

# 有機物在淨水程序中變動之研究

The Fate of Organics during Water  
Purification Processes

黃文鑑\*

陳鏡湧\*\*

葉宣顯†

## 一、前言

近幾年，國內部份自來水水源遭受污染之程度日漸嚴重，尤其以南部地區為甚。受污染之原水，已使得淨水操作倍感困難，添加化學藥量隨之遽增，使飲用水品質日益低落。目前國內淨水場用以對付水質惡劣原水之方法，大多採用預氯法，也就是在淨水程序之始，即利用氯來氧化水中之氨氮、有機物及鐵錳等雜質，以減輕後續處理程序之負荷，然而在實施預氯處理時，氯亦可與水中之有機物，包括來自大自然者：如腐植質，及來自事業廢水、家庭污水者，相互作用，而生成三鹵甲烷類之致癌性鹵化有機物(Halogenated Organic Compound)<sup>(1)</sup>。

位於高雄縣境內之鳳山淨水場為南部地區規模最大之淨水場，平均每日出水量約450,000 CMD，目前因其水源東港溪沿岸排入大量之畜牧、工業廢污及社區污水至溪中，水體遭受污染之程度日益嚴重， $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、COD及BOD<sub>5</sub>值逐年上升<sup>(2)(3)</sup>。此情況已使得鳳山淨水場之操作日感困難，同時亦使得部份人士對飲水安全產生疑慮。

本研究目的即以原水來自東港溪之鳳山淨水場為目標，取其各處理單元之出流水，除分析pH值、濁度、氨氮等一般水質參數外，亦分析非氣提性溶解有機碳(NPDOC)、A254、螢光強度、三鹵甲烷(THM)及三鹵甲烷生成潛能(THMFP)等有機參數，同時參考Thurman<sup>(4)</sup>、Leenheer<sup>(5)</sup>等學者之研究方法，利用XAD及陰、陽離子交換樹脂將水中有機物依其親、厭水性及酸、鹼性等性質，分成黃酸(Fulvic acid)、腐植酸(Humic acid)、親水性酸(Hydrophilic acid)及中性親水性物質(Hydrophilic neutral)等四大類。此四類有機物各有其不同組成和物化性質，一般而言，黃酸與腐植酸是天然水體中之主要有機物，以芳香族苯環為主體結構，分子量範圍在數百至數十萬<sup>(6)</sup>。親水性酸是帶有較強氫氧基和羧基之聚電解質酸，如糖羧酸(Uronic acid)、聚糖羧酸(Polyuronic acid)、醛糖酸(Aldonic)等，中性親水性有機物則屬分子量較小之碳水化合物、碳氫化合物、氨基酸及羧酸等<sup>(4)</sup>。藉由分析各類有機物在原水中之分佈比例和在淨水處理過程中之變動情形，可進一步瞭解水源受有機污染程度，及有機物在淨水程序間之變動情形。

\* 國立成功大學環境工程研究所博士研究生  
\*\* 國立成功大學環境工程研究所碩士研究生  
† 國立成功大學環境工程研究所教授

## 二、實驗方法與設備

### 2-1 採樣

本研究之採樣地點，除原水受嚴重污染之鳳山淨水場外，另亦採取未受污染之台南縣烏山頭淨水場之水樣，以爲比對。採集之水樣種類有原水，加氯池、混凝沉澱池、過濾池出流水及清水。採樣方式與所用之容器，爲配合各分析項目所需之水樣性質與體積，共利用三種不同材質及體積之採樣瓶。各分析項目所需水樣之採樣步驟如下：

(1) 基本水質與有機物各項參數之分析水樣：採樣所用之容器爲1公升棕色細口玻璃瓶，水樣採集後，再以攜帶之實驗室純水，採集採樣空白(Sampling Blank)，一併運回實驗室。

(2) 三鹵甲烷(THM)與三鹵甲烷生成潛能(THMFP)分析水樣：先將40 ml之玻璃採樣瓶(Supelcol, 美國)浸泡在鉻酸洗液中，以徹底洗淨殘留於瓶內之污染物，再置於550°C之高溫爐中，烘燒1小時。採樣前，先秤取25 mg之Ascorbic Acid (Merck, 西德)置於採樣瓶內(作爲去氯之還原劑)，並保存於乾燥器中。採樣時，先將採樣瓶盛取約八分滿之水樣，並加入4滴濃度6 N之HCl溶液(Merck, 西德)，隨後再裝滿水樣，並立即蓋上PTFE墊片及瓶蓋，務必使瓶內不留任何氣泡，採集之水樣在24小時內分析完畢，以上爲分析THM之採樣方式。至於THMFP試驗所需之採樣步驟和THM相似，所不同的是THMFP試驗所用之水樣不需加入Ascorbic Acid 抑制劑與6 N之濃鹽酸。

(3) 有機物濃縮分離所用之水樣：採樣所用之容器爲20公升高密度PE蒸餾水桶(NIKKO, 日本)，採樣前先後利用1N HCl及純水，將採樣瓶洗淨。水樣採集後以黑色塑膠布將採樣桶密封，以防止水樣運送途中，水中有機物受光照射產生光化反應(Photo-reaction)，水樣運至實驗室後，貯放於4°C之冰櫃中保存。

### 2-2 各項有機物替代參數(Organic surrogate)之分析

本小節主要敘述代表水中溶解性有機物量之各項替代參數之測定法。採集之水樣，先經0.45  $\mu$ m孔徑之濾紙(材質 Cellulose Nitrate, Micro Filtration System, 美國)過濾以除去懸浮固體物。另外，UV 吸光度與相對螢光強度之分析樣品，需先以磷酸緩衝液調整pH值爲7.0。

#### 2-2-1 A254 吸光值分析

將分光光度計(Model U-1100, Hitachi, 日本)在254nm波長下，以無有機物純水(Organic-free water)做儀器之歸零校正，隨後取適量之水樣置入1公分光徑之石英樣品槽內，讀取吸光值，即爲A254值。

#### 2-2-2 相對螢光強度(Relative Fluorescence Intensity)

首先利用螢光光度計(Spectrofluorophotometer Model RF-540, Shimadzu, 日本)對水樣進行光譜掃描，以得激發及發散光譜。然後在所選定之最佳激發波長及發散波長下，將0.3

mg/L之硫酸奎寧(Quinine Sulfate, Sigma, 美國)溶液置入一公分光徑之石英螢光樣品槽內, 將其螢光強度定為10單位, 隨後所有水樣均以此為基準, 所得螢光強度值即稱為相對螢光強度。

### 2-2-3 非氣提性有機碳(Non-Purgeable Organic Carbon, NPDOC)濃度分析

本實驗NPDOC分析所採用之方法有兩種, 一是低溫之UV/Persulfate氧化法, 另一種是高溫燃燒氧化(Combustion Infrared)法。UV/Persulfate 氧化法之分析步驟是先配置已知濃度之標準樣品, 做為分析水樣之率定濃度, 隨後再取經 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾之水樣注入有機碳分析儀(Organic Analyzer Model 2001, Astro, 美國)。注入之水樣, 儀器將自動加入定量之 $0.1\text{M}$ 濃度之磷酸(Phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Merck, 西德)將其酸化至 $\text{pH} \leq 2$ , 使溶液中之無機碳轉變成 $\text{CO}_2$ , 再以高純度氧氣(純度99.99%)氣提(Stripping)出來, 殘餘之有機物繼續加入適量之過硫酸鈉(Sodium peroxodisulfate,  $\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ , Merck, 西德), 並於裝置紫外光燈管之氣提反應槽(Gas-Purged Reactor)內, 將有機物在低溫條件下( $90^\circ\text{C}$ )氧化成 $\text{CO}_2$ , 繼之, 以非分散性紅外光偵測器(NDIR)偵測之。高溫燃燒氧化法用率定之標準溶液與上述方法相同, 水樣分析前先以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾水樣, 並用磷酸調整 $\text{pH}$ 值至2以下, 使水中之無機碳酸化成 $\text{CO}_2$ , 再以氮氣曝氣5分鐘將溶解態之 $\text{CO}_2$ 氣提出。繼之, 將此水樣以微量注射器注入總有機碳分析儀(TOC Analyzer Beckman Model 915-B, 美國)之TC管柱中, 在 $950^\circ\text{C}$ 高溫下分析其TC濃度, 即為NPDOC濃度。

### 2-2-4 三鹵甲烷(THMs)及三鹵甲烷生成潛能(THMFP)分析

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17版<sup>(7)</sup>所列之Purge and Trap Packed-Column Gas Chromatograph Method I, 分析之方法及設備如下: 三鹵甲烷之偵測方法, 是以氣體層析儀(Varian Model 3400 Gas Chromatograph, Varian, 美國)配合Purge & Trap(Tekmar Model LCS-2000, Tekmar, 美國)使用, 並以Hall Electrolytic Conductivity Detector, HECD(Tracor Hall Detector, Model 1000, Tracor, 美國)作為檢測器。Purge & Trap的操作條件是以高純度氮氣(99.99%)作為氣提氣體, 流量控制在 $40\text{mL}/\text{min}$ , 壓力控制在 $20\text{psi}$ , 氣提(Purge)時間為11分鐘、乾燥吹提4分鐘, 然後在 $180^\circ\text{C}$ 溫度下將捕捉(Trap)於Tenax吸附劑內之THMs脫附(Desorbed)進入GC內偵測, 脫附時間控制在4分鐘, 脫附後之Tenax 吸附劑於 $210^\circ\text{C}$ 溫度下維持12分鐘, 將殘留物趕出。THMs脫附後進入填充有1% SP-1000(覆於Carbopak B, 60/80 Mesh載體上)之不銹鋼管柱( $2.4\text{m} \times 3\text{mm ID}$ ), 將各物種(指 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CHBrCl}_2$ 、 $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CHBr}_3$ )分離之, 填充管內控制攜帶氣體(Carrier Gas)流速在 $40\text{mL}/\text{min}$ , GC的溫度程式設定為: 初溫 $50^\circ\text{C}$ , 維持3分鐘, 然後以每分鐘上升 $5^\circ\text{C}$ 之加溫速度, 使最終溫度升至 $180^\circ\text{C}$ 並維持10分鐘後結束。分離之各物種最後以HECD檢測。

三鹵甲烷生成潛能之分析方法是將 $40\text{mL}$ 之玻璃瓶裝水樣3瓶分別注入適量之次氯酸鈉(Sodium Hypochlorite,  $\text{NaOCl}$ , 石津製藥, 日本)溶液, 隨後置於 $25^\circ\text{C}$ 之恆溫箱中七天(此加氯量以使水樣在反應七天後仍有1至5 ppm之餘氯存在為原則)。七天後取此水樣, 一瓶立刻測餘氯濃度(餘氯之分析方法乃依照美國水及廢水標準檢驗方法第17版之DPD滴定分析法), 以了解是否仍有適當濃度之餘氯存在。另外兩瓶立即以微量注射器注入 $250 \mu\text{L}$   $0.25\text{N}$ 之硫代硫酸鈉溶液

以去除餘氯，隨後分析此水樣之三鹵甲烷濃度，此為最終三鹵甲烷濃度(Terminal THM)。而採樣瞬間立刻去除餘氯，然後測其THMs濃度，此為瞬時三鹵甲烷(Instantaneous THM)濃度。最終三鹵甲烷濃度減去瞬時三鹵甲烷濃度即得三鹵甲烷生成潛能(THMFP)。

### 2-3 水體中各類有機物之分離濃縮程序

本研究分離水體有機物之基本原理，是根據Thurman<sup>(4)</sup>與Leenheer<sup>(5)</sup>所研究之方法，針對各類有機化合物在水中所表現之物化特性及對各種樹脂之吸附、交換能力，初步把水中之複雜有機物質分離為四類，分別為腐植酸(Humic acid)、黃酸(Fulvic acid)、親水性有機酸(Hydrophilic acid)與中性親水性有機物(Hydrophilic neutral)。所選用之樹脂有XAD-8吸附樹脂(Amberlite XAD Resin, Sigma, 美國)、AG-MP 50強鹼性陽離子交換樹脂(Bio-Rad Resin, Dowex, 美國)與IRA-93弱酸性陰離子交換樹脂(Amberlite Resin, Sigma, 美國)等。各類樹脂在使用之前，均需利用有機溶劑加以清洗，其詳細步驟見參考文獻<sup>(6)</sup>。水樣之前處理，是將30公升之水樣先利用0.45  $\mu$ m之薄膜濾紙(材質為Cellulose Nitrate, Micro Filtration System, 美國)過濾，以去除懸浮固體物，並將過濾液以1N HCl調整pH值至2。然後將酸化後之水樣利用定量馬達(Peristaltic Pump, Cole-Parmer, 美國)以10 mL/min之流量流經分別裝填XAD-8樹脂、AG-MP 50陽離子交換樹脂及IRA-93陰離子交換樹脂之三根串聯層析管，流出液中所含之有機物，屬中性親水型有機物。至於吸附於XAD-8樹脂之腐植質及IRA-93陰離子交換樹脂之親水性有機酸之分離步驟則敘述如下：

(1) 腐植酸及黃酸之分離程序：首先將XAD-8層析管內樹脂移至燒杯中，並加入250 mL之0.1N NaOH溶液，使吸附在XAD-8樹脂內之有機物脫附分離之，最後收集上層液，即可獲得濃縮120倍(30公升水樣濃縮至250 mL)之黃棕色腐植質溶液。隨後將此腐植質溶液利用0.1N HCl調整pH值至1，再以0.45  $\mu$ m薄膜濾紙(材質Cellulose Nitrate, Micro Filtration System, 美國)過濾，殘留在濾紙上之固體物即為腐植酸，過濾液為黃酸溶液。將含有腐植酸固體物之濾紙，浸泡於250mL 0.1N之NaOH溶液中，使固體腐植酸自濾紙上溶解分離。

(2) 親水性酸分離程序：以250 mL之3N NH<sub>4</sub>OH(流量控制在5 mL/min)打入IRA-93陰離子樹脂之層析管內將親水性酸沖提出。此時出流之沖提液中含有親水性酸與無機性陰離子，其中無機性陰離子需自溶液中除去，以避免後續之各項參數分析受其干擾。去除的方法是：先將親水性酸溶液以1N HCl降低pH值至1，並將10 mL之水樣(相當於10%樹脂體積)以1-2 mL/min流量通入已填充有XAD-8樹脂之層析管中，隨後以0.1N HCl在相同之流量下將無機性陰離子沖提出，殘留於樹脂內之親水性酸再以20 mL(相當於20%樹脂體積)0.1N NaOH反沖提(Backflush)，即可得親水性酸溶液。重覆上述步驟，直到獲得足夠量之親水性酸溶液為止。上述水體中各類有機物之分離濃縮程序如圖 1 所示。

其次針對由分離濃縮程序所獲得之各類有機物，進行NPDOC與THMFP試驗，並求單位NPDOC之THMFP生成量。

## 2-4 實驗室批分式混凝試驗

本試驗之目的主要在比較有無預氯程序，對原水中有機物混凝去除之影響。首先取10升鳳山淨水場原水，傾注於自製之玻璃容器(30 cm ID x 20 cm)內，加入8 mL 5%之次氯酸鈉(相當於40 mg/L  $\text{Cl}_2$ )( $\text{NaOCl}$ ，石津，日本)，並將其置放於瓶杯試驗機(Model 7790-500, Phipps & Birds, USA)之漿板下(8 cm x 2.5 cm)，再加40 mg/L之硫酸鋁( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，Merck，西德)，經快混(100 rpm)1分鐘，慢混(30 rpm)20分鐘，再經30分鐘靜置後，將水樣取出，以0.45  $\mu\text{m}$ 之濾紙(Membrance Filter Cellulose Nitrate, Micro Filtration System, 美國)過濾。重覆上述步驟三次，共獲得30升處理後之水樣。至於未經預氯之混凝沉澱處理水水樣之取得，與上述步驟相同，僅省略加次氯酸鈉溶液之步驟，最後將原水與上述程序處理後之水樣經0.45  $\mu\text{m}$ 濾紙過濾，分別以2-3節所述之方法，進行有機物之分離。

## 三、結果與討論

### 3-1 基本水質調查

鳳山淨水場原水主要來自東港溪溪水和部份高屏溪伏流水，其中東港溪水源目前已處於嚴重污染狀態。根據本研究的水質分析結果顯示(參見表一)，鳳山淨水場進流原水之濁度、氨氮與有機氮濃度偏高，特別是氨氮和有機氮含量於冬季枯水時期已分別達3.0 mg/L及1.0 mg/L以上，水質遠低於行政院衛生署於民國七十四年所公佈之『水體分類及水質標準』<sup>(8)</sup>之丙類河川(適用於三級公共給水)。鳳山淨水場為因應此水質惡劣原水，採折點加氯方式處理，加氯量隨氨氮濃度增加而劇增，在枯水期甚至有超過40 mg/L之記錄，此操作現況固然能使處理清水符合現行自來水水質標準，然而高添加氯量處理方式，可能會對水質帶來負面影響；本文在後續幾節將對此問題做進一步之探討。

### 3-2 各項有機參數在淨水程序中之變動

#### 3-2-1 NPDOC值分析結果

本項實驗之NPDOC值，係利用高溫燃燒氧化(Combustion Infrared)法及低溫之UV/Persulfate氧化法偵測獲得，其中以燃燒氧化法分析者，為使分析樣品達到儀器之最低偵測值(約5ppm)，分析前先以真空濃縮器，濃縮十倍。兩種分析方法使用原理不同，致所得之偵測結果，頗有差異，通常使用UV/Persulfate氧化法所分析之NPDOC值要比高溫燃燒法低，原因可能是水樣中含某部份有機物質，無法以UV光和Persulfate氧化劑將其完全氧化成 $\text{CO}_2$ ，水體中之腐植質、木質素等大分子之天然有機物可能屬此類物質。<sup>(8)(10)</sup>有鑑於此，本研究以下各節有關NPDOC之討論，除了親水性小分子有機物使用低溫之UV/Persulfate氧化法外，其餘皆採用

高溫燃燒法之測定值。

由表二之分析結果發現鳳山淨水場原水在夏季採樣(79年9月)所測得之NPDOC濃度為2.79 mg/L, 冬季(79年12月)為3.45 mg/L, 顯示冬季原水中之有機物含量略比夏季高, 可能之原因是: 夏季鳳山水庫有三分之二水量取自東港溪, 此時河水流量約為冬季枯水期之三至五倍<sup>(11)</sup>, 三分之一取自高屏溪溪底伏流水, 有機污染物受高流量河水及伏流水之稀釋作用, 致使原水中所測得之NPDOC值較低。再者, 針對未受污染之烏山頭原水所偵測之NPDOC值僅1.23mg/L, 較鳳山低了許多, 此情形是否表示鳳山淨水場原水已遭受較嚴重之有機污染, 本文於3-3節將有進一步的探討。另一方面, 由鳳山、烏山頭兩處淨水場各淨水單元對有機物之去除率(參見表三)看來, 一般傳統之預氯、混凝沉澱及過濾等處理設備對有機物之去除效率不高, 且大部份之去除機制僅發生在混凝過程, 鳳山淨水場亦因明礬加量(35 mg/L)較烏山頭(8 mg/L)高, 且混凝時之pH值較低, 有較佳之膠羽生成<sup>(12)</sup>, 也得以對溶解性有機物有較佳之去除效果。

### 3-2-2 A254值與相對螢光強度在淨水程序之變動

各水樣之A254值及相對螢光強度分析結果整理如圖 2所示, 圖中顯示水樣之A254值及螢光強度以原水最高, 經加氯處理後即明顯大幅降低, 後續之混凝沉澱及過濾等處理單元則變化不大, 可能原因是: 水體中有機化合物能夠產生螢光和吸收紫外光/可見光之位置, 主要發生在芳香核結構和不飽合官能基上, 特別是含有單鍵與雙鍵交錯之共軛(Conjugated)分子結構者, 當具強氧化力之氯和有機物進行氧化、取代作用時, 將破壞芳香核結構體及不飽合官能基, 而衍生其他化合物種, 如生成氯化有機物, 如此造成螢光強度和吸光值降低<sup>(13)</sup>。此外, 由烏山頭淨水場原水及各處理單元出流水之A254值和相對螢光強度之變化趨勢可看出, 加氯量越低A254值和相對螢光強度之衰減亦越少。

### 3-2-3 三鹵甲烷(THM)與三鹵甲烷生成潛能(THMFP)之變動

圖 3 是各處理單元出流水之THM、THMFP分析結果, 大體上三鹵甲烷之生成是發生在加氯處理後, 且隨著處理程序之進行而漸增, 而三鹵甲烷生成潛能則呈遞減之相反趨勢, 此現象與文獻上對THM和THMFP在傳統淨水程序中變動之推測相似<sup>(14)</sup>。控制THM生成之主要因子, 有前驅物含量, 加氯量、反應時間、溫度及pH值等<sup>(15)</sup>, 其中可能在淨水場操作過程影響THM生成之主因, 根據本研究結果認為有前驅物種含量、加氯量及反應時間等三項, 至於溫度及pH值因為在處理過程中變動極小, 可忽略之。首先就前驅物的影響程度而言, 由各水樣THMFP值隨淨水流程之延續而遞減的情形來看, 顯示原水中之前驅物質或被去除或已反應生成THM, 另一方面, 由圖 3 亦可見THMFP之減少主要發生於混凝沉澱程序, 鳳山淨水場因有較佳之混凝條件, 對THM前驅物之去除效果也較烏山頭為好。加氯量亦是影響THM生成量的重要因子, 烏山頭淨水場因預氯量少(約0.8 mg/L), 於淨水過程產生之THM濃度亦明顯偏低。再者就反應時間的探討, 根據THM在淨水程序中遞增之趨勢, 顯示在淨水流程中, 三鹵甲烷前驅物仍繼續和水中餘氯反應生成THM, 且由增加之趨勢看來, 一般傳統淨水處理對已生成之THM去除能力偏低。由以上的討論, 不難瞭解, 欲減少清水中之THM, 根本的解決方法, 需從減少加氯量或使用替代之氧化劑及將生成THM之有機前質在加氯前先行去除等方面著手。

### 3-3 水中有機物之分類及其在淨水程序中之變動

#### 3-3-1 各類有機物在淨水程序中之消長

本階段之研究主要是針對污染現況較嚴重之鳳山淨水場原水和場內各淨水單元出流水之有機物，進行濃縮分離實驗，同時為比較不同水廠原水有機物種在淨水過程中之異動情形，亦針對烏山頭淨水場進行同樣之實驗，藉此瞭解水源中各有機物種在分佈比例上的變動關係。各別之分析結果整理如表四、表五所示。

表四是鳳山淨水場原水及各淨水單元出流水之有機物分析結果，原水中各類有機物之含量以小分子的Hydrophilic neutral所佔比例最高，約50%，Fulvic acid次之，約6%，而Humic acid及Hydrophilic acid則分別僅約2及3%，此結果與烏山頭淨水場原水(表五)及文獻上所記載未受污染之自然水體有機組成(Humic acid 10%，Fulvic acid 40%，Hydrophilic acid 30%及Hydrophilic neutral 20%)<sup>(4)</sup>相比，顯然鳳山原水之Hydrophilic neutral含量高出甚多，此些小分子中性親水性有機物可能來自人為污染物，如養豬、家庭污水等。再者就淨水程序對各類有機物去除效率方面之探討，各類有機物在淨水過程之分佈比例與去除率各有不同的改變幅度。屬於大分子的Humic acid去除率最高，顯示其在淨水過程有大部份(75%以上)可被去除，Fulvic acid次之，約有50%之去除率，此與文獻上所報導Fulvic acid之混凝去除率小於Humic acid者相合<sup>(15)</sup>，至於親水性之Hydrophilic acid及Hydrophilic neutral之去除率偏低，約在15%左右(參見表六)，原因是此類有機物具高水溶性，不利於混凝沉澱去除<sup>(17)</sup>。綜合上述結果可初步推論，大分子或疏水性有機物，如腐植質，在淨水處理過程有良好之去除率，但此類物質在受嚴重污染的鳳山淨水場原水中，僅佔一小部份，就整體有機物之去除來看，所佔份量有限。佔原水中有機成份主要部份之小分子親水性有機物—Hydrophilic neutral，因在各處理單元之去除率偏低，有些單元，如預氯，甚至有增加之情形，故此類有機物在各單元出流水所佔比例持續升高，清水中所含有機物幾乎以此類為主，可見傳統之淨水處理程序對親水性小分子有機物無法發揮去除功能。

再就分離過程中有機物之回收率探討，由表四可看出各水樣之回收率以原水最低(約67%)，其他水樣則隨淨水程序之進行而漸增，至清水已達95%以上。根據本實驗方法所分離出之有機物種，若以極性區分，並就吸附在XAD-8管柱內的有機物而言，大體上是屬於非極性之Hydrophobic類有機物，以鹼液(NaOH)自XAD-8沖提出之Humic acid、Fulvic acid可歸類於Hydrophobic acid，另外屬於Hydrophobic base與Hydrophobic neutral之有機物可能仍殘留在XAD管柱內，致使原水之回收率偏低，此類不易自樹脂脫附出來之有機物在經預氯、混凝沉澱或過濾等處理單元之後，漸次被去除，致可脫附有機物所佔比例持續升高，亦因此造成整體有機物的回收率持續上升。另一方面，根據文獻記載<sup>(18)</sup>，預氯處理可能造成Hydrophobic類有機物的物化性質改變(如分子結構、極性強弱、鍵結官能基等)，使此類有機物衍變成其他極性較強之Hydrophilic物種，間接提高後續處理水樣之有機物回收率。

#### 3-3-2 各類有機物種之三鹵甲烷生成潛能(THMFP)

三鹵甲烷(THM)一般被認為是氯與水中有機前質，特別是高分子且具苯環主體結構的腐

植質反應產生。本研究以鳳山淨水場原水和各淨水單元出流水所萃取分離之四類有機物，進行三鹵甲烷生成潛能試驗，實驗結果(參見表七)顯示，原水中能夠產生THM的有機前質，主要是Humic acid、Fulvic acid及Hydrophilic neutral等三類，屬於聚醣醣類的Hydrophilic acid則未含THM前質。另一方面，由各樣品之THMFP/NPDOC值，吾人發現單位有機碳之生成潛能，以大分子組成的Humic acid最高，Fulvic acid次之，此與文獻記載相符<sup>(16)</sup>，而屬於小分子的Hydrophilic neutral雖不如前兩者，但由於此類有機物在原水中含量豐富，就THMFP生成總量而言，僅略低於大分子有機物。關於各類有機物之THMFP在淨水程序變動之趨向，屬於大分子結構之Humic acid與Fulvic acid隨同淨水程序之進行而遞減，小分子之Hydrophilic neutral則反倒有漸增之傾向，此現象使吾人瞭解預氯處理除了引發THM生成問題，亦可能促使有機前質活化，衍生出更強之基質。另外針對三類有機物分析之THMFP總值與未經分離處理樣品(簡稱原始樣品)之偵測值(參見圖4)比較，並假設以原始樣品的THMFP為基準，計算前者之回收率，發現原水僅有44%，經後續淨水單元處理之後即逐漸升高，至清水可達104%。此現象與第3-4-1節探討有關各類有機物NPDOC值之回收率變化，有相同之趨勢，因此可能的解釋為分離過程中殘留在樹脂內，未被沖提出之Hydrophobic base、neutral等有機物亦是生成THM的前驅物質，隨著處理程序之進行，此些物質或被去除，或轉變成親水性較大之物質，故回收率變大。

### 3-4 比較有、無預氯對混凝沉澱程序內有機物變動之影響

為進一步探討淨水過程中，預氯處理對水體各類有機物可能造成的影響，吾人嘗試於實驗室模擬實場的操作條件，將採集之原水施行預氯、混凝試驗，並與原水直接混凝之結果比較(參見表八)。發現原水經由直接混凝處理，NPDOC值減少24.5%，其中屬親水性之小分子有機物由1.63mg/L降至1.43 mg/L，約去除12%，而以預氯、混凝處理過之清水，NPDOC值減少19.4%，較直接混凝處理略低，而小分子之Hydrophilic neutral含量卻增加了0.32 mg/L；亦即升高19.6%。Humic acid、Fulvic acid等大分子結構有機物以直接混凝處理，可去分別除44.4%及23.1%，而先經預氯再混凝，則分別有66.7%及50%的減少量。兩者試驗結果之差異，吾人認為：並非代表預氯對大分子有機物有較佳之去除功效，有可能是氯將腐植質類的大分子物質氧化，衍生成其他小分子物種，其中包括三鹵甲烷類的氯化有機物。以上之實驗結果，同時顯示原水中屬低分子量之Hydrophilic neutral，有少部份可直接利用混凝沉澱去除，但若在混凝前採用預氯處理，可能使腐植質類之大分子有機物氧化裂解成小分子之Hydrophilic neutral，此兩種現象的互動關係，即可能是小分子有機物在淨水過程消長之主因。另一方面，比較原水和兩組試程處理水中有機物之回收率，顯示後兩者皆比原水高，尤其是有預氯處理者(參見圖5)，此現象與前述對鳳山淨水場實廠水樣所獲得之結果相符。

## 四、結論與建議

經由本研究所得結果，可歸納出下列數點結論與建議：

- 1、將水中之溶解性有機物分成腐植酸、黃酸、親水性酸及中性親水性物質等四類。鳳山淨水場原水之溶解性有機物，以小分子之中性親水性物質所佔比例最高，其餘三類屬大分子之有機物所佔比例偏低，與烏山頭淨水場原水之分析結果及文獻上表面水平均值比較，可見鳳山原水含相當量之人為污染物。
- 2、追蹤此四類有機物在鳳山淨水場處理流程中之變動情形，發現腐植酸可去除80%以上，黃酸約50%，親水性酸及小分子之中性親水性有機物之去除率偏低，約15%。
- 3、腐植酸及黃酸類之THMF均隨處理流程而有減少，親水性酸之THMF均低於檢測極限，但中性親水性有機物之THMF隨處理流程而明顯增加。
- 4、中性親水性有機物之增加，主要發生在預氯之步驟。本研究曾以鳳山原水進行實驗室內批分式試驗，比較有、無預氯處理對混凝、沉澱程序內有機物變動之影響，發現若無預氯氧化作用，則未見小分子中性親水性有機物隨處理流程增加之現象。
- 5、由原水加氯前後，水中TBM、THMF及NPDOC等參數值之變化及A254值、相對螢光強度之降低，可察覺氯已與水中有機物起反應，是否以某種氯化有機物之型態存在於水中(應屬於中性親水性物質)，值得進一步加以追蹤。
- 6、水中所含中性親水性物質可能因預氯氧化作用而升高，亦可能經由混凝、沉澱、過濾程序而去除。如何由操作參數之控制，如預氯量、預氯實施地點、pH值、混凝劑種類及加藥量之選擇，以減少此類小分子有機物量，值得作進一步之研究。

## 五、致謝

本研究承蒙行政院環境保護署之經費支援，(計劃編號EPA-80-E3J1-09-05)，始能完成，敬致謝忱。研究期間，水樣之採集承台灣省自來水股份有限公司所屬鳳山、烏山頭淨水場人員鼎力協助，亦一併在此致上最大謝意。

## 六、參考文獻

1. Rook, J.J. "Haloforms in Drinking Water," J.AWWA, Vol.68, No.3, pp.168-172 (1976).
2. 江弘斌, "東港溪暨鳳山水庫水質污染現況調查," 自來水季刊, 第三十期, 第73至98頁, 中華民國自來水協會, 民國78年5月。
3. "台灣省自來水公司76-77年水質檢驗統計," 自來水公司水質研究中心, 民國78年8月。
4. Thurman, E.M., Organic Geochemistry of Nature Water, Martinus Nijhoff/Dr.w. Junk Publishers, Dordrecht, the Netherlands, pp.15-17 (1985).
5. Leenheer, J.A., "Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters," Environmental Science & Technology, Vol.15, No.5, pp.578-587 (1981).
6. Sonnenberg, L.B., Johnson, J.D., and Christman, R.F., "Chemical Degradation of Humic Substances for Structural Characterization," Aquatic Humic Substance, I.H. Suffet and P. MacCarthy, eds., American Chemical Society, pp. 1-23 (1988).
7. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th ed., pp.6.69-6.86 (1989).
8. 葉宣顯等, 台灣南部地區受嚴重污染自來水水源有機物偵測與現有處理效率之研究, 行政院環保署委託研究報告, 民國80年6月。
9. 「水體分類及水質標準」行政院衛生署衛環字第 547327 號令公布, 民國七十四年九月二十五日。
10. Sakamoto t., and Miyasaka T., "Study Confirming The Accuracy of a Method for Measuring TOC by Wet Oxidation." Ultrapure Water (1987).
11. 溫清光等, 東港溪流域水污染防治綜合規劃總報告, 國立成功大學環境工程研究所研究報告第85號, 民國78年8月。
12. 葉宣顯等, 原水水質及淨水場操作狀況對飲用水中含鉛量影響之研究, 行政院環保署委託研究報告, 民國79年8月。
13. Skoog, D.A., and West, D.M., Principles of Instrumental Analysis, 2nd ed., Saunders Colledge, Philadelphia, PA., pp.279-294 (1980).
14. Stevens, A.A., and Symons, J.M., "Measurement of Trihalomethane and Precursor Concentration Changes," J.AWWA, Vol.69, No.10, pp.546-554 (1977).
15. Trussell, R.R., and Umphres, M.D., "The Formation of Trihalomethanes," J.AWWA, Vol.70, No.11, pp.604-612 (1978).
16. Babcock, D.B., and Singer, P.C., "Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acid," J.AWWA, Vol.69, No.3, pp.149-142 (1979).
17. Randtke, S.J., "Organic Contaminant Removal by Congulation and Related Process Combinations," J.AWWA, Vol.80, No.3, pp.40-56 (1988)
18. AWWA Research Foundation, The Search for a Surrogate, American Water Works Association, pp.46-50 (1988).

表一、基本水質分析值

水質參數	單位	原水	預氯	混凝沉澱	過濾	清水
鳳山淨水場						
水溫	°C	22.3	22.3	22.1	21.8	21.9
pH 值		7.3	7.2	6.9	6.9	7.0
濁度	NTU	14.3	12.6	1.0	0.43	0.38
鹼度	mg/L	109	94	97	103	101
TDS	mg/L	478	432	379	401	421
氨氮	mg/L	3.15	0.26	0.26	0.11	0.19
有機氮	mg/L	1.30	0.59	0.12	0.07	0.08
自由餘氯	mg/L	ND	1.80	1.41	2.52	0.40
結合餘氯	mg/L	ND	5.68	0.50	0.33	0.20

表二、原水和各淨水單元出流水之NPDOC值(mg/L)

分析水樣	原水	預氯	混凝沉澱	過濾	清水
淨水場名稱					
鳳山淨水場(79.9.4)	2.79	2.42	2.06	1.66	1.74
鳳山淨水場(79.12.28)	3.45	3.07	2.24	2.02	1.86
烏山頭淨水場(80.2.6)	1.23	1.27	1.06	1.16	1.07

表三、各淨水單元之NPDOC累積去除率(%)

淨水單元	預氯	混凝沉澱	過濾	清水
淨水場名稱				
鳳山淨水場(79.9.4)	13.3	26.2	40.5	37.6
鳳山淨水場(79.12.28)	11.0	35.1	41.4	46.1
烏山頭淨水場(80.2.6)	-3.3	13.8	5.7	13.0

表四、鳳山淨水場之各類有機物NPDOC值及所佔比例

水 樣	有機物種類	NPDOC值(mg/L)	所佔百分率(%)
原 水 NPDOC=3.45mg/L	Humic Acid	0.08	2.3
	Fulvic Acid	0.21	6.1
	Hydrophilic Acid	0.11	3.2
	Hydrophilic Neutral	1.90	55.0
	Total	2.16	66.6
加氯池出流水 NPDOC=3.07mg/L	Humic Acid	0.05	1.6
	Fulvic Acid	0.20	6.5
	Hydrophilic Acid	0.12	3.9
	Hydrophilic Neutral	1.92	62.5
	Total	2.29	74.5
混凝沉澱池出 流水 NPDOC=2.24mg/L	Humic Acid	0.02	0.9
	Fulvic Acid	0.11	4.9
	Hydrophilic Acid	0.12	5.4
	Hydrophilic Neutral	1.53	68.3
	Total	1.78	79.5
過濾池出流水 NPDOC=2.02mg/L	Humic Acid	0.02	1.0
	Fulvic Acid	0.09	4.5
	Hydrophilic Acid	0.14	6.9
	Hydrophilic Neutral	1.59	78.7
	Total	1.84	91.1
清 水 NPDOC=1.86mg/L	Humic Acid	0.02	1.1
	Fulvic Acid	0.10	5.4
	Hydrophilic Acid	0.08	4.3
	Hydrophilic Neutral	1.62	87.1
	Total	1.82	97.8

表五、烏山頭淨水場之各類有機物NPDOC值及所佔比例

水 樣	有機物種類	NPDOC值(mg/L)	所佔百分率(%)
原 水 NPDOC=1.23mg/L	Humic Acid	0.07	5.7
	Fulvic Acid	0.33	26.8
	Hydrophilic Acid	0.17	13.8
	Hydrophilic Neutral	0.44	35.8
	Total	1.01	82.1
加氯池出流水 NPDOC=1.27mg/L	Humic Acid	0.04	3.1
	Fulvic Acid	0.23	18.1
	Hydrophilic Acid	0.21	16.5
	Hydrophilic Neutral	0.49	38.6
	Total	0.97	76.4
混凝沉澱池出 流水 NPDOC=1.06mg/L	Humic Acid	0.02	1.9
	Fulvic Acid	0.13	12.3
	Hydrophilic Acid	0.12	11.3
	Hydrophilic Neutral	0.58	54.7
	Total	0.85	80.2
過濾池出流水 NPDOC=1.16mg/L	Humic Acid	0.02	1.7
	Fulvic Acid	0.13	11.2
	Hydrophilic Acid	0.10	8.6
	Hydrophilic Neutral	0.61	52.6
	Total	0.86	74.1
清 水 NPDOC=1.07mg/L	Humic Acid	0.01	0.9
	Fulvic Acid	0.12	11.2
	Hydrophilic Acid	0.14	13.1
	Hydrophilic Neutral	0.62	57.9
	Total	0.89	83.2

表六、鳳山淨水場原水NPDOC在各淨水單元之累積去除率(%)

有機物種類	預氯	混凝沉澱	過濾	清水
Humic Acid	44.6	75.2	79.2	75.5
Fulvic acid	6.7	45.8	55.7	54.5
Hydrophilic acid	-10.2	-7.8	-32.8	16.4
Hydrophilic neutral	-11	19.5	16.3	14.7

表七、各類有機物之THMFP( $\mu\text{g/L}$ )、THMFP/NPDOC( $\mu\text{g/mg c}$ )

有機物種類	參數項目	原水	預氯	混凝沉澱	過濾	清水
Humic acid	THMFP	36.6	22.6	17.7	20.9	17.9
	THMFP/NPDOC	457.5	452.5	884.9	1045.0	895.0
Fulvic acid	THMFP	44.0	61.4	40.6	37.5	36.8
	THMFP/NPDOC	209.6	306.7	369.0	416.7	368.0
Hydrophilic acid	THMFP	ND	ND	ND	ND	ND
	THMFP/NPDOC	ND	ND	ND	ND	ND
Hydrophilic neutral	THMFP	38.7	50.8	79.0	101.1	120.1
	THMFP/NPDOC	20.4	26.5	51.5	75.5	74.1

表八、四類有機物在各組批分式試驗處理水之NPDOC值與所佔比例

處理流程 \ 項目	有機物種類	NPDOC值 (mg/L)	百分率 (%)
原水 NPDOC=2.94mg/L	Humic Acid	0.09	3.1
	Fulvic Acid	0.26	8.8
	Hydrophilic Acid	0.21	7.1
	Hydrophilic Neutral	1.63	55.4
	Total	2.19	74.5
原水 ◊ 混凝沉澱 NPDOC=2.22mg/L	Humic Acid	0.05	2.3
	Fulvic Acid	0.20	9.0
	Hydrophilic Acid	0.24	10.8
	Hydrophilic Neutral	1.43	64.4
	Total	1.93	86.0
原水 ◊ 預氯 ◊ 混凝沉澱 NPDOC=2.37mg/L	Humic Acid	0.03	1.3
	Fulvic Acid	0.13	5.5
	Hydrophilic Acid	0.22	9.3
	Hydrophilic Neutral	1.95	82.3
	Total	2.33	98.3

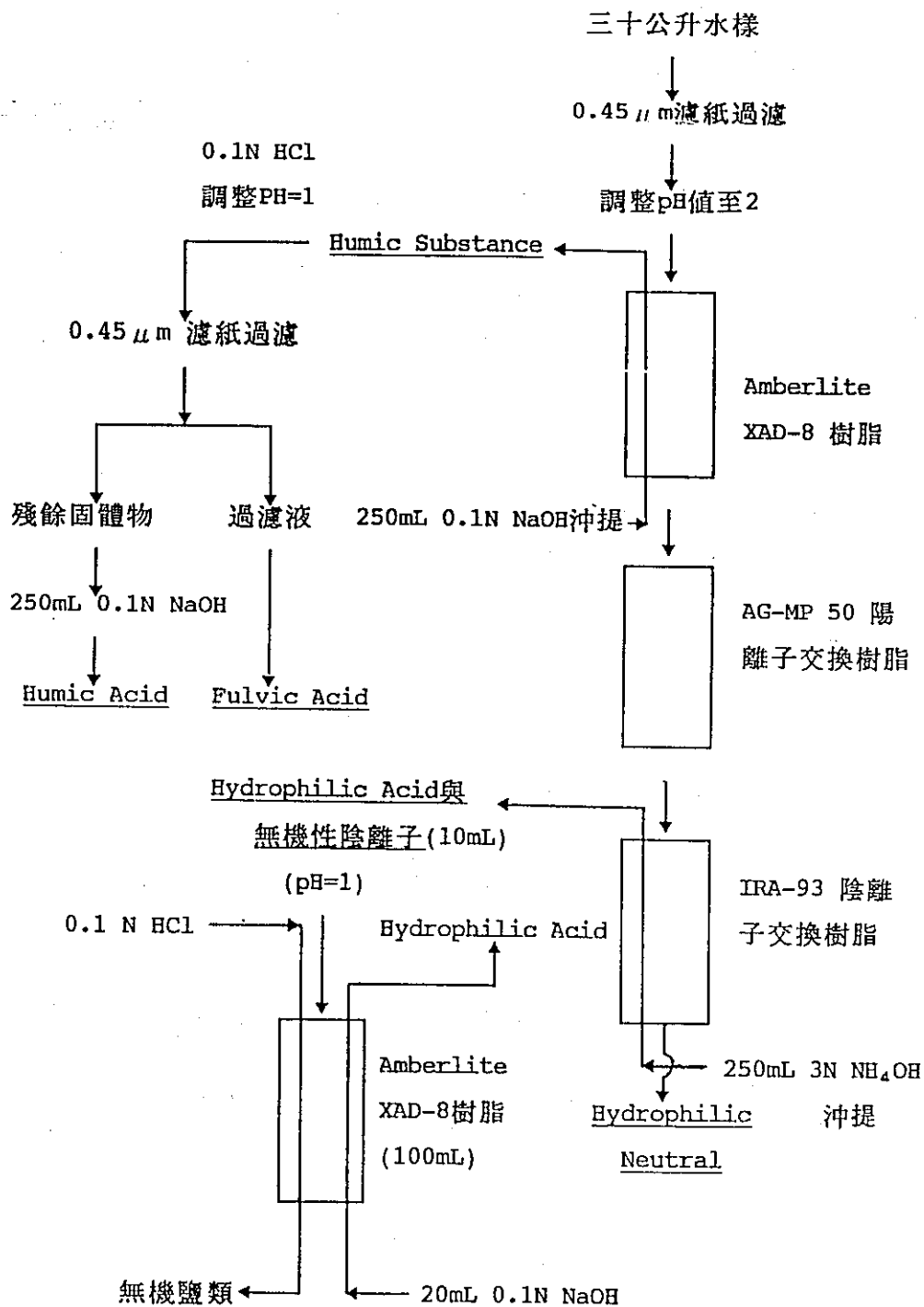


圖1、水體中各類有機物之分離流程圖

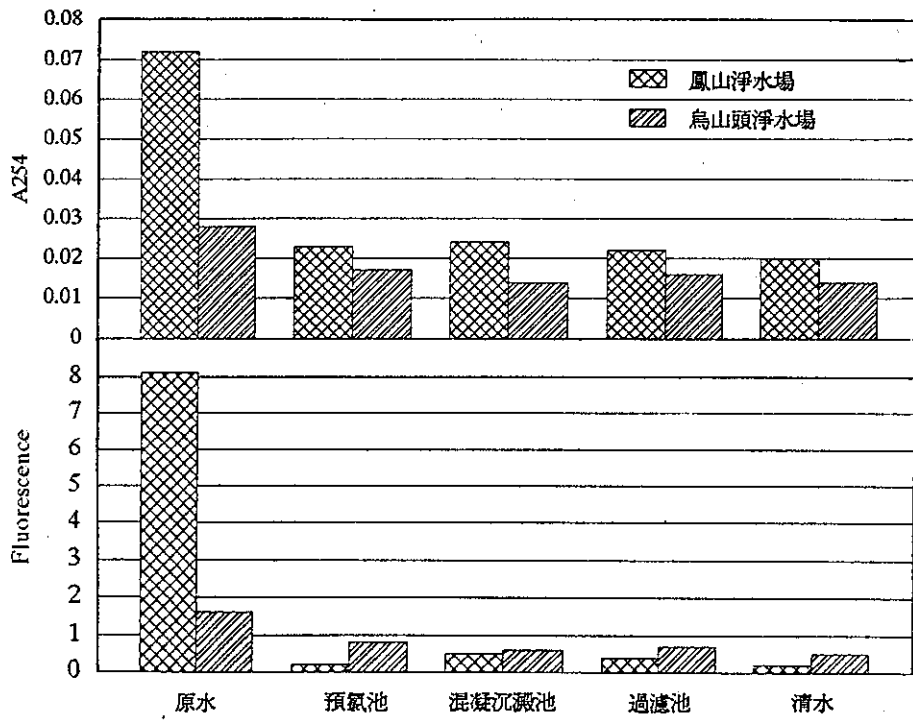


圖2、鳳山、烏山頭淨水場處理流程中A254與相對螢光強度變化圖

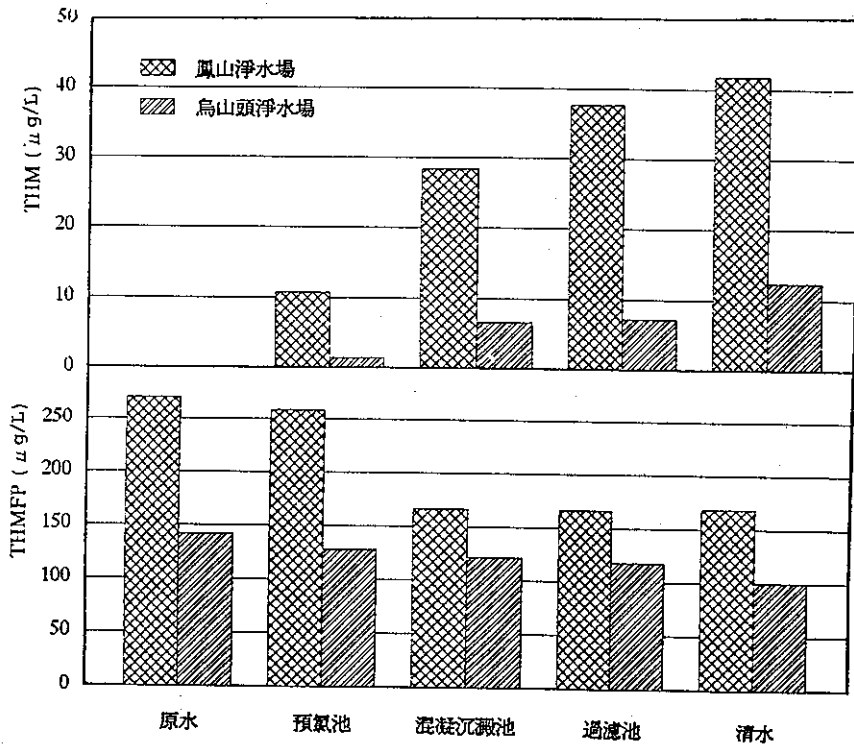


圖3、鳳山、烏山頭淨水場處理流程中THM與THMFP變化圖

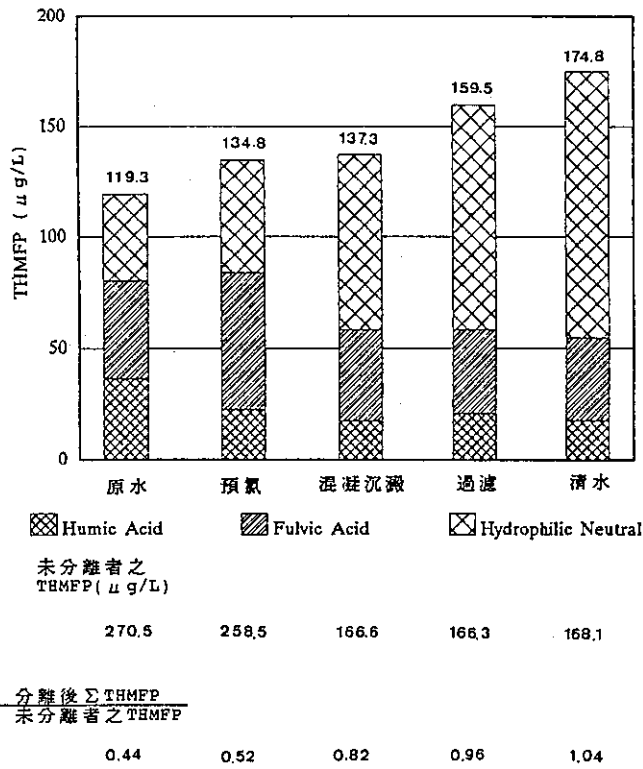


圖4、各類有機物之THMF在淨水程序中之變化圖

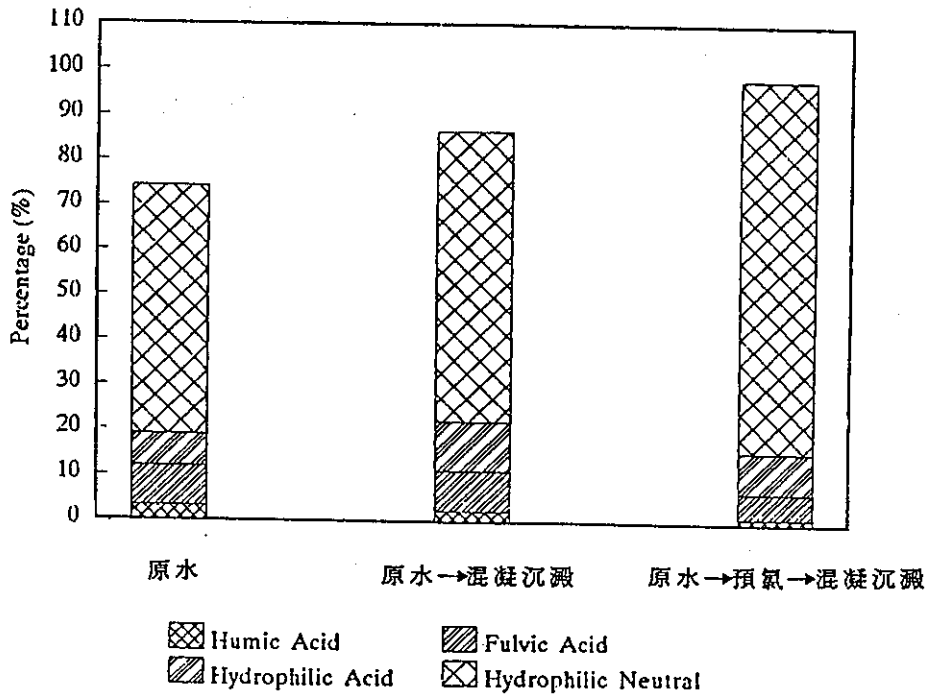


圖5、各類有機物在批分式試驗處理水中之分佈比較圖