

腐植酸對二氧化氯消毒反應其副產物生成之研究

Study on the Disinfection Reaction of Chlorine Dioxide for Humic Acid and the Formation and Control of its By-products

謝永旭¹ 陳建璋²

摘 要

本研究主要是以人工配製之腐植酸 (Humic acid) 溶液模擬自然水體中之前驅物質 (precursors)，觀察在以二氧化氯 (Chlorine Dioxide, ClO₂) 做為消毒劑之反應過程中其官能基變化情形與在溴離子存在條件下，消毒副產物 (DBPs) 物種分佈；並將腐植酸以超薄膜過濾 (UF) 系統予以分離成不同分子量大小的有機群後，探討在經由添加不同比例的二氧化氯氧化破壞後，其有機物反應進行的趨勢與消毒副產物生成量之影響。

實驗結果顯示：利用二氧化氯與腐植酸反應對於 DOC 之去除效果並不佳，反應初期，腐植酸受二氧化氯破壞之結構主要為 -OCH₃、-CH₃ 之活化基，而反應後之產物多為含 -COOH 之去活化基結構。比較不同分子量族群對 CHCl₃ 生成量以分子量介於 100K~1K daltons 較多。此外，提高二氧化氯添加比例與反應時間均會增加二氧化氯之消耗量。至於亞氯酸鹽之減少程度則不受影響。在 CHCl₃ 方面，提高反應時間會增加 CHCl₃ 之生成量，但二氧化氯劑量的增加會使 CHCl₃ 生成量下降，其原因可能與二氧化氯劑量的提高增加了與活化基 (-OH、-OCH₃) 反應的機會所導致。溴離子的添加與含溴三鹵甲烷之生成速率與分佈有密切關係，可能與二氧化氯中間產物 HOCl 之形成有關。

關鍵詞：二氧化氯、腐植酸、消毒副產物、超薄膜過濾、溴離子

1. 國立中興大學環境工程研究所教授
2. 國立中興大學環境工程研究所碩士

前 言

目前國內給水廠大都以氯作為淨水過程中的消毒劑，但自1970年後，各類型自來水氯化相關研究中均指出在飲用水加氯消毒程序中氯會與水中有機物質反應而誘發危害人體健康的消毒副產物(Disinfection By-products, DBPs)。因此，使用替代消毒劑來降低DBPs的生成為一研究重點。由於以二氧化氯作為消毒劑並不會產生加氯消毒過程中誘發出的THMs，相較於其他消毒劑又能在管線中提供殘餘消毒能力，面對台灣目前管線的老舊與水質日漸惡化的問題，二氧化氯的確值得進一步評估使用在國內淨水處理單元之可行性。一般認為腐植質為生成三鹵甲烷之主要前驅物質之一(Trussell & Umphres, 1978)。Yeh *et al.* (1993)針對臺灣省鳳山淨水廠之原水研究中提到雖然腐植酸只佔了總有機物之2.3%，而其三鹵甲烷生成潛能(Trihalomethane Formation Potential; THMFP)卻佔了37%，顯示腐植酸為生成三鹵甲烷(THM)之主要物質。故本研究主要是以人工配製之腐植酸溶液模擬自然水體中之前驅物質，觀察在以二氧化氯做為消毒劑之反應過程中，其分子量族群分佈與官能基變化情形與有機物反應進行的趨勢及消毒副產物生成量之影響。

實驗材料設備與方法

本實驗進行流程分三個階段，如圖1圖2及表1所示：反應槽體積為300ml BOD瓶，採分批式(batch)之操作方式。其中人工原水係由蒸餾水、腐植酸及磷酸鹽緩衝液(5ml 磷酸鹽緩衝液 / 300ml 人工原水)所配製而成；磷酸鹽緩衝液的添加可將pH值調整在 7.0 ± 0.5 之間。二氧化氯的製造係參考水及廢水分析第十九版標準方法(Standard Method 4500-ClO₂B)製造實驗所需的二氧化氯。每次使用二氧化氯溶液前與反應後則以碘滴定法測定其濃度。溶解性有機碳(DOC)與UV₂₅₄分別以TOC分析儀(O. I. Corporation Model 700)與分光光度計(Model 7800, Jasco)分析，THMs則參考19版Standard Method之液-液萃取氣相層析法以GC/ECD(HP 5890 II plus)分析。以離子層析儀(DIONEX, Series 4500 I)來分析氯離子(Cl⁻)、亞氯酸根離子(ClO₂⁻)、氯酸根離

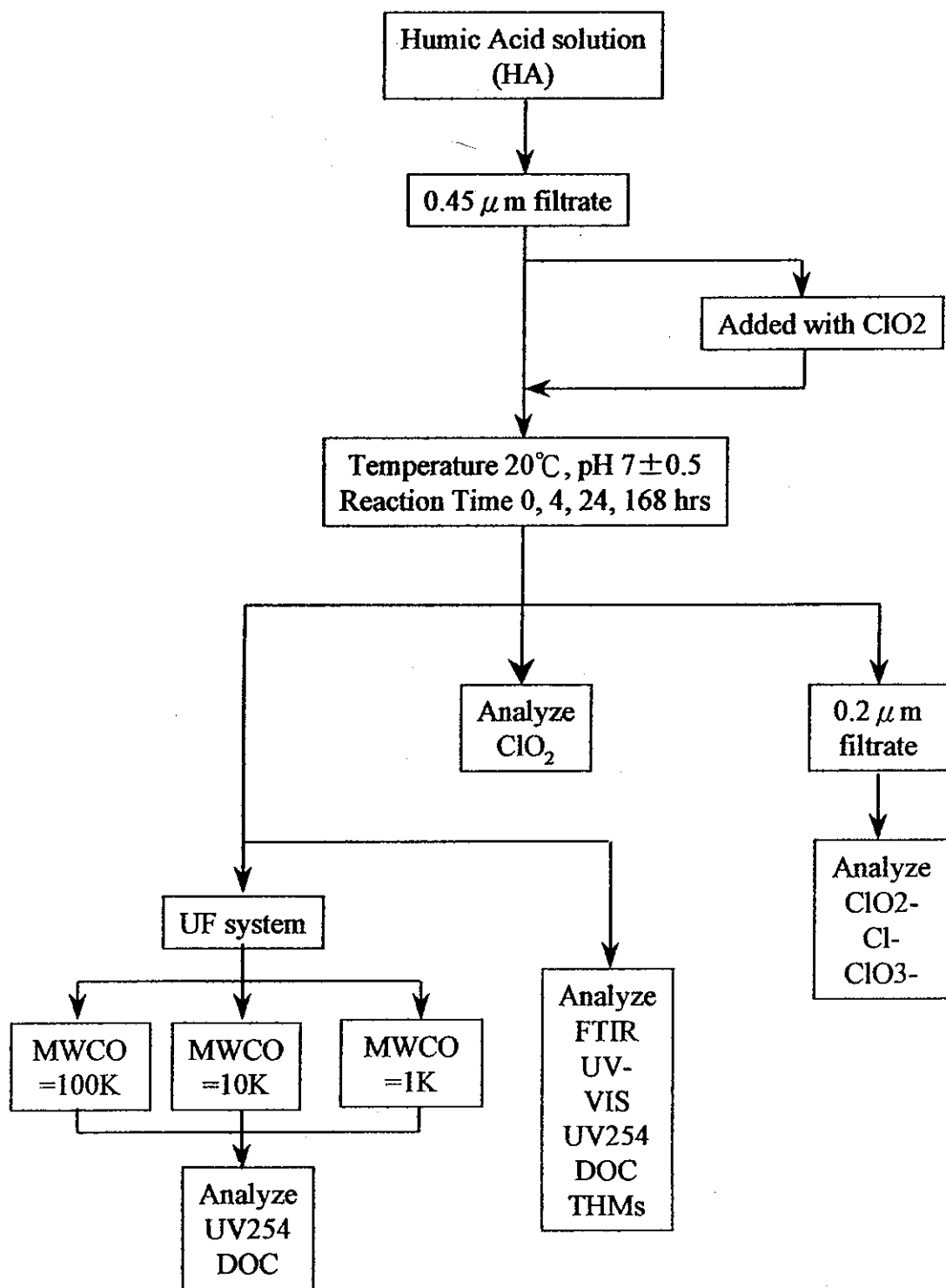


圖 1 腐植酸於反應期間變化之研究流程

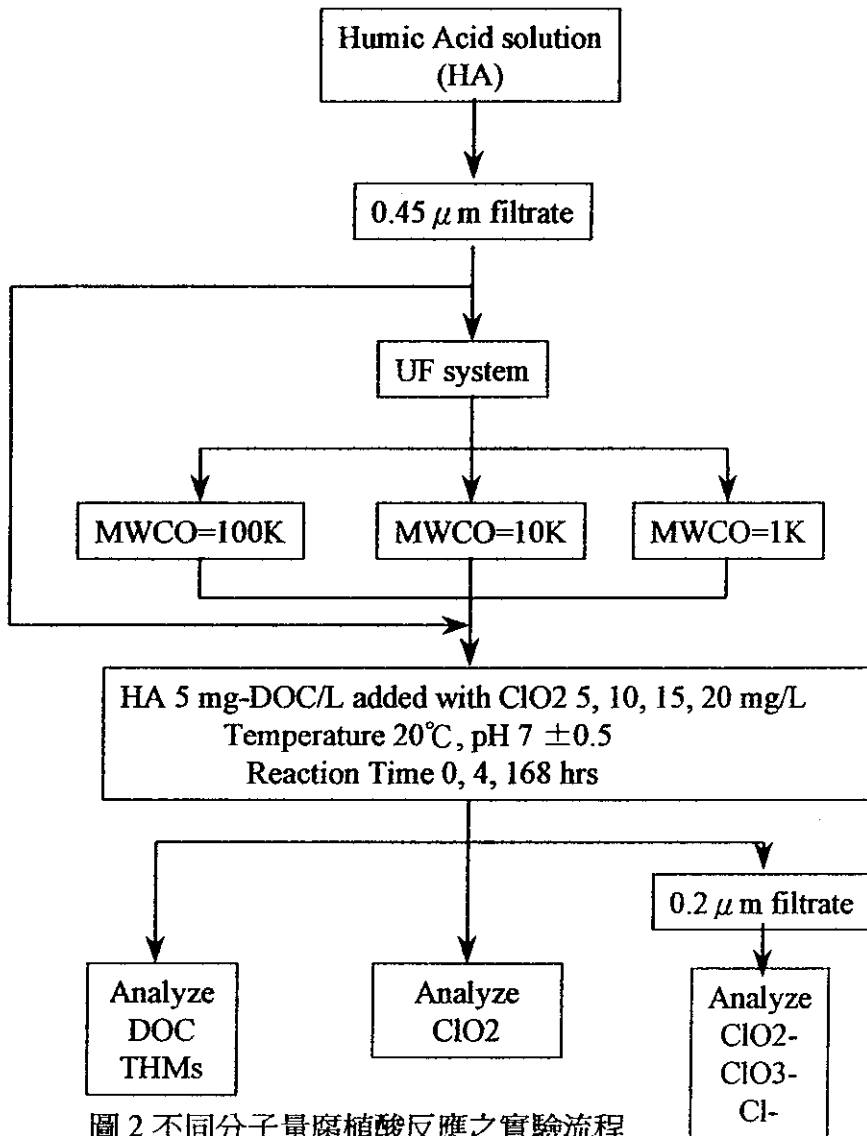


圖 2 不同分子量腐植酸反應之實驗流程

表1 溴離子對副產物物種之分佈實驗設計表

Parameter	Controlled value	Unit
Humic Acid	5	mg-DOC/L
pH	7±0.5	unit
Temperature	20	°C
ClO ₂	5, 20	mg-ClO ₂ /L
Br ⁻	0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0	mg/L
Reaction Time	4, 168	hr
Analysis	DOC, ClO ₂ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , THMs, Br ⁻	

子 (ClO_3^-)、溴離子 (Br^-) 濃度。分子量則經 UF 系統 (Acrylic Minitan II System, Millipore, USA) 篩選與分析。有機官能基組成結構鑑定以 FTIR (Jasco 200) 分析

結果與討論

1. 腐植酸在反應期間之變動情形

(1) 有機與無機參數在反應期間之變化

圖 3 表腐植酸經由 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾後與二氧化氯在反應 4 小時、24 小時及 168 小時後其 ClO_2 與 DOC 及 UV_{254} 之變化關係。由圖中可發現整個反應在 4 小時後即漸趨於穩定狀態。本研究所得之 DOC、 UV_{254} 減少量分析結果顯示 UV 吸光度與有機碳具有高度之相關性。

在消毒副產物方面，由圖 4 可知 Cl^- 在反應過程中其濃度略有變化；而 ClO_3^- 濃度很低且幾乎且不變；至於 ClO_2^- 則在反應 4 小時內驟減至 50% 後趨於平緩，與 ClO_2 濃度變化趨勢一致。由於 ClO_2^- 亦為一氧化劑，故在反應過程中仍會因與腐植酸反應而被消耗。反應 168 小時後無機副產物濃度仍以 ClO_2^- 居多， Cl^- 次之， ClO_3^- 最少，分別佔總無機副產物之 69%、26% 與 5%。 CHCl_3 之生成量佔 7 天之 78%，顯示大部分之氯仿在 4 小時內生成，而在反應時間 4 小時後曲線則平緩上升。

(2) 官能基組成結構在反應期間之變化

本階段實驗將反應前後之腐植酸加以濃縮乾燥後使用傅立葉轉換式紅外線光譜分析儀 (FTIR) 進行光譜掃描，讀取在各紅外光波長下之吸收值，以判斷有機官能基之組成變化，其分析結果如圖 5 所示。由圖譜上之分析結果可知腐植酸之結構大致可被歸納為一聚苯環結構，並帶有不等量之 O-H、C=C、C-O、C-H 官能基之脂肪族芳香烴化合物。

而添加二氧化氯與腐植酸在反應後官能基確實有相當大之變化；除了直鏈彎曲 C-H 振動基與苯環被破壞外，亦可發現許多新的波峰出現，其中以 C-O 振動基吸收頻率變動最大，故推測有機酸 R-COOH 為反應後之重要產物。就官能基活化性質之強弱來看，被二氧化氯破壞的結構多屬於活化基

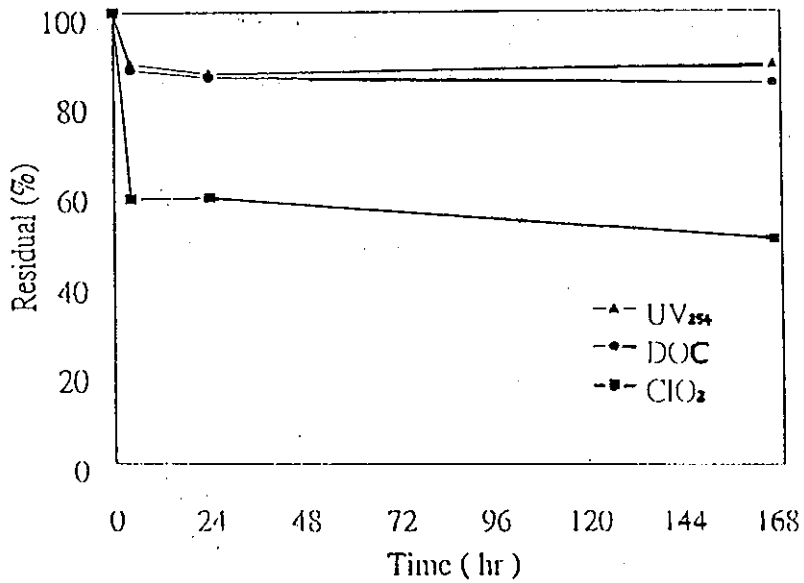


圖 3 二氧化氯與腐植酸反應其有機參數變化情形
(ClO₂=40mg/L, HA=20mg-DOC/L, pH=7±0.5, Temp.=20 °C)

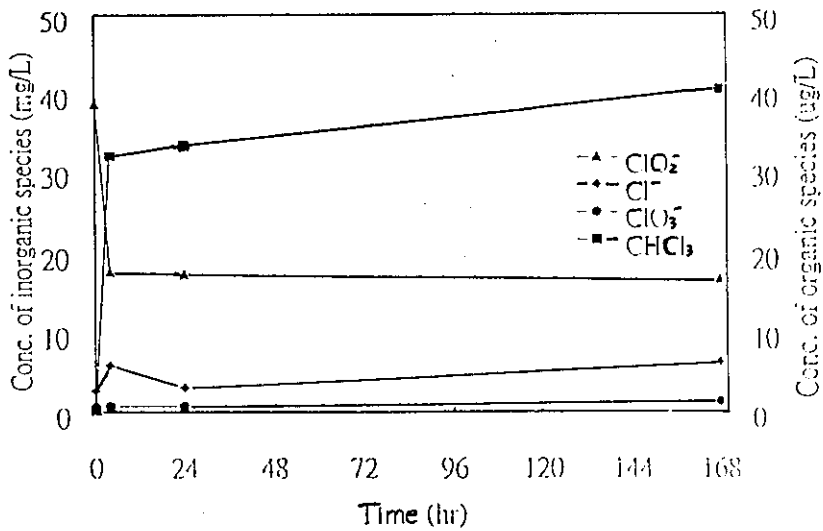
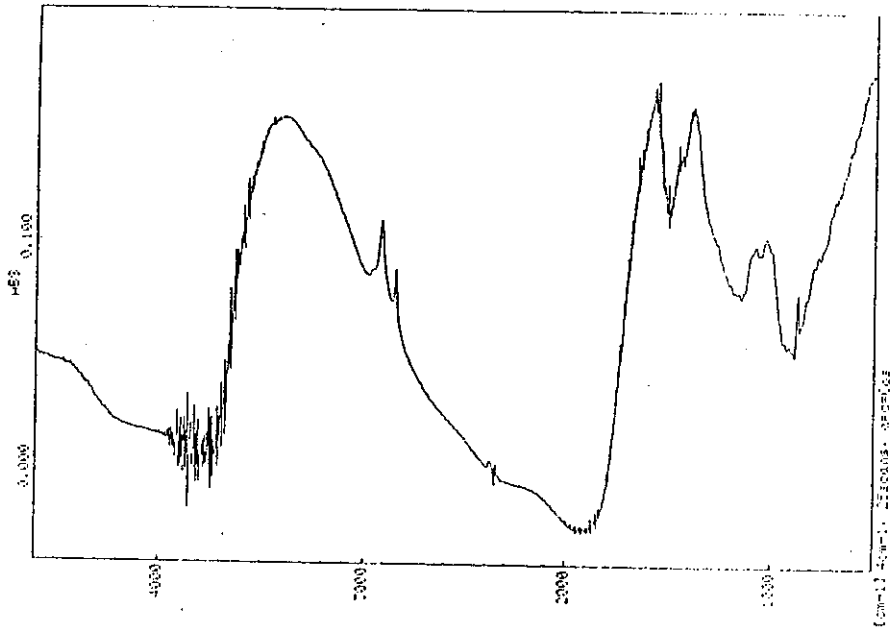
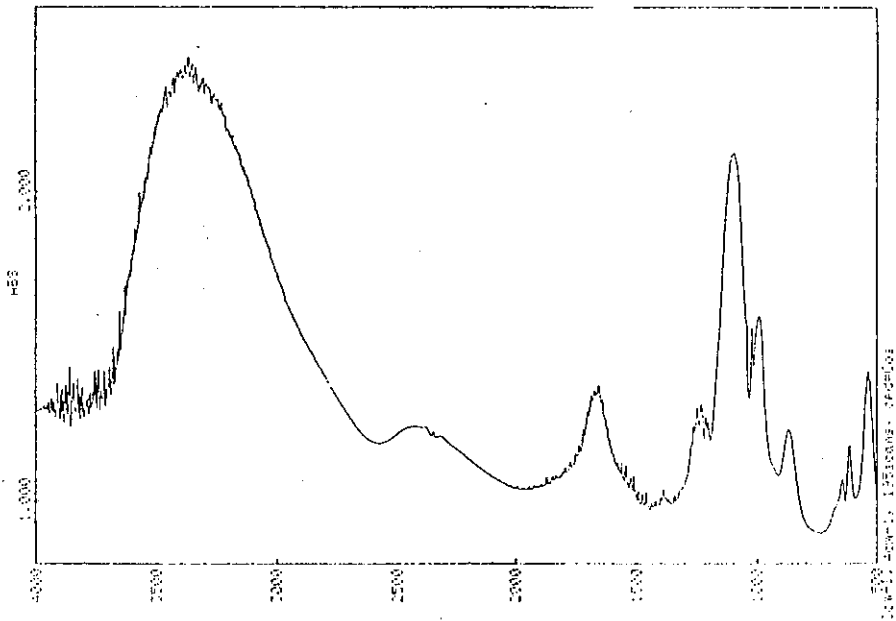


圖 4 二氧化氯與腐植酸反應其副產物變化情形
(ClO₂=40mg/L, HA=20mg-DOC/L, pH=7±0.5, Temp.=20 °C)



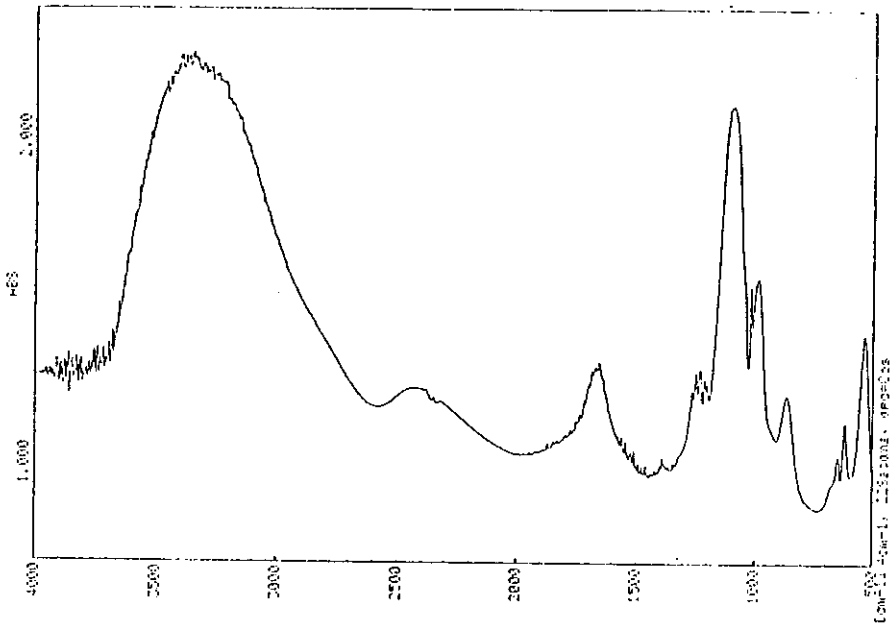
A. 反應前之掃描結果

圖 5 腐植酸於反應過程中 FTIR 之掃描結果
 (ClO₂= 40 mg/L, HA= 20 mg-DOC/L, pH= 7±0.5, Temp.= 20 °C)



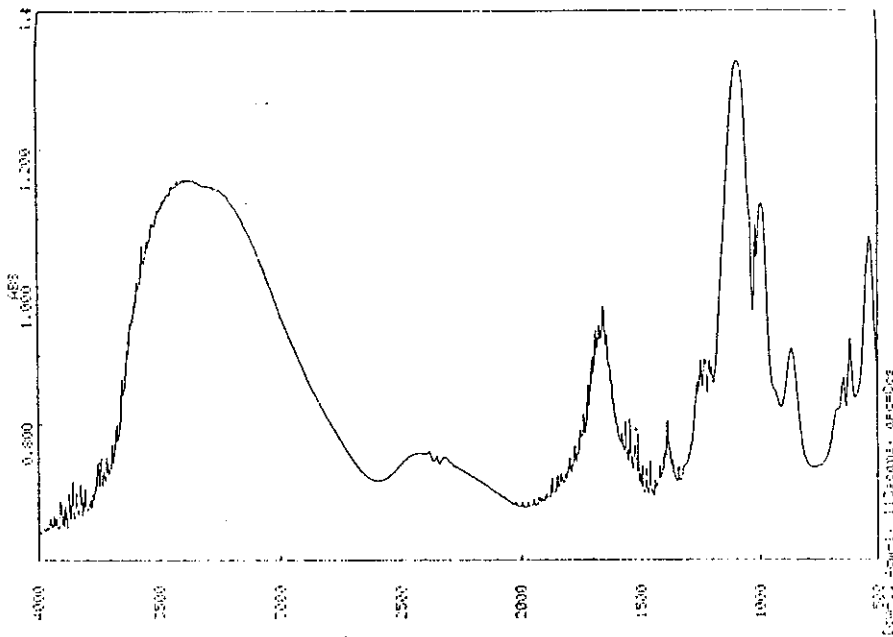
B. 反應 4 小時後之掃描結果

圖 5 腐植酸於反應過程中 FTIR 之掃描結果(續)
 (ClO₂= 40 mg/L, HA= 20 mg-DOC/L, pH= 7±0.5, Temp.= 20 °C)



C. 反應 24 小時後之掃描結果

圖 5 腐植酸於反應過程中 FTIR 之掃描結果(續)
 ($\text{ClO}_2 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{HA} = 20 \text{ mg-DOC/L}$, $\text{pH} = 7 \pm 0.5$, $\text{Temp.} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)



D. 反應 168 小時後之掃描結果

圖 5 腐植酸於反應過程中 FTIR 之掃描結果(續)
 ($\text{ClO}_2 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{HA} = 20 \text{ mg-DOC/L}$, $\text{pH} = 7 \pm 0.5$, $\text{Temp.} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

($-OCH_3$ 、 $-CH_3$)，而反應後生成之產物因含去活化基 $-COOH$ 將減緩氧化反應反應之產生，故延長反應時間其官能基變化便不明顯。

(3) 分子量在反應期間之變化情形

本階段之研究主要目的係探討腐植酸經由不同反應時間與二氧化氯反應後各種分子量族群之有機物分佈情形，結果如圖 6、7 所示。本研究所使用之市售腐植酸經 UF 系統過濾後其 DOC 之分佈以 $10K < AMW < 100K$ 和 $AMW < 1K$ 為主，表示此範圍之分子量之有機物最多，而 $100K < AMW < 0.45\mu m$ 與 $1K < AMW < 10K$ 所佔比例則偏低。反應後其 DOC 之分佈可明顯地看到主要是以 $AMW < 1K$ 為主，約佔 76 ~ 92%，其原因應是在反應過程中二氧化氯將大分子有機物破壞成小分子有機物所造成。

有關於 UV_{254} 的偵測結果大致上與 DOC 值有類似之趨勢(圖 7)。由於 UV_{254} 對本體中有機物之吸收主要發生在芳香烴結構與不飽和官能基上，特別是含有單鍵與雙鍵交錯之共軛分子結構，因此在反應過程中當具強氧化力之二氧化氯和有機物進行氧化作用時，會有不飽和鍵被破壞，造成吸光值降低，其中大分子有機物遭受破壞程度較劇。若將上述官能基變化與此結果相比較吾人可推測大分子有機物所含活化基之比例應較小分子有機物高以致於結構被破壞之腐植酸多屬於大分子有機物。

2. 不同分子量族群對各物種變化之影響

二氧化氯與各分子量族群之腐植酸反應後其消耗率與 ClO_2/DOC 比例關係如圖 8 所示，可知不論反應時間為何，各分子量族群之消耗率均下降且趨勢略呈一致。其中分子量愈大之族群所消耗之二氧化氯愈多，推測可能是小分子量之有機物所含有之惰性物質比例愈多而不易與二氧化氯作用。

各分子族群之 DOC 減少量並無太大差異，由圖 9 略可看出，增加反應時間與提高二氧化氯添加量，可以增加有機物之去除效果，但影響仍有限。

ClO_2^- 在反應過程中會與腐植酸反應而被消耗掉，但減少的程度與反應時間和二氧化氯添加比例並無相當關連性(圖 10)。在低 ClO_2/DOC 時，其 ClO_2^- 之減少程度則以大分子有機物較大，並隨著分子量之減小而減少。當二氧化氯添加量增加時 ($ClO_2/DOC > 2$)，其差異較不明顯。二氧化氯添加比例與反應時間對 ClO_3^- 之影響頗大(圖 11)。 ClO_3^- 的濃度變化在 4 小

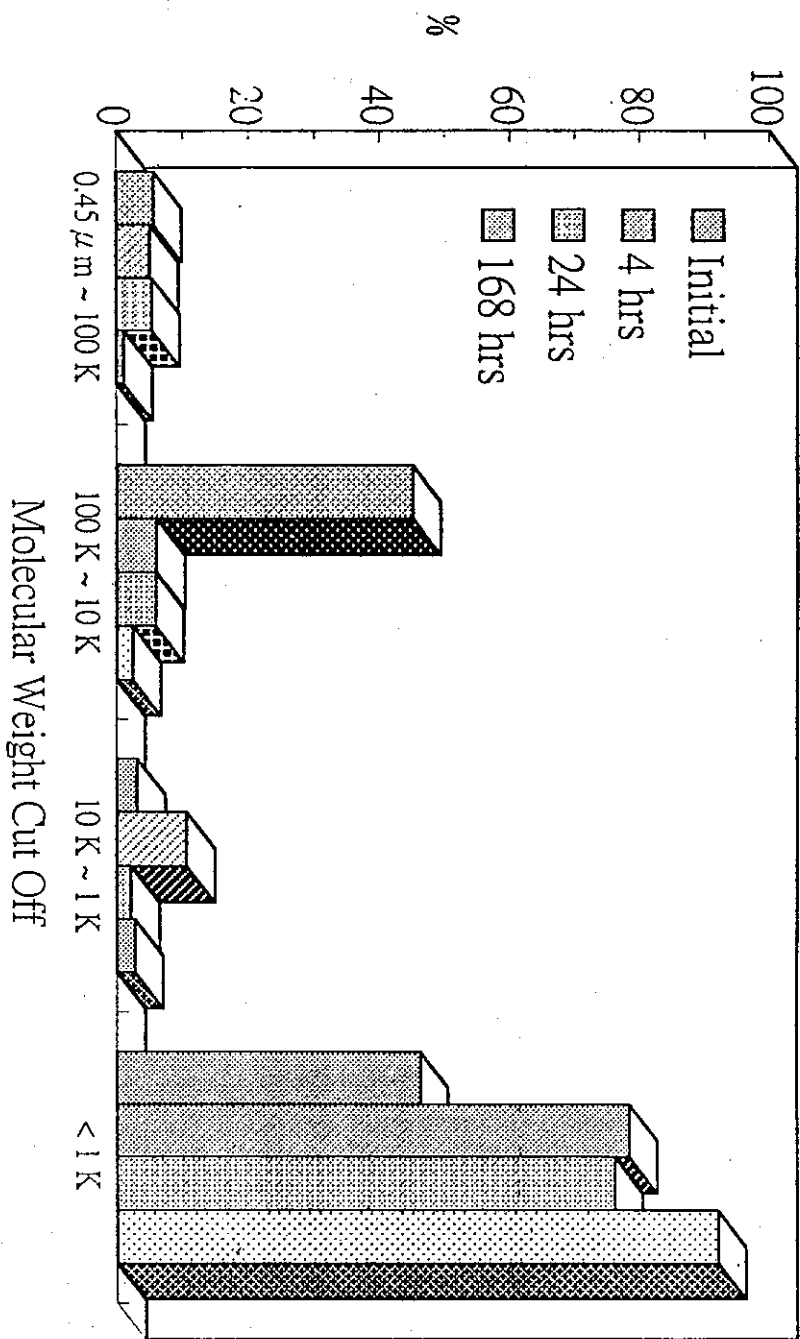


圖 6 二氧化氯與腐植酸反應其分子量 (DOC) 之變化情形

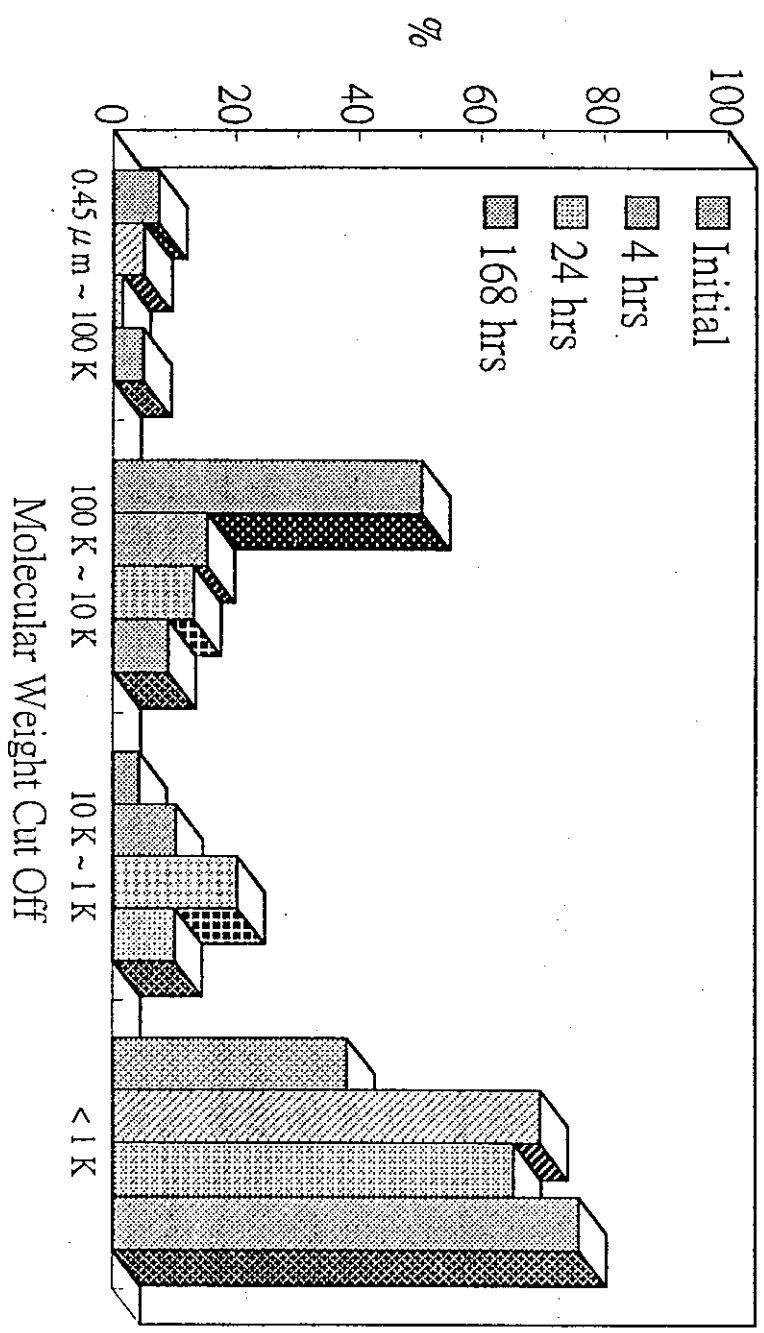
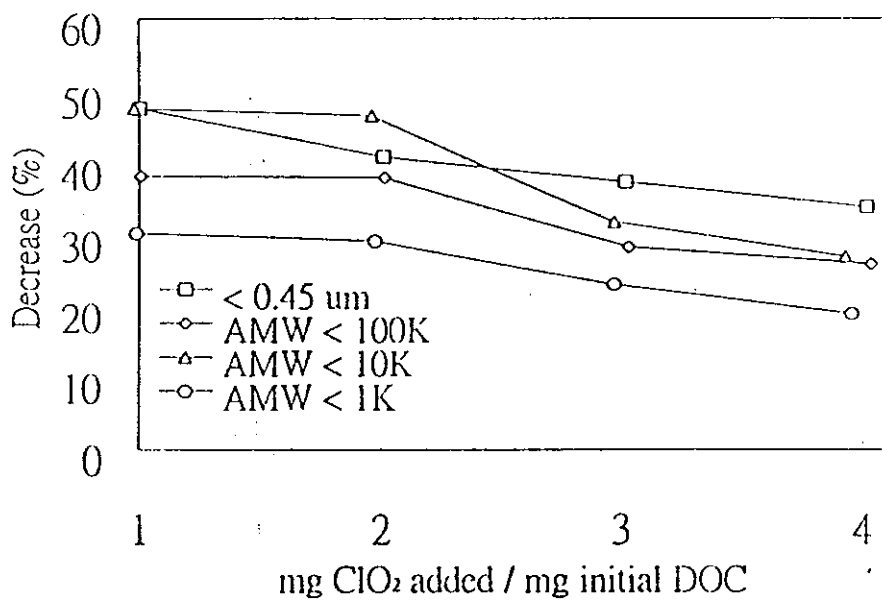
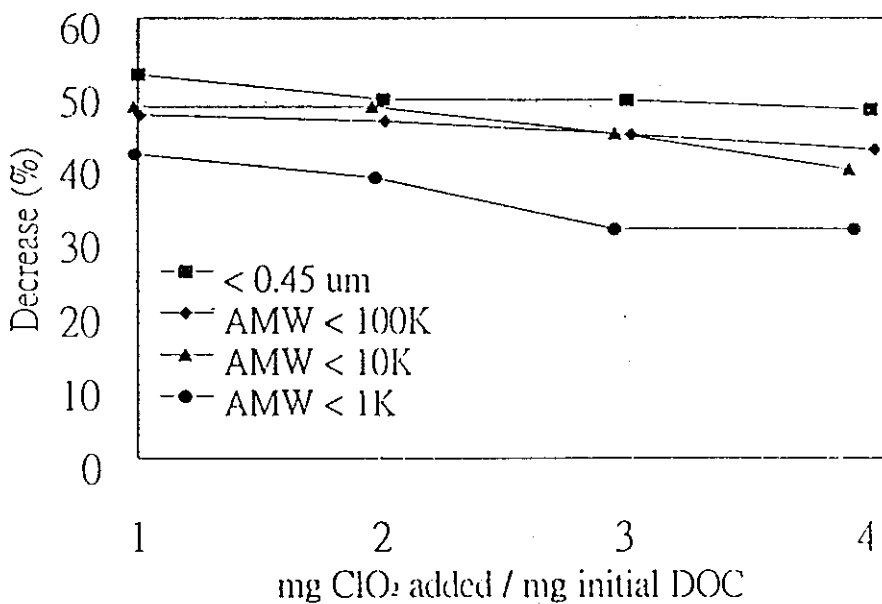


圖 7 二氧化氯與腐植酸反應其分子量 (UV_{254}) 之變化情形

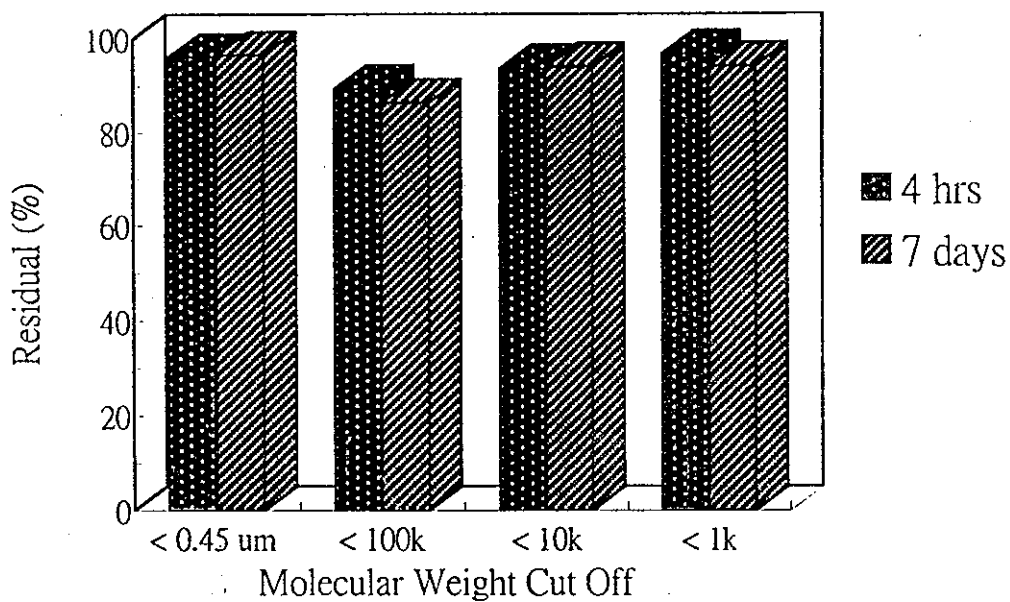


A. 反應時間 4 小時

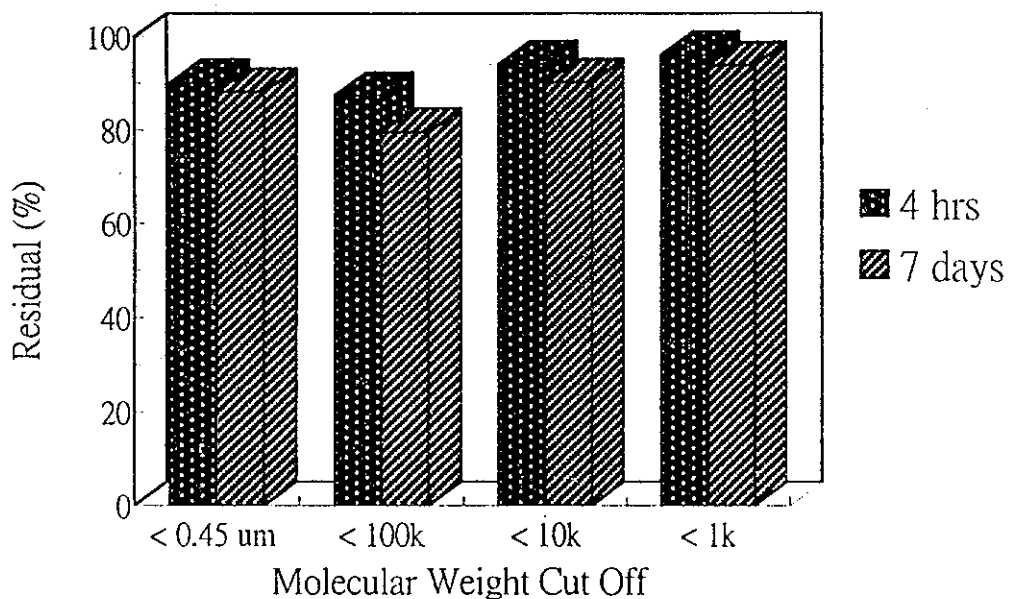


B. 反應時間 7 天

圖 8 各分子量族群對二氧化氯消耗量之影響

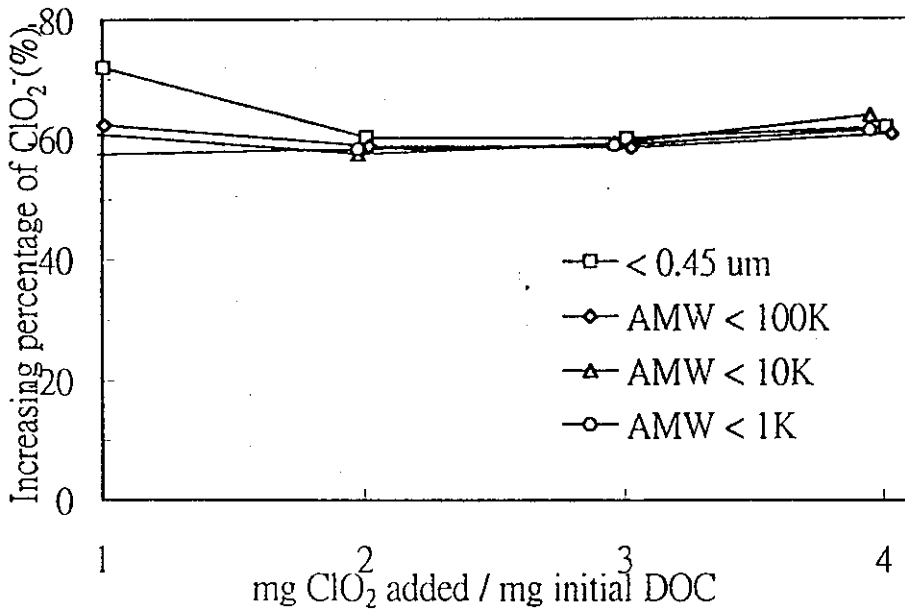


A. 低比例二氧化氯添加量 (C1O2/DOC=1)

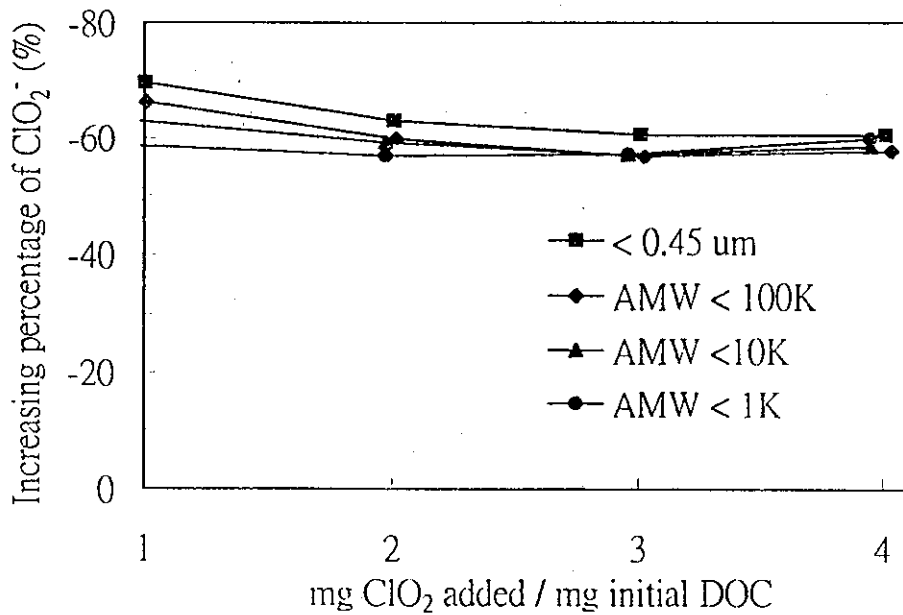


B. 高比例二氧化氯添加量 (C1O2/DOC=4)

圖9 各分子量族群對有機碳濃度之探討

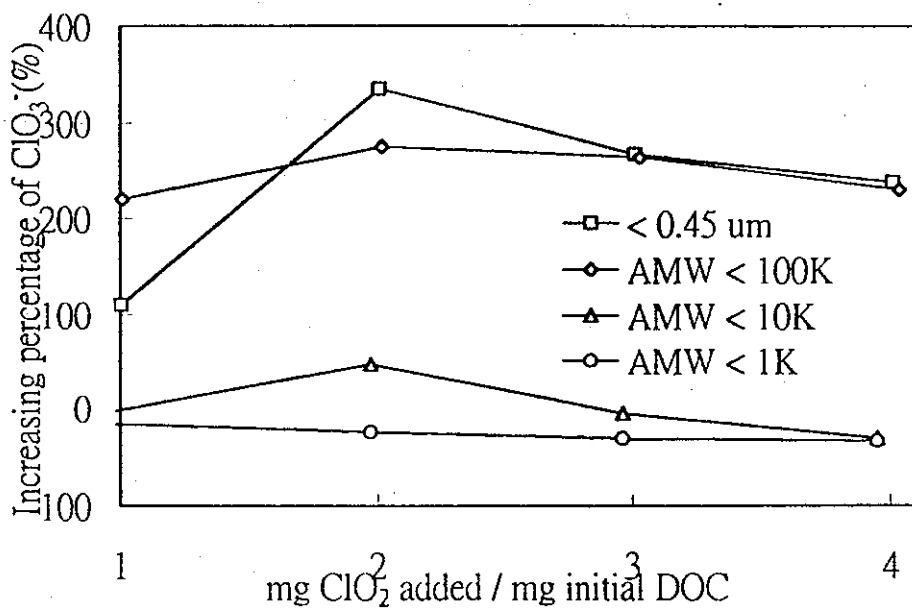


A. 反應時間 4小時

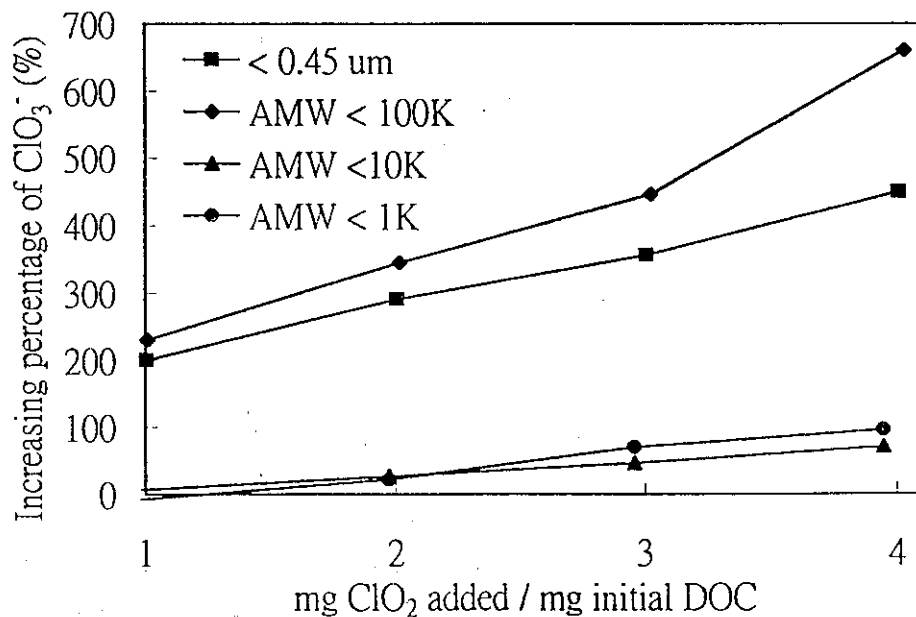


B. 反應時間 7天

圖10 各分子量族群對亞氯酸鹽濃度變化之影響



A. 反應時間 4小時



B. 反應時間 7天

圖 11 各分子量族群對氯酸鹽濃度變化之影響

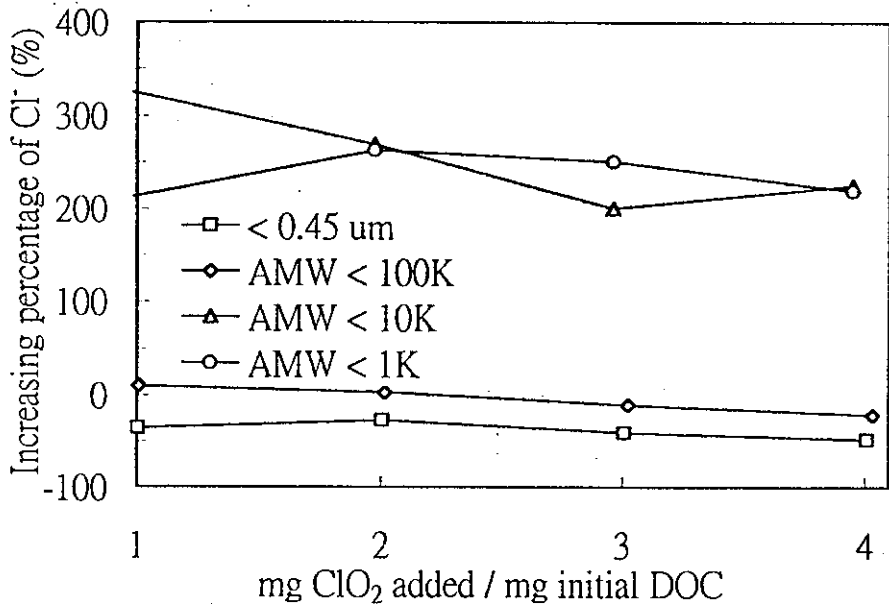
時跳動較大；至於反應時間為 7 天時之濃度變化，則皆為增加的現象，而且增加幅度以大分子有機物 ($<0.45 \mu\text{m}$ & $\text{AMW}<100\text{K}$) 較大，此外隨著二氧化氯量增加其增加速率愈高。由圖 12 可看出 Cl^- 之濃度變化以大分子有機物為增加，而小分子有機物為減少之型態出現。不論反應時間為何，在高低 ClO_2 劑量之 Cl^- 濃度增減變化依序為 $\text{AMW}<10\text{K} > \text{AMW}<1\text{K} > \text{AMW}<100\text{K} > 0.45 \mu\text{m}$ 。此外圖中反應時間為 7 天時， Cl^- 之濃度變化率隨著 ClO_2 劑量增加呈負成長之趨勢，可能是水中 Cl^- 與 ClO_3^- 交互反應造成物種的轉換。若與圖 11 對照，可由此兩物種在反應七天時之消長情形得到證明。

圖 13 表示不同分子量族群在反應過程中有機副產物之生成情形。由圖 13A 與 13B 比較可得知高劑量二氧化氯之添加可降低 CHCl_3 之生成。若將各分子量所產生 CHCl_3 之差值整理成表 2 來看，可知中分子有機物 ($100\text{K}<\text{AMW}<1\text{K}$) 之 CHCl_3 生成量最多。

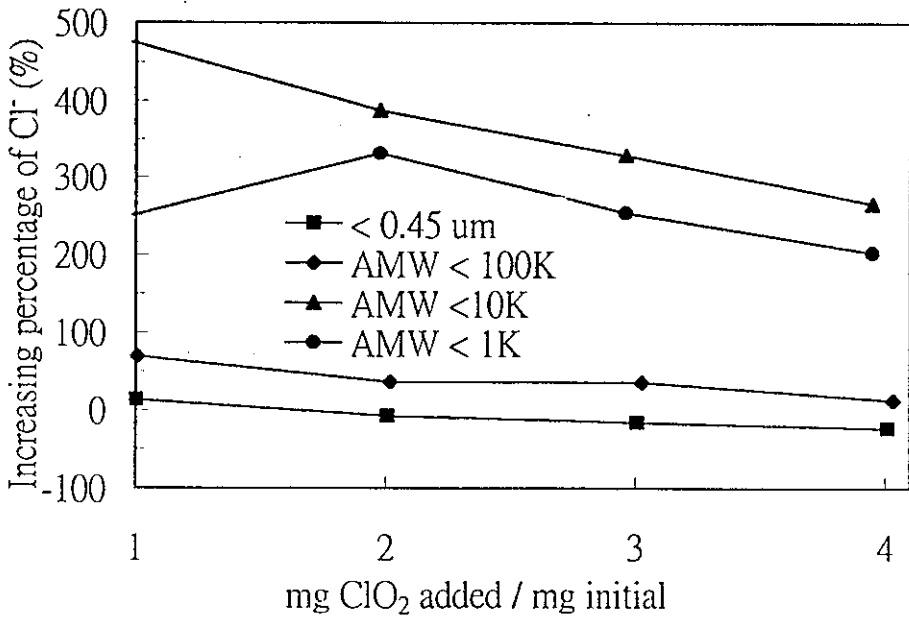
3. 溴離子濃度對各物種濃度與分佈之影響

由圖 14 可看出溴離子含量多寡在低二氧化氯添加量時對 DOC 去除率及二氧化氯之殘餘率並無太大之影響。圖 15 為二氧化氯初始濃度為 5mg/L 及 20mg/L ，在不同溴離子濃度添加下與腐植酸反應其含氯物種之變化情形。其中 ClO_2^- 在反應過程中呈減少之趨勢，二氧化氯高低劑量對 ClO_3^- 與 Cl^- 濃度變化有相當程度之影響，但皆不會因為溴離子添加多寡而影響其濃度變化。在溴離子方面，由圖 16 可知二氧化氯劑量的提高會使 Br^- 更容易參與反應，但並不會影響含氯無機物種之分佈。

雖然有文獻指出二氧化氯並不會在有光照條件下將溴離子氧化成次溴酸，即溴離子並不會影響有機副產物之物種分佈 (Jung *et al.*, 1994; Zika *et al.*, 1985; Aieta & Berg, 1986)，但 Li 於 1996 年從大陸海河水中分離出之 2mg-DOC/L 腐植酸與二氧化氯反應發現在暗處反應 24 小時後，不論提高溴離子或二氧化氯劑量均會導致 CHBr_3 濃度的增加。本研究亦發現溴離子的添加會影響三鹵甲烷生成速率與分佈 (圖 17)，尤其是含溴之三鹵甲烷。此假設與 Symons *et al.* (1975) 在加氯消毒反應程序中所發現三鹵甲烷分佈吻合。其原因可能是二氧化氯與有機物之反應期間會有 ClO^- 與 HOCl 之中間產物出現 (Lidgren, 1971; Taube & Dodgen, 1949; Gorden *et al.*, 1972)，因此當二氧化氯之初始濃度愈高時，反應過程中產生之 ClO^- 與 HOCl 愈多，就愈有可能與溴離子發生氯化反應之取代作用而影響到

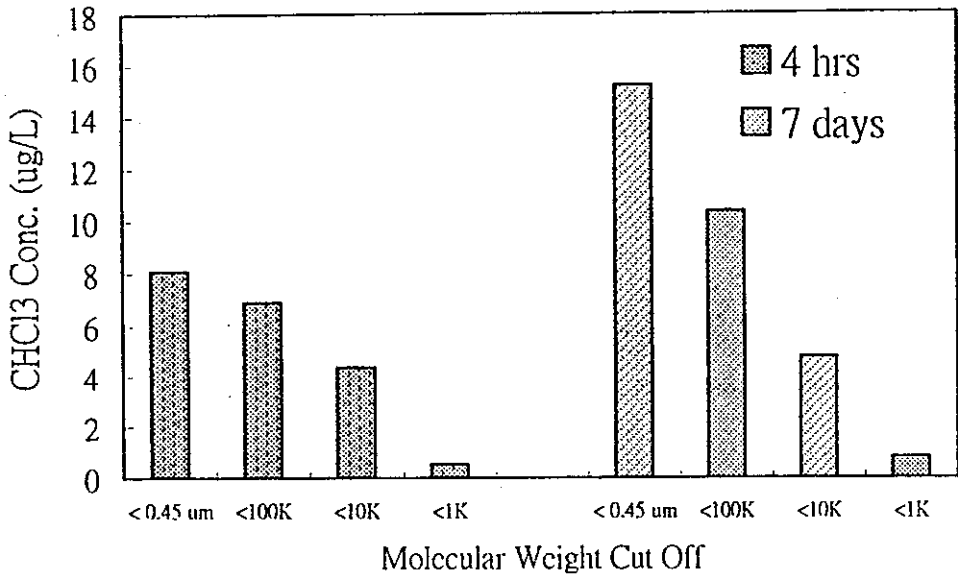


A. 反應時間 4小時

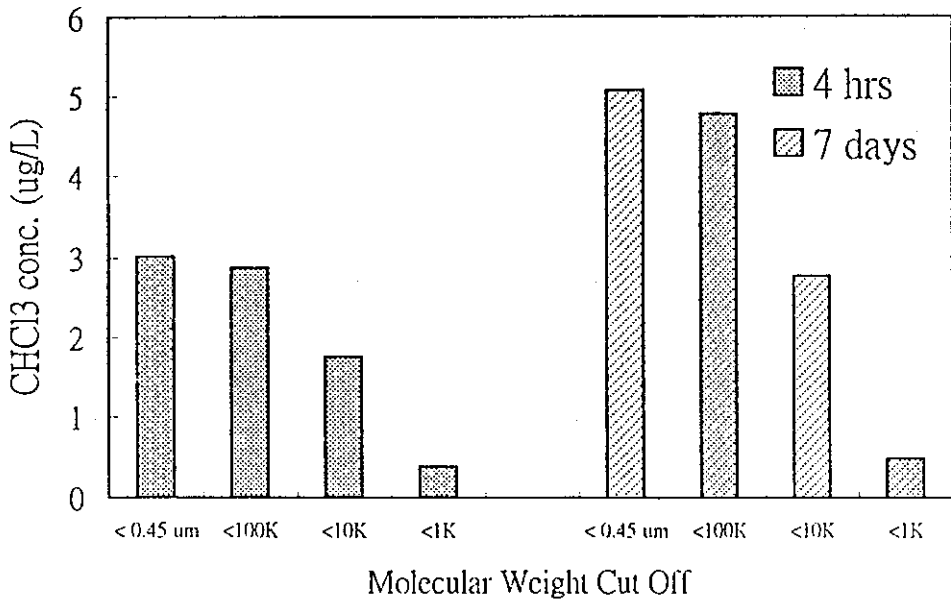


B. 反應時間 7天

圖12 各分子量族群對氯離子濃度變化之影響



A. 低比例二氧化氯添加量 ($ClO_2/DOC=1$)



A. 高比例二氧化氯添加量 ($ClO_2/DOC=4$)

圖 13 各分子量族群對有機副產物生成量之影響

表 2 不同範圍分子量產生 CHCl_3 之比例

Molecular Cut off	$\text{ClO}_2/\text{DOC} = 1$		$\text{ClO}_2/\text{DOC} = 4$	
	for 4 hrs	for 7 days	for 4 hrs	for 7 days
0.45um~100K	14.48%	31.96%	4.65%	5.91%
100K~10K	31.68%	36.68%	36.88%	39.76%
10K~1K	47.15%	26.05%	45.51%	44.69%
<1K	6.68%	5.31%	12.96%	9.65%

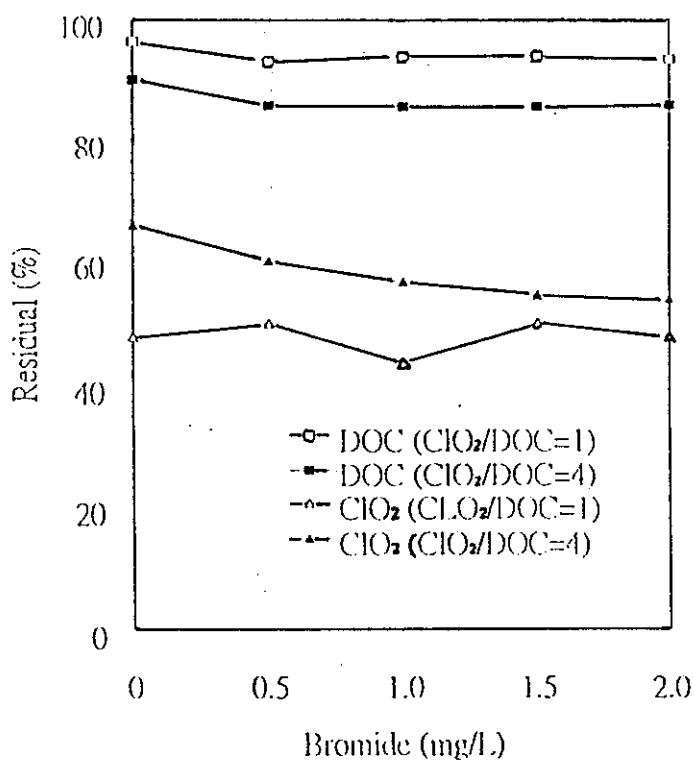


圖 14 溴離子對二氧化氯與有機碳殘餘量之影響
(Reaction time=7 days, pH=7±0.5, Temp.=20 °C)

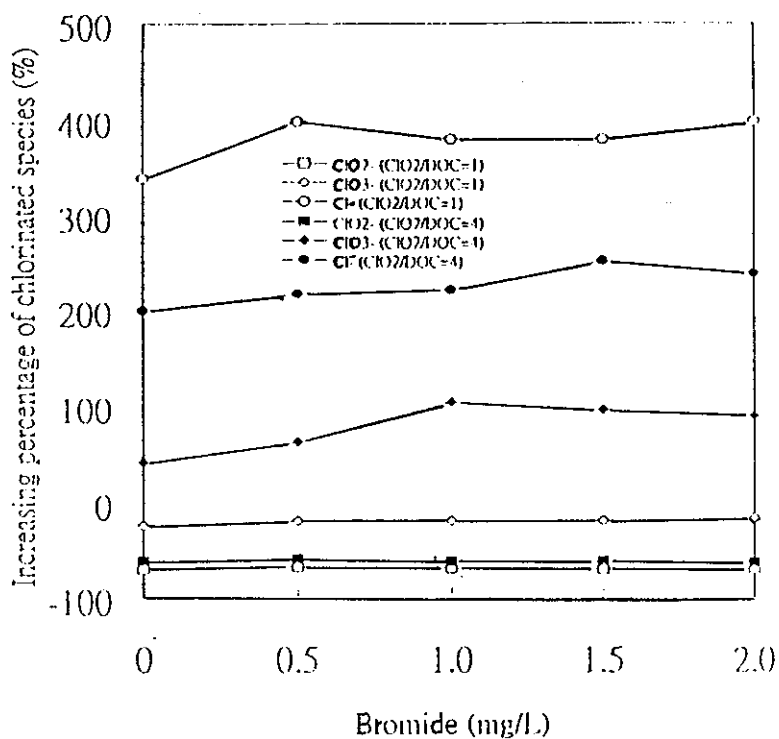


圖 15 溴離子對無機物種分佈之影響
(Reaction time=7 days, pH=7±0.5, Temp.=20 °C)

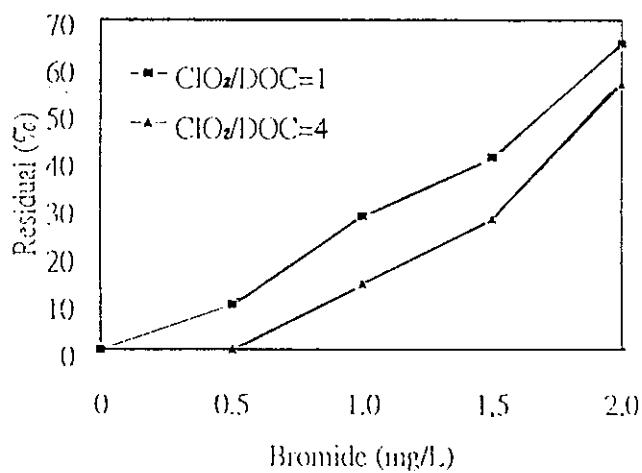
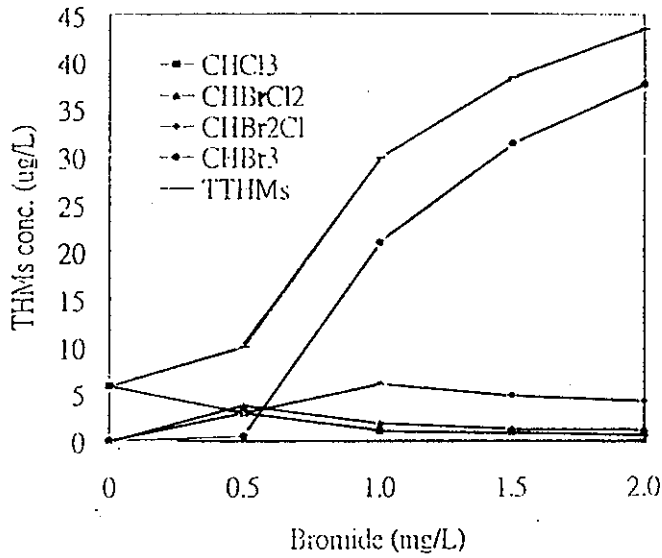
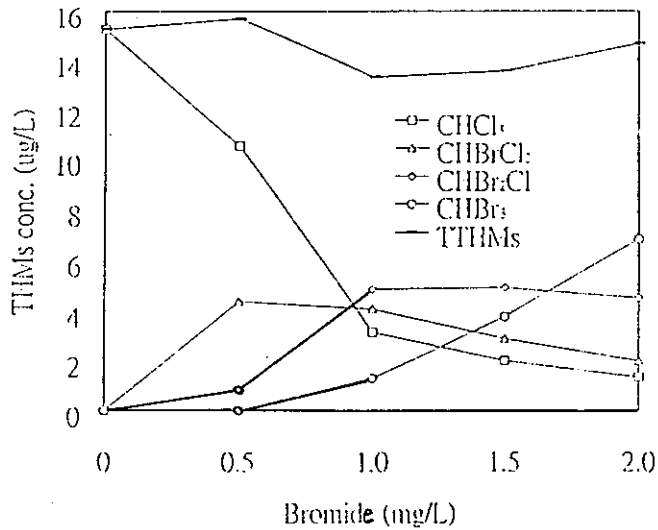


圖 16 不同溴離子添加量與殘餘量之關係
(Reaction time=7 days, pH=7±0.5, Temp.=20 °C)



A. 高劑量二氧化氯添加量($\text{ClO}_2/\text{DOC}=4$)

圖 17 溴離子對有機性副產物物種分佈之影響(續)
(Reaction time=7 days, pH=7±0.5, Temp.=20 °C)



A. 低劑量二氧化氯添加量($\text{ClO}_2/\text{DOC}=1$)

圖 17 溴離子對有機性副產物物種分佈之影響
(Reaction time=7 days, pH=7±0.5, Temp.=20 °C)

THMs，尤其是含溴有機副產物之分佈。

結論

1. 在二氧化氯與腐植酸反應期間，由 UV-VIS 及 FTIR 光譜掃描結果得知，腐植酸在初期受二氧化氯破壞之結構主要為 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 之活化基，而反應後之產物多為含 $-COOH$ 之去活化基結構。
2. 利用二氧化氯與腐植酸反應對於 DOC 之去除效果並不佳，原因可能是二氧化氯只將大分子量有機族群破壞成小分子量有機族群，但仍以有機碳形式存在，此推論可由腐植酸在反應期間經超薄膜過濾系統分離出不同大小分子量族群後測其 DOC 與 UV_{254} 之結果得到證明。
3. 比較不同分子量族群對各物種變化之影響，以分子量愈大之腐植酸所消耗之二氧化氯量較多，氯酸鹽之增加率亦較大；但 DOC 去除效果與亞氯酸根之濃度變化與分子量族群大小則無關連性。而氯離子則以小分子量有機物增加程度較高。
4. 在消毒副產物生成情形方面，無機副產物在反應過程中之生成量而言仍以 ClO_2^- 居多，所佔比例遠大於 Cl^- 與 ClO_3^- 。當水中無溴離子存在時，水中之三鹵甲烷只偵測到 $CHCl_3$ 而無其他含溴物種存在，且分佈比例主要以 100K~1K daltons 為主。此外，在本實驗操作條件下， $CHCl_3$ 生成量低於國內外目前法規限值，顯示 ClO_2 對於 THMs 的生成量有良好的控制結果。
5. 提高二氧化氯添加比例與反應時間均會增加二氧化氯之消耗量，但其消耗率卻隨之下降，且雖可提高 DOC 之去除率，但效果並不明顯。至於亞氯酸鹽之減少程度則不受影響。氯離子與氯酸鹽在反應初期其濃度變化有跳動現象，但在 7 天後氯離子多隨 ClO_2/DOC 之增加其增加率呈正相關，氯酸鹽之增加率則呈負相關。在 $CHCl_3$ 方面，提高反應時間會增加 $CHCl_3$ 之生成量，但二氧化氯劑量的增加會使 $CHCl_3$ 生成量下降。
6. 溴離子的添加對 DOC 去除率、 ClO_2 之消耗量及與無機副產物之消長情形並無太大影響，但與含溴三鹵甲烷之生成速率及分佈有密切關係，此現象可能與二氧化氯中間產物 $HOCl$ 之形成有關。

參考文獻

Trussell, R. R. and M. D. Umphres, "The Formation of Trihalomethanes", J. AWWA., Vol. 70, No. 11, pp. 604-612. (1978)

Yeh, H. H. and W. J. Huang, "The Fate of Dissolved Organics in Water Purification Processes Treating Polluted Raw Water", Wat. Sci. Tech., Vol. 27, No. 11, pp. 71-80. (1993).

Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, ADHA, AWWA and WEF, Washington, D.C., 19th ed. (1995).

Symons, J. M., T. A. Bellar, J. K. Carsewell, J. Demarco, K. L. Kropp, G. G. Rebeck, D. R. Seeger, C. J. Siocum, B. L. Smith, and A. A. Steven, "National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics", J. AWWA., Vol. 67, pp. 634-647 (1975).

Silverstein, R. M., G. C. Bassler, and T. C. Morrill, Spectrometric identification of organic compounds, John Wiley & Sons, Inc., Singapore (1991).