

# 德基水庫天然有機物官能基變化之探討

張鎮南\* 宋曉帆\*\* 梁永瑩\*\*\*

## 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。本研究採集優養化水源-德基水庫原水，以三種不同樹脂 XAD-8，AG-MP-50，IRA-93 將水樣分離萃取出七類不同有機物。實驗結果顯示疏水性有機物質佔 46.6 % (腐植酸為 8%、黃酸為 11%)，親水性有機物質則佔 52.5%。而根據  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜顯示德基原水中腐植酸與黃酸部分，其主要官能基部分為 aromatic 及 carboxylic/carbonyl 類所組成。原水所分離之腐植酸其平均 THMFP/DOC 為 36 g/mg，HAAFP/DOC 為 38 g/mg，AOXFP/DOC 為 87 g Cl/mg；原水分離出之黃酸其 THMFP/DOC 為 46 g/mg，HAAFP/DOC 為 71 g/mg，AOXFP/DOC 為 137 g Cl/mg。其顯示黃酸具有最高之三鹵甲烷生成潛能/溶解性有機碳 (THMFP/DOC) 及鹵化乙酸生成潛能/溶解性有機碳 (HAAFP/DOC) 之生成量。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教授

\*\*東海大學環境科學研究所碩士

\*\*\*東海大學環境科學研究所碩士生

Tel : (04)23593660 Fax : (04)23590786 E-mail : cnchang@mail.thu.edu.tw

## 一、文獻回顧

天然有機物 (NOM)包含的有機物種類相當複雜，天然水源中常包含許多不同種類的有機物，而這些水中的有機質常造成許多問題，如味道、臭氣及顏色等問題(Noblet *et al.*, 1999)；其高耗氯量造成產生多類型的消毒副產物(Disinfection By-Products；DBPs)，包括三鹵甲烷(THMs)、鹵化乙酸(HAAs)等鹵化有機物生成(Westerhoff and Pinney, 2000)，同時可能提供微生物生長基質(substrate)使微生物在淨水廠或配水系統中再生長(regrowth)並造成配水管線的腐蝕問題。

水中天然有機物組成相當複雜且水體中天然有機物(NOM)為消毒副產物的重要有機前驅物質，水體中天然有機物(NOM)官能基分布、組成與消毒過程所衍生的消毒副產物、生成潛能息息相關，欲了解原水中不同種類有機物之分布特性，樹脂分離是可行且較普遍之方法。Leenheer (1998)利用 XAD-8 樹脂、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，可以將天然有機物質分離為疏水性鹼性物 (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)、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)。Chang *et al.* (2002) 則利用 XAD-8、cation-exchange resin AG-MP-50 及陰離子樹脂 IRA-93 將德基水庫水體中有機物質分離成 hydrophobic bases、hydrophobic neutrals、humic acids、fulvic acids、hydrophilic bases、hydrophilic neutrals 及 hydrophilic acids 等有機物質。

爲了瞭解天然水體中有機物質之物理及化學特性，許多的學者利用 NMR (核磁共振光譜儀)探討 NOMs 的組成成分及官能基分布 (Leenheer *et al.*, 2003<sup>a</sup>; Leenheer *et al.*,

2003<sup>b)</sup>。Leenheer et al. (2003<sup>a)</sup>) 利用 <sup>13</sup>C-NMR 分析技術，探討萃取自 Anaheim Lake、Colorado River Water 的天然疏水性有機酸官能基組成。而在官能基鍵定部分，Pomes et al.,(2000)萃取自 Wakarussa river 的 humic acids 及 fulvic acids 主要官能基結構為 Aromatic carbons，其含量分別為 35%及 36%； Dilling et al.,(2002) 取至 Norway spruce Aromatic carbons 主要官能基結構亦為 Aromatic carbons，含量為 30%。

## 二、實驗方法與步驟

### 實驗流程

本實驗乃採集德基水庫上游梨山段之原水，並利用適當之樹脂將水體有機物分離為七種有機物。本研究之主要目的，為探討原水及利用樹脂分離之有機物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。

### 實驗設備與方法

取樣時間為民國 91 年 7 月，乃利用台電駐德基水庫大甲溪工作隊提供動力筏，沿水庫而上至水庫上游梨山段，以採樣桶直接採集水樣，採樣容器為 20 公升高密度 PE 蒸餾水桶，採樣前預先以 1N HCl 溶液、中性清潔劑和純水等程序，將採樣桶洗淨。所採集水樣體積為 300 公升，水樣採集後，以黑色塑膠袋密封，防止水中有機物受日光照射產光反應。水樣帶回實驗室即置於 4°C 溫度恆溫冰櫃保存。現場即時監測項目：pH、DO、TDS、水溫及比導電度。採樣地點如 Fig 1 所示。本研究引用 Leenheer (1981) 與 Thurman (1985)研究之方法，針對各類有機物在水體中所呈現之理化性質（酸、鹼性及親、疏水性）及對各種樹脂之吸附、交換能力，將採集之水樣中之天然有機物質分離成 Hydrophobic bases (Hypho-B), Hydrophobic neutrals (Hypho-N), Humic acids (H.A), Fulvic acids (F.A), Hydrophilic bases (Hyphi-B), Hydrophilic neutrals (Hyphi-N), Hydrophilic acids (Hyphi-A) 等七種有機物，其流程如 Fig 2 所示。加氯反應(Chlorination)取 40 mL 水樣，

置入附有鐵氟龍墊片瓶蓋的棕色瓶中，加入次氯酸鈉，同時加入磷酸緩衝液 (0.1 M, NaOH/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)，使水樣維持在 pH = 7 左右，將棕色瓶瓶蓋蓋緊 (zero head space)，將棕色瓶置於黑暗無光照之恆溫箱中，將溫度調至 25°C，反應 7 天後即為消毒副產物生成潛能 (Disinfection by-products formation potential, DBPFP)。採樣時，在水樣中加入過量的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以去除餘氯。

### 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) 之 Adsorption-Pyrolysis-Titrimetric Method。A<sub>254</sub> 吸光度值以分光光度計 (U-2000, Hitachi Co) 與 1 cm 光徑之 Quartz cell 進行之。總溶解性有機碳的分析方法參考 Standard Method 5310D，使用 TOC 分析儀，分析儀型號為 O.I. Analytical Model 1010, USA。<sup>13</sup>C-NMR 分析，利用核磁共振光譜儀 (Bruker Avance 400 spectrometer, USA)，將經過冷凍乾燥的水樣粉末取約 0.3~0.5 克進行核磁共振掃描，所有試驗皆是在 300 °K 定溫下進行。

## 三、結果與討論

### 原水中不同有機物的分布比例

本研究為瞭解德基水庫原水中天然有機物分布特性，引用 Thurman and Malcolm (1981) 的方法，將採集的水樣流經填充 XAD-8、AG-MP-50、IRA-93 樹脂玻璃層析管，

利用有機物不同的特性，將水中有機物分離成腐植酸 (humic acids)、黃酸 (fulvic acids)、疏水性中性物 (hydrophobic neutrals)、疏水性鹼 (hydrophobic bases)、親水性酸性物 (hydrophilic acids)、親水性鹼性物 (hydrophilic bases)、親水性中性物 (hydrophilic neutrals) 等七類有機物。

Fig.3 顯示原水經三種樹脂分離後，七種有機物在原水中所佔比例，德基水庫原水中以 hydrophilic neutrals 所佔比例最多達 33%，hydrophobic neutrals 次之為 26%，依序為親水性酸、黃酸、腐植酸、親水性鹼及疏水性鹼，其所佔比例分別為 16%、11%、8%、4%及 1%。Dilling and Kaiser(2002)研究顯示在挪威森林地區天然有機物 Hydrophilic fractions 和 Hydrophobic fractions 分布比例分別為 37%及 63%；Kitis et al., (2002)針對美國 South Carolina, Myrtle Beach (MB) 淨水廠有機物分布其研究則顯示 Hydrophobic fraction 及 Hydrophilic fraction 分別為 66%及 34%；。本研究則顯示德基水庫 NOM 則以 Hydrophobic fraction 所佔比例較高。

### 原水及各類有機物之 SUVA 值

在 SUVA 值方面本研究所分離出之各有機物之比吸光度值 ( $A_{254}/DOC$ , SUVA)由 Figure 4 顯示德基水庫所分離之 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 (0.016 abs/mg)，其次 fulvic acids (0.013 abs/mg)與 hydrophobic neutrals (0.010 abs/mg)兩者相近，而 hydrophilic 物質則在 0.006 abs/mg 以下，表示此類有機物所含之不飽和鍵結含量較少。Goel et al., (1995) 表示有機物對於  $UV_{254}$  有較高吸光度，則該類有機物所含之不飽和鍵愈多，如 C=C 雙鍵或芳香族類化合物對  $UV_{254}$  吸光程度會較高。

### 原水及各類有機物 DBPFP 值

在原水及各類有機物 DBPFP 方面，Figure 5 為德基水庫原水及各類有機物之各種

DBPFP/DOC 生成情形，實驗結果顯示 fulvic acids 其單位 DOC 總三鹵甲烷生成潛能 (TTHMFP/DOC) 高於其他有機物。其中 fulvic acids 之 TTHMFP/DOC 為所有有機物中最高者，其次為 humic acids，兩者皆疏水性酸性物質，因此推測 fulvic acids 應為生成總三鹵甲烷 (TTHM) 之主要前驅物質，同時 fulvic acids 總三鹵甲烷生成潛能 (TTHMFP/DOC) 分別為 hydrophilic acids、hydrophilic bases、hydrophilic neutrals 之(9.3、7.29、6.57)倍，整體疏水性物質為親水性物質的 5.73 倍左右；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 71.4  $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，其次為 humic acids、hydrophilic neutrals、hydrophilic bases、hydrophobic neutrals、hydrophobic bases 及 hydrophilic acids，其 HAAFP/DOC 值分別為 37.9、36.1、32、24.1、18.2 及 12.2  $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，原水之 HAAFP/DOC 為 24.1  $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，綜合以上之結果，hydrophobic fractions 為生成 TTHMFP/DOC 及 HAAFP/DOC 之主要前驅物質。在 AOXFP/DOC 方面以親水性物質中之親水性酸 (Hyphi-A) 及親水性中性物 (Hyphi-N) 在單位 DOC 生成 AOXFP 的能力 (分別為 195  $\mu\text{g}/\text{mg}$  及 210.5  $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) 比部分疏水性物質還高，並非如吸光度 ( $\text{UV}_{254}$ ) 值所表現的結果，表示生成 DBPFP 的主要有機物，可能並不一定為含不飽和鍵化合物，其他種類有機物也可能是生成 DBPFP 之前驅物。

### $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜 (碳 13 核磁共振光譜)

本研究利用不同樹脂特性將德基水庫原水分離成七類有機物後，選定原水及主要的消毒副產物生成之前驅物質腐植酸及黃酸作探討，並取適量之水樣進行冷凍乾燥程序，得到固體粉末再進行  $^{13}\text{C}$ -NMR 之分析，實驗所得到之  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜如 Figure 6 (a)至(c) 所示。

Table 2 為  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜依各種不同鍵結之碳，吸收範圍分類整理，吸收範圍可分成五個部分，0-60 ppm 為 Aliphatic carbons、60-90 ppm 為 Carbohydrate、90-165 ppm 為 Aromatic carbons、165-190 ppm 為 Carboxylic acid carbons、190-220 ppm 為 Ketone/quinone

carbon (Leenheer et al., 2003<sup>b</sup>)。

Figure 6 (a)為德基水庫原水 <sup>13</sup>C-NMR 圖譜，以 165-190 ppm 波峰面積作為 100%，在 165-190 ppm 之 Carboxylic acid carbons 有明顯的吸收，在 0-60 ppm 鍵結 Aliphatic 上之碳、60-90 ppm 的 Carbohydrate 以及 90-165 ppm 鍵結在 Aromatic 上的碳，其吸收並不明顯，由此可知，原水中主要含有較多 Carboxylic acid 的有機物質；Figure 6 (b)為德基水庫原水萃取之 humic acids <sup>13</sup>C-NMR 圖譜，在 90-165 ppm 含有大量鍵結在芳香族上的碳含量，顯示天然 humic acids 結構含有許多的芳香族類化合物，其次為 60-90 ppm 鍵結在 Carbohydrate 上之碳及 165-190 ppm 鍵結在，鍵結在 Carboxylic acid 上之碳，而 0-60ppm 鍵結於 Aliphatic 上之碳含量最少，由 <sup>13</sup>C-NMR 圖譜可以驗證。Figure 6 (c)為德基水庫原水萃取之 fulvic acids <sup>13</sup>C-NMR 圖譜，在 fulvic acids 的 <sup>13</sup>C-NMR 圖譜中，在 90-165 ppm 鍵結在 Aromatic carbons 上之碳有極大的吸收，比腐植酸的結構上有更多的 Aromatic carbons，其可能為造成本研究中黃酸較腐植酸形成更高的消毒副產物潛能之原因。但在 0-60ppm 鍵結在 Aliphatic 上之碳含量以及 60-90ppm 鍵結的 Carbohydrate 之碳含量較 humic acids 少。

#### 四、結論

1. 德基水庫原水經三種樹脂分離後，七種有機物在原水中所佔比例，以 hydrophilic neutrals 所佔比例最多達 33%，hydrophobic neutrals 次之為 26%，依序為親水性酸、黃酸、腐植酸、親水性鹼，其所佔比例分別為 16%、11%、8%、4%。
2. Fulvic acid 之 TTHMFP/DOC 及 HAAFP/DOC 生成量高於原水及其他有機物，其 TTHMFP/DOC 及 HAAFP/DO 分別為 46.7 μg/L 及 71.4μg/L，綜合以上之結果，hydrophobic fractions 為生成 TTHMFP/DOC 及 HAAFP/DOC 之主要前驅物質。

- <sup>13</sup>C-NMR 分析結果，humic acids 及 fulvic acids 具有較複雜之官能基分布，導致其 DBPFP 生成亦較高；fulvic acids 具有高比例的 aromatic ring 及 Carboxylic/Carbonyl carbons；THMFP 與 HAAFP 生成量亦最大，可證實 aromatic ring 為生成 THMFP 與 HAAFP 之最主要官能基。

### 誌謝

感謝行政院國家科學委員會之經費補助(計畫編號 NSC-91-2211-E-029-006)

### 參考文獻

- APHA, AWWA and WEF (1998). Standards methods for examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> Edition. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- Chang, C. N., Y. S. Ma and F. F. Zing, (2002), "Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation", *Chemosphere*, Vol. 46, pp. 21-30.
- Dilling J. and K. Kaiser, (2002), "Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water sample using UV photometry", *Wat. Res.*, Vol. 36, pp. 5037-5044.
- Goel, S. H., M. Raymond, and E. J. Bouwer, (1995), "Biodegradation of NOM: Effect of NOM source and ozone dose", *JAWWA.*, Vol. 85, No. 1, pp. 90-105.
- Kitis M., J. T. Karanfil, W. Andrew and E. Kilduff (2002) "Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation", *Wat. Res.*, Vol. 36, pp. 3834-3848.
- Leenheer, J. A., (1981), "Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters, "E.S.& T., Vol. 15, No.5, pp.578-587.
- Leenheer, J. A., G. K. Brown, P. Maccarthy and S. E. Cabaniss, (1998), "Models of metal binding structures in fulvic acid from the Suwannee river, Georgia", *Environ. Sci. Tech.*, Vol. 32, No. 16, pp. 2410-2416.
- Leenheer, J. A., M. A. Nanny, and C. mcintyre, (2003, a), "Terpenoids as major precursors of dissolved organic matter in landfill leachates, surface water, and groundwater", *Environ. Sci. Tech.*, Vol. 37, No. 11, pp. 2323-2331.
- Leenheer, J. A., R. L. Wershaw, G. K. Brown, and M. M. Reddy, (2003, b)

- “Characterization and diagenesis of strong-acid carboxyl groups in humic substances”, *Applied Geochem.*, Vol. 18, pp. 471-482.
10. Noblet, J., L. Schweitzer, E. Ibrahim, K. D. Stolzenbach, L. Zhou and I. H. Suffet, (1999) “Evaluation fo a Taste and Odor Incident on The Ohio River” *Water Science and Technology*, Vol. 40, No. 6, pp.185-193.
  11. Pomes, M. L, C. K Larive, E. M. Thurman, W. R. Green, W. H. Orem, C. E. Rostad, T. P. Coplen, B. J. Cutak and A. M. Dixon, (2000), “Sources and haloacetic acid / trihalomethane formation potentials of aquatic humic substances in the Akarusa River and Clinton Lake near Lawrence, Kansas”, *Env. Sci. Tech.*, Vol. 34, No. 20, pp. 4278~4286.
  12. Thurman, E. M., (1985), “Organic geochemistry of natural waters”, Martinus Nijho.-Dr. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
  13. Thurman, E. M. and R. L. Malcolm, (1981), “Preparative isolation of aquatic humic substances”, *Env. Sci. Tech.*, Vol. 15, No. 5, pp. 463~466.
  14. Westerhoff, P. and M. Pinney, (2000), “Dissolved Organic Carbon Transformations During Laboratory-Scale Groundwater Recharge Using Lagoon-Treated Wastewater” *Waste Management.*, Vol. 20, No. 1, pp. 75-83.

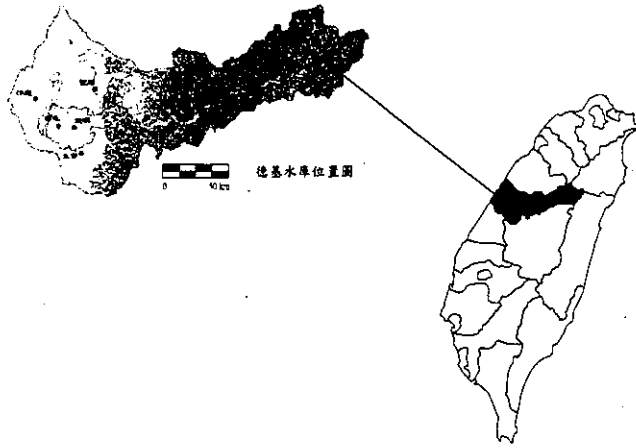


圖 1 實驗採樣位置圖

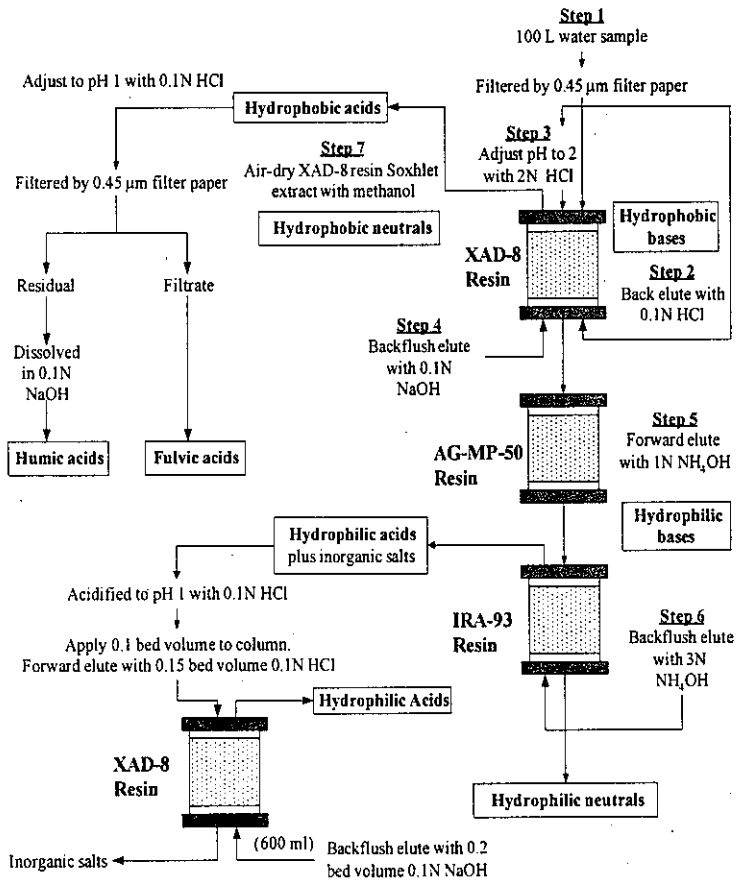


圖 2 德基水庫原水樹脂分離不同天然有機物流程圖

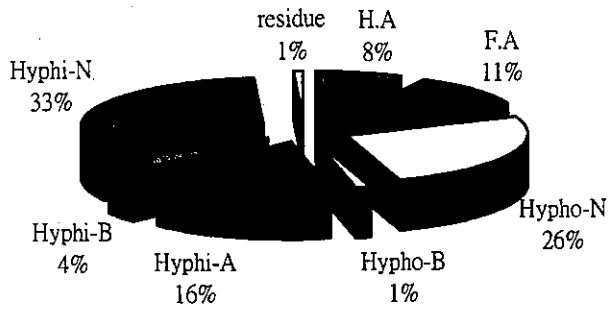


圖 3 德基水庫原水各類有機物分部比例

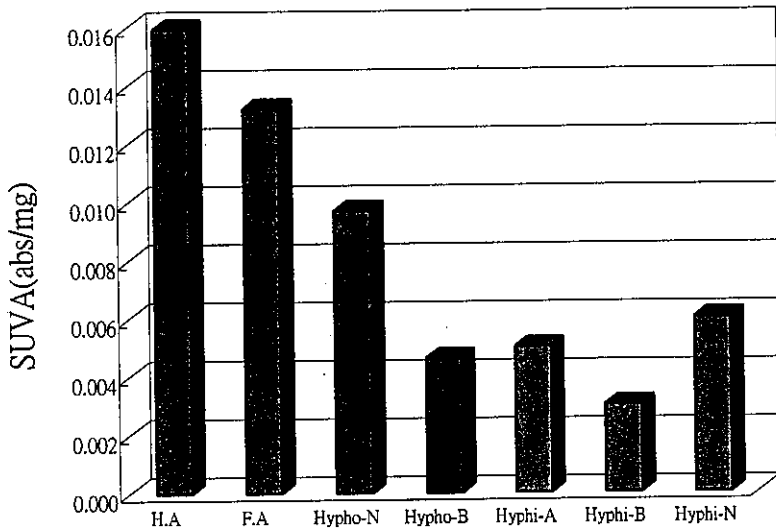


圖 4 德基水庫原水各類有機物之  $A_{254}/DOC$

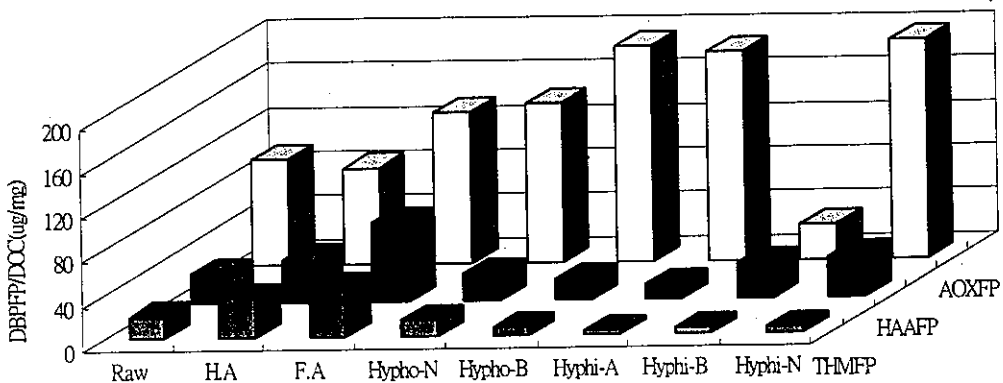
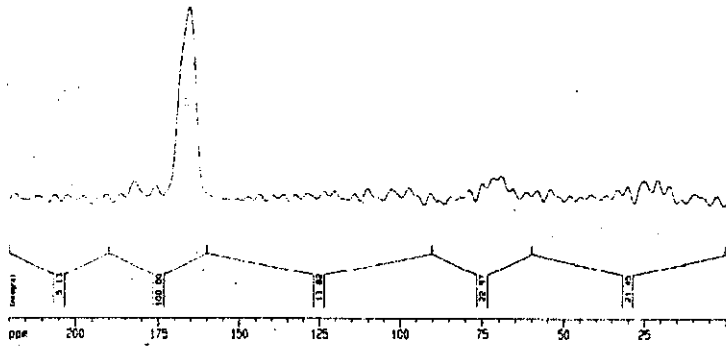
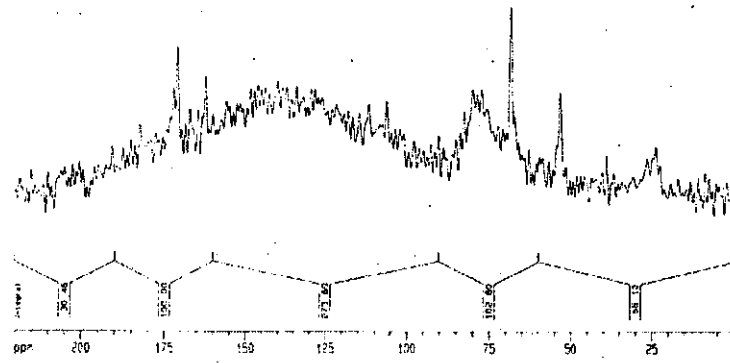


圖 5 德基水庫原水及各類有機物之 DBPFP/DOC

(a)



(b)



(c)

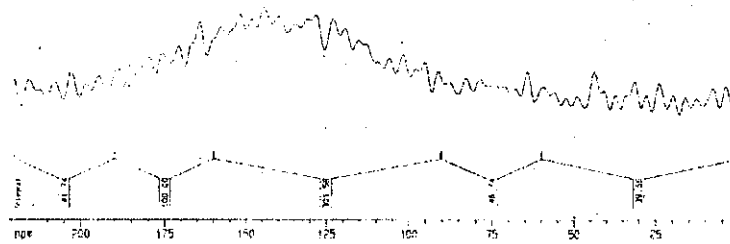


圖 6 (a)德基水庫原水、(b)腐植酸及 (c)黃酸  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜

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 <sup>th</sup> )
Hardness	EDTA Titration Method (Standard Methods 2340 C, 19 <sup>th</sup> )
Free residual chlorine	DPD/分光光度計法 (NIEA W408.50A)

表 2 <sup>13</sup>C-NMR 圖譜中主要化學位移可以產生共振之各種鍵結碳<sup>(Leenheer et al., 2003b)</sup>

Shift region (ppm)	Main functional groups
0-60	Aliphatic carbons
60-90	Carbohydrate (sp <sup>3</sup> hybridized carbons bound to oxygen atoms)
90-165	Aromatic carbons
165-190	Carboxylic acid carbons
190-220	Ketone/quinone