

國立臺灣大學公共衛生學院環境衛生研究所

博士論文

Graduate Institute of Environmental Health

College of Public Health

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理飲用水中含碳及含氮有機前質與  
新興消毒副產物生成之影響

The influence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on organic carbon and  
nitrogen precursors and disinfection by-products  
formation in drinking water



陳慧雯

Huei-Wen Chen

指導教授：王根樹 博士

Advisor: Gen-Shuh Wang, Ph.D.

中華民國 100 年 5 月

May, 2011

## 中文摘要

水中有機物質之組成可能因來源、有機質濃度、分子量大小、結構、官能基組成以及消毒劑不同而對消毒副產物的形成產生影響。湖庫的優氧化、工業及生活污水的污染使原水水質惡化，自來水淨水場加氯處理後除了造成傳統含碳消毒副產物濃度上升外，具有較高健康風險的新興消毒副產物種如含氮消毒副產物也可在飲用水中發現，形成飲用水處理的一大挑戰。紫外光結合過氧化氫程序(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)藉由產生高氧化力的氫氧自由基，配合適當的操作條件設計可使有機物完全礦化，達成目標有機物質的去除及消毒副產物生成潛能(disinfection byproducts formation potential, DBPFP)降低的目的。

本研究採用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進行飲用水中有機物之氧化處理，探討原水中有機物組成、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序對於消毒副產物前質之降解以及對消毒副產物生成之影響。研究選取不同來源有機物做為前質代表，分別以天然水體添加不同比例經生物處理家庭污水上層液之人工原水及以六種含不同分子結構含氮有機前質配置之水溶液為實驗對象，並藉由氧化產物有機物濃度監測、三鹵甲烷生成潛能(trihalomethanes formation potential, THMFP)、含鹵乙酸生成潛能(haloacetic acid formation potential, HAAFP)、含氮消毒副產物 N-亞硝基二甲基胺生成潛能(N-nitrosodimethylamine formation potential, NDMAFP)之消長以評估 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理程序對有機物降解及消毒副產物控制之功效。

研究結果顯示以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理受家庭污水污染之原水或天然有機前質之處理及降低消毒副產物之目標均可收到一定成效。但在水中可以重力沈降去除的顆粒性有機物質濃度過高時會影響氫氧自由基之氧化效率，在氧化不完全時將因粒狀有機前質被降解為粒徑小於 0.45 μm 之物質而使非氣提性溶解有機碳(non-pergeable dissolved organic carbon, NPDOC)、THMFP 及 HAAFP 之濃度提高；溶解性有機氮(dissolved organic nitrogen, DON)的降解亦因粒狀有機物質的存在，降

低氫氧自由基的氧化效果而無法達到良好成效。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理程序中 THMFP 與 HAAFP 的變化趨勢顯示氫氧自由基同時扮演氧化有機物及消毒副產物前質反應之角色，在有機物氧化不完全時會增加其需氯量，造成含碳消毒副產物(C-DBPs)的增加。氫氧自由基的氧化作用同時增加處理後水中有機物質的親水性，導致 HAAFP 及含溴物種比例的增加。在天然水體添加 10% 廢水之氧化試驗中，經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理 NDMA 前質降解反應主要發生在 0 至 30 分鐘之間，約可降低 50% 的 NDMAFP (由 66 ng/L 下降至 34 ng/L)，30 – 60 分鐘間變化極微，顯示經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序後仍有部分 NDMA 前質無法被降解。

以目標含氮有機物所配置之水樣經過高壓 (HP) 及低壓 (LP) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理後，依其不同結構及氮取代位置而呈現相異的 NPDOC 及 DON 降解趨勢。結構複雜的 diltiazem 及 atrazine 降解效率較低，分子末端具有胺基結構或含氮苯環者較容易被分解而產生氮氣，但位於分子中心的氮結構則較難以被 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理所降解。以 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進行氧化處理時，由於少了高能量紫外光的直接氧化作用，僅能藉較低濃度的氫氧自由基的間接氧化目標有機物，使其有機物的降解效率較 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 為低。以 Dimethylamino propyl methacrylamide (DMAPMA) 及 diltiazem 為例，在受到不同強度之 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後其 DBPFP 隨氧化時間增加而呈現相異的變化趨勢，依 DBPFP 之變化趨勢顯示其氧化效率為 DMAPMA 優於 diltiazem，而 HPUV 處理效率又高於 LPUV 處理。前質分子結構末端具有三級胺官能基的有機物易與氯胺反應形成 NDMA，且不完全的氧化會提高處理後水樣之 NDMAFP，需提供充足的氧化劑或延長反應時間才可有效將有機物礦化及 DBPFP 降低，由氧化處理中間產物 DMA 的增加更可印證此趨勢。以目標含氮有機物所配置水樣進行之批次實驗顯示以 DON 推估 NDMAFP 雖有良好的相關性，但應用於實際水體時由於其有機物組成歧異性較大，單純以 DON 或 DMA 濃度推估 NDMAFP 可能會導致偏差。

關鍵字：UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、有機碳、有機氮、THMFP、HAAFP、NDMAFP

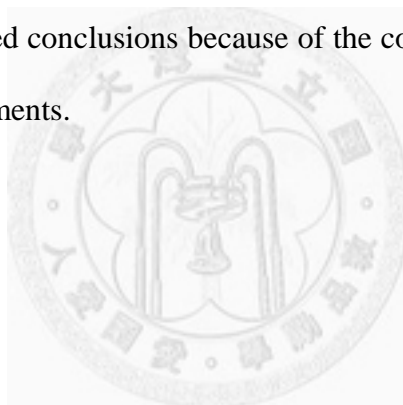
## Abstract

The presence of various organic contaminants in water sources is of concern due to their direct threats to human health and potential to react with disinfectants to form carcinogenic byproducts including trihalomethanes, haloacetic acids and nitrosoamines in water disinfection process. Ultraviolet light coupled with hydrogen peroxide (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) is a powerful water treatment technology by forming highly reactive hydroxyl radicals. This study examined the relationships between organic matter compositions and disinfection by-product formation potential (DBFP) by two major aspects. First, laboratory synthetic water with various compositions of organic carbon and nitrogen were treated with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to evaluate its degradation efficacy. Second, both high-pressure and low-pressure ultraviolet light were applied to evaluate its efficacy for degradation of six selected nitrogenous organic compounds. After UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidations, corresponding disinfection byproducts (DBPs) formation potentials were measured.

In laboratory synthetic water, it was found that carbon containing precursors were relatively easier to mineralize by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment than the nitrogen containing compounds. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes successfully reduced the precursors of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs); however, the treatment efficiency was lower for N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors. It was also observed that the degree of precursor removal was reduced when raw water was contaminated by domestic wastewater effluents. In comparison to untreated water, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated water produced a higher ratio of HAAs than THMs after chlorination. This suggests that a higher fraction of hydrophilic compounds was obtained after UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. Raw water impaired by wastewater effluent also altered the formation and species

distribution of DBPs, since higher ratio of HAAs and brominated DBPs were observed.

With higher oxidation power and simpler molecular structure, target compounds resulted in better reduction of organic matters and DBP formation potentials (DBPFPs). However, insufficient contact time and oxidant doses could lead to a rise of DBPFPs in the early stages of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions. A greater percentage removal was achieved for organic carbon than organic nitrogen after UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment, especially for complex compounds such as diltiazem. During the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment, the intermediate products include tertiary amine, dimethyl amine (DMA) or DMA-like structures, which are N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors after disinfection. Furthermore, it was observed that using dissolved organic nitrogen and DMA to predict NDMA formation potential could lead to biased conclusions because of the complex nature of nitrogenous matters in aqueous environments.



# 目 錄

中文摘要 .....	i
Abstract.....	iii
目 錄 .....	v
圖 目 錄 .....	viii
第一章 前言 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 研究目的 .....	2
第二章 文獻回顧 .....	3
2.1 水中有機物組成 .....	3
2.1.1 有機碳與有機氮 .....	3
2.1.2 水中有機物在淨水程序處理後之變化 .....	4
2.2 水中含碳消毒副產物 .....	5
2.3 影響 THMs 及 HAAs 生成之因素 .....	7
2.4 含氮消毒副產物 - NDMA.....	10
2.4.1 NDMA 生成之機制 .....	11
2.4.2 NDMA 在環境中的流布 .....	13
2.4.3 控制 NDMA 的策略 .....	14
2.5 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 之運用 .....	15
2.5.1 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 之作用機制 .....	16
2.5.2 影響氧化效率之因素 .....	17
2.5.3 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 在水處理中之應用 .....	19
第三章 研究方法 .....	21
3.1 實驗流程 .....	21
3.2 實驗設備 .....	24

3.2.1	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 設備 .....	24
3.3	實驗水樣來源 .....	27
3.4	THMFP、HAAFP 及 NDMAFP 試驗 .....	30
3.5	樣品分析 .....	31
3.5.1	非氣提性溶解有機碳 .....	31
3.5.2	溶解性有機氮及無機氮類 .....	31
3.5.3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度測量 .....	36
3.5.4	濁度 .....	36
3.5.5	pH .....	36
3.5.6	三鹵甲烷 (THMs) .....	36
3.5.7	含鹵乙酸 (HAAs) .....	38
3.5.8	NDMA .....	40
第四章	結果與討論 .....	44
4.1	以 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理受不同來源有機物污染之原水 .....	44
4.1.1	不同來源有機物之 NPDOC 變化 .....	46
4.1.2	不同來源有機物之 DON 變化 .....	49
4.1.3	不同來源有機物之含氮物種變化 .....	52
4.1.4	家庭污水中大粒徑有機物質對含氮物種濃度變化之影響 .....	57
4.1.5	不同來源有機物之 THMFP 變化 .....	60
4.1.6	添加不同來源有機物模擬原水經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後 HAAFP 之變化 ...	64
4.1.7	水中溴離子濃度的影響 .....	67
4.1.8	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理對模擬原水 THMFP 與 HAAFP 生成比例之影響 .....	71
4.1.9	廢水以 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 程序處理後 NDMAFP 變化 .....	74
4.2	原水中大粒徑有機物經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理對消毒副產物生成效應之評估 .....	77

4.2.1	經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後不同粒徑有機物之 NPDOC 及 TOC 變化.....	77
4.2.2	不同粒徑有機物經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後之 HAAFP 變化.....	82
4.3	含氮有機前質受 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 程序處理之效率與消毒副產物生成特性..	84
4.3.1	含氮有機前質之篩選.....	84
4.3.2	不同結構含氮有機前質經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後之 NPDOC 變化.....	89
4.3.3	不同結構含氮有機前質經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後之 DON 變化.....	92
4.3.4	不同結構含氮有機前質經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後之 THMFP 與 HAAFP 變化 .....	95
4.3.5	不同結構含氮有機前質經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後之 NDMAFP 與中間產物 DMA 濃度相關性.....	100
4.4	HPUV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化 Diltiazem 之探討.....	104
4.4.1	Diltiazem-HPUV 處理 3 小時之 DOM 與含氮物種的變化.....	105
4.4.2	Diltiazem-HPUV 處理 3 小時之 NDMA 生成量探討.....	113
第五章	結論.....	116
參考文獻	.....	118



## 圖 目 錄

圖 2.1 亞硝胺類物種結構式 .....	11
圖 2.2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 程序氧化有機物之反應機制示意圖 .....	17
圖 3.1 研究架構 .....	23
圖 3.2 高壓反應槽裝置 .....	25
圖 3.3 低壓反應槽裝置 .....	26
圖 4.1 添加不同組成模擬原水經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後 NPDOC 降解比較.....	48
圖 4.2 添加不同組成模擬原水經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後 DON 濃度降解比較 .....	51
圖 4.3 添加不同 histamine 濃度模擬原水經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後含氮物種濃度的變化 .....	54
圖 4.4 添加不同比例經生物處理放流水之模擬原水經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後含氮物種濃 度的變化.....	55
圖 4.5 添加不同比例經靜置沈澱放流水之模擬原水經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後含氮物種濃 度的變化。 .....	56
圖 4.6 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 程序處理添加迴流污泥之模擬原水時含氮物種之變化。 .....	59
圖 4.7 添加不同來源有機物之模擬原水經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 程序處理後 THMFP 之變化趨 勢.....	63
圖 4.8 添加不同來源有機物之模擬原水經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後 HAAFP 之變化趨勢	66
圖 4.9 添加不同來源有機物模擬原水經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後溴離子對對 DBPFP 試驗 C-DBPs 物種生成之影響.....	70
圖 4.10 添加經靜置沈澱污水上層液之模擬原水經 UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 程序處理後 NPDOC、 DON 及 NDMA 生成變化.....	76
圖 4.11 添加污泥之水溶液經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化後不同粒徑之 NPDOC 及 NTU 變化	78
圖 4.12 污泥經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化後 NPDOC 在不同粒徑之分佈.....	81
圖 4.13 添加污泥之水樣經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化處理後不同粒徑有機物單位 NPDOC 之	

HAAFP 變化.....	83
圖 4.14 初步篩選之簡單有機氮前質經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理之有機物濃度變化 .....	87
圖 4.15 初步篩選含氮有機前質經 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後之 UV 光譜變化 .....	88
圖 4.16 HPUV 之輻射強度分配 .....	90
圖 4.17 六種有機物前質經不同強度之 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理之 NPDOC 與 DON 濃度變化 .....	94
圖 4.18 六種含氮有機物前質經不同強度之 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後之 C-DBPFP 濃度變化 .....	99
圖 4.19 DMAPMA 與 diltiazem 經不同強度之 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後 DON、DMA 及 NDMAFP 濃度變化 .....	103
圖 4.20 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 經反應前 60 分鐘 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 之濃度變化 .....	104
圖 4.21 Diltiazem 受 HPUV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後 NPDOC 及 DON 濃度變化 .....	107
圖 4.22 Diltiazem 受 HPUV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後之含氮物種濃度變化 .....	110
圖 4.23 Diltiazem 受 HPUV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理後之 UV 光譜變化 .....	112
圖 4.24 Diltiazem 經 HPUV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 處理之 NDMAFP 濃度變化 .....	115

## 表 目 錄

表 3.1 污水放流水及生態池池水之水質參數.....	28
表 3.2 本實驗所選用之含氮有機物質.....	29
表 4.1 不同有機碳來源之 $H_2O_2$ 添加量及初始 NPDOC、DON 濃度.....	45
表 4.2 添加不同來源有機物及溴離子濃度之模擬原水經 UV/ $H_2O_2$ 處理後之 THMFP/HAAFP 比值之變化.....	73
表 4.3 HPUV 與 LPUV 波長及能量分佈.....	89



# 第一章 前言

## 1.1 研究背景

台灣四面環海且氣候溫暖潮濕，由於地形及氣候影響，年平均降雨量雖多，但其時空分布並不十分平均，加上河川大多短淺在降雨後即奔流入海，使得在降雨頻率較低的時期水庫儲水常有不足現象，此種情況尤以中南部及離島地區為甚。此外民眾用水習慣隨著生活品質提升而改變，在民生用水及工業用水均快速成長之狀況下，缺水的情形已日益嚴重，水資源的管理問題需要審慎考量。

除了水源缺乏的問題以外，原水的污染情況亦日趨嚴重，許多工業及生活污水在處理不完全或人為疏失下可能污染原水，導致水中有機物質除了自然存在的天然有機物濃度因湖庫的優氧化而上升外，水源中人工合成有機物之濃度及種類亦有增加的趨勢。結構較複雜的含碳物種及含氮物種經過污水處理廠或自來水淨水場加氯消毒後，除了造成傳統含碳消毒副產物濃度上升外，新興消毒副產物種如含氮消毒副產物也可在飲用水中發現。生活污水中含有人類日常生活中使用之各種化學藥劑、藥品或其代謝產物，傳統淨水場的處理流程對這些新興污染物之處理並無法達到令人滿意的處理效果。由於這些新興物質的檢測仍須精密儀器及較複雜的檢測方法才可測出，目前仍無法確實掌握其在清水中的流佈情形，但這些物質由於潛在具有較高的健康危害，故控制這些有機物較合適的方式應為透過水源管理著手。

高級氧化程序(advanced oxidation processes, AOPs)藉由產生具高氧化力的氫氧自由基(hydroxyl radicals,  $\text{OH}\cdot$ )對有機物進行有效的降解，其中紫外光結合過氧化氫程序(UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )可藉著 UV 光解及氫氧自由基對水中有機物進行氧化，在廢水處理及自來水淨水處理均有實場操作案例，成功的降低色度、有機物質濃度，且對於環境微生物的控制收到良好的成果。由於 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  程序可藉由適當的條件設計達成有機物的完全礦化，故可達成目標有機物質去除及降低消毒副產物生成潛能

(DBPFP)之目的。

水中有機物質之組成可能因來源、濃度、分子量大小、結構、官能基組成以及消毒劑方式不同，而對淨水處理後消毒副產物的形成產生影響。以往研究多著重於含碳有機物及其消毒副產物的生成與流布調查，含氮有機物方面的研究亦多以優氧化的角度進行探討，對於含氮消毒副產物的影響較缺乏研究，故本研究之目的為嘗試以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理水中有機物質，探討有機物在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之降解效率及對消毒副產物生成的影響。

## 1.2 研究目的

本研究探討受到生活污水污染之原水以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高級氧化程序處理後，對水中有機物之氧化效率。為探討原水中有機物組成及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序對於消毒副產物前質之降解以及對消毒副產物生成之影響，選取不同來源組成之有機前質做為有機物代表，並藉由氧化產物變化、消毒副產物生成潛能之消長以評估 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序對水中有機前質之處理功效。主要研究目的如下：

- (1) 探討不同來源、結構之有機物經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序氧化後有機碳及有機氮濃度、分子結構的變化，
- (2) 探討不同來源、結構之有機物經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序氧化後含氮無機物種、中間產物濃度的變化，
- (3) 探討不同來源、結構之有機物經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序氧化後 THMFP、HAAFP 及 NDMAFP 的變化，以及
- (4) 探討不同能量紫外光運用於 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序對處理水水質之影響。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 水中有機物組成

天然水體中存在許多不同結構的背景有機物，包括自然界動植物活動所產生之天然有機物，以及人為活動所產生之生活污水、工業及農牧廢水等所包含之有機物質。天然有機物包括具疏水性的腐植質及較具親水性的非腐植物質，湖泊水庫等地表水體原水中有機物的組成隨氣候條件及地理環境而有所差異，因其有機組成與濃度之不同，也同時影響了經過淨水程序處理後有機物降解及消毒副產物之形成。湖庫中有機物由其來源分為外源性物種(allochthonous)、內源性物種(autochthonous)以及污水混入所帶來之有機物。一般外來物種由雨水沖刷而進入，含有周圍陸地或表面水中之有機物質，而湖庫本生有機物主要為湖庫中生物作用所產生，包括藻類及微生物等有機質，一般生活污水經處理廠處理單元之生物作用影響，亦含有較多小分子親水性有機物質，

#### 2.1.1 有機碳與有機氮

天然水體中占有機碳組成最大比例之有機物為腐植酸(Thurman and Malcolm, 1981) 將可通過 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜之溶解性有機物(dissolved organic matter, DOM)分類並估算其比例，其中腐植質佔 50%，親水性酸佔 30%，醣類、羧酸、胺基酸及碳氫化合物分佔 10% 以下。一般溶解性有機碳(dissolved organic carbon, DOC)組成則包括腐植質及非腐植質，親水的非腐植質多為動植物殘體經過微生物作用降解之有機物或其代謝物，包含脂肪酸、蛋白質、胺基酸以及碳氫化合物等；疏水性有機物部分則包括溶解度較低的腐質(humin)、溶於稀鹼的腐植酸(humic acid)以及分子量較低且溶解性較高的黃酸(fulvic acid)。疏水性有機物分子量較高，結構亦較為複雜，Cook and Langford (1998)對腐植酸及黃酸的結構進行分析，發現黃酸之羧基(carboxyl)比例較高，而腐植酸具有較多的碳氫環狀結構。

溶解性有機氮(dissolved organic nitrogen, DON)以重量來看約僅占天然有機物

種的 0.5 – 10%，水體中主要的有機氮來源為污水排放、農業施肥、優氧化水體中藻體代謝後的胞外成分、天然腐植成分等；內源性有機氮則源自細胞結構組成及其代謝產物，以蛋白質及核酸含量較高。相對於天然水源中胺基酸多為直鏈狀或較簡單結構，受生活污水污染的水源中則可測得較高濃度的含環狀結構胺基酸。水中有機氮可提供細菌營養源，又因有機氮物種結構中亦含有碳，故也會與消毒劑作用產生含碳或含氮消毒副產物。Guo et al. (2003) 指出河水中約 60% 的有機碳及有機氮物質為膠體成分，即分子大於 1 kDa 且可經 0.45  $\mu\text{m}$  過濾者，其次約 30% 為小於 1 kDa 者，而無法經 0.45  $\mu\text{m}$  過濾部分之有機物約僅佔 10%。故為了降低水中有機前質應針對膠體部分採用較有效率的處理方式，但不同來源之水體所含之有機物物種分佈並不一定具相同特性。

有機氮的組成也會影響溶解性有機物的親疏水及酸鹼性濃度分佈。若胺基酸或胜肽等官能基較多時，將使 DOM 之親水性提高，這些物質稍偏鹼性，中性及鹼性的 DOM 常含有較高比例的 DON，而脂肪結構較多的有機氮之酸鹼性則不具一致性。DOC 與 DON 的比例可用以判斷水中主要有機物質來源，DOC/DON 比例較低時代表水中有機物之中 DON 比例較高，由於細菌或藻類之代謝產物含有較高的 amine 類物質，故可推測此水體可能為優養狀態或受生活污水污染；DOC/DON 比例較高時則代表土壤或植物來源貢獻較大(Westerhoff and Mash, 2002; Leenheer et al., 2007)。河水中以顆粒形式存在之有機物其 DOC/DON 值較膠體及溶解性部分高，由於胺基酸及胺基醣類等生物代謝物質之分子較小，大致上皆為可通過 0.45  $\mu\text{m}$  過濾者，故 DOC/DON 較低的水體中，其 DON 應大部分分佈於溶解性的有機物組成中(Guo et al., 2003)。

### 2.1.2 水中有機物在淨水程序處理後之變化

傳統淨水程序包括在混凝過程中藉著混凝劑破壞水中膠體的穩定狀態，形成膠羽而沉澱，再經沉澱過濾去除水中較大顆粒有機物，最後加入氯消毒劑以抑制

及消滅水中病原菌。一般傳統淨水程序可透過混凝、沈澱單元去除較多生物可利用有機碳(assimiable organic carbon, AOC) (Kemmy et al., 1989)，故除了加入消毒劑之氧化過程外，在淨水過程中亦可以移除一部份有機物。傳統淨水處理過程約可去除 10 – 50%的總有機碳，對有機氮部分去除比例則約為 16% (Jacangelo et al., 1995; Lee et al., 2006)。無論有機碳或有機碳，傳統淨水處理主要去除的部分均為分子量較大(>10 kDa)的有機物種，不易被移除之有機物結構及親疏水性即可能對消毒副產物生成有所影響，影響因素包括處理後水中有機物之直鏈或環狀結構比例、分子量大小、官能基種類、立體結構上的差異等。使用螢光光譜分析經過混凝處理後水中有機物質的改變(Sohn et al., 2007)，可觀察到僅有疏水性腐植質被去除，而清水性蛋白質類有機物則仍存於水中。美國一些淨水場使用 polyamine 或 polyDADMAC 等含有胺類聚合物作為混凝劑，除了增加水中有機氮的濃度外，其對加氯後消毒副產物生成的影響仍值得進一步探討。

## 2.2 水中含碳消毒副產物

水中有機物已證實為含碳消毒副產物的前質，與消毒劑反應產生三鹵甲烷及含鹵乙酸的物種及濃度比例受到許多因素所影響。自 Rook 在 1974 年首先發現加氯消毒會產生氯仿，其後其他三鹵甲烷物種持續被發現，另含鹵乙酸(haloacetic acids)亦在 1980 年代隨著新儀器開發、分析極限的提高而被陸續發現其存在。針對這些物質所進行之毒理試驗亦證實其具有對人體之潛在健康危害。三鹵甲烷與含鹵乙酸以濃度而言為最主要的兩大類消毒副產物種，鹵乙氯(haloacetonitrites)，鹵化酮類(halogenated ketones)及水合氯醛(chloral hydrates)等幾類氯化消毒副產物亦會出現在以氯為消毒劑進行消毒的清水中。由於台灣部分離島地區之生活污水處理未盡完善，可能導致未妥善處理之生活污水混入水廠原水中而造成淨水程序上處理的問題，其中含有的複雜有機物質未必能被有效去除，並可能造成新興消毒副產物的產生。Krasner et al. (2006)在數個原水水質類似，但使用相異消毒劑如氯



氣、二氧化氯、氯胺或臭氧的淨水場進行調查，發現所產生的三鹵甲烷及含鹵乙酸均較使用次氯酸鈉者少，但在有機質或溴離子濃度較高的情況下，卻含有較高濃度的含溴酸類、含碘酸類、N-nitrosodimethylamine (NDMA)、氯化呋喃(MX, chlorinated furanone)等新興消毒副產物。

三鹵甲烷(THMs)屬於揮發性有機物，包括三氯甲烷(Trichloromethane, TCM)、二氯一溴甲烷(Bromodichloromethane, BDCM)、二溴一氯甲烷(Dibromochloromethane, DBCM)及三溴甲烷(Tribromomethane, TBM)。因具較低沸點，故以台灣區域民眾的用水特性而言，主要的暴露途徑為經過洗澡或游泳而吸入三鹵甲烷，而在歐美國家中也會經由飲水攝入。三鹵甲烷具有肝毒性，在動物實驗中發現以高濃度之三鹵甲烷餵食大鼠或小鼠時，三鹵甲烷之四個物種均會引起腫瘤發生。人類流行病學研究則觀察到在暴露於高三鹵甲烷濃度時，可能與新生兒的神經、心臟缺損、低體重、流產有正向相關，同時亦與直腸癌、膀胱癌、腎臟炎之發生有相關性，而含溴物種也與腦癌的致死率相關(Cantor et al., 1978; Yang et al., 1998; Dodds and King, 2001)。美國環保署綜合風險資訊系統(The Integrated Risk Information System, IRIS)之致癌物分類將 TCM、BDCM 及 TBM 歸類為 Group B2，DBCM 則為 Group C。但以往研究所採用的 THMs 濃度範圍均較高，甚至達到 100  $\mu\text{g/L}$  以上才呈現顯著差異，在各國針對控制 THMs 而改善飲用水處理流程後，飲用水中已不復見高濃度的 THMs。現行台灣地區飲用水水質標準中制訂總三鹵甲烷濃度(TTHM)不得超過 80  $\mu\text{g/L}$ 。台灣地區之三鹵甲烷濃度因淨水場控制技術的進步，近年來除了外島地區淨水場在夏天時可能測得較高的濃度外，本島淨水場的 TTHM 多低於 30  $\mu\text{g/L}$ ，東部及北部淨水場之 TTHM 濃度更低於 10  $\mu\text{g/L}$ 。

含鹵乙酸(HAAs)包括九個物種，分為單取代的一氯乙酸(Monochloroacetic acid, MCAA)、一溴乙酸(Monobromoacetic acid, MBAA)，雙取代的二氯乙酸(Dichloroacetic acid, DCAA)、二溴乙酸(Dibromoacetic acid, DBAA)、一溴一氯乙酸

(Bromochloroacetic acid, BCAA)，以及三取代之三氯乙酸(Trichloroacetic acid, TCAA)、三溴乙酸(Tribromoacetic acid, TBAA)、一溴二氯乙酸(Dichlorobromoacetic acid, DCBAA)、二溴一氯乙酸(Dibromochloroacetic acid, DBCAA)，具有較高沸點(180-250 °C)且為非揮發有機物，故人體主要的暴露途徑為經由飲水攝入。在動物實驗中也可觀察到肝毒性、神經毒性、致突變性及致癌性，造成新生小鼠心臟缺陷(Parrish et al., 1996; Pereira and McGlynn, 1997; Johnson et al., 1998)，而流行病學調查曾探討飲用水中 HAAs 胎兒出生缺陷之相關性，雖其濃度與死產不具相關，但可能對輕出生體重有所影響(Hinckley et al., 2005; King et al., 2005)。IRIS 將 DCAA 歸類為 Group B2 致癌物，TCAA 為 Group C，MCAA 則未分類。在台灣的飲用水中 HAA5 濃度範圍約為 1.0 ~ 38.9 µg/L 之間，且以 DCAA 與 TCAA 為主要物種，佔所有 HAA 物種總和(HAA9)之 50 ~ 60%；但在外島含溴物種所佔比例則較高(Chang et al., 2010)。台灣目前並未針對 HAAs 訂定飲用水中的管制標準，而美國則規定 HAA5(MCAA、MBAA、DCAA、DBAA、TCAA 之總和)之年移動平均值不得超過 60 µg/L，WHO 則訂定 MCAA、DCAA、TCAA 之標準分別為 20 µg/L、50 µg/L 以及 200 µg/L。

### 2.3 影響 THMs 及 HAAs 生成之因素

由於 THMs 及 HAAs 各物種的健康效應及暴露途徑皆有所不同，其所產生的健康效應也有程度上的差異，為了在淨水過程中控制消毒副產物濃度及物種的生成，需對可能影響其生成的因素進行探討，主要的影響因素包括有機前質的性質、pH 值、水體中鹵素離子的濃度以及消毒劑的種類。

Singer 等指出腐植酸為 THMs 及 HAAs 最主要的前趨物質，其他如黃酸、含苯環之胺基酸、脂肪族羧酸、羧基苯甲酸、酚、pyrrole 衍生物質、細菌、藻體細胞及胞外物質亦均為其前趨結構(Singer, 1999; Plummer and Edzwald, 2001; Chang et al., 2006; Hong et al., 2009)。分子結構的大小會影響消毒副產物的形成。Zhao et al.

(2006)將河水以薄膜過濾分為分子量 500 以下至 500,000 以上，共分為八部分，最大比例為低於 500 者約佔 50%，且為具最大三鹵甲烷生成潛能之部分。

在 pH 為 7 時 TCM 之生成潛能為最大，而 TBM 則較容易在偏鹼性環境下生成，此趨勢在芳香族及脂肪族物種間均呈現相同趨勢。一般淨水場的原水 pH 值約為中性範圍，而在 pH 為 8 時 THMs 的生成潛能大於 HAAs，但 pH 為 6 時此趨勢恰好相反；若以 HAAs 物種而言，pH 越高時三取代之含鹵乙酸濃度也呈現增加趨勢，但二取代物種則無此趨勢(Dore et al., 1982; Liang and Singer, 2003)。

使用樹脂將水中有機物依其親疏水性分類，以比較其 THMs、HAAs 的生成潛能變化發現，以 THMs 物種的生成趨勢而言，極疏水酸性物種的 TCM 生成潛能較高，親水中性部分的含溴物種生成潛能則較強，以 THMs 及 HAAs 之濃度比例而言，親水酸性物種生成三鹵甲烷的濃度較高，而疏水中性物種較傾向生成含鹵乙酸(Marhaba and Van, 2000; Buchanan et al., 2006)。

在 Liang and Singer (2003)的研究中則以五個不同淨水廠之原水進行分析，發現不同來源原水生成消毒副產物物種比例雖有不同，但將其分離為親疏水部份後亦發現一致趨勢，由於芳香族雙鍵較多容易吸引親電子反應，故疏水性部分有利消毒副產物的生成，但當水中有溴離子存在時傾向與親水性部分物種反應，導致較多含溴物種副產物的生成，其中三鹵甲烷的莫耳數較含鹵乙酸高。另亦有研究以分子結構著眼，其中芳香族所生成的含氯物種濃度較高，而在脂肪族方面，含氯及含溴物種並無太明顯的差異(Boyce and Horing, 1983)。

水中若含高濃度的溴離子會使得 TTHM 濃度明顯增加，而對於 HAA 物種的影響則在於物種的改變，在 HAA9 濃度並無明顯差異，而 HAA5 則隨溴離子濃度增加而降低。碘離子在水中會被次氯酸氧化為碘酸根，在餘氯濃度降低的情形下使含氯及含溴三鹵甲烷生成量降低，但會造成含碘物種的生成；若將三種鹵素取代之 THMs 一併計算，則發現其總濃度並無太大變化(Hua et al., 2006)。另水體中含有耗氯量高的有機物質時也會降低含碳有機物的生成量，這些物種包括

glycine、氯氮等，但生成潛能的降低之原因為可與有機物反應使得餘氯量降低，若水中氯氮濃度高時反而會增加氯胺的濃度，導致其他消毒副產物種的生成。

傳統上淨水場多使用氯氣或次氯酸鹽作為消毒劑，因其可氧化有機物質或細菌而達到氧化及消毒之雙重功效。由於次氯酸對有機物較無選擇性，容易反應產生含鹵消毒副產物種而對健康造成危害，但因其可維持較長的殺菌效率及價格便宜、容易操作等因素，現仍為最多淨水場使用的消毒劑。其他消毒劑如氯胺、二氧化氯、液氯等近年來也常用於淨水場處理，在美國使用氯胺消毒之淨水場比例僅次於氯。氯胺的氧化力較弱，故較不易與含碳有機物反應生成 THMs 及 HAAs，可將 HAAs 生成量減少 90%，THMs 的生成量減少 70%，但會產生含氮消毒副產物如 NDMA，其濃度雖低但也會造成健康危害(Wolfe et al., 1984)。在溴離子濃度較低的水體中，以二氧化氯單獨氧化腐植酸所生成的 THM 濃度極低，但當溴離子濃度提高時由於被二氧化氯氧化為溴酸，卻使得 THM 濃度顯著增加。無論於實驗室配置水樣進行試驗或於實場操作均可觀察到，若將二氧化氯使用於前氧化，在以次氯酸進行後加氯後後結構較簡單的芳香族及脂肪族有機物之 THMFP 及 HAAFP 均呈現降低趨勢，但當水體中複雜有機物質濃度較高時，單獨使用二氧化氯做為前、後氧化劑方可同時降低含碳消毒副產物潛能，在使用次氯酸為消毒劑時，無論使用時機為前氯或後氯均無法對 THMFP 達成明顯降低的目的(Li et al., 1996；王，2009；羅，2010)。

## 2.4 含氮消毒副產物 - NDMA

隨著檢測技術的發展及替代消毒劑的使用，許多微量新興污染物逐漸引起重視，除了傳統因加氯消毒而生成的含碳消毒副產物如含碘 THM 外，含氮消毒副產物亦因其潛在之健康危害而引起廣泛之重視。含氮消毒副產物中之亞硝胺類 (Nitrosamines) 由於具高致癌性，已逐漸成為現今含氮消毒副產物研究之重點。亞硝胺類化合物包括 N-Nitrosodimethylamine (NDMA)、N-nitrosodiethylamine (NDEA)、N-nitroso-n-propylamine (NDPA)、N-Nitrosomorpholine (Nmor)、N-Nitrosopyrrolidine (Npyr)、N-Nitrosopiperidine (Npip)、N-Nitrosodi-n-butylamine (NDBA) 及 N-Nitrosodi-n-propylamine (NDPhA) 九個物種 (圖 2.1)，其中 N-甲硝二甲胺(NDMA)是半揮發性的有機物質，可溶於水中，會在使用亞硝酸或硝酸保存或處理過之食物中生成，或存在香菸煙霧、化妝品、啤酒中。由於在許多食物中均可見 NDMA 的存在，故其毒理特性在 1970 年代就已被詳細研究，在動物毒理試驗中也證實 NDMA 會引發肝、腎、及肺腫瘤，IRIS 分級中將 NDMA 歸類為 B2，列為可能人類致癌物質，水中濃度為 0.7 ng/L 時其致癌風險即為  $10^{-6}$ 。目前美國環保署並未對 NDMA 訂定飲用水標準，僅將其列入尚未規範飲用水污染物清單 (UCMR 2) 中並持續觀察 (USEPA, 2007)。2002 年時加州衛生部 (CDHS, 現為 CDPH) 依此致癌風險訂定飲用水中之 NDMA 通知濃度 (notification level) 為 10 ng/L，即超過此濃度時應採取因應行動，而當超過反應濃度 (Response level) 之 300 ng/L 時則應立即停止使用該飲用水 (CDPH, 2009)，隨後 CDHS 又針對 NDEA 及 NDPA 訂定 notification level 為 10 ng/L，而加州的環境健康風險評估辦公室 (OEHHA) 則將 NDMA 的 public health goal 訂為 3 ng/L。

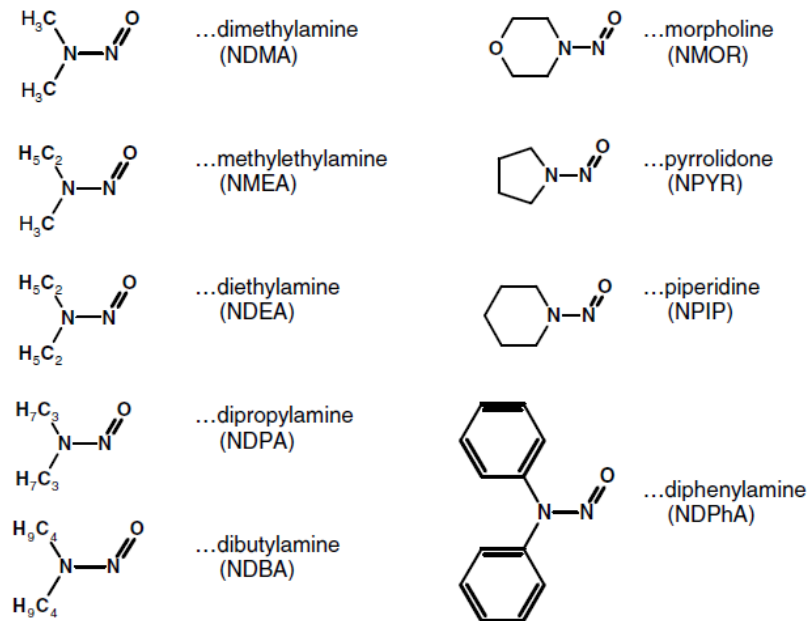
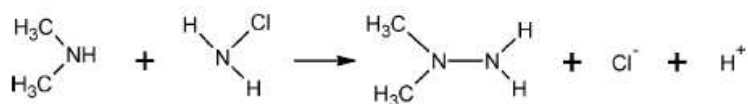


圖 2.1 亞硝胺類物種結構式

#### 2.4.1 NDMA 生成之機制

NDMA 的形成與有機氮的存在相關性極高，但不同研究對其前質及形成機制則有不同的看法，有學者提出 NDMA 的形成基本上經氮硝基化(N-nitrosation)過程，一氯胺將二甲基胺(dimethylamine, DMA)與 tetramethylthiuram disulfide 等二級氮等可能的前質氧化為不對稱二甲基肼(UDMH)，再被一氯胺繼續氧化為 NDMA(Choi and Valentine, 2002; Mitch and Sedlak, 2002)；Schreiber and Mitch (2006) 進一步指出二氯胺可與二級胺類前質生成 UDMH，而水中溶氧亦會與氯胺競爭氧化 UDMH，其反應式及反應速率常數如下：

一氯胺與 DMA 反應(Mitch and Sedlak, 2002)：





影響含碳消毒副產物如 THM 的生成(Lee et al., 2007b)。在廢水中也可觀察到 NDMA 存在，其廢水來源為生活污水者有較高的 NDMA 生成潛能，但如工業廢水也可提供部分的 NDMA 前質，廢水之 NDMA 生成潛能在經過一級處理後並無明顯變化，而經過二級處理後明顯降低(Sedlak et al., 2005)。

雖然大部分研究均使用 DMA 作為 NDMA 前質以討論其生成機制及參數，但天然水體中存在的 DMA 含量並不足以生成與其相應的 NDMA 濃度，故仍有其他 NDMA 前質存在，天然聚合有機含氮物質則可能為 NDMA 前質之重要來源(Gerecke and Sedlak, 2003)，由於天然水中的腐植物質含有有機碳及有機氮，氮成分約佔總分子量的 1-5%，且再以氯胺消毒的水中亦會生成 NDMA，故可推斷除了 DMA 以外有其他的 NDMA 前質。將廢水處理廠放流水中之有機物進行分子大小、親疏水性分析，並比較其 NDMAFP 是否受這些因素所影響，發現親水的且分子量低於 1 kDa 的小分子有機氮具有較高的生成潛能(Pehlivanoglu-Mantas, 2008)。進一步對 NDMA 的前質進行探討，則發現許多具有三級胺或四級胺結構的有機物質會與氯胺反應而形成 NDMA，包括淨水過程中使用的聚合物、染料、個人用藥等(Oya et al., 2008; Schmidt and Brauch, 2008; Park et al., 2009; Kemper et al., 2010)。

#### 2.4.2 NDMA 在環境中的流布

以氯氣、臭氧、氯胺作為消毒劑的飲用水及廢水中均曾發現 NDMA，其濃度在美國廢水場的污泥餅曾測得 0.6 – 45 ng/mg，放流水中之濃度則介於數十至數百 ng/L(Mumma et al., 1984; Padhye et al., 2009)，另一針對瑞士境內廢水處理廠之調查則發現大部分放流水中之 NDMA 介於 5 – 20 ng/L，最高值則達到 1000 ng/L，另測得 5 – 30 ng/L 的 NMOR，其他 nitrosamine 物種則低於偵測極限(Krauss et al., 2009)。在飲用水系統中則於 1989 年加拿大 Ontario 使用淨水場中首次被測出(Charrois et al., 2007)，加州 1999 年針對數個淨水場進行調查，所使用的消毒劑包括加氯、氯氣/臭氧、氯胺，其中使用離子交換單元者測得較高的數值，除了數個



水廠濃度超過以外，其餘淨水場無論原水或處理過的清水其 NDMA 均不超過 10 ng/L，絕大多數並未檢測出 NDMA，其中一個以氯胺消毒之淨水廠曾出現接近 60 ng/L 的濃度，以 NDMA 檢出率而言也以使用氯胺為消毒劑的水廠佔較高比例 (CDPH, 2009)。在加拿大 alberta 省針對 20 個淨水場進行調查，NDMA 濃度以使用氯胺之淨水廠測得濃度較高，甚至接近 100 ng/L (Charrois et al., 2007)。在環境水體中也有微量 NDMA 的存在，可能原因為其上游遭受工業或家庭廢水的污染，在日本的針對大供水量的淨水場及其原水環境調查中發現，其濃度介於 ND 至 4.3 ng/L 之間，且無明顯的季節性變化，在河水中曾測得高達 2100 ng/L 的 NDMA，主要因為受到肉品工廠廢水污染 (Asami et al., 2009; Kosaka et al., 2010)。台灣地區自來水場所使用的消毒劑均為次氯酸，故本島地區的清水中並無 NDMA 的檢出，但在受家庭污水污染較嚴重的金門地區若使用氯胺消毒，則可能造成 NDMA 的生成 (王，2010；經濟部水利署，2010)。

### 2.4.3 控制 NDMA 的策略

欲控制飲用水中的 NDMA 可從很多方面著手，包括將清水中的 NDMA 氧化、調整消毒劑的使用種類及順序。在 NDMA 的氧化方面，以陽光照射可去除一定比例的 NDMA，亦有許多研究採用逆滲透、紫外光、奈米過濾、臭氧氧化或二氧化氯氧化，紫外光的使用普遍應用於飲用水、家庭及工業廢水中，但去除 NDMA 比殺滅病毒所需的劑量高出 10 倍，使用時須考量其成本 (Mitch et al., 2003b; Lee et al., 2005; Plumlee et al., 2008)。在含高濃度氨氮的水體中，消毒劑加入的順序也會影響 NDMA 的生成，使用次氯酸作為前消毒劑將比氯胺之 NDMAFP 高出 10 倍，此乃由於次氯酸與氨氮反應生成氯胺，故水中可與有機氮反應的氯胺濃度增加所致 (Schreiber and Mitch, 2005)。

另一面向的作法則由 NDMA 的前趨物質控制著手，由源頭控制降低其濃度以避免有機物質經過加氯後在配水系統中持續反應而增加其濃度，Lee et al. (2007a)

以臭氧及二氧化氯氧化二級、三級胺類以及含氮苯環化合物等前質，並比較其生成潛能變化情形，並發現在相同的消毒劑加入範圍下(0.5 - 1.0 mM)，臭氧可降低較高比例的 NDMA 生成潛能，二氧化氯則在處理三級胺時表現較佳，且並不會繼續氧化過程中所產生的 DMA，但在處理河水樣品時卻發現二種氧化劑的表現相近，故推測天然水體中含有較多的三級胺成分，且 DMA 並非主要的前質。其他氧化方式包括氯胺、高錳酸鉀、過氧化氫、六價鐵(Andrzejewski and Nawrocki, 2007; Lee et al., 2008; Park et al., 2009)。由過去的研究可知含氮有機物的結構對 NDMA 的形成影響甚鉅，胺基酸類物質由於大多為一級胺，故在被消毒劑氧化後含氮部分被礦化為無機氮，並無法與一氯胺形成 NDMA，而 DMA 為結構最簡單的二級胺，其與 NDMA 的生成相關性最高，若水中有機物為三級胺、含有三級胺結構或為四級胺者，會受到前氧化物或氯胺氧化為二級胺結構，進而與氯胺反應生成 NDMA，故 NDMA 前質的結構與前氧化方式的選擇會對 NDMA 的形成產生趨勢不同的影響。

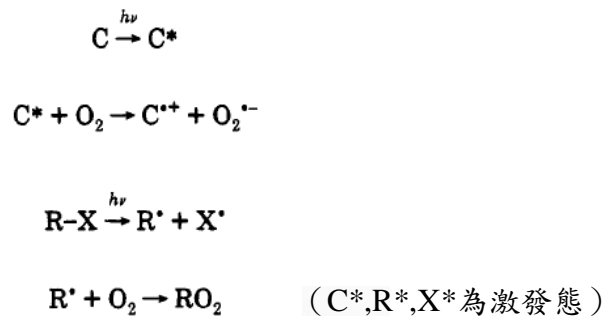
## 2.5 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之運用

高級處理程序(Advanced Oxidation Processes, AOP)為利用氫氧自由基的高氧化力進行目標物的降解，包括 Fenton 反應、photo-Fenton 反應、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV/TiO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/UV 等程序，氫氧自由基之氧化電位為 2.80 V，在氧化劑中僅次於氟(Cl Clarke and Knowles, 1982)，可迅速的與有機物反應達成臭味、色度及特定有機物的去除。其中 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 由於為均相系統(homogenous photolysis)，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 具容易儲存、價格便宜、與水體互溶性高且不需在反應後回收(UV/TiO<sub>2</sub>)等特性，且若使用中壓或高壓紫外燈作為光源，可同時達到直接氧化及間接氧化之效果，故已被應用於廢水及飲用水中之處理。

### 2.5.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之作用機制

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可藉著直接氧化及間接氧化以降解有機物(Legrini et al., 1993)，分別敘述如下：

(1) 直接氧化：有機物質吸收紫外光能量後達到激發態，與氧進行連鎖反應後分解為有自由基的中間產物，結構中具有吸光團的物質才可受到光解產生電荷轉移進而氧化分子，其反應式如下。



由反應式可知直接光解的速率取決於光的穿透度、被激發的有機物質及溶氧濃度、以及特定波長的能量。253.7 nm 的紫外光無法單獨氧化有機物，但可有效的進行消毒殺菌；UVC 範圍的紫外光具有較強的氧化力，C-Cl 鍵可被 210 - 230 nm 紫外光打斷，小於 190 nm 之紫外光則可破壞 C-F 鍵，而 UVB 及 UVA 範圍者並無法氧化之。

(2) 間接氧化：當介質中存在氧化劑或催化劑 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>) 時，可因 200 - 280 nm 紫外光的激發而產生具高氧化力的氫氧自由基，氫氧自由基具短半衰期具極強的親電子特性，與有機物反應的三個主要機制如下(Von Sonntag, 2008)：

脫氫反應(hydrogen abstraction)：氫氧自由基與不飽和有機物(R·)反應帶走一個氫原子，有機物則帶有自由基與水中溶氧反應形成過氧化物(RHO<sub>2</sub>·)而繼續與有機物反應。對 S-H 的處理效果高於 C-H，對 O-H 鍵結並無法分解。

親電子加成(electrophilic addition)：含有苯環或長雙鍵碳鏈的有機物由於結構具有多量之 π 電子，親電性的 OH· 會與其進行加成反應，與其他反應機智相較速率最快，氯酚類的脫氯作用即屬之。

電子轉移(electron transfer reactions)：當化合物有被大量鹵素取代之官能基或分子結構具有立體阻礙(steric hindrance)時，有機物會將  $\text{OH}\cdot$  還原為  $\text{OH}^-$ 。

圖 2.2 說明 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  程序在水中與有機物反應機制，氫氧自由基及 UV 光同時進行氧化可逐漸的將有機物分子鍵結破壞，逐漸轉化為小分子有機酸，最終可將其分解為水、二氧化碳及無機鹽，完全將有機物礦化。

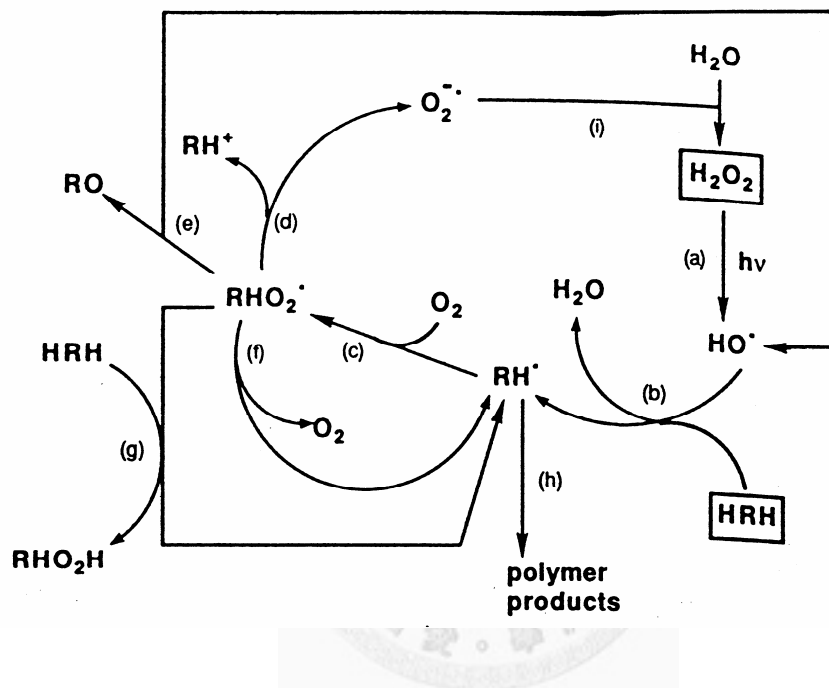


圖 2.2 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  程序氧化有機物之反應機制示意圖 (Peyton, 1990)

### 2.5.2 影響氧化效率之因素

影響 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  程序的因素包括有機物濃度、所使用的光源及強度、氧化劑/催化劑劑量、pH 值、溫度、鹼度、濁度、溶氧及其他水中離子之影響，分別敘述如下：

(1) 有機物物種及濃度：在一定的氫氧自由基產量下，有機物質濃度越高其反應速率即會隨之降低，其反應中間產物會與母分子競爭氫氧自由基，含有雙鍵的有機物與芳香族化合物如酚及甲苯等較容易被氧化，而脂肪族的有機物較不易被氧化，端視其結構是否含有雙鍵，含氯有機物之反應效率以不飽和脂肪族的 TCE、

PCE 為最佳，dichloromathame 及 carbon tetrachloride 之氧化效果較差(Sundstorm et al., 1986)。

(2) 紫外光的光源及強度：紫外光包括 UVA、UVB、UVC 三部分，一般用於殺菌的低壓單波長紫外光可放射波長為 254 nm，功率也較低多為數十瓦，中壓及高壓紫外燈放射波長涵蓋 200 – 400 nm，光能量也較強，除可激發  $\text{H}_2\text{O}_2$  外也同時對有機物進行直接光解。 $\text{H}_2\text{O}_2$  可吸收波長 280 nm 之下的紫外光並生成氫氧自由基，於 250 nm 處有最大吸光係數(Molar Absorption Coefficient)為 23.0 L/mol/cm，隨著波長增加而逐漸降低，於 254 nm 處為 18.6 L/mol/cm，至 315 nm 之吸光係數則僅有 0.36 L/mol/cm (Kawaguchi, 1992)，故紫外燈除需具有足夠功率提供直接光解能量外，也需涵蓋可被  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸收之波長範圍以利氫氧自由基的生成。

(3)  $\text{H}_2\text{O}_2$  的濃度：水中有機物與  $\text{H}_2\text{O}_2$  的濃度有一最適比例，當  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶於水中時因光化反應產生的氫氧自由基在 solvent cage 中發生 cage reaction，濃度高時氫氧自由基互相碰撞再生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，或與  $\text{H}_2\text{O}_2$  互相碰撞的機會而形成水與氧氣，反而降低氫氧自由基與有機物反應的比例，此  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度與有機物之間的濃度關係在以往的研究中已有討論(Ku et al., 1998; Poon et al., 1999; Wang et al., 2000)。

(4) pH 值與鹼度： $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性的環境下有較高的氫氧自由基產率，在強鹼性環境下會水解形成  $\text{HO}_2^-$ ，與  $\text{H}_2\text{O}_2$  反應而降低氫氧自由基的生成。pH 值也同時影響水中鹼度離子的物種分佈，在 pH 值介於 6 ~ 10 之間碳酸鹽類以  $\text{HCO}_3^-$  為主要物種，而鹼度高以  $\text{CO}_3^{2-}$  時為主要物種，後者競爭氫氧自由基的能力較大，故 pH 值越高時鹼度越高，氫氧自由基作用於有機物之效率也隨之降低(Buxton et al., 1988; Wang et al., 2000)。

(5) 溫度：溫度對 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  程序的影響應是針對紫外燈管之輸出功率，中壓或高壓紫外燈管需預熱一段時間，待燈管上升至工作溫度才有穩定能量輸出(Clarke and Knowles, 1982)。另溫度的上升也會影響有機物降解的反應速率或造成結構上的改變，溫度每提高 20 °C 甚至可使 TCE 的降解增加達 5 倍之多(Sundstorm et al.,

1986)，但由於經費考量，一般 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序均於室溫下操作。

(6) 濁度：水中濁度越高會影響紫外光的穿透度，使與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應的比例降低，且若濁度顆粒為有機物時，亦會與溶解性有機物競爭氫氧自由基，致使目標有機物之降解效率大幅降低。

(7) 溶氧：水中溶氧可受小於 240 nm 的紫外光分解成氧原子，氧原子與溶氧結合而形成臭氧，臭氧受紫外光激發亦可產生氫氧自由基，或與水生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 繼續參與反應(Glaze et al., 1987)。當溶氧由 27 ppm 降低至 5 ppm 時，chlorophenol 及 phenol 降解速率則降低了 40%，但以在氧化腐植酸時溶氧的變化似乎對反應效率影響不大(Tseng and Huang, 1991; Wang et al., 2001)。

(8) 其他水中離子：水中某些離子會與有機物競爭氫氧自由基，使得有機物降解的速率降低，這些離子稱為氫氧自由基捕捉劑(hydrogen peroxide scavenger)，包括 Co<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup> 以及碳酸根/碳酸氫根離子(Bielski et al., 1985; Kormann et al., 1991)。而 Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 則可增強 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反應效果，其中 Fe<sup>2+</sup> 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之作用即為 Fenton reaction 的反應機制，有助於反應物的降解。

### 2.5.3 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在水處理中之應用

許多研究已對 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 對分解特定有機物之效率進行探討，包括工業廢水中的色度及 COD，並可增加水中有機物質的生物可利用性以利後續之二級處理(Beltran et al., 1999; Rodriguez et al., 2007; Wert et al., 2007)，亦可處理水體中之溶解性有機物如腐植酸或黃酸，以達成消毒副產物的控制(Wang and Huang, 2006; Toor and Mohseni, 2007; Dotson et al., 2010)，對於微量污染物如 nitrobenzene、內分泌干擾素(EDCs)、及藥物與個人保健用品的去除也有一定的效果(Rosenfeldt and Linden, 2004; Bandy et al., 2009; Einschlag et al., 2009; Kim et al., 2009)。紫外光消毒利用可產生波長介於 110~280 nm 的 UVC 波段進行殺菌及直接光解，一般多利用 UV<sub>254</sub> 低功率紫外燈，藉由破壞生物細胞的 DNA 結構而殺滅水中微生物，進而達到淨化

水質的目的，現已發現可有效殺滅水中的各種細菌、病毒、寄生蟲、藻類等。

已經有一些實場操作採用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序，可用於地下水之除污及降低高科技產業廢水之毒性(Munter, 2001; Sutherland et al., 2004)在荷蘭自來水場也被應用於操作單元中，使用超過 45 mJ/cm<sup>2</sup> 的紫外光劑量可將 99.9% 的水中致病微生物去活化，而將 540 mJ/cm<sup>2</sup> 的中壓紫外光及 6 mg/L 之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用於活性碳單元的前處理，可去除超過 80% 的殺蟲劑（包括 atrazine）、NDMA、MTBE、戴奧辛、雙酚 A、微囊藻毒及 ibuprofen 等藥物，過量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可被活性碳吸附，同時減少消毒劑使用且達成殺菌目的(Kruithof et al., 2007)。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序不會產生消毒副產物，經過氧化後可將大分子有機物氧化為較小分子，除了增加生物可利用性外，若配合加氯程序則可能影響消毒副產物的生成特性，且由於缺乏持續滅菌能力，應用在飲用水處理須配合其他含氯氧化劑使用。



## 第三章 研究方法

### 3.1 實驗流程

隨著原水水質的變化以及消毒程序的改變，使得消毒副產物之生成及與前質之間的關係更形複雜。以往有關消毒副產物生成特性之研究多針對消毒副產物前質之含碳物種與三鹵甲烷、含鹵乙酸間之生成機制及影響因子進行討論；近年因飲用水中 NDMA 之問題逐漸受到關注，針對有機氮前質與含氮消毒副產物間之反應日益受到重視，但相關研究仍較少著眼於同時探討前質之含氮與含碳物種對於消毒副產物整體影響。本研究為了解自來水淨水場原水中之消毒副產物前質在經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之變化，以及前質與消毒副產物間之相互影響，以批次實驗進行模擬，並配合各項水質參數監測，以了解消毒副產物前質經氧化處理後對飲用水消毒副產物生成之影響。

本研究之整體研究架構分為兩大部分，第一部份為不同來源含氮有機物經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後對消毒副產物生成之影響，第二部分為不同結構之含氮有機物質受二種不同功率 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後消毒副產物生成之影響，整體實驗架構如圖 3.1。

第一部份探討不同來源含氮有機物之影響，有機物來源為台北市之內湖污水廠放流水、腐植酸水溶液、Histamine (組織胺)，分別以不同比例加入採集自台大生態水池並經過濾處理之池水，藉以模擬受到污染之原水。原水在受到家庭污水污染或其內源性物質濃度較高時，常含有較高比例的含氮有機物。以美國實廠統計資料得知以受廢水污染之水體為水源之自來水淨水場所生成之含氮消毒副產物種較高，故於本研究第一階段配製以台大生態池池水與不同比例家庭污水或其他種類之有機氮混合而成之水樣，探討在受到不同程度家庭污水污染程度下，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理對含碳及含氮消毒副產物生成之影響。第一階段對此人工配製原水進行之 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化實驗，使用 450 W 的高壓紫外燈並添加 3.26 mM (0.01%) 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，所觀察之水質項目包括非揮發性溶解性有機物(non-pergeable dissolved organic acid, NPDOC)、溶解性有機氮(dissolved organic nitrogen, DON)、



含氮無機物種(nitrogen species)、含碳消毒副產物(THMs、HAAs)以及含氮消毒副產物(NDMA)之生成潛能。

研究第二部分則選擇不同結構之含氮有機物質，針對不同分子量、分子結構、氮原子的氧化態選取代表性有機氮前質，探討 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理對有機前質之影響，研究中選用的含氮有機物質及其分子量、分子結構整理於表 3.1。第二階段實驗使用高、低壓二種不同功率之紫外燈配合不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度以綜合比較高、低壓 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理對有機氮前質之氧化效益，除探討有機物種濃度變化以及消毒副產物生成潛能外，亦觀察含氮有機物種氧化後無機氮及反應過程中重要 NDMA 前質 dimethylamine (DMA)濃度之變化。



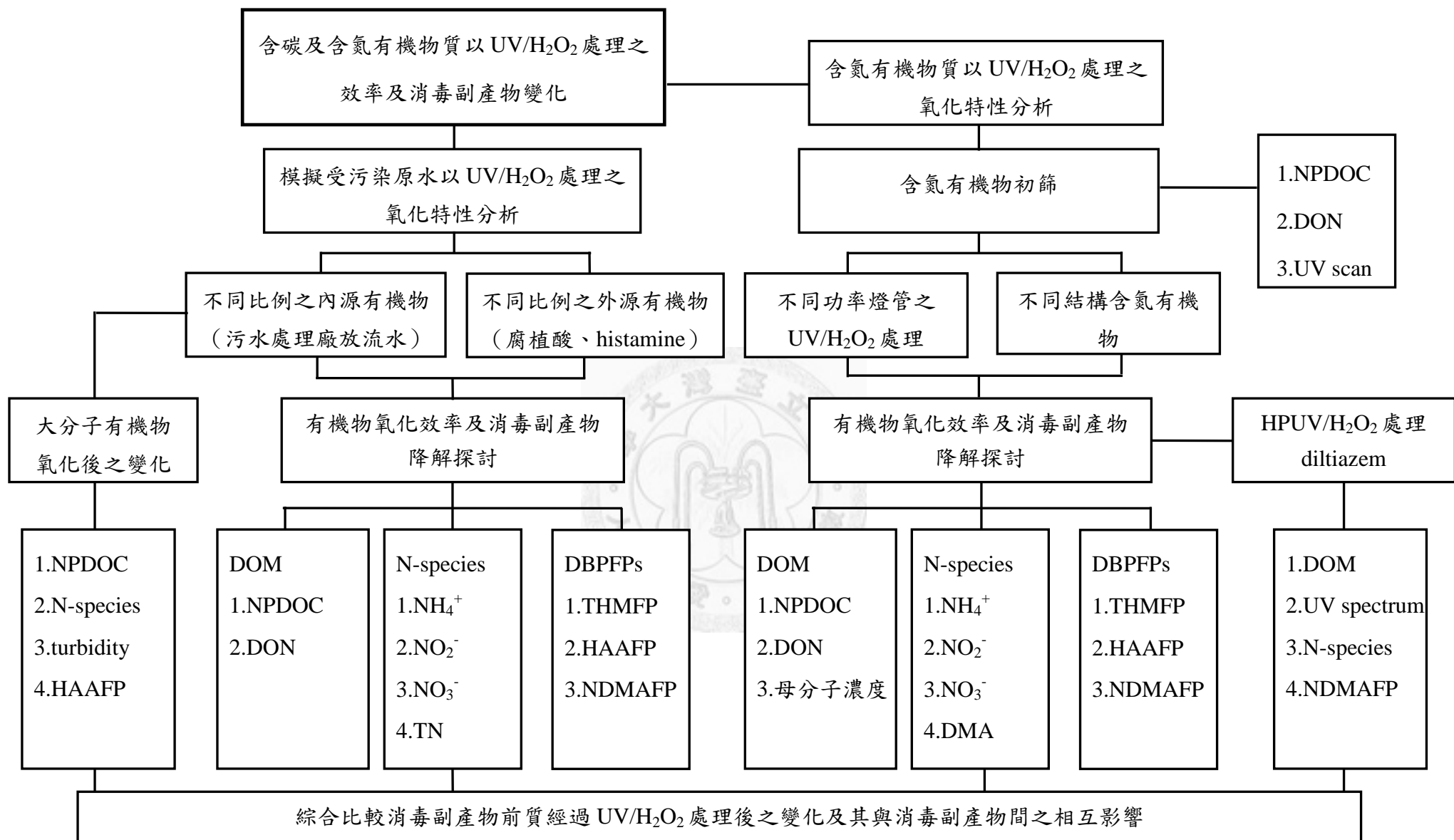


圖 3.1 研究架構

## 3.2 實驗設備

### 3.2.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 設備

在第一部份的批次實驗中使用 8 L 的不銹鋼桶作為反應槽，其規格為內徑 20 cm，高 34 cm；紫外燈管置於石英冷凝管中並以循環水降低反應槽之溫度，以控制燈管在預熱及反應過程中不至於過熱，反應槽並置於水浴槽中使反應前後水溫變化不超過 5 °C。高壓紫外光源使用 450 W 之高壓汞燈管(Hanovia, Ace Glass co., Vineland, NJ)，反應時加入 3.26 mM (0.01%) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以進行均相光催化反應；高壓紫外燈需預熱數分鐘才可穩定的輸出光源，故在預熱燈管 10 分鐘後再將所配製之實驗水樣倒入反應槽中並開始氧化反應。由於反應槽體積較大，將攪拌子置於反應槽底部中央持續攪拌以促進反應槽中實驗水樣的均勻混合，反應槽圖示詳見圖 3.2。

第二部份的批次實驗中使用高、低壓二種不同功率紫外燈管，配合較小體積的反應槽進行實驗，在高壓紫外燈部分使用 450 W 高功率燈管配合 3 L 之玻璃反應槽，其規格為內徑 13.2 cm，高 30 cm，其餘實驗操作方式及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加濃度與第一部份之批次實驗相同。低壓紫外燈部分使用低功率之 14 W 汞燈管，此燈管放射之紫外光為 254 nm 單波長，置於體積為 650 mL 之不銹鋼反應槽(Watertec, Taiwan)中，反應槽之規格為內徑 5.7 cm，高 27.2 cm (圖 3.3)，紫外燈位於反應槽中央的石英管中與反應水樣隔絕。由於燈管功率較低，故在一小時反應時間內反應槽溫度上升不超過 5 °C，實驗進行中不另行控制溫度。由於低功率燈管不需預熱時間，故水樣倒入反應槽後即啟動紫外燈電源開始進行實驗。另外在 3 小時的 diltiazem 氧化實驗中使用高壓紫外燈進行，並配合三種不同的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加方式，包括於實驗開始時添加濃度分別為 0 mM、6.5 mM，以及在實驗開始時初始濃度為 3.26 mM，並且每隔 10 分鐘再添加 2.6 mM 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，以維持全程反應均有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可生成氫氧自由基。

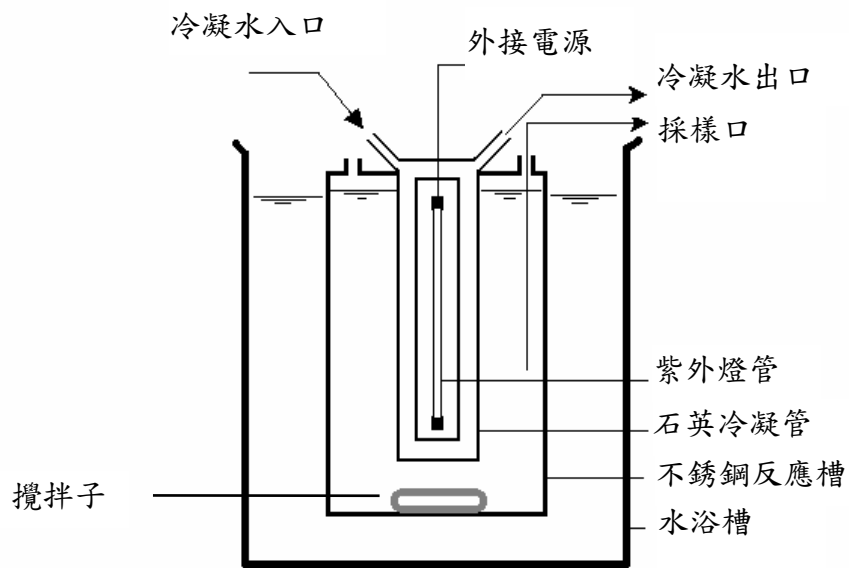


圖 3.2 高壓反應槽裝置 (不包括最外層水浴槽)

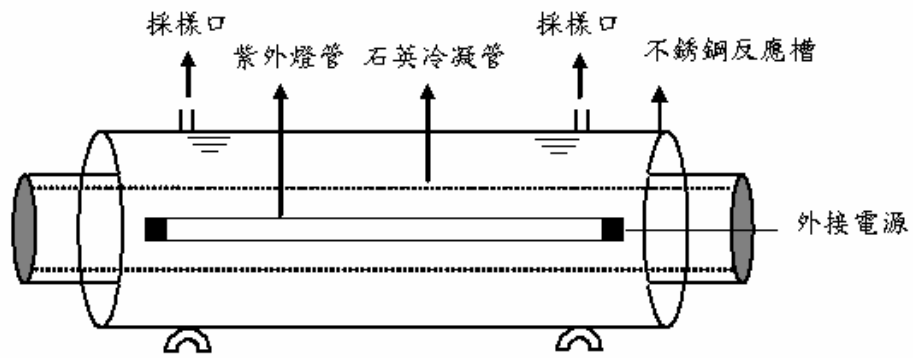


圖 3.3 低壓反應槽裝置

### 3.3 實驗水樣來源

第一部份實驗將不同來源之有機物混合以代表不同家庭污水污染狀況之原水。整體實驗使用經過 1  $\mu\text{m}$  混合纖維濾紙過濾之臺灣大學生態池池水以模擬未受污染之原水，生活污水則採自內湖污水廠經生物處理而尚未加氯之放流污水，該廠之進流水為家庭污水，故含有較高濃度的有機氮，其中亦含有較大顆粒之複雜有機物前質（包括微生物細胞）。為增加水中溶解性有機氮之濃度，另以 histamine 代表結構較簡單之含氮有機物（histamine 分子結構中包括含氮苯環，可能為含氮消毒副產物前質），並使用實驗室配製之腐植酸水溶液作為含碳有機物前質。腐植酸係由商品化腐植質粉末（Aldrich）溶解於 RO 水後，並將其酸化至 pH 低於 2，經 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾後將 pH 值調回中性所得。污水處理廠放流水及生態池水以 PE 塑膠瓶進行採樣後，當日攜回實驗室進行處理，生態池水經 1  $\mu\text{m}$  濾紙過濾後立即冰存於 4  $^{\circ}\text{C}$  下以待後續實驗。另於污水處理廠採集回收污泥，由於該污泥含水量較高，故攜回實驗室後靜置一天待水樣沈澱，再將上層污水移除可得高濃度的污泥。第一部份研究即以不同比例混合台大生態池池水、污水廠放流水、histamine、腐植酸及污泥，以此合成水樣進行 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化實驗。混合水樣起始 pH 值均介於 6.5 至 7.5 之間，故實驗過程中不另調整 pH 值。台大生態池池水及內湖污水處理廠放流水之水質參數見表 3.1。

第二部分比較不同結構含氮物質經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理之氧化效率，本研究中選取之有機物質之結構與基本資料如表 3.1。將目標有機物溶於 RO 水中並經 1  $\mu\text{m}$  濾紙過濾，依實驗目的將調整其 NPDOC 起始濃度為 5 mg/L，抑或調整 DON 起始濃度為 3 mg/L。本研究中所有使用試劑均購自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) 或 Merck (Darmstadt, Germany)。為了保持目標有機物的原始分子結構及特性，故在此部分實驗中不另調整水樣之 pH 值。

表 3.1 污水放流水及生態池池水之水質參數

水質參數	污水廠放流水	生態池池水
pH	6.53 ± 0.18	6.76 ± 0.39
SS (mg/L)	6.63 ± 2.14	-
COD (mg/L)	15.02 ± 2.68	-
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	11.54 ± 0.45	4.43 ± 0.02
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg-N/L)	8.66 ± 4.14	0.62 ± 0.02
NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg-N/L)	7.07 ± 0.34	0.07 ± 0.10
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg-N/L)	0.79 ± 0.02	0.09 ± 0.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	9.02 ± 0.15	4.36 ± 0.01



表 3.2 本實驗所選用之含氮有機物質

名稱	分子式	分子量	結構式
Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	215	
Caffeine	$C_8H_{10}N_4O_2$	194	
Diltiazem	$C_{22}H_{26}N_2O_4S \cdot 2HCl$	414	
Dimethylamino propyl methacrylamide (DMAPMA)	$C_9H_{18}N_2O$	170	
Glutamic Acid	$C_5H_9NO_4$	147	
Histamine · 2HCl	$C_5H_8N_3 \cdot 2HCl$	184	
Melamine	$C_3H_6N_6$	126	
Triethanolamine	$C_6H_{15}NO_3$	149	
Urea	$CH_4N_2O$	60	



### 3.4 THMFP、HAAFP 及 NDMAFP 試驗

含碳及含氮消毒副產物的生成潛能試驗為在水樣中加入適量消毒劑，藉以促使有機物質與消毒劑完全反應生成消毒副產物。在 THMFP 與 HAAFP 方面，水樣先以磷酸鹽緩衝溶液調整 pH 為 7，添加適量之消毒劑後置於 40 mL 褐色氣密瓶中於室溫下放置 7 天再進行分析。第一部份批次實驗中次氯酸鈉添加濃度為 20 mg/L (as Cl<sub>2</sub>)，經需氯量測試七天後已無餘氯殘留；第二部分批次實驗則因不同代表性前質每莫耳之有機碳濃度各異，故預先進行消毒劑需求量測試，將次氯酸鈉之添加濃度提高為至 60 mg/L (as Cl<sub>2</sub>)。反應時間達到後先取出部分水樣分析其 THM 濃度，剩餘樣品再加入氯化銨終止 HAA 生成反應，並以硫酸酸化水樣至 pH 值小於 2 以備 HAA 分析。

NDMA 生成潛能試驗則參照 Mitch et al. (2003a)所提出之實驗方法，水樣使用磷酸鹽溶液緩衝後，再加入不同濃度的一氯胺，置於褐色瓶中於室溫下避光反應，放置 7 天後加入抗壞血酸以終止反應。一氯胺溶液在實驗當日才進行配製，將氯化銨及次氯酸鈉以 1.2:1 之比例在低溫之弱鹼狀況(pH = 8)下混合，其濃度以 N,N - diethyl - p - phenylenediamine (DPD) ferrous titrimetric method (Standard Method 4500-Cl F)進行標定，氯胺添加濃度在第一部份實驗為 2 mM 及 0.5 mM，第二部分之添加濃度則為 2 mM。

### 3.5 樣品分析

UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化試驗過程中於不同時間間隔採取樣品，水樣採集後立即以 0.45 μm 之醋酸纖維濾紙過濾，並經前測加入適量 bovine catalase 以中和水樣中之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，避免對後續分析及消毒副產物生成試驗造成干擾，經測試 catalase 的加入並不會影響後續樣品分析。採樣後樣品均保存於 4 °C 冰箱且在 7 日內完成分析。

#### 3.5.1 非氣提性溶解有機碳

水中有機碳含量以非氣提性溶解有機碳(NPDOC, non-purgeable dissolved organic carbon)表示之。樣品以 0.45 μm 孔徑醋酸纖維濾紙過濾後，加入 2 滴 1N HCl 酸化水樣並經氣提去除水中之無機碳，如碳酸根、碳酸氫根、二氧化碳等，再以高溫氧化方式將有機物氧化成二氧化碳後，進入有機碳分析儀(TOC - 5000A, Shimadzu, Kyoto, Japan)使用紅外線偵測器測量其濃度，藉以估計水中 NPDOC 濃度，本研究所使用 TOC 儀之偵測極限為 0.1 mg/L as NPDOC。另外為量測不同粒徑大小有機物之 NPDOC，也分別使用 0.22 μm、1 μm、5 μm 之濾紙過濾而分為 NPDOC<sub><0.22 μm</sub>、NPDOC<sub>0.22-0.45 μm</sub>、NPDOC<sub>0.45-1 μm</sub>、NPDOC<sub>1-5 μm</sub> 等，未特別標註時則為 NPDOC<sub><0.45 μm</sub>。

#### 1. 藥品：

- (1) 無水鄰苯二甲酸氫鉀(Potassium hydrogen phthalate)：有機碳儲備標準溶液
- (2) 鹽酸(Hydrochloric acid)：ACS grade，37%，Sigma-Aldrich

#### 3.5.2 溶解性有機氮及無機氮類

##### 3.5.2.1 溶解性有機氮

本研究中溶解性有機氮(DON)係以間接方式測得。由於水中之溶解性總氮物種包括有機氮及無機氮，故可由總氮扣除無機氮物種求得有機氮之濃度，計算過程如下式：

$$[\text{DON}] = [\text{TDN}] - [\text{NO}_3^-\text{-N}] - [\text{NO}_2^-\text{-N}] - [\text{NH}_4^+\text{-N}]$$

實驗所採水樣分別測量總氮、硝酸根、亞硝酸根、氨氮之濃度，計算其間差值以測得水樣中溶解性有機氮之濃度，各類溶解性含氮物種之測量方法見 3.5.2.2-5。

### 3.5.2.2 硝酸根

硝酸根以離子層析法(Standard Method 4110B)分析。分析時使用 Dionex DX-120 ion chromatography (Sunnyvale, CA, USA)及 IonPac AS4A-SC 管柱 (Sunnyvale, CA, USA)，使用 1.8 mM 碳酸鈉與 1.7 mM 碳酸氫鈉溶液作為流洗液，流速 2 mL/min。分析時樣品注射體積為 500  $\mu$ L，偵測極限為 50  $\mu$ g/L。若水中氯離子濃度過高時，需先經過塗附銀離子的除鹵管柱(OnGuard II Ag Cartridge, DIONEX, CA, USA)吸附氯離子以降低其干擾。

#### 1. 藥品：

- (1) 硝酸根標準液(Nitrate Standard Solution)：1000 mg/L as Nitrate，Merck
- (2) 碳酸鈉(Sodium Carbonate)： $\geq 99.0\%$ ，Ridel-deHaen
- (3) 碳酸氫鈉(Sodium Bicarbonate)： $\geq 99.0\%$ ，Ridel-deHaen

### 3.5.2.3 亞硝酸根

亞硝酸根使用比色法(Standard Method 4500-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> B)分析。水中亞硝酸鹽與磺胺進行偶氮反應與 N-1-萘基乙烯二胺二鹽酸鹽(N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride)偶合形成紫紅色偶氮化合物，再以吸光度大小進行定量。檢測時取 0.2 ml 呈色試劑加入 5 ml 水樣，混合均勻後靜置 10 分鐘後於使用分光光度計於波長 543 nm 下測量其吸光度，分析所用之比色槽光徑為 1 cm，所得偵測極限為 10  $\mu$ g/L。檢測時使用高解析紫外光可見光分光光度儀測量水樣之吸光度(Shimadzu UV 160A, Kyoto, Japan)。

#### 1. 藥品

- (1) 亞硝酸標準液(Nitrite Standard Solution)：1000 mg/L as Nitrite，Merck

(2) 磺胺(sulfanilamide)：99%，Aldrich

(3) N - 1 - 萘基 乙 烯 二 胺 二 鹽 酸 鹽 (N -(1- naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride)：ACS grade，>98%，Sigma-Aldrich

(4) 磷酸(Phosphoric Acid)：85%，Sigma-Aldrich

#### 3.5.2.4 氨氮

氨氮濃度測定使用 MERCK 公司之 Spectroquant<sup>®</sup>測試組。水中氨氮與酚鹽反應形成黃綠色化合物 indophenol blue(該測試組使用方法等同 Standard Method 4500-NH<sub>3</sub> D)。檢測時取 5 ml 水樣加入 0.6 mL 的 9N 氫氧化鈉溶液及過量次氯酸鈉粉末，混合均勻後靜置反應 5 分鐘，再加入呈色劑使其形成黃綠色錯和物，混合均勻後再靜置 5 分鐘使用分光光度計於波長 690 nm 下測量其吸光度。分析所用之比色槽光徑為 1 cm，偵測極限為 50 µg/L。使用高解析紫外光可見光分光光度儀測量水樣之吸光度(Shimadzu UV 160A, Kyoto, Japan)。

##### 1. 藥品

(1) 氨氮標準液(Ammonium Standard Solution)：1000 mg/L as Nitrite，AccuStandard

(2) 氨氮測試組：Spectroquant<sup>®</sup> Test Kit - Ammonium Cell Test，Merck

#### 3.5.2.5 總氮(TN)

總氮測量使用 Koroleff 消化法將水中各種形式之含氮物種在鹼性條件下氧化成硝酸鹽 (Wang et al., 2003)。其原理為在硫磷混酸中(硫酸：磷酸體積比為 3:2)與 2,6-二甲酚反應，形成橙黃色的 4-硝基-2,6-二甲酚而測得。檢測時取 5 mL 水樣加入 1 mL 的鹼性過硫酸鉀消化液，裝於 10 mL 附有鐵氟龍蓋之玻璃管中，使用高壓滅菌釜在 100 °C 下進行一小時的消化反應，待樣品溫度回復至室溫後，取 1 mL 樣品加入 4 mL 的硫磷混酸中，混合均勻待 15 分鐘後於 337 nm 處量測吸光度。分析所用之比色槽光徑為 1 cm，偵測極限為 0.1 mg/L。使用高解析紫外光可見光分

光光度儀測量水樣之吸光度(Shimadzu UV 160A, Kyoto, Japan)。

藥品：

- (1) 過硫酸鉀(Potassium persulfate)：ACS grade， $\geq 99\%$ ，Sigma-Aldrich
- (2) 氫氧化鈉(Sodium hydroxide)：reagent grade， $\geq 98\%$ ，Sigma-Aldrich
- (3) 2,6-二甲酚(2,6-dimethylphenol)：99%，Aldrich
- (4) 硫酸(Sulfuric acid)：ACS grade，95-98%，Sigma-Aldrich
- (5) 磷酸(Phosphoric Acid)：85%，Sigma-Aldrich

### 3.5.2.6 二甲胺(DMA)

DMA 之分析使用丹磺醯氯(dansyl chloride)與 DMA 進行衍生反應，形成丹磺醯化二甲胺(dansyl DMA)再測量其濃度(Cha et al., 2006)。DMA 之衍生係在 150  $\mu\text{L}$  樣品中加入 75  $\mu\text{L}$  的 1M NaOH 與 300  $\mu\text{L}$  的 0.5M NaHCO<sub>3</sub>，使衍生反應在鹼性條件下進行，並加入濃度為 200 mg/L 的丹磺醯氯 225  $\mu\text{L}$ ，經震盪充分混合後於 40 °C 水浴中進行 10 分鐘的衍生反應，再以 UPLC/MS/MS 進行分析。DMA 分析使用極致液相層析儀(ultra performance liquid chromatography, ACQUITY UPLC system, Waters, Milford, MA, U.S.A.)配合 Quattro Premier 三段式四極棒串聯式質譜儀(Quattro Premier XE, Waters, MA, U.S.A.)進行分析，使用 100 mm 之 C<sub>18</sub> 管柱(BEH C<sub>18</sub> UPLC column, Waters)進行分析物之層析分離，層析溫度為 60 °C，有機動相及水性動相分別使用乙腈(acetonitrile)及 10 mM 之甲基嗎啡琳(N-methylmorpholine)，流速為 0.5 ml/min，此方法之偵測極限為 50  $\mu\text{g/L}$ 。由於不同 pH 值下可能影響 DMA 與 dansyl chloride 的衍生效率，故於前置試驗分別調整 DMA 溶液之 pH 值為 3.5、5.5、9.5 進行衍生反應，測量丹磺醯化二甲胺之濃度，結果顯示 pH 9.5 時衍生效率較佳，pH 3.5 及 pH 5.5 時之分析結果則無太大差異(所得結果均約為 pH 9.5 之 95%)，由於經過氧化反應後之水樣 pH 值均低於 7，故在此濃度範圍下並不會對 DMA 之衍生效果產生顯著影響。

1. 質譜儀條件：

Instrument parameters	
Ionization Mode	ESI +
Parent Ion	279.4
Daughter ion	156
capillary Voltage	3.5 kv
Cone Voltage	28 V
Collision Energy	24 V
Source Temperature	120 °C
Desolvation Temperature	250 °C
Cone Gas Flow	50 L/hr
Desolvation Gas Flow	800 L/hr

2. 液相層析儀條件：

	有機動相(%)	水性動相(%)
1. 0 min	80	20
2. 2.0 min	100	0
3. 2.1 min	80	20
4. 2.5 min	80	20

3. 試劑：

- (1) 二甲胺(Dimethylamine) : 40% w/w aqueous solution , Alfa Aesar
- (2) 丹磺醯氯(Dansyl Chloride):  $\geq 99\%$ , HPLC grade , Sigma-Aldrich
- (3) 碳酸氫鈉(Sodium Bicarbonate) :  $\geq 99.0\%$  , Ridel-deHaen
- (4) 碳酸鈉(Sodium Carbonate) :  $\geq 99.0\%$  , Ridel-deHaen
- (5) 乙腈(Acetonitrile) : 99.9% , Mallinckrodt
- (6) 甲基嗎啡琳(N-methylmorpholine) : redistilled ,  $\geq 99.5\%$  , Sigma-Aldrich

### 3.5.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度測量

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度之量測透過與草酸鈦鉀反應生成錯和物進行。先將草酸鈦鉀酸性溶液加入含 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之水溶液產生 Ti(IV) 之黃色錯合物，再以分光光度計於 400 nm 處測量其吸光度。草酸鈦鉀(K<sub>2</sub>[TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O) 試劑之製備為取 272 ml 的濃硫酸(36N) 及 300mL 的蒸餾水加入 1000 mL 之定量瓶中，再取 35.4 g 的草酸鈦鉀加入定量瓶中，待其溶解後定量至 1000 mL。檢測 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度時取 5 ml 鈦試劑及 5 mL 樣本加入 25 mL 定量瓶中，以蒸餾水稀釋至刻度，並以分光光度計於 400 nm 處測量其吸光度，測量光徑為 1 cm，偵測極限為 0.02 mM。

1. UV-VIS 分光光度計：UV-160A，Shimatzu，Kyoto, Japan

2. 藥品：

- (1) 過氧化氫(Hydrogen Peroxide)：30%(W/W) 水溶液，Sigma-Aldrich
- (2) 草酸鈦鉀(Potassium Titanyl Oxalate)：≥99%，Sigm-Aldrich
- (3) 硫酸：ACS grade，95-98%，Sigma-Aldrich

### 3.5.4 濁度

水樣測量體積 10 mL，使用濁度計直接測量水樣濁度。機器型號為 Hach 2100P Portable Turbidimeter (Loveland, CO, USA)。

### 3.5.5 pH

使用 pH 計直接測量水樣 pH 值。機器型號為 Jenco Model 6171, San Diego, CA, USA。

### 3.5.6 三鹵甲烷 (THMs)

THMs 的分析方法依照 EPA 524.2 方法之分析過程，使用吹氣捕捉/氣相層析質譜儀法(purge and trap/GC/MS)測量。檢測時先以氣密針取出適量樣品(最大注入體

積為 5 mL)後手動注入吹氣捕捉設備中，使 THMs 先經氣提再以捕捉管柱收集後，將捕捉管柱升溫至 220°C 使有機物脫附，再將待測物導入氣相層析儀分離各成分並以質譜儀偵測待測物質。吹氣捕捉設備使用 O.I. Analytical Eclipse 4660 Purge-and-Trap Sample Concentrator (O.I. Corporation, TX, USA)，氣相層析儀使用 Agilent 6890N (Agilent Technologies, CA, USA)，層析管柱為 RTX – Volatiles (60 m x 0.32 mm ID，coating 1.5 µm DF, Supelco)，搭配 5970MSD 質譜儀 (Agilent, Cary, NC, USA) 進行分析，偵測極限為 2 µg/L。

### 1. 吹氣捕捉

程序	氣體流速 (mL/min)	溫度 (°C)	時間 (min)
吹氣 (purge)	40	-	11
脫附 (Desorb)	190	190	4
回洗 (Bake)		210	15

### 2. 氣相層析儀條件

程序	溫度(°C)	時間
1	100	5 min
2	100 to 220	20 °C/min
3	220	5 °C/min

### 3. 質譜儀條件 – Scan mode

待測物	定性離子	定量離子
Benzene – d <sub>6</sub>	84	56
氯仿	83	85
一溴二氯甲烷	83	128.9
二溴一氯甲烷	128.9	126.9
溴仿	172.8	170.8



#### 4. 藥品

(1) 三鹵甲烷標準品：trihalomethanes Calibration Mix 200 µg/mL in methonal (Supelco)

(2) Benzene – d<sub>6</sub>：2000 µg/mL in methonal (Supelco)

#### 3.5.7 含鹵乙酸 (HAAs)

含鹵乙酸之分析參照 USEPA Method 552.3 之分析流程進行，前處理之 HAA 衍生亦根據 USEPA Method 552.3 進行前處理。分析前先將 30 mL 樣本置於室溫下回溫後，添加定量 2-Bromobutyric acid 為 surrogate，以硫酸調整 pH<0.5，並添加 3 ml 含內標 1,2,3-Trichloropropane 之 MTBE 溶劑與 13.5 g 硫酸鈉，促使水樣過飽和增加液相液相萃取之效率。樣品經劇烈搖晃進行萃取 1 分鐘後，靜置待有機層與水層分離清晰。取 2 ml 有機上層液並移至 15 mL 玻璃離心管中，添加 2 mL 的 10% 硫酸甲醇在 50 °C 下進行 2 小時的甲基化衍生反應。衍生後待水樣恢復至室溫，取出所有無機下層液丟棄而僅留下有機溶劑，加入 5 mL 硫酸鈉溶液(150 g/L)及 2 mL 飽和碳酸氫鈉溶液劇烈搖晃以進行反萃取並中和萃取液酸鹼值，待分層清晰後取 1 mL 有機上層液移至 1.8 mL 褐色瓶中冰存於 4 °C，並儘快上機分析。HAA 分析使用氣相層析儀進行待測物分離(Model 6890N, Agilent Technologies, CA, USA)，分離管柱使用 DB-1701 (30 m x 0.25 mm, 0.25 µm thickness, Agilent)，搭配電子捕捉偵測器(micro-electron capture detector)進行分析。

#### 1. 氣相層析條件

程序	溫度 (°C)	時間
1	40	10 min
2	40 to 65	2.5 °C/min
3	65 to 85	10 °C/min
4	85 to 205	20 °C/min
5	205	7 min

## 2. 分析物滯留時間

分析物	滯留時間(min)
MCAA	9.769
MBAA	14.63
DCAA	15.45
TCAA	19.21
1,2,3-Trichloropropane	20.96
BCAA	21.49
2-Bromobutyric acid	21.85
BDCAA	23.75
DBAA	24.16
DBCAA	25.68
TBAA	27.02

## 3. 藥品

- (1) 1,2,3 - 三氯丙烷(1,2,3-Trichloropropane) : 98.9% , Supelco
- (2) 2 - 溴丁酸(2-Bromobutyric acid) : 99.9% , Supelco
- (3) 含鹵乙酸標準品(HAA standard solution) : 96.9-99.9% purity for 9 HAAs standards , Supelco
- (4) 甲基第三丁基醚(Methyl tert-butyl ether): 99% , Riedel-deHaen
- (5) 甲醇(Methanol): HPLC grade , Mallinckrodt
- (6) 無水硫酸鈉(Sodium sulfate anhydrous): 99% , Riedel-deHaen
- (7) 硫酸氫鈉(Sodium bicarbonate): 99% , Riedel-deHaen
- (8) 硫酸(Sulfuric acid): 99% , Fluka Chemika

### 3.5.8 NDMA

本研究中使用二種 NDMA 測量方式，分別以固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)進行前處理，再配合 GC/MS/MS 進行低濃度分析；高濃度範圍則以液相萃取配合 GC/MS 進行量測。本研究中放流水部分之 NDMAFP 所生成濃度較低，使用 SPME 進行前處理，另目標含氮有機物之 NDMAFP 試驗部分因 NDMA 生成濃度較高，故以液相萃取進行前處理。

#### 固相微萃取配合 GC/MS/MS

進行 NDMA 分析時於水樣中取 4.5 mL 樣品置於鐵氟龍中孔蓋之 12 mL 褐色瓶中，其頂空空間與容器之體積比約為 0.6，加入適量內標(NDMA-d<sub>6</sub>)使其濃度為 50 ng/L，再加入 1.45 g NaCl 使水樣飽和，加入攪拌子後以 300 rpm 攪拌並加熱至 85 °C，以頂空方式經吸附纖維萃取一小時後立即注入氣相層析儀注射口進行樣品分析。分析時氣相層析儀注射口加溫至 250 °C 並進行四分鐘之脫附。氣相層析儀為 Varian 4000 GC/MS 系統，為 CP-3800 GC 配合 4000 ion trap mass spectrometer (Varian Inc., CA, USA)所組成，層析管柱使用 Factor Four VF - 624ms capillary column (60 m x 0.25 mm, 1.4 μm thickness, Varian Inc., CA, USA)，偵測極限為 3.2 ng/L(Hung et al., 2010)。

#### 1. 質譜儀條件

Instrument parameters	
Ionization Mode	CI +
Reagent Gas	Methanol
Transfer line temperature	250 °C
Ion Trap MS system temperature	150 °C
Emission Current	50 micro-ampere
Multiplier Voltage	300 volt
Carrier Gas	He (1 mL/min)

## 2.待測物

待測物	滯留時間 (min)	定性離子 (m/z)	定量離子(m/z)
NDMA	12.1	75	44, 47, 58
NDMA- d <sub>6</sub>	12.1	81	50

## 3.層析條件

程序	溫度 (°C)	時間
1	50	2 min
2	50 to 90	10 °C/min
3	90	1 min
4	90 to 200	15°C/min
5	200	8 min
6	200 to 220	20 °C/min
7	220	2 min
總時間		43.33 min

## 4. 藥品

- (1) 亞硝酸標準品：nitrosoamines mixture standard solution 2000 ng/mL in methylene chloride，ChemService
- (2) NDMA - d<sub>6</sub>：2000 ng/mL in methylene chloride，ChemService
- (3) 氯化鈉 (Sodium Chloride)：≥99.0%，Sigma-Aldrich

## 液相萃取配合 GC/MS

液相萃取分析 NDMA 之程序修改自(Raksit and Johri, 2001)之流程，取 100 mL 樣品裝入 125 mL 之萃取瓶中，加入 20 ng 的 NDMA- d<sub>6</sub> 為內標，並加入 20 mL 二氯甲烷(dichloromethane)，劇烈搖晃 2 分鐘後，將萃取瓶下層之有機層流經裝有無水硫酸鈉之濾紙以吸收多餘的水氣後，收集於褐色瓶中；重覆萃取三次後可得到 60 mL 的萃取液，將此萃取液以旋轉式減壓濃縮機濃縮至約 0.5 mL 後，再加入二

氯甲烷使最後體積為 1 mL，濃縮液移至 1.8 mL 褐色瓶中密封冰存，在 2 天內完成上機分析，偵測極限為 20 ng/L。

#### 1. 質譜儀條件

Instrument parameters	
Ionization Mode	Electron Ionization
Scan mode	SIM
Injection Volume	2 $\mu$ L
Carrier Gas	He (1 mL/min)

#### 2. 待測物

待測物	滯留時間 (min)	定量離子 (m/z)
NDMA	12.3	74
NDMA- d <sub>6</sub>	12.2	80

#### 3. 層析條件

程序	溫度 (°C)	時間
1	50	2 min
2	50 to 90	10 °C/min
3	90	1 min
4	90 to 200	15°C/min
5	200	8 min
6	200 to 220	20 °C/min
7	220	20 min
總時間		43.33 min

#### 4. 藥品

(1) 亞硝酸標準品：nitrosoamines mixture standard solution 2000 ng/mL in methylene chloride, ChemService

- (2) NDMA - d<sub>6</sub> : 2000 ng/mL in methylene chloride, ChemService
- (3) 二氯甲烷 (methylene chloride) : 99.9% , Mallinckrodt
- (4) 無水硫酸鈉 (Sodium sulfate anhydrous) :  $\geq 99.2\%$  , Mallinckrodt



## 第四章 結果與討論

### 4.1 以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理受不同來源有機物污染之原水

為模擬受到不同來源有機氮污染的自來水原水經高級氧化程序處理後，水中有機碳及有機氮濃度之降解特性及對其消毒副產物生成之影響，本研究以台大生態水池池水模擬含天然背景有機物之原水，透過添加不同種類有機氮的方式模擬受家庭污水及其他有機氮物種污染的情形，探討 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理程序對水中有機物降解之效率及有機碳、有機氮降解之特性。模擬原水所添加有機氮來源分別為實驗室配製之胺基酸類溶液（以 Histamine 為代表）及內湖污水處理廠經生物處理且尚未加氯之放流水。由於組織胺化學結構較為簡單，且其結構除了胺基以外，環狀結構中亦含有二個氮原子，可能為含氮消毒副產物的前質。而內湖污水處理廠之污水來源主為家庭污水，故其中含有機氮及氨氮濃量均較一般天然水體為高，亦含有較高濃度的藥物與個人保健用品(PPCPs)，其成分及有機物分子結構均較為複雜。此外，因腐植酸含複數苯環及雙鍵結構，為天然水體中外源性之有機物質之代表成分，故以其作為含碳有機物來源。人工模擬原水配置係將胺基酸及污水放流水以不同比例與生態池池水混合，以模擬原水遭不同程度家庭污水污染的狀況。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理實驗所使用之模擬原水共分成三類實驗室合成水樣，分別為生態池水添加 histamine 及腐植酸溶液 (His/HA)、生態池水添加污水處理廠放流水 (WW)、以及生態池水添加不含較大污泥顆粒（無法以重力沉降去除的顆粒）之靜置後放流污水上層液 (WW-U)。Histamine 添加量分別為有機氮濃度 0 mg N/L、0.25 mg N/L 以及 0.5 mg N/L，並添加腐植酸溶液調整實驗水樣有機碳濃度為 5 mg/L；污水廠放流水及經沈澱之放流水上層液添加量分別為 5%、10% 及 20%。為探討高級氧化程序對水中溶解有機物處理影響，生態水池池水先經過 1 μm 過濾，污水部分則將沈澱污泥部分去除，此處理過程係用以模擬傳統淨水程序中混凝、沉澱及過濾所能處理的程度，故在此處 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高級氧化程序之定位為經過初步淨水程

序處理後，加氯消毒前之氧化程序。本試驗階段台大生態水池水體之有機碳濃度約為 1-2 mg/L，有機氮濃度約為 0.1 mg N/L；經過 1  $\mu$ m 過濾的經處理生活污水放流水有機碳濃度約為 13 mg/L，有機氮濃度約為 0.4 mg N/L；配置完成之實驗水樣初始 NPDOC 及 DON 濃度整理於表 4.1。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序中加入之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度為 0.01 % (v/v)，濃度約為 3.26 mM。

表 4.1 不同有機碳來源之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量及初始 NPDOC、DON 濃度

		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mM)	[NPDOC] <sub>0</sub> (mg/L)	[DON] <sub>0</sub> (mg N/L)
Histamine 添加濃度	0 mg N/L	3.26	5.09	0.12
	0.25 mg N/L	3.26	5.35	0.34
	0.5 mg N/L	3.26	5.41	0.61
WW 添加比例*	5%	3.26	1.87	0.78
	10%	3.26	2.24	1.43
	20%	3.26	3.11	1.86
WW-U 添加比例*	5%	3.26	2.15	0.37
	10%	3.26	2.38	0.63
	20%	3.26	2.84	1.09

\* WW 及 WW-U 之添加比例為體積比。



#### 4.1.1 不同來源有機物之 NPDOC 變化

不同類別模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後有機碳降解之反應趨勢示於圖 4.1。經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後三組模擬原水之 NPDOC 濃度均隨著氧化時間而呈現先上升後下降的趨勢。其中 His/HA 組在反應 5-10 分鐘時呈現微幅上升(圖 4.1A)，10 分鐘之後逐漸降低，反應 60 分鐘後 NPDOC 降低之幅度介於約 40 - 60%。由於氫氧自由基傾向先氧化結構較複雜或分子粒徑較大的物質(Dwyer et al., 2008)，而 His/HA 水樣中含有僅經過 1 $\mu$ m 過濾的生態水池池水，故合成原水中仍含有粒徑大小介於 0.45 及 1  $\mu$ m 間之較大顆粒有機物質，而 NPDOC 分析時須先經過 0.45  $\mu$ m 過濾，故隨著粒徑大於 0.45  $\mu$ m 的顆粒或膠體有機物逐漸被氧化，粒徑小於 0.45  $\mu$ m 之 NPDOC 濃度會因來自較大分子降解所釋放 NPDOC 之補充而先增加；至大分子有機物均氧化完全後，水中僅餘粒徑小於 0.45  $\mu$ m 之有機物，氫氧自由基氧化粒徑較小分子之效能逐漸呈現，故水中有機碳濃度即逐漸下降。雖然 His/HA 三組水樣所添加之 histamine 濃度不同，但腐植酸及生態水池池水之比例並無顯著差異，三組合成水樣的起始 NPDOC 濃度介於 5 - 5.4 mg/L 之間，而 histamine 分子所貢獻的 NPDOC 濃度最高僅有 0.7 mg/L，約佔整體 NPDOC 的 10%，在此範圍內不同的 histamine 添加濃度對水中有機碳降解氧化趨勢並無太大差異。

當模擬原水含有污水處理廠放流水時其結果示如圖 4.1B，在生態池水添加污水處理廠放流水(WW)時，亦可觀察到在反應前 10 分鐘時 NPDOC 有先升後降的現象。污水雖經過初沈池、活性污泥降解及二級沈澱處理程序，經二級處理之放流水中懸浮性固體濃度仍有約 6.63 mg/L，顯示仍含有部分較大粒徑之粒狀有機物質(主要為未沈澱之污泥)，故放流水添加比例較高者(10%)之 NPDOC 下降幅度較慢，反應 10 分鐘後模擬原水之 NPDOC 濃度仍高於未經處理水樣；而放流水添加比例較低者，其水中粒徑較大之有機質在反應 10 分鐘時已被降解，故可觀察到較明顯的 NPDOC 下降幅度。添加放流水上層液的模擬原水其 NPDOC 濃度之降解曲線則未出現顯著之先升後降的狀況(圖 4.1 C)，水中粒狀污泥已於靜置時沈

澱，因而水中大粒徑有機物之濃度遠低於添加 10% 放流水者，此時氫氧自由基的氧化力足以因無需用於破壞大分子有機結構，因而 NPDOC 之濃度在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理初期未呈現上升之現象。此結果顯示若欲利用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序進行水處理時，由於氫氧自由基之氧化並不具選擇性，故水中存在大分子的有機物質時會降低溶解性有機物之整體降解效果。由於水中濁度增加也會影響 UV 光的穿透度，降低 UV 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應生成氫氧自由基的效率，在有機污泥及其所產生濁度之雙重影響下，反應 30 至 60 分鐘後添加 10% WW 之水溶液其 NPDOC 由 80 % 下降至 45%，而添加 10% WW-U 之溶液其 NPDOC 在反應 20 分鐘後即已降低至 60%，60 分鐘後再降至 30 %，此現象可證明大分子有機物對 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理效能的影響。雖然經靜置沈降上層放流水之添加比例有所差異（5% - 20%），但由於放流水已經沈降處理，其總有機碳濃度較低，且不同添加比例水樣之起始濃度相近，實驗室模擬原水所添加放流水及經靜置放流水上層液的 NPDOC 分別介於 1.8 mg/L 及 2.15 至 2.84 mg/L 之間，故來自廢污水的 NPDOC 約占總量之 0.25-1 mg/L，雖最高添加比例達 20% 但並未大幅增加 NPDOC 濃度；反應起始 30 分鐘內後降解比例相似，其 NPDOC 約剩餘 40-50 %，60 分鐘後 5% 添加組 NPDOC 濃度下降幅度較小，而 10% 及 20% 添加組之 NPDOC 濃度仍持續下降，最終 NPDOC 濃度為 1 mg/L 左右。此趨勢顯示在受到家庭廢水污染的原水中 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序可降解相當比例的有機碳，但仍有部分物質難以被完全礦化。

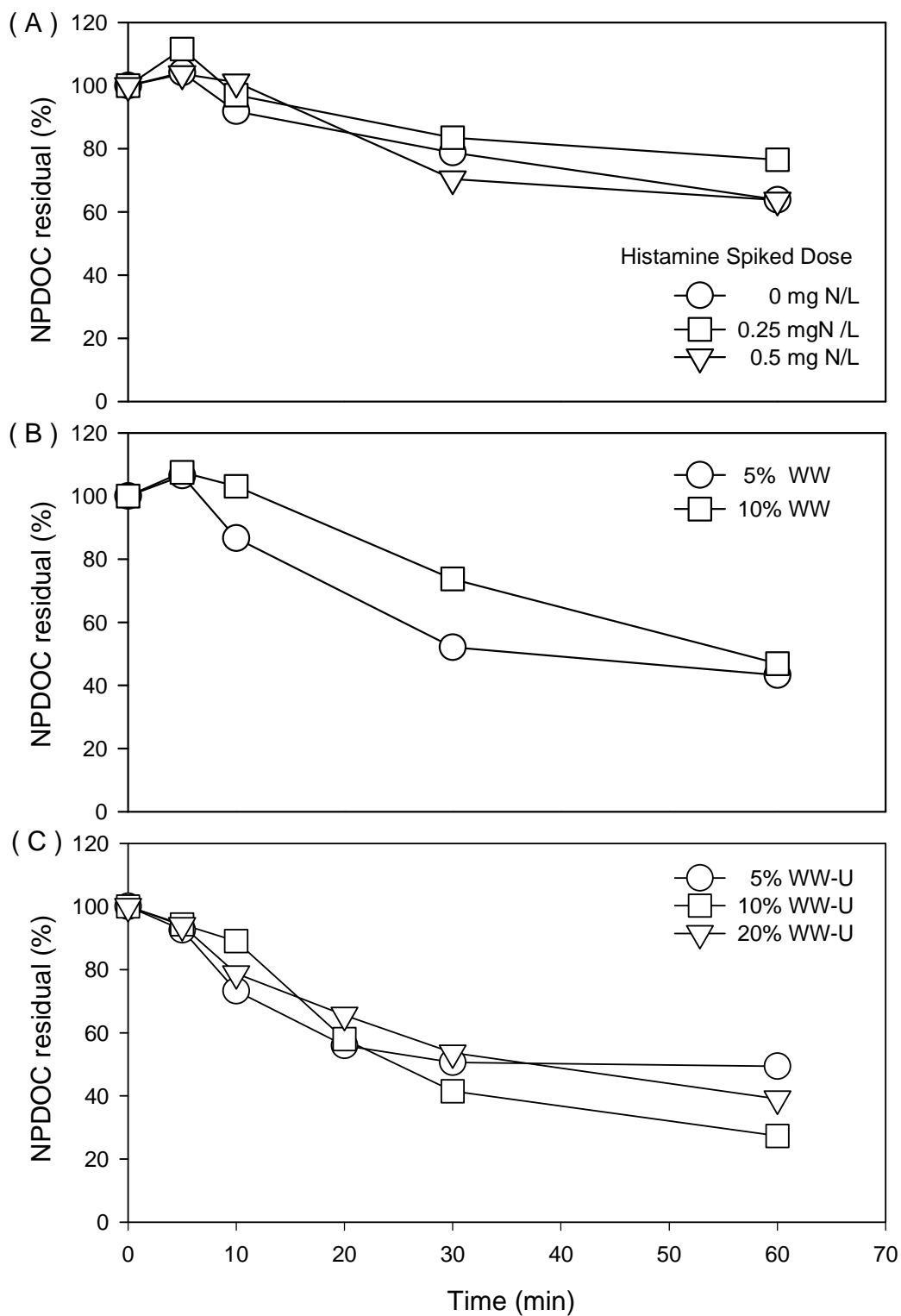


圖 4.1 添加不同組成模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後 NPDOC 降解比較

(A) His/HA (B) WW (C) WW-U • ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3.3 mM)

#### 4.1.2 不同來源有機物之 DON 變化

除針對有機碳在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理過程中的降解特性予以探討外，本研究亦針對水中有機氮的降解趨勢予以監測。在添加 His/HA 的水溶液中，水中有機氮濃度下降的幅度並不大（圖 4.2A），未添加 histamine 者在反應 60 分鐘後其 DON 濃度並無明顯變化，添加 histamine 比例較高者其 DON 降解比例亦較大，0.25 mg N/L 及 0.5 mg N/L 添加組分別剩餘 80% 及 70% 的有機氮。人工合成水樣所使用之生態池水、腐植酸及 histamine 分別代表不同結構及組成之有機物來源，其分子結構中均含有氮原子；水中有機物組成中大部分有機碳的成分為腐植酸或黃酸，而其有機成分中氮的比例一般小於整體分子質量的 1% (Malcolm and Maccarthy, 1986)。以本研究配製之溶液而言，生態水池池水的有機氮濃度約僅為 0.13 mg/L，因而在此合成水樣中之有機氮其主要來源為結構較為簡單的 histamine。Histamine 分子中包括含氮苯環及位於分子尾端的胺基，由不同 histamine 添加比例之有機氮降解曲線可看出水中僅含腐植酸及生態池池水者其 DON 濃度幾乎未降解，可推測在此合成水樣中主要受到氫氧自由基降解的有機氮成分應為 histamine，因而越高的添加比例時其有機氮降解比例也越高。但以 DON 濃度而言，0.25 mg N/L 及 0.5 mg N/L 之添加組其有機氮濃度分別降低 0.09 mg N/L 及 0.2 mg N/L，顯示經過反應後並無法完全將 histamine 所貢獻之有機氮加以降解。在此水樣中氫氧自由基同時也氧化腐植酸及其他天然有機物，但這些物質結構較為複雜，其中的有機氮成分並未被完全礦化。

由圖 4.2B 所示，在不同的污水添加比例之下以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理並無法有效去除水中有機氮，其濃度變化趨勢相近，在反應 60 分鐘後僅使 DON 濃度降低約 0 - 20%。而在上層污水添加部分則顯示不同的趨勢，由圖 4.2C 可發現有機氮呈現先升後降的趨勢，在 5% 及 10% WW-U 組甚至在反應 10 分鐘時 DON 濃度增加至初始濃度的三倍，DON 濃度隨著反應進行逐漸下降，在反應 60 分鐘後濃度降低約 50%。就 DON 降解趨勢來看，添加 20% WW-U 組之 DON 降解速率稍快於另外二

組，在 20 分鐘時 DON 濃度即已低於初始濃度，而在 30 – 60 分鐘時則無明顯變化。以上結果顯示污水中大顆粒有機物除了對有機碳的降解造成影響外，同時也降低了有機氮的整體降解效率。由於此污泥之主要組成為微生物顆粒，故除了形成濁度影響紫外光穿透度外，其分子屬於內源性有機物，與外源性有機物相較含有較大比例的有機氮成分，同時生活污水中也含有較高濃度 PPCPs 類物質及其他特殊污染物，其分子結構也較複雜而難以被完全礦化。因此在 WW 組各水容易經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理反應 60 分鐘內僅觀察到微幅的 DON 濃度變化。而在經靜置沈澱之放流水上層液添加至生態池水後，因大分子有機物大部分經過沈澱移除，溶液中大於 0.45 μm 的污泥分子的比例較低，故在氧化反應進行時較容易被氧化為粒徑低於 0.45 μm 的產物，而導致 DON 濃度顯著的上升，這些含氮中間產物持續被氧化而形成氨氮或硝酸鹽氮，因而隨著 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理反應進行，DON 濃度即持續下降。由於各不同組成之模擬原水間 DON 濃度差距並不大，WW-U 及 WW 之濃度範圍分別介於 0.8 – 1.8 mg N/L 及 0.4 – 1.0 mg N/L 之間，再加上大分子有機物被氧化而釋出低於 0.45 μm 之中間產物亦含有機氮，使得不同添加比例下有機物質整體 DON 濃度變化趨勢之差異並不明顯。

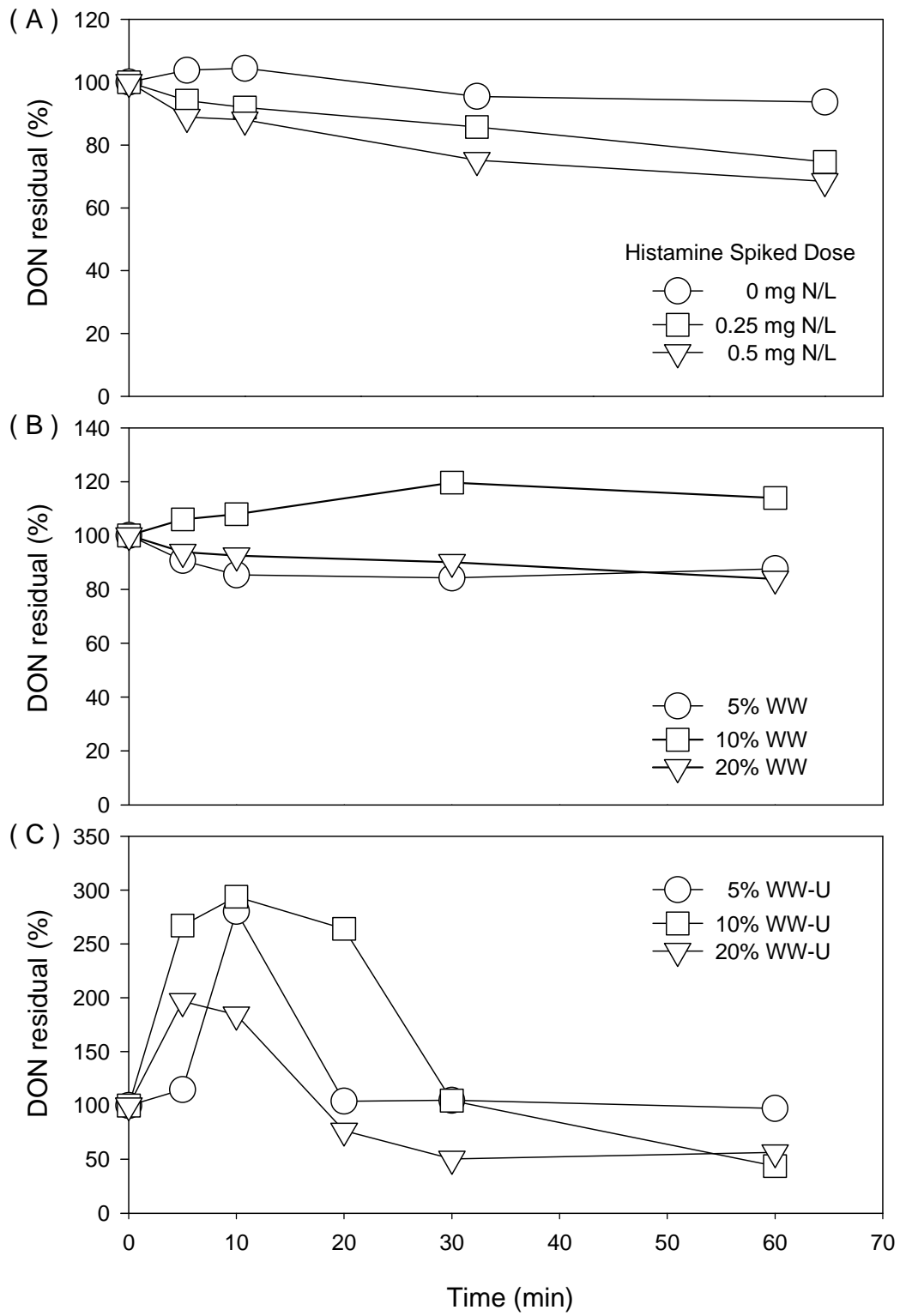


圖 4.2 添加不同組成模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後 DON 濃度降解比較

(A) His/HA (B) WW (C) WW-U ◦ ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3.3 mM)

#### 4.1.3 不同來源有機物之含氮物種變化

由圖 4.3A 可知生態水池池水中已存在部分有機及無機氮物種，溶解性有機氮 (DON)、氨氮( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ )及硝酸鹽氮( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ )之濃度範圍分別約為 0.1 mg N/L、0.1 mg N/L 及 0.2 mg N/L，亞硝酸鹽氮 ( $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ) 的濃度則低於偵測極限而無法量得。生態池池水添加 His/HA 再加入過氧化氫後 (即尚未進行光氧化反應時)，可觀察到溶液中氨氮微幅上升 0.01 – 0.02 mg N/L，此現象可能來自過氧化氫之氧化作用，因其亦具有相當程度的氧化力；過氧化氫之氧化電位為 1.8 V，加以胺基僅以 C-N 鍵與分子鍵結，相對而言其鍵結較易被氫氧自由基打斷而使水中氨氮濃度上升。由 0.25 mg N/L 及 0.5 mg N/L 添加組之 DON 濃度變化趨勢可知，隨著反應時間增加水溶液中氨氮濃度亦持續升高 (圖 4.3)，而硝酸鹽氮及亞硝酸氮並無明顯的濃度變化，故可推測在此合成水樣中之有機氮氧化過程主要為 histamine 結構中之胺基被降解成氨氮。Histamine 之分子結構含有三個氮原子，其中一原子為胺基，故若 histamine 之添加濃度為 0.5 mg N/L 時，則有 0.17 mg N/L 部分為胺基所貢獻，此濃度差異約略等於反應後氨氮上升的幅度 (0.15 mg N/L)；在 0.25 mg N/L 添加組中亦可觀察到相似趨勢，反應前後水溶液中氨氮的濃度差異 (0.07 mg N/L) 約等於 histamine 結構中胺基貢獻之 DON 濃度 (0.08 mg N/L)，故可判斷水溶液中主要被氧化之有機氮來自 histamine，其他有機氮成分並未被完全礦化成硝酸鹽氮。

在放流水添加組中，各含氮物種濃度差異受添加比例所影響 (圖 4.4)。由於廢水處理廠之污水之來源主要為家庭污水，且處理過程中經過活性污泥處理等生物降解程序，含有濃度較高的無機氮及有機氮；有機氮包括溶解性及顆粒狀物質如污泥等細菌、微生物，這些有機物為較難被分解的大粒徑有機物質。經過 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  程序處理後，添加不同比例放流水之水溶液中各含氮物種濃度變化並不明顯，可能係由於氫氧自由基的氧化力僅足以將結構較簡單有機物分解，對大分子有機物僅能進行部分降解。因 DON 分析前均先經過 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾，故中間產物的生成並無法呈現於 DON 濃度變化上。整體而言添加 5% 的污水雖使溶解

性有機氮濃度增加，但其他顆粒性有機物質的存在亦會競爭氫氧自由基，雖然添加 5% 之污水後 DON 及 NPDOC 濃度分別僅上升 0.4 mg N/L 及 1.5 mg/L，但因放流污水之懸浮固體達 6.63 mg/L，由 DON 或 NPDOC 測量到之濃度差異並無法反應此部分的大顆粒有機物之 DON 及 NPDOC 濃度，致使合成水樣中各含氮物種經氧化後並無明顯變化。

若降低實驗水樣中大顆粒有機物質的濃度，即可觀察到較明顯的氮濃度變化趨勢，如圖 4.5 所示，無論上層放流水添加之比例多寡，DON 濃度均呈現先上升後下降的趨勢。無機氮部分，試驗結果顯示氨氮及亞硝酸鹽氮濃度並無明顯變化，而硝酸鹽氮在反應時間後段呈現為微幅上升的趨勢，與圖 4.3B 所呈現的趨勢相同。不同比例的添加量僅影響各物種的起始濃度，由 DON 的濃度變化推測，因水樣中所含之大顆粒有機物質在靜置沈澱後其濃度較低，致使氫氧自由基降解有機物質的能力因缺少來自粒狀有機物之競爭而提升，殘留之粒狀有機物較容易被分解為低於 0.45  $\mu\text{m}$  之大小，故廢水添加比例越高者，粒狀及溶解性有機氮之濃度也越高，受到氫氧自由基氧化後有機氮上升的濃度也因而越高。實驗結果顯示 5% 添加組之 DON 濃度於反應 10 分鐘後上升 0.5 mg N/L、而 10% 及 20% 添加組之 DON 濃度則在反應開始 5 分鐘後即出現上升趨勢，濃度最高約上升 1 mg N/L。由於水中的氫氧自由基會攻擊所有含電子的分子，故所有含氮物種都可成為其氧化對象，故整體含氮物種之變化呈現一種動態平衡的狀態，當有機氮被氧化後即被分解為氨氮及亞硝酸氮，最後被氧化為硝酸鹽氮，造成其濃度在反應結束後微幅上升。



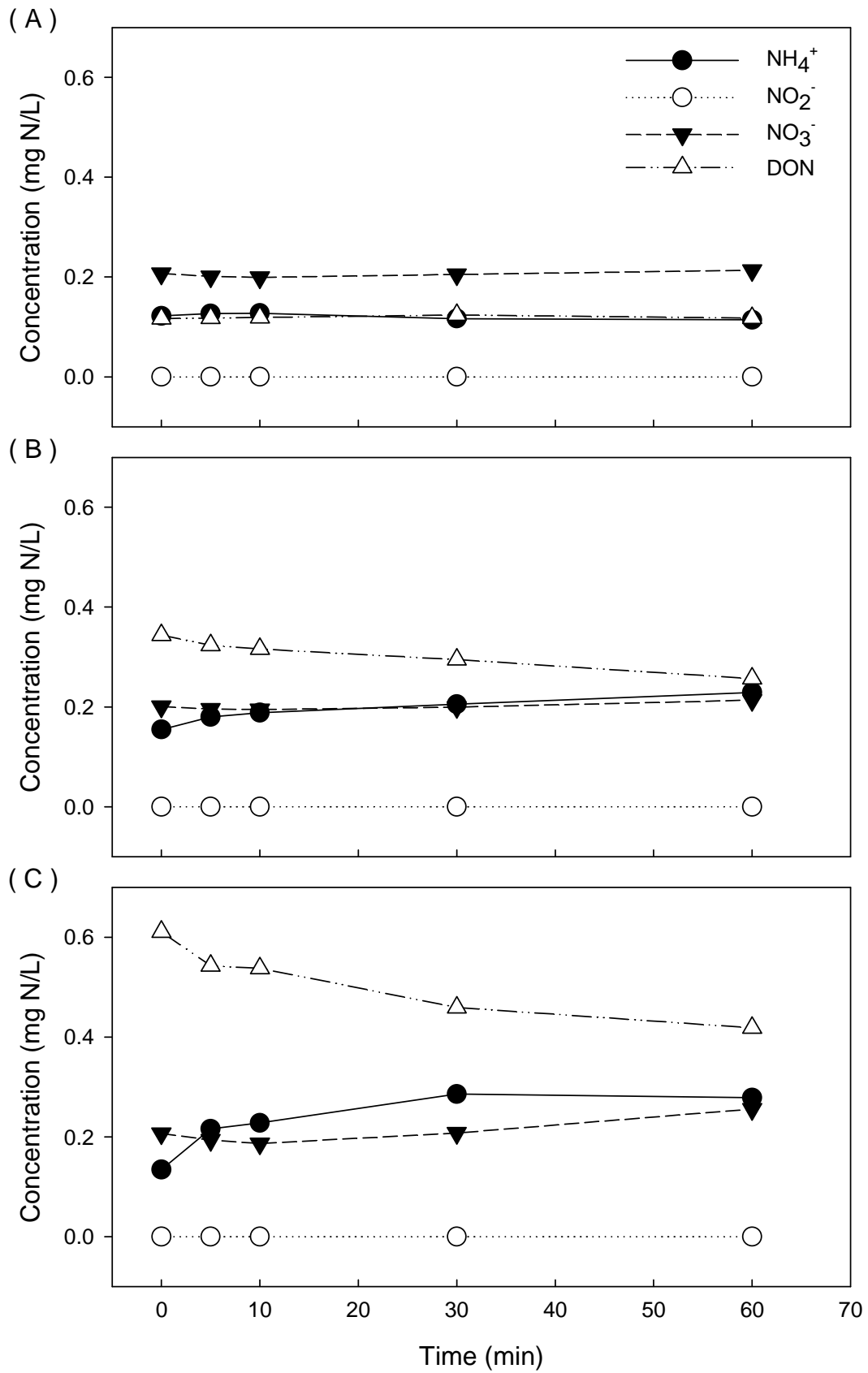


圖 4.3 添加不同 histamine 濃度模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後含氮物種濃度的變化

(A) 未添加 (B) 添加 0.25 mg/L (C) 添加 0.5 mg/L。([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3.3 mM)

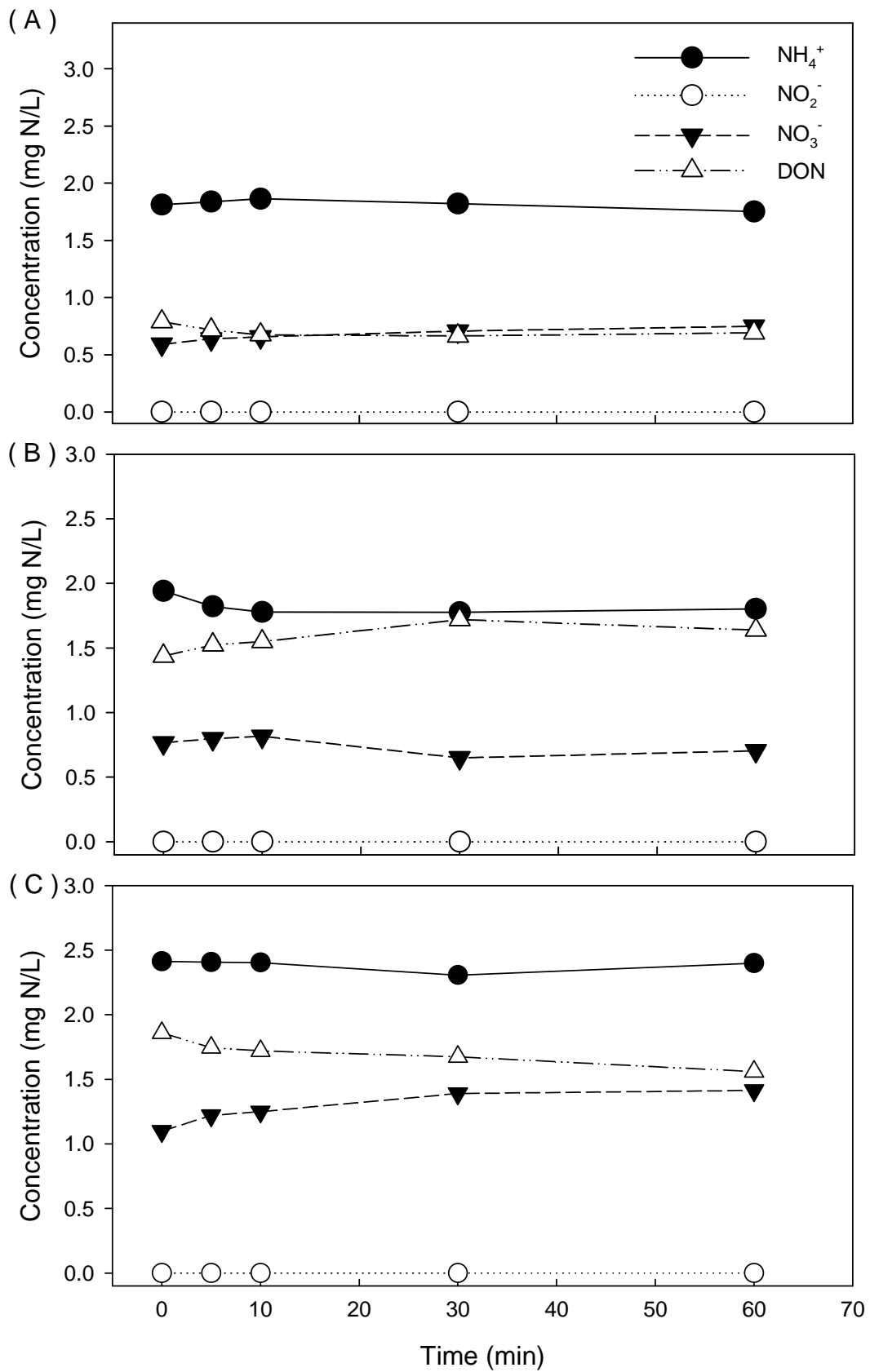


圖 4.4 添加不同比例經生物處理放流水之模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後含氮物種濃度的變化。(A) 5% (B) 10% (C) 20%。([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3.3 mM)

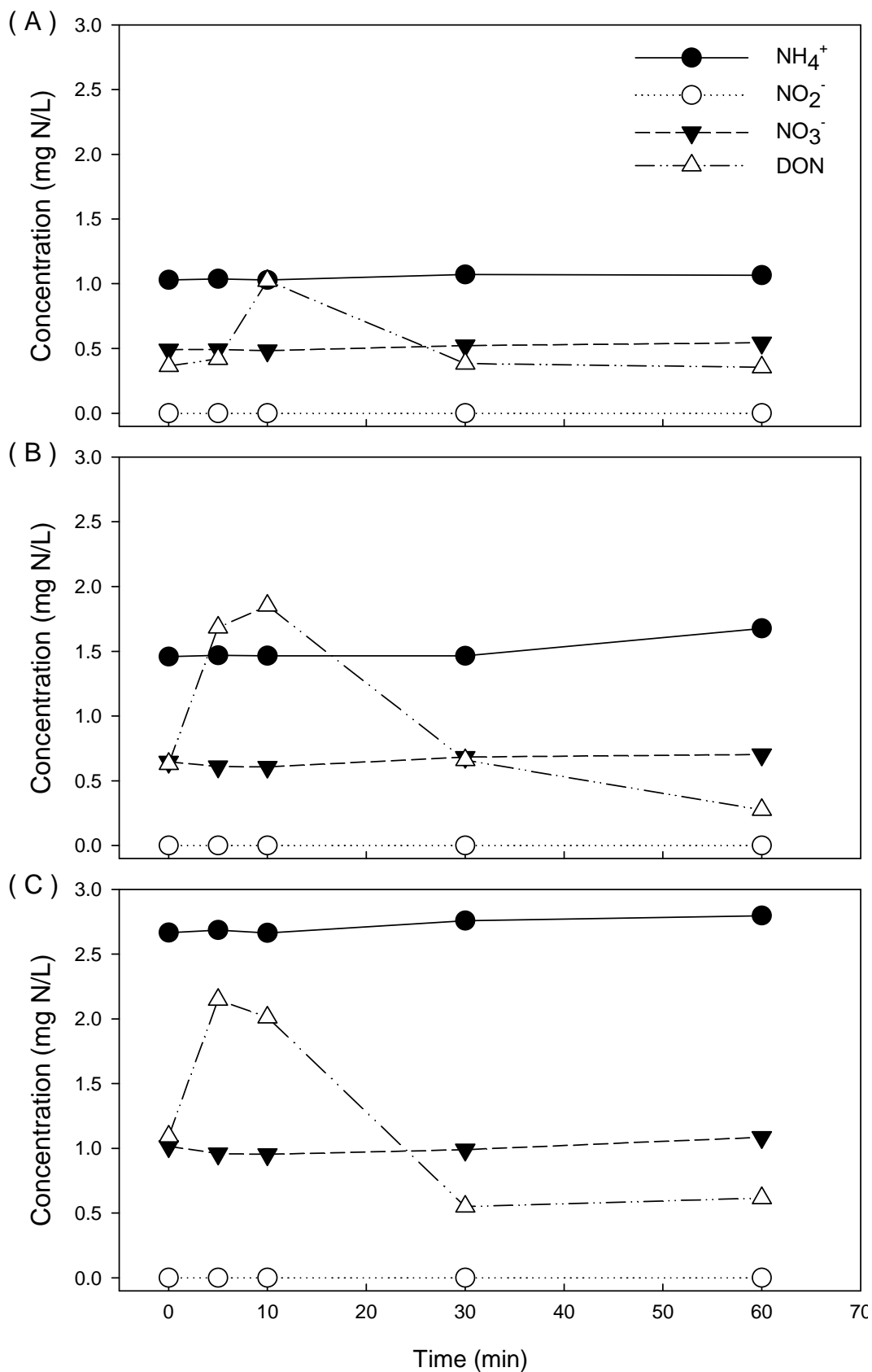


圖 4.5 添加不同比例經靜置沈澱放流水之模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後含氮物種濃度的變化。(A) 5% (B) 10% (C) 20%。([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3.3 mM)

#### 4.1.4 家庭污水中大粒徑有機物質對含氮物種濃度變化之影響

為了進一步探討經生物處理放流水中大粒徑有機物質（可經重力沉降去除的有機物質，主要為未沉降之污泥）對於經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序之溶液中溶解性有機物濃度（以 NPDOC 表示）之影響，本研究以污水場迴流污泥作為模擬原水中大粒徑有機物之來源，以重力沉降方式將迴流污泥靜置一天待其沉降後，可得含水比例較低少的污泥組成並以此高濃度污泥配置實驗水樣。模擬原水配置取經過 1 μm 過濾的生態池池水並添加 10% 污水後，分別再添加 0 mL、1 mL 及 5 mL 之濃縮污泥以觀察溶解性有機物及含氮各物種在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序中的變化。三組模擬原水之濁度分別為 0.5 NTU、2.5 NTU 及 14 NTU。由於重力分離法並無法完全進行固液分離，故污泥含量越高時，相對的也會取得較高比例的污水，而污水中所含有之含氮物質中以氨氮的濃度為最高，故添加 5 mL 污泥者亦含較高濃度的氨氮，與未添加污泥者相較高出一倍，三組模擬原水之氨氮起始濃度分別為 0.44 mg N/L、0.62 mg N/L 及 1.00 mg N/L。實驗結果如圖 4.6 所示，其中除了未添加污泥者氨氮濃度變動不大以外，添加污泥組之氨氮濃度均在反應 60 分鐘後呈現上升趨勢，又以 5 mL 添加組濃度增加 0.15 mg N/L 最為明顯。亞硝酸鹽氮極易與氫氧自由基反應而被氧化為硝酸鹽氮，故反應進行 5 分鐘後即可觀察到亞硝酸鹽氮的濃度明顯降低，同時伴隨著硝酸鹽氮濃度的增加。但三組模擬原水中硝酸鹽氮增加之濃度均高於亞硝酸鹽氮降低之濃度，表示硝酸鹽氮的來源除亞硝酸鹽氮的氧化外，還包括氨氮及其他有機物等氧化所產生之氨氮。

由於實驗係採批次操作，在沒有其他氨氮來源下水中氨氮的來源應為污泥成分中有機氮之降解。在未添加污泥組之模擬原水中含有較低濃度的大粒徑有機物，總氮及溶解性有機氮濃度隨反應進行逐漸下降；在添加 1 mL 污泥之模擬原水中總氮及溶解性有機氮濃度均持平，而添加 5 mL 污泥之模擬原水中則呈現總氮及溶解性有機氮濃度均上升的狀況。此項顯示氫氧自由基仍有能力可降解較大顆粒的有機物質，當大分子有機物質濃度過高時（如添加 5 mL 污泥之模擬原水），由

於生物污泥在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序中之降解持續補充溶解性有機氮及氨氮濃度，因而整體結果僅能達成含氮物種之部分降解，故造成水樣中溶解性有機氮的濃度增加，反應 60 分鐘後仍有持續升高趨勢。污泥添加量較少時（1 mL），水中有機氮、氨氮及總氮濃度在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序中均變化不大，顯示大分子有機氮持續被氧化成溶解性有機氮及氨氮，而溶解性有機氮及氨氮亦持續被 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理程序所降解，因而其整體濃度維持動態平衡故無太大變化。當水中溶解性有機物質濃度更低（未添加污泥）時，氫氧自由基氧化溶解性有機及無機物之之效率較強，在缺乏來自大分子有機氮降解所補充之成溶解性有機氮及氨氮的狀態下，可持續氧化水中溶解性有機氮，因而在 60 分鐘反應結束後約可降解 50% 的有機氮。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序主要藉著分解有機物結構上之胺基來降解有機氮，而由於廢水中之有機物質組成複雜且含較多胺基酸，故使有機氮降解為氨氮及氨氮降解為亞硝酸鹽氮之整體速率較為接近，使氨氮在水中能維持一定濃度；亞硝酸鹽氮較亦被氧化，故很快的被氧化為硝酸鹽氮，而造成硝酸鹽氮濃度的上升。

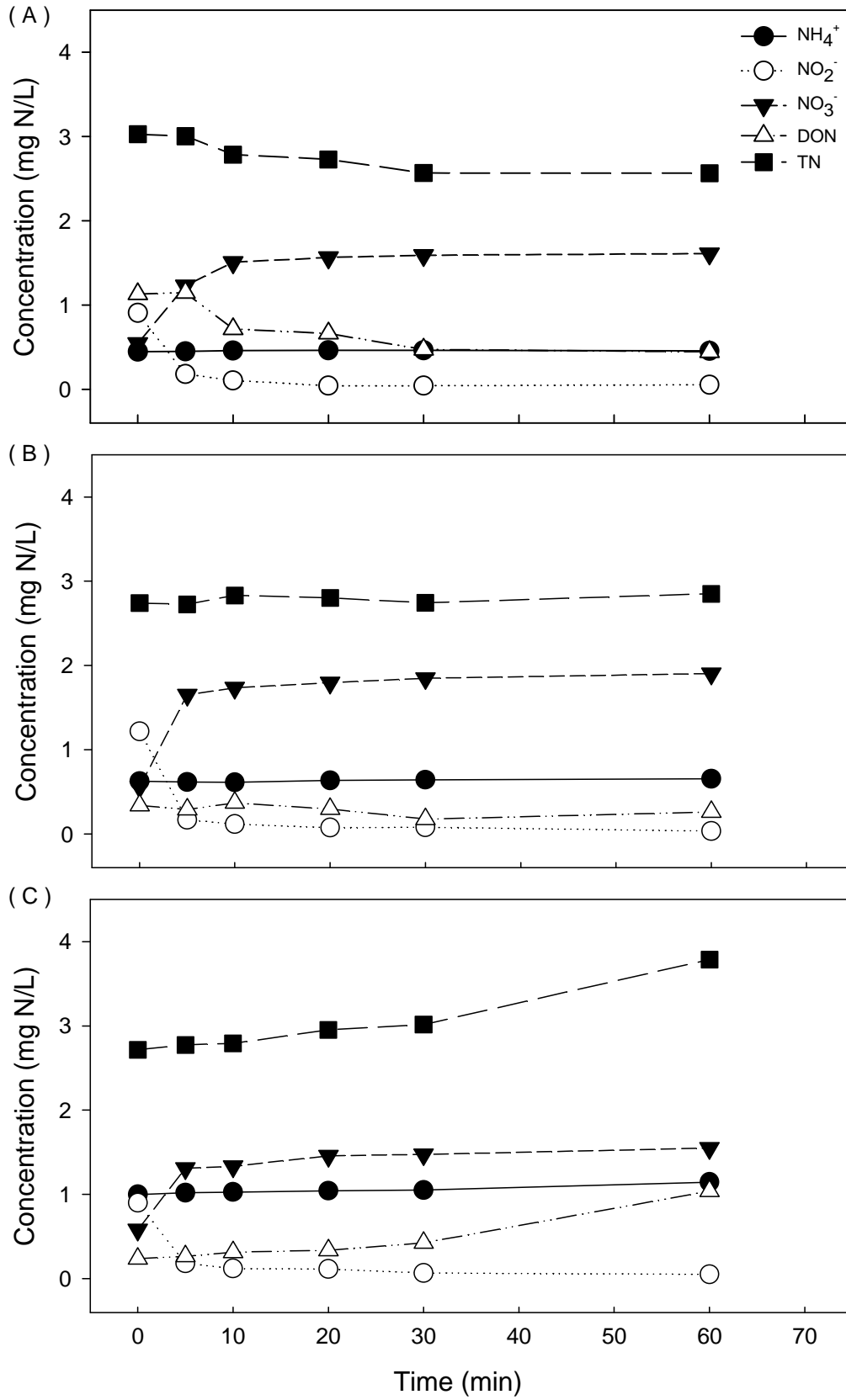


圖 4.6 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  程序處理添加迴流污泥之模擬原水時含氮物種之變化。生態池水添加 10% 污水及：(A) 0 mL 污泥 (B) 1 mL 污泥 (C) 5 mL 污泥。 $([\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.3 \text{ mM})$

#### 4.1.5 不同來源有機物之 THMFP 變化

為探討 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理對含不同有機組成原水 THMs 生成之影響，本研究將經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理的水樣加入 20 ppm 的次氯酸鈉進行 THMFP 試驗，以評估其消毒副產物生成潛能。由於添加 0.25 mg N/L 與 0.5 mg N/L 之 His/HA、或添加 10% 及 20% WW 及 WW-U 之模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後 THMFP 濃度變化趨勢相同，因此在圖 4.7 及圖 4.8 中不列出添加 0.25 mg N/L 及添加 10% WW 及 WW-U 模擬原水之 THMFP 以簡化圖表。

在二組添加 His/HA 之合成水樣中（圖 4.7A），由 histamine 所貢獻的 NPDOC 濃度分別占總量的 7.8% 及 15%。但由圖 4.7A 所示二組水樣的 THMFP 濃度比例或數值變化均未觀察到明顯的差異，其 THMFP 均隨著 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理時間增加而降低，經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後約可降低 90% 以上的 THMFP。未添加 histamin 者之總 THMFP 由 691 µg/L 降低至 79 µg/L，添加 0.25 mg N/L histamine 之溶液由 714 µg/L 降低至 131 µg/L，而添加 0.5 mg N/L histamine 之溶液則由 637 µg/L 降低至 55 µg/L。所生成之 THM 物種包括氯仿與二氯一溴甲烷，雖然人工合成之模擬原水中並未添加溴離子，但仍在 THMFP 中觀察到微量含溴物種的生成，代表生態水池水中即含有低濃度的溴離子，但其濃度過低而無法測得，主要原因係由於生態池水中硝酸鹽離子濃度較高而影響溴離子之分析。經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後濃度降低的主要 THM 物種為氯仿。以未添加 histamine 之溶液而言，氯仿移除比例為 91%，而二氯一溴甲烷移除比例約為 70%；由於 THM 主要生成物種為氯仿，故去除比例也較高。在此合成水樣中所含有之有機物來源包括為生態池水中 NOM 及添加之 histamine 及腐植酸，生態池水中所含之有機碳濃度較低，故 THM 生成潛能也較低；腐植物質為 THM 及 HAA 的主要前驅物(Singer, 1999)，且在此水樣中所佔濃度比例最高；而 histamine 為含氮量高的有機物質，與胺基酸之化學特性相近，由於其結構中具有高反應性之親電子官能基，因此 histamine 雖具高耗氯量但其 THMFP 生成量並不高(Hong et al., 2009)。由此可研判此模擬原水中之 THMFP 與

由腐植酸貢獻之 NPDOC 濃度應為正比關係，隨著腐植酸在反應過程中受氫氧自由基氧化而降解，THMFP 也隨之降低。但因水樣中也含部分生態池池水中之較大顆粒有機物質，故 NPDOC 在反應初期略有增加，但 THMFP 並未隨之增加，研判係因為此來源有機碳生成 THM 的潛勢較低之故。

污泥等大粒徑有機物質及經處理放流水的添加雖增加模擬原水中含碳有機物的濃度，但在加氯劑量不足（次氯酸鈉添加劑量為 20 mg/L）之情形下反而會降低 THMFP，如圖 4.7B 及 C。若以添加 5% 比例的污水而言，尚未進行氫氧自由基氧化反應前，添加污水上層液者之 THMFP 為添加污水（包含污泥）者之 2 倍，其 THM 濃度分別為 142  $\mu\text{g/L}$  及 76  $\mu\text{g/L}$ 。而當污水添加比例上升至 20% 時，雖然溶解性及顆粒狀有機物濃度均有增加，NPDOC 亦由 2 mg/L 上升 3 mg/L，但水樣所測得之 THMFP 濃度反而呈現下降趨勢。在添加 5% 污水的比例下，添加 WW 所測得之 THMFP 濃度約為不含大顆粒之 WW-U 之 0.5 倍，而若以大顆粒物質添加比例而言，添加 20% WW 者之 THMFP 濃度為添加 5% WW 之 0.25 倍，由以上趨勢可瞭解污泥等大粒徑有機物質對會大幅增加需氯量。由需氯量測試得知，模擬原水加入 20 mg/L 次氯酸鈉經反應 7 天後水中並無餘氯殘留，代表此水樣需氯量超過所添加之次氯酸劑量，導致次氯酸與有機物氧化而被消耗，無法使其 THMFP 完全生成。由於氫氧自由基在反應中同時具有氧化有機物及與消毒副產物前質反應二種角色，故當水中有有機物質濃度過高且加入氧化劑劑量不足時，則呈現有機物濃度增加，THMFP 反而降低之情況，故無法推知其總 THMFP 而造成低估。

NPDOC 與 THMFP 之相關性在具較多大顆粒有機物的模擬原水中較低，經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理氧化 10 分鐘後，添加 5% WW 模擬原水之 THMFP 濃度自反應開始即呈現下降趨勢，以經 10 - 30 分鐘處理後 THMFP 之去除幅度較大。添加 20% WW 模擬原水之 THMFP 則經處理 10 分鐘仍呈現上升趨勢，其後隨著 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理之持續進行而降低，至處理 30 分鐘後其 THMFP 濃度始低於反應前之濃度，而 NPDOC 濃度則在反應過程中均呈現持續下降趨勢，在反應結束時水樣 THMFP 濃度與未反



應前之濃度相近。在僅添加污水上層澄清液時，無論添加量多寡模擬原水之 THMFP 經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後均呈現下降趨勢，而降低幅度以經 0–20 分鐘處理之間幅度最大，可達成 50% 以上的去除效果，經 20–60 分鐘處理後 THMFP 降低比例則低於 5%。在粒狀有機物濃度較低的狀況下，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序所生成之氫氧自由基無需與粒狀有機物反應而可較有效率的降低水中之 THMFP 前質，否則因不完全氧化所產生之中間產物可能導致更高的 THMFP 生成。

觀察添加 WW 及 WW-U 之模擬原水 THM 物種的變化，可發現含污水比例越低者具有較高的氯仿生成潛能，而經過氫氧自由基氧化反應雖可降低總三鹵甲烷生成量，但卻使含溴物種的生成比例增加。在添加 5% WW 及 20% WW 之模擬原水中，氯仿占總三鹵甲烷的比例分別為 56% 及 32%；而經過 60 分鐘的氧化反應後其 THMFP 分別降至 38% 及 10%，此時二溴一氯甲烷及溴仿之濃度在反應前後之變化幅度雖不若氯仿大，但由於總三鹵甲烷生成量的降低，使得含溴物種佔總 THM 之比例大幅上升，其比例在添加 5% WW 模擬原水中由反應前之 16% 上升至 28%，而添加 20% WW 模擬原水中更由反應前之 34% 上升至 86%。此結果顯示經由氫氧自由基氧化處理後，其中間產物較具有親水性之結構，因而有利於次溴酸 (HOBr) 的反應而形成較多的含溴物種。在僅添加廢水上層液時，以添加 5% WW-U 之模擬原水來看，反應前後氯仿比例由 67% 降至 53%，二溴一氯甲烷及溴仿則由 8% 增加至 14%；而在添加 20% WW-U 之模擬原水則由 51% 降至 18%，含溴物種則由 12% 增加至 50%，此結果亦與添加 WW 之模擬原水有相同的趨勢。

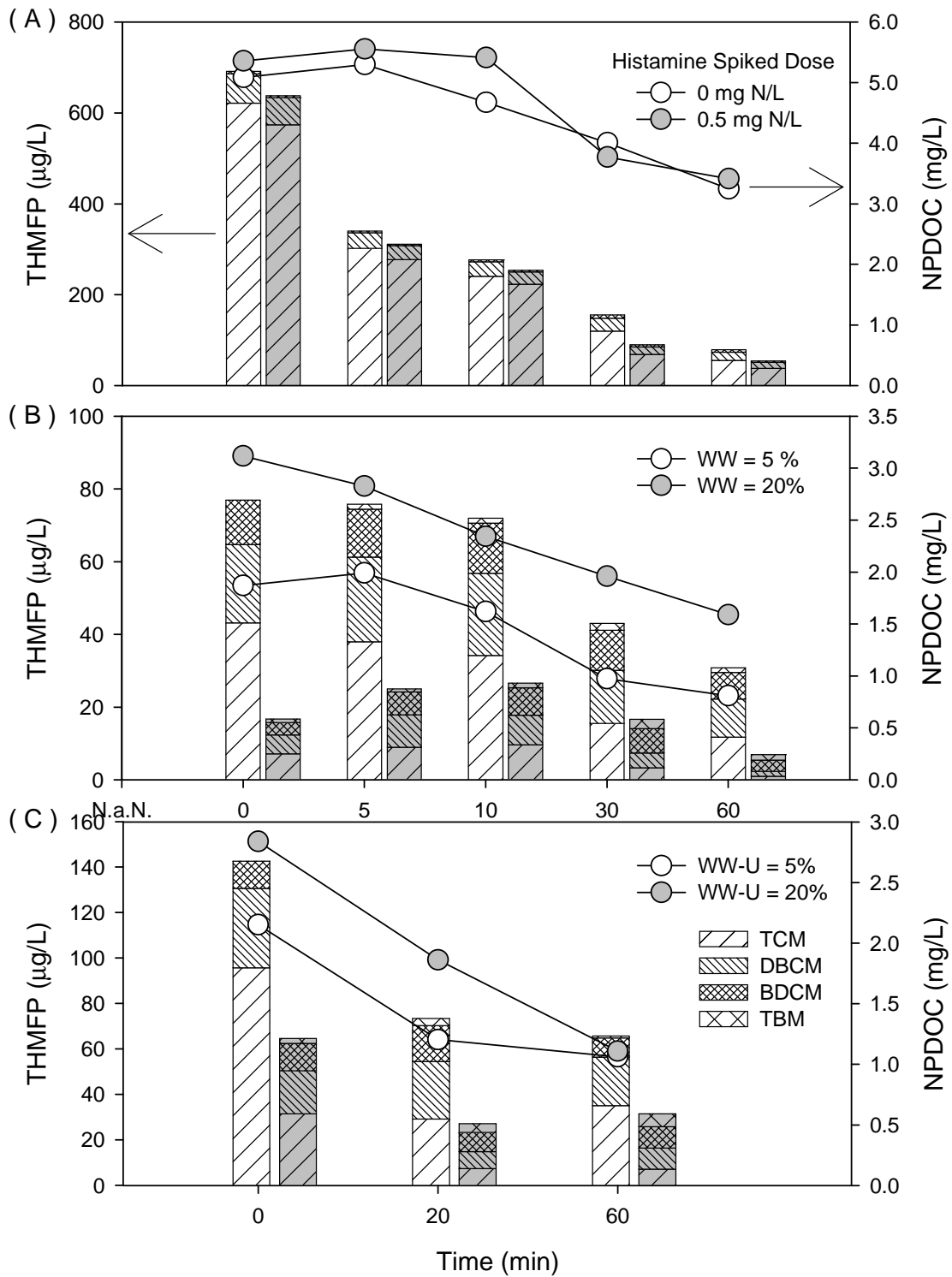


圖 4.7 添加不同來源有機物之模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理後 THMFP 之變化趨勢：

(A) His/HA (B) WW (C) WW-U。([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3.3 mM)

#### 4.1.6 添加不同來源有機物模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後 HAAFP 之變化

添加 His/HA、WW 及 WW-U 三種不同來源有機物之模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後其含鹵乙酸生成潛能變化趨勢大致與前節 THMFP 之趨勢相近；含有污泥等大粒徑有機物之模擬原水在經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後，因氫氧自由基所提供的氧化能量不足，以致無法完全降低其 HAA 生成潛能。由圖 4.8 (A) 可知，添加 His/HA 之模擬原水其 HAAFP 濃度比例或數值在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之變化趨勢一致，隨著氧化時間增加而降低其濃度，反應後約可降低 75% - 80% 的 HAAFP。以 HAA 濃度而言，未添加 His/HA 時其總 HAAFP 由 513 µg/L 降低至 131 µg/L，而添加 0.5 mg N/L 者其 HAAFP 由 550 µg/L 降低至 100 µg/L。以往之研究文獻(Hong et al., 2009) 指出含有環狀結構的胺基酸，尤其是結構中具氮原子取代者較容易與次氯酸反應，其 HAA 生成潛能也較高，故在添加 0.5 mg N/L 的 histamine 後也會提升合成水樣的 HAAFP；整體而言其 HAAFP 濃度約比未添加者增加 10%，且無論添加 histamine 或是否經過氫氧自由基的氧化，各 HAA 物種之生成比例並無太大變化，由此可推測 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化主要作用於分子較大的腐植酸，其中間產物可能仍為較偏疏水性的物質，故 HAAFP 的濃度呈現減少的趨勢。

在添加污水之模擬水樣中，HAAFP 與 THMFP 有著相同的生成及降解趨勢，但試驗結果亦顯示 HAAs 之前質比 THMs 之前質較難有效分解，需較大的氧化能量才可降低其濃度。當污水添加比例為 5% 時，添加 WW-U 模擬原水之 HAAFP 約為添加 WW 模擬原水者之二倍 (82 µg/L 相對於 47 µg/L)；當添加比例增加為 20% 時，添加 WW-U 模擬原水之 HAAs 則約為添加 WW 模擬原水之四倍 (50 µg/L 相對於 12 µg/L)。由此結果可知污水比例及大粒徑有機物濃度上升會增加耗氯量，在次氯酸僅添加 20 mg/L 的情況下並不足以與所有的有機物質反應，過多的有機物質及氮氣會消耗次氯酸，以致 HAAFP 反而在污水及大粒徑有機物質比例較低的情況下有較高 HAA 濃度的生成。經過氫氧自由基之氧化反應可降低水樣之 HAAFP，但與 THMFP 之降解趨勢相較，則需要較久的反應時間才可將 HAAFP 濃度予以降

低；添加 5% WW 之模擬原水在反應進行 30 分鐘時其 HAAFP 仍未觀察到明顯下降趨勢，至反應 60 分鐘時則可去除約 30% 的濃度；而添加 20% WW 之模擬原水則在氧化反應進行後提升了 HAAFP，在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應 5 分鐘後其濃度呈現十分顯著的增加趨勢（由 12 µg/L 上升至 34 µg/L），隨著反應進行 HAA 濃度逐漸下降，直至反應結束後仍未能觀察到 HAA 濃度明顯的降低。在添加 WW-U 之模擬原水中無論添加比例多寡，均可在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應 20 分鐘內降低其 HAAFP，反應結束後添加 5% 及 20% WW-U 之模擬原水 HAA 濃度下降比例各約為 50% 及 30%，故大粒徑或高濃度有機物的存在也會降低 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序的氧化效率。以 HAAFPs 之濃度變化與 THMFP 之濃度變化趨勢相較，在相同污水添加比例下，添加 WW-U 組之整體 HAAFP 移除比例較低，且在添加 WW 組中 HAA 濃度變化之趨勢較為緩慢，由此可推測 HAA 的前質與 THM 前質相較之下較難以有效去除。由於隨著氫氧自由基氧化過程，疏水性的大分子有機物會逐漸被分解為親水性的小分子酸，雖然親水性化合物生成 HAA 之能力雖較疏水性有機物低（Liang and Singer, 2003），但由於親水性化合物的比例增加使得 HAA 的前質隨之增加，造成 THMFP 之降解效率優於 HAAFP。

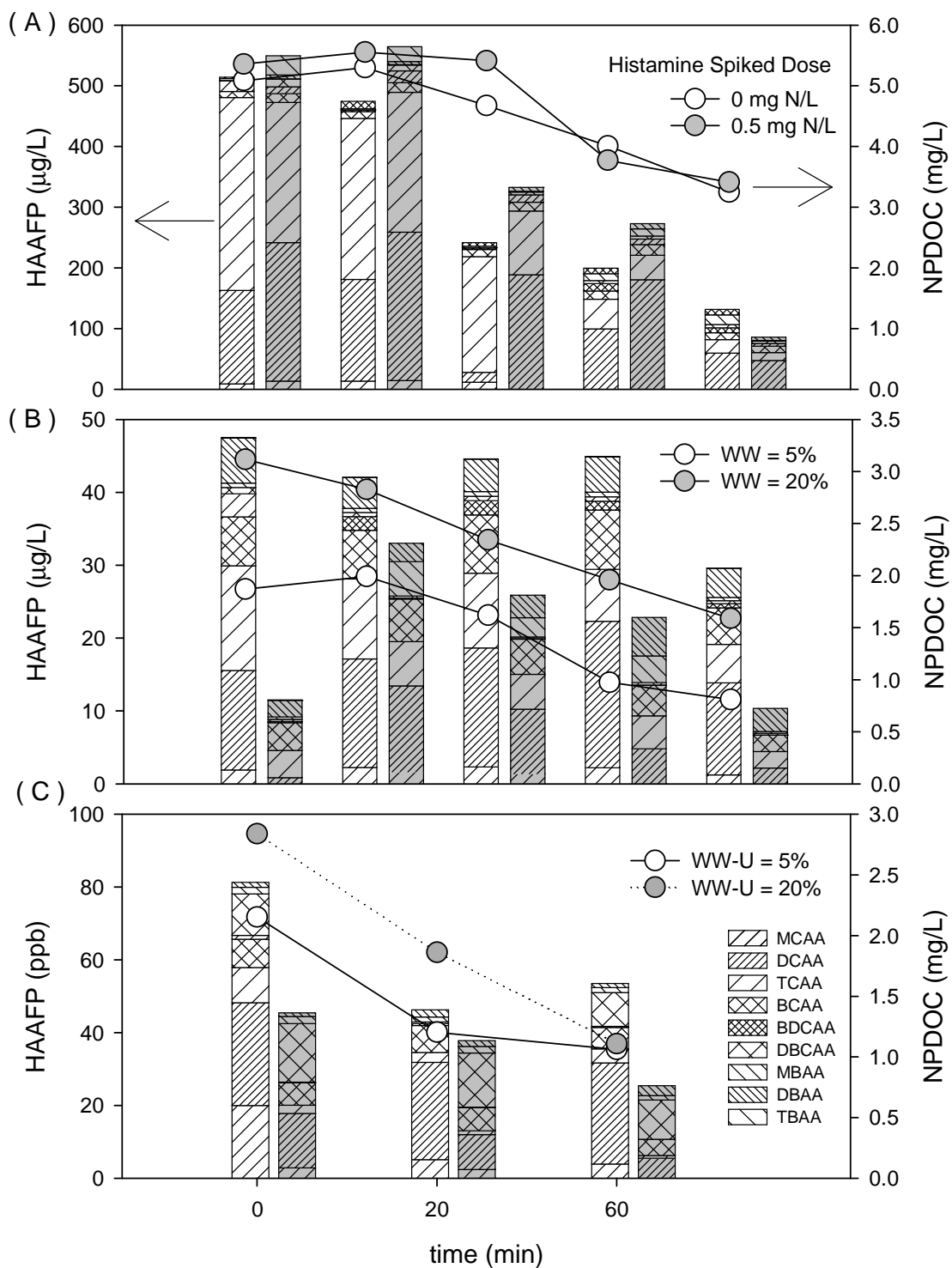


圖 4.8 添加不同來源有機物之模擬原水經  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  處理後 HAAFP 之變化趨勢

(A) His/HA (B) WW (C) WW-U  $\circ$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.3 \text{ mM}$ )

#### 4.1.7 水中溴離子濃度的影響

在溴離子存在時，水中有機物種之結構差異會影響其與 HOBr 反應生成含溴消毒副產物之潛能，各物種在經 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後受氧化程度的差異也會影響其消毒副產物生成趨勢。為瞭解受不同污染來源有機物影響之原水在溴離子濃度較高時，消毒副產物各物種之生成趨勢變化情況，本研究分別在經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之水樣中加入 0.5 mg/L 的溴離子，再加入次氯酸進行 7 天的消毒副產物生成試驗。實驗結果顯示由於無論添加 His/HA 或 WW-U 以模擬受污染原水時，在不同添加比例下經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後相同時間點之消毒副產物物種生成趨勢無太大差異，故分別計算各物種生成比例並將其平均比例呈現於圖 4.9 中。

在 THMFP 部分，未添加溴離子時在 His/HA 模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理前之消毒副產物生成以氯仿為主要物種，氧化處理後雖然 TTHMs 濃度降低，但所生成的物種中含溴比例呈現上升的趨勢，反應 60 分鐘後氯仿降低至 72%。添加 WW 之模擬原水雖因水中已有溴離子存在，故氯仿並非最主要的物種，隨反應持續進行也可觀察到二溴一氯甲烷及溴仿的濃度增加，溴仿由 4% 增加至 16%，此種情況在高溴離子濃度時更為明顯。添加 His/HA 之模擬原水二溴一氯甲烷由 31% 增加至 37%，溴仿由 3% 上升至 10%，而因 HOBr 的反應性較 HOCl 高，故所生成的 TTHMs 濃度也明顯增加 (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理前由 681 mg/L 上升至 767 mg/L，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後由 88 mg/L 上升至 95 mg/L)。另在添加 WW 之模擬原水也有相同趨勢，雖二溴一氯甲烷濃度大約維持於 26%，但溴仿由 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理前 47% 上升至 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 62%，氯仿在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後則降低至 4%。在 TTHMs 的部分，含高溴離子濃度模擬原水之 THMFP 在各採樣時間點均約為具較低溴離子濃度模擬原水的 2 - 3 倍。由此可歸納，無論親水性或疏水性有機物在經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 產生之氫氧自由基氧化後，較容易與 HOBr 反應而生成含溴物種。溴離子濃度較高的環境 HOBr 生成量也較高，在相同的加氯劑量下含溴物種生成比例也會大幅增加，經過氫氧自由基氧化反應後雖可降低 TTHMs 之生成潛能，但主要去除之物種均為含氯較多

的氯仿及二氯一溴甲烷，對於溴仿及二溴一氯甲烷的去除能力相對較低，導致含溴物種濃度未降低且比例增加之趨勢。

與 THMFP 之結果相較，含較高溴離子濃度之水樣對 HAAFP 之濃度及物種變化趨勢則較不明顯。如圖 4.9 (C) 所示，在 His/HA 模擬原水未添加溴離子時，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應前之 HAA 物種以 TCAA (38%) 與 BCAA (50%) 為最主要物種，經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理 60 分鐘後 TCAA 之比例變化不大，但 BCAA 之比例下降至 16%，其餘含溴物種之比例則隨之增加。在水樣中加入 0.5 mg/L 之溴離子後，除 MCAA 與 DCAA 所佔比例較低外，其餘物種均占有 10% 以上不等的比例，亦可觀察到 TBAA 的生成；而在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理 10 分鐘後即可觀察到含溴物種明顯增加，TBAA、DBAA、MBAA 及 DBCAA 等物種所佔比例超過 40%，至反應結束後 HAA 物種的比例並無太大變化，故此時氫氧自由基對各 HAA 物種之前質都有去除效果。在添加 WW 之模擬原水中，由於水中已含較高濃度之溴離子，且有機物物種及結構較為複雜，因而在未添加溴離子時已有相當比例的含溴物種存在，此時 MBAA、BDCAA 為主要的含溴物種；添加溴離子後 TCAA 之比例明顯降低，造成 MBAA 比例隨之增加，在不同 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理時間時均佔超過 20% 的比例，相較之下 BDCAA 所佔比例則並未 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理時間而改變。

許多研究均指出水中有機物質組成、pH 值及溴離子的濃度會影響 DBPFP 試驗各 DBP 物種生成之傾向(Liang and Singer, 2003; Buchanan et al., 2006; Wang and Huang, 2006)。一般而言疏水性有機物為主要的含碳 DBPs 前質，且在低濃度溴離子存在的環境下，Cl-THMs 主要由疏水性有機物前質與氯反應而生成，親水性有機物在水中腐植物質濃度較低時也會與氯反應形成 THM 與 HAA，且 Br-THMs 的生成在可在親水有機前質中較為明顯。在 pH 值較高 (pH=8) 時，也易因 Br-DBPs 的反應性較高而有較高濃度 THMFP 及 HAAFP 生成。在本研究中，污水中含有相當濃度之溴離子，導致在含有複雜有機物組成的 WW 組模擬污水加氯可觀察到 Br-DBPs 的生成；且由於氫氧自由基氧化過程中會將有機物質降解為較小分子之有

機酸，亦即親水性物質之比例會隨之增加，故由 THMFP 的變化可觀察到含溴物種比例隨 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理時間而上升。在添加污水之模擬原水中 HAAFP 中由於所含有機物之種類較為複雜，包括粒徑較大之有機物及來自人類生活污水等污染物質，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化過程並未能使加氯後所生成 HAA 含溴及含氯物種分佈產生明顯的變化。在以往的研究文獻中常觀察到 pH 值隨 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化過程下降，但本研究中在反應前後水樣之 pH 值約保持為 6.5-7.5 之間，並無明顯的變化，可能是因為水中有機及無機物質組成繁雜且濃度較高造成緩衝效果，故此處 pH 值並非影響含溴物種生成因素之一。





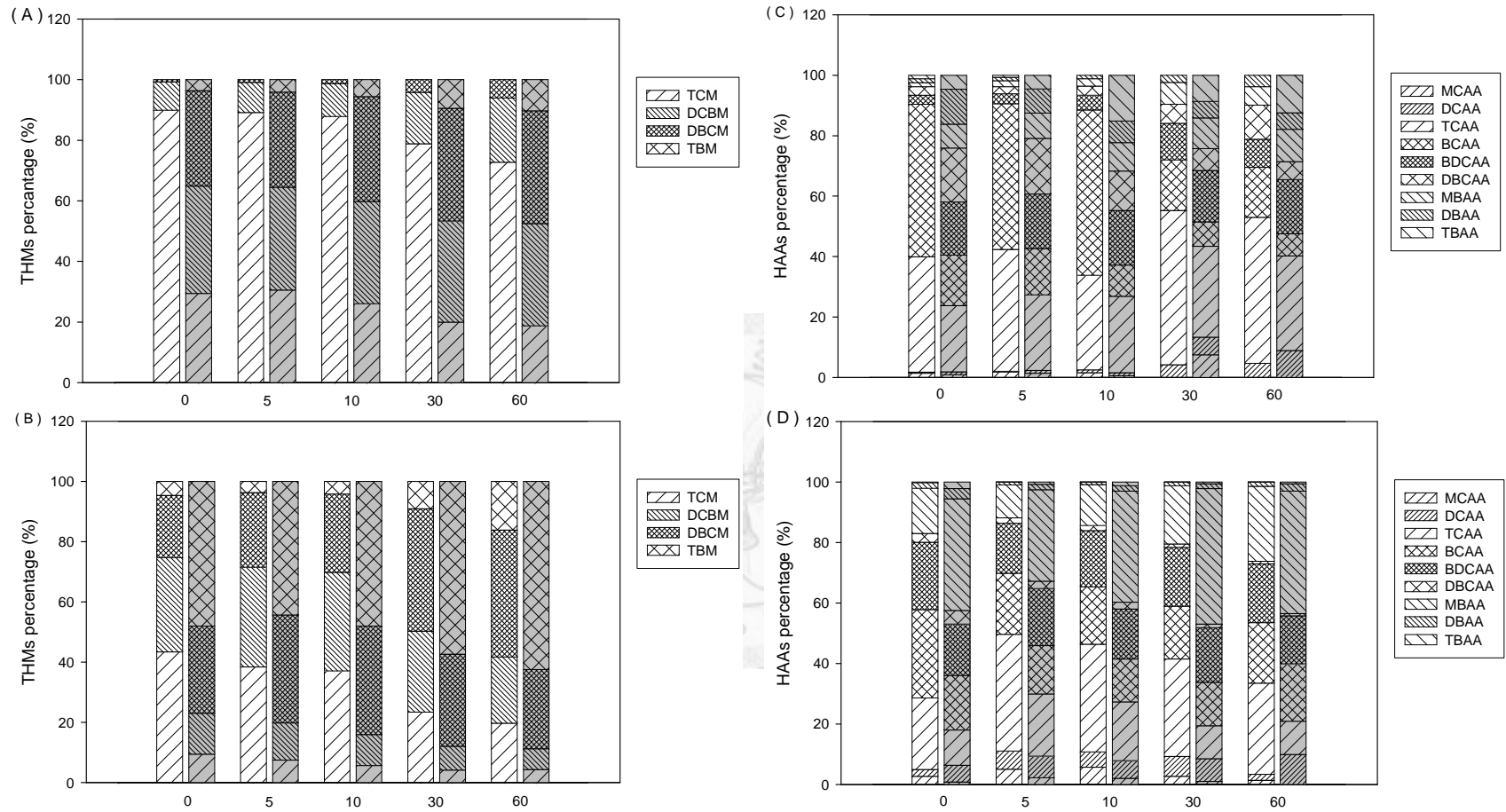


圖 4.9 添加不同來源有機物模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後溴離子對對 DBPFP 試驗 C-DBPs 物種生成之影響 (A) His/HA-THMF (B) WW-THMF (C) His/HA-HAAF (D) WW-HAAF (白柱：未添加溴離子，灰柱：添加 0.5 mg/L 溴離子)

#### 4.1.8 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理對模擬原水 THMFP 與 HAAFP 生成比例之影響

水中有機物的組成會影響 THMFP 與 HAAFP 生成的比例，但因各水體中疏水性與親水性有機物濃度或比例隨其來源而異，故而不同水體氯化反應後所生成各 C-DBPs 物種相對濃度比例並無一定趨勢。表 4.2 整理了本研究使用不同來源有機物所配製之模擬原水、不同溴離子濃度下，各模擬原水氯化後 THMFP 與 HAAFP 之比值隨反應時間變化的情況。在添加 His/HA 之模擬原水中所含有機物以腐植酸為主要來源，反應前後可觀察到 THMFP/HAAFP 之比例發生明顯的改變。未添加 Histamine 時，其 THMFP/HAAFP 比由反應前的 1.34 降低至 0.60，當 Histamine 添加濃度提高時，因此水體主要之 C-DBP 前質仍為腐植酸，故仍呈現相同的變化趨勢，未反應時 THMFP 之濃度均高出 HAAFP 一倍以上，當消毒副產物前質經過氫氧自由基氧化後所生成之消毒副產物則以 HAA 所占較高比例。文獻中(Liang and Singer, 2003) 指出親水性有機物形成 HAA 的能力較疏水性有機物強，而氫氧自由基可打斷大分子有機物質的鍵結而使小分子物質增加，故有機物經過充分反應後將會提高其親水性，進而使 HAA 生成潛力增加。若提高水中溴離子濃度則可觀察到與前述稍微不同的趨勢，由於 HOBr 與有機物質之反應能力較強，故在未經氯化反應時所生成的 THMFP/HAAFP 比例普遍較高，經氫氧自由基反應後將消毒副產物前質氧化為較具親水性的物質有利於 HAA 之生成而使此 THMFP/HAAFP 比例大幅降低，但氧化後 THMFP/HAAFP 仍高於未添加溴離子時之比例。

在添加 WW 及 WW-U 之模擬原水中由於所添加之污水中含有高濃度的無機物質，且有機物質組成較為複雜，除了添加 5% WW-U 之模擬原水因有機物質濃度較低因而受氫氧自由基氧化之效率較高，故其 THMFP/HAAFP 比值由 2.12 降低至 1.2 外，添加溴離子時其 THMFP/HAAFP 比之變化趨勢並不若 His/HA 明顯，此結果亦應導因於污水中已含較高濃度的含溴物種，稀釋了溴離子添加的效應所致。一本研究之結果，在添加 WW 之模擬原水中，由於大粒徑有機物的存在造成 C-DBPFP 呈現先升後降之現象，且 THM 與 HAA 變化的趨勢並不一致，故

THMFP/HAAF<sub>P</sub> 比值在不同添加比例下也有先升後降的趨勢，但變化程度不一，且在反應後 HAAF<sub>P</sub> 之濃度仍低於 THMFP。



表 4.2 添加不同來源有機物及溴離子濃度之模擬原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 THMFP/HAAFP 比值之變化

Br = 0 mg/L	His/HA				WW			WW-U		
	0 mg/L	0.25 mg/L	0.5 mg/L	5%	10%	20%	5%	10%	20%	
0 min	1.34	2.97	1.16	1.62	0.93	1.46	2.12	2.60	0.66	
5 min	0.72	1.27	0.55	1.80	0.94	0.84				
10 min	1.14	1.22	0.73	1.61	1.18	1.07	1.59	1.99	0.66	
30 min	0.78	1.35	0.31	0.96	0.99	0.52				
60 min	0.60	0.75	0.55	1.04	0.68	0.47	1.23	2.20	0.61	
Br = 0.5 mg/L	0 mg/L	0.25 mg/L	0.5 mg/L	5%	10%	20%	5%	10%	20%	
0 min	2.03	5.06	1.60	1.83	2.89	1.66	1.93	2.16	1.76	
5 min	1.17	1.92	0.81	4.07	4.00	2.46				
10 min	0.68	1.69	0.88	4.45	3.78	3.51	1.56	2.61	1.64	
30 min	0.85	1.67	0.95	2.14	1.97	1.06				
60 min	0.57	1.07	0.75	2.48	1.33	0.92	1.07	2.06	0.45	

註：WW-U 採樣時間為 0, 20, 60 分鐘

#### 4.1.9 廢水以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理後 NDMAFP 變化

為探討受污染原水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理前後 NDMA 生成潛能之變化，將經過 1 μm 過濾後的生態水池池水添加 10% 放流污水上層液，實驗水樣加入 3.26 mM 之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理一小時後，將反應 0、20、60 分鐘之水樣加入不同濃度的一氯胺以評估 NDMA 生成潛能的變化趨勢。氯胺添加濃度分別為 2.0 mM 及 0.05 mM，分別以較高劑量之 2.0 mM 評估此水樣之所有 NDMA 生成潛能，以及在自來水場操作時之較低氯胺劑量 (0.05 mM) 下之 NDMA 生成量。圖 4.10 比較 NPDOC、DON 以及不同氯胺添加劑量下不同水樣的 NDMA 生成潛能。NPDOC 濃度由於含部分大粒徑有機物質，故呈現先升後降狀態，反應結束後濃度約為未反應時之 50% (由 2.39 mg/L 下降至 1.21 mg/L)，DON 濃度雖然變化的幅度並不明顯，主因其起始濃度較低之故，由反應前的 0.216 mg N/L 降低至 0.108 mg N/L，但降低幅度亦達 50%，此處的 NPDOC 及 DON 濃度變化趨勢大略與第 4.1.1-2 節所得之結果相近。但因放流污水為不同時間採得，故有機物質的濃度或經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理後之變化趨勢會有些微差異。

在九種 Nitrosamine 類物質中僅有 NDMA 被檢測出，無論氯胺添加量多寡均可觀察到 NDMA 生成潛能隨氧化過程逐漸降低。反應前後添加 2 mM 氯胺者由 66 ng/L 下降至 34 ng/L，而添加 0.05 mM 氯胺者由 20 ng/L 下降至 11 ng/L，NDMAFP 在 30 分鐘時已達成 50% 的去除率，持續反應至 60 分鐘其去除比例僅再微幅增加，此趨勢與 NPDOC 及 DON 的降解趨勢有所差異。由於直接量測 NDMA 需要較長時間及精密的儀器，故許多研究嘗試以其他水質參數來預測 NDMA 的生成量，包括 NPDOC、UV<sub>254</sub>、DON 及 DMA 等水質參數均曾被不同研究人員使用作為 NDMA 生成之指標 (Chen and Valentine, 2007; Lee et al., 2007a)。然而依本研究之結果，顯示以 NPDOC 或 UV<sub>254</sub> 評估 NDMA 之生成並不適宜，雖然此二種參數常用來評估 THMFP，但由於水中可能存在一般 DOC 分析無法量測出之大粒徑有機碳，而顆粒性與溶解性有機物在每種水體中的比例亦隨水體來源而有所不同，且 NDMA 之前趨物質為具特定官能基之有機氮，與

有機碳之比例也隨自源性或他源性之有機物來源而呈現不同比例，故並不適合以之評估所有有機物濃度，進而推估可能的 NDMAFP。

若以 DON 作為指標來推估 NDMAFP 似為較好的選擇，試驗結果顯示 DON 及 NDMAFP 均隨 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應時間而下降，且呈現較 NPDOC 為佳的線性關係。然而 DON 在反應 30 至 60 分鐘間持續降解，而 NDMAFP 濃度無論氯胺添加量多寡均未再呈現顯著變化，顯示經由氫氧自由基氧化處理 30 分鐘時已將 NDMA 的前趨物質降解達 50%，剩餘的前趨物可能因結構較為複雜，剩餘 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 所產生的氫氧自由基不足以將其有效降解所致。水中的有機氮一般包括非 NDMA 前趨物質者、游離二級胺、位於有機物分子團外端及中心位置的前趨物質。位於分子中的物質若由三級胺或四級胺的結構所組成，在未開始氧化時 DMA 或其他游離二級胺可直接與氯胺反應生成 NDMA，而分子團外端的三級胺亦會被氯胺降解脫離原分子後再與之反應，當 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化反應進行後氫氧自由基同時降解 DMA 及大分子團有機物，故反應 30 分鐘時 DON 及 NDMAFP 均呈現下降趨勢，而 30-60 分鐘的反應可能因 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度降低故氧化速率下降，僅可將一級胺類分解為無機氮物種，而無法將分子團中的有機氮降解，造成 DON 濃度降低但 NDMAFP 變化並不明顯。

本批次實驗中在反應前水樣加入 0.05 mM 氯胺的 NDMAFP 約為 10 ng/L，而提升氯胺劑量至 2 mM 所生成之 NDMA 為 68 ng/L；而二組模擬原水之氯胺及 NDMAFP 比例分別為 40 及 3，顯示提高氯胺濃度並未生成相應比例之 NDMA。經過氫氧自由基氧化後的水樣在不同氯胺劑量下所生成的 NDMA 仍約有三倍之差，故推測經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序後仍有部分有機氮成分無法被 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解，或持續由複雜分子結構中解離出 NDMA 前質，因加氯胺劑量較高而提高其生成量。但由於氯胺氧化能力較低，故即使提高其劑量達 40 倍，仍無法提供足夠的氧化力以降解有機物，僅與游離於水中或較易反應的前質反應。在本批次實驗中無論氯胺劑量為何，未經氧化反應的水樣 NDMAFP 均高於 10 ng/L，高於加州衛生部訂定之 notification level，經過氫氧自由基氧化後雖可降低至此標準以下，但

氯胺添加量提高後之 NDMA 生成濃度則仍高於 10 ng/L。故當淨水場使用之水源可能受到污水污染而又需以氯胺作為消毒劑時，需對其添加量進行審慎的評估以控制 NDMA 之生成。

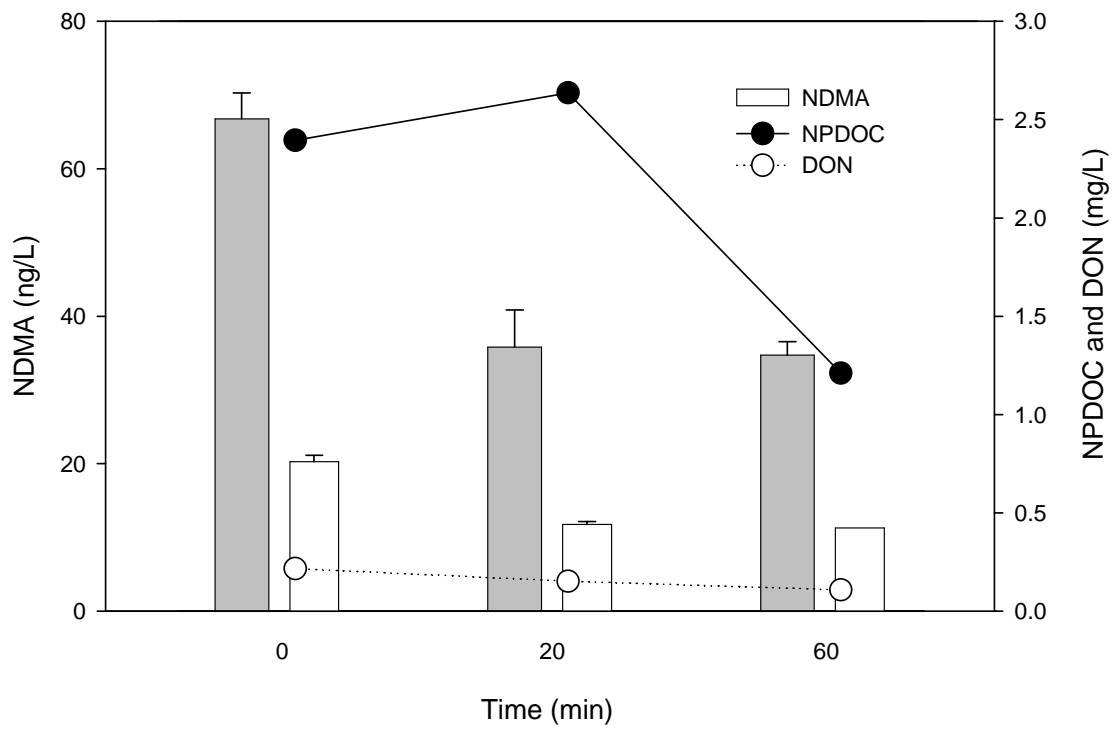


圖 4.10 添加經靜置沈澱污水上層液之模擬原水經 UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理後

NPDOC、DON 及 NDMA 生成變化

灰柱：氯胺劑量 2.0 mM，白柱：氯胺劑量 0.05 mM

## 4.2 原水中大粒徑有機物經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理對消毒副產物生成效應之評估

水中有機物質的粒徑分佈對以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理有機物之效能會產生影響，同時受氫氧自由基氧化後其粒徑分佈及水中溶解性有機物濃度變化趨勢也會有所改變，並進而影響其消毒副產物生成潛能，此種效應由前述 4.1.5 及 4.1.6 節之實驗結果可知，且水中大粒徑有機物質濃度較高時對 HAAFP 之影響較大。為了評估原水中大粒徑有機物質經氧化後之溶解性有機物濃度變化情形以及對後續氯化後 HAAFP 造成之影響，本研究取 20 mL 經過沈澱濃縮的污泥加入 RO 水中進行試驗。在以往處理經過濾廢水的研究中（陳，1990）發現當 NPDOC 為 5 mg/L 時，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始以 3.26-16.6 mM 為最佳，由於污泥加入後水中有機物質濃度較高，故進行 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理時添加 16.3 mM 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進行 60 分鐘的氧化試驗，並隨反應時間監測其 NPDOC 及濁度之變化，其中於第 30 及 60 分鐘所採集之水樣分別經過 5 μm、1 μm、0.45 μm 及 0.22 μm 濾紙過濾，將水中有機物質依其粒徑大小再區分為四個粒徑大小區間，分別為 1 ~ 5μm 的顆粒有機物、0.45 ~ 1μm 的膠體有機物、0.22 ~ 0.45μm 及小於 0.22μm 的溶解性有機物，並對各樣品之 TOC 變化及氯化後 HAAFP 濃度進行分析。

### 4.2.1 經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後不同粒徑有機物之 NPDOC 及 TOC 變化

水水中的大粒徑有機物在未經反應時具有極高之濁度（18 NTU），隨著氫氧自由基氧化作用之進行而逐漸降解為較小分子之有機物，如圖 4.11 所示，反應 20 分鐘時濁度已降低 30%（13 NTU），反應 60 分鐘後則降低至 8 NTU。隨著濁度的降低，NPDOC 也隨之上升且至反應結束（60 分鐘）其總濃度仍未下降。分子粒徑小於 0.45 μm 者其 NPDOC<sub><0.45 μm</sub> 濃度約增加了 150%（由 2.48 mg/L 至 3.36 mg/L），此粒徑範圍整體 NPDOC 生成速率約為 0.016 mg/L/min；分子粒徑小於 0.22 μm 者之 NPDOC<sub><0.22 μm</sub> 濃度約增加了 130%（由 2.04 mg/L 至 3.09 mg/L）；分子粒徑介於 0.22 至 0.45μm 間之有機物其 NPDOC 生成速率約為 0.003 mg/L/min，且隨反應時間增加，所生成的 NPDOC 濃度也逐漸上升。過去研究中



指出(Ku et al., 1998)，在  $H_2O_2$  濃度低時，有機物降解的速率不隨時間變化而改變，亦即可以零次反應加以描述。此試驗中  $H_2O_2$  添加的濃度為前節實驗  $H_2O_2$  添加量的五倍，至反應結束時仍有 1.4 mM 殘留，因此在反應全程均可提供氫氧自由基參與反應，再加上有機物質濃度較高，故濁度降低與 NPDOC 濃度增加的速度均維持穩定。計算 NPDOC 在二種不同粒徑下濃度分佈的比例發現，自反應 5 分鐘至 60 分鐘間  $NPDOC_{>0.45 \mu m} / NPDOC_{<0.22 \mu m}$  之比值均維持在 1.03 – 1.09 之間。由於氫氧自由基之氧化反應不具選擇性，因此反應期間會同時攻擊不同大小的分子，粒狀有機物被氧化為溶解性有機物，而溶解性有機物也不斷的被氧化為更小的分子或礦化為  $CO_2$ ，故在礦化粒徑小於  $0.22 \mu m$  之 NPDOC 時，也同時由  $0.45 \mu m$  至  $0.22 \mu m$  大小區間之有機質持續分解而釋出粒徑小於  $0.22 \mu m$  之有機質以致代表此粒徑範圍有機物之 NPDOC 濃度增加，由於二部分濃度變化的比例約相等，以致二種粒徑分佈之 NPDOC 相對比例在反應進行期間並無太大變化。若有有機物質已經降解達一定程度，則可能發生粒徑小於  $0.22 \mu m$  之 NPDOC 濃度大幅增加的現象。

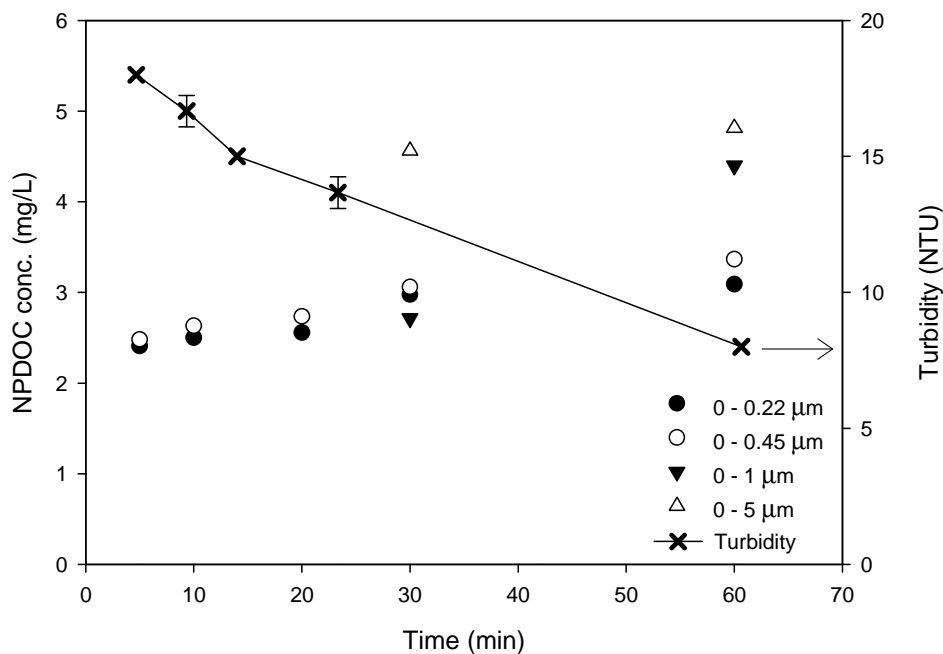


圖 4.11 添加污泥之水溶液經  $UV/H_2O_2$  氧化後不同粒徑之 NPDOC 及 NTU 變化。

( $[H_2O_2]_0 = 16.3 \text{ mM}$ )

進一步分析有機物質分子之粒徑經過氫氧自由基氧化後之分佈變化，因本批次實驗加入之污泥量較大，故僅憑反應槽底部的攪拌無法使 8 L 的水樣充分均勻混合，在反應 30 分鐘時之水樣可能因採集到含較大量顆粒狀態的有機物而導致濁度偏高（與未反應時之濁度相近），故以其他各時間點之濁度變化趨勢推估此時之濁度大約為 12 ~ 13 NTU，而反應 60 分鐘時之濁度降為 8 NTU，整體濁度經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理後降低 40%。如圖 4.12，NPDOC<sub><5 μm</sub> 僅增加了 5%（由 4.56 mg/L 上升至 4.81 mg/L），故仍有相當比例有機物質分子粒徑因大於 5 μm 而無法由 NPDOC 之數值估計其濃度，若需測量粒徑大於 5 μm 或顆粒狀有機碳濃度應使用 COD 加以評估。

將粒徑低於 5 μm 的 NPDOC 依顆粒大小分為四個組成，各部分有機物之 NPDOC 濃度計算方式如下：

$$[1-5 \mu\text{m}] = [5 \mu\text{m}] - [1 \mu\text{m}]$$

$$[0.45- 1 \mu\text{m}] = [1 \mu\text{m}] - [0.45 \mu\text{m}]$$

$$[0.22- 0.45 \mu\text{m}] = [0.45 \mu\text{m}] - [0.22 \mu\text{m}]$$

$$[<0.22 \mu\text{m}] \text{ 直接以 NPDOC 量測。}$$

經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理後四個不同粒徑有機物所佔比例及 NPDOC 濃度變化並非均呈現增加情形。在反應 60 分鐘後之 [1 ~ 5 μm]、[0.45 ~ 1 μm]、[0.22 ~ 0.45 μm] 及 [< 0.22 μm] 部分之 NPDOC 分別為反應 30 分鐘時之 22%、190%、21% 及 295%。以各粒徑組成有機物所佔比例觀之，其中 NPDOC<sub>1-5 μm</sub> 在反應 30 分鐘時約佔 40.5%，至 60 分鐘時降低為 8.6%，而其他較小粒徑之有機物所佔比例則均有所增加，並以 NPDOC<sub><0.22 μm</sub> 部分增加幅度最大。由於實驗操作無法完全完全將污泥中的含水成分去除，故未反應時水中已有一部份的小分子有機物質，反應 30 分鐘時粒徑小於 0.22 μm 部分之有機物已占 50%，隨著氫氧自由基持續氧化大分子有機物質也促使代表小粒徑有機物之 TOC 濃度隨反應時間增加。由於細菌等有機物質粒徑大多大於 1 μm，加以污泥中主要組成多為微生物顆粒，故粒徑 1 ~ 5 μm 部分之有機物包含單顆粒細菌或數顆細菌組成之顆粒分子，這些分子在反

應進行 30-60 分鐘間經由攪拌過程的物理攪拌破碎機制或氫氧自由基氧化破壞分子團中的鍵結，使得來自較大粒徑有機物之 NPDOC<sub>1-5μm</sub> 比例逐漸下降，有機物的粒徑分佈隨反應進行轉為以超過 90% 為粒徑小於 1 μm 之有機物；而粒徑介於 0.22 ~ 0.45 μm 間及 < 0.22 μm 之有機物因其大小範圍較為接近，由二者的有機物濃度變化可推測當 NPDOC 被氧化到低於 0.45 μm 時會很快的被氧化為更小分子，抑或當大於 0.45 μm 的物質被氧化時大部分有機物可直接降解至小於 0.22 μm，以致 NPDOC<sub><0.22μm</sub> 之濃度大幅增加，所佔總 NPDOC 比例由 50.1% 增加至 61.3%，而 NPDOC<sub>0.22-0.45μm</sub> 部分則由 40.5% 降低為 8.6%。Dwyer (2008) 針對大分子腐植質 melanoidin 進行 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化反應，並分析其氧化產物的分子量分佈變化，亦發現分子量較大 (>10 KDa) 之有機物比例隨氧化時間下降，而分子量最低部分 (<1 kDa) 亦隨之上升。本研究則進一步討論分子粒徑範圍較大且包括顆粒、膠體有機物時各組成的變化，亦發現有機物分子大小之相對關係間有相近的趨勢。



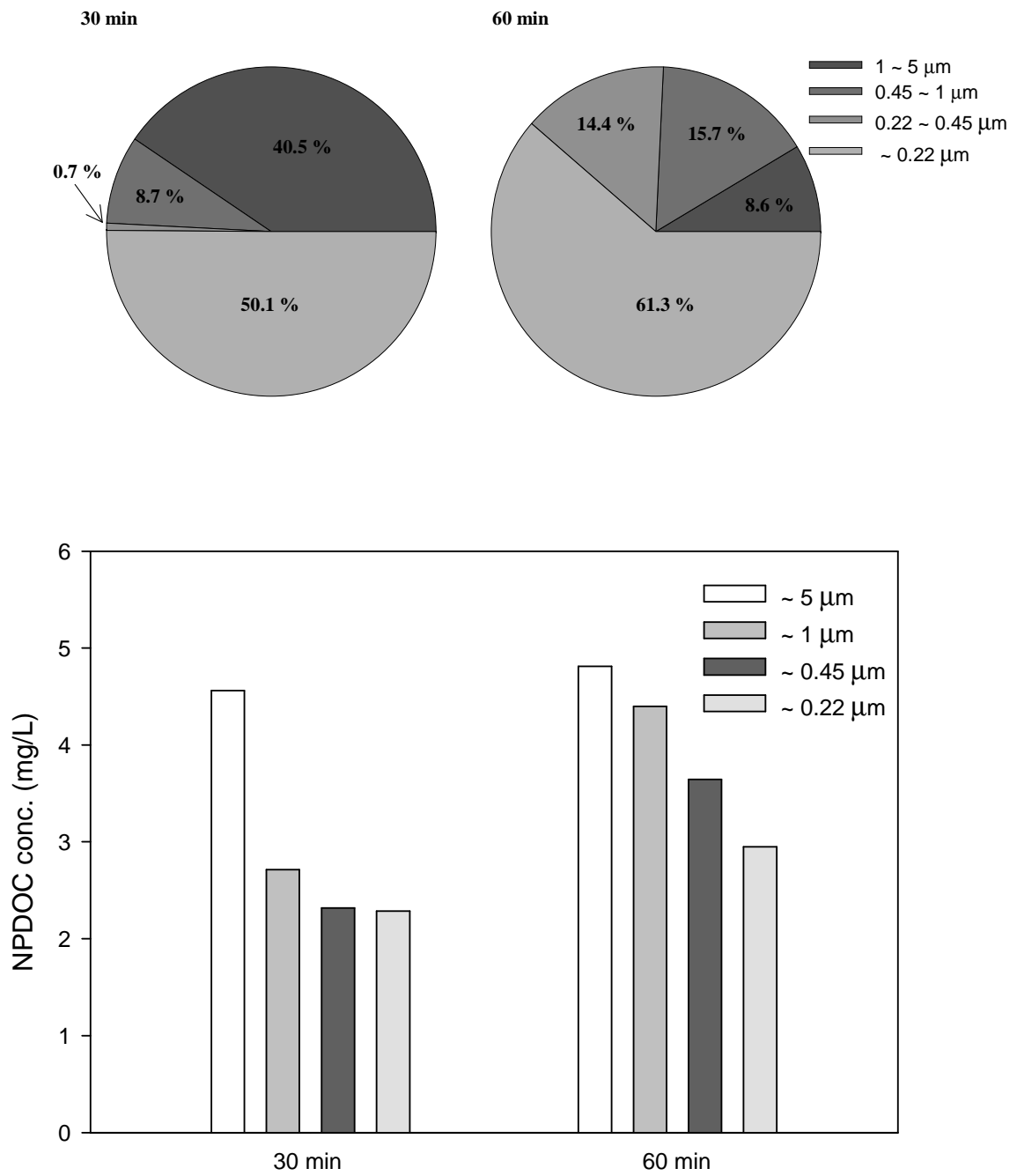


圖 4.12 污泥經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化後 NPDOC 在不同粒徑之分佈。([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 16.3 mM)

#### 4.2.2 不同粒徑有機物經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 HAAFP 變化

水中有機物之分子量大小也對氯化處理後 DBPs 的生成有所影響。過去研究 (張, 1999) 曾以台灣水庫原水有機物探討分子量與其 THMFP 之相關性, 因原水中有機物多為腐植酸且介於 >10 KDa 及 0.5-5KDa 之間, 故具有較高的生成潛能。而 HAA 之前質與 THM 相較為較具親水性之物質, 以大粒徑微生物顆粒為主的有機物受到氫氧自由基氧化後, 其所生成不同粒徑有機物分子所產生的 HAAFP 也可能有不同的趨勢。故本研究針對各粒徑大小組成之單位 TOC(mg/L) 之 HAAFP 進行探討, HAAFP 試驗之次氯酸鈉添加劑量為 60 mg/L(as chlorine), 分別針對粒徑介於 0 - 5  $\mu\text{m}$ 、0 - 1  $\mu\text{m}$ 、0 - 0.45  $\mu\text{m}$  及 0 - 0.22  $\mu\text{m}$  之有機物進行 HAAFP 試驗並加以比較, 水溶液中並另添加 0.5 mg/L 之溴離子以探討其對 HAA 生成各物種濃度之影響。實驗結果示於圖 4.13。

在反應 30 分鐘時, 每 mg NPDOC 所生成的 HAAFP 隨分子大小的降低而逐漸增加, 以 0 - 0.45  $\mu\text{m}$  部分為最高, 由於較 0 - 0.22  $\mu\text{m}$  部分增加了 0.22 - 0.45  $\mu\text{m}$  的 TOC, 故 HAAFP 也隨之增加, 0 - 1  $\mu\text{m}$  者之 TOC 濃度雖較前者高, 但反而具較低的 HAA 生成潛能, 此趨勢在 0 - 5  $\mu\text{m}$  的部分更為明顯, 其 HAAFP 約為 0 - 0.45  $\mu\text{m}$  之二分之一, 以往進行探討有機物之 HAAFP 多針對 0 - 0.45  $\mu\text{m}$  範圍部分, 但由 HAAFP 濃度變化可發現較大顆粒有機物之需氯量較高, 次氯酸會與有機物反應而消耗其劑量, 而 60 mg/L 之次氯酸添加並無法提供充足的劑量與 HAA 前質反應, 以致 HAAFP 在有機物濃度增加時反而下降。但反應 60 分鐘後各分子大小之有機物濃度均呈現增加趨勢, 但其每 mg TOC 所生成之 HAAFP 卻均較 30 分鐘為低, 可能的原因包括小分子 (0 - 0.45  $\mu\text{m}$ ) 物質的降解及大分子物質濃度的增加, 氫氧自由基在進行氧化反應時對含雙鍵的結構攻擊力較強, 同時可將較小有機物礦化, 雖 0 - 0.22  $\mu\text{m}$  之濃度增加, 但其中非 HAA 前質之比例也隨之增加, 致使 HAAFP 較 30 分鐘時為低, 由於 0 - 5  $\mu\text{m}$  之有機物也包含小於 0.22  $\mu\text{m}$ , 且其比例占總 TOC 超過 60%, 故 0 - 0.22  $\mu\text{m}$  部分 HAAFP 的降低也同時影響其餘三個組成。另隨著大於 5  $\mu\text{m}$  顆粒被降解使 1 - 5  $\mu\text{m}$  濃度增加,

亦使得其 HAAFP 降低。

高溴離子濃度對氧化反應進行 30 分鐘後有機物之 HAAFP 影響並不明顯，加入溴離子後每 mg TOC 所生成之總 HAA 呈現略微降低，但減少比例均不超過 5%，而 HAAs 各物種的分佈均無明顯差異，主要濃度降低物種為 TCAA 及 DCAA，相對而言 BCAA 與 BDCAA 之生成增加，但其比例不若 4.1.7 節中含溴物種大幅上升的現象，亦可能由於污泥及分子較大的有機物質中含有較高濃度的溴，以致於高濃度的溴添加量並未造成太大差異。當氧化反應進行 60 分鐘後，高溴離子濃度的水樣之 HAAFP 較未添加者高出了 15% 至 40%，各含溴物種比例均明顯增加，由於 0-0.22  $\mu\text{m}$  占 TOC 比例最大，故此部分有機物含溴物種濃度的增加也影響其他粒徑範圍的表現，也呼應 4.1.7 節之觀察結果，有機物經過氫氧自由基氧化後將提升其所生成之中間產物 HAAFP 中含溴物種的生成。

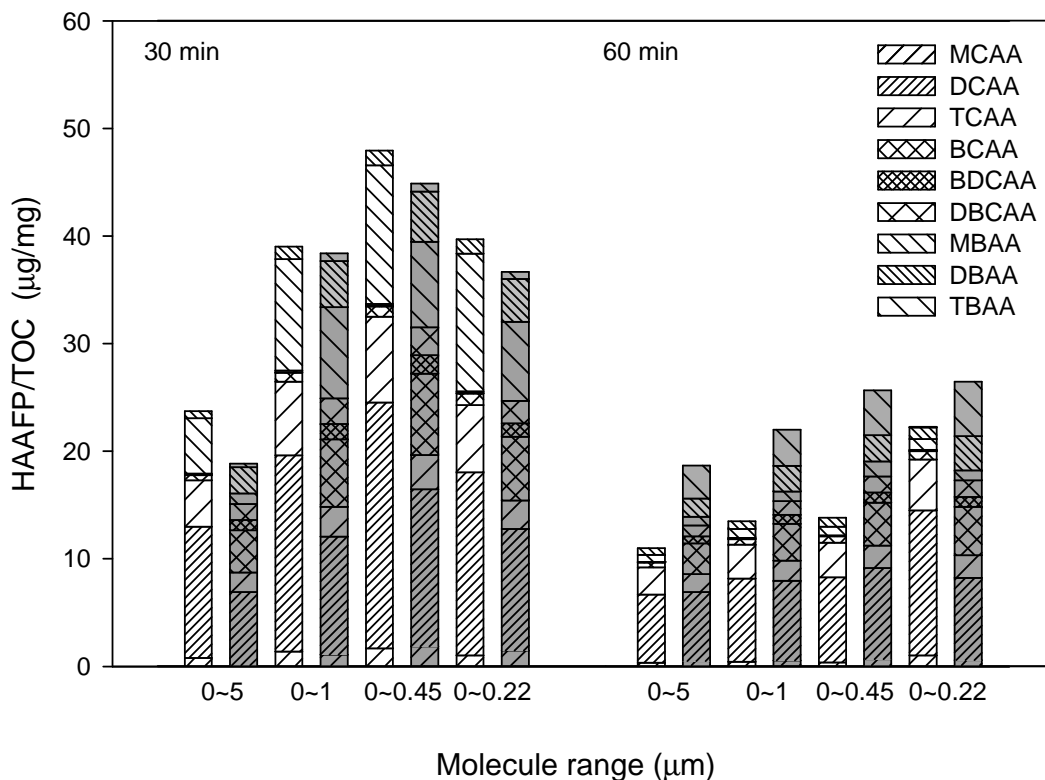


圖 4.13 添加污泥之水樣經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理後不同粒徑有機物單位 NPDOC 之 HAAFP 變化 (NPDOC 單位為 mg/L)

### 4.3 含氮有機前質受 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理之效率與消毒副產物生成特性

原水若受到家庭污水污染，其所含的有機氮濃度可能增加，經氯化處理後除了衍生 THMs 與 HAAs 等傳統含碳消毒副產物種問題之外，含氮消毒副產物如 NDMA 之生成特性也可能受到影響。採用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序作為飲用水處理單元可有效降低水中有機碳濃度並增加殺菌效果，但對於含氮消毒副產物前質的去除效率缺少相關文獻可供參考，其效能仍需要加以評估。本研究選取具不同分子結構特性與含氮原子數之含氮有機化合物，探討其經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理後有機物與消毒副產物濃度之變化情形。由於因低壓紫外燈管較高壓燈管價格低廉，所耗費的能源也較少，在淨水場實際應用上多採用低壓紫外光，故在此研究也同時評估高、低不同能量的紫外光對水中含氮有機前質之處理效率差異。

#### 4.3.1 含氮有機前質之篩選

為選擇合適之含氮有機前質進行 UV//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理效能測試，本研究在進行不同能量 UV//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理前先對含氮有機物進行前置試驗，藉由觀察其 NPDOC、DON 與 UV 吸收光譜變化情形篩選合適之有機物質。第一階段試驗所選用的有機氮化合物包括 caffeine、histamine、glutamic acid 與 urea 四種含氮有機化合物，試驗前先調整各待測試溶液之 NPDOC 起始濃度為 5 mg/L。由於各化合物所含氮原子數不同，在 5 mg/L 之 NPDOC 濃度下各前質有機氮濃度分別為 2.9 mg N/L、3.5mg N/L、1.2mg N/L 及 11.7 mg N/L。篩選試驗使用 450 W 之高壓 UV 燈管及容量 8 L 之不銹鋼反應槽進行批次試驗，加入 3.26 mM 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應 60 分鐘。由各待測物 NPDOC 濃度的變化(圖 4.14)，發現 urea 結構中僅具有一個碳原子，且分子中並無 C-C 鍵結，導致其較難以被 UV//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理所分解，反應 60 分鐘後 NPDOC 僅降低不到 5%。相對而言具長鏈結構的 glutamic acid 之 NPDOC 濃度降解速度極快，於反應 20 分鐘後 NPDOC 僅餘 6%，反應結束後 98% 的 NPDOC 均已被礦化為二氧化碳。而具環狀結構的 caffeine 及 histamine 之 NPDOC 降解趨勢則相近，反應 60 分鐘後約餘 20% 之 NPDOC。Urea 的 DON 降

解比例較 NPDOC 稍高，但反應 60 分鐘後其下降比例亦不超過 5%。由篩選試驗結果可知 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序應較不適合用於處理結構較簡單之有機物，其餘三種含氮化合物之 DON 降解趨勢雖然相近，但由於其 DON 起始濃度隨碳氮原子之比例而有所不同，故當使用不同前質濃度比較基準（NPDOC、DON、莫耳濃度）時可能會呈現不同的結果。

圖 4.15 比較四種含氮化合物之 UV 光譜變化。由於反應 5 分鐘之後光譜變化均無太大差異，故在圖中僅比較未反應與反應 5 分鐘之 UV 吸收光譜。Urea 與 glutamic acid 之結構中不含共軛雙鍵或苯環，故在測試之波長區間並無明顯的吸收波峰，在反應五分鐘後吸收強度略有增加現象，乃因仍有微量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 殘留所致；各待測物溶液水樣採集後雖均先加入 catalase 反應 30 分鐘以除殘留之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，但仍會有極微量之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 無法完全去除，因而造成吸光度增加的情況。大致而言若該化合物無明顯吸收波長，氫氧自由基的氧化效果並無法呈現於待測物 UV 吸收光譜之變化中。Urea 與 glutamic acid 之 NPDOC 與 DON 降解效果雖有極大差異，但在反應前後之 UV 吸收光譜中其吸收強度無太大變化。Caffeine 及 histamine 的結構中具有環狀結構，如圖 4.16 所示反應前 caffeine 在 275 nm 及 205 nm 有明顯的吸收峰，histamine 在 210 nm 處也有吸收峰，在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應 5 分鐘後 caffeine 及 histamine 之特性波峰吸光度就有明顯的降低，顯示氫氧自由基已破壞化合物中的環狀結構，其特性波峰吸光度降低速率遠高於 NPDOC 或 DON 之降低速率。UV 光譜隨待測物的結構差異在不同的波長區域會呈現吸光度大小的差異，但因此二種化合物之主要光吸收結構容易受到氫氧自由基氧化，加以其水中共軛雙鍵結構之含量較天然水體或廢污水中低，故在此研究中運用特性波峰吸光度之變化僅能觀察出母分子被破壞狀況，而無法用以評估水中 NPDOC 及 DON 的整體降解程度。

基於初步實驗結果，剔除不易被 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序降解的 urea 及分子中僅含有一級胺且結構主要為長碳鏈的 glutamic acid。因本研究欲探討有機氮與 NDMA 的生成關係，故在第二階段篩選分子中含有三級胺或含氮苯環結構的 malemine、



triethanolamine (TEA)及 Dimethylamino propyl methacrylamide(DMAPMA)進行篩選，並將反應溶液之 DON 起始濃度調整為 3 mg N/L，以溶解性有機氮濃度為基準比較氫氧自由基之處理效果，與 3 mg N/L 之 melamine、TEA 及 DMAPMA 相對應的 NPDOC 起始濃度為 1.28 mg/L、15.4 mg/L 及 11.5 mg/L。其中 melamine 之 NPDOC 與 DON 降解幅度較低（均約降解 10%），由於含氮苯環的結構較難分解，故 DON 降低的部分應多源自苯環外接胺基被破壞。在 TEA 及 DMAPMA 的降解部分，NPDOC 降解超過 50%，DON 也可達到 20% 以上的去除效果，故在評估氧化實驗時選取 TEA 與 DMAPMA 作為待測含氮有機前質。另於實驗進行中同時監測反應過程中殘留水中之  $H_2O_2$  量。結果顯示無論有機物前質之結構差異，當加入 3.26 mM 之  $H_2O_2$  時，所添加之  $H_2O_2$  均可在 60 分鐘內逐漸消耗。為避免  $H_2O_2$  添加量過少時，反應後段僅依靠 UV 光進行氧化，或  $H_2O_2$  添加量過高時在溶液中與有機物競爭 UV 光或氫氧自由基而降低反應速率，反而降低有機物降解之效率，本研究所使用之  $H_2O_2$  初始添加量係依照本研究室以往 UV/ $H_2O_2$  之操作經驗而定，當廢水 NPDOC 為 5 mg/L 時， $H_2O_2$  初始以 3.26-16.6 mM 為最佳，由於配置水樣中之有機物質為目標含氮物種，比一般廢水中有機物質之結構單純，故在 HPUV/ $H_2O_2$  時加入 3.26 mM 的  $H_2O_2$  即可達成降解有機物之目的。

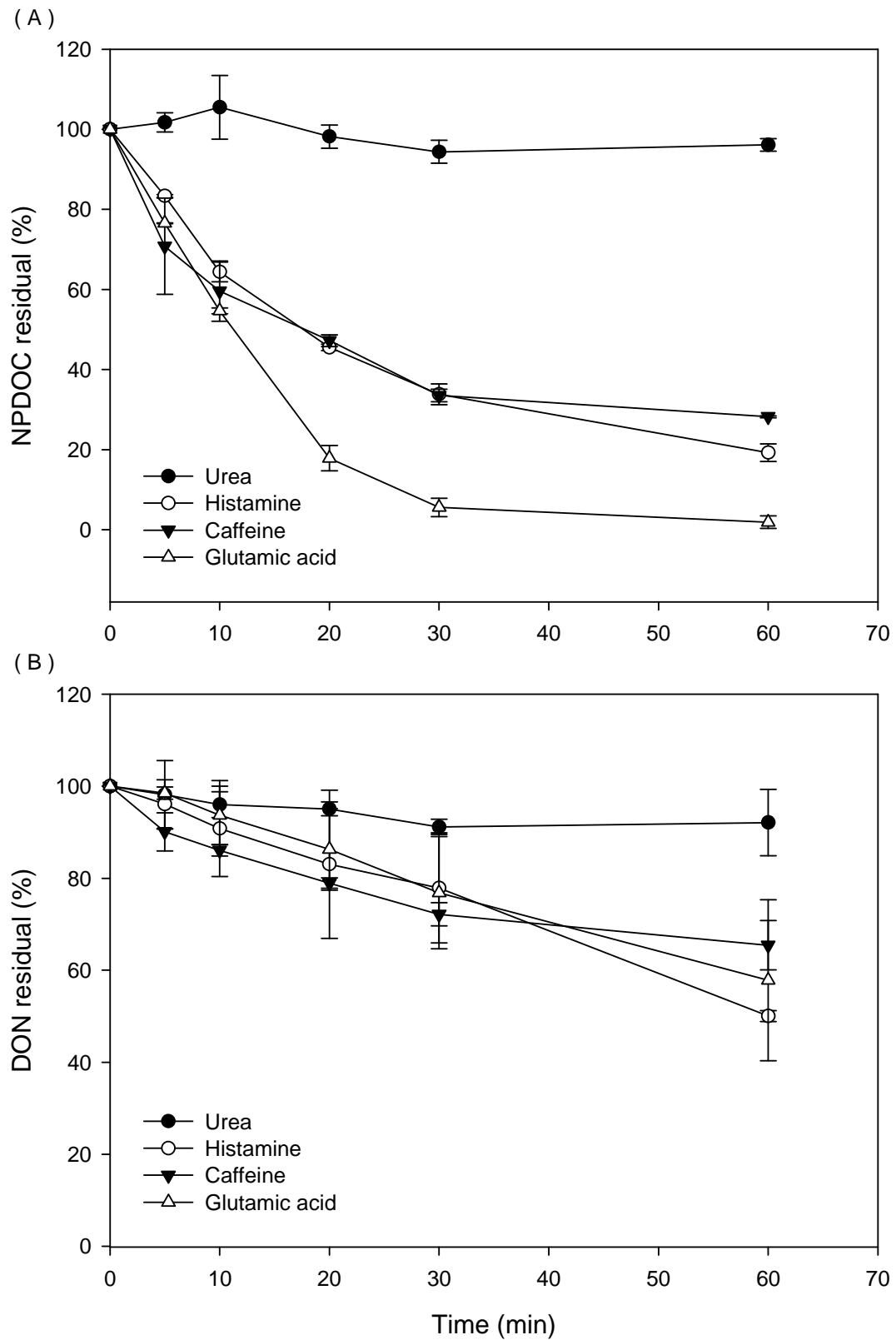


圖 4.14 初步篩選之簡單有機氮前質經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理之有機物濃度變化

(A) NPDOC (B) DON。([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3.3 mM)

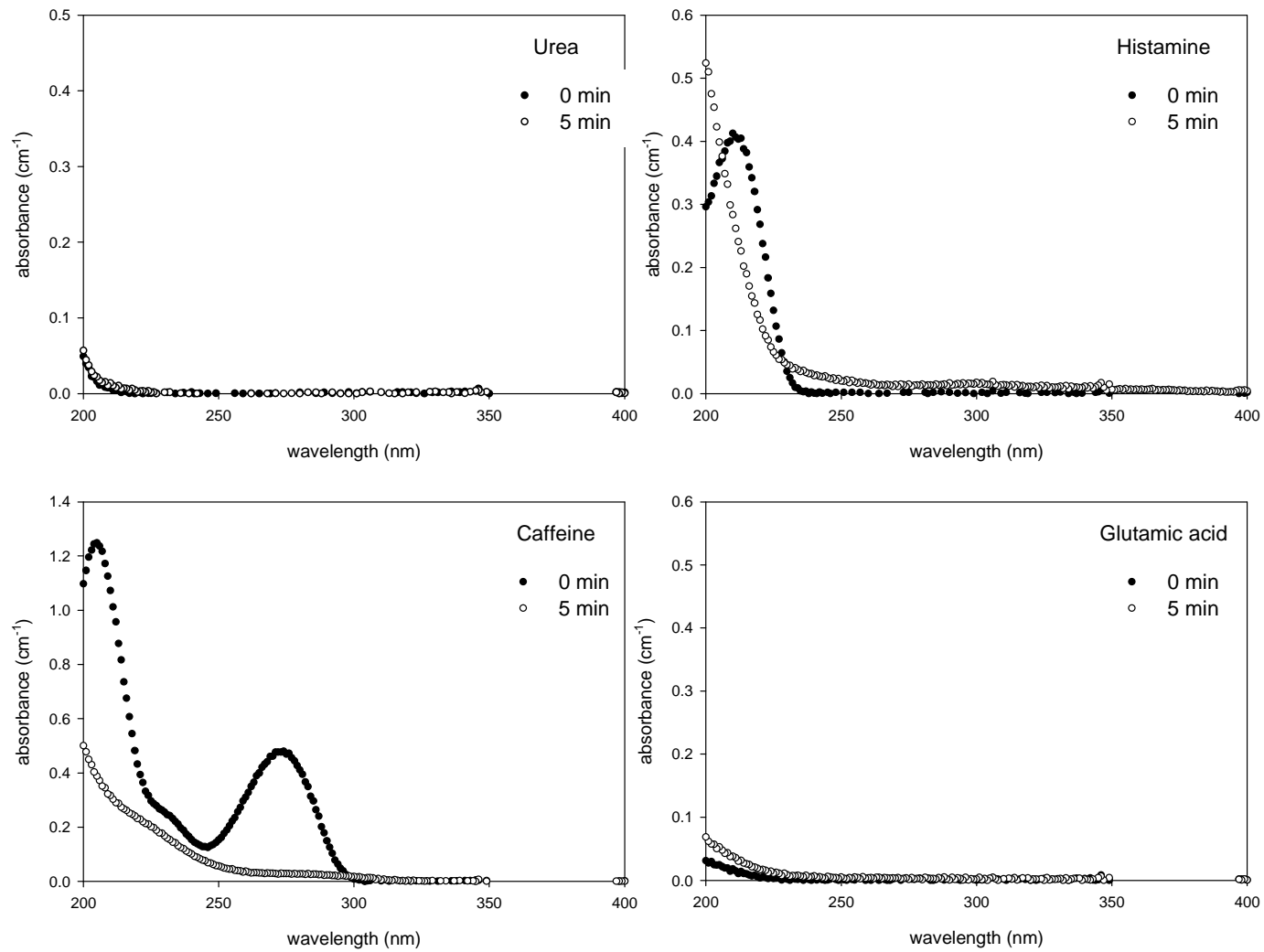


圖 4.15 初步篩選含氮有機前質經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 UV 光譜變化

#### 4.3.2 不同結構含氮有機前質經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 NPDOC 變化

綜合 4.3.1 節所進行的實驗結果以及本實驗室前期研究 (羅, 2010), 基於有機物分子結構、含氮量、所含氮原子的取代位置, 選擇可能為 NDMA 前質的含氮有機物作為試驗對象以探討經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之降解特性。所選擇之測試對象包括 atrazine、caffeine、diltiazem、Dimethylamino propyl methacrylamide (DMAPMA)、histamine 及 triethanolamine (TEA) 等六種化合物, 各化合物之相關資料見表 4.2。考量本研究以含氮前質為主要考量, 因此以氮之含量為統一比較基準, 將溶液之起始 DON 濃度均調整為 3 mg N/L 以進行 60 分鐘之 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應。由於水廠實際操作時多採用低壓紫外燈, 故本實驗亦比較高、低壓不同功率紫外燈進行 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理時之效果, 實驗設備如 3.1.1 節及圖 3.3 所示。考慮使 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統在反應時間內都可提供氫氧自由基, 且在 60 分鐘後完全消耗無殘餘 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 故高壓紫外燈 (HPUV) 及低壓紫外燈 (LPUV) 操作時之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加劑量分別為 3.26 mM (0.01%) 及 0.326 mM (0.001%)。試驗前在未裝入反應水樣的反應槽最外緣測量 UV<sub>254</sub>、UV<sub>340</sub> 及 UV<sub>365</sub> 紫外光之能量, 量測位置為燈管之中央位置, 紫外燈管 HPUV 及 LPUV 之能量分佈如下表, 而 HPUV 之輻射能量在波長 200-400 nm 範圍的分佈如圖 4.16(Wang et al., 2000)。

表 4.3 HPUV 與 LPUV 波長及能量分佈

	UV range (nm)	UV intensity at specific wavelength (mW/cm <sup>2</sup> )		
		UV <sub>254</sub>	UV <sub>340</sub>	UV <sub>365</sub>
HPUV	200-400	1.53	1.98	6.64
LPUV	254	0.04	0	0

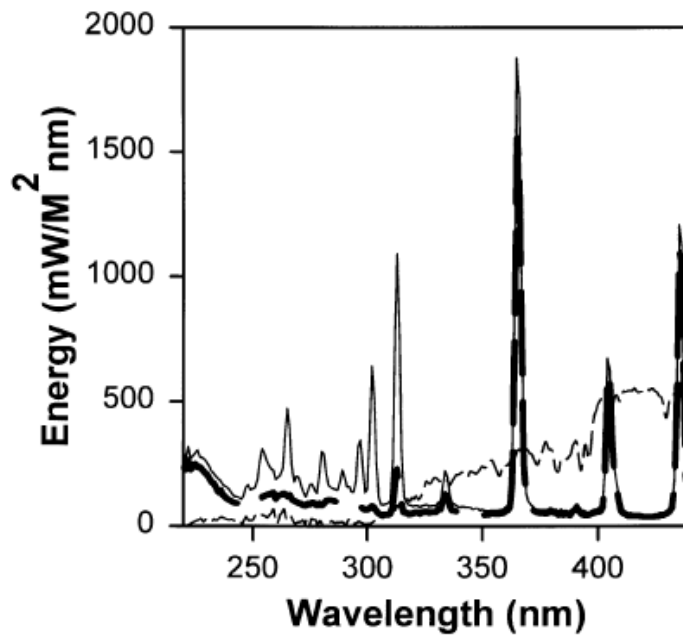


圖 4.16 HPUV 之輻射強度分配 (以細實線表示)

由於 DON 的起始濃度調整為 3 mg N/L，故其 NPDOC 起始濃度隨各化合物之碳氮比有所不同，六種不同結構有機前質之初始 NPDOC 分別為 4.11 mg/L (atrazine)，5.14 mg/L (caffeine)，28.29 mg/L (diltiazem)，11.57 mg/L (DMAPMA)，4.29 mg/L (histamine)及 15.43 mg/L (TEA)，由於各化合物之 NPDOC 濃度介於 4-28 mg/L 之間，此濃度上的差異也可能對其降解特性造成一定影響。當使用 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理此六種化合物時可觀察到大部分的 NPDOC 降解發生於反應前 30 分鐘 (圖 4.17A)。結構較為複雜且初始 NPDOC 濃度較高的 diltiazem 之去除效率較差，且其氧化速率在整段反應時間內並無太大變化。由於 diltiazem 結構中具有對氫氧自由基抵抗能力較強的 s-triazine-ring，經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理 60 分鐘僅能去除約 40% 的 NPDOC，故需要更強的氧化力才可將其完全礦化。具有直碳鏈或苯環結構的化合物降解效率較高，DMAPMA 在反應 60 分鐘內降解達 60% 的 NPDOC，而 TEA 則可達到更高比例的去除效果，反應 60 分鐘後可去除約 80% 的 NPDOC。由於 TEA 結構為氮原子各有三個碳鏈取代，故較容易被氫氧自由基

所分解，在 30 分鐘內可去除 80% 的 NPDOC。同樣為具長碳鏈結構的 DMAPMA 之降解比例則較 TEA 低，TEA 之碳氮原子比 (C/N) 為 6，而 DMAPMA 則為 4.5，在所選用的六種化合物中比例較為接近 (除了 diltiazem 之 C/N 為 11 以外，其餘均小於 2)，但 DMAPMA 的降解比例未若 TEA 高，故雖二者結構均具有直碳鏈，然而其碳鏈的結構仍對氫氧自由基的降解有所影響，長碳鏈與短碳鏈相較之下氧化的效率較低。而具有含氮苯環結構的 histamine 及 caffeine 之 NPDOC 則在 30 分鐘時即分別降低 60% 及 70%，反應 60 分鐘則達成 80% 的降解，由於含氮苯環為親電子結構，故受氫氧自由基攻擊後之降解效果為與含直鏈的 TEA 有相近的趨勢。

以 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理前述六種化合物之結果示於圖 4.17B。使用 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理六種化合物時其 NPDOC 的降解趨勢與 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 稍有不同，大致上而言由於低壓紫外燈所提供的能量較低，所以氫氧自由基的生成量較低，導致 NPDOC 的去除效果比 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 為低，且由於 NPDOC 的氧化速度較慢，故無論分子構造及 NPDOC 起始濃度在整段反應時間內均維持大致相同的降解速度。大致上 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 對於具含苯環結構的物種具有較高的降解效果，histamine 與 caffeine 仍為較易被氧化的有機前質，反應 60 分鐘後可去除 60 - 70% 的 NPDOC。在 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統中雖然添加的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度僅為 0.32mM，但到 60 分鐘反應時間後在水樣中仍可測得微量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 殘存，且此 15W 的 LPUV 所放射出之紫外光為單波長(254 nm)，因 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 UV<sub>254</sub> 有很高的吸光度，故在水中有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在的狀況下 LPUV 所扮演的角色為提供氫氧自由基生成的能量，所生成氫氧自由基對於親電子結構的苯環具有較高的氧化能力；在 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系統中由於高壓燈管所產生輻射的波長分佈為 200-400 nm，故除了與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作用生成氫氧自由基外，HPUV 光也可單獨破壞某些有機物的鍵結，以致在水中已無 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的情況下仍可持續進行氧化。

使用 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理 diltiazem 時，其 NPDOC 在反應 30 分鐘後僅約降低 5%，而以 LC/MS/MS 量測 diltiazem 之濃度則發現此時 80% 的分子已被降解。

Diltiazem 在  $UV_{240}$  有最大吸光值，其吸光度亦由未反應時的  $2.1 \text{ cm}^{-1}$  降低至  $1.36 \text{ cm}^{-1}$ ，下降幅度為 35%，由於 diltiazem 分子結構較為複雜且具親電子特性，以 1,4-thiazepine 環為主結構並含有兩個苯環，氫氧自由基進行氧化反應時在初始階段即可造成環狀結構的破壞，造成  $UV_{240}$  吸光度下降，故此時 diltiazem 分子已被破壞，至反應 60 分鐘後母分子已無法測得，但此時 NPDOC 仍有 90% 未被降解，代表 LPUV/ $H_2O_2$  僅達成部分降解，將 diltiazem 分解為分子較小的短鏈物質，但這些中間產物仍有可能形成消毒副產物的前質。HPUV/ $H_2O_2$  在處理 diltiazem 時則可達到較好的降解及礦化效果，反應 30 分鐘後即已無法測量出 diltiazem 分子， $UV_{240}$  吸光度下降約達 65%（由  $2.1 \text{ cm}^{-1}$  降低至  $0.74 \text{ cm}^{-1}$ ），同時 NPDOC 也下降了 82%。

#### 4.3.3 不同結構含氮有機前質經 UV/ $H_2O_2$ 處理後之 DON 變化

使用 HPUV/ $H_2O_2$  處理六種有機前質之 DON 變化趨勢與 NPDOC 有明顯的差異。各種有機前質的 DON 降解比例均較 NPDOC 為低(圖 4.17)，且除了 caffeine、histamine 外其他有機前質之降解比例均低於 90%。在本實驗中選取的化合物中，氮原子大多位於分子中心位置或與為環狀結構的一部份，故需要較強的氧化力才可將其結構打斷，並繼續礦化為硝酸根、亞硝酸根及氨氮等無機氮物種；而 histamine 與 DMAPMA 的結構中均有氮原子位於分子外端，故氫氧自由基較易打斷其結構而進一步礦化，Einschlag et al. (2009) 使用 MPUV/ $H_2O_2$  程序處理硝基芳香族時也發現相同的結果，苯環上所連接的硝基被降解為亞硝酸根後隨即被氧化為硝酸根，苯環的破壞速度則較為緩慢。Histamine 中的 imidazole ring 結構具有與芳香族類似的特性，為親電子結構容易吸引氫氧自由基的攻擊，caffeine 的結構與 histamine 相近亦具有含氮苯環，故 caffeine 的 DON 在 60 分鐘內可降解近 25%，結構中同時具有含氮苯環及分子外端胺基的 histamine 的 DON 降解比例則為所有前質中最高者，反應 30 分鐘即可達成近 40% 的 DON 降解。Histamine 在  $UV_{210}$  有最大吸光度，在反應 30 分鐘後  $UV_{210}$  由  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  降低至 0，

顯示其 imidazole ring 結構已被破壞，但未完全礦化導致 DON 至反應終止時仍持續降低；類似的結果也發生在 diltiazem 及 caffeine 的降解，diltiazem 中的 1,4-thiazepine ring、caffeine 中的 purine 結構均含有氮原子，其最大吸收度在反應 30 分鐘內均有明顯的變化，diltiazem 之  $UV_{240}$  吸光度下降 65%，caffeine 之  $UV_{275}$  吸光度由  $0.47\text{ cm}^{-1}$  下降至 0，這些物質的環狀結構均可輕易的被氫氧自由基破壞，但仍須更長的作用時間或氧化能量才可降解 DON。LPUV/ $H_2O_2$  程序中由於紫外燈能量及  $H_2O_2$  添加量均較 HPUV 為低，故對於 DON 的降解更不明顯，除了含氮苯環的 caffeine 及 histamine 外，超過 90% 的氮仍以有機型態存在，由 DON 的降解趨勢可歸納出較易被降解之結構為具含氮苯環或分子末端具有胺基者。





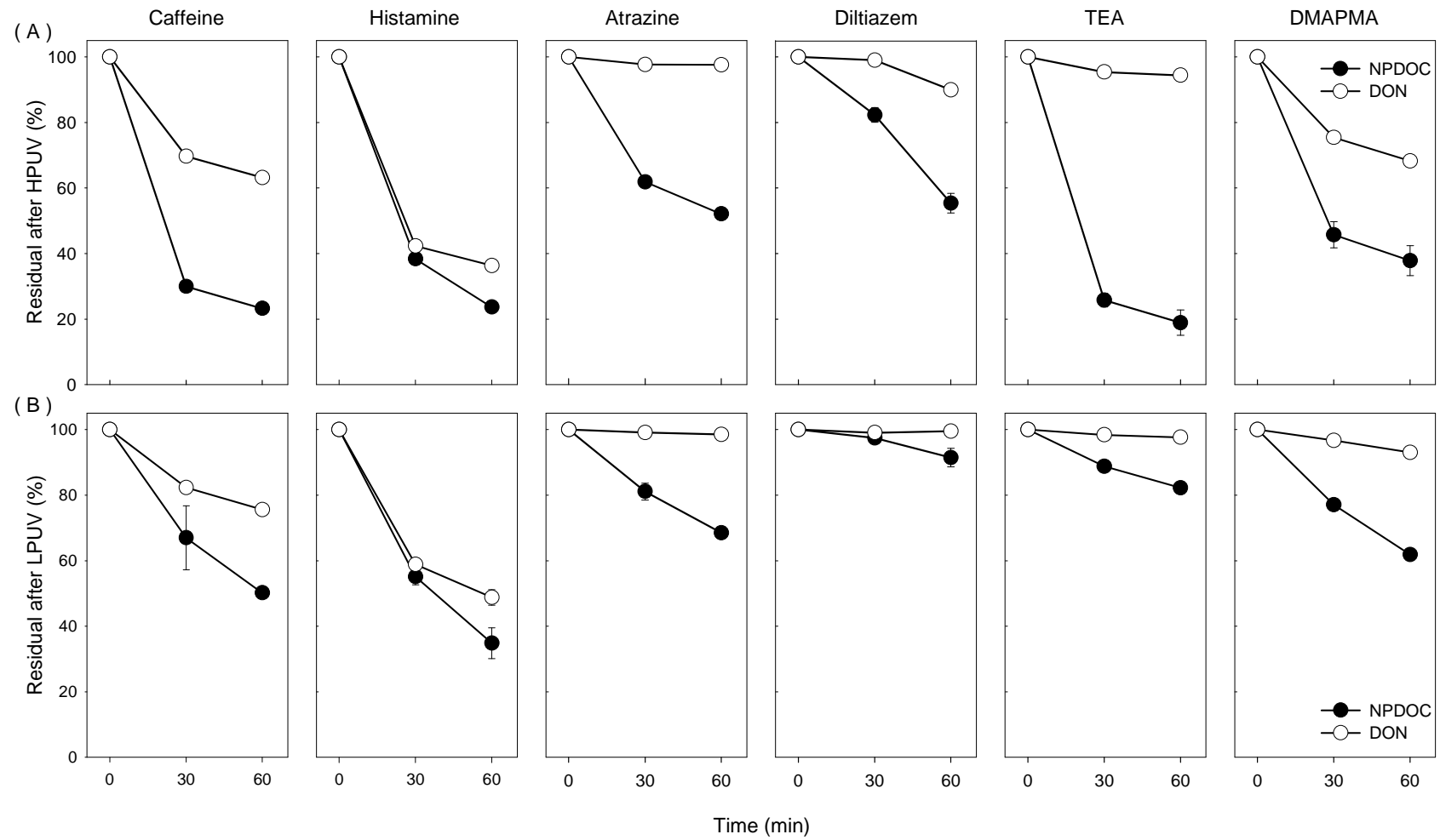


圖 4.17 六種有機物前質經不同強度之 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理之 NPDOC 與 DON 濃度變化 (A) HPUV (B) LPUV

#### 4.3.4 不同結構含氮有機前質經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 THMFP 與 HAAFP 變化

六種含氮有機前質經 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 THMFP 與 HAAFP 兩種含碳消毒副產物 (C-DBPFPs) 的變化如圖 4.18。由於水中並未添加溴離子，故 THM 物種僅有氯仿，而 HAA 物種僅有 MCAA、DCAA 及 TCAA (以總 HAAs 濃度表示)。由 C-DBPFP 之變動趨勢可將六種含氮有機前質分為兩類：第一類為無論使用的氧化能量大小，或甚至是否經過氧化處理其含碳消毒副產物之濃度變化都不明顯，這些有機物包括 caffeine、histamine 及 TEA；而 atrazine、diltiazem 及 DMAPMA 則為另一類有機物，受氫氧自由基氧化後 C-DBPFP 有不同的變化趨勢。第一類化合物多為結構較為簡單或分子量較低的化合物，在未經氧化前所生成的 THMFP 即較低，即使經過氧化後 NPDOC 濃度有明顯的降低，對於 THMFP 的整體去除效能就顯得較不明顯；如圖 4.18A 所示，除了 histamine 經過 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化後可微幅降低其 THMFP 外，其餘 caffeine 及 TEA 無論使用 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理，均無法明顯降低 THMFP 之生成。DMAPMA 因具有較長的脂肪族結構故為較佳的 THM 前質，當 DON 濃度為 3 mg N/L 時其 NPDOC 為 11.57 mg/L，所生成的 THMFP 為 739 µg/L，經過氫氧自由基處理可大幅度降低 THMFP。DMAPMA 經 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化後 THM 前質去除幅度超過 90% (處理後 THMFP 為 20 µg/L)，使用 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 也可去除約 60% 的 THMFP (處理後為 324 µg/L)，故氫氧自由基對於具有長碳鏈結構的前質有極佳的降解效果。Atrazine 的 THMFP 降解也有相似的趨勢，在 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的處理後分別降低了 80% 及 30%。由於 atrazine 的結構中包括 s-triazine 環及含 2~3 個碳的支鏈，氫氧自由基亦可破壞這些結構而降低 THMFP。與其他化合物相較，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 對於 diltiazem 的 THMFP 降解並無法收到很好的成效，未處理前 diltiazem 之 THMFP 為 173 µg/L，以 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後其濃度僅呈現 15% 之微幅下降 (146 µg/L)；較特殊的是其 THMFP 經 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後反而增加為未處理時之 1.56 倍 (270 µg/L)，由於 diltiazem 為結構較複雜的物質，LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 所提供的氧化力雖可將 diltiazem 的結

構破壞，但氧化所產生的中間產物反而較利於與氯反應生成 THMFP，而 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 所提供的較高氧化力可同時降低 diltiazem 的 THMFP 及 NPDOC，故若加長反應時間並持續提供足夠的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進而生成氫氧自由基，則應可在 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 均觀察到 THMFP 的降低。

六種含氮化合物經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 HAAFP 變化如圖 4.18B，除了 diltiazem 與 DMAPMA 以外無論各化合物是否經過氧化，其所生成的 HAAFP 均低於 200 μg/L。由於這些物質 C/N 比例較低(1.6-6)，NPDOC 濃度範圍介於 4.11 – 15.43 mg/L 之間，故 HAAFP 相較之下較低，而 diltiazem 與 DMAPMA 之 C/N 比分別為 11 及 4.5，因有機碳濃度高（分別為 28.29 及 11.57 mg/L 之 NPDOC）且結構較複雜，導致 HAA 有較高的生成潛能，除此之外 diltiazem 與 DMAPMA 在經過不同能量的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後也呈現不同的濃度變化趨勢。經過氫氧自由基氧化後的中間產物會逐漸偏向親水性有機物，而 HAA 的前質與 THM 前質相較多為較具親水性的物質，在 4.1.6 節中發現污水經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化後其 HAAFP 濃度在反應前 20 至 30 分鐘仍呈現增加的趨勢，必須持續氧化分解這些中間產物才可降低其 HAAFP 濃度。此部分之實驗結果顯示六種含氮化合物也有著相同的趨勢，其經二種不同能量之 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化則可比擬為氧化反應程度的不同，除了 diltiazem 之外的五種有機物經過 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 後對消毒副產物前質氧化程度並不充分，使 HAAFP 呈現上升情形，但具較強氧化能量的 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 則因將消毒副產物前質降解程度較高，可降低處理後 HAAFP 之濃度。DMAPMA 由於在相同有機氮濃度下含碳量較高，故 HAAFP 濃度變化的幅度更為明顯，未處理前之 HAAFP 為 288 μg/L，以 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後其濃度大幅上升 2.5 倍（727 μg/L），使用 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後則去除了 60% 的 HAAFP（110 μg/L）。而 diltiazem 之結構最為複雜，LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理分別使 HAAFP 上升為未處理時（108 μg/L）之 4 倍（437 μg/L）及 9 倍（966 μg/L），HPUV 在 60 分鐘的反應時間及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加劑量下處理 diltiazem 雖可使 NPDOC 降低 50%，但溶液中殘存的中間產物反而具有極高的 HAAFP。這些有機物由於經

過氧化後提升其親水性及與次氯酸之反應性，故造成加氯後生成較高濃度的 HAAs。

綜合本節結果，經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應後，有機物 THMFP 與 HAAFP 的濃度變化取決於其氧化中間產物及最終產物的分子大小及化學特性。氧化反應不完全時，有機物結構雖被破壞但未充分去除具消毒副產物前質特性之中間產物時，其中間產物將因次氯酸的劑量不足以充分降解有機物，故次氯酸與中間產物反應而生成 C-DBPs 的機會也相對增加，在氧化反應初始進行時觀察到 THMFP 濃度之上升，持續氧化後可能因中間產物逐漸轉換為 HAA 前質故 HAAFP 也隨之增加，直到 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應給予足夠的氧化能力並將消毒副產物前質有效降解後才可降低整體消毒副產物生成潛能。若比較 DMAPMA 與 diltiazem 二種具較高 DBPFP 之有機物在不同氧化能量下之處理效率，DMAPMA 經過 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理 (HPUV-DMAPMA) 後 THMFP 及 HAAFP 均呈現降低趨勢，diltiazem 使用 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理 (LPUV-diltiazem) 後 THMFP 及 HAAFP 卻均較未氧化時高出數倍，而 LPUV-DMAPMA 與 HPUV-diltiazem 均為 THMFP 濃度降低且 HAAFP 濃度呈現升高趨勢，由此可推測 LPUV-DMAPMA 與 HPUV-diltiazem 之含碳消毒前質均未達完全降解。綜合以上 NPDOC、THMFP 與 HAAFP 的濃度變化 (圖 4.17 及圖 4.18) 可歸納出四者之氧化效率，DMAPMA 經 HPUV 或 LPUV 處理均有良好之氧化效率，diltiazem 則需以 HPUV 處理方能提供足夠之氧化效率，以 LPUV 處理 diltiazem 則無法達到有效之處理效能。

在實場應用中所考量使用的 UV 強度及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量主要著眼點為消毒殺菌及微量污染物的去除(Kruithof et al., 2007)。Kruithof et al. (2007) 研究之目標為降解 80% 的 atrazine，其初始濃度為 1 µg/L，並去除 99.9% 包括隱孢子蟲、梨型鞭毛蟲等微生物，故使用 6 mg/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加配合強度為 600 mJ/cm<sup>2</sup> 的 UV<sub>254</sub>，原水消毒完成後並不再加氯維持水中的殘餘消毒力。以本實驗中的所採用的高壓紫外燈 UV<sub>254</sub> 強度而言，僅需 20 分鐘可達到相同的強度，但以台灣地區的自來水淨水場

而言，加氯消毒是必備程序，故消毒副產物的形成與否是除了殺菌及污染物的降解外另一考量重點。在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序中，為了達成消毒副產物或有機前質的完全降解，需增加氧化劑強度（UV 強度或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 劑量）及有機物之反應時間，若處理結構複雜之有機物時氧化強度不足，則造成有機物的部分降解，反而增加中間產物與消毒劑之反應性而導致 THMFP 或 HAAFP 的增加，可能對人體健康造成更大危害。



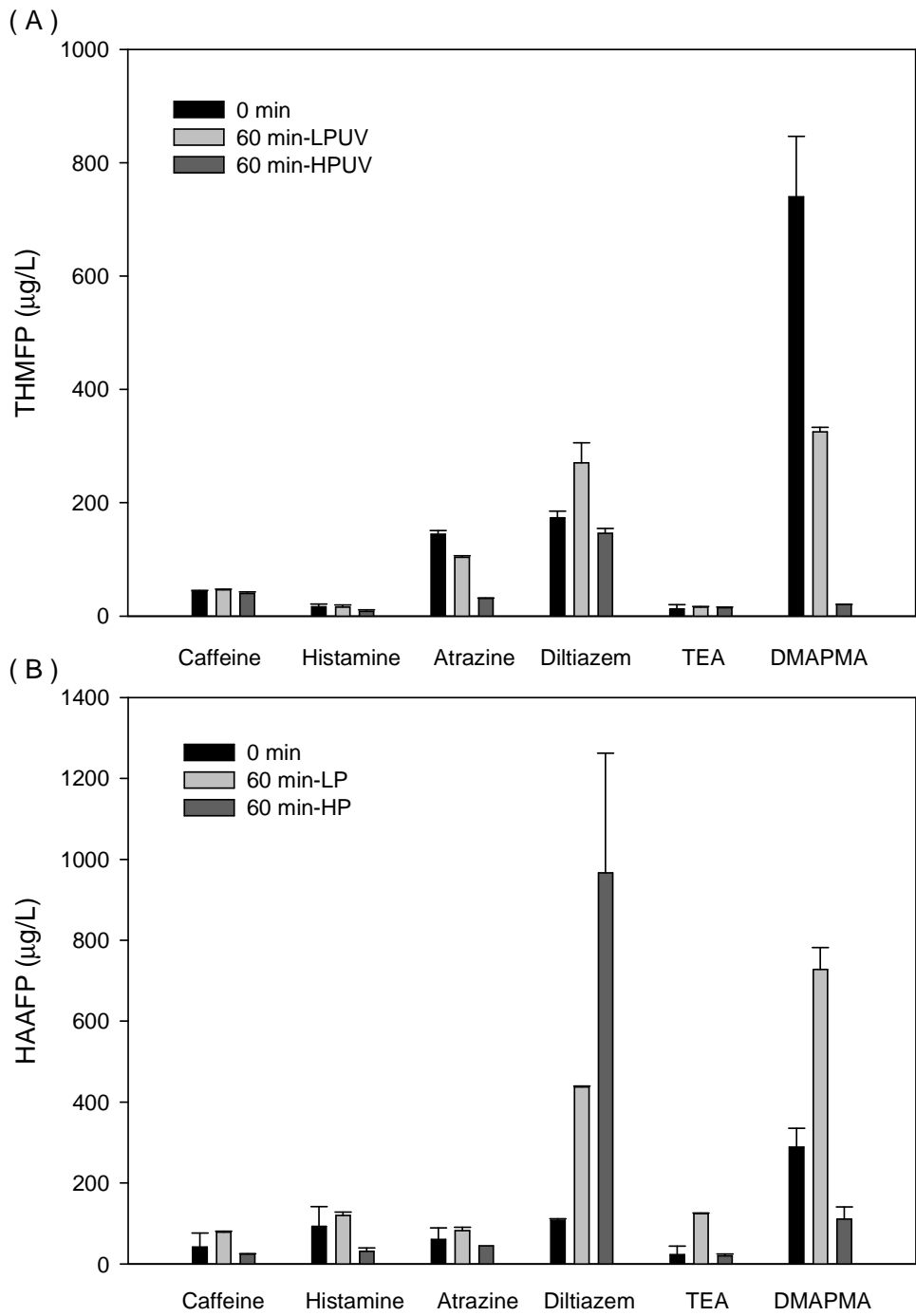


圖 4.18 六種含氮有機物前質經不同強度之 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 C-DBPFP 濃度變化

(A) THMFP (B) HAAFP

#### 4.3.5 不同結構含氮有機前質經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 NDMAFP 與中間產物 DMA 濃度相關性

Atrazine、caffeine、histamine 與 TEA 之結構中雖均含有二級胺或三級胺，但無論是否經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序氧化，更添加氯胺反應均未生成 NDMA 及 DMA。其中 caffeine 與 histamine 結構中之氮原子為位於分子外端的胺基或環狀結構中的內醯胺 (lactam)，胺基未經氧化時為一級胺，受氧化後 C-N 鍵被降解而產生氨氣，此二種型態產物與氯胺反應均不會生成 NDMA，而內醯胺之結構雖在氧化後受到破壞，氫氧自由基破壞的鍵結位置並無法使其氧化產物之結構產生 DMA 或具類似 DMA 結構之產物。Atrazine 之結構為 s-triazine 環上連接二個二級胺，但比較其 NPDOC 與 DON 濃度變化(圖 4.17)，推測主要的鍵結破壞發生於胺基外端的碳鏈，故其氧化產物亦非 NDMA 前質。TEA 之結構中具有一個三級胺且位於分子之中心，未經氫氧自由基氧化時與氯胺反應並無 NDMA 的生成，代表氯胺所破壞的鍵結位置亦不會使 TEA 氧化為具 DMA 結構或其他 NDMA 前質之物質，而 TEA 經過氫氧自由基氧化後仍未生成 NDMA 的前質，除無 DMA 生成外其無機氮濃度亦相當低，HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 與 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之濃度分別為 0.227 mg N/L 及 0.072 mg N/L，顯示超過 94% 的氮仍以有機氮之型態存在，故可推測氫氧自由基主要破壞結構中的 C-C 鍵結，對於 C-N 鍵結的降解能力較低，故經過氯胺反應後亦無 NDMA 生成。

圖 4.19 整理 DMAPMA 與 diltiazem 經過不同強度 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 DON、DMA 與 NDMA 變化。此二種有機物的結構均為在分子末端含有一個三級胺結構，不需使用強力的氧化劑即可將其分解釋出 DMA，DMA 或結構類似 DMA 之產物即可與氯胺反應生成 NDMA。DMAPMA 的直鏈結構較含有環狀結構的 diltiazem 簡單許多，故無論 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 均可觀察到 DON 的降低，同時亦能將三級胺結構破壞為 DMA 或類似結構，以 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理時 DMA 濃度在反應 30 分鐘及 60 分鐘時分別為 0.24 mg N/L 及 0.32 mg N/L，造成在氫氧自由基濃度較

低時 NDMAFP 的增加，較未處理時之 51  $\mu\text{g/L}$  上升了 10% (58  $\mu\text{g/L}$ )。在 HPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  部分因具較高氧化能量，DMA 濃度在反應 30 分鐘及 60 分鐘時分別為 0.33 mg N/L 及 0.31 mg N/L，雖然在濃度上無太大差異，但比較其 DON 及 NDMA 降解趨勢，代表較強濃度的氫氧自由基可進一步將結構末端的 DMA 持續氧化為一級胺，降低 NDMA 的生成量（經 60 分鐘 HPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  處理後之 NDMAFP 為 27  $\mu\text{g/L}$ ）。

DON、DMA 與 NDMAFP 的變化趨勢在 diltiazem 的氧化過程中則與 DMAPMA 有所差異。由於 diltiazem 結構較為複雜，故 HPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  或 LPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  並無法達成 DON 的有效礦化，反應 60 分鐘後 DON 濃度並無變化，但 HPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  可提供較高程度的降解效率，反應 30 分鐘及 60 分鐘時 DMA 分別為 0.17 mg N/L 及 0.42 mg N/L。Diltiazem 結構受破壞後可能因 DMA 或類似結構的形成，或分子之還原性結構降解讓可參與 NDMA 反應之氯胺濃度提高，使其更容易與氯胺反應，NDMAFP 升高為未反應前之兩倍（由 69  $\mu\text{g/L}$  增加至 127  $\mu\text{g/L}$ ）；相反的 LPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  並無法有效降解 diltiazem 而分解出 DMA，diltiazem 的分子結構僅部分氧化故仍具較高需氯量，此時其 NDMA 之生成濃度也因氯胺與 diltiazem 反應而消耗，為 HPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  處理後之三分之一（40  $\mu\text{g/L}$  vs. 127  $\mu\text{g/L}$ ）。以 LC/MS/MS 量測反應進行其間之 diltiazem 濃度變化發現，以 HPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  程序處理在反應 30 分鐘後即無法測出 diltiazem，高劑量的氫氧自由基已將母分子完全破壞，而以 LPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  程序則在反應 30 分鐘及 60 分鐘時仍分別測出 16% 及 6% 的 diltiazem 分子，其氧化降解的效率較低。以上結果可支持 DON、DMA 及 NDMA 經過 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  處理後相互關係之推論。

綜合以上各物種的 NDMA 及 DON 之降解結果可知，含氮有機前質除了 DMA 以外，分子結構中含一級胺、二級胺或內醯胺者並非 NDMA 的前質，經過氫氧自由基氧化後內醯胺並不會被分解成 DMA 或類似 DMA 的結構，而一級胺或二級胺受降解後可能形成無機氮或一級胺，故當水中此類物質濃度較高時，即使 DON 經過各種處理流程仍未見顯著降解釋出 DMA，故不會有 NDMA 產生的疑慮。結構



中末端含有三級胺結構之有機氮化合物則為極佳的 NDMA 前質，若僅達成部分氧化時可能因 DMA 或類似 DMA 結構產物的產生而增加其 NDMAFP，欲達成 NDMAFP 的降低則需增加氧化強度，如增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度或延長反應時間才可能達成。



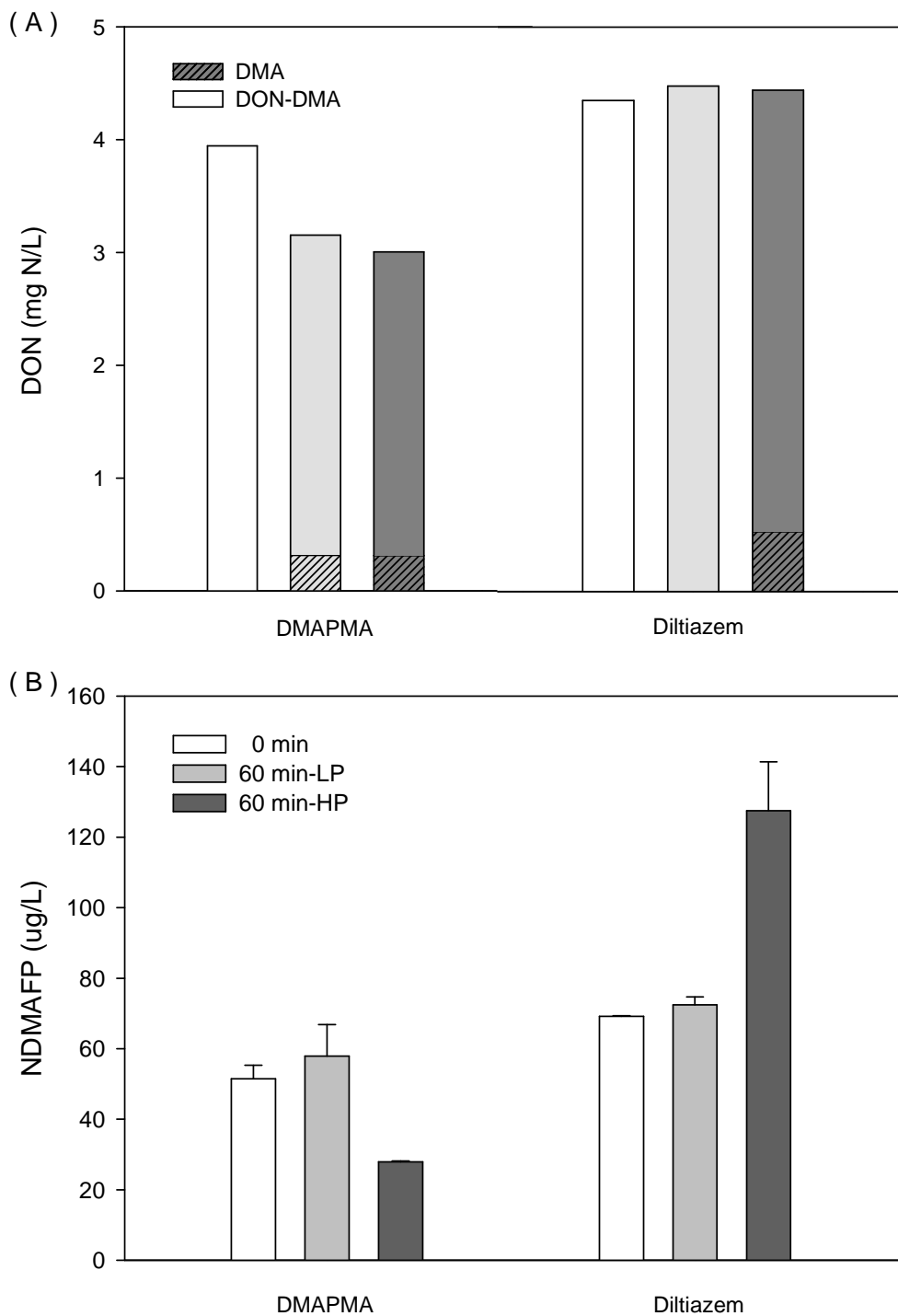


圖 4.19 DMAPMA 與 diltiazem 經不同強度之 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後

(A) DON 及 DMA (B) NDMAFP 濃度變化

#### 4.4 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 Diltiazem 之探討

由前節的實驗可發現結構複雜的 diltiazem 經過 60 分鐘的 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後，雖達成 DON、NPDOC 及 C-DBPs 的降低，但其 NDMAFP 反而呈現上升趨勢。為探討複雜含氮有機物受氫氧自由基氧化後之含氮物種及 NDMAFP 變化，另測試以 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 對 diltiazem 進行 180 分鐘的氧化處理，起始 DON 濃度仍為 3 mg N/L。為了比較不同氧化力下 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 對 diltiazem 的處理效能，採用三種不同的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加濃度，分別為未添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，僅在反應起始時添加 6.5 mM 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，以及反應起始時添加 3.26 mM 並持續每 10 分鐘添加 2.6 mM 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>；其中僅在起始時添加 6.5 mM 之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 者（單次 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加），實驗進行後發現在反應 60 分鐘已無 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 殘餘，故反應 60 至 180 分鐘間之氧化能量僅由高壓紫外光（HPUV）提供，另多次添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 時在整段反應過程中均有氫氧自由基參與反應，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 隨時間之濃度變化見圖 4.20。

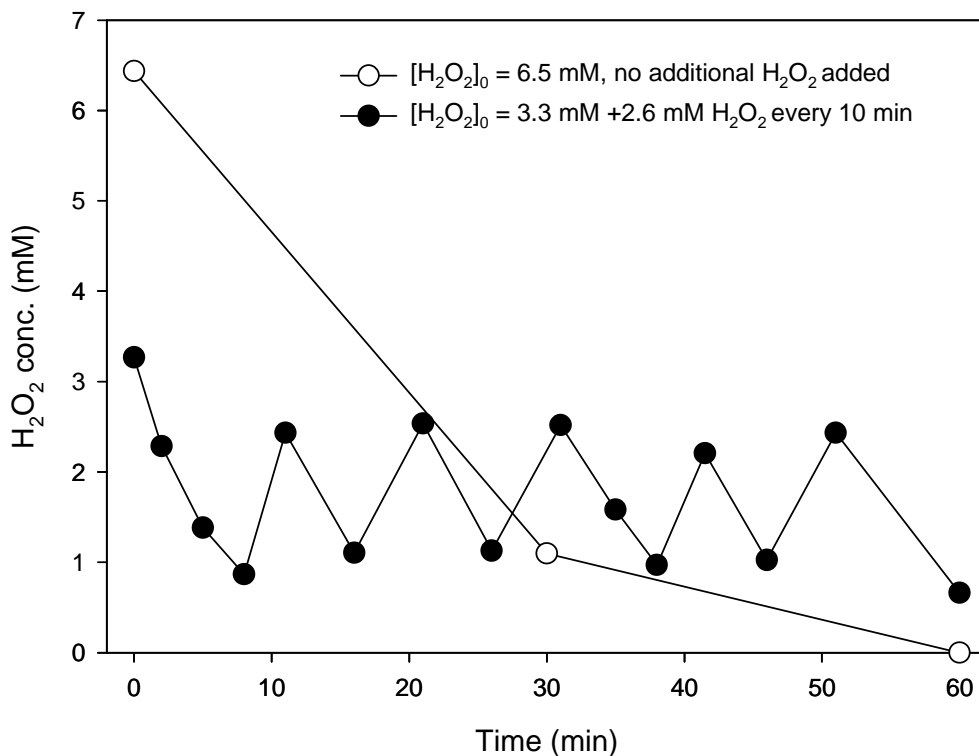


圖 4.20 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反應前 60 分鐘 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之濃度變化

#### 4.4.1 Diltiazem-HPUV 處理 3 小時之 DOM 與含氮物種的變化

系統中未添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  時，其氧化力僅來自高壓紫外光的直接氧化（如圖 4.21），直接光解反應 180 分鐘可去除 80% 的 NPDOC。單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加之 NPDOC 降解曲線在前 60 分鐘時與 4.3.2 節所觀察的趨勢相似，且因  $\text{H}_2\text{O}_2$  的濃度較高而可達較高的降解效率，約可去除 90% 的 NPDOC；而在反應 60-180 分鐘間 NPDOC 濃度約維持 3 mg/L，並無持續降解，如圖 4.20 所示。單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加在反應 60 分鐘後系統中已無  $\text{H}_2\text{O}_2$  殘留，由 HPUV 所提供之氧化能量無法將剩餘的 10% NPDOC 完全礦化。在多次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加組中全程反應時間內均有  $\text{H}_2\text{O}_2$  殘留，因此有足夠的氫氧自由基參與氧化反應，由於反應起始時添加的  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度為 3.26 mM，受較低的起始濃度所影響而使 NPDOC 的降解在前 60 分鐘時稍低於單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加組，顯示在 diltiazem 的 NPDOC 降解中，影響反應速率之最主要因素為反應初期（前 10 分鐘） $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量；單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加組之起始  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度較高故使反應前 60 分鐘之降解效率提高，而在多次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加組中因持續添加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，使 NPDOC 降解在 90 分鐘之後達到與單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加組相近的比例。但既使持續提供氫氧自由基參與氧化，仍有 10% NPDOC 無法被完全礦化。

與 NPDOC 相較之下，diltiazem 的 DON 較難以降解，如圖 4.21 (B) 所示。以 HPUV 單獨進行直接光解並無法對 diltiazem 的 DON 達成有效的降解，反應 180 分鐘後 DON 濃度並無明顯的降低。而在氫氧自由基參與反應的狀況下，無論單次或多次單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加時，其 DON 均呈現持續降解的情形。單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加組在反應 60 分鐘後系統中已無  $\text{H}_2\text{O}_2$  殘留，後續反應雖無法持續產生氫氧自由基，但仍可將 DON 濃度由 70% 持續降解至 50%，代表經過反應初期氫氧自由基的氧化破壞 diltiazem 分子後，僅由 HPUV 提供氧化能量亦可將有機氮中間產物降解為無機物種，故在無  $\text{H}_2\text{O}_2$  殘餘的狀況下仍可持續降解 DON。觀察單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加時之 DON 降解速率，則可發現反應前段（0 - 60 分鐘）之速率明顯高於後段，60 分鐘後之氧化速率則有所下降，整體而言僅可達成 50% 的 DON 降解。多次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加時 DON

降解幅度在反應前段(0-60 分鐘)雖較單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加為低，但在 60-180 分鐘間由於  $\text{H}_2\text{O}_2$  的添加可持續提供氫氧自由基，整體 DON 的下降幅度則較單次  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加高出許多，反應 180 分鐘後可將約 85% 的 DON 移除。由此反應可比較有無氫氧自由基參與反應下的氧化能量差異。



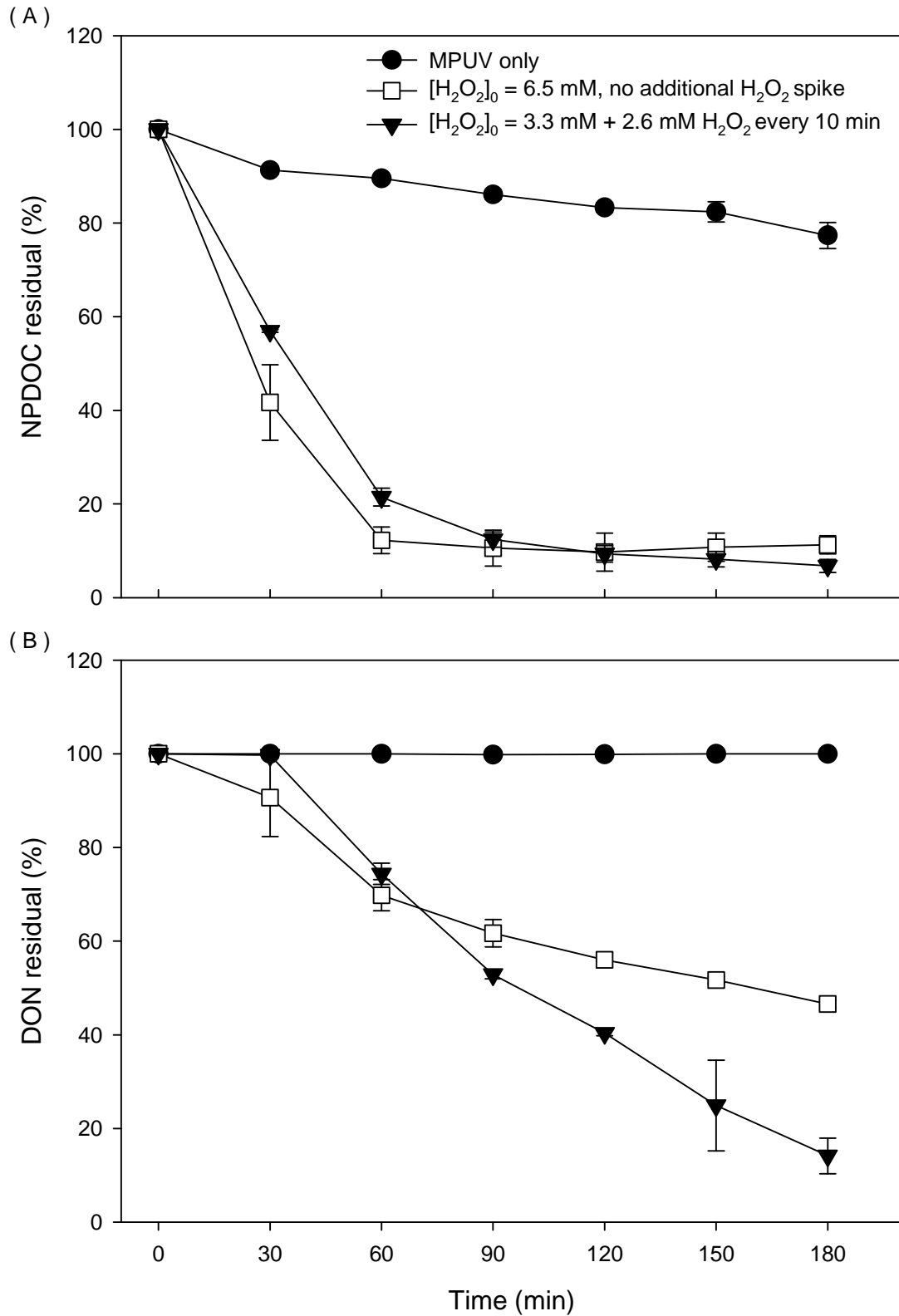


圖 4.21 Diltiazem 受 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後 (A) NPDOC 及 (B) DON 濃度變化

圖 4.22 比較經過 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後各種含氮物種的變化。在單次 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加時隨著反應進行，氨氮濃度明顯的增加，約有 45% 的有機氮在反應 180 分鐘後被氧化為氨氮，若加上亞硝酸氮及硝酸氮之濃度則約 50% 之有機氮被氧化為無機氮物種，然而其中被氧化為硝酸鹽氮者僅約 5%。在反應進行中多次添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 時由於整體氧化能量較強，無機氮類物種生成的比例也較高，其濃度變化趨勢與單次 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加時大致相同，亞硝酸及硝酸鹽濃度雖稍較單次 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加時高，但仍以氨氮為主要物種，反應 180 分鐘後約有 75% 的 DON 被礦化為氨氮，故增加氫氧自由基雖可增加 DON 去除而生成較高比例的氨氮，但其氧化力尚不足將其繼續氧化為硝酸鹽。在以 melenoidin 作為氫氧自由基氧化標的研究中(Dwyer et al., 2008)也發現相同的結果，結構複雜的大分子有機氮受到降解時主要的無機產物亦為氨氮及較低濃度的硝酸，欲以氫氧自由基氧化氨氮為亞硝酸或硝酸之效率並不高；若經處理後水中氨氮濃度過高則可能引發另一疑慮，即氨氮可能與次氯酸反應形成氯胺，此時水中如含有 NDMA 前質就有可能造成 NDMA 生成量的上升。Choi and Valentine (2002)指出亞硝酸在某些條件下會參與氯胺反應而生成 NDMA，但在本實驗中因其水樣持續受到氫氧自由基或 HPUV 的氧化，亞硝酸會急速轉為硝酸，故在水樣中濃度甚低，亞硝酸對 NDMA 生成之影響應可忽略。

Diltiazem 分子結構中包括兩個氮原子，分別為位於脂肪結構端及構成芳香環結構的三級胺，由 4.3.5 節中觀察 DMAPMA 與 diltiazem 的結構可發現在長碳鏈結構端的三級胺較容易被氫氧自由基解離而釋出 DMA，位於分子結構中心的 TEA 則無 DMA 的生成，故推測反應中可觀察到 DMA 的生成來自脂肪鏈結構中三級胺被降解所得，另一氮原子位於 diltiazem 含氮苯環中，以其結構而言生成 DMA 的機會較低。

觀察單次 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加組的含氮物種濃度變化發現，DMA 濃度在反應 60 分鐘後達到最大值 (0.35 mg N/L)，反應 60 至 180 分鐘其間隨氧化作用持續進行其濃度逐漸降低至 0.20 mg N/L，非 DMA 的 DON 濃度在反應時間 90 分鐘後其濃度約

為初始總 DON 濃度之 50%，由未反應時之 3.22 mg N/L 降低至 1.64 mg N/L。多次添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 組之濃度亦在反應 60 分鐘後達到最大值 (0.64 mg N/L)，在 180 分鐘後降低至 0.10 mg N/L。整體而言多次添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 時 DMA 生成濃度較高，且非 DMA 有機氮濃度降解比例較大，應是由於氫氧自由基的持續提供所致；單次 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加時反應後期環狀結構中的氮及 DMA 也會被氧化為無機氮，但由於 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 已被消耗殆盡，故此時 DON 的氧化效率下降。





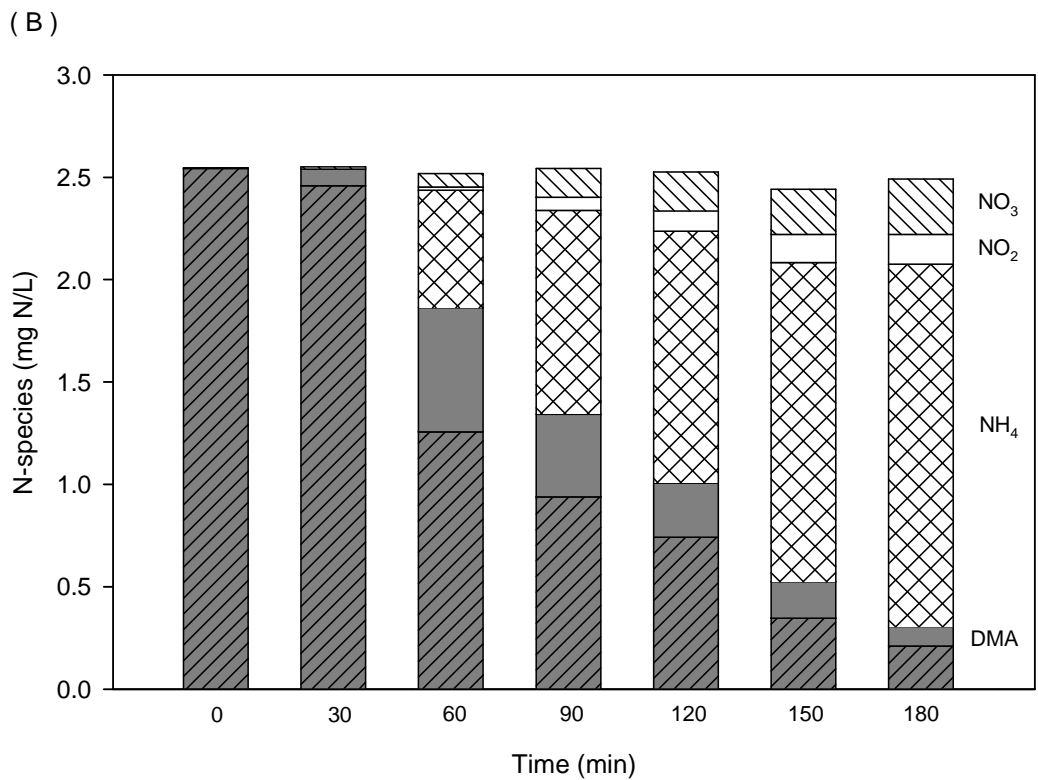
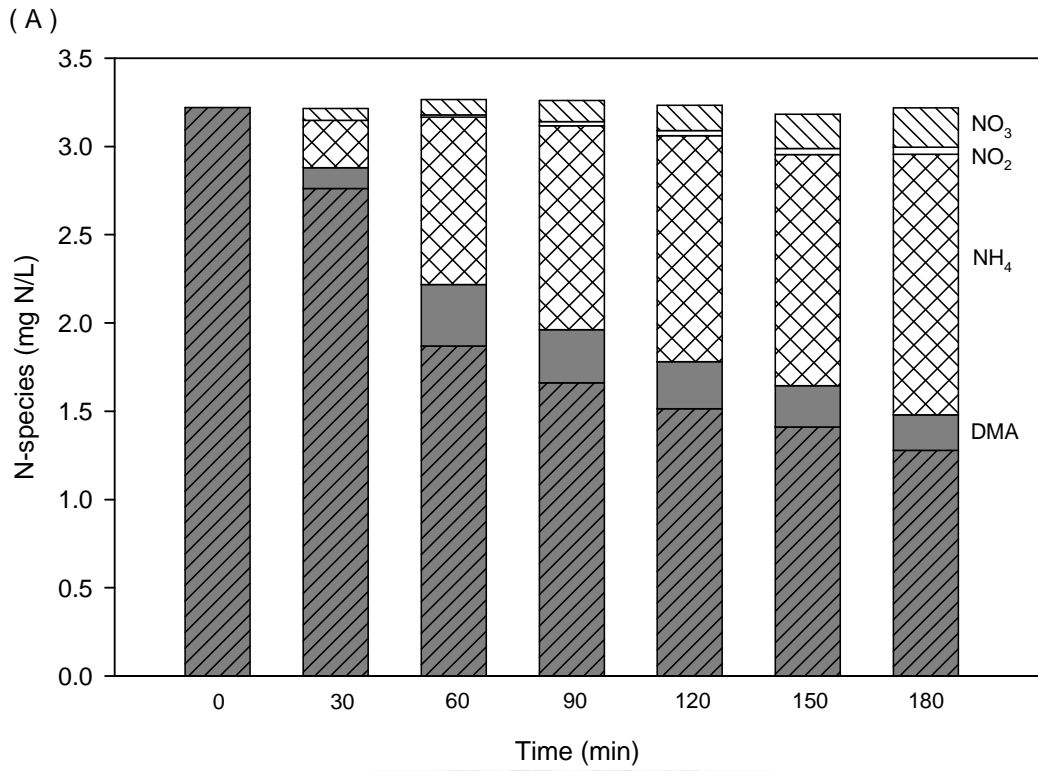


圖 4.22 Diltiazem 受 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之含氮物種濃度變化 (A) 單次 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加：  
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 6.5 mM, (B) 多次 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加：[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 3.3 mM, 每 10 分鐘添加 2.6 mM)

Diltiazem 受 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理後之 UV 光譜變化如圖 4.23，由於 60 至 180 分鐘間之 UV 光譜並無顯著差異，故並未繪製於圖中。Diltiazem 未反應時在 UV<sub>210</sub> 及 UV<sub>237</sub> 有較大的吸光波峰，由分子結構判斷應代表兩組芳香環結構，單獨 HPUV 雖然具較低氧化力，但亦可造成 diltiazem 分子的破壞，反應 30 分鐘時 UV<sub>210</sub> 之吸光度未降低，代表造成 UV<sub>210</sub> 吸光波峰之苯環結構仍未完全被破壞，至反應 60 分鐘後吸光度始有降低情形。而添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進行間接氧化時，無論何種添加方式在反應 30 分鐘後吸光度即有明顯的降低，反應 60 分鐘後即幾乎降低至 0 cm<sup>-1</sup>。觀察 diltiazem 母分子的濃度變化亦有相同的趨勢，添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進行氧化反應時，30 分鐘後即無測得 diltiazem，而僅使用 HPUV 進行直接光解時，反應 30 分鐘時即可降解 80% 的 diltiazem（初始濃度約為 0.1 mM），在 60 分鐘時約可達成 99% 的去除，若欲降解含苯環的有機物質，則僅使用 HPUV 已足夠破壞其結構。

僅使用 HPUV 氧化時，紫外線光譜在 200 – 250 nm 之間仍可觀察到吸光度，則可能為 diltiazem 的降解中間產物所造成。與 diltiazem 分子的降解相同，母分子之苯環結構在 0 – 30 分鐘間即被破壞，分解為直鏈或小分子中間產物，由於這些產物不具雙鍵故無法以 UV 光譜測定。綜觀 NPDOC、DON 及 UV 光譜之變化，可知以具較少雙鍵結構的 diltiazem 而言，UV 光譜僅可用以觀察分子本體的變化，其最大吸光度由於主要來自苯環，且苯環結構中僅有一個氮原子，故欲以 UV 光譜的變化來推測 DON 或含氮消毒副產物的變化並不適宜。

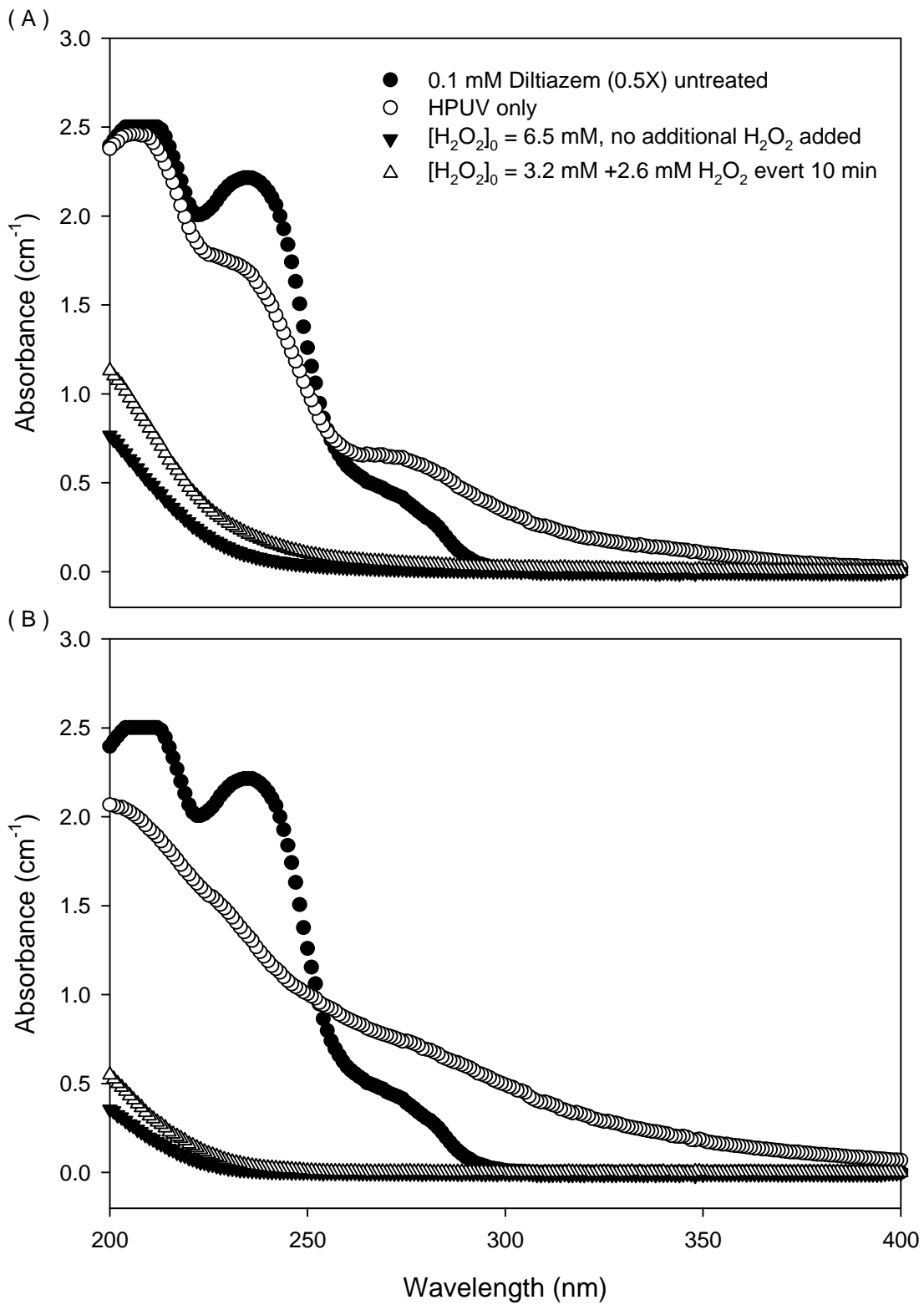


圖 4.23 Diltiazem 受 HPUV/ $H_2O_2$  處理後之 UV 光譜變化

(A) 反應 30 分鐘，(B) 反應 60 分鐘

#### 4.4.2 Diltiazem-HPUV 處理 3 小時之 NDMA 生成量探討

與前節 HPUV 或 LPUV 之處理程序相較，Diltiazem-HPUV 在三小時的處理後可達到較高的 NDMAFP 去除效果，如圖 4.24 所示。實驗結果顯示大部分的去除過程發生於反應前 60 分鐘，單次添加  $H_2O_2$  時 NDMAFP 在反應 30 分鐘時達到最高濃度 ( $165 \mu\text{g/L}$ )，為未經氫氧自由基氧化時 ( $85 \mu\text{g/L}$ ) 之 2 倍。反應 60 分鐘後將 NDMAFP 降低為  $66 \mu\text{g/L}$ ，隨著氧化反應持續進行其 NDMAFP 逐漸降低至  $25 \mu\text{g/L}$ ，為 NDMAFP 最高值 (30 分鐘時) 之 15%。而多次添加  $H_2O_2$  時之 NDMAFP 在 30 分鐘時的濃度 ( $125 \mu\text{g/L}$ ) 亦較未反應時高 ( $75 \mu\text{g/L}$ )，至反應 90 分鐘後 NDMAFP 才開始降低，反應 180 分鐘後降為  $10 \mu\text{g/L}$ 。

歸納 diltiazem 在不同氧化階段時 NDMAFP 濃度之變化趨勢，氯胺在與未經氧化的 diltiazem 反應時，發生的反應機制包括與有機物進行氧化降解反應，以及與 NDMA 前質反應生成 NDMA。在有機物濃度高且具有高需氯性時，大部分的氯胺將會與有機物進行氧化反應而被消耗可與 NDMA 前質反應之劑量，以致氫氧自由基未進行氧化時之 NDMAFP 濃度反而較低。反應開始後氫氧自由基將 diltiazem 分子結構中之三級胺解離，因反應初始階段之僅為部分氧化，故處理初期 DMA 的濃度隨之上升，除了降低有機物之需氯量，而使較高劑量的氯胺能與部分降解的 diltiazem 反應外，另一方面也因 DMA 或 DMA 類氧化產物的生成而增強了氯胺與 DMA 之反應性，使得 NDMAFP 之濃度隨之增加。直接以 HPUV 氧化 diltiazem 僅可降解少部分的 NPDOC 並破壞其分子結構，對於 DON 的降解並無成效，與單次添加  $H_2O_2$  或多次添加  $H_2O_2$  相較之下其氧化程度較低，造成 NDMAFP 微幅增加的趨勢。

無論單次或多次添加  $H_2O_2$  方式，NDMAFP 在經 HPUV/ $H_2O_2$  反應 30 分鐘後的濃度降低趨勢則與 DON 相似，以單次添加  $H_2O_2$  組而言，30 至 60 分鐘之間下降幅度最大 (NDMAFP 下降之速率約為  $3 \mu\text{g/L/min}$ )，在接下來二小時內之降低速率則大約維持不變 ( $0.34 \mu\text{g/L/min}$ )。觀察 DON 與 DMA 的濃度變化可發現，此

二種參數除反應 0 分鐘外均與 NDMAFP 濃度呈現正相關。在反應 30 分鐘時，單次添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 組 1 mg N/L 的 DON 與 DMA 分別可生成 56 µg/L 與 1256 µg/L 的 NDMA，至反應 180 分鐘時則分別為 17 µg/L 與 129 µg/L，而多次添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 組在 30 分鐘時 1 mg N/L 的 DON 與 DMA 分別可生成 50 µg/L 與 1594 µg/L 的 NDMA，至反應 180 分鐘時則分別為 21 µg/L 與 80 µg/L。Kim 與 Clevenger (2007) 研究在固定氯胺濃度下 DMA 與 NDMAFP 的生成關係，發現氯胺與 DMA 的莫耳比值與 log NDMA 間有良好的線性關係。在水中僅有 DMA 時，當一氯胺與 DMA 的莫耳濃度比例大於 1，有 28% 的 DMA 會被轉換為 NDMA；而當二者比例低於 1 時，其 NDMA 生成比例則大為降低。但若以本研究中所產生的 DMA 與氯胺濃度代入其關係式，所得 NDMAFP 的預測值則遠低於實際得到之生成量。由於有機物結構中的三級胺與其他類似 DMA 結構產物也是 NDMA 前質，故並不適宜單獨以 DMA 濃度預測 NDMAFP，在三級胺、四級胺或 DMA 類有機物濃度高時會低估其生成潛能，而以 DON 估計 NDMA 生成量也會有所誤差，尤其是在水中所含一級胺、二級胺濃度較低時，會造成 NDMAFP 的高估。

綜合 4.1.9 節與本節所得之結果可發現對於 NDMA 的生成，有機物與氯胺有其最佳的比例關係存在。在固定的有機氮濃度下，大幅增加氯胺濃度並無法成比例的生成相對濃度的 NDMA；而在固定的氯胺濃度下，有機氮濃度變化也不一定與 NDMAFP 呈現正相關趨勢。此現象與 Choi 與 Valetine (2002) 的研究結果相似，在固定的 DMA 濃度下增加氯胺劑量，在較低氯胺濃度範圍時，DMA 與 NDMAFP 並不一定呈現正相關；當一氯胺與 DMA 濃度比例為 0.5-1 時 NDMA 有最大生成量，但繼續增加 DMA 濃度並未生成更高量的 NDMA，此因 DMA 僅被部分氧化為 UDMH 及二甲基氯胺(dimethylchloramine, DMCA)，而後者的生成為可逆反應，在 DMA 濃度過高的狀況下反應會偏向 DMCA 的反應，可能進而降低 NDMA 的生成。為有效控制 NDMAFP，應由去除 NDMA 前質著手，使用較高氧化劑及充足的反應時間才可確實降低水體之 NDMAFP。

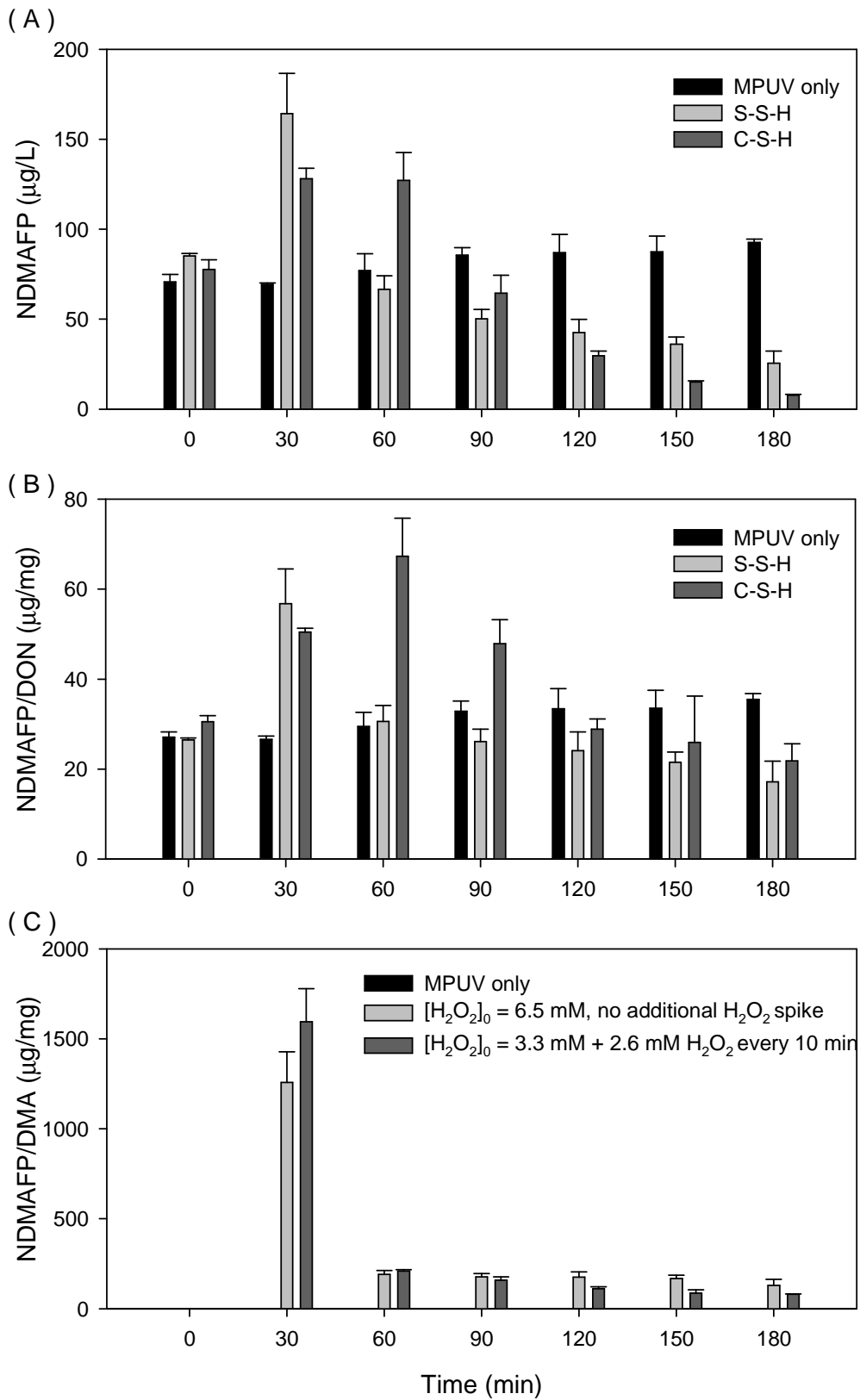


圖 4.24 Diltiazem 經 HPUV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  處理之 NDMAFP 濃度變化

(A)NDMAFP , (B) NDMA/DON , (C) NDMA/DMA

## 第五章 結論

本研究探討以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理受家庭污水污染原水或含氮有機前質時 NPDOC 及有機氮降解的特性及對含碳或含氮消毒副產物生成的影響。實驗結果顯示 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 處理受家庭污水污染原水或天然含氮有機前質均可收到一定成效，但水中顆粒狀有機物質濃度過高時會影響氫氧自由基之氧化效率，其 NPDOC 的濃度變化均在反應初期呈現上升之趨勢，但隨著氫氧自由基持續氧化而降低，DON 的氧化也有相似的趨勢。此現象應是由於氫氧自由基氧化粒徑較大分子有機物並將其降解為粒徑小於 0.45 μm 的溶解性有機物所致。

家庭污水中所含的有機物多為結構複雜且需氯量較高之物質，包括複數芳香環之 PPCPs 以及易與氯反應的胺基或胜肽等含氮有機質，經 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理後顯示氫氧自由基氧化僅能去除約 50% 的 THMFP 與 HAAFP，且反應過程中 C-DBPFP 濃度均呈現先升後降趨勢，添加之消毒劑可與氧化有機物或與 DBPs 前質反應生成 DBPs。經過 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理後氫氧自由基氧化有機物而降低需氯量，在中間產物含有 DBP 前質時將促使加氯處理時可有較高劑量之氯進行 DBPs 生成反應，故 THMFP 與 HAAFP 均呈現上升趨勢，當中間產物中 DBP 前質逐漸被降解後 DBPFP 才隨之下降。且較高溴離子濃度及氫氧自由基的氧化使消毒副產物種偏向含溴物種且提高 HAAFP 的生成比例。

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化處理結果顯示在氧化 30 分鐘後即可降低 10% 放流污水中之 NDMA 前質達 50%，而提高氯胺添加濃度並未成比例的使 NDMAFP 生成量增加，此現象可能由於氯胺氧化力較弱，無法持續氧化有機氮以產生 NDMA 前質所致，如欲完全去除 NDMA 前質，需要較高劑量的氫氧自由基參與反應。

為探討具不同含氮結構及氮取代態之有機前質經 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 與 LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化後之有機物及 DBPFP 的氧化效率，實驗結果顯示具苯環結構及直碳鏈結之有機物的 NPDOC 有較高的降解效率，而具含氮苯環或脂肪結構末端具胺基者之 DON

則較容易被降解。以低壓紫外燈(LPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)進行氧化時，由於少了高能量紫外光的直接氧化作用，且使用較低濃度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，僅藉較低濃度的氫氧自由基間接氧化目標有機物，使得其有機物的降解效率均較 HPUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 為低。

依含碳消毒副產物濃度變化趨勢可將六種目標前質分為兩類，結構較簡單且無論是否受到氧化處理 DBPFP 均無明顯變動者，以及結構較為複雜且經氧化處理後 DBPFP 呈現不同變動趨勢者。以結構較複雜的 DMAPMA 及 diltiazem 為例，依氧化後 DBPFP 濃度的消長顯示 DMAPMA 之氧化效率大於 diltiazem，而 HPUV 之氧化效能又高於 LPUV。diltiazem 的 C-DBP 變動趨勢與添加放流污水實驗所獲結果相同，反應初期氫氧自由基的氧化增加 DBP 前質的生成，當 DBP 前質完全降解後才可觀察到 THMFP 與 HAAFP 的降低。

有機前質分子中的一級胺、二級胺或內醯胺均非主要之 NDMA 前質，結構末端含有三級胺的分子如 diltiazem 及 DMAPMA 才可與氯胺反應生成較高濃度之 NDMA。單獨 HPUV 氧化並無法有效率的降解 NPDOC 及 DON，如以較高能量對 diltiazem 進行長時間的氧化反應，單次或多次添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 除可降低 NPDOC 及 DON，與最高值相較下可降低達 85-90% 之 NDMAFP 去除。使用 DON 以推估 diltiazem 的 NDMAFP 可得到良好的相關性，主要是由於其結構中的氮均為 NDMA 前質所致；但由於實際水體中之 DON 並非均為 NDMA 前質，且當水中無 DMA 存在時依其分子結構仍可能具有 NDMAFP，故若將 DON 或 DMA 應用在實際水樣中將可能產生誤差。此外由於環境水體中 C/N 比及有機物組成差異甚大，NPDOC 亦不適宜用以評估 NDMA 生成特性。



## 參考文獻

- Andrzejewski, P., Nawrocki, J., 2007. N-nitrosodimethylamine formation during treatment with strong oxidants of dimethylamine containing water. *Water Science and Technology* 56, 125-131.
- Asami, M., Oya, M., Kosaka, K., 2009. A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan. *Sci. Total Environ.* 407, 3540-3545.
- Bandy, J., Shemer, H., Linden, K.G., 2009. Impact of Lamp Choice and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dose on Photodegradation of Nitrobenzene. *Environ. Eng. Sci.* 26, 973-980.
- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O., 1999. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Res.* 33, 723-732.
- Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B., 1985. Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> radicals in aqueous-solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14, 1041-1100.
- Buchanan, W., Roddick, F., Porter, N., 2006. Formation of hazardous by-products resulting from the irradiation of natural organic matter: Comparison between UV and VUV irradiation. *Chemosphere* 63, 1130-1141.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals (.OH/.O-) in aqueous -solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513-886.
- California Department of Public Health : NDMA and other Nitrosamines (2009)  
<http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/NDMA.aspx>
- Cantor, K.P., Hoover, R., Mason, T.J., McCabe, L.J., 1978. Associations of cancer mortality with halomethanes in drinking-water. *J. Natl. Cancer Inst.* 61, 979-985.
- Cha, W., Fox, P., Nalinakumari, B., 2006. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for aqueous analysis of nanogram-level N-nitrosodimethylamine. *Anal. Chim. Acta* 566, 109-116.
- Chang, E.E., Chiang, P.C., Chao, S.H., Lin, Y.L., 2006. Relationship between chlorine consumption and chlorination by-products formation for model compounds. *Chemosphere* 64, 1196-1203.

- Chang, H.H., Tung, H.H., Chao, C.C., Wang, G.S., 2010. Occurrence of haloacetic acids (HAAs) and trihalomethanes (THMs) in drinking water of Taiwan. *Environ. Monit. Assess.* 162, 237-250.
- Charrois, J.W.A., Arend, M.W., Froese, K.L., Hrudey, S.E., 2004. Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4835-4841.
- Charrois, J.W.A., Boyd, J.M., Froese, K.L., Hrudey, S.E., 2007. Occurrence of N-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems. *J. Environ. Eng. Sci.* 6, 103-114.
- Chen, Z., Valentine, R.L., 2007. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from humic substances in natural water. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6059-6065.
- Choi, J.H., Valentine, R.L., 2002. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product. *Water Res.* 36, 817-824.
- Clarke, N., Knowles, G., 1982. High-purity water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV-radiation. *Effluent & Water Treatment Journal* 22, 335-&.
- Cook, R.L., Langford, C.H., 1998. Structural characterization of a fulvic acid and a humic acid using solid state ramp-CP-MAS C-13 nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.* 32, 719-725.
- Dodds, L., King, W.D., 2001. Relation between trihalomethane compounds and birth defects. *Occupational and Environmental Medicine* 58, 443-446.
- Dore, M., Delaat, J., Merlet, N., Goichon, J., 1982. Reactivity of halogens with aqueous micropollutants - A mechanism for the formation of trihalomethanes. *J. Am. Water Work Assoc.* 74, 103-107.
- Dotson, A.D., Keen, V.S., Metz, D., Linden, K.G., 2010. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation. *Water Res.* 44, 3703-3713.
- Dwyer, J., Kavanagh, L., Lant, P., 2008. The degradation of dissolved organic nitrogen associated with melanoidin using a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> AOP. *Chemosphere* 71, 1745-1753.
- Einschlag, F.S.G., Felice, J.I., Triszcz, J.M., 2009. Kinetics of nitrobenzene and 4-nitrophenol degradation by UV irradiation in the presence of nitrate and nitrite

- ions. *Photochem. Photobiol. Sci.* 8, 953-960.
- Gerecke, A.C., Sedlak, D.L., 2003. Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1331-1336.
- Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water-treatment processes involving ozone, hydrogen-peroxide and ultraviolet-radiation. *Ozone-Sci. Eng.* 9, 335-352.
- Guo, L.D., Lehner, J.K., White, D.M., Garland, D.S., 2003. Heterogeneity of natural organic matter from the Chena River, Alaska. *Water Res.* 37, 1015-1022.
- Hinckley, A.F., Bachand, A.M., Reif, J.S., 2005. Late pregnancy exposures to disinfection by-products and growth-related birth outcomes. *Environ. Health Perspect.* 113, 1808-1813.
- Hong, H.C., Wong, M.H., Liang, Y., 2009. Amino Acids as Precursors of Trihalomethane and Haloacetic Acid Formation During Chlorination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56, 638-645.
- Hua, G.H., Reckhow, D.A., Kim, J., 2006. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3050-3056.
- Hung, H.-W., Lin, T.-F., Chiu, C.-H., Chang, Y.-C., Hsieh, T.-Y., 2010. Trace Analysis of N-Nitrosamines in Water Using Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatograph–Tandem Mass Spectrometry. *Water, Air, & Soil Pollution* 213, 459-469.
- Jacangelo, J.G., Demarco, J., Owen, D.M., Randtke, S.J., 1995. Selected processes for removing NOM: An overview. *American Water Works Association Journal* 87, 64-77.
- Johnson, P.D., Dawson, B.V., Goldberg, S.J., 1998. Cardiac teratogenicity of trichloroethylene metabolites. *Journal of the American College of Cardiology* 32, 540-545.
- Kawaguchi, H., 1992. Photooxidation of phenol in aqueous-solution in the presence of hydrogen-peroxide. *Chemosphere* 24, 1707-1712.
- Kemmy, F.A., Fry, J.C., Breach, R.A., 1989. Development and operational implementation of a modified and simplified method for determination of

- assimilable organic-carbon (AOC) in drinking-water. *Water Science and Technology* 21, 155-159.
- Kemper, J.M., Walse, S.S., Mitch, W.A., 2010. Quaternary Amines As Nitrosamine Precursors: A Role for Consumer Products? *Environ. Sci. Technol.* 44, 1224-1231.
- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H., 2009. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments. *Chemosphere* 77, 518-525.
- Kim, J., Clevenger, T.E., 2007. Prediction of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation as a disinfection by-product. *J. Hazard. Mater.* 145, 270-276.
- King, W.D., Dodds, L., Allen, A.C., Armson, B.A., Fell, D., Nimrod, C., 2005. Haloacetic acids in drinking water and risk for stillbirth. *Occupational and Environmental Medicine* 62, 124-127.
- Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R., 1991. Photolysis of chloroform and other organic-molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 25, 494-500.
- Kosaka, K., Fukui, K., Asami, M., Akiba, M., 2010. Source of N-nitrosodimethylamine in river waters of the upper Tone River basin in Japan. *Water Science and Technology* 62, 2550-2557.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D., Thruston, A.D., 2006. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7175-7185.
- Krauss, M., Longree, P., Dorusch, F., Ort, C., Hollender, J., 2009. Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. *Water Res.* 43, 4381-4391.
- Kruithof, J.C., Kamp, P.C., Martijn, B.J., 2007. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment: A practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone-Sci. Eng.* 29, 273-280.
- Ku, Y., Wang, L.S., Shen, Y.S., 1998. Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Hazard. Mater.* 60, 41-55.
- Lee, C., Lee, Y., Schmidt, C., Yoon, J., Von Gunten, U., 2008. Oxidation of suspected N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors by ferrate (VI): Kinetics and effect on

- the NDMA formation potential of natural waters. *Water Res.* 42, 433-441.
- Lee, C., Schmidt, C., Yoon, J., von Gunten, U., 2007a. Oxidation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors with ozone and chlorine dioxide: Kinetics and effect on NDMA formation potential. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2056-2063.
- Lee, J., Choi, W.Y., Yoon, J., 2005. Photocatalytic degradation of N-nitrosodimethylamine: Mechanism, product distribution, and TiO<sub>2</sub> surface modification. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6800-6807.
- Lee, W., Westerhoff, P., Croue, J.P., 2007b. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-Nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5485-5490.
- Lee, W., Westerhoff, P., Esparza-Soto, M., 2006. Occurrence and removal of dissolved organic nitrogen in US water treatment plants. *J. Am. Water Work Assoc.* 98, 102-+.
- Leenheer, J.A., A., D., P., W., 2007. Dissolved organic nitrogen fractionation. *Annals of Environmental Science* 1, 45-46.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water-treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- Li, J.W., Yu, Z.B., Cai, X.P., Gao, M., Chao, F.H., 1996. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide. *Water Res.* 30, 2371-2376.
- Liang, L., Singer, P.C., 2003. Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2920-2928.
- Malcolm, R.L., Maccarthy, P., 1986. Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research. *Environ. Sci. Technol.* 20, 904-911.
- Marhaba, T.F., Van, D., 2000. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *J. Hazard. Mater.* 74, 133-147.
- Mitch, W.A., Gerecke, A.C., Sedlak, D.L., 2003a. A N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater. *Water Res.* 37, 3733-3741.
- Mitch, W.A., Sedlak, D.L., 2002. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from

- dimethylamine during chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 36, 588-595.
- Mitch, W.A., Sharp, J.O., Trussell, R.R., Valentine, R.L., Alvarez-Cohen, L., Sedlak, D.L., 2003b. N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review. *Environ. Eng. Sci.* 20, 389-404.
- Mumma, R.O., Raupach, D.C., Waldman, J.P., Tong, S.S.C., Jacobs, M.L., Babish, J.G., Hotchkiss, J.H., Wszolek, P.C., Gutenman, W.H., Bache, C.A., Lisk, D.J., 1984. National survey of elements and other constituents in municipal sewage sludges. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 13, 75-83.
- Munter, R., 2001. Advanced oxidation processes - Current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem* 50, 59.
- Najm, I., Trussell, R.R., 2001. NDMA formation in water and wastewater. *American Water Works Association Journal* 93, 92-99.
- Oya, M., Kosaka, K., Asami, M., Kunikane, S., 2008. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds. *Chemosphere* 73, 1724-1730.
- Padhye, L., Tezel, U., Mitch, W.A., Pavlostathis, S.G., Huang, C.H., 2009. Occurrence and Fate of Nitrosamines and Their Precursors in Municipal Sludge and Anaerobic Digestion Systems. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3087-3093.
- Park, S.H., Wei, S., Mizaikoff, B., Taylor, A.E., Favero, C., Huang, C.H., 2009. Degradation of Amine-Based Water Treatment Polymers during Chloramination as N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Precursors. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1360-1366.
- Parrish, J.M., Austin, E.W., Stevens, D.K., Kinder, D.H., Bull, R.J., 1996. Haloacetate-induced oxidative damage to DNA in the liver of male B6C3F1 mice. *Toxicology* 110, 103-111.
- Payton, G.R., 1990, *Oxidative Treatment Methods for Removal of Organic Compounds from Drinking Water Supplies*. In *significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*; Ram, N.M, Christman, R.F., Cantor K.P., Eds; Lewis Publ.; Chelsea, MI, 313-362
- Pereira, M.E., McGlynn, C.A., 1997. Special relationships instead of female dominance for redfronted lemurs, *Eulemur fulvus rufus*. *American Journal of Primatology* 43,

239-258.

- Plumlee, M.H., Lopez-Mesas, M., Heidlberger, A., Ishida, K.P., Reinhard, M., 2008. N-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS. *Water Res.* 42, 347-355.
- Plummer, J.D., Edzwald, J.K., 2001. Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3661-3668.
- Poon, C.S., Huang, Q., Fung, P.C., 1999. Degradation kinetics of cuprophenyl yellow RL by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ultrasonication (US) process in aqueous solution. *Chemosphere* 38, 1005-1014.
- Raksit, A., Johri, S., 2001. Determination of N-nitrosodimethylamine in environmental aqueous samples by isotope-dilution GC/MS-SIM. *J. AOAC Int.* 84, 1413-1419.
- Rodriguez, E., Peche, R., Merino, J.M., Camarero, L.M., 2007. Decoloring of aqueous solutions of indigocarmine dye in an acid medium by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV advanced oxidation. *Environ. Eng. Sci.* 24, 363-371.
- Rook, J.J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural water. *Water treatment and examination* 23, 234-243.
- Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., 2004. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5476-5483.
- Schmidt, C.K., Brauch, H.J., 2008. N,N-dimethosulfamide as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6340-6346.
- Schreiber, I.M., Mitch, W.A., 2005. Influence of the order of reagent addition on NDMA formation during chloramination. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3811-3818.
- Schreiber, I.M., Mitch, W.A., 2006. Nitrosamine formation pathway revisited: The importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6007-6014.
- Sedlak, D.L., Deeb, R.A., Hawley, E.L., Mitch, W.A., Durbin, T.D., Mowbray, S., Carr, S., 2005. Sources and fate of nitrosodimethylamine and its precursors in municipal wastewater treatment plants. *Water Environ. Res.* 77, 32-39.

- Singer, P.C., 1999. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Science and Technology* 40, 25-30.
- Sohn, J., Amy, G., Yoon, Y., 2007. Process-train profiles of NOM through a drinking water treatment plant. *American Water Works Association Journal* 99, 145-153.
- Sundstorm, D.W., Klei, H.E., Nalette, T.A., Reidy, D.J., Weir, B.A., 1986. Destruction of Halogenated Aliphatics by Ultraviolet Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 3, 101-110.
- Sutherland, J., Adams, C., Kekobad, J., 2004. Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters. *Water Res.* 38, 193-205.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15, 463-466.
- Toor, R., Mohseni, M., 2007. UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water. *Chemosphere* 66, 2087-2095.
- Tseng, J.M., Huang, C.P., 1991. Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation. *Water Science Technology* 23, 377-387.
- Von Sonntag, C., 2008. Advanced oxidation processes: Mechanistic aspects. *Water Science and Technology*, pp. 1015-1021.
- Wang, G.S., Hsieh, S.T., Hong, C.S., 2000. Destruction of humic acid in water by UV light - Catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Res.* 34, 3882-3887.
- Wang, G.S., Huang, P.L., 2006. The roles of bromide and precursor structures on DBP formation and species distribution. In: Amy, G., Annachatre, A., Arvin, E., Chen, J., Cho, J. (Eds.). *Water Science and Technology: Water Supply*, pp. 27-33.
- Wang, G.S., Liao, C.H., Wu, F.J., 2001. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere* 42, 379-387.
- Wang, H., Zhang, H., Zhao, X., 2003. Determination of the total nitrogen in wastewater with 2,6-dimethylphenol by spectrophotometry. *Chemical analysis and measurement* 12, 20-21.
- Wert, E.C., Rosario-Ortiz, F.L., Drury, D.D., Snyder, S.A., 2007. Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Res.* 41, 1481-1490.



Westerhoff, P., Mash, H., 2002. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 51, 415-448.

WHO : Background document for the development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality - Monochloroacetic acid in drinking-water  
[http://www.who.int/entity/water\\_sanitation\\_health/dwq/en/](http://www.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/en/)

WHO : Background document for the development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality - Bromoacetic acid in drinking-water  
[http://www.who.int/entity/water\\_sanitation\\_health/dwq/en/](http://www.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/en/)

Wolfe, R.L., Ward, N.R., Olson, B.H., 1984. Inorganic chloramines as drinking-water disinfectants - A review. *J. Am. Water Work Assoc.* 76, 74-88.

Yang, C.Y., Chiu, H.F., Cheng, M.F., Tsai, S.S., 1998. Chlorination of drinking water and cancer mortality in Taiwan. *Environmental Research* 78, 1-6.

Zhao, Z.Y., Gu, J.D., Fan, X.J., Li, H.B., 2006. Molecular size distribution of dissolved organic matter in water of the Pearl River and trihalomethane formation characteristics with chlorine and chlorine dioxide treatments. *J. Hazard. Mater.* 134, 60-66.

王韻捷，2010，消毒副產物於淨水流程中之生成與宿命研究，國立臺灣大學環境衛生研究所

羅仕麟，2010，前氧化處理對兩種亞硝基胺前質生成 N-亞硝基二甲胺之影響研究，國立臺灣大學環境衛生研究所

蔣本基、張怡怡、林財富、王根樹，2010，新興污染物監測、評估、處理及風險評估之研究 (2/4)，經濟部水利署

張鎮南、辛汎峰、梁淑婷、方國權，1999，以臭氧氧化及薄膜法降低消毒副產物之探討，東海科學月刊第一卷：79-101

陳慧雯，2000，以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 程序處理水中有機物之研究，國立臺灣大學環境衛生研究所