

# 水質參數對臭氧消毒副產物生成影響之研究

## Effect of Water Quality Parameters on DBP Formation During Ozonation

鄭潔虹\* 葉宜顯\*\* 黃文鑑+

### 一、前言

國內部份自來水水源因受嚴重污染，原水氯氮及有機物含量偏高，目前淨水廠均以高量預氯法以為因應，但有生成致癌性氯化有機物之潛在危險。有識者遂有處理程序高級化之呼籲，譬如以臭氧替代氯為氧化劑。但臭氧亦有其消毒副產物 (Disinfection by-products, 簡稱DBPs) 如醛(aldehydes)、酮(ketones)及羧酸(carboxylic acid)等。在原水含溴離子時，更可生成溴酸鹽( $\text{BrO}_3^-$ )、溴仿(bromoform)及溴化醋酸(bromoacetic acid)等含溴之消毒副產物，且因溴酸鹽具致癌性，目前極受重視，美國環保署 (USEPA) 擬定之管制值可能低到  $10 \mu\text{g/L}$ <sup>(1)</sup>，1993年世界衛生組織 (WHO) 的飲水水質標準亦建議在  $25 \mu\text{g/L}$ <sup>(2)</sup>，本省南部地區部份自來水水源在受有機污染之同時，亦有海水入侵之問題，故臭氧與溴離子作用之問題值得重視。

在一般淨水條件下，臭氧會以分子型態直接與溴離子反應生成 $\text{BrO}^-$ ，或是先在水中分解成自由基，再以自由基形式與溴離子生成 $\text{BrO}^-$ ，此兩種產物皆可進一步被臭氧氧化成溴酸鹽。但在低pH值下 $\text{BrO}^-$ 會經由酸鹼平衡形成 $\text{HOBr}$ ，此 $\text{HOBr}$ 不會形成溴酸鹽，而是繼續與有機物反應生成溴化有機物，故水質參數(pH值、有機物之種類及濃度)以及操作參數(臭氧劑量、反應時間)等均會影響溴酸鹽之生成量。此外，鹼度因會形成二次氧化劑( $\text{CO}_3^{2-}$ )與 $\text{BrO}^-$ 反應，也會增加溴酸鹽生成量。

在其他學者之研究成果中，Yates和Stenstrom<sup>(3)</sup>將表面水經pilot-scale實驗後認為溴酸鹽生成機制以自由基路徑扮演控制的角色，較直接反應路徑重要。此外，有機物因其不同特性可分別扮演自由基鏈反應(chain reaction)之起

---

\* 國立成功大學環境工程學系 碩士

\*\* 國立成功大學環境工程學系 教授

+ 國立成功大學環境工程學系 博士

始、促進或抑制劑之角色，故自由基路徑容易受存在有機物之影響<sup>(4)</sup>。至於鹼度對溴酸鹽的影響，Glaze<sup>(5)</sup>認為鹼度是氫氧自由基的清除者，對自由基鏈反應有抑制作用，所以鹼度應會減低溴酸鹽的生成，此觀點與大部份學者相反<sup>(6)(7)(8)</sup>，近來之研究結果較趨於一致，大部份學者較認同鹼度會增加溴酸鹽生成之說法。此外，水中有機物與臭氧有相當快速的反應速率，因此在高濃度溶解性有機碳的水中有較低之溴酸鹽生成是不意外的。不同特性的有機物也會影響溴酸鹽的生成機制，例如：直鏈狀較苯環狀有機物種容易與HOBr反應<sup>(9)</sup>，使反應趨向生成溴化有機物。

本研究將原水中各類溶解性有機物依其物化性定分成七大類，然後針對每一類有機物分別配製成含溴離子之人工原水，在相同臭氧加量下進行半批分式臭氧實驗，觀察何種特性之有機物有較高之溴酸鹽生成量。再針對部份種類人工原水變化其pH值及鹼度，然後重複上述實驗，希望能瞭解含何種有機物之人工原水易受pH值及鹼度之影響其溴酸鹽之生成，進而推論出利用臭氧來進行消毒或氧化，何類水質會有較高之溴酸鹽生成潛能。

## 二、 實驗方法、程序、設備與材料

### 2-1 原水採樣及有機物之萃取、分離

本研究的採樣地點是台灣省自來水公司所屬之澄清湖淨水廠，本實驗主要採集之水樣是淨水廠來自澄清湖之原水。為後續製備各類人工原水之所需，於實驗進行之初，根據Leenheer<sup>(10)</sup>之方法，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）及對各種樹脂之吸附、交換能力，將水中複雜之有機物質萃取並分離成七大類，詳細實驗步驟已敘述於其他文獻<sup>(11)</sup>。

### 2-2 臭氧反應之實驗設備及材料

本實驗設備配置如圖一所示，各單元如下：

(A)高壓氧氣鋼瓶。(B)乾燥設備。(C)過濾膜。(D)臭氧產生機。(E)濕式流量計。(F)臭氧反應瓶：材質為玻璃(Ace glass, 美國)，高25cm，裝有小型細孔陶質擴散器，使臭氧氣體形成微小氣泡易溶於水體。底部並有磁石攪拌。(G)碘化鉀吸收瓶。(H)pH計。(I)蠕動式定量馬達。

### 2-3 各類有機物對溴酸鹽生成影響實驗

將自原水萃取出之humic acid、fulvic acid、hydrophobic neutral及hydrophilic neutral等類有機物，分別配製人工原水。各人工原水之有機物濃度均控制在0.8 mg/L，pH則以HCl及NaOH溶液調整至7，Br<sup>-</sup>濃

度控制在0.3 mg/L，另外，再以去有機純水配製成相同pH值及溴離子濃度作為對照組實驗。表一是各類人工原水之組成。每次實驗皆先率定臭氧產生機之臭氧產量後。再將裝好2公升水樣之臭氧反應瓶與另一碘化鉀吸收瓶以管線連接(此碘化鉀吸收瓶會將氣相中未參與反應之臭氧氣體吸收)。將臭氧產生機、反應槽、碘化鉀吸收瓶及連接管線等設備裝置完成(如圖一所示)，通入臭氧量約30mg/min，連續通入10分鐘後，關閉臭氧機，並開始在各不同臭氧接觸反應時間採樣，將各臭氧化水樣分別進行殘餘臭氧(Indigo分析)、溴酸鹽、pH值、鹵化醋酸(HAA)及三鹵甲烷(THM)之分析。另對於溢出之碘化鉀吸收瓶內臭氧量則利用硫代硫酸鈉進行滴定分析。

#### 2-4 pH值對於溴酸鹽生成影響實驗

本實驗之目的是為了瞭解含不同性質有機物之人工原水，在不同pH值下臭氧化所生成之 $\text{BrO}_3^-$ 濃度。

首先將humic acid、fulvic acid、hydrophobic neutral及hydrophilic neutral等親／疏水性有機物，分別配製成有機物濃度NPDOC=0.8 mg/L、 $\text{Br}^-$ =0.3 mg/L之人工原水。再將人工原水分別以HCl及NaOH調整至4、6、7、8等不同pH值，並將配製完成之水樣倒入臭氧反應槽，進行半批分式臭氧反應實驗，其過程與2-3節各類有機物對溴酸鹽生成影響實驗相同。

#### 2-5 鹼度對於溴酸鹽生成影響實驗

其實驗過程是將自原水分離出之humic acid、fulvic acid及hydrophilic neutral等親／疏水性有機物，分別配製人工原水。各人工原水含有有機物濃度均控制在0.8mg/L，並添加 $\text{Br}^-$ 至濃度為0.3mg/L，再加入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 及 $\text{NaHCO}_3$ ，由添加量控制水樣之鹼度，最後將pH值調整至7，再利用電位自動滴定儀量測水樣配製鹼度無誤後，即可進行臭氧化實驗。若人工原水量測之鹼度小於實驗所需值，則需再添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 及 $\text{NaHCO}_3$ ，並重複pH之調整，最後利用電位自動滴定儀量測人工原水之鹼度，直至確認鹼度值為實驗所需為止。而半批分式臭氧反應實驗過程與2-3節各類有機物對溴酸鹽生成影響實驗相同。

#### 2-6 各項研究相關分析方法

本實驗中各項基本水質、有機替代參數、溴酸根( $\text{BrO}_3^-$ )及氣、液相臭氧濃度之分析方法，是參考行政院環保署環境檢驗所之水質檢驗方法<sup>(12)</sup>及美國水及廢水標準檢驗法<sup>(13)</sup>。所選擇之分析方法：氣相中

**臭氣濃度分析**：是採用碘化鉀吸收法。利用碘化鉀易被臭氣氧化而產生碘分子之特性，並以硫代硫酸鈉滴定，藉以換算氣相中臭氣濃度。**水相溶解性臭氣濃度分析**：乃採用Indigo Colorimetric Method之方法。**非氣提性溶解有機碳(Non-Purgeable Dissolved Organic Carbon, NPDOC)之分析**：所使用之儀器是總有機分析儀(Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu, TOC-5000, 日本)。以高溫氧化-紅外光法(Combustion-Infrared Method)偵測之。**鹼度之分析**：是利用自動滴定儀(Potentiometric Automatic Titrator, KYOTO electronics, AT-400, 日本)測量之。**三鹵甲烷(THM)之分析**：採用Purge and Trap Packed-Column Gas Chromatograph Method，先利用Purge & Trap (Model LCS-2000, Tekmar, 美國)濃縮之，再進入氣相層析儀(Model 3400 Gas Chromatograph, Varian, California, 美國)並以Electron Capture Detector, ECD作為檢測器。**鹵化醋酸(HAA)之分析**：包括monochloroacetic acid、dichloroacetic acid、trichloroacetic acid、monobromoacetic acid、dibromoacetic acid及bromochloroacetic acid等六種鹵化物，分析方法主要是採用Micro Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic Method。**溴酸根(Bromate)之分析**：採用Ion Chromatography方法，分析原理是利用離子交換樹脂做為層析管柱，而分析儀器為離子層析儀(Ion Chromatography, Model 4500I, Dionex, California, 美國)配置有保護管柱(Guard Column, Model AG9-SC)、分離管柱(Separator Column, Model AS9-SC)及比導電度偵測器，沖提液(eluent)則採用硼酸系統沖提液(10 mM NaOH & 20 mM H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)。水樣分析之前處理步驟是將水樣先經0.45 μm之濾膜過濾去除顆粒，同時利用塗銀濾膜(On Guard-Ag, Dionex)將氯離子去除避免干擾溴酸鹽分析，最後利用H<sup>+</sup>型離子交換膜(On Guard-H, Dionex)處理，防止塗銀濾膜之Ag溶出流入層析管而造成損壞，則前處理步驟即完成。

### 三、 結果與討論

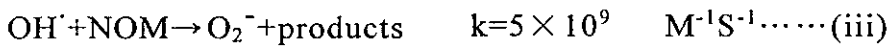
#### 3-1 有機物的種類對溴酸鹽以及溴化有機物生成之影響

本研究重點主要在瞭解水中存在不同種類有機物，對於溴離子與臭氣反應機制之影響。並瞭解消毒副產物溴酸鹽(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>)及溴化有機物(THM、HAA)生成之情形。

首先利用原水萃取出之幾類有機物，分別配製成NPDOC=0.81mg/L，pH=7，Br<sup>-</sup>為0.3 mg/L之人工原水，進行臭氣實驗。另以相同pH值及溴離子濃度之純水為對照組，結果如圖二所示。在相

同的C \* T值下，BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量以對照組純水最高，而各類人工原水則以含fulvic acid者為最高，其次依序為humic acid、hydrophobic neutral及hydrophilic neutral，亦即由XAD-8樹脂分離出之腐植質類有機物具有最高之BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量，此現象與Song<sup>(4)</sup>之實驗結果相似。此外，本實驗中純水所產生最大量之BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>約為417 μg/L，相對於人工原水中總溴離子濃度0.3 mg/L，表示約有87%的Br<sup>-</sup>被臭氧氧化生成BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>；相同的，在最大生成量下fulvic acid約有84%的Br<sup>-</sup>被轉變生成BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>，humic acid存在時為74%，hydrophobic neutral為48%，而hydrophilic neutral最低，只有22%的轉化率。

觀察去有機純水的溴酸鹽生成曲線，在C \* T為1.3 mg·min/L即有高達304 μg/L之BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成，比較臭氧分子、自由基與有機物、溴離子的反應速率常數：<sup>(3)</sup>



可瞭解，有機物的存在的確會增加臭氧分子或自由基的消耗並減少BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>之生成，故BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量以去有機純水為最高是可以理解的。

再觀察fulvic acid的溴酸鹽生成曲線與純水相似，在很小之C \* T值就有高量之BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成。根據文獻上之報導<sup>(14)</sup>，天然有機物會對臭氧的鏈反應產生影響，特別是fulvic acid可當成鏈反應的起始劑(initiator)或促進劑(promotor)，因此當此類有機物存在時，水中由臭氧生成之自由基將增加，進而與Br<sup>-</sup>反應生成之BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>將相對地增加。再根據文獻<sup>(3)</sup>，BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>之生成藉由自由基路徑比藉由臭氧分子快速的多。藉此推論當fulvic acid存在時，BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>可能之主要生成路徑是藉由自由基路徑。本實驗結果之fulvic acid容易與臭氧反應，並起始及促進氫氣自由基大量生成，此自由基與溴離子快速反應生成BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>，故當fulvic acid存在時，在短時間內，BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量幾乎到達飽和。

至於humic acid，其性質雖然與fulvic acid相似，都同屬芳香族苯環為主體的巨大分子結構，但對於BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>的影響卻不同。歸納其原因，

可能是因為臭氧喜愛與具有 $-OH$ 、 $-NH_2$ 及相類似官能基之環狀化合物反應。比較二類有機物得知，humic acid之酚含量稍微比fulvic acid來得高；另外，humic acid也含較高量之氮元素，且氮元素多以胺基酸(amino acid)形式存在腐植酸分子中，因此humic acid與臭氧有較強之反應力，而造成臭氧消耗，減少與溴離子的反應，間接減少溴酸鹽生成量。

同屬中性有機物之hydrophobic neutral與hydrophilic neutral經臭氧反應後，分別只有48%與22%的溴離子轉變生成 $BrO_3^-$ 。造成hydrophilic neutral  $BrO_3^-$ 生成量最低之主要原因有二：一為hydrophilic neutral含有自由基清除者(scavengers)，例如：ethanol、formate、acetate、oxalate和glucose等化合物，此類化合物幾乎不會與臭氧分子反應，但與氫氧自由基( $OH^\cdot$ )有很強的反應力<sup>(3)</sup>。其次hydrophilic neutral在自然水體中約佔20%，主要的成分為碳水化合物(carbohydrate，佔10%)、羧酸(carboxylic acid，佔7%)、氨基酸(amino acid，佔3%)，碳氫化合物(hydrocarbon，佔1%)<sup>(15)</sup>，其中之碳水化合物(carbohydrates)可扮演臭氧反應中促進劑的角色<sup>(16)</sup>，雖然碳水化合物並沒有具備很強的親核結構，其與臭氧分子的反應力很微弱，但臭氧分子易和碳水化合物中的醇基反應，生成 $H_2O_2$ 及酮類化合物(keto-compounds)，此二種產物亦可起始及促進臭氧分解，所以碳水化合物還是會造成水中臭氧的消耗<sup>(14)</sup>。此外，hydrophilic neutral還含有secondary amino acids、aromatic amino acids、acidic amino acids、neutral amino acids等胺基酸物種，而胺基酸已被學者證實具有快速消耗臭氧的能力<sup>(14)</sup>，且胺基酸氧化後之產物也可能終止臭氧反應，故 $BrO_3^-$ 生成量為最小是可以預期的。

針對各類人工原水臭氧化生成之溴化有機物，圖三為humic acid、fulvic acid、hydrophilic neutral、hydrophobic neutral四種不同種類之有機物以及去有機純水在中性pH值，溴離子濃度0.3 mg/L的條件下， $CHBr_3$ 的生成情況。首先，在最大 $C \cdot T$ 值時，hydrophilic neutral約有 $11 \mu g/L$ 之 $CHBr_3$ 生成，而hydrophobic neutral約 $5.0 \mu g/L$ 生成，另外fulvic acid及humic acid偵測不出有 $CHBr_3$ (MDL= $0.2 \mu g/L$ )。不同有機物之 $CHBr_3$ 生成量由大至小排列為hydrophilic neutral > hydrophobic neutral > humic acid = fulvic acid，此趨勢剛好與 $BrO_3^-$ 的生成情況相反。故推論當fulvic acid存在時，能起始與促進氫氧自由基的生成，此氫氧自由基會與 $HOBr$ 反應，並將 $HOBr$ 轉變為 $OBr^\cdot$ (hypobromite radicals)，此過程減少了 $HOBr$ 與溶解性有機物(DOC)的反應機會，故

降低了三鹵甲烷的生成。再者，與腐植質相比較得知，屬於中性有機物之hydrophobic neutral及hydrophilic neutral可能與HOBr有較高之反應力，而屬於大分子之fulvic acid及humic acid則不易與HOBr反應所致；另外，文獻上也曾指出HOBr較易與直鏈狀之有機物種反應，與HOCl較易與苯環狀有機物反應之現象相反<sup>(9)</sup>。

針對鹵化醋酸在臭氧化過程之生成情形，實驗中發現僅hydrophilic neutral類人工原水有少量二溴醋酸生成(dibromoacetic acid, DBAA)(圖四所示)。因此本研究在後續有關溴化有機物的討論部份，主要將針對溴仿( $\text{CHBr}_3$ )探討。

### 3-2 pH值對於溴酸鹽以及溴化有機物生成影響之探討

根據文獻報導 $\text{BrO}_3^-$ 生成量與pH值大致有正比關係，因為在高pH值下，氫氧離子( $\text{OH}^-$ )可為起始劑並與分子臭氧作用生成氫氧自由基( $\text{OH}^\cdot$ )。此自由基會與溴離子或 $\text{BrO}^-$ 反應，促進 $\text{BrO}_3^-$ 的產生。

本實驗是將原水中分離出的四種有機物，humic acid、fulvic acid、hydrophilic neutral、hydrophobic neutral配製成的人工原水，添加KBr使溴離子濃度達0.3 mg/L，再利用HCl及NaOH控制pH值在4至8之範圍內，經臭氧反應後，分析 $\text{BrO}_3^-$ 及 $\text{CHBr}_3$ 之生成量。由圖五可明顯看出，四類有機物存在之系統中 $\text{Br}^-$ 轉化為 $\text{BrO}_3^-$ 之比例都隨pH值增加而增加，而在同一pH值下又以fulvic acid系統之轉化率最高，其次為humic acid、hydrophobic neutral，而hydrophilic neutral最小。因天然有機物(NOM)會影響臭氧之自由基鏈反應，特別是fulvic acid為臭氧鏈反應中之起始劑及促進劑<sup>(16)(17)</sup>會促成氫氧自由基的生成。再者，fulvic acid在中性pH值之起始反應速率比酸性pH來的高(約3倍)<sup>(14)</sup>，以上之觀點可用以解釋本實驗所得之結果：fulvic acid之 $\text{BrO}_3^-$ 生成量最大，且 $\text{BrO}_3^-$ 生成量與pH值成正比。

圖六是不同的反應時間下， $\text{BrO}_3^-$ 的生成濃度曲線圖。首先，觀察圖六(a)為fulvic acid在不同pH值下，反應時間10min至100min內 $\text{BrO}_3^-$ 的生成情況。在pH=4時，幾乎沒有 $\text{BrO}_3^-$ 生成(MDL=2 $\mu\text{g/L}$ )，這是因為pH=4時 $[\text{OBr}]_{\text{tot}}$ 幾乎都以HOBr存在，HOBr不會生成 $\text{BrO}_3^-$ 所導致。而pH值從6.5增加至7時， $\text{BrO}_3^-$ 生成量增加了42~62%。當pH由7增加至8時則增加10~21%。其次，反應時間也是 $\text{BrO}_3^-$ 生成之影響參數之一，但在不同pH值下，所造成的影響程度不同，例如fulvic acid在10min至

100min之間，於pH=6.5下 $\text{BrO}_3^-$ 增加量約44%，pH=7時約5%，而pH=8時最少約2%。由此可推論，pH=8是藉著自由基路徑生成 $\text{BrO}_3^-$ ，只須極短的反應時間，所以10min內幾乎已達到最大值，而pH=6.5可能是經由分子臭氧路徑生成 $\text{BrO}_3^-$ ，反應速率較緩慢，故隨著反應時間的增加， $\text{BrO}_3^-$ 也漸漸的增加。

圖六(b) humic acid在較短的反應時間(10min)時，pH=6時 $\text{BrO}_3^-$ 約生成 $107 \mu\text{g/L}$ ，pH=7約 $187 \mu\text{g/L}$ ，而pH=8則高達 $363 \mu\text{g/L}$ ，pH=8比pH=6高了3.4倍，比pH=7高了1.9倍。其間之差異是因為在pH=8時，氫氧離子( $\text{OH}^-$ )較多，並會促進分子臭氧分解產生氫氧自由基( $\text{OH}^\cdot$ )，溴離子經由氫氧自由基路徑快速生成溴酸鹽( $\text{BrO}_3^-$ )，而pH=6的酸性條件下，存在較少之氫氧離子( $\text{OH}^-$ )可當做起始劑的情況下， $\text{BrO}_3^-$ 大都藉由分子態臭氧路徑形成，而此路徑反應速率較慢所致。

圖六(c)及圖六(d)分別為hydrophobic neutral及hydrophilic neutral在pH=6、7、8時 $\text{BrO}_3^-$ 的生成情況。觀察圖六(c)反應時間在10至100 min之間，pH=6時有12%~24%的 $\text{Br}^-$ 轉變成 $\text{BrO}_3^-$ ，pH=7則有44%~48%，pH=8則增加至52%~80%，幾乎相差一個pH值， $\text{BrO}_3^-$ 的生成量就增加了一倍。而圖六(d) hydrophilic neutral在pH=6時，只有1.6%~4%的 $\text{Br}^-$ 轉變成 $\text{BrO}_3^-$ ，當pH上升至7時則增加至13%~22%，pH=8則有35%~61%的 $\text{Br}^-$ 以 $\text{BrO}_3^-$ 形式存在。與其他有機物比較，hydrophilic neutral之 $\text{BrO}_3^-$ 生成量最少。再觀察hydrophilic neutral在pH=8時 $\text{BrO}_3^-$ 的生成曲線，隨著反應時間的增加， $\text{BrO}_3^-$ 生成量也緩緩增加，明顯與humic acid、fulvic acid此二類有機物在高pH的系統中，短時間內即達到生成極限之趨勢不同，所以推論hydrophilic neutral可能含有氫氧自由基( $\text{OH}^\cdot$ )的清除者(例如:ethanol、formate、acetate、oxalate等)消耗氫氧自由基，所以在pH=8時，大部分的溴離子仍是藉著分子臭氧路徑形成 $\text{BrO}_3^-$ 。再將圖六(c)與圖六(d)比較，兩者雖都為中性有機物，但疏水性有機物存在時產生的 $\text{BrO}_3^-$ 比親水性有機物高的多。

圖七是四類有機物所組成之人工原水在各pH值下，經臭氧反應生成 $\text{CHBr}_3$ 之濃度。(a) fulvic acid在pH=6.5，反應時間100min，約有 $17 \mu\text{g/l}$ 之 $\text{CHBr}_3$ 的生成量，當pH上升至7及8， $\text{CHBr}_3$ 則幾乎不生成。圖(b) humic acid與(a)fulvic acid具有相同情況，在pH=7、pH=8也無 $\text{CHBr}_3$

生成，此結果可能是由於 $\text{Br}^-$ 與臭氧生成之 $\text{HOBr}$ 較不易與大分子之humic acid反應所致。而屬於小分子之有機物則有較高之 $\text{CHBr}_3$ 生成量，其中hydrophobic neutral圖(c)在 $\text{pH}=6$ 時約有 $12 \mu \text{g/l}$ 之 $\text{CHBr}_3$ 生成；而中性條件下( $\text{pH}=7$ )次之為 $7 \mu \text{g/l}$ ；鹼性條件下( $\text{pH}=8$ )則幾乎無 $\text{CHBr}_3$ 生成；hydrophilic neutral圖(d)在弱酸性及中性條件下則有 $10 \mu \text{g/l}$ 之 $\text{CHBr}_3$ 生成；鹼性條件下( $\text{pH}=8$ )則有 $1$ 至 $3 \mu \text{g/l}$ 之生成量。此現象之解釋與 $\text{HOBr}$ 存在量有關，在 $\text{pH}=6$ 時，幾乎所有 $[\text{OBr}]_{\text{tot}}$ 皆以 $\text{HOBr}$ 形式存在，而 $\text{pH}=7$ 時仍高達99%之 $[\text{OBr}]_{\text{tot}}$ 以 $\text{HOBr}$ 形式存在， $\text{pH}=8$ 時則減少為86%。 $\text{HOBr}$ 存在量愈高，相對與溶解性有機碳反應生成 $\text{CHBr}_3$ 之機會較高。另外，若將 $\text{CHBr}_3$ 換算成 $\text{Br}^-$ 濃度，則 $17 \mu \text{g/L} \times \left(\frac{\text{Br}_3}{\text{CHBr}_3}\right)$ 約相

當於 $16 \mu \text{g/L}$ 的 $\text{Br}^-$ ，再除上 $\text{Br}^-$ 添加量 $300 \mu \text{g/L}$ ，即可知約有5.3%的 $\text{Br}^-$ 生成 $\text{CHBr}_3$ ，與相同條件下 $\text{BrO}_3^-$ 生成量比較，生成 $\text{CHBr}_3$ 之 $\text{Br}^-$ 所佔比例要比 $\text{BrO}_3^-$ 小的多。這可能是 $\text{Br}^-$ 可直接與氫氧自由基反應生成 $\text{BrO}_3^-$ ，且 $\text{Br}^-$ 與臭氧分子生成之 $\text{HOBr}$ 亦可再藉由各類自由基之反應途徑生成 $\text{BrO}_3^-$ ，因此真正能與有機物反應之 $\text{HOBr}$ 不多。再者，水相中有機物被臭氧快速氧化後，亦使能與 $\text{HOBr}$ 反應之有機物減少，相對降低溴化有機物生成。

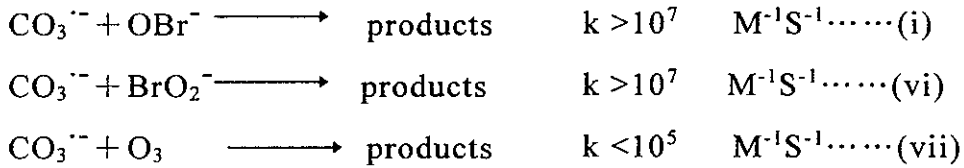
### 3-3 鹼度對於溴酸鹽以及溴化有機物生成之影響

本實驗之進行，是選擇三類代表性有機物humic acid, fulvic acid及hydrophilic neutral，分別配製成 $\text{NPCOC}=0.81 \text{ mg/L}$ 之人工原水，因背景值之鹼度小於 $10 \text{mg/l}$ ，額外再添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 及 $\text{NaHCO}_3$ 以控制鹼度值在不同範圍，並將 $\text{pH}$ 值調整至7後，再加入一定量之 $\text{KBr}$ 溶液，使 $\text{Br}^-$ 為 $0.3 \text{ mg/L}$ ，再進行臭氧反應實驗。

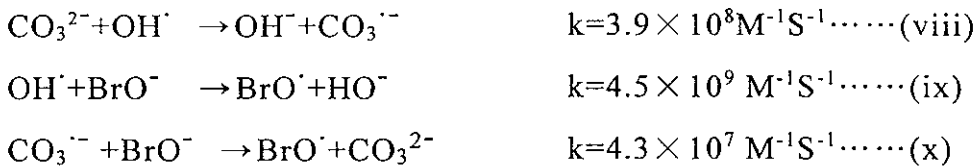
基本上，臭氧除了本身具有氧化力外，尚能與氫氧離子( $\text{OH}^-$ )反應生成氫氧自由基( $\text{OH}^\cdot$ )，此自由基比臭氧分子氧化力更強，反應速率更快，能氧化原水中的有機物及無機物(例如： $\text{Br}^-$ )，而氫氧自由基( $\text{OH}^\cdot$ )與有機物的反應是屬於非選擇性反應，且大概是唯一具有能力可氧化飽和脂肪族碳氮化合物分子的物種。

鹼度( $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )，t-丁醇(t-butanol)及某些有機物質(例如：ethanol、formate、acetate、oxalate及glucose等)是氫氧自由基的清除者，當自然水體中存在以上物質時，會對自由基的鏈反應產生抑制作用，造成水中的臭氧分子分解速率減緩，並可能產生以下二個結果：

(1) 存在較多臭氧分子可進行直接反應及發生更多的選擇性反應。(2) 能發生非選擇性反應之氫氧自由基(OH<sup>·</sup>)較少。依照上述的觀點, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成量應與鹼度成反比, 但本實驗結果卻顯示BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>會隨著鹼度的增加而增加。然而據文獻所發表之數據顯示, 大部分學者所做的實驗結果與本實驗類似, 已述於前言中。推論造成此現象原因是CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>與氫氧自由基反應生成CO<sub>3</sub><sup>-·</sup>, 此自由基不會被t-丁醇及某些有機清除劑等清除(OH<sup>·</sup>與NOM的反應速率約為10<sup>8</sup>至10<sup>10</sup>M<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-·</sup>與NOM的反應速率約10<sup>4</sup>至10<sup>8</sup>M<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>, 故CO<sub>3</sub><sup>-·</sup>較具選擇性<sup>(4)</sup>), 卻能當做二次氧化劑與bromine物種(BrO<sup>-</sup>、BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>)反應形成BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>。再者, CO<sub>3</sub><sup>-·</sup>與OBr<sup>-</sup>或BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>的反應比CO<sub>3</sub><sup>-·</sup>與O<sub>3</sub>反應都要快的多, 所以大部分CO<sub>3</sub><sup>-·</sup>可反應形成BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 而不致於被O<sub>3</sub>消耗<sup>(3)</sup>。



最後, 再由下列三個反應速率式判斷, 雖然CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>與OH<sup>·</sup>的反應速率(viii)比OH<sup>·</sup>和BrO<sup>-</sup>的反應速率(ix)小了一次方, 但因CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的濃度相當大, 故可推論大部分的OH<sup>·</sup>被CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>反應, 形成CO<sub>3</sub><sup>-·</sup>, 此CO<sub>3</sub><sup>-·</sup>會進行(x)之反應並促進BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>的生成量<sup>(8)</sup>。



比較圖八之三種有機物在接觸時間10min不同鹼度量下之BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>生成情形, fulvic acid不論鹼度高低, 生成量幾乎已達到最高值, 也就是從接觸時間10min至100min, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>產生量幾乎都相同。而hydrophilic

neutral與humic acid在低鹼度時， $\text{BrO}_3^-$ 生成量隨時間增加而漸漸增加，在高鹼度時，則和fulvic acid情況相同， $\text{Br}^-$ 在10min內幾乎都已反應成 $\text{BrO}_3^-$ 。此現象是因為hydrophilic neutral是屬於易消耗臭氧，同時含有清除自由基之有機物種，在低鹼度之環境中，臭氧及氫氧自由基被有機物消耗及清除，則降低與 $\text{Br}^-$ 反應的機會，以致反應速率減緩並減少 $\text{BrO}_3^-$ 生成量。當鹼度增加至一定值以上，則大部分之氫氧自由基與 $\text{CO}_3^{2-}$ 反應形成 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ，而 $\text{BrO}_3^-$ 的產生就改成由 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 路徑，且在有機物不能消耗 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 的情況下， $\text{Br}^-$ 在短時間都反應成 $\text{BrO}_3^-$ 。但是，若再繼續增加鹼度至100 mg/l甚至240 mg/l as  $\text{CaCO}_3$ ，則因 $\text{BrO}_3^-$ 的生成量到達極限，故變化較不明顯。

最後，將三類有機物在不同pH值及鹼度，接觸時間為100min時 $\text{Br}^-$ 轉化成 $\text{BrO}_3^-$ 的轉化率做比較，可以得到相當有趣的結果。在此將針對三種有機物一一討論。首先，fulvic acid不論是提高pH值，（增加經

pH=7                      Alk小於10 mg/L  
fulvic acid (84%) >humic acid (74%) >hydrophilic neutral (22%)

pH=8                      Alk小於10 mg/L  
fulvic acid (100%) >humic acid (89%) >hydrophilic neutral (61%)

pH=7                      Alk約100 mg/L  
fulvic acid (99%) >hydrophilic neutral (98%) >humic acid (87%)

$\text{OH}^-$ 自由基路徑生成 $\text{BrO}_3^-$ ），或增加鹼度（ $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 自由基增加），都能使fulvic acid存在的系統中， $\text{Br}^-$ 轉化成 $\text{BrO}_3^-$ 之轉化率由84%增加至接近100%。這表示當fulvic acid存在時， $\text{Br}^-$ 可藉由分子臭氧、氫氧自由基、甚至 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 自由基等路徑生成大量 $\text{BrO}_3^-$ 。其次，hydrophilic neutral系統提高pH值，轉化率只由22%增加至61%，而鹼度增加時，則轉化率由22%增加至98%，這證明hydrophilic neutral所含的有機物是屬於易清除氫氧自由基的物種，例如：ethanol、formate、acetate、oxalate、glucose等，所以增加pH值，雖然 $\text{OH}^-$ 自由基增加，但被有機物消除了

一部份，故參與 $\text{Br}^-$ 反應的 $\text{OH}^-$ 自由氫仍不高，但是增加鹼度時，因所產生的 $\text{CO}_3^{2-}$ 不易被hydrophilic neutral清除，故幾乎全部參與 $\text{Br}^-$ 反應，使得生成量大為增加。而humic acid不論pH值或鹼度的增加，都只能使轉化率由74%增加至87%~89%，故推論humic acid可能容易與臭氧反應，故臭氧產生之 $\text{OH}^-$ 有限，也使得鹼度與氫氧自由基產生之 $\text{CO}_3^{2-}$ 數量較少， $\text{BrO}_3^-$ 產生量也跟著減少。

#### 四、結論與建議

經由本研究所獲得之結果，可歸納出下列幾項結論：

- 一、原水萃取出之各類有機物，所各別配置之人工原水與臭氧作用，在中性pH值及低鹼度(<10mg/L as  $\text{CaCO}_3$ )條件下溴酸鹽生成量以fulvic acid最高，humic acid及hydrophobic neutral次之，hydrophilic neutral最低。亦即屬於苯環類腐植質之fulvic acid與humic acid有較高之溴酸鹽生成潛能；而直鍊狀之hydrophobic neutral及hydrophilic neutral有機物容易與 $\text{HOBr}$ 作用，使反應趨向生成溴化有機物。
- 二、各類人工原水臭氧化之溴酸鹽產生量均隨著pH升高而增加，其中含fulvic acid或humic acid者，增加趨勢較明顯，而hydrophilic neutral可能含較多之自由基清除化合物，因此提高pH所增加之 $\text{OH}^-$ 自由基，被用做生成溴酸鹽者可能有限。
- 三、各類人工原水臭氧化之溴酸鹽生成量均隨著鹼度升高而增加，其中以含hydrophilic neutral者最顯著，這是因為此類有機物含有ethanol、formate、acetate、oxalate及glucose等為自由基清除劑之化合物，但增加鹼度所產生之 $\text{CO}_3^{2-}$ 不易被以上化合物所清除，使得溴酸鹽之生成改由 $\text{CO}_3^{2-}$ 路徑。
- 四、各類人工原水臭氧化生成溴化有機物之趨勢，與溴酸鹽生成情形恰有相反趨勢，humic acid及fulvic acid在中性pH值， $\text{Br}^-$ 濃度0.3 mg/L條件下幾乎無 $\text{CHBr}_3$ 生成。相同條件下hydrophilic neutral及hydrophobic neutral約有10~12  $\mu\text{g/L}$ 之 $\text{CHBr}_3$ 生成，然而提高pH值或鹼度則生成量降低。
- 五、利用本計畫所研究各參數對溴酸鹽生成之影響程度，可大致歸納出不同性質原水臭氧化生成溴酸鹽之趨勢，其中腐植質含量豐富、高pH值及鹼度之原水，施加臭氧可能有高濃度含量高之溴酸

鹽生成。因此對考慮利用臭氧做為消毒或氧化原水之淨水單元，需注意原水水質是否會造成超量臭氧副產物溴酸鹽之生成。

### 誌謝

本研究承行政院國家科學委員會提供經費補助(計劃編號：NSC85-2211-E006-020)，使得完成，敬誌謝忱。研究期間承蒙台灣省自來水公司所屬第七區管理處檢驗室之協助，亦於此一併致謝。

### 參考文獻

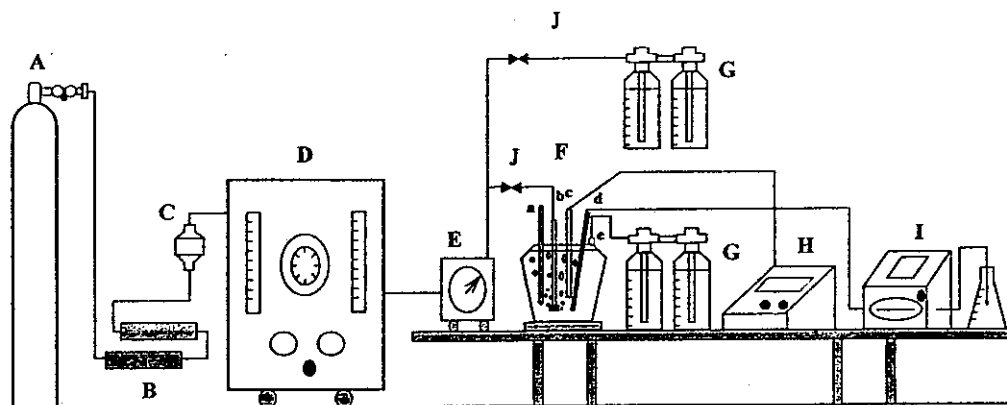
- (1) Kruithof, J.C., Oderwald-Muller, E.J. and Meijers, R.T., "Contral Strategies for the restriction on Bromate Formation," *IWSA Workshop*, Paris. (1993)
- (2) WHO, "Guidelines for Drinking Water Quality", Volume 1, Recommendations, Geneva. (1993).
- (3) Siddiqui, M.S., Amy, G.L. and Rice, R.Q., "Bromate Ion Formation : A Critical Review," *J. AWWA*, Vol.87, No.10, pp.58-70. (1995).
- (4) Song, R., Minear, R., Westerhoff, P. and Amy, G., "Ozone-Bromide Interactions with NOM Separated by XAD-8 Resin and UF/RO Membrane Methods", Chap.10 in *Disinfection by-products in Water Treatment*, R. A. Minear and G. L. Amy, eds., Lewis Publishers, New York, pp.235-254. (1996).
- (5) Glaze, W.H., Weinberg, H.S. and Cavanagh, J.E., "Evaluating the Formation of Brominated DBPS During Ozonation", *J. AWWA*, Vol.85, No.1, p.96-103. (1993).
- (6) Krasner, S.W. et al., "Formation and control of Bromate During Ozonation of Waters Containing Bromate Ion", *J. AWWA*, Vol.85, No.1, pp.73-81. (1993).
- (7) Amy, G.M., "Threshold Levels for Bromate Ion Formation in Drinking Water", *IWSA Workshop*, Paris. (1993).
- (8) von Gunten, U. and Hoigne, J., "Bromate Formation During Ozonation of Bromide-Containing Waters : Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reaction.", *Environ. Sci & Technol.*, Vol.28, No.7, pp.1234-1242. (1994).
- (9) Heller-Grossman, L., Manka, J., Limoni-Relis, B. and Rebhun, M., "Formation and Distribution of Haloacetic acids, THM and TOX in Chlorination of Bromide-Rich Lake Water", *Wat. Res.*, Vol.27, No.8, pp.1323-1331. (1993)
- (10) 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).

- (11) Huang, W. T. and Yeh, H. H. "Organic Fractionation for Water Treatment Processes Evaluation", *Proceedings 1993 AWWA WQTC*, Miami, Florida, pp.257-272.
- (12) 行政院環保署 (1992), "水質檢驗方法彙編"
- (13) APHA, AWWA and WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th edition, Washington, D.C. (1995).
- (14) Legube, B., Koudjonou, B.K., Croue, J.P. and Merlet, N., "Influence of the Presence of Natural Organic Matter on Bromate Formation by Ozonation", *Proceedings IWSA Workshop, Paris*. (1993).
- (15) Thurman, E.M., *Organic Geochemistry of Nature Water*, Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, the Netherlands. . (1985).
- (16) Staehelin, J., and Hoigne, J., "Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reaction", *Environ. Sci & Technol.*, Vol.19, pp.120-126. (1985).
- (17) Xiong, F., Croue, J.P. and Legube, B., "Long-Term Ozone Consumption by aquatic Fulvic Acids Acting as Precursors of Radical Chain Reaction.", *Environ.Sci & Technol.*, Vol.26, pp.1059-1064. (1992).

表一 各類人工原水之組成

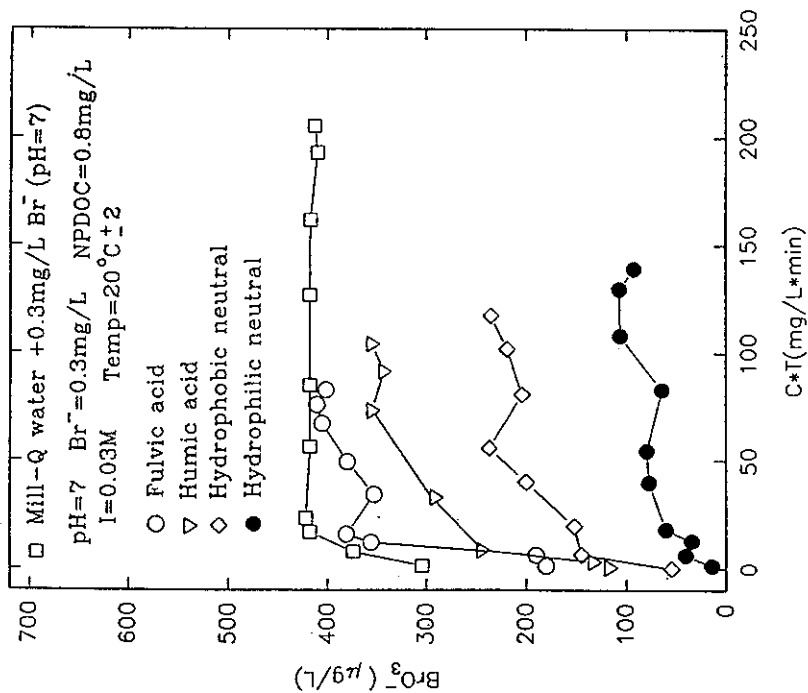
	有機物種類	有機物濃度 以NPDOC表 示 (mg/L)	Br <sup>-</sup> 濃度 (mg/L)	pH 值	離子 強度 (M)	鹼度 以CaCO <sub>3</sub> 表示 (mg/L)
system 1	Fulvic acid	0.8	0.3	7	0.03	7
system 2	Humic acid	0.8	0.3	7	0.03	7
system 3	Hydrophobic neutral	0.8	0.3	7	0.03	15
system 4	Hydrophilic netural	0.8	0.3	7	0.03	4
system 5	去有機純水	0	0.3	7	NA	NA

NA：未分析

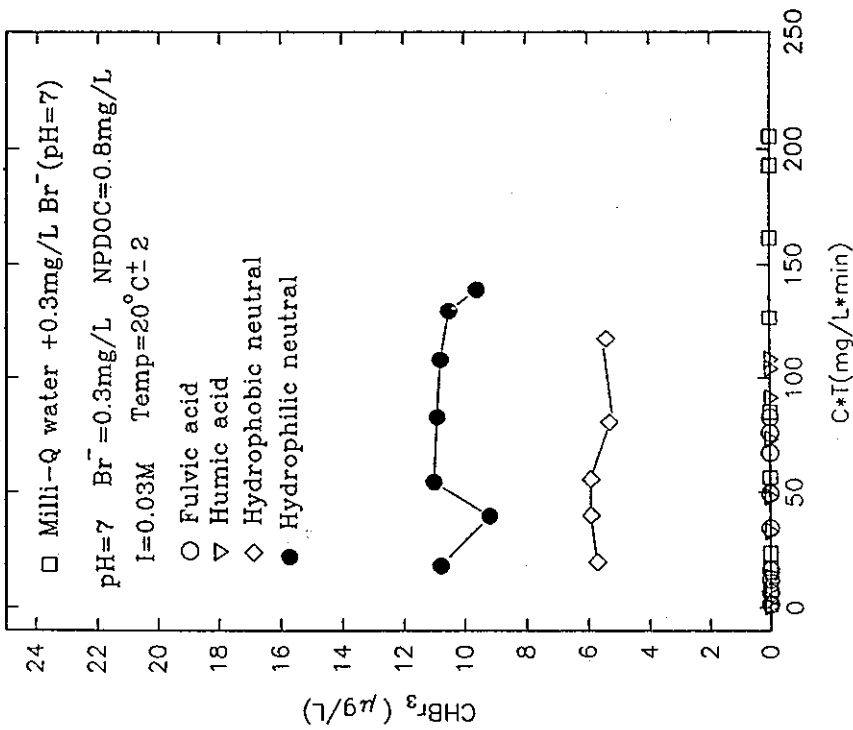


- |                       |                       |            |
|-----------------------|-----------------------|------------|
| A: 高壓氧氣鋼瓶             | F: 臭氧反應瓶              | G: 碘化鉀吸收瓶  |
| B: 填充Silical gas之乾燥設備 | a: 溫度計                | H: pH計     |
| C: 0.22 $\mu$ m之濾膜    | b: O <sub>3</sub> in  | I: 蠕動式定量馬達 |
| D: 臭氧產生機              | c: pH計                | J: 雙向閥     |
| E: 濕式流量計              | d: 取樣管線               |            |
|                       | e: O <sub>3</sub> out |            |

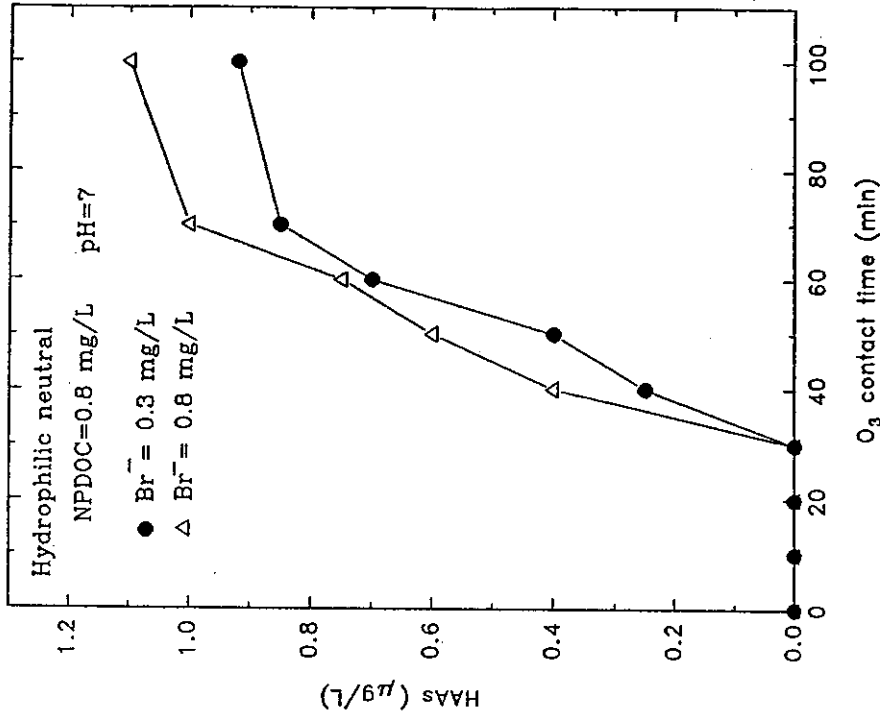
圖一 實驗裝置圖



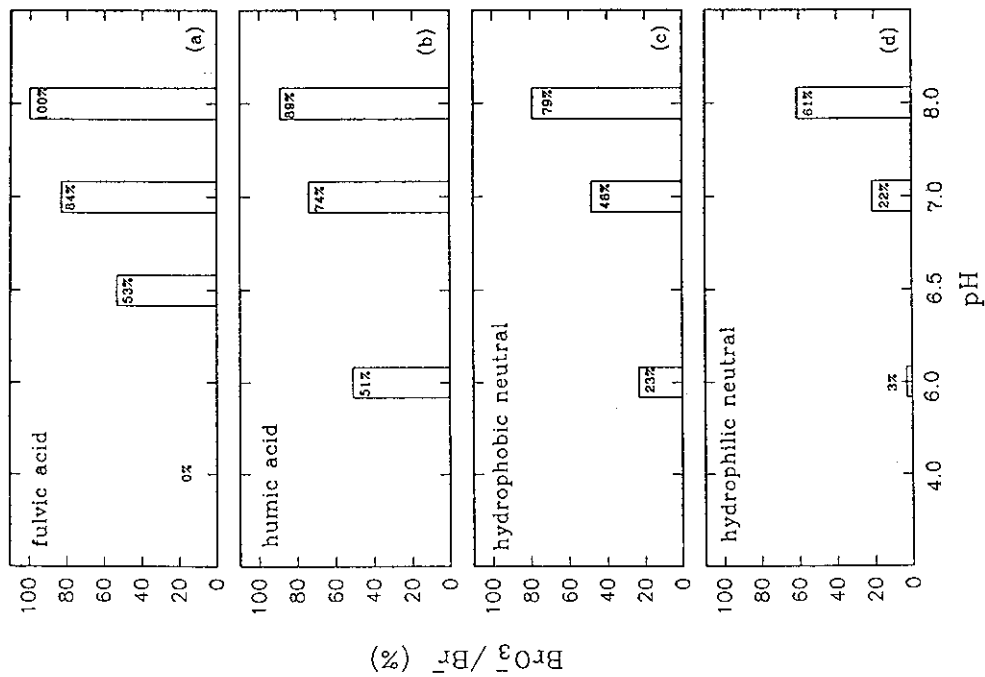
圖二 純水及不同種類有機物存在時  
溴酸鹽生成情況



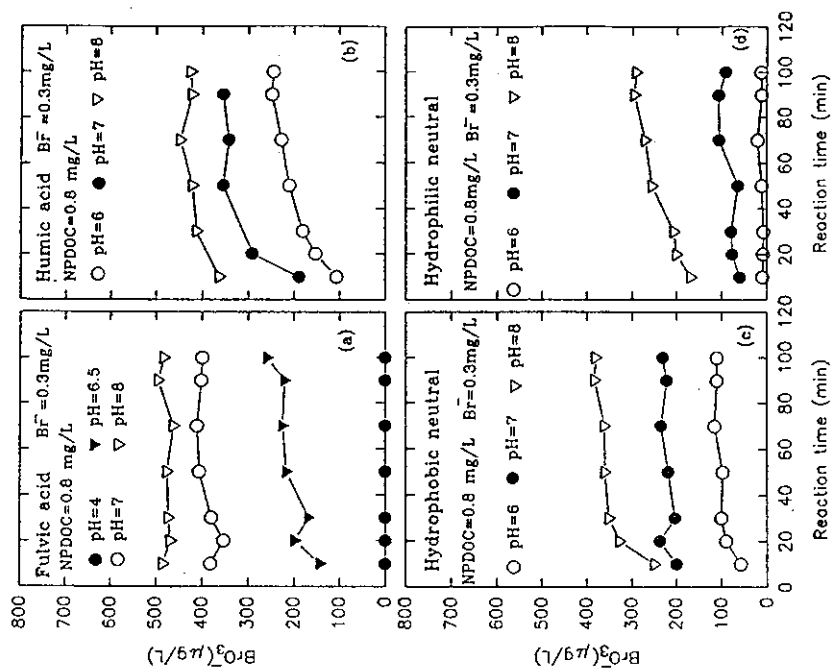
圖三 純水及不同種類有機物人工原水對於三鹵甲烷生成之影響



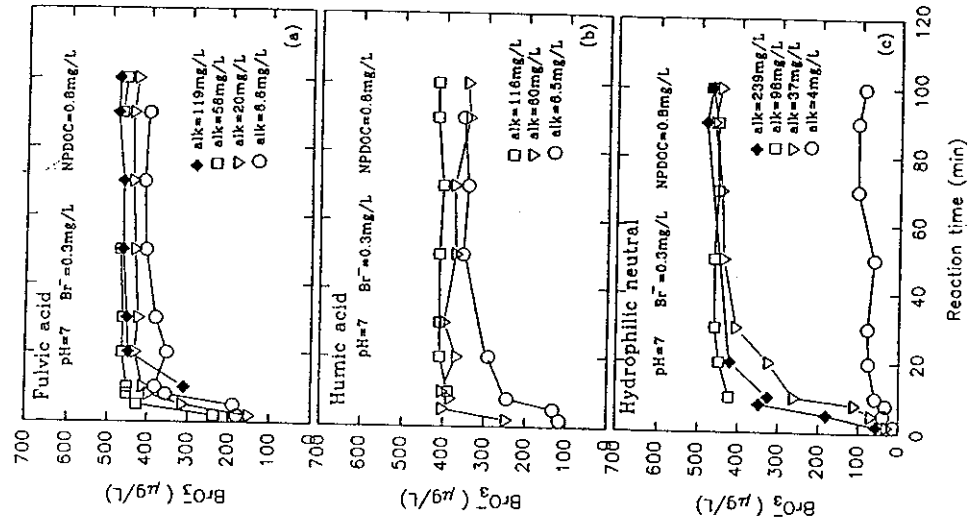
圖四 hydrophilic neutral在不同溴離子濃度溴化醋酸之生成情況



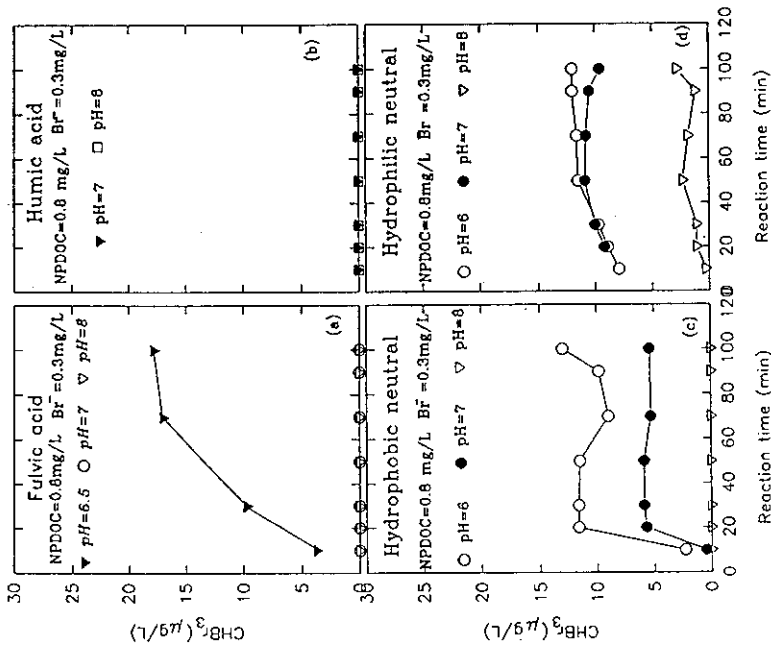
圖五 各類有機物配製之人工原水在不同pH值  $BrO_3^-/Br^-$  的比值



圖六 不同pH值下各類有機物配製之人工原水溴酸鹽之生成情況



圖八 不同鹼度下各類人工原水經  
臭氧化反應後溴酸鹽生成情況



圖七 不同pH值下各類有機物配製之人工原水  
三鹵甲烷之生成情況