

# 自來水煮沸法餘氯變化之探討

陳重男\* 倪振鴻\*\* 楊順豪\*\*\*

## 摘要

為保障飲用水之衛生安全，目前台灣地區自來水事業單位均採用加氯消毒，但因加氯後殘留在水中之氯會呈現氯臭味，常為民眾所指責。由於加熱過程有去除餘氯及氯臭之功效，故本實驗擬探討煮沸過程中自來水之餘氯含量變化。根據實際採集澄清湖水廠及所配製的水樣進行煮沸實驗中發現，在水樣煮沸溫度上升至 50°C 時，餘氯會下降 14%，升至 100°C 沸騰時，下降 75%，沸騰後 3 至 30 分鐘，可分別下降約 82%~94%。在氯胺煮沸實驗中發現，氯胺會隨著溫度的上升依序形成一氯胺、二氯胺、三氯胺。加熱至 100°C 時總氯胺會減少約 21%，均維持在臭味恕限值以下。當沸騰 5 分鐘以後一氯胺及二氯胺幾乎都消失，只剩下三氯胺，總降低量約 79%。一般常溫清水中之餘氯值均明顯高於臭味恕限值，故常溫中常有氯臭味，因此民眾如需生飲清水，民眾需適度忍受餘氯味道，或建議民眾煮沸後再飲用。

## 一、前言

水經沈澱、過濾處理後仍未能完全去除細菌或微生物，為了防止水媒疾病 (water-borne disease) 的傳播，消毒已成為飲用水處理工作不可或缺的過程。加氯消毒除了會造成某些不良的味道外，它是一種較有利的消毒劑，相較於其它消毒方式如臭氧、碘、銀離子、紫外線等，雖各有優缺點，但在實際應用上則會有些限制。因此消毒技術自 1910 年倫敦水廠首先使用加氯消毒至今發展八十多年，除了臭氧的使用在歐洲較常見外，其它世界大多數國家之水及廢水消毒還是以氯的使用最為普及。近年來，台灣地區之水體因工業發達及農業生產等各種因素而造成相當程度之污染。當這些水體被取用為飲用水源時，則需在處理淨化過程中「加氯消毒」以保障飲用水之衛生安全，現行公告之台灣省自來水水質標準，自由有效餘氯為 0.2-1.5 mg/L。因加氯後殘留在水中之氯會呈現氯臭味，常為民眾所指責。由於加熱過程有去除餘氯及氯臭之功效，且國內一般家庭飲用自來水大都經過煮沸處理。故本實驗擬探討煮沸過程中自來水之餘氯含量變化，以提供一般民眾煮開水及相關單位參考。

## 二、實驗程序設備與材料

本實驗探討在不同溫度及時間下煮沸變化之情況，藉以了解實際的成因。另外並利用水廠採得之水樣，進行相同實驗，其結果可以相互印證。

### 2-1 實驗設備

本實驗所使用之昇溫設備主要為一個加熱板(CORNING Model PC-320)，此加熱板會有兩個開關，分別用來控制轉速及加熱之速率，利用 5L 之不銹鋼水壺來裝水樣，使

\* 國立交通大學環境工程研究所教授

\*\* 國立交通大學環境工程研究所博士班學生

\*\*\* 國立交通大學環境工程研究所碩士

得水樣能受熱均勻，插入溫度計用來量測水溫，至於溫度計則利用滴定管架來加以固定，其詳細之設備圖如圖 1 所示。

## 2-2 藥劑配製

### (一) 樣品的配製

#### 1. NaClO 溶液：

取出 NaClO(5%)的溶液 10mL，加水至 1L，配製成 500mg/L 的 NaClO 溶液，再稀釋成所需的濃度。

#### 2. NH<sub>4</sub>Cl 溶液：

取 3.82mg 的 NH<sub>4</sub>Cl 加水至 1L 得到 1000 ppm，接下來取 1000 ppm 的 NH<sub>4</sub>Cl 100mL，加水至 1L 得到 10 ppm，最後取 10 ppm 的 NH<sub>4</sub>Cl 100 mL，加水至 1L 得 1ppm。

### (二) 水樣的配製

利用 Ammonium chloride (NH<sub>4</sub>Cl) 配製成 1ppm 的 NH<sub>4</sub>-N 溶液為水樣，加入 1-2 ppm 的 NaClO，在不同實驗條件下進行餘氯煮沸實驗，觀察反應後之餘氯變化曲線。

### (三) 實廠水樣採集

赴實廠採集水樣，取樣時，先打開取水口，待其放流 3-5 分鐘後，再以採樣瓶收集，並混合均勻，再倒入水壺，加熱水樣，並量測現場實驗狀況（溫度、pH 等等），同時於現場進行餘氯煮沸實驗，觀察反應後之餘氯變化曲線。

## 2-3 分析方法

(1)由於環檢所現行公告方法中並無氯胺一項，故本節煮沸後餘氯（自由餘氯及結合餘氯）之檢測採取”美國水及廢水標準檢驗法第十九版 45001-C1 F.DPD-FAS 滴定法”，分析步驟如下：

①加入 5ml 磷酸緩衝溶液及 5ml DPD。

②直接以 FAS 溶液滴定。

註：若無產生紅色，則跳離此步驟。若有紅色，則滴定至紅色消失，此時所消耗的 FAS 溶液量定為”1”mL。

③接著加入 2 滴（0.1mL）碘化鉀溶液後，馬上變成紅色，以 FAS 溶液滴定至無色，此時所測量的 FAS 溶液量定為”2”mL。

④然後加入 1g 的碘化鉀，混合均勻後靜置 2 分鐘，接著以 FAS 溶液滴定至無色，此時所量測的 FAS 溶液量定為”3”mL。

⑤取出另一瓶（狀況與上一瓶相同）。

⑥首先加入 2 滴的碘化鉀於 100mL 水樣中。

⑦加入 5mL 磷酸緩衝溶液及 5ml DPD。

⑧以 FAS 溶液滴定至無色，此時所消耗的 FAS 溶液量定為”5”mL。

⑨上述的分析流程均需扣除主要干擾物質之”4”mL，方為真正的測值。有關餘氯及氯胺之滴定之流程及數據的取得如圖 2 及表 1 所示。

## 2-4 實驗步驟

將所配製的水樣及所採集的清水倒入水壺中，水壺放於加熱板上，開啟加熱板電源，加熱水樣，並觀察水壺中之至 50°C、70°C、90°C、沸騰時、沸騰 1 分鐘、沸騰 3 分鐘、沸騰 5 分鐘、沸騰 7 分鐘、沸騰 10 分鐘、沸騰 30 分鐘時，分別在上述各種情況下量取適當的水樣，測定自由餘氯、總餘氯及一氯胺、二氯胺、及三氯胺的變化。

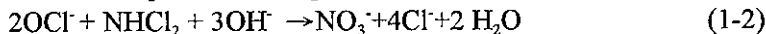
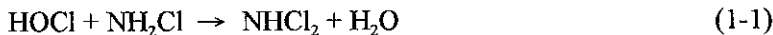
### 三、結果與討論

#### 3.1 餘氯煮沸實驗分析結果

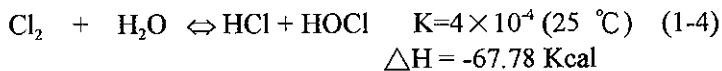
由圖 3 圖、4 圖、圖 5、圖 6 我們可知，觀察所配製的水樣及所採集的水樣，水樣經加熱煮沸後餘氯呈現降低現象。本研究中取清水常溫總餘氯在 0.92~1.43 mg/L 間四種情況作平均，得知當溫度昇至 50°C 時，餘氯量會下降 14%，剩餘 1 mg/L；昇至 100°C 沸騰時，下降 75%，剩餘 0.28 mg/L；沸騰後 3 分鐘，下降 82%，剩餘 0.21 mg/L；沸騰後 30 分鐘，下降 94%，剩餘 0.07 mg/L。

根據文獻資料，水中餘氯濃度在 0.4 mg/L 以上即有明顯不快感覺，而目前水廠（以澄清湖、拷潭為例）出廠時清水餘氯約在上面所述 0.92~1.43 mg/L 之間，因此在常溫以此生飲時，一定會有濃厚的餘氯味，這是無法避免的，但是一般的情況，自來水被送至管末家戶平均會降低 40% 左右，因此在管末端生飲時，餘氯味會減輕很多。家戶若將自來水煮沸至沸騰時，幾乎都可降至 0.4 mg/L 以下，若煮沸過 3 分鐘，大概只剩下 0.2 mg/L，因此餘氯在眾多種可能的臭味中就顯得不重要了！

餘氯濃度在加熱從 50°C 至 100°C 間濃度大幅驟減，此有兩種可能，第一個可能原因是溫度升高會加速化學反應式(1-1) (1-2) (1-3)的進行，而使得一氯胺及二氯胺殘留量減少，大幅降低了總餘氯量。在加熱至 100°C 後由於部分化學反應已達平衡，所以不論繼續加溫，總餘氯量仍相近。但在沸騰十分鐘後，由於持續加熱的結果造成剩餘的消毒劑的揮發，使得餘氯量繼續的減少。以上化學反應進行可以下列方程式表示之：



第二個原因為當氯加入純水中會馬上發生化學反應，包括兩個反應，第一個反應為氯水解為鹽酸和次氯酸，其水解化學方程式如下：



第二個反應為次氯酸部分游離成氫離子和次氯酸根離子，其化學方程式如下：



從上兩個反應式可知氯在純水中會以三種形式出現， $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HOCl}$ 、 $\text{OCl}^-$  即所謂的自由餘氯；從第一個反應式可知，當溫度升高時，其反應會往形成  $\text{Cl}_2$  之方向進行，所以水中之自由餘氯（ $\text{HOCl}$ ）會以  $\text{Cl}_2$  存在，並逸散至大氣中。就反應速率與溫度的觀點來看：反應速率隨著溫度變化而以指數的方式變化，所以當溫度從室溫加熱至沸騰時，反應速率會增加也加速  $\text{Cl}_2$  的形成，而由前面幾節中之餘氯變化圖可明顯觀察得知，與理論相符合。在沸騰後其自由餘氯之變化之原因與結合餘氯的情形相同。

### 3-2 氯胺煮沸實驗分析結果

在氯胺的分析方面，從圖 7、圖 8、圖 9，我們可以得知在未加熱時之自來水中，水中存在有結合餘氯，此結合餘氯的主要成分是一氯胺，偶爾伴隨有二氯胺形成，但隨著加熱溫度的升高，一氯胺會大幅驟減（尤以 50°C 至 100°C 之間最為明顯），此乃溫度升高會加速化學反應的進行之故，另外一方面也會處成二氯胺及微量之三氯胺的形成。

加熱過程中氯胺形成順序依次為一氯胺、二氯胺、三氯胺，又二氯胺為中間產物，一般會再轉換生成三氯胺及其它產物。氯胺類的臭味恕限值分別為：一氯胺 0.65 mg/L、二氯胺 0.15 mg/L、三氯胺 0.02 mg/L，水廠清水在正常情況下，室溫時，後兩者幾乎不存在，只有隨著溫度上昇才會陸續出現。由一氯胺轉換成三氯胺過程，有一部份會變成氯氣消失，因而總量會減少。在 100°C 時會減少約 21%，但與內中三者的含量卻還維持在臭味恕限值以下。當沸騰 5 分鐘以後，一氯胺及二氯胺幾乎都消失，只剩三氯胺，總降低量約 79%，惟三氯胺含量卻增至恕限值 0.02 mg/L 以上，達到 0.03 mg/L（人工水樣曾經達到 0.04mg/L），因此氯胺如沸騰的時間過長，反而可能會出現三氯胺的味道，不過依量的程度推測，此種臭味應不致太嚴重。

### 3-3 氯胺之有無對煮沸的影響（人工水樣）

從圖 10 我們可以看出在加熱初期，兩相等量的餘氯，經加熱後含氯的一方減少較緩，由此可看出自由餘氯化性極為活潑，而結合餘氯之化性比較穩定。因此可推測若自來水中結合餘氯含量較高，則加熱後餘氯減低的速率會較慢，相對地臭味的逸散也會較慢。

由以上餘氯加熱實驗可知，在常溫時自來水餘氯的味道似乎不可避免，換言之，用戶利用自來水生飲時，必須去承受這些所謂的餘氯臭味。而如要減低餘氯的味道，最好的方法是將水加熱至沸騰，並且掀開壺蓋促使臭味容易逸散。

## 四、 結論

1. 常溫清水餘氯在 0.92 與 1.43 mg/L 之間，超過會產生明顯臭味的 0.4 mg/L 值，故常溫時確定清水會有臭味，唯經加熱沸騰時，即會降至 0.4 mg/L 以下，可大幅改善。
2. 加熱時結合餘氯之一氯胺會減少，而二氯胺及三氯胺 會依次增加，但大都在各類的臭味恕限值範圍之內，只有三氯胺在加熱三分鐘以前可能出現高於恕限值 0.02 mg/L，但其量不高，因此結合餘氯對臭味影響應不大。
3. 水中結合餘氯含量的高低會影響加熱時總餘氯減少的速率，不含結合餘氯時降低會較快。

## 五、 參考文獻

1. 張禹斌，”飲水加氯消毒之餘氯曲線研究”碩士論文，國立陽明大學公共衛生學研究所，民國 82 年。
2. 行政院環境保護署，”飲用水水質標準管制項目之基本資料表”(1997)。
3. 張禹罕，”公共衛生學”台灣商務印書館，1986,p263-267。
4. 楊萬發譯，”水及廢水處理化學”，原著”Process in Environmental Engineering”，(1988)。
5. 高肇藩著，”衛生工程—自來水篇”(1987)。
6. 王瓊淑，”淨水前加氯之消毒效率及其對混凝沈澱的影響” 碩士論文，國立交通大學環境工程學研究所，民國 86 年。

7. American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control federation. 1995 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19<sup>th</sup>, Ed., pp4-45~4-46. APHA, Washington, D.C., U.S.A.
8. 行政院環境保護署檢驗所, 水質檢測方法彙編(1995)。
9. 江漢全著, "水質分析", 三民書局出版, pp.416-419(1996)。
10. 吳宗榮、蔡基湧編著, "水及廢水分析", 復文書局出版。

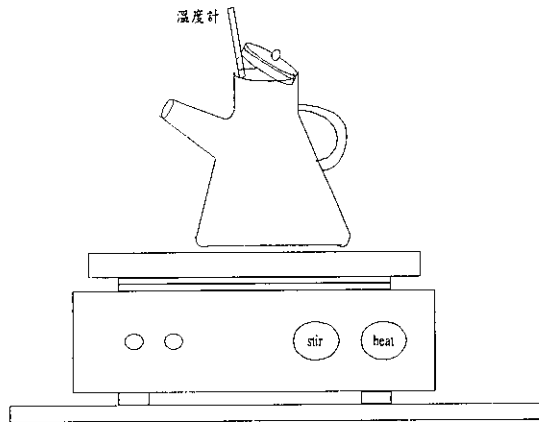


圖 1 餘氯煮沸實驗設備

表 1 自由餘氯與結合餘氯濃度計算

分析物種			reading	備註
自由餘氯	Free chlorine	residual	1-4	
一氯胺	Monochloramine	residual	2-1	
二氯胺	Dichloramine	residual	3-2	三氯胺不存在時
			2+3-5	三氯胺同時存在時
三氯胺	Trichloramine	residual	2 倍(5-1)	一氯胺不存在時
			2 倍(5-2)	與一氯胺共存時

註：reading 值參照圖 1，reading 1-4：意為第一個讀值減去第四個讀值。



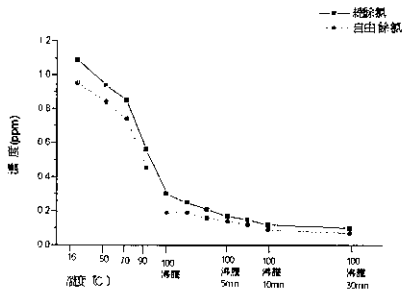


圖 5. 實廠水樣餘氯煮沸變化情形-1

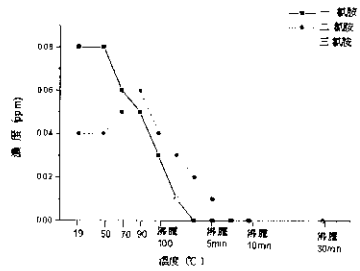


圖 8. 人工水樣氯胺煮沸變化情形-2

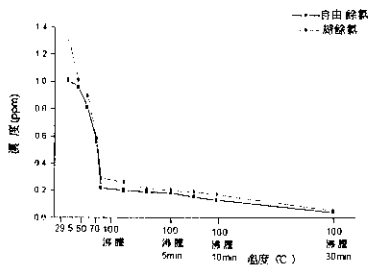


圖 6. 實廠水樣餘氯煮沸變化情形-2

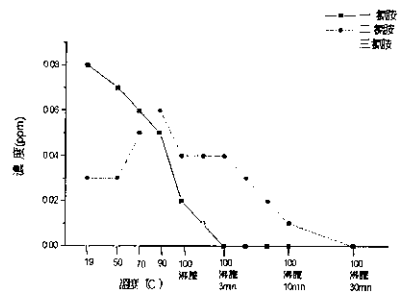


圖 9. 實廠水樣氯胺煮沸變化情形

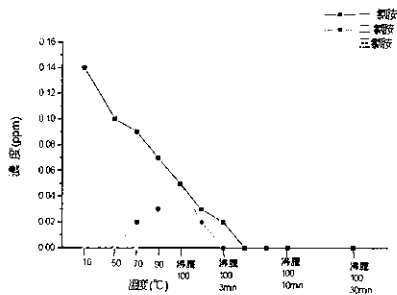


圖 7. 人工水樣氯胺煮沸變化情形-1

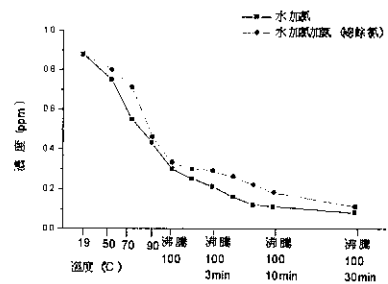


圖 10. 氯胺有無對煮沸的影響