

淨水場中消毒副產物其生成潛能之調查與分析

Survey of the DBPs and Formation Potential on Six Traditional Drinking Water Treatment Plants

張怡怡¹ 梁仲暉² 蔣本基³

摘要

本研究針對國內六座傳統處理程序之淨水場，進行例行性採樣分析。在例行採樣分析方面，國內清水中之三鹵甲烷（THM）均未超過法規標準（台北市標準：100 $\mu\text{g/L}$ 或台灣省標準：150 $\mu\text{g/L}$ ）；在含鹵乙酸（HAA）方面，雖目前國內尚未對HAA訂出標準，但在六座淨水場中有二座淨水場之HAA超過美國環保署（USEPA）所訂之第一階段標準（THAA之MCL為60 $\mu\text{g/L}$ ）。在消毒副產物之種類上，各淨水場均以THM及HAA為主要之消毒副產物，且HAA之濃度與比例在例次採樣分析中均較THM為高。

在消毒副產物生成潛能方面，THM之生成潛能（THMFP）分析結果高於HAA生成潛能（HAAFP）；另外，比較例行採樣試驗與生成潛能試驗可發現：HAAFP（或THMFP）與HAAs（或THMs）濃度間有良好相關性，其中又以HAAs與HAAFP之間的相關性較為顯著（ $r^2 = 0.78\sim 0.95$ ）。

1 台北醫學院分析化學科教授

2 台灣大學環境工程研究所碩士班研究生

3 台灣大學環境工程研究所教授

一、前言

國內目前自來水幾乎都採用預前加氯，使得自來水中消毒副產物生成潛能增加，相對亦提高三鹵甲烷 (THMs) 之生成量。

在消毒副產物管制標準方面，美國訂定總三鹵甲烷 (TTHMs) 的最大許可容量 (Maximum Contaminant Level, MCL) 為 0.1mg/L，並在 1992 年 11 月制定消毒劑—消毒副產物法 (D-DBP Rule)。D-DBP 法將分兩階段施行：第一階段的法令將總三鹵甲烷之 MCL 值訂為 80 μ g/L，五種含鹵有機乙酸 (MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、DBAA) 的 MCL 值訂為 60 μ g/L；第二階段的 D-DBP 法則將總三鹵甲烷及五種含鹵有機乙酸的 MCL 值分別訂為 40 μ g/L 及 30 μ g/L。

THMs 通常是消毒副產物中最主要的一類副產物，其毒理特性也廣為學者所研究。氯仿已經動物試驗具有致癌性 (Orem and Ohanian, 1989)，二溴一氯甲烷也被發現會刺激老鼠肝臟腫瘤生長之機會。另一類重要的消毒副產物 HAAs，目前已知 TCAA 和 DCAA 會使體重減輕、代謝不正常，在某些研究中也曾被發現其具有致突變性或致癌性。本研究將針對全省北、中、南六個傳統程序 (原水→前加氯→混凝→沉澱→快濾→後加氯) 淨水場之各處理單元做例行採樣，分析其中各類消毒副產物之種類及濃度，並與相關法令比較，探討國內引用水之安全性，以期建立國內飲用水副產物背景資料庫，作為日後訂定水質標準之參考。另外，本研究亦分析各類副產物之生成潛能，以瞭解國內水質狀況及傳統處理程序對消毒副產物之去除能力。

二、研究與分析方法

1.DBPFP 分析採樣

採樣方法與 THMs 或 HAAs 相同 (USEPA method 501.2、552)，但須注意採樣瓶中不加保存劑。將水樣置於冷藏箱攜回實驗室後，即分裝至 300ml 玻璃瓶並進行加氯步驟。加氯量乃根據 19 版標準方法之建議，先測出其 4 小時之需氯量，再依其建議之公式計算出適當之加氯量，大約 5mg/L as Cl₂，為便於比較，本研究均統一加氯量為 5 mg/L as Cl₂，加氯反應時間為 7 天，於 25 °C 恆溫箱中進行。反應時間到達後，即以抗壞血酸或硫代硫酸鈉去氯，測定 DBPs。

2.THMs、VOCs、HANs、HKs 及 CP 之分析

本研究根據 USEPA501.2 改良法以正戊烷萃取水樣中之消毒副產物後，取有機層以 GC / ECD 分析。此方法可分析之消毒副產物包括三鹵甲烷類 (THMs) 揮發性有機物 (VOCs，為 1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳及三氯乙烯三種)、鹵乙晴 (HANs)、鹵丙酮 (HKs) 及 Chloropicrin。

3. 含鹵乙酸類 (Halogenated Acetic Acids, HAAs) 之分析

本研就採用 19 版標準方法來分析 HAAs。先將水樣經酸化至 pH ≤ 0.5 後，以 MTBE (Methyl-tert-butylether) 萃取，再以自行製備的重氮甲烷 (Diazomethane, CH₂N₂) 予以酯化，並以 GC/ECD 分析之。此方法除了可分析 4 種 HAAs (Monobromoacetic acid, MBAA;

Dichloroacetic acid, DCAA; Dibromoacetic acid, DBAA; Trichloroacetic acid, TCAA) 之外，尚可分析 2,4,6-Trichlorophenol。表 1 為各物種之方法偵測極限。

表 1. THMs, HAAs, VOCs, HANs, HKs 及 CP 等各類消毒副產物之方法偵測極限(MDL)

Group	Compound	MDL($\mu\text{g/L}$)
THM	chloroform	0.51
	bromodichlorometha	0.27
	chlorodibromometha	0.23
	bromoform	1.03
VOC	1,1,1-trichloroethane	0.70
	trichloroethene	0.58
HAN	dichloroacetonitrile	0.31
	trichloroacetonitrile	0.74
	monobromoacetonitri	0.56
HK	dichloropropanone	0.39
	trichloopropanone	0.34
CP	chloropicrin	0.37
HAA	dichloroacetic acid	0.31
	trichloroacetic acid	0.62
	monobromoacetic aci	1.03
	dibromoacetic acid	1.09
氯酚	2,4,6-trichlorophenol	2.75

三、結果與討論

1. 淨水場消毒副產物調查

圖 1 為 C, U, L 三淨水場各程序出水消毒副產物之例次採樣結果，原水經前加氯，各單元之 DBPs 有漸增情形。此六個淨水場之清水中消毒副產物濃度平均值、中位數與美國國內 35 座淨水廠調查結果之

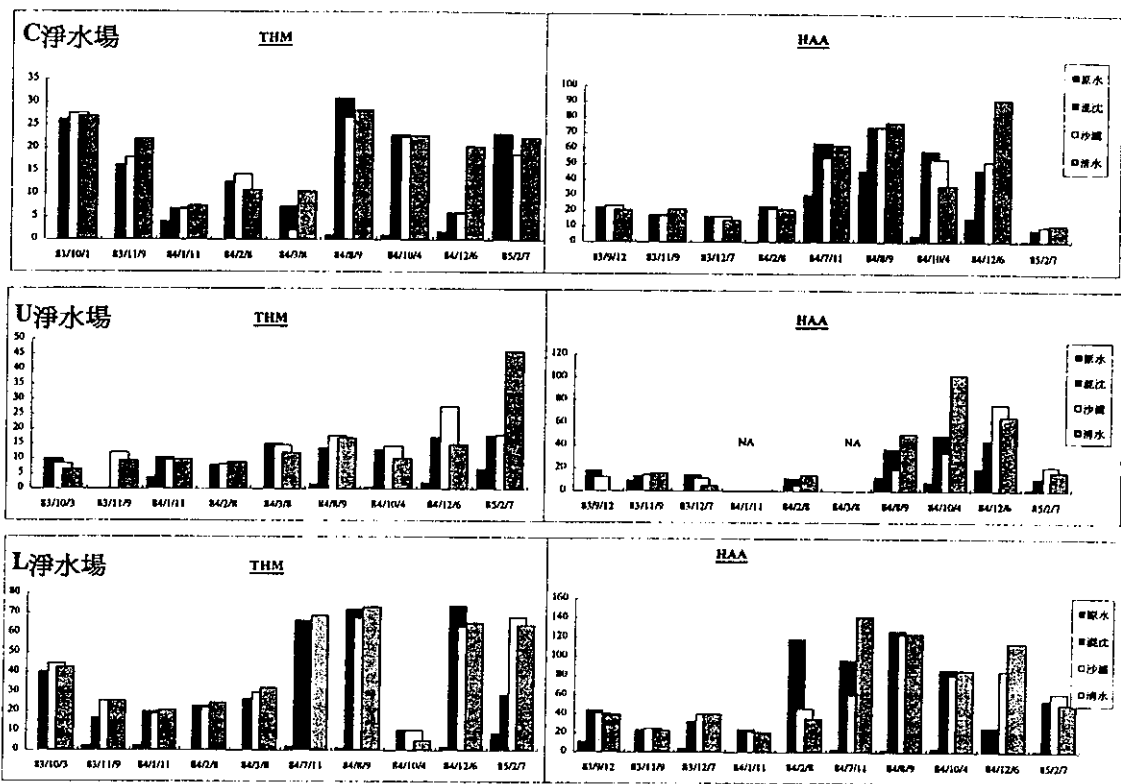


圖 1. 淨水場各程序出水消毒副產物例行採樣結果

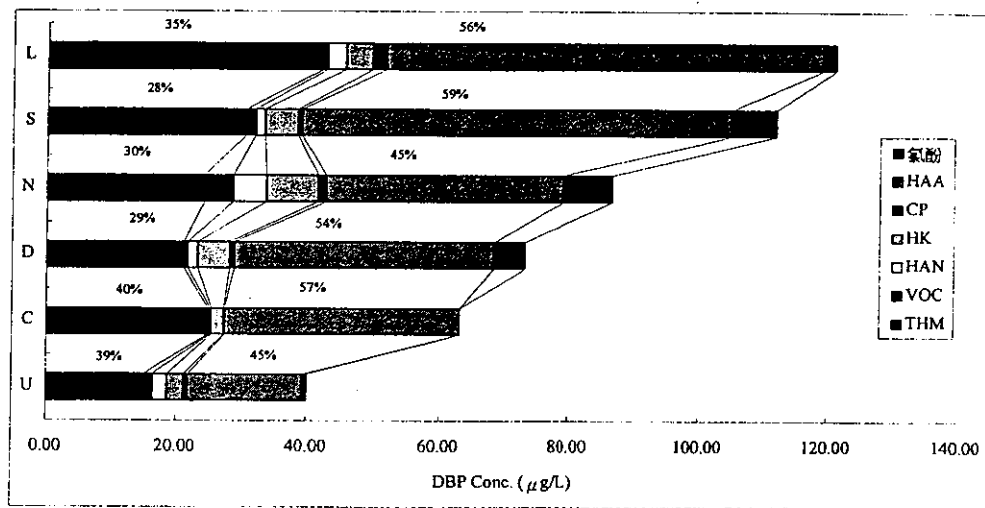


圖 2. 各淨水場消毒副產物所佔之比例(清水)

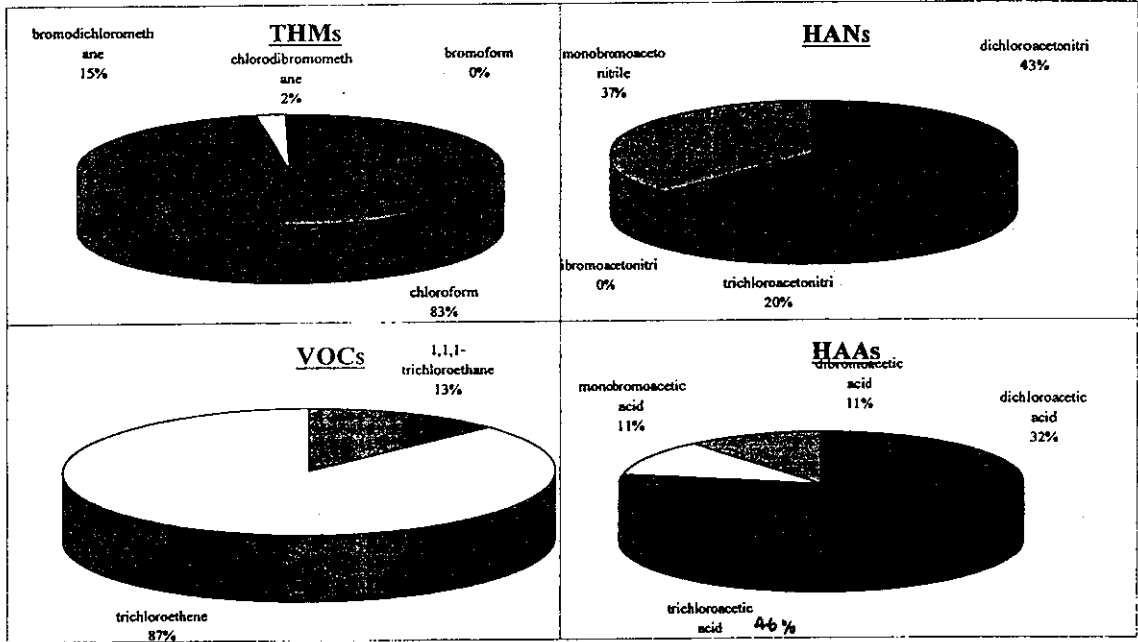


圖 3. L 淨水場消毒副產物之組成(清水)

表 2. 各淨水場消毒副產物濃度與美國國內調查之比較 (Niemiński et al., 1993)

		TTHM ($\mu\text{g/L}$)	TVOC ($\mu\text{g/L}$)	THAN ($\mu\text{g/L}$)	THK ($\mu\text{g/L}$)	CP ($\mu\text{g/L}$)	THAA ($\mu\text{g/L}$)	三氯 酚
USA	中位值	36.0	--	3.3	1.2	0.1	17.0	--
C淨水場	平均值	24.87	0.35	0.21	1.96	0.15	25.39	ND
	中位值	22.25	ND	ND	1.21	ND	17.52	ND
	樣品數	10	10	5	10	10	14	10
U淨水場	平均值	15.03	1.39	2.24	2.50	0.69	33.70	0.62
	中位值	10.22	ND	ND	0.71	ND	16.29	ND
	樣品數	9	9	4	9	9	8	8
L淨水場	平均值	42.10	0.69	2.68	4.05	2.07	67.57	2.03
	中位值	37.37	ND	0.90	2.64	1.44	45.39	2.77
	樣品數	10	10	5	10	10	10	10
N淨水場	平均值	24.20	4.54	5.01	7.77	1.20	36.25	7.62
	中位值	24.24	1.96	ND	4.93	ND	35.57	2.04
	樣品數	4	4	4	4	4	4	4
S淨水場	平均值	30.62	1.43	1.40	5.05	3.07	66.01	6.87
	中位值	28.10	0.40	ND	3.96	2.77	53.86	3.95
	樣品數	4	4	4	4	4	4	4
D淨水場	平均值	21.14	0.60	1.54	5.00	0.67	39.35	4.79
	中位值	24.45	ND	0.71	2.99	0.63	28.02	ND
	樣品數	4	4	4	4	4	4	4

濃度中位值比較，結果於表2(Nieminski et al.,1993)。在此六個淨水場中，均未發現THM超過法規限值100 $\mu\text{g/L}$ (台北市標準)或150 $\mu\text{g/L}$ (台灣省標準)。雖國內對於THAA尚未訂定標準，但值得注意的是，L及S淨水場之THAA略超過USEPA所訂之第一階段標準：THAA₅之MCL為60 $\mu\text{g/L}$ 。

此外由表2在總三鹵甲烷(TTHM)方面，除L淨水場之平均值與中位值皆高於前篇文獻之外，其餘五個淨水場之平均值與中位值均較低；在總含鹵乙酸(THAA)方面，此六個淨水場均高出甚多；在總含鹵乙晴(THAN)方面，此六個淨水場皆低。再者，於前篇文獻的調查中，TTHM與THAA佔總DBPs的75%左右，且TTHM之濃度明顯高於THAA；但另有學者的調查結果發現，THAA濃度高於TTHM(Singer et al.,1995)。在國內的結果，如圖2所示不同程序所含之消毒副產物之比例，可發現THAA高於TTHM甚多，而於84年度調查結果亦顯示同樣情形(蔣氏，1995)。觀察例行採樣之現場pH值均較7.0為高，因此pH值並非影響HAA高於THM之原因，因而造成THAA高於TTHM之現象。

其次，比較各淨水場清水中各類消毒副產物分配比例如圖3，可觀察到下列趨勢：

THM：

chloroform>bromodichloromethane>chlorodibromomethane>bromoform

HAA：trichloroacetic acid,dichloroacetic acid>monobromoacetic acid,dibromoacetic acid

HAN: trichloroacetonitrile, monobromoacetonitrile > dichloroacetonitrile,
dibromoacetonitrile

此與國外結果大致相同，即原水中所含之溴離子(Br⁻)之相對濃度甚低，因此消毒副產物中以含氯者為主。

圖4為清水中THM與HAA之累積機率圖，此六淨水場之THM均未超過目前法規標準，對於USEPA所訂第一階段標準中(TTHM之MCL為80μg/L)，由圖可知此六淨水場之THM仍在標準之下；但HAA超過美國EPA第一階段標準(60μg/L)的機率約為百分之二十左右，此點情形值得注意。

在季節性變化方面，國外曾有研究顯示，消毒副產物之生成，於夏季有較高的趨勢(Fayat, 1993)。由圖1可知在C、U及L淨水場中之THM及HAA無明顯的季節性變化，其原因可能為國內季節變化並不明顯，溫差較小之故；此外，目前所調查之D、S、N三淨水場而言，由於時序上資料不足，因此需待資料足夠之後，再對於消毒副產物之時序變化分析之。

2.消毒副產物生成潛能分析

本計畫針對C及N兩個淨水場的四個淨水程序出水，探討其生成潛能。將其與例行採樣結果做相關性分析，如圖5所示，其中清水部份有很好的相關性 ($r^2 = 0.78 \sim 0.95$)，消毒副產物之物種以含氯之消毒副產物為主，含溴之比例亦甚小，且各類消毒副產物之比例均和例行採樣結果相同；因其具有良好的相關性，因此消毒副產物之生成潛能可做為配水管線中消毒副產物生成之增長預測指標。由於HAA比

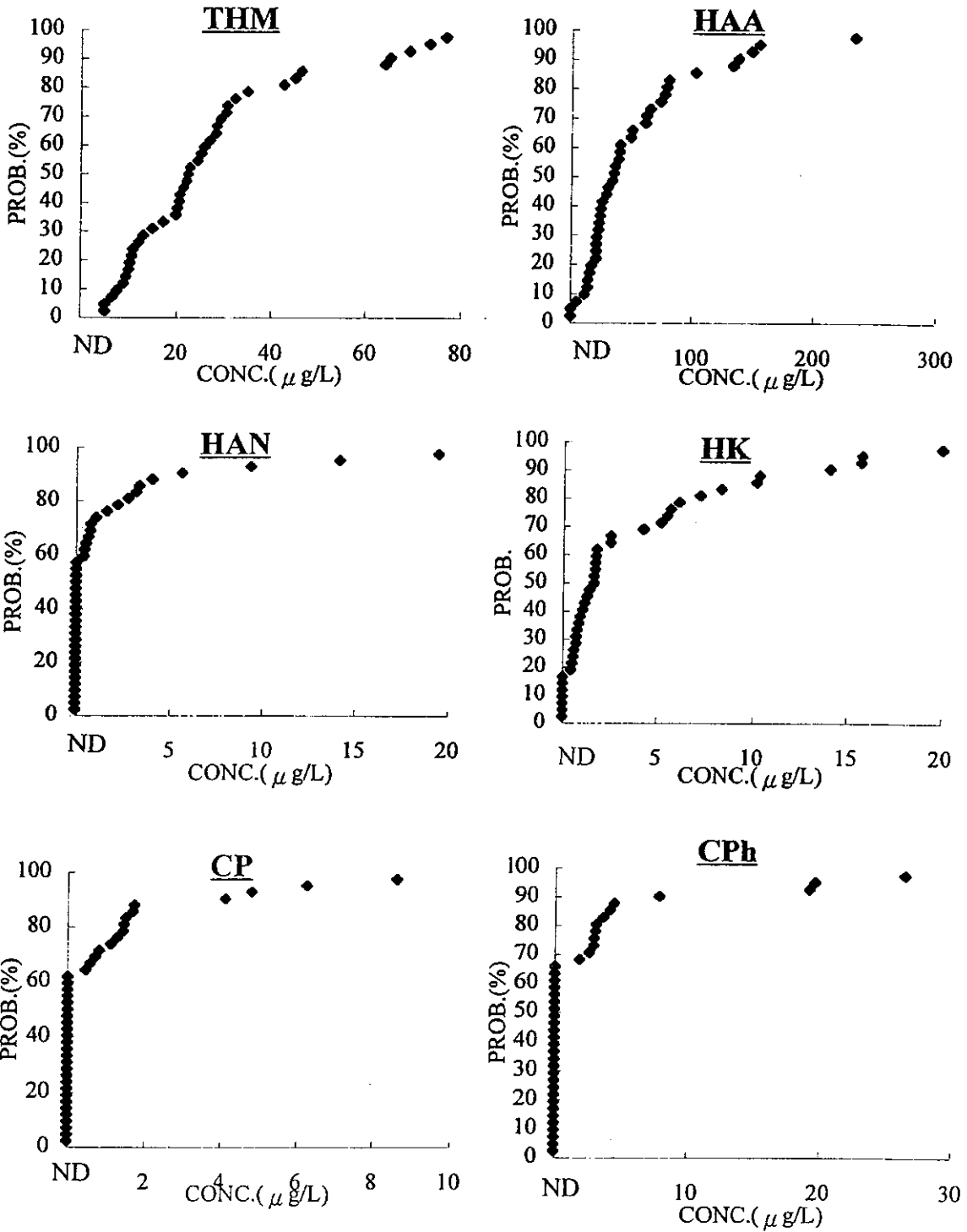


圖 4. 清水中消毒副產物之累積機率

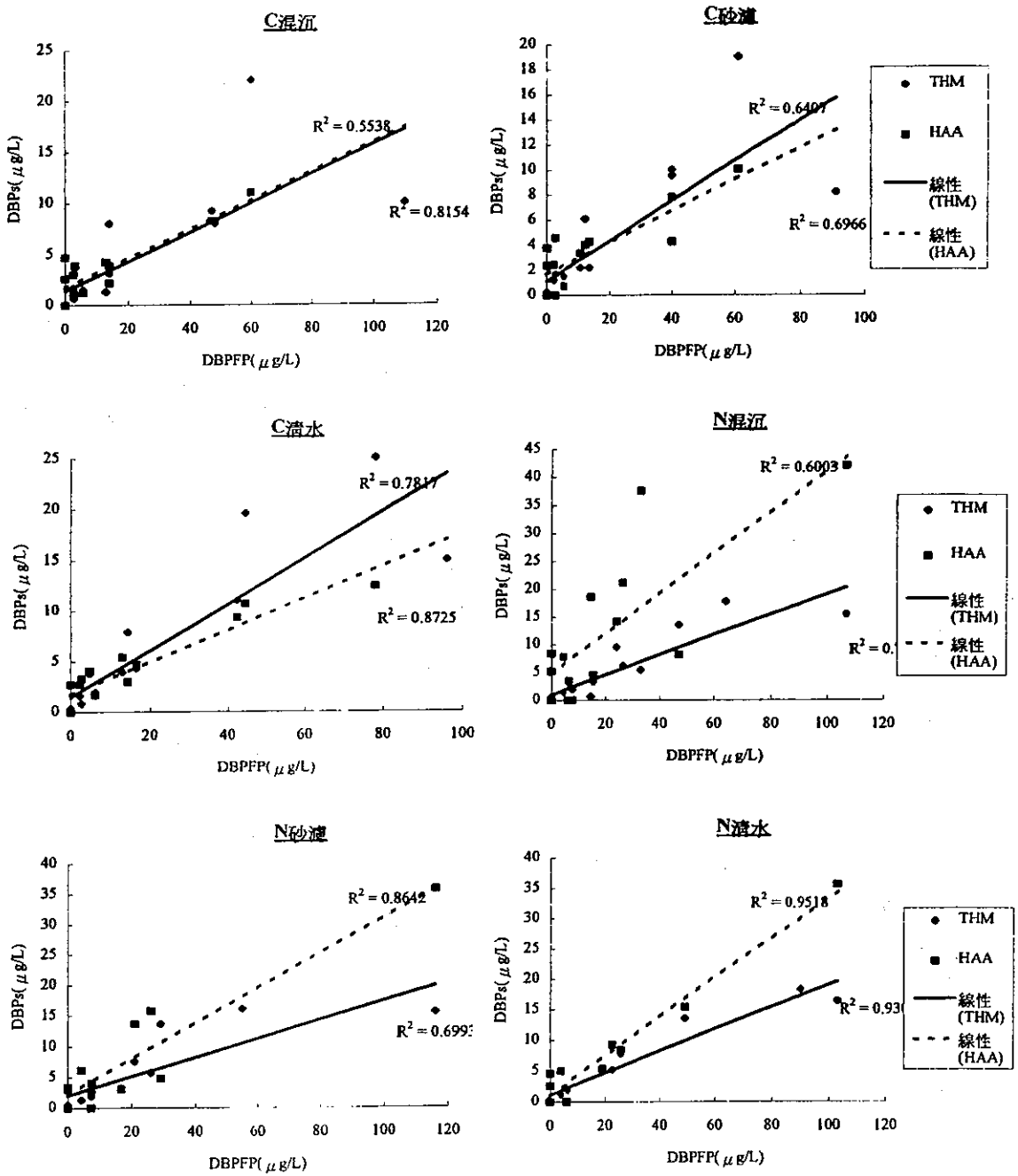


圖 5. 例行採樣與生成潛能之相關性分析

揮發性THM安定性高，因此HAA的生成潛能分析與例行採樣結果的相關性高於THM。消毒副產物生成潛能以THM較高，其原因可能與各物種之反應速率、水質特性所致。

圖6為消毒副產物生成潛能與原水需氯量之相關性分析，圖中表示原水及清水中的DBPs生成潛能與需氯量有很好的相關性($r^2=0.89$ 及 0.68)。

國外學者曾指出(Symons et al.,1993)，在THMs類生成潛能分析實驗中，溴離子會優先被自由有效餘氯(Free Available Chlorine)氧化，形成含溴的THM；而且如果溴離子與自由有效餘氯之比值較高時，THMs類之組成會有所改變。觀察C及N淨水場之THMs類生成潛能結果可發現，含溴的THM比例均很低，其THMs類的組成順序亦與例行採樣的結果相同；但有一點值得注意的是，C淨水場的含溴THM濃度較N淨水場高，是否代表N淨水場中含有較高濃度的溴離子，為值得注意的。

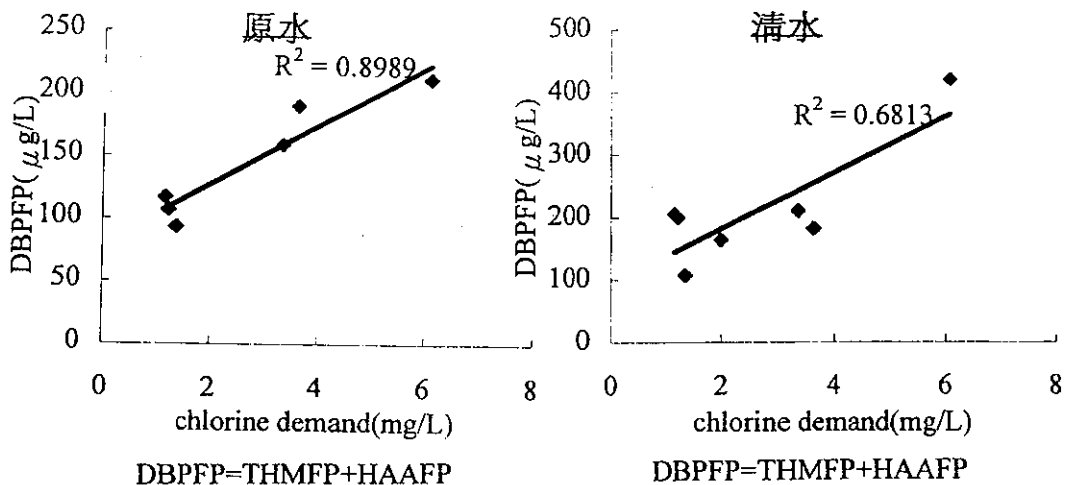


圖6. 消毒副產物生成潛能與需氯量之相關性分析

3.傳統淨水程序單元消毒副產物消長(Formation \ Reduction)情形

由圖 1 可觀察 C,U,L 三淨水場之傳統淨水程序單元(混沉、砂濾、清水)對 DBPs 生成之控制能力。消毒副產物之消長情形中，絕大部份為負值，亦即消毒副產物未能隨處理程序去除，反有增加的傾向。此乃由於此六淨水場均採前後加氯方式，致使各類消毒副產物隨程序單元的變化趨勢並不清楚：一方面傳統處理單元對消毒副產物有部份去除效果，但另一方面隨著加氯時間的增長，消毒副產物的濃度也持續增加，表示前加氯對消毒副產物生成的助長及傳統處理程序無法有效去除消毒副產物的缺點。因此，取代前加氯的處理方式是非常值得研究其可行性。

四、結論

例行採樣消毒副產物分析結果顯示：目前國內清水中 THM 均未超過法規標準(台北市標準： $100\mu\text{g}/\text{L}$ 或臺灣省標準： $150\mu\text{g}/\text{L}$)；但在 HAA 方面，有 U 及 D 二淨水場超過 USEPA 第一階段標準 (THAA₅之 MCL 為 $60\mu\text{g}/\text{L}$)。在濃度及比例方面，HAA 的濃度及比例均大於 THM；但受到反應速率、物種性質的影響，消毒副產物生成潛能分析結果則為 THM 高於 HAA。

在消毒副產物生成潛能試驗中發現：HAAFP (或 THMFP) 與 HAAs (或 THMs) 濃度間有良好相關性，其中以 HAA 與 HAAFP 之間的相關性較為顯著 ($r^2 = 0.78 \sim 0.95$)。

綜合上述之討論，前加氯會生成大量的消毒副產物，且傳統處理程序對消毒副產物的去除能力有限，因此未來國內淨水場需

考慮採用臭氧及活性碳搭配等高級處理單元，以符合日趨嚴苛的水質(THMs,HAAs,HAN,HK)之分析方法，及淨水場原水、清水中所含消毒副產物(THMs,HAAs)濃度分佈狀況與出現頻率等資料庫與估計分析的資料。未來則宜針對水中(HAN,HK)建立資料庫。

參 考 文 獻

- Fayad, N.M., “Seasonal Variations of THMs in Sandi Arabian Drinking Water”, Jour. AWWA, pp 46~50, 1993.
- Langlais, B., Reckhow, D.A., and Brink, D.R., “Ozone in Water Treatment-Application and Engineering”, Lewis Publishers, 1991.
- Meier, J.R. and Bull, R.J., “Mutagenic Properties of Drinking Water Disinfectants and By-Products”, Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Vol. 5 (R.L. Jolley et al, editors), Lewis Publ., Chelsea, Mich., 1985.
- Nieminski, E.C., Chaudhuri, S. and Lamoreaux, T., “The Occurrence of DBPs in Utah Drinking Waters”, Jour. AWWA, pp 98~105, 1993.
- Pontins, F.W., “An Update of the Federal Regulations”, Jour. AWWA, pp 36~45, 1996.
- Sayre, I.M., “International Standards for Drinking Water”, Jour. AWWA, pp 53~60, Jan., 1988.
- P.C.Singer, Alexa Obolensky and Anthony Greiner, “DBPs in Chlorinated North Carolina Drinking Waters”, Jour. AWWA, pp

83~92, 1995.

- "Standard Method for the Examination of Water and Wastewater", 18th ed., Prepared and Published by APHA, AWWA, and WEF, 1992.
- "Standard Method for the Examination of Water and Wastewater", 19th ed., Prepared and Published by APHA, AWWA, and WEF, 1996.
- James M. Symons, Stuart W. Krasner and Louis A. Simms "Measurement of THM and Precursor Concentrations Revisited: The Effect of Bromide Ion", Jour. AWWA, pp 51~62, 1993.
- 環保署, "飲用水中消毒副產物調查及處理技術之評估" (計劃主持人: 蔣本基), 1996
- 環保署, "飲用水中無機物、微生物及濁度管制項目及管制標準之合理性分析" (計劃主持人: 張怡怡), 1996