

自來水中微量揮發性有機物 (VOCs) 生成之研究

蔣本基* 洪崇軒** 樓基中***

摘要

近年來本省自來水中許多含氯有機毒性物質的潛在污染問題，已逐漸受到各界重視。美國環境保護署 (USEPA) 於1986年7月新公布的飲用水標準，除了對三鹵甲烷類 $100 \mu\text{g/l}$ 的規定外，並增加氯乙烯 (Vinyl chloride)、1.1.-二氯乙烯 (1.1.-Dichloroethylene)、1.2.-二氯乙烷 (1.2.-Dichloroethane)、1.1.1.-三氯乙烷 (1.1.1.-Trichloroethane)、四氯化碳 (Carbon tetrachloride)、三氯乙烯 (Trichloroethylene)、苯 (Benzene) 及對二氯苯 (Dichlorobenzene) 等八種微量揮發性有機物 (VOCs)。

本研究根據河川表面水中已完成鑑定分析的三種低分子量有機前質 (阿魏酸、香蘭酸與對羥基苯甲酸)，進行加氯反應實驗，探討在不同加氯量、有機前質濃度與反應時間等變數條件下，各種 VOCs 生成的情形，並利用上述之變數與 VOCs 生成濃度關係，迴歸出 VOCs 之生成統計模式。

研究結果顯示：烯類含氯揮發性有機物的生成，以阿魏酸及腐植酸氯化後生成量較多；而烷類含氯揮發性有機物的生成，則以小分子有機物氯化後之生成量較大分子有機物來的大。烯類含氯揮發性有機物之生成，以有機物種類及加氯濃度影響生成量較顯著；而烷類含氯揮發性有機物的生成，則以加氯因子影響較為重要，此外，三種低分子量有機酸氯化反應生 VOCs 之統計分析，大部份模式相關性都能符合統計可信度，其中又以烯類 VOCs 生成模式之相關係數最高，烷類 VOCs 生成模式相關係數次之，此現象與不同種類有機酸氯化反應生成 VOCs 之活化機構有密切關係。

*台灣大學環境工程研究所教授

**台灣大學環境工程碩士

***工研院化工所污染防治組研究員

第一章 前言

由於目前國內自來水廠幾乎都採用加氯方式殺菌，而由於不少地面水源遭受污染，使得水廠在操作程序中加入大量的氯消毒劑（前、後加氯或雙重加氯），遂造成本省自來水中許多含氯毒性物質的生成危機，而其中又以氯乙烯、三氯乙烯、三鹵甲烷類等揮發性含氯有機物特別受到重視。

美國環境保護署 (USEP) 於 1986 年 7 月新公布的飲用水標準，除了對三鹵甲烷類有 100mg/l 的規定外，並增加氯乙烯 (Vinyl chloride)、1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethylene)、1,2-二氯乙烯 (1,2-Dichloroethylene)、1,1,1-三氯乙烯 (1,1,1-Trichloroethylene)、四氯化碳 (Carbon tetrachloride)、三氯乙烯 (Trichloroethylene)、苯 (Benzene) 及對二氯苯 (Dichlorobenzene) 等八種微量揮發性有機物 (VOC_s) 在飲用水中的最大容許濃度。此外，世界衛生組織 (WHO) 也分別增加苯、三氯乙烯、四氯化碳、1,1-二氯乙烯及 1,2-二氯乙烯等五種有機物在飲用水中的最大容許濃度，可見飲用水中揮發性毒性有機物，已為全世界所重視。


基於此，本研究將進行多種揮發性有機物生成前質（腐植酸、阿魏酸、香蘭酸及對-羥基苯甲酸）的批分式加氯實驗，探討各有機物前質在不同加氯量、有機前質濃度以及反應時間時，各種含氯有機物生成的情形。並利用上述之變數與揮發性有機物生成量之關係，求出各有機前質氯化後揮發性有機物之生成統計模式，以便對於飲用水中之微量揮發性有機物的生成有更深的認識。

第二章 文獻回顧

早在 1955-1959 年間 Smith, Armstrong, Eldridge et al [1][2][3] 已發現，在自然界木質素 (lignin) 水解產物、人體尿素、工業紙漿廢水中有對-羥基苯酸 (p-Hydroxybenzoic Acid)、4-羥-3-甲氧基苯甲酸 (4-Hydroxy-3-methoxybenzoic Acid, 俗稱香蘭酸)、4-羥-3-甲氧基肉桂酸 ((4-Hydroxy-3-methoxy cinnamic Acid, 俗稱阿魏酸) 等微量有機物存在；Degen et al [4] 在河川底積物中測出含有 4-羥-3-甲氧基苯甲酸；之後 Ishiwatari & Hanya [5], Mataumoto et al [6] 以氣相層析-質譜儀 (GC/MS) 於自然界河水與受污染的水體中分離鑑定出以上三種微量有機物存在。

F. Gadel et al [7] 曾利用 GC/MS 分離定出腐植酸經水解反應後生成之有機物，生成的有機物共有 79 種，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 derivat-

ives)、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, $=C=O$)、羧基(Carboxyl group, $-C(=O)OH$)、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，易與鹵化行替代、化合等反應，造成許多飲用水中微量的含鹵素毒物質，更增加了飲用水中微量毒性物質生成的潛在危機。

飲用水中含氯有機物生成的問題，早在70年代即被人們所注意到，Rook (1974) (8)、Bell et al.(1974) (9) 即曾指出次氯酸(HOCl)會與水體中的甲基酮類(Methyl ketone group)反應生成三氯甲烷 (Chloroform)，此後Morris更於1976提出它們的反應機構。

加氯消毒使得飲用水中產生了許含氯毒性物質已為大家所公認，G. Aggazzotti et al [10] 曾調查義大利地區各水體於加氯前後的含氯有機物量，他指出含氯有機物量約增加了3倍；Daniel L. Norwood et al [11]則指出三氯乙酸(Trichloroacetic Acid)佔含氯副產物中總有機鹵化物(TOX)的大部份。此外，含氯有機物產生後，其在環境中也會互相轉化；例如：France Parsons et al.[12]即表示在地下水中的四氯化碳 (Carbon tetrachloride)、1.1.1.-三氯乙烷 (1.1.1-Trichloroethane)經由生物作用，可能會分別轉化成三氯甲烷(Trichloromethane)及1.1.-二氯乙烷(1.1.-Dichloroethane)。

基本上氯與有機物的反應大約可分為四類[13]，分別為氧化反應、形成含氮氯有機物、與不飽和烴類反應及行替代反應。

第三章 實驗材料、設備與方法

3-1 實驗藥品與材料

本實驗所使用的藥劑和材料如下：

- (1) 腐植酸 (Humic Acid)，(日本東京化成製品)。
- (2) 對一羥基苯甲酸(p-Hydroxybenzoic Acid)粉末(Merck製)。
- (3) 阿魏酸(Ferulic Acid)粉末 (東京化成製品)。
- (4) 香蘭酸(Vanillic Acid)粉末 (東京化成製品)。
- (5) 次氯酸鈉溶液 (

日本Wako化學公司製)。(6) 甲醇 (LC級, Merck製)。(7) 各種氣相層析儀用標準液 (Supelco公司製, 1 ml)。(8) DPD指示劑 (日本東京化成製品)。(9) KHP (Merck, TOC標準品)。(10) 0.45 μ 濾紙HV (Millipore製)。(11) 高純氮氣 (99.99%以上純度, 台灣製)。(12) 1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane), (Merck製)。(13) 1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethylene), (Merck製)。(14) 1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane), (Merck製)。(15) 四氯化碳 (Carbon tetrachloride), (Merck製)。(16) 三氯乙烯 (Trichloroethylene), (Merck製)。(17) 苯 (Benzene), (Merck製)。(18) 對二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene), (Merck製)。

3-2 儀器與設備

1. 儀器 (1) Purg & Trap沖提儀 (Tekmar LSC-2型)+自動採樣器 (Tekmar 14-0200-0B0)。(2) 氣相層析儀 (G.C. Perkin Elmer製, Sigma 3B型)。(3) 積分儀 (Spectra-Physics 4290)。(4) 液相色層分析儀 (LC, Model 440 Absorbance Detector, Waters製)。(5) 數據處理儀 (Data Module, Waters製)。(6) 總有機碳分析儀 (TOC, Beckman 915-B型)。(7) 紫外光—可見光分光光度計 (UV-VIS Spectrophotometer UV-VB 500A 型, Perkin Elmer製)。(8) 餘氯偵測計 (Model-Hol型, Nihon Mizushori製)。(9) pH 測計 (Model-SP-7, Suntex製)。(10) 純水機 (Milli-Q SP system, Waters製)。
2. 設備 (1) 恆溫箱 (Channel R1 40)。(2) 恆溫水槽。(3) 真空抽氣泵。(4) 密閉進口槽 (壓克力製)。(5) Pyrex玻璃反應槽 (日本製)。(6) 真空採樣血清瓶 (Sherwood Medical, 美國製)。

3-3 實驗方法

1. 微量有機物分析技術與鑑定方法之建立

本研究微量有機物之分析方法, 以經確認發表的分析方法為主, 並參考 USEPA實驗室標準操作規範 (Standard Operation Procedure, SOP) 與標準試驗方法 (1984) 為方法, 並以氣相層析儀 (GC)、高性能液相層析儀 (HPLC) 等精密儀器, 來進行微量有機物的分析。

(1) 揮發性有機物分析

水中易揮發性有機物, 以氣相層析儀 (GC) 分析為原則, 此外由於電子捕捉檢測器

(Electron Capture Detector, ECD)對於含氯有機物的偵測靈敏度較高，故以ECD為GC的偵測器。對於揮發性有機物GC分析的操作條件如下：

氣提沖提機(Purge & Trap)操作條件：沖提時間11分鐘，脫附預熱溫度 120℃，脫附時間4分鐘，脫附溫度180℃，烘燒溫度 250℃，烘燒時間10分鐘，預備溫度 30℃ a. 入口溫度(Injector temperature)250℃、 b. 偵測器(ECD):溫度300℃、 c. 烘箱初溫50℃ (保持7分鐘)、 d. 烘箱末溫220℃ (保持10分鐘)、 e. 昇溫速率：10℃/min、 f. 帶動氣體(Carrier gas)：氮氣，流量40 ml/min g. 氯乙烯等7種揮發性有機物之GC層析圖如圖3-1

(2)非揮發性有機物分析

非揮發性有機物的分析，以液相層析儀(HPLC)分析為原則，分析之有機物其HPLC的操作條件為：

a. 移動相(mobile phase)：甲醇25% + 去離子水73% + 醋酸 2 %配製好的移動相並經0.45 μ m的濾紙過濾

b. 移動相流速：0.8ml/min c. 阿魏酸等有機酸分析的圖譜如圖3-2。

(3)腐植酸分析

由於腐植酸的結構相當複雜，目前尚無法用 GC HPLC將其偵測，故對於腐植酸濃度的表示，目前仍以NVTOC (非揮發性總有機碳)以及UV 254值來表示，本實驗則以NVTOC值代表腐植酸的濃度。

(4)揮發性有機物生成反應實驗

本實驗將以大分子有機酸(腐植酸)以及阿魏酸(Ferulic Acid)、香蘭酸(Vanillic Acid)、對一羥基苯甲酸(p-Hydroxybenzoic Acid)等三個小分子有機酸，進行批分式加氯反應試驗，其加氯量、有機物濃度、採樣時間以及分析項目如表3-1。

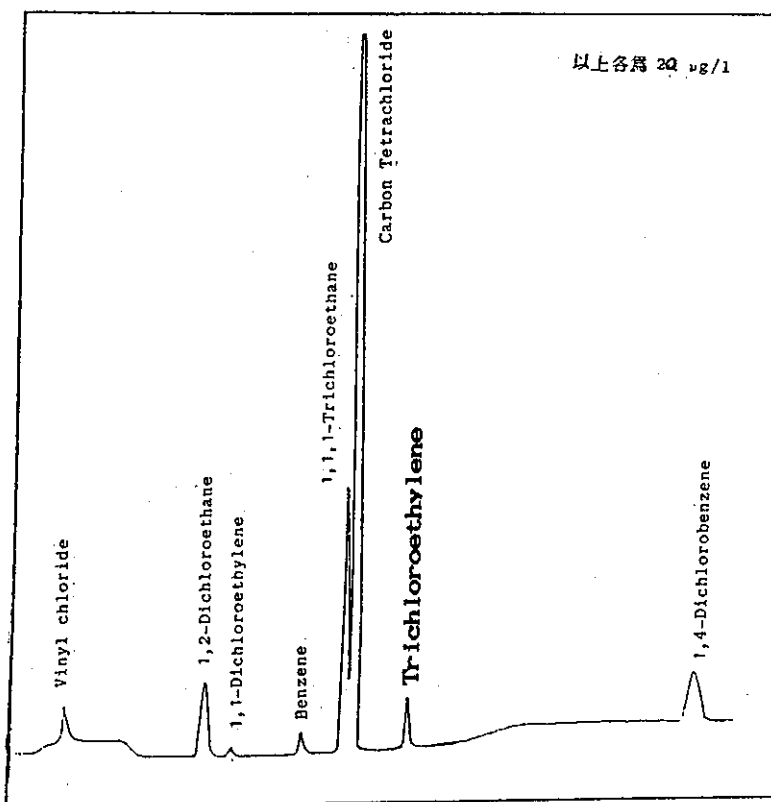


圖 3-1 水中揮發性有機物標準氣相層析圖

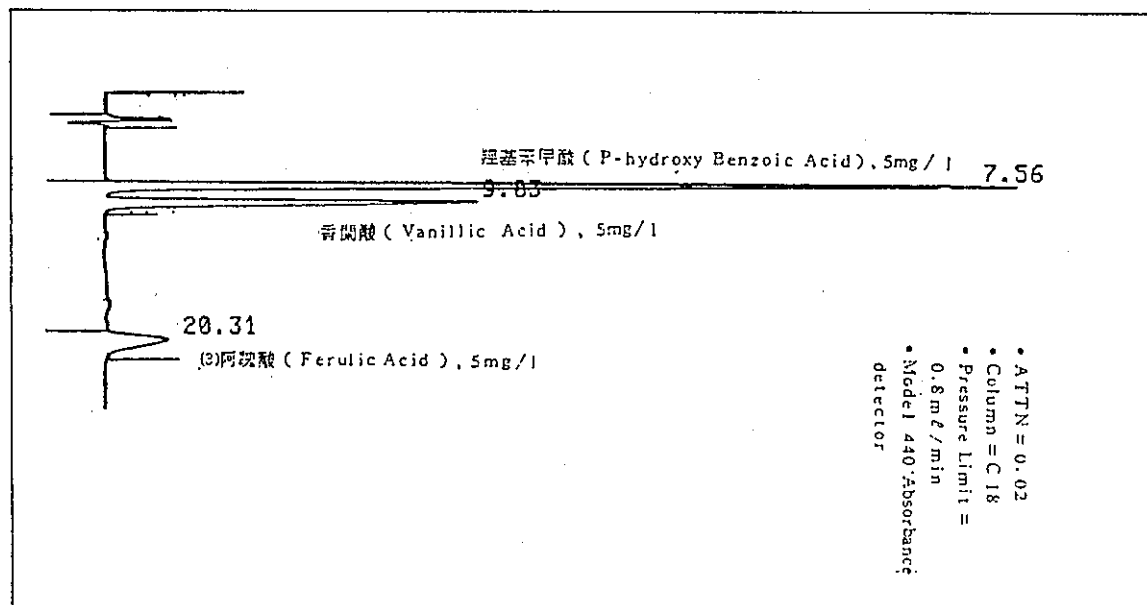


圖 3-2 水中非揮發性有機酸高性能液相層析圖

表 3-1 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
	5	2	1	• Vinyl Chloride	• GC
	10	5	3	• 1.1.-Dichloroethylene	• HPLC
	15	10	6	• 1.2.-Dichloroethane	• 餘氯計
	mg/1	20	12	• 1.1.1.-Trichloroethane	• 反應溫度25°C
		mg/1	24	• Carbon tetrachloride	
			hrs	• Trichloroethylene	
				• Benzene	
				• 1.4.-Dichlorobenzene	
				• 餘氯	
				• 阿魏酸	
				• 香蘭酸	
				• 對一羥基苯甲酸殘餘量	
				• 腐植酸	

第四章 結果與討論

4-1 揮發性有機物之生成

圖4-1與4-2為當有機酸濃度15mg/1，加氯量分別是 2mg/1及10mg/1時，阿魏酸等四個有機酸殘餘率隨反應時間變化的情形。由圖中可發現，腐植酸於較大加氯量時，開始 1小時內的反應量，顯然高出低加氯量時甚多，此現象在其它三個小分子有機酸也有相類似的情形，但同樣是愈易與氯反應的有機物，有機酸殘餘率受加氯量大小影響愈小。

對於上述有機酸殘餘量隨有機物種類、有機酸濃度及加氯量大小而有差異的現象，可由Morrison的活化基理論與Johnson [14]所提出的氯氧化力隨濃度不同來解釋。Morrison認為：氯與有機物的反應，主要是發生在有機物的“活化基”位置，Johnson則認為：在較高氯濃度時，氯與有機物的反應以“氧化”為主；而在較低加氯濃度時間，則以“替代反應”為主。

Morrison指出較強的活化基有-OH, -OCH₃及-CH₃等，而這些活化基活化力的大小為：-OH>-OCH₃>-CH₃。

另外，氯與有機物反應，有機物除了含有活化基外，亦可能含有去活化基(Deactivating group)，如-NO₂, -COOH等官能基即是去活化基，這些去活化基將減緩氯化反應的發生。我們觀察阿魏酸、香蘭酸及對一羥基苯甲酸的結構式，發現：阿魏酸及香蘭酸除了含有-OH活化基外，還有 -OCH₃ 活化基，因此若依Morrison的活化基理論

，將以阿魏酸及香蘭酸與氯的反應多於對一羥基苯甲酸與氯的反應，亦即阿魏酸與香蘭酸的殘餘量將會較低。而且由於阿魏酸尚含有一不飽和雙鍵的官能基，不飽和的雙鍵極易與氯行替代反應，因此推測阿魏酸與氯反應量又會高於香蘭酸與氯的反應量，以上的推論也與實驗的結果相吻合。至於腐植酸與氯的反應量最少，其原因可能是因為大分子結構的氯化反應較不容易發生，而且腐植酸的外圍可能含有許多如 $-COOH$ 等去活化基，也可能是促使反應量少的原因。

圖4-3與4-4為有機物15mg/l，加氯量2mg/l及10mg/l時，餘氯殘餘氯隨時間遞變的情形，此圖形為本實驗結果中相當典型的圖形。對於較易與氯反應的有機酸（如阿魏酸、香蘭酸）加氯量的改變對餘氯的消耗速率並沒有很大的影響，可見活化基對氯化反應影響很大。對一羥基苯甲酸當加氯量增大時，餘氯消耗則有明顯增加，其原因即可由Johnson所認為的，當氯濃度大時，氯與有機物反應將以氧化為主，氧化力增大時餘氯消耗率也增大。除此之外，我們也發現腐植酸於較低加氯量時，餘氯消耗相當快，加氯量大時，餘氯消耗反而慢其原因即可能是腐植酸中複雜眾多的官能基，在低加氯量時與氯行替代反應，而較高氯濃度時，能與氯行替代反應的官能基有限，當可行替代反應的官能基與氯作用完後，雖然此時氯氧化力已增大，然而剩餘的腐植酸仍不易氧化。因此造成在較高氯濃度時，餘氯消耗率反而有減少的現象發生。

根據上述討論可發現，本研究所探討之三種小分子有機酸與氯的反應比腐植酸來得容易，而且其中阿魏酸於反應1小時後，幾乎已全部被作用完。不過我們發現經由阿魏酸氯化反應生成的含氯有機物仍持續變化，可能是由於含氯有機物彼此間的相互反應仍持續進行所致。因此，含氯有機物彼此間的變化，應該是另一個注意的重點。

此外，將阿魏酸、香蘭酸及對一羥基苯甲酸氯化24小時後，單位莫耳有機物在不同加氯量生成的揮發性有機物迴歸方程式及生成量大小次序列表4-1。由表中可發現，含氯烯類化合物的生成以阿魏酸最大，而含氯烷類有機物則以香蘭酸生成量較大，可見此類含氯有機物的方式與有機物的官能基有很大的關係，相當符合Morrison活化基理論。另於1,2-二氯乙烷及1,1,1-三氯乙烷的生成，在低加氯量香蘭酸時，生成的1,2-二氯乙烷及1,1,1-三氯乙烷較阿魏酸氯化生成量來得大，但在較高加氯量時，反而以阿魏酸氯化後的生成量較大。可見是在低加氯量時，因阿魏酸含有雙鍵的官能基，易行替代反應，生成烯類化合物較多。含氯烷類化合物生成則較少。而在較高氯濃度時，氯化反應以氧化為主，因而此時阿魏酸氯化生成的含氯烷類化合物較多，此現象也與Johnson的氯氧化力假設符合。

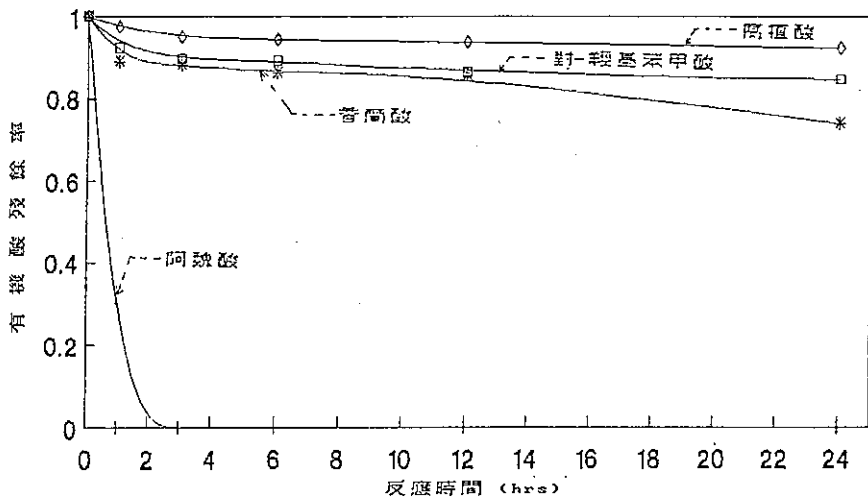


圖 4-1 四種有機酸加氯反應有機酸殘餘率與反應時間之關係曲線 (有機酸 15mg/l, 加氯量 2mg/l)

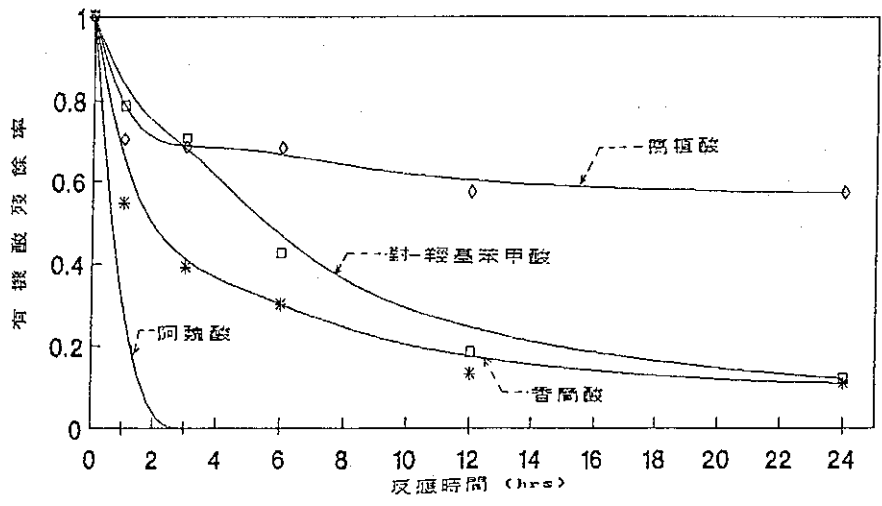


圖 4-2 四種有機酸加氯反應有機酸殘餘率與反應時間之關係曲線 (有機酸 15mg/l, 加氯量 10mg/l)

此外，由腐植酸氯化生成的烯類含氯有機物生成量，普遍大於由其它三種小分子有機酸氯化後生成的烯類化合物，可見在腐植酸的複雜結構中必含其它易與氯行替代反應的不飽和雙鍵官能基，使得烯類含氯有機物生成量較大。至於腐植酸氯化後生成的烷類含氯有機物生成量，則普遍低於其它二種小分子有機酸，此現象在孫氏[15]研究三鹵甲烷類 (THMs) 的生成，也有相同的現象。亦即有由小分子有機酸生成的烷類含氯有機物比大分子氯化後生成的烷類含氯有機物多。

四種有機酸氯化後，苯的生成量以腐植酸最大，其原因可能與腐植酸的複雜多雜環結構有關係，此外由於腐植酸龐大的分子結構不易氧化，也可能是原因之一。

4-2 揮發性有機物生成型態

在上節中的討論，我們發四種有機酸經氯化反應後，發現揮發性有機物生成的型態互異，也相當複雜，特將各有機酸氯化後生成的揮發性有機物的典型圖形整理如表 4-2，表中圖形的橫座標同時也代表反應的時間，表中將揮發性有機物生成的型態分為五類如下：

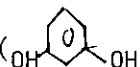
- Type I：產物生成量隨反應時間增加而遞減，而後達平衡。
- Type II：產物生成量隨反應時間增加而遞增，而後達平衡。
- Type III：生成物有一尖峰值，尖峰值出現後再遞減達平衡。
- Type IV：產物量先漸昇而漸減，但漸昇時的速率較 II 型緩和。
- Type V：產物先漸減而後漸昇。

由以上的分類，我們發現一些現象：

根據上述分類原則，將前節揮發性有機物生成實驗結果分析可得下列初步的結論。

(1) 三種小分子酸中以對-羥基苯甲酸以及香蘭酸的揮發性有機物生成型態，與腐植酸較為接近，事實上本研究之小分子酸，如香蘭酸及對-羥基苯甲酸皆屬於腐植酸水解的產物，此外我們比較各有機酸的分子結構，也可發現腐植酸的近似結構中，香蘭酸及對-羥基苯甲酸結構是腐植酸分子結構中主要組成之一，可能是使香蘭酸與對-羥基苯甲酸揮發性有機物生成型態和腐植酸較近似的原因之一。

不過，雖然腐植酸生成揮發性有機物的生成型態已和香蘭酸及對-羥基苯甲酸頗為近似，但仍有互異之處，如尖峰值出現的時間以及部份含氯烷類生成型態不盡相同。其原因可能是因為腐植酸結構中除了近似於香蘭酸及對-羥基苯甲酸的結構外，尚含有間苯二酚

() 的近似結構，由附圖 2 Rook 所推測的

間苯二酚生成鹵化烷類的近似機制，可發現間苯二酚易與氯反應生成鹵化烷類。因此由腐植酸生成的三種含氯烷類化合物生成型態，與香蘭酸及對-羥基苯甲酸差異較大。

另外，雖然阿魏酸的分子結構與香蘭酸的結構也很近似，但因為阿魏酸尚含有一個不飽和雙鍵，不飽和雙鍵極易與氯行替代反應，生成含氯烯類化合物。由於整

個含氮有機物生成的情形是互相影響的，致使阿魏酸氯化生成的含氮有機物（尤其含氮烯類化合物），與其它有機物氯化的結果差別較大。

(2) 就生成的三種含氮烯類化合物而言，三個小分子有機酸中以阿魏酸產生較多，而且由阿魏酸生成的氯乙烯及1,1-二氯乙烯的生成型態隨反應時間增加而增加，迥異於其它有機酸，此可能與阿魏酸所含的雙鍵官能基有很大關係。不過由阿魏酸

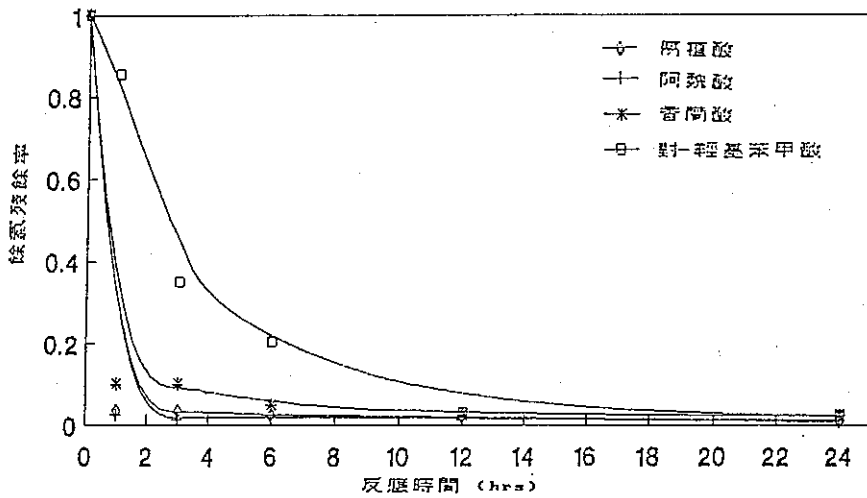


圖 4-3 四種有機酸加氯反應餘氯殘餘率與反應時間之關係曲線 (有機酸 15mg/l, 加氯量 2mg/l)

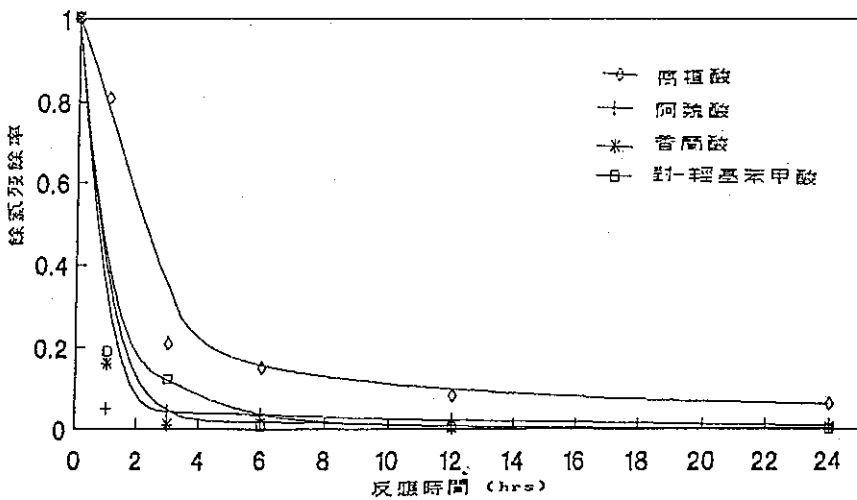


圖 4-4 四種有機酸加氯反應餘氯殘餘率與反應時間之關係曲線 (有機酸 15mg/l, 加氯量 10mg/l)

生成的三氯乙烯生成型態，則與其它有機酸生成的三氯乙烯生成型態相同。可能是阿魏酸的雙鍵官能基與氯相反應生成的含氯烯類化合物，先生成三氯乙烯，此後三氯乙烯則繼續解離成二氯乙烯或氯乙烯。而其它的有機酸含氯烯類的生成則較為平均，但由於雙鍵本身即較不穩定，因此生成的氯乙烯、1,1-二氯乙烯以及三氯乙烯最後都漸漸衰減。

- (3) 比較四種有機酸氯化後，1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷以及四氯化碳等三種含氯烷類有機物的生成，可將腐植酸與小分子有機酸分開來看。這四種有機酸的分子結構基本上頗為近似，樓氏[29]的研究曾指出此四種有機物生成三鹵甲烷的機制相近似，推測此四種有機物生成含氯烷類的機制也相近似，我們觀察四種有機酸生成1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷及四氯化碳生成的型態頗為接近，但可能因腐植酸尚含有間苯二酚的結構，故腐植酸於反應後期，1,1,1-三氯乙烷及四氯化碳有漸增的現象。

三種生成的含氯烷類中，以1,2-二氯乙烷生成量較多，比較小分子有機物及大分子有機酸生成1,2-二氯乙烷的大小，以有機酸濃度15mg/l，加氯量20mg/l時為例，有機酸濃度15mg/l時，阿魏酸、香蘭酸、對-羥基苯甲酸及腐植酸的 NVTOC 值分別為 7.44mg/l、7.54mg/l、7.51mg/l及7.56mg/l，於反應 24小時後，生成的1,2-二氯乙烷濃度分別是 30.5mg/l、2168 μ g/l、39.8 μ g/l及 29.4 μ g/l，故化成單位 mg/l NVTOC生成的1,2-二氯乙烷、四種有機酸分別為 4.10 μ g/l、28.75 μ g/l、5.30 μ g/l 及 3.89 μ g/l。可見由小分子有機酸生成 1,2-二氯乙烷量大於由大分子有機酸生成的1,2-二氯乙烷，此現象在孫氏[15]研究三鹵甲烷生成也有相同的現象。

- (4) 對於苯的生成，腐植酸加氯後產生的苯量遠大其它三種有機酸，其原因可能與腐植酸龐大的雜環結構較不易被氯氧化有很大的關係。而三種小分子有機酸苯的生成量以香蘭酸最大。此可能與香蘭酸分子結構與腐植酸較接近有關係。

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對含氯有機物生成有很大的影響，如帶雙鍵官能基的有機物經氯化後，將生成較多的含氯烯類化合物，但目前所分析的含氯有機物也只是所有含氯化合物之一小部份，例如 Johnson即曾指出腐植酸或黃酸等有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需要更

表 4-1 三種小分子有機酸加氯24小時後,單位莫耳有機酸在不同加氯量下揮發性有機物之生成迴歸方程式及生成量大小次序表

揮發性有機物種類	迴歸方程式						生成量大小次序			CRITICAL POINT [Cl/ORGANIC]
	阿魏酸		香蘭酸		對- 羥基苯甲酸		阿魏酸	香蘭酸	對- 羥基苯甲酸	
	A	B	A	B	A	B				
氯乙烷	0.8879 (r ² =0.94)	0.0853	0.1359 (r ² =0.89)	0.0157	0.1524 (r ² =0.81)	0.0205	1	3	2	< >
1.1.- 二氯乙烯	0.1360 (r ² =0.75)	0.0171	0.0936 (r ² =0.92)	0.0220	0.0212 (r ² =0.75)	0.0027	1	2	3	< >
1.2.- 二氯乙烷	2.8312 (r ² =0.65)	0.1889	11.4953 (r ² =0.62)	1.4030	3.4459 (r ² =0.66)	0.3989	2	1	3	< >
1.1.1.- 三氯乙烷	0.1545 (r ² =0.87)	0.0163	0.2144 (r ² =0.44)	0.0109	0.1252 (r ² =0.63)	0.0084	2	1	3	< >
四氯化碳	0.0818 (r ² =0.87)	0.1263	0.0889 (r ² =0.82)	0.0074	0.0518 (r ² =0.75)	0.0062	2	1	3	< >
三氯乙烯	0.1311 (r ² =0.91)	0.0236	0.0817 (r ² =0.63)	0.0084	0.0555 (r ² =0.92)	0.0136	1	2	3	< >
苯	0.2770 (r ² =0.96)	0.1252	1.4951 (r ² =0.75)	0.3800	0.0662 (r ² =0.41)	0.0555	3	1	2	< >

REGRESSION EQUATION: [VOC/ORGANIC] = A + B * [Cl/ORGANIC]

VOC : micro mole

ORGANIC : mole

Cl : mole

進一步的研究。不過為達自來水工程處理及水質安全飲用的目的,本研究宜建立各種揮發性有機物之生成統計模式,用以推估在不同反應時間,加氯量以及有機物濃度下,各種揮發性有機物之生成量。

4-3 揮發性有機物生成統計模式

將本研究中各有機酸加氯反應後所生成的揮發性有機物,進行統計模式的分析,統計的模式如下,統計分析的組數共有60組。

$$[VOC] = k [Time]^a \times [Cl_2]^b \times [Acid]^c$$

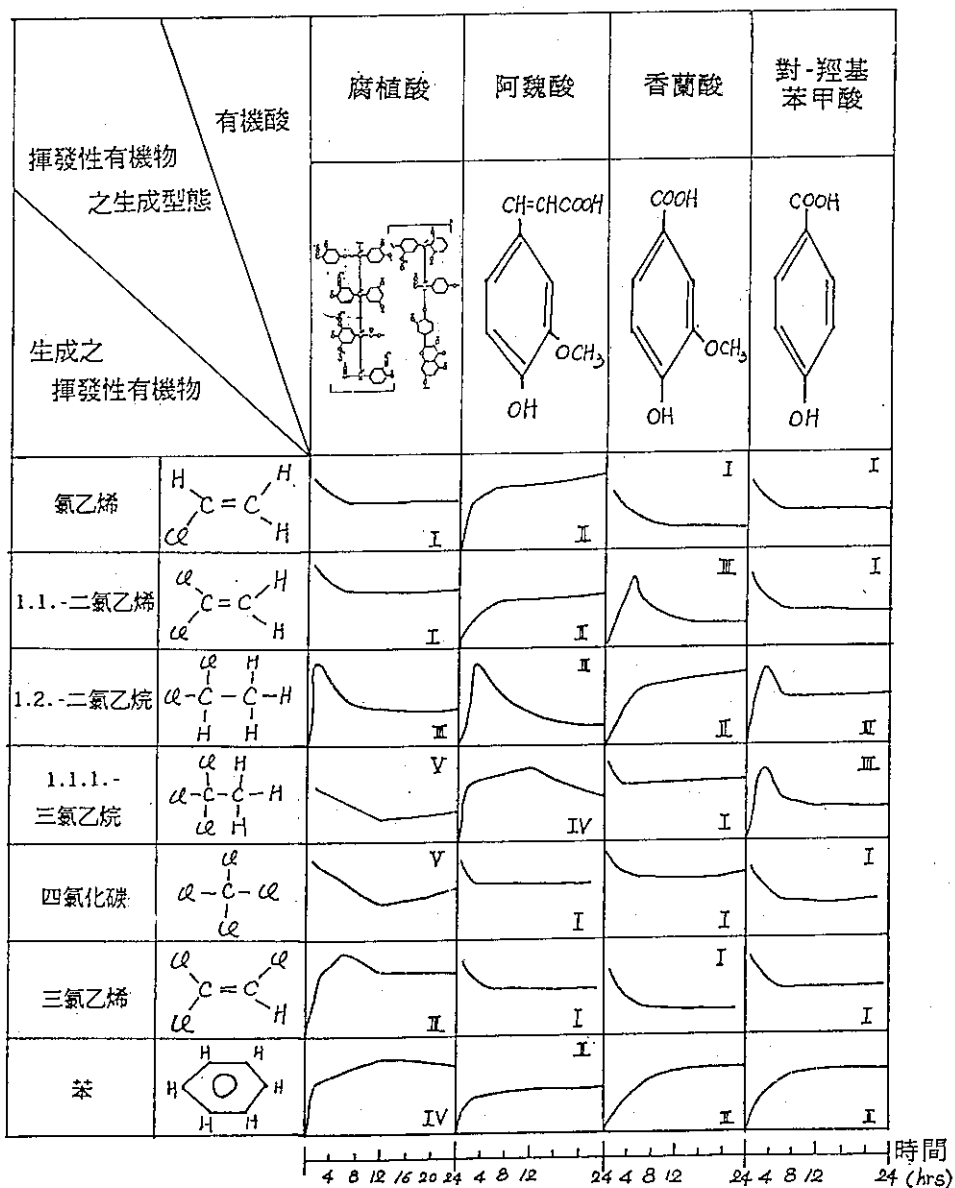
其中 [VOC]: 表揮發性有機物的生成量,單位 $\mu g/l$ 。

[Time]: 表作用的時間,單位hr. (24小時內)。

[Cl₂]: 表加氯量,單位 mg/l。

[Acid]: 表有機酸的起始濃度,單位 mg/l。

表4-2 四種有機酸加氯反應揮發性有機物之生成型態



分析的結果如下表4-3。

本統計生成模式適用於反應時間24小時內，揮發性有機物生成量之推估。由各統計模式可發現，四種有機酸中，腐植酸氯化生成之揮發性有機物生成經驗式之相關係數(R square)，普遍較其它三種小分子有機酸之揮發性有機物生成經驗式的相關係數高。至於其它三種小分子有機酸，則只有部份揮發性有機物的生成模式相關性較能接受，如阿魏酸以烯類揮發性有機物的生成模式相關性較好，而烷類揮發性有機物生成模式的相關性則較差。此現象的發生可能與阿魏酸氯化較易生成烯類揮發性有機物有關係，而烷類揮發性有機物因生成量較少，因此迴歸式的相關性也就較差。

香蘭酸氯化生成之揮發性有機物的經驗式，除1,1-二氯乙烯外，其相關性普遍不錯，而且烷類揮發性有機物的生成模式相關性，也高於生成的烯類有機物，此現象也與香蘭酸氯化後生成的烷類揮發性有機的較多相吻合。至於對-羥基苯甲酸氯化生成的揮發性有機物之生成模式，以1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烷以及1,1,1-三氯乙烷生成模式的相關性較差。

另外，就生成的各類揮發性有機物來看，烯類揮發性有機物生成模式的相關性，在四種有機酸中以腐植酸及阿魏酸生成之烯類揮發性有機物相關性較高；烷類揮發性生成模式的相關性，則以腐植酸及香蘭較高；至於苯的生成模式，在四種有機酸中的相關性普遍不錯。

此外，就影響揮發性有機物生成的因素(加氯量、有機物濃度)來看，由腐植酸氯化生成之揮發性有機物，除三氯乙烯以及苯以外，其它生成之揮發性有機物生成經驗式中，加氯濃度影響因子的指數 (b值) 普遍高於有機酸濃度影響因子的指數 (C 值)，此即表示由腐植酸生成之揮發性有機物，受到加氯量大小改變影響的程度大於腐植酸本身濃度改變的影響，由此推測腐植酸在較高加氯濃度時，其反應率將較高，此推論恰可驗證4-1節中腐植酸殘餘率，隨高低加氯量而變化的結果(參看圖4-1與4-2)。

對阿魏酸而言，由阿魏酸氯化生成之烯類揮發性有機物受到加氯量改變的影響，則小於有機酸本身濃度改變之影響，可見對於由阿魏酸氯化生成之烯類揮發性有機物，確實與阿魏酸所具有的雙鍵官能基有很大的關係。而由阿魏酸氯化生成的烷類揮發性有機物，則以加氯量的影響力較大。

由香蘭酸氯化生成的揮發性有機物，除氯乙烯、1,1-二氯乙烯及苯外，普遍以加氯量改變對揮發性有機物生成的影響力，大於有機酸濃度的改變。至於由對-羥基苯甲酸氯化生成之揮發性有機物生成量，則以加氯量因子的影響力大於有機酸因子。

表 4-3 四種有機酸加氯反應揮發性有機物之生成統計模式

常數值 揮發性有機物	高氯酸				阿波酸			
	k	a	b	c	k	a	b	c
氯乙烯	0.6396	-0.1322 (0.887)	0.2279	0.2131	0.3690	0.3868 (0.84)	0.2367	0.2105
1.1.-二氯乙烯	0.8104	-0.1382 (0.77)	0.3245	0.1442	0.1406	0.4294 (0.79)	0.1322	0.2209
1.2.-二氯乙烯	35.4978	-0.2792 (0.73)	0.1757	0.1595	4.3650	0.1510 (0.31)	0.3868	0.2812
1.1.1三氯乙烯	0.4471	-0.1426 (0.79)	0.3803	0.2454	0.7985	0.0481 (0.35)	0.2231	0.1620
四氯化碳	0.2980	-0.1426 (0.79)	0.3803	0.2454	0.7360	-0.2164 (0.65)	0.2005	0.2948
三氯乙烯	0.1519	-0.0188 (0.94)	0.4349	1.3089	0.3913	-0.2988 (0.93)	0.5005	0.5747
苯	20.8906	0.1317 (0.94)	0.2443	0.3348	0.0663	0.2610 (0.93)	0.4568	0.9862
	管間酸				對-輕基苯甲酸			
	k	a	b	c	k	a	b	c
氯乙烯	0.4449	-0.1855 (0.87)	0.2604	0.2420	0.5803	-0.2044 (0.93)	0.3289	0.2003
1.1.-二氯乙烯	0.3692	-0.0826 (0.44)	0.3397	0.4028	0.0867	-0.1786 (0.41)	0.4730	0.2698
1.2.-二氯乙烯	1.1457	0.5364 (0.91)	0.7716	0.5525	12.4885	0.0452 (0.33)	0.2875	0.1803
1.1.1三氯乙烯	1.2620	-0.0970 (0.91)	0.2320	0.1007	1.2633	-0.2133 (0.30)	0.3267	0.1914
四氯化碳	0.4707	-0.2016 (0.87)	0.3975	0.2402	0.4337	-0.2254 (0.88)	0.3223	0.2567
三氯乙烯	1.0614	-0.3664 (0.87)	0.2576	0.1449	1.1568	-0.4297 (0.84)	0.2982	0.2020
苯	0.4302	0.3579 (0.86)	0.3879	0.7017	0.9895	0.2626 (0.88)	0.1894	0.1456

附註：

揮發性有機物統計生成模式：

$$VOC = k * (TIME)^a * (Cl_2)^b * (ORGANIC ACID)^c$$

其中：VOC：揮發性有機物生成量(μg/l)。

(TIME)：反應時間(hrs)。

(Cl₂)：加氯濃度(mg/l)。

(ORGANIC ACID)：有機酸濃度(mg/l)。

*註：上表中括弧內數字表相關係數(r²)。

由以上的討論可發現，對於小分子有機酸，影響揮發性有機物生成量因子影響力的大小，主要視有機酸種類及生成之揮發性有機物類別而定。對於烷類揮發性有機物的生成，大多以加氯量影響因子較為重要，而烯類揮發性有機物的生成，若原有有機酸具有雙鍵之官能基，則以有機酸濃度因子較為重要；若原有有機酸不具有雙鍵之官能基，則以加氯量因子較重要。對於大分子腐植酸來說，揮發性有機物的生成雖然仍以加氯量因子較重要，但部份揮發性有機物的生成（如氯乙烯，1,2-二氯乙烷），其加氯量因子與有機酸濃度因子的影響力頗接近，可見複雜的腐植酸分子，除了因加氯濃度增大，增加了腐植酸反應量外，腐植酸分子結構必含有其它易與氯反應的官能基，促使腐植酸即使在較低加氯濃度下，也能與氯反應。

此外，我們也發現，由香蘭酸氯化生成之揮發性有機物的影響因子大小，與腐植酸相當接近，於先前 4-2 節中也發現這些揮發性有機物的生成型態，香蘭酸與腐植酸也很相近，可見香蘭酸的結構可能佔腐植酸複雜分子結構中相當重要的部份。

第五章 結論與建議

5-1 結 論

1. 由腐植酸、阿魏酸、香蘭酸及對-羥基本甲酸的加氯實驗結果示，烯類含氯揮發性有機物以腐植酸及阿魏酸氯化後之生成量較大，至於含氯烷類揮發性有機物的生成，則以三個小分子有機酸之生成量大於大分子腐植酸氯化後之生成量，而苯的生成則反而以腐植酸的生成量較大。
2. 四種有機酸加氯反應後，以阿魏酸反應量最大，腐植酸反應量最小，其可能是因阿魏酸所含的活化基較多而且含有一不飽和雙鍵，而腐植酸因為分子較大且可能含有其它去活化基所致。
3. 四種有機酸氯化後，各種揮發性有機物之生成統計模式如表 4-3 所示，對於烷類含氯揮發性有機物之生成，以加氯因子影響較大；而烯類含氯揮發性有機物之生成，若原有有機物前質含有不飽和雙鍵官能基，則以有機前質濃度因子影響揮發性有機物生成較大，若原有有機物前質不含有不飽和雙鍵官能基，則仍以加氯因子較重要。

5-2 建議事項

1. 選擇與腐植酸具相同官能基之小分子有機酸，進行加氯實驗，探討各揮發性有機物生成之主要反應機構，以利揮發性有機物生成之控制。
2. 本研究所能鑑定分析的揮發性有機物，只佔全部生成的含氯有機物之小部份，其它生成的含氯毒性物質，則尚待進一步分析。

此外，對含氯有機物建立一代表性污染程度之指標(如總有機氯含量)，將可對飲用水之安全性有較客觀之比較標準。

Reference

1. Smith D.C.C., " p-Hydroxy Benzoate Group in the Lignin of Aspen ", J.Chem.Soc., pp.2247 (1955).
2. Armstrong et al., " The Phenolic Acids of Human Urine Paper Chromatography of Phenolic Acids ", J. Biol. Chem. 218, PP.293 (1956).
3. Eldridge E., Trans, 2nd Seminar Biological Problems on Water Pollution Tech.Rept. W60-3, PP.255 (1959).
4. Degens et al., " Bio-Chemical Compounds in Offshore California Sediments & Sea Water ", Geochem Cosonchin; Acta28, pp.45 (1964).
5. Ishiwatari, R. & Hanya, T., " Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Organic Compounds in a River Water ", Adv-org Gro Chem. pp.1051 (1973).
6. Genk, Matsumoto et al., " Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Phenols & Aromatic Acids in River Water ", Water Research, pp.693 (1977).
7. F. Gadel and A. Bruchet, " Application of Pyrolysis-GC/MS to the Characterization of Humic Substances and Waters ", J. Wat. Res., Vol.21, No.10, pp.1195-1206 (1987).
8. Rook, J.J., " Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters ", J. Water Treat. and Exam.23:234-243 (1973).
9. Bellar, T.A., J.J. Lichtenberg and R.c. Kroner., " The Occurence of Organohalides In Finished Drinking Water ", J. AWWA., 66:703-706 (1974).

10. G. Aggazzotti and Predieri, " Survey of Volatile Halogenated Organics (VHOs) In Italy ", J. Water Res., Vol.20 No.8, pp.959 (1986).
11. Daniel L. et al., " Using Isotopic Dilution Mass Spectrometry to Determine Aqueous Trichloroacetic Acid ", J. AWWA., April 1986, pp.175.
12. Frances Parsons and Gladys B. Lage, " Chlorinated Organics in Simulated Groundwater Environmentals ", J. AWWA., May 1985, pp.52.
13. Jack A. Borchardt et al., " Viruses And Trace Contaminants In Water And Wastewater ", Ann Arbor Science Publications, Inc., 1977.
14. Johnson, J. Donald, et al. " THM and TOX Formation: Routes, and Precursors ", J. AWWA, (April, 1986). pp.156.
15. 樓基中, " 淨水系統單元操作對三鹵甲烷之去除機質與生成模式之研究 ", 國立台灣大學土木工程學研究所博士論文, 民國76年6月。
16. 孫昀, " 控制淨水程序中三鹵甲烷生成量之研究 ", 國立台灣大學環境工程學研究所, 民國76年6月。