

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

總計劃：環境荷爾蒙丙二酚-A 之流佈調查與光催化分解

子計畫：液相中丙二酚-A 之光催化分解

計畫類別：個別型計畫

整合型計畫

計畫編號：CNEE 94-04

執行期間：94 年 1 月 1 日至 94 年 12 月 31 日

子計畫主持人：環境工程與科學系蔡文田教授

執行單位： 環境工程與科學系

中華民國 95 年 2 月 20 日

中文摘要

本研究計劃系群體總計畫「環境荷爾蒙丙二酚-A 之流佈調查與光催化分解」之子計畫，主要探討液相中丙二酚-A 以光催化分解的效果，是否能有效分解丙二酚-A。

UV/TiO₂ 程序以 190~380nm 之 UV 光作為光源，使用 TiO₂ 作為光觸媒，當光觸媒受 UV 光照射激發後，促使價電帶之電子躍遷至導電帶，行程電子-電洞對，並於 TiO₂ 觸媒表面進行氧化還原反應，產生具有高氧化能力之氫氧自由基，此活性氫氧自由基會與反應物進行氧化作用，達到氧化及礦化污染物的目的。實驗中，將 10mg/L 的丙二酚-A 200ml 倒入 Pyrex 玻璃反應槽中，溫度控制在 30°C，調整好 pH 值以後再加入 100mg 的商業化 TiO₂ (P25)，混合攪拌均勻 30 分鐘後以波長 365nm 的紫外光燈管照射 120 分鐘。分別在 0、1、3、5、7、10、15、30、60、120 分鐘等時間點進行採樣，再以 HPLC 分析溶液中丙二酚-A 的濃度。結果發現不同 pH 值的條件下，經紫外光照射 2 小時後丙二酚-A 的去除率達 99.5% 幾乎完全分解，但在 pH 11 的條件下，丙二酚-A 的去除率卻只有 66.1%。

關鍵字： 丙二酚-A；HPLC；光觸媒

計畫緣由與目的

丙二酚 A 或雙酚 A (bisphenol-A 或縮寫為 BPA)為白色粉末，微溶於水(<0.1% at 25 °C)，分子式為 HO-C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-OH (C₁₅H₁₆O₂)，為一重要、合成之環境荷爾蒙(Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs)；由於其主要作為環氧樹脂，聚碳酸脂等電子工程塑膠材料之單體原料，目前國內總產量就超過 10 萬公噸，故其環境流佈污染極為可觀。BAP 液相處理技術中於學術文獻中少有被提及，近年來始有吸附，UV/TiO₂ 光催化及電化學分解三種；經初步調查，國內學者尚未針對此有機污染進行 UV/TiO₂ 光催化技術研究。

本計畫為總計劃「環境荷爾蒙丙二酚-A 之流佈調查與光催化分解」之子計畫。本計劃旨在建立新式液相中丙二酚-A 光催化分解系統之可行性。

材料與方法

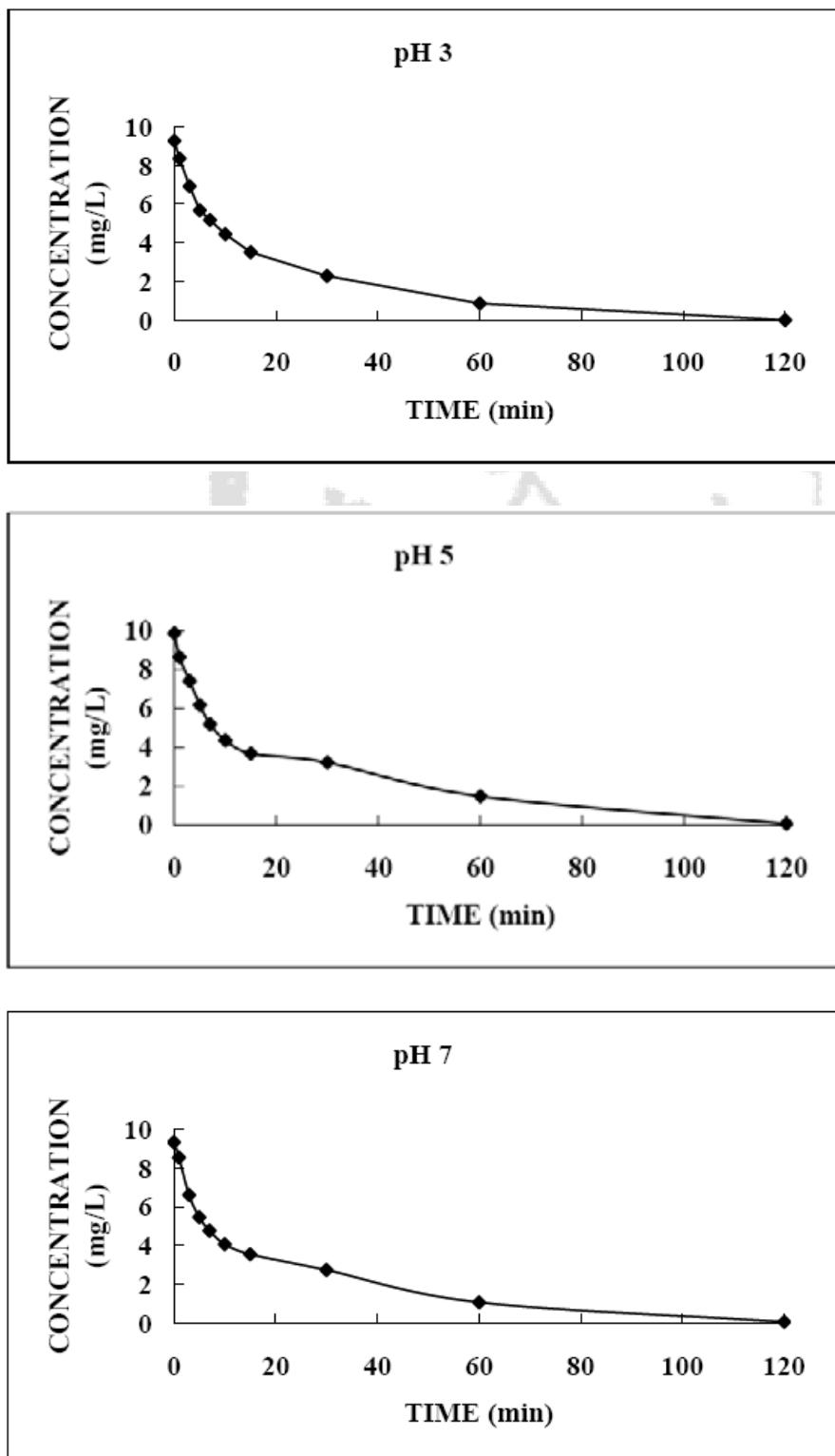
- I. 試藥：丙二酚-A (ALDRICH)，TiO₂ (Degussa, Titanium oxide P25)
- II. 儀器設備：光催化系統包含 光催化反應器(RPR-100); 波長 365nm 的紫外光燈管 16 支；磁石攪拌器；散熱風扇；pH meter；外接恆溫水槽；套管式 Pyrex 玻璃反應槽
HPLC (HITACHI, Japan)包含 Pump L-2130; UV Detector L-2400; Column RP-18 GP 250-4.6 (5 μm)

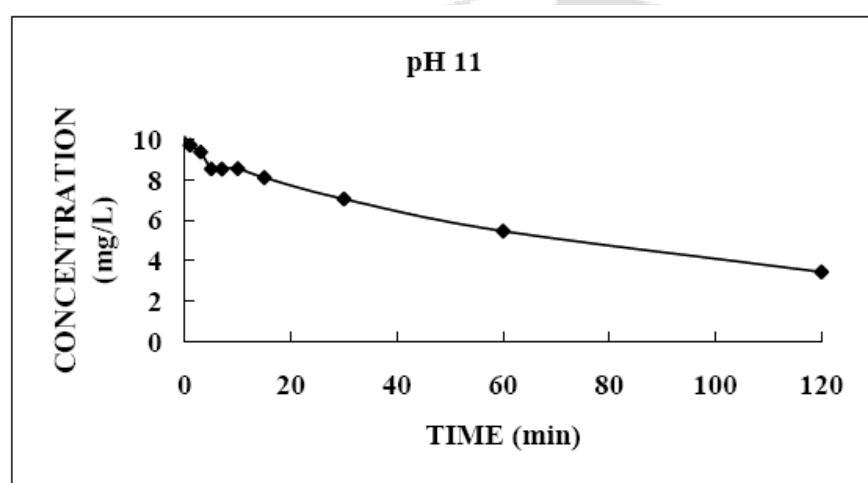
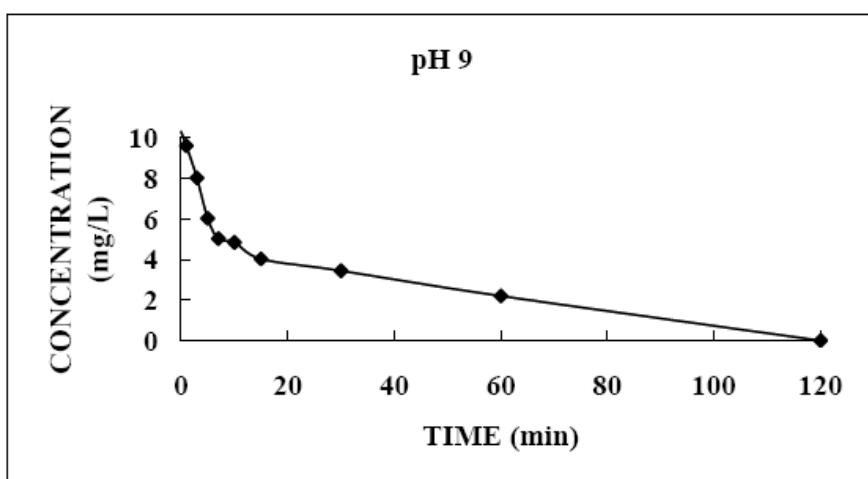
III. 實驗方法

1. 精秤 0.1g 的丙二酚-A 放入 1L 的定量瓶中以去離子水定量至 1L，放置在黑暗中以磁石攪拌器攪拌混合 24 小時。再以去離子水稀釋成 10mg/L 的丙二酚-A 200ml 倒入 Pyrex 反應槽中，溫度控制在 30°C，調整所需的 pH 值再加入 100mg 的 TiO₂ 均勻混合 30 分鐘，開啟紫外光燈照射 120 分鐘。再 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 60, 120 分鐘等時間點以針筒吸取水樣。取得的樣品以 0.45 μm 的濾紙過濾，以 HPLC 分析水樣中所含丙二酚-A 的濃度。
2. HPLC 的分析條件：流動相(Acetonitrile:water, 50%:50%)
流速 1 ml/min
UV 偵測波長 275nm

結果與討論

不同 pH 條件中丙二酚-A 的濃度變化





本研究在不同 pH 值的條件下，經紫外光照射 2 小時後丙二酚-A 的去除率達 99.5% 幾乎完全分解，但在 pH 11 的條件下，丙二酚-A 的去除率卻只有 66.1%。此外在 pH 5, 7, 9 的條件下，經紫外光照射 2 小時後 pH 值有明顯的減少。

参考文献

- Chiang, K., Lim, T.M., Tsen, L., Lee, C.C., Photocatalytic Degradation and Mineralization of Bisphenol-A by TiO₂ and Platinized TiO₂, *Appl Catal. A*, 261, 225-237, 2004.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, 1999.
- Fukahori, S., Ichiura, H., Kitaoka, T. and Tanaka, H., Capturing of Bisphenol A Photodecomposition Intermediates by Composite -zeolite Sheets, *Appl Catal. B*, 46, 453-462, 2003.
- Fukahori, S., Ichiura, H., Kitaoka, T. and Tanaka, H., Photocatalytic Decomposition of Bisphenol A in Water Using Composite -zeolite Sheets Prepared by a Papermaking Technique, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1048-1051, 2003.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysts, *Chem. Rev.*, 95, 69-96, 1995.
- Kaneco, S., Rahman, M.A., Suzuki, T., Katsumata H., Ohta, K., Optimization of Solar Photocatalytic Degradation Conditions of Bisphenol-A in Water Using Titanium Dioxide, *J. Photochem. Photobiol. A*, 163, 419-424, 2004.
- Lee, J.M., Kim, M.S., Kim, B.W., Photodegradation of Bisphenol-A with TiO₂ Immobilized on the Glass Tubes Including the UV Light Lamps, *Water Res.*, 38, 3605-3613, 2004.
- Mills, A. and Le Hunte, S., An Overview of Semiconductor Photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 108, 1-35, 1997.
- Mogyorosi, K., Farkas, A. and Dekany, I., TiO₂-Based Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol Adsorbed on Hydrophobic Clay, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3618-3624, 2002.
- Nakashima, T., Ohko, Y., Tryk, D. and Fujishima, A., Decomposition Of Endocrine-disrupting Chemicals in Water by Use of TiO₂ Photocatalysts Immobilized on PTFE Mesh Sheets, *J. Photochem. Photobiol. A*, 151, 207-212, 2002.
- Ohko, Y., Ando, I., Niwa, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y. and Fujishima, A., Degradation of Bisphenol A in Water by TiO₂ Photocatalyst, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2365-2369, 2001.
- Oppenlander, T., *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.

- Staples, C., Dorn, P.B., Klecka, G.M. and O'Block, S.T., A Review of the Environmental Fate, Effects, and Exposures of Bisphenol A, *Chemosphere*, 36, 2149-2173, 1998.
- Tanizaki, T., Kadokami, K. and Shinohara, R., Catalytic Photodegradation of Endocrine Disrupting Chemicals Using Titanium Dioxide Photosemiconductor Thin Films, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 68, 732-739, 2002.
- Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S. and Yoneyama, H., Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propyzamide, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1275-1281, 1996.
- Watanabe, N., Horikoshi, S., Kawabe, H., Sugie, Y., Zhao, J., Hidaka, H., Photodegradation Mechanism for Bisphenol-A at the TiO₂/H₂O Interfaces, *Chemosphere*, 52, 851-859, 2003.
- Wright, J.D., Sommerdijk, A.J.M., *Sol-Gel Materials- Chemistry and Applications*, Taylor & Francis, London, 2001.
- Zhang, L., Kanki, T., Sano, N. and Toyoda, A., Development of TiO₂ Photocatalyst Reaction for Water Purification, *Sep. Purif. Technol.*, 31, 105-110, 2003.