

水庫水質之變異對於淨水廠中三鹵甲烷生成之影響

李漢鏗¹ 葉怡巖² 王國堅³

摘要

本研究利用 CTSI 指標評估水庫的優養化狀態，結果顯示鯉魚潭水庫 CTSI 值介於 43.6-63.4，屬於普養至優養化的狀態。UV₂₅₄: TOC 值用以評估從水庫至淨水廠水質改善之指標，結果顯示在水庫中 UV₂₅₄: TOC 比值介於 0.006-0.089，屬於腐植酸佔優勢的水質狀況；淨水廠中 UV₂₅₄: TOC 值介於 0.001-0.071，屬於黃酸佔優勢的水質狀況。

總磷的濃度對於水庫優養化而言為一限制因子，總磷與總有機碳之指數回歸式可當作優養化狀態與有機物之關係，進而推導出淨水廠中有機物質與總三鹵甲烷的關係式，其回歸式如下： $TOCr=0.0315TP^{1.4675}$ ， $TTHMs=3.2723TOCw^{0.8849}$ ，最終的目的就是藉由此關係式提供淨水廠快速地瞭解水質狀況是否危害人體健康，我們都知道三鹵甲烷是致癌物質，其對人體健康影響甚具。

本文以變異數分析 (ANOVA) 用來評估總三鹵甲烷生成之多項式數學模式，其關係式如下：

$TTHMs (\mu g/L)=-0.362+0.421[pH]+0.03227[Temperature]+0.06722[TOCw]-4.172[UV_{254}:TOCw \text{ ratio}]$ ，多項式回歸的結果顯示 $R=0.965$ ， $F\text{-test}=111.297$ ，以及 $P<0.001$ ，數學模式預測實測值與估計值之相關係數達到 0.966。

關鍵字

淨水廠(WTP)；總有機碳(TOC)；總三鹵甲烷(TTHMs)；UV₂₅₄: TOC 比值；總磷(TP)；變異數分析 (ANOVA test)

1：逢甲大學水利工程學系副教授

2：逢甲大學土木及水利工程研究所博士班研究生

3：台灣省自來水公司營業處經理

文獻回顧

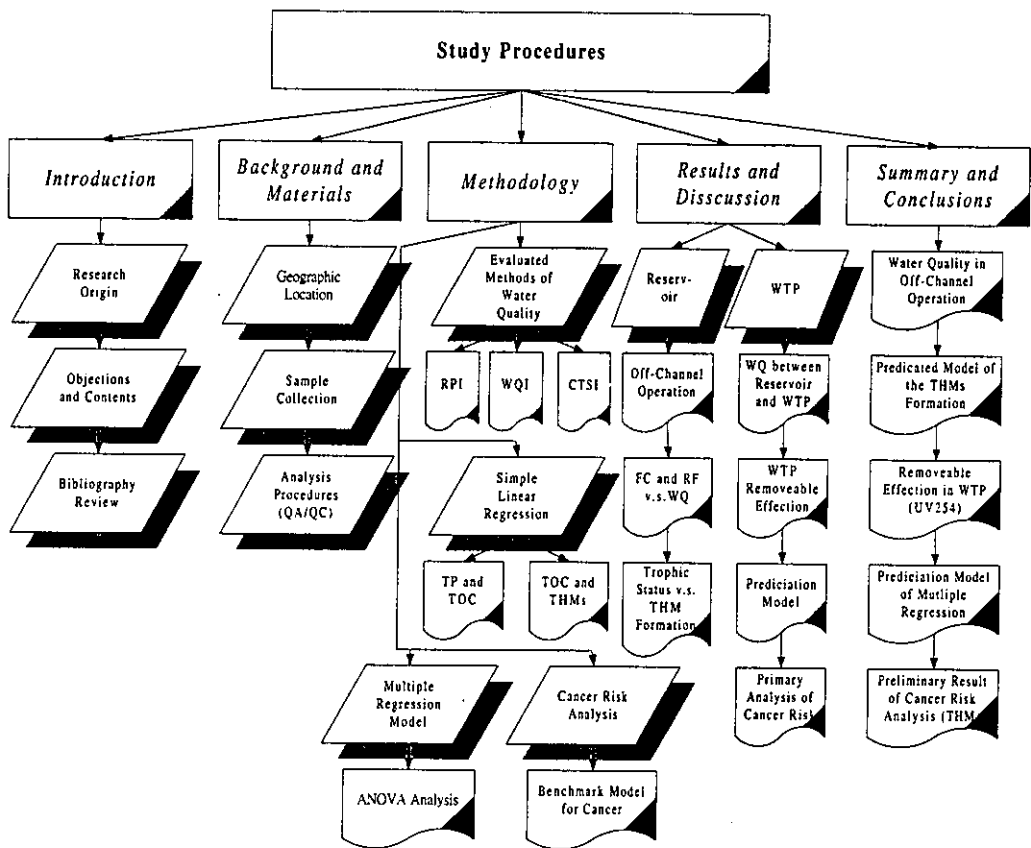
加氯方式為現今一種廣泛運用在飲用水消毒的技術，但其也產生了消毒副產物 (Disinfection by-products, DBPs)，對飲用水安全帶來若干問題。Rook (1974), Bellar (1974) 與 Lichtenberg (1974) 的研究顯示三鹵甲烷 (THMs) 形成的主要原因在於天然水的加氯消毒過程。Rook (1974) 的另外一篇研究更顯示飲用水中三鹵甲烷形成的主因為氯分子與有機物質產生反應的結果，特別是腐植酸 (humic acid) 與黃酸 (fulvic acid)。

總三鹵甲烷定義為三氯甲烷(CHCl_3)，二氯一溴甲烷(CHBrCl_2)，一氯二溴甲烷(CHBr_2Cl) 與三溴甲烷(CHBr_3) 的總濃度和。1976 年，美國國家癌症學會出版的報告顯示三氯甲烷對於實驗動物會引發癌症腫瘤的機率。Jimenez *et al.*, (1993) 的研究指出百分之五至二十的三鹵甲烷出現在飲用水的加氯過程當中，總三鹵甲烷均具有致癌性質，其會影響公共大眾身體健康 (WHO and Fayad, 1993)。

以水庫為自來水水源，考慮水源水質之優養化 (eutrophication) 現象與飲用水問題，可利用 CTSI 指數與 $\text{UV}_{254}:\text{TOC}$ 比值來評估水庫的優養狀態與有機碳變異情形。Walker (1983) 曾研究三十四個水庫與三個湖泊總磷 (TP) 與總有機碳 (TOC) 的相關性問題。TP:TOC 相關性顯示部分較大的變異是外來營養鹽因子的影響水中總有機碳含量。特別是外來的與水庫中原本的碳源變異將傾向於擴大 TP:TOC 關係的不確定性 (Connolly and Coffin, 1995, Canale *et al.*, 1997)。Nokes, *et al.*, (1999) 研究指出，水中的有機物質可利用 $\text{UV}_{254}:\text{TOC}$ 比值來表示；比值介於 0.03-0.04 (AU l/mg-C) 代表黃酸佔優勢範圍，而 0.05-0.07 (AU l/mg-C) 則代表腐質酸佔優勢的範圍。

影響三鹵甲烷生成的因素分別為 pH (Stevens *et al.*, 1976, Onodera *et al.*, 1987 and 1989)，溫度 (Kohei *et al.*, 1983, Peters *et al.*, 1980, Kavanough *et al.*, 1980, Stevens *et al.*, 1976) 與水中總有機碳濃度 (Trussel and Umphres, 1978; Babcock and Singer, 1979)。本研究採用上述之水質參數配合由統計數學衍生之多步驟回歸模式 (Multiple regression model, MRM)，來進行探討。

Rafael *et al.*, (1997); and Spyros *et al.*, (1998) 等多位學者利用其來作為三鹵甲烷生成模式的探討，獲得不錯的研究成果。本研究將利用 MRM 模式來預測鯉魚潭水庫及淨水廠中三鹵甲烷的生成探討；圖一為本研究的研究方法及程序。



圖一、研究流程圖

研究方法

水樣採集

本研究之歷程自民國八十八年七月至八十九年十二月，每個月定期至苗栗縣鯉魚潭水庫及鯉魚潭淨水廠採樣。水庫的部分分別於上游及出水口採集表層及中層水樣；淨水廠的部分則分別在進水口、加氣過濾前、加氣過濾後及清水池採集水樣，帶回實驗室分析。分析UV₂₅₄ (40ml)與TOC (120ml)兩種琥珀色之玻璃瓶，將其密封於鐵氟龍帽蓋塗抹樹脂塞子，並在黑暗下4°C保存。

分析試劑

本研究實驗藥品 (包含總三鹵甲烷, CHCl₃, CHBrCl₂, CHBr₂Cl, and CHBr₃) 採用試藥級試劑 (Merck公司), 溶液則利用Millipore Milli-Q (16-18 MΩ) 去離子水配置。

水質分析方法

水庫水質分析項目分別為pH, 總磷, 總有機碳與UV₂₅₄; 淨水廠水質分析項目為pH, 總有機碳與UV₂₅₄。

電腦軟體

本研究之模式及變異數分析採用Microsoft EXCEL version 2000 與SPSS version 8.01 來處理各項數學方程式與模式之分析。

本研究論文水質實驗參數量測方法

Parameter	Technique
pH*	pH measurements were made a pH 320/set-2 Best-Nr. 100, 739 WTW/Germany, pH 4,7,10 were buffer solutions.
Temperature*	WTW/Germany pH meter provided the data of temperature.
TP	These test methods were made following Taiwan EPA NIEA W427.50A.
TOC	OIA/U.S.A. WINTOC 1010 analyzer with UV/per-sulphate digestion and using a 1 or 5 ml injection loop (depending on the organic content of the water) was used for the TOC measurements (19 th standard method, 1993).
UV ₂₅₄	UV ₂₅₄ measurements were made in 1 cm path length quartz cells in Tasco/U.S.A. V ₅₃₀ spectrophotometer. Measurements were made directly on the sample without pH adjustment (19 th standard method, 1993).
THMs	Trihalomethane concentration in the gaseous phase was determined using a gas chromatograph equipped with an electron capture detector (Shimadzu GC-14A with a ECD UNIT 14B plus Chromatopac Recorder).

*Field measurement.

水庫之優養化指標

台灣水庫水質狀況受氣候變化的影響甚劇，高溫、地面坡度、暴雨強度與大量的泥沙沖刷等因素造成透明度的降低，濁度與總磷濃度的升高。總磷等營養鹽對於藻類的繁殖是造成水庫及湖泊優養化重要的因素，但是包含於懸浮固體中的總磷是不被藻類所利用。因為湖泊表層與下層因溫度的不同，改變水層的密度，造成夏天與冬天時湖泊有翻轉現象 (overturn phenomenon)。根據前人研究報告顯示，優養化之現象產生於溫度改變的水層中。表一為利用Carlson 優養狀態指標評估水庫優養化狀況。

表一、 Carlson 優養狀態指標

	Parameters	Formula	Classification
Carlson's TSI-CTS I	3. TP(μg/L) 2. SD(m) 3. Chla(μg/L)	TSI(Chla)=9.81ln(Chla)+30.6 TSI(SD)=60-14.4ln(SD) TSI(TP)=14.42ln(TP)+4.15 CTSI={TSI(Chla)+TSI(SD)+TSI(TP)}/3	Oligotrophic : <40 Mesotrophic : 40~50 Eutrophic : >50

(資料來源：Carlson, 1977)

結果與討論

UV₂₅₄ 與 TOC

本研究利用台灣環境保護署網站上之水質資料並以 Carlson 優養狀態指標做為鯉魚潭水庫優養化評估之依據。水質參數的統計實驗數據列於表二，結果顯示鯉魚潭水庫近年來的優養化介於中度優養 (mesotrophic) 至優養狀態 (eutrophic) (CTSI=43.6-63.4)。水庫水質之 UV₂₅₄:TOC 的比值介於 0.006-0.089，為中度芳香化腐質酸佔優勢的趨勢；淨水廠中的比值則介於 0.001-0.071，屬於低芳香族化黃酸佔優勢的趨勢。這個結果顯示淨水廠中之處理單元對於 UV₂₅₄ 與 TOC 的去除效率是有效且可行的；但是依據實驗結果換算其去除效率約 37%，顯然傳統淨水廠處理單元對於微量有機物去除的效果尚有寬廣的空間。

指數回歸模式(ERM)

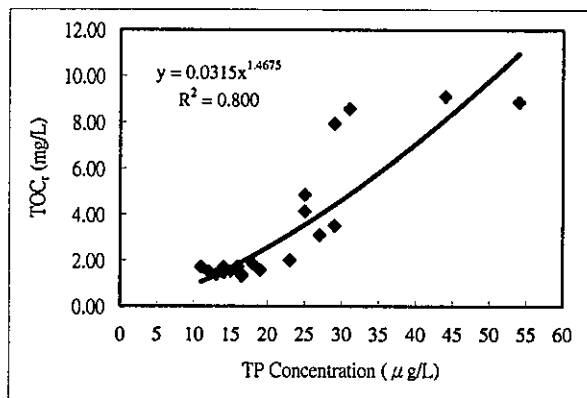
有關總磷濃度之直接變異相對於淨水廠供水之評估可利用指數回歸模式 (Exponent Regression Model, ERM) 的數學方法來探討。根據前人之研究，三鹵甲烷主要前趨物質可以利用總磷與總有機碳的關係來探討，而總三鹵甲烷又可利用 ERM 找出另外一個指數關係式，這樣的關係式對於湖泊中總磷濃度的變異對於總三鹵甲烷的改變提出一個預測模式。

圖二與圖三分別顯示出水庫中總有機碳與總磷的線性關係以及淨水廠中總三鹵甲烷與總有機碳之關係：

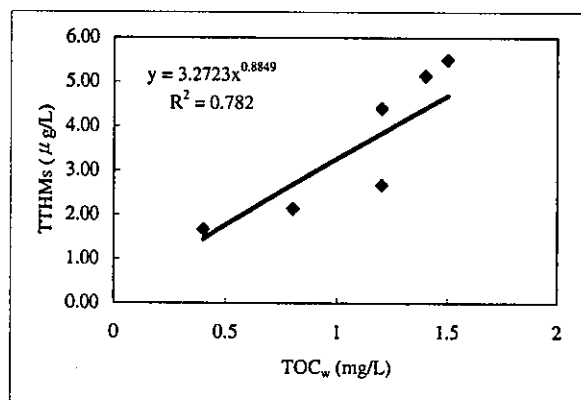
$$\text{TOC} = 0.0315\text{TP}^{1.4675} \quad (R^2 = 0.800) ; \quad \text{TTHMs} = 3.2723\text{TOC}_w^{0.8849} \quad (R^2 = 0.782)。$$

逐步式回歸模式(MRM)

依據文獻資料顯示，淨水廠中總三鹵甲烷的濃度與 pH，總有機碳濃度與 UV₂₅₄:TOC 比值相關性有關。以逐步式回歸模式 (Multiple Regression Model, MRM) 可得到相關參數的相關性。



圖二、水庫中總磷與總有機碳濃度之指數回歸關係式



圖三、淨水廠中總有機碳與三鹵甲烷濃度之指數回歸關係式

表二、鯉魚潭水庫與淨水廠中之水質統計參數

Parameters	Number of observations	Min	Max	Mean	Standard deviation
Reservoir	20				
pH		7.4	8.7	8.2	0.41
Temperature(°C)		17.5	29.1	25.3	3.1
Total Phosphorus		11.0	54.0	22.6	11.1
($\mu\text{g/L}$)		43.6	63.4	51.0	4.9
CTSI		1.3	9.1	3.5	2.8
TOC (mg/L)		0.006	0.089	0.042	0.024
UV ₂₅₄ :TOC	38				
(AU-l/mg-C)		7.2	8.2	7.7	0.25
WTP		12.9	27.8	24.0	4.08
pH		0.07	7.9	1.4	2.00
Temperature(°C)		0.001	0.071	0.020	0.018
TOC (mg/L)		3.2	4.3	3.7	0.30
UV ₂₅₄ :TOC					
(AU-l/mg-C)					
TTHMs ($\mu\text{g/L}$)					

變異數分析(ANOVA Test)

將總三鹵甲烷濃度($\mu\text{g/L}$)、pH、溫度、總有機碳濃度與 UV₂₅₄: TOCw 比值，共變異數分析 (covariance analysis ANOVA test)，線性模式符合以下之數學式 TTHMs ($\mu\text{g/L}$)= $\alpha + \beta$ [pH]+ γ [Temperature]+ δ [TOCw]+ ζ [UV₂₅₄: TOC ratio]+ ε ，經過變異數統計分析結果如下：

$$\text{TTHMs}(\mu\text{g/L}) = -0.362 + 0.421[\text{pH}] + 0.03227[\text{Temperature}] + 0.06722[\text{TOCw}] - 4.172[\text{UV}_{254}:\text{TOCw ratio}].$$

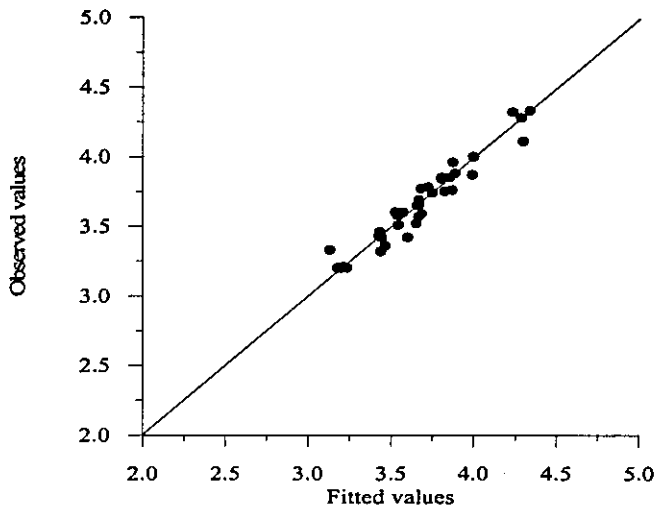
多項式回歸的結果顯示 R=0.965，F-test=111.297，以及 P<0.001。數學模式預測實測值與估計值之相關係數達到 0.966。經由 MRM 所得到之多項式回歸公式，可將各水質參數的實驗值代入公式得到一個總三鹵甲烷的濃度估計值，與實測值比較之結果如圖四所示。結果顯示兩者相關係數達 0.966。本研究之最終的目的是藉由回歸關係式快速地提供淨水廠瞭解水質狀況並評估消毒副產物狀況是否危害人體健康，並對於淨水廠中加氣量提出對策之依據。

結論

近年來在臺灣水庫優養化的程度逐漸地日趨嚴重，本研究即針對水庫優養化問題與淨水廠中加氣消毒的過程產生致癌物質總三鹵甲烷做一系統性地探討。利用經驗公式來預估總三鹵甲烷的濃度本研究的重點之一，其目的在於快速地提供數據給工程師們對於有優養狀況之水庫原水改變加氣量的操作以減少總三鹵甲烷之產生及減低危害性。

表三、ANOVA 分析結果

<i>n</i>	<i>R</i>	<i>R</i> ²	Adj. <i>R</i> ²	Std. Error of the Estimate
38	0.965	0.931	0.923	0.08375
	df	Sum of squares	Mean square	<i>F</i> -test
Regression	4	3.123	0.781	111.297
Residual	33	0.231	0.007014	P<0.001
Total	37	3.354		
Variable	Coefficient <i>B</i>	Std error	<i>t</i> -value	Probability
Constant	-0.362			
pH	0.421	0.074	5.669	<0.001
Temperature	0.03227	0.004	8.309	<0.001
TOC	0.06722	0.010	6.821	<0.001
UV ₂₅₄ :TOC ratio	-4.172	0.945	-4.416	<0.001



圖四、總三鹵甲烷之估計值與實測值之比較

多步驟回歸模式 (MRM) 能夠回歸淨水廠中總三鹵甲烷濃度與代表性之水質項目之關係式。利用 ANOVA 分析可以得到相關之參數如 pH，溫度，總有機碳與 UV₂₅₄: TOCw 之比值，如表三，顯示本研究之結果應可供淨水廠工程師參考。

致謝

感謝國科會提供兩年之研究計畫對於本研究之支持 (NSC -89-2815-C-035-001-E、NSC、-89-2815-C-035-044R-E)，另外感謝台灣省自來水公司水質處蘇經理金龍及水庫淨水廠之協助人員對於本計畫之行政支援。

參考文獻

- APHA, AWWA and WPCF (1993). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th edn, eds A.E. Greengerg, L.S. Clesceri and A.D. Eaton. American Public Health Association, Washington,DC.
- Babcock D.B. and Singer P.C. (1977). Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids. *Proc. 97th Ann. AWWA Conf.* Paper, pp.16-6.
- Bellar T. A., Lichtenberg J.J. and Kroner R.C. (1974). Occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. *J. Am. Wat. Works Assoc.* Vol. 66,pp.703-706.
- Canale, R.P., Chapra, S.C., Amy, G.L., and Edwards, M.A. (1997). Trihalomethane precursor model for Lake Youngs, Washington. *J. Water Resour. Plng. And Mgmt., ASCE* (submitted for publication).
- Carlson, R.E., (1977), A Trophic State Index for Lakes, *Limnology and Oceanography*, Vol. 22, No.2, pp. 361-369.
- Connolly, J. P., and Coffin, R.B. (1995) Model of carbon in planktonic food webs, *J. Envir. Engrg., ASCE*, Vol.121, No.10, pp.682-690.
- Fayad N. M. (1993). Seasonal variations of THMs in Saudi Arabian drinking water. *J. Am. Wat. Wks. Assoc.* Vol. 85, pp.46-50.
- [Http://alphapc.epagov.tw/envdatahome.html](http://alphapc.epagov.tw/envdatahome.html), *Water quality monitoring database of water body in Taiwan.* the EPA, Taiwan.
- Kavanaugh M. C., Trussell A.R., Cromer J. and Trussell R.R. (1980). An empirical kinetic model of THM formation: application to meet the proposed THM standards. *J. Am. Wat. Works Assoc.* Vol. 72, pp.578-582.
- Kohei U., Hiroshi W. and Takao T. (1983). Empirical rate equation for THM formation with chlorination of humic substances in water. *Water Res.* Vol. 17, pp.1797-1802.
- National Cancer Institute Report on Carcinogenesis (1976). Bioassay of Chloroform Carcinogenesis Program, Div. of cancer Cause and Prevention, Bethesda. MD.
- Nokes C.J., Fenton E., and Randall C.J., (1999). Modeling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters. *Wat. Res.* Vol. 33, No.17, pp. 3557-3568.
- Onodera S. Nishikawa T. and Suzuki S. (1987). Chemical Changes in Chlorinated Water XIV. Characterization and determination of halogenated organics formed during chlorination of water from the Tama River. *J. Chromatogr*, Vol.409, pp. 259-270.
- Onodera S. Nishikawa T., Igarashi K., Nishimura A. and Suzuki S. (1989). Chemical Changes in Chlorinated Water XV. The concentrations and compositions of halogenated organics formed during chlorination of water from the Tama River. *Eisei Kagaku*, Vol.35, pp.9-18.

- Peters C.J., Young R.J. and Perry R. (1980). Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic materials. *Envir. Sci. Technol.* Vol.14, pp. 1391-1395.
- Rafael J., Garcia Villanova, Cesar Garcia, J. Alfonso Gomez, M. Paz Garcia and Ramon Ardanuy (1997). Formation, Evaluation and Modeling of Trihalomethanes in the drinking water of a Town, *Wat. Res.* Vol. 31, No. 6, pp. 1299-1308 and pp. 1405-1413.
- Rook J.J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat. Exam.* Vol. 23, pp.234-243.
- Spyros K. Golfinopoulos, Nikos K. Xilourgidis, Maria N. Kostopoulou and Themistokles D. Lekkas (1998). Use of A Multiple Regression Model for Predicting Trihalomethane Formation, *Wat. Res.* Vol. 32, No. 9, pp. 2821-2829.
- Steven C. Chapra, Raymond P. Canale, and Gary L. Amy (1997). Empirical models for disinfection by-products in lakes and reservoirs. *Journal of Environmental Engineering*, pp.714-715.
- Trussell R.R. and Umphres M.D. (1978). The formation of trihalomethanes, *J. Am. Water Works Assoc.* Vol. 70, pp.604-612.
- Walker, W. W. Jr. (1983). Significance of eutrophication in water supply reservoirs. *J. AWWA*, Vol. 75, No.1, pp.38-42.
- World Health Organization (WHO,1993), *Guidelines for drinking water quality*, 2nd ed. Geneva, WHO.