□ 公開

■ 密件、不公開

執行機關(計畫)識別碼：080101Z105

行政院農業委員會農糧署101年度科技計畫研究報告

計畫名稱： 開發活性碳光觸媒技術以降低土壤農藥殘留之研究（第4年/全程4年）

(英文名稱) Development of activated carbon photocatalysts for reducing pesticides residual of soil

計畫編號： 101農科-8.1.1-糧-Z1(5)

全程計畫期間： 自 98年1月1日 至 101年12月31日

本年計畫期間： 自 101年1月1日 至 101年12月31日

計畫主持人： 劉瑞美

研究人員： 陳世雄、洪睦雅、黃政賢

執行機關： 嘉南藥理科技大學

1012075

一、執行成果中文摘要：

本研究利用過去多年燒結觸媒活性碳之經驗，製備具光催化特性之活性碳光觸媒，並以SEM, XRD與BET等分析活性碳光觸媒之特性，將製成之活性碳光觸媒應用於受農藥污染土壤復育處理，用以降低作物吸收污染物所引起的毒害並避免因食物鏈的傳輸而影響人類健康的風險。選用椰殼做為原料，利用後活化法(post-activated method)將活性金屬(TiO_2)燒結於椰殼結構中，製成活性碳光觸媒，並進行表面孔隙特性、氧化物之晶形與結構型態、活性金屬分佈之分析，以尿素系除草劑(Diuron)、有機氮及雜環化合物(Paraquat)、氯醯氨系(Butachlor)與氯苯氧基類(2,4-D)等農藥模擬污染土壤，應用活性碳光觸媒催化系統進行受農藥污染之土壤復育，以後活化法具高度光化學活性，鈦觸媒於UV (250- 320 nm)條件下，分別進行液相與土壤中農藥之光催化反應，已完成不同鈦含量之碳觸媒製備及其表面積與孔隙特性分析、利用螢光分析技術鑑定觸媒之光催化自由基量、並已建立土壤中農藥萃取法，用以進行農藥之定性定量分析。結果顯示，製備之活性碳光觸媒之比表面積約為609-795 m^2/g，比表面積之大小與含浸鈦金屬劑量之組成比例呈相關性，於液相農藥(100 mgL^{-1})進行光催化降解，光照10分鐘之農藥去除率依序為：Paraquat(74.7%)＞Butachlor(31.7%)＞2,4-D(20.%)＞Diuron(15.5%)，以1:100之觸媒/土壤比例進行農藥之光催化降解，於表土濕潤下，土壤中100 mg/kg的農藥之去除率則受農藥種類、光照強度與土壤之影響，其中Butachlor可在120分鐘內去除約60%，Diuron之去除率則受土壤種類影響而有差異，土壤中之Paraquat與2,4-D之去除率則較低。

1012075

二、執行成果英文摘要：

The purpose of this study is to prepare a TiO_2/AC catalyst for pesticides photo-decomposition in modified polluted soil. The surface characteristics pore properties, free radicals determination, and pesticides extraction methods were investigated in this study. The activated carbon photocatalysts prepared with different immersing TiO_2 solutions will be characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and BET surface area analysis based on the previous works. Those photocatalyst will be applied for soil remediation to prevent the hazardous risk on the pollution in the food chain and human health. The TiO_2/AC catalysts are prepared by post-activated method. The photo-oxidation activity could be enhanced by increasing the titanium content in TiO_2/AC catalyst. Those TiO_2/AC catalysts were used for photo degradation of PAHs in soil. It was found that the activity of photo oxidation is strongly depending on the preparing processes of TiO_2/AC catalyst. The pesticides will be considered including Diuron, Paraquat, 2, 4-D, and Butachlor in this study. It was found that the titanium content and pore properties of catalysts showed a significant effect on the activity of photo oxidation in pesticides decomposition under a ratio of catalyst /pollution soil is equal 1/100; the surface of soil is wetted and content 100 mg/kg pesticides. The quantity of hydroxide radical was determined by fluoresce emission method and the extration method was also made to determine the efficiency of pesticides photo-decomposition. It was found that the TiO_2/AC catalyst shwed a surface area of 609-795 m^2/g and the surface area of carbon catalyst showed a significant relationship with the Titaniun content. In a 10 minute photo degradation test, the pesticides degradation rate were folowwed as: Paraquant (74.7%) ＞Butachlor (31.7%) ＞2,4-D(20%)＞ Diuron(15.5%) with 100 mg/L pesticides in solution test. In the case of test modified polluted soil samples, the removal of pesticides were strongly depended on the characterisctic of pesticide, intensity of photo radiation, and soil properties in a 100 mg catalyst /Kg polluted soil. The low removal efficiencies of Paraquant and 2, 4-D were observed in the polluted soil with the TiO_2/AC catalyst. On the other hand, the 60% removal of Butachlor was achieved and the removal efficiency of Diuron was strongly affected by the soil properties in the pesticides photo-decomposition of soil.

1012075

三、計畫目的：

1. 本省的農業廢棄物數量龐大，基於資源再生及生態保護的觀念，將高碳質之農業廢棄物製成活性碳光 觸媒，應用於有機污染物吸附與光觸媒催化處理技術。

2. 本研究擬以熱裂解的方式將化學含浸後之農業廢棄物炭化，炭化後的質材再予以活化成吸附與光催化能力俱強的活性碳光觸媒，分析製備後的活性碳光觸媒之物化特性與光催化活性，將可選取較佳的光觸媒做為農藥之吸附材或經適當光照進行對土壤中農藥進行污染處理。

3. 本年度預定測試之污染物為農藥(預定選用尿素系(Diuron)、有機氮及雜環化合物(Paraquat)、有機磷系(Parathion)、氯醯氨系(Butachlor))，利用較佳光催化與物化特性之活性碳光觸媒應用於受農藥污染土壤復育，利用操作參數之變化，期能將土壤中的農藥污染物降解，以降低污染物對植物的吸收與毒害，作為未來應用於土壤復育與農作物污染防治的參考

1012075

四、重要工作項目及實施方法：

1.活性碳原料之選擇

選用高含碳量及低無機物質之農業廢棄物(如：椰殼等)作為活性碳原料。

2.活性碳原料之前處理

前處理先將原料中之雜質去除，分別以破碎、篩選、水洗、乾燥四個步驟取得原料。

3.活性碳光觸媒之金屬活化物含浸

活性碳光觸媒之製備與特性分析架構如圖2所示。採用化學溶劑分散方式製備活性碳，採取溶劑分散法使金屬活化物能快速且均勻的分佈於碳材孔隙結構，其實施方式以後活化法(post-activation method)將活性金屬生成於活性碳結構中，活性碳光觸媒之製備與特性分析架構示於圖2。

本研究將以TiO_2(TiO_2-AC)為光觸媒活性金屬，使用後活化法將活性金屬氧化物製備成活性碳光觸媒，其製備程序示如圖3。

4.活性碳光觸媒熱裂解程序

將含浸後的植物纖維，置於固定式熱裂解反應器中，由室溫下，升溫速率為10℃/min，並通入高純度的氮氣，至400℃後30分鐘，改通入二氧化碳，升溫速率降為5℃/min，升溫至所需之熱裂解溫度，停留60分鐘，待降至室溫後取出，即可得到活性碳觸媒成品。

5. 活性碳光觸媒特性分析

(1).比表面積分析儀(Micromeritics ASAP 2010)

以比表面積分析儀測定等溫平衡吸、脫附體積，再由所得之吸脫附體積經由理論經驗式計算出活性碳之比表面積、微或中孔體面積、總孔體積、孔洞大小分佈、孔洞直徑、孔洞形狀等。

(2).掃描式電子顯微鏡/X射線能量分散分析儀(SEM/EDS)

以掃描式電子顯微鏡分析本研究樣品，由電子顯微鏡觀察活性碳表面形狀及EDS測定表面碳、銅、鈦、氧、氫元素含量。

(3).X射線繞射儀(X-ray Diffraction)

以X射線繞射儀對活性碳表面晶體繞射，以鑑定其所含氧化物之晶型，以利活化步驟之改進與探討鐵氧化物對活化能力之影響。

(4).活性碳吸附實驗

測試活性碳對農藥之吸附能力，並可由此得知吸附平衡所需之時間及吸附動力模式之推算。

6. 活性碳光觸媒對水相與土壤中農藥之光氧化降解

本研究選用以椰殼所製成之光觸媒，以自然光或紫外光進行光解反應降解土壤中。並於污染土壤之光催化降解中，將一定量之活性碳光觸媒與污染土壤混合，反應過程加入少量去離子水保持土壤溼潤，於380nm之UV光或可見光下反應，光催化降解反應將針對污染土壤種類、活性碳光觸媒活性金屬含量、光照劑量、污染物濃度及含水率等因素，探討光解過程對於不同種類農藥(預定選用尿素系除草劑

1012075

(Diuron)、有機氮及雜環化合物(Paraquat)、氯醯氨系(Butachlor)與氯苯氧機類(2,4-D)等農藥之降解效率之影響，計畫中將比較施用活性碳光觸媒對於農藥之光催化轉化之能力，並探討光觸媒在不同種類與劑量之光觸媒、光的種類(UV光, 可見光)與強度、有無氧化劑等條件下，農藥之光降解情況。於研究中並探討上述參數影響下土壤污染物光催化降解之反應動力學，另一方面，亦監測復育過程中污染物的濃度變化，期望有助於發展出現地土壤污染之復育整治技術。

(1). 土壤中農藥萃取與分析

於模擬受農藥污染土壤之復育過程中，定期採取土壤以索氏萃取法(NIEA M165.00C)對模擬污染土壤進行萃取，依土壤特性及待測化合物性質，選擇適當的樣品製備、萃取及/或淨化方法處理樣品，再選擇適當的檢測方法執行檢測，以探討活性碳觸媒之光解作用對不同種類農藥之降解效能。

(2). 觸媒活性碳之光催化活性探討

以本研究室所製備之活性碳光觸媒應用於含Diuron、Paraqua、Butachlor與2,4-D等農藥之水相與土壤之汙染處理，以批次方式將各測試農藥置於反應瓶內，於特定反應條件下進行光催化反應，並以不加光觸媒做為對照組，探討活性碳觸媒對各種農藥之反應效率與其影響因子。本研究使用儀器為HPLC分析活性碳光觸媒氧化過程中土壤中不同種類農藥之殘餘濃度，以瞭解光觸媒處理系統之汙染物去除效率。

1012075

五、結果與討論：

1. 農藥污染

農藥施用後在大氣圈、水圈、土壤圈、生物圈及能源圈等環境領域中，可經由植物的吸收、光化學分解、揮發作用、逕流移動、土壤吸附、雨水淋洗、土壤微生物分解及化學分解等在環境中之轉變或消失及移動(王，2004)，農藥可應用於保護植物健康，提高作物產量，有助於農業的永續經營；但其對環境之影響及農產品中農藥殘留之問題，也成為眾人關注的焦點。根據統計，我國農藥平均年使用量為3.6萬噸，居亞洲之冠，顯示農藥在臺灣農業生產上扮演著不可或缺之重要角色。農藥種類繁多，化性不一，對環境的污染程度亦異。有些農藥可長期累積，對人類和動物有慢性毒害作用或引起細胞突變等；殘留土壤中或被農作物吸收之農藥，則易造成農藥殘毒問題，農業土壤之微生物群落組成、功能與動態變化亦受農藥使用影響甚鉅(Imfeld and Vuilleumier, 2012)。地下水含水層為飲用水重要來源，然而地下水遭受農藥嚴重污染的案例已經在美國、西歐、拉丁美洲和亞洲南部的農業地區發現(Zapata et al.,2010; Oturn et al., 2011；Lennart et al., 2002)。

台灣中部東勢、石岡、后里、大甲及梨山果園(對照組)之水田及田埂土壤之巴拉刈(Paraquat)殘留量極高，尤以東勢地區為最，最高者分別達到6.20及10.00 ppm；其次為后里，最高者分別達到3.00及3.75 ppm，大甲溪流域農田土壤含粘粒成分在7.0至24.5%之間，對巴拉刈具有極強之吸附力，致使不易被微生物及其他環境因子進行有效分解，造成土壤受巴拉刈之嚴重污染。殺草劑-丁基拉草(Butachlor) 對水稻與水稗的胺基酸與蛋白質合成有抑制作用(Lo et al., 1985)。殺草劑丁基拉草在鯉魚、吳郭魚、泥鰍、草魚、鰻魚、大頭鰱及文蛤體內之累積量達到周圍水域中濃度之數十到數百倍(Wang el al., 1992)。土壤中如殘留某些殺草劑，則可能對下期作物產生藥害 ，分解較慢之殺草劑，如達有龍(Diuron)、經散佈30天後土中之殘留量可抑制水稻、胡瓜之生長；達有龍對白菜之抑制率可達50～70%。而2,4-D是一種選擇性除闊葉草的殺草劑，它具有植物生長激素AUXIN類似的特性，能選擇性的殺除闊葉草而不傷及禾本科植物，其主要因素在於植物輸導方面，它會導致生長點附近細胞不正常增生造成植物型態變形，讓植物養分輸送能力下降導致植物死亡。 2,4-D施用過量除了成本增加外，也會影響其在土壤被微生物分解的時間，增加其殘毒時間，對動物接觸時增加其危險(30~100 mg/L)，也會間接污染地下水源等。

2. 製備程序對於TiO_2 /AC活性碳光觸媒結構特性之影響

光觸媒是利用光能轉換成為化學反應所需的能量，來產生催化作用，一般常見的光觸媒材料有TiO2、ZnO、 SnO2、ZrO2、CdS、ZnS等。其中二氧化鈦(TiO_2)在這類材料上最具效能(Fujishima et al., 2000)，其可在380nm的光源照射下，光激發產生電子電洞對，電子由共價帶被激發躍遷到傳導帶而電洞留在共價帶。產生電子電洞後，與水及氧分子反應產生極具氧化力的氫氧自由基的(・OH)與過氧自由基(・O_2)，進而氧化污染物而達到去除污染物之功能(Bard, 1979)。二氧化鈦因具有優良的光觸媒活性，穩定的物化性質、高親水性、耐酸鹼、價格便宜、容易製備、無毒等優點，所以成為最具發展潛力的光觸媒材料。二氧化鈦之礦物型態中，以金紅石相(Rutile)和銳鈦礦相(Anatase)較常用於光催化反應，其中銳鈦礦相的二氧化鈦具有

1012075

較優良的光觸媒活性。

粉體二氧化鈦在環境中的應用時，容易產生凝聚(coagulation)現象，降低光觸媒與光源、空氣、水接觸之面積，而使得光觸媒對污染物的催化效率降低(Gianluca et al., 2008)，許多研究會將光觸媒搭在載體(support)上，選用的載體材料則包括：玻璃纖維(Matthews, 1998)、玻璃珠(Bideau et al., 1995)、微孔纖維膜(Anderson et al., 1988)、黏土礦物(Kato, 1993；Xu and Langford, 1995)、不繡鋼(Gao et al., 1992)等。載體的選擇對光觸媒活性的影響極大，因載體上的TiO2需與污染物接觸，接觸面積與時間越高對污染物之降解效果越佳，且能與空氣或水做循環處理才可以有效分解污染物，故選擇具有高透光性、通透性與立體性的光觸媒載體將是重要關鍵(Gianluca et al., 2008)。藉由載體可將觸媒穩定且均勻的分布於載體表面，並能提升觸媒之有效面積、增加觸媒之穩定性與使用壽命，且若載體本身對污染物有良好的吸附力，則更能提高載體上觸媒周圍之反應濃度，進而提升催化反應速率，基於上述，活性碳是一極佳的載體材料。

不同製備條件下(如活化劑濃度、活化溫度、升溫速率等)可製出其不同孔徑分布與孔隙體積構造的活性碳(劉等人, 2001a與b, 2002；劉等人, 2001)，通常活性碳的比表面積可達500-1500 m^2/g，故適用於吸附有機污染物。台灣地處亞熱帶，全年陽光充足，故受有機物污染土壤之復育適合推展光觸媒處理，近年亦有部份研究將光觸媒技術應用於受碳氫化合物污染土壤，然目前推行之技術多以粉狀TiO_2/UV的應用為主(Rababah and Matsuzawa, 2002; Zhang et al., 2008)，故發展異相光觸媒催化系統進行土壤污染復育有其必要性。

本研究利用過去多年燒結觸媒活性碳之經驗，製備TiO_2/AC活性碳光觸媒，活性碳光觸媒之反應機制示如圖1，將製成之活性碳光觸媒應用於受農藥污染土壤復育處理。依據100研究計畫結果得知，比較溶膠-凝膠法及後活化法進行製活性碳光觸媒，以「後活化法」製成之光觸媒具較高之光化學活性，於UV (250- 320 nm)條件下，對土壤中PAHs－芘有較高之氧化效能，今年度持續選用椰殼做為製備觸媒之原料，以後活化法將活性金屬(TiO_2)燒結於椰殼結構中，製成TiO_2/AC活性碳觸媒，並進行表面物化特性、表面金屬氧化物之晶形與結構、表面活性金屬分佈之分析(述如圖2)，應用活性碳光觸媒催化系統進行不同模擬受農藥污染之土壤復育，評估TiO_2/AC活性碳光觸媒處理技術對土壤中農藥之去除率，以作為未來實場污染處理單元之設計參考。

3. 活性碳光觸媒之孔隙特性

利用二氧化碳氣體活化法預先製備高比表面積之活性碳，再以「後活化法(TiO_2與ethanol)」與鍛燒程序製備TiO_2/AC活性碳觸媒，其製備程序示如圖3。經兩階段熱處理方式，使二氧化鈦成功地披覆於活性碳上，且達到烷氧化物中之有機部份的去除，最後於不同之結晶鍛燒溫度，形成內部具穩定之結構且外部具高活性之TiO_2/AC活性碳觸媒，再檢測其物化性質。對後活化TiO_2/AC活性碳觸媒及純TiO_2粉末進行結晶相鑑定及晶徑分析，由SEM(圖4與圖5)與EDS(圖6與圖7)中，活性碳表面可觀察到二氧化鈦結晶，但是許多強度較弱之特徵峰並未與背景值區分出來，推測由於活性碳影響_以及有相當數目之非晶質二氧化鈦存在。將後活化TiO_2/AC活性碳觸媒及純TiO_2

1012075

兩系列比較EDS圖，可發現製備過程中，TiO_2/AC之比例提高，將有助於將非晶質二氧化鈦前趨物在活性碳表面均勻分佈，經由煅燒長出TiO_2結晶，且此系列之TiO2 /AC活性碳觸媒之比表面積與孔隙特性都較Sol-gel法所製備出之觸媒佳，顯示含浸方式、燒結方式對高比表面積及孔隙特性形成有顯著關係。

在孔隙結構觀察方面，得知原始活性碳(未含浸僅以二氧化碳氣體活化，觀察碳觸媒表面並無金屬鹽分佈，以後活化法製備之TiO2 /AC活性碳光觸媒發現二氧化鈦團聚現象，隨TiO_2/AC比例升高，活性碳表面之團聚現象更為明顯(圖5)，由SEM觀察中，較低TiO_2/AC比例時，有些霧狀薄膜狀物質出現，推測可能為非晶質二氧化鈦，而到了高TiO_2/AC比例時，可清楚看到晶粒大幅成長且薄膜物質減少，然而粒子仍團聚嚴重。由突起之元素分析(EDS)得知，光觸媒表面之氧化鈦含量與TiO_2/AC比例有極大之相關性(表1)，由SEM圖可以清楚看見白色二氧化鈦披覆於黑色活性碳上，然而低TiO_2/AC比例時，可觀察到薄膜狀物質，顯示仍存在許多非晶質二氧化鈦。活性碳表面長出許多二氧化鈦顆粒之外，但卻無法避免二氧化鈦自我團聚成核之行為。

不同TiO_2/AC比例下，製備出之光觸媒活性碳之氮氣吸脫附與孔洞體積分布比例示如圖 8與表1，顯示不同含浸濃度對孔隙性質之影響關係顯著，圖8可分為三段重要的吸附特性範圍，第一段範圍為（$P/P_0<0.2$）時，氮氣的吸附量隨相對壓力的增加而急速遞增，在第二段（$0.2<P/P_0<0.8$）的範圍內，氮氣吸附量呈現緩慢的增加，當到達第三段（$P/P_0>0.8$）時，氮氣的吸附量會有再上揚的趨勢，且上揚趨勢的斜率隨著含浸濃度的提升的增加此種吸附曲線屬於中孔隙的物質單層吸附的形式，具備單層吸附的形式的物質即代表此為中孔隙的物質，再結合氮氣的脫附曲線所產生的遲滯環(Hysteresis loop)也隨著含浸濃度增加，間隙也隨之增加，在過去研究中遲滯環間隙越大表示中孔隙越多，遲滯環的可觀察出含活性碳裂縫中孔形成增加之情況。由圖可知，所製備出活性碳的孔洞大小分佈圖(BJH method)，圖中發現未含浸所製備出活性碳在孔洞直徑分佈最大部份分佈於10.15 Å，且佔有0.3 cm^3/g的孔洞體積，另一部分孔洞直徑分佈則是在約32.4 Å有一波峰所佔體積有0.0007cm^3/g，根據IUPAC對於孔洞大小的分佈，小於20 Å為微孔隙的範圍，介於20 ~500Å大小的代表為中孔範圍而大於500 Å的孔洞直徑屬巨孔範圍，很明顯的未經過含浸所製備出的活性碳其孔洞特性為具備大量的微孔以及少量的中孔；而經過含浸氯化鈦含浸濃度所製備出活性碳，其孔洞直徑的分佈狀態與未含浸所製備出活性碳相似，其範圍介於10～12 Å及30～40 Å之間，活性碳微孔結構會隨TiO_2/AC比例增加而些微增加，而分佈於微孔隙範圍的波鋒會有輕微下降的趨勢，此一現象可推斷當含浸氯化鈦時活性碳於成形過程中有助於中孔隙的形成。由前述所得之結果可發現含氯化鈦量逐漸減少觸媒表面之比表面積增加，此現象為低濃度氯化鈦金屬鹽在含浸過程中不易形成膠羽，易於含浸過程進入碳結構進而增加催化汽化現象，由於鈦量高時汽化現象會變快，微孔快速降低，隨之微孔合併形成中孔、巨孔增多，因而造成比表面積之減少。

4．活性碳光觸媒之光催化活性

測定後活化法製成之TiO_2/AC活性碳觸媒之光催化活性，各製備條件之TiO_2/AC活性碳觸媒之光催化活性示如圖9，由結果可知，TiO_2/AC之比例提高，有助提升活性碳表面

1012075

之TiO_2結晶分布，活性碳光觸媒表面之TiO_2被紫外光激發後，可產生高強度的自由基，且光催化性與TiO_2/AC含浸比例有極大相關，高TiO_2/AC含浸比例所製成之觸媒，於水溶液中極有極大之光催化活性並產生高強度之自由基，顯示此型TiO_2/AC活性碳觸媒因具有較高之比表面積，故能提升觸媒周圍污染物的濃度，可提升光氧化速率。被吸附的污染物在光觸媒表面氧化，所產生的中間產物亦被活性碳吸附而進一步氧化，對生物具毒性的中間產物一旦形成則被吸附而不會釋放至空氣中或水溶液中，因此避免中間產物對環境上之二次污染。

5．水相中巴拉刈之光觸媒降解

將本研究所製成之活性碳光觸媒應用於100 mg/L巴拉刈溶液進行光氧化作用，比較不照光與於UV下之光氧化降解反應(圖10)，反應時間為60分鐘，每隔10分鐘採樣分析溶液之污染物去除率，反應過程中，活性碳光觸媒對巴拉刈溶液的光催化降解效率與有無UV催化有極大之關係，以UV光照射可使活性碳表面之TiO_2吸收光線(380 nm, 3.2ev)產生電洞，其氧化電位相對於標準氫電極（SHE）為+2.53V，如果說該電洞與水起反應，可產生氫氧根自由基（・OH），本觸媒之光催化反應類似於自由基反應機制有利於苯環開環反應，因此以TiO_2/AC活性碳觸媒與UV催化下，污染物去除率可達70%，然無UV催化下，污染物去除率僅有20%，結果可知，雙比啶類之芳香環與苯環反應之難度有所差異，雖雙比啶類之芳香環自由基利用率處於低效率之下仍能將汙染物降解完全。Lee等人(2002)比較溶膠凝膠(Sol-gel)法製成與商業用TiO_2配合UV玻璃燈管去除水中的巴拉刈，照射12小時，汙染物之去除率約為65-75%，顯示本研究所製備之TiO_2/AC活性碳觸媒與市售光觸媒之光催化活性相當。

6．水相中4種農藥之光觸媒降解

本研究選擇4種不同化學特性之農藥進行比較，包括尿素系除草劑(Diuron)、有機氮及雜環化合物(Paraquat)、氯醯氨系(Butachlor)與氯苯氧基類(2,4-D)等農藥。其化學特性分述如下：

(1) 巴拉刈(CIPAC No. 56)

化學名稱：1,4’-bipyridinium (IUPAC, CA 4685-14-7)，paraquat dichloride：$C_{12}H_{14}Cl_2N_2$，分子量：186.3 (paraquat dichloride：257.2)，外觀：無色結晶熔點：大約在300 ℃分解(paraquat dichloride)，蒸氣壓：在室溫下可忽略(paraquat dichloride)，密度：在20 ℃下為1.24-1.26 (paraquat dichloride)，溶解度：Paraquat dichloride：在20 ℃水中溶解度大約為700 g/L，不易溶於大多數有機溶劑。其分子結構如下：

(2) 2,4-D(CIPAC No. 10)

化學名稱：(2,4-dichlorophenoxy)acetic acid (IUPAC, CA 94-75-7)，分子式：$C_8H_6C_{12}O_3$，外觀：無色粉末，熔點：140.5 ℃，蒸氣壓：1.86 × 10-2 mPa (25 ℃)。溶解度：水311 (pH 1)，20031 (pH 5)，23180 (pH 7)，34196 (pH 9) (均為mg/L，25 ℃)。乙醇1250，乙醚243，庚烷1.1，甲苯6.7，二甲苯5.8 (均為g/kg，20 ℃)；辛醇120 g/L (25 ℃)，不溶於石油。其分子結構如下：

1012075

(3) 達有龍 (CIPAC No. 100)
化學名稱：3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (IUPAC, CA 330-54-1)，分子式：$C_9H_{10}Cl_2N_2O$，外觀：無色結晶固體，熔點：158 - 159 ℃。蒸氣壓：1.1 × 10-3 mPa (25 ℃)。溶解度：水37.4 mg/L (25 ℃)，丙酮53、苯1.2、硬脂酸丁酯1.4 (均為g/kg，27 ℃)，微溶於碳氫化合物。其分子結構如下：

(4) 丁基拉草(CIPAC No. 354)
化學名稱：*N*-Butoxymethyl-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide (IUPAC, CA23184-66-9)，分子式：$C_{17}H_{26}ClNO_2$，外觀：琥珀色液體。熔點：＜-5℃，沸點：156℃(0.5 mmHg)，蒸氣壓：0.6 mPa(25℃)，溶解度：在20℃水中溶解度為20 mg/L，易溶於有機溶劑，例如：乙醚、丙酮、苯、乙醇、乙酸乙酯、己烷。其分子結構如下：

TiO_2光觸媒具有相當特殊的超親水性質，TiO_2光觸媒表面與水滴的接觸角幾乎是零度的緣故，所以水分很容易附著在二氧化鈦表面上，利用此特性，TiO_2經光激化後，可對觸媒周遭的污染物質顯現更強的氧化能力，更易進行分解。以TiO_2/AC活性碳觸媒/UV分別處理水相中含100 mg/L巴拉刈、丁基拉草、達有龍與2,4-D等農藥，研究結果顯示，以0.2 g活性碳光觸媒(5:15)、UV照射1小時、光照距離10 cm之反應條件下，每隔10分鐘採樣分析農藥之殘於濃度，各農藥光催化處理之效率大小如下：巴拉刈(74.7%) ＞ 丁基拉草(31.7%) ＞ 2,4-D (20%) ＞ 達有龍(15.5%)，農藥在環境中之命運與分怖，除了受環境因子之影響外，除草劑本身之物理化學性質，如水中溶解度，蒸氣壓及化學安定性等亦有很大影響(Burrows et al., 2002；Arias-Estevez et al., 2008)。巴拉刈是最常見的光系統I型除草劑，廣泛運用於田間雜草的控制。這類除草劑屬於接觸型非選擇性藥劑，觸殺雜草效果迅速且方便，亦稱為聯吡啶（bipyridyliums）類殺草劑。於水相中，利用本研究所開發之光處理系統有良好之去除效果。

7. 農藥污染土壤之光觸媒降解

為了解TiO2 /AC活性碳觸媒應用於農藥污染土壤進行光氧化降解之可行性，以外加4種農藥至試驗土壤中模擬污染。試驗土壤分別收集自台南仁德之砂頁岩沖積土(Je，仁德系)、嘉義民雄之紅壤(Cc，陳厝寮系)與雲林刺桐之石灰性粘板岩沖積土(Si，秀水系)作為本研究之受測土壤，表2為受測土壤之物理化學特性，三種土壤之砂粒含量差異不大，而粘粒含量差異顯著，其中以仁德系土壤之粘粒含量最低，而在土壤酸鹼值，陳厝寮系土壤與秀水系土壤為酸性土壤，仁德系土壤則為近中性之土壤。陳厝寮系與仁德系土壤之有機質含量明顯較低。利用研究中所製備TiO2 /AC活性碳光觸媒/處理外加4種農藥至不同土壤之模擬受農藥污染土壤之光氧化試驗，以

1012075

下分別就不同農藥汙染分別進行討論：

(1) 受巴拉刈汙染土壤之光催化降解

巴拉刈為強鹼性除草劑，在低pH環境下，以陽離子形式存在，其土壤吸附常數(soil adsorption coefficient, Koc)為10^6μg/g，極為容易被土壤吸附，圖12為含巴拉刈(100 mg/kg土壤)之土壤進行TiO_2 /AC活性碳觸媒進行光氧化降解過程中，UV照射6小時，每隔30分鐘噴水之情況下汙染物之移除率變化，結果顯示光氧化降解過程中，定期保持土壤之濕潤，土壤中巴拉刈去除率在30%以下，文獻指出，巴拉刈在土壤中之吸附是以土壤膠體(黏土與有機質)為主，因黏土與有機質具有較大比表面積(specific surface area)與陽離子交換容量(cation exchange capacity, CEC)，在土壤吸附作用中扮演極重要之角色，本研究所收集之土壤對巴拉刈之吸附，其土壤親和力常數因土壤有機質與粘粒含量增加而增加，但以有機質含量之影響較為明顯，在水相中，巴拉刈之去除率可達74.7%，然而當巴拉刈進入土壤後，被土壤有機質強烈吸附後，則難以被去除(Iglesias et al., 2010)。

(2) 受2,4-D汙染土壤之光催化降解

2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)為廣泛應用之陰離子型除草劑，容易經雨水沖刷而滲入土壤或地下水中造成污染。高級化學氧化(advanced oxidation processes, AOPs)法適合整治遭受有機污染物污染之土壤及地下水，其中光芬頓(photo-Fenton)法因可利用光照加強對有機汙染物之處理效能，故頗受重視(Paterlini et al., 2005)。本研究針對應用活性碳光觸媒/UV處理模擬受汙染土壤中之2,4-D進行探討，圖13為含2,4-D(100 mg/kg土壤)之土壤進行TiO_2 /AC活性碳觸媒進行光氧化降解過程中，UV照射6小時，每隔30分鐘噴水之情況下2,4-D之移除率變化，結果得知，當UV照射60分鐘時，可達最大之汙染物降解率，其中仁德系與秀水系之2,4-D去除率分別為36.2%與30.1%，陳厝寮系土壤之2,4-D去除率則僅為19%。2,4-D於土壤的吸附力視土壤pH、有機質含量與金屬李子而定，當土壤中有機質或游離鐵氧化物缺乏時，2,4-D之土壤吸附力較弱以被雨水淋洗，且2,4-D半衰期較短，易被土壤為生物所分解。

(3) 受丁基拉草汙染土壤之光催化降解

丁基拉草是一種選擇性萌前殺草劑，適用於移植稻田，直播稻田及秧田。它能防除大部份一年生禾本科、莎草科和部份一年生闊葉草。能控制雜草30~40天。丁基拉草易被土壤膠體所吸著，可被微生物及部份化學分解，不會長久殘存在水中、環境或作物中。本研究針對應用活性碳光觸媒/UV處理模擬受汙染土壤中之丁基拉草進行探討，圖14為含丁基拉草(100 mg/kg土壤)之土壤進行TiO_2 /AC活性碳觸媒進行光氧化降解過程中，UV照射6小時，每隔30分鐘噴水之情況下丁基拉草之移除率變化，結果得知，當UV照射180分鐘時，陳厝寮系與秀水系土壤之丁基拉草去除率分別為80%噢48.6%，仁德系土壤則在UV照射120分鐘時，丁基拉草降解率可達49.8%。TiO_2是已知很好的一個光觸媒，在中性溶液中吸收光線(380nm ,3.2ev)所產生之電洞，其氧化電位相對於標準氫電極（SHE）為+2.53V，如果說該電洞與水起反應，可產生氫氧根自由基（・OH），電洞所餘之氧化還原電位則僅略小於+2.53V，此時之電洞與氫氧根自由基之氧化能力均強於臭氧(+2.07)。Liu et al.(2008)指出，丁基拉草之光敏

1012075

感性較大，易受UV催化而使降解效能提高。

(4) 受達有龍汙染土壤之光催化降解

為瞭解TiO_2/AC活性碳光觸媒在受達有龍污染土壤之環境潛在用途，使用TiO_2/AC活性碳光觸媒並以紫外光照射模擬受達有龍污染土壤，活性碳表面之TiO_2經光照後（λ＜384 nm）產生電子與電洞，其中電洞於顆粒表面與水分子作用產生的OH 基，是促進氧化反應的主要物種。研究結果發現，光照距離為15 cm (＞24 mv/cm^2)時，圖15為含達有龍(100 mg/kg土壤)之土壤進行TiO_2 /AC活性碳觸媒進行光氧化降解過程中，UV照射6小時，每隔30分鐘噴水之情況下達有龍之移除率變化，結果得知，當UV照射120分鐘時，仁德系與陳厝寮系土壤之達有龍去除率分別為43.9%與25.1%，秀稅系土壤則在UV照射180分鐘時，丁基拉草降解率可達34.2%。顯示土壤性質對TiO_2/AC活性碳光觸媒之光催化活性有極大之影響。近年的研究更指出電子與氧結合後之後續反應所產生的過氧化氫亦為一重要物種，然而，在多數有機物光分解效率的研究中，通常只以單一物種的分析結果表現催化效率的高低，鮮少針對此現象進行深入的反應機制探討，亦無法解釋系統參數，例如光強度、pH 值、含氧濃度及基質物種等對實驗結果的影響。

為了解TiO_2/AC活性碳光觸媒光催化系統應用於實際受污染土壤復育應用之可行性，比較此光催化系統於不同種類土壤中之催化效能。由研究結果顯示，不同土壤種類有不同之污染物去除效率，其中秀水系(粘板岩沖積土)土壤之農藥降解的速率較慢，而仁德系與陳厝寮系土壤中之農藥降解的速率較佳。土壤對於農藥之氧化降解程度可能肇因於土壤對於污染物之吸附能力差異所造成，推測可能與土壤表面吸附污染物能力多寡有關，秀水系與陳厝寮系土壤因具有較高之粘粒與有機質含量，因此污染物即有可能因被吸附，而使污染物與光觸媒接觸之頻率下降，進而使TiO_2/AC活性碳光觸媒對污染物之光催化活性降低，但整體而言，有機質與粘粒的吸附效應於氧化反應中並不顯著。為提升TiO_2/AC活性碳光觸媒催化系統之實用性，本研究亦將此催化系統應用於可見光下，評估污染物降解作用。未來將製成之活性碳光觸媒應用於受農藥污染土壤復育處理之可行性頗高，對於降低作物吸收污染物所引起的毒害並避免因食物鏈的傳輸而影響人類健康的風險應能有所貢獻。

1012075

六、結論：

經由本研究之試驗結果可以獲得以下幾個結論：

1.製備之活性碳光觸媒之比表面積約為609-795 m^2/g，比表面積之大小與含浸鈦金屬劑量之組成比例呈相關性。含浸比例對光觸媒之比表面積及孔隙特性形成有顯著影響。

2.以「後活化法」所製成之TiO2 /AC活性碳觸媒有最佳之物化特性、孔隙特性與光化學活性。碳觸媒之光反應性與光照強度成正比，且表面之金屬多以TiO2的型態存在，可有效進行光氧化降解。

3. 利用TiO_2/AC觸媒進行液相農藥(100 mgL^{-1})之光催化降解，光照10分鐘之農藥去除率依序為：Paraquat (74.7%) ＞ Butachlor (31.7%) ＞ 2,4-D (20.%) ＞ Diuron (15.5%) 。

4. 以TiO_2/AC觸媒/土壤(1:100, wt%)進行農藥之光催化降解，於表土濕潤下，土壤中的農藥之去除率則受農藥種類、光照強度與土壤之影響，其中Butachlor可在120分鐘內去除約60%，Diuron之去除率則受土壤種類影響而有差異，土壤中之Paraquat與2,4-D之去除率則較低。

1012075

七、參考文獻：

1. 王一雄。2004。農藥污染對作物的影響植物。重要防疫檢疫病害診斷鑑定技術研習會專刊(三) 。73-96。

2. 劉瑞美、許菁珊、洪睦雅、李砥中、黃山內、謝元德、陳世雄。2002a。物理性活化程序對稻殼製備活性碳物化特性之影響。土壤與環境。5:65-72。

3. 劉瑞美、陳世雄、許菁珊、洪睦雅、曾柏銘、李翌瑋、李砥中。 2002b。椰殼活性碳表面特性及其對酚去除能力之影響。嘉南學報。28:124-132。

4. 劉瑞美、陳世雄、許菁珊、洪睦雅、黃傳安、程士豪、李砥中。2001。以硫酸亞鐵活化劑製備椰殼活性碳及其對酸性染料之去色。嘉南學報。27:98-108。

5.Anderson, M., Gieselmann, M.J., Xu, Q. 1988. Titania and aluminaceramic membranes. J. Membr. Sci. 39: 243－258.

6. Arias-Este´vez, M., Lo´pez-Periago, E., Mart´nez-Carballo, E., Simal-Ga´ndara, J., Mejuto, J.C., Garc´a-R´o, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agriculture, Ecosystems and Environment 123: 247－260.

7. Bard, A.J. 1979. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysisat semiconductors. J. Photochem. 10: 59－75.

8. Bideau, M., Claudel, B., Dubien, C., Faure, L., Kazouan, H. 1995. Onthe “immobilization” of titanium dioxide in the photocatalyticoxidation of spent waters, J. Photochem.Photobiol. A 91:137－144.

9. Burrows, H.D.,L, M.C.,Santaballa,J.A., Steenken,S. 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides.Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 67: 71－108.

10. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. 2000. Titanium dioxidephotocatalysis. J. Photochem. Photobiol. C 1:1－21.

11.Gao, Y.M., Shen, H.S., Dwight, K., Wold, A. 1992. Preparation andphotocatalytic properties of titanium (IV) oxide films.Mater. Res.Bull.27:1023－1030.

12. Gianluca L.P., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J. G. 2008.Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. J.Harzard. Mater. 157:209-219.

13.Iglesias, A., Lopez, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F. 2010.Adsorption ofparaquat on goethite and humic acid-coated goethite.Journal of Hazardous Materials 183:664－668.

14. Imfeld, G., Vuilleumier, S. 2012. Measuring the effects of pesticideson bacterial communities in soil: A critical review. European

1012075

J. SoilBiol. xxx:1-9. (online published)
15. Kato, K. 1993. Photocatalytic property of TiO2 anchored on porousalumina ceramic support by the alkoxide method, J. Ceram. Soc. Jpn.101:245－249.
16. Lee, J.C., Kim, M.S., Kim, B.W. 2002. Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO2 immobilized on the glass-tubes of UV lamps. Water Research 36:1776－1782.
17. Lennart, T., Harald, C., Elisabet, B., John, S. 2002. Environmentalproblems with the use of diuron on Swedish railways.Pestic. Outlook 13:108－111.
18. Liu, Y., Xu, Z., Wu, X., Gui, W., Zhu, G. 2010. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. Journal of Hazardous Materials 178: 462－468.
19. Liu, Z., He, Y., Xu, J., Huang, P., Jilani, G.2008. The ratio of clay content to total organic carbon content is a usefulparameter to predict adsorption of the herbicidebutachlor in soils. Environmental Pollution152:163－171.
20. Lo, C. C., Y. S. Wang, and Y. L. Chen. 1985. Effects of butachlor onnitrogen assimilation in rice and barnyardgrass. 中華民國雜草學會會刊 6(1):1-8.
21. Matthews, R. 1998. Response to the comment.Photocatalytic reactordesign: an example of mass-transfer limitations with an immobilizedcatalyst, J. Phys. Chem. 92 :6853－6854.
22. Malato, S., Blanco, J., Cáceres, J., Fernández-Alba, A.R., Agüera, A., Rodr´guez, A. 2002. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO2 using solar energy.Catalysis Today 76:209－220.
23. Oturan,M. A., Oturan, N., Edelahi, M. C., Podvoric, F. I., Kacemi, K.E. 2011. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium byFenton’s reaction based advanced oxidation processes. Chem. Eng. J.171:127－135.
24. Paterlini, W.C., Nogueira, R.F.P. 2005. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. Chemosphere 58:1107－1116.
25. Rababah, A., Matsuzawa, S. 2002. Treatment system for solid matrixcontaminated with fluoranthene. II—Recirculatingphotodegradationtechnique. Chemosphere 46: 49－57.
26. Wang, Y.S., C.G. Jaw, H.C. Tang, T.S. Lin, and Y.L. Chen.

1012075

1992.Accumulation and release of herbicides butachlor, thiobencarb, andchlomethoxyfen by fish, clam, and shrimp. Bull. Environ. Cotam.Toxicol.48:474-480.
27. Xu, Y., Langford, H. 1995. Enhanced photoactivity of a titanium (iv)oxide supported on zsm5 and zeolite a at low coverage. J. Phys. Chem.99:11501－11507.
28. Zhang, L., Li, P., Gong, Z., Li, X. 2008. Photocatalytic degradationof polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO2 under UVlight, J. Hazard.Mater. 158:478－484.
29. Zapata, A., Malato, S., Sa' nchez-Pe' rez, J.A., Oller, I.,Maldonado, M. I. 2010. Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water.Catalysis Today 151:100－106.

1012075

Table 1. Structural parameters of post-activation photo-catalyst calculated from sorption of nitrogen and SEM-EDS analysis

Post-activation catalyst	BET[a](m^2/g)	V_t[b](cm^3/g)	V_{micro}[c](cm^3/g)	D[d](Å)	Ti [e] (%)
Blank	776.5	0.41	0.228	10.15	--
TiO_2/ AC 1:19	795.2	0.42	0.233	10.16	9.04
TiO_2 /AC 2:18	763.6	0.42	0.223	10.16	10.23
TiO_2/ AC 3:17	732.3	0.40	0.211	10.16	30.5
TiO_2/ AC 4:16	684.2	0.39	0.196	10.15	17.5
TiO_2/ AC 5:15	609.1	0.36	0.176	10.21	55

[a] Specific surface area, [b] Total pore volume, [c] Micropore volume, [d] Average pore diameter, [e] Ti content of catalyst surface.

Table 2. Physical and chemical properties of tested soils

	Sandy alluvial soil	Red soil	Slate alluvial soil
Location	120, 2148mE 22, 9724mN	120, 2721mE 23, 3306mN	120, 3016mE 23, 4553mN
Soil series	Je (仁德系)	Cc (陳厝寮系)	Si (秀水系)
Texture	L	SL	CL
Sand %	39.5	26.2	28.2
Silt %	43.0	41.5	41.0
Clay %	17.5	32.3	30.8
pH	6.65	4.36	5.86
OM %	0.85	1.76	3.13

1012075

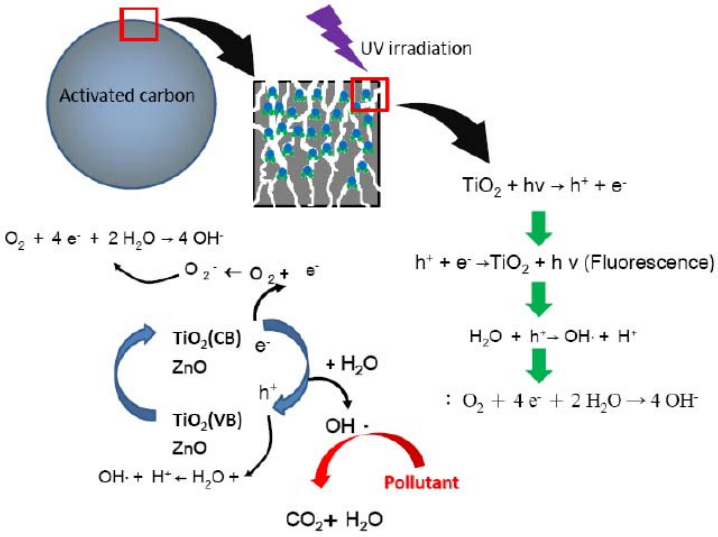


圖 1. 活性碳光觸媒反應機制

1012075

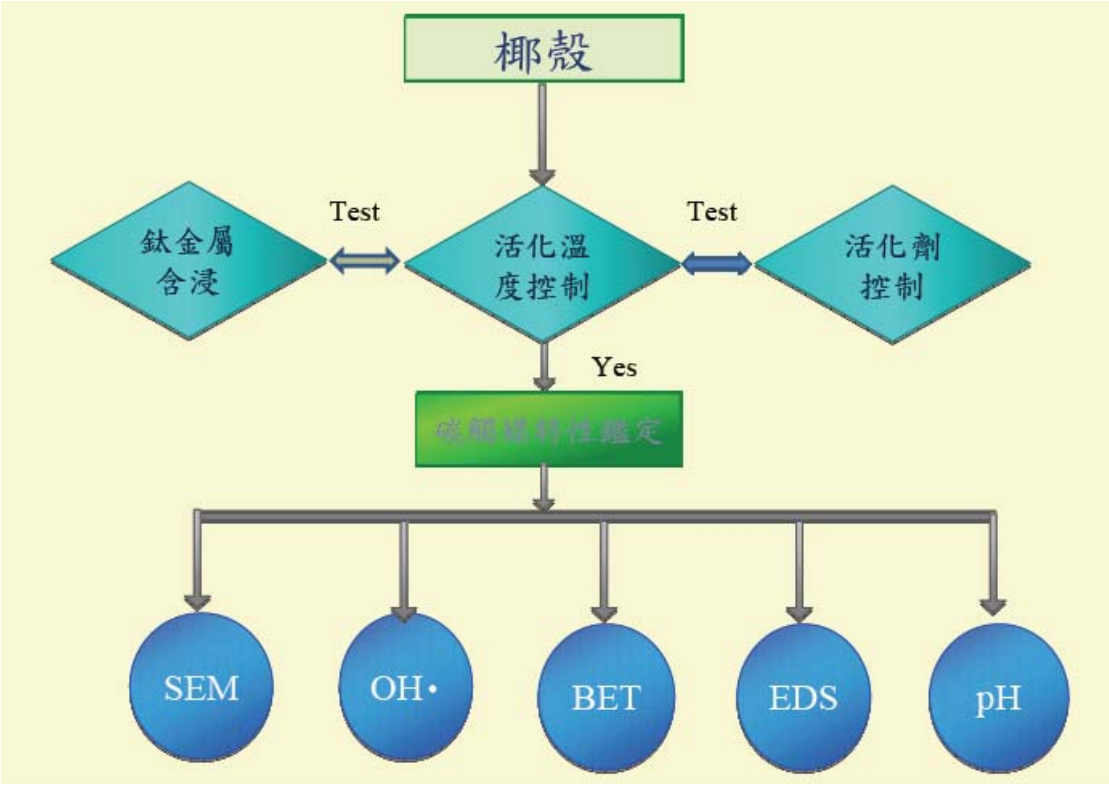


圖 2. TiO_2 /AC 活性碳光觸媒之製備與特性分析

1012075

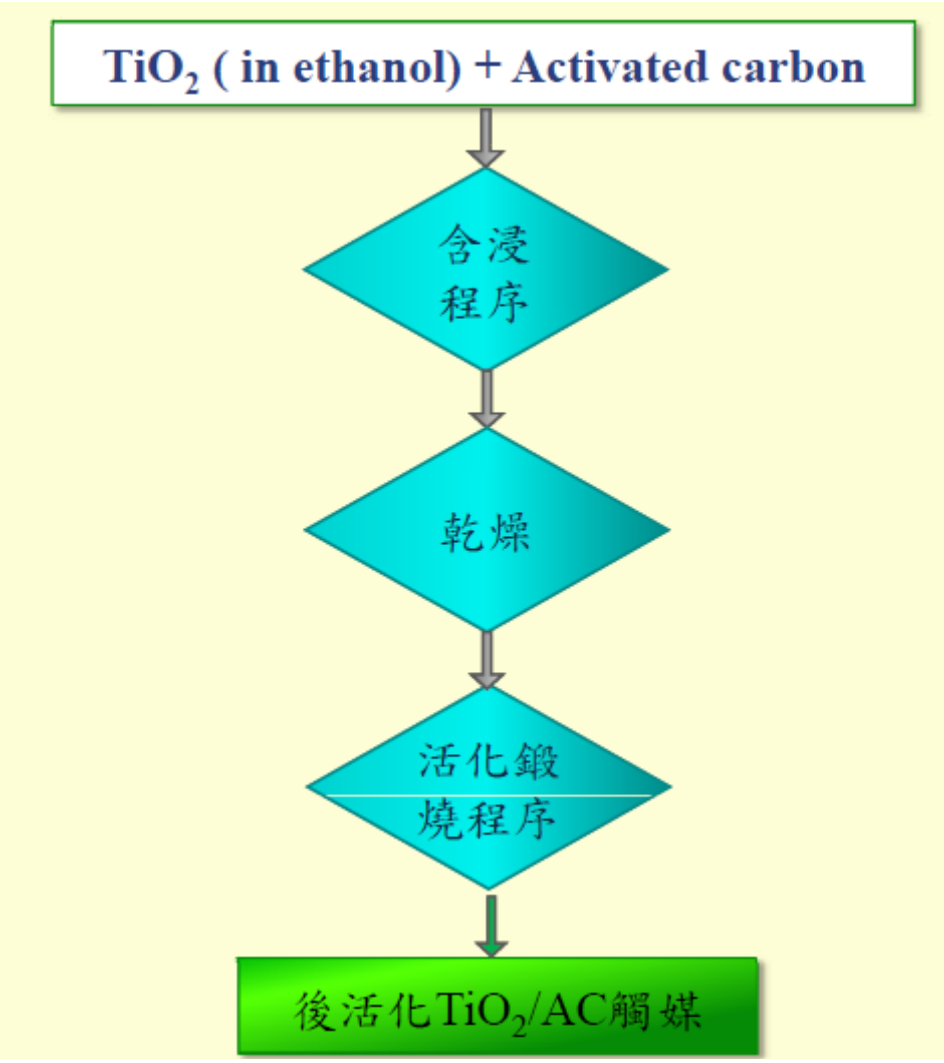


圖 3. TiO_2/AC catalyst 之後活化製備程序

1012075

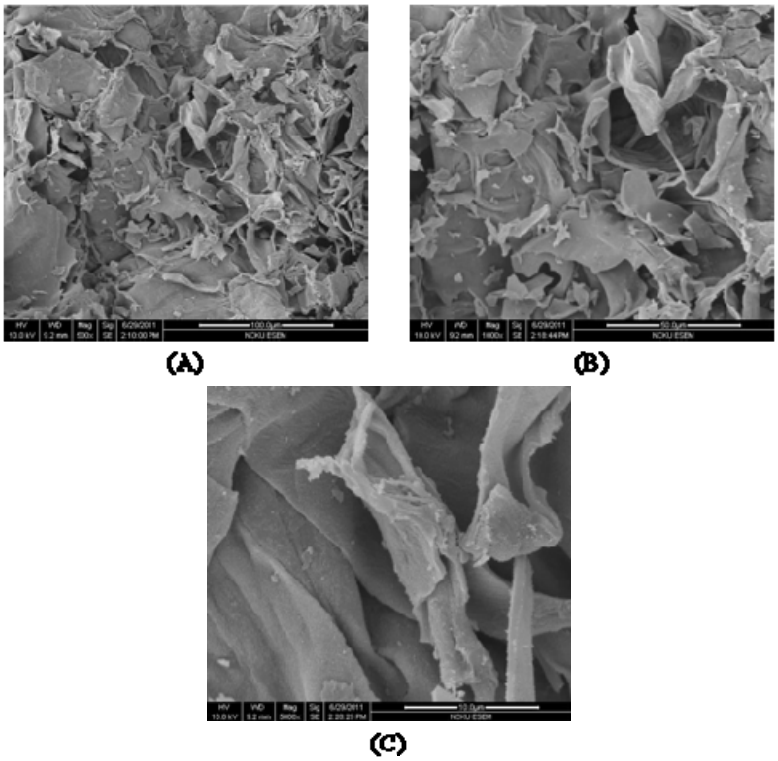
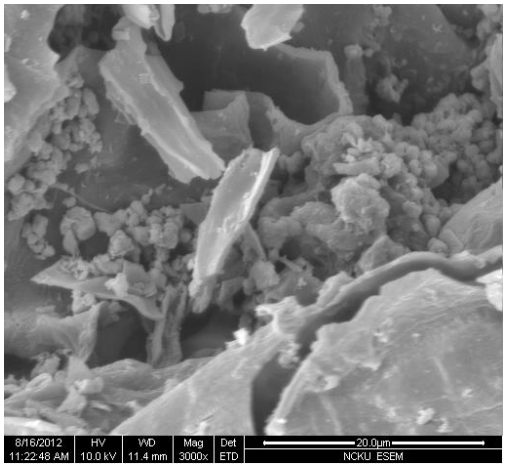
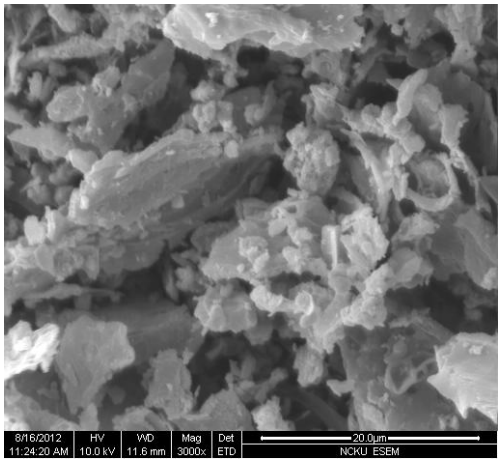


Fig 4. SEM images of activated carbon (CO_2 activation)
(A)500x (B)1000x (C)5000x

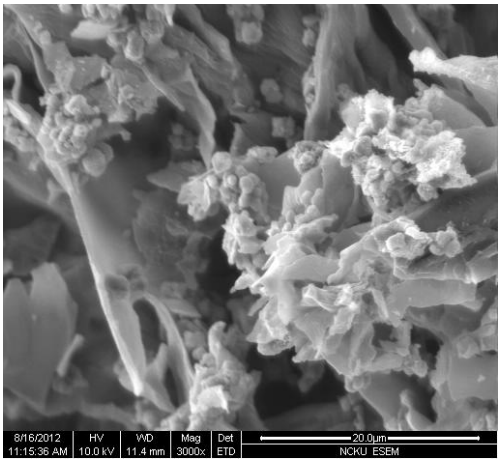
1012075



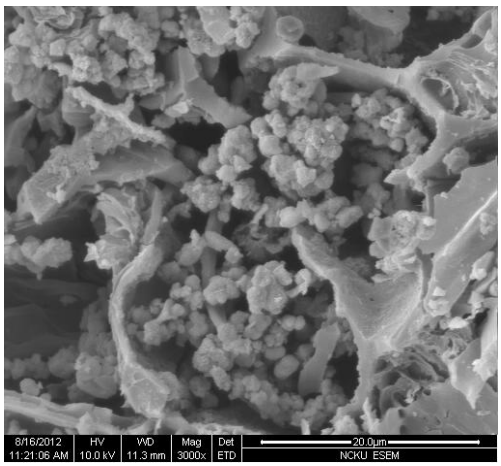
(A)



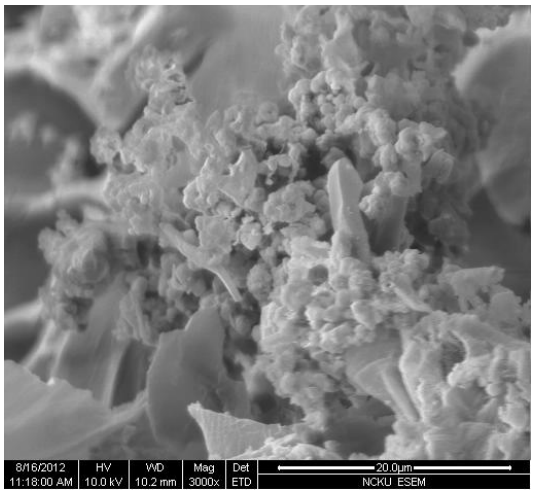
(B)



(C)



(D)



(E)

Fig 5. SEM images of TiO_2/AC catalyst by post-activation method.

(A)1:19 (B)2:18 (C)3:17 (D)4:16 (E)5:15

1012075

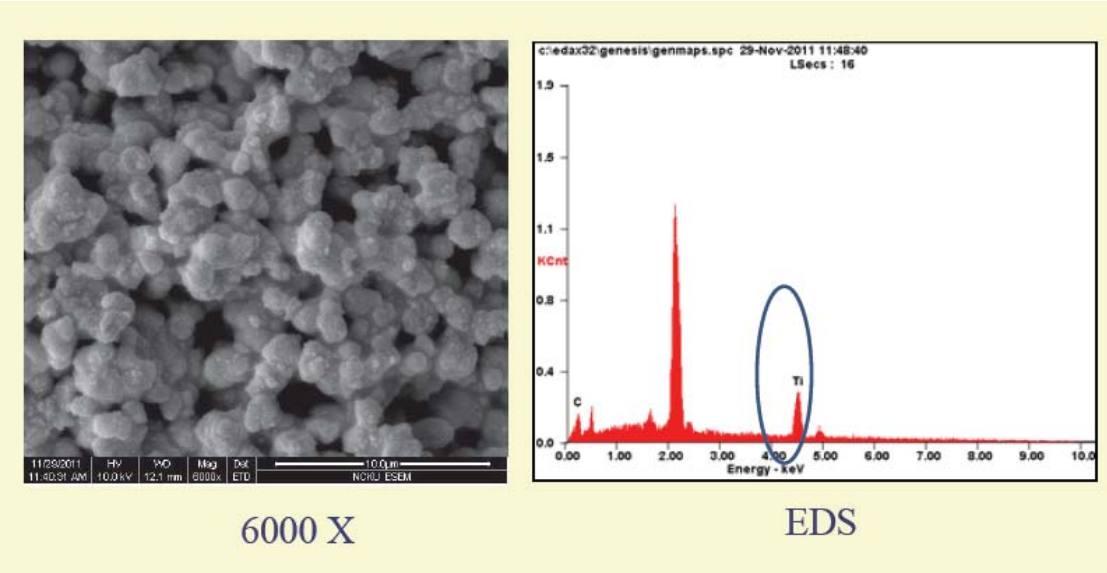


Fig 6. SEM and EDS images of pure TiO_2 powder

1012075

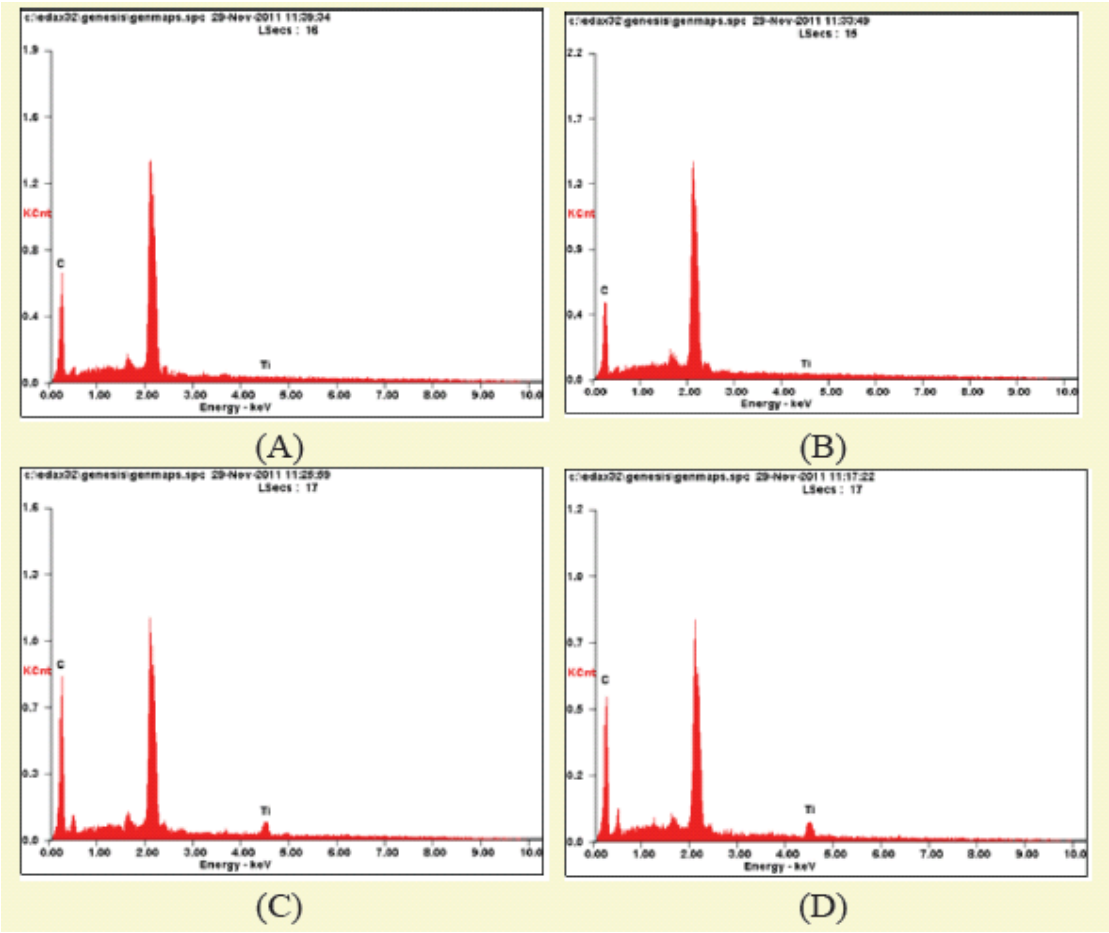


Fig 7. EDS images of post-activation TiO_2 /AC catalysts

(A)1:19 (B)2:18 (C)4:16 (D)5:15

1012075

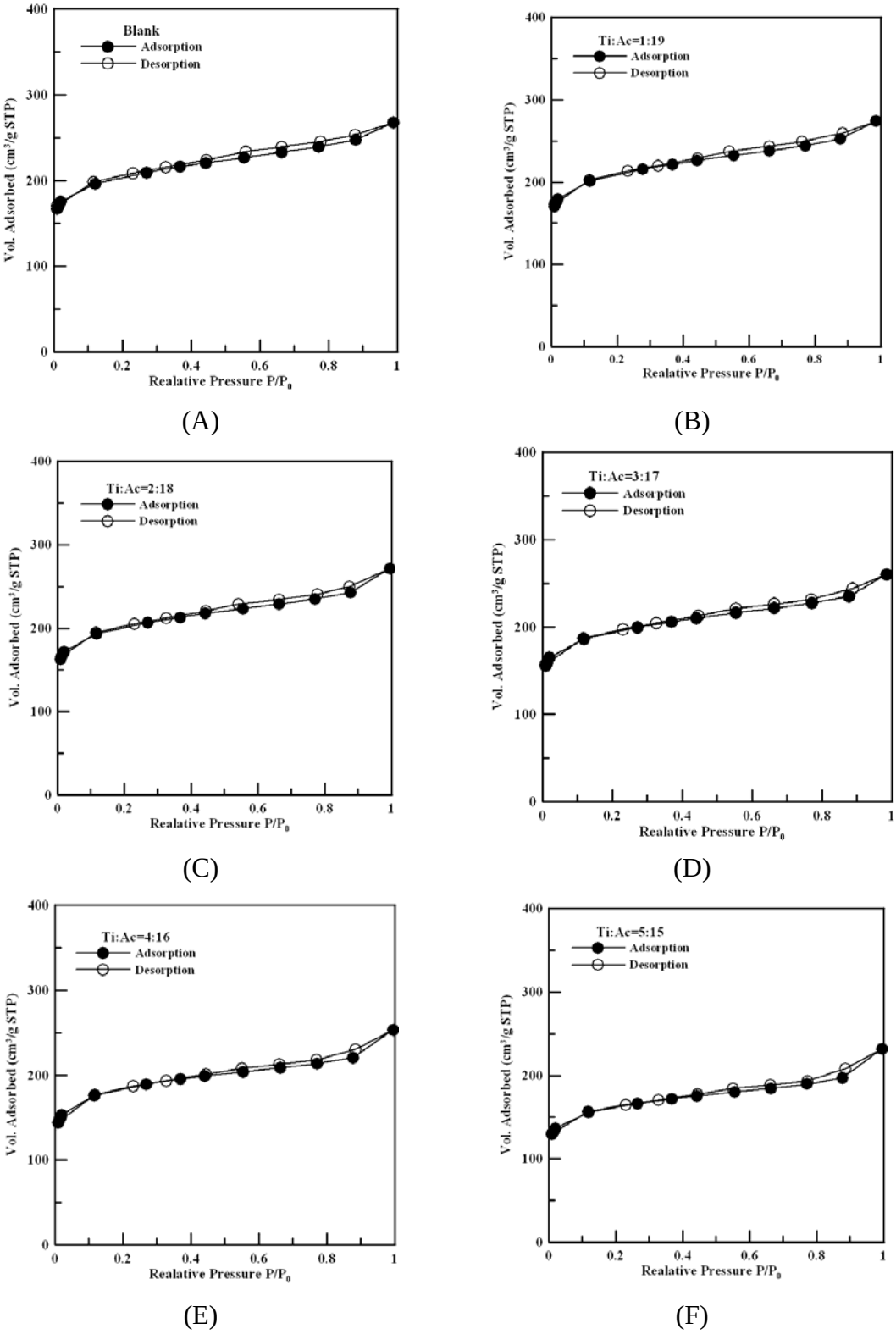


Fig 8. N_2 adsorption/desorption isotherms of TiO_2-AC photo-catalyst

(A)Blank (B)1:19 (C)2:18 (D)3:17 (E)4:16 (F)5:15

close symbols: adsorption; open symbols: desorption

1012075

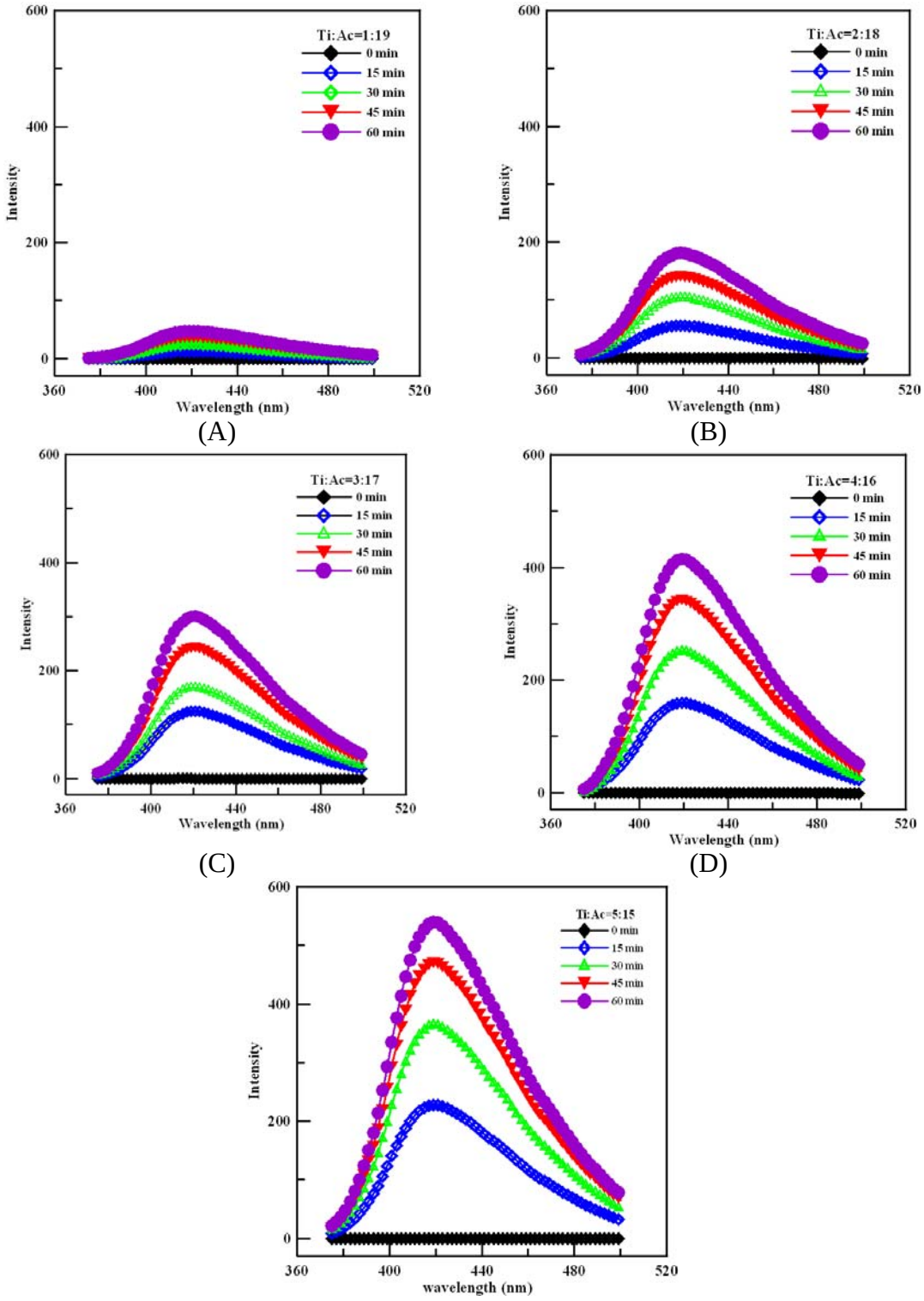


Fig 9. Determination of hydroxyl radical formation in aqueous solution by post-activation TiO_2/AC catalyst

(A)1:19 (B)2:18 (C)3:17 (D)4:16 (E)5:15

1012075

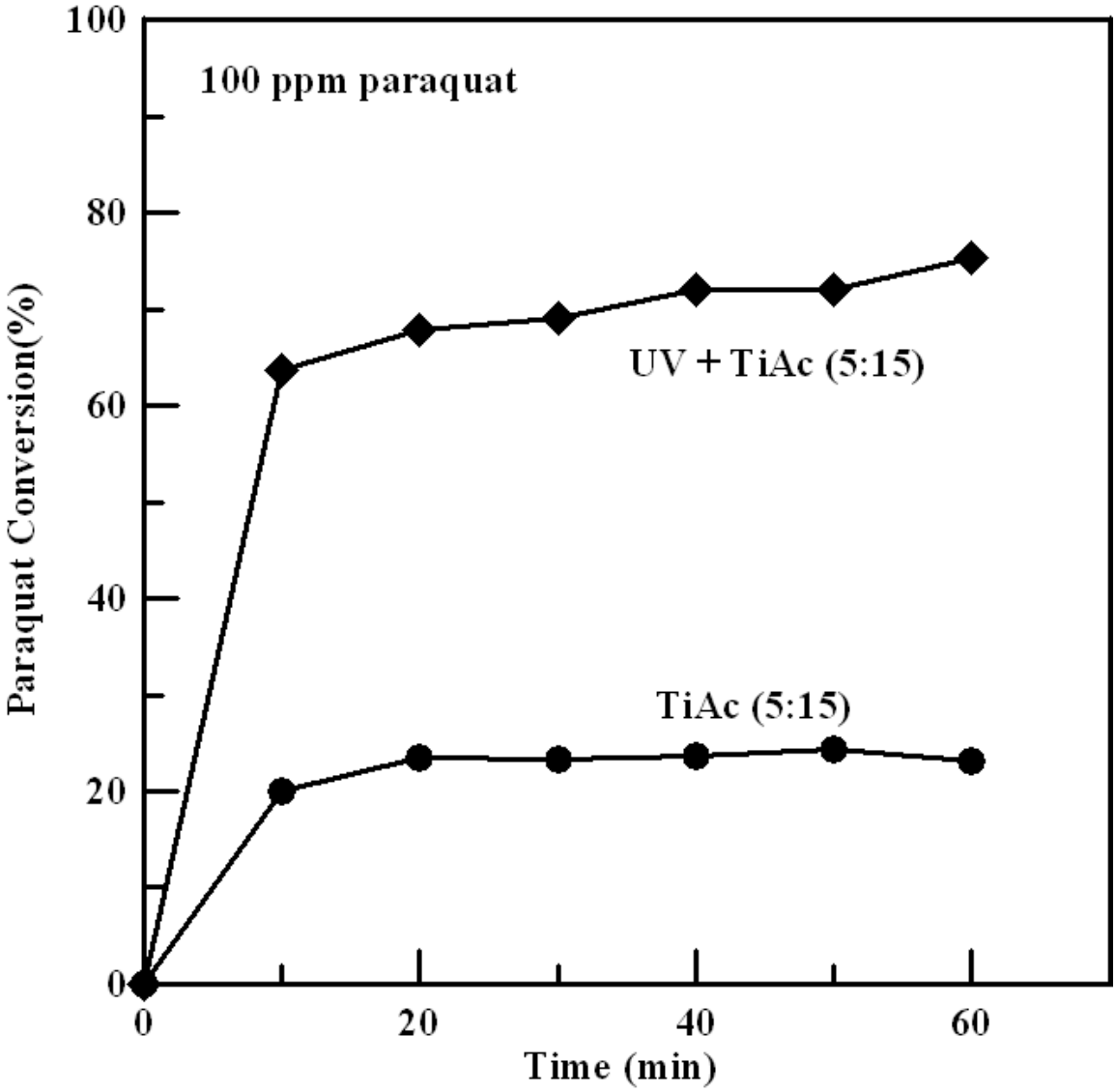


Fig 10. Effect of UV light on paraquat conversion in aqueous solution (post-activation TiO_2/AC(5:15) catalyst, 100 mg/L paraquat)

1012075

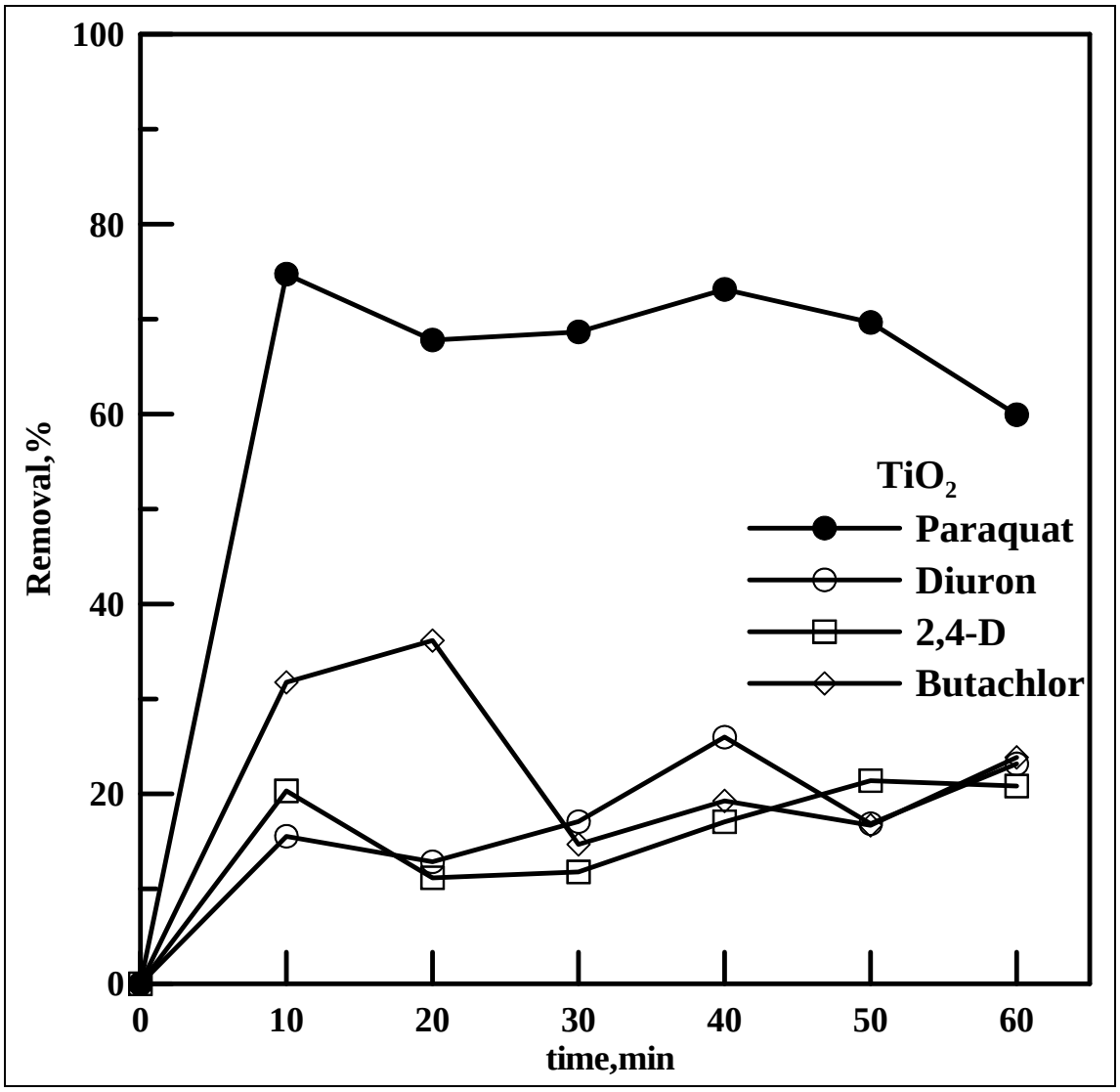


Fig 11. Photo-catalytic degradation of four pesticides in aquaeous solution (post-activation TiO_2/AC(5:15) catalyst, catalyst/soil 1:100, UV)

1012075

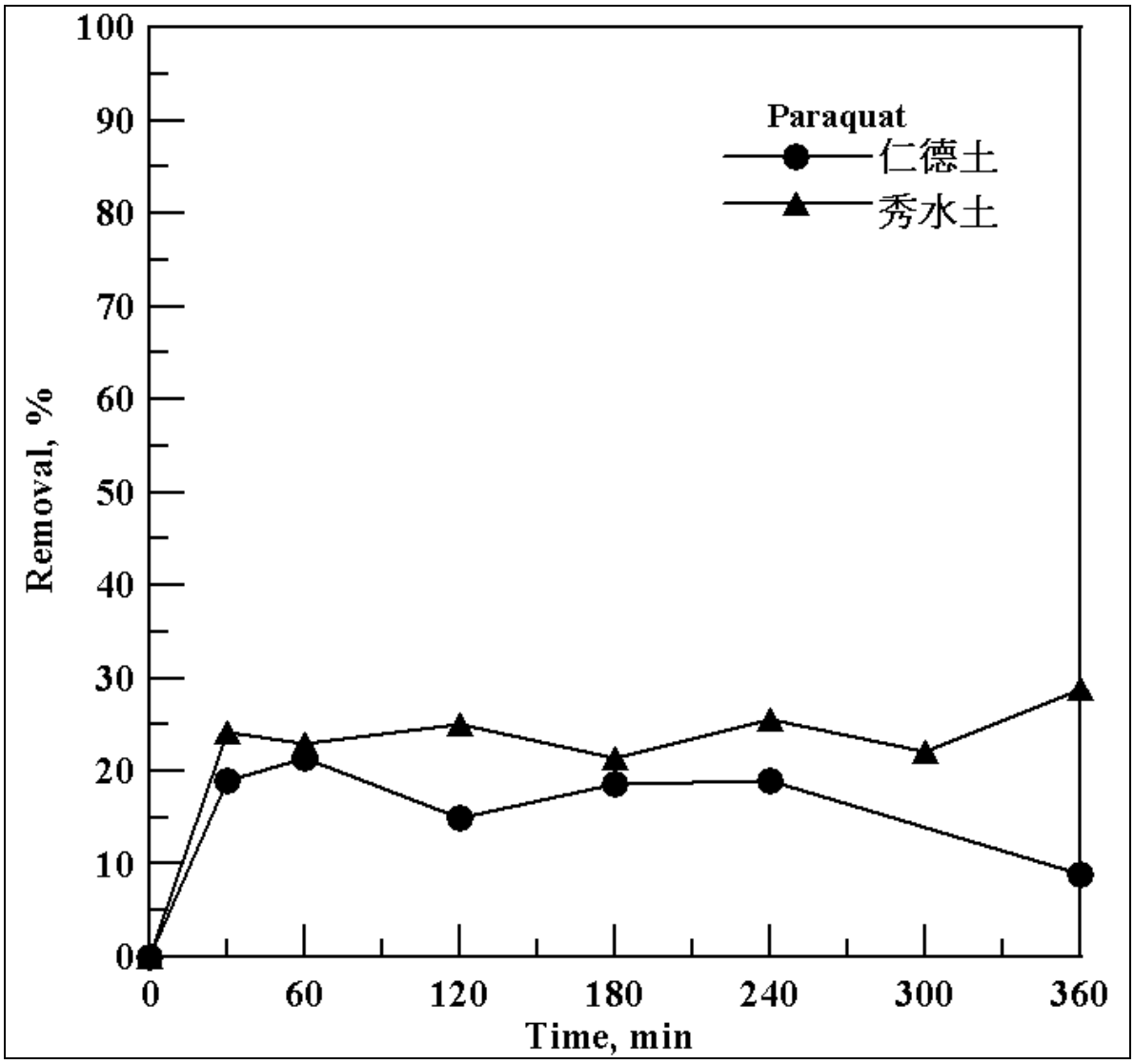


Fig 12. Photo-catalytic degradation of paraquat in modified polluted soils by TiO_2-AC photo-catalyst under UV light

(post-activation TiO_2/AC(5:15) catalyst, catalyst/soil 1:100, UV)

1012075

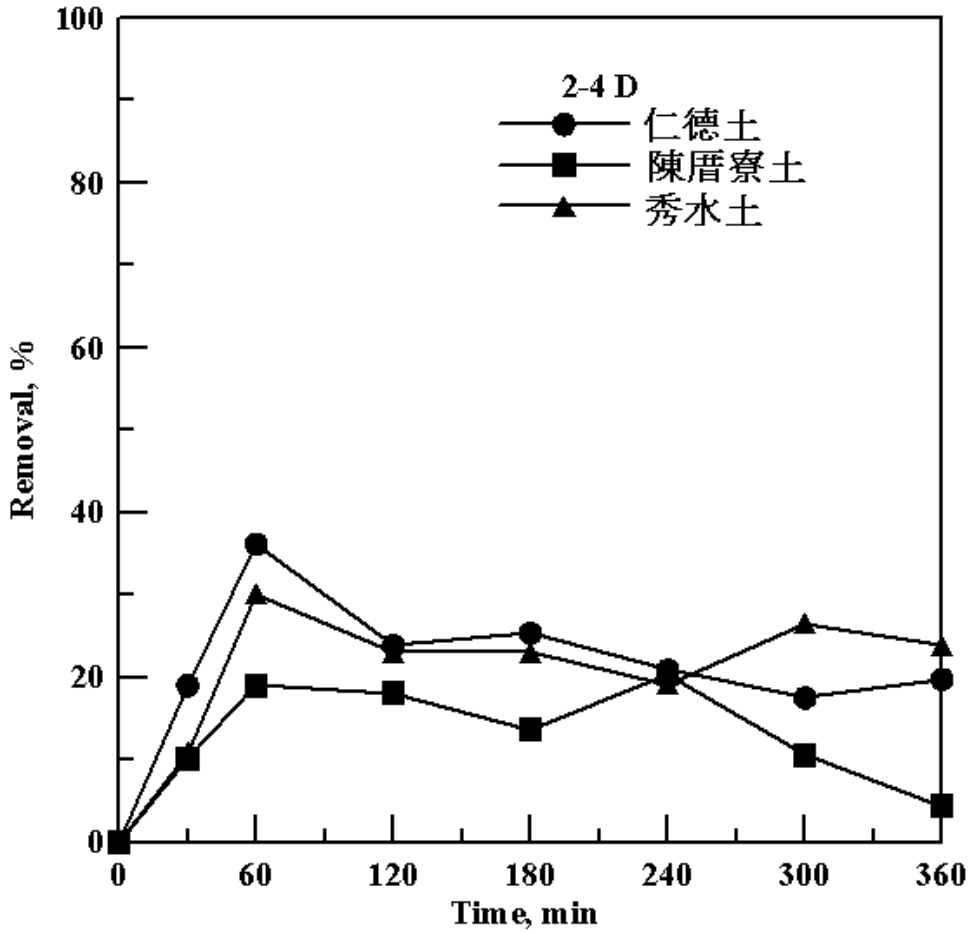


Fig 13. Photo-catalytic degradation of 2,4-D in modified polluted soils by TiO_2-AC photo-catalyst under UV light
(post-activation TiO_2/AC(5:15) catalyst, catalyst/soil 1:100, UV)

1012075

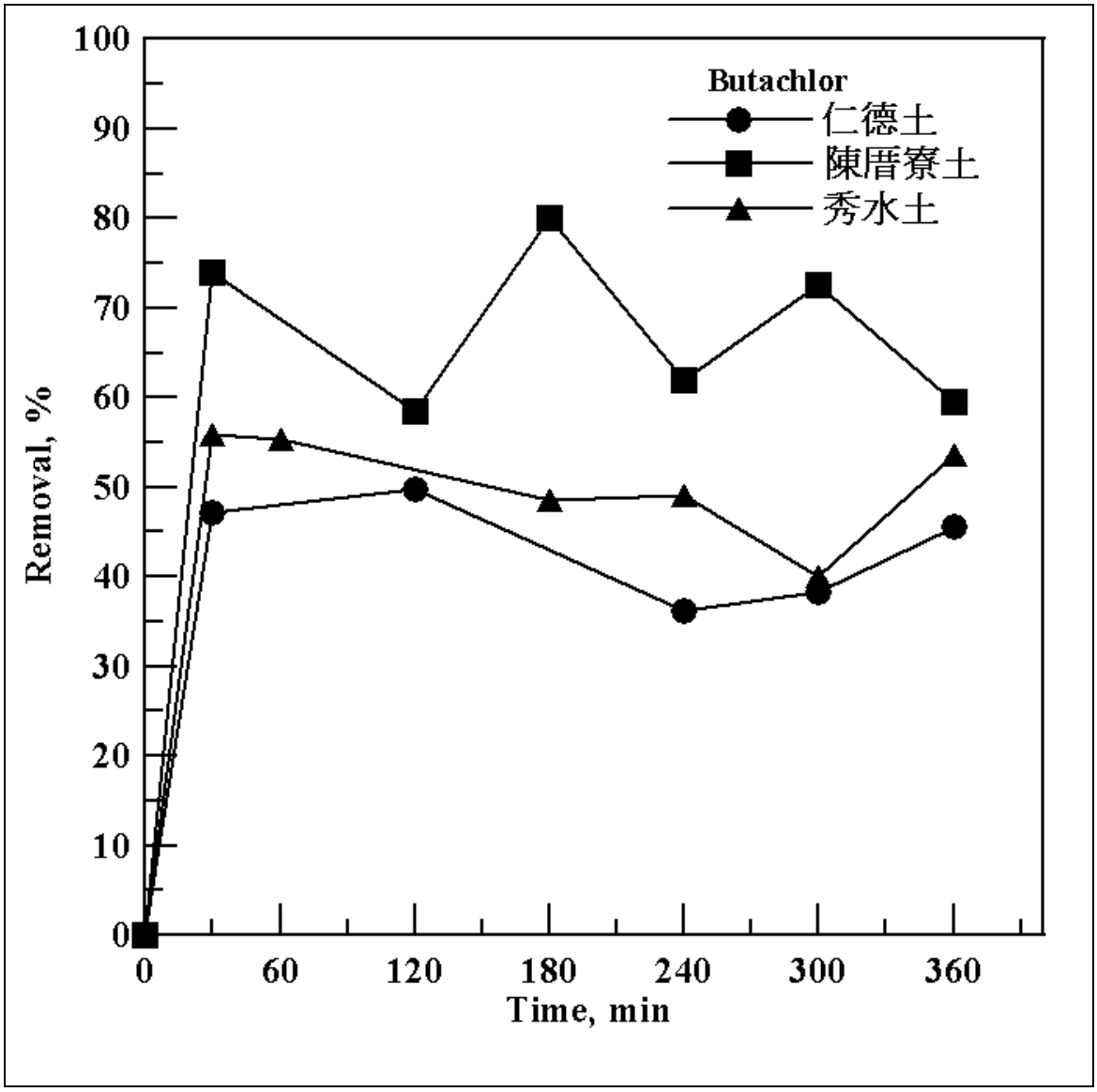


Fig 14. Photo-catalytic degradation of butachlor in modified polluted soils by TiO_2-AC photo-catalyst under UV light
(post-activation TiO_2/AC(5:15) catalyst, catalyst/soil 1:100, UV)

1012075

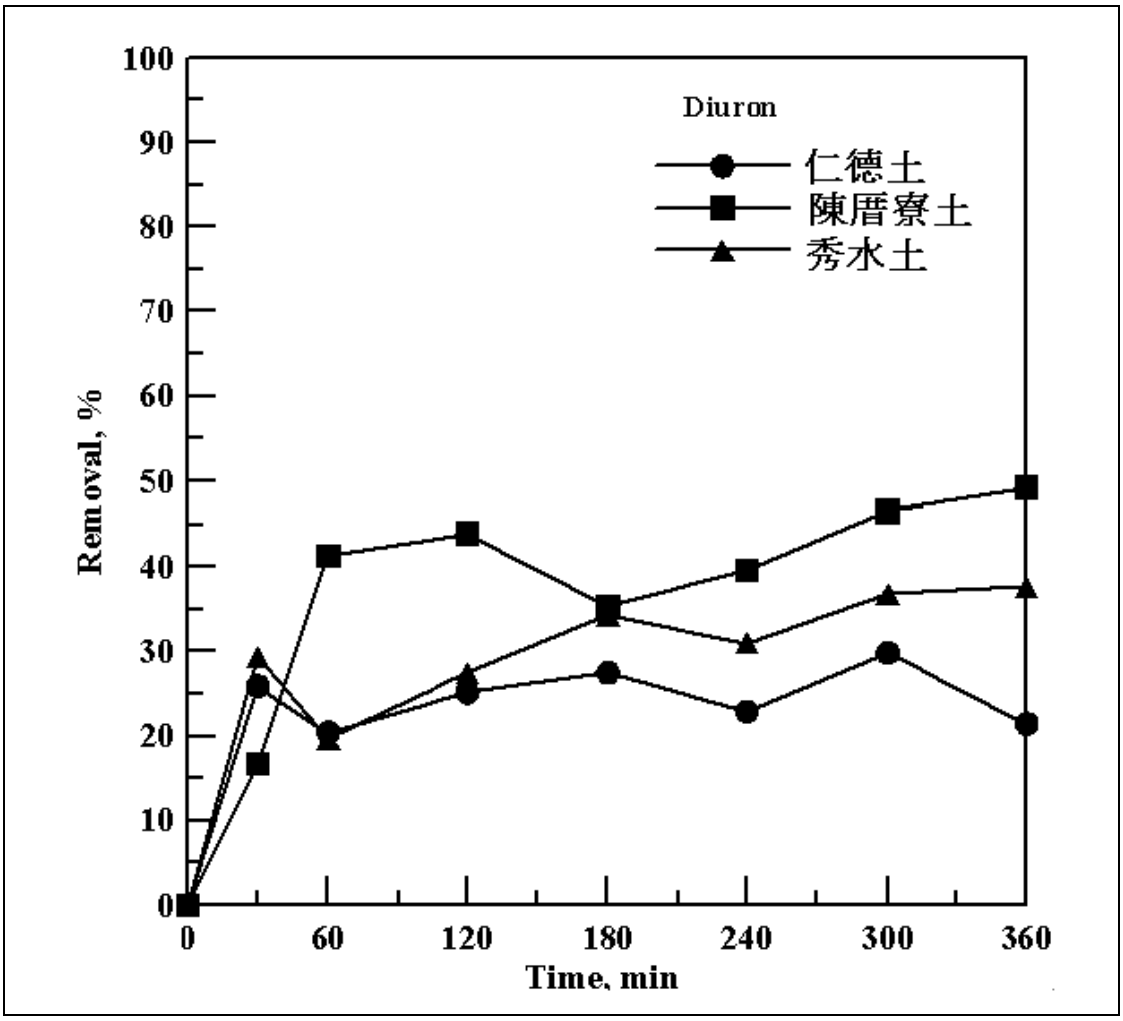


Fig 15. Photo-catalytic degradation of diuron in modified polluted soils by TiO_2-AC photo-catalyst under UV light
(post-activation TiO_2/AC(5:15) catalyst, catalyst/soil 1:100, UV)

1012075