

88 年 7 月

以臭氧氧化及薄膜法降低生成消毒副產物之探討

張鎮南* 辛汎峰* 梁淑婷* 方國權**

摘 要

本研究係採集大台中地區水源德基水庫原水，以 XAD-8 樹脂將水樣分離萃取出腐植酸及黃酸。再以預臭氧方式氧化腐植酸及黃酸，最後以濾膜進行 molecular cutoff，減少消毒副產物的生成，並探討其臭氧氧化前後不同分子量範圍對生成消毒副產物的影響及差異。

在原水分離的腐植酸及黃酸有機物中，以腐植酸為例，DOC 主要分佈於分子量 0.5K-5K 的範圍，生成的三鹵甲烷生成潛能(THMFP)主要分佈的範圍是在分子量>10K 及 0.5k-5k 之間，這個結果與腐植酸主要結構多帶芳香族化合物及平均分子量較高有關；一般而言，消毒副產物的生成量與有機物所分佈的分子量範圍有密切的關係。

關鍵詞：薄膜分離，消毒副產物，分子量分離，三鹵甲烷，生成潛能。

前 言

德基水庫是供應大台中地區民眾的主要水源，其上游農民種植水果及高冷蔬菜，使用肥料及農藥，造成水庫日益優養化的情況，同時也產生了大量的 NOM，NOM 包含的有機物種類相當複雜，而天然水源中常包含許多不同種類其中高耗氯量造成三鹵甲烷 (THMs) 生成。

近年來不少水源地遭到嚴重污染，使得水廠操作程序尚須加入大量的氯消毒劑，造成飲用水中含氯有機物生成之潛在危機。美國環保署於 1998 年 12 月 16 日為飲用水消毒劑、消毒副產物、微生物汙染對飲水者的有害程度訂出重要規定，其中第一階段 Disinfectant/Disinfection By-products Rule(D/DBPR)將 TTHM 的 MCL 由 100mg/L 降低至 80 mg/L，5HAAs 則為 60 mg/L，2020 年 5 月以前公佈第二階段，分別為 40 mg/L 及 30 mg/L，故在淨水程序中，去除水庫及淨水廠原水中有機物及藻類成分為當前日益重要的問題。

* 東海大學環境科學研究所

** 弘光技術學院環境工程衛生科

分子量分佈的情形對有機物的特性及生成消毒副產物的能力都有很大的影響，所以利用濾膜過濾的技術實際對有機物進行去除，以驗證分子量分佈對有機物特性影響的程度，並可提供濾膜過濾去除有機物效果之資料。

故本研究係採集大台中地區已被優養化之水源 德基水庫原水，利用前臭氧/後加氯的處理程序探討水體在臭氧氧化前後不同分子量範圍對生成消毒副產物的影響及差異。

文獻回顧

水體中所存在的各類污染物質，以有機污染物質的組成及性質最為複雜，近年來飲用水安全逐漸獲得重視之後，水體中有機物對於飲用水安全及淨水處理上的負面影響也廣泛被研究。有機物對於飲用水品質影響方面，包括：味道 (taste)、臭味 (odor) 及色度 (color) 等問題，而腐植質或其他帶陰電性之有機物會與水體中的重金屬行錯和反應，形成有機金屬錯和物，增加水體中金屬含量 (Jobin and Ghosh, 1972)，並妨礙 Fe、Mn 去除 (Prakash and McGregor, 1983)，但其中最重要也最受重視的是在高耗氯量情況下，所生成的鹵化有機物 (Jacangelo *et al.*, 1995)，如 trihalomethanes (THMs)、haloacetic acids (HAAs) 等 disinfection by-products (DBPs)，這些鹵化有機物質在微生物或動物測試系統中具高度致癌性。水體中的有機物質也明顯地對於淨水處理程序造成困擾，茲分述如下：1. 水體中含氮之化合物，如 amino acids 有較高之耗氯量，使得所需之加氯量提高 (Trehy *et al.*, 1986)；2. 混凝處理時，為達良好之有機物去除效率必須增加混凝劑量 (White *et al.*, 1997)；3. 有機物之存在會增加離子交換或膜濾處理之負荷及干擾；4. 提供微生物之生長基質，使微生物在淨水廠或配水系統中再生長 (regrowth) (Allen *et al.*, 1980; Bourbigot *et al.*, 1984)，並造成配水管線腐蝕的問題 (Lee *et al.*, 1980; Gregory *et al.*, 1996)。

有機物質的組成成分相當複雜，而各組成之特性又不相同，可依其特性來加以分類。Leenheer (1984) 將水中組成複雜之有機物質分離為：疏水性鹼性物質 (hydrophobic bases)、疏水性酸性物質 (hydrophobic acids)、疏水性中性物質 (hydrophobic neutrals)、親水性鹼性物質 (hydrophilic bases)、親水性酸性物質 (hydrophilic acids) 及親水性中性物質 (hydrophilic neutrals) 等六大類有機物。其中疏水性酸性物質又可經後續之分離程序而分離出腐植酸 (humic acids) 及黃酸 (fulvic acids)。

飲用水的處理程序中所生成的 DBPs，以 THMs 最受重視。氯仿對受測動物及人的肝臟、中樞神經系統有嚴重的損害，會導致肝硬化、呼吸困難、失去意識等；溴仿則會使肝、腎、肺等器官中毒；而一溴二氯甲烷及二溴一氯甲烷之毒性，目前尚無法肯定，但因其與氯仿之化學結構及組成元素相似，故被視為疑似致癌物質。

相較於 Cl_2 、 ClO_2 、 O_3 為最強之氧化劑與消毒劑，有最低之 CT 值(Singer *et al.*, 1994)。Joseph *et al.*, (1989)比較 Preozonation & Chlorination 和 Pre & Post Chlorination 兩種流程模廠試驗，結果顯示前者在 TTHM 及其他加氯副產物之生成量較後者(傳統淨水程序)顯著減少。Lykins Jr. *et al.*, (1994)比較各種 pre-和 post- disinfectants 衍生之鹵化消毒副產物發現：採預臭氧後加氯所產生之值最低。有更多研究指出：採 preozonation 氧化前驅物質，有助 THM formation 的降低(Rice, 1981； Singer, 1990 及 Symons *et al.*, 1994)。

然而預臭氧處理有時候反而會增加含氯有機物之生成潛能。Reckhow *et al.* (1986)及 Legube *et al.* (1994)指出：當一些有機物被臭氧氧化為甲基酮(methyl ketone)於適當 pH 值下，這些酮類亦為 THM 和 TOX 之主要前驅物。

O_3 能將水中複雜結構之有機物氧化成小分子之物質，降低鹵化有機物之生成潛能，增加生物之可分解性，利於後續處理程序(如生物濾膜過濾程序...等)；但同時亦能提供配水系統中微生物生長之基質，造成配水系統中微生物之再生長(regrowth) (Gilbert, 1987； Siddiqui *et al.*, 1997)，故多採其為預處理程序。

薄膜去除的原理是水樣在壓力驅動下，利用薄膜來阻隔不能通過薄膜孔隙的物質，達到分離的作用。分離通常發生於薄膜表面上與薄膜孔隙組織中。MF 的膜有如網狀般的結構，主要去除水中 10^{-6}m 以上大小的物質，當壓力驅動流體通過由網狀構成的孔隙時，可被去除的物質即被阻隔於膜的表面或網狀孔隙中 (AWWA Committee Report, 1992)。RO 的去除機制則有兩種不同的解釋，第一種解釋為 RO 的去除機制與 MF 相似，亦即利用孔隙與物質之間的相對大小，來決定物質是否能通過薄膜，水分子會優先通過孔隙，其它物質則由其分子大小來決定 (Sourirajan, 1970)。第二種解釋則認為 RO 的膜並無孔隙，當水樣通過薄膜時，水分子會溶解 (dissolve) 於膜層中再擴散出去，水中的物質則視其在膜層中相對於水的溶解度，例如多價的離子比單一價的離子更易被 RO 去除，此一解釋稱為''solution-diffusion model'' (Merten, 1966)。對於 UF 與 NF 的去除機制，一般認為 NF 膜的表面會有 NOM 累積或像 CaCO_3 的無機鹽類共沈澱 (Grøn *et al.*, 1998)；UF 則較類似 MF，其膜的結構有如篩網，去除大於 10^{-9}m 大小的物質。

在水處理程序上，UF 及 MF 在 5bar 的操作壓力下應用於水體固液相分離；UF 膜可自大分子物質中分離出蛋白質、小分子有機物、膠體物質、色度(Harz, 1998)、移去水中病毒(Keza Iranpour, 1998)；NF 膜和 PAC 連接使用可有效去除溶解性有機碳(Taylor *et al.*, 1987)；RO 膜可應用在去除水中鹽分(Buros, 1989)、軟化水質(Conlon and McClenllan, 1989)、淡化海水(Kunikane, 1998)；總而言之，膜濾技術不但可以用來製造高純度工業用水，還可以使廢水回收再利用，福特引擎公司(B. R. Kim *et al.*, 1999)將 UF 技術運用於廢油水的分離，取代去乳化劑的使用，大大降低油水處理的成本。

由於有機前驅物質之組成複雜，因此在物理特性方面多以分子量分佈(apparent molecular weight; AMW) 為探討對象，UF 或 NF 膜濾系統可有效的應用於分離水體中不同分子量的有機物，用以探討有機物的分子量分佈情況。由於淨水程序如：混凝、沈澱、過濾、活性碳吸附與臭氧處理等均針對特定範圍分子量有機物有較佳效果，因此除了直接應用濾膜去除有機前驅物質之外，以不同 MWCO 的薄膜觀察原水與經過不同處理程序水樣的分子量分佈，亦可比較不同處理程序對於原水中特定分子量區間有機物的去除效果；以及處理過後水體有機物分子量分佈的變化。

Amy *et al.*, (1992) 利用不同 MWCO 濾膜觀察有機物經過處理前後的分子量變化發現：原水含有高分子量 (e.g., 5,000~10,000 daltons) 的腐植酸，則以化學混凝對其處理效果良好；活性碳則可有效的吸附分子量為 1,000~5,000 daltons 的有機物質，但若有有機物之分子量極高則不利於活性碳吸附處理；混凝處理與活性碳吸附並不能有效去除低分子量 (<1000 daltons) 的有機物質。在其研究中並針對各分子區間有機物質進行 THMFP 試驗，研究結果指出以臭氧處理可有效降低 AMW>5K daltons 有機物質的 THMFP；活性碳吸附則對於分子量 1K~10K 有機物質的 THMFP 去除效果良好。

Owen *et al.*, (1995) 對 Harwoods 's Mill Reservoir 原水進行處理時發現，單獨使用臭氧處理可降低 AMW >1,000 daltons 的有機物濃度，但卻會活化 AMW<1,000 daltons 的有機物，使之具有較高的 THMFP。但 Carlson and Silverstein, (1997) 的研究則指出臭氧處理導致小分子區間所增加的有機物，有利於利用生物膜生物分解方式所去除。

Laine *et al.*, (1993) 針對北美地區不同飲用水源以 UF 及 NF 濾膜去除消毒副產物前驅物質，以 MWCO 為 10K 的 UF 濾膜對於 THMFP、TOXFP 的去除效率均低於 10%，使用 MWCO 為 0.5K 的 NF 則對於 THMFP 去除率可提高至 40~90% 不等，TOXFP 的去除率更可高達 60~95%。

Croue *et al.*, (1993) 針對歐洲地區六個飲用水源進行混凝處理後發現：在未進行處理前的原水其水體 AMW>1,000 daltons 的有機物佔整體有機物約 78~98 %；而原水經處理後 AMW>1,000 daltons 的有機物佔整體有機物的比例則降至 60~75 %。

實驗方法與設計

研究內容及流程

關於本研究內容共四項：

1. 採集德基水庫原水，並利用 XAD-8 樹脂將原水中有機物分離為腐植酸及黃酸。
2. 利用預臭氧方式將水樣氧化，並將水樣分為預臭氧及未預臭氧兩種。
3. 利用 UF/NF 濾膜系統分析兩種水樣中不同分子量區間有機物濃度與 UV₂₅₄ 吸光特性。
4. 將 UF/NF 濾膜系統所分離的各分子量區間有機物加氯培養，進行 DBPFP 試驗，試驗項目包括：THMFP、AOXFP。

關於整個實驗的實驗流程如圖 3-1。

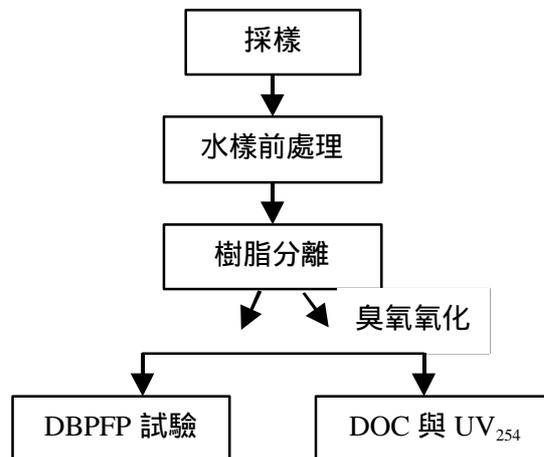


圖3-1：本研究之實驗流程

UF/NF 膜濾系統過濾分離試驗

水樣先以 0.45 μ m 濾紙予以過濾後，將水樣 pH 調整至 7。水樣再利用不同 molecular weight cut-off (MWCO) 濾膜的 UF 系統 (MWCO =10,000、5,000 及 1,000 daltons)，與 NF 系統 (MWCO =500 及 300 daltons) 過濾而分離出分子量小於 10,000 daltons、5,000 daltons、1,000 daltons、500 daltons 及 300 daltons 的水樣。

實驗儀器與設備

- a. UF 系統 (Millipore Intertech Inc., Bedford, USA)
- b. 濾膜 10,000 daltons (Cat. # PLGC OMP 04, Millipore)
- c. 濾膜 5,000 daltons (Cat. # PLAC OMP 04, Millipore)
- d. 濾膜 1,000 daltons (Cat. # PLAC OMP 04, Millipore)
- e. NF 過濾系統 (North Carolina SRT OPTISEP-CL & OPTISEP)
- f. 濾膜 500 daltons (20-5FC-8741 OPTISEP-CL & OPTISEP)
- g. 濾膜 300 daltons (20-5FC-8729 OPTISEP-CL & OPTISEP)

分析方法

UV₂₅₄ 吸光度值以分光光度計(UV 1201, Shimadzu, Japan.)

溶解性有機碳(DOC)之測定

1. 分析用藥品
 - a. 總碳(TC)標準品： $C_8H_5KO_4$ (Charge # 7275, R.D.H)
 - b. 無機碳(IC)標準品： Na_2CO_3 (Lot # 409D1335, KANTO Chemical Co., INC, Japan)、 $NaHCO_3$ (Lot # 407D1313, KANTO Chemical Co., INC, Japan)

2. 分析儀器及設備

Total Organic Carbon Analyzer (Model TOC-5000, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)

消毒副產物生成潛能(DBPFP) 分析

實驗中分析的消毒副產物有二類，分別為三鹵甲烷 (THMs)以及可吸附性鹵化有機物 (AOX)。

於德基水庫所採集之水樣經 0.45 μ m 濾紙過濾後，先進行加氯培養試驗，並在加氯培養試驗完成之後分析水樣中的二類消毒副產物濃度，此一加氯培養後所測得之消毒副產物

濃度定義為消毒副產物生成潛能 (DBP Formation Potential)。

水樣加氯培養方法為：取 40 ml 水樣置入棕色瓶，加入足量 ($\text{Cl}_2/\text{DOC}=3:1$) 次氯酸鈉 (NaOCl) 及磷酸緩衝溶液，使水樣 pH 值=7，於 25℃ 培養箱中培養 7 天。水樣加氯培養 7 天之後以 Na_2SO_3 去除多餘餘氯，再進行各項消毒副產物分析。

三鹵甲烷 (THMs) 之分析

THMs 分析係參考 US EPA Method 524.2，先利用 GC 尋找分析三鹵甲烷之最佳條件，再以 GC/MS 做 THMs 之定性、定量。

1. 分析用藥品

THMs Standards： Standard # C-188-01, NSI Environmental Solutions, USA

2. 分析儀器及設備

- a. 氣相層析質譜儀(GC/MS)：GC-14A, GCMS-QP2000A, Shimadzu Co., Kyoto, Japan
- b. Purge & Trap：Tekmar LSC 2000, Cincinnati, USA
- c. 注射針：Klohn (5.0 ml)
- d. 棕色採樣瓶 (40 ml, Teflon 墊片瓶蓋)

可吸附性鹵化有機物 (Adsorbable Organic Halogen, AOX)之分析

AOX 分析方法係參考 Standard Method 18thed. (1992)之 Adsorption - Pyrolysis - Titrimetric Method。

1. 分析用藥品 (G.R.級)

- a. sodium acetate (6267.1000, Merck)
- b. glacial acetic acid (200-580-7, RDH)
- c. potassium nitrate (5079.0100, Merck)
- d. 2,4,6-trichlorophenol (R 22-36/38, R.D.H.)
- e. sodium sulfite (6657.1000, Merck)
- f. methanol (6009.1000, Merck)

2. 分析儀器及設備

TOX-10 , Mitsubishi, Japan

結果與討論

本節希望利用薄膜過濾技術(NF, UF)將原水及五類原水分離之有機物進行臭氧前後不同 Molecular weight cutoff (MWCO)的處理，將各類原水分成 6 個不同分子量範圍區間，分別為 0.45 μ m-10KDa, 10K-5KDa, 5K-1KDa, 1K-0.5KDa, 0.5K-0.3KDa 及 <0.3KDa 6 個區間，探討水源在臭氧氧化前後以濾膜過濾，有機物在各分子量分佈情形的差異，及探討進行某特定分子量範圍 cutoff，去除生成 DBPFP 前驅物質效率的差異，以求臭氧氧化程序與濾膜同時使用時效能評估的目的。

4-1 DOC 分佈

在經過分子量 10K, 5K, 1K, 0.5K 及 0.3K 五種分子篩濾膜過濾後，在未經臭氧氧化部分，腐植酸之 DOC 分佈主要高峰是在分子量 1K-5K 之間，佔全部 DOC 分佈比例的 25%，其次是分子量 0.5K-1K 之間佔 21%，而分子量 0.3K-0.5K 則與 5K-10K 差不多，分別佔 13%，在大分子(0.45 μ m-10K)與小分子(<0.3K)的範圍則合佔 29%，表示腐植酸主要是由數千左右的分子量為主要型態；黃酸之 DOC 分佈較腐植酸兩極化，除分子量 >10K 及 0.3K-0.5K 較多外，其次為小分子量部分，其它範圍之 DOC 分佈均相差不多，表示黃酸分子量範圍主要分佈在大分子量及小分子量的部分(示如圖 4-1、圖 4-2)。

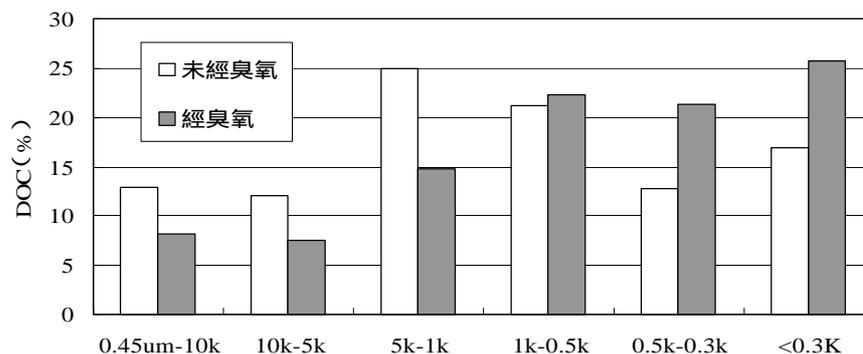


圖 4-1：腐植酸經臭氧前後不同分子量區間之 DOC 分佈

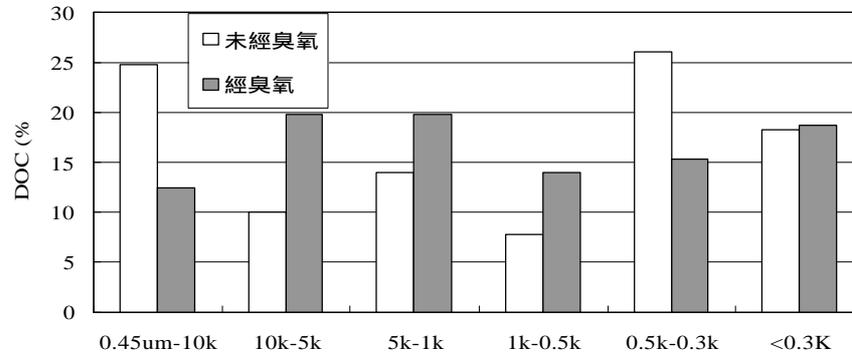


圖 4-2：黃酸經臭氧前後不同分子量區間之 DOC 分佈

Nilson and DiGiano, (1996)利用 UF 分離自 Tarboro Water Treatment Plant 原水中所萃取之 Hydrophobic NOM 及 Hydrophilic NOM，發現疏水性部份主要分佈範圍為<3K (佔 70.5%)；張氏(1997)所做的疏水性部份(腐植酸+黃酸+疏水性中性物)在分子量小於 5K 所佔的比例 68.3%，此結果與本研究疏水性部份(腐植酸、黃酸)在分子量小於 5K 所佔的比例 (75%、65%)極為類似。

經臭氧氧化後，發現水體溶解性有機物有往小分子區間移動的現象，這與李氏(1998)所做淨水場原水加氯前後分子量區間變動的研究相似。圖 4-1、圖 4-2 中腐植酸之 DOC 分佈主要高峰移動為分子量 0.3K-1K 及<0.3K 之間，佔全部 DOC 分佈比例的 69%，其次是分子量 5K-1K 之間佔 15%，而分子量>5K 則只佔 15.7%；黃酸經臭氧氧化後之 DOC 分佈沒有腐植酸改變的幅度大，除分子量 1K-5K 及 5K-10K 較多外，其次為小分子量部分，其它範圍之 DOC 分佈均相差不多，這可能為黃酸本身分子量區間就為兩極化所致。

由圖 4-3、圖 4-4 來看，利用分子量不同的濾膜將腐植酸、黃酸原水進行過濾，若以分子量 0.5K 的濾膜，則可將分子量大於 500 以上的腐植酸及黃酸去除(71%、56%)，若進一步以分子量 0.3K 濾膜進行過濾，則在 DOC 方面去除率可達(83%、82%)。但腐植酸、黃酸原水經臭氧氧化後，腐植酸不管在任何分子量部分皆得到一個較低的去除率，使用 0.3K 濾膜也只可得到 74%的去除率，這與 Ashish et al., (1996)以 3mg/L O₃處理不同藻類的原水，所得到的大分子部分減少而小分子部分增加相似；但黃酸經臭氧氧化前後，在各分子量大小的濾膜對 DOC 的去除卻得到一個互有消長的結果。

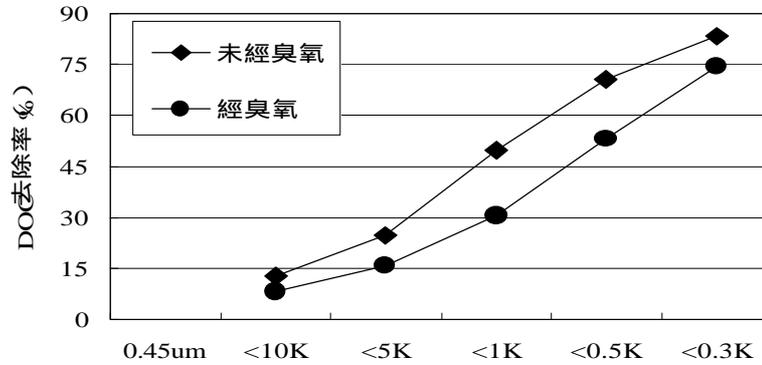


圖 4-3：腐植酸經臭氧前後不同分子量 Molecular Weight Cut-off 之去除率

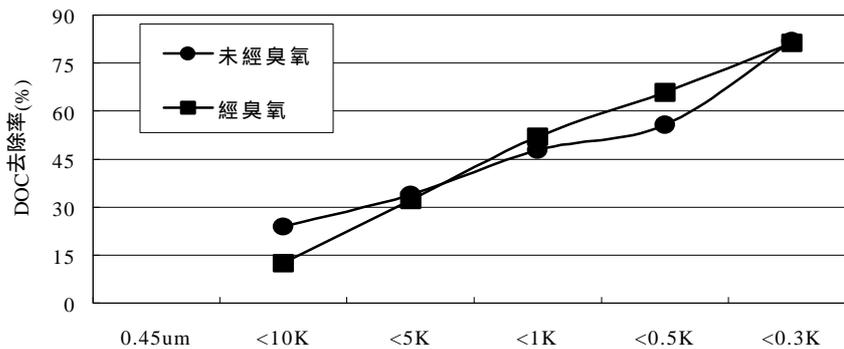


圖 4-4：黃酸經臭氧前後不同分子量 Molecular Weight Cut-off 之去除率

4-2 UV_{254}/DOC 分佈

由圖 4-5、圖 4-6 可看出腐植酸、黃酸在各分子量範圍之 UV_{254}/DOC ，腐植酸以較大分子量及較小分子量部份為主要高峰；而黃酸 UV_{254}/DOC 是以 0.5K-1K 為主要高峰，唯一較特別的是腐植酸在分子量大於 10K 部份有極高的比吸光度值(0.030)，因此除小分子部份之有機物外，大分子的腐植酸也可能具有極高的消毒副產物生成能力。

而腐植酸、黃酸在經臭氧氧化後，可明顯發現其中所含有之不飽和鍵化合物，也就是 UV_{254}/DOC 比吸光度值要比臭氧氧化前低，在各分子量範圍中，可看到在所有分子部份(除了腐植酸>5K 以外)之比吸光度值均不高(< 0.010)，這也就是一般認為臭氧之直接反應選擇

性較高，易與不飽和鍵化合物反應氧化，所以產生比吸光度值降低的原因之一。

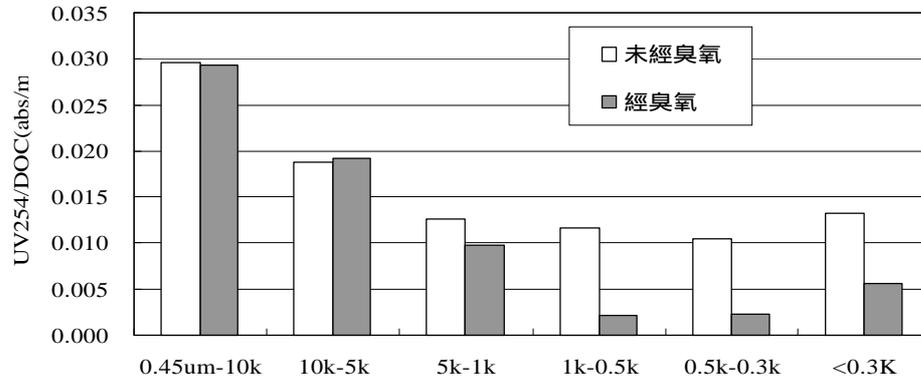


圖 4-5：腐植酸經臭氧前後不同分子量區間之 UV₂₅₄/DOC 分佈

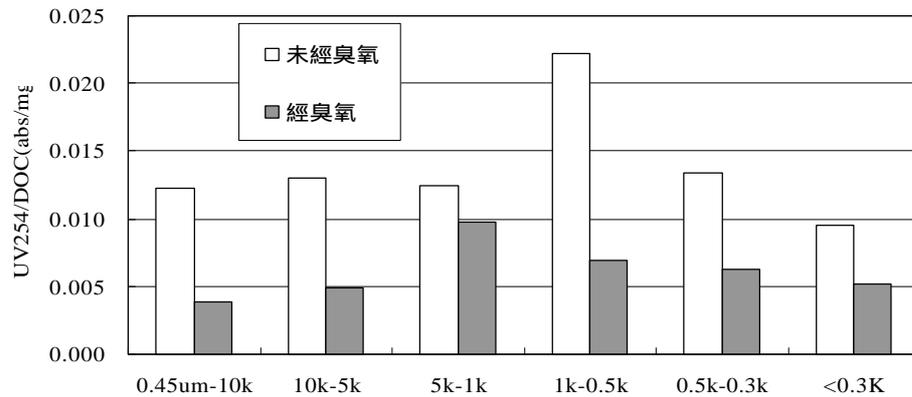


圖 4-6：黃酸經臭氧前後不同分子量區間之 UV₂₅₄/DOC 分佈

4-3 THMFP 分佈

若從腐植酸各分子量範圍生成之消毒副產物分佈情形來看，除 DOC 佔較多數的中分子量範圍外，分子量 5K-1K 的範圍有蠻高比例的 THMFP 生成(25.0%)，另外在 0.45um-10K 的部分為生成的最高峰(29.6%)(示如 Fig4-7、Fig.4-8)，其次為 0.5K-1K(23.2%)，顯示在腐植酸中各分子量範圍生成較大量 THMFP 的主要為分子量 0.45 μm-10K、1K-5K 及 0.5K-1K

的範圍。

由黃酸 THMF_P 的生成情形來看，主要生成的範圍是在分子量 0.5K~0.3K 最高(可達 28%)，而較大分子量範圍的生成量並不比小分子量範圍的生成比例高，也沒有因為分子量範圍的差異而在生成量上有較明顯的改變，各區域的生成量都相差不多(約為 11-19%之間)，表示在 DOC 分佈量較少的區段其生成 THMF_P 的能力就較高。由此可知，生成 THMF_P 的黃酸，最主要是屬於 0.3K-0.5K 的範圍。

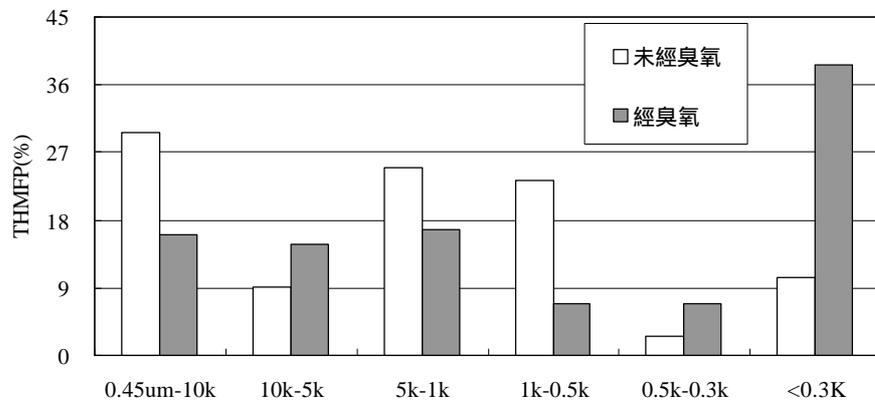


圖 4-7：腐植酸經臭氧前後不同分子量區間之 THMF_P 分佈

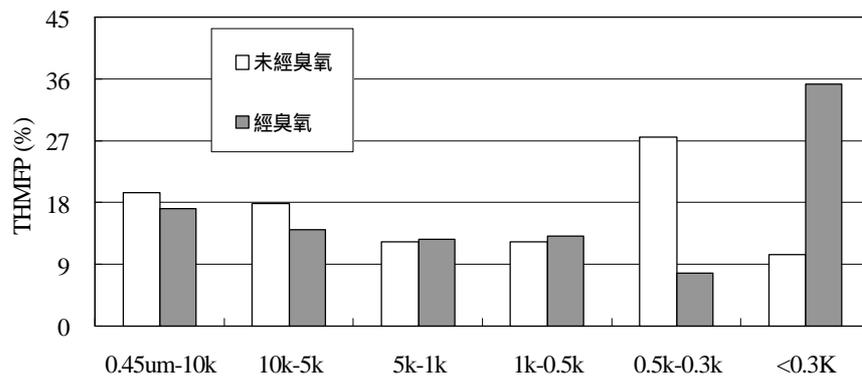


圖 4-8：黃酸經臭氧前後不同分子量區間之 THMF_P 分佈

臭氧氧化後不論是腐植酸或是黃酸，THMF_P 的比例皆往小分子的部分增加，尤其是

分子量 $<0.3K$ 的部分，比例增加了 2.5-3.5 倍，而大分子的部分則普遍以不同的比率下降。這顯示臭氧對有機物的氧化作用將部分大分子有機物氧化成微小分子有機物。

若將 UV_{254}/DOC 之分佈情況與單位 DOC 生成之消毒副產物作一比較，(示如 Fig.4-9、Fig.4-10)，可以看出兩者趨勢相似，若以單位生成消毒副產物的能力與 UV_{254}/DOC 比吸光度值之趨勢做一比較，可知在腐植酸中之不飽和鍵及芳香族類之有機物，極適合生成各項消毒副產物，由圖上可看到在 UV_{254}/DOC 較高的分子量範圍，如 $0.45 \mu m-10K(0.030)$ ，單位 DOC 生成之消毒副產物的能力也偏高($57.8 \mu g/mg$)，二者間變化的趨勢相當相似，由此可知腐植酸中所含可吸收 UV_{254} 波長之有機物，均是生成消毒副產物的重要前驅物質，Sudha *et al.*, (1995)研究指出 UV_{254}/DOC 高之有機物屬較高 AMW 之有機物，且不易為生物所分解，由此推斷，腐植酸中消毒副產物的主要前驅物質，並不適合以生物分解的方式處理，但以濾膜預先去除某些大分子量之有機物，是有效減低消毒副產物生成的方法。

在黃酸之 THMFP/DOC 來看，除了在 $10K-5K$ 的範圍與 UV_{254}/DOC 的關係較不一致，其 $UV_{254}/DOC(0.013)$ 比較低，但 THMFP/DOC 卻為最高($88.7 \mu g/mg$)，表示在此分子量範圍之有機物並非以不飽和鍵狀態形成 THMFP，可能主要是以其它直鏈化合物進行反應。但整體來看仍具相當程度之相關。

在經臭氧氧化後，腐植酸的 THMFP/DOC 與 UV_{254}/DOC 的關係，相關性就非常的低，表示腐植酸經臭氧氧化後，各分子量範圍形成 THMFP 有機前質中的不飽和鍵性質已被破壞，所以 THMFP 可能是以其他直鏈化合物進行反應。

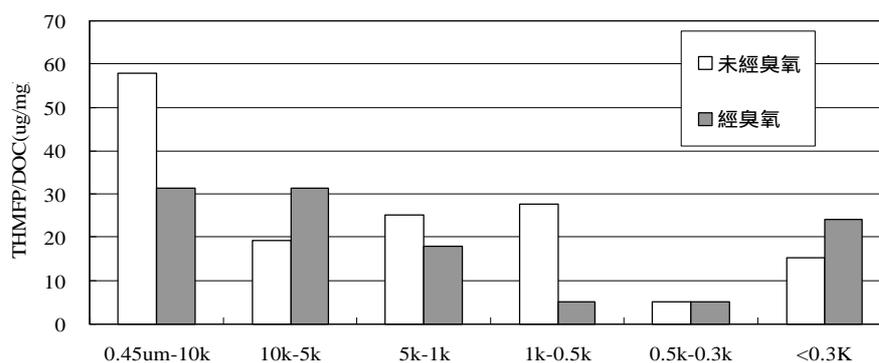


圖 4-9：腐植酸經臭氧前後不同分子量區間之 THMFP/DOC 分佈

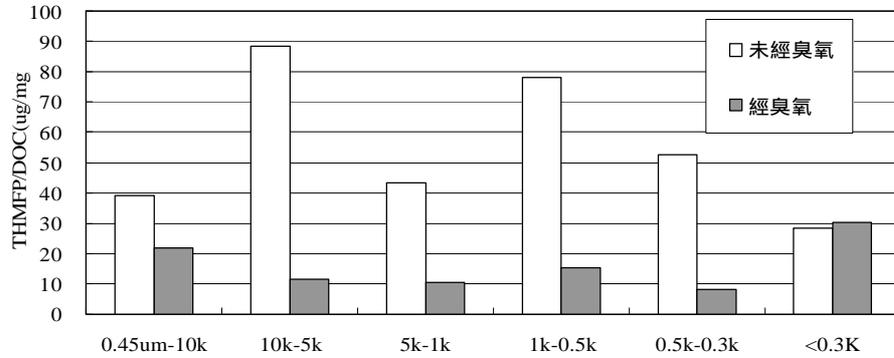


圖 4-10 黃酸經臭氧前後不同分子量區間之 THMF/DOC 分佈

就黃酸被氧化後來看，其 THMF/DOC 與 UV_{254}/DOC 的關係與腐植酸非常相似，相關性皆低，可見臭氧氧化破壞的確是造成 THMF/DOC 與 UV_{254}/DOC 之間非相關的主因。

若由消毒副產物的去除情況來看(示如圖 4-11)，在分子量 1K 以下雖然腐植酸的去除比例達 77%，但 THMF 的去除比例卻分別只有 62%，顯示在小分子量範圍之腐植酸仍有極高生成 THMF 的能力，所以要利用濾膜過濾的方式來減少 THMF 的生成，則必須進行更小分子量範圍的 cutoff，若將 MWCO 選定於分子量 300，則消毒副產物之 THMF 可去除至 91% 的程度，所得效果要優於在分子量 1,000 以上範圍甚高。

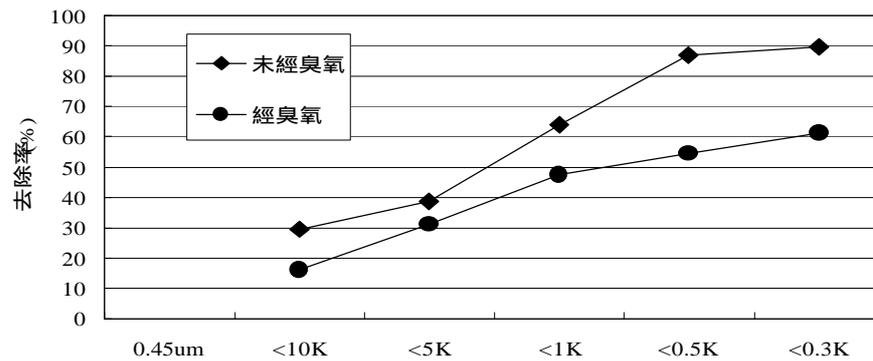


圖 4-11：腐植酸經臭氧前後不同分子量 THMF Molecular Weight Cut-off 之去除率

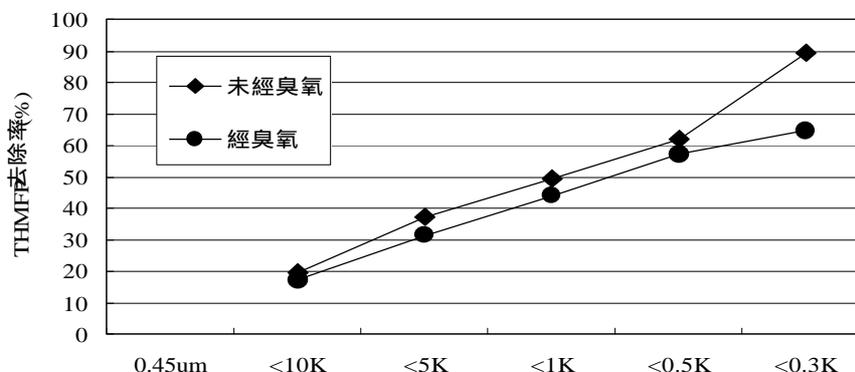


圖 4-12：黃酸經臭氧前後不同分子量 THMFP Molecular Weight Cut-off 之去除率

由圖 4-11、圖 4-12 上可看出薄膜過濾對去除經臭氧氧化後的腐植酸或是黃酸之 THMFP 效果並不佳，以小於 0.3K 的濾膜過濾也只能達到(61%、65%)的去除率；但未經臭氧氧化前的腐植酸或是黃酸則較適合以濾膜過濾的方法進行去除，在分子篩小於 0.5K 的濾膜處理下，THMFP 的去除率可達(87 %、62%)左右，若以更小的 0.3K 過濾，則去除率更可達 90 %。Amy *et al.*, (1987)以 UF 對 peat-extrated fulvic acids 進行 Molecular weight cut-off，發現在分子篩小於 1K 的處理下，THMFP 的去除率可達 79 %，而更小分子 0.5K 去除更可達到 88 % 的去除效率。由此可知，利用薄膜過濾對於減少 THMFP 前驅物質具有不錯的效果。

4-4 AOXFP 形成

在 AOXFP 的生成分佈上(示如圖 4-13 圖 4-14),腐植酸主要在 0.45 μ m-10K 及 10K-5K 的範圍生成量較高(分別為 26%及 32 %),佔了全部的 58 %，另外值得注意的是某些分子量範圍如<0.3K 以下，若和 THMFP 的生成比例來作比較，兩者生成的主峰並不相似，表示在這些分子量範圍的腐植酸，具有生成其他未知消毒副產物之能力，而非以 THMFP 生成為主，除此之外，各分子量範圍腐植酸之 AOXFP 生成均蠻低的。

若由黃酸的 AOXFP 生成情況與 THMFP 做一比較，發現 AOXFP 在大分子及小分子量範圍都有相當比例的生成量，在大於分子量 5,000 的部份所佔的比例約有 56%，小於分子量 5,000 的部份所佔的比例約有 25%，表示黃酸並非在大分子量下才易生成 AOXFP，小分子部份的有機物也是生成 AOXFP 的主要前驅物質。且在大分子部份生成之 AOXFP 中，

THMFP 的比例極小，顯示在大分子部份之疏水性中性物在加氯過程中生成 THMFP 外，尚有極大部份的未知副產物生成，這個特點與腐植酸相似。

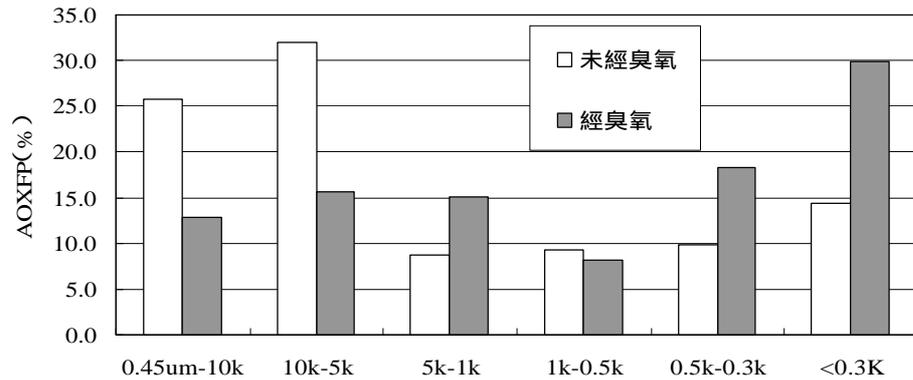


圖 4-13：腐植酸經臭氧前後不同分子量區間之 AOXFP 分佈

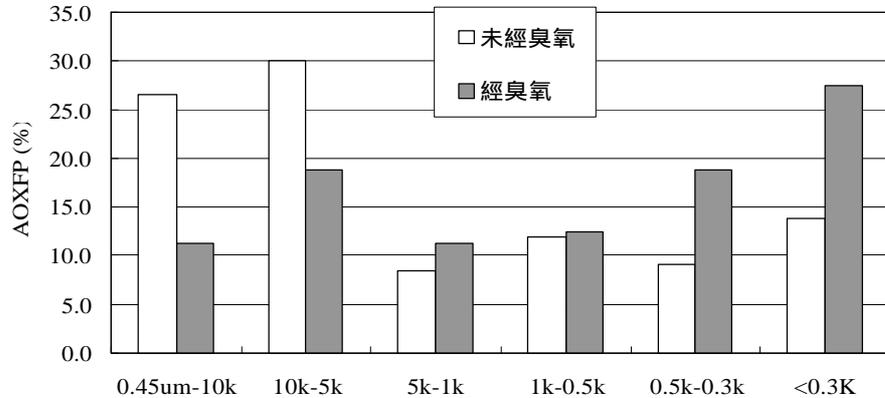


圖 4-14：黃酸經臭氧前後不同分子量區間之 AOXFP 分佈

比較臭氧氧化後的 AOXFP，可發現不管腐植酸或黃酸其各範圍生成的比例均往小分子量的部分增加，尤其是分子量<0.3K 的部分更是增加至(30%及 40%)，而大分子的部分卻有大幅度減少的現象，減少的比例大約有 12-15%，可見經臭氧氧化之後的 AOXFP 生成主要為小分子量的有機物，而非氧化前之大分子有機物。若與 THMFP 作比較則可發現臭

氧化後的 AOXFP 的趨勢與 THMF 的走向相似，與氧化之前有完全相反的結果。

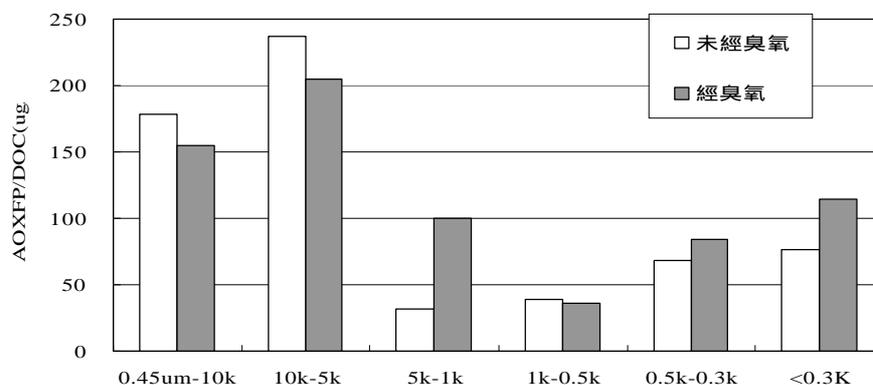


圖 4-15：腐植酸經臭氧前後不同分子量區間之 AOXFP/DOC 分佈

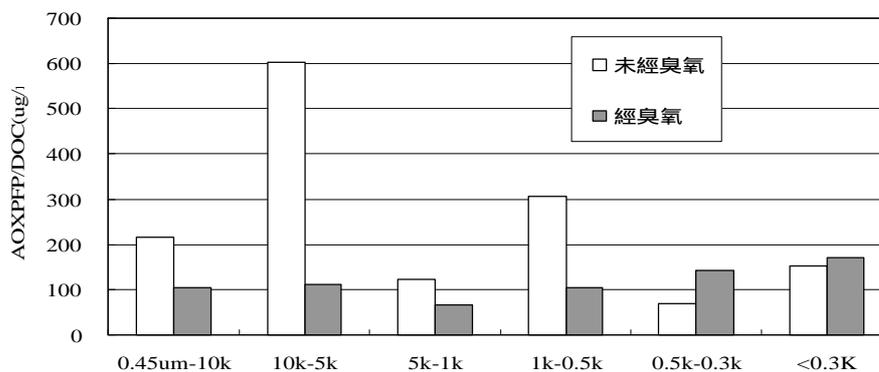


圖 4-16：黃酸經臭氧前後不同分子量區間之 AOXFP/DOC 分佈

由 AOXFP/DOC 的趨勢可知(示如圖 4-15、圖 4-16)，腐植酸在大分子>10K、10K-5K 與小分子<0.3K 的部份，生成能力高於其他三個分子量區間，此趨勢與 AOXFP 在各區間的比例情況類似；而黃酸生成 AOXFP 的有機物，在分子量大於 5K 的範圍並非以不飽和鍵化合物為主，因兩者的趨勢並不相同，而分子量小於 0.3K 的黃酸之 UV_{254}/DOC 和 AOXFP/DOC 的趨勢相似；以平均 AOXFP/DOC 生成能力來看，黃酸比腐植酸生成 AOXFP 的能力為高。在黃酸 AOXFP/DOC 的分佈，在各分子量範圍的分佈除了 5K-10K 的範圍外

還算平均，但與 UV_{254}/DOC 的趨勢分佈相關性非常低；腐植酸在分子量範圍(1K-5K)之 AOXFP/DOC 不高($<40 \mu\text{g}/\text{mg}$)，但在 5K 以上甚高($>170 \mu\text{g}/\text{mg}$)。

腐植酸在經臭氧氧化之後，AOXFP/DOC 在大分子範圍($>5\text{K}$)有大幅度的降低，而在小分子的部分($<0.5\text{K}$)卻有明顯的增加，這與 THMFP/DOC 經臭氧氧化之後的改變相同，可見臭氧不只會活化小分子有機物的 THMFP(Owen et al., 1995)，同時也會增加小分子的 AOXFP。而黃酸在經臭氧氧化之後，AOXFP/DOC 在大分子範圍($>5\text{K}$)也有大幅度的降低，但在小分子的部分($<0.5\text{K}$)卻只有些微的增加，這與 UV_{254}/DOC 的改變相反，可見黃酸在經臭氧氧化之後其小分子範圍所生成的 AOXFP 並非以不飽和鍵化合物為主。

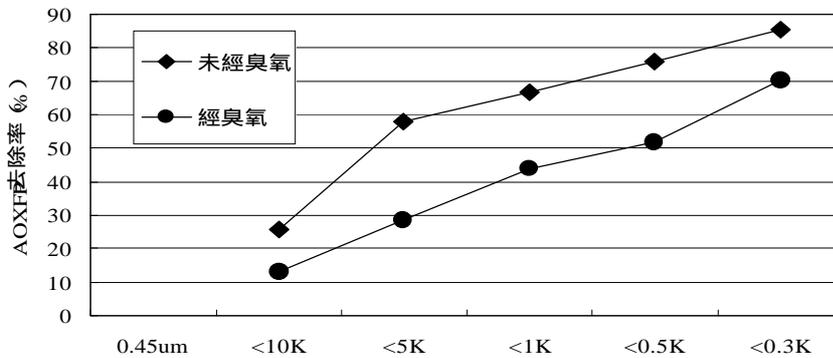


圖 4-17：腐植酸經臭氧前後不同分子量 AOXFP Molecular Weight Cut-off 之去除率

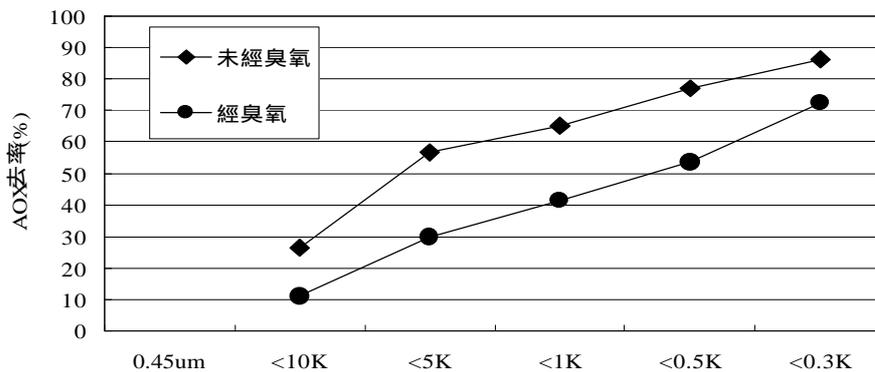


圖 4-18：黃酸經臭氧前後不同分子量 AOXFP Molecular Weight Cut-off 之去除率

若由消毒副產物的去除情況來看(示如圖 4-17、圖 4-18)，兩種有機物之 AOXFP 去除率在各分子量範圍中相差不多，在分子篩 1K 處理下約可達 65%，效果並不佳。

表 4-1：文獻中各原水在不同分子量之 THMFP 分佈比例(利用 UF, NF)

	Water Source	0.45um-10K	10K-5K	5K-1K	1K-0.5K	<0.5K	Author
THMFP (%)	Eastern Reservoir	16	14	35	13	22	Douglas <i>et al.</i> , (1995)
	Hardwood's Mill Reservoir	12	14	37	15	22	
	Cl ₂ :DOC=3:1, pH=7, incubated 96 hr, 20						
THMFP (%)	Cobble Mountain Reservoir	2	51	17	15	15	Amy <i>et al.</i> , (1987)
	Peat-fulvic acids	60	15	4	9	12	
	Cl ₂ :DOC=3:1, pH=7, incubated 168 hr, 20						
THMFP (%)	Humic acids	25	10	27	16	22	張氏(1997)*
THMFP (%)	Fulvic acids	19	18	18	20	15	
THMFP (%)	Humic acids	30	9	25	23	13	This study*
THMFP (%)	Fulvic acids	20	18	12	13	37	

The fractions were isolated from Te-Chi reservoir

因此要達到較高的去除效果則必需選用小於 0.3K 的分子篩，如此去除率方可達 90% 左右。顯示在小分子量範圍之有機物生成 AOXFP 的能力頗高，所以要利用濾膜過濾的方式來減少 AOXFP 的生成，若非以極小的分子篩加以處理，可能去除的效果無法達到較高的標準。

而在經過臭氧化之後，兩種有機物對 AOXFP 的去除率普遍不佳，若要去除 60% 以上的 AOXFP，則分子篩需使用 0.3K 才能達到。這可能是小分子範圍所生成的 AOXFP 量比未經臭氧化之前增加所致。

不同分子量有機物生成 THMFP，HAAFP 及 AOXFP 的能力與其特性及不同的有機物來源有關，茲將本研究中以 UF/NF 分離之各分子量範圍生成之 DBPFP(%) 與其它文獻作一比較，示如 Table 4-1。Douglas *et al.*, (1995) 以濾膜對水庫原水進行過濾，發現 THMFP 主

要分佈在分子量 5K~1K 之間，若以 0.5K 的濾膜進行過濾可將 THMFP 去除 78 %；同樣類似的結果也出現在 Amy *et al.*, (1987)的研究中；在本研究中 HA, FA 在<0.5K 的過濾下也大致可達 87 %、62% 的去除率。

參考文獻

- Allen, M.J., Taylor, R.H., and Geldreich, E.E. (1980) The Occurrence of Microorganism in Water Main Encrustation., *J. AWWA*. **72**(1), 614-625.
- Amy, G.L., Collins, M.R., Kuo, C.J., and King, P.H. (1987) Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter. *J. AWWA*. **79**(1), 43-49.
- Amy, G.L., Sierka, R.A., Bedessem, J., Price, D., and Tan, L. (1992) Molecular Size Distributions of Dissolved Organic Matter. *J. AWWA*. **84**(6), 67-75.
- Ashish, P., and Edzwald, J.K. (1996) Effect of Ozone on EOM and Coagulation. *J. AWWA*. **88**(4), 143-154.
- AWWA Regulations Talk, (1999) Introducing the New Federal Regulations for Disinfectants, DBPs, and Microbials. *J.AWWA*. **25**(3), 6-8.
- AWWA Committee Report, (1992) Membrane Processes in Potable Water Treatment. *J.AWWA*. **84**(1), 59-67.
- Bourbigot, M.M., Dodin, A., and Lheritier, R. (1984) Bacteria in distribution system. *Wat. Res.* **18**, 585-591.
- Carlson, G., and Silverstein, J. (1997) Effect of Ozonation on Sorption of Natural Organic Matter by Biofilm. *Wat. Res.* **31**(10), 2467-2478.
- Croue, J.P., Lefebvre, E., Martin, B., and Legube, B. (1993) Removal of Dissolved Hydrophobic and Hydrophilic Organic Substances during Coagulation/ Flocculation of Surface Waters. *Wat. Sci. Tech.* **27**(11), 143-152.
- Gilbert E., (1987) Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by the Example of Substituted Aromatic Substances. *Wat. Res.* **21**, 1273-1278.

- Gregory, V.K., Perry, S.A.L., and Ferguson, J.F. (1996) Influence of NOM on Copper Corrosion. *J. AWWA* **88**(5), 36-47.
- Jacangelo, J.G., DeMarco, J., Owen, D.M., and Randtke, S.J. (1995) Selected Processes for Removing NOM : An Overview. *J. AWWA*. **87**(1), 64-77.
- Jacangelo, J.G., Patania, N.L., Reagan, K.M., and Aieta, E.M. (1989) Ozonation : Assessing its Roles in the Formation and Control of Disinfection By-Products. *J. AWWA*. **81**(8), 74-84.
- Kim, B.R., Kalis, E.M., Florkey, D.L., Swatsenbarg, S.L., Luciw, L., Bailey, C. H., Gaines, W.A., Phillips, J.H., and Kosokowsky, G.B. (1999) Evaluation of Commercial Ultrafiltration System for Treating Automotive Oily Wastewater", *Wat. Evriron. Res.* **70**(7), 1280-1289.
- Laine, J.M., Jacangelo, J.G., Cummings, E.W., Carns, K.E., and Mallevalle, J. (1993) Influence of Bromide on Low-Pressure Membrane Filtration for Controlling DBPs in Surface Water. *J. AWWA* **85**(6), 87-99.
- Lee, S.H., Connor, O.J.T., and Banerji, S.K. (1980) Biologically Mediated Corrosion and its Effects on Water Quality in Distribution System. *J. AWWA* **72**(1), 636-645.
- Leenheer, J. A., (1984) Concentration, Partitioning, and Isolation Techniques *Chap. 3 in Water Analysis III* (Minear, R.A., and Keith, L.H., eds.), Academic Press, London, 84-158.
- Legube, B., Agbekodo, K., and Cote, P. (1994) , Removal of Organohalide Precursors by Nanofiltration. *Proceeding of IWSA specialized Conference on Disinfection* , South Africa, 1-14.
- Lykins J., Benjamin W., Wayne E. Koffskey, Kathlin S. Patterson, (1994) Alternative Disinfectants for Drinking Water Treatment. *J. Env. Eng.* **120**(4), 745-758.
- Maryam, A., Jonsson, G., and Grøn, C. (1998) Removal of Natural Organic Matter From Two Type of Humic Ground Water by Nanofiltration. *Wat. Res.* **32**(10), 2983-2994
- Merten, U., (1966), *Desalination by Reverse Osmosis*. MIT Press, Combridge. Mass.
- Nilson, J.A., and DiGiano, F.A. (1996) Influence of NOM Composition on Nanofiltration. *J. AWWA* **88**(5), 53-66.
- Owen, D.M., Amy, G.L., Chowdhury, Z.K., Paode, R, McCoy, G., and Viscosil, K. (1995)

- NOM Characterization and Treatability. *J. AWWA* **87**(1), 46-63.
- Prakash A., and McGregor, D.J. (1983) Environmental and Human Health Significance for Humic Materials : An Overview ". In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials* (Christman, R.F., and Gjessing, E.T., eds.), 481-491.
- Reckhow, D.A., Legube, B., and Singer, P.C. (1986) The Ozonation of Organic Halide Precursors: Effect of Bicarbonate. *Wat. Res.* **20**(8), 987-998.
- Rice, R.G., Robson, C.M., Miller, G.W. and Hill, A.G.M. (1981) Use of Ozone-Bromide Reactions, *J. AWWA.* **85**(1), 63-72.
- Singer, P.C. (1990) Assessing Ozonation Research Needs in Water Treatment. *J. AWWA.* **82**(10), 78-88.
- Singer, P.C. (1994) Control of Disinfection By-Products in Drinking Water. *J. Env. Eng.* **120**(4), 727-743.
- Sourirajan, S. (1970) *Reverse Osmosis*. MIT Press, New York.
- Sudha, G. , Raymond, M.H., and Edward, J.B. (1995) Biodegradation of NOM : effect of NOM source and ozone dose. *J. AWWA* **87**(1), 90-105.
- Symons, J.M., Speitel, G.E., Diehl, A.C., and Sorensen, H.W.Jr. (1994) Precursor Control in Waters Containing Bromide. *J. AWWA* **86**(6), 48-60.
- Trehy, M.L., Yost, R.A., and Miles, G.J. (1986) Chlorination By-Products of Amino Acids in Natural Waters. *Wat. Sci. Tech.* **20**, 1117-1122.
- White, M.C., Thompson, J.D., Harrington, G.W., and Singer, P.C. (1997) Evaluating Criteria for Enhanced Coagulation Compliance. *J. AWWA* **89**(5), 64-77.
- 張裕和 (1997) 水源中各類有機物不同分子量分佈對生成消毒副產物的影響及其控制策略之探討。東海大學環境科學研究所碩士論文。
- 劉欣穎、張鎮南 (1996) 以預臭氧降低優養化飲用水源消毒副產物生成之初探。第十三屆自來水研討會論文集 , 41-54。

The Study of Applying Ozone and Membrane Techniques to Reduce the Disinfection By-Production in Drink Water

Cheng-Nan Chang* Shu-Ting Liang*
Fan-Fung Zing* Guor-Cheng Fang**

Abstract

This study took sample from Te-Chi Reservoir and Applied XAD-8 resin to extract humic and fulvic acid from it. The ozone and membrane were used to reduce the Disinfection By-Production (DBPs) during the disinfection of both humic and fulvic acids. The membrane also be adapted as molecular cut-off tools of extracted samples. Various molecular weight pre-classified sample were used to deal the reduction of DBPs in chlorination process.

For humic acid: its major dissolved organic carbon (DOC) located at molecular weight range between 0.5k to 5k dalton. While the trihalomethane formation potential (THMFP) occurred mostly at the molecular weight range greater than 10k and between 0.5k-5k dalton. This revealed the DBPs formation in humic acids had close relation between both molecular weight distribution and chemical structure.

Keyword: membrane, disinfection by-production, molecular weight cut-off, trihalomethanes, formation potential

* Graduate Institute of Environmental Science, Tunghai University, Taichung 407, TAIWAN

** Department of Environment Engineering, Hong Kuang Technology College, Taichung County 433, TAIWAN