

不同表面特性黏土催化水中有機物之氯化反應研究

*李俊福， **謝瑞全， ***黃慧貞
*教授， **碩士班研究生， ***博士班研究生
國立中央大學環境工程研究所

摘要

水中常見的溶解性有機質，包括腐植酸與黃酸，一直是研究水中消毒副產物形成潛能的重點；自然界水中除了溶解性有機物外，另一影響 DBPs 形成的重要因子為濁度物質。構成原水中的濁度物質裡，黏土是主要的組成成份，其表面具有催化能力，可促進非生物性反應之進行。

本研究主要藉由含不同組成、數目、位置之 OH 與 COOH 官能基的有機物作為前驅物，以含不同交換性陽離子之黏土進行一系列的氯催化反應研究，釐清溶解性有機物與黏土於氯化反應上的反應機制與主要影響因子。

研究結果顯示：反應物本身的性質是影響催化反應的主因，催化劑本身的性質亦是造成生成揮發性 DBPs 產量不同的因素之一；反應物性質中以含 OH 官能基有機物有較大的 DBPs 生成潛能，催化劑則以錳-蒙特石的催化效果最為顯著。不同催化介質所參與的氯化反應，其生成的物種會有所不同，能力亦互異；於含過渡金屬黏土之系統中，以錳-蒙特石催化能力最強；在含鐵陽離子催化劑中，則以鐵-蒙特石催化效果最好。過渡金屬陽離子黏土催化有機物氯化反應後，其生成物種以氯仿最明顯；不同官能基有機物有不同的物種分布，顯示有機物本身的性質會左右催化反應。

前言

於自來水淨水程序中，消毒過程主要為用以預防致病菌造成對人體的傷害，而加氯消毒則利用氯具有強消毒力與成本低廉的特性，故此法廣為各淨水廠所使用。隨著工商業發達與人口聚集沿河流而上至水源地區造成的都市化現象，導致水源普遍受到污染，天然或人為有機物廣泛的存在於水源中。Rook 於研究中^[1]發現在消毒的過程中，水中的有機物會與氯發生反應，而形成三鹵甲烷(THMs)，其後許多學者也發現相同的結果，於消毒的程序中會產生許多的消毒副產物 (Disinfection by-products, DBPs)^{[2] [3]}，且由於這些消毒副產物大部分已被直接或間接的證實對於人體或動物也具有致癌性、致畸性與致突變性^[4]，因此一直是國內外最重要的水質安全課題之一。

水中常見的溶解性有機質，包括腐植酸與黃酸，一直是研究水中消毒副產物形成潛能的重點，而腐植酸為形成消毒副產物的主要來源之一，但由於它們的結構複雜，具有多種官能基，隨環境的差異、取樣點、四季氣候的影響，都會使得分子結構及組成有所不同，生成消毒副產物潛能的變異性就很大。自然界水中除了溶解性有機物外，另一影響 DBPs 形成的重要因子為濁度物質。構成原水中的濁度物質裡，黏土是主要的組成成份，其表面具有催化能力，可促進非生物性反應之進行；在黏土表面催化下，有機化合物會進行一連串的反应，如水解、取代與氧化還原等，反應皆受到黏土表面、礦物基本性質與金屬氧化物等性質的影響。Lee 等^[5]曾針對濁度對

於高分子凝聚劑於淨水程序中的影響加以研究，研究發現當原水濁度提高時亦當原水中有黏土的存在時，會促進高分子凝聚劑與消毒劑反應，提升消毒副產物的產量。彭^[6]與林^[7]的研究中發現，黏土中之金屬陽離子可有效催化高分子凝聚劑進行氯化作用，增加消毒副產物的總生成量及產物物種，其中又以過渡金屬之催化效果最為明顯；研究結果亦指出，在自來水淨水程序中，黏土顆粒的存在會明顯催化高分子凝聚劑之氯化作用，且此催化效果深受黏土表面可交換性金屬陽離子之影響。

研究方法

本研究的實驗架構主要以不同結構之有機物為研究的重心，探討於淨水程序中，加氯消毒時，有機物與氯反應產生對人體有害的消毒副產物的潛能；研究的內容主要分為三大部分來探討有機物的氯化反應。

- (1) 天然有機物中，腐質酸與黃酸已經被證實於氯化時有極大的消毒副產物生成潛能(DBPFP)，但由於它們為一聚合物，分子量巨大，結構複雜性與不確定性變異多，生成消毒副產物的機制上不明確；實驗中利用含有腐質酸與黃酸相同官能基的小分子有機物進行氯化，藉由小分子的反應來推估腐質酸與黃酸的可能反應機制。
- (2) 藉由不同的官能基的有機物與官能基相同但官能基數量及位置結構不同的有機物的氯化反應，探討官能基對於氯化反應的效應與生成消毒副產物的潛能。
- (3) 利用帶有不同交換性陽離子的黏土進行有機物的氯化反應，藉以評估不同濁度來源對於有機物氯化反應的影響以及消毒副產物的生成潛能。

天然溶解性有機物結構複雜、組成互異，黏土催化產生 DBPs 之機制與影響因子相當不易掌握。因此，為釐清 DBPs 之真正催化機制與探討主要影響因子，實有必要藉助結構單純之有機前驅物與條件易於掌握的實驗設計，以釐清溶解性有機物與黏土於氯化反應上的反應機制與主要影響因子。本研究主要藉由結構與組成固定之有機前驅物，以含不同交換性陽離子之黏土進行一系列的氯催化反應研究，主要研究方法為：

- (1) 以含不同組成、數目與位置之 OH 與 COOH 官能基的有機物作為前驅物，探討其被黏土催化後，揮發性有機物與非揮發性有機物(鹵化乙酸)之生成，釐清不同官能基有機物對氯化作用的影響。
- (2) 利用含不同過渡金屬陽離子的黏土，模擬濁度，進行有機物氯化反應，探討不同表面特性黏土的催化行為。

結果與討論

不同官能基有機物消毒副產物之生成

含不同官能基組成有機物

為了探討官能基的組成對於 DBPs 生成總量的影響，本研究利用含有 OH 與 COOH 官能基的芳香族有機物與含 OH 官能基直鏈與環狀有機物進行氯化實驗。圖 1 為批次實驗結果，在反應 24 小時下，含一定濃度的 OH 與 COOH 官能基的芳香族有機物氯化反應後生成揮發性 DBPs 之總量。由圖 1 可明顯的看出，由於有機物連接苯環上之官能基不同，對於揮發性 DBPs 的生成有顯著的影響，反應所生成揮發性 DBPs 總量依次為：

間苯二酚 > 對苯二酚 > 苯甲酸 > 鄰苯二
酚 > 鄰苯二甲酸 > 對苯二甲酸 > 間苯二
甲酸 > 苯酚

造成上述揮發性 DBPs 生成總量多寡的原因，可能來自於苯環上的官能基活化 (Activating) 性質的不同所致。倘若一個官能基連接於苯環上，使得反應性增加者，這種官能基即稱為活化基 (Activating Group)，反之為去活化基 (Deactivating Group)。不同的活化基，其活化強弱亦有所不同，活化基的強弱可以以下次序區分 [75]，

-OH (強活化) > -OCH₃ (中活化) > -CH₃
(弱活化)

去活化基亦有強弱的區分，如

-NO₂ (強去活化) > -COOH (中去活化)
> -Cl (弱去活化)

由苯環活化基理論，可用以解釋本實驗生成不同揮發性 DBPs 總量的趨勢。含有 OH 官能基有機物，因 OH 的活化作用，生成揮發性 DBPs 總量明顯的都比含 COOH 官能基來的多，其中間苯二酚生成揮發性 DBPs 總量最多。

本研究另選擇直鏈含 OH 官能基有機物正己醇 (Hexanol) 與 1,2-十二烷基二醇和環狀含 OH 官能基有機物 1,3-環己二醇，進行氯化實驗，探討含苯環有機物對於生成揮發性 DBPs 的影響。圖 2 為批次實驗下，反應 24 小時，各有機物生成揮發性 DBPs 總量圖。圖中結果顯示

正己醇 > 苯酚

可發現直鏈的有機物正己醇比含苯環的有機物苯酚產生較多的揮發性 DBPs，顯示苯環對於氯化反應生成揮發性 DBPs 的貢獻較小。整合揮發性 DBPs 生成總量之關係發現

間苯二酚 >> 1,2-十二烷基二醇 >> 正己醇
> 1,3-環己二醇 ≡ 苯酚

化合物具有苯環且含兩個 OH 官能基的有機物間苯二酚明顯的具有最高的揮發性 DBPs 生成潛能；同樣含兩個 OH 官能基長直鏈有機物 1,2-十二烷基二醇亦有顯著的 DBPs 產量，遠大於含一個 OH 官能基有機物如正己醇與苯酚，說明了 OH 官能基的數量於氯化反應中，具有一定的影響力。1,3-環己二醇亦有兩個 OH 官能基，但其生成總量卻不明顯，可能與其環狀結構有關，有待進一步的釐清；直鏈的 1,2-十二烷基二醇生成揮發性 DBPs 總量小於間苯二酚達 4 倍之多，顯示出苯環可能還是有作用力的存在，主要的影響因素可能為所含的 OH 官能基數量。

含不同位置官能基有機物

為了探討間位效應可能造成的影響，本研究另選用了三種含間位 OH 官能基的有機物 1,3,5-Trihydroxybenzene、1,8,9-Trihydroxyanthracene 與 Phloroglucide 進行氯化反應實驗，圖 3 為批次實驗下，反應 24 小時所測得的揮發性 DBPs 生成總量。其反應生成揮發性 DBPs 總量之順序為

間苯二酚 >> 對苯二酚 > 鄰苯二酚
> 1,8,9-Trihydroxyanthracene >> 1,3,5-Trihydroxybenzene ≡ Phloroglucide

由圖中數據可得知，實驗所選用的三種含間位 OH 官能基有機物其氯化所得的結果並未如先前所推測的 OH 官能基位於間位產生較高的消毒副產物，推測其原因可能與有機物本身的性質有極密切的關係。1,3,5-Trihydroxybenzene 本身具有三個 OH 官能基且均在間位位置上，依上述的理論推演，1,3,5-Trihydroxybenzene 應具有極大的消毒副產物生成潛能，可是實驗結果卻無法印證，其原因可能是由於有機物

1,3,5-Trihydroxybenzene 本身同時存在三個 OH 基，使得有機物 1,3,5-Trihydroxybenzene 推電子的能力相互抵消，因此結構變得比較穩定，對於氯化生成揮發性 DBPs 反而不利。

1,8,9-Trihydroxyanthracene 與 Phloroglucide 為具有苯環的較大分子有機物，本身亦含三個以上的 OH 官能基且於間位位置上，因其分子量較大，加上結構的相似性頗高，使得生成揮發性 DBPs 之差異不易凸顯出。研究中並利用大分子有機物腐植酸以相同條件進行氯化實驗，結果發現其生成揮發性 DBPs 總量極低，說明大分子由於其分子量較大，結構複雜，官能基作用彼此互相牽制，使得氯化反應反而會受到限制。

含不同官能基有機物之消毒副產物生成物種

觀察不同官能基有機物 DBPs 的生成物種發現，不論有機物官能基之組成、數量與位置是否相同，其所生成的主要物種均為氯仿；其中又以間苯二酚所產生的物種最多。結果顯示不同的官能基之組成、數量與位置對於揮發性 DBPs 生成物種亦有具體影響。含 OH 官能基的普遍比含 COOH 官能基有機物生成較多物種；間苯二酚生成物種數量最多，且產量分布平均，產物中以 1,2-二氯乙烷、氯仿、苯、二甲苯為主要產物。含 COOH 官能基有機物產物主要為氯仿、二甲苯，其中二甲苯的比例明顯的大於含 OH 官能基有機物。不同官能基有機物所呈現的物種比例隨其官能基的不同，有不同的趨勢。由結果顯示生成產物種類與生成產物總量有相似的趨勢，含官能基 OH 有機物具有較佳的反應性，由此可推論官能基的數量、位置與有機物本身性質是影響氯化生成 DBPs 種類的主要因素。

不同表面特性黏土之消毒副產物生成總量

黏土為水中懸浮微粒的主要組成其表面具有催化能力，可促進許多非生物性反應之進行，在黏土表面催化下，有機物會進行一連串的反应^[6]。然而，有機物結構複雜，黏土催化產生 DBPs 之機制與影響因子相當不易掌握。本研究群曾發現黏土對有機膠凝劑具有不同的催化效果；因此，本研究再利用結構單純含不同官能基的有機物針對不同表面特性黏土，進行氯化試驗，探討黏土對小分子有機物催化產生 DBPs 總量的變化趨勢。

含過渡金屬黏土催化有機物之 DBPs 生成總量

為了探討黏土層隙間交換性金屬陽離子在催化有機物之反應中所扮演的角色，本研究選用了四種過渡金屬製備黏土：鈦-蒙特石、鐵-蒙特石、錳-蒙特石與銅-蒙特石來模擬原水之懸浮微粒，並利用含有不同官能基有機物來進行此項實驗。圖 4 為 24 小時反應時間下，利用含 OH 官能基有機物與含不同表面特性過渡金屬陽離子黏土氯化反應後揮發性 DBPs 之生成總量，圖中並列出不含黏土氯化後揮發性 DBPs 生成總量作為對照組。由圖中可看出當 24 小時反應時間下，四種過渡金屬陽離子黏土氯化反應後揮發性 DBPs 生成總量比無黏土狀態下生成總量大，其中以酚與間苯二酚有較明顯的趨勢，鄰苯二酚與間苯二酚整體情況則不容易看出。另由反應前後的反應物濃度來看(如表 1 所列)，發現不論鄰苯二酚與對苯二酚，當反應系統中含有過渡金屬黏土時，反應後反應物的濃度會比不含過渡金屬陽離子黏土的對照組有明顯下降的情況，顯示出於含過渡金屬陽離子黏土對於鄰苯二酚與對苯二酚具催化效果；此效果由揮發性 DBPs 生成總量趨勢較難看出，可能是因鄰苯二酚與對苯二酚氯化後，主要產物為非揮發性有機物或其他未被偵測的揮發性有機物，使得利用揮發性 DBPs 生成總量較難看出催化的效果。

許多相關研究指出，黏土表面帶過渡金屬陽離子時有明顯的催化活性，這可能是因過渡金屬陽離子擁有空的 d 軌域，它可與提供電子的有機物分子產生強大的作用力^[8]，且過渡金屬相對於有機物、次氯酸鈉而言，屬於高氧化態；因此，當含有過渡金屬陽離子黏土存在時，對含 OH 有機物之氯化反應有明顯的催化效果。

不同表面特性黏土之消毒副產物生成物種

含過渡金屬陽離子黏土之揮發性 DBPs 物種

以錳-蒙特石、鐵蒙特石、銅-蒙特石與鈦-蒙特石四種黏土模擬原水中懸浮微粒，於四種黏土參與不同官能基有機物氯化反應後，分析各物種生成物種種類。圖 5~7 分別為含 OH 官能基有機物、含 COOH 官能基有機物與含 OH 官能基較大分子有機物生成物種比較圖。由圖可看出，不管為何種官能基的有機物，於四種黏土催化下，其物種均有明顯的增加趨勢，且四種黏土中，以錳-蒙特石與鐵-蒙特石物種增加量最為明顯，與生成總量有相同的趨勢。以物種變化而言，相較於不含任何黏土，含過渡金屬陽離子黏土系統中所呈現是多元化的。過渡金屬陽離子以其空 d 軌域，與提供電子的有機分子產生交互作用，催化有機分子與氯反應，促使氯化產物之生成。

以被反應有機物之觀點來看，其 24 小時反應下，氯化後揮發性 DBPs 生成物種種類以含 OH 官能基有機物較為多元化（最多 17 種），含 OH 官能基大分子總類又比小分子來的多（最多 22 種），其中含 OH 官能基小分子以間苯二酚種類最為豐富，顯示含 OH 官能基有機物對於氯化有極高的反應，含 OH 大分子有機物有較多種類的副產物，顯示其性質應易與氯反應，但總量卻小於小分子。由其反應後餘氯為 0 且反應種類多元化的角度看來，大

分子需要反應時間較長，反應 24 小時不足以產生最後的產物，有許多中間產物可能由於分子量過大或產生非揮發性 DBPs 而未被測出，使得總量因而減少，但可確定的是含 OH 官能基有機物是極易於氯化產生揮發性 DBPs。

四種不同種類過渡金屬陽離子對於有機物氯化產生副產物種類以錳-蒙特石和鐵-蒙特石最為明顯，與產生揮發性 DBPs 總量有相同的結果，顯示錳-蒙特石與鐵-蒙特石催化不同官能基有機物的氯化效果是最大的，催化能力較強，使得有機物易被氯化，產生較多量且較多種類的氯化產物。

結論與建議

本研究以不同表面特性黏土來模擬原水濁度，針對含不同官能基有機物氯化反應進行探討。主要目的在了解水中懸浮微粒與溶解性有機物氯化間的交互作用，以釐清溶解性有機物與黏土於氯化反應上所扮演的角色與主要影響因子；經一連串的實驗與分析，獲得下列結論並提出建議如下：

- (1) 有機物的組成官能基在氯化反應的過程中具有顯著的影響，含 OH 官能基較含 COOH 官能基有機物有較大的 DBPs 產生潛能，其原因為 OH 基為強活性基，於氯化的過程中會增加有機物反應性，使其易於放出電子所致。
- (2) 有機物含官能基的數量不同將有不同的 DBPs 產生，含 OH 官能基越多，DBPs 潛能就越大；含 COOH 官能基越多，DBPs 潛能則越小。有機物的主體結構對於氯化反應影響較小，官能基數量的性質與數量才是決定 DBPF 的主因。
- (3) 有機物本身的性質是造成 DBPF 不同的因素之一，小分子有機物官能基位於間位上產生的揮發性 DBPs 相對於大分子來說，總量大且種類多，此乃導因於有機物本身的性質影響所致。
- (4) 含過渡金屬陽離子黏土於氯化系統

中，揮發性 DBPs 產量較大，可能因為過渡金屬陽離子本身擁有空的 d 軌域容易接受有機分子提供之電子，有較佳的催化能力。不同表面特性黏土催化活性依序為：錳-蒙特石 > 鐵-蒙特石 > 銅-蒙特石 > 鈦-蒙特石。

- (5) 反應物本身的性質是影響催化反應的主因，催化劑本身的性質亦是造成生成揮發性 DBPs 產量不同的主要因素；反應物性質中以含 OH 官能基有機物有較大的 DBP 潛能，催化劑以錳-蒙特石的催化效果最為顯著。
- (6) 不同催化介質所參與的氯化反應，其生成的物種會有所不同，能力亦互異；於含過渡金屬黏土之系統中，以錳-蒙特石催化能力最強；在含鐵陽離子催化劑中，則以鐵-蒙特石催化效果最強。
- (7) 過渡金屬陽離子黏土催化有機物氯化反應後，其生成物種以氯仿最明顯；不同官能基有機物有不同的物種分布，顯示有機物本身的性質將左右催化反應。
- (8) 鐵-蒙特石催化有機物後明顯的有含溴物種產生，同樣含鐵的林口土與氧化鐵並無此現象，且其他含過渡金屬陽離子黏土亦無相同 DBPs 產生，鐵-蒙特石對於催化含溴物種是否有其他特殊原因，須進一步探討加以釐清。
- (9) 黏土表面催化有機物之氯化反應，形成大量氯化副產物，其詳細的反應機制和黏土本身性質、有機物本身特性與黏土表面陽離子金屬存在密切相關，有待更深入的實驗加以佐證。
- (10) 針對非揮發性 DBPs 量測部份，本研究利用串連式質譜儀來分析，具有快速、簡單的特點，有助於定性與定量上的佐證，唯系統條件較難掌握，須更進一步研究與利用，以便對 DBPs 產生機制有進一步了解。

參考文獻

1. Rook, J. J., "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters," *Water Treatment Exam.*, 23

(5), pp.234-242 (1974).

2. Ueno, H., T. Moto, Y. Sayato, and K. Nakamuro, "Disinfection By-Products in the Chlorination of Organic Nitrogen Compounds: By-Products from Kynurenine," *Water Science and Technology*, 33 (8), pp.1425-1433 (1996).
3. Zhou, S. W., F. D. Xu, S. M. Li, R. X. Song, S. Qi, Y. Zhang, and Y. P. Bao, "Major Origin of Mutagenicity of Chlorinated Drinking Water in China: Humic Acid or Pollutants," *The Science of the Total Environment*, 196, pp.191-196 (1997).
4. Singer, P. C., "Humic Substances as Precursors for Potentially Harmful Disinfection By-Products," *Water Science and Technology*, 40(9), pp.25-30 (1999).
5. Lee, J. F., M. P. Liao, H. D. Tseng, and T. P. Wen, "Behavior of Organic Polymers in Drinking Water Purification," *Journal of Chemosphere*, 37(6), pp.1045-1061 (1998).
6. 彭紀綸，「不同表面特性黏土於淨水程序中對高分子凝聚劑氯化反應影響之研究」，碩士論文，中央大學環境工程研究所，中壢（1999）。
7. 林百顯，「不同表面特性黏土催化高分子凝聚劑與消毒劑（氯）反應之研究」，碩士論文，中央大學環境工程研究所，中壢（2000）。
8. Lahav, N. and D. M. Anderson, "Montmorillonite-benzidine Reactions in the Frozen and Dry States," *Clays. Clay Minerals*, 21, pp.137 (1973).

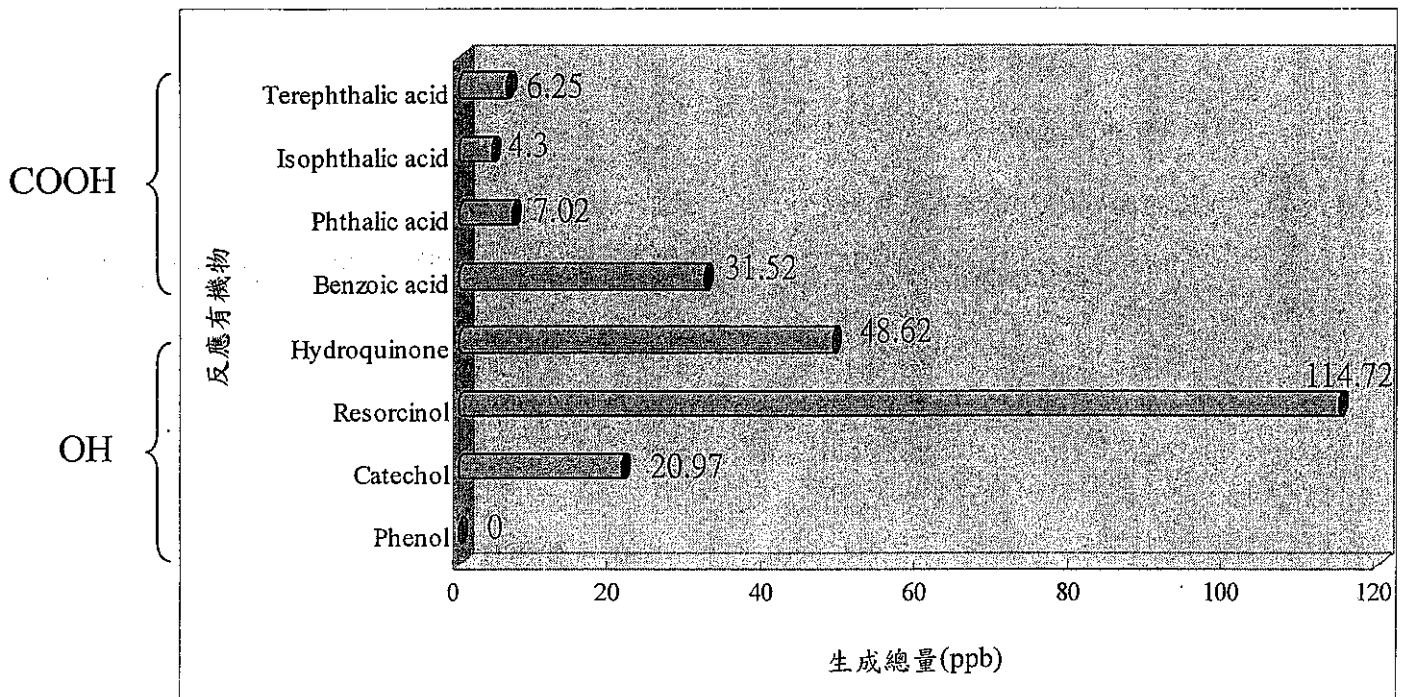


圖 1 不同官能基有機物生成 DBPs 總量圖

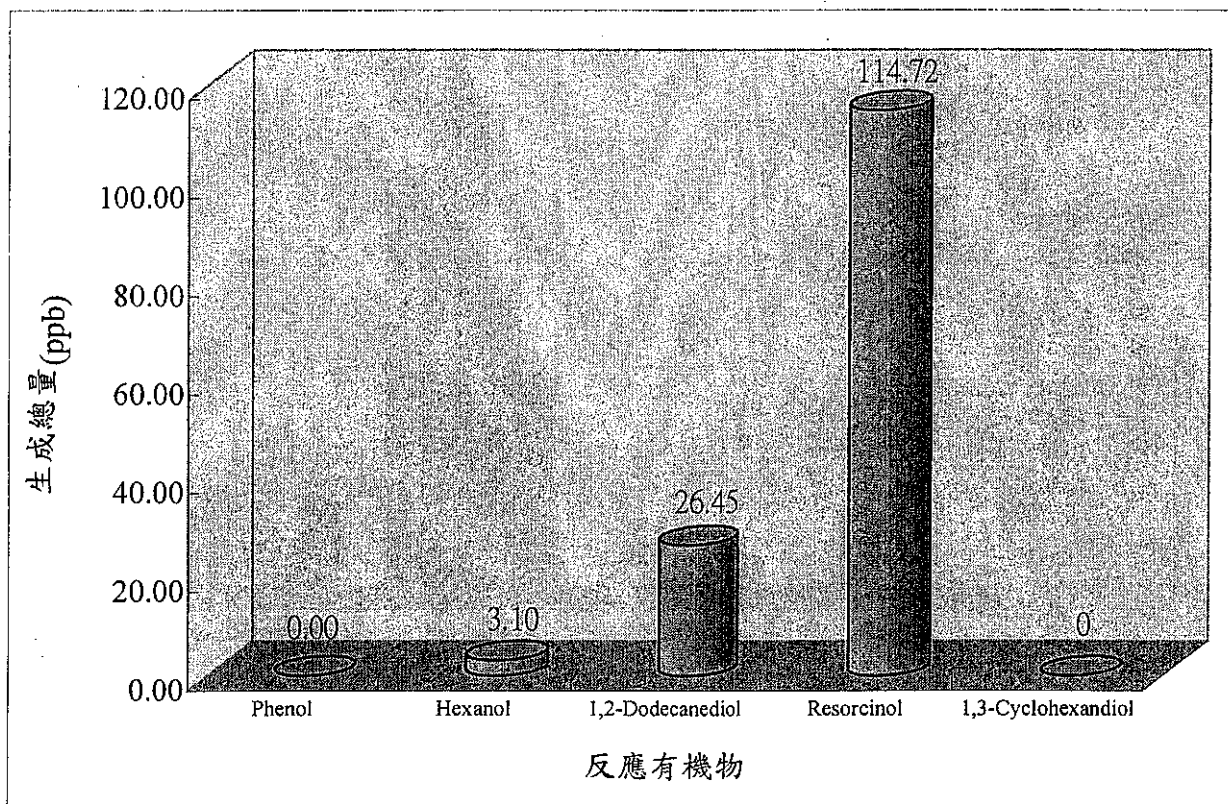


圖 2 含 OH 官能基有機物生成總量比較圖

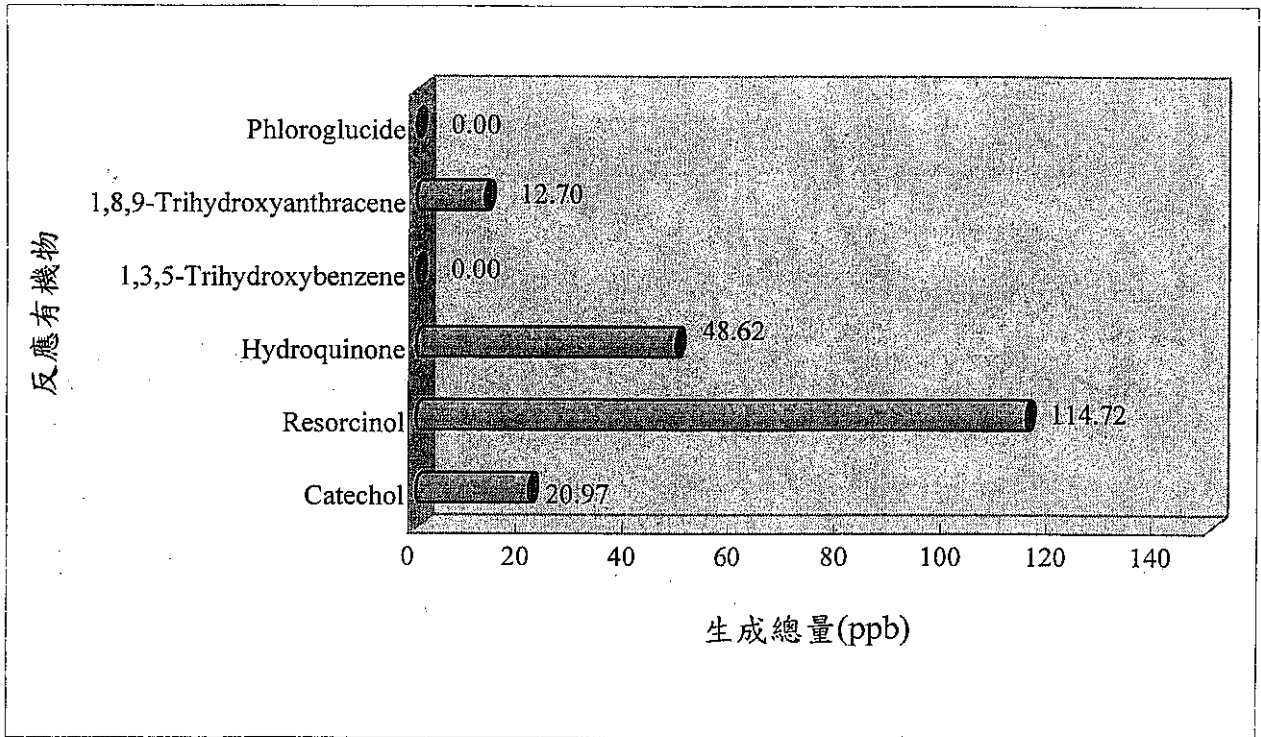


圖 3 含不同數量 OH 官能基 生成 DBPs 總量比較圖

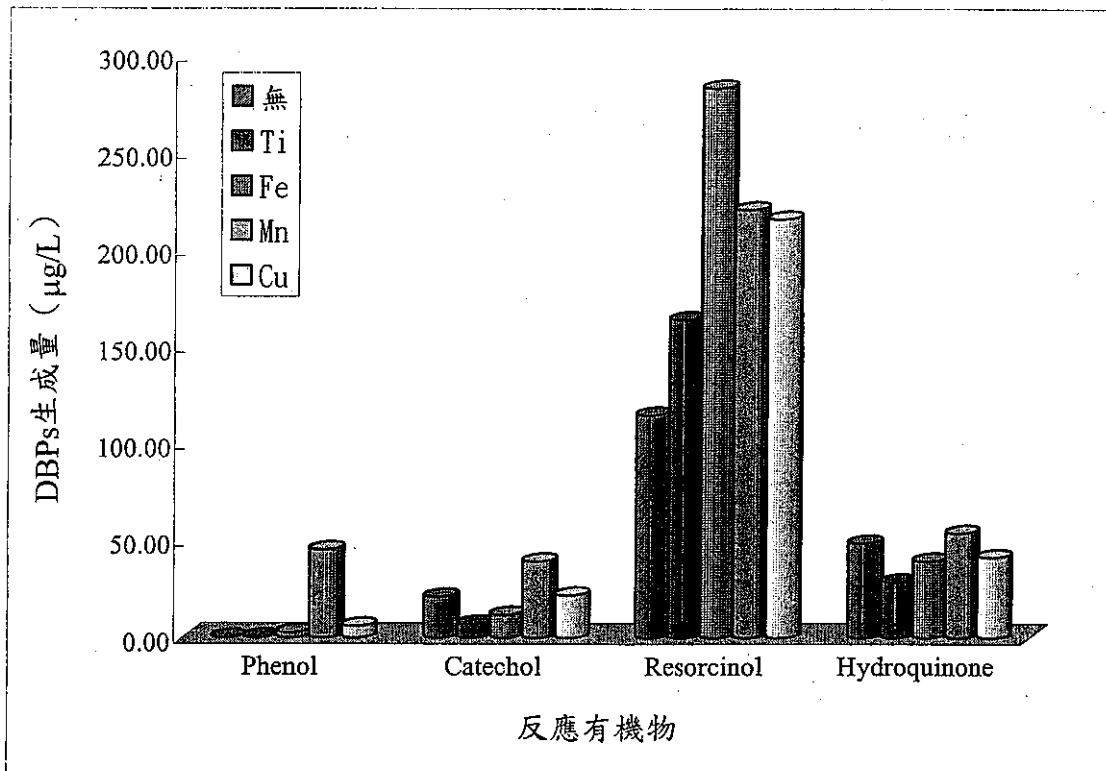


圖 4 過渡金屬陽離子催化含 OH 官能基有機物之 DBPs 生成總量

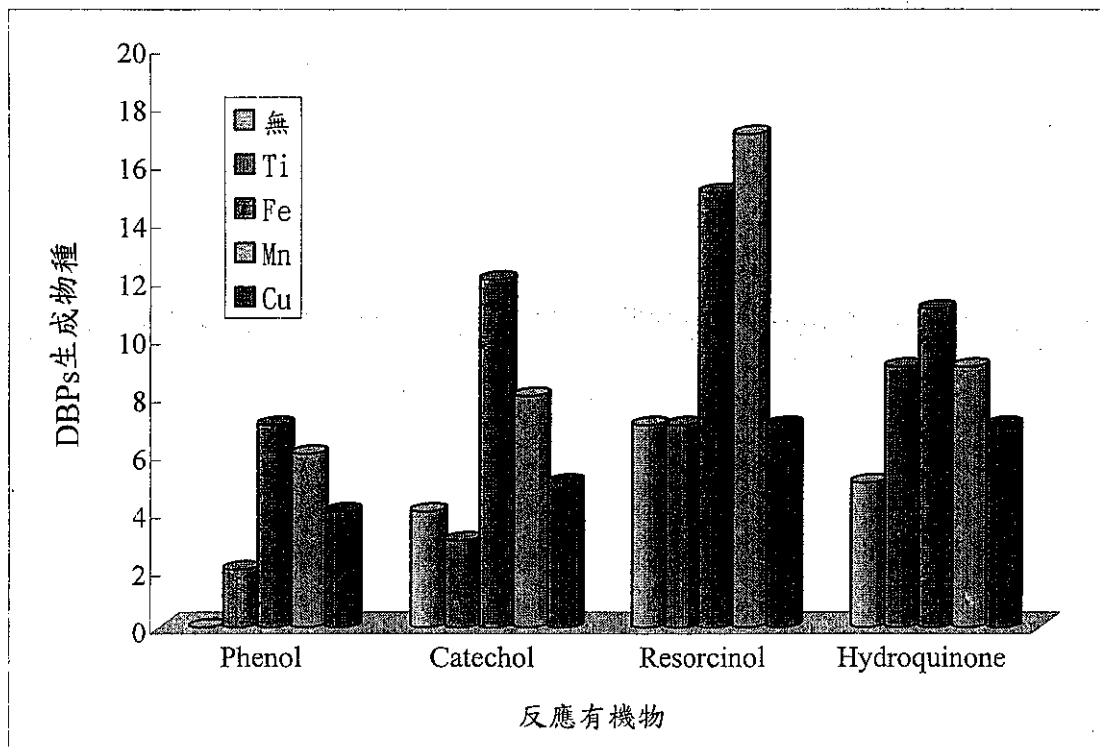


圖 5 過渡金屬陽離子催化 OH 官能基有機物之 DBPs 生成物種

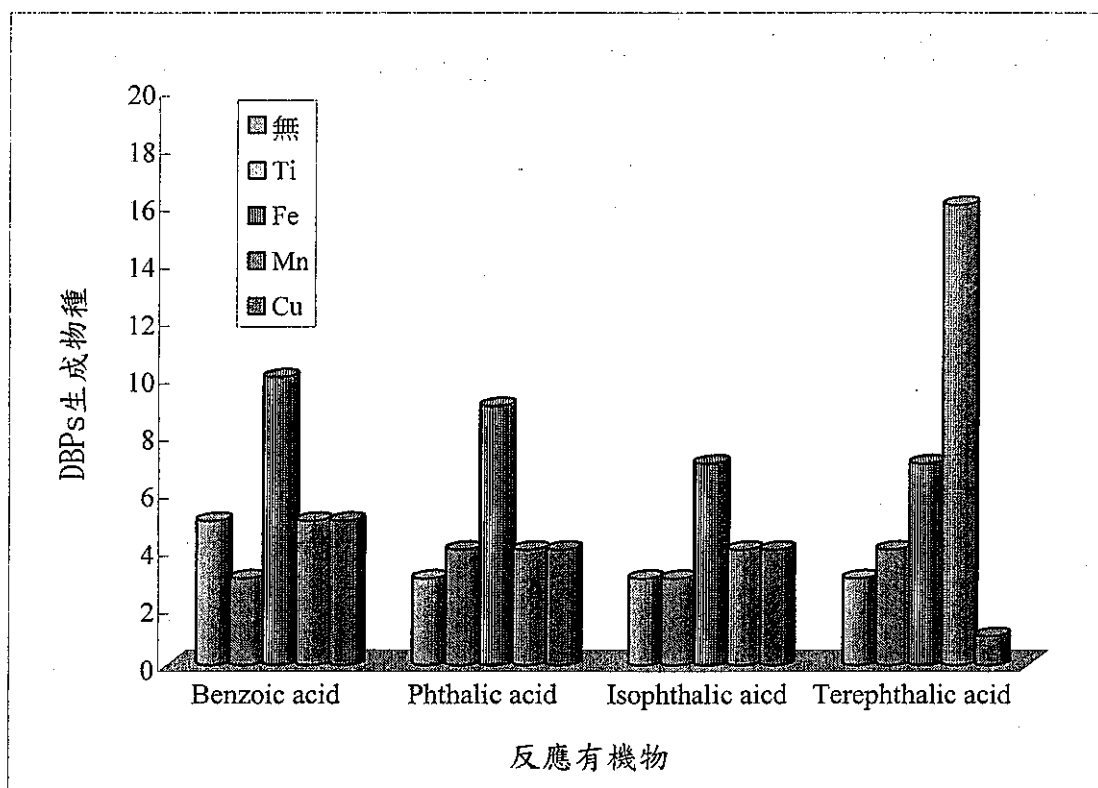


圖 6 過渡金屬陽離子催化 COOH 官能基有機物 DBPs 生成物種

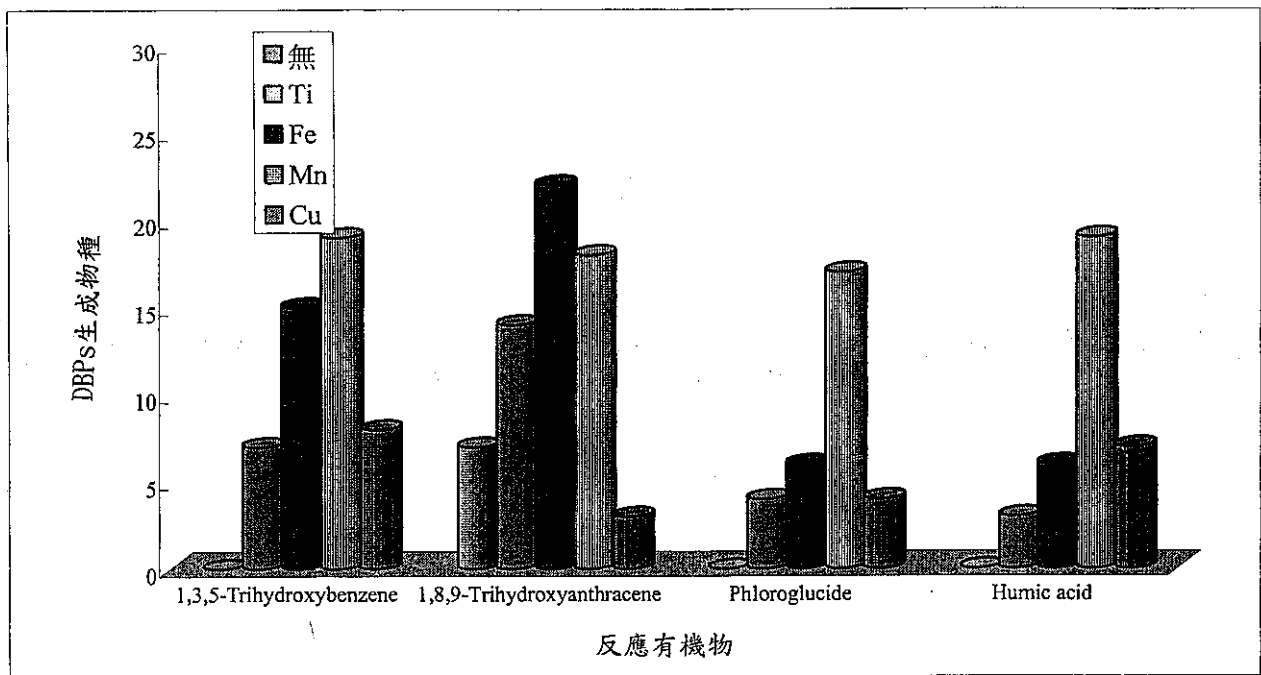


圖 7 過渡金屬陽離子催化含 OH 大分子官能基有機物之 DBPs 生成物種

表 1 鄰苯二酚與對苯二酚氯化反應前後濃度變化

	鄰苯二酚		對苯二酚	
	反應前 濃度 (mg/L)	反應後 濃度 (mg/L)	反應前 濃度 (mg/L)	反應後 濃度 (mg/L)
無	10	7.87	10	7.25
Ti	10	1.56	10	7.24
Fe	10	0.17	10	3.81
Mn	10	0	10	0.66
Cu	10	1.17	10	1.29