

有機物特性對硬度去除影響之研究

林宛霖¹、林怡君²、李奇旺^{3*}

¹淡江大學水資源及環境工程系學生、²淡江大學水資源及環境工程系研究學生、³淡江大學水資源及環境工程系助理教授

摘要

於硬水軟化的程序中，自然有機物會隨著硬度的去除而去除。其中，自然有機物的分子量、親疏水性為影響自然有機物於軟化程序中去除效率的決定因子。過去的一些研究顯示，高分子量、疏水性的自然有機物於硬水軟化的程序中，被選擇性的去除。然而，對於自然有機物的特性，如何影響硬水軟化程序中硬度的去除效率，則顯少被研究探討。由於目前國內訂定了較嚴苛的飲用水硬度的標準，因此本研究的重點為原水中所含有的有機物特性及濃度對於硬度去除效率的影響。

本研究我們利用 XAD-8 交換樹脂將自然有機物分為親、疏水性兩個部分，探討不同濃度的親、疏水性自然有機物，於相同的硬度去除操作程序條件下，對硬度去除效率的影響。我們的研究顯示，軟化程序後出流水中硬度殘留的濃度與殘留的自然有機物濃度成線性關係，利用 HPLC 高效能層析儀分析自然有機物於硬度去除程序的前後其親、疏水性的比例，我們發現殘留的為親水性的自然有機物，由於這些親水性有機物與鈣離子結合，造成鈣離子的去除效率不佳。

一、前言

隨著時代的進步，水的污染亦趨嚴重，飲用水的處理標準也更加嚴苛。硬水軟化的程序一直是自來水處理的重要程序，水中的硬度不但會影響飲用水的適飲性，也會對人體健康有一定程度的影響，因此水中硬度的去除效果便是重要的課題。在硬水軟化的過程中，產生的沈澱物除了會吸附金屬外，亦會吸附水中自然有機物而發生共沈澱效應 (Randtke et al., 1982; Liao and Ranktke, 1985)，又水中的自然有機物在加氯消毒過程中，會導致消毒副產物(DBPs)的產生，所以我們探討在硬水軟化過程當中，自然有機物特性與硬度之間的相互影響。亦有研究指出較高分子量的自然有機物會和水中鈣或鎂沉澱固體物結合，利用 UV 和 DOC 分析後，發現疏水性有機物被去除較明顯，因此親水性有機物造成硬水軟化效果較差 [1, 2]。本實驗為了解有機物對於硬水軟化的影響，利用 XAD-8 交換樹脂將自然有機物分為親、疏水性有機物，使用 DOC、UV、SUVA(UV/DOC)、鈣電極及 EDTA 滴定法，分析經軟化過程前後親、疏性有機物在不同 DOC 濃度時，水中鈣離子及有機物的變化量，以了解有機物對硬水軟化之影響。

二、實驗材料及分析方法

2-1 NOM 人工原水的製備

將 2g 的腐植酸(Humic acid, Aldrich)粉末溶於約 800 mL 的蒸餾水中，加入 NaOH 使其 pH 達 12，此一步驟可使溶於鹼的 Humic acid 溶出，最後定量至 1 L 並攪拌 1 天使其充分反應，再以 0.45 μ m 孔徑濾紙過濾未溶解之沈澱物，經 TOC 儀可測出人工原水之 DOC 濃度約 500 ppm。

2-2 XAD-8 疏水性樹脂

在利用 XAD-8 疏水性樹脂操作前，須先經一連串的清洗步驟。首先，將樹脂在 0.1N NaOH 溶液中浸泡一日後，把上澄液及懸浮的小顆粒倒出棄置，如此過程連續五次。然後，依甲醇(Methyl alcohol)、二乙基醚(diethyl ether)、乙氰(acetonitrile)、甲醇的順序，各以索氏萃取 24 小時。最後，將 XAD-8 樹脂儲存於甲醇中，待要使用時，把樹脂與甲醇混成漿倒入管柱內，用蒸餾水沖洗約五十倍空床體積直至流出液 DOC<2mg/l。實驗過程如下：將製備完的腐植酸人工原水(NOM)控制在 200ppm 及 pH=2 的情況以 pump 緩緩通過樹脂，NOM 中的疏水性有機物被吸附在樹脂上，而親水性有機物會通過樹脂而取得，反應飽和的樹脂再以 NaOH 將疏水性有機物脫附出來，即可取得疏水性 NOM。

2-3 DOC 的檢測

DOC 的檢測是以過硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 將有機碳氧化成 CO_2 ，再用磷酸 (H_3PO_4) 將其酸化， CO_2 再以氣提/捕捉 (Purge and Trap) 的程序偵測，所測得之 TIC 及 TOC 感應值，以 mv 表示。DOC 值以標準液($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, Potassium hydrogen phthalate, 磷苯二甲酸氫鉀)所偵測之電壓值做換算。

2-4 高效能液相層析法(High performance liquid chromatography, HPLC)

高效能液相層析法(High performance liquid chromatography, HPLC)其原理是一混合樣品在固體吸附劑(固定相, stationary phase)表面吸附性能的差異，而進行分離的層析法。固體吸附劑通常填充在一根封密的不鏽鋼管柱內，當溶劑(流動相, mobile phase)攜帶混合樣品的分子經過管柱的同時，固體吸附劑與溶劑分子之間和樣品中帶有不同官能基的分子彼此之間，皆會在固體吸附劑表面產生競爭吸附。所以固體吸附劑對樣品分子吸附能力強，滯留時間便長，反之，滯留時間便短。

本研究所使用之層析管柱為 HS(C18)5 μ m 管柱(Alltech)，mobile phase 為 10mM 的 acetate buffer 和 acetonitrile 以混合比例送入管柱。我們先依據 Egeberg 及 Alberts(2002) 利用 3,5-dihydroxybenzoic acid、benzoic acid 和 phenol 為混合樣品所得出之分離效果(如圖 1)，找出儀器狀況及條件下的 mobile phase 最佳混合比例(Table 1)，再分析未分離、

疏水性及親水性有機物在硬度去除程序的前後，於 HPLC 管柱中的滯留時間。由圖 1 知道，親水性有機物（例如 3,5-dihydroxybenzoic acid）於 HPLC 管柱中的滯留時間，而較疏水性有機物（例如 benzoic acid 和 phenol）於 HPLC 管柱中的滯留時間較短。也就是於 HPLC 層析圖中親水性有機物較疏水性有機物較早出來。

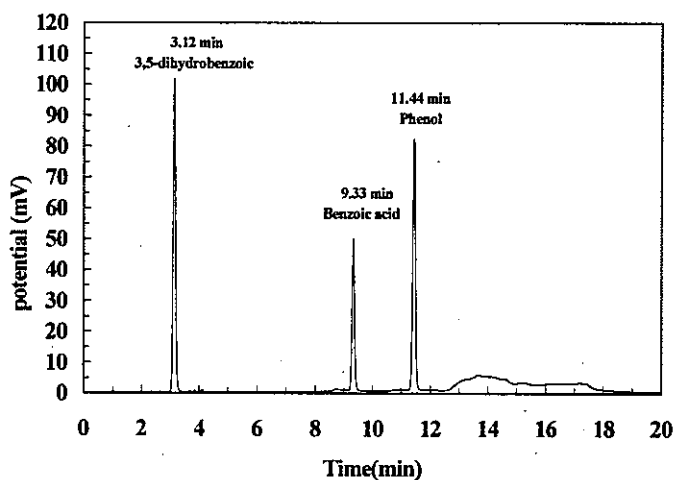


圖 1 HPLC 利用 3,5-dihydroxybenzoic acid、benzoic acid 和 phenol 為混合樣品所得之滯留時間

Step	Time (min)	Acetonitrile (vol%)	curve
0	3	5	0
1	1	10	1
2	2	10	0
3	1	25	1
4	2	25	0
5	1	85	1
6	4	85	0
7	1	5	1
8	3	5	0

Curve 0: fixed proportion of acetonitrile
Curve 1: linearly shifting proportion of acetonitrile

Table 1 Liquid system program

2-5 EDTA 滴定法

依據環檢所公告之水中硬度檢測方法— EDTA 滴定法，得到經硬度去除後水樣中的總鈣濃度。

2-6 鈣離子選擇電極

利用鈣離子選擇電極(ORION, U.S.A)量測經硬度去除後水樣中的自由鈣離子濃度，以 mV 表示。自由鈣離子濃度可由標準鈣溶液所得之檢量線換算之。

三、結果與討論

3-1 利用 HPLC 分析 NOM 之親、疏水性

將尚未經 XAD-8 疏水性樹脂的 NOM 原水、經過樹脂的親水性有機物和從樹脂脫附出的疏水性有機物 pH 值調整至約為 7，再利用 HPLC 分析之，而 HPLC 之 program 如 Table1。將以上未分離、疏水性及親水性有機物分別經 HPLC 分析，其層析圖如圖

2。由圖中可知，層析圖可以分為兩部份，第一部份自然有機物於層析時間二分鐘到五分鐘出現，第二部份自然有機物於層析時間八分鐘到二十分鐘出現。層析時間二分鐘到五分鐘，自然有機物有兩個波峰，一個波峰在 2.16 分鐘，一個波峰在大約 4 分鐘。此兩個波峰的訊號強度順序為疏水性 > 未分離 > 親水性。於第二部份的層析圖中有三個主要的波峰，分別在 9、11.2、及 13.0 分鐘。出現於 9 及 11.2 的波峰訊號強度順序為疏水性 > 未分離 > 親水性，然而出現於 13.0 分鐘的訊號強度順序為親水性 > 未分離 > 疏水性。

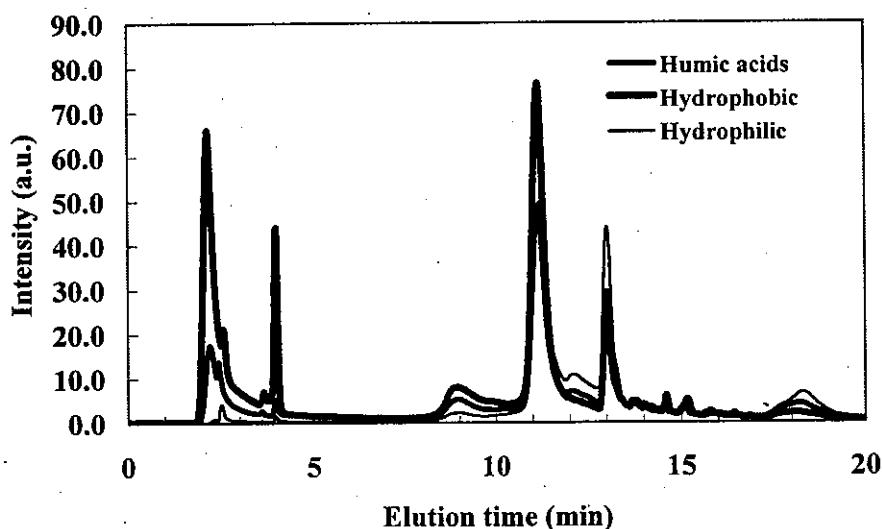


圖 2 利用 HPLC 分析未分離、親水性和疏水性有機物的層析圖

將圖 2 的波峰訊號強度分別以除以其最大訊號強度得到圖 3。由圖中可以清楚地看到，不同有機物中兩部份層析圖訊號強度的比較值。由圖中可看到在 0~8 分鐘時，以疏水性有機物佔大部分，親水性有機物較少；8~12 分鐘時，則以親水性有機物佔較多。此結果與 Egeberg 及 Alberts(2002)[3]所判斷的相反，可能因為 Egeberg 及 Alberts 利用 3,5-dihydroxybenzoic acid、benzoic acid 和 phenol 所定義之親、疏水性與 XAD-8 疏水性樹脂分離的親、疏水性並不同，所以有此差異。利用 0~8 分鐘訊號強度與 8~12 分鐘訊號強度的比值，可以得到樣本的親疏水性如 Table2。我們可看到親水性有機物的比值很小，表示其在 8~12 分鐘時的訊號強度大；而疏水性有機物的比值大，表示在 0~8 分鐘時的訊號強度比較大。

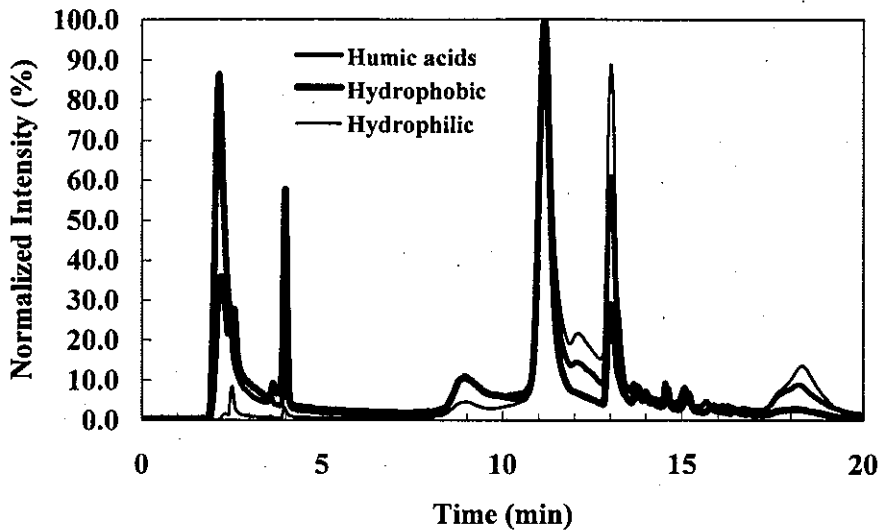


圖 3 利用 HPLC 分析未分離、親水性和疏水性有機物的 normalized 層析圖

Table 2 未經硬度去除前 0~8 分鐘與 8~12 分鐘有機物訊號強度的比值

未經硬度去除	0~8min (A1)	8~12min (A2)	0~8/8~12 (A1/A2)
未分離 NOM	869573	1179948	0.74079
親水性 NOM	128416	942601	0.13714
疏水性 NOM	2318020	1254702	1.87886

Table 3 為利用 HPLC 分析經過硬度去除的有機物後其訊號強度的比值。和 Table 2 比較，我們可發現未分離自然有機物及親水性有機物的訊號強度的比值經過硬度去除後反而增加了，例如未分離自然有機物的訊號強度比值從 0.74 增加為 1.05，顯示此兩部分的有機物經過硬度去除後，有機物的疏水特性增加。由圖 4 可以清楚看到經過硬度去除後的有機物，其第一部份訊號強度較未經硬度去除的有機物所佔有的比例高。相反的疏水性有機物其訊號強度比值經過硬度去除後從 1.88 降低為 1.24，顯示存留的有機物比原來的有機物較具有親水特性。

Table 3 經硬度去除後 0~8 分鐘與 8~12 分鐘有機物訊號強度的比值

經硬度去除	0~8min (A1)	8~12min (A2)	0~8/8~12 (A1/A2)
未分離 NOM	671872	640601	1.048815
親水性 NOM	117101	330373	0.35445
疏水性 NOM	1468662	1186424	1.237889

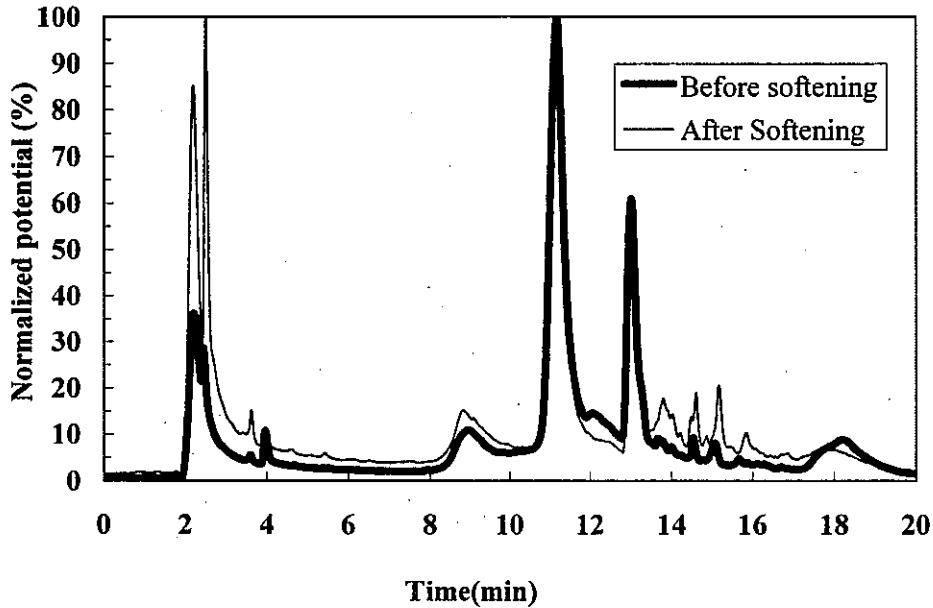


圖 4 利用 HPLC 分析未分離有機物於硬度去除前後的 normalized 層析圖

3-2 SUVA 分析

SUVA 通常用來表示水樣中的疏水性有機物[4, 5]，由 Table 4 我們看到疏水性有機物的 SUVA 值比未分離有機物及親水性有機物都來的高。而且經過硬度去除後的有機物其 SUVA 值較硬度去除前降低了，依照傳統的定義 SUVA 降低，顯示經過硬度去除後的有機物，疏水性有機物被選擇性的去除，此結果和傳統的研究結果相同，然而和我們前面利用 HPLC 的分析結果不一致。

Table 4 硬度去除前後有機物的 SUVA 值

	硬度去除前	硬度去除後
DOC(mg/l)	SUVA(UV/DOC)	SUVA(UV/DOC)
未分離 0		
5	0.0858	0.0152
10	0.0815	0.0179
15	0.0818	0.0184
20	0.0815	0.0185
親水性 0		
5	0.07	0.0102
10	0.0687	0.0121
15	0.0681	0.0116
20	0.068	0.0124
疏水性 0		
5	0.114	0.063
10	0.1128	0.0704
15	0.1134	0.0694
20	0.1137	0.0699

四、結論

由以上的研究顯示，HPLC 分析可依照自然有機物的親、疏水性將樣本分離，然而其結果和 HPLC 分析模式分子所得到的有機物親、疏水性的層析時間相反。利用 HPLC 分析經過硬度去除的有機物後其訊號強度的比值，發現未分離自然有機物及親水性有機物的訊號強度的比值經過硬度去除後反而增加了，顯示此兩部分的有機物經過硬度去除後，有機物的疏水特性增加，相反的疏水性有機物其訊號強度比值經過硬度去除後卻降低，顯示存留的有機物比原來的有機物較具有親水特性。利用 SUVA 表示水樣中的親、疏水性，結果顯示疏水性有機物的 SUVA 值比未分離有機物及親水性有機物都來的高。而且經過硬度去除後的有機物其 SUVA 值較硬度去除前降低了，依照傳統的定義 SUVA 降低，顯示經過硬度去除後的有機物，疏水性有機物被選擇性的去除，此結果和傳統的研究結果相同，然而和我們利用 HPLC 的分析結果不一致。因此利用 HPLC 分析自然有機物的親、疏水性需要更進一步的確認。

五、參考文獻

- [1] Kweon, JH, and Lawler, DF Evaluating precipitative softening as a pretreatment for ultrafiltration of a natural water. Environmental Engineering Science 2002;19:531-544.
- [2] Thompson, JD, White, MC, Harrington, GW, and Singer, PC Enhanced softening: Factors

- in influencing DBP precursor removal. *Jour. AWWA* 1997;89:94-105.
- [3] Egeberg, PK, and Alberts, JJ Determination of hydrophobicity of NOM by RP-HPLC, and the effect of pH and ionic strength. *Water Res.* 2002;36:4997-5004.
- [4] Schafer, AI, Mauch, R, Waite, TD, and Fane, AG Charge Effects in the Fractionation of Natural Organics Using Ultrafiltration. *Environ. Sci. Technol.* 2002;36:2572 - 2580.
- [5] Alberts, JJ, Takacs, M, and Egeberg, PK Total luminescence spectral characteristics of natural organic matter (NOM) size fractions as defined by ultrafiltration and high performance size exclusion chromatography (HPSEC). *Organic Geochemistry* 2002;33:817-828.