

水中各類溶解性有機物與氧化劑之作用

The interaction between oxidants and various aqueous dissolved organics

陳鶴文*

葉宜顯†

一、前言

原水中的溶解性有機物組成相當複雜，目前去除原水中有機物的方法主要採用混凝、活性碳吸附、氧化劑氧化及薄膜過濾等方法。於淨水過程中，水中溶解性有機物的組成，如分子量及極性大小，將影響各種處理方法之去除效率。於過去的研究發現：氧化處理單元會造成水中溶解性有機物成份的變動，使得水中疏水性有機物所佔比例減少，親水性有機物所佔比例增加。台灣地區之受污染水源中，常含高量之氨氮及有機污染物，一般淨水廠多採用預氯氧化法，以減少後續處理單元之負荷，增加濁度、色度去除的功能。預氯雖有利於淨水程序的操作，卻也造成負面的影響。如致癌性鹵化有機物的生成，及因親水性有機物所佔比例增加，而造成溶解性有機物去除率降低等弊病。

本研究乃針對受污染之原水，利用XAD-8及陰、陽離子交換樹脂進行有機物之濃縮、萃取及分離，並根據水中溶解性有機物之親/疏水性及酸/鹼特性，將水中溶解性有機物分成七大類，分別為疏水性酸、鹼及中性物(hydrophobic acids, -- bases, -- neutrals)，以及親水性酸、鹼及中性物(hydrophilic acids, -- bases, -- neutrals)，其中疏水性酸又可再細分成腐質酸(humic acids)及黃酸(fulvic acids)。並均以量測非氣提性溶解有機碳(NPDOC)定量之。本研究取出其中幾類溶解性有機物配製成人工原水後，進行氯及臭氧之氧化試驗。爾後，再將經氧化處理之溶解性有機物分別進行有機物之濃縮、萃取及分離程序。以瞭解有機物在不同種類氧化劑及劑量下，各類溶解性有機物間之轉變情形。

二、實驗程序、設備與材料

2-1 原水之採集與有機物之萃取、分離

本實驗之水樣主要採集自鳳山淨水場之源水。至於水中溶解性有機物之萃取、分離乃根據Leenheer⁽¹⁾與Thurman⁽²⁾所研究之方法，

* 國立成功大學環境工程研究所碩士班研究生

† 國立成功大學環境工程研究所教授

及對針對各類有機物在水中所表現之物化性質（酸、鹼性，親、疏水性）各種樹脂之吸附、交換能力，將水中複雜之有機物質分離成七大類，分別為hydrophobic -acid, -base, neutral及hydrophilic -acid, -base, -neutral,其中hydrophobic acid又可在細分為humic acid 及fulvic acid。實驗中所選用之樹脂有XAD-8吸附樹脂(Amberlite XAD, Sigma, 美國)、AG-MP 50 強酸性陽離子交換樹脂(Bio-Rad, Dowex, 美國)與IRA-93弱鹼性陰離子交換樹脂(Amberlite, Sigma, 美國)等。整套分離設備是以玻璃層析管柱(Pyrex材質, 60 cm×5cm ID)、鐵弗龍(Teflon)導管及蠕動式定量馬達(Peristaltic Pump, Cole-Parmer, 美國)所組成。

首先取欲分離之水樣，先經玻璃纖維濾紙(GF-B, Whatman, 英國)及0.45 μ m濾膜（材質為cellulose nitrate, Micro Filtration System, 美國)過濾，以去除懸浮性固體物，並將濾液以HCl或NaOH溶液調整pH至7，然後利用定量馬達控制25 mL/min的流速進入層析管中，該層析管已填充清洗乾淨之XAD-8吸附樹脂。將所有水樣通過此樹脂，再使用適當體積0.1N HCl將已吸附在XAD-8樹脂的有機物脫附，此項由酸液所洗出之有機物，稱疏水性有機鹼(Hydrophobic base)，其濃縮倍數為100倍。至於使用過的XAD-8樹脂，殘留其內之酸液則用適量的純水沖洗出，洗淨之樹脂則留供後續實驗之用。收集經XAD-8樹脂之出流液，用2N HCl將其pH值調整至2，將此酸化後之水樣，用定量馬達以25ml/min的流量通入分別填充有XAD-8樹脂，AG-MP-50陽離子交換樹脂及IRA-93陰離子交換樹脂之三根串聯層析管，經三支層析管之最終出流液，即稱為中性親水性有機物(Hydrophilic neutral)。至於吸附於三種樹脂之有機物種及其分離程序，則分別敘述如下。

(I) 腐植物質(Humic substance)之分離：

首先將吸附於XAD-8樹脂之有機物，利用適量之0.1N NaOH沖提出，則此鹼液所沖提出之黃棕色溶液，是為腐植物質(Humic substance)。隨後將此腐植質溶液用0.1N HCl調整至pH=1，再用0.45 μ m薄膜濾紙（材質為Cellulose Nitrate, Micro Filtration System, 美國)過濾，殘留在濾紙上的固體物即為腐植酸(Humic acid)，再將此固體物溶於0.1N NaOH內。至於過濾液內所含之腐植物質，則為黃酸(Fulvic acid)。

(II) 中性疏水性有機物(Hydrophobic neutral)之分離：

將經上述分離腐植物質後之XAD-8樹脂，自層析管將樹脂取出，於60°C下烘乾，稱取適量樹脂移至Soxhlet萃取器，利用甲醇將樹脂內的有機物質洗出，再利用真空濃縮裝置及高純氮氣（純度99.99%）吹乾二種方式將甲醇趕出，再加入適量純水溶解並過濾後，所得之有機物質，稱為中性疏水性有機物(Hydrophobic neutral)。

(III) 親水性有機鹼(Hydrophilic base)之分離：

以適量1N的氨水(ammonium hydroxide, NH₄OH, Merck, 德國)打入裝填AG-MP-50陽離子交換樹脂之層析管，控制其流量為

5ml/min，此沖提出之有機物質，是屬親水性有機鹼(Hydrophilic base)。

(IV)親水性有機酸(Hydrophilic acid)之分離：

利用3N NH₄OH (流量約為5ml/min)，打入填充IRA-93陰離子交換樹脂的層析管內。沖提之出流液包含有親水性有機酸及無機性陰離子，其中無機性陰離子需自溶液中除去，以避免干擾後續之各種有機參數分析，其去除方法為：將出流液用1N HCl調整至pH=1，取60ml的出流液以2-5ml/min流量打入已填充有XAD-8樹脂之層析管，隨後立即以90ml 0.1N HCl在相同流量下將無機性陰離子沖提出，而殘留在樹脂內之親水性有機酸再用120ml 0.1N NaOH反沖提(backflush)出，重複此步驟數次至得到足夠量之親水性有機酸為止。以上所述之有機物濃縮、分離之詳細流程，如圖一所示。

2-2 含各類有機物之人工原水製備及加氯試驗

各種試驗用人工原水之製備，主要是就鳳山原水萃取、分離出之各類有機物，選擇原水中較具代表性之有機物數類，取適量濃縮液加入實驗室純水中，以NaOH或HCl調整pH值，並加入適量鹽類(NaCl)，使有適當之背景離子強度，由於原水萃取分離出之各類有機濃縮液仍含有部份鹽類(例如NaCl)，因此在添加背景鹽前，需先測定人工原水之各種離子濃度，再酌量額外添加。

各類有機物加氯試驗之人工原水共有五種，分別含humic acids, fulvic acids, hydrophobic neutrals, hydrophilic acids, 及 hydrophilic neutrals, 其濃度(以NPDOC表之)除hydrophilic neutrals 為1.3 mg/L外，其餘均為2.0 mg/L，pH值為7.0，離子強度為0.03M。為瞭解含各類有機物之人工原水在含氮及不含氮之情形下與氯反應之耗氯量多寡，乃參考鳳山原水中之氮濃度，添加相當於2mg/L NH₃-N之NH₄Cl (Merck, 德國)，進行折點加氯試驗。並另以未含氮之人工原水，進行與折點加氯相同之試驗。之後，參考折點加氯之結果，並以上述之人工原水進行加氯反應及有機物濃縮、分離試驗(反應條件如表一所示)。

2-3 人工原水加臭試驗

2-3-1 臭氧之製造與率定

本實驗採用 Welsbush T-816 臭氧製造機製造實驗所需臭氧，此臭氧製造機製造可利用經過濾(Millipore GS, 孔隙大小為0.22 μm)及乾燥處理後的空氣或純氧為供應氣體(本實驗採用純氧為進料氣體)。臭氧反應槽材質為壓克力，直徑5cm高180cm，底部具小型細孔之陶質擴散器，以使氣體於水樣中形成微小氣泡。本實驗為半批式反應槽，每次反應均由反應槽上方導入3升之水樣後，封閉入水口進行加臭氧反應。並於特定反應時間後，由反應槽底部取出反應後之

人工原水，而後進行有機物之萃取、分離試驗。於臭氧試驗中分別測定臭氧產生量及臭氧逸散量(off-gas)，並視臭氧傳輸量(臭氧產生量－臭氧逸散量)為實際反應之臭氧劑量。本實驗中氣相臭氧之率定採用碘化鉀法。

2-3-2 各類有機物之加臭氧試驗及對反應後水樣進行萃取、分離

為瞭解各類有機物在不同氧化程度下的轉變情形，本實驗取表二所配製之人工原水，選擇適當的反應條件，以使各組試驗水樣分別與低、中、高劑量之臭氧反應(本實驗之臭氧加量分別為 0.1、1、3.8 mg O₃/mg NPDOC)。之後將與臭氧反應後之人工原水進行有機物之萃取、分離試驗。

三、結果與討論

3-1 原水水質

鳳山淨水廠之原水是抽自其旁之鳳山水庫，水庫之進流水主要來自東港溪之表面水，部份則抽自高屏溪伏流水。前者近年來因受養豬、養鴨及社區污、廢水之污染，故氮氮及有機物含量較高，後者則因海水入侵，水質鹽化之影響總溶解性固體物(TDS)、導電度及氯離子(Cl⁻)或溴離子(Br⁻)濃度較高。另外，綜合葉氏於民國80年至民國82年期間⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾，利用有機物濃縮、分離方法，對原水各類有機物進行之分析結果(如表三所示)，顯示原水中有機物以親水性者為主，其中又以 hydrophilic neutrals 類之小分子有機物最多。

3-2 水中各類有機物之耗氯量試驗

由各類有機物與氯反應的結果(如表四)，可以發現 humic acids、Fulvic acids 及 Hydrophobic neutrals 在加氯量分別為 5、3、2.5 mg/L 後開始出現餘氯，顯示對氯的需求量為 humic acids > fulvic acids > hydrophobic acids。且各類有機物單獨製成人工原水所獲得之耗氯量(與有機物作用所消耗掉之氯量，亦即添加氯量－殘餘氯量)或折點加氯量，仍以疏水性大分子之 humic acids、fulvic acids 所需氯量較高，可能是此類有機物具苯環結構，易與氯行取代或鏈結反應，文獻上(Rook)⁽⁶⁾針對苯環狀及直鏈狀的幾類代表性化合物(Model Compounds)所做的耗氯量分析，亦顯示苯環狀者需較高之氯量反應，且大部份是與氯行氧化裂解反應。

3-3 水中各類有機物經與氯反應後，轉變途徑之探討

圖二為含 humic acids 之人工原水在各加氯量下所衍生出各類有機物之分佈情形，於低加氯下，殘餘的 humic acids 佔總回收率的 6%，NPDOC 去除率則約 5%。顯示 humic acids 因加氯氧化生成 CO₂ 或揮發性有機物而減少者有限，可能絕大部份已轉變成非腐

植酸之中間產物。其物種分佈以 hydrophilic acids、hydrophilic neutrals 二者親水性物質為主（各約佔總回收 NPDOC 值之 40%）。再者，將加氯量提高至 23 mg/L，使反應後水中仍保持 2 mg/L 自由餘氯量之條件下所獲得之試驗結果，發現人工原水 NPDOC 之減少仍不多（約 7%），物種分佈仍以親水性之 hydrophilic neutrals（約 48%）及 hydrophilic acids（30%）為主，其餘仍佔少量。另由一組提高加氯量至 30 mg/L 且不添加 NH₃ 之試驗結果中，發現反應後之有機物幾乎以 hydrophilic neutrals 為主（佔 90% 以上）。根據以上結果，不難看出 Hydrophilic neutrals 類有機物，應是由 hydrophilic acids 類所轉生成者，亦即 hydrophilic neutrals 是 humic acids 加氯氧化之較終產物，而 hydrophilic acids 則為此轉變途徑中之中間產物。

針對同屬疏水性有機物之 fulvic acids 在各加氯量下所衍生出各類有機物之分佈情形（圖三所示）來看，在低於折點加氯量時（15 mg/L），水樣中總 NPDOC 值約減少 10%，略較 humic acids 高，可能是其物化性質（例如分子量大小、組成結構）不如 humic acids 穩定，而較容易受氯氧化所致。反應後水中各類有機物之分佈，與 humic acids 之結果類似，唯 Hydrophilic neutrals 所佔比例已明顯高於 hydrophilic acids，表示在相同加氯條件下，Fulvic acids 與氯反應程度較 humic acids 劇烈。此現象可由兩者有機物之物化性質差異獲得解釋，fulvic acids 因分子量較小且組成結構不如 humic acids 穩定，因此被氯氧化轉生成 hydrophilic neutrals 類有機物之機會相對變大。另在加氯量達折點後 2mg/L 之條件下，除發現 hydrophilic neutrals 生成量繼續升高及 hydrophilic acids 減少外，亦發現另一類親水性有機物 hydrophilic bases 有明顯增加之趨勢。但稍後將加氯量提高至 30 mg/L 時，此類有機物濃度又再度降低，且此時水中之有機物種分佈仍以 hydrophilic neutrals（佔 91%）為主。按此跡象推測，fulvic acids 加氯氧化後之較終產物仍為 Hydrophilic neutrals，但反應過程生成之中間產物除了 hydrophilic acids 外，可能尚有 hydrophilic bases 類之有機物。hydrophobic neutrals 加氯氧化之轉變途徑（如圖四），大致與 humic acids 類似。以有機物受氯氧化之難易度比較，三類疏水性有機物在相同加氯條件下，因 hydrophobic neutrals 所生成之中間產物較少且較終產物佔有最高比率，且其較高的 NPDOC 去除率，可知其受氯之氧化程度應最為完全。

另一方面，為進一步證實 hydrophilic acids、hydrophilic neutrals 分別為各類疏水性有機物加氯轉變成親水性有機物之中間產物及較終產物。於實驗中另以鳳山原水萃取之 hydrophilic acids 及 hydrophilic neutrals 分別配製人工原水，進行加氯試驗。圖六是 hydrophilic acids 經 17 mg/L 及 30 mg/L 氯量反應後生成之各類有機物分佈情形，可見所分離出之各類有機物中，幾乎以 hydrophilic neutrals 為主，其餘 humic acids、fulvic acids 及 hydrophobic neutrals 等疏水性有機物均僅有微量存在。再者，由

hydrophilic neutrals人工原水之加氯實驗結果(圖七所示), 亦可見反應後之有機物種仍然是以Hydrophilic neutrals為主, 其他類仍僅以微量存在。

早期文獻(Leenheer⁽⁷⁾; Thurman,⁽²⁾)曾針對水體中各類親/疏水性及酸/鹼性有機物之主要組成物質做歸納分析, 其中屬疏水性酸之Humic acids及Fulvic acids是以芳香族苯環為主體結構之大分子聚合物, 分子量分佈範圍在數百至數十萬間。Hydrophobic neutrals主要由五個碳數以上之脂肪類(aliphatic)有機物或三個環數以上之芳香類(aromatic)化合物組成。而Hydrophilic acids是帶有較強氫氧基(hydroxy)和羧基(carboxylic)之聚電解質(polyelectrolytic), 此類化合物, 具有強親水性。hydrophilic neutrals則是屬分子結構較單純之直鏈狀化合物, 如碳水化合物、羧酸、氨基酸及碳氫化合物等。整體而言, 屬疏水性之有機物其分子量及分子結構均較親水性者大及複雜。稍早葉氏(民國八十年⁽³⁾、八十二年⁽⁴⁾)以鳳山原水及預氯處理後之水樣, 所進行有機物之分離實驗中, 發現預氯將使疏水性有機物減少, 親水性有機物增加, 且兩者之消長隨預氯量增加而愈趨明顯。另由膠凝體篩分析(GPC)測定各類有機物分子量分佈之實驗中, 亦發現疏水性之humic acids、fulvic acids具較大分子量, 其次為hydrophilic acids及hydrophilic neutrals。另Christman等⁽⁸⁾以次氯酸鈉氧化腐植酸的實驗結果中, 亦曾發現有大量含氯或不含氯直鏈狀酸性化合物生成。歸納以上論點, 水體複雜有機物加氯氧化之轉變趨勢, 大體上是疏水性者轉成親水性者, 大分子者分解成小分子者, 或苯環狀化合物裂解成直鏈狀化合物。此趨勢與本研究所推導之轉變途徑大致相符。

3-4 水中各類有機物與臭氧反應後, 轉變途徑之探討

圖七是以humic acids所配製之人工原水(表二之I), 人工原水在不同加臭氧下, 所生成各類有機物之分佈情形。於0.1 mg O₃/mg NPDOC之加臭氧量下(pH=7), 總NPDOC去除率為零, 且剩餘5%的humic acids, 顯示humic acids於低臭氧加量下, 幾乎完全轉變成其他種類的有機物, 且氧化成揮發性有機物及CO₂者有限。有機物分離結果顯示在此反應條件下, 約有78%的疏水性有機物轉變成親水性有機物種。另外, 提高臭氧加量至1.0 mg O₃/mg NPDOC(pH=7)的反應條件下, 所獲得之結果顯示, 其NPDOC去除率已由零增加至7.8%。然分離後之殘餘humic acids約佔總回收量之5%, 與前者並無明顯不同。和低臭氧加量相較之下, 發現所生成之各類有機物分佈, 除hydrophilic neutrals增為63%(增加6%)外, 各類有機物均有少量減少。而由humic acids轉變成的親水性有機物佔84%。另外由臭氧加量為3.9 mg O₃/mg NPDOC之高臭氧試驗結果發現, 反應前後之NPDOC去除率已超過30%, 顯示在此高臭氧加量下humic acids轉變成CO₂及揮性有

機物的趨勢已十分明顯。且在此反應條件下水中殘餘有機物仍以親水性小分子為主。

對於同屬疏水性有機物之 fulvic acids，在不同加臭氧下所衍生出各類有機物之分佈情形如圖八所示，在臭氧加量為 $0.1 \text{ mg O}_3 / \text{mg NPDOC}$ 下 fulvic acids 之 NPDOC 去除率與 Humic acids 同為零，而其 hydrophilic neutrals 生成量則較 humic acids 少了 8%。再者反應後水中剩餘的 fulvic acids 約佔總回收率之 26%，顯示有 26% 之 fulvic acids 在臭氧加量為 $0.1 \text{ mg O}_3 / \text{mg NPDOC}$ 下未被臭氧氧化，而 humic acids 未反應比例則只有 7%。又 Fulvic acids 轉化成親水性有機物的量 (64.7%)，較 humic acids (78.3%) 少了 13.6%，就以衍生物種而言，仍以 hydrophilic acids 及 hydrophilic neutrals 為最高，其餘均只有少量存在，顯示在低臭氧量下 Humic acids 較 Fulvic acids 易與臭氧反應轉化成各類衍生物。就其衍生物消長情形來看：當加臭氧量升高時除了 fulvic acids 有明顯的減少外，其餘物種幾無變化。說明 hydrophilic neutrals 的增加主要是由 fulvic acids 轉化而來，其它有機物種在臭氧量增加時對 hydrophilic neutrals 的增加並無貢獻，且和加氯反應不同的是隨著加入臭氧量的增加 hydrophilic acids 並無明顯的下降。Bose⁽⁹⁾ 曾指出：hydrophilic acids 與臭氧之反應速率常數為水中各類溶解性有機物中最低者，可說明 hydrophilic acids 在臭氧氧化過程中不易被氧化成 hydrophilic neutrals。因此在 humic acids、fulvic acids 及 hydrophobic neutrals 之臭氧氧化試驗中 Hydrophilic acids 並不隨臭氧量的增加而減少。

圖九 為 hydrophobic neutrals 在不同加臭氧量下生成各類有機物情形，發現在 $0.1 \text{ mg O}_3 / \text{mg NPDOC}$ 之條件下反應後水中仍有 35% 的剩餘 hydrophobic neutrals 未被氧化，比例為三類疏水性有機物 humic acids (6%)、fulvic acids (26%) 之最。另外亦發現疏水性之 hydrophobic neutrals 轉變成親水性有機物的傾向並不高，比例約 46%，遠小於 humic acids 的 78% 及 fulvic acids 的 65%，顯示在低臭氧加量下 hydrophobic neutrals 不易轉變成親水性有機物，然就以 NPDOC 之去除率而言，在 $0.1 \text{ mg O}_3 / \text{mg NPDOC}$ 之反應條件下，hydrophobic neutrals 已有 3% 的去除率，當臭氧量增至 $3.9 \text{ mg O}_3 / \text{mg NPDOC}$ 時，去除率已增至 30%，為三者之最。顯示 hydrophobic neutrals 在氧化過程中不易轉變成親水性有機物，然易形成揮發性氣體或 CO_2 而散失。就以 hydrophobic neutrals 之低親水性轉化率及高 NPDOC 去除率來看，臭氧不易和 hydrophobic neutrals 進行加成反應生成高極性官能基(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$)，臭氧和 hydrophobic neutrals 間的反應，應以氧化裂解為主。此現象可由其基本結構加以討論，如前所述 hydrophobic neutrals 主要是由五個碳以上的脂肪類 (aliphatic) 有機物或三個環以上的芳香族 (aromatic) 化合物組成，以其低 A254 值來看，hydrophobic neutrals 中具高反應性之共軛雙鍵含量為疏水性有機物中較低者，故在低臭氧量下較不易與臭氧反應生成親水性有機物。Xiong⁽¹⁰⁾ 曾指出

腐植物質(humic substances)中有不同的活化部位(主要是共軛雙鍵)會和臭氧反應，當共軛雙鍵含量少時反應將傾向自由基反應。故臭氧與hydrophobic neutrals進行較具選擇性之直接反應的比例較少，和臭氧進行的反應將會是以氧化裂解之間接反應為主。故生成之揮發性有機物或CO₂之比例較高，NPDOC去除率亦高於humic acids及fulvic acids。

綜合上述結果發現：humic acids 在臭氧氧化過程中會生成少量中間產物，在持續增加臭氧量後，這些少量的中間產物會繼續氧化成小分子的hydrophilic neutrals。但由Fulvic acids、hydrophobic neutrals之臭氧試驗則發現臭氧量的增加並不會影響hydrophilic bases 及hydrophilic acids...等有機物之含量，Hydrophilic neutrals 的生成均由fulvic acids 及hydrophobic neutrals 直接氧化生成。以上現象可由有機物組成結構加以解釋，Leenheer⁽⁷⁾、Thurman⁽²⁾指出：Humic acids是以芳香族苯環為主體的大分子聚合物(芳香族含量10% - 40%)其分子量與未飽和程度均大於fulvic acids及hydrophobic neutrals。對於fulvic acids 而言芳香族(aromatic)與脂肪族(aliphatic)比例約為1/2，即約65%的碳分佈在脂肪族(aliphatic)上，且每分子的fulvic acids 約有兩分子的酚類，而Hydrophobic neutrals則以脂肪族(aliphatic)為主，只有少量的苯環，由此可知具高反應性活化位置之比例大小為：humic acids > fulvic acids > hydrophobic neutrals。臭氧對未飽和鍵具有極強的反應性，Bose, et al.⁽⁹⁾亦指出水中各類溶解性有機物以humic acids 最易與臭氧反應，故在臭氧試驗中低臭氧加量下，臭氧與humic acids 之反應最為完全，fulvic acids 次之，hydrophobic neutrals 則最不易與臭氧反應。稍早Dore, et al.⁽¹¹⁾曾指出：低加量下臭氧和芳香族化合物間反應以加成反應為主，將使有機物之極性基(如-OH、-COOH、-C=O)增加芳香族含量減少，在高臭氧下臭氧將以氧化裂解芳香族化合物產生小分子化合物(如醛類、酮類)為主。可說明本實驗中低臭氧加量下，疏水性有機物如humic acids 轉變成親水性有機物之含量高達80%，然其中較小分子的hydrophilic neutrals則僅佔47%。又當臭氧加量增加到 3.9 mg O₃ / mg NPDOC時，總親水有機物只增加了4%，然親水性小分子hydrophilic neutrals則增加了24% (增為71%)。顯示在 3.9 mg O₃ / mg NPDOC之加臭氧量下，裂解反應已相當完全。

3-5 水中各類有機物與臭氧及氯反應後，轉變途徑之差異性探討

Dore et al.⁽¹¹⁾ 指出：氯與苯環類化合物間反應主要有取代反應(Substitution)、氧化反應(Oxidation)、去羧酸化反應(Decarboxylation)及氫氧基化(Hydroxylation)四種反應，而生成之小分子。低加氯量下以行取代反應產生鹵化有機物為主，高加氯量時則進行氧化反應裂解未飽和鍵生成直鏈狀脂肪酸。以間二苯酚為例當加氯量高達2.0 Cl₂/C 時，將生成一氯丙烯酸及其它

鹵化物，在 Leenheer⁽⁷⁾ 之分類方法中，該反應生成之脂肪酸乃屬於 Hydrophilic acids。加氯反應中生成的未飽合酸類如進一步發生 Decarboxylation 及 Hydroxylation 反應，將生成較小分子之醛類、酮類及醇類，而生成之小分子醛類、酮類及醇類即為 Leenheer⁽⁷⁾ 分類法中之 hydrophilic neutrals 與本時驗結果大至相符。

再者，Dore et al⁽¹¹⁾ 指出：腐植質與臭氧的反應類型主要有加成反應及氧化反應。和加氯試驗不同的是一加成反應中臭氧會增加腐植質中芳香族之氫氧官能基(-OH)，並在脂肪族上生成醛、酮類官能基。當氧化反應進行時臭氧將氧化裂解有機物成小分子化合物，然因加成反應後之有機物具高比例醛、酮類官能基，因此在氧化反應過程中這些具高比例醛、酮類官能基之有機物，將直接裂解產生大量低分子醛、酮類及少部份脂肪酸，故臭氧試驗中生成之 hydrophilic acids 的量並不如加氯試驗。因此 hydrophilic acids 在臭氧試驗中並非明顯的中間產物。

四、結論與建議

經由本研究所獲得的結果可歸納初下列幾點結論：

1. 由原水所分離出之七大類有機物，分別與氯反應所觀測得到之轉變途徑主要為：humic acid、fulvic acid 及 hydrophobic neutral 等疏水性有機物於低氯量下主要轉變成 hydrophilic acid 及 hydrophilic neutral 兩類。而在高加氯量下發現生成產物幾乎是以 hydrophilic neutral 為主。
2. 疏水性有機物受氯氧化之難易程度，以 hydrophobic neutral 最易受氯氧化，fulvic acid 次之，humic acid 則最為不易受氯氧化。
3. 從原水所分離出之七大類有機物，分別與臭氧反應所觀測得到之結果發現：與臭氧反應後，疏水性有機物將逐漸轉變成親水性有機物。轉變過程中，低加臭氧量下並無明顯之 hydrophilic acids 生成。且於高臭氧加量下 hydrophilic acids 並無明顯減少，顯示 hydrophilic acids 並非臭氧氧化過程之中間產物。
4. 由原水所分離出之七大類有機物，分別與氯反應所觀測得到之結果顯示：疏水性有機物於加氯氧化過程中，轉變成 hydrophilic neutral 之程度依次為 hydrophobic neutral > fulvic acid > humic acid。然於臭氧試驗中所得之結果則為 humic acid > fulvic acid = hydrophobic neutrals
5. 對於含高量氮氮之受污染原水，氧化處理單元雖能有效減少原水中氮氮含量以利後續處理程序之操作，但易造成親水性有機物所佔比例增加，使得溶解性有機物去除困難。並易於後加氯過程中生成大量致癌性有機鹵化物。如能以生物濾床或其它非氧化方式去除氮氮將有利於溶解性有機物的去除，及減少消毒副產物之生成。

五、致 謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會之經費支援（計畫編號：NSC 82-0410-E-006-121）始能完成，敬致謝忱。研究期間，水樣之採集承台灣自來水股份有限公司所屬鳳山淨水場人員鼎力協助，亦在此致最大之謝意。

六、參考文獻

1. Leenheer, J. A., "Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters," Environ. Sci. & Technol., Vol. 15, No.5, pp.578-587.(1981)
2. Thurman, E.M., Organic Geochemistry of Natural Water, Martinus Nijhoff/ Dr.W Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp.15-17(1985)
3. 葉宣顯等，「台灣南部地區受嚴重污染自來水水源有機物偵測與現有處理效率之研究」環保署委託研究計畫(EPA-80-E3J1-09-15)報告，民國八十年六月。
4. 葉宣顯等，「粉狀活性碳對台灣南部地區受嚴重污染自來水原水中有機物去除之研究」環保署委託研究計畫(EPA-81-E3J1- 09-15)報告，民國八十一年六月。
5. 葉宣顯，黃文鑑，「預氯－混凝程序中有機物變動之研究 (I)」國科會委託研究計畫(NSC 82-0410-E-006-121) ，民國八十二年六月。
6. Rook, J.J., "Possible Pathways for The Formation of Chlorinated Degradation Products During Chlorination of Humic Acids and Resorcinol," Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Vol. 2, R.L. Jolley, ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor,MI. (1978)
7. Leenheer, J. A., " Concentration, Partitioning, and Isolation Techniques," Chap3 in Water Analysis, Vol. III, R.A. Minear and L.H. Keith eds., Academic Press, London, pp.84-158. (1984)
8. Christman, R.F. et al., "Identity and Yields of Major Halogenated Products of Aquatic Fulvic Acid Chlorination," Environ. Sci. & Technol., Vol. 17, No. 10, pp.625-628. (1983)
9. Bose, P. et al., " Effect of Ozonation on Some Physical and Chemical Properties Of Aquatic Natural Organic Matter," Ozone Sci.Engng., Vol 16, pp. 89-112. (1994)
10. Xiong, f., and Legube, B., "Enhancement Of Radical Chain Reactions Of zone In Water In The Presence of an Aquatic Fulvic Acids," Ozone Sci. Engng., Vol. 12,349-363 (1990)
11. Dore, M. et al., "Interactions between Ozone, halogens and Organic Compounds," Ozone Sci. &Engi., Vol. 10, pp 153-172 (1988)

表一 加氯反應後進行有機物濃縮、分離之人工原水組成表

Organic fractions	condition 2	condition 3	condition 4
humic acids	NH ₃ = 2 mg/L Cl = 15	NH ₃ = 2 mg/L Cl = 23	NH ₃ = 0 mg/L Cl = 30 mg/L
fulvic acids	NH ₃ = 2 mg/L Cl = 15	NH ₃ = 2 mg/L Cl = 20	NH ₃ = 0 mg/L Cl = 30
hydrophobic neutrals	NH ₃ = 2 mg/L Cl = 15	NH ₃ = 2 mg/L Cl = 23	NH ₃ = 0 mg/L Cl = 30 mg/L

humic acids、fulvic acids、hydrophobic neutrals = 2.0 mg/L
 Ion strength(M) = 0.03
 pH = 7

表二 臭氧試驗之人工原水組成分

人工原水	I	II	III
有機物種	Humic acids	Fulvic acids	Hydrophobic neutrals
濃度 (mg/L NPDOC)	1.2	1.3	1.2
pH	6.8	7.0	6.9
離子強度(M)	0.03	0.03	0.03
水樣體積(L)	10	10	10

表三 鳳山原水中各類溶解性有機物分佈情形

有機物種類	平均濃度(mg/L)	平均百分比例
Humic acids	0.17	06.00
Fulvic acids	0.53	18.79
Hydrophobic bases	0.04	01.42
Hydrophobic neutrals	0.43	15.25
Hydrophilic acids	0.17	06.03
Hydrophilic bases	0.15	05.32
Hydrophilic neutrals	1.33	47.16
Total	2.82	100%

表四 各類有機物之耗氯量或折點加氯試驗結果

有機物種	耗氯量或折點 加氯量 (mg/L)	
	NH ₃ = 0 mg/L	NH ₃ = 2 mg/L
Humic acids	5.0	19.0
Fulvic acids	3.0	17.0
Hydrophobic neutrals	2.5	17.0
Hydrophilic acids	-	17.0
Hydrophilic neutrals	-	15.0

各類有機物NPDOC=2 mg/L

接觸時間：30 min

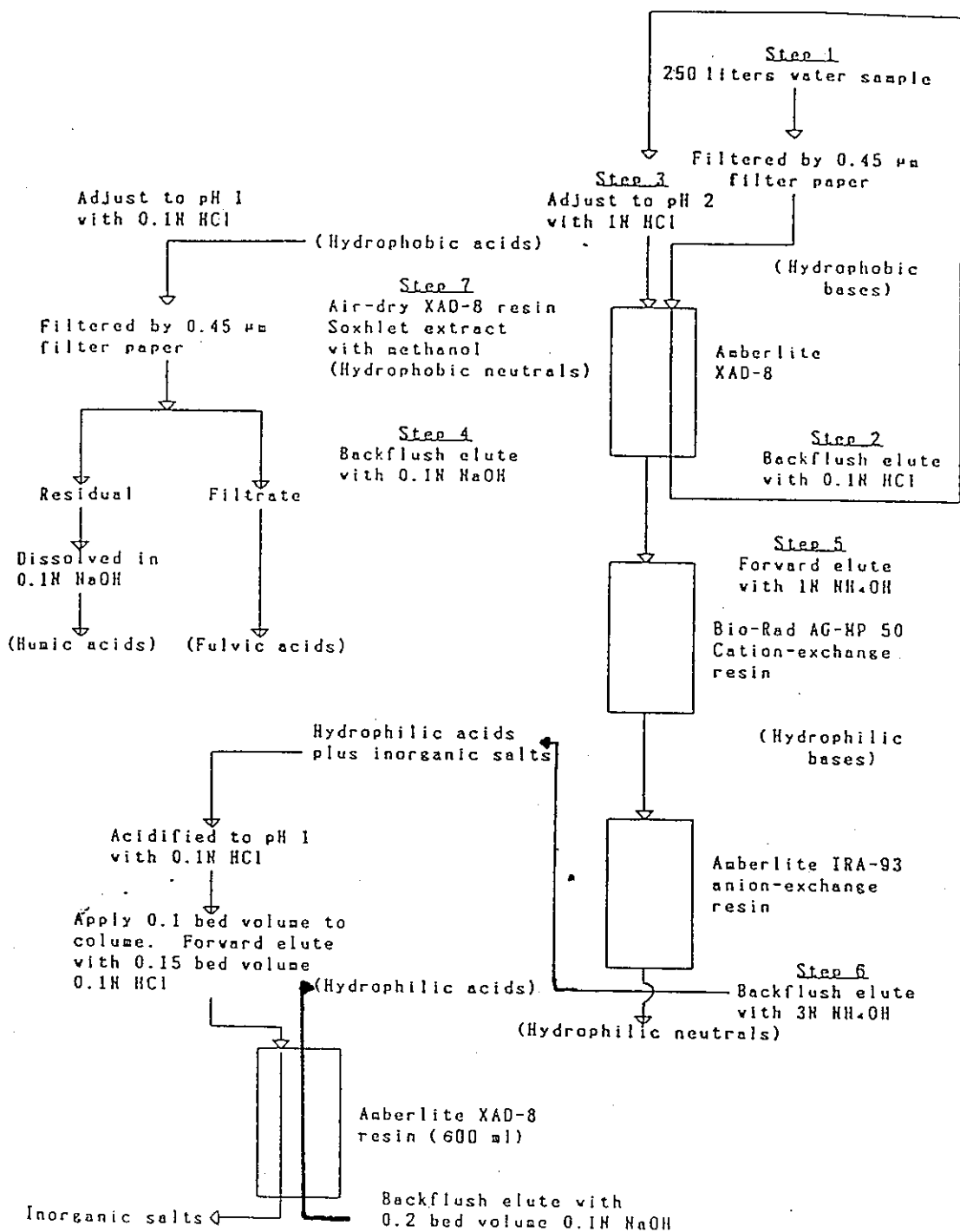
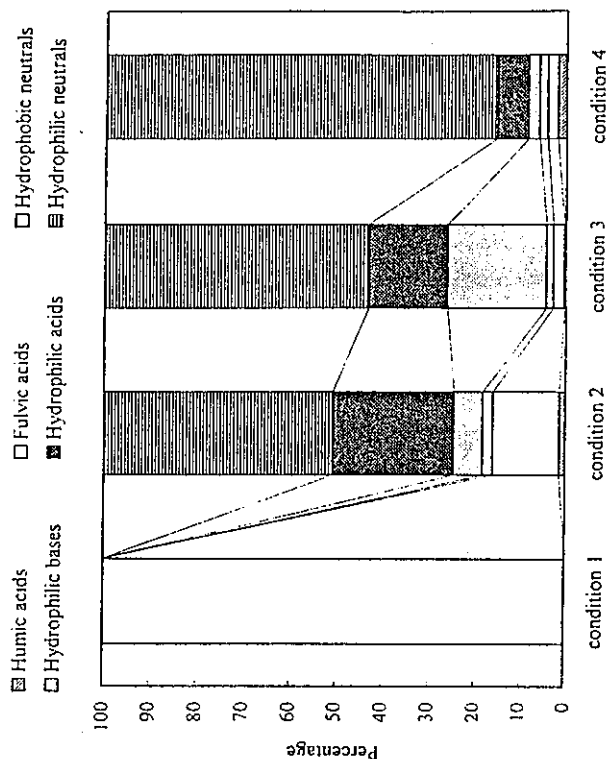
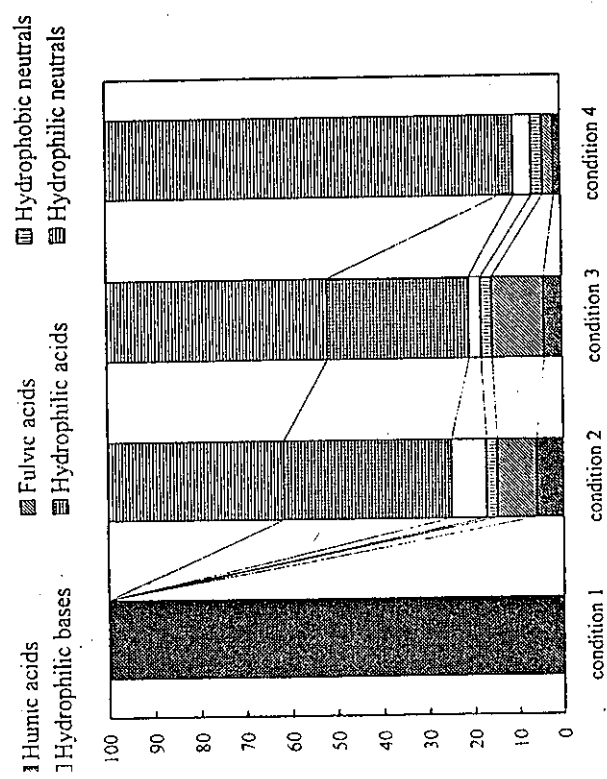


圖 水體有機物之濃縮分離流程



- condition 1 Cl dosage = 0 ppm
- condition 2 Cl dosage = 15 ppm contact time = 30min NH₄⁺ = 2ppm pH = 7
- condition 3 Cl dosage = 20 ppm contact time = 30min NH₄⁺ = 2ppm pH = 7
- condition 4 Cl dosage = 30 ppm contact time = 30min NH₄⁺ = 2ppm pH = 7

圖 1: Fulvic acids 與氯作用後生成各類有機物之生成佈情形



- condition 1 Cl dosage = 0 ppm
- condition 2 Cl dosage = 15ppm contact time = 30min NH₄⁺ = 2ppm pH = 7
- condition 3 Cl dosage = 23ppm contact time = 30min NH₄⁺ = 2ppm pH = 7
- condition 4 Cl dosage = 30ppm contact time = 30min NH₄⁺ = 0ppm pH = 7

圖 2: Humic acids 與氯作用後生成各類有機物之生成佈情形

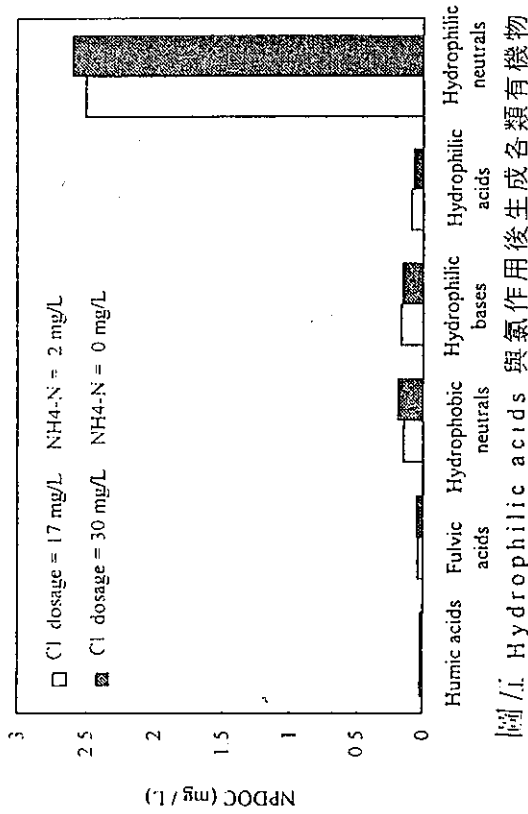
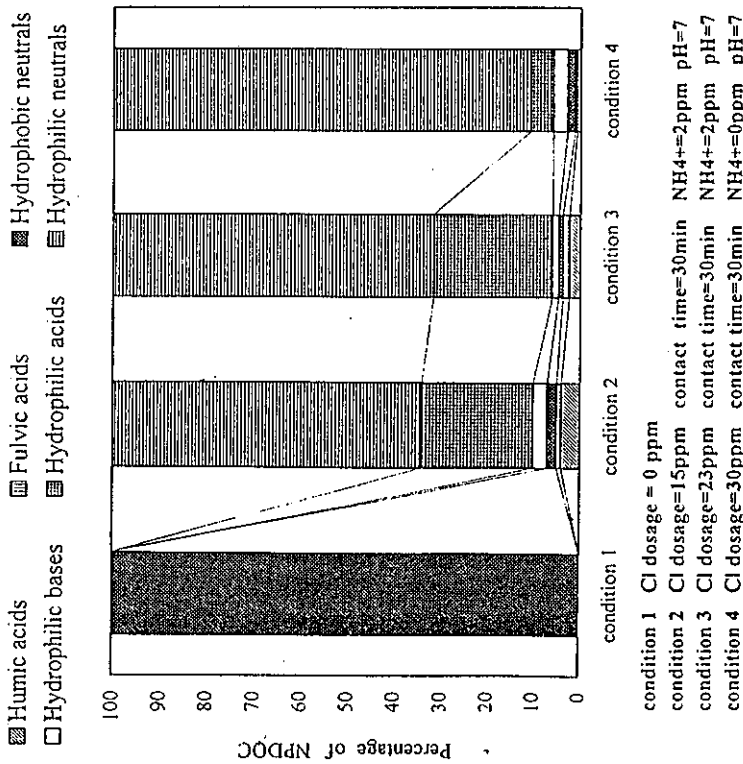
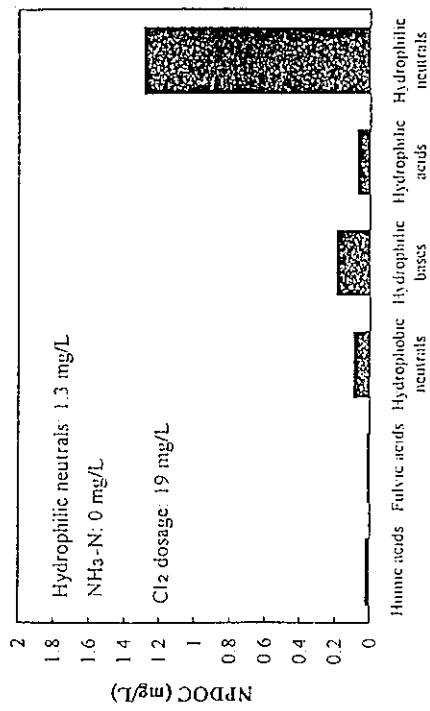
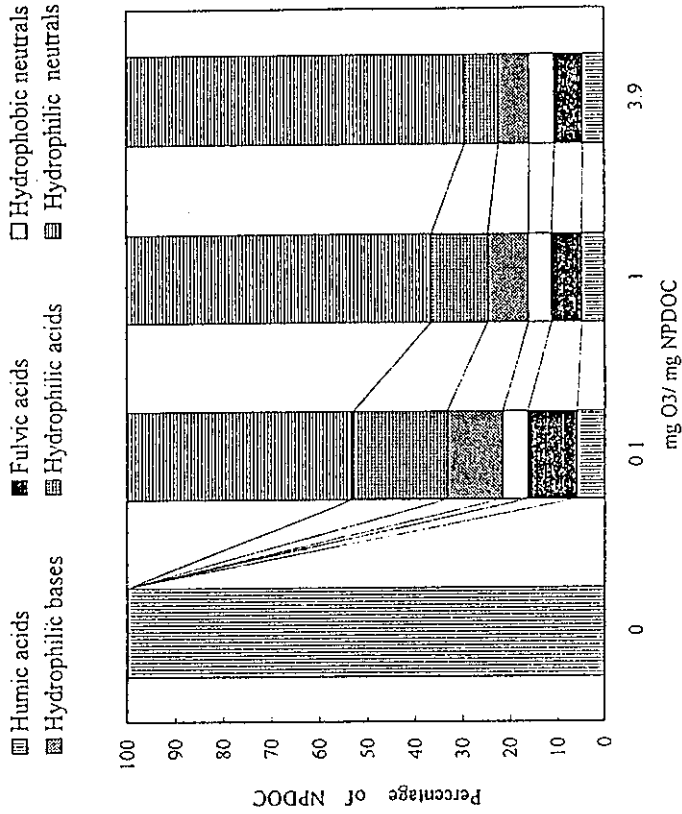


圖 14 Hydrophobic neutrals 與氯作用後生成各類有機物之生成分佈情形

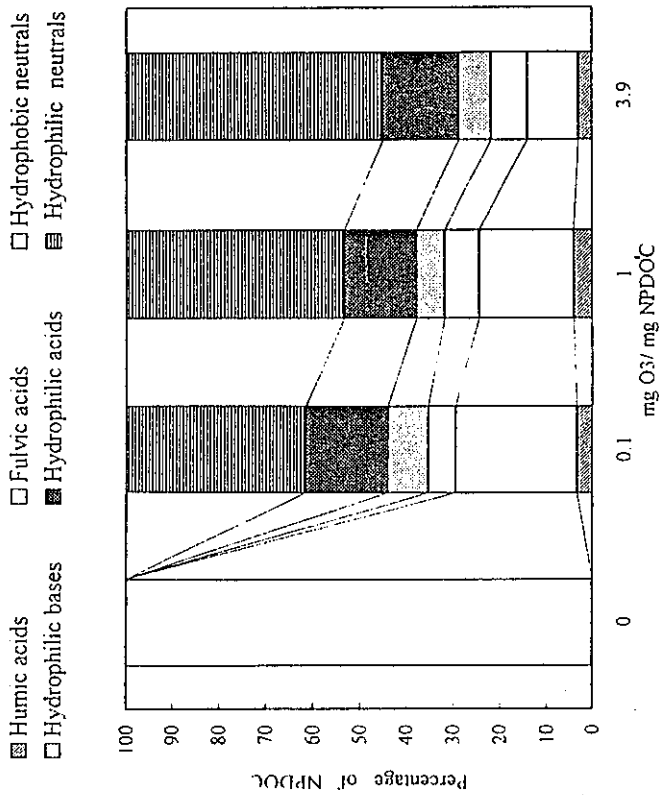
圖 14 Hydrophilic neutrals 與氯作用後生成各類有機物之生成分佈情形



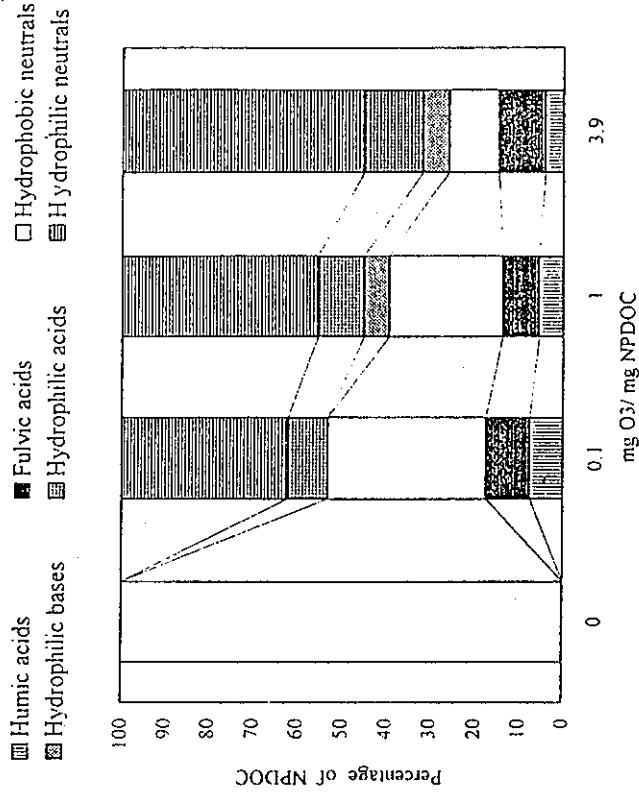
圖六 Hydrophilic neutrals與氯作用後生成各類有機物之生成分佈情形



圖七 Humic acids 與臭氧作用後生成各類有機物之分佈情形



圖八 Fulvic acids 與臭氧作用後生成各類有機物之分佈情形



圖九 Hydrophobic neutrals 與臭氧作用後生成各類有機物之分佈情形