

與過氯酸鹽的戰鬥

一個看似簡單的汙染物去除問題，卻衍生出一連串意想不到的發展，究竟要相信完美的理論所預期的結果，還是堅持讓數據說話？當排除所有的可能之後，真相只有一個！

■ 連興隆

過氯酸鹽是什麼樣的物質？除了知道它與過氯酸（ HClO_4 ）都可在水中完全解離產生過氯酸根離子（ ClO_4^- ），一般環境中過氯酸根離子的量可以代表過氯酸鹽的量外，筆者做為一位環境工程學的教授，為什麼關心過氯酸鹽這物質呢？

原來，已有研究發現，人類若攝取過量的過氯酸鹽會減低甲狀腺素的合成，進而抑制人體吸收碘的能力，影響甲狀腺的正常功能，特別是對甲狀腺功能正在發育中的嬰兒影響最大。甲狀腺素是調節生長、代謝和發育的重要荷爾蒙，甲狀腺素不足會造成體重增加、心跳減緩、水腫、肌肉無力、疲倦等甲狀腺機能不全症候群。

美國環保署於 2001 ~ 2005 年間，檢測了全美 3,865 個公共給水系統的水質，發現其中約有 4.1% 含有過氯酸鹽，散布在全美的 26 個州。這份公共給水系統的檢測範圍，涵蓋超過全美 80% 以上的人口。由於上述健康上的疑慮，如何去除水中的過氯酸鹽成了不得不重視的議題。

過氯酸鹽又是如何進入了人們的飲用水系統



美麗絢爛的煙火背後有複雜的環境汙染問題

煙火是環境中過氯酸鹽的來源之一，原因是過氯酸銨是用來當作火箭的推進燃料，而沖天炮、煙火之類的爆炸物，就像個小火箭似的，也填充了少量的過氯酸鹽。

中，成為令人憂心的污染物呢？有一份研究報告特別吸引了筆者的注意，它提到當美國國慶日之後，研究員所在的溫特史密斯公園（Wintersmith Park, Ada, Oklahoma）內的湖泊（Ada City Lake）水質中，過氯酸鹽的含量由原有背景濃度的 $0.043 \mu\text{g} / \text{L}$ 提高到 $44.2 \mu\text{g} / \text{L}$ ，整整超過 1,000 倍！原因出在什麼地方呢？

原來這是國慶日的煙火秀所造成的後遺症。當地居民為慶祝美國國慶，總會於 7 月 4 日在溫特史密斯公園施放煙火，灰燼無可避免地掉落到湖裡。這公園對筆者有特別的意義，因為筆者與家人曾在公園附近住過近 2 年的時光，帶著襁褓中及就讀幼稚園的小兒欣賞過當地施放的璀璨煙火，以及和美國環保署的同事一起研究類似的污染議題。

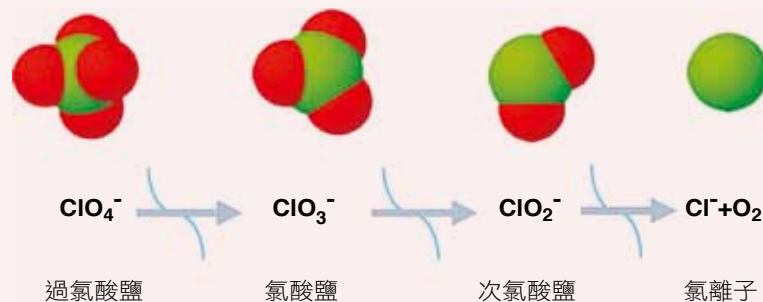
煙火是環境中過氯酸鹽的來源之一，原因是過氯酸銨是用來當作火箭的推進燃料，而沖天炮、煙火之類的爆炸物，就像個小火箭似的，也填充了少量的過氯酸鹽。回歸到物質的化學本質上，過氯酸鹽中氯的氧化數是 +7，是氯原子的最高氧化態，

我們熟知的鹽酸中氯的氧化數是 -1，是最低的氧化態。換句話說，過氯酸鹽是很強的氧化劑，而氧化劑是燃燒現象必備的條件之一。

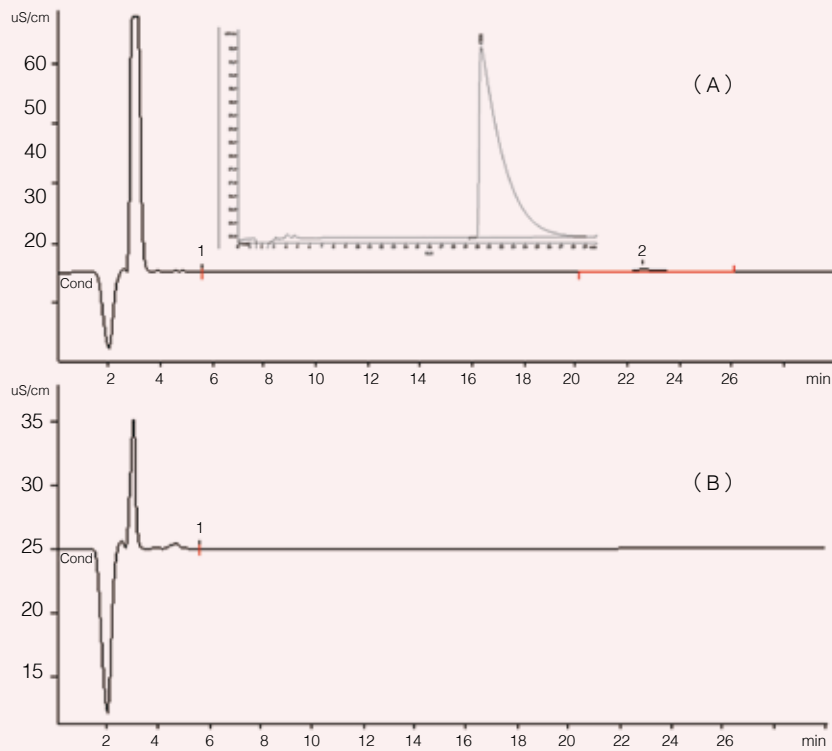
一般情況下，火災中常會聽到風勢助長災情，原因之一便是風勢提供了更多新鮮的氧氣。空氣中的氧氣是氧化劑，使燃燒可以進行，但能力不夠，因為氧氣僅是溫和的氧化劑，不足以把火箭送上太空。過氯酸鹽便不同了，它是很強的氧化劑，這可以從氯的氧化數變化，由最高氧化態的 +7 降到 -1 便可以得知。至於一般的燃燒過程中，氧的氧化數僅由 0 降至燃燒產物二氧化碳的 -2。

筆者為了研究如何有效地去除水中的過氯酸鹽，透過理論的分析，經由實驗的反覆驗證，歷經腸枯思竭的沮喪與靈光乍現的甦醒，徹徹底底地與過氯酸鹽展開一場科學的思辯之戰。由於過氯酸鹽是強氧化劑，很直覺地認為它應該可以利用氧化還原反應的原理，輕易地被還原劑處理成無害的氯離子：

一個簡單而環境友善的還原劑是零價



過氯酸鹽還原降解過程中的產物與氯的氧化數變化情形



離子層析圖譜 (A) 過氯酸鹽在與零價鋁反應前的圖譜，小圖是過氯酸鹽波峰的放大圖，時間 3 分鐘的波峰是氯離子的訊號。(B) 過氯酸鹽與零價鋁反應 24 小時後的圖譜，過氯酸鹽訊號的波峰消失，氯離子訊號的波峰變小。

鐵金屬 (Fe^0)，透過鐵的氧化腐蝕作用，零價鐵可提供電子給需要電子的反應系統，例如，要把含氯有機汙染物四氯化碳還原成無害的甲烷，需要接受電子。

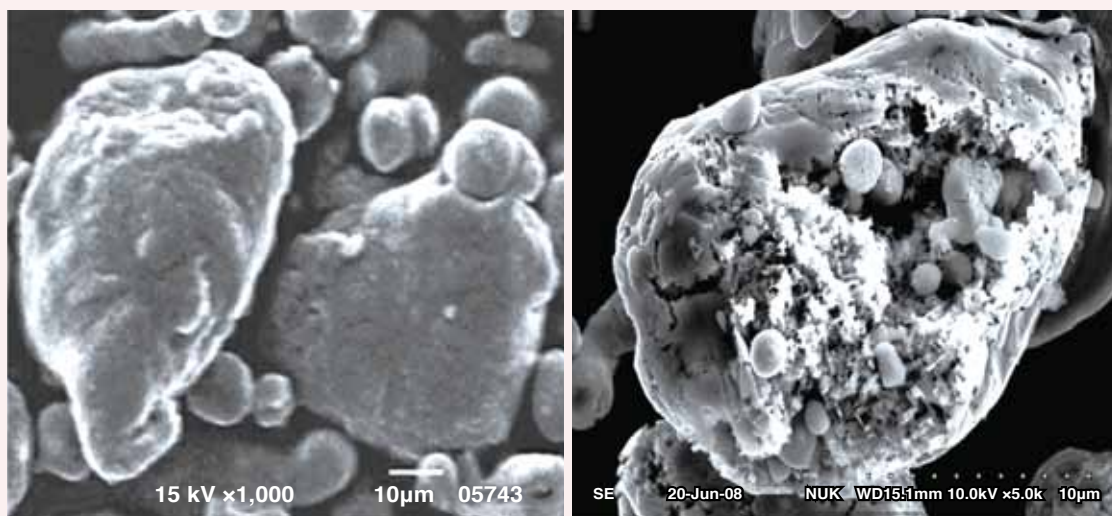
零價鐵扮演提供電子的角色，可以有效地分解四氯化碳。然而，利用零價鐵來還原過氯酸鹽卻不如想像中容易。研究發現，除非使用很高的劑量 ($1,250 \text{ g/L}$) 或在高溫 (攝氏 200 度) 環境下，零價鐵才有辦法分解過氯酸鹽，這是由於反應的能量障礙很高的關係。

零價鐵是溫和的還原劑，當它的還原能力不足以在常溫條件下還原過氯酸鹽時，筆者直覺地想到使用強力的還原劑—零價鋁金屬 (Al^0)。零價鐵的還原電位是 0.44V ，零價鋁則高達 1.67V ，顯然比鐵更容易提供電子，也更有機會把過氯酸鹽還原成氯離子。

於是，初步根據熱力學理論，利用零價鋁去除過氯酸鹽的實驗很快地展開了。就像兩軍對陣一般，筆者的實驗室購入了最新的離子層析儀，還有腦袋聰敏訓練有素的研究生，一字排開軍容壯盛地面對過氯酸鹽所布下的重重障礙的挑戰。

很快地，就取得令人振奮的結果，過氯酸鹽在零價鋁的反應系統中，短時間內就在反應器中消失，反應所需時間僅 24 小時，較零價鐵所需的 2 個星期明顯縮短。同時，使用零價鋁的劑量只需 $5\sim 30 \text{ g/L}$ ，遠低於零價鐵的用量。這樣的勝利讓筆者的研究團隊犯了兵家大忌，低估了過氯酸鹽的強大戰力。

一切看似美好而順利。過氯酸鹽消失了，汙染物去除了，使用的去汙劑零價鋁的用量很合理，反應所需的時間更是文獻中相關研究表現最好的。只是在這一切的



（左）沒有處理的零價鋁金屬電子顯微鏡圖；（右）經過鹽酸處理後的零價鋁金屬電子顯微鏡圖，明顯看到表面的破壞現象。

美好中，似乎像拼圖缺了一角般，總覺得不太對勁，仔細想想發現是產物的問題。過氯酸鹽還原後應該生成無害的氯離子，但在筆者的研究中僅看到過氯酸鹽不見了，卻找不到預期中的產物氯離子。

在過氯酸鹽的離子層析圖譜中，不顯眼的波峰是過氯酸鹽的波峰，出現在圖譜上的分析時間約 22 分鐘的位置，在 3 分鐘位置的顯著波峰是氯離子的波峰。經過 24 小時反應之後的離子層析圖譜中，過氯酸鹽的波峰完全看不到了，氯離子的波峰也明顯變小了。這樣的結果非常令人困惑，因為過氯酸鹽若被還原生成氯離子而消失，圖譜上的氯離子波峰應該變大而非變小，是什麼原因造成這樣的結果呢？

要回答這問題前，還有一個問題須先解決，那就是反應進行前，水中氯離子的背景濃度就已經很高了（約 60 mg /L），這會使濃度較低的過氯酸鹽轉化成的氯離子無法明確地定量。而水中氯離子的背景濃度高的原因，是因為在處理零價鋁的過

程中，會加入濃鹽酸酸洗以去除零價鋁表面鈍化的氧化鋁層，在電子顯微鏡圖像中可以觀察到零價鋁金屬酸洗前後的表面差異。

由於鹽酸的處理是不可避免的程序，想透過分析水中的氯離子濃度，來斷定過氯酸鹽還原成氯離子似乎是很困難的，除非使用放射性同位素技術。

過氯酸鹽被去除了，但卻像人間蒸發一樣，找不到一點痕跡，連預期中應該出現的產物氯離子，濃度不但沒有增加反而減少。在研究中，單單僅以污染物的消失來斷定反應發生的過程是非常危險的。以過氯酸鹽而言，除非能找到氯離子生成的確切證據，否則貿然認定過氯酸鹽的消失是被零價鋁還原分解，恐有武斷之嫌，是非常危險的判斷。只是這樣的判斷有著完美的理論支撐著，讓人不得不往這理論靠攏，就像是包裹著糖衣的毒藥，或像是敵方所設下的陷阱。

筆者的研究團隊就像陷入泥沼的軍隊，困在找不到氯離子的痛苦中，卻又看

到過氯酸鹽神奇地在系統中消失，有著完美的技術成果，讓人迫不及待地想把這領先國際的結果發表在學術期刊上。

過氯酸鹽在系統中消失了，除了被零價鋁還原成氯離子外，還有其他可能性存在嗎？筆者試著回到最根本的問題去思考這個研究。就像推理卡通裡名偵探柯南的名言：「不管任何事件，真相只有一個！」雖然無法斷定過氯酸鹽還原成氯離子，但只要能排除其他所有的可能，剩下的那一個必然是問題的答案了。因此，還有其他的可能性嗎？答案是：吸附作用。

物質從一個系統中消失，不必然是化學反應的結果，可能只是吸附在其他物質的表面上，以至於從原有存在的環境（如水溶液）中消失。只是這樣的答案不夠「炫」，如果零價鋁只是在表面吸附了過氯酸鹽而不是把它分解，這零價鋁的技術似乎就不那麼「威」了。

或許是潛意識的作祟，也或許是對零價鋁金屬還原脫氯能力的過度自信，打從一開始筆者就排斥這種可能性。只是呈現在筆者面前的實驗數據，就像前方探子不斷回報的軍情一般，都迫使筆者不得不面對吸附作用的可能性。不想全軍覆沒，只有面對事實，重新判斷。

經過一段時間的文獻回顧後，發現過氯酸鹽會被某些物質的表面吸附，也可被硫酸根離子取代而達到脫附的效果。於是，當一切回到原點之後，重複了不知已經做了多少次的實驗步驟。很快地在一天的反應時間過後，看到過氯酸鹽沒有意外地再度消失在離子層析圖譜中，當然，氯離子的波峰也沒有意外地變小了。接下來，檢驗真理的一刻到來，緩緩地在反應系統中

加入可能具脫附作用的硫酸鎂溶液，等待離子層析圖譜提供最後的答案。

如果過氯酸鹽只是吸附在零價鋁金屬的表面上，脫附劑會使它離開表面再度回到水中，而被離子層析圖譜捕捉；如果過氯酸鹽不是吸附在零價鋁金屬的表面上，那麼，這場戰鬥將不會輕易地就這樣善了。約莫 10 個小時的等待，當離子層析圖譜再度顯示過氯酸鹽的波峰顯著增大，氯離子的波峰也回復到背景值的大小時，所有的人都鬆了一口氣，這場戰鬥終於看到了終點。

踏著輕快的步伐離開研究室，沒有太多勝利的喜悅，只有發掘真相後的滿足。將近兩年的研究終於看到了事情的真相，雖然不是一開始所期待的還原降解反應，但堅持讓數據說話，使得筆者不致被主觀的期待所矇蔽，而能看到事情的更深層，這不正是研究最吸引人的地方嗎？事後，筆者常常在想，難道真的沒有辦法利用還原降解的方式，快速有效地處理過氯酸鹽的問題嗎？或許，在不久的將來，根據動力學理論、更新的研究，以及更好的催化反應系統，這個問題會找到屬於它的答案。

後記：本文所提到的研究內容最後發表在 2010 年 *Chemosphere* 期刊第 80 期 888-893，論文題目：Perchlorate removal by acidified zero-valent aluminum and aluminum hydroxide。後續研究發現，過氯酸鹽是吸附在零價鋁氧化後所形成的氫氧化鋁表面。

連興隆

高雄大學土木與環境工程學系
