

# 有機前質物化特性與消毒副產物生成之關係

## Characterization of Organic Precursors and Its Relationship with Disinfection By-Products

張怡怡<sup>1</sup>，蔣本基<sup>2</sup>，藍文賢<sup>3</sup>，柯雅雯<sup>4</sup>

### 摘要

本研究針對商用腐植酸(Aldrich 與東京化成腐植酸)與板新淨水場原水中，有機前質的分子量分布及其與消毒副產物生成潛能之關係；並評估傳統程序各單元對不同分子量的消毒副產物生成前質的改變情形。三種原水的 UV254/DOC 比例大小為：東京化成腐植酸 > Aldrich 腐植酸 > 板新淨水場原水；且三種原水均是在低分子量範圍內之 UV254/DOC 比例最高。而在消毒副產物的分析方面，三種原水皆以小分子量者(10K 以下)之消毒副產物生成潛能率較高；顯示大分子有機前質對消毒副產物的生成不及於小分子有機前質，因此小分子量有機物對消毒副產物的生成扮演著極重要的角色。在板新原水 DOC 與消毒副產物生成潛能分子量分布方面，則以分子量小於 1K 之小分子量有機物為主要組成，三氯甲烷之生成前質(CHCl<sub>3</sub>FP)主要分布在分子量小於 1K 之範圍內(組成百分比 50%)。混凝單元對三氯甲烷之生成前質之去除率與 DOC 之結果一致，皆隨著分子量的增大而增加，表示混沉單元雖可對大分子有機前質去除，但對單位 DOC 生成潛能較高之小分子有機前質去除效果卻有限。

- 
- 1: 台北醫學院分析化學室教授
  - 2: 國立台灣大學環境工程學研究所教授
  - 3: 國立台灣大學環境工程學研究所碩士
  - 4: 國立台灣大學環境工程學研究所博士班學生

## 前言

淨水程序依原水水質特性及欲去除物質的不同，而有不同的選擇。所謂原水特性範圍廣泛，包括分子量大小、需氣量、消毒副產物、UV 吸收度、官能基、酸度、鹼度..等等(Owen et al., 1993)。消毒副產物生成前質的分子大小，與其在淨水單元中的去除有極大的關係。與若能對其分子大小分布做具體的呈現，以及了解其在淨水單元中分布之改變，將對淨水操作處理之研究有相當的助益。

樓氏(1987)以膠粒體層析管柱分析本省河川表面水之分子量分布，發現分子量分布範圍約在 0.2K~50K 之間。張氏(1996)對台灣四大主要河川以 HPLC 分析其 DOM 分子量分布情形，發現基隆河、大漢溪和大甲溪的 DOM 以分子量分布範圍為 1K~30K 為大宗(63.8~87.3%); 1K 以下者次之(8.7~25.9%)。Schnoor 和 Veenstra (1980)以 Sephadex G-75 研究 Iowa 河水中有機物分子量之大小與 TTHM 生成能力之關係，發現 Iowa 河水中所含 TTHM 前質中，有 87%分子量小於 3K。黃氏(1991)曾對鳳山淨水場各處理單元出水採樣，結果發現總去除率以大分子量之 NPDOC (nonpurgeable dissolved organic carbon)最高(A.M.W.>1740，去除率 56.6%)，且去除率隨分子量之增加而增加。Collins(1986)利用河川水、水庫水、地下水為原水研究各單元對各分子量範圍內 TOC 的去除率，結果發現混凝、膠凝、沉澱等單元對分子量小於 0.5K 之 TOC 去除率很小，最有效的範圍在 1K~10K 之間。

本研究將著重在探討消毒副產物生成前質與原水分子量分布的關係，並觀察各種淨水單元對消毒副產物前質去除的效果。包括商用腐植酸(Aldrich Humic Acid、TCI Humic Acid)與板新淨水場原水中，溶解性有機物(DOC)與消毒副產物生成前質之分子量分布情形；並以板

新淨水場為對象，討論其經各種淨水單元處理後分子量的分布變化，以期瞭解水中有機前質物化特性與消毒副產物生成之關係。

## 實驗設備與方法

### 實驗水樣

本年度使用的原水分別為長興原水添加 Aldrich H.A、長興原水添加 TCI H.A(東京化成腐植酸)與板新淨水場原水。添加腐植酸後之 DOC 濃度約 6~7 mg/L。板新水樣是於 87 年 3 月採自板新淨水場第三期淨水程序單元出水。採集後之原水經 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾後，利用超過濾薄膜(Ultrafiltration)將水樣依分子量分成五個分子量群組(1K 以下、1K~5K、5K~10K、10K~30K、30K 以上)。

### 超過濾薄膜設備規格

1. 馬達(PUMP): 使用日本 RIKAKIKAI 公司生產型號 MP-3 型之馬達，最大輸出壓力 2 Kg/cm<sup>2</sup>，使用電源 100/115V、50/60 Hz。
2. 超過濾薄膜: 在本實驗中所使用的超過濾薄膜為 A/G Technology Corporation 所生產的超過濾薄膜中空纖維膜。管長為 17.8 cm，纖維膜直徑 1 mm，膜面積約為 24 cm<sup>2</sup>。選用的薄膜孔徑為 1000、5000、10000、30000 dalton。

### 超過濾薄膜實驗步驟

1. 操作前清洗: 使用前分離膜系統內之保存液(NaOH)須排除並清洗乾淨。
2. 超過濾薄膜操作

(1) 將處理液盛入容器內，緩慢啟動幫浦避免氣泡產生，調整轉速提高並控制壓力在 10psi 開始收集濾液。

(2) 處理液濃縮至所預期的容積時(例如達到原容積 1/20 時)或再繼續操作就會因循環容積不足而造成氣泡時就結束操作。

### 3. 操作後清洗、再生及保存

(1) 水洗。

(2) 以當日配製的 0.5% Terg-A-Zyme 水溶液清洗。

(3) 再以 0.5N 之 NaOH 清洗。

(4) 最後以 0.1N 之 NaOH 保存。

### 消毒副產物的分析

1. 三鹵甲烷類(THMs): 本研究根據 EPA 501.2 改良法以正戊烷(pentane)萃取水樣之後，取出有機層以 GC/ECD 分析。

2. 含鹵乙酸類(HAAs): 本實驗採用 19 版標準方法，將水樣經過酸化至  $\text{pH} \leq 0.5$ ，以 MTBE(methyl-tert-butylether)萃取，再利用自行製備的重氮甲烷(diazomethane,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ )予以酯化，並以 GC/ECD 分析之。

## 結果與討論

### 原水中消毒副產物生成前質之分子量分布情形

本研究使用到的三種原水分別為長興原水添加 Aldrich H.A、長興原水添加 TCI H.A(東京化成腐植酸)與板新淨水場原水。圖 1 為 Aldrich H.A、TCI H.A.與板新原水中，各分子量範圍中之單位 DOC 的 UV254 吸收值。由圖中比較三種不同原水單位 DOC 內共軛雙鍵含量依次為

TCI H.A. > Aldrich H.A. > 板新原水。若由各分子量範圍來觀察，則三種原水在低分子量範圍內之 UV254/DOC 比例較高，顯示低分子量範圍內之共軛雙鍵物質可能較多，較易與氯反應形成消毒副產物。而由消毒副產物分析結果顯示，此三種原水在小分子範圍內之單位 DOC 消毒副產物生成潛能，的確比大分子量物質為高，此點可利用圖 2 更進一步說明之。

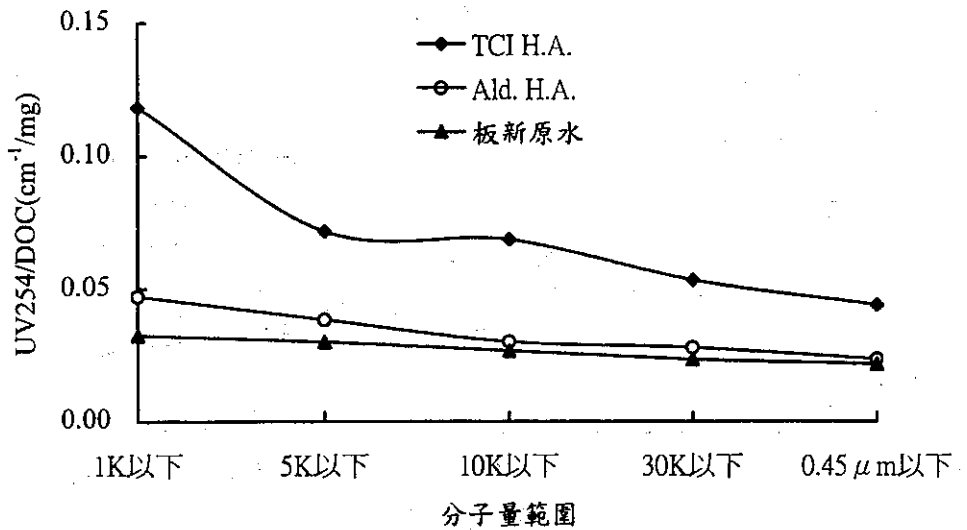


圖 1 Aldrich H.A.、TCI H.A.與板新原水每單位 DOC 中 UV254 吸收值

圖 2 為 Aldrich H.A.、TCI H.A.與板新原水每單位 DOC 中之消毒副產物生成潛能。本次實驗偵測到的三種消毒副產物生成潛能包括:TCM (Trichloromethane)、DCAA(Dichloroacetic acid)及 TCAA (Trichloroacetic acid)。觀察各分子量群之單位 DOC 消毒副產物生成潛能，Aldrich H.A.配製水之消毒副產物生成潛能主要分布在 10K 以下的分子量範圍內，顯示在小分子量群(小於 10K daltons)之有機前質生成消毒副產物的能力較大分子量者為高。

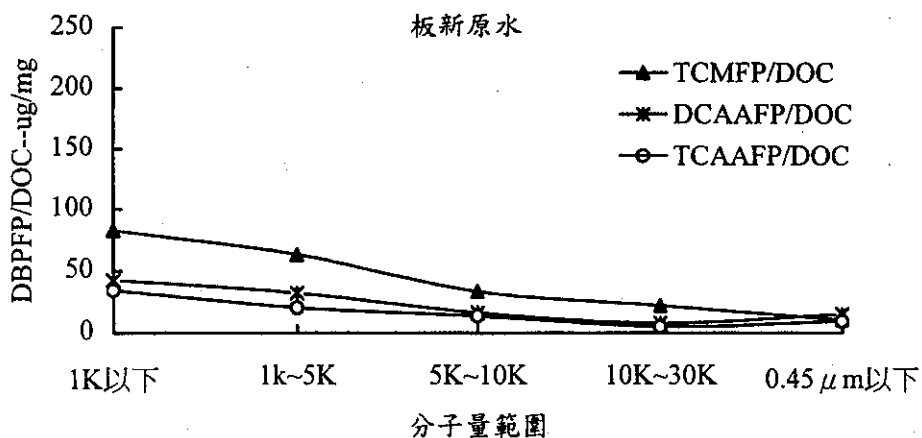
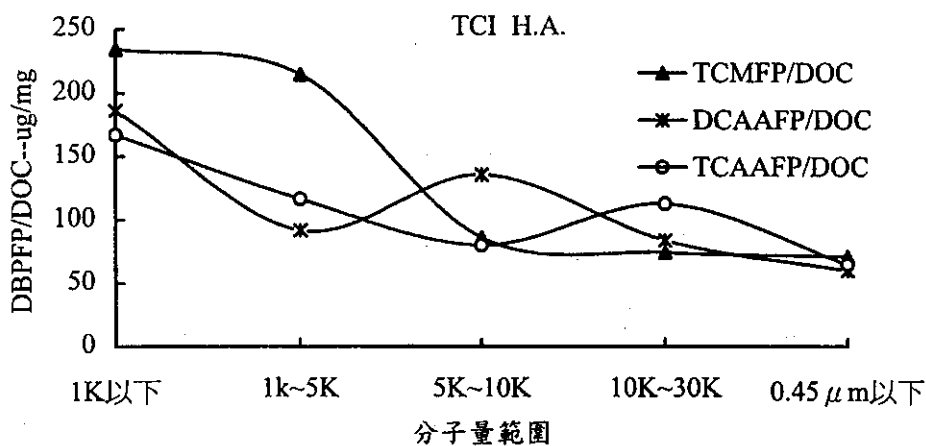
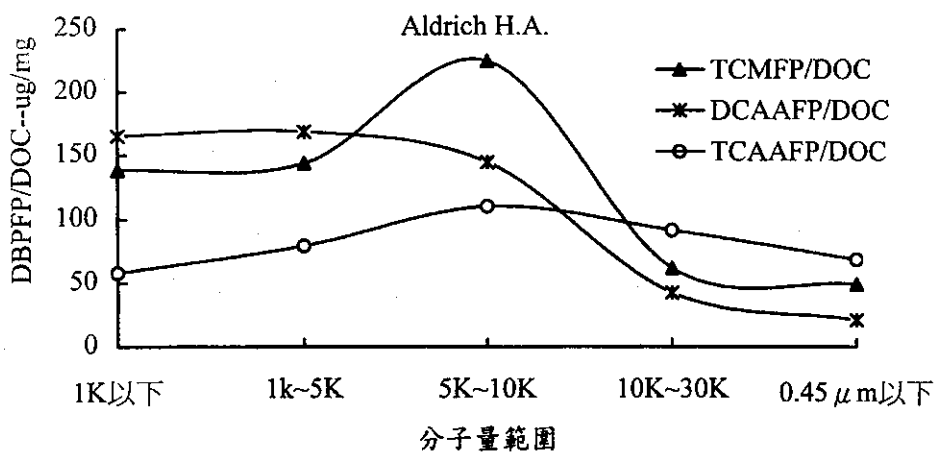


圖 2 Aldrich H.A.、TCI H.A.與板新原水每單位 DOC 中之消毒副產物生成潛能

TCI H.A.與板新原水之單位 DOC 消毒副產物生成潛能皆有隨著分子量增加而有減少的趨勢：TCI H.A. 在分子量小於 5K daltons 範圍內；板新原水在分子量小於 10K 以下，單位 DOC 消毒副產物生成潛能較高。因此綜合而言，三種不同的原水皆以小分子(10K 以下)之消毒副產物生成潛能較高。此意味者小分子量的有機物對消毒副產物之生成扮演極重要之角色，若能有效的控制小分子之溶解性有機物之去除，對於消毒副產物生成控制將大有助益。

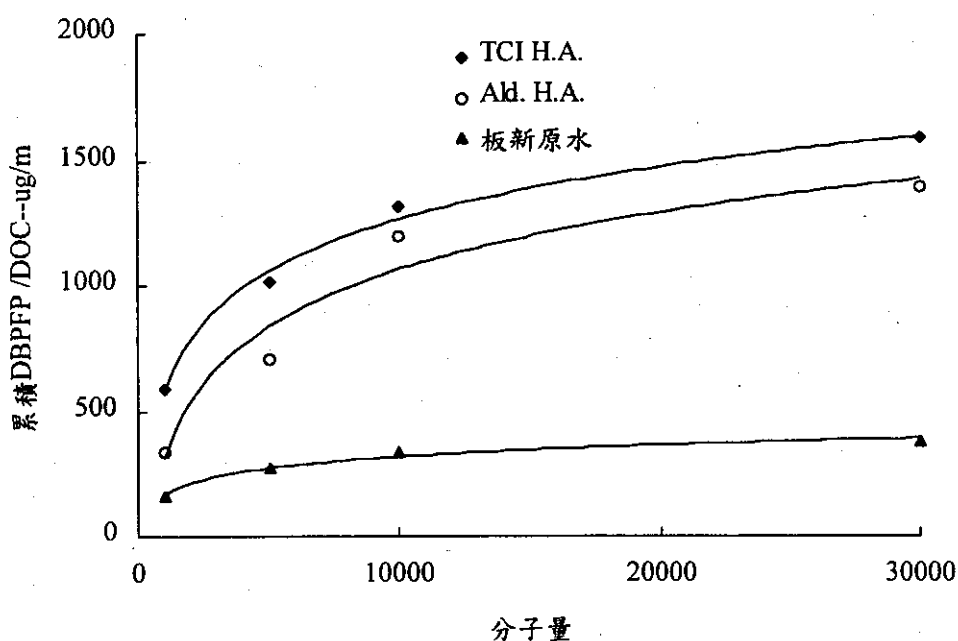


圖 3 Aldrich H.A.、TCI H.A.與板新原水中累積消毒副產物生成潛能與分子量之關係

圖 3 為 Aldrich H.A.、TCI H.A.與板新原水單位 DOC 內之累積消毒副產物生成潛能( $DBPFP/DOC = TCMFP + DCAAFP + TCAAFP / DOC$ )與分子量之關係，由圖中可發現三種原水之累積消毒副產物生成潛能隨著分子量之增加有趨於緩和的趨勢，顯示大分子有機前質對消毒副

產物之生成量不及於小分子有機質。再比較三種原水之總消毒副產物生成潛能，則以長興原水添加 TCI H.A.配製水之單位 DOC 中消毒副產物生成潛能最高，其次是添加 Aldrich H.A.之原水，板新原水單位 DOC 中消毒副產物生成潛能最低，此結果與原水 UV254/DOC 比值有一致性，即 TCI H.A.> Aldrich H.A>板新原水。

表 1 Aldrich H.A.、TCI H.A.與板新原水中 DOC  
與消毒副產物潛能含量百分比(n=3)

分子 範圍	項 目	Aldrich H.A.			TCI H.A.			板新原水		
		平均值	標準差	範圍	平均值	標準差	範圍	平均值	標準差	範圍
1K 以 下	DOC	20%	0.8%	20%-21%	6%	1.1%	5%-7%	43%	3%	40%-46%
	TCMFP	17%	2.9%	15%-17%	16%	2.3%	15%-20%	62%	12%	50%-74%
	DCAAFP	21%	1.9%	19%-23%	15%	1.6%	13%-17%	65%	6%	61%-71%
	TCAAFP	10%	1.0%	9%-11%	18%	1.3%	18%-20%	60%	3%	56%-62%
1K 至 5K	DOC	5%	4.0%	2%-9%	9%	0.4%	9%-10%	12%	4%	9%-16%
	TCMFP	2%	1.4%	0%-3%	19%	3.2%	16%-22%	16%	5%	11%-21%
	DCAAFP	2%	2.4%	1%-5%	17%	4.6%	14%-23%	8%	1%	7%-9%
	TCAAFP	2%	1.4%	2%-4%	16%	1.4%	15%-17%	11%	2%	9%-13%
5K 至 10K	DOC	7%	2.4%	5%-7%	11%	0.5%	10%-11%	14%	9%	8%-24%
	TCMFP	6%	7.5%	1%-15%	12%	2.7%	10%-15%	8%	5%	4%-13%
	DCAAFP	8%	6.1%	4%-15%	10%	2.7%	8%-13%	14%	4%	11%-18%
	TCAAFP	5%	3.8%	1%-8%	13%	0.6%	12%-14%	8%	2%	6%-11%
10K 至 30K	DOC	20%	3.9%	17%-24%	22%	2.0%	21%-25%	14%	4%	11%-18%
	TCMFP	21%	9.0%	13%-31%	7%	1.6%	6%-9%	6%	2%	4%-9%
	DCAAFP	29%	5.2%	23%-33%	10%	3.6%	7%-14%	9%	3%	6%-12%
	TCAAFP	30%	4.3%	27%-35%	10%	1.8%	8%-12%	13%	1%	12%-14%
30K 以 上	DOC	46%	5.5%	41%-52%	51%	1.8%	50%-53%	17%	4%	13%-21%
	TCMFP	53%	8.2%	47%-63%	37%	4.5%	3%-42%	8%	5%	5%-14%
	DCAAFP	39%	11.0%	29%-51%	45%	4.2%	41%-49%	8%	1%	7%-9%
	TCAAFP	51%	7.7%	46-49%	42%	0.6%	42%-43%	8%	3%	5%-11%

表 1 為實驗所使用三種原水中 DOC 與消毒副產物生成潛能分布情

形。兩種商用腐植酸(Aldrich H.A.與 TCI H.A.)溶解於水中後皆以分子量大於 30K daltons 之大分子型態有較高比例，在本實驗結果中，Aldrich H.A.中佔 DOC 最高比例之有機物分子量範圍大於 30K 者有 46%，各種消毒副產物生成潛能(TCMFP, DCAAFP, TCAAFP)在分子量大於 30K 以上者將近佔總生成潛能之一半以上，DCAAFP 較低但亦達到 39%。TCI H.A.之 DOC 最高組成分子量範圍大於 30K 者佔 51%，各種消毒副產物生成潛能約佔總生成潛能之 40%(37%~ 45%)。此兩種腐植酸皆屬於大分子量有機物，消毒副產物生成潛能在總量上以大分子量者佔大部分，但若以每單位 DOC 內消毒副產物生成潛能則以小分子量範圍內較高。另外在板新原水 DOC 與消毒副產物生成潛能分子量分布結果，則以分子量小於 1K 之小分子有機物為主要組成，分子量小於 1K 之 DOC 含量平均佔總含量之 43%，消毒副產物生成潛能分子量小於 1K 之 TCMFP、DCAAFP、TCAAFP 更達到總生成潛能之 60%(60%~62%)以上。

#### 板新淨水場淨水程序中消毒副產物生成前質之分子量分布變化

本研究針對板新淨水場各單元出水作採樣分析。表 2 為板新淨水場淨水單元出水中，各分子量群內 DOC 濃度、組成百分比、單元去除率等結果。原水中有機物之分子量分布小於 1K 以下者為主。在混沉單元去除 TOC 結果則依分子量之增大，去除率亦隨之增大；各單元去除率比較，顯示混沉單元是去除 DOC 之主要單元(29%)。清水中各分子群之分布統計結果，淨水單元對 DOC 總去除率以大分子有機物較佳，小分子總去除率偏低(30K 以上: 69%，10K~30K: 57%，5K~10K: 50%，1K~5K: 26%，1K 以下: 31%)，表示 DOC 去除率與有機分子量有關，分子量越大之碳化物越容易去除，可能是碳化物的結構複雜及

極性較低，影響吸附性及反應性。

表 2 板新淨水場單元出水中各分子量群內所含 DOC 濃度變化

		各分子量群組內溶解性有機碳(DOC--mg/L)					
淨水單元	項目	1K以下	1K~5K	5K~10K	10K~30K	30K以上	單元去除率
原水	濃度	0.26	0.11	0.10	0.12	0.20	
	(百分比)	(33%)	(14%)	(13%)	(15%)	(26%)	
混沉	濃度	0.24	0.09	0.07	0.08	0.08	
	(百分比)	(43%)	(15%)	(13%)	(14%)	(15%)	29%
	[去除率]	[7%]	[21%]	[28%]	[36%]	[59%]	
砂濾	濃度	0.21	0.08	0.07	0.07	0.08	
	(百分比)	(41%)	(16%)	(13%)	(14%)	(16%)	8%
	[去除率]	[12%]	[4%]	[6%]	[5%]	[2%]	
加氯	濃度	0.18	0.08	0.05	0.05	0.06	
	(百分比)	(42%)	(19%)	(12%)	(12%)	(15%)	18%
	[去除率]	[15%]	[3%]	[26%]	[29%]	[24%]	
清水	總去除率	31%	26%	50%	57%	69%	46%

表 3 板新淨水場單元出水中各分子量群內所含 TCMFP 濃度變化

		各分子量群內三氣甲烷含量(TCMFP-- $\mu\text{g/L}$ )					
淨水單元	項目	1K以下	1K~5K	5K~10K	10K~30K	30K以上	單元去除率
原水	濃度	57.2	24.6	7.1	10.2	16.2	
	(百分比)	(50%)	(21%)	(6%)	(9%)	(14%)	
混沉	濃度	50.3	18.0	4.8	6.1	5.8	
	(百分比)	(59%)	(21%)	(6%)	(7%)	(7%)	26%
	[去除率]	[12%]	[27%]	[32%]	[40%]	[64%]	
砂濾	濃度	45.3	15.9	4.4	5.5	4.9	
	(百分比)	(60%)	(21%)	(6%)	(7%)	(7%)	11%
	[去除率]	[10%]	[12%]	[10%]	[10%]	[15%]	
加氯	濃度	24.2	13.0	3.5	4.6	4.9	
	(百分比)	(45%)	(24%)	(7%)	(9%)	(9%)	34%
	[去除率]	[46%]	[18%]	[20%]	[16%]	[0%]	
清水	總去除率	58%	47%	51%	55%	69%	56%

表 3 為板新淨水場單元出水中各分子量群內所含 TCMFP(三氣甲烷生成潛能)變化。由表中原水組成百分比可知 TCMFP 主要分布在分

子量小於 1K 之範圍內(組成百分比 50%)。表中混凝單元對三氯甲烷之生成前質之去除率與 DOC 之結果一致，皆隨著分子量的增大而增加(去除率：1K 以下：12%，1K~5K：27%，5K~10K：32%，10K~30K：40%，30K 以上：64%)，表示混沉單元雖可對大分子有機前質去除，但對單位 DOC 生成潛能較高之小分子有機前質去除效果卻不好。

### 結論

三種原水在整個分子量範圍內的 UV254/DOC 比例大小為：東京化成腐植酸 > Aldrich 腐植酸 > 板新淨水場原水；且均是在低分子量範圍內之 UV254/DOC 比例最高。而在消毒副產物的分析方面，三種原水皆以小分子量者(10K 以下)之比消毒副產物生成潛能率較高；顯示大分子有機前質對消毒副產物的生成量不及於小分子有機前質，因此小分子量有機物對消毒副產物的生成扮演著極重要的角色。在板新原水 DOC 與消毒副產物生成潛能分子量分布方面，則以分子量小於 1K 之小分子量有機物為主要組成。TCMFP 主要分布在分子量小於 1K 之範圍內(組成百分比 50%)。上述試驗結果顯示商用腐植酸與國內水源中有機前質不同，而國內水源中有機前質之化學組成，則有待進一步確認。

混凝單元對三氯甲烷之生成前質之去除率與 DOC 之結果一致，皆隨著分子量的增大而增加，表示混沉單元雖可對大分子有機前質去除，但對單位 DOC 生成潛能較高之小分子有機前質去除效果卻不好。因此，傳統混沉處理單元對三氯甲烷生成潛能較高的小分子有機物去除效率有限，若出水 THMs 較高時，應考慮在傳統單元中強化混凝效果(enhanced coagulation)，根據美國環保署之建議，enhanced

coagulation 是以水中所含的 TOC 濃度及原水鹼度為指標，對混沈單元的 TOC 訂定去除率標準，以達增進混凝效率、去除小分子溶解性有機前質的目的；或減少氯化反應時間，以降低 THMs 生成。

### 參考文獻

樓基中，「淨水系統單元操作對三鹵甲烷之去除機質與生成模式之研究」，國立台灣大學環境工程學研究所博士論文，台北，1987。

黃文鑑，「有機物在淨水程序中變動之研究」，成功大學環境工程學研究所碩士論文，台南，1991。

國科會研究報告，「飲用水中腐植酸官能基氧化生成揮發性有機物之探討」，計劃編號：NSC85-2211-E-029-003，計劃主持人：張鎮南，1996。

環保署研究報告，「臭氧搭配活性碳單元對飲用水中消毒副產物之去除效能評估」，期末報告，計劃編號：EPA-87-E3J1-09-01，計劃主持人：蔣本基，張怡怡，1998。

Collins, M.R., G.L. Amy and C. Steelink, "Molecular Weight Distribution, Carboxylic Acidity and Humic Substance Content of Aquatic Organic Matter: Implication for Removal during Water Treatment", Environmental Science and Technology, Vol.20, No.10, pp.1028~1032, 1986.

Owen, D.M., G.L. Amy and Z.K. Chowdhury, "Characterization of Natural Organic Matter and Its Relationship to Treatability", AWWA Research Foundation, 1993.

Schnoor, J.L. and J.N. Veenstra, "Seasonal Variation in Trihalomethane Level in an Iowa River Water Supply", Journal of AWWA, pp.583, 1980.