

本省飲用水水源加氯反應生成消毒副產物之探討
The Disinfection by products Formation during Chlorination
of Three Taiwan Water Resources

張鎮南* 馬英石**

摘 要

本文針對德基水庫、高屏溪以及澄清湖等三處水源進行加氯反應，對反應所生成之DBPs(消毒副產物)並加以比較。反應溫度控制在25°C，加氯量大約為4倍的TOC(總有機碳)值，攪拌轉速為100rpm，反應時間為168小時，反應中並監測ORP(氧化還原電位)及pH值，同時並將連續攪拌反應各種產物的生成量與生成潛能反應進行比較。

三種實際原水的TOC值以澄清湖為最高，大約為8.64mg/l，其次為高屏溪以及德基水庫。三種水樣加氯反應所生成之THMs(三鹵甲烷)中以TCM(氯仿)的生成量最高，MCAA(一氯乙酸)則為HAAs(鹵化乙酸)的主要產物，在VFAs(揮發性脂肪酸)的生成上則以Formic acid(甲酸)的生成量最高。

反應7天後，單位TOC所能產生之TVFAs、TTHMs、THAAs等三種消毒副產物中，以TVFAs的生成量為最高，其次依序為TTHMs以及THAAs。以德基水庫為例，TVFAs/TOC、TTHMs/TOC、THAAs/TOC之比值約為11.9:3.4:1。高屏溪以及澄清湖在消毒副產物的生成比例上也有類似的趨勢。 n 與 n' 值隨時間的增加而呈現下降的趨勢。在三種水樣的比較上， n 值以德基水庫為最高， n' 值則以澄清湖較高。

反應常數的計算本研究採用化學計量、多元迴歸模式及假一階反應常數等三種方法進行探討。以假一階反應模式法計算時，澄清湖、德基水庫以及高屏溪水樣生成各種消毒副產物之K值約在0.01~0.026之間。在三種原水的比較上，高屏溪具有較高的K值，澄清湖次之，德基水庫則較低。

* 東海大學環境科學研究所

** 交通大學環境工程研究所博士班

關鍵詞

加氯反應，消毒副產物，連續攪拌，生成潛能，化學計量模式，多元迴歸模式，假一階反應模式

一、文獻整理

由於氯消毒劑的強氧化力與殺菌特性再加上經濟成本低廉，至今一直被廣泛使用在淨水處理。但早在1970年初期 (Rook, 1974)，即提出：使用氯消毒後會產生一些致癌性的消毒副產物 (Disinfection by products—DBPs)，其中最引人注目的即是 Trihalomethanes (THMs, 三鹵甲烷)。雖然如此，但由於加氯消毒對水媒傳染疾病的控制貢獻極大，故至今使用氯消毒者仍佔優勢 (Hiisvirta, 1994)。

據調查顯示本省自來水水源污染嚴重的地區中，以急水溪為例，其TOC平均值高達24.8mg/l，基隆河、東港溪一般也在5mg/l左右(曾氏等, 1991)，本研究針對其它水源進行分析亦發現有類似結果，在枯水期時TOC曾高達15.4mg/l，一般則在5~8mg/l之間，大約為豐水期之3倍左右。此類水源再經高氯量消毒後所產生之THMs已超出台北市所訂定之標準(100ug/l)。據黃氏 (1985)對全省淨水廠中供水人口較多的56個廠中進行分析發現：新營、東港、烏山頭、白河等淨水廠之總三鹵甲烷均超過限值。本研究亦針對其它水源實驗分析發現，以德基水庫、高屏溪及澄清湖等原水進行加氯反應時(採用 $Cl_2 = 3 \times TOC + 7.8 \times NH_3 \cong 4 \times TOC$)，TTHMs的生成量亦大於100ug/l之限值，而在THAAs的部份，則佔TTHMs的1/3~1/4，仍合乎EPA之限值 (100ug/l)。

USEPA建議 (Pontius, 1993)，DBPs包括四類：THMs、Haloacetic acid (HAAs)、Bromate、Chlorite，並訂定限值。以三鹵甲烷而言，目前美國的限值為0.1mg/l，在1998年時將降至0.08mg/l，未來將降至0.04mg/l。在HAAs的部份，目前的限值亦為0.1mg/l，未來將降至0.06mg/l及0.04mg/l (Holmes, 1994)。

由於水體中含有多種自然及合成有機物，每一類的前驅物均有其不同之特性，所能生成消毒副產物的比例也不同，一般來說，在水體中以腐植酸的含量為最大，而其生成消毒副產物之潛能亦最大，腐植酸每mg可生成25ug/l之THMs (Arguello et al., 1979)。

Chang et al. (1995, c)提出以Humic acid 外圍之官能基:間苯二酚 (Resorcinol)、丙酮 (Acetone)、乙醛 (Acetaldehyde)以分批式加氯實驗產生之THMs，以間苯二酚的速率最快，而乙醛則僅生成甲、乙、丙酸，而未生成THMs。

Pourmoghaddas et al. (1993)以腐植酸為前驅物，加氯量為TOC之4倍，發現水中溴離子增加時， CHBr_3 亦隨之增加， CHBrCl_2 及 CHBr_2Cl 則先增後減， CHCl_3 則呈現持續下降之趨勢。

Chang et al. (1995, b)以丙酮為前驅物，添加不同濃度之溴離子進行加氯反應，發現溴離子濃度愈高，四種THMs的生成量均提高，HAAs的生成量則與THMs相反，其生成量隨加溴量的增加而減少，揮發酸 (VFAs)中以乙酸為主要產物，生成量與溴離子濃度成正比。

近年來，為便於探討Br⁻對TTHMs及THAAs中含Br⁻成份，部份學者遂建立n、n'值，其定義式如下：(Symons et al., 1993 ; Shukairy et al., 1994)

$$n \text{ 值} : \text{TTHM-Br (umol/l)} / \text{TTHM(umol/l)} \dots\dots\dots(1)$$

$$n' \text{ 值} : \text{THAA-Br (umol/l)} / \text{THAA(umol/l)} \dots\dots\dots(2)$$

Gould et al. (1981)提出以2,4,6-trihydroxyacetophenone作為前驅物時，溫度控制在24~27°C之間得到當pH值上升，n值下降；溴離子由5uM增加至50uM時，n值上升了1.5倍，同時n值不因反應時間而有所變化。

反應常數的計算，根據Chang et al. (1995, c)所提出，係採用化學計量平衡之原理，將各項生成物之莫耳數相乘後除以各項反應物消耗之莫耳數，得到反應動力影響參數 K_s 值。

Jimenez et al. (1993)提出另一種計算反應常數之方式，主要以" $a_0+a_1t+a_2t^2+a_3t^3$ "類型之多元迴歸方程式模擬產物之生成曲線。經一次微分後，得 a_1 ，即為初始反應速率常數 V_0 。Chang et al. (1995, a)亦對腐植酸氧化反應動力提出修正建議。

El-dib et al. (1995)則利用 $C=C_0e^{-Kt}$ 之一次方方程式模擬消毒生成物之曲線，並將方程式轉換為：

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_\infty}{C_\infty - C_t} \dots\dots\dots(3)$$

其中

K:反應常數, hr⁻¹

t:時間, hr

C_∞ :時間為無限大時之生成量, mmol/l

C_t :時間為t時之生成量, mmol/l

$t_{0.5}$:生成物達到50%最終生成量所需之時間, hr

$t_{0.99}$:生成物達到99%最終生成量所需之時間, hr

計算出K值以及 $t_{0.5}$, $t_{0.99}$ 。

本研究主要針對臺灣中部及南部三種主要飲用水水源進行加氯反應，希望藉由精密儀器的分析對德基水庫、高屏溪以及澄清湖加氯消毒後所產生的各種消毒副產物的生成量及生成特性能有更深入的瞭解，以期對未來飲用水消毒的研究上有所貢獻。

二、實驗設備與方法

2.1、研究方法概述

本研究以次氯酸鈉 (Hayashi, JCL07710, GR級) 為氧化劑，對原水進行加氯試驗，分析項目包括：餘氯、THMs、HAAs、有機酸 (VFAs) 等。

餘氯以DPD法分析，THMs依照EPA method 524.2以吹捕法捕捉後注入GC/MS (Shimadzu GC-14A, SGE BP5 Column, 50m×0.22mm ID, Osaka, Japan)分析。

HAAs以EPA method 552法分析，以MTBE為萃取液，萃取後的水樣注入GC/ECD分析，積分器採用SIC Chromatocorder 12 (Model CC 12)。

有機酸(TVAs)以離子層析儀分析。反應槽為棕色不透光密閉玻璃槽，攪拌機為可調速數字型，溫度的控制以恆溫控制器維持在25°C。反應槽上端插入pH，Temp，ORP等電極，所有的訊號皆連接至個人電腦記錄於磁片中。聯接軟體為pop300程式由本人自行撰寫。本研究所採用之裝置示如Fig. 1。

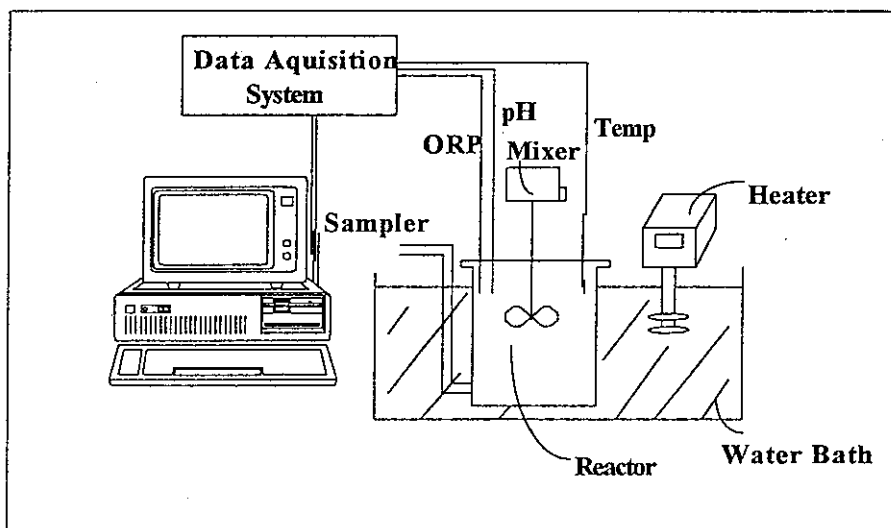


Fig 1. The experimental apparatus of this study

2.2、實驗流程

首先以實際原水進行加氯反應並對連續攪拌反應與生成潛能比較，同時計算其反應常數。取德基水庫、高屏溪、澄清湖等實際水樣(保存於4°C下備用)各四公升，實驗時以4倍TOC之加氯量，溫度控制在25°C，攪拌轉速為100rpm，pH調整為7.0，進行連續7天的監測，並將各類副產物的生成量與生成潛能 (Formation Potential, FP)作一比較，實驗流程示如Fig. 2。

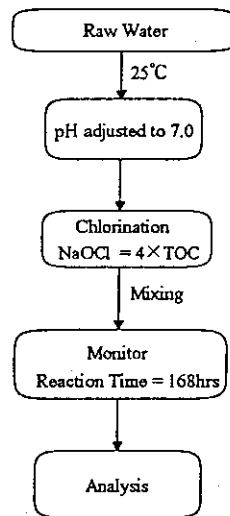


Fig. 2、The flow chart of the reaction of various raw water with NaOCl

2.3、原水水質特性

原水在現場檢測之部份包括：pH、DO、Temp、TDS、Specific Conductivity等五項，於實驗室所分析者包括：SS、TOC、Alkalinity、Color及溴離子等共計十一項。三種原水的基本水質整理於Table 1。

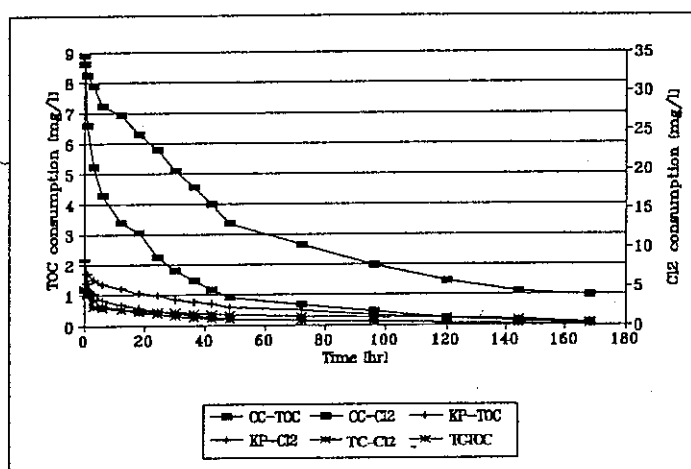
三、結果與討論

本研究針對三種不同飲用水水源：德基水庫 (Te-Chi reservoir)、高屏溪 (Kaoping creek)、澄清湖 (Chengching lake)進行加氯反應，並以連續監測的方式記錄ORP及pH之改變，同時探討連續攪拌與生成潛能之差異；加氯量的控制採用4倍的TOC值，由於水樣的特性相異，因此生成DBPs的種類及比例並不相同。

Table 1. The initial water quality of three raw water samples

Item	Te-Chi reservoir	Kaoping creek	Chengching lake
Temp(°C)	23.8	27	23.6
pH	7.93	8.15	8.51
DO (mg/l)	6.1	9.1	7.1
SS (mg/l)	28.5	35.4	48.6
TDS (mg/l)	28	30	24
Specific Conductivity (mS/cm)	0.53	1.2~7.23	4.91
TOC (mg/l)	1.2	2.2~15.4	8.64
Alkalinity (mg/l)	12	40	52
Color (Pt-Co)	5~10	10~15	10~15
Br ⁻ (mg/l)	0.4	1.52	0.99

水樣中的有機物隨時間的增加而逐漸分解，Fig. 3中三種水樣均顯示反應初期TOC的消耗較為迅速，反應末期消耗速率減緩，此種趨勢與以Acetone進行加氯反應之結果相似。而在餘氯的消耗趨勢上與TOC類似，同時由於本研究的加氯量由TOC值所決定，因此在餘氯的消耗上，差異並不大。



CC : Chengching lake, KP : Kaoping creek
TC : Te-Chi reservoir

Fig 3. TOC consumption of chlorination with various water samples

ORP與pH的變化情形大致上均在反應達到24小時左右後漸趨平穩 (Fig. 4)，以德基水庫為例，反應初期DBPs的生成量並不高，於反應24小時，ORP值升至最大值，此時之pH值降至最低，而於24小時後，THMs單位時間的生成量隨pH值的提高而增加，ORP的最高值較以丙酮為前驅物時為高，主要是由於溫度以及pH值較低之緣故。pH值在反應初期曾略為上升後即下降之最低點，隨後上升達最高值11.0，而ORP逐漸下降至300mV後趨於平穩。其它兩種水樣之結果與此種趨勢類似，但ORP值較低，主要是因為南部水樣之污染較為嚴重，水中的無機物消耗餘氯，降低NaOCl的氧化能力，因

此其ORP值較低，但在消毒副產物的生成量之比較上，三種水源DBPs之總生產量之順序為：澄清湖 > 高屏溪 > 德基水庫。

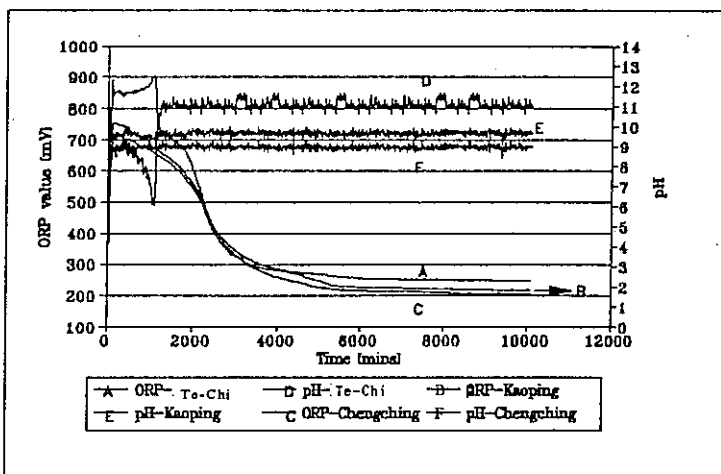


Fig 4. ORP and pH change for different time of various real water source samples

3.1、THMs的生成

THMs的生成中，以TCM為主要產物，其它三種溴化THMs由於水中含溴量低，因此生成量較小，但其生成量與時間成正比之關係。德基水庫水樣中TCM之生成呈現平穩增加的趨勢，在反應達到7天後，其上升之趨勢仍未減緩 (Fig. 5.a)。以高屏溪水樣進行反應，由於溴離子含量較高，因此四種三鹵甲烷均有生成，生成之三鹵甲烷量為三種水樣之最高值，同時四種三鹵甲烷的生成量均隨時間的延長而增加 (Fig. 5.b)。澄清湖水樣中溴離子含量較澄清湖略低，但並未產生 CHBr_2Cl 及 CHBr_3 ，可能是水樣特性較為不同，因此在溴化三鹵甲烷中僅有含溴量較少的 CHBrCl_2 生成。在生成趨勢上與德基水庫水樣相近 (Fig. 5.c)。

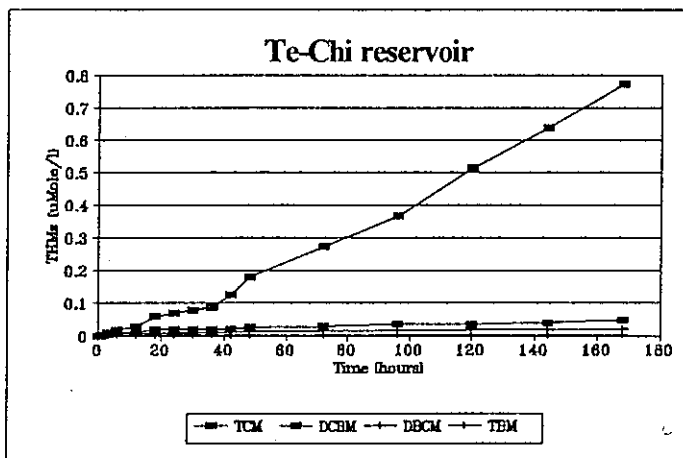


Fig. 5.a. Formation of THMs with NaOCl chlorination of Te-Chi reservoir sample

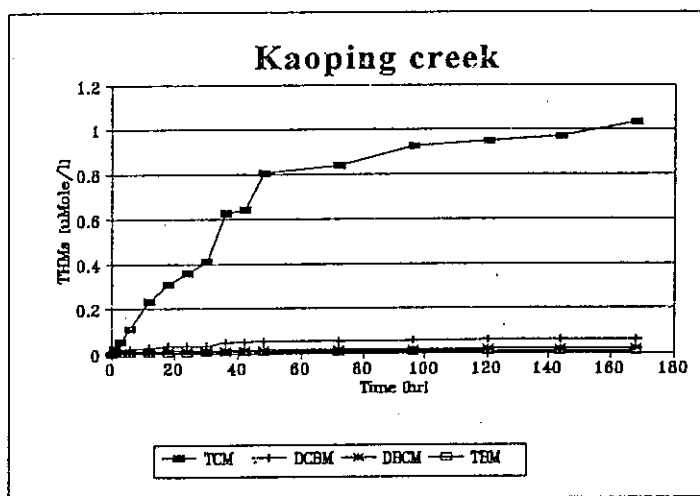


Fig. 5.b. Formation of THMs with NaOCl chlorination of Kaoping creek sample

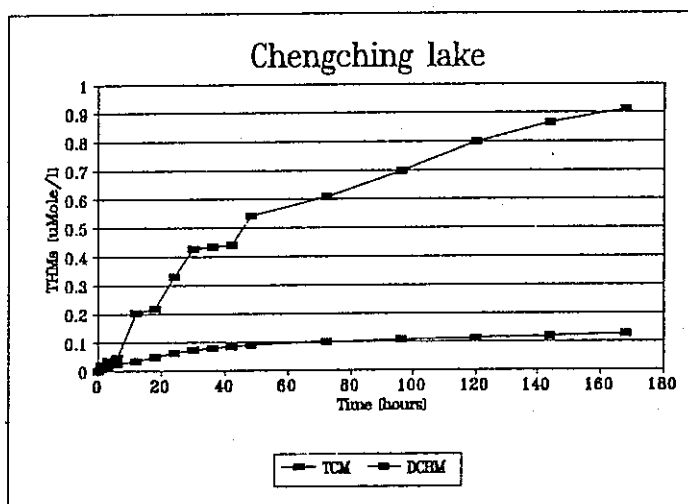


Fig. 5.c. Formation of THMs with NaOCl chlorination of Chengching Lake sample

3.2、HAAs的生成

HAAs的生成中，德基水庫由於含溴量低，因此僅有MCAA的生成，其生成量大約為TTHMs的1/3，並隨時間增加而持續上升，反應達7天後其上升之趨勢仍未減緩。高屏溪以及澄清湖水樣加氯反應時，產生了MCAA、DCAA以及MBAA三種HAAs，其中MCAA的生成量最高，MBAA較低，均於反應48小時後漸趨平穩，但48小時後之反應速率雖略為下降，仍維持持續上升的趨勢。以丙酮為前趨物進行加氯反應時，產生了MCAA、TCAA以及MBAA三種鹵化乙酸，同時以MCAA的產生量為最高，此點特性與實際水樣反應時有相同之結果，但MBAA隨時間增加而增加，與丙酮加氯反應之趨勢相反，應是前驅物的特性不同所產生之結果(Fig. 6.a、b、c)。

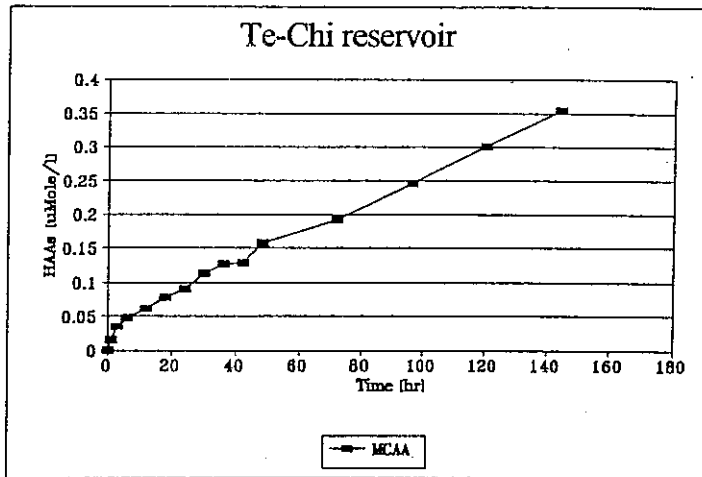


Fig. 6.a. Formation of HAAs with NaOCl chlorination of Te-Chi reservoir sample

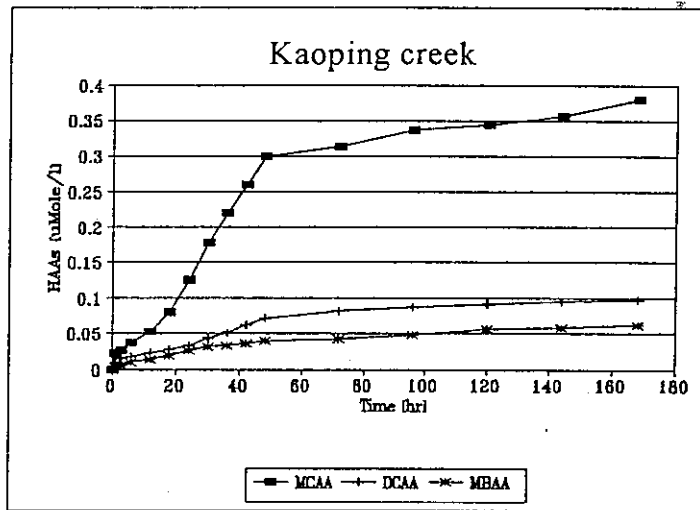


Fig. 6.b. Formation of HAAs with NaOCl chlorination of Kaoping creek sample

3.3、VFAs的生成

反應中所產生的揮發酸以甲酸為主要產物，德基水庫原水加氯反應後，由於反應之ORP較高，因此僅生成甲酸，高屏溪及澄清湖原水反應後則生成甲酸及乙酸，甲酸約為乙酸的3倍。Fig. 7三種水樣反應所產生的甲酸均隨時間的增加而增加，大約在反應達48小時後，甲酸的生成漸趨平緩，高屏溪及澄清湖反應所生成之乙酸的生成量亦與時間成正比之關係，反應48小時後，反應亦趨於平穩。

對反應所消耗之TOC與副產物生成之關係進行計算，得到Fig. 8.a、b、c。在水樣的比較上，單位TOC所產生之副產物量以德基水庫為最高，顯示水樣中之有機物極易與氯反應，因此其原水之TOC雖僅1.2mg/l，但在高氯量反應7天後，所產生之

TTHMsFP, 仍然超出限值；HAAs中僅生成MCAA, 生成量約為TTHMsFP的1/3.4, 甲酸為副產物中產量最高者, 生成量大約為TTHMsFP的3.5倍。澄清湖水樣之TOC為三種水樣之最高值, 但可能由於水中無機物較多, 消耗部份餘氯以及有機物的特性與氯之反應性並不高, 因此其單位TOC所能產生之副產物為最低, 但總生成量較高。TVFAsFP、TTHMsFP以及THAAsFP之比值約為13.8:3.4:1。高屏溪亦屬污染嚴重區域, 反應產生之TTHMsFP超過標準極多, 而三種副產物TVFAsFP、TTHMsFP、THAAsFP的比值約為12.8:2.5:1。

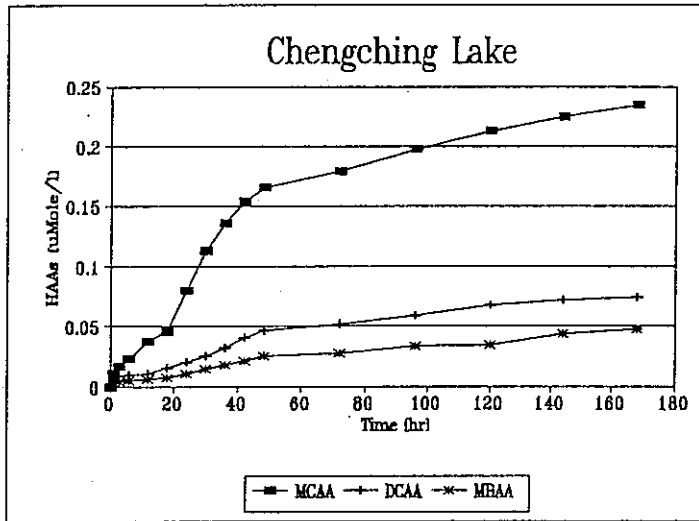
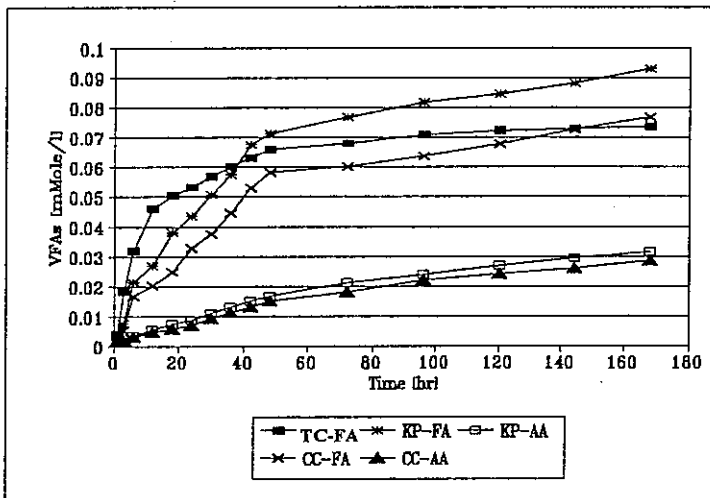


Fig. 6.c. Formation of HAAs with NaOCl chlorination of Chengching lake sample



CC : Chengching lake, KP : Kaoping creek
 TC : Te-Chi reservoir FA : Formic acid
 AA : Acetic acid

Fig. 7. VFAs formation with NaOCl chlorination of three various water samples

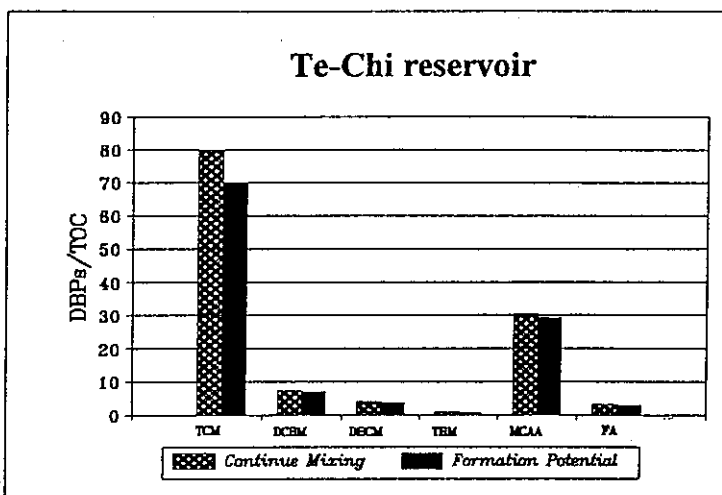


Fig 8.a. Various DBPs formation of continuous mixing after 168 hr and formation potential of unit TOC of Te-Chi reservoir sample

3.4、連續攪拌 (即時反應)與生成潛能之比較

在連續攪拌反應與生成潛能的比較上，由於連續攪拌增加了分子間碰撞的機會，因此副產物的生成量較高，約為生成潛能反應的1.1~1.3倍。

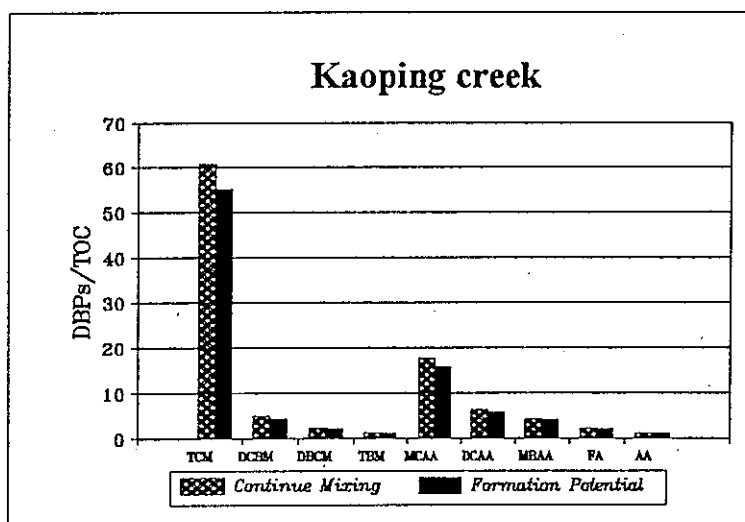


Fig 8.b. Various DBPs formation of continuous mixing and formation potential of unit TOC of Kaoping creek sample

Table 2列出三種不同水樣單位TOC反應生成之副產物量之比較。在三種水樣的比較上，TTHMsFP、THAAsFP以及TVFAsFP的單位產量均以德基水庫為最高，高屏溪次之，而澄清湖為最低。此種現象的產生，主要與水質特性有關，水中之TOC值高，代

表污染較嚴重，但並非所有的有機污染物均會生成消毒副產物 (Arguello et al., 1979)。

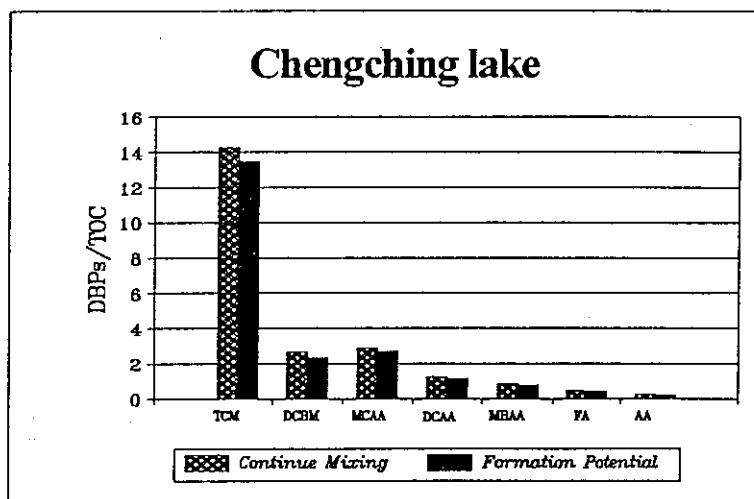


Fig 8.c. Various DBPs formation of continuous mixing and formation potential of unit TOC of Chengching lake sample

Table 2. Formation of total DBPs of unit TOC for various water sources

Water Sources	ug TTHMs/mg TOC		ug THAAs/mg TOC		mg TVFAs/mg TOC	
	CM ^a	FP ^b	CM ^a	FP ^b	CM ^a	FP ^b
Te-Chi reservoir	95.87	81.09	30.43	29.32	3.08	2.69
Kaoping creek	69.16	62.51	28.17	25.48	3.04	2.88
Chengching lake	16.92	15.63	5.03	4.65	0.69	0.63
Channel water [*]	—	77.42	—	41.39	—	—
Agricultural river [*]	—	110.26	—	47.66	—	—
Kurose river ^{**}	—	25.42	—	—	—	—
基隆河 ^{***}	—	156.82	—	—	—	—
東港溪 ^{***}	—	99.17	—	—	—	—
PBG ^{****}	—	109.09	—	—	—	—
ORW ^{****}	—	56.29	—	—	—	—

a: CM: Continuous mixing, real time sample

b: FP: Formation Potential, 7days, pH=7.0, dark, 20°C

*: Date From Krasner et al., (1994)

** : Data From Galapate et al., (1995)

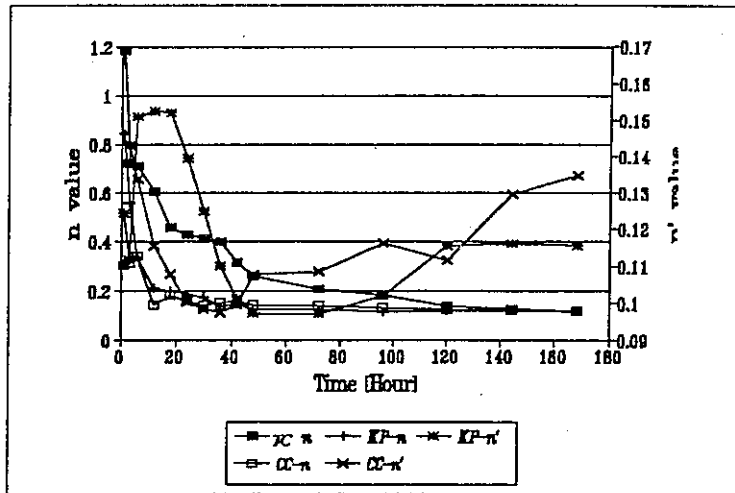
*** : Data From 曾氏等, (1991)

**** : Data From Summers et al., (1993)

3.5、n值及n'值的變化

在n值及n'的變化上，由於在德基水庫水樣中並未分析出HAAs的存在，因此Fig. 9中德基水庫的部份僅有n值的變化。三種水樣的n值變化趨勢相近，均隨時間的增加而減少，同時在反應初期，n值的下降速率較快，n值的降低顯示在反應後期溴化三鹵甲

烷的生成減緩，亦即溴離子在反應初期以大量消耗，因此n值持續下降。n'值的變化則呈現先降後增的趨勢，此種現象的產生，可能是由於反應初期，溴離子與NaOCl同時進行氧化有機物的反應，在反應末期，由於有機物的分解，產生新的有機物，而此類的有機物與Br或HOBr進行取代及氧化的機制，因此有較多的MBAA生成，使得n'值在反應後段提高。

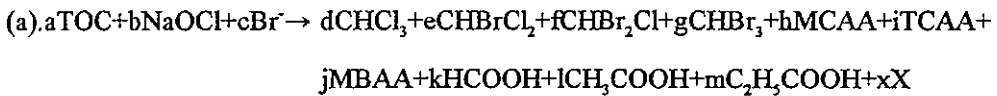


TC : Te-Chi reservoir, KP : Kaoping creek,
CC : Chengching lake

Fig 9. The n and n' profile for different water samples

3.6、反應常數的計算

在反應常數的計算上，以式(4)、(5)、(6)三式對三種原水的反應動力影響參數 K_{obs} 進行計算，結果列於Table 3。



其中，
$$K_{\text{obs}} = \frac{d \times e \times f \times g \times h \times i \times j \times k \times l \times m \times x}{a \times b \times c} \dots\dots\dots(4)$$

(b). 含溴的部份均視作X (unknown)

反應動力影響參數 K_{obs} 修正為:

$$K_{m'} = \frac{d \times h \times i \times k \times l \times m \times x}{a \times b} \dots\dots\dots(5)$$

(c) 以濃度(mg/l)計算

反應動力影響參數以mg/l的方式來計算，主要是根據原水中之前驅物以TOC來表示，因此將所有因子均以濃度來計算，反應動力影響參數的計算予以修正如下：

$$K_{m'} = \frac{\text{THMs} \times \text{HAAs} \times \text{VAs} \times X}{\text{TOC} \times \text{NaOCl} \times \text{Br}^-} \dots\dots\dots(6)$$

以式(4)計算原水及丙酮之反應動力影響參數 $K_{m'}$ 時，得到三種水樣反應動力影響參數之順序為澄清湖 > 德基水庫 > 高屏溪，此結果與前述以ORP生及單位TOC的生成量順序進行探討所得到的結果不同。其原因在於高屏溪所生成之副產物之種類較多，而某些產物的產量較低，使得反應動力影響參數 $K_{m'}$ 較低，因此以式(5)及式(6)進行計算，得到 $K_{m'}$ 順序為高屏溪>德基水庫>澄清湖，此種結論與單位TOC生成副產物之生成潛能大小順序相同。在連續攪拌(瞬間測得)反應與生成潛能的反應動力影響參數的比較上，連續攪拌的反應動力影響參數約為生成潛能的1.29~3.18倍左右，平均約為1.8倍。

Table 3. The comparison of reaction influence coefficient ($K_{m'}$) with different calculation methods of various water samples

Method	Te-Chi reservoir			Kaoping creek			Chengching lake		
	CM ^a	FP ^b	CM/FP	CM ^a	FP ^b	CM/FP	CM ^a	FP ^b	CM/FP
Eq. (4)	4.79*10 ⁻⁷	1.87*10 ⁻⁷	2.56	1.77*10 ⁻⁷	5.56*10 ⁻⁸	3.18	2.83*10 ⁻⁵	1.42*10 ⁻⁵	1.99
Eq. (5)	1.54*10 ⁻¹	8.5*10 ⁻²	1.81	2.34*10 ⁻¹	1.29*10 ⁻¹	1.81	5*10 ⁻³	3*10 ⁻³	1.67
Eq. (6)	2.34*10 ⁻³	1.32*10 ⁻²	1.77	2.89*10 ⁻²	2.05*10 ⁻³	1.41	9.93*10 ⁻⁵	7.69*10 ⁻⁵	1.29

a: CM: Continue mixing, real time data

b: FP: Formation Potential, 7days, pH=7.0, dark, 20°C

Table 4列出三種水樣之TOC與Cl₂之初始消耗速率。三種水樣之TOC及Cl₂之V₀值均以澄清湖為最高，高屏溪次之，德基水庫較低。澄清湖水之TOC值較高(約為8.2mg/l)，因此在加氯反應時，可與氯反應之TOC較多，初始反應速率亦較快。

將各種水樣之初始耗氯速率除以初始TOC消耗率得到在德基水庫、高屏溪以及澄清湖三種水樣之比值依序為4.01、6.32、14.67，均較Rook (1979)及以丙酮為前驅物反

應之耗氣量為高，主要是由於水中的無機物消耗部份餘氯使得單位TOC之耗氣量提高，三種水源中以澄清湖之單位TOC耗氣量為最高，同時僅於澄清湖中分析出 NH_4^+ 的存在，由於 NH_4^+ 與 Fe^{2+} 均會消耗大量餘氯，因此可推斷澄清湖水樣耗氣量高，是由於水中無機物的影響。

Table 4. The kinetic reaction rates of TOC and chlorine of various real water samples

Water Source	Initial consumption rate of Cl_2 ($V_{0-\text{Cl}_2}$)	Initial consumption rate of TOC ($V_{0-\text{TOC}}$)	Ratio, $\frac{(V_{0-\text{Cl}_2})}{(V_{0-\text{TOC}})}$
Te-Chi reservoir	0.25	0.062	4.01
Kaoping creek	0.48	0.076	6.32
Chengching lake	1.76	0.12	14.67

以多元迴歸所求得模式之 r^2 均在0.90以上，顯示在實際水樣加氯反應時，以多元迴歸的方式進行模擬具有相當之代表性。各種反應產物以及產物之總生成量之初始反應速率列於Table 5。四種三鹵甲烷的初始反應速率中高屏溪水樣的順序為 $\text{TCM} > \text{DCBM} > \text{DBCM} > \text{TBM}$ ，在德基水庫其順序略有不同，為 $\text{DCBM} > \text{TCM} > \text{DBCM} > \text{TBM}$ 。此種趨勢應是水樣中前驅物之特性以及德基水庫，水中氯離子較低，使得水中的微量溴離子有較高的機會與有機物反應，因此其初始反應速率較TCM為高，但溴離子含量低，因此DBCM及TBM的生成速率仍較TCM略低。澄清湖中僅有TCM及DCBM的生成，TCM的反應速率約為DCBM的3.5倍。在HAAs的部份並無明顯的趨勢。於高屏溪加氯所產生三種HAAs之反應速率順序為 $\text{MBAA} > \text{DCAA} > \text{MCAA}$ ，顯示由於高屏溪中溴離子含量較高，因此利於生成MBAA，故其生成速率較大。DCAA的反應速率較MCAA為高，顯示在此加氯量下，有足夠的餘氯與有機物中之質子($\cdot\text{H}$)進行取代反應，因此DCAA的反應速率常數較MCAA略高。此項結果與THMs相同。於澄清湖水樣所產生之HAAs之反應速率常數中，以MCAA之值為最高，其次是MBAA以及DCAA。此結果與高屏溪差異極大。MCAA之反應速率常數較DCAA為大，顯示於反應之加氯量受無機物之影響，使得與有機物反應之餘氯量較少，因此DCAA的 V_0 值較低。MBAA的 V_0 值較DCAA略高，而較MCAA為低，此種現象應是由於水中的溴離子含量與高屏溪水樣相比屬中等含量，因此MBAA的反應速率常數介於MCAA與DCAA之間。

在揮發酸的部份，甲酸的初始反應常數較高，乙酸較低，顯示由 NaOCl 所產生之強氧化力可使水樣中之有機物氧化為甲酸，因此甲酸的 V_0 值較乙酸為高。在三種水樣之總反應產物的反應速率常數之比較上，TTHMsFP以澄清湖較高，德基水庫最低；THAAsFP的部份則以高屏溪較高；在TVFAsFP的部份則是以德基水庫水樣最易生成揮

發酸。由於水樣的特性不同，因此所能生成副產物之種類與濃度相異，顯示進行消毒反應時對水樣之特性應有充份的研究，利用其特性使最低之加藥量而有最佳的效果。

Table 5. Polynomial reaction rates of various real water samples after chlorination

Item	Species	Te-Chi reservoir	Kaoping creek	Chengching lake
THMs	TCM	0.21	1.44	1.83
	DCBM	0.28	0.31	0.51
	DBCM	0.13	0.13	—
	TBM	0.04	0.06	—
HAAs	MCAA	0.37	0.12	0.06
	DCAA	—	0.13	0.01
	MBAA	—	0.14	0.02
VFAs	FA	0.21	0.07	0.11
	AA	—	0.01	0.02
TTHMs		1.44	1.96	2.33
THAAs		0.37	0.24	0.06
TVFAs		0.21	0.13	0.01

units : $\mu\text{mol/l}$ for THMs and HAAs, mmol/l for VFAs

由於 n 值隨時間的增加而下降，因此 V_0 值為負值，而以高屏溪之值為最高，顯示其水質特性應屬易生成HAAs之種類，THMs的生成速率逐漸減緩。 n' 的趨勢並不一定，高屏溪的 $V_{0-n'}$ 大於0，而澄清湖的 $V_{0-n'}$ 則小於0。 $V_{0-n'}/V_{0-n}$ 之比值在2.81~10.69之間 (Table 6)，Chang et al. (1995, d)以丙酮進行加氯反應時， $V_{0-n'}/V_{0-n}$ 在0.04~0.06之間，顯示在實際原水反應時， n 值的初始增加率較 n' 值為大，亦即含溴的THMs較含溴的HAAs有較高的生成速率。丙酮與餘氯之反應趨勢與實際水樣相異，主要是丙酮分子量低，結構單純，因此極易為 NaOCl 氧化生成揮發酸類 (乙酸)，與酸結合的質子 ($\cdot\text{H}$)被鹵素取代生成HAAs。丙酮的 V_{0-n} 及 $V_{0-n'}$ 均較實際原水為低，主要是由於實際原水中，單位TOC之比值 (0.11~0.19)較丙酮 (0.011)為高，因此生成含溴的THMs及HAAs之比例較高。

Table 6. Initial kinetic rates of n and n' of various real water sources and sample with acetone

Water Sources	V_{0-n}	$V_{0-n'}$	$V_{0-n'}/V_{0-n}$
Te-Chi reservoir	-0.059	—	—
Kaoping creek	-0.068	6.36×10^{-3}	-2.81
Chengching lake	-0.017	-6.05×10^{-3}	10.69
Acetone (0.5mg/l Br)*	1.306×10^{-4}	-3.064×10^{-3}	0.043
Acetone (1.0mg/l Br)*	1.774×10^{-4}	-3.014×10^{-3}	0.059

*: Data from 張氏等 (1995, b)

Table 7列出三種原水反應生成各項副產物之假一階反應常數 (K值)及 $t_{0.5}$ 、 $t_{0.99}$ 。K值大致分佈於 $0.01\sim 0.026\text{ hr}^{-1}$ 之間，較丙酮加氯生成副產物之K值為低，與文獻所提出之K值，有相同的分佈區域，德基水庫與Nile river (El-Dib et al., 1995)之假一階反應常數 ($0.01\sim 0.015$)十分接近。各種原水之 $t_{0.99}$ 在 $177.04\sim 460.3$ 小時之間，均大於本研究之反應時間 (168hrs)，顯示反應進行7天後，反應並未完全達到平衡，各種副產物仍有增加的趨勢，以K、 $t_{0.5}$ 及 $t_{0.99}$ 來看，高屏溪及澄清湖水樣水質反應特性十分接近，K值均介於 $0.016\sim 0.022\text{ hr}^{-1}$ ， $t_{0.5}$ 介於 $30\sim 43.3\text{ hr}$ ， $t_{0.99}$ 介於 $177\sim 329\text{ hr}$ 之間。德基水庫水質因K值小，故相對 $t_{0.5}$ 及 $t_{0.99}$ 皆需較長時間才能分別達到反應一半及0.99之程度。在K值的比較上，即時測得之THMs、HAAs、VFAs三種副產物的K值差異並不大，但THMs及HAAs之K值較VFAs略高。

Table 7. Pseudo-first order reaction rates (K), $t_{0.5}$ and $t_{0.99}$ of various real water samples after chlorination

Water Sources		Te-Chi reservoir			Kaoping creek			Chengching lake		
Item	Species	K (hr ⁻¹)	$t_{0.5}$ (hr)	$t_{0.99}$ (hr)	K (hr ⁻¹)	$t_{0.5}$ (hr)	$t_{0.99}$ (hr)	K (hr ⁻¹)	$t_{0.5}$ (hr)	$t_{0.99}$ (hr)
THMs	TCM	0.01	69.3	460.3	0.021	33	219.2	0.018	38.5	255.78
	DCBM	0.011	63	418.45	0.026	26.62	177.04	0.02	34.62	230.15
	DBCM	0.02	34.62	230.15	0.02	34.62	230.15	—	—	—
	TBM	0.018	38.5	255.78	0.018	38.5	255.78	—	—	—
HAAs	MCAA	0.011	63	418.45	0.021	33	219.2	0.021	33	219.2
	DCAA	—	—	—	0.023	30.13	200.13	0.022	31.5	209.23
	MBAA	—	—	—	0.019	36.47	242.26	0.014	49.5	328.79
VFAs	FA	0.011	63	418.45	0.02	34.65	230.15	0.019	36.47	242.26
	AA	—	—	—	0.017	40.76	270.76	0.016	43.31	287.69
TTHMs		0.015	46.2	306.87	0.021	33	219.2	0.019	36.47	242.26
THAAs		0.011	63	418.45	0.021	33	219.2	0.02	34.62	230.15
TVFAs		0.011	63	418.45	0.019	36.47	242.26	0.018	38.5	255.78

由於德基水庫水樣加氯反應之假一階反應常數 (K)與文獻中Nile river之結果相近，因此Table 8將兩種水樣與丙酮加入溴離子之K值及四種THMs之順序進行比較，K值的增加與產物所含有的溴離子多寡有關，溴離子含量越高，K值也越高。德基水庫與Nile river之趨勢非常接近，均以DBCM之K值最高，而TCM與DCBM之差距不大。以丙酮為前驅物時，由於溴離子 / 餘氯量之比值較低，因此產物以TCM為最多，其反應常數也最高，約為實際原水的10倍。其餘三種含溴的THMs其K值較實際原水約高出3倍，但K值的大小仍然與溴離子的含量有關，趨勢也與實際原水相近。

Table 8. The comparison of Pseudo-first order rate constants (K) of acetone samples with Br and real water samples

Item	Species	K			
		Nile river*	Te-Chi Reservoir	Acetone + 0.5mg/l Br**	Acetone + 1.0mg/l Br**
THMs	TCM	0.011	0.01	0.102	0.122
	DCBM	0.01	0.011	0.036	0.035
	DBCM	0.015	0.02	0.057	0.061
	TBM	—	0.018	0.066	0.066
Trend	DBCM > TCM > DCBM	DBCM > TBM > DCBM > TCM	TCM > TBM > DBCM > DCBM	TCM > TBM > DBCM > DCBM	

*: From El-Dib et al. (1995)

** : From 張氏等 (1995,b)

四、結 論

1. 以三種實際原水進行加氯反應生成的THMs中以TCM最多，約佔TTHMs的80%左右，其餘三種含溴的THMs，其生成順序為DCBM>DBCM>TBM；HAAs的生成中MCAA為主要產物，其次依序為DCAA及MBAA，THAAs與TTHMs的比值約為0.3~0.4之間。
2. 實際原水加氯反應的產物中，以揮發酸的生成量最高，同時由於NaOCl所提供之強氧化力 (ORP值約在700~900之間)，因此揮發酸中以分子量較小的甲酸為主樣產物，其生成量約為乙酸的2~3倍左右。
3. 連續攪拌反應 (CM)中，由於分子碰撞機會較大，因此其生成量較生成潛能為高，CM/FP之比值約為1.1~1.2倍之間；其反應動力影響參數之比值則在1.29~2.56倍左右。
4. n值與n'值隨時間的延長呈現下降的趨勢，顯示反應初期三種水樣中之有機物與溴離子反應的速率較高，反應末期由於溴離子被消耗，因此產物的生成主要以氯化有機物為主。
5. 單位TOC的初始耗氯量在4.01~14.67 mg Cl₂/ mg TOC，其中三種原水中以澄清湖為最高，高屏溪次之，德基水庫為最低。
6. 以多元迴歸模式計算三種原水中各種副產物之初始反應速率，其順序為TTHMs>THAAs>TVFAs，而在三種水樣的比較上，澄清湖水樣生成THMs之V₀值較高，德基水庫水樣則在HAAs及VFAs有較高的初始生成速率。
7. 以假一階反應模式計算三種原水加氯反應生成各種DBPs之反應常數(K)，大致均分佈在0.01~0.026之間，而以高屏溪樣水樣之K值較高，但與澄清湖水樣之差異並不大；產物生成量達到50%所需之時間在26~69.3小時之間，生成量達到99%所需之時間則約為177~460小時之間。

參 考 文 獻

- Arguello, M. D., Chriswell C. D., Fritz J. S., Kissinger L. D., Lee K. W., Richard J. J. and Svce H. J., (1979), "Trihalomethanes in Water : A Report on the Occurrence, Seasonal Variation in Concentrations, and Precursors of Trihalomethanes", *J. AWWA*, Vol. 71, No. 9, pp.504~518.
- Chang, C. N., Chao, A. C. and Lin, J. G., (1995, a), "Discussion on Reaction Kinetics of Humic Acid with Sodium Hypochlorite", Jimenez, M. C. S., Dominguez, A. P. and Silverio, J. M. C., *Wat. Res.*, Vol. 29, No. 6, pp.1609~1611.
- Chang, C. N., Hsu, Y. F, Chao, A. C., (1995, c), "Formation of VOCs during Chlorination of Drinking Water Containing Precursors of Trihalomethanes", *Water Supply*, Vol. 13, No. 2, pp.119~129.
- Clark, Robert M., Jeffrey Q. Adams, and Benjamin W. Lykins, (1994), "DBP Control in Drinking Water : Cost and Performance", *J. of Env. Eng.*, Vol. 120, No. 4, pp.759~781.
- Craun, G. F., R. J. Bull, R. M. Clark, J. Doull, W. Grabow, G. M. Marsh, D. A. Okun, S. Regli, M. D. Sobsey, and J. M. Symons, (1994), "Balancing Chemical and Microbial Risks of Drinking Water Disinfection, Part I. Benefits and Potential Risks", *J. Water SRT—Aqua* Vol. 43, No. 4, pp.192~199.
- El-Dib, Mohamed A. and Rizka, K. Ali, (1995), "THMs Formation During Chlorination of Raw Nile River Water", *Wat. Res.*, 29(1):375-378.
- Galapate, Ritchelita P., "Origin of Trihalomethane (THM) Precursors in Kurose river, Hiroshima, Japan", Proc. *LAWQ ASPAC Conference*, February, 7-9, 1995, Manila, Philippines.
- Gould, Joseph P. and Larry E. Fitchhorn, (1981), "Formation of Brominated Trihalomethanes : Extent and Kinetics", *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 4, Book 1, Chapter , pp.297~310.
- Hiisvirta, L. O., (1994), "Disinfection and disinfection by-products", *International Report*, pp.6-1~6-47.
- Holmes, Tommy, "D-DBPs Rule, ESWTR issued by USEPA", Published by the *American Water Works Association* (ISSN 0273-3218), Vol. 38, No. 7, July 1994.
- Jimenez, M. C. Sanchez , Dominguez, A. Pedraza and Solverio, J. M. Cachaza, (1993), "Reaction Kinetics of Humic Acid with Sodium Hypochlorite", *Wat. Res.* Vol. 27, No. 5, pp.815~820.
- Krasner, Stuart W., Micheal J. Scilimenti and Edward G. Means, (1994), "Quality Degradation : Implications for DBP Formation", *J. AWWA*, Vol. 86, No. 6, pp. 34~47.
- Pontius, Frederick W., (1993), "Disinfection By-Products— A Regulatory Balancing Act", *Opflow*, Vol. 19, No. 12, pp.1~31.
- Pourmoghaddas, Hossein, Stevens, Alan A., Kigman, Riley N., Dressman, Ronald C., Moores, Leown A. and Ireland, John C., (1993), "Effect of Bromide Ion on Formation of HAAs During Chlorination", *J. AWWA*, Vol.85, No. 1, pp.82~87.

- Rook, J. J., (1974), "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters", *Water Treatment Exam.*, Vol. 23, No. 5, pp.234~242.
- Shukairy, Hiba M., Miltner, Richard, J. and Summers, R. Scott, (1994), "Bromide's Effect on DBP Formation, Speciation and Control : Part 1, Ozonation", *J. AWWA*, Vol. 86, No. 6, pp.72~87.
- Singer, Philip C., (1994), "Control of Disinfection By-Products in Drinking Water", *J. of Env. Eng.*, Vol. 120, No. 4, pp.727~743.
- Summers, R. Scott, Benz, Mathias A., Shukairy, Hiba M. and Cummings, Kaura, (1993), "Effect of Separation Process in the Formation of Bromide THMs", *J. AWWA*, Vol. 85, No. 1, pp. 85~95.
- Symons, James M., Gerald, E. Speitel Jr., Alicia, C. Diehl, and Harvey, W. Sorensen Jr., (1994), "Precursor Control in Waters Containing Bromide", *J. AWWA*, Vol. 86, No. 6, pp.48~60.
- Symons, James M., Krasner, Stuart W., Simms, Louis A and Scimenti, Michael, (1993), "Measurement of THM and Precursor Concentrations Revisited : The Effect of Bromide Ion", *J. AWWA*, Vol. 85, No. 1, pp.51~62.
- 曾四恭、張天益, "淨水處理程序中影響THMs形成因素之探討", *中國環境工程學刊*, 第一卷, 第一期, pp.29~36, (1991).
- 黃汝賢、甯蜀光、李俊德、余光昌, "三鹵甲烷生成之經驗模式", *中國土木水利工程學刊*, 第一卷, 第一期, pp.33~42, (1989).
- 張鎮南、馬英石, "飲用水中丙酮加氯反應生成消毒副產物之研究", *中國環境工程學刊*, 第五卷, 第四期, (1995, b), (in process).