

溴離子濃度對三鹵甲烷生成量之影響

(Effects of Bromide Concentration on Formation of Trihalomethanes)

蔣本基 * 樓基中 **

摘 要

本研究首先由調查了解台灣各地區水廠原水中溴化物含量之背景濃度，繼之利用實驗室配製各種操作條件下之腐植酸溶液，並進行THMs之動力生成試驗，進一步探討溴離子濃度對THMs生成量之效應與機構，並修正原假設簡化模式，建立一般性THMs生成預測模式。試驗結果如下：

台灣地區目前各地區水廠原水中溴離子(Br⁻)之背景濃度為0.01~0.46 mg/ℓ，一般自然水體中Br⁻含量小於0.5 mg/ℓ時，加氯反應生成THMs之分佈比例次序為CHCl₃ > CHCl₂Br > CHClBr₂ > CBrCl₃，而THMs總生成量(TTHMs)則隨Br⁻濃度增加而提高。文中並以溴合併因子n(含溴THMs與TTHMs之權重分佈比值)解釋含溴THMs之生成機構，NVTOC與PH值之提高，n值漸減，另外n值隨Br⁻濃度增加而提高。最後本研究建立之最佳TTHMs預測模式為① Br⁻ < 0.1 mg/ℓ，TTHM = 8.33 (NVTOC)^{1.06} · (Cl₂)_t^{0.764} · (t)^{0.748}，(R = 0.98)，② 0.1 ≤ Br⁻ < 5.0 mg/ℓ，TTHM = 6.821 · (PH - 2.3)^{0.679} · (NVTOC)^{0.976} · (Cl₂)_t^{0.499} · (t)^{0.65} · (Br⁻)^{0.144}，(R = 0.95)，結果顯示大都符合統計可信度，但選擇使用上須注意適用範圍。

一、前 言

1970年初期，若干環境化學學者陸續發現使用氯消毒劑後會生成若干致癌物之微量有機物，其中最引人注意的即是三鹵甲烷類(THMs)化合物。但加氯消毒對水生傳染疾病的控制與貢獻良大，因此至今使用氯的好處仍佔優勢，短時間內要全面更換或使用替代消毒劑實有其困難性。

* 國立台灣大學環境工程學研究所副教授

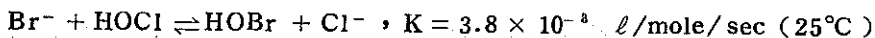
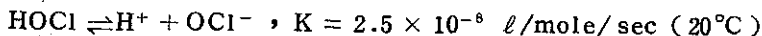
** 國立台灣大學環境工程學研究所博士班研究生

一般自來水加氯產生的三鹵甲烷類 (THMs) 大都以 CHCl_3 、 CHCl_2Br 、 CHClBr_2 、 CHBr_3 型式存在，其中並以 CHCl_3 含量佔比例最大。因此，一般 THMs 生成研究文獻中也多以 CHCl_3 (Chloroform) 為對象，至於含溴的三鹵甲烷類的生成機構則缺乏深入的了解與探討。近年來台灣省自來水源遭受工業污染的潛勢日增，也提高了水體中溴離子含量增加的機會；自然界溴離子存在大都以地質來源 (Geologic sources) 與海水入滲 (Saltwater intrusion) 含水層導致，而人為活動方面如：農業逕流冲刷、汽油添加物二溴乙烯、污水、工業放流水等最後皆以無機溴型式存在水體中 [1]。國內目前自來水廠所用之沈澱、過濾及加氯為主之傳統淨水程序，本質上就缺乏減低 THMs 或其前質 (Precursors) 等有機物之作用，近年來不少之地面水源遭受到污染使自來水廠在操作程序上必須加入大量之氯遂造成本省自來水中 THMs 之問題。近年來國內外有關 THMs 研究文獻中，在考慮減低自來水中 THMs 含量時，所採用之技術不外乎：減低加氯量、改變加氯地點、使用替代消毒劑、活性碳 (GAC) 吸附等。為能有效的控制本省水廠之 THMs 達最佳化，本文首先探討 THMs 生成機構並考慮溴離子濃度對 THMs 生成量之影響以建立一套適合本省狀況的預測模式。

二、文獻回顧

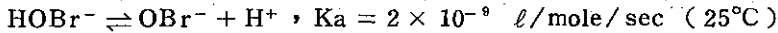
影響 THMs 生成的主要因子有：前質 (Precursors) 種類、PH 值、溫度、加氯量、溴化物 (Bromide)、反應時間等 [2]。

一般自然界水體中，氯與溴化物在尋常水溫下，將在短時間內水解反應，分別生成 HOCl 與 HOBr ，而實驗室所用次氯酸鈉 (NaOCl) 溶液同樣迅速解離後再水解生成 HOCl ，而 HOCl 在水中產生後，視 PH 與溫度變化而解離成 H^+ 與 OCl^- ，因此 PH 值高時， HOCl 含量比例比 PH 值低時為小。而自然水體之溴化物大都以溴離子 (Br^-) 型式存在，當氯氣 (Chlorine) 或次氯酸鹽 (NaOCl) 加入含溴化物水中，立即生成以下反應：



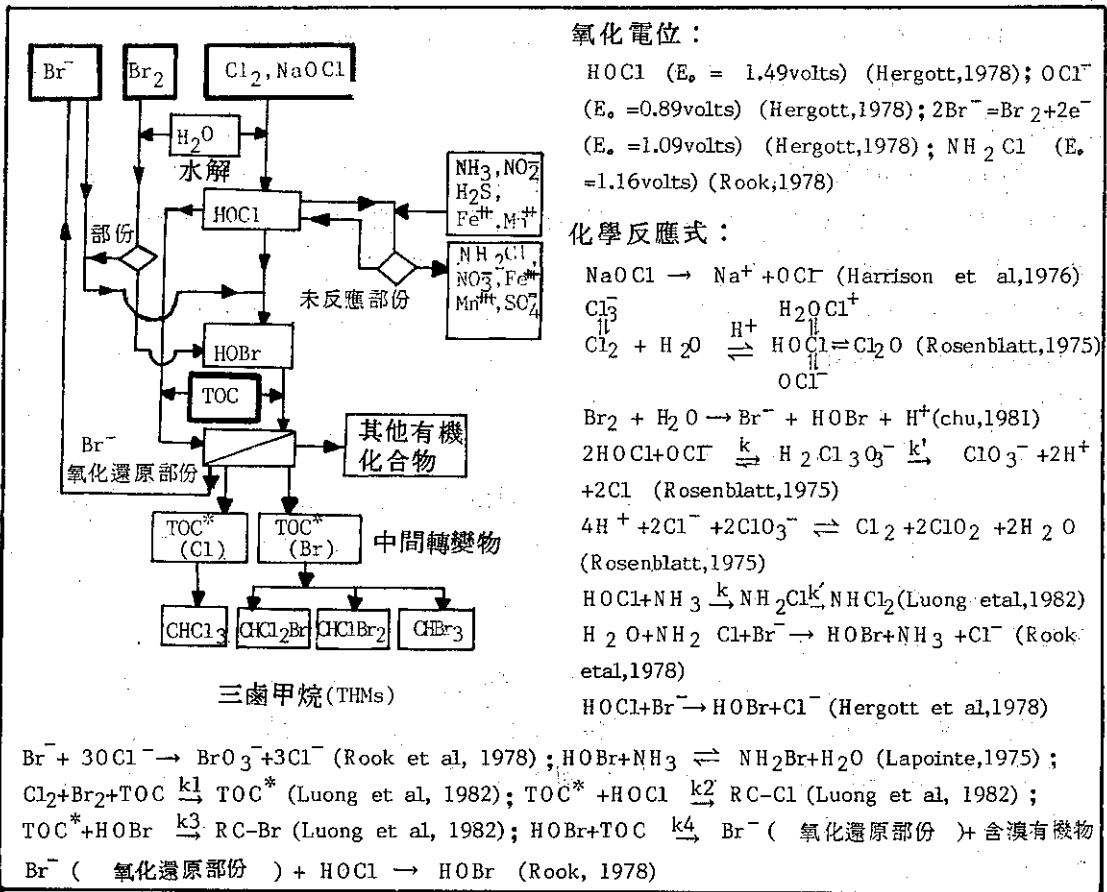
此反應受 PH 值影響，且 HOCl 氧化 Br^- 比 OCl^- 快。自然界水中溴離子含量大都小於 $1.0 \text{ mg}/\ell$ ，由文獻中也一直視為 THMs 生成的重要影響前質之一；而 Br^- 含量主要影響 THMs 之生成速率與分佈，尤其是含溴 THMs 部份 (Brominated THMs) [1]。

已知 PH 值下， HOBr 解離速率約為 HOCl 的 1/10 (Cooper & Zike, 1982) [4]：



當 PH = 8.7 時，[HOBr] = [OBr⁻]，PH 值增加，[OBr⁻] 亦增加，其中 HOBr 取代能力 (Substitution Capabilities) 大於 HOCl，而溴化物的存在也增加了氯消耗氧化速率。Minear & Bird (1980) [5] 以腐植酸 1 mg/l，加氯量 5 mg/l，PH = 7，20°C，Br⁻ 濃度 = 0.04 ~ 4.0 mg/l，反應時間 96 小時，結果對於無溴離子存在之原水其生成之 THMs 濃度為 179 μg/l，含 4 mg/l Br⁻ 之原水其 THMs 濃度竟高達 417 μg/l。綜合以上所述與近年來文獻報告，作者提出 THMs 之簡易生成流程整理於 (圖一)。

上述有關影響 THMs 生成之因子衆多，若能考慮以一反應動力或經驗模式來描述在已知操作條件之實驗結果，即可有效地預測不同水質下自來水 THMs 之濃度。文獻 [6]



圖一 本研究假設之 THMs 生成流程與相關化學反應式

(1984)、Urano et al (1983) [7] 等考慮各種可能影響因子，提出不同經驗或動力模式描述 THMs 的生成變化。

三、實驗材料、方法

(一) 使用藥品與材料

本試驗使用主要藥劑與材料(1)腐植酸粉末(日本東京化成製品)，(2)次氯酸鈉溶液(日本 Wako 化學公司製)，(3)溴化鉀(Merck 標準品 25g)，(4)THMs 標準液(Supelco 公司製 1ml) (5)甲醇(和光一級)，(6)DPD 指示劑(日本東京化成標準品 25g)，(7)KHP(Merck, TOC 標準品)，(8)無機性緩衝劑系列(Merck 試藥級)，(9)反應瓶(50ml，具 TEF 封蓋與鋁環)，(10)封蓋槍(Crimper, Supelco 公司製)，(11)各式微量注射針(1 μ ~ 200 μ l Syringes, Hamilton 公司製)，(12)高純度氮氣(99.9%以上純度，台灣製)。

(二) 實驗設備：

Purge & Trap 沖提儀(Tekmar LSC-2 型)、氣體層析儀(GC, PE 公司 Sigma 3B 型)、積分儀(M-2 型, PE 公司製)、氣相分離管(3% SP-1000 on 100/120 Supelcoport 6' \times 2mm ID glass, Supelco 公司製)、恒溫箱(0 ~ 50°C, 台灣製)、PH 測計(PW9409 型)、離子層析儀(QIC 型, Dionex 公司製)、總有機碳分析儀(Beckman 915-B 型)。

(三) 實驗方法與步驟：

1. 去離子、有機物蒸餾水之製備：

以蒸餾後再經陰陽離子交換器與活性碳吸附塔程序製得的清水；最後再以高純度氮氣沖提處理 1 小時，使 THMs 含量低於 0.1 μ g/l 以下；以此純度之蒸餾水用於配製實驗所有藥劑之溶液。

2. 腐植酸前質分離純化：

稱 1 g 腐植酸粉末溶於 100ml 0.1N NaOH 溶液中，24 小時後，經標準濾紙(0.45 μ)過濾不溶解部份，溶解溶液稀釋成 1 公升，續用高純度氮氣沖提 15 分鐘後貯存於 4°C，並測定貯存液總有機碳量，即 NVTOT (non-volatilized)，一般 1mg/l 腐植酸 \approx 0.3 mg/l NVTOT。

3. 加氯反應試驗：

將預先配製好之腐植酸溶液(NVTOT, PH, Br⁻, Temp)置於 50ml 反應

瓶中，緩衝液加入容積為 1ml/100ml，蓋上橡皮蓋後，以 TEF (tetrafluoroethylene) 密封，繼之以微量注射針注入定量配製妥的次氯酸鈉，並扣上鋁環蓋確保完全密閉，置於恆溫箱中定溫反應，餘氯濃度以 DPD 法測定。

4. 分析方法：

於預定時間下，以微量注射針定量抽出反應瓶內溶液，水樣量由 20 μl ~ 150 μl ，將之瞬間注入沖提器水樣收集入口，同時啟動開關，此時整套氣相層析儀系統已進入全自動操作分析狀態。

而沖提器操作條件為：Purge time = 8 分鐘，Desorb preheat temp = 100°C，Desorb temp = 150°C，Desorb time = 3 分鐘，Bake temp = 225°C，Bake time = 6 分鐘，Ready temp = 30°C。氣相層析儀器操作條件為：Inlet temp = 180°C，ECD detector temp = 300°C，氮氣流量 = 50 ml/分，Oven initial temp = 50°C，Final temp = 125°C，Initial time = 4 分，Temp Rate = 20°C/分，Final time = 10 分。積分儀操作條件：SS = 908，PW = 5，BL = 5，TP = 60。

四、結果與討論

(一) 台灣省各地區原水之水質調查：

針對三鹵甲烷類 (THMs) 化合物生成機構的二個主要影響因子 (TOC, Br⁻)，本研究首先進行全省各地區水廠原水中含量之調查分析，結果見 (表一)，顯示當時各水廠原水中總有機量 (TOC) 分佈由 0.8 mg/l ~ 10 mg/l，溴離子 (Br⁻) 含量 0.01 ~ 0.46 mg/l。上述結果提供了研究台灣地區三鹵甲烷生成機構之背景資料。

(二) THMs 生成動力試驗：

1. 餘氯消耗動力試驗：

由文獻中可知，影響餘氯消耗氧化速率的因子主要為 PH 值與溴化物 (Br⁻) 含量，在一定溫度下，作者 (文獻 [6]) 提出氯反應消耗呈一次遞減，並修正為

表一 台灣省各地區水廠原水之水質調查 (TOC, Br⁻)

水廠名稱	TOC (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)
鳳山	4	0.17
烏山頭	3.6	0.04
南港	2.3	0.13
港西	4.0	0.28
瑞山	10	0.46
潭頂	3.6	0.13
板新	2.5	0.04
鹿湖	5.2	0.07
石門	3.3	0.01
新營	5.0	0.04
港西	4.3	0.37
新山	3.0	0.33
浦雅	5.3	0.01
新營	5	0.26
六港	2.3	0.01
美濃	2.4	0.17
新營	5.3	-
鐵線山	0.8 ~ 3.5	0.01 ~ 0.05

* 採樣時間：74.6 ~ 74.7

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = -K^* \cdot [Cl_2] \cdot [NVTOC] \quad \text{----- (1)}$$

積分(1)式可得：

$$\ln \frac{[Cl_2]}{[Cl_2]_0} = -K^* \cdot [NVTOC] \cdot t \quad \text{----- (2)}$$

任何反應時間下餘氯量為：

$$[Cl_2]_t = [Cl_2]_0 \cdot e^{-K^* \cdot [NVTOC] \cdot t} \quad \text{----- (3)}$$

$[Cl_2]_0$ ：加氯量 (mg/l)

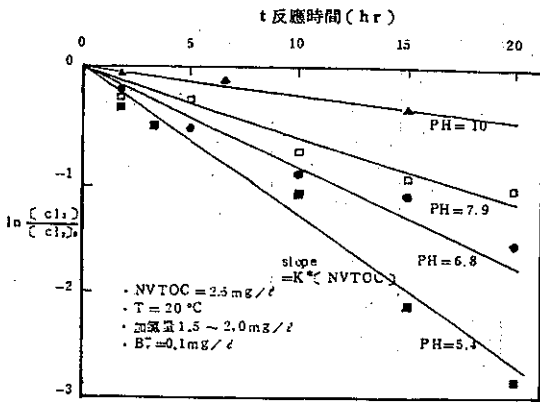
$[Cl_2]_t$ ：t 時間下餘氯量 (mg/l)

NVTOC：非揮發總有機碳 (mg/l)

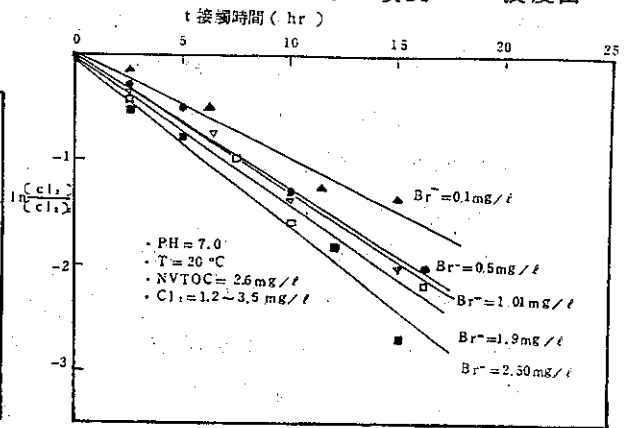
t：反應時間 (hr)

K^* ：氯消耗速率常數 (l/mg·hr)

而(2)式中氯消耗速率常數 (K^*) 可以 $\ln \frac{[Cl_2]}{[Cl_2]_0}$ 對 t 作圖的斜率求得。本試驗結果見 (圖二與圖三)；PH 降低，此時氯消耗速率隨直線斜率提高而增大 (圖二)，而溴離子 (Br^-) 含量提高也具同樣趨勢，顯示 Br^- 含量的增加確有增加氯消耗速率，增加比例 30% ~ 50%。而且結果也證實餘氯消耗反應呈現一階遞減反應，此與 Trussell & Umphres (1978) [2] 提出結果相吻合，但本試驗結果也同時以 NVTOC 修正代替原速率反應式中的 TOC 表示。至於氯消耗速率常數 (K^*) 可由 (圖二與圖三) 斜率求出見 (表二)，顯示在固定 Br^- 含量為 0.1mg/l，PH 值由 5.4 增到 10.0 時，氯消耗速率降低， K^* 值由 5.3×10^{-2} 降到 0.92×10^{-2} ；另外固定 PH 值 = 7.0 時，改變 Br^- 濃度由



圖二 pH 值對氯消耗速率之影響



圖三 溴離子含量對氯消耗速率之影響

0.1mg/l 提升到 1.9mg/l，結果氯消耗速率隨之增加， K^* 值由 3.65×10^{-2} 提高到 5.48×10^{-2} ；若同時考慮反應系統中 PH 值與溴離子 (Br^-) 兩項因子時，由 (表二) K^* 值與操作條件，經多元線性迴歸結果，求得經驗公式如下：

$$K^* = 0.108 - 0.00998 \cdot (PH) + 0.0032 (Br^-), R = 0.82 \text{ --- (4)}$$

表二 餘氯消耗速率常數 (K^*) 之計算

操作條件 實驗項目	PH	Br^- (mg/l)	氯消耗速率常數 K^* (l/mg·hr)
PH 值對氯消耗速率之影響	5.4	0.1	5.3×10^{-2} , (R=0.98)*
	6.8	0.1	3.3×10^{-2} , (R=0.91)
	7.9	0.1	2.2×10^{-2} , (R=0.94)
	10.0	0.1	0.92×10^{-2} , (R=0.96)
Br^- 對氯消耗速率之影響	7.0	0.1	3.65×10^{-2} , (R=0.97)
	7.0	0.5	4.38×10^{-2} , (R=0.99)
	7.0	1.01	4.41×10^{-2} , (R=0.98)
	7.0	1.9	4.8×10^{-2} , (R=0.97)
	7.0	4.81	5.48×10^{-2} , (R=0.93)

*括弧內為 (圖二與圖三) 各操作條件下直線迴歸的相關係數。

2. 反應時間對 THMs 生成之效應：

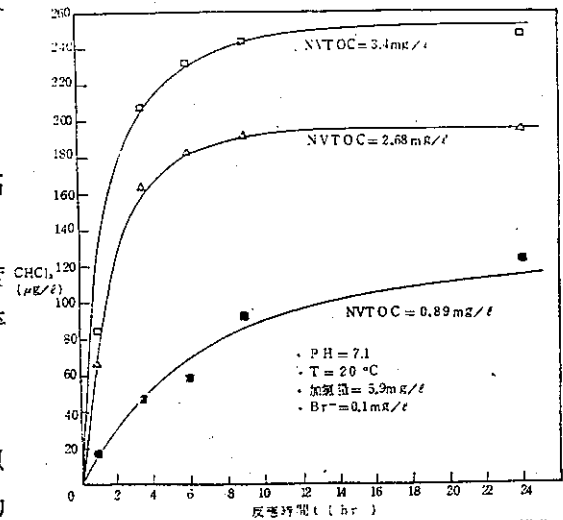
本試驗結果見 (圖四、五、六)，包含 $CHCl_3$ 、 $CHCl_2Br$ 、 $CHClBr_2$ 等 3 種生成狀況，其中 $CHBr_3$ 因 Br^- 含量較低 (0.1mg/l)，根據試驗操作之結果並無偵測出。由 (圖四) 顯示 $CHCl_3$ 在 $Br^- = 0.1mg/l$ 濃度下，隨反應時間增加而生成量亦增加，但至反應時間接近 12 小時，反應已趨平衡； $CHCl_2Br$ (圖五) 與 $CHClBr_2$ (圖六) 亦有同樣的現象，顯示 THMs 生成增加速率隨反應時間漸增而漸減。另外在同樣反應時間下， $CHCl_3$ (圖四) 與 $CHCl_2Br$ (圖五) 生成量隨 NVTOC 增加而增加，而 $CHClBr_2$ (圖六) 於 NVTOC 大於 2.68 mg/l 以上時，其生成量反而減少。

3. 溴離子濃度對 THMs 生成分佈之效應：

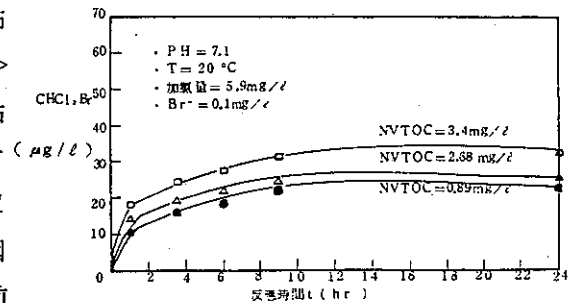
溴化物影響 THMs 生成速率與分佈，尤其是含溴的 THMs；因此本試驗配製

Br⁻濃度由 0 ~ 5 mg/l，進行加氯反應生成 THMs 試驗，結果見 (圖七)，明顯看出 4 種 THMs 的分佈關係；CHCl₃ 隨 Br⁻濃度增加而呈曲線遞減，CHCl₂Br、CHClBr₂ 則呈現增加到高峯後再遞減，CHBr₃ 則一直遞增，而 TTHM (Total THMs) 則隨 Br⁻濃度增加而增加，但增加速率漸減並趨於平緩。此結果與 Oliver et al (1979) [9] 試驗結果趨勢相吻合。

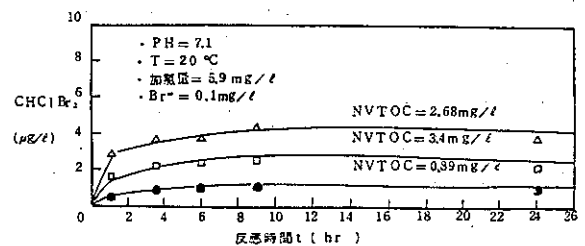
並可明顯看出 Br⁻ < 0.5 mg/l 以下時，由 THMs 生成分佈量可知含溴的 THMs 之生成速率次序為 CHCl₂Br > CHClBr₂ > CHBr₃，此假設與 Symons et al (1975) [10] 所發現 THMs 分佈指出含溴 THMs 生成速率為 CHCl₂Br > CHClBr₂ > CHBr₃ 吻合，而 CHCl₃ 佔 TTHMs 40% ~ 76% 的原因，乃因為有足夠有效的 (excess availability) CHCl₃ 前質與相當高的生成速率使然；因此 Br⁻ < 0.5 mg/l，倘若有足夠的前質與反應時間下，THMs 的分佈量為：CHCl₃ > CHCl₂Br > CHClBr₂ > CHBr₃。隨著 Br⁻繼續增加，HOBr 亦增加，HOBr 取代能力大於 HOCl (Rook, 1979)，而且 HOBr 較 HOCl 更易於形成含溴 THMs (Morris, 1975)，因此 Br⁻ = 0.5 ~ 1.0 mg/l 區間成為 THMs 生成分佈轉變期；至 Br⁻ 大於 1.0 mg/l 以上時，很明顯地 THMs 分佈已轉變成：CHBr₃ > CHClBr₂ >



圖四 各種腐植酸含量於不同反應時間下CHCl₃生成量變化



圖五 各種腐植酸含量於不同反應時間下CHCl₂Br生成量變化



圖六 各種腐植酸含量於不同反應時間下CHClBr₂生成量變化

$\text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHCl}_3$ ，此時以鹵仿生成機構而言，溴化物的氧化效應已較氯明顯，因此平均速率常數轉變成 $\text{CHBr}_3 > \text{CHClBr}_2 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHCl}_3$ ；此相同的結果也曾被 Gould 等人所證實 [11]。

4. 非揮發性有機物（腐植酸）濃度對

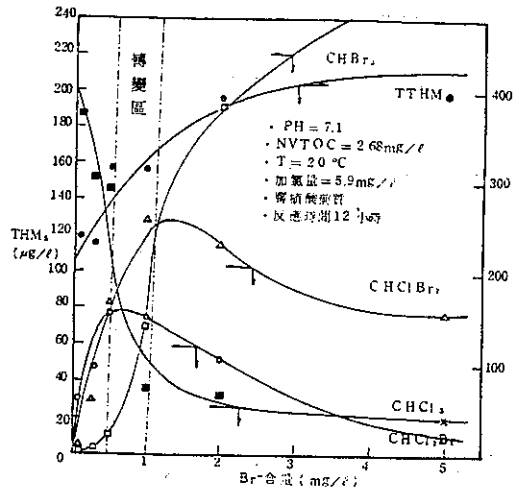
THMs 生成之效應：

本試驗分別進行 2 種不同 Br^- 濃度

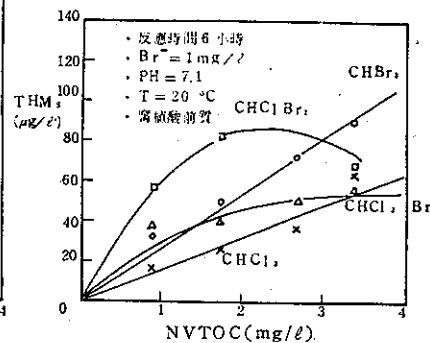
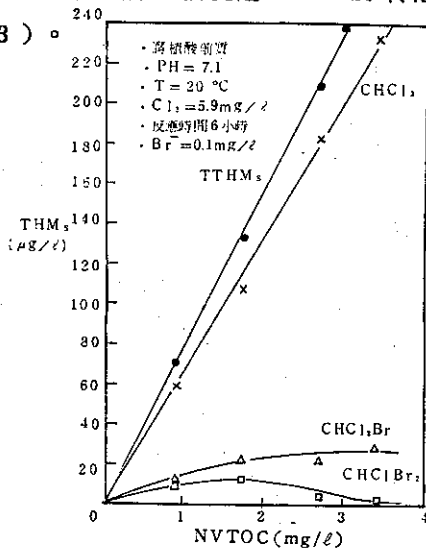
下結果比較，見（圖八）；當 $\text{Br}^- =$

$0.1 \text{ mg}/\ell$ 時，THMs 分佈大小依序為 $\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHClBr}_2 > \text{CHBr}_3$ ，

而 CHCl_3 、 CHCl_2Br 與 TTHMs 隨 NVTOC 增加而增加， CHClBr_2 生成量則當 $\text{NVTOC} > 2 \text{ mg}/\ell$ 以上時，即有減少趨勢，此與（圖六）結果相符合。同樣當 $\text{Br}^- = 1 \text{ mg}/\ell$ 含溴 THMs 生成量明顯高出 CHCl_3 ，此趨勢與圖七結果相符合，而 CHClBr_2 與 CHCl_2Br 生成量則隨 NVTOC 增加逐漸有減少現象，此乃由於 Br^- 大於 $1.0 \text{ mg}/\ell$ 以上時，溴仿生成速率大增，致使在同加氯量下，隨 NVTOC 增加，將使得 CHBr_3 生成優勢更大於 CHClBr_2 ， CHCl_2Br ，致使系統內含溴 THMs 中 CHCl_2Br 與 CHClBr_2 相對分佈比例反而減少之故；而 CHCl_3 仍繼續增加，理由乃前質濃度增加將加強促進 HOCl 的氧化活性（Oxidative activity）（Gould et al, 1983）。



圖七 溴離子 (Br^-) 濃度對 THMs 生成與分佈之影響



圖八 非揮發性腐植酸含量對 THMs 生成分佈之影響

5. PH 值對 THMs 生成之效應：

試驗結果見（圖九），顯示 PH 由 4.0 增到 8.0，四種 THMs 皆隨之增加。此乃由於腐植酸分子受 PH 值提高，導致電荷密度與巨觀分子排列改變，COOH 與 R-OH 官能基解離並與其他官能基活性（reactivity）增加之故，另外在高 PH 值下，甲基酮官能基上速率控制烯化階段（rate-determining enolization step）促使 THMs 生成速率提高 [12]。此外，高 PH 時，可提高水解率（hydrolysis rate）進而增加 THMs 生成量 [2]。而（圖九）顯示 4 種 THMs 在一般 PH 值範圍下，其反應生成之統計迴歸直線外插延長交於 PH = 1.43 ~ 3.18 之間（相關係數皆在 0.87 以上），取平均值約為 2.3，此與 Urano et al 等人 [7] 以腐植酸前質研究 TTHM 之生成結果，PH 值外插交於 2.8 處相似，同時（文獻 [7]）首先將（PH-2.8）以修正因子應用於經驗模式中，本文最後在模式建立中，也同樣將 PH 的修正因子（PH-2.3）列入模式。

6. 實驗參數對溴合併因子之效應：

由於 THMs 主要由 CHCl_3 與 3 種含溴 THMs（Brominated THMs）組成，為能更進一步了解 THMs 生成機構，本文並以「溴結合因子」（bromide incorporation factor）（Gould et al, 1983）觀念，用以輔助解釋腐植酸加氯反應生成之含溴 THMs 的生成機構，並以 n 值表示如下：

$$n = \frac{\sum N [\text{CHCl}_{(3-N)}\text{Br}_N]}{\sum [\text{CHCl}_{(3-N)}\text{Br}_N]}$$

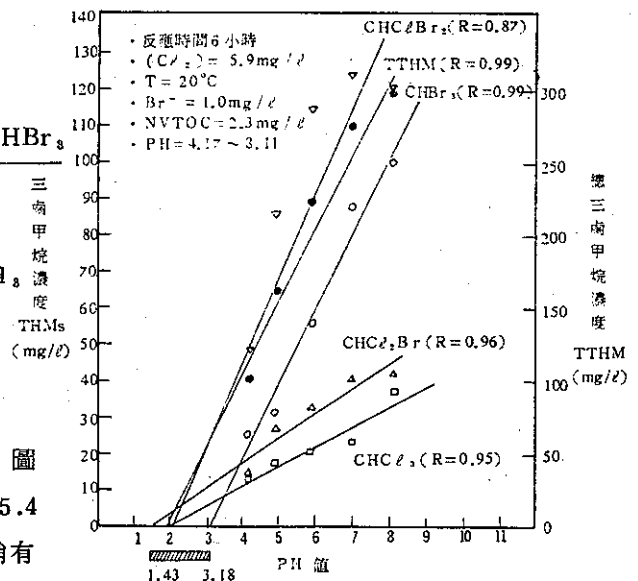
(n = 0 ~ 3)

$$= \frac{\text{CHCl}_2\text{Br} + 2 \cdot \text{CHClBr}_2 + 3\text{CHBr}_3}{\text{TTHM}}$$

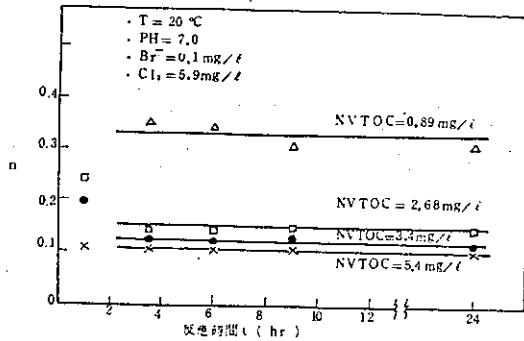
符號表示：

- N = 0 : $\text{CHCl}_{(3-N)}\text{Br}_N = \text{CHCl}_3$
- N = 1 : CHCl_2Br
- N = 2 : CHClBr_2
- N = 3 : CHBr_3

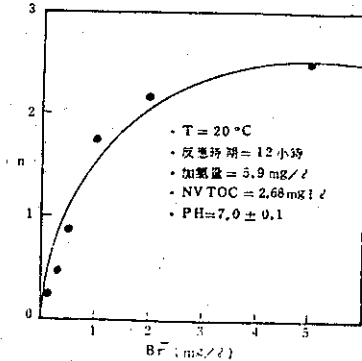
試驗結果見（圖十至圖十三），由（圖十）可知當 NVTOC = 0.89 mg/l ~ 5.4 mg/l 間，除最初 1 小時反應 n 值稍有變化外，之後 n 值並未受反應時間影響



圖九 pH 值對 THMs 生成量之影響

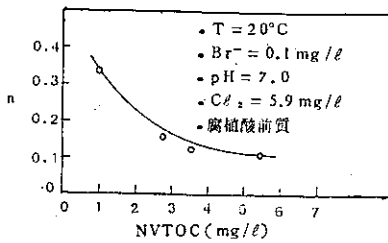


圖十 反應時間對 n 值之影響

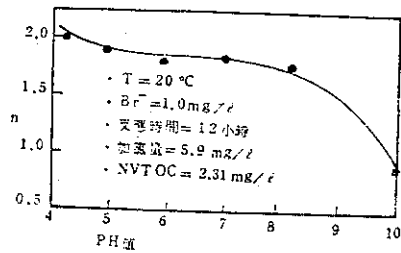


圖十一 溴離子濃度對 n 值之影響

顯示不同反應時間下，THMs 的分佈比例變化不大。因此，時間對 THMs 的分佈機構影響效應可略。(圖十一)顯示 n 值隨溴離子濃度增加而提高，但增加漸減而趨平緩，此表示 Br^- 的增加確有促使含溴 THMs 生成量提高，而使 n 值增加，且 n 值變化趨勢完全與(圖七)的 TTHM 趨勢吻合。(圖十二)顯示當 NVTOC 濃度增高時，n 值有減少趨勢，表示前質的增加除使部份含溴 THMs 減少外，且有促進系統中 $HOC1$ 的氧化活性而使 $CHCl_3$ 生成量增加。(圖十三)顯示 PH 提高時，n 值有減小趨勢，表示 PH 增加確能使含溴 THM 有減少現象發生。相反地，PH 降低低到 4 以下時，n 值略增，此表示含溴 THMs 受 $HOBBr$ 於低 PH 值環境下取代能力因而提高而增加。



圖十二 NVTOC 值對 n 值之影響



圖十三 pH 值對 n 值之影響

(三) THMs 生成統計模式之建立：

由於 THMs 生成之機構非常複雜，至今尚未有一完整理論得以完全解析 THMs 生成之反應模式。由前面各種反應試驗結果，除能更進一步了解 THMs 生成機構的現象與影響因素之外，本研究繼之以實驗基本結果數據，採用統計非線性多元迴歸技術進行統計模式之建立。應變數包括： $CHCl_3$ 、 $CHCl_2Br$ 、 $CHClBr_2$ 、 $CHBr_3$ 與 TTHMs 等；而自變數則包括：PH、前質量 (NVTOC)、反應時間 (t)、餘氯量 [$(Cl_2)_r$]、溴離子量 (Br^-) 等；迴歸方式針對本省各地區水廠原水背景資料分成二種適用模式，一種為適用低濃度 Br^- ($< 0.1 \text{ mg/l}$) 之水質預測，另一種則為適

用高濃度 Br^- ($\geq 0.1 \text{ mg}/\ell$) 之水質預測。

1. 模式型式：

基本上參考作者(文獻[6])原先假設簡易模式，並藉本研究試驗結果，多考慮 PH 值與溴化物 (Br^-) 兩項因子，再延伸為修正型模式，今簡述如下：

(1) 簡易模式(文獻[6])：

$$\frac{d(\text{THMs})}{dt} = K \cdot [\text{NVTOC}]^m \cdot [\text{Cl}_2]^n \cdot t^p \quad \text{---(5)}$$

(5)式積分後整理成一般式，並假設 $[\text{THMs}]_{t=0} = 0$ (初始值)，即得

$$\text{THMs} = K_1 \cdot [\text{NVTOC}]^m \cdot [\text{Cl}_2]^n \cdot t^q \quad \text{---(6)}$$

(2) 修正模式：

$$\frac{d(\text{THMs})}{dt} = K \cdot [\text{PH}-2.3]^a \cdot [\text{NVTOC}]^m \cdot [\text{Cl}_2]^n \cdot [\text{Br}^-]^r \cdot (t)^p \quad \text{---(7)}$$

(7)式積分後整理如下式(8)：

$$\text{THMs} = K_1 \cdot [\text{PH}-2.3]^a \cdot [\text{NVTOC}]^m \cdot [\text{Cl}_2]^n \cdot [\text{Br}^-]^r \cdot (t)^b \quad \text{---(8)}$$

K：速率常數

K_1 ：常係數

(PH-2.3)：PH 修正因子(文獻[7])

p, q, m, n, r：無因次參數

NVTOC：非揮發性總有機碳

Br^- ：溴離子含量

$[\text{Cl}_2]_t$ ：不同時間餘氯量(依加氯量與(3)、(4)計算)

2. 迴歸結果：

將迴歸分析結果整理列於(表三)。

3. 統計模式應用上之限制：

由於本研究試驗係在實驗室定溫下完成，因此在實際應用上有其限制，茲簡要說明如下：

(1)應儘可能選用相關係數大於 0.8 者，以增加其可信度。

(2)操作條件適用範圍：反應時間12小時以內，非揮發性有機物(NVTOC)小於 $6.0 \text{ mg}/\ell$ ，PH 值 = 6.0 ~ 8.0，加氯量少於 $6.0 \text{ mg}/\ell$ ，水溫 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ，溴離子 (Br^-) $5.0 \text{ mg}/\ell$ 以下。

(3)水中需無顯著無機性還原物質(如： Fe^{+2} 、 Mn^{+2} 、 H_2S 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 等)

存在，避免餘氯消耗過高誤差；而且原水中無大量人為有機污染物存在（如：有機氮、碳氫化合物）或水源有嚴重污染者，避免生成THMs的有效有機前質（NVTOC）預測偏高等誤差。

表三 各種THMs生成經驗模式

THMs種類	模 式 內 容	相關係數 (R)	數據組數	使用限制 (Br ⁻ , mg/l)
CHCl ₃	• $CHCl_3 = 614 \cdot (NVTOC)^{0.094} (Cl_2)_t^{-1.09} \cdot (t)^{-0.144}$	0.52	14	Br ⁻ < 0.1
	• $CHCl_3 = 7.03 \cdot (PH - 2.3)^{1.36} (NVTOC)^{0.246} \cdot (Cl_2)_t^{0.516} \cdot (t)^{-0.057} \cdot (Br^-)^{-0.542}$	0.80	26	0.1 ≤ Br ⁻ < 5.0
CHCl ₂ Br	• $CHCl_2Br = 14.88 \cdot (NVTOC)^{0.216} \cdot (Cl_2)_t^{0.133} \cdot (t)^{0.225}$	0.91	14	Br ⁻ < 0.1
	• $CHCl_2Br = 0.956 \cdot (NVTOC)^{0.84} \cdot (Cl_2)_t^{1.98} \cdot (t)^{0.676}$	0.5	26	0.1 ≤ Br ⁻ < 5.0
CHClBr ₂	• $CHClBr_2 = 0.144 \cdot (NVTOC)^{1.23} \cdot (Cl_2)_t^{0.757} \cdot (t)^{0.515}$	0.81	14	Br ⁻ < 0.1
	• $CHClBr_2 = 0.774 \cdot (PH - 2.3)^{-0.355} \cdot (NVTOC)^{1.67} \cdot (Cl_2)_t^{1.78} \cdot (t)^{0.959} \cdot (Br^-)^{1.45}$	0.94	26	0.1 ≤ Br ⁻ < 5.0
CHBr ₃	• CHBr ₃ = 0	—	10	Br ⁻ < 0.1
	• $CHBr_3 = 0.262 \cdot (PH - 2.3)^{0.921} \cdot (NVTOC)^{0.35} \cdot (Cl_2)_t^{0.875} \cdot (t)^{-2.08} \cdot (Br^-)^{1.74}$	0.91	16	0.1 ≤ Br ⁻ < 5
TTHMs (總量)	• $TTHMs = 8.33 \cdot (NVTOC)^{1.05} \cdot (Cl_2)_t^{0.764} \cdot (t)^{0.748}$	0.98	14	Br ⁻ < 0.1
	• $TTHMs = 6.821 \cdot (PH - 2.3)^{0.679} \cdot (NVTOC)^{0.976} \cdot (Cl_2)_t^{0.499} \cdot (t)^{0.65} \cdot (Br^-)^{0.144}$	0.95	26	0.1 ≤ Br ⁻ < 5.0

(註) 單位：THMs : μg/l (包括CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂, CHBr₃, TTHMs)

NVTOC : mg/l

(Cl₂)_t : mg/l

Br⁻ : mg/l

t : hr

五、結 論

1. 一般自然水體中 Br^- 含量皆小於 $0.5\text{mg}/\ell$ ，所以 THMs 分佈比例依序為 $\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHClBr}_2 > \text{CHBr}_3$ ；而 Br^- 濃度 $0.5\text{mg}/\ell$ 至 $1.0\text{mg}/\ell$ 之間，為 THMs 分佈轉變區，直到 Br^- 濃度大於 $1.0\text{mg}/\ell$ 以上時，THMs 分佈比例則明顯轉變成 $\text{CHBr}_3 > \text{CHClBr}_2 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHCl}_3$ 。至於 TTHM 生成量則隨 Br^- 濃度增加而提高。
2. 在高 PH 值、加氯量及有機物量與低含 Br^- 濃度等操作下，可使 CHCl_3 生成量達最高，一般 PH 值（6~8）範圍下，PH 值提高，THMs 生成量也提高；但 PH 值大於 8.0 以上時， CHCl_3 生成量雖大量增加，但因 PH 值過高反而減低溴化物氧化效率與活性，致使含溴的 THMs 生成量減低。
3. 溴合併因子（n 值）可用來解釋 CHCl_3 與含溴 THMs 之生成機構，一般而言，n 值除反應時間之外，受 NVTOC、PH、 Br^- 等參數影響；試驗結果可知，NVTOC 與 PH 之增加，n 值將下降；另外 n 值隨溴離子濃度增加而提高；而 n 值之降低與提高，顯示含溴 THMs 比例的減少與增加。
4. 本研究試驗最佳之迴歸模式，為三鹵甲烷總生成量（TTHMs）模式，①當 $\text{Br}^- < 0.1\text{mg}/\ell$ ， $\text{TTHMs} = 8.33 \cdot (\text{NVTOC})^{1.06} (\text{Cl}_2)_t^{0.784} \cdot (t)^{0.748}$ ，（R 值 = 0.98）；②當 $0.1 \leq \text{Br}^- < 5\text{mg}/\ell$ ， $\text{TTHMs} = 6.821 \cdot (\text{PH} - 2.3)^{0.679} \cdot (\text{NVTOC})^{0.976} \cdot (\text{Cl}_2)_t^{0.499} \cdot (t)^{0.65} \cdot (\text{Br}^-)^{0.144}$ ，（R 值 = 0.95）。
5. 本研究建立之預測模式大都符合統計可信度，但選擇使用上須注意作者的說明與限制等。為應付未來本省即將制定的 THMs 標準限值，本預測模式可提供各水廠模擬各種水質操作狀況，預估可能生成量，並作為控制 THMs 達最佳化目的之參考。

六、誌 謝

本論文承蒙國科會編號 NSC 74 - 0401 - E002 - 001 之研究計劃贊助，始得順利完成，在此謹致由衷之謝忱。

七、參考文獻

1. William & Rod & Margarete "Bromide-Oxidant Interactions and THM Formation : A Literature Review", J. AWWA, PP. 116, 1985
2. Trussell & Umphres "The Formation of Trihalomethanes", J. AWWA, PP 604, 1978
3. Tolley & Carpenter "A Review of the Chemistry and Environmental Fate of Reactive Oxidant Species in Chlorinated water", Water Chlorination, Environment Impact and Health Effects, vol4, 1983
4. Cooper et al, "Quantitative Effects of Bromine on the Formation and Distribution of Trihalomethanes in Groundwater with High Organic Contents", Water chlorination, vol4, 1983
5. Minear & Bird "Trihalomethanes : Impact of Bromide Ior concentration on yield, Species Distribution, Rate of Formation and Influence of other variables", Water Chlorination , vol 3, 1980
6. 蔣本基、樓基中 "水力改良對加氯池中三鹵甲烷生成量之影響"，中華民國第一屆給水技術研討會論文集，1984。
7. Urano & Wada & Takemasa "Empirical Rate Equation For THMs Formation with Chlorination of Humic substances in Water" Water Reserach, vol 17, PP. 1797, 1983
8. Luong & Peters & Perry "Influence of Bromide and Ammonia Upon the Formation of THMs Under Water-Treatment Conditions", Environ. Sci & Tech., vol 16, 1982
9. Oliver & Lawrence "Haloforms in Drinking Water : A study of Precursors and Precursor Removal", J. AWWA, P.161, 1979
10. Symons et al., "National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics", J. AWWA, PP 634, 1975
11. Gould & Fitchhorn & Urheim "Formation of Brominated THMs:EXTent and Kinetics", Water chlorination, Environmental Impact and Health Effects, vol4, 1983
12. Glasev & Edzwald "Coagulation and Direct Filtration of Humic Substances with polyethylenimine", Environ. Sci & Tech vol3, 1979