

活性炭去除消毒副產物生成前質及其成潛能之模式分析(第一年)

計畫編號：NSC-89-2211-E002-016

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：蔣本基 教授 台灣大學環境工程學研究所

中文摘要

本研究利用超過濾薄膜(ultra-filtration, UF)以及 DAX-8 樹脂, 分析國內地表水、地下水以及水庫水等不同水源, 以探討天然有機物中分子量分布、化學特性與消毒副產物(disinfection by-product, DBP)生成間之關聯。此外, 並利用臭氧、GAC/BAC 以及混沈砂濾等程序, 評估其對生成前質之去除效果。結果顯示三種原水水源成份中均以疏水酸性以及親水性物質為其主要組成, 整體而言, 國內水源中親水性物質的成份一般均較國外為多; 消毒副產物 THM 與 HAA<sub>5</sub> 之生成潛能以疏水酸性物質生成量最高; 另一方面, 小分子(分子量低於 1000)含有的生成能力最高。混沈單元對有機物的去除具有明顯的選擇性, 其處理效能以去除大分子為主, 而臭氧與 GAC 則對疏性物質皆可有效降低, 反之臭氧處理後親水組成升高; 因此就消毒副產物生成控制而言, 本研究結果間接顯示高級處理程序可降低單位 DOC 中之生成潛能。

GAC/BAC 管柱內對於 DOC 的吸附與生物降解量, 可由半經驗公式成功預測, 並可藉由上述之方程式模擬管柱在不同時期對 DOC 之整體去除率, 以作為預期處理水質之參考。

關鍵字：天然有機物、消毒副產物、分子量分布、活性炭、生物性活性炭

Abstract

Natural organic matters (NOMs) from three types of source water were fractionated by ultra-filtration membrane and by DAX-8 resins, to determine the relationship between

molecular weight distribution, dissolved material matrix, and the precursor of disinfection by-products. Furthermore, the capabilities of ozonation, GAC/BAC, sedimentation, and filtration processes for reducing the precursors of DBP were also investigated in this research. The results of NOM analysis indicate that the hydrophobic acid and small molecular weight (< 1,000 Da) fractions possess more DBP precursors. The sedimentation process can hardly reduce the small molecular weight fraction. On the other hand, ozonation coupled with GAC/BAC can reduce the hydrophobic fraction efficiently, so that they can control DBP more effectively. Finally, the semi-empirical formulation derived from microbial logarithm growth model and experimental data could successfully predict the reduction efficiency of DOC in the GAC/BAC column.

Keywords: natural organic matter, disinfection by-product, molecular weight distribution, granular activated carbon, biological activated carbon

一、計畫目標

飲用水中的微量有機污染物與消毒過程所產生的消毒副產物(disinfection by-products)問題, 由於其對人體健康具有危害性, 因此一直是國內外最重要的水質安全課題之一。目前國內的自來水廠處理程序多屬傳統單元, 對於微量有機物質的控制效果有

限；這些微量有機物質在前加氯消毒過程可能會形成含氯消毒副產物。因此，如何尋求替代方案和提昇淨水處理之效能，以減低有機前質的含量與其對人體的潛在風險，於國內更有迫切而實際的需要。

現行國內的飲用水管理條例已於87年2月由環保署發布，採行中央與地方單一標準，且飲用水與自來水的水質標準將趨一致。在消毒副產物的法規標準方面，總三鹵甲烷(trihalomethane, THM)的最大限值為0.1 mg/L。另一方面，美國環保署對消毒副產物之一鹵乙酸(haloacetic acid, HAA)，其管制標準也由第一階段之60  $\mu$ g/L，降為更嚴格的第二階段30  $\mu$ g/L。面對日趨嚴格的管制標準，一方面除了加強水源之水質水量保護外，另一方面必須由提昇處理技術著手。目前高級處理單元如臭氧、活性碳、薄膜等已逐漸應用於實場操作，同時，根據美國環保署之Information Collection Rule(ICR)中建議，最具發展潛能的水處理技術分別為薄膜以及活性碳吸附。因此本研究將針對結合吸附及生物處理之生物活性碳，並探討對有機前質及水體中之天然有機物之組成改變情形，以及處理後之水質在配水系統中污染物之變化情形，以期獲得最佳之處理方式及控制方法。

因此本研究將針對結合吸附及生物處理之生物活性碳，並探討對有機前質及水體中之天然有機物之組成改變情形，以期獲得最佳之處理方式及控制方法。本研究為三年之計畫，本年度之目標如下：

- 1.瞭解 GAC/BAC 及各單元對 NOM 改變。
- 2.比較 GAC/BAC 及各單元對消毒副產物生成之控制能力。
- 3.瞭解操作條件對生物活性碳處理有機物效能之影響。

## 二、文獻回顧

### 2.1 天然有機物特性研究

天然有機物(Nature organic matters, NOM)為非定型，偏酸性化合物，主要以芳香族苯環為主體結構，分子量由數百到數十萬，除造成色度、臭味等問題外，有許多研究指出天然有機物為消毒副產物之生成前質。另一方面，天然有機物為淨水程序需要去除的污染物之一，且其組成、物化特性等，與處理單元效能、消毒副產物的生成，均有部份的關連，因此許多研究分別探討不同水源、處理方式對特性組成的影響。因天然有機物在水體中難以定量，在分析上常使用替代參數(surrogate parameters)以代表其含量，目前常使用的替代參數有 TOC(total organic carbon)、DOC(dissolved organic carbon)、NPDOC(nonpurgeable dissolved organic carbon)、UV<sub>254</sub>、UV<sub>272</sub>、DBPFP(disinfection by-product formation potential)、TOX(total organic haloxide)、AOX(adsorbed organic haloxide)等，其中較為重要的指標為分子量組成(molecular weight cut-off, MWCO)，以及溶解性物質成份(dissolved material matrix, DMM)。

在分子量組成的研究方面，Veenstra(1980)以 Sephadex G-75 研究 Iowa 河水中有機物分子量之大小與 TTHM 生成能力之關係，發現其有機物中有 90% 其分子量小於 3000，TTHM 前質中有 87% 分子量小於 3000、33% 分子量小於 1000。在國內的研究方面，樓氏(1991)以膠體層析管柱分析地表水(基隆河)中分子量特性，且指出大部分的有機物分子量介於 200 至 50000 之間；張氏(1999)以高效能液相層析(HPLC)分析國內四條主要河川中有機物之分子量分布，指出有 64 至 87% 有機前質其分子量介於 1000 至 30000 間。

溶解性物質成份(dissolved material matrix, DMM)為另一項重要的指標，其分析可分

類成親水(hydrophilic)及疏水(hydrophobic)成份，或再將親、疏水成份再分離出中性(neutral)、酸性(acidic)、及鹼性(base)等成份(Leenheer, 1981)。在水體中，上述各部份均有其獨特的物化特性，並影響水中溶解性有機物之吸附、或是金屬(特指混凝劑)之水解反應等。Edzwald (1993)指出，金屬水合物與溶解性有機物間的吸附能力，顯著影響淨水或廢水混凝與後續的固、液分離程序的處理效能。因此，部份研究著重於探討天然原水中 DMM 之組成，Tadanier 等人(1999)以 XAD-8 及離子交換樹脂等，研究 Drummond 湖及 Chickahominy 河水之 DMM 組成，指出兩種原水中疏水酸性物質為主要成份(約佔總溶解有機物之 7 成)，而總疏水性成份分別佔湖水及河水之 79 % 及 74 %；另一方面，與大多數的研究結果一致為，酸性物質的總和無論在湖水或河水，均佔總成份之絕大部份。

## 2.2 天然有機物之去除

在處理方面，混凝單元為傳統淨水程序中，去除 NOM 最主要的單元，D-DBP 法中亦建議可經由改善混沉效果以減少 NOM 的含量。因此，部份研究直接分析原水與傳統淨水廠處理後之差異，以瞭解混凝等單元與有機物分子量組成的關連，及其處理特性。以混凝去除 NOM 時，主要去除為高分子量、腐植質的部份，因此 UV 吸光度減少量高於有機碳之減少量(Owen et al., 1995)。對於溶解性物質而言，由於去除溶解性 NOM 主要之機制為混凝膠羽之吸附作用(Gregor et al., 1997)。Collins (1986)利用河川水、水庫水、地下水為原水研究各單元對各分子量範圍內 TOC 的去除率，結果發現混凝、膠凝、沉澱等單元對分子量小於 500 之 TOC 去除率很小，最有效的範圍在 1000 至 10000 之間，且直接砂濾對

TOC 去除率很低。黃氏(1997)曾對鳳山淨水場各處理單元出水採樣，結果顯示總去除率以大分子量最高，且去除率隨分子量之增加而增加。此外，混凝主要去除 DMM 的對象成份為疏水酸性物質(Tadanier et al., 1999)。

混凝雖可去除部分之消毒副產物生成前質，但以長期眼光而言，無法單獨使用加強混凝達成 THM、HAA 之最大容許污染水準(Crozes et al., 1995)。根據美國環保署之現行與建議，活性碳吸附為去除水中溶解性合成有機物、三鹵甲烷及鹵乙酸之最佳可行控制技術(Jacangelo et al., 1995)。在高級處理程序與分子量分布的關連方面，GAC 吸附水中污染物受到如活性碳孔徑分佈、分子量、吸附劑與吸附質間親合力等影響，在處理 NOM 時，Owen et al. (1995)發現 GAC 初期以去除高分子量、腐植質之部分為主；而其主要之競爭在於吸附質大小與活性碳孔徑之間：(1)若活性碳孔徑對於污染物足夠大但對於 NOM 太小時，主要之競爭機制在於孔口之堆塞、(2)若活性碳孔徑對於污染物與 NOM 均足夠大，主要之競爭機制在於吸附位址之間(Pelekani and Snoeyink, 1999)。另一方面，由於 NOM 之發色度、結構分子之分支等特性與分子量分佈族群有關，因此 NOM 分子量大小亦會影響活性碳對於色度、分子形狀之選擇性吸附去除(Newcombe et al., 1997)。其他可行之吸附劑包括陰離子樹脂、陽離子樹脂等，對於需氯量(72 小時)、UV<sub>254</sub> 等綜合性指標並無明顯之選擇性，但對於 GAC 而言，出流水中 THMFP/DOC 之比值降低，顯示 GAC 對於 THM 之前質有選擇吸附之優勢(Afcharian et al., 1997)。

另一項重要的高級處理方式為臭氧，由於其高氧化能力，對於有機物分子量分布，以及 DMM 組成均有相當的影響。在一般

劑量之下(約 $<1.5 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ )，臭氧無法有效的將 NOM 完全摧毀，其作用主要在於：(1)降低平均分子量；(2)將腐植質部分轉變成非腐植質部分(Owen et al., 1995)。

### 2.3 生物降解生物性活性碳

以生物處理 NOM 時，主要去除的部份為生物可降解之天然有機物(biodegradable organic matter, BOM)。影響生物處理效果之因素繁多，在設計及操作上，包括臭氧前處理、生物質量濃度較為重要。Carlson and Amy (1998)研究中指出，以 biofilter 去除 DOC 之處理效果主要決定於 biomass 之濃度，在操作上主要以水力負荷率所提供可利用之有機碳(available biodegradable organic carbon)為主；以總量而言，單純以生物作用僅能去去除約 10% 之有機碳；生物處理之另一角色為去除臭氧之副產物(Kransner et al., 1993)。另一方面，NOM 之特性亦影響生物最大可處理總有機碳量，較高 UV-TOC 比值以及高分子量部分之生物處理效果較差，亦即生物降解較偏好較低 UV-TOC 比值以及低分子量部分(Geol et al., 1995)，由臭氧對 NOM 作用後，會造成分子量降低等作用，因此臭氧作用對於生物處理 NOM 而言均為正面之效果。

生物濾床之另一項去除機制為生物膜之吸附作用(biosorption)。研究中指出，不考慮生物降解之情形下，生物膜約可吸附 18-22% 之 DOC 以及 28-30% 之 THMFP，而較偏好於分子量小於 3000 Da 之部份(Carlson and Silverstein, 1997)。臭氧此時之影響分為兩方面，減少平均分子量以及增加酸度(acidity)，前者可增進生物膜之吸附，而後者對吸附而言卻有負面之作用，因此臭氧對於生物吸附作用之增進整體而言並不顯著。

由於生物性活性碳在去除有機物時包含了

二種機制，即吸附作用及生物分解作用同時可能發生，因此造成了定量上的困難。Carlson et al. (1994)提出利用實驗貫穿曲線定量吸附量及生物降解量。此法利用管柱實驗所獲得的貫穿曲線，並配合下述之假設：

(1)貫穿曲線為完全近似用，並無理論機制。(2)天然有機物中含有之不可吸附部分(non-adsorbable)，可以等溫吸附試驗定量。(3)平衡後 GAC 已無吸附量，而所去除的 DOC 均為生物降解所去除。(4)必須配合長時間管柱操作，由大尺度看，生物降解量對時間可假設為定值。(5)不考慮吸附與生物降解間的交互作用。因此貫穿曲線可以方程式模擬：

$$\frac{C}{C_0} = a(1 - e^{-bt}) + c$$

其中 a, b, c 均為迴歸常數，c 代表不可吸附部分；而 t 趨近於長時間時，生物降解量可定為：

$$\text{biodegradation} = 1 - (a + c), t \rightarrow \infty。$$

此外，在實驗中另選用低吸附量之活性碳(GAC<sub>B</sub>)作為對照試驗，結果顯示，對於低吸附量之活性碳其生物降解作用操作約 50 天後可達到平衡；相對的具有吸附作用的活性碳(GAC<sub>A</sub>)需 1 年左右才達到平衡，其間之差異僅為吸附作用。平衡後，無論何種活性碳其生物降解量幾乎相等。

### 三、研究方法

本研究針對國內五座使用地下水、水庫水、地表水(河川)之給水廠原水，分析其分子量分布，並使用 XAD-8 樹脂分離天然有機物。此外，並利用實驗室規模之 GAC 連續式管柱，在連續操作下，探討 GAC 管柱對 DOC 去除效果，以及管柱內可能發生的

吸附或生物降解機制。

### 3.1 天然有機物分子量及 DMM 分析

分子量分布利用超過濾薄膜為 A/G Technology Corporation 所生產的超過濾中空纖維膜，管長 17.8cm，纖維膜直徑 1mm，膜面積約為 24cm<sup>2</sup>，選用之孔徑為 1K、5K、10K、30K Dalton。

本研究利用 XAD-8 輸水性樹脂(試藥級，Supelco)，填充於玻璃管柱(內徑 3.5cm，高 50cm)，並以蠕動幫浦(控制流速 2-126 mL/min)抽送水樣，其分析可分類成親水(hydrophilic)及疏水(hydrophobic)成份，再將疏水成份再分離出中性(neutral)、酸性(acidic)、及鹼性(base)等成份(Leenheer, 1981)。操作時，先使用 NaOH 及 HCl 溶液將水樣酸鹼度調整至 pH=7，然後將水樣流過 XAD-8 管柱 I (150 mL/min)，並使用 300 mL 0.1N HCl 溶液反向沖洗，獲得疏水性鹼性有機物。其次再使用 HCl 溶液，將上述步驟所獲得之流洗液酸鹼度調整至 pH=2，再將水樣流過 XAD-8 管柱 II (150 mL/min)，收集管柱 II 之流洗液，其內僅含親水性有機物。其次使用 300 mL 0.1N NaOH 溶液反向沖洗，得疏水性酸性物質。最後將樹脂置於 60°C，乾燥 72 小時，使用 500 mL 無水甲醇以左氏萃取 12 小時，萃取液即疏水性中性物質。

### 3.2 消毒副產物及其他水質分析

消毒副產物生成潛能依據標準方法(19 版 5710)，將水樣測 DOC 後以磷酸 buffer 溶液將 pH 值控制在 7 後，以微量注射針筒打入適量次氯酸鈉溶液，隨即將水樣置於 25°C 之恆溫箱中培養 7 天，之後水樣以適量硫代硫酸鈉溶液去氯後，分析 THM、HAA 等加氯消毒副產物。

三鹵甲烷根據標準方法(19 版 6232 B)，以

正戊烷萃取水樣中之消毒副產物後，取出有機層以 GC/ECD 分析，此方法除可分析四種三鹵甲烷類(THMs)：chloroform、bromodichloromethane、dibromochloromethane、以及 bromoform。鹵乙酸採用 19 版標準方法(6251 B)來分析 HAAs，將水樣經過酸化至 pH≤0.5 後，以 MTBE(methyl-tert-butylether)萃取，在利用自行製備的重氮甲烷(diazomethane, CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)予以酯化，並以 GC/ECD 分析之。此方法可以用來分析五種 HAA<sub>5</sub>

(monobromoacetic acid, MBAA；dichloroacetic acid, DCAA；dibromoacetic acid, DBAA；trichloroacetic acid, TCAA；bromochloroacetic acid, BCAA)。

本實驗以 DOC 當做水體中有機物濃度的指標，分析方法依據標準方法(19 版 5710)，此法的原理是先將水樣中的 TIC 經過酸化及氣提後，在以強酸、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 在 100°C 的溫度下將水樣中的有機物快速氧化反應形成二氧化碳。當此反應完成時，利用 IR 偵測所產生的二氧化碳的量，此二氧化碳形式的含碳量即相當於水樣中的有機碳含量。

### 3.3 GAC 管柱連續式試驗

連續式管柱試驗設備位於長興淨水場內，為一連續式操作管柱實驗單元。管柱為壓克力材質，內徑 8 cm、填充高度 40 cm，流量以針閥配合流量計調整為 1 L/min。使用之活性碳為 Calgon F-300。首先將實驗用之 GAC 先於實驗室以去離子水徹底洗淨，置於烘箱以 105°C 烘 48 小時，待冷卻後秤重備用。GAC 及矽砂填充前先以去離子水潤濕，均勻填入管柱內。原水先經過 1.0 μm 濾心去除懸浮顆粒。調整流量計至預計操作之流量，切換入流開關使水進 GAC 單元。採樣前先將採樣開關打開，待

排完管線內原先之水後開始採樣。

#### 四、結果討論

##### 4.1 天然有機物特性分析

###### 4.1.1 分子量與 DMM 特性

由於國內淨水廠主要原水來源為地下水、水庫水(包括湖水)、以及地表水(河川、溪流)，本研究分析上述三種原水水源，以及商用腐植酸之分子量分布，其結果列於表一。結果顯示，地下水與地表水在分子量分布方面有相當大的差異，其中兩種地下水溶解性有機物 89 % 及 83 % 小於 1000；另一方面，兩種地表水則以 30000 以上的大分子為主要成份，其次則為小於 1000 部份，介於 1000 至 3000 之間的比例較少，此與國外 Veenstra (1980) 的研究結果不盡相同，其主要原因推測為國內河川較為短急，天然有機物降解之程度有限，因此仍以大分子組成為主。在水庫原水與腐植酸方面，分子量雖以小於 1000 為最主要部份，但其分布較為平均，且此兩種有機物組成較為相似，顯示國內水庫中有機物組成與腐植酸相似。

DMM 化學成份分析方面，雖不像分子量組成可明確區分地下水、水庫水或地表水，但三種原水水源成份中均以疏水酸性以及親水性物質為其主要組成(見表二)。其中地下水之 A 水源以疏水酸性為主(佔 51.7 %)；B 水源之疏水酸性佔 31.1 %，親水性物質則含有 38 %。水庫原水亦以疏水酸性為主(佔 47.2 %)，其次則為親水性物質(佔 22.5 %)。兩種地表水亦以疏水酸性以及親水性物質為其主要組成，不同的是 E 水源以疏水酸性較多(佔 39.3 %)，而 F 水源親水性物質則佔多數(65.6 %)。Tadanier 等人 (1999) 分析湖水及河水 DMM 化學成份指出，疏水酸性物質為主要成份(約佔總溶解

有機物之 7 成)，而總疏水性成份分別佔湖水及河水之 79 % 及 74 %，並且總成份之絕大部份為酸性物質。與國外研究結果相互比較可知，國內水源 DMM 化學組成變異性較大，部份水源雖以疏水酸性較多，但整體而言，國內水源中親水性物質的成份一般均較國外為多。

###### 4.1.2 消毒副產物生成

圖一為分析 DMM 各種親、疏水性組成中，單位 DOC 所產生之 THM 與 HAA<sub>5</sub> 生成潛能之含量。其中各組成經濃縮後調配成不同 DOC 濃度，並測其生成潛能。由其迴歸結果可得知其單位 DOC 所含有的生成潛能。在 THM 生成潛能方面，以疏水酸性物質生成量最高，其迴歸值為 187.8 ( $\mu\text{g THM}/\text{mg DOC}$ )；另一方面，HAA<sub>5</sub> 生成潛能亦以疏水酸性物質生成量最高，其迴歸值為 85.9 ( $\mu\text{g HAA}/\text{mg DOC}$ )。由於部份水源中含有較高量的疏水酸性物質，因此在消毒副產物總量控制，須對於此一部分特加注意。

在各分子量組成與消毒副產物生成關係方面，圖二為腐植酸、地表水各分子量組成單位 DOC 之 THMF<sub>P</sub>、DCAAF<sub>P</sub>、TCAA<sub>F</sub><sub>P</sub>。由圖二可明顯得知腐植酸之消毒副產物生成能力均高於地表水；另一方面，小分子(分子量低於 1000)含有的生成能力最高，此與國外研究(Veenstra, 1980) 較為類似，同樣以低分子量物質含有較高的生成能力。若參照表一原水之分子量分布，可知地下水水源之小分子含量最高，而水庫水、地表水分子量低於 1000 的比例亦分別含有 38.2 %、30.1 %、與 23.2 %。同樣的，在消毒副產物總量控制，亦須評估現有處理單元對小分子部份的處理能力。

## 4.2 處理單元效能與 NOM 特性

### 4.2.1 天然有機物特性與去除效率之關係

圖三為傳統處理程序中，混沈及過濾單元對地表水、水庫水與腐植酸水源，其各部分分子量的去除效率(線段表示)，以及該單元處理後的組成百分比(柱狀圖表示)。由圖中明顯顯示混沈單元對有機物的去除具有明顯的選擇性，其處理效能以去除大分子為主；對於分子量低於 1000 部份，其去除效能僅有 10%，此與之前的研究結果類似 (Collins, 1986)(黃文鑑, 1997)，因此在混沈處理後，水中仍以小分子為主。另一方面，砂濾對於分子量的選擇性則較不明顯，但整體而言，其各分子量部份去除效率均低於 20%，因此在砂濾後水中之分子量組成改變不大，仍舊以小分子量為主。此外，依據 Tseng 與 Edwards (1999) 對混凝機制去除水中總有機碳的研究中，將總有機碳分類成顆粒狀有機碳(particulate organic carbon)、非吸附性有機碳(nonsorbing organic carbon)與吸附性有機碳(sorbing organic carbon)，而混沈單元能去除者為顆粒狀有機碳與吸附性有機碳。因此，根據上述結果可推測大部分的小分子有機物多屬非吸附性有機碳，必須以其他方式加以去除。

圖四為高級處理程序中，臭氧以及 GAC 單元對水庫水與腐植酸水源，其各部分分子量的去除效率(線段表示)，以及該單元處理後的組成百分比(柱狀圖表示)。在臭氧處理效能方面，由於一般劑量下臭氧無法有效的將 NOM 完全摧毀，而是降低平均分子量 (Owen et al., 1995) 圖中顯示對於大分子量物質(分子量高於 10000)皆有明顯去除或轉換效果，因此部份中低分子量組成在臭氧處理後比例反而增加。在 GAC 方面，最佳的處理分子量在 5000 至 10000(腐植酸)以及 10000 至 30000 間(水庫水)，此由於吸附

初期以去除高分子量、腐植質之部分為主 (Owen et al., 1995)，因此對於分子量小於 5000 的部份處理效果反而不佳，且過高之分子量亦不利於孔隙內擴散機制傳輸。另一方面，GAC 主要之競爭在於吸附質大小與活性碳孔徑之間(Pelekani and Snoeyink, 1999)，競爭吸附的結果亦可能造成部份相對吸附能力較低的物質脫附，使得部份組成之比例不增反減。

在利用高級處理程序對於 DMM 組成與去除特性方面，圖五為臭氧與 GAC 處理水庫水之效能(線段表示)，以及處理後的組成百分比(柱狀圖表示)。結果顯示臭氧對疏水性物質皆可有效降低，反之臭氧處理後親水組成升高，此由於臭氧之氧化作用可將疏水性物質轉變成為親水性物質；另一方面，GAC 亦有類似的結果，而其原因為 GAC 初期以去除腐植質之部分為主(Owen et al., 1995)，在競爭吸附下親水性物質易脫附而增加。因此在處理後，水中之組成由疏水性物質(參見表二)，改變為由親水性為主；另一方面，就消毒副產物生成控制而言，本研究結果間接顯示高級處理程序可降低單位 DOC 中之生成潛能，此與文獻中曾提及 GAC 可使出流水中 THMFP/DOC 之比值降低，顯示 GAC 對於 THM 之前質有選擇吸附之優勢(Afcharian et al., 1997) 之結果一致。

### 4.2.2 消毒副產物生成之控制

圖六為傳統處理程序(混沈及過濾單元)對地表水、與腐植酸水源，其各部分分子量 THMFP 的去除效率(線段表示)，以及該單元處理後總 THMFP 的組成百分比(柱狀圖表示)。與 DOC 結果相同，由圖中明顯顯示混沈單元對 THMFP 的去除仍以去除大分子組成之 THMFP 為主；對於分子量低於 1000 部份，其去除效能均低於 20%。

另一方面，砂濾的選擇性則較不明顯，僅對腐植酸分子量高於 10000 者有約 30 % 的去除效率，其餘之去除效率均低於 20 %。整體而言，處理後 THM 有 60 % 以上由分子量小於 1000 的有機前質形成。因此，有效的去除水中小分子前質(小於 1000 部份)以及疏水酸性物質，為控制消毒副產物生成之重要關鍵。

#### 4.3 GAC/BAC 管柱對 NOM 之去除

##### 4.3.1 連續式管柱試驗結果

表三為國外文獻中，BAC 或生物濾床試驗方法與重要發現之整理。在試驗所使用的載體上，以無煙煤、石英砂、以及 GAC 較多，但也發現以 GAC 為載體的生物性活性碳之效能較單純的生物濾床為佳 (LeChevallier et al., 1992)。實驗規模及所使用的原水上，模廠(pilot)規模配合地表水的式程需時較久，亦有使用人工合成有機物，配合實驗室規模(bench-scale)的試驗，可大幅縮短每一式程所需之時間(Hozalski et al., 1995)。在生物質量的影響方面，Wang(1995)指出生物質量與 BOM 去除量無線性關係，但 Carlson and Amy (1998) 研究中指出，以 biofilter 去除 DOC 之處理效果主要決定於 biomass 之濃度，在操作上主要以水力負荷率所提供可利用之有機碳 (available biodegradable organic carbon) 為主；另一方面，以總量而言，單純以生物作用僅能去去除約 10 % 之有機碳。臭氧的搭配使用為生物性活性碳之重要前處理方式之一，而生物處理之另一角色為去除臭氧之副產物(Kransner et al., 1993)。另一方面，NOM 之特性亦影響生物最大可處理總有機碳量，較高 UV-TOC 比值以及高分子量部分之生物處理效果較差，亦即生物降解較偏好較低 UV-TOC 比值以及低分子量部分(Geol et al., 1995)，因此臭氧作

用對於生物處理 NOM 而言均為正面之效果。

在本研究中，利用 GAC 管柱進行連續式試驗，探討 GAC 管柱在不同操作階段下，管柱中對 DOC 吸附或生物降解的機制行為。圖七為管柱連續操作 125 日，進流以及管柱處理後之 DOC 濃度(mg/L)。天然原水經過兩支 10  $\mu\text{m}$  串聯濾心以去除水中大部分之濁度，之後進入活性碳管柱進行試驗，管柱皆填以全新經清洗過之粒狀活性碳，在試驗期間並未進行反沖洗。由於天然原水 DOC 濃度每日皆有微幅之變動，但仍維持在 0.6 至 0.8  $\mu\text{g/L}$  之間，因此管柱之處理水 DOC 濃度亦隨進流水濃度改變而有所變化。在操作初期(前 20 日)，其 DOC 之去除效率約 40 %，但操作至 20 日後，DOC 去除率下降，並大致維持約降為 30 %。

在操作第七十日開始，DOC 去除率開始稍微增加，增加量約有 10 % 左右，因此管柱整體 DOC 去除效率回升至 40 %，此後穩定維持至操作結束。對於管柱內的機制，可依其吸附、生物降解機制的消長，將其對 DOC 去除分成四個階段，將於下節詳細討論，並推估其經驗公式。

##### 4.3.2 DOC 去除之經驗公式推估與應用

由於天然有機物含有分子量較大的物質，因此在吸附管柱 DOC 的貫穿曲線上，沒有明顯的貫穿點，且由於活性碳尚有吸附位置，因此貫穿曲線整體上呈現穩定去除，且逐漸耗竭的情形。此外，根據 Gillogly et al. (1999) 利用小型管柱試驗(rapid small scale column test, RSSCT)，針對 GAC 吸附去除 MIB (2-methylisoborneol)、NOM 之吸附容量及使用期限的研究結果顯示，GAC 管柱在吸附質含有 NOM 之下，其貫穿曲線亦呈現上述穩定的情形；在長時間尺度



下，亦可符合反對數曲線之形式。因此，在一定的時間尺度內，可將 DOC 貫穿曲線以反指數的型態加以模擬：

$$\frac{C}{C_0} = (1 - N_A - A_D)(1 - e^{-at}) + N_A \quad (1)$$

此處  $N_A$  整體 DOC 中無法吸附或未達平衡的部分； $A_D$  為上述穩定去除時期之剩餘吸附量(單位均為 mg DOC/mg DOC)。此外，參數  $a$  可由實驗資料決定(此處為 0.008)。另一方面，由於生物降解 DOC 與生物濾床或 BAC 上的生物質量呈現正相關，因此可合理假設管柱中經由生物降解作用去除的 DOC 之量，與微生物之生長模式吻合，意即微生物數量在經過環境適應階段之後，會呈現指數增加，但由於基質濃度的限制，會逐漸減緩最終達成一平衡狀態。在假設 BAC 上生物降解量之對數成長模式下，方程式(1)可改寫成：

$$\frac{C}{C_0} = (1 - N_A - A_D)(1 - e^{-at}) - \frac{B_R}{2} \frac{e^{bt} - 1}{\exp(bt_{eq}/2) - 1} \quad (2-1)$$

$$0 \leq t \leq \frac{t_{eq}}{2}$$

$$\frac{C}{C_0} = (1 - N_A - A_D)(1 - e^{-at}) - B_R \left(1 - \frac{1}{2} \frac{e^{bt} - 1}{\exp(bt_{eq}/2) - 1}\right) \quad (2-2)$$

此處  $B_R$  為 DOC 中被生物降解之部分(單位為 mg DOC/mg DOC)，並可由生物降解平衡階段，與吸附為主要機制穩定階段之 DOC 去除率之差求得。此外， $t_{eq}$  為平衡時間，即管柱開始操作後至生物降解達到平衡的天數，在對數成長模式下反曲點(reflection point)發生在  $t_{eq}/2$  之處。參數  $b$  可由實驗資料決定(此處為 0.005)。表四為 GAC 管柱在各操作階段，對於 DOC

去除的主要機制、去除效率，以及方程式中各參數之推估值。在操作初期，主要的機制為活性碳的物理性吸附，由於管柱的 DOC 去除效率為 60%，因此原水 DOC 中不可吸附或未達平衡的比例為 40%。在操作的第 20 天起，管柱之 DOC 去除效率均降為 30%，此時活性碳的吸附能力大致達到穩定的區域(約 30%)。由以上試驗的結果，方程式中參數  $A_D$  與  $N_A$  可分別定為 0.3 與 0.4。

另一方面，DOC 去除效率於操作第 70 天之後由原來穩定期的 30% 逐漸增加至 40%，此增加 10% 之去除效率主要由生物降解所提供，因此生物降解量參數  $B_R$  可由生物降解穩定期(第四階段)，與吸附穩定期(第二階段)的差值求得(結果為 0.1)。圖八為 DOC 貫穿曲線實際量測值與由方程式(2-2)計算之預測值比較。整體而言，其間之相關性(以 Pearson 係數表示)為 0.655；另一方面，量測值與預測值之相對偏差百分比(relative percentage deviations)平均介於 10% 左右。由此可知，GAC/BAC 管柱內對於 DOC 的吸附與生物降解量，可由方程式(2-1)與(2-2)成功預測。

## 5.1 結論

1. 地下水溶解性有機物 80% 以上分子量小於 1000，而兩種地表水則以 30000 以上的大分子為主要成份；水庫原水與腐植酸分子量雖以小於 1000 為最主要部份，且此兩種有機物組成較為相似。三種原水水源成份中均以疏水酸性以及親水性物質為其主要組成，整體而言，國內水源中親水性物質的成份一般均較國外為多。
2. THM 生成潛能以疏水酸性物質生成量最高，其迴歸值為 187.8 ( $\mu\text{g THM}/\text{mg}$ )

DOC)；HAA<sub>5</sub>生成潛能亦以疏水酸性物質生成量最高，其迴歸值為 85.9 ( $\mu\text{g HAA}/\text{mg DOC}$ )，另一方面，小分子(分子量低於 1000)含有的生成能力最高。由於部份水源中此部分之組成比例較高，因此在消毒副產物總量控制，須對於此一部份特加注意。

3. 混沈單元對有機物的去除具有明顯的選擇性，其處理效能以去除大分子為主，因此在混沈處理後，水中仍以小分子為主。另一方面，砂濾對於分子量的選擇性則較不明顯，但整體而言，其各分子量部份去除效率均低於 20 %。
4. 臭氧對疏水性物質皆可有效降低，反之臭氧處理後親水組成升高；GAC 亦有類似的結果；就消毒副產物生成控制而言，本研究結果間接顯示高級處理程序可降低單位 DOC 中之生成潛能。
5. GAC/BAC 管柱內對於 DOC 的吸附與生物降解量，可由半經驗公式所推得之方程式(2-1)與(2-2)成功預測。另一方面，可藉由上述之方程式模擬管柱在不同時期對 DOC 之整體去除率，以作為預期處理水質之參考。

## 5.2 建議

由實驗及分析結果發現，傳統處理程序(混沉及砂濾)對小分子量有機物去除效果不佳，而此部份前質卻含有較高的消毒副產物生成潛力；另一方面，多數文獻亦指出臭氧搭配活性炭除可有效降低生成潛能外，亦可有效促進生物降解機制的型成，此一生物降解作用對於前質的去除以及 GAC 使用壽命的延長，具有正面的功效。因此，未來將著重於 GAC/BAC 內微生物作用等相關研究。

由於本研究中所推導之半經驗公式，在使用上尚需配合部分實驗數據，以獲得必要

之參數，較難獲得一般化的情形。因此，推導理論模式以預測並模擬管柱中的行為，亦是未來研究工作之重點。

## 六、參考文獻

1. Afcharian, A., Y. Levy, L. Kiene and P. Scribe (1997). "Fractionation of Dissolved Organic Matter from Surface Waters Using Macroporous Resins." *Water Research*, 31(12), 2989-2996.
2. APHA, 1995. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater (19th Edn). Amer. Public Health Assoc., Washington, DC.
3. Carlson, M. A., K. M. Heffernan, C. C. Ziesemer, and E. G. Snyder (1994). "Comparing two GAC for Adsorption and Biostabilization." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 86(3), 91-102.
4. Carlson, G. and J. Silverstein (1997). "Effect of Ozonation on Sorption of Natural Organic Matter by Biofilm." *Water Research*, 31(10), 2467-2478.
5. Carlson, K. H., and G. L. Amy (1998). "BOM Removal During Biofiltration." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 90(12), 42-52.
6. Chang, C. N. (1999). "Effect of molecular weight distribution of organic matter on the removal of disinfection by-products in the drinking water treatment plant." Proceedings of the Sixteenth Water Supply Conference in Taiwan (in Chinese), 171-182. Taiwan.
7. Collins, M. R., G. L. Amy, C. Steelink (1986). "Molecular weight distribution, carboxylic acidity and humic substance content of aquatic organic matter: implication for removal during water treatment." *Environ. Sci. and Technol.*, 20, 1024-1032.

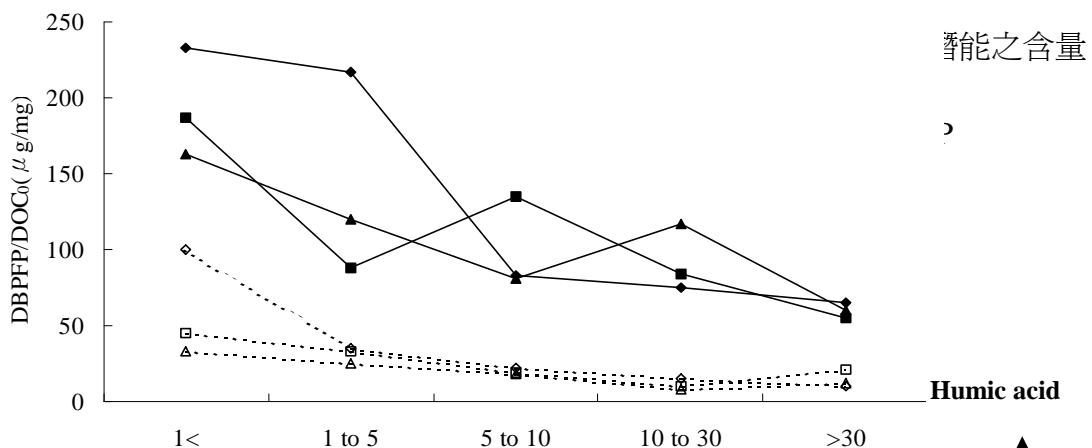
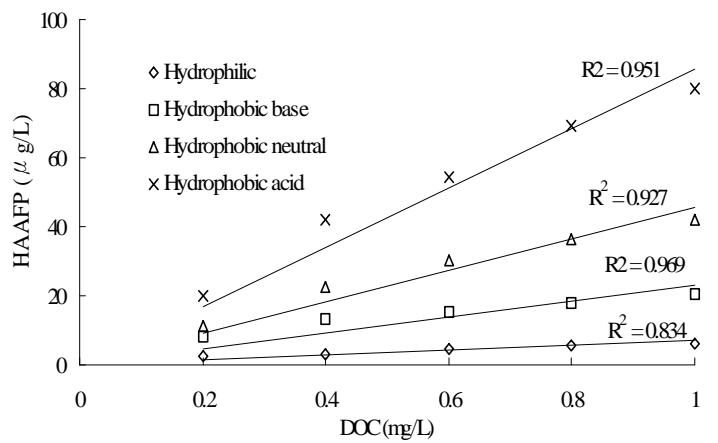
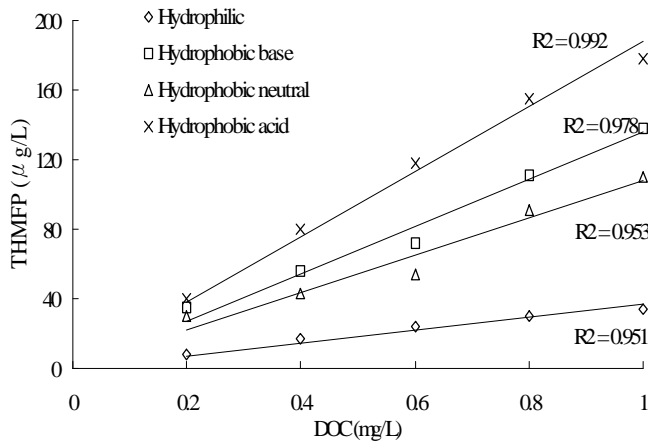
8. Crozes, G., P. White, and M. Marshall (1995). "Enhanced Coagulation: its Effect on NOM Removal and Chemical Costs." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 87(1), 78-89.
9. Edzwald, J. K. (1993). "Coagulation in drinking water treatment: particles, organics, and coagulants." *Water Sci. and Technol.*, 27(11), 21-35.
10. Gillogly, T. E., V. L. Snoeyink, J. C. Vogel, C. M. Wilson, and E. P. Royal (1999). "Determining GAC bed life." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 91(8), 98-110.
11. Goel, S., R. M. Hozalski and E. J. Bouwer (1995). "Biodegradation of NOM: Effect of NOM Source and Ozone Dose." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 87(1), 90-105.
12. Hozalski, R. M., S. Goel, and E. J. Bouwer (1995). "TOC Removal in Biological Filters." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 87(12), 40-54.
13. Huang, W. J., Yeh, H. H. (1997). "Effect of organic characteristics and bromide on disinfection by-products formation by chlorination." *J. Environ. Sci. Health*, 32, 2311-2336.
14. Jacangelo, J. G., J. DeMarco, D. M. Owen, and S. J. Randtke (1995) "Selected Processes for Removing NOM: an Overview." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 87(1), 64-77.
15. Krasner, S. W., W. H. Glaze, H. S. Weinberg, P. A. Daniel, and I. N. Najm (1993) "Formation and Control of Bromate During Ozonation of Waters Containing Bromide." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 85(1).
16. Leenheer, J. A. (1981). "Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters." *Environ. Sci. and Technol.*, 15(5), 578-587.
17. LeChevallier, M. W., W. C. Becker, P. Schorr, and R. G. Lee (1992). "Evaluating the Performance of Biological Active Rapid Filter." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 84(4), 136-146.
18. Lou, J. C., Chiang, P. C. (1991). "Study on mechanism of chlorination reaction of humic acids in drinking waters." *J. Chinese Ins. of Environ. Eng.*, 1, 57-64.
19. Newcombe, G., M. Drikas, S. Assemi and R. Beckett (1997). "Influence of Characterized Natural Organic Material on Activated Carbon Adsorption: I. Characterization of Concentrated Reservoir Water." *Water Research*, 31(5), 965-972.
20. Owen, D. M., G. L. Amy, Z. K. Chowdhury, R. Paode, G. McCoy, and K. Viscosil. (1995). "NOM Characterization and Treatability." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 87(1), 46-63.
21. Pelekani, C., and V. L. Snoeyink (1999). "Competitive Adsorption in Natural Water: Role of Activated Carbon Pore Size." *Water Research*, 33(5), 1209-1219.
22. Tadanier, C. J., D. F. Berry, and W. R. Knocke. (1999). "Component recovery following resin exchange based DOM fractionation." *Water Res.*, 125(10), 933-943.
23. Tseng, T., and M. Edwards (1999). "Predicting full-scale TOC removal." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 91(4), 159-170.
24. Veenstra, J. N and Schnoor, J. L. (1980). "Seasonal variations in trihalomethane levels in an Iowa River water supply." *J. Amer. Water Works Assoc.*, 72 (10), 583-590.
25. Wang, J. Z., R. S. Summers, and R. J. Miltner (1995). "Biofiltration Performance: Part 1, Relationship to Biomass." *J. Amer.*

表一 不同水源之分子量特性分布

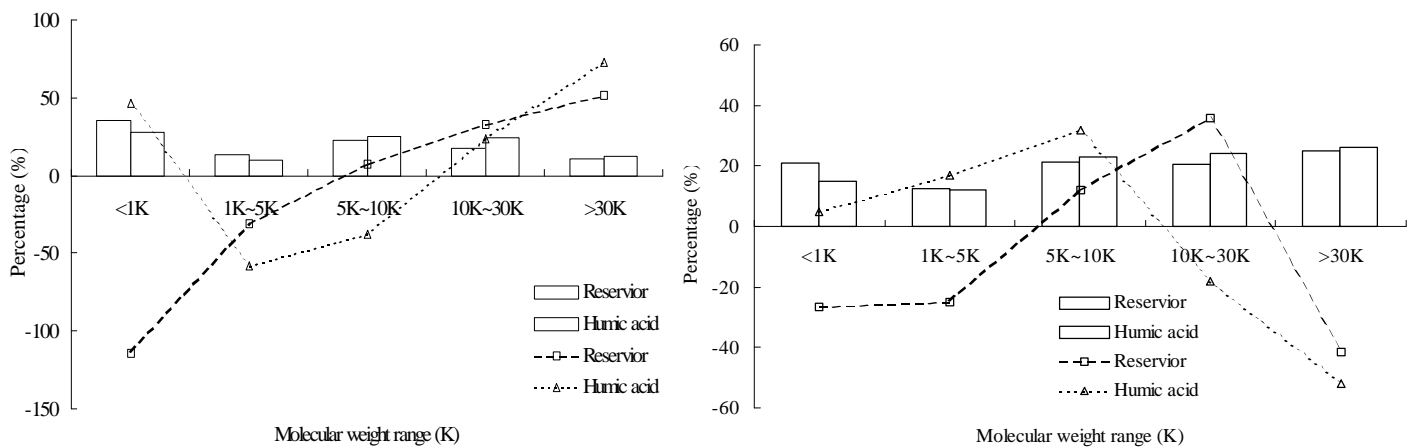
Source Water	DOC (mg/L)	< 1 k (%)	1 – 5 k (%)	5 – 10 k (%)	10 – 30 k (%)	> 30 k (%)	Plants
Ground water	0.35	89.1	2.9	3.4	2.3	2.3	A
	0.29	83.0	5.2	4.5	3.8	3.5	B
Surface water	0.76	30.1	19.9	1.7	16.1	32.1	E
	0.99	23.2	20.2	2.0	8.8	45.8	F
Reservoir	0.90	38.2	26.1	13.6	12.6	9.6	D
Humic acid	N.A.	33.1	20.2	19.7	14.6	12.4	--

表二 不同水源之 DAX-8 分析特性分布

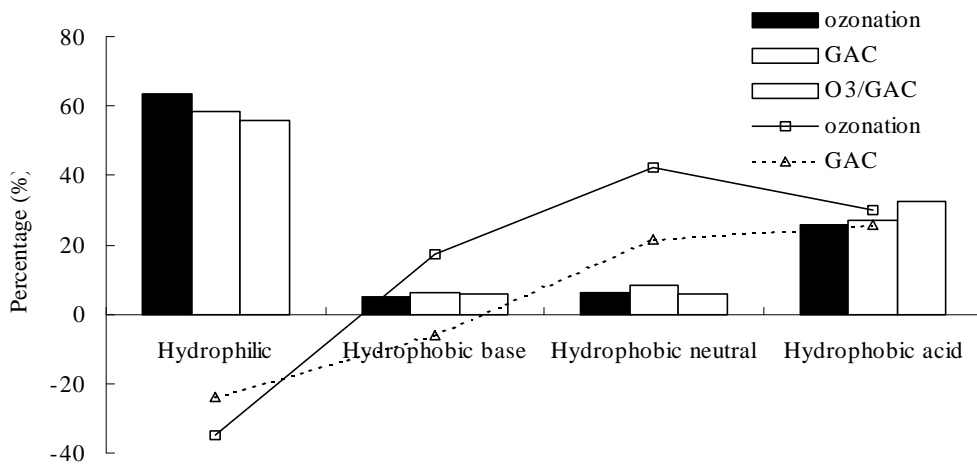
Source Water	Hydrophilic (%)	Hydrophobic			Plant
		Basic (%)	neutral (%)	acidic (%)	
Ground water	14.4	11.5	16.7	<b>51.7</b>	A
	<b>38.0</b>	6.9	13.8	31.1	B
Reservoir	22.5	11.2	6.7	<b>47.2</b>	D
Surface water	31.5	5.2	10.5	<b>39.3</b>	E
	<b>65.6</b>	4.0	6.1	12.1	F



圖三 混沈及過濾單元對不同水源各部分子量的去除效率(線段), 以及該單元處理後的組成百分比(柱狀圖)

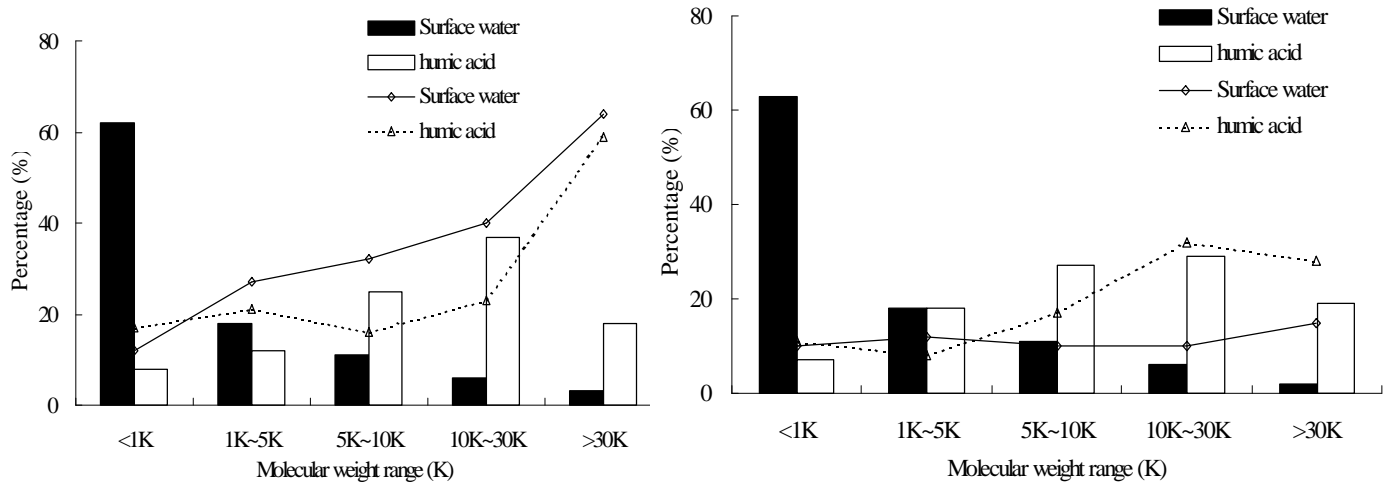


圖四 臭氧及 GAC 單元對不同水源各部分子量的去除效率(線段), 以及該單元處理後的組成百分比(柱狀圖)



圖五 臭氧與 GAC 處理水庫水各 DMM 成份之效能(線段), 以及處理後的組成百分比(柱

狀圖)



圖六 混沈及過濾單元對不同水源各部分子量 THMFP 的去除效率(線段)，以及該單元處理後總 THMFP 的組成百分比(柱狀圖)

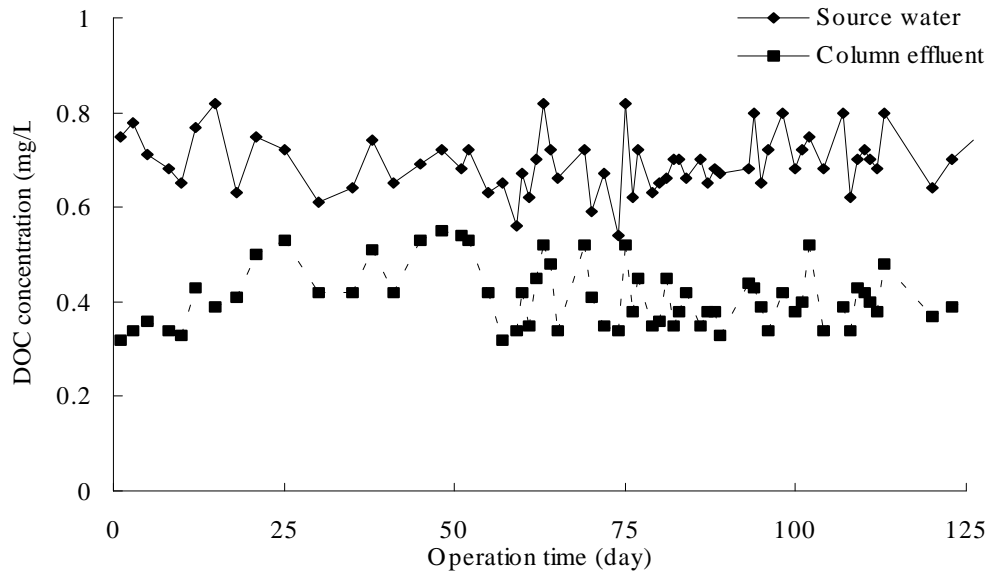
表三 BAC 試驗方法與重要發現之整理

使用介質	EBCT (min)	HLR (m/h)	原水、實驗規模、平均時間	臭氧劑量 (mg O <sub>3</sub> /mg TOC)	分析項目	生物質量分析	主要發現	文獻
Anthracite + sand, GAC + sand	7.5 - 14	6 - 1.5	Swimming River, pilot, 21 月	0.5 - 1.0 pre ozonation	TOC, AOC P-17 and NOX, THMFP, DBPs	HPC 與出流水中大腸菌數	GAC + sand 系統對 TOC 之去除優於 Anthracite + sand 系統	LeChevallier et al., 1992

表三 BAC 試驗方法與重要發現之整理(續)

使用介質	EBCT (min)	HLR (m/h)	原水、實驗規模、平均時間	臭氧劑量 (mg O <sub>3</sub> /mg TOC)	分析項目	生物質量分析	主要發現	文獻
Anthracite + sand, GAC + sand	1.9, 5.8	22, 7.3	River water, pilot, 6 月	0.4 pre ozonation	TOC, aldehydes, AOC P-17 and NOX	無	GAC + sand 系統對醛類之去除稍優於 Anthracite + sand 系統	Krasner et al., 1993
Anthracite + sand, GAC + sand	9.2	5	Ohio River, pilot, 12 月	0.8 pre ozonation	TOC, BDOC, aldehydes, AOC-NO X, THMFP,	磷脂分析	生物質量與 BOM 去除量無線性關係	Wang et al., 1995

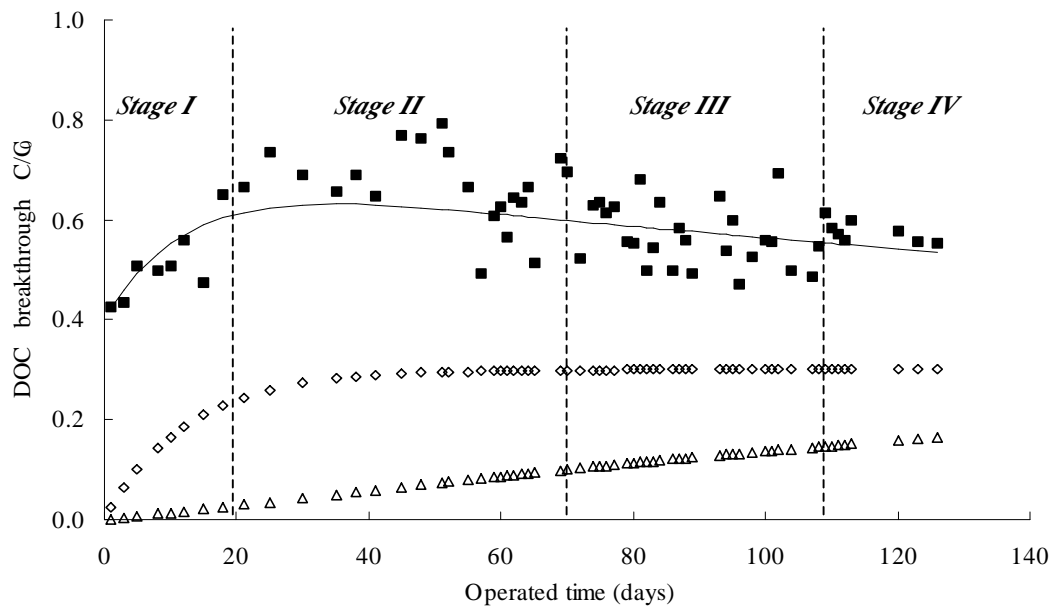
TOXFP								
Sand	4 - 20	0.15	人工合成有機物， bench-scale, 每個式程 1 月	2 - 3.6	TOC	無	EBCT 對 TOC 去除無明顯影響	Hozalski et al., 1995



圖七 管柱之進流及處理後 DOC 濃度

表四 GAC/BAC 管柱對 DOC 之去除效率、機制及其相關參數

階段分類	操作天數	DOC 去除效率 (%)	參數決定
I	0 to 20	60	僅有物理化學性的吸附作用。不可吸附的部分為 40% ( $N_A$ 訂為 0.4)
II	20 to 70	30	部分吸附位置已達飽和，平衡之物理化學性吸附量為 30% ( $A_D$ 訂為 0.3)
III	70 to 110	40	經由自然的生成 Column G 呈現部分的生物活性，由對 DOC 增加的 10% 去除效率，參數 $B_R$ 訂為 0.1
IV	110 to 125	40	吸附及生物降解穩定去除 DOC 至操作結束



圖八 DOC 貫穿曲線之量測值與預測值(◇: adsorption; △: biodegradation; ■: observed; : predicted effluent)