

# 大甲溪流域水體有機物質傳輸與變化情形之研究

李福順\*、辛汎峰\*、張鎮南\*

## 摘要

本研究係針對台中地區主要飲用水源大甲溪流域進行水體中溶解性有機物 (DOM) 定性與定量分析，以瞭解上游優養化水體 (德基水庫) 生成的天然有機物 (NOM) 與中、下游流域天然及人為來源有機物在流域中的分佈變化，及季節性的影響。

研究中以 XAD 系列樹脂將大甲溪上、中、下游水體的 DOM 分離為三類親、疏水性有機物，包括：疏水性有機物 (Hydrophobic acids)、親水性酸 (Hydrophilic acids) 以及非酸性之親水性有機物 (Non-acid hydrophilics)。探討三類 DOM 於流域中不同河段的分佈情況與傳輸情形。在研究中並針對三類由樹脂萃取出有機物施以加氣培養，探討各類親、疏水性有機物於水體加氣消毒後生成 DBPs 潛能的影響。

研究結果顯示，大甲溪上游德基水庫於夏季藻類新陳代謝作用旺盛，藻類細胞外代謝物濃度增加，使得 Non-acid hydrophilics 比例增加。大甲溪中游因枯、豐水期流量變化，以及雨季流域內逕流所挾帶有機物，導致此處水體 DOM 組成有季節上的變異。大甲溪進入下游的市鎮之後，因為人為有機污染物負荷增加，導致水體 Non-acid hydrophilics 比例增加。

三類有機物比吸光度值 ( $SUVA = UV_{254}/DOC$ ) 高低順序為 Hydrophobic acids > Hydrophilic acids > Non-acid hydrophilics；其 THMFP/DOC、HAAFP/DOC 與 AOXFP/DOC 比值高低順序也有相同趨勢。顯示 DBPs 的生成與有機物的比吸光度有一密切的關係。

大甲溪流域 Hydrophobic acids 雖然於不同流域位置佔水體 DOC 比例有所變動，但此類化合物為水體生成 HAAs 的主要前驅物質。兩類親水性有機物雖然其單位 DOC 的 AOXFP 或 THMFP 低於 Hydrophobic acids，但在親水性有機物含量較高的水體，親水性有機物亦對於 AOX 或 THMs 的生成有重要的貢獻程度。

## 一、前言

大甲溪為供應台中地區飲用水主要水源。根據近幾年的文獻資料 (劉氏與張氏, 1996; 陳氏與鄭氏, 1997)，大甲溪源頭德基水庫長年飽受超量開發，化學肥料、農藥大量累積於水庫內，提供藻類繁殖所需的氮、磷營養成分，導致水庫呈現高度優養化現象。而德基水庫以下河段，則建有數個攔水壩，可能導致於中、下游利用河川自淨作用所去除的上游有機污染物，因水壩調節流量致使河川流量減少，無法發揮河川自淨功能。此一情形會造成河川喪失自淨作用，有機污染物增加，使得下游淨水廠處理原水時，必須提高加氯量以維持飲用水的安全衛生。將使得有機物於消毒處理時與氯作用，生成消毒副產物 (DBPs)，如三鹵甲烷 (THMs)、鹵化乙酸 (HAAs) 等鹵化有機物，增加飲用水對人體的危害性。

\* 東海大學環境科學研究所

本研究主要分析大甲河流域上、中、下游水體中親、疏水性 DOM 的分佈特性，以及受季節的影響變化，同時針對利用樹脂萃取出的各類 DOM 進行物化特性的分析，並施以加氯培養，探討不同性質 DOM 於加氯之後生成 DBPs 潛能的特性。

## 二、文獻回顧

地表水體有機物主要來源可歸納於二個類別：1. 陸生動、植物組織經微生物降解而存在於流域內的土壤中，經由降雨逕流、土壤溶出或農業排水等方式進入水體 (Galapate *et al.*, 1997)；2. 水生的藻類、浮游生物於生長代謝或死亡分解所生成的有機物，則為水體有機物的另一重要來源 (Fogg, 1996)，這些源自自然界的有機物通稱為天然有機物 (natural organic matters; NOM)。此外受人為污染的水體中則含有高量的 fats、fatty acids、carbohydrates、proteins 以及 amino acids (Boller, 1993)。

一般研究依有機物之特性，概略將其分為疏水性與親水性大類。在自然界水體疏水性有機物一般通稱為腐植質 (humic substances)，腐植質之結構複雜，其正確組成尚未確定，主體結構為芳香族苯環 (Edwards and Amirtharajah, 1985)，在次氯酸氧化過程中亦有許多種類的氯化有機物生成，為 THMs 之最主要前驅物質之一 (Trussell and Umphers, 1978)。

非腐植質 (nonhumic substances) 在化性上多屬於親水性化合物，亦稱之為親水性有機物 (hydrophilic substances)。水體中除了 humic substances 外其餘大部分是屬於親水性酸 (hydrophilic acids) 及親水性中性物 (hydrophilic neutrals) (Thurman, 1985)，hydrophilic acids 主要為帶有較強氫氧基及 COOH 之聚電解質 (polyelectrolytes)，例如大分子的 fatty acids、uronic acid、polyuronic acid 與 aldonic 等。親水性中性物 (hydrophilic neutrals) 的主要構成物種有：carbohydrate、carbohydrate acids、amino acids、hydrocarbon (Thurman, 1985)，人為活動所排放的有機物大部份為親水性中性物，Boller (1993) 分析市鎮污水中主要的 DOM 以 fatty acids、carbohydrates 與 amino acids 等 hydrophilic neutrals 為主；Yeh and Huang (1993) 針對受畜牧廢水污染嚴重的鳳山水庫水體所做研究亦發現 hydrophilic neutrals 佔水體溶解性有機物質 50% 以上。此外微生物細胞外代謝物亦為水體中 hydrophilic neutrals 的主要來源，典型的藻類細胞外代謝物如 polysaccharides、fatty acids 與 amino acids (Ashish and Edzwald, 1996) 均屬於 hydrophilic neutrals。

原水中的有機物會造成許多飲用水上的問題，特別是於加氯消毒過程中，導致致癌性消毒副產物 (DBPs) 之生成 (Jacangelo *et al.*, 1995)。Johnson *et al.* (1986) 認為：植物、藻類為加氯生成 THMs 及總有機鹵化物 (Total Organic Halide; TOX) 之主要前驅物質。植物的降解產物如：resorcinol、vanilic acid、humic acids 及 fulvic acids 均為 THMs 及有機鹵化物的前驅物質；藻類則可能由 biomass、amino acids、extracellular exudates 及 protein 等成份引起 THM 的生成。

Yeh and Huang, (1993) 對鳳山水庫水體有機物的研究發現，腐植酸約佔 DOM 之 2.3%，而其三鹵甲烷生成潛能 (THMFP) 則佔 37%，顯示腐植酸為生成 THMs 最主要前驅物質。腐植酸或黃酸之 DBPFP 高於其他類有機物主要是受官能基與氯反應特性之影響，腐植酸或黃酸具有較多的芳香核結構如：phenolic



### 3.1 水體親、疏水性有機物之分離與萃取

水體中親、疏水性有機物之分離與萃取乃根據 Malcolm and MacCarthy, (1992) 與 Croue *et al.*, (1993) 所研究之方法，將水中 DOM 分離成三大類，分別為：疏水性有機物 (Hydrophobic substances)、親水性有機酸 (Hydrophilic acids) 以及非酸性之親水性有機物 (Non-acid hydrophilics)。有機物分離與脫附萃取程序如下：

#### I. 親、疏水性有機物分離程序

取水樣 5L，經 0.45 $\mu$ m 濾紙過濾，並調 pH 至 2，通入填充 XAD-8 樹脂 200 mL 層析管中 (水樣流量為 200 mL /hr)。收集通過 XAD-8 樹脂之出流液。出流液中的 DOM 定義為親水性有機物；被 XAD-8 樹脂吸附的 DOM 定義為疏水性有機物 (Hydrophobic acids)。將通過 XAD-8 樹脂之出流液調至 pH =2，再以 200 mL /hr 的流量通入填充 200 mL XAD-4 樹脂之層析管中。收集通過 XAD-4 樹脂之出流液。此出流液中的 DOM 定義為非酸性之親水性有機物 (Non-acid hydrophilics)；被 XAD-4 樹脂吸附的 DOM 定義為親水性有機酸 (Hydrophilic acids)。經上述分離方法可將水樣中的 DOM 分離為三類，各類有機物質 DOC 計算方法如下：

$$\text{Hydrophobic substances (in mg/L DOC)} = \text{DOC}_{(\text{raw water})} - \text{DOC}_{(\text{XAD-8 effluent})}$$

$$\text{Hydrophilic acids (in mg/L DOC)} = \text{DOC}_{(\text{XAD-8 effluent})} - \text{DOC}_{(\text{XAD-4 effluent})}$$

$$\text{Non-acid hydrophilics (in mg/L DOC)} = \text{DOC}_{(\text{XAD-4 effluent})}$$

#### II. 親、疏水性有機物萃取脫附程序

在樹脂分離程序完成之後，利用適量之 0.1N NaOH 分別將 XAD-8 與 XAD-4 樹脂所吸附的有機物質脫附沖提出來。由 XAD-8 樹脂所脫附的物質為 Hydrophobic acids，由 XAD-4 樹脂所脫附的物質為 Hydrophilic acids，連同先前未被樹脂吸附的 Non-acid hydrophilics 再進行後續各項實驗分析。樹脂分離與萃取流程如 Fig.2 所示。

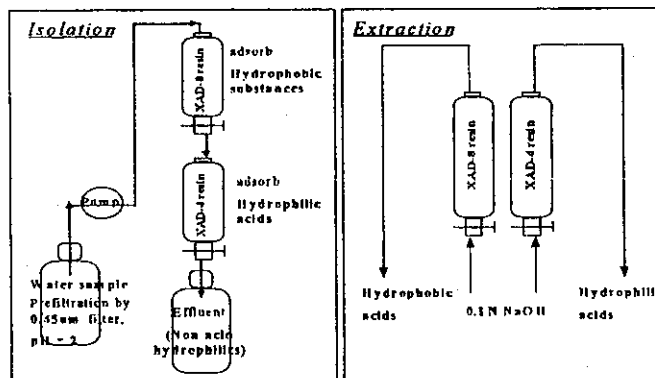


Fig.2 XAD-8/XAD-4 resins isolation and extraction procedure

三類所分離萃取出之有機物 (Hydrophobic acids、Hydrophilic acids 與 Non-acid hydrophilics) 進行後續各項分析時，為避免各水樣水質基本條件的差異過大，首

先將由樹脂萃取出之 Hydrophobic acids 與 Hydrophilic acids 其 DOC 濃度稀釋至 2 mg/L 左右，Non-acid hydrophilics 由於未被樹脂吸附，不必進行稀釋步驟。水樣稀釋處理後再以 NaOH 或 HCl 調整 pH 至 7 左右，並加入適量 NaCl 調整水樣離子強度 (ionic strength) 至 0.05M，水樣離子強度測定方法參考 Snoeyink and Jenkins, (1980) 比導電度 (Conductivity) 與離子強度之換算公式 [Ionic strength (M) =  $1.6 \times 10^{-5}$  ( $\mu\text{mho/cm}$ )]，利用測定水樣比導電度來決定 NaCl 添加量。經由上述步驟使各有機分離水樣背景條件相同後，再進行後續分析工作。

### 3.2 分析方法

1. UV<sub>254</sub> 吸光度分析：以分光光度計 (UV 1201, Shimadzu) 與 1 cm quartz cell 進行之。
2. 溶解性有機碳 (DOC) 分析：以 Total Organic Carbon Analyzer (Model TOC-5000, Shimadzu) 分析之。
3. <sup>13</sup>C-NMR 分析：水樣先經冷凍乾燥，將所得之有機粉末溶於 D<sub>2</sub>O solvent，以核磁共振光譜儀 (AV6NCE DPX300, Bruker) 進行掃瞄分析。
4. 三鹵甲烷 (THMs) 之分析：分析方法係參考 US EPA Method 524.2，先利用 Purge & Trap 裝置 (Tekmar LSC 2000, Cincinnati) 將水樣中的 THMs 吸附濃縮，再以 GC/MS (GC-14A, GCMS-QP2000A, Shimadzu) 對 THMs 進行定性、定量分析。
5. 含鹵乙酸 (HAAs) 之分析：HAAs 分析乃依據 US EPA Method 552，先將水樣中的 HAAs 以重氮甲烷進行甲酯化衍生反應，再以 GC/ECD 對 HAAs 衍生物分析。
6. 可吸附性鹵化有機物 (AOX) 之分析：分析方法參考 Standard Method 18<sup>th</sup> ed. (1992) 之 Adsorption-Pyrolysis-Titrimetric Method，以 TOX-10  $\Sigma$ , (Mitsubishi, Japan) 分析之。

## 四、結果與討論

### 4.1 親、疏水性有機物在大甲河流域之分佈與變動

此一階段的研究主要在於瞭解大甲河流域中三大類有機物 (Hydrophobic substances、Hydrophilic acids 與 Non-acid hydrophilics) 的分佈與傳輸情況。Table 1 為大甲河流域水體三類親、疏水性 DOM 於流域不同位置與不同季節 (1997 年 3 月與 8 月份) 濃度與比例之分佈。

大甲溪上游 (德基水庫表層水體) 3 月份三類親、疏水性物質以 Hydrophobic substances 濃度及所佔比例最高，為 2.18 mg/L (63%)；Non-acid hydrophilics 次之，為 0.89 mg/L (26%)；Hydrophilic acids 最低，僅 0.39 mg/L (11%)。但在 8 月份的分析中，Hydrophobic substances 濃度則降低至 1.74 mg/L，其餘兩類親水性有機物濃度均較 3 月份為高，特別是 Non-acid hydrophilics 濃度由 3 月份的 0.89 mg/L 增至 2.08 mg/L。

根據 Table 1 所示，Hydrophobic substances DOC 濃度在 8 月份較 3 月份僅降低約 0.44mg/L；而 Non-acid hydrophilic 濃度則增加約 1.19 mg/L，顯示 Non-acid hydrophilic 濃度增加的結果導致德基水庫有機物比例在不同季節有一明顯的差異，即 3 月份（春季）水庫有機物以疏水性物質比例高於親水性物；但 8 月份（夏季）水庫有機物則以親水性物比例高於疏水性物。根據 Table 1 可看出上游德基水庫氮、磷營養鹽濃度均以 8 月份的分析值較高，氮、磷營養鹽濃度增加的結果導致藻類新陳代謝作用更行旺盛，因此 8 月份德基水庫原水 COD 與 DOC 值均明顯高於 3 月份的數值，以致屬於 Non-acid hydrophilics 此類有機物的藻類細胞外代謝物濃度增加，使得在 8 月份的分析中 Non-acid hydrophilics 比例增加。Ashish *et al.* (1996)；Fogg (1996)以及 Henatsch *et al.*, (1983)的研究，藻類細胞外代謝物主要有 acetic acid、lactic acid、pyruvic acid、glycolic acid、oxalic acid、amino acid 與 carbohydrates 等有機物，根據 Thurman (1985)的分類，上述這些藻類細胞外代謝物均屬於 Hydrophilic neutral，也是屬於本研究所分類的 Non-acid hydrophilics。

Table 1 The water quality and DOC concentration and distribution of various organic fractions of Ta-Chia Creek

		Up stream		Mid stream		Down stream	
		March	August	March	August	March	August
COD (mg/L)		21	47	12	5	17	12
SS (mg/L)		24.3	40.7	1.1	23.4	1.2	11.1
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)		0.49	1.36	0.50	1.04	0.77	0.97
NH <sub>3</sub> -N (mg/L)		0.02	0.08	0.05	0.11	0.07	0.10
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (μg/L)		10	50	11	30	10	45
DOC (mg/L)	Raw water	3.46	4.70	2.83	1.02	1.82	2.67
	Hydrophobic substances	2.18	1.74	1.32	0.62	0.82	1.19
	Hydrophilic acids	0.39	0.88	0.41	0.21	0.42	0.49
	Non-acid hydrophilics	0.89	2.08	1.10	0.19	0.58	0.99
DOC (%)	Hydrophobic substances	63	37	47	60	45	45
	Hydrophilic acids	11	19	14	21	23	18
	Non-acid hydrophilics	26	44	39	19	32	37

大甲溪中游各類親、疏水性有機物的濃度與比例在不同季節也有差異。在濃度變化方面，由於大甲河流域 3 月份與 8 月份分別屬枯、豐水期，8 月份大甲溪高流量溪水對於水體有機物具較高的稀釋能力，因此三類親、疏水有機物濃度於 8 月份均較 3 月份的分析值為低。在比例變化方面，Hydrophobic substances 比例在 8 月份較 3 月份高出 13%，其原因亦是受到季節性變化的影響，由於 8 月份為大甲河流域的雨季，大甲河流域在中游此一地帶為森林地帶與農業區，Galapate

et al. (1997) 指出：雨季來臨時，河川流域內的逕流會挾帶 forest litter 與 top soil 中的有機物進入水體，這些有機物多為植物降解的腐植質，因此會造成河川水體 Hydrophobic substances 比例增加。歸結上述兩點結論可得知：大甲溪流域中游因為溪流量對有機物的稀釋作用以及流域內逕流所挾帶腐植質，是導致此處水體有機物組成變化的主因。

位處大甲溪下游的豐原淨水廠取水口，其水體有機物組成季節性變化則不如上中游明顯，不同季節的分析結果均顯示：親水性物質 (Hydrophilic acids + Non-acid hydrophilics) 較疏水性物質 (Hydrophobic acids) 有稍高的比例，在 2 次的採樣分析中，親水性物質與疏水性物質的比例分佈分別為 55% 及 45%。Yeh and Huang, (1993) 指出人為污染嚴重的水源，水體有機物以小分子的親水性中性物所佔比例最高 (>50%)，由 Table 1 比對大甲溪中、下游兩季的 Non-acid hydrophilics 比例可看出 Station 6 較上游 Station 4 為高。顯示大甲溪進入下游的市鎮之後，因為人為有機污染物質負荷增加，也明顯導致 Non-acid hydrophilics 比例增加。

若僅針對大甲溪上、中、下游水體有機物親、疏水成分比例作分析 (Fig.3)，由於上游及中游水體因不同季節有機物質來源及負荷的不同，使得水體有機物質親、疏水成分比例有季節上的差異。因此在 3 月份的分析大甲溪上、中、下游親水性有機物質比例為一遞增的趨勢；而 8 月份親水性有機物比例最高處為上游德基水庫，疏水性有機物比例最高處則為大甲溪中游。

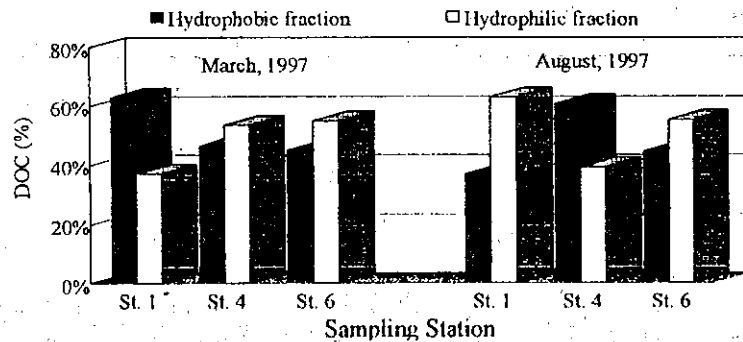


Fig.3 Distribution of hydrophobic and hydrophilic fractions of Ta-Chia Creek

#### 4.2 各類溶解性有機物質物化特性以及與氯之反應性

Table 2 為 8 月份大甲溪下游豐原淨水廠取水口利用樹脂所萃取出三類有機物單位 DOC 的需氯量與折點加氯前後 DOC 及 UV<sub>254</sub> 的變化。三類有機物單位 DOC 的需氯量依序為 Hydrophobic acids > Hydrophilic acids > Non-acid hydrophilics。若觀察三類有機物於加氯前與折點加氯時的 DOC 及 UV<sub>254</sub> 吸光度的變化可發現三類有機物 DOC 僅有 2~3% 的減少，但是 Hydrophobic acids 的 UV<sub>254</sub> 吸光度則減少 38%，高於 Hydrophilic acids 的 25%，而 Non-acid hydrophilics 的 UV<sub>254</sub> 吸光度並無減少。由此亦可證明在折點加氯之前氯與有機物的作用主要在於破壞未飽和官能基，而非對有機物進行礦化 (將有機物氧化為無機碳) 反應。由於未加氯之前 Hydrophobic acids 的 SUVA 值高於其餘兩類親水性有機物，因此進行加氯反應時必須消耗較多的氯與活性度較高的未飽和官能基作用，所以單位 DOC 的耗氯

量高於其他兩類有機物。

為進一步瞭解各類有機物碳原子鍵結型態，研究中針對三類萃取出有機物質進行  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析，以對各類有機物結構之差異做概略性的比較，但分析中僅有 Hydrophobic acids 與 Hydrophilic acids 獲致較明顯的圖譜可供作研判，列於 Fig.4。Table 3 為兩類有機物質於不同碳原子鍵結型態範圍 (Range of chemical shift, ppm) 的百分比 (%-DOC)。

Table 2 Chlorine demand and the variations of DOC,  $\text{UV}_{254}$  of various organic fractions before chlorination and break point

Fractions		Hydrophobic acids	Hydrophilic acids	Non-acid hydrophilics
Chlorine Demand - $\text{mg Cl}_2/\text{mg C}$		1.60	1.23	1.03
DOC $\text{mg/L}$	Before chlorination	2.17	2.08	0.99
	Break point	2.12	2.03	0.96
	Removal (%)	2%	2%	3%
$\text{UV}_{254}$ $\text{abs}$	Before chlorination	0.016	0.008	0.003
	Break point	0.010	0.006	0.003
	Removal (%)	38%	25%	0%
SUVA $\text{l/mg-cm}$	Before chlorination	0.007	0.004	0.003
	Break point	0.005	0.003	0.003

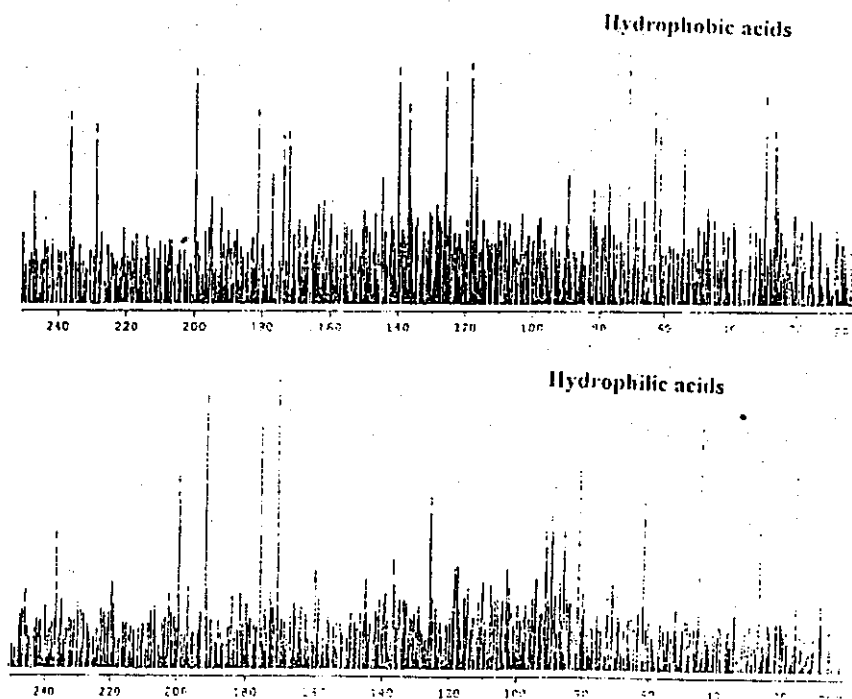


Fig.4  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrums of hydrophobic acids and hydrophilic acids

Table 3 <sup>13</sup>C-NMR characterization of hydrophobic acids and hydrophilic acids

Sample	Range of chemical shift (ppm)			
	0-50	50-108	108-162	162-230
	Paraffinic	Oxygen-substituted aliphatic	Aromatic, Phenolic	Carboxyl, Ketonic
Hydrophobic acids (%DOC)	22%	24%	26%	28%
Hydrophilic acids (%DOC)	23%	31%	7%	40%

由 Table 3 中可看出兩類有機物質於 Paraffinic 及 Oxygen-substituted aliphatic 位置上的碳百分比差異不大，但是 Hydrophobic acids 於 Aromatic 及 Phenolic 位置上的碳百分比 (26%) 明顯高於 Hydrophilic acids (7%)，而 Hydrophilic acids 在 Carboxyl 及 Ketonic 位置上的碳百分比則高達 40%，這主要是因為 Hydrophilic acids 主要是由帶有酸性官能基之聚電解質的有機物質所構成 (Thurman, 1985)，其中可能包含許多的 COOH (carboxylic acid) 官能基，所以於 Carboxyl 及 Ketonic 位置上的碳百分比較高。此外根據 Watt *et al.*, (1996) 的研究亦指出 Hydrophilic acids 單位有機碳之 COOH 官能基含量高於兩類 Hydrophilic acids (humic acids、fulvic acids)。根據 <sup>13</sup>C-NMR 圖譜的判斷，Hydrophobic acids 於 Aromatic、Phenolic (108-162 ppm) 位置上的碳百分比高於 Hydrophilic acids，由此亦可證明前者之組成成分具有較多的共軛雙鍵及苯環等不飽和結構，因此 Hydrophobic acids 的 SUVA 值高於 Hydrophilic acids。

#### 4.3 各類溶解性有機物之 DBPFP

Table 4 為兩季採樣中大甲溪上、中、下游水體所萃取的三類親、疏水性物其 SUVA、AOXFP/DOC、THMFP/DOC 與 HAAFP/DOC 之比較，表中各數值為兩次分析共 6 個水樣之平均值。

Table 4 DBPs formation potentials and characterization of various organic fractions<sup>#</sup>

Fraction	Hydrophobic acids	Hydrophilic acids	Non-acid hydrophilics
SUVA (L/mg-cm)	0.008 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.003 ± 0.001
THMFP/DOC (µg/mg)	66.3 ± 7.7 [3.6]*	43.8 ± 9.5 [2.4]	18.5 ± 9.1 [1]
HAAFP/DOC (µg/mg)	52.6 ± 10.9 [7.3]	12.0 ± 4.4 [1.7]	7.2 ± 6.7 [1]
AOXFP/DOC (µg-Cl/mg)	278.4 ± 37.2 [3.0]	208.2 ± 41.9 [2.2]	93.7 ± 19.4 [1]
(THMFP+HAAFP)/AOXFP (µg-Cl/µg-Cl)	0.33 ± 0.04	0.19 ± 0.02	0.20 ± 0.06

<sup>#</sup>n = 6 samples; \*| | : Hydrophobic acids (Hydrophilic acids) / Non-acid hydrophilics

由 Table 4 中可看出 Hydrophobic acids 其 SUVA 比吸光度高於 Hydrophilic acids

或 Non-acid hydrophilics，一般研究均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。Hydrophobic acids 有最高的比吸光度平均值 (0.008)，Hydrophilic acids 與 Non-acid hydrophilics 這兩類親水性有機物之比吸光度平均值則明顯較 Hydrophobic acids 為低，兩者比吸光度平均值分別為 0.005 及 0.003，表示此二類親水性有機物所含之不飽和鍵量較少，推測可能並非為生成消毒副產物的主要有機物種類。

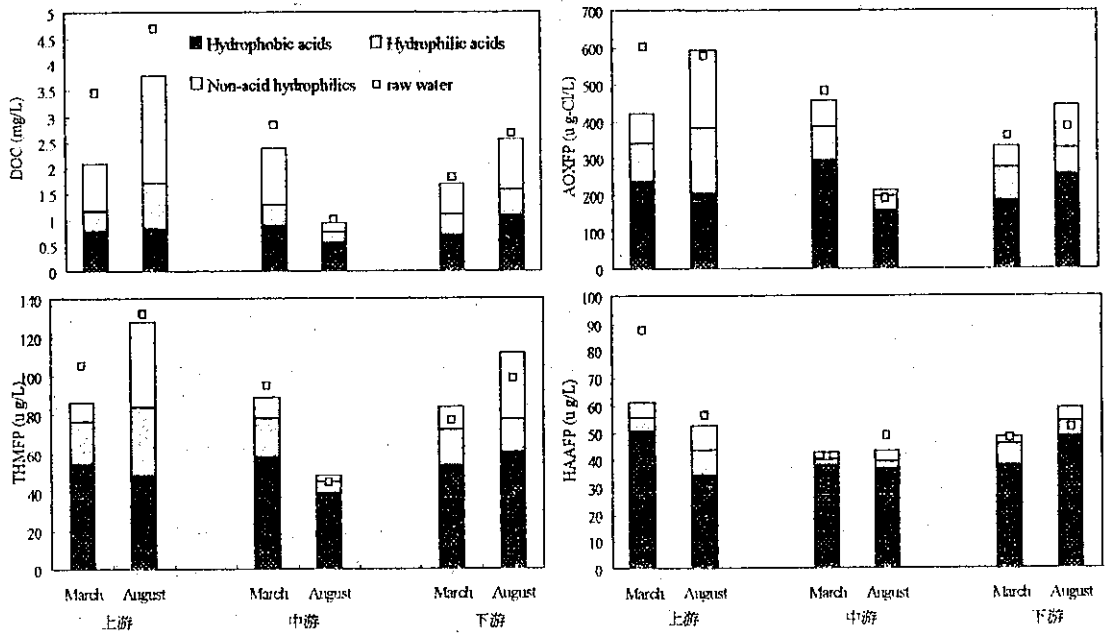
由 Table 4 觀察三類有機物 THMFP/DOC 與 HAAFP/DOC 的比較，可看出不同有機物 THMFP/DOC 或 HAAFP/DOC 與 SUVA 有一相同的趨勢，即三類有機物 SUVA 高低順序為 Hydrophobic acids > Hydrophilic acids > Non-acid hydrophilics；其 THMFP/DOC 與 HAAFP/DOC 比值高低順序也以 Hydrophobic acids > Hydrophilic acids > Non-acid hydrophilics。顯示 THMFP 與 HAAFP 的生成與有機物的比吸光度有一密切的關係。

比較三類有機物質 THMFP/DOC 與 HAAFP/DOC 的比值關係分別為 3.6: 2.4: 1 與 7.3: 1.7: 1，雖然 Hydrophobic acids 的 THMFP/DOC 與 HAAFP/DOC 均高於其餘兩類親水性有機物，但此類有機物的 HAAFP/DOC 相較於 THMFP/DOC 明顯比親水性有機物為高，顯示 Hydrophobic acids 為生成 HAAs 此類鹵化有機物最重要的前驅物質。

在單位 DOC 所生成的 AOXFP 比較方面，6 個水樣 AOXFP/DOC 平均比值也以 Hydrophobic acids > Hydrophilic acids > Non-acid hydrophilics。若以 THMFP 與 HAAFP 總和佔 AOXFP 的比值 ( $(\text{THMFP} + \text{HAAFP}) / \text{AOXFP}$ ) 做比較，Hydrophobic acids 此一比值為 0.33，兩類親水性有機物則分別為 0.19 與 0.20。葉氏與黃氏 (1995) 的研究中鳳山水庫的親水性與疏水性有機物  $(\text{THMFP} + \text{HAAFP}) / \text{AOXFP}$  此一比值均大於 0.4，高於本研究的結果，顯示大甲溪流域水體有機物經加氯反應後有極高比例的鹵化有機物不屬於 THMs 或 HAAs。

Fig. 5 為樹脂所萃取出三類有機物質在大甲溪上、中、下游水體中的 DOC 與 DBPFP 變化情形。大甲溪上游 Station 1 (德基水庫) 3 月份所萃取出三類有機物 DOC 濃度總和為 2.07 mg/L，但未分離水樣的 DOC 濃度則為 3.46 mg/L，顯示約有 40% 的有機物未被萃取出。因為本實驗所使用的分離方式是將 Hydrophobic substances 以 XAD-8 樹脂吸附，但是在隨後的萃取程序中僅以鹼液將被這些被 XAD-8 樹脂吸附的酸性物質脫附，因此其他被 XAD-8 樹脂所吸附的疏水性中性或鹼性有機物則無法被脫附出來，殘留於樹脂中。根據 Chang *et al.* (1998) 利用另一種分離方式分離德基水庫有機物質的研究中，Hydrophobic neutrals 佔德基水體中 DOC 比例為 29%；Hydrophobic bases 為 0.3%。所以本研究 3 月份在德基水庫有 40% 未被萃取出有機物質，應是以 Hydrophobic neutrals 為主，但在 8 月份則僅有 20% 的有機物未被萃取出來，顯示德基水庫中 Hydrophobic neutrals 這類未被樹脂萃取出有機物質含量有一季節上的變化。屬於 Hydrophobic neutrals 的有機物，成分主要為碳數大於 5 個的 aliphatic alcohols, amides, esters, amines 以及 aromatic amines, aromatic carboxylic acids 等含氮有機物所構成 (Leenheer, 1984)，推測此類化合物在夏季微生物活動較旺盛的季節可能因生物作用或其他反應而轉變為其他類的有機物，至流域中、下游未被樹脂萃取出有機物比例已降至 4%~16%，顯示 Hydrophobic neutrals 應是屬於地域性的有機物質，在中下游水體有機物則以實驗分離出的三類有機物為主。

Fig.5 亦列出由樹脂萃取出三類有機物質的 DBPFP，雖然某些有機物質未被樹脂萃取出，但進行 DBPFP 試驗的三類有機物，其各項 DBPFP 的總和往往超過未分離水體的 DBPFP，所以某些數據會有三類有機物 DBPFP 的總和比例超過 100%。可能原因為未分離水樣的化學環境與以 0.1N NaOH 所萃取出 Hydrophobic acids、Hydrophilic acids 水樣，以及未被樹脂吸附的 Non-acid hydrophilics 水樣已有相當程度的差別，因此造成 DBPFP 試驗的誤差。



圖中各類有機物生成消毒副產物方面，Hydrophobic acids 在流域不同地點或不同季節佔水體 DOC 比例差異相當大，但此類有機物對於水體中消毒副產物的生成有很高的貢獻。以 HAAFP 為例，上游 Station 1 (德基水庫) Hydrophobic acids 約佔水體 DOC 的 17~23%，但其所生成的 HAAFP 比例卻高達 58~61%；而在下游 Station 3 (豐原淨水廠取水口) Hydrophobic acids 約佔水體 DOC 的 38~40%，而其所生成的 HAAFP 比例可高達 79~93%；此一結果顯示，不同種類有機物對於 THMFP 生成量以 Hydrophobic acids 的貢獻最高。

雖然在不同的研究中均指出疏水性有機物如 humic acid 與 fulvic acids 為地表水體中主要的消毒副產物前驅物質，但是由 Fig.5 中可觀察出親水性有機物質於大甲河流域對於消毒副產物的生成也有重要的貢獻。以 AOXFP 為例，雖然前節的資料顯示 Hydrophobic acids 單位 DOC 的 AOXFP 生成量高於其他兩類親水性物，但是從 Fig.5 中可明顯看出在 Hydrophilic acids 與 Non-acid hydrophilics 濃度較高的水體中，有明顯比例的 AOX 為這兩類有機物所生成，如 8 月份的德基水體 Hydrophilic acids 與 Non-acid hydrophilics DOC 濃度佔水樣 DOC 濃度約 63%，而這兩類有機物生成的 AOXFP 佔總 AOXFP 68%。若比較各類消毒副產物在中、下游的變動可明顯看出：在兩次分析中，中游附近的水體中兩類親水性有機物生成

AOXFP 比例僅為 28%~34%；但在下游其比例則提高至 42%~50%。在 THMFP 生成比例也有類似的趨勢。

由上述的討論可獲知：在大甲河流域中 Hydrophobic acids 雖然於不同流域位置佔水體 DOC 比例有所變動，但此類化合物仍是生成水體 HAAFP 的主要物質。親水性物質雖然其單位 DOC 的 AOXFP 或 THMFP 低於 Hydrophobic acids，但是在親水性有機物質含量較高的水體中，親水性有機物則對於 AOX 或 THM 的生成有重要的貢獻。

由於親水性物質一般不易利用傳統處理方法將其有效去除，顯示親水性物質的影響，特別在消毒副產物生成方面，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. 影響大甲河流域水體有機組成變化的主要因素，包括：水體藻類新陳代謝作用，枯、豐水期流量變化，雨季流域內逕流所挾帶有機物，以及人為有機污染物質負荷增減等因素。
2. 大甲河流域 Hydrophobic acids 雖然於不同流域位置佔水體 DOC 比例有所變動，但此類化合物仍是生成水體 HAAFP 的主要物質。親水性物質雖然其單位 DOC 的 AOX 或 THM 生成潛能低於 Hydrophobic acids，但是在親水性有機物質含量較高的水體中，親水性有機物則對於 AOX 或 THM 的生成亦有重要的貢獻。
3. 三類有機物單位 DOC 的耗氣量與 SUVA 值高低順序為 Hydrophobic acids > Hydrophilic acids > Non-acid hydrophilics；其 THMFP/DOC、HAAFP/DOC 與 AOXFP/DOC 比值高低順序也相當同。
4.  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析顯示：Hydrophobic acids 於 Aromatic 及 Phenolic 位置上的碳百分比 (26%) 高於 Hydrophilic acids (7%)；而 Hydrophilic acids 在 Carboxyl 及 Ketonic 位置上的碳百分比則高達 40%，較 Hydrophobic acids (28%) 為高。

## 致謝

感謝中華民國自來水協會提供研究經費。

## 參考文獻

- Ashish, P., and J. K. Edzwald, (1996), " Effect of Ozone on EOM and Coagulation ", *J. AWWA.*, Vol. 88, No. 4, pp. 143~154.
- \*Belin, C., J. P. Croue, M. Lamotte, A. Deguin, and B. Legube, (1996), " Characterization of Natural Organic Matter Using Fluorescence Spectroscopy ", *Natural Organic Conference*, France, pp. 9-1~9-5.
- Boller, M., (1993), " Removal of Organic Matter by Physico-chemical Mechanisms in Wastewater Treatment Plants ", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 27, No.11, pp.167~184.

- Chang, C. N., Y. H. Chang, F. S. Lee, and A. Chao, (1998), " Disinfection By-Products Formation Potential (DBPFP) of Natural Organic Matter (NOM) Isolated from Te-Chi Reservoir ", *The 4<sup>th</sup> International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology*, pp. 71~80.
- 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.
- Edwards, G. A., and Amirtharajah, A., (1985), " Removing Color Caused by Humic Acids ", *J.AWWA*, Vol. 77, No. 3, pp. 50~62.
- Fogg, G. E., (1996), " The extracellular products of algae ", *Oceanogr Mar. Biol. Ann. Rev.*, Harold Barnes Ed., London, Vol. 4, pp. 195~212
- Galapate, R. P., A. Kitanaka, K. Ito, T. Mukai, E. Shoto, and M. Okada, (1997), " Origin of Trihalomethane (THM) Precursors in Kurose River, Hiroshima, Japan ", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 35, No. 8, pp. 15~20.
- Goel, S. H., M. Raymond, and Edward J. Bouwer, (1995), " Biodegradation of NOM: Effect of NOM Source and Ozone Dose " *J.AWWA*, Vol. 85, No. 1, pp. 90~105.
- Henatsch, J. J., F. Jutter, (1983), " Volatile Odorous Excretion Products of Different Strains of Srechococcus (Cyanobacteria) " *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 23, No. 8, pp. 979~984.
- Jacangelo, J. G., J. DeMarco, D. M. Owen, and S. J. Randtke, (1995), " Selected Processes for Removing NOM : An Overview ", *J.AWWA.*, Vol. 87, No. 1, pp. 64~77.
- Krasner, Stuart W., J. P. Croue, J. Buffle, and E. M. Perdue, (1996), " Three Approaches for Characterizing NOM ", *J. AWWA* , Vol. 88 , No. 6, pp. 66~79.
- Leenheer, J. A. and Noyes, T. I., (1984), " A filtration and column-adsorption systems for onsite concentration and fractionation of organic substances from large volumes of water " U. S. Geological Survey Water-Supply paper 2230, 16p.
- Malcolm, R. L. and MacCarthy, P. (1992), " Quantitative Evaluation of XAD-8 and XAD-4 Resins Used in Tandem for Removing Organic Solutes from Water ", *Envir. Intl.*, Vol. 18, pp. 597~607.
- Snoeyink, V.L., and Jenkins, D., (1980), " Water Chemistry ", Wiley and Sons, New York.
- Thurman, E. M., (1985), " Organic Geochemistry of Natural Water ", Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publisher, Dordrecht, The Netherlands.
- Trussell, R. R., and M. D. Umphers, (1978), " The Formation of Trihalomethanes ", *J.AWWA.*, Vol. 70, No. 11, pp. 604~612.
- Watt, B. E., R. L. Malcolm, M. H. B. Hayes, N. W. E. Clark, J. K. Chipman, (1996), "

Chemistry and Potential Mutagenicity of Humic Substances in Waters from Different Watersheds in Britain and Ireland", *Wat. Res.*, Vol. 30, No. 6, pp.1502~1516.

Xu, X. Z. Huixian, and Z. Jinqi, (1997), " Formation of Strong Mutagen [3 - chloro - 4 - (dichloromethyl) - 5 - hydroxy - 2(5H) - furanone] MX by Chlorination of Fractions of Lake Water ", *Wat. Res.*, Vol. 31, No. 5, pp. 1021~1026.

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.

黃文鑑, 葉宣顯, (1995), " 水中各類溶解性有機物之混凝去除 ", 第十二屆自來水研討會論文集, pp. 209~224.

劉欣穎, 張鎮南, (1996), " 以預臭氧降低優養化飲用水源消毒副產物生成之初探 ", 第十三屆自來水研討會論文集, pp. 41 ~ 54.

陳鴻烈, 鄭慧玲, (1997), " 德基水庫水質優養化之時間數列研究 ", 第十四屆自來水研討會論文集, pp. 219~229.