

東海大學環境科學與工程學系

碩士論文

利用微米氣泡處理法去除水中布洛芬
之研究

Removal of Ibuprofen in Water by
Microbubble Treatment

研 究 生：蔡穎彰

指 導 教 授：宋孟浩 博士

中華民國一〇二年七月

誌謝

在東海大學求學的過程中，非常感謝指導教授 宋孟浩老師在這幾年來的指導，同時承蒙陳谷汎老師、萬孟璋老師於百忙之中審閱論文，並提供許多寶貴意見，使論文更加完整，在此致上最誠摯的謝意。

在研究期間非常感謝郭茂松老師於儀器分析上的指導。謝謝大學專題時期冠慶學長、BUBU 學長、胖達學長、阿賢學長、勳鍊學長、理維學長等的指教，同窗宗憲、煊根、冠璋、為棟、志鴻等的互助，學弟妹啟詮、沂侯、皓瑜、慶錡、德瑋的幫忙，以及硯勛、承業、柏融、智鈞、玟傑、阿百、阿勝、佳崑、阿翔、宥鈞等支持與關心。這一段旅程也即將結束，風景也因你們而更美好，希望大家好好享受這段綺麗旅程，感謝各位，認識你們真好。在此要再特別感謝啟詮和沂侯，在我在醫院照顧我妹的這半年來幫我處理實驗室的大小事。

最後感謝愛我的家人及我愛的阿爸、阿母、阿公、阿嬪、阿凱、阿芹、伯父、伯母以及堂姊、堂妹、堂弟們等親友，因為你們的支持，才讓我順利完成碩士學位。

蔡穎彰 謹致 於

東海大學環境科學與工程學系

中華民國一〇二年七月

摘要

合成藥物種類繁多，且各具不同特性，因此廣泛的使用在各種不同的療程中。由於現今廢污水廠的處理技術對於這些合成藥物無法確實去除，導致生活污水中殘存微量的濃度。近年來新興的綠色科技研發方向，隨著永續概念的發展，無化學藥劑處理方法（Chemical-Free Treatment）已成為廢水處理在永續發展上的重要概念。因此，本研究利用微米氣泡在酸性條件下會崩解而生成氫氧自由基來降解目標污染物 Ibuprofen。在酸性條件下經過 4 小時反應，氮氣微米氣泡去除 Ibuprofen 之效率約為 79% ~ 83%，氧氣微米氣泡去除率約為 30% ~ 72%，空氣微米氣泡其去除率約為 85% ~ 91%，在中性條件下，不論使用氮氣、氧氣或空氣微米氣泡都無法有效去除 Ibuprofen。使用臭氧微米氣泡處理經過 2 小時後，在酸性條件下其去除率約為 70% ~ 94%，在鹼性條件下其去除率約為 72%。從質譜分析可看出當使用不同氣體微米氣泡時，也會產生不同副產物。本研究結果顯示，微米氣泡處理法具有被利用的潛力，此方法預估可應用於水再生處理廠之末段處理單元。

關鍵字：布洛芬、微米氣泡、臭氧

Abstract

The presence of environmental xenobiotics such as pharmaceuticals and personal care products in surface and groundwaters has become a major concern due to their effects on aquatic life and potential impact on human health. In recent years, using green technology with chemical-free methods in wastewater treatment processes has become an important concept. In this study, ibuprofen is degraded by the collapse of microbubble under acidic conditions. The removal percentages of Ibuprofen in water by microbubble treatment under acidic conditions using Helium, Nitrogen, Oxygen, and Air microbubbles are around, 30%-72%, 76%-84%, 79%-83%, respectively. However, when these various microbubbles are applied under neutral conditions, no effective removal is observed. When using ozone microbubble, the removal rate is about 70%-94% in acidic conditions and is around 72% in alkaline conditions. Degradation byproducts under various treatment conditions are identified by LC-MS. Results of this study suggest that microbubble treatment can be a method of high potential in water reclamation processes.

Keywords: Ibuprofen, microbubble, ozone

目錄

摘要.....	I
Abstract	II
目錄.....	III
圖目錄.....	IV
第 1 章 前言.....	1
1-1 研究緣起.....	1
1-2 Ibuprofen 簡介.....	3
1-3 微米氣泡.....	5
1-4 研究目的與實驗架構.....	9
第 2 章 材料與方法.....	10
2-1 實驗用純水.....	10
2-2 微米氣泡粒徑分析.....	10
2-3 氣相臭氧濃度檢測方法.....	12
2-3-1 標定硫代硫酸鈉.....	12
2-3-2 檢測氣相臭氧濃度.....	14
2-4 布洛芬與降解副產物之檢測方法.....	16
2-4-1 Ibuprofen 檢量線配製.....	16
2-4-2 Ibuprofen 水溶液配製.....	16
2-4-3 Ibuprofen 高效能液相層析儀之分析條件.....	16
2-4-4 質譜分析方法.....	18
2-5 微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 之實驗.....	19
第 3 章 結果與討論.....	21
3-1 微米氣泡粒徑分析.....	21
3-2 氮氣氣泡去除 Ibuprofen 之實驗.....	23
3-3 氬氣氣泡去除 Ibuprofen 之實驗.....	25
3-4 氧氣氣泡去除 Ibuprofen 之實驗.....	27
3-5 空氣氣泡去除 Ibuprofen 之實驗.....	29
3-6 臭氧氣泡去除 Ibuprofen 之實驗.....	30
3-7 比較微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 之去除率.....	31
3-8 氣泡去除 Ibuprofen 之 HPLC 層析圖分析.....	34
3-9 微米氣泡去除 Ibuprofen 之質譜分析圖.....	37
第 4 章 結論與建議.....	41
參考文獻.....	42

圖目錄

圖 1-1 新興污染物傳輸與整治技術示意圖	2
圖 1-2 Ibuprofen 結構圖	3
圖 1-3 Ibuprofen 在人體中主要的氧化代謝途徑	4
圖 1-4 加壓溶解型微米氣泡粒徑分佈圖	6
圖 1-5 氣液二相旋流型微米氣泡粒徑分佈圖	6
圖 1-6 微米氣泡的組成	7
圖 1-7 研究架構示意圖	9
圖 2-1 微米氣泡粒徑分析方法示意圖	11
圖 2-2 氣相臭氧檢測設備圖	14
圖 2-3 應用微米氣泡系統處理水溶液中 Ibuprofen 之裝置示意圖	20
圖 3-1 使用倒立式雷射共軛焦顯微鏡拍攝之微米氣泡圖	22
圖 3-2 使用倒立式雷射共軛焦顯微鏡拍攝微米氣泡之粒徑分佈圖	22
圖 3-3 使用氦氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖	23
圖 3-4 使用一般散氣盤曝氦氣去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖	24
圖 3-5 使用氦氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖	25
圖 3-6 使用一般散氣盤曝氦氣去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖	26
圖 3-7 使用氧氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖	27
圖 3-8 使用一般散氣盤曝氧氣去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖	28
圖 3-9 使用空氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖	29
圖 3-10 使用臭氧微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖	30
圖 3-11 微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 2 之去除率	32
圖 3-12 微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 之去除率	32
圖 3-13 微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 4 之去除率	33
圖 3-14 微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 7 之去除率	33

圖 3-15	氮氣微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相分析層析圖	34
圖 3-16	使用一般散氣盤曝氮氣去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相 分析層析圖	34
圖 3-17	氧氣微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相層析圖	35
圖 3-18	空氣微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相層析圖	35
圖 3-19	臭氧微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相層析圖	36
圖 3-20	臭氧微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 7 時之液相層析圖	36
圖 3-21	Ibuprofen 標準品之質譜分析圖	38
圖 3-22	質譜儀 (MS1) 背景之質譜分析圖	38
圖 3-23	使用氮氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 240 分鐘後之質譜分析圖	39
圖 3-24	使用氮氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 240 分鐘後之質譜分析圖	39
圖 3-25	使用氧氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 240 分鐘後之質譜分析圖	40
圖 3-26	使用臭氧微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 120 分鐘後之質譜分析圖	40

第1章 前言

1-1 研究緣起

合成藥物種類繁多，且各具不同特性，因此廣泛的使用在各種不同的療程中。雖然合成藥物帶給人們健康，但其潛在的毒性和所造成的環境問題卻不可忽視。由於過去製藥廠都會產生大量的廢污水，而現今廢污水廠的處理技術對於這些合成藥物無法確實去除，導致生活污水中殘存微量的濃度(Halling- Sorensen *et al.*, 1998; Ternes, 1998; Heberer, 2002; Kolpin *et al.*, 2002; Boyd *et al.*, 2003)，因此如何有效的移除及監控這類合成藥物的流佈將被持續重視。

新興污染物(Emerging Contaminants, ECs)是隨著科技發展中之產物，其包含工業化學藥品與治癒藥物等。新興污染物通常含有兩種特性，其一為低濃度介於 $\mu\text{g/L}$ 和 ng/L ，其二為難分解。新興污染物具有生物累積性及生物放大性，若以食物鏈關係來看，其將危害整個生態。由於新興污染物可能經由各種路徑流傳，但是污水廠處理為可控制之重要因子之一。圖 1-1 為新興污染物傳輸與整治技術示意圖。目前國內污水廠已常被檢驗出的新興污染物共有 18 種(許, 2013)。因此，本研究從前 18 名新興污染物中，選擇 Ibuprofen 做為目標污染物來進行研究。此外，本研究將導入近年來新興的綠色科技研發方向，隨著永續概念的發展，如何達到對環境友好將是我們共同的目標。因此，無化學藥劑處理方法 (Chemical-Free Treatment) 已成為廢水處理在永續發展上的重要概念。水體環境將不會因在處理過程中化學藥劑的添加，而造成環境二次污染。本研究希望藉由微米氣泡法來去除污水廠中之 Ibuprofen，避免其又經由其他管道回到人體中。

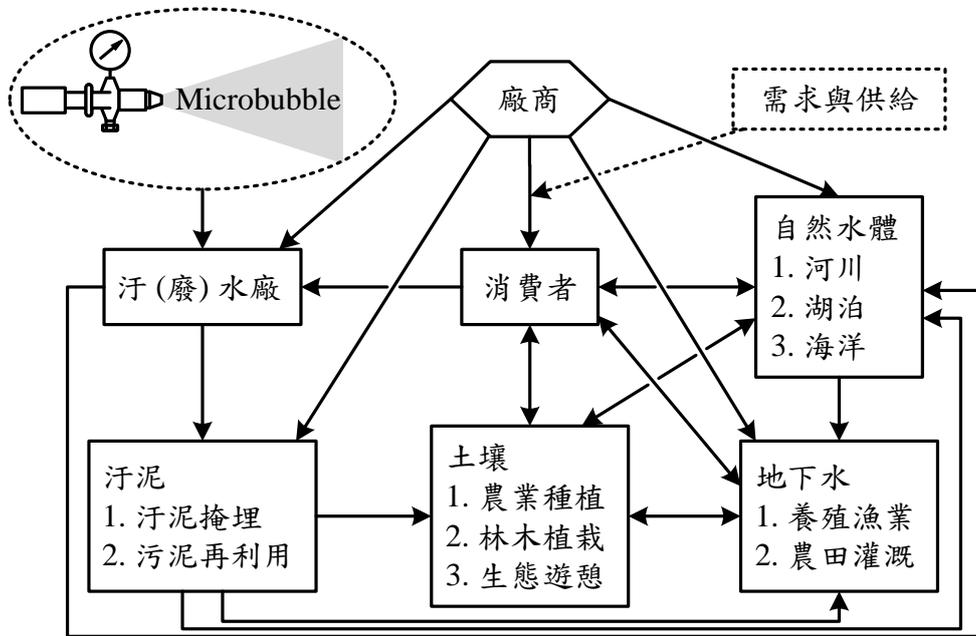


圖 1-1 新興污染物傳輸與整治技術示意圖 (許, 2013)

1-2 Ibuprofen 簡介

Ibuprofen (異丁苯丙酸)，又名布洛芬、普羅芬、異丁洛芬，IUPAC 命名為(RS)-2-(4-(2-methylpropyl)phenyl)propanoic acid，化學式為 $C_{13}H_{18}O_2$ ，分子量為 206.28 g/mol，蒸氣壓為 4.7×10^{-5} mmHg (25°C)，亨利常數為 1.5×10^{-7} atm·L/mole，pKa 為 4.91，結構式如圖 1-2 所示。Ibuprofen 是一種非類固醇消炎藥 (Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs, NSAIDs)，具解熱、消炎和鎮痛的作用，廣泛地用於緩解頭痛、類風濕關節炎、發燒和一般疼痛 (Halling-Sorensen *et al.*, 1998)。

圖 1-3 為 Ibuprofen 在人體中主要的氧化代謝途徑。Ibuprofen 經過人體代謝後主要的代謝產物有 hydroxy-ibuprofen、carboxy-ibuprofen 和 carboxy-hydratropic acid (carboxy-HA) (Buser *et al.*, 1999; Ali, 2009)。而這些代謝產物也隨著人體排泄進到污水中，這些代謝產物也跟著 Ibuprofen 在未處理的廢水中一起被檢測出來 (Sabri *et al.*, 2012)。

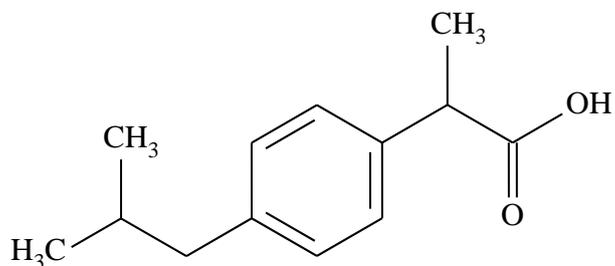


圖 1-2 Ibuprofen 結構圖 (Madhavan *et al.*, 2010)

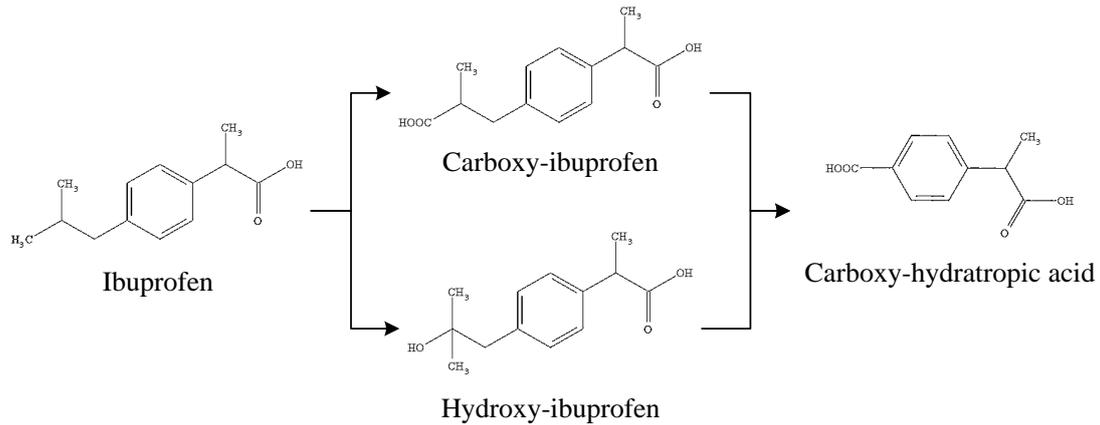


圖 1-3 Ibuprofen 在人體中主要的氧化代謝途徑 (Buser *et al.*, 1999 ; Ali, 2009)

文獻上有不少學者使用各種高級氧化處理來降解 Ibuprofen，Huber 等人於 2003 年使用臭氧處理 Ibuprofen，發現臭氧反應 Ibuprofen 屬於二階反應，而其反應常數為 $9.6 \pm 1.0 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。Sabri 等人於 2012 年使用 Fenton 氧化法來降解 Ibuprofen，也是屬於二階反應，當添加 H_2O_2 時反應常數為 $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ ，而添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 時反應常數為 $1.59 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。Madhavan 等人於 2010 年使用超音波降解 Ibuprofen，其反應動力式為一階反應。Mendez-Arriaga 等人於 2008 年也使用超音波降解 Ibuprofen，當超音波能量設定為 80 W 300 kHz 時在酸性條件下 (pH 3) 對 21 mg/L 之 Ibuprofen 可達 95% 之去除率。Mendez-Arriaga 等人於 2010 年使用 Photo-Fenton 法處理 Ibuprofen，可將 TOC 消耗約 40%。

由於 Ibuprofen 於水中之飽和濃度因水溶液的酸鹼度不同而有所差異，在 pH 1.4 時其飽和濃度為 36 mg/L，而在 pH 7.4 時，其飽和濃度為 6140 mg/L (林, 2005)，因此在不同 pH 條件下進行實驗時，應避免配製之藥品濃度大於其飽和濃度，造成藥品部分未能溶解。

1-3 微米氣泡

在傳統污水處理廠中，其初級及二級處理程序並無法確實去除新興污染物，因此本研究使用微米氣泡處理法去除水溶液中 Ibuprofen，除了提供水溶液中的溶氧外，也利用微米氣泡於酸性溶液中會產生氫氧自由基的特性來降解水溶液中污染物。一般而言，微米氣泡的直徑具有 μm 大小之等級，而在不同研究領域上微米氣泡直徑也有不同之界定，例如在生理學上微米氣泡的直徑約在 10-40 μm 範圍內，而在流體物理學上其直徑約在幾百 μm 或更小 μm 也被視為微米氣泡 (Parmar and Majumder, 2010)。而於本研究將小於 50 μm 的氣泡定義為微米氣泡，由於當氣泡小於 50 μm 時，氣泡尺寸具有傾向逐漸減小的趨勢，微米氣泡甚至會在水中崩解消失 (Takahashi *et al.*, 2007)，因此，本研究利用這個重要的氣泡特性來定義微米氣泡的尺寸。

Takahashi 等人於 2007 年使用不同類型的微米氣泡機產生微米氣泡，並且分析微米氣泡之粒徑分佈。圖 1-4 為使用加壓溶解型微米氣泡粒徑分佈圖。使用加壓溶解法產生的微米氣泡粒徑分佈呈現雙波峰，粒徑分佈介於 6 μm 至 17 μm 和 32 μm 至 56 μm 之間，如圖 1-4 所示。而使用加壓溶解型產生的微米氣泡濃度也較高。另一種方式則是使用幫浦將水和氣體通過固定的圓形斜板，使水流產生渦流，進而生成微米氣泡其粒徑分佈介於 4 μm 至 56 μm 之間，如圖 1-5 所示 (Takahashi, 2009)。

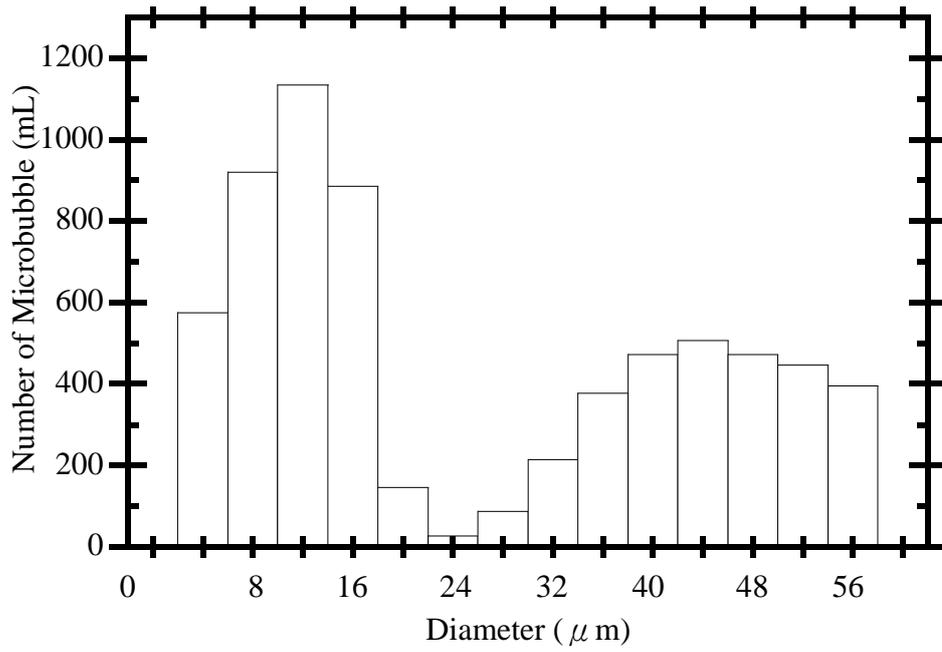


圖 1-4 加壓溶解型微米氣泡粒徑分佈圖 (Takahashi *et al.*, 2007)

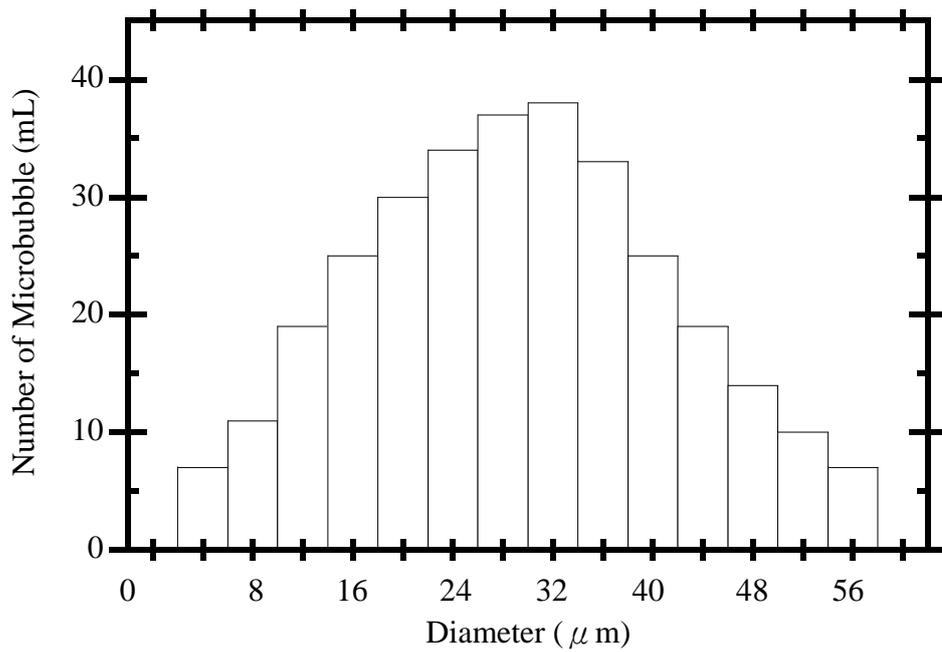


圖 1-5 氣液二相旋流型微米氣泡粒徑分佈圖 (Takahashi, 2009)

微米氣泡係利用物理方式來產生化學反應，當微米氣泡中的氣體被壓縮時，由於微米氣泡內的氣體高壓和表面張力之間的平衡被破壞，產生強烈的熱能，形成局部熱點，進而造成氣泡崩解。由於微米氣泡崩解時在微米氣泡內發生熱分解，導致在氣液膜表面產生氫氧自由基和震波(Sumikura et al., 2007)。Takahashi 於 2005 年指出由於微米氣泡萎縮崩解時，氣液膜表面周圍離子濃度增加，導致空氣微米氣泡在崩解的過程中會產生氫氧自由基。於是 Li 等人於 2009 年研究證實在酸性條件下，微米氣泡崩解過程中產生氫氧自由基，而且在水中是強氧化劑，能夠分解 phenol。

微米氣泡的組成基本上由三相組成如圖 1-6 所示，分別為最內部的氣相、圍住氣相的殼以及最外的液體或液相。氣相部分可由單一氣體或混和氣體所組成，此氣體成分會影響微米氣泡之壓力差和穩定的氣泡所產生的滲透壓。圍住氣泡的殼由氣膜與液膜所組成，微米氣泡內氣體的擴散主要依賴這兩層膜，假如能承受突來的爆裂和分裂，就能增加氣泡的停留時間 (Parmar and Majumder, 2013)。

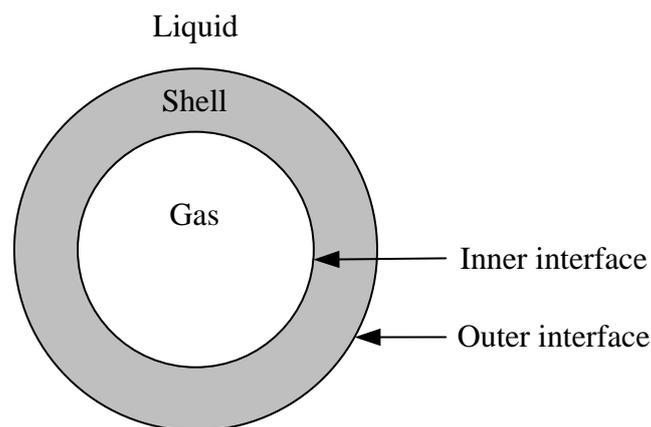


圖 1-6 微米氣泡的組成

微米氣泡的一些重要特性除了先前提到的微米氣泡粒徑大小外，微米氣泡具有高氣體溶解率，當氣泡尺寸接近微米或奈米尺寸時，氣泡表面積增加、氣泡內壓增加及氣泡上升速率降低，使得氣體溶解率也隨著氣泡尺寸越小而增加。氣泡的內壓取決於表面張力和氣泡的直徑。氣泡直徑的減少使氣泡內壓增加，溶解氣體局部的壓力也增加，這也使得氣體的溶解度也跟著增加。Young-Laplace 方程式敘述著液體周遭內部和外部的壓力變化（ ΔP ）與氣泡直徑（ D_B ）和表面張力（ σ ）的關係如下：(Parmar and Majumder, 2013)

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{D_B} \quad (1)$$

1-4 研究目的與實驗架構

根據前述文獻可知微米氣泡可有效生成氫氧自由基，然而此微米氣泡對新興污染物之去除成效，目前尚無任何相關研究文獻針對不同氣體之微米氣泡應用個人保健藥品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) 降解之研究。因此本研究之目的為測試氣體分子特性 (He、N₂、O₂、O₃) 對微米氣泡降解 Ibuprofen 之效率差異。圖 1-7 為研究架構示意圖。本研究分為三個階段，首先是瞭解本研究所使用的微米氣泡機之特性，以及測試它的操作參數，包括氣體流量、液體流量檢測以及所產生的微米氣泡粒徑分析等。接著設計實驗，尋找最佳的反應操作參數，以及鑑定反應副產物等。

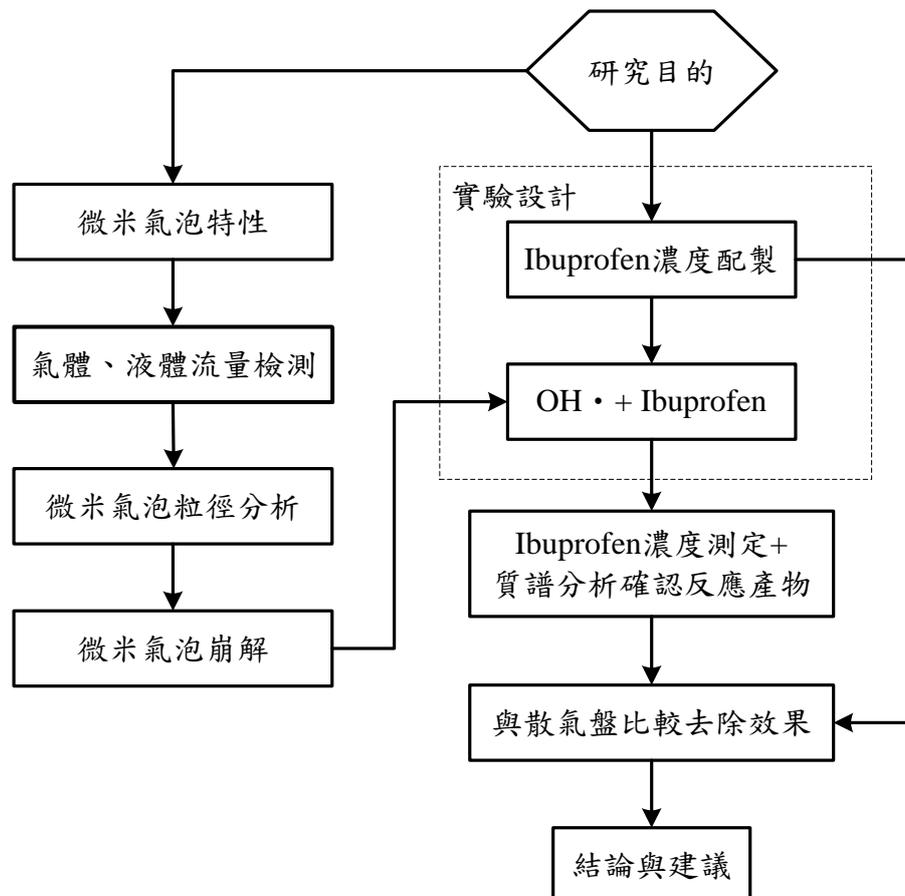


圖 1-7 研究架構示意圖

第2章 材料與方法

2-1 實驗用純水

本研究所使用的純水為東海大學所供應的水經過軟水過濾機(TK16, Olympia, USA) 後，經過蒸餾水製造機(A4SL, Lotun Technic Co.) ，再經過超純水系統 (SIMS00000, Millipore)，利用陰陽離子混合樹脂及活性碳所組成之純化管柱(SIPKOSIA1, Millipore) 進行去離子化，而得到去離子水。出水端經 0.05 μm 濾膜(SIMFILTER, Millipore)過濾後，所得的去離子水，其電阻 ≥ 18.2 mega ohm-cm。此去離子水用於配製實驗中各項藥品與潤洗玻璃器皿。

2-2 微米氣泡粒徑分析

本研究所產生的微米氣泡是使用微米氣泡產生機 (AS-MA II FS, Riverforest Inc., Japan) 所產生的，微米氣泡其粒徑分析是採用倒立式共軛焦顯微鏡 (Inverted Confocal Microscope, Axiovert 200M, Zeiss Inc., Germany) 結合雷射掃描顯微鏡(Laser Scanning Microscope, LSM 510, Zeiss Inc., Germany) 並使用數位影像量測分析系統 (CCD Image System) 來量測微米氣泡粒徑。

圖 2-1 為微米氣泡粒徑分析方法示意圖。圖 2-1 中左邊為顯微鏡，上面放置標準規格培養皿 (ID: 60 mm; High: 15 mm)，右邊為微米氣泡產生機，中間為玻璃燒杯。詳細準備與量測步驟如下，首先準備 500 mL 玻璃燒杯，裡面裝有蒸餾水，將微米氣泡產生機的入水口與出水口各自接上軟管，於燒杯中進行循環。接著開啟微米氣泡產生機將其暖機約 30 分鐘，待其穩定後即準備開始分析微米氣泡粒徑。此時，我們可以直接從肉眼看出水樣已成為乳白色狀，即可採取水樣。取水樣時，我們使用塑膠滴管吸取製備完的微米氣泡水，均勻地放置於標準規格培養皿中，此時應盡速完

成對焦及拍照動作，以免氣泡破裂。顯像後，藉由比例尺與氣泡比較得知氣泡粒徑大小，並計算氣泡數目以獲得氣泡粒徑分佈數據。

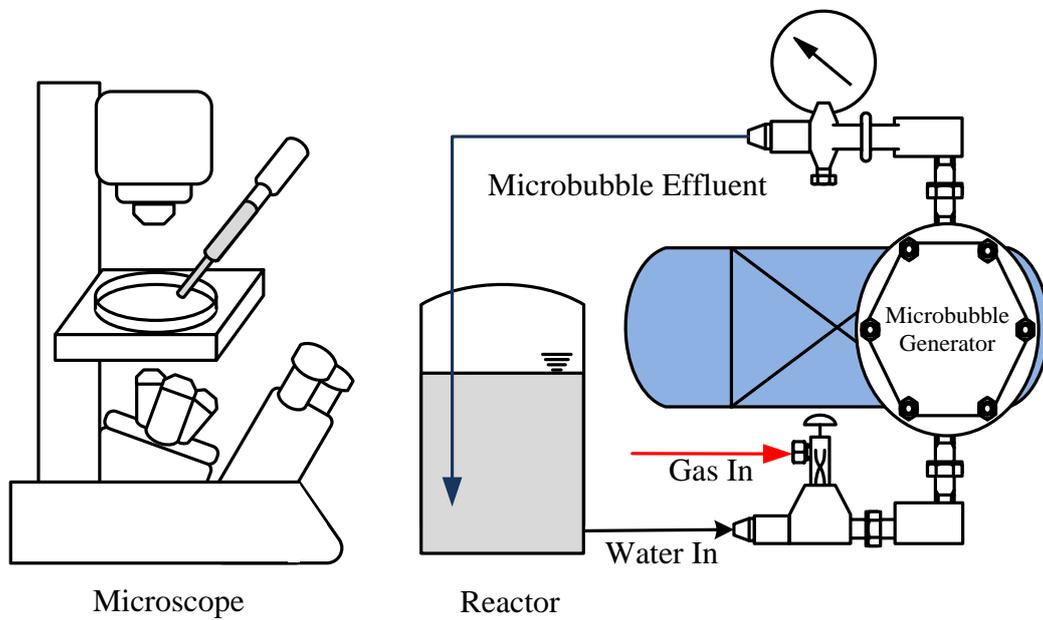


圖 2-1 微米氣泡粒徑分析方法示意圖

2-3 氣相臭氧濃度檢測方法

氣相臭氧濃度檢測方法本研究採用碘化鉀吸收法 (APHA, 2005)。其主要原理是利用臭氧氧化 KI 而生成 I_3^- ，再使用硫代硫酸鈉 (sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, Merck Chemical Co., USA) 進行滴定，而求得氣相臭氧濃度。故應用此檢測方法前須先標定硫代硫酸鈉濃度，之後再來測定氣相臭氧濃度。

2-3-1 標定硫代硫酸鈉

首先配製 0.1 N 硫代硫酸鈉溶液，將配製好的 0.1 N 硫代硫酸鈉溶液裝入 50 mL 的滴定管內。接著配製硫代硫酸鈉標定液方法如下述：精秤 0.1 g 重鉻酸鉀放入 250 mL 錐形瓶中，依序加入約 50 mL 蒸餾水，加入約 2 mL 濃硫酸 (18 M)，將重鉻酸鉀全溶於酸中。接著加入約 1 g 碳酸鈉 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , Riedel-deHaen Chemical Co., Germany)，並加入約 1 g 碘化鉀。水平方向搖動後靜置約 3 分鐘，最後加入約 48 mL 蒸餾水並蓋上蓋子。完成標定溶液配製後即開始標定硫代硫酸鈉溶液，滴定硫代硫酸鈉溶液直到錐形瓶內硫代硫酸鈉標定溶液之顏色由棕色轉變為草綠色時蓋上蓋子。加入約 5 mL 澱粉指示劑 (soluble starch, Katayama Chemical Co.)，再用硫代硫酸鈉溶液繼續滴定，至深藍黑色消失並呈現天空藍時即為滴定終點。在滴定過程之氧化還原反應中，到達當量點時，氧化當量數等於還原當量數，因此可由下式求得 $S_2O_3^{2-}$ 濃度：

$$\frac{\text{g of K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\left(\frac{\text{mol. wt. of K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6}\right)} = (N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})(V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \text{ in L}) \quad (2)$$

其中， $N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ 為硫代硫酸根離子之當量莫爾濃度 (N)； $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ 為硫代硫酸根離子之體積 (L)。

2-3-2 檢測氣相臭氧濃度

進行臭氧實驗前先將臭氧機（OZ2BTUSL-V/PM, Ozotech Inc., USA）開啟暖機約 20 分鐘，待其能穩定的產生臭氧後，再將臭氧導入 KI 吸收瓶中，檢測氣相臭氧濃度，其裝置設置圖如圖 2-2 所示。

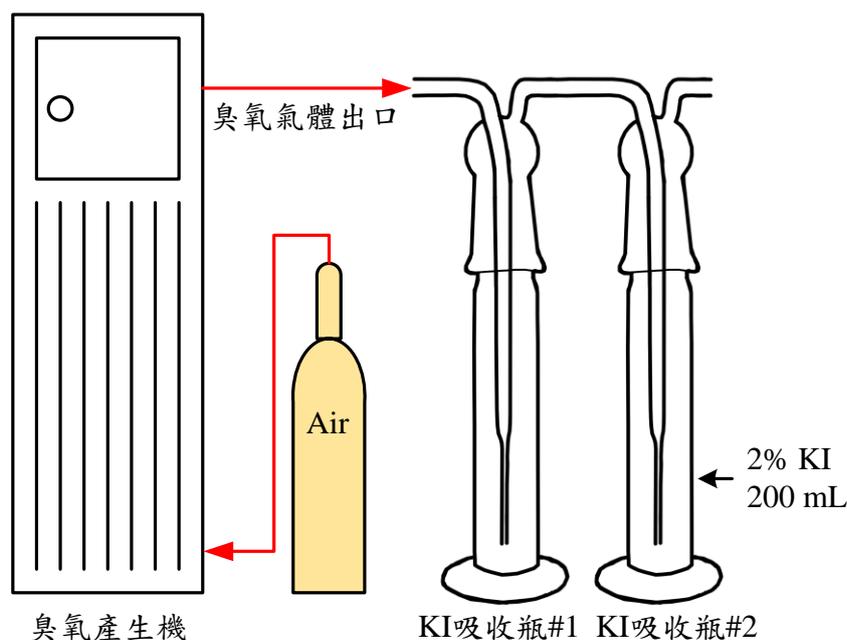


圖 2-2 氣相臭氧檢測設備圖

準備 2 瓶 KI 吸收瓶（#1 與#2，如圖 2-2 所示），每瓶吸收瓶分別加入已知體積的 2% 碘化鉀（potassium iodide, KI, Sigma-Aldrich Co. LLC., Germany）吸收液（每瓶吸收瓶至少需添加 200 mL 碘化鉀吸收液）。添加完碘化鉀吸收液後將吸收瓶串連在一起，導入臭氧氣體使其與碘化鉀進行氧化還原反應。標準方法指出，反應時需將氣體流量控制在低於 1 L/min 以便有較佳的結果 (APHA, 2005)。完成吸收實驗後臭氧劑量 (Ozone dose) 可依公式計算如下：

$$\text{Ozone dose, mg/min} = \frac{(A+B) \times N \times 24}{T} \quad (3)$$

其中，A 為 KI 吸收瓶 I 之硫代硫酸鈉滴定體積 (mL)；B 為 KI 吸收瓶 II 之硫代硫酸鈉滴定體積 (mL)；N 為硫代硫酸鈉之當量莫爾濃度 (N)；T 為臭氧曝氣時間 (min)。

2-4 布洛芬與降解副產物之檢測方法

2-4-1 Ibuprofen 檢量線配製

由於 Ibuprofen 不易溶於水中，因此本研究將 Ibuprofen 配製於甲醇溶液中。首先，稱取 Ibuprofen 25 mg 添加至 10 mL 定量瓶中，使用甲醇定量至 10 mL，配製成 2500 mg/L Ibuprofen。接著以 10 倍稀釋的方式配製出 250 mg/L Ibuprofen，再稀釋 10 倍配製出 25 mg/L Ibuprofen，並依不同比例將 Ibuprofen 稀釋成 1 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L。最後以液相層析儀分析（詳如下）獲得其波峰面積，並以波峰面積對濃度作圖繪製出 Ibuprofen 檢量線。

2-4-2 Ibuprofen 水溶液配製

本研究所使用的 Ibuprofen 水溶液濃度設定為 20 mg/L，雖然超出文獻中 Ibuprofen 存在於環境中的濃度，但因 Ibuprofen 之分解速率與其濃度無關，且為了避免儀器對低濃度的 Ibuprofen 不易偵測，故選擇此高濃度以方便實驗分析。實驗用 Ibuprofen 水溶液配製如下：先精稱 20 mg 的 Ibuprofen 加入純水定量至 1L，持續攪拌後直至完全溶解，因實驗參數不同故加入適量鹽酸（hydrochloric acid, HCl, Merck Chemical Co.）或氫氧化鈉（Sodium hydroxide, NaOH, Riedl-deHaen Chemical Co.）調整其 pH 至所需實驗條件。

2-4-3 Ibuprofen 高效能液相層析儀之分析條件

本實驗中 Ibuprofen 分析是利用高效能液相層析儀（HPLC）來分析。其中移動相之流洗液（mobile phase）含水相甲酸銨緩衝溶液與有機相乙腈（acetonitrile, CH₃CN, J.T. Baker Chemical Co.）。首先配製 1 M 甲酸銨儲備溶液，其配製步驟如下：稱取 6.306 g 甲酸銨固體（ammonium formate, NH₄HCO₂, Alfa Aesar）使用去離子水定量至 100 mL，配製成 1 M 的甲酸

銨儲備溶液。接著取出 10 mL 1 M 的甲酸銨儲備溶液加入 500 mL 定量瓶中並使用去離子水定量至 500 mL，將之稀釋成 20 mM 甲酸銨溶液，最後以甲酸 (formic acid, HCOOH, Sigma-Aldrich) 調整 pH 至 3.2 ± 0.1 ，而配製出 20 mM 甲酸銨緩衝溶液。最後將配製好的 20 mM 甲酸銨緩衝溶液 (pH 3.2) 與乙腈溶液 1:1 (v/v) 混合，經真空幫浦 (DOA-P101-AA, Gast) 抽氣過濾後，將濾液放置於超音波清洗器中 (5510R-DTH, Branson Ultrasonics, Mexico) 震盪 30 分鐘，進行除氣後供 HPLC 作為移動相流洗液。

實驗所使用的高效能液相層析儀由幫浦 (LC-6AD, Shimadzu, Japan) 和 UV 偵測器 (SPD-20A, Shimadzu, Japan)，搭配系統控制器 (CBM-20A, Shimadzu, Japan) 所組成。移動相由 20 mM 甲酸銨緩衝溶液 (pH 3.2) 與乙腈等體積一比一混合而成，流速設定為 1.5 mL/min，整體分析時間為 12 分鐘。Ibuprofen 分析波長設定為 254 nm，層析管柱選用 Agilent Zorbax SB-C18，管柱內徑為 4.6 mm，管長為 250 mm，填充物顆粒粒徑為 5 μm 。管柱溫度則為室溫狀態下。樣品分析之體積為 20 μL ，注射閥為 Rheodyne 7725i。由於藥品管制的關係系上無法購買乙腈，因此重新尋找分析方法，另一個分析條件則使用 20 mM 甲酸銨緩衝溶液 (pH 3.2) 與甲醇，甲酸銨緩衝溶液流速設定為 0.25 mL/min，甲醇流速設定為 0.75 mL/min。

2-4-4 質譜分析方法

質譜分析部分為使用東海大學化學系的高效能噴霧離子阱串聯質譜儀 (Daltonics Esquire 6000, Bruker) 來進行質譜分析，使用離子源主要為大氣壓游離法 (atmospheric pressure chemical, APCI) 之電灑游離法 (electrospray ionization source, ESI)。其所使用的噴霧器 (Nebulizer) 設定為 10.0 psi，乾空氣 (Dry Gas) 流量設定為 5.0 L/min，乾空氣溫度 (Dry Temp.) 設定為 300°C。MS2 其寬度 (width) 設定為 2，增幅器 (Ampl.) 設定為 1。實驗中以負離子模式進行掃描，Ibuprofen 之目標質量(target mass) 為 m/z 205，全掃描 (full scan) 質量掃描範圍為 m/z 50 - 500。樣品分析前經由 0.22 μm 濾膜過濾，並以乙腈對半稀釋，再由自動注射針將樣品持續注入質譜儀中進行質譜分析。

2-5 微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 之實驗

取出 20 mg/L Ibuprofen 水溶液 800 mL 置於反應槽中，反應槽體積為 1000 mL，使用鹽酸和氫氧化鈉調整其 pH 至所需反應條件 (pH 1、pH 2、pH 3、pH 4、pH 5、pH 10) 以探討 pH 值對 Ibuprofen 分解之影響。此外，本研究為探討使用不同氣體提供微米氣泡機作為氣體來源對 Ibuprofen 溶液之影響，將測試單原子分子氦氣 (He)、雙原子分子 (N₂ 和 O₂)、多原子分子 (O₃) 及混和氣體空氣 (Air) 等對 Ibuprofen 分解之影響。本部分實驗設置圖如圖 2-3 所示，而實驗之步驟如下所述。首先開啟氣體鋼瓶供給微米氣泡機作為氣體來源，而臭氧氣體則使用高純度空氣鋼瓶所提供的空氣氣體，經過臭氧產生機，產生臭氧氣體。啟動微米氣泡產生機時，在微米氣泡機內部會開始產生負壓，而將氣體吸到微米氣泡機內。而在微米氣泡機氣體入口處設置排氣裝置，將多餘的氣體洩漏，避免強制進氣，造成微米氣泡機吸不到水樣。啟動不久後，微米氣泡機出口處開始有水樣流出，接著反應槽水樣漸漸變成乳白色狀；為比較微米氣泡與一般散氣盤所產生氣泡之差異，當不使用微米氣泡機時之一般散氣盤曝氣實驗則使用玻璃發泡頭 (diffuser) (如圖 2-3 所示) 來進行曝氣以做為微米氣泡實驗的對照組。上述實驗均於反應時間 15、30、60、90、120、150、180、210、240 分鐘時進行採樣。每次採樣體積為 5 mL，採樣後樣品置於棕色玻璃瓶中上蓋保存，其中之瓶蓋搭配鐵氟龍墊片。

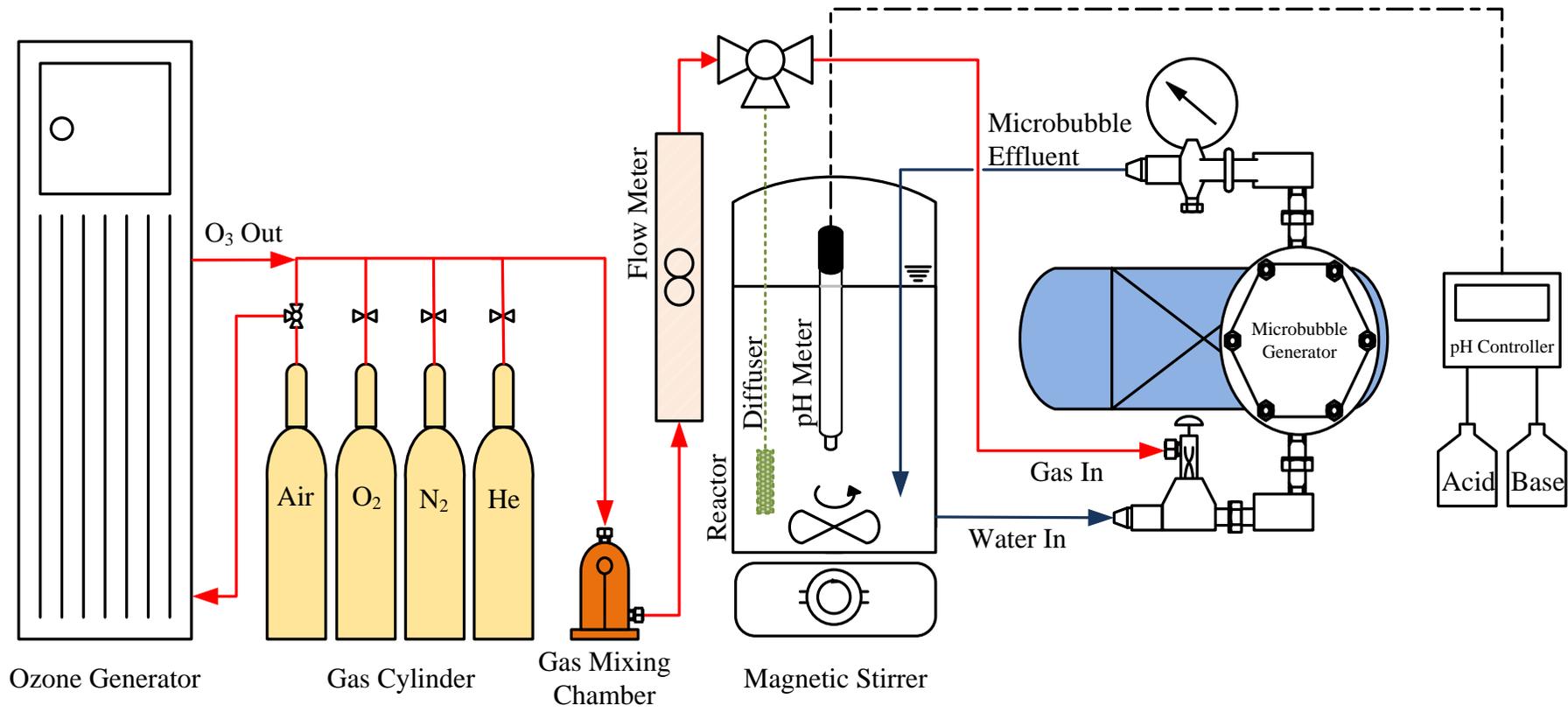


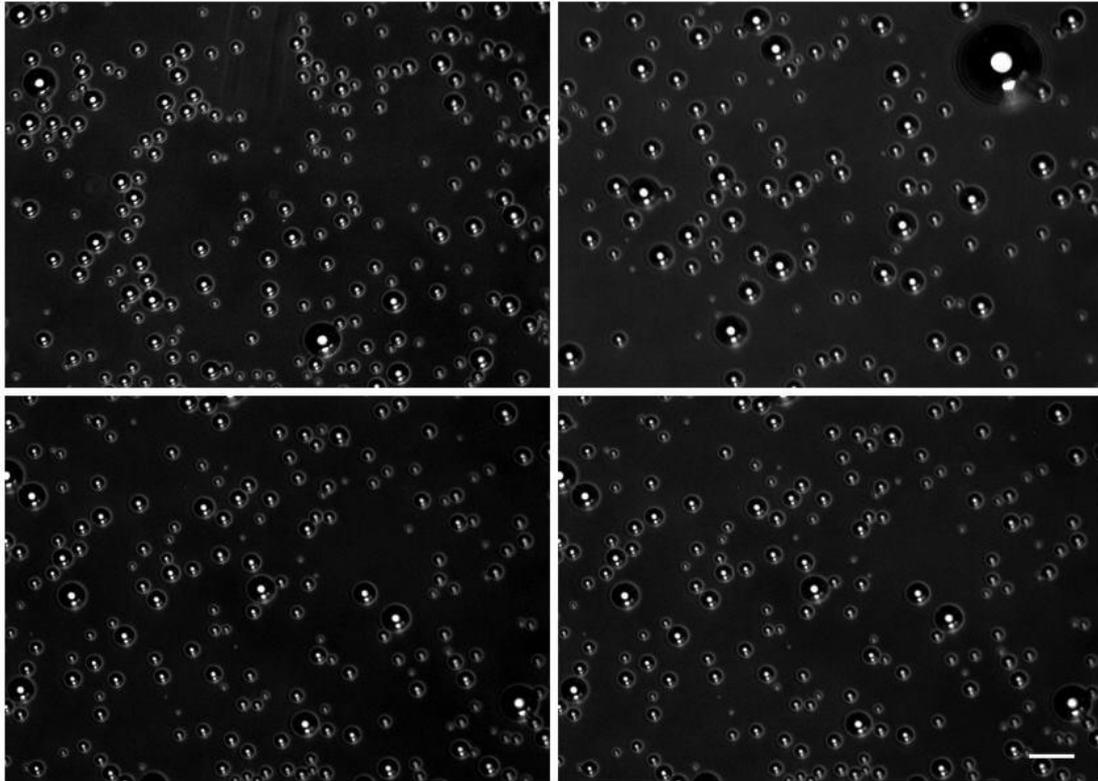
圖 2-3 應用微米氣泡系統處理水溶液中 Ibuprofen 之裝置示意圖

第3章 結果與討論

3-1 微米氣泡粒徑分析

圖 3-1 為此研究所使用的微米氣泡機產生的微米氣泡，經倒立式共軛焦顯微鏡所拍攝的微米氣泡圖。圖中一顆顆的為水溶液中之微米氣泡，從右上角那張照片可看出微米氣泡產生機在運轉的過程，除了會產生微米氣泡外，也會伴隨著幾個較大的氣泡。經過觀察圖 3-1 的氣泡大小，統計氣泡數量，可得到微米氣泡粒徑分佈圖，如圖 3-2 所示。由圖 3-2 可知本研究使用的微米氣泡機所產生的微米氣泡其粒徑介於 $18\ \mu\text{m}$ 至 $125\ \mu\text{m}$ 之間，其中有 74% 氣泡粒徑小於 $50\ \mu\text{m}$ ，符合微米氣泡粒徑的定義。主要粒徑分佈波峰介於 $25\ \mu\text{m}$ 至 $56\ \mu\text{m}$ 之間，佔了整體的 81%。

本研究分析的結果與學者 Takahashi 使用幫浦將水和氣體通過固定的圓形斜板，使水流產生渦流，進而生成微米氣泡。而這種生成微米氣泡的方式與本研究所使用的微米氣泡產生機原理較為相似，且微米氣泡粒徑分佈與本研究的微米氣泡粒徑分佈也較為相似，粒徑分佈介於 $4\ \mu\text{m}$ 至 $56\ \mu\text{m}$ 之間，如圖 1-5 所示。



Scale bar = 100 μm

圖 3-1 使用倒立式雷射共軛焦顯微鏡拍攝之空氣微米氣泡圖

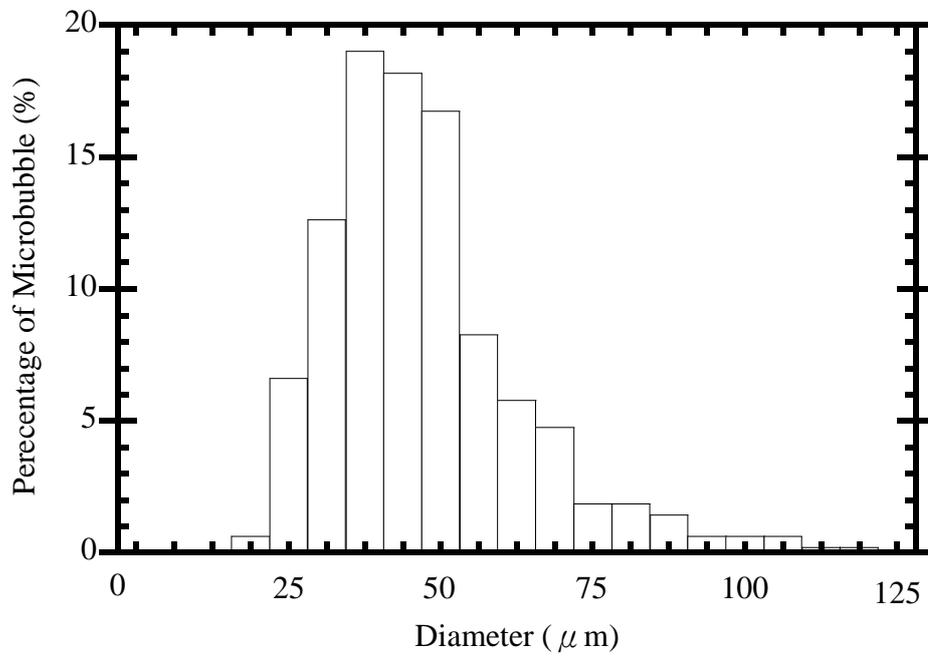


圖 3-2 使用倒立式雷射共軛焦顯微鏡拍攝空氣微米氣泡之粒徑分佈圖

3-2 氮氣氣泡去除 Ibuprofen 之實驗

此研究主要是利用微米氣泡與一般散氣盤氣泡去除水中 Ibuprofen，並使用不同氣體作為氣泡之氣體來源，而此部分實驗是使用氮氣作為氣體來源，並在不同 pH 條件下探討使用微米氣泡機和一般散氣盤曝氣對 Ibuprofen 的去除效果。圖 3-3 為以氮氣微米氣泡去除 Ibuprofen 實驗之濃度隨時間變化結果。從圖 3-3 得知使用氮氣微米氣泡於酸性條件下 (pH 2 - pH 4)，對於 Ibuprofen 有明顯的去除效果，經過 4 個小時後去除率分別為 83%、77%、79%，而在 pH 5 和 pH 7 時則沒有明顯去除效果。有學者指出微米氣泡在酸性條件下，氣泡破裂時會產生氫氧自由基 (Takahashi *et al.*, 2007)。因此推測 Ibuprofen 的去除是因為微米氣泡破裂生成氫氧自由基的關係，而使 Ibuprofen 降解。

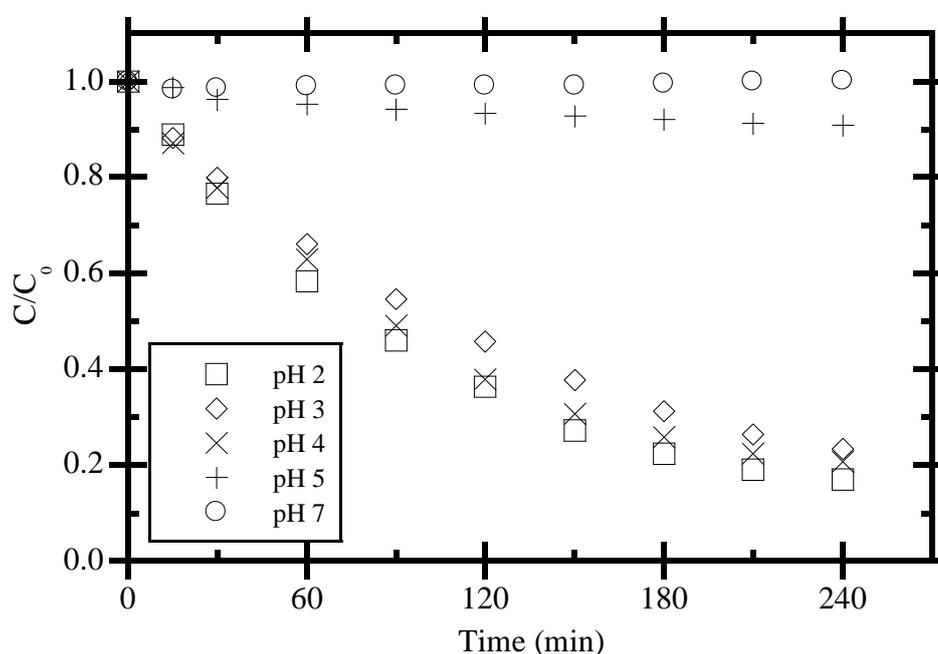


圖 3-3 使用氮氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖 (實驗條件：Ibuprofen 濃度 20 ppm，總體積為 800 mL，微米氣泡機液體流量為 142.9 - 150.0 mL/min，氣體流量 27.0 - 34.6 mL/min)

圖 3-4 為一般散氣盤使用氦氣曝氣去除 Ibuprofen 實驗之濃度隨時間變化結果。從圖中看出實驗在酸性條件下 (pH 2) 經過 240 分鐘之處理後也有明顯的去除率 (75%)，而在 pH 4 之條件下從一開始到 90 分鐘時只有 8% 之去除率，但在 90 分鐘之後開始有明顯下降趨勢，到 240 分鐘時去除了 47%，而 pH 3 卻只有緩緩的下降至 240 分鐘時去除率約 22%。實驗結束後可觀察到部分水樣表面浮著結晶，推測這些結晶體應是 Ibuprofen 從水中析出後於水樣表面形成再結晶。林於 2005 年發表的研究指出 Ibuprofen 於 pH 1.4 時，水中飽和濃度為 36 mg/L，於 pH 6.14 時水中飽和濃度為 6140 mg/L。因此推測 Ibuprofen 的析出應該不是配製水樣時，調整 pH 值導致水樣濃度低於飽和濃度所造成，而是其他原因造成 Ibuprofen 於水樣表面形成再結晶。

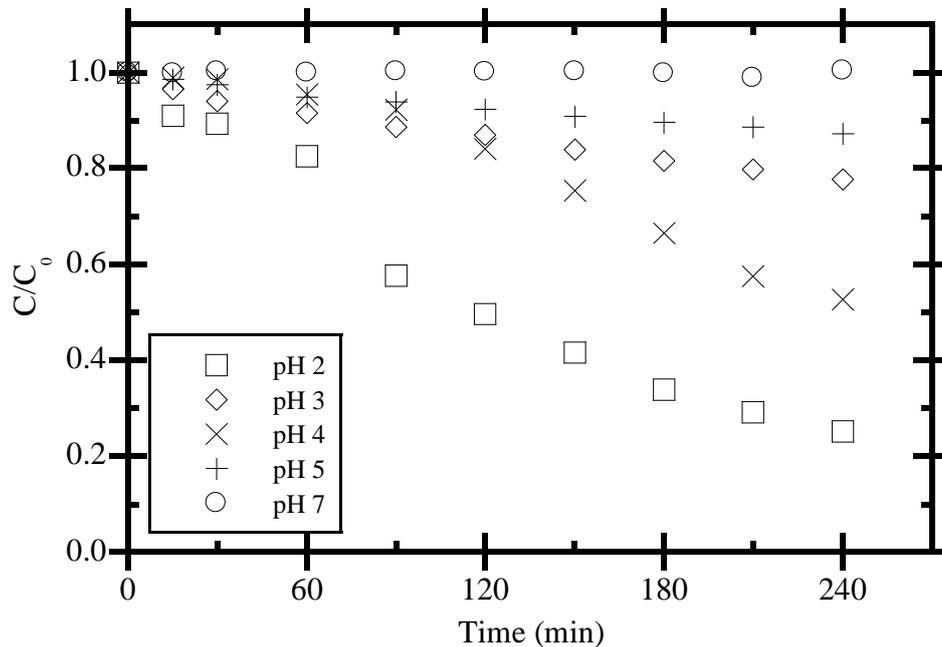


圖 3-4 使用一般散氣盤曝氦氣去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖 (實驗條件：Ibuprofen 濃度 20 ppm，總體積為 800 mL，散氣盤氣體流量 400 mL/min)

3-3 氮氣氣泡去除 Ibuprofen 之實驗

此部分實驗係將氣體更換為氮氣，試著提供一個低溶氧的環境，並使用微米氣泡產生機將氮氣轉為氮氣微米氣泡來去除水樣中 Ibuprofen，Ibuprofen 初始濃度為 20 ppm，反應總體積為 800 mL。圖 3-5 為以氮氣微米氣泡去除 Ibuprofen 實驗時其濃度隨時間變化之結果。圖中在酸性條件下 (pH 3) 有較明顯的效果，經過 90 分鐘處理後可以去除 63%，之後便開始呈現緩慢的下降，最終可去除 72%。而 pH 1、pH 2 和 pH 4 的去除率分別為 30%、42%、31%。pH 5 反應結果與氮氣微米氣泡相似只有些微去除，去除率只有 14%。而在中性條件下 pH 7 時，氮氣微米氣泡則完全沒有去除效果。

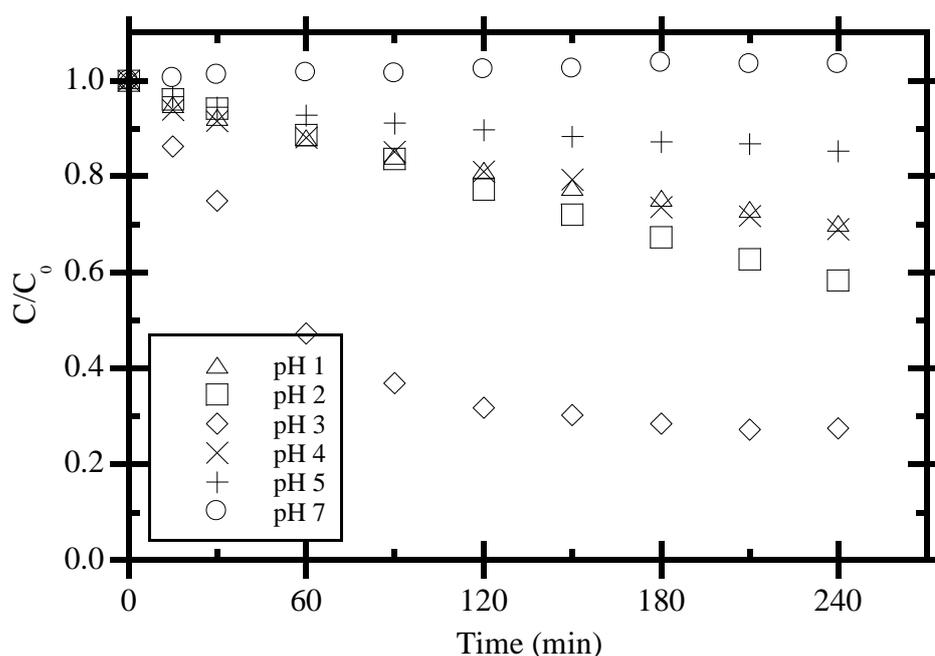


圖 3-5 使用氮氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖 (實驗條件：Ibuprofen 濃度 20 ppm，總體積為 800 mL，微米氣泡機液體流量為 142.9 - 150.0 mL/min，氣體流量 27.0 - 34.6 mL/min)

圖 3-6 為一般散氣盤利用氮氣曝氣去除 Ibuprofen 實驗之濃度隨時間變化結果。從圖中看出使用一般散氣盤在酸性條件下持續曝氮氣的結果相對於圖 3-5 幾乎沒什麼效果，約 2 - 3% 的去除率，只有在 pH 4 時有 10% 之去除效果，而在中性條件下 (pH 7) 仍然沒有效果。由此可看出在酸性條件下曝氮氣具有去除 Ibuprofen 的效果，除了結晶的可能外，也有可能是因為揮發所造成。

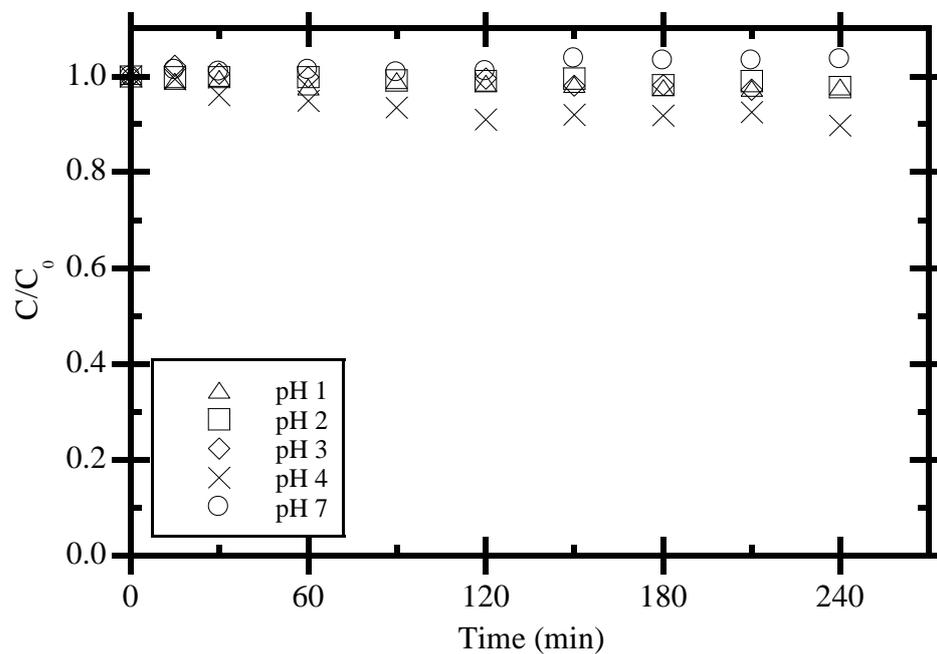


圖 3-6 使用一般散氣盤曝氮氣去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖 (實驗條件：Ibuprofen 濃度 20 ppm，總體積為 800 mL，散氣盤氣體流量 400 mL/min)

3-4 氧氣氣泡去除 Ibuprofen 之實驗

接著將氣體更換成氧氣，試著提供一個飽和溶氧的環境，觀察是否對 Ibuprofen 去除效果有所幫助。圖 3-7 為以氧氣微米氣泡去除 Ibuprofen 實驗之濃度隨時間變化結果。在酸性條件下 pH 1、pH 2、pH 3 和 pH 4 都有不錯的去除效果，去除率分別為 84%、79%、86% 和 76%，pH 5 只有 5% 去除率。而中性條件下 pH 7 則完全沒有去除效果。

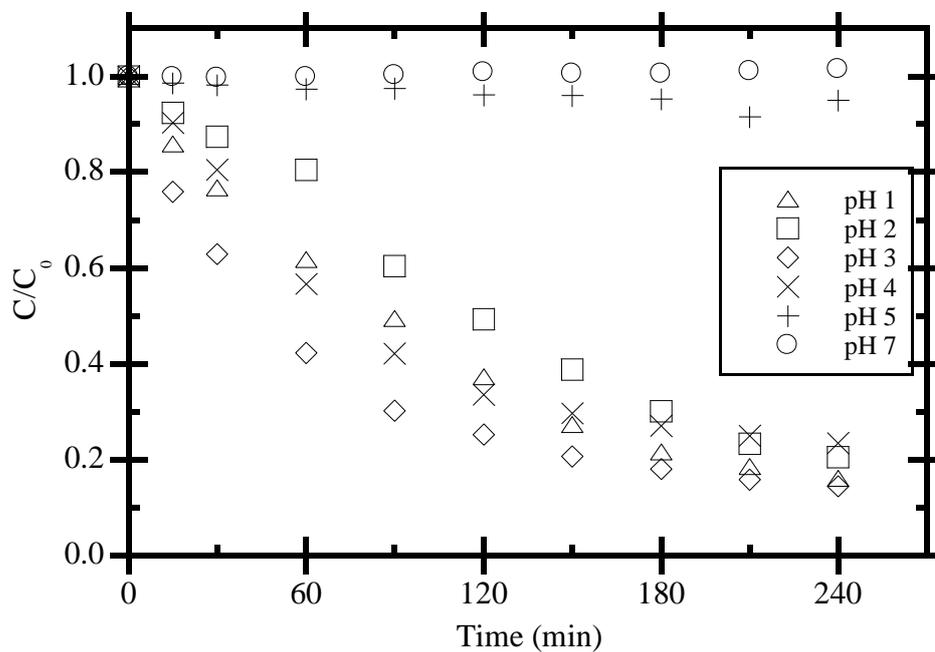


圖 3-7 使用氧氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖（實驗條件：Ibuprofen 濃度 20 ppm，總體積為 800 mL，微米氣泡機液體流量為 142.9 - 150.0 mL/min，氣體流量 27.0 - 34.6 mL/min）

圖 3-8 為一般散氣盤使用氧氣曝氣去除 Ibuprofen 實驗之濃度隨時間變化結果。圖中顯示在酸性環境中使用氧氣曝氣仍然具有去除 Ibuprofen 的效果，pH 2、pH 3、pH4 去除率分別為 58%、23%、40%，pH 5 只有 4% 去除效果。而在中性條件下 pH 7 使用氧氣曝氣則與用氮氣曝氣跟氮氣曝氣一樣，對 Ibuprofen 完全沒有影響。

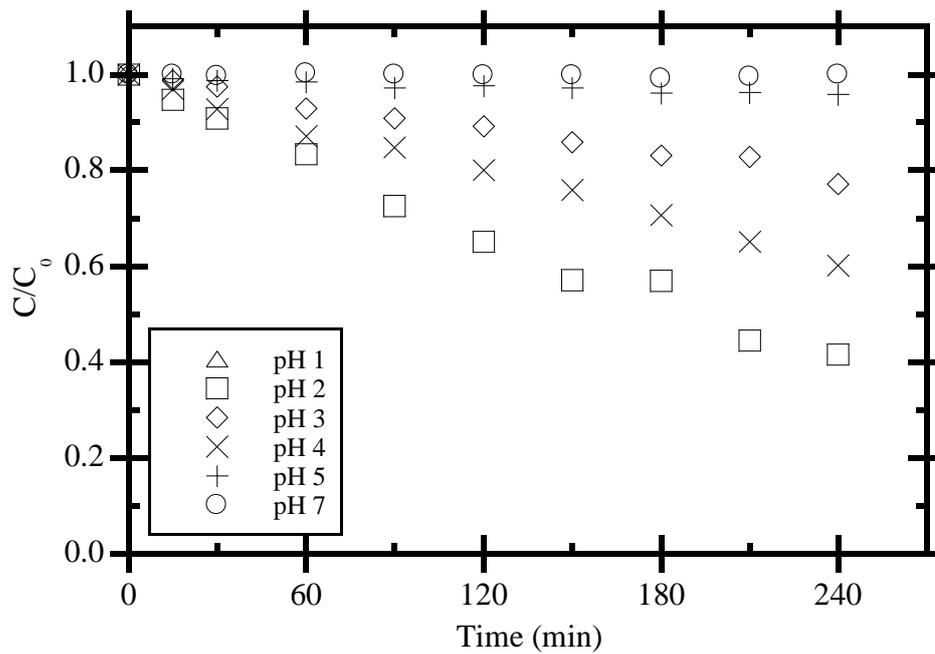


圖 3-8 使用一般散氣盤曝氧氣去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖 (實驗條件：Ibuprofen 濃度 20 ppm，總體積為 800 mL，散氣盤氣體流量 400 mL/min)

3-5 空氣氣泡去除 Ibuprofen 之實驗

接著使用混和氣體空氣來提供微米氣泡機當作氣體來源。圖 3-9 為以空氣微米氣泡去除 Ibuprofen 實驗之濃度隨時間變化結果。圖中反應結果大致與前面幾種氣體相似，在酸性環境中空氣微米氣泡仍然有較佳的去除效率，pH 1 到 pH 4 的 Ibuprofen 去除率分別為 91%、87%、86%、85%，而 pH 5 在 180 分鐘時也有 22% 去除率。在中性條件下空氣微米氣泡對於 Ibuprofen 的去除也沒有效果。

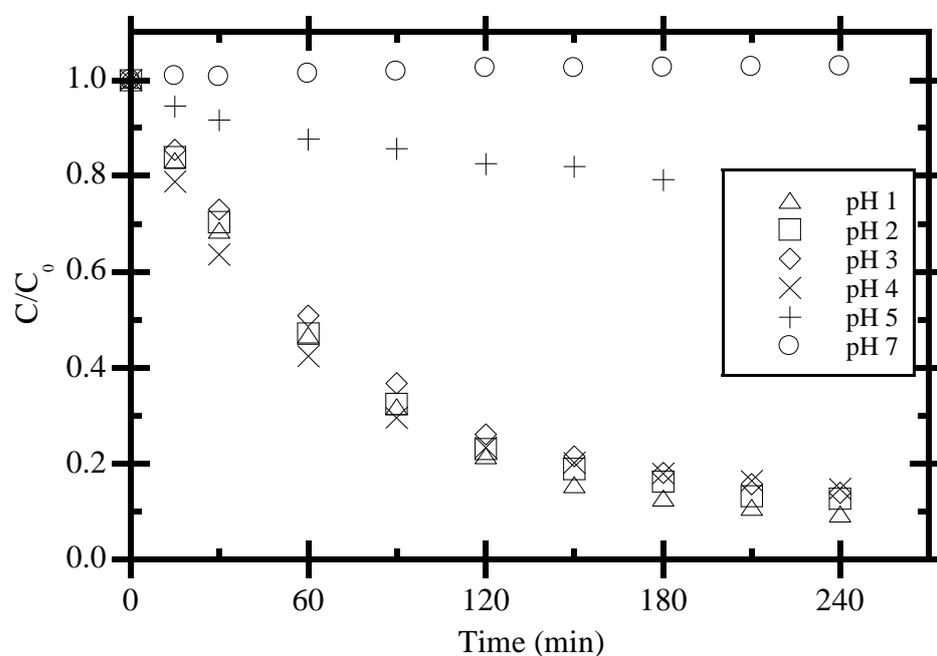


圖 3-9 使用空氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖 (實驗條件：Ibuprofen 濃度 20 ppm，總體積為 800 mL，微米氣泡機液體流量為 142.9 - 150.0 mL/min，氣體流量 27.0 - 34.6 mL/min)

3-6 臭氧氣泡去除 Ibuprofen 之實驗

最後係將氣體更換成具有氧化能力的臭氧，圖 3-10 為以臭氧微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化結果。反應結果如預期的一樣，都有不錯的去除效果，在酸性條件下 (pH 1) Ibuprofen 經過臭氧微米氣泡處理 2 小時後可去除 94%，在鹼性條件下 (pH 10) 也有 72% 去除效果。也可從液相層析圖中看到很多明顯的副產物的波峰產生，如圖 3-19 和圖 3-20 所示。也可從質譜分析圖中看出副產物的生成，如圖 3-26 所示。

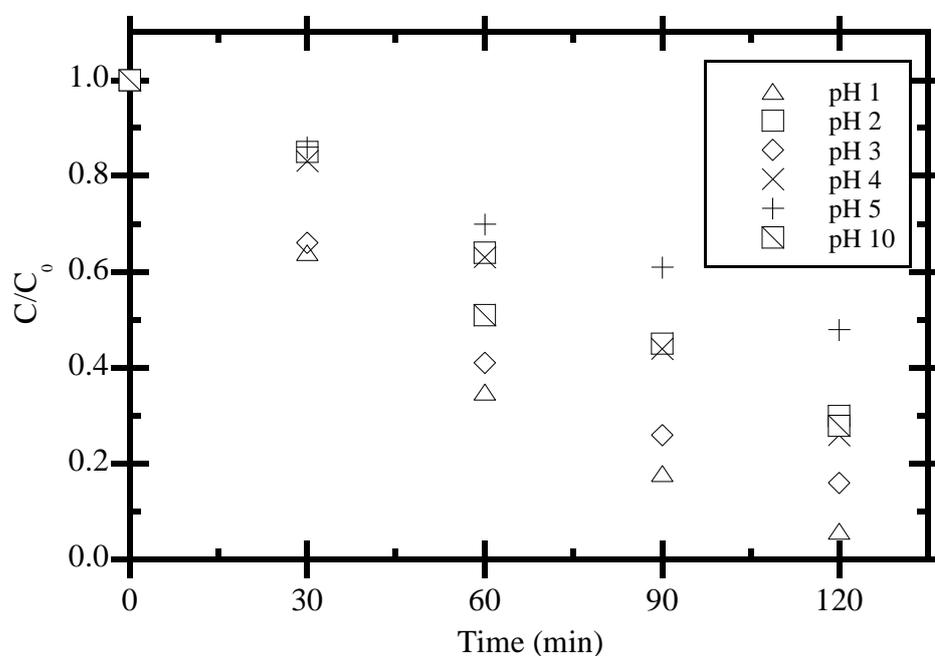


圖 3-10 使用臭氧微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 時其濃度隨時間之變化圖 (實驗條件：Ibuprofen 濃度 20 ppm，總體積為 800 mL，微米氣泡機液體流量為 142.9 - 150.0 mL/min，氣體流量 27.0 - 34.6 mL/min)

3-7 比較微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 之去除率

圖 3-11 為微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 2 之去除率。在酸性條件下不論氮氣、氬氣和氧氣使用微米氣泡處理都有不錯的去除效果，而使用一般散氣盤時氮氣和氧氣也有不錯的效果，唯獨只有氬氣只有 2% 去除率。圖 3-12 為微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 之去除率。隨著 pH 值的增加 Ibuprofen 之去除效率也開始漸漸降低。圖 3-13 為微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 4 之去除率。在 pH 4 時，使用一般散氣盤曝氣去除 Ibuprofen 之效果卻又增加。圖 3-14 為微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 7 之去除率。在 pH 7 時，微米氣泡與一般散氣盤一樣幾乎對 Ibuprofen 完全沒有任何去除效果，微米氣泡也不會產生氫氧自由基，也沒有揮發現象發生。本研究結果顯示微米氣泡在酸性條件下，Ibuprofen 具有良好的去除效果，與文獻中微米氣泡於酸性條件下，氣泡崩解時會產生氫氧自由基達到降解 Phenol 之結果相似。而在中性條件下，本研究的結果與文獻中降解 Phenol 之結果也相似，並沒有明顯的去除效果。

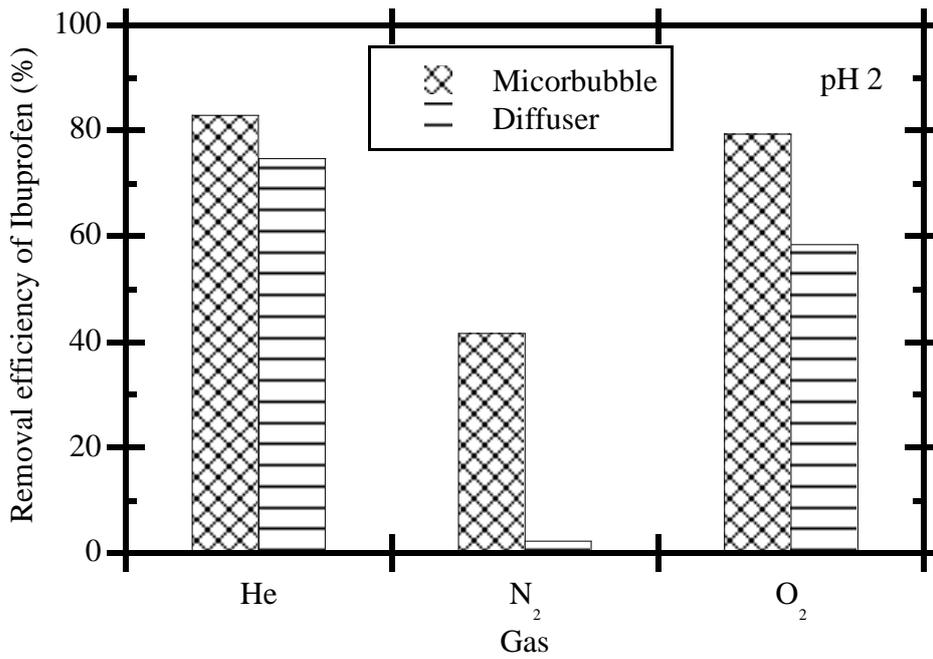


圖 3-11 微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 2 之去除率

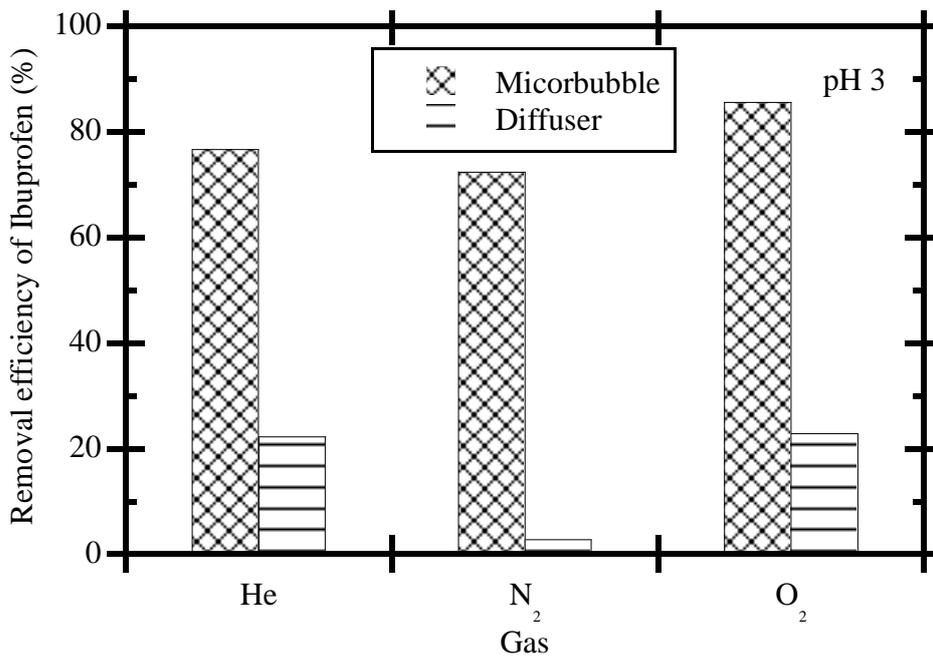


圖 3-12 微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 之去除率

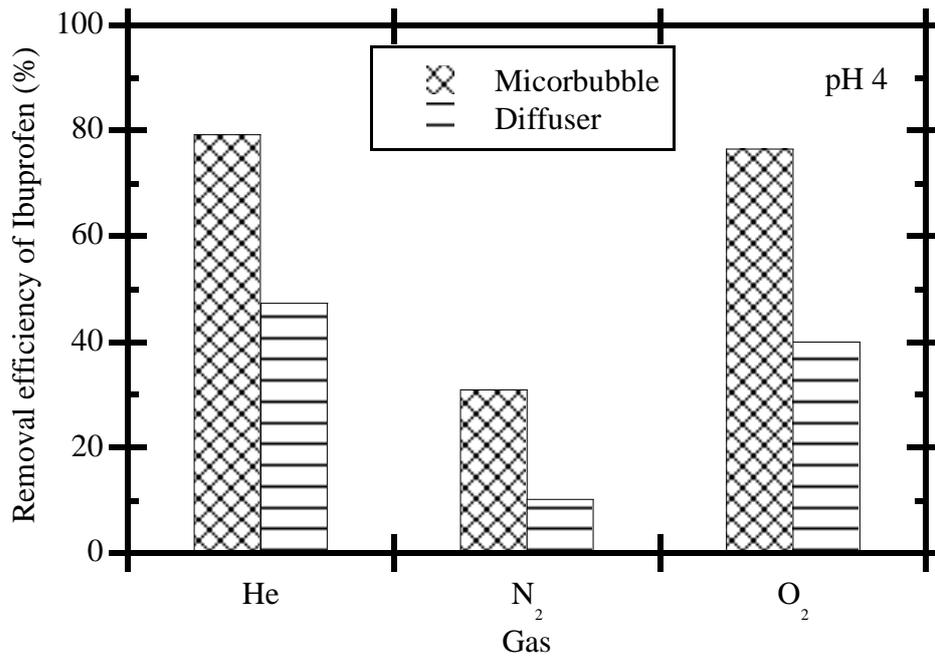


圖 3-13 微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 4 之去除率

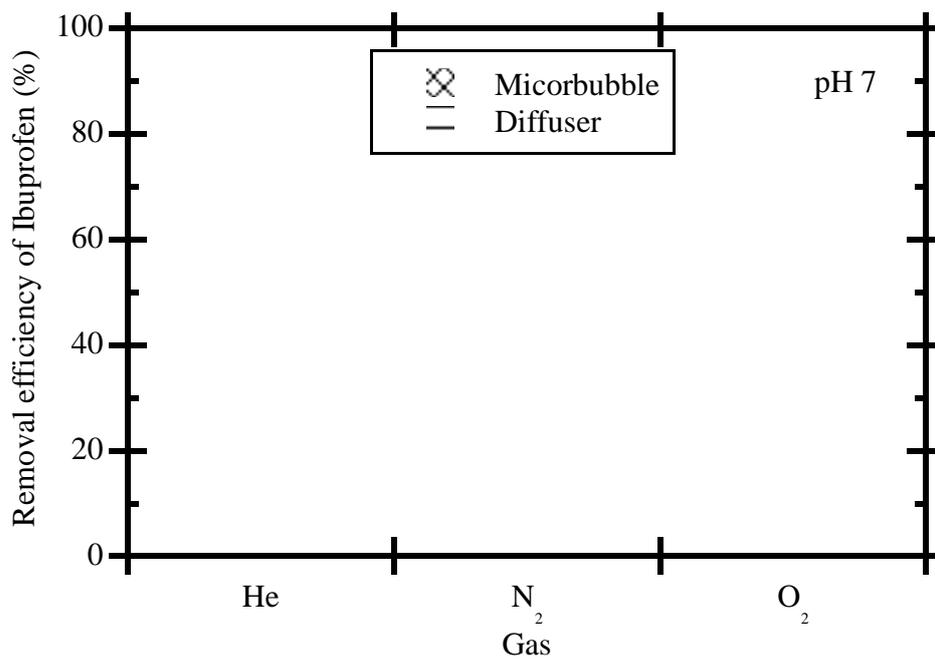


圖 3-14 微米氣泡與一般散氣盤去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 7 之去除率

3-8 氣泡去除 Ibuprofen 之 HPLC 層析圖分析

圖 3-15 為氮氣微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相分析層析圖。圖 3-16 為使用一般散氣盤曝氮氣去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相分析層析圖。圖中分別為初始點 0 分鐘和反應 240 分鐘後之層析層疊圖。從圖 3-15 和圖 3-16 中看出當使用微米氣泡處理 240 分鐘後的樣品於 1.4 分鐘、1.8 分鐘和 2.7 分鐘時有波峰出現，而使用一般散氣盤則沒有明顯的波峰。

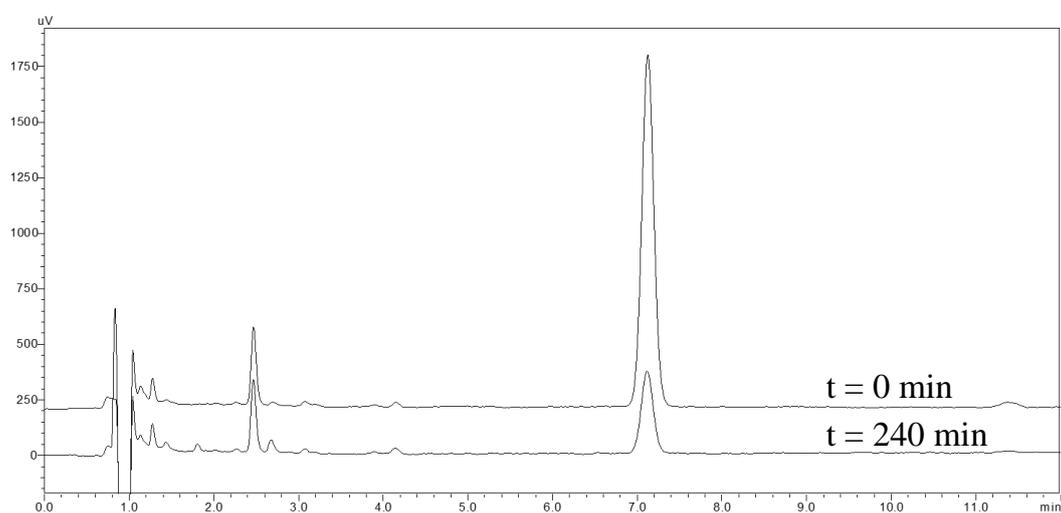


圖 3-15 氮氣微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相分析層析圖

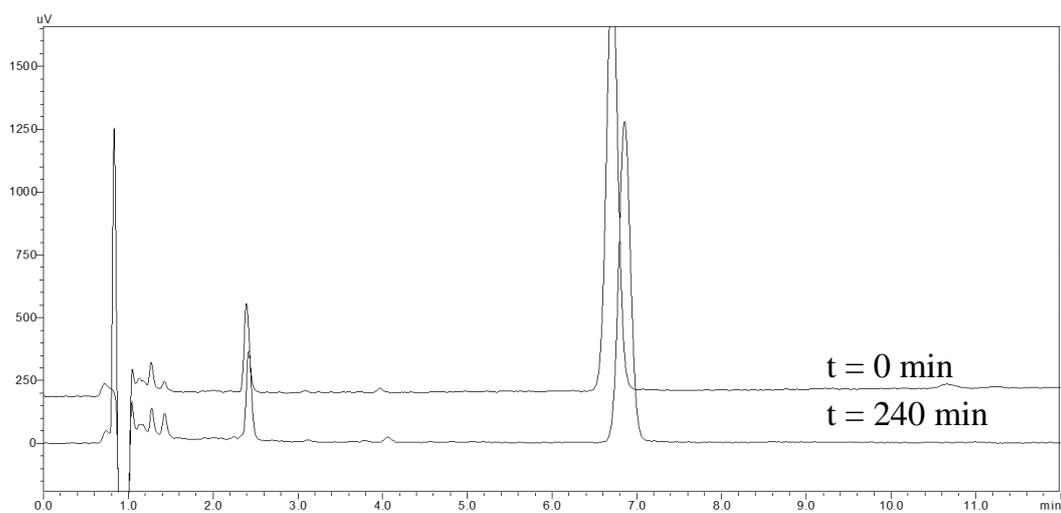


圖 3-16 使用一般散氣盤曝氮氣去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相分析層析圖

圖 3-17 為氧氣微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 條件下之液相層析圖。圖中分別為初始點 0 分鐘和反應 240 分鐘後之層析層疊圖。從圖 3-17 可看出 6.9 分鐘目標污染物 Ibuprofen 的波峰隨時間漸漸變小之外，於 1.4 分鐘、2.1 分鐘、2.8 分鐘和 4.1 分鐘時有副產物生成。圖 3-18 為空氣微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相層析圖。反應經過 240 分鐘後，Ibuprofen 波峰明顯變小，並於 2.56 分鐘時有一隻明顯的副產物波峰生成。

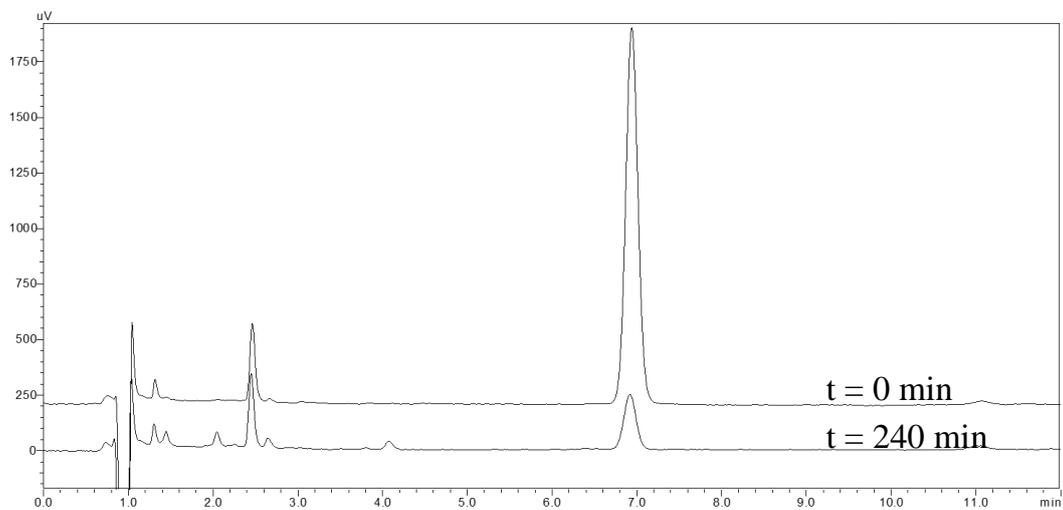


圖 3-17 氧氣微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相層析圖

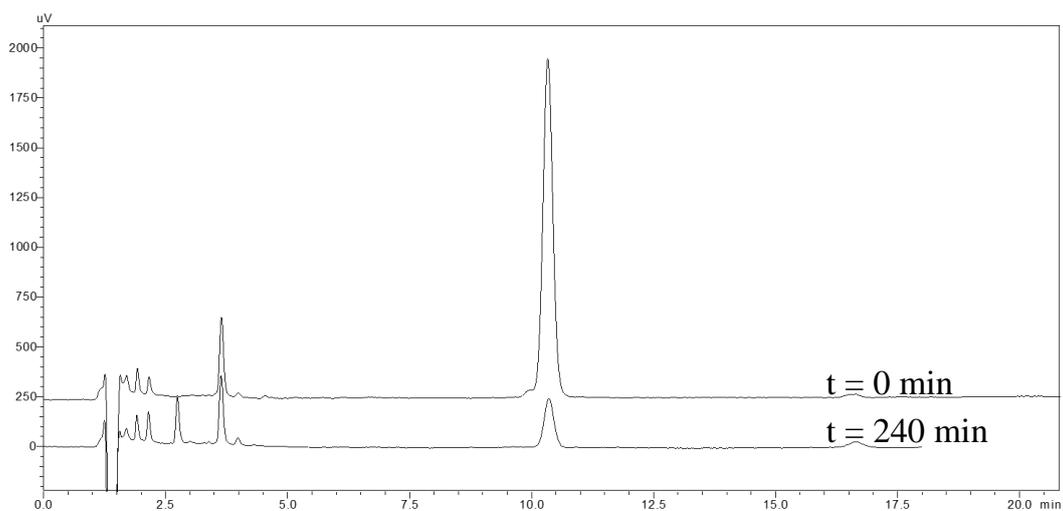


圖 3-18 空氣微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相層析圖

圖 3-19 為使用臭氧微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相層析圖。圖 3-20 為使用臭氧微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 7 時之液相層析圖。圖中分別為初始點 0 分鐘和反應 120 分鐘後之層析層疊圖。由於臭氧於酸性條件下和鹼性條件下有著不同的反應機制，因此副產物的生成也因反應機制不同而生成不同的副產物。

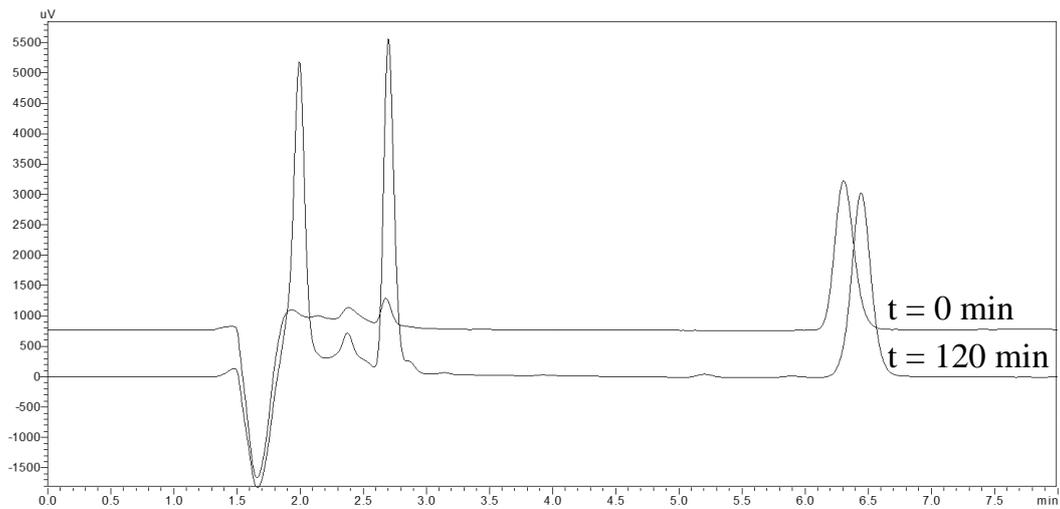


圖 3-19 臭氧微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 3 時之液相層析圖

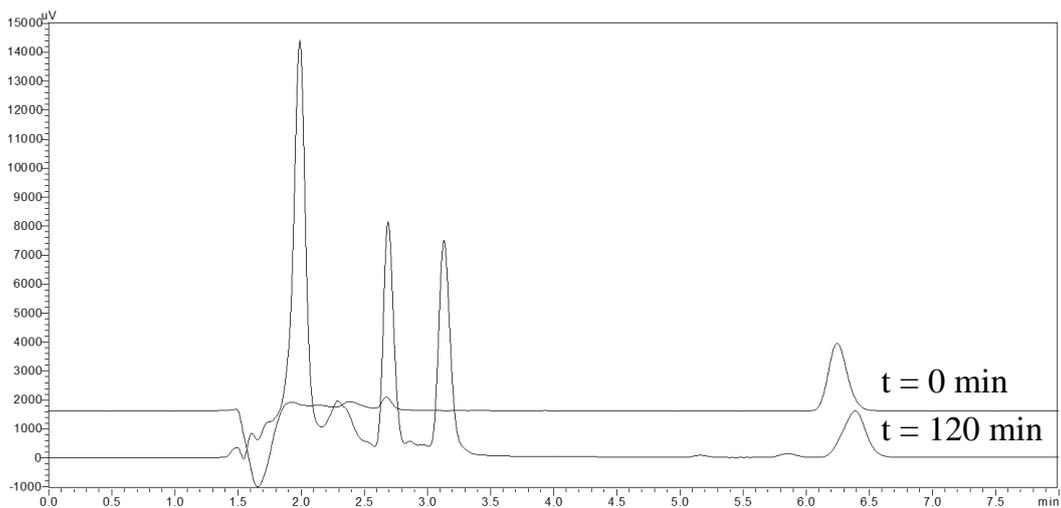


圖 3-20 臭氧微米氣泡去除 Ibuprofen 於 pH 7 時之液相層析圖

3-9 微米氣泡去除 Ibuprofen 之質譜分析圖

圖 3-21 為 Ibuprofen 標準品之質譜分析圖。圖中 204.6 m/z 為本研究的目標污染物 Ibuprofen。圖 3-22 為質譜儀(MS1)背景之質譜分析圖。圖 3-23 為使用氮氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 240 分鐘後之質譜分析圖。★符號為疑似副產物，圖中 Ibuprofen 與背景值相比，可看出 Ibuprofen 訊號有明顯變弱，相對的其他訊號也跟著增加，可看出 68.8 m/z 、92.6 m/z 、126.4 m/z 、226.5 m/z 、240.6 m/z 、268.3 m/z 、328.7 m/z 、420.8 m/z 訊號有變明顯。圖 3-24 為使用氮氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 240 分鐘後之質譜分析圖。圖中 Ibuprofen 訊號幾乎快消失，副產物的訊號也與使用氮氣微米氣泡有所不同，生成 68.8 m/z 、92.6 m/z 、226.5 m/z 、240.6 m/z 、268.3 m/z 、328.7 m/z 、420.76 m/z 。圖 3-25 為使用氧氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 240 分鐘後之質譜分析圖。使用氧氣微米氣泡處理後 Ibuprofen 訊號依然有下降，副產物部分也有產生 68.8 m/z 、92.6 m/z 、226.5 m/z 、268.3 m/z 、328.7 m/z 、420.78 m/z 。圖 3-26 為使用臭氧微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 120 分鐘後之質譜分析圖。經過 120 分鐘臭氧處理後，圖中 Ibuprofen 訊號幾乎消失，副產物的訊號顯得更強，生成 68.8 m/z 、92.6 m/z 、152.4 m/z 、170.4 m/z 、210.3 m/z 、226.5 m/z 、248.5 m/z 、326.3 m/z 、384.2 m/z 。

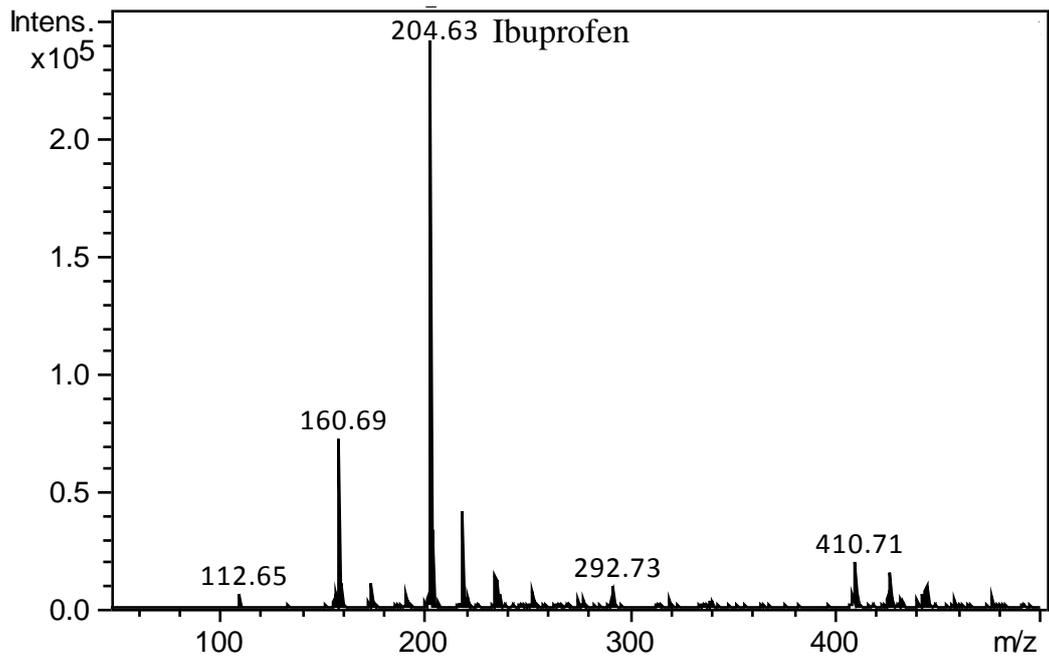


圖 3-21 Ibuprofen 標準品之質譜分析圖

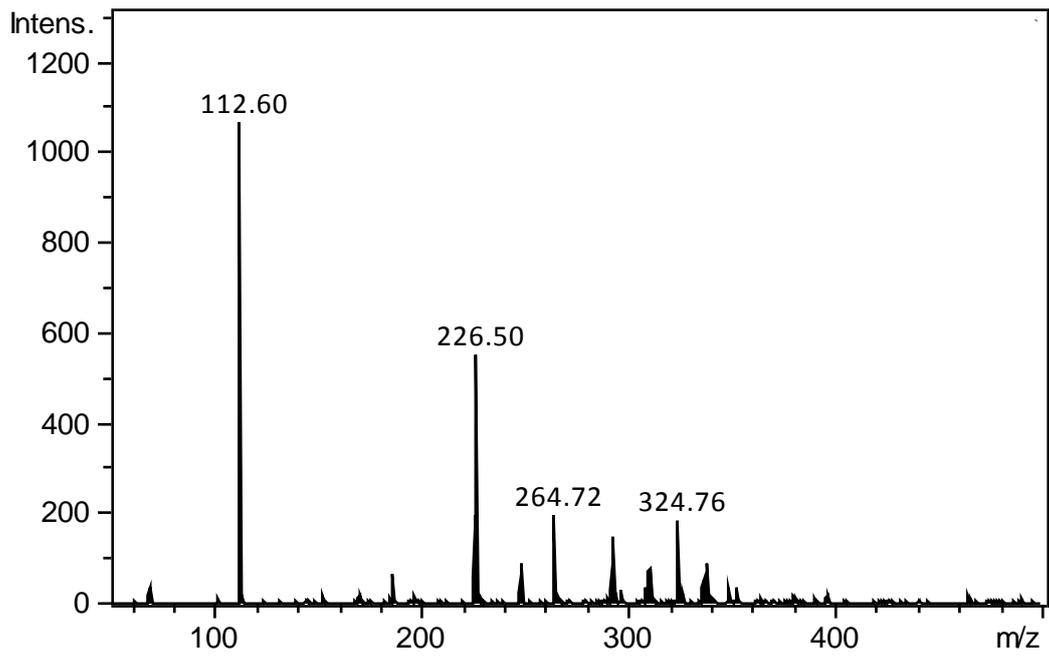


圖 3-22 質譜儀 (MS1) 背景之質譜分析圖

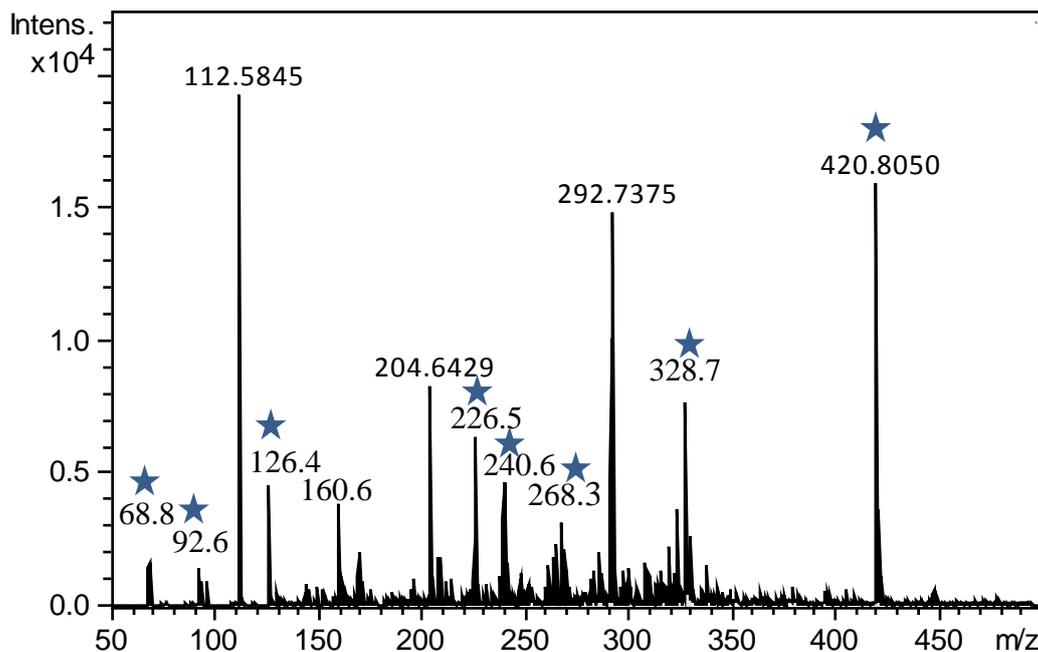


圖 3-23 使用氮氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 240 分鐘後之質譜分析圖 (★符號為疑似副產物)

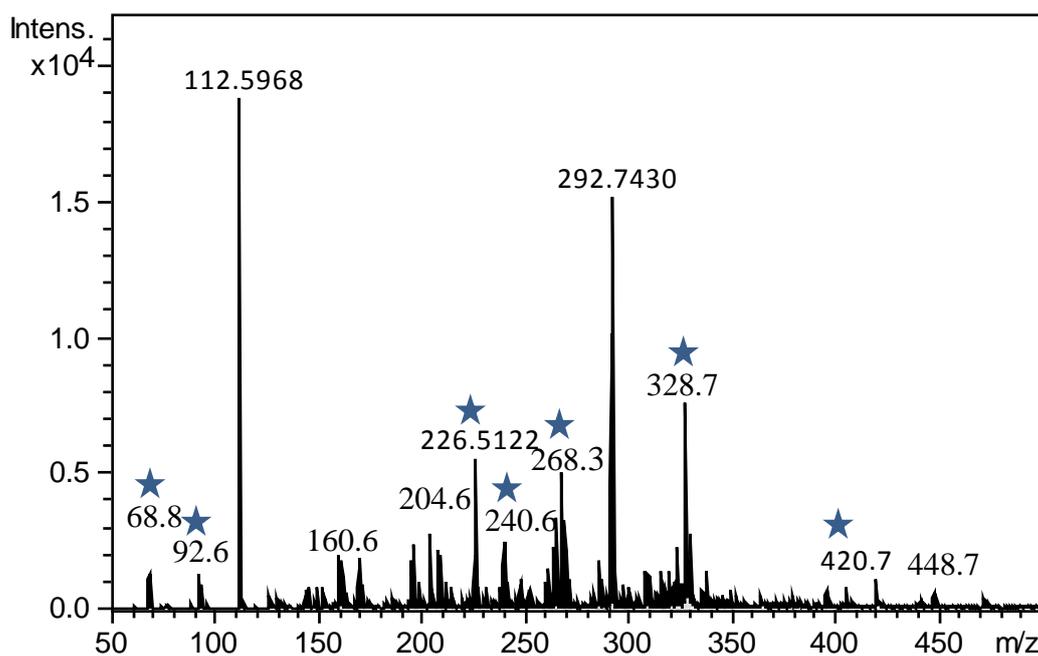


圖 3-24 使用氮氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 240 分鐘後之質譜分析圖 (★符號為疑似副產物)

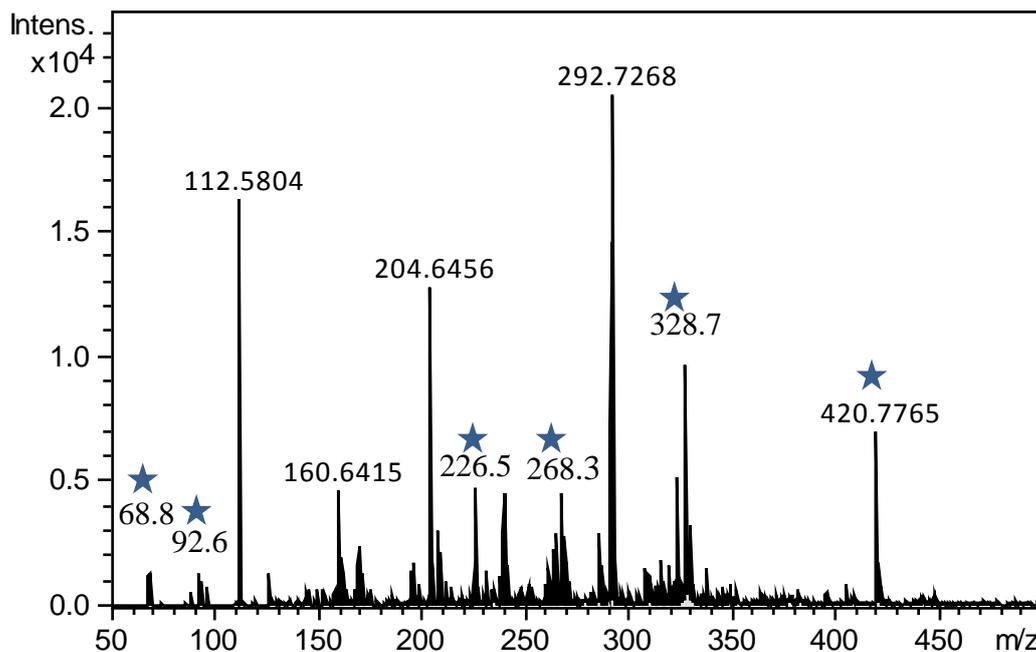


圖 3-25 使用氧氣微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 240 分鐘後之質譜分析圖 (★符號為疑似副產物)

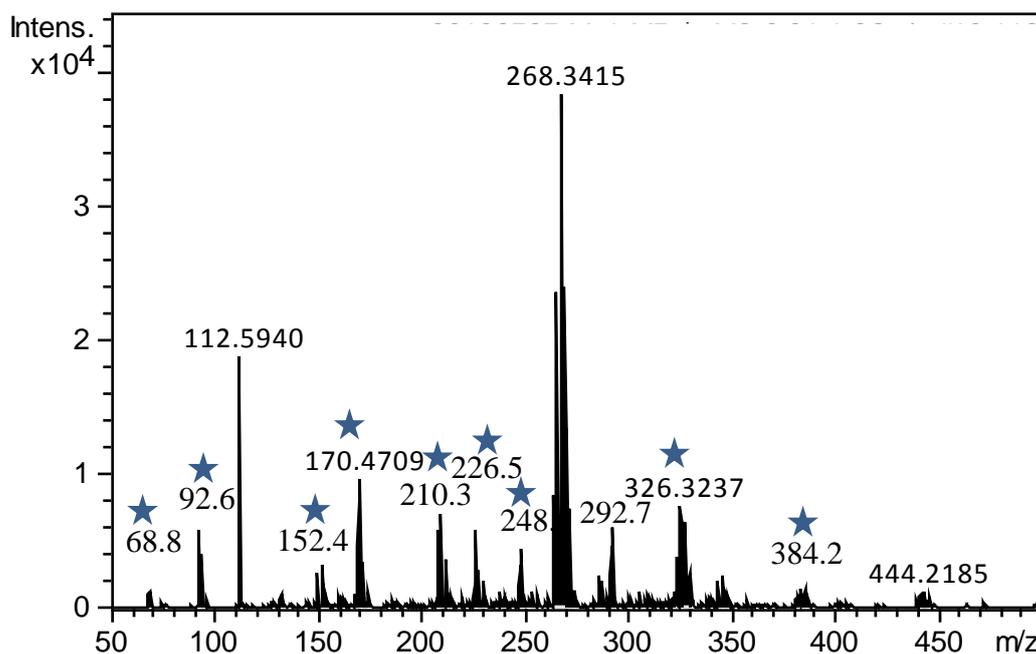


圖 3-26 使用臭氧微米氣泡去除水溶液中 Ibuprofen 於 pH 3 條件下經過 120 分鐘後之質譜分析圖 (★符號為疑似副產物)

第4章 結論與建議

1. 本研究測試微米氣泡於酸性條件下對目標污染物 Ibuprofen 有去除的效果，除了先前提到的揮發和結晶外，可從質譜分析圖上看出副產物的產生，也再次證明微米氣泡崩解能產生氫氧自由基。
2. 微米氣泡粒徑分析目前只針對空氣微米氣泡進行粒徑分析，建議使用其它氣體（He、N₂、O₂、O₃）也個別作氣泡粒徑分析，另外仍需分析使用一般散氣盤時所產生的氣泡粒徑，比較是否因為氣泡粒徑不同造成處理效果之差異，也可知道不同氣泡粒徑所造成的揮發差異。
3. 使用一般散氣盤去除 Ibuprofen 實驗中尚未測試 ORP 的變化，建議測試 ORP 的變化，以確認 Ibuprofen 之去除是否有氧化還原發生或是單純的揮發。
4. 不同氣體分子（He、N₂、O₂、O₃）對 Ibuprofen 去除效果也有所差異，而從質譜分析上也能看出使用不同氣體時，副產物也有所不同。
5. 副產物鑑定部分，目前只能知道大概的分子量大小，想要知道確切的分子結構還需要再做更進一步的作 MS2 或 NMR 的分析。

參考文獻

1. 林郁真、林正芳、徐年，2008，「汗水再生利用技術研究-環境新興污染物水佈調查及評估（1/2）」，經濟部水利署水利規劃試驗所，計畫編號 970030。
2. 許啟詮，2013，「利用褐藻膠固定 Laccase 酵素分解水中新興污染物之研究」，碩士論文，東海大學環境科學與工程學系。
3. 林怡伶，2005，化學修飾雙性幾丁聚醣衍生物及其持水特性研究，國立交通大學材料科學與工程研究所碩士論文，陳三元教授指導。
4. M. Takahashi, 2009, “マイクロバブルおよびナノバブルの基礎と工学的応用”, 産業技術総合研究所, Pages 2-33.
5. B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft, S. E. Jørgensen, 1998, “Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review”, *Chemosphere*, Volume 36, Issue 2, Pages 357-393.
6. H. R. Buser, T. Poiger, M. D. Muller, 1999, “Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater”, *Environmental Science & Technology*, Volume 33, Issue 15, Pages 2529-2535.
7. N. Sabri, K. Hanna, V. Yargeau, 2012, “Chemical oxidation of ibuprofen in the presence of iron species at near neutral pH”, *Science of the Total Environment*, Volumes 427-428, Pages 382-389.
8. M. M. Huber, S. Canonica, G. Y. Park, U. Von Gunten, 2003, “Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes”, *Environmental Science & Technology*, Volume 37, Issue 5, Pages 1016-1024.
9. J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, 2010, “Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 178, Issues 1-3, Pages 202-208.
10. F. Mendez-Arriaga, R. A. Torres-Palma, C. Petrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, 2008, “Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen”, *Water Research*, Volume 42, Issue 16, Pages 4243-4248.
11. F. Mendez-Arriaga, S. Esplugas, J. Gimenez, 2010, “Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton”, *Water Research*, Volume 44, Issue 2, Pages 589-595.

12. I. Ali, P. Singh, H. Y. Aboul-Enein, B. Sharma, 2009, "Chiral Analysis of Ibuprofen Residues in Water and Sediment", *Analytical Letters*, Volume 42, Issue 12, Pages 1747-1760.
13. M. Sumikura, M. Hidaka, H. Murakami, Y. Nobutomo, T. Murakami, 2007, "Ozone Micro-bubble Disinfection Method for Wastewater Reuse System", *Water Science & Technology*, Volume 56, Issue 5, Pages 53-61.
14. M. Takahashi, 2005, " ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface", *The Journal of Physical Chemistry B*, Volume 109, Issue 46, Pages 21858-21864.
15. P. Li, M. Takahashi, K. Chiba, 2009, "Degradation of Phenol by the Collapse of Microbubbles", *Chemosphere*, Volume 75, Issue 10, Pages 1371-1375.
16. R. Parmar, S. K. Majumder, 2013, "Microbubble Generation and Microbubble-aided Transport Process Intensification—A state-of-the-art report", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 64, Pages 79-97.
17. M. Takahashi, K. Chiba, P. Li, 2007, "Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus", *The Journal of Physical Chemistry B*, Volume 111, Issue 6, Pages 1343-1347.
18. APHA, 2005, "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21st ed.)", A. D. Eaton, L. S. Clesceri, E. W. Rice, A. E. Greenberg, M. A. H. Franson (editors), Washington, D.C.: American Public Health Association.