

以二氧化氯進行原水消毒反應的探討

The Investigation for Disinfection Reaction from Raw Water by Treatment of Chlorine Dioxide

張禎祐¹，謝永旭²，方文虹³

摘 要

本研究係以二氧化氯作為替代消毒劑進行原水之消毒反應的探討。由於大部分自然水體中普遍有溴離子 (Br^-) 的存在，因此本實驗以人工配置的腐植酸，在溴離子的存在下與二氧化氯反應，探討其消毒副產物的生成與變化情形。

本實驗採用可以整合取樣、萃取、濃縮及樣品注入等四個步驟於一個方法之『固相微萃取法』(Solid Phase Micro-Extraction, SPME) 來萃取樣品中的 THMs，更重要的是完全無需使用有機溶劑，而且能夠表現出良好之再現性，使得本實驗的偵測極限可以達到 $0.01 \mu\text{g/L}$ 。

實驗結果顯示：二氧化氯在腐植酸及溴離子同時存在時，二氧化氯會先與腐植酸反應生成 CHCl_3 ，而剩餘的二氧化氯會與溴離子反應生成次溴酸根離子 (BrO^-)，依生成 BrO^- 的多寡進行不同之取代反應，而生成不同高低濃度之 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 及 CHBr_3 等含溴三鹵甲烷類。以原水為實驗對象時，以氯作為消毒劑所生成之 THMs 明顯地高於以二氧化氯作為替代消毒劑時所生成之 THMs；隨反應時間不同，以 0.5 或 5ppm 之二氧化氯作為替代消毒劑時所生成之 THMs，是以氯作為消毒劑時生成之 THMs 的 8% ~30%。因此，對於未來愈來愈嚴格的飲用水標準，二氧化氯是一個極佳且可行之替代消毒劑。

關鍵詞：二氧化氯、腐植酸、消毒副產物、三鹵甲烷、溴離子、固相微萃取法

- 1: 中興大學環境工程學系博士班研究生
- 2: 中興大學環境工程學系教授
- 3: 中興大學環境工程學系碩士班畢業

前言

傳統淨水程序中以氯為消毒及殺菌劑已有九十年的歷史，由於國內工商業的蓬勃發達及人口的快速成長，致使台灣地區半數以上的主次要河川受到工業廢水、養殖廢水及家庭廢水等不同程度的污染；再加上飲用水配水管線普遍老舊，致使自來水廠必須增加加氯量來保持餘氯量，因而提高了飲用水中含氯消毒副產物生成量的潛在危機。許多相關研究報告^{1,2}中均指出，加氯消毒程序中會生成誘發有害人體健康的消毒副產物 (Disinfection By-Products, DBPs)，包括眾所皆知的三鹵甲烷 (Trihalomethanes, THMs) 及含鹵乙酸 (Haloacetic Acids, HAAs) 類等，這些物質已直接或間接地被證實對動物及人體具有致癌性³與致突變性⁴。

在各種替代消毒劑中，二氧化氯 (ClO_2) 的主要優點如下^{5,6}：

- (1) 生成更少的 DBPs。
- (2) 消毒能力強，具殘餘消毒能力，消毒效果較不受 pH 影響
- (3) 可抑制臭味，亦可去除鐵、錳離子

因此本研究乃以二氧化氯作為替代消毒劑，進行其生成消毒副產物之相關探討。由於大部分自然水體中普遍有溴離子 (Br^-) 的存在，因此本研究以人工配置的腐質酸，在溴離子的存在下與二氧化氯反應，探討其消毒副產物的生成與變化情形。

本研究之實驗採用『固相微萃取法』(Solid Phase Micro-Extraction, SPME) 萃取樣品中的有機物，此萃取法可以整合取樣、萃取、濃縮及樣品注入等四個步驟於一個方法之中，大幅減少分析時間，降低人為誤差，並提高被分析物之處理速度；更重要的是此萃取法無需使用有機溶劑 (Solvent Free)，而且此法的偵測極限可以媲美 EPA method 的偵測極限，甚至更佳。

實驗方法與設備

本實驗旨在探討在溴離子存在下，二氧化氯與腐植酸反應生成之 THMs 變化之情形。內容主要分成以下兩個方向來探討。

不同腐植酸濃度對 THMs 生成之影響

反應槽為體積 300ml 之 BOD 瓶，採批次式 (Batch) 之操作方

式，每個 BOD 瓶皆加入 5ml 磷酸鹽緩衝液，使 pH 值控制在 7.0 ± 0.5 之間，在添加 5ppm 的二氧化氯時，先以 DPD 法滴定，確定沒有餘氯存在後，再以碘滴定法定量之；然後添加以 IC 定量之 0.36ppm 的溴離子溶液（以 $0.2\mu\text{m}$ 濾紙過濾後，置於棕色瓶內於 4°C 下冷藏備用）。添加腐植酸溶液（以 $0.45\mu\text{m}$ 濾紙過濾後，置於棕色瓶內於 4°C 下冷藏備用）時，先以 TOC 定量之，再依次稀釋出 1、5、10 及 15ppm 的腐植酸來進行實驗，在 20°C 的恆溫箱中分別反應 0.5、1、3、5 及 7 天後，經 SPME 萃取後，以 GC/ECD 分析，並觀察 THMs 之生成及變化情形，實驗流程如圖 1 所示。

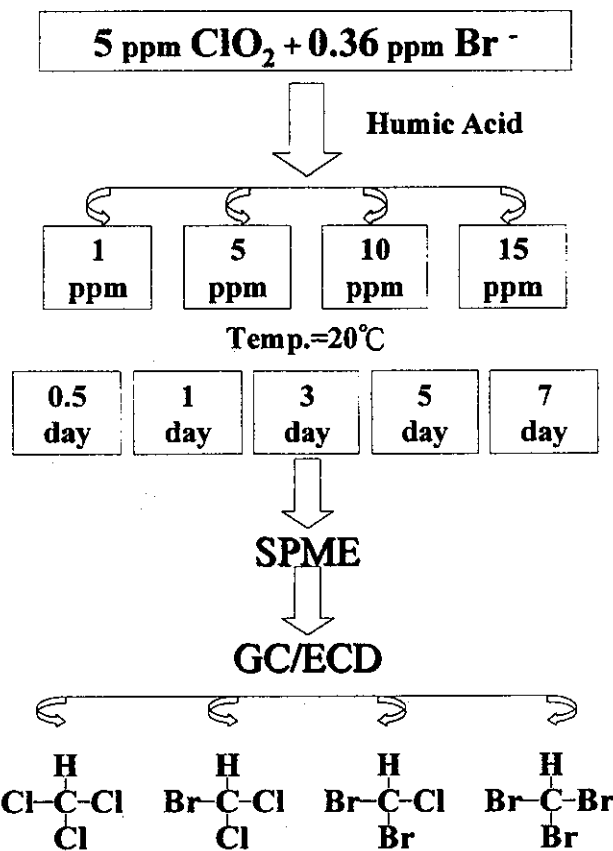


圖1 不同腐植酸濃度對 THMs 生成變化之流程圖

不同溴離子濃度對 THMs 生成之影響

反應槽為體積 300ml 之 BOD 瓶，採批次式 (Batch) 之操作方式，每個 BOD 瓶皆加入 5ml 磷酸鹽緩衝液，使 pH 值控制在 7.0 ± 0.5 之間，在添加 5ppm 的二氧化氯時，先以 DPD 法滴定，確定沒有餘氯存在後，再以碘滴定法定量之；添加溴離子溶液時，先依次稀釋出 0.1、0.36、0.5 及 2.5ppm 的溴離子溶液來進行實驗，再以 IC 定量之。添加 5ppm 的腐植酸溶液時，先以 TOC 定量之，在 20°C 的恆溫箱中分別反應 0.5、1、3、5 及 7 天後，經 SPME 萃取後，以 GC/ECD 分析，並觀察 THMs 之生成及變化情形，本實驗進行流程如圖 2 所示。

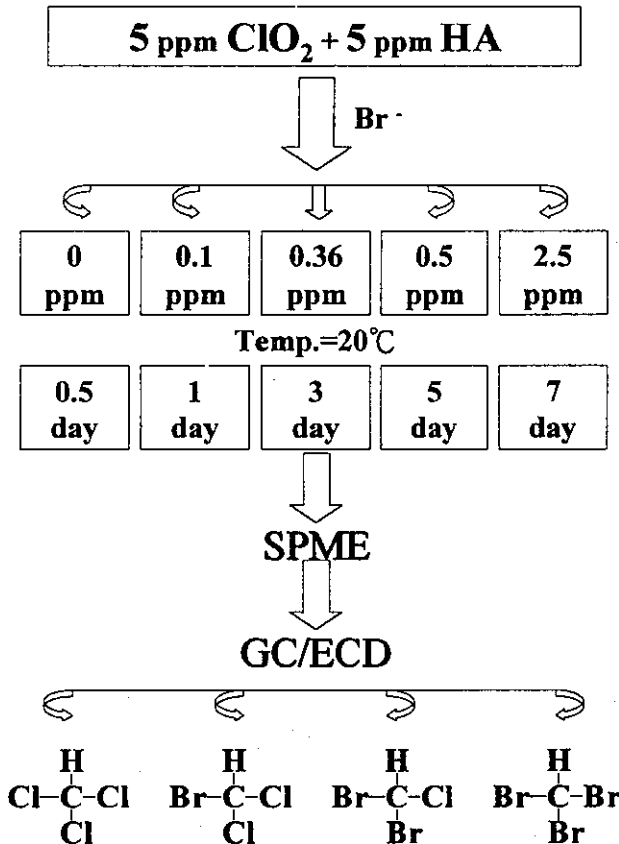


圖 2 不同腐植酸濃度對 THMs 生成變化之流程圖

結果與討論

1 固相萃取法操作條件的探討

影響 SPME 效率的因子有熱脫附的溫度及時間、萃取時間、攪拌速率、插入 GC 注射埠的深度、水樣的 pH 值及水樣中的離子強度等。

1-1 熱脫附溫度及時間的影響

就理論而言，較高的熱脫附溫度有較高的熱脫附效率。然而，較高的熱脫附溫度卻會縮短纖維的使用壽命，因此必須找出一適當的熱脫附溫度。圖 3 為在不同熱脫附溫度下 THMs 殘餘 (Carry Over) 率，由圖可以看出在 200°C 以上時，THMs 的殘餘率皆小於 1%，而 CHBr_3 甚至於完全無殘留，因此本實驗設定的熱脫附溫度為 200°C。

熱脫附的時間也隨分析物種不同而異，同時也因為固相萃取纖維是一種可重覆使用的實驗器材，因此必須找出一適當的活化條件，以確保上一次分析過程不會影響到下一次的實驗結果。圖 4 為在不同熱脫附時間 (含活化的時間) 下 THMs 殘餘率，由圖可以看出熱脫附時間為 6 分鐘以上時，THMs 的殘餘率皆小於 1.5%，而 CHBr_3 甚至於完全無殘留，因此本實驗設定的熱脫附時間為 6 分鐘。

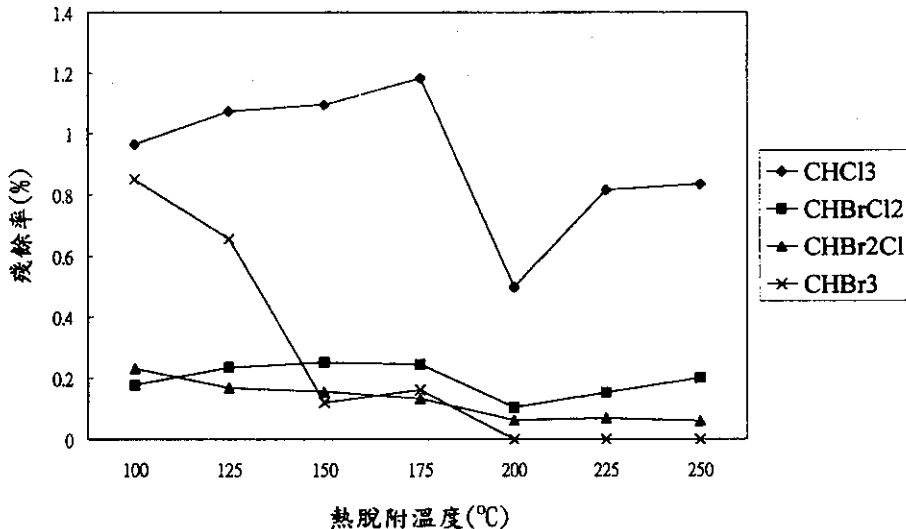


圖 3 不同熱脫附溫度下 THMs 的殘餘率

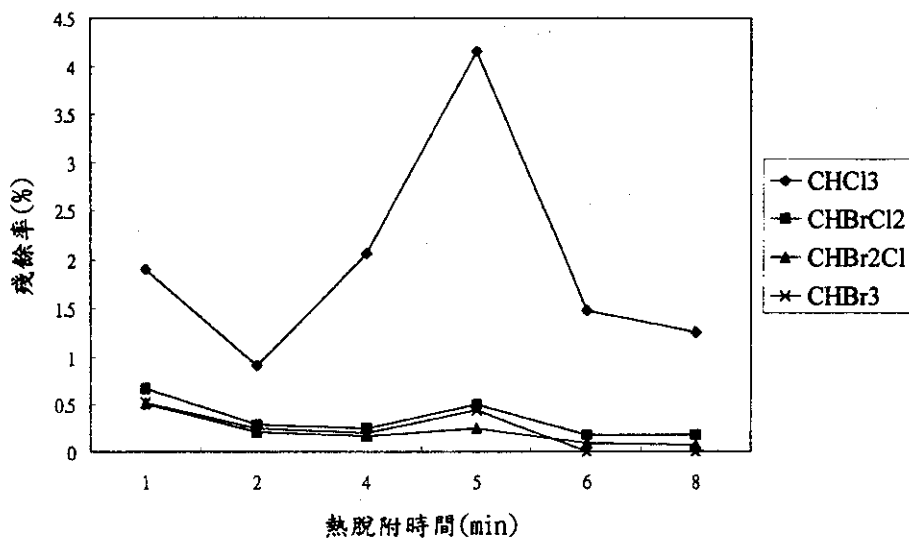


圖 4 不同熱脫附時間 THMs 的殘餘率

1-2 萃取時間的影響

固相微萃取法之基本原理乃是基於一平衡關係，因此必須找出使其達到平衡時間最短之方法及其平衡時間，以縮短整個分析過程所需時間。以磁石攪拌水樣，萃取時間對波峰面積影響關係如圖 5 所示，由圖中可以看出吸附時間為 30 分鐘時，四種鹵化物的波峰面積大致已呈穩定的趨勢，此結果與文獻⁷中所提的 THMs 的萃取時間為 30~40 分鐘吻合。因此，本實驗決定把樣品在 600rpm 的攪拌器下，以 100 μ m 的 PDMS 纖維萃取 30 分鐘後，直接注入 GC/ECD 分析 THMs 的濃度。

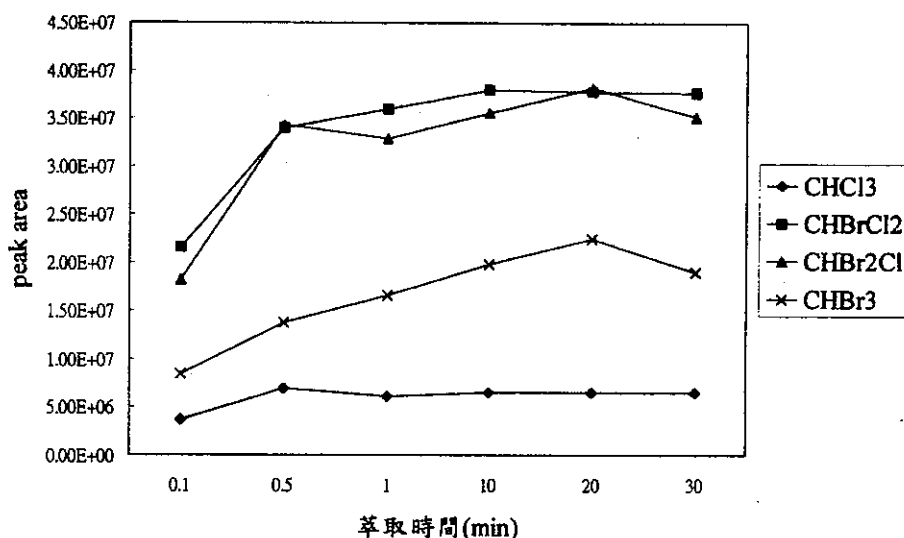


圖 5 不同萃取時間下 THMs 的波峰面積

2. 溴離子對 THMs 的影響

本實驗主要分三部分來探討溴離子的添加，對四種鹵化物的生成濃度與物種分佈的關係。

2-1 不添加溴離子時 THMs 的變化

本批次實驗為添加 5ppm 的二氧化氯溶液及 5ppm 的腐植酸溶液進入 BOD 瓶中反應，但不添加任何溴離子溶液。結果由圖 6 中可以發現，反應後之水樣，經 SPME 萃取後再以 GC/ECD 分析的結果僅有 CHCl_3 ，而沒有其他含溴的三鹵甲烷，乃是因為人工配置的模擬原水並無添加溴離子的緣故。同時由圖可以發現， CHCl_3 的生成量在 24 小時為 $1.88 \mu\text{g/L}$ ，佔一星期總生成量之 68%，顯示大部分的腐植酸在 24 小時之內就與二氧化氯反應而生成了 CHCl_3 ，之後 CHCl_3 便呈現緩步上升的趨勢，此趨勢與文獻⁸中所提出之結果一致

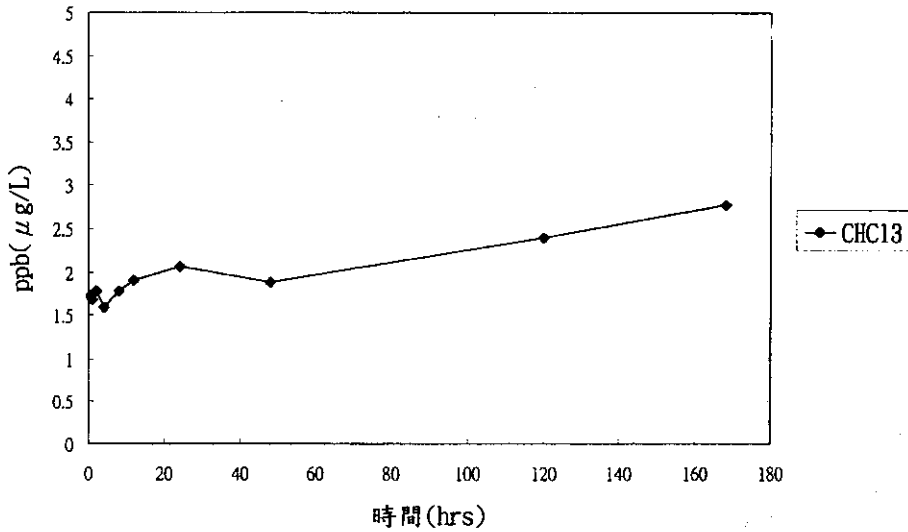


圖 6 CHCl₃ 濃度隨時間的變化圖

2-2 溴離子存在下腐植酸濃度變化對 THMs 的影響

本批次實驗為模擬豐原淨水場中溴離子的含量，以二氧化氯溶液與不同腐植酸濃度反應，觀察 THMs 生成之變化情形。實驗內容為添加 5ppm 的二氧化氯溶液及 0.36ppm 的溴離子溶液，同時添加 1、5、10 及 15ppm 的腐植酸溶液進入 BOD 瓶中反應。實驗結果明顯發現四種鹵化物的物種分佈在有機前質濃度較低時以含溴物種較具生成優勢，如添加 1 ppm 的腐植酸溶液時 CHBr₃ 佔 61% 為最多，隨著有機前質濃度增加含溴物種濃度反倒遞減（表一），推測其原因可能是二氧化氯在腐植酸及溴離子同時存在時，二氧化氯會先與腐植酸反應生成 CHCl₃，由於腐植酸濃度很低時，無法將二氧化氯反應完，因此，推測剩餘的二氧化氯會與溴離子反應生成次溴酸根離子 (BrO⁻)，由於有足夠的 BrO⁻ 可以進行多次的取代反應，因此生成以 CHBr₃ 為主的含溴的三鹵甲烷；當腐植酸濃度逐漸提高至 15ppm 時，全部的二氧化氯幾乎已與腐植酸反應生成 CHCl₃，因此二氧化氯幾乎沒有再與溴離子反應生成 BrO⁻，所以次溴酸根離子只能與 CHCl₃ 進行一次的取代反應而生成 CHBrCl₂。另外，四種鹵化物的生成在 24hrs 後皆已呈現平緩的趨勢，顯示大部分的反應在 24hrs 內皆已完成。

表1不同腐植酸濃度下 THMs 的百分比

| 腐植酸濃度 (ppm) 分析物種 (%) | 1 | 5 | 10 | 15 |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| CHCl ₃ | 13.24721 | 32.79137 | 97.85948 | 98.91101 |
| CHBrCl ₂ | 3.849389 | 25.22995 | 2.140544 | 1.088995 |
| CHBr ₂ Cl | 21.67313 | 41.63194 | 0 | 0 |
| CHBr ₃ | 61.23027 | 0.346741 | 0 | 0 |

2-3 溴離子濃度變化對 THMs 的影響

本批次實驗是在固定的二氧化氯與腐植酸濃度下，添加不同濃度的溴離子，觀察 THMs 生成之變化情形。實驗內容為添加 5ppm 的二氧化氯溶液及 5ppm 的腐植酸溶液，同時添加 0.1、0.36、0.5 及 2.5ppm 的溴離子反應。實驗結果所生成之 THMs 的變化情形如圖 7~10 所示，由圖中可以明顯發現四種鹵化物的物種分佈隨著溴離子濃度提高使得含溴物種濃度迅速增加。

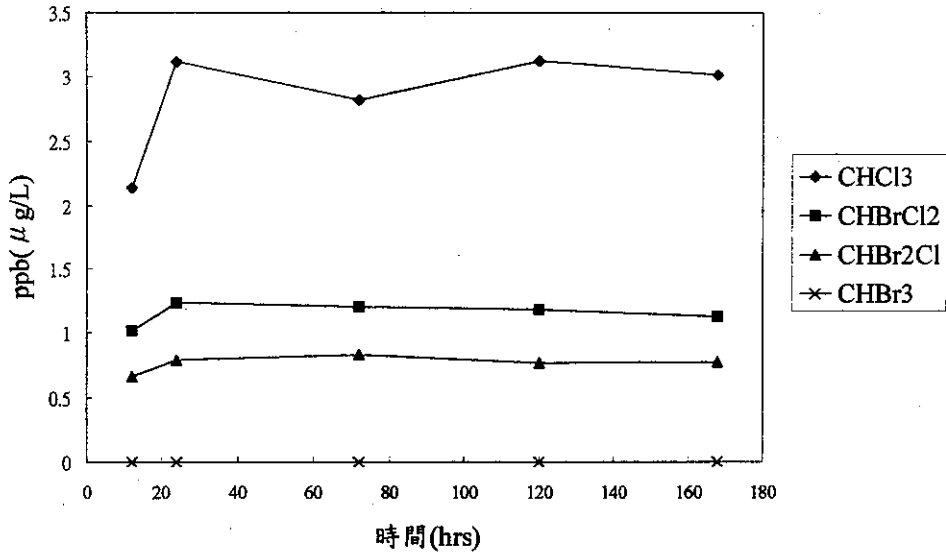


圖 7 溴離子濃度為 0.1ppm 時，生成之 THMs 的變化情形

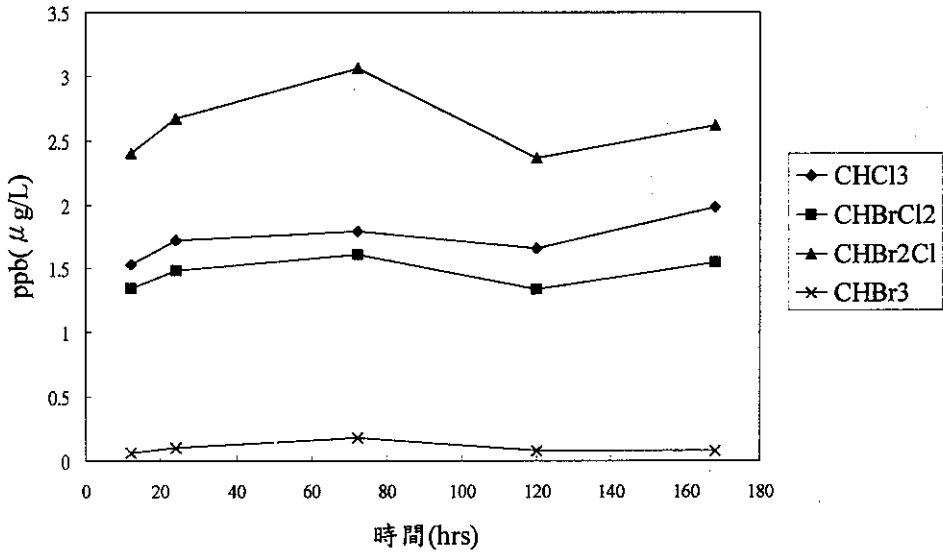


圖 8 溴離子濃度為 0.36ppm 時，生成之 THMs 的變化情形

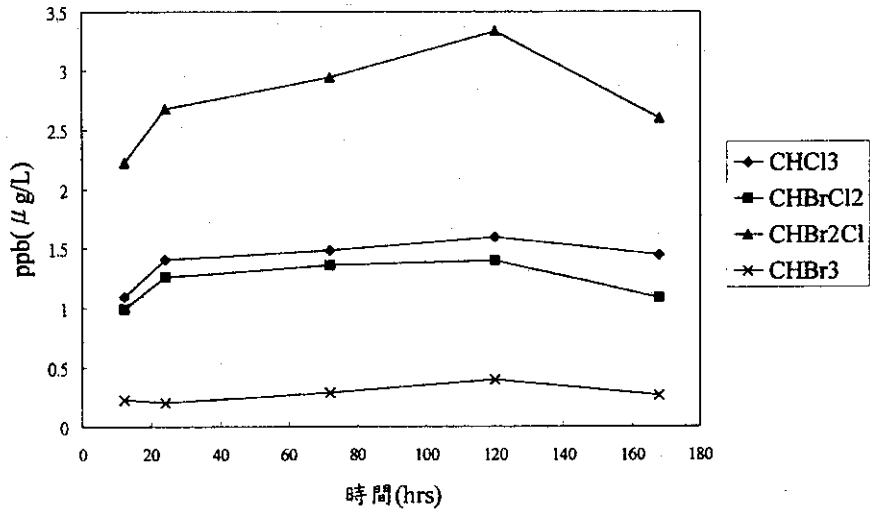


圖 9 溴離子濃度為 0.5ppm 時，生成之 THMs 的變化情形

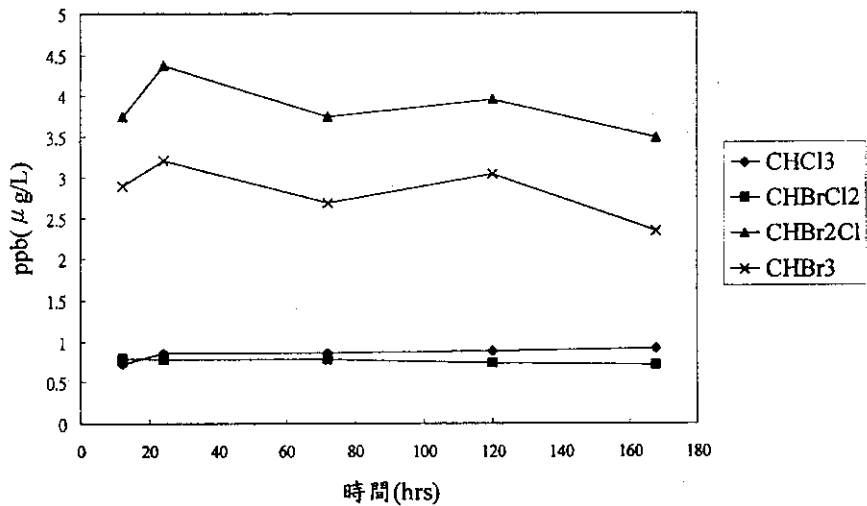


圖 10 溴離子溶液為 2.5ppm 時，生成之 THMs 的變化情形

3 以二氧化氯處理原水生成 THMs 的探討

本批次實驗取豐原淨水場的原水水樣，包括未以氯處理過（正準備要進入加氯消毒槽）及已經以氯處理過之水樣。

由圖 11, 12 皆可以看出，以氯作為消毒劑時，生成之消毒副產物

明顯地高於以 0.5 或 5ppm 二氧化氯作為替代消毒劑時所生成之消毒副產物，以 0.5 或 5ppm 二氧化氯作為替代消毒劑時所生成之 THMs 為以氯作為消毒劑生成之 THMs 的 8% ~30%。雖然，以氯作為消毒劑所生成之 THMs 尚符合法令限值，但面對未來愈來愈嚴格的飲用水標準時，二氧化氯不失為一個極佳的替代消毒劑。同時比較圖 11, 12 也可以發現，以氯作為消毒劑生成之 THMs 並不隨反應時間增加而有所變化，顯示大部分的生成反應皆於 4 小時內完成。

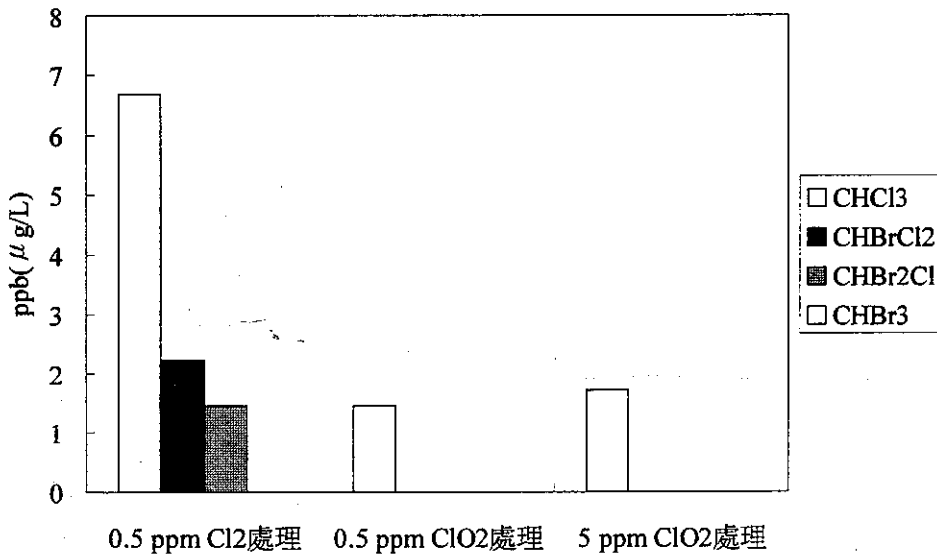


圖 11 以氯及二氧化氯處理原水反應時間為 4 小時

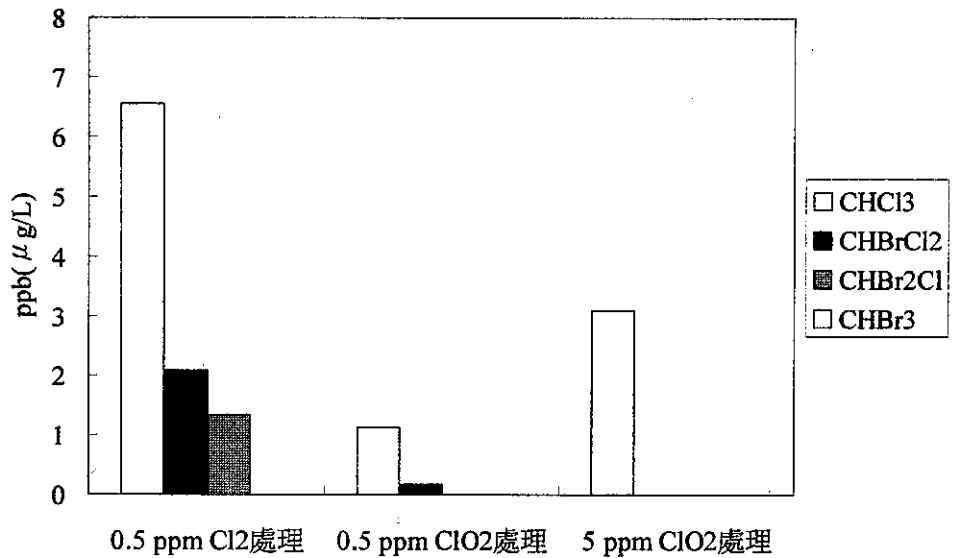


圖 12 以氯及二氧化氯處理原水反應時間為 24 小時

結論

以 SPME 來萃取樣品中的有機物，不但集取樣、萃取、濃縮及樣品注入等四個步驟於一個方法之中，大幅減少分析時間及降低人為誤差，更重要的是完全無需使用有機溶劑，而且能夠表現出良好之再現性，使得本實驗的偵測極限可以達到 $0.01 \mu\text{g/L}$ ，國外的文獻報告中所提之偵測極限更可達到 $0.0025 \mu\text{g/L}$ ，是一種值得推薦的新萃取方法。

二氧化氯在腐植酸及溴離子同時存在時，二氧化氯會先與腐植酸反應生成 CHCl_3 ，而剩餘的二氧化氯會與溴離子反應生成次溴酸根離子 (BrO^-)，依生成 BrO^- 的多寡進行不同之取代反應，而生成不同高低濃度之 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 及 CHBr_3 等含溴三鹵甲烷類。

以氯作為消毒劑所生成之 TTHMs 明顯地高於以二氧化氯作為替代消毒劑時所生成之 TTHMs；隨反應時間不同，以 0.5 或 5ppm 之二氧化氯作為替代消毒劑時所生成之 TTHMs，是以氯作為消毒劑時生成之 TTHMs 的 8% ~30%。

對於未來愈來愈嚴格的飲用水標準，二氧化氯是一個極佳且可行之替代消毒劑。

參考文獻

1. **Bellar T. A., Livhtenberg J. J., and Korner R. C.**, "The Occurrence of Organohalids in Chlorinated Drinking Water" , J. AWWA., Vol. 66, No. 12, pp. 703 (1974)
2. New Orlean, Area Water Supply Study (Draft Analytical Report), Lower Mississippi River Facility, USEPA, Slidell, LA. (1974)
3. **Carhman, R. A., Shalsky H. and Borzelleca J. F.**, "The Effect of Selected Water Disinfectant Products on Testicular DNA Metabolism" , International Symposium on the Health Effects of Drinking Water Disinfectants and Disinfection By-Products, Chinati, Ohio, April, pp. 53-59 (1981)
4. **Bull, R. J.**, "Health Effect of Drinking Water Disinfectants and Disinfection By-Products" , Environ. Sci. Tech., Vol. 16, No. 10, pp.554-561 (1982)
5. **Anat K. and Narkis N.**, "Disinfection of Effluent by Combinations of Equal Doses of Chlorine Dioxide and Chlorine Added Simultaneously Over arying Contact Times" , Wat. Res. Vol.28, No.10, pp. 2133-2138 (1994)
6. **Freese S. D. and Knobel G. D.** "Chlorine bioxide: Problems of Analysis" Water Supply, Vol.13, No.2, South Africa, pp.83-92, (1995)
7. **Means E. G. and Krasner S. J.** Am. Water Works Assoc. 1993,85,68-73