

優養化水庫各類親疏水性有機物對生成消毒副產物潛能的影響

張鎮南*, 張裕和**

摘 要

傳統上加氯處理是淨水處理必備的單元,但消毒程序會生成消毒副產物,如 THMs,一般認為會產生消毒副產物的前驅物質(precursors)是腐植酸及黃酸,此類有機物可藉由其親疏水性之特性差異將其分離,以利於探討各別的特性與影響。

本研究係採集大台中地區水源德基水庫原水,以三種不同樹脂 XAD-8, AG-MP-50, IRA-93 將水樣分離萃取出七類不同有機物,包括:親水性酸、鹼、中性物,疏水性鹼、中性物、腐植酸及黃酸。分析的項目包括:DOC、UV 吸光度、THMFP、HAAFP、AOXFP。藉由副產物生成情形,了解有機物反應特性,並對德基水庫以下之大甲溪之水中有機物之親疏水性特性變化做探討。

在原水分離的七類有機物中,以疏水性物質佔大部份(達 58%),其中又以疏水性中性物佔 29%為最高,親水性中性物佔 21.3%次之,再其次為腐植酸及黃酸。而消毒副產物的生成以疏水性物質較高,THMFP/DOC, AOXFP/DOC 分別可達 16.48 及 137.32 $\mu\text{g}/\text{mg}$ (或 1.65 及 46.42 $\mu\text{mole}/\text{mole}$)。

大甲溪沿線之疏水性有機物比例會由上游往下游漸減,而親水性有機物比例會由上游之 37%增加至下游的 55%,表示大甲溪沿線可能因人為污染的排入,造成水體親水性有機物比例增加。

關鍵詞:天然有機物、次氯酸鈉、消毒副產物、前驅物、三鹵甲烷生成潛能

一. 前言

天然水源中常包含許多不同種類的有機物,而這些水中的有機質常造成許多問題,近年來不少水源地遭到嚴重污染,使得水廠操作程序尚須加入大量的氯消毒劑,造成飲用水中含氯有機物生成之潛在危機。淨水程序中,去除水庫及淨水廠原水中有機物及藻類成分為當前日益重要的問題。水中溶解性有機物(DOC)導致味道、臭氣及顏色等問題,其高耗氯量造成三鹵甲烷(THMs)生成,同時可能提供微生物生長基質使微生物在淨水廠或配水系統中再生長(regrowth)並造成配水管線的腐蝕問題。

德基水庫是供應大台中地區民眾的主要水源,因其上游多有農民種植水果及高冷蔬菜,使用許多肥料及農藥,造成水庫日益優養化的情況也產生了大量的 NOM。NOM 包含的有機物種類相當複雜,故本研究除一般水質參數分析外,利用樹脂濃縮分離技術,將水體中存在之複雜有機物依其物化性質(如親疏水性及酸鹼性)將其分類,除探討各類有機物在原水中所佔的比例外,並針對其生成消毒副產物的特性進行研究。

* 東海大學環境科學研究所教授 ** 碩士

二. 文獻回顧

NOM 是用來泛指一切自然界水體中複雜的有機基質，存在於自然水體中的 NOM 明顯地造成許多淨水處理程序上的困擾，包括：氧化、混凝、活性炭吸附等處理單元，另外提供微生物之生長基質(substrate)，使微生物在淨水廠或配水系統中再生長(regrowth) (Allen *et al.*, 1980; Bourbigot *et al.*, 1984)，並造成配水管線腐蝕的問題(Lee *et al.*, 1980; Gregory *et al.*, 1996)；NOM 也引發味道(taste)、臭味(odor)及色度(color)等問題，但其中最重要也最受重視的是高耗氣量情況下，造成致癌性消毒副產物(DBPs)之生成(Jacangelo *et al.*, 1995a)，對人體健康造成極大傷害。

NOM 大致可分為二部分，其中較大部分是屬於不穩定的，而且容易被有機生物生長所利用。另一較少的部分是較不易被分解及利用(Krasner *et al.*, 1996)。

不同水源及季節對於 NOM 的組成有相當程度的影響，Auguste *et al.*, 1990 研究指出，在不同的季節(March, April, and November) in 1988 及 June in 1989 所採水樣分析的結果，amino sugar 大致維持在一定範圍(4~10%)，與其它學者所得結果相近，peptidic material 在 1988 年測約佔 22~24%，但至 1989 年六月就減至 12~24%，而 polysaccharides 及 polyhydroxy aromatic 的季節性變化更為明顯，polysaccharides 在冬季約在 7~44%的範圍變動，但至春天及初夏則增至 36~44%，另外 polyhydroxy aromatics 和 polysaccharides 則有相反的趨勢，在冬天有最大比例約 49%，但至春天則降至 4~14%。

而這樣的改變可能是 DOM 來自兩個可能來源，水中 DOM 部分來自土壤腐植質溶出及陸上植物腐敗，部分則來自自來水中有機物的分解，所以水中及陸地上兩個來源可能造成季節性變化，因為木本植物含有木質素，所以陸上 DOM 來源可能含有較高的 polyhydroxy aromatics content (Gadel and Bruchet, 1987)，及較高的 UV/DOC 比值(Leppard *et al.*, 1986)。

Douglas *et al.*, (1995)提出建議，季節對 NOM 的影響有下列兩個特性，(1). 一般水庫具有緩衝及穩定性的影響，所以各類有機物之分子量特性改變並不會太大。(2).NOM 的改變多在量的變化上，而其特性的改變則相對不大。

一般認為腐植質(humic substance)為生成三鹵甲烷之最主要前驅物質之一(Trussell and Umphers, 1978)。由於腐植質之結構複雜，故其正確組成尚未確定，僅知其為高分子聚電解質(polyelectrolyte)。Schnitzer(1976)根據腐植質在水中的溶解情形將其概分為三類：腐黑物(humin)，不溶於酸及鹼的腐植質。腐植酸(humic acid)，不溶於稀酸但可溶於稀鹼之腐植質；及黃酸(fulvic acid)，可溶於稀酸及稀鹼之腐植質。Yeh and Huang, (1993)則指出：鳳山水庫淨水廠之原水中，腐植酸佔了總有機物之2.3%，而其三鹵甲烷生成潛能(THMFP)卻佔了37%。顯示腐植酸為生成三鹵甲烷(THM)之最主要物質，因此許多文獻對腐植酸之組成、構造及特性等多有探討。

根據 Thurman (1985) 對自然水體有機物之研究，水體中除了腐植質外其餘大部分是屬於親水性酸(hydrophilic acids)及中性親水性物質(hydrophilic neutrals)，前者約佔 30%，主要是帶有較強氫氧基及 COOH 之聚電解質(polyelectrolytes)，例如大分子脂肪酸(fatty acids)、hydroxy acid、糖羧酸(uronic acid)、聚糖羧酸(polyuronic acid)、醛糖酸(aldonic)等。Thurman(1985)

將一般水體中常見之親水性中性有機物分為四類，包括有 Carboxylic Acid、Amino Acid、Carbohydrate 及 Hydrocarbons。

NOM 可以分成腐植質及非腐植質兩大部分，其中腐植質具有較高的疏水性質 (hydrophobic)，例如腐植酸 (humic acid) 與黃酸 (fulvic acid)；另外非腐植質部分具有較低的疏水特性，例如親水性酸，蛋白質，胺基酸及碳水化合物等。

影響 DBPs 生成之因素包括：前驅物質 (precursors) 之種類、加氣量、pH 值、反應時間及其它鹵素離子等(曾氏等, 1991; 黃氏等, 1989)。

水體中若有含氮之有機化合物，會有較高之耗氣量，而此化合物通常也是生成鹵化有機物之前驅物質 (Trehy *et al.*, 1986)。Hureiki *et al.*, (1994), 針對 21 種游離性胺基酸及一些多胜類蛋白質，分析其 THMFP 及 TOXFP 發現游離性胺基酸和氯之反應性與其結構有關，結合性胺基酸上之醯胺鍵 (-CONH₂) 不會與氯反應，故非 TOX 之前驅物，而一些特別 Amino acid 上之反應性基 (胺基態氮、硫及活化之芳香核) 為主要生成 TOX 之前驅物質。

水體中有機物會與消毒劑產生消毒副產物，所以減少水中有機物的含量便可減少有機物與消毒劑作用的機會，進而達到減少消毒副產物生成的目的。目前文獻中被考慮用來去除三鹵甲烷和三鹵甲烷先驅物質之技術，計有氧化、曝氣、活性碳吸附、樹脂吸附、生物處理、替代消毒劑如：臭氧、氯胺、二氧化氯、高錳酸鉀、紫外光等。

本研究鑑於德基水庫遭受嚴重優養化問題，為瞭解其對於生成消毒副產物之衝擊，特以樹脂萃取方法分離其中有機物成份，分別探討其生成消毒副產物之特性，並謀改善之意。

三. 實驗方法與設計

3-1 實驗流程

沿德基水庫而上至水庫上游梨山段，以採樣桶直接盛水取樣，取樣時間為民國 84 年 11 月，所採集水樣體積為 100 公升。水樣採集後，須以黑色塑膠袋密封，防止水中有機物受日光照射產光反應(photoreaction)。水樣帶回實驗室即置於 4°C 溫度保存。原水水質分析項目，pH、DO、TDS、水溫及比導電度於現場立即測定，而其餘項目，如：DOC、UV₂₅₄、Alkalinity、Nitrate、NH₃-N、Phosphate 及 Bromide 則帶回實驗室後，再加以分析。

根據本實驗之目的，設計實驗各項分析流程如下：

採德基水庫上游梨山段原水 100 公升。取足量水樣進行各項水質分析，分析項目包括：DOC、UV₂₅₄、Alkalinity、Nitrate、NH₃-N、Phosphate、Bromide、GPC 分子量分佈及螢光分析。取 80 升水樣，先經 1 μm 玻璃濾紙(GF-C、Whatman) 及 0.45 μm 濾膜(相對分子量約為 290,000，材質為 cellulose nitrate，MFS) 過濾，以去除懸浮固體物。

將過濾過水樣，依 Leenheer(1981)與 Thurman(1985)所發展之方法，將水樣分別通過 XAD-8 吸附樹脂(Amberlite XAD, Sigma, 美國) AG-MP-50 強酸性陽離子交換樹脂(Bio-Rad, Dowex, 美國)及 IRA-93 弱鹼性陰離子交換樹脂(Amberlite, Sigma, 美國)。可將水樣分離成親水性酸、鹼、中性物及疏水性酸、鹼及中性

物，其中疏水性酸又可以再細分為腐植酸及黃酸共七大類有機物。將七種分離出不同特性之有機物，分別給予適當濃度之加氯反應，並分析其各別生成之 THMFP 及 AOXFP。

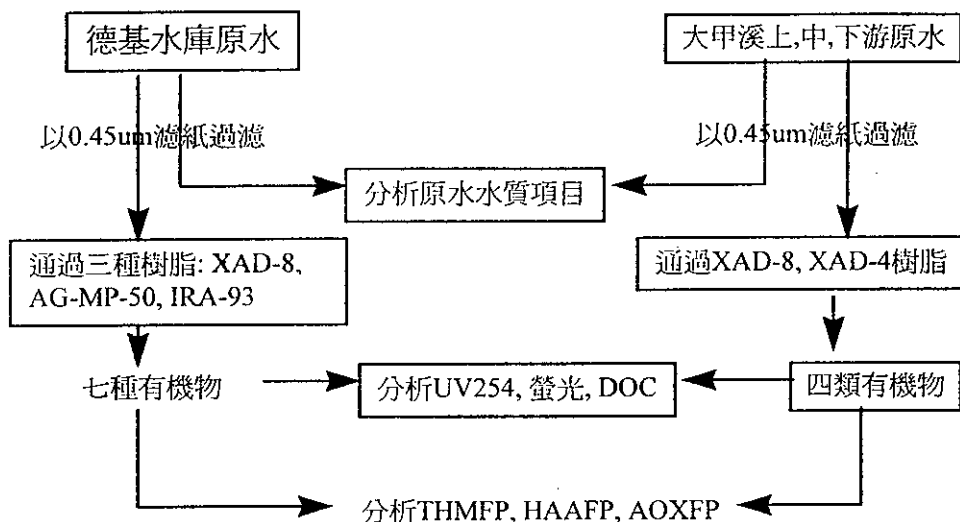


圖 3-1 實驗流程圖

Fig 3-1 Study flowchart

3-2 實驗設備及分析

原水中有機物之萃取與分離

德基水庫原水之萃取與分離乃根據 Leenheer (1981)與 Thurman (1985)所研究之方法，針對各類有機物在水中所表現之物化性質(酸、鹼性及親、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七大類，分別為 Hydrophobic bases, Hydrophobic neutrals, Humic acids, Fulvic acids, Hydrophilic bases, Hydrophilic neutrals, Hydrophilic acids。

基本水質項目係依據 Standard Method 12 ed (1992)進行；UV₂₅₄ 吸光度值：利用分光光度計：UV 1201, Shimadzu, Japan 以 1 cm quartz cell 進行之；溶解性有機碳(DOC)之測定：以 Total Organic Carbon Analyzer (Model TOC-5000, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)分析之；螢光分析：利用螢光分析儀(Perkin Elmer, LS 30, USA 及硫酸奎寧：Quinine Sulfate, Q-1250, Sigma, USA)；胺基酸測定：以 HPLC 分析之；分子量測定：以 HPLC Method 分析；三鹵甲烷(THMs)之分析：THMs分析係參考 US EPA Method 524.2, 先利用 GC尋找分析三鹵甲烷之最佳條件，再以 GC/MS(GC-14A, GCMS-QP2000A, Shimadzu Co., Kyoto, Japan; Purge & Trap: Tekmar LSC 2000, Cincinnati, USA)做 THMs之定性、定量；THMs Standards(Standard # C-188-01, NSI Environmental Solutions, USA)；含鹵乙酸類(HAAs)的分析：HAAs分析乃依據 US EPA Method 552, 以 GC/ECD分析；吸附性鹵化有機物(AOX)：AOX分析方法係參考Standard Method 18thed. (1992)之 Adsorption-Pyrolysis-Titrimetric Method，以 TOX-10 Σ, (Mitsubishi, Japan)分析之。

四、結果與討論

4-1 原水水質特性

本研究以德基水庫上游梨山段水源為實驗原水並將水質分析資料與近幾次來所測德基水庫水質分析之數據加以比較，列於 Table 4-1。

表 4-1 德基水庫水質分析

Table 4-1 The water quality parameters of Te-Chi reservoir

Item	1995.11	1997.2	1997.5
pH	8.9	9.4	9.1
DO(mg/L)	9.6	13.2	9.9
Water temp(°C)	15.8	17.4	19.8
Conductivity (us/cm)	181	129.5	266
TDS(mg/L)	247.9	187	323
SS(mg/L)	21.7	24.3	19.2
Alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	182	190	200
Hardness (mgCaCO ₃ /L)	147	118	133
DOC(mg/L)	6.3	3.4	4.0
UV ₂₅₄ (abs)	0.014	0.011	0.012
Nitrate (mg/L)	0.90	2.16	1.26
Bromide(mg/L)	0.345	0.210	0.173
TP (mg /L)	0.035	0.01	0.03
Ammonia(mg NH ₃ -N/L)	0.14	0.02	0.06

原水水質分析結果中，冬季 DOC 濃度高於春夏季，應該是受冬季枯水期雨量較少濃縮所導致；另外就是在總磷的分析濃度有偏高的情況，顯示德基水庫優養化的情況已經頗為嚴重。而藻類光合作用進行旺盛，使 DO 呈現過飽和現象；而生長過盛大量消耗水中 CO₂ 也使水體之 pH 值呈偏鹼的情形，約介於 8~10 之間；另外，溴離子在德基原水中在各季節中均有測到，雖測得之濃度有漸減少的趨勢，但與全美自然水體所測得之平均(0.12 mg/l)相比仍屬偏高，實際造成高溴離子含量的原因仍不清楚，值得加以探討。

4-2 原水及各類有機物中所含胺基酸種類

一般水體中均含胺基酸，其濃度均介於 50~1,000 $\mu\text{g/L}$ 之間，而其中最主要的種類有 Glutamic acid, Alanine acid, Aspartic acid, 和 Serine (Thurman, 1985)。Kaiske *et al.*, (1978) 指出飲用水中七種主要胺基酸為 Aspartic acid, Serine, Glutamic acid, Glycine, Alanine, Leucine 以及 Phenylalanine, 其濃度介於 0.33~1.05 $\mu\text{g/l}$ 之間；而 Glutamic acid, Alanine acid, Asparic acid 及 Serine 為最主要的胺基酸 (Thurman, 1985)。

Table 4-2 為德基水庫及四種原水分類有機物，腐植酸、疏水性中性物、黃酸及親水性中性物的胺基酸分析。由表中可以看出德基水庫原水中幾乎存在大部分胺基酸，其中又以 Aspartic acid, Glutamin acid 及 Tyrosine 三種含量較高，分別為 3.20 mg/L, 4.04mg/L 及 4.05mg/L，四種原水分離有機物中，以疏水性中性物所含胺基酸種類最多達 13 種，腐植酸次之有 11 種，親水性中性物有 7 種，而黃酸較少只有 6 種。

表 4-2 德基水庫及四種原水分類有機物之胺基酸分析

Table 4-2 The different amino acid species obtained from Te-Chi reservoir, and organics isolated from raw water sample

Amino acid	Te-Chi* reservoir(mg/l)	Humic acids	Hydrophobic neutrals	Fulvic acids	Hydrophilic neutrals
Aspartic acid	3.20	+	+	+	+
Glutamin acid	4.04	+	+		
Serine	0.40	+		+	
Threonine	0.37	+	+	+	
Glycine	0.40	+	+		+
Arginine	0.48				+
Alanine	0.38		+	+	
Proline	-		+		+
Valine	0.25	+	+		+
Methioine	0.68	+			+
Isoleucine	0.48	+	+	+	
Leucine	0.67	+	+	+	
Phenylalanine	0.36	+	+		
Cystin	1.20		+		
Lysine	2.30	+			
Histidine	1.94		+		
Tyrosine	4.05		+		+

*after 劉氏(1996), + means measurable amino acid > MDL=0.03 mg/l

4-3 原水中不同有機物的分佈比例

德基水庫原水經三種樹脂分離後，七種有機物在原水中所佔比例，示如 Fig.4-1，由圖上可得德基水庫原水中以疏水性中性物所佔比例最多，達 29%，親水性中性物次之為 21.3%，依序為腐植酸、黃酸、親水性鹼、親水性酸及疏水性鹼。但水樣中約有 9%DOC 未被分離出來，這部分的未知物質並無法劃分其特性。Croue *et al.*, (1993)對不同水庫原水進行樹脂分離，發現疏水性物質在水庫原水中均佔較大比例，所佔比例約 48~56%，較親水部分稍高。

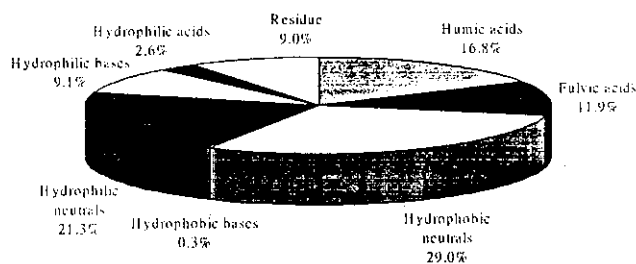


圖 4-1 德基水庫原水中各類有機物之分佈比例

Fig 4-1 The percentage of various organic species from Te-Chi reservoir

4-4 各類有機物之 DBPFP 生成

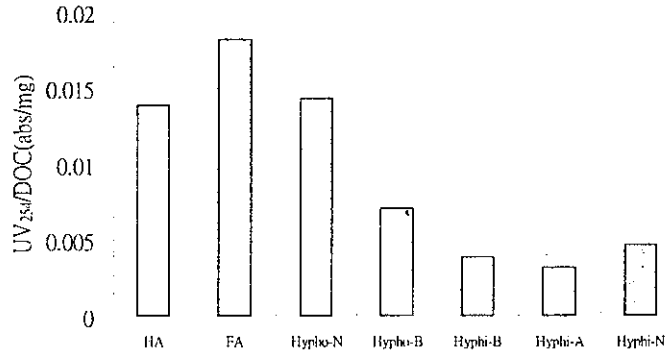


圖 4-2 德基水庫中各類有機物之 UV₂₅₄/DOC

Fig 4-2 The UV₂₅₄/DOC of various organic fractions from Te-Chi reservoir

七類有機物之 UV₂₅₄/DOC 比吸光度分佈示如 Fig. 4-2，由圖上可明顯看出疏水性物質其單位 DOC 之 UV₂₅₄ 吸收度高於親水性物質，Goel *et al.*, (1995) 表示有機物對於 UV₂₅₄ 有較高吸光度，則該類有機物所含之不飽和鍵越多，如 C=C 雙鍵或芳香族類化合物對 UV₂₅₄ 吸收程度便較高；而一般認為疏水性物質含芳香族類化合物較為豐富，而此類有機物也是主要生成消毒副產物的前驅物質。由 Fig. 4-6 上看來，黃酸有最高的比吸光度值(0.018)，疏水性中性物與腐植酸之比吸光度值則相近，分別為 0.014 及 0.013，而親水性物質則都在 0.005 以下，表示此類有機物所含之不飽和鍵量較少，推測可能並非生成消毒副產物的有機物種類。

THMFP 的生成情況則與 UV₂₅₄/DOC 比吸光度值有較密切的關聯，由 Fig. 4-3 可明顯看出疏水性物質中腐植酸，黃酸其 THMFP/DOC 遠高於其他五種有機物，而疏水性中性物之 THMFP/DOC 則與親水性中性物相當。

文獻中(Agbekodo *et al.*, 1996; Krasner *et al.*, 1996; Croue *et al.*, 1993)有類似的結果，腐植酸及黃酸的 THMFP/DOC 均高於其他類有機物，但與本研究有一點較不同的結果，即腐植酸之 THMFP/DOC 均高於黃酸，一般研究中，腐植酸的 THMFP/DOC 會高於黃酸，而本研究之例外情形，可能與黃酸 UV₂₅₄/DOC 比吸光度值較腐植酸高的影響有關。Amy *et al.*, (1987) 以黃酸經加氯反應，所得 THMFP/DOC 為 63.7 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，約為本研究中黃酸(29 $\mu\text{g}/\text{mg}$)之兩倍，推測可能原因為黃酸來源的不同，Amy 所使用之黃酸為泥碳(peat)中所萃取出來，而與本研究中自水體中直接萃取獲得之來源不同，且一般認為來自土壤中之黃酸要比水體中具有較高的消毒副產物生成潛能。

若將本研究分離之七種有機物之 THMFP 總和對總 DOC 作一平均，可得到 THMFP/DOC 為 11.89 $\mu\text{g}/\text{mg}$ (僅 HA 部份約佔 12 $\mu\text{g}/\text{mg}$)，此結果與 Chang *et al.*, (1995b) 以市售腐植酸(東京化成, Lot. GB01)溶液做為原水，加氯得到 THMFP/DOC=30 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，及 Lykins and Griese, (1994) 所得之 THMFP/DOC=70

$\mu\text{g}/\text{mg}$ 相比之下偏低；若與 Ma *et al.*, (1996) 研究德基水庫原水之 THMFP/DOC (49.79 $\mu\text{g}/\text{mg}$) 及 Chang *et al.*, (1997) 直接將原水去除非溶解性有機物進行加氯反應所得之數值 (21 $\mu\text{g}/\text{mg}$) 相較亦較低，可能原因為在經樹脂分離過程中，THMFP 之生成前驅物可能有耗損的情況發生，以致得到較低的結果。

若由 Fig.4-3 及 Fig.4-4 來看，親水性物質之中親水性酸(Hyphi-A)及親水性中性物(Hyphi-N)在單位 DOC 生成 AOXFP 的能力與疏水性物質相當(分別為 25 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 及 150 $\mu\text{g}/\text{mg}$)，並非如吸光度值所表現的結果，表示生成 DBPFP 的主要有機物，可能並不一定為含不飽和鍵化合物，其他種類有機物也可能是生成 DBPFP 之前驅物。Krasner *et al.*, (1996) 研究結果也顯示在 TOXFP 的單位 DOC 生成情況來比較親水性酸的 TOXFP/DOC 值約為 101 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ ，與黃酸(140 $\mu\text{g}/\text{mgC}$) 相差不多，同樣類似的結果在 Croue *et al.*, (1993) 的研究中也顯示親水性酸的 TOXFP/DOC 值與黃酸相近。而本研究中親水性酸(124.73 $\mu\text{g}/\text{mgC}$) 與黃酸(131.47 $\mu\text{g}/\text{mgC}$) 的單位 DOC 生成 AOXFP 的能力也十分相近。疏水性鹼之 AOXFP/DOC 為七種有機物中最高為較特殊的情況。

而同樣將分離之七種有機物之 AOXFP/DOC(130 $\mu\text{g}/\text{mg}$) 與未經分離程序之原水(Chang *et al.*, 1997) 所得之結果(148 $\mu\text{g}/\text{mg}$) 相較，雖稍有損失，但仍表示在經樹脂分離程序處理後，各類有機物之生成消毒副產物特性及產量，仍有一定程度之代表性。

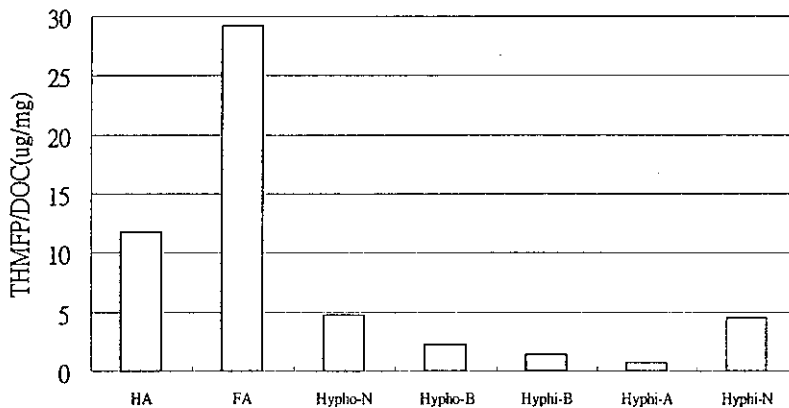


圖 4-3 德基水庫中各類有機物之 THMFP/DOC

Fig 4-3 The THMFP/DOC of various organic fractions from Te-Chi reservoir

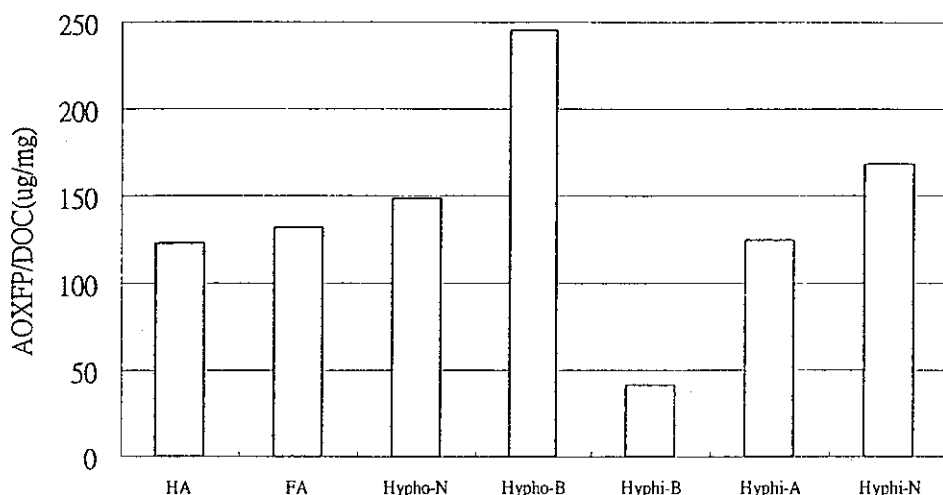


圖 4-4 德基水庫中各類有機物之 AOXFP/DOC

Fig 4-4 The AOXFP/DOC of various organic fractions from Te-Chi reservoir

本研究所得之結果與文獻相較之下為偏低，因德基水庫原水初始之 UV_{254}/DOC 並不高，在經過樹脂分離後所得之各項有機物之 UV_{254}/DOC 也不高，而這樣的結果間接也影響到消毒副產物的生成情形；以腐植酸為例，因其 UV_{254}/DOC 值(0.014)比文獻所提(如 Krasner *et al.*, 1996; Agbekodo *et al.*, 1996)為低，故所得之 THMFP/DOC($11.76 \mu g/mg$)亦較文獻所得之 $51 \mu g/mg$ 及 $42.6 \mu g/mg$ 為低，同樣情況也出現在 AOXFP/DOC 的結果中。

在黃酸的生成情形中 THMFP/DOC ($29 \mu g/mg$)及 AOXFP/DOC ($138 \mu g/mg$)與文獻所提相似，其他項如親水性酸之 DBPFP/DOC($125 \mu g/mg$)則低於文獻甚多，推測其原因可能為所選取之水樣來源不同所致，另外本研究所分析項目為 AOXFP，並未就 POXFP 的部份加以考慮，故在除水源特性差異外，分析項目不完全相同也可能有相當的影響。

由 Fig.4-5 可知在 THMFP/DOC 方面，疏水性物的生成能力($16.46 \mu g/mg$)均為親水性物質($2.51 \mu g/mg$)的七倍，但在 AOXFP/DOC 則兩種生成的能力相差有限，由此結果可知，在一般水體中，親水性物質對於生成 AOXFP 之能力(分別為 $137.32 \mu g/mg$ 及 $118.39 \mu g/mg$)雖不及疏水性物質，但也不容忽視，所以對於親水性物質的影響，在淨水處理程序中也必須加以考慮。另外，不論是親疏水性之有機物其 THMFP/DOC 與 AOXFP/DOC 相比之下均相當小，表示各類有機物中除生成 THMFP 之外，尚有極高生成未知副產物的能力，必需加以注意。

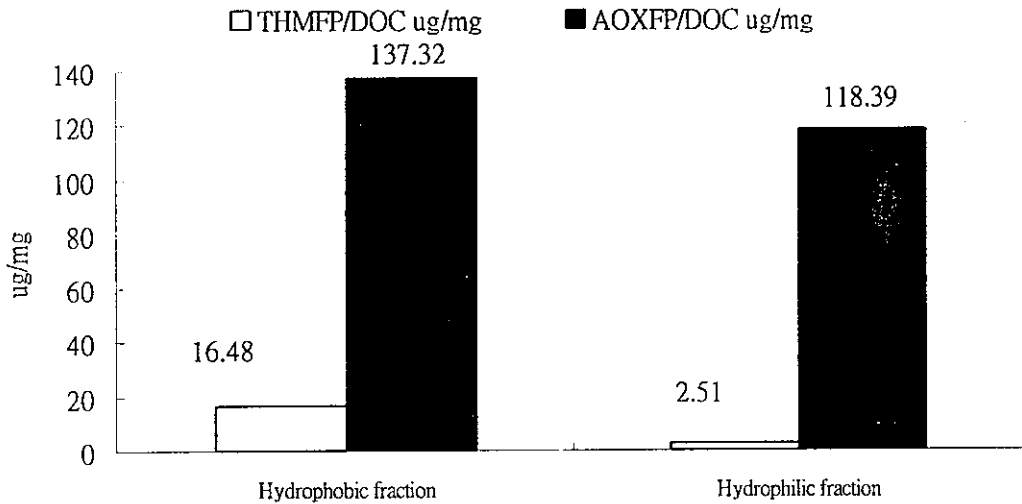


圖 4-5 德基水庫原水親/疏水性有機物之 THMFDP/DOC 及 AOXFP/DOC

Fig 4-5 The THMFDP/DOC and AOXFP/DOC of Hydrophilic/ Hydrophobic organics from Te-Chi reservoir

4-5 大甲溪沿岸有機物親疏水性之變化

綜合前述利用樹脂將有機物進行以分離濃縮方法對德基水庫原水進行分析之結果，顯示原水中主要是以疏水性物質為主；Thurman (1985)指出在未受人為污染的自然界水體中有機物是以腐植質為主，也就是疏水性物質，約佔 45%~65%，德基水庫所得之疏水性物質所佔比例約 58%，仍在文獻所提的範圍內。由此可知德基水庫尚未受到嚴重人為污染，主要仍是嚴重優養化產生之大量藻類污染所造成之問題。

德基水庫水源經大甲溪沿線流下，途中會遭遇數個水壩攔截作為發電用水，故一般河川所擁有的自淨作用功能大打折扣，且沿線住家及觀光地點均排放相當的污染物質，破壞河川水質。本節擬對大甲溪選定上、中、下游三個採樣點分別為上游(德基水庫水壩口)，中游(天冷)，下游(豐原淨水廠取水口)，進行親疏水性變化情形與污染之關係探討(採樣時間為 86 年 2 月)。

大甲溪上、中、下游的親、疏水性變化(示如 Fig 4-6)，由圖上可看出在上游地區之疏水性物質(Hydrophobic acids + Non-acid Hydrophobic)的比例佔全部的 63%，而到了中游則降至 46%，顯示在大甲溪上游至中游之間，因河川引水發電及沿岸污染排放的結果，造成親水性物質的增加，雖然在河水的稀釋作用可將總 DOC 的濃度減低，但由各部份濃度的數據可看出，減低的部份主要是疏水性物質的部份(由 2.18 mg/l 降至 1.32mg/l)，親水性物質的部份反而增加(由 1.28 mg/l 增加至 1.51 mg/l)，由此結果可知親水性物質在隨河水順流而下的過程中，並不因河川本身的自淨作用或稀釋作用而有所減少反而因人為污染排放造成其

濃度不減反增的現象發生。

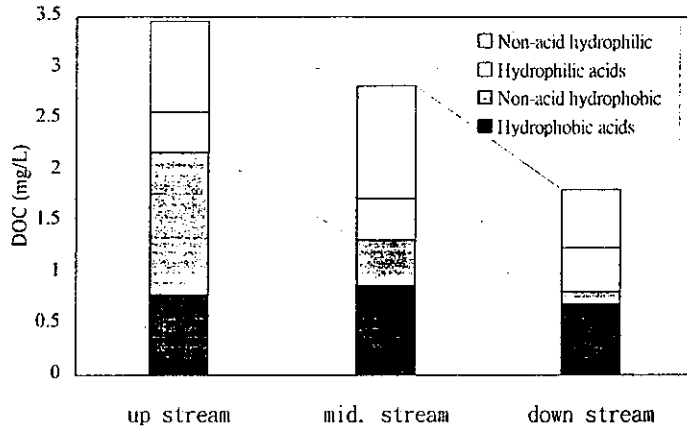


圖 4-6 大甲溪沿線親疏水性有機物變化情形

Fig 4-6 Variation of Hydrophobic/ Hydrophilic organics along Ta-Cha Creek

而由中游天冷至下游的豐原淨水廠取水口之間，因其中已無需因應發電所必需用水儲存，故正常的溪流作用可減輕沿岸人為污染的影響，因此親、疏水性的變化在中游至下游的區段並沒有較大的改變，與中游地點分佈仍十分類似，親水性：疏水性為 55%：45%，親水性仍佔較高之比例，顯示大甲溪水源由上游德基水庫以降確實受到人為的嚴重污染。

表 4-3 大甲溪沿線親、疏水性物質生成消毒副產物之比例

Table 4-3 The percentage of Hydrophilic/ Hydrophobic organics DBPs along Ta-Cha Creek

Water	Organic Substances	AOXFP		THMFP		HAAFP	
		$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	%
大甲溪上游 (德基水庫)	Hydrophobic acids	235.2	39	54.1	51	50.6	58
	Hydrophilic Acids	105.3	17	22.4	21	5.0	6
	Non-acid Hydrophilics	81.9	14	9.9	9	5.7	7
	Total	422.4	70	86.4	81	61.3	71
大甲溪中游 (天冷)	Hydrophobic acids	293.2	61	57.6	60	37.8	92
	Hydrophilic Acids	94.7	20	21.0	22	2.1	5
	Non-acid Hydrophilics	69.2	14	10.5	11	2.8	7
	Total	457.1	95	89.1	93	42.7	104
大甲溪下游 (豐原淨水廠取水口)	Hydrophobic acids	183.4	51	53.2	69	37.7	79
	Hydrophilic Acids	90.2	25	19.1	25	7.9	16
	Non-acid Hydrophilics	60.2	17	11.4	15	2.8	6
	Total	333.8	93	83.7	109	48.4	101

Table 4-3 為大甲溪上、中、下游中，原水分離之親、疏水性物質生成消毒副產物 THMFP, HAAFP 及 AOXFP 之情形及所佔之比例；疏水性酸在上、中、

下游三個地區，其 THMFP/DOC 以下游值最高(77.1 $\mu\text{g}/\text{mg}$)，表示在下游取水口處，疏水性酸有機物的組成及生成 THMFP 的能力會對淨水廠的處理造成影響；而 HAAFP/DOC 及 AOXFP/DOC 雖然並不因上下游位置的不同而有特別的改變趨勢，但仍維持在相當高的範圍(分別介於 43~64 及 265~337 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 之間)。另外親水性物質所生成的消毒副產物量幾乎已不亞於疏水性物質的生成量，且疏水性物質在加氯等氧化劑作用下部份會轉變為親水性物質，若親水性物質在淨水廠取水之前就在消毒副產物的生成上有增加的趨勢，再加上淨水廠中加氯程序造成親水性物質的增加，則兩個因素相乘的結果下，親水性物質可能會成為飲用水處理上的大問題；除此之外，親水性物質一般因分子量小不易利用過濾方法將其有效去除，及其可提供微生物生長基質的特性，顯示親水性物質的影響將是在飲用水處理上所必需特別加以注意的地方。

五. 結論

1. 由原水所得親疏水性物的比例分佈，疏水性物質約佔 58%，而親水性物質約為 33%。其中以疏水性中性物佔 29% 最高，親水性中性物次之(佔 21.3%)，再其次為腐植酸及黃酸(分別佔 16.8% 及 11.9%)。
2. 各類有機物之 THMFP/DOC 以疏水性物質較高(約 16.48 $\mu\text{g}/\text{mg}$)；約為親水性有機物的七倍。AOXFP/DOC 亦以疏水性物質較高(約 137.3 $\mu\text{g}/\text{mg}$)；另外，親水性有機物之 AOXFP/DOC 雖較疏水性部份為低，但 118.4 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 也相當高。
3. 大甲溪沿線越往下游，親水性物質比例越高，顯示人為污染已影響水體水質，由前述親水性物質仍有頗高的消毒副產物生成能力，因此大甲溪上、中、下游親/疏水性變動的情形值得加以注意。

誌謝

本研究感謝自來水協會補助研究經費，特此誌謝。

參考文獻

- Allen, M. J., Taylor, R. H., Geldreich, E. E., (1980), "The occurrence of microorganism in water main encrustation", J. AWWA., Vol.7, No.1, pp. 614~625.
- Amy, G. L., M. R. Collins, C. J. Kuo, and P. H. King, (1987), "Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter", J. AWWA., Vol. 79, No. 1, pp. 43~49.
- Auguste Bruchet, Claudine Rousseau, and Jeol Mallevalle, (1990). "Pyrolysis-GC-MS for Investigating High-Molecular-Weight THM Precursors and other Refractory Organics", J. AWWA, Vol. 85, No. 9, pp.66~74.
- Bourbigot, M. M., Dodin A., Lheritier R., (1984), "Bacteria in distribution system" Wat. Res., Vol.18, pp.585~591.
- Chang, C. N., C. F. Hsu A. C. Chao, and J. G. Lin, (1995b), "Characteristics of

- disinfection by products(DBPs) and process control techniques of the disinfection processing Pre-ozonation and Post-chlorination”, *Water Supply*, Vol. 13, pp. 146~151.
- Chang N. C., H. Y. Liu, and A. C. Chao, (1997), “ Applying ozonation to reduce disinfection by-products (DBPs) of eutrophic water”, *IAWQ-IWSA Reservoir anagement and Water Supply- an Integrated System*, May, Prague, Czech. Pp. 123~130.
- Croue, J. P., E. Lefebvre, B. Martin, B. Legube, (1993), “ Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/ flocculation of surface waters”, *Wat. Sci. Tech.* Vol. 27, No. 11, pp. 143~152.
- Douglas M. Owen, Gary L. Amy, Zaid K. Chowdhury, Rajendra Paode, George McCoy, and Kathy viscosil T.,(1995),” NOM characterization and treatability” *J. AWWA.*, Jan., pp. 46~63.
- Gadel, F. & Bruchet, A. (1987), ” Application of Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry to the Characterization of Humic Substances Resulting from Decay of Aquatic Plants in Sediments and Waters” *Wat. Res.*, 21:10:1195.
- Goel, S., R. M. Hozalski, and E. J. Bouwer, (1995), " Biodegradation of NOM : Effect of NOM Source and Ozone Dose", *J. AWWA.*, Vol. 87, No. 1, pp. 90~105.
- Hureiki L., J. P. Croue, B. Legube, (1994), “Chlorination Studies of Free and Combined Amino Acids”, *Wat. Res.*, Vol.28, No.12, pp.2521 ~ 2531.
- Jacangelo, J. G., J. DeMarco, D. M. Owen, and S. J. Randtke, (1995a), "Selected Processes for Removing NOM : An Overview", *J. AWWA.*, Vol. 87, No. 1, pp. 64 ~77.
- Kasiske D., Klunkmuller K. D., Sonneborn M. (1978) “A ppliction of high performance liquid chromatography to water pollution analysis” *J. Chromatogr.*, Vol. 149, pp. 703~710
- Krasner Stuart W., J. P. Croue, J. Buffle, and E. M. Perdue, (1996)"Three Approaches for Characterizing NOM" *J. AWWA* , June , pp. 66~79.
- Lee, S. H., O, Connor, J. T. and Banerji S. K., (1980), “Biologically mediated corrosion and its effects on water quality in distribution system”, *J. AWWA*, Vol.72, pp. 636 ~ 645.
- Leppard, G. G., Buffle, J., & Baudat, R., (1986)” A Description of the Aqgregation Properities of Aquatic Pedogenic Fulvic acids Combining Physicochemical Data and Microscopical Observations.” *Wat. Res.*, 20: 2: 185.
- Leenheer, J. A. (1981), "Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters," *E. S. & T.*, Vol. 15, No.5, pp.578-587.
- Lykins J., Benjamin W., Wayne E. Koffskey, Kathlin S. Patterson, (1994), “Alternative Disinfentants for Drinking Water Treatment”, *J. Env. Eng.*, Vol.120, No.4, pp. 745~ 758.
- Ma, Y. S., C. N. Chang, J. G. Lin, (1996), “ The formation of disinfection by products during chlorination of three Taiwan water resources” 10 th IWSA-ASPAC Regional Conference and Exhibition, Hong-Kong, Nov, pp. 11~15.

- Schnitzer, W., (1976), "The Chemistry of Humic Substances," Environmental Biogeochemistry, J. O. Nriagu, ed., Vol.1, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- Thurman, E. M. (1985), Organic Geochemistry of Natural Water, Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publisher, Dordrecht, The Netherlands, pp.15-17.
- Trehy, Michael L., Richard A. Yost, Garl J. Miles, (1986), "Chlorination Byproducts of Amino Acids in Natural Waters", Wat. Sci. Tech., Vol.20, pp.1117~1122.
- Trussell, R. R., and Umphers, M. D., (1978), "An Overview of the Analysis of Trace Organic in Water," J. AWWA, Vol. 70, No. 10, pp.595-603.
- Yeh, H. H., and W. J. Huang, (1993), " The Fate of Dissolved Organics in Water Purification Processes Treating Polluted Raw Water", Wat. Sci. Tech., Vol. 27, No. 11, pp. 71~80.
- 黃汝賢、甯蜀光、李俊德、余光昌, (1989), "三鹵甲烷生成之經驗模式", 中國土木工程學刊, Vol. 1, No. 2, pp. 34~42.
- 曾四恭、張天益, (1991), "淨水處理程序中影響 THMs 生成因素之探討" 中國環境工程學刊, Vol.1, No.1, 29~36.