

腐植酸氯化反應生成機制之研究

樓基中* 蔣本基**

摘要

一般在自來水水源中最常發現的有機前質為腐植酸 (Humic Acid) 及腐植質 (Humic Substances)，由國內調查報告顯示，腐植酸含量確實為河川表面水體中主要的有機質成分之一。而腐植酸經水解反應後主要的有機物成分為碳水化合物、蛋白質類物質、木質素衍生物與脂肪族化合物等，若以本身所包含的官能基組成也相當複雜，除了主體的芳香族環狀結構外，還包括：氫氧烷基、羥基、羧基、酚與醌基等官能基。上述的不飽和官能基，易與氯消毒劑進行反應，生成計多含氯有機污染物，更增加了飲用水中微量毒性物質的潛在危機。

本研究使用Fractogel TSK 膠粒體管柱分離純化河川表面水中大分子腐植酸，並由一系列檢定試驗定性分析。在第一階段試驗中，首先以腐植酸溶液進行分批式加氯實驗，探討不同加氯量、有機酸濃度與反應時間等條件下，各種揮發性有機物生成的情形；結果顯示三鹵甲烷 (THMs) 與1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane) 的生成量最為明顯。第二階段以河川表面原水，配合實驗室淨水模型廠進行連續渾水加氯操作方式，並於單元出水採樣，使用氣相層析質譜儀 (GC/MS-DS) 分析鑑定部份非揮發性含氯生成產物；結果顯示，各單元出水之三鹵甲烷濃度與入流原水中腐植酸濃度成正比增加，同時在單元出水中鑑定出二氯乙配 (DCAA) 與三氯乙酸 (TCAA) 等非揮發性有機物 (鑑定純度=600~723) 之存在，這些結果之顯現，可以作為飲用水中有機前質氯化反應之生成機制提出更進一步之證實與解釋。

* 工研院化工所污染防治組研究員

** 台灣大學環境工程研究所教授

一、前言

飲用水中微量有機物污染物的主要來源，主要係來自天然水體中、都市污水、工業廢水中所排出的有機物，或經自來水淨水程序處理單元轉化所產生。如飲用水中的含氯有機毒性物質，大半是由自來水廠原水中的有機物與氯反應所生成。近年來分析儀器的發展迅速，使得環境中微量有機物分析與鑑定技術有顯著的突破，尤其是對飲用水中微量毒性有機物之檢測，更有不可忽視的功勞，此事實可由飲用水標準管制水質項目的沿革窺其端倪。

在自然水體或飲用水源水中最常見的有機物為腐植酸(Humic ACid)及腐植質(Humic Substances)，而且腐植質對自然水體的系統影響相當大，其重要性有(1)腐植質在水體中的含量常在1 mg/l TOC以上。(2)腐植質的離子交換能力大，而且形成錯合物的種類多且複雜，常成為水中的毒性物質或微量有機物。(3)腐植質常成為水中許多毒性物質、微量有機物或不溶性水中物質的傳遞媒藉。(4)腐植質易與氯反應易生成含氯的有機物，將對人體造成危害。F. Gadel at al曾利用GC/MS 分離定出腐植酸經水解反應後生成之有機物，主要的成分為碳水化合物(Carbohydrates)、N-acetylaminosugars、蛋白質類物質(Proteinaceous materials)、木質衍生物(lignin derivatives)、化合物(Phthalates compounds)和脂肪族化合物(Aliphatic compounds)。此外，其本身所含有的官能基也相當複雜，除了主體的芳香族環狀結構外，還包括了氫氧烷基(R-OH)、羰基(Carbonyl group)、羧基(Carboxyl group)、酚(Phenols)、醌基(Quinoid group)等官能基，腐植酸化合物實在相當複雜。而且最值得我們注意的是，上述的不飽和官能基，易與鹵化物行替代、加成等反應，造成許多飲用水中微量的含鹵素毒性物質，更增加了飲用水中微量毒性物質生成的潛在危機。

基於此，本研究將探討河川中腐植酸氯化反應生成含氯產物之情形為主。首先由表面水源中分離鑑定出普遍存在之腐植酸，繼之藉實驗室分批恆溫反應試驗與淨水模型廠(pilot plant)單元操作試驗結果，以進一步了解三鹵甲烷生成機制與影響效應。

二、研究方法

(一)河川表面水中腐植酸檢定與模擬測試

綜合參考文獻(Snoeyink, 1980 & Christman, 1981)中分離土壤與水體中腐植質的過程，並經本研究修正整理列於(文獻1)，可用於分離濃縮河川表面水中大分子腐植

質與商用腐植酸純化等技術，由上述萃取分離過程濃縮之腐植酸，利用膠粒體浸透層析管柱技術（管柱大小為：直徑3公分，長150公分；材質為耐壓玻璃），以商用膠粒體與既定分子量的標準品於管柱出口連續自動收集並測定UV（波長254 nm 與280 nm）與TOC（總有機碳）項目之標準關係曲線，由此曲線即可估計出管柱流出的每個分離有機基群的分子量大小，如此即可得出高分子有機酸的分子量分佈狀況。

1.紅外線光譜：將有機物冷凍乾燥後，以MITACHI 270-30型紅外線光譜儀測定比較。

由光譜吸收所在位置，可判別化合物某些特殊的官能基組合與簡易結構。

2.元素分析儀：同樣將冷凍乾燥後之有機物粉末，使用Perkin-Elmer 240 C 型元素分析儀測定比較所含碳(C)、氫(H)、氮(N)等重量百分比。

3.氣相層析圖：比較河川中與人工純化的腐植酸之相似性。

(二)分批式恒溫氯化反應試驗

本試驗將以河川中腐植酸與其他有機酸，以人工配製方式，進行分批式加氯試驗與比較，針對揮發性三鹵甲烷與其他揮發性含氯有機化合物等進行分析測定，其加氯量、有機酸濃度、採樣時間及分析項目、氣相層析圖等見表一與圖一所示。（其他詳細GC圖可參考文獻2）。

表一 揮發性有機物生成實驗之實驗變數與分析項目

有機酸種類	有機酸濃度	加氯量	採樣時間	分析項目	分析儀器
• 腐植酸	5	2	1	• Vinyl Chloride	• GC
• 對-羥基苯甲酸	10	5	3	• 1.1.-Dichloroethylene	• GPC
• 4-羥-3-甲氧基苯甲酸	15	10	6	• 1.2.-Dichloroethane	• 餘氯計
• 4-羥-3-甲氧基肉桂酸	mg/l	20	12	• 1.1.1.-Trichloroethane	• 反應溫度20℃
• 丙酮		150	24	• Carbon tetrachloride	
• 間-苯二酚		mg/l	72	• Trichloroethylene	
			hrs	• 1.4.-Dichlorobenzene	
				• THMs	
				• Cl ₂	
				• Humic Acids	

(三)實驗室淨水模型廠加氯單操試驗

模擬本省目前一般傳統式淨水廠各單元（包括：進水快混池、慢混池、沉澱池與過濾池）功能而設計成實驗室規模之模型廠，操作時前加氯於混凝池入口。

依模型廠單元流程，前加氯於混凝池入口，操作流程見（圖二）。相關操作變數為：原水入流流量為250 ml/分，硫酸鋁加藥量為60mg/l，前加氯量為5.0 mg/l至20 mg/l，人工合成原水非揮發性有機碳濃度=2.6 mg/l~9.0 mg/l，河川表面原水非揮發性有機碳濃度=1.33 mg/l~5.83 mg/l，pH值控制於6.6 至7.0 之間。其計劃採樣分析表如下（表二）所示。

(四)淨水模型廠單元出流水非揮發性含氯有機物之GC-MS 鑑定

收集混凝單元出流水大約400 ml水樣，以濾紙預前過濾（減少萃取干擾），過濾液置於分液漏斗中，以鹽酸調pH=1.0，加入100 ml乙醚萃取（2次），收集溶劑萃取部份，萃取液並以0.45 μ 濾紙（溶劑專用）過濾，同時加入少許無水硫酸鈉去除殘餘水分，如此再以真空濃縮至5 ml左右，加入幾滴醚化重氮甲烷(Etheral diazomethane)，使有機物甲基化(Methylation)，利於氣相層析儀分離，最後再使用高純度氮氣濃縮到0.2~0.5 ml，如此即可注入GC-MS 分析，而GC-MS 條件如下：

使用Finnigan ITD 700型與TSQ 46C 型質譜儀，分離管柱為30 m SPB-5 Capillary Fused Silica Column 與15 m SE-54 Capillary Column。氣相層析儀條件分別為：40°C (4 min)-150°C (20°C, RATE)-250°C (30°C, RATE)與40°C (8 min)-80°C (12°C, RATE)-230°C (20°C, RATE)。

三、結果與討論

(一)腐植酸特性檢定結果

1.分子量分佈測定

本研究使用Fractogel TSK Gel (HW-50) 膠粒體與分子量流出率定試驗。實驗中將本研究選用之河川表面原水與分離純化之商用腐植酸，進行分子量分佈測定，結果見（圖三），顯示該二種大分子腐植酸其分子量範圍大約分佈在200~50000間，主要部份分佈在分子量為5,000 以上；大致上可分成六大基群（以H字母表示），分子量25,000~50,000之間有機質以H-1 表示，分子量15,000~20,000者以H-2 表示，分子量8,000~10,000 者以H-3 表示，分子量40,000~60,000者以H-4 表示

表二 本研究淨水模型廠連續式渾水加氯單元操作試驗之水質分析計劃表

試驗組 #	原水特性	渾水加氯量	水質分析項目
1	人工合成原水 (NVTOC=2.6mg/l)	5.0	TOC, Cl ₂ , PM, UV ₂₅₄ , E. Coliform, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, molecular Weight Distribution, HATOC, THM, THM _{Term} THMFP, Br ⁻
2	人工合成原水 (NVTOC=3.23mg/l)	5.0	TOC, Cl ₂ , pH, UV ₂₅₄ , E. Coliform, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Molecular Weight Distribution, HATOC, THM, THM _{Term} THMFP, Br ⁻
3	人工合成原水 (NVTOC=5.6mg/l)	10.0	TOC, Cl ₂ , pH, UV ₂₅₄ , E. Coliform, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Molecular Weight Distribution, HATOC, THM, THM _{Term} THMFP, Br ⁻ , GC/MS
4	人工合成原水 (NVTOC=9.0mg/l)	10.0	TOC, Cl ₂ , pH, UV ₂₅₄ , E. Coliform, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Molecular Weight Distribution, HATOC, THM, THM _{Term} THMFP, Br ⁻ , GC/MS
5	河川表面原水 (NVTOC=2.96mg/l)	10.0	TOC, Cl ₂ , pH, UV ₂₅₄ , E. Coliform, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, CH ₃ COOH, Turbidity, CH ₃ COCH ₃ , C ₆ H ₃ OHCH ₃ COOH, C ₆ H ₃ OHCH ₃ OOHCOOH, HATOC, Molecular Weight Distribution, THM, THM _{Term} THMFP, Br ⁻
7	河川表面原水 (NVTOC=5.83mg/l)	20.0	TOC, Cl ₂ , pH, UV ₂₅₄ , E. Coliform, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, CH ₃ COOH, Turbidity, HATOC, THM, THM _{Term} THMFP, Br ⁻

，分子量2,500~3,500者以H-5 表示，分子量1,000 以下者以H-6 表示。

2. 其他檢定項目

由紅外線吸收光譜明顯看出河川表面原水中腐植酸與人工腐植酸等具有類似官能基組合，藉紅外線吸收頻率，分析其大致之組成官能基，主要以：-COOH，-OH，與芳香族等官能基較為重要。配合元素分析結果，純化後商用腐植酸其元素重量百

分比為：C含46.9%，H含3%，N含1.88%，此與河川中腐植酸元素重量百分比（C=42.5%，H=3.9%，N=2.01%）相似，顯示二者以有機組合結構近似。最後再以二種有機酸，經加氯反應後，其生成的揮發性有機物結果見（圖四），明顯看出經由化學反應產生的揮發性有機化合物相同，皆有8種，且皆以三鹵甲烷（如： CHCl_3 ， CHCl_2Br ， CHClBr_2 ， CHBr_3 ）含量比例最大且主要。

(二)分批式氯化反應試驗結果

1. 有機前質氯化反應生成三氯甲烷速率之研究

為了解選用之有機前質氯化反應成三氯甲烷機制，本試驗於同一操作條件下（ $\text{pH}=7$ ， $T=20^\circ\text{C}$ ，有機碳含量=5.0 mg/l，加氯量=20 mg/l）進行分批式恆溫試驗，並於不同反應時間連續測定反應物與生成物之濃度變化，以下即針對各組試驗結果，探討氯化反應生成三氯甲烷之機制。

將各種有機前質等反應物與生成物之變化對反應時間作圖，繪於（圖五）。明顯看出各有機反應物於同一操作條件下，迅速生成三氯甲烷，而間-苯二酚、4-羥-3-甲氧基肉桂酸、4-羥-3-甲氧基苯甲酸、對-羥基苯甲酸等有機物濃度亦於短時間內減少至 0 mg/l，顯示這些含氧碳化合物易被氯進行親電子性取代反應（Electrophilic Substitution Reaction）而致消失，但由於有機物連接芳核上官能基不同，致使反應生成三氯甲烷速率不同，各有機前質單位質量所生成三氯甲烷之速率大小依次為：

間-苯二酚 > 4-羥-3-甲氧基肉桂酸

≡ 4-羥-3-甲氧基苯甲酸 > 對-羥基苯甲酸 > 腐植酸

造成以上三氯甲烷生成速率快慢原因，乃來自於芳核上官能基活化(Activating)性質之強弱，例如：

$-\text{OH}$ (強) > $-\text{OCH}_3$ (中) > $-\text{CH}_3$ (弱)

至於去活化基，如： $-\text{NO}_2$ ， $-\text{COOH}$ ，因此由芳核上活化基理論，可解釋本試驗有機前質反應生成三氯甲烷速率不同之現象，其中以間-苯二酚具有2個羥基(-OH)活化基，活性最強，最易放出電子，故親電子性氯化反應生成三氯甲烷速率最快；另外腐植酸於結構上雖具有以上羥基苯甲酸與酚之特性，但由於分子結構呈現大分子

結合，使得氯化反應較不易進行，因此反應生成三氯甲烷速率減慢，而外圍結構上羧基之去活化基鍵結數目亦是導致氯化速率減慢之原因之一。另外由丙酮實驗結果顯示，同樣條件下，丙酮氯化反應極為緩慢(pH=7)，此現象與上述有機酸結果完全不同，主要原因乃受制於丙酮反應速率決定階段屬於鹼催化反應 (Base-catalyzed Reaction)，必需在高pH值下，反應速率尚可加速。

2. 三氯甲烷生成潛能產率試驗結果

由第一階段分批式氯化試驗結果已大致了解存在於本省水源中各種微量有機物氯化反應生成三氯甲烷之機制，為能有效比較各種有機化合物單位有機碳所含的三氯甲烷潛能產率值，以 $\frac{\text{THMFP}}{\text{TOC}}$ 表示。本試驗以超量加氯反應試驗結果依各有機前質所含的三氯甲烷生成潛能產率作圖，繪於(圖六)，顯示在一般水質條件(pH=7.0, T=20°C, Br⁻ < 0.1 mg/l)下，有機前質氯化反應生成三氯甲烷之潛能大小與分子量無明顯特定關係，本試驗所得產率大小依序為：

間- 苯二酚 > 4- 羥 -3- 甲氧基肉桂酸 >

4- 羥 -3- 甲氧基苯甲酸 > 對-羥基苯甲酸 > 腐植酸 > 丙酮

顯然地，各有機前質產率之大小與前項氯化反應機制結論相吻合，即產率大小與有機前質之種類、官能基有密切關係，含羥基苯甲酸與酚之潛能產率較乙醯基丙酮之潛能產率為高。河川表面原水中大分子腐植酸潛能產率平均值為0.53，與對-羥基苯甲酸的0.58較為接近，表示單位時間下二者有機酸氯化反應所生成的三氯甲烷增加量相近，因此大分子腐植酸氯化反應生成三氯甲烷確實可以小分子量之含羥基苯甲酸之反應機制描述。

3. 腐植酸氯化反應生成1,2-二氯乙烷

由於目前本省地區淨水廠水源中，已發現存在的微量有機物中，以腐植酸與丙酮之有機物濃度較為優勢。而丙酮有機前質由前述氯化反應機制與實驗結果，顯示在一般水質操作條件下，生成三氯甲烷速率遠小於腐植酸，因此系統中反應生成三氯甲烷，仍以腐植酸較佔優勢。以下即針對腐植酸氯化反應所生成的揮發性含氯有機物(除THMs外)進行測定，以1,2-二氯乙烷含量較為明顯。結果見(表三)，顯示1,2-二氯乙烷生成量隨反應時間遞減的情形，一般在反應後3小時皆有一尖峰值出現。

表三 腐植酸加氯反應生成之1,2- 二氯乙烷含量

加氯量 CHLORINE DOSE	時間 TIME (hrs)	腐植酸濃度 ($\mu\text{g/l}$)		
		5 mg/l	10 mg/l	15 mg/l
2	1	35.5	53.6	53.2
	3	55.0	57.5	58.5
	6	24.8	34.8	38.7
	12	18.7	28.8	30.7
	24	18.1	20.1	25.4
5	1	45.5	56.0	66.6
	3	64.4	69.0	70.1
	6	42.0	49.4	62.0
	12	38.5	35.7	40.1
	24	25.4	26.4	30.1
10	1	63.7	67.6	68.7
	3	65.1	79.9	79.8
	6	52.2	56.5	61.4
	12	38.2	30.8	42.8
	24	26.1	26.2	27.5
20	1	61.2	57.8	65.2
	3	69.3	85.2	88.5
	6	46.8	51.8	53.1
	12	40.3	42.0	39.5
	24	27.4	28.4	29.4

綜合以上的討論，我們發現有機物與氯反應生成的含氯有機物種類多，且反應相當複雜，不過我們已發現某些官能基組成對含氯有機物生成有相似的影響，目前我們以既存在水中的小分子量有機酸反應機制來推測近似大分子腐植酸之狀況，由於分析儀器技術的提升，對此有很大助益。Johnson 即曾指出腐植酸或黃酸等有機物經加氯反應後，其形成的非揮發性總鹵化有機物(TOX)是三鹵甲烷的3~11 倍以上，可見我們只觀察到全部鹵化有機物的部份而已。因此，對於整個有機物氯化的機制將進一步由實驗室模型廠試驗中探討。

(三)淨水模型廠渾水加氯連續式單元操作試驗結果

1.非揮發性含氯有機物生成測定

對於微量有機物之氯化反應與生成物之探討，本研究在分批式試驗結果中已指出大分子腐植酸氯化反應生成三氯甲烷可以含羥基苯甲酸之反應機制而近似描述。基於此，本研究配合模型廠渾水加氯操作試驗（人工合成原水 NVTOC=5.6 mg/l），同時於混凝池單元出水採樣，以氣相層析質譜分析鑑定腐植酸原水渾水操作之生成產物，以便為腐植酸氯化反應之反應生成機制提出更進一步之證實；試驗分析結果見（圖七），其生成非揮發性含氯有機物以三氯乙酸（鑑定純度=723）較為明顯，二氯乙酸含量較少見（圖八）與（表四）。由此，吾人可以確定腐植酸氯化反應所產生的二種含氯有機物（包括：三氯甲烷與三氯乙酸）結果而言，此與間- 苯二酚、4- 羥-3-甲氧基肉桂酸之氯化反應主要含氯生成物相吻合(Christman et al , 1980)。

表四 人工配製腐植酸原水加氯試驗出水之非揮發性含氯有機物鑑定結果
(Ether Extract Methyl Esters)

化合物(甲基化)	純度
$\text{CHCl}_2\text{-COOCH}_3$	<700
$\text{CCl}_3\text{-COOCH}_3$	723

2. 各單元對三氯甲烷生成之影響效應

本研究接下來討論當有機前質被單元程序去除的同時，系統所生成的三氯甲烷濃度變化，並探討相互之間影響關係與效應。由模型廠渾水加氯試驗結果，依單元氯甲烷最大值與三氯甲烷生成潛能值之比值，以 β 表示。此常數之求得

$$\beta = \frac{\text{THM}_{\text{Term}}}{\text{THMFP} \cdot (\text{Cl}_2)_0}$$
，可應用於量化特定原水進行模型廠淨水處理之過濾池出水生成之三氯甲烷濃度。

由(圖九)顯示以人工腐植酸原水與河川表面原水為試驗， $\frac{\text{THM}}{\text{THM}_{\text{Term}}}$ 比值分佈不受水中非揮發性有機碳濃度影響，此比值隨流經時間增加而趨近於0.21。此種簡化之關係有助於了解與估算淨水廠過濾清水中三氯甲烷生成濃度，因此三氯甲烷的生成與系統操作產生的三氯甲烷最大值有密切關係，而三氯甲烷最大值大小又與系統操作條件(如：加氯量，有機前質生成潛能值)有關，故本研究以各組入流原水試驗中

結果(包括：加氯量 $(\text{Cl}_2)_0$ ； $\frac{\text{THM}_{\text{Term}}}{\text{THMFP}}$)，整理出各組試驗之 $\frac{\text{THM}_{\text{Term}}}{\text{THMFP}}$ 與 $\frac{\text{THMFP}}{(\text{Cl}_2)_0}$ 等係數

，列於(表五)。結果顯示：以人工腐植酸原水非揮發性有機碳濃度 $= \frac{\text{THM}_{\text{Term}}}{\text{THMFP}}$

2.6 mg/l~9.0 mg/l，加氯量為5.0 mg~10 mg/l 等操作條件下，值由0.129 隨非揮發性有機碳濃度與加氯量增加而提升到0.298，顯示在同樣加氯量下，水中有機前質含量高有助於系統操作三氯甲烷最大值之提高，同理在水中有機前質濃度相狀

況下，提高加氯量將增加三氯甲烷最大值；若將 $\frac{\text{THM}_{\text{Term}}}{\text{THMFP}}$ 以單位加氯量表示，即 β 常數

，結果 β 值變化很小(介於0.0258~0.0298)，可取平均值0.0274視為一定值，顯

示以人工腐植原水進行渾水加氯操作試驗，其得出 β 值為0.0274。同樣以河川表面原水為試驗原水，非揮發性有機碳濃度為1.33 mg/l 至5.83 mg/l，加氯量為10 mg/l

至20 mg/l 等操作條件下， $\frac{\text{THM}}{\text{THM}_{\text{Term}}}$ 由0.186增到0.464，其系統三氯甲烷最大值仍受有機前質類與加氯量之影響，現以單位加氯量將 $\frac{\text{THM}}{\text{THM}_{\text{Term}}}$ 表示成 β 值，以一平均值，以一平均值0.0205表示為定值。

比較二種不同入流原水試驗所得三氯甲烷產率常數(β)，河川表面原水試驗所得 β 值(0.0205)較人工腐植酸原水試驗 β 值(0.0274)為低，二者差異距離不大，且不受入流原水非揮發性有機碳濃度變化影響而接近一定值，主要乃二種入流原水中，腐植有機質為系統中最佔優勢之三氯甲烷有機前質，但河川表面原水 β 值略低，此可由河川表面原水有機物成物鑑定等分析結果解釋，由於自然水體中除腐植質外，另外尚含有其他可生成三氯甲烷之有機前質(如：丙酮、4-羥-3-甲氧基苯甲酸、4-羥-3-甲氧基肉桂酸)與部份未發現的有機前質，這些微量有機前質將造成三氯甲烷生成潛能值較純腐植酸原水之生成潛能值

偏高，此使得 $\frac{\text{THM}_{\text{Term}}}{\text{THMFP}}$ 比值減少，而同樣在單位加氯量操作下之 $\frac{\text{THM}_{\text{Term}}}{\text{THMFP}}$ 值亦隨之降低，即 $\frac{\text{THM}_{\text{Term}}}{\text{THMFP}}$ 減小，故三氯甲烷產率常數較人工合成原水為低。

四、結 論

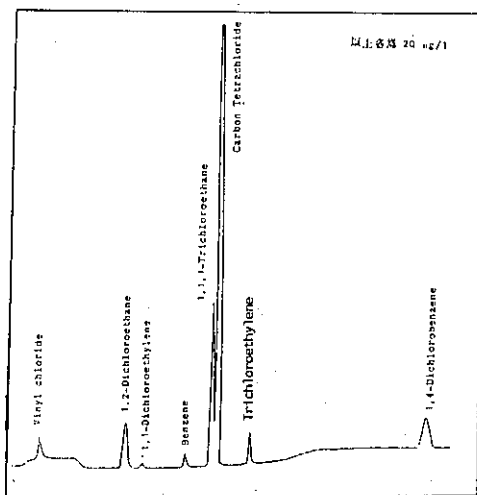
1. 河川表面水中大分子腐植酸THM 生成潛能產率平均值為0.53，與含羥基苯甲酸化合物較為接近，一般水廠水處理操作條件下，腐植酸氯化反應可以含羥基苯甲酸之反應機制近似描述。
2. 腐植酸氯化反應生成物種類多且相當複雜，主要的揮發性含氯有機物為三鹵甲烷(THM)與1,2-二氯乙烷；而非揮發性的含氯有機物則以三氯乙酸(TCAA)與二氯乙酸(DCAA)為主。這些生成物可進一步驗證腐植酸的生成機制。
3. 河川表面原水進行渾水加氯單元操作試驗，各單元出水三氯甲烷生成濃度隨流程經時間

加長而逐漸增加，最後趨 $\frac{\text{THM}}{\text{THM}_{\text{Term}}}$ 比值亦趨近於一定值0.2。而三鹵甲烷產率常數，以 β

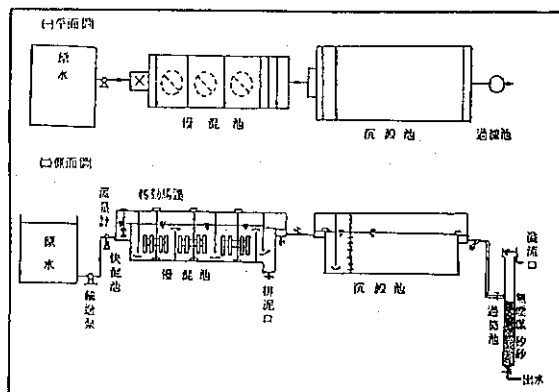
表示，可應用於量化淨水廠渾水加氯操作所生成之三氯甲烷濃度，試驗結果所得河川表面原 B 平均值為0.0205，此值受水中存在有機前質種類與含量等因素影響。

五、參考文獻

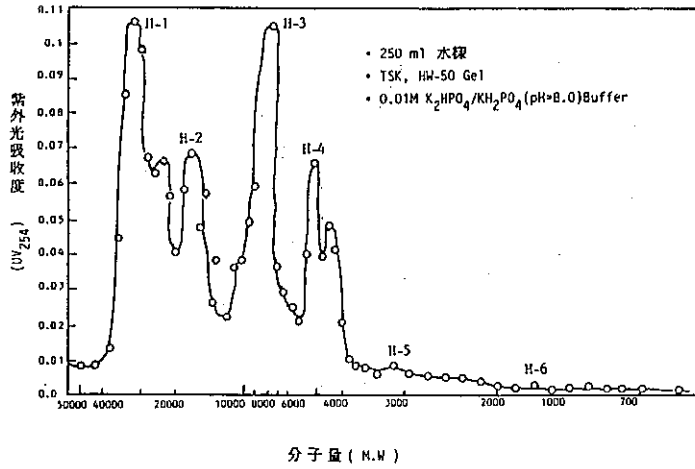
1. 蔣本基，樓基中，改變前加氯位置對淨水廠三鹵甲烷生成量影響之研究，台大環工所報告NO.140，民國75年。
2. 蔣本基，樓基中，孫 昀，自來水中含氯有機物之生成與控制研究(I)，台大環工所報告NO.148，民國76年。
3. 蔣本基，陳小玲，洪崇軒，自來水中含氯有機物之生成與控制研究(II)，台大環工所報告，民國77年。
4. Morrison R.T., and R.N. Boyd., Organic Chemistry, Fourth Edition, 1983.
5. Christman, R.F., et ad., Chlorination of Aquatic Humic Snbstances, National Technical Information Service, 81(1981)
6. Johnson, J. Donald, et al., " THM and TOX Formation" : Routes, and Precnrsors", J. AWWA, (April, 1986) p.p.156.



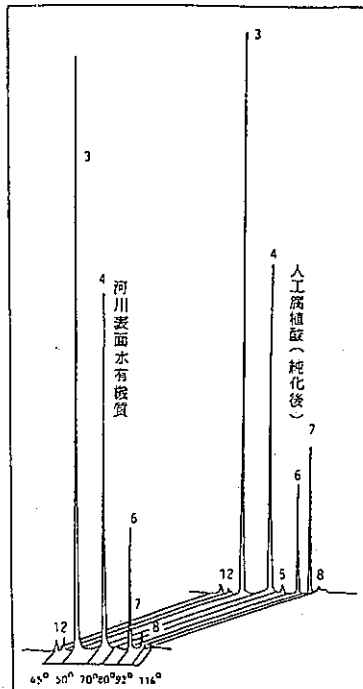
圖一 水中揮發性有機物標準氣相層析圖



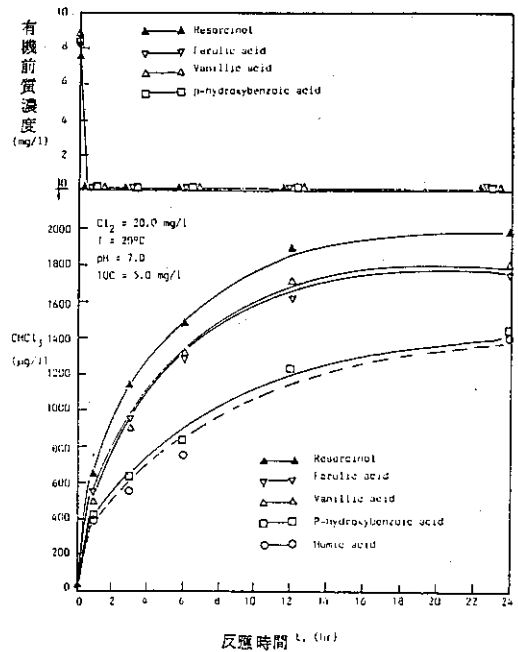
圖二 實驗室規模之淨水模型廠渾水加氯單元流程圖



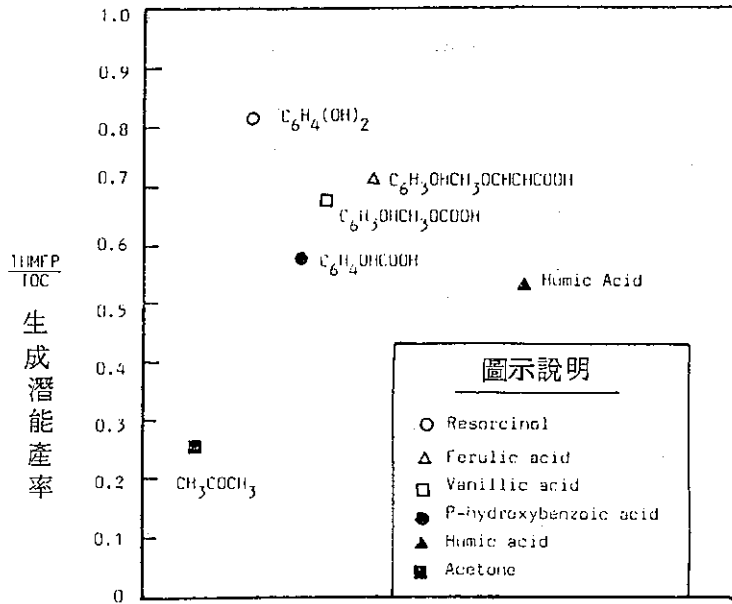
圖三 本試驗選用河川表面原水中腐植酸之分子量分佈



圖四 本研究選用二種有機質經加氯反應後揮發性生成物之氣相層析圖 (1) unknown (2) unknown (3) $CHCl_3$ (4) $CHCl_2Br$ (5) unknown (6) $CHClBr_2$ (7) unknown (8) $CHBr_3$

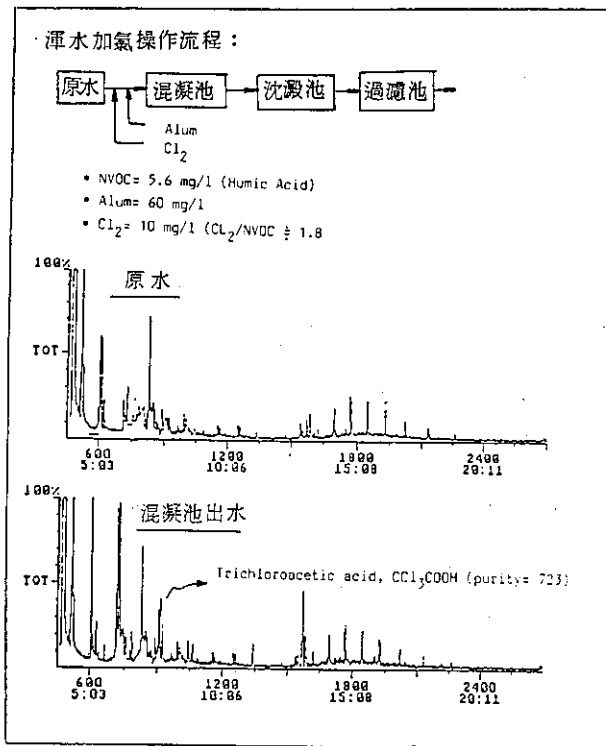


圖五 本研究選用有機前質之氯化反應分批式試驗結果

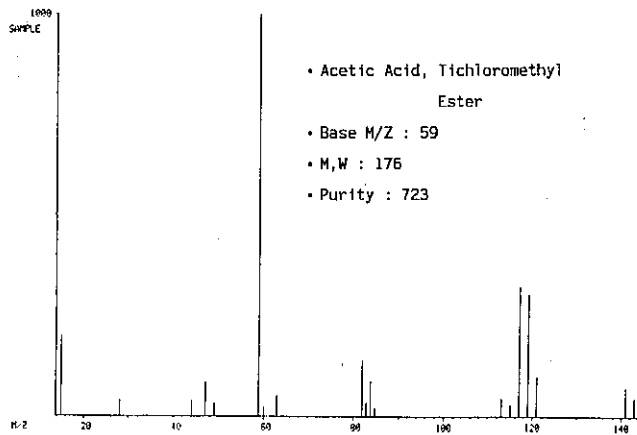
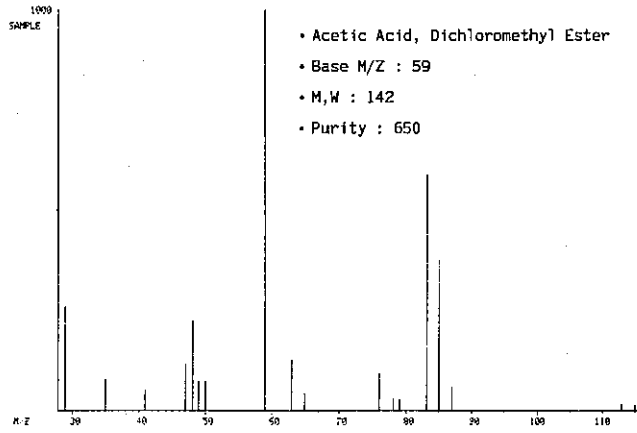


分子量(M. W), 小 —— 大

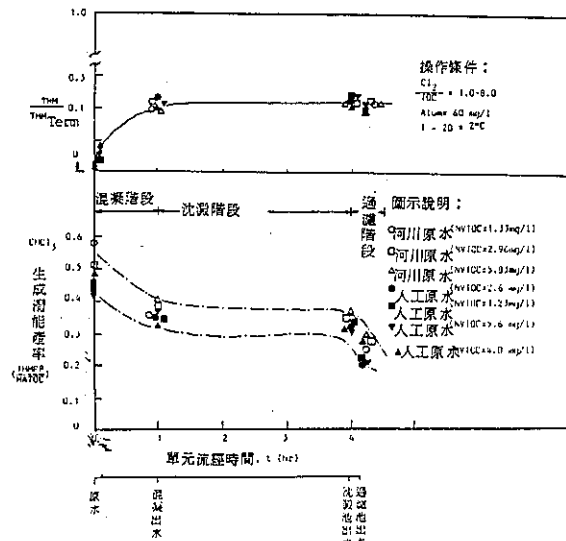
圖六 本研究選用有機前質之三氯甲烷生成潛能產率與分子量分佈之關係



圖七 淨水模型廠渾水加氯單元操作試驗之混凝池單元出水中含氯有機酸產物之氣相質譜(GC/MS)定性分析



圖八 非揮發性含氯有機物(DCAA & TCAA)之GC/MS鑑定圖



圖九 淨水模型廠渾水操作之 $\frac{THM}{THMFP}$ 與 $\frac{THMFP}{HATOC}$ 隨單元流程時間之變化

表 五 本研究淨水模型廠渾水加氯單元操作試驗所得之 THM 產率常數

試驗原水 種類	NVTOC (mg/l) 濃度	加氯量 (mg/l)	* $\alpha = \frac{\text{THM}^{**}}{\text{THMFP}^{***}}$	**** $\beta = \frac{\text{THM}_{\text{Term}}}{\frac{\text{THMFP}}{(\text{Cl}_2)_0}}$	
人工合成 原水 (腐植酸)	2.6	5	0.129	0.0258	平均值 = 0.0274
	3.23	5	0.132	0.0264	
	5.6	10	0.279	0.0279	
	9.0	10	0.298	0.0298	
河川表面 原水	1.33	10	0.186	0.0186	平均值 = 0.0205
	2.96	10	0.198	0.0198	
	5.83	20	0.464	0.0232	

* α 意指 CHCl_3 比例因子

** THM_{Term} : 指 CHCl_3 生成最大值

*** THMFP : 指 CHCl_3 生成潛能 (Formation Potential)

**** β : THM 產率係數 (THM Yield Constant)