

連續式高級處理程序之致突變性分析探討

Investigation for Mutagenicity Derived from Raw Water by Treatment of Continuous Advanced Processes

張怡怡¹ 莊家麟² 張勝祺³ 蔣本基⁴

摘要

本研究以安姆式檢定(Ames test)量測經由連續式高級處理程序(原水→預臭氧→混沉→砂濾→活性碳吸附)水樣之致突變性。研究之原水水樣包括有取自板新水廠原水以及以腐植酸配製之人工合成水樣，經由模型廠之連續式高級處理程序後，分別採集各處理程序單元水樣，並經由安姆式檢定法量測各處理程序後水體之致突變性。其分析結果顯示：板新原水水樣以連續式前臭氧處理程序與粒狀活性碳(GAC)後(清水)的致突變率結果顯示，無論是在有預臭氧程序或是無預臭氧程序下，均顯示出加入 S9 酵素後，其致突變率小於 2，即處理水質無致突變性之慮。而人工合成腐植酸水樣在經預臭氧處理程序後，其致突變率均較無預臭氧處理程序下所得之致突變率為低，顯示預臭氧處理程序的確能降低水樣致突變性；且人工合成腐植酸水樣在經由連續式高級處理程序後之致突變率均逐一下降，而水樣經後加氯之操作下，其致突變率升高。綜合上述可發現，連續式高級處理程序可降低水體之致突變性，未來連續式高級處理程序於飲用水工程上的應用應具相當發展潛力。

-
1. 台北醫學院分析化學科教授
 2. 台灣大學環境工程學研究所博士班研究生
 3. 陽明大學生物化學所副教授
 4. 台灣大學環境工程學研究所教授

前言

臭氧是一有效消毒劑，比氯所需之劑量低且接觸時間短，並分解有機質可有效去除水色中之色度、臭度。曾有報告指出預臭氧可增加致突變性(Gruener, 1978)；但亦有報告指出，預臭氧可減少致突變性 (Zoeteman et al., 1982; Matsuda et al., 1991)。其影響參數如 pH 值、臭氧劑量及有機前質均對致突變性有不同之影響(Kowbel et al., 1984)。

Kowbel 等人於 1986 年發現，原水經臭氧處理後之有機物，可有效降低後加氯所生成消毒副產物之致突變性。水體之黃酸在經臭氧處理後，不論在不同 pH、不同劑量所產生之殘餘物，都不具或略具致突變性，但一經加氯後將導致突變性上升，此時若將 pH 值提高進行預臭氧反應，會增加臭氧分解成較具反應性物種，使原水致突變性顯著下降。Noot 等人曾對飲用水經預臭氧/加氯處理之致突變性等相關研究發現：消毒劑產生致突變性大小的順序為臭氧 (O_3) < 二氧化氯 (ClO_2) < 氯胺 (NH_2Cl) < 氯 (Cl_2)；但有關臭氧的結果爭議性較大，其引起的致突變性有時與加氯生成的致突變性不相上下(Noot et al., 1989)。

本研究為探討臭氧/加氯反應對致突變之影響，將以連續式高級處理程序配合粒狀活性碳(GAC)吸附進行之。

實驗設備與方法

實驗水樣及設備

本研究實驗流程及儀器設備如圖 1 所示，流程為原水→前臭氧→混凝→膠凝→沈澱→砂濾→活性碳，(混凝劑添加濃度為 0.97~0.82mg/L as Al)，實驗水樣來源有二，分別為板新水廠原水(TOC

平均約 0.62mg/L，濁度 1.2~1.5NTU，鹼度 52mg/L as CaCO₃，pH 7.1) 以及原水添加腐植酸(Aldrich 出品)之人工合成水樣(TOC 約 2.91 ~ 3.26 mg/L，濁度 2.5 ~ 3.6 NTU，鹼度 30 ~36 mg/L as CaCO₃，pH 7.3)，並於實驗操作時固定液體流量為每分鐘 2 升，氣體流量則維持每分鐘 0.5 升，並連續操作 4 小時以後於各單元後採集水樣，分別進行三鹵甲烷與致突變性分析。

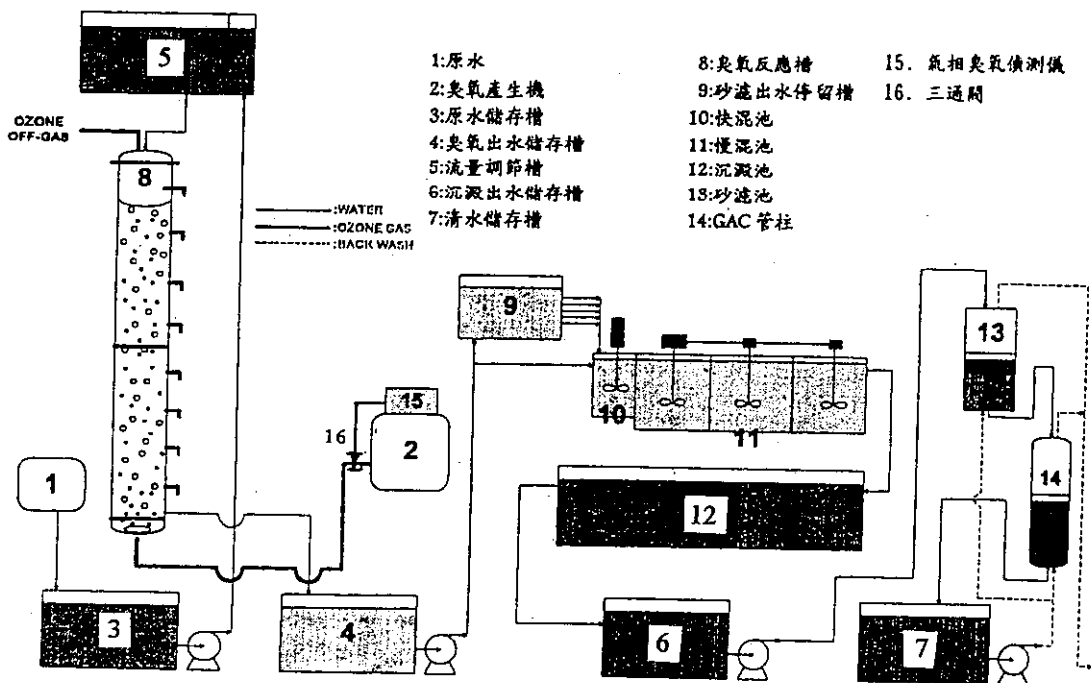


圖 1 連續式高級處理程序單元配置圖

三鹵甲烷生成潛能(THMFP)檢測

將水樣以 300 ml 玻璃瓶並進行加氯步驟。加氯量乃參考 19 版標準方法之建議，先測試其 4 小時的需氯量，再依其建議之公式計算出適當的加氯量。為便於比較，本研究均統一加氯量為 5 mg/L as Cl₂ (free chlorine)，並保存於 25 °C 恆溫箱 7 天，再以正戊烷萃取水樣中之消毒副產物後，以 GC(HP 5890 II) / ECD 分析有機層中三鹵甲烷(THMs)

含量(EPA method 501.2)。

致突變性分析

本實驗以 XAD-2 樹脂進行水樣之濃縮萃取，全新之 XAD-2 先以 0.1N NaOH 浸泡 5 天後再分別以甲醇、乙醚、二氯甲烷及蒸餾水於 Soxhlet 萃取器內清洗 24 小時後填充於管柱中，並取 15 升水樣以 10 ml/min 流速通過管柱，再以 Suction pump 將水份抽乾，最後再以氮氣吹捕 20 分鐘後放入乾燥皿中 4~5 天，使其完全乾燥。完全乾燥後的 XAD-2 樹脂以二氯甲烷於 Soxhlet 萃取器萃取 24 小時，並經減壓濃縮後進行安姆式檢定(Ames test)(Maron and Ames, 1983)。

結果與討論

預臭氧反應對各處理單元致突變性之影響

表一為板新水廠水樣及人工腐質酸合成水樣之致突變性分析結果。板新原水水樣以連續式前臭氧處理程序及 GAC 吸附後(清水)，其致突變率變化不顯著，並由圖 2 結果顯示，直接臭氧或加氯後將增加原水經 TA98 及 TA100 S9+致突變性趨勢，但前臭氧與後加氯反應將使水中生成副產物之致突變性受到改變；當加氯量增加時，臭氧能顯著改善 TA98 S9+及致突變性物質的生成(Cl_2 dose = 1.0 ~ 2.5 mg/L)，但加氯量過高(Cl_2 dose = 5.0 mg/L)時，則致突變性趨勢又見升高。以上變化情形無論是在有、無預臭氧程序下，及加氯量多寡，其致突變率均小於 2，即處理水質無致突變性之慮。

本研究繼續以淨水廠原水水樣添加 4 mg/L 腐植酸經模廠高級氧化處理程序處理後，探討各操作單元處理水之 TA98 及 TA100 致突變

表一 連續式高級處理單元出水之致突變性分析

水樣	O ₃ dose (mg/L)	程序	Cl ₂ dose (mg/L)	TA98 S9+	TA98 S9-	TA100 S9+	TA100 S9-	TA98 S9+ /DMSO	TA98 S9- /DMSO	TA100 S9+ /DMSO	TA100 S9- /DMSO	附註
板新水廠 原水	0.00	GAC後	0.0	52	41	133	117	1.00	1.46	0.94	1.08	a
	0.00	GAC後	1.0	67	47	165	127	1.29	1.68	1.17	1.18	a
	0.00	GAC後	1.5	60	26	147	125	1.15	0.93	1.04	1.16	a
	0.00	GAC後	2.0	57	20	114	96	1.10	0.71	0.81	0.89	a
	0.00	GAC後	2.5	73	31	131	115	1.40	1.11	0.93	1.06	a
	0.00	GAC後	5.0	61	34	136	114	1.17	1.21	0.96	1.06	a
	6.37	GAC後	0.0	88	35	172	139	1.69	1.25	1.22	1.29	a
	6.37	GAC後	1.0	99	48	137	118	1.90	1.71	0.97	1.09	a
	6.37	GAC後	1.5	69	64	132	142	1.33	2.29	0.94	1.31	a
	6.37	GAC後	2.0	52	40	106	118	1.00	1.43	0.75	1.09	a
	6.37	GAC後	2.5	74	42	124	92	1.42	1.50	0.88	0.85	a
	6.37	GAC後	5.0	63	33	157	104	1.21	1.18	1.11	0.96	a
原水添加 腐植酸	0.00	原水	0.0	396	500	411	478	7.92	21.74	2.83	4.09	b
	0.00	砂濾	0.0	501	459	311	287	9.63	16.39	2.21	2.66	a
	0.00	GAC後	0.0	348	718	329	283	6.96	31.22	2.27	2.42	b
	0.00	GAC後	5.0	690	1051	431	380	13.27	37.54	3.06	3.52	a
	1.76	原水	0.0	621	579	465	393	12.42	25.17	3.21	3.36	b
	1.76	臭氧後	0.0	223	217	281	192	4.46	9.43	1.94	1.64	b
	1.76	混沉	0.0	493	552	369	260	9.86	24.00	2.54	2.22	b
	1.76	砂濾	0.0	227	399	264	223	4.54	17.35	1.82	1.91	b
	1.76	GAC後	0.0	165	163	167	134	3.30	7.09	1.15	1.15	b

註：每一水樣之致突變數相當於水樣1L

S9+：有加入S9酵素

S9-：無加入S9酵素

a：陰性控制組致突變性 TA98 S9+：52 TA98 S9+：28 TA100 S9+：141 TA100 S9-：108

b：陰性控制組致突變性 TA98 S9+：50 TA98 S9+：23 TA100 S9+：145 TA100 S9-：117

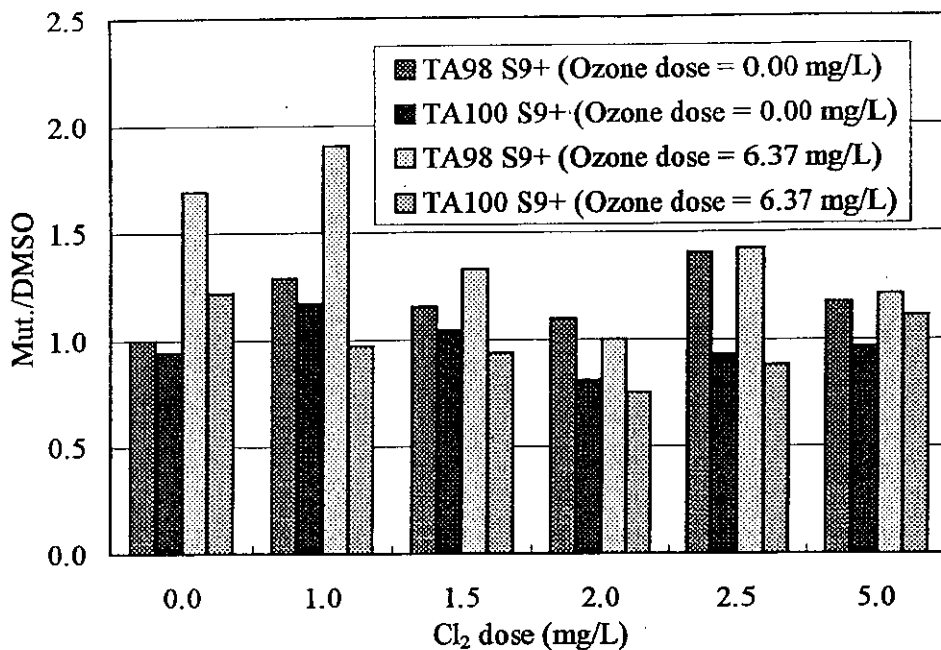


圖2 預臭氧反應對致突變率之影響

率(圖 3)，在圖中無預臭氧程序及有預臭氧程序之結果比較可知，顯然水樣在經預臭氧與砂濾及活性碳吸附處理程序後，其致突變率較無預臭氧處理程序下所得之致突變率為顯著降低，即顯示預臭氧處理程

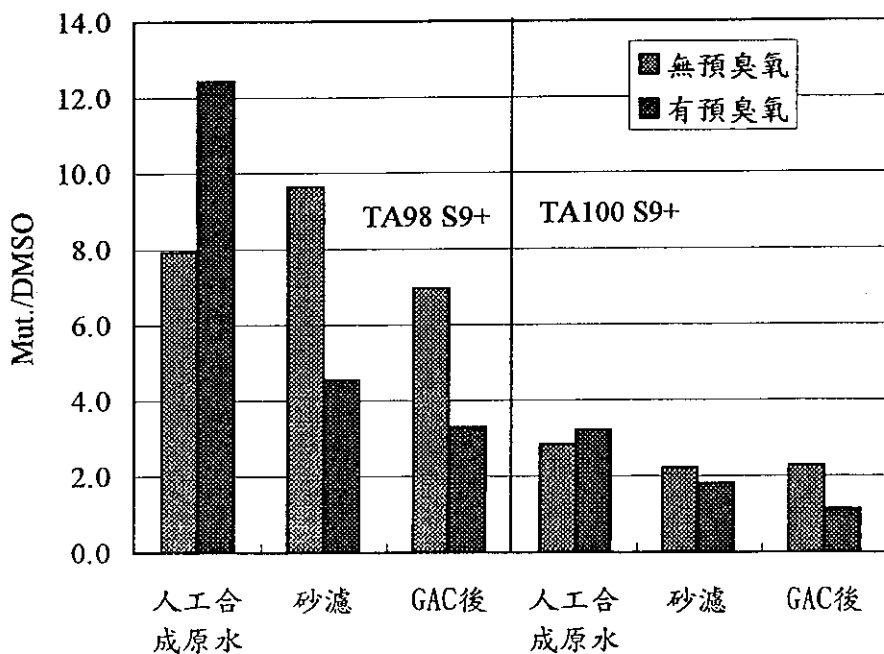


圖3 預臭氧對各處理單元出水之致突變率影響

序的確能降低水樣致突變性(Zoeteman et al., 1982);故預臭氧處理在未來應用於飲水工程確實有其發展潛力，值得繼續研究。

圖 4 為人工合成水樣在經不同處理程序後所測得之致突變率變化。由圖可見，原水在經由臭氧處理後，其致突變率包括 TA98 及 TA100 均有明顯下降情況，其結果亦再次顯示出預臭氧處理確實可降低致突變性。而由圖中亦可見，經由預臭氧程序再經由混沈程序後，其致突變率有明顯再上昇之情況，此結果可能是因混沈時加入混凝劑及助凝劑，造成在混沈單元處理後水體之致突變性增加。混沈後處理水再經由砂濾及 GAC 後，其致突變率均逐一下降，顯示砂濾及 GAC 程序可去除水體中之化學物質，使得致突變性下降(van der Gaag, M. A., et al., 1982)。

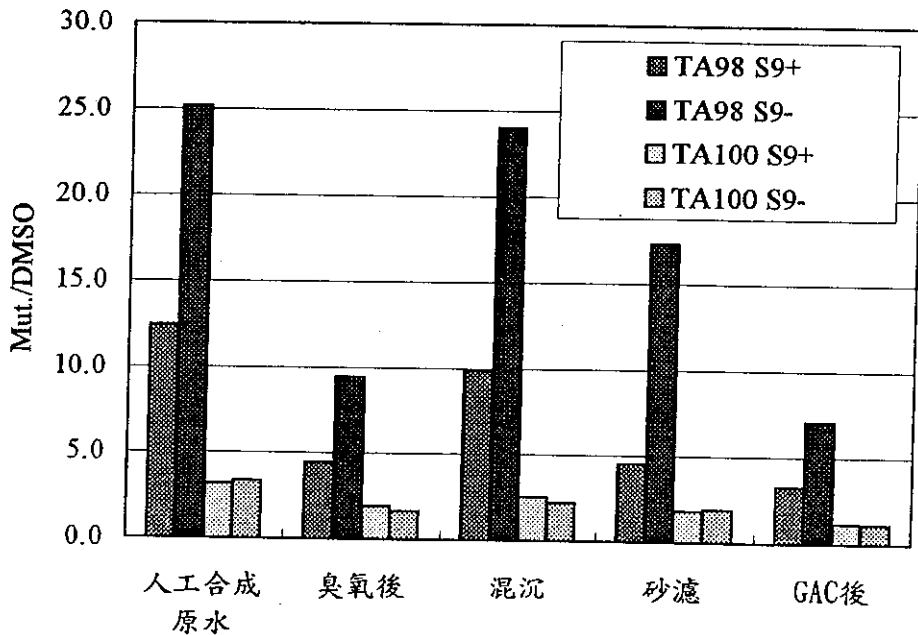


圖4 預臭氧高級處理單元出水之致突變率變化

預臭氧反應對後加氯單元之影響

人工合成水樣在無預臭氧處理程序下，經 GAC 吸附單元後加氯對原水之致突變率比較，由圖 5 可見，經加氯反應其致突變率會增高

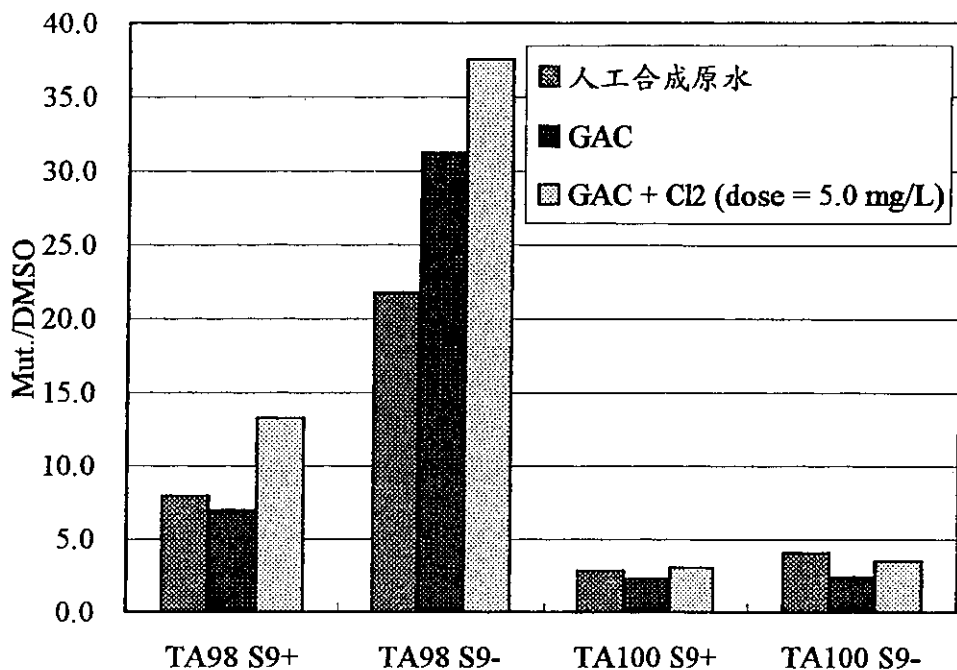


圖5 加氯程序對致突變率之影響

可見加氯程序的確會造成水樣之致突變性增加(Noot et al., 1989)。由表一顯示，預臭氧對加氯單元之影響在 TA100 有較明顯之降低致突變率之結果。

表二為人工合成水樣經預臭氧處理後之致突變率與總三鹵甲烷生成潛能(TTHMFP)之相關性分析。由分析結果呈現，無論是 TA98 或 TA100 及加入 S9 酵素或未加入 S9 酵素間，其致突變率相關性均相當高，介於 0.7 至 0.9 之間。而三鹵甲烷之生成潛能間，則以二氯一溴甲烷與一氯二溴甲烷間之生成潛能相關性較高 ($R^2 = 0.871$)，但是三氯甲烷與其它三鹵甲烷生成潛能間之相關性就相當低 ($R^2 < 0.05$)。同時由分析結果顯示，致突變率與三鹵甲烷生成潛能間亦有某一程度之相關性存在；三氯甲烷與各致突變率相關性 ($R^2 = 0.52 \sim 0.96$) 明顯較二氯一溴甲烷與一氯二溴甲烷為高，同時三鹵甲烷生成潛能中亦以三氯甲烷之生成潛能最高，總三鹵甲烷生成潛能顯示與加

表二 人工合成水樣經預臭氧處理之致突變率與TTHMFP相關性分析 (n=4)

相關係數 (R ²)	TA98 S9+ /DMSO	TA98 S9- /DMSO	TA100 S9+ /DMSO	TA100 S9- /DMSO	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	Total THM
TA98 S9+ /DMSO	1.000	0.785	0.801	0.700	0.963	0.005	0.047	0.736
TA98 S9- /DMSO	0.785	1.000	0.723	0.890	0.613	0.023	0.095	0.354
TA100 S9+ /DMSO	0.801	0.723	1.000	0.892	0.696	0.148	0.032	0.779
TA100 S9- /DMSO	0.700	0.890	0.892	1.000	0.522	0.022	0.001	0.469
CHCl ₃	0.963	0.613	0.696	0.522	1.000	0.013	0.045	0.792
CHBrCl ₂	0.005	0.023	0.148	0.022	0.013	1.000	0.871	0.307
CHBr ₂ Cl	0.047	0.095	0.032	0.001	0.045	0.871	1.000	0.064
Total THM	0.736	0.354	0.779	0.469	0.792	0.307	0.064	1.000

註：CHBr₃生成潛能均低於偵測極限

入 S9 酵素以後之致突變率相關性(介於 0.73 至 0.78 間)較未加入 S9 酵素之致突變率為高(介於 0.35 至 0.47 間)。

圖 6 為人工合成水樣經預臭氧處理程序後，各單元之致突變率與 TTHMFP 之關係圖，由圖顯示 TTHMFP 與致突變率均隨各處理單元變化，並且具有相同之趨勢存在，但值得注意的是，混沉單元 TA98 S9+ 致突變率升高，應與殘餘混凝劑相關。而臭氧反應對致突變性的改善，於經活性碳吸附後有更顯著的效果。

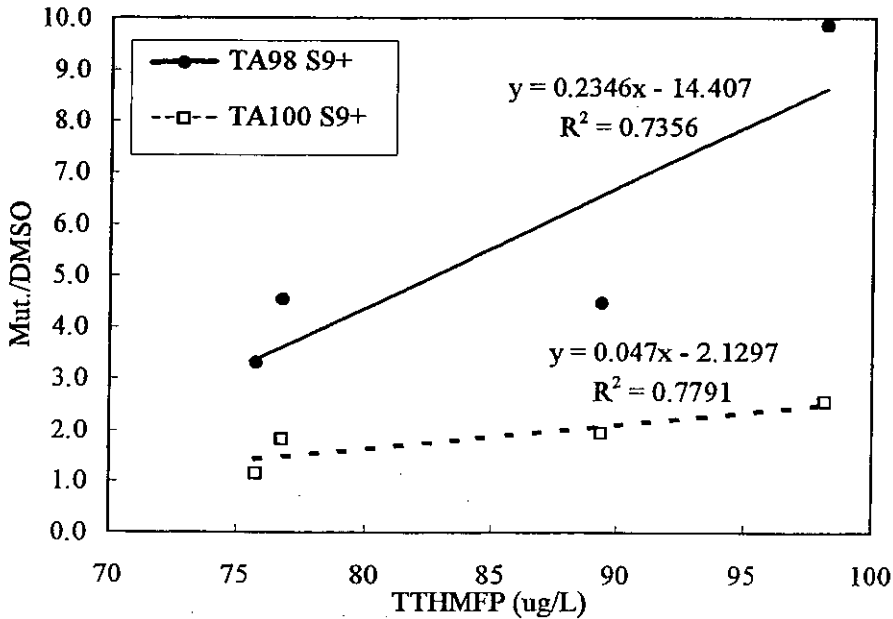


圖6 預臭氧處理後致突變率與TTHMFP之關係圖

結論

板新水廠原水水樣經由連續式高級處理程序處理以後，其清水均未顯示有致突變性結果。

添加腐植酸之人工合成水樣在經由連續式高級處理程序以後，其結果顯示預臭氧處理程序的確能降低水樣之致突變性，同時 GAC 處理程序亦能有效提昇水質安全性，且原水水質特性為決定致突變性之主要因子，並受臭氧劑量與反應時間之影響。因此連續式高級處理程序在未來應用於飲水工程上確實有其發展潛力，但對混沉單元中，混凝劑之添加與殘餘量控制等，亦值得更進一步研究。

參考文獻

- Ames, B. N., McCann, J. and Yamasaki, E., "Methods for Detecting Carcinogens and Mutagens with the Salmonella/Mammalian - Microsome Mutagenicity Test", *Mutation Research*, Vol. 31, pp 347~364, (1975).
- Chang, E.E. and Chiang, P.C., "Assessment of Disinfection By-Products Removal by Ozonation Coupled with Adsorption", *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 52, pp 249~262, (1995).
- Chang, E.E., Chang, S.C. and Chiang, P.C., "Analyses of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) and Mutagenicity in Raw and Chlorinated Water", *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 52, pp 117~189, (1995).
- Cogent, L., Courtrois, Y. and Mallevalle, J., "Mutagenic Activity of Disinfection By-Products", *Envir. Health Perspectives*, Vol. 69, pp 165, (1986).

- Gruener, N., "Mutagenicity of Ozonated Recycled Water", *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, Vol. 20, pp 522~526, (1978).
- Kowbel, D.J., Malaiyandi, M., Parmasigamani, V. and Nestmann, E.R., "Chlorination of Ozonated Soil Fulvic Acid: Mutagenicity Study in Salmonella", *Science of Total Environment*, Vol. 37, pp 171~176, (1984).
- Maron, D.M. and Ames, B.N., "Revised Method for the Salmonella Mutagenicity Test", *Mutation Research*, Vol. 113, pp 173~215, (1983).
- Matsuda, H., Youki, O., Hisamitsu, N., Takahiko, S., Hiroaki, K. and Katsumi, S., "Mutagenicity of the Components of Ozonated Humic Substance", *The Science of the Total Environment*, Vol. 103, pp 129~140, (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).
- Noot, D.K., Anderson, W.B., Daignault, S.A., Williams, D.T, and Huck, P.M., "Evaluating Treatment Processes With the Ames Mutagenicity Assay", *Jour. AWWA*, pp 87~102, (1989).
- van der Gaag, M.A., Noordsij, A. and Oranje, J.P., "Presence of Mutagens in Dutch Surface Water and Effects of Water Treatment Process for Drinking Water Preparation", *Mutagens in our Environment*, Vol. 109 (M. Sorsa and H. Vainio, editor), Alan R. Liss, New York, (1982).
- Zoetmen, B.C.J., J. Hrubec, E. De Greff and H. J. Kool, "Mutagenic Activity Associated With By-Products of Drinking Water Disinfection

by Chlorine, Chlorine Dioxide, Ozone and UV-Irradiation.”, *Envir. Health Perspectives*, Vol. 46, pp 197, (1982).