

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

受五氯酚污染土壤經臭氧處理後其副產物傳輸與宿命之研究(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-041-013-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：李孫榮

共同主持人：張麗蓉，宋孟浩

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 94 年 5 月 26 日

受五氯酚污染土壤經臭氧處理後其副產物傳輸與宿命之研究(1/2) Fate and Transport of Byproducts in Soil Ozonation of Pentachlorophenol

計畫編號：NSC 93-2211-E-041-013

執行期限：93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

主持人：李孫榮 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

共同主持人：宋孟浩 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系
張麗蓉 嘉南藥理科技大學休閒保健管理系

一、中文摘要

五氯酚 (Pentachlorophenol, PCP) 是為一毒性甚大之物質，由於五氯酚化學性質安定難溶於水又不易被生物分解，在環境中累積到一定程度將會造成嚴重的危害。本研究係以臭氧氧化分解五氯酚，針對臭氧濃度、溶液 pH 值與添加自由基捕捉劑等，對臭氧分解五氯酚反應之影響與其生成之中間產物進行探討。結果顯示，在高濃度臭氧分解五氯酚之後，會產生三種中間產物，分別為：Tetrachloro-*p*-hydroquinone (TCHQ)，Tetrachloro-catechol (TCCA)，Tetrachloro-*p*-benzoquinone (TCBQ)。且 pH=6，反應時間 2 分鐘，對五氯酚降解效率可達 95%，由實驗結果可計算出其初使反應速率為 4.98×10^{-2} (1/S)，且此一反應為二次反應。另一方面，當溶液 pH 值低時，臭氧降解五氯酚效果並不理想，在高臭氧濃度的情況下，對五氯酚降解效率僅 30%。臭氧處理五氯酚在未添加自由基捕捉劑的情況下，在不同的臭氧濃度的情況下，當反應時間達 0.08 分鐘之後，所有反應均達平衡狀態，而在高濃度臭氧反應下僅生成 TCHQ 與 TCCA 兩種中間產物；亦可由實驗結果計算出其初使反應速率為 1.82×10^{-1} (1/S)。
關鍵詞：五氯酚、臭氧氧化、分解、中間產物、動力學。

Abstract

Pentachlorophenol (PCP) is a highly toxicity material. Owing to its chemical property, it is difficult to dissolve in water and is recalcitrant to biological degradation. It can accumulate in the environment and can cause serious soil and groundwater

contaminations. The objective of this study focused on the oxidation of PCP by ozone. Parameters studied in this investigation include ozone concentration, solution pH, and radical scavenger. It was found that under higher ozone concentration, the degradation of PCP will lead to three intermediates: tetrachloro-*p*-hydroquinone, tetrachloro-*p*-benzoquinone, and tetrachloro-catechol. Within 2 minutes of reaction at pH 6, the degradation of PCP were around 95%. From the experimental data, it was found that the reaction followed second-order kinetics and its initial rate was $4.98 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1}$. On the other hand, at 2 minutes of reaction at pH 3 the degradation of PCP was only 30%. The degradation of PCP by ozone without the addition of the scavenger, under different ozone concentrations at 0.08 min of reaction, reached a steady concentration. Under higher ozone concentrations, the degradation of PCP was around 90%. Under these conditions, PCP degradation also produce two intermediates: tetrachlorocatechol and tetrachloro-*p*-hydroquinone and its initial rate was $1.82 \times 10^{-1} \text{ S}^{-1}$.

Keywords: Pentachlorophenol; Ozonation; Degradation; Intermediate; Kinetics

二、緣由與目的

由於高度工業化的結果使得大量的毒性化學物質產生，而這些毒性物質可藉由不同的途徑流布在環境中，進而影響自然生態，甚至因民眾的不當使用而讓危害更加嚴重。

氯酚類有機物之毒性乃隨含氯數的增加而增加，因此五氯酚(Pentachlorophenol，簡稱PCP)為氯酚族中最具毒性之一種化合物，在早期常被製造用來作為木材防腐劑、落葉劑、殺蟲劑及殺菌劑等相關產品，但因五氯酚在環境中相當不易被生物所分解且具生物累積性，因此於1974年全面禁止使用、販賣及製造。由於五氯酚難溶於水又不易被微生物分解，因此長期下來將累積在河川、湖泊、海洋底泥中，當濃度達到某一程度時，可能直接或間接的影響自然生態甚至危害人體之健康。

臭氧本身為一種強氧化劑，能以其強氧化能力破壞共價鍵，對水中有機污染產生降解的能力，且反應後會還原成氧氣不會對環境造成二次污染，而目前常用於淨化水質、除垢、殺菌消毒、臭味去除及有機污染物之降解等。

以氧化法處理有機污染物之程序中，中間產物的分布在程序中扮演著相當重要的角色，因為在了解中間產物之分佈後才能更準確的控制反應程序且更能有效的選擇後續處理的方式。

本研究主要為使用臭氧來降解五氯酚，由於臭氧直接氧化反應具有較高的選擇性與高級處理程序之臭氧間接反應相較之下，臭氧直接反應能針對目標污染物進行反應更能節省臭氧的消耗量。因此藉由臭氧分子直接與五氯酚進行反應，來觀察五氯酚降解之成效，同時也針對五氯酚降解後所產生之中間產物做進一步的探討。

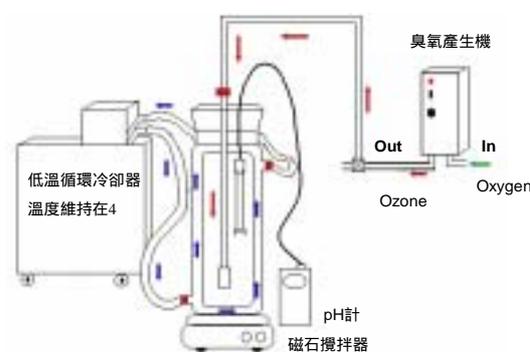
三、實驗材料與方法

3-1、實驗材料

五氯酚(C_6Cl_5OH)、Tetrachlorocatechol、Tetrachloro-p-benzoquinone、Tetrachlorohydroquinone 等化合物與其他分析所需試劑，均購 Acros，且均為試藥級，不需再進一步純化。

3-2、主要分析項目及儀器設備

- (1) pH 值：pH 計(TS-1/SUNTEX)量測。
- (2) 臭氧濃度：(1)以 indigo 方法測量溶液相之臭氧濃度；(2) 以 KI 方法測量氣象之臭氧濃度。
- (3) PCP 以及其中間產物之測量：以 HPLC (MODEL PU-1580/Jasco) 測量；使用之管柱為：Zorbax SB-C18 (4.6mm×150mm, 5 μ m) (Agilent)。
- (4) 氯離子：以 IC 分析(DX-120/DIONEX)。
- (5) 反應槽如下圖所示。



3-3、實驗方法

(1)、臭氧水溶液及五氯酚儲備溶液之製備

將 1L 二次水置入之反應槽中，由於反應槽為雙層結構，因此使用低溫循環冷卻器將水溫降低至 4°C，並且維持在此溫度下直到反應結束。當水溫降低至 4°C 時，以過氯酸($HClO_4$)調整 pH 值至 2.5，之後開始曝氣。

將臭氧產生強度調整為 80%，流量調整為 900 ml/min，曝氣時間為一小時，並於曝氣時加以低速攪拌使通入之臭氧氣體更均勻，待曝氣結束，測量臭氧水溶液之濃度(一般可達 10 mg/L ~ 15 mg/L)，即可與五氯酚進行反應。

由於五氯酚在水中的溶解性相當低，且其溶解度易 pH 值的影響，因此實驗中使用不同濃度之五氯酚，pH 值則分別控制在 6 及

3，其配製方法分別如下：

(a) pH 值為 6 之五氯酚儲備溶液之配製：使用磷酸鹽緩衝溶液(Phosphoric acid Buffer)配置 66 mg/L 之五氯酚，藉由磷酸鹽的緩衝能力來控制 pH 值，使 pH 值維持在 6，置於室溫下約 2~3 星期即可完全溶解。

(b) pH 值為 3 之五氯酚儲備溶液之配製：當水溶液之 pH = 3 時，五氯酚溶解度為 $1.13 \times 10^{-5} \text{ M}$ (約 3 ppm)(Arcand, 1995)，實驗中直接取 45 ml 之 pH=6 之五氯酚儲備溶液稀釋至 1L，並且使用過氯酸(HClO_4)調整儲備溶液之 pH 值為 3。

(2)、臭氧分解五氯酚之實驗

本研究係以臭氧降解五氯酚時改變臭氧濃度、溶液之 pH 值以及添加自由基捕捉劑進行探討，其反應流程如圖 3-3 所示。實驗過程中，反應時間控制為：5 sec, 10 sec, 20 sec, 30 sec, 40 sec, 50 sec, 1 min 以及 2 min；臭氧與 PCP 莫爾濃度比值 (O_3 : PCP) 亦皆控制為：0.05:1, 0.1:1, 0.5:1, 1:1 及 1.3:1。

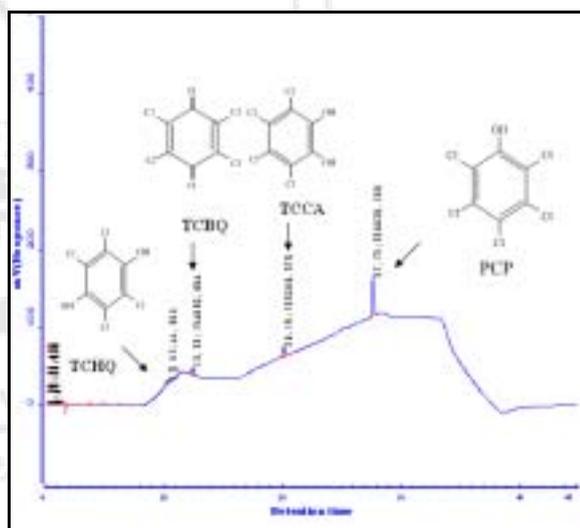
(a) 臭氧濃度效應之實驗方法：於 10 ml 棕色瓶內分別填入 5 ml 之 pH = 6 及 5 ml 之臭氧水溶液，並且於反應之前加入約 1~2 滴第三丁醇($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$)，作用為自由基捕捉劑，其目的在與存於臭氧水溶液中之氫氧自由基進行反應，以確保水溶液中皆為臭氧分子。待反應結束，以硫代硫酸鈉終止實驗反應。此階段之反應時間和臭氧與五氯酚之莫爾濃度比如 3-3 節所述。

(b) pH 值效應之實驗方法：於 10 ml 棕色瓶內分別填入 5 ml 之 pH = 3 及 5 ml 之臭氧水溶液，並且於反應之前加入約 1~2 滴第三丁醇($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$)，待反應結束，以硫代硫酸鈉終止實驗反應。藉由比較五氯酚在 pH = 6 和 pH = 3 時臭氧分解五氯酚之效率，同時亦可得知在不同之 pH 值下五氯酚之降解反應機制。

四、結果和討論

4-1、中間產物之產生與分析

圖二為五氯酚與五氯酚中間產物標準品以 HPLC 分析之圖譜，分析時流動相採取梯度沖提模式。由圖可知，五氯酚與其中間產物之停留時間分別為，TCHQ(Tetrachloro-*p*-hydroquinone)：10 分鐘；TCBQ (Tetrachloro-*p*-benzoquinone)：12 分鐘；TCCA (Tetrachloro-catechol)：20 分鐘；PCP (Pentachloro-phenol)：27 分鐘。藉由每個化合物的不同停留時間，吾人可確定臭氧處理後之五氯酚濃度，同時藉此來鑑定五氯酚降解後所生成之不同中間產物之濃度。

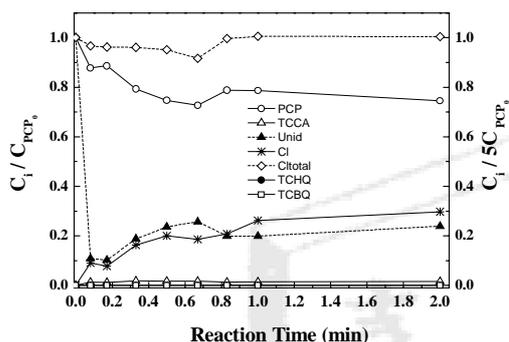


圖二 臭氧處理後五氯酚及中間產物分析圖譜。反應條件：pH=6，PCP 濃度=66 mg/L， O_3 濃度=12 mg/L，溫度 4°C ，反應時間 1 分鐘。

4-2、臭氧濃度效應

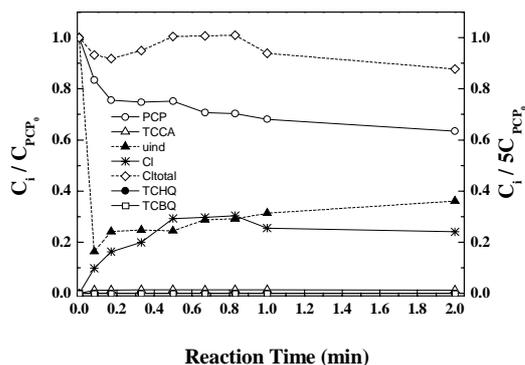
本階段實驗是將反應之臭氧與五氯酚莫爾數比 (O_3 :PCP) 分別控制在 0.05:1, 0.1:1, 0.5:1, 1:1, 1.3:1，藉由不同的比值來觀察五氯酚降解成效及中間產物的生成。由圖三可知當臭氧與 PCP 之莫爾數比值為 0.05:1 時，當反應時間為 0.08 分鐘 PCP 的濃度僅約降解 12%，而反應時間在

0.08~0.67 分鐘 PCP 濃度逐漸下降，在反應時間為 0.67 分鐘時 PCP 降解約 30%。同時在此莫爾比值下所產生之中間產物僅有 TCCA，並未有其他中間產物生成，所生成之 TCCA 濃度相當的低約 0.3~0.5 ppm，佔 PCP 初使濃度之 1.1~1.8 %。另外，由圖中可發現，氯離子濃度隨著 PCP 被降解而逐漸增加；同時亦可發現未知物之趨勢和氯離子相當接近。



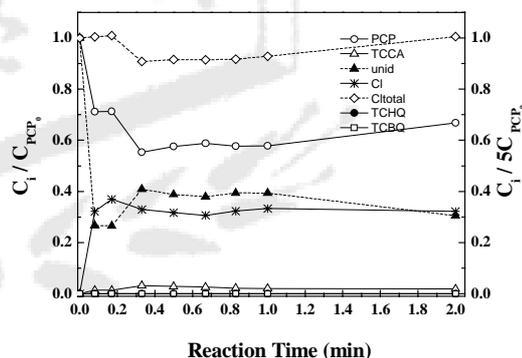
圖三 PCP 降解反應過程之物種分佈。反應條件：pH = 6，臭氧與 PCP 莫爾比為 0.05:1。

圖四中，當臭氧與 PCP 之莫爾數比值為 0.1:1 時，在反應時間為 0.08 分鐘 PCP 降解約 17%，而在 0.17 分鐘則約達 25%，隨著反應時間的增加 PCP 濃度逐漸降低，當反應時間為 2 分鐘時，PCP 降解約達 38%，在此莫爾比值下亦僅生成 TCCA，且其濃度亦相當低約 0.35~0.4 ppm，佔 PCP 初使濃度之 1.2~1.4 %。而氯離子濃度隨著 PCP 被降解而逐漸增加。



圖四 PCP 降解反應過程之物種分佈。反應條件：pH = 6，臭氧與 PCP 莫爾比為 0.1:1。

由圖五可知當臭氧與 PCP 之莫爾數比值為 0.5:1 時，在反應時間為 0.08 分鐘 PCP 降解約 30%，在反應達 0.33 分鐘時 PCP 約降解 45%，且在此反應時間下中間產物 TCCA 產生之濃度達到最高，約為 0.9 ppm，而反應時間在 0.33~1 分鐘之間 PCP 之降解與 TCCA 之生成幾乎達到穩定；同樣的在此莫爾比值下亦僅 TCCA 一種中間產物形成，且其生成之濃度約 0.4~0.9 ppm，佔 PCP 初使濃度之 1.4~3.2 %，分別為莫爾數比為 0.05:1 及 0.1:1 之 1~2 倍。另外，由圖中亦可得知，在反應時間為 0.08~0.17 分鐘氯離子濃度逐漸上升之後便趨於穩定；同時發現未知物濃度在反應時間 0.17~0.33 分鐘逐漸增加然後達到平衡。

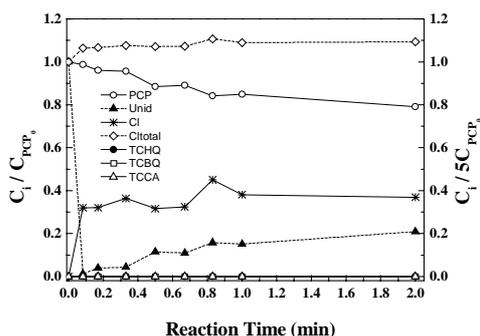


圖五 PCP 降解反應過程之物種分佈。反應條件：pH = 6，臭氧與 PCP 莫爾比為 0.5:1。

4-3. pH 效應

由於五氯酚 $pK_a = 4.7$ ，當 pH 值大於 4.7 時五氯酚主要以解離態存在（如： $C_6Cl_5OH = H^+ + C_6Cl_5O^-$ ），當 pH 值小於 4.7 時五氯酚主要以非解離態存在 (Hong and Zeng, 2002)，因此本階段實驗將 pH 值控制在 3，藉此比較 pH 值為 3 及 pH 值為 6 時 PCP 降解之效率，臭氧和 PCP 之莫爾數比值分別控制為 0.05:1、0.1:1、0.5:1、1:1、1.3:1，反應之前添加第三丁醇作為自由基捕捉

劑，以確保水中不存在氫氧自由基。



圖六 PCP 降解反應過程之物種分佈。反應條件：pH = 3，臭氧與 PCP 莫爾比為 0.05:1。

圖六為 pH 值控制在 3 時，臭氧分解五氯酚之濃度趨勢，由圖中可知，當 pH = 3 臭氧與 PCP 莫爾數比為 0.05:1 時，PCP 降解效率僅約 PCP 初使濃度的 10%，同時在反應時間達 1 分鐘後，PCP 降解速率趨於平緩；當臭氧與 PCP 莫爾數比提高為 0.1:1、0.5:1、1:1、1.3:1 時，PCP 降解結果約為初始濃度之 20~30%，同時亦在反應時間 1 分鐘後降解速率趨於平緩。另一方面，由其他比例之數據可知在臭氧與 PCP 反應莫爾數比為 1:1、1.3:1 時，皆有中間產物 TCCA 的形成，但生成的濃度相當的低，最高濃度亦僅為 PCP 初始濃度的 1%，約 0.3 ppm。

五、結論

本研究係以改變臭氧濃度，溶液 pH 值及是否添加自由基捕捉劑，對臭氧分解五氯酚之影響及其生成之中間產物進行探討。綜和前述實驗結果，可得到以下幾點結論：

1. 五氯酚在臭氧程序分解下，可以確定會形成三種中間產物分別為：Tetrachlorocatechol (TCCA)、Tetrachloro-*p*-hydroquinone (TCHQ)、以及 Tetrachloro-*p*-benzoquinone (TCBQ)。

2. 臭氧與 PCP 莫爾比為 1:1，pH=6，添加自由基捕捉劑之反應，在此反應條件之下，為中間產物生成效果最佳。
3. 未添加自由基捕捉劑之反應，在不同臭氧與 PCP 莫爾比之下，皆在反應時間為 0.08 分鐘之後，其降解效率便達到平衡，此乃由於臭氧此時之反應為間接反應其反應速率快，因此在 0.08 分鐘時便將所有臭氧消耗完，使反應達平衡。
4. 相較添加自由基捕捉劑和未添加自由基捕捉劑之反應，在未添加捕捉劑之初使反應速率較快，但有添加捕捉劑之降解效率卻較佳，此乃因為有添加捕捉劑之臭氧反應為直間反應，雖然反應速率較慢，但會針對特定目標物進行反應，不會消耗多餘的臭氧，因此其降解效率較佳。
5. 未添加自由基捕捉劑之反應，PCP 降解之後所生成之中間產物和添加自由基捕捉劑下，所生成之中間產物相當不同，但目前本實驗無法鑑定出這些中間產物為何種化合物。
6. 反應條件：臭氧與 PCP 莫爾比為 1:1，pH=6，添加自由基捕捉劑之反應，由其實驗結果可知，此一反應為二次反應。
7. 在所有反應中，當 PCP 在低 pH 值及低濃度臭氧的反應下，其降解產物以不含氯之化合物為主，但本實驗目前無法鑑定出這些產物為何種化合物。

六、未來研究

下年度將針對土壤中之氯酚類污染物，以臭氧處理法分解，以研究其處理前後之滲漏效應，並以土壤有機質為主要參數。因為五氯酚現已列為管制化學藥品，無法購得，因此土壤中之實驗將以其他類氯酚(一氯酚或二氯酚)類為主。

七、參考文獻

1. 泣奉華，黃啟男，「應用不同萃取方

- 法對遭受五氯酚污染之土壤進行萃取效率的比較和探討」，國科會研究計畫，NSC 90-2815-C-168-002-E，2001
2. Ake, C.L., Wiles M.C., Huebner H.J., McDonald T.J., Cosgriff D., Richardson M.B., Donnelly K.C., Phillips T.D., "Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater", *Chemosphere*, Vol. 51, 835-844, 2003.
 3. Arcand Y., Hawar J. and Serge R. Guiot., "Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: the pH effect." *Water Res.* Vol. 29, 131-136, 1995.
 4. Baridle T.R., Sachdev A.K., "Thermal destruction of chlorophenol residues" 38th Purdue industrial waste conference proceedings, Michigan, USA, 299-309.
 5. Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J., "Rate constants for the reaction of ozone with chlorophenols in aqueous solutions." *J. Hazard. Mater. B* Vol. 79, 271-285, 2000.
 6. Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Garcia, J., "Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol." *Chemosphere*. Vol. 51, 651-662, 2003.
 7. Hoigne J., Bader H., "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I." *Water Res.* Vol. 17, 173-183, 1983.
 8. Hong, P.K.A., Zeng, Y., "Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates." *Water Res.* Vol. 36, 4243-4254, 2002.
 9. Huang T.C. and D.H. Chen, "Kinetics of ozone decomposition in aqueous solution with and without ultraviolet radiation." *J. Chin. I. Ch. E.*, Vol. 24(4), 207, 1993.
 10. Jorens P.G., Schepens P.J., "Human pentachlorophenol poisoning." *Hum Exp Toxicol*, Vol. 12(6), 479-495, 1993.
 11. Kim J.Y., Moon S.H., "A kinetic study on oxidation of pentachlorophenol by ozone." *J Air Manage Assoc*, Vol. 50(4), 555-562, 2000.
 1. Kou, CH, Huang CH, "Kinetics of ozonation of pentachlorophenol in aqueous solutions." *Ozone Sic. Eng.* Vol. 20, 163-173, 1998.