

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNEM94-03

計畫名稱：生活污水回收再利用技術研發與管理

執行期間：94 年 1 月 1 日至 94 年 12 月 31 日

☒ 整合型計畫	☐ 個別型計畫
計畫總主持人：廖志祥	計畫主持人：
子計畫主持人：錢紀銘	

中華民國 95 年 2 月 28 日

以石英砂鐵覆膜及過氧化氫作為高級水處理單元

廖志祥¹、杜欣怡²

CNEM94-03

1.計畫主持人 嘉南藥理科技大學環境資源管理系教授

2.研究生 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

摘要

在日常生活中有需多 PVC(聚乙烯氯化物)商品都會添加增塑劑，增加產品之延展性，如塑膠製品、油漆、人造皮革、膠合劑、醫療器材等。在眾多增塑劑中以鄰苯二甲酸酯類化合物(Phthalate acid esters, PAEs)為最大宗，其中以鄰苯二甲酸二異丁酯(DIBP)為常用增塑劑之一。根據研究報導發現鄰苯二甲酸酯類化合物(PAEs)為疑似之化學物質，且多數的環境荷爾蒙具有脂溶性和不易分解之特性，故溶液累積在環境及生物體內，造成生物基因突變的可能。而這些 PVC(聚乙烯氯化物)產品易於使用時受到溫度與 pH 值的影響而逐漸釋放鄰苯二甲酸酯類化合物出來，無形間已經對環境造成衝擊，甚而影響到人類的身體健康。故本實驗取元素鐵程序所產生之亞鐵離子經空氣氧化形成氧化鐵被覆於石英砂表面之粒狀鐵，並藉著添加過氧化氫形成 Fenton-like 反應，以處理受鄰苯二甲酸二異丁酯污染之地下水樣品，結果顯示雖然僅有添加過氧化氫其氧化效果不大，但對於僅有添加氧化鐵被覆石英砂(Iron pellet)效果不錯，而 pH 值在 3、4 的反應條件下，其鄰苯二甲酸二異丁酯濃度的降解比 pH 值在 5 的反應條件下要佳。

關鍵詞：鄰苯二甲酸二異丁酯(DIBP)、氧化鐵被覆石英砂(Iron pellets)、過氧化氫

一、前言

獨特的 PVC(聚乙烯氯化物)產品(合成皮革和醫學設備)如果沒有增塑劑將不存在。增塑劑是一種化學物質，通常被添加於塑膠產品的製程中，使其附有彈性並且易於加工處理。日本環境廳(1998)公佈具有環境荷爾蒙效應的化學物質裡，其中就包括塑膠原料如鄰苯二甲酸酯類化合物，而鄰苯二甲酸二丁酯在許可用途上准許製造、輸入、販賣及使用，但須定期申報運作紀錄及釋放量(行政院環保署，2000)

鄰苯二甲酸二異丁酯(DIBP)其塑化能力與 DBP 類似，具有優良的溶解性、分散性和粘著性，

與顏料的相容性佳，可用於著色薄膜、人造皮革和塑料製品；也作為纖維素樹脂、乙烯基樹脂、丁晴橡膠和氯化橡膠等的增塑劑，還可為天然橡膠和合成橡膠的軟化劑，可提高製品的彈性，故鄰苯二甲酸二異丁酯可作為 DBP 的替代品使用。

鄰苯二甲酸二異丁酯的分子重量是 278.35，為油性的液體，沸點是 327°C，故不易揮發，融化點：-64°C，汽壓：<0.1 mbar(20°C)，水溶解度(25)：10 mg/l，雖不易溶於水，但易溶於有機溶劑，其密度(20)為 1.040 g/mm³。然而塑膠製品其材料中的添加物如塑化劑具有轉移的特性，會在使用及丟棄的過程中釋放出來。但由於塑化劑於塑膠材質中並非與化學鍵鍵結於

聚合物，因此易受使用時間、溫度與 pH 值的影響而逐漸釋放出來。

研究報告（廖健森，2001）顯示環境中已被工商業所大量使用的鄰苯二甲酸酯類（Phthalate acid esters, PAEs）所污染，以日本環境廳所公告的疑似環境荷爾蒙之鄰苯二甲酸酯類為研究對象，結果發現不同來源的河川水、河底底泥及工廠污泥中均測得鄰苯二甲酸酯類的存在。「環境荷爾蒙」是指外因性（外來或人造）干擾生物體內分泌的化學性質，產生類似荷爾蒙的影響或是破壞干擾原有內分泌系統的平衡及功能，可能阻害生物體生殖機能或引發惡性腫瘤，對懷孕期胚胎或胎兒成長初期造成影響（林琪閔，2001）。而由 Kottler 等人（2001）研究發現鄰苯二甲酸酯類（PAEs）在土壤停留 28 天後，其土壤中的殘留從 47 % 到 77 %。且從林琪閔（2001）研究結果可知此化合物易吸附於土壤中，故利用微生物來分解效果不佳。

中鄰苯二甲酸酯類化合物用量與日劇增，因此本實驗以鄰苯二甲酸二異丁酯為實驗對象，配合氧化鐵被覆石英砂及過氧化氫，並改變實驗參數（pH 值、過氧化氫的濃度、氧化鐵被覆石英砂的含量），來觀察鄰苯二甲酸二異丁酯其最佳去除效率。而氧化鐵被覆石英砂的來源為在元素鐵程序反應過程中所產生之亞鐵離子經由空氣曝氣氧化形成氧化鐵被覆於石英砂表面之粒狀鐵，即為氧化鐵被覆石英砂。

二、實驗材料與研究方法

2.1 材料與設備

2.1.1 實驗用水樣之製備

本研究以市售 DIBP 純度 99.5 % (Diisobutyl phthalate, MERCK) 模擬受其污染之地下水。實驗進行時，取出 3 - 4 滴高純度 DIBP 原液加入 5000 ml 之 RO 水中，經由攪拌沉澱後取上層液所得之鄰苯二甲酸二異丁酯（DIBP）飽和濃度約為 10

mg/L。

2.1.2 反應系統

取 15 ml 水樣各注入在 7 支 125 ml 之三角錐形瓶，並放入迴旋式震盪儀中，加入所需之氧化鐵被覆石英砂，以轉速 170 rpm 之往復式震盪器震盪，反應時間為 180 min。

2.2 操作方法

反應進行前先將待處理之鄰苯二甲酸二異丁酯儲備溶液裝入燒杯中，以磁石攪拌並以 0.1 N、0.05 N H_2SO_4 及 0.1 N、0.05 N NaOH 控制水樣 pH 值，而 pH 值控制範圍為 3 ± 0.1 、 4 ± 0.1 、 5 ± 0.1 ，待 pH 值調整完成後各取 15ml 水樣放入 7 支 125ml 之三角錐形瓶，在將其裝入水樣之錐形瓶置入往復式震盪器，添加所需之氧化鐵被覆石英砂，其使用量為 0.25、0.5、1.0 g，以轉速 170 rpm 開始震盪。實驗所使用之水樣總體積為 105 ml 取樣時間分別為 0、5、10、30、60、120、180 min 每個時間點其取樣體積約 9 ml，實驗過程中以 pH 計即時監控。

2.3 分析方法

於反應過程中隨時監測水樣之 pH 值，每次採樣時抽取水樣分析其鄰苯二甲酸二異丁酯殘餘濃度（HPLC）、過氧化氫殘餘濃度（分光光度計）等。過氧化氫殘餘濃度之分析方法，依 Seller 氏建議（Seller, 1980），以草酸鉀鈦 $\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 酸性溶液，與過氧化氫產生四價鈦之黃色錯合物，利用分光光度計（Shimadzu UV -1201）於 400nm 測其吸收度，在高酸度下可避免產生氫氧化鈦沉澱。分析時取鈦試劑 5ml 及適當得水樣和去離子水，均勻混合後測其吸光度（ $\text{Abs}_{400\text{nm}}$ ），在代入過氧化氫標準檢量線（ $Y=35.50828 \cdot X$ ， $R=0.9999$ ）計算後求其水樣中過氧化氫之殘餘濃度，如圖一所示。

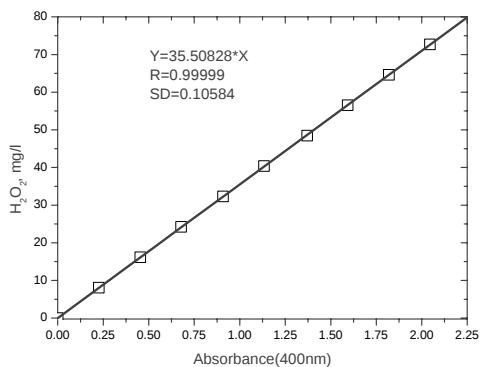
三、結果與討論

3.1 探討在不同 pH 值條件下對鄰苯二甲酸二異丁

酯之影響

利用化學試劑調整反應 pH 值後，分別觀察添加氧化鐵被覆石英砂、過氧化氫等不同含量的操作條件下液相中鄰苯二甲酸二異丁酯之濃度變化，及觀察同時添加氧化鐵被覆石英砂與過氧化氫其對液相中之鄰苯二甲酸二異丁酯其去除效果。實驗進行時，首先探討在僅有水樣或是僅有雙其對液相中之鄰苯二甲酸二異丁酯其去除效果。實驗進行時，首先探討在僅有水樣或是僅有雙氧水及僅有氧化鐵被覆石英砂之循環震盪下，對鄰苯二甲酸二異丁酯去除率之影響。當 10 mg/L 之鄰苯二甲酸二異丁酯儲備溶液先調整為所需的 pH 值 3、4、5，個別分裝於三角錐形瓶，並放置於往複式震盪儀中反應 180 min。

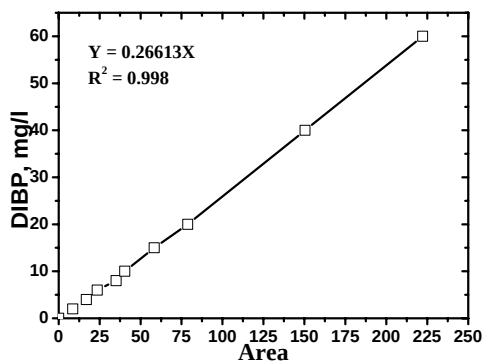
鄰苯二甲酸二異丁酯濃度大約為 10 mg/l，在不同 pH 值 (pH=3、4、5) 及添加不同含量之氧化鐵被覆石英砂 (Iron pellet = 0.25、0.5、1.0 g) 的條件下進行背景實驗，鄰苯二甲酸二異丁酯濃度變化之情形。圖三 (A) 所示，在 pH=3 之反應條件下，水溶液中鄰苯二甲酸二異丁酯濃度隨反應時間之增加有逐漸下降的趨勢，造成此一現象之原因為，原本屬於中性的鄰苯二甲酸二異丁酯水溶液，在 pH=3 的酸性環境時，為了平衡水溶液中鄰苯二甲酸二異丁酯之飽和濃度，故隨反應時間之增加而有逐漸析出之現象產生，且在添加氧化鐵被覆石英砂後，水溶液中鄰苯二甲酸二異丁酯的濃度隨反應時間之增加有明顯下降的趨勢，雖然在 5 分鐘時鄰苯二甲酸二異丁酯的濃度急速下降，因鄰苯二甲酸二異丁酯為疏水性之化合物，其特性為當疏水性之化合物遇到非水性之物質時，會產生吸附之效應，故當液相鄰苯二甲酸二異丁酯及固相氧化鐵被覆石英砂相互接觸時，因為吸附原理的關



圖一 過氧化氫檢量線

2.3.1 鄰苯二甲酸二異丁酯濃度分析方法

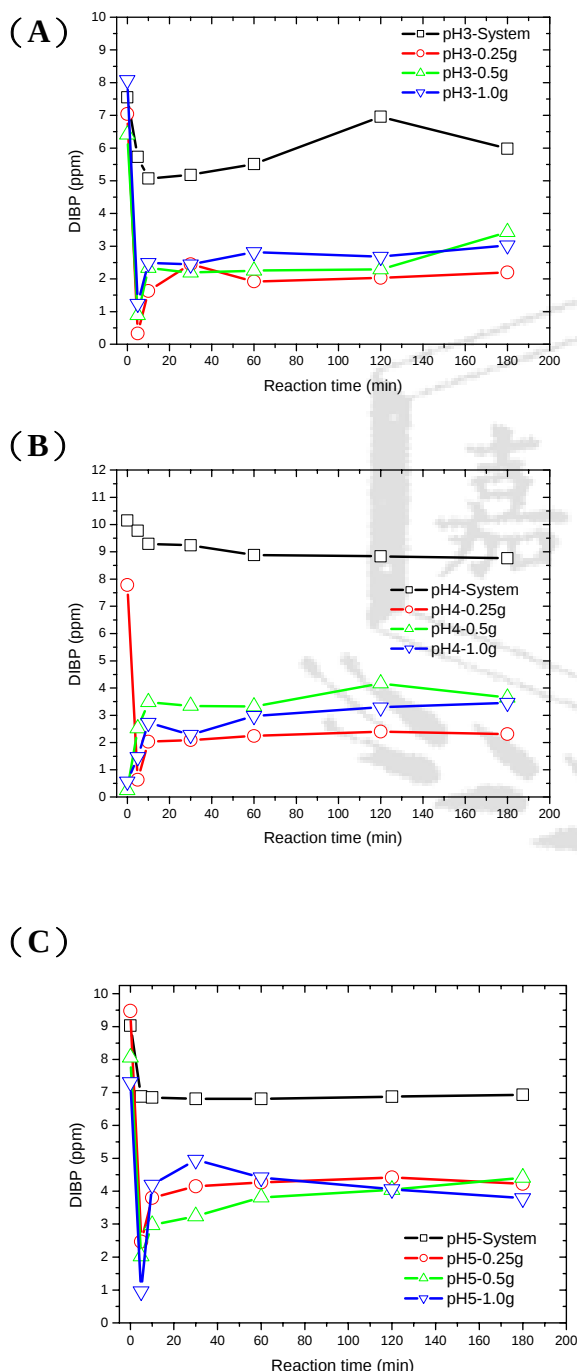
水樣中鄰苯二甲酸二異丁酯主要由高效率液相層析儀 (HPLC) 偵測，其高效率液相層析儀廠牌規格為 DIONX P680 ASI-100，其分析條件如下：流動相為甲醇 80：二段水 20、流速 1 mL/min、分析波長(λ): 200 nm、樣品注射體積: 100 μ L、反應時間: 12 min、高效率液相層析儀壓力: 1700 psi $\pm$ 100。萃取方法為添加正己烷加以萃取。分析時以採樣器取出 3 ml 之反應水樣經過孔徑 0.45 μ m 濾膜過濾後，取 2 ml 過濾後之水樣置入試管中，並加入 2 ml 正己烷萃取液，均勻搖晃後靜置 10 分鐘，以乳頭吸管吸取上層液置入高效率液相層析儀之分析瓶中，以高效率液相層析儀進行分析後其值代入標準檢量線中 ($Y=0.26613X$, $R^2=0.998$)，計算求得鄰苯二甲酸二異丁酯之濃度，如圖二所示。



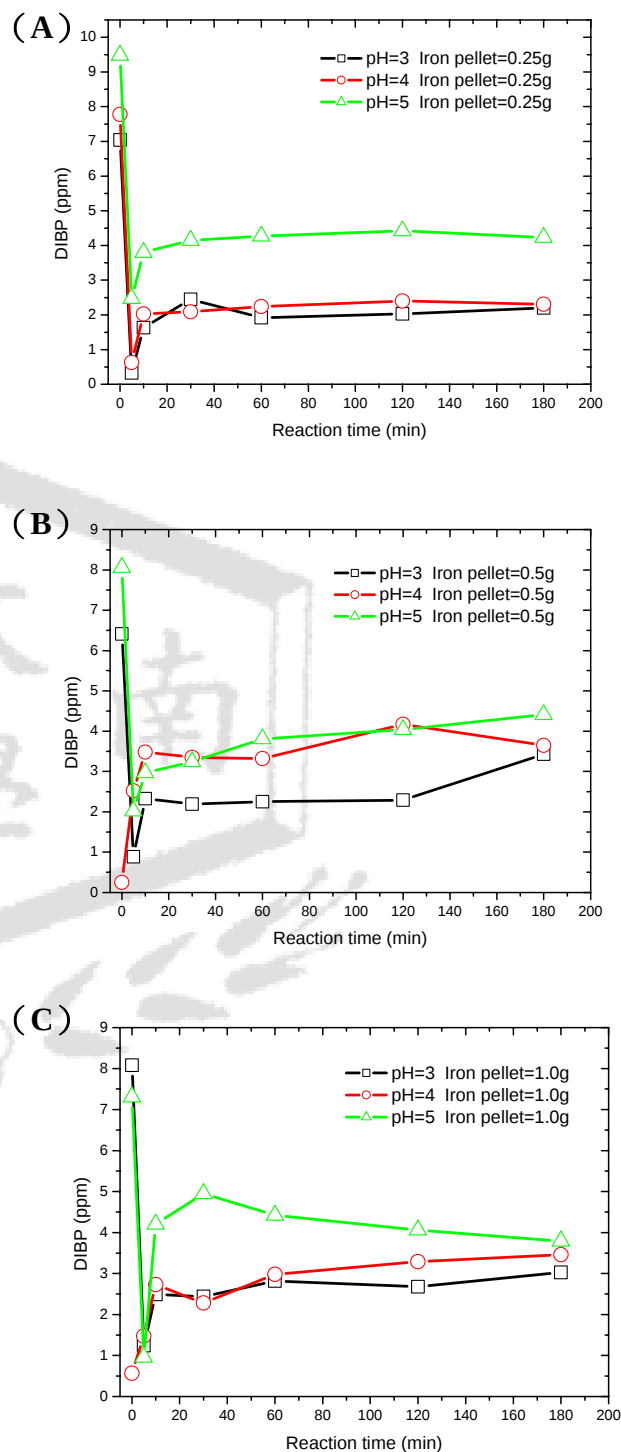
圖二 鄰苯二甲酸二異丁酯 (DIBP) 檢量線

係所以在短時間下使鄰苯二甲酸二異丁酯有明顯下降的趨勢。然而反應時間在 10 分鐘後，水樣中鄰苯二甲酸二異丁酯隨反應時間之增加而有些微的上升最後趨向平衡，此一現象可能是水溶液中為達到固液平衡而產生的。在其他 pH 值 (pH = 4、5) 的條件下其結果與條件在 pH 值 = 3 時大同小異，如圖三 (B)、(C) 所示。

當 pH 值在 3、4 的反應條件下時，其 DIBP 去除效率比 pH 值在 5 的條件下要好一些，但其差異性不大。如圖四 (A)、(B)、(C)。



圖三 (A)、(B)、(C) 在 pH 值各 3、4、5 的條件下，單獨 DIBP 溶液及各添加不同含量之氧化鐵被覆石英砂，其 DIBP 之濃度變化。

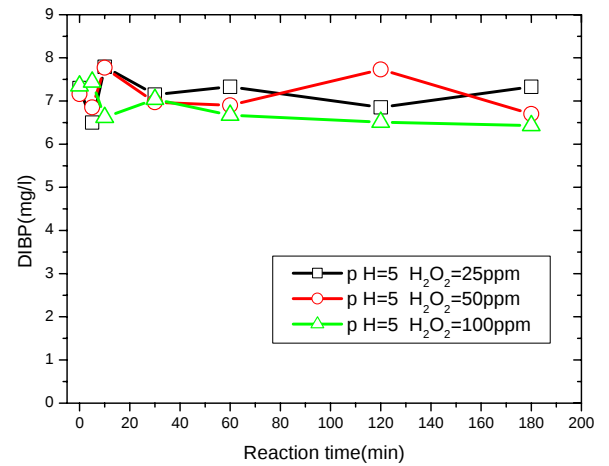


圖四 (A)、(B)、(C) 觀察 pH 值在 3、4、5 的條件下，其 DIBP 之濃度變化。反應條件：pH = 3、4、5，DIBP $\cong$ 10 mg/l，Iron pellet = 0.25、0.5、1.0 g。

3.2 添加過氧化氫對水相鄰苯二甲酸二異丁酯移除之可能性

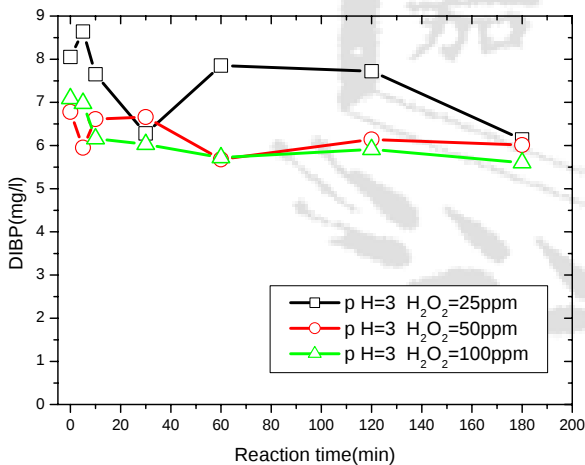
在本實驗中 Fenton like 程序中，過氧化氫是個重要的角色，在鄰苯二甲酸二異丁酯水樣中添加了不同濃度的過氧化氫（ $\text{H}_2\text{O}_2=25$ 、50、100 ppm），並觀察過氧化氫是否會對鄰苯二甲酸二異丁酯產生反應。10mg/L 之鄰苯二甲酸二異丁酯儲備溶液先調整為所需的 pH 值 3、4、5，個別分裝於三角錐形瓶，並添加過氧化氫濃度分別為 25、50、100 ppm 於水樣中。結果發現水溶液中鄰苯二甲酸二異丁酯的濃度隨反應時間之增加並無明顯下降的趨勢，故過氧化氫雖為氧化劑，但是對於鄰苯二甲酸二異丁酯之氧化去除效果不明顯。如圖五、(A)、(B)、(C)。

(C)

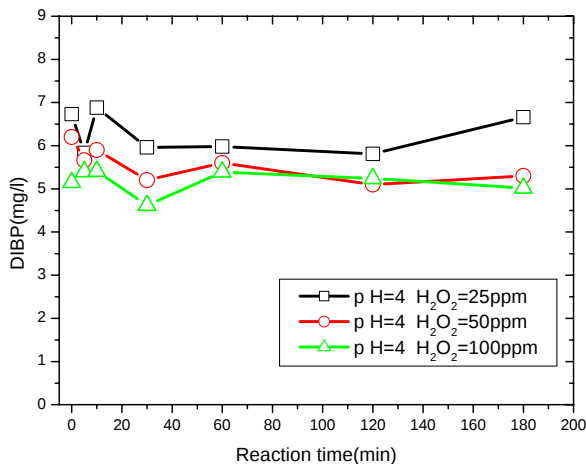


圖五 在不同 pH 值下添加不同濃度過氧化氫。其鄰苯二甲酸二異丁酯濃度之變化。反應條件：pH = 3、4、5，DIBP $\cong$ 10 mg/l，過氧化氫 = 25、50、100 ppm。

(A)



(B)



四、結論與建議

綜合上述實驗結果，可以得到下結論：

1. 在僅有鄰苯二甲酸二異丁酯時，起初似乎有些微的下降，但之後逐漸平衡，故本身自行降解可能性不大。
2. 在僅有添加過氧化氫的條件下，對鄰苯二甲酸二異丁酯之去除影響不大。
3. 當只有添加氧化鐵被覆石英砂時，鄰苯二甲酸二異丁酯之去除，起出有明顯下降，應為吸附效應所引起，而後逐漸達到平衡。
4. 在不同 pH 值的環境條件下，添加了不同濃度之過氧化氫時，其對鄰苯二甲酸二異丁酯濃度之去除效率並無太大影響。
5. 在不同 pH 值的環境條件下，添加了不同含量之氧化鐵披覆石英砂時，其對鄰苯二甲酸二異丁酯之去除效率大同小異。

五、參考文獻

- 1.Kottler.B.D. , and M.Alexander.2002.Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbon to sequestration in soil .Environmental Pollution . 113 : 293-298
- 2.Sellers R.M., (1980) Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (VI) oxalate. Analyst 105(8), 950-954.
- 3.Xue-Kun Zhao , Gui-Peng Yang * , Yu-Jue Wang , Xian-Chi Gao . “ Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent.” (2004) .
- 4.日本國環境廳環境保健部環境安全課，外因性內分泌擾亂化學物質問題報告書。(1998) .
- 5.行政院環保署，何謂環境荷爾蒙，(2000) .
[http : //www.epa.gov.tw/Dio/ed1_1.htm](http://www.epa.gov.tw/Dio/ed1_1.htm)
- 6.廖健森，(2001)，“環境荷爾蒙鄰苯二甲酸酯類化合物於台灣水體環境中含量調查與微生物分解之研究”，東吳大學微生物學系碩士論文。
- 7.林琪閔，(2002)，“鄰苯二甲酸二丁酯在環境中的降解”， 東吳大學微生物學系碩士論文。

致謝

本計畫由嘉南藥理科技大學提供補助(計畫編號 CNEM 94-03)，使得研究能夠順利進行，在此深感謝意。