

螢光分析用於自來水原水中有機物偵測 可行性之研究

The Feasibility Study of Using Fluorescence as Organics
Surrogate for Raw Water

王鵬堯* 黃文鑑** 葉宜顯†

— 前 言

發生於台灣西南沿海一帶的烏腳病，是一種具有特殊地緣關係的末梢血管疾病。據早期流行病學研究，認為烏腳病的病因與當地居民長期飲用該地區含有高濃度砷之井水有關。⁽¹⁾ 但後來呂氏發現烏腳病流行地區的井水中含有特殊的螢光物質，而由該物質在生化上的特性及動物實驗之結果，認為井水中的螢光物質在烏腳病的病因上也扮演著一個重要的角色。⁽²⁾⁽³⁾ 而呂氏等從螢光物質內所含金屬元素之分析、GC-MS 之分離、鑑定及由紅外光圖譜分析其官能基等多方面之資料，認為井水中之螢光物質就是「腐植物質」。⁽⁴⁾ 而這類腐植質正是自然水體最主要之有機物，也是三鹵甲烷之前驅物質之一，⁽⁵⁾ 因此吾人聯想到水中螢光物質與三鹵甲烷生成潛能 (THMFP) 之間是否有某種關係存在。

從另一觀點而言，由於國內自來水原水遭受污染之情況日益普遍，目前淨水場大多以預氯法為因應之道，但氯與水中有機物作用有生成致癌性氯化有機物之危險，也引起大眾對飲水中微量有機物之重視。由於存在水中之有機物種類繁多，在淨水工程實際運用上，不可能一一偵測，故大多採用替代參數 (Surrogate Parameters)。目前用於偵測有機物之替代參數，如 COD、BOD、TOC、NVDOC、DOC 等均有缺點，而且無法連續偵測，不適用於水廠連續監測之用，由於腐植質為自然原水中主要有機物，而且具有螢光反應及 UV 吸光度，因此應可以螢光強度及 UV 吸光度做為有機物之替代參數，文獻上曾報導在 254 nm 之 UV 吸光度 (A₂₅₄) 為有機碳及三鹵甲烷之良好替代參數。⁽⁶⁾ 而螢光強度分析又較 UV 吸光度分析靈敏，也曾被報導與許多表面水中之溶解性有機物 (Dissolved Organic Carbon, DOC) 有良好之相關，⁽⁷⁾ 並用於飲水中微量有機物之偵測及淨水處理程序功能之評估，⁽⁸⁾⁽⁹⁾ 應亦可做為有機物之替代參數，本研究之主要目的即在了解螢光分析做為自來水原水中所含有機物之替代參數之可行性及其與其它有機物替代參數間之關係。

* 私立弘光護專工業安全衛生科講師

** 國立成功大學環境工程研究所研究生

† 國立成功大學環境工程研究所教授

本研究採取表面水及地下水等自來水原水，進行各項分析，包括pH值、總溶解性固體物、非氣提性溶解有機碳、UV吸光度、螢光強度、三鹵甲烷生成潛能試驗等基本分析項目，並以統計分析觀察各參數間之相關性，希望瞭解螢光強度是否適於做為國內自來水原水中有機物替代參數。另外本研究亦進一步分析有機物之種類、特性、分子量分布等，以瞭解國內自然原水中有機物之特性。

二 實驗設備與方法

2-1 採樣

本研究所分析之表面水原水水樣，分別取自潭頂及鳳山淨水場之原水進水口，前者來自烏山頭水庫；後者來自鳳山水庫，水庫之進水則取自東港溪及高屏溪伏流水。地下水樣則取自雲林、嘉義等縣烏腳病地區之井水，包括家庭使用之淺井及公共給水用之深井。井水在採樣之前，先排水十分鐘以上，始以採樣容器承接之。採樣前先於實驗室製備無有機物水(organic-free water)，與採樣瓶一併運至採樣點，並經歷與實際水樣類似之步驟後，與實際水樣一併貯存於冰櫃內，運回實驗室一齊分析，以偵測採樣過程中可能之外來污染。

2-2 UV吸光度和螢光分析

分析之水樣先經 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔徑之濾紙過濾，並以磷酸緩衝溶液將過濾液之pH值調整至7。UV吸光度之量測，係將水樣置於分光光度計(Hitachi Model U-1100 Spectrophotometer, Hitachi, 日本)內之一公分石英樣品槽內，讀取波長254 nm紫外光之吸光值，簡稱A254值。

螢光分析包括螢光光譜掃描分析及相對螢光強度分析，兩者均以同一螢光分光光度計(Shimadzu Model RF-540 Spectrofluorophotometer, 日本)在一公分石英樣品槽內進行。螢光光譜掃描分析包括激發光譜(Excitation Spectrum)及發散光譜(Emission Spectrum)兩部份。激發光譜之掃描，係將螢光分光光度計之激發波長由250 nm掃描至400 nm，而在420 nm紀錄發散光強度；發散光譜則將激發波長固定在250 nm，而紀錄300至600 nm間之發散光強度。至於相對螢光強度，則將螢光分光光度計激發及發散波長分別定在340及415 nm，以0.3 mg/L硫酸奎寧(Quinine Sulfate, Sigma, USA)溶液將儀器之螢光強度讀值調整至10，然後以此一基準，量測其他水樣之螢光強度，故稱為相對螢光強度(Relative Fluorescence Intensity)。

2-3 非氣提性溶解有機碳分析(Nonpurgeable Dissolved Organic Carbon, NPDOC)

NPDOC之分析方法採用過硫酸鹽-紫外光氧化法(Persulfate-Ultraviolet Oxidation Method)。首先以無水 Potassium Biphthalate($\text{KBC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, Merck, 西德)，溶入無二氧化碳

純水中，配製成一系列不同濃度之標準溶液。以注射器取定量之標準溶液注入總有機碳分析儀 (Astro Model 2001-MB Computer Controlled TOC Analyzer, Astro, 美國) 進行檢量曲線之製備。隨後取適量經 $0.45 \mu\text{m}$ 過濾之水樣注入儀器內進行樣品分析。分析原理係以 0.1 M 之磷酸 (H_3PO_4 , Merck, 西德) 將水樣酸化至 pH 2 以下，再以氧氣將無機碳所轉換成之 CO_2 趕出。殘留之有機物，以 1.5 M 之過硫酸鈉 (Sodium Persulfate, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$, Merck, 西德) 氧化劑，加上紫外光照射，並升溫至 60°C ，將有機碳氧化成 CO_2 ，以紅外光偵測器 (IR Detector) 量 CO_2 之濃度，並以積分法求得感應面積，代入檢量曲線求取 NPDOC 濃度。

2-4 三鹵甲烷生成潛能試驗 (Trihalomethane Formation Potential, THMFP)

供 THMFP 試驗之水樣，係以 40 ml 採樣瓶 (Supleco 公司出品，美國) 填裝。採樣時應注意裝滿水樣，蓋上 PTFE 墊片及瓶蓋後，瓶內不得遺留任何氣泡。每一水樣共採四瓶，其中一瓶立即以微量注射器注入 $250 \mu\text{l}$ 0.25 N 之硫代硫酸鈉 (Sodium Thiosulphate Pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck 公司，西德) 溶液，以去除餘氯。隨後分析此瓶之三鹵甲烷濃度，此為瞬時三鹵甲烷濃度 (Instantaneous THM, Inst. THM)。另外三瓶以 $100 \mu\text{l}$ 之微量注射器 (Hamilton 710RN Microsyringe, Hamilton 公司出品，美國) 注入適量之次氯酸鈉 (Sodium Hypochloride, NaOCl , 石津製藥公司，日本) 溶液，隨後置於 25°C 之恆溫箱中七天，加氯量以使水樣在反應七天後仍有 1 ppm 以上之餘氯存在為原則，最好在 2 ppm 至 5 ppm 之範圍。七天後取出此三瓶水樣，其中一瓶立刻測餘氯濃度以了解是否仍有 1 ppm 以上之餘氯存在。另外兩瓶立即以微量注射器注入 $250 \mu\text{l}$ 0.25 N 之硫代硫酸鈉溶液，以去除餘氯。隨後分析此兩瓶之三鹵甲烷濃度，此為最終三鹵甲烷濃度 (Terminal THM, Term. THM)。由最終三鹵甲烷濃度減去瞬時三鹵甲烷濃度，為三鹵甲烷生成潛能。

本研究之三鹵甲烷分析法採用美國水及廢水標準檢驗方法第 15 版⁽¹⁰⁾ 之液相-液相萃取法 (Liquid-Liquid Extration Method)，並且實行分析方法之品質保證及品質管制計畫 (Quality Assurance and Quality Control Program, QA/QC Program)。分析步驟如下所述：取 10 ml 萃樣瓶 (Supleco 公司，美國) 裝滿水樣後蓋上 PTFE 墊片及瓶蓋，使瓶內不留任何氣泡，然後以 2 ml 之微量注射器 (Dynatech Precision Sampling 公司，美國) 吸取 2 ml 之正戊烷 (n -Pentane, C_5H_{12} , Merck 公司，西德)，注入萃取瓶中，以手震盪 1 分鐘後靜置 1 分鐘，使萃取溶劑與水樣完全分層，再以 $10 \mu\text{l}$ 之氣密式微量注射器 (Hamilton 1801RN Gas-tight Microsyringe, Hamilton 公司，美國) 吸取 $3 \mu\text{l}$ 萃取液，注入氣相層析儀 (Varian Model 3400 Gas Chromatograph, Varian 公司，美國)。層析管長 8 英尺，內徑 0.1 英寸之不銹鋼管柱，管柱內填充 $1\frac{1}{8}$ SP-1000 覆於 Carboxpack B (60/80 Mesh) 載體上之填充料。以流速 40 mL/min 之高純度氮氣為移動相。注射部與偵測部的溫度控制在 250°C ，管柱初溫在 50°C 維持 3 分鐘，以 5°C/min 之速率升溫，使管柱加溫至 180°C 之最終溫度，並停留 10 分鐘。檢測器使用 Electrolytic Conductivity Detector (Tracor Hall Detector, Model-1000, Tracor 公司，美國)。由層析圖譜中各目的物種之波峰面積 (此處所稱之目的物種為氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷及溴仿四種)，代入各目的物種之檢量曲線中，求得各物種之濃度，再將此四目的物種之濃度相加即為三鹵甲烷

濃度。至於詳細之 QA/QC 步驟，請參考文獻(11)。

2-5 膠凝體篩分析(Gel Permeation Chromatography, GPC)

首先將經 $0.45\ \mu\text{m}$ 濾紙過濾之水樣通過填有CM-Sephadex C-50 陽離子交換樹脂(Pharmacia Fine Chemicals公司，瑞典)之離子交換管，將樣品中之鈣、鎂等離子交換出來。同時爲了增加分析之靈敏度，利用真空濃縮器(Rotavapor Model R110, Büchi公司，瑞士)將水樣濃縮至600-700 ppm之TOC濃度，並調整pH值至7。隨後以微量馬達(Peristaltic Pump Model P-1, Pharmacia Fine Chemicals公司，瑞典)將1 mL之濃縮液打入內徑1.6 cm，長100 cm，內部填充體積195 mL膠凝體(Sephadex G-25 Medium, Pharmacia Fine Chemicals, 瑞典)之層析管。以實驗室純水(Milli Q-SP, Millipore, 美國)做爲沖提液，將流速控制在1.5 mL/min，進行膠凝體篩分析。析出液則直接通入螢光光度計及紫外光光度計之連續式樣品槽內，以連續偵測螢光強度及UV吸光度之變化，最後將析出液以分割收集器(Pharmacia Model Radfrac Fraction Collector, Pharmacia Fine Chemicals公司，瑞典)每5 mL定容收集，隨後分析各收集液之NPDOC，並繪其GPC圖。部份水樣更將篩分析所得各分割收集液，以其分子量大小，區分成數個族群，綜合各族群之分割收集液，然後分析各綜合液之NPDOC、A254、螢光強度及THMFP等參數，以了解各分子量群之特性。

2-6 腐植質之濃縮分離方法

水樣經 $0.45\ \mu\text{m}$ 濾紙過濾，以1 N 鹽酸酸化過濾液至pH=2，以微量馬達控制1.0 mL/min流量，將水樣打入內徑2 cm，長25 cm內部填充XAD-8樹脂(Sigma出品，美國)之玻璃管柱中，並收集出流液，經減壓濃縮至適當濃度後，進行膠凝體篩分析。然後將已吸附腐植質之XAD-8樹脂，移至燒杯中，以50 mL 0.1N 氫氧化鈉溶液浸泡10分鐘，將腐植質自XAD-8樹脂中脫附出來，隨後將上澄液以純水稀釋至適當濃度並調整pH值至7，然後進行螢光光譜掃描。

三 結果與討論

3-1 地下水螢光光譜之特性

由不同井所取出地下水之螢光光譜均相似。代表性之私家用淺井及公共給水用深井地下水之螢光光譜如圖1及2所示。除了淺井之螢光強度較深井爲高外，兩光譜之形狀相似。激發(Excitation)及發散(Emission)光譜之主要尖峰分別在260及420 nm。深井水之發散光譜在500 nm 有一次高峰，係由Rayleigh散射(Scattering)所引起，因根據Rayleigh Scattering效應之特性，吾人可於激發波長整數倍波長範圍處，發現一Rayleigh Scattering Peak，此效應在螢

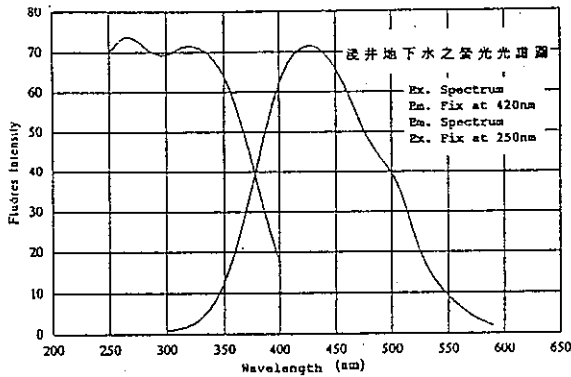


圖 1 淺井地下水之螢光光譜圖

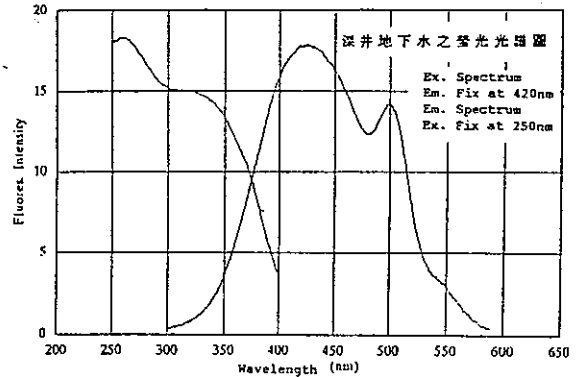


圖 2 深井地下水之螢光光譜圖

光反應較弱之溶液中較為顯著。由於本研究之發散光譜乃以250 nm做為激發波長，因此在500 nm處會有Rayleigh Scattering Peak。圖 1由於螢光反應較強，Rayleigh Scattering效應相對較弱，故於500nm處無明顯波峰，但仍可略見一小突起。本研究所分析之其他地下水水樣均有相似之螢光光譜，激發光譜之尖峰位於400 至430 nm，而以420 nm為主。由此吾人推測存在於淺井及深井水中之螢光物質應屬同一類之有機物。再者此些地下水之螢光光譜均成寬廣波形，有別於純物質之尖銳波形^(1,2)，推測前者係由多種有機物混合而成，或者地下水中具螢光反應之有機物其分子結構相當複雜。

3-2 地下水螢光強度、A254與NPDOC間之相關性

以F-Test檢定NPDOC與螢光強度，NPDOC與A254，及螢光強度與A254等參數間之關係(見表一)，結果顯示各組參數間均有線性相關，其相關係數則整理如表二，可見各組參數間均呈高度相關(相關係數均大於0.98)。NPDOC係直接表示水中溶解性有機物含量之參數，但需要特殊之儀器。與NPDOC之相較，螢光強度及A254等參數除有測定簡單、快速，儀器設備便宜等優點外，更可設計成線上連續偵測(On-line Detection)，可於水源或淨水程序中適當之地方使用，成為整體監控系統之一部份。⁽¹³⁾而如前所述，螢光分析法之靈敏度更高於UV吸光度法。

表一 地下水NPDOC、螢光強度、A254等參數間相關性 F-Test 檢定值表

參數(X)	參數(Y)	N	F (計算)	F _{0.05(1;N-2)} 檢定值	是否相關 (Y/N)?
NPDOC	螢光強度	24	557	4.3	Y
NPDOC	A254	24	535	4.3	Y
螢光強度	A254	24	819	4.3	Y

表二 地下水螢光強度、A254、NPDOC等參數間之相關係數表

參數(X)	參數(Y)	相關係數	樣本數
NPDOC	螢光強度	0.981	24
NPDOC	A254	0.980	24
螢光強度	A254	0.987	24

3-3 地下水NPDOC、A254、螢光強度與THMFPP間之相關性

如前所述，以往之研究認為烏腳病地區地下水中之螢光物質主要為腐植質，而腐植質已知為自然水中主要之三鹵甲烷前驅物質。為了進一步確認此一觀點，首先以F-Test檢定確定NPDOC、A254、螢光強度與THMFPP間均有線性關係(表三)。其相關係數整理如表四所示，可見以

NPDOC與THMFPP之相關性最佳($r=0.990$)，其後依次為A254($r=0.980$)，及螢光強度($r=0.972$)。Miller⁽¹⁴⁾曾對美國Kansas州50處地下水井進行研究，其TOC與THMFPP之相關係數亦達0.953，具高度相關。螢光強度、A254、與THMFPP之相關性雖較NPDOC為差，但其相關係數仍高達0.9以上，屬高度相關，亦證實地下水中之螢光物質為三鹵甲烷之前驅物質，亦為有機物之一種。若就儀器需求及分析方法之繁簡而言，UV吸光度及螢光強度之分析顯較NPDOC簡便，因此，以UV吸光度或螢光強度做為三鹵甲烷前驅物質之替代參數，應具有一定實用價值。

表三 地下水各參數與THMFPP間相關性 F-Test 檢定值表

參數(X)	參數(Y)	N	F (計算)	$F_{0.05}(1;N-2)$ 檢定值	是否相關 (Y/N)?
NPDOC	THMFPP	24	971	4.3	Y
螢光強度	THMFPP	24	379	4.3	Y
A254	THMFPP	24	521	4.3	Y

表四 地下水各參數與THMFPP之相關係數表

參數(X)	參數(Y)	相關係數	樣本數
NPDOC	THMFPP	0.990	24
A254	THMFPP	0.980	24
螢光強度	THMFPP	0.972	24

3-4 地下水NPDOC、螢光強度、A254、THMFPP等參數與深井之關係

圖3 為NPDOC、螢光強度、A254、THMFPP等參數與井深之關係圖。由圖3A 吾人可看出有機物濃度呈L形分佈，且可明顯分為兩個群落，一為井深低於30M之淺井群，一為井深大於30 M之深井群。而深井NPDOC濃度顯較淺井低。由於深井井篩管之設置並非僅位於最深之含水層，通常是分佈於地層斷面各含水砂層上，因此採得之水樣為各含水層之混合樣品，而非特定深度之水樣。由於混合水樣可能包含部份較淺含水層之有機物，因此實際深層地下水有機物之濃度應較混合水樣分析值更低。圖3B 中淺井群之螢光強度明顯大於深井群。而圖3C 之A254值與井深之關係，亦可明顯區分出淺井與深井之A254值不同。THMFPP與井深之關係圖(圖3D)亦有相同之結果。這顯示，深井水中此類可吸收紫外光或發散螢光之有機物量顯然較淺井低許多，而此等物質已知為三鹵甲烷前驅物，因此深井水加氯後之三鹵甲烷生成量亦較淺井水為低。Miller研究美國Kansas州之地下水，亦發現TOC與井深之關係呈L形分佈。⁽¹⁴⁾ 淺井地下水含有較高之有機物，可歸根於淺層土較深層土中有較高之生物作用，因此較多之有機物累積於其中。⁽¹⁵⁾

另外，計算各水樣單位有機碳之螢光強度、A254及THMFPP等，以了解深井、淺井地下水中有機碳之形式是否有差異。結果顯示淺井地下水單位有機碳(NPDOC)之螢光強度、A254值較深井為高(淺井之平均值為5.91、0.024，深井為4.2、0.016)，顯示淺井地下水有機碳中屬於"UV敏感及具螢光反應"有機碳之比例較深井為高。而此類"UV敏感及具螢光反應"有機碳通常為芳香族有機碳(Aromatic Carbon)。這些有機碳加氯後易形成三鹵甲烷，因此淺井水單位NPDOC之THMFPP產量亦較深井為高(淺井之平均值為80.5，深井為69.8)。

3-5 地下水所含有機物分子量分佈及其特性

本研究以朴子淨水場之深井及其附近之淺井分別代表深井及淺井地下水進行膠凝體篩分析。主要是因為朴子之深井其井篩管設於40 M以下之含水層，而淺井之井深約為15 M，兩者取水層有明顯區別。因地下水中所含有機物量甚微，為了使隨後之化學分析能有足夠之靈敏度，淺井水及深井水分別以減壓濃縮法濃縮98 及344 倍，使濃縮液之NPDOC 達600 mg/L以上，而相

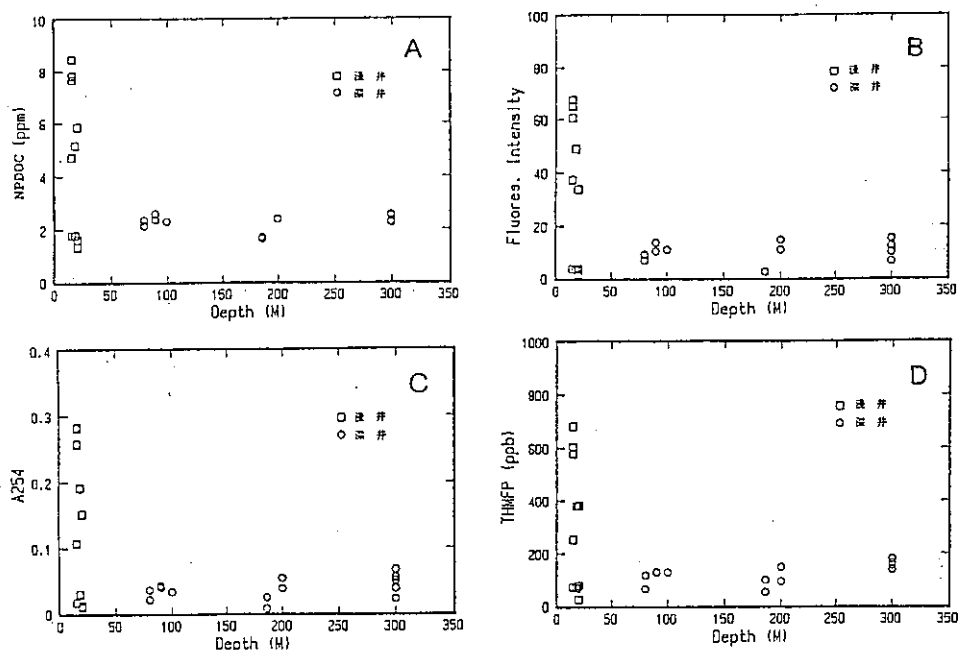


圖 3 地下水NPDOC、螢光強度、A254及THMF與井深之關係圖

對應之NPDOC回收率分別為88及86%。

圖4及圖5分別淺井及深井地下水之膠凝體篩分析圖，可見兩者均有三個主要尖峰存在。如依兩波峰間之最低點為分界線，可將有機物依視分子量(Apparent Molecular Weight, AMW)大小，分成三大族群由大而小，分別稱為Group 1, Group 2, 及Group 3; 各族群之視分子量範圍及NPDOC, 螢光強度及A254所佔之百分比均整理如表五所示。淺井及深井水之NPDOC及A254之主尖峰均位於Group 1, 相對應之視分子量約2,500, 而螢光強度之主尖峰則均位於Group 3, 由表五可見深井之高分子量族群(即Group 1)所佔之NPDOC百分比較淺井為大, 而且深井水第二族群(Group 2)之視分子量亦較淺井之相對應族群為大。顯示當地下水往下滲流時, 其中所含之小分子有機物, 有形成大分子之傾向。吾人已知有機物濃度隨深度加深而降低, 而根據Dawson⁽¹⁶⁾研究, 認為這是由於有機物經過地層時, 經微生物分解及土壤吸附所造成之結果, 這些大分子可能是微生物代謝產物及由小分子聚合而成之腐植質。

為了進一步瞭解各族群內有機物之特性, 因此將族群內各支析出液加以綜合, 並分析綜合液之NPDOC、A254、螢光強度及THMF。單位NPDOC之A254、螢光強度及THMF如表六所示。一般認為, UV吸光度表示有機物中芳香族有機碳(Aromatic Carbon)之含量。由表六可見單位NPDOC之UV吸光度隨分子量減小而遞減, 顯示大分子有機物中芳香族碳之比例較小分子為高, Tombo⁽¹⁷⁾曾指出Humic Acid之DOC/A254值分別約為30及50, 本研究中各族群之NPDOC/A254值界於27至48之間, 此為地下水中有機物可能為腐植質之另一證據。表六所列之螢光強度與A254之比值(或單位A254之螢光強度)相當於螢光程序(Fluorescent Process)中之量子產率(Quantum Yield), 由該表可見無論淺井水或深井水該比值均隨分子量之減少而遞增; 此結果表示小分子有機物較易受激而發散螢光, 故有較強之螢光反應, 文獻上亦有類似之報導⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。Visser指出此結果是由於大、小分子有機物所含官能基, 以及芳香核結構(Aromatic Structure)不同所致。⁽¹⁹⁾由於大分子有機物之分子結構較小分子者為複雜, 分子間共

振能階較多，因此分子所吸收之光能大部份是以系統間轉換或分子間碰撞之熱能方式，將能量釋放出來，因此螢光產率偏低；而小分子有機物由於結構簡單，系統間轉換情形較少，因而分子吸收之光能大多以螢光形式釋放，而表現出較高之螢光產率。再者，根據Visser 之研究，發現小分子腐植質單位TOC 所含Phenolic Group (OH Group)較大分子腐植質較高，而OH官能基有增強螢光強度之作用，故小分子之螢光量子產率較高。又當含OH 官能基之酚類 (Phenols)與氯作用時，已知有較高之三鹵甲烷生成率⁽²⁰⁾，此亦可用以解釋表六中所顯示之小分子族群有較高之THMFP/NPDOC 比值。一般而言，淺井水之螢光強度/NPDOC，THMFP/NPDOC，及螢光強度/A254等比值，高於深井水之相對值，顯示淺井水所含腐植質之比例高於深井水。

淺井水及深井水利用XAD 樹脂管柱濃縮所得之腐植質(Aquatic Humic Substance)之螢光光譜分別如圖6 及圖7 所示。激發(Excitation)及發散(Emission)光譜之尖峰分別在320 及420 nm，與文獻上所報導之不同來源之水相腐植質之尖峰值相近。⁽²¹⁾ 再者，將前述XAD 樹脂管柱之出流液與地下水之膠凝體篩分析結果繪於同一圖上(兩者均經減壓濃縮法濃縮相同之倍數)，圖8 圖9 分別為淺井水及深井水之結果，可見地下水中大部份有機物均可被吸附到XAD 樹脂上。以上之結果均支持地下水中之有機物屬腐植質之說法。

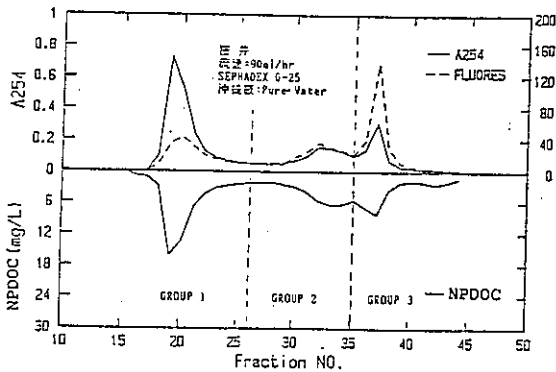


圖 4 淺井地下水之膠凝體篩分析圖

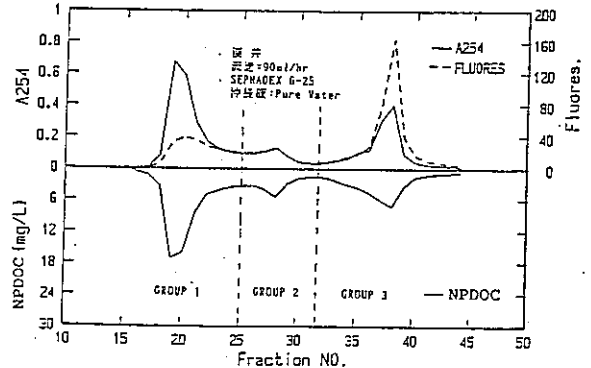


圖 5 深井地下水之膠凝體篩分析圖

表五 淺井、深井各分子量群各參數所佔比例表

水樣	分子量群編號	NPDOC 百分比	螢光強度百分比	A254 百分比	視分子量
朴子淺井	Group 1	43.1	28.7	57.1	>630
	Group 2	27.6	29.1	22.7	630-130
	Group 3	29.3	42.2	20.2	<130
朴子深井	Group 1	52.3	29.1	55.5	>800
	Group 2	17.3	14.6	13.0	800-200
	Group 3	30.4	56.3	31.5	<200

表六、地下水各分子量群單位NPDOC之A254、螢光強度、THMFP值及單位A254、螢光強度值表

水樣	分子量群編號	A254/NPDOC	螢光強度/NPDOC	THMFP/NPDOC	螢光強度/A254
朴子淺井	Group 1	0.037	4.3	85	117
	Group 2	0.028	6.0	96	215
	Group 3	0.026	9.2	116	349
朴子深井	Group 1	0.030	2.7	76	91
	Group 2	0.026	3.8	90	149
	Group 3	0.021	6.8	105	324

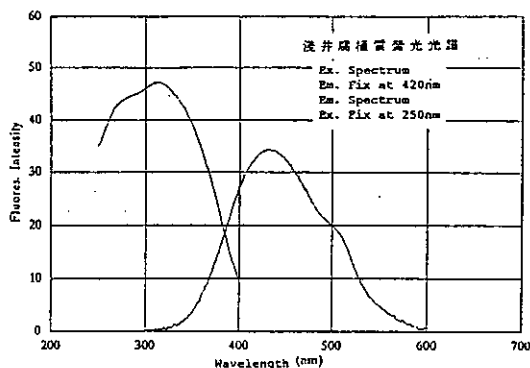


圖 6 淺井腐植質之螢光光譜圖

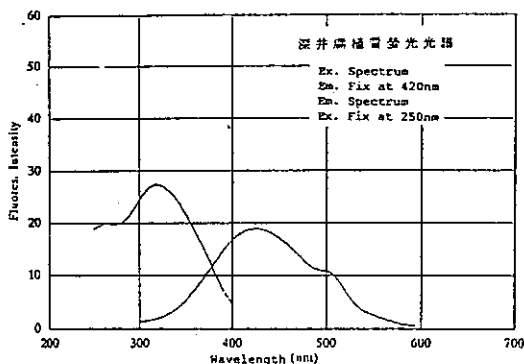


圖 7 深井腐植質之螢光光譜圖

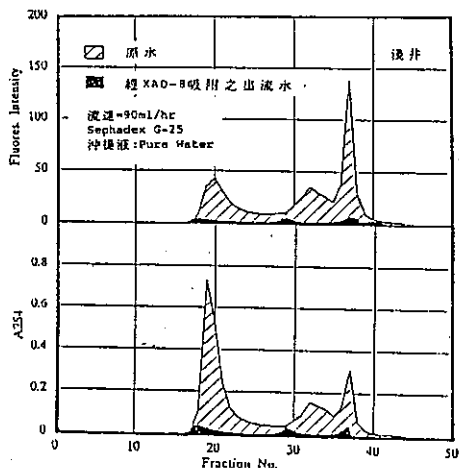


圖 8 淺井原水及經XAD-8吸附後之出流液之膠凝體篩分析圖

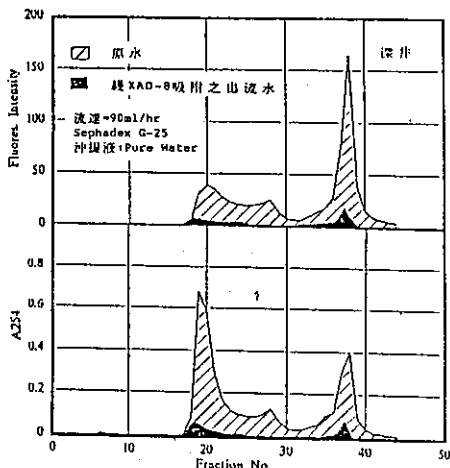


圖 9 深井原水及經XAD-8吸附後之出流液之膠凝體篩分析圖

3-6 表面水螢光光譜之特性

圖10 及圖11 所示為鳳山及潭頂淨水場原水之螢光光譜。與前述地下水之螢光光譜相較，兩者均屬寬廣波形，且波峰位置相近；只是表面水之螢光強度較弱，故相對之下，其Rayleigh Scattering 效應所形成之波峰(500 nm處)更形顯著。由於兩者螢光光譜之相似，吾人無法由此以判斷表面水與地下水中所含之有機物種類有何不同。

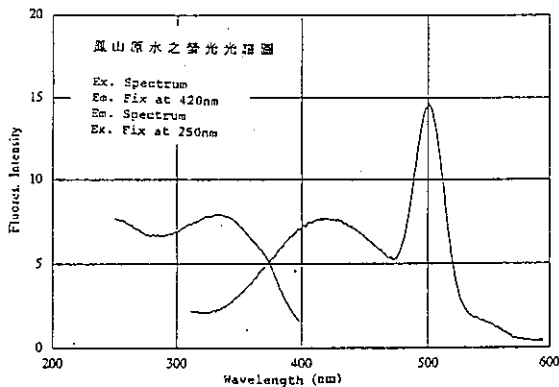


圖 10 鳳山原水之螢光光譜圖

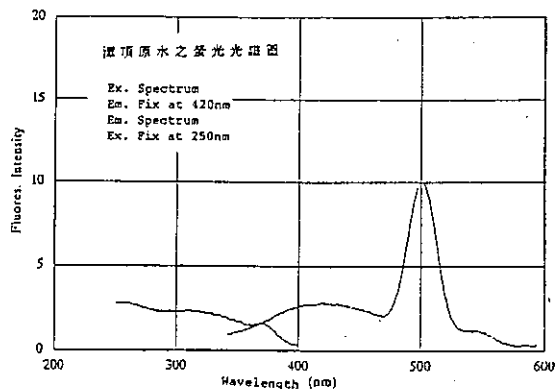


圖 11 潭頂原水之螢光光譜圖

3-7 表面水螢光強度、A254，與NPDOC 間之相關性

吾人曾對潭頂淨水場原水水樣利用F-Test 進行螢光強度與NPDOC，A254 與NPDOC，及A254 與螢光強度等配對有機參數間之相關性檢定，結果(見表七)顯示彼此間並無線性關係存在。比較過去國外相關之研究，例如Edzwald⁽⁶⁾研究河水NPTOC與A254之相關性，其相關係數達0.94；而於同一研究中，發現水庫水NPTOC與A254之相關係數亦達0.84；而吾人在地下水之研究中NPDOC與A254之相關係數亦達0.98，顯示UV吸光度、螢光強度、與NPDOC間應具高度相關性。然何以在本研究中表面水卻無相關性？吾人推測可能之原因是有機碳之形式不同所致。比較本研究中表面水及地下水之平均A254/NPDOC比值，可見前者之值(0.012)低於後者(0.019)。螢光強度/NPDOC 及TBMFP/NPDOC比值亦有相同之趨勢(表八)。在Edzwald所研究之河川Grasse River由於上游為一沼澤地，因此其腐植質較多，為一高色度河川，其A254/NPTOC 值達0.047；另外，其研究之水庫Glenmore Reservoir為一水源保護區，其A254/NPTOC亦達0.038，均較潭頂及鳳山高出甚多。由於A254/NPDOC之比值可表示有機碳中芳香族有機物之比例或是腐植質之含量，可見潭頂及鳳山原水腐植質比例偏低。因此吾人推測若水體中腐植質之比例越大，則以UV吸光度或是螢光強度做為有機物替代參數之可行性越高。

表七 潭頂原水各參數與NPDOC間相關性
F-Test 檢定值表

參數(X)	參數(Y)	N	F (計算)	F _{0.05(1;N-2)} 檢定值	是否相關 (Y/N)?
NPDOC	螢光強度	6	0.21	7.71	N
NPDOC	A254	6	0.01	7.71	N
螢光強度	A254	6	6.20	7.71	N

表八 表面水及地下水單位NPDOC
之螢光強度、A254、
TBMFP值之比較

水樣	螢光強度 NPDOC	A254 NPDOC	TBMFP NPDOC
表面水 平均值	1.3	0.012	39.2
地下水 平均值	4.8	0.019	55.8

3-8 表面水NPDOC、A254、螢光強度、與THMFP 間之相關性

根據吾人對潭頂原水水樣進行NPDOC，A254，螢光強度與THMFP 之相關分析結果(見表九)，顯示各參數與THMFP間並無線性相關存在。可見表面水之非揮發性有機物中可吸收254 nm波長紫外光或發散螢光之有機物，不一定全為三鹵甲烷之前驅物質。比較國外文獻，發現UV吸光度或螢光強度與THMFP間相關性較佳之原水，其A254/NPDOC值均比潭頂及鳳山之值大。例如Amy⁽²²⁾對9處河川及水庫所做之研究，其原水A254/NPOC之平均值為0.033，而A254與THMFP之相關係數為0.86；Singer⁽²³⁾對美國六州12處淨水場之研究，A254/TOC=0.03，A254與THMFP之相關係數=0.89；Edzwald之研究，A254/NPTOC=0.047(平均值)，A254與THMFP之相關係數=0.97；而本研究中地下水之A254/NPDOC=0.019(平均值)，A254與THMFP之相關係數=0.97，均較表面水之A254/NPDOC值0.012高出甚多。因此，A254/NPDOC應可做為預測UV吸光度或螢光強度與THMFP間相關性優劣之一重要指標。

表九、潭頂原水各參數與THMFP間相關性
F-Test 檢定值表

參數(X)	參數(Y)	N	F (計算)	F _{0.05(1;N-2)} 檢定值	是否相關 (Y/N)?
NPDOC	THMFP	6	1.63	7.71	N
螢光強度	THMFP	6	2.02	7.71	N
A254	THMFP	6	0.87	7.71	N

3-9 表面水所含有機物分子量分佈及其特性

為了解表面水有機物分子量分佈及其特性，吾人曾就鳳山及潭頂淨水場各採取原水經減壓濃縮後，以濃縮液進行膠凝體篩分析。兩者之濃縮倍數分別300及350倍，NPDOC之回收率分別為80及85%。圖12及圖13分別為鳳山及潭頂之膠凝體篩分析圖，均可見三主要之尖峰。現依分子量之由大而小，將有機物分成三大族群，分別稱為Group 1、Group 2、及Group 3，各族群之視分子量範圍及NPDOC、螢光強度、及A254所佔之百分比均整理如表十所示。另外，將同一族群內各支析出液加以綜合，並分析綜合液之NPDOC、A254、螢光強度及THMFP，單位NPDOC之A254、螢光強度、THMFP，及單位A254之螢光強度(相當於螢光之量子產率)均示於表十一。由表十可見表面水之NPDOC均以中分子量之Group 2所佔比率最高，與表五所示地下水以大分子量群佔多數之情形有別，至於螢光強度之百分比分配及螢光強度/NPDOC比值，均依Group 1至3而漸增，顯示小分子之螢光強度較大，此與地下水之結果相同，其道理請見3-5節之解釋。

另外由表十一可看出：鳳山原水各分子量群之螢光強度/NPDOC及螢光強度/A254等比值，均較潭頂原水高，而其中又以小分子量群最為明顯，此表示鳳山原水有機物之螢光反應較強。可能之解釋為鳳山水庫為一離潮水庫，其主要水源為東港溪。根據江氏⁽²⁴⁾所做之調查，東港溪由於沿岸家庭污水，畜養場及工廠等廢水之排放，於港西抽水站之水質已達嚴重污染程度

，亦因此導致鳳山水庫之優養化，水中繁殖甚多之藻類，如綠藻、藍綠藻等；而由文獻已知，藻類之代謝產物中有許多係具螢光反應之芳香族有機物，如Methylisoborneol(MIB)、Geosmin等小分子芳香族有機物⁽²⁰⁾，可能由於此類有機物之存在，使得鳳山原水較之潭頂原水表現出較強之螢光特性。

再者，比較表六及表十一，亦可發現表面水各族群單位NPDOC之A254、螢光強度、THMFP及螢光強度/A254比值均較地下水為低，由前面地下水部份之討論（第3-5節），可知A254值、螢光強度、THMFP等參數值高，表示水中含芳香族有機物結構之腐植質類有機物多。故可推知表面水有機物腐植化之程度較地下水為低，此應與表面水中有機物來源較多之事實相符。以鳳山原水為例，其來自嚴重污染之東港溪已如前述，且鳳山水庫之停留時間僅11-13天，甚或更短，因此有機物無法完全分解，由其COD與BOD之比值接近於1（約1.6），⁽²⁴⁾可知大部份有機物仍為生物可分解者，另外由表十一亦可算出兩表面水NPDOC/A254之比值約在60-80之間，偏離腐植質應有之30-50間，⁽¹⁷⁾亦支持兩表面水所含腐植質較地下水低之說法。

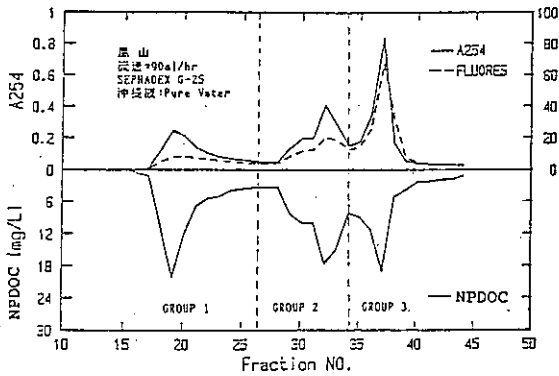


圖 12 鳳山原水之膠凝體篩分析圖

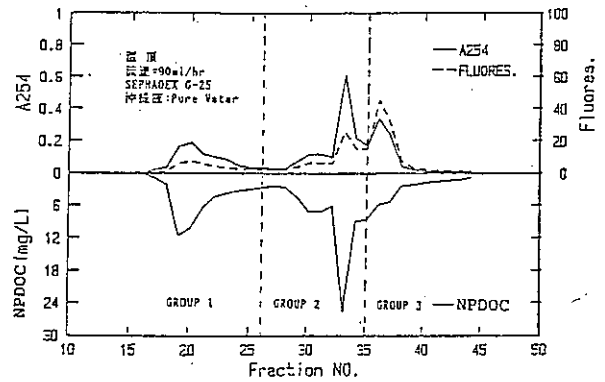


圖 13 潭頂原水之膠凝體篩分析圖

表十 表面水各分子量群各參數所佔比例表

水樣	分子量群編號	NPDOC 百分比	螢光強度 百分比	A254 百分比	分子量
潭頂	Group 1	31.9	14.7	26.6	>630
	Group 2	46.6	32.6	45.0	630 - 130
	Group 3	21.5	52.7	28.4	<130
鳳山	Group 1	33.7	15.4	23.9	>630
	Group 2	38.3	30.6	35.6	630 - 130
	Group 3	28.0	54.0	40.5	<130

表十一 表面水各分子量群單位NPDOC之A254、螢光強度、THMFP值及單位A254螢光強度值表

水樣	分子量群編號	A254 NPDOC	螢光強度		螢光強度/A254
			NPDOC	THMFP NPDOC	
潭頂	Group 1	0.016	0.58	62	37
	Group 2	0.013	1.45	47	111
	Group 3	0.015	3.26	55	225
鳳山	Group 1	0.014	0.79	57	58
	Group 2	0.017	2.09	72	125
	Group 3	0.015	4.23	62	289

四 結論與建議

根據對本省西南部烏腳病地區地下水及台南、高雄兩都會區主要公共給水水源之採樣分析，並探討非氣提性溶解有機物(NPDOC)、螢光強度、紫外光吸光度(A254)等有機物替代參數間之相關性，本研究有以下數點之結論與建議：

1. 地下水之螢光強度、A254與NPDOC有非常高的相關性(r 值分別為0.981及0.980)，而NPDOC、A254及螢光強度亦均與三鹵甲烷生成潛能(THMFP)有高度相關，(r 值分別為0.990、0.980及0.972)。由於螢光強度與NPDOC及THMFP間均有良好之相關性，且檢測設備及方法均較NPDOC簡便，而靈敏度亦較UV吸光度分析高，因此為地下水有機物之優良替代參數。
2. 綜合地下水螢光強度與THMFP之高度相關，A254、螢光強度及THMFP與NPDOC之比值，及地下水經XAD-8樹脂分離腐植質後，螢光強度及A254幾被完全移除，而萃取所得腐植質之螢光圖譜與原水之圖譜非常相近等事實，可知地下水中之螢光物質大部份屬腐植質。
3. 表面水螢光強度及A254與NPDOC及THMFP之相關性均較地下水低，其原因可能是表面水有機物之來源較為複雜，有機物種類較多所致。
4. 本研究所採地下水之單位NPDOC之A254，螢光強度及THMFP值均較地面水為高，顯示地下水中所含有機物之腐植化程度較表面水為高。
5. 鳳山淨水場原水之單位NPDOC之螢光強度較潭頂淨水場之原水高，可能之原因為前者來自優養現象甚為嚴重之鳳山水庫，藻類數量甚多，而甚多藻類之代謝產物有螢光反應。
6. 由於地下水有機物濃度與井深有密切關係，而螢光強度又可預測有機物之濃度，因此在尋找新地下水水源時，可量測其螢光強度，以預測有機物濃度及三鹵甲烷生成潛能，再決定是否適於作為自來水源，同時可於鑿井時，幫助決定井篩管設置之位置。
7. 由於水樣之螢光特性可能因地域而變，若欲精確利用螢光作為地下水有機物之替代參數，必須就螢光強度與NPDOC(或THMFP)等參數間之線性關係作進一步之研究，定出其迴歸參數。

五 致 謝

本研究承行政院環保局保護署之經費支援(專題研究計劃編號 EPA-77-005-27-127)，始能完成，敬致謝忱。又研究期間，水樣之採集承蒙臺灣省自來水公司相關人員之鼎力協助，亦在此一併致謝。

六 參考文獻

- (1) Chen, K. P., and Wu, H. Y., "Epidemiologic Studies on Blackfoot Disease; 2: A Study of Source of Drinking Water in Relation to the Disease," J. Formosan Med. Assoc., Vol.61, pp.611-618 (1962).
- (2) 呂鋒洲等 "台灣烏腳病患區井水螢光物質之研究: 井水中的螢光強度、砷濃度、pH值及總溶解性固體物與烏腳病流行度間的相互關係," 烏腳病之研究報告, 第33輯, 台灣省烏腳病防治小組刊印, 民國78年2月15日。
- (3) 呂鋒洲 "嘉南烏腳病患區井水螢光物質之研究之回顧與展望 — 地區性疾病病因研究之方針," 烏腳病之研究報告, 第34輯, 台灣省烏腳病防治小組刊印, pp.20-51, 民國78年2月15日。
- (4) 呂鋒洲、山村行夫、山內搏, "台灣烏腳病患區一口井水中螢光物質之研究: 腐植質," 烏腳病之研究報告, 第29輯, 台灣省烏腳病防治小組刊印, pp.31-48, 民國78年2月15日。
- (5) Rook, J. J., "Haloforms in Drinking Water," J. AWWA, Vol.68, NO.3, pp.168 (1976).
- (6) Edzwald, J. K., Becker, W. C., and Wattier, K. L., "Surogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors," J. AWWA, Vol.77, No.4, pp.122-132 (1985).
- (7) Smart, P. L., "The Relation of Fluorescence to Dissolved Organic Carbon in Surface Waters," Water Research, Vol.10, pp.805-811 (1976).
- (8) Sylvia, A. E., "Detection and Measurement of Microorganics in Drinking Water," J. New England Water Works Assoc., Vol.87, No.2, pp.183-199 (1973).
- (9) Bruchet, A., et al., "Use of Gel Permeation Chromatography to Study Water Treatment Process," in Organic Pollutants in Water Sampling, Analysis and Toxicity Testing, J. H. Suffet and M. Malaiyand eds., American Chemical Society, pp.381-399 (1987).
- (10) APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15 ed., pp.S92-S101 (1981).
- (11) 葉宣顯等, 螢光分析用於自來水原水有機物偵測可行性之研究, 行政院環境保護署專題研究報告(計畫編號EPA-77-005-27-127), 民國七十九年八月。
- (12) Vo-Dink, T., "Luminescence Spectrometry," in Analytical Measurements and Instrumentation for Process and Pollution Control, P. N. Cheremisinoff and H. J. Perlis, eds., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp.47-80 (1981).
- (13) Brun, G. L., "Automatic Fluorometric Determination of Humic Substances in Natural Water," Analytical Letters, Vol.10, No.14, pp.1209-1219 (1977).
- (14) Miller, R. E., et al., "Organic Carbon and THM Formation Potential in Kansas Ground Waters," J.AWWA, Vol.82, No.1, pp.49-62 (1990).
- (15) Thrumann, E. M., Organic Geochemistry of Nature Waters, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp.15-17 (1985).
- (16) Dawson, H. J., et al., "The Molecular Weight and Origin of Yellow Organic Acids," Soil Science, Vol.132, pp.191-199 (1981).

- (17) Tombo, N., "New Water Quality Indices of Organics for the Evaluation of Treatment Process and Self-Purification," Paper presented at the 5th Asia Pacific Regional Water Supply Conference, Seoul, Korea (1986).
- (18) De Haan, H. and De Boer, T., "Applicability of Light Absorbance and Fluorescence Measurement and Molecular Size of Dissolved Organic Carbon in Humic Lake Tjeukemeer," Water Research, Vol.21, No.6, pp.731-734 (1987).
- (19) Visser, S. A., "Fluorescence Phenomena of Humic Matter of Aquatic Organic and Microbial Cultures," in Aquatic and Terrestrial Humic Materials, E. T. Christman, ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp.183-202 (1983).
- (20) Arguello, M. D., et al., "Trihalomethanes in Water: A Report on the Occurrence, Seasonal Variation in Concentrations, and Precursors of Trihalomethanes," J.AWWA, Vol. 71, No.9, pp.504-508 (1979).
- (21) Larson, R.A. and Rockwell, A.L. "Fluorescence Spectra of Water-Soluble Humic Materials and Some Potential Precursors," Arch. Hydrobiol., Vol.89, No.4, pp.416-425 (1980).
- (22) Amy, G. L., Chadik, D. A., and Chowdhury, Z. K., "Developing Models for Predicting Trihalomethane Formation Potential and Kinetics," J. AWWA, Vol.79, No.7, pp.89-97 (1987).
- (23) Singer, P. C., "Correlations Between Trihalomethanes and Total Organic Halides Formed During Water Treatment," J.AWWA, Vol.81, No.8, pp.61-65 (1989).
- (24) 江弘斌, "東港溪暨鳳山水庫水質污染現況調查," 自來水, 第三十期, pp.73-98, 民國78年5月。
- (25) Montgomery Consulting Engineers Inc., Water Treatment Principles and Design, Wiley-Interscience, New York, pp.374-391 (1985).