



RRPG85010147 (85.F)

飲用水中消毒副產物與農藥調查及處理技術之 評估

(計劃編號：EPA-85-E3J1-09-02)

子題(二)：自來水水源中殘留有機氯農藥調查
及處理技術之評估(2/5)

計劃主持人：陳重男

協同主持人：羅致遠

研究人員：康景棠、紀博文

委託單位：行政院環保署環境衛生及毒物管理處

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

中華民國八十五年六月

致謝

在本計劃進行期間，感謝環保署計劃經費之支持，及承蒙臺灣省自來水公司之板新、豐原、東興、大楠、潭頂及澄清湖淨水廠各工作人員之支持與協助；毒管處葉俊宏科長及施雯玲小姐之協助；U. S. E. P. A. 楊振泰先生、Jeffery. Q. Adams先生在活性碳固定床模式上之協助，使得計劃得以順利進行，再次一併致謝！

摘要

有機氯農藥因具高毒性，在環境殘留時間長，且以傳統的淨水方式不易處理，因此必須注意它們在水源中的殘存量，及開發高級處理程序以輔傳統程序之不足。有鑒於此，本研究針對有機氯農藥在水源中進行調查，並利用O₃/GAC組合程序探討去除有機氯農藥效能。本研究延續84年自來水水源中有機氯農藥調查及處理技術評估，對水廠水源調查並未發現有有機氯農藥之殘留，在處理技術評估方面，臭氧對去除氯農藥之效能有顯著之成果，但其中間產物毒性則並未有一明顯上升或下降趨勢。另外，在氯原子去向探求也有較佳之成果；在活性碳處理方面在等溫吸附線之實驗發現當離子強度、鹼度增高，及低pH、低背景物濃度、低臭氧劑量時活性碳吸附負荷增高。最後運用模式模擬固定床貫穿曲線預測，其結果由mini column的驗證後，約有10~15%之誤差，證明其為一適用之模式，將來可用做實廠設計方面做參考。綜合以上評斷，O₃/GAC處理系統對有機氯農藥為一適用之高級處理方式。

ABSTRACT

The residual chlorinated organic pesticides in water is noticed recently because of its high toxicity, long retention time. It is so difficult to remove from water in traditional water purifying process, that an advanced treatment process should be developed. Accordingly, this research investigated chlorinated organic pesticides in water, and combined the process of ozone and GAC to treat those chemicals.

The result shows that there is no residual chlorinated organic pesticides in sample from the water plant. In our assessment, this combined process shows great efficiency to remove chlorinated organic pesticides. In our experiment, the toxicity of by-product from ozonation of chlorinated organic pesticides is either decrease or increase, but it doesn't find any trend. Chlorine can be produced in the ozonation of chlorinated organic pesticides and detected by using the IC and DPD method. The result indicates that the concentration of chlorine atom increase with increasing reaction time. In the isothermal adsorption experiment, the capacity of GAC increase with increasing ion strength, alkalinity and decreasing humic acid, pH, ozone quantity. Between CPHSDM simulation and experiment result, we find that the error is about 10 % and is acceptable. Accordingly, we conclude that the model may be suitable for full-scale design.

目錄

誌謝	
中文摘要	i
英文摘要	ii
目錄	iii
圖目錄	vi
表目錄	x
第一章 前言	1
1-1 計畫緣起	1
1-2 計畫目標	2
第二章 文獻回顧	5
2-1 概論	5
2-2 有機氯農藥之來源及特性	10
2-3 粒狀活性碳在飲用水處理上應用之評估	19
2-3-1 吸附動力學探討	19
2-3-2 吸附的基本理論	19
2-3-3 吸附模式	19
2-3-4 固定床之吸附模式	29
2-3-5 活性碳之官能基及其ZPC	32
2-4 臭氧氧化在飲用水處理上之應用	33
2-4-1 臭氧產生方式	33
2-4-2 臭氧之基本性質	33
2-4-3 臭氧與有機物之反應行為	36
2-5 毒性試驗	40
2-5-1 Microtox簡介	40
2-5-2 毒性試驗的應用範圍	42
第三章 實驗設備及方法	46
3-1 實驗目的	46
3-2 實驗設備	46
3-3 實驗藥品	46
3-4 實驗方法	48
3-4-1 水樣分析方法	48
3-4-2 處理技術之評估	49
3-5-2-1 COSOLVENT	49
3-4-3 活性碳吸附實驗	49
3-4-3-1 吸附動力實驗	49

3-4-3-2 等溫吸附實驗.....	52
3-4-4 臭氧氧化實驗.....	52
3-4-4-1 臭氧濃度之測定.....	53
3-4-5 毒性試驗.....	53
3-4-5-1 毒性試驗.....	53
3-4-5-2 Microtox毒性試驗環境因子.....	58
3-4-6 固定床管柱吸附系統.....	58
3-5 品保/品管措施.....	59
3-5-1 對數據的追蹤查核.....	59
3-5-2 檢驗方法的品質管制.....	61
3-5-3 內部品質管制查核.....	61
3-6 採樣程序.....	62
第四章 結果與討論.....	65
4-1 有機氯農藥之水解.....	65
4-2 臭氧氧化實驗.....	69
4-2-1 臭氧消耗量定量.....	69
4-2-2 臭氧氧化副產物毒性測試.....	72
4-2-3 水中之氯平衡.....	76
4-3 活性碳處理技術評估.....	86
4-3-1 活性碳基本性質探求.....	86
4-3-2 吸附動力研究.....	95
4-3-2-1 離子強度對活性碳吸附量的影響.....	99
4-3-2-2 兩種以上吸附質對活性碳吸附量之影響.....	99
4-3-2-3 pH值對活性碳吸附之影響.....	102
4-3-3 活性碳有機氯農藥吸附之Freundlich曲線.....	105
4-3-3-1 不同離子強度對Freundlich曲線之影響.....	106
4-3-3-2 不同背景物濃度對Freundlich曲線之影響.....	108
4-3-3-3 不同pH值對Freundlich曲線之影響.....	108
4-3-3-4 不同鹼度對Freundlich曲線之影響.....	108
4-3-3-5 不同臭氧劑量對Freundlich曲線之影響.....	111
4-3-4 活性碳床貫穿曲線之模擬與驗證.....	111
4-3-4-1 不同EBCT值對活性碳床貫穿曲線之影響.....	114
4-3-4-2 不同起始濃度對活性碳床貫穿曲線之影響.....	114
4-3-4-3 不同背景離子強度對活性碳床貫穿曲線之影響.....	117
4-3-4-4 不同背景物濃度對活性碳床貫穿曲線之影響.....	117
4-3-4-5 不同pH值對活性碳床貫穿曲線之影響.....	117
4-3-4-6 不同鹼度對活性碳床貫穿曲線之影響.....	120

4-3-5 mini column對模式模擬之驗證	120
4-3-5-1 不同EBCT值對活性碳床貫穿曲線之驗證.....	120
4-3-5-2 不同背景物濃度對活性碳床貫穿曲線之驗證	123
4-3-6 活性碳床貫穿曲線之探討	123
4-3-6-1 不同EBCT值之活性碳固定床貫穿曲線之探討.....	123
4-3-6-2 不同背景物濃度之活性碳固定床貫穿曲線之探討	127
4-3-6-3 活性碳床貫穿曲線之探討	127
第五章 結論與建議	130
結論	130
建議	131
第六章 參考文獻	132

附錄

- A 各種不同固定床模式之推導
- B 水廠水樣分析之GC/ECD圖譜
- C 期中、期末報告審查意見及回覆
- D 不同材質活性碳之吸附能力比較
- E 活性碳對有機氯農藥臭氧化中間產物吸附效能評估

圖目錄

圖 1-1 飲用水施政及科技五年計畫之相關子題工作內容整合架構圖	3
圖 1-2 計畫架構圖	4
圖 2-1 多孔性吸附劑吸附溶質之質傳步驟	20
圖 2-2 等溫吸附曲線之形狀(McCabe et al.,1985).....	23
圖 2-3 等溫吸附曲線之圖形分類 (Brunauer et al.,1940)	24
圖 2-4 六種等溫吸附模式之表示圖 (Voice et al.,1982).....	25
圖 2-5 活性碳表面各種不同含氧官能基	34
圖 2-6 酸性基活性碳及鹼性基活性碳在不同水質狀態下吸附狀況.....	34
圖 2-7 臭氧與有機物反應示意圖	37
圖 2-8 二十一種有機氯農藥之LD50值之圖	41
圖 3-1 水中有機氯農藥分析流程圖	49
圖 3-2 臭氧曝氣系統裝置圖.....	54
圖 3-3 Microtox 毒性分析儀之外觀圖	55
圖 3-4 32個培養槽位置圖	55
圖 3-5 GAC 固定床管柱裝置圖	60
圖 3-6 採樣程序管理流程圖.....	63
圖 4-1 靈丹水解(pH).....	66
圖 4-2 靈丹水解(HABs).....	66
圖 4-3 安殺番2水解(pH).....	67
圖 4-4 安殺番2水解(HABs).....	67
圖 4-5 靈丹、安殺番2曝空氣實驗	70
圖 4-6 靈丹曝臭氧去除率	70
圖 4-7 安殺番2曝臭氧去除率.....	71
圖 4-8 臭氧處理安殺番2所消耗之臭氧量	71

圖 4-9 臭氧處理靈丹所消耗之臭氧量	73
圖 4-10 純水曝臭氧毒性測試pH=7.....	75
圖 4-11 純水曝臭氧毒性測試pH=4.5.....	75
圖 4-12 靈丹曝臭氧毒性測試pH=4.5.....	77
圖 4-13 靈丹曝臭氧毒性測試pH=6.....	77
圖 4-14 靈丹曝臭氧毒性測試pH=7.5.....	78
圖 4-15 安殺番2曝臭氧毒性測試pH=4.5.....	78
圖 4-16 安殺番2曝臭氧毒性測試pH=6.....	79
圖 4-17 安殺番2曝臭氧毒性測試pH=7.5.....	79
圖 4-18 高錳酸鉀濃度與吸光度關係圖	80
圖 4-19 氯原子與吸光度關係檢量線.....	80
圖 4-20 安殺番2曝臭氧後氯離子產生量關係圖.....	81
圖 4-21 安殺番2曝臭氧後與吸光度關係圖	81
圖 4-22 安殺番2曝臭氧時間與氯原子產生量關係圖.....	82
圖 4-23 安殺番2曝臭氧時間與氯產量總合關係圖.....	82
圖 4-24 靈丹曝臭氧後氯離子產生量關係圖	84
圖 4-25 靈丹曝臭氧後與吸光度關係圖	84
圖 4-26 靈丹曝臭氧時間與氯原子產生量關係圖.....	85
圖 4-27 靈丹曝臭氧時間與氯產量總合關係圖.....	85
圖 4-28 不同廠牌之活性碳孔洞比表面積分佈.....	87
圖 4-29 不同廠牌之活性碳孔洞體積分佈	88
圖 4-30 不同顆粒大小之活性碳孔洞比表面積分佈.....	89
圖 4-31 不同顆粒大小之活性碳孔洞體積分佈.....	90
圖 4-32 不同廠牌活性碳之比表面積.....	92
圖 4-33 不同粒徑活性碳之比表面積.....	92
圖 4-34 不同廠牌活性碳micropores之平均比表面積.....	93
圖 4-35 不同粒徑活性碳micropores之平均比表面積.....	93

圖 4-36 不同廠牌活性碳BJH之平均比表面積	94
圖 4-37 不同廠牌活性碳BJH之平均體積	94
圖 4-38 不同粒徑大小之BJH平均比表面積比較.....	96
圖 4-39 不同粒徑大小之BJH平均體積比較	96
圖 4-40 不同廠牌活性碳micropores比例	97
圖 4-41 不同廠牌活性碳meso+macropores的比例.....	97
圖 4-42 不同粒徑大小活性碳micropores比例.....	98
圖 4-43 不同粒徑大小活性碳meso+macropores的比例.....	98
圖 4-44 不同顆粒大小吸附容量比較	100
圖 4-45 不同離子強度對活性碳吸附容量比較.....	101
圖 4-46 不同背景濃度對活性碳吸附容量比較.....	103
圖 4-47 不同pH值對活性碳吸附容量比較	104
圖 4-48 各種不同n值之等溫吸附線	105
圖 4-49 不同離子強度之Freundlich曲線.....	107
圖 4-50 不同背景濃度之Freundlich曲線.....	109
圖 4-51 不同pH之Freundlich曲線.....	110
圖 4-52 不同鹼度之Freundlich曲線.....	112
圖 4-53 不同臭氧劑量之Freundlich曲線.....	113
圖 4-54 不同EBCT值活性碳床貫穿曲線(CPHSDM).....	115
圖 4-55 不同起始濃度之活性碳床貫穿曲線(CPHSDM).....	116
圖 4-56 不同離子強度之活性碳床貫穿曲線(CPHSDM).....	118
圖 4-57 不同背景物濃度貫穿曲線(CPHSDM).....	119
圖 4-58 不同pH值之活性碳床貫穿曲線(CPHSDM).....	120
圖 4-59 不同鹼度之活性碳床貫穿曲線(CPHSDM).....	122
圖 4-60 CPHSDM模式模擬與實驗之活性碳貫穿曲線(EBCT=1min).....	124
圖 4-61 CPHSDM模式模擬與實驗之活性碳貫穿曲線(EBCT=3min).....	125

圖 4-62 CPHSDM模式模擬與實驗之活性碳貫穿曲線 (EBCT=5min HABS=5ppm).....	126
圖 4-63 不同EBCT值時質量傳輸層之差別	128

表目錄

表 2-1 歷年政府禁用之有機氯農藥.....	6
表 2-2 管制有機氯農藥其半生期.....	7
表 2-3 美國EPA規定1993年1月開始必須監測項目(含農藥).....	8
表 2-4 我國與美國飲用水水質標準及管制項目(部分).....	9
表 2-5 GAC吸附不同物質之難易.....	11
表 2-6 GAC所吸附之有機物.....	12
表 2-7 物理吸附與化學吸附之差異.....	21
表 2-8 各種固定床吸附模式所考慮到之質傳機制.....	31
表 2-9 各種不同活性碳之ZPC.....	34
表 2-10 臭氧基本物化性質.....	35
表 2-11 各種氧化劑還原電位.....	35
表 2-12 不同溫度臭氧及氧氣在水中溶解度.....	36
表 2-13 臭氧和氫氧自由基和有機物反應速率常數.....	39
表 2-14 氫氧自由基和有機物反應速率常數.....	39
表 2-15 細菌性生物毒性試驗方法比較簡表.....	43
表 2-16 Microtox對於各種形式之污染物作為篩選試驗之合適度整理.....	44
表 3-1 有機氯農藥的分析條件.....	51
表 4-1 靈丹及安殺番2之水解係數.....	68
表 4-2 由活性碳動力吸附實驗所求得之吸附負荷.....	102
表 4-3 CPHSDM所需之參數.....	114

第一章 前言

1-1 計畫緣起

使用農藥防治病蟲害及去除雜草是保護農產最簡便有效之方法，因此農藥在農業生產上扮演著關鍵性角色，有其不容忽視之經濟價值。農藥的使用，除殘留在農作物上外，亦會隨著地表層中水的流動而進入水體。而殘餘土壤中之農藥可能經由滲透作用進入地下水體。

由於近年來農藥大量使用，水源受農藥污染之可能性增加，因此，人們對自來水水質已開始抱持懷疑態度。以大甲河流域為例，其供應下游人口密集區之飲用水，而上游之梨山地區為本省著名高冷蔬菜區，由於山坡地高度開發，農耕時農藥大量使用，使流域之水蒙受污染，根據台灣省農業藥物毒物試驗所調查，自七十二年度至七十九年度間，在其2131個分析樣品數中有29個樣品發現含有農藥殘留。另外再以供應大台北地區居民用水之主要水源北勢流域為例，自七十六年度至七十九年度農藥殘留分析顯示，在246個分析樣品數中，發現有4個含農藥樣品。最近淡江大學康、徐等人依據自來水年鑑統計結果，除BHC類檢測出少許之外，其餘幾乎偵測不到，中央大學曾、李等人又檢測澄清湖及鳳山水庫之有機氯農藥項目(13種)亦未發現有高於方法偵測極限之含量。

由以上數據顯示，人們雖然極為擔心農藥可能污染水源，但是實際情況似乎不如預期嚴重，究其原因可能有下列幾點：(1)屬於長效性藥品皆已禁用多時(2)現有水質農藥管制項目不足(3)採樣或分析方法可能有問題。現有自來水水質農藥管制項目共有二十種(不含衍生物)，而其中阿特靈、地特靈、安特靈、DDT、飛佈達、毒殺芬、靈丹及五氯酚等八種已於78年5月被環保署公告為禁用之毒性化學物質，而在此之前，農政單位對農藥禁用早已實施，如前面八項禁用時間分別為64、64、61、63、64、73、74、73(五氯酚鈉)年，另外安殺番35%乳劑亦於79年禁用。〔1-6〕

目前國內使用農藥種類名目繁多，有些重要者還未列入管制項目，而且傳統處理方式是否能保證去除效果，亦未確知，因此實有必要針對國

內重要水源作一全盤性之調查，藉以瞭解水源中農藥種類及污染量，並根據事實加以研討修訂飲用水水質標準及項目。由於農藥檢驗甚是費時費力，對於項目訂定應予事前仔細考慮其必要性，又處理方式，如傳統方法不足以應付時，應研擬適當替代方案、或尋求最佳高級處理方法加以輔助。本計劃即擬針對上述重點進行研究。

本研究為EPA大型計畫「飲用水中消毒副產物及農藥調查及處理技術之評估」中之一子題如圖1-1。農藥共分有機氯系及非有機氯系等兩個子題，本研究負責有機氯農藥部份。

1-2 計畫目標

本計畫擬針對水源中殘餘有機氯農藥的調查進行研究，其種類如：安特靈(Endrin)、靈丹(Lindane)、飛佈達(Heptachlor)、阿特靈(Aldrin)、地特靈(Dieldrin)、DDT及其衍生物(P.P'-DDT、P.P'-DDD、P.P'-DDE)、安殺番等。此類有機物具有強烈毒性或致癌性，且在環境中有不易分解及生物累積的性質。這些農藥國內雖已禁用多年，但有些殘留時間很長，而且非法輸入仍然猖獗，現行的放流水標準及飲用水標準中仍將其列為管制項目，未來是否需調整，有待全盤調查後才能決定。

本計畫分為五年來進行，研究內容分為：

建立台灣地區水源中殘留有機氯農藥的種類及殘留量資料庫。

檢討飲用水水質標準中有機氯農藥管制項目及標準。

探討有機氯農藥的最佳高級處理方式。

本年度的重點在於部份自來水源中殘餘有機氯農藥分析技術的建立、及最佳化處理方式的探討，另外作一部份現場水質調查，其詳如下：

預定開始之日期為84年7月1日

結束之日期為85年6月30日

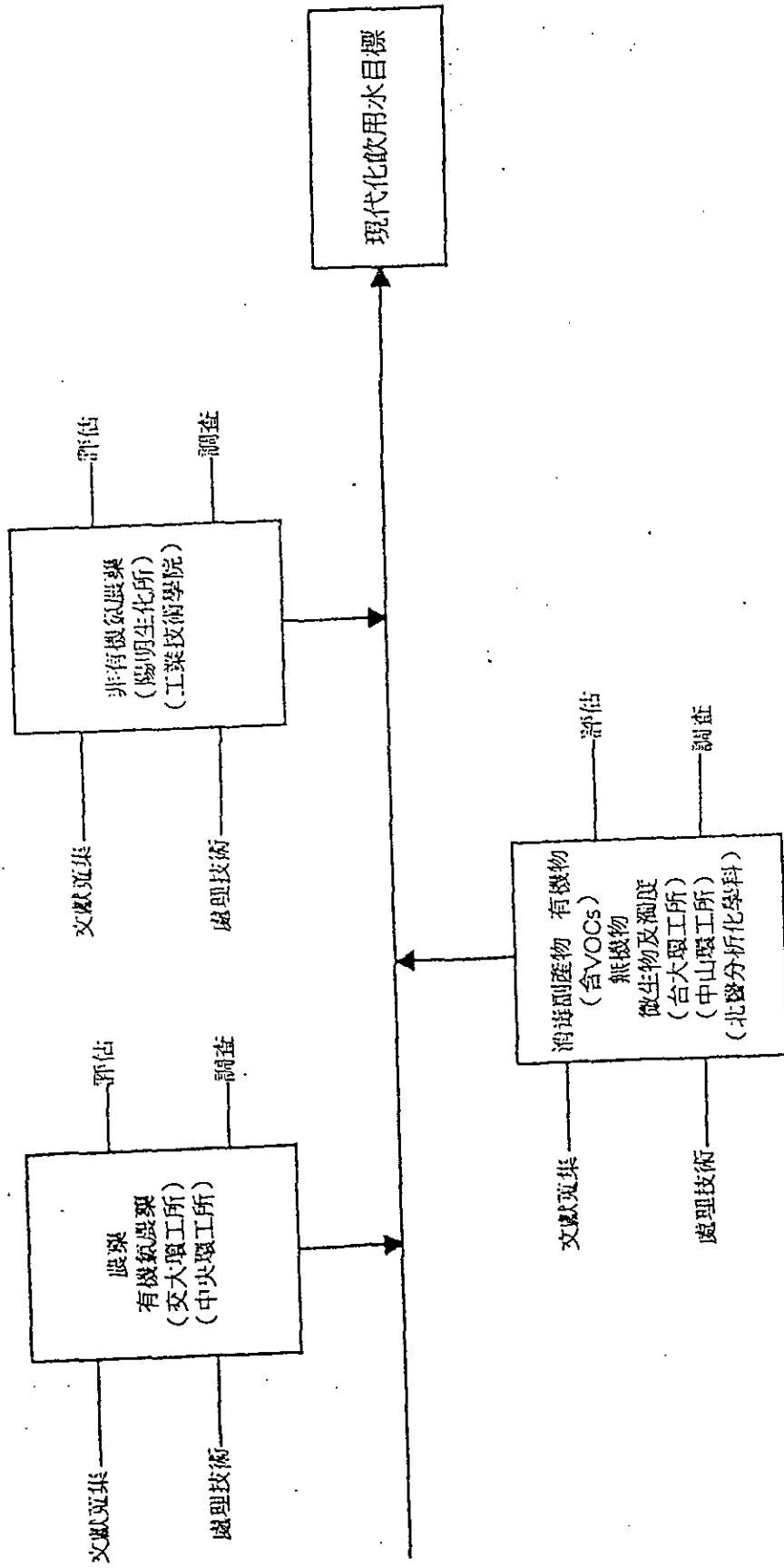


圖 1-1 飲用水施政及科技五年計畫之相關子題工作內容整合架構圖

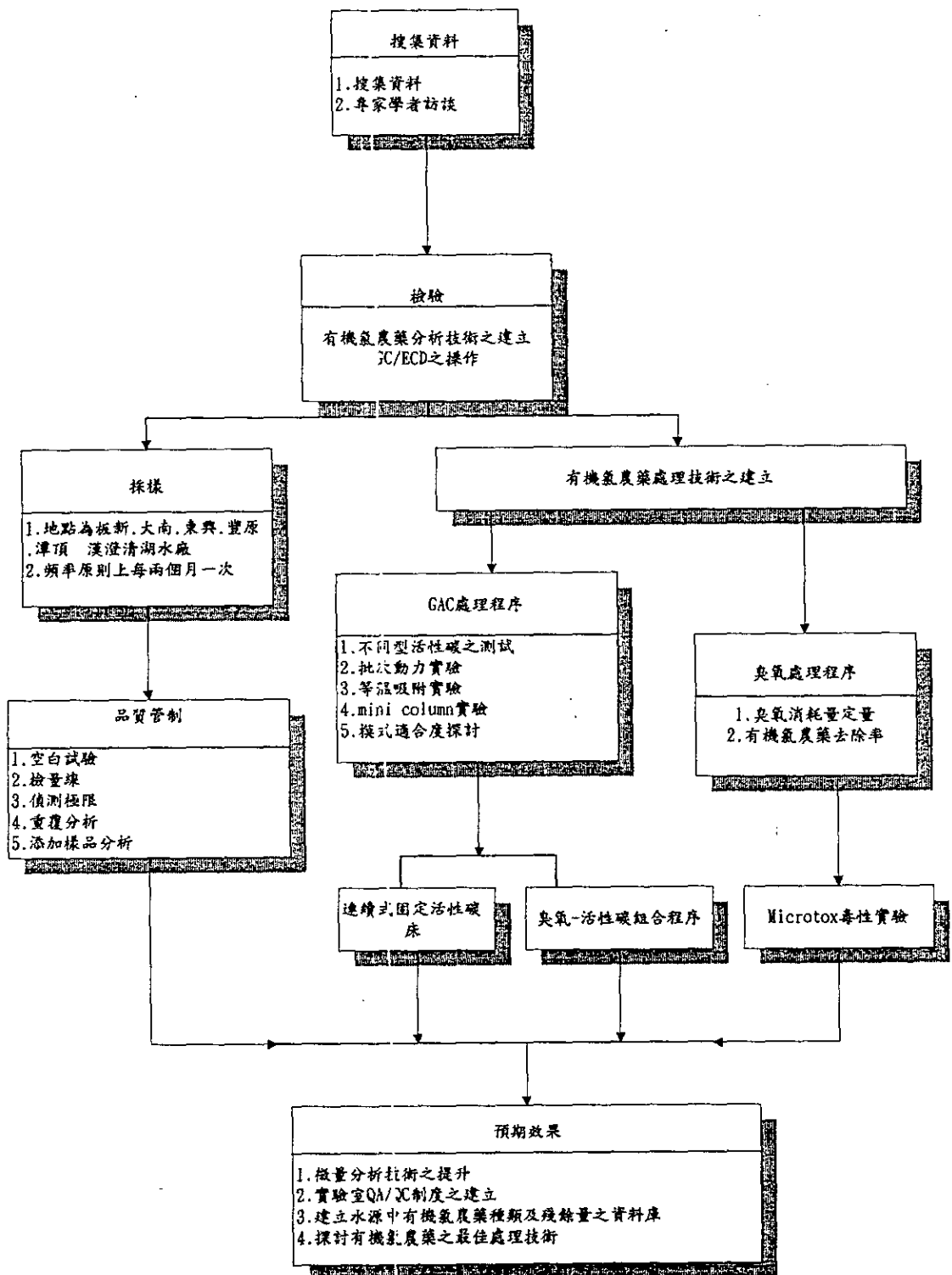


圖1-2 計畫架構圖

第二章 文獻回顧

2-1 概論

人類為了免除飢荒，提高農作物的產量和品質，使得農藥的使用量激增，更促使農藥產量與日俱增，種類日新月異。然自1962年Carson女士著的「寂靜的春天」(Silent Spring)一書發表後，人們開始重視農藥使用對環境及人類之不利影響。近年來，更因逐漸於河川、地下水及部分水源區發現微量的殘留農藥，對漁業養殖、農業灌溉、水上活動、飲水安全等構成極大的威脅。這些殘留的農藥，破壞水體生態，使得水中的生物死亡，並直接或間接的影響人類的健康。近日，大眾對於飲用水中所殘留的有機農藥，感到極度的關切，因為這些有機農藥(1)具有高度的毒性。(2)會嚴重影響人體健康。(3)會在環境中殘留很長的時間。

有機氯農藥在國內大都已公告禁用，其禁用時間如表2-1。惟有機氯農藥在自然界中殘留期長短不一，如表2-2，像毒殺芬就長達二十年。因此禁用後必須持續監測一段相當長的時間才能確保安全，如在美國1993年以後，對有機氯農藥仍然持續監測，如表2-3。目前我國與美國飲用水有關農藥部份之標準如表2-4。

目前所知，在傳統的水處理方法中，對於有機氯農藥的去除效果不佳。而在二十世紀中，GAC及PAC已在美國被用來控制飲用水的味道與氣味(US EPA, 1978)。在過去的二十年間，GAC在飲用水處理上的應用更指向了去除特定的有機物。利用固定GAC(granular activate carbon)吸附來處理有機氯農藥已被承認為最佳可用處理技術(BAT)，US EPA也規定GAC吸附為去除這些規定有機物質的基本技術，其他處理技術至少須包含此標準處理方法才可(Adams et al., 1989)。依據EPA的報告，利用粒狀活性碳的高度吸附容量，對於Acrolein, Aldrin, DDE, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor及Heptachlor Epoxide, BHC等農藥廢水，為有效且經濟的處理技巧。水處理如果在砂濾後面加裝GAC吸附，則對於低濃度(ppb)的農藥仍可充分有效的去除(1989 Miltner)。用GAC的經濟性決定在

表 2-1 歷年政府禁用之有機氯農藥

農藥名稱	英文名稱	禁用原因	禁用銷售使用日期
安特靈	Endrin	長效性環境污染	民國61年 1月 1日
滴滴涕及其衍生物	DDT	長效性環境污染	民國63年 7月 1日
飛佈達及其衍生物	Heptachlor	長效性環境污染	民國63年 7月 1日
阿特靈	Aldrin	長效性環境污染	民國64年10月 1日
地特靈	Dieldrin	長效性環境污染	民國64年10月 1日
蟲必死	BHC	長效性環境污染	民國64年10月 1日
福賜松	Leptophos	劇毒性	民國67年 6月 1日
毒殺芬	Toxaphene	致畸胎性	民國73年 1月19日
靈丹	r-BHC (Lindane)	致腫瘤性	民國74年 2月 1日
蕉特靈	Lindane-C	靈丹混合劑	民國74年 2月 1日
安殺番	Endosulfan	劇毒及殘留	民國79年 1月15日

表 2-2 管制有機氯農藥其半生期

農 藥 名 稱	半 生 期	有 效 處 理 方 式
安 特 靈	好氧130天 厭氧460天	GAC
靈 丹	100天	GAC
飛佈達及其衍生物	六個月 數年	O ₃ 、GAC、O ₃ /UV
DDT 及其衍生物	未確知(可於土中分解)	GAC
阿 特 靈	易轉成地特靈	GAC、O ₃
地 特 靈	723天	GAC、RO
安 殺 番	一週以內	GAC
毒 殺 芬	二十年	GAC、氣提

表 2-3 美國EPA規定1993年1月開始必須監測項目(含農藥)

PESTICIDES	Alachlor Aldicarb Aldicarb Sulfone Aldicarb Sulfoxide Atrazine Carbofuran Chlordane Dibromochloropropane(DBCP) 2,4-D Ethylene Dibromide(EDB) Heptachlor Heptachlor Epoxide Lindane Methoxychlor PCBs Pentachlorophenol Toxaphene 2,4,5-TP(Silvex)	0.002 mg/l 0.003mg/l 0.002mg/l 0.004mg/l 0.003mg/l 0.04mg/l 0.002mg/l 0.0002mg/l 0.07mg/l 0.00005mg/l 0.0004mg/l 0.0002mg/l 0.0002mg/l 0.04mg/l 0.0005mg/l 0.001mg/l 0.003mg/l 0.05mg/l
UNREGULATED CONTAMINANTS	Aldrin Benzo(a)pyrene Butachlor Carboaryl Dalapon Di(2-ethylhexyl) adipate Di(2-ethylhexyl) phthalates Dicamba Dieldrin Dinoseb Diquat Endothall Glyphosate Hexachlorobenzene Hexachlorocyclopentadiene 3-Hydroxycarbofuran Methomyl Metolachlor Metribuzin Picloram Propachlor Simazine 2,3,4,8-TCDD(Dioxin)	N/A

表 2-4 我國與美國飲用水水質標準及管制項目(部分)

項目	台灣省自來水水質標準	台灣省飲用水水質標準	台北市自來水水質標準	台北市飲用水水質標準	高雄市自來水水質標準	高雄市飲用水水質標準	美國
訂定機關	省環保處	省環保處	台北市自來水事業處	台北市衛生局	高雄市衛生局	高雄市環保局	--
公告日期	79.2.8	準用台灣省自來水水質標準	79.3.16	82.9.25	70.7.15	84.7.1	1989
氯鹽	0.01	0.01	0.01	--	--	--	--
安特靈	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
靈丹	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
飛佈達及其衍生物	0.001	0.001	0.001	0.001	--	0.001	--
滴滴涕及其衍生物	0.001	0.001	0.001	0.001	--	0.001	--
阿特靈及地特靈	0.003	0.003	0.003	0.003	--	0.003	--
毒殺芬	0.005	0.005	0.005	--	--	0.005	0.005
安殺番	0.003	0.003	0.003	0.003	--	0.003	--
五氯酚及其鹽類	0.005	0.005	0.005	0.005	--	0.005	--
除草劑	0.1	0.1	0.1	0.1	--	0.1	0.1
有機磷劑	0.05	0.05	--	--	--	--	-
氯鹽	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	2
硝酸鹽氮	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

單位:ppm

活性碳對於目標污染物的使用率，及活性碳的再生頻率。但當水中含有溶解有機物(DOM)及其有機污染物複合物時會增加吸附和經濟的負荷。對於其他高級處理方法，如臭氧加過氧化氫、臭氧加紫外線、臭氧加催化劑等處理方法，其研究報告仍相當有限，距離實廠應用仍有段差距，故僅列入評估之中。

由於目前的飲用水水質越來越差，在西方各國和日本等許多的水廠早已使用三級高級處理，而預臭氧及活性碳的高級處理方法已是目前實廠中相當常用的一種。

在本章中，將針對有機氯農藥做簡單的介紹，並就其中之DDT及環氧雙烯類的化合物做進一步的了解其來源及特性，以便加以防範可能造成的危害。另外將介紹活性碳之性質及其吸附作用及影響吸附之因子，並結合預臭氧方式，對於去除有機氯農藥所造成影響進行評估。

GAC對於各種物質吸附之難易列如表2-5及表2-6，其等溫吸附模式如表2-7。由以上資料顯示GAC對本文所討論之有機氯農藥均有良好之處理效果。

2-2 有機氯農藥之來源及特性

有機氯農藥系含氯的化合物，為最早發展的有機合成殺蟲劑，對昆蟲有神經毒、胃毒、接觸毒等作用，理化性甚為安定，在酸、鹼溶液及土壤中不易分解，具遲效性及長殘效性，易殘留於食物上，並能經消化系統及呼吸器官進入人體與脂肪結合累積，不易排泄，使用時要特別注意，未到安全收穫期，農作物不可採收以免發生中毒。

這類殺蟲劑可細分為下列幾種：

1. 滴滴涕(DDT)和相關的殺蟲劑：有DDT、Dicofol、Methoxychlor、Chlorobenzilate、Perthane等，在早期害蟲防治史上都占有一席之地。DDT與DDD化性穩定，在土壤、水中及生物體內都有很長的殘留期，不易被微生物、酵素、熱或紫外線所分解，這種特性就殺蟲效力而言是可取的，但就環境保護而言則有問題。DDT的作用形式，是DDT

表 2-5 GAC 吸附不同物質之難易

易被吸附之有機物質	較難於吸附之有機物質
<p>芳香族溶劑: 苯、甲苯、硝基苯</p> <p>芳香族氯化物: PCB、氯化苯、氯化萘酚及氯酚類</p> <p>多核芳香族: 奈駢乙烷、苯駢苾等</p> <p>殺蟲劑及除草劑: DDT、阿特靈、地特靈、BHC、飛佈達、克氯丹等</p> <p>非芳香族氯化物: 四氯化碳、氯烷基醚類、四氯丁烯等</p> <p>高分子量烴類: 染料、胺類、汽油、腐質物</p>	<p>低分子量酮、醛及酸類</p> <p>糖及澱粉</p> <p>高分子或膠體有機物</p> <p>低分子量脂肪族</p>

表 2-6 GAC 所吸附之有機物

Organic Compound	Molecular Weight	Number Of Date Points	Carbon Type	Adsorption Test Method	Equilibrium Concentration Range mol/liter	Maximum Surface Concentration mol/g	Comments	References
Aldrin	365	6	F300	Isotherm	$2.5 \times 10^{-9} \sim 7.1 \times 10^{-8}$	3.0×10^{-5}	Unknown	Mahon, 1979
α -BHC	290.85	Unknown	Unknown	%reduction	Unknown	80% removal	Abstract	Schmidt, 1974
γ -BHC	290.85	1	OU-A	%reduction	7×10^{-8}	1×10^{-4}	Translated Abstract	Shevebenko et al., 1974
DDT	354.5	2	F300	Isotherm	$1.0 \times 10^{-8} \sim 5.9 \times 10^{-8}$	3.3×10^{-5}		Mahon, 1979
Dieldrin	381	6	F300	Isotherm	$2.1 \times 10^{-10} \sim 1.7 \times 10^{-8}$	1.7×10^{-5}		Mahon, 1979
Endrin	381	6	F300	Isotherm	$1.8 \times 10^{-10} \sim 3.9 \times 10^{-8}$	6.2×10^{-5}		Mahon, 1979
Heptachlor	373.3	2	F300	Isotherm	$1.6 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-7}$	3.3×10^{-5}		Mahon, 1979
Heptachlor Epoxide	389	Unknown	Unknown	%reduction	Unknown	>80% removal	Abstract	Schmidt, 1974
Heptachlor Ethane	236.74	1	F300	Column Recovery	Unknown	Amount Of Carbon Not Specified	100% removal 100 ug/liter influent	Chriswell et al., 1977

分子以某種尚未完全明瞭的機制，干擾了昆蟲神經系統的正常作用，造成肌肉痙攣、抽筋甚至死亡。

2. 蟲必死(BHC)：它的合成及是將苯氯化，形成時有數種異構物，其中以 γ -異構物(γ -isomer)殺蟲效力最強，特殊製造過程生產的BHC含有90%的 γ -異構物，稱為靈丹(Lindane)。 γ -異構物無味而具揮發性，其作用也是造成神經系統不能正常作用，而使動物顫慄、抽筋、終至衰竭而死。
3. 環雙烯類(Cyclodienes)：這是一族極為有效而被廣泛使用的殺蟲劑，在第二次世界戰以後合成的。其中主要的有可氯丹(Chlordane)、阿特靈(Aldrin)、地特靈(Dieldrin)、安特靈(Endrin)、飛佈達(Heptachlor)、滅蟻樂(Mirex)、安殺番(Endosulfan)、十氯丹(Kepone)等。一般而言，環雙烯類是化性極穩定的殺蟲劑，在土壤中很安定，也不容易受紫外線破壞。因此被用為土壤殺蟲劑，特別用於防治白蟻及嚙食樹木根部的昆蟲。

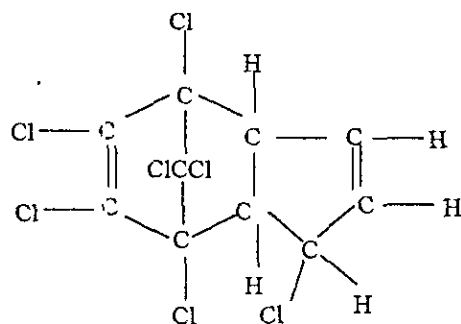
據報告30餘年前合成之初，施用於木料上的可氯丹、阿特靈及地特靈，至今仍有防蟻功效，由此可知它們有很長的殘留期，由於殘留期太長，並且可由轉移作用被作物吸收，現在阿特靈與飛佈達、可氯丹都被禁止使用於農作物上。環雙烯類的作用形式與DDT和BHC相似，也是干擾神經系統而致神經傳導作用不正常。

4. 多氯松烯類(Polychloroterpene)：這類殺蟲劑使用最多的是毒殺芬(Toxaphene)，是將由松樹提煉出的坎烯(Camphene)氯化而成，對昆蟲的毒性不高，因此常與其他農藥混合製成產品。它在土壤及哺乳類體內分解速度較其他有機氯劑為快，雖然對昆蟲毒性並不很高，但對魚類的毒性很高，約和環雙烯類相同。在昆蟲上作用形式亦與環雙烯類相似，干擾神經系統的正常傳導。

以下就DDT及環雙烯類中幾種農藥作簡單的介紹：

1. 飛佈達(Heptachlor, Heptanul, Drinox H-34)
化學名稱：1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-Heptachloro-3a, 4, 7, 7a-tetra-hydro-4, 7-methanoindene

構造式： $C_{10}H_5Cl_7$



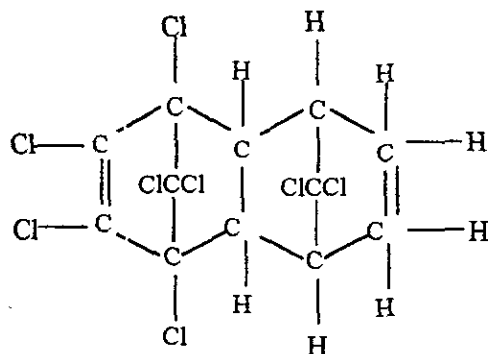
性狀：為1945年Julius Hyman氏在工業級Chlordane副產物中發現，1948年Velsicol公司製造，Chlordane在活性白土下氯化而成，具樟腦臭之白色結晶固體，工業級具72%主成分，並有28%有關化合物(Related Compounds)，對酸鹼等化學性安定，強鹼性中分解，對光、濕氣、空氣皆安定，可溶於有機溶媒，在特靈類中，為蒸氣壓較大的一種。

毒性：對人畜毒性介於滴滴涕、蟲必死與其他特靈類間，急性口服半數致死量LD₅₀小白鼠為68mg/kg，白鼠為90~135mg/kg，兔經皮膚滲透LD₅₀為2,000mg/kg，對魚毒性為有機氯劑中最小的一種，原體LC₅₀為0.2ppm，對蜜蜂毒性大。

2. 阿特靈(Aldrin, HHDN, Ardrosol, Drinox, Octalene, Seedrin)

化學名稱：1, 2, 3, 4, 10, 10-Hexachloro-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-hexahydro-1, 4-endo-exo-5, 8-dimethanonaphthalene

構造式： $C_{12}H_8Cl_6$



性狀：1948年美國Kearns氏發表，Shell公司製造，為特靈類中最早發現者，純品為無色無臭結晶固體，mp101-102°C，工業級原體

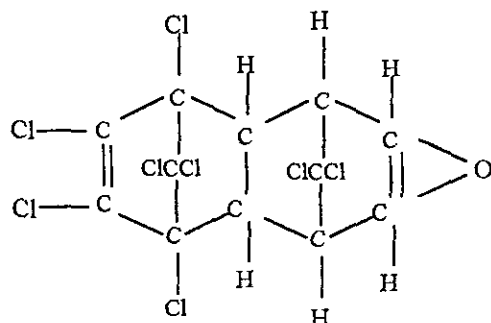
為含HHDN95%以上，茶褐色固體，160°C以上即軟化成粘稠液體，不溶於水，可溶於有機溶媒中，鹼及酸中相當安定，土壤中不易分解，殘效性高。

毒性：對人畜毒性比安特靈低，急性口服半數致死量LD₅₀小白鼠67mg/kg，經皮膚滲透LD₅₀ 500~1,250mg/kg，魚毒比其他特靈類小，對蜜蜂毒性大。

3. 地特靈：(Dieldrin, Octalox, Panoram)

化學名稱：1, 2, 3, 4, 10, 10-Hexachloro-6, 7-epoxy-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 4, 5-endo-exo-5, 8-dimetha-nonaphthalene

構造式：C₁₂H₈Cl₆



性狀：1948年美國Kearms氏發表，Shell公司製造，為安特靈之異構物，性質極相似，mp172~175°C，純品為含HEOD之白色結晶原體，工業級原體為含85%，淡褐色鱗片狀固體，蒸氣壓與安特靈大致相同，不溶於水，可溶於有機溶媒中，酸及鹼中很安定不起變化。

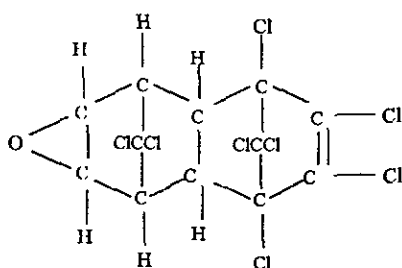
毒性：對人畜毒性比安特靈弱而比阿特靈強，急性口服半數致死量LD₅₀白鼠為87mg/kg，小白鼠為38mg/kg，經皮膚滲透LD₅₀兔約50mg/kg，魚毒強LC₅₀ 0.027ppm。水田使用應相當注意，據美國Food and Drug Administration報告，飼料中含50ppm以上蓄積，對動物肝臟有障礙。

4. 安特靈：(Endrin, Hexadrin)

化學名稱：1, 2, 3, 4, 10, 10-Hexachloro-6, 7-epoxy-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 4-endo, endo-

5,8-dimethan-onaphthalene

構造式： $C_{12}H_8OCl_6$



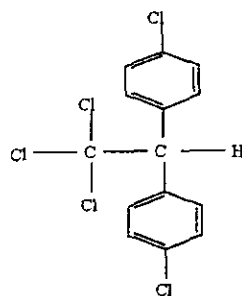
性狀：1952年美國Shell公司出品，為地特靈的立體異構物，工業級原體為含85%，淡黃色結晶固體，純體為白色結晶固體，不溶於水，易溶於有機溶媒，為極安定的化合物，普通酸鹼不分解，殘效性長， $200^{\circ}C$ 以上加熱分解，常溫中安定。

毒性：對人畜經口、經皮膚滲透毒性皆甚強，急性口服半數致死量小白鼠 $5\sim 8mg/kg$ ，經皮膚滲透小白鼠 $140mg/kg$ ，兔 $60\sim 94mg/kg$ ，對魚類毒性特強， LC_{50} 在 $0.001\sim 0.01ppm$ ，水田中不可使用。

5. 滴滴涕(DDT)

化學名稱：2,2-Bis-(p-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane
or Dichlorophenyl Trichloroethane

構造式： $C_{14}H_9Cl_5$



性狀：1874年德國Zeidler氏合成，1939年瑞士之Muller氏始發現具有強力殺蟲作用，二次世界大戰中，廣用為家庭衛生害蟲驅逐之用；以後，漸漸使用於農業上。工業級DDT含各種異性體及不純物， $mp 90^{\circ}C$ ，大約含70~80%之pp'及20%之op'，其中以pp'最具殺蟲力(白色無臭， $mp 108.5\sim 109^{\circ}C$ 之平板狀結晶，

不溶於水，可溶於有機溶媒)，較具安定性，在氧及鹼下長時間日光暴露漸分解而失去殺蟲力，在氯化鐵及Naphthalene觸媒下漸分解，不可盛裝於鋁，鐵容器內。

在紫外線及空中無分解現象，在土壤中極安定。

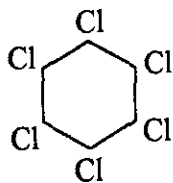
毒性：對溫血動物毒性較弱，急性口服半數致死量LD₅₀小白鼠為300~400mg/kg，白鼠250mg/kg，經皮膚滲透LD₅₀小白鼠150mg/kg。

滴滴涕雖屬低毒性，但易為動物體內組織所吸收，不易排泄，使體內肝臟累積毒性增加，家畜如狗、貓直接撒佈，能吸收蓄積而產生脫毛現象，因此只可做畜舍撒佈，不可直接使用於動物體上，在歐美亦發現噴射於牧草經食後滴滴涕在牛乳中仍有發現，甚至嬰兒飲食牛乳發生中毒現象。魚毒亦高，在0.1ppm濃度即可致死，故不可流入養魚池，其對益蟲及寄生蜂有毒害作用，宜小心使用。

6. 蟲必死(BHC)

化學名稱：Benzene Hexachloride or 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane

構造式：C₆H₆CL₆



性狀：蟲必死原體中具有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 η 、 θ 等異性體的混合物，mp66°C以上，特異臭味之灰褐色無定型固體，而以 γ -BHC為具強力殺蟲作用，原體中含 γ -BHC13-15%之間因有付加成分故有惡臭存在，甚至在施用本劑的農作物於收穫後，仍有臭味，因此有精製提純至 γ -BHC99%以上。mp須在112°C以上，純 γ -BHC為無色臭結晶固體，不溶於水，酸中安定，鹼性中則分解失去殺蟲力，熱、光產生分解脫氯。

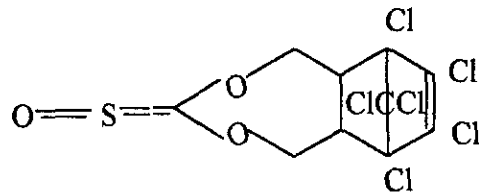
毒性：對溫血動物毒性不高，冷血動物卻強，急性口服半數致死量LD₅₀小白鼠為74mg/kg，白鼠為125mg/kg，可經皮膚滲透而中

毒，氣體對黏膜有刺激性，對蜜蜂毒性大，魚毒亦高，LC₅₀為0.26ppm。

7. 安殺番 (Endosulfan, 殺蟲淨 Thiodan, Cyclodan, Malix, Insectophene, Thifor)

化學名稱：6, 7, 8, 9, 10, 10-Hexachloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hexahydro-6, 9-methano-2, 4, 3-benzodioxathiep-3-oxide

構造式：C₉H₉Cl₆O₃S



性狀：1956年西德Hoechst公司製造，美國Niagaia公司出品，類似安特靈之性狀及特長之有機氯劑，工業品為mp106-108°C (α型)，208-210°C (β型) α；α，β型2：1時為70-100°C，黑褐色固體，有效成份在90%以上，不溶於水，易溶於有機溶媒，鹼性易分解失去殺蟲力。

毒性：急性口服半數致死量LD₅₀白鼠為100 (55-220) mg/kg，110mg/kg (油中)，40-50mg/kg (乙醇中) 狗76.7mg/kg，經皮膚滲透LD₅₀兔359mg/kg，以30ppm飼兔二年無影響，魚毒強，LC₅₀ (24小時) 0.075ppm，水田不可使用。

2-3 粒狀活性碳在飲用水處理上應用之評估

2-3-1 吸附動力學探討

活性碳為一具有多孔及廣大表面積之優良吸附劑，多孔吸附劑吸附溶質包括以下幾個基本之質傳步驟，如圖2-1。

(1) 步驟一為液相傳輸 (Bulk transport)，溶質可經由液相攪拌、混合迅速傳至固液面所形成之邊界層 (boundary)。

(2) 步驟二為薄膜傳輸 (film transport)，溶質藉擴散力穿過水力邊界層，而達到此多孔性吸附劑的表面，此時有少部份溶質會被吸附在吸附劑的表面，大部份則經過顆粒內部傳輸 (intraparticle transport)，擴散至孔隙中的吸附位置。因為溶質與溶劑間傳送的速率相當快，所以吸附系統中速率控制因子 (factor controlling rate of adsorption) 不是薄膜傳輸，就是顆粒內部傳輸。

2-3-2 吸附的基本理論

吸附劑 (adsorbent) 與吸附質 (adsorbate) 之間依鍵結方式不同，可分為物理吸附及化學吸附。

1、物理吸附：其主要作用力為倫敦分散力 (London dispersion force) 及靜電吸引力 (Classical electrostatic interaction force) 所組成的凡得瓦力 (Van der Waals force)。此種作用力在固體表面與被吸附質間並無專一性 (nonspecific)，而且鍵結強度不強，因此較易被脫附。

2、化學吸附：化學吸附是吸附劑表面與吸附質之間因親和力之故，而產生了分子軌域重疊，而使吸附劑與吸附質之間形成化學鍵結，其作用與化學鍵相同，通常化學吸附之吸附鍵遠比物理性吸附為強。表2-7表示物理吸附的差別。

2-3-3 吸附模式

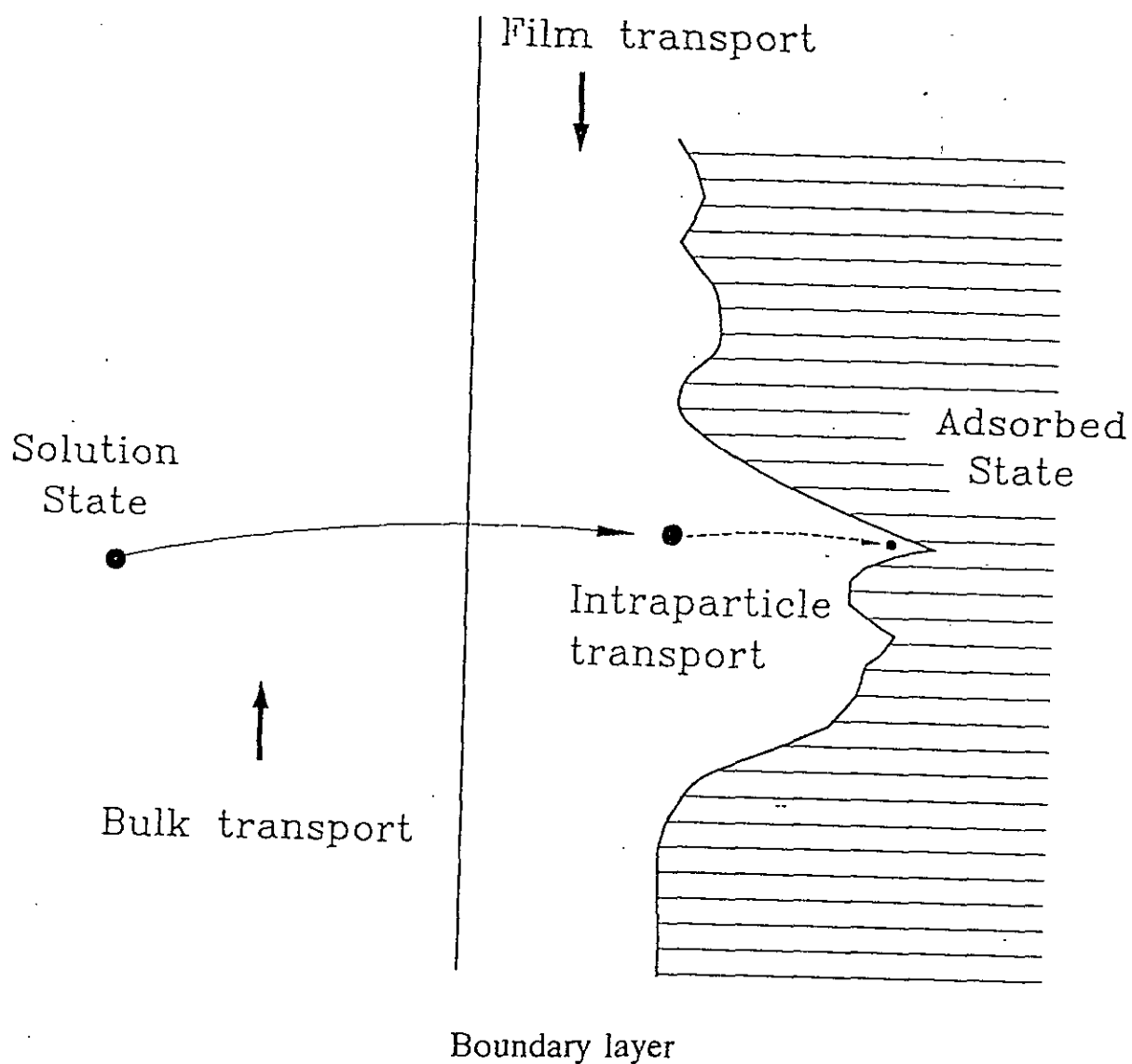


圖2-1 多孔性吸附劑吸附溶質之質傳步驟

表2-7 物理吸附與化學吸附之差異

物理 吸 附	化 學 吸 附
1. 吸 附 熱 約10Kcal/mole 以 下。	1. 吸 附 熱 約10Kcal/mole 以 上。
2. 隨 吸 附 質 之 壓 力 增 加， 吸 附 量 增 加。	2. 隨 吸 附 質 之 壓 力 增 加， 吸 附 量 降 低。
3. 低 溫 時 物 理 吸 附 容 易 隨 溫 度 升 高 而 吸 附 量 降 低。	3. 在 高 溫 容 易 起 化 學 變 化， 低 溫 時 不 易 吸 附。
4. 多 層 分 子 吸 附。	4. 單 層 分 子 吸 附。
5. 可 逆 吸 附， 且 很 快 達 到 平 衡。	5. 非 可 逆 吸 附， 需 要 活 化 能， 達 平 衡 時 間 較 慢。
6. 表 面 吸 附 量， 吸 附 質 之 影 響 比 吸 附 劑 大。	6. 表 面 吸 附 量， 吸 附 質 與 吸 附 劑 間 相 互 作 用 之 影 響 較 大。

描述於吸附平衡的方程式，最早由Frendilch (1907) 提出恆溫吸附式；隨後Langmuir (1918) 提出單分子層 (Unimolecular layer) 吸附理論，及 (Brunauer、Emmett、teller, 1939) 導出多分子層吸附模式 (亦稱B、E、T) 吸附方程式。McCabe et al; (1985) 提出一些等溫吸附線所可能產生之形狀，如圖2-2所示。其中直線形等溫線，表示吸附量與液體濃度成直線關係。向上凸之等溫線在低液相濃度下，可獲得較高之吸附量，表示有利吸附的 (Favorable)，另一種吸附線為吸附量與濃度幾乎無關者，則屬於不可逆吸附的 (unfavorable)，因為在低濃度下，所獲得之吸附量相當的低。

Brunaner et al. (1940)；將等溫平衡吸附曲線分成五種型態如圖2-3所示。Voice及Weber (1982) 曾將單一溶質的等溫吸附曲線歸納成五種模式，如圖2-4。任何實驗結果都可以其中一項模式來描述。

各種EQUATION 的舉例：

(1)總論：

對整個反應槽作巨觀：則進流與出流之質量減少=槽中活性碳所增加的量。

$$\text{MASS BALANCE : } L(C_0 - C) = M(Q - Q_0)$$

L: VOLUME OF THE SOLUTION (M^3)

C_0 : 液相初濃度 (g/m^3)

C: 液相T時之濃度 (g/m^3)

Q_0 : 固相初時濃度 (g/kg)

Q: 固相T時後濃度 (g/kg)

$$\text{通常 } Q_0 = 0 \rightarrow Q = \frac{L}{M} (C_0 - C)$$

比較 $Q = K_F C^n$ — — — — — FREUNDLICH ISOTHERM EQN

KF: FREUNDLICH CONSTANT

N: FREUNDLICH EXPONENT CONSTANT

FREUNDLICH EQUATION 之推導：

1979 FREEZE AND CHERRY:

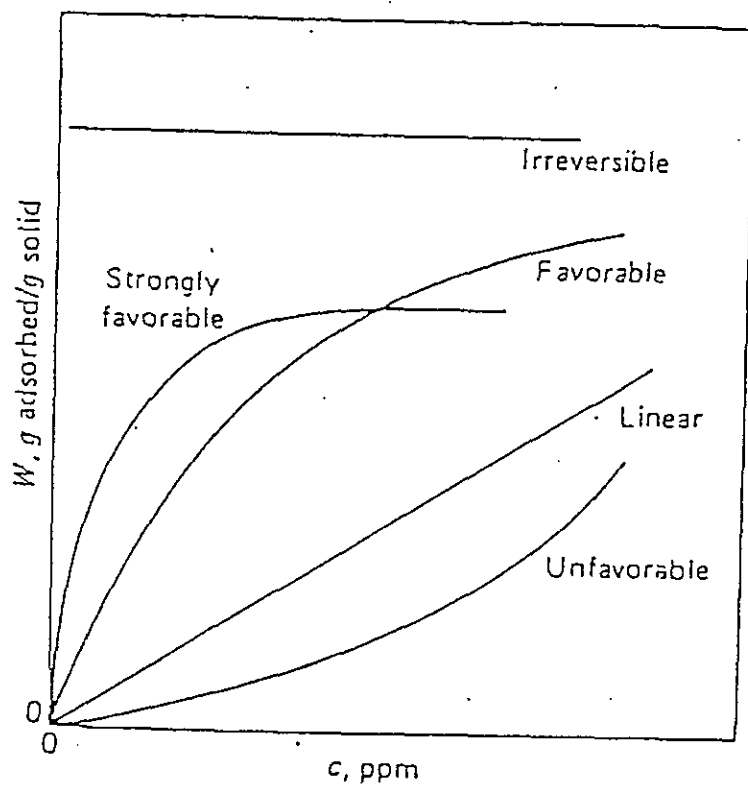


圖2-2 等溫吸附曲線之形狀(McCabe et al., 1985)

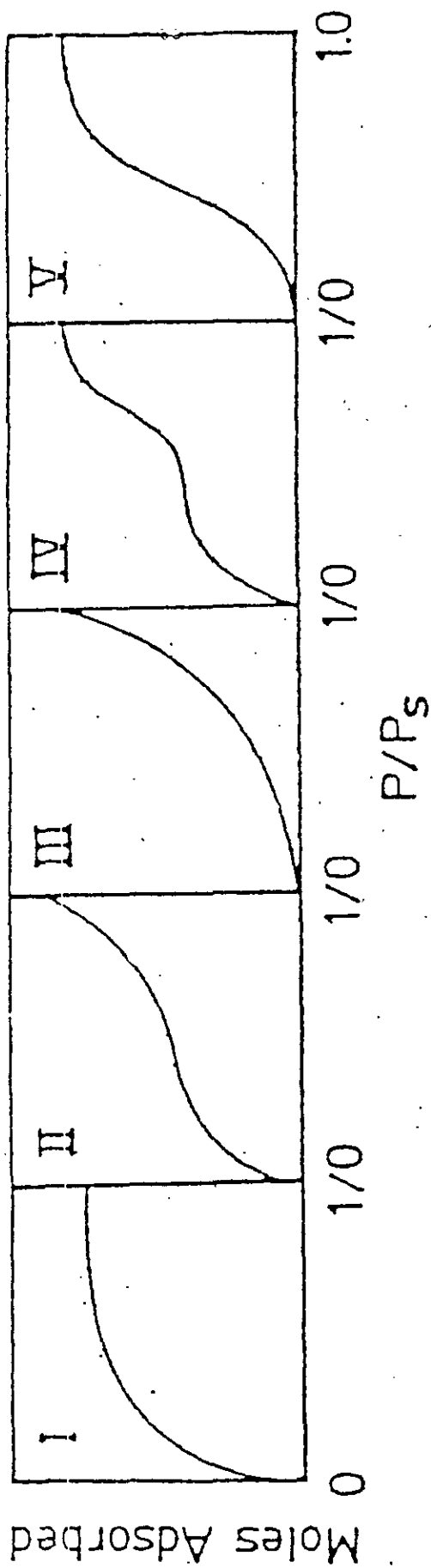


圖2-3 等溫吸附曲線之圖形分類(Brunauer et al., 1940)

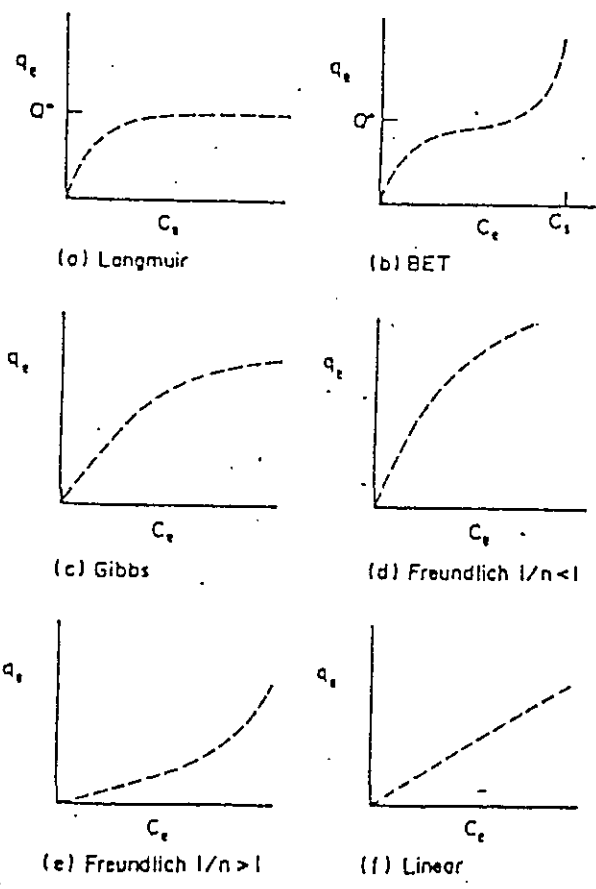


圖2-4 六種等溫吸附模式之表示圖(Voice et al.,1982)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = DX \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v \frac{\partial C}{\partial X} - \frac{\rho_{s(1-\eta)} \partial Q}{\eta \partial t} \text{----- (a)}$$

假設:

1. ONE DIMENSIONAL FLOW
2. FLUX BALANCE
3. THE DISPERSION CAN DESCRIBED AS FICKIAN PROCESSES.

而:

$DX \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 因 DIFFUSION 而起

$v \frac{\partial C}{\partial x}$ 因 INFLUENT VELOCITY 而起

$\frac{\rho_{s(1-\eta)} \partial Q}{\eta \partial t}$ 因 PARTICLE 吸附而引起

其中:

C: LIQUID PHASE 之 SOLUTE CONCENTRATIO (M/L^3)

T: TIME (t)

DX: HYDRODYNAMIC DISPERSION COEFFICIENT (L^2/t)

X: X 方向

V: 速度 (L/t) PORE-----WATER

ρ_s : SOLID PHASE PARTICLE DENSITY (M/L^3)

N: PORE-----WATER FRACTION ($\frac{L^3}{L^3}$)

Q: 溶液中被固體所吸附之量/固體重量

$\frac{\partial Q}{\partial t}$: 吸附過程, 可分為平衡 (time independent) 及不平衡 (time

dependent) 之表示法。

-----平衡吸附 adsorption expressions:-----

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \kappa_s \frac{\eta}{\rho_s(1-\eta)} C - \kappa_D Q$$

其中 $\frac{\eta}{\rho_s(1-\eta)}$ 為每單位重量之固體中所含空隙率

κ_s : 一階吸附常數(1/T)

κ_D : 一階脫附常數(1/T)

C_e : 液相平衡濃度(M/L³)

KP: 平衡時之分配係數(L³/M)

假設:

1. 為一階吸附模式。
2. 吸附速率很快。
3. 瞬間吸附。

當瞬間達平衡時: 左式: $\frac{\partial Q}{\partial t} = 0 \Rightarrow$ FREUNDLICH EQUATION 之假設。

$$\text{則 } Q = \left[\frac{\kappa_s \eta}{\kappa_D \rho_s(1-\eta)} \right] C_e = K_p C_e \Rightarrow \text{最簡單之吸附表示法。與FREUNDLICH EQN 之}$$

原始式做比較:

$$Q = K_f C_e^{1/n} \text{----- (b)}$$

兩邊取對數得:

$$\log Q = \log K_f + 1/n \log C_e \text{----- (c)}$$

K_{fT} : FREUNDLICH PARTITION COEFFICIENT (L³/M)ⁿ

N: FREUNDLICH EXPONENT COEFFICIENT

當 $1/n < 1$ 時則兩邊取對數後可得一直線及 $-1/n$ 值, 如 (c)

$$\text{又因為 } \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = K_p \frac{\partial C}{\partial t} \text{----- (d)}$$

將(d)代入(a)並化簡得:

$$\left[1 + \frac{\rho_s(1-\eta)}{\eta} k_p \right] \frac{\partial C}{\partial t} = r_f \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

其中rf=RETARDATION FRACTION

將FREUNDLICH EQN. 代入(d)得:

$$\left[1 + \frac{\rho_s(1-\eta)NK_f C^{N-1}}{\eta}\right] \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v \frac{\partial C}{\partial X}$$

在低濃度時FREUNDLICH Eq. 可用來估計吸附特性曲線，而在高濃度時將產生極大誤差。因在使用FREUNDLICH Eq. 時，須考慮使用時機，方可正確預估水中濃度變化情形。

-----NONEQUILIBRIUM ADSORPTION EXPRESSIONS-----

(1) 在HIGH PORE--WATER VELOCITY 時，污染物與吸附劑接觸時間不夠，無法到達STEADY STATE。

(2) 污染物在高濃度下DIFFUSION受到抑制。

在此之NONEQUILIBRIUM考慮兩種:(1)一階動力FIRST ORDER(2)DUAL RESISTANCE (FILM TRANSFER及PORE DIFFUSION)

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial Q}{\partial r} \right]$$

$$\kappa_f(C - C_s) = D_s \rho_s \frac{\partial Q}{\partial r} \text{ AT } r=R$$

R=PARTICLE RADIUS

DS:PARTICLE 間的DIFFUSION COEFFICIENT

Kf:EXTERNAL FILM TRANSFER COEFFICIENT

CS:PARTICLE外之平衡濃度

ρ_s :PARTICLE DENSITY

1986Crittenden. 等及1984MILLER等已證明NONEQUILIBRIUM 更能預測實際吸附情形。

◎LANGMUIR等溫式:

LANGMUIR之假設:每個吸附基具有相等的吸附親和力，當吸附基被吸附越多，則存在溶液中的溶液質量被吸附就越不利。因此當高濃度的吸附時，等溫吸附並不符合(非線性)另一原因為:吸附基具有不同親和力，但

在高濃度時無法表現出此種特性。單成份的等溫平衡吸附行為通常用此EXPRESSION

$$n_i = (k_l \times c_i) / (1 + a_l \times c_i)$$

$$\Rightarrow \frac{c_i}{n_i} = \frac{1}{k_l} + \left(\frac{a_l}{k_l} \right) c_i \quad \text{可由作圖得到斜率 } a_l/k_l \quad \text{截距 } 1/k_l \quad \text{缺點為在}$$

低濃度時會出現較大之誤差。

⇒ FREUNDLICH EQN 及 LANGMUIR 這兩種具兩項參數的等溫式，不適合用於描述廣泛濃度的單成份吸附。

◎ NEWMAN 等溫式：

$$\frac{1}{n_i} = \frac{1}{a \times c_i} + \frac{1}{b_i^\beta} \quad \text{其中 } \beta < 1$$

WHEN $\lim_{c_i \rightarrow \infty} n_i = ac_i$: 滿足 henry's law

WHEN 高濃度時 $n_i = bc_i^\beta \Rightarrow$ 滿足 FREUNDLICH EQN

WHEN $\beta = 0 \Rightarrow n_i = \frac{ac_i}{1 + \left(\frac{a}{b}\right)c_i}$ 滿足 LANGMUIR EQN

$$\text{整理為: } \frac{c_i}{n_i} = \left(\frac{1}{a}\right) + \left(\frac{1}{b}\right)c_i^{1-\beta}$$

◎ TOTH 等溫式：

$$n_i = n_i^\infty c_i \left(b + c_i^m \right)^{-\frac{1}{m}}$$

發現考慮越多參數之 equation，越能與實驗真值相吻合。如 toth 較 freundlich 及 langmuir 更能預測吸附行為。

2-3-4 固定床之吸附模式

為了探討吸附質在固定床中的移動，吸附平衡及動力的概念便併入質量平衡的觀念中，液相的平衡濃度為時間及軸向位置的函數，其為固定床中取一薄層做質量平衡所得的結果，這些質量平衡包括軸向流體的傳送

機制及吸附質累積於吸附劑中的機制。為了要求得液相的質量平衡，平均固相濃度 \bar{q} 所處的位置必須被表示，並且其為由一個已知區域的可微分質點質量平衡所求得。這種顆粒內的質量平衡包括質傳機制，並且其吸附速率是由不同的平衡及顯示的固態濃度所決定。當固態及液態質量平衡同時考慮，液態出流的濃度便可以由時間及設計的參數如EBCT（空床接觸時間）或流量所決定。

這種液相及固相的質量平衡都是由P. D. E. 方程式來表示，液相的濃度是由軸向位置及時間所決定的；而固相的濃度則由軸向及放射向的位置，以及時間所決定，放射向的座標出現在方程式之中是因為由軸及時間所提供的傳送速率是固態濃度由吸附劑的顆粒切面的位置所描述的。

於是這些方程式的解含有較複雜的數學演算法，其是為了要更清楚且詳實的描寫吸附的過程。雖然在現代的數學方法中對多種吸附質的吸附狀況的描述是可行的而且並未有很大的障礙，但是當其模式變得更為複雜且參數眾多時，要以實驗去驗證模式的適用性時，其要得到成功的結果便會有所困難。

例如一個很明顯的問題便是實驗中表面及孔洞擴散差異的問題，在這種情況下，明白的考慮兩種擴散機制而表示成數學模式是可行的，但是孔洞及表面擴散係數並非可以獨立去決定。同樣的由固定相濃度所決定的實際表面擴散係數，當在多種化合物混合時其並未有很好的定義，而其對吸附的速率也有很明顯的影響。

在一方面，發展由實驗結果做模式模式校正是必須的，其可以探討固定床的吸附狀況。而另一方面，去定義這一些模式的參數最好必須要有嚴謹但不須太過多的實驗去印證。因此最適當用來計算貫穿曲線的模式必須在很多被定義重要的參數中做協調取捨。下表為各種描寫固定床吸附做用的模式其所包含的質傳機制。在對於低分子量 (< 300) 物質的吸附模式，最適當的為 plug-flow homogeneous surface diffusion model (PFHSDM)。經過證實，通常孔洞的擴散在顆粒中的質量流動是佔很小部份的，而且在其在中孔及小孔的質傳阻抗可以混合在表面擴散中。同樣的、軸相的傳播在典型的吸附器操作中也非一個重要的參數。在這個模式

中探討的估算小部份由質傳區擴散屬於軸向傳播的外部質傳係數，便將它合併入薄膜擴散係數。

然而，dispered-flow homogeneous surface diffusion model (DFHSDM) 和 dispersed-flow pore and surface diffusion model (DFPSDM) 也常被討論到，因為上述兩種使用到無因次分析，可以用來決定在質傳區域中的每種機制的重要性。

表2-8 各種固定床吸附模式所考慮到之值傳機制

<i>MODEL</i>	<i>MASS TRANSFER MECHANISMS</i>			
<i>NAME</i>	<i>FILM TRANSFER • DISPERSION • SURFACE DIFFUSION • PORE DIFFUSION</i>			
◎ <i>PFHSDM</i> (PLUG-FLOW HOMOGENEOUS SURFACE DIFFUSION MODEL)	×		×	
◎ <i>CPHSDM</i> (CONSTANT-PATTERN HOMOGENEOUS SURFACE DIFFUSION MODEL)	×		×	
◎ <i>PPFDM</i> (PLUG-FLOW PORE DIFFUSION MODEL)	×			×
◎ <i>PFPSDM</i> (PLUG-FLOW PORE AND SURFACE DIFFUSION MODEL)	×		×	×
◎ <i>DFPSDM</i> (DISPERSED-FLOW PORE AND SURFACE DIFFUSION MODEL)	×	×	×	×
◎ <i>DFHSDM</i> (DISPERSED FLOW HOMOGENEOUS SURFACE DIFFUSION MODEL)	×	×	×	
◎ <i>LEM</i> (Local Equilibrium Model)				Negligible mass transfer resistance

最適用描述存在自然界小分子量化合物的吸附狀態的模式為plug-flow pore diffusion model (PPFDM)。因為在天然有機物會因其小分子量阻斷表面擴散並且會隨時間的增加出現labyrinth factor。然而，在存在的天然有機物的貫穿曲線也可以用PFHSDM來預測，因為其兩種模式所得的結果非常類似。

對混合低分子化合物而言，要選擇最適當的模式是很困難的，因為有下列幾個因素：當不易吸附的物質在短的管柱時可能會產生化合物的質傳區域重疊，此時孔洞擴散是內部擴散的主要機制；而在吸附區域分離，可能存在長的管柱，注重表面擴散的易吸附物質則取代不易吸附之物質，在此時擴散係數便會由所取代的物質影響而有明顯減少。綜合上述討論，plug-flow pore and surface diffusion model (PFPSDM) 最適用在短的管柱，而plug-flow homogeneous surface diffusion 為最適合探討長管柱。有限經驗的實驗數據也證實了這些模式可以用來表現多種化合物的吸附狀態。

在高分子量的混合物，如天然有機物，其最適當的模式必須要有兩個領域 1. 大孔快速擴散領域 2. 慢速擴散的領域，由上述條件顯示，孔洞的擴散似乎是最重要的內部擴散機制。然而，在一些成功模擬的數據中，有使用 plug-flow pore diffusion model 也有使用 plug-flow homogeneous surface diffusion model。

總而言之，在單一化合物中，plug-flow homogeneous surface diffusion model 在很多狀況都適用。在易吸附的物質中，質傳區域會擴展成一個固定的狀態，如同一固定的模型，在此時 plug-flow homogeneous surface diffusion model 便推導成 constant-pattern homogeneous surface model (CPHSDM)，代數的方程式可以適用於 constant-pattern surface diffusion model。吸附平衡影響質傳區域的型態，並且如果質傳的阻抗忽略，便可求得活性碳最低消耗量。所以 local equilibrium model (LEM) 便被用來發展單一及混合的化合物。各種模式的推導如附錄1。

2-3-5 活性碳之官能基及其ZPC

在活性碳表面官能基探求方面為當表面氫及氧都存在時，氧通常是佔主要的地位，表面氧通常在晶體裡面的交叉處或邊緣 (Puri 1980)，而Henning發現氧接於邊緣或層面的比例約為存在基礎面的二十倍。

活性碳表面的氧化物通常具有酸和鹼的性質，Mattson和Mark (1971) 研究到表面氧化物的來源和種類，GAC和CO₂先在高溫反應，然後在室溫中暴露於O₂中，會生成鹼的氧化物，稱為H-碳，而在低溫由氧活化的則稱為L-碳，即使改變活性碳的製程可以決定活性碳表面氧化物是屬於酸或鹼，這種分類法仍可用在全部的活性碳種類中。在圖2-5為各種活性碳表面的氧化物。Bohm所選擇的中和技術常用來決定活性碳表面的官能基，雖然最近已有發明用紅外線光譜於碳結構的內部傳送去探求活性碳表面的官能基，但大多數人仍使用滴定法；在Bohm所提出的方法中，碳由三種鹼來平衡，NaHCO₃、Na₂CO₃、NaOH，而後由HCl做上層清液反滴定，酸性的group包括strong-carboxyl、weak carboxyl、和phenolic可以由上述三種來做定量；相同的，鹼性的group，也可由加入HCl後由NaOH去滴定。

在活性碳之ZPC方面，H型之活性碳通常具有較高pH之ZPC，亦即其在低pH值之水體時對污染物吸附狀態較好，而L型之活性碳則在較高之pH值水體時其對污染物吸附狀態較佳，表2-9為各種不同活性碳之ZPC，而H型及L型活性碳在低pH值及高pH值之吸附狀態如圖2-6所示。

2-4 臭氣氧化在飲用水處理上之應用

2-4-1 臭氣產生方式

"Ozone"是在1840年由Schonbein所命名，後來在1872年Brodie證實臭氣為氧氣之同素異型體，為三個氧原子所組成，製造方式是將穩定態的氧分子通過高壓電管使氧分子激發分裂成氧原子，然後再與氧分子結合成臭氣O₃。

2-4-2 臭氣之基本性質

臭氣本身為一有刺激氣味，且化學性質相當不穩定之無色氣體。同時臭氣本身為一有毒氣體，若吸入過多會對人體器官造成不良影響，表2-10為臭氣之基本物理化學性質。

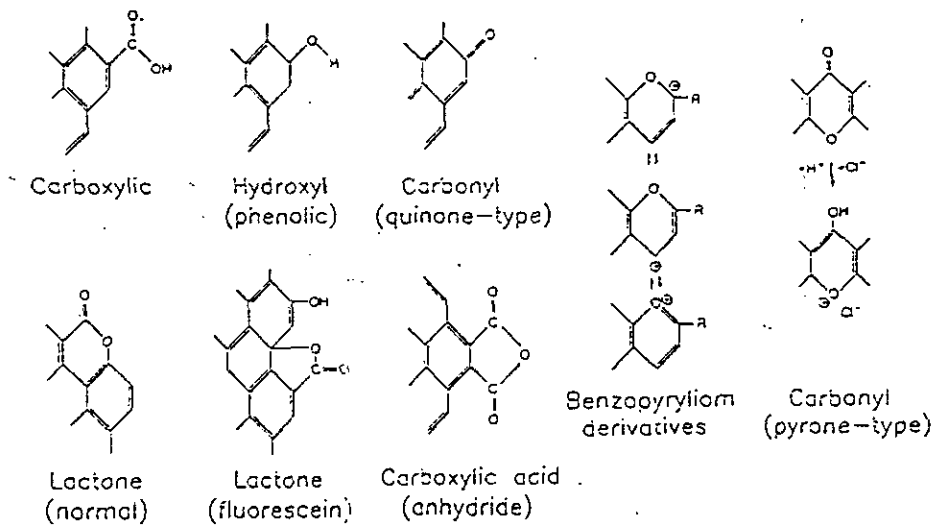


圖2-5 活性碳表面各種不同含氧官能基

表2-9 各種不同活性碳之ZPC

Carbon	pHpzc	Carbon	pHpzc	Carbon	pHpzc
F400	10.2	F400	10.4	KB	5.1
F300	10.0	F300	9.8	S5t	8.8
CET	9.6	F200	8.2	SA	4.0
CFT	9.3	F100	9.0	SN	4.0
WVB	5.0	G60	2.2	WVG	9.0
		HD3000	8.5	WVL	7.9
		HDC	10.6	WWW	7.5
Summers (1986)		Huang et al. (1985)			

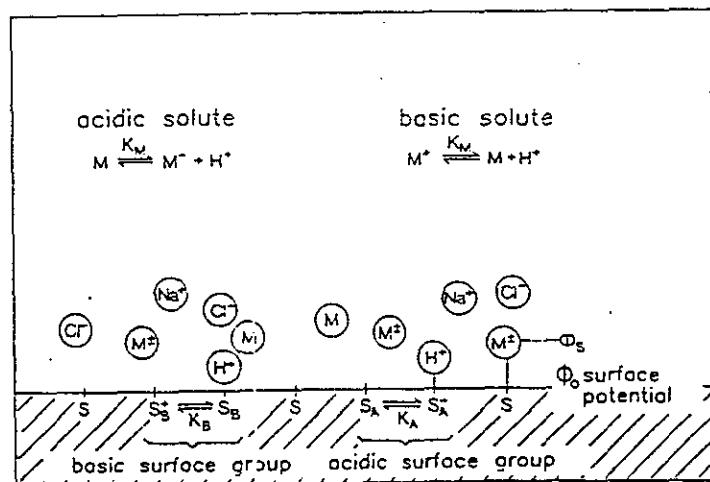


圖2-6 酸性基活性碳及鹼性基活性碳在不同水質狀態下吸附狀況

表2-10 臭氧基本物化性質

性質	特性
化學式	O ₃
分子量	48 g/mole
比重	1.658
沸點	-112°C
熔點	-251°C
還原電位	2.07 V
味道	特殊刺激味
顏色	無
溶解度	微溶於水
毒性	有毒

表2-11 各種氧化劑還原電位

氧化劑	還原電位
Fe	3.06
OH	2.8
O·	2.42
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
HO ₂	1.7
HOCl	1.49
Cl ₂	1.36
O ₂	0.4

臭氧具有強大之氧化能力，其還原電位 ($E^{\circ}=+2.07V$)，表2-11為臭氧和其他物質還原電位之比較，再經由UV燈照射或 H_2O_2 結合，可以產生更強大氧化力之氫氧自由基 ($OH\cdot$)，因此臭氧常被應用在高級氧化程序 (AOPs) 廢水處理技術。臭氧在水中溶遵循著亨利定律 (Henry, s Law)，溫度越低臭氧在水中的溶解度越好，且在低溫狀態下，臭氧在水中溶解度比氧氣還要好，表2-12為不同溫度臭氧及氧氣在水中之溶解度。

表2-12 不同溫度臭氧及氧氣在水中溶解度

溫度	氧氣(mg/L)	臭氧(mg/L)
0	20	6.9
2	10	6.6
20	8.92	4.3
28	1.5	3.7

2-4-3 臭氧與水中有機物之反應行為

臭氧與有機物反應可分為兩大類 (1) 臭氧直接與有機物反應 (2) 臭氧自解成氫氧自由基 $OH\cdot$ 在與有機物反應，圖2-7為臭氧和有機物反應示意圖，隨著有機物之不同，臭氧與有機物反應性也不同。

- (1) 環加成性：此類反應機構，使得其可以在不飽和鍵上進行1-3電雙極環加成性反應。
- (2) 親電子性：此類有機物大多是以芳香族化合物為主，若芳相族環上含有推電子官能基取代者如 $-OH$ 、 $-NH_2$ 則易和臭氧進行鄰位及對位取代。若環上有拉電子官能基如 $-COOH$ 、 $-NO_2$ 等較不易進行取代反應。
- (3) 親核性：此類有機物大都為不飽合芳香族脂肪族及具有特殊官能基等，臭氧主要可以與上述化合物進行親核反應。

而具有比臭氧更強氧化力之氫氧自由基和有機物反應方式也有三種

1. Hydrogen abstraction 例如：

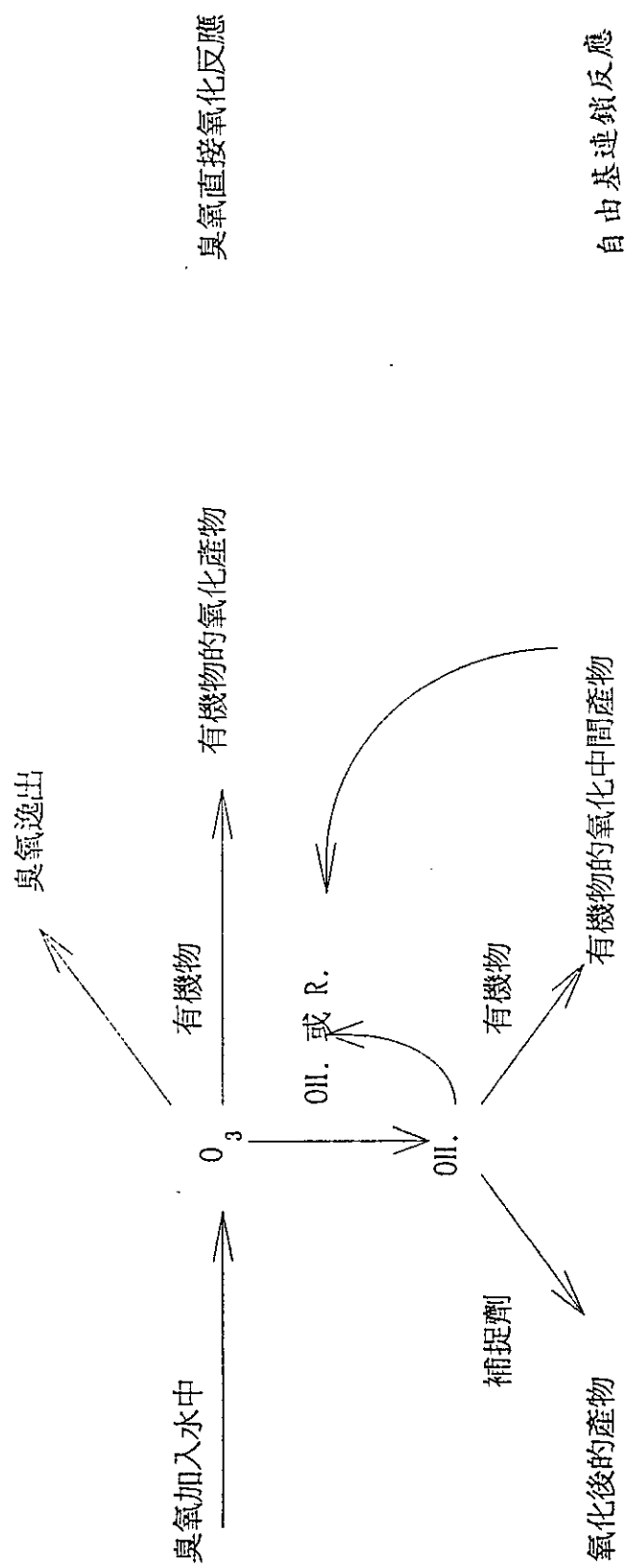
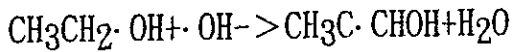
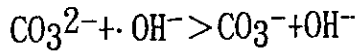


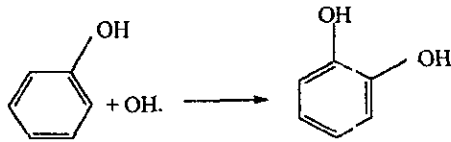
圖2-7 臭氧和有機物反應示意圖



2. Electron transfer 例如:



3. Radical addition 例如:



一般來說臭氧若是直接與有機物反應，其選擇性較高，此類有機物大多具有活性環狀化合物，如酚類等。若是氫氧自由基，不僅加速臭氧在水中自解速率同時易與水中有機物作用再形成自由機催化臭氧分解成連鎖反應。表2-13及表2-14為臭氧和氫氧自由基和有機物反應速率常數，雖然如此但有些有機物被氫氧自由基氧化後生成自由基捕捉劑 (radical scavenger)，如碳酸根離子，形成惰性物質終止連鎖反應。

臭氧和芳香族作用時，一般分解未飽和鍵反應速率較快，當反應到剩下脂肪族則速率變慢。臭氧對脂肪族的反應，未飽和鍵通被分裂為酸、醛或酮類，但反應速率緩慢，若以紫外線或過氧化氫(H_2O_2)催化，反應加速，很快氧化成 CO_2 和 H_2O 。臭氧與農藥作用時，對阿特靈、2,4,5-T可以完全作用，但對地特靈、chlordane、靈丹、DDT等作用遲緩，若配合紫外線催化，較高劑量反應較長時間下，反應可達完全(Medsker & Jenkins & Thomas, 1968)。臭氧與腐植酸的作用，據Chrostwski(1982)指出，臭氧首先會氧化不安定而較具活性的部份(如芳香族部份)；接著再與不具活性部份(如分歧式脂肪族側鏈)或臭氧氧化產生的中間產物反應。

表2-13 臭氧和氫氧自由基和有機物反應速率常數

化合物	臭氧	OH 自由基
Benzene	2	6×10^9
Chlorobenzene	0.8	6×10^9
Methanol	0.02	0.9×10^9
Carbonate	-----	0.2×10^9

表2-14 氫氧自由基和有機物反應速率常數

Compound M	$K_{M, OH \cdot} \cdot 10^4 M^{-1} S^{-1}$
formic	0.2
acetaldehyde	0.5
2-chloroethanol	0.9
tetrachloroethylene	2.3
nitrobenzene	3.2
pyridine	3.8
tetrachloroethylene	4
chlorobenzene	4.5
1-butanol	4.6
toluene	6.8
vinyl chloride	7.1
benzene	7.8

2.5 毒性試驗

2.5.1 Microtox簡介

有機氯農藥為一高毒性、長殘留性的有機化合物，由圖2-8可看出有機氯農藥中毒性大小為安特靈、阿特靈、地特靈、靈丹、飛佈達等其LD₅₀值非常小，即毒性非常高，目前在放流水中均規定不得檢出。

本研究即針對其中地特靈、阿特靈等農藥及其經高級處理後農藥殘留液進行microtox毒性試驗，以討論高級處理對其處理效果做進一步之評估。

毒性試驗通常可分為細菌性生物毒性試驗，魚毒試驗、動物試驗和流行病學的探討等，而其中以細菌性生物毒性試驗所需的人力、物力及時間最少，本研究係以其中的Microtox毒性試驗來判別經臭氣高級處理後，其衍生物所產生的毒性為何？以下針細菌性生物毒性試驗的microtox試驗作一介紹：

細菌性生物毒性試驗方法：

細菌性生物毒性試驗方法利用細菌的生命現象做為毒性試驗的指標，包括酵素活性、攝氧量、攝氧率、產氣量、基質分解效率、及ATP含量等，在生物毒性階段式管制方法中屬於篩選試驗(screening test)，可以對放流進行毒性管制。以下針對細菌性生物毒性試驗方法的敏感度、重現性、與魚類或無脊椎動物毒性試驗結果相關性、實驗難易度及耗時等因素進行探討，以了解Microtox毒性試驗方法的特性。

Reteuna et al.(1989)比較E. Coli的glucose minerali-zation assay、活性污泥的oxygen consumption、及Microtox等三種細菌性毒性試驗方法，以Microtox敏感度最高；再現性方面，Microtox對dichlorophenol及copper的變異係數分別為5%和28%，比較E. Coli的5%和32%，及活性污泥的15%及18%。

Hao Xu及Dutka(1987)使用ATP-Luciferase技術，針對E. Coli、P. fluorescens、及S. typhimurium等測試，並以Microtox為性能比較標

RELATIVE ACUTE TOXICITIES OF TWENTY-ONE
CHLORINATED HYDROCARBON
PESTICIDES

CHLORINATED
HYDROCARBONS

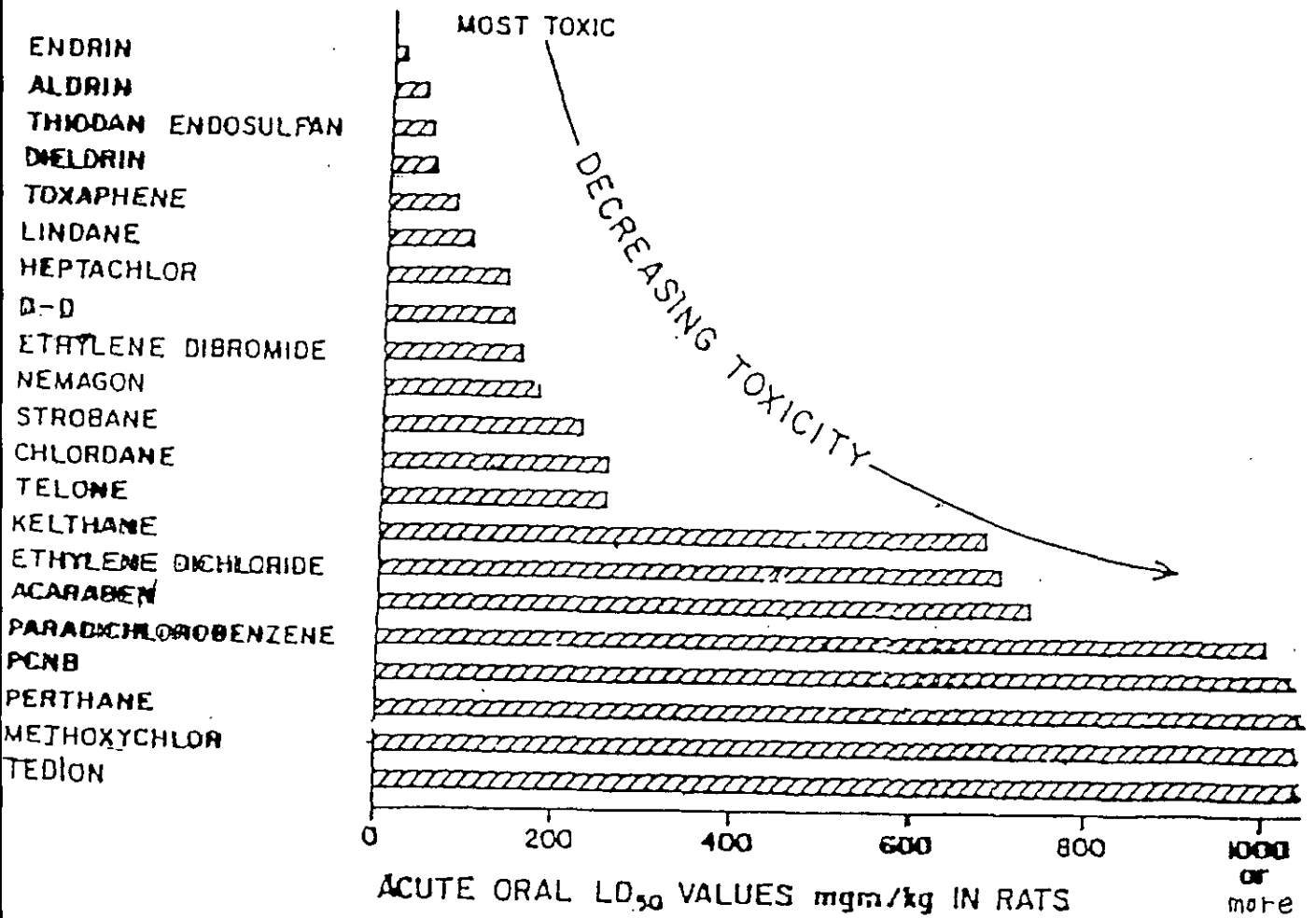


圖2-8 二十一種有機氯農藥之LD 50值之圖

準，發現此ATP-TOX系統在操作簡便、重現性以及靈敏度上，具有匹配Microtox的潛力，唯其實驗較為耗時，需時五小時。

Blum及Speece(1991)針對50至100個化學藥品對於三類細菌：Aerobic heterotrophs，Nitrosomonas，及Methanogens的毒性，和Microtox與Fathead minnow的文獻值做分析及比較，結果發現Nitrosomonas及Microtox的敏感度最高(參見細菌性生物毒性試驗方法比較簡易表，表2-15。和魚類(Fathead minnow)的替代性試驗(surrogate test)中，Aerobic heterotrophs和Methanogens的相關性最高($r^2 > 0.90$)，Microtox次之($r^2 = 0.85$)，Nitrosomonas最低($r^2 = 0.45$)。可以知道Microtox在敏感度上表現佳，但相關性略低於Aerobic heterotrophs及Methanogens。但由於實驗所需曝露時間，Microtox是五、十五、或三十分鐘，而其它三種試驗需要一至四天不等的時間，耗時較久，故在操作上比較迅速簡便，又為套裝的實驗模組，實驗條件比較固定。

在實驗現場的應用上，Louge et al.(1989)比較E. Coli的 β -galactosidase biosynthesis assay、活性污泥的去氫酵素活性(dehydrogenase activity)及Microtox，發現在一個大型的廢水收集及處理系統中，Microtox最能反映廢水對於D. pulex的毒性，具有最佳的相關性。

Microtox利用螢光菌Photobacterium phosphoreum的發光反應做為指標，操作上簡單迅速，靈敏度高，再性良好，與魚類及無脊動物毒性試驗結果具有相當的相關係，唯對於具有某些特性的廢水，無法顯現螢光活性抑制現象，是其在毒性試驗上先天的限制。

2.5.2 毒性試驗的應用範圍

Microtox生物毒性試驗方法係利用海底螢光菌Photo-bacterium phosphoreum，以其進行發光反應放出的螢光讀值，作為毒性試驗的指標，因具有快速的檢測能力，某些受試物質並且與魚類急毒性試驗其相關性，所以目前已多方面的被應用於水中溶解性物質毒性的檢測。表2-16即為Microtox對於各種形式之污染物做為篩選試驗合適度的整理。由表中可

表 2-15 細菌性生物毒性試驗方法比較簡表

細菌性生物毒性 試驗方法	活性指標	暴露時間	靈敏度	再現性	替代試驗 (surrogate)
Microtox ^{1,2,3,4}	Bioluminescence	5-30min	good	5-28% ²	good ^{a,b}
Aerobic Heterotrophs ¹	Oxygen consumption	25-49hr	fair	*	excellent ^a
Methanogens ¹	Gas production	24-96hr	fair	*	excellent ^a
Nitrosomonas ¹	Ammonia usage	24hr	good	*	fair ^a
E.Coli ²	Glucose C ¹⁴ mineralization	4hr	low and selective	5-32%	*
Activated Sludge ²	Oxygen consumption	3hr	low	15-18%	*
E.Coli ³	ATP	5hr	good	good	*
P.Fluorescens ³	ATP	5hr	good	*	*
S.Typhimurium ³	ATP	5hr	good	*	*
E.Coli ⁴	Beta-galacto- sidase	*	*	*	not good ^b
Activated Sludge ¹	Dehydrogenase Activity	*	*	*	not good ^b

- 1: Blum & Speece;
 2: Reteruna & Vasseur et al.;
 3: Hao Xu & Dutka;
 4: Logue & Koopman et al.;
 a: To Fathead minnow;
 b: To D. pulex;
 *: Not mentioned.

(葉瑞堂, 陳重元 1994)

表2-16 Microtox對於各種形式之污染物做為篩選試驗之合適度整理

(source: Munkittrick and Power, 1991)

Sample (contaminant type)	Comments
Organic contaminants	<ul style="list-style-type: none"> —As complexity of the waste and organic contaminants increase, the sensitivity increases and variability decreases. —Not as sensitive as rainbow trout or <i>Daphnia</i> for simple organics, cyanide, ammonia, urea, herbicides, pesticides, or highly lipophilic compounds. —Some evidence that Microtox is more sensitive to commercial formulations than pure compounds.
Inorganic contaminants Municipal wastes	<ul style="list-style-type: none"> —Much less sensitive than <i>Daphnia</i> to copper, chromium, arsenate, zinc, mercury, and cobalt. —Appears to be good for monitoring relative differences and may be more sensitive than rainbow trout.
Oil refinery wastewaters	<ul style="list-style-type: none"> —High correlation with rainbow trout bioassay and Microtox is less variable.
Complex wastes	<ul style="list-style-type: none"> —Good for monitoring relative changes. —Appears to be good for pulp and paper wastes to monitor relative changes in toxicity. —Not sensitive to wastes with high levels of urea, cyanide, ethanol, or ammonia.
Sediment extracts	<ul style="list-style-type: none"> —Less sensitive than rainbow trout or <i>Daphnia</i> bioassays to waste with high inorganic content (chromeplating, electroplating, dyes), pharmaceuticals, pesticide, surfactants. —Results vary with extraction technique. —Good for phenolic-based contaminants, less sensitive for other groups. —Only good for determining relative differences among (between) various samples.

看出屬於Organic contaminants中的pesticides亦可以Microtox來做其毒性試驗。

文獻上對於一些除草劑，如 diuron、monouron、simazine (McFeters et al. 1983 Beckmann et al. ,1984)，農藥，如alathion、靈丹 (Jonas et al. ,1984; Hermens et al. ,1985) Munkittrick and Power(1991)也曾對2,4-D、Phenol chloro-phenol , o-chlorotolune等作過microtox測試等Microtox雖不如魚類急毒性試驗，但亦是一種非常好的毒性試驗方法。

第三章 實驗設備及方法

3-1 實驗目的

1. 調查台灣區飲用水中北中南六座水廠是否有殘留的有機氯農藥及其殘留量，以協助建立台灣地區水源及處理廠有關有機氯農藥之資料庫。

2. 評估高級處理方法中，粒狀活性碳及臭氧在去除在飲用水中有機氯農藥之效果，以提供改善水質使用方法參考。

3-2 實驗設備

1. 氣相層析儀：HP-5890 Series II GC/ECD，HP-3396A積分儀，超高純 N_2 。
2. 分離管柱：DB-608毛細管柱。
3. 減壓濃縮裝置：EYELA NE-1S，EYEA NN。
4. 恆溫振盪器：Firstek Scientific公司，B603。
5. 精度微量天秤：Precisa出品，100A-300M型，精度 $\pm 0.0001g$ 。
6. 純水製造機：MPI長豐RO-20T。
7. 總有機碳分析儀：Astro公司TOC-2001。
8. IC分析儀：Dionex 4500I column: IonPacASA4-sc Analysis column。
9. Microtox分析儀：Microbics M500 Toxicity Analyzer。
10. UV偵測器：Hitachi U3210。
11. pH Meter：Sun Tex Model：SP-7
12. 臭氧產生機：登豐臭氧機
13. 臭氧濃度偵測器：SEKI ELECTRONICS OZONE UV Photometric Analyzer S02-6300。

3-3 實驗藥品

1. 有機氯殺蟲劑：安特靈、飛佈達、阿特靈、地特靈及4,4-DDT、2,4-DDT、安殺番、4,4-DDE、4,4-DDD、2,4-DDD等購自Riedel-de Haen。以異辛烷溶解配置約1mg/ml之儲備溶液，貯藏於4°C暗處。
2. 試劑水：使用去離子水經蒸餾後，再經MPI RO-20T系統過濾(經活性炭、二次去離子、去有機物、RO等程序)。
3. 矽酸鎂：使用Aldrich Chemical Company Inc. 出品，規格為殘量級60~100mesh，已經675°C活化且貯存於褐色玻璃瓶者，使用前再130°C活化至少16小時。
4. 正己烷及二氯甲烷：殘量級、Mallinckrodt產品。
5. 無水硫酸鈉：殘量級、99%、Riedel-de Haen製品。
6. 丙酮：ACS級、99.5%、MERCK製品。
7. 乙醚：分析級、99.5%、BDH產品。
8. 異辛烷：分析級、99.5%、MERCK產品。
9. 活性炭：Merck-GAC
Calgon公司之Filtisorb-300型GAC
使用前預處理：先將活性炭以去離子沖洗，去除粉末狀者，再經105°C烘乾後，貯存於密閉容器內。
10. 腐植酸溶液：腐植酸採用Aldrich Chemical Company公司之粉末狀產物，其組成各元素重量百分比約為，碳佔63~67%，氮佔5~6%，氧佔35~43%，氫佔0.7~0.8%，硫佔4~5%，磷佔0.05%以下。

腐植酸溶液使用前，須先經適當的純化(Purification)貯存。

貯存液製備步驟如下：

- (1) 首先稱取適量之腐植酸粉末，溶於pH值為2之硫酸溶液，以溶解可能存在的黃酸(Fulvic Acid)，持續攪拌，俟其溶解完全後，靜置之。
- (2) 將所得之溶液，以4000rpm離心20分鐘，倒出上澄液，取其沉澱部份。

(3)將沉澱物置於適量的去離子水中，以0.1N氫氧化鈉溶液調pH值至10~11間，攪拌使其完全溶解。再以0.1N硫酸溶液調pH值至中性，以0.45 μ m濾紙過濾後，即為實驗用腐植酸貯備液。於每次實驗前取適量之貯備液稀釋測其TOC值，以便調整稀釋至實驗所須濃度。

11. 小試管(Microtox毒性試驗用)：小試管經特殊處理以維持無毒性狀態，形狀為圓形以符合培養槽的形狀，主要功能為承裝樣品及螢光菌。為維持試驗的精確度，所有小試管使用一次後即丟棄，不回收再使用。
12. 螢光細菌：螢光細菌生長於海底，經處理後呈冷凍乾燥狀態，在零下20°C的環境下可維持活性一年。
13. DPD試劑:merck出品，套裝試劑，測水中餘氯使用，已將干擾去除，並有濃度影響限值說明。

3-4 實驗方法

3-4-1 水樣分析方法

採用行政院環境保護署77.3.5環署檢字第03461號公告水質檢驗方法611.1-水中安特靈、靈丹、安殺番、飛佈達及其衍生物，滴滴涕及其衍生物，阿特靈、地特靈檢驗方法。

1. 步驟：取1000ml水樣，以60ml二氯甲烷萃取，靜置分層後，收集有機層於錐形瓶中，重覆上述萃取步驟二次，合併有機萃取液，經無水硫酸鈉脫水，以減壓濃縮移去溶劑(二氯甲烷)至近乾，再以正己烷25ml置換溶劑再濃縮，重覆二次後，濃縮液以充填21g活化矽酸鎂之玻璃管柱淨化，淨化時分別各以50ml 5%，15%乙醚/正己烷混合溶劑依序沖提，再以200ml 50%乙醚/正己烷

混合溶劑沖提。收集沖提液後以減壓濃縮至少量，再以氮氣吹乾，定量後以GC-ECD分析。其流程如圖3-1。

2. 空白試驗：同時取1000ml之試劑水(超純水)做空白試驗，以檢試分析過程有無遭受污染。

3. 回收率檢測：分別以1000ml之試劑水及不含有機氯農藥之水樣添加已知量有機氯農藥標準溶液，進行回收率之檢測。

4. GC-ECD之操作條件：使用HP-5890 Series II GC，HP-3396A積分儀。

操作溫度：Injector 240°C，Detector 300°C

Make-Up Gas：N₂，45ml/min；Carry Gas：N₂，7ml/min

Oven：220° → +1.5°C/min → 238°C停留10分鐘

如表3-1所示。

3-4-2 處理技術之評估

本年度處理方面為針對有機氯系農藥中的地特靈進行預臭氣-GAC高級處理之研究。

3-4-2-1 COSOLVENT

有機氯農藥在水中溶解度不高，為了要使有機氯農藥在水中溶解完全，便使用cosolvent方法，將有機氯農藥溶於丙酮內再溶於水中，使其溶解度升高，而使濃度能至所需範圍。

3-4-3 活性碳吸附實驗

粒狀活性碳(GAC)對水中有機物吸附試驗主要採兩種方法進行：一是動力吸附振盪實驗，二是等溫吸附振盪實驗。

3-4-3-1 吸附動力實驗

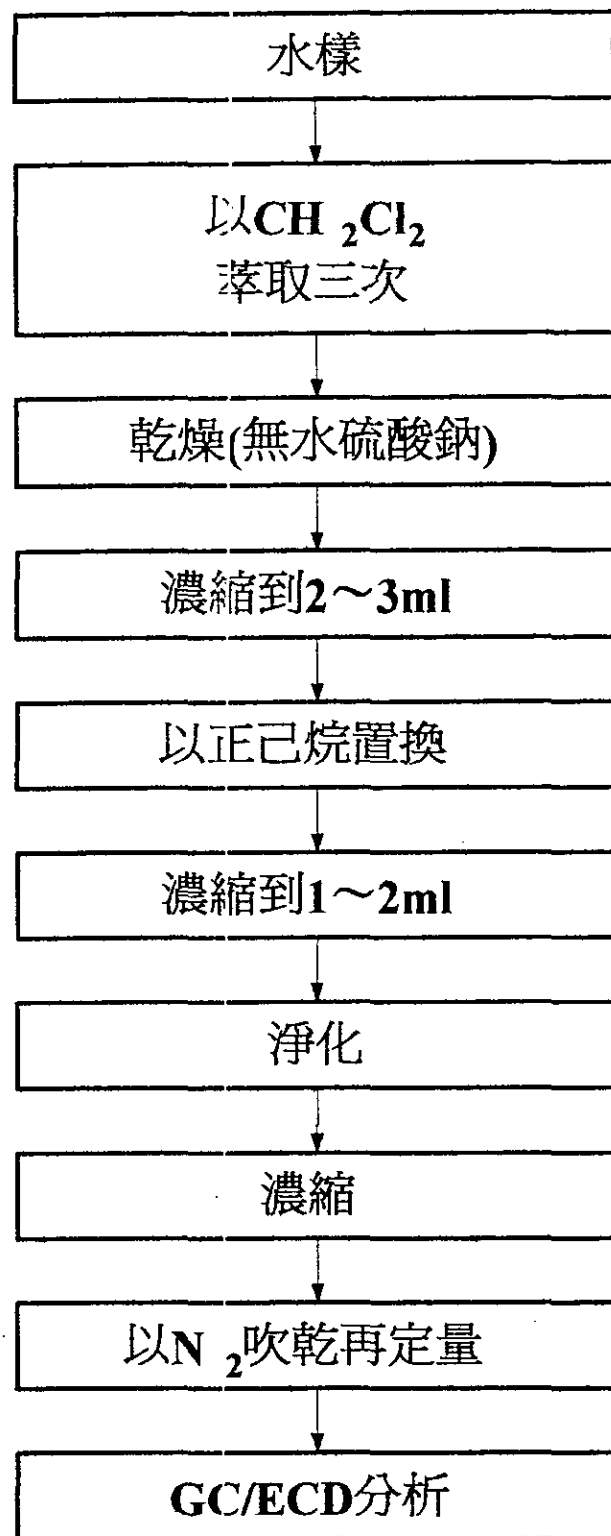


圖 3-1 水中有機氯農藥分析流程

氣相層析儀	
機型	HP-5890
偵測器	電子捕捉器(ECD)
積分儀	HP-3396A
層析管柱	DB-608毛細管柱
注射量	1 ul
Split/Splitness / Split Ratio	1 min 後 Split / Split ratio=1.5
Auto Sampling	
氣體	超過五個 9 的超高純氮
氣體流速	
Make-up Gas	45 ml/min
Carry-Gas	7 ml/min
操作溫度	
Injector	240°C
Detector	300°C
Oven	220°C(停留2分鐘)→ +1.5°C/min- >238°C (停留10分鐘)

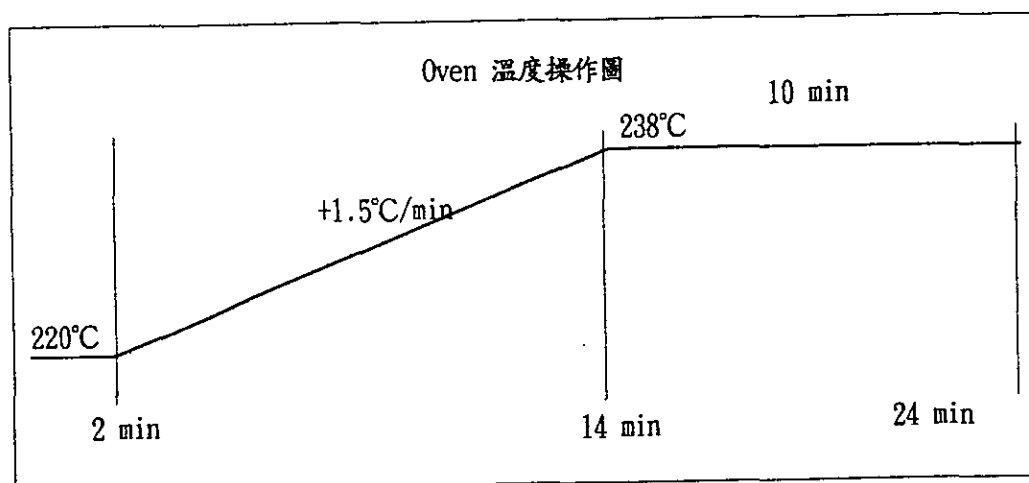


表 3-1 有機氯農藥的分析條件

飛佈達、地特靈、阿特靈、安特靈、4.4-DDT

2.4-DDT、4.4-DDD、2.4-DDD、4.4-DDE、靈丹、安殺番1、安殺番2

取1公升的血清瓶(材質Pyrex, Duran, 西德)若干個, 分別加入1L的去離子水或原水, 配製成500ppb濃度的靈丹水溶液, 加入固定量之GAC後, 均勻攪拌。將血清瓶放入恆溫振盪器, 溫度控制在25°C, 振盪頻率為150rpm。

自振盪開始的第0, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 38, 48及72小時分別取水樣5ml, 加入3ml hexane來萃取水中的靈丹, 搖晃5分鐘後, 靜置2分鐘待平衡後, 打開瓶蓋取上層液至GC瓶中, 再以GC/ECD分析。在每批實驗中均加入一瓶空白實驗(不加活性碳), 以求取活性碳真正吸附量。

在上述相同的狀況下, 調整pH值、離子強度、不同粒徑大小、多種被吸附質等條件進行上述步驟實驗之, 以求取各動力吸附曲線。

3-4-3-2 等溫吸附實驗

分別取500ppb的地特靈溶液100ml, 倒入125ml的小三角瓶中, 同時加入不同量的活性碳, 使瓶中GAC添加量分別為100、250、500、800、1000mg/l。將三角瓶固定於恆溫振盪器中, 溫度設定在25°C, 振盪強度為200rpm。待振盪吸附達假吸附平衡後(本實驗取在48hr)取出水樣5ml, 加入3ml hexane進行萃取, 靜置2min待平衡後, 取上層有機溶液進行GC/ECD分析。

改變不同溶液條件及事先進行預臭氣實驗(在200V、流速774.5ml/min下先曝臭氣60、120、180min後), 再重覆上述步驟, 以求出各條件下活性碳的吸附情形, 及Freundlich equation中的 k_p 及值。

3-4-4 臭氣氧化實驗

臭氣具有極強的氧化力且僅次於氯, 一般淨水處理乃利用 O_3 之強氧化性質來去除水中溶質性有機物質與嗅、味, 以改善水質, 並對於臭氣-活性碳組合程序, 有促進活性碳吸附之效果, O_3 對水中靈丹之影響作過研究, 有靈丹濃度2mg/L、臭氣劑量17mg/L、去除率 0%(Hoffman et al, 1971), 以至靈丹濃度50ug/L、臭氣劑量149mg/L、去除率 90-100% (Ross et al, 1976), 結果顯示臭氣處理靈丹依其濃度高低而有不同處理效能,

在安殺番2方面，在各種不同之pH值狀態下，其去除率則有明顯較靈丹為佳之結果，而有文獻之報告有安殺番2濃度2mg/L、臭氧劑量17mg/L、去除率為12%(Hoffman et al, 1971)。O₃之生成容量(Generation Capacity)及殘留與下列因素有關：

1. 氣體流速
2. 來源氣體中O₂所佔之分率
3. O₃在氣相中的百分率
4. O₃之傳輸
5. 水中之pH值
6. 其他因素

Shahla. Lalezary(1986)也提到臭氧氧化之程度與接觸時間O₃劑量有關。其操作如圖3-2所示。

3-4-4-1 臭氧濃度之測定

臭氧濃度之測定由SEKI臭氧濃度測定機所測定，其由UV光之吸收做分析，而求得臭氧之濃度。

3-4-5 毒性試驗

3-4-5-1 毒性試驗

(1) 儀器構造

儀器主要由培養槽，控溫設備及螢光偵測裝置所組成，其外觀如圖3-3及圖3-4所示。

1. 培養槽

培養槽位於儀器最上方，共有32個<圖3-4>，用以放置試驗用小試管，左側30個培養槽用於分析樣品時使用，分析一個樣品需使用12個培養槽，故一次最多可同時分析兩樣品。右側一個標明

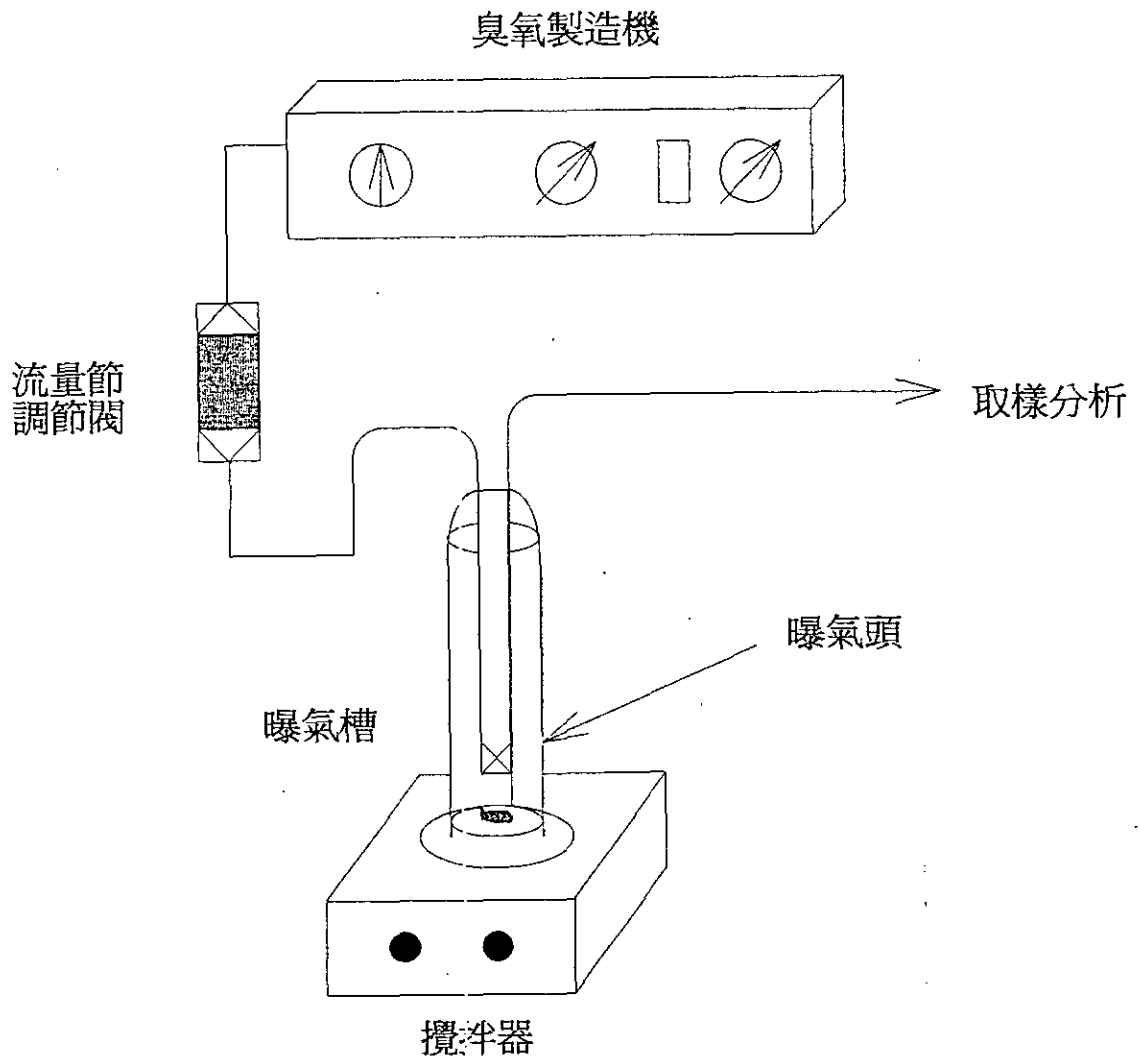


圖3-2 臭氧曝氣系統裝置圖

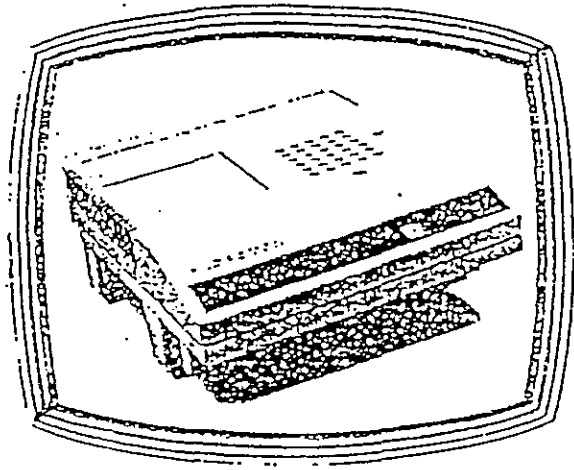


圖3-3 Microtox 毒性分析儀之外觀圖

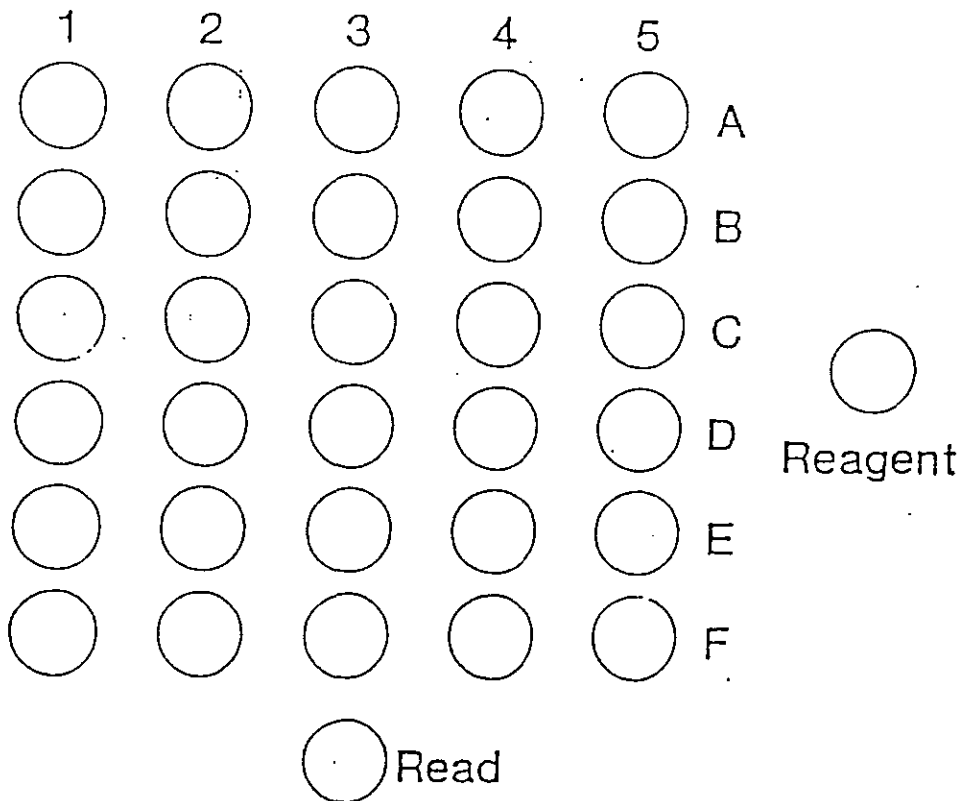


圖3-4 32個培養槽位置圖

Reagent培養槽則供儲存螢光使用，下方Read培養槽則為讀取螢光強度使用。

2. 控溫設備

控溫設備位於培養槽正下方，左側30個槽溫度維持15°C以保持實驗時維持一定溫度狀態，右側槽則維持4°C以保持螢菌最佳活性。

3. 螢光偵側裝置

螢光偵側裝置位於Read下方，偵側時，僅需按Read鍵，即可自動將上方小試管拉下加以偵測螢光強度。

(2) 基本配備

Microtox基本配備共計下面數種，均由美國原廠所提供。

1. 稀釋液

稀釋液主要成分為2%濃度之NaCl無毒性溶液，功用為稀釋樣品。

2. 再生液

再生液為經過特殊處理之無毒性蒸餾水，功用為活化冷凍乾燥狀態下的螢光菌。

3. 滲透壓調節液

滲透壓調節液主要成分含22%NaCl濃度之無毒性溶液，功能為調整樣品的NaCl濃度達到2%左右，與螢光菌的滲透壓相等。

(3) 標準分析程序

1. 分析前準備工作

- A. 加1000ul的再生液至Reagent培養槽。
- B. 將5A至5F，4A至4F及1C至1D培養槽放入小試管。
- C. 加500ul稀釋液由4A至4F及1D。
- D. 加稀釋液1000ul由5A至5E及1C。
- E. 1C和1D是作為控制組。

2. 樣品準備工作

- A. 加250ul滲透壓調節液至5F。
- B. 加250ul水樣至5F並以移液器加以混合。
- C. 以連續2倍稀釋方式由5F抽1000ul至5E，由5E抽1000ul至5D，5D抽1000ul至5C，如此稀釋步驟到5A。
- D. 自5A抽取1000ul拋棄，自5F抽取750ul拋棄。

3. 螢光菌準備工作

- A. 抽取10ul的螢光菌分別加入4A至4F及1D。
- B. 將4A~4F及1D搖晃混合均勻。
- C. 等5分鐘使螢光菌發光達穩定狀態。

4. 螢光強度偵測

- A. 將1D之小試管放入槽中，按SET鍵後再按READ鍵讀取螢光強度，4A自4F依次讀取螢光強度 (I_0)，並記錄之。
- B. 自5A，5B，5C，5D，5E，5F，1C分別抽取500ul加入4A，4B，4C，4D，4E，4F，1D中並混合均勻。
- C. 等候5分鐘後，讀取4A至4F及1D螢光強度 (I_5) 並記錄之。
- D. 等後15分鐘後，讀取4A至4F及1D螢光強度 (I_{15}) 並記錄之。藉由 I_0 與 I_5 ， I_{15} 之關係即可求取毒性物質5分鐘，15分鐘之EC50值。

(4) 數據分析例：

時間 t=0 之螢光讀數					
1	2	3	4	5	
97	87	85	88	76	B
時間 t=15分鐘之螢光讀數					
1	2	3	4	5	
90	60	41	25	17	B

$$\text{則 } Q_2 = \frac{60}{87 \times \frac{90}{97}} \quad Q_3 = \frac{41}{85 \times \frac{90}{97}}$$

$$Q_4 = \frac{25}{88 \times \frac{90}{97}} \quad Q_5 = \frac{17}{76 \times \frac{90}{97}}$$

Q_2, Q_3, Q_4, Q_5 即為在不同濃度下之存活率

3-4-5-2 Microtox 毒性試驗環境因子

(1) 毒性試驗時間間距

螢光菌在取出冷凍庫活化後兩小時以後，由於生物本身的衰減，發光值減低，時間上的控制十分重要，因此兩小時後必須以標準毒物如 phenol 作校正，所以在實驗時須將實驗盡量縮短，最好在 3~4 小時內將樣品分析完，以避免螢光菌的死亡而影響其分析結果。

(2) 吸光光譜干擾

考慮實驗毒性物質的吸光光譜，是否會干擾螢光讀值。由於 Microtox 活體螢光發光光譜最大波長值約為 494nm，如果毒性物質在此波長附近能吸收此光譜，則螢光讀值會較實際螢光發光值低，此時必須進行色度校正。將研究有機物質以 450 至 500nm 光譜掃描結果，並無吸光現象的存在，因此無須作色度校正。

(3) pH 值干擾

考慮 pH 值的影響，研究標的有機物質的 pH 值，濃度在 EC50 附近時，約在 4~9 之間，並不會影響毒性試驗。

3-4-6 固定床管柱吸附系統

本實驗固定吸附床為外直徑 3 公分，內直徑 0.9 公分和高度 45 公分之壓克力透明材質圓管，管柱內外層間有一循環恆溫水層，床之底部為一液

體分散器，有機氯農藥地特靈溶液經由幫浦輸送至管底部，採向上流（upflow）方式操作，其流量由經校正過之浮子流量計測得。管柱內吸附劑放置於兩個325mesh鎳網之間，鎳網上下以直徑0.1公分玻璃珠填滿做為惰性固體液分流分佈區（flow calming section），去除入口，出口效應（entrance and exit effect）。

Tan和Wu(1988)認為玻璃珠填充高度須大於4公分，管內橫截面的流體濃度才可能達到均勻。因此本實驗中，玻璃珠填充高度約10公分。Conway & Ross(1980)指出試驗管柱之直徑與碳粒大小比值至少應為25:1，以避免邊壁效應（wall effect）影響試驗結果，本實驗管柱直徑與GAC粒徑比約在35.7~50.8，故可避免死角，並防止熱傳和質傳的管端效應。

填充碳粒時，應小心避免空氣進入，因為如此會使處理之水流造成槽化，而減少GAC與靈丹溶液接觸的機會。其防止方法可將GAC與沸水混合，再填入管中（Forwalt, Hutchins）。

本實驗的操作步驟如下：裝置如圖3-5。

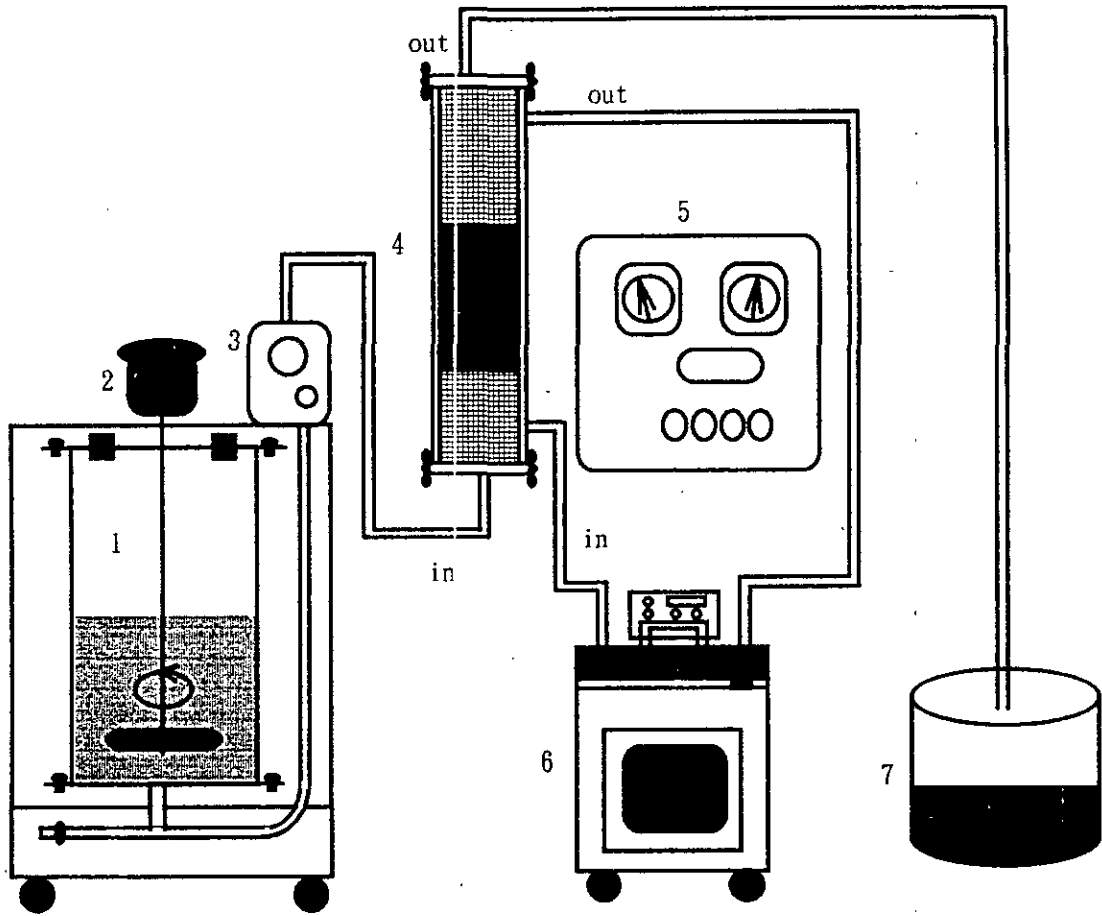
1. 先打開恆溫水槽，使吸附管柱的溫度加熱至25°C。
2. 打開power，及進料pump，並打開攪拌器使流出的溶液濃度能均勻，進流的初始靈丹濃度配置為1000ppb。
3. 經吸附管柱，適當時間取其濾液及原靈丹溶液，以正己烷萃取後，再利用GC/ECD分析。直到當出口濃度與進料濃度達到接近時，即表示吸附床達到飽和，必須更換GAC。

3-5 品保/品管措施

實驗室QA/QC制度的建立，基本上是協助分析人員與管理人員如何判定分析結果的準確性。以現在實驗室中之儀器設備，要得到一個分析值相當容易，但若要判斷此分析值之可靠性與準確性就需要一個嚴密的QA/QC管理制度。今說明如下：

3-5-1 對數據的追縱查核

精密度(precision)



- | | |
|----------|---------------------------------|
| 1. 儲液槽 | 2. 旋轉馬達 |
| 3. 流量調節器 | 4. 活性炭固定床(外徑
=3cm, 內徑=0.9cm) |
| 5. 控制面板 | 6. 恆溫水槽 |
| 7. 廢液筒 | |

圖 3-5 GAC 固定床管柱裝置圖

一樣品重覆分析多次，其分析值間的符合度可用相對百分偏差R(Relative Percent Difference)來認其精密度。又除了規定外，通常每十個樣品至少應有一樣品執行重覆分析。

$$R = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100\%$$

X_1 、 X_2 為測量值

精確度(Accuracy)

分析值與真值間之符合度。可由分析標準參考樣品之回收率來認定。

$$\text{精確度} = \frac{\text{分析值}}{\text{真值}} \times 100\%$$

3-5-2 檢驗方法的品質管制

焯 (1) 檢量線的製備：依規定之方法，配置四種不同濃度及一個空白分析製備檢量線。其線性相關係數(R)應 ≥ 0.995 。並於每一工作天做校正的工作。

焯 (2) 儀器偵測極限：儀器可以偵測得到在背景雜訊上的最小訊號，其代表濃度即為該物之儀器偵測極限。

焯 (3) 方法偵測極限：分析方法所能檢測之最低濃度。應每年建立一次。

3-5-3 內部品質管制查核

焯 (1) 空白試驗(System Blank Test)：以試劑水代替樣品，做萃取濃縮等前處理過程並分析之，以確定整個分析系統無干擾物質。

焯 (2) 品管檢核樣品試驗：為確保分析結果之可信度，必須以標準品及試劑水配製具有代表性濃度的水樣，依步驟分析，並計算其回收率R及標準差SD。

焯 (3) 重覆分析：同一樣品分析二次，以認定其精密度。依指示於每批樣品中做一樣品之重覆分析。

變(4) 樣品添加分析：進行水樣分析時，應添加適當濃度之標準溶液，以檢測回收率。

插(5) 品管管制圖：為管制分析人員及分析數據之再現性，應將每次分析品管樣品結果記錄下來，累積至少二十個品管樣品偵測值後建立品管管制圖。

3-6 採樣程序

採樣程序之流程如圖3-6。

1. 採樣點的選擇

水樣定為北中南六處水廠，以原水、混沈、清水三點採水做水樣分析。

2. 採樣頻率及樣品數

原則上每月採樣一次，各點須採一瓶(2.5L)，原水彩兩瓶以供標準樣品添加及重複分析使用。

3. 採樣的品管措施及樣品管理

每次採樣工作前，均須所需的採樣器材及保存容器，保存劑及採樣方式詳加記錄於各紀錄簿中。

現場採樣時，並填寫採樣記錄，便於日後查正及追蹤，採樣後各樣品均貼上統一的標籤。

4. 現場測定項目

由於水樣之溫度、酸鹼值、濁度、比導電度變化很快，所以須於採樣現場測定，並填於現場測定項目表中。

5. 採樣與保存

(1) 以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣2.5L，但採樣瓶不得以擬採之水樣預洗。採集之水樣須冷藏於4°C，並於72小時內完成萃取，萃取後40天內完成分析；如水樣無法在72小時內完成萃取，則應以氫氧化鈉或硫酸調整其pH值在5.0~9.0之間(記錄使用酸鹼之體積)，並於7天內完成萃取。

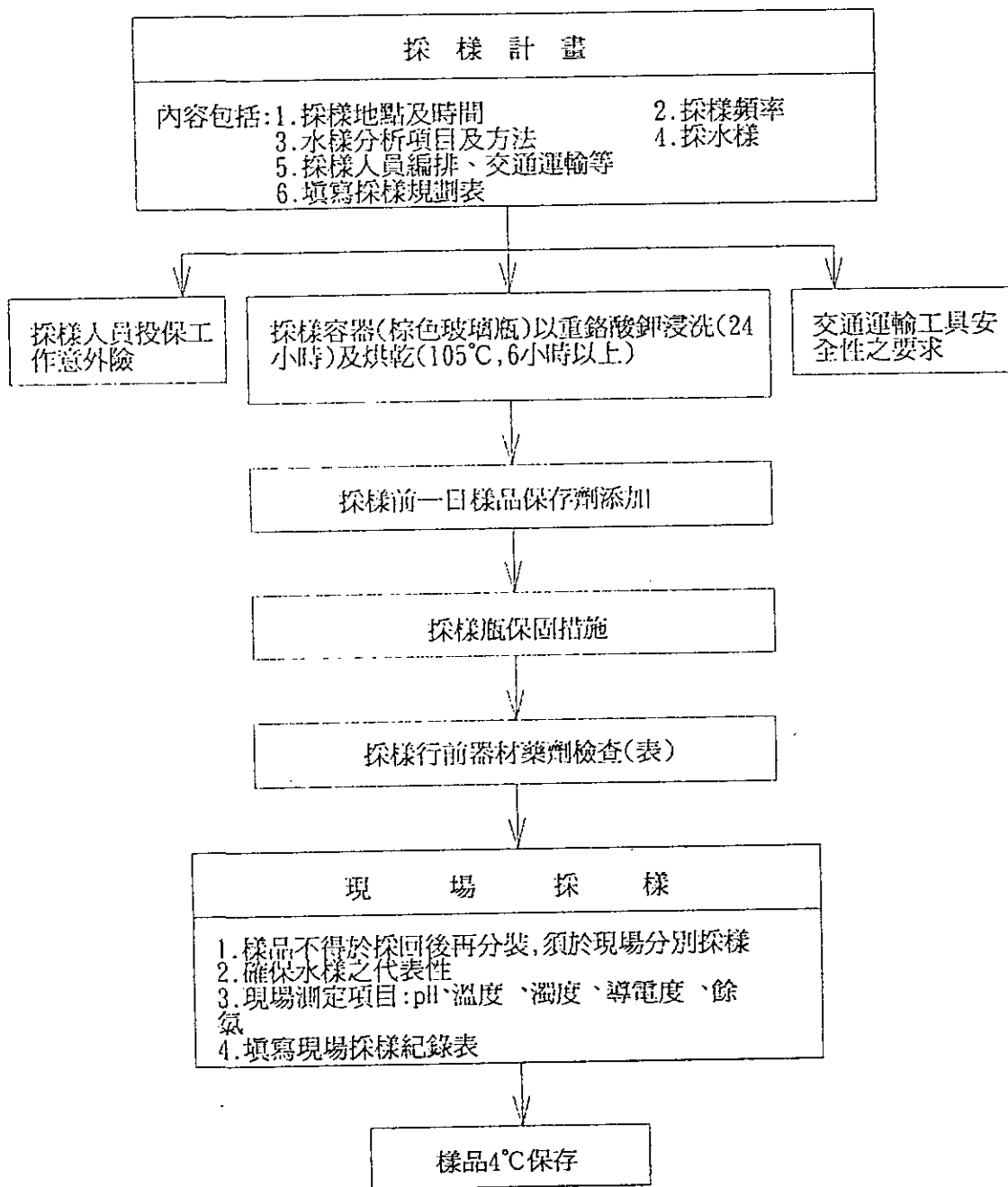


圖3-6 採樣程序管理流程圖

(2) 如欲測定阿特靈，且水中含有餘氯，則須添加適量之硫帶硫酸鈉以去除餘氯。

6. 水廠採樣

採樣縱深方面，採表層水一瓶。

7. 採樣原則

(1) 採樣點必須具有代表性，採樣時要盡量小心，以免使水樣受到污染。

(2) 裝水樣之血清瓶，應先以清潔劑清洗，以水沖洗，繼之以去離子蒸餾水淋洗，晾乾，再以丙酮及殘量級正己烷淋洗晾乾後，以鋁箔紙封口，放置在乾淨地點以免污染。

(3) 所用之採樣瓶須為棕色玻璃瓶，瓶蓋內襯為鐵氟龍，若使用無色玻璃瓶，可以用鋁箔紙包於瓶外，避免陽光照射。

(4) 目前與台灣大學環境工程研究所，中山大學環境工程研究所等其他學校進行聯合採樣，台灣大學環境工程研究所負責北部水廠之採樣工作，中山大學環境工程研究所負責南部水廠之採樣工作，中部水廠之採樣工作則由交通大學環境工程研究所負責。

(5) 有關採樣的其他事項，皆依各校之共同決定辦理。

第四章 結果與討論

4-1 有機氯農藥之水解

在選定目標污染物後，首先便是研究其水解之情況，由圖4-1可知，在不同pH值的水解實驗中，靈丹在pH=4及pH=7時，幾乎都無水解情況發生，但在pH=11時則有明顯之濃度減少，符合文獻中所題在高pH值易產生分解之結果，約有90%之靈丹已分解，但在GC/ECD測定中，則未發現明顯之中間產物，可能是其中間產物之R. T. 值小於或大於RUN之時間，無法以現有條件測得，而在各種不同背景物濃度水解情況方面，雖然仍只有少量靈丹水解，如圖4-2所示，但仍可發現在pH=7 HABS=5ppm時，靈丹會有最佳之水解分解率，而在HABS=10ppm、HABS=15ppm時，則在不同時間其濃度比較互有消長，而一般來說是在HABS值越大，及其有較高之背景物濃度時，其會有較差的水解結果。

而安殺番2之水解情況如圖4-3、4-4所示，在各種pH值狀態方面，在pH=7pH時有最佳之水解去除率，在鹼性狀況pH=11時次之，而在pH=3時其濃度幾乎看不出有其改變；在各種背景物濃度方面，在背景物濃度最低時，HABS=5ppm時，其水解最明顯，而隨背景物濃度的增高，HABS值=10ppm、15ppm時，其水解狀況也變差，其水解產生之中間產物相同在此GC條件下無法探知，有待進一步利用其它方法加以判別。

假設其水解情況為假一階方程式 $\frac{dC}{dt} = k[C_0]^1$ ，如此便可求出在

各種狀況下靈丹及安殺番2之水解常數，其結果如表4-1:

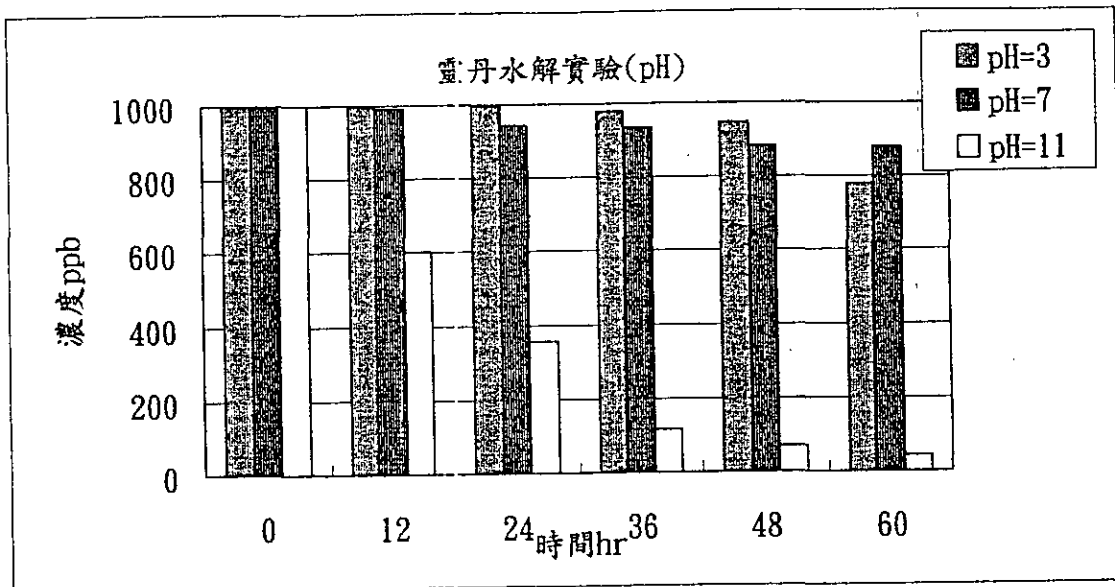


圖 4-1 靈丹水解(pH)

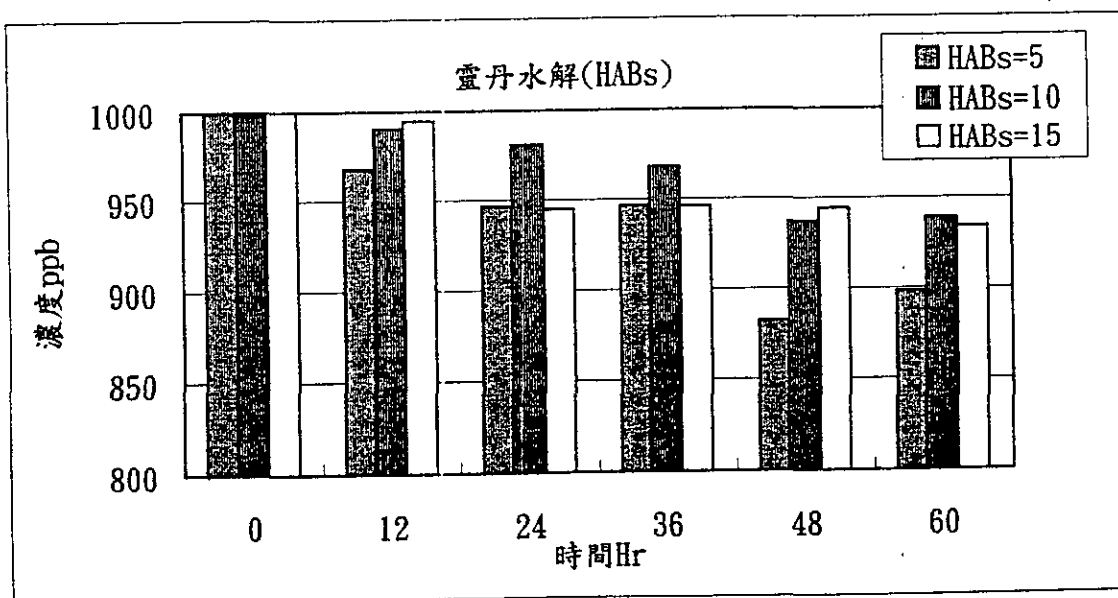


圖4-2 靈丹水解(HABs)

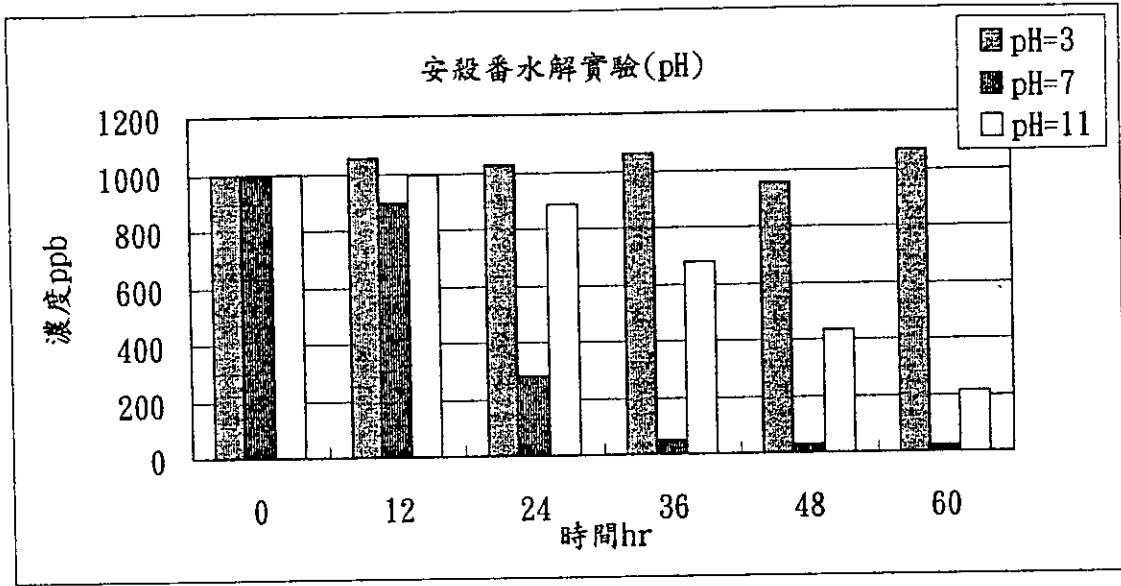


圖4-3安殺番2水解(pH)

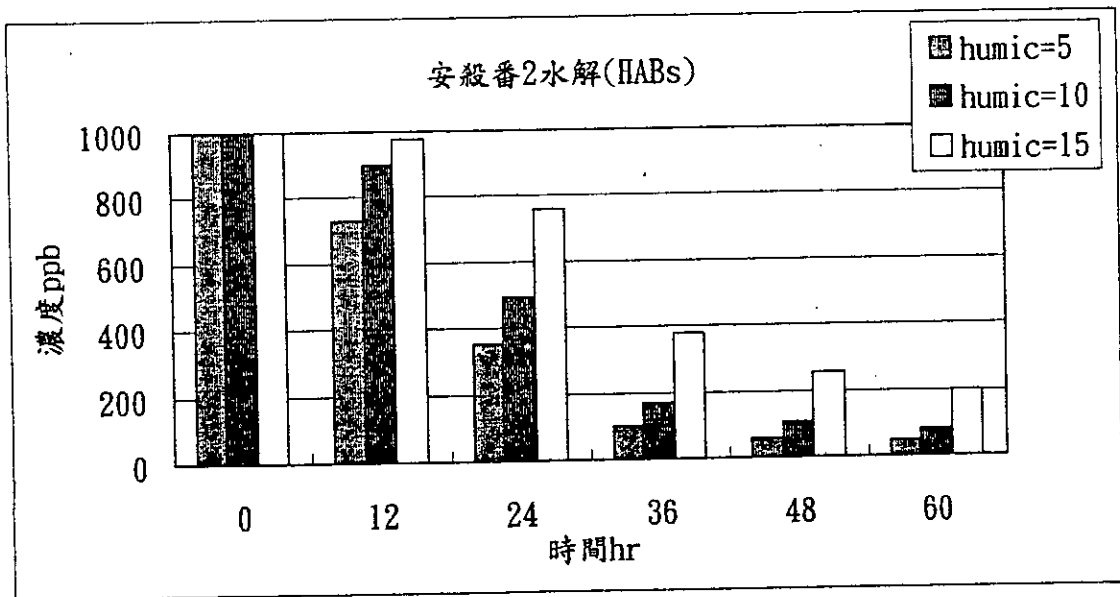


圖4-4 安殺番2水解(HABs)

表4-1 靈丹及安殺番2之水解係數

物種	靈丹	安殺番2
pH=3	0.144min ⁻¹	0.0054min ⁻¹
pH=7	0.204min ⁻¹	4.44min ⁻¹
pH=11	3.348min ⁻¹	1.5min ⁻¹
HABs=5ppm	0.114min ⁻¹	3.426min ⁻¹
HABs=10ppm	0.072min ⁻¹	2.838min ⁻¹
HABs=15ppm	0.072min ⁻¹	1.824min ⁻¹

4-2 臭氧氧化實驗

在開始臭氧處理效能評估之前，必需對其目標污染物經曝空氣之減少量作定量，及確定其曝空氣穩定時間，以便對後續之曝臭氧後去除效果能有較完善的評估。

在曝空氣背景值實驗結果，可以發現在60min的曝空氣中機約有10%之去除率，而在60min時以達平衡，如圖4-5，爾後在作臭氧去除率實驗時都先曝空氣60min使其達到平衡後再開始臭氧去除率實驗。

在靈丹-臭氧處理效能中，由文獻得知，其去除率依濃度及臭氧溶解於水中濃度的差異，有靈丹濃度2mg/L、臭氧劑量17mg/L、去除率0%(Hoffman et al, 1971)，以至靈丹濃度50ug/L、臭氧劑量149mg/L、去除率90~100%(Ross et al, 1976)等各種不同程度之去除率結果發生，在本實驗結果發現，在pH=4.5、pH=6、pH=7.5、pH=9四種狀態下，曝臭氧180min後其去除率約在20%~50%左右，與文獻對照可能為其臭氧濃度不高其去除率未有很好的結果，如圖4-6所示。

在安殺番2去除率方面，在各種不同之pH值狀態下，其去除率則有明顯較靈丹為佳之結果，而有文獻之報告有安殺番2濃度2mg/L、臭氧劑量17mg/L、去除率為12%(Hoffman et al, 1971)，在本實驗與其比較後有更好之去除效果，約可達到70%~85%：在pH=7.5時其去除率約為70%，而在pH=4.5、pH=6時，其去除率可達到約80%~85%，在pH越低，其去除效果較好，可能為臭氧在低pH值其溶解度較高之故；但在pH值上升至鹼性範圍之後，其有較多之 OH^- ，相對的在產生 $OH\cdot$ 的機會也應較在低pH值時為高，並有較佳之處理效能，即在本實驗中pH=9時有最佳之處裡效果，此種狀況發生，為產生 $OH\cdot$ 與安殺番反應，所以於pH=9時有最佳之處理效率，約有90%以上之處理效能，其如圖4-7。

4-2-1 臭氧消耗量定量

在有對有機氣農藥去除率之數據後，便開始嘗試對消耗的臭氧量做定量，

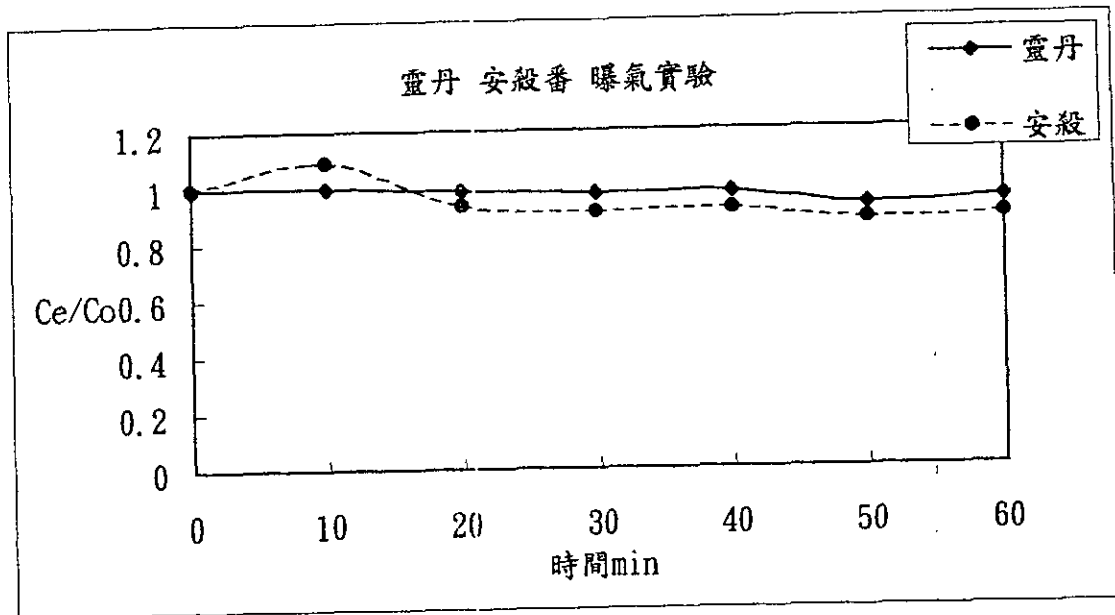


圖4-5 靈丹、安殺番2曝空氣實驗

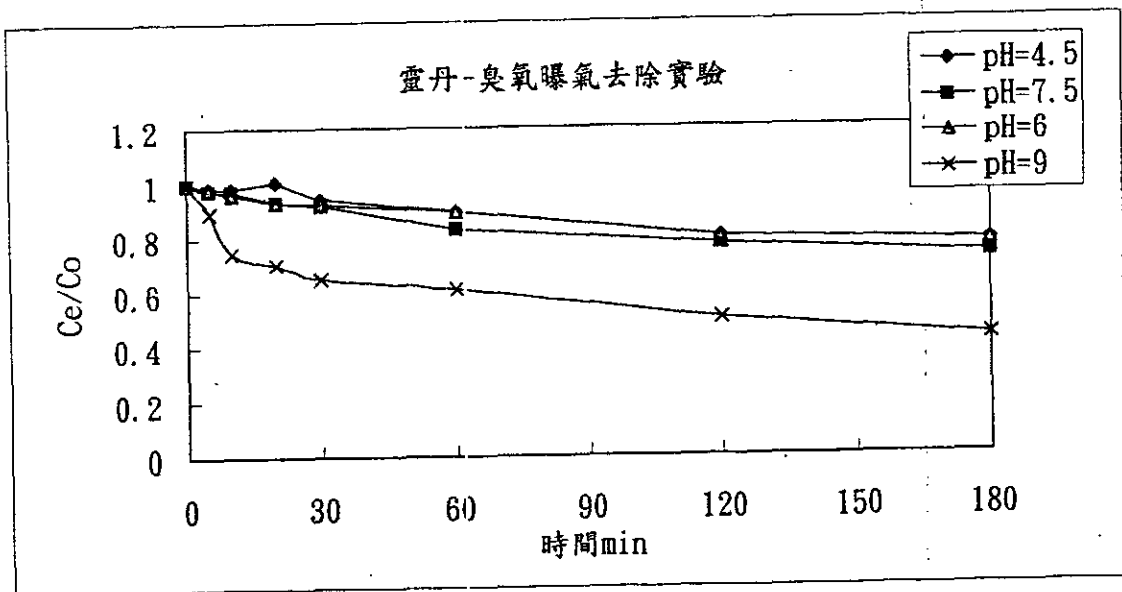


圖4-6 靈丹曝臭氧去除率

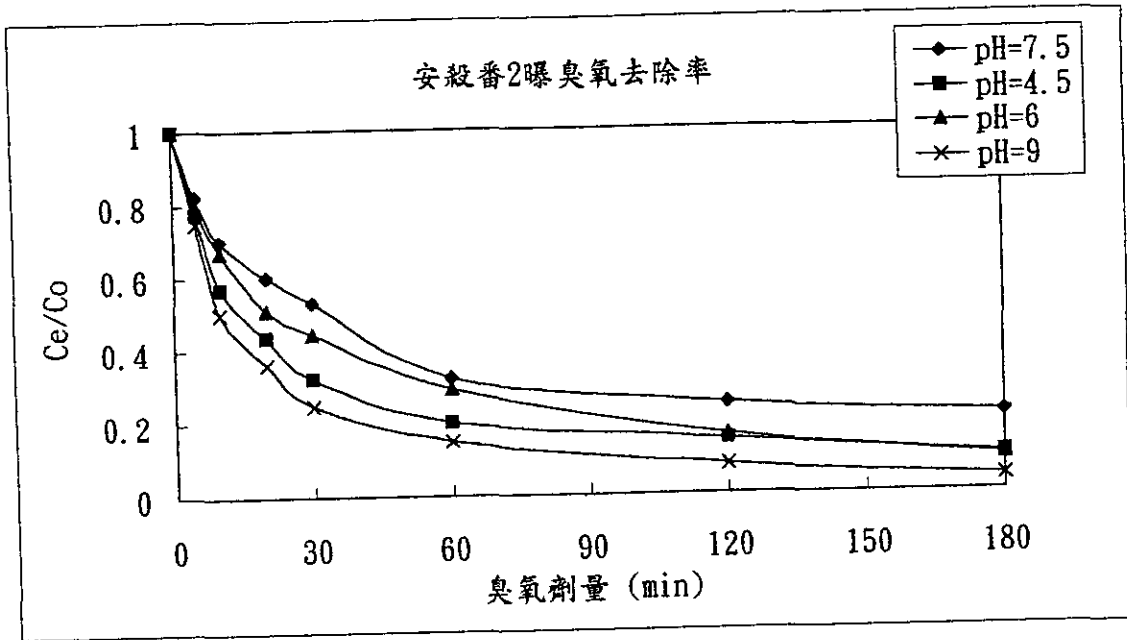


圖 4-7 安殺番2曝臭氣去除率

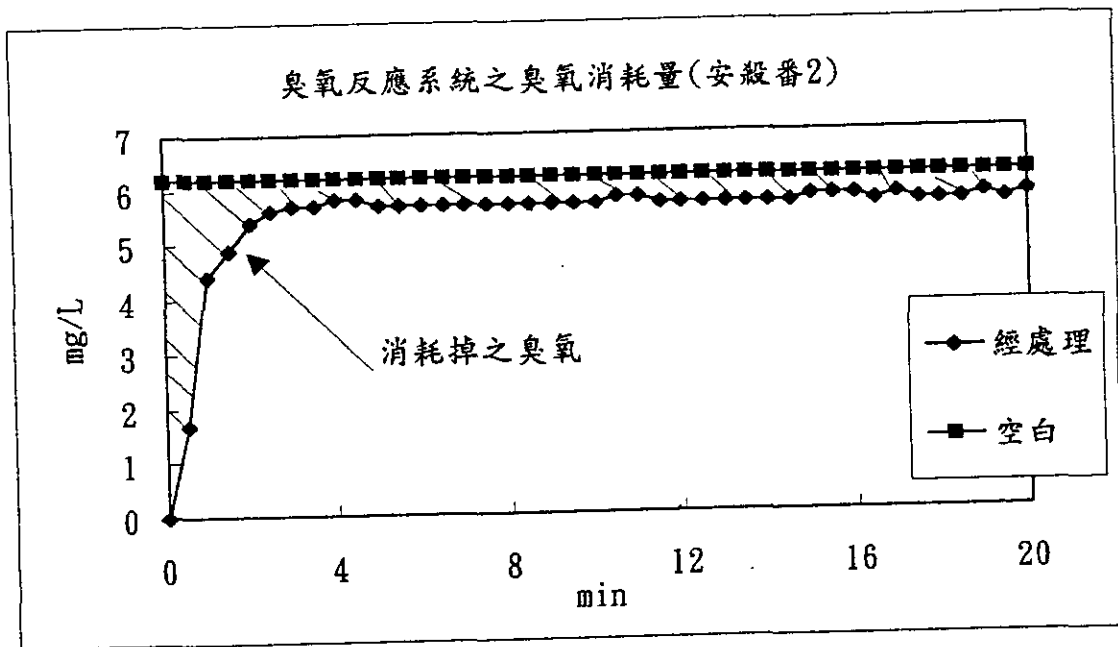


圖 4-8 臭氣處理安殺番二所消耗掉之臭氣量

在此定量方式方面，使用input臭氣濃度及output臭氣濃度的差距，作一段時間之記錄，而後由計算求得有機氯農藥消耗掉的臭氣量，其計算方法如下：

安殺番2:

$$\text{總消耗臭氣量} : (4.75+70.8) \text{ mg. min/L} \times 556 \text{ ml/min} = 42 \text{ mg}$$

$$\text{安殺番2共去除} : 0.79 \text{ mg}$$

$$0.79 \text{ mg Endosulfan} / 42 \text{ mg O}_3 = 0.0188 \text{ mg Endosulfan/mg O}_3$$

$$\text{單位臭氣去除量} = 0.0188 \text{ mg Endosulfan/mg O}_3$$

靈丹:

$$\text{總消耗臭氣量} : (7.6+174) \text{ mg. min/L} * 556 \text{ ml/min} = 42.9 \text{ mg}$$

$$\text{靈丹共去除} : 0.35 \text{ mg}$$

$$0.35 \text{ mg Lindane} / 42.9 \text{ mg O}_3 = 0.00621 \text{ mg Lindane/mg O}_3$$

$$\text{單位臭氣去除量} = 0.00621 \text{ mg Lindane/mg O}_3$$

如圖4-8至圖4-9

4-2-2 臭氣氧化副產物毒性測試

為了了解靈丹及安殺番2在曝臭氣後其中間產物之毒性關係，便使用MICROTOX做其毒性判定，在MICROTOX是否適用於測定靈丹、安殺番2方面，在文獻回顧已有提及，在圖2-8為21種有機氯農藥之MICROTOX LD50值之表，可以發現安殺番2(Endosulfan)、靈丹(Lindane)對MICROTOX檢測都很敏感，其EC50值都很低，亦即毒性單位很高，所以MICROTOX適用於檢測靈丹、安殺番2之毒性。

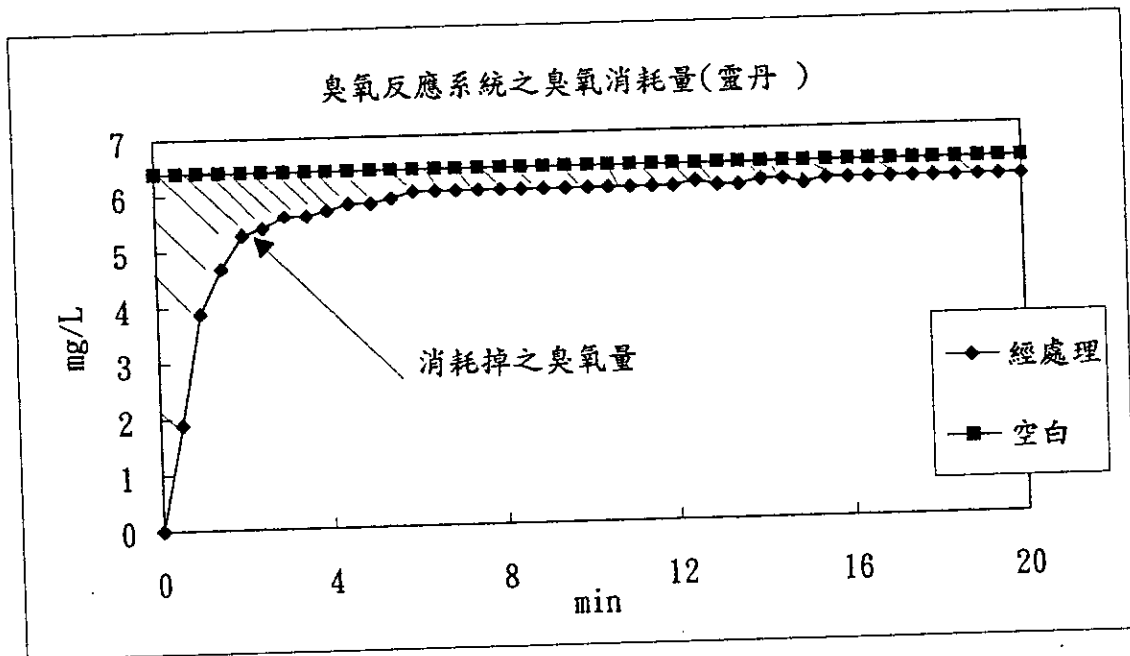


圖4-9 臭氧處理靈丹所消耗掉之臭氧量

在毒性測試方面，首先也需要有關於毒性背景值之毒性，因臭氧也為一有效、快速之殺菌劑，所以必需要確定其為污染物所造成之毒性，而非臭氧殺死MICROTOX之海底螢光菌所造成之干擾，在此，先確定臭氧在處理流程完結後仍能在水中停留之時間，以決定是否加入其它方法來去除水中殘留之臭氧，在尋求結果方面得知：

臭氧飽合濃度及自解關係式

由臭氧偵測儀所得臭氧產生器於空氣中之臭氧濃度為6.2mg/L

6.2 (mg/L) in air * 0.25 = 1.55 (mg/L) in water

利用假一階反應式 (Sotelo et. al 1987)

$$-\frac{dO_3}{dt} = k[O_3]^1$$

$$O_3(t) = O_3(0) \times e^{-kt}$$

$$k = 9.811 \times 10^7 \exp\left(\frac{-5606}{T}\right) (OH^-)^{0.123}$$

$$\text{求得 } k = 9.1 \times 10^{-2}$$

$$\text{代入得 } O_3(t) = O_3(0) \times e^{-9.1 \times 10^{-2}t}$$

$$\text{當 } t \rightarrow 150 \text{ min} \quad O_3 \rightarrow 0 (\text{mg/L})$$

由上計算式得知，約要150min其溶於水中之臭氧才會自解消失，所以在每次曝氣處理完後，先曝 N_2 氣120min，後靜置60min以確定水樣中幾已無臭氧存在，再開始MICROTOX之實驗，為印證水中已無臭氧之存在，先以純水曝臭氧，後以上述之流程處理，其結果如圖4-10、4-11，可以發現在pH=7曝臭氧180分鐘後，經曝 N_2 120min，靜置60min後其MICROTOX測定之EC50都已超過100，即其毒性為N. D.，證實水中已無對MICROTOX螢光菌有影響之物質存在，而在pH=4.5時，雖MICROTOX螢光菌適用範圍為pH4~pH9，但已有發現其對螢光菌有影響，經探求結果可能為調整pH值時使用之 H_2SO_4 解離所產生之 SO_4^{2-} 之影響，經補償校正後其EC50約可到達100左右，可見其適用範圍之確定。

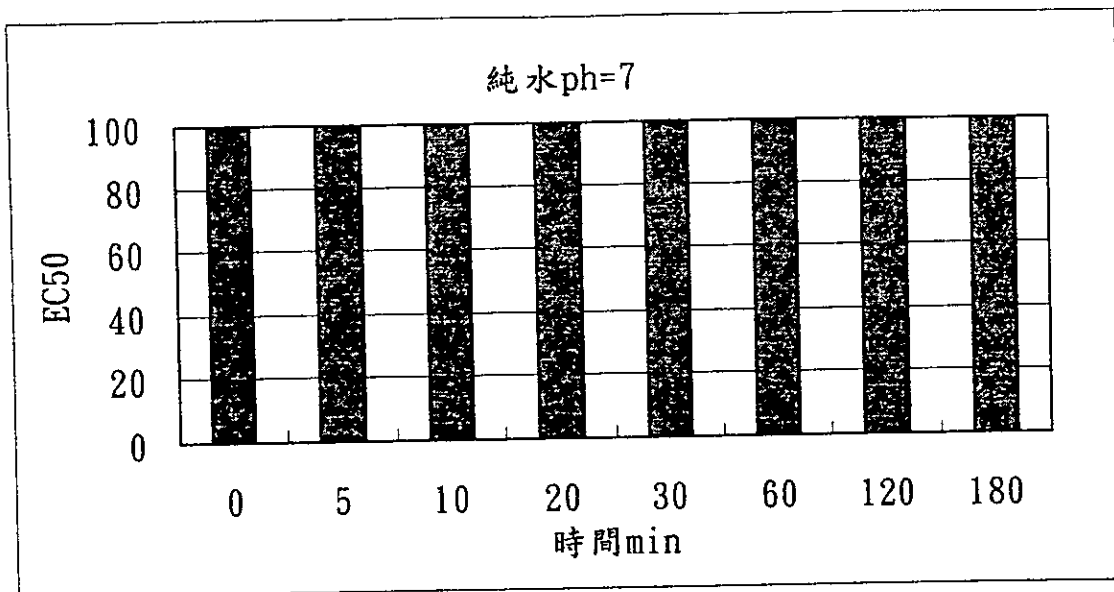


圖4-10 純水曝臭氣毒性試驗pH=7

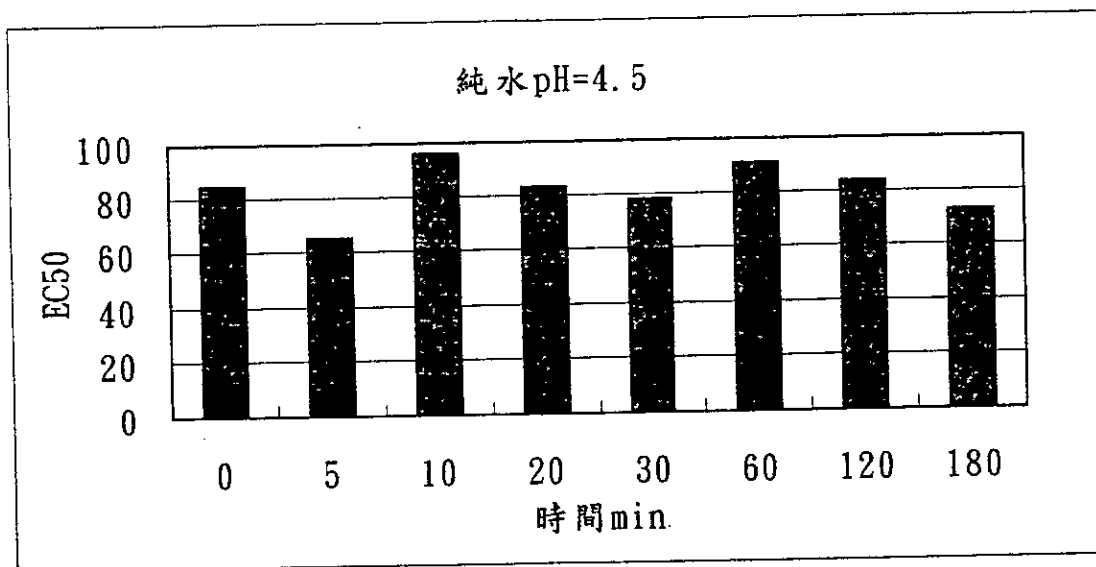


圖4-11 純水曝臭氣毒性試驗pH=4.5

在完成背景值之實驗後，便對靈丹及安殺番2經曝臭氣處理後其中間產物的毒性做定義，經由實驗結果發現，在靈丹處理方面，在pH=4.5、pH=6、pH=7.5都有曝氣後毒性新增之趨勢，除pH=6時曝氣60min~120min時毒性達到最低，但在180min時其毒性又會急劇升高，可以推測當靈丹以臭氣處理後其中間產物之毒性有升高之趨勢，應在臭氣處理後有一完整收集其中間產物之系統，如活性碳處理系統；而在安殺番2經臭氣曝氣處理後其中間產物毒性方面，則與靈丹有不同之實驗結果，在pH=4.5時在曝氣20min時有最高之中間產物生成，在pH=6時其最高值則產生於60min，在pH=7.5時其最高值則出現在30min處，由如此結果可建議可以延長曝氣時間至180min，避開20min~60min最高毒性中間產物產生之處理時間，以減小高毒性中間產物產生之可能性。上述如圖4-12~4-17。

4-4-3 水中之氯平衡

有機氯農藥經臭氣處理後，其氯離子之產生量並未與其去除時間、去除率有明顯之相關，在此便加入對水中可能經由氯離子經氧化為 Cl_2 轉換後之氯鹽類 $HOCl$ OCl^- 等做水中氯平衡之實驗，本方法是採用測定水中餘氯之DPD法，由 $HOCl$ OCl^- 或 Cl_2 等去氧化DPD，使其變色後以UV測其吸光度變化而換算水中氯原子之濃度，此方法先由高錳酸鉀作為標準液，配製0.044~3.564ppm之濃度，其可相當於0.049~3.992ppm之氯原子濃度，以此方法先製作其與吸光度關係做檢量線，結果如圖4-18到圖4-19。

經由上述方式，便進行再一次的安殺番2及靈丹臭氣氧化實驗，可得其氯離子，氯原子，與其氧化時間之關係圖，其如圖4-20~圖4-23在圖4-20為安殺番2經臭氣氧化後之氯離子產量，可以發現雖如期中報告中之實驗結果，氯離子之產生量與氧化時間並無明顯之關係，但加入水中關於氯鹽類之測定，如圖4-21~圖4-23，可發現被臭氣破壞之安殺番2其分解後之氯可以於水中氯的平衡的測定得到良好的解釋。圖4-21為當安殺番2被臭氣曝氣氧化後所得之氯鹽氧化DPD後時間與吸光度關係圖，可以發現隨時間之增加，吸光度也隨之升高，即為圖4-22所示，時間與換算氯原子濃度關係圖，其同樣的也為隨曝氣時間增加而增加；當結合曝氣時間與氯離子

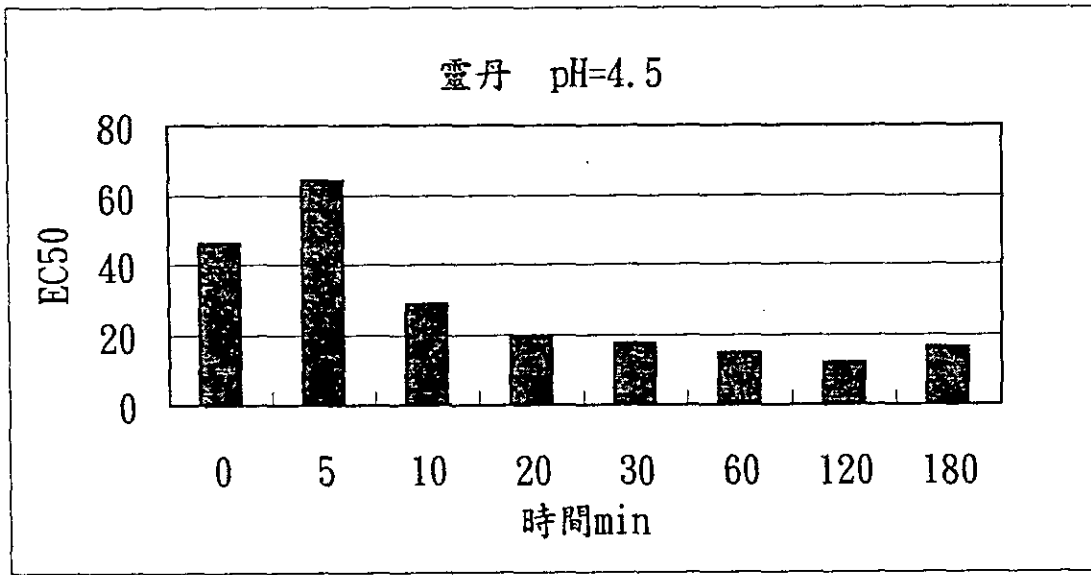


圖4-12 靈丹曝臭氣毒性測試pH=4.5

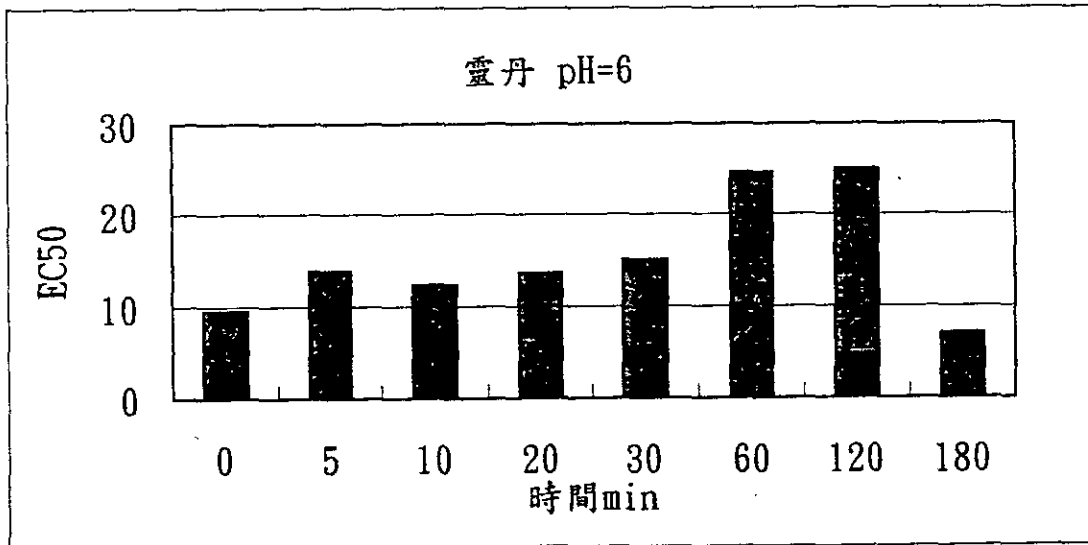


圖4-13 靈丹曝臭氣毒性測試pH=6

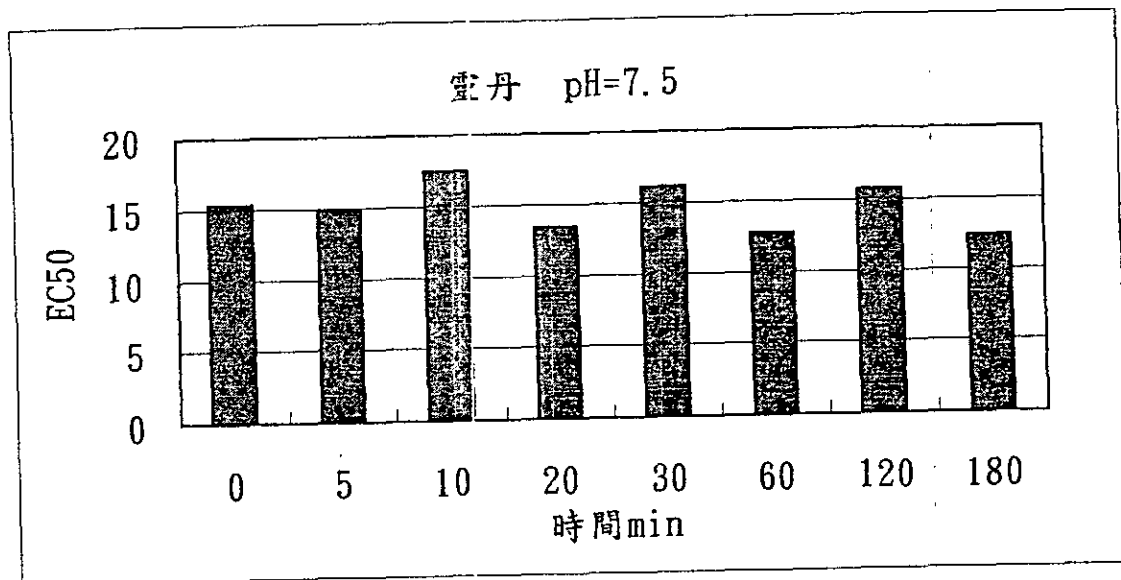


圖4-14 靈丹曝臭氣毒性測試pH=7.5

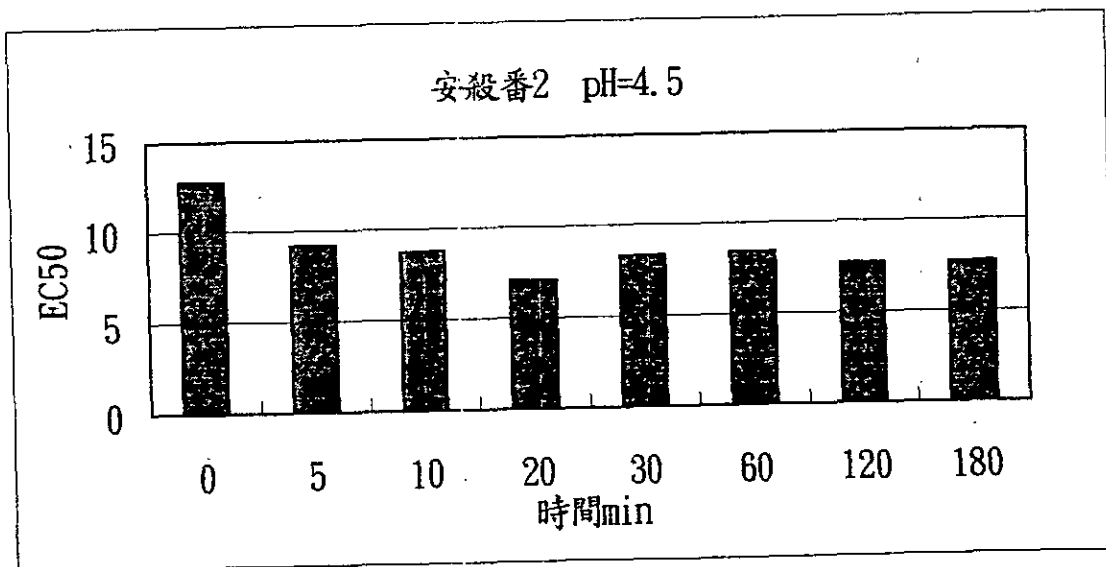


圖4-15 安殺番2曝臭氣毒性測試pH=4.5

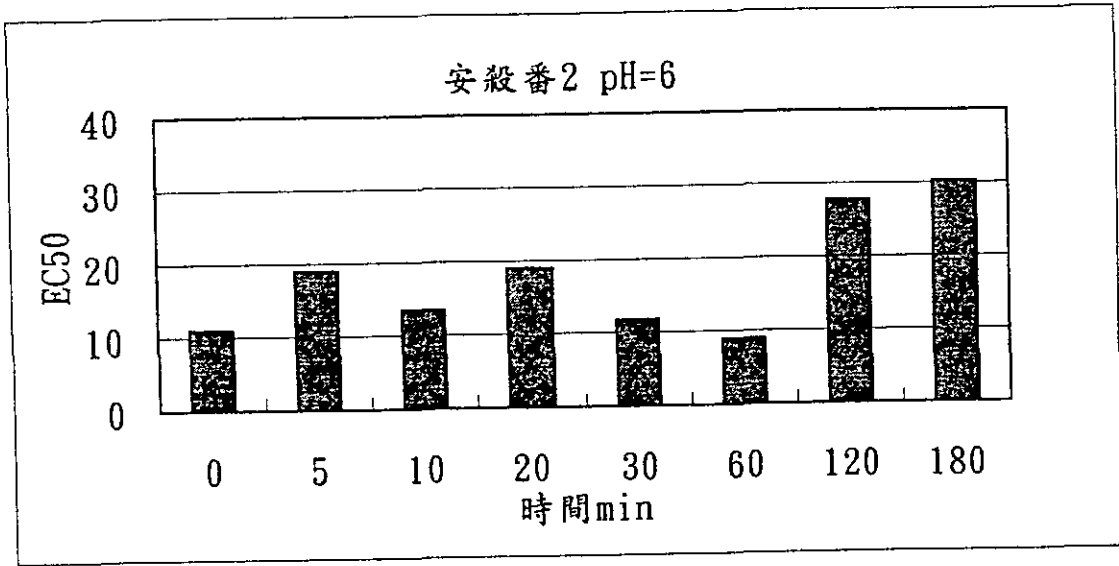


圖4-16 安殺番2曝臭氣毒性測試pH=6

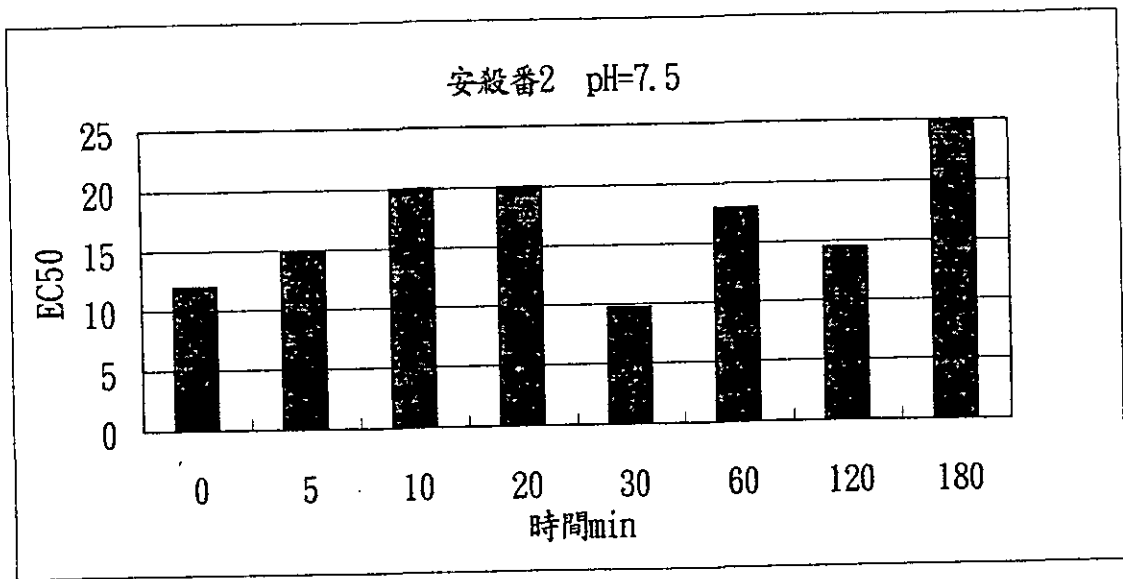


圖4-17 安殺番2曝臭氣毒性測試pH=7.5

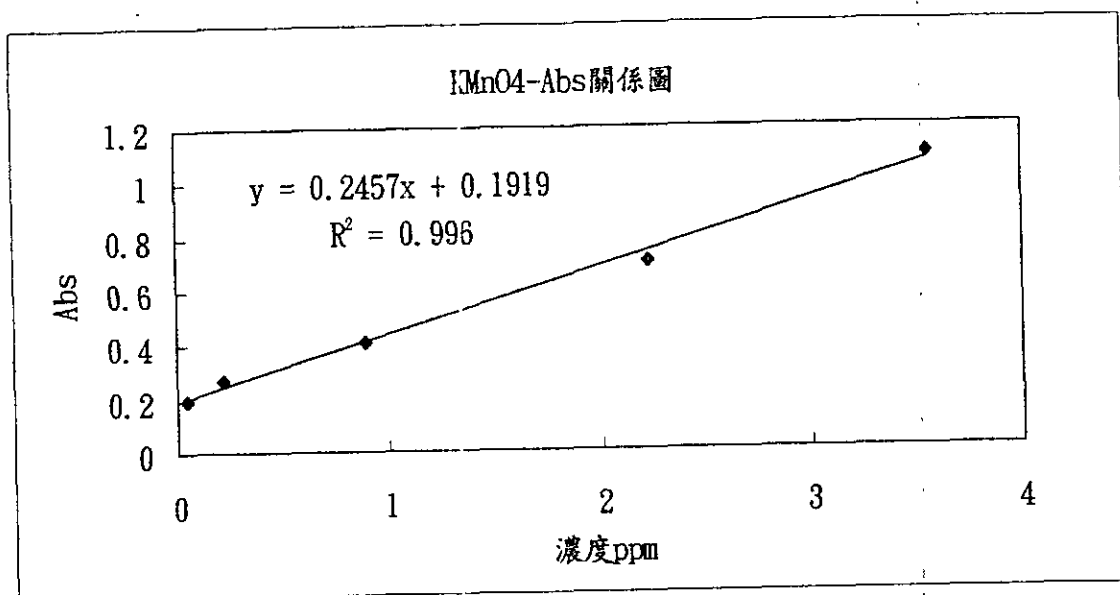


圖4-18 高錳酸鉀濃度與吸光度關係圖

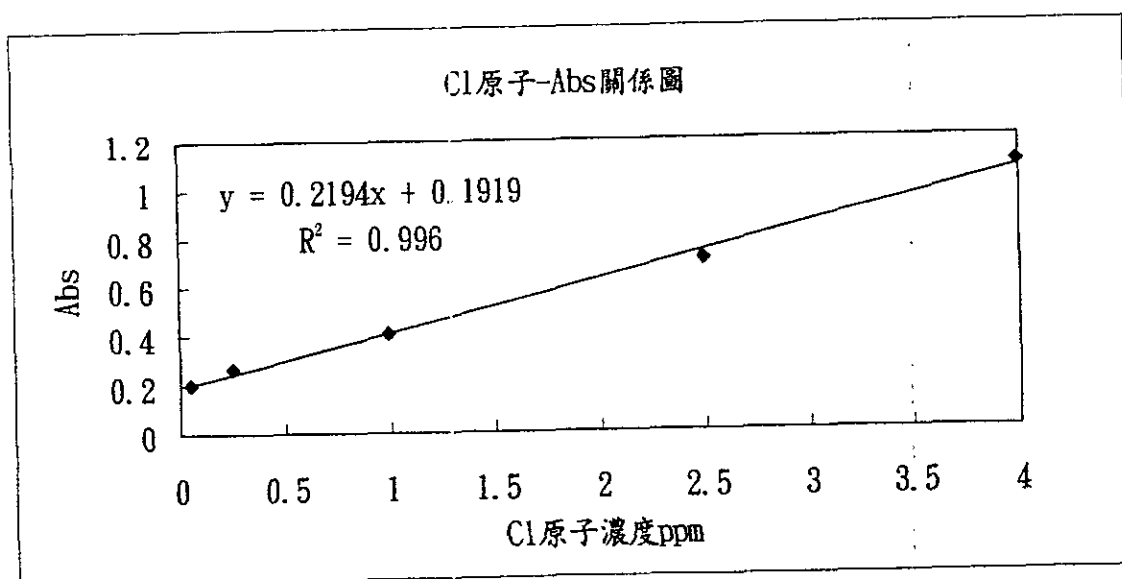


圖4-19 氯原子與吸光度關係檢量線

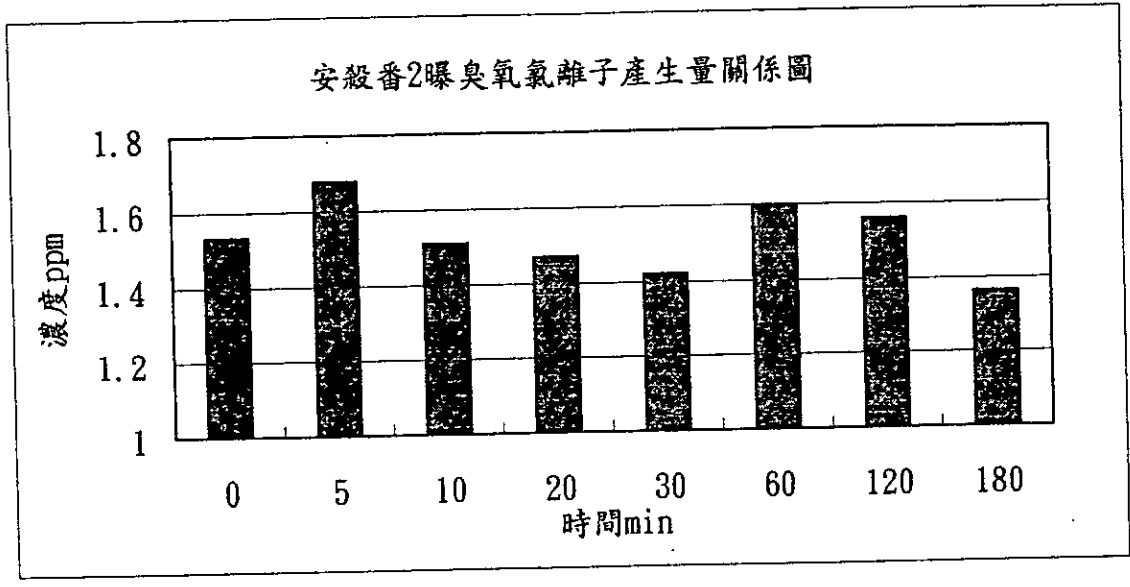


圖4-20 安殺番2曝臭氧後氯離子產生量關係圖

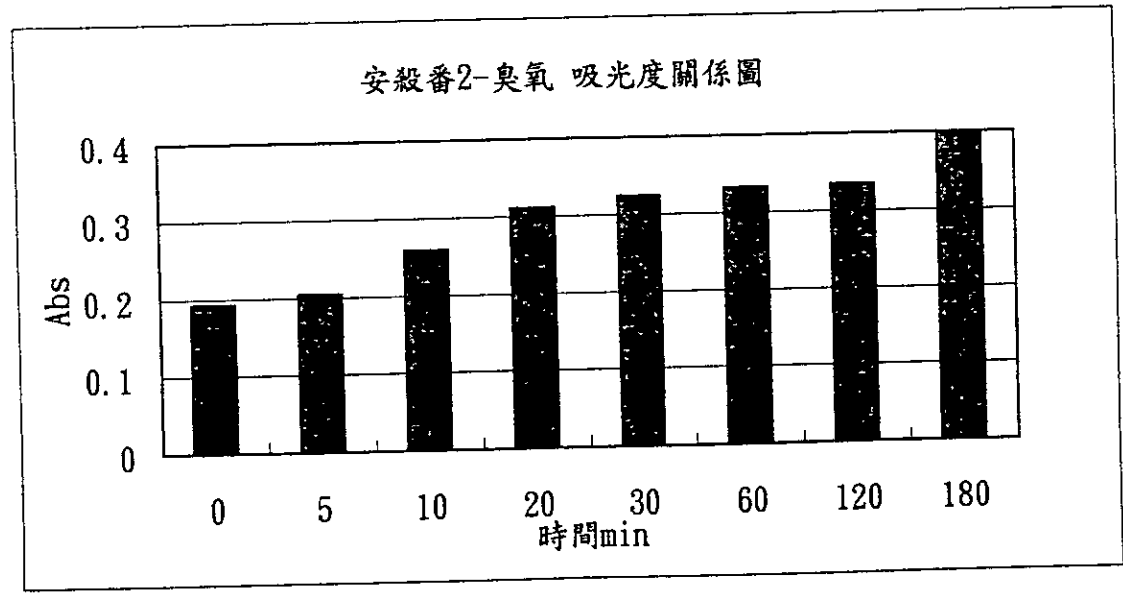


圖4-21 安殺番2曝臭氧後與吸光度關係圖

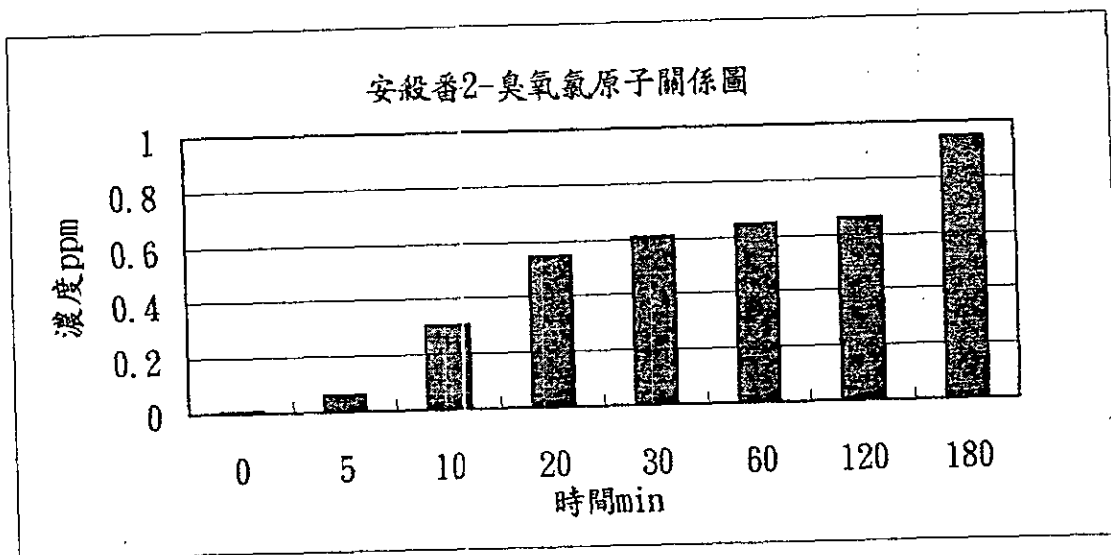


圖4-22 安殺番2曝臭氧時間與氯原子產生量關係圖

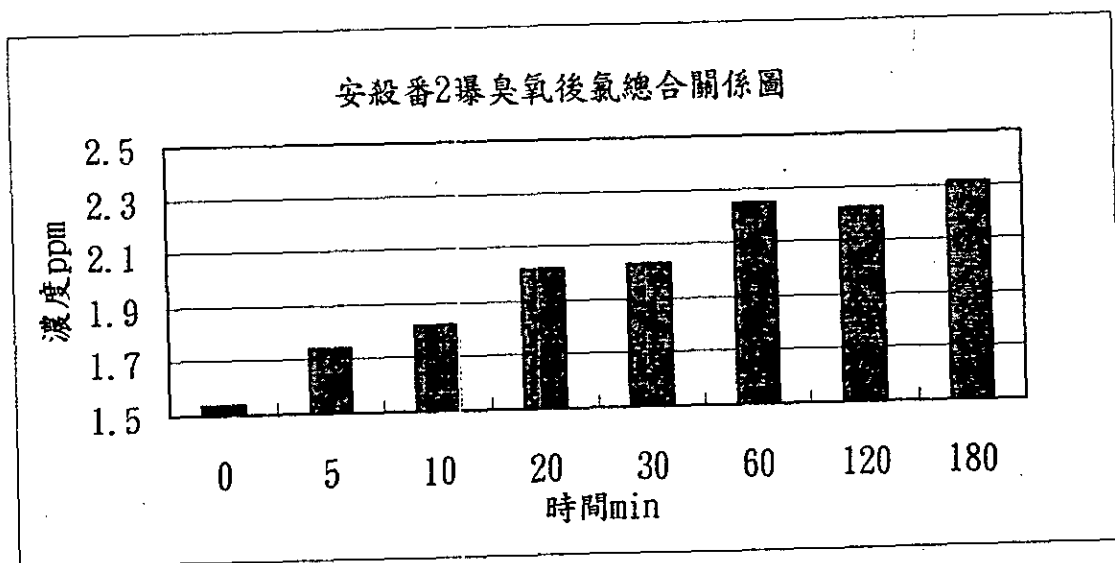


圖4-23 安殺番2曝臭氧時間與氯產量總合關係圖

濃度關係圖後如圖4-23即為總合氯離子與氯鹽後換算得知與臭氧曝氣氧化時間關係圖，可看出隨安殺番2濃度減少，其經氧化斷鍵後之氯原子濃度漸漸升高。

而靈丹受臭氧氧化後其氯之去向則如圖4-24~圖4-27所示，圖4-24為靈丹經臭氧氧化後所產生之氯離子與時間關係圖，可以發現其成週期性之升高、後下降，與期中報告中實驗所得類似，而下降之氯離子去向，預測期為受臭氧或氫氧自由基所氧化，而成高價之氯化合物如 $HOCl$ OCl^- 或 Cl_2 ，在此也同採取DPD法去測定其氯之產量，結果如圖4-25~圖4-26所示，並未如同安殺番2臭氧反應後之濃度漸升狀態，而誠如氯離子產量上升又下降之週期，當綜合氯離子與氯鹽之氯濃度之後，便可得圖4-27，即為當靈丹經臭氧氧化反應後，其經由靈丹分解出的氯，隨靈丹濃度之減少，而有增加之趨勢，此項實驗結果便可說明經由臭氧氧化後之氯去向，但是未能反應完全形成氯離子或氯鹽類外之中間產物，則將待更有效之檢驗方式去探求。

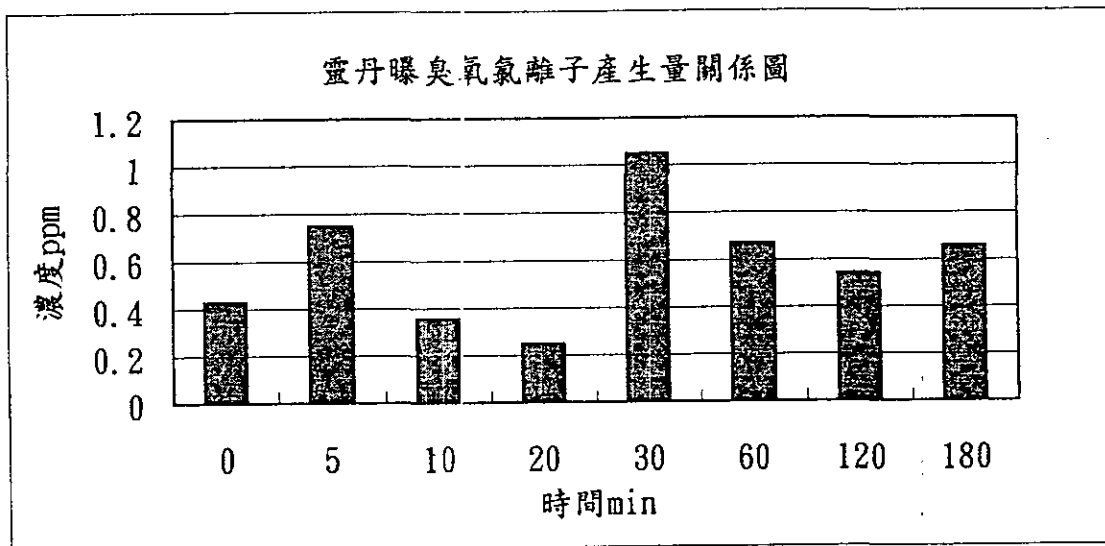


圖4-24 靈丹曝臭氧後氣離子產生量關係圖

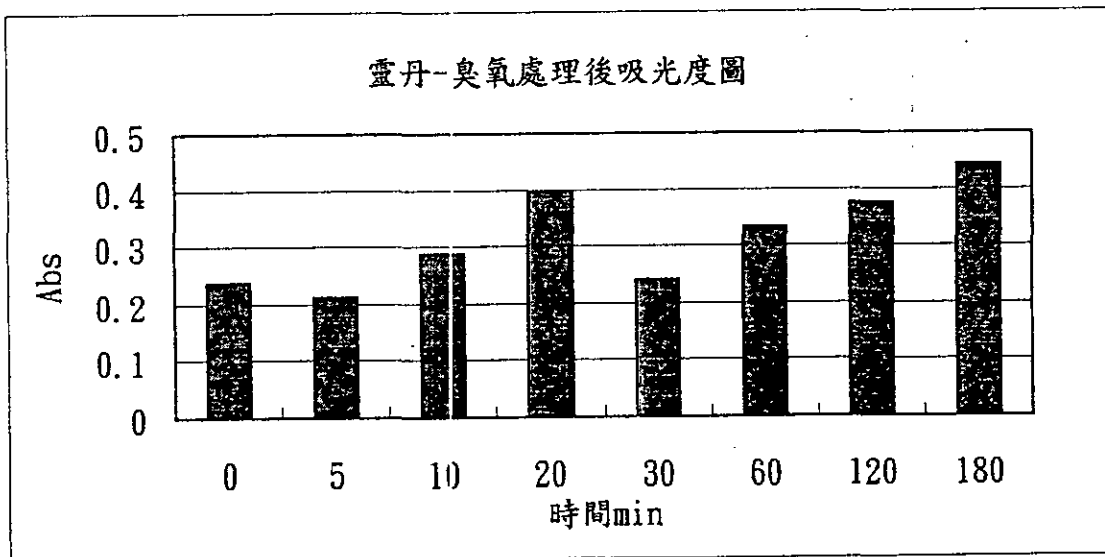


圖4-25 靈丹曝臭氧後與吸光度關係圖

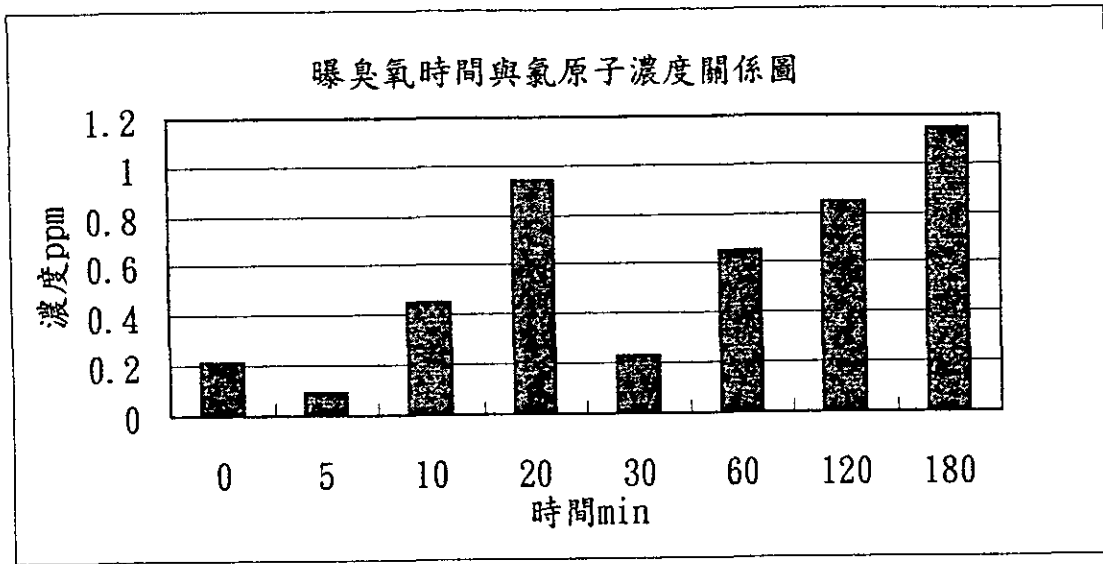


圖4-26 靈丹曝臭氣時間與氯原子產生量關係圖

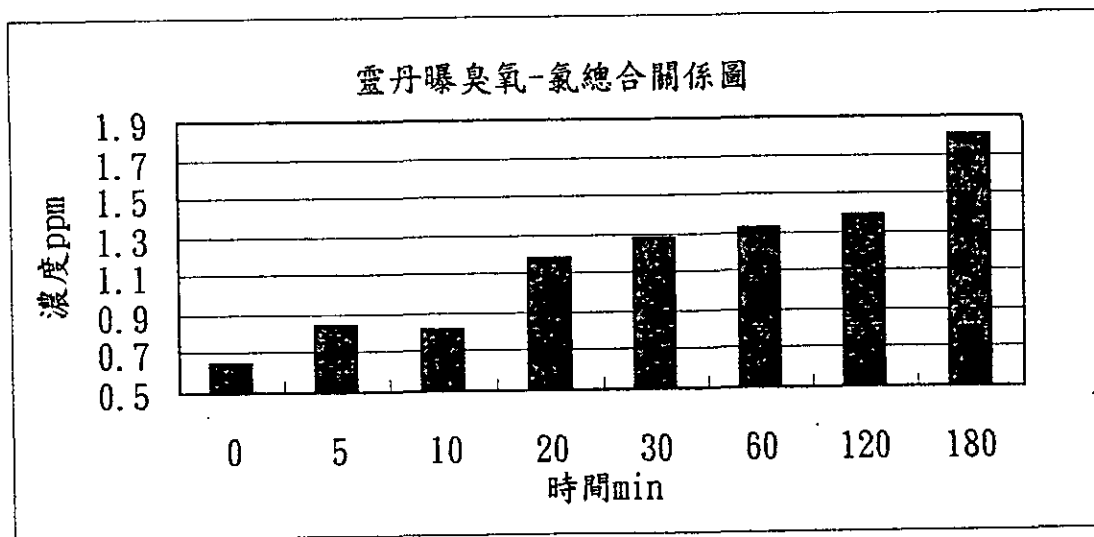


圖4-27 靈丹曝臭氣時間與氯產量總合關係圖

4-3 活性碳處理技術評估

4-3-1 活性碳基本性質探求

在活性碳基本性質探求方面，使用BET比表面積分析儀來求取各種不同廠牌，不同粒徑大小之活性碳比表面積，及各種不同廠牌，不同粒徑大小之活性碳不同孔徑大小時其孔洞比表面積、孔洞體積之差異，以用來選擇最適合污染物之活性碳種類。

在實驗中，活性碳的廠牌為F300、merck、及台北化工之活性碳，在文獻的探求中得知，F300之PZC約為pH=10，為H型之活性碳，表面吸附官能基為鹼性，在一般pH值狀態下能有較好的吸附能力，而merck與F300都為煤所製成之活性碳，其中孔及大孔所佔比例較大，適合吸附液體污染分子，而台北化工之活性碳則為椰子殼所製成之活性碳小孔的數量較多較適合吸附氣體分子；除官能基對吸附的影響之外，先對活性碳基本之比表面積、孔洞大小、孔洞表面積、及孔洞體積做其特性探求實驗，利用BET比表面積分析儀，利用不同氮氣壓力而吸附在活性碳上作出Laminger曲線，而後計算出上述之各種數值，以提供活性碳選擇之資訊。

在實驗中得知，在不同活性碳品牌狀態下，由BET所求得之不同廠牌活性碳之孔洞表面積分佈狀態發現：在孔洞大小為 20 \AA ~ 560 \AA 的表面積分佈上，merck>F300>台北化工，與活性碳批次吸附容量實驗相符，但其差異並未有很明顯之大小差別，原因可能為須再考慮活性碳官能基，及其PZC之差異。而在孔洞體積分佈實驗結果方面，也可發現，merck>F300>台北化工，如圖4-28至圖4-29。

在相同品牌，不同顆粒大小之活性碳方面，在由BET比表面積分析儀的測定中，在此使用F300型之20~25mesh、45~70mesh、200~325mesh之顆粒大小的活性碳，經由上述相同實驗方法得知，同一種廠牌之活性碳在不同顆粒大小時，其孔洞比表面積及孔洞體積幾乎沒有差異，也就是在相同之活性碳條件下，顆粒大小並不會對其吸附能力有影響。結果如圖4-30至圖4-31。

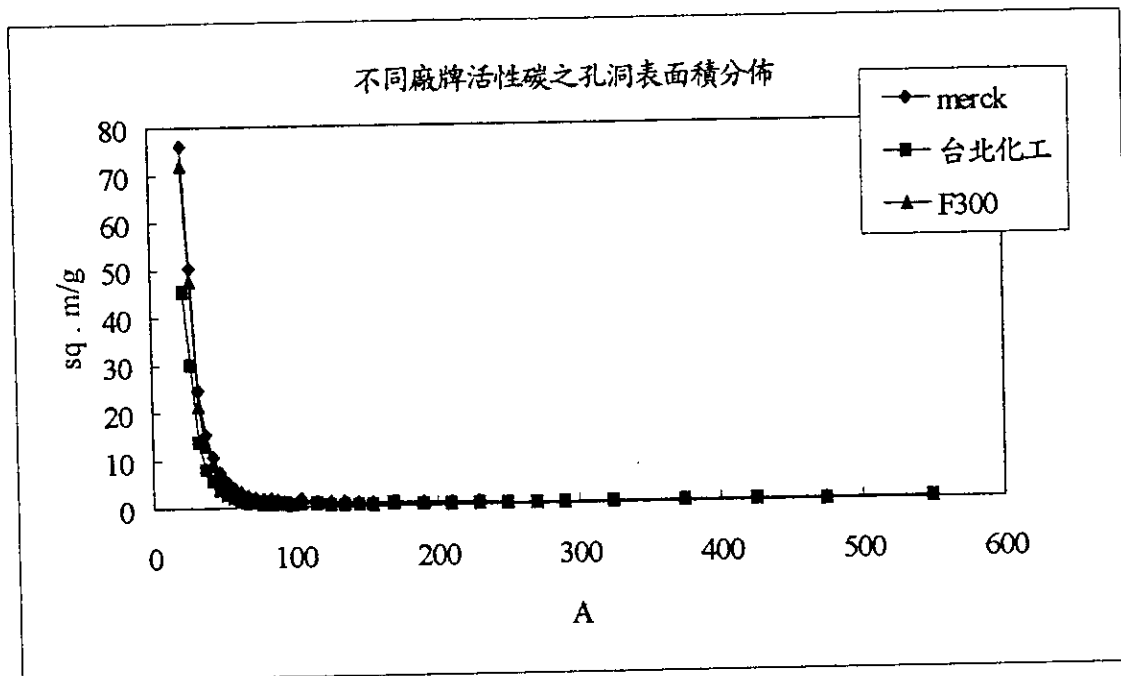


圖4-28 不同廠牌之活性碳孔洞比表面積分佈

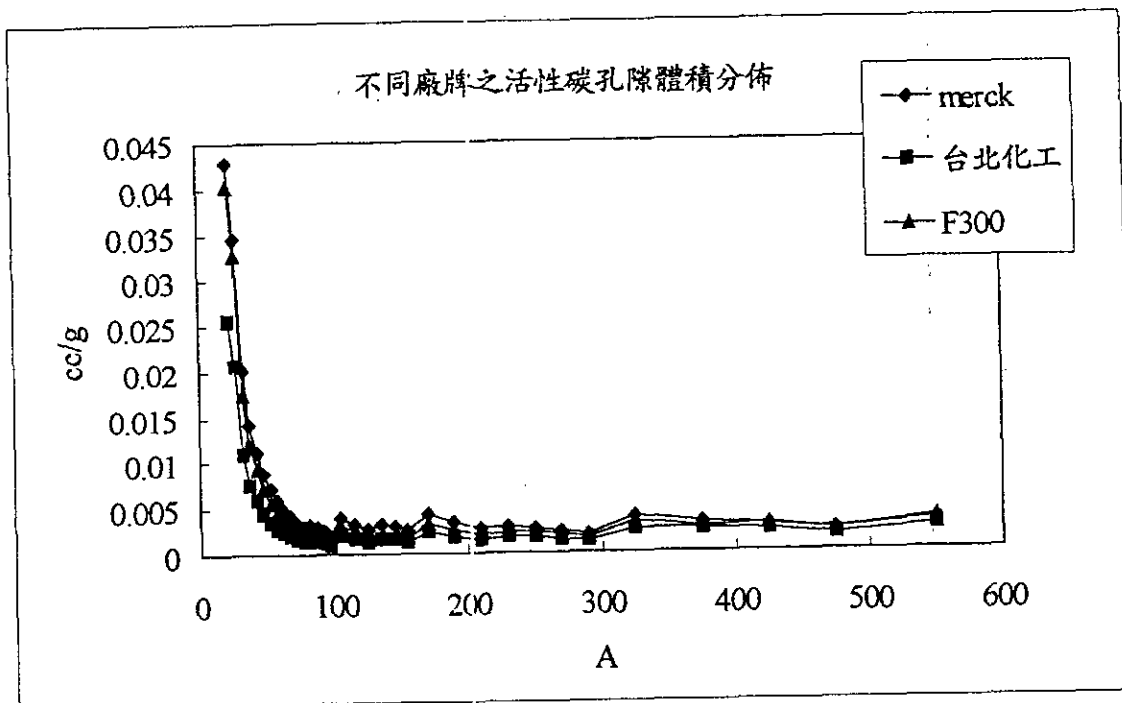


圖4-29 不同廠牌之活性炭孔隙體積分佈

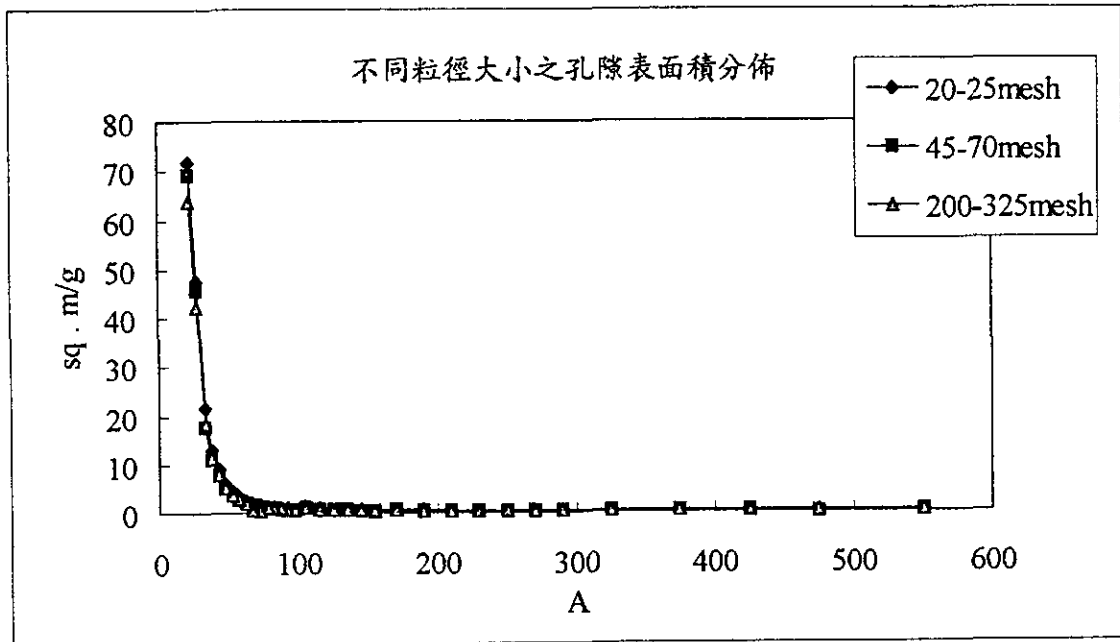


圖4-30 不同顆粒大小之活性碳孔洞比表面積分佈

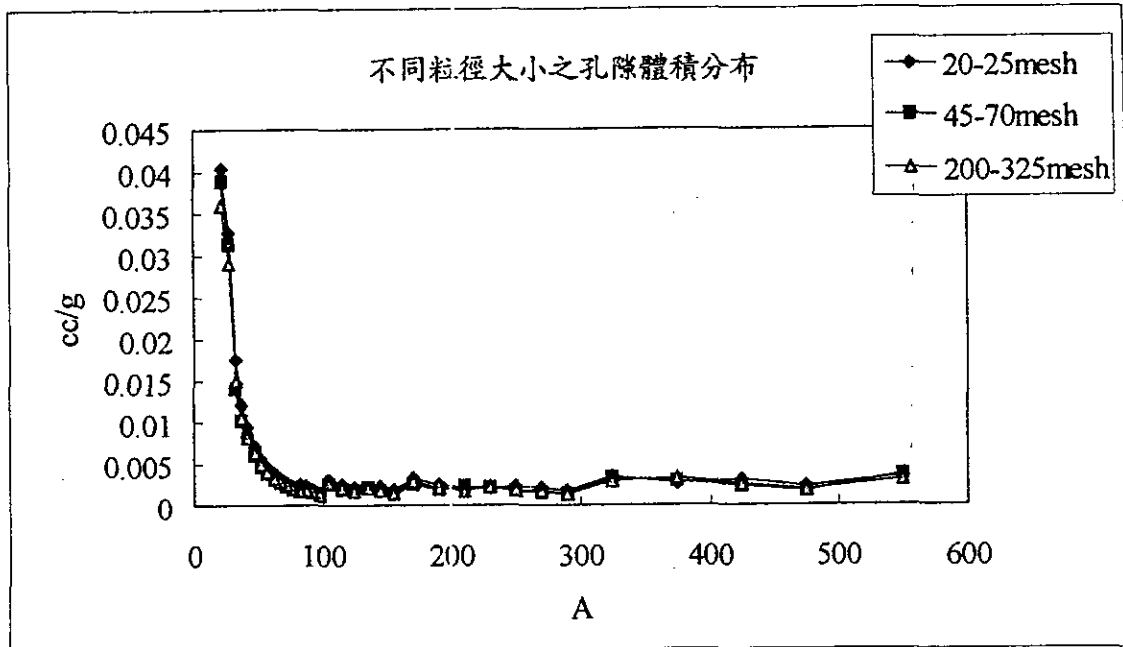


圖4-31 不同顆粒大小之活性炭孔隙體積分佈

在活性碳比表面積方面，在不同廠牌活性碳的比表面積實驗中，可以發現在相同顆粒大小20~25mesh的三種不同廠牌：merck、F300、台北化工三種活性碳為 merck>F300>台北化工，merck與F300之比表面積2都約為900sq.m/g，而台北化工活性碳之比表面積則較低、約只有750sq.m/g，如圖4-32。

在不同顆粒大小之比表面積方面，結果則與不同顆粒大小孔洞比表面積結果相似，F300型活性碳20~25mesh、45~70mesh、200~325mesh三種顆粒大小之比表面積並未有很大差別，約為900sq.m/g，如圖4-33。

在活性碳孔洞大小的探求方面，目前IUPAC所接受的孔徑大小之分類法為：

小孔 (Micropores)	r_p (孔徑) $< 20 \text{ \AA}$
中孔 (Mesopores)	$20 \text{ \AA} < r_p < 500 \text{ \AA}$
大孔 (Macropores)	$r_p > 500 \text{ \AA}$

由BET比表面積分析儀所得之活性碳micropores之平均表面積及BJH ($17 \text{ \AA} \sim 3000 \text{ \AA}$) 平均表面積便可求得活性探所佔小孔、中孔、大孔的比例，可以選擇在不同污染物時最適用之活性碳，在此在不同廠牌活性碳micropores之平均表面積分析方面，merck、F300、及台北化工之值都約為500sq.m/g，並無太大差異，如圖4-34。

在不同顆粒大小micropores之平均表面積分析方面，F300活性碳20~25mesh、45~70mesh、及200~325mesh三種粒徑之micropores之平均表面積大小為45~70mesh>200~325mesh>20~25mesh，可能為粒徑較小之活性碳孔隙較小佔稍大的部分，但其差異也不大，基本上其孔洞大小的比例差異並不大，如圖4-35。

在不同廠牌BJH ($17 \text{ \AA} \sim 3000 \text{ \AA}$) 平均比表面積分析方面，可以發現依舊是merck>F300>台北化工，merck與F300差異不大，而台北化工的BJH平均比表面積則相較上述兩種為小；而其BJH平均體積之測試也可得到相同之結果，如圖4-36至圖4-37。

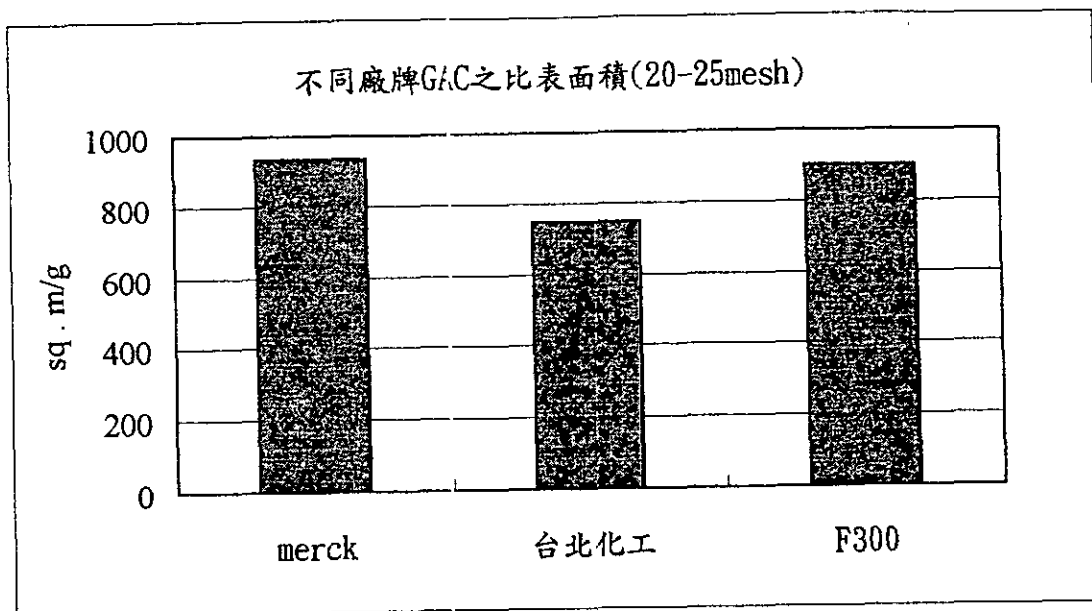


圖4-32 不同廠牌活性碳之比表面積

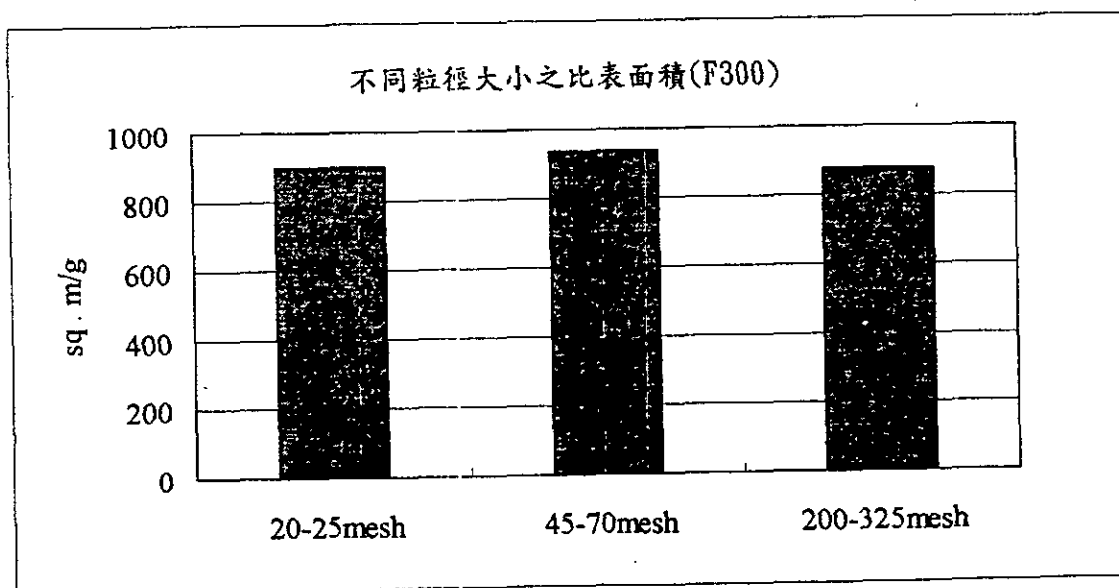


圖4-33 不同粒徑活性碳之比表面積

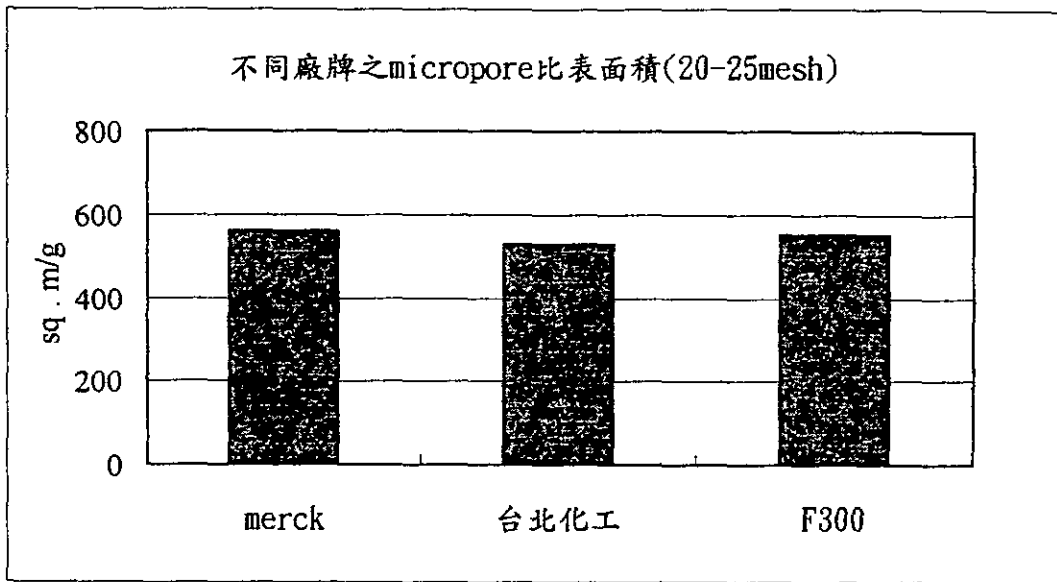


圖4-34 不同廠牌活性碳micropores之平均比表面積

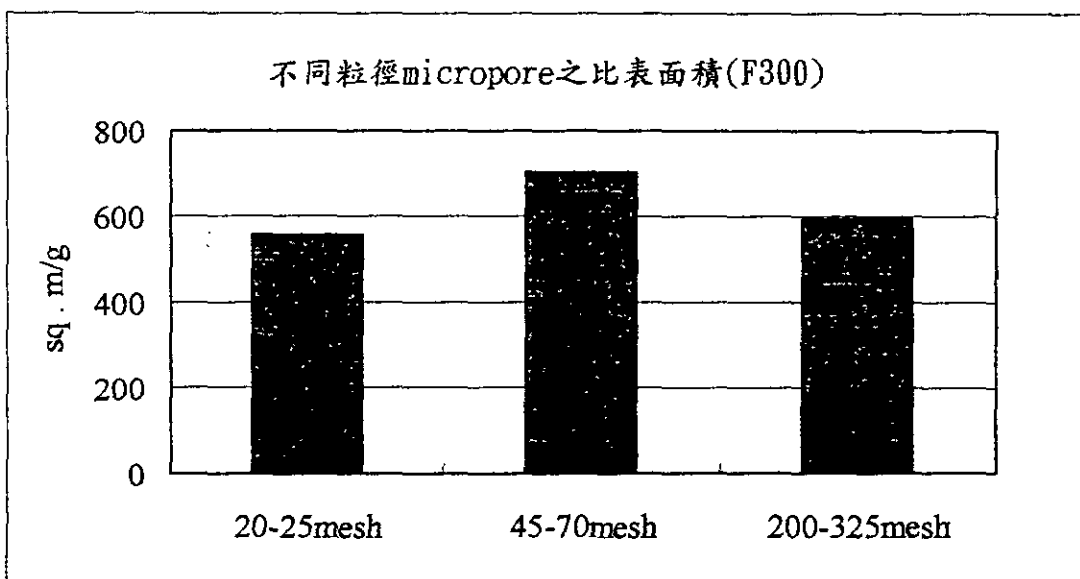


圖4-35 不同粒徑活性碳micropores之平均比表面積

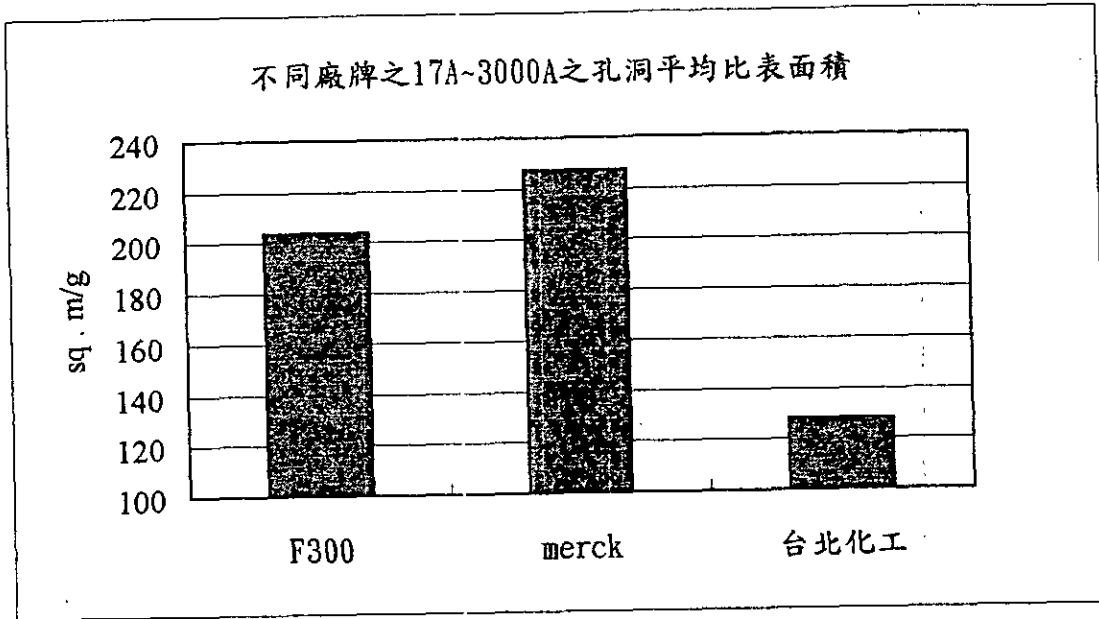


圖4-36 不同廠牌活性碳BJH之平均比表面積

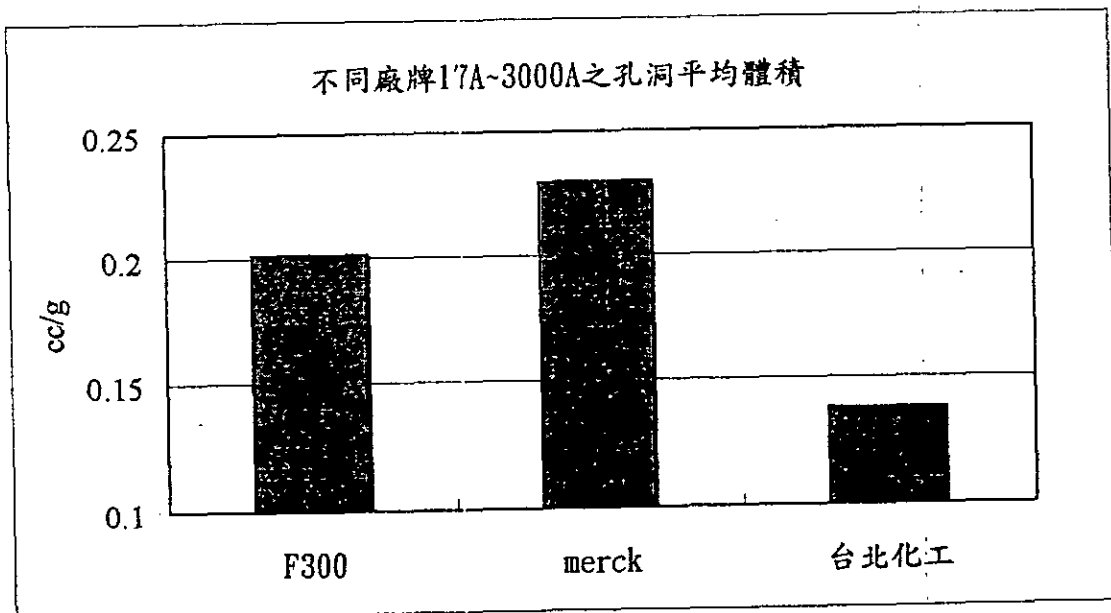


圖4-37 不同廠牌活性碳BJH之平均體積

在不同粒徑之BJH孔洞平均比表面積方面，其BJH比表面積約為175sq.m/g~200sq.m/g，其大小排列為20~25mesh>45~70mesh>200~325mesh，其原因可能為當粒徑較大，其中孔及大孔所佔比例較大，不過相同廠牌之活性碳並未有很大之分別；在BJH孔洞平均體積也可得到類似的結果，如圖4-38至圖4-39。

經由micropores及BJH平均比表面積及平均體積的實驗後，可以計算出由IUPAC所定義大孔、中孔、極小孔所佔之比例，經由計算可得merck活性碳小孔比例約為59.8%，中孔及大孔比例約為40.2%；F300型活性碳的小孔比例較merck為高，約有61.5%，相對的中孔及大孔的比例便較小，約為38.5%；而台北化工之活性碳則相較上述兩種有更高的小孔比例，約有70.8%，而中孔大孔只佔小部分，約為29.2%。而在不同粒徑大小的比較方面，其小孔的比例幾乎沒有分別，約在61.5%~67.4%之間，而大小為200~325mesh>45~70mesh>20~25mesh，其原因可能為當粒徑變小其中孔及大孔的比例變小，便產生此類結但在同一種活性碳下，並不會有很大差異，上述結果可以由圖4-40至圖4-43看出。

經由前面所述之活性碳比表面積的比較，不同孔洞大小比表面積、體積的分佈，到micropores、BJH平均比表面積大小測定，可以獲得在活性碳基本性質量測方面，三種活性碳merck、F300、及台北化工之活性碳，在比表面積大小，及孔洞大小的分布方面，merck及F300較適合大分子污染物的吸附，因其比表面積大，且中孔及大空的數量也較多，可以適用於讓較大分子的進入，在有機氯農藥的處理上能有較好的效能，而台北化工之活性碳的小孔較大比例的特性可能較適用於氣體分子污染物的處理，在選擇活性碳的基本性質上，由BET比表面積分析儀的實驗結果提供了上述資訊。

4-3-2 吸附動力研究

此部份吸附動力研究主要在觀察GAC對靈丹的吸附率，以決定達成吸附平衡所須的最小反應時間，所示吸附甚為迅速，經過48小時以後，殘留

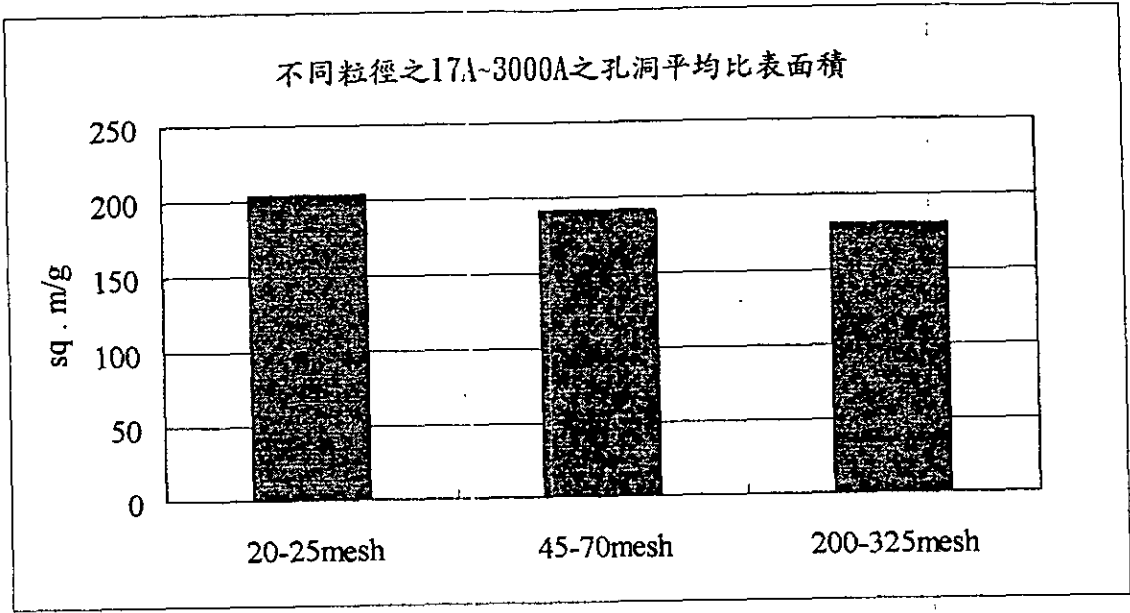


圖4-38 不同粒徑大小之BJH平均比表面積比較

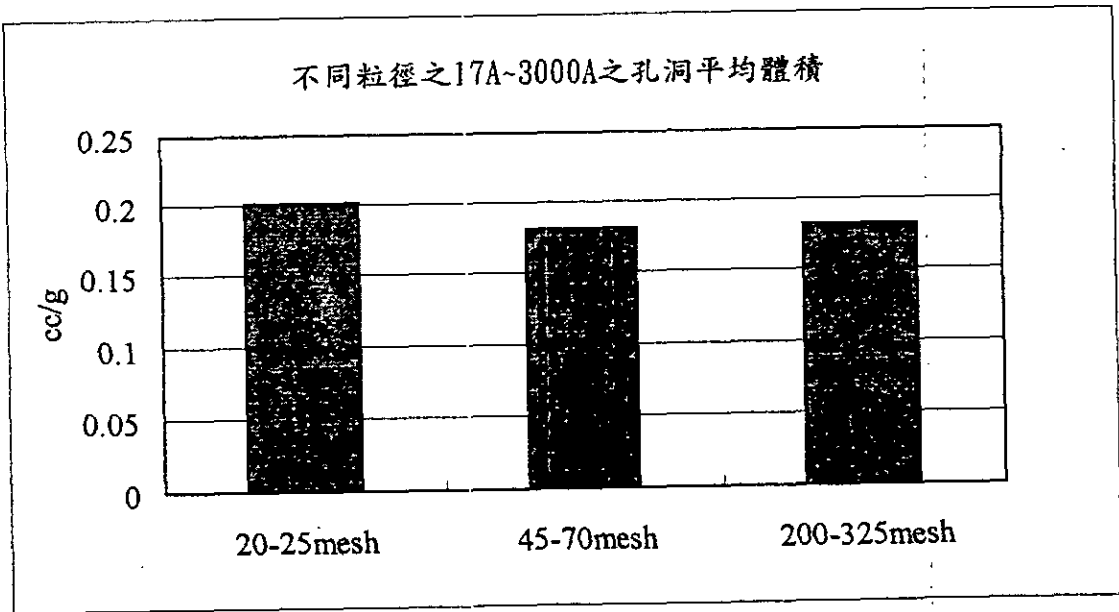


圖4-39 不同粒徑大小之BJH平均體積比較

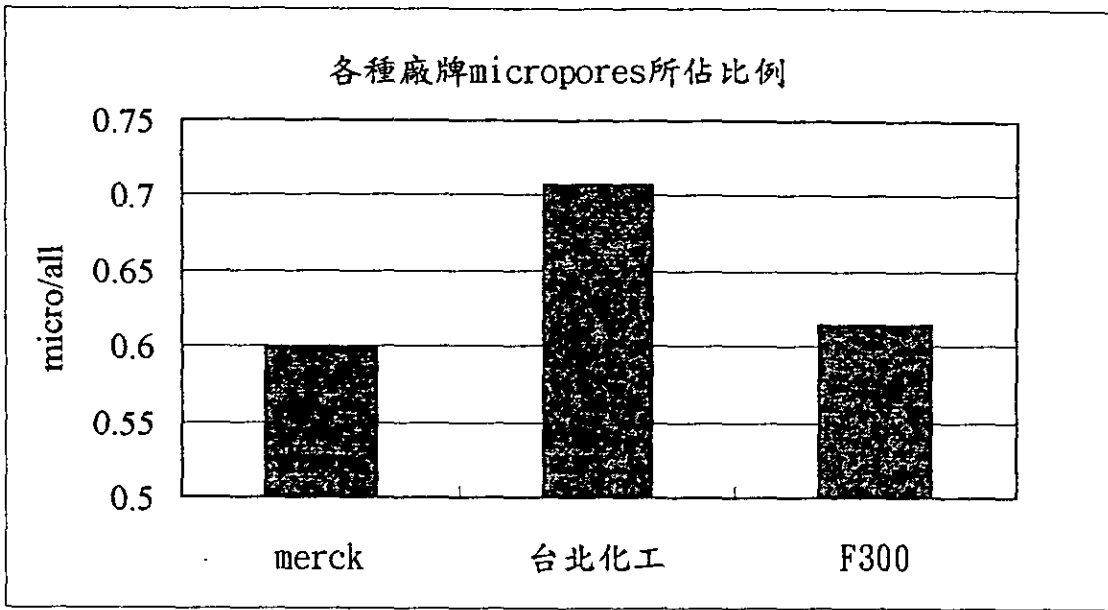


圖4-40 不同廠牌活性碳micropores比例

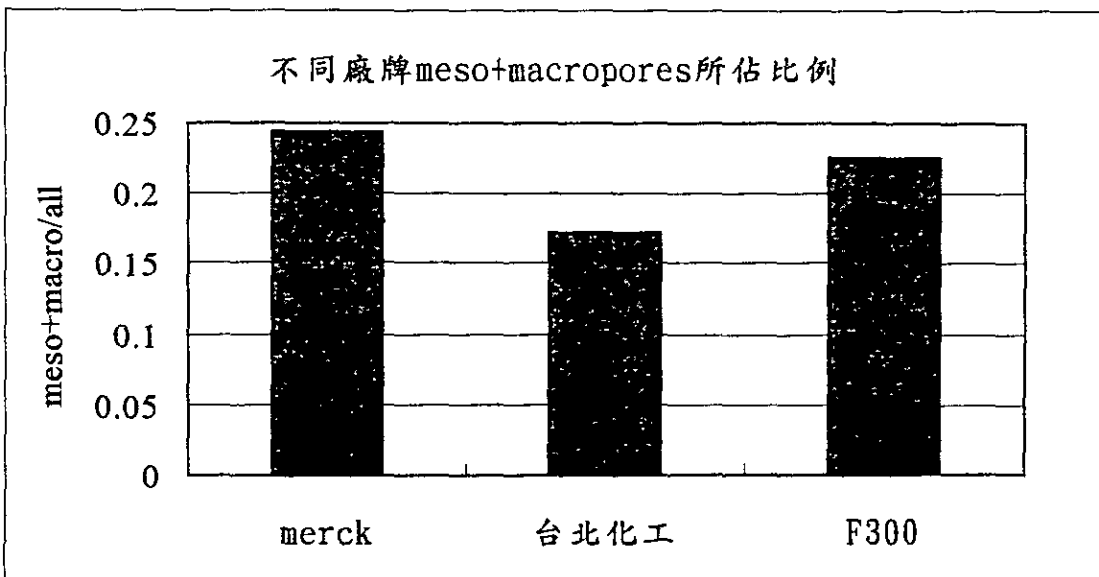


圖4-41 不同廠牌活性碳meso+macropores的比例

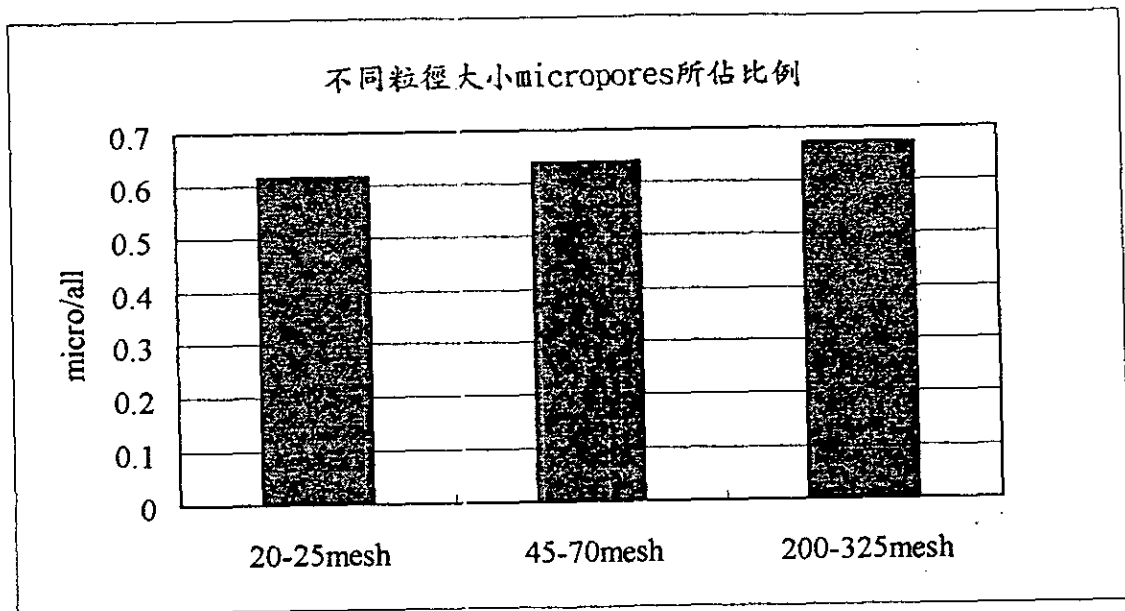


圖4-42 不同粒徑大小活性碳micropores比例

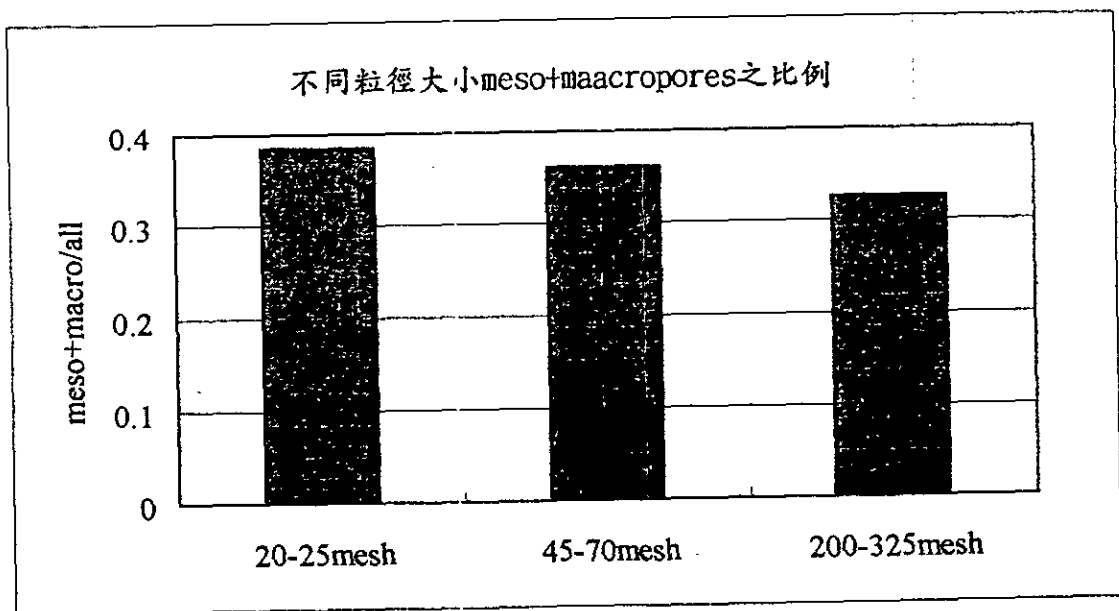


圖4-43 不同粒徑大小活性碳meso+macropores的比例

濃度幾乎不再變化，所以以48hr為假吸附平衡時間，以後各種吸附試驗均以48hr為反應接觸時間。

由圖4-44 GAC顆粒大小之比較，可得知當活性碳mesh愈大(碳粒愈小)，其吸附速率增快，但其吸附容量並未有很大差異。其原因為碳粒小者，表面擴散較容易，而使達吸附平衡速率增快。

4-3-2-1 離子強度對活性碳吸附量的影響

當吸附劑表面有金屬離子存在時，會增加吸附劑對吸附質分子的吸附能，而可能改變吸附容量。由圖4-45可發現當加入 NaClO_4 鹽類時，濃度由0M增加至0.01M最後至0.1M時，活性碳的吸附量隨 NaClO_4 濃度增加而增加。其原因可能為靈丹為高分子化合物，加入 NaClO_4 後，在其高離子強度下， Na^+ 會壓縮Dieldrin分子表面的電雙層，使得庫侖靜電力降低，且分子緊密盤繞，有效顆粒尺寸因而減少，整體而言，可被吸附的總表面積加大，並使得吸附劑之吸附位置增加，更有利於吸附。

4-3-2-2 兩種以上吸附質對活性碳吸附量之影響

活性碳是一種沒有極性，且不具選擇性的吸附劑，因此必須了解，當溶液中有多種溶質存在時，可能會造成競爭吸附現象。在自然水體中包含許多溶解性有機物，若以總有機碳(Total Organic Carbon)表示，一般大約在0.1至10mg/l之間，且大部分為腐植質。

本實驗採取了三種背景溶液，第一種為以去離子水為solution matrix；第二種也是以去離子水為solution matrix，再加入腐植酸(HABS)5mg/l；第三種也是以去離子水為solution matrix，再加入腐植酸(HABS)10mg/l；第四種採用整豐原水廠之原水當solution matrix TOC為5.02mg/l，藉以探求活性碳對靈丹吸附量及等溫吸附的一些現象。

很明顯地當水中加入腐植酸(HABS)5mg/l時，吸附量降低，而在使用豐原水廠原水時，其吸附量更低，當HABS 10mg/l時，其吸附容量達到最小。此可能由於HABS與靈丹互相競爭活性碳的吸附位置所致。而以豐原自來水廠的原水當背景溶液時，其TOC=5.02與HABS5mg/l相去不遠，但吸附

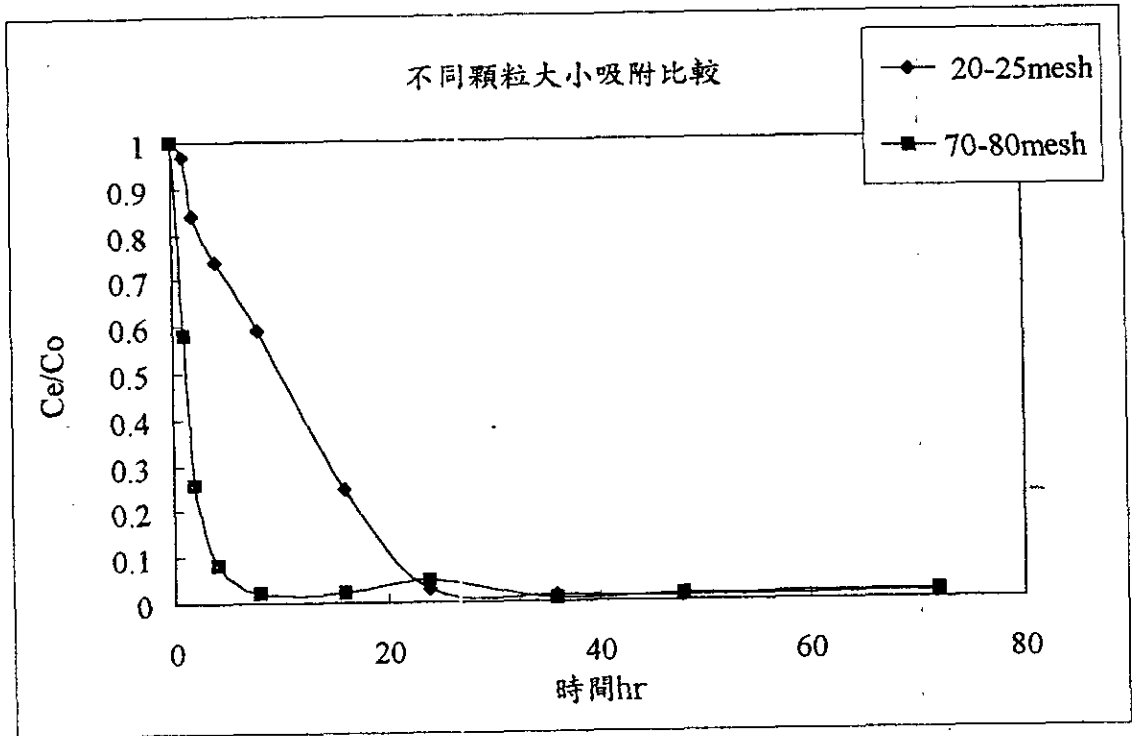


圖4-44 不同顆粒大小吸附容量比較

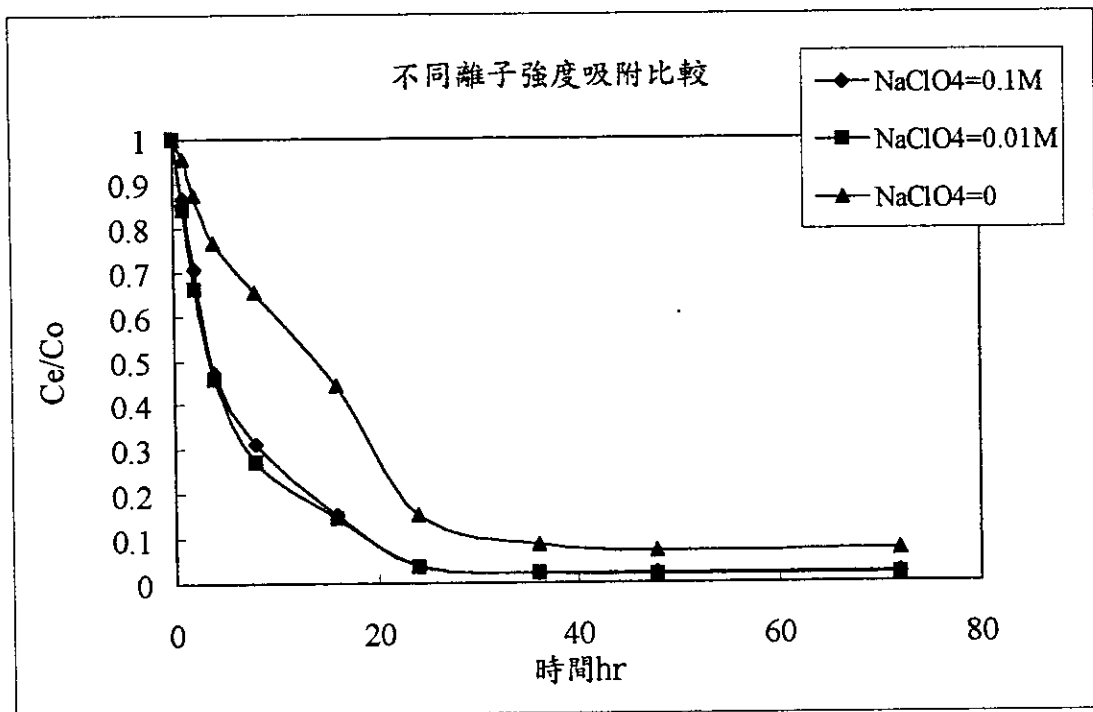


圖4-45 不同離子強度對活性碳吸附容量比較

容量明顯較其減少，此因原水中不只含腐植酸而已，還含有其他溶解性有機物，而且部分有機物濃度遠高於Lindane。此現象同文獻中指出當溶解性腐植質或背景有機物質(Background organic matters)BOM存在時會影響GAC對農藥或其SOC(synthetic organic chemicals)的吸附。結果如圖4-46。

4-3-2-3 pH值對活性碳吸附之影響

水溶液pH值決定物種在水溶液中是以分子或是離子形式分布，進而影響有機物被吸附量；一般而言分子形式較易被吸附，且有機物吸附量隨pH值下降而增加，其原因為當水中pH值小於污染物的pka值時，污染物在水中離子化程度降低而更易吸附；當水中pH值愈大時，污染物所解離出的H⁺離子會增加，而不利活性碳吸附。

圖4-47為不同pH值的水溶液下GAC吸附的比較。圖中顯示吸附量隨pH值下降而增加。且當pH為酸性時，吸附效果較為明顯，在中性及鹼性下吸附變化則較不顯著。

而經由上述活性碳吸附動力實驗後，便對其各種狀態下吸附負荷作比較其結果如表4-2。

表 4-2 由活性碳動力吸附實驗求得之吸附負荷

各種狀態	活性碳吸附負荷 (mg Lindane/g GAC)
Blank (20~25mesh)	4.56
Blank (70~80mesh)	4.58
NaClO ₄ =0.1M	4.99
NaClO ₄ =0.01M	4.95
HABs=5ppm (TOC)	4.34
板新水廠原水	4.33
HABs=10ppm (TOC)	4.01
pH=5	4.87
pH=7	4.56
pH=9	4.32

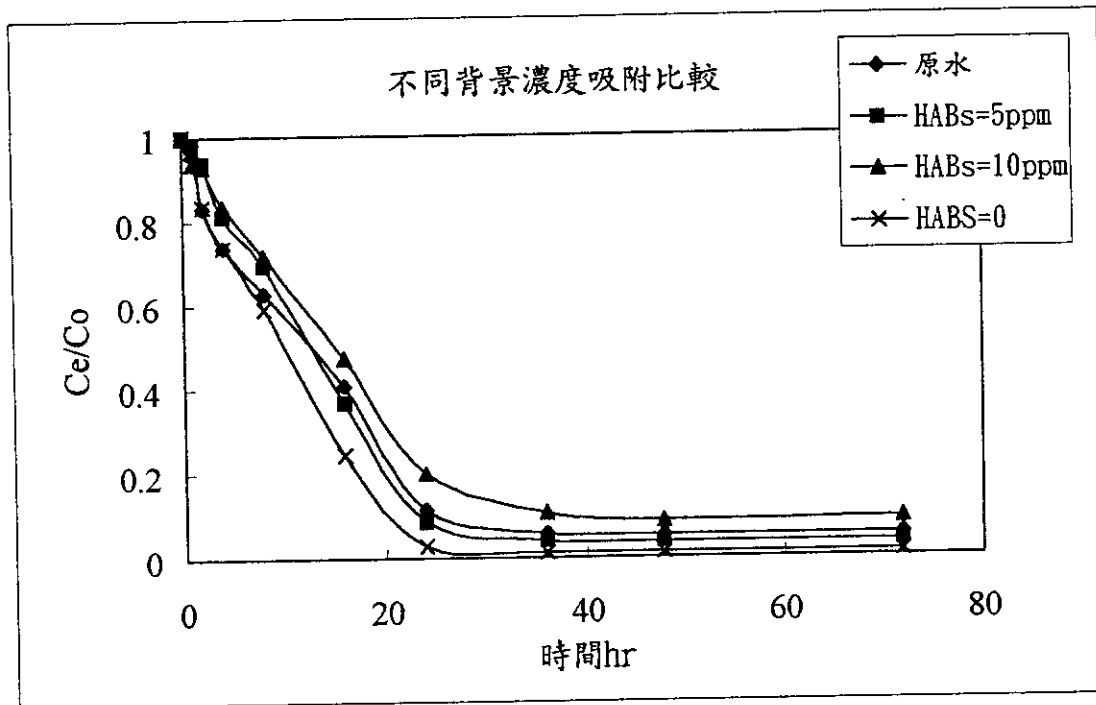


圖4-46 不同背景濃度活性碳吸附容量比較

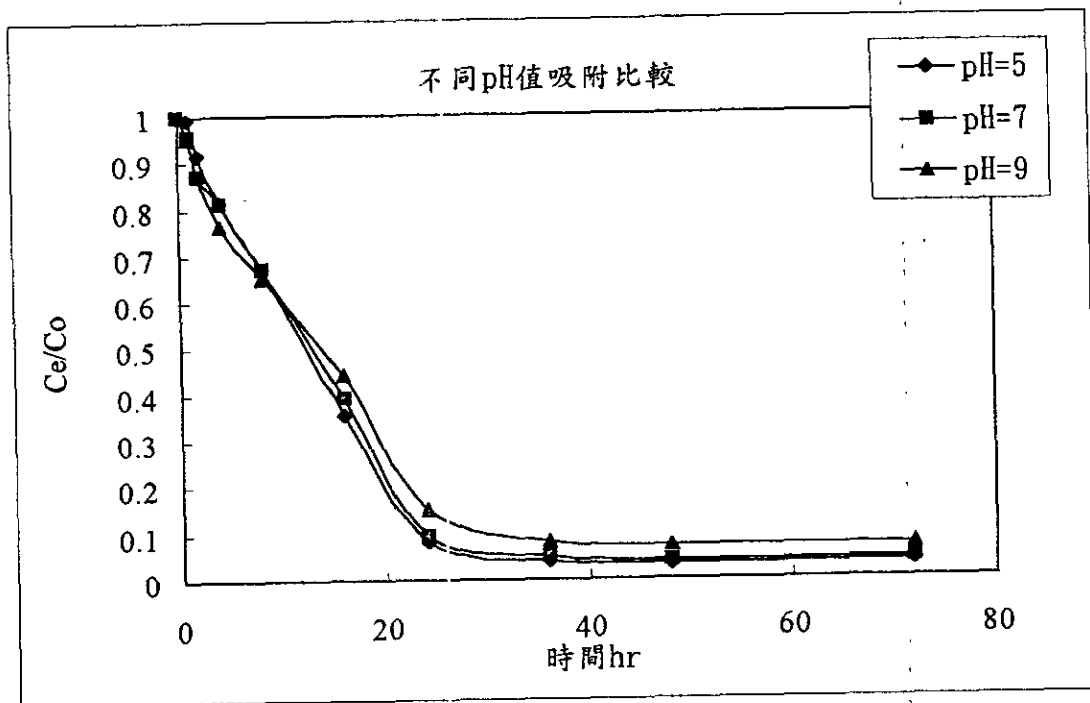


圖4-47 不同pH值活性碳吸附容量之比較

4-2-3 活性碳有機氯農藥吸附之Freundlich曲線

活性碳對有機氯農藥吸附狀態，除了對其吸附容量直接的判定外，可以將其由其吸附曲線做其吸附長數值之判定，由實驗結果得知，有活性碳吸附有機氯農藥之狀態，可以用Freundlich曲線來描述之：

Freundlich方程式

Freundlich(1907)依等溫吸附實驗結果提出等溫吸附經驗式。

其吸附方程式：

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

式中， C_e = 平衡濃度(mg/l)

q = 平衡濃度(C_e)下吸附容量(mg/g)

K_f, n = 常數

兩邊取對數得：

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

下圖表示當 $n=1$ ， $n>1$ ， $n<1$ 時之曲線

當 $n=1$ 時則兩邊取對數後可得一直線及 $-n$ 值

當 $n>1$ 表示有利於吸附

當 $n<1$ 表示不利於吸附

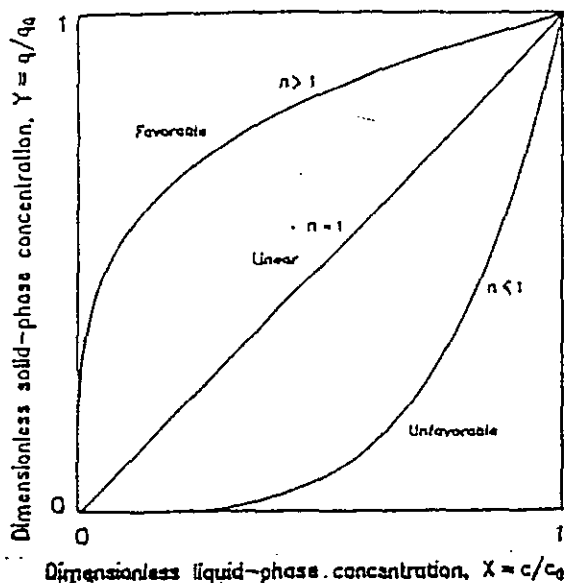


圖 4-48 各種不同 n 值之等溫吸附線

Freundlich model乃為適用於亨利定律範圍以外的局限經驗式，通常 K_f 及 n 兩參數均隨溫度上升而減少。因其與實驗數據有良好的契合性，所以對難以Langmuir model契合的系統，往往可用Freundlich model來描述。

Freundlich等溫線之 K_f 值可視作平衡濃度為 $1\mu\text{g}/\text{l}$ 有機物時之吸附容量。 K_f 值和吸附劑量總表面積、總孔隙體積及孔隙半徑在某特定範圍之孔隙體積有關，故 K_f 值愈大，則吸附劑之吸附容量越大。而 n 值代表被吸附物質間相互作用力，若 n 值大於1則溶液中被吸附物質間彼此相互排斥，有利於吸附。 n 值等於1時表為線性吸附，當 n 值小於1，則被認為溶液和吸附分子間，相互吸引，不利於吸附。亦有學者認為 $1/n$ 值愈小，表示吸附劑和被吸附分子間之鍵結愈強。

在本實驗中，採取不同pH值、不同離子強度、不同背景濃度、不同鹼度、及不同臭氧化狀態之有機氯農藥，做其對活性碳等溫吸附曲線，藉由其與Freundlich Equation的比較，求其Freundlich Equation之 K_f 值及 n 值，由其值大小之比較，探求活性碳對有機氯農藥在不同狀態下其吸附之優劣，其結果如圖4-49~圖4-53所示。

4-3-3-1 不同離子強度對Freundlich曲線之影響

在不同離子強度方面，其結果如圖4-49所示，可以看出其如活性碳吸附實驗結果般在較高之離子強度時，其 K_f 值及 n 值都較無離子強度存在時為高，如同前面所述，即為其吸附容量較大，且有利於吸附，此為當吸附劑表面有金屬離子存在時，會增加吸附劑對吸附質分子的吸附能，而可能改變吸附容量。由圖4-49可發現當加入 NaClO_4 鹽類時，濃度由 0.0005M 增加至 0.001M 時，Freundlich Equation之 K_f 值及 n 值隨 NaClO_4 濃度增加而增加。其原因可能為靈丹為高分子化合物，加入 NaClO_4 後，在其高離子強度下， Na^+ 會壓縮靈丹分子表面的電雙層，使得庫倫靜電力降低，且分子緊密盤繞，有效顆粒尺寸因而減少，整體而言，可被吸附的總表面積加大，並使得吸附劑之吸附位置增加，更有利於吸附。

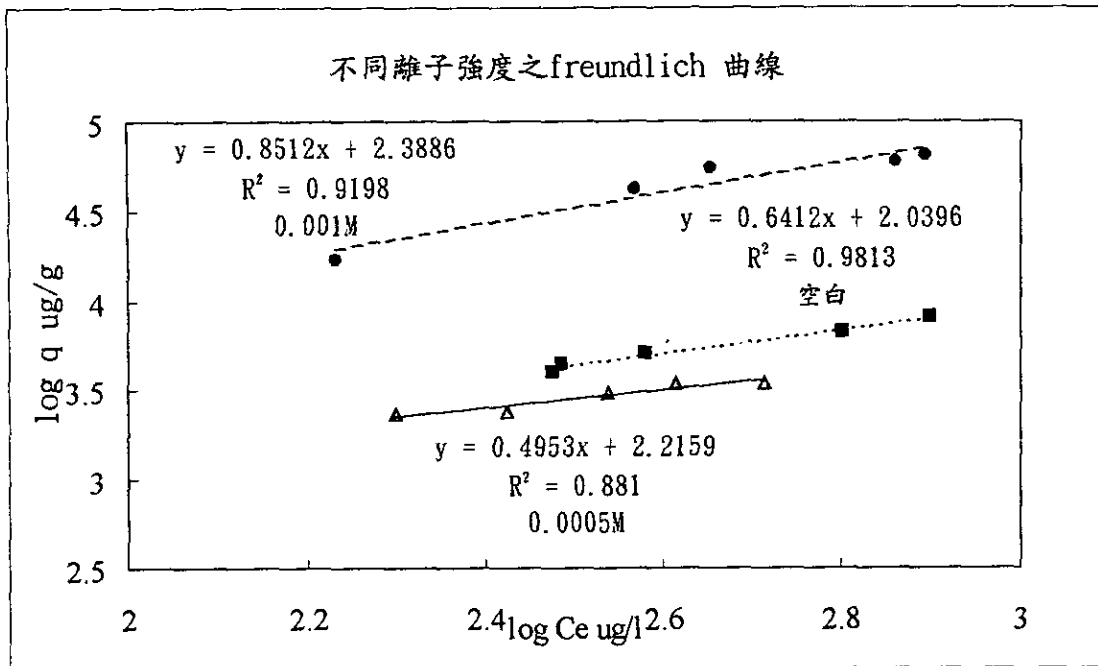


圖4-49 不同離子強度之Freundlich 曲線

	K_f	n	R^2	Freundlich Equation
空白	109	1.56	0.981	$q=109Ce^{0.64}$
$NaClO_4=0.0005M$	164	2.01	0.881	$q=164Ce^{0.49}$
$NaClO_4=0.001M$	244	1.17	0.920	$q=244Ce^{0.85}$

4-3-3-2 不同背景物濃度對Freundlich曲線之影響

在不同背景物濃度方面，則採用HABs (TOC=5ppm)、(10ppm)、及板新水廠原水 (TOC=5.2ppm) 做其Freundlich Equation之 K_f 值及 n 值的探求、可以發現其 K_f 值及 n 值的大小比為HABs (TOC=5ppm) > 板新水廠原水 (TOC=5.2ppm) > HABs (TOC=10ppm)，此結果說明了活性碳對有機氯農藥 (靈丹) 的吸附，在有背景物存在之時，其吸附能力隨其背景物濃度升高而減少，此可能為背景物佔據活性碳之吸附空間，使其相對對其靈丹吸附容量減少之故，即為HABs與靈丹互相競爭活性碳的吸附位置所致；而在板新水廠原水TOC值 (TOC=5.2ppm) 與所配之HABs (TOC=5ppm)，雖其TOC值差距不大，但HABs (TOC=5ppm) 有較板新水廠原水為優之吸附狀況，此因原水中不只含腐植酸而已，還含有其他溶解性有機物，而且部分有機物濃度還遠高於靈丹。此現象為當溶解性腐植質或背景有機物質 (Background organic matters) BOM存在時會影響GAC對農藥或其SOC (synthetic organic chemicals) 的吸附。亦即說明有機氯農藥可能與DOM (溶解性有機物) 等形成複合作用，而降低其活性碳吸附容量。如圖4-50。

4-3-3-3 不同pH值對Freundlich曲線之影響

在不同pH值的Freundlich Equation探討方面，可以求得一明顯之結果，即為當pH值升高時，其Freundlich Equation之 K_f 值及 n 值會漸漸減低，亦即其吸附容量變低、吸附趨勢變差，此狀態可能原因為水溶液pH值決定物種在水溶液中是以分子或是離子形式分布，進而影響有機物背吸附量；一般而言分子形式較易被吸附，且有機吸附量隨pH下降而增加，其原因為當水中pH小於污染物的 pka 值時，污染物在水中離子化程度降低而更易吸附；當水中pH值愈大時，污染物所解離出的 H^+ 離子會增加，而不利活性碳吸附。其結果如圖4-51。

4-3-3-4 不同鹼度對Freundlich曲線之影響

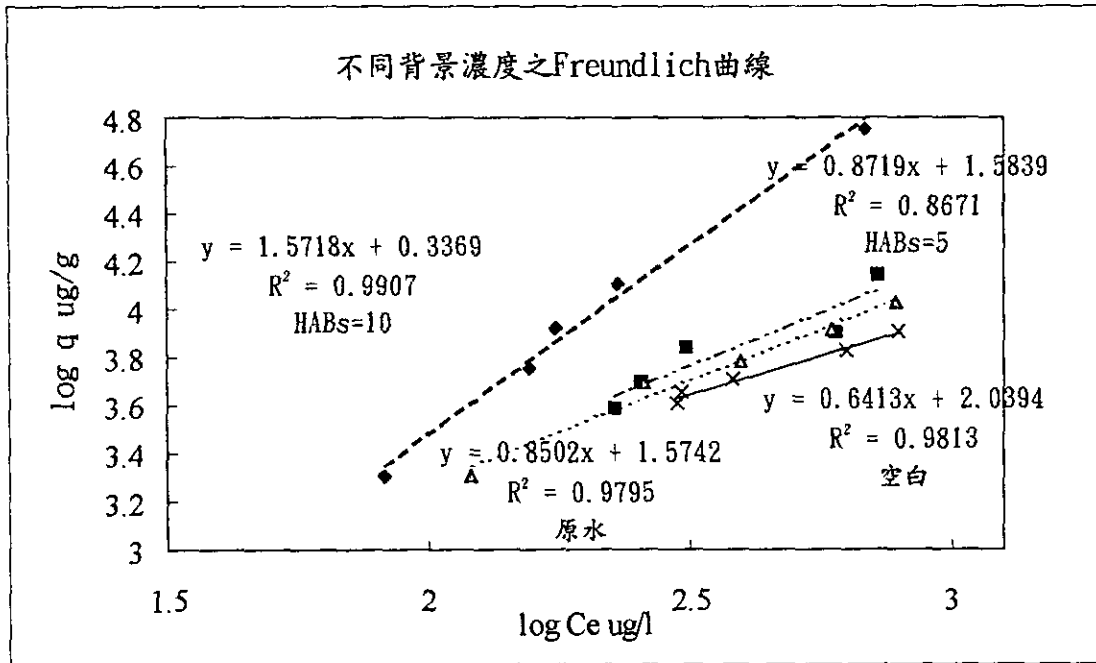


圖4-50 不同背景濃度之Freundlich 曲線

	K _f	n	R ²	Freundlich Equation
HABs (TOC=5ppm)	38.4	1.15	0.867	$q=38.4Ce^{0.872}$
板新水廠原水	37.5	1.18	0.979	$q=37.5Ce^{0.850}$
HABs (TOC=10ppm)	2.17	0.63	0.991	$q=2.17Ce^{1.57}$

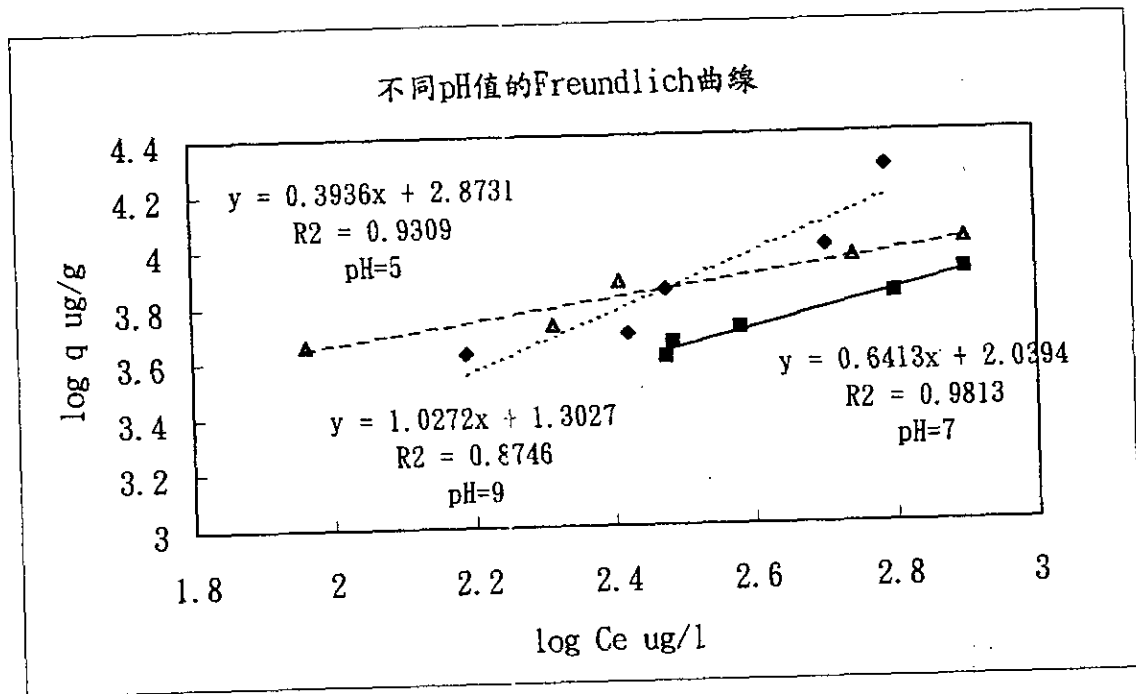


圖4-51 不同pH之Freundlich 曲線

	K_f	n	R^2	Freundlich Equation
pH=5	746	2.54	0.931	$q=746Ce^{0.394}$
pH=7	109	1.56	0.981	$q=109Ce^{0.641}$
pH=9	20.1	0.97	0.875	$q=20.1Ce^{1.03}$

在不同鹼度方面，由實驗結果可看出，當鹼度由10mg/l升高至1000mg/l時，其Freundlich Equation之 K_f 值及 n 值也隨之升高，即為當在鹼度高時，其活性碳對靈丹有較好的吸附效果，此項原因可能為如同離子強度之效應般，因調配鹼度之法在此採用添加 NaHCO_3 於水溶液中，可能其 Na^+ 壓縮效應而使活性碳有較佳之吸附狀態，易可能為其使水中有機物溶解度減少，親水性降低，使之更容易被吸附。在此便提出預測為當在高鹼度之水溶液中，若有存在競爭吸附之有機物，則其對標的污染物之吸附效果，則待進一步之查正。因鹼度可能相對背景污染物有其電雙層壓縮、減低其溶解度之效能，相對的，對標的污染物而言，競爭吸附則更激烈；

但另一方面而言，鹼度對標的污染物亦有其優勢效果，為此，則須有進一步之探求才可決定。其如圖4-52。

4-3-3-5 不同臭氧劑量對Freundlich曲線之影響

在不同臭氧劑量方面，經由實驗發現，而當曝臭氧時間延長，反應時間由60分鐘增長為120分鐘~180分鐘時，其Freundlich Equation之 K_f 值及 n 值有下降之趨勢，變成不利於吸附之狀態，其原因可能為當臭氧開始對靈丹行氧化作用之時，可能將其斷鍵為更小的分子，而細小分子一般而言極性較高，親水性較強，對活性碳吸附可能形成負面影響，而當氧化時間到達180分鐘之時，其活性碳吸附靈丹能力最低。如圖4-53。

經由與文獻之比對，可以發現在 (Speth et al 1988) 所求得之Freundlich Eq. 之 K_f 及 n 分別為298.6及0.43，與本計劃所得同為favorable，但其吸附負荷則較大，可能是因為實驗數據點之數量不同，或是實驗溫度或其他結果之差異，所以在Freundlich Eq. 之 K_f 及 n 的探求方面，需要選擇足夠代表性之實驗數量，其結果較為可信。

4-3-4 活性碳床貫穿曲線之模擬與驗證

在完成活性碳批次動力等溫吸附曲線之後，所求得的 K_f 及 n 值便可代入CPHSDM去做貫穿曲線的模擬，
條件為：1000ppb之靈丹

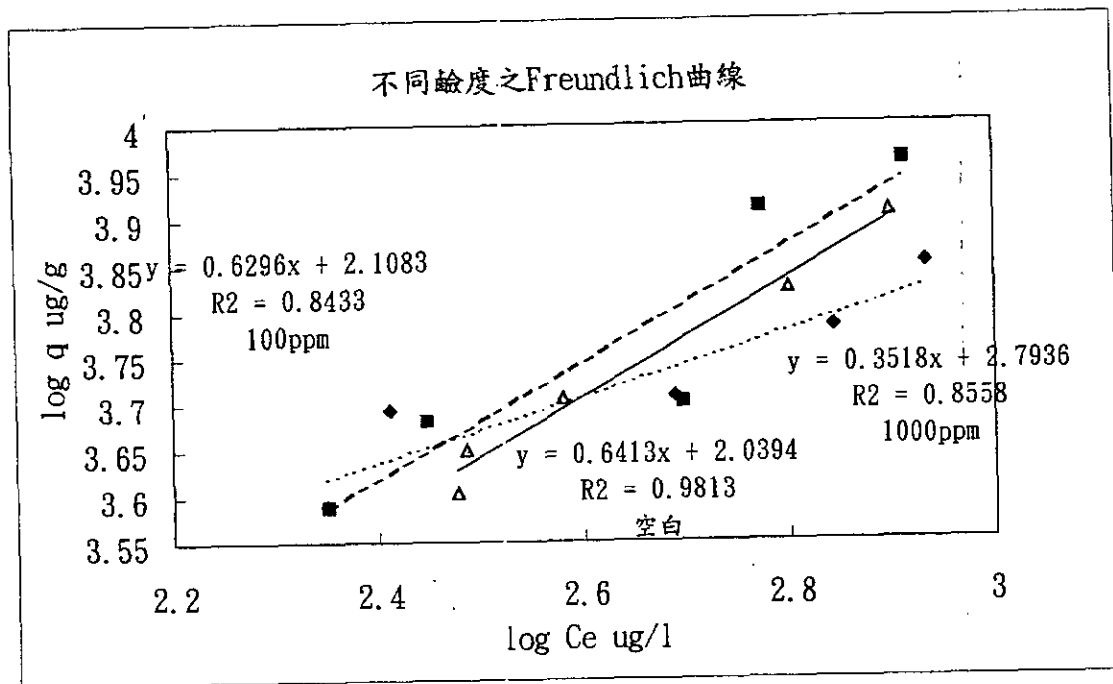


圖4-52 不同鹼度之Freundlich 曲線

	K_f	n	R^2	Freundlich Equation
NaHCO ₃ =1000ppm	621	2.85	0.856	$q=621Ce^{0.352}$
NaHCO ₃ =100ppm	128	1.58	0.843	$q=128Ce^{0.630}$
空白	109	1.55	0.981	$q=109Ce^{0.641}$

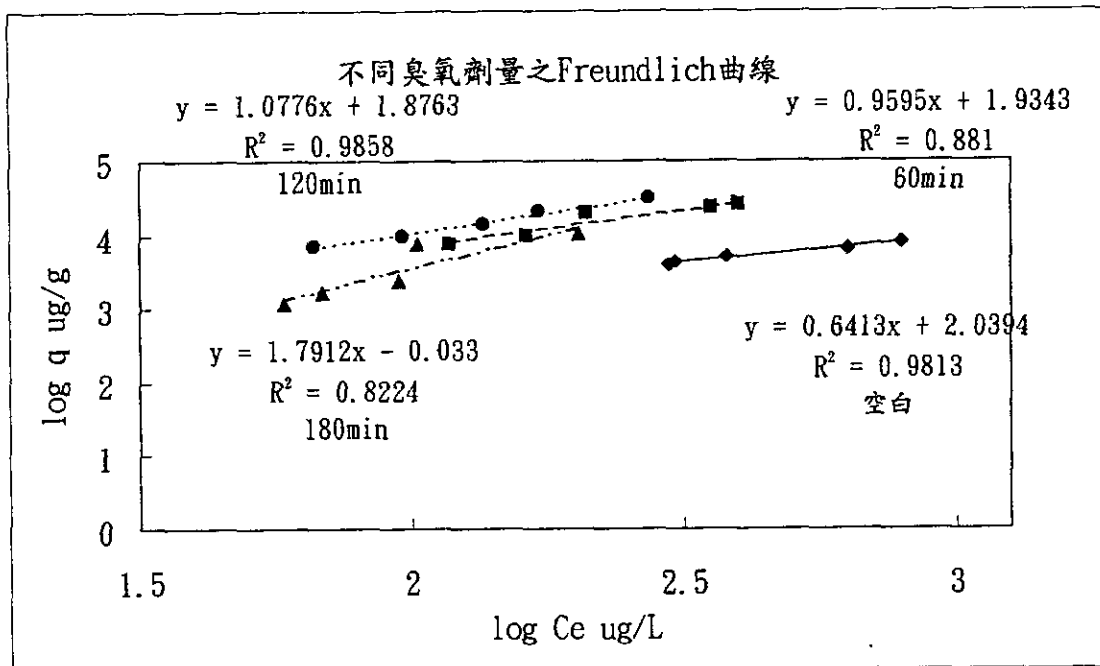


圖4-53 不同臭氧劑量之Freundlich 曲線

	K_f	n	R^2	Freundlich Equation
O3=0min	109	1.55	0.981	$q=109C_e^{0.641}$
O3=60min	85.9	1.04	0.881	$q=85.9C_e^{0.960}$
O3=120min	75.2	0.927	0.986	$q=75.2C_e^{1.07}$
O3=180min	0.927	0.558	0.822	$q=0.927C_e^{1.79}$

- : 表面負荷0.1cm/sec
- : 所使用的管柱內徑為0.9 cm
- : 使用F300型45-50mesh粒徑之活性炭

利用以上的條件，和由等溫吸附實驗所得之結果先去做CPHSDM的模式模擬，模擬在不同EBCT值下、不同背景濃度、不同pH值、不同起始濃度、不同離子強度、不同鹼度、及不同臭氧氧化程度之活性炭床貫穿曲線。

表 4-3 CPHSDM所需之參數表

EBCT	RHOB	RAD	RHOP	TEMP	SFV	K _f	n	PT	MW
空床接觸時間	活性炭床密度	活性炭顆粒大小	活性炭密度	操作溫度	表面流率	Freundlich K _f	Freundlich n	污染物莫耳體積	污染物分子量
min	g/cm ³	cm	g/cm ³	°C	cm/sec	(umol/g) /(umol/L)	--	cm ³ /g-mol	g/mol

4-3-4-1 不同EBCT值對活性炭床貫穿曲線之影響

經由模式模擬後之活性炭床貫穿曲線得知在不同EBCT值狀態下，也就是在相同表面負荷下，改變其活性炭床之體積，使其EBCT值改變，亦即活性炭量隨EBCT值的增加而增加，經由模式模擬結果可以發現在上述條件下，當EBCT值由1 min、3 min增加至5 min時，活性炭床貫穿時間也由3.7天、9.8天增加至15.8天，結果如圖4-54。

4-3-4-2 不同起始濃度對活性炭床貫穿曲線之影響

在起始濃度不同的狀態下，分別為1000ppb及2000ppb之靈丹，其由模式模擬出的貫穿曲線貫穿時間分別為15.8天及14.0天（EBCT=5min），在濃度相差一倍的狀態下，其吸附貫穿時間並未有兩倍差距，其原因可能為在高濃度的狀態下，其吸附平衡的濃度也較高，即為其吸附負荷也升高，所以在起始濃度升高為兩倍狀態下，貫穿時間只有提早約14%，如圖4-55。

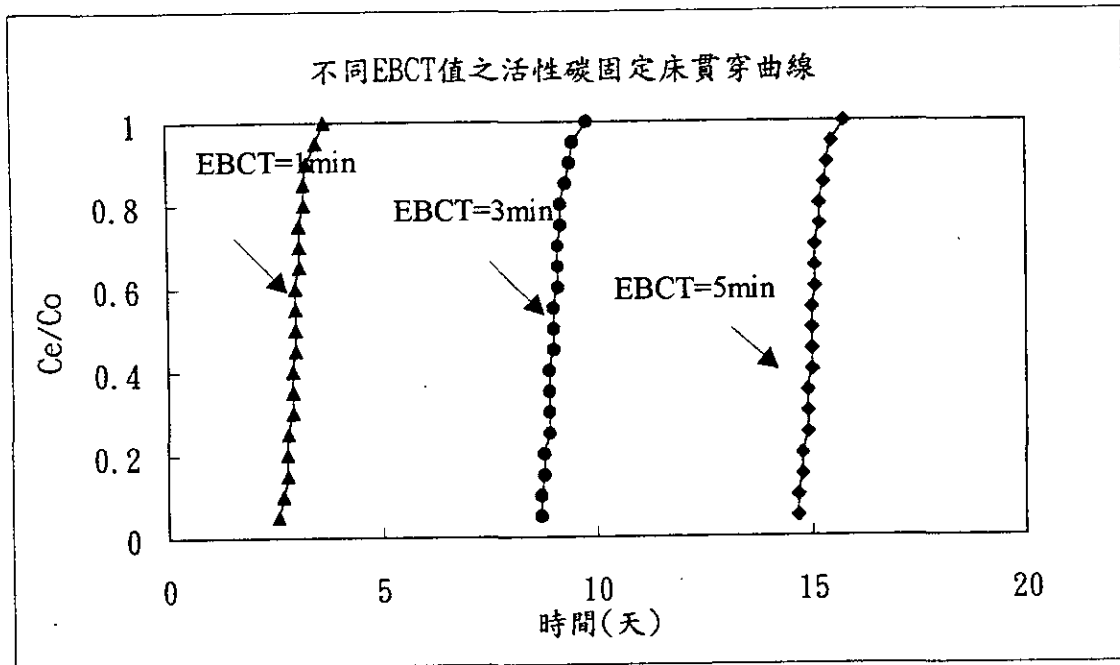


圖4-54 不同EBCT值活性碳床貫穿曲線

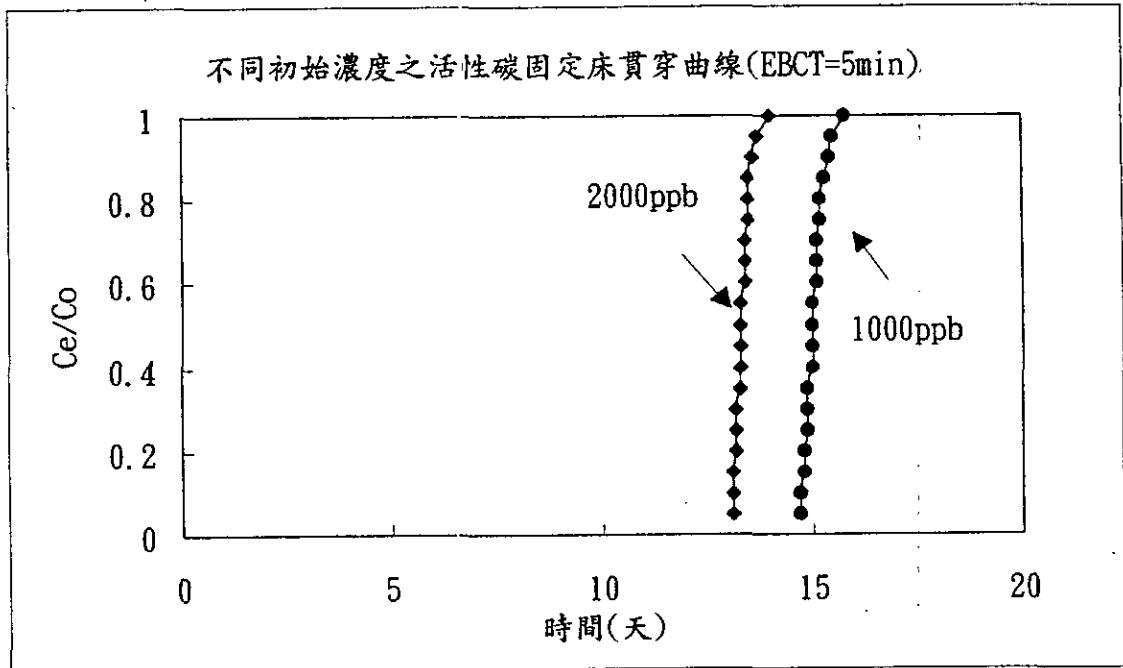


圖4-55 不同起始濃度之活性炭床貫穿曲線

4-3-4-3 不同背景離子強度對活性碳床貫穿曲線之影響

在不同背景離子強度下，因離子會壓縮污染物電雙層，使其污染物體積變小，而能再進入更小的孔洞之中，無形間便可以增加活性碳吸附污染物的容量，所以在離子強度增加之時，其吸附貫穿時間也會延長，如圖4-56。

4-3-4-4 不同背景物濃度對活性碳床貫穿曲線之影響

在不同背景物濃度方面，當加入HABS=5ppm時，其貫穿時間提前為11.7天，而當使用板新水廠之原水時管穿時間則與背景濃度為5ppm HABS時相差不大，但有稍早一點的趨勢，此結果說明了活性碳對有機氯農藥（靈丹）的吸附，在有背景物存在之時，其吸附能力隨其背景物濃度升高而減少，此可能為背景物佔據活性碳之吸附空間，使其相對對其靈丹吸附容量減少之故，即為HABS與靈丹互相競爭活性碳的吸附位置所致；而在板新水廠原水TOC值（TOC=5.2ppm）與所配之HABS（TOC=5ppm），雖其TOC值差距不大，但HABS（TOC=5ppm）有較板新水廠原水為優之吸附狀況，此因原水中不只含腐植酸而已，還含有其他溶解性有機物，而且部分有機物濃度還遠高於靈丹。此現象為當溶解性腐植質或背景有機物質（Background organic matters）BOM存在時會影響GAC對農藥或其SOC（synthetic organic chemicals）的吸附。亦即說明有機氯農藥可能與DOM（溶解性有機物）等形成複合作用，而降低其活性碳吸附容量。如圖4-57。

4-3-4-5 不同pH值對活性碳床貫穿曲線之影響

在不同pH值的Freundlich Equation探討方面，可以求得一明顯之結果，即為當pH值降低時，其貫穿曲線貫穿時間後移，亦即其吸附容量變高、吸附趨勢變佳，此狀態可能原因為水溶液pH值決定物種在水溶液中是以分子或是離子形式分布，進而影響有機物背吸附量；一般而言分子形式較易被吸附，且有機吸附量隨pH下降而增加，其原因為當水中pH小於污染物的pka值時，污染物在水中離子化程度降低而更易吸附；當水中pH值愈

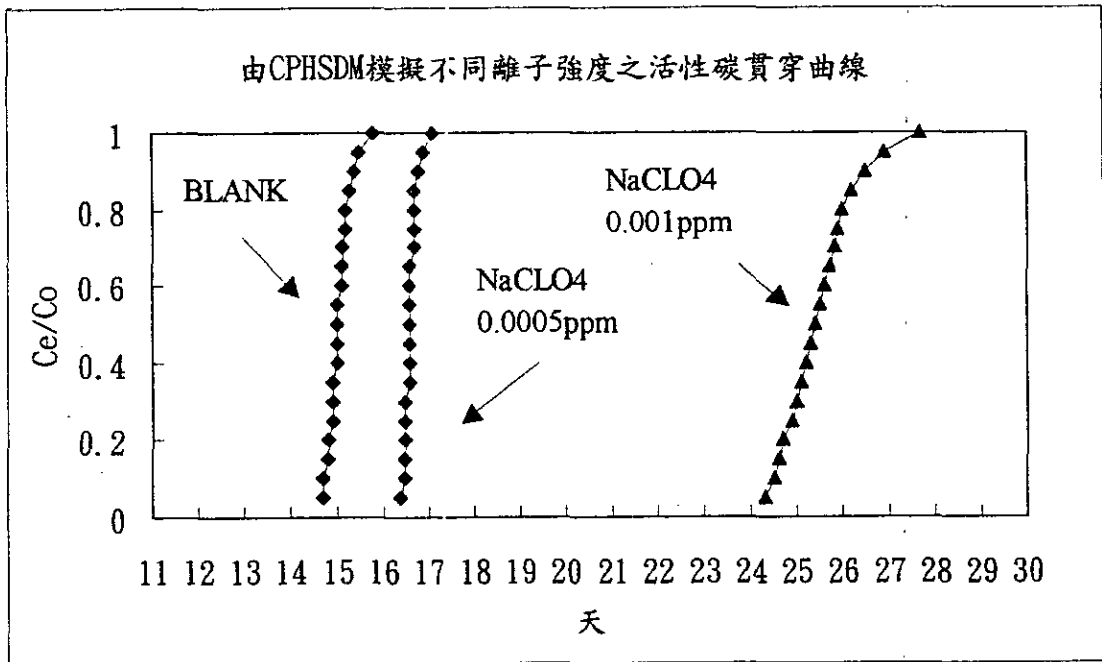


圖4-56 不同離子強度之活性碳床貫穿曲線

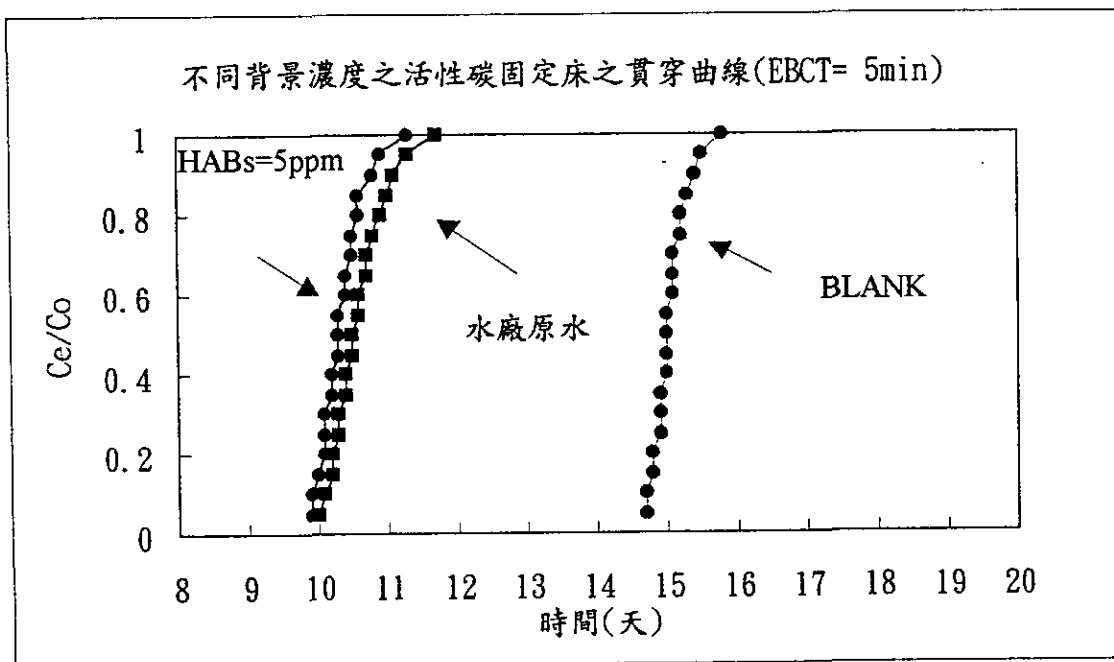


圖4-57 不同背景物濃度貫穿曲線

大時，污染物所解離出的 H^+ 離子會增加，而不利活性碳吸附。或由活性碳之ZPC所影響因所使用之活性碳為F300，其ZPC約為9.8，所以在較低之pH有較佳之吸附效果其結果如圖4-58。

4-3-4-6 不同鹼度對活性碳床貫穿曲線之影響

在不同鹼度方面，由實驗結果可看出，當鹼度由100mg/l升高至1000mg/l時，其貫穿曲線貫穿時間延長，即為當在鹼度高時，其活性碳對靈丹有較好的吸附效果，此項原因可能為如同離子強度之效應般，因調配鹼度之法在此採用添加 $NaHCO_3$ 於水溶液中，可能其 Na^+ 壓縮效應而使活性碳有較佳之吸附狀態，易可能為其使水中有機物溶解度減少，親水性降低，使之更容易被吸附。在此便提出預測為當在高鹼度之水溶液中，若有存在競爭吸附之有機物，則其對標的污染物之吸附效果，則待進一步之查正。因鹼度可能相對背景污染物有其電雙層壓縮、減低其溶解度之效能，相對的，對標的污染物而言，競爭吸附則更激烈；但另一方面而言，鹼度對標的污染物亦有其優勢效果，為此，則須有進一步之探求才可決定，如圖4-59。

4-3-5 mini對模式模擬之驗證

在完成模式模擬後便可以開始實驗的驗證，以證明模式之適用性，因活性碳床貫穿時間都頗長，所需要之水量也都很大，所以便選擇空白狀態，初始濃度1000ppb、EBCT=1min、3min及背景物濃度HABs=5ppm、EBCT=5min做實驗的驗證。

4-3-5-1 不同EBCT值之活性碳貫穿曲線之驗證

在完成模式模擬後便可以開始實驗的驗證，因活性碳床貫穿時間都頗長，所以便選擇EBCT=1min、3min及背景物濃度HABs=5ppm、EBCT=3min做實驗的驗證，在EBCT=1min時的實驗驗證中，由實驗結果可以發現與模式模擬狀態相符，貫穿時間接近；但模式由開始有有機氯農藥濃度出流到貫穿時間則較短，未如實驗之貫穿曲線般延長，約有10%之差距，但仍為

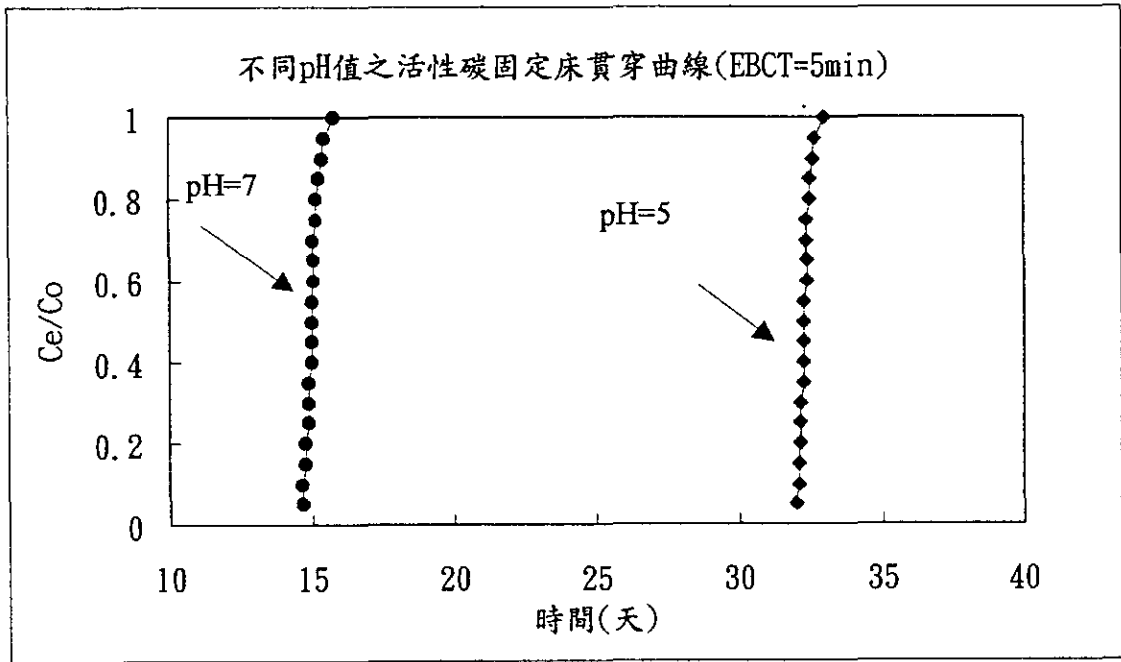


圖4-58 不同pH值之活性炭床貫穿曲線

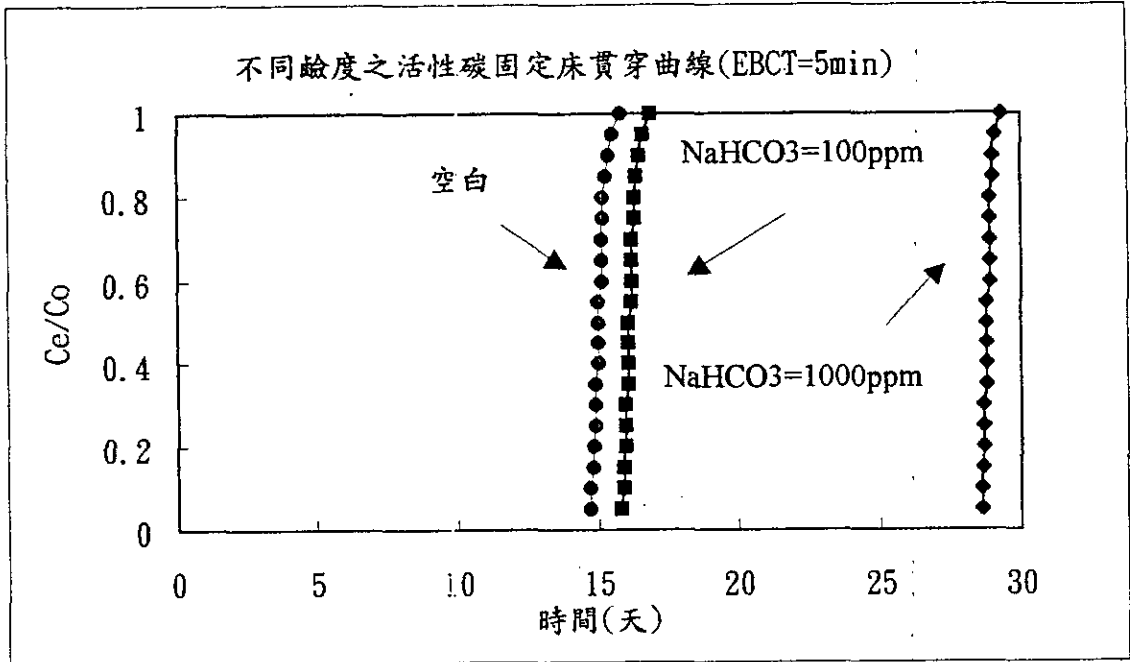


圖4-59 不同鹼度之活性碳床貫穿曲線

一接近實際貫穿曲線之模式模擬，可以說明此模式之適用性，而在EBCT=3min的狀態下，也獲得與模式相差不大之貫穿曲線，但貫穿時間較短，其原因可能為因水量使用過大，所以使用去離子水，而未使用超純水之原因，可能水中有未淨化完全之物質，而佔去有機氣農藥之吸附空間，致使活性碳床較早貫穿，但其誤差約只有10%之差別，可見其模式為一適用之固定床貫穿曲線預測方法。而在活性碳固定床設計之時，其重點還是在出流量之濃度小於所規定之限值，如在有機氣農藥中，其水質標準都很小，即在 C_e/C_0 在很小如0.05貫穿時便要做再生或反洗之作用，而非完全利用至其耗竭點 $C_e/C_0=0.95$ ，由此看來，此模式之適用便可證明；除此之外，在實驗的活性碳管柱不如模式中所假設之均質，而有顆粒大小之差別，也可能導致實驗與模式模擬之誤差。如圖4-60、圖4-61。

4-3-5-2 不同背景濃度之活性碳貫穿曲線之驗證

在有了活性碳固定床背景空白狀態下EBCT=1min及3min時的實驗模式驗證後，便加入有背景濃度的狀態下，所得之結果也與上述空白狀態下相差不大，實驗貫穿時間與模式模擬之貫穿時間差異不大也約有10%之可容許之差距，但其模擬出的貫穿曲線形態則較狹窄，原因可能也為上述所假設之固定床非均質相之故；其貫穿時間之計算則可以為實廠設計之參考，如在不同地區之原水成分不同，可以以批次等溫吸附實驗測得其 K_f 值及 n 值，而後便可以由模式來模擬，便可以得到預期之貫穿時間。在constant pattern假設也可適用於非constant pattern的狀態下，因為在此模式之設定已有較保險之設計，在貫穿曲線的形式較寬，但並未如實際加上非均勻顆粒般寬闊，所以以此模式模擬是很保險的，以確定水質的安全，如圖4-62。

4-3-6 活性碳固定床貫穿曲線之探討

4-3-6-1 不同EBCT值之活性碳固定床貫穿曲線之探討

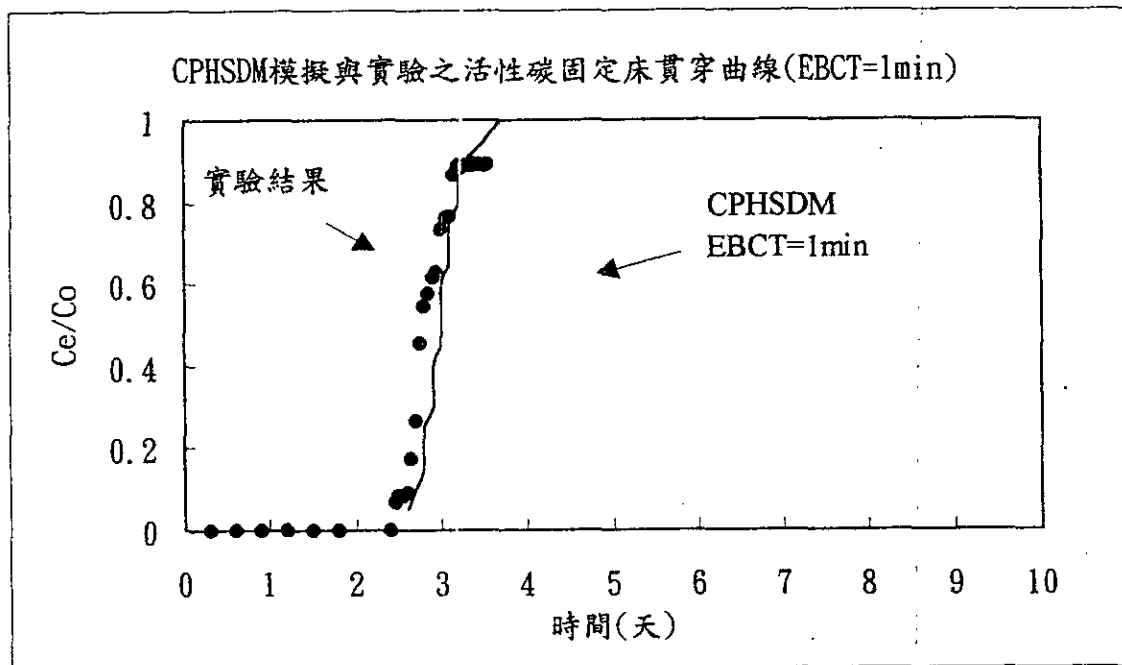


圖4-60 CPHSDM模式模擬與實驗之活性碳貫穿曲線
(EBCT=1min)

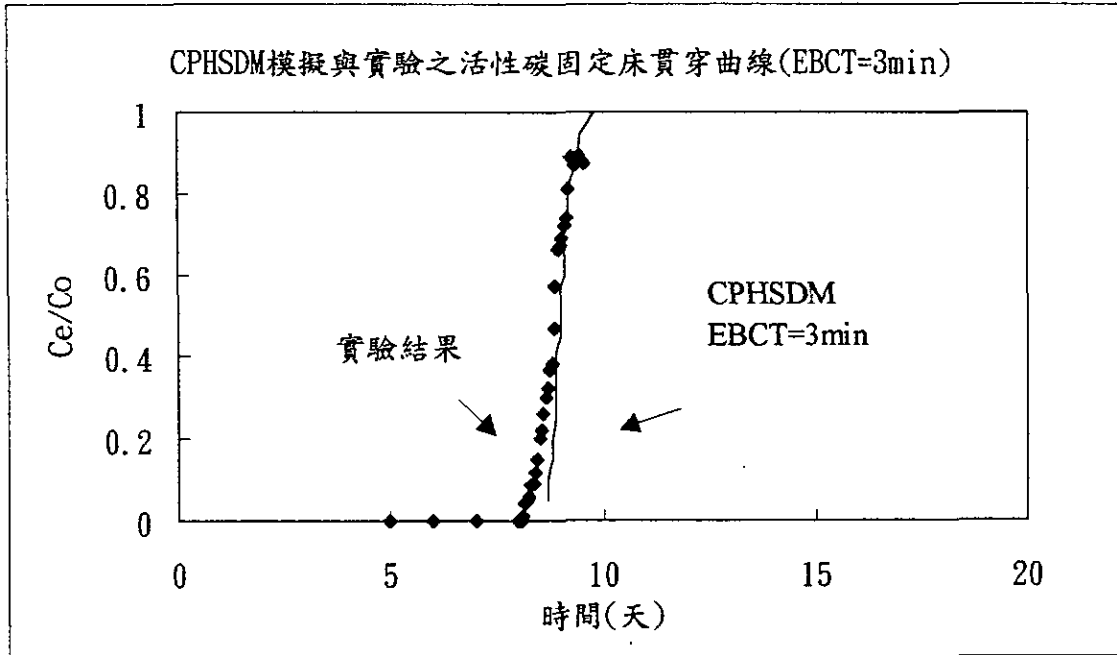


圖4-61 CPHSDM模式模擬與實驗之活性碳貫穿曲線
(EBCT=3min)

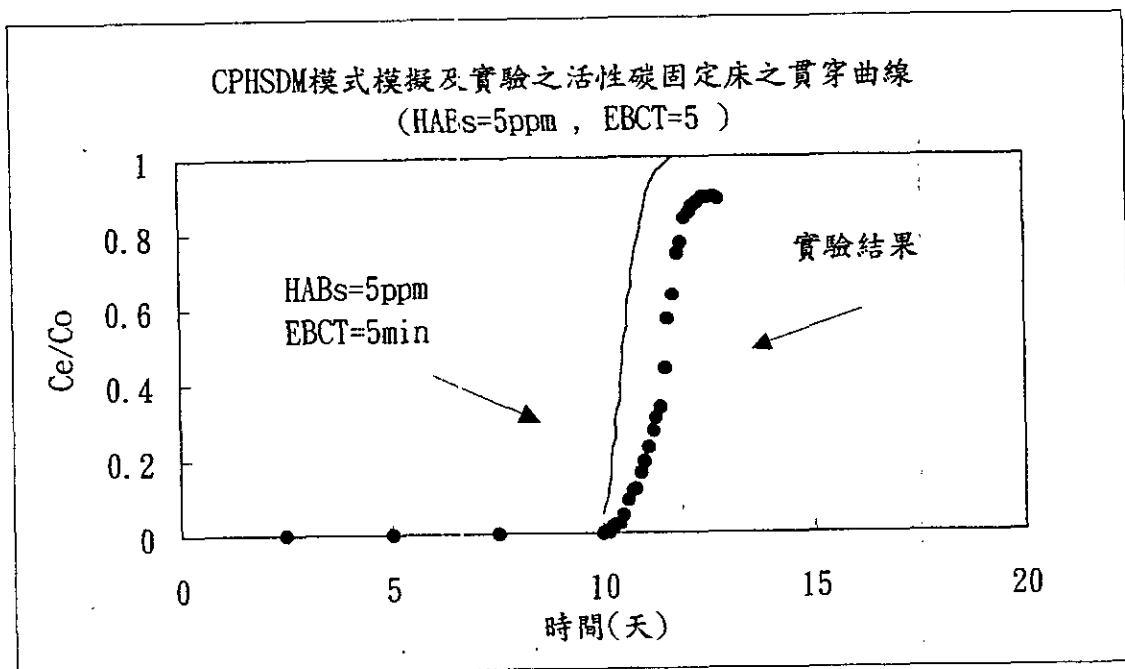


圖4-62 CPHSDM模式模擬與實驗之活性碳貫穿曲線
(EBCT=5min HABs=5ppm)

在活性碳固定床貫穿曲線結果之探討方面，在不同EBCT值方面，由貫穿曲線的結果發現，在EBCT=1 min時，靈丹濃度1000 ppb 的狀態下，其活性碳之吸附負荷約為10.16 mg Lindane/g GAC；而在EBCT=3 min時靈丹濃度1000 ppb 的狀態下，其活性碳之吸附負荷約為13.41 mg Lindane/g GAC其原因可能為其質量傳輸層（ $C_{eff}/C_{inf}=0.05$ 至 $C_{eff}/C_{inf}=0.9$ ）延長，在EBCT=1 min時，其質量傳輸層約為1.5天，而當EBCT值升高至3 min時，其質量傳輸層約為1.8天，可以看出其差別，而使在EBCT=3min時有更大之去除空間，但其差別並不大，此結果也與CPHSDM模式所預測之所需最低達到 constant pattern 之EBCT值為0.932min相符合，其如圖4-63。而在貫穿曲線形式方面，可能其mass transfer 的延長與管柱中之活性碳顆粒非均質所致，因而管柱越長，其非均質顆粒影響越大，而其貫穿曲線便越寬闊。而這時在活性碳吸附管柱之末端之活性碳可能便有一些未使用到便達貫穿，此極為所謂之操作極限，亦即在EBCT之選擇時須考慮之影響。

4-3-6-2 不同背景濃度之活性碳固定床貫穿曲線之探討

在不同背景濃度方面，在有HABs存在之時，其吸附容量降低，由實驗之換算得知，在HABs=5ppm時，其活性碳吸附負荷約為6.5mg Lindane/g GAC，遠小於在無背景物狀態下之吸附容量，其為背景污染物競爭活性碳吸附基所致，而減低了對目標污染物之吸附能力。

4-3-6-3 活性碳固定床貫穿曲線之探討

活性碳床之貫穿曲線結果得出後，其最主要之目的還是為在操作條件之參考，即為在不同EBCT值時，其活性碳床需要再生或反洗之時間；或是在不同背景物濃度時其固定床之狀態。最後，便是對各種不同操作條件做其成本之分析，因在不同之EBCT及不同plant capacities狀態下，其O&M (operations & maintenance) 操作及維護和活性碳更換頻率都是影響其成本之重要因素。在低EBCT值時，其有比較高的活性碳更換頻率，且

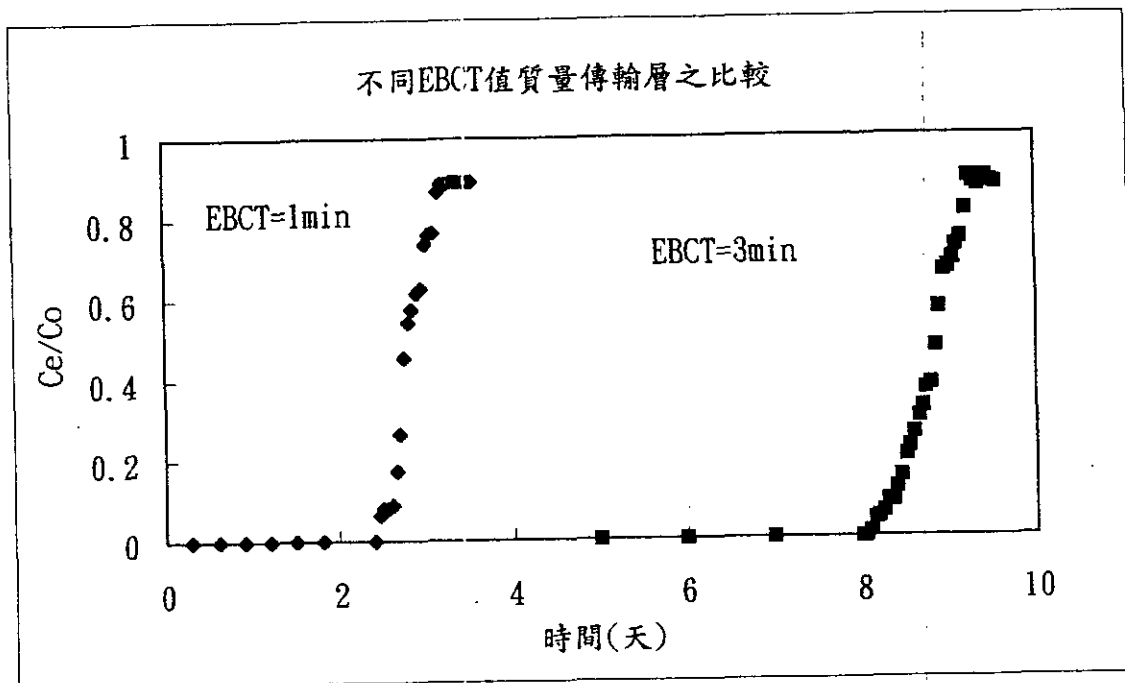


圖 4-63 不同EBCT值時質量傳輸層之差別

其佔了大部分之成本；而當在高EBCT值時，其高O&M的成本便會抵消掉節省活性碳更換之成本，所以在活性碳固定床成本之分析方面，仍須有大量之資訊才能決定其最佳之操作條件。

第五章 結論與建議

結論

根據本研究發現，結合臭氧與活性碳之處理系統，對有機氯農藥的處理效能有很顯著之結果，以下是本研究之重要結論：

- (1) 經過一年來近十次在板新淨水廠、大楠淨水廠，東興淨水廠，豐原淨水廠、潭頂淨水廠及澄清湖淨水廠之採樣分析十二種有機氯農藥在水中之含量，並未發現它們的存在，此與過去水廠分析結果相互印證，可了解目前有機氯農藥在水源中出現之機率並不高。
- (2) 在臭氧氧化實驗中得知，對目標污染物靈丹而言，曝臭氧180min僅去除了30%，而在各種pH值狀態下差距不大（pH=4.5、6、7.5），而在pH=9時有最佳之處理效率（50%）；而在 β -安殺番的氧化實驗中有較好的去除效果，180 min的曝氣時間去除率約為85%（pH=4.5），而在各種pH狀態下去除率優劣為（pH9 > pH4.5 > pH6 > pH7.5）。
- (3) 在臭氧氧化有機氯農藥中間產物毒性測試方面，並未有一明顯之毒性上升或毒性減少之趨勢，所以為保水質安全，在臭氧氧化後必須加入如活性碳固定床般之處理系統，以確保處理完全。
- (4) 由活性碳等溫吸附實驗得知，在高離子強度、低背景物濃度、低pH值、高鹼度、及低臭氧劑量時由Freudlich所描述之等溫吸附線提供了吸附效能較佳之資訊，即其 K_p 較大， n 值也較大。
- (5) 由CPHSDM（constant pattern）所預測之活性碳貫穿曲線，在1000ppb的靈丹、表面負荷0.1cm/sec、固定床管柱內徑0.9cm、使用F300型40~70mesh之活性碳，在EBCT=1min時 m ，約在3.2天時可得貫穿曲線。

- (6) 在模式的驗證方面，由實驗所得之貫穿曲線結果，在EBCT=1 min、EBCT=3 min、及EBCT=1 min HABs=5ppm的實驗狀態，約與模式模擬有10~15% 不等之差距，但仍可說此模式對活性碳固定床之模擬是適用的。

建議

- (1) 使用臭氧程序處理有機氯農藥時，可能處理不完全，進而產生更毒的中間產物，故建議合併使用GAC程序較為安全。
- (2) 使用CPHSDM模式去模擬活性碳固定床貫穿曲線可用為設計實廠時之參考，但仍須更多之實驗數據來做驗證，及各種水樣之性質探討，才可使模式模擬更具實用性。
- (3) 現有水源中有機氯農藥出現機率似乎不大，建議等自來水廠有長時間之追蹤時間，使其更具代表性後，可適度檢討調整現有飲用水水質標準中之有機氯農藥項目。

第六章 參考文獻

1. 水質檢驗方法, 水中安特靈、靈丹、安殺番、飛佈達、環氧飛佈達、滴滴涕及其衍生物、阿特靈、地特靈檢驗方法--氣相層分析儀/電子捕捉器法(方法611·1), 行政院環境保護署檢驗所, pp. 120-141, 民國81年.
2. 王一雄, "化學製劑中有機氯化烴農藥之檢測方法之研究", EPA報告 81-E3S4-09-01(3), 民國81年.
3. 江木泳、王碧、張王玲、李欽慧, 水中有機氯系殺蟲劑檢驗淨化過程之探討, 環境檢驗所環境調查研究年報1, pp. 195~207, 民國82年.
4. 馬勝雄、陳重男, 評估顆粒活性碳與臭氧對飲用水中微量異臭味物質-Ceosmin之去除效果, 民國83年.
5. 陳五權、陳重男, 以臭氧-活性碳吸附程序處理水中腐植酸之基礎研究, 民國81年.
6. 林正隆、陳重男, 以臭氧-活性碳吸附程序處理水中有機氯農藥之評估", 民國84年.
7. 鄒易達、陳重男, 2·4 二氯酚水溶液在FC77溶劑之萃取氧化反應, 民國84年.
8. 楊萬發, 廢水處理化學, 國立編譯館主編, 民國81年.
9. 廖龍盛, 實用農藥, 民國71年.
10. 盧明俊, 阮國棟, 陳重男, 張秋萍, 固定式催化光分解系統處理稀薄毒性廢液之研究, 第十七屆廢水處理技術研討會論文集, pp. 879-890, 民國81年.
11. 李俊福、曾迪華、周武雄, 飲用水中農藥管制項目及管制標準之合理性分析, 行政院環保署毒管處, 民國84年.
12. M.P.Member, B.N. Badriyha, R. J.Miltner, GAC Adsorber Design for Removal of Chlorinated Pesticides, *J.Env.Eng*, Vol.117, pp.80-100, 1991.
13. Y.Matsui, T.Kamei, E.Kawase, V.L.Snoeyink, N.Tambo, GAC adsorption of intermittently loaded pesticides, *J.AWWA* september, pp.91-102. 1995

14. J.C. Crittenden, J.K. Berrigan, D.W. Hand, Design of rapid smallscale adsorption test for a constant diffusivity, *J.WPCF*, Volume 58, Number 4, pp.312-319, 1986.
15. M. Pirbazari, V. Ravindran, B.N. Badriyha, S. Craig, M.J. MacGuire, GAC adsorber design protocol for the removal of OFF-FLAVORS, *J. Wat. Res*, Vol 27, No. 7, pp.1153-1166, 1993,
16. J.C. Crittenden, P. Luft, D.W. Hand, J.L. Oravitz, S.W. Loper, M. Arl, Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution Theory, *J. Env. Sci. Tech*, Vol 19, No 11, pp.1037-1043, 1985.
17. E.A. Shpirt, K.T. Alben, Changes in particle size distributions on a fixed bed of granular activated carbon, *J. Wat. Sci. Tech.* Vol. 18, pp.31-42, 1986.
18. J.Q. Adams, R.M. Clark, Cost Estimates for GAC Treatment Systems *J.AWWA*, January, pp.35-42. 1989.
19. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and Classification of the solute adsorption isotherm Theoretical, *J. Colloid. Interface. Sci*, Vol.47, No.3, pp.755-765, 1974.
20. C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm experimental interpretation", *J. Colloid and Interface Sci*, Vol.47, No.3, pp.766-778, 1974.
21. G.W. Harrington, F.A. DiCiano, Adsorption equilibria of natural organic matter after ozonation, *J.AWWA*, June, pp.93-101, 1989.
22. Sontheimer, Crittenden, Summers, Activated Carbon for Water Treatment, Second Edition, *DVGW-Forschungsstelle*, 1988.
23. D.W. Hand, J.C. Crittenden, W.E. Thacker, Simplified models for design of fixed bed adsorption Systems, *J.OEEDU*, vol. 110, No.2. APR, 1984.
24. R.M. Clark, J.Q. Adams, E.P.A.'s drinking water and groundwater remediation cost evaluation granular activated carbon, Lewis publishers inc, ISBN 0-87371-353-2, 1991.
25. D.L. Flamm, Analysis of ozone at low concentrations with boric acid buff-

ered KI, *J. Env. Sci. Tech*, Vol. 11, pp. 978-983, 1977.

26. G. Gordon, K. Rakness, D. Vernehm, D. Wood, Limitations of the iodometric determination of ozone, *J. AWWA*, pp. 72-76, 1989.
27. 殷榮堅, 顧洋, 以紫外線/臭氧程序處理2-氯酚溶液反應行為之研究, 民國83年。
28. 陳重男, 飲用水質管制政策與執行評析, EPA-79-005-43-203, 民國79年。
29. 陳重男, 先進國家飲用水管理制度研究1(美國與日本), EPA-80-J101-09-45, 民國81年。
30. 李貽華, 翁素慎, 李國欽, 臺灣地區水源中農留量之探討, *臺灣農業*, 第27卷, 第3期, pp. 22-31, 民國80年。
31. 蔣本基等, 飲用水水質標準研究, EPA報告, pp. 267-338, 民國77年。
32. 許整備, 飲用水對健康之影響專案研究計劃(一~四冊), EPA報告, 民國78年。
33. 曾迪華, 李俊福, 飲用水水質檢測之比對及特殊項目之檢驗與數據分析(一), EPA報告, 民國82年。
34. 康世芳, 徐錠基, 飲用水管理條例施行細則、公共給水水源標準及飲用水設備之維護及管理辦法研訂, EPA報告, 民國81年。
35. 臺灣區農藥同業公會, 七十九年會員廠農藥產銷統計, 民國79年。
36. 臺灣區農藥同業公會, 八十年會廠農藥產銷統計, 民國80年。
37. 臺灣區農藥同業公會, 八十一年會員廠農藥產銷統計, 民國81年。

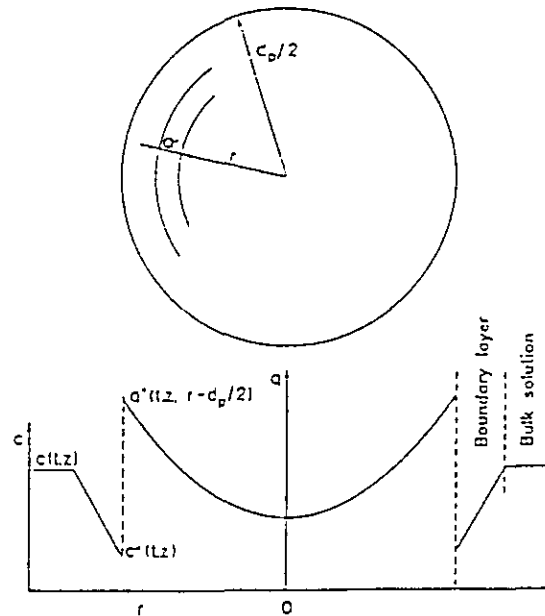
附錄 A 各種活性碳固定床模式推導

Symbol	Parameter	Units
A_F	Cross-sectional area	m^2
Bi	Biot number	$B_i = \frac{(1 - \epsilon)d_p}{2 \cdot Q_r \cdot q_0}$
c	Liquid-phase conc.	ug/L
C_F	Capacity factor	$C_F = \frac{q \cdot Q_r}{C_s \cdot \epsilon}$
d_p	Particle diameter	cm
D_s	Surface diffusion coefficient	cm^2/sec
EBCT or t_A	Empty bed contact time	min
K_f	Freundlich parameter	$(ug/g)/(ug/L)^{1/n}$
l	Length	m
n	Freundlich exponent	---
Q_F	Filter density	kg/m^3
Q_P	absorbent density	kg/m^3
q	Solid-phase conc.	ug/g
R	dimensionless radial coordinated	$r/d_p/2$
St	Modified Stanton number	$St = \frac{2(1 - \epsilon) \cdot \tau \cdot \beta_L}{\epsilon \cdot d_p}$
T	dimensionless filter operation time	$t/\tau \cdot C_F$
t_F	Operation time	days
v_F	Filter Velocity	m/hr
V_F	Bed Volume	m^3
V_L	Throughput volume	m^3
V_{SP}	Specific throughput	m^3/hr
\dot{V}	Volumetric flow rate	m^3/hr
X	dimensionless conc.in bulk solution	c/c_0
X_e	Throughput ratio	c_e/c_0
Y	dimensionless solid-phase conc.	q/q_0
Z	dimensionless axial coordinate in bed	z/l
z	Axial distance	cm
β_L	Film diffusion coefficient	cm/sec
τ	Effective contact time	min
ϵ	Void fraction	m^3/m^3

各種模式之推導

Dispersed-and plug-flow homogeneous surface diffusion model

要說明同相表面擴散模式必須對吸附質在吸附劑顆粒中時間與空間的對照有詳細的探討，這些改變會可以由顆粒中質量平衡的觀念來說明，接近顆粒及顆粒中的濃度梯度的關係可以由下面圖來表示。



因為對顆粒來說，顆粒外的薄膜層厚度和其相較為很小的，所以其空間曲率的影響便可忽略，所以由bulk solution 中傳送到顆粒表面的 solute 便可以由下式來表示

$$\dot{N} = \pi \cdot d_p^2 \cdot \beta \cdot [c(t,z) - c^*(t,z)] \quad (1)$$

在此， $c^*(t,z)$ 為吸附劑表面之濃度

由薄膜的質量傳送等於吸附劑顆粒的累積可以由下式表示

$$\dot{N} = \frac{\pi \cdot d_p^3}{6} \cdot Q_p \cdot \frac{\partial \bar{q}(t,z)}{\partial t} \quad (2)$$

Q_p 為包含孔動在內之吸附劑密度，而由 Equation 1、2 便可以推出由時間而改變的顆粒的平均負荷

$$\frac{\partial \bar{q}(t,z)}{\partial t} = \frac{6 \cdot \beta}{Q_p \cdot d_p} \cdot [c(t,z) - c^*(t,z)] \quad (3)$$

但是Equation 並不能提供用來表示由吸附質傳和吸附劑間的傳送現象，所以質量平衡必須以另一種方式來表示，如Equation 4

$$N_{ads,r} = N_r - N_{r+dr} \quad (4)$$

如果孔洞的擴散可以忽略，由Fick's First Law 所描述的表面擴散可以寫成

$$N_r = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho_p \cdot D_s \cdot \left[\frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right]_r \quad (5)$$

$$N_{r+dr} = -4 \cdot \pi \cdot (r+dr)^2 \cdot \rho_p \cdot D_s \cdot \left[\frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right]_{r+dr} \quad (6)$$

淨吸附質的傳送， $N_{ads,r}$ 為主要影響局部固態濃度和時間關係的因素可以以下式表示

$$N_{ads,r} = \rho_p \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot [(r+dr)^3 - r^3] \cdot \left[\frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right]_r \quad (7)$$

將Equation 5、6、7 代入 Equation 4便可得

$$\frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} = D_s \cdot \left[\frac{\partial^2 q(t,z,r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right] \quad (8)$$

Equation 3和Equation 8則分別表示因時間及空間的改變吸附質對吸附劑的關係，其包含四種非獨立的變數， q, Q, C, C^* ，固態濃度 $q(t,z,r)$ 為三種座標的函數 t, z, r ，其三種非獨立變數主要由時間 t 及軸向的位置 z 所決定。所以必須加入兩個Equation，而其有互相相關的變數或獨立的變數。

其中一個Equation為假設吸附劑的表面濃度 C^* 和在外部的固態濃度相等即 $C^*(t,z) = q(t,z,r = d_p/2)$ ，這為一個很可能的假設，因為和吸附的過程中來比較，表面質量傳送是很慢的，所以其平衡狀態為

$$q(t,z,r = d_p/2) = f(C^*(t,z)) \quad (9)$$

在此又加入一個在液相的質量平衡，在一個單位容積中所累積的質量為

$$\dot{N}_{accum} = \dot{N}_{adv} + \dot{N}_{disp} - \dot{N}_{ads} \quad (10)$$

$$\dot{N}_{accum} = \varepsilon \cdot A_F \cdot dz \cdot \frac{\partial \bar{c}(t, z)}{\partial t} \quad (11)$$

而質量的軸相流為

$$\dot{N}_{adv} = v_F \cdot A_F \cdot [c(t, z) - c(t, z + dz)] \quad (12)$$

如果定義dz為一很小之bed layer則Equation 12亦可表示為

$$\dot{N}_{adv} = -v_F \cdot A_F \cdot \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \cdot dz \quad (13)$$

質量的擴散流為

$$\dot{N}_{disp} = -D_z \cdot \varepsilon \cdot A_F \cdot \left\{ \left[\frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \right]_z - \left[\frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \right]_{z+dz} \right\} \quad (14)$$

相同的將dz視為很小之layer則Equation 14可表示為

$$\dot{N}_{disp} = D_z \cdot \varepsilon \cdot A_F \cdot \frac{\partial^2 c(t, z)}{\partial z^2} \cdot dz \quad (15)$$

$$\dot{N}_{ads} = q_F \cdot A_F \cdot dz \cdot \frac{\partial \bar{q}(t, z)}{\partial t} \quad (16)$$

結合Equation 13 15 16 可得

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + v_F \cdot \frac{\partial c}{\partial z} - D_z \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{6 \cdot \beta_L \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p} (c - c^*) = 0 \quad (17)$$

綜合而言，現有Equation 8、9、17 三個Equation求 c, c^*, q ，此外仍須要Equation 8及Equation 17的initial 及boundary condition

Equation 8之I. C & B. C.

$$\text{I. C. } q(t=0, z, r) = 0 \quad (8-1)$$

$$\text{B. C. } \left[\frac{\partial q(t, z, r)}{\partial r} \right]_{r=0} = 0 \quad (8-2)$$

$$\left[\frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right]_{r=d_p/2} = \frac{\beta_L}{\rho_p \cdot D_s} \cdot [c(t,z) - c^*(t,z)] \quad (8-3)$$

Equation 17之I.C &B.C.

I.C. :

$$c(t, z = 0) = 0 \quad (17-1)$$

B.C :

$$c(t, z = 0) = c_0 + \frac{Dz \cdot \varepsilon}{V_F} \cdot \left[\frac{\partial \hat{c}(t, z)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (17-2)$$

$$\left[\frac{\partial \hat{c}(t, z)}{\partial z} \right]_{z=1} = 0 \quad (17-3)$$

$$c(t, z = 0) = c_0 \quad (17-4)$$

若為 plug flow 時 Equation 17 之第三項便不存在，其B.C亦只有 Equation 17-4一項。

由所得之 c, c^* 代入 Equation 3 最終便可得平均固態濃度

$$\frac{\partial \bar{q}(t, z)}{\partial t} = \frac{6 \cdot \beta_L}{\rho_p d_p} \cdot [c(t, z) - c^*(t, z)] = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{24}{d_p^3} \int_0^{d_p/2} q(t, z, r) \cdot r^2 \cdot dr \right\} \quad (18)$$

*DISPERSION- AND PLUG-FLOW PORE AND SURFACE DIFFUSION
MODEL (DFPSDM, PFPSDM)*

溶液中之NET TRANSPORT:

$$N = \pi d_p^2 \cdot \beta_L [C(t, z) - C^*(t, z)] \quad (19)$$

$C^*(t, z)$ = PORE中之流體濃度 = $C_p(t, z, r=d_p/2)$

吸附particle所累積之MASS :

$$N = \frac{\pi d_p^3}{6} \left(\rho_p \frac{\partial \bar{q}(t, z)}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C_p(t, z)}{\partial t} \right) \quad (20)$$

$\overline{C_p(t, z)}$ 為 PORE FLUID SOLUTE 的量，相較於 $\frac{\partial \bar{q}(t, z)}{\partial t}$ 可忽略。

$$(21)=(22) \Rightarrow \frac{\partial \overline{q(t,z)}}{\partial t} = \frac{6\beta_L}{\rho_p dp} [C(t,z) - C^*(t,z)] \quad (21)$$

微觀PARTICLE內: NADS, $r = Nr - Ndr + r$

$$N_r = -4\pi r^2 \left\{ \left[\rho_p \cdot D_s \frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right] + D_p \left[\frac{\partial C_p(t,z,r)}{\partial r} \right] \right\} \quad (22)$$

$$N_{r+dr} = -4\pi (r+dr)^2 \left\{ \left[\rho_p \cdot D_s \frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right] + D_p \left[\frac{\partial C_p(t,z,r)}{\partial r} \right]_{r+dr} \right\} \quad (23)$$

$$N_{adv,r} = \frac{4\pi}{3} [(r+dr)^3 - r^3] \left\{ \left[\rho_p \frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right] \right\} \quad (24)$$

將(22), (23), (24): 合併

$$\rho_p \frac{\partial q(t,z,r)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \cdot \rho_p \cdot D_s \frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} + D_p \frac{\partial C_p(t,z,r)}{\partial r} \right] \quad (25)$$

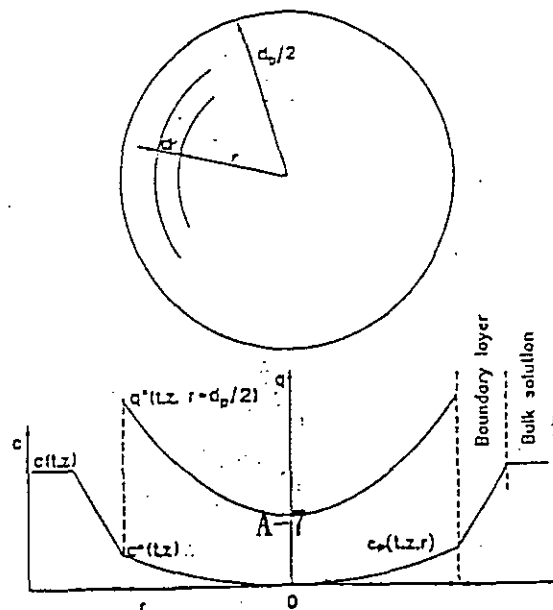
$$IC: q(t=0, 0 \leq z \leq L, 0 \leq r \leq \frac{dp}{2}) = 0 \quad (25-1)$$

$$C_p(t=0, 0 \leq z \leq L, 0 \leq r \leq \frac{dp}{2}) = 0 \quad (25-2)$$

BC: 1. 由於SYMMETRY AT THE CENTER OF THE PARTICLE

$$\frac{\partial}{\partial r} [\rho_p q(t) |_{r=0}, 0 \leq z \leq L, r=0] = \frac{\partial}{\partial r} [\varepsilon_p C_p(t) |_{r=0}, 0 \leq z \leq L, r=0] = 0 \quad (25-3)$$

$$D_s \rho_p \left[\frac{\partial q(t,z,r)}{\partial r} \right]_{r=\frac{dp}{2}} + D_p \left[\frac{\partial C_p(t,z,r)}{\partial r} \right]_{r=\frac{dp}{2}} = \beta_L [C(t,z) - C^*(t,z)] \quad (25-4)$$



固定床模式之解

解析解

在PFHSDM求得解析解是不可能的，因為在顆粒表面外部平衡狀態是用非線性方程式來描述的。然而，在一些特殊的情況下解析解是可能存在的。在線性的等溫吸附線中，孔洞的擴散和表面的擴散是佔相同地位，因此，在線性等溫吸附線的解可以同時運用在PFPM & PFPSDM。Rosen (1952) 提供了用在PFHSDM上的正交解，線性等溫線的正交解，其含有一有限積分的數值積分。Rosen (1952) 同樣的也提供了一個PFHSDM的簡單解，其為在長管柱或 $Ed > 13.33$ 時所用的，在Rasmuson & Neretnieks (1980) 和Rasmuson (1981) 提供了在HSDM其包括軸向及橫向的傳送和擴散，並包括一個由線性等溫吸附線所獲得之一階動力常數。Tien & Thodos (1960) 提供在PFHSDM中對不可逆吸附的部份有詳細討論之解。在等溫吸附線和表面擴散質量傳送的機制中，Tien & Thodos (1960) 提出使用無限級數所求得之解，在Tien & Thodos & Vermeulen (1953) 則提出在非可逆吸附等溫線下PFHSDM的解。最後Fleck (1973) 提供由PFHSDM條件，由薄膜擴散的控制及常數模型和由Langmuir或Freundlich等溫吸附線所得之解。在正交的特殊狀況中，其為存在用來討論GAC吸附固定床的簡化數值模式中。在這些由不同吸附質所推論出來的模式中，尤其在離子交換時，通常加入簡化方式是必需的，例如把等溫吸附線假設為一常數分離係數 R ，其為決定在初始濃度上，但其只適用在Langmuir等溫吸附線上。

$$R = \frac{1}{1 + K_L \cdot C} \dots (26)$$

概括來說，解析解合併了較少有根據的假設，雖然如此，他們仍可以以依些非專業的資訊去舉例說明無因次常數在貫穿曲線的影響及檢查數值解。

數值解

在現在最新的電腦，已經可以成功及迅速的計算時，不同的方程式可以用來討論不同的固定床模式。如果電腦可以以很快的速度來運算，接近到任何程度的數值方法都可以使用時，便可以做更周詳的考慮。然而，在任何狀態下發展類似的方法都並非簡單的事，因為會有收斂及適合度的問題必須分析；此外，因為計算的時間是有限的，所以數值方法必須對適合和收斂兩個問題做最有效的配合。

總而言之，Crittenden (1980) 提出由Local的液相及固相濃度在軸相和橫向的位置由多項式表示，因此，HSDM的PDE方程式便可以由一正交的ODE系統來表示，而可以以特定的方法來求解，這個方法稱為正交集，因為正交多項式是近似值所使用的。由Crittenden (1980, 1986) 所討論的正交排列方法有對適合度和縮短時間的優勢，因為電腦可以用在多個變數混合得時候；相反的有限差分法，其為由Crittenden & Weber (1978) 所發展出來的，其時間及空間由不同的變數來近似誘導，對問題提供暫時性的適當的解，而其都會花費較長的計算時間。然而，大部分會適合用來大多數的計算方法的現實物理邊界條件(certain physics boundary condition)是不可能的。

Constant pattern對PFHSDM的解

Hand、Crittenden、和 Thacker (1984) 提出對PFHSDM的 Constant pattern solution。其可以運用在很多的狀態下裡去得到和PFHSDM數值解相同的結果(由多項式所得)以下四項無因次項及變數為定義PFHSDM所用

$$(a) C_F = \frac{q_o Q_F}{C_o \cdot \varepsilon} \dots (27)$$

$$(b) St = \frac{2(1-\varepsilon) \cdot \tau \cdot \beta L}{\varepsilon \cdot d_p} \dots (28)$$

$$(c) B_i = \frac{(1-\varepsilon)d_p}{2 \cdot Q_F \cdot q_o} \dots (29)$$

$$(d) n$$

貫穿曲線可以由 $X_e = f(T, C_F, St, B_i, n) \dots \dots \dots (30)$

而貫穿比例 T 可以由

$$T = \frac{t_F}{C_F \cdot \tau} \dots \dots \dots (31)$$

所決定， t_F 為固定床操作之時間，而 τ 則是有效停留時間，然後Eq 30便可以減少為四項，然而若是四項變數都考慮的話，大部分的解可能都很大，所以Hand (1980) 便作了兩項的假設：

(1) 所有的等溫吸附曲線都可以由Freundlich所描述，而且 $0 < n < 1$ 。

(2) 吸附前段的constant pattern是完全發展的。

在上述情況下，Hand (1984) 定義了最小停留時間 τ_{\min} (水在固定床中用來達到constant pattern)，另外不可缺的模擬貫穿曲線未如實際貫穿曲線般，而較為狹窄。

在圖a中 τ_{\min} -value是由最小Stanton number所表示。 St_{\min} 在不同的Freundlich n 在 $0.5 \leq B_i \leq 100$ ；在 $B_i < 0.5$ 時，質傳速率是由薄膜擴散所控制，其可以運用在解析解 (Fleck 1973)；而在 $B_i > 100$ 時，表面擴散控制了吸附速率，其可以得到相同的constant pattern貫穿曲線。在所有 $B_i > 100$ ， n value，其由 St_{\min} T 所決定，由圖a，在constant pattern狀態下，當 B_i 增加時，較大的 St 是必須的。其表示在相同流量時，在 B_i 增加時，要達到constant pattern則需要較大的停留時間，和較長的吸附管柱。

利用圖a，如果 B_i 已知，最小的 St number可以利用相同和快速的方法求出。在一個正確定義 St_{\min} 時，其必須被計算，因為圖a所畫結果，如果 $St > St_{\min}$ ，貫穿曲線的Shape不再由停留時間或吸附管柱長度所決定，所以加入 St_{\min} 後Equation 30 \rightarrow Equation 32

$$X_e = f(T_{\min}, St_{\min}, B_i, n) \dots \dots \dots (32)$$

在上式中， T_{\min} 決定出流的比例，其有效停留時間再固定床中 $= \tau_{\min}$ ，長度 $= l_{\min}$ ，而 $St = St_{\min}$ 。再Equation 32中， B_i 和 n 是在解constant

pattern狀態下PFHSDM中的兩個變數。綜而言之，Hand et, al (1984) 提供了對 $B_i \geq 0.5$ 及 $0.05 \leq n \leq 0.9$ 的所有解。

$$T_{\min}(St_{\min}, B_i, n) = A_0 + A_1 \cdot X_e^{A_2} + \frac{A_3}{1.01 - X_e^{A_4}} \dots \dots (33)$$

在Equation 33中變數 $A_0 \rightarrow A_4$ 可以由表(a-1)中所得，所以對每個所給予的出流濃度 X_e ，respective出流比例 T_{\min} 便可以計算出來。而在 $\tau > \tau_{\min}$ 時，利用Equation 32便可以計算出其貫穿曲線，因為在一固定流量時其也維持了相同的shape和travels。既然出流曲線為平行的，操作時間 t_F 對其他的停留時間便可以由 T_{\min} 和 τ_{\min} 計算出來。

$$t_F = T_{\min} \cdot C_F \cdot \tau_{\min} + C_F(\tau - \tau_{\min}) \dots \dots (34)$$

在Eq 30 \rightarrow Eq 33時，出流的ratio T 可以由 τ_{\min} 、 T_{\min} 及 τ 所計算

$$T = 1 + (T_{\min} - 1) \frac{\tau_{\min}}{\tau} \dots \dots (35)$$

最後由Eq 28和Eq 33 \rightarrow Eq 34可以得 T 可以由 B_i 及 n 所計算

$$T = 1 + \left\{ \left[A_0 + A_1 X_e^{A_2} + \frac{A_3}{1.01 - X_e^{A_4}} \right] - 1 \right\} \cdot \frac{St_{\min} \cdot d_p}{2 \cdot \beta_L (1 - \epsilon) \cdot \tau} \dots \dots (36)$$

如果 B_i 及 n 為已知，由Eq 36去計算 X_e 是可行的。然而變數 $A_0 \rightarrow A_4$ 對每一個 B_i 及 n 並非可以全部都由表(a-1)所得，所以，對較大的Biot number或 n 時，便推薦使用 $A_0 \rightarrow A_4$ 的變數，因為其可以獲得較大的質傳區域，並且可以獲得最保險的設計。對 $A_0 \rightarrow A_4$ 的變數而言，更改是不可能的，因為在決定 St_{\min} 時便會出現很明顯的錯誤。方程式對較高或較低的 n 值必須被使用並且兩個對應 St_{\min} 的值會被更改。

Equation 36也可以適用在當固定床管柱長度小於 l_{\min} 時。當第一個吸附質進入固定床時，其會進入非常深的質傳區域中。當其進入固定床時其會擴展直到其到達constant pattern的狀態。因此，當固定床管柱增長時，其貫穿曲線的寬度也會增加。所以當停留時間小於 τ_{\min} 時，想要獲得貫穿曲線時，constant pattern的解是很保險的，因為由constant pattern所求得的貫穿曲線及質傳區域都會比真實情況來得寬闊。如果使

用constant pattern的解，10%的error對T而言是可以接受的，最小由Fig 6.19的St便可以使用。

為了提供完整的狀態及所有關於PFHSDM的解，便提供了對PFHSDM， $B_i < 1.0$ 、 $n=0.0$ 的解析解，因為Eq 36並不能獲得在此狀況下的結果。Fleck (1973) 提供了在液相質傳控制吸附速率 ($B_i < 1.0$) 及 $n < 1.0$ 狀況下PFHSDM的解析解。

$$T = \frac{C_F}{3 \cdot St^* (C_F + 1)} \left(1 + \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) - \left(\frac{n}{n-1}\right) \ln\left[1 - \left(\frac{c}{c_0}\right)^{\frac{1-n}{n}}\right] + \gamma \right) + 1 \dots \dots (37a)$$

$$\gamma = \frac{n}{n-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{n}{k(k(1-n) + n)} \dots \dots \dots (37b)$$

因為Eq 37b不會很快的收斂，便使用表b所提供的來計算。Fleck (1973) 預測了constant pattern 狀態的存在，此假設可以由檢視圖a中許多的n值來驗證，此假設亦滿足了表b中大於 St_{min} 的 St^* 值。在不同的 B_i 和n值，將Fleck解的適用性與數值解比較，當n值小於0.4且 B_i 小於1時，Fleck解可正確的使用於出流濃度小於0.9倍進流濃度時，當n介於0.4與0.9之間時，且 $B_i < 1$ ，Fleck解也是具有相當良好的近似。

當n值等於0時（不可逆吸附），顆粒內之相將決定整個質傳速率。Wicke (1939) 提出plug-flow homogeneous surface diffusion model針對不可逆吸附和constant pattern的解：

$$X_s = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \exp\left\{-k \left\{ \pi^2 \cdot Ed \left[\frac{T(C_F + 1) - 1}{C_F} - 1 \right] + 0.64 \right\}\right\} \dots \dots (38)$$

在constant pattern 狀態下，Ed值須大於0.101，此在圖a的位置落於 $n=0$ 線段的右側，經檢驗式子38可證實，隨著Ed值的增加，質傳區域在固定床中所占的部分將會減小，而為了要獲得一收斂解，T必須大於：

$$T \geq \frac{1}{C_F + 1} \left[1 + C_F \left(1 - \frac{0.64}{\pi^2 \cdot Ed} \right) \right] \dots \dots \dots (39)$$

通常，在一無窮多項的式子裏，需要知道不超過3~6項即可得到一正確之解，唯一的例外為當吸附質開始出現於出流溶液和隨著k值的增加，指數值並未迅速的縮小時。

為了決定Eq 38式需知多少項才能獲得一正確解，下列式子可用來估量當忽略掉 $k \geq N_0$ 以上的項所造成的誤差：

$$Err.(k \geq N_0) \leq \left(\frac{1}{N_0^2} + \frac{1}{N_0} \right) \exp \left(-N_0^2 \left\{ \pi^2 \cdot Ed \left[\frac{T(C_F+1)-1}{C_F} \right] + 0.64 \right\} \right) \dots (40)$$

質傳區域的長度在 C/C_0 值介於0.95與0.05間時可由下式來估計

$$\tau_{mtz} = [T_{\min}(X_e = 0.95) - T_{\min}(X_e = 0.05)] \cdot \tau_{\min} \dots \dots \dots (41)$$

式中 τ_{mtz} 是質傳區域的有效停留時間。

有鑑於在constant pattern 狀態下， $X_e = q/q_0$ ，因而當 $X_e = 0.95$ ，將是上游濃度的極佳選擇，因為如此一來在 q/q_0 值將大於或等於0.95，而固定床上游部分質傳區域將接近飽和狀態，而在下游部分 $X_e = 0.05$ 此與處理目標達入流濃度之5%一致，且可以輕易地重新訂定其處理目標。

而質傳區域之長度 b_i 可由Eq 41式得到

$$b_f = v_F \cdot \frac{\tau_{mtz}}{\varepsilon} \dots \dots \dots (42)$$

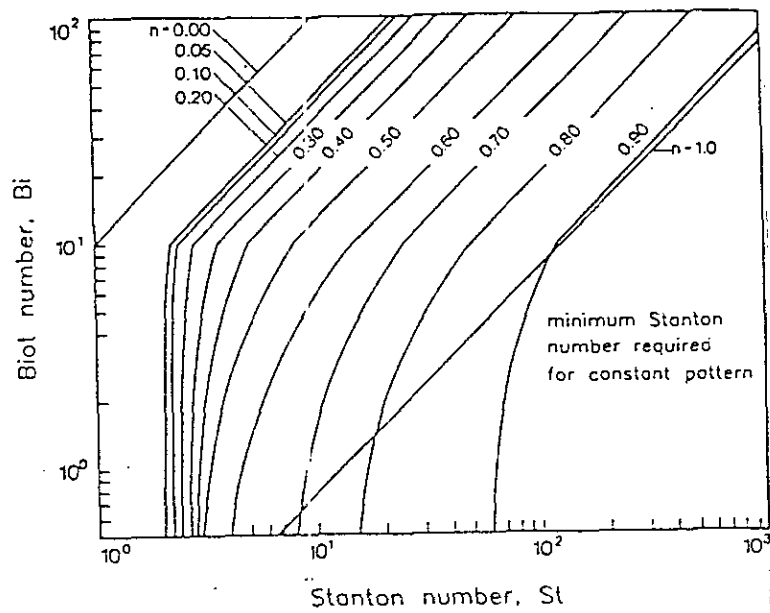


圖 (a) 對不同Bi 及n值所須達到constant pattern 之最小St number

表 (a-1) 在PFHSDM的constant pattern所需之變數值之表

n	Bi	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\left(\frac{c}{C_0}\right)_{min}$	$\left(\frac{c}{C_0}\right)_{max}$
0.05	0.5	-5.447214	6.598598	0.026569	0.019384	20.450470	0.01	0.99
	2.0	-5.465811	6.592484	0.02529	0.004988	0.503250	0.01	0.99
	4.0	-5.531155	6.584935	0.023580	0.009019	0.273076	0.02	0.99
	6.0	-5.606508	6.582188	0.022088	0.013126	0.214246	0.02	0.99
	8.0	-5.606500	6.504701	0.020872	0.017083	0.189537	0.02	0.99
	10.0	-5.664173	6.456597	0.018157	0.019935	0.149314	0.02	0.98
	14.0	-0.662780	1.411251	0.060709	0.020229	0.143293	0.02	0.99
	25.0	-0.662783	1.350944	0.031070	0.020350	0.129998	0.01	0.99
≥ 100.0	0.665879	0.711310	2.987309	0.016783	0.361023	0.01	0.99	
0.10	0.5	-1.919873	3.055363	0.055488	0.024284	15.311766	0.02	0.99
	2.0	-2.278950	3.393925	0.046838	0.004751	0.384675	0.02	0.99
	4.0	-2.337178	3.379926	0.043994	0.008650	0.243412	0.02	0.99
	6.0	-2.407407	3.374131	0.041322	0.012552	0.196565	0.02	0.99
	8.0	-2.477819	3.370954	0.038993	0.016275	0.176437	0.02	0.99
	10.0	-2.566414	3.370950	0.035003	0.019386	0.150788	0.02	0.98
	16.0	-2.567201	3.306341	0.020940	0.019483	0.136813	0.01	0.98
	30.0	-2.568618	3.241783	0.009595	0.019610	0.121746	0.01	0.98
≥ 100.0	-2.568360	3.191482	0.001555	0.019682	0.110113	0.01	0.98	
0.20	0.5	-1.441000	2.569003	0.060920	0.002333	0.371100	0.01	0.99
	2.0	-1.474313	2.558303	0.058480	0.005026	0.241265	0.01	0.99
	4.0	-1.506696	2.519253	0.055525	0.008797	0.187510	0.01	0.99
	6.0	-1.035395	1.983018	0.069283	0.012302	0.167924	0.01	0.99
	8.0	-0.169192	1.077521	0.144879	0.015500	0.168083	0.02	0.99
	10.0	-1.402932	2.188339	0.052191	0.018422	0.133574	0.01	0.98
	13.0	-1.369220	2.118545	0.039492	0.018453	0.127565	0.01	0.98
	25.0	-1.514159	2.209450	0.017937	0.018510	0.118517	0.01	0.99
≥ 100.0	0.680346	0.649006	2.570086	0.014947	0.369818	0.01	0.99	

表 (a-2) 在PFHSDM的constant pattern所需之變數值之表 (續)

n	B _i	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	$\left(\frac{c}{c_0}\right)_{min}$	$\left(\frac{c}{c_0}\right)_{max}$
0.30	0.5	-1.758696	2.846576	0.049530	0.003022	0.156816	0.01	0.99
	2.0	-1.657862	2.688895	0.048409	0.005612	0.140937	0.01	0.99
	4.0	-0.565664	1.537833	0.084451	0.008808	0.139086	0.01	0.99
	6.0	-0.197077	1.118564	0.117894	0.011527	0.135874	0.01	0.99
	8.0	-0.197070	1.069216	0.119760	0.013925	0.132691	0.01	0.99
	10.0	-0.173358	1.000000	0.120311	0.015940	0.133973	0.01	0.99
	15.0	-0.173350	0.919411	0.071768	0.014156	0.086270	0.01	0.98
	35.0	0.666471	0.484570	1.719440	0.013444	0.259545	0.02	0.99
≥ 100.0	0.696161	0.516951	2.054587	0.012961	0.303218	0.01	0.99	
0.40	0.5	-0.534251	1.603834	0.094055	0.004141	0.137797	0.01	0.99
	2.0	-0.166270	1.190897	0.122280	0.006261	0.134278	0.01	0.99
	4.0	-0.166270	1.131946	0.115513	0.008634	0.126813	0.01	0.99
	6.0	-0.166270	1.089789	0.112284	0.010463	0.124307	0.01	0.99
	9.0	0.491912	0.491833	0.487414	0.011371	0.147747	0.02	0.98
	12.0	0.564119	0.419196	0.639819	0.011543	0.149005	0.02	0.99
	15.0	0.640669	0.432466	1.048056	0.011616	0.212726	0.02	0.99
	25.0	0.672353	0.397007	1.153169	0.011280	0.216883	0.01	0.99
≥ 100.0	0.741435	0.448054	1.929879	0.010152	0.306448	0.01	0.99	
0.50	0.5	-0.040800	1.099652	0.158995	0.005467	0.139116	0.01	0.99
	4.0	-0.040800	0.982757	0.111618	0.008072	0.111404	0.01	0.99
	10.0	0.094602	0.754878	0.092069	0.009877	0.090763	0.01	0.99
	14.0	0.023000	0.802068	0.057545	0.009662	0.084532	0.01	0.99
	25.0	0.023000	0.793673	0.039324	0.009326	0.082751	0.01	0.99
	≥ 100.0	0.529213	0.291801	0.082428	0.008317	0.075461	0.01	0.99
0.60	0.5	0.352536	0.692114	0.263134	0.005482	0.121775	0.01	0.99
	2.0	0.521979	0.504220	0.327290	0.005612	0.128679	0.01	0.99
	6.0	0.676253	0.334583	0.482297	0.005898	0.138946	0.01	0.99
	14.0	0.769531	0.259497	0.774068	0.005600	0.165513	0.01	0.99
	50.0	0.849057	0.215799	1.343183	0.004725	0.223759	0.01	0.99
	≥ 100.0	0.831231	0.227304	1.174756	0.004961	0.212109	0.01	0.99
0.70	0.5	0.575024	0.449062	0.278452	0.004122	0.121682	0.01	0.99
	4.0	0.715269	0.307172	0.442104	0.004371	0.138351	0.01	0.99
	12.0	0.787940	0.243548	0.661599	0.004403	0.162595	0.01	0.99
	25.0	0.829492	0.204078	0.784529	0.004050	0.179003	0.01	0.99
	≥ 100.0	0.847012	0.190678	0.931686	0.003849	0.183239	0.01	0.99
0.80	0.5	0.708905	0.314101	0.357449	0.003276	0.119300	0.01	0.99
	4.0	0.784576	0.239663	0.484422	0.003206	0.134987	0.01	0.99
	14.0	0.839439	0.188966	0.648124	0.003006	0.157697	0.01	0.99
	≥ 100.0	0.882747	0.146229	0.807987	0.002537	0.174543	0.01	0.99
0.90	0.5	0.865453	0.157618	0.444973	0.001650	0.148084	0.01	0.99
	4.0	0.854768	0.171434	0.495042	0.001910	0.142251	0.01	0.99
	16.0	0.866180	0.163992	0.573946	0.001987	0.157594	0.01	0.99
	≥ 100.0	0.893192	0.133039	0.624100	0.001740	0.164248	0.01	0.99

表 (b) 對不同n值所得之 γ 及最小之St number

n	γ	St _{min}
0.05	- 0.004	2.0
0.10	- 0.02	2.2
0.20	- 0.09	2.4
0.30	- 0.20	2.6
0.40	- 0.50	2.8
0.50	- 1.00	3.0
0.60	- 2.00	4.0
0.70	- 4.00	8.0
0.80	- 8.00	15.0
0.90	- 25.00	60.0

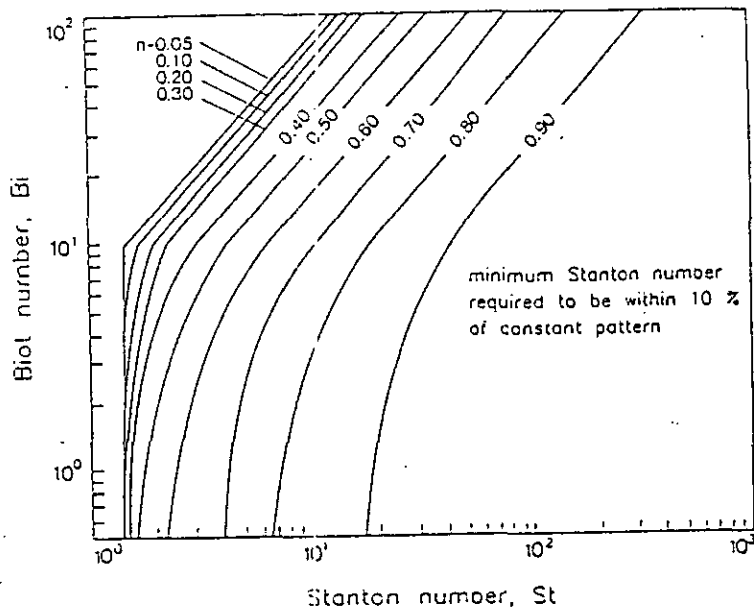
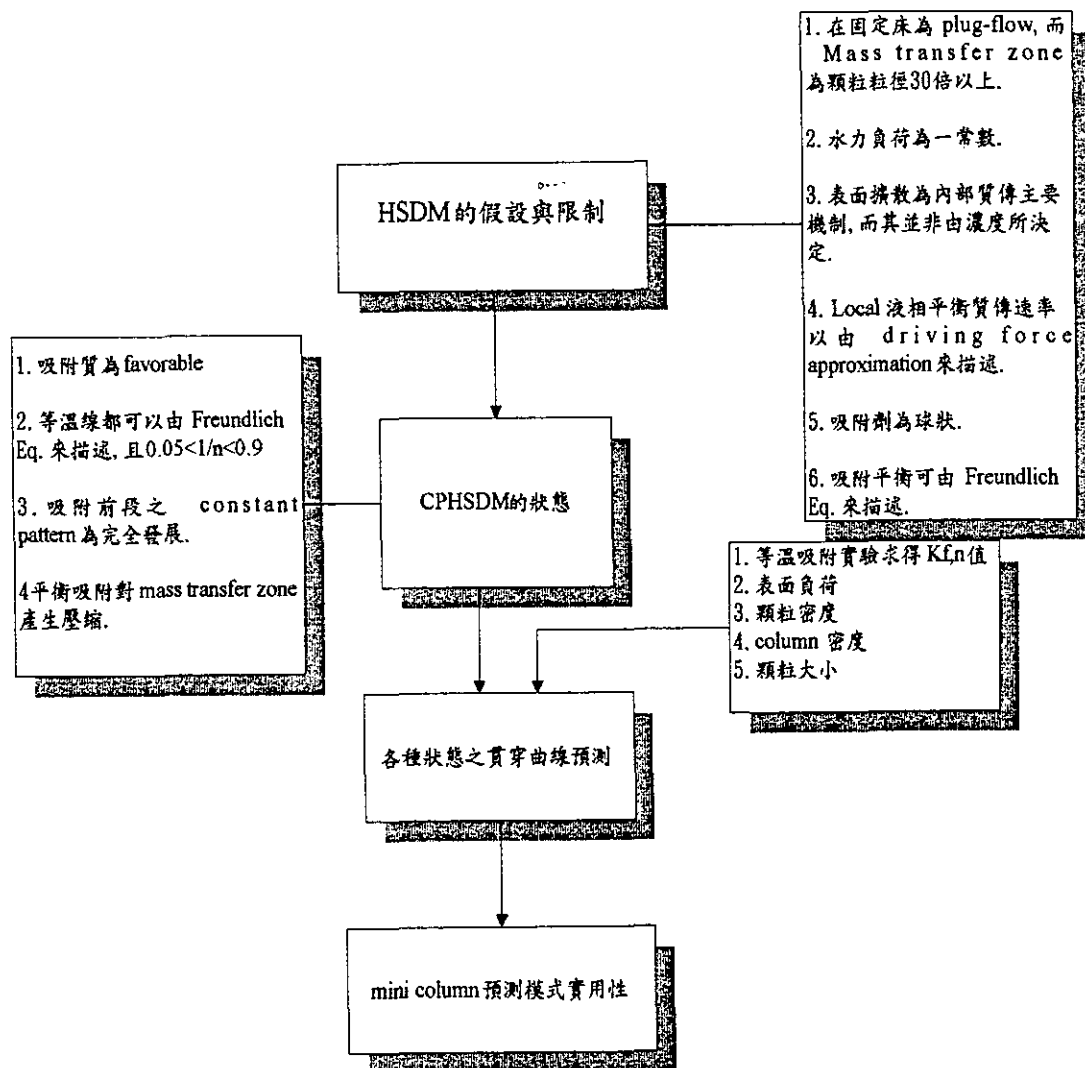


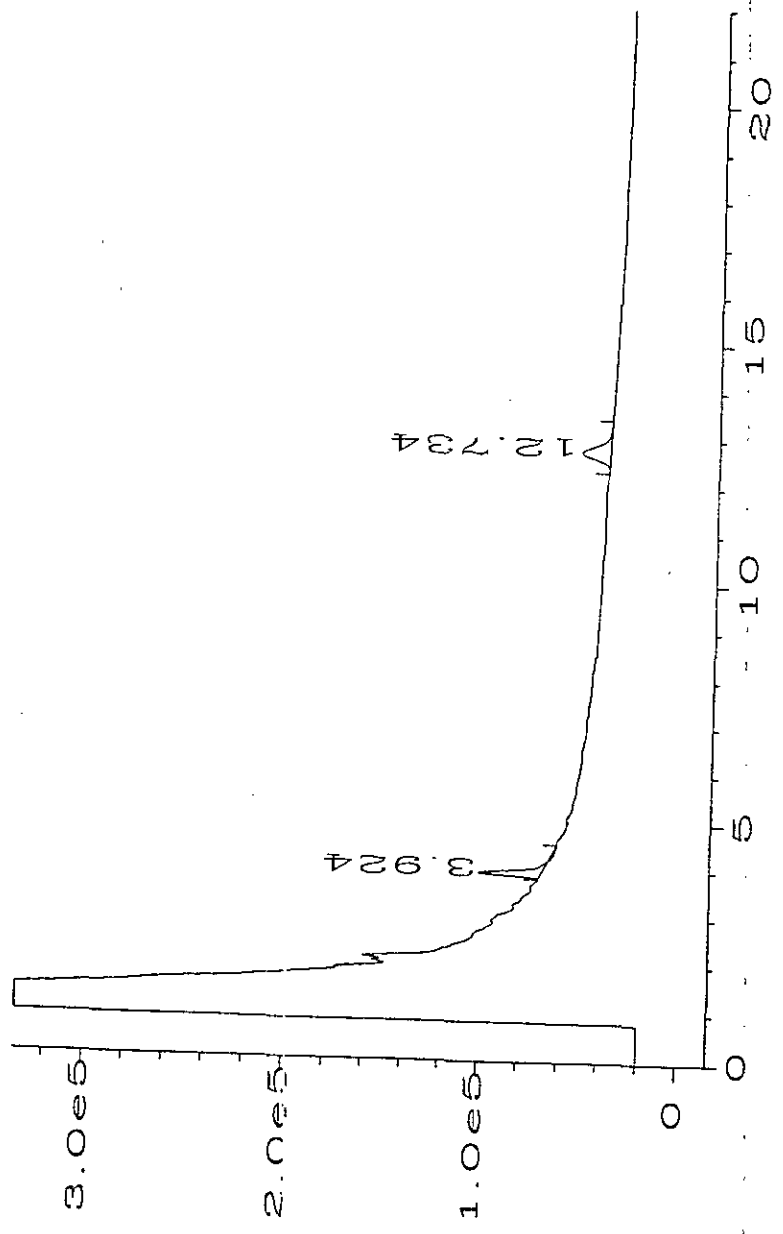
圖 (b) 對10% 之限制誤差所得之對不同Bi值所需最小之St number



CPHSDM的假設與其適用狀況 (Hand 1984)

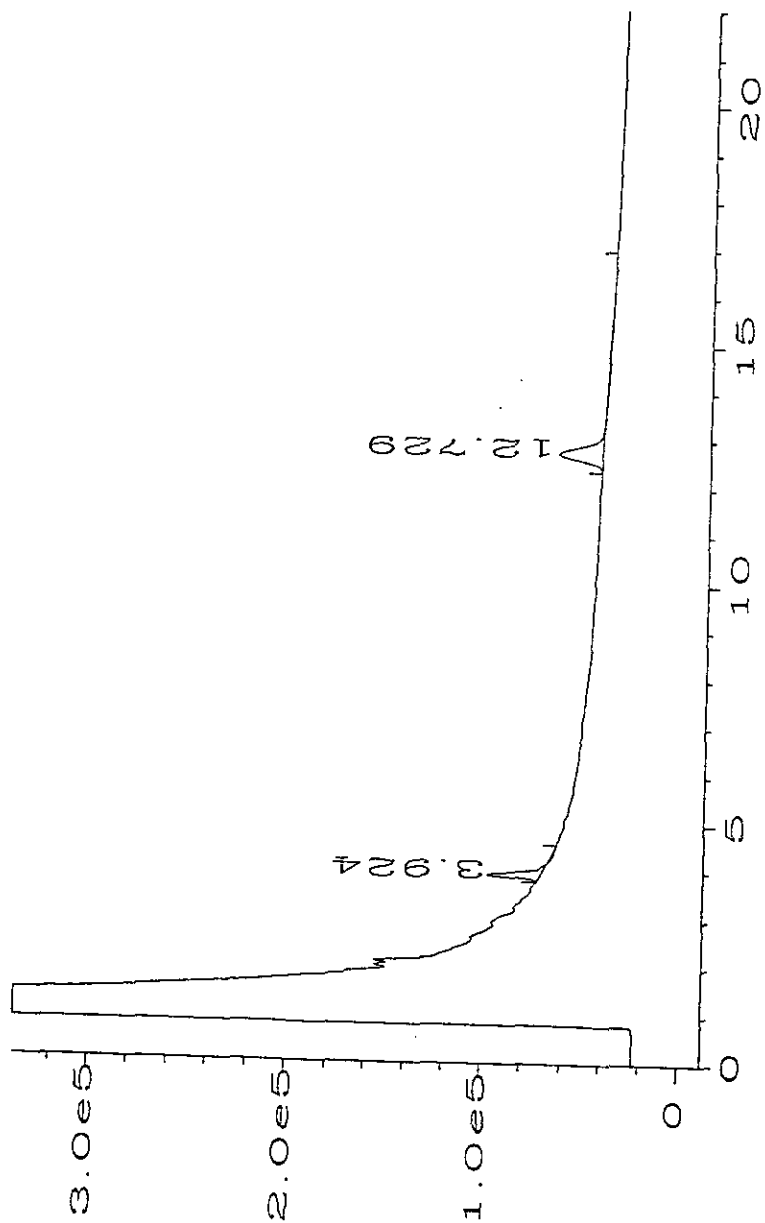
附錄 B 水廠水樣分析之GC/ECD層析圖

C:\NPPCHEM\...\016R0101.D



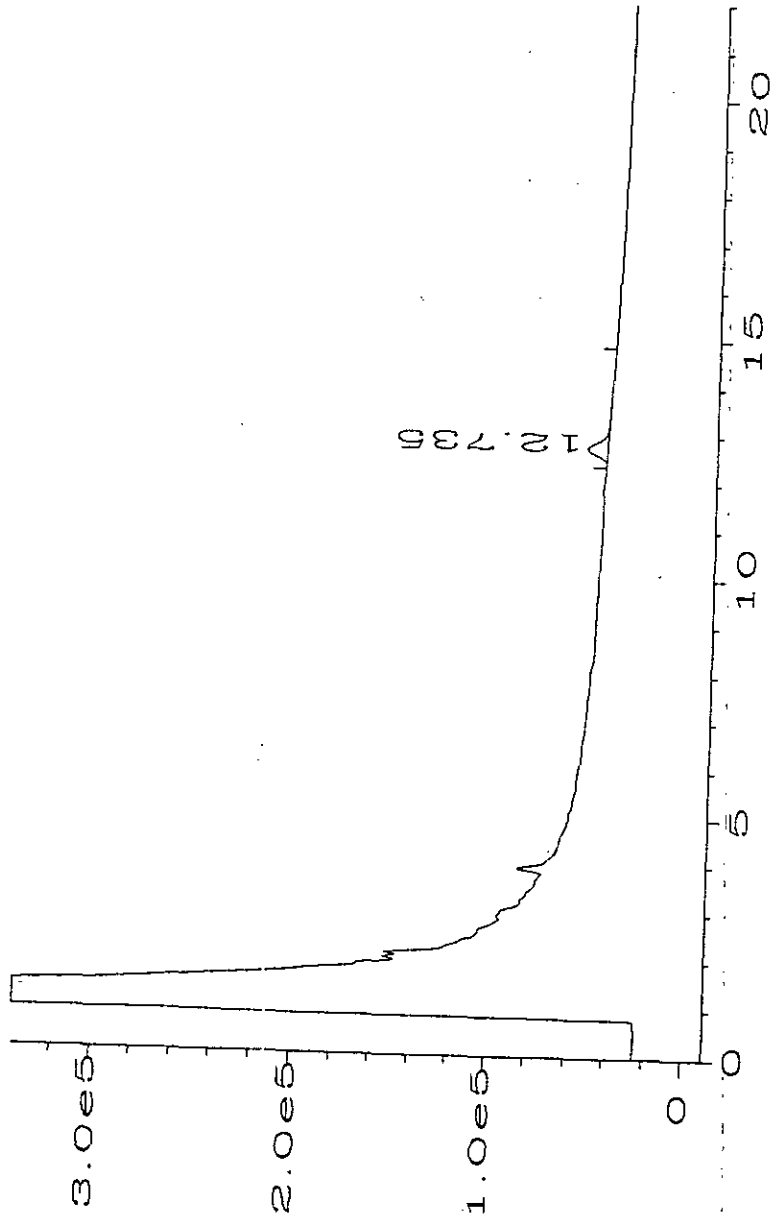
三月份東興水廠空白分析

C:\HPCHEM\...\017R0101.D



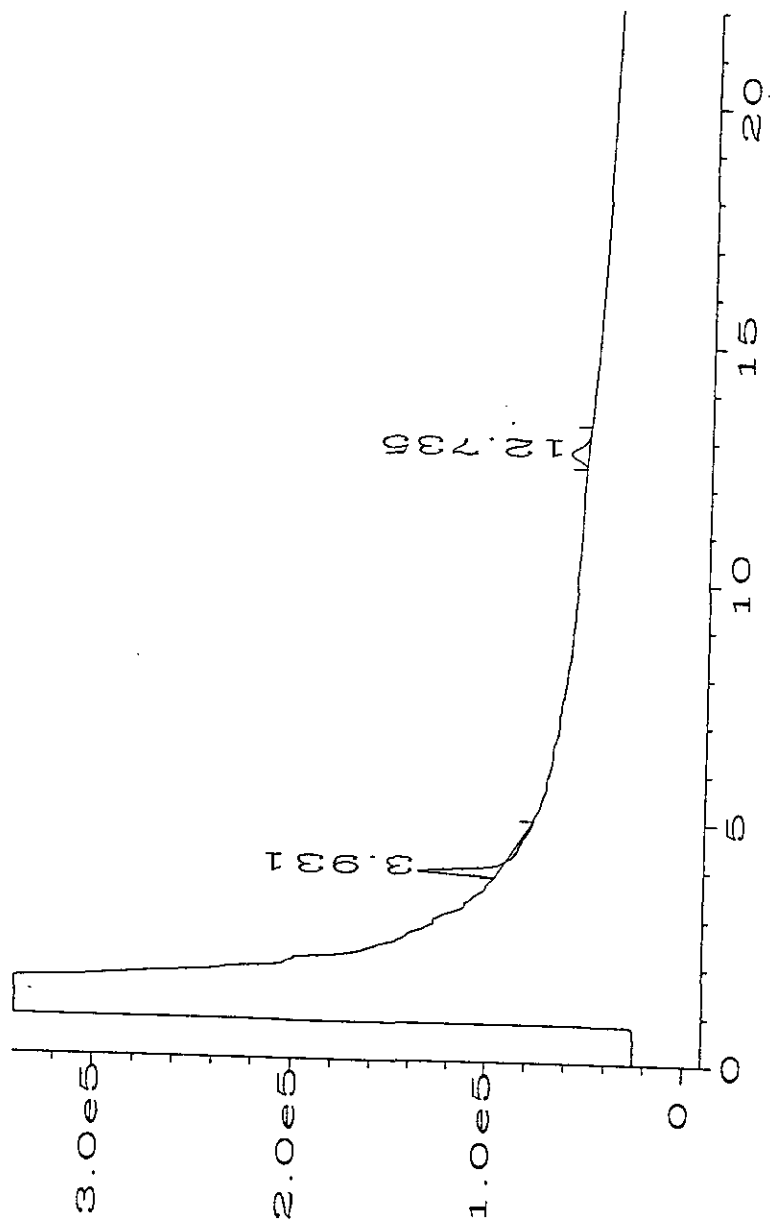
三月份東興水廠清水分析

C:\HPCHEM\...\018R0101.D



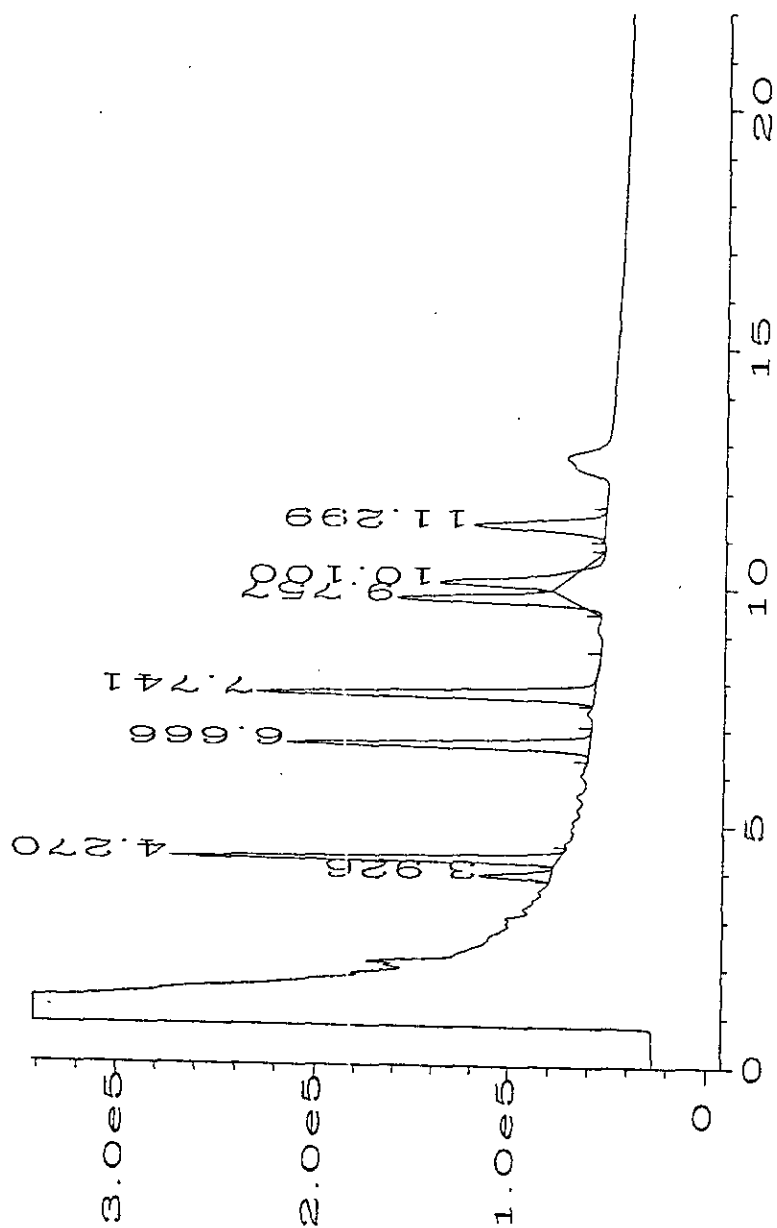
三月份東興水廠現況分析

C:\NHPCHEM\...\019R0101.D



三月份車輿水廠原水分析

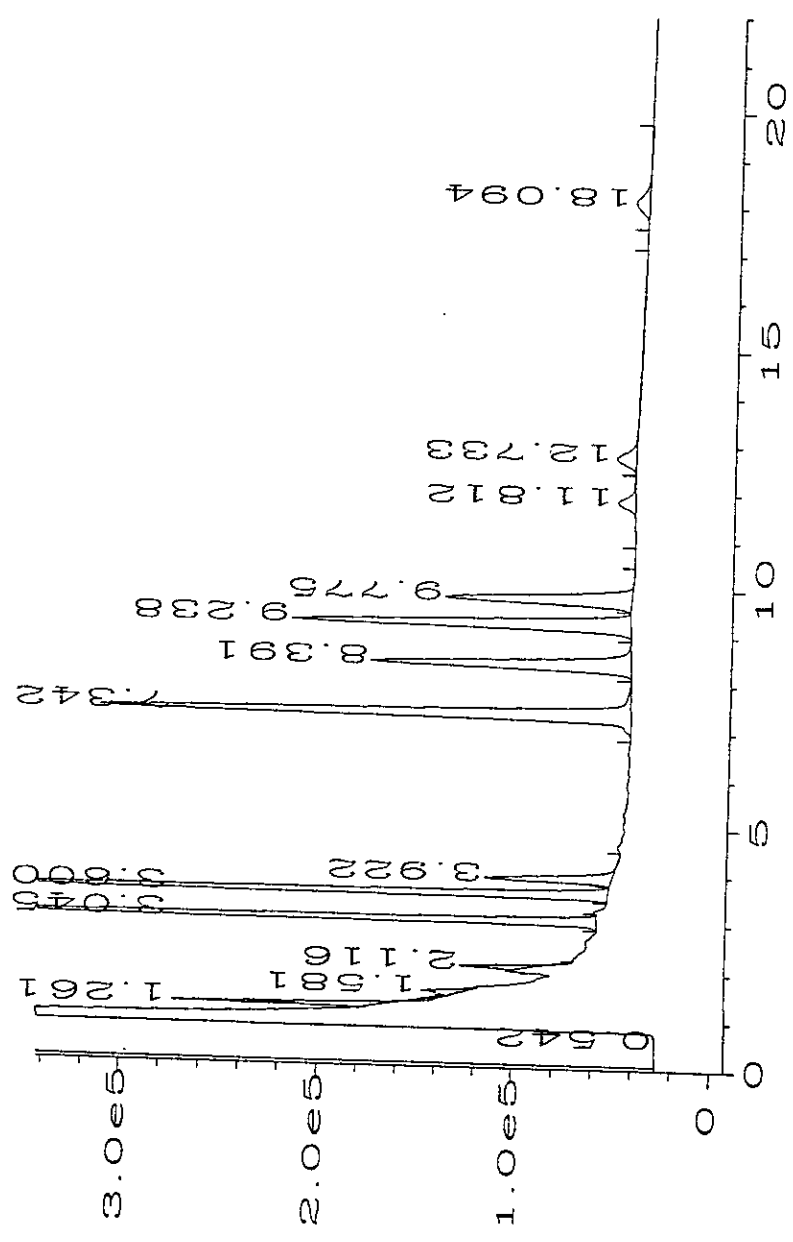
C:\NPPCHEM\...NO2OR0101.D



空白溶液 (V)

j1-32

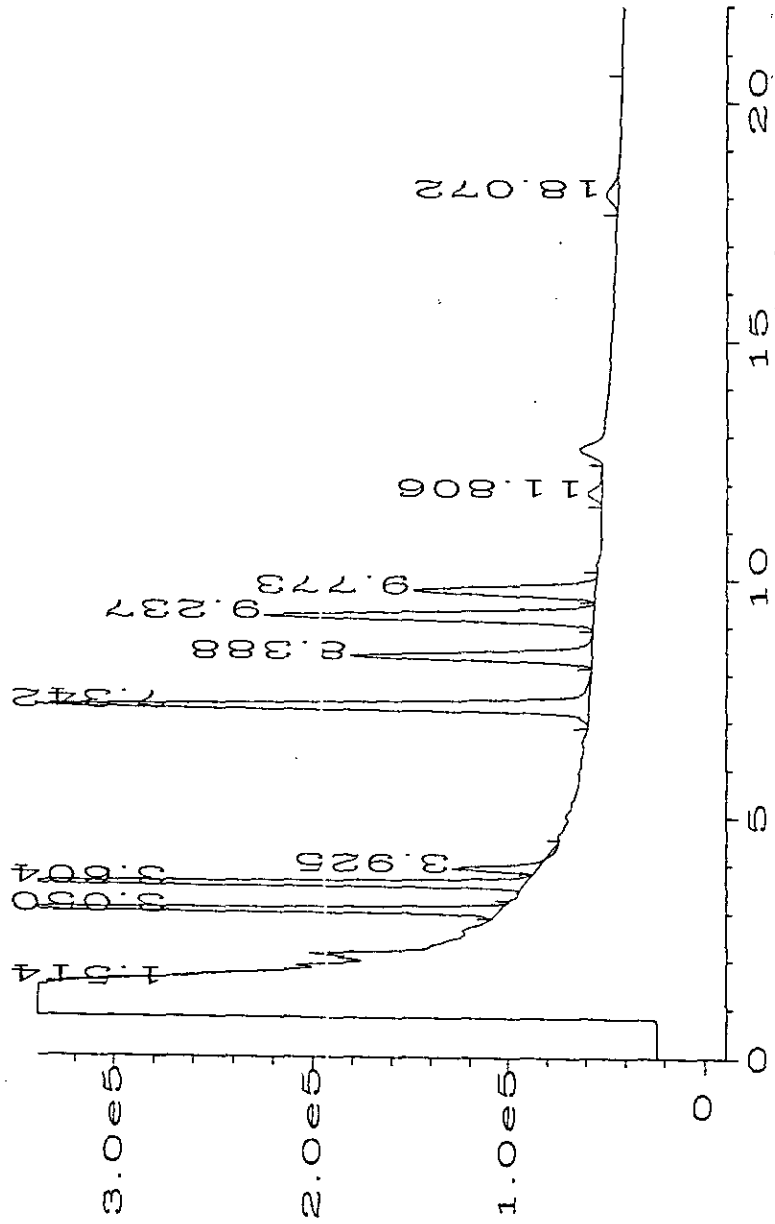
C:\HPCHEM\...\021R0101.D



空白溶液 (2)

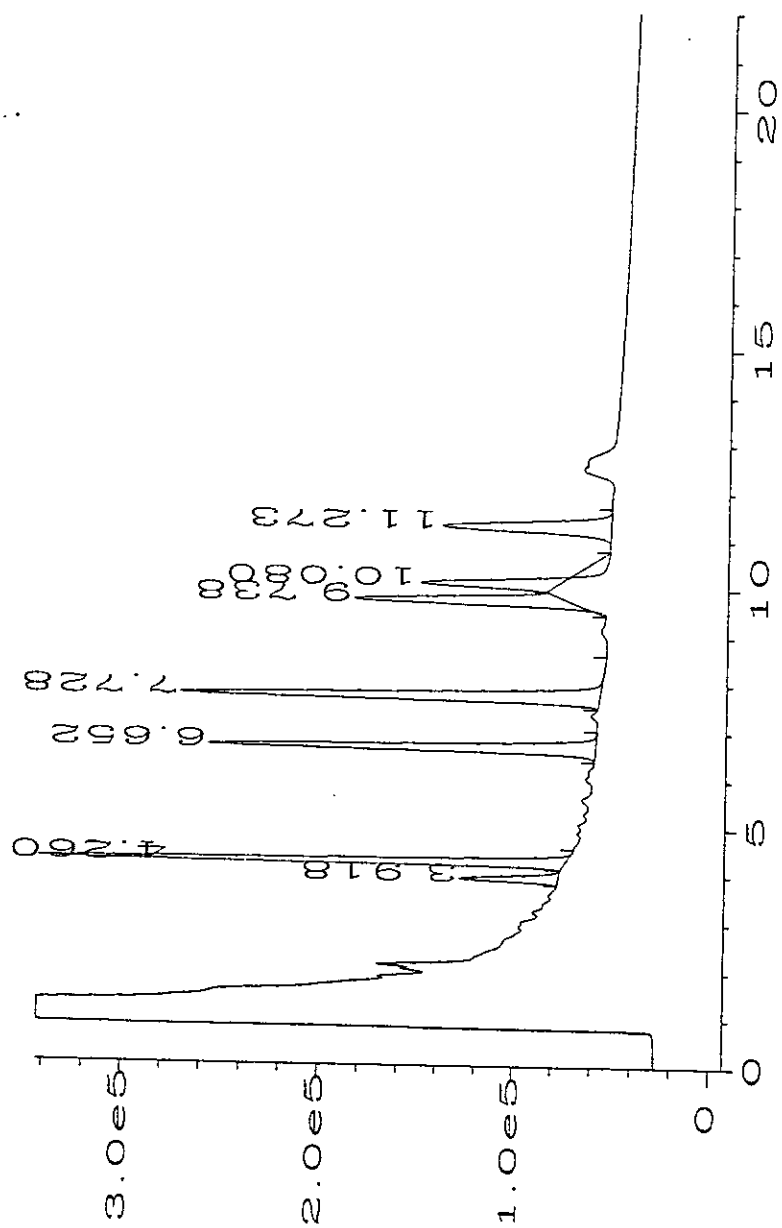
ii-32

C:\HPCHEM\...\023R0101.D



原水浄化U)

C:\HPCHEM\...\024R0101.D



原水添加 (2)
11-32

附錄C 期中及期末報告審查意見與回覆對照表

期中報告委員意見回覆如下表所示：

期中報告審查意見及答覆

自來水水源中殘留有機氯農藥調查及處理技術評估	
評審意見	計畫執行單位之說明
1. 市售活性碳材質資料很雜亂，能否吸附有機氯化合物，應探討關鍵性材質指標，如活性碳部位之極性大小，與有機氯農藥之極性範圍、親疏水性指標等。活性碳之吸附能力關鍵於材質特性。	活性碳種類最有機氯農藥吸附之優劣已於第一年完成，選擇三種市售活性碳，其結果將於期末報告中附上。關於活性碳基本性質之探求，則應評審委員要求，嘗試加入此類特性資料之研究。結果如附錄D。
2. 自來水源中有機氯農藥濃度極低，以吸附理論研判，其吸附速率及吸附容量皆偏低，而水中或活性碳表面之農藥濃度坡降也甚低，其質傳速率及擴散能力也很低，因此，研究擴散模式之可用性不如研究活性碳材質對有機氯農藥之吸附能力。故研究重點應做調整。	活性碳固定床吸附模式所運用範圍廣泛，可以對自來水水源中之污染物作評估，而非單一之有機氯農藥才可適用；在活性碳材質探求方面，也會加強其特性之探討。總而言之，將對活性碳基本性質探求，與質傳模式模擬兩相並重。
3. 臭氧氧化劑可能與有機氯農藥脫氯結合為次氯酸鹽類等中間產物，反而致毒性增大，是否考慮採用其它氧化劑，如過氧化氫。	因此計劃為一總體計劃之一分支，包含VOC，有機磷農藥都採取臭氧方式處理，所以仍將重點放於臭氧氧化，而其它方式則於行有餘力時將做嘗試。
評審委員：鄭幸雄	日期：84年 12月 19日

期中報告審查意見及答覆

自來水水源中殘留有機氯農藥調查及處理技術評估	
評審意見	計畫執行單位之說明
1. 第四頁之方法建立一說在本研究中宜改成方法運用較合適。	已修正。
2. 第九頁表2-2部份農藥半生期應可再由文獻中補足資料。	將收集資料而於將於期末報告中說明。
3. 第十一頁表2-4我國與美國飲用水水質標準及管制項目(部分)之單位應予列明說明。	已修正。
4. 分離管駐之規格(GC、IC)，及活性碳所用之粒徑大小應加已詳細說明。	將於期末報告中附上。
5. 宜在報告中附標準層析圖例及空白層析圖。	將於期末報告中附上。
6. 第七十九之IDL及MDL間有回收率不符數據現象。	已修正，並將重新製作MDL，將於期末報告中附上。
7. MDL似乎無法配合P. 11之管制標準及P. 85之回收率、回收率要求應有管制圖規定。	MDL不符現象為濃縮倍數表現之問題，將訂正後附於期末報告；回收率管制圖將為累積10個以上水樣後製作之。
8. 分析過程中之濃縮倍數(最後樣品定量體積)應說明。	將於期末報告中附上。
9. 臭氧及應用設備所用材質宜加以具體說明，圖3-2似太簡略。	將作較詳細之設備圖並於期末報告中附上。
10. H ₂ O ₂ 及free radical之反應機制複雜，應有實際之結果再將產生之物質做定論。	將再深入利用其它方式對所產生之中間產物做定性及定量。
評審委員：吳家誠	日期：84年 12月 19日

期中報告審查意見及答覆

自來水水源中殘留有機氯農藥調查及處理技術評估	
評審意見	計畫執行單位之說明
1. 請注意參考文獻之正確格式 (PP. 114-117)，以及打字錯誤 (PP. 17-19; PP. 22)，並請註明模式討論之參考文獻。	打字錯誤已將其修正，並將於期末報告將參考文獻以正確格式列上，模式討論之參考文獻也將註明 (14. 15. 22. 23)。
2. 建議同時量測CO ₂ ，併同氯離子，探討礦化程度。	因濃度低於TOC之偵測極限，無法對其礦化率做偵測，但加入IC及DPD測定水中氯之去向。
3. 應對有機氯農藥經臭氧作用後之中間產物，以活性碳去除效能作評估。	將加入此項實驗，並將結果於期末報告附上。其結果如附錄E。
4. 吸附動力研究，建議同時量測不同粒徑大小之活性碳之比表面積以確定究竟是擴散速率或者比表面積所影響。	已於第一年計劃中測試不同粒徑大小之活性碳表面積，並無太大差異，便將其可能性捨棄。
5. 吸附因素之探討，杯瓶實驗時，建議以吸附等溫線（平衡吸附實驗）進行探討；筒柱實驗請以穿透曲線及其數據分析進行探討。（PP. 109-111）。	此為計畫中將進行之實驗，完成結果將於期末報告附上。
6. 是否研究受有機氯農藥污染之地下水之整治可能性。	此項計劃為飲用水水源中之有機氯農藥調查及處理技術評估，其主要水源為地表水，而地下水之影響，可於行有餘力時加以嘗試。
評審委員：劉志成	日期：84年 12月 19日

期中報告審查意見及答覆

自來水水源中殘留有機氯農藥調查及處理技術評估	
評審意見	計畫執行單位之說明
1. 有關臭氧自解關係式 (94 頁) 之使用應說明基本來源及通用性。	將於期末報告附上，濃度較文獻為低之原因可能為臭氧製造機之功率不足，產生於空氣未溶於水中時濃度便較低，所以無法得到如文獻中之臭氧濃度，其來源已附於報告上。
2. 離子強度部份之討論極具參考假值，但強度似乎過高超過自來水之常態範圍，另建議加入鹼度之影響討論。	將降低離子強度，並加入鹼度測試其對活性碳吸附之影響。
3. 有關Microtox之適用性應予說明討論。	Microtox為一快速且已廣泛用於毒性測試之一工具，其可行性應已有證實。
4. 有關吸附實驗部份之數據整理其深入進行較能反應其趨勢。	將完成等溫吸附曲線實驗後完成數據整理並於其末報告附上。
5. 未來中間產物深入分析之方式請敘述。	將加入臭氧氧化後氯酸鹽濃度變化測試，以做水中氯原子平衡，取極性差異較大之分離管柱確定是否安殺番氧化後之中間產物為靈丹，及加入DPD法探求水中氯之去向。
評審委員：顧洋	日期：84年 12月 19日

期末報告委員意見回覆如下表所示:

期末報告審查意見及答覆

自來水水源中殘留有機氯農藥調查及處理技術評估	
評審意見	計畫執行單位之說明
1. 文獻回顧須將原始文獻來源註腳於各圖表，註明作者、年代以示文責。其中吸附模式參數或係數表示符號應全文前後一致。	已將原始文獻來源註腳於各圖表，未註腳者則為參考多方資料而經整理者；吸附模式係數將修改為前後一致。
2. 實驗用器材藥品須註明廠牌、規格、以示品管，如活性炭三種中台北化工之活性炭無任何規格及特性。	在活性炭規格中，台北化工之活性炭之規格僅知其原料為椰子殼，其他製程已詢問過製造商，但其以為商業機密堅不透露。
3. 結果與討論應有較詳細之文字敘述，而非僅列圖及表，並註明採樣時間及地點（或地區），已示品管。	因水廠要求不能公開水樣地點，在最後結報中將現場調查之結果另附於附錄中，以免資料流失。
4. 加藥量應考慮給水水質安全，如鹽類濃度之增加不適飲用。	僅為比較各種狀態下之影響，往後計劃進行時之加藥量選擇將考慮此項意見作修正。
評審委員:鄭幸雄	日期: 85年5月30日

期末報告審查意見及答覆

自來水水源中殘留有機氯農藥調查及處理技術評估	
評審意見	計畫執行單位之說明
1.P85 及 P86 中所列之 IDL 與 MDL 並不配合出現矛盾，宜設法補正。	在此檢驗方法中為濃縮 1000 倍，所以將 MDL 乘與 1000 倍後便大於 IDL，此項結果並無錯誤。
2.P51 中儀器條件 Split ratio 應註明，不宜只註明 Split time。	Split ratio 已加入實驗條件表中。
3.P9 相關管制標準之表應有單位。	已修正。
4. 期中錯誤問題已有大幅改善，顯示執行單位正進步中。	
5. 回收率等有效位數應統一一致。	有效位數採 3 位有效位數，若有不統一者則修正。
評審委員：吳家誠	日期：85 年 5 月 30 日

期末報告審查意見及答覆

自來水水源中殘留有機氯農藥調查及處理技術評估	
評審意見	計畫執行單位之說明
1. 本研究工作份量頗大，研究報告中之數據及結果十分充足	
2. 在文獻回顧及參考文獻之書寫格式中錯誤頗多，請於末報告書定稿前改善	打字錯誤已將其修正，並將於期末報告將參考文獻以正確格式列上。
3. 段落4-5-2吸附動力一小節，請略作簡單之數據分析。	將加入此項分析將結果於期末報告定稿附上。
4. 段落4-5-3等溫吸附線之常數(K值)，自圖4-53至圖4-57，請儘可能與文獻作對照比較。	文獻中K值單位不一，將其換算後作比較。
評審委員:劉志成	日期: 85年5月30日

期末報告審查意見及答覆

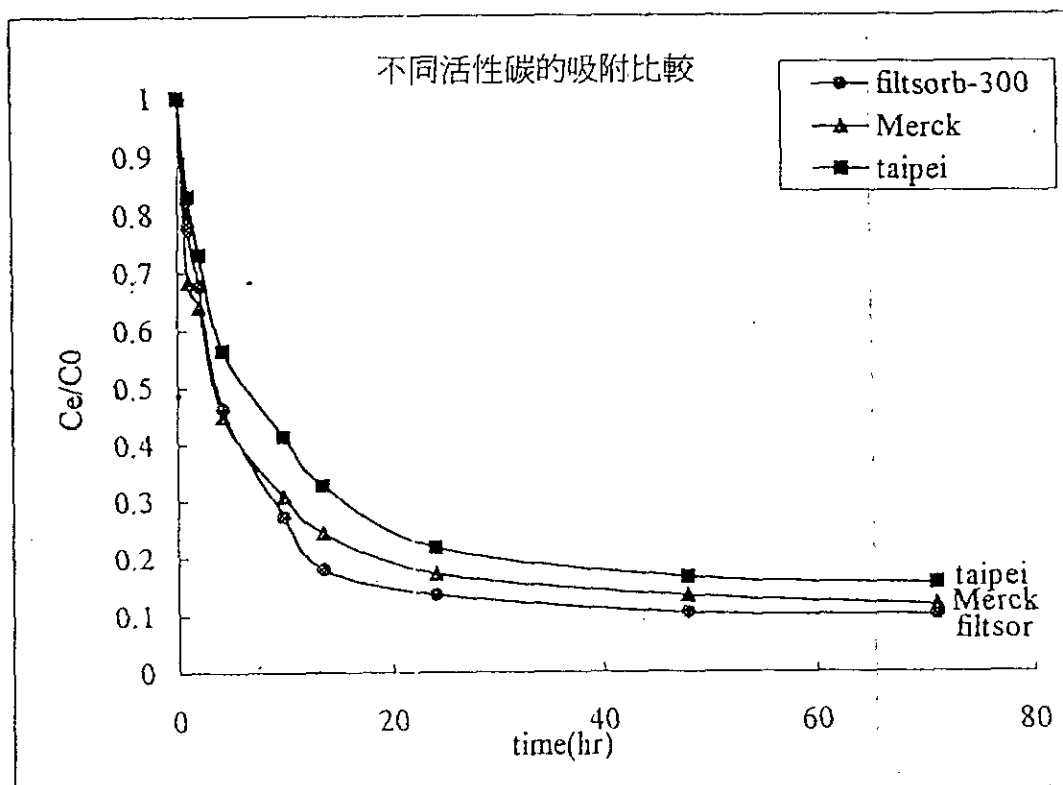
自來水水源中殘留有機氯農藥調查及處理技術評估	
評審意見	計畫執行單位之說明
1.應增加公式中各項之Notations說明，Eq.符號可再加強。	將加入Notations說明，Eq.之符號也將盡力改善。
2.使用壓克力作為吸附管材質，下次可否考慮使用玻璃或不鏽鋼。	將以玻璃或不鏽鋼固定床管柱為實驗材質。
3.建議將CPHSMD模式模擬輸入值（圖58~圖67）整理成一張表，。	將作此項改善並附上input及output data。
4.模式預測時輸入資料建議再檢討一次，例如圖4-59兩個不同濃度之BTCs似乎不應相差如此之遠。	以將其再次檢查，但並無發現錯誤，BTCs相差較大之結果應為模式本身假設或程式運算之關係。
評審委員:林財富	日期: 85年5月30日

附錄 D

不同活性碳材質之吸附能力比較實驗
(答覆期中報告鄭幸雄教授審查意見)

實驗目的與結果

選擇三種市售活性碳：F-300、Merck、及台北化工等做吸附動力實驗，其結果如圖 D-1。三種比較結果以F-300最佳，本研究選擇F-300為研究材料。



D-1 各種不同活性碳之吸附負荷

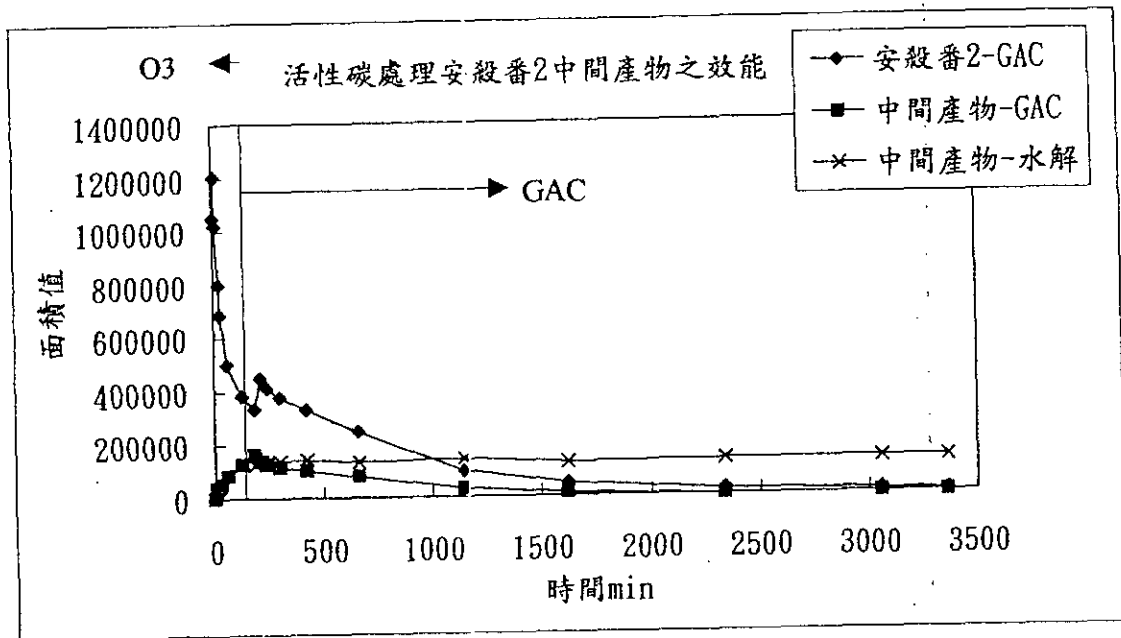
附錄 E

活性碳對有機氯農藥臭氧化中間產物去除效能

(答覆期中報告劉志成教授審查意見)

實驗目的與結果

為瞭解有機氯農藥經臭氧化後產生之中間產物以活性碳去除之效能，本實驗選擇以安殺番二中間產物為處理對象，其結果如圖E-1。中間產物以GC-ECD peak判斷。由圖可知，安殺番二在臭氧化後中間產物會增加，而經GAC處理後會減少，圖中更顯示中間產物不產生水解現象，故水解與去除部分之差額即為GAC去除中間產物之量。



圖E-1活性碳對安殺番2臭氧化中間產物之處理效能