

國立臺灣大學環境工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

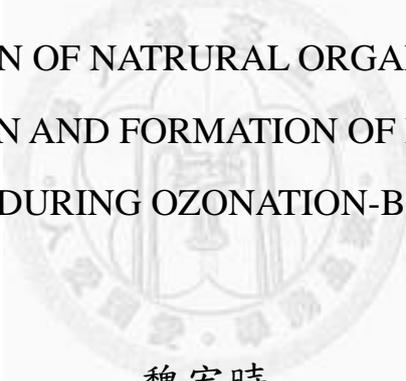
National Taiwan University

Master Thesis

經過臭氧氧化及生物濾床處理程序後天然有機物組成轉變

與消毒副產物生成之探討

CONVERSION OF NATURAL ORGANIC MATTER
CONSTITUTION AND FORMATION OF DISINFECTION
BY-PRODUCT DURING OZONATION-BIOFILTRATION



魏宏時

Hung-Shih Wei

指導教授：童心欣 博士

Advisor: Hsin-Hsin Tung, Ph.D.

中華民國 100 年 7 月

July, 2011

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

經過臭氧氧化及生物濾床處理程序後天然有機物組成轉變與消毒

副產物生成之探討

CONVERSION OF NATRURAL ORGANIC MATTER CONSTITUTION
AND FORMATION OF DISINFECTION BY-PRODUCT DURING
OZONATION-BIOFILTRATION

本論文係魏宏時君(學號 R98541116)在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 100 年 6 月 16 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

論文審查委員：

蔣本基

蔣本基博士
國立台灣大學環境工程學研究所教授

王根樹

王根樹博士
國立台灣大學公共衛生學系教授

童心欣

童心欣博士
國立台灣大學環境工程學研究所助理教授

指導教授：

童心欣

所長：

吳光琪

致謝

轉眼間，兩年的研究所生涯即將告一段落。兩年來的研究及學習歷程就像帶兵練將，為自己練就實力及蓄積戰力一般；學位口試時，則如同捍衛自己研究成果的攻防戰，竭盡所能且傾巢而出；而碩士論文的完成則象徵著兩年來的辛苦終於獲得豐碩的戰果。

這段期間所要感謝的人族繁不及備載。

首先要感謝童心欣老師對我的細心指導，童老師在學術研究上的熱情與正面積極的態度，深深感染了我，以及兩年來對於邏輯思考與解決問題之能力的訓練，十分紮實且令我收穫良多。另外老師既正直又負責任，卻不失幽默的處事風格，在不知不覺中影響了我待人處事的行為及方法。種種跡象證明，選擇進入童老師的實驗室無疑是個明智之舉。同時也要感謝本所的蔣本基老師與公衛系的王根樹老師，百忙之中前來參加我的論文口試，亦對於本研究給予明確的指正及建議，使我的整體研究更臻完善。

感謝實驗室的諸多成員。謝謝易學學長於研究過程中所給予的指導及鼓勵，沒有你我的論文無法完成。感謝已經畢業的柏志學長、奕齊學姊、宇涵學姊以及回鍋繼續擔任研究助理的佳真學姐所提供的建議及諮詢。謝謝一路上一起打拼的黃馨同學，我們終於做到了！最後謝謝子豪學弟、怡璇學妹、皓瑜學妹及已離職的助理又鳴和 Monica 在實驗上的協助以及生活上的關懷。實驗室裡的每位成員都是陪伴我一起成長的好夥伴，有歡笑有淚水，能與各位共事是我畢生的榮幸。

再來要感謝在 R305 一同奮鬥的夥伴們，認真研究的同時還有盡情的玩樂及無私的分享，有了你們使我的研究所生涯增添了許多色彩。雖然當中可能有許多是我花了畢生精力也無法超越的厲害人物，但能與各位在齊平的狀態下競爭，實在非常過癮。就算畢業了也記得要保持聯絡！

最後則要感謝家人及女朋友無條件的支持，爸媽你們雖然有點囉唆但我仍然以你們為榮，兩個弟弟面對接下來的挑戰要繼續加油，謝謝嘉萍兩年來在時間上無私地配合及陪伴，因為妳讓我這兩年的生活更加充實且精彩。

研究所生涯將是我人生最重要的階段之一，兩年來的灌溉使我繼續茁壯，兩年的回憶讓我永遠無法忘懷。今日我以各位為榮，希望明日各位以我為傲。

2011 年 7 月 魏宏時

摘要

環境中之自然水體含有許多天然有機物 (Natural organic matter, NOM)，其中富含多種性質和分子大小相異之化合物，並被認定為消毒副產物 (Disinfection by-products, DBPs) 之主要前驅物質。臭氧氧化結合生物濾床處理程序對於天然有機物之去除以及部份消毒副產物之控制皆有良好的效果，然而對於鹵乙晴 (Haloacetonitrile, HAN)、鹵硝基甲烷 (Trihalonitromethane, HNM) 以及亞硝胺 (Nitrosamines) 等新興氮系消毒副產物之生成控制仍不清楚明瞭。因此本實驗之目的在於探討天然有機物組成結構、消毒副產物生成情形 (尤其氮系消毒副產物) 與溶解性有機氮於臭氧氧化及生物濾床過濾過程中之變化情形及其相互關係。金門太湖原水長年受到藻華影響並含有高濃度的溶解性有機碳 (Dissolved organic carbon, DOC)，將太湖原水以 1 mg-O₃/mg-DOC 之臭氧劑量氧化及 20 分鐘之空床接觸時間之生物濾床過濾後，分別進行生物可降解性碳 (Biodegradable dissolved organic carbon, BDOC) 試驗、生物可同化性碳 (Assimilable organic carbon, AOC) 試驗、天然有機物之樹脂分離、溶解性有機氮 (Dissolved organic nitrogen, DON) 及消毒副產物生成潛勢 (DBP formation potential, DBP FP) 等數項分析。研究結果顯示，臭氧氧化確實提昇水中生物可降解性碳及生物可同化性碳含量，但後續生物濾床的去除效果不如預期。整體程序可大幅減少 39% 的溶解性有機氮，對於溶解性有機碳的去除效果則不明顯 (10%)。臭氧氧化雖然能將疏水性天然有機物轉化為親水性天然有機物，然而後續生物濾床僅能些微去除親水性有機物。在添加自由餘氯之消毒副產物生成潛勢試驗中，原水經過臭氧氧化後，Trichloronitromethane (TCNM) 生成潛勢提昇了 7.3 倍且後續生物濾床並無明顯去除效果；在添加氯胺試驗中，經過臭氧氧化及生物濾床過濾後，非但無法減少 TCNM 生成，亦會提昇 N-nitrosodimethylamine (NDMA) 的生成。總結來說，臭氧氧化結合生物濾床處理程序可控制三鹵甲烷與鹵乙酸濃度，卻無法有效控制新興氮系消毒副產物之生成。

關鍵字：天然有機物、消毒副產物、溶解性有機氮、臭氧氧化程序、生物濾床



Abstract

Natural organic matter (NOM) is a complex mixture of organic materials presented in natural water and is regarded as the main precursor of disinfection by-products (DBPs). To reduce DBP formation in drinking water, biofiltration coupled with pre-ozonation was proposed to be a treatment process for NOM removal and DBP control. However, the effects of ozonation-biofiltration on the formation of other emerging nitrogenous DBPs, such as haloacetonitrile (HAN), trihalonitromethane (HNM) and nitrosamines were poorly understood. The objective of this study was to investigate the relationship between the change of NOM constitution, dissolved organic nitrogen (DON) concentration and the effectiveness of nitrogenous DBP reduction during ozonation-biofiltration process. One surface water source with high organic content (DOC~8.9 mg/l) and frequent algae bloom was investigated in this study. The raw water was ozonated with 1 mg O₃/mg DOC and pass through a biofilter with 20 min empty bed contact time (EBCT). Biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) tests, assimilable organic carbon (AOC) tests and dissolved organic nitrogen (DON) measurements were applied to investigate the change of NOM property during ozonation-biofiltration. Resin fractionation was used to analyze the NOM constitution alternation in each process. DBP formation potential (FP) tests were conducted to access the overall performance of DBP precursor removal. The results show that both BDOC and AOC increased after ozonation. Biofiltration did not remove BDOC and AOC as expected. Although ozonation/biofiltration altered NOM constitution considerably and decreased 39% DON, less than 15% of DOC was removed by the process. Ozonation effectively reduced the NOM hydrophobic acid fraction. In chlorination DBPFP tests, trichloronitromethane (TCNM) increased 7.3 times for waters treated with ozone compare to raw water. And, the subsequent

biofiltration did not remove TCNM. In chloramination DBPFP tests, no TCNM reduction was observed and N-nitrosodimethylamine (NDMA).. formation increased after ozonation and biofiltration.. In conclusion, ozonation-biofiltration might increase the risk of nitrogenous DBPs formation, although it shows a slightly capability on THM and HAA control.

Keywords: Natural organic matter, Disinfection by-product, Dissolved organic nitrogen, Ozonation, Biofiltration



總目錄

口試委員審定書.....	ii
致謝.....	iii
摘要.....	iv
Abstract.....	vi
總目錄.....	viii
圖目錄.....	xi
表目錄.....	xiv
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 天然有機物之簡介.....	3
2.2 天然有機物與自來水淨水程序之相互關係.....	4
2.3 消毒副產物之簡介.....	5
2.3.1 三鹵甲烷與鹵乙酸.....	7
2.3.2 氮系消毒副產物.....	8
2.4 消毒副產物與天然有機物之關係.....	9
2.5 溶解性有機氮與消毒副產物之關係.....	12
2.6 消毒副產物之控制.....	12
2.7 生物濾床與天然有機物之去除.....	13
第三章 實驗材料及方法.....	15
3.1 原水初步過濾.....	16
3.2 臭氧氧化程序.....	16
3.3 生物濾床過濾程序.....	17

3.4 溫度及 pH 值.....	17
3.5 非揮發溶解性有機碳.....	18
3.6 鹼度測定.....	18
3.7 樹脂分離.....	18
3.8 消毒副產物生成潛勢及消毒副產物萃取.....	20
3.8.1 消毒副產物生成潛勢.....	20
3.8.2 消毒副產物分析.....	21
3.9 各天然有機物類群組成對消毒副產物之貢獻測定.....	23
3.10 溶解性有機氮測定.....	23
3.10.1 溶解性總氮測定.....	23
3.10.2 溶解性氨氮測定.....	24
3.10.3 溶解性硝酸鹽氮測定.....	24
3.10.4 溶解性亞硝酸鹽氮測定.....	24
3.11 生物可降解性碳測定.....	24
3.12 生物可同化性碳測定.....	25
第四章 結果與討論.....	27
4.1 原水處理程序對 NPDOC 之成效.....	27
4.2 原水處理程序對 BDOC 和 AOC 之影響.....	29
4.3 原水處理程序對溶解性有機氮之影響.....	32
4.4 天然有機物之有機物類群組成變動.....	34
4.5 各處理程序對消毒副產物之影響.....	37
4.5.1 消毒副產物生成濃度結果分析.....	37
4.5.2 消毒副產物比生產率結果分析.....	43
4.6 各有機物類群對消毒副產物之貢獻分析.....	48
4.6.1 以自由餘氯作為氧化劑之生成潛勢結果分析.....	49
4.6.2 以氯胺作為氧化劑之生成潛勢結果分析.....	58

第五章 結論與建議.....	62
5.1 結論.....	62
5.2 建議.....	63
參考文獻.....	65



圖目錄

圖 3-1 實驗流程圖	15
圖 4-1 液態臭氧濃度隨臭氧氧化反應時之濃度變化圖	28
圖 4-2 隨著處理程序之 AOC-P17 與 AOC-NOX 濃度變化關係圖	31
圖 4-3 原水、臭氧後處理水及生物濾床最終出流水之天然有機物組成比例變化圖	36
圖 4-4 原水、臭氧後處理水及生物濾床最終出流水天然有機物組成之 NPDOC 濃 度變化圖（誤差範圍為二重複之標準差值）	36
圖 4-5 隨著處理程序之總三鹵甲烷和鹵乙酸濃度變化圖（Chlorination） （誤差範圍為二重複之標準差值）	39
圖 4-6 隨著處理程序之 Chloroform、DCBM 和 DBCM 濃度變化圖（Chlorination） （誤差範圍為二重複之標準差值）	39
圖 4-7 隨著處理程序之 DCAA、TCAA 和 BCAA 濃度變化圖（Chlorination） （誤差範圍為二重複之標準差值）	40
圖 4-8 隨著處理程序之 DCAN 和 TCNM 濃度變化圖（Chlorination） （誤差範圍為二重複之標準差值）	41
圖 4-9 隨著處理程序之 DCAN、TCNM 和 NDMA 濃度變化圖（Chloramination） （誤差範圍為二重複之標準差值）	43
圖 4-10 總三鹵甲烷與鹵乙酸隨著處理程序之比生產率變化圖（Chlorination） （誤差範圍為二重複之標準差值）	45
圖 4-11 隨著處理程序之 Chloroform、DCBM 和 DBCM 比生產率變化圖 （Chlorination）（誤差範圍為二重複之標準差值）	45
圖 4-12 隨著處理程序之 DCAA、TCAA 和 BCAA 比生產率變化圖（Chlorination） （誤差範圍為二重複之標準差值）	46
圖 4-13 隨著處理程序之 DCAN 和 TCNM 比生產率變化圖（Chlorination）	

(誤差範圍為二重複之標準差值)	47
圖 4-14 隨著處理程序之 DCAN、TCNM 和 NDMA 比生產率變化圖 (Chloramination) (誤差範圍為二重複之標準差值)	48
圖 4-15 各有機物類群對總三鹵甲烷生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	50
圖 4-16 各個有機物類群對 Chloroform 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	52
圖 4-17 各個有機物類群對 DCBM 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	52
圖 4-18 各個有機物類群對 DBCM 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	52
圖 4-19 各個有機物類群對總鹵乙酸生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	54
圖 4-20 各個有機物類群對 DCAA 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	56
圖 4-21 各個有機物類群對 TCAA 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	56
圖 4-22 各個有機物類群對 BCAA 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	56
圖 4-23 各個有機物類群對 DCAN 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	57
圖 4-24 各個有機物類群對 TCNM 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)	58
圖 4-25 各個有機物類群對 DCAN 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chloramination)	59
圖 4-26 各個有機物類群對 TCNM 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理	

程序之變化關係圖 (Chloramination)59

圖 4-27 各個有機物類群對 NDMA 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理

程序之變化關係圖 (Chloramination)60



表目錄

表 2-1 行政院環保署公佈之飲用水水質標準對於部份消毒副產物之規範	7
表 2-2 不同天然有機物組成類群與消毒副產物之關係	11
表 4-1 隨著處理程序之 NPDOC 濃度變化結果.....	28
表 4-2 隨著處理程序之 BDOC 濃度變化結果	31
表 4-3 隨著處理程序之 AOC 濃度變化結果.....	31
表 4-4 總氮、氨氮、硝酸鹽氮和亞硝酸鹽氮隨著處理程序之濃度變化結果	33
表 4-5 溶解性有機氮隨著處理程序之濃度變化結果	33
表 4-6 隨著處理程序之 DOC/DON 比例變化結果	33
表 4-7 隨著處理程序 NPDOC、BDOC、AOC 與 DON 之濃度變化結果	34



第一章 前言

1.1 研究背景

天然有機物 (Natural organic matter, NOM) 主要存在於環境中之自然水體，其中富含多種性質和分子大小相異之化合物，不同的氣候條件、地理位置和水文狀況等，皆會影響天然有機物的量及組成。

自來水處理當中的消毒程序，成功地控制住水媒傳染病的傳播，大幅改善了飲用水的品質，提昇衛生水平，為二十世紀以來於公共衛生方面之重大成就。然而消毒程序中運用之消毒劑通常具有強氧化力，除了能有效殺死水中的致病性微生物（如傷寒桿菌和霍亂弧菌等），亦會與水中之天然有機物或無機物（溴化物或碘化物等）反應，生成具有基因毒性及致突變性之消毒副產物 (Disinfection by products, DBPs)。不同性質的天然有機物會形成不同的消毒副產物，不同的消毒副產物不僅毒性不同，理論上控制方式也不盡相同。因此，天然有機物與消毒副產物之控制，為設計淨水處理程序時之重要參考依據。

在眾多之消毒副產物當中，三鹵甲烷 (Trihalomethane, THM) 與鹵乙酸 (Haloacetic acid, HAA) 存於自來水中的濃度最高，最早被人發現，亦較被透徹研究。故對於三鹵甲烷與鹵乙酸的控制較為完善，且多數國家在飲用水相關法規當中，對於兩者皆有明確規範。

選用替代消毒劑即為三鹵甲烷與鹵乙酸的控制方法之一，然而替代消毒劑（如氯胺、臭氧等）與水中天然有機物反應後，將會生成大量的新興消毒副產物 (Emerging DBPs)，氮系消毒副產物 (Nitrogenous DBPs) 即是其中一類，目前仍然缺乏關於氮系消毒副產物之控制的相關研究。

結合臭氧氧化與生物濾床程序，已被發現可去除部份水中天然有機物，對於三鹵甲烷與鹵乙酸之控制亦有不錯的效果。氮系消毒副產物的控制效果，仍待詳細研究及分析。

若能探討天然有機物組成結構與氮系消毒副產物可能之前驅物質(含氮有機物)，於臭氧氧化與生物濾床程序時的變化情形，配合調查消毒副產物(尤其是氮系消毒副產物)於整體流程之生成情形，預期可得到對於天然有機物去除與消毒副產物控制之相關實用訊息，以提供實廠實際參考依據之用。

1.2 研究目的

本實驗之研究目的在於釐清天然有機物組成結構、消毒副產物生成情形(尤其氮系消毒副產物)與溶解性有機氮於臭氧氧化及生物濾床過濾過程中之變化情形及其相互關係。進而去除水中之天然有機物，以期此處理流程對於消毒副產物具有理想之控制效果。



第二章 文獻回顧

2.1 天然有機物之簡介

天然有機物主要存在於環境中之自然水體，其中富含多種性質和分子大小相異之化合物，如腐質物質、親水性酸、碳水化合物、胺基酸和羧酸類等，且不同的氣候條件、地理位置和水文狀況等，皆會影響天然有機物的量及組成。

環境自然水體中的天然有機物含量，通常會以總有機碳 (Total organic carbon, TOC) 濃度或溶解性有機碳 (Dissolved organic carbon, DOC) 濃度表示。近二十多年來，在數個地區的天然有機物含量上升的情形相當可觀 (Matilainen and Sillanpää, 2010)，原因可能在於氣候變遷等因素，但似乎並無決定性之證據證實此推論。

天然有機物之結構組成，可依其物化特性分類。若依親疏水性分類，便可將天然有機物大致分成幾種類型。Buchanan 等人 (2005) 將 East Moorabool 原水利用樹脂分離，得到了四種組成分佈 (Very hydrophobic acids, VHA ; Slightly hydrophobic acids, SHA ; Hydrophilic charged, CHA ; Hydrophilic neutral, NEU)，其中 VHA 部份佔了 62% 的原水天然有機物組成。亦有研究指出，原水中天然有機物的疏水性部份佔了全部的三分之一至二分之一左右 (Kim and Yu, 2005)。由於此部份含有大量的環狀構造，故與氧化劑應有較佳之反應性。

天然有機物亦可根據分子大小來分類，Chowdhury 等人 (2008) 將兩種不同來源之原水先利用薄膜系統分離出不同分子大小的天然有機物，再以樹脂分離出親疏水性之組成比例，結果發現其中一種原水以分子較小且較親水性結構的天然有機物居多，另一原水則是分子較大且為疏水性結構的成份居多。由此可知，天然有機物組成結構確實會因為地區不同而有所改變。

另外亦可以 SUVA 值代表水中天然有機物的組成特性，SUVA 值愈高，代表天然有機物的組成以分子量較大且疏水性結構為主，相反地 SUVA 值愈低，代表

天然有機物的組成以分子量小且親水性結構為主(Edzwald and Tobiasson, 1999)。其他還有像是傅立葉轉換紅外線光譜分析(Fourier-transform infrared, FT-IR)或是核磁共振技術(Nuclear magnetic resonance, NMR)等,可分析天然有機物之表面特性(Kim and Yu, 2005)。

由於天然有機物為環境水體中色度、臭度等的主要來源,並會造成配水系統中微生物再生等問題,亦為消毒副產物之前驅物質,故為淨水處理程序中之重點處理項目。

2.2 天然有機物與自來水淨水程序之相互關係

原水中的天然有機物對於整體自來水淨水程序所造成的影響可歸納為以下三點：

1. 天然有機物中的臭度、色度等問題,將增加淨水成效的困難,以及影響處理後水之適飲性。
2. 水中之天然有機物會消耗大量的混凝劑及消毒劑,進而造成污泥量大增及消毒副產物產生量增加之問題。
3. 未處理完全之天然有機物亦會影響配水管網內的生物穩定性,促進微生物再生。

經由上述三點所描述得知,水中天然有機物會影響淨水程序之效果,相對地,特定性質之天然有機物理論上有其較適合之處理程序。Matilainen 等人 (2010) 陳述,在混凝膠凝過程中,主要能去除分子較大且疏水性的天然有機物,而分子較小且親水性的天然有機物則為後續處理程序(沈澱浮除及砂濾)之主要目標。一般熟知的前氧化程序如同前加氯,較會針對疏水性且分子量較大之天然有機物進行氧化,且能提高混凝沈澱效率。臭氧可將疏水性天然有機物轉化成親水性天然有機物(Matilainen and Sillanpää, 2010; Nishijima and Speitel, 2004),且可增加天然有機物之生物可降解性(Nishijima and Speitel, 2004; Siddiqui et al., 1997; Yavich et al., 2004),若在臭氧處理後加裝生物濾床,生物濾床便能去除經臭氧氧化後產

生之較可被生物降解且親水性的天然有機物(Yavich et al., 2004)。

另外，Haarhoff 等人 (2010) 針對南非六座處理程序不盡相同的淨水廠，分析探討各種處理單元對於特定性質天然有機物的去除能力。結果顯示快砂濾以及臭氧氧化配合生物性活性碳濾床 (Biological activated carbon, BAC) 對於生物可降解性天然有機物有較佳之去除效果；若依據分子量大小來分析，活性碳濾床較能去除分子量較小的天然有機物，快砂濾則傾向去除分子量較大的天然有機物。

可見不同處理單元由於處理機制不同，偏好去除的天然有機物類型亦不相同。

2.3 消毒副產物之簡介

自來水處理當中的消毒程序，成功地控制住水媒傳染病的傳播，大幅改善了飲用水的品質，提昇衛生水平，為二十世紀以來公共衛生方面之重大成就。然而消毒程序中運用之消毒劑通常具有較強之氧化能力，除了能有效殺死水中的致病性微生物（如傷寒桿菌和霍亂弧菌等），亦會與水中之天然有機物或無機物（溴化物或碘化物等）反應，生成具有基因毒性及致突變性之消毒副產物。

消毒副產物於 1970 年代首次被發現以來，逐漸受到重視，如今已被確認的消毒副產物超過七百種(Matilainen and Sillanpää, 2010)，大致可分為以下幾類：三鹵甲烷和鹵乙酸等鹵系消毒副產物 (Halogenated DBPs)、鹵乙晴 (Haloacetonitriles, HANs)、鹵硝基甲烷 (Halonitromethanes, HNMs) 以及亞硝胺 (Nitrosamines) 等氮系消毒副產物、醛類 (Aldehydes)、酮類 (Ketones)、羧酸類 (Carboxylic acids)、氯酸鹽 (Chlorate)、亞氯酸鹽 (Chlorite) 及溴酸鹽類 (Bromate) 等。美國環保署及其他國際組織等已針對部份消毒副產物建立法規標準或相關準則 (附錄一)，規範或建議這些消毒副產物於飲用水中可容許之最高濃度。中華民國行政院環保署所公佈之飲用水水質標準亦對部份消毒副產物訂定相關規範 (表 2-1)。由此可知，世界上無論是開發中或已開發國家，皆對於消毒副產物的問題十分重視。

現今消毒程序最常使用的消毒劑為次氯酸 (Hypochlorite)、臭氧 (Ozone)、二氧化氯 (Chlorine dioxide) 以及氯胺 (Chloramine)，不同的消毒劑與天然有機物反應，會產生不同的消毒副產物種類或比例，此外像是天然有機物組成和濃度、pH值、溫度、消毒劑濃度以及消毒反應時間皆會影響消毒副產物之生成 (Krasner, 2009)。

長久以來，以次氯酸作為消毒劑進行消毒反應，眾所皆知地，會產生大量的三鹵甲烷及鹵乙酸，也因此三鹵甲烷為最早被發現之消毒副產物，亦被研究得較為透徹。為了控制三鹵甲烷及鹵乙酸生成並同時達到消毒之目的，開始尋找替代消毒劑，前人研究發現，以氯胺或是臭氧氧化後接續加氯消毒 (Ozonation-chlorination) 之方式等，可有效控制三鹵甲烷和鹵乙酸生成，但卻可能促進其他新興消毒副產物生成，如氮系消毒副產物 (Krasner, 2009; Lee et al., 2007b)。然而台灣現行之飲用水水質標準，為了控制配水系統中微生物再生情形，規範飲用水的自由有效餘氯濃度需在0.2~1.0 mg/L，也就是說，無論選擇何種消毒劑進行前氧化動作，最後仍需進行加氯消毒，如此一來，三鹵甲烷和鹵乙酸生成及控制之難題始終存在。

因次，綜合上段歸納出來之原因，無論是三鹵甲烷和鹵乙酸，或是新興消毒副產物之一的氮系消毒副產物，仍需經過徹底研究及探討，故本實驗對於消毒副產物之分析，將以這兩類消毒副產物為主。三鹵甲烷與鹵乙酸及氮系消毒副產物之相關訊息將利用以下兩小節做一基本介紹。

表 2-1 行政院環保署公佈之飲用水水質標準對於部份消毒副產物之規範

項目	最大限值	單位
總三鹵甲烷 (Total Trihalomethanes)	0.08	毫克/公升
但自中華民國九十九年 一月二日起，所有經消毒 後之清水均須符合。颱風 天災期間致水源濁度超 過 500 NTU 時，為因應 供水需求及我國特殊氣 候水文環境，溴酸鹽標準 在該期間不適用。	0.01	毫克/公升
溴酸鹽(Bromate) (僅限加臭氧消毒之供 水系統)	1.0	毫克/公升
亞氯酸鹽 (Chlorite) (僅限添加氣態二氧化 氯消毒之供水系統)	1.0	毫克/公升

2.3.1 三鹵甲烷與鹵乙酸

三鹵甲烷為最早被人發現之消毒副產物，亦是消毒副產物中存在濃度最高的一類，飲用水水質標準規範總三鹵甲烷濃度不可高於 80 µg/L，其中包括：三氯甲烷 (Trichloromethane) 即俗稱氯仿 (Chloroform)、二氯一溴甲烷 (Dichlorobromomethane, DCBM)、二溴一氯甲烷 (Dibromochloroform, DBCM) 及三溴甲烷 (Tribromomethane) 即溴仿 (Bromoform)。

三鹵甲烷主要來自於水中自由餘氯與天然有機物反應而生，以氯胺作為消毒劑，可大幅減少三鹵甲烷生成。氯仿主要來自於臭氧與含有高濃度溴化物之水源反應而成。若以二氧化氯作為消毒劑，通常不會有三鹵甲烷產生，除非二氧化氯純度不佳，才會產生少量之三鹵甲烷(Richardson et al., 2007)。

三鹵甲烷與鹵乙酸為自來水中最常見之消毒副產物，其中鹵乙酸含量僅次於三鹵甲烷。鹵乙酸結構為乙酸第二個碳上的氫被不同的鹵素取代，形成不同的鹵

乙酸。雖然中華民國行政院環保署所公佈之飲用水水質標準（表2-1）尚未對鹵乙酸進行規範，但美國環保署卻已訂定總鹵乙酸在飲用水中最高污染濃度（Maximum contaminant level, MCL）為60 µg/L（附錄一），包括：一溴乙酸（Monobromoacetic acid, MBAA）、二溴乙酸（Dibromoacetic acid, DBAA）、一氯乙酸（Monochloroacetic acid, MCAA）、二氯乙酸（Dichloroacetic acid, DCAA）以及三氯乙酸（Trichloroacetic acid, TCAA）。

以氯胺作為替代消毒劑，能大量減少三鹵甲烷與鹵乙酸生成。雖然以二氧化氯為消毒劑能大量減少三鹵甲烷生成，但仍然會產生鹵乙酸，其中以二氯乙酸、一氯一溴乙酸和二溴乙酸為主。臭氧同樣被證實能減少三鹵甲烷與鹵乙酸生成，但在溴含量高的水源中，仍然可能形成二溴乙酸(Richardson, 2003)。四種已被規範之三鹵甲烷（如本節第一段所述）尚無直接證據證實具有基因毒性，但對於啮齒類動物擁有較高之致癌性。五種已被規範之鹵乙酸（如本節第三段所述）只有部份種類具有基因毒性，其中含溴鹵乙酸的基因毒性大於含氯鹵乙酸。二氯乙酸、三氯乙酸及二溴乙酸對於啮齒類動物皆有致癌性(Richardson et al., 2007)。

2.3.2 氮系消毒副產物

氮系消毒副產物屬於尚無明確管制標準之消毒副產物，雖然其於自來水中的濃度低於三鹵甲烷與鹵乙酸，但在一般認知下，無論是基因毒性或是致突變性皆高於三鹵甲烷與鹵乙酸(Krasner, 2009)。

氮系消毒副產物包括鹵乙腈、鹵硝基甲烷以及亞硝胺等，其中常見的鹵乙腈包含 Dichloroacetonitrile（DCAN）、Trichloroacetonitrile（TCAN）、Bromochloroacetonitrile（BCAN）與 Dibromoacetonitrile（DBAN）。氯、氯胺、二氧化氯以及臭氧與水中天然有機物反應皆會產生鹵乙腈，但以氯胺作為消毒劑所產生的鹵乙腈濃度最高(Richardson et al., 2007)。DCAN 以及其他鹵乙腈之生成機制亦可能為胺基酸（Amino acid）、鍵結在腐質物質上之胺基酸、核酸上的含氮雜環族(Heterocyclic nitrogen)或是蛋白質等，與氯反應而成(Lee et al., 2007b)。

鹵硝基甲烷的結構為，硝基甲烷碳上的三個氫被溴或氯取代，共有九種物種，其中Trichloronitromethane (TCNM) 及氯化苦 (Chloropicrin) 於飲用水中為最常見。當以氯、氯胺、臭氧-氯及臭氧-氯胺進行消毒反應，便會生成這類消毒副產物。且若以臭氧進行前氧化，再以氯或氯胺進行後消毒作用後，鹵硝基甲烷的生成量會大幅提昇(Chiang et al., 2010; Hu et al., 2010)。且氯化苦以及其他鹵硝基甲烷與水中亞硝酸鹽 (Nitrite) 含量有關(Krasner, 2009)。

不同於鹵乙晴與鹵硝基甲烷，亞硝胺類 (Nitrosamines) 為非鹵素置換氮系消毒副產物 (Non-halogen substituted N-DBP)，N-亞硝二甲胺 (N-Nitrosodimethylamine, NDMA) 即為亞硝胺類消毒副產物中最常見的一種。雖然在廢水中擁有較多 NDMA 之前驅物質(Krasner, 2009)。亦有研究指出，NDMA 大部分來自於某些食品、飲料及受污染之地下水和空氣(Mitch et al., 2003)，但 NDMA 已近年來研究人員在飲用水中偵測到 NDMA 後，NDMA 已被確定為消毒副產物之一，此污染物也開始逐漸被重視，目前美國環保 (USEPA) 已將 NDMA 分類為可能致癌物質 (Class B2)。許多採用氯胺作為消毒劑之淨水廠，會產生較大量之 NDMA(Richardson et al., 2007)。在加氯消毒下，只要水中含有天然氮氮成份，或是在混凝程序時，使用含氮的混凝劑，皆會產生少量之 NDMA(Andrzej et al., 2003)。

2.4 消毒副產物與天然有機物之關係

由於消毒副產物來自於天然有機物與消毒劑反應而生，因此天然有機物被認為是眾多消毒副產物的前驅物質，然而不同性質的天然有機物應會形成不同的消毒副產物。故前人開始研究如何將天然有機物分類，並探討各類天然有機物與消毒副產物之間的相互關係，其中藉由樹脂分離，將天然有機物依親疏水性不同分成結構性質相異的有機物類群之方法最為廣泛利用且研究。表 2-2 呈現三鹵甲烷、鹵乙酸與氮系消毒副產物與不同性質之天然有機物的關係，並可歸納出以下兩點結論：(1)三鹵甲烷與鹵乙酸的前驅物質大致上來自於疏水性之天然有機物。(2)

氮系消毒副產物之前驅物質則大致上來自於親水性天然有機物。

在 2.2 節中提到過，臭氧可將疏水性天然有機物轉化為親水性天然有機物，且亦有研究發現，在加氯消毒前，先以臭氧氧化處理原水，可大幅減少三鹵甲烷與鹵乙酸生成(Chiang et al., 2010; Ko et al., 2000)，可見三鹵甲烷與鹵乙酸的生成確實與疏水性天然有機物有關。然而氮系消毒副產物與天然有機物性質（尤其是親水性）在整體淨水程序之間之變化尚未釐清，且傳統淨水程序對於親水性天然有機物處理效果本來就低於疏水性有機物(Hu et al., 2010; Marhaba et al., 2003)，Buchanan 等人 (2005) 研究亦顯示，始終有部份親水性物質無法被 UV 和 VUV 氧化或是被生物處理方式去除，故理論上對於氮系消毒副產物之控制較無良好對策。因此，若能得知天然有機物組成於整體淨水程序時之變化，對於消毒副產物（尤其是氮系消毒副產物）之控制應有絕佳之幫助。



表 2-2 不同天然有機物組成類群與消毒副產物之關係

DBPs	Description	Reference
THMs, HAAs	The more hydrophobic and more acidic fractions provide the most active precursor sites; i.e., they have the largest formation potentials for THMs and HAAs.	(Croué et al., 2000)
THMs, HAAs	<ol style="list-style-type: none"> 1. Hydrophobic acid, hydrophilic acid, hydrophilic base and hydrophobic neutral are the dominant DBPs precursors. 2. Chloroform and dichloroacetic acid are major DBPs species for each of the DOM fractions. 	(Lu et al., 2009)
THMs, HAAs	<ol style="list-style-type: none"> 1. LMW (larger molecular weight) and hydrophobic NOM are the main precursors to the formation of THMs. 2. SMW (smaller molecular weight) and hydrophobic NOM are the main precursors of HAAs. 3. For both source waters, ozonation appeared to have the greatest effect on the more hydrophilic fractions, generally increasing the DBP formation potential of the smaller more hydrophilic NOM, while generally decreasing that of the larger more hydrophilic NOM. 	(Chowdhury et al., 2008)
THMs, HAAs	Bromine and iodine have been noted to be more reactive with hydrophilic and LMW (low molecular weight) fractions of NOM in the formation of THMs and HAAs.	(Hua and Reckhow, 2007)
THMs, HAAs, HANs, NDMA	<ol style="list-style-type: none"> 1. The hydrophobic fraction of organic matter, or aromatic organic matter, produced more THM and HAA than other organic fractions. 2. The hydrophilic bases were associated with haloacetonitrile (HAN) formation. 3. The nitrogen-enriched transphilic fractions of natural organic matter (NOM) were associated with the highest NDMA formation yield (up to 27 ng-NDMA/mg-DOC) 	(Chen and Westerhoff, 2010)
HNMs	HNM precursors consist of some hydrophilic organic matter with low-molecular weight	(Hu et al., 2010)
HAN, NDMA	<ol style="list-style-type: none"> 1. Haloacetonitriles can be produced from the chlorination of free amino acids, heterocyclic nitrogen in nucleic acids, proteinaceous materials, and combined amino acids bound to humic structures. 2. The formation mechanisms of <i>N</i>-nitrosodimethylamine (NDMA) and related nitrosamines are nitrosation of organic nitrogen precursors (e.g., dimethylamine) by nitrous acid and/or nitrite. 	(Lee et al., 2007b)

2.5 溶解性有機氮與消毒副產物之關係

溶解性有機氮通常僅佔總溶解性有機物的一小部份，其主要來源為農業用肥料、工業廢水、枯枝落葉、或是水中藻類的分泌物等(Westerhoff and Mash, 2002)。近年來天然有機物於淨水或廢水處理中逐漸受到重視，原因在於溶解性有機氮會大量消耗消毒劑，並產生消毒副產物。無論是以氯或氯胺進行消毒反應時，溶解性有機氮與消毒劑反應後，不僅會生成三鹵甲烷、鹵乙酸等已被規範之消毒副產物，亦會產生氮系消毒副產物(Lee et al., 2007b)。如同 2.3.2 節所描述，DCAN 以及其他鹵乙晴之生成機制亦可能為胺基酸 (Amino acid)、鍵結在腐質物質上之胺基酸、核酸上的含氮雜環族 (Heterocyclic nitrogen) 或是蛋白質等，與氯反應而成，這些化合物皆屬於含氮有機物。氯化苦的前驅物質可能來自於含氮有機物質與腐質酸(Merlet et al., 1985)。而 NDMA 與相關亞硝胺類消毒副產物可能來自於含氮有機物與水中亞硝酸鹽類進行亞硝化反應而成(Lee et al., 2007b)，或是氯胺與水中有機胺反應而成(Mitch and Sedlak, 2002)。

由此可知，水中有機氮的多寡將可能影響氮系消毒副產物之生成，然而溶解性有機氮在淨水程序過程中的變化與氮系消毒副產物之間相互關係，仍待進一步之研究。

2.6 消毒副產物之控制

消毒副產物控制為目前各個自來水淨水廠重要的課題之一，目前消毒副產物的控制大致可分為三種方式，第一是消毒副產物前驅物質的去除，第二是選用替代消毒劑，第三是已生成之消毒副產物的直接去除。

若能在進行消毒反應前，去除相當程度的消毒副產物前驅物質，如此一來，消毒程序後之消毒副產物生成量便能大幅減少。水中消毒副產物前驅物質主要以天然有機物為主，雖然混凝程序無法去除大量之天然有機物，但能把部份疏水性天然有機物轉化為親水性天然有機物，便能減少部份由疏水性有機物所造成之消

毒副產物生成。誠如 2.2 節所描述，臭氧亦可轉化天然有機物性質，增加其生物可降解性，後續配合生物處理設備，即可去除相當程度之天然有機物。在加氯消毒之前，先進行前臭氧氧化，可有效控制三鹵甲烷與鹵乙酸生成(Chiang et al., 2010; Ko et al., 2000)。Chen 等人 (2009) 研究發現，催化臭氧氧化配合生物濾床能減少水中的天然有機物含量，進一步達到控制三鹵甲烷與鹵乙酸生成之目的。至於氮系消毒副產物之控制方面，臭氧可提昇溶解性有機氮(可能為氮系消毒副產物之前驅物質)的去除效率(Xu et al., 2011)，臭氧亦可破壞 NDMA 的前驅物質(Lee et al., 2007a)，但 TCNM 的生成量反而在經過臭氧氧化與加氯消毒程序後大幅提昇(Hu et al., 2010)。且傳統程序對於親水性天然有機物的去除效率較差(2.4 節)，因此連帶影響到消毒反應前對於氮系消毒副產物之控制情形。

第二個方法是消毒時選用替代消毒劑取代傳統的加氯消毒方式，由於傳統加氯消毒會產生大量的三鹵甲烷與鹵乙酸，故許多淨水廠選用替代消毒劑，達到既能消毒，又能減少三鹵甲烷與鹵乙酸等消毒副產物之生成的目的。氯胺雖然能大幅減少三鹵甲烷與鹵乙酸生成，但卻也產生不少其他新興消毒副產物，如氮系消毒副產物(Krasner et al., 2006; Lee et al., 2007b)。最後，可利用薄膜過濾、活性炭吸附或是高級氧化處理等，去除水中已形成之消毒副產物。亦有研究發現，部份鹵乙酸可藉由生物處理設備去除(Richardson, 2003; Rodriguez et al., 2007)。Zhang 等人 (2009) 即從經前加氯處理的活性炭濾床、配水鑄鐵管與配水末端自來水中，發現並純化出 8 種可降解鹵乙酸的微生物。

2.7 生物濾床與天然有機物之去除

生物濾床(Biofiltration)即利用形成在濾床介質上的微生物生物膜代謝並分解水中部份天然有機物的處理程序。然而，一般自然水體中的天然有機物無法完全直接被微生物分解，Yavich 等人 (2004) 研究發現，實驗中採用的三種水源，僅有百分之四十以下的溶解性有機碳可以被生物降解。因此在經過生物濾床過濾之前，提昇原水天然有機物之生物可降解性有其必要性。研究顯示，臭氧、光化

學作用及高級氧化處理等，皆可增加水中天然有機物之生物可降解性(Brinkmann et al., 2003; Matilainen and Sillanpää, 2010; Nishijima and Speitel, 2004; Yavich et al., 2004)。尤其在 Ratpukdi 等人 (2010) 研究中，比較了多種高級氧化處理方式，其中 O_3/UV 雖然對於溶解性有機碳的礦化效果不算最佳，卻有很好的 UV_{254} 去除效率，並能提昇最多的生物可降解性，還發現 UV_{254} 值的減少與生物可降解性的增加具有相關性。

生物處理方式最被人所接受的地方在於其環境友善性、低耗能和低花費，且若適當設置可提昇水中天然有機物生物可降解性之前處理（如臭氧等），確實能達到去除水中天然有機物之目的，但如同 2.4 節所陳述，始終有部份天然有機物無法被去除，尤其是親水性天然有機物，因此對於消毒副產物（氮系消毒副產物）之控制仍然不甚理想。



第三章 實驗材料及方法

本實驗目的在於利用臭氧氧化結合生物濾床處理程序，去除水中天然有機物，以達到減少消毒副產物生成；並盡可能釐清溶解性有機氮與消毒副產物於臭氧氧化及生物濾床過濾過程中之變化情形，以及三者間的相互關係。為了達到此目的，研究流程如圖 3-1 所示，本實驗採用富含天然有機物的金門太湖原水，先經過初步處理及水質分析，再經過臭氧氧化程序及生物濾床過濾程序，並針對三階段處理後水進行數項分析，藉此得到結果並做更進一步之探討。

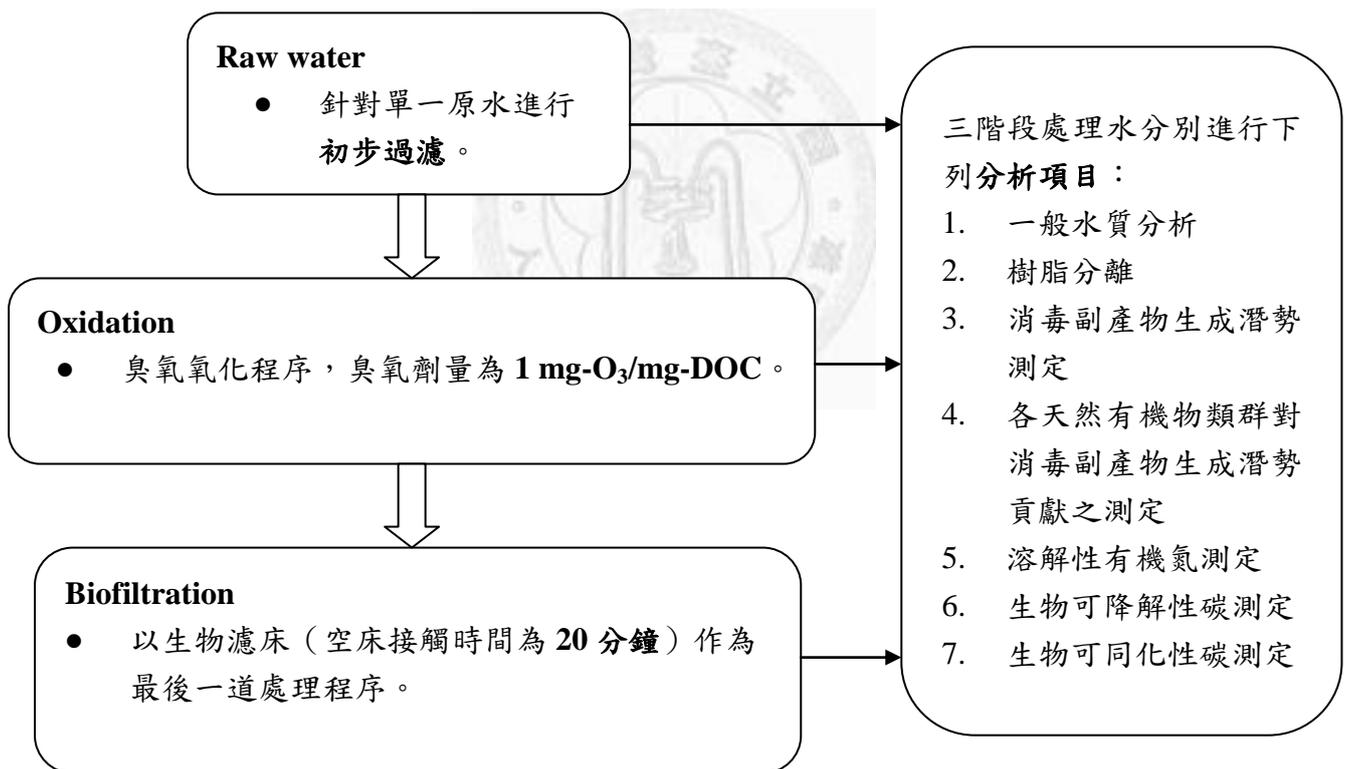


圖 3-1 實驗流程圖

3.1 原水初步過濾

先將原水以蠕動馬達抽取，通過分別裝有 5 μm (PS-05 polypropylene filter, KEMFLO, Taiwan) 和 1 μm 濾心 (PS-01 polypropylene filter, KEMFLO, Taiwan) 的過濾裝置，再以 1 μm 和 0.5 μm 玻璃纖維濾紙 (47mm Glass fiber filter, Pall Corporation, USA) 做更進一步的過濾，去除原水中的懸浮顆粒。

3.2 臭氧氧化程序

欲進行臭氧氧化程序，量測臭氧溶於水中的濃度為必要之條件，水中臭氧濃度測定方法參考 Standard methods 中之 Method 4500-O₃ B, 4-144 to 4-146 (APHA et al., 1998)。在酸性條件下，臭氧會快速地與靛藍 (Indigo, Sigma, USA) 反應並脫色，因脫色所造成之吸光度降低與臭氧濃度成正比，在 600 nm 波長下之吸光度比例常數為 $0.42 \pm 0.01/\text{cm}/\text{mg}/\text{L}$ 。方法概述如下：取 5 mL 配製好之靛藍試劑加入裝有少許超純水 (Millipore, USA) 之 50 mL 定量瓶裡，空白樣品即以超純水補至標線處 (需先加入與量測樣品時所加之相同水樣量)，樣品則以玻璃移液管取適當量，於液面下緩慢滴入樣品，盡量不要產生氣泡，並立即搖晃達到充分混和，在 600 nm 波長下以分光光度計 (Cintra 20 spectrometer, GBC, Australia) 測其吸光度。臭氧濃度計算如下 (式 1)：

$$\text{mg/L O}_3 = (\text{Final sample V} \times \Delta A) / (f \times b \times V) \quad \text{—式 1}$$

即

Final sample V：稀釋到最後之體積

ΔA ：Blank 吸光值與 Sample 吸光值的差

f：比例常數 0.42

b：光徑(cm)

V：sample 量

臭氧氧化程序參考自 Elovitz and von Gunten (1999) 以及 Sanchezpolo 等人

(2005) 之方法。當進行原水臭氧氧化時，需先製備臭氧儲備溶液（每次使用前製備），再取適當量（劑量為 1 mg-O₃/mg-DOC）緩慢倒入原水中，此時進行臭氧氧化反應。

臭氧儲備溶液製備方法如下：以燒杯盛裝 1 L 超純水於冰槽中，此時溫度約在 3~5°C，調整臭氧產生裝置（OZAT CFS-1/3 2G, Ozonia, Switzerland）於實驗設計之操作條件，持續曝臭氧於 1 L 超純水中，待水中溶臭氧達到飽和時（約略 30 分鐘），立即取樣並量測飽和溶臭氧濃度測量方法參照水中溶臭氧測定，此時水中溶臭氧濃度約為 60 ppm。

臭氧氧化程序概述如下：取 1 L 之原水於接有循環水浴槽的反應器中，並維持溫度在 20±1°C，且以磁石緩慢攪拌，根據實驗設計之臭氧劑量加入適當量的臭氧儲備溶液，此時臭氧氧化反應開始進行。

3.3 生物濾床過濾程序

將水樣以固定流量通過裝有未經過前加氯之快濾池濾砂的玻璃管柱，控制其空床接觸時間在 20 分鐘，利用附著在濾砂上的微生物降解水樣中之天然有機物，最後採集出流水。

方法概述如下：取約 100 mL 的濾砂，先以約 5 L 去氯自來水初步清洗後，將濾砂填充至玻璃管柱中，注意避免有氣泡殘留在濾砂中，以免短流，再以去氯之自來水持續流洗，直至進出流之 DOC 相當為止。將水樣流過管柱，控制空床接觸時間在 20 分鐘，前約 1 L 丟棄，後續出流水採集並做後續分析利用。

3.4 溫度及 pH 值

使用附有溫度補償校正之 pH 計（UB-10 pH/mV meter, Denver Instrument, Germany），測量原水之 pH 值。

3.5 非揮發溶解性有機碳

分析非揮發溶解性有機碳所需玻璃容器，需先以中性清潔劑洗刷乾淨，在 10% 硫酸溶液內浸泡至少一小時，以去離子水沖洗乾淨後，再置於高溫爐內 550°C 烘燒至少一個小時，方能使用。

非揮發溶解性碳測量方法遵照行政院環保署環境檢驗所公告之水中總有機碳檢測方法—過氧焦硫酸鹽加熱氧化/紅外線測定法 (NIEA W532.52C)，總有機碳分析儀 (1010 TOC analyzer, OI Analytical, USA) 進行分析。方法概述如下：水樣導入消化反應器中與濃磷酸 (Nacalai Tesque, Japan) 反應後，水樣中的無機碳轉換成二氧化碳，吹氣將其排出後，殘留水樣即再加入過氧焦硫酸鹽溶液，將有機碳氧化轉換為二氧化碳，隨即被載流氣體導入非分散式紅外線分析儀，檢測出水樣中總有機碳的濃度。

分別量測原水、臭氧氧化後水及經過生物濾床的最後出流水之溶解性有機碳濃度變化情形 (三重複)。

3.6 鹼度測定

水之鹼度是其對酸緩衝能力 (Buffer capacity) 的一種度量。水中鹼度測定主要參考於環檢所公佈水中鹼度測定方法—滴定法 (NIEA W449.00B)。方法概述如下：將水樣以校正過之適當 pH 計，並使用溴甲苯酚綠 (Sigma, USA) pH 指示劑，在室溫下以標準硫酸 (95~97%, Sigma-Aldrich, USA) 滴定樣品到某特定的 pH 終點時，所需要標準酸之當量數即為鹼度。量測原水之鹼度 (三重複) 作為原水特性之參考依據。

3.7 樹脂分離

本實驗採用 Chow 等人 (2004) 建立之樹脂分離方法，將 NOMs 分為 Very Hydrophobic Acids (VHA)、Slightly Hydrophobic Acids (SHA)、Hydrophilic

Charged (CHA) 和 Hydrophilic Neutral (NEU)，此樹脂分離程序應在同一時間進行重複試驗，數據再現性較佳。方法條列如下：

1. 取足量之樹脂加入適量甲醇 (Mallinckrodt, USA)，緩慢攪拌樹脂並待樹脂沉澱後，將甲醇倒出，再以甲醇利用半自動索氏萃取裝置 (Soxtec™ 2043, FOSS, Denmark) 做更進一步的清洗。將清洗乾淨之樹脂填充至玻璃管柱，床體積為 15 mL，分別以超純水、0.1N 氫氧化鈉溶液 (Nihon Shiyaku Reagent, Japan)、鹽酸溶液 (Nacalai Tesque, Japan) 反覆交互清洗，直至出流水 DOC 小於 0.1 mg/L。
2. 取 500 mL 原水，以 0.1N HCl 調整至 pH 2。首先通過 DAX-8 Resin (Supelco, USA)，流量為 3 mL/min (0.2 床體積/分鐘)，將前兩個床體積 (約 30~40 mL) 之出流水丟棄，再收集剩下出流水，為 DAX-8 effluent。取適量出流水測 DOC。
3. 依上述步驟將 DAX-8 effluent 通過含有 XAD-4 Resin (Supelco, USA) 第二根玻璃管柱，出流水即 XAD-4 effluent。量測 DOC。
4. 將 XAD-4 effluent 以 0.1 M 氫氧化鈉溶液調整至 pH 8 後，依上述步驟通過 IRA-958 Resin (Supelco, USA)，出流水即 IRA-958 effluent。量測 DOC。
5. 各個 NOM fraction 之計算如下 (皆以 DOC 值表示)：

$$\text{VHA (mg/L)} = \text{Raw} - (\text{DAX-8 effluent})$$

$$\text{SHA (mg/L)} = (\text{DAX-8 effluent}) - (\text{XAD-4 effluent})$$

$$\text{CHA (mg/L)} = (\text{XAD-4 effluent}) - (\text{IRA-958 effluent})$$

$$\text{NEU (mg/L)} = \text{IRA-958 effluent}$$

將原水、臭氧氧化後水及經過生物濾床的最後出流水分別以此分離方法分離出各種天然有機物類群 (於同一操作時間進行二重複實驗)，以便比較經過各個處理程序之後，所造成之天然有機物組成變動。

3.8 消毒副產物生成潛勢及消毒副產物萃取

3.8.1 消毒副產物生成潛勢

將原水、氧化處理後的處理水及經過生物濾床的最後出流水分別進行消毒副產物生成潛勢測定，且分為添加自由餘氯(Chlorination)之消毒副產物生成潛勢、以添加氯胺(Chloramination)之消毒副產物生成潛勢及 NDMA 生成潛勢(於同一操作時間進行二重複實驗)。

Chlorination 及 Chloramination 之消毒副產物生成潛勢的方法參考於 Hu 等人(2010) 及 Standard method 5710 B and 5710 D(APHA et al., 1998)中所建立，並依實際情況做部份修改。原理即在水樣中加入過量之氧化劑(氧化劑劑量以部份水質參數為依據)，在一定溫度、pH 值及時間下反應，使水樣潛在可能產生之消毒副產物完全生成。方法概述如下：將水樣與 pH 緩衝溶液依 50:1 比例混和，此時 pH 值應為 7，否則需以 0.1 N 氫氧化鈉溶液或 0.1 N 鹽酸溶液調整至 pH 7。自由餘氯之需氯量依式 2 計算(Hu et al., 2010);氯胺之需氯量依式 3 計算(Hu et al., 2010)。於自由餘氯之消毒副產物生成潛勢樣品瓶加入正確濃度的次氯酸鈉(6~14% Cl active, Sigma-Aldrich, USA);於氯胺之消毒副產物生成潛勢樣品瓶中加入正確濃度的氯胺，以水樣封頂，以免揮發性消毒副產物逸散。

$$\text{Cl}_2 (\text{mg/L}) = 3 * [\text{mg/L DOC-C}] + 8 * [\text{mg/L NH}_3\text{-N}] + 5 * [\text{mg/L NO}_2^- \text{-N}] + 10 \text{ mg/L} \quad \text{—式 2}$$

$$\text{NH}_2\text{Cl} (\text{mg/L}) = 3 * [\text{mg/L DOC-C}] + 5 * [\text{mg/L NO}_2^- \text{-N}] \quad \text{—式 3}$$

保持溫度在 25°C 並放置 7 天。7 天後，需測量樣品中殘餘自由餘氯濃度，且最少需在 3~5 mg/L 之間；氯胺之消毒副產物生成潛勢則需測量殘餘總氯濃度，最少在 1 mg/L 以上。最後以抗壞血酸(Sigma-Aldrich, USA)去除水中餘氯。

NDMA 生成潛勢在此僅做添加氯胺(式 4)部份，取水樣 500 mL 並以 0.2 μm 濾膜過濾，其餘方法皆與氯胺生成潛勢雷同。

$$\text{NH}_2\text{Cl (mg/L)} = 45 * [\text{mg/L DOC-C}]$$

—式 4

3.8.2 消毒副產物分析

三鹵甲烷、鹵乙晴和TCNM的萃取方法參考於USEPA 551.1，並依實際情況做部份修改。將3.3.2.1去氯後之水樣以下述方法萃取及上機：待樣品與室溫平衡後，準確量取30 mL水樣(視情況稀釋)，放入40 mL有鐵氟龍蓋子之玻璃瓶當中，精確的加入3 mL 含有300 mg/L 1, 2 dibromopropan (Merck, Germany) 內標準品之MTBE (Mallinckrodt, USA)，再加入大約10g的無水硫酸鈉粉末 (Mallinckrodt, USA)，立刻搖晃至飽和狀態，並靜置五分鐘使介面分離，以玻璃滴管吸取上層液至1.5 mL 回滴0.5 mL，大約剩1 mL後加到1.5 mL樣品瓶中並以氣相層析儀 (GC- μ ECD) 分析 (6890N Gas Chromatography, Agilent Technologies, USA)。

三鹵甲烷和鹵乙晴分析條件：管柱為DB-1701 (Abel Bonded, Wilmington, DE, USA)，進樣體積為1 μ L、注入口溫度為200 $^{\circ}$ C、採不分流模式 (splitless)、 μ ECD 溫度為272 $^{\circ}$ C、管柱流量0.5 mL/min、流速15 cm/s。Oven溫控程式為：起始溫度35 $^{\circ}$ C持續15分鐘，以20 $^{\circ}$ C/min之增溫速率至130 $^{\circ}$ C持續5分鐘，最後以20 $^{\circ}$ C/min之增溫速率至220 $^{\circ}$ C。TCNM分析條件為：管柱為DB-1701 (Abel Bonded, Wilmington, DE, USA)，進樣體積為1 μ L、注入口溫度為170 $^{\circ}$ C、採分流模式 (分流比0.2:1)、 μ ECD 溫度為290 $^{\circ}$ C、管柱流量1 mL/min、流速25 cm/s。Oven溫控程式為：起始溫度35 $^{\circ}$ C持續9分鐘，以1 $^{\circ}$ C/min之增溫速率至40 $^{\circ}$ C持續3分鐘，最後以每分鐘6 $^{\circ}$ C之增溫速率至150 $^{\circ}$ C持續2分鐘。

鹵乙酸萃取方式參考於 USEPA 552.3，並依實際情況做部份修改。將 3.3.2.1 去氯後之水樣以下述方法萃取及上機：待樣品與室溫平衡後，準確量取 30 mL 水樣(視情況稀釋)，放入 40 mL 有鐵氟龍蓋子之玻璃瓶當中，加入濃硫酸 1.5 mL 使 pH 值小於 0.5，精確的加入 3 mL 含有 300 mg/L 1, 2 dibromopropan 內標準品內標準品之 MTBE (Fluka, USA)，再加入大約 10 g 的無水硫酸鈉粉末，立刻搖晃至飽和狀態，並靜置大約五分鐘使介面分離，以玻璃滴管吸取上層液約 1 mL

至 15 mL 圓型試管中後，加入 1 mL 的 10% (v/v) 硫酸甲醇，放入 50°C 熱水浴兩小時，待冷卻後加入 1 mL MTBE，再加入 3 mL 的硫酸鈉(Mallinckrodt, USA) 溶液，劇烈搖晃後靜置使介面分離，以玻璃滴管吸取上層液約 1 mL 於 1.5 mL 樣品瓶中並以氣相層析儀(GC- μ ECD)分析。分析條件為：GC 管柱 DB-1701 (Abel Bonded, Wilmington, DE, USA)，進樣體積為 1 μ L、注入口溫度為 210°C、採不分流模式(Splitless)、 μ ECD 溫度為 280°C、管柱流量為 0.8 mL/min、流量 21 cm/s。Oven 溫控程式為：起始溫度 40°C 持續 10 分鐘，以 2.5°C/min 之增溫速率至 65°C，再以 10°C/min 之增溫速率至 85°C，最後以 20°C/min 之增溫速率至 205°C 並持續 7 分鐘。

NDMA 之量測參考於 Plumlee 等人 (2008)所開發出之固相萃取結合 LC/MSMS 分析方法。NDMA 之固相萃取方法如下：於 500 mL 中加入 surrogate analyte，此為具螢光物質標示之 NDMA (NDMA-d⁶)。萃取匣 (UCT, USA) 進行適化 (Condition) 時，分別加入約 4 mL 之甲醇，抽氣使溶劑完全抽完並重複此步驟一次。再加入約 4 mL 之乙腈 (Mallinckrodt, USA)，同樣抽氣使溶劑完全抽完並重複一次。最後再分別加入 4 mL 乙腈與 5 mL 試劑水並重複之，惟抽氣時避免萃取匣乾燥即完成萃取匣適化步驟。樣品萃取過程之樣品通入流量小於 10 mL/min。最後重複以乙腈/甲醇進行流洗 (Elution) 動作。濃縮則以吹氮裝置吹除多餘的溶劑，剩餘約 1 mL 之樣本後再將樣品上機。LC/MSMS 操作條件為：LC 流動相分別為 10 mM 醋酸銨 (Sigma, USA) 於超純水: 90%與 10 mM 醋酸銨於甲醇: 10%。流速為 250 μ l/min。使用之 LC 為 Agilent 1200 module (Agilent Technologies, USA) 分離管柱為 C₁₈ column (Phenomenex, USA)。偵測器與偵測方式分別為 API-4000 型 MSMS (Applied biosystems, Sciex, USA) 以多反應式監測 (multiple reaction monitory, MRM) 方法。

3.9 各天然有機物類群組成對消毒副產物之貢獻測定

為了釐清各天然有機物類群組成對於消毒副產物貢獻情形，將三階段處理後水以 3.3.1 節樹脂分離後，取適量各個出流水，依 3.3.2 節進行消毒副產物生成潛勢分析，再將各個出流水得到之消毒副產物濃度參考 3.3.1 節運算方式，得到各個有機物類群組成所貢獻之消毒副產物濃度，最後除以各個有機物類群組成的 NPDOC 濃度即可。

3.10 溶解性有機氮測定

三階段處理後水溶解性有機氮測定方法為，分別測量三階段處理後水之溶解性總氮與溶解性總無機氮，兩者相減後得到溶解性有機氮。溶解性總無機氮為溶解性氨氮、硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮的總和，測量方法皆參考如 3.3.4.1 節至 3.3.4.4 節所述，測量儀器為 DR 2800 分光光度計 (DR 2800 colorimeter, Hach, USA)，且三項無機氮測定於同一操作時間進行二重複實驗。

3.10.1 溶解性總氮測定

本方法參考自 Hach, DR 2800 Spectrophotometer Procedures Manual, Method 10071 Persulfate Digestion Method Test 'N Tube™ Vials (0.5 to 25.0 mg/L N)，將消化藥劑 (Cat. 26718-46, Hach, USA) 加至總氮消化管中 (Cat. 26717-45, Hach, USA)，加入 2 mL 水樣後充分搖晃混和，置於 105°C 消化槽內 30 分鐘，即完成消化步驟。待冷卻後加入 TN 試劑 A (Cat. 26719-46, Hach, USA)，混和後反應 3 分鐘，再加入 TN 試劑 B (Cat. 26720-46, Hach, USA)，混和後反應 2 分鐘，反應後取出 2 mL 消化後水樣至 TN 試劑 C vial (Cat. 26721-45, Hach, USA)，上下翻轉 10 次且反應 5 分鐘後，即可於 410 nm 波長下測量。

3.10.2 溶解性氨氮測定

本方法參考至 Hach, DR 2800 Spectrophotometer Procedures Manual, Method 8038 Nessler Method (0.02 to 2.50 mg/L NH₃-N)，將水樣各取 25 mL 倒入 40 ml 玻璃瓶中，分別在水樣中加入三滴的 Mineral Stabilizer (Cat. 23766-26, Hach, USA)，並混合均勻，再加入三滴的 Polyvinyl Alcohol (Cat. 23765-26, Hach, USA)，並混合均勻，取 1 mL 的 Nessler Reagent (Cat. 21194-49, Hach, USA)，並混合均勻，反應時間一分鐘後，於 425 nm 波長下偵測。

3.10.3 溶解性硝酸鹽氮測定

本方法參考至 Hach, DR 2800 Spectrophotometer Procedures Manual, Method 8039 Cadmium Reduction Method Powder Pillows or AccuVac® Ampuls (0.3 to 30.0 mg/L NO₃⁻-N)，將水樣及取 10 mL 倒入 20 mL 玻璃瓶中，並加入 NitraVer® 5 Nitrate Reagent Powder Pillow (Cat. 21061-69, Hach, USA)，用力搖晃一分鐘使之混合均勻後靜置 5 分鐘，便可在 500 nm 波長下偵測。

3.10.4 溶解性亞硝酸鹽氮測定

本方法參考至 Hach, DR 2800 Spectrophotometer Procedures Manual, Method 8507 Diazotization Method Powder Pillows or AccuVac® Ampuls LR (0.002 to 0.300 mg/L NO₂⁻-N)，將水樣取 10 mL 倒入 20 mL 玻璃瓶中，並分別加入 NitraVer® 3 Nitrate Reagent Powder Pillow (Cat. 21071-69, Hach, USA)，並搖晃使藥劑溶解，靜置 20 min 後，便可在 507 nm 波長下偵測。

3.11 生物可降解性碳測定

本方法之目的在於測定水中之生物可降解性碳 (Biodegradable dissolved organic carbon, BDOC) 量的多寡。由此項目之分析結果，可藉以判斷原水中天

然有機物結構之複雜程度、臭氧氧化對於天然有機物性質之影響，以及生物濾床對於水中有機物之去除效果。

首先將沒有經過前加氯的快濾池濾砂以去氯自來水(10 L 去氯自來水清洗 8 ~10 次)後，填充一定的量到玻璃管柱中，再依序以 1 L 去氯自來水及 1 L 欲迴流水樣流洗濾砂，接著以定量之水樣持續迴流，並於實驗設計的時間點採樣及量測 DOC，而 BDOC 值則為 DOC 初始值扣掉這幾個採樣點的 DOC 最小值 (Cipparone et al., 1997)，並於同一操作時間進行二重複實驗。

3.12 生物可同化性碳測定

生物可同化性碳 (Assimilable organic carbon, AOC) 泛指水中可被微生物利用及增殖並產生更多生物量 (Biomass) 的有機物質，雖然僅為生物可降解性碳的一部份，但由於生物可同化性碳與生物可降解性碳已被證實具有良好之相關性 (Siddiqui et al., 1997)，因此本實驗可作為輔助生物可降解性碳此項目之分析結果。本方法之原理為將 *Pseudomonas fluorescens* P17 和 *Spirillum* strain NOX (Bioresource Collection and Research Center, Taiwan) 接種於水樣中，在固定條件下培養數天後，取水樣適當稀釋後塗盤並計數，再經過換算後，便能得到水中生物可同化性碳的濃度 (Lechevallier et al., 1993)。方法概述如下：

自 -80°C 冰箱中取出 P17 和 NOX 菌株保存凍管，以 R₂A agar 重新純化至少兩次，將純化後之 P17 和 NOX 分別接種至去氯後的自來水，在 25°C 下震盪培養 7 天，七天後各取 0.1 mL 之菌液接種至兩瓶濃度為 11.34 mg/L 之醋酸鈉 (Nacalai Tesque, Japan) 溶液 100 mL (以緩衝溶液配製)，此溶液所含醋酸碳之濃度為 2000 µg of acetate carbon / L，並事先以 70°C 熱水浴滅菌 30 分鐘，於 25°C 下震盪培養七天。取此菌液稀釋至適當倍數後塗盤 (R₂A agar, Merck, Germany)，菌液濃度應落在 $8.2 \times 10^6 \sim 2.4 \times 10^7$ CFU/mL 之間，此即為 P17 和 NOX 的 Stock solution。

取滅菌後水樣 160 mL，分裝至 100 mL 錐形瓶共 8 瓶 (共四天，每天二重複)，每瓶 20 mL。P17 和 NOX 分開培養，故共需 320 mL 水樣。分別接種一定量之

P17 和 NOX 的 Stock solution 於水樣內，使其最後濃度約為 10000 CFU/mL。並於 25°C 培養箱內震盪培養。

分別在第 2~4 天各取 2 瓶，每瓶稀釋至適當倍數後塗盤 (duplicate)，塗盤後於 25°C 培養兩天並計數。若第 2~4 天計數後細菌濃度未達平衡，可再取第 5 天之 3 瓶 vials 塗盤計數。

計算兩種菌之濃度後，利用 P17 和 NOX 的生產係數 (Yield coefficient) 換算後便能得到水樣中之 AOC 濃度。計算方式如下：

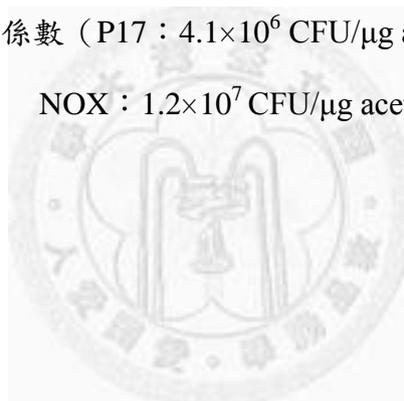
$$\text{AOC } (\mu\text{g acetate-C/L}) = a \times 1000 / Y \quad \text{— 式 5}$$

即

a = 每單位的 P17 或 NOX 菌落生成數 (CFU/mL)

Y = 生產係數 (P17 : 4.1×10^6 CFU/ $\mu\text{g acetate-C}$)

NOX : 1.2×10^7 CFU/ $\mu\text{g acetate-C}$)



第四章 結果與討論

4.1 原水處理程序對 NPDOC 之成效

表 4-1 呈現金門太湖原水（基本性質參見附錄二）NPDOC 經過原水處理程序後的變化。原水 NPDOC 濃度為 8.53 mg/L。經 1 mg-O₃/1 mg-DOC 劑量下的臭氧氧化後，NPDOC 濃度微降至 6.56 mg/L，減少 0.74 mg/L（因本實驗選用之臭氧氧化方式，為添加需要之飽和臭氧溶液體積於欲反應之水中，故需考慮添加體積所造成的稀釋反應，因此實際因臭氧氧化而減少之 NPDOC 濃度為 7.33 與 6.56 mg/L 之差值），可見在此臭氧反應劑量下，氧化過程僅具有礦化水中少部份天然有機物的能力。為了得知臭氧反應劑量是否足夠，有其必要比較不同臭氧劑量下液態臭氧濃度之變化情形，圖 4-1 顯示，在 1.2 mg-O₃/mg-DOC 臭氧劑量反應時，添加臭氧儲備溶液後，臭氧濃度瞬間從 8.33 降至 2.20 mg/L（相差 6.13 mg/L）；若提高大約兩倍之臭氧劑量（2.8 mg-O₃/mg-DOC），臭氧濃度則瞬間從 19.65 降至 12.38 mg/L（相差 7.27 mg/L）。由此可知，雖然臭氧反應性極高，然而就算提高臭氧劑量，實際能與太湖原水反應之臭氧量相差不大（大約 1 mg/L），可見水中能與臭氧反應之物質有限，雖然臭氧有可能與太湖水中之無機物質（如溴離子等）反應，影響臭氧氧化的實際劑量與效率，然而其他實驗結果亦顯示，經過臭氧氧化之後，天然有機物特性確實產生相當程度的改變（參見 4.4 節），並連帶影響到消毒副產物生成情形（參見 4.5 和 4.6 節），可見 1 mg-O₃/mg-DOC 臭氧劑量已足夠對於水中天然有機物性質產生影響。

緊接著空床接觸時間為 20 分鐘的生物濾床對於臭氧氧化過後 NPDOC 去除效果亦不佳，僅能去除 0.33 mg/L。原因可能為生物濾床之形式。本實驗的生物濾床並非每天持續餵養原水的連續式濾床，而是每次實驗進行時，取以其他水源餵養的濾砂經過適當清洗程序後才使用，然而在清洗濾砂時，大量微生物會被洗掉，理所當然影響生物濾床之去除效率。Siddiqui 等人 (1997) 研究結果顯示，

在同樣臭氧劑量為 1 mg-O₃/1 mg-DOC 下，緊接配合連續流式的生物濾床，可去除約 45% 的 DOC(Siddiqui et al., 1997)。由此可知，生物濾床之形式，對於臭氧氧化後之 DOC 去除效果，有相當大的影響。(3) 空床接觸時間太短。20 分鐘左右之空床接觸時間為實廠連續流式濾床之一般設計參數，然而本實驗採用之生物濾床形式（上述第 2 點）不同於實廠之設計，理論上生物活性較低，若空床接觸時間仍然只有 20 分鐘，應會更加導致其處理效率不如預期。因此適當調整空床接觸時間，不失為一可行之改善方法。

表 4-1 隨著處理程序之 NPDOC 濃度變化結果

	濃度 (mg/L)
原水	8.53 ± 0.16
原水 (考慮臭氧反應時稀釋效應後)	7.33 ± 0.13
臭氧氧化後水	6.56 ± 0.28
生物濾床最終出流水	6.23 ± 0.38

n = 3，±後為標準差值

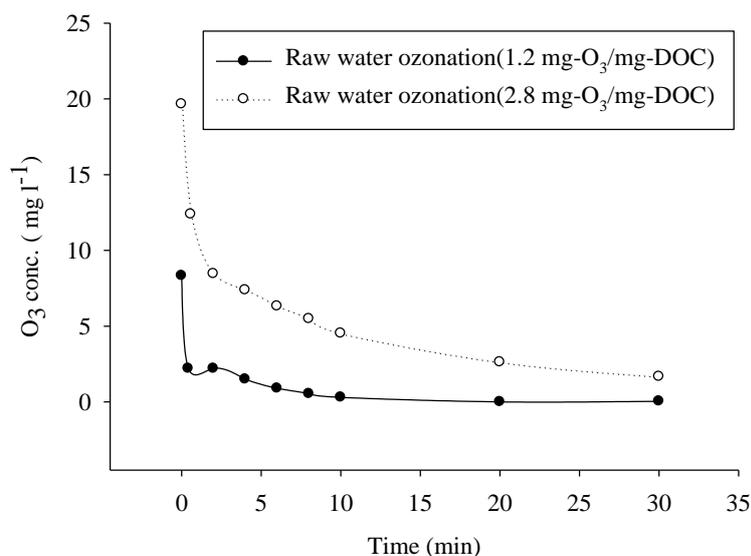


圖 4-1 液態臭氧濃度隨臭氧氧化反應時之濃度變化圖

4.2 原水處理程序對 BDOC 和 AOC 之影響

從表 4-2 可以看出，金門太湖原水中的天然有機物大多不可被微生物降解。經過臭氧劑量為 1 mg-O₃/mg-DOC 的氧化處理後，BDOC 的濃度提升到 2.63 mg/L，由此可知，臭氧氧化確實能增加水中天然有機物的生物可降解性(Nishijima and Speitel, 2004; Yavich et al., 2004)。然而本實驗之生物濾床對於 BDOC 的去除效率不佳，僅去除 0.85 mg/L 左右之 BDOC，尚有將近 1.8 mg/L 的 BDOC 尚未清除。推測原因有：(1) 生物濾床之形式，若將誤差值考慮進去，便與 4.1 節中所顯示，生物濾床對臭氧氧化過後 NPDOC 的去除效果不佳之結果相符。(2) 在 Yavich 等人 (2004) 研究中，針對天然有機物之生物降解難易之特性提出一模式，將天然有機物分為易降解 (Fast BDOC) 之有機物成分、稍難降解 (Slow BDOC) 之有機物成分以及無法降解 (Non-BDOC) 之有機物成分。並發現傳統快砂濾床 (EBCT=15~20 min) 只能去除 Fast BDOC 的部份，然而 Slow BDOC 的部份仍然留存在處理後水中，如此一來反而造成後續配水系統微生物再生長等問題。故推估本實驗使用之太湖原水含有較多之難分解有機物，就算經過臭氧氧化，產生出來之 BDOC 可能主要為 Slow BDOC 部份，導致後續的生物濾床就算將 Fast BDOC 完全去除，仍有大量的 Slow BDOC 存在，因此在整體 BDOC 控制方面不如預期。

另外在 AOC 結果方面，如表 4-3 與圖 4-2 所顯示，原水之 AOC-P17 大於 AOC-NOX，可見未經處理的原水中可能含有較多大分子的物質 (*Pseudomonas fluorescens* P17 偏好代謝碳水化合物、乙醇和芳香族類的酸等大分子(Vanderkooij et al., 1982)；而 *Spirillum* strain NOX 則偏好代謝小分子羧酸類化合物，如草酸及甲酸類等(Vanderkooij and Hijnen, 1984)。臭氧氧化之後，AOC-P17 與 AOC-NOX 濃度皆有明顯上升的情形，AOC-P17 濃度上升了 1.5 倍，AOC-NOX 濃度更是上升了 2.6 倍，且 AOC-NOX 的上升情形大於 AOC-P17。推估原因為臭氧氧化會造成水中有機物質分子大小組成改變，使得水中大分子天然有機物部份轉換成小

分子(Owen, 1995)。至於生物濾床程序則對於臭氧氧化後之 AOC-P17 與 AOC-NOX 皆有處理效果，其中 AOC-P17 濃度下降了 64%，AOC-NOX 下降 23% 讀。唯獨 AOC-P17 數據之重複性不佳，原水及臭氧氧化後水之相對差異百分比偏高，尤其臭氧氧化後水可高達 83.7%，因此 AOC-P17 此部份所提供之資訊僅供參考。

BDOC 濃度高低除了可以判斷水中可被微生物分解之有機物多寡以外，亦可連同 AOC 濃度高低作為水中微生物再生潛勢之指標(Escobar and Randall, 2001)，Siddiqui 等人 (1997) 研究亦發現，BDOC 與 AOC 此兩項參數具有良好之相關性。由此可知，本實驗流程對於水中微生物再生潛勢之控制效果不佳。除此之外，本處理流程中的臭氧氧化雖然增加了天然有機物之生物可降解性，但仍然無法完全礦化水中所有的 NPDOC (亦可能臭氧與水中無機物反應，影響臭氧氧化的實際效率)，且後續之生物濾床對於經臭氧氧化後性質改變之天然有機物的去除效果不盡理想。Bond 等人 (2009) 研究結果顯示，在較低 UV 劑量下，無法完全礦化有機物質，導致鹵乙酸的生成量增加。由於金門太湖原水之溶解性有機碳濃度偏高 (天然有機物含量高)，而本處理程序對於 NPDOC、BDOC 和 AOC 的去除效果不佳，故推估此處理程序對於金門太湖原水之消毒副產物生成的控制效果應不盡理想。

表 4-2 隨著處理程序之 BDOC 濃度變化結果

BDOC (mg/L)	
原水	0.00
臭氧氧化後水	2.63 (10)
生物濾床最終出流水	1.78 (27)

n = 2, 括弧內為相對差異百分比 (%)

表 4-3 隨著處理程序之 AOC 濃度變化結果

	AOC-P17 ($\mu\text{g acetate-C/L}$)	AOC-NOX ($\mu\text{g acetate-C/L}$)
原水	1530.5 (46-56)	362.5 (25-38)
臭氧氧化後水	2314.5 (42-84)	952.1 (18-21)
生物濾床最終出流水	829.3 (7-39)	731.3 (5-22)

n = 2, 括弧內為相對差異百分比 (%)

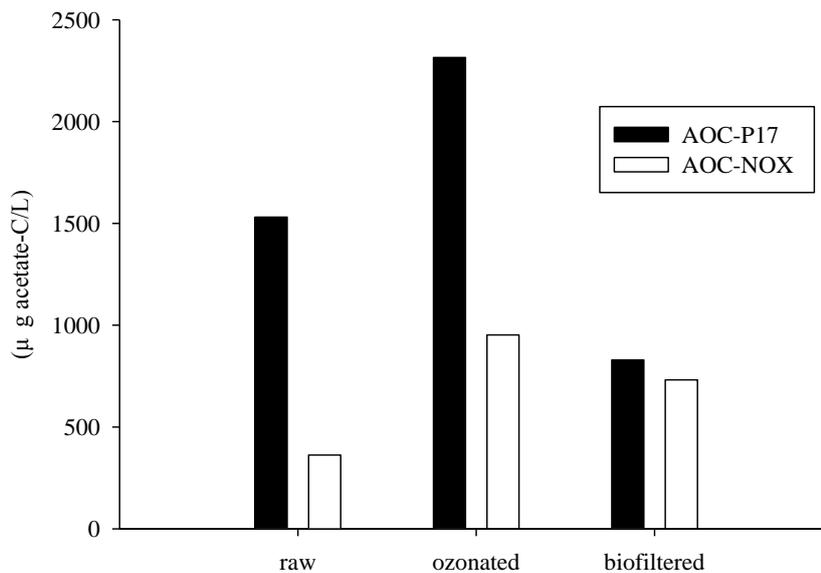


圖 4-2 隨著處理程序之 AOC-P17 與 AOC-NOX 濃度變化關係圖

4.3 原水處理程序對溶解性有機氮之影響

溶解性總氮濃度扣除溶解性氨氮、硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮濃度之總和，亦即總氮扣掉總無機氮，便能得到總有機氮濃度。表 4-5 溶解性有機氮隨著處理程序之濃度變化結果顯示，經過臭氧氧化處理後，溶解性有機氮濃度從 2.3 降至 1.7 mg-N/L，且生物濾床可去除約 0.3 mg/L 之溶解性有機氮；表 4-6 亦顯示 DOC/DON 比例隨著整體處理程序反應後逐漸上升，代表水中所含有的溶解性有機氮比例逐漸下降，可見臭氧具有氧化部份溶解性有機氮的能力。比較表 4-4 所呈現之數據結果可發現隨著臭氧處理過程，水中氨氮濃度上升 0.38 mg-N/L。推測應該是原水中結構較複雜之含氮有機物（有機氮）被氧化，複雜結構崩解，導致原本鍵結在結構複雜之有機氮上的氮被釋放出來，因此伴隨著有機氮濃度下降。後續生物濾床則降解 0.3 mg-N/L 的有機氮，氨氮濃度同時也微幅下降。Xu 等人 (2011) 調查了某淨水廠對於溶解性有機碳及溶解性有機氮等項目之去除效率（此水場淨水程序依序為臭氧氧化、混凝膠凝和砂濾）發現整體程序對於溶解性有機氮的去除率僅有 28.8%，且其中砂濾對於溶解性有機氮的去除效果最不明顯，此結果與本實驗得到的結果相類似。可見一般的淨水廠對於溶解性有機氮的去除問題仍然面臨相當大的挑戰。

表 4-4 總氮、氨氮、硝酸鹽氮和亞硝酸鹽氮隨著處理程序之濃度變化結果

	濃度 (mg-N/L)			
	總氮	氨氮	硝酸鹽氮	亞硝酸鹽氮
原水	3.4 (3)	0.08 (13)	0.6 (0)	0
臭氧氧化後水	2.7 (7)	0.46 (7)	0.6 (18)	0
生物濾床				
最終出流水	2.4 (4)	0.38 (3)	0.6 (0)	0

n = 2, 括弧內為相對差異百分比 (%)

表 4-5 溶解性有機氮隨著處理程序之濃度變化結果

	濃度 (mg-N/L)
原水	2.7
原水 (考慮臭氧反應時稀釋效應後)	2.3
臭氧氧化後水	1.7
生物濾床最終出流水	1.4

表 4-6 隨著處理程序之 DOC/DON 比例變化結果

	DOC/DON
原水	3.1
臭氧氧化後水	3.7
生物濾床最終出流水	4.2

為了同時比較數項不同意義之有機物含量的結果，表 4-7 呈現 NPDOC、BDOC、AOC 與 DON 隨著處理程序的濃度變化情形。經過臭氧氧化之後，雖然 BDOC 與 AOC 含量皆有明顯之提昇，然而 NPDOC 和 DON 濃度卻略為下降，由此可知，臭氧氧化在改變有機物性質（增加天然有機物之生物可降解性）的同時，仍然具有礦化部份天然有機物的能力。後續的生物濾床對於四項參數皆有部份去除之效果，唯獨去除效果並不明顯（AOC 除外）。

整體而言，處理程序對於 NPDOC 之影響並不如其他三項參數明顯，如此一來便連帶影響到後續分析之結果，例如，雖然 NPDOC 濃度下降，確實可能為三鹵甲烷之生成受到些微控制的原因（參見 4.5.1 節），但由於有機物性質改變，對於其他消毒副產物之控制卻不甚理想。另外，經過臭氧氧化之後，BDOC 與 AOC 含量增加，對應樹脂分離之結果（參見 4.4 節）可發現，天然有機物之性質與組成結構的確產生改變，進而造成臭氧氧化前後消毒副產物生成潛勢之結果具有明顯差異，尤其氮系消毒副產物生成情形大幅提昇（DCAN 除外）。縱然整體處理流程對於 DON 具有良好之控制效果，DON 仍然無法完全作為氮系消毒副產物生成之指標，需配合其他參數一同分析（亦可分析有機物類群組成之變動），才能有效預測及控制消毒副產物之生成。

表 4-7 隨著處理程序 NPDOC、BDOC、AOC 與 DON 之濃度變化結果

	NPDOC (mg/L)	BDOC (mg/L)	AOC ($\mu\text{g acetate-C/L}$)		DON (mg/L)
			AOC-P17	AOC-NOX	
原水 (考慮臭氧反應時稀釋效應後)	7.33	0.00	1530.5	362.5	2.3
臭氧氧化後水	6.56	2.63	2314.5	952.1	1.7
生物濾床最終出流水	6.23	1.78	829.3	731.3	1.4

4.4 天然有機物之有機物類群組成變動

圖 4-3 代表著金門太湖原水隨著臭氧氧化及生物濾床處理後，天然有機物組

成比例的變化情形。金門太湖原水含有一半以上的疏水性部份(56%)，其中 VHA 佔了全部的 34%。由於疏水性含有較多的不飽和鍵，預估將會與臭氧行劇烈反應。另外親水性不帶電部份亦佔了 31%。臭氧氧化後，疏水性部份減少，親水性部份增加，尤以 VHA 從原本之 34% 下降至 17% 為甚。生物濾床對於臭氧氧化後天然有機物組成分佈較無明顯改變，僅 NEU 比例改變較劇，由臭氧氧化後之 31% 下降至 24%。

以 NPDOC 濃度變化來看 (圖 4-4)，臭氧氧化後 VHA 部份減少最明顯。臭氧氧化後 VHA 之 NPDOC 濃度下降 1.62 mg/L (約略 59%)，而 SHA 部份臭氧氧化前後濃度則無太大變動。CHA 濃度增加應來自於 VHA 被臭氧分解後的產物。由於臭氧對於 VHA 組成中的雙鍵結構可能具有斷鍵效果並產生親水性帶電荷的物質，導致臭氧氧化後 CHA 濃度提高 (0.73 mg/L)。反觀 NEU，其濃度於臭氧氧化後無顯著升高，反而因臭氧氧化分解導致濃度下降。臭氧化水樣通以生物濾床後對於不同天然有機物之去除效果對親水性部份影響較大，結果顯示 CHA 及 NEU 濃度下降皆較明顯，尤其以 NEU 下降幅度最大(減少 0.77 mg/L)。此外，生物濾床程序亦減少部分 SHA (0.21 mg/L)。

臭氧的功用在於可將疏水性有機物氧化分解並轉換成親水性有機物，且可打斷雙鍵結構(Ko et al., 2000; Nishijima and Speitel, 2004)，因此本實驗之臭氧氧化造成之天然有機物組成變動符合預期。Buchanan 等人 (2005) 以 UV 及 VUV 處理水中天然有機物，並利用與本實驗相同之樹脂分離方法，觀察天然有機物組成變化，發現 CHA 和 NEU 濃度增加來自於 VHA 被氧化之後所形成的小分子有機物，且 CHA 和 NEU 部份較容易被生物處理方式去除，上述結果皆與本實驗之結果相符。然而於 Buchanan 等人亦發現仍有少部份的親水性天然有機物無法被 UV 及 VUV (Vacuum UV) 或生物處理方式去除。本實驗中，臭氧氧化後之天然有機物經過生物濾床處理之後，仍然存在將近 3 mg/L 左右之親水性天然有機物 (亦有 2.6 mg/L 左右之疏水性天然有機物)，這些親水性有機物的來源可能為經臭氧氧化後產生出來之 Slow BDOC，而本實驗之生物濾床 (EBCT=20 min) 對

於 Slow BDOC 的去除效果不盡理想，加上生物濾床形式的問題，可能使得原本該被微生物分解的親水性部份仍存在水中，又親水性有機物可能為氮系消毒副產物之前驅物質(Chen and Westerhoff, 2010; Hu et al., 2010; Lee et al., 2007b)，故在此再次推測，本處理程序對於消毒副產物（尤其氮系消毒副產物）控制應無法達到預期之效果。

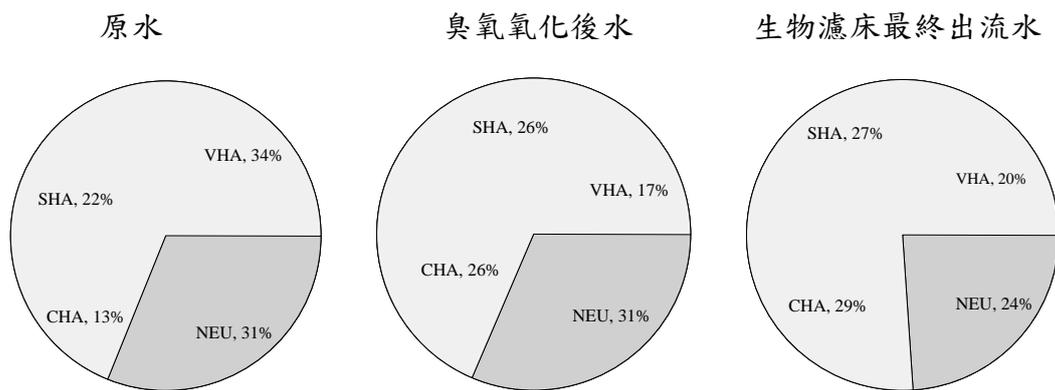


圖 4-3 原水、臭氧後處理水及生物濾床最終出流水之天然有機物組成比例變化圖

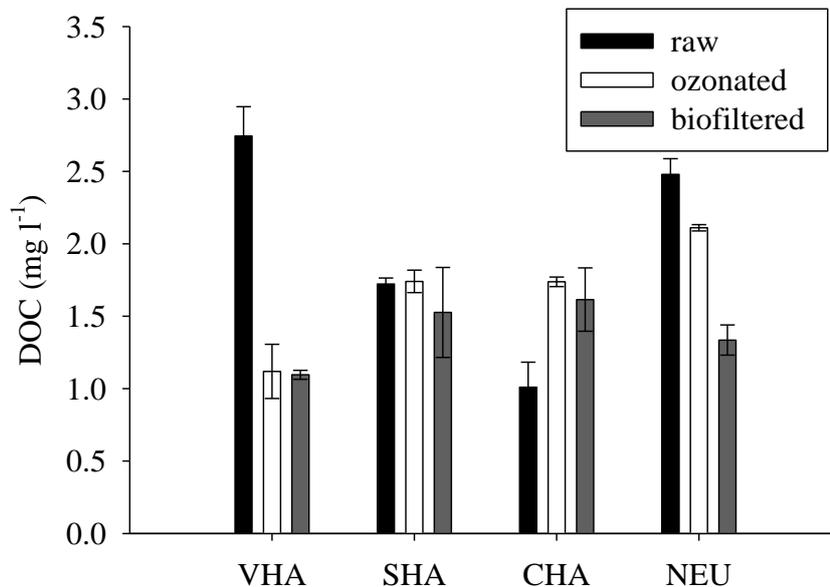


圖 4-4 原水、臭氧後處理水及生物濾床最終出流水天然有機物組成之 NPDOC 濃度變化圖（誤差範圍為二重複之標準差值）

4.5 各處理程序對消毒副產物之影響

將分為消毒副產物生成濃度與單位碳生成濃度兩項分析。

4.5.1 消毒副產物生成濃度結果分析

首先討論 Chlorination 之消毒副產物生成潛勢結果。圖 4-5 為總三鹵甲烷和鹵乙酸隨著處理程序之濃度變化情形，其顯示臭氧氧化可去除約 160 $\mu\text{g/L}$ (25%) 之三鹵甲烷生成潛勢。對於鹵乙酸之去除效果較不明顯，僅減少 20 $\mu\text{g/L}$ (6%) 鹵乙酸生成潛勢；而生物濾床對於鹵乙酸的去除效果較佳，可去除約 17% 臭氧氧化後之鹵乙酸生成潛勢，至於三鹵甲烷則無較明顯之去除效果。整體而言，臭氧氧化與生物濾床可分別去除 26% 之三鹵甲烷與 23% 之鹵乙酸生成潛勢，但仍然有降近 500 $\mu\text{g/L}$ 之三鹵甲烷生成潛勢及 250 $\mu\text{g/L}$ 的鹵乙酸生成潛勢無法去除。

圖 4-6 為 Chloroform、DCBM 和 DBCM 隨著處理程序之濃度變化情形。經過臭氧氧化過後可去除 22% 的 Chloroform 生成潛勢與約 55% 的 DCBM 生成潛勢。考量 DCBM 之生成量僅為 Chloroform 十分之一，故臭氧氧化水樣總三鹵甲烷生成潛勢降低主要係因 Chloroform 生成潛勢減少。後續生物濾床對於 Chloroform 和 DCBM 的生成潛勢皆無明顯影響。整體而言，臭氧氧化與生物濾床，可分別降低 23% 的 Chloroform 及 56% 的 DCBM 生成潛勢。DCBM 的生成潛勢僅佔總三鹵甲烷生成潛勢的極小部份（參見附錄三），故在此不列入討論。

至於針對個別鹵乙酸生成情形而言（圖 4-7），臭氧氧化後 DCAA 生成潛勢上升 29%。Chowdhury 等人 (2008) 針對親水性天然有機物比例較高的 South Thompson River (STR, Canada) 原水以臭氧劑量 1.1 $\text{mg-O}_3/1 \text{ mg-DOC}$ 進行氧化反應，結果發現其 DCAA 生成潛勢上升了 100% 左右（總鹵乙酸生成潛勢從 410 $\mu\text{g/L}$ 上升到 891 $\mu\text{g/L}$ ）並推測原因可能為親水性天然有機物氧化後比例增加所造成。本實驗原水經過臭氧氧化後，親水性天然有機物比例亦呈現上升趨勢，其中

CHA 甚至上升 0.73 mg/L，可能為 DCAA 生成潛勢上升之原因。TCAA 生成潛勢則減少了 39%，在 DCAA 和 TCAA 此消彼長的情形下，總鹵乙酸生成潛勢在臭氧氧化前後並沒有太大差別。生物濾床能少部份降低臭氧氧化後 DCAA 與 TCAA 生成潛勢(分別為 19%和 14%)。整體而言，臭氧氧化與生物濾床增加 4%之 DCAA 生成潛勢，但可降低 48% TCAA 生成潛勢。BCAA 的生成潛勢僅佔總鹵乙酸生成潛勢的極小部份(參見附錄三)，故在此不列入討論。

Chen 等人 (2009) 以催化臭氧結合生物濾床方式探討對於三鹵甲烷與鹵乙酸生成潛勢的去除效果，其發現此處理程序下三鹵甲烷與鹵乙酸的生成潛勢之去除效果可達 76.1%及 81.3%。但其原水在催化臭氧槽的停留時間長達 44 分鐘，且生物濾床是在 30 分鐘的空床接觸時間下循環迴流 7 天，故對於三鹵甲烷與鹵乙酸生成潛勢的去除效果較佳。本實驗僅以 1 mg-O₃/1 mg-DOC 劑量下進行臭氧反應，加上生物濾床的空床接觸時間為 20 分鐘，不循環迴流，故與 Chen 等人 (2009) 研究中三鹵甲烷與鹵乙酸生成潛勢之去除效果不同。

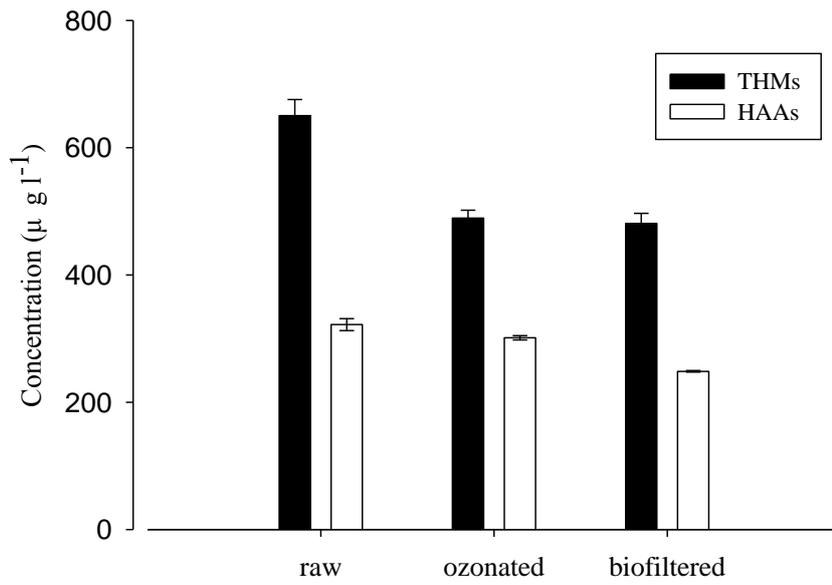


圖 4-5 隨著處理程序之總三鹵甲烷和鹵乙酸濃度變化圖 (Chlorination)
(誤差範圍為二重複之標準差值)

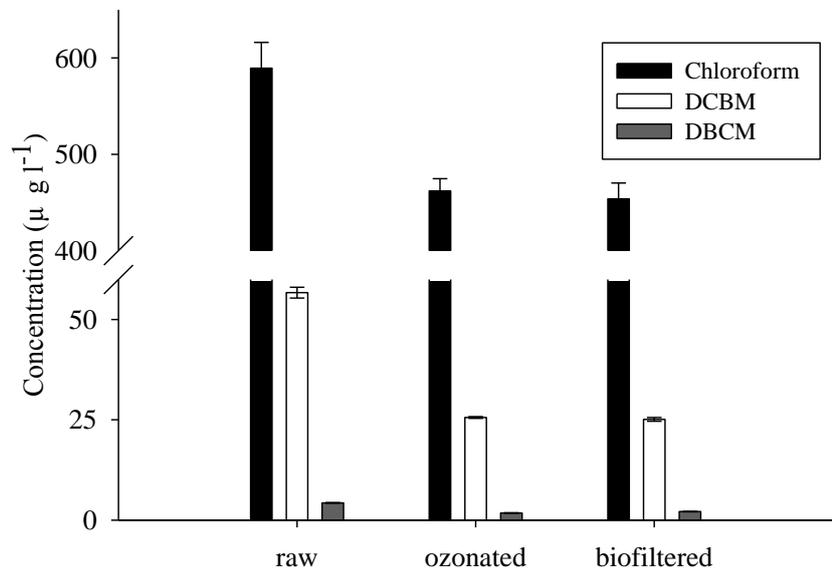


圖 4-6 隨著處理程序之 Chloroform、DCBM 和 DBCM 濃度變化圖 (Chlorination)
(誤差範圍為二重複之標準差值)

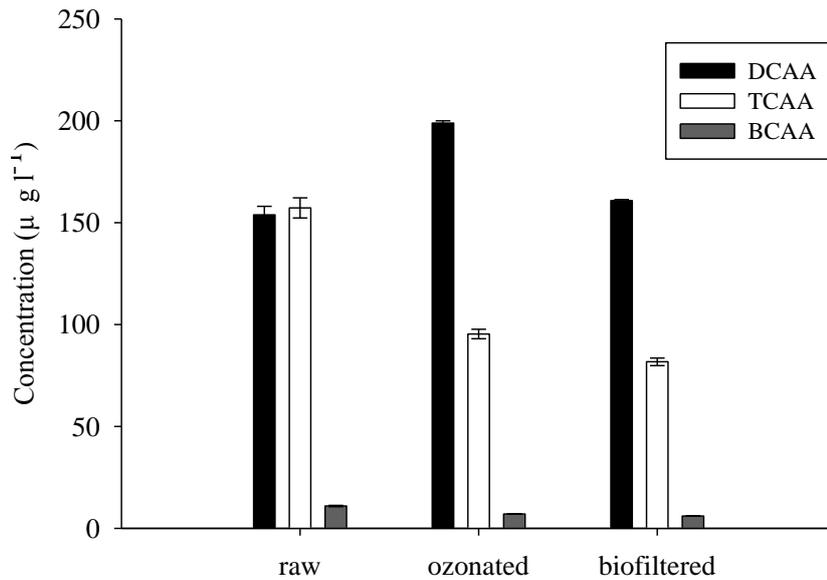


圖 4-7 隨著處理程序之 DCAA、TCAA 和 BCAA 濃度變化圖 (Chlorination)
(誤差範圍為二重複之標準差值)

於 Chlorination 中，氯系消毒副產之鹵乙晴中僅測得 DCAN，鹵硝基甲烷僅針對最常見之 TCNM 做探討。圖 4-8 顯示，DCAN 在整體操作流程下的生成潛勢幾乎不變，由於 DCAN 在原水 Chlorination 中生成量偏低，DCAN 於處理流程間之變化情形不顯著。Reckhow 等人 (2001) 指出，在有自由餘氯情況下，DCAN 會與自由餘氯緩慢反應並形成二氯乙醯胺(Dichloroacetamide)，再被水解形成 DCAA，故此可能為 DCAN 生成量較少之原因。然而 TCNM 的生成量在經過臭氧化過後，其生成量大大提昇，從原水中的 3.6 µg/L 上升至 62.3 µg/L，增加了約 17 倍左右。在加氯消毒前先使用臭氧進行前氧化已被證實會生成大量的 TCNM (Chiang et al., 2010; Hu et al., 2010; Hu et al., 2009)。Hu 等人 (2010) 指出 TCNM 等鹵硝基甲烷類的消毒副產物主要前驅物質為親水性天然有機物。太湖原水經過臭氧化過後，確實親水性天然有機物的比例及濃度皆有上升，主要的貢獻來自於 CHA 部份，故可能為 TCNM 生成潛勢上升的原因。經過生物濾床之後，TCNM 生成潛勢些微上升了 3% 左右，故整體處理流程對於 TCNM 不僅沒有去除效果，反而促進 TCNM 生成。

綜合言之，臭氧氧化與生物濾床過濾後，在添加自由餘氯情況下無法有效控制氮系消毒副產物中的 DCAN 和 TCNM 生成，甚至還會促進 TCNM 生成，導致最終處理後水氮系消毒副產物生成的風險增加。

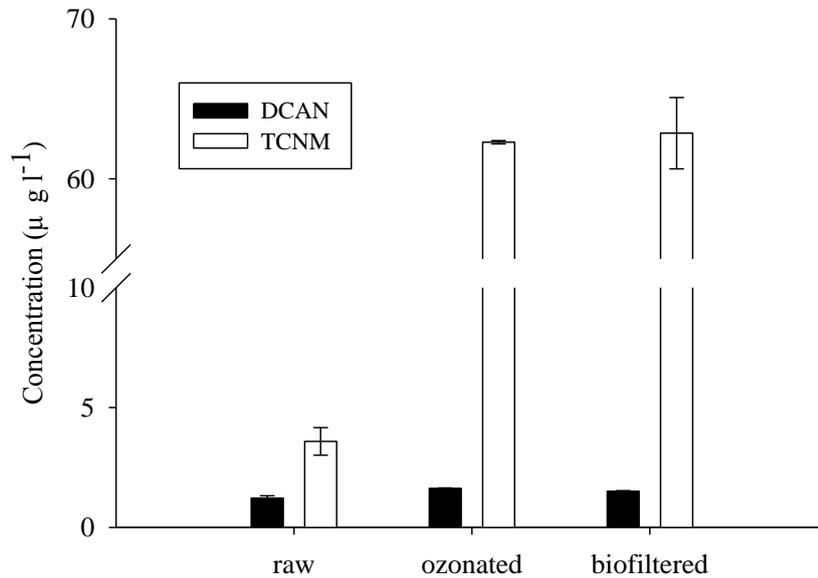


圖 4-8 隨著處理程序之 DCAN 和 TCNM 濃度變化圖 (Chlorination)
(誤差範圍為二重複之標準差值)

至於 Chloramination 消毒副產物生成潛勢結果，由於三鹵甲烷和鹵乙酸生成量已大幅降低為 Chlorination 結果的十分之一左右 (參見附錄三)，且氯胺早已被證實可有效控制三鹵甲烷與鹵乙酸生成，並已於實際運用階段，既已達成控制目的，在此就不對 Chloramination 情況下的三鹵甲烷與鹵乙酸生成潛勢結果進行討論，只針對氮系消毒副產物方面做討論。

圖 4-9 顯示 DCAN 生成潛勢在經過臭氧氧化之後下降了 56%，後續生物濾床對於 DCAN 生成的去除效果則不明顯。DCAN 在原始水 Chloramination 中生成情形較明顯於 Chlorination 之結果，整體而言可去除 58% 的 DCAN 生成。TCNM 結果與添加自由餘氯試驗之結果相似，其差異主要為 TCNM 在氯胺添加試驗中之生成濃度略低於添加自由餘氯試驗之結果。Hu 等人 (2010) 亦指出 Ozonation-chlorination 後的 TCNM 生成情形大於 Ozonation-chloramination。

在高量的氯胺添加量下原水中的 NDMA 生成量為 68.5 ng/L。經過臭氧氧化之後，NDMA 生成量提高至 101.2 ng/L。經過臭臭氧化後，可視為 NDMA 生成指標的 DON 濃度亦呈現下降趨勢（參見 4.3 節）(Lee et al., 2007b; Xu et al., 2011)，預期 NDMA 生成情形理應隨之下降。研究亦顯示臭氧可破壞 NDMA 的前驅物質，如二級和三級胺(Lee et al., 2007a)；Kemper 等人 (2010)發現，將 polyquaternium-10 聚合物（個人護理用品常見原料之一，單體為四級胺）與臭氧反應後，亦能些微降低 NDMA 生成。然而本實驗卻呈現完全不同的結果，Zhao 等人 (2008) 採集數種來源之原水，並比較不同氧化方式對於 NDMA 生成情形之影響，其中兩種原水經過臭氧氧化再經次氯酸消毒後，發現 NDMA 生成濃度高於原水中本來即存在之 NDMA 濃度，可見臭氧氧化確實可能產生原本不存在於水中之 NDMA 前驅物質。

圖 4-9 顯示生物濾床完全無法降低 NDMA 的生成潛勢。Krasner (2009) 指出一般濾砂過濾可能無法去除 NDMA 前驅物質，然而本研究中臭氧化水樣經生物濾床之出流水 NDMA 生成濃度卻呈現上升趨勢，其增加至 126.4 ng/L，致使整體處理程序反而提昇 46% 的 NDMA 生成。Mitch 等人 (2002) 表示，生物處理雖然可以去除 NDMA 的前驅物質之一二甲基胺 (dimethylamine)，但仍然有其他的 NDMA 前驅物質無法被去除。整體而言，推測臭氧化作用可能導致其他種類 NDMA 前驅物質的釋出。而生物濾床無法去除這些前驅物質，甚至附著在濾砂上的微生物另外釋出一些 NDMA 的前驅物質（親水性有機物），導致 NDMA 生成潛勢在整體處理流程的提昇。

以氯胺作為消毒劑，確實可以大幅降低三鹵甲烷與鹵乙酸的生成情形，但仍然無法控制氮系消毒副產物生成，臭氧化與生物濾床過濾後，Cloramination 情況下之 DCAN 和 TCNM 生成情形不僅與 Chlorination 之結果相似，甚至還會促進 NDMA 生成，此問題仍待更進一步釐清。

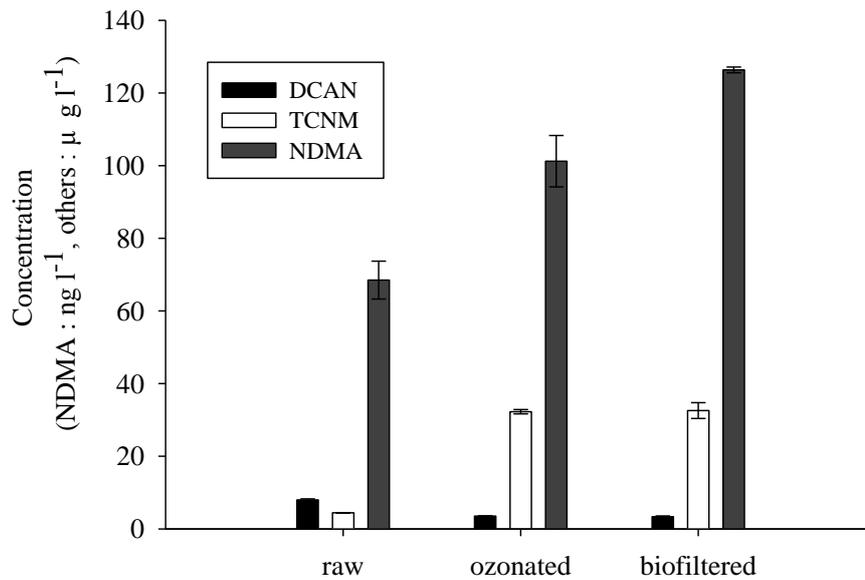


圖 4-9 隨著處理程序之 DCAN、TCNM 和 NDMA 濃度變化圖 (Chloramination)
(誤差範圍為二重複之標準差值)

4.5.2 消毒副產物比生產率結果分析

消毒副產物比生產率 (Specific yield) 是將消毒副產物的生成濃度除以 NPDOC 濃度，代表單位有機碳所生成的消毒副產物量，亦可解讀為單位天然有機物中可能形成消毒副產物的前驅物質多寡。

圖 4-10 呈現出總三鹵甲烷與鹵乙酸比生產率的變化情形，由圖中可得知，三鹵甲烷的比生產率在經過臭氧氧化及生物濾床之後，並無太大差別，僅臭氧氧化可些微減少三鹵甲烷比生產率 (4%)，然而三鹵甲烷生成之總量確實有減少的情形 (參見 4.5.1 節)，故推論整體流程對於三鹵甲烷的控制效果，主要歸因於水中 NPDOC 濃度下降優於前驅物質的直接去除。鹵乙酸比生產率經過臭氧氧化之後，反而上升了 19%，可見經過臭氧氧化之後，鹵乙酸的前驅物質增加了，生物濾床則有部份降低鹵乙酸比生產率的效果 (16%)。

若以個別三鹵甲烷的比生產率來看 (圖 4-11) 即可發現 Chloroform 比生產率佔了總三鹵甲烷的 90% 以上，Chloroform 的比生產率在臭氧氧化與生物濾床程

序中幾乎維持不變，因此總三鹵甲烷比生產率不變應是 Chloroform 所造成。其餘 DCBM 的比生產率在經過臭氧氧化後，減少了 62%，生物濾床則無明顯效用，與 4.5.1 節之總生成量結果相似。由此可知，臭氧氧化後總三鹵甲烷比生產率的些微下降，主要來自於 DCBM 的貢獻。DBCm 仍然不納入討論。

從圖 4-12 可以看出鹵乙酸比生產率經過臭氧氧化後的上升主要係受到 DCAA 上升之影響。DCAA 比生產率經過臭氧氧化後提高了 24% 左右，然而生物濾床則可降低臭氧氧化後 29% 的 DCAA 比生產率。TCAA 比生產率隨著處理程序逐步下降。整體比生產率變化情形與 4.5.1 節中的總生成量變化情形相似。故在 1 mg-O₃/1 mg-DOC 此劑量之臭氧反應下，以及空床接觸時間為 20 分鐘的生物濾床過濾之後，雖然天然有機物組成結構已經產生改變，但對於太湖原水中三鹵甲烷或鹵乙酸前驅物質之控制僅有些微的效果。



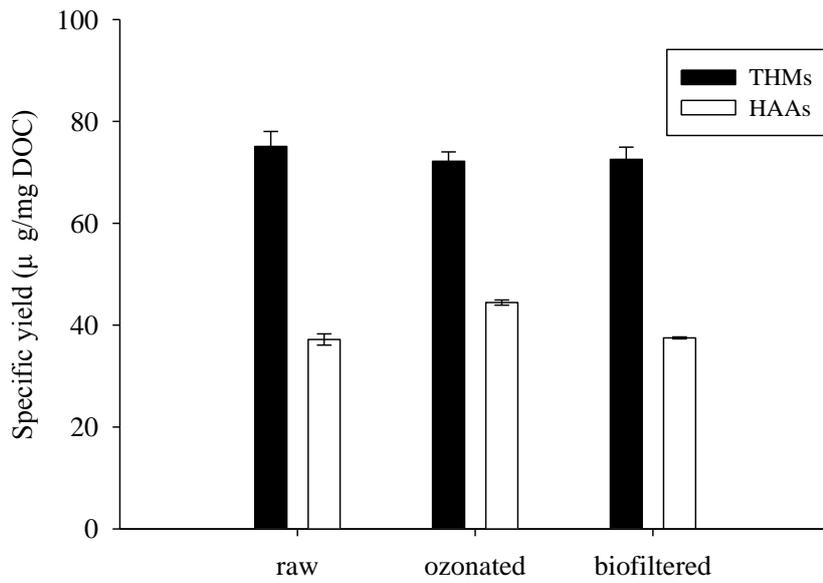


圖 4-10 總三鹵甲烷與鹵乙酸隨著處理程序之比生產率變化圖 (Chlrination)
(誤差範圍為二重複之標準差值)

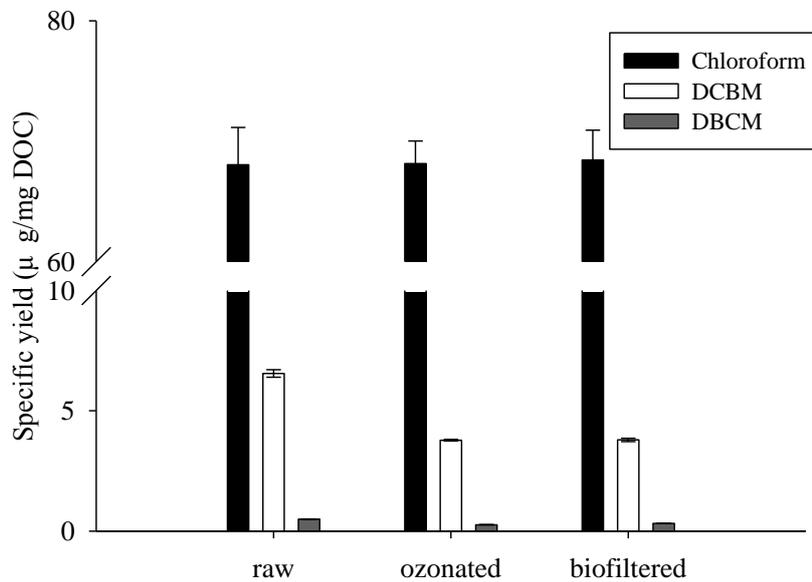


圖 4-11 隨著處理程序之 Chloroform、DCBM 和 DBCM 比生產率變化圖
(Chlorination) (誤差範圍為二重複之標準差值)

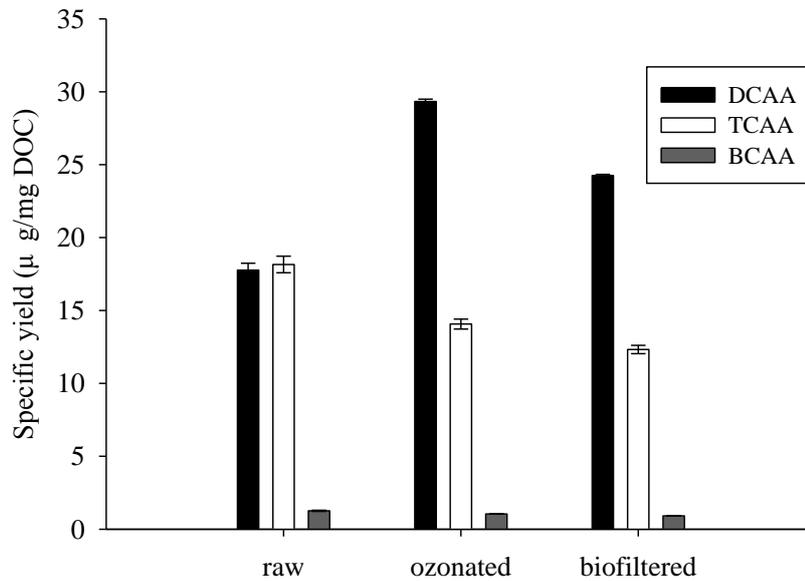


圖 4-12 隨著處理程序之 DCAA、TCAA 和 BCAA 比生產率變化圖 (Chlorination)
 (誤差範圍為二重複之標準差值)

圖 4-13 為添加自由餘氯下氮系消毒副產物比生產率結果，其與總濃度結果亦無太大差異。DCAN 比生產率不太會隨著處理流程而有所變動。TCNM 的比生產率，經過臭氧氧化後上升為原來的 23 倍，生物濾床對 TCNM 比生產率亦無降低的效果。然而 Lee 等人 (2007b) 將多種不同來源原水的天然有機物依親疏水性分離後，進行消毒副產物生成潛勢測定 (Chlorination and Chloramination)，發現 Chlorination 後，只要是親水性天然有機物且 DOC/DON 比值較小的情況下，DCAN 比生產率相對較高，至於 TCNM 比生產率，無論是 Chlorination 或 Chloramination，皆會隨著 DOC/DON 比例下降而提昇。Hu 等人 (2010) 更指出，無論是原水或經過臭氧處理後水，TCNM 比生產率亦會隨著 DOC/DON 比例下降而提昇。然而本實驗經過臭氧氧化及生物濾床過濾之後，DOC/DON 比值逐漸下降 (表 4-6)，但 TCNM 的比生產率卻向上攀升，此原因仍待釐清。

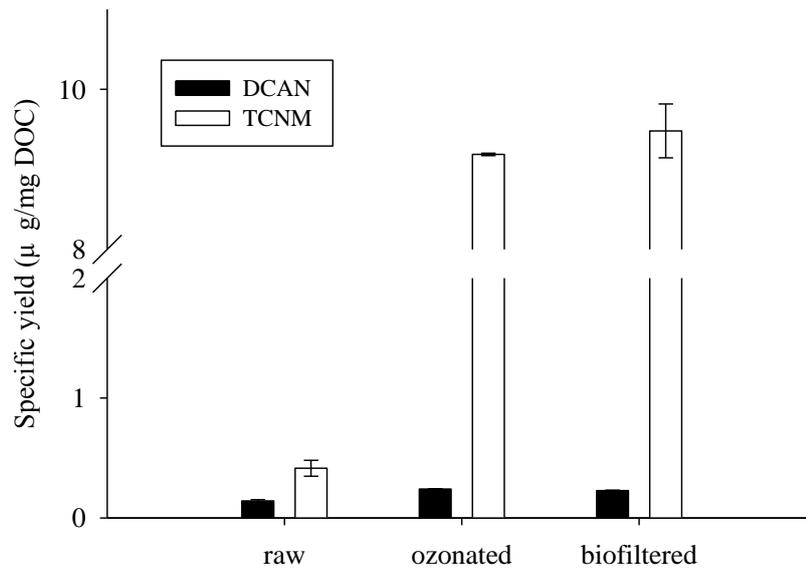


圖 4-13 隨著處理程序之 DCAN 和 TCNM 比生產率變化圖 (Chlorination)
(誤差範圍為二重複之標準差值)

添加氯胺下之消毒副產物生成潛勢之結果(圖 4-14)亦顯示與總濃度結果無太大差異。DCAN 比生產率經過整體處理程序後，下降大約 44%。TCNM 比生產率，經過臭氧氧化提昇為原來的 9.6 倍，生物濾床對於 TCNM 前驅物質仍然沒有明顯的去除效果。NDMA 比生產率經過臭氧氧化及生物濾床過濾之後亦逐漸上升為原來的 2.5 倍，本實驗 DOC/DON 比例(表 4-6)隨著臭氧氧化及生物濾床程序，從 3.2 逐步上升至 3.9 最後至 4.5，Lee 等人 (2007b) 研究結果顯示，溶解性有機氮可作為氮系消毒副產物之生成指標，例如隨著 DOC/DON 比例下降(也就是水中天然有機物含有較多有機氮成份)，在添加氯胺情況下，NDMA 單位 DOC 生產率亦會上升。若依照 Lee 等人所得到的結論評斷，NDMA 比生產率應會逐步下降，實際結果不然。推論水中的天然有機氮成份經過臭氧氧化後性質改變，且生物濾床之濾砂上微生物亦可能釋放其他物質，破壞整體天然有機物之組成，間接改變 DOC 與 DON 的關係。

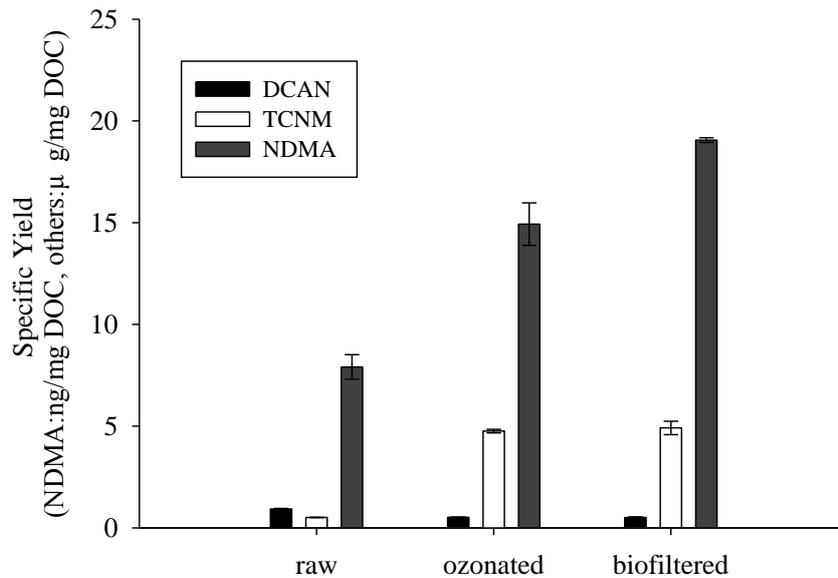


圖 4-14 隨著處理程序之 DCAN、TCNM 和 NDMA 比生產率變化圖 (Chloramination) (誤差範圍為二重複之標準差值)

總括來說，以 1 mg-O₃/1 mg-DOC 此劑量之臭氧與水中天然有機物反應，且再經過空床接觸時間為 20 分鐘的生物濾床，此程序對於消毒副產物（無論是三鹵甲烷、鹵乙酸或是氮系消毒副產物），皆無較理想之控制效果。雖然 4-1 節中提到，提昇臭氧劑量對於實際與有機物反應之臭氧量無明顯影響，但 Ko 等人 (2000) 研究結果顯示，當臭氧劑量從 2.5 mg/L 提升到 8.9 mg/L 後，三鹵甲烷生成潛勢的去除效果亦會增加，因此調整臭氧劑量或許可作為增進消毒副產物控制效果之方式。然而產生臭氧耗費相當大的能量，因此仍需在能量消耗與臭氧氧化效率間取得一最佳平衡點。另外採用連續流式的生物濾床，或是選用具有較高的生物容量 (Biomass capacity) 的粒狀活性碳 (Granular activated carbon, GAC) 做為濾床填料等，應該能增進生物濾床對於消毒副產物前驅物質的去除效果，最終才能提昇臭氧氧化及生物濾床之整體處理效率。

4.6 各有機物類群對消毒副產物之貢獻分析

本章節將針對各個天然有機物類群對各種三鹵甲烷之貢獻情形，以及隨著臭

臭氧化及生物濾床過濾程序，天然有機物 Fractions 對消毒副產物貢獻情形之變化，做更進一步的探討及分析，希望藉此釐清天然有機物結構組成、消毒副產物生成以及臭氧化及生物濾床處理程序三者之間的相互關係。

由於數據計算之方式，無法於接下來的每一張圖上顯示分析誤差情形，故將於附錄中完整呈現原始數據及其誤差量（附錄四至附錄六），所有數據之重複性佳，相對誤差皆小於 20%。

4.6.1 以自由餘氯作為氧化劑之生成潛勢結果分析

由圖 4-15(a)可以看出，原水中的 VHA 對於總三鹵甲烷生成潛勢貢獻最大，Croué 等人 (2000) 亦發現疏水性天然有機物為三鹵甲烷之主要前驅物質。經過臭氧化之後 VHA 對總三鹵甲烷生成潛勢之貢獻量下降了 60%。再經過後續生物濾床後 VHA 貢獻量總共減少 84%。然而 CHA 經過整體處理之後，總三鹵甲烷生成潛勢上升了將近兩倍。NEU 的貢獻情形則無太大變動。

若以總三鹵甲烷比生產率來看（圖 4-15(b)），VHA 的總三鹵甲烷比生產率經過臭氧化之後僅下降 16%，可見三鹵甲烷總生成濃度的大幅減少應是 VHA 濃度減少的關係（參見圖 4-4）。換言之，以 VHA 貢獻情形而言，臭氧化對於總三鹵甲烷前驅物質的去除效果不如預期明顯，反而生物濾床之效果較佳，可減少 56% 臭氧化後之總三鹵甲烷比生產率。其他研究亦認為臭氧化確實能將疏水性天然有機物氧化分解成親水性天然有機物 (Matilainen and Sillanpää, 2010; Nishijima and Speitel, 2004)，並且能減少後續加氯消毒時三鹵甲烷的生成 (Chiang et al., 2010; Ko et al., 2000; Vongunten, 2003)，然而此處對於總三鹵甲烷比生產率去除效果不如預期明顯之原因仍待討論。經過臭氧化及生物濾床處理，SHA 減少 31% 總三鹵甲烷比生產率，然而 CHA 的比生產率不減反增（上升 56%），其原因為疏水性天然有機物被氧化之後變為 CHA 部份，抑或生物濾床釋出類 CHA 性質之有機物質而導致總三鹵甲烷比生產率上升，NEU 則無太大變動。相

較之下，臭氧後接生物濾床程序對於總三鹵甲烷生成情形之控制，疏水性質有機物較明顯。

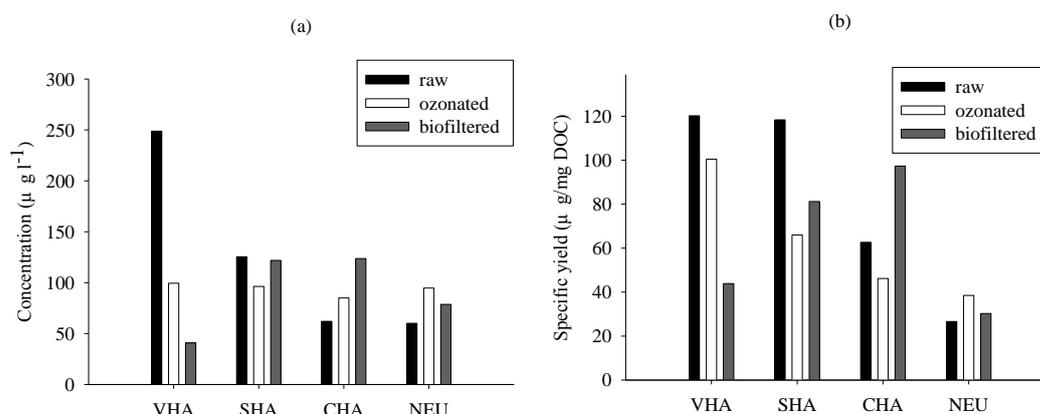


圖 4-15 各有機物類群對總三鹵甲烷生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

探討各有機物類群對個別三鹵甲烷貢獻之變化情形可發現由於 Chloroform 佔總三鹵甲烷生成潛勢的 90%左右，因此總三鹵甲烷的變化情形與 Chloroform 之結果相似。如圖 4-16(a)所示，經過整體處理程序後，VHA 的 Chloroform 生成潛勢下降了 83%，CHA 部份卻上升為原來的 3.6 倍。圖 4-16(b)亦顯示與圖 4-15(b)相似的結果，Chloroform 比生產率在 VHA 部份的下降應是來自於 VHA 濃度的減少。CHA 的 Chloroform 比生產率增加為原來的 2.8 倍。

DCBM 於各個天然有機物類群的貢獻與 Chloroform 差異較大 (圖 4-17)，DCBM 的前驅物質傾向來自於 SHA 及 CHA Fractions。經過臭氧氧化後 SHA 的 DCBM 生成潛勢及比生產率降低的程度最明顯 (分別為 68% 及 77%)，再經過生物濾床過濾則無發現太大差別。VHA 雖然對於 DCBM 的貢獻情形較少，但經過整體程序處理之後，可以達到百分之百的去除。可見在 DCBM 生成方面，臭氧仍然對於疏水性天然有機物的影響較明顯。整體處理程序對於 CHA 貢獻 DCBM 生成的控制似乎並沒有太大效用。生物濾床似乎可降低部份臭氧氧化後 NEU 對 DCBM 的生成潛勢及比生產率 (分別為 51% 及 53%)。

DCBM 的生成大多來自於天然有機物中的 CHA 部份 (圖 4-18)。臭氧氧化對於 CHA 貢獻 DCBM 生成的控制效果良好，臭氧氧化可降低 39% 的 DCBM 生

成潛勢(68%的比生產率)，可能代表水中 DBCM 之 NEU 性質的前驅物質容易被
臭氧氧化並去除。Hua 等人 (2007) 研究發現，當水中含有溴離子與碘離子時，
容易在 Chlorination 與 Chloramination 與水中親水性有機物反應形成含溴或含碘
的三鹵甲烷以及鹵乙酸，如此便能解釋 DCBM 和 DBCM 的生成大多來自於 CHA
部份的原因。



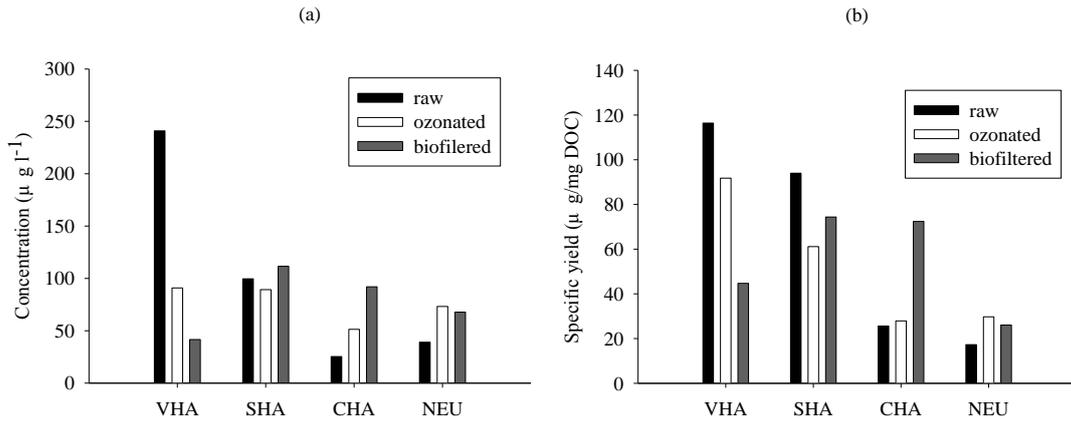


圖 4-16 各個有機物類群對 Chloroform 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

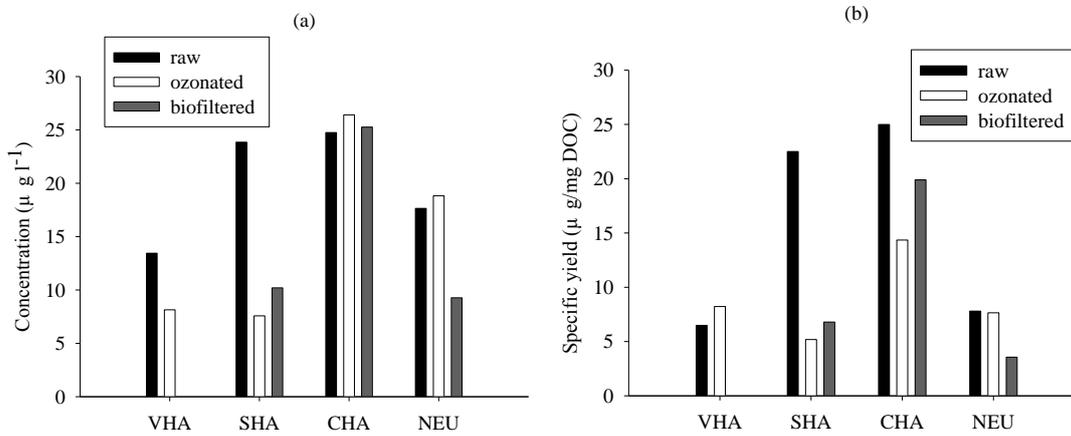


圖 4-17 各個有機物類群對 DCBM 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

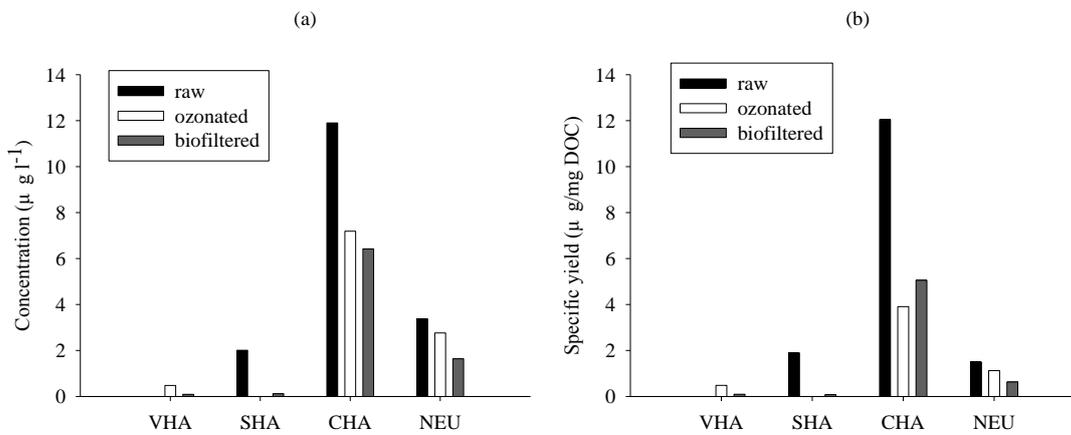


圖 4-18 各個有機物類群對 DBCM 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

至於在各個天然有機物類群對於總鹵乙酸的生成方面（圖 4-19），原水中的 VHA 對於總鹵乙酸生成潛勢貢獻最大。臭氧氧化雖然可減少 54% 之 VHA 貢獻的生成潛勢，但比生產率結果並不明顯，換言之，以 VHA 貢獻情形而言，臭氧氧化對於總鹵乙酸前驅物質的去除效果不如預期明顯。臭氧氧化亦造成 CHA 貢獻之生成潛勢上升為原來的 4.4 倍，比生產率亦變為原來的 2.3 倍，NEU 貢獻之總鹵乙酸生成（生成潛勢或比生產量）同樣略為提昇，反而增加了總鹵乙酸的前驅物質含量。生物濾床可部份減少臭氧氧化後 VHA 貢獻的生成潛勢及比生產率（分別為 50% 及 46%），然而對於 CHA 與 NEU 之貢獻並無明顯之去除效果。整體處理程序對於 SHA 部份則無明顯影響。

總鹵乙酸的生成一般被認為與水中疏水性天然有機物較有關係(Croué et al., 2000; Vongunten, 2003)，本實驗原水經過臭氧氧化後疏水性天然有機物部份減少，VHA 之貢獻情形亦確實下降。然而 CHA 之貢獻反而提昇，故可藉此推論該類原本不存在於水體中、被臭氧氧化而產生的親水性物質，可能為總鹵乙酸之前驅物，導致臭氧氧化後 CHA 與 NEU 對總鹵乙酸生成之貢獻提昇。Kim 等人 (2005) 研究發現，鹵乙酸生成潛勢與水中之親水性有機物質較有關連，Chowdhury 等人 (2008) 亦發現，South Thompson River (STR, Canada) 的原水經過臭氧氧化後，鹵乙酸生成潛勢有明顯地提昇。且原本預期經過生物濾床之後，這些親水性天然有機物應會有相當程度之去除，結果顯示，CHA 貢獻情形不僅沒有下降，反而使得比生產率上升（圖 4-19(b)）。

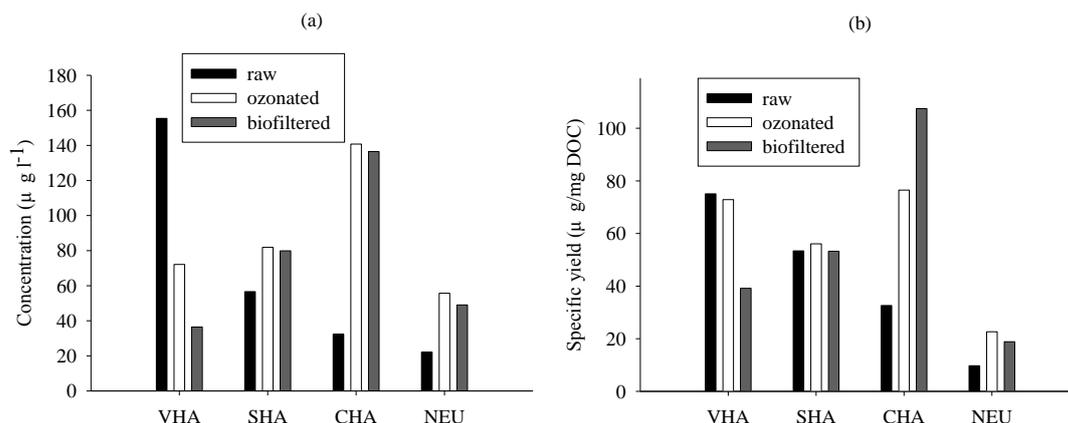


圖 4-19 各個有機物類群對總鹵乙酸生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

若以個別鹵乙酸生成情形來看，可發現雖然 DCAA 的生成主要來自於疏水性有機物的貢獻 (圖 4-20)，但經過臭氧氧化後之後 CHA 貢獻之生成潛勢及比生產率大大提昇 (分別為原來的 5.9 倍和 3.2 倍)。再經過生物濾床過濾之後，整體處理程序雖然對於 VHA 貢獻的控制情形佳，但仍然無法有效控制 CHA 所貢獻之 DCAA 生成情形。且整體處理程序亦會些為提昇 SHA 與 NEU 對於 DCAA 的貢獻。Chowdhury 等人 (2008) 以臭氧氧化 STR 原水所觀察到的鹵乙酸生成潛勢上升，主要亦是來自於 DCAA 生成潛勢的上升，並歸納原因為臭氧氧化後親水性天然有機物增加所致。此結果間接證明 4.5.1 節中 DCAA 隨著臭氧氧化而生成量提昇之情形。

天然有機物類群對 TCAA 貢獻情形可自圖 4-21 觀察到，經過臭氧氧化後 VHA 貢獻之生成潛勢大幅下降 (64%)。Reckhow 等人 (1984) 亦指出，在添加自由餘氯前先以臭氧氧化水中天然有機物，對於 TCAA 前驅物質有好的去除效果，但本實驗臭氧對於比生產率去除效果卻不如預期。整體處理程序仍然會提昇 SHA、CHA 和 NEU 對於 TCAA 之貢獻情形，且以 CHA 提昇 4.2 倍生成潛勢及 3.2 倍比生產率最為明顯。

至於 BCAA 的部份，由圖 4-22 可看出其主要的前驅物質來自於天然有機物的 SHA 及 CHA 部份。含溴鹵乙酸的前驅物質亦被認為與親水性天然有機物有

關(Hua and Reckhow, 2007)。臭氧氧化可減少 75%和 83% SHA 貢獻的生成潛勢及比生產率，但生物濾床則無法明顯去除效果。整體程序無法減少貢獻 BCAA 生成最明顯的 NEU 部份，甚至提昇了 51%的生成潛勢及 18%比生產率。

由此可知，臭氧氧化對於鹵乙酸生成的去除效果仍然是疏水性大於親水性有機物，其與三鹵甲烷生成情形相似。然而臭氧氧化會產生原本不存在於水體中的親水性有機物，進而提昇部份種類鹵乙酸（DCAA 最為明顯）生成，後續生物濾床對於鹵乙酸生成之控制情形不如預期明顯。



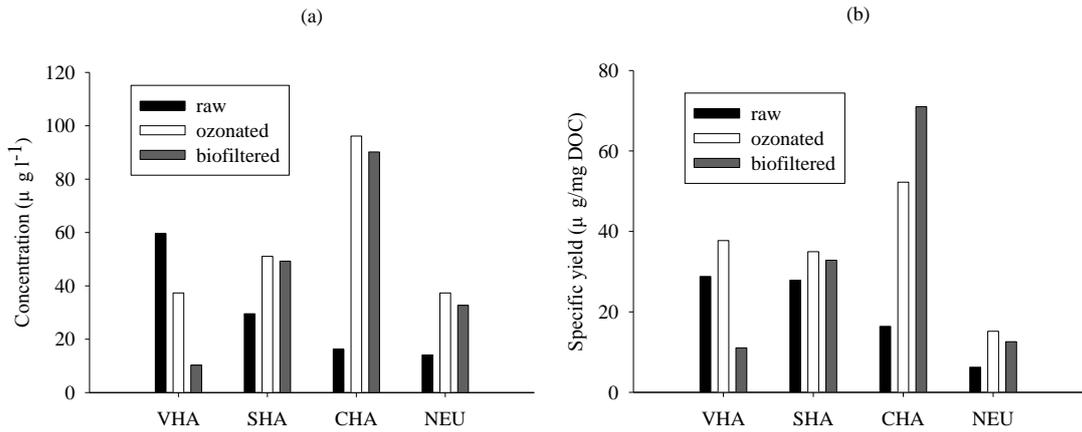


圖 4-20 各個有機物類群對 DCAA 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

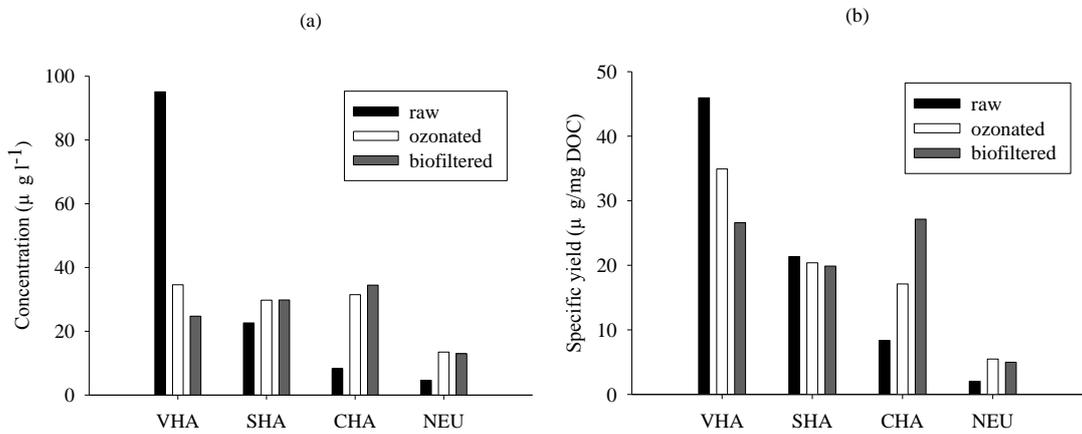


圖 4-21 各個有機物類群對 TCAA 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

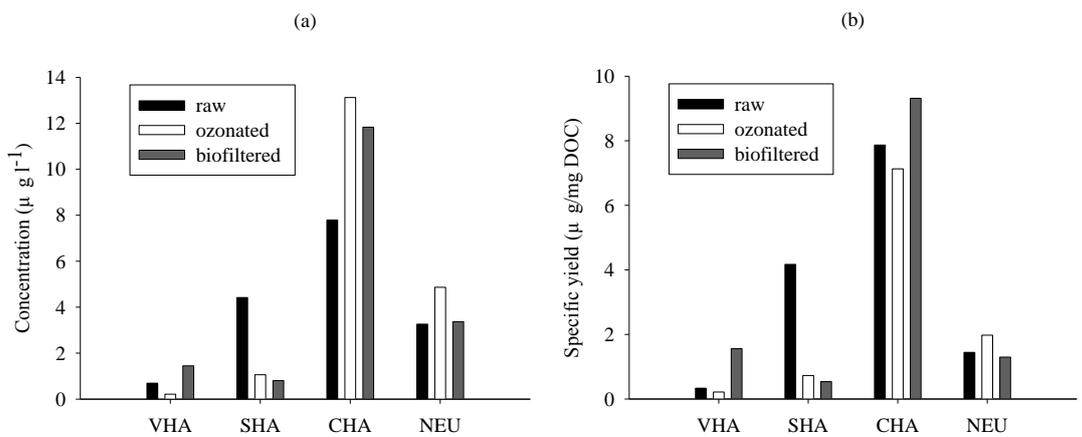


圖 4-22 各個有機物類群對 BCAA 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

在氮系消毒副產物生成情形方面，Chlorination 情況下依舊只對 DCAN 與 TCNM 討論。天然有機物類群對於 DCAN 的貢獻情形如圖 4-23 所示，DCAN 的前驅物質主要來自於 VHA 部份，臭氧氧化可去除 95% 生成潛勢及 89% 比生產率，再經過生物濾床之後，幾乎可完全控制住 VHA 對 DCAN 之貢獻。而其他類群經過整體處理程序後無太大變動。

Young and Uden (1994) 指出 DCAN 的前驅物質可能來自於核酸上的含氮雜環族 (Heterocyclic nitrogen)，而環狀結構的化合物一般為疏水性有機物質。Westerhoff 等人 (2002) 研究發現臭氧可將芳香族類的環狀含氮有機物氧化轉變成脂肪族類的含氮有機物。藉由上述的研究結果及論點可推論出 DCAN 的前驅物質確實可能為芳香族類的含氮有機物，而臭氧將芳香族類的含氮有機物轉變成脂肪族類的含氮有機物，最終導致 VHA 所貢獻之 DCAN 生成情形明顯減少。

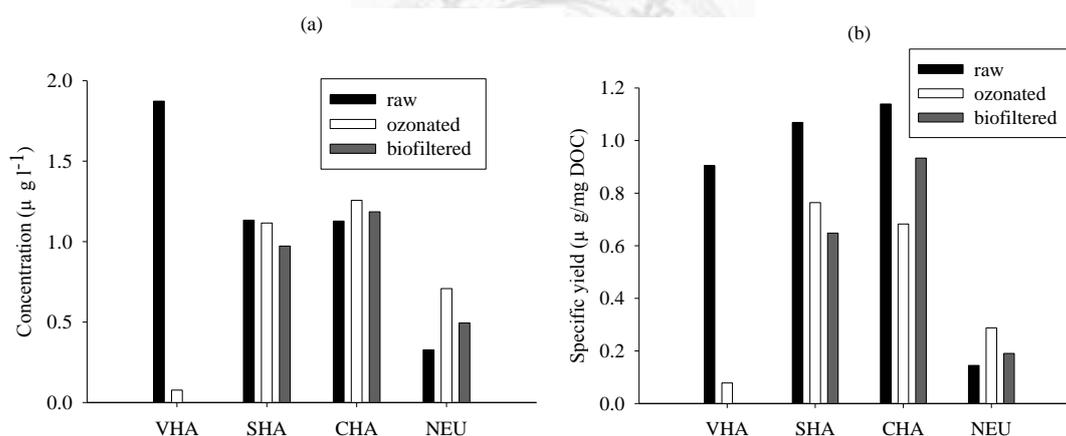


圖 4-23 各個有機物類群對 DCAN 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

TCNM 的結果顯示 (圖 4-24) 原水中僅在一開始尚未經過樹脂分離的原水測得到 TCNM，可知原水 TCNM 的前驅物質非常稀少，無法有效判斷來自於疏水性或是親水性天然有機物。然而經過臭氧氧化後，無論是生成潛勢或比生產率皆大幅增加 TCNM 生成，尤其以 SHA 和 NEU 部份最明顯。後續生物濾床不僅沒有效果，反而些微提昇各有機物類群 (CHA 除外) 對於 TCNM 之貢獻。

Hu 等人 (2010) 的研究結果指出，TCNM 等鹵硝基甲烷的前驅物質主要來自於水中那些無法被傳統淨水處理所去除的小分子親水性有機物，本實驗之結果亦顯示臭氧氧化確實增加親水性有機物的比例及含量，可見臭氧氧化水中原本的天然有機物後，產生本來不存在於水中之有機物質（尤其是親水性），這些可能都是 TCNM 之前驅物質進而促進 TCNM 生成。

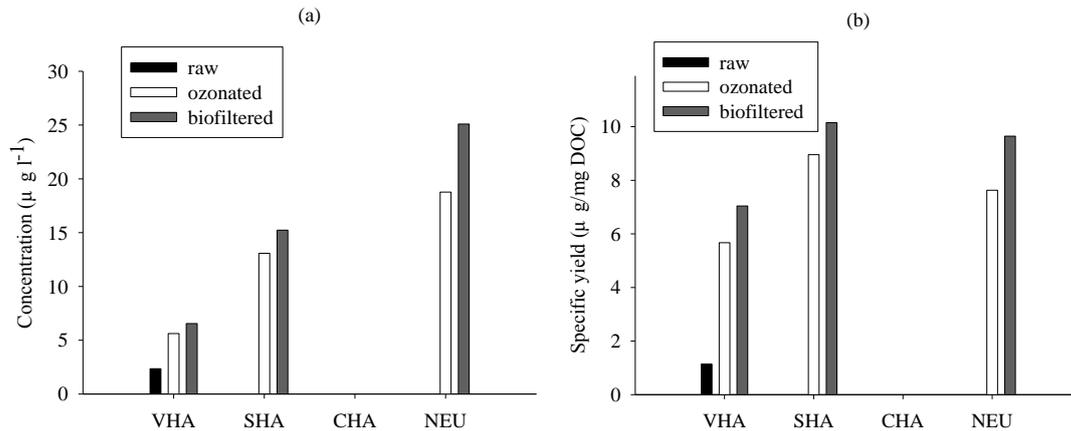


圖 4-24 各個有機物類群對 TCNM 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chlorination)

4.6.2 以氯胺作為氧化劑之生成潛勢結果分析

接下來將討論以氯胺作為消毒劑，分析各個天然有機物類群對於各種消毒副產物生成潛勢之貢獻情形。然而由於三鹵甲烷與鹵乙酸生成情況已大幅下降（附錄四至附錄六），故在此章節亦不討論三鹵甲烷與鹵乙酸之結果。

首先為 DCAN 之結果，從圖 4-25 中更可確定，DCAN 之形成主要來自於 VHA 部份，與圖 4-23(a)之結果吻合。由此可知，無論在添加自由餘氯或添加氯胺情況下，VHA 皆為 DCAN 之主要前驅物質，而在添加氯胺時 DCAN 之生成更為明顯。同樣的，臭氧對於 VHA 貢獻 DCAN 生成之控制效果佳，可減少 83% 的生成潛勢及 65% 的比生產率，顯然此處亦是 VHA 濃度減少的效益優於 VHA 當中 DCAN 前驅物質的去除情形，另外生物濾床並無額外效果。整體處理程序似乎對於 SHA、CHA 和 NEU 貢獻情形沒有理想的控制效果。

圖 4-26 所顯示的 TCNM 生成結果與圖 4-24 極為相似，可見經過臭氧反應後之水，無論是添加自由餘氯或添加氯胺情況下皆會生成大量之 TCNM。此結果亦顯示 SHA 及 NEU 為臭氧氧化後 TCNM 的主要來源。生物濾床無法有效控制臭氧後 TCNM 生成的情形，僅於添加氯胺情況下 TCNM 生成量略低於添加自由餘氯下產生量，原因如同 4.5.1 節中所述。

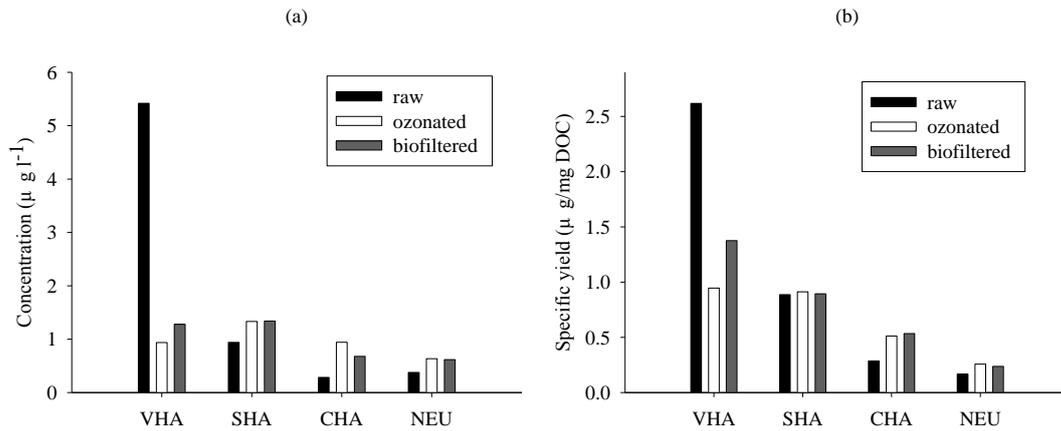


圖 4-25 各個有機物類群對 DCAN 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chloramination)

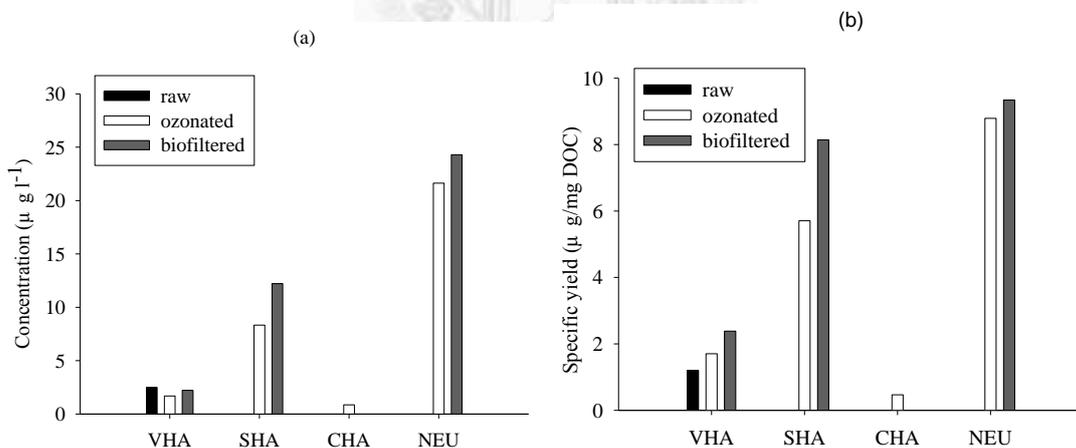


圖 4-26 各個有機物類群對 TCNM 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chloramination)

NDMA 生成情形顯示圖 4-27。由圖可知 NDMA 的前驅物質絕大部分來自於 NEU，然而單獨 NEU 所貢獻之 NDMA 生成情形卻遠大於未經樹脂分離之原水的 NDMA 生成量，可能之原因有兩點：(1) 原水中少了其他與 NEU 競爭氯胺

的有機物質，使得 NDMA 在此類群的生成情形大增。(2) 本實驗進行樹脂分離時，最後一道分離程序用的樹脂是 IRA-958，其表面為四級胺結構。已有文獻指出，部份淨水廠將處理水通過離子交換樹脂後，可能使得 NDMA 的前驅物質增加(Mitch et al., 2003)。故推論當以 IRA-958 樹脂進行最後過濾時，部份有機胺跟著被流洗出來，導致最後 NDMA 生成潛勢激增。然而臭氧氧化後及生物濾床之最終出流水 NEU 之 NDMA 生成情形又似乎恢復正常，此部份仍需更進一步之研究與探討。

無論原因為何，顯然生物濾床無法改善臭氧氧化後之 SHA 及 NEU 貢獻之 NDMA 生成情形，臭氧氧化甚至促進 SHA 生成 NDMA，生成潛勢增加為原來的 16.3 倍，比生產率提昇為原來的 11.5 倍，且後續之生物濾床亦無明顯效果。可見 NDMA 前驅物質主要來自於親水性天然有機物，且臭氧氧化與生物濾床無法有效控制 NDMA 的生成。

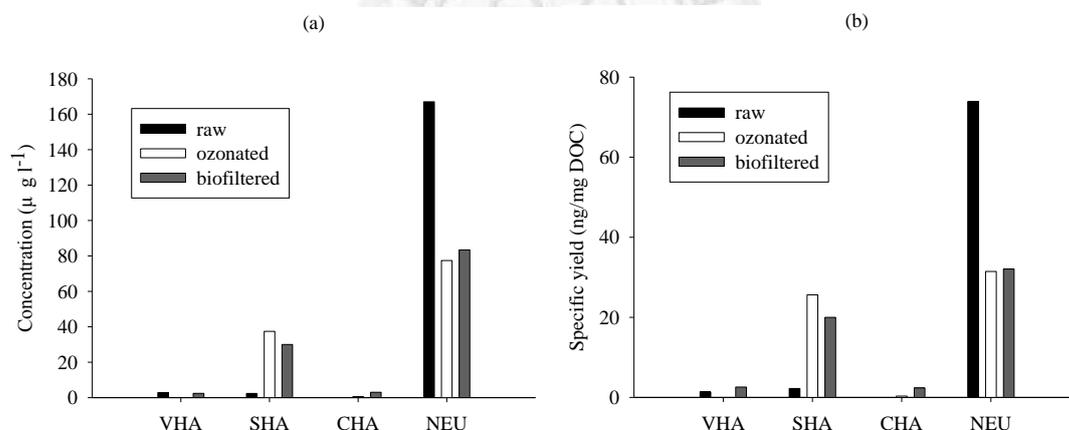


圖 4-27 各個有機物類群對 NDMA 生成潛勢(a)與比生產率(b)之貢獻與隨著處理程序之變化關係圖 (Chloramination)

整體而言，以 1 mg-O₃/1 mg-DOC 此劑量之臭氧與水中天然有機物反應，且再經過空床接觸時間為 20 分鐘的生物濾床，此程序僅能些微控制三鹵甲烷與鹵乙酸的生成，對於氮系消毒副產物則較無理想之控制效果。雖然改變了天然有機物的組成結構，理論上也改變了消毒副產物前驅物質的特性，也因此造成消毒副產物生成比例分佈的變化，不只 DCAA 的生成情形上升，甚至促進 TCNM 及

NDMA 這兩種毒性更強的氮系消毒副產物的生成，嚴重影響最終出流水對人體之危害性。



第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 以 1 mg-O₃/1 mg-DOC 此劑量之臭氧與水中天然有機物反應，且再經過空床接觸時間為 20 分鐘的生物濾床，確實造成天然有機物組成結構的改變，臭氧將部份疏水性有機物轉變為親水性有機物，生物濾床則能部份去除親水性天然有機物。然而整體處理程序對於天然有機物的去除效果不如預期，僅能去除 1.1 mg/L 大約 15% 的 NPDOC。
2. 臭氧氧化確實提昇 2.63 mg/L 的 BDOC 與 73% 的 AOC 生成，然而生物濾床效率不如預期，導致最終仍有 1.78 mg/L 的 BDOC（大部分為 Slow BDOC）與 82% 的 AOC 於處理後水中。
3. 臭氧氧化結合生物濾床確實能減少水中 39% 溶解性有機氮含量，然而因有機物組成結構改變，親水性有機物比例升高，在多種因素相互影響之下，導致溶解性有機氮無法作為氮系消毒副產物之生成指標。
4. 1 mg-O₃/1 mg-DOC 此劑量之臭氧與空床接觸時間為 20 分鐘的生物濾床處理水中天然有機物，僅能些微控制三鹵甲烷與鹵乙酸的生成（主因為 NPDOC 略為下降，並非前驅物質的直接去除），對於氮系消毒副產物則較無理想之控制效果，甚至造成 Chlorination 後 TCNM 的生成上升 7.4 倍，以及 Chloramination 後 NDMA 的生成提昇 85%。
5. 1 mg-O₃/1 mg-DOC 此劑量之臭氧與空床接觸時間為 20 分鐘的生物濾床處理水中天然有機物，造成消毒副產物組成比例及分佈改變，使得 Chlorination 後 CHA 貢獻之 DCAA 生成量上升，Chlorination 及 Chloramination 後所有有機物類群（除 CHA 外）貢獻之 TCNM 生成量上升，以及 Chloramination 後 NEU 貢獻之 NDMA 生成量亦上升。

5.2 建議

實驗方法及方向：

1. 可比較在同樣 1 mg-O₃/mg-DOC 臭氧反應劑量下，本實驗所採用之類似批次反應方式，以及連續曝氣之反應方式，兩者之有機物性質變化與消毒副產物生成的異同，唯獨連續曝氣之方式的反應時間及劑量需準確計算及評估。
2. 由於本實驗之生物濾床的形式為每次使用時每次採集並清洗濾砂，如此一來不只造成濾砂上附著的微生物大量脫落或死亡，大幅降低生物活性，影響生物濾床的效率，而且可能因為每次採樣及清洗的情形不同，導致每次實驗的結果不一。建議生物濾床應該採用連續流式，以欲分析之水樣持續過濾，待附著在濾砂的之微生物穩定生長後，方可使用，此生物濾床之形式不僅效率較佳，亦較符合實廠的操作模式。
3. 本實驗應額外測量溴離子 (Bromide)、溴酸鹽 (Bromate) 和 UV₂₅₄ 等項目，經過臭氧氧化與生物濾床處理程序時之變化情形，如此才能更完整說明及分析實驗結果。尤其在含溴物種方面，由於金門太湖水質鹽化問題日趨嚴重，水中溴離子含量增加，臭氧又極易與溴離子反應形成溴酸鹽，可能改變臭氧與水中天然有機物反應之實際劑量，並影響氧化效率；加上水中含溴物種多，可能導致加氯消毒後產生較多的含溴消毒副產物 (毒性較高)。因此有其必要瞭解含溴物種在整體處理程序中 (尤其在臭氧氧化前後) 的變化，以利後續相關之評估。
4. 溶解性有機氮的測量方法，若能解決技術上之問題，量測凱氏氮與氨氮後再相減，即可得到水中溶解性有機氮含量，應比本實驗之溶解性有機氮測量及計算方法所得到之結果準確。
5. 可探討較微觀的方面，如臭氧氧化後，為何讓原本生成量較少的 DCAA、TCNM 和 NDMA 徒增，做一連串如反應機制、去除方式與分析比較之研究。
6. 亦可廣泛研究例如以相同臭氧氧化及生物濾床處理多種來源及性質不同的

原水，相互比較天然有機物性質以及消毒副產物生成等，進而找出天然有機物隨著處理程序變化的趨勢，並對應到消毒副產物的控制。或者以相同水源，但不同前氧化方式，如高級氧化處理等，甚至改變生物濾床之填充濾料等，比較臭氧與其他氧化方式以及不同濾料間之整體處理效率，最終找到最適合某種水源的處理程序。

實廠應用方面：

雖然本實驗結果證實，在一般淨水廠操作條件下之臭氧氧化及生物濾床處理程序，無法有效且大量地去除金門太湖原水中的天然有機物，雖然對於三鹵甲烷與鹵乙酸有些微之控制效果，然而對於氮系消毒副產物之控制則不如預期，其中原因之一是金門太湖之原水本來就是性質相當特別的水源，金門太湖長年面臨藻華危機及水中有機物濃度居高不下的窘境，因此以一般處理方式處理金門太湖原水，可想而知的，很難得到良好的處理效果。且本實驗處理程序並非完整之標準淨水程序，只要徹底調查原水性質，並選擇最適當之處理方式，理論上遇到何種特性之原水，無論在實驗室規模或是實廠上，都會收到不錯的效果。

此外本實驗更加證明，以臭氧氧化及生物濾床處理水中天然有機物確實會造成含氮消毒副產物生成的風險，最令人震驚的是，不只 TCNM 會因臭氧氧化而促進其於加氯消毒後的生成，NDMA 亦是，許多文獻指出，臭氧可破壞並去除 NDMA 的前驅物質，然而本實驗得到相反的結果。可見不同地區的水體，水中有機物特性千奇萬變，就算以相同方法分析有機物特性，仍無法確定其經過氧化及過濾等處理程序之後的變化。本實驗結果只是證明了某種性質水源經過處理後之變化情形，往後仍需仰賴更進一步且持續的調查。

台灣部份地區的缺水問題嚴重，然而水又是生命不可或缺的元素，以及各種產業發展的重要仰賴資源。一個效率佳的淨水廠顯得格外重要，因此綜觀上段所述，相關文獻蒐集、水源特性調查及挑選最佳處理方式等，再配合實廠操作及維護，才是成功建置實廠的不二法門，最終才能達到惠澤於民的終極目標。

參考文獻

- Andrzej, W., Ardeshir, A.-R., Hubert, L.H., L., H.L., F., S.J., Robert, B., Francois, R., W., B.J., J., L.L., G., K.E., *et al.* (2003). Formation of NDMA in chloraminated water coagulated with DADMAC cationic polymer. *American Water Works Association* 95, 94-106.
- APHA, AWWA, and WEF (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater 20th Edition* (Washiton, DC, American Public Health Association).
- Bond, T., Goslan, E.H., Jefferson, B., Roddick, F., Fan, L., and Parsons, S.A. (2009). Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation. *Water Research* 43, 2615-2622.
- Brinkmann, T., Hörsch, P., Sartorius, D., and Frimmel, F.H. (2003). Photoformation of Low-Molecular-Weight Organic Acids from Brown Water Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 37, 4190-4198.
- Buchanan, W., Roddick, F., Porter, N., and Drikas, M. (2005). Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water. *Environmental Science & Technology* 39, 4647-4654.
- Chen, B., and Westerhoff, P. (2010). Predicting disinfection by-product formation potential in water. *Water Research* 44, 3755-3762.
- Chen, K.-C., Wang, Y.-H., and Chang, Y.-H. (2009). Using catalytic ozonation and biofiltration to decrease the formation of disinfection by-products. *Desalination* 249, 929-935.
- Chiang, P.-C., Chang, E.E., Chuang, C.-C., Liang, C.-H., and Huang, C.-P. (2010). Evaluating and elucidating the formation of nitrogen-contained disinfection by-products during pre-ozonation and chlorination. *Chemosphere* 80, 327-333.
- Chow, C.W.K., Fabris, R., and Drikas, M. (2004). A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. *J Water Supply Res T* 53, 85-92.
- Chowdhury, F.L., Berube, P.R., and Mohseni, M. (2008). Characteristics of natural organic matter and formation of chlorinated disinfection by-products from two

- source waters that respond differently to ozonation. *Ozone-Science & Engineering* *30*, 321-331.
- Cipparone, L.A., Diehl, A.C., and Speitel, G.E., Jr. (1997). Ozonation and BDOC removal: Effect on water quality. *American Water Works Association Journal* *89*, 84-97.
- Croué, J.-P., Violleau, D., and Labouyrie, L. (2000). Disinfection By-Product Formation Potentials of Hydrophobic and Hydrophilic Natural Organic Matter Fractions: A Comparison Between a Low- and a High-Humic Water. In *Natural Organic Matter and Disinfection By-Products* (American Chemical Society), pp. 139-153.
- Edzwald, J.K., and Tobiason, J.E. (1999). Enhanced coagulation: Us requirements and a broader view. *Water Science and Technology* *40*, 63-70.
- Elovitz, M., and von Gunten, U. (1999). Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The Rct Concept. *Ozone: Science & Engineering* *21*, 239-260.
- Escobar, I.C., and Randall, A.A. (2001). Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC):: complementary measurements. *Water Research* *35*, 4444-4454.
- Hu, J., Song, H., Addison, J.W., and Karanfil, T. (2010). Halonitromethane formation potentials in drinking waters. *Water Research* *44*, 105-114.
- Hu, J., Song, H., and Karanfil, T. (2009). Comparative Analysis of Halonitromethane and Trihalomethane Formation and Speciation in Drinking Water: The Effects of Disinfectants, pH, Bromide, and Nitrite. *Environmental Science & Technology* *44*, 794-799.
- Hua, G., and Reckhow, D.A. (2007). Characterization of Disinfection Byproduct Precursors Based on Hydrophobicity and Molecular Size. *Environmental Science & Technology* *41*, 3309-3315.
- Kemper, J.M., Walse, S.S., and Mitch, W.A. (2010). Quaternary Amines As Nitrosamine Precursors: A Role for Consumer Products? *Environmental Science & Technology* *44*, 1224-1231.

- Kim, H.-C., and Yu, M.-J. (2005). Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* 39, 4779-4789.
- Ko, Y.W., Abbt-Braun, G., and Frimmel, F.H. (2000). Effect of preozonation on the formation of chlorinated disinfection by-products for river Ruhr. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 28, 256-261.
- Krasner, S.W. (2009). The formation and control of emerging disinfection by-products of health concern. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 367, 4077-4095.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D., and Thruston, A.D. (2006). Occurrence of a New Generation of Disinfection Byproducts†. *Environmental Science & Technology* 40, 7175-7185.
- Lechevallier, M.W., Shaw, N.E., Kaplan, L.A., and Bott, T.L. (1993). Development of a rapid assimilable organic-carbon method for water. *Applied and Environmental Microbiology* 59, 1526-1531.
- Lee, C., Schmidt, C., Yoon, J., and von Gunten, U. (2007a). Oxidation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Precursors with Ozone and Chlorine Dioxide: Kinetics and Effect on NDMA Formation Potential. *Environmental Science & Technology* 41, 2056-2063.
- Lee, W., Westerhoff, P., and Croue, J.P. (2007b). Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-Nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane. *Environmental Science & Technology* 41, 5485-5490.
- Lu, J.F., Zhang, T., Ma, J., and Chen, Z.L. (2009). Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. *Journal of Hazardous Materials* 162, 140-145.
- Marhaba, T.F., Pu, Y., and Bengraïne, K. (2003). Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water. *Journal of Hazardous Materials* 101, 43-53.
- Matilainen, A., and Sillanpää, M. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80, 351-365.

- Merlet, N., Thibaud, H., and Dore, M. (1985). Chloropicrin formation during oxidative treatments in the preparation of drinking water. *Science of The Total Environment* 47, 223-228.
- Mitch, W.A., and Sedlak, D.L. (2002). Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Dimethylamine during Chlorination. *Environmental Science & Technology* 36, 588-595.
- Mitch, W.A., Sharp, J.O., Trussell, R.R., Valentine, R.L., Alvarez-Cohen, L., and Sedlak, D.L. (2003). N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review. *Environ Eng Sci* 20, 389-404.
- Nishijima, W., and Speitel, G.E. (2004). Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon. *Chemosphere* 56, 113-119.
- Owen, D.M. (1995). Nom Characterization and Treatability (Vol 87, Pg 46, 1995). *J Am Water Works Ass* 87, 148-148.
- Plumlee, M.H., Lopez-Mesas, M., Heidlberger, A., Ishida, K.P., and Reinhard, M. (2008). N-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS. *Water Research* 42, 347-355.
- Ratpukdi, T., Siripattanakul, S., and Khan, E. (2010). Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozone–VUV in comparison with ozone, VUV, ozone–UV, and UV: Effects of pH and ozone dose. *Water Research* 44, 3531-3543.
- Reckhow, D.A., Platt, T.L., MacNeill, A.L., and McClellan, J.N. (2001). Formation and degradation of dichloroacetonitrile in drinking waters. *J Water Supply Res T* 50, 1-13.
- Richardson, S., Plewa, M., Wagner, E., Schoeny, R., and Demarini, D. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* 636, 178-242.
- Richardson, S.D. (2003). Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trac-Trend Anal Chem* 22, 666-684.
- Rodriguez, M.J., Serodes, J., and Roy, D. (2007). Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant. *Water Research* 41, 4222-4232.

- Sanchezpolo, M., Vongunten, U., and Riverautrilla, J. (2005). Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters. *Water Research* 39, 3189-3198.
- Siddiqui, M.S., Amy, G.L., and Murphy, B.D. (1997). Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research* 31, 3098-3106.
- Vanderkooij, D., and Hijnen, W.A.M. (1984). Substrate Utilization by an Oxalate-Consuming Spirillum Species in Relation to Its Growth in Ozonated Water. *Appl Environ Microbiol* 47, 551-559.
- Vanderkooij, D., Visser, A., and Oranje, J.P. (1982). Multiplication of Fluorescent Pseudomonads at Low Substrate Concentrations in Tap Water. *A Van Leeuw J Microb* 48, 229-243.
- Vongunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research* 37, 1469-1487.
- Westerhoff, P., and Mash, H. (2002). Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review. *J Water Supply Res T* 51, 415-448.
- Xu, B., Ye, T., Li, D.-P., Hu, C.-Y., Lin, Y.-L., Xia, S.-J., Tian, F.-X., and Gao, N.-Y. (2011). Measurement of dissolved organic nitrogen in a drinking water treatment plant: Size fraction, fate, and relation to water quality parameters. *Science of The Total Environment* 409, 1116-1122.
- Yavich, A., Lee, K., Chen, K., Pape, L., and Masten, S. (2004). Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation. *Water Research* 38, 2839-2846.
- Young, M.S., and Uden, P.C. (1994). Byproducts of the Aqueous Chlorination of Purines and Pyrimidines. *Environmental Science & Technology* 28, 1755-1758.
- Zhang, P., LaPara, T.M., Goslan, E.H., Xie, Y., Parsons, S.A., and Hozalski, R.M. (2009). Biodegradation of Haloacetic Acids by Bacterial Isolates and Enrichment Cultures from Drinking Water Systems. *Environmental Science & Technology* 43, 3169-3175.
- Zhao, Y.Y., Boyd, J.M., Woodbeck, M., Andrews, R.C., Qin, F., Hrudey, S.E., and Li, X.F. (2008). Formation of N-nitrosamines from eleven disinfection treatments of

seven different surface waters. *Environmental Science & Technology* 42, 4857-4862.



附錄一 消毒副產物於美國環保署及其他國際組織之法規標準或相關

準則(Richardson et al., 2007)

DBP	
U.S. EPA regulations	MCL ^a (mg/L)
Total THMs	0.080
Five haloacetic acids	0.060
Bromate	0.010
Chlorite	1.0
World Health Organization (WHO) guidelines	
DBP	Guideline value (mg/L)
Chloroform	0.2
Bromodichloromethane	0.06
Chlorodibromomethane	0.1
Bromoform	0.1
Dichloroacetic acid	0.05 ^b
Trichloroacetic acid	0.2
Bromate	0.01 ^b
Chlorite	0.7 ^b
Chloral hydrate (trichloroacetaldehyde)	0.01 ^b
Dichloroacetonitrile	0.02 ^b
Dibromoacetonitrile	0.07
Cyanogen chloride	0.07
2,4,6-Trichlorophenol	0.2
Formaldehyde	0.9
European Union Standards	
DBP	Standard value (mg/L)
Total THMs	0.1
Bromate	0.01 ^c

^a The total THMs represent the sum of the concentrations of four trihalomethanes: chloroform, bromoform, bromodichloromethane, and chlorodibromomethane. They have been regulated in the United States since 1979 [21], but the maximum contaminant level (MCL) was lowered from 100 to 80 µg/L under the Stage 1 Disinfectants/DBP (D/DBP) Rule [22]. World Health Organization (WHO) guidelines on THMs state that the sum of the ratio of the concentration of each THM to its respective guideline value should not exceed unity. The five haloacetic acids represent the sum of monochloro-, dichloro-, trichloro-, monobromo-, and dibromoacetic acid. These haloacetic acids, together with bromate and chlorite, were regulated for the first time in the United States under the Stage 1 D/DBP Rule [22]. WHO guidelines can be found at http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en. European Union drinking-water standards can be found at http://www.nucfilm.com/eu_water_directive.pdf.

^b Provisional guideline value.

^c Where possible, without compromising disinfection, EU member states should strive for a lower value. This value must be met, at the latest, 10 calendar years after the issue of Directive (3 November 1998); within 5 years of the Directive, a value of 25 µg/L must be met.

附錄二 金門太湖原水之基本特性

項目	測值
pH	7.74
NPDOC, mg/L	8.53 ±0.16
鹼度, mg CaCO ₃ /L	95.8 ±7.2
氨態氮, mg-N/L	0.08 (13.3)

NPDOC、鹼度 n = 3

氨態氮 n = 2，括弧內為相對差異百分比 (%)



附錄三 原水、臭氣氧化後水及生物濾床最終出流水之消毒副產物生

成潛勢結果 (Chlorination & Chloramination)

金門太湖原水												
單位：DBPs (ppb), NDMA (ppt)												
	THMs				HAAs				HANs	HNMs	Nitrosamines	
	Chloroform	DCBM	DBCM	Tatol	DCAA	TCAA	BCAA	Tatol	DCAN	TCNM	NDMA	
chlorination	589.3	56.7	4.3	650.3	153.9	157.2	10.9	322.0	1.2	3.6	×	
SD	26.8	1.3	0.1	25.4	4.1	4.9	0.3	9.4	0.1	0.6	×	
chloramination	54.0	12.5	1.4	68.0	38.1	1.4	3.6	43.1	8.0	4.4	68.5	
SD	1.2	0.2	0.0	1.4	1.2	0.2	0.6	2.0	0.3	0.1	5.2	

臭氣氧化後水												
單位：DBPs (ppb), NDMA (ppt)												
	THMs				HAAs				HANs	HNMs	Nitrosamines	
	Chloroform	DCBM	DBCM	Tatol	DCAA	TCAA	BCAA	Tatol	DCAN	TCNM	NDMA	
chlorination	462.0	25.6	1.8	489.4	198.9	95.4	7.0	301.3	1.6	62.3	×	
SD	12.7	0.2	0.0	12.5	1.1	2.3	0.0	3.4	0.0	0.1	×	
chloramination	48.1	4.7	0.4	53.1	28.9	1.0	1.3	31.2	3.5	32.3	101.2	
SD	0.4	0.1	0.0	0.5	0.4	0.1	0.0	0.5	0.0	0.6	7.1	

生物濾床最終出流水												
單位：DBPs (ppb), NDMA (ppt)												
	THMs				HAAs				HANs	HNMs	Nitrosamines	
	Chloroform	DCBM	DBCM	Tatol	DCAA	TCAA	BCAA	Tatol	DCAN	TCNM	NDMA	
chlorination	453.7	25.1	2.1	481.0	160.8	81.7	6.0	248.6	1.5	62.9	×	
SD	16.5	0.5	0.1	15.9	0.5	1.9	0.1	1.3	0.0	2.2	×	
chloramination	36.3	5.3	0.5	42.2	26.5	0.9	1.5	28.9	3.4	32.6	126.4	
SD	2.3	0.4	0.0	2.7	0.5	0.0	0.0	0.6	0.2	2.2	0.8	

附錄四 原水之各個 Fractions 對消毒副產物生成潛勢貢獻之結果

(Chlorination & Chloramination)

金門太湖原水									
單位：DBPs (ppb)									
	THMs			HAAs			HANs	HNMs	Nitrosamines
	Chloroform	DCBM	DBCM	DCAA	TCAA	BCAA	DCAN	TCNM	NDMA
rw.chlorination	405.0	79.7	11.8	119.5	130.6	16.2	4.5	2.4	×
SD	10.9	2.9	0.1	3.3	3.6	0.3	0.7	0.3	×
eff1.chlorination	164.1	66.2	17.3	59.9	35.5	15.5	2.6	0.0	×
SD	18.1	3.4	0.0	2.3	1.6	0.7	0.2	0.0	×
eff2.chlorination	64.5	42.4	15.3	30.4	12.9	11.1	1.5	0.0	×
SD	0.1	0.5	0.6	0.4	0.4	0.1	0.2	0.0	×
eff3.chlorination	39.1	17.6	3.4	14.1	4.6	3.3	0.3	0.0	×
SD	4.7	1.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.0	0.0	×
rw.chloramination	42.4	21.9	5.3	28.9	1.5	10.0	7.0	2.5	37.9
SD	1.2	0.6	0.1	0.4	0.0	0.4	0.3	0.1	0.0
eff1.chloramination	10.8	11.0	5.0	10.1	0.4	5.4	1.6	0.0	35.1
SD	0.7	0.9	0.2	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	2.5
eff2.chloramination	5.5	5.9	3.9	4.9	0.2	3.1	0.7	0.0	32.8
SD	0.6	0.6	0.1	0.3	0.0	0.2	0.1	0.0	2.2
eff3.chloramination	4.0	2.2	1.3	1.9	0.1	0.8	0.4	0.0	167.0
SD	0.8	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	19.8

附錄五、臭氧氧化後水之各個 Fractions 對消毒副產物生成潛勢貢獻

之結果 (Chlorination & Chloramination)

臭氧氧化後水									
單位：DBPs (ppb)									
	THMs			HAAs			HANs	HNMs	Nitrosamines
	Chloroform	DCBM	DBCM	DCAA	TCAA	BCAA	DCAN	TCNM	NDMA
O3.chlorination	304.7	60.9	9.9	221.9	109.3	19.3	3.2	36.7	×
SD	27.2	2.3	0.5	13.6	7.2	2.4	0.3	2.5	×
eff1.chlorination	213.8	52.8	9.4	184.5	74.7	19.0	3.1	31.1	×
SD	1.5	1.6	0.0	2.9	0.9	0.4	0.1	1.2	×
eff2.chlorination	124.5	45.2	10.0	133.5	45.0	18.0	2.0	18.0	×
SD	5.3	0.3	0.1	3.3	0.0	0.2	0.2	0.9	×
eff3.chlorination	73.2	18.8	2.8	37.4	13.5	4.9	0.7	18.8	×
SD	2.4	1.4	0.1	0.0	0.2	0.1	0.0	0.9	×
O3.chloramination	37.3	14.1	2.9	30.4	1.5	6.7	3.8	32.5	111.8
SD	0.1	0.1	0.0	1.8	0.2	0.4	0.3	1.0	
eff1.chloramination	17.4	11.7	2.5	24.8	1.1	5.2	2.9	30.8	115.4
SD	0.7	0.4	0.1	1.1	0.0	0.0	0.1	0.1	
eff2.chloramination	12.4	8.5	2.4	16.7	0.6	4.5	1.6	22.5	78.0
SD	0.3	0.1	0.0	0.4	0.0	0.2	0.1	0.3	
eff3.chloramination	8.8	3.2	0.6	6.3	0.2	0.8	0.6	21.6	77.4
SD	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	

附錄六 生物濾床最終出流水之各個 Fractions 對消毒副產物生成潛勢

貢獻之結果 (Chlorination & Chloramination)

生物濾床最終出流水									
單位：DBPs (ppb)									
	THMs			HAAs			HANs	HNMs	Nitrosamines
	Chloroform	DCBM	DBCM	DCAA	TCAA	BCAA	DCAN	TCNM	NDMA
bio.chlorination	312.89	43.86	8.28	182.40	101.96	17.46	2.57	43.74	×
SD	45.06	3.75	0.41	12.83	3.06	1.10	0.54	2.99	×
eff1.chlorination	271.30	44.73	8.18	172.13	77.23	16.01	2.65	37.19	×
SD	20.40	2.49	0.45	0.02	0.57	0.01	0.01	0.30	×
eff2.chlorination	159.75	34.53	8.06	122.87	47.42	15.21	1.68	21.96	×
SD	4.30	0.55	0.49	2.77	1.90	0.50	0.09	0.34	×
eff3.chlorination	67.78	9.26	1.64	32.70	12.96	3.37	0.49	25.09	×
SD	2.03	0.34	0.08	0.08	0.10	0.04	0.01	1.16	×
bio.chloramination	25.36	16.90	4.24	27.51	1.50	7.60	3.91	36.71	118.8
SD	0.39	0.70	0.21	1.10	0.01	0.51	0.09	4.54	
eff1.chloramination	17.80	14.61	3.81	21.36	0.90	5.45	2.64	34.49	116.4
SD	1.58	0.48	0.16	0.35	0.07	0.32	0.22	2.78	
eff2.chloramination	10.94	9.18	3.38	13.54	0.57	4.87	1.29	22.28	86.4
SD	1.52	0.15	0.03	0.02	0.05	0.27	0.04	1.11	
eff3.chloramination	7.87	2.43	0.43	6.08	0.38	0.67	0.62	24.29	83.4
SD	0.15	0.10	0.01	0.35	0.17	0.01	0.00	0.24	