

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

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(2/2)

研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 94-2211-E-041-003-
執行期間：94年08月01日至95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：宋孟浩、張麗蓉
計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：張斐婷、陳必祥

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 95 年 11 月 20 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 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)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94— 2211 — E — 041 — 003 —

執行期間： 94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日

計畫主持人：李 孫 榮

共同主持人：宋 孟 浩、張 麗 蓉

計畫參與人員：張 斐 婷、陳 必 祥

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：

中 華 民 國 95 年 10 月 26 日

中文摘要

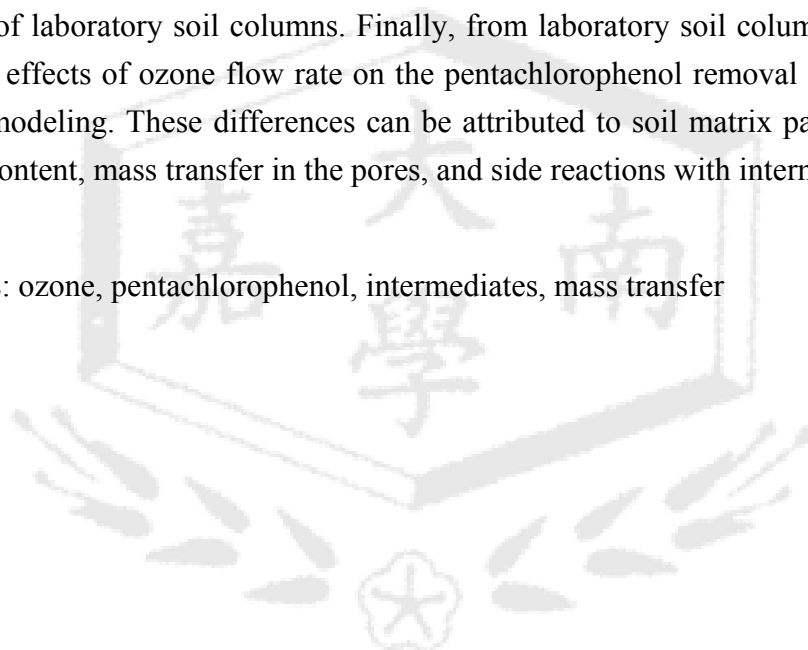
本研究首先以純水溶液相之環境研究五氯酚與臭氧反應之動力學，此反應將臭氧與五氯酚配置於不同比例之下，觀察其中間產物 tetrachloro-*p*-hydroquinone、tetrachlorocatechol 以及 tetrachloro-*p*-benzoquinone 等生成動力學，以了解臭氧濃度對生成此三個中間產物之效應。結果發現，當臭氧濃度高達一定之程度時，溶液中僅生成 tetrachloro-*p*-hydroquinone 與 tetrachlorocatechol 兩種中間產物。除以上三種中間產物外，本研究並進一步以 LC/MS 來分析其它之可能副產物，結果顯示，有很多含碳數為 4 至 6 的有機酸是可能的副產物。此外，還有一些其他偵測到之較高分子量之有機酸，是屬於聯苯酸類，是由環氧化反應所形成的。在處理土壤中之有機物之研究中，本研究首先以模擬方式，探討臭氧氣體於土壤中之質傳現象，以決定重要之控制因子。最後，本研究進行臭氧處理土壤中五氯酚之管柱實驗，以研究土壤含水率、臭氧流量等對五氯酚降解效果之影響。研究結果發現，在管柱實驗中，流速之影響並不如模擬所預期；土壤含水率、孔隙中之質傳速率、臭氧流量、以及臭氧與中間產物之反應等因素均會影響五氯酚之降解速率。

關鍵字：臭氧、五氯酚、中間產物、質量傳輸

Abstract

This investigation first studied pure aqueous phase reactions between dissolved ozone and pentachlorophenol by adjusting the pentachlorophenol to ozone ratios. Three major intermediates, tetrachloro-*p*-hydroquinone, tetrachlorocatechol and tetrachloro-*p*-benzoquinone, were observed and their kinetics as a function of pentachlorophenol to ozone ratio were determined. It was found that when the ozone concentration was high only tetrachloro-*p*-hydroquinone and tetrachlorocatechol were detected. Further LC/MS analyses of degradation samples revealed that several carboxylic acids with carbon numbers of 4 to 6 were detected. Also, biphenyl carboxylic acids were also detected as high molecular weight products. This study also developed mathematical models to describe mass transfer during ozonation treatment of laboratory soil columns. Finally, from laboratory soil column experiments it was found that effects of ozone flow rate on the pentachlorophenol removal were not as predicted from the modeling. These differences can be attributed to soil matrix parameters such as soil moisture content, mass transfer in the pores, and side reactions with intermediates.

Keywords: ozone, pentachlorophenol, intermediates, mass transfer



I. 前言

五氯酚(Pentachlorophenol, 簡稱 PCP), 為苯環上帶有五個氯基和一個羥基化合物, 由於為高含氯有機物, 因此具有嚴重且慢性毒性(蔡啟堂, 2002; Lewandowski, 1998)。雖然五氯酚目前並未被證實為致癌物質, 但五氯酚有可能進一步轉化會形成毒性更強的物質例如戴奧辛等(Maloney, 1986)。五氯酚曾廣泛用來作為木材防腐劑和除草劑, 因此許多學者認為暴露在五氯酚下發生惡性腫瘤的機會較一般人來的高(Jorens et.al, 1993)。此外, 五氯酚對微生物之親和性低(劉文愷, 高志明等, 2000), 因此往往會在環境中殘留相當久的時間, 且具有潛在的致癌風險, 目前各國已嚴格控管五氯酚的生產與使用。美國環保署更規定五氯酚在飲用水中的最大污染標準(Maximum Contaminant Level, MCL)為 0.001 mg/L (Hong and Zeng, 2002), 我國亦由環保署於民國 82 年 12 月 28 日公佈及五氯酚為毒性化學物質, 限制其在台灣之製造、販賣及使用(陳政德, 2000)。

土壤是地球上維持生命運轉的三要素之一, 也是多種自然與人為廢棄物最終棄置場所。然其稀釋污染之能力有限, 因此一旦遭受廢水、空氣污染物及廢棄物等直接或間接侵入, 即會造成極不易復原的土壤污染, 而危害健康及生態環境。近代工業的發展, 各種有機化合物被大量的製造, 由於不當的排放與使用, 使污染程度日趨嚴重。酚類化合物在工業和日常生活上用途很廣, 其中五氯酚是被最大量使用的酚類化合物之一, 至 1983 年全世界已生產將近 5 萬噸, 五氯酚在土壤中的半衰期較其他的氯酚化合物長, 且氯取代程度高不易被微生物所分解而長存於環境中。此外, 五氯酚會代謝成 Trichlorophenols、Tetrachlorophenols 和 Pentachloroanisole 等, 該誘導代謝產物對環境及生物所造成的危害更甚於五氯酚。

在台灣五氯酚污染事件中最著名的例子為台南市的中石化安順廠。民國七十年, 五氯酚因環保考量而停產, 安順廠也隨即於隔年關廠。民國七十七年環保署公告全面禁止使用五氯酚, 民國九十年土壤污染管制標準則訂定五氯酚在土壤中的最高容許濃度為 200 mg/Kg。在土壤環境中有機化合物的滯留時間會影響其在環境中的宿命及移動性。隨著有機化合物與土壤的接觸時間越久, 則越難將其自土壤中移除。例如利用生物復育法或土壤清洗法, 對於經長時間遭有機物污染之土壤, 其復育效率就很低。五氯酚是一典型疏水性有機化合物, 一旦吸附於土壤, 就很難再被脫附出來。

一般自然環境中即存在少量之臭氧(Ozone, O_3), 而臭氧本身是一種強氧化劑, 通常用於淨化水質、除垢、殺菌消毒及臭味之去除等用途。臭氧不易完全溶於水, 當溶於水後會維持臭氧分子型態或經一連串反應機制而形成氧化能力更強之氫氧自由基(Hydroxyl Radical, $OH\cdot$)。因此不論是以臭氧型態或氫氧自由基型態存在於水中, 均能以其強氧化能力對水中之有機物加以破壞, 且臭氧與物質分解後會還原成氧氣, 不論是在水中或空氣中的臭氧分解後皆不會造成二次污染。

臭氧活性很強容易和其他物質反應, 因此臭氧在水中及空氣中的半衰期皆很短, 無法以原本的型態存在太久, 會自發性的進行自解反應使狀態趨於穩定, 早

期在 1935 由 Weiss 提出臭氧在水溶液中的自解機制，包含起始步驟、傳播步驟及終止步驟之自由基連鎖反應。但目前較為廣泛接受使用的臭氧自降解機制是由 Hoigne 等人所提出。臭氧自解機制主要受氫氧根離子的催化反應產生氧化力更強的自由基進行連鎖反應，因此臭氧自解速率會隨溶液 pH 值的提高而加快其自解速率，而臭氧與氫氧根離子的初始濃度會影響臭氧之自解速率，因此反應的速率取決於起始反應。

本研究是利用高級氧化處理程序處理受五氯酚污染之土壤，希望利用強大的氧化劑破壞分解有毒與難分解性有機物，使其毒害性降低，而不致對環境造成更大的傷害。

II. 文獻回顧

當水溶液 pH 值高時氫氧根離子會加速臭氧分解，所以水中的臭氧濃度會較低，相反的，在低 pH 值時水中臭氧濃度相對的會比較高(Stachelin, 1984)。此外，Sotelo(1987)研究發現臭氧在低 PH 值時(pH=3)，其自解速率幾乎不受影響。

Tanaka(1996)使用臭氧來處理水中之氯酚類化合物，和其他氧化反應相較之下發現，臭氧不僅能有效降解污染物，同時也因為不須添加其他化學物質所以對水中的生物不會造成危害。Benitez(2000)在水中環境呈鹼性下使臭氧分解產生氫氧自由基有利於臭氧降解氯酚類污染物形成氯離子，研究結果發現其動力常數疑似為一次動力學，同時亦對數種氯酚類化合物在鹼性環境下進行研究，結果其降解曲線均相當接近；另一學者 Hong (2002)亦指出五氯酚在 pH 值 7~12 時其降解速率常數也相當接近 Benitez 學者研究的結果，同時也發現五氯酚降解速率亦受到 pH 的影響。Trapido (1997)指出當 pH 值高時臭氧降解氯酚類化合物相當迅速，另一方面，當 pH 值介於 2~4 之間時，氯酚類化合物降解速率則相當的低。Kou (1999)利用臭氧來降解 2-CP, 4-CP 及 2,4-DCP，並且將 pH 值調整為 6 和 9，反應經過 10 分鐘後，顯示當 pH=6 時，2-CP,4-CP 及 2,4-DCP 此三種化合物濃度分別降低了 34%，63.9%，79.2%。

Andrew (2002)等人將反應之 pH 值分別調整為 5，7，10 及 12，結果發現在 pH 值為 5 時五氯酚降解後產生 Tetrachloro-*p*-benzoquinone 和 Tetrachloro-*p*-hydroquinone 兩種中間產物，在 pH=7 時產生之中間產物除了上述二種外還增加了 3,4,5-trichloro-3-cyclopentene-1,2-dione 和 2,3-dichloromaleic anhydride 兩種中間產物。pH=10 時並未發現 Tetrachloro-*p*-benzoquinone 此中間產物的存在，在 pH=12 時，同樣未發現 Tetrachloro-*p*-benzoquinone 及 Tetrachloro-*p*-hydroquinone 兩種中間產物的存在，影響中間產物的生成主要歸因於 pH 值的不同，因為 pH 值的改變而影響臭氧的動力反應，使得在不同反應之 pH 值下生成不同之中間產物。Benitez (2003)分別在 pH 值為 2.5，3，5，7 及 9 時使用臭氧降解五氯酚並且觀察其中間產物的生成和動力學之推估，結果發現在 pH=4 和 5 時以 Tetrachloro-*p*-benzoquinone 及 Tetrachlorocatechol 為主要之生成物，在 pH=5 時反應 2~3 分鐘後 Tetrachlorocatechol 之濃度隨即降低，而

Tetrachloro-*p*-benzoquinone 仍然繼續增加直到反應時間超過 6 分鐘為止。pH=7 時反應結果則相當不同，當 pH 值提高 Tetrachloro-*p*-hydroquinone 產生的濃度隨著增加，但 Tetrachlorocatechol 及 Tetrachloro-*p*-benzoquinone 產生的濃度則相當低。Hong and Zeng (2002) 研究發現，在五氯酚氧化產生中間產物 Tetrachloro-*p*-hydroquinone 及 Tetrachloro-*p*-benzoquinone 之後利用臭氧再進一步氧化，結果產生類似酮和酸的產物隨後形成草酸，並藉由分析氯離子的濃度來定量草酸的濃度。

國內外皆有以氧化法降解酚及氯酚之研究。Gurol 等人利用臭氧氧化 phenol 類有機物，發現氧化速率隨 pH 增加而變快。Gilbert (1976) 發現臭氧氧化之產物隨著氧化程度越高及氯酚濃度的減少而卻容易被生物所分解。Chen (2003) 也曾以 H₂O₂/O₃/UV 程序處理有機類化合物。Chen et al. (1998)、Hautaniemi et al. (1998) 使用臭氧來降解氯酚類化合物。陳等人 (2002) 利用臭氧與顆粒狀活性碳結合之程序 (O₃/GAC) 來處理 2-氯酚，顯示了臭氧對 2-氯酚有良好的分解作用。邱等人 (2002) 以臭氧對受五氯酚污染土壤進行乾/濕式化學氧化處理，其成效相當顯著，污染物濃度在 24 小時內，即可有 70% 以上之五氯酚被降解移除；而以濕式氧化法則能達成 90.96% 以上的處理成效。

III. 實驗設計與步驟

1. 液相臭氧降解五氯酚實驗

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等不同因子，來對反應動力機制進行探討。其反應流程如圖 1 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。同時，臭氧與 PCP 莫爾濃度比值(O₃: PCP)，則控制為以下之比例：0.05:1，0.1:1，0.5:1，1:1 及 1.3:1。在臭氧濃度效應之實驗方法中，首先於 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(*t*-butanol)，作用為自由基捕捉劑(Hoigne and Bader, 1983)，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前所述。此外，檢視自由基捕捉劑效應之實驗方法如下：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，並且於反應之前添加第三丁醇(*t*-butanol)，待反應結束前，以硫代硫酸鈉終止實驗反應。藉由添加自由基捕捉劑，來探討臭氧處理五氯酚之效率。同時亦可探討在此反應條件下五氯酚之降解反應機制。此階段之反應時間和臭氧與五氯酚之莫爾濃度比亦如上所述。

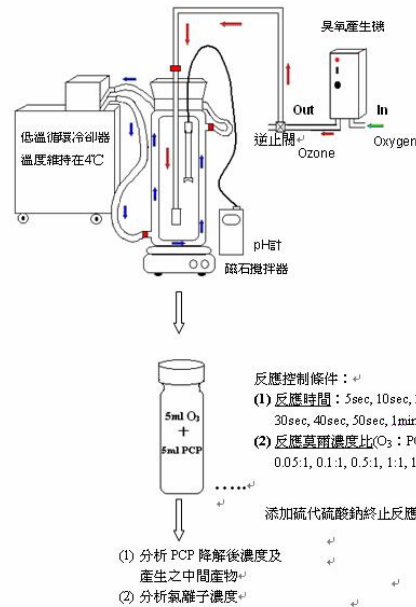


圖 1、臭氧處理五氯酚之流程圖

2. 臭氧降解土壤中五氯酚實驗

本實驗採用石英砂(平均粒徑大小為 0.3 mm)為標準土壤，沙粒於洗淨烘乾(100°C)後，靜置於室溫冷卻備用。將 PCP 分佈至土壤中之方法如下：首先將 30mg 之 PCP 固體溶解於 200 mL 之 hexane 之中，然後在將此 hexane 與 1 kg 之石英砂於通風櫃中攪拌均勻，然後再一邊攪拌一邊慢慢讓 hexane 完全揮發。之後，此含 PCP 之沙再進一步添加適量之水，以達預計之含水率，此準備好之沙將置於玻璃瓶中備用。實驗用之玻璃管柱，直徑 3cm，長 10cm，每一組實驗中將先準備 2 支完全相等之含土壤管柱(一為實驗組，一為對照組)。土壤管柱之準備方式如下：於空的管柱中，每次添加 8.5 g 土壤於長度 1cm 之範圍內並壓實；之後逐次重覆此步驟直到管柱填滿為止。實驗組土壤管柱填充含有五氯酚污染之土壤(約 85g)，對照組土壤管柱則沒有填充污染物(約 85 g)。實驗開始前，先讓臭氧通過對照組土壤管柱，待臭氧狀態穩定後，再將閥轉至通過實驗組土壤管柱。氣體出口連接至 UV 偵測器(Model T60, PG Instruments Ltd.)，並以 260 nm 之波長測量 O₃，並紀錄數值與時間。處理後之管柱中的土壤，則進一步逐段取出 5 g 置於試管中，添加 5 mL 之 0.1M HClO₄，之後在添加 5mL 之 hexane，然後以螺旋管蓋密封。最後，將一系列準備好之試管，置於萃取架上開始搖動萃取 24 小時，之後取 hexane 上層液至 HPLC (Model LC 2000, Jasco Company, Japan)中分析殘餘之 PCP 濃度。

IV. 質量傳輸數學模擬

本數學模式之發展在巨觀上，將以一維之方程式來考慮在管柱中之傳輸現象。其次，將以區域性之微觀現象，來描述發生於氣相、水相、土壤固相間之質傳效率。

1. 臭氧氣相質量平衡式

臭氧在一維中之傳輸，可利用以下傳流、擴散、反應方程式(ADR equation, Advection-Dispersion-Reaction)描述之。

$$\frac{\partial C_g(z,t)}{\partial t} = E_g \frac{\partial^2 C_g(z,t)}{\partial z^2} - v_g \frac{\partial C_g(z,t)}{\partial z} - \frac{A_V N_{int}}{\varepsilon S_a} - k_d C_g(z,t) - k_r C_g(z,t) \cdot P_g(z,t) \quad (1)$$

其中 C_g 代表平均臭氧濃度， t 代表時間， E_g 代表臭氧氣相之擴散係數， z 代表管柱之距離， v_g 是臭氧氣體之流速， ε 是土壤之孔隙度， S_a 是氣態之飽和度， A_V 是氣-液交界面積， N_{int} 代表臭氧氣體由氣相進入液相之表面通量(interfacial flux)， k_d 是一階之臭氧自分解係數， k_r 是臭氧與 VOCs 間氣相之二階反應速率常數， P_g 是 VOCs 之氣相濃度。方程式(1)中之第一及第二項分別代表，氣相中之擴散及傳流效果。第三項則代表臭氧在介面上之質傳消耗量，此組成之通量 N_{int} ，將由後續之相關的區域控制方程式(local governing equations)導出其代表量。最後兩項則代表氣體之反應相。

2. 臭氧溶解相質量平衡式

$$\frac{\partial C_L(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial \left[\frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda} C'_L(x,z,t) dx \right]}{\partial t} \quad (2)$$

其中， C'_L 係臭氧在液膜中特定位址之濃度， λ 是土壤表面之液膜厚度， λ^- 代表液膜厚度之邊界。 C'_L 項之數值須由區域控制方程式計算得知，在代回方程式(3)之中。在此，吾人需注意的是， C_L 一向代表的是液相之平均濃度，其值僅與 z 有關；然而， C'_L 一項卻與 z 及 x 均有關係。

3. 有機物溶解相質量平衡式

與上述方程式(3)類似，有機物在液膜中之總量可以下數方程式描述之：

$$\frac{\partial P_L(z,t)}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon S_w} \frac{\partial C_{PL}(z,t)}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon S_w} \frac{\partial \left[\frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda} C'_{PL}(x,z,t) dx \right]}{\partial t} \quad (4)$$

其中， P_L 係代表土壤中之有機物含量， C_{PL} 是液膜中有機物之平均濃度， C'_{PL} 是有機物在液膜中之濃度。

4. 有機物固相平衡

有機物在固相上濃度之改變，主要係受因反應而造成脫附之影響，其質量平衡可以下述方程式表示之：

$$\frac{\partial P_S(z,t)}{\partial t} = - \frac{\mu A'_V}{\varepsilon S_w} \left[-D_{PL} \frac{\partial C'_P(x,z,t)}{\partial x} \right]_{x=\ell} \quad (5)$$

式中， P_S 是有機物在土壤固相之濃度， μ 是土壤中之水分含量， D_{PL} 是溶解

相之有機物之擴散係數。方程式(5)中，其右邊之中括號項係代表有機物由固相表面之脫附速率。

5. 區域控制方程式(local governing equations)

在液膜中之質傳現象反應可由以下之方程式描述之：

$$\frac{\partial C'_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C'_L}{\partial x^2} - k_{rL} C'_L C'_{PL} - k_{dL} C'_L \quad (6)$$

$$\frac{\partial C'_{PL}}{\partial t} = D_{PL} \frac{\partial^2 C'_{PL}}{\partial x^2} - v_{rL} k_{rL} C'_L C'_{PL} \quad (7)$$

在方程式(6)與(7)之中， C'_L 及 C'_{PL} 分別代表溶解相之臭氧以及溶解相之有機物，此二者之濃度均為時間(t)以及與顆粒表面之距離(x)的函數。 k_{rL} 是溶解相中臭氧與有機物間之二次反應速率常數， k_{dL} 臭氧之自分解速率常數。以上之方程式，是描述一處於非穩態(non-steady state)之狀況。由上述知， z 方向是臭氧在反應器中之流動方向，因此其濃度再各方向將不會是一個常數，此即暗示，以上方程式之邊界條件將不是常數，而是 z 之函數。因此，發展出一數值解法，並同時考慮一般以及區域控制方程式是必須的。一旦液膜內之物種濃度能被計算出來，則吾人能根據下式，將一般控制方程(GGE)式中之通量(N_{int})計算出來，如此才可對其求解。

$$N_{int} = -D_L \left. \frac{\partial C'_L}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (8)$$

6. 方程式之數值解

以上方程式將針對不同之反應器狀況產生不同之初始以及邊界條件，之後將以有限差分數值解法，利用 MATLAB 程式語言來完成其模擬。

V. 結果與討論

1. 液相臭氧分解五氯酚動力學

本階段實驗是在 pH 等於 6 之情況下，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。圖 2 為比值 0.05:1 時之結果，其中 PCP、TCCA、TCBQ、TCHQ 等物種之濃度，係經標準化後之結果；分別為 PCP 殘餘之濃度除以 PCP 之初始莫爾濃度，及生成之物種濃度除以 PCP 之初始莫爾濃度，計算而得。圖中氯離子濃度標準化之過程，係將分析所得之氯離子濃度，除以五倍的 PCP 初始莫爾濃度 (PCP 含有五個氯離子因此乘以五倍)。另外，可由質量平衡(mass balance)之關係，計算出未知(unidentified)中間產物之濃度。圖 2 中， C_{unid} 代表標準化之未知

物濃度，是以初始之 PCP 莫爾濃度作為 1，再扣除殘餘 PCP 濃度和產生之中間產物濃度，計算而得。以相似的方法，可依照含氯物種之質量平衡，計算出 Cl-total(總氯濃度)，其可代表所有含氯物種(含 PCP、TCCA、TCBQ、TCHQ、Cl⁻等)之濃度總和。本文自圖 2 以後之各圖，均根據上述之方法，來表示其數據。

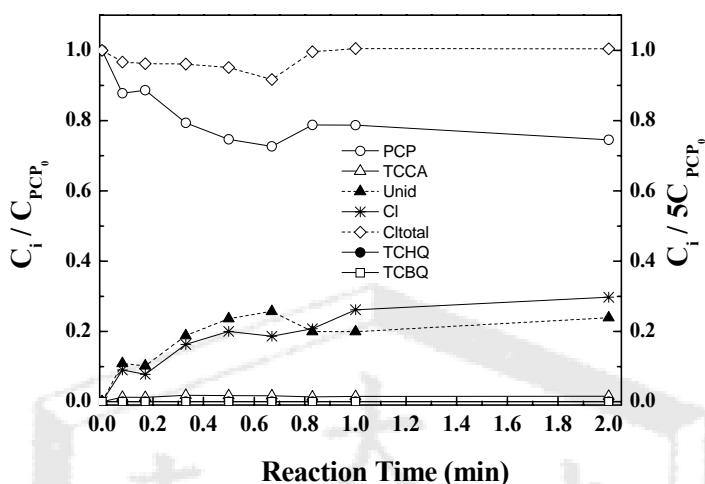


圖 2、PCP 降解反應過程之物種分佈。反應條件：pH = 6，臭氧與 PCP 莫爾比為 0.05:1。圖中各符號分別為：○-PCP；●-TCHQ；□-TCBQ；△-TCCA；*-Cl；◇-總 Cl 濃度；▲-未知物濃度。右 y 軸係對應 Cl 以及 Cl-total 之濃度；左 y 軸則對應其他物種濃度。

由圖 2 可知當臭氧與 PCP 之莫爾數比值為 0.05:1 時，於反應時間為 0.08 分鐘 PCP 濃度約降解 12%，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，並未觀察到其他中間產物生成；生成之 TCCA 濃度亦相當的低約 0.3~0.5 ppm，僅佔 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；同時亦可發現總氯濃度已達到平衡，因此推論，反應所生成之未知產物皆為不含氯之化合物。

圖 3 為當臭氧與 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。

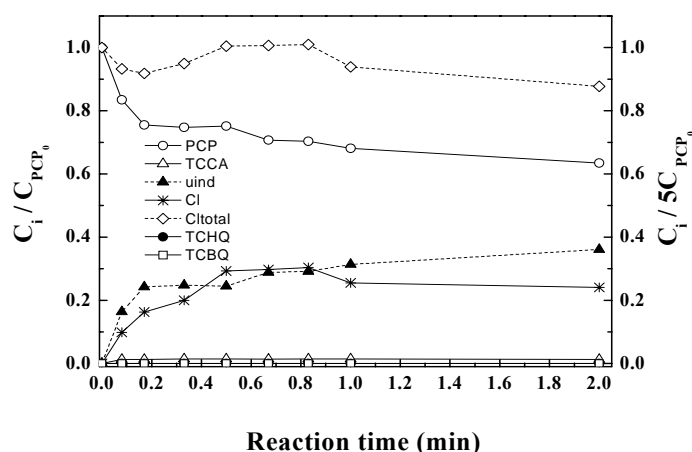


圖 3、PCP 降解反應過程之物種分佈。反應條件：pH = 6，
 臭氧與 PCP 莫爾比為 0.1:1。

由圖 4 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 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。

當臭氧與 PCP 之莫爾數比值為 1:1 時，由圖 5 可知，隨著反應時間之增加 PCP 濃度逐漸降低，於反應時間為 0.33 分鐘時，PCP 已降解約達 85%，於此組反應下除了產生 TCCA 之外還生成其他二種中間產物，分別為 TCHQ 及 TCBQ，此三種中間產物之濃度隨著反應時間之增加而逐漸增加。由圖中可知，氯離子濃度在反應時間為 0.08 分鐘之後即呈現穩定，同時亦可觀察到，在此反應下總氯濃度未達到平衡，因此，推測未知物主要以含氯之化合物為主；另一方面，也發現未知物在此反應下所佔的比例約為 50%，因此，吾人推測 PCP 降解之後，有二分之一形成中間產物，另外的二分之一則是形成其他含氯之化合物，但目前本實驗無法鑑定出這些未知物為何種物質。

圖 6 為臭氧與 PCP 之莫爾數比值為 1.3:1 時之結果。此時 PCP 降解後亦生成 TCHQ、TCBQ 及 TCCA 等三種中間產物，於反應時間在 0.33 分鐘時，PCP 濃度已降解約達 95%，同時 TCBQ 及 TCHQ 之濃度皆有上升之趨勢，另外 TCBQ 則隨著反應時間之增加而增高；在此莫爾數比值下雖然有生成 TCCA，但其生成濃度相當的低，且其濃度並未隨著反應時間的增加而增加。氯離子濃度在反應時間 0.33 分鐘之後便呈現穩定，由圖中可發現，總氯濃度亦未達到平衡，因此推測未知物主要亦以含氯之化合物為主。

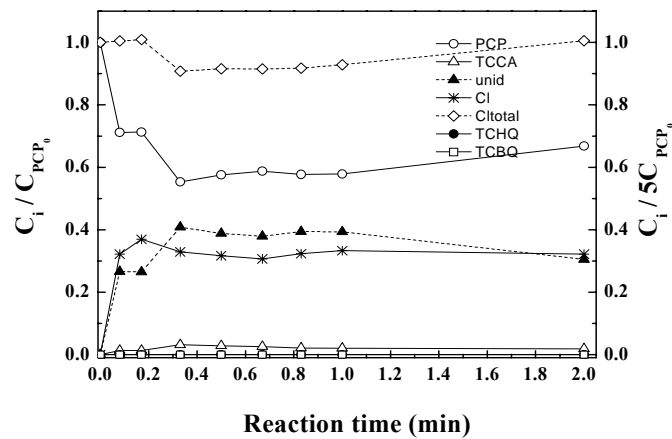


圖 4、PCP 降解反應過程之物種分佈。反應條件：pH = 6，臭氧與 PCP 莫爾比為 0.5:1。

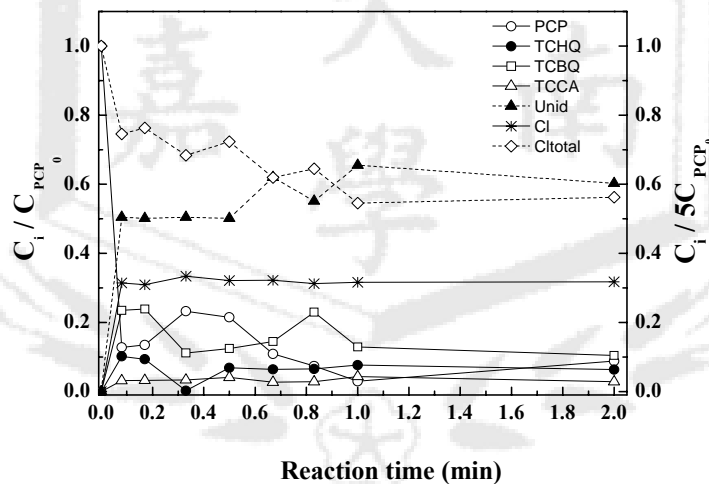


圖 5、PCP 降解反應過程之物種分佈。反應條件：pH = 6，臭氧與 PCP 莫爾比為 1:1。

由圖 1 至圖 5 可發現，在低臭氧濃度反應下($O_3:PCP=0.05:1, 0.1:1, 0.5:1$ ，如圖 1 至圖 3 所示)，總氯濃度皆達到平衡；因此推測在低臭氧濃度反應下，產生之未知物均為不含氯之化合物；另一方面，由圖 4 與圖 5 可觀察到，在高臭氧濃度反應下($O_3:PCP=1:1, 1.3:1$)，總氯濃度皆未達到平衡；因此推測在高臭氧濃度反應下，產生之未知物均為含氯之化合物為主。圖 7 為不同莫爾比下臭氧對 PCP 降解之結果，由圖中可知，在 $O_3:PCP=0.05:1$ 時 PCP 降解效率約為 20%； $O_3:PCP=0.1:1$ 時 PCP 降解效率約為 30%； $O_3:PCP=0.5:1$ 時 PCP 降解效率約為 45%； $O_3:PCP=1:1$ 及 $O_3:PCP=1.3:1$ 時 PCP 降解效率約為 90~95 %。由此可知在高濃度臭氧下，PCP 降解效率很高且降解速率相當快。

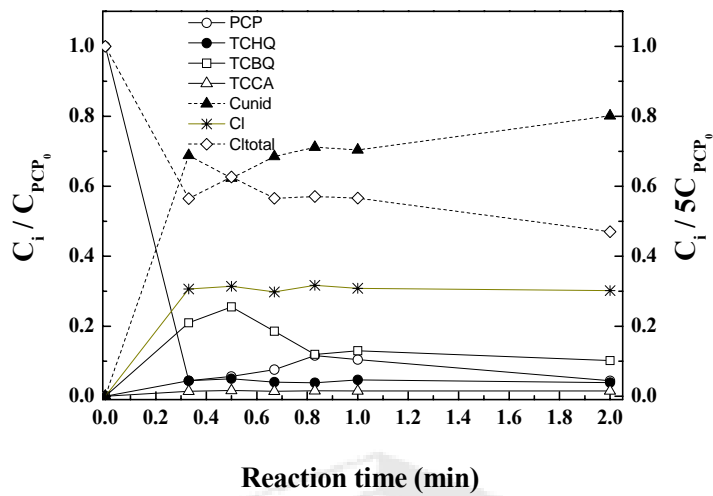


圖 6、PCP 降解反應過程之物種分佈。反應條件：pH = 6，臭氧與 PCP 莫爾比為 1.3:1。

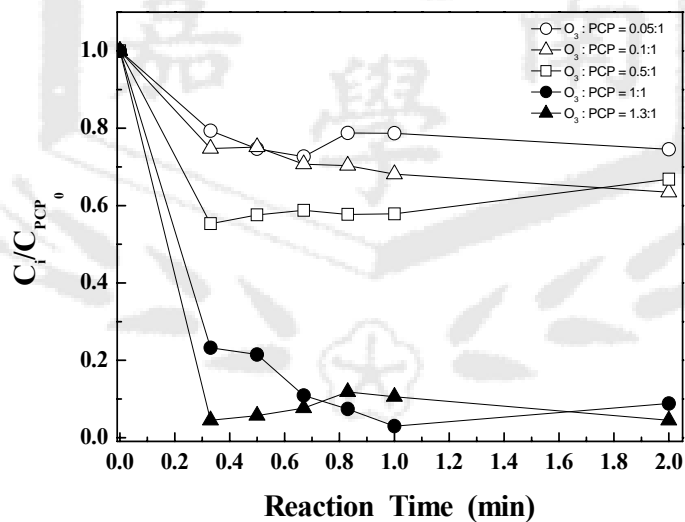


圖 7、不同莫爾比下 PCP 降解之結果。反應條件：pH = 6。

圖 8 及圖 9 分別為 TCHQ 及 TCBQ 在不同莫爾數之下所生成之濃度趨勢圖，由圖中可發現在臭氧與 PCP 之莫爾數比值分別為 0.05:1、0.1:1 及 0.5:1 時並沒有產生 TCHQ 及 TCBQ 兩種中間產物，僅在 1:1 及 1.3:1 時有生成此兩種中間產物。另外，亦可觀察到，在莫爾數比為 1:1 及 1.3:1 的情況下所生成之 TCHQ 與 TCBQ 濃度趨勢非常相似，且幾乎呈現倍數狀態。圖 10 為不同莫爾比反應形成之 TCCA 濃度趨勢圖，在臭氧與 PCP 之莫爾數比值分別為 0.05:1，0.1:1，0.5:1，1:1 及 1.3:1 的情況下皆可形成 TCCA，且於反應時間 0.33 分鐘時濃度皆明顯增加，其中莫爾數比值為 0.05:1，0.1:1 及 1.3:1 等三組反應之 TCCA 生成濃度在反應時間 0.33 分

鐘後逐漸達到平衡。而莫爾數比值為 0.5:1 生成之 TCCA 在反應 0.33 分鐘時濃度達到最高。由圖 10 中亦可知反應莫爾數比值為 1:1 時在反應時間為 0.33~0.5 分鐘之間 TCCA 濃度逐漸上升，當反應時間為 1 分鐘時濃度達到最高。另外，可發現在莫爾數比值為 0.5:1 及 1:1 兩組反應下可形成較高濃度之 TCCA，而在莫爾數比值為 0.05:1 及 0.1:1 二組反應形成之 TCCA 濃度較低，此乃由於在莫爾數比較低時臭氧濃度對於 PCP 降解效率亦較低，因此生成之 TCCA 濃度亦較低。在這幾組反應中 TCCA 形成之最高濃度僅約 1.2ppm，莫爾數比值 1.3:1，在反應時間 0.33 分鐘之後，TCCA 產生之濃度便趨於平衡。

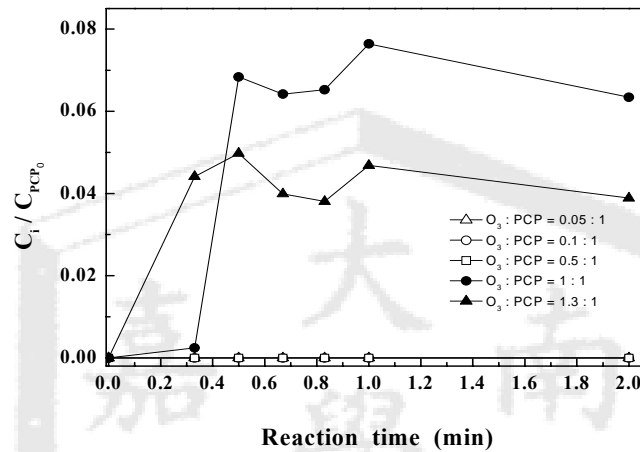


圖 8、不同莫爾比對 Tetrachloro-*p*-hydroquinone(TCHQ)生成濃度之影響。

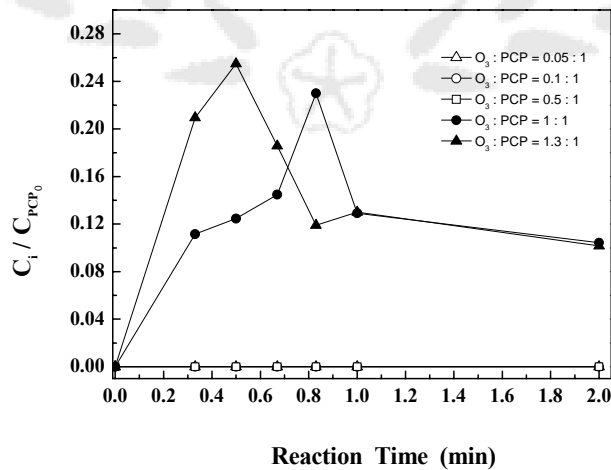


圖 9、不同莫爾比對 Tetrachloro-*p*-benzoquinone (TCBQ)生成濃度之影響。

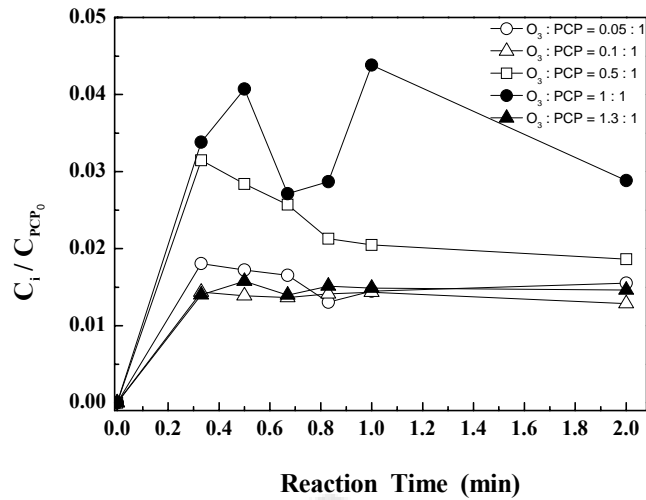


圖 10、不同莫爾比對 Tetrachlorocatechol (TCCA) 生成濃度之影響。

2. 液相臭氧分解五氯酚中間產物定性分析

以上動力學實驗之樣本，進一步的以 LC/MS 分析其各種產物之質譜特性，並從其中進一步推估各種其他產物之化學結構。下圖 11 為 PCP 與臭氧反應前由 LC/MS 分析所得之 MS 圖譜。由此圖譜可得知，PCP(分子量 266) 是唯一偵測到之物質，在 m/z 為 266 附近的幾個訊號，主要是 PCP 在 LC/MS 中之巨大的片段 (fragments)，並不屬於其他的化合物質。圖 12 則顯示 PCP 與 O_3 (莫爾比為 0.5:1 時) 反應 0.3 min 後，樣本之 MS 圖譜。由圖 12 與 11 之比較可以明顯的看出，反應 0.3min 後產生了很多的中間產物(除以上動力學實驗中偵測到的三個物質外)。

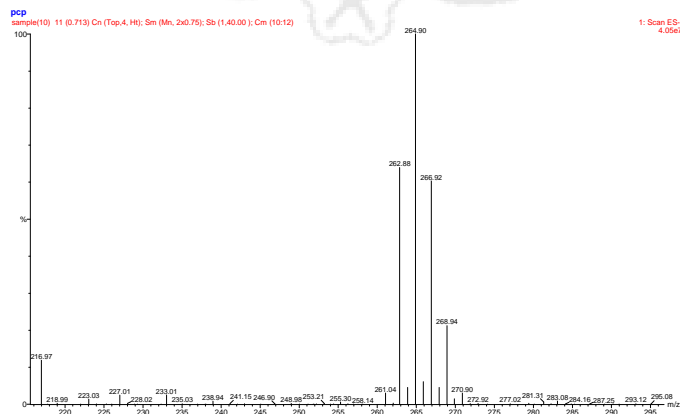


圖 11、PCP 與臭氧反應前之 MS 圖譜(LC/MS)

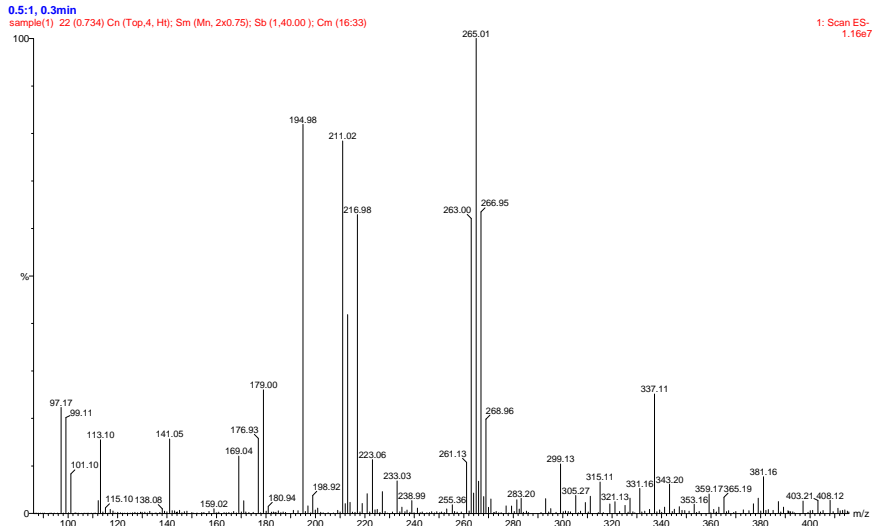
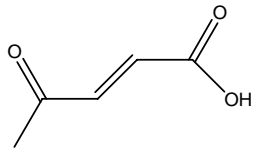
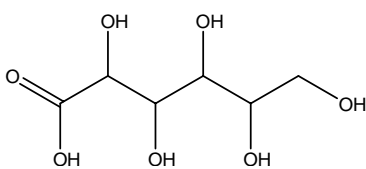
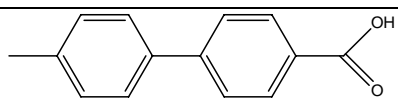
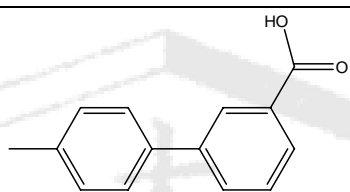
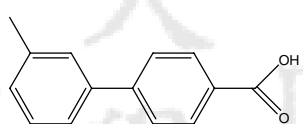
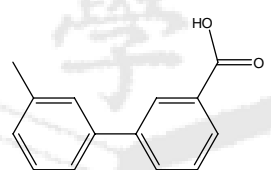


圖 12、PCP 與臭氧在莫爾比為 0.5:1 且反應時間為 0.3 min 時樣本之 MS 圖譜(LC/MS)

根據圖 12 之資料，吾人可進一步推估各可能存在之中間產物其分子結構特性，這部份的結果，於下表 1 中顯示。由表中可得知分子量 200 以下的各物質主要是碳數 4 至 6 之有機酸，與一般常見之最終產物如醋酸及甲酸等，這些物質之分子量顯然要大一些，低分子量之有機酸可能是由這些物質再進一步分解而生成。此外，這其中的很多酸是本研究才有測得，並尚未被其他研究所報導。另外，MS 圖譜在分子量 211 與 212 亦發現有訊號，但這並不屬於直鏈(aliphatic)有機酸，而屬於聯苯羧酸(polyphenyl carboxylic acid)類之物質，如表 1 下方之四個化合物所示，這些物質之形成主要是由於 PCP 於氧化過程中先形成反應性之環狀自由基物質，而這些環狀自由基再在互相反應而形成聯苯化合物，而聯苯化合物之酚類物質可以再進一步氧化成醌，而醌可以再進一步被氧化成羧酸。

表 1、MS 圖譜推估 PCP 與臭氧反應之中間產物化學結構

化合物	結構	分子量
3-Pentenoic acid (C ₅ H ₈ O ₂)		100.12
4-Pentenoic acid (C ₅ H ₈ O ₂)		100.12
Butyric acid (C ₄ H ₆ O ₃)		102.09

2-Pentenoic acid (C ₅ H ₆ O ₃)		114.10
Gluconic acid (C ₆ H ₁₂ O ₇)		196.16
4-Methylbiphenyl-4-carboxylic acid (C ₁₄ H ₁₂ O ₂)		212.25
4-Methylbiphenyl-3-carboxylic acid (C ₁₄ H ₁₂ O ₂)		212.25
3-Methylbiphenyl-4-carboxylic acid (C ₁₄ H ₁₂ O ₂)		212.25
3-Methylbiphenyl-3-carboxylic acid (C ₁₄ H ₁₂ O ₂)		212.25

3. 土壤中臭氧分解五氯酚之模擬

上述推導之數學模擬，可分為兩部分來分析，首先是針對土壤微粒中之水膜，亦即上述區域控制方程式(6)與(7)中所描述之質傳關係。而另外一部分是針對臭氧傳輸之控制方程式做分析。第一部分之結果主要是以水膜內物種之濃度變化來表示模擬結果，而第二部份則是以臭氧穿透曲線來表示其模擬結果。

以下圖 13 表示土壤顆粒表面水膜中 PCP 與臭氧之動態濃度變化，由圖可知，由於 Da_1 之值很大($\gg 1$)，代表 O_3 在膜中之反應速率遠大於擴散速率，因此 O_3 很短的時間之內即達到平衡飽和狀態。然而，由於 Da_2 之值並不很大($2.76 > 1$)，雖然這代表 PCP 在膜中之反應速率大於擴散速率，但其並不如 O_3 般，因此其濃度隨時間會有明顯之變化，亦即其動態濃度變化很明顯。圖 14 描述土壤顆粒表面水膜中 PCP 與臭氧之穩態濃度變化，此穩態之意義乃指當濃度達一穩定值，而與時間無關時之濃度。圖 14 之狀態係在 $Da_1=48$ 且不同 Da_2 值之狀況下，物種濃度剖面圖。由圖可知，穩態時之 O_3 通量不僅與 Da_1 有關且與 Da_2 亦有關，因為越大的 Da_2 及代表越快的反應速率。當 Da_2 較小時($Da_2=1.38$)，反應速率慢，因此 O_3 之表面通量以及 PCP 之脫附速率，均較小；而當 Da_2 增加時， O_3 之表面通量以及 PCP 之脫

附速率隨之增加，此可由圖 14 中之各線斜率均隨 Da_2 之增加，而隨之增加可看出。圖 15 描述的是另一個很類似圖 14 的情況，當 Da_2 之值固定在 2.76 而 Da_1 之值有不同變化時，其各線斜率也隨之變化。

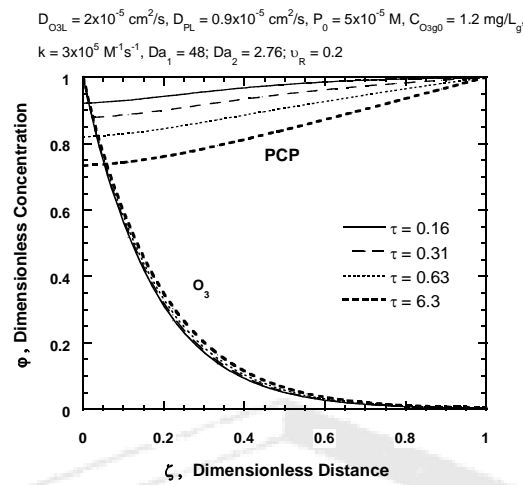


圖 13、土壤顆粒表面水膜中 PCP 與臭氧之動態濃度變化($Da_1=48$, $Da_2=2.76$)

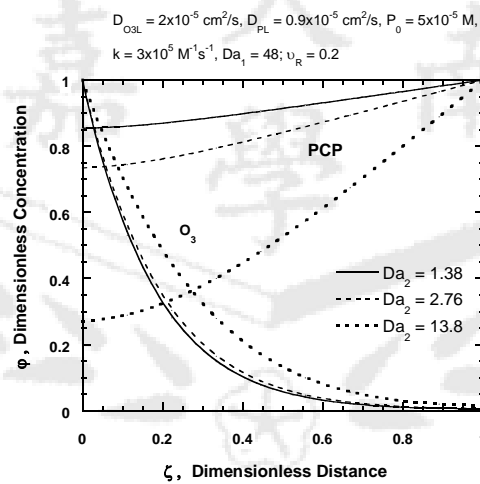


圖 14、土壤顆粒表面水膜中 PCP 與臭氧在 $Da_1=48$ 且不同 Da_2 時之穩態濃度變化

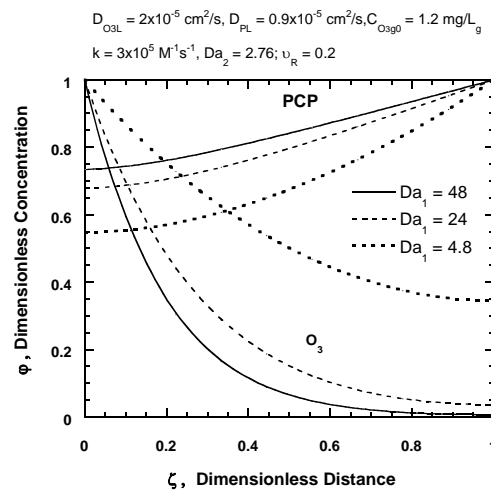


圖 15、土壤顆粒表面水膜中 PCP 與臭氧在 $Da_2=2.76$ 且不同 Da_1 時之穩態濃度變化

臭氧穿透曲線之模擬結果如圖 16 及 17 所示。其中，圖 16 為 O_3 流速為 0.618 cm/s 而濃度為 3、6 以及 9 ppm 時之穿透曲線。由本圖可知，濃度越高，其穿透時間越早，亦即暗示著 PCP 在土壤中被反應掉之速度越快。圖 17 為 O_3 濃度在 3 ppm 而在不同流速(0.309、0.618 以及 0.927 cm/s)下之穿透曲線，首先由圖中所觀察到的是其擴散效果並無顯著之改變，表示這三種流速對於擴散之影響均相同。此外，當流速越大時，其穿透之時間越快，這主要是因為流速越大時其所提供之臭氧劑量(=流量×濃度)越大，因此能夠越快達到移除污染物之效果。然而需注意的是，當流速過高時(如 0.927 cm/s 時)，其濃度在很短的時間之內即開始大於零，如圖所示 1 分鐘時，其濃度約為 0.1。這表示 O_3 並未有效率的被利用，亦即 O_3 過高的劑量通過，而僅有其中的一部分與 PCP 反應，而另一部份被浪費了。相較於最小的流速(0.309 cm/s)，其 O_3 之利用效率則相當高，在前 4 分鐘幾乎完全被利用在與 PCP 之反應上。另一個低 O_3 流速的優點是，現場所必須創造之真空度不需太高，因此對節省能量有很大的幫助。

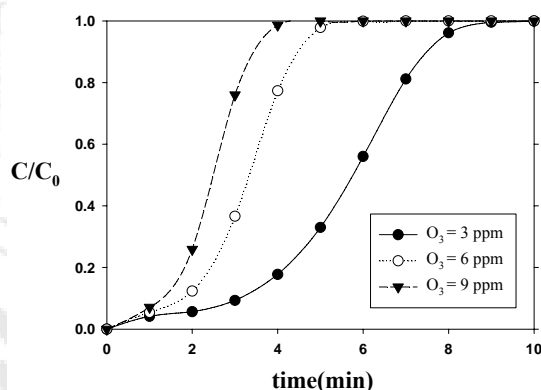


圖 16、 O_3 流速為 0.618cm/s 時在不同濃度下之穿透曲線

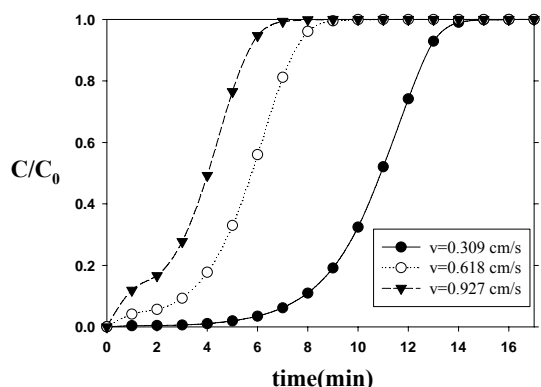


圖 17、 O_3 濃度為 3 ppm 在不同流速下之穿透曲線

4. 臭氧分解土壤中五氯酚管柱實驗

圖 18 為當注入土壤管柱之 O_3 濃度為 45 ppm 時，在不同流速下，土壤含水率

為 3% 時，土壤管柱實驗之穿透曲線。由以上之模擬吾人已了解流速對 O_3 穿透曲線之影響，亦即當流速越高時，其穿透速度越快。然而，管柱實驗之結果顯示在較高之流量時(414.9 以及 261.6 ml/min)，穿透曲線之差別並不顯著，414.9 ml/min 之流量時之穿透時間僅比 261.6 ml/min 時之流量稍微快一點點。造成這種現象之主因是因為通過之流量時已達一上限，亦即其能夠反應之速率的上限，當流量由 414.9 增加至 261.6，並無法有效的增加 PCP 與其之反應速率。在最低之流量下(107.9 ml/min)，我們注意到其穿透曲線並不如模擬中預測的逐漸隨時間上升，而在 80 至 120 分鐘之間呈現較平滑之狀態，造成此現象之最大原因，應該是因為中間產物之生成而造成的。某些中間產物，其與 O_3 之反應速率可能很快(與 PCP 相當)，因此他們會顯著的消耗 O_3 之量，而造成其穿透曲線的遲滯。這個與中間產物反應之現象，在模擬中並未被考量進去，因此模擬中並不會見到這樣的現象。圖 19 為當注入土壤管柱之 O_3 濃度為 45 ppm 時，在不同流速下，土壤含水率為 5% 時之管柱實驗結果。由該圖可知，在三種流速下，當含水率為 5% 時， O_3 之穿透速率均較含水率為 3% 時為快速。造成此現象之原因，主要是因為土壤中之氣-液交界面積，一般是隨著含水率之增加而降低，亦即在含水率為 5% 時其氣-液交界面積會較 3% 時為小。我們知道， O_3 氣體必須要擴散進入液膜之後，方能與溶解其中的 PCP 互相反應，含水率本身並不會影響擴散速率；然而當氣-液交界面積大時，將會有更大量之 O_3 氣體能夠與液膜接觸而進行擴散及反應。

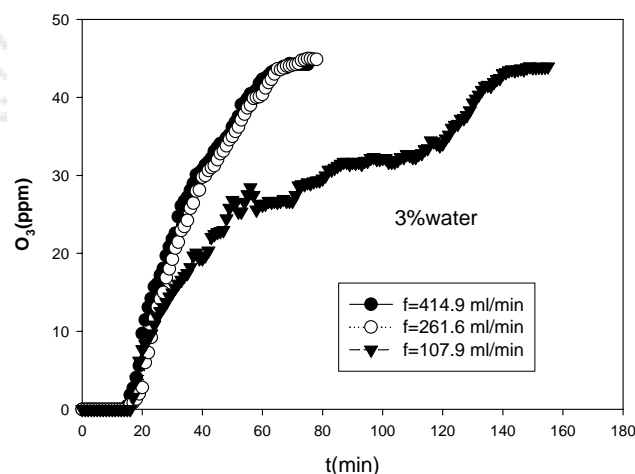


圖 18、 O_3 入口濃度為 45 ppm 時在不同流速下 3% 土壤含水率管柱實驗穿透曲線

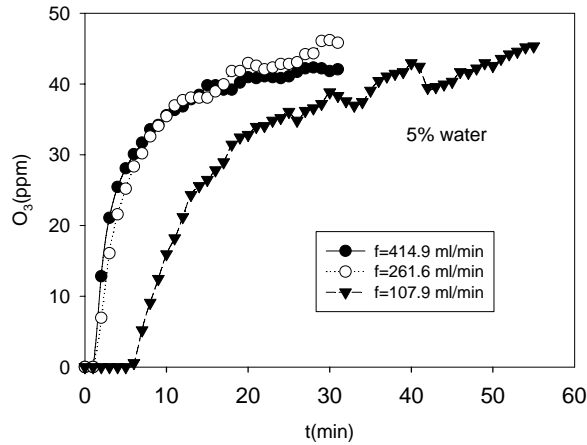


圖 19、O₃ 入口濃度為 45 ppm 時在不同流速下 5% 土壤含水率管柱實驗穿透曲線

除 O₃ 之穿透曲線外，PCP 於土壤中之殘餘濃度，在不同反應時間時，亦被檢測，其總殘餘量在兩種不同土壤含水率時之結果如下圖 20 與 21 所示。由二圖中可以很顯著的看出，臭氧處理對 PCP 之分解是有效率的。圖 20 (3% 土壤含水率) 中顯示，當反應時間為 20 分鐘時，PCP 已被分解超過 90%。三種不同的 O₃ 流量下，低流量之去除效率反而較高流量之去除效率佳，這主要可能是因為，在同樣的反應時間下，低流量的 O₃ 能更有效的深入孔隙，以便與細微孔隙中之 PCP 反應。在此，我們的假設是，大部分的 PCP 應該是分佈在容易與 O₃ 接觸之氣-液交界面上，然而另外有少部份的 PCP (由圖可知約 < 10%)，是分布在難接近之孔隙當中。一開始迅速的去除率，主要就是移除容易與 O₃ 接觸之 PCP，之後 (20 分鐘後) 才開始與孔隙當中之 PCP 反應。這樣的假設不僅對 3% 土壤含水率的實驗成立，對 5% 土壤含水率的實驗亦成立，如圖 21 所示。

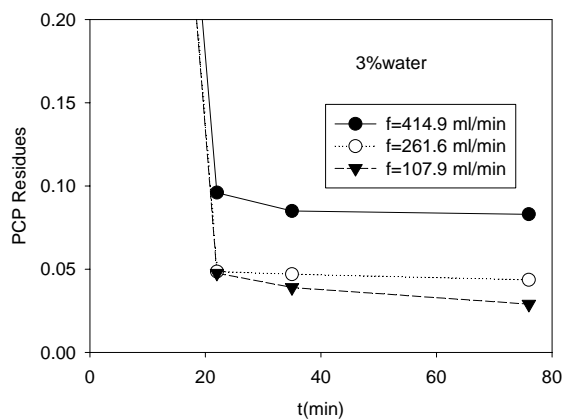


圖 20、PCP 於不同臭氧流量時在土壤管柱中之殘餘量與時間之關係 (O₃ 入口濃度為 45 ppm ; 3% 土壤含水率)

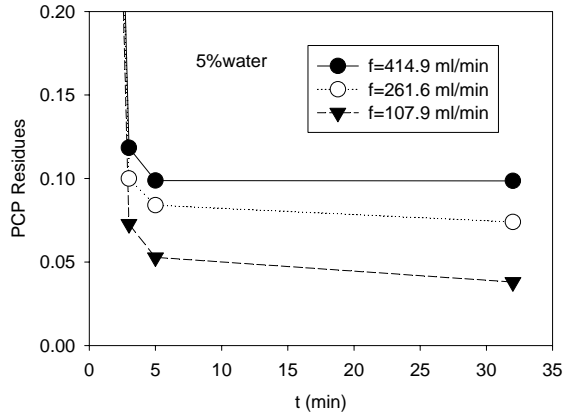


圖 21、PCP 於不同臭氧流量時在土壤管柱中之殘餘量與時間之關係(O_3 入口濃度為 45 ppm；5%土壤含水率)

VI. 結論

本實驗由水溶液相之反應得知，在不同臭氧濃度下，生成之中間產物(TCCA、TCHQ、TCBQ 等)其量與臭氧對 PCP 之比值有很大之關係，有些產物是必需在高比例之下才會出現的。當進一步的鑑定其他的中間產物時，發現有 4 至 6 個碳之有機酸化合物，包括：Pentenoic acid、Butyric acid 以及 Gluconic acid 等；除此之外，亦發現有其他更高分子量之有機酸是屬於多環苯有機酸之化合物，如 4-Methylbiphenyl-4-carboxylic acid、4-Methylbiphenyl-3-carboxylic acid、3-Methylbiphenyl-4-carboxylic acid、3-Methylbiphenyl-4-carboxylic acid 等。由土壤管柱實驗之結果得知，臭氧所能應用之流量有一上限，當超過此一上限流量時，更高的臭氧濃度並無法讓其穿透之速率加快，這個上限值，在本研究之條件中約為 261.6 ml/min 左右。另外，本研究亦發現，土壤含水率對臭氧之穿透曲線，亦有顯著之影響，這主要是因為氣-液交界面積受到土壤含水率之影響所致。在 3% 之土壤含水率時，其氣-液交界面積較 5% 時要大，因此其臭氧會較晚穿透。最後，由土壤中殘餘之 PCP 含量亦發現，大多數的 PCP 可以在臭氧穿透前即有效的去除，然而少量位於孔隙中之 PCP，則是必須要藉由增加濃度來達到更高之效率。

VII. 參考文獻

1. 蔡啟堂，「五氯酚分解菌之生理特性探討」，國立中山大學生物科學系碩士論文，2002。
2. Lewandowski GA, DeFilippi LJ. "Biological treatment of hazardous wastes." New York: Wiley, 271-2, 1998.
3. Maloney, S. W.; Manem, J.; Mallevalle, J.; Fiessinger, F. "Transformation of trace organic compounds in drinking water by enzymic oxidative coupling." Environ. Sci. Technol. Vol. 20, 249-253, 1986.

4. Jorens P.G. , Schepens P.J. , “ Human pentachlorophenol poisoning.” *Hum Exp Toxicol* , Vol. 12(6), 479-495, 1993.
5. 劉文愷, 高志明等, 「利用生物處理法整治五氯酚污染之土壤/地下水」, 第二十五屆廢水處理研討會, 2000。
6. Hong, P.K.A., Zeng, Y., “Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates.” *Water Res.* Vol. 36, 4243–4254, 2002.
7. Weiss, J., “ Investigation on the radical HO_2 in Solution. ” *Trans. Faraday Soc.* Vol. 31, 668, 1935.
8. Staehelin, J., R. E. Buhler and J. Hoigne, “Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis, OH and HO_4 as chain intermediates. ” *J. Phys. Chem.* Vol. 88, 5999, 1984.
9. Sotelo, J. L., F. J. Beltran, F. J. Benitez and J. Beltran-Heredia , “Ozone decomposition in water : kinetic study. ” *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 26, 39, 1987.
10. 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.
11. Trapido, M., Hivronen, A., Veressinina, Y., Hentunen, J., Munter, R., “ Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols. ” *Ozone: Sci. Eng.* Vol. 19, 75-96, 1997.
12. Kou, W. S., “ Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water.” *Chemosphere.* Vol. 39, 1853-1860, 1999.
13. Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Garcia, J., “ Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol. ” *Chemosphere.* Vol. 51, 651-662, 2003.
14. Hong, P.K.A., Zeng, Y., “Degradation of pentachlorophenol by ozonation and biodegradability of intermediates.” *Water Res.* Vol. 36, 4243–4254, 2002.
15. 第十屆廢棄物處理技術研討會論文集 p.149-154, 1995
16. 第八屆土壤及地下水污染整治研討會論文集 p.329-337
17. 受五氯酚污染土壤復育技術之研究(邱瑞斌 090NPUST515012)

VII. 計劃結果自評

本研究將對五氯酚於臭氧降解過程中之副產物變化有深入之了解，同時了解五氯酚於土壤復育過程中，其降解速率之影響因子。此結果將會進一步整理後，於期刊發表。