

天然有機物質其組成對於加氯消毒副產物生成影響之探討

陳峙霖* 馬英石** 蔡美純* 張鎮南***

摘要

天然水體中含有多種有機物質的成份，其龐大的結構及複雜的組成特性，使得原水在加氯消毒生成消毒副產物之過程中，官能基的變動情形與其對消毒副產物生成潛能之影響更形複雜。本研究將德基水庫之原水以 XAD-8 進行樹脂分離得到腐植酸、黃酸與 XAD-8 流出液，並分別進行加氯反應，以了解原水中各有機物質其消毒副產物生成情形。實驗結果發現，德基水庫原水所分離出之不同有機物質中，疏水性酸性物質約佔水樣中 22~29%，其他物質約佔 71~78%，而德基原水中腐植酸主要來源為陸生植物，且其 Aromatic 含量較少，不飽和鍵結的組成多為三鍵與雙鍵的組成。原水所分離之腐植酸其平均 THMFP/DOC 為 25 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，HAAFP/DOC 為 50 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，AOXFP/DOC 為 79 $\mu\text{gCl}/\text{mg}$ ；原水分離出之黃酸其 THMFP/DOC 為 37 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，HAAFP/DOC 為 47 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，AOXFP/DOC 為 168 $\mu\text{gCl}/\text{mg}$ ；而 XAD-8 流出液之 THMFP/DOC 為 15 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，HAAFP/DOC 為 22 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，AOXFP/DOC 為 131 $\mu\text{gCl}/\text{mg}$ 。結果顯示天然有機物質中不同的官能基結構對於消毒副產物生成潛能有決定性的影響。

* 東海大學環境科學研究所研究生

**東海大學環境科學所博士後研究員

***東海大學環境科學研究所教授

一、文獻回顧

水體中包含許多不同種類的天然有機物質 (Natural organic matters, NOMs)，這些天然有機物質源自於許多不同的天然環境系統中，在表面水體中的 NOMs 大部分是由較穩定的有機分子組成。由於 NOMs 來源複雜，為了解其組成特性，多以樹脂分離的方法最常被使用 (Daignault *et al.*, 1988; Brown *et al.*, 1999)，一般而言主要使用 XAD-8 樹脂 (Knulst *et al.*, 1998; Mattsson *et al.*, 1998) 將水體的天然有機物質加以分離，此外將 XAD-8 樹脂搭配 Bio-Rad AG-MP-50 強酸性陽離子交換樹脂和 Amberlite IRA-93 弱鹼性陰離子交換樹脂，可以簡單地將天然有機物質分為疏水性鹼性物 (hydrophobic bases)、疏水性酸性物 (hydrophobic acids)、疏水性中性物 (hydrophobic neutrals)、親水性鹼性物 (hydrophilic bases)、親水性酸性物 (hydrophilic acids) 及親水性中性物 (hydrophilic neutrals)，其中疏水性酸性物質統稱為腐植質 (humic substances)，而腐植質又可細分為腐植酸 (Humic acids, HA) 與黃酸 (Fulvic acids, FA)。

腐植酸是一個大分子不定型結構，Wang *et al.* (2001) 指出，腐植酸之分子量約為 5,000-10,000 Da，目前為止並未有研究將腐植酸的確切結構式明顯的界定出來，且結構間彼此複雜的關聯性使得判斷明確的結構式更形艱難。在過去的 20 年中，¹³C-NMR (Nuclear magnetic resonance) 已成為主要觀察固態有機物質官能基的主要分析技術之一，同時有不少學者利用 ¹³C-NMR、FTIR (Fourier transform infrared spectrometer) 及元素分析進行腐植酸結構上官能基分布情形的探討 (Jansen *et al.*, 1996; Keeler and Maciel, 2000; Lu *et al.*, 2000)。此外傅立葉紅外線光譜法 (FTIR) 亦較常應用在判讀腐植質官能基的有機光譜法，通常 FTIR 圖形可以分為吸收與穿透兩種不同圖形，判讀的方式乃利用波數鑑定，不同波數代表不同官能基的吸收。

Trussell and Umphres (1978) 指出當水體存在有某些有機物質時，加氯消毒程序會產生相當量之三鹵甲烷 (THMs) 等消毒副產物，且由於其生物毒性例如對於消化器官的致癌性等影響 (Singer, 1999)，使得消毒副產物的生成與處理受到眾多注目。

經由加氯反應之後產生之消毒副產物種類繁複，一般以鹵化有機物為主，主要分類如 Table 1。

表 1. 化反應後產生之主要鹵化有機物一覽表 (Ueno *et al.*, 1996; Vahala *et al.*, 1999)

Type of DBPs	Species
Trihalomethanes (THMs)	CHCl ₃ , CHBrCl ₂ , CHClBr ₂ , CHBr ₃
Haloacetic acids (HAAs)	MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA, TBAA, BCAA, DBCAA, DCBAA
Haloacetonitriles (HANs)	DCAN, TCAN, BCAN, DBAC, TBAN
Haloketones (HKs)	1, 1-dichloropropanone, 1,1,1-trichloropropanone, 1,1-dichloro-2-butanone, 3,3-dichloro-2-butanone, 1,1,1-trichloro-2-butanone
Haloalpicrins	Chloropicrin, Bromopicrin
Haloaldehydes	Chloromethanal
Cyanogen halides	CNCl, CNBr
Halophenols	2,4,6-trichlorophenols
MX	3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furan

影響消毒副產物生成之參數有前驅物種類與特性、反應溫度、pH、微量無機鹽類(e.g., Br⁻) (Kavanaugh *et al.*, 1980; Amy *et al.*, 1987; Kohei *et al.*, 1983; Pourmoghaddas *et al.*, 1993; Rodriguez and Serodes, 2001) 等諸多因素。

本研究主要針對目前台灣中部重要水源-德基水庫之原水，其中天然有機物分布狀況，以及其各種不同有機物質消毒副產物的生成潛能，與其結構上的關聯作進一步的探討。

二、實驗方法與步驟

1. 實驗流程

採集德基水庫原水，將此原水經過 0.45 μm 濾膜過濾之後，再經由 XAD-8 樹脂分離出疏水性酸性物質及其他有機物，同時將疏水性酸性物質分離成腐植酸及黃酸，將此三種天然有機物質經過加氫培養之後，檢測其消毒副產物之生成潛能，同時將此三種有機物質經過冷凍乾燥之後，利用 ^{13}C -NMR 及 FTIR 進行官能基的分析，以期了解天然有機物之官能基組成差異以及對於生成消毒副產物能力的影響。

2. 實驗設備與方法

2.1 採樣

採集德基水庫上、中、下游的水樣原水各 60 公升，採樣桶為 20 公升高密度 PE 蒸餾水，採樣前先以 1 N HCl 溶液、中性清潔劑和純水將採樣桶洗淨，並利用台電駐德基水庫大甲工作隊所提供之動力筏至採樣地點，以採樣桶直接盛水取樣。現場分析項目包括 pH、溶氧、總溶解固體、水溫和比導電度，水樣採集後，以黑色塑膠袋密封採樣桶，防止水中有機物受到日光照射產生光化學反應，水樣帶回實驗室即置於冰櫃，於 4°C 溫度保存。

2.2 原水中天然有機物質之萃取與分離

2.2.1 天然水樣分離

水樣由玻璃纖維濾紙和 0.45 μm 濾膜過濾，再將濾液以 2 N HCl 溶液調整濾液 pH 值到 2；通入清洗乾淨的 XAD-8 樹脂層析管中，流出液稱為 XAD-8 流出液，其中應包含有疏水性鹼性物、疏水性中性物及親水性物質。

此時被 XAD-8 樹脂吸附的物質稱為疏水性酸性物，利用適量的 0.1 N NaOH 沖洗吸附在 XAD-8 樹脂的有機物，沖提出來的黃棕色液體為腐植質，再利用 0.1 N HCl 調整此腐植質溶液至 pH 1，並將此溶液利用 0.45 μm 薄膜過濾，過濾液所含的腐植物為黃酸，殘留在濾紙上的固體物則為腐植酸，將此固體物質溶於 0.1 N NaOH 內儲存備用。

3. 分析方法

3.1 基本水質分析方法

基本水質分析方法係參考環保署公告之水質檢驗方法(NIEA)及 Standard Methods, 19th Ed., (1995), APHA 所列之各項方法，各項方法詳列如 Table 2.

表 2. 基本水質檢驗一覽表

Items	Methods
pH	電極法 (NIEA W424.50A) ; pH meter, (Suntex, TS-1)
Temperature	溫度計法 (NIEA W217.50A)
Specific conductivity	比導電度計 (WTW, Conductivity Meter, LF 95)
TDS	總溶解性固體物計 (WTW, Conductivity Meter, LF 95)
DO	DO meter (WTW, Microprocessor, Oximeter)
Alkalinity	Titration Method (Standard Methods 12320 B, 19 th)
Hardness	EDTA Titration Method (Standard Methods 2340 C, 19 th)
Free residual chlorine	DPD/分光光度計法 (NIEA W408.50A)

3.2 消毒副產物分析

三鹵甲烷分析係參考 USEPA Method 502.2, 以注射針吸取 1 mL 水樣, 注入 Purge and Trap 裝置, 以 GC/ECD 分析。鹵化乙酸分析係依據 USEPA Method 552, 先利用醚類溶劑 (Methyl-Tert Butyl Ether, MTBE) 將水樣中之 HAAs 萃取出來後, 利用重氮甲烷將其酯化, 最後利用 GC/ECD 分析 HAAs 之濃度。AOX 分析方法係參考第十九版 Standard Method (APHA *et al.*, 1995) 之 Adsorption-Pyrolysis-Titrimetric Method。

3.3 溶解性有機碳 (DOC) 之測定

總溶解性有機碳的分析方法係使用總有機碳分析儀並參考 Standard Method 5310D 偵測, 總有機碳分析儀型號為 O.I. Analytical Model 1010, 採用濕式氧化法 (wet-oxidation method), 適用於水中溶解性有機碳的偵測。

三、結果與討論

1. 德基水庫原水中不同有機物質分布比例

本實驗將德基水庫原水經由 XAD-8 樹脂分離之後所得到的三種有機物質 (黃酸、腐植酸及 XAD-8 流出液) 的分佈示如 Figure 1。水樣中疏水性酸性物質約佔水樣的 22~29% 左右, 其他物質約佔 71~78% 左右, 而單一有機物質在原水中所佔之比例, 依上、中、下游分布的狀況, 腐植酸所佔之比例為中游 > 下游 > 上游; 黃酸所佔之比例為下游 > 中游 > 上游, 而 XAD-8 流出液所佔之比例則為上游 > 下游 > 中游, Yeh and Huang (1993) 認為親水性物質在一般未受人為污染水體中所佔比例不高, 但親水性物質為人為污染及農牧廢水中的主要成分, 故在經過人為廢水排放污染之後的水體, 其所含親水性物質比例必然大幅提升。因此, 了解原水中有機物質組成比例的不同, 可以有效掌握水體周遭可能之污染以及 NOMs 來源。

2. 德基原水腐植酸之元素分析以及其可能來源

德基水庫原水所分離出來的腐植酸經過元素分析所得的各種元素其所佔比例，與 Aldrich 商業腐植酸及其他文獻所得之腐植酸其內涵之各元素重量比列於 Table 3。由表可知，德基水庫原水之腐植酸其所佔的 N 比例較其他腐植酸為低，且 C 所佔的比例同樣也較低，而 O 所佔的比例較高，而根據 Lu et al. (2000)所提出之定義得知，腐植酸中的 H/C 及 O/C 比可以作為鑑定腐植物質來源的工具，其中 H/C 比代表腐植質腐熟 (maturity) 的程度，若 $H/C > 1$ 即可判斷此腐植質可能源自於水生植物，反之則此腐植物質可能源自於陸生植物腐植化後經過逕流流入水體中；O/C 比則通常代表水體中碳水化合物及羧酸類物質含量的高低，O/C 比越低，則代表此腐植質中所含的芳香族環類 (aromatic ring) 物質較多，同時代表其腐植化的程度越高。

表 4-1-3 本研究與文獻中腐植酸元素分析比較整理表

Ref. No.	Samples	Source	Mass (%)				Atomic ratio	
			N	C	H	O	H/C	O/C
1	Te-Chi up stream, this study (2001)	Natural	0.03	48.28	3.07	45.82	0.76	0.71
2	Te-Chi middle stream, this study (2001)	Natural	0.05	50.25	4.17	44.68	0.99	0.66
3	Te-Chi down stream, this study (2001)	Natural	0.04	52.83	3.85	42.89	0.87	0.60
4	Aldrich HA, this study (2001)	Commerical	0.9	54.28	3.67	36.88	0.81	0.51
5	Aldrich HA (劉, 1995)	Commerical	0.32	55.23	4.48	37.64	0.97	0.51
6	Ground water (劉, 1996)	Natural	1.69	56.25	4.52	35.38	0.96	0.47
7	Swamp water (Lu et al., 2000)	Natural	0.9	48.59	3.36	47.15	0.83	0.72
8	HA sed. Arno (Paolis and Kukkonen, 1997)	Natural	7.34	58.10	7.03	27.70	1.45	0.35
9	HA sed. Sea (Paolis and Kukkonen, 1997)	Natural	7.73	64.10	7.00	21.10	1.31	0.24
10	HA water Arno (Paolis and Kukkonen, 1997)	Natural	9.78	53.30	6.33	31.20	1.42	0.43

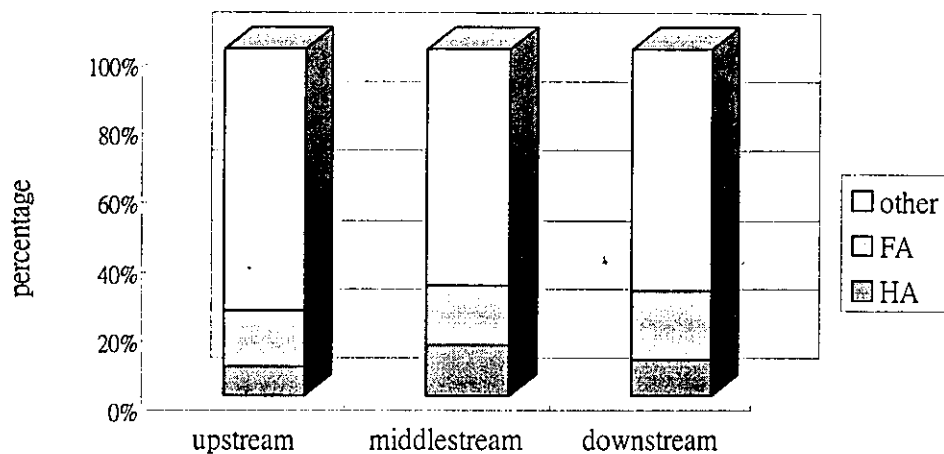


圖 1.德基水庫原水中各類有機物分布比例

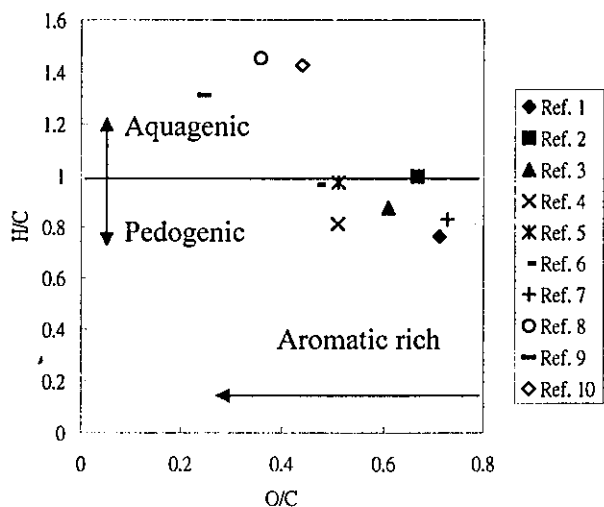


圖 2. 不同來源的腐植酸其 H/C 與 O/C 比之比較

德基水庫原水所分離出來的腐植酸經過元素分析所得的各種元素其所佔比例，將 H/C 與 O/C 作圖，腐植酸中 H/C 比 > 1 則表示此腐植酸主要源自於水生植物，反之則多來源於陸生葉脈植物 (Haumaier and Zech, 1995)，由 Figure 2.表可以發現，德基水庫原

水分離所得之腐植酸其 H/C 值均小於 1，顯示德基水庫之腐植酸主要仍然多源自於陸生植物系統，而德基水庫中游所得到的腐植酸其 H/C 值接近 1 (0.99)，顯示德基水庫中游段的天然腐植酸之來源於水生植物與陸生植物各半。

3. 原水中不同有機物 DBP 生成探討

德基水庫原水分離出來的有機物種經加氯培養後的 DBPFP (Disinfection by-products formation potential)/DOC 示如 Figure 3.，由其生成情形可以發現，疏水性酸性物質其單位 DOC 所能產生的 THMFP (Trihalomethane formation potential) 高於 XAD-8 流出液 (平均值為 15 $\mu\text{g}/\text{mg}$)，此一結果可由疏水性酸性物之 SUVA 較 XAD-8 流出液為高所驗證，但是在黃酸與腐植酸的 THMFP/DOC 比較，黃酸所能產生的 THMFP/DOC (平均 37 $\mu\text{g}/\text{mg}$) 高於腐植酸所能產生的 THMFP/DOC (平均值 25 $\mu\text{g}/\text{mg}$)。

疏水性酸性物質其 HAAFP/DOC 的值明顯高於 XAD-8 流出液 (平均值 22 $\mu\text{g}/\text{mg}$)，同時腐植酸的 HAAFP/DOC (58 $\mu\text{g}/\text{mg}$) 也大於黃酸 (47 $\mu\text{g}/\text{mg}$)，此結果顯示本研究分離出之腐植酸所含的不飽和鍵結成分與氯反應時傾向於形成鹵化有機酸，推測原因可能為帶有雙鍵的鍵結較多，使得鹵化有機酸的生成較易，因而造成此一趨勢；此外在 AOXFP/DOC 生成潛能方面 (示如 Figure 3.)，XAD-8 流出液在加氯反應後產生之 AOXFP/DOC (平均值 131 $\mu\text{g}/\text{mg}$) 明顯高於腐植酸與黃酸，綜觀各有機物單位 DOC 之消毒副產物生成潛能，疏水性酸性物質的 THMFP/DOC 及 HAAFP/DOC 值約為 XAD-8 流出液的 4 及 5 倍，而 AOXFP/DOC 方面，XAD-8 流出液所產生之量約為疏水性酸性物質的 1.45 倍，可以發現，腐植酸為德基水庫原水中主要產生 HAAs 之有機物質，而黃酸則為德基水庫中主要產生 THMs 之有機物質，而此一現象說明尚有相當量的其他類消毒副產物潛伏於水體，值得加以注意。

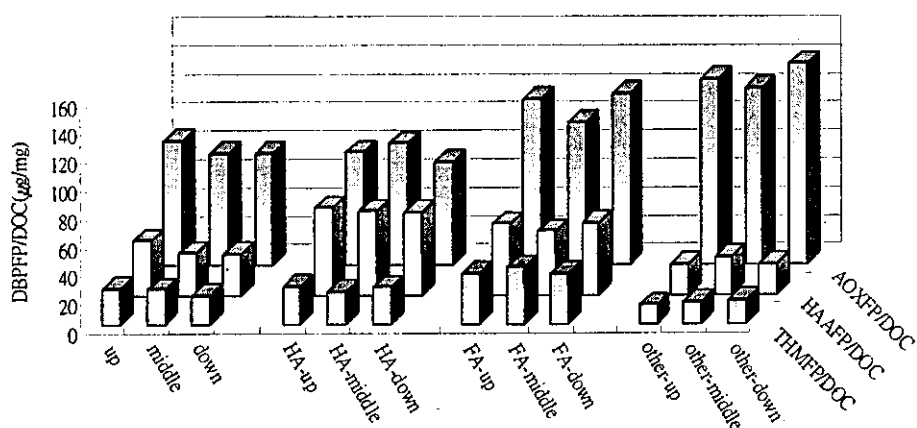


圖 3. 德基水庫分離出之不同天然有機物其 DBPFP/DOC 值之比較

四、結論

本研究將德基水庫之原水以 XAD-8 樹脂進行分離得到天然腐植酸、黃酸與 XAD-8 流出液，並分別進行加氯反應，以了解原水中各有機物質其消毒副產物生成情形，與其官能基結構組成對於消毒副產物生成之影響；

1. 由德基水庫原水所分離出之疏水性酸性物質及其他物質佔水體 DOC 之比例分別為 22~29%與 71~78%，而單一有機物質在原水中所佔之比例分別中，天然腐植酸為水庫中游 > 下游 > 上游；黃酸為下游 > 中游 > 上游；XAD-8 溶出液為上游 > 下游 > 中游。
2. 德基水庫之天然腐植酸多為陸生植物經腐質化而得，且因德基水庫腐植酸芳香族類官能基含量不若黃酸，顯示其腐熟程度不高。

3. 德基水庫上、中、下游原水分離之天然腐植酸其平均 THMFP/DOC 爲 25 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，HAAFP/DOC 爲 50 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，AOXFP/DOC 爲 79 $\mu\text{gCl}/\text{mg}$ ；原水分離出之黃酸其 THMFP/DOC 爲 37 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，HAAFP/DOC 爲 47 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，AOXFP/DOC 爲 168 $\mu\text{gCl}/\text{mg}$ ；而 XAD-8 流出液之 THMFP/DOC 爲 15 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，HAAFP/DOC 爲 22 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，AOXFP/DOC 爲 131 $\mu\text{gCl}/\text{mg}$ 。
4. 德基水庫之天然腐植酸加氯反應生成之三鹵甲烷低於黃酸，而鹵化乙酸之生成潛能方面，天然腐植酸則高於黃酸與 XAD-8 流出液，此現象可能源自於天然腐植酸結構中較多甲基與乙基之結構，配合雙鍵取代基的存在，使得腐植酸在加氯過程後能形成較多的鹵化乙酸。

致謝

感謝行政院國家科學委員會之經費補助 (計畫編號 NSC-89-2211-E-029-006)

參考文獻

- Amy, G. L., Chadik, P. A., and Chowdhury, Z. K (1987) Developinf models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics. *J. AWWA*, Vol. 79, No. 5, pp. 89-97.
- Brown, G. K., Cabaniss, S. E., Maccarthy, P. and Leenheer, J. A. (1999) Cu(II) binding by a pH-fractionated fulvic acid. *Analytica Chimica Acta*, No. 402, pp.183-193.
- Daignault, S. A., Noot, D. K., Williams, D. T. and Huck, P. M. (1988) A review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water. *Wat. Res.*, Vol. 22, No. 7, pp. 803-813.
- Haumaier, L. and Zach, W. (1995) Black carbon-possible source of highly aromatic components of soil humic acids. *Org. Geochem*, Vol. 23, No. 3, pp. 191-196.