

從水中天然有機物官能基變化探討前臭氧/粒狀活性碳反應機制

*張鎮南，**蔡美純，***宋曉帆
*教授，**碩士，***博士班研究生
東海大學環境科學研究所

摘要

本研究主要目的係探討水體中天然有機物質分佈、主要官能基特性分佈與消毒副產物生成潛能間之關係，並使用臭氧處理程序探討不同性質有機物與臭氧反應前後之消毒副產物生成及官能基特性之變化，同時使用粒狀活性碳探討其對不同有機物質之吸附效果與吸附過程中官能基分佈之變化情形。

實驗係採集豐原淨水場進水口原水，並使用 XAD-8 樹脂分離將原水中天然有機物區分離成五種不同親疏水性有機物質，包括腐植酸、黃酸、疏水性中性物質、疏水性鹼性物質及親水性有機物部分。其中疏水性有機物質約佔 44.2%，親水性有機物質則約佔 55.5%。消毒副產物生成潛能部分，腐植酸具有最高之三鹵甲烷生成潛能/溶解性有機碳 (THMFP/DOC)，鹵化乙酸生成潛能/溶解性有機碳 (HAAFP/DOC) 之生成量以黃酸最高。

原水、天然腐植酸與臭氧反應結果顯示，發現臭氧可有效降低消毒副產物生成及減小有機物之平均分子量，疏水性物質在臭氧反應後會有『親水性化』。在粒狀活性碳 (GAC) 吸附實驗中得知，粒狀活性碳主要以吸附 aromatic 及 carboxylic/carbonyl 類化合物為主，且易吸

附分子量較小之物種，因此可推論粒狀活性碳主要是吸附親水性和分子量較小為主。

文獻回顧

天然水體中 NOMs 在淨水過程中，與氧化劑或消毒劑反應，降低淨水過程中的消毒效率，甚至產生了有機及無機消毒副產物，這些有機物經由動物測試結果，證實具有高度致癌性；天然有機物質在水體中會產生味道、臭氣、顏色、配水系統中微生物再生長、與重金屬及殺蟲劑整合等問題。水體中含氮化合物，如 amino acids 需要較高的需氯量，使淨水過程中需提升加氯量，為了要將過多的 NOMs 移除，必須增加混凝劑之使用量，此舉除增加淨水成本外也同時增加一些使用過量混凝劑所產生的問題 (Bjornar, 1999)。雖然 NOMs 為水體中天然異種物質，但可藉由一些簡單的檢測參數如 SUVA (A_{254}/DOC) 可以明確的指出 NOMs 對於氧化劑的活性 (Westerhoff *et al.*, 1999)，或同時使用 GPC (gel permeation chromatography) 和 UF (ultrafiltration) 等方式來判斷水體中 NOMs 分子量的特性 (Amy *et al.*, 1987)。

利用臭氧氧化自然水體，使產生低分子量之有機化合物，將有助於活性碳的吸

附 (Odcgaard *et al.*, 1986)，但若具有極性的有機化合物，在臭氧氧化過程中將增加其濃度，GAC 的吸附量反而降低 (Joost *et al.*, 1995)，所以 O₃/GAC 兩種處理程序之結合，對於減少 DOC 具有良好效果，這是因為在臭氧氧化過程中產生低分子量之化合物 (aldehydes 和 carboxylic acids)，而且這些低分子量之化合物易被活性碳濾床及慢砂濾處理去除之 (Takahashi *et al.*, 1995)。Jammes *et al.* (1994) 探討臭氧處理結合活性碳濾床處理，研究結果發現經過臭氧處理後，水中的 aldehydes 含量增加，並且經過 GAC 處理後，其 aldehydes 可被去除 60~75%。Dussert and Tramposch (1996) 研究指出，臭氧及活性碳吸附處理能將 BDOC、disinfection precursor、ozonation by-products、synthetic organic compounds (e.g. pesticides)、taste and odor compounds 和 ammonia 去除；Hu *et al.* (1999) 研究指出經過臭氧氧化後之水樣，其活性碳吸附處理後，其水體中的 AOC 去除率大於 80%。Langlais *et al.* (1991) 指出，臭氧能增加生物可溶性有機碳 (BDOC) 量，所以在後續使用 GAC (granular activated carbon) 作生物處理時，可將進流水中大部分的 BDOC 去除。

實驗方法與步驟

實驗流程

本實驗採集大甲溪下游豐原淨水廠之取水口原水，利用適當的樹脂將水體有機物分離成五種有機物，本研究主要目的，為探討原水及有機物質官能基組成，並於前臭氧處理前後，探討其官能基改變與消毒副產物生成潛能的關係，並探討前臭氧

處理程序對於豐原淨水廠原水、有機物水質及官能基改變對於粒狀活性碳吸附之影響。

實驗設備與方法

於 90 年 3~12 月採集台中縣豐原淨水廠水樣原水 60 公升，進行基本水質分析，現場分析項目包括 pH、溶氧、總溶解固體、水溫和比導電度。於 90 年 7 月採集台中縣豐原淨水廠水樣原水 60 公升，採樣桶為 20 公升高密度 PE 桶，採樣前先以 1 N HCl 溶液、中性清潔劑和純水將採樣桶洗淨，以採樣桶直接盛水取樣，水樣採集後，為防止水中有機物受到日光照射產生光化學反應，以黑色塑膠袋密封採樣桶，水樣帶回後置於實驗室冰櫃，保存於溫度 4°C 下。本研究將採集的水樣經過 XAD-8 樹脂，分離成腐植酸、黃酸、疏水性中性物質、疏水性鹼性物質及親水性有機物等五種有機物。臭氧通入實驗之設備配置，反應槽體積為 5 L，將純氧經高壓放電之後產生臭氧，臭氧產生機 (ROX-5, Ozonair Internation Co., San Francisco, USA) 生成量為 14 g/hr，混合氣體流量為 5 L/min，混和氣體之臭氧濃度為 46.6 mg/L，實驗進行以恆溫裝置於 20°C 水浴，攪拌器轉速為 200 rpm。實驗中同時以 Lab View 軟體即時監測 ORP 及 pH 變化。活性碳吸附實驗選擇以 bituminous coal 製成的 F-400 (Calgon Carbon Co.,) 活性碳，其顆粒大小為 8*30 mesh。

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., (1998), APHA 所列之

各項方法，各項方法詳列如 Table 1.，三鹵甲烷 (THMs) 之分析，三鹵甲烷之分析係參考 Standard Method 6232D，利用 GC/ECD 進行 THMs 之定性定量分析。鹵化乙酸分析方法參考 Standard Method 6233B，樣品先利用醚類溶劑 (Methyl-Tert Butyl Ether, MTBE) 將水樣中之 HAAs 萃取出來之後，再以重氮甲烷將其甲酯化，再以注射針注入 GC/ECD 中分析 HAAs 之濃度。吸附性有機鹵化物 (AOX) 之分析參考 Standard Method 19th Ed (APHA and AWWA, 1998, 1995)。由 Figure 3 得知，豐原淨水廠所分離出之 hydrophobic fractions 其比吸光度值高於 hydrophilic fractions。其中，humic acids 有最高的比吸光度值 (0.019 abs/mg)，然後依次為 fulvic acids (0.014 abs/mg)，hydrophobic neutrals (0.006 abs/mg)，和 hydrophobic bases (0.004 abs/mg)，而 hydrophilic fractions 則在 0.005 abs/mg 以下，表示此類有機物所含之不飽和鍵結含量較少。

AWWA, 1998, 1995)。由 Figure 3 得知，豐原淨水廠所分離出之 hydrophobic fractions 其比吸光度值高於 hydrophilic fractions。其中，humic acids 有最高的比吸光度值 (0.019 abs/mg)，然後依次為 fulvic acids (0.014 abs/mg)，hydrophobic neutrals (0.006 abs/mg)，和 hydrophobic bases (0.004 abs/mg)，而 hydrophilic fractions 則在 0.005 abs/mg 以下，表示此類有機物所含之不飽和鍵結含量較少。

結果與討論

原水中不同有機物的分佈比例

豐原淨水廠原水經 XAD-8 樹脂分離後，其不同有機物在原水中所佔比例分別為 hydrophobic fractions 約佔 44.2%，而 hydrophilic fractions 約為 55.5%，親疏水性物所佔的比例相近，hydrophobic fractions 又可分為疏水性中性物 (hydrophobic neutrals)、黃酸 (fulvic acids)、腐植酸 (humic acids) 及疏水性鹼性物 (hydrophobic bases)，所佔比例分別為 24

%、11.3%、7.5% 及 1.4%。

原水及各類有機物之 SUVA 值

本研究所分離出之各有機物之比吸光度值 (A_{254}/DOC , SUVA)，結果示如 Figure 1。 A_{254} 吸光度代表水體中有機物所含之不飽和鍵多寡，當 A_{254} 吸收值愈高時，代表水體中有機物之 C=C 雙鍵、C≡C 三鍵或芳香族類化合物之含量越多或濃度愈高。由 Figure 3 得知，豐原淨水廠所分離出之 hydrophobic fractions 其比吸光度值高於 hydrophilic fractions。其中，humic acids 有最高的比吸光度值 (0.019 abs/mg)，然後依次為 fulvic acids (0.014 abs/mg)，hydrophobic neutrals (0.006 abs/mg)，和 hydrophobic bases (0.004 abs/mg)，而 hydrophilic fractions 則在 0.005 abs/mg 以下，表示此類有機物所含之不飽和鍵結含量較少。

原水及各類有機物 DBPFP 值

Figure 2 為豐原淨水廠原水及各類有機物之各種 DBPFP/DOC 生成情形，實驗結果顯示 humic acids 及 fulvic acids 其單位 DOC 總三鹵甲烷生成潛能 (TTHMFP/DOC) 遠高於其他有機物。humic acids 之 TTHMFP/DOC 為所有有機物中最高者，所以推測 humic acids 應為生成總三鹵甲烷 (TTHM) 之主要前驅物質，其次為 fulvic acids、hydrophobic neutrals、hydrophobic bases 及 hydrophilic fractions；原水及各種有機物質在 HAAFP/DOC 生成的部分，fulvic acids 之 HAAFP/DOC 生成量高於原水及其他有機物，其 HAAFP/DOC 為 67.45 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，其次為 humic acids、hydrophobic bases、

hydrophobic neutrals 及 hydrophilic fractions，其 HAAFP/DOC 值分別為 35.78、28.91、22.64 及 10.28 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，原水之 HAAFP/DOC 為 45.7 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，綜合以上結果，hydrophobic fractions 為生成 TTHMFP/DOC 及 HAAFP/DOC 之主要前驅物質。

預臭氧過程分子量與比吸光度值變化

分子量分佈 (molecular weight distribution, MWD) 為有機物之重要特性之一，Figure 3. 及 Figure 4. 分別為豐原淨水廠原水及天然腐植酸與臭氧反應過程中分子量變化圖，由圖中可以發現豐原淨水廠的原水與腐植酸平均分子量分別為 1,549、15,647 Da，與臭氧反應過程中，其平均分子量隨著氧化還原電位的升高，而有降低的趨勢，Becker and O'Melia (1996) 研究指出，臭氧與有機物反應過程中，會降低有機物分子量。

預臭氧過程溶解性有機物值變化

豐原淨水廠原水及 humic acids 與臭氧反應過程中，根據不同 ORP 值採樣所得之水樣進行 DOC 分析，Figure 5. 為豐原淨水廠原水及 humic acids 與臭氧反應過程中 DOC 與 ORP 之關係圖。Galapate *et al.* (2001) 取日本境內 Managa Reservoir，探討不同有機物質與臭氧反應過程中，其溶解性有機物質的變化對消毒副產物生成潛能之影響，研究結果指出臭氧與有機物反應之後，能減少 24~46% 三鹵甲烷生成潛能，同時臭氧對於溶解性有機物可去除 10~16%。腐植酸與臭氧反應時，ORP 在 650~950 mV 之間能去除大部分的 DOC，顯示臭氧與腐植酸主要之作用在第二階

段，而原水與臭氧反應時，ORP 達到 520 mV 時就能將溶解性有機物去除 35%，而臭氧與原水、腐植酸作用，其溶解性有機物去除率分別可達到 51.0、30.5%。

預臭氧反應 ^{13}C -NMR 光譜

豐原淨水廠原水與臭氧反應 20min 後 ^{13}C -NMR 圖譜如 Figure 6.，以 165~190 ppm 之波峰積分面積定為 100% 時，經過臭氧作用之後，165~190 ppm 之 Carboxylic acid carbons 有明顯的減弱，其積分後的結果為 68.9%。在 0~60 ppm 鍵結在 Aliphatic 上之碳，在經過反應後發現其積分值增加，其積分值為 59.8%，另外在 60~90 ppm、90~165 ppm 鍵結在 Carbohydrate、Aromatic 上的碳，經過處理後的變化並不明顯，但從積分值可知，其含量是減少的趨勢。

粒狀活性碳對豐原淨水廠原水與腐植酸吸附特性探討

將豐原淨水廠原水及 humic acids 溶液與經過臭氧反應後之水樣基本性質作一整理表，示如 Table 2.。原水經過臭氧處理後，在 NMR 圖譜結果中，化學位移 165~190 ppm 代表 Carboxylic/Carbonyl carbons 其含量減少，在化學位移 0~60 ppm Aliphatic carbons 的部分卻有增加的趨勢，在化學位移 60~90 ppm 代表 Carbohydrate 含量沒有明顯的變化；而腐植酸在經過臭氧處理過後，化學位移 165~190 ppm 代表 Carboxylic/Carbonyl carbons 其含量增加；Carey (1996) 提出 Carboxylate group 為親水性的 (water-loving) 並與有機物在水體中的溶解性有關；在化學位移 0~60 ppm Aliphatic

carbons 的部分卻有減少趨勢，化學位移 60~90 ppm 代表 carbohydrate 含量明顯的因為臭氧的反應而減少，由上述可知，Carboxylic/Carbonyl carbons 及 Aliphatic carbons 為影響粒狀活性碳之主要官能基。原水在經過臭氧反應之後，發現其溶解性有機碳及 A_{254} 降低，水體中的溶解性有機物濃度、 A_{254} 為影響吸附能力因素，實驗結果發現原水具有較高的 DOC 濃度及 A_{254} ，此兩項參數為影響 F-400 粒狀活性碳吸附的能力。

結論

1. 豐原淨水廠原水不同有機物在原水中所佔比例，hydrophobic fractions 約佔 45.1%，而 hydrophilic fractions 約為 55.5%，hydrophobic fractions 又可分為疏水性中性物 (hydrophobic neutrals)、黃酸 (fulvic acids)、腐植酸 (humic acids)、疏水性鹼性物 (hydrophobic bases)，所佔比例分別為 24%、11.3%、7.5%、1.4%。
2. Humic acids 之 TTHMFP/DOC 為所有有機物中最高者，Fulvic acid 之 HAAFP/DOC 生成量高於原水及其他有機物，其 HAAFP/DOC 為 67.45 $\mu\text{g/L}$ 。
3. 豐原淨水廠的原水與腐植酸在臭氧反應過程中，平均分子量、 A_{254} 與 DOC 隨著氧化還原電位的升高而降低，分別降低至 900 及 14,590 Da， A_{254} 減少 50.0%、64.8%。
4. 活性碳吸附豐原淨水廠原水及經過臭氧處理後之水樣，主要以吸附 aromatic

Carboxylic/Carbonyl carbons 類親水性化合物為主。經過臭氧氧化後之有機物質，因其轉變為小分子有機物，在 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖譜可以觀察到，其鍵結在各種有機物上的碳含量減少比例較未經過臭氧處理高，而且活性碳吸附親水性有機物為主。

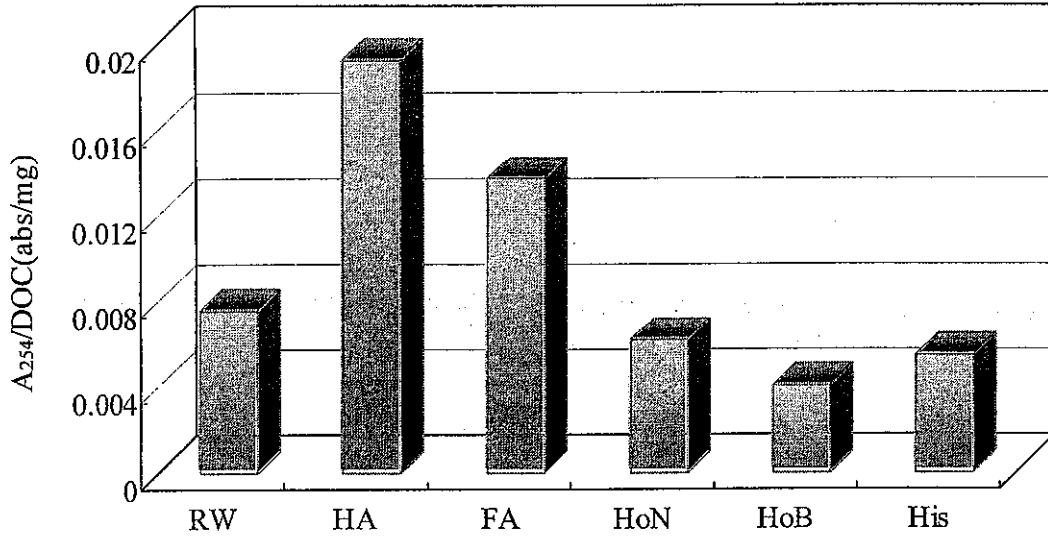
誌謝

感謝行政院國家科學委員會之經費補助
(計畫編號 NSC-90-2211-E-029-006)

參考文獻

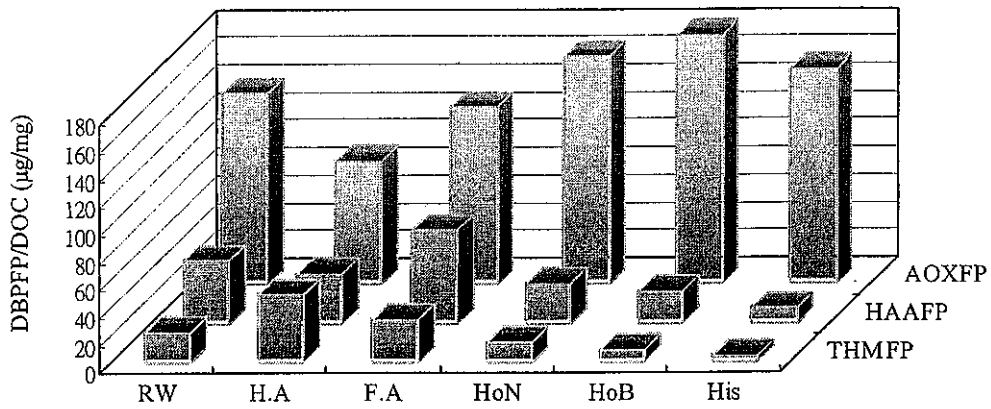
1. Amy, G. L., P. A. Chadik, and Z. K. Chowdhury, (1987), "Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics", *J. AWWA*, Vol. 79, No. 5, pp. 89-97.
2. Becker, W. C. and C. R. O'Melia, (1996), "Ozone, oxalic acid, and organic matter molecular weight-effect on coagulation", *Ozone Sci. Engng.* Vol. 18, pp. 311~324.
3. Bjornar E., (1999), "Coagulation-filtration of soft, low alkalinity humic waters", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 40, No. 9, pp. 55~62
4. Carey, F. A., (1996), "Organic chemistry", 19th Edition. McGraw-Hill.
5. Dussert, B. W. and W. G. Tramposch, (1996), "Impact of support media and properties on the biological treatment of drinking water", In *Advance in Slow Sand and Alternative Biological Filtration*, pp. 167~176.

6. Galapate, R. P., E. Augustianf, A. U. Baes, and M. Okada, (2001), "Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on trihalomethane formation potential", *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 9, pp. 2201~2206.
7. Goel, S. H., M. Raymond, and E. J. Bouwer, (1995), "Biodegradation of NOM: Effect of NOM source and ozone dose", *J.AWWA.*, Vol. 85, No. 1, pp. 90~105.
8. Hu, J. Y., Z. S. Wang, W. J. Ng and S. L. Ong, (1999), "The effect of water treatment process on thebiological stability of potable water", *Wat. Res.*, Vol. 33, No. 11, pp. 2587~2592.
9. Jammes, C., C. Hochereau and A. Bruchet, (1994), "Occurence and behaviour of some disinfection by-products during drinking water treatment processes including an ozonation step", In *Proceedings of the first International Research Symposium on Water Treatment By-Products*, Poitiers, France, 29~30 September, Vol. 1, pp. 10.1~10.17.
10. Joost, R., S. Reddy, L. Ripley, I. Hossain, R. McCleery and B. Sheperd, (1995), "Affects of ozonation on taste and odor and disinfection by-product formation for city of Arlington Texas water supply", In *Proceedings of the 12th Ozone World Congress*, Lille, France, 15~18 May, Vol. 1, pp. 691~703.
11. Odegaard, H., H. Brattebo, B. Eikebrokk and T. Thorsen, (1986), "Advanced techniques for the removal of humic substances in potable water", *Wat. Supply*, Vol. 4, No. 6, pp. 129~158.
12. Rice, R. G., C. M. Robson, G. W. Miller, and A. G. M. Hill, (1981), "Use of Ozone-Bromide Reactions", *J. AWWA.*, Vol. 85, No. 1, pp. 63~72.
13. Takahashi, M., T. Nakai, Y. Satoh and Y. Katoh, (1995), "Ozonolysis of humic acid and its effect on decoloration and biodegradability", *Ozone Sci. Engng.*, Vol. 17, pp. 511~525.



RW Feng Yuan waterworks raw water HoN Hydrophobic neutrals
 HA Humic acids HoB Hydrophobic bases
 FA Fulvic acids His Hydrophilic fractions

圖 1. 豐原淨水廠中各類有機物之 A₂₅₄/DOC (SUVA)



RW Feng Yuan waterworks raw water HoN Hydrophobic neutrals
 FA Fulvic acids HoB Hydrophobic bases
 HA Humic acids His Hydrophilic fractions

圖 2. 豐原淨水廠原水及各類有機物之 DBPFP/DOC

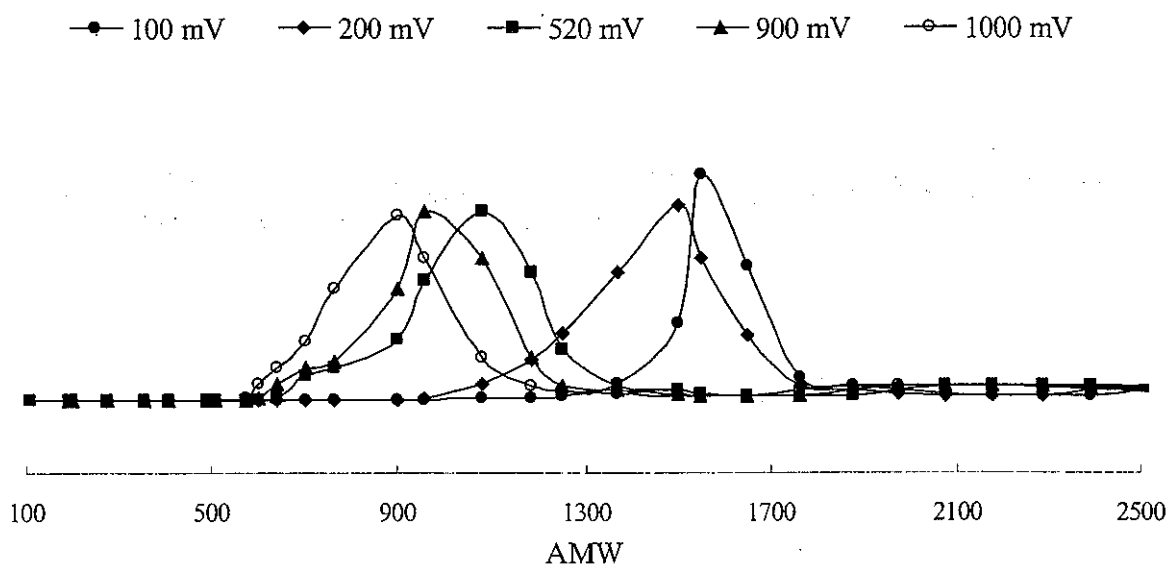


圖 3. 豐原淨水廠原水與臭氧反應過程中分子量變化圖

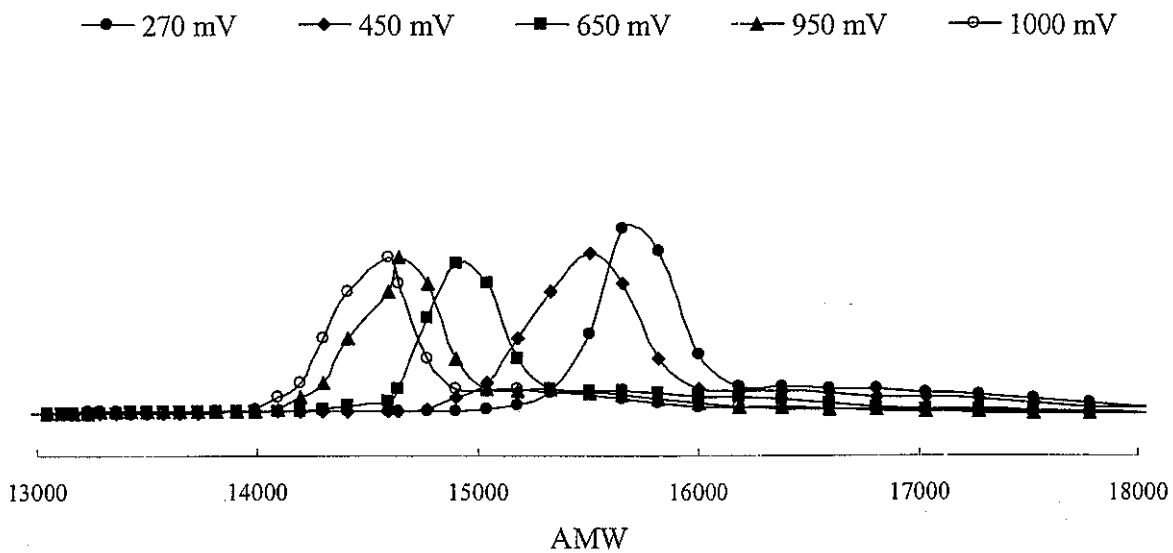


圖 4. 天然腐植酸與臭氧反應過程中分子量變化圖

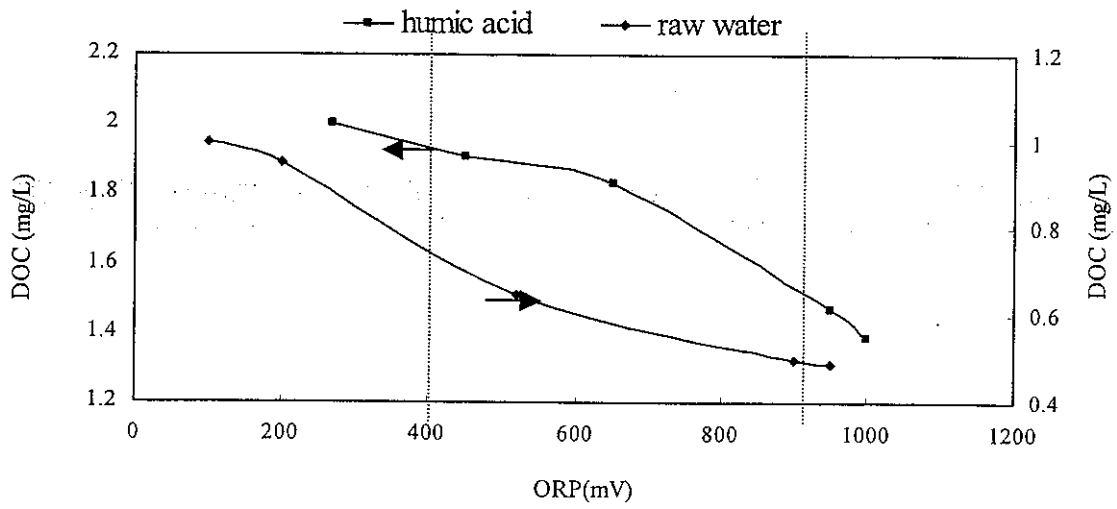


圖 5. 豐原淨水廠原水及腐植酸與臭氧反應過程中 DOC 與 ORP 之關係圖

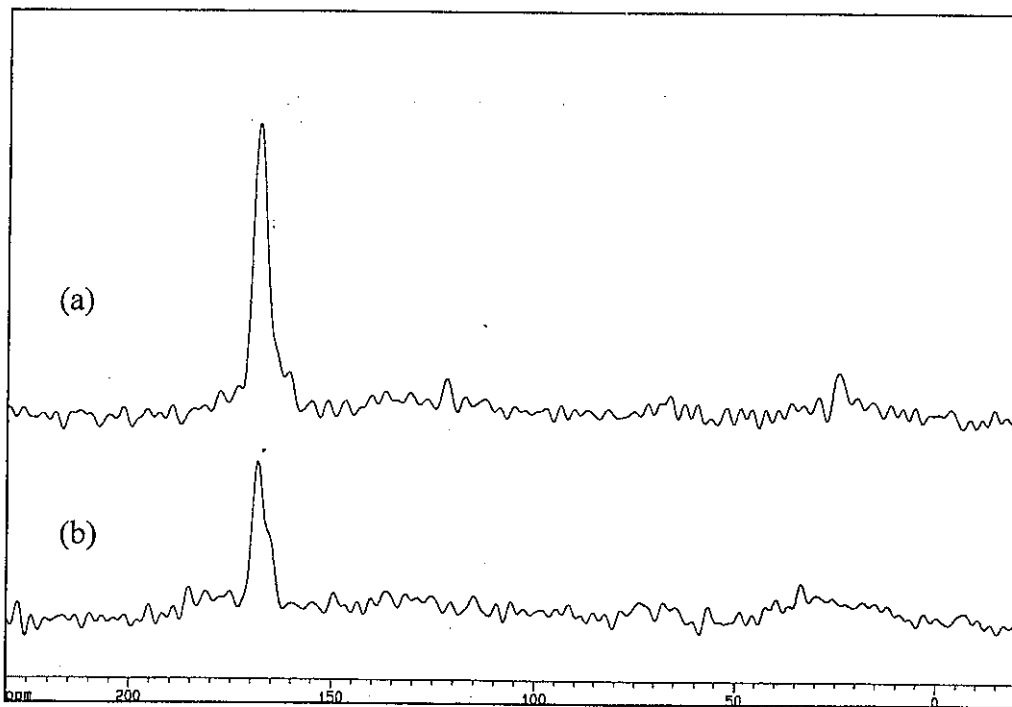


圖 6. 豐原淨水廠原水 ^{13}C -NMR 圖譜 (a) 臭氧反應前 (b) 與臭氧反應後

表 1. 基本水質檢驗一覽表

Items	Methods and Instrument
pH	Electrode method (NIEA W424.50A) ; pH meter, (Suntex, TS-1)
Temperature	Thermometer method (NIEA W217.50A)
Specific conductivity	Specific conductivity meter (WTW, Conductivity Meter, LF 95)
TDS	Conductivity Meter (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)

表 2. 吸附質之基本特性整理表

Water sample	DOC mg/L	A ₂₅₄ cm ⁻¹	AMW Da	Chemical shift			
				0~60 ppm Aliphatic carbons	60~90 ppm Carbohydrate	90~165 ppm Aromatic carbons	165~190 ppm Carboxylic/ Carbonyl carbons
RW*	1.00	0.004	1,549	52.18	28.63	69.29	100.00
RWO ₃ * *	0.49	0.002	900	59.77	27.45	70.63	68.88
HA [#]	1.00	0.0037	15,647	81.26	165.97	277.23	100.00
HAO ₃ ^{##}	0.69	0.0013	14,590	66.37	60.95	255.65	134.01

* Feng Yuan waterworks raw water

** Feng Yuan waterworks raw water after ozonation

Humic acids extracted from Feng Yuan waterworks raw water

Humic acids extracted from Feng Yuan waterworks raw water after ozonation