

以預臭氧降低優養化飲用水源消毒副產物生成之初探

劉欣穎*, 張鎮南*

摘要

優養化水體中藻類大量繁殖, 其生物體及胞外代謝物 (Extracellular Products; ECPs) 為飲用水源溶解性有機物 (DOC) 主要來源, 於傳統加氯消毒會產生三鹵甲烷 (THM) 及鹵化乙酸 (HAA) 等疑似致癌性及致突變性之消毒副產物 (Disinfection by-products; DBPs)。

本研究以實驗室培養之 *Anabaena* sp. 及 *S. capricornutum*, 和德基水庫及澄清湖含藻源水為前驅物 (precursor), 分析葉綠素 a (Chlorophyll a) 項目, 探討其於加氯消毒後產生 DBPs 之情形, 並以前臭氧/後加氯替代處理程序, 探討 DOC、 A_{254} (UV_{254} 吸光度)、THMFP (三鹵甲烷生成潛能)、HAAFP (鹵化乙酸生成潛能)、HANFP (鹵化乙腈生成潛能)、HKFP (鹵化丙酮生成潛能)、AOXFP (總鹵化物生成潛能)、VFAs (揮發酸) 變化情形, 同時監測反應中 pH 及 ORP 之變化。

結果發現: 預臭氧過程中 DOC 大致呈下降趨勢, 去除率介於 14 %~ 56 %。而 A_{254}/DOC 非常低, 且於預臭氧過程變化不大。預臭氧可氧化生成 DBP 之前驅物質, 降低 THMFP、HAAFP 及 AOXFP, 去除率介於 20 %~ 85 %。HANFP 之值較低, 且去除效果不佳, HKFP 則略為增加。揮發酸方面, 各組水樣均產生甲酸, 生成量隨時間之增加而增加。

一、前言

中部地區重要水源: 大甲溪上游德基水庫長年飽受超量開發, 農藥、肥料大量累積, 使水庫中不時呈現大片紅棕色的藻類生成, 連帶使下游石崗壩取水口水質亦屢受威脅, 甚至偶爾可發現污染性極高的藍綠藻, 對於台中居民飲水安全性已造成威脅。

優養化水體藻類大量繁殖, 其於生長代謝及死亡分解釋出胞外代謝物質 (ECPs), 造成水中溶解性有機物 (DOC) 增加, 導致味道、臭氣及顏色等問題, 提供微生物生長基質使微生物在淨水場或配水系統中再生長, 造成配水管線的腐蝕問題。尤其高耗氣量造成三鹵甲烷 (THMs) 等消毒副產物大量生成。

本研究主要分析水源中藻類及其 ECPs 加氯後生成之 DBPs 特性, 並以預臭氧/後加氯處理含藻原水, 各項參數變化情形。以實驗室培養之 *Anabaena* sp. 及 *S. capricornutum*, 過濾 ECPs 及以超音波 (Ultrasonic) 處理將藻體打碎, 模擬死亡狀態。並以德基水庫及澄清湖含藻原水為前驅物, 分析葉綠 a (Chlorophyll

*東海大學環境科學研究所

a)。鹵化 DBP採 25°C培養 7天，分析消毒副產物生成潛能，同時分析揮發酸 (VFAs)變化情形。

二、文獻回顧

水庫為台灣重要水源，近年由於經濟發展迅速，國民活動逐漸向水源地發展，惟山坡地開發利用水土保持工作未能落實，日漸加重水庫之污染負荷，嚴重者已影響飲用水水質安全。依文獻整理 (李氏, 1990; 郭氏等, 1991; 陳氏, 1995; 張氏等, 1995)指出台灣地區之日月潭、翡翠、暖暖、萬大等水庫水質良好; 石門、寶山、仁義潭、明德等水庫水庫尚可; 白河、蘭潭、尖山埤等水庫較差，曾文、烏山頭水庫處於中養至優養狀態，而永河山、阿公店、德基、澄清湖、鳳山、大埔、龍巒潭等水庫水質惡劣。

藻類對淨水處理之影響包括：部份藻類會產生惡臭、味道甚至毒性物質 (如 Blue-green algae)，不易混凝沉降，增加混凝劑量，易阻塞濾床，降低濾速，增加水頭損失、反沖洗次數及消毒劑量，且產生三鹵甲烷等致癌性鹵化有機物，除此，藻類於配水系統提供微生物生長之有機基質，造成微生物再生長，及管線腐蝕等問題。不僅提高淨水廠操作維護費用更影響用戶飲水安全。

NOM 主要源自自然界中生長過程及死亡分解所產生之有機物，而其中又以淡水中藻類及菌細菌為 NOM 的主要來源。Fogg *et al.* (1996)指出：因藻類生長代謝或死亡分解所造成之細胞外代謝物 (ECPs) 佔水體中 DOC 之 7%~50%。ECPs 主要為高分子生物膠體，成份包括核酸 (nucleic acid)、蛋白質 (proteins)、多醣類 (polysaccharides)、Low molecular weight sugars、macromolecular carbohydrates、organic acids、amino acids 和 lipids 等 (Ashish *et al.*, 1996)。

原水中含有機物質，經傳統加氯消毒後會產生致癌性之鹵化有機物 (如三鹵甲烷等)。有機性消毒副產物主要包括：三鹵甲烷 (THMs)、鹵化乙酸 (HAAs)、鹵化乙腈 (HANs)、鹵化酮類 (HKs) 等九大類 (Clark *et al.*, 1994)。而這些物質已被直接或間接證實對動物及人體具致癌性及致突變性等不良影響。

USEPA 於 1993 年 12 月擬定 D-DBP 規定，訂定出第一階段 TTHM 及 HAA₅ 之 MCL 為 0.08 mg/L 及 0.06 mg/L，第二階段之值為 0.04 mg/L 及 0.03 mg/L。日本於 1992 年 12 月 21 日修訂自來水新水質標準，訂定 TTHM 之限值為 0.1 mg/L。台灣於民國 76 年將總三鹵甲烷之標準訂為 0.15 mg/L，而台北市與高雄市則為 0.1mg/L，其它如世界衛生組織(WHO)，歐洲共同體 (OECD)及加拿大之 THMs 限值分別為 1.0、0.1 及 0.35 (mg/L) (江氏等, 1995)。

影響 DBPs 生成之因素包括：前驅物質 (precursors)之種類、加氯量、pH 值、反應時間及其它鹵素離子等。為降低消毒副產物生成，歐美先進國家對於原

水處理程序已作大幅改進，如以臭氧 (O₃) 代替氯，以減少含氯 DBPs 之生成。臭氧為一強氧化劑，在淨水工程之應用大致分為消毒、氧化和生物處理三方面，包括氧化鐵和錳，去除色度、臭與味、毒性物質，藻類控制，助凝效果，增加生物分解性及消毒作用。相較於傳統加氯消毒，臭氧較不會產生致癌性鹵化有機物，但在其氧化之同時仍會產生許多副產物，如：醛類 (aldehydes)、吸附性有機碳 (AOC)、有機酸 (Organic Acids) 及溴酸鹽 (Bromate) (Lgbal *et al.*, 1996)。

三、實驗設計與方法

3.1 藻類培養

1. *Anabaena* sp.

由逢甲大學胡苔莉教授提供，菌株於光照 2,500 lux (全日照)，溫度 25°C，採 AC 培養基於往復振盪 (100~120 rpm) 培養器中培養。

2. *Selenastrum capricornutum*

根據 Standard Method 第十六版所建議之淡水試驗藻類之一。為單一細胞之微小綠藻，由交大環工所陳重元教授提供。藻類於光照 4,300 lux (全日照)，溫度 25°C，採 Bristol's 培養基於往復振盪 (100 ~ 120 rpm) 培養器中培養。

3.2 實驗設備及方法

將實驗室培養之 *Anabaena*、*S. capricornutum* 及由德基水庫、澄清湖現場採集之藻類原水，以 0.45 μm 濾紙過濾得 ECPs。取 *Anabaena* 過濾後濾紙上菌體，以超音波 (Ultrasonic process, 120W×3min) 將菌體震碎，模擬生物體 (Biomass) 死亡時之狀態。另以 AC medium 為空白 (Blank) 組比對。

預臭氧處理程序係通入 33.4 mg/L 臭氧，攪拌速度 200 rpm，於 20°C 反應 30 mins，探討不同反應時間之 DOC、UV₂₅₄ 及 VFAs 變化情形，反應中同時監測 pH 及 ORP (示如 Fig. 3-1)。水樣通入臭氧後再予以加氯，置於 25°C 之培養箱中，培養 7 天，進行生成潛能 (FP) 之實驗，分析項目包括：THMFP、HAAFP、HANFP、HKFP 及 AOXFP。

3.3 分析方法

1. 葉綠素 a 之測定 (Wu *et al.*, 1991) 取 5mL 的菌液，離心後收集菌體添加 5mL 甲醇，置於 60°C 水浴中不照光，靜置 30 分鐘後，離心取上澄液測波長 665nm 之吸光度。由公式求得葉綠素 a 之濃度：

$$C \text{ (g/L)} = A / (E \times L)$$

A = 波長為 665nm 時之吸光度
E = 比吸收係數, E 為 78.74 L/g · cm
L = 光路徑長, L 為 1cm

2. 胺基酸測定：以 HPLC 分析。

3. DOC: TOC Analyzer (Model TOC-5000, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)

4. THMs: 參考 US EPA Method 524.2 以 GC/MS 做 THMs 之定性、定量。
5. HAAs: 依據 US EPA Method 552, 以 GC/ECD 分析。
6. HANs 及 HKs: 參考 US EPA Method 551, 以 GC/ECD 分析。
7. AOX: 參考 Standard Method 18th (1992)之 Adsorption-Pyrolysis-Titrimetric Method。以 TOX-10 Σ , Mitsubishi, Japan
8. VFAs: 以 IC (BIOTRONIK, Ion Chromatography IC 1000)分析。

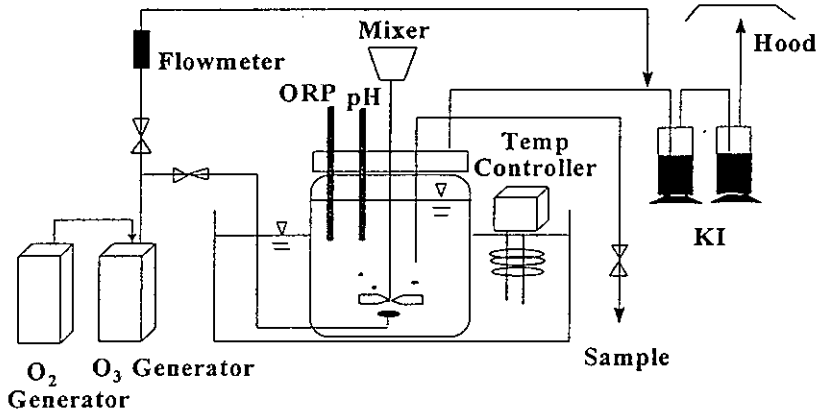


Fig. 3-1 Schematic of Ozonation Apparatus

四、結果與討論

4.1 水質基本特性

本研究以純種培養之 *Anabaena* 及 *S. capricornutum* 為實驗對象；前者代表水體極為嚴重污染之藻類，後者則往往存於較乾淨之水域，並選擇澄清湖、德基水庫之水樣，將其消毒後探討含藻類原水之消毒副產物生成，各項水質資料示如 Table 4-1。

Table 4-1 Chemical characteristics of various algae sources

	DOC mg/L	Chl a mg/mL	UV ₂₅₄ / DOC	Alkalinity mg/L as CaCO ₃	Nitrate mg NO ₃ -N/L	Ammonia mg NH ₃ -N/L	Phosphate mg PO ₄ /L	Bromide mg/L
<i>Anabaena</i> *	44.5	-	0.02	76	2.5	3.2	14	-
<i>Anabaena</i>	45	2.1*10 ⁻³	0.016	120	1.326	0.08	12	-
<i>capricornutum</i>	9.6	1.2*10 ⁻³	0.004	40	0.215	0.07	0.02	-
Te-Chi reservoir	14	3.3*10 ⁻⁴	0.001	182	0.902	0.14	0.035	0.345
Te-Chi reservoir**	3.9	1.7*10 ⁻⁴	-	23~225	0.61~1	0.01~0.5	0.01~0.46	-
Chengching lake	2.7	1.4*10 ⁻⁴	0.005	414	3.09	0.69	0.46	0.173
Chengching lake***	8.6	-	0.007	52	<5	1~3.5	-	-

*Goel *et al.* (1995)

**陳氏 (1995)

***江氏 (1996); 黃氏 (1996)

由表中可瞭解實驗室所培養之二種藻類在各項分析項目之中均較原水高出許多，德基水庫與澄清湖原水中所測得之 Chl. a 分別為 0.33 mg/L 及 0.14 mg/L，遠超過 OECD (19.1 μ g/L) 及 USEPA (10 μ g/L) 之優養化水體等級。在 N, P 方面，亦高出許多。依據台灣地區河川水體分類水質標準，以氮氮而言皆屬乙類水體。本研究之各項分析結果與相關文獻所提出之結果接近 (陳氏, 1995 及江氏, 1996)，顯示此二處水質確實長期處於污染嚴重之優養化狀態。藻類相方面，德基水庫之藻類分佈以多甲藻 (*Peridinium* sp.) 為主要優勢藻種，而多甲藻的色素體中含有多量暗紅色 perdinin 及紅褐色的 phycopyrin 色素，使藻體呈現暗紅色或褐色造成“赤潮”。澄清湖原水中則發現有擬氣球藻 (*Botrydiopsis* sp.)，空星藻 (*Coelastrum* sp.) 及眼蟲 (*Euglena*) 等藻類存在。與文獻比較 (陳氏, 1995)，除 *Botrydiopsis* 較少出現，其餘皆為該水域常出現之藻種。

游離性與結合性胺基酸普遍存在於自然水體中，其濃度高低決於藻類之活動力 (activity) (Scully *et al.*, 1988)。本研究中測得各組水樣所之胺基酸種類包含十餘種。實驗室純種培養之 *Anabaena* 不論種類與濃度皆高出許多。原水方面，德基水庫藻類所測得之胺基酸的種類及量均稍高於澄清湖原水，二者主要種類亦為一般原水中常見種類惟其總濃度較高，推測應屬優養化藻類生長旺盛所致。

4.2 臭氧氧化過程中 UV₂₅₄ 及 DOC 之變化

天然有機物 (NOM) 通常以有機碳為其含量多寡之指標。一般而言，若能減少水中溶解性有機物 (DOC) 之量，亦可同時降低顏色、臭味、味道及消毒副產物生成潛能等。本研究中，實驗室培養的藻類經適當稀釋倍數後：*Anabaena* ECPs 之 DOC 約為 5 mg/L，等量 *Anabaena* 菌體經超音波處理後細胞內物質釋出，DOC 約為 9 mg/L。臭氧能氧化有機物，將其中 TOC 礦化為 CO₂ (Goel *et al.*, 1995)，故臭氧通入時間愈長，ECPs 中之 DOC 呈漸減的趨勢，且平穩下降 (示如 Fig. 4-1)。

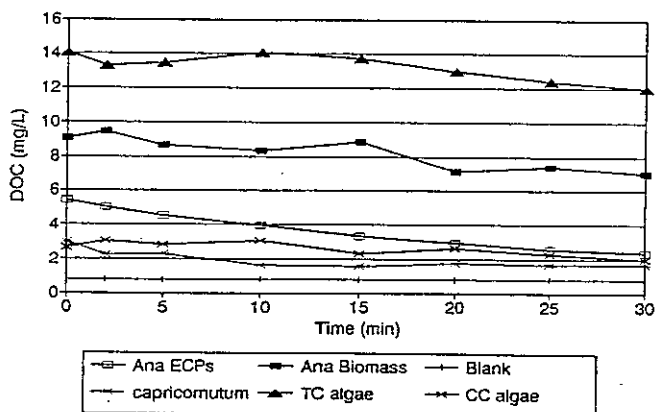


Fig. 4-1 The DOC profiles of algae solutions during ozonation study

原水藻類方面：德基水庫藻類 DOC 為 14.1 mg/L，澄清湖為 2.6 mg/L。臭氧通入後，前 10 分鐘呈跳動趨勢而後下降，前幾分鐘甚至 DOC 濃度較原始值

高，此現象推測為原水中物質成份較複雜多樣，其中有機物經臭氧氧化破壞後，由大分子轉變為較多簡單的小分子中間產物。*Anabaena* 經超音波處理後細胞內物質成份最為複雜，故 DOC 值之變化呈現跳動且逐漸降低之趨勢，AC medium 之 DOC 值約為 0.8mg/L，於臭氧反應過程變化不明顯，對實驗造成影響不大。

A_{254}/DOC 定義為比吸光度，不飽和鍵對 UV_{254} 的吸收具有較高之潛勢， A_{254}/DOC 值愈高表示單位 DOC 中含有較多不飽和鍵之有機物 (Goel *et al.*, 1995)，臭氧可氧化腐植酸中不飽和鍵，將其轉換成其他形式產物 (如 C-C 鍵化合物) (Amy *et al.*, 1991)，以利後續生物分解等處理程序 (Gilbert, 1987)。本研究中各組水域性 NOM (aquatic NOM)， A_{254}/DOC 值皆非常低 (介於 0.001 ~ 0.016)，表示其中含不飽和鍵物質及芳香族化合物含量有限，而經臭氧反應後 A_{254}/DOC 變化不大，幾乎皆在 0.016 以下 (示如 Fig. 4-2)。Goel *et al.* (1995) 比較不同來源之水域性及土壤性 NOM 於臭氧作用變化情形，發現土壤性 NOM 含較多木質素等不飽和鍵成份，有較高之 A_{254}/DOC 值，而水域性 NOM (如藻類原水) 含此類物質較少，臭氧作用對其 A_{254}/DOC 值變化影響不大，與本研究有相同之結果。

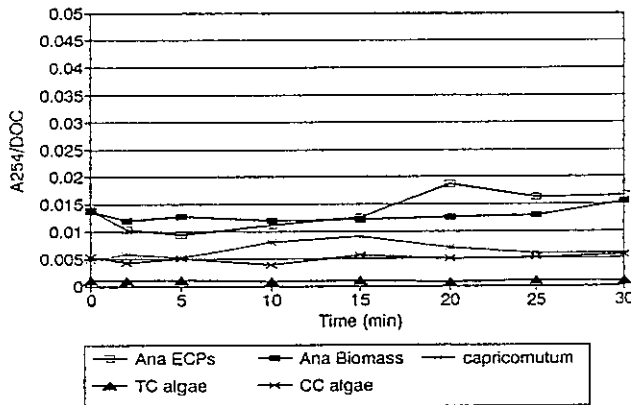


Fig. 4-2 A_{254}/DOC profiles of algae solutions during ozonation study

4.3 預臭氧氧化不同藻類原水對 DBPFP 生成之影響

4.3.1 預臭氧氧化不同藻類原水對 THMFP 生成之影響

實驗室培養之 *Anabaena* 及 *capricornutum* 之 THMFP 部份僅生成氯仿 (TCM)，而德基水庫及澄清湖原水有少量一溴二氯甲烷 (DCBM) 生成，二溴一氯甲烷 (DBCM) 及溴仿 (TBM) 皆未發現。而以 AC medium (主要成份為無機營養鹽) 為空白試驗比對，並無任何 THM 物種生成，故對後續實驗不致造成干擾。

預臭氧氧化生成 THM 的前驅物質，有效降低 THMFP，隨 O_3 通入時間增加 THMFP 的生成呈遞減之趨勢 (Fig. 4-3)，此現象與 Chang, *et al.* (1995) 及刁氏等 (1993) 採預臭氧/後加氯處理腐植酸及原水所得之結果相符合。其中 *Anabaena* Biomass 之 THMFP 呈現上下跳動同時減少的趨勢。推測可能是由於 *Anabaena* 細胞體經 Ultrasonic 震盪處理後，胞內類似胞器之結構釋出，而臭氧氧化再將其

破壞，使內部物質不斷釋出，形成大量中間產物，造成 THMFPP 值上下跳動，但整體而言仍呈下降趨勢。此現象亦可由 DOC 值之類似趨勢予以解釋。但 DOC 跳動較為平緩，故推測釋出之物質可能尚含氮或其他成份。

德基藻體原水在 O₃ 氧化 5 分鐘亦有增高之趨勢，THMFPP 由 307.5 μg/L 最終降至 124.7 μg/L。澄清湖藻體原水則由 352 μg/L 降至 121.9 μg/L，合於標準(台灣省 THM: 150 μg/L)。而實驗室培養之 *Anabaena* 及 *capricornutum* 所生成之 THMFPP 則分別由 1,144 μg/L 及 105.9 μg/L 降至 123 μg/L 及 39.6 μg/L。

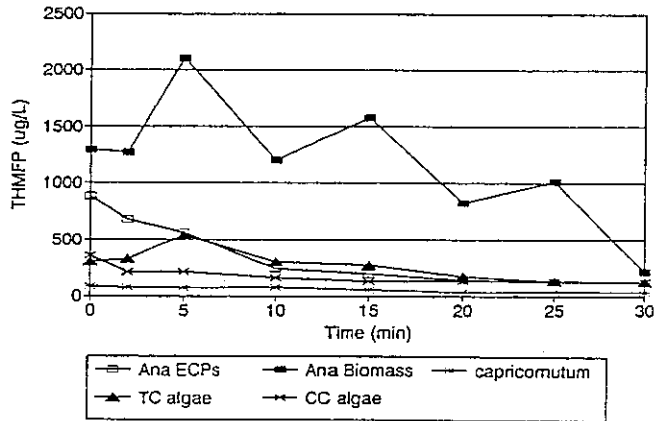


Fig. 4-3 The THMFPP profiles of various algae source during ozonation

4.3.2 預臭氣氧化不同含藻原水對 HAAFP 生成之影響

飲用水中鹵化消毒副產物之含量一般係以三鹵甲烷 (THMs)和含鹵乙酸 (HAAs)為主, Singer *et al.* (1995)對 6 個 North Carolina 淨水廠分析顯示 HAAs 約為 THMs 之 1.5 倍。本研究中實驗室自行培養之 *Anabaena* 及 *S. capricornutum* 由於未含溴之成份，生成以氯化乙酸為主。*Anabaena* 以 TCAA 之生成量最大，依次為 DCAA 及 MCAA；*capricornutum* 以 DCAA 生成量較大，其次為 TCAA。隨臭氣作用，THAAFP 呈波動之現象而大致呈遞減趨勢 (示如 Fig. 4-4)。

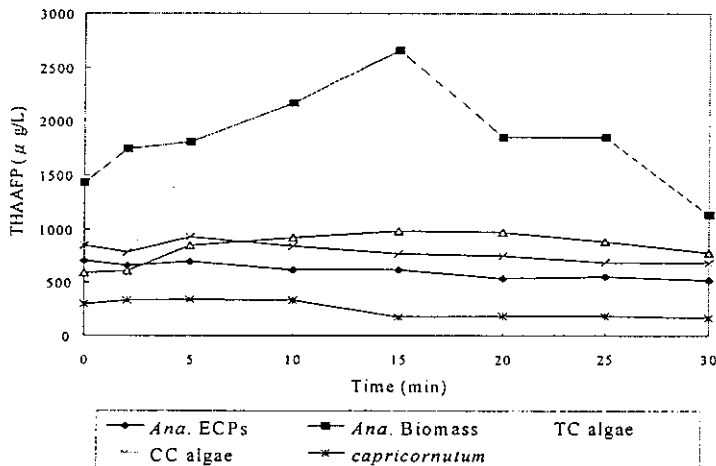


Fig. 4-4 The THAAFP profiles of various algae source during ozonation

張氏等, (1995)曾以預臭氧/後加氯之方式處理腐植酸, 發現未含 Br⁻情況下, HAAFP 以 TCAA 之生成量最大, 隨著臭氧通入時間增加, THAAFP 呈遞減之趨勢, TCAA、MCAA 則呈波動之趨勢, 與本研究結果類似。德基水庫之 HAAFP 於臭氧反應過程中呈波動之現象而有略為增加的趨勢, Chiang *et al.* (1996) 以模廠採預 O₃ 處理六堵淨水廠原水, 發現 HAAs 有 DCAA、TCAA 及 DBAA, 而在 O₃ 氧化後 HAAs 有增高的情形, 去除率為負值, 與本研究結果類似。

德基水庫及澄清湖藻體原水因含有 Br⁻, 因此生成含溴之 HAAs, 但含溴與加氯量相比較低, 故其生成量不高, 德基水庫之 HAAFP 仍以 TCAA 為主, 其次依序為 DCAA 及 DBAA; 澄清湖 HAAFP 亦以 TCAA 為主, 其次依序為 DCAA 及 BCAA。澄清湖原水經預臭氧/後加氯方式處理後, THAAFP 大致呈下降之趨勢, O₃ 作用時變化情形亦呈波動之現象, 而略下降, 去除率約為 20%。

4.3.3 預臭氧氧化不同含藻原水對 HANFP & HKFP 生成之影響

一般水體生成 HAN 中以 TCAN 及 DCAN 為主, 當水中含有溴離子則會生成含溴之 BCAN 及 DBAN。水體中有機物具 acetone 官能基, 於鹼性環境加氯則會形成 HK; 包括 DCK 和 TCK, 而 TCK 隨後會生成最終產物: TCM (Irwin *et al.*, 1976)。預臭氧/後加氯過程中: 德基原水除了偵測出 TCAN、DCAN, 同時含溴之 HAN (DBAN 及 BCAN) 亦可被偵測出。其餘水樣所產生之 HANs 則以 DCAN 及 TCAN 為主。而 HK 則以 TCK 為主 (示如 Fig. 4-5 及 Fig. 4-6)。

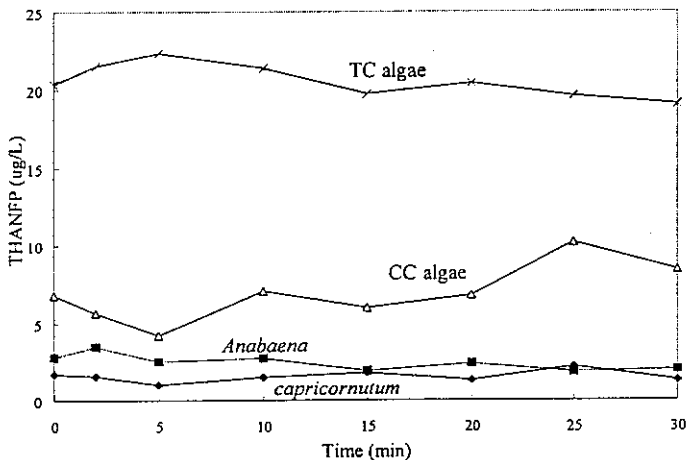


Fig. 4-5 The HANFP generated by ozonation of various algae solutions

實驗室培養之 *Anabaena*、*capricornutum* 及澄清湖原水所生成之 HANs 中以 TCAN 為主, 且濃度非常低, 而 DCAN 則未測得, 推測其原因為: 以預臭氧/後加氯的方式對含藻類原水進行反應, 反應中氧化機制主要以 O₃ 直接反應及 ·OH 之氧化作用; 而 NaOCl 的加入主要是與有機物進行加成反應。因此在加 Cl₂: DOC 為 3:1 之條件下, 含有較多 Cl 的有機物 (TCAN) 成為主要產物。另一方面, DCAN 會繼續作用生成 DCAA、TCAA 及 TCM 等最終產物 (de Leer *et*

al., 1985), 而本研究中 HANFP 為於 25°C 加次氯酸鈉培養 7 天, 故 DCAN 可能已轉換生成其他形式之最終 DBPs。

德基水庫水樣相較於其他三組有較高之 HANFP, 由於原水中含有較高濃度之溴, 生成之種類包括 TCAN、DCAN 及含溴之 DBAN、BCAN。各組 HANFP 經預臭氧/後加氯之方式處理後大致呈下降趨勢, 與 Reckhow *et al.* (1984) 及 Singer *et al.* (1990) 以腐植酸及原水採預臭氧處理程序所得之結果相類似。德基水庫及澄清湖藻體原水之 TCAN 處理效果不佳, 去除率為負值。柯氏等(1994) 以六堵淨水廠原水採臭氧處理程序, 亦發現 HANs 有時去除率會出現負值。

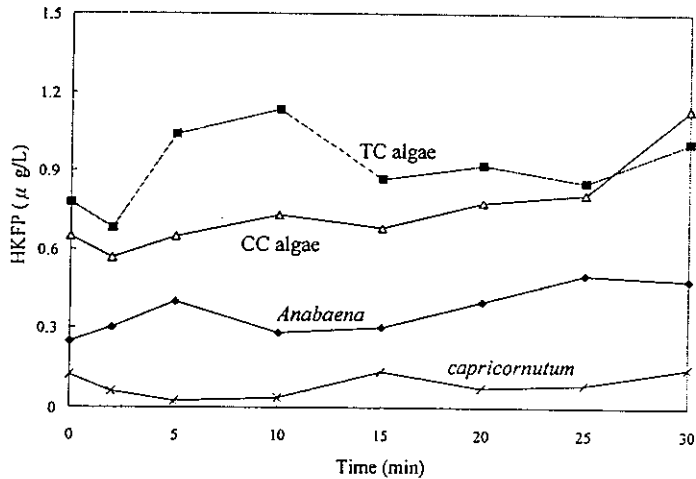


Fig. 4-6 The HKFP generated by ozonation of various algae solutions

TCK 為 HK 之主要成份, TCK 和 DCAN 同為 DBPs 中間產物, TCK 最終會形成 TCM, 故於各組實驗中測得值皆非常低。預臭氧/後加氯反應過程中, TCK 則有增高之趨勢。Singer *et al.*, (1990) 及 Jacangelo *et al.*, (1989) 分別以腐植酸、實廠原水採預臭氧處理程序發現 TCK 亦隨臭氧之加入而有增高之趨勢。

4.3.4 含藻原水以預臭氧程序處理對 AOXFP 生成之影響

飲用水因加氯產生之鹵化有機物種類非常複雜, 因此不易鑑定出所有種類之物種; 本研究中以吸附性鹵化有機物生成潛能 AOXFP 為參數。一般而言, AOX 與 THM 呈良好關係 (Singer *et al.*, 1995), 本研究之水樣經臭氧通入後 AOXFP 呈現下降之趨勢, 變化情形與 THMFP 極為相似 (Fig. 4-7)。預臭氧可氧化生成鹵化有機物之前驅物質, 降低 AOXFP 的生成量。且隨著臭氧通入時間增加 AOXFP 呈遞減趨勢。Anabaena 及 capricornutum 自臭氧通入後平穩下降, 由原先之 2,191.67 $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ 及 924.5 $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ 分別降至 622.2 $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ 及 498 $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ (去除率為 71.6% 及 46%)。德基水庫及澄清湖原水, 於反應初期有增高趨勢而後呈下降趨勢。AOXFP 由原先之 2,086.2 $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ 及 2017.75 $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ 分別降至 730 $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ 及 1164.3 $\mu\text{g Cl}^-/\text{L}$ (去除率為 65% 及 42.3%)。而 Anabaena

Biomass 則為跳動而下降之趨勢推測形成原因應與前述 THMFPP 現象相似。

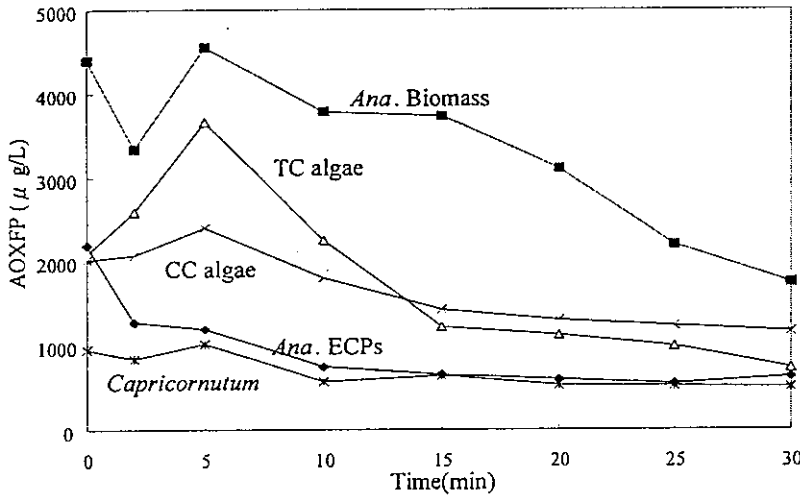


Fig. 4-7 The AOXFP profiles of algae solutions during ozonation study

TOX 可分為 VOX 和 NVOX 兩大項, VOX 其中最重要者為 THM, 約佔 TOX 之 5 ~ 20%。NVOX 包括 HAA 等, 佔 TOX 之 17%~ 25%, 而以 TCAA 及 DCAA 最常出現 (Norwood *et al.*, 1983)。TOX 一般以 AOX 分析定量, 濃度表示係以 Cl 為換算基準。Wachter *et al.*, (1984) 研究指出, 藻類生成之 NVOX 遠較 VOX 值高出許多, 而 NVOX 具較多不確定性和較高之致突變性 (mutagenic potential)。Table 4-2 中, 藻類原水單位 DOC 可生成之 THMFPP 及 HAAFP 與其他種類之前驅物結果相近, 但佔總鹵化有機物之比例則較低, 表示藻類所產生之鹵化有機物更為複雜多樣, 且其中 NVOX 比例較高。

Table 4-2 Results of chlorination of aquatic substances

Fraction	Specific Formation Potential (μ g/mg DOC)								Reference
	TOX	TCM	THAA	HAN	HK				
Fulvic acid	197 [52]	51.0 (23.4)	74 (26.6)	0.6 (1.8)	-	-	-	-	Singer <i>et al.</i> (1989)
Fulvic acid	191 [41]	42.6 (19.8)	64.8 (20.6)	0.64 (0.22)	1.54 (0.56)				Reckhow <i>et al.</i> (1990)
Humic acid	256 [47]	56.8 (19.6)	111 (27.1)	1.48 (0.38)	1.24 (0.32)				
Humi acid	-	63.2	34.2	3.93	0.45				Liu <i>et al.</i> (1995)
<i>Anabaena</i>	404 [51]	150 (33.0)	130 (18.0)	0.52 (0.08)	0.05 (0.01)				This study (1996)
<i>capricornutum</i>	317 [37]	28 (7.8)	100 (28.0)	0.57 (0.34)	0.04 (0.01)				
TC*	148 [32]	21 (12.6)	46 (18.9)	1.45 (0.46)	0.06 (0.02)				
CC**	761 [40]	132 (15.4)	318 (25.4)	2.57 (0.20)	0.25 (0.02)				

() Percent of TOX

[] Sum of TCM, HAA, HAN and HK

TC* : Tei-Chi reservoir

CC** : Chengching Lake

4.3.5 揮發性有機酸 (Volatile fatty acids)的生成

Edwards *et al.* (1992)研究指出：臭氧氧化 NOM 過程中，將大分子氧化為小分子之有機酸等物質，且隨臭氧劑量增加呈現上升趨勢。本研究於中於預臭氧/後加氯處理程序發現 *Anabaena*、*capricornutum* 及澄清湖原水中僅有甲酸生成，且隨著臭氧通入時間愈長而有增加之趨勢 (Fig. 4-8)。

張氏等 (1994)曾以預臭氧氧化腐植酸，發現僅生成甲酸，且生成量隨著氧化時間的增加而增加。由於臭氧可將有機前質分解成簡單之甲酸，故同時減少後續加氯程序 DBPs 生成潛能，與本研究之結果類似。德基原水加氯後除了生成甲酸外，乙酸及丙酸亦能偵測出，同時其生成量隨臭氧反應時間的延長而增加。乙酸於後加氯處理程序中易與氯行取代反應生成 HAAs，故德基原水之 HAAs 有略為上升之趨勢，而其餘三組則為下降趨勢。

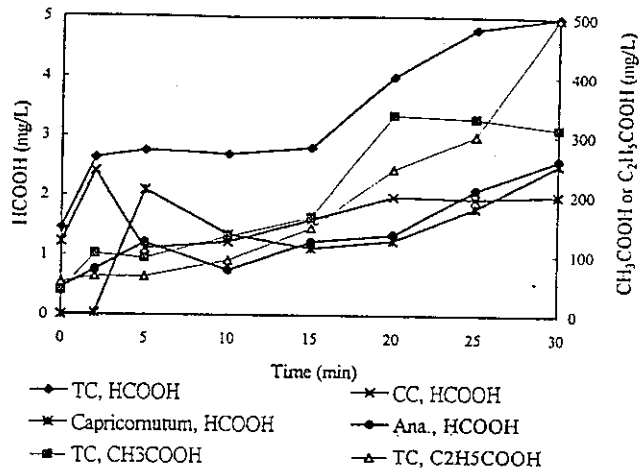


Fig. 4-8 The VFAs generated from algae solutions under ozonation

五、結論與建議

結論

1. 現場採集之德基水庫及澄清湖原水，測得 Chl. a、氮及磷等各項水質指標依 OECD 及 USEPA 屬於優養化水體。藻類相方面：德基水庫以多甲藻 (*Peridinium* sp.) 為優勢藻種；澄清湖原水則發現有擬氣球藻 (*Botrydiopsis* sp.)、空星藻 (*Coelastrum* sp.) 及眼蟲 (*Euglena*) 等藻類存在。
2. 預臭氧過程中 DOC 大致呈下降趨勢，去除率介於 14%~56%。藻類原水屬於水域性 NOM，相較於土壤性 NOM，含有較少之不飽和鍵成份，故 A_{254}/DOC 非常低，且於預臭氧過程變化不大。
3. 預臭氧可氧化生成 DBP 之前驅物質，可降低 THMFP、HAAFP (德基水庫原水除外) 及 AOXFP，去除率介於 20%~85%。HANFP 及 HKFP 之值較低，且去除效果不佳，HKFP 則略為增加。
4. 各組水樣均產生甲酸，生成量隨時間之增加而增加，由於預臭氧可將有機前

質分解成簡單之甲酸，故同時減少後續加氯程序 DBPs 生成潛能。而德基水庫原水同時並生成乙酸及丙酸，乙酸於後加氯程序易與氯行取代反應生成 HAAs，故其 HAAFP 呈略為上升之趨勢。

建議

預臭氧/後加氯處理方式可有效降低 DBPs 之生成，因此傳統淨水廠可考慮增加臭氧處理單元，以因應日益惡化之水源及未來之水質標準。

誌謝

感謝逢甲環科系胡苔莉教授及交大環工所陳重元教授提供藻類及相關鑑定協助，國科會提供研究經費

參考文獻

- Amy, G. L., L. Tan, and M. K. Davis, (1991), "The Effects of Ozonation and Activated Carbon Adsorption on Trihalomethane Speciation", *Wat. Res.*, Vol.25, No.2, pp.191~202.
- Ashish Paralkar, James K. Edzwald, (1996), "Effect of Ozone on EOM and Coagulation", *J. AWWA*, Vol.88, No.4, pp.143 ~ 154.
- Chang, C. N., C. F. Hsu, A. C. Chao and J. G. Lin, (1995), "Characteristics of the Disinfection By-Products (DBPs) and Process Control Techniques of the Disinfection Processing Pre-Ozonation and Post-Chlorination", *Water Supply*, Vol.13, No3/4, pp.146~151.
- Chiang, Pen-Chi, (1996), "Removal of Organic Precursors and Disinfection By-production by Ozonation and Adsorption Processes", 2nd International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology, pp.135 ~ 150.
- Chowdhury Z. K., Amy G. L., Bales R. C., (1990), "Coagulation of Submicron colloids in water treatment by incorporation into aluminum hydroxide floc.", *Envir. Sci. Tech.*, Vol.25, pp.1733 ~ 1766.
- Clark, Robert M., Jeferey Q. Adams, Benjamin W. Lykins, (1994), "DBP Control in Drinking Water: Cost and Performance", *Env. Eng.*, Vol. 120, No.4, pp.759 ~ 781.
- de Leer, E. W. B., Damste, J. S. S., Erkelens, C. , de Galan, L., (1985), "Identification of intermediates leading to chloroform and C-4 diacids in the chlorination of humic acid", *Envir. Sci. Tech.*, Vol.19, pp.512 ~ 522.
- Edwards, M., M. Boller, and M. M. Benjamin, (1993), "Effect of Pre-ozonation on Removal of Organic Matter During Water Treatment Plant Operations", *Wat. Sci. Tech.*, Vol.27, No.11, pp.37~45.
- Fogg, G. E., (1996), "The extracellular products of algae", *Oceanogr Mar. Biol. Ann. Rev.*, Harold Barnes Ed, London, Vol. 4, pp. 195 ~ 212.
- Gilbert E., (1987), "Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by the example of Substituted aromatic substances" *Wat. Res.*, Vol.21, pp.1273 ~ 1278.
- Goel, Sudha, Hozalski, Raymond M. and Bouwer, Edward J., (1995), "Biodegradation of NOM: Effect of NOM source and ozone dose", *J.AWWA*, Vol. 85, No. 1, pp. 90 ~105.
- Gung, Hong-Bin, (1996), "A Survey Total Organic Halide and Trihalomethanes Content in Finished Water of Various Water Treatment Plants of Taiwan Water Supply Corporation", 2nd International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology, pp.163 ~ 180.
- Huang, Chien-Yuan, (1996), "A Pilot and Demonstration Plant of Advanced

- Water Treatment in Chen-Chin Lake”, 2nd International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology, pp.199 ~ 214.
- Irwin H. Suffet, Lewis Brenner, Barry Silver, (1976), “Identification of 1,1,1-Trichloroacetone(1,1,1- Trichloro-propanon) in two Drinking Waters: A Known Precursor in Haloform Reaction”, *Envir. Sci. Tech.*, Vol.10, No.13, pp.1273 ~ 127.
- Jacangelo, J. G., N. L. Patania, K. M. Reagan, E. M. Aieta, S. W. Krasner, and M. J. McGuire, (1989), “Ozonation : Assessing Its Role in the Formation and Control of Disinfection By-Products”, *J. AWWA.*, Vol.81, No.8, pp.74 ~ 84.
- Reckhow, D.A., Legube, B and Singer, P.C., (1986), “The Ozonation of Organic Halide Precursors: Effect of Bicarbonate”, *Wat. Res.*, Vol. 20, No. 8, pp. 987~998.
- Reckhow, D. A., and P. C. Singer, (1990); “Chlorination By-products in Drinking Waters: From Formation Potentials to Finished Water Concentrations”, *J. AWWA*, Vol.82, No.4, pp.173 ~ 180.
- Scully, F. E., G. D. Howell, R. Kravitzand, J. T. Jewell, V. Hahn, M. Speed, (1988), “Proteins in Natural waters and their relation to the formation of chlorinated organics during water disinfection” *Envir. Sci. Tech.*, Vol.22, No.5, pp.537 ~ 543
- Singer, P. C., S. D. Chang, (1989) “Correlation between trihalomethanes and total organic halides formed during water treatment” *J. AWWA*, Vol.81, No.8, pp.151~157.
- Singer, P. C., (1990), “Assessing Ozonation Research Needs in Water Treatment”, *J. AWWA.*, Vol.82, No.10, pp.78 ~ 88.
- Singer P. C., Alexa Obolensky, Anthony Greiner, (1995), “DBPs in chlorinated North Carolana drinking waters”, *J. AWWA*, Vol. 87, No. 10, pp. 83 ~ 92.
- Wu, J. T., Ma P. I. And Chou T. L., (1991), “ Variation of geosmin in Anabaena cells and its relation to nitrogen utilization”, *Arch. Microbiol.*, Vol. 157, pp. 66 ~ 69.
- 樓基中、蔣本基, (1989), “腐植酸氯化反應生成機制之研究”, 第六屆自來水研討發表會論文集, pp. 163 ~ 177.
- 李政道, (1990), “優養化湖泊藻類去除方法之研究”, 逢甲大學土木及水利工程研究所碩士論文, pp.2 ~ 4.
- 柯雅雯、宋大崑、蔣本基, (1994), “臭氧反應途徑對自來水中消毒副產物生成之影響”, 第十一屆自來水研究發表會論文集, pp.17 ~ 35.
- 陳伯中, (1995), “德基水庫浮游生物調查與底泥土壤溶出研究” 經濟部水資源統一規劃委員會
- 張錦松、何先聰、余光昌、賴雪端、林健榮、孫嘉福、黃國林, (1995), “曾文水庫及烏山頭水庫水質優養化之研究”, *中國環境工程學刊*, Vol.5, No.1, 95 ~ 105.
- 張鎮南、許靜芬, (1994), “臭氧氯化腐植酸之脫色反應”, 第十一屆自來水研討會論文集, pp. 135 ~ 148.
- 張鎮南、劉居松、許靜芬, (1995), “不同分子量有機物質之色度及消毒副產物生成潛能之比較”, 第十二屆自來水研討會論文集, pp. 115 ~ 128.
- 江弘斌、劉廷政, (1995), “各重要國家(組織)與我國飲用水水質標準比較表”, *自來水會刊雜誌*, 第五十三期, pp. 79 ~ 94.