

# 淨水程序中之臭氧加入時機對腐植酸之生物降解的影響

陳昌佑\*，林瑞淑\*，盧至人\*\*

\*弘光技術學院環境工程系，\*\*中興大學環境工程學系

## 摘要

傳統的淨水處理流程對於水中天然有機污染物 (Natural Organic Matters, NOMs) 的去除效果並不十分顯著，尤其是溶解性的微量有機污染物 (Dissolved Organic Carbon, DOC)，而以臭氧氧化較少衍生出有害人體副產物的特性，因此被用來氧化分解水中較大分子有機物，使其生成易被生物分解的較小分子化合物，以增進生物的分解作用，因此臭氧消毒扮演著處理自來水水源及事業廢水的優先考慮之消毒藥劑。本研究主要是藉由 NOMs 中的代表性物質-Humic Acid (HA, 腐植酸) 進行預臭氧及後臭氧的分解對水中 NOMs 之生物分解效應的影響，藉此來了解 NOMs 在臭氧的加入時機對生物過濾系統所產生的變化的情況及對生物降解效應的影響。預臭氧與後臭氧的方式對於水中之 HA 去除，是否會增進或減退其生物降解的效應，研究結果顯示，人工植菌 (OHAB 及 HABO 兩組) 會促使 HA 中的小分子生成較多的 THMFP/DOC 及 THMFP/BDOC。人工植菌的 HABO 組於生物降解並進行後臭氧反應，DOC 濃度上揚，其原因可能是人工植入菌體過多而導致因臭氧的反應而裂解，大大增加了水中 DOC 的濃度，預臭氧的步驟於淨水程序中

並無明顯的優勢，並且較不利於 BDOC 的去除。

## 前言

在1970年以前，天然有機物 (Natural Organic Matter, NOM) 被視為飲用水源中，導致色度之主要物質，並會破壞水質外觀<sup>1</sup>。水源中常含有多種的 NOMs，這些天然有機物質常帶給淨水廠很大的困擾，加上近年來工業發展，人為產生的有機物也常常污染飲用水水源，導致水源除有 NOM 外，也存在有其他的人工有機物。1970年以後，發現 NOM 除了會引起色度外，還造成臭味、影響混凝劑加藥量、配水管線的腐蝕和干擾高級淨水處理，並與水體中鐵、錳等重金屬形成有機金屬錯合物，增加水中重金屬含量、配水管路中微生物再生長與消毒劑反應，生成消毒副產物 (Disinfection by Product, DBPs)，如三鹵甲烷 (Trihalomethanes, THMs) 及含鹵乙酸 (Haloacetic acid, HAASs) 等<sup>2、3</sup>。由於傳統的淨水處理流程對於水中有機污染物的去除效果並不十分顯著，尤其是溶解性的微量有機污染物 (Dissolved Organic Carbon, DOC)。因此葉氏提出自來水源有必要先進行原水的前處理工作，以確保飲用水的安全、減低餘氯在配水管中的耗損及加氯消毒時所產生的消毒副產物<sup>4</sup>。

臭氧之淨水實場應用，主要是用來消毒、脫色、脫臭與鐵、錳等無機物之去除，

近年來更利用臭氧來氧化分解水中之大分子有機物，使其生成易被生物分解的小分子化合物，以增進水中溶氧及生物的分解作用，並能促進活性碳及砂濾床之好氧性生物來分解水體中之有機物，Bailey 指出臭氧不只可氧化有機分子，臭氧存在時也使有機物的氧化速率顯著增加，而臭氧與有機化合物之不飽和鍵反應稱為 Ozonolysis<sup>5</sup>。Lionel 提到利用臭氧氧化水中有機物質時，反應的時間也相當重要，當水中有機分子經過 5 min 臭氧氧化後，其小分子量的比例會多於臭氧氧化 1 min 的結果，顯示裂解的更完全<sup>6</sup>。O'Donovan 指出一般自來水廠其加臭氧量若維持在 1.5~2 mg/L 就可達到適當的殺菌效果，但必須視水體中所含耗臭氧物之種類不同而提高臭氧的加量，如此才能達到殺菌效果<sup>7</sup>，National Research Council (NRC) 指出，臭氧能把細胞壁內膜含有脂肪酸之雙鏈氧化，使其因細胞壁破裂而死亡<sup>8</sup>。通常殘留 0.4 mg/L 之臭氧及有 6 分鐘的接觸時間時，則水中細菌就可被消滅<sup>9</sup>。另外根據 Suckhow 指出，於水體中加入 4~5 mg/L 之臭氧，在接觸 15 分鐘後其殘留臭氧量在 0.2 mg/L 之狀況下，可將 99.7~99.9% 之小兒麻痺及腸內病毒破壞殆盡<sup>10</sup>。臭氧應用於水體中僅扮演輔助的角色，必須配合混凝、沈澱及過濾設施方能達到一定的效果<sup>11</sup>。Lionel 也提出臭氧的劑量越高，對於 geosmin 及 MIB 的裂解越完全，但也因水中不同的 NOMs，而導致臭氧對於 geosmin 及 MIB 的裂解產生影響<sup>12</sup>。

淨水設施中加入生物分解單元，目的是去除較難分解的有機質及低濃度的有機污染物，如生物膜生長系統的微生物相較穩定，可處理低濃度基質(如給水中之微量有機污染物)，並可累積生長緩慢之微生物質量等特性<sup>13、14</sup>，如慢砂濾(Slow Sand Filter, SSF)系統的生物分解現象，正是可以提供有機物去除的一個處理機制。

陳氏<sup>15、16、17</sup>以對羥基苯甲酸為模擬

天然有機物，藉由臭氧的預先氧化破壞，以一連串的批次實驗，探討臭氧對於 NOM 生物降解的影響。研究結果發現臭氧對於 PHBA 的降解效果相當良好，但當水中有機物濃度較低時，以臭氧消毒容易增加 DOC 濃度而導致配水系統中生物再生長的現象。陳氏利用預臭氧及混凝後水樣探討其對生物降解有機物的影響，發現預臭氧加混凝的前處理方式會阻礙水中 DOC 的降解，而水樣於水質變化達穩定時，其 BDOC 的值竟高達 9 mg/L，與僅經明礬混凝的水樣出現 10 倍的差距<sup>18</sup>，Servais 指出當水中 BDOC 值控制於 0.15 mg/L 以下時，將可確保水質之生物穩定性(Biological stability)<sup>19</sup>，這也印證臭氧處理會對生物降解效應產生阻礙，雖然臭氧會裂解水中大分子成為小分子，間接降低有機物本身的濃度，但因其消毒副產物的影響而導致 DOC 不易降低(BDOC 升高)，可能衍生在後續的配水系統中出現後生長的現象。

本研究主要是藉由 NOMs 中的代表性物質-Humic Acid (HA，腐植酸)進行預臭氧及後臭氧的分解，對水中 NOMs 之生物分解效應及對水質之生物穩定性的影響，藉此來了解臭氧的加入時機對生物過濾系統所產生的變化的情況及對生物降解效應的影響。

## 研究方法及步驟

本研究所採用的臭氧流量為 0.9 L/min，臭氧濃度的測定為通入碘化鉀吸收瓶以碘定量法測定之，為 3.4 mg/L。研究中所採用的菌種來自於某大學之湖泊之水樣，經過 Chemostat 的馴養方式獲得，進流基質為對 HA 與基本營養鹽之混合液。HA 配製的人工水樣，取市售 HA(Aldrich, Chemical Co. Inc.- Humic Acid, Sodium Salt)，以超純水配置成濃度 15 mg/L 進行實驗。

本研究為了探討預臭氧與後臭氧對

於腐植酸產生之變化及對生物降解效應的影響，批次生物降解的實驗設計如表 1 所示。每一個樣品瓶為 40 mL 的棕色瓶，置入基質及菌種後以棉花塞入瓶口，並以震盪器於室溫下震盪培養，每次採樣時先以 0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纖維濾紙過濾水樣再進行分析。分析項目包括 DOC, UV254(紫外光波長 254 nm, 此波長會被有機物質的不飽和雙鍵所吸收), BDOC (Biological Dissolved Organic Carbon), THMFP (THM formation potential), 並以 UF (ultrafiltration) membranes 做分子量的篩選。

本研究的人工植菌，乃由 Chemostat 所馴養之菌種中取 250 mL 的混合菌液，將其分裝在數個三角瓶中，每天固定加入 25 mL 之原馴化基質 4 倍濃度的營養源，於 30°C 定溫下、轉速 120 rpm 下振盪培養。將增殖培養後的混合菌置於離心機中，以轉速 10,000 rpm 離心，離心時間為 10 min，將菌體離心至瓶底，然後倒掉上層液。將下層濃縮菌體倒入均質機內，加些許含緩衝液純水，然後均質化。將均質化後的菌液在可見光，波長 500 nm 下測其吸光度，然後準備  $10^{-1} \sim 10^{-10}$  的稀

釋系列 3 組。取 1 mL 均質後菌液做稀釋系列，接著於各稀釋試管中取 0.2 mL 的稀釋菌液於 Agar Plate 上抹碟，置於 30°C 下倒置培養 1~2 天。所得樣品於光學吸光度 500 nm 下偵測其數值，並換算總菌數比例。

### 結果與討論

本研究是比較 HA 於生物降解反應(如慢沙濾系統)前後加入臭氧對其水質及生物效應的影響，其目的是決定臭氧在淨水程序中的最佳加入時機。批次生物降解實驗共進行了 40 天，待生物降解出現明顯的穩態時所測得的結果如表 2 所示，HA 於臭氧反應後於 DOC 濃度就下降了 19%，顯示經過臭氧分子的作用可將 HA 裂解成小分子，並且將 DOC 濃度亦部分氧化，而 UV254 的變化，其吸光值亦由 0.32 下降至 0.25，顯示臭氧能將 HA 的雙鍵結構破壞。其中 OHA 及 OHAB 分別代表 HA 經過預臭氧裂解後再進行生物降解反應，其 DOC 的去除率分別提高至 61% 及 78%，顯示生物系統能將水中的 DOC 更進一步的降解。HAO 及 HABO 代表水

Table 1 The parameter of batch experiments

items	contents
HAo	original HA
OHAo	original ozonation HA
OHA	Pre-ozone HA, then biodegradation
OHAB	Pre-ozone HA added bacteria, then biodegradation
HA	HA progressed biodegradation
HAB	HA added bacteria and progressed biodegradation
HAO	HA progressed biodegradation, then ozonation
HABO	HA added bacteria and progressed biodegradation, then ozonation

樣先經過生物系統的反應後再進行後臭氧的步驟，DOC 的去除率分別是 69%及 44%，比較僅經過生物系統的 HA 及 HAB 兩組，去除率分別為 62%及 78%，未人工植菌的後臭氧組 HAO 對 DOC 有更高的去除率，而人工植菌的 HABO 組卻於臭氧反應後降低其 DOC 的去除率，其原因可能是人工植入菌體因臭氧的反應而裂解，更增加了水中 DOC 的濃度。不過單就 DOC 濃度的變化，很難判定出預臭氧與後臭氧的優劣，因此必須將水樣進行更進一步的分析來研判臭氧正確的加入時機。

圖 1 是反應前後的 MW (Molecular Weight) 分布及各組反應的 BDOC 變化圖。從圖中可以明顯的看出 BDOC 在後臭氧部分，如 HAO 及 HABO 的效果優於預臭氧的 OHA 及 OHAB 兩組反應。BDOC 是生物可分解性 DOC，當 BDOC 在水中的濃度下降代表其水質的生物穩定度增高<sup>19</sup>，因此預臭氧的 OHA 及 OHAB 反應並不能增加水中 BDOC 的去除，相較於後臭氧的 HAO 及 HABO 兩組，其 BDOC 濃度皆低於 0.5 mg/L，效果相當的顯著。在 BDOC 的測試結果出現如此明顯的差異，說明預臭氧使水中的 HA 分子受到化學性的降解而改變其分子構造，因此阻礙了生物系統中的生物降解作用，雖然從表 1 中顯示預臭氧的 OHA 及 OHAB 的兩組反應，其 DOC 的去除率(分別為 61%與 78%)與未經臭氧反應的 HA 及 HAB 對照組相似(去除率分別為 62%與 78%)，顯示預臭氧的步驟於淨水程序中並無明顯的優勢，加上對照圖 1 的 BDOC 變化圖，更說明預臭氧不利於生物系統的操作。若比較各組反應後的 MW 變化，預臭氧的 OHA 及 OHAB 兩組，其中未人工植菌的 OHA 組以 MW > 10 KDa 所佔的比例最高，而

人工植菌的 OHAB 組則於 MW < 10 KDa 的部分明顯的下降，觀察後臭氧的 HAO 及 HABO 兩組，則皆以 MW < 1 KDa 的分子佔 BDOC 的比例最高，因此後臭氧反應後會增加水中 MW < 1 KDa 分子的 BDOC 比例，而 MW 介於 10 KDa~ 1KDa 的 BDOC 比例佔最少，而 MW > 10 KDa 部分因臭氧分子的降解作用而降低其 BDOC 所佔的比例。

圖 2(a)是比較單位 DOC 所生成 THMFP 的差異比較，Chiang, P. C. et al.<sup>20</sup> 指出 THMFP/DOC 會隨著 NOMs 的來源不同而產生不同的結果，在四組試程中，以人工植菌與否來比較，可發現預臭氧與後臭氧 OHAB 及 HABO 兩組皆以分子 MW < 1 KDa 所佔的 THMFP/DOC 比例最高，相較於 OHA 及 HAO 兩組，其生物降解作用是藉由後天馴化的菌種長成所發生，其 THMFP/DOC 的分布以 MW < 1 KDa 產生率最低。同樣情況亦發生在圖 2(b)的 THMFP/BDOC 比較圖中，預臭氧與後臭氧 OHAB 及 HABO 兩組以分子 MW < 5 KDa 所佔的 THMFP/BDOC 比例最高，OHA 及 HAO 兩組，其

Table 2 The DOC and UV<sub>254</sub> after the biodegradation

items	DOC (mg/L)	DOC removal efficiency(%)	UV <sub>254</sub>
HAo	14.51		0.32
OHAo	11.73	19	0.25
OHA	5.67	61	0.21
OHAB	3.17	78	0.50
HA	5.57	62	0.20
HAB	3.19	78	0.40
HAO	4.52	69	0.25
HABO	8.12	44	0.52

THMFP/BDOC 的分布以 MW < 1 KDa 產

生率最低，這說明人工植菌會促使 HA 中的小分子生成較多單位 DOC(與 BDOC)的 THMFP。比較預臭氧與後臭氧的差異，THMFP/DOC 比值最高的是出現於預臭氧的 OHAB 組，而後臭氧的 HABO 組出現最高的 THMFP/BDOC，根據圖 1 所示，後臭氧(HAO 及 HABO)的 BDOC 值遠低於預臭氧的 OHA 及 OHAB 兩組，並且其 THMFP 亦與預臭氧的結果析相當接近，因此形成每單位 BDOC 出現甚高的 THMFP。

### 結論與建議

預臭氧與後臭氧的方式對於水中之 HA 去除，是否會增進或減退其生物降解的效應，由研究結果發現，人工植菌(OHAB 及 HABO 兩組)會促使 HA 中的小分子生成較多的 THMFP/DOC 及 THMFP/BDOC。

HA 經由臭氧反應後可降低 19%的 DOC 濃度，而 UV254 的吸光值亦由 0.32 下降至 0.25，顯示臭氧能將 HA 的雙鍵結構破壞。

人工植菌的 HABO 組於生物降解並進行後臭氧反應，DOC 濃度上揚，其原因可能是人工植入菌體過多而導致因臭氧的反應而裂解，大大增加了水中 DOC 的濃度。整體來看，預臭氧的步驟於淨水程序中並無明顯的優勢，並且不利於 BDOC 的去除。

### 參考資料

1. Jacangelo, J. G., J. DeMarco, D. M. Owen, and S. J. Randtke, "Selected Processes for Removing NOM : An Overview" , AWWA., Vol. 87, No, 1, pp.64~77, 1995.
2. 黃文鑑, "混凝、吸附對溶解性有機物去除及受預氯影響之研究", 國立成功大學環境工程研究所博士論文, pp.5~6, 1997.
3. Galapate, R. P., Baes, A. U., and Okada, M., "Transformation of dissolved organic matter during ozonation : effects on trihalomethane formation potential", Water Res., Vol.35, No.9, pp.2201-2206, 2001.
4. 葉宣顯, "本省自來水水源溶解性有機物成份之分析及現有淨水程序對其去除率之評估", 國立成功大學環境工程學系研究報告, 1998.
5. Bailey, P.S., "Organic Groupings Reactive Toward Ozone Mechanisms in Aqueous Media" , in Ozone in Water and Wastewater Treatment, Ed. Evan III, F.L., Ann Arbor Science, Michigan, 1972.
6. Lionel H., G. Newcombe, J. P. Croue, "Influence of the Character of NOM on the ozonation of MIB and Geosmin", Water Research, Vol.36, No.3, pp.511-518, 2002.
7. O'Donovan, D.C., 1965, " Treatment with Ozone " , AWWA ,Vol.75, No.9, pp.1167 - 1172.
8. Nation Research Council., 1980, " Drinking Water and Health," Vol.2, National Academy Press, Washington, D.C.
9. 江弘斌, 1990, " 臭氧應用於處理程序的研究" , 自來水會刊雜誌第 33 期.
10. Suckhow, B.P., 1967, "Decontamination of Drinking Water Containing

- Agents Which Can Cause Intestinal Diseases and Enteroviruses by Ozonation” , AWWA, Vol. 68, No. 1, pp52-64.
11. Cromley, J. T. and O’connon, J. T., “Effect of Ozonation on the Removal of Iron from a Ground Water” , AWWA, Vol.68, No.6, pp315-321, 1976.
  12. Lionel H., G. Newcombe, J. P. Croue, “Influence of the Character of NOM on the ozonation of MIB and Geosmin”, Water Research, Vol.36, No.3, pp.511-518, 2002.
  13. Rittmann , B. E., ”Analyzing Biofilm Processes Used In Biological Filtration” , AWWA, Vol.82, No.10, pp.62-66, 1990..
  14. Rittmann , B. E. and V. L. Snoeyink,, “Achieving Biologically Stable Drinking Water”, AWWA , Vol.76 , No.10, pp.106-112, 1984.
  15. 陳昌佑，蔡元正，謝瑜芬，周鴻盛，盧至人， “臭氣對天然有機物的生物分解影響之研究 “第二十四屆廢水處理研討會論文集 , pp.193-198, 1999.
  16. 陳昌佑，謝瑜芬，李宜珩，盧至人，” 臭氣對腐植酸在慢砂濾池中之生物分解效應探討” ，第二十五屆廢水處理技術研討會， pp.1053-1058, 2000.
  17. Chen, C. Y., Y. C. Tsai, C. J. Lu, “The preliminary study of ozonation effect on biodegradation of natural organic matters” , ASIAN WATERQUAL 2001 Asia-Pacific Regional Conference, pp.31-36, 2001.
  18. 陳昌佑，林瑞淑，盧至人， “水中天然有機物於淨水程序：混凝及臭氣處理對生物分解效應之影響 “，第二十六屆廢水處理技術研討會， p.1-179, 2001。
  19. Servais, P., A. Anzil and C. Ventresque , “Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water” , Appl. Envir. Microbiology, Vol.55, No.10, pp.2732-2734, 1989.
  20. Chiang, P. C., E. E. Chang, and C. H. Liang, “NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes”, Chemosphere, Vol.46, pp.929-936, 2002.

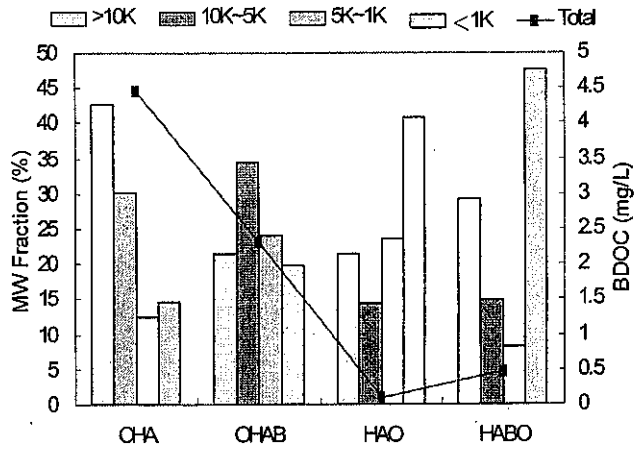


Fig 1 Change in BDOC concentration and MW fraction

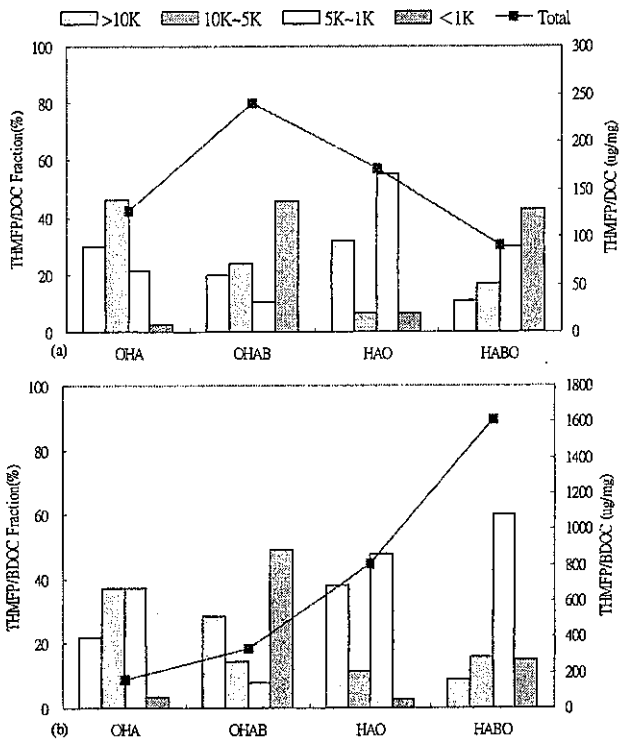


Fig.2 The occurrence of THMFP at unit concentration of :  
(a) DOC, (b)BDOC fraction at various conditions.