2022 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 200006

参展科別 環境工程

作品名稱 以磁性 Fe₃O₄ 分離微塑膠的成效與機制探討

得獎獎項

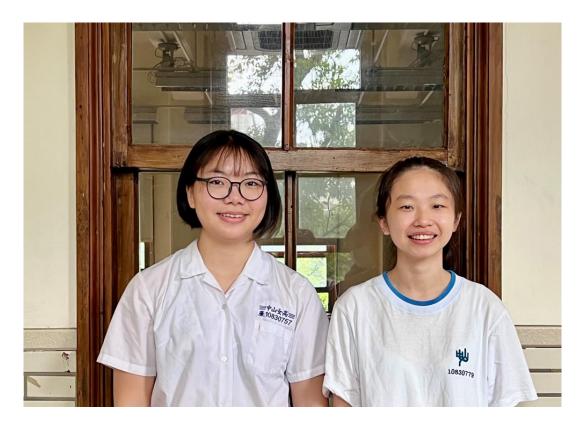
就讀學校 臺北市立中山女子高級中學

指導教師 胡景堯、曹雅萍

作者姓名 王柏翎、鄭伊芸

關鍵詞 微塑膠、回收、鐵磁流體

作者簡介



我們是中山女高數理資優班三年級的學生——王柏翎、鄭伊芸。我們的研究主題是以磁性 Fe₃O₄ 分離微塑膠的成效與機制探討。在進行這項研究的過程中,我們曾經一整天從早到晚待在實驗室,只為了能在一天內有效率的達成預定的實驗進度。從一開始只在學校做實驗,到後來到校外找教授幫忙,過程中成長了不少、學習到許多相關的知識和實作技能。很開心我們的研究能受到評審們的青睐,我們會繼續努力。

摘要

微塑膠因為其密度小、表面積大之特性可吸附有害物質,並傳播至各地,而對人體和環境造成危害,故回收微塑膠是科學家研究的重要主題。本實驗發現:在中性 50 mL 水樣品中回收以砂紙磨製的微塑膠時,加入 0.050 克的 Fe3O4 和 1~2 mL 乙酸乙酯或正己烷後,微塑膠、有機溶劑和 Fe3O4 可互相吸附,再用磁鐵將三者同時吸出而與水分離,可達到清除微塑膠的效果,不同微塑膠(PP、PET、HDPE 和 PETG)的清除效果皆可高於 89%以上。

而在中性的 50 mL 水樣品中,回收較大顆粒之微塑膠(顆粒大小介於 0.500 mm~2.380 mm) 時,加入微塑膠 0.5 克、水 50 mL、0.5 克 Fe₃O₄和不等量正己烷時,會有不同回收效果,但普遍以不加入正己烷,微塑膠(PP、HDPE、LDPE 和 PS)回收效果最佳,皆約 85%以上。

推測此清除機制為微塑膠可吸附有機溶劑,有機溶劑可吸附 Fe₃O₄,三者混合後即可用磁鐵以磁力將此混合物和水樣分離,達到清除微塑膠的效果。但當為塑膠顆粒較大、重量較大時,則會停留在有機層中,反而難以用磁鐵分開,故以 Fe₃O₄即可達到回收微塑膠的效果。

Abstract

Because of its small density and large surface area, microplastic can adsorb harmful substances and spread all over the world, causing harm to human body and the environment, therefore, the recovery of microplastic is an important topic of scientific research. In this experiment, it was found that after adding 0.050 g of Fe₃O₄ and 1~2 mL of ethyl acetate or hexane to neutral 50 mL of water sample to recover microplastics made by sandpaper, microplastics, organic solvents and Fe₃O₄ could be adsorbed to each other, and then a magnet could be used to absorb all three at the same time and separate them from water to achieve the effect of microplastics removal. The removal effect of different microplastics (PP, PET, HDPE and PETG) can be more than 89%.

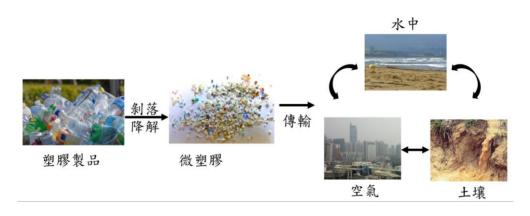
In a neutral 50 mL water sample, the recovery effect of microplastics (particle size between 0.500 mm~2.380 mm) was different when adding 0.5 g of microplastics, 50 mL of water, 0.5 g of Fe₃O₄ and different amounts of hexane, but generally the best recovery effect was achieved for microplastics (PP, HDPE, LDPE and PS) without adding hexane. The recovery effect was about 85% or more.

It is presumed that the removal mechanism is that microplastics can adsorb organic solvents, and organic solvents can adsorb Fe₃O₄, and the mixture of the three can be separated from the water sample by magnetic force to achieve the effect of removing microplastics. However, when the plastic particles are larger and heavier, they will stay in the organic layer and are difficult to be separated by the magnet, so Fe₃O₄ can be used to achieve the effect of microplastic recovery.

壹、前言

一、研究動機

自 1950 年以來,為改善人類生活,全球塑膠產量高度增加,2015 年達到近 3.81 億噸。 微塑膠是指尺寸小於 5 毫米的塑膠,源於釋放到生態系統中的許多類型的塑膠製品的剝落和 降解,以及廠商加進清潔用品、化妝品中的微塑膠。由於微塑膠的結構不易分解且容易藉由 風或水流運輸,在海洋沉積物、城市、自來水、大氣甚至是高山和南北極之冰層都有發現微 塑膠的報導,顯見其足跡已遍佈於各地中,並使微塑膠成為生物學家和環境學家高度關注的 問題。



圖一 環境中微塑膠形成過程

微塑膠造成的主要問題是由於微塑膠具有極大的高表面積/體積比和表面的疏水性,所以極易吸附和攜帶持久性有機污染物,如多氣聯苯(PCB)、二氯二苯三氯乙烷(DDT)和多芳香族多環芳烴(PAH),有機物將藉此被大幅濃縮,而後可能會進入生物體並釋放出此有毒物質。我們也進行了微塑膠吸附有機色素實驗,由實驗結果亦可以發現,將不同的色素滴在微塑膠上,水溶性色素難以附著在為塑膠上,但黃色、紅色和藍色等油溶性色素對微塑膠則有極大吸附力,使微塑膠表面產生明顯的變色(表一)。

此外,微型塑膠含有大量的化學添加劑,如雙酚A、鄰苯二甲酸鹽和多溴二苯醚,這些物質在原始塑膠合成過程中被用來提高可塑性。這些添加劑若是進入人體則會影響內分泌,而對人體產生傷害。

而更值得大家注意的是,除了可能經由食物不慎攝食微塑膠外,一般的使用水也可能會有微塑膠的存在。比較大的塑膠顆粒在廢水處理過程中會被有效的去除,但而微塑膠因體積、密度小,在通過污水處理廠的過濾設備時,會浮於污水上層而難以利用凝凝沈澱法將其成功從污水中過濾,因而流入溪流、大海與民生用自來水中,並逐漸累積。故尋找有效的策略,以減少環境中微塑膠的存在,並將環境中存在的微塑膠移除,是一個迫在眉睫的問題。

表一 以微塑膠吸附有機物效果比對表

塑膠種類	無添加	黄色色素四 號	甲基橙	溴瑞香草酚 藍	黄色油溶性 色素	紅色油溶性 色素	藍色油溶性色素
PP	*	**		10			
PET	4		166		*	6	
HDPE				de	4	•	*
PETG		N.			W. H.		A

二、文獻探討

目前微塑膠的處理方式,可分為物理和化學兩大類:

1. 物理方法:其一為利用吸附的方法去除微塑膠,例如利用綠藻可以有效吸附表面帶有正電荷的聚乙烯微塑膠;其二則為利用過濾的方法去除微塑膠,多種不同的過濾方法與其效率如下表二所示。總體來說,吸附和過濾法在處理含有微塑膠的廢水方面顯示出良好的效率,但主要都是與其他汙水處理沉澱過程相結合,所以仍會有因為密度小,容易在汙水處理廠重複累積的問題。

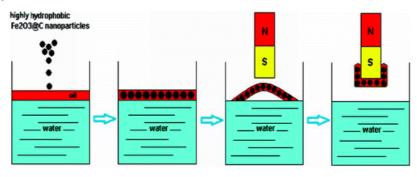
表二 採用不同過濾技術處理前後的平均微塑膠濃度與微塑膠去除率 (Padervand, Lichtfouse, Robert, & C., 2020)

Treatment	Effluent type	Before (MP/L)	After (MP/L)	Removal (%)
Disk filter 10 ^a	Secondary	0.5	0.3	40.0
Disk filter 20 ^a	Secondary	2.0	0.03	98.5
Rapid sand filter	Secondary	0.7	0.02	97.1
Dissolved air flotation	Secondary	2.0	0.1	95.0
Membrane bioreactor	Primary	6.9	0.005	99.9

2. 化學方法:許多汙水處理廠使用凝聚的方式,使微塑膠形成更容易分離的污染顆粒,通常會以鐵鹽和鋁鹽類等凝聚劑,使微塑膠凝聚,進而通電分離。這種電凝法的去除微塑膠效率也都高於90%,但除了有較高的能源耗費外,使用的凝聚劑也不易回收。

而當我們找尋相關資料想要解決微塑膠汙染問題時,在之前的文獻和科展比賽中,看過兩份很有趣的資料:

(1) 在 2010 年的文獻中提出 Fe₂O₃ 可用於水面上油汙的清理 (Zhu, Tao, & Pan, 2010), 示意圖如下:



圖二 Fe₂O₃ 清除油污示意圖 資料來源: ZhuQing, TaoFeng, & PanQinmin. (2010).

(2) 2019 年的 google science fair 大獎,Ferreira Fionn 提出了利用沙拉油和磁鐵礦粉回收微塑膠。過程中,微塑膠可以和沙拉油、磁鐵礦粉互相吸引,再用磁鐵將三者的混合物吸出,並和水分離。但此方法顯然會使用許多沙拉油,而可能造成其他有機物汙染。

故從上述的資料與文獻閱讀過程中,我們產生了可否利用有磁性的鐵氧化物,和可回收的有機溶劑作為去除微塑膠的想法,以這個方式去除微塑膠後,還可以將鐵氧化物和有機溶劑與微塑膠分離後,回收再次使用。一方面可以回收微塑膠;另一方面可以避免回收微塑膠,但反而造成沙拉油等物質二次汙染的問題;或是以過濾法回收微塑膠,但因密度小而會無法去除,而重複累積的問題。

三、實驗目的

以下實驗分為四個部分,第一部分是探討以砂紙研磨的微塑膠的回收條件;第二部分則是改變微塑膠的製備方法,並控制粒徑大小後,以比較大的規模,探討最佳的回收條件;第三部分為所用的有機溶劑和 Fe3O4 回收的狀況探討;最後則是以上述的實驗結果,但討微塑膠回收的可能機制。

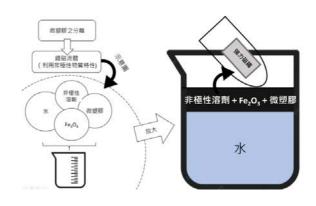
- (一) 第一部分實驗:探討以砂紙研磨微塑膠回收的效果
 - 1. 不同種類的非極性溶劑對微塑膠回收的影響
 - 2. 不同非極性溶劑與 Fe₃O₄(s)比例對微塑膠回收的影響
 - 3. 不同酸鹼值對微塑膠回收的影響
 - 4. 不同種類微塑膠對微塑膠回收的影響
- (二) 第二部分實驗:探討粒徑 0.500 mm~2.380 mm 微塑膠回收的效果
 - 1. 探討自製 Fe₃O₄和商業用油酸化 Fe₃O₄對微塑膠回收的影響
 - 2. 探討微塑膠顆粒的最佳回收條件
- (三)探討回收後微塑膠與Fe3O4(s)的分離和溶劑回收的可行性
 - 1. 有機溶劑部分的回收
 - 2. Fe₃O₄的回收
- (四) 清除塑膠機制探討

貳、研究方法及過程

一、實驗方法設計說明

(一)探討以砂紙研磨微塑膠回收的效果

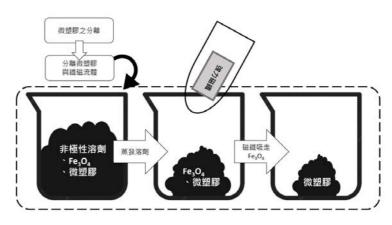
根據研究將油與磁鐵礦粉混合後(此處稱為鐵磁流體),加入含有微塑膠的水中,水中的微塑膠即會被萃取到鐵磁流體中,而使被汙染的水回復乾淨 (Ferreira, 2019)。而根據此原理,我們利用實驗室現有 Fe₃O₄和相關設備,設計微塑膠的回收實驗如下圖三。



圖三 以鐵磁流體回收微塑膠的示意圖

上述的實驗是以沙拉油為溶劑,但沙拉油會造成另外的有機汙染,所以目前的實驗設計先以常見的聚丙烯塑膠製成微塑膠,並以回收性較高的低沸點有機溶劑取代沙拉油,而 Fe3O4(s)用量和不同 pH 值也可能會改變回收塑膠的效果,所以本實驗計畫改變不同的變因(溶劑種類、Fe3O4用量和 pH 值),探討各種情況下微塑膠的回收效率,希望可以找到用量少,且綠色環保的回收方式。

為了達成綠色化學的目標,本實驗除了希望將微塑膠從水中移除之外,還希望微塑膠、氧化鐵和溶劑皆可以回收再利用,所以設計了以下的方法如圖四,以探討回收後微塑膠與氧化鐵粉的分離,和溶劑回收的可行性。



圖四 微塑膠的分離與 Fe3O4(s)的回收示意圖

(二)探討粒徑 0.500 mm~2.380 mm 微塑膠回收的效果

由於第一部分實驗以砂紙模塑膠容器取得之微塑膠粒徑不一;實驗所用的微塑膠數量少,和大量微塑膠存在時的條件不一致;所用的Fe3O4為商業用油墨等。因此我們決定進行調整,調整內容如下:

1. 改變微塑膠顆粒的大小與製備方式

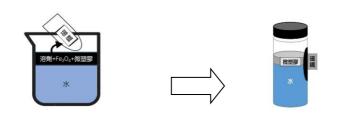
本實驗初期以砂紙打磨微塑膠,出來的微塑膠顆粒很小,在顯微鏡下呈現的 形狀較不規則,大小也不太均勻,所以需進一步確認顆粒大小。而以砂紙打磨的微 塑膠,除了比表面積更大外,也可能會讓其表面更為粗糙,所以吸附力比一般情況 下的微塑膠更大,而影響回收率。所以將進一步改變微塑膠的製備方式,以探討對 回收效率的影響。

2. 自製 Fe₃O₄ 並探討對塑膠回收的影響

由於前期實驗所使用之 Fe₃O₄ 為商業用油墨 (油酸化 Fe₃O₄),無法確定其純度、顆粒大小等基本性質。因此希望藉由與自製之 Fe₃O₄ 比較,根據其回收效果差異做探討。

3. 大量微塑膠回收的定量方法

之前因為製備所得的微塑膠數量少,所以是以回收前後微塑膠的面積變化, 做為回收率的判定依據,但可能會有較大的誤差,且實驗操作也較費時。此外,使 用玻棒攪拌以混合微塑膠、Fe3O4和溶劑等,也可能有無法均勻混合的問題。所以 將設計新的實驗方法,以解決上述的問題。



圖五 改良之回收分離實驗方法示意圖

4. 非極性溶劑的影響

第一部份實驗進行時,是以高中實驗室常見的正己烷和乙酸乙酯為探討對象,實驗結果顯示兩者差異不大,由於乙酸乙酯對人體傷害較小,故後續實驗以乙酸乙酯為主要研究探討對象。但因為乙酸乙酯雖對人體毒性低,但會有殘留水體的疑慮;正已烷雖有不好的氣味,但對水的溶解度趨近於零,所以第二部份實驗先以正己烷為實驗對象。

(三)反應機制探討

由資料與報導後發現, PP、PE、PET、PS、Nylon 及 PVC 都是海洋微塑膠的主要成分,故除了聚丙烯的回收條件探討外,亦將以多種塑膠進行實驗,除了分析並整理各種塑膠的回收條件外,也進一步探討溶劑和塑膠種類之間的關係,希望可以釐清作用機制,而對後續的微塑膠回收有所助益。

二、實驗步驟

- (一)探討以砂紙研磨微塑膠回收的效果
 - 1. 不同種類的非極性溶劑與微塑膠回收百分率之關係
 - (1) 取 0.1 克的微塑膠,加入 50mL 的水。利用攪拌子攪拌 5 分鐘,讓微塑膠與水混合均匀,再取出攪拌子。
 - (2) 將攪拌後的溶液取出一滴放置於載玻片上,蓋上蓋玻片,用顯微鏡觀察,並 拍攝照片。(相片的拍攝方式為將蓋玻片分成 48 個區塊,拍攝 48 張照片。照 片以 Image J 計算微塑膠所占圖片面積比例,得出數據)
 - (3) 將上述的微塑膠溶液加入 0.05 克的 Fe₃O₄(s)及 1mL 油混合均匀。
 - (4) 取強力磁鐵放入試管中,再把試管放入溶液中,然後將鐵磁流體及微塑膠吸 附出來後,放置於另外一個燒杯中。
 - (5) 將回收完微塑膠的溶液取出一滴放置於載玻片上,蓋上蓋玻片,用顯微鏡觀察,並拍攝照片。(照片的拍攝方式同步驟(2))
 - (6) 將油的體積改成 1.5mL、2mL、2.5mL、3mL, 重複上述步驟 1~5。
 - (7) 將油改成乙酸乙酯和正己烷,重複上述步驟(1)~(6)。
 - (8) 將微塑膠上述的微塑膠(PP),改成 HDPE、PET 和 PETG,重複上述實驗。
 - 2. 不同的非極性溶劑與 Fe₃O₄(s)比例與微塑膠回收百分率之關係
 - (1) 取 0.1 克的微塑膠,加入 50mL 的水。利用攪拌子攪拌 5 分鐘,讓微塑膠與水混合均勻,再取出攪拌子。
 - (2) 以顯微鏡拍照,並以 Image J 計算微塑膠所佔面積比例
 - (3) 將上述的微塑膠溶液加入 0.025 克的 Fe₃O₄ 及 2mL 的乙酸乙酯,混合均匀。
 - (4) 取強力磁鐵放入試管中,再把試管放入溶液中,然後將鐵磁流體及微塑膠吸附出來後,放置於另外一個燒杯中。重複步驟2,用顯微鏡觀察,並拍攝照片以 Image J 計算微塑膠所佔面積比例。
 - (5) 將 Fe₃O₄ 的質量改成 0.05 克、0.1 克、0.15 克、0.2 克, 重複上述步驟(1)~(5)。
 - (6) 將微塑膠上述的微塑膠(PP),改成 HDPE、PET 和 PETG,重複上述實驗(1)~(6)。
 - 3. 不同的酸鹼值與微塑膠回收百分率之關係
 - (1) 取 0.05 克的微塑膠,加入 25mL 的 pH 2 的鹽酸水溶液。利用攪拌子攪拌 5 分鐘,讓微塑膠與水混合均匀,再取出攪拌子。
 - (2) 以顯微鏡拍照,並以 Image J 計算微塑膠所佔面積比例

- (3) 將上述的微塑膠溶液加入 0.025 克的 Fe3O4 及 1mL 的乙酸乙酯混合均匀。
- (4) 取強力磁鐵放入試管中,再把試管放入溶液中,然後將鐵磁流體及微塑膠吸附出來後,放置於另外一個燒杯中。重複步驟2,用顯微鏡觀察,並拍攝照 片以 Image J 計算微塑膠所佔面積比例。
- (5) 配製 pH 4 和 pH 6 的鹽酸水溶液和配製 pH 8、pH 10 和 pH 12 的氫氧化鈉水溶液, 重複上述步驟(1)~(4)。
- (6) 將微塑膠上述的微塑膠(PP),改成 HDPE、PET 和 PETG,重複上述實驗。

(二)探討粒徑 0.500 mm~2.380 mm 微塑膠回收的效果

1. 微塑膠製備:

- (1) 取適量 PP 塑膠顆粒 (5 mm) 以液態氮冷凍 1 分鐘,放入咖啡豆研磨機絞碎
- (2) 以 $0.500 \text{ mm} \cdot 2.380 \text{ mm}$ 篩網過篩,並取介於 $0.500 \text{ mm} \sim 2.380 \text{ mm}$ 的微塑膠 顆粒進行後續實驗
- (3) 將塑膠顆粒換為 HDPE、LDPE、PS 重複步驟(1)~(3)。
- 2. 探討自製 Fe3O4和商業用 Fe3O4對微塑膠回收的影響

Fe₃O₄的製備:

- (1) 取 FeSO₄ 和 FeCl₃ 的固體,以莫耳數 1:2 的比例秤量,分別加入 100 mL 的去離子水中,配製成水溶液,並將兩杯溶液混合。
- (2) 將 4g 的 NaOH(aq)緩慢加入 100 mL 的去離子水中,配製成 1M NaOH(aq)。
- (3) 等 NaOH 水溶液回到室溫後,使用滴定管將 NaOH 水溶液逐滴加入 FeSO₄ 和 FeCl₃ 的混合溶液中,同時攪拌,直到混合溶液變成黑色。

3. 回收實驗

- (1) 取一空有蓋玻璃瓶 (75 mL) 秤其空重。
- (2) 將 25mL 蒸餾水、0.500 公克 PP 微塑膠加入玻璃瓶中。
- (3) 蓋上瓶蓋,並劇烈搖晃1分鐘。
- (4) 加入 25mL 上述自製的 Fe₃O₄ (aq)(含 0.4125 克 Fe₃O₄),蓋上瓶蓋厚劇烈搖晃 1 分鐘至其完全混合。
- (5) 以強力磁鐵在瓶外吸附使微塑膠混合物聚集。
- (6) 將瓶蓋打開,使瓶內水流出,將內有微塑膠混合物之玻璃瓶烘乾秤重。
- (7) 將 PP 微塑膠改為 HDPE、LDPE、PS 微塑膠, 重複實驗步驟(1)~(6)。
- (8) 將自製 Fe₃O₄ 改為油酸化 Fe₃O₄(蒸餾水用量改成 50mL,油酸化 Fe₃O₄取 0.4125 克),重複實驗步驟(1)~(7)。

4. 正己烷用量對 PP 微塑膠回收率影響

- (1) 取一空有蓋玻璃瓶 (75 mL) 秤其空重。
- (2) 將 50mL 蒸餾水、0.500 公克 PP 微塑膠加入玻璃瓶中。
- (3) 蓋上瓶蓋,並劇烈搖晃1分鐘。
- (4) 加入 0mL 正己烷、0.5 公克 Fe3O4, 蓋上瓶蓋劇烈搖晃 1 分鐘至完全混合

- (5) 以強力磁鐵在瓶外吸附使微塑膠混合物聚集。
- (6) 將瓶蓋打開,使瓶內水流出,將內有微塑膠混合物之玻璃瓶烘乾秤重。
- (7) 將正己烷的加入體積改為 5mL, 重複實驗步驟 1~6。
- (8) 將正己烷加入容量改為 0.25mL、0.50mL、0.75mL 和 1mL, 重複實驗步驟 1~6。
- (9) 將 PP 微塑膠改為 HDPE、LDPE、PS 微塑膠, 重複以上實驗(1)~(8)。

(三)探討回收後微塑膠與 Fe₃O₄(s)的分離和溶劑回收的可行性

- 將微塑膠以上述方法回收後的混合溶液(含多餘的有機溶劑和水),放入迴旋濃縮儀抽出有機溶劑,並算出回收比例。
- 2. 將 Fe₃O₄ 和微塑膠的混合物烘乾後,以塑膠袋包覆的強力磁鐵分離出 Fe₃O₄, 並算出回收比例。

參、研究結果及討論

以下實驗前半部在高中實驗室進行;後半部則在大學相關實驗室借了部分設備,並調整 實驗方法。故以下實驗亦分為兩個部分說明並討論。

第一部分:探討以砂紙研磨微塑膠回收的效果

一、定量方法的嘗試

為了控制實驗的變因,所以無法直接到海邊蒐集微塑膠,故本實驗製備微塑膠的方式是固定以#100 砂紙(在 1 inch×1 inch 的面積裡,分佈了 100×100 粒研磨顆粒),如下圖六所示。





圖六 以砂紙摩擦左邊的塑膠片,並製得右邊的塑膠微粒

並將產生的塑膠微粒散佈在水中,測試回收的效果。而為了定量塑膠微粒的回收比例,嘗試了數種定量方法,各測試方法的比較如下:

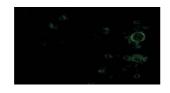
- (一) 光學顯微鏡:可看到塑膠微粒分佈,但無法定量。
- (二) 手機顯微鏡:

擁有可拍攝玻片全貌的優點,但實作後發現照片過於粗糙,無法仔細顯示微塑膠所 佔玻片之比例。

(三)使用紫外光源+光學顯微鏡:

當紫外光源照到部分塑膠時,可以產生螢光,在光學顯微鏡下,可明確分辨雜物與螢光微塑膠,且具備數據可量化的效果。但是由於校內的紫外光源過於弱小,無法呈現我們所需效果(如圖七A)。

(四) 以光學顯微鏡拍照,並以 Image J 定量,可得到量化的數據(如圖七B)。





圖七(A)以紫外光源照射塑膠微粒在顯微鏡下的照片;圖七(B)光學顯微鏡所得到的照片

嘗試過上述各種定量方法後,最後決定以光學顯微鏡拍照,並以 Image J 計算塑膠 微粒所占比例,作為探討清除效果的數據依據。

二、不同種類的非極性溶劑與 PP 微塑膠回收百分率之關係

下表三為以不同溶劑進行 PP 微塑膠回收實驗,再經 Image J 計算微塑膠所占的面積比例,所得到結果:

表三 加入不同溶劑回收微塑膠後,微塑膠所占的面積比例(%)

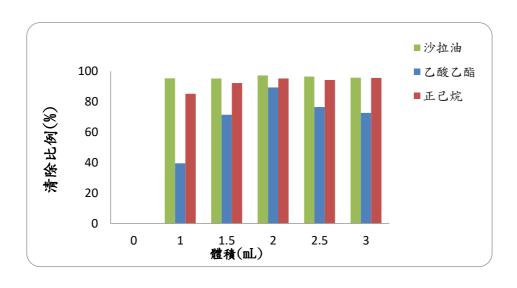
加入溶劑的體積(mL)	0.0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
沙拉油	2.72	0.13	0.13	0.07	0.09	0.11
乙酸乙酯	2.72	1.64	0.78	0.29	0.64	0.74
正已烷	2.72	0.40	0.21	0.13	2.32	2.37

將上述數據帶入下式,可求出不同溶劑的 pp 塑膠微粒清除比例,並整理如下表四微塑膠清除比例%= 未加溶劑時微塑膠所占面積比例-加入溶劑後微塑膠所占面積比例 × 100% 未加溶劑時微塑膠所占面積比例

表四 加入不同溶劑回收 PP 微塑膠後, PP 微塑膠清除比例

加入溶劑的體積(mL)	1.0 mL	1.5 mL	2.0 mL	2.5 mL	3.0 mL
沙拉油	95.38%	95.28%	97.29%	96.55%	95.81%
乙酸乙酯	39.53%	71.45%	89.38%	76.52%	72.67%
正己烷	85.25%	92.28%	95.25%	94.26%	95.64%

將上述的實驗結果,做成長條進行比較,結果如下圖八



圖八 三種非極性溶劑加入體積對清除比例之關係圖

實驗結果顯示:

- (一)沙拉油:由上圖可知,使用沙拉油作為非極性溶劑時,微塑膠的回收比例皆可高達 90%以上,效果最佳。但改變沙拉油的加入體積,清除比例沒有太大的改變。
- (二) 乙酸乙酯:由上圖可知,當加入乙酸乙酯體積小於2 mL 時,清除比例會隨著體積增加而變大;當體積大於2 mL 時,清除比例改變不大,且有逐漸減少的趨勢。
- (三) 正己烷:由上圖可知,當加入正己烷體積小於2mL時,清除比例會隨著體積增加而變大;當體積大於2時,清除比例數值則幾乎維持定值。
- (四) 綜合上述實驗結果,並考慮正己烷的氣味對人體刺激較大;但沙拉油不易回收,也可能會造成環保上的疑慮,所以以下實驗均以50 mL水中加入2 mL 乙酸乙酯的條件進行。此時,乙酸乙酯和水的體積比=1:25 時,微塑膠清除效果將近90%。

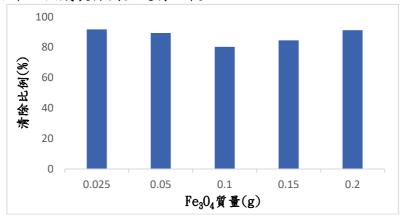
三、Fe₃O₄(s)在水中比例與PP微塑膠回收百分率之關係

下表五為在50 mL的水中,固定加入2.0 mL乙酸乙酯,但改變加入的Fe₃O₄(s)質量,並進行PP微塑膠回收實驗,再經ImageJ計算塑膠微粒所占的面積比例,並求出PP微塑膠清除比例,所得到的實驗結果:

表五 加入不同質量 Fe3O4 回收後,PP 塑膠微粒所占面積比例和清除比例

Fe ₃ O ₄ (s)質量(g)	0.025	0.050	0.100	0.150	0.200
微塑膠在水中所佔體積比例(%)	0.22	0.29	0.54	0.42	0.24
微塑膠回收百分比	91.73%	89.38%	80.26%	84.54%	91.23%

將上述的實驗結果,做成長條圖並進行比較:



圖九 Fe3O4與清除比例之關係圖

實驗結果顯示:

- (一) Fe₃O₄ (s)質量與微塑膠回收百分率之關係不大,當 Fe₃O₄(s)質量變大時,微塑膠清除 比例並無明顯增長。
- (二) Fe₃O₄(s)用量太多,以磁鐵吸取時,比較難以清除乾淨,且用量較高,亦有環境汙染 疑慮,所以以下實驗皆加入 0.050 克 Fe₃O₄(s)進行實驗。

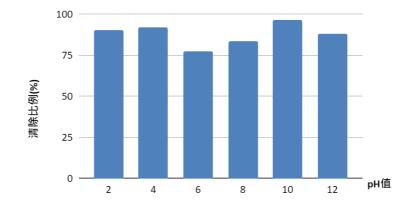
四、不同的酸鹼值

下表六為在不同 pH 的 25 mL 的水溶液中,固定加入 1.0 mL 乙酸乙酯和 0.025 克 Fe_3O_4 (s),並進行 PP 微塑膠回收實驗,再經 Image J 計算微塑膠所占的面積比例,並求出塑膠微粒清除比例,所得到的實驗結果:

表六 改變 pH 值回收 PP 微塑膠後,微塑膠所占面積比例和清除比例

pH 值	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
塑膠微粒在水中所佔面積比例(%)	0.26	0.21	0.62	0.44	0.96	0.32
微塑膠回收百分比	90.53%	92.14%	77.25%	83.74%	96.36%	88.21%

將上述的實驗結果,做成長條圖並進行比較:



圖十 不同酸鹼值的清除比例

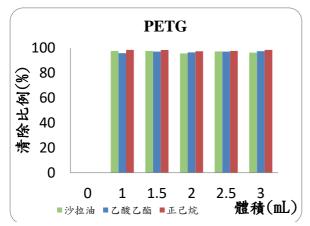
實驗結果顯示:

除了pH 6 時,塑膠微粒的清除比例(77%)稍有下降外,其餘pH 值對微塑膠回收影響不大,推測可能是因為PP 微塑膠本來就可以抗酸鹼,所以改變環境的pH 值對微塑膠結構並不產生影響,和乙酸乙酯間的作用力亦不改變。

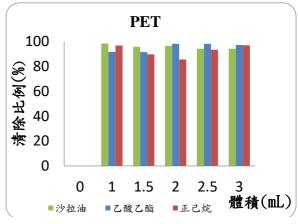
但因一般自然界的水體中,pH 值維持大約中性,所以以下實驗皆以中性的條件進行 回收條件探討。

五、探討以不同成分的微塑膠,進行微塑膠回收實驗

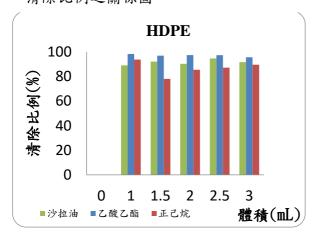
依上述實驗方法,取 HDPE、PET 和 PETG 三種微塑膠,進行微塑膠回收實驗,結果如下圖:



圖十一 三種非極性溶劑加入體積對 PETG 清除比例之關係圖



圖十二 三種非極性溶劑加入體積對 PET 清除比例之關係圖



圖十三 三種非極性溶劑加入體積對 HDPE 清除比例之關係圖

實驗結果發現:

(一)PETG:不管以何種溶劑和何種比例進行回收,微塑膠的清除比例,皆高於95% PET:大致上而言,微塑膠清除比例稍高的溶劑為乙酸乙酯;清除比例略低的則 為正己烷,但差異不大,回收比例皆在85%以上

HDPE:大致上而言,微塑膠清除比例以乙酸乙酯為最高;正己烷為最低。

(二)綜合上述,仍是以50 mL的水加入2 mL的乙酸乙酯是清除塑膠時的最佳選擇, 而此時各種塑膠比例都高於96%,顯示以有機溶劑回收的方法是可行的。

綜合第一部分實驗結果,以砂紙研磨之不同種類微塑膠 0.1 克加入 50 mL 的水中,並加入 0.025 克 Fe₃O₄(s)和有機溶劑回收時的最佳條件如下表所示。

表七 不同塑膠種類以乙酸乙酯回收時的最佳用量

塑膠種類	有機溶劑(n	nL):水樣品(mL)	清除比率
PP	乙酸乙酯	2:50	89.38%
	正己烷	2:50	95.25%
PET	乙酸乙酯	2:50	98.27%
	正己烷	3:50	97.05%
HDPE	乙酸乙酯	1:50	98.24%
	正己烷	1:50	96.83%
PETG	乙酸乙酯	1:50	97.23%
	正己烷	1:50	98.53%

以乙酸乙酯當做微塑膠回收的溶劑,不但毒性較低,且兼具可以回收的優點,應該是清除微塑膠的極佳選擇;而以正已烷回收時,雖然毒性略大,但也可以回收,且不會在水樣品中殘留,也是不錯的溶劑選項。根據上表結果顯示兩者清除比例大致可達 90%以上,效果都頗佳。

第二部分:探討粒徑 0.500 mm~2.380 mm 微塑膠回收的效果

六、微塑膠製備方式的改變

在第一部分實驗中發現,雖然微塑膠回收效果很好,但是因為是以砂紙研磨製備 微塑膠,所以微塑膠顆粒較小、大小並不均勻且可能塑膠表面較為粗糙,造成對物質吸 附力變大;此外,還有製備所得的量較少,難以模擬大量微塑膠存在的情況。

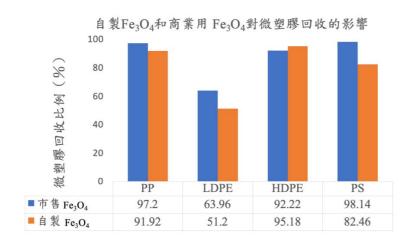
所以第二部分的實驗改變了微塑膠的製備方式,製備方式為先以液態氮冷凍後, 再以咖啡機絞碎,並以篩網過篩,以得到顆粒大小介於 0.500~2.380 mm 的微塑膠,如 下圖十四所示



圖十四 微塑膠原料圖

七、探討自製 Fe3O4和商業用 Fe3O4對微塑膠回收的影響

且 Fe₃O₄ 回收微塑膠的原因,可能在於 Fe₃O₄ 會吸附有機溶劑,有機溶劑會吸附微塑膠,而後三者互相結合而達到回收微塑膠的目的。所以這個部分的實驗除了想要瞭解,自製 Fe₃O₄和商業用油酸化 Fe₃O₄的回收效果差異外,也想得知如果不加有機溶劑,微塑膠是否可以和 Fe₃O₄直接結合,達到清除微塑膠的效果。所以以不加正己烷進行微塑膠吸附實驗,數據與結果如下圖所示:



圖十五 自製 Fe3O4和商業用 Fe3O4對不同種類微塑膠回收率

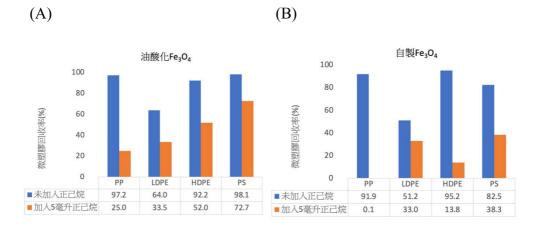
實驗結果顯示:

1.油酸化的 Fe₃O₄ 效果比自製的 Fe₃O₄ 效果稍好,推測是因為 Fe₃O₄ 經過油酸化後,表面的性質經過了修飾,所以對於微塑膠的吸附效果更好。後續會在進一步探討 Fe₃O₄ 進行不同處理後,改變表面性質對微塑膠吸附能力的改變,但受限於實驗時間,後續實驗目前仍以商業用油酸化的 Fe₃O₄ 進行實驗。

八、探討微塑膠顆粒的最佳回收條件

(一) 正己烷用量對微塑膠回收率影響

將自製 Fe₃O₄和市售油酸化 Fe₃O₄,分別加入 5mL 正己烷進行微塑膠回收實驗,實驗結果如下圖所示:



圖十六(A)添加 5mL 正己烷與油酸化 Fe3O4 回收微塑膠回收率;

圖十六(B) 是否添加 5mL 正己烷與自製 Fe₃O₄ 回收微塑膠回收率實驗結果顯示:

- (1)不加正己烷時微塑膠回收效果,比加入5mL正己烷時微塑膠回收效果好。
- (2)實驗過程中經由觀察後發現,回收時,微塑膠、正己烷與 Fe3O4 彼此間的吸附力似乎小於微塑膠和正己烷間的吸附力,所以加入 5mL 的正己烷時,因為溶劑的量較大,所以微塑膠會存在於溶劑層中,不被 Fe3O4 吸附,無法被磁鐵分離,而與水和正己烷一起流出瓶內,所以回收效果不佳。所以以下實驗將減少溶劑量進行回收率的探討。

(二)減少正己烷用量對微塑膠回收率影響

因上述實驗中,加入 5mL 正己烷時,會觀察到微塑膠都會聚集在正己烷層反而不與 Fe3O4 吸附而分離,所以以下實驗將減少正己烷用量,探討對微塑膠回收效果的影響,實驗結果如下圖十七所示。



圖十七 加入不同體積之正己烷對不同微塑膠回收率影響

實驗結果顯示:

1. 因為實驗時所用微塑膠質量,大於第一部份實驗微塑膠用量,所以實驗進行時,以肉眼觀察即可大略判斷回收效果。

回收效果好時:微塑膠、Fe₃O₄可互相吸附,並一同被磁鐵吸附而留在瓶中; 回收效果不好時:將磁鐵置於玻璃瓶外側,微塑膠會浮於正己烷分層中,進而 與液態之水、正己烷一起流出瓶外。

推論如下:正己烷加入量太多時,可能會因為其對微塑膠吸附力強,而使得微塑膠聚集在正己烷層中,造成 Fe₃O₄ 無法吸附微塑膠和混合物,而使微塑膠回收效果變差。

2. 回收條件:

- (1) PP:回收率趨勢隨正己烷加入體積上升而下降,未加正己烷時回收效果最好。
- (2) HDPE:在未加入正己烷和加入 0.75mL 時,回收清除效果可高達 97%。
- (3) LDPE:在未加入正已烷,回收率高達93.6%;加入正已烷後,微塑膠回收率雖大致隨正已烷加入體積上升而下降,但在加入量為1mL時,有接近90%之回收率。
- (4) PS:加入 0.5 及 0.75mL 正己烷,與未加入正己烷微塑膠回收率皆高達 85%
- (5) 在未加入正己烷時,Fe3O4對微塑膠仍然有不錯的回收效果

綜合第二部分實驗結果,0.500~2.380 mm 的微塑膠,加入微塑膠 0.5 克、水 50 mL 和 0.5 克 Fe₃O₄ 時,不同微塑膠最佳回收條件時,所加入的正已烷體積整理如下表八所示。

與之前實驗預期不同的是,未加入正己烷時,反而有較高的回收比例,是比現有的回收方式都更為環保的清除方法,後續將將以此為方向設計實驗。

表八 不同微塑膠最佳回收條件時所加入的正己烷體積

微塑膠種類	PP	НІ	OPE	LDPE		PS	
正己烷(mL)	0	0	0.75	0	0	0.5	0.75
回收率(%)	96.4	97.4	97.6	93.6	84.6	88.6	85.4

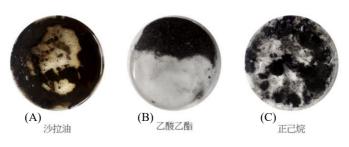
第三部分:探討回收後微塑膠與 Fe3O4(s)的分離和溶劑回收的可行性

九、以下的實驗結果,將分成溶劑和 Fe3O4(s)兩部分探討:

(一) 溶劑部分:

若以沙拉油進行回收微塑膠後,因為沙拉油的沸點較高,所以無法濃縮移除並回收再利用;若靜置於陰涼處亦無法乾燥,而會變成黏性很大的物質如下圖(A),而難以與 Fe₃O₄ (s)分開,亦無法回收 Fe₃O₄ (s),故以沙拉油回收塑膠,確實會造成另一種汙染。

而以乙酸乙酯和正己烷進行塑膠微粒回收後發現,因為乙酸乙酯和正己烷的用量不高,所以很快地就會揮發,實驗完不久就完全乾燥(圖(B)(C)),難以進行回收。 所以目前是將多次實驗的水和有機溶劑混合物集中並密封保存,待溶液數量較多時, 再以迴旋濃縮儀探討回收溶劑的可行性。



圖十八 回收後微塑膠、Fe₃O₄、溶劑混合情形

(二) Fe₃O₄ :

依照實驗設計是使用磁鐵分離 Fe₃O₄ 與微塑膠,圖十九(A)是分離前的 Fe₃O₄ 和 微塑膠的混合物,由顏色即可看出有黑色的 Fe₃O₄ 和顏色較淺的微塑膠,圖十九(B) 則是分離後的微塑膠,看得出來顏色較前的微塑膠可被有效分離。雖然這個方法可行,但其效果不如我們所預期,仍有許多鐵粉和微塑膠無法分離,所以我們會繼續嘗試尋找可分離此兩種物質之方法。





圖十九 (A) Fe₃O₄ (s)和微塑膠的混合物; (B)兩者分離後的微塑膠

第四部分: 清除微塑膠機制探討

十、Fe₃O₄、有機溶劑和微塑膠的吸附力與可能清除機制

(一) 微塑膠與油溶性色素吸附力

此微塑膠清除實驗,須確認微塑膠可以和油吸附,以及 Fe₃O₄ 可以和油吸附兩個條件。而為了確定微塑膠可與油溶性物質吸附效果,故以進行以下測試:將適量油溶性色素溶液倒入水中,再加入塑膠袋的碎片,進行塑膠吸附能力的確認,實驗結果如下圖二十,顯示塑膠對油溶性色素溶液確實有吸附的效果,和高中課程中所學的同類互溶概念類似,亦與微塑膠的吸附能力實驗結果一致。



圖二十 油溶性色素和微塑膠的吸附狀況

(二)Fe₃O₄和有機溶劑的互溶性

在高中的課程內容中提到 Fe₃O₄ 的 Ksp 極小,所以不溶於水;但是因為 Fe₃O₄ 為離子化合物,所以不能確定是否會溶於非極性的有機溶劑,於查詢資料後發現,Fe₂O₃ 可用於水面上油汙的清理 (Zhu, Tao, & Pan, 2010)。故想進一步測試 Fe₃O₄和各種溶劑的吸附清況,以釐清其清除微塑膠的可能性,結果如下圖。由圖可以發現水滴在 Fe₃O₄ 上會形成小水滴,顯示 Fe₃O₄ 具有疏水性; Fe₃O₄ 則可吸附沙拉油但速度較慢,而正己烷和乙酸乙酯則會迅速的被吸入 Fe₃O₄,依此判斷 Fe₃O₄和兩者的吸附力應該較強,並可據此推測 Fe₃O₄和沙拉油、乙酸乙酯和正己烷都有吸附力。



圖二十一 各溶劑對 Fe3O4之吸附情形

結合 Fe₃O₄和有機物具有吸附力,以及微塑膠和有機物(油溶性色素溶液)具有吸附力的兩個部分,應可釐清利用 Fe₃O₄清除微塑膠的原理。此外,利用上述的簡單方式,也可以快速的測試 Fe₃O₄和溶劑間的吸附情況,並可能可用於找出更有潛力的清除微塑膠溶劑。



後續可分別測試Fe₃0₄和不同溶劑的吸附力;以及不同塑膠對不同溶劑吸附力, 以找出分離效果最佳的條件

圖二十二 微塑膠回收機制討論流程圖

十一、微塑膠顆粒大小對回收方式與效果的影響

由實驗結果的觀察可以發現,當以砂紙研磨微塑膠,如同上面的分離機制所推測,微塑膠會吸附有機溶劑,有機溶劑也會和 Fe3O4 互相吸附,所以三者可以混合後,再由磁鐵將此混合物一起以磁力吸引後脫離水中。

但當顆粒較大時,則微塑膠粒徑介於 0.500~2.380 mm 時,若加入正己烷的量較大,為塑膠會明顯和留在正己烷溶劑層中,而不和 Fe₃O₄ 互相吸附,故磁鐵僅能移除 Fe₃O₄,而不能移除微塑膠。

推測可能的原因為較小顆粒的微塑膠因為比表面積大,所以和有機溶劑吸附力較強; 而此時為塑膠又因為重量很輕,故容易和有機溶劑一起被 Fe3O4吸附,而同時被磁鐵吸引脫離水面。但較大顆粒的微塑膠則可能和正已烷吸附力不夠大,重量又比較重,所以無法和有機溶劑一起被 Fe3O4吸引,並被磁鐵吸引脫離水面。目前的推測僅來自於目視觀察,故後續將會以電子顯微鏡掃描微塑膠表面,再做更深入的原因探究。

此外,因為由實驗結果發現粒徑介於 0.500~2.380 mm 的微塑膠,不需使用有機溶劑即可達到很好的回收效果,所以後續將會嘗試不使用溶劑的微塑膠回收效率探討。亦即可製備密度<1,且比表面積大的奈米級鐵粉或鐵氧化物,並直接將其散佈於微塑膠污染的水面上,探討回收狀況,此亦符合自然界中微塑膠的存在型態,且為更為環保。或是以自製Fe3O4 並將 Fe3O4 的固體表面上做不同的處理,以增加對微塑膠的吸附力,而後測試直接吸附回收微塑膠的可能性。

十二、不同微塑膠種類的回收差異探討

由實驗結果可以發現,粒徑介於 0.500~2.380 mm 的不同種類微塑膠,因為微塑膠用量放大,比表面積也變小,開始顯現出回收率的差異。而回收率和物質間的吸附力有關,吸附力又和物質表面積、微塑膠結構、表面性質、官能基或添加劑有關,所以後續將進一步以拉曼光譜,了解其表面的官能基與回收效果的關係,或許可提供後續自製 Fe3O4 做表面處理時的參考。

肆、結論與應用

- 一、第一部分實驗:探討以砂紙研磨微塑膠回收的效果
 - (一)不同種類的非極性溶劑:大致而言效果為:沙拉油>乙酸乙酯>正己烷,其中乙酸乙酯對人體的刺激性較低;但正己烷在水中不會殘留,兩者都是可用於微塑膠回收的溶劑。
 - (二)最佳回收條件:微塑膠 0.1 克加入 50 mL 的水中,並加入 0.025 克 Fe₃O₄(s)和有機溶劑回收時的最佳條件,綜合如下表所示,回收效果在 89%以上。

塑膠種類	有機溶劑(n	nL):水樣品(mL)	清除比率
PP	乙酸乙酯	2:50	89.38%
	正己烷	2:50	95.25%
PET	乙酸乙酯	2:50	98.27%
	正己烷	3:50	97.05%
HDPE	乙酸乙酯	1:50	98.24%
	正己烷	1:50	96.83%
PETG	乙酸乙酯	1:50	97.23%
	正己烷	1:50	98.53%

二、第二部分實驗:探討粒徑 0.500 mm~2.380 mm 微塑膠回收的效果

- (一)表面經油酸化處理之 Fe₃O₄ 效果比自製的 Fe₃O₄ 效果稍好,推測可能和 Fe₃O₄ 表面有經過油酸化處理的有關,後續應可針對 Fe₃O₄ 的表面作更多的修飾處理,再探討對微塑膠回收效果的影響。
- (二)粒徑 0.500 mm~2.380 mm 微塑膠,加入微塑膠 0.5 克、水 50 mL 和 0.5 克 Fe₃O₄ 時,不同微塑膠最佳回收條件時,所加入的正己烷體積整理如下表所示。結果顯示四種塑膠在未加溶劑時之回收率皆可達 93%以上,後續將繼續探討未加溶劑回收微塑膠的可行性。

微塑膠種類	PP	HI	OPE	LDPE		PS	
正己烷(mL)	0	0	0.75	0	0	0.5	0.75
回收率(%)	96.4	97.4	97.6	93.6	84.6	88.6	85.4

三、有機溶劑和 Fe₃O₄的回收

- (一)溶劑部分:沙拉油的沸點較高,無法濃縮移除並回收再利用,故亦無法回收 Fe₃O₄ (s);乙酸乙酯和正己烷則因用量不多,所以很快地就會揮發,後續將密封後收集再 回收利用。
- (二) Fe₃O₄ : 可使用強力磁鐵確實可分離部分微塑膠,但其效果仍不如我們所預期,所以我們會繼續嘗試尋找可分離此兩種物質之方法,例如使用強酸溶解微塑膠表面細小 Fe₃O₄ 粉末。

四、吸附機制推論

經由觀察和實驗結果推論可能的吸附機制為:



五、未來展望

- (一) 以顯微照片了解不同處理方式與不同粒徑的微塑膠表面差異,以釐清微塑膠回收機 制。
- (二)以拉曼光譜了解不同微塑膠的表面性質或官能基,及其和有機溶劑(正己烷)間的吸附力關係,將有助於會續回收實驗設計。
- (三) 對實驗結果發現,若不加入有機溶劑,直接以 Fe₃O₄ 回收微塑膠將會是更好的微塑膠方式,後續將探討此方式的可能性。
- (四) 製備密度<1,且比表面積大的奈米級鐵粉或鐵氧化物,並直接將其散佈於微塑膠污染的水面上,探討微塑膠回收狀況,
- (五) 自製 Fe₃O₄ 並將 Fe₃O₄ 的固體表面上做不同的處理,以增加對微塑膠的吸附力,而後 測試直接吸附回收微塑膠的效果。

伍、參考文獻

- 一、 朱榮聰, & 丁永強. (2010年12月). 奈米氧化鐵粉末之製作. 遠東學報, 頁 371-376.
- 二、 届沙沙; 朱會卷; 劉鋒平; 朱英. (2017年7月). 微塑膠吸附行為及對生物影響的研究進展. 環境衛生學雜誌(1), 頁 75-78. 擷取自 環境衛生學雜誌: http://html.rhhz.net/hjwsxzz/html/52723.htm
- 三、 Christian Scherer、DianaAlvarez-Muñoz、Nicole BrennholtXavier Bourrain、Sebastian Buchinger、Elke Fries、CécileGrosbois、Klasmeier、Teresa Marti、Sara Rodriguez-Mo. (2014年7月9日). 淡水生態系統中的微塑膠:我們知道和我們需要知道的. 擷取自 springer open: https://reurl.cc/vDeAAA
- 四、 FerreiraFionn. (2019 年 10 月). developing a method to remove microplastics from water. 擷取自 Plastic Soup Foundation: https://reurl.cc/d0XA38
- 五、 John P. Rafferty. Kara Rogers. (2019年2月7日). 微塑膠 塑膠顆粒. 2019年4月 擷取自 大英百科全書: https://www.britannica.com/technology/microplastic
- 六、 Richard E. Engler (2012 年 10 月 22 日). 海洋垃圾與海洋中的有毒化學物質之間的複雜相互作用. 擷取自 ACS Publication:https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es3027105
- + Padervand, M., Lichtfouse, E., Robert, D. et al. Removal of microplastics from the environment. A review. Environ Chem Lett 18, 807–828 (2020). https://doi.org/10.1007/s10311-020-00983-1

【評語】200006

本作品探討以不同種類的非極性溶劑與 Fe₃O_{4(s)}混合以回收 微塑膠,有機溶劑可吸附 Fe₃O₄,三者混合後即可用磁鐵以磁力 將此混合物與水分離,達到清除微塑膠粒的效果。主題具高度應 用性,但概念非學生原創,而圖 9 及圖 13 缺乏空白試驗數據,而 去除機制應進一步探討並釐清。