



圖目錄

圖 2-1. 全氟辛酸(PFOA)之結構式	3
圖 3-1. 鹼性臭氧系統去除水中全氟碳化物之研究流程	18
圖 3-2. 本研究之採樣流程示意圖	18
圖 3-3. 實驗設備圖	32
圖 4-1. 儀器器材吸附實驗 (initial pH=11).....	37
圖 4-2. 臭氧處理 PFOA (ozone: 2.5 wt%, initial pH=5~6).....	38
圖 4-3. 臭氧處理 PFOA (ozone: 9.5 wt%, initial pH=5~6).....	39
圖 4-4. 鹼性條件下, 不同臭氧濃度處理 PFOA (initial pH=11, [PFOA] ₀ =50 ppb) .	41
圖 4-5. 鹼性條件下, 不同臭氧濃度處理 PFOA 之效率	43
圖 4-6. 臭氧在不同初始 pH 下處理 PFOA (ozone: 2.5 wt%)	44
圖 4-7. 鹼性臭氧添加過氧化氫處理 PFOA (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11).....	45
圖 4-8. 鹼性臭氧添加過氧化氫處理 PFOA (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11).....	46
圖 4-9. 腐植酸對鹼性臭氧處理 PFOA 之影響 (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11).....	47
圖 4-10. 腐植酸對鹼性臭氧處理 PFOA 之影響 (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11)....	48
圖 4-11. 鹼性臭氧處理不同初始濃度 PFOA (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11).....	49
圖 4-12. 鹼性臭氧處理不同初始濃度 PFOA (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11).....	50
圖 4-13. 鹼性臭氧結合超音波處理 PFOA (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11).....	51
圖 4-14. 超音波結合鹼性臭氧處理 PFOA (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11).....	52
圖 4-15. 鹼性臭氧處理實廠廢水中之 PFCs (ozone: 2.5 wt%, adjust initial pH=11). 55	
圖 4-16. 鹼性臭氧處理處理 PFOA 之中間產物.....	57
圖 4-17(a). 鹼性臭氧添加 H ₂ O ₂ 處理 PFOA 之中間產物 (H ₂ O ₂ /O ₃ =10 molar%)....	59
圖 4-17(b). 鹼性臭氧添加 H ₂ O ₂ 處理 PFOA 之中間產物 (H ₂ O ₂ /O ₃ =20 molar%) ...	61
圖 4-18. 鹼性臭氧結合超音波處理 PFOA 之中間產物.....	62
圖 4-19. 鹼性臭氧處理 PFOA、PFOS 混合溶液 (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)..	64
圖 4-20. 鹼性臭氧處理 PFOS (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)	65
圖 6-1. 鹼性臭氧添加 MtBE 處理 PFOA.....	70

表目錄

表 2-1. PFOA 相關物化特性整理.....	4
表 2-2. PFCs 之相關化合物.....	7
表 2-3. 工程方法去除 PFCs 相關文獻.....	14
表 2-3. 工程方法去除 PFCs 相關文獻(續).....	15
表 3-1. 控制實驗操作參數.....	19
表 3-2. 臭氧濃度實驗操作參數.....	20
表 3-3. 臭氧添加過氧化氫實驗操作參數.....	22
表 3-4. 自由基抑制與基質影響實驗操作參數.....	23
表 3-5. 初始濃度影響實驗操作參數.....	25
表 3-6. 外加超音波場源實驗操作參數.....	26
表 3-7. 實廠廢水操作實驗操作參數.....	27
表 3-8. 標準品列表.....	30
表 3-9. 臭氧產生機操作參數.....	33
表 4-1. 臭氧產生機操作參數與臭氧特性.....	40
表 4-2. 實場廢水相關水質資料.....	54
表 4-3. 鹼性臭氧(2.5 wt%)處理實廠廢水之 pH 值.....	56
表 4-4. 鹼性臭氧(2.5 wt%)處理之 pH 值.....	58
表 4-5. 鹼性臭氧(2.5 wt%)添加 H ₂ O ₂ /O ₃ =5 molar%處理之 pH 值.....	60
表 4-6. 鹼性臭氧(2.5 wt%)結合超音波場源處理之 pH 值.....	63

第一章 緒論

1-1 前言

全氟碳化物(perfluorinated compounds, PFCs)是現今被人們使用的人造化合物，全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 及全氟辛烷磺酸 (perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)即為常見的此類物質。由於其同時具有疏水性與疏油性的性質，且具特殊之化學穩定性與熱穩定性，在半導體與光電產業上常被用來酸洗電子零件或晶圓表面，及做為抗反射塗層(anti-reflective coating, ARC)，而 PFOA 為鐵氟龍塗料的主原料，可知 PFCs 在工業上已被使用超過 50 年。PFCs 的自然降解途徑尚未充分瞭解，目前已知其釋放至環境中的主要來源是由於廢水的流放(Lin, 2009)。許多文獻指出，PFOA 及 PFOS 等全氟化合物會存在人體之肝臟、腎臟、血液及生殖腺，並證實其具有致突變腫瘤與致癌性。

PFCs 中的 C-F 鍵結使其在環境中具有持久性，因此破壞其 C-F 鍵便成為工程上常用來降解 PFCs 的方法。目前已知可用來降解 PFCs 的工程方法有光催化氧化、超音波處理、高級氧化處理(advanced oxidation processes, AOPs)如 O_3 、 O_3/UV 、 O_3/H_2O_2 與芬頓法(Fenton)；此外還有吸附或轉移方法如活性碳、離子交換樹脂、薄膜法等。文獻指出高氧化能力的氫氧自由基(hydroxide radicals, $OH\cdot$)對 PFOA 及 PFOS 的降解能力並不佳(Moriwaki, 2005; Vecitis, 2009)。

本實驗使用鹼性臭氧處理方法降解 PFOA，再外加超音波處理方法，乃結合高級氧化處理與聲化學處理方法以增加 PFOA 的降解效率，進而嘗試以 PFOA 的最佳操作條件處理 PFOS，並探討其中可能的反應機制。

1-2 研究動機與假設

過去用來處理 PFCs 的方法，如混凝沉澱、活性碳吸附、離子交換樹脂、薄膜法等(Vecitis, 2009)，只是將目標污染物由液相轉移至固相，並未有效降解至較低毒性的狀態，且處理後的產物仍有造成環境二次污染的疑慮，因此本實驗使用高級氧化程序來將污染物分解去除。

利用 AOPs 處理水中難分解有機物，在近年來被廣泛的研究與應用，其反應過程中會產生 $\text{OH}\cdot$ 以攻擊破壞污染物之結構，使其降解礦化成較無害之產物如二氧化碳、水、無機酸。

本次實驗中是利用 AOPs 中常用的臭氧(ozone, O_3)，利用臭氧在鹼性條件下進行一連串的自由基反應，生成氫氧自由基攻擊 PFCs，使之降解成較低碳數的化合物以降低毒性與持久性。由於許多文獻指出臭氧對 PFOA 與 PFOS 的降解效率並不佳，本實驗嘗試找出增加臭氧處理效率之方法，並結合超音波場源振盪以增加 PFCs 之去除效率。使用超音波處理去除水中污染物的方式總稱為聲裂作用(sonication)，其作用方式為使用高溫高壓來降解破壞化合物鍵結，有研究指出超音波結合 AOPs 能夠獲得更佳的處理效率。

1-3 研究目標與內容

本次研究中，除了探討臭氧在不同酸鹼值條件下對 PFOA 的處理效率外，探討 O_3/O_2 ratio 對處理效率之影響，並利用添加 H_2O_2 及基質驗證鹼性臭氧處理 PFOA 之機制，證明 $\text{OH}\cdot$ 能有效降解 PFOA 至毒性較低的中間產物，並探討外加超音波場源所提升臭氧降解去除 PFOA 效率之優劣證明，進一步將最佳操作條件用以降解 PFOS。

第二章 文獻回顧

2-1 全氟化合物之污染源與危害

2-1-1 全氟辛酸之物化特性與其應用

全氟辛酸為一種全氟碳化合物(perfluorochemicals, PFCs)，結構式如圖 2-1 所示，主要由8 個碳以直鏈的形態所組成，鏈結位置上有15 個氟與一個酸根，由於PFOA 上之碳-氟鍵(C-F bond)有相當強的共價鍵結能力(110-120 kcal/mol)(Vecitis, 2009)，加上氟原子的強拉電子效應，使得 C-F 鍵具有高極性的性質，更增加鄰近的碳-碳鍵(C-C bond)強度(例如 C_2H_5-H 之鍵結能 101 kcal/mol vs. C_2F_5-F 之鍵結能 127 kcal/mol； CF_3-CF_3 之鍵結能 99 kcal/mol vs. CH_3-CH_3 之鍵結能 89 kcal/mol)，使 PFOA 不易發生斷鍵，因此 PFOA 具有熱穩定性、化學穩定性、以及同時具有親水性與疏水性兩種性質。

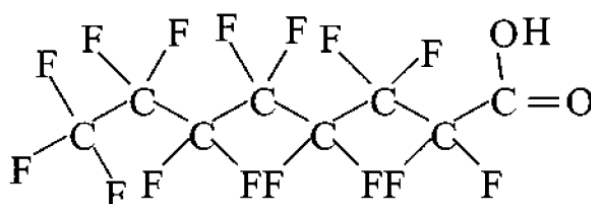


圖 2-1. 全氟辛酸(PFOA)之結構式

Figure 2-1. PFOA molecular structure

全氟羧酸(perfluorocarboxylate acid, PFCAs)等氟化有機物於 1945 年由 3M 公司製造出來，PFCAs 與其鹽類物質在環境中會轉變成較穩定的 PFOA，此外 Dupont 公司亦用短鏈聚合法(telomerization)生產 PFOA，使得累積在環境中的 PFOA 數量日益增加。

PFOA 因具有前述之抗油、抗水與熱穩定性、化學穩定性等特性，在工業與民生上已有廣泛的應用，如防火材料的塗層、滅火器填充材料、鐵氟龍塗層之原料。半導體產業中，也需要 PFOA 當做界面活性劑來清洗晶圓及做為抗反射塗層。因此，經過撲救後的火災現場，或是科技產業的廢水中，往往含有大量的 PFOA 等全氟化物。民生用品中，由於其可耐熱與抗油，故防油紙袋紙盒、防水防火成衣、廚具等等均有 PFOA 的應用。

表 2-1. PFOA 相關物化特性整理
Table 2-1. Physic-chemical property of PFOA

Physico-Chemical Property	PFOA
Molecular Weight	414.07
Chemical formula	C ₈ HF ₁₅ O ₂
Boiling Point	189 °C (9.81 x 10 ⁴ Pa)
Melting Point	55-56°C
Vapor pressure (VP)	69 Pa (25 °C)
Log K_{ow}	NA
Henry's law constant	NA
Water solubility	3.4 g/L
Acid dissociation constant (pKa)	2.3-3.4
pH	2.6 (at 1 g/L)

References: (Fujii et al., 2007, USEPA., 2002) and material safety data sheet (MSDS) of Sigma-Aldrich Company.

2-1-2 全氟辛酸之環境宿命

PFOA 流放到環境中的途徑，可分為直接暴露與間接暴露。直接暴露是指 PFOA 產品因不當的丟棄排放，導致 PFOA 被釋放到環境中；間接暴露是其他 PFCs 在環境中轉變成較穩定的 PFOA，例如 fluorotelomer alcohols 以及全氟羧酸類(PFCAs)，均可能在環境中轉變為 PFOA。

PFOA 亦是一種持久性有機物，目前對持久性有機物所判定的特性有以下四點：持久性(persistence)、生物累積性(bioaccumulation)、毒性(toxicity)、長距離傳輸(long-range environmental transport)。在持久性方面，PFOA 不易被生物降解、水解與光解，因此在環境中可以穩定存在相當長的時間；生物累積性方面，文獻中以生物濃縮因子(bio-concentration factor, BCF)、生物累積因子(bio-accumulation factor, BAF)做為標準，測得魚類之 BAF 為 3~8、BCF 為 3.1~9.1，歐洲化學藥品局(European Chemicals Bureau, ECB)於 2006 年指出，BCF 大於 2000 即定義該物質具生物累積性，因此 PFOA 之生物累積性並不明顯；毒性方面，PFOA 已被證實其致癌性、肝毒性、免疫系統毒性、影響甲狀腺素分泌功能(hormonal effects including alteration of thyroid hormone levels)、干擾內分泌、減小胎兒體型、致發育持緩、增加胎兒致死率；長距離傳輸方面，有文獻指出 PFOA 可經由水相或氣相傳輸，2002 年 U.S. EPA 在北極海域檢測出 PFOA，亦有學者在北極熊血液檢測出 PFOA，可看出其具有長效傳輸性。

2-1-3 全氟辛酸之危害

如前文所述，文獻指出 PFOA 會存在人體的肝臟、腎臟、血液與生殖腺，造成致癌性、肝毒性、免疫系統毒性、甲狀腺病變、干擾內分泌、減小胎兒體型、致發育持緩、增加胎兒致死率等等問題。PFOA 於人體存在的報告可追溯至 1981 年，DuPont 公司的員工血液檢體即檢出 PFOA 存在。此外，PFOA 會經由母體垂直傳遞給胎兒(Benjamin, 2007)。

2-1-4 全氟辛酸相關法規

目前 U.S. EPA 已於 2000 年限制 3M 公司生產 PFOA 及其前驅物質的總量，DuPont 公司至 2010 年止亦將 PFOA 及其前驅物質排放量及產品含量減少 95%，PFOA Stewardship Program 中指出 2015 年將完全停止生產與使用 PFOA 產品，並消除 PFOA 排放至環境中的總量。

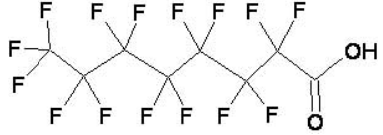
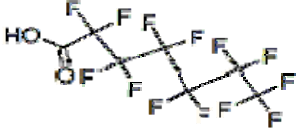
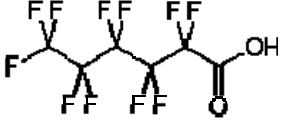
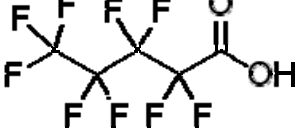
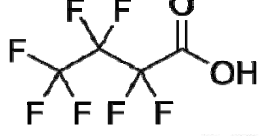
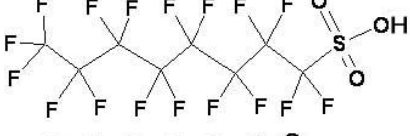
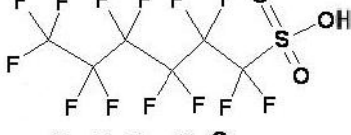
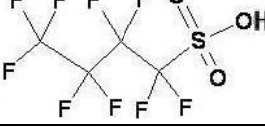
由於 PFOA 對環境造成衝擊的相關文獻越來越多，世界各國已陸續訂定 PFCs 管制辦法與法規，除了上述 U.S. EPA 已對美國境內 PFOA 產品產量提出禁令，許多歐盟國家與日本、加拿大也將 PFCs 列入管制。

2-1-5 全氟化物相關之化合物簡介

本研究中探討的 PFOA 中間產物有全氟庚酸(PFHpA, C7)、全氟己酸(PFHxA, C6)、全氟戊酸(PFPeA, C5)、全氟丁酸(PFBA, C4)，分別為 PFOA 依序減少 1~4 個 CF₂ 後的產物。本研究探討較短鍊的 PFCs，可有效證明 PFOA 經實驗過程降解

表 2-2. PFCs 之相關化合物

Table 2-2. Other PFCs

Compounds	Chemical formula	molecular structure
Perfluorooctanoic acid (全氟辛酸)	C ₈ HF ₁₅ O ₂	
Perfluoroheptanoic acid (全氟庚酸)	C ₇ HF ₁₃ O ₂	
Perfluorohexanoic acid (全氟己酸)	C ₆ HF ₁₁ O ₂	
Perfluoropentanoic acid (全氟戊酸)	C ₅ HF ₉ O ₂	
Perfluorobutanoic acid (全氟丁酸)	C ₄ HF ₇ O ₂	
perfluorooctane sulfonate (全氟辛烷磺酸)	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	
Perfluorohexanoic sulfonate (全氟己烷磺酸)	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	
Perfluorobutanoic sulfonate (全氟丁烷磺酸)	C ₄ HF ₉ O ₃ S	

至較低毒性的短鍊型式，以減少長鍊 PFCs 被排放到環境中的總量。本研究整理出 PFCs 之相關化合物如表 2-2 所示。

其中全氟辛烷磺酸(PFOS)為工業上另一種常用的全氟化合物，由於全氟辛烷磺酸的碳-磺酸鍵(C-SO₃H)較 C-F 鍵結能力更強(149.6 kcal/mol)(Men, 2006)，加上氟原子的強拉電子效應，更增強鄰近化學鍵結的能力；除此之外，PFOS 具有比 PFOA 更多之 C-F 鍵(PFOA:15 C-F bonds, PFOS:17 C-F bonds)，因此，使得在許多工程方法應用上，PFOS 會比 PFOA 更難以降解。

3M公司從1960年代開始用電化學氟化反應法，生產含有磺酸根之全氟化合物，例如產量最大的全氟辛烷磺酸氟(perfluorooctanesulfonyl fluoride, POSF)。文獻指出，這些含有磺酸根之全氟化合物在自然降解或生物降解的最終過程都會轉變為較穩定的PFOS，因此PFOS在自然界中也存在相當多的數量。

PFOS因具有特殊的疏油性與疏水性，因此常被用於皮革業、紡織業、造紙業、傢俱與地毯的表面防污防水處理。此外，因為PFOS具有熱穩定性和化學穩定性，也被用來作為防火材料的塗層、滅火器填充材料；PFOS亦為一種介面活性劑，因此許多合成清潔劑甚至是洗髮用品都有其應用。

PFOS暴露至環境中的途徑可分為直接暴露跟間接暴露，間接暴露可由含有磺酸根之全氟化合物等前驅物質在環境中轉變為PFOS。

由於PFOS結構上與PFOA相近，因此也同樣具有POPs的特性：持久性方面，PFOS不易被生物降解、水解與光解，因此在環境中可以穩定存在相當長的時間；生物累積性方面，PFOS的BCF估計值為56，顯示PFOS有中等程度的生物累積性；毒性方面，動物實驗指出PFOS可能導致減小胎兒體型、致發育持緩、免疫系統減弱以及生殖異常；長距離傳輸方面，從佛羅里達州、加利福尼亞州、阿拉斯加州、波

羅地海、北極海域群島和加拿大海域群島等海域所採集包含北極熊在內的動物血液樣本中都能檢測出高濃度的 PFOS。

PFOS 在動物實驗中已證實許多毒性症狀，如上述之致減小胎兒體型、致發育持緩、免疫系統減弱以及生殖異常，且大鼠的口服半數致死劑量 LD50 為 250 mg/kg，但至今尚未有人類致癌性報告提出。美國氟化物製造工人醫學調查在 1995 年及 1997 年的檢驗報告中均發現工人血清中含有 PFOS 存在(李維豐, 2006)，PFOS 亦會經由母體傳送給胎兒(Benjamin J. Apelberg, 2007)。

目前國際上並無完整的 PFOS 管理策略，但由於 PFOS 對環境衝擊的相關報告增加，許多國家已提出建議，如英國環境部公布停用 PFOS 及可能產生 PFOS 的前驅物質草案，並建議歐盟禁用；挪威污染控制局計劃將包含磺酸根之全氟化物之廢棄物列為有害廢棄物；此外，美國與聯合國也提出建議，將全氟烷基磺酸鹽列為持久性有機污染物加以管制。

2-2 臭氧高級氧化處理方法介紹

高級氧化處理是利用各種物理或化學程序，如 O_3 、 O_3/UV 、 O_3/H_2O_2 或 Fenton 法等程序產生 $OH\cdot$ 以降解污染物(Schröder and Meesters, 2005)， $OH\cdot$ 之氧化還原電位為 2.8 volts，具有相當強的氧化能力，因此能有效破壞污染物以達到降解之目的。

臭氧氧化處理方法為現今熱門的高級氧氣處理程序之一，其使用於水處理程序主要是因為臭氧具有強氧化能力與消毒的功能。工業上常用空氣或氧氣通入高壓電弧產生臭氧。臭氧的強氧化能力主要是因為臭氧溶於水中之氧化還原電位為 2.07 eV；且當臭氧溶於水中，經過一連串自由基反應而產生氧化還原電位更高的

氫氧自由基，能有效的攻擊破壞有機污染物。臭氧在水中分解污染物的反應途徑可分為兩種：(1) 臭氧直接與污染物反應，又稱為直接反應；(2) 臭氧在水中分解產生氫氧自由基，由 $\text{OH}\cdot$ 與污染物反應，稱為間接反應(Hoigné and Bader, 1976)。文獻指出，臭氧在 $\text{pH} \leq 7$ 時以直接反應為主， $\text{pH} > 7$ 則以間接反應為主，氫氧自由基相較於臭氧有較低的選擇性、較高的氧化能力與較快的反應速率(Stahelln and Holgne, 1982)。

影響臭氧在水中含量的因素主要有：(1) 溫度；(2) pH 值；(3) 溶解固體濃度；(4) 有機物含量 (LenntechBV, 1998)，於以下逐一介紹。

(1) 溫度

溫度對臭氧在水中的半衰期有顯著的影響，溫度愈高臭氧愈不穩定，例如臭氧在水中($\text{pH}=7$)， 15°C 之半生期為 30 分鐘， 20°C 之半生期為 20 分鐘， 25°C 之半生期為 15 分鐘，顯示溫度愈高，臭氧之半生期愈短。

(2) pH 值

臭氧在水中會部分降解成氫氧自由基，當pH值增加，所形成的氫氧自由基亦會增加。pH上升時，水中會存在較多的氫氧根離子(hydroxide ions, OH^-)，如下列方程式(式2-1~2-2)所示(Elovitz, 2006)，氫氧根離子會引發臭氧降解成氫氧自由基：



式 2-1 中所形成的 $\text{O}_2\cdot^-$ 會引發一連串的自由基反應，形成更多的 $\text{OH}\cdot$ 。而 $\text{OH}\cdot \leftrightarrow \text{O}\cdot^- + \text{H}^+$ 之 $\text{Pka} = 11.9$ (Beltran, 1998)，當 pH 大於 12 時，反應向右進行，

反而抑制氫氧自由基之穩態濃度，因此本研究將反應 pH 控制在 7~11.9 之間，確認機制為氫氧自由基反應。此外，pH 值亦會影響碳酸系統的平衡，進而影響自由基抑制離子 CO_3^{2-} 的濃度使臭氧反應速率改變 ($\text{pka HCO}_3^{2-}/\text{CO}_3^{2-} = 10.3$)，碳酸系統影響臭氧氧化能力之細部說明於(3)中介紹。

(3) 溶解固體濃度

水中溶解的臭氧能與許多物質反應，例如有機化合物、病毒、細菌等，這些物都可能導致臭氧分解。

臭氧在水中降解成氫氧自由基反應速率，取決於水中溶解的物質由圖可得知，水中溶解固體濃度愈低的水體，能讓臭氧在水中有更長的半生期。臭氧程序中，我們常用式 2-3 計算其抗氧化能力(scavenging capacity)，代表自由基抑制劑(radical scavenger)與 $\text{OH}\cdot$ 反應性之強弱，或中斷自由基連鎖反應之能力。

$$k_{\text{OH-DOC}}[\text{DOC}] + k_{\text{OH-HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-] + k_{\text{OH-CO}_3^{2-}}[\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{式 2-3})$$

式 2-3 中， $[\text{HCO}_3^-]$ 與 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 由水體之酸鹼度所決定，高 pH 值狀態下會造成空氣中二氧化碳溶於水中，導致 $[\text{HCO}_3^-]$ 與 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 增加，進而影響臭氧之氧化能力 (Liao, 2001)。

一般 PFOA 廢水大多由高科技廠排放，其製程中多使用純水，不易有 $[\text{HCO}_3^-]$ 與 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 偏高的情形，因此本研究暫不考慮 $[\text{HCO}_3^-]$ 與 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 對臭氧處理程序所造成的影響。

(4) 有機物含量

天然有機物(natural organic material, NOM)普遍存在於自然水體當中，一般量

測單位以 mg/L DOC (dissolved organic carbon)或 TOC (total organic carbon)表示。NOM 在水中會影響色度和氣味，臭氧也被廣泛應用於去除 NOM。天然水體中之 NOM 濃度約為 0.2~10 mg/L 之間，工業廢水則可能高達數百 mg/L。天然有機物中含有大量的有機碳，而有機碳可直接與臭氧反應，或是與氫氧自由基反應而抑制氫氧自由基之穩態濃度(Westerhoff, 1999)，因此 NOM 亦為普遍公認的自由基抑制劑(radical scavengers)。

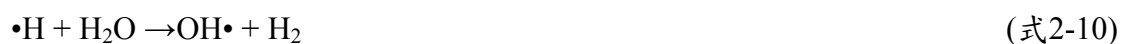
此外，文獻指出， H_2O_2 的存在能增加 $OH\cdot$ 的穩態濃度(steady concentration)，提升污染物被降解去除的效率，其機制可由下列方程式(式 2-4~2-7)表示(Elovitz and Gunten, 1999)：



2-3 超音波反應機制與原理

超音波定義為頻率在 20,000 Hz 以上之聲波能量，其在介質中作用時會扮隨物理現象與化學反應。超音波在水中將污染物斷鍵或裂解的現象稱為sonication，其中包含氣穴現象(cavitation)(Riesz et al., 1985)。氣穴現象可分成stable與transient兩種型態：stable是指水中氣泡藉由音波能量在水中振盪；而transient則是因超音波能量使水分子產生壓力擠壓，進而使水中微小氣泡崩壞(collapsing)，而微小氣泡崩壞的過程會在氣泡與液體介面產生高溫高壓(> 3,000°K 與 > 10,000 bar，又 1 bar

$= 10^5 \text{ Pa}$ ，約等於一大氣壓)，此高溫高壓可將化學物質斷鍵或裂解。此外，超音波能量能直接將水分子鍵結打斷產生更多氫氧自由基，因此許多文獻指出超音波場源結合高級氧化處理程序能得到更佳的處理效率。超音波在水中產生氫氧自由基的機制可由下列方程式(式2-8~2-14)表示(蔡家弘, 2008)：



2-4 處理全氟化物之相關文獻

去除 PFCs 之相關研究文獻，經整理如表 2-3：

表 2-3. 工程方法去除 PFCs 相關文獻

Table2-4. PFCs treatments

Method	Condition	Efficiency	Reference
Using persulfate as a photochemical oxidant	PFOA: 29.6 μ mole persulfate: 1.1 mmole Irradiation: 200 W Atmosphere: oxygen(0.48MPa) Temperature: 25°C Reaction time: 4 hr	PFOA: 99.9 %	Hori et al. 2005
Sonochemical decomposition	PFOA/PFOS: 10 mg/L Atmosphere: oxygen An oscillator power: 3 W/cm ² Temperature: 20°C Reaction time: 1 hr	PFOA: 60 % PFOS: 85 %	Moriwaki et al. 2005
Ozonation	PFOS: 20 mg/L Ozone generator:2.6gO ₃ /h pH: 11 Reaction time: 2 hour	PFOS: inefficient	Schröder and Meesters 2005
Ozone/H ₂ O ₂	PFOS: 20 mg/L Ozone generator:2.6gO ₃ /h H ₂ O ₂ : 3 mL /L sample (30%)	PFOS: inefficient	Schröder and Meesters 2005
Ozone/UV	PFOS: 20 mg/L Ozone generator:2.6gO ₃ /h Irradiation: 15 W pH: 11 Reaction time: 2 hr	PFOS: inefficient	Schröder and Meesters 2005

表 2-3. 工程方法去除 PFCs 相關文獻(續)

Table2-4. PFCs treatments (continued)

Method	Condition	Efficiency	Reference
Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	PFOS: 20 mg/L H_2O_2 : 5 mL /L sample (30%) FeSO_4 : 500mg pH: 3.5 Reaction time: 2 hr	PFOS: inefficient	Schröder and Meesters 2005
Zerivalent iron subcritical water	in PFOS: 3.72 μmole Iron powder conc.: 9.6 mmole Temperature: 350°C Reaction time: 6 h	PFOS: 99.9%	Hori et al. 2006
Photodegradation by 185nm UV light	PFOA: 25 mg/L Temperature: 40°C Reaction time: 2 hr	PFOA : 61.7 %	Chen et al. 2007
Reductive defluorination	Ti^{3+} -citrate: 36 mM Carbonate buffer: 85 mM Temperature: 70°C pH: 9 Reaction time: 7 day	PFOS: 89 %	Ochoa-Herrer a et al. 2008
Photodegradation 254nm UV/ Fe^{3+}	by PFOA: 48 μM Fe^{3+} : 80 μM Irradiation : 254nm UV light Atmosphere : oxygen Reaction time: 250 min	PFOA: 80.2 %	Wang et al. 2008
sonolysis	12 μM of PFOA and 10 μM of PFOS 618 kHz at 250 W/L under Ar at 10 °C. Reaction time: PFOA 2 hr and PFOS 3 hr	PFOA: 99 % PFOS: 99 %	Vecitis et al. 2008
Sonication assisted UV photolysis	oscillator power: 40 kHz, 500W 185nm UV 16W	PFOA: 64 %	Sri et al. 2009

許多文獻指出PFCs因其特殊之C-F鍵結，使得工程方法上不易降解之，研究甚至指出，PFOS無法利用高級氧化處理程序如臭氧、臭氧/H₂O₂、臭氧/UV去除降解 (Schröder and Meesters, 2005)，但其實驗均只使用單一臭氧劑量，無法確定更高濃度之臭氧是否有能力降解PFOA或PFOS等全氟化合物，因此本實驗將在鹼性條件下，使用不同濃度與劑量之臭氧試圖探討OH•降解PFOA、PFOS之可能性。



第三章 實驗方法與材料

3-1 實驗內容與項目

本研究利用鹼性臭氧系統程序外加超音波場源震盪，其中超音波場源使用 40 kHz 頻率 500 W 功率震盪，臭氧系統使用 5000 Volts 電弧電擊 99.9 % 氧氣，以不同輸入功率調整輸出臭氧濃度，並調整 pH 值與加入不同濃度之 H_2O_2 、humic acid 來調整參數，嘗試找出其最佳操作條件與反應機制。

臭氧處理程序中，分為酸性條件(pH 5~6)下之臭氧直接反應，與鹼性條件下(pH 11)之氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)反應，其數量影響本次實驗效率的高低，因此本研究試圖提高氫氧自由基產生量：(1)調整 pH 值使操作環境為鹼性，有利 $\text{OH}\cdot$ 生成，(2)加入 H_2O_2 輔助生成更多 $\text{OH}\cdot$ (3)使用外加超音波場源，藉此降解去除本研究之目標污染物—全氟碳化物(PFCs)。

研究流程如圖 3-1 所示，超音波結合臭氧系統實驗中，先確定控制實驗，控制實驗分別為反應器吸附實驗與揮發實驗，其後進入臭氧直接反應實驗，最後進入鹼性臭氧去除反應實驗。鹼性臭氧反應實驗先探討不同濃度之臭氧對 PFOA 降解的影響，再分別進行機制實驗、鹼性臭氧外加超音波與 PFOA 初始濃度影響實驗。機制實驗原理為改變 $\text{OH}\cdot$ 之穩態濃度，可利用添加 H_2O_2 與有機碳達到其目的。最後再將最經濟有效之操作參數套用處理 PFOS 與實廠廢水。

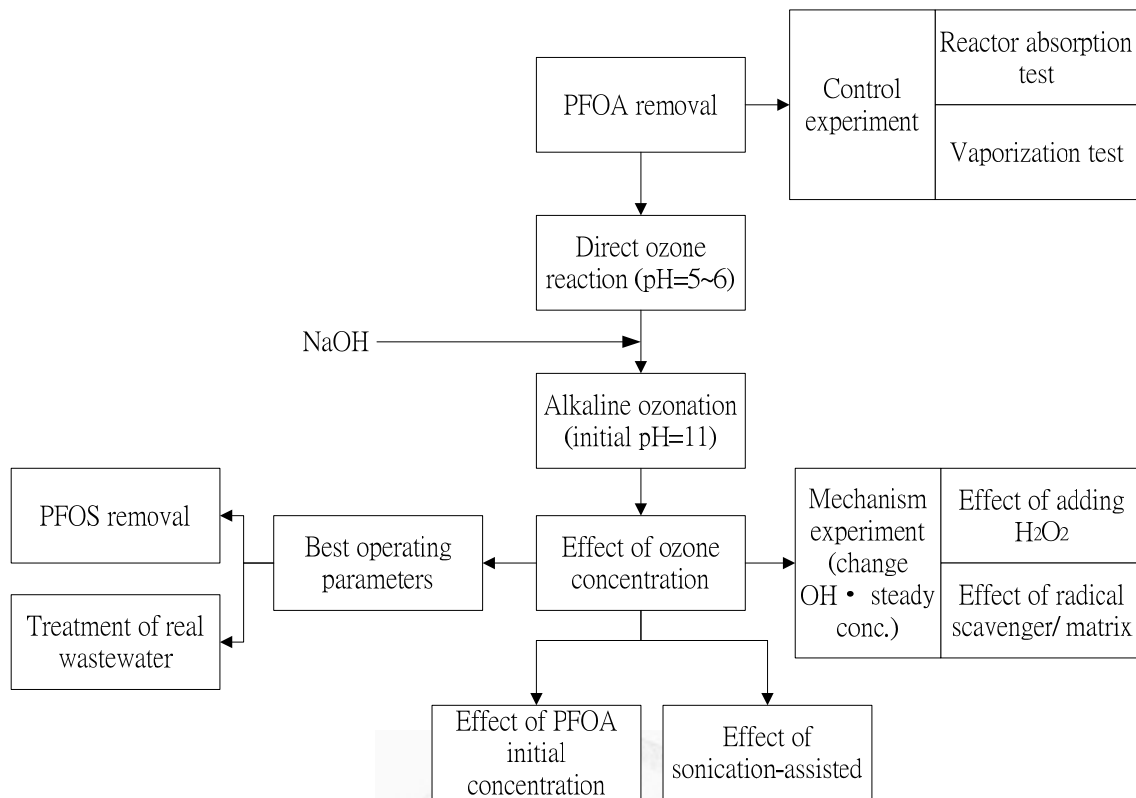


圖 3-1. 鹼性臭氧系統去除水中全氟碳化物之研究流程

Figure 3-1. Experimental flowchart

為使所有樣品擁有較高的一致性，本實驗採樣流程如圖 3-2 所示，進入鹼性臭

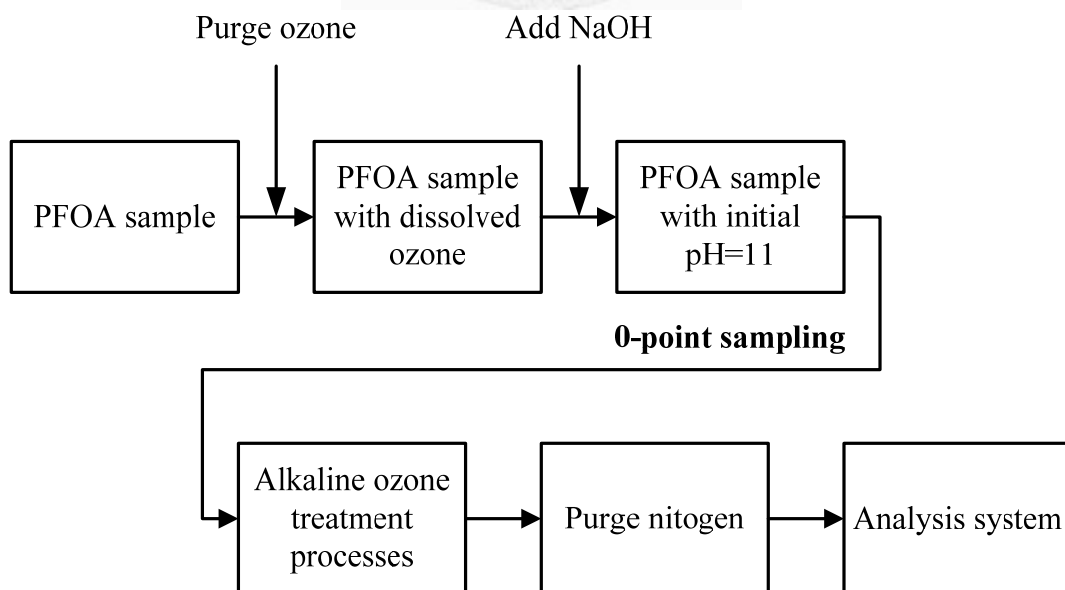


圖 3-2. 本研究之採樣流程示意圖

Figure 3-2. Sampling flowchart

氧處理程序前，樣品先用臭氧曝氣 10 分鐘，再加入氫氧化鈉調整 pH 值；鹼性臭氧程序處理後之樣品均通入氮氣 3 分鐘以驅趕殘餘之溶臭氧。此法可確保所有樣品均與臭氧、氮氣接觸，避免影響分析結果。

3-1-1 控制實驗(吸附、酸鹼值影響)

表 3-1. 控制實驗操作參數
Table 3-1. Control experiments

Parameter	
Target compound initial concentration	50 ppb
Ozone concentration	2.5 wt%、9.5 wt %
Initial pH	No adjusting、Initial pH=11
Matrix	No
H ₂ O ₂	No
Sample intervals	0、1、2、3、and 4 h
and other parameters to measure	target compound and pH value

實驗目的：

吸附實驗之實驗目的為測試 PFOA 是否會被玻璃製反應器、鋁合金曝器管、超音波發射探頭吸附而影響濃度

酸鹼值影響實驗目的為觀察未調整 pH 值(初始 pH 值約 5~6)之臭氧直接反應是否能降解 PFOA。

實驗步驟：

(1) 配製 50 ppb 之目標污染物水溶液於 1 L 反應槽中，以恆溫水浴槽控制反應器內

溶液之溫度至 25°C，酸鹼值對照組分別為不控制 pH (約 pH 5~6)與加入氫氧化鈉調整 pH 值至 11±0.5，並使用電磁攪拌機均勻混合。

- (2) 開啟臭氧製造機，臭氧濃度分別為 2.5 wt%與 9.5 wt%，並使用電磁攪拌機持續混合，於反應時間 0、1、2、3、4 小時取樣，以 PP 材質塑膠滴管採樣，體積為 3 mL，置於 PP 材質之試管中。
- (3) 樣品通入氮氣 3 分鐘以驅趕殘餘之溶臭氧，取樣至樣品瓶中，樣品以 4°C 環境中保存。
- (4) 分析前將樣品靜置至室溫，再以 HPLC-MS/MS 分析目標污染物濃度。



3-1-2 臭氧濃度實驗

表 3-2. 臭氧濃度實驗操作參數

Table3-2. Effect of ozone concentration

Parameter	
Target compound initial concentration	50 ppb
Ozone concentration	0、2、2.5、7、9.5 and 10.5 wt %
Initial pH	11
Matrix	No
H ₂ O ₂	No
Sample intervals	0、1、2、3 and 4 h
and other parameters to measure	target compound and pH value

實驗目的：

此實驗目的為觀察不同臭氧濃度對 PFOA 降解效率之影響，並使用純氧曝氣觀察 PFOA 是否會因曝氣揮發而影響實驗結果。

實驗步驟：

- (1) 配製 50 ppb 之目標污染物水溶液於 1 L 反應槽中，以恆溫水浴槽控制反應器內溶液之溫度至 25°C，使用臭氧曝氣 10 分鐘後反應溶液加入氫氧化鈉調整 pH 值至 11 ± 0.5 ，並使用電磁攪拌機均勻混合。
- (2) 開啟臭氧製造機，臭氧濃度分別為 0 wt% (即通入純氧)、2 wt%、2.5 wt%、7 wt%、9.5 wt%、10.5 wt%，並使用電磁攪拌機持續混合，於反應時間 0、1、2、3、4 小時取樣，以 PP 材質塑膠滴管採樣，體積為 3 mL，置於 PP 材質之試管中。
- (3) 樣品通入氮氣 3 分鐘以驅趕殘餘之溶臭氧，取樣至樣品瓶中，樣品以 4°C 環境中保存。
- (4) 分析前將樣品靜置至室溫，再以 HPLC-MS/MS 分析目標污染物濃度。

3-1-3 臭氧添加過氧化氫(O₃/H₂O₂)實驗

表 3-3. 臭氧添加過氧化氫實驗操作參數

Table 3-3. Effect of H₂O₂ concentration

Parameter	
Target compound initial concentration	50 ppb
Ozone concentration	2.5 wt %
Initial pH	11
Matrix	No
H ₂ O ₂	5、10、20 molar% H ₂ O ₂
Sample intervals and other parameters to measure	0、15、30、60、120 min PFCs (target compound and short-chain group), pH value, Fluoride ion concentration

實驗目的：

本實驗目的為增加 OH•之穩態濃度(steady concentration)，以驗證 OH•是否確實對 PFOA 有降解作用。

實驗步驟：

- (1) 配製 50 ppb 與 O₃/H₂O₂ 莫耳濃度比為 5 %、10 %、20 %之目標污染物水溶液於 1 L 反應槽中，以恆溫水浴槽控制反應器內溶液之溫度至 25°C，使用臭氧曝氣 10 分鐘後反應溶液加入氫氧化鈉調整 pH 值至 11±0.5，並使用電磁攪拌機均勻混合。
- (2) 開啟臭氧製造機，臭氧濃度為 2.5 wt%，並使用電磁攪拌機持續混合，於反應時間 0、15、30、60、120 分鐘取樣，以 PP 材質塑膠滴管採樣，體積為 3 mL，

置於 PP 材質之試管中。

(3) 樣品通入氮氣 3 分鐘以驅趕殘餘之溶臭氣，取樣至樣品瓶中，樣品以 4°C 環境中保存。

(4) 分析前將樣品靜置至室溫，再以 HPLC-MS/MS 分析目標污染物濃度。

3-1-4 自由基抑制(Radical scavenger)與基質影響(Matrix effect)實驗

表 3-4. 自由基抑制與基質影響實驗操作參數

Table 3-4. Radical scavenger/Matrix effect

Parameter	
Target compound initial concentration	50 ppb
Ozone concentration	2.5、9.5 wt %
Initial pH	11
Matrix	Humic acid 15 mg/L
H ₂ O ₂	No
Sample intervals	2.5 wt% ozone: 0、15、30、60、120 min
	9.5 wt% ozone: 0、1、2、3 and 4 h
Other parameters to measure	Target compound and pH value

實驗目的：

本實驗加入 humic acid 抑制 OH•，以驗證 OH• 是否確實對 PFOA 有降解作用，並觀察基質對鹼性臭氧處理 PFOA 的影響。

實驗步驟：

- (1) 配製 50 ppb 與 15 mg/L humic acid 之目標污染物水溶液於 1 L 反應槽中，以恆溫水浴槽控制反應器內溶液之溫度至 25°C，使用臭氧曝氣 10 分鐘後反應溶液加入氫氧化鈉調整 pH 值至 11 ± 0.5 ，並使用電磁攪拌機均勻混合。
- (2) 開啟臭氧製造機，臭氧濃度分別為 2.5 wt%、9.5 wt%，並使用電磁攪拌機持續混合，臭氧濃度 2.5 wt% 於反應時間 0、15、30、60、120 分鐘取樣；臭氧濃度 9.5 wt% 於反應時間 0、1、2、3、4 小時取樣，以 PP 材質塑膠滴管採樣，體積為 3 mL，置於 PP 材質之試管中。
- (3) 樣品通入氮氣 3 分鐘以驅趕殘餘之溶臭氧，使用 0.2 μm 之濾膜過濾後取樣至樣品瓶中，樣品以 4°C 環境中保存。
- (4) 分析前將樣品靜置至室溫，再以 HPLC-MS/MS 分析目標污染物濃度。

3-1-5 初始濃度影響實驗

表 3-5. 初始濃度影響實驗操作參數
Table 3-5. Effect of initial concentration

Parameter	
Target compound initial concentration	50 ppb, 5 ppm
Ozone concentration	2.5、9.5 wt %
Initial pH	11
Matrix	No
H ₂ O ₂	No
Sample intervals	2.5 wt% ozone: 0、15、30、60、120 min
	9.5 wt% ozone: 0、1、2、3 and 4 h
Other parameters to measure	Target compound, pH value

實驗目的：

本實驗目的為觀察 PFOA 水溶液之初始濃度是否會影響鹼性臭氧處理 PFOA 之效率。

實驗步驟：

- (1) 配製 50 ppb、5 ppm 之目標污染物水溶液於 1 L 反應槽中，以恆溫水浴槽控制反應器內溶液之溫度至 25°C，使用臭氧曝氣 10 分鐘後反應溶液加入氫氧化鈉調整 pH 值至 11±0.5，並使用電磁攪拌機均勻混合。
- (2) 開啟臭氧製造機，臭氧濃度分別為 2.5 wt%、9.5 wt%，並使用電磁攪拌機持續混合，臭氧濃度 2.5 wt% 於反應時間 0、15、30、60、120 分鐘取樣；臭氧濃度 9.5 wt% 於反應時間 0、1、2、3、4 小時取樣，以 PP 材質塑膠滴管採樣，體積

為 3 mL，置於 PP 材質之試管中。

(3) 樣品通入氮氣 3 分鐘以驅趕殘餘之溶臭氣，取樣至樣品瓶中，樣品以 4°C 環境中保存。

(4) 分析前將樣品靜置至室溫，再以 HPLC-MS/MS 分析目標污染物濃度。

3-1-6 外加超音波場源影響實驗

表 3-6. 外加超音波場源實驗操作參數

Table 3-6. Effect of ultrasonication

Parameter	
Target compound initial concentration	50 ppb
Ozone concentration	0、2.5 wt %
Initial pH	11
Matrix	humic acid 0 and 15 mg/L
H ₂ O ₂	No
Sample intervals and other parameters to measure	0、15、30、60、120 min PFCs (target compound and short-chain group), pH value and Fluoride ion concentration

實驗目的：

本實驗目的為觀察外加超音波場源震盪對鹼性臭氧方法處理 PFOA 的影響。

實驗步驟：

(1) 分別配製 50 ppb 於去離子水與 50 ppb + 15 mg/L humic acid 之目標污染物水溶

液於 1 L 反應槽中，以恆溫水浴槽控制反應器內溶液之溫度至 25°C，使用臭氧曝氣 10 分鐘後反應溶液加入氫氧化鈉調整 pH 值至 11±0.5，並使用電磁攪拌機均勻混合。

- (2) 同時開啟超音波振盪機與臭氧製造機，臭氧濃度為 0 wt% (即通入純氧)、2.5 wt%，並使用電磁攪拌機持續混合，於反應時間 0、15、30、60、120 分鐘取樣，以 PP 材質塑膠滴管採樣，體積為 3 mL，置於 PP 材質之試管中。
- (3) 樣品通入氮氣 3 分鐘以驅趕殘餘之溶臭氧，取樣至樣品瓶中，樣品以 4°C 環境中保存。
- (4) 分析前將樣品靜置至室溫，再以 HPLC-MS/MS 分析目標污染物濃度。

3-1-7 實場廢水操作實驗

表 3-7. 實廠廢水操作實驗操作參數

Table 3-7. Treatment of real wastewater

Parameter	
Target compound	PFOA and PFOS in real wastewater
Ozone concentration	2.5 wt %
Initial pH	11
Matrix	No
H ₂ O ₂	No
Sample intervals	0、15、30、60、120、180、240、300、360 min
and other parameters to measure	target compound and pH value

實驗目的：

本實驗目的為探討鹼性臭氧用於實廠廢水之可能性，並與 DI water 配製之對照組比較其優劣，進而提出投用於實廠處理的良好操作參數。

實驗步驟：

- (1) 將 1 L 之實廠廢水置於於反應槽中，以恆溫水浴槽控制反應器內溶液之溫度至 25°C，反應溶液加入氫氧化鈉調整 pH 值至 11 ± 0.5 ，並使用電磁攪拌機均勻混合。
- (2) 開啟臭氧製造機，臭氧濃度為 2.5 wt%，並使用電磁攪拌機持續混合，於反應時間 0、15、30、60、120、180、240、300、360 分鐘取樣，以 PP 材質塑膠滴管採樣，體積為 3 mL，置於 PP 材質之試管中。
- (3) 樣品通入氮氣 3 分鐘以驅趕殘餘之溶臭氧，使用 0.2 μm 之濾膜過濾後取樣至樣品瓶中，樣品以 4°C 環境中保存。
- (4) 分析前將樣品靜置至室溫，再以 HPLC-MS/MS 分析目標污染物濃度。

3-2 實驗材料與器材

3-2-1 藥品

本實驗所使用的藥品如下，其餘補充說明於表 3-8：

1. 全氟辛酸(perfluorooctanoic acid)：>99%，Sigma-Aldrich，德國製。
2. 全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid)：99%，Sigma-Aldrich，德國製。
3. 全氟己酸(perfluorohexanoic acid)：>97%，Fluka，美國製。
4. 全氟戊酸(perfluoropentanoic acid)：Fluka，美國製。
5. 全氟丁酸(perfluorobutanoic acid)：Fluka，美國製。
6. 全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate)：Fluka，美國製。
7. 全氟己烷磺酸(perfluorohexanoic sulfonate)：Fluka，美國製。
8. 全氟丁烷磺酸(perfluorobutanoic sulfonate)：Fluka，美國製。
9. 氟離子標準品(fluoride standard)：99.99%，High-Purity Standards，美國製。
10. 氫氧化鈉(sodium hydroxide，NaOH)：Nacalai Tesque，日本製。
11. 過氧化氫(hydrogen peroxide，H₂O₂)：30%，KATAYAM chemical，日本製。
12. 腐植酸(humic acid，HA)：Sigma-Aldrich，德國製。

12. 醋酸銨(ammonium acetate)：7.5M，Sigma-Aldrich，德國製。

13. 甲醇(methyl alcohol，MeOH)：99.9%，J.T. baker。

14. 去離子水(de-ionized water)：Milli-Q，18.2MΩ/cm @25°C，Millipore，美國製。

表 3-8. 標準品列表

Table 3-8. Standard compounds used

Compounds	Acronym	Carbon counts	Chemical formula	CAS number
Perfluoroalkyl sulfonates	PFASs			
Perfluorobutanoic sulfonate	PFBS	4	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ ⁻	108427-52-7
Perfluorohexanoic sulfonate	PFHxS	6	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ ⁻	3871-99-6
perfluorooctane sulfonate	PFOS	8	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ ⁻	2795-39-3
Perfluoroalkyl carboxylates	PFCAs			
Perfluorobutanoic acid	PFBA	4	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH	375-22-4
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	5	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH	2706-90-3
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	6	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH	307-24-4
perfluoroheptanoic acid	PFHpA	7	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH	375-85-9
perfluorooctanoic acid	PFOA	8	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	335-67-1

3-2-2 儀器器材

1. 反應槽：雙層玻璃夾層，台灣製。
2. 恆溫循環水槽：Firstek Scientific B206，台灣製。
3. 超音波振盪機：Branson 2000LPt，40 kHz/500 W，墨西哥製。
4. 臭氧產生機：Ozonia，瑞士製。
5. 高效能液相層析串聯質譜儀(HPLC-MS/MS)：Agilent 1200 series - AppliedBiosystems API4000，美國製。
6. 離子層析儀：Dionex DX300，美國製。
7. 溶臭氧計：Orbisphere laboratories model 3600 analyzer。



3-3 實驗設備

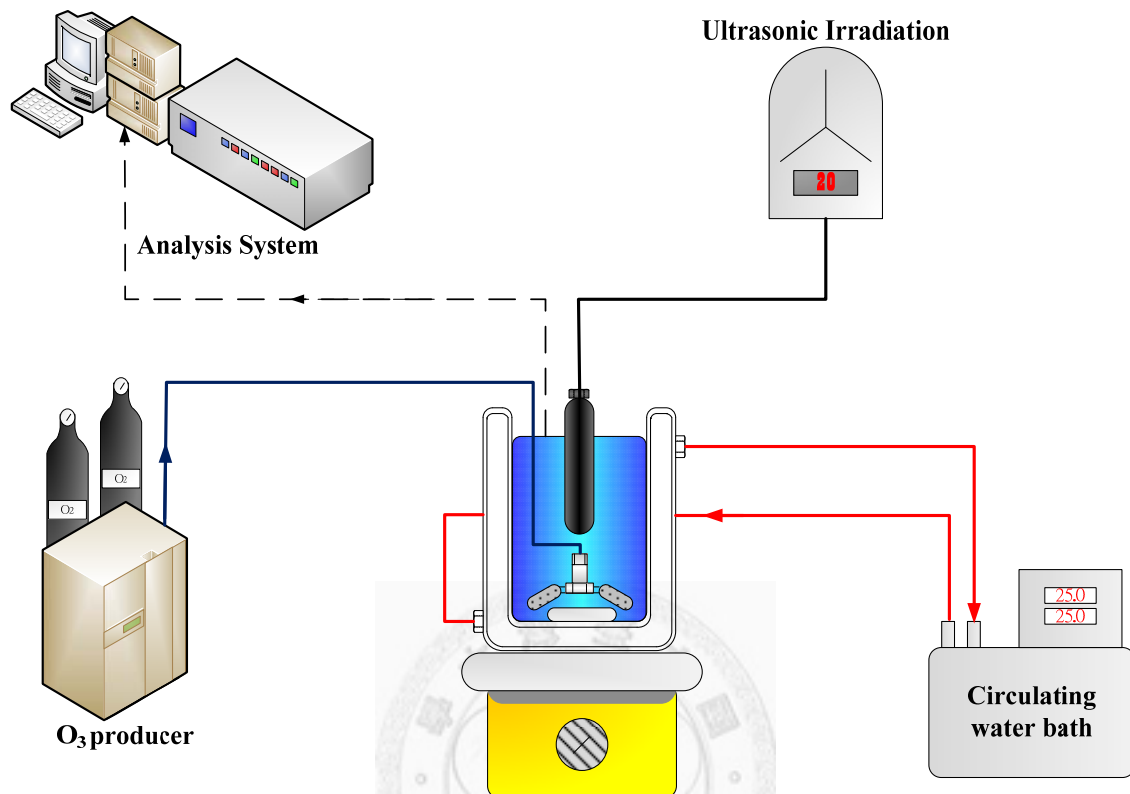


圖 3-3. 實驗設備圖
Figure 3-3. Instruments setup

如圖 3-3 所示，本研究之實驗設備為多種儀器之組合，所有儀器一並置於通風櫥操作，於以下逐一說明。

1. 反應槽：玻璃材質之雙層夾層容器，外層可通入恆溫水浴槽之循環水以控制反應溫度，槽頂開口放置鋁合金臭氧曝氣管、pH 計、超音波發射場源乳化探頭，總體積為 1 L。
2. 恆溫水浴槽：持續控制溫度，使反應槽內溶液之溫度為 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。
3. 電磁攪拌器：利用磁石攪拌使反應溶液均勻混合。

4. 臭氧產生機：將純氧通入臭氧產生機，利用高壓電弧將氧氣轉變為臭氧，並可透過面板控制輸入功率以調整臭氧濃度，本實驗之操作參數如表 3-9 所示。
5. 超音波振盪機：為頻率 40 kHz、功率 500 W 之超音波震盪機，透過超音波乳頭化探頭將超音波震盪能量導入反應溶液中，以與臭氧系統結合。
6. 分析系統：樣品以 HPLC-MS/MS 分析 PFCs 與 IC 分析氟離子。

表 3-9. 臭氧產生機操作參數
Table 3-9. Ozone generator operating parameter

Generator type	OZONIA OZAT CFS-1-2G
Feed gas	Oxygen
Inlet pressure	2 bar
Outlet pressure	1 bar
Gas flow rate	4.2 L/min

Reference: OZONIA operating manual.

3-4 分析方法與儀器

3-4-1 高效能液相層析串聯質譜儀 (HPLC-MS/MS)

高效能液相層析串聯質譜儀用以分析 PFOA 具有良好的感度，得到較佳的定性與定量效果與提高訊號/雜訊比(S/N ratio)。

本研究使用的高效能液相層析串聯質譜儀分別由 Angilent 1200 series HPLC 與 Applied Biosystems API4000 Triple Quadrupole MS/MS 組態，並搭配電灑游離法 (Electrospray ionization, ESI)離子源。

1. HPLC 系統：

- (1) 層析管柱：Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C18 4.6×150 mm，5 μm pore size
- (2) 移動相A：去離子水含1 mM 醋酸銨
- (3) 移動相B：甲醇含1 mM 醋酸銨
- (4) 清洗溶劑：純甲醇
- (5) 流速：1.0 mL/min
- (6) 樣品注入量：20 μL
- (7) 樣品溫度：室溫
- (8) 分析時間：7 分鐘
- (9) 管柱壓力：約1200~2200 psi

- (10) 液相層析梯度沖提條件：
- 0 min → phase A 63 %, phase B 37 %
 - 0.4 min → phase A 50 %, phase B 50 %
 - 0.8 min → phase A 20 %, phase B 80 %
 - 4.8 min → phase A 5 %, phase B 95 %
 - 5.0 min → phase A 63 %, phase B 37 %
 - 7.0 min → phase A 63 %, phase B 37 %

2. MS/MS 系統：

- (1) 離子源模式：負離子電灑游離法模式(-ESI)

- (2) Ion spray voltage：-4.5 kV

- (3) Curtain Gas (CUR)：10

- (4) Gas 1 (GS1)：50

- (5) Gas 2 (GS2)：60

- (6) 溫度：500°C

- (7) Interface Heater (ihe)：ON

- (8) Collisionally Activated Dissociation (CAD)：5

其原理主要為程序為層析、離子化、質量分析、離子偵測。樣品注入系統後，由 HPLC 分離層析使不同化合物具有不同的停留時間(retention time)，再進入離子源產生離子化現象，由質量分析器篩選目標化合物的母離子(precursor ion)進入碰撞室，母離子撞擊高壓氮氣而產生電荷碎片之子離子(product ion)，在由第二個質量分析器分析質荷比(mass-to-charge ration, m/z)，最後由不同 m/z 分別繪出質譜圖。每一種待測樣品監測 2 個 MRM 離子對，以定性與定量。

3-4-2 離子層析儀 (Ion Chromatography)

離子層析儀用以進行氟離子濃度之分析，測量 PFOA 降解過程中，其中間產物之氟鍵結被破壞的程度。

其原理為當水樣中的離子隨流洗液流經層析管柱時，會因離子與管柱中之離子交換樹脂分離，分離後之陰離子再流經高容量陽離子交換樹脂抑制裝置，形成高導電度形態，最後使用導電度偵測器分析訊號顯示，配合其滯留時間(retention time)與訊號波峰面積(peak area)定性與定量。本研究使用的離子層析儀規格與操作方法如下：



- (1) 機型：Dionex DX300
- (2) 層析管柱：IonPac AG12A 4×50 mm與AS12A 4×200 mm
- (3) 流速：1.2 mL/min
- (4) 流洗液：2.7 mM Na₂CO₃/0.3 mM NaHCO₃
- (5) 樣品注入量：20 μL
- (6) 管柱壓力：約 1660~1990 psi

第四章 結果與討論

4-1 控制實驗 - 反應器吸附實驗

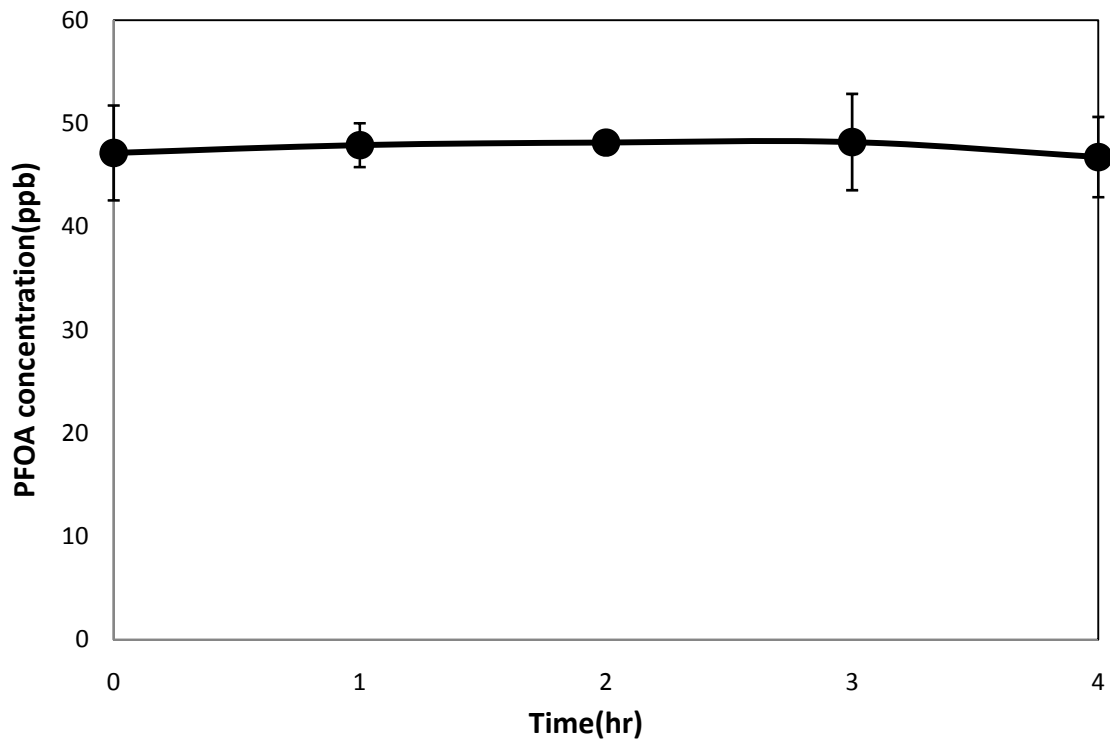


圖 4-1. 儀器器材吸附實驗 (initial pH=11)

Figure 4-1. Reactor absorption test (initial pH=11)

本研究之所有實驗均重覆三次以增加可信度，並標示誤差值(error bar)於圖上。

圖 4-1 為本研究使用之儀器與器材對 PFOA 吸附性之測試，實驗使用 50 ppb 之 PFOA 水溶液並加入氫氧化鈉調整 pH 至 11，置於反應容器中 4 小時。此實驗目的在於測試 PFOA 是否會被玻璃製反應器、鋁合金曝器管、超音波發射探頭吸附而影響濃度。

實驗結果顯示 PFOA 經過 4 小時持續攪拌放置於反應器內並沒有明顯的被吸附現象，可以忽略之。

4-2 臭氧直接反應(pH=5~6)實驗

在酸性條件下，臭氧多以 O_3 形態進行直接反應。本實驗使用50 ppb之PFOA水溶液，其酸鹼值約為5~6，直接通入臭氧以測試臭氧直接反應是否能降解PFOA。

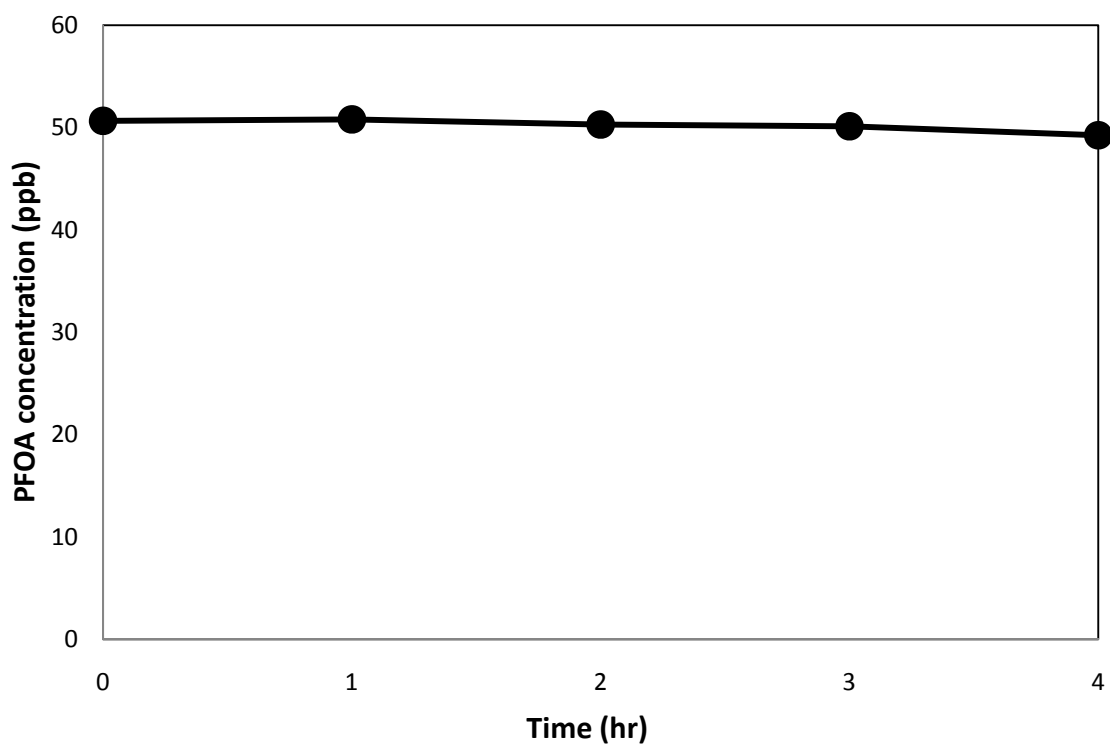


圖 4-2. 臭氧處理 PFOA (ozone: 2.5 wt%, initial pH=5~6)
Figure 4-2. PFOA ozonation (ozone: 2.5 wt%, initial pH=5~6)

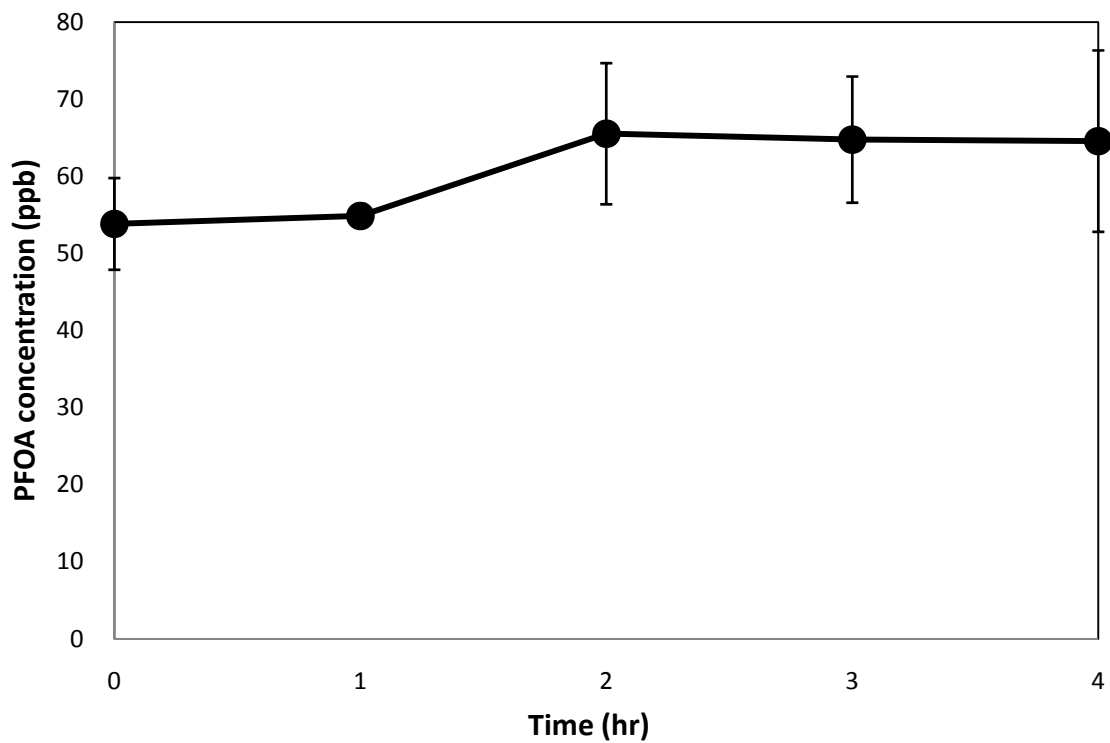


圖 4-3. 臭氧處理 PFOA (ozone: 9.5 wt%, initial pH=5~6)

Figure 4-3. PFOA ozonation (ozone: 9.5 wt%, initial pH=5~6)

圖 4-2 與圖 4-3 分別為使用 2.5 wt% 與 9.5 wt% 之臭氧通入 50 ppb 之 PFOA 水溶液(初始 pH 約為 5~6)，實驗過程持續使用電磁攪拌器攪拌均勻。

結果顯示，未調整 pH 值之臭氧直接反應，經過 4 小時反應時間後，無法有效降解 PFOA，證明臭氧直接反應對 PFOA 的去除是無效的。本研究團隊曾嘗試使用加壓臭氧系統降解 PFOA，但在中性或酸性條件下，臭氧亦無法直接降解去除 PFOA(邱培森，2009)。

4-3 臭氧濃度實驗

4-2節中之實驗結果顯示，未調整pH值之臭氧直接反應無法有效去除水中PFOA，因此本研究使用氫氧化鈉調整pH值至鹼性(初始pH=11)，以臭氧間接反應(產生OH•與污染物反應)進行，觀察是否能有效去除水中PFOA。

表4-1為此節中所用之臭氧產生機操作參數與所產生之臭氧特性。

表 4-1. 臭氧產生機操作參數與臭氧特性
Table 4-1. Ozone generator operating parameter and O₃ production

Input energy	O ₃ conc.	O ₃ production	Liquid phase O ₃ conc. (pH=6~7)	Liquid phase O ₃ conc. (pH=11)	Liquid phase O ₃ conc. (pH=11, PFOA=50 ppb)
85 W	2.5 wt%	8.7 g/h	3.5 mg/L	0.3 mg/L	0.3 mg/L
190 W	7 wt%	21.7 g/h	10.7 mg/L	0.4 mg/L	1.8 mg/L
310 W	9.5 wt%	30.0 g/h	13.3 mg/L	0.4 mg/L	3.4 mg/L
470 W	10.5 wt%	43.5 g/h	13.7 mg/L	0.5 mg/L	3.5 mg/L

Liquid phase ozone concentrations are detected by Orbisphere laboratories model 3600 analyzer。

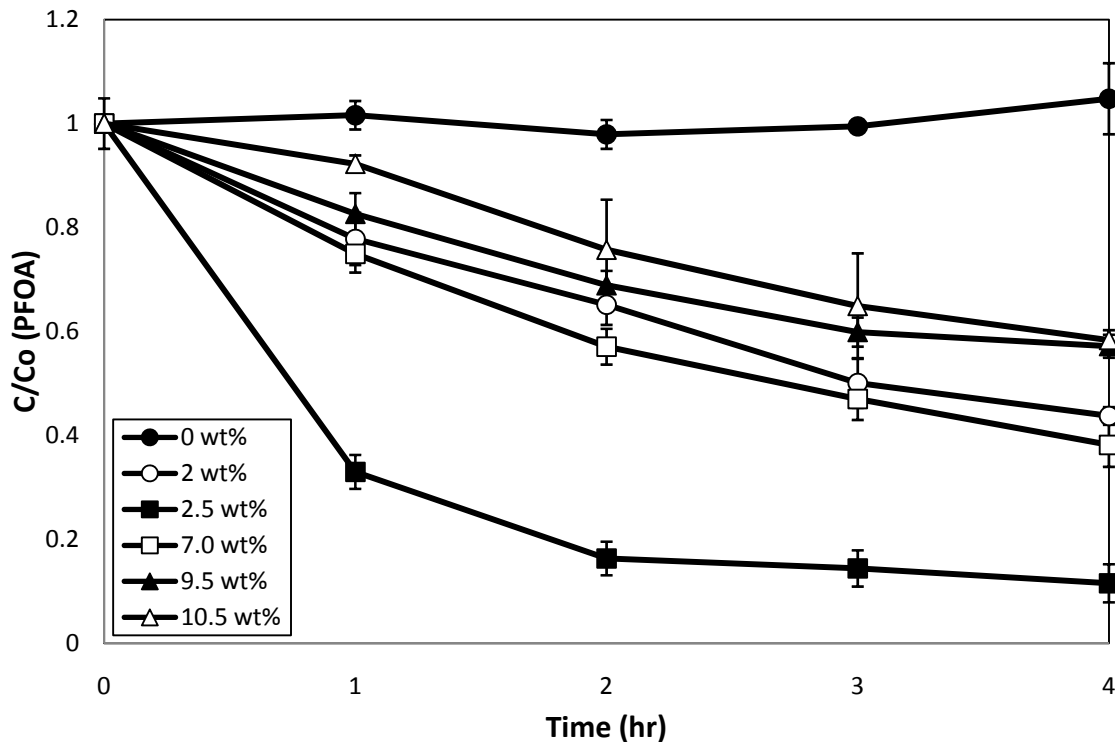
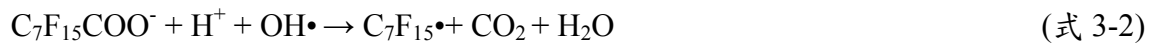


圖 4-4. 鹼性條件下，不同臭氧濃度處理 PFOA (initial pH=11, [PFOA]₀=50 ppb)
 Figure 4-4. The effect of ozone concentrations on the PFOA removal in alkaline condition (initial pH=11, [PFOA]₀=50 ppb)

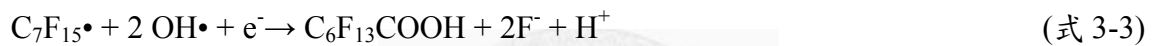
圖 4-4 為鹼性條件下，不同臭氧濃度處理 PFOA 之結果，此實驗以不同濃度之臭氧透過曝氣裝置通入 50 ppb 之 PFOA 水溶液中，並添加氫氧化鈉調整至鹼性狀態，實驗過程持續使用電磁攪拌器攪拌均勻。目的為測試鹼性條件下，使用臭氧是否能有效降解 PFOA，並觀察不同臭氧濃度對 PFOA 降解效率之影響。

結果顯示，在鹼性條件下，臭氧能有效降解 PFOA。其中使用純氧(0 wt% ozone)曝氣無法去除 PFOA，其試驗亦可證明 PFOA 不因曝氣而揮發。臭氧曝氣下，使用 2、7、9.5、10.5 wt%之臭氧，4 小時可去除 40 %~60 %的 PFOA，而使用 2.5 wt%之臭氧可得到最佳之處理效率，4 小時可去除 90 %之 PFOA。由於 2.5 wt%之臭氧為最佳操作條件，而 2、7、9.5、10.5 wt%之臭氧去除 PFOA 之效果相似，後續許多實驗均選用 2.5 wt%臭氧條件下，改變不同參數(PFOA 初始濃度、過氧化氫濃度、腐植酸與超音波場源震盪)為試驗主軸，並利用 9.5 wt%臭氧改變不同參數作為二次確認實驗。

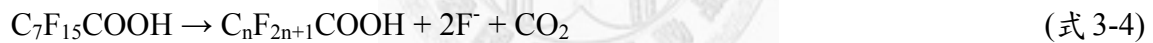
鹼性條件下使用臭氧去除水中 PFOA 的降解機制，推測為以下反應式(式 3-1~3-3)所示：



式 3-2 為氫氧自由基破壞 R-COOH 鍵結之機制(Kim and Song, 1999)，可將 PFOA 之-COO⁻ 鍵結先礦化為二氧化碳，並促使 PFOA 形成 C₇F₁₅·狀態引發後續反應之進行，如式 3-3 所示(蔡家弘，2008)。



式 3-3 中所形成之 C₆F₁₃COOH 中間產物會繼續進行式 3-1~3-3 之反應，逐步降解成低碳數之其他中間產物。降解 PFOA 之總反應通式可表示為式 3-4。



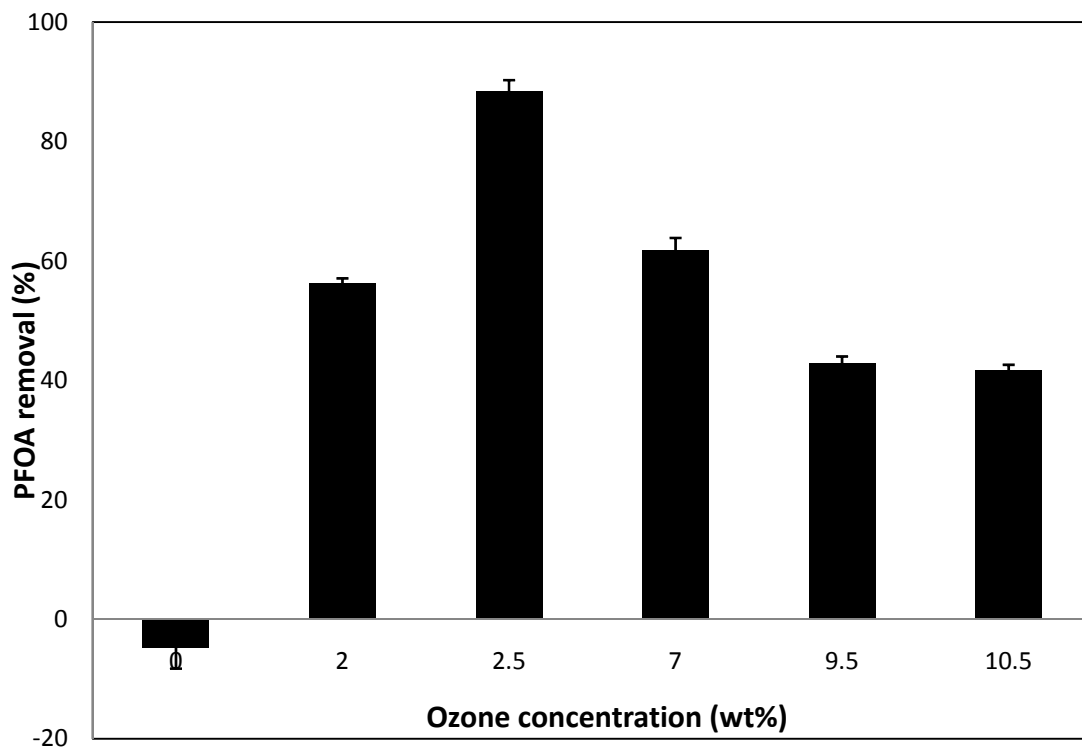


圖 4-5. 鹼性條件下，不同臭氧濃度處理 PFOA 之效率
(initial pH=11, [PFOA]₀=50 ppb, duration: 4 hr)

Figure 4-5. Efficiency of treating PFOA under different ozone concentrations (initial pH=11, [PFOA]₀=50 ppb, duration: 4 hr)

圖 4-5 為鹼性條件(初始 pH=11)下，不同臭氧濃度(0 wt%, 2 wt%, 2.5 wt%, 7 wt%, 9.5 wt%, 10.5 wt%)處理 50 ppb 之 PFOA 水溶液，經過 4 小時之去除效率。實驗結果顯示，並非使用愈高濃度之臭氧能得到愈高之處理效率。由實驗結果得知，使用 2.5 wt%之臭氧能達到最佳效果，反應 4 小時後 PFOA 降解效率可達 90%。

而使用高於 2.5 wt%臭氧無法得到更高效率之原因，可能是因為高濃度 PFOA 曾被用來安定臭氧(防止臭氧在水中轉變為 OH• 或 O₂) (Erol, 2008; Kasprzyk-Hordern, 2003)，而氧氣的存在能和臭氧競爭與 PFOA 接觸的機會，防止臭氧被安定化而無法轉變為 OH•，表 4-1 中可得知，若鹼性條件下水中有 PFOA 存在時，水相中之臭氧溶解濃度會提高，顯示 PFOA 的確有安定臭氧之現象。

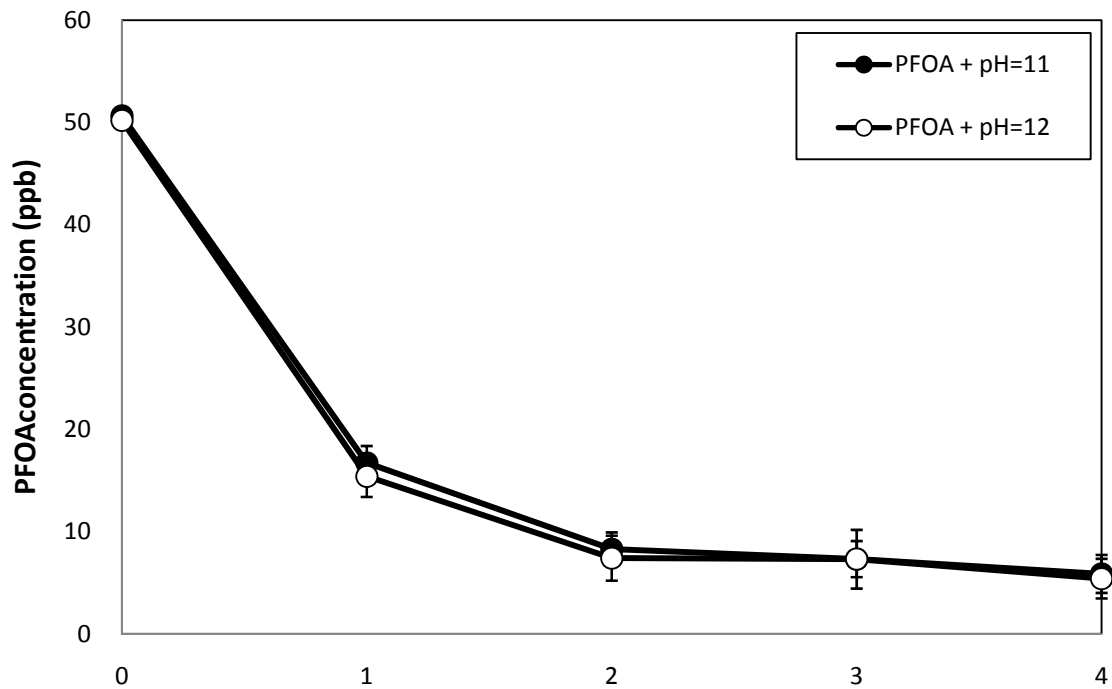


圖 4-6. 臭氧在不同初始 pH 下處理 PFOA (ozone: 2.5 wt%)

Figure 4-6. PFOA ozonation in different initial pH conditions (ozone: 2.5 wt%)

此外，本研究亦嘗試調整不同之初始 pH 值，並使用 2.5 wt% 之臭氧處理 PFOA，結果如圖 4-6 所示，發現無論使用初始 pH=11 或初始 pH=12，4 小時之處理效率均約為 90% 左右，並無明顯之差異，因此之後均選用初始 pH=11 做為鹼性臭氧處理 PFOA 之固定條件。

4-4 臭氧添加過氧化氫(O₃/H₂O₂)實驗

4-3 節中，鹼性條件下使用臭氧能有效降解 PFOA，可推測其作用機制可能是由 OH• 攻擊目標污染物使其降解。當反應溶液加入過氧化氫，能提高 OH• 的穩態濃度(式 2-4~2-7)，因此本節中嘗試使用最佳效率 2.5 wt% 之臭氧添加不同比例 H₂O₂，觀察是否有降解加速之情形，並使用 9.5 wt% 臭氧添加 H₂O₂ 做為二次確認實驗。本實驗亦可驗證 OH• 是否確實對 PFOA 有降解作用。

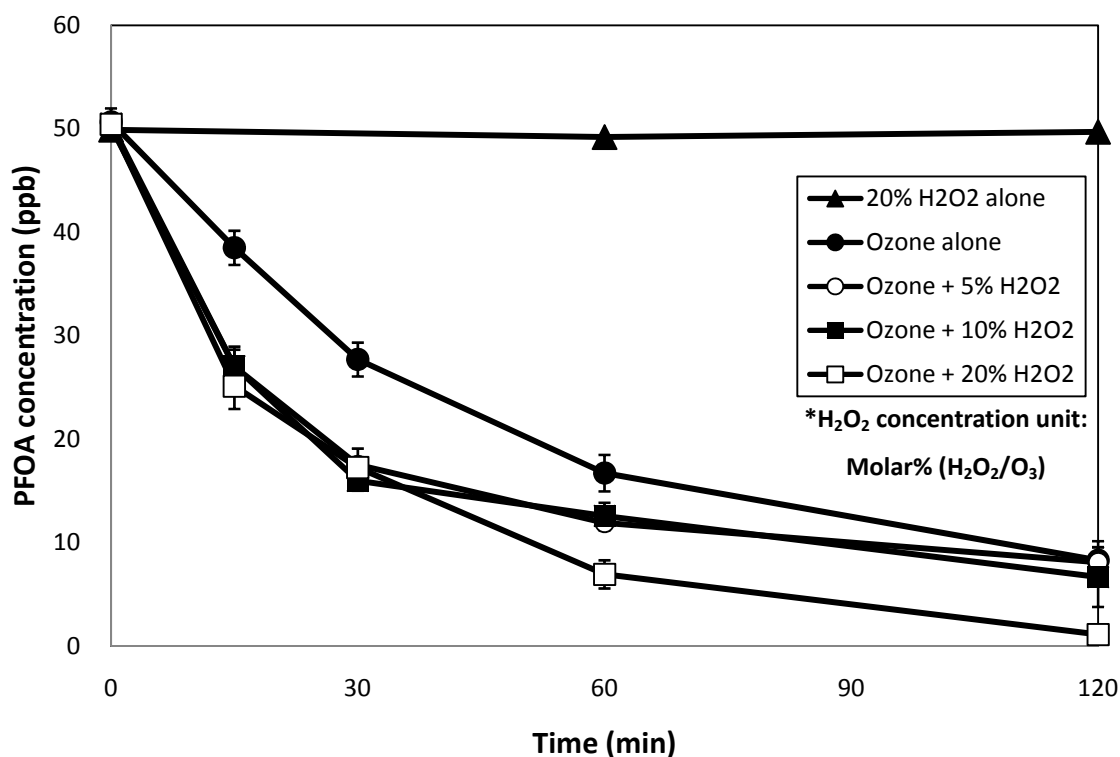


圖 4-7. 鹼性臭氧添加過氧化氫處理 PFOA (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)

Figure 4-7. Treatment of PFOA by alkaline ozone/H₂O₂ (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)

圖 4-7 為鹼性(初始 pH 為 11)臭氧添加過氧化氫處理 PFOA 之結果，顯示相較於僅使用 2.5 wt% 臭氧時，加入過氧化氫能增加 PFOA 降解效率。以加入 20 molar% (H₂O₂/O₃) 過氧化氫為例，2 小時之去除效率可從 83 % (O₃ alone) 提升至 98 %。此實驗中曾觀察單純使用 20 % 過氧化氫處理 PFOA (未曝任何氣體)，72 小時後約降解 6 % 左右，因此在本節中可以忽略之。

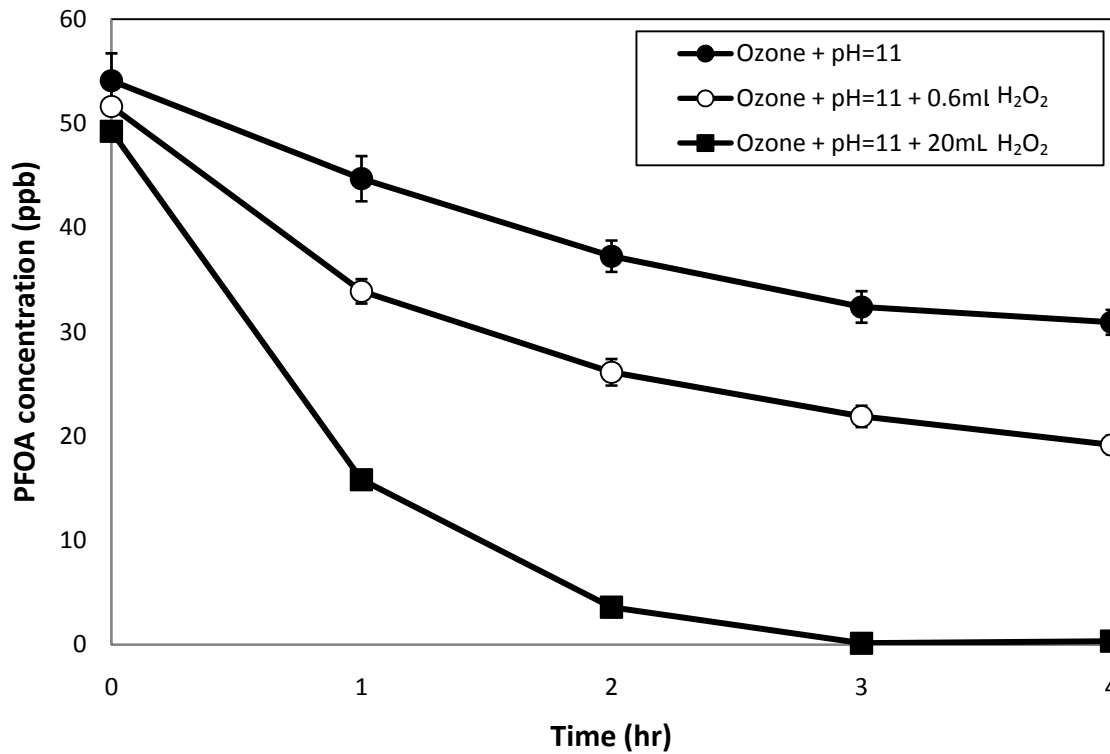


圖 4-8. 鹼性臭氧添加過氧化氫處理 PFOA (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11)

Figure 4-8. Treatment of PFOA by alkaline ozone/H₂O₂ (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11)

本研究亦使用 9.5 wt% 臭氧添加過氧化氫作為二次確認實驗。圖 4-8 為使用 9.5 wt% 臭氧，調整初始 pH 至 11 並添加過氧化氫處理 PFOA 之結果，結果顯示添加 0.6 mL 過氧化氫，4 小時反應時間後，效率從 43 % (O₃ alone) 提升至 63 %；添加 20 mL 過氧化氫，4 小時反應時間後，效率從 43 % (O₃ alone) 提升至 99 %。

此結果證明添加過氧化氫確實能有效增加處理效率，並間接證實反應機制為 OH• 攻擊 PFOA 使其降解。

4-5 自由基抑制(Radical scavenger)與基質影響(Matrix effect)實驗

為更確實證明反應機制如 4-4 節所述，為 $\text{OH}\cdot$ 攻擊 PFOA 使其降解，本研究亦使用自由基抑制劑(radical scavengers)減少 $\text{OH}\cdot$ 的穩態濃度，觀察去除效率是否有降低之情況。

腐質酸(humic acid, HA)中含有大量的有機碳，而有機碳為一種有效的自由基抑制劑(Westerhoff, 1999)。當反應溶液中加入腐質酸，可使有機碳與目標污染物競爭氫氧自由基反應，進而使氫氧自由基濃度下降，造成汙染物降解速率降低之情形。本實驗亦可呼應 4-4 節，驗證 $\text{OH}\cdot$ 是否確實對 PFOA 有降解作用。

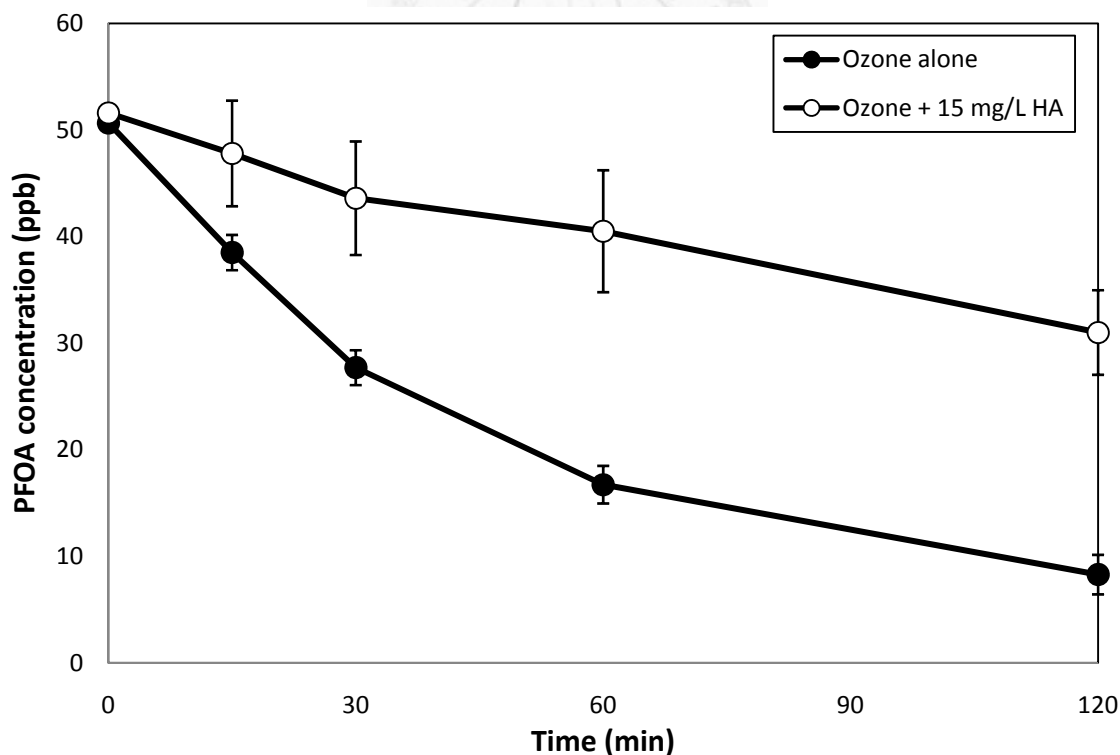


圖 4-9. 腐植酸對鹼性臭氧處理 PFOA 之影響 (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)
Figure 4-9. Effect of humic acid (HA) on PFOA decomposition by alkaline ozonation (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)

圖 4-9 為腐植酸對鹼性臭氧處理 PFOA 之影響，結果顯示當溶液中加入 15 mg/L

的腐植酸，使用 2.5 wt% 臭氧並調整初始 pH 值為 11，在 2 小時反應時間之處理效率從 83 % (O_3 alone) 降低至 39 %，證實添加有機碳等自由基抑制劑時，會降低鹼性臭氧對 PFOA 的處理效率。

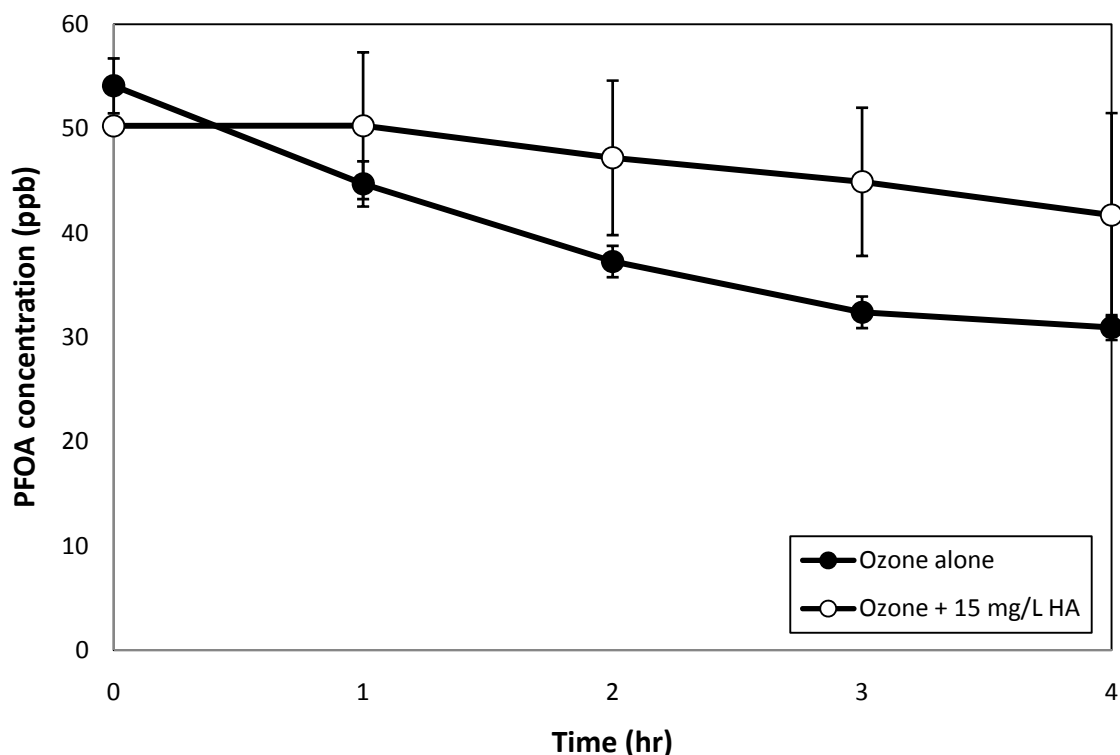


圖 4-10. 腐植酸對鹼性臭氧處理 PFOA 之影響 (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11)
Figure 4-10. Effect of humic acid (HA) on PFOA decomposition by alkaline ozonation (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11)

本研究亦使用 9.5 wt% 臭氧添加腐植酸作為二次確認實驗。圖 4-10 為使用 9.5 wt% 臭氧，調整初始 pH 值至 11 並添加 15 mg/L 腐植酸處理 PFOA 之結果，顯示 4 小時反應時間後，效率從 43 % (O_3 alone) 降低至 17 %。

許多文獻使用增加與減少氫氧自由基之穩態濃度，間接證明氫氧自由基為攻擊污染物之主要機制(Cho, 2003; Suh, 2004; Guedes, 2008; Lee, 2009)，因此由 4-4 節與 4-5 節的結果顯示，鹼性臭氧處理 PFOA 之機制應為 $OH\cdot$ 攻擊導致 PFOA 降解。

4-6 初始濃度影響實驗

Lin et al. (2009) 調查台灣電子製造廠排放廢水之 PFOA 約為 ppt~ppb 等級，濃度差異範圍可能達到 1000 倍，因此本實驗分別使用低濃度(50 ppb)與高濃度(5 ppm)之 PFOA 溶液，觀察其使用鹼性臭氧處理方法之反應特性表現。

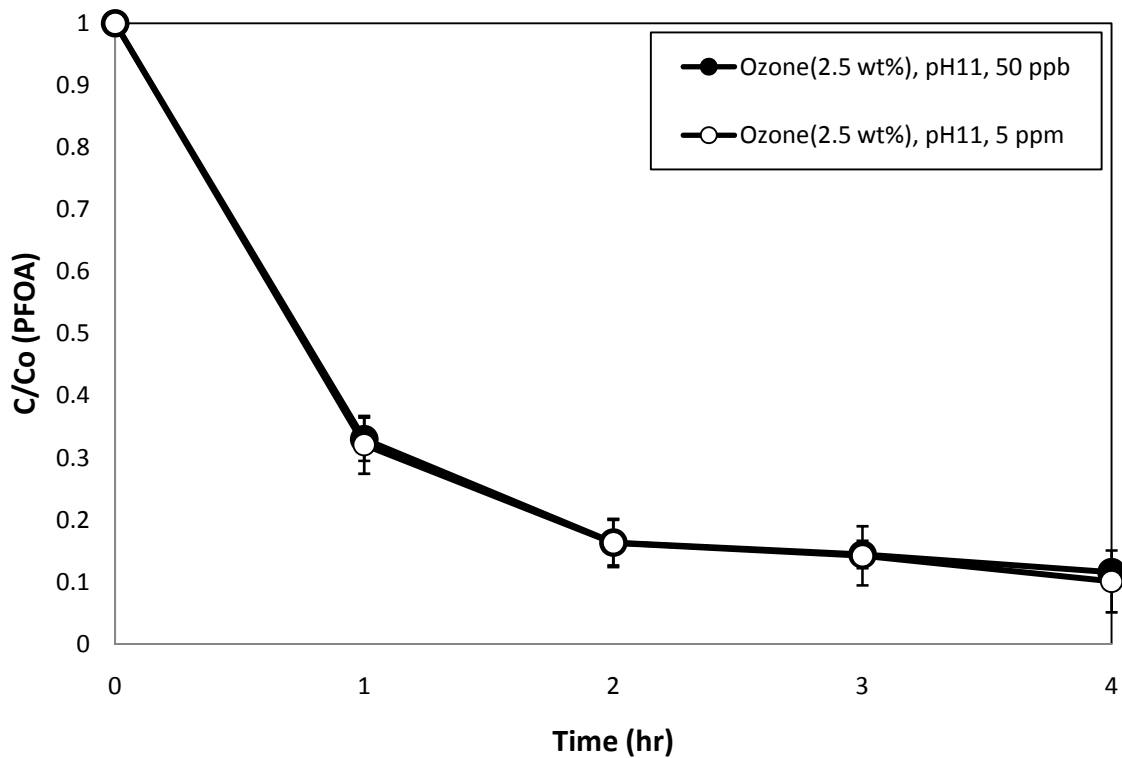


圖 4-11. 鹼性臭氧處理不同初始濃度 PFOA (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)
Figure 4-11. Effect of initial concentration on PFOA decomposition by alkaline ozonation (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)

圖 4-11 為不同初始濃度 PFOA 使用鹼性臭氧處理之結果。實驗結果發現，使用 2.5 wt% 之臭氧，於初始 pH=11 狀態下處理 50 ppb 與 5 ppm 之 PFOA 時，4 小時反應時間內並無明顯的差異，兩者效率均約為 90 %。

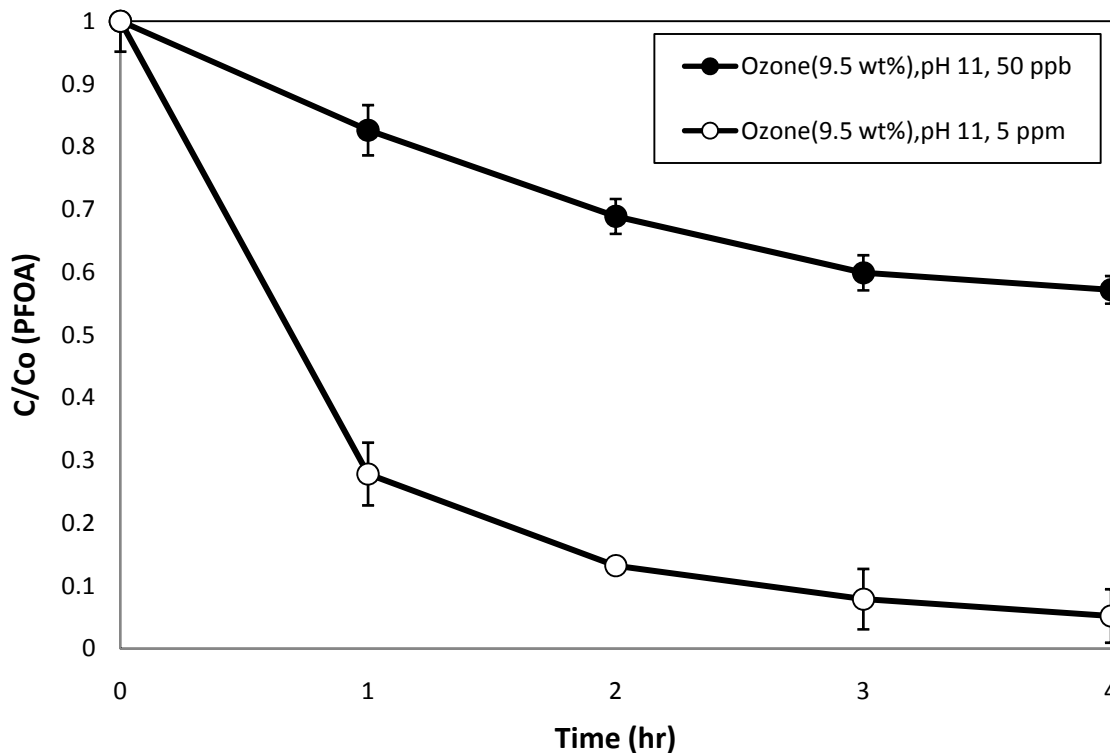


圖 4-12. 鹼性臭氧處理不同初始濃度 PFOA (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11)
 Figure 4-12. Effect of initial concentration on PFOA decomposition by alkaline ozonation (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11)

當使用 9.5 wt% 之臭氧於初始 pH=11 之狀況下處理 50 ppb 與 5 ppm 之 PFOA，結果如圖 4-12 所示，較高濃度之反應溶液有較佳之處理效率，初始濃度 50 ppb 於 4 小時反應時間內降解效率為 43%，5 ppm 則降解 95%。

從質量傳輸(mass transfer)的觀點來看，初始濃度較高，反應物有較高機率接觸而產生反應。結果亦符合擬一階反應式(Pseudo first order equation, $r = k[A][B] = k'[A]$)原理。

而使用 2.5 wt% 臭氧，無論高濃度或低濃度之反應速率皆無法明顯看出降解差異，可能是因為如 4-2 節所提到，高濃度 PFOA 可防止臭氧在水中轉變為 $\text{OH}\cdot$ ，導致 $\text{OH}\cdot$ 之穩態濃度被抑制，無法達到更好之效果，進一步造成使用 2.5 wt% 與 9.5 wt% 臭氧處理 5 ppm PFOA 時得到相似之降解趨勢。因此，使用 2.5 wt% 之臭氧皆可適用於 ppb 或 ppm 等級 PFOA 水溶液之處理，並可得到良好之處理效率(90%)。

4-7 臭氧外加超音波場源影響實驗

4-2~4-5 節之結果均顯示，鹼性臭氧去除 PFOA 之機制是 $\text{OH}\cdot$ 攻擊目標污染物，其亦為高級氧化處理程序(AOPs)的機制。文獻指出，高級氧化處理程序外加超音波場源可產生較佳之處理效率(Sato, 2006)，因此本節之目的為探討鹼性臭氧處理程序外加超音波場源，是否能得到較良好之 PFOA 去除效率。

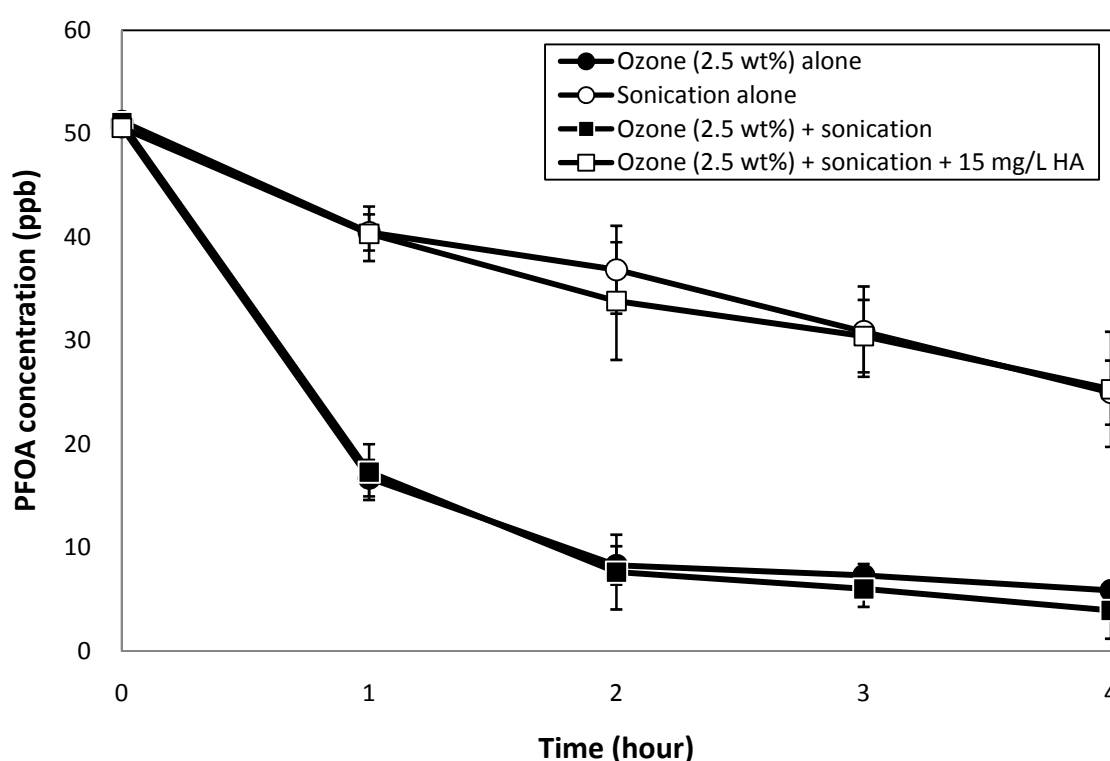


圖 4-13. 鹼性臭氧結合超音波處理 PFOA (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)
Figure 4-13. Treatment of PFOA by sonication-assisted alkaline ozonation (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)

圖 4-13 為鹼性臭氧結合超音波處理 PFOA 之結果。結果顯示，當使用 2.5 wt% 臭氧並調整初始 pH 至 11，並外加超音波場源震盪，處理 4 小時反應時間後並無明顯的影響，效率僅從 90% (O_3 alone) 提升為 92%。

如表 3-9 中所示，使用 2.5 wt% 臭氧所需耗能為每小時 85 W，而本實驗使用之超音波震盪機所需耗能為每小時 500 W，4 小時反應時間後效率僅提昇 2%，顯示

當使用鹼性臭氧處理 PFOA 時，外加超音波場源震盪並非經濟有效的方法。

本實驗亦測試加入腐植酸時對鹼性臭氧(2.5 wt%)外加超音波場源震盪的影響，結果發現加入腐植酸會大幅降低其效率(92% → 50%)，推測應是 humic acid 中之有機碳抑制 $\text{OH}\cdot$ 穩態濃度，導致 PFOA 去除效率降低，此與 4-5 節及其他探討基質影響超音波處理方法之文獻(Chen, 2008)得到相似之結果。

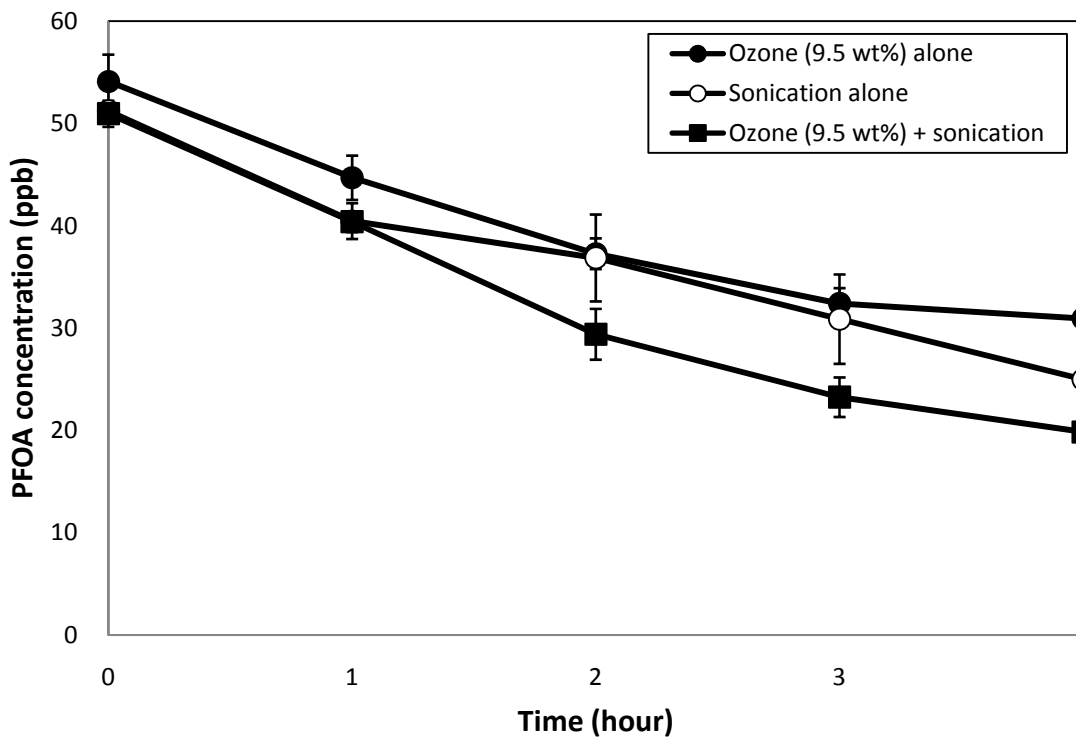


圖 4-14. 超音波結合鹼性臭氧處理 PFOA (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11)
Figure 4-14. Treatment of PFOA by sonication-assisted alkaline ozonation (ozone: 9.5 wt%, initial pH=11)

此外，本研究使用 9.5 wt% 臭氧並調整初始 pH 至 11，外加超音波場源震盪處理 50 ppb 之 PFOA 水溶液作為二次確認實驗，如圖 4-14 所示。結果顯示，經過 4 小時反應時間後，其效率從 43 % 提升至 61 %。

Sato (2006) 提出，當結合兩種處理程序時，可能會有協同作用 (synergistic effect)，或結抗作用 (antagonistic effect) 之產生，可分別由式 3-5 與式 3-6 定義。(蔡家弘，

2008)

協同作用： $E_{a+b} > E_a + E_b$ (式 3-5)

結抗作用： $E_{a+b} < E_a + E_b$ (式 3-6)

其中， E_{a+b} 為超音波與鹼性臭氧系統結合後之處理效率

E_a 為僅超音波之處理效率

E_b 為僅鹼性臭氧反應之處理效率

本實驗中使用 2.5 wt% 臭氧處理 4 小時後之 E_a 為 50 %、 E_b 為 90 %，而 E_{a+b} 為 92%；使用 9.5 wt% 臭氧處理 4 小時後之 E_a 為 50 %、 E_b 為 43 %，而 E_{a+b} 為 61 %，故 $E_{a+b} < E_a + E_b$ ，當同時操作超音波與鹼性臭氧系統時會產生結抗作用，表示處理 PFOA 時，外加超音波場源震盪對於鹼性臭氧反應程序下，無明顯增加處理效益之情形。

其產生結抗作用的可能原因，推測為超音波震盪會產生熱點(Riesz, 1985)導致高溫高壓的現象，呼應表 2-3，較高之溫度會造成臭氧較快分解為氧分子，進而影響鹼性臭氧處理程序。

4-8 實場廢水操作實驗

如同4-3節所述，台灣電子製造廠排放廢水之PFOA約為ppt~ppb等級 (Lin, 2009)，為探討鹼性臭氧方法用於去除實廠廢水中PFCs之可行性，本節使用2.5 wt%之臭氧在鹼性條件下，處理台灣台南科學園區所採集之電子廠廢水，廢水中PFOA濃度為33.6 ppb，PFOS濃度為8.04 ppb，pH=7.1，總有機碳(TOC)為8.1 ppm (表4-2)。

表 4-2. 實場廢水相關水質資料

Table 4-2. The properties of real wastewater

Source	Southern Taiwan science park
PFOA initial concentration	33.6 ppb
PFOS initial concentration	8.04 ppb
Original pH	7.1
TOC	8.2 ppm



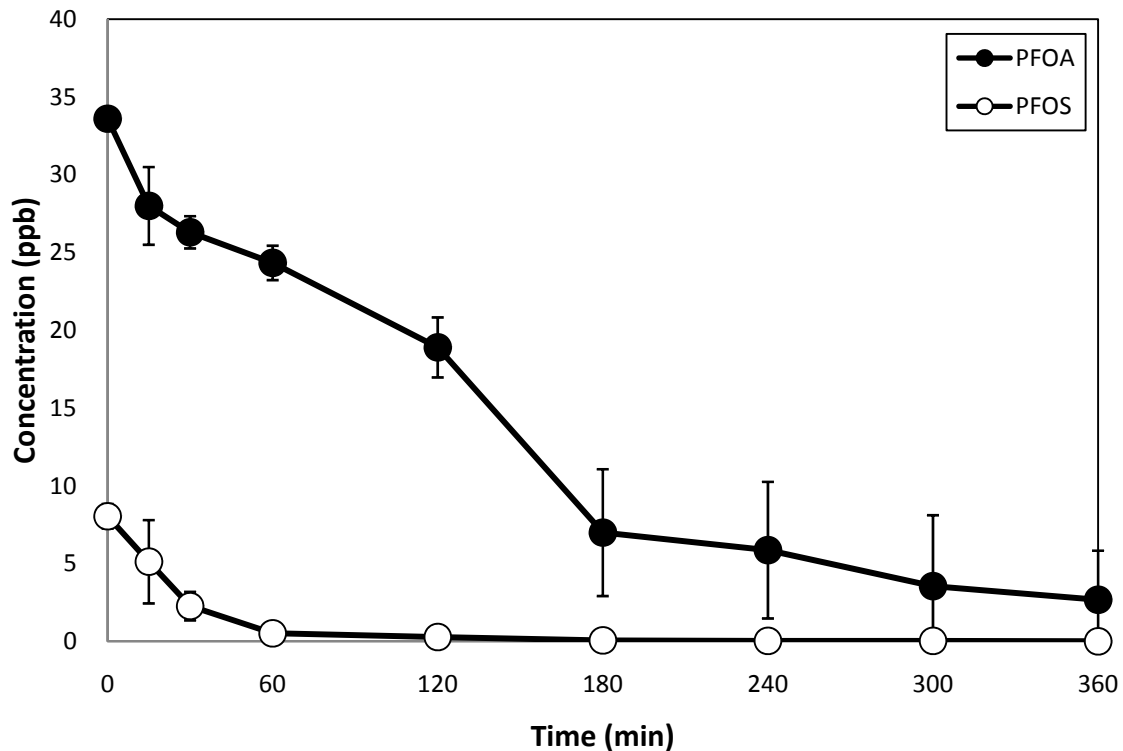


圖 4-15. 鹼性臭氣處理實廠廢水中之 PFCs (ozone: 2.5 wt%, adjust initial pH=11)
 Figure 4-15. PFCs decomposition in real wastewater by alkaline ozonation (ozone: 2.5 wt%, adjust initial pH=11)

圖 4-15 為使用 2.5 wt% 臭氣並調整初始 pH 質至 11，處理實廠廢水中 PFCs 之結果。此實驗結果顯示在 2 小時反應時間內，處理 PFOA 之效率遠比 DI 水配製之對照組低 (DI 水: 83%，實廠廢水: 44%)。但 2 小時後處理效率相對提升，4 小時之效率可達 82% (三次重覆實驗之誤差範圍為 69%~96%)、6 小時之效率可達 92% (三次重覆實驗之誤差範圍為 81%~97%)，顯示前 2 小時可能因基質較多 (TOC 為 8.2 ppm) 且 $\text{OH}\cdot$ 選擇性小，造成基質與目標污染物競爭氫氧自由基反應，導致 PFOA 去除效率較低。

此外，實驗結果發現，鹼性臭氣對 PFOS 亦有良好的降解效率，4 小時反應後由初始濃度 8.04 ppb 降解至 0.026 ppb，效率高達 99.7%。

本節亦列出鹼性臭氣處理實廠廢水之 pH 值以供參考，如表 4-3 所示。處理過程中酸鹼值持續下降，推測應是臭氣分解水中基質時造成酸性物質如甲酸 (Formic

acid, HCOOH)的形成(Gunten, 2003)，導致水體酸鹼質於 3 小時反應時間後逐漸呈中性偏弱酸性，並影響 PFOA 降解趨勢變為較平緩。若能持續監控 pH 值並添加氫氧化鈉使處理過程中均保持鹼性狀態，應可提升本方法之處理效率。

然而，一般放流水標準均規定，排放至承受水體之放流水應保持 pH 值為中性的狀態，以本節之結果為例：處理 3 小時後 pH 值為 7.3，已符合國家規定之放流水標準，無須再另行調整酸鹼度，且 PFOA 去除效率可達 79 %，顯示本方法為一方便有效之處理方法。

表 4-3. 鹼性臭氧(2.5 wt%)處理實廠廢水之 pH 值

Table 4-3. pH monitored for treating real wastewater by alkaline ozonation
(ozone: 2.5 wt%)

Time (min)	pH	Time (min)	pH
0	11.0	180	7.3
15	10.0	240	6.6
30	9.5	300	6.3
60	8.9	360	6.0
120	8.0		

4-9 中間產物與反應機制

為證明 PFOA 能確實降解成毒性較低的短鏈形式，本研究探討鹼性臭氧處理 PFOA 後，所產生之中間產物變化趨勢。

此節中針對鹼性臭氧、鹼性臭氧添加 H_2O_2 、鹼性臭氧結合超音波處理 PFOA 之中間產物進行探討，中間產物包含全氟庚酸(PFHpA, C7)、全氟己酸(PFHxA, C6)、全氟戊酸(PFPeA, C5)、全氟丁酸(PFBA, C4)與氟離子，實驗結果如圖 4-15 至 4-17。

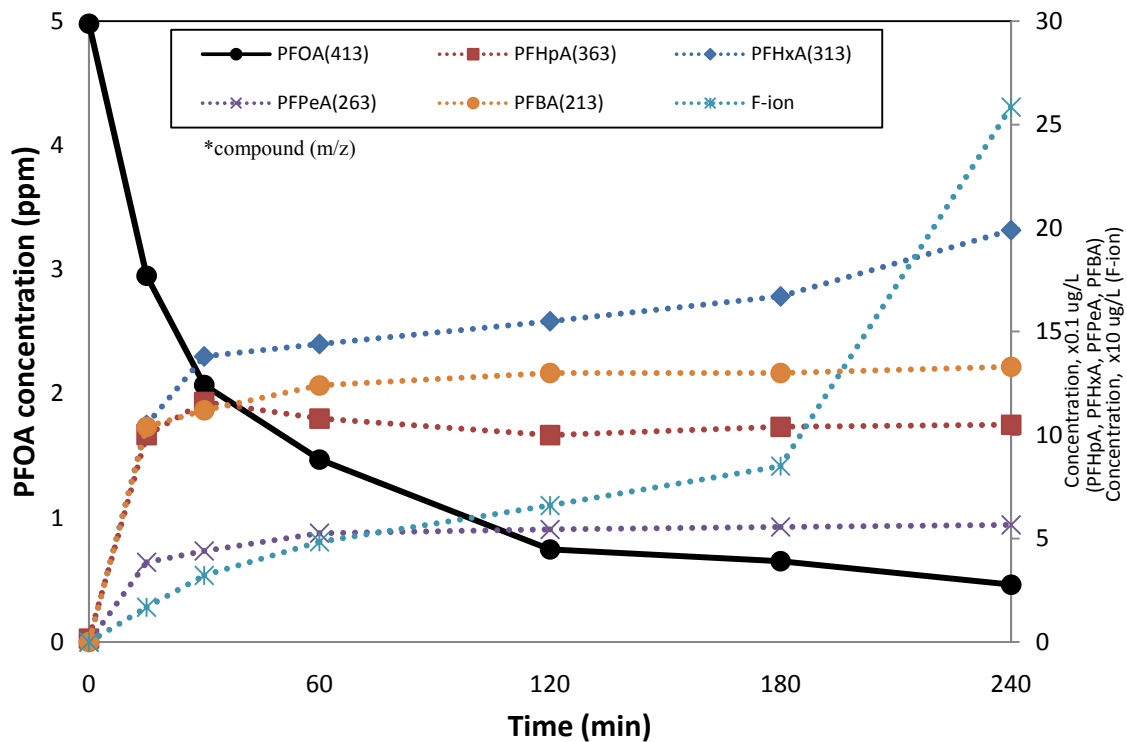


圖 4-16. 鹼性臭氧處理處理 PFOA 之中間產物(ozone: 2.5 wt%, initial pH=11, $[PFOA]_0=5$ ppm)

Figure 4-16. Decomposition products form treating PFOA by alkaline ozonation (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11, $[PFOA]_0=5$ ppm)

圖 4-15 之實驗目的在於探討鹼性臭氧處理 PFOA 降解過程所產生的中間產物，此實驗使用 2.5 wt% 之臭氧在鹼性條件(初始 pH=11)下處理 5 ppm 之 PFOA，反應時間為 4 小時。

結果發現，PFOA 之中間產物如 PFHpA、PFHxA、PFPeA、PFBA 與氟離子濃度皆隨著時間增加，並在 1 小時後呈現穩定狀態，顯示 OH•能將 PFOA 降解至低碳形態。而實際測得的中間產物濃度偏低(約為理論值的 3%)，此結果與 Chen et al., (2006)使用 UV-S₂O₈²⁻降解 PFCs 相似，其分析出理論值 5%的氟離子。

本實驗亦列出鹼性臭氧(2.5 wt%)處理 PFOA 之 pH 值變化，如表 4-4 所示，本實驗之 pH 值約在 10~11 之間，以確保其機制為 OH•反應。

表 4-4. 鹼性臭氧(2.5 wt%)處理之 pH 值
Table 4-4. pH monitored for alkaline ozonation (ozone: 2.5 wt%)

Time (min)	pH	Time (min)	pH
0	11.0	120	10.5
15	10.6	180	10.4
30	10.6	240	10.4
60	10.5		



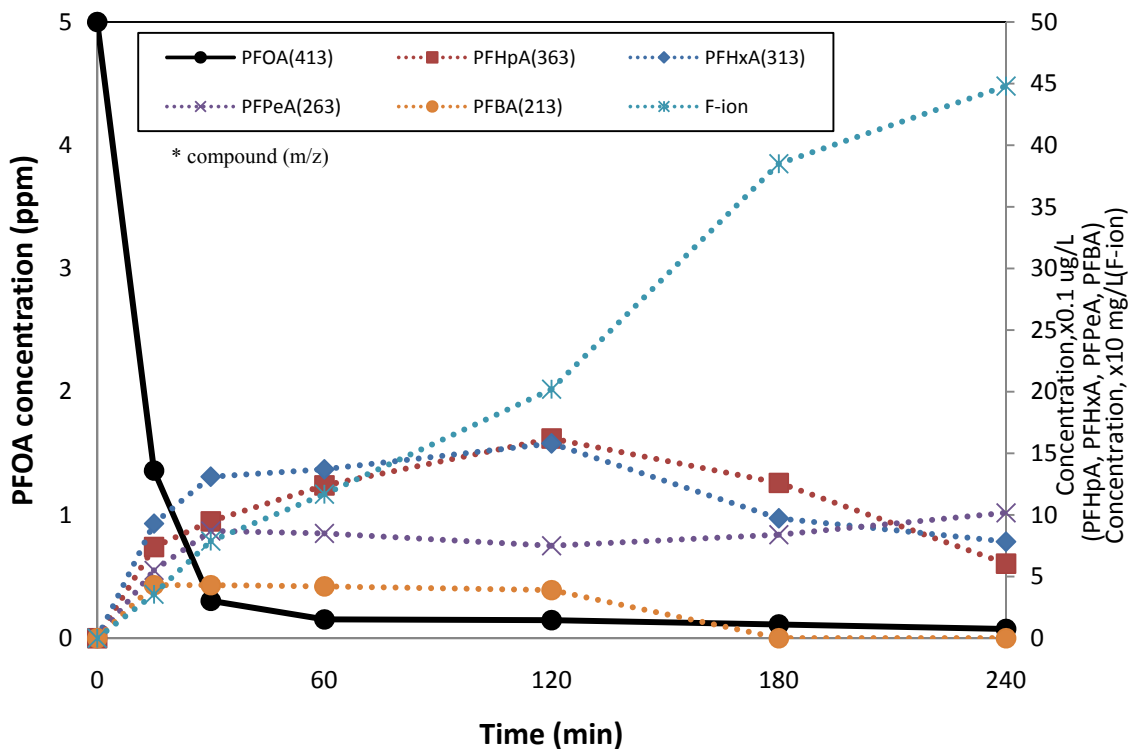


圖 4-17(a). 鹼性臭氧添加 H_2O_2 處理 PFOA 之中間產物 (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11, $[PFOA]_0=5$ ppm, $H_2O_2/O_3=10$ molar%)

Figure 4-17(a). Decomposition products of treating PFOA by alkaline ozone/ H_2O_2 (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11, $[PFOA]_0=5$ ppm, $H_2O_2/O_3=10$ molar%)

圖 4-17(a)之實驗目的在於探討鹼性臭氧添加 H_2O_2 處理 PFOA 降解過程所產生的中間產物，此實驗使用 2.5 wt%之臭氧在鹼性條件(初始 pH=11)下，添加 $H_2O_2/O_3=10$ molar%處理 5 ppm 之 PFOA，反應時間為 4 小時。

結果發現，PFOA 之中間產物如 PFHpA、PFHxA、PFPeA、PFBA 濃度皆隨著時間先增後減，顯示鹼性臭氧添加 H_2O_2 能在更快的時間內將較低碳數之 PFCs 再進一步降解，且於 4 小時反應時間內氟離子之產量較不添加 H_2O_2 對照組多。但實際測得的中間產物濃度仍為偏低狀態(約為理論值的 5%)。

有文獻指出，較少碳數之 PFCs 若經過曝氣，易揮發並散失於氣相當中，造成中間產物無法符合理論值，而氟離子在水中可能與其他碳氫化物再鍵結為三氟甲烷(或稱氟仿，trifluoromethane or fluoroform, CHF_3)等其他碳氟化合物散失於氣相中

(Park, 2009)，因此圖 4-16 與圖 4-17 中，氟離子與其他中間產物濃度偏低之原因，可能是因為本實驗採用開放式系統，且持續使用臭氧曝氣，導致中間產物轉變為氣相而散失，以及氟離子可能再鍵結為其他含氟化合物。

本實驗亦列出鹼性臭氧(2.5 wt%)添加 H_2O_2 處理 PFOA 之 pH 值變化，如表 4-5 所示，本實驗之 pH 值約在 11.0~11.8 之間，以確保其機制為 $OH\cdot$ 反應。

表 4-5. 鹼性臭氧(2.5 wt%)添加 $H_2O_2/O_3=5$ molar%處理之 pH 值
Table 4-5. pH monitored for alkaline ozonation (2.5 wt%) with $H_2O_2/O_3=5$ molar%

Time (min)	pH	Time (min)	Ph
0	11.0	120	11.5
15	10.4	180	11.8
30	10.7	240	11.8
60	11.2		



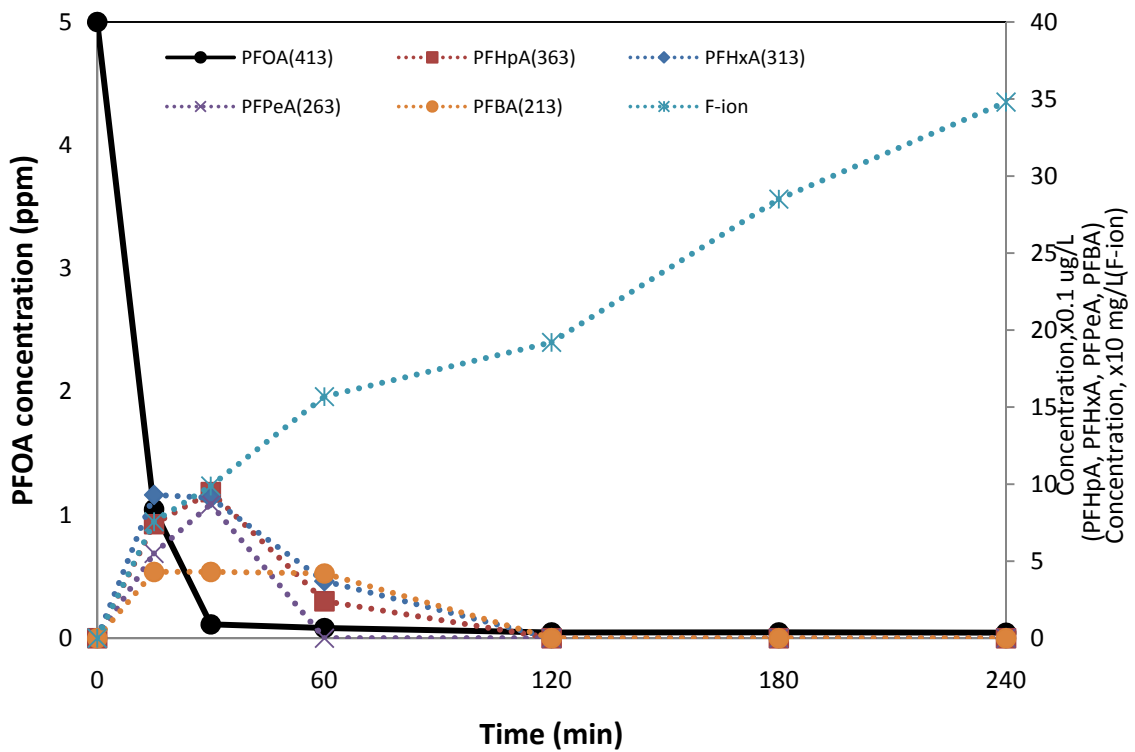


圖 4-17(b). 鹼性臭氧添加 H_2O_2 處理 PFOA 之中間產物 (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11, $[PFOA]_0=5$ ppm, $H_2O_2/O_3=20$ molar%)

Figure 4-17(b). Decomposition products of treating PFOA by alkaline ozone/ H_2O_2 (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11, $[PFOA]_0=5$ ppm, $H_2O_2/O_3=20$ molar%)

若使用 2.5 wt% 之臭氧在鹼性條件(初始 pH=11)下，添加 $H_2O_2/O_3=20$ molar% 處理 5 ppm 之 PFOA，結果如圖 4-17(b) 所示，結果發現 PFOA 之中間產物如 PFHpA、PFHxA、PFPeA、PFBA 之濃度在反應 30 分鐘內持續累積，其後隨時間快速下降，說明添加較高濃度之 H_2O_2 能更快去除水中 PFOA 及其較低碳數之中間產物，但實際測得的中間產物濃度仍為偏低狀態(約為理論值的 3%)。

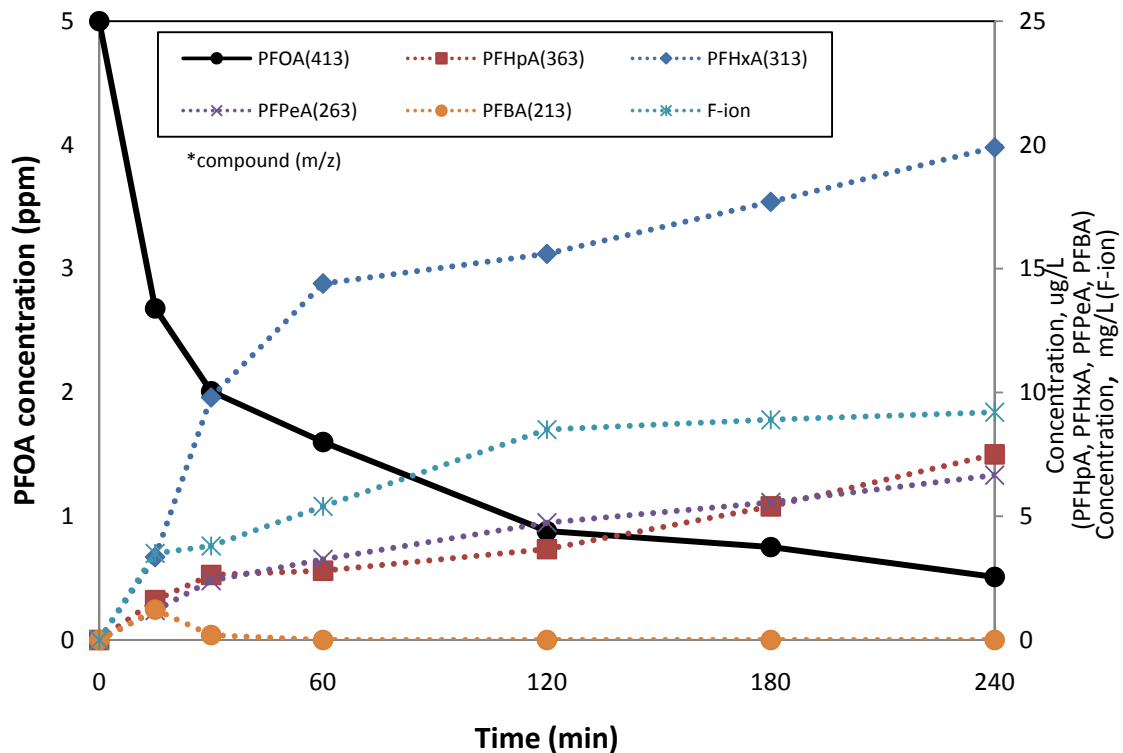


圖 4-18. 鹼性臭氧結合超音波處理 PFOA 之中間產物(ozone: 2.5 wt%, initial pH=11, [PFOA]₀=5 ppm)

Figure 4-18. Decomposition products of treating PFOA by sonication-assisted alkaline ozonation. (2.5 wt% ozone, initial pH=11, [PFOA]₀=5 ppm)

圖 4-18 之實驗目的在於探討鹼性臭氧結合超音波處理 PFOA 降解過程所產生的中間產物，此實驗使用 2.5 wt% 之臭氧在鹼性條件(初始 pH=11)下，外加超音波場源震盪處理 5 ppm 之 PFOA，反應時間為 4 小時。

結果發現，PFOA 之中間產物如 PFHpA、PFHxA、PFPeA 與氟離子濃度皆隨著時間增加，而 PFBA 僅在處理 15 分鐘時測得，推測可能是因為較低碳數之 PFCs 更易受聲化學作用而降解；此外，PFHpA、PFHxA、PFPeA 之產量均比未加超音波場源震盪對照組多。

本實驗實際測得的中間產物濃度相較之下較為合理(約為理論值的 84%)，推測可能是因為外加超音波場源震盪能抑制氟離子再鍵結為其他碳氟化合物，且低碳數之 PFCs 更易受聲化學作用而降解所致。

本實驗亦列出超音波場源震盪結合鹼性臭氧(2.5 wt%)處理 PFOA 之 pH 值變化，如表 4-6 所示，本實驗之 pH 值約在 9.5~11 之間，以確保其機制為 OH•反應。

表 4-6. 鹼性臭氧(2.5 wt%)結合超音波場源處理之 pH 值
Table 4-6. pH monitored for alkaline ozonation (2.5 wt%) with sonication

Time (min)	pH	Time (min)	pH
0	11.0	120	9.8
15	10.5	180	9.6
30	10.1	240	9.5
60	9.9		



4-10 PFOA、PFOS 混合處理實驗

2-1-5 節中提到，PFOS 為另一工業上常用之 PFCs，且與 PFOA 一樣，具有高度的毒性、持久性與生物累積性，且高科技產業廢水中大多同時存在此兩種 PFCs，因此本節使用鹼性臭氧處理 PFOA 與 PFOS 混合水溶液，並觀察其降解情形。

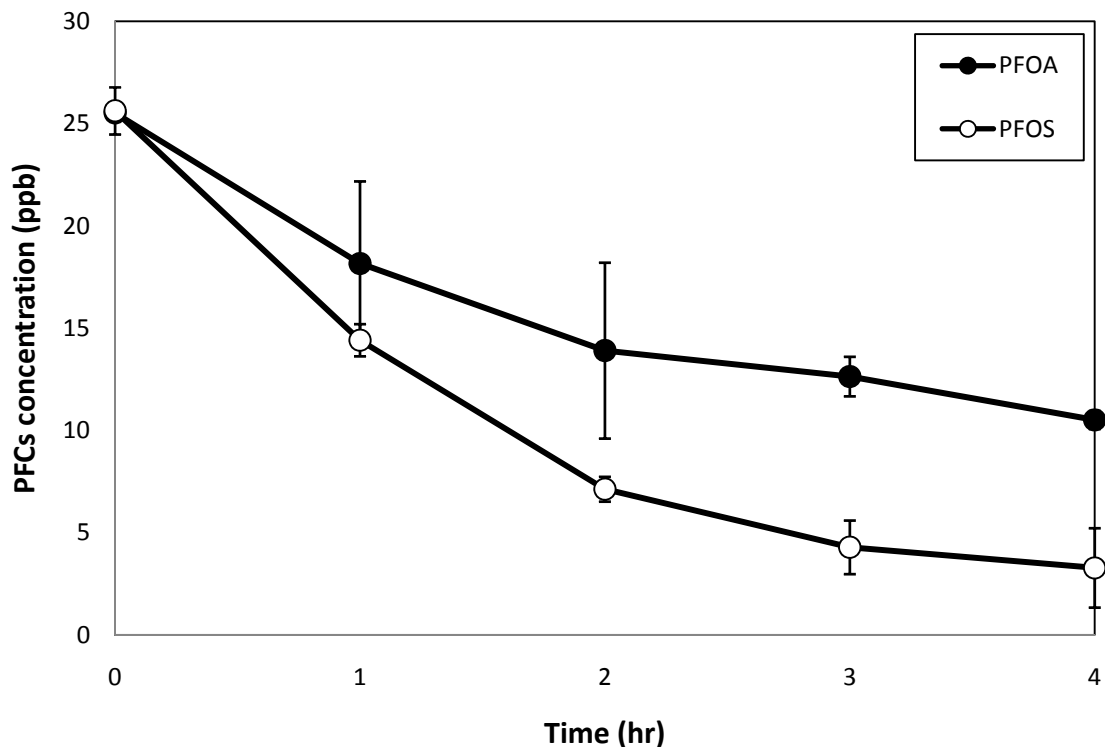


圖 4-19. 鹼性臭氧處理 PFOA、PFOS 混合溶液 (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11, initial concentration: 25ppb)

Figure 4-19. PFOA and PFOS ozonation (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11, initial concentration: 25ppb)

圖 4-19 為使用鹼性臭氧處理 PFOA、PFOS 混合溶液(初始濃度為各 25 ppb)之結果，顯示若處理溶液中同時存在 PFOA 與 PFOS，PFOA 於處理 4 小時後效率下降至 58% 左右，而 PFOS 處理 4 小時之效率為 87%。

此結果說明若水體中有 PFOS 存在，將影響 PFOA 之處理效率，可能是因為 PFOA 亦為 PFOS 降解之中間產物之一，使 PFOA 在處理過程中額外累積。此推論將於 4-11 節中證實。

4-11 鹼性臭氧處理 PFOS 實驗

4-10 節中提到，PFOS 在降解過程中可能會轉變為 PFOA，為證實其推論，本節套用 PFOA 之最佳處理臭氧濃度，嘗試降解 PFOS，並探討其現象。

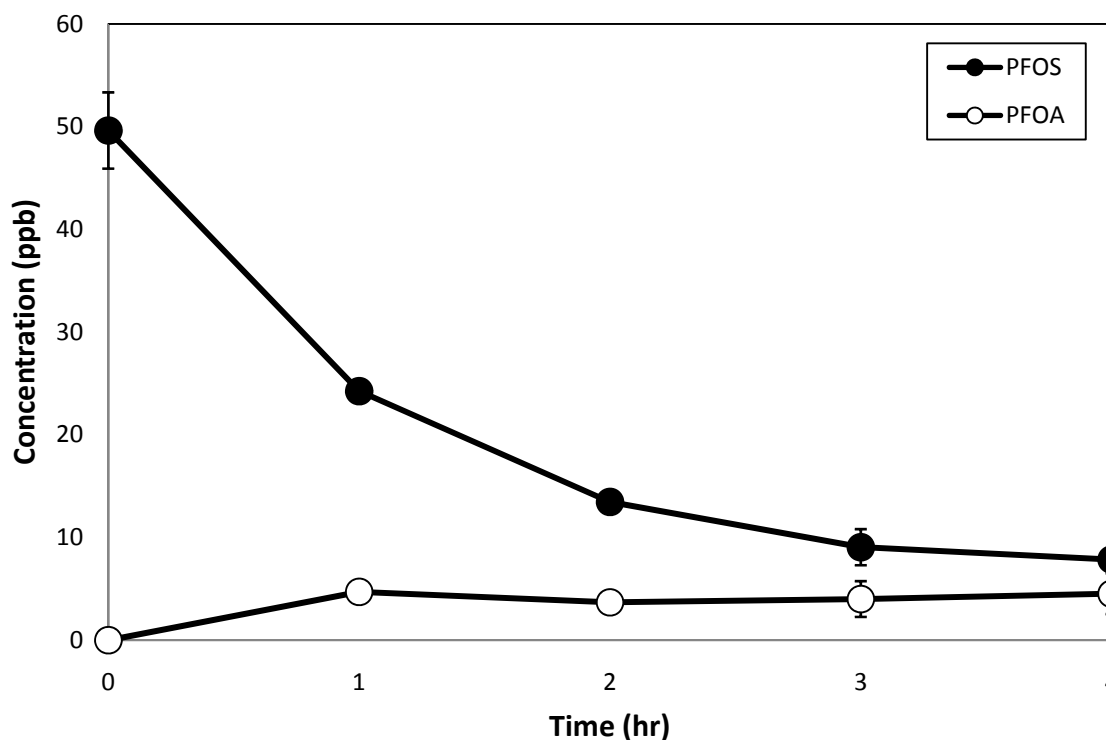


圖 4-20. 鹼性臭氧處理 PFOS (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)

Figure 4-20. PFOS ozonation (ozone: 2.5 wt%, initial pH=11)

圖 4-20 為鹼性條件(初始 pH=11)下使用 2.5 wt% 臭氧處理 50 ppb 之 PFOS 水溶液。結果顯示，此操作條件下，鹼性臭氧能有效降解 PFOS，4 小時的反應時間能將 PFOS 降解 84 %。4-8 節與本實驗之結果均顯示，鹼性臭氧處理方法對 PFOA 與 PFOS 皆有良好的處理效果。

相較於 PFOA 使用 2.5 wt% 臭氧於 4 小時反應時間能降解 90 %，PFOS 處理效率較低的原因可能如 2-1-5 節中所提到，C-SO₃H 鍵較 C-F 鍵之化學能更強，且 PFOS 具有比 PFOA 更多之 C-F 鍵所致。

此外,分析結果顯示,PFOS 在降解過程中之中間產物可能會再合成為 PFOA,使 PFOA 從 0 ppb 上升至 4.5 ppb,並呈現出穩定濃度。



第五章 結論與建議

5-1 結論

本研究之目的在探討使用鹼性臭氧去除水中全氟碳化物，找尋其降解機制與增加效率之方法，並嘗試將最佳效率操作條件投用於實廠廢水。經實驗後可得到以下之結論：

1. 在中性或酸性條件下，臭氧直接反應無法有效去除水中 PFOA；鹼性條件(pH=11)下，臭氧能將 PFOA 降解至低碳數短鏈形式，其降解效率與所用之臭氧濃度有關，使用 2、7、9.5、10.5 wt% 之臭氧，4 小時可去除 40%~60% 的 PFOA，而最佳操作條件為使用 2.5 wt% 臭氧，PFOA 降解效率可達 90%。
2. 過氧化氫與腐植酸分別為氫氧自由基穩態濃度的增加劑與抑制劑。當使用 2.5 wt% 之鹼性臭氧處理 50 ppb 之 PFOA 時，在反應溶液中添加 20% 過氧化氫，反應 2 小時可使 PFOA 降解效率從 83% 提升到 98%；若添加 15 mg/L 腐植酸則會降低 PFOA 之降解效率，反應 2 小時之效率從 83% 降低至 39%。推斷鹼性臭氧去除水中 PFOA 之機制為氫氧自由基攻擊目標污染物。
3. 使用 2.5 wt% 之鹼性臭氧處理 50 ppb 或 5 ppm 之 PFOA 時，降解效率並無明顯差異，4 小時均可使 PFOA 降解 90%。當使用 9.5 wt% 之鹼性臭氧處理不同濃度 PFOA 時，初始濃度 50 ppb 於 4 小時反應時間內降解效率為 43%，5 ppm 則降解 95%，此結果亦符合擬一階反應原理。
4. 若使用 2.5 wt% 之鹼性臭氧外加超音波場源震盪處理 50 ppb 之 PFOA，4 小時僅將效率由 90% 提升至 92%，而超音波場源震盪為一種相當耗能的處理方法，顯示當使用鹼性臭氧處理 PFOA 時，外加超音波場源並非經濟有效的方法。

5. 使用 2.5 wt% 之鹼性臭氧處理實廠廢水，6 小時反應時間可去除 PFOA 達 92%，顯示鹼性臭氧處理方法亦適合使用於實廠廢水處理 PFCs。此外，因臭氧分解水中基質時造成酸性物質形成，處理 3 小時後會逐漸使水體酸鹼值呈現中性，不需另外調整放流水酸鹼值，且可將 PFOA 去除約 79%，為一種方便且有效的處理方法。
6. 鹼性條件下臭氧去除 PFOA 之中間產物，可有效偵測到全氟庚酸(PFHpA, C7)、全氟己酸(PFHxA, C6)、全氟戊酸(PFPeA, C5)、全氟丁酸(PFBA, C4)與氟離子(F-ion)的生成，故可證明 PFOA 在本實驗之設計程序上，可有效的降解至其他碳數較少的全氟碳化合物，使之無害化。
7. 使用 2.5 wt% 之鹼性臭氧處理 50 ppb 之 PFOS，4 小時反應時間之效率為 84%，顯示鹼性臭氧無論 PFOA、PFOS 皆可得到良好的去除效果。PFOS 在降解的過程中，偵測到 PFOA 的存在，證明鹼性臭氧處理方法可能會促使 PFOS 轉變為 PFOA。

5-2 建議

1. 鹼性臭氧去除水中 PFOS 經初步實驗已證實有效，後續可比照本研究之方法找尋降解 PFOS 之最佳操作條件與其作用機制。
2. 鹼性臭氧處理 PFOA 之中間產物、氟離子與所降解之目標污染物無法呈現出質量平衡的狀態，可試圖分析氣相產物濃度，或中間產物、氟離子與其他物質再生成之產物，以完成質量平衡並建立更嚴謹之反應機制。



第六章 未來工作

本實驗將處理 PFOA 之最佳操作臭氧濃度套用至 PFOS，但實際上處理 PFOS 之最佳操作條件不一定會與 PFOA 相同，因此未來仍需以較嚴謹的方法嘗試找出處理 PFOS 之最佳操作條件，並考慮實廠水體中實際 PFCs 濃度，尋找出鹼性臭氧處理 PFCs 之最佳化操作條件，以達到經濟與效率兼顧的處理效果。

此外，因本研究使用開放式反應系統，勢必有許多反應中間產物轉化為氣相而散失，導致質量無法平衡，若能設法分析氣相中的產物，必能使研究更臻完美。

值得一提的是，本實驗中曾使用 2.5 wt% 臭氧添加 10 mM MtBE，如圖 6-1 所示，亦可得到良好的處理效果，但其作用機制尚未找出，未來可以就此結果延伸研究，以建立更完善的處理方法。

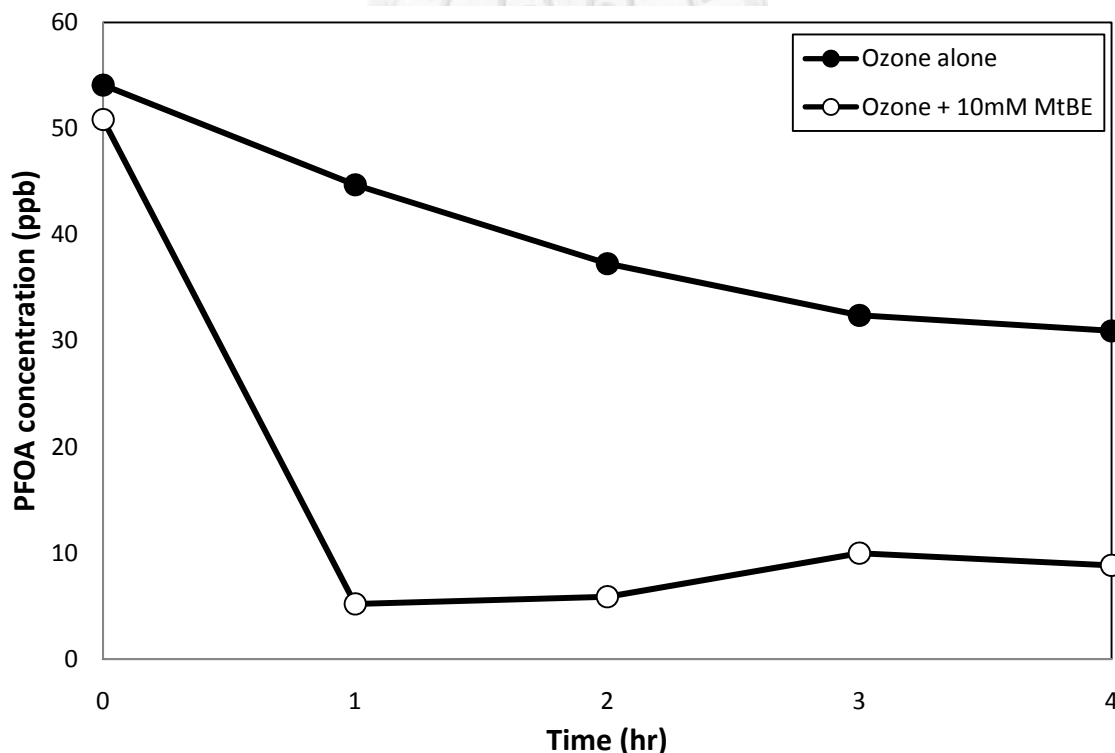


圖 6-1. 鹼性臭氧添加 MtBE 處理 PFOA (initial pH=11, ozone: 9.5 wt%, MtBE: 10 mM)

Figure 5-1. PFOA ozonation with MtBE (initial pH=11, ozone: 9.5 wt%, MtBE: 10 mM)

參考文獻

- 3M Company (1999). The science of organic fluorochemistry., U.S. EPA docket
EPA-HQ-OPPT-2002-0043-0006
- 3M Company (2001). Environmental monitoring-multi-city study., 3M Environmental
Laboratory, U.S. EPA Administrative Record AR226-1030A
- Beltran, F. J., Encinar, J. M., Alonso, M. A. Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in
water. 1. Single ozonation. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998,
37(1), 25-31.
- Benjamin J. Apelberg, F.R.W., Julie B. Herbstman, Antonia M. Calafat, Rolf U. Halden,
Larry L. Needham, Lynn R. Goldman. Cord Serum Concentrations of
Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Relation to
Weight and Size at Birth. Environ Health Perspect. 2007 November,
115(11),1670–1676.
- Cheng J, Vecitis C D, Park H, Mader B T, Hoffmann M R. Sonochemical degradation of
perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill
groundwater: Environmental matrix effects. Environmental Science & Technology,
2008, 42(21): 8057–8063
- Chen, J., Zhang, P.-y., Liu, J. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm
vacuum ultraviolet light. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19, 387-390.

Chen J, Zhang P. Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254 nm and 185 nm light by use of persulfate. *Water Science & Technology*, 2006, 54(11-12): 317–325

Cho Min, Chung Hyenmi, Yoon Jeyong. Disinfection of Water Containing Natural Organic Matter by Using Ozone-Initiated Radical Reactions. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69, 4: 2284-2291.

Elovitz, M.S., Gunten, U.v. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes I. The Rct Concept. *OZONE SCIENCE & ENGINEERING*, 1999, 21, 239-260 Printed in the U.S.A.

Erol, Funda., Özbelge ülay A.. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor *Chemical Engineering Journal*, 2008, 139, 272–283

Fujii Shigeo, Polprasert Chongrak, Tanaka Shuhei, Lien Nguyen Pham Hong, Qiu Yong. New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds - a review paper. *Journal of water supply research and technology-Aqua*, 2007, 56, 5: 313-326

Guedes Maniero, M., Maia Bila, D., Dezotti, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂ *Science of the Total Environment*, 2008, 407, 1: 105-115.

Gunten, Urs von. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 2003, 37, 1443–1467

- Hoigné, J., Bader, H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research*, 1976, 10, 377-386.
- Hori, H., Hayakawa, E., Einaga, H., Kutsuna, S., Koike, K., Ibusuki, T., Kiatagawa, H., Arakawa, R. Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorooctanoic Acid in Water by Photochemical Approaches. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38, 6118-6124.
- Hori, H., Nagaoka, Y., Yamamoto, A., Sano, T., Yamashita, N., Taniyasu, S., Kutsuna, S., Osaka, I., Arakawa, R. Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals Using Zerovalent Iron in Subcritical Water. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40, 1049-1054.
- Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., Kiatagawa, H., Arakawa, R. Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorocarboxylic Acids by Use of Persulfate as a Photochemical Oxidant. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39, 2383-2388.
- Kim, S.-J., Song, H.-S., 1999. Quantum Mechanical Study for the Photolysis and Unimolecular Decomposition Reactions in the Atmosphere of CF₃OH. *Photolysis and Unimolecular Reactions of CF₃OH*, 1943, 20, 12
- Lee Yunho, Gunten Urs von. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Research*, 2010, 44, 2: 555-566
- LenntechBV, 1998. Ozone decomposition.
<http://www.lenntech.com/library/ozone/decomposition/ozone-decomposition.htm>.

- Lijie Men, Yinsheng Wang. Fragmentation of the deprotonated ions of peptides containing cysteine, cysteine sulfinic acid, cysteine sulfonic acid, aspartic acid, and glutamic acid. *Mass Spectrom.* 2006, 20: 777–784
- Liao, Chih-Hsian., Kang, Shyh-Fang., Wu, Fu-An. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process. *Chemosphere* 2001, 44, 1193-1200
- Lin, A.Y.-C., Panchangam, S.C., Lo, C.-C. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environmental Pollution*, 2009, 157, 1365-1372.
- Men, L., Wang, Y. Fragmentation of the deprotonated ions of peptides containing cysteine, cysteine sulfinic acid, cysteine sulfonic acid, aspartic acid, and glutamic acid. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 20, 777-784.
- Moriwaki, H., Takagi, Y., Tanaka, M., Tsuruho, K., Okitsu, K., Maeda, Y. Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39, 3388-3392.
- Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere*, 2008, 72, 1588-1593.
- Park H, Vecitis C D, Cheng J, Mader B T, Hoffmann M R. Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: Effects of ionic headgroup and chain length. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(4): 690–696

Riesz, P., Berdahl, D., Christman, C.L. Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions. *Environ Health Perspect.* 1985 December; 64: 233-252.

Sato, C., Yao, J. Simultaneous and sequential photolysis of TCE and PCE., *J. of Environmental Engineering*, 2006, 132(1), 32-41

Schröder, 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, 110-119.

Sri Chandana Panchangam, Angela Yu-Chen Lin, Jia-Hong Tsai, Cheng-Fang Lin. Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere* 75 (2009) 654–660

Staehelln, J., Holgne, J., 1982. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 1982, 16, 676-681.

Suh, J.H., Mohseni, M. A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide *Water Research*, 2004, 38, 10: 2596-2604.

U.S. EPA (2002). Revised draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts. Office of Pollution Prevention and Toxics Risk Assessment Division, U.S.

U.S. EPA (2006). SAB review of EPA's draft risk assessment of potential human health effects associated with PFOA and its salts. Office of The Administration Science Advisory Board, U.S.

Vecitis C D, Park H, Cheng J, Mader B T, HoffmannMR. 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*, 2008, 112(18): 4261–4270

Vecitis, Chad. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 2009, 3(2): 129–151 DOI 10.1007/s11783-009-0022-7.

Wang, Y., Zhang, P., Pan, G., Chen, H., 2008. Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by 254 nm UV light. *Journal of Hazardous Materials* 160, 181-186.

Westerhoff, Paul, George Aiken, Gary Amy, Jean Debroux. Relationships Between The Structure of Natural Organic Matter and Its Reactivity Towards Molecular Ozone and Hydroxyl Radicals. Elsevier Science Ltd. 1999, 33, 10, 2265-2276

李維豐, 2006. 全氟辛烷磺酸鹽有效管理制度與策略之研究以臺灣為例. 碩士在職專班論文, 國立中央大學環境工程研究所, 桃園.

蔡家弘, 2008. 超音波促進光催化氧化法去除水中全氟辛酸. 國立臺灣大學工學院環境工程學研究所, 碩士論文, 台北.

邱培森, 2009. 全氟化合物於工業汙水處理廠及其下游河川之流佈調查. 國立臺灣大學工學院環境工程學研究所, 碩士論文, 台北.

附錄

附錄-1 控制實驗 – 反應器吸附實驗數據

413.0PFOA	Time (hr)	369.0pair (ppb)	pH	AVG (ppb)	STD
A1-BK-0	0	43.9	6.15	47.15	4.596194
A1-BK-1	1	49.4	6.13	47.9	2.12132
A1-BK-2	2	48.2	6.25	48.15	0.070711
A1-BK-3	3	44.9	6.38	48.2	4.666905
A1-BK-4	4	44	6.05	46.75	3.889087
A2-BK-0	0	50.4	5.83		
A2-BK-1	1	46.4	5.81		
A2-BK-2	2	48.1	6.02		
A2-BK-3	3	51.5	6.01		
A2-BK-4	4	49.5	6.00		

附錄-2 臭氧直接反應(pH=5~6)實驗數據

413.0PFOA	Time (hr)	369.0pair	pH	AVG	STD
2.5 wt% ozone					
A02-O3-85W-0	0	50.4	5.92	50.66	0.208806
A02-O3-85W-1	1	51.4	5.01	50.80667	0.531162
A02-O3-85W-2	2	50.3	4.74	50.3	0.1
A02-O3-85W-3	3	50.2	4.56	50.13333	0.057735
A02-O3-85W-4	4	50.2	4.43	49.25333	0.820081
A29-O3-85W-0	0	50.8	5.42		
A29-O3-85W-1	1	50.5	4.23		
A29-O3-85W-2	2	50.2	4.15		
A29-O3-85W-3	3	50.1	4.10		
A29-O3-85W-4	4	48.8	3.88		
A02-O3-85W-0	0	50.8	5.85		
A02-O3-85W-1	1	50.5	4.92		
A02-O3-85W-2	2	50.4	4.88		
A02-O3-85W-3	3	50.1	4.89		
A02-O3-85W-4	4	48.8	4.52		

9.5 wt% ozone					
A1-O3-0	0	53.6	5.7	53.83	5.95343
A1-O3-1	1	53.1	4.62	54.87	1.530795
A1-O3-2	2	60.0	4.47	65.53	9.154416
A1-O3-3	3	60.5	4.47	64.77	8.181891
A1-O3-4	4	61.7	4.46	64.57	11.76492
A2-O3-0	0	48.0	5.73		
A2-O3-1	1	55.8	4.77		
A2-O3-2	2	76.1	4.63		
A2-O3-3	3	74.2	4.44		
A2-O3-4	4	77.5	4.43		
A3-O3-0	0	59.9	5.88		
A3-O3-1	1	55.7	4.93		
A3-O3-2	2	60.5	4.72		
A3-O3-3	3	59.6	4.53		
A3-O3-4	4	54.5	4.53		

附錄-3 臭氧濃度實驗數據

413.0PFOA	Time (hr)	AVG	STD
0 wt% ozone			
O2pH-0	0	50.7	0.450925
O2pH-1	1	51.6	1.389244
O2pH-2	2	49.7	1.410674
O2pH-3	3	50.5	0.321455
O2pH-4	4	53.2	3.465545
2 wt% ozone			
A10-O3pH60W-0	0	50.5	0.187409
A10-O3pH60W-1	1	39.3	2.54937
A10-O3pH60W-2	2	32.9	1.95376
A10-O3pH60W-3	3	25.3	2.40762
A10-O3pH60W-4	4	22.1	0.854326
2.5 wt% ozone			

O3pH-85W-0	0	50.7	0.208806
O3pH-85W-1	1	16.7	1.653635
O3pH-85W-2	2	8.3	1.637635
O3pH-85W-3	3	7.3	1.764351
O3pH-85W-4	4	5.9	1.85809
7.0 wt% ozone			
A11-O3pH190W-0	0	48.7	0.126541
A11-O3pH190W-1	1	36.5	1.75236
A11-O3pH190W-2	2	27.8	1.67398
A11-O3pH190W-3	3	22.9	1.965417
A11-O3pH190W-4	4	18.6	2.054325
9.5 wt% ozone			
O3pH-0	0	54.1	2.628688
O3pH-1	1	44.7	2.165641
O3pH-2	2	37.3	1.504438
O3pH-3	3	32.4	1.513275
O3pH-4	4	30.9	1.193035
10.5 wt% ozone			
O3pH-470W-0	0	50.0	0
O3pH-470W-1	1	46.1	0.815689
O3pH-470W-2	2	37.9	4.821153
O3pH-470W-3	3	32.4	5.074446
O3pH-470W-4	4	29.2	0.962315

附錄-4 臭氧添加過氧化氫(O₃/H₂O₂)實驗數據

413.0PFOA	Time (hr)	AVG	STD	pH
2.5 wt% ozone				
0% H₂O₂				
A02-O3pH-85W-0	0	50.66	0.208806	
A02-O3pH-85W-15	15	38.5	1.653635	
A02-O3pH-85W-30	30	27.7	1.637635	
A02-O3pH-85W-1	60	16.71667	1.764351	
A02-O3pH-85W-2	120	8.28	1.85809	
5% H₂O₂				
A24-5%H2O2-0	0	50.20	0.208167	
A24-5%H2O2-15	15	27.00	1.652271	
A24-5%H2O2-30	30	17.50	0.757188	
A24-5%H2O2-60	60	11.90	0.72111	
A24-5%H2O2-120	120	8.10	1.457166	
10% H₂O₂				
A28-O3PpH 10H2O2-0	0	50.49	1.487852	
A28-O3PpH 10H2O2-15	15	27.03	1.908752	
A28-O3PpH 10H2O2-30	30	15.97	0.950438	
A28-O3PpH 10H2O2-60	60	12.57	1.28582	
A28-O3PpH 10H2O2-2H	120	6.67	2.886751	
20% H₂O₂				
A28-O3PpH 20H2O2-0	0	50.43333	0.602771	
A28-O3PpH 20H2O2-15	15	25.12778	2.209596	
A28-O3PpH 20H2O2-30	30	17.23889	1.855497	
A28-O3PpH 20H2O2-60	60	6.930556	1.358112	
A28-O3PpH 20H2O2-2H	120	1.111111	0.277555	
9.5 wt% ozone				
20 mL H₂O₂				
A13-O3pH-H2O2-0	0	49.3		10.99
A13-O3pH-H2O2-1	1	15.8		12.05
A13-O3pH-H2O2-2	2	3.59		11.99
A13-O3pH-H2O2-3	3	0.144		11.91
A13-O3pH-H2O2-4	4	0.335		11.87
0.6 mL H₂O₂				

A09-O3pH-H2O2-0	0	51.63333	0.172434	
A09-O3pH-H2O2-1	1	33.9	1.167604	
A09-O3pH-H2O2-2	2	26.13333	1.267057	
A09-O3pH-H2O2-3	3	21.9	1.02235	
A09-O3pH-H2O2-4	4	19.16667	0.903124	
No H₂O₂				
O3pH-0	0	54.1	2.628688	11.0
O3pH-1	1	44.7	2.165641	10.7
O3pH-2	2	37.3	1.504438	10.3
O3pH-3	3	32.4	1.513275	10.4
O3pH-4	4	30.9	1.193035	10.3

附錄-5 自由基抑制與基質影響實驗數據

	Time (hr)	AVG	STD	pH
2.5 wt% ozone				
No HA				
A02-O3pH-85W-0	0	50.66	0.208806	
A02-O3pH-85W-15	15	38.5	1.653635	
A02-O3pH-85W-30	30	27.7	1.637635	
A02-O3pH-85W-1	60	16.71667	1.764351	
A02-O3pH-85W-2	120	8.28	1.85809	
15 mg/L HA				
A02-O3pH-85W-HA-0	0	51.60	0.573811	11.01
A02-O3pH-85W-HA-15	15	47.80	4.954945	10.38
A02-O3pH-85W-HA-30	30	43.60	5.327323	9.86
A02-O3pH-85W-HA-1	60	40.50	5.72192	9.26
A02-O3pH-85W-HA-2	120	31.00	3.966106	9.14
9.5 wt% ozone				
No HA				
A02-O3pH-0	0	54.1	2.628688	11.0
A02-O3pH-15	1	44.7	2.165641	10.7
A02-O3pH-30	2	37.26667	1.504438	10.3
A02-O3pH-1	3	32.4	1.513275	10.4
A02-O3pH-2	4	30.93333	1.193035	10.3
15 mg/L HA				
A02-O3pH-HA-0	0	50.26	0.40289	

A02-O3pH-HA15	1	50.28	7.035341
A02-O3pH-HA30	2	47.20	7.401356
A02-O3pH-HA1	3	44.90	7.104028
A02-O3pH-HA2	4	41.71	9.779476

附錄-6 初始濃度影響實驗數據

	TIME(HR)	AVG	STD	C/C0 (avg)	C/C0 STD
2.5 wt% ozone					
50 ppb					
A-0	0	50.66	0.208806	1	0.004122
A-1	1	16.71666667	1.764351	0.3299776	0.034827
A-2	2	8.28	1.85809	0.1634426	0.036678
A-3	3	7.31	1.113688	0.1442953	0.021984
A-4	4	5.863333333	0.829779	0.1157389	0.016379
5 ppm					
B-0	0	45.8	0.05065	1	0.001013
B-0	1	22.3	2.327388	0.3209607	0.046548
B-0	2	13.3	1.93787	0.1628821	0.038757
B-0	3	9.51	2.382	0.1421397	0.04764
B-0	4	5.62	2.49327	0.100873	0.049865
9.5 wt% ozone					
50 ppb					
O3pH-0	0	54.1	2.628688	1	0.048589
O3pH-1	1	44.7	2.165641	0.8262477	0.04003
O3pH-2	2	37.26666667	1.504438	0.6888478	0.027808
O3pH-3	3	32.4	1.513275	0.5988909	0.027972
O3pH-4	4	30.93333333	1.193035	0.5717807	0.022052
5 ppm					
A14-O3pH5ppm-0	0	52.3	0.565685	1	0.010816
A14-O3pH5ppm-1	1	14.55	2.616295	0.2782027	0.050025
A14-O3pH5ppm-2	2	6.9	0.565685	0.1319312	0.010816
A14-O3pH5ppm-3	3	4.12	2.5173	0.0787763	0.048132
A14-O3pH5ppm-4	4	2.715	2.23	0.051912	0.042639

附錄-7 臭氣外加超音波場源影響實驗數據

	Time (hr)	AVG	STD	C/C0
2.5 wt% ozone				
Sonozone				
A02-SO3-85W-0	0	51.09	0.5315	1.000
A02-SO3-85W-1	1	17.30	2.6963	0.339
A02-SO3-85W-2	2	7.63	3.6116	0.149
A02-SO3-85W-3	3	6.01	1.7416	0.118
A02-SO3-85W-4	4	3.93	2.7393	0.077
Ozone alone				
Ozone alone	0	50.66	0.2088	1.000
Ozone alone	1	16.72	1.7644	0.330
Ozone alone	2	8.28	1.8581	0.163
Ozone alone	3	7.31	1.1137	0.144
Ozone alone	4	5.86	0.8298	0.116
Sonication alone				
S-0	0	51.21	0.4365	1.000
S-1	1	40.46	1.7487	0.790
S-2	2	36.86	4.2483	0.720
S-3	3	30.88	4.3685	0.603
S-4	4	24.98	3.0959	0.488
Sonozone + 15 mg/L HA				
SO3-85W HA	0	50.58667	0.3355	1.000
SO3-86W HA	1	40.33333	2.635	0.797
SO3-87W HA	2	33.83333	5.6889	0.669
SO3-88W HA	3	30.44	3.499	0.602
SO3-89W HA	4	25.3	5.5651	0.500
9.5 wt% ozone				
Sonozone				
SOpH-0	0	50.95	1.2816	1.000
SOpH-1	1	40.39	1.0130	0.793
SOpH-2	2	29.40	2.4851	0.577
SOpH-3	3	23.25	1.9313	0.456
SOpH-4	4	19.85	0.3517	0.390
Ozone alone				

O3pH-0	0	54.10	2.6287	1.000
O3pH-1	1	44.70	2.1656	0.826
O3pH-2	2	37.27	1.5044	0.689
O3pH-3	3	32.40	1.5133	0.599
O3pH-4	4	30.93	1.1930	0.572
Sonication alone				
S-0	0	51.21	0.4365	1.000
S-1	1	40.46	1.7487	0.790
S-2	2	36.86	4.2483	0.720
S-3	3	30.88	4.3685	0.603
S-4	4	24.98	3.0959	0.488

附錄-8 實場廢水操作實驗數據

413.0PFOA	Time (hr)	369.0pair	pH	AVG	STD
RW-O-0	0	33.8	11.09	33.6	0.2
RW-O-15	15	30.0	10.06	28.0	2.497999
RW-O-30	30	25.7	9.61	26.3	1.03923
RW-O-1	60	24.2	8.92	24.3	1.106044
RW-O-2	120	16.7	8.08	18.9	1.92873
RW-O-3	180	3.25	7.54	7.0	4.07935
RW-O-4	240	1.71	6.77	5.9	4.391814
RW-O-5	300	0.475	6.64	3.5	4.564293
RW-O-6	360	0.831	6.59	2.7	3.160737
RW22-0	0	33.4	11.01		
RW22-15	15	25.2	9.86		
RW22-30	30	25.7	9.02		
RW22-1	60	23.3	8.73		
RW22-2	120	20.3	7.54		
RW22-3	180	11.34	6.65		
RW22-4	240	10.46	6.12		
RW22-5	300	8.79	5.43		
RW22-6	360	6.32	4.57		
RW21-0	0	33.60	11.01		
RW21-15	15	28.80	10.21		
RW21-30	30	27.50	9.87		
RW21-1	60	25.50	9.02		

RW21-2	120	19.70	8.29		
RW21-3	180	6.38	7.84		
RW21-4	240	5.42	6.98		
RW21-5	300	1.37	6.87		
RW21-6	360	0.86	6.77		
499 PFOS	Time (hr)	99.0pair	pH	AVG	STD
RW-O-0	0	8.93	11.09	8.04	0.79038
RW-O-15	15	7.67	10.06	5.12	2.678078
RW-O-30	30	2.28	9.61	2.266667	0.920072
RW-O-60	60	0.283	8.92	0.514333	0.312628
RW-O-120	120	0.18	8.08	0.273333	0.253246
RW-O-180	180	0	7.54	0.060333	0.1045
RW-O-240	240	0	6.77	0.026333	0.045611
RW-O-300	300	0	6.64	0.0248	0.042955
RW-O-360	360	0	6.59	0	0
RW22-0	0	7.42	11.01		
RW22-15	15	5.36	9.86		
RW22-30	30	3.18	9.02		
RW22-60	60	0.87	8.73		
RW22-120	120	0.56	7.54		
RW22-180	180	0.181	6.65		
RW22-240	240	0.079	6.12		
RW22-300	300	0.0744	5.43		
RW22-360	360	0	4.57		
RW21-0	0	7.77	11.01		
RW21-15	15	2.33	10.21		
RW21-30	30	1.34	9.87		
RW21-60	60	0.39	9.02		
RW21-120	120	0.08	8.29		
RW21-180	180	0	7.84		
RW21-240	240	0	6.98		
RW21-300	300	0	6.87		
RW21-360	360	0	6.77		

附錄-9 中間產物與反應機制實驗數據

2.5 wt% ozone	TIME	413PFOA	363PFHpA	313PFHxA	263PFPeA	213	F-ion
A18-O3pH-2.5%-0	0	4580	0.168	0.00	0	0	0
A18-O3pH-2.5%-15	15	2950	10.00	10.50	3.850	10.40	1.68
A18-O3pH-2.5%-30	30	2070	11.60	13.80	4.400	11.20	3.22
A18-O3pH-2.5%-1H	60	1470	10.80	14.40	5.260	12.40	4.84
A18-O3pH-2.5%-2H	120	746	10.00	15.50	5.440	13.00	6.6
A18-O3pH-2.5%-3H	180	651	10.40	16.70	5.560	13.00	8.5
A18-O3pH-2.5%-4H	240	462	10.50	19.90	5.660	13.30	25.85
2.5 wt% ozone+H₂O₂	TIME	413PFOA	363PFHpA	313PFHxA	263PFPeA	213	F-ion
A18-S O3pH-2.5%-0	0	4310	0	0	0	0	0
A18-S O3pH-2.5%-15	15	1360	7.40	9.300	5.5	4.30	3.56
A18-S O3pH-2.5%-30	30	303	9.48	13.100	8.7	4.300	7.88
A18-S O3pH-2.5%-1H	60	152	12.40	13.700	8.5	4.20	11.68
A18-S O3pH-2.5%-2H	120	146	16.20	15.800	7.5	3.90	20.2
A18-S O3pH-2.5%-3H	180	111	12.60	9.72	8.400	0.00	38.5
A18-S O3pH-2.5%-4H	240	74.8	6.05	7.83	10.170	0.00	44.8
Sonozone	TIME	413PFOA	363PFHpA	313PFHxA	263PFPeA	213	F-ion
A18-S O3pH-2.5%-0	0	5170	0	0.00	0	0	0
A18-S O3pH-2.5%-15	15	2680	1.61	3.35	1.190	1.23	3.5
A18-S O3pH-2.5%-30	30	2010	2.63	9.80	2.400	0.203	3.8
A18-S O3pH-2.5%-1H	60	1600	2.80	14.40	3.260	0.00	5.4
A18-S O3pH-2.5%-2H	120	880	3.67	15.60	4.740	0.00	8.5
A18-S O3pH-2.5%-3H	180	751	5.40	17.70	5.560	0.00	8.9
A18-S O3pH-2.5%-4H	240	510	7.50	19.90	6.660	0.00	9.2

附錄-10 鹼性臭氧處理 PFOS 實驗數據

413.0PFOA	Time (hr)	369.0pair	pH	AVG	STD
S19-O-0	0	0.00	11.05	0	0
S19-O-1	1	4.58	6.93	4.705	0.176777
S19-O-2	2	4.25	7.11	3.685	0.799031
S19-O-3	3	5.24	8.8	4.00625	1.74125
S19-O-4	4	5.93	9.63	4.5225	1.983435
S21-O3-0	0	0	11.01		
S21-O3-1	1	4.83	9.08		
S21-O3-2	2	3.12	9.47		
S21-O3-3	3	2.775	9.61		
S21-O3-4	4	3.12	9.81		
499.0PFOS	Time (hr)	99.0pair	pH	AVG	STD
S19-O-0	0	52.3	11.05	49.625	3.712311
S19-O-1	1	23.5	6.93	24.25	1.06066
S19-O-2	2	13.1	7.11	13.4625	0.477297
S19-O-3	3	7.81	8.8	9.05625	1.758928
S19-O-4	4	7.35	9.63	7.855	0.714178
S21-O3-0	0	47	11.01		
S21-O3-1	1	25	9.08		
S21-O3-2	2	13.8	9.47		
S21-O3-3	3	10.3	9.61		
S21-O3-4	4	8.36	9.81		

附錄-11 鹼性臭氧添加MtBE處理PFOA實驗數據

413.0PFOA	Time (hr)	369.0pair		pH	AVG	STD
A23-O3pHMtBE-0	0	64.6	50.5	10.99	50.85938	1.033497
A23-O3pHMtBE-1	1	6.92	5.4	7.19	5.192708	0.503911
A23-O3pHMtBE-2	2	6.05	4.7	7.38	5.869792	1.95313
A23-O3pHMtBE-3	3	12.3	9.6	9.39	9.973958	1.213665
A23-O3pHMtBE-4	4	15.5	12.1	9.85	8.830729	2.943875
A24-O3pHMtBE-0	0	64.1	50.1	11.01		
A24-O3pHMtBE-1	1	5.91	4.6	7.25		
A24-O3pHMtBE-2	2	10.4	8.1	7.45		
A24-O3pHMtBE-3	3	14.5	11.3	8.78		
A24-O3pHMtBE-4	4	10.2	8.0	9.54		
A25-O3pHMtBE-0	0	66.6	52.0	11.00		
A25-O3pHMtBE-1	1	7.11	5.6	7.79		
A25-O3pHMtBE-2	2	6.09	4.8	7.75		
A25-O3pHMtBE-3	3	11.5	9.0	8.93		
A25-O3pHMtBE-4	4	8.21	6.4	9.63		

全文完