

以二氧化氯為替代消毒劑時其副產物生成與控制之研究

謝永旭* 施宜珍** 許勝聖**

摘要

傳統之加氯消毒程序常導致許多含氯消毒副產物之生成，如三鹵甲烷 (THMs) 及含鹵乙酸類 (HAAs)，而替代消毒法為含氯消毒副產物的控制方法之一，本研究乃以二氧化氯作為替代消毒劑，針對自然水體中常見的三種有機酸 (香蘭酸、對羥基苯甲酸及腐植酸)，在中性 (pH 為 7) 與鹼性 (pH 為 9) 下，以二氧化氯 (以 15.0 mg/L 為低劑量、30.0 mg/L 為高劑量)，處理有機碳溶液 (以 5.0 mg/L 為低濃度、10.0 mg/L 為高濃度)，並以液-液萃取法配合 GC/ECD 分析生成的 THMs 及 HAAs，探討對此二類副產物之生成控制。結果顯示二氧化氯與香蘭酸、對羥基苯甲酸及腐植酸三種有機酸反應生成的總三鹵甲烷 (TTHMs) 濃度約在 1.2 至 10.2 $\mu\text{g/L}$ ，而總三鹵乙酸 (THAAs) 濃度較高且變化較大，約在 2.3 至 69.2 $\mu\text{g/L}$ 之間，主要物種分別為氯仿及三氯乙酸或二氯乙酸。在中性條件下，分別以高低二氧化氯劑量處理三種高濃度有機酸時，香蘭酸所生成之 THAAs 最多，而 TTHMs 最少，且生成量在反應後期大增，對羥基苯甲酸所生成之 THAAs 最小。提高二氧化氯劑量不利於低濃度香蘭酸之 THAAs 生成控制，但可使高濃度香蘭酸之 TTHMs 及 THAAs 生成量總和減少，而腐植酸則較不受劑量之影響。在鹼性條件下，對香蘭酸之 TTHMs 及 THAAs 生成控制較佳，且亦較經濟，但無機副產物則大幅增加；而對對羥基苯甲酸之 THAAs 控制則較不利，對腐植酸則影響不顯著。

一、前言

近年來由於飲用水源普遍遭受污染，為達一定的消毒效果，不得不提高加氯量，卻導致許多含氯消毒副產物之生成，其中包括許多影響人體健康之有害物質，如三鹵甲烷 (THMs) 及含鹵乙酸類 (HAAs)。替代消毒法為含氯消毒副產物的控制方法之一，一般認為二氧化氯消毒能力強，且消毒效果較不受 pH 值影響，並能持續的經過配水系統，保持殘餘的消毒力，除可控制臭味外，亦可同時去除鐵、錳，對達到和氯同樣之消毒效果而言，二氧化氯只需較少加氯量和接觸時間，且其製造設備易於裝置、操作和保養，而美國 NRC (National Research Council) 在 1980 年的研究報告中亦指出二氧化氯為一可接受之替代消毒劑，故本研究主要目的係利用自然水體中普遍存在且已完成鑑定之腐植酸、香蘭酸及對羥基苯甲酸模擬水體中存在之大、小分子有機物，

*國立中興大學環境工程學系教授

**國立中興大學環境工程學系研究生

探討以二氧化氯作為替代消毒劑處理人工配製的原水時，對消毒副產物生成之影響，期能了解二氧化氯消毒在自來水工程及消毒副產物生成控制的應用。

二、實驗材料與方法

本研究以本省自來水源中普遍存在之三鹵甲烷有機前質，經分離純化，目前已完成鑑定者，包括大分子量有機前質(腐植酸)與小分子有機前質(對-羥基苯甲酸、4-羥-3-甲氧基苯甲酸(俗稱香蘭酸))(蔣氏, 1989)作為人工水樣中有機碳的來源，以模擬受污染水源中之有機物。實驗流程如圖一。取 1g 腐植酸試藥 (Aldrich 製, Sodium salt) 溶於蒸餾水中配成 1 升，以 6N NaOH 調整 pH 值至 12，以 0.45 μm 濾紙(MFS, Membrane Filters Cellulose Acetate)過濾，儲存於棕色瓶中，即為腐植酸儲備液。分別稱取 1 克的香蘭酸 (Vanillic acid, Aldrich 製) 及對羥基苯甲酸 (p-Hydroxy-benzoic acid, Sigma 製)，加入 1 升量瓶中，以純水稀釋至刻度線即為小分子酸儲備液。實驗所需的二氧化氯乃以水及廢水分析第十九版標準方法(Standard Method 4500-ClO₂ B)製造，所得的二氧化氯溶液置於棕色瓶，保存於無光冰箱中，每次使用前，則以碘滴定法測定其濃度。

在一批 BOD 瓶中各加入 5 mL 緩衝溶液 (磷酸鹽緩衝液或硼酸緩衝液) 及適量的有機酸溶液與二氧化氯溶液，加去離子水至滿，水封置於 20°C 之培養箱中，二氧化氯的加藥量應使水樣在七天後仍有 1 mg/L 以上的殘留量，依採樣點時間分別取出一瓶，進行各項水質分析；水樣取出後先分析其二氧化氯殘餘量，同時取 10 mL 水樣經 0.2 μm 濾紙過濾後以離子層析儀 (DIONEX, Series 45001, 分析管柱: AS-12A, 4mm(10-12), P/N 46034) 分析其無機副產物 (Cl⁻、ClO₂⁻及 ClO₃⁻)，其他水樣則加入適量的 0.25 N 硫代硫酸鈉 (Na₂S₂O₃, 林純製) 去除殘餘的二氧化氯，其中一部份以總有機碳分析儀 (O.I. Corporation Model 700) 測定其 DOC (溶解性無機碳)。另以 40 mL 棕色瓶 (附 Teflon 墊片及螺紋蓋) 裝水樣至滿，加入 100 mg 保存劑 (NH₄Cl) 作為 THMs 之水樣，HAAs 則為 100 mL 水樣加入 150 mg NH₄Cl，採樣後之保存應置於 4°C 冰箱中，保存期限分別為 7 天及 28 天。

三鹵甲烷之分析乃參考第十九版 Standard method。取 20 mL 水樣加入震盪用玻璃瓶 (含螺紋蓋及 Teflon 襯裡的 Silicone 墊片)，加入 4 mL 正戊烷 (J.T. Baker 製) 後，加入 5 g 之 Na₂SO₄ (J.T. Baker 製)，以手劇烈搖盪，使其快速溶解，再加入 30 mg/L 的 2-Dibromopropane (Aldrich 製) 10 μL 作為 internal standard。以振盪器振盪 (100 rpm) 約 10 分鐘後，靜置數分鐘使其分層清楚，取適量上層有機萃取液裝入採樣瓶，或以注射針取 1 μL 注入 GC/ECD (HP 5890 II plus) (MTX-5 Fused silica capillary, 長度 30 m, 內徑 0.28 mm, 膜厚 1.0 μm) 進行分析。

以 1,2-二溴丙烷 (1,2-dibromopropane) 作為 internal standard 時，除可作為定性之評估 (停留時間是否漂移之指標) 外，並可作為定量之評估 (可校正 G.C. 注射時所可能造成之誤差)，同一批前處理之水樣其 internal standard 之相差百

分比應小於 20%，否則應重新分析。計算濃度時需將分析物種之積分面積除以 internal standard 的積分面積，稱之相對感應(relative response)，以濃度對相對感應值迴歸作檢量線。為確認物種在 GC 圖譜上之停留時間，採添加的方式判別，並與文獻資料中分析條件相同的圖譜相互比對。

HAAs 之分析亦參考第十九版標準方法。取 30 mL 水樣加入 10 mg/L 之 2,3-dibromo-propionic acid (Aldrich 製) 30 μ L 作為 surrogate standard，經濃硫酸(J.T. Baker 製)酸化至 pH 值小於 0.5 後，加入 12 g Na_2SO_4 (J.T. Baker 製)及 3 g CuSO_4 (J.T. Baker 製)，立即振盪數十秒，以防止結塊。其後取 3mL MTBE (Fisher 製)加入樣品中，並置於振盪器(100 rpm) 振盪 15 分鐘，待其分層清晰後，取上層有機萃取液到 2 mL 量瓶至刻度線，再以 Pipets 精確吸取 0.4 mL 棄置之，加入 30 mg/L 的 2-Dibromopropane (Aldrich 製) 20 μ L 作為 internal standard。於另一洗瓶中，加 10 滴溶於甲醇 (Merck 製) 之氫氧化鉀(FERAK 製)溶液與 0.5 g 之 Dizazid (Sigma 製)，再將氮氣氣流以乙醚(Merck 製)飽和，通入該洗瓶中，再導入約 10 mL 冰浴的 MTBE 吸收所製備之重氮甲烷。將重氮甲烷加入有機萃取液中，直至呈現黃色，於室溫下靜置 15 分鐘，使其反應完全後，添加適量矽膠 (R.D.H.製)去除過量的重氮甲烷，並酌量加入 MTBE 使水樣總體積維持 2 mL，取適量液體裝入採樣瓶，或直接取 1 μ L 注入 GC/ECD(HP 5890 II plus) (MTX-5 Fused silica capillary，長度 30 m，內徑 0.28 mm，膜厚 1.0 μ m) 分析之。

濃度之計算方法同 THMs。以 2,3-二溴丙酸(2,3-dibromopropionic acid) 作為 Surrogate standard，可校正前處理(包括酸化、萃取、酯化等步驟)可能造成的誤差；同一批前處理的水樣其 Surrogate standard 的相差百分比應小於 30%，否則必須重新前處理。

三、實驗結果與討論

本研究針對三種有機酸(香蘭酸、對羥基苯甲酸及腐植酸)，在中性(pH 為 7)與鹼性(pH 為 9)下，以二氧化氯(以 15.0 mg/L 為低劑量、30.0 mg/L 為高劑量)，處理有機碳溶液(以 5.0 mg/L 為低濃度、10.0 mg/L 為高濃度)，實驗結果討論如後。

(一) 有機酸種類對各物種的影響

(1) 中性溶液中以低劑量 ClO_2 處理低濃度 DOC 之情形

比較三組實驗結果(圖二)，並將各試程中每單位 DOC 所消耗的 ClO_2 量、TTHMs 及 THAAs 的生成量等數據整理如表一。由表可知，腐植酸雖為大分子結構，但其副產物的生成量卻大於其他兩種小分子有機酸，其可能原因為腐植酸其分子周圍鍵結許多官能基，如氫氧烷基(R-OH)、羰基(carbonyl group, -CO)、羧基(carboxyl group, -COOH)、酚(phenol)及酉昆基(Quinoid group)等，易與 ClO_2 發生反應所致。而比較同為小分子結構的香蘭酸與對羥基苯甲酸，其所消耗之 ClO_2 以前者較後者為大，但所生成的 THMs 及 HAAs 則較後者為少。根據 Morrison (1992) 的理論，苯環上的取代基使得該環比苯更具活性的官

能基稱為活化基(Activating Group)，而使該環較苯活性為小的取代基則稱為去活化基；活化基強弱各有不同，如 $-OH > -OCH_3 > -CH_3$ ，而常見的去活化基如 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 。檢視香蘭酸與對羥基苯甲酸的結構式(圖三)，發現香蘭酸與對羥基苯甲酸的差異在於一鄰位的甲氧基($-OCH_3$)，故使得香蘭酸比對羥基苯甲酸更易與 ClO_2 反應，故造成對羥基苯甲酸之 ClO_2 需求量較大。

由消毒副產物之分析結果中，可知有含溴物種之存在，但實驗中並未添加溴離子，推測其可能的來源有二：其一為實驗藥品中的成份之一；二為實驗用的水中含有溴離子。

(2) 中性溶液中以低劑量 ClO_2 處理高濃度 DOC 之情形

實驗結果整理於表二。比較同為小分子結構的香蘭酸及對羥基苯甲酸，其單位 DOC 所消耗的 ClO_2 以後者大於前者，但 TTHMs 及 THAAs 的生成量，卻是前者高出後者甚多；意即在此反應條件下，香蘭酸較對羥基苯甲酸易於產生 TTHMs 及 THAAs，且暗示著對羥基苯甲酸與 ClO_2 之作用生成的物種易與 ClO_2 進行進一步的反應。腐植酸之每單位 DOC 的 ClO_2 消耗量較香蘭酸為多，但 THMs 及 THAAs 的生成量卻明顯低於香蘭酸，可能是因為消耗許多 ClO_2 用以破壞其大分子結構之故。此外，在反應 16 小時後，香蘭酸的 TTHMs 生成則大幅增加，意味著控制其反應時間即可控制 TTHMs 的生成。而值得注意的是對羥基苯甲酸於此反應條件下生成的 THAAs 遠較其他二者為少。

(3) 中性溶液中以高劑量 ClO_2 處理高濃度 DOC 之情形

三種有機酸處理結果之比較整理於表三。比較香蘭酸與對羥基苯甲酸的實驗結果，發現去除每單位 DOC 之 ClO_2 的消耗量以對羥基苯甲酸較大，但香蘭酸其 THAAs 的最大生成量則遠高於對羥基苯甲酸。腐植酸的 ClO_2 消耗量最大，但 DOC 去除率則最小，可能是因為腐植酸的大分子結構不易破壞；而 THAAs 的生成量則遠大於對羥基苯甲酸，推測可能是分子周圍鍵結的官能基或中間產物與 ClO_2 反應的結果。另外值得注意的一點是對羥基苯甲酸的 TTHMs 及 THAAs，在此反應條件下，均可維持在相當低的濃度，亦即有利於對其副產物之控制。

(4) 鹼性溶液中以低劑量 ClO_2 處理高濃度 DOC 之情形

三組實驗結果整理於表四。於鹼性溶液中三種有機酸對 ClO_2 的消耗量及 TTHMs 生成量大致相同，生成趨勢則是腐植酸與其他二者相異；在 HAAs 方面，則是香蘭酸遠大於其他二者，且趨勢與其他二者相異，意即於此反應條件下，不利於香蘭酸與 ClO_2 反應中對 THAAs 之控制。

(二) 二氧化氯劑量之影響

(1) 中性溶液中以不同劑量的 ClO_2 處理低濃度 DOC 之比較

就香蘭酸而言，TTHAAs 之生成以高劑量下反應較為快速，且其生成量亦大增，意即提高劑量不利於香蘭酸與 ClO_2 反應中 THAAs 之控制。在對羥基

苯甲酸方面發現高劑量下 ClO_2 殘餘量較大，且原來添加量較大，但 ClO_2^- 、 ClO_3^- 及 Cl^- 的濃度卻都較低劑量時為小，此點值得進一步探討；此外，提高 ClO_2 劑量會增加 TTHMs 及 THAAs 的生成量。腐植酸溶液在高劑量下 ClO_2 殘餘率較低，但 DOC 之殘餘率則較高，其可能因為在此反應條件下，高劑量的 ClO_2 氧化能力增強，破壞較多的腐植酸分子結構，並發生進一步之反應，生成許多中間產物，在並未去除 DOC 的情況下，消耗 ClO_2 。

(2) 中性溶液中以不同劑量的 ClO_2 處理高濃度 DOC 之情形

由圖四可知香蘭酸溶液在高劑量下其 ClO_2 的最終消耗量大於低劑量時，DOC 的去除及 ClO_3^- 的濃度亦高出許多(圖五及六)，而 ClO_2^- 、 Cl^- 又比低劑量時為高；對照 TTHMs 及 THAAs 的生成，皆以高劑量時為低。綜合上述，可以發現高劑量 ClO_2 使整個系統偏向氧化反應。由圖五可知高劑量 ClO_2 不但有利於腐植酸與 ClO_2 之反應，且生成之消毒副產物(TTHMs 與 THAAs)亦較少。

將以上各組實驗結果之比較整理於表 4.3.1。由表可知，提高 ClO_2 劑量，會使 DOC 去除率增加、 ClO_2 消耗率減低及 THMs 生成減少，造成低濃度有機酸溶液之 THAAs 生成量增加，而高濃度有機酸溶液則反之，並使主要物種不再是 DCAA，而是 TCAA。

(三) 在不同 pH 值以低劑量 ClO_2 處理高濃度 DOC 之比較

以磷酸鹽及硼酸緩衝溶液將 pH 值分別控制在中性與鹼性之下，分別進行反應。鹼性環境下，以 ClO_2 處理香蘭酸溶液，其 DOC 之去除較中性為佳，且 TTHMs 與 THAAs 之生成大幅減少，但所消耗之 ClO_2 相差不多，表示 ClO_2 添加量較經濟且對此二類副產物之控制為佳，但相對地，所形成的 ClO_2^- 及 ClO_3^- 卻較低劑量的時候高出甚多，故就 DOC 去除效率、TTHMs 與 THAAs 生成及無機副產物之生成三方面，須整體詳加評估。又鹼性環境中，並不利於對羥基苯甲酸與 ClO_2 反應生成 THAAs 之控制，而就 ClO_2 的消耗、DOC 的去除率、TTHMs 及 THAAs 的生成四方面而言， ClO_2 與腐植酸的反應在中性與鹼性環境下，並無太大的差異。

將結果整理於表六，可知在 TTHMs 的生成方面，以香蘭酸受 pH 值影響程度最大，而在對羥基苯甲酸之 THAAs 生成方面，不但其濃度大為提高，且生成趨勢亦改變，而腐植酸在 THMs 及 THAAs 的生成量方面則幾乎不受影響。

四、結論與建議

- (1) 在 pH 值為 7 與 9，DOC 濃度為 5 與 10 mg/L，二氧化氯劑量為 15 與 30 mg/L 的實驗條件下，二氧化氯與香蘭酸、對羥基苯甲酸及腐植酸三種有機酸反應生成的 TTHMs 濃度約在 1.2 至 10.2 $\mu\text{g/L}$ ，而 THAAs 濃度較高且變化較大，約在 2.3 至 69.2 $\mu\text{g/L}$ 之間。THMs 及 HAAs 之主要物種分別為氯仿及三氯乙酸或二氯乙酸。

- (2) 中性溶液中以低劑量 ClO_2 處理高濃度香蘭酸溶液時，在反應 16 小時後，TTHMs 生成則大幅增加，意味著控制其反應時間即可控制 TTHMs 的生成。以高劑量處理高濃度對羥基苯甲酸 TTHMs 及 THAAs 均可維持在相當低的濃度，亦即有利於其控制。
- (3) 鹼性溶液中以低劑量 ClO_2 處理高濃度 DOC 香蘭酸所生成的 HAAs 遠大於其他二者，且趨勢與其他二者相異，意即於此反應條件下，不利於香蘭酸與 ClO_2 反應中對 THAAs 之控制。
- (4) 中性溶液中提高劑量不利於低濃度香蘭酸與 ClO_2 反應中 THAAs 之控制。提高 ClO_2 劑量使對羥基苯甲酸溶液 TTHMs 及 THAAs 的生成量增加。
- (5) 中性溶液中高劑量 ClO_2 使高濃度 DOC 系統偏向氧化反應。有利於腐植酸與 ClO_2 之反應，且生成之消毒副產物(TTHMs 與 THAAs)亦較少。
- (6) 提高 ClO_2 劑量，將使 THMs 生成減少，造成低濃度有機酸溶液之 THAAs 生成量增加，而高濃度有機酸溶液則反之，並使主要物種不再是 DCAA，而是 TCAA。
- (7) 於鹼性環境下，以 ClO_2 處理香蘭酸溶液，其 TTHMs 與 THAAs 之生成大幅減少，但所消耗之 ClO_2 相差不多，表示 ClO_2 添加量較經濟且對此二類副產物之控制為佳，但相對地，所形成的 ClO_2^- 及 ClO_3^- 卻較低劑量的時候高出甚多，故就 DOC 去除效率、TTHMs 與 THAAs 生成及無機副產物之生成三方面，須整體詳加評估。在 TTHMs 的生成方面，以香蘭酸受 pH 值影響程度最大，而在對羥基苯甲酸之 THAAs 生成方面，不但其濃度大為提高，且生成趨勢亦改變，而腐植酸在 THMs 及 THAAs 的生成量方面則幾乎不受影響。
- (8) 由實驗結果顯示，應有其他含氯有機物之生成，故可針對總含鹵有機物 (TOX) 及揮發性有機物 (VOCs) 進行定性及定量之探討。
- (9) 以高劑量二氧化氯處理腐植酸溶液不但較經濟，且對 THMs 及 HAAs 之生成控制較佳，但是否生成其他更具毒性之物種，應以 Ames test 或 Microtox 等試驗加以驗證。

參考文獻

- 刁秀華，「高級氧化預處理對自來水含氯有機物生成之影響」，台大環工所碩士論文，台北，民國八十三年。
- 柯雅雯，「預臭氧處理對自來水中含鹵消毒副產物生成之研究」，台大環工所碩士論文，台北，民國八十三年。
- 蔣本基，「替代消毒劑對自來水廠中有害物質之生成影響(II)」，行政院國家科學委員會專題研究計畫，NSC82-0410-E002-036，台大環工所，台北，民國八十三年。

- 蔣本基、洪崇軒及樓基中，「自來水中微量揮發性有機物(VOCs)生成之研究」，第六屆自來水論文發表會論文集，民國七十八年。
- American Water Works Association ed.**, "Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water", pp. 10-12., 1978.
- APHA, AWWA, WPCF**, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 19th ed., 1995.
- Gordon, G., Kieffer, R. G., and Rosenblatt, D. H.**, "The Chemistry of Chlorine Dioxide." S. J. Lippard (Ed), in Progress in Inorganic Chemistry, Vol. XV, J. Wiley & Sons, New York, 1972.
- Katz, J.**, "Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Disinfection of Drinking Water", 1980.
- National Research Council**, Drinking Water and Health, Vol. 2, National Academy Press., Washington, D. C., 1980.
- R. J. Bull**, "Health effect of alternate disinfection and their reaction products", J. AWWA, Vol. 72, No. 5, 1980.
- Singer, P. C.**, "Correlations Between Trihalomethanes and Total Organic Halides Formed During Water Treatment", J. AWWA, Vol. 81, No. 8, pp. 61-65, 1989.
- Stevens, A. A., and Symons, J. M.**, "Measurement of Trichloromethane and Precursor Concentration Changes", J. AWWA, Vol. 69, No. 10, pp. 546-554, 1977.
- Stevens, A. A., L. A. Moore, C. J. Slocum, B. L. Smith, D. R. Seeger, and J. C. Ireland**, "By-products of Chlorination at Ten Operating Utilities", Disinfection by-products: Current Perspective, J. AWWA, 1989.
- Trussel, R. R. and Umphres, M. O.**, "The Formation of Trihalomethanes, J. AWWA, pp. 604, 1978.
- Werdehoff, K. S., and P. C. Singer**, "Chlorination Dioxide Effects on THMFP, TOXFP, and Formation of Inorganics By-Products", J. AWWA, Vol. 79, No. 9, pp. 107, 1987.
- White, G. C.**, The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, 3rd ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp. 150-151, 1992.

表一 以 ClO₂ 處理三種有機酸之結果比較
(DOC= 5.0 mg/L, ClO₂=15.0 mg/L, pH = 7)

	香蘭酸	對羥基苯甲酸	腐植酸
ClO ₂ /DOC ^a	3.9	4.9	4.7
TTHMs (μg/L)	2.0	2.6	3.1
TTHMs/DOC ^b	0.91	1.95	1.47
THAAs (μg/L)	2.8	4.4	16.0
THAAs/DOC ^c	1.28	3.31	7.53
主要物種 ^d	均為 CHCl ₃ 及 TCAA		

附註： a：ClO₂ 消耗量與 DOC 去除率之比值。
b：TTHMs 最終生成量與 DOC 去除率之比值。
c：THAAs 最終生成量與 DOC 去除率之比值。
d：THMs 及 HAAs 主要之生成物種。

表二 以 ClO₂ 處理三種有機酸之結果比較
(DOC=10.0 mg/L, ClO₂=15.0 mg/L, pH = 7)

	香蘭酸	對羥基苯甲酸	腐植酸
ClO ₂ /DOC ^a	1.60	2.05	1.89
TTHMs (μg/L)	4.8	3.7	2.8
TTHMs/DOC ^b	0.76	1.00	0.62
THAAs (μg/L)	69.2	4.1	27.1
THAAs/DOC ^c	11.06	1.10	6.11
主要物種 ^d	均為 CHCl ₃ 及 TCAA		

附註： a：ClO₂ 消耗量與 DOC 去除率之比值。
b：TTHMs 最終生成量與 DOC 去除率之比值。
c：THAAs 最終生成量與 DOC 去除率之比值。
d：THMs 及 HAAs 主要之生成物種。

表三 以 ClO₂ 處理三種有機酸之結果比較
(DOC=10.0 mg/L, ClO₂=30.0 mg/L, pH = 7)

	香蘭酸	對羥基苯甲酸	腐植酸
ClO ₂ /DOC ^a	1.74	2.22	7.84
TTHMs (μg/L)	4.4	3.6	3.9
TTHMs/DOC ^b	0.65	0.51	1.79
THAAs (μg/L)	48.0	2.3	37.1
THAAs/DOC ^c	7.03	0.33	17.11
主要物種 ^d	均為 CHCl ₃ 及 DCAA		

附註： a：ClO₂ 消耗量與 DOC 去除率之比值。
b：TTHMs 最終生成量與 DOC 去除率之比值。
c：THAAs 最終生成量與 DOC 去除率之比值。
d：THMs 及 HAAs 主要之生成物種。

表四 以 ClO₂ 處理三種有機酸之結果比較
(DOC=10.0 mg/L, ClO₂=15.0 mg/L, pH = 9)

	香蘭酸	對羥基苯甲酸	腐植酸
ClO ₂ /DOC ^a	1.22	1.29	2.50
TTHMs (μg/L)	3.0	2.5	2.6
TTHMs/DOC ^b	0.44	0.36	0.74
THAAs (μg/L)	46.7	7.9	26.2
THAAs/DOC ^c	6.3	1.1	7.6
主要物種 ^d	均為 CHCl ₃ 及 DCAA		

附註： a：ClO₂ 消耗量與 DOC 去除率之比值。
b：TTHMs 最終生成量與 DOC 去除率之比值。
c：THAAs 最終生成量與 DOC 去除率之比值。
d：THMs 及 HAAs 主要之生成物種。

表五 提高 ClO₂ 劑量對 ClO₂ 與有機酸反應之影響

	DOC 濃度 (mg/L)	DOC 去除率 (%)	ClO ₂ 消耗率 (%)	TTHMs 生成量 (μg/L)	THAAs 生成量 (μg/L)	HAAs 主要物種
香蘭酸	5.0	增加	減少	減少	增加	TCAA
	10.0	增加	— ^b	— ^{a,d}	減少	— ^c
對羥基苯甲酸	5.0	增加	減少	增加	增加	TCAA
	10.0	增加	減少	— ^b	— ^{a,d}	— ^c
腐植酸	5.0	減少	增加	減少	— ^b	TCAA
	10.0	增加	— ^a	減少	減少	— ^c

a：生成趨勢不同。
b：影響不顯著。
c：低劑量時以 TCAA 為主要物種，高劑量時則以 DCAA 為主要物種。
d：反應前期較低劑量時為高，反應後期則反之。

表六 鹼性條件對有機酸與二氧化氯反應之影響*

	DOC 去除率	ClO ₂ 消耗量	TTHMs 生成量	THAAs 生成量	HAAs 主要物種
香蘭酸	— ^b	增加	減少 ^a	減少	DCAA ^c
對羥基苯甲酸	增加	— ^b	減少	增加 ^a	DCAA ^c
腐植酸	減少	— ^b	減少	— ^b	DCAA ^c

*：(1) 中性之 pH 值為 7，鹼性 pH 值為 9。
(2) ClO₂ = 15.0 mg/L，DOC = 10.0 mg/L。
a：中性及鹼性條件之生成趨勢不同。
b：影響不顯著。
c：中性條件下主要物種為 TCAA。

二氧化氯對消毒副產物之控制研究

水樣製備

- * 人工配製有機酸溶液
- * 加入酸鹼緩衝溶液

二氧化氯消毒

- * 批次反應
- * 依相同的 ClO_2/DOC 比例添加二氧化氯

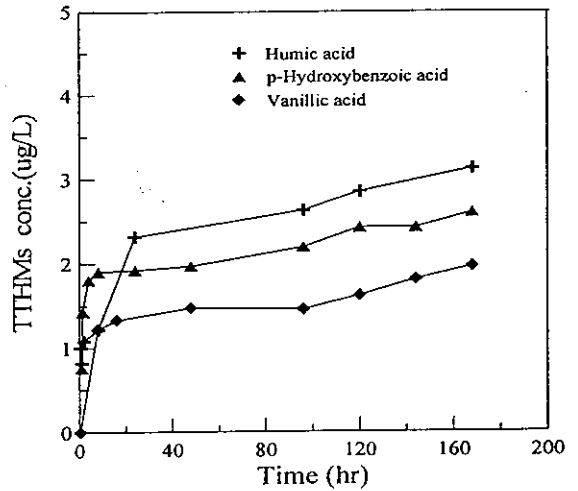
定時間點採樣

- * 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168
- * 分析項目：二氧化氯殘留量
 Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , DOC

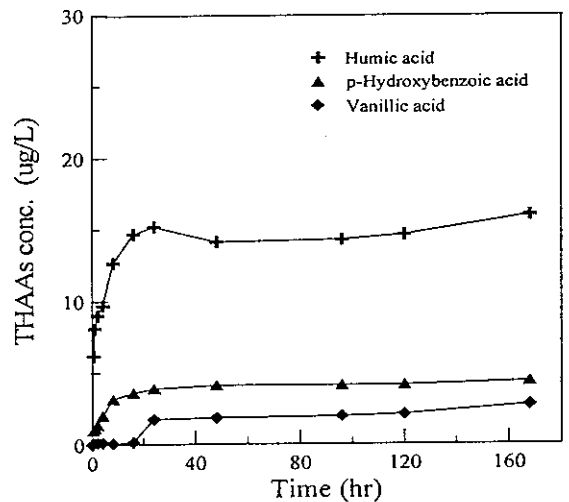
消毒副產物之分析

- * THMs
- * HAAs

圖一、本實驗流程圖

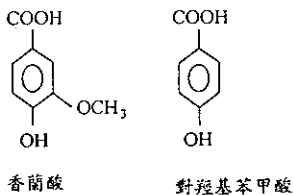


總三鹵甲烷濃度

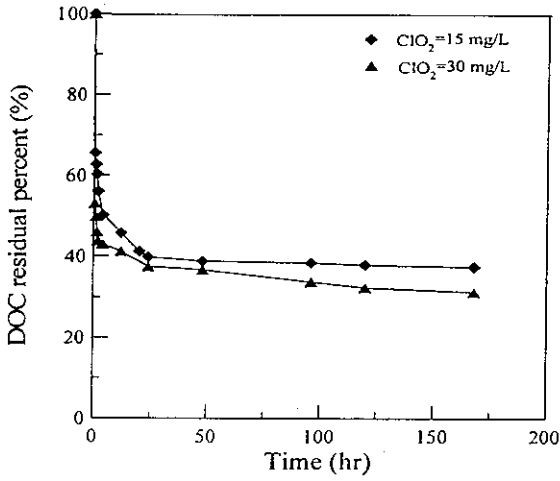


含鹵乙酸濃度

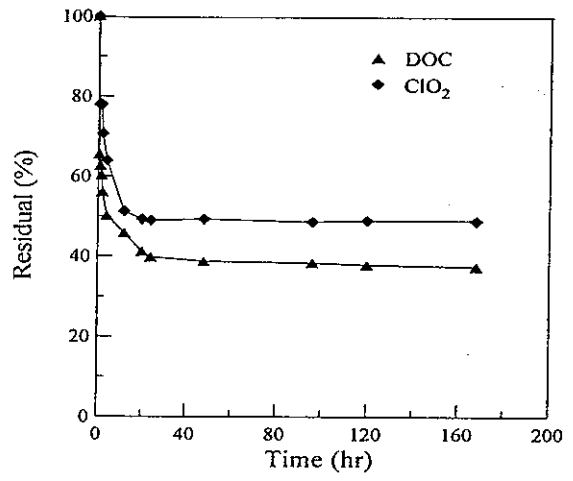
圖二、以 ClO_2 處理不同有機酸溶液各物種變化情形(續)
($\text{pH}=7$, $\text{ClO}_2 = 15.0$ mg/L , $\text{DOC}=5.0$ mg/L)



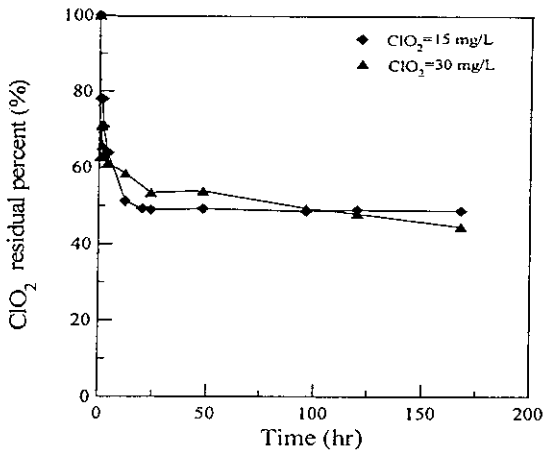
圖三、香蘭酸與對羥基苯甲酸的結構式



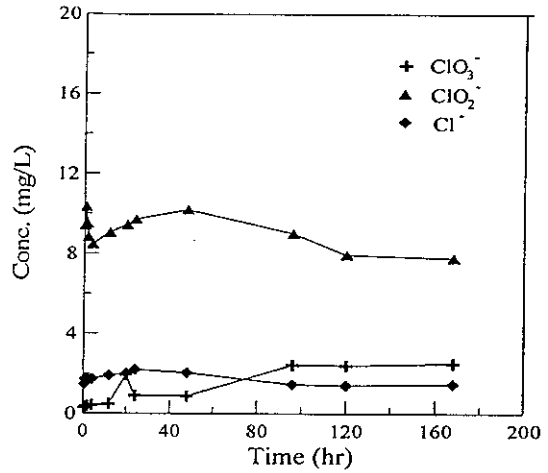
DOC 殘餘率



DOC 及 ClO₂ 殘餘率



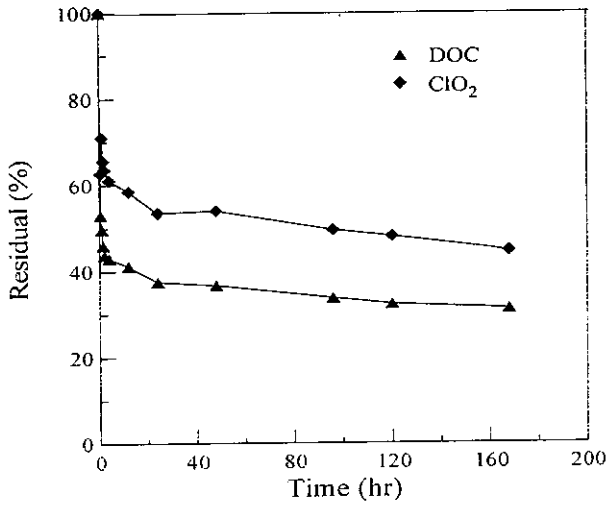
ClO₂ 殘餘率



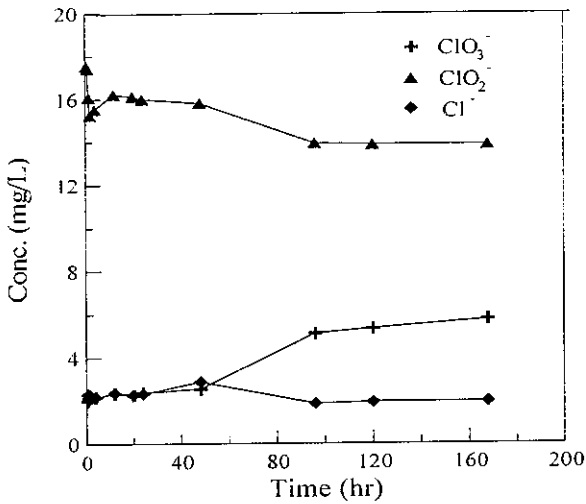
無機副產物濃度

圖四、以不同劑量 ClO₂ 處理香蘭酸溶液各物種變化情形 (pH=7, DOC=10.0 mg/L)

圖五、以 ClO₂ 處理香蘭酸溶液各物種變化情形 (pH=7, ClO₂=15.0 mg/L, DOC=10.0 mg/L)



DOC 及 ClO₂ 殘餘率



無機副產物濃度

圖六、以 ClO₂ 處理香蘭酸溶液各種變化情形 (pH=7, ClO₂=30.0 mg/L, DOC=10.0 mg/L)