

第九屆旺宏科學獎

成果報告書

參賽編號：SA9-257

作品名稱：解決你的『**酚酚**』擾擾

— 雙酚 A 去除之妙法研究

姓名：方奕雅

關鍵字：雙酚 A、物理吸附、化學降解

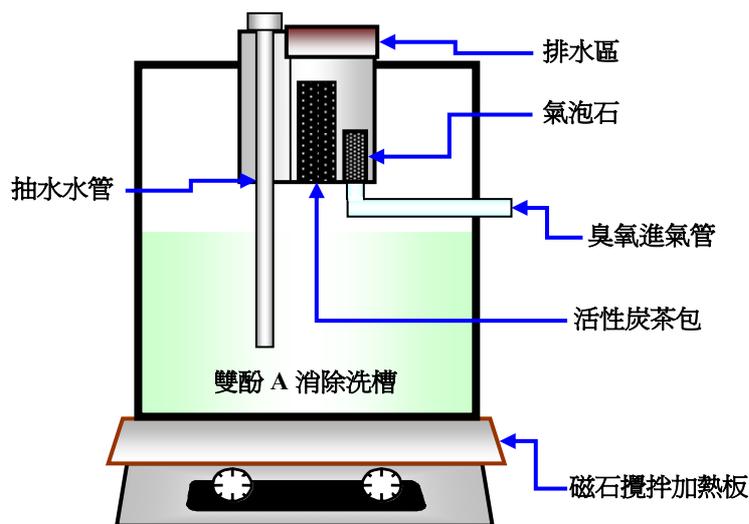
目錄

摘要.....	2
壹、研究動機.....	3
貳、研究目的.....	3
參、器材與藥品.....	4
肆、實驗架構.....	5
伍、研究方法.....	8
陸、結果與討論.....	12
柒、結論.....	23
捌、未來展望.....	24
玖、參考資料.....	24
拾、活動照片.....	25

摘要

本研究主要消除塑膠製品中的環境賀爾蒙－雙酚 A，我們分別為物理吸附和化學降解兩大主軸進行研究。在物理吸附實驗中，以 0.2g 的活性炭在 30.0°C、pH=7.0 環境中消除雙酚 A 之效果最好，1 小時內即可被完全消除，消除率達 100%。在化學降解實驗中，我們發現相較於同樣產生具高氧化力的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，比起 TiO_2 光觸媒降解雙酚 A，臭氧降解不僅效果較佳，所需條件也較寬鬆，且操作容易，更不會產生對人體有害的醛類。在臭氧降解實驗中，我們使用一般的家用臭氧機在 30.0°C，pH=7.0 環境中消除雙酚 A 在 3 小時即可完全消除。

最後我們成功地自製的雙酚 A 消除洗槽結合消除效率較佳的活性炭吸附法和臭氧降解法，對雙酚 A 之消除效果大幅提升，消除速率為 **1520 mg/min**，是臭氧降解法的五倍。並嘗試利用其消除塑膠製品中的雙酚 A 後，發現 20 分鐘內就可以把雙酚 A 析出量最多的奶瓶洗淨。



『雙酚 A 消除洗槽』

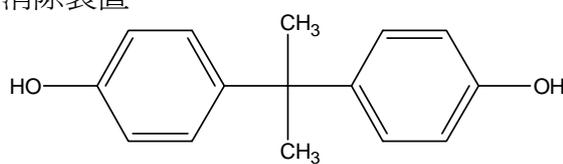


解決你的【酚酚】擾擾—雙酚A去除之妙法研究

壹、研究動機

由新聞報導得知，目前大眾廣泛使用的塑膠製奶瓶、水壺竟被檢驗出低劑量的雙酚 A，在多方搜集資料後，發現在飯盒、飲料瓶、補牙材料、罐頭內襯、聚氯乙烯熱穩定劑、增塑劑、農用殺菌劑、油漆等製品中也可能存在微量的此種環境荷爾蒙。諸多以雙酚 A 為原料製成的產品實已對我們造成威脅，長期接觸可能造成組織病變，甚至致癌¹。

雙酚 A 只要少量就會影響生物，故有將其消除之必要性。除了一般的物理吸附，通常也能透過生物法²、化學法³、電化學法⁴、高級氧化法等處理降解雙酚 A，其中，傳統生物法其花費時間較長，而透過高級氧化處理可以迅速將雙酚 A 降解。所以，我們嘗試對消除雙酚 A 進行研究，研究的方向主要分為一般物理吸附和化學降解兩大主軸，最後希望結合兩者設計一套雙酚 A 消除裝置。



雙酚 A 結構圖

高中課程：高一基礎化學 2-2 水(水污染)、高二化學 5-2 芳香烴、Ch6 化學反應速率^{5,6}

貳、研究目的

主要針對兩個方向：物理吸附法以及化學降解法，進行一系列的研究分析。物理吸附方面，我們嘗試利用各種不同的吸附劑，探討其對雙酚 A 吸附的效果；至於化學降解的部分，我們選擇可以進行高級氧化法的臭氧法和光觸媒降解法，以家用臭氧機在高中實驗室即可進行高氧化研究，並且自製簡易安全光觸媒反應箱進行光觸媒降解研究。最後，希望能夠結合吸附和降解兩大方法，設計出裝置簡單且高效率之雙酚 A 消除裝置。

一、雙酚 A 分析法之建立—比色法

二、物理吸附對雙酚 A 之消除效果

- (一) 探討不同吸附劑對雙酚 A 之吸附效果影響
- (二) 探討不同吸附劑量對雙酚 A 之吸附效果影響
- (三) 探討不同溫度條件對雙酚 A 之吸附效果影響
- (四) 探討不同酸鹼條件對雙酚 A 之吸附效果影響

三、化學降解家用臭氧對雙酚 A 之消除效果

- (一) 探討不同臭氧濃度對雙酚 A 之降解效果影響
- (二) 探討不同溫度條件臭氧對雙酚 A 之降解效果影響
- (三) 探討不同酸鹼條件臭氧對雙酚 A 之降解效果影響

四、化學降解 TiO₂ 光觸媒對雙酚 A 之消除效果

- (一) 探討不同光觸媒濃度對雙酚 A 之降解效果影響
- (二) 探討不同溫度條件下光觸媒對雙酚 A 之降解效果影響
- (三) 探討不同酸鹼條件下光觸媒對雙酚 A 之降解效果影響

五、自行設計一套結合物理吸附及化學降解的『雙酚 A 消除洗槽』

- (一) 設計製作雙酚 A 消除洗槽
- (二) 探討雙酚 A 消除洗槽對雙酚 A 之消除效果
- (三) 探討雙酚 A 消除洗槽對各種含有雙酚 A 之塑膠製品的消除效果

參、器材及藥品

一、儀器

儀器名稱	規格	數量
圓底燒瓶	500mL	二個
容量瓶	1L、500mL、250mL、100mL	數個
微量吸量管	1000-5000 μ L、20-200 μ L	數支
分光光度儀	日立 U-2100 型	一台
家用臭氧機	10W，小螃蟹定時臭氧機	一台
臭氧降解裝置	一般通氣式、氣袋式	一組
電子秤	Tscale THB-600	一台
磁石攪拌加熱器	Corning PC-420D	一台
水流泵抽氣機	Newlab Instrument	一台
奈米級濾膜	Advantec MFS，直徑 47mm，孔徑 0.8 μ m	一盒
pH 測量儀	Model PHB-991	一台
雙酚 A 消除洗槽	自製	一組

二、藥品

藥品名稱	廠牌
雙酚 A	東京化成工業株式會社
氯化銨	島久藥品株式會社
氨水	Choneye Pure Chemicals
4-氨基安替吡啉	東京化成工業株式會社
鐵氰化鉀	和光純藥工業株式會社
碘化鉀	島久藥品株式會社
硫代硫酸鈉	島久藥品株式會社
硫酸	聯工化學股份有限公司
澱粉	島久藥品株式會社
活性炭粉	島久藥品株式會社
竹炭	竹筴乾餾（自製）
TiO ₂ 光觸媒	Choneye Pure Chemicals
鹽酸	聯工化學股份有限公司
氫氧化鈉	島久藥品株式會社

肆、實驗架構

雙酚A含量分析法之建立

消除方法之設計

物理吸附

不同吸附劑
不同吸附劑量
不同溫度條件
不同酸鹼條件

臭氧降解

不同臭氧濃度
不同溫度條件
不同酸鹼條件

光觸媒降解

不同觸媒濃度
不同溫度條件
不同酸鹼條件

分別找出物理吸附與
化學降解最適合的條件

合併兩者設計出可吸附並降解
簡易雙酚A消除洗槽

實際樣品消除效果

奶瓶

免洗碗

水杯



伍、研究方法

一、雙酚 A 分析法之建立—比色法⁷

(一)實驗試劑

1. 氨水-氯化銨緩衝溶液：

溶解 16.9 g 氯化銨(NH₄Cl)於 143 mL 濃氨水中，以試劑水定容至 250 mL；在 100 mL 樣品蒸餾液中加入 2 mL 緩衝溶液，應可將其 pH 調整為 10。

2. 4-氨基安替吡啉溶液：

溶解 2.0 g 4-氨基安替吡啉(4-amino antipyrine)於試劑水中，稀釋至 100 mL，此溶液應於使用當日配製。

3. 鐵氰化鉀溶液：

溶解 8 g 鐵氰化鉀[K₃Fe(CN)₆]於試劑水中，定容至 100 mL。

4. 雙酚 A 儲備溶液 I：

將 1.14 g 雙酚 A(Bisphenol A)先溶解於 200mL 乙醇後，倒入 1 L 量瓶中，加水稀釋至刻度，配置成 5.0mM 濃度之溶液。

5. 雙酚 A 儲備溶液 II：

取 200mL 雙酚 A 儲備溶液 I，倒入 1 L 量瓶中，加水稀釋至刻度，配置成 1.0mM 濃度之溶液。

6. 標準雙酚 A 溶液：

取適量的雙酚 A 儲備溶液 II，分別稀釋成 0.001、0.005、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mM，以製作雙酚 A 之標準曲線。

(二)實驗步驟

1. 取 9 個燒杯分別加入 10.0ml 標準雙酚 A 溶液(0.001、0.005、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mM)及一個 10.0mL 去離子水當作空白實驗。
2. 加入 0.20mL 氨水-氯化銨緩衝溶液，混合均勻，並加入適量氨水調整使試樣之 pH 值為 10±0.2。
3. 加入 0.20 mL 4-氨基安替吡啉溶液，混合均勻。
4. 加入 0.20mL 鐵氰化鉀溶液，混合均勻。
5. 靜置 15 分鐘，以分光光度計讀取樣品在 510 nm 之吸光度。
6. 扣除空白值(以水取代雙酚 A 溶液)後，以吸光值對雙酚 A 濃度作圖可得一標準曲線圖。

二、物理吸附劑對雙酚 A 之消除效果

(一) 探討不同吸附劑對雙酚 A 之吸附效果影響

理由：消除雙酚 A 的方法包括物理吸附、化學降解、生物法等多種途徑，我們決定由最直接的物理吸附法著手，探討各種吸附劑的吸附效果，並改變劑量、溫度、酸鹼度等變因，進行一系列雙酚 A 吸附的實驗。

1. 實驗試劑：

氨水-氯化銨緩衝溶液、4-氨基安替吡啉溶液、鐵氰化鉀溶液、0.10 mM 雙酚 A 溶液、
吸附劑：活性炭、竹炭、分子篩、活性炭棉。

2. 實驗步驟：

- (1) 取 1 個燒杯加入 0.10 mM 雙酚 A 溶液 20.0ml 及 0.10g 的活性炭，於 30°C 攪拌約 10min。
- (2) 過濾取出澄清液 10 mL。
- (3) 加入 0.20mL 氨水-氯化銨緩衝溶液，混合均勻，並加入適量氨水調整試樣之 pH 值為 10 ± 0.2 。
- (4) 加入 0.20 mL 4-氨基安替吡啉溶液，混合均勻。
- (5) 加入 0.20mL 鐵氰化鉀溶液，混合均勻。
- (6) 靜置 15 分鐘，以分光光度計讀取樣品在 510 nm 之吸光度。
- (7) 步驟(1)改以攪拌 20 min、40min、1hr、2hr，重複步驟(1)~(6)。
- (8) 將活性炭改為竹炭、活性炭棉、分子篩，重複步驟(1)~(7)。

(二) 探討不同吸附劑量對雙酚 A 之吸附效果影響

實驗(一)步驟(1)改以 0.01g、0.02g、0.04g、0.06g、0.08g、0.10g、0.20g、0.40g、0.80g、1.00g 的吸附劑，攪拌約 1 小時，重複實驗(一)步驟(1)~(6)。

(三) 探討不同溫度條件對雙酚 A 之吸附效果影響

實驗(一)步驟(1)改以不同的溫度條件 0.0、10.0、30.0、50.0、70.0°C，攪拌約 1 小時，重複實驗(一)步驟(1)~(6)。

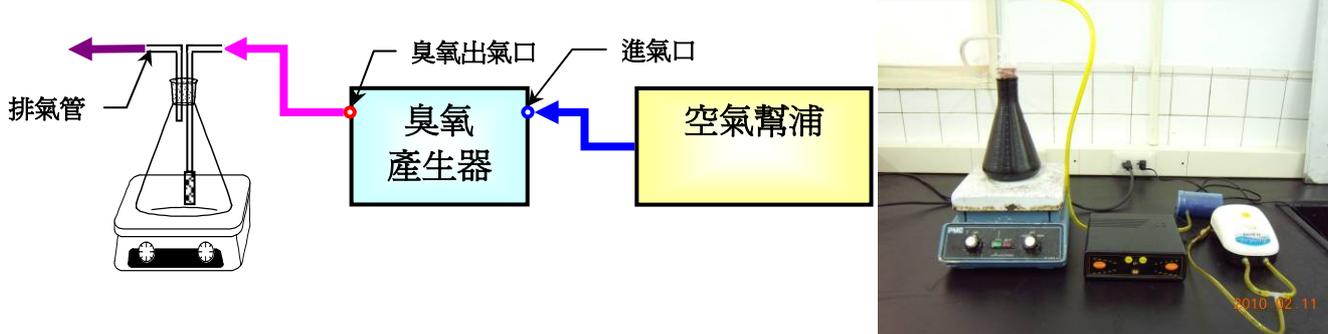
(四) 探討不同酸鹼條件對雙酚 A 之吸附效果影響

實驗(一)步驟(1)改以不同的酸鹼條件 pH=3.0、5.0、7.0、9.0、11.0，攪拌約 1 小時，重複實驗(一)步驟(1)~(6)。

三、化學降解家用臭氧對雙酚 A 之消除效果影響

理由：氫氧自由基可以氧化並降解對環境有害的有機物，最終的產物也只會留下二氧化碳和水，所以深受各界的喜愛。目前常見提供氫氧自由基的方法，以光觸媒和臭氧的運用最多。又以臭氧的氧化力最強，因為溶於水中的臭氧可以產生強氧化力的氫氧自由基，臭氧本身也是一種強氧化劑，因此我們嘗試利用家用臭氧機來降解雙酚 A。

(一) 探討不同臭氧濃度對雙酚 A 之降解效果影響



1. 取 0.10 mM 雙酚 A 溶液 400 mL 加入 500 mL 錐形瓶。
2. 裝置如上圖，於 30.0°C 通入臭氧並持續攪拌，依次於反應 1min、10min、20min、40min、1hr、2hr 後，抽取瓶中 10ml 的澄清溶液。
3. 加入 0.20mL 氨水-氯化銨緩衝溶液，混合均勻，並加入適量氨水調整試樣之 pH 值為 10 ± 0.2 。
4. 加入 0.20 mL 4-氨基安替吡啉溶液，混合均勻。
5. 加入 0.20mL 鐵氰化鉀溶液，混合均勻。
6. 靜置 15 分鐘，以分光光度儀讀取樣品在 510 nm 之吸光度。
7. 改變臭氧的濃度(分為超高、高、低三種濃度)，重複步驟 1~6。

(二) 探討不同溫度條件臭氧對雙酚 A 之降解效果影響

實驗(一)步驟 1 改以不同的溫度條件 0.0、10.0、30.0、50.0、70.0°C，反應約 1 小時，重複實驗(一)步驟 1~7。

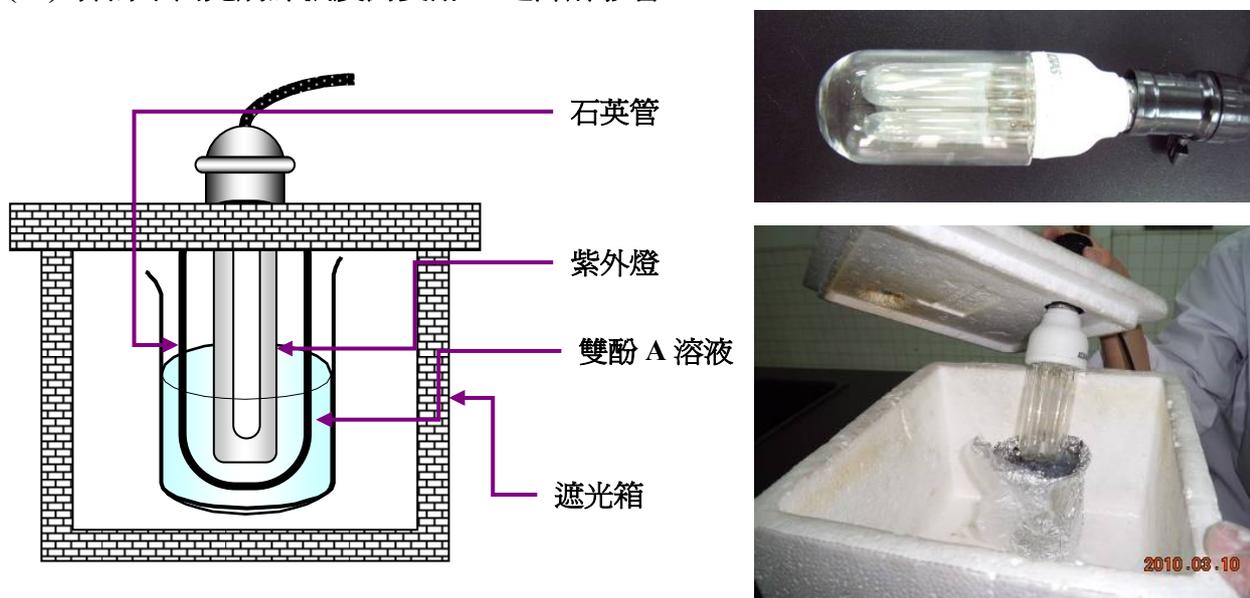
(三) 探討不同酸鹼條件臭氧對雙酚 A 之降解效果影響

實驗(一)步驟 1 改以不同的酸鹼條件 pH=3.0、5.0、7.0、9.0、11.0，反應約 1 小時，重複實驗(一)步驟 1~7。

四、化學降解 TiO₂ 光觸媒對雙酚 A 之消除效果

理由：除了臭氧溶於水可產生氫氧自由基(•OH radical)還有光觸媒也能產生氫氧自由基。因此，我們選擇奈米級光觸媒 TiO₂ 進行一系列雙酚 A 降解研究。

(一) 探討不同光觸媒濃度對雙酚 A 之降解影響



自製光觸媒降解實驗裝置

1. 取 1 個燒杯加入 0.20 mM 雙酚 A 約 100.0mL 及 0.2% 奈米級光觸媒 TiO₂ 溶液 100.0mL，於 30°C 攪拌，以紫外燈光照約 1min，裝置如上圖。
2. 以奈米級濾膜過濾取出澄清液 10 mL。
3. 加入 0.20mL 氨水-氯化銨緩衝溶液，混合均勻，並加入適量氨水調整試樣之 pH 值為 10±0.2。
4. 加入 0.20mL 4-氨基安替吡啉溶液，混合均勻。
5. 加入 0.20mL 鐵氰化鉀溶液，混合均勻。
6. 靜置 15 分鐘，以分光光度儀讀取樣品在 510 nm 之吸光度。
7. 步驟 1 改以紫外燈光照置 10min、20 min、40min、1hr、2hr，重複步驟 1~6。
8. 改變光觸媒 TiO₂ 溶液的濃度，分別 0.05、0.1、0.4、0.8%，重複步驟 1~6。

(二) 探討不同溫度條件下光觸媒對雙酚 A 之降解效果影響

實驗(一)步驟 1 改以不同的溫度條件 0.0、10.0、30.0、50.0、70.0°C，重複實驗(一)步驟 1~7。

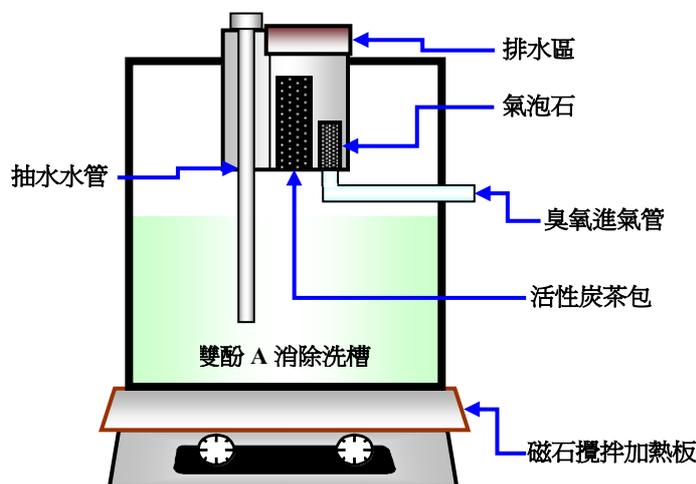
(三) 探討不同酸鹼條件下光觸媒對雙酚 A 之降解效果影響

實驗(一)步驟 1 改以不同的酸鹼條件 pH=3.0、5.0、7.0、9.0、11.0，重複實驗(一)步驟 1~7。

五、自行設計一套結合物理吸附及化學降解的『雙酚 A 消除洗槽』

理由：由前面的吸附和臭氧降解研究，我們瞭解使用活性炭吸附雙酚 A 的效果優於其他吸附劑，而且在室溫下及中性水溶液就有極佳消除率。再者，我們發現相對於光觸媒降解，臭氧降解的消除速率較佳，而且不會殘留有有毒的醛類。

(一) 設計製作雙酚 A 消除洗槽



簡易雙酚 A 消除洗槽

1. 雙酚 A 消除核心製作：取一市售 199 元養魚的過濾器，在底部鑽好約 5mm 的孔洞後，將氣泡石固定在孔洞。再放入裝有 10g 的活性炭密封茶包即完成雙酚 A 消除核心。
2. 雙酚 A 消除洗槽組合：取一 2L 的容器，將消除核心架在瓶壁即完成組合。
3. 裝置如上圖。

(二) 探討雙酚 A 消除洗槽對雙酚 A 之消除效果

1. 取 0.10 mM 雙酚 A 溶液 2L 加入洗槽中。
2. 裝置如上圖，於 30.0°C 通入臭氧並持續攪拌，依次於反應 1min、10min、20min、40min、1hr、2hr 後，抽取 10mL 的澄清溶液。
3. 加入 0.20mL 氨水-氯化銨緩衝溶液，混合均勻，並加入適量氨水調整試樣之 pH 值為 10 ± 0.2 。
4. 加入 0.20 mL 4-氨基安替吡啉溶液，混合均勻。
5. 加入 0.20mL 鐵氰化鉀溶液，混合均勻。
6. 靜置 15 分鐘，以分光光度儀讀取樣品在 510 nm 之吸光度。

(三) 探討雙酚 A 消除洗槽對各種含有雙酚 A 之塑膠製品的消除效果



1. 取含雙酚 A 之奶瓶數個(200g)放入含純水 2L 的洗槽中，加熱至沸騰 1 小時後冷卻。
2. 裝置如上圖，於 30.0°C 通入臭氧並持續攪拌，依次於反應 0min、1min、10min、20min、40min、1hr、2hr 後，抽取 10mL 的澄清溶液。
3. 加入 0.20mL 氨水-氯化銨緩衝溶液，混合均勻，並加入適量氨水調整試樣之 pH 值為 10 ± 0.2 。
4. 加入 0.20 mL 4-氨基安替吡啉溶液，混合均勻。
5. 加入 0.20mL 鐵氰化鉀溶液，混合均勻。
6. 靜置 15 分鐘，以分光光度儀讀取樣品在 510 nm 之吸光度。
7. 改放等重塑膠碗、水杯重複步驟重複實驗步驟 1~6。

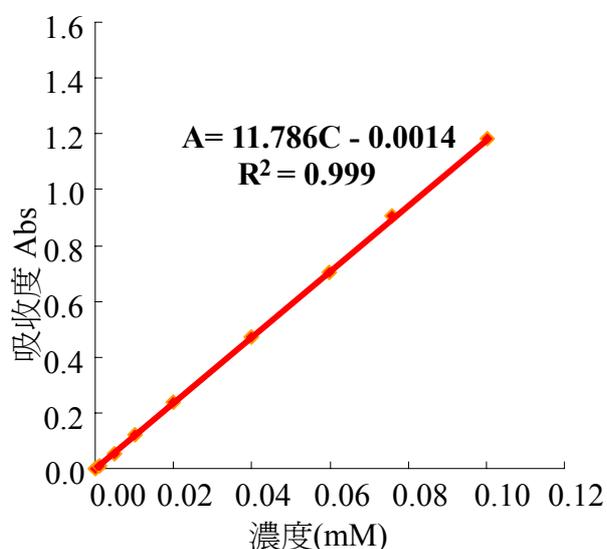
陸、結果與討論

一、雙酚 A 分析法之建立－比色法

[結果]

表一：4-氨基安替吡啉對不同濃度雙酚 A 之光吸收度

濃度 (mM)	0	0.001	0.005	0.010	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100
吸收度 (A)	0.000	0.010	0.053	0.123	0.240	0.474	0.680	0.946	1.186



圖一：雙酚 A 之檢量線(圖左)及檢量試樣(圖右)

[討論]

水中的酚類物質，在 pH 為 10 ± 0.2 及鐵氰化鉀存在時，可與 4-氨基安替吡啉反應生成安替吡啉染料；再以分光光度儀檢測波長 510nm 的吸收度，帶入檢量線求得到雙酚 A 的殘留量。

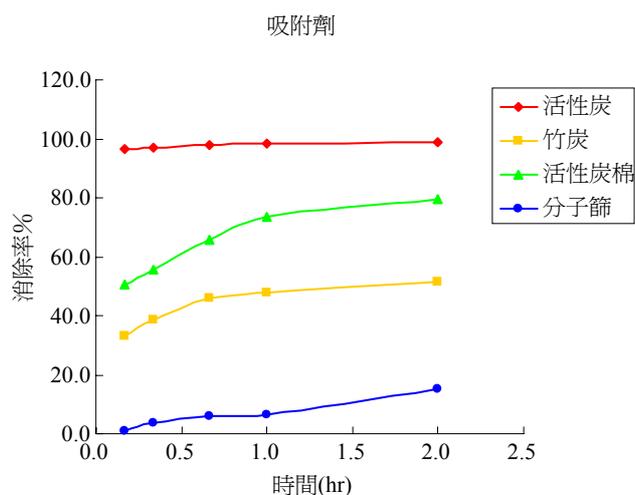
1. 利用檢量線，建立往後測量的標準
2. 計算方法：實驗結果以消除率，單位(%)來表示之

吸光度 A	→ 換算 →	樣品濃度 C	→ 換算 →	殘留率%	→ 換算 →	消除率%
(Abs)	吸收度代入 校正曲線		÷ 未消除之雙酚 A 濃度			100% - 殘留率%

二、物理吸附對雙酚 A 之消除效果

(一) 探討不同吸附劑對雙酚 A 之吸附效果影響

[結果]



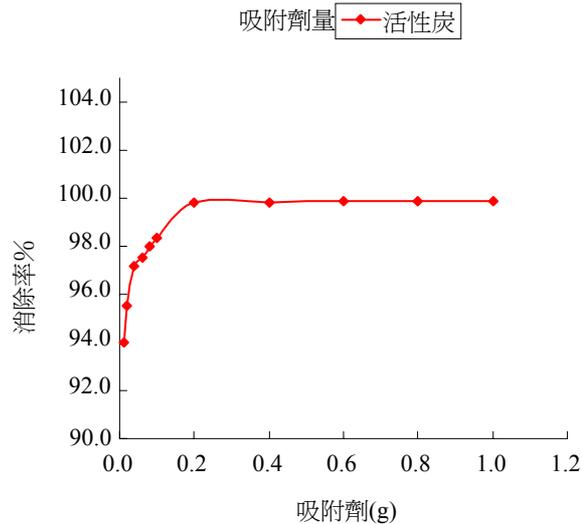
圖二(1)：不同吸附劑對雙酚 A 之消除率

[討論]

1. 活性炭的吸附效果最快最好，**30min 後即消除率達 99%**。
2. 竹炭和活性炭棉及分子篩吸附效果均隨時間的增加而增加，在 1 小時後達穩定值。然而即使反應 2 小時後，消除率仍不及活性炭的 **99.0%**。
3. 可能因為活性炭是低極性的吸附劑，具有對非極性物質有選擇性吸附的特性。此外，活性炭表面的微孔只比欲吸附的物質分子稍大，當物質進入這些微孔後就不易跑出來。活性炭在吸附雜質的作用上是有選擇性的，若欲吸附的分子越大，在製造活性炭時要使材料的微孔洞分布的尺寸較大。(活性炭表面積約 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。)
4. 對於吸附力的比較，由結果可知為活性炭 > 活性炭棉 > 竹炭 > 分子篩，影響前三者的因素是活性炭的活性和數量，竹炭主要由於未活化，活性炭棉則是表面活性炭太少。市面上的竹炭大多是木炭而非活性炭，吸附效果比活性炭低許多，一般木炭、果殼炭、煤等原料經造粒後，在 1000°C 下用水蒸氣、二氧化碳、進行活化的氣體活化後能得到活性炭。至於分子篩主要原因除了孔洞太大的問題，另外則是因為一般取得到的分子篩主要針對吸附的對象為水分子，而不是非極性有機物質。
5. 若是一定要使用竹炭則可能需等待一段時間達到吸附平衡，使吸附充分反應。

(二) 探討不同吸附劑量對雙酚 A 之吸附效果影響

[結果]



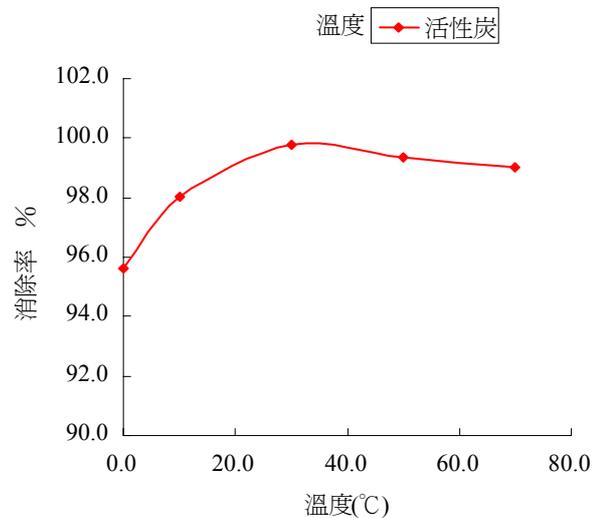
圖二(二)：不同劑量的活性炭對雙酚 A 之消除率

[討論]

1. 由圖二(二)實驗數據可看出活性炭對雙酚 A 的吸附效果隨活性炭量的增加而增加，最後在活性炭克數為 0.20g~1.00g 時，雙酚 A 消除率幾乎達到 100%。
2. 吸附效果在 0.01g 時以 94% 的清除率為最低，而在 0.01~0.04g 吸附效果增加明顯，於 0.06g~0.20g 趨勢線相較於前者趨緩，但吸附的雙酚 A 量仍有明顯的增加，在 0.20g 後雙酚 A 的吸附效果似乎已達飽合近於水平，清除率幾乎可達 100%，代表殘餘量逼近於零。

(三) 探討不同溫度條件對雙酚 A 之吸附效果影響

[結果]



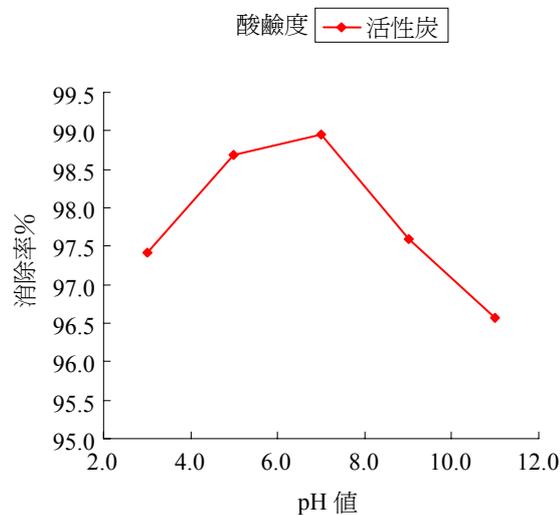
圖二(三)：活性炭在不同溫度下對雙酚 A 之消除率

[討論]

1. 由實驗數據可看出活性炭對雙酚 A 的吸附效果於 0.0~30.0°C 大體上隨活性炭量的增加而增加，於 30.0°C 達到巔峰，最後在溫度為 30.0~70.0°C 時消除率緩和甚至降低。吸吸附效果在 30.0°C 時消除率最高，方便在一般室溫條件下操作，而在 0.0°C 清除率為最低。
2. 吸附效果於 0.0~30.0°C 大體上隨活性炭量的增加而增加，溫度越高雙酚 A 的分子動能增加，提高分子與吸附劑的碰撞機率，進而提高雙酚 A 的吸附。
3. 30.0°C 之後吸附效果下降，雖然溫度越高雙酚 A 的分子動能提高，提高分子的碰撞機率，但也使得分子由活性炭表面脫附的速率提高。

(四) 探討不同酸鹼條件對雙酚 A 之吸附效果影響

[結果]



圖二(四)：活性炭在不同酸鹼環境下對雙酚 A 之消除率

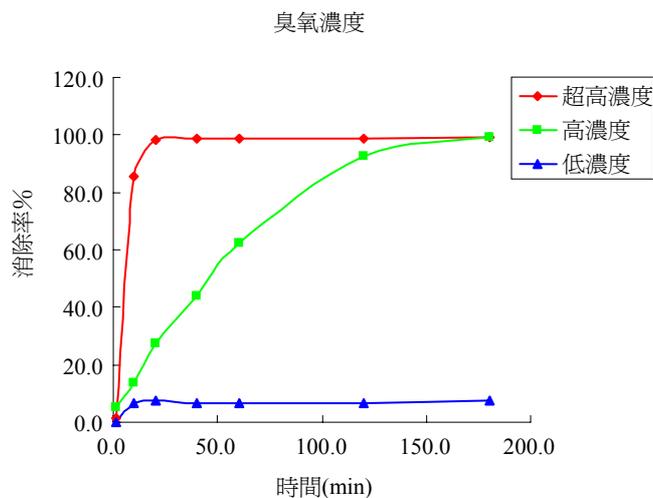
[討論]

1. 活性炭對雙酚 A 的吸附效果於 pH=7.0 時吸附效果最好，在酸性環境(pH < 7.0)及鹼性環境(pH > 7.0)吸附效果稍差。
2. 酸性環境(pH < 7.0)吸附效果稍差，但消除率變化不大。
3. 鹼性環境(pH > 7.0)消除率急劇下降，鹼性越強，吸附效果越差，可能是因為雙酚 A 本身即屬於一種弱酸性的物質，在鹼性環境下會使雙酚 A 解離成離子，因而降低了與活性炭間的吸引力。
4. 由圖可知，活性炭在中性環境下吸附效果最好，酸性次之，鹼性最差

三、化學降解家用臭氧對雙酚 A 之消除效果

(一) 探討不同臭氧濃度對雙酚 A 之降解效果影響

[結果]



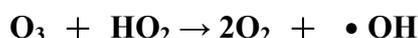
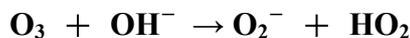
圖三(一)：不同臭氧濃度對雙酚 A 之消除率

[討論]

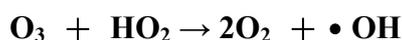
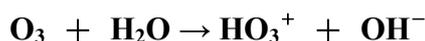
1. 高氧化降解法以過氧化氫和臭氧操作最為乾淨而且無高污染物產生。而其中**臭氧降解法**無加熱和氧化劑的殘留的問題且最終產物大部分為二氧化碳和水，優於其他高氧化劑的處理，所以我們嘗試研究臭氧對雙酚 A 降解的效果。

2. 臭氧在水中產生 $\cdot\text{OH}$ ，反應機構

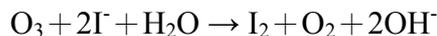
1935 年，Weiss⁸ 提出在鹼中臭氧分解產生的反應機構：



1950 年，Alder and Hill⁹ 提出在中性或酸中臭氧分解產生的反應機構：



3. 本實驗除了使用家用臭氧機(以空氣為反應氣體，提供高濃度臭氧及低濃度臭氧)外，還跟大學商借專業型臭氧機(以氧氣為反應氣體，提供超高濃度臭氧)。臭氧的濃度分**超高**、**高**、**低**三種，我們就利用氧化還碘原滴定來標定**臭氧濃度**：



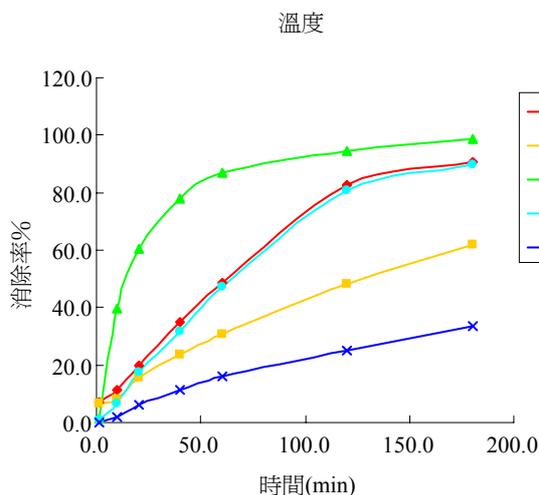
臭氧容量(mg/min) = [Na₂S₂O₃ 的滴定量 × Na₂S₂O₃ 濃度] / 臭氧通入時間

濃度	超高	高	中
臭氧容量 (mg/min)	39.0	2.1	0.8

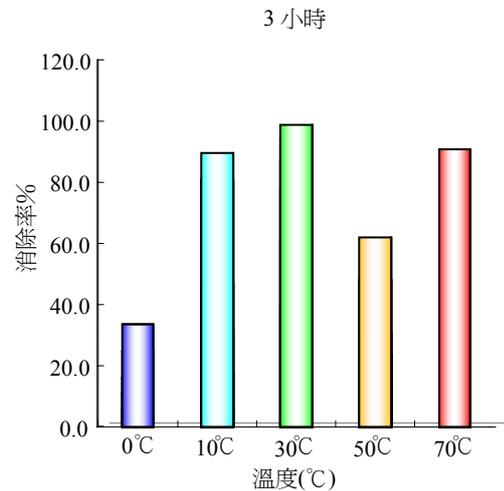
- 由上圖可知，臭氧濃度越高，雙酚 A 降解的速率較高，其中專業型臭氧機提供的超高濃度臭氧降解的效率最佳，約 20 分鐘可以消除約 98.2%；家用臭氧機(高濃度)亦可在 2 小時消除約 92.4%。
- 爲了確定臭氧降解之後的產物爲無毒的二氧化碳和水，我們設計幾個小實驗檢測，其中我們假設高氧化不完全，可能會產生羧酸（例如：甲酸、乙酸、或乙二酸）和醛類（例如：甲醛、乙醛）。針對羧酸我們直接以酸鹼指示計檢測發現 pH 由 5.01 下降至 3.15，表示有酸性物質產生；針對醛類以斐林試劑檢驗發現並無醛類也順便檢測出無甲酸(含醛基官能基)的存在，確定了有酸性物存在但並無醛類。
- 綜合上述各點，專業型臭氧機降解雙酚 A 的效率是最好的，但在成本的考量下，以家用型較佳，因爲專用型臭氧機需以純的氧氣進行製備臭氧，而家用型卻只需要空氣，再者家用臭氧機的取得較便利。所以以下的實驗將以家用型臭氧機爲主要裝置。

(二) 探討不同溫度條件臭氧對雙酚 A 之降解效果影響

[結果]



圖三(二)-1：臭氧在不同溫度下對雙酚 A 之消除率



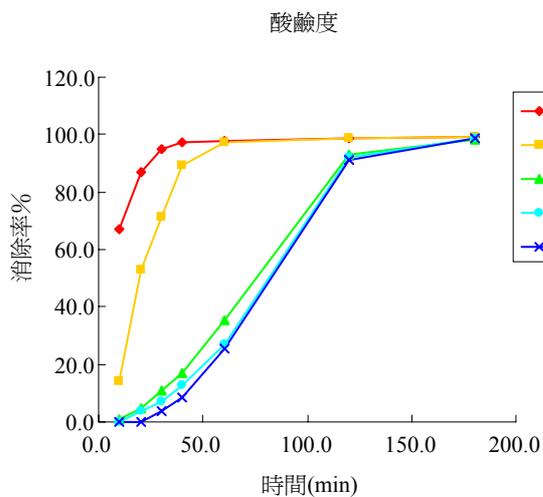
圖三(二)-2：臭氧在不同溫度下對雙酚 A 之消除率（長條圖）

[討論]

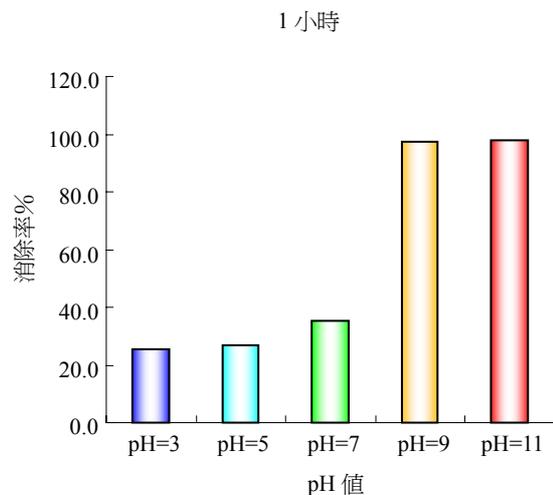
- 由上圖可知，消除率隨著臭氧的通入時間增加而遞增，環境在 30°C 時，約需 180 分鐘後完全降解。
- 溫度之影響並沒有有一定且明顯趨勢，檢視 180 分鐘後，不同溫度對臭氧降解效率之影響，如上右圖所示。結果發現降解效果於 0.0~30.0°C 大體上隨時間增加而增加，主要是因爲溫度可以提高降解反應速率。
- 於 30.0~70.0°C 發現消除率有顯著降低的趨勢，我們推測可能受到氣體在高溫時溶解度降低所影響，相較之下臭氧在 30°C 對水溶解度較大，故 30°C 降解速率較快。
- 但是 70°C 比 50°C 降解較快，推測可能是受到高溫反應速率增加的影響，消除率又因溫度提升。高溫有利降解反應速率，但不利於臭氧的溶解度；低溫不利降解反應速率，但有利於臭氧的溶解度；兩相衝突下，實驗結果顯示以 30°C 可達最好的效果。

(三) 探討不同酸鹼條件臭氧對雙酚 A 之降解效果影響

[結果]



圖三(三)-1：臭氧在不同酸鹼度下對雙酚 A 之消除率



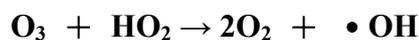
圖三(三)-2：臭氧在不同酸鹼度下對雙酚 A 之消除率（長條圖）

[討論]

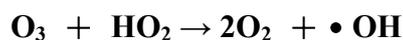
1. 由上圖可知，消除率隨著臭氧的通入時間和酸鹼度增加而遞增。
2. 鹼性環境中約在反應 1 個小時後即可完全降解，而中性及酸性環境則需要 3 個小時。在鹼性環境中臭氧降解雙酚 A 的效果較好，推測由於氫氧根離子濃度較高，臭氧與氫氧根離子反應最後得到氫氧自由基($\bullet\text{OH}$)，而產生高濃度的氫氧自由基($\bullet\text{OH}$)，加速雙酚 A 降解，故 pH 值較高的環境有助於臭氧對雙酚 A 的降解，而中性和酸性環境中，對於臭氧降解雙酚 A 並無太大的影響。
3. 查文獻資料^{8,9}得知利用臭氧分解時的反應機構中，依勒沙特列原理知 OH^- 的存在有利於平衡向右，可產生更多的 $\bullet\text{OH}$ ，而在酸性環境中， OH^- 被酸鹼中和後，濃度下降，平衡有利向左， $\bullet\text{OH}$ 減少不利分解，因此消除率在鹼性環境中最好，中性次之，酸性最不利。

臭氧在水中產生 $\bullet\text{OH}$ ，反應機構

1935 年，Weiss⁸ 提出在鹼中臭氧分解產生的反應機構：



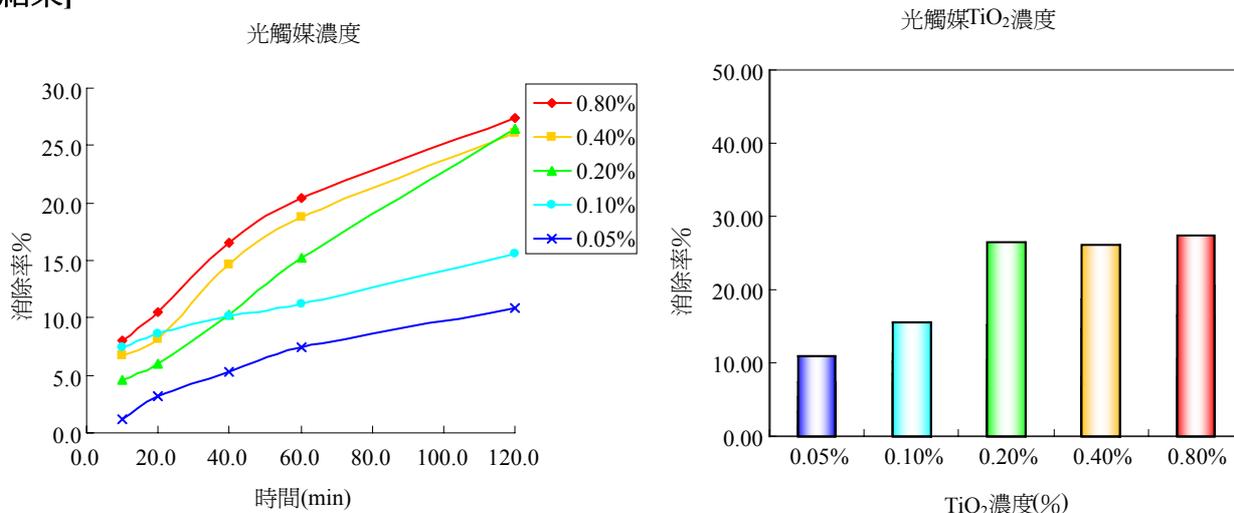
1950 年，Alder and Hill⁹ 提出在中性或酸中臭氧分解產生的反應機構：



四、化學降解 TiO₂ 光觸媒對雙酚 A 之消除效果

(一) 探討不同光觸媒濃度對雙酚 A 之降解效果影響

[結果]



圖四(一)：不同光觸媒濃度對雙酚 A 之消除率

[討論]

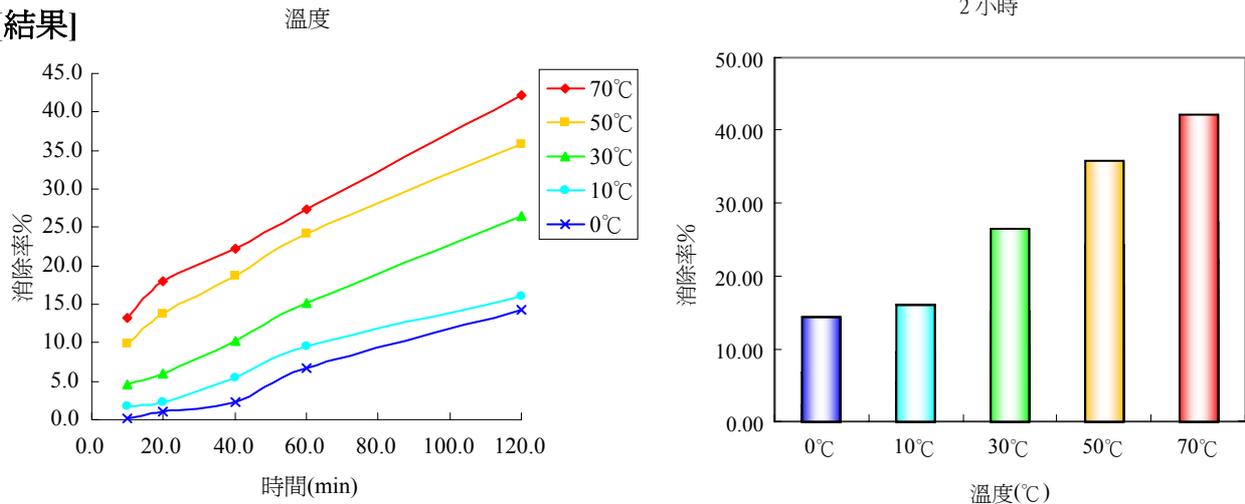
1. 光觸媒藉由紫外光或太陽光的照射，使觸媒表面的電子吸收足夠能量而脫離，而在電子脫離的位置形成帶正電的電洞，電洞會將附近水分子游離出的氫氧根(OH⁻)氧化(即奪取其電子)，使其成為活性極大的**氫氧自由基(•OH)**；氫氧自由基具有超強氧化性，一旦遇上有機物質，便會將電子奪回，打斷有機分子結構中的各類共價鍵，有機分子因鍵結的潰散而分崩離析。一般的污染物或病原體多為碳水化合物，分解後大部份會變成無害的水及二氧化碳，因而達到除污及滅菌的目標。
2. 由上圖四(一)可知光觸媒的消除率隨時間的增加而增加，其中以濃度 0.2、0.4、0.8 %明顯較 0.05、0.1%佳於 2 小時後解可達 28%。而且由結果顯示並非濃度越高就越好，反而 0.2%時就可以達到相當於高濃度的效果。所以，針對其他因素對於雙酚 A 降解影響的實驗我們都採用 0.2%之光觸媒，即使 TiO₂ 光觸媒的濃度達 0.8%，也無法達到臭氧的效果。
3. 再者，查了文獻發現可能是我們使用 TiO₂ 光觸媒晶型並非全部皆為**銳鈦礦**堆積，分別具有銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)及板鈦礦(Brookite)三種結晶結構，其中只有銳鈦礦結構具有光觸媒特性，而且必須粒徑小於 20nm 才有較佳的效果，由此可得，TiO₂ 光觸媒對於雙酚 A 之消除並不是最佳之選擇。
4. 爲了確定降解之後的產物只有二氧化碳和水，針對**羧酸**我們直接以酸鹼指示計檢測發現 pH 由 5.01 下降至 4.23，表示有**酸性物質**產生；針對**醛類**以斐林試劑檢驗發現斐林由藍色稍微變成淡綠色(如下圖)，**表示產物中含有一些醛基的產物如：醛類或甲酸的存在**。所以往後的研究我們必須考慮是否以 TiO₂ 光觸媒進行降解反應。



圖左：檢測前爲藍色,圖右：檢測後變綠色

(二) 探討不同溫度條件下光觸媒對雙酚 A 之降解效果影響

[結果]



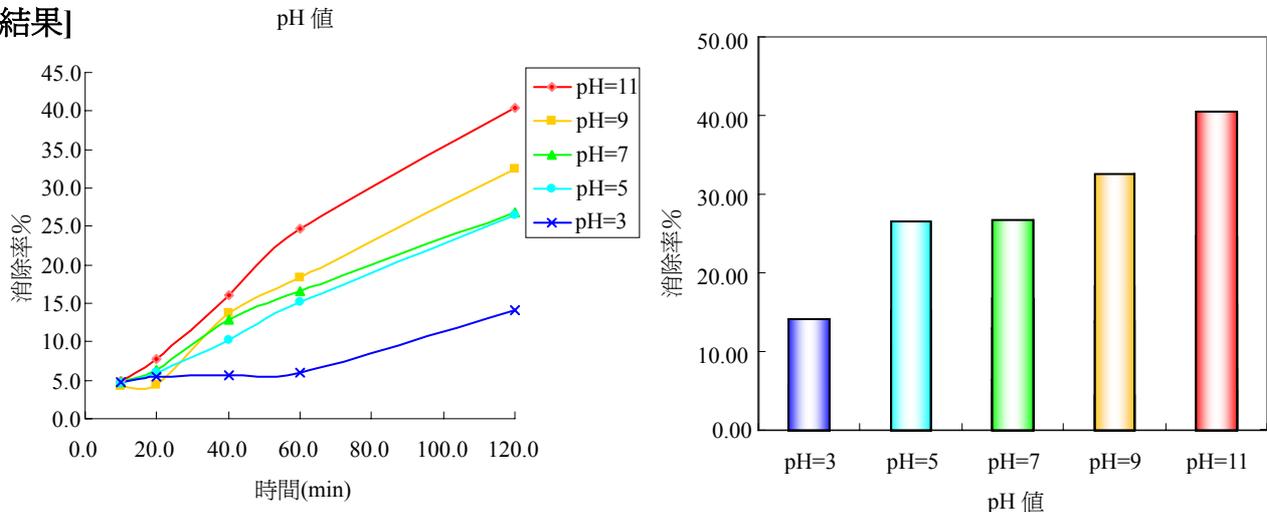
圖四(二)：光觸媒在不同溫度下對雙酚 A 之消除率

[討論]

1. 由上圖四(二)可知不同溫度下，光觸媒的消除率仍隨時間的增加而增加。而且可以得知消除率隨著溫度的增加而增加，其中 70°C 降解效果最好，在 2 小時後的降解效果可以高達 43%。
2. 高溫有助於光觸媒降解反應，主要的原因是反應速率一般於室溫附近時，溫度每增加 10°C，反應速率就會加倍。

(三) 探討不同酸鹼條件下光觸媒對雙酚 A 之降解效果影響

[結果]



圖四(三)：光觸媒在不同酸鹼環境下對雙酚 A 之消除率

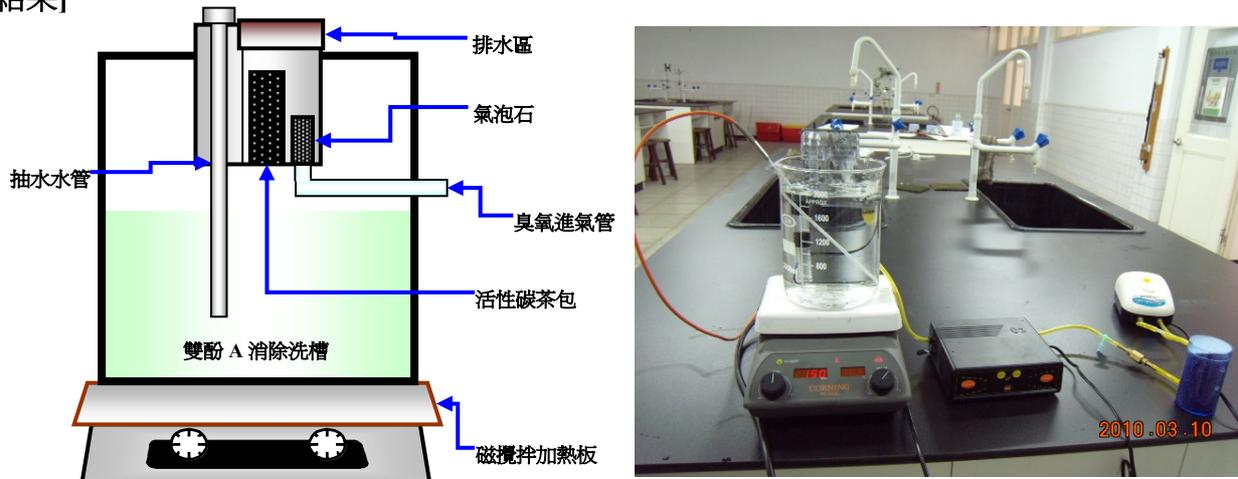
[討論]

1. 由上圖四(三)可知不同酸鹼條件下，光觸媒的消除率也隨時間的增加而增加。而且可以得知消除率隨著 pH 值增加而增加，其中 pH=11 降解效果最好，在 2 小時後的降解效果可以高達 41%。
2. 在越鹼的條件消除率越好，主要的原因是光觸媒表面的電子吸收足夠紫外光能量脫離形成帶正電的電洞，電洞會將附近氫氧根(OH⁻)氧化產生的氫氧自由基(•OH)，所以可以發現 pH 值越高時，OH⁻ 越多產生氫氧自由基的機會就越大，則 •OH 的濃度就越高，進而加速降解的反應。

五、自行設計一套結合物理吸附及化學降解的『雙酚 A 消除洗槽』

(一) 設計製作雙酚 A 消除洗槽

[結果]



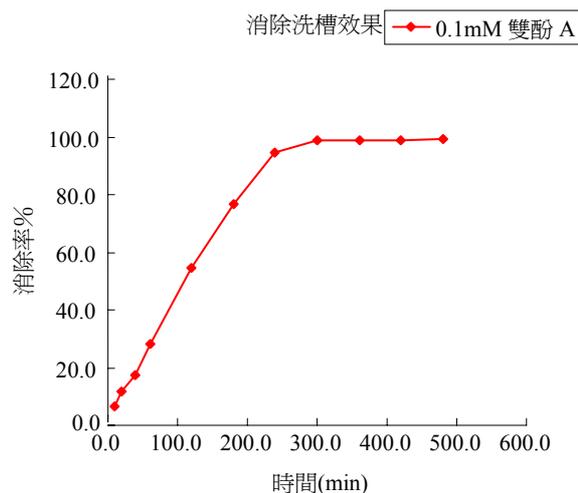
圖五(一)：簡易雙酚 A 消除洗槽

[討論]

1. 由前面研究我們已經瞭解使用活性炭吸附雙酚 A 的消除效果優於其他吸附劑，而且在高氧化降解的研究中，臭氧降解的消除效果極佳，而且不會殘留有有毒的醛類。至於光觸媒降解雙酚 A 中，紫外光的強度是一個重要的因素， TiO_2 也必須是奈米級，受限條件較多、操作不易，加上反應後會有醛類副產物出現，因此我們捨棄 TiO_2 。
2. 我們嘗試結合活性炭吸附和臭氧降解來進行雙酚 A 消除處理，並且設計製作一個結合兩種方法的簡易雙酚 A 消除洗槽，如上右圖所示。

(二) 探討雙酚 A 消除洗槽對雙酚 A 之消除效果

[結果]



圖五(二)：簡易雙酚 A 消除洗槽對雙酚 A 之消除率

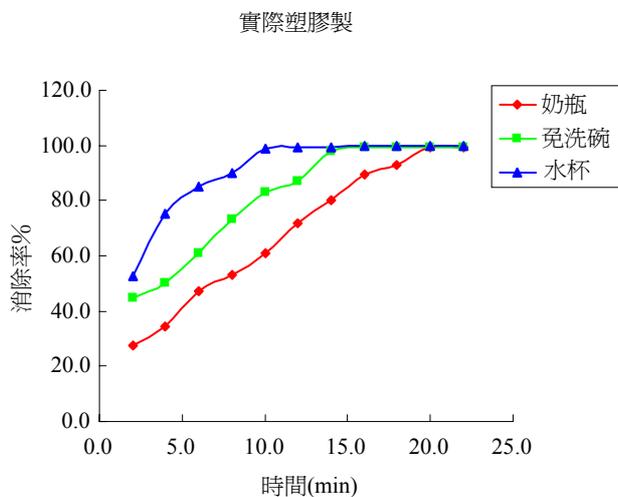
[討論]

1. 以 0.1mM 之 2L 雙酚 A 水溶液測試，此洗槽只需 4 小時就可以將此大量的雙酚 A 完全消除的平均速率為 **1520 mg/min**，比起單純使用活性炭吸附或臭氧降解皆有明顯的提高，如下表五(一)。

表五(一)：活性炭吸附、臭氧降解與雙酚 A 洗槽消除效果之比較

消除方法	使用雙酚 A 濃度 (mM)	體積 (mL)	消除時間 (min)	平均消除速率 (mg/min)
活性炭吸附	0.1	20	30	15.2
臭氧降解	0.1	400	180	304.0
雙酚 A 洗槽	0.1	2000	240	1520.0

(三) 探討雙酚 A 消除洗槽對各種含有雙酚 A 之塑膠製品的消除效果
[結果]



圖五(二)：簡易雙酚 A 消除洗槽對各種含雙酚 A 塑膠製品之消除率

[討論]

1. 由上一個實驗顯示，此雙酚 A 洗槽的消除效果極佳，本研究想藉由此洗槽進行實體樣品的消除測試。整理比較結果如下表：

塑膠製品	雙酚 A 初濃度 (Mm)	雙酚 A 末濃度 (Mm)	消除時間 (min)
奶瓶	2.3×10^{-3}	檢測不出	20
免洗碗(紅色)	1.6×10^{-3}	檢測不出	12
水杯	1.0×10^{-3}	檢測不出	10

在高溫中溶出的雙酚 A 可以被我們的雙酚 A 洗槽快速的消除，約在 20min 就可以把含有最多雙酚 A 的塑膠製品—奶瓶洗淨。

1. 爲了確定是否真的能完全消除雙酚 A，我們將洗淨的塑膠製品再次浸泡至沸水中 2 小時以上，結果仍檢測不出雙酚 A 的存在。證明經洗槽處理後塑膠製品中的雙酚 A 確實已消除。
2. 此裝置中，未參與反應的臭氧亦會溶於水中，由出水口進入洗槽後，在洗槽中繼續降解塑膠製品上可能還未溶出的雙酚 A，達到二次消除的效果。

柒、結論

1. 雙酚 A 會影響生物的成長，長期接觸可能造成組織病變，甚至致癌，而日常生活中的塑膠製奶瓶、水壺、飯盒、飲料瓶等都可能有的蹤跡，本研究希望以低成本、方便、不殘留藥劑的方向為目標，自行設計一組儀器便可在日常生活中去除這些環境荷爾蒙。
2. 研究分物理吸附與化學降解兩個方向進行。物理吸附研究中，吸附劑的種類以活性炭最好，因活性炭的表面有非常多的微孔，當雙酚 A 的分子進入這些微孔後不易跑出來，被活性炭吸附住。反應時溫度高，雙酚 A 的分子動能變大，提高分子的碰撞機率，反應速率變快，但相對的也使得分子由活性炭表面脫附的速率變快。又雙酚 A 是弱酸，所以在鹼性環境下會使雙酚 A 形成離子因而降低了與活性炭間的吸引力，因此鹼性環境吸附效果較差。實驗結果以 0.2g 的活性炭在 30.0°C、pH=7.0 環境中消除 0.1mM 的雙酚 A 溶液 20mL 效果最好。
3. 化學降解是靠 $\bullet\text{OH}$ 去破壞雙酚 A 分子中的共價鍵， $\bullet\text{OH}$ 產生愈多，愈有利降解雙酚 A，而兩者皆是因為 OH^- 愈多時，依勒沙特列原理，會朝自由基 $\bullet\text{OH}$ 生成的方向移動，因此，愈鹼效果愈好。溫度方面：臭氧高溫有利降解反應速率，但不利於臭氧的溶解度；低溫不利降解反應速率，但有利於臭氧的溶解度；兩相衝突下，實驗結果顯示以 30°C 可達最好的效果。而光觸媒降解，高溫效果好，因高溫有助於反應。
4. 比較臭氧與光觸媒降解兩種高氧化法消除雙酚 A，如下表

表二：臭氧與光觸媒降解消除雙酚 A 最佳效率之條件比較

方法	臭氧降解	光觸媒降解
試劑濃度	2.1mg/min	0.2%
0.1mL 雙酚 A	20mL	20mL
溫度	30.0°C	70.0°C
完全消除時間	3 小時	2 小時仍未達
2 小時消除率	92.4%	41%
降解後的產物	無醛類	有微量醛類

由上表可知，相較於 TiO_2 光觸媒降解雙酚 A，臭氧降解的條件需求較寬鬆，而且操作容易，也不會產生對人體有害的**醛類**，而且以一般家用臭氧機就可以達到我們的目標， TiO_2 降解雙酚 A，需要照射紫外光， TiO_2 也必須是奈米級，受限較多，加上實驗結果上有微量醛類，因此捨棄此方法。

5. 我們結合消除效率較佳的活性炭吸附法和臭氧降解法，利用活性炭高表面積，吸附效果好的優點及家用臭氧機，普遍、室溫下操作方便又不殘留藥劑的優點設計出雙酚 A 消除洗槽，操作方式是先將含雙酚 A 製品浸入消除洗槽中，然後加熱，再啟動消除泵，藉由臭氧機將空氣製成臭氧去分解雙酚 A，同時活性炭除了可吸附雙酚 A 外又可吸附其餘的有機分子，達到去味去色的效果。這個儀器主軸是家用臭氧機與活性炭，兩者皆是易取得且成本便宜，實驗結果證實效果也不錯。雙酚 A 被完全消除的平均速率為 **1520 mg/min**，比單一臭氧降解法好了**五倍**。
6. 最後，我們以實體樣品進行消除測試，結果不到 20min 就可以把塑膠溶出的雙酚 A 完全消除，確實達成本實驗的目標—**去除雙酚 A**。

捌、未來展望

在塑膠製品氾濫的生活中，環境賀爾蒙的存在難以避免。本研究成功地自製**雙酚 A 消除洗槽**，此裝置的結構、原理、裝置都極為簡單和容易取得。因此在自家中即可簡單地使用及清洗。不但可以消除雙酚 A，未來應該還可以消除環境中其他有害物質，更不用擔心購買價格昂貴、操作不易或是收納的問題。若在工業上，則可加大此反應的裝置，利用高濃度臭氧，大量且有效率地解決環境污染的問題。

在降解實驗中，雖已透過試劑確定臭氧降解後無有毒醛類產生，但仍盼能更進一步研究出降解的反應機制，以及反應後產生的確切生成物。

玖、參考資料

1. Sonnenschein, C., and Soto, A. M. "An Updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists," *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 1998, 65, 143-150.
2. Tsutsumi, Y., Haneda, T., and Nishida, T. "Removal of estrogenic activities of bisphenol A and nonylphenol by oxidative enzymes from lignin-degrading basidiomycetes," *Chemosphere*, 42, 271-276, 2001.
3. Sajiki, J., and Yonekubo, J. "Leaching of bisphenol A (BPA) to seawater from polycarbonate plastic and its degradation by reactive oxygen species," *Chemosphere*, 51, 55-62, 2003.
4. Kuramitz, H., Nakata, Y., Kawasaki, M., and Tanaka, S. "Electricchemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode," *Chemosphere*, 45, 37-43, 2001.
5. 張哲政主編（民 97 年），高一基礎化學。台北市：龍騰文化股份有限公司出版
6. 張哲政主編（民 98 年），高二化學下。台北市：龍騰文化股份有限公司出版
7. 中華民國 95 年 8 月 8 日環署檢字第 0950062991 號公告(水中酚類檢測方法－比色法)
8. Weiss, J., "Investigation on the radical HO₂ in solution," *Trans. Faraday Soc.*, 31, 668, 1935.
9. Alder, M.G.; Hill, G.R., "The kinetics and mechanism of hydroxide ion catalyzed ozone decomposition in aqueous solution," *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1884, 1950

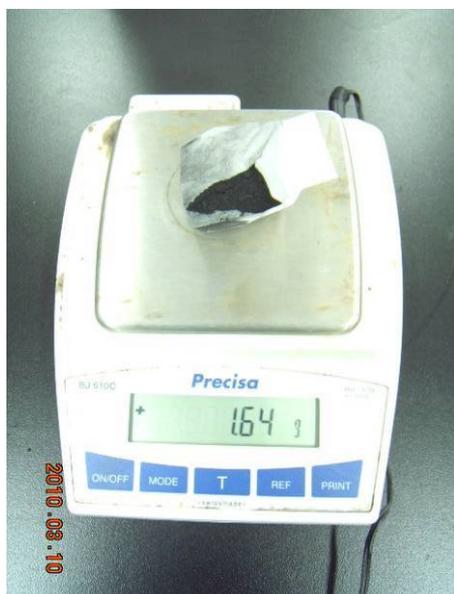
拾、活動照片：



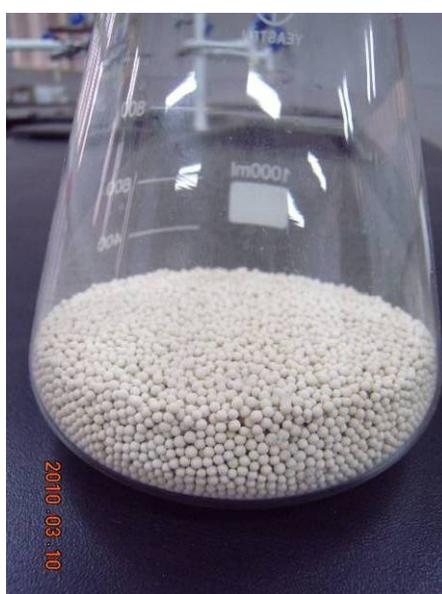
努力實驗的我和一群同學



國際科展的他組同學 加油～



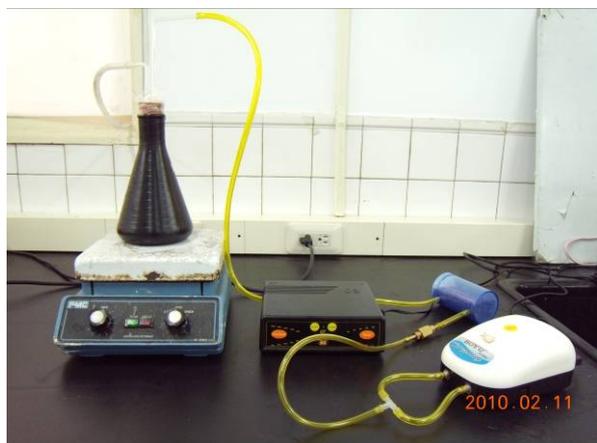
吸附劑 (活性炭)



吸附劑 (分子篩)



高濃度臭氧機降解中



家用臭氧機降解中



紫外燈小瘦 (13W)



紫外燈小胖 (20W)



光觸媒裝置



光觸媒降解中



TiO₂ 過濾中之一



TiO₂ 過濾中之二



天啊~TiO₂ 降解的產物有醛基



檢測 BPA 的試劑



pH 之我測 (師：要架在架子上)



快去，等快拿架子來



開始覺得興奮的樣品，後來怎麼樣品那麼多



一堆樣品



天啊~什麼時候才測的完 我要放寒假啦



奕雯(中)你作,我看(奕雯:喂~)



樣品之我放



有沒有下降(我看看)



奶瓶



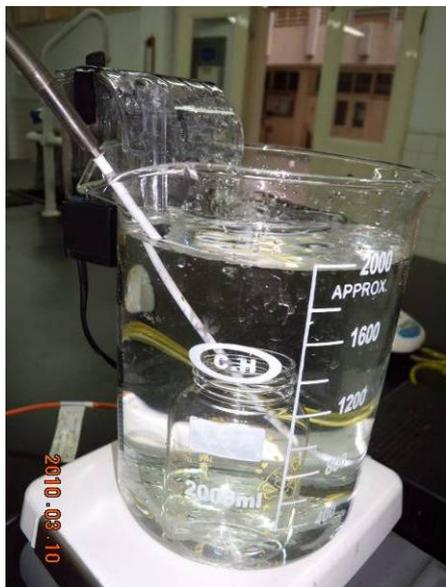
塑膠杯



消除洗槽之我拍



消除洗槽之我再拍（完成了真感動～）



洗奶瓶



用電腦中（左上靈異手指）