

# 預氯－混凝程序中有機物變動之研究

Organic Transformation during Prechlorination-Coagulation  
Processes in Water Treatment

黃文鑑\*

葉宜顯†

## 一、前 言

國內近年來由於人口之增加及工商農牧業之發達，加以所產生之污、廢水未儘妥善處理，致多處公共給水水源遭受嚴重污染。尤以大高雄地區之鳳山水庫及澄清湖之情況最為嚴重，兩者之水源為東港溪及高屏溪，因受中、上游養豬、養鴨、家庭污水及工業廢水之污染，致優養化現象嚴重，原水中氨氮及有機物之含量甚高。目前國內淨水廠用以對付水質惡劣原水之方法，大多為預氯法，也就是在淨水之始，即利用氯來氧化水中之氨氮、有機物及鐵、錳等雜質，以減輕後續處理程序之負荷。然而，在實施預氯處理時，氯亦可與水中之有機物，包括來自大自然者：如腐植質，及來自事業廢水、家庭污水者，相互作用，而生成三鹵甲烷類之致癌性氯化有機物<sup>(1)</sup>，而三鹵甲烷僅是先進國家目前正積極準備管制之水中有毒物質－消毒副產物（disinfection by products，簡稱DBP）中之一類而已<sup>(2)</sup>，其它之DBP尚包含鹵化醋酸類（haloacetic acids），鹵化乙氰酸類（haloacetonitriles），氯酚類（chlorophenols），...等<sup>(3)</sup>。國內淨水廠目前所普遍採用之預氯－混凝－沉澱－過濾之傳統處理程序，因在原水中所含有機物尚未去除時，即實施超量加氯，致氯與有機物作用之問題更值得重視。

自公共給水安全觀點，水體中之有機物質除可生成消毒副產物之外，對於處理水水質尚有許多負面之影響：例如（1）自然水體中所含之腐植質會引起黃褐色之色度，破壞水質外觀。（2）某些具特定化學物質之有機物造成臭、味問題。（3）提供在淨水場及配水管路內微生物，做為營養基質，助長微生物之滋長<sup>(4)</sup>。（4）水體中某類有機物質，可加速淨水場設備及配水管路的腐蝕<sup>(4)</sup>。（5）有機物質之存在，會干擾高級淨水處理，例如離子交換或薄膜過濾程序。（6）水體中鐵、錳及其他重金屬，與腐植質或其他帶陰電性之有機質行水化錯合反應（complexation），形成有機金屬錯化合物<sup>(5)</sup>。增加水中重金屬之含量。（7）某些人為排放之有機物污染，對水體生態系具有破壞及抑制性，並且造成生物累積毒性作用，如殺蟲劑、除草劑、清潔劑等<sup>(6)</sup>。

---

\* 國立成功大學環境工程研究所博士研究生

† 國立成功大學環境工程研究所教授

在傳統淨水程序中，預氯之後，常接混凝、沉澱程序，而據文獻指出<sup>(7-9)</sup>無機混凝劑如鋁鹽或鐵鹽對水中有機物之去除，大多經由吸附及電價中和 (adsorption & charge neutralization) 或／及沉降 (precipitation)，其主要控制因素除操作之pH值外，與水中有機物之物化性質，如分子大小、極性等亦有關。Sinsabaugh<sup>(10)</sup>曾研究以硫酸鐵混凝去除水庫水中之溶解性有機碳 (DOC)，結果發現分子量大小係影響DOC去除率之主因，其次係有機物之帶電性及溶解度，大分子者較小分子者、離子化合物較中性者容易去除。由於預氯將可能改變水中有機物之分子量大小、極性或帶電性等性質，故對後續混凝沉澱程序對有機物之去除將有某之種程度之影響。

本研究乃就預氯、混凝沉澱之處理程序中，探討原水中所含溶解性有機物經預氯作用後之變動情形，及對後續混凝沉澱程序去除有機物之影響。所採用之方法是利用水中有機物之濃縮、分離技術，將原水中有機物依其親、疏水性及酸、鹼等特性分成六大類，以溶解性有機碳定量之。同時輔以三鹵甲烷生成潛能 (THMFP)、可吸附性鹵化有機物生成潛能 (adsorbable organic halogen formation potential, AOXFP)、A254吸光值及相對螢光強度等有機替代參數，以進一步瞭解有機物之含量、特性及其在此些處理程序中之轉換情形。

## 二、實驗程序設備與材料

### 2-1 採樣

本實驗的採樣地點是台灣省自來水公司所屬之鳳山淨水場，採集之水樣是未經處理之原水。採樣方式與所用之容器，為配合水質分析項目及在實驗室進行各處理試驗對水樣體積及保存之特殊需求，共利用三種不同材質及體積之採樣瓶，各分析項目所需水樣之採集方式是：

1. 實驗室預氯－混凝試驗所用之水樣：採樣之容器為20公升高密度PE蒸餾水桶 (Nikko, 日本)，採樣前先利用1N之HCl溶液及純水，將採樣瓶洗淨；水樣採集後，需以黑色塑膠袋密封，防止水中有機物受日光照射產生光化反應 (photoreaction)。水樣運至實驗室後，貯放於4°C之冰櫃中保存。
2. 基本水質與有機物各項參數之分析水樣：採樣容器為1公升棕色細口玻璃瓶，水樣採集後，再以攜帶之實驗室純水，採集空白水樣 (Sampling Blank)，一併運回實驗室。
3. 三鹵甲烷、三鹵甲烷生成潛能與可吸附性有機鹵化物、可吸附性有機鹵化物生成潛能分析水樣：先將THM、THMFP (40 ml容積) 及AOX、AOXFP (240 ml容積) 之玻璃採樣瓶 (Sup-elcol, 美國) 浸泡在鉻酸洗液中24小時，再置入400°C之高溫爐中，烘燒1小時。THM分析水樣取樣前，先稱取25 mg之Ascorbic acid (Merck, 德國) 置於採樣瓶內 (去氯還原劑)，並保持於乾燥器中。採樣時，將採樣瓶盛取約八分滿之水樣，並加入4滴6N之HCl溶液 (Merck, 德國)，隨後加滿水樣，使瓶內不留任何氣泡。THMFP試樣所需水樣與THM相

似，唯前者不需加入Ascorbic acid與6N之HCl溶液。AOX 分析水樣則以240 ml棕色瓶採樣瓶盛裝八分滿水樣後，加入250  $\mu$ l之0.25N亞硫酸鈉 (Sodium Sulfite,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , Merck, 德國) 及250  $\mu$ l 12N之濃硝酸 (Nitric acid,  $\text{HNO}_3$ , Merck, 德國)，目的是將水樣中之殘氯還原及將pH降至2以下，隨後加滿水樣，使瓶內不留氣泡。AOXFP 試驗水樣之採樣步驟及容器與AOX相似，唯不需加入亞硫酸鈉及濃硝酸。

## 2-2 預氯量對混凝去除有機物之影響試驗

首先取鳳山淨水廠之原水，進行折點加氯試驗，以瞭解不同加氯量下水中之餘氯量，並藉以畫出加氯折點曲線。有關餘氯之分析方法乃採用美國水及廢水標準檢驗方法十七版<sup>(11)</sup>所列之DPD Ferrous Titrimetric Method。根據折點曲線將未加氯之原水及經低於、等於及高於折點加氯量之氯作用 30 分鐘後之原水，先以亞硫酸鈉去除餘氯後，再以明礬 (Alum,  $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , Merck, 德國) 為混凝劑進行瓶杯試驗。其次取21公升的原水置於不銹鋼桶 (30 cm ID X 45 cm H) 內，加入60 mg/L 的明礬，隨即利用攪拌機 (Stirrer, GKH, 美國)，先快混 (120rpm, G值約950  $\text{sec}^{-1}$ ) 3分鐘，再慢混 (40rpm, G值約80  $\text{sec}^{-1}$ ) 30分鐘，靜置30分鐘後用0.45  $\mu$ m濾膜 (材質為 Cellulose Nitrate, Micro-Filtration System, 美國) 過濾後，取1升濾液分析NPDOC, THM, AOX, THMFP, AOXFP 等有機參數，其餘20公升進行各類有機物之濃縮分離。另各取原水21公升分別先施加低於、等於及高於折點之預氯量，接觸30分鐘後，以亞硫酸鈉去除餘氯後，再進行前述之混凝試驗。此外，對於原水預氯後、混凝前之水樣，亦比照上述之水樣體積與加氯量處理，並連同原水預氯—混凝水樣及原水直接混凝者進行各項有機參數分析及各類有機物之濃縮分離。

## 2-3 水中溶解性有機物之濃縮分離程序

本研究分離水體中溶解性有機物之基本原理，是根據Leenheer<sup>(12)</sup> Therman<sup>(13)</sup>之方法，針對各類有機化合物在水中所表現之物化性質 (酸、鹼性，親、疏水性) 及對各種樹脂之吸附、交換能力，將水中複雜之有機物質分離成：Hydrophobic acid、base、neutral及Hydrophilic acid、base、neutral 等六大類，其中 hydrophobic acid 再細分成 Humic acid及Fulvic acid。所選用之樹脂有XAD-8吸附樹脂 (Amberlite XAD Resin, Sigma, 美國)、AG-MP 50強酸性陽離子交換樹脂 (Bio-Rad Resin, Dowex, 美國) 與IRA-93弱鹼性陰離子交換樹脂 (Amberlite Resin, Sigma, 美國) 等。各種樹脂在使用前，需利用有機溶劑及酸、鹼液清洗，其詳細步驟見參考文獻<sup>(14)</sup>。整套分離設備是以玻璃層析管柱 (Pyrex材質, 3cm ID x 25cm H)、鐵弗龍 (Teflon) 導管及蠕動式定量馬達 (Peristaltic Pump, Cole-Parmer, 美國) 所組成。

有機物濃縮分離過程如下，首先取欲分析之水樣 20 公升，先經 0.45  $\mu$ m濾紙 (材質為

Cellulose Nitrate, Micro-Filtration System, 美國) 過濾, 以去除懸浮性固體物, 並將濾液以HCl或NaOH溶液調整pH至7~8之間, 然後利用定量馬達 (Peristaltic pump, Cole Parmer, 美國) 以10 ml/min的流速打入已填充XAD-8吸附樹脂之層析管中, 待所有20公升水樣通過此樹脂, 再使用200 ml的0.1N HCl將已吸附在XAD-8樹脂的有機物脫附, 此項由酸液所洗出之有機物, 稱疏水性鹼性有機物 (Hydrophobic base), 其濃縮倍數為100倍。至於在XAD-8層析管殘留內之酸液則用適量的純水沖洗出, 洗淨之樹脂則留供後續實驗之用。收集流經XAD-8樹脂之出流液, 用1N HCl將其pH值調整至2, 將此酸化後之水樣, 用定量馬達以10 ml/min的流量流經分別填充有XAD-8樹脂, AG-MP-50陽離子交換樹脂及IRA-93陰離子交換樹脂之三根串聯層析管, 經三支層析管之最終出流液其中所含之有機物, 是為親水性中性有機物 (Hydrophilic neutral)。至於吸附於三種樹脂之有機物種及其分離程序, 則分別敘述如下:

( I ) 疏水性酸性有機物 (Hydrophobic acid) 之分離:

首先將吸附於XAD-8樹脂之有機物, 利用200 ml的0.1 N NaOH沖提出, 則此鹼液所沖提出之黃棕色溶液, 是為疏水性酸性有機物, 亦即一般所稱之腐植物質 (Humic substance)。隨後將此腐植質溶液用2N HCl調整至pH=1, 再用0.45  $\mu$ m薄膜濾紙過濾, 殘留在濾紙上的固體物即為腐植酸 (Humic acid), 並將此固體物溶於200 ml的0.1N NaOH內。至於過濾液內所含之腐植物質, 則為黃酸 (Fulvic acid), 二者之濃縮倍數皆為100倍。

( II ) 疏水性中性有機物 (Hydrophobic neutral) 之分離:

將經上述分離腐植物質後之XAD-8樹脂, 自層析管內取出後, 於60°C下烘乾, 然後稱取適量樹脂移至 Soxhlet 萃取器, 利用甲醇將樹脂內的有機物質洗出, 再利用真空濃縮裝置及高純氮氣 (純度99.99%) 吹乾二種方式將甲醇趕出, 加200 ml純水溶解與過濾後, 此類有機物質, 稱為疏水性中性有機物 (Hydrophobic neutral)。

( III ) 親水性鹼性有機物 (Hydrophilic base) 之分離:

以200 ml 1N的氨水 (Ammonium Hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Merck, 德國) 打入裝填AG-MP-50陽離子交換樹脂之層析管, 控制其流量為5 ml/min, 此沖提出之有機物質, 是屬親水性鹼性有機物 (Hydrophilic base)。

( IV ) 親水性酸性有機物 (Hydrophilic acid) 之分離:

利用200 ml 3 N的 $\text{NH}_4\text{OH}$  (流量約為5 ml/min), 打入填充IRA-93陰離子交換樹脂的層析管內。沖提之出流液包含有親水性酸性有機物及無機性陰離子, 其中無機性陰離子需自溶液中除去, 以避免干擾後續之各種有機參數分析, 其去除方法為: 將出流液用1 N HCl調整至pH=1, 然後取10 ml以1~2 ml/min流量打入已填充有XAD-8樹脂之層析管, 隨後立即以15 ml 0.1 N HCl在相同流量下將無機性陰離子沖提出, 而殘留在樹脂內之親水性有機酸再用20 ml 0.1 N NaOH反沖提 (Black flush) 出, 重複此去除無機

陰離子方法數次，至得到足夠量之親水性酸性有機物為止。  
以上各項有機物之分離流程如圖 1 所示。

#### 2-4 各項有機替代參數 (Organic Surrogate Parameters) 及加氯副產物 (Chlorination by-Products) 分析

本研究相關之有機參數分析方法，主要是採用美國水及廢水標準檢驗方法 (第十七版) (11) 及文獻中記載之分析方法 (15)。A254 吸光值之測定是將水樣 (pH 調整至 7) 置於 1 公分光徑石英樣品槽中，以分光光度計 (Model U-1100, Hitachi, 日本) 在 254 nm 波長下分析。相對螢光強度分析是將螢光光度計 (Model RF-540, Shimadzu, 日本) 固定 320 nm 激發 (Excitation) 波長及 420 nm 發散 (Emission) 波長，將樣品 (pH 調整至 7) 置於 1 公分光徑石英樣品槽中進行偵測。非氣提溶解性有機碳 (NPDOC) 是利用總有機碳分析儀 (Total Organic Carbon Analyzer, Model TOC-5000, Shimadzu, 日本) 以高溫氧化-紅外線法 (Combustion-Infrared Method) 偵測之。三鹵甲烷 (THM) 及三鹵甲烷生成潛能 (THMFP) 分析是以氣相層析儀 (Gas Chromatograph, Model 3400, Varion, 美國) / 電解質比導電度偵測器 (Electrolytic Conductivity detector, Model 1000, Tracor, 美國) 裝置填充分離管柱 (packed-column)，並配合氣提吹捕法 (purge & trap, Model LCS-2000, Tekmer, USA) 偵測之，其中 THMFP 分析是先將水樣注入適量 NaOCl，使在 25°C 培養 7 日後，仍殘留有 2~5 mg/L 之自由餘氯。可吸附性鹵化有機物 (AOX) 及其生成潛能 (AOXFP) 之分析是採用吸附-熱解-電位滴定法 (Adsorption-Pyrolysis-Titrimetric Method)。先將水樣以活性碳吸附後，置入高溫熱解爐 (800°C) 中，將有機鹵化物熱解成鹵素離子 (例如 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>)，並以醋酸吸收，最後利用電位滴定法測定鹵素含量。所使用的儀器是有機鹵化物分析儀 (TOX Analyzer, Model TSX-10, Mitsubishi, 日本)。而 AOXFP 水樣之前處理及培養條件則與 THMFP 相同。

### 三、結果與討論

#### 3-1 基本水質分析

表一是鳳山淨水廠原水之水質分析結果，表中顯示 pH 值、鹼度、濁度之變化不大，而氨氮、有機物 (NPDOC 表示) 濃度在一年四季中並未隨季節作規律性之變動，不同於本所在過去兩年之測定結果 (16) (17)，亦即夏季較其他季節偏低之趨勢。此現象推測是鳳山水庫設置之曝氣設備於 82 年 7 月開始操作，水庫中產生明顯之硝化現象，致水庫之進流水 (東港溪河水與高屏溪伏流水) 與出流水之氨氮、NPDOC 值有頗大之差異，同時因操作初期，硝化作用較不穩定，致氨氮、NPDOC 值在各次採樣分析結果中，變化甚大，已無明顯之季節性關係存

在。再者，硬度及總溶解性固體物（TDS）有持續增高之趨勢，其中 TDS 在82年上半年測值在500~600 mg/L 左右，此結果推測是原水中無機鹽類逐漸增加所致，此現象由同時期於高雄之工業區所發生之自來水鹽化問題，水中比導電度達1000  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以上之情形，可得到印證。整體而言，目前水庫內曝氣設備對原水水質改善之功能，尚有待評估。以表一之數據而言，氮氮及有機物（NPDOC）之值仍然偏高，故預氯量仍甚高，氯與水中有機物之作用仍值得重視。

### 3-2 預氯量對混凝去除有機物之影響

#### 3-2-1 非氯提性溶解有機碳（NPDOC）分析結果

首先經由折點加氯之試驗結果（折點加氯量=24 mg/L），分別取20公升未加氯之原水及經低於（17 mg/L）、等於（24 mg/L）及高於折點加氯量（27 mg/L & 35 mg/L）之氯作用30分鐘後之原水，先加以亞硫酸鈉去除餘氯後，取樣測定NPDOC、THM、THMFP及AOX、AOXFP等有機參數。隨後再將該水樣在60 mg/L明礬加量下，經快混（120rpm， $G=980 \text{ sec}^{-1}$ ）3分鐘，慢混（40 rpm， $G=80 \text{ sec}^{-1}$ ）30分鐘後，靜置30分鐘，然後採樣分析處理水中殘餘之NPDOC、THM、THMFP及AOX、AOXFP。由圖2可明顯看出原水直接混凝者，NPDOC約去除25%，而原水經預氯再混凝者，皆不及10%，並隨加氯量之增加而遞減。推測可能是原水因預氯之施加，對水中有機物之物化性質，已有某種程度的改變，致使後續混凝不易將其去除。文獻中<sup>(10)</sup>曾針對以硫酸鐵混凝去除水庫水中之溶解性有機碳（DOC），發現分子量大小係影響DOC去除之最主要因素，另亦有文獻<sup>(10)</sup>報導，傳統淨水處理程序，不易去除親水性有機物，甚至有將疏水性有機物轉變成親水性者。由本研究之初步結果看來，預氯應是造成此現象最主要原因。此觀點可以由後續有機物分離及分類實驗之結果加以佐證。

#### 3-2-1 預氯量對各種氯化有機參數消長之分析結果

有關加氯量對THM、AOX及THMFP、AOXFP等參數之影響如圖3、4所示，圖中顯示THM及AOX均隨預氯量之增加而增加，THM均低於50  $\mu\text{g}/\text{L}$ ，但AOX較THM高出數倍，而混凝僅可去除少部份之THM及AOX。THMFP及AOXFP隨預氯量之變化甚少，且混凝對AOXFP、THMFP物質之去除偏低，尤其是AOXFP。此結果顯示，原水在預氯後僅測得少量THM或AOX，主要是因THM、AOX之前驅物與氯作用時間僅30分鐘，亦即尚有大部份前驅物未反應成THM或AOX，因此以傳統淨水程序，預氯後接著混凝、沉澱及過濾等後續處理單元，若未能將前驅物除去，則THM及AOX之生成量勢必將隨著氯作用時間之延長而增加，致清水中含高量之氯化有機物。再者就THM/AOX之比值隨著加氯量之增加而增加之趨勢看來（如圖5所示），THM受加氯量提高而持續遞增之生成強度較AOX高，尤其是加氯量超過折點時更加明顯。Johnson<sup>(19)</sup>，Morris<sup>(20)</sup>指

出氯與自然水中有機物之作用，可經由氧化或取代反應，氧化反應可使有機分子斷鍵裂解，而取代反應則僅止於與有機分子連接之官能基行鍵結或置換作用，故常生成大分子之有機鹵化物(AOX)。就反應途徑而言，AOX可視為有機物受氯取代或氧化生成HAA (Haloacetic acid) 或THM之中間產物。THMFP/AOXFP比值隨預氯量之升高而遞增之趨勢亦可見AOX 前驅物之轉變量較THM前驅物為大。

### 3-3 原水中各類有機物在預氯-混凝程序中之變動

#### 3-3-1 各類有機物之NPDOC值分析結果

表二是原水及分別經17、24、27及35 mg/L 等預氯量處理後，各類有機物之分佈情形。首先可見原水中以 Hydrophilic neutral 類之小分子有機物居多，約佔40%。大分子Humic acid及Fulvic acid兩者合計約佔20%，而同屬大分子之Hydrophobic neutral亦約佔20%，base類之有機物，無論是疏水性或親水性所佔比例均甚低 (<10%)。據文獻<sup>(21)</sup>指出Hydrophilic neutral類有機物主要是脂肪類醯胺 (aliphatic amides)、醇、醛、酮類及碳水化合物等偏極性之小分子有機物，自然水源中僅約佔20%，而Humic acid、Fulvic acid則主要是芳香族苯環鍵結之聚合物，亦是自然水體中主要之有機成份，約佔50%<sup>(13)</sup>。反觀本研究分析之鳳山原水中有機物之分佈比例 (小分子有機物偏高)，研判可能已遭受某種程度之人為污染。

再者，由水中各類有機物親、疏水性之變動情形 (圖 6 所示)，可見隨加氯量之增加，各類Hydrophobic有機物遞減，而Hydrophilic則有遞增之情形，且以達折點(24 mg/L) 後之加氯量最為明顯，以同屬Hydrophobic acid之Humic acid及Fulvic acid 為例，兩類有機物在折點前之加氯量(17 mg/L)下，變化甚小，但在折點後則有明顯減少。至於親水性類之變動，Hydrophilic acid略有增加，Hydrophilic base 則減少，而佔最大比例之Hydrophilic neutral類有機物，則隨加氯量之升高而增加，且亦以折點後之加氯量最為明顯。

綜觀此現象，推測屬疏水性大分子有機物受氯或氯胺氧化有轉變成親水性小分子之趨勢，而以氯之作用較強。再者，經預氯後之原水進行明礬混凝所得處理水中各類溶解性有機物之分佈情形，如表三所示。可見預氯混凝後之水中溶解性有機物仍以親水性有機物為主。由圖 7 進一步比較原水經預氯及原水預氯再混凝出流水中，各類親、疏水性有機物之消長情形，顯示原水預氯後之親水性有機物被混凝去除者有限，疏水性則有部份被去除。另外比較原水有無預氯對混凝去除有機物之影響，可見混凝對親水性有機物去除效率不高，尤其是經預氯再混凝者非但未去除反有增高之趨勢。主要原因在於因氧化作用使水中原可較易混凝去除之大分子或疏水性有機物轉變成難去除之親水性小分子，致使混凝出流水中幾乎是以此類有機物為主，尤其是Hydrophilic neutral類有機物可達50%以上。

### 3-3-2 各類有機物之A254及相對螢光強度之變動

圖8、圖9是原水及各試程處理水中各類有機物之A254及相對螢光強度變動情形，可見原水經預氯後各類有機物之A254及相對螢光強度值大致減低，且加氯量愈高愈顯著，其中屬疏水性之Fulvic acid最為明顯。可能原因是：水體中有機化合物對紫外光或可見光之吸收，主要發生在芳香核結構和不飽和官能基上，特別是含有單鍵與雙鍵交錯之共軛(Conjugated)分子結構者。而苯環上之共軛雙鍵結構及側接之官能基亦是螢光發生的重要位置<sup>(22)</sup>。當具強氧化力之氯與有機物進行氧化、取代作用時，將破壞芳香核結構體及不飽和官能基(如苯環上連接之氫被氯取代)，造成吸光值或相對螢光強度降低。基於此，可進一步推測水中各類有機物在預氯過程中確有發生某種物化性質之變動。

### 3-3-3 各類有機物之THMFP及AOXFP之變動

圖10是各類親/疏水性有機物在不同試程處理水中之THMFP值。首先可見 Hydrophilic acid 不含THMFP物質，而原水預氯或原水預氯再混凝皆會使 Humic acid、Fulvic acid 及 Hydrophobic base等疏水性有機物所含 THMFP值降低，同時使Hydrophilic neutral 類所含THMFP值升高，預氯量愈高，趨勢愈明顯，此結果與前述NPDOC值之變動有相同之趨勢(圖6)，主要是因大分子有機物受氯氧化轉生成之親水性小分子亦屬THM之前驅物。至於各類有機物AOXFP值之變動，如圖11所示，可見疏水性有機物之AOXFP大致隨預氯量之增加而遞減，而親水性有機物在各預氯量之試程中，則互有消長，並無THMFP值之遞增情形，截至目前所得之實驗數據，仍無良好之解釋。整體而言，原水中各類有機物之THM或AOX前驅物，以單位有機碳之生成潛能比較，以大分子之Humic acid、Fulvic acid較高，而屬小分子之Hydrophilic neutral雖不如前兩者，但由於此類有機物在原水中含量豐富，就THM、AOX生成總量而言，仍與大分子有機物相近。因此未來鳳山淨水廠欲減少預氯或後加氯所生成之鹵化有機物，在有機前質的控制方面，應著重於極性小分子有機物之去除。

## 四、結論與建議

經由本研究所得結果，可歸納出下列幾點結論。

- 一、原水經預氯處理，將降低後續混凝沉澱對有機物之去除效率，且在折點後之加氯量尤為明顯。
- 二、鳳山淨水廠原水所分離出之七類有機物，以親水性有機物佔較高比例，其中又以Hydrophilic neutral類所佔比例最大。而原水預氯處理將使疏水性有機物減少，親水性有機物增加，且兩者之消長隨預氯量增加而愈趨明顯。

- 三、比較不同預氯量對七類有機物在混凝沉澱試程之去除情形，Fulvic acid、Hydrophobic base、Hydrophobic neutral及Hydrophilic base等四類大致隨預氯量之增加而升高，大分子之Humic acid則遞減。而Hydrophilic acid及Hydrophilic neutral非但未被去除，且濃度反有增加之趨勢。
- 四、原水預氯所產生之THM、AOX隨加氯量增加而遞增。THM/AOX比值則遞增，顯示THM隨加氯量增加而遞增之趨勢較AOX強。
- 五、由各處理試程出流水中分離之七類有機物，其A254、相對螢光強度皆隨各試程中之預氯量增加而衰減，可察覺氯已與水中之有機物起反應，是否以某種氯化有機物之型態存在，值得進一步加以研究。

## 五、致 謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會之經費支援（計畫編號：NSC 82-0410-E-006-121），始能完成，敬致謝忱。研究期間，水樣之採集承台灣省自來水股份有限公司所屬鳳山淨水場人員鼎力協助，亦在此致最大之謝意。

## 六、參考文獻

1. Rook, J.J., "Haloforms in Drinking Water," Jour. AWWA, Vol.68, No.33, pp.168-175 (1976).
2. Pontius, F.W., "Complying with the New Drinking Water Quality Regulation." Jour. AWWA, Vol.82, No.2, pp.32-35 (1990).
3. AWWA, Water Quality and Treatment, 4th ed., McGraw-Hill, Inc., New York, pp.135-145 (1990).
4. O'Connor, J., et al., "Deterioration of Water Quality in Distribution System," J. AWWA, Vol.67, No.3, pp.113-121 (1975).
5. Jobin, R. and Ghosh, M.M., "Effect of Buffer Intensity and Organic Matter on the Oxygenation of Ferrous Iron," J. AWWA, Vol.64, No.7, pp.590-601 (1972).
6. James. M. Montgomery Consulting Engineers, Inc, "Organic," in Water Treatment Principles and Design, pp.352-373 (1985).
7. Tambo, N., Kamei, T., "Treatability Evaluation of General Organic Mater Matrix Conception and its Application for a Regional Water and Waste Water Sysmtem," Water Research, Vol.12, pp.931-950 (1978).

8. De Hek, H. et al., "Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminum(III) Solutions. The Role of the Sulfate Ion, Jour. Colloid & Interface Sci., Vol.64, No.1, pp.72-79 (1978).
9. Randtke, S.J., "Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations," Jour. AWWA, Vol.80, No.3, pp.40-56 (1988).
10. Sinsabaugh III, R.L., et al., "Removal of Dissolved Organic Carbon by Coagulation with Iron Sulfate," Jour. AWWA, Vol.78, No.5, pp.74-82 (1986).
11. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed., (1989).
12. Leenheer, J.A., "Comprehensive Approach to Preparative Isolation and fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters," Enviro. Sci. & Technol, Vol.15, No.5, pp.578-587 (1981).
13. Thurman, E.M., Organic Geochemistry of Nature Water, Martinus Nijhoff/Dr.W. Junk Publishers, Dordrecht, the Netherlands, pp.15-17 (1985).
14. 葉宣顯等，「台灣南部地區受嚴重污染自來水原水處理程序改進之研究」環保署委託研究計畫 (EPA-82-E3-J1-09-03) 報告，民國八十二年六月。
15. Edzwald, J.K., Becker, W.G., & Wattier, K. "Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors J. AWWA, Vol.77, No.4, pp.122-131 (1985).
16. 葉宣顯等，「台灣南部地區受嚴重污染自來水來源有機物偵測與現有處理效率之研究」環保署委託研究計畫 (EPA-80-E3-J1-09-15) 報告，民國八十年六月。
17. 葉宣顯等，「粉狀活性碳對台灣南部地區受嚴重污染自來水原水中有機物去除之研究」環保署委託研究計畫 (EPA-81-E3-J1-09-15) 報告，民國八十一年六月。
18. AWWARF & KIWA, "Isolation of Organic Compounds From Water: Meaning and Limitation," The Search For a Surrogate, pp.212-216 (1988).
19. Johnson, J.D. & Jensen, J.N., "The THM and TOX Formation: Routes, Rates, and Precursors," Jour. AWWA, Vol.78, No.4, pp.156-162 (1986).
20. Morris J.C., et al. "Precursors and Mechanisms of Haloform Formation in the Chlorination of Water Supplies," in Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects. Vol.3, R.L. Jolley et al., Eds, Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publisher, Inc., pp.29-48 (1981).
21. Leenheer, J., "Concentration, Partitioning, and Isolation Techniques, in " Water Analysis: Organic Species, Vol. III, A.M. Roger & H.K. Lawrence, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London, pp.84-166 (1984).
22. Skoog, D.A., & West, D.M., "Principles of Instrumental Analysis, 3rd ed., Sounders Colledge, Philadelphia, PA., pp.279-294 (1985).

表一、鳳山淨水場原水水質及藥劑加量

水質參數	日期										
	81/7/22	81/8/26	81/9/30	81/11/24	82/1/7	82/2/2	82/3/15	82/4/1	82/4/22	82/6/2	
pH	7.8	7.6	7.8	7.7	7.4	7.6	7.7	7.7	7.6	7.5	
Alkalinity(mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	178	211	130	187	199	205	210	201	210	226	
Turbidity(NTU)	3.8	-	2.6	7.7	5.3	4.5	4.5	5.6	5.0	5.2	
Hardness(mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	241	246	202	290	298	296	308	295	316	301	
TDS (mg/L)	298	310	298	553	373	542	514	493	567	603	
NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	1.1	2.8	0.1	0.7	1.7	2.4	1.8	0.4	0.5	0.97	
Organic-N (mg/L)	0.9	1.4	0.3	0.6	0.6	0.9	1.8	0.9	-	-	
NEDOC (mg/L)	2.50	3.01	2.40	2.21	2.30	3.37	3.17	3.47	4.07	2.38	
Cl <sub>2</sub> Dosage (mg/L)*	19	37	10	14	26	23	29	38	35	24.5	
Alum Dosage (mg/L)**	-	35	35	35	35	30	35	40	40	40	

\* : 鳳山水廠所提供資料

表二、原水經不同預氯量處理之出流水中各類有機物之NPDOC值所佔比例

試程	有機物種類	NPDOC值(mg/L)	所佔百分率(%)
原水 NPDOC=3.01 mg/L	Humic acid	0.12	4.0
	Fulvic acid	0.46	15.3
	Hydrophobic base	0.07	2.3
	Hydrophobic neutral	0.56	18.6
	Hydrophilic acid	0.18	6.0
	Hydrophilic base	0.21	7.0
	Hydrophilic neutral	1.28	42.5
	Total	2.88	95.7
原水→預氯17 mg/L 之出流水 NPDOC=2.93 mg/L	Humic acid	0.12	4.1
	Fulvic acid	0.41	14.0
	Hydrophobic base	0.03	1.0
	Hydrophobic neutral	0.54	18.4
	Hydrophilic acid	0.24	8.2
	Hydrophilic base	0.11	3.8
	Hydrophilic neutral	1.31	44.7
	Total	2.76	94.2
原水→預氯24 mg/L 之出流水 NPDOC=2.97 mg/L	Humic acid	0.10	3.4
	Fulvic acid	0.33	11.1
	Hydrophobic base	0.02	0.7
	Hydrophobic neutral	0.42	14.1
	Hydrophilic acid	0.25	8.4
	Hydrophilic base	0.08	2.7
	Hydrophilic neutral	1.77	59.6
	Total	2.98	100.3
原水→預氯27 mg/L 之出流水 NPDOC=2.95 mg/L	Humic acid	0.09	3.1
	Fulvic acid	0.28	9.5
	Hydrophobic base	0.03	1.0
	Hydrophobic neutral	0.54	18.3
	Hydrophilic acid	0.32	10.8
	Hydrophilic base	0.07	2.4
	Hydrophilic neutral	1.86	63.1
	Total	2.19	108.0
原水→預氯35 mg/L 之出流水 NPDOC=2.98 mg/L	Humic acid	0.08	2.7
	Fulvic acid	0.29	9.7
	Hydrophobic base	0.04	1.3
	Hydrophobic neutral	0.32	10.7
	Hydrophilic acid	0.32	10.7
	Hydrophilic base	0.04	1.3
	Hydrophilic neutral	2.19	73.5
	Total	3.28	110.1

表三、原水經直接混凝及預氯－混凝之出流水中各類有機物之NPDOC值及所佔比例

試程	有機物種類	NPDOC值(mg/L)	所佔百分率(%)
原水→混凝沉澱 出流水 NPDOC=2.24 mg/L	Humic acid	0.06	2.7
	Fulvic acid	0.30	13.4
	Hydrophobic base	0.05	2.2
	Hydrophobic neutral	0.48	21.4
	Hydrophilic acid	0.19	8.5
	Hydrophilic base	0.18	8.0
	Hydrophilic neutral	1.25	55.8
	Total	2.51	112.1
原水→預氯17 mg/L →混凝沉澱出流水 NPDOC=2.81 mg/L	Humic acid	0.05	1.8
	Fulvic acid	0.31	11.0
	Hydrophobic base	0.02	0.7
	Hydrophobic neutral	0.52	18.5
	Hydrophilic acid	0.21	7.5
	Hydrophilic base	0.06	2.1
	Hydrophilic neutral	1.34	47.7
	Total	2.51	89.3
原水→預氯24 mg/L →混凝沉澱出流水 NPDOC=2.58 mg/L	Humic acid	0.08	3.1
	Fulvic acid	0.25	9.7
	Hydrophobic base	0.02	0.8
	Hydrophobic neutral	0.34	13.2
	Hydrophilic acid	0.17	6.6
	Hydrophilic base	0.07	2.7
	Hydrophilic neutral	1.61	62.4
	Total	2.54	98.4
原水→預氯27 mg/L →混凝沉澱出流水 NPDOC=2.73 mg/L	Humic acid	0.07	2.6
	Fulvic acid	0.26	9.5
	Hydrophobic base	0.01	0.4
	Hydrophobic neutral	0.28	10.3
	Hydrophilic acid	0.27	10.0
	Hydrophilic base	0.07	2.6
	Hydrophilic neutral	1.68	61.5
	Total	2.64	96.7
原水→預氯35 mg/L →混凝沉澱出流水 NPDOC=2.86 mg/L	Humic acid	0.08	2.8
	Fulvic acid	0.27	9.4
	Hydrophobic base	0.02	0.7
	Hydrophobic neutral	0.22	7.7
	Hydrophilic acid	0.20	7.0
	Hydrophilic base	0.04	1.4
	Hydrophilic neutral	2.05	71.7
	Total	2.88	100.7

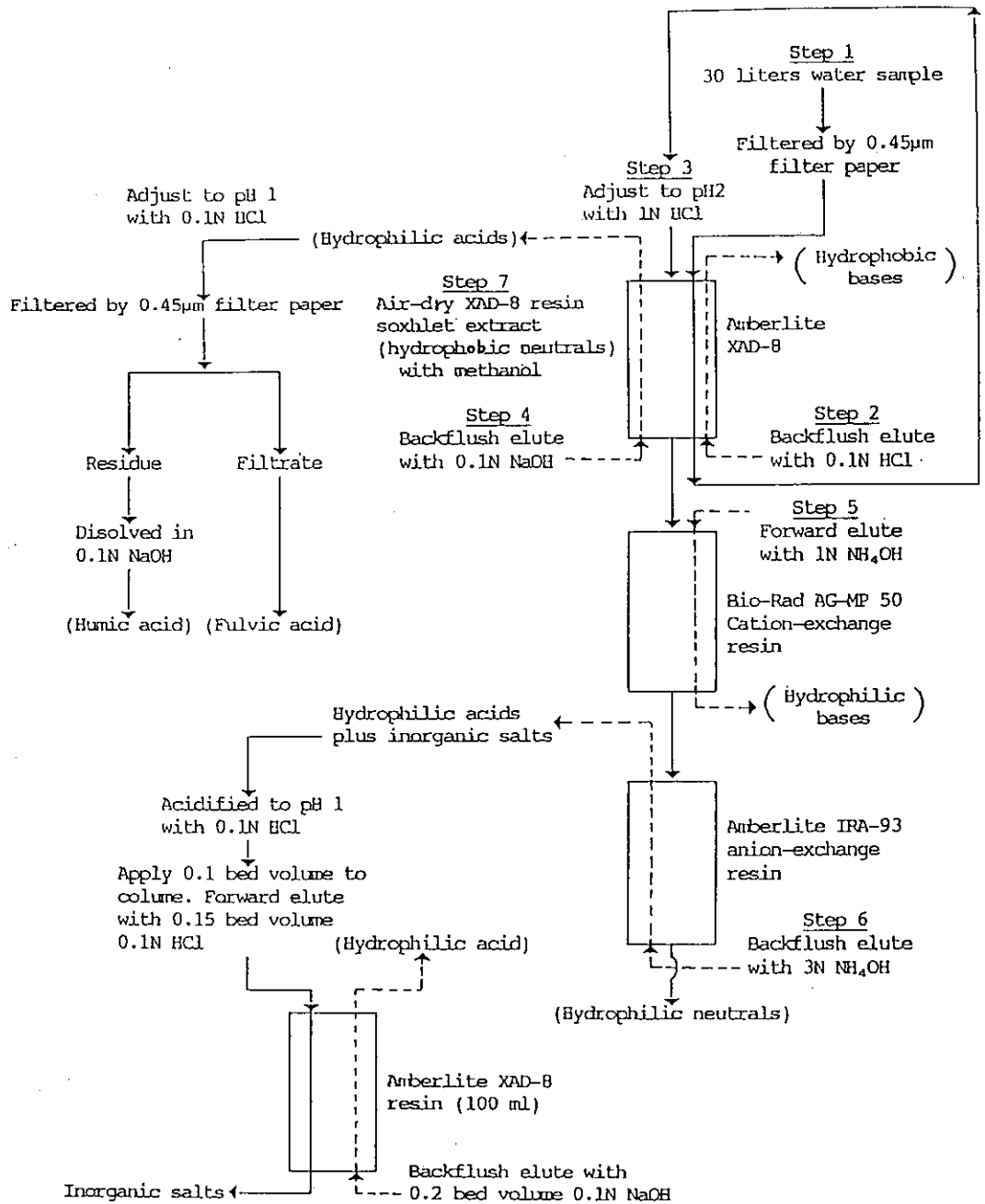


圖 1、水中有機物濃縮分離法

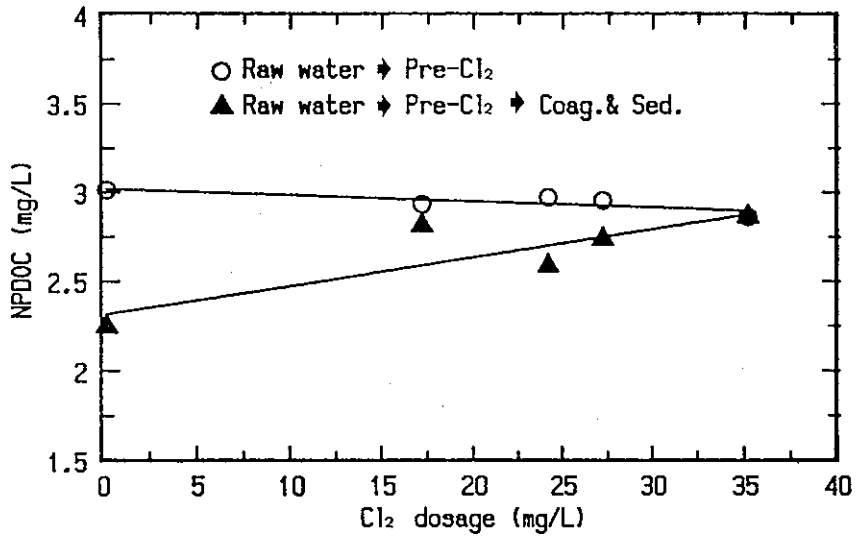


圖 2、原水有機物 (NPDOC) 在預氯－混凝沉澱程序中之變動情形

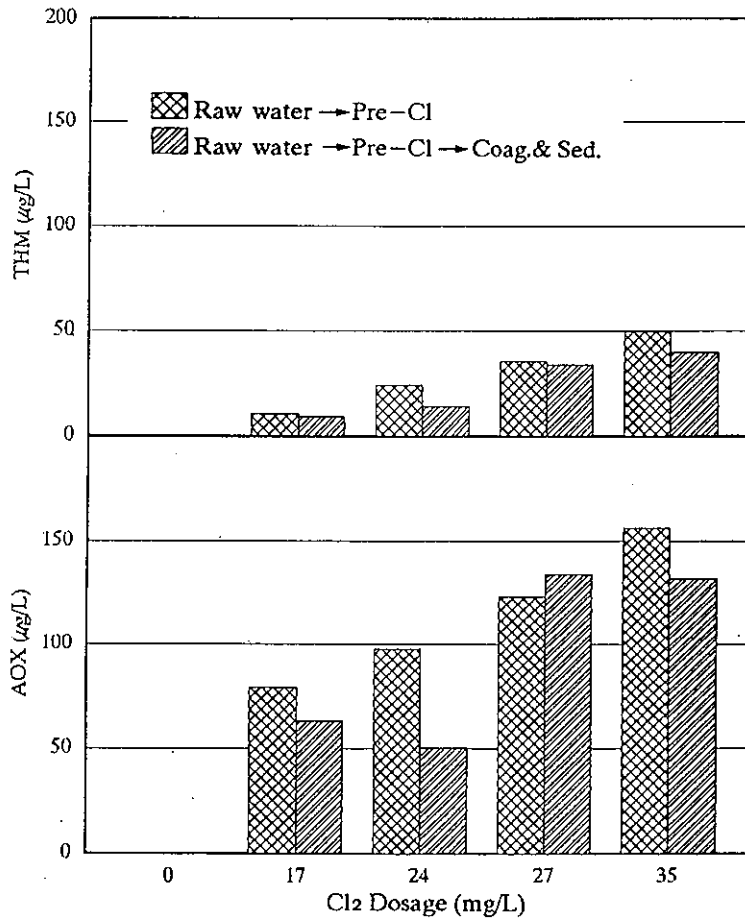


圖 3、原水及經不同預氯量處理試程所生成之 THM 及 AOX

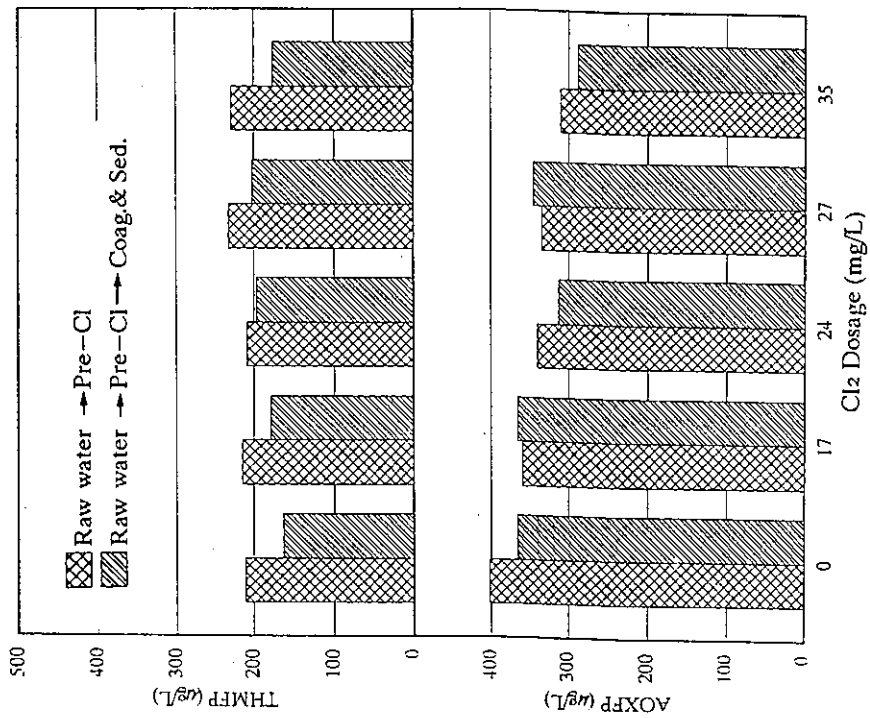


圖 4、原水及經不同預氯量處理試程所生成之 THMFP 及 AOXFP

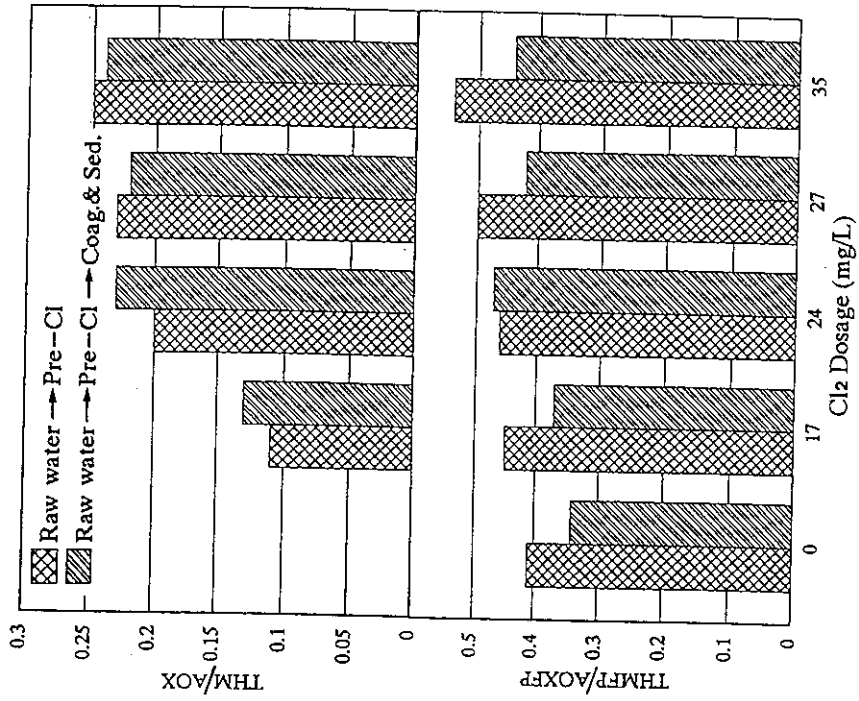


圖 5、預氯量對處理水 THM/AOX、THMFP/AOXFP 比值之影響

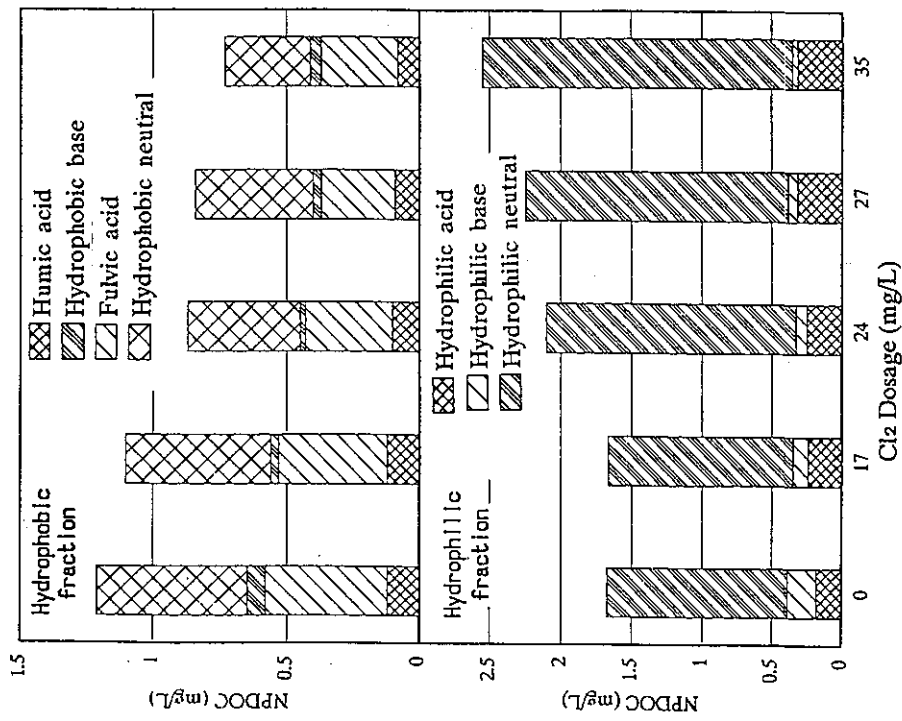


圖 6、Hydrophobic/Hydrophilic 類有機物在不同預氯量之處理程序中之消長

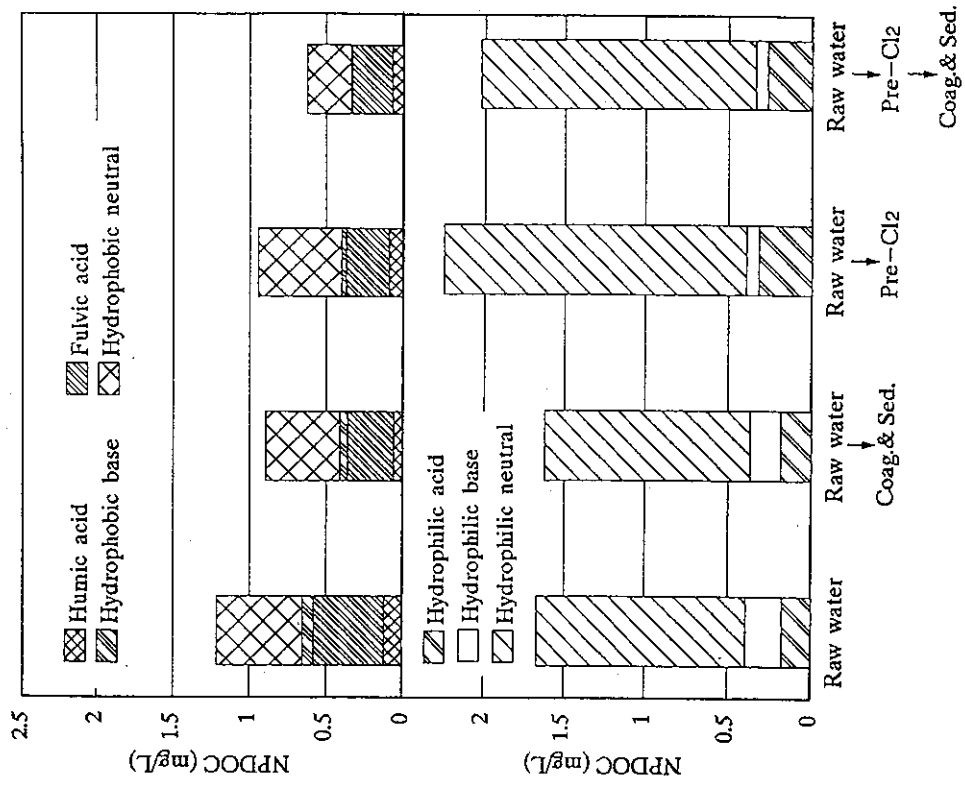


圖 7、各類親/疏性有機物在各種處理程序中之消長情形

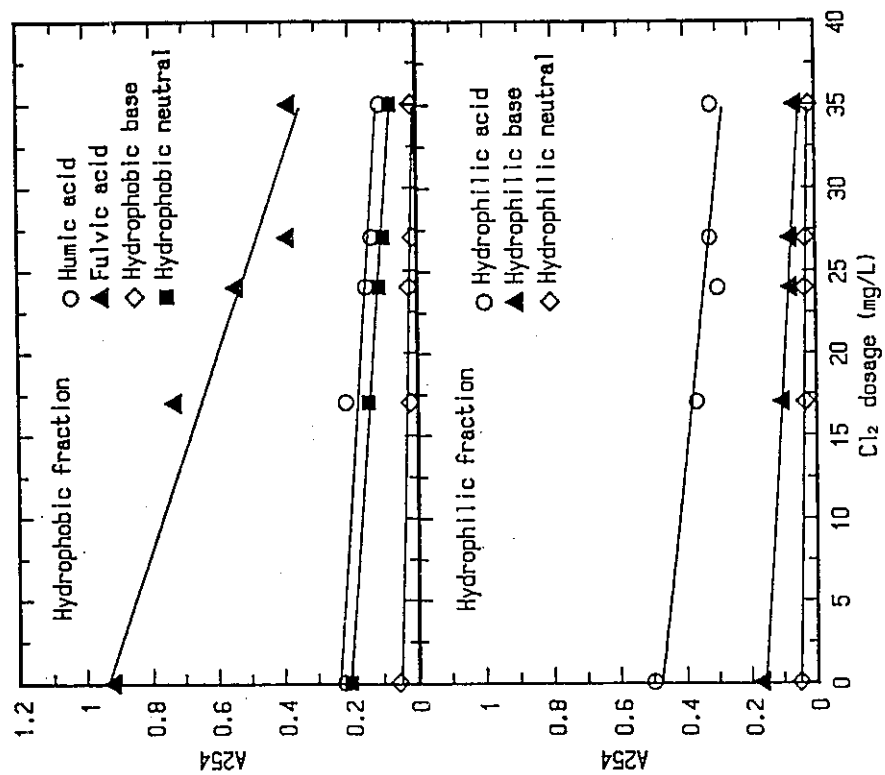


圖 8、加氯量對原水中各類親/疏水性有機物之 A254 值變動情形

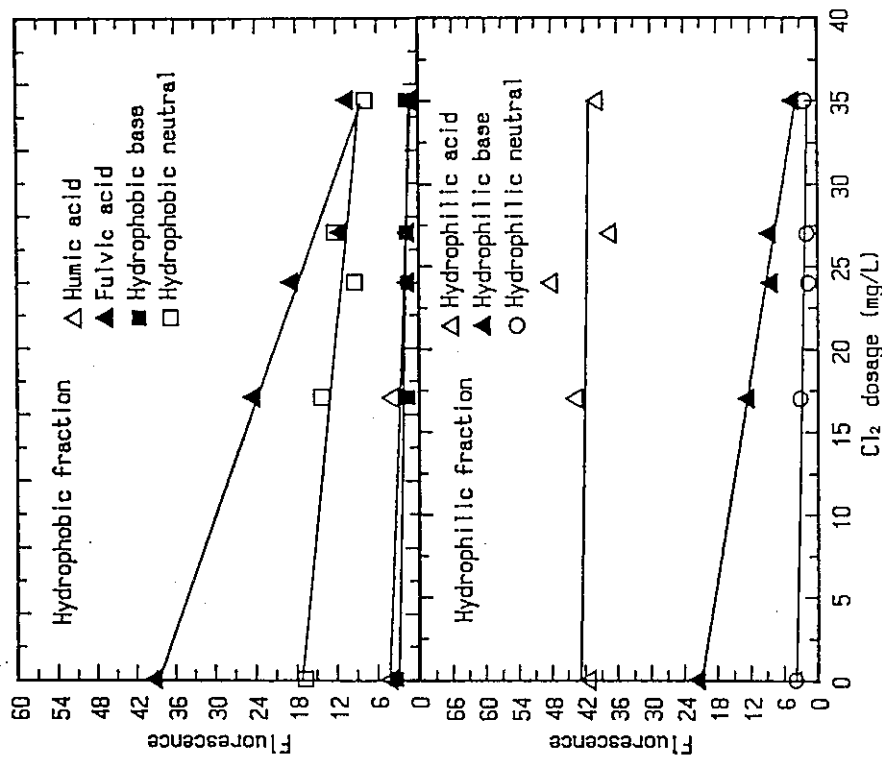


圖 9、加氯量對原水中各類親/疏水性有機物之相對螢光強度變動情形

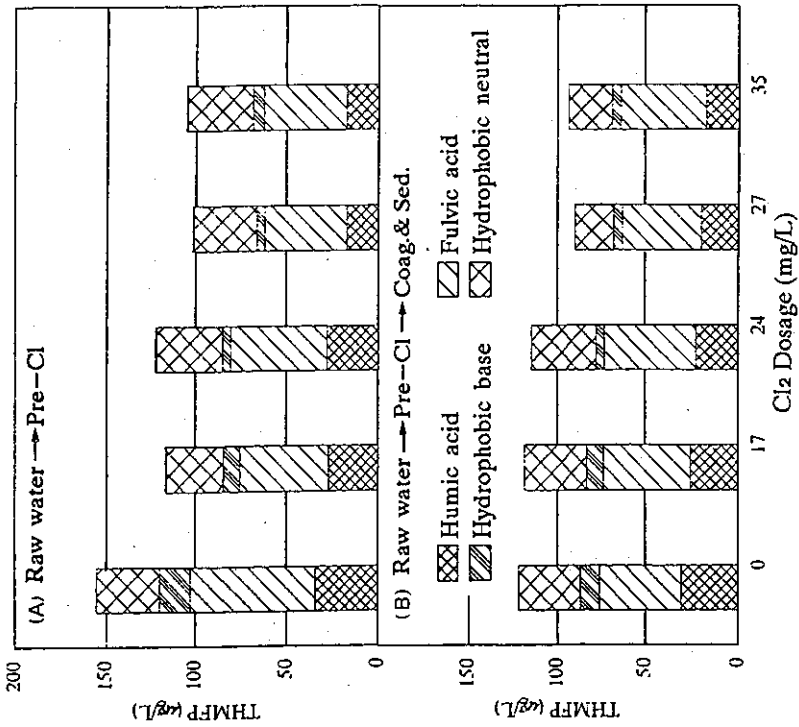


圖 10-a、不同預氯量之處理試程對各類疏水性有機物之 THMPF 變動情形

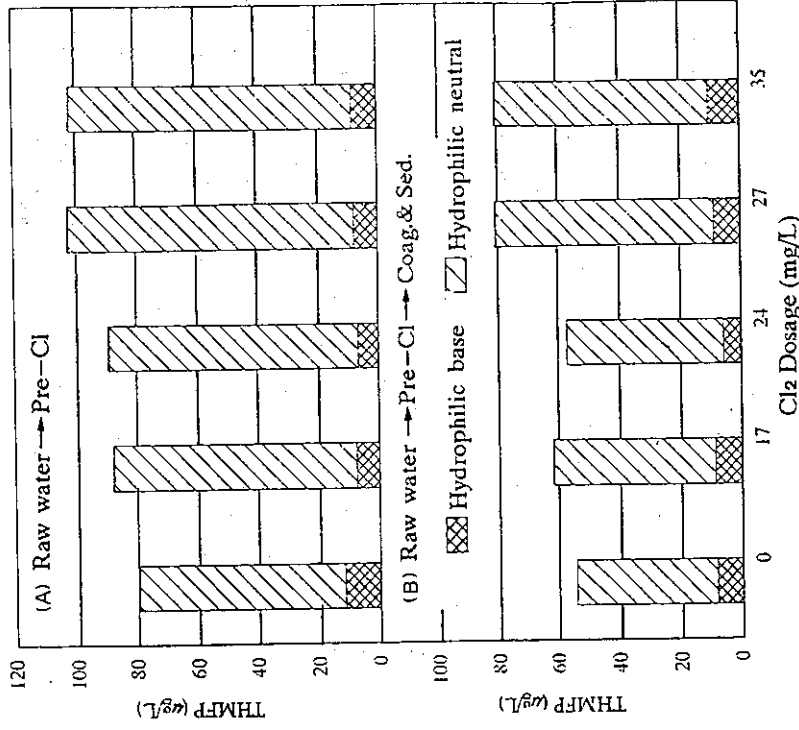


圖 10-b、不同預氯量之處理試程對各類親水性有機物之 THMPF 變動情形

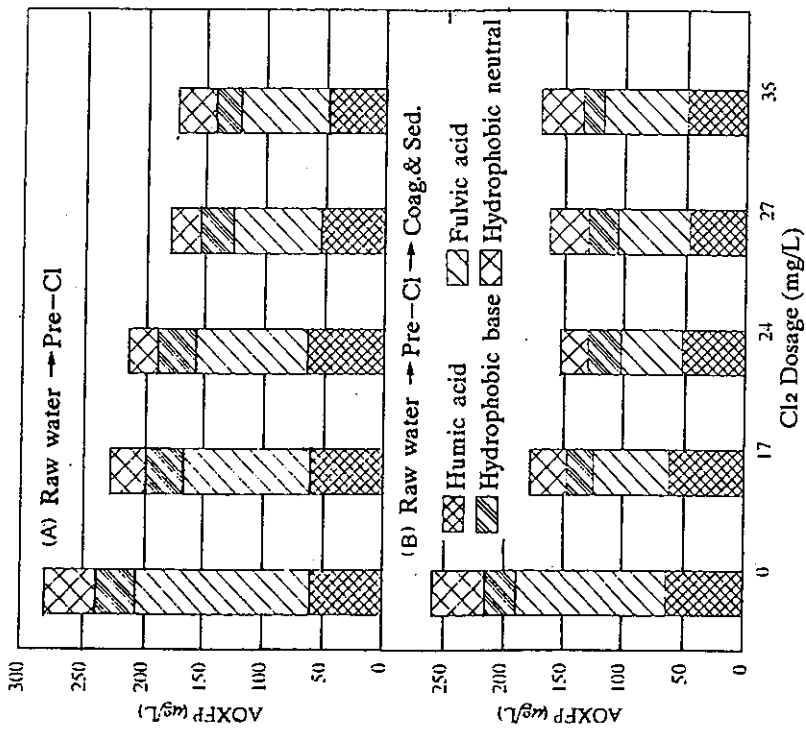


圖 11-a、不同預氯量之處理試程對各類疏水性有機物之 AOXFP 變動情形

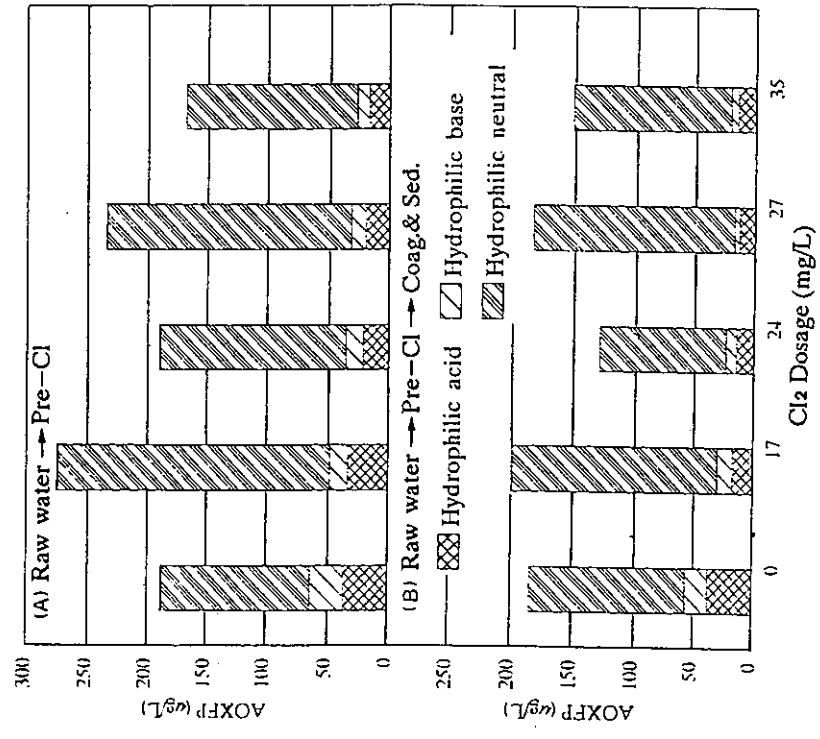


圖 11-b、不同預氯量之處理試程對各類親水性有機物之 AOXFP 變動情形