

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

飲用水中三鹵甲烷及含鹵乙酸之生成、散佈及健康風險評估  
(II)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-002-037-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立臺灣大學公共衛生學院公共衛生學系

計畫主持人：王根樹

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 26 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 飲用水中三鹵甲烷及含鹵乙酸之生成、散佈及健康風險評估(II)

### Formation, Occurrence and Health Risks of DBPs in Drinking Water (II)

計畫編號：93-2211-E-002-037

執行期限：93年8月1日至94年7月31日

主持人：王根樹 國立台灣大學公共衛生學系

#### 摘要

本年度計劃延續本研究室過去數年之研究基礎，針對飲用水中三鹵甲烷及含鹵乙酸之生成特性。DBP前質試驗中選擇芳香族、脂肪族前質之代表性物種，添加不同濃度溴離子以改變氯溴比，分別觀察 pH 7 及 pH 9 之 DBPFP 濃度及物種分佈。結果顯示芳香族前質僅生成含氯消毒副產物，而脂肪族前質不具上述阻礙，易與反應速率較快之 HOBr 形成含溴消毒副產物；可能因芳香族之空間阻礙阻擋分子較大之 HOBr 與前質反應。此外，芳香族前質偏好 pH 7 之環境，脂肪族前質則於 pH 9 較活躍。此外亦測試不同前處理對 DBP 前質之處理效能。

依據金門地區 DBP 監測結果，本年度計畫同時探討含鹵乙酸在慢濾池中之生物降解作用。透過管柱實驗、批次實驗及實場觀察以瞭解 HAA 於慢濾池中被移除之現象，觀察物理吸附過濾以及生物作用於其中所扮演之角色。另外比較慢濾池不同操作情況對於去除 HAA 之影響。結果顯示，生物作用為慢濾池中造成 HAA 濃度大幅下降之主要機制，且降解速率與含鹵素多寡有關，含越多鹵素者，降解速率慢；而單純過濾並無法有效去除親水性之 HAA。透過實場濾砂批次實驗可知，表層濾砂上之微生物對於降解 HAA 貢獻較大，且能於短時間內降解一鹵及二鹵乙酸。此部分結果於 2005 AWWA 年會獲得 poster 組第三名（共 120 份 poster）。

**關鍵詞：**消毒副產物前質、含鹵乙酸、三鹵甲烷、慢濾池、生物降解

#### Abstract

The first objective of this study is to evaluate the effects of bromide concentration, pH and precursor structures on the DBP formation in drinking water. For precursor study, the aromatic and aliphatic precursors were spiked with different bromide concentrations and DBPFP experiments were conducted at pH 7 and pH 9. The distribution of Cl-DBP and Br-DBP species after chlorination were analyzed. It was observed that the aromatic precursors formed mainly Cl-DBPs, and Br-DBPs were formed in solutions prepared with

aliphatic compounds. It was also observed that the aromatic precursors were more reactive at pH 7, and the aliphatic one at pH 9. In addition, various pretreatments were applied to evaluate their efficiency for DBP precursor removals.

This study also assesses the biodegradation of HAAs in slow sand filtrations. The batch sand studies reveal that microbial associated with filter sand can degrade monochloroacetic acid and dichloroacetic acid within 1 day; however, longer contact time is required for trichloroacetic acid. Since no HAA removal was observed in simple filtration test, it was concluded that biological mechanism is the major mechanism responsible for HAA removal. Similar results were obtained with the fixed-bed studies.

**Keywords:** Disinfection byproducts precursors, haloacetic acid, trihalomethane, slow sand filtration, biodegradation.

#### 前言

本計畫執行之目的，在於延續過去持續進行之消毒副產物（三鹵甲烷及含鹵乙酸）研究結果，並以三鹵甲烷之生成機制及含鹵乙酸之生物降解為主軸，並持續進行飲用水中三鹵甲烷及含鹵乙酸之調查工作，以使消毒副產物之濃度資料能涵蓋三鹵甲烷及含鹵乙酸。本計劃已於前一年度建立含鹵乙酸之分析方法，並完成 QA/QC 體系之建立，目前本研究室已能有效分析飲用水中微量之三鹵甲烷及含鹵乙酸。本計畫全程結束後，預期可提供較為完整的含鹵乙酸之濃度分佈及季節性濃度變化資訊，配合過去執行之飲用水中三鹵甲烷濃度分析及健康風險評估結果，可具體的「描述」台灣地區主要水廠（含金門）三鹵甲烷及含鹵乙酸等消毒副產物之濃度分佈及變化趨勢及評估其可能之健康風險。因篇幅所限，本摘要報告僅針對 DBP 前質試驗及 HAA 在慢濾池中之降解試驗結果加以說明。完整之實驗數據（包括所有的前質試驗流程及結果、不同前處理方法及其對 DBP 前質之處理效能、水廠各流程 DBP 分析結果、以批次及管柱試驗探討含鹵乙酸生物分解特性）及相關說明請參閱參考文獻中兩篇 2005 年完成之碩士論文。

## 結果與討論

### 前質結構對 THM 及 HAA 生成之影響

由前人的研究可知消毒副產物前質中芳香族、脂肪族官能基之組成比例可能決定加氯後 Cl-THM 及 Br-THM 的物種生成，同時此反應會受到加氯時水體 pH 值的影響。為了瞭解 pH 值、前質官能基以及氯溴比在反應時的交互作用，本研究選擇含不同官能基的前質標準品以及不同的 pH 值、溴氯比下進行生成潛能試驗。前質官能基以芳香族、脂肪族兩者為基礎，芳香族前質選擇 resorcinol ( $C_6H_6O_2$ )，其化學式為第一、第三個碳上接有-OH，因此氯容易與第二個碳反應，為文獻常用做消毒副產物前質的 model compound。另以 2,4-pentadiol 作為脂肪族的前質，主要考量其結構簡單、與 resorcinol 相似，容易作為比較。此外，由於 fulvic acid 黃酸具親水性且不易在淨水程序中去除，選擇其模擬芳香族、脂肪族兼具的原水組成。此外，文獻指出 pH=7 之中性環境利於含氯消毒副產物形成，而鹼性水體環境適合含溴物種，因此本研究選擇 pH 7 與 pH 9 代表中性及鹼性水體。整體實驗以觀察前質官能基對氯、溴的選擇性及 DBPFP 濃度是否受到 pH 值的影響加以設計，THM、HAA 結果分別示如圖一。

圖一(A)中 2,4-pentadiol 在 pH 7 與 pH 9 之總三鹵甲烷產量明顯不同。在加氯量為 5 ppm 時，pH 9 的總三鹵甲烷量約為 pH 7 之 4-8 倍，尤其當溴離子存在時更加明顯。在 pH 9 時，當溴離子濃度增加總三鹵甲烷的莫耳濃度也隨之提高；但當 pH 7 時，溴離子由 0.5 ppm 增加到 1 ppm 並沒有導致總三鹵甲烷濃度改變。以文獻結果解釋此現象：由於高 pH 的鹼性環境利於含溴物種的生成，因此在鹼性環境下，當水中溴離子濃度增加時，含溴物種產量隨之增加，也提高了總三鹵甲烷濃度；但在不利含溴物種生成的中性 pH 下，即使水中溴離子濃度增加，也無法提高含溴物種產量，使得總三鹵甲烷濃度不因溴離子濃度而改變。

對 resorcinol 而言，由於其官能基結構對溴離子有空間阻礙，故不易形成含溴物種。由於 pH 7 的中性環境有利於含氯物種的生成，本研究中無論加氯量為 5 ppm 或 20 ppm，圖一(B)可觀察到 pH 7 的三鹵甲烷產量多於 pH 9 之趨勢。

而在圖一(C)的黃酸試驗結果，由於其同時具有芳香族及脂肪族官能基，兩者對含氯、含溴物種及 pH 值的偏好正好相反，因此在黃酸中 pH 的影響因兩者相互抵消而幾乎無法觀察到相異之處，無論加氯量為何 pH 7 與 pH 9 的生成潛能無顯著差異。

一般而言，文獻回顧結果顯示高 pH 的環境利於三鹵甲烷生成。但本研究將前質官能基分開進行試驗，顯示芳香族前質偏好中性 pH 的環境；而結構複雜的黃酸在 pH 7 或 pH 9 之生成潛能皆無差別；僅有脂肪族前質偏好鹼性環境，且所增加的三鹵甲烷皆為含溴物種，故推論文獻中高 pH 時多出的 THMFP 實際上可能為含溴物種。

HAAFP 的分析結果卻與 THMFP 之結果不一致，pH 對 HAAFP 的影響不因前質種類而有所不同。圖一(A)(B)(C)中皆觀察到當加氯量為 20 ppm，

pH 7 時之生成潛能較 pH 9 高；而加氯量為 5 ppm 時，無論 pH 7 或 pH 9，2,4-pentadiol resorcinol 與黃酸之含鹵乙酸生成潛能濃度皆無太大差異，表示對含鹵乙酸生成而言，不同之前質官能基對 pH 無特殊偏好。

### 比較植菌與抑制生物對慢濾池 HAA 降解之影響

根據本研究過去數年針對臺灣地區各淨水廠三鹵甲烷及含鹵乙酸之分析與流佈調查，於金門地區水廠各流程含鹵乙酸數據顯示，經慢濾池處理後水中含鹵乙酸有明顯下降趨勢(三鹵甲烷並無此現象)由於相關研究不論在含鹵乙酸去除或慢濾池功效評估上均較為缺乏，故此研究試圖探討慢濾池特性與含鹵乙酸去除間之關連性，並藉以瞭解物理過濾與生物作用於其中所扮演之角色。

為模擬慢濾池之作用，本研究以內徑一公分之玻璃管填充取自金門太湖水廠慢濾池之濾砂(填充深度 70 公分)，並以 5m/日之濾速進行過濾試驗。為比較植菌管柱及以疊氮化鈉抑制微生物管柱之差別，植菌管柱使用台大生態水池池水 10L 與台大醫院放流水 80ml 混合水樣當進流水，以流速 5m/day 通過管柱，培養時間為 7 天，使濾砂表層含有微生物。抑制微生物管柱則於進流水中添加 3mM 濃度的疊氮化鈉，文獻說明使用疊氮化鈉可抑制微生物之氧化磷酸化過程來達到抑制微生物生長之目的。在此種實驗設計下，可控制管柱內濾砂之生物作用。

實驗共分高低濃度兩組不同 HAA 濃度分別進行，並各進行植菌以及以疊氮化鈉抑制微生物之試驗。低、高濃度組之管柱試驗結果分別示如圖二所示(分別顯示單鹵、二鹵及三鹵乙酸在有生物及無生物作用下之降解情形)於添加疊氮化鈉抑制微生物作用之管柱中，不論高濃度或低濃度 HAA，管柱試驗結果於進流水與出流水中 HAA 濃度並無太大變化。然而在植菌管柱中，於過濾初期對於 MCAA 及 DCAA、BCAA 以及 DBAA 便有良好的去除效果；對於 TCAA 雖然植菌組出流濃度下降並不像一鹵乙酸或二鹵乙酸那樣明顯，但相較於疊氮化鈉抑制組仍有明顯之去除效果，且經過一段馴養期後 TCAA 之降解速率及增加。此結果顯示無論在高濃度或低濃度，微生物作用為 HAA 主要之去除機制，且去除之效果與含鹵素多寡有關，含三個鹵素的 TCAA 去除效果較差。另外於加疊氮化鈉之管柱中，不論高濃度或低濃度管柱在進出流濃度上並無差異，顯示於此條件下單純過濾對於 HAA 並無去除效果，此亦支持生物作用為慢濾池中 HAA 之主要降解機制。

### 實場慢濾砂對於含鹵乙酸之生物降解性

本研究同時以批次實驗，觀察實場不同操作狀況之濾砂在使用一段時間後，對於 HAA 濃度之影響。並透過實驗設計區分慢濾砂微生物與懸浮水中微生物之貢獻。本實驗採集金門地區實場慢濾池之新操作濾砂(約 4 天)及操作約 1 至 2 個月之濾砂，觀察其與經過實驗室滅菌濾砂(去除濾沙表層微生物作用)對於 HAA 降解情形。

實驗分組結果如圖三所示，單鹵乙酸(以 MCAA 為代表)及二鹵乙酸(以 DCAA 為代表)於批次試驗測試時間之 24 小時內，實場使用較久之濾砂對於此類

含鹵乙酸有良好降解能力,且可觀察出 MCAA 之下降速率比 DCAA 快;而在新操作之濾砂方面,雖然降解情形不如老砂明顯,但與對照組相比仍可觀察出降解效果。然而在三鹵乙酸方面不論老砂及新砂,對於 TCAA 而言於測試時間(24 小時)內均無明顯之去除效果。此現象顯示使用較久之濾砂其表層可能含有較多之生物作用,因而對 HAA 有較佳之降解能力。此外,含鹵素之多寡會影響含鹵乙酸去除效率,含鹵素數目越多者去除速率越慢,此趨勢與先前管柱實驗一致,同時也與文獻相符。

由於批次實驗採用非過濾之方式進行,透過水中 HAA 與濾砂之接觸進行實驗,結果亦顯示生物活性為主要去除機制,且去除效率與濾床操作時間有關。根據文獻顯示,濾床中之 biomass 可隨操作時間增加。此點可解釋使用較久之濾砂降解效果較佳之因素可能為濾砂中微生物數量較多所致。但管柱實驗結果顯示填充老砂與新砂之管柱於 HAA 去除率上並無明顯差別,均能有效降解 HAA,但於管柱實驗中抑制生物作用,單純過濾之處理並無法去除 HAA,所以可排除 HAA 移除為過濾所造成之影響。

然而造成批次實驗與管柱實驗在老砂與新砂去除趨勢不一致之原因可能尚有下述兩點:1. 接觸方式不同:管柱實驗中進流水由上至下通過 70cm 深之濾床,接觸時間約為三小時半;而批次實驗是將 25ml 體積之濾砂添加於 150ml 水中,而靜置於暗處任其作用。接觸方式不同可能造成微生物利用含鹵乙酸受到影響而造成去除率之差異。2. 濾砂與水比例不同:於管柱實驗中利用內徑 10mm,長 100cm 之管柱填充 70cm 濾砂,而上方水位約高出濾床表面 10cm,在管柱中濾砂佔大部分之體積。而批次實驗是將 25ml 體積之濾砂添加於 150ml 水中,水佔大部分體積。就實驗結果,生物作用為主要之去除機制,本研究雖無法直接量化微生物數量,但可推測濾砂體積多寡與微生物數量有關,於管柱實驗中單位體積水中之濾砂體積比批次實驗高出許多(批次實驗:25ml 濾砂/150ml 水),顯示於管柱實驗中微生物作用大於批次實驗。綜合上述兩點可說明填充新砂之管柱實驗比起批次實驗中添加新砂組去除率高之原因。

## 結論

本年度計劃延續本研究室過去數年之研究基礎,針對飲用水中三鹵甲烷及含鹵乙酸之生成特性加以探討,並依消毒副產物流佈調查結果針對含鹵乙酸在慢濾池中之降解情形加以深入分析。

消毒副產物前質試驗選擇芳香族、脂肪族前質,並添加不同濃度溴離子,分別觀察 pH 7 及 pH 9 之 DBPFP 濃度及物種分佈。前質試驗結果顯示芳香族前質僅生成含氯消毒副產物;而脂肪族前質易與反應速率較快之 HOBr 形成含溴消毒副產物。此外,芳香族前質偏好 pH 7 之環境,脂肪族前質則於 pH 9 較易生成。

本年度計畫同時探討含鹵乙酸在慢濾池中之生物降解作用。透過管柱實驗、批次實驗及實場觀察以瞭解 HAA 於慢濾池中被移除之現象。於模擬混凝、

沈澱及過濾之批次實驗顯示,HAA 濃度並無下降趨勢,實場數據亦顯示含鹵乙酸濃度一直到慢濾單元才有下降之現象。此外在管柱實驗中加入疊氮化鈉抑制生物時,進流及出流 HAA 濃度並無明顯變化,顯示 HAA 在單純過濾之單元並無法去除。對照實場數據,除慢濾池之外,經其他單元處理後 HAA 濃度並無明顯改變。此結果可明顯看出微生物為造成 HAA 濃度下降之主因,而實場濾砂批次實驗也有同樣趨勢。此結果說明生物作用為降解 HAA 之主要機制,且 HAA 降解時間與含鹵素多寡有關,含越多鹵素者越難被降解。

## 參考文獻

- Boyce S. D. and Horhig J. F. Reaction Pathways of Trilohomethane Formation from the Halogenation of Dihydroxyaromatic Model Compounds for Humic Acid. *Environ. Sci. Technol.*, 17:202-211(1983)
- Campos, L.C., et al., Biomass development in slow sand filters. *Wat. Res.*, 2002. 36(18): p. 4543-4551.
- Collins, M.R., et al., Removing Natural Organic-Matter by Conventional Slow Sand Filtration. *Jour Am Water Works Asso.*, 84(5): p. 80-90. (1992)
- Dore M., Merlet N., Laat De and Goichon J. Reactivity of Halogens with Aqueous Micropollutants: a Mechanism for the Formation of Trihalomethanes. *Jour Am Water Works Asso*, 74:2:103-107(1982).
- Liang L. and Singer P. C. Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.*, 37:2920-2928(2003).
- McRae, B.M., T.M. LaPara, and R.M. Hozalski, Biodegradation of haloacetic acids by bacterial enrichment cultures. *Chemosphere*, 55(6): p. 915-925. (2004)
- Rostad, C.E., et al., Effect of a constructed wetland on disinfection byproducts: Removal processes and production of precursors. *Environ Sci Technol*, 34(13): p. 2703-2710. (2000)
- Westerhoff P., Chao P., and Mash H. Reactivity of Natural Organic Matter with Aqueous Chlorine and Bromide. *Wat. Res.*, 38:1502-1513(2004).
- Xie, Y.F.F. and H.J. Zhou, Use of BAC for HAA removal - Part 2, column study. *Jour Am Water Works Asso*, 94(5): p. 126-134. (2002)
- Zhou, H.J. and Y.F.F. Xie, Using BAC for HAA removal - Part 1: Batch study. *Jour Am Water Works Asso*, 94(4): p. 194-200. (2002)
- 張慧嫻, 台灣地區飲用水中含鹵乙酸之分析與流佈調查, 台灣大學環境衛生所碩士論文(2004)。
- 黃珮琳, 高級氧化前處理對消毒副產物生成之影響, 台灣大學環境衛生所碩士論文(2005)。
- 賴士鵬, 含鹵乙酸於慢濾處理流程降解特性之探討, 台灣大學環境衛生所碩士論文(2005)。

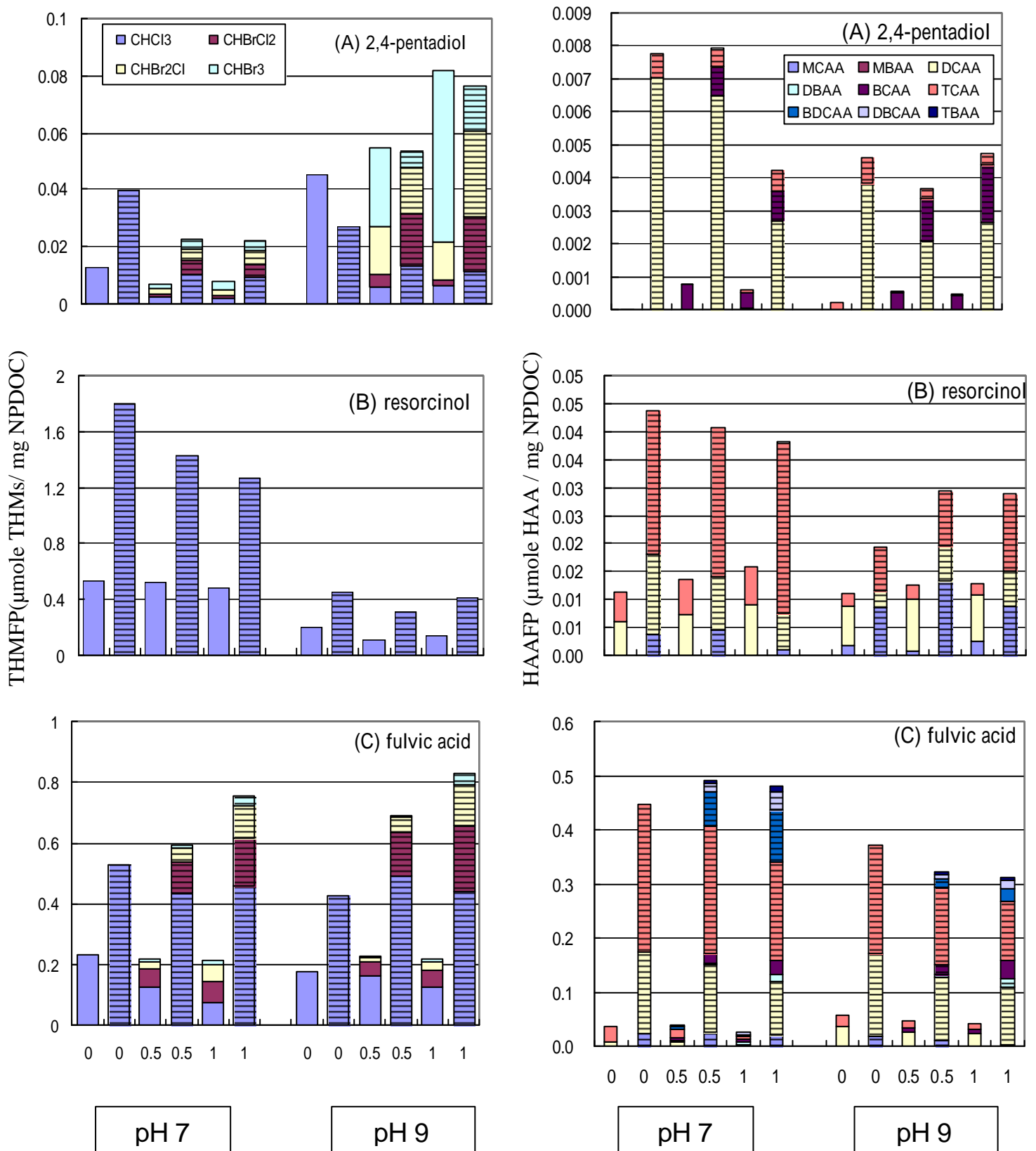


圖 1 不同 pH 值、加氯量及溴離子濃度下，各物種單位 TOC 之三鹵甲烷及含鹵乙酸生成潛能。(每組溴離子濃度有兩種加氯量：左為加氯量 5 mg/L，右(橫線)為加氯量 20 mg/L。)

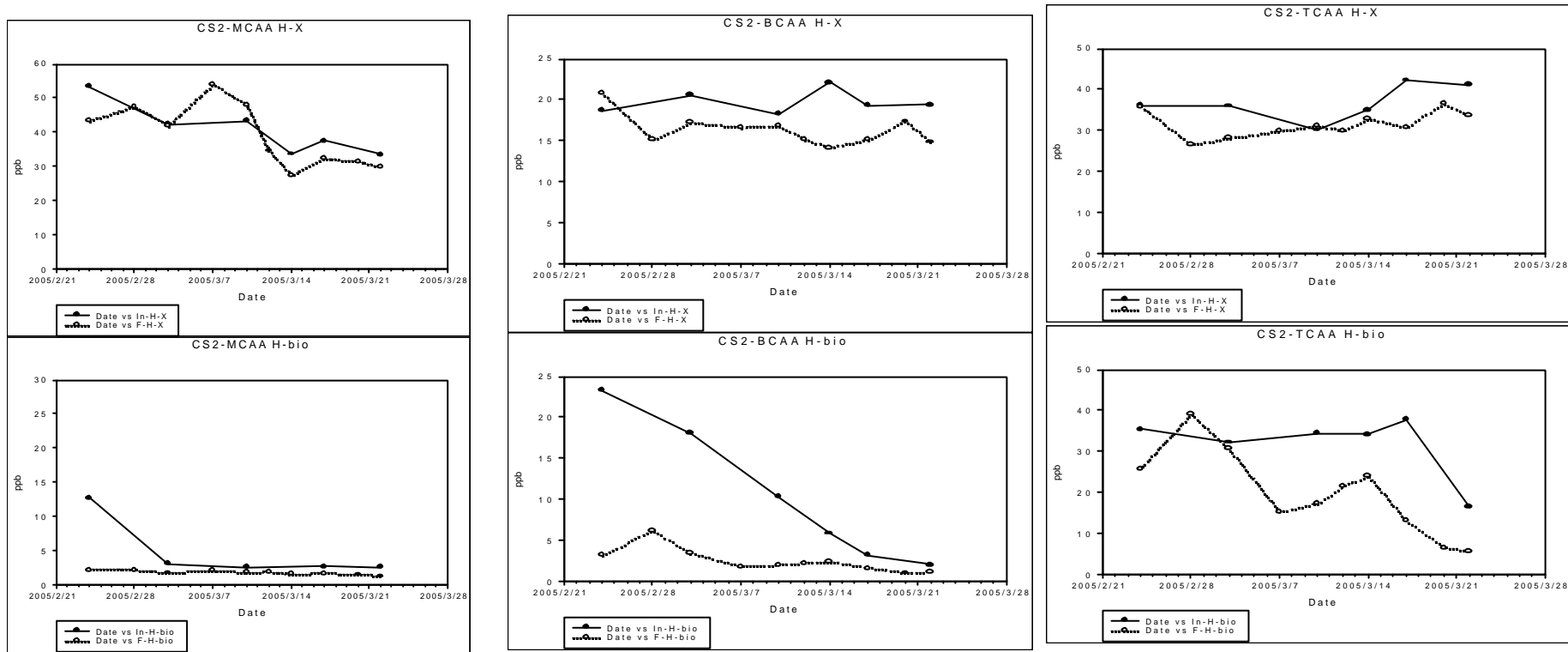


圖 2、以管柱實驗比較植菌與抑制微生物狀態下，進流水含較高濃度含鹵乙酸時出流水含鹵乙酸濃度變化情形

\* 二鹵乙酸以 BCAA 代表

\* H：高濃度組，生成潛能稀釋 10 倍（補充：低濃度組稀釋 20 倍，數據未顯示）

\* (X)：以 3mM 之 NaN<sub>3</sub> 抑制微生物作用

\* bio：濾砂先經過植菌之管柱

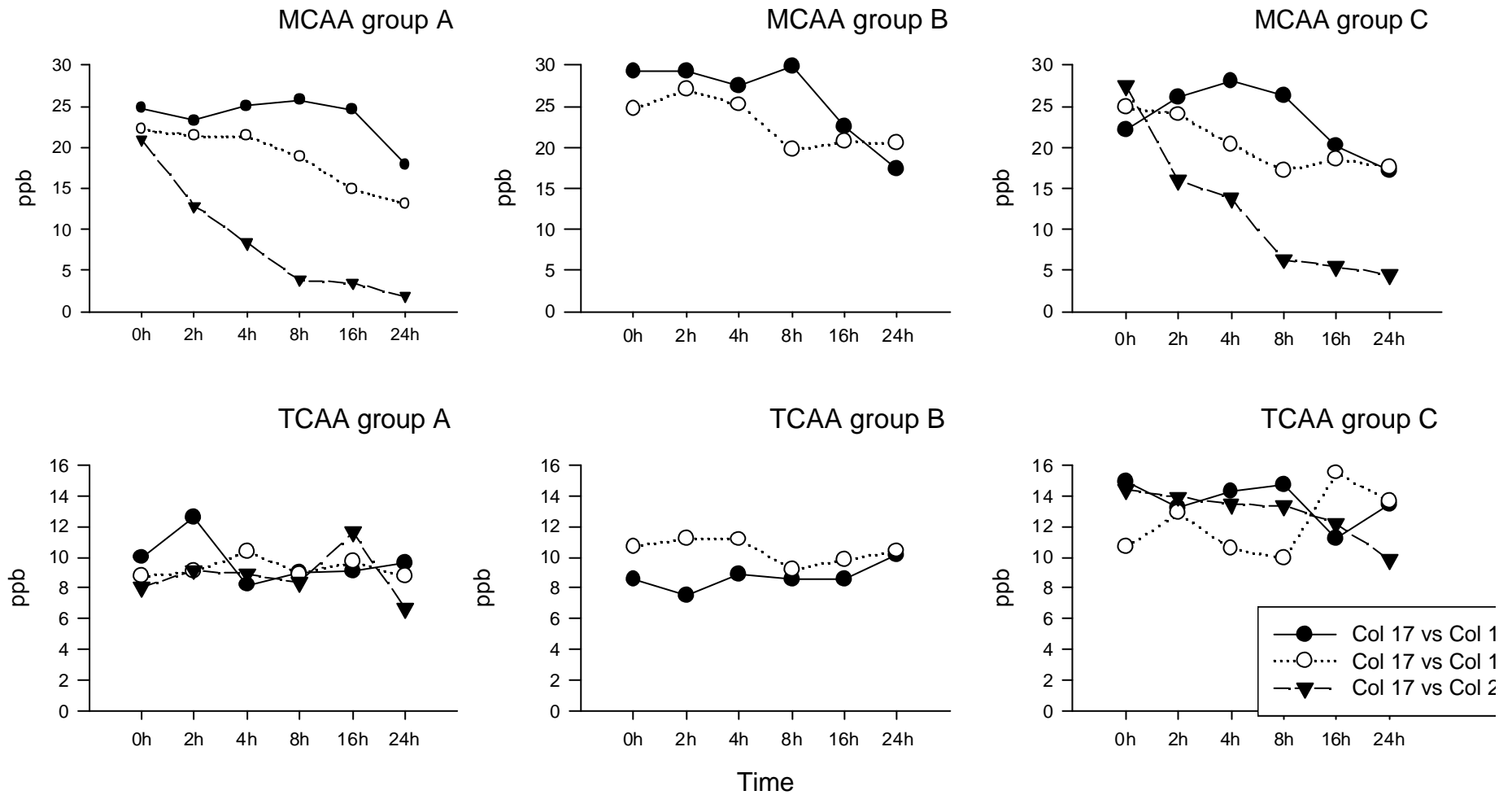


圖 3、批次試驗中實場濾砂對於含鹵乙酸之生物降解性 - 以 MCAA 及 TCAA 為例 ( C0 : 新砂 ; C1 : 一星期砂 ; C2 : 五星期砂 )