

# 臭氧化程序對於鳳山原水中有機物特性之影響

\*劉彭譽，\*\*吳志超，\*\*\*吳俊哲，\*\*\*黃文鑑

\*碩士，\*\*副教授，\*\*\*助理教授

逢甲大學環境工程與科學研究所，逢甲大學環境工程與科學學系，弘光技術學院環境工程與衛生學系

## 摘要

本研究以鳳山水庫原水中溶解性有機物為對象，利用 XAD-8 (Supelco, USA) 樹脂將原水中的有機物區分成親、疏水性後，以 Ultrafiltration (UF) 薄膜區分成不同分子量區間，再以臭氧進行氧化，探討臭氧化對於原水中有機物特性之影響。結果發現鳳山原水中有機物的分子量主要集中在 MW<1K，此亦是形成 DBPFP 的主要前驅物質。親、疏水性有機物則分別各佔 64% 及 36%，疏水性中以分子量介於 10K~1K 佔多數，親水性則以 MW<1K 的有機物為主。疏水性有機物中的 THMFP/DOC 以 MW<1K 所佔比例最大，而有機物經臭氧化後，發現對於 THMFP/DOC 有明顯從大分子往小分子的遷移現象，疏水性有機物的影響均比親水性有機物來的顯著。

## 前言

原水中溶解性有機物的組成相當複雜，其組成特性將會影響到淨水單元之處理效率。Amy (1993) 指出水中不同分子量有機物適用於不同處理程序，大分子量的有機物可藉由混凝程序去除，小分子量有

機物則由於其極性及親水性較高，可以利用薄膜或是臭氧搭配生物活性碳的方式去除。過去淨水廠多以預氯法作為前氧化程序，但易生成致癌性鹵化有機物，其中大分子量有機物可藉由傳統混凝沈澱程序來去除，或是以預臭氧化化的方式，利用臭氧的強氧化特性將大分子有機物氧化成較小分子量的有機物，而這些小分子量的有機物則可藉由薄膜以及活性碳吸附來達到去除的效果 (Amy *et al.*, 1992; Amy *et al.*, 1993; Owen *et al.*, 1995)，同時能有效降低消毒副產物的生成前質；而原水中有機物經臭氧化後，其有機物特性的改變勢必會影響處理程序。因此，本研究主要目的即在探討臭氧化程序對於鳳山水庫原水中有機物之影響。

## 研究方法與實驗設備

### 研究方法

將鳳山原水以不同孔徑大小之濾膜 (UF 膜, Millipore, USA) 將水體中的有機物質分離成 MW (Molecular Weight) >10K、10K~5K、5K~3K、3K~1K 以及 MW<1K 等五個分子量區間以瞭解其有機前質之分子量分佈，並針對各不同分子量區間之有機物質進行加氯反應，探討其消毒副產物

之形成潛能及物種之分佈。此外，亦利用 XAD-8 樹脂 (Supelco, USA) 將原水中有機物區分成親、疏水性，再以不同孔徑大小之 UF 膜分別將有機物區分成 MW>10K、10K~1K 以及 MW<1K 等三個分子量區間，進行臭氧氧化(劑量為 1、4、7mg O<sub>3</sub>/mg NPDOC)，藉以觀察臭氧對於原水中不同性質有機物之影響。

### 分析方法

研究中各項參數所使用的分析方法，主要依據 USEPA 所公告之標準分析方法，其中 A254 是依據 Standard Method 5910A，以分光光度計 (Genesys5, Spectronic) 進行分析。NPDOC 分析以 Standard Method 5130 Heat-combustion Method 以 Total Organic Carbon Analyzer (Model TOC-5000, Shimadzu) 分析之。三鹵甲烷生成潛能 (THMFP) 以 Standard Method 6232D 之 Purge and Trap Packed-Column Gas Chromatograph (GC-17A, Shimadzu 以及 Tekmar-3000, Tekmar) 及 5710B 方法分析之。鹵化醋酸生成潛能 (HAAFP) 則依據 Standard Method 6251 Micro Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatograph Method (GC-14A, Shimadzu) 及 5710B 方法分析之。

### 結果與討論

由表 1 可中發現鳳山水庫原水中 NPDOC 以 MW (Molecular Weight) >10K、10K~5K 及 MW<1K 等分子量區間為主，其中 MW<1K 之 NPDOC 佔了原水中有機物的 40%。此外，MW<1K 之 A254 吸收值亦明顯高於其它分子量區間，表示有機

物中環狀結構主要是集中在該分子量區間，此部分與黃氏 (1997) 之研究結果相符。就 SUVA 值而言 (Edzwald and Tobiason, 1999)，各個分子量區間的 SUVA 值皆介於 0.3~2.7 (L/mg-m) 之間，顯示鳳山原水中有機物的組成是以親、疏水性有機物混合或是非腐植質的親水性較小分子為主。若以三鹵甲烷形成潛能 (THMFP) 而言，MW<1K 佔 53.1%，其次 5K~3K 佔 15%。由 THMFP 組成物種發現，CHCl<sub>2</sub>Br 以及 CHClBr<sub>2</sub> 等含溴物種僅存在於 MW<1K，其餘分子量區間則以 CHCl<sub>3</sub> 物種為主，主要是因為 UF 膜無法將水中的嗅離子加以分離 (Jacangelo *et al.*, 1995) 所致。鹵化醋酸形成潛勢 (HAAFP) 則以 MW 介於 5K~3K、3K~1K 以及 MW<1K 等三個區間分別佔 20.6%、29.5% 以及 21%。同時由 THMFP 與 HAAFP 在各分子量區間的分佈並不一致之結果顯示，造成 THMFP 與 HAAFP 的前驅物質並不完全相同。從上述分析結果得知，鳳山原水中溶解性有機碳主要分佈在 MW<1K 的區間，同時此區間所產生之消毒副產物形成潛能 (THMFP、HAAFP) 亦較多，因此，針對鳳山原水而言，若要有效地降低 DBPs 的生成量應著重在親水性小分子量有機物的去除。

鳳山原水 NPDOC、A254 以及 THMFP/DOC 值分別為 2.4 (mg/L)、4.2 (m<sup>-1</sup>) 及 175 (μg/mg)，依據文獻 (Edzwald and Tobiason, 1999) 之 SUVA 值與有機物性質分佈中所指出，當 SUVA 值小於 2 (L/mg-m) 即表示有機物的組成是以非腐植質的親水性較小分子為主。而原水經樹脂分離後親、疏水性有機物分別佔了 64% 及 36%，顯示原水中的有機物主要以親水性為主，與前述分子量分佈所得結果相仿，而 THMFP/DOC 比值則是疏水性較親水性高，顯示疏水性有機物具有較高的三鹵甲烷形成潛能。其結果如表 2 所示。

疏水性有機物中各個分子量區間經臭氧化後之結果如表 3 所示。由表中可知：在 MW>10K 之 NPDOC 隨著臭氧化劑量的增加而下降，而分子量介於 10K~1K 的部分亦有相同的結果。而在 MW<1K 的部分經臭氧化後，NPDOC 則是先上升然後隨著臭氧化劑量的增加而再逐漸降低，顯示大分子量有機物經臭氧化後形成較小分子量的有機物。而小分子量有機物則因礦化作用的影響，造成 NPDOC 有逐漸下降的趨勢。當臭氧化劑量比為 1 (mg O<sub>3</sub>/mg NPDOC) 時，MW<1K 之 NPDOC 略微地升高，此現象可能為分析過程中之誤差所致。而 THMFP/DOC 比值在分子量大於 10K 的部分，有隨臭氧化劑量增加而逐漸提高的趨勢，在分子量介於 10K~1K 亦有相同的結果。MW<1K 的部分則沒有顯著的差異，顯示經臭氧化後形成的中間產物與氯的反應性較原始有機物為高，因而使得 THMFP/DOC 的比值提高。

表 4 為親水性有機物中不同分子量區間經臭氧化後的結果，由表中可知在不同臭氧化劑量下，臭氧化對於親水性有機物中各分子量區間 NPDOC 之影響並不顯著，表示臭氧化對親水性有機物並無明顯氧化作用。而 MW 介於 10K~1K 及 MW<1K 的部分，其 NPDOC 則有隨臭氧化劑量增加而逐漸降低的趨勢，推測可能原因為較小分子量有機物被局部氧化而導致的礦化現象所致，不過其影響還是相當有限。至於分子量介於 10K~1K 及 MW<1K 的部分，在臭氧化劑量比為 1 (mg O<sub>3</sub>/mg NPDOC) 時 NPDOC 有略微升高的現象，可能是分析時的誤差所導致的結果。THMFP/DOC 比值的變動幅度並不大 (介於 15~30%)，而且較疏水性有機物來得小，顯示臭氧化對於親水性有機物的影響並不如腐

植質來的顯著，此結果與文獻 (Marhaba *et al.*, 2000) 所提之結果相符，主要的原因是臭氧化在水中的反應可分成臭氧化分子直接反應以及自由基反應路徑，其這兩種氧化途徑均對於 Hydrophobic Acid 中的 C=C 以及芳香族結構之有機物有很強的反應性 (Singer, 1990)；因此，臭氧化對於疏水性有機物的影響較親水性有機物來的顯著，各分子量區間之 THMFP/DOC 值均隨臭氧化劑量增加而升高的趨勢，其中 MW 介於 10K~1K 以及 MW<1K 的部分，在臭氧化劑量比為 1 (mg O<sub>3</sub>/mg NPDOC) 時，均較未氧化時來得低，當劑量提高時則又逐漸增加，推測為臭氧化對於親水性有機物的影響在低劑量下即有明顯效果。在高臭氧化劑量下，可能使得水中形成的氧化副產物 (醛、酮類有機物) 再裂解成更小分子的有機酸產物，使得 THMFP/DOC 值提高。不論親、疏水性中 MW>10K 的部分，經臭氧化後有逐漸向小分子量遷移的現象，其中疏水性有機物的變化較親水性來的顯著。

## 結論

1. 鳳山原水中有機物主要集中在 MW<1K，THMFP 以及 HAAFP 則分別集中在 MW<1K 及 MW<5K 的部分。顯示鳳山原水中的有機物集中在小分子量區間，亦是形成 DBPFP 的主要前驅物質。
2. 鳳山原水中親、疏水性有機物分別各佔 64% 及 36%，顯示原水中以親水性有機物為主，疏水性中以分子量介於 10K~1K 佔多數，親水性則以小於 1K 的有機物為主。
3. 疏水性有機物中的 THMFP/DOC 以

MW<1K 所佔比例最大，親水性有機物則未有顯著差異。經臭氧氧化後，疏水性有機物各分子量區間的 THMFP/DOC 比值有隨臭氧劑量提高而增加的趨勢，親水性有機物則未有明顯的影響。

4. 親、疏水性有機物在經過臭氧氧化後，分子量大於 10K 的部分，有往小分子量遷移的現象，其中疏水性有機物較親水性有機物為顯著，表是臭氧對於親水性有機物的反應較親水性有機物顯著。

### 參考文獻

1. Amy, G. L., Sierka, R. A., Bedessem, J., Price, D., and Tan, L. "Molecular Size Distributions of Dissolved Organic Matter." *Jour. AWWA*, 84(6), pp. 67~75, 1992.
2. Amy, G. L. "Using NOM Characterization for the Evaluation of Treatment, *Proceedings of the American Water Works Assoc. Research Foundation/Lyonnaise Des Eaux Dumez Workshop*, Chamonix, France, September 19~22, 1993.
3. Edzwald, J. K., and Tobiasson, J. E. "Enhanced Coagulation: US Requirements and a Broader View." *Wat. Sci. Tech.* Vol. 40, No. 9, pp. 63~70, 1999.
4. Jacangelo, J. G., DeMarco, J., Owen, D. M., and Randtke, S. J. "Selected Processes for Removing NOM: an Overview." *Jour. AWWA*, 87(1), pp. 64~77, 1995.
5. Marhaba, T. F., and Van, D. "Chlorinate Disinfection By-Product Formation Potential of Dissolved Organic Matter Fractions at an Ozonation Water Treatment Plant." *Advances in Environmental Research*, 2000. (<http://www.sfo.com/~aer/byname/subscription/520-99/520-99.html>).
6. Owen, D. M., Amy, G. L., Chowdhury, Z. K., Paode, R., McCoy, G., and Viscosil, K. "NOM Characterization and Treatability." *Jour. AWWA*, 87(1), pp. 46~63, 1995.
7. Singer, P. C. "Humic Substances As Precursors For Potentially Harmful Disinfection By-Products." *Wat. Sci. Tech.* Vol. 40, No. 9, pp.25~30, 1999.
8. 黃文鑑，以混凝、吸附對溶解性有機物去除及受預氯影響之研究，博士論文，國立成功大學，1997。

表 1 鳳山原水有機物分子量篩分實驗之結果

MW Item	MW>10K	10K ~5K	5K~ 3K	3K~ 1K	MW<1K
NPDOC(mg/L)	0.94	0.80	0.37	0.16	1.40
A254(m <sup>-1</sup> )	0.20	0.30	0.70	0.10	3.80
SUVA (L/mg-m)	0.21	0.37	0.19	0.63	2.71
CHCl <sub>3</sub>	38.21	37.86	49.38	22.20	111.39
THMFP					
CHBrCl <sub>2</sub>	0	0	0	0	81.00
CHClBr <sub>2</sub>	0	0	0	0	30.40
CHBr <sub>3</sub>	0	0	0	0	0.00
HAAFP	10.46	8.52	13.84	19.75	14.46
THMFP 所佔 %	12.1	12.0	15.7	7.1	53.1
HAAFP 所佔 %	15.6	12.7	20.6	29.5	21

THMFP & HAAFP : µg/L

DATE : Oct.12.2000

表 2 鳳山原水中親、疏水性有機物分佈情形

	NPDOC (mg/L)	A254 (m <sup>-1</sup> )	THMFP/DOC (µg/mg)
Raw Water	2.40	4.20	175
Humic substance	0.83	1.20	235
Non-Humic substance	1.43	2.60	188

原水採樣時間 : Jan.17.2002

表 3 疏水性有機物經不同臭氧劑量氧化後之影響

Ratio	NPDOC (mg/L)	A254 (m <sup>-1</sup> )	THMFP/DOC
0	0.23	0.60	479
MW> 10K	1	0.16	628
4	0.14	0.30	867
7	0.12	0.30	1211
10K>	0	0.4	228
MW>	1	0.4	436
1K	4	0.34	446
7	0.31	0.40	616
MW<	0	0.19	627
1K	1	0.29	489
4	0.25	0.50	481
7	0.23	0.30	596

原水採樣時間 : Jan.17.2002

Ozone Dose Ratio = mg O<sub>3</sub>/mg NPDOC

THMFP/DOC : µg/mg

表 4 親水性有機物經不同臭氧劑量氧化後對於有機參數之影響

Ratio	NPDOC (mg/L)	A254 (m <sup>-1</sup> )	THMFP/DO C
0	0.34	0.80	265
MW>10	1	0.34	338
K	4	0.38	323
7	0.42	0.40	361
0	0.39	1.10	250
10K>M	1	0.62	230
W>1K	4	0.58	250
7	0.52	0.50	284
0	0.66	1.60	138
MW<1	1	0.86	129
K	4	0.8	102
7	0.79	0.80	160

原水採樣時間 : Jan.17.2002

Ozone Dose Ratio = mg O<sub>3</sub>/mg NPDOC

THMFP/DOC : µg/mg