

以幾丁聚醣凝水中之膠體顆粒之研究

The Coagulation of Colloidal Particles by Chitosan

陳茵* 黃志彬**

摘要

本研究利用由蟹殼幾丁質(Chitin)中萃取出來之天然高分子聚合物"幾丁聚醣"(Chitosan)作為濁度原水之凝劑。研究結果顯示幾丁聚醣使膠體顆粒去穩定之凝機制有三，電性中和、架橋作用與疏水性膠羽形成，隨著溶液pH值升高，電性中和作用對凝之貢獻越不明顯。此外，幾丁聚醣對皂土懸浮液具極佳的凝效果，其最佳加藥量與原水濁度呈正比之線性關係，適當的劑量範圍是決定濁度去除率的首要因素。不同的膠體顆粒來源與性質會對幾丁聚醣凝能力有極大影響，若在凝效果不佳的濁度原水中添加皂土顆粒作為助凝劑，並配合幾丁聚醣凝劑的使用，可有效地使殘餘濁度降低。至於原水本身特性如pH值、離子強度等，對幾丁聚醣凝效果無太大關係。

一、前言

根據1994年聯合國多個組織的研究調查統計指出(1)，台灣的河川單位面積輸沙量高居世界榜首，不但前三名依次為二仁溪、曾文溪、濁水溪，而且還有十六條溪的輸沙量排行在前三十三名之內。這些隨著雨水、河水沖刷而攜帶至給水區內之淤沙量，是導致國內自來水廠具高濁度原水之主因，因此，如何在淨水處理時能有效地提高濁度顆粒的去除效率，是一重要考量。

目前在淨水凝方面凝劑，大都以硫酸鋁及多元氯化鋁為主，為了確保凝的效果，通常使用超量加藥以達到沈澱排除。1983年Tanne曾提出對殘留鋁量的研究，認為淨水的出水中所殘留的鋁鹽來自凝劑的殘餘，而且攝取過量鋁鹽可能和腦部退化疾病有關，如老年癡呆症(2-4)；除此之外使用人工合成之聚電解質凝劑如Acrylamide，若其凝後的殘餘量過高也將對人體產生神經毒性(5)。因此，基於維護人體健康安全理由，本研究嘗試以對人體無害的高子聚合物"幾丁聚醣"作為凝劑來代替鋁鹽之使用，或配合使用助凝劑，以達到在淨水處理時能有效去除濁度顆粒之目的。

* 國立交通大學環境工程研究所碩士

** 國立交通大學環境工程研究所副教授

幾丁質(chitin)是甲殼動物如蟹、龍蝦外殼的有機骨架，是由N-actyl-D-glucosamine經由 β -1.4糖苷鍵結合而成，在自然界含量上僅次於纖維素的第二豐富有機物，在蝦蟹外殼上的含量高達70%以上(6)。幾丁聚醣(chitosan)為幾丁質去乙酰化(deacetylation)後的衍生物，為一種天然的陽離子型高分子聚合物(7)，不會對人體及環境產生危害，且具可被微生物分解之優點，近年來已有不少學者將注意力轉移至利用其分子上具胺基之多醣類線狀結構特性，可做為黏土懸浮及水色度處理之混凝劑(8-9)，1981年USEPA核准幾丁聚醣應用於飲用水的標準為10 mg/L。

二、實驗設備與研究方法

2-1 幾丁聚醣的製備

本研究所使用之幾丁質為高雄縣應化企業有限公司所提供的蟹殼幾丁質，已經進行過去蛋白質、去碳酸鈣之前處理，並使用研磨機磨成粉末。以45% (W/W)、100°C的氫氧化鈉處理幾丁質，控制處理時間為20分鐘之幾丁聚醣。反應溫度以水浴維持100°C，反應結束以冰浴終止反應。以清水反覆清洗至pH為中性，過濾收集乾燥後以研磨機打散成粉末。使用篩網截取50/100 mesh的粒徑區間，收集後放置乾燥箱貯存。

2-2 幾丁聚醣儲備溶液

在實驗室中製備1%的Chitosan溶液，首先取醃處理20min，粒徑分布在50/100 mesh間的幾丁聚醣固體粉末2g(乾重)溶於100ml水中，再加入2% (W/W)醋酸溶液100 ml，以100rpm的速度攪拌60分鐘或直到完全溶解為止；實驗中可溫和地加熱以加速溶解，但要避免過度加熱而破壞了聚合物分子結構。

2-3 幾丁聚醣混凝溶液

為避免聚合物在稀釋後的溶液中老化及其鏈狀結構產生蜷縮，於每次進行實驗前量取適量體積的幾丁聚醣儲備溶液，以純水稀釋至適當濃度，並經磁石溫和攪拌均勻後作為混凝加藥之用。

2-4 濁度原水

(1) 人工合成濁度原水：實驗原水的濁度是由包土/高嶺土與實驗室所製備的去離子水攪拌混合六小時以上，並固定每升加入1.4克 $\text{NaClO}_4(\text{s})$ 以控制溶液離子強度約0.01N。依照實驗條件所需取適量的土壤顆粒乾重，配製成各種不同濁度的人工合成原水進行實驗，以批次試驗法求出最佳加藥量。

(2) 實廠濁度原水：實廠原水為自新竹第一淨水場所採集之濁度原水，其平均初始濁度值約為56NTU。

2-5 殘餘濁度分析

本研究使用HACH型號RATIO的濁度計，有三個channel可適用於不同濁度濃度的監測，範圍由0.2NTU~200NTU，每三個月使用濁度標準液校正一次，分別用來分析原水混凝前之濁度以及杯瓶試驗時上澄液之殘餘濁度。殘餘濁度之分析是取混合均勻之濁度原水1000ml至反應槽內，置於杯瓶試驗機下，預先設定攪拌速率100rpm，自一開始加入幾丁聚醣混凝劑起即開始快混2min之計時，再以30rpm攪拌速率進行慢混20min後移出反應槽靜置10min，取液面下5cm處之水樣由濁度計測其殘餘濁度值。

2-6 界達電位分析

本研究所使用之界達電位儀是由美國ZETER-METER Inc.生產型號Zeter-Meter System 3.0，具有數字顯示幕，可量測比導電度、電泳值及界達電位。實驗於杯瓶試驗完成後，在混凝槽底層取適量水樣置於界達電位儀之電泳室內，通上適當電壓促使帶電膠羽向電極移動。由顯微鏡觀察電泳現象，儀器將換算顯示出結合膠羽的表面界達電位值。

三、結果與討論

3.1 幾丁聚醣加藥量與膠羽表面界達電位之關係

本研究嘗試在酸性溶液(pH4)中，以鹼處理20分鐘之幾丁聚醣對30NTU之皂土顆粒進行混凝試驗，結果如圖1所示。由圖1顯示，在酸性溶液中使用幾丁聚醣作為混凝劑，膠羽的表面電位會隨著幾丁聚醣加藥量的增加而降低，且存在一最佳加藥量使溶液呈最小殘餘濁度值，一旦加入的混凝劑量超過最佳劑量，由於顆粒吸附聚合物達飽和將使得顆粒電性逆轉，再穩定現象發生，其殘餘濁度亦隨之上升。這是因為鹼處理20分鐘幾丁聚醣的等電位點(pH_{iep})約為8.7(此實驗數據顯示於圖2右上角之插圖中)，在酸性溶液條件下，其表面胺基(-NH₂)會與水中氫離子結合成帶正電的游離胺基(-NH₃⁺)，可視為陽離子性的聚電解質，而隨著pH值的增加此官能基比例逐漸減少。由此可知，幾丁聚醣在較低pH狀況，可有效的以電性中和的方式吸附於帶負電的顆粒上，降低膠體間互斥力並配合架橋作用而產生聚集、去穩定之現象。

此外，本研究亦採用皂土顆粒30NTU、中性濁度原水(pH7)條件下，測量幾丁聚醣加藥量對上澄液殘留濁度及沈澱膠羽的表面電性之影響，結果如圖2所示。其結果顯示，混凝劑量與殘餘濁度的曲線趨勢仍維持著聚合物混凝劑之特性，濁度降低、至最小殘餘濁度、顆粒再懸浮穩定。但若同時測量在不同幾丁聚醣劑量下沈澱膠羽的表面電性，我們可發覺直至超量加藥後，膠羽表面仍帶有負電性並未發生電性逆轉之現象，且此電位差值變化不大。這是因為幾丁聚醣溶於中性水時，其表面帶正電的游離胺基比例會顯著地減少，降低幾丁聚

醣以電性中和作用使顆粒去穩定之能力。故對中性的濁度原水而言，幾丁聚醣與水中濁度之混凝/膠凝作用的發生，是以架橋而不是以電性中和為主要之作用機制。

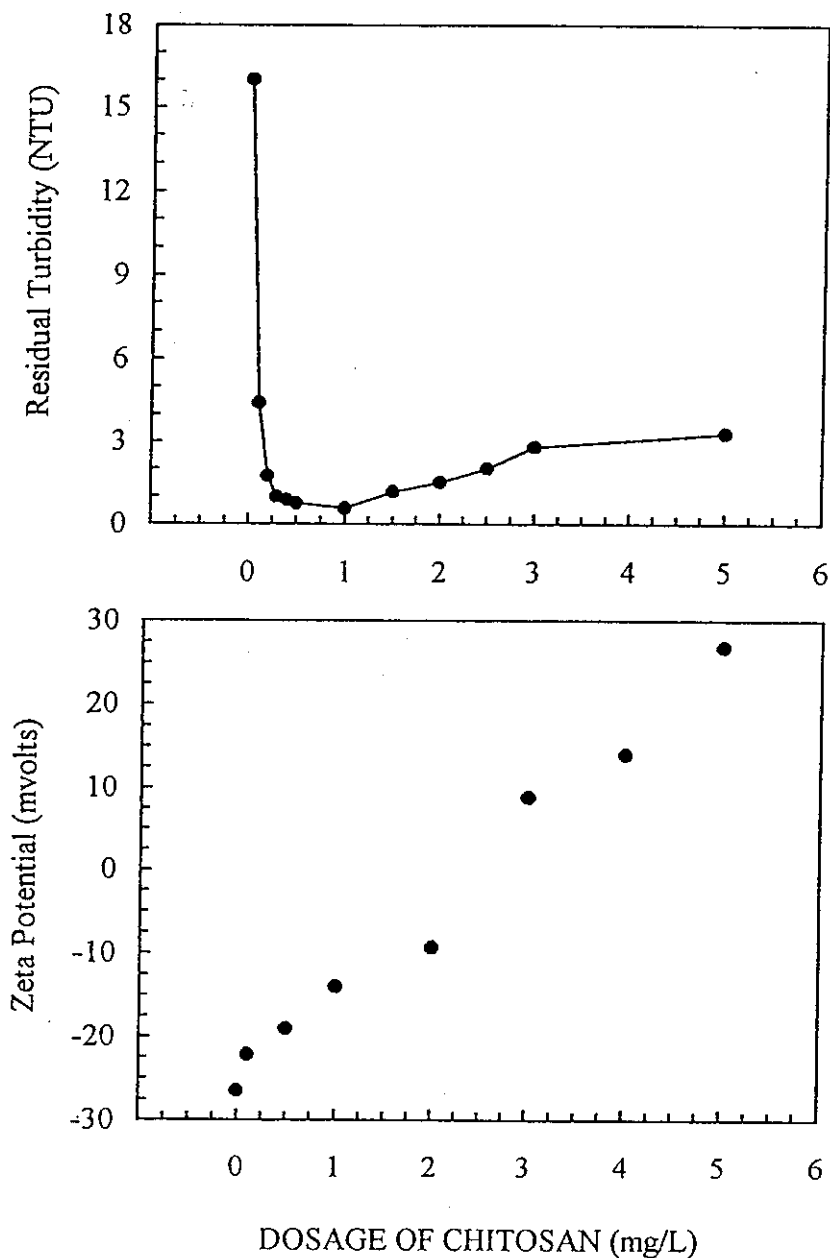


圖1 初始濁度30NTU及pH=4之皂土懸浮溶液混凝沉澱後，上澄液之殘餘濁度、膠體表面之界達電位和幾丁聚醣劑量之關係

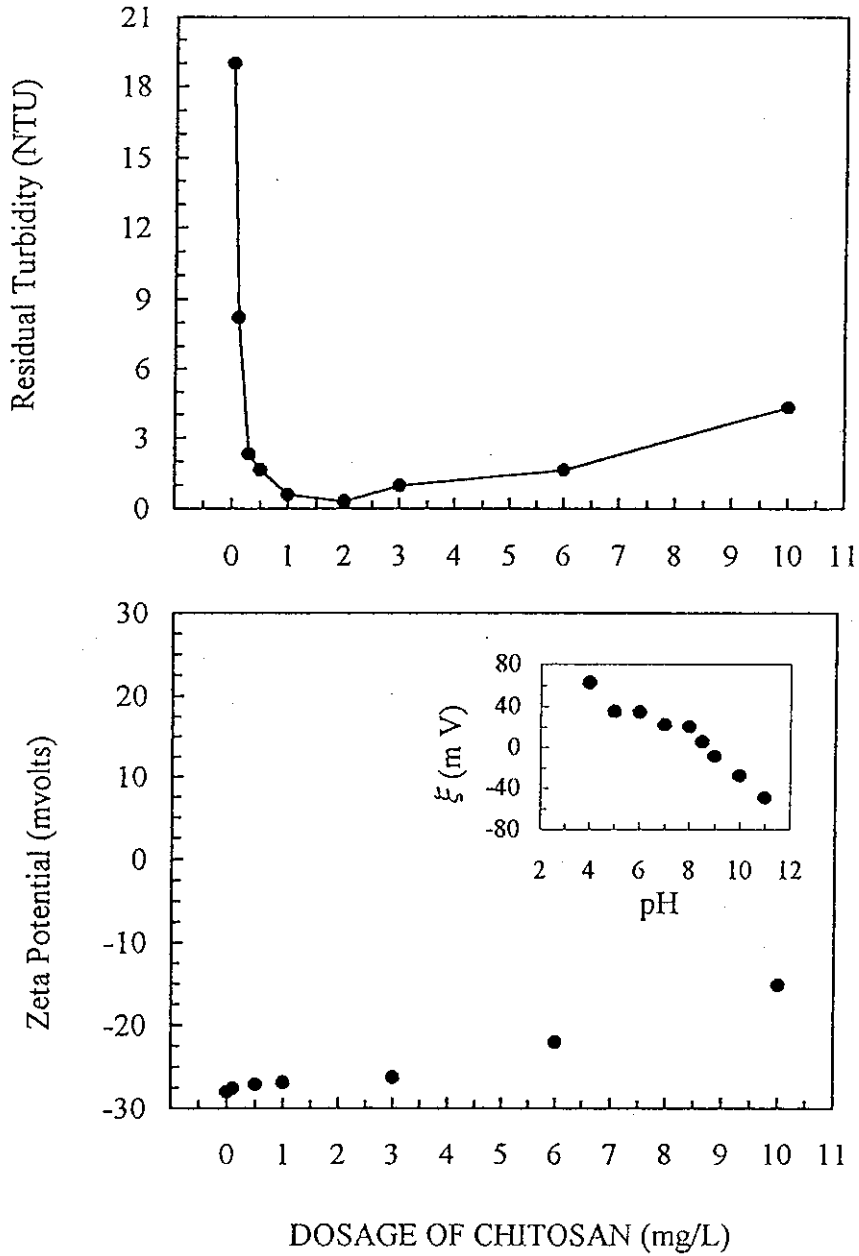


圖2 初始濁度30NTU及pH=7之皂土懸浮溶液混凝沉澱後，上澄液之殘餘濁度、膠體表面之界達電位和幾丁聚醣劑量之關係

3.2 幾丁聚醣凝氈皂土顆粒之最適劑量曲線

本研究為提供淨水廠一依照原水濁度變化，來控制凝氈劑回饋加藥量之系統指標，我們分別採用低、中、高共五種特定皂土濁度，對幾丁聚醣凝氈劑的最適加藥量作圖，其結果如圖 3 所示。其結果顯示無論在 pH 4 及 pH 7 情況下，原水濁度與最適劑量間存在一特定的趨勢，且於相同濁度條件下，中性溶液所需之凝氈劑最適加藥量大於在酸性溶液。這可能是因為在 pH4，幾丁聚醣表面官能基(-NH₂)大部分是以帶正電的游離胺基(-NH₃⁺)形式存在，可同時提供電性中和與架橋作用，使顆粒去穩定。隨著 pH 值的增加，幾丁聚醣的正電荷比例逐漸減少，此時聚合物分子僅能利用架橋作用使濁度顆粒去穩定。此外，長鏈狀聚合物在水溶液中以非離子態存在時，其長鏈會以螺旋狀形式出現，但若聚合物表面帶有極性官能基，則電荷彼此排斥而使螺旋狀的結構被打開(10)，這對聚合物的架橋能力有極大的貢獻。故於 pH7 溶液中需要較多的幾丁聚醣凝氈劑量，才能使上澄液達到最小殘餘濁度值。

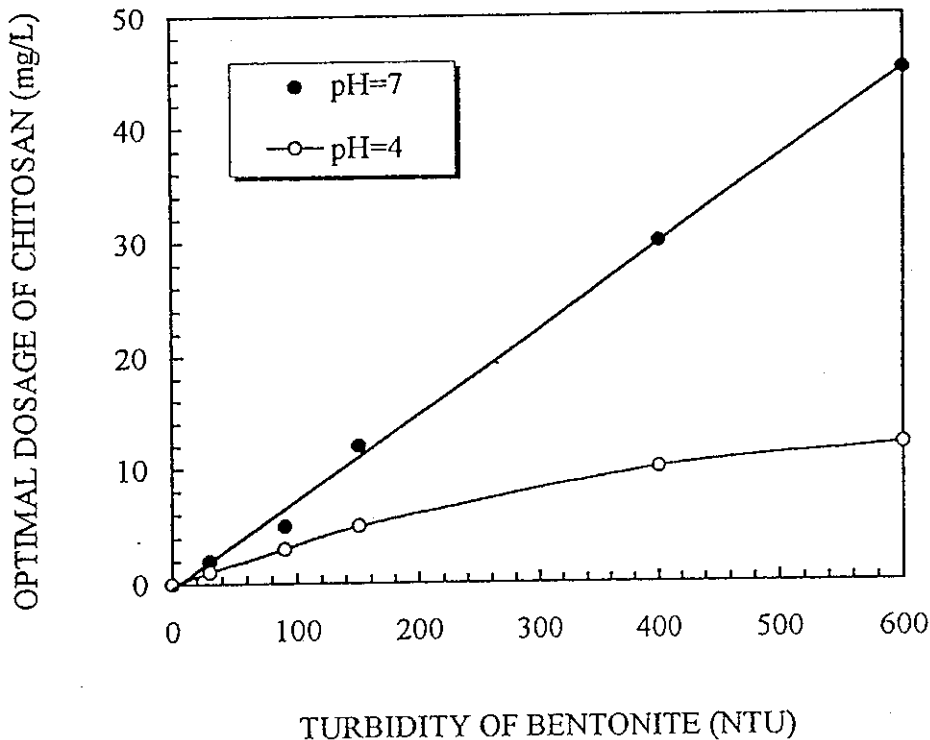


圖3 pH=4與pH=7之皂土懸浮液中，初始濁度與幾丁聚醣凝氈最佳劑量之關係

3.3 凝凝機制

由於幾丁聚醣在微量加藥時，可使皂土顆粒產生聚集。若以掃描式電子顯微鏡將此聚集結構放大為1000倍率，其觀測結果如圖4所示。在圖4中我們發現一非常有趣的現象，就是溶液中有兩種不同顏色的物種，一為量多且呈不規則形狀的灰色物質，另一個為片狀略帶白色者，其量較少。我們依據此二物質量的多寡及形狀差異，推論灰色者為實驗時為模擬濁度顆粒所加入之皂土，而微量添加的幾丁聚醣凝凝劑則為圖中顏色較白的物質。

由此可知，當幾丁聚醣凝凝皂土顆粒時，幾丁聚醣會分佈在皂土結構外圍或是存在於皂土顆粒間，以使原先分散的皂土能夠連結成更大的膠羽。而此種結合形態正是幾丁聚醣進行凝凝作用的兩大機制，因為當具高疏水性的幾丁聚醣附著在親水性的土壤顆粒止時，顆粒表面的水合程度會逐漸減小，至形成疏水性膠羽後自水相溶液中分離出來，同時經由幾丁聚醣的架橋連結作用，使疏水性的小膠羽得以相互聚集成長為較大的膠羽而沈降下來。因此，對幾丁聚醣而言，其凝凝機制除了電性中和及架橋作用外，形成疏水性的膠羽亦有極大的貢獻。

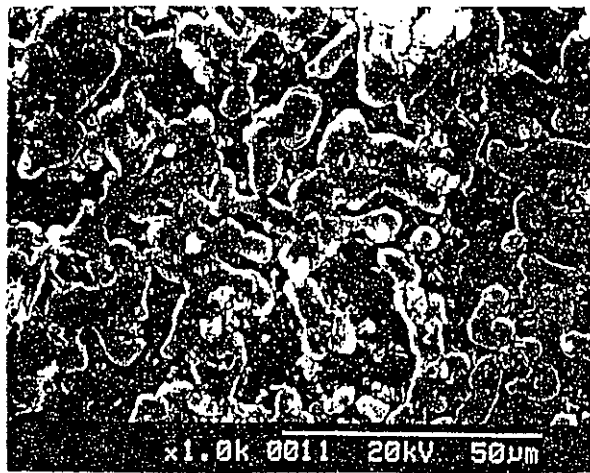


圖4 皂土/幾丁聚醣聚集結構之電子顯微鏡(SEM)照片(放大1000倍)

3.4 幾丁聚醣凝凝不同膠體顆粒之適用性

本研究為探討膠體顆粒性質可能對幾丁聚醣凝凝力產生之影響，實驗將採用不同劑量的幾丁聚醣凝凝實驗室人工模擬之高嶺土濁度顆粒(25,100,500,1000NTU)，並配合新竹第一區淨水廠的實廠濁度原水(56NTU)進行杯瓶試驗，其結果如圖5所示。結果顯示，雖然幾丁聚醣對高嶺土顆粒亦具有凝凝效

果，但不論在何種原水濁度下，其最適加藥量時的上澄液仍存有極高的殘餘濁度值，平均在20NTU左右，且隨著原水濁度的降低，幾丁聚醣的混凝力越不明顯。此外，對實廠濁度原水而言，幾丁聚醣的混凝效果亦不如混凝皂土顆粒時來得理想，其最低殘餘濁度僅能降至約10NTU。由此可知，膠體顆粒的來源與特性，對幾丁聚醣的混凝能力有極大的影響。

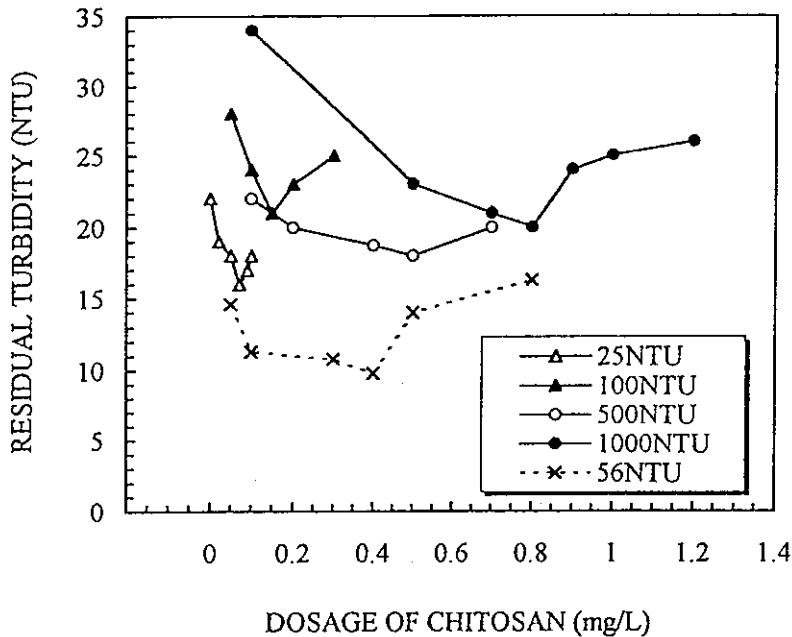


圖5 不同初始濁度懸浮液混凝沉澱後上澄液殘餘濁度與幾丁聚醣劑量之關係(—：高嶺土懸浮液，- -：水廠原水)

3.5 皂土助凝試驗

為改善幾丁聚醣不利混凝高嶺土及實廠濁度原水之現象，本研究考慮在不同濁度的高嶺土原水(25,100,500,1000NTU)及由新竹第一區淨水廠所取樣回來的濁度原水(56NTU)中，添加由先前實驗證明對幾丁聚醣極具混凝效果之皂土顆粒，作為助凝劑(Coagulant Aid)，待混合均勻後再加入幾丁聚醣進行杯瓶試驗，並對其上澄液殘餘濁度作圖，結果如圖6所示。其結果顯示，不論是在高嶺土或實廠濁度原水中，添加皂土顆粒確實能有效地改善幾丁聚醣對水中膠體顆粒的混凝效果。如對高嶺土濁度原水而言，不論在何種初始濁度下，幾丁聚醣混凝劑配合皂土之使用，可使殘餘濁度從先前的20NTU降至符合自來水水質標準的4NTU以下，且隨著原水濁度的降低，去除效果越好，例如在高嶺土顆粒25NTU時，最小殘餘濁度為0.6NTU，此與幾丁聚醣混凝純高嶺土顆粒的最小殘餘濁度值16NTU相較起來，可使我們很清楚地看出以皂土助凝的貢獻了。對於實廠原水而言，亦可觀測到相似的混凝趨勢，因皂土顆粒之添加可使其最小殘餘濁度降至1NTU以下。

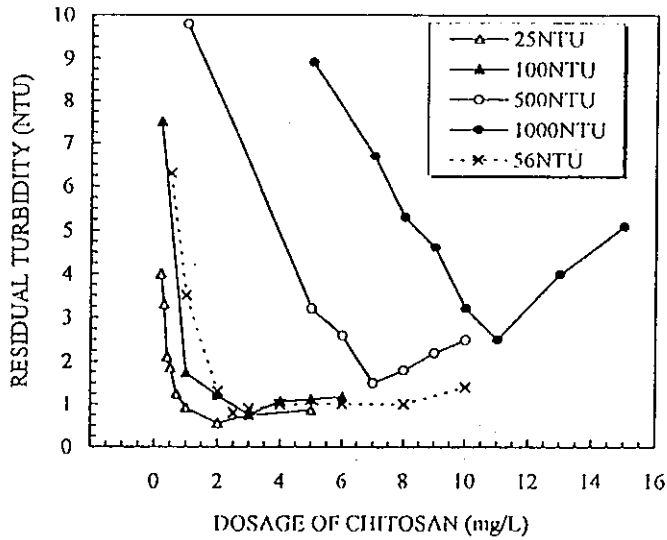


圖6 添加皂土/幾丁聚醣劑量比為100/1(乾重)之高嶺土懸浮液(一)及水廠原水(一)經混凝、膠凝及沉澱後上澄液殘餘濁度與幾丁聚醣劑量之關係

此外，針對一特定濁度之高嶺土原水，固定皂土：幾丁聚醣的劑量比例=100：1，由實驗結果指出隨著劑量的增加，其膠羽沈澱後的上澄液殘餘濁度，同樣會保有下降、最低、再回升之趨勢，這表示不足量的皂土，無法成功地改善膠羽特性，但若皂土過量添加，又會不利於混凝/膠凝之進行，因此系統中必存在一最適加藥量使殘餘濁度值為最低。圖7即為固定皂土/幾丁聚醣的劑量比=100/1(乾重)條件下，不同濁度之高嶺土顆粒的幾丁聚醣最適劑量關係圖，根據此圖中濁度與加藥量間的線性關係，可做為淨水廠操作的參考。

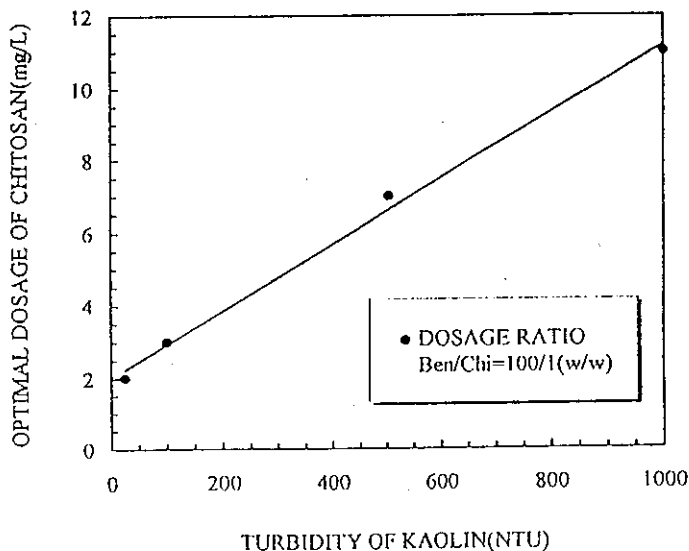


圖7 添加皂土/幾丁聚醣劑量比為100/1(乾重)之高嶺土懸浮液，其水中濁度與幾丁聚醣最佳劑量之關係

3.6 pH值之影響

為了解原水pH值對幾丁聚醣混凝力之影響，本研究採用皂土顆粒45NTU下，控制原水pH4~9，並固定加入去乙醯度20分鐘的幾丁聚醣2ppm進行混凝/膠凝試驗，其結果如圖8所示。結果顯示幾丁聚醣對膠體顆粒的混凝效果，受原水pH的變化影響不大，在pH為5~7的範圍內，膠羽經沈澱後上澄液之殘餘濁度值皆可至1NTU以下，為非常清澈的水質，其中又以pH6時處理效果最好。但當原水pH值調至4、8、9時，溶液的殘餘濁度逐漸上升，推測原因可能是與我們所添加的幾丁聚醣劑量範圍有關。由3.2節的實驗結果得知，在相同濁度的原水條件下，幾丁聚醣的最適加藥量隨溶液pH值的下降而減少，根據圖3當皂土濁度45NTU下，pH4及pH7所對應之幾丁聚醣最適劑量分別為1.8ppm、3.5ppm，而本實驗所固定加入的幾丁聚醣劑量2ppm正界於二者之間，因此在pH4時發生些微的過量加藥情形故殘餘濁度略增至1.5NTU，反之，在pH8、9時則尚未達幾丁聚醣最適劑量範圍，故上澄液的殘餘濁度亦呈增加之趨勢。由此可知，聚合物受原水pH值的影響不大，其處理效果主要是取決於該pH值下所添加的混凝劑量範圍。

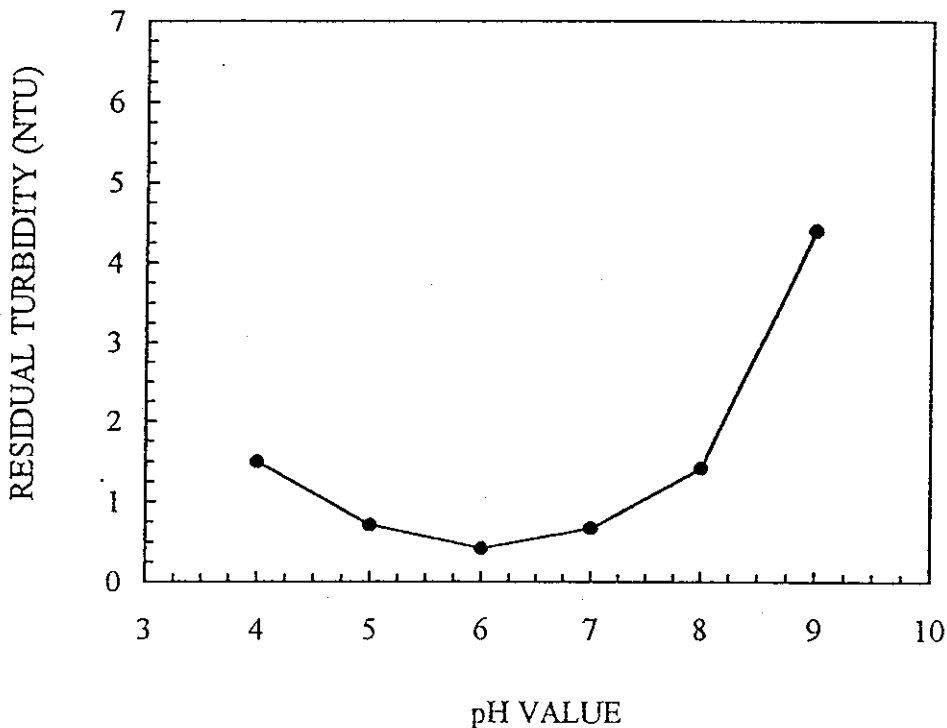


圖8 幾丁聚醣混凝皂土懸浮液，經混凝沉澱後上澄液殘餘濁度與懸浮液pH值之關係

3.7 離子強度之影響

本研究使用皂土顆粒60NTU，pH7條件下，固定加入兩種混凝劑量0.5ppm(微量加藥)及3ppm(最適劑量)，並以 NaClO_4 控制離子強度，實驗結果如圖9所示。其結果顯示，若不在原水中添加混凝劑，只利用離子強度的大小來控制混凝/膠凝程序，當離子強度由0.001M增加至0.1M時，濁度去除率可由16%略提高至19%，但此貢獻有限。若以幾丁聚醣微量加藥(0.5ppm)進行混凝試驗時，由實驗結果得知增加溶液內的離子強度，確實能有效地改善帶負電膠體粒子間的聚集能力，使濁度去除率從40%大幅提升至96%。但若幾丁聚醣操作在最適劑量(3ppm)條件下，由於所添加的聚合物已足夠將水樣中的膠體粒子去除下來(濁度去除率皆有98%以上)，此時溶液離子強度的高低對幾丁聚醣混凝效果之影響並不明顯。由此可知，溶液中的離子強度高低雖會影響濁度去除效率，但若操作在混凝劑的最適劑量範圍內進行混凝/膠凝程序，則此變因對混凝的影響就顯得不是那麼重要了。

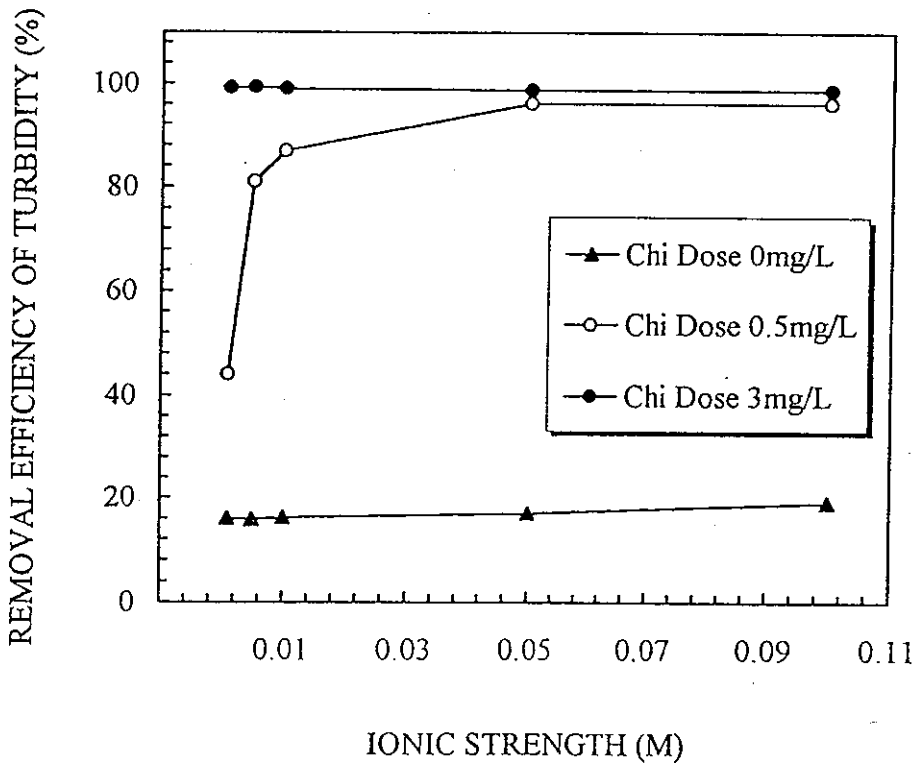


圖9 幾丁聚醣混凝皂土懸浮液，經混凝沉澱後上澄液殘餘濁度與懸浮液離子強度之關係

四、結論與建議

根據本研究之結果吾人有下列數點之結論與建議：

1. 幾丁聚醣在較低pH狀況，可以電性中和及架橋作用使帶負電顆粒去穩定。但對中性濁度原水而言，幾丁聚醣的混凝機制是以架橋作用為主。此外由本研究SEM分析結果可知疏水性膠羽的形成，對幾丁聚醣混凝力之提升亦有極大貢獻。
2. 以幾丁聚醣混凝濁度原水時存在一最佳加藥量，使溶液殘餘濁度為最小值，過多或不足之混凝劑量，皆會導致原水內殘餘濁度上升。
3. 在pH7情況下原水濁度與幾丁聚醣混凝劑的最佳劑量間，存在一正比線性趨勢，這表示當水中濁度越低時需添加之幾丁聚醣劑量也越少，這是傳統鋁鹽所沒有之優點，因此幾丁聚醣混凝劑極適於處理低濁度原水。另外，在相同原水濁度下，中性溶液所需之混凝劑最佳加藥量大於在酸性溶液者。
4. 造成原水濁度之土壤膠體，其顆粒來源與性質對幾丁聚醣混凝能力有極大影響。若在混凝效果不佳的高嶺土懸浮液或取樣自新竹第一區淨水廠的實廠濁度原水中，添加皂土顆粒作為助凝劑，並配合幾丁聚醣混凝劑之使用，可大幅改進膠體顆粒聚集程度，使經混凝、沈降後上澄液殘餘濁度達到國家飲用水水質標準4NTU以下。
5. 濁度原水之pH及離子強度變化，對幾丁聚醣混凝效果影響不大。故以高分子聚合物進行混凝試驗時，選擇適當劑量範圍是決定濁度去除率之首要因素。
6. 本研究結果發現不同結構形態之皂土、高嶺土膠體顆粒，對於幾丁聚醣混凝力有極大的影響，至於為何會造成此種差異行為的原因，則尚未被研究出來，因此建議後續之研究能往此方向做更深入的探討。
7. 由本研究批次試驗結果顯示，幾丁聚醣最佳劑量與水中濁度呈良好的線性關係，因此建議後續的研究可先評估連續式的混凝試驗，再以幾丁聚醣配合水處理中自動化加藥控制系統之使用，可免除自來水廠人力、財力上的耗費與操作誤差。
8. 本研究主要探討幾丁聚醣混凝劑加藥量，對於生成膠羽特性及濁度去除率之關係，對於會影響膠凝行為之因子如有機物等並未加以探討，建議後續研究可以考慮探討有機物吸附量對幾丁聚醣混凝膠體顆粒及所需最佳劑量範圍之影響。

五、參考文獻

1. 李小芬，民國八十三年八月二十五日，中國時報。
2. Tanne, J.E., Alzheimer and Aluminum-an Element of Suspicion, *Amer. Health*, **48**, Sept./Oct, 1983.
3. Letterman, R.D., Modeling the Effect of Hydrolyzed Aluminum and Solution Chemistry on Flocculation Kinetics, *Env. Sci. Tech.*, **19**, 673-681, 1985.
4. Martin, C.N., Osmond, C., Edwardson, J.A., Barker, D.J.P., Harris, E.C. and Lancey, R.F., , Geogra Phic Relation Between Alzheimer's and Aluminum in Drinking Water, *The Lancet*, **1**, 59-65, 1989.
5. Bartby, J., Toxicity of Synthetic Polyelectrolytes, *Coagulation and Flocculation*, England: Upland Press, Ltd., 1980.
6. Knorr, D., Use of Chitinous Polymer in Food, *Food Technol.*, **38**, 85-97, 1984.
7. Carlos, K.S., Dolores, R.S. and Chokyum, R., Dilute Solution Behavior of a Cationic Polyelectrolyte, *Jour. of Applied Sci.*, **27**, 4467-4475, 1982.
8. Kawamura, S., Effectiveness of Natural Poly-electrolytes in Water Treatment, *Jour. AWWA*, **10**, 88-91, 1991.
9. Knorr, D., Dye Binding Properties of Chitin and Chitosan, *Jour. Food Sci.*, **48**, 36-45, 1983.
10. 蔡騰龍，民國八十三年，聚電解質與淨水處理，正文書局。