

前氧化劑對藻類釋出胞外物之影響

陳振正¹、葉宜顯²、陳玫蓉³、謝佳琦⁴、錢嘉源⁴、蔡正偉⁴

1 大仁技術學院環境工程與科學系 講師

2 成功大學環境工程學系 教授

3 大仁技術學院環境工程與科學系 學士

4 大仁技術學院環境工程與科學系 專題生

摘要

淨水程序使用氧化劑以增進藻類混凝去除，但氧化劑如何促進藻類去除，真正機制仍不清楚，其中可能機制為誘導藻類生成胞外物，而此胞外物有些具有助凝效果，但有些可能成為消毒副產物之前質，而其關鍵在於與胞外物分子大小、性質、氧化劑加量及種類等因子有關。為瞭解氧化劑與藻類胞外物之相關性，本研究以實驗室培養之純種綠藻 *Chodatella sp.* 為對象，分別以臭氧與高錳酸鉀兩種氧化劑進行試驗，以瞭解兩種氧化劑對藻體細胞釋出胞外物之作用，並比較其間之差異。

試驗結果指出，藻體經臭氧及高錳酸鉀氧化之後，臭氧易使藻體細胞破裂。兩種氧化劑可誘導藻體釋出胞外物之現象。氧化劑量愈高，釋出胞外物量愈多，但氧化劑量達到某一加量時，藻體細胞有溶出現象。而誘導出之胞外物，臭氧化者，附著於藻體表面之胞外物量較少，釋出至水溶液中者較多。高錳酸鉀卻有相反結果，亦即高錳酸鉀氧化後藻體產生之胞外物，附著於藻體表面者較多，釋出至水溶液中者較少。分離胞外物分子量發現，釋出於水溶液中之胞外物，隨氧化劑量之增加，小分子比例有增加之趨勢，此現象以使用臭氧時較為明顯。而附著於藻體表面之胞外物，當高錳酸鉀劑量增加時，分子量有往大分子比例移動之趨勢，而臭氧則無此現象。另於沉降試驗時，發現有添加高錳酸鉀之藻體，沉降去除率優於添加臭氧者，且於藻體表面胞外物中可分析出錳化物，故推測高錳酸鉀誘導出之胞外物，與高錳酸鉀還原態產物二氧化錳結合，可能促進藻體之沉降去除。

一、前言

水體中有機物種類繁多且複雜，大體上包括動植物性浮游生物、細菌、病毒等顆粒性有機物以及腐質酸、黃酸、胺基酸、碳氫化合物等溶解性有機物。而其中原水中動植物性浮游生物，又以藻類對淨水程序影響最大，藻類持續性問題也最受到重視。目前台灣地區公共給水，約有 70% 由水庫蓄水供應，然而根據環保署水庫水質監測分析(環保署, 2000) 結果顯示，主要水源水庫優養化情形仍然嚴重。藻類常帶來淨水程序之困擾與水質變異之問題，包括濾池阻塞、沉澱效果降低、生成三鹵甲烷、衍生臭味及生成藻毒等。

藻類於淨水處理時除可視為生物性顆粒之外，其有別於水中其他無機顆粒，主要在於水體中藻類有釋出有機物或其代謝物之可能。藻體釋出胞外物，可能因生長狀態及代謝狀況不同而不同。Myklestad(1995)在有關藻類胞外物釋出之研究中，證實藻類確實會釋出胞外有機物於水體中，而這些有機物 80~90% 為多醣類，且其釋放量與種類，有其高度特定性，例如一種矽藻(*Chaetoceros affinis*)其胞外有機物釋出率，在對數生長期(log phase)高於穩定期(stationary phase)有 5 倍之多。Paralkar(1996)在實驗室研究三類藻種胞外物對混凝之影響；兩種綠藻：*Chlorella vulgaris* 及 *Scenedesmus quadricauda*，一種矽藻：*Cyclotella sp.*，結果發現藻種不同，胞外物釋放量不同，胞外物特性亦不相同。Leppard(1997)在天然水體有關膠體之研究，亦有相同看法，藻體細胞會因環境因素而釋出胞外有機物，這些胞外有機物易與水中細小無機物結合，成為有機性膠體之來源，因而增加表面原水處理之困難。

藻類胞外物係指自藻體細胞膜分泌出之大分子物質(Hogaland, 1993)，是為一種生物聚合物(biopolymer)，藻類利用胞外物常作為運動(浮力)、附著、群聚、與金屬錯合、或抵抗惡劣環境之用，藻類胞外物種類有許多種，可能的成分包括：多醣類、有機酸、胺基酸、脂肪、酚基化合物、有機磷化合物、揮發性物質及毒性物質等(Stewart, 1974; Wingender et al., 1999)。這些胞外物性質似陰離子型電解質，有些則似非離子型電解質(Bernhardt, 1991)。

目前國內淨水廠利用前氧化劑幫助混凝除藻，但其效益可能因氧化劑種類及劑量而異。氧化劑氧化藻體細胞，除造成細胞活性變異之外，有些研究認為與藻類釋出胞外物及

釋出分子量大小有關(Bernhardt, 1991; Petruševski et al., 1996)。為瞭解氧化劑與藻類胞外物之相關性，本研究以實驗室培養之純種綠藻 *Chodatella sp.* 為對象，分別以臭氧與高錳酸鉀兩種氧化劑進行試驗，以瞭解兩種氧化劑對藻體細胞釋出胞外物之作用，並比較其間之差異。

二、實驗材料與方法

2.1 純藻培養

本研究之試驗藻種為 *Chodatella sp.*，屬於綠藻的一種。*Chodatella sp.* 培養方式如下：將配製好之營養鹽 500 mL 置入 1 L 之血清瓶中，之後利用高溫高壓殺菌釜進行滅菌 (1.5 atm, 121 °C, 30 min)，取出營養鹽降溫後，植入綠藻母液並於培養箱培養，綠藻培養箱為恆溫光照箱 (ANCER, AS-25)，溫度控制為 28°C，光照時間 24 hr/day，光照強度 $10000 \pm 2000 \text{ lux/m}^2$ 。綠藻培養過程中，每天加入約 10 mL CO_2 氣體，做為綠藻所需之碳源。

2.2 人工純藻混合液

純藻培養至 7 天之後，自恆溫光照箱取出藻液，隨即分裝於離心管，以 4000 rpm (3000×g) 轉速(Refrigerated suspended centrifuge, Sorvall RC-5B, Du Pont Instrument)，離心 5 分鐘，之後將上澄液棄置，再以模擬實際原水離子強度之 0.015 M NaClO_4 溶液洗下藻體，使藻體懸浮於 0.015 M NaClO_4 溶液中，並調整成適當藻類濃度之人工純藻混合液，作為試驗之用。另添加預先配製好之 CaCl_2 儲備液作為硬度之用，並調整成吾人所欲濃度之人工原水。

2.3 藻體細胞計數與容積重分析

藻體為橢圓球型，計數方法以分光光度計 (Model U-2001 UV/Vis Spectrophotometer, Hitachi, Japan) 配合顆粒計數器 (Model 8000A, HIAC, Pacific Scientific instruments, USA) 偵測其濃度。掃描綠藻之最佳偵測吸收波長為 684 nm，配製不同濃度之綠藻溶液，進行 OD_{684} 之偵測，並配合顆粒計數器之結果，繪製綠藻濃度相對於 OD_{684} (Optical Density) 吸光值之檢量線。而藻體單位容積重量分析，以 0.015 M NaClO_4 溶液分別稀釋成不同濃度，先

測其 OD₆₈₄ 吸光值，再令其通過已預先烘乾秤重之濾紙，記錄過濾水樣體積，於 103 ~ 105 °C 烘箱中乾燥 2 小時，隨後取出濾紙置於乾燥器內，待其冷卻至室溫，分別測其重量，即可獲得藻體濃度與其單位容積重之關係。本研究藻體濃度為 OD₆₈₄=0.2，相當於 5.6×10⁷ cells/mL。

2.4 臭氧氧化試驗

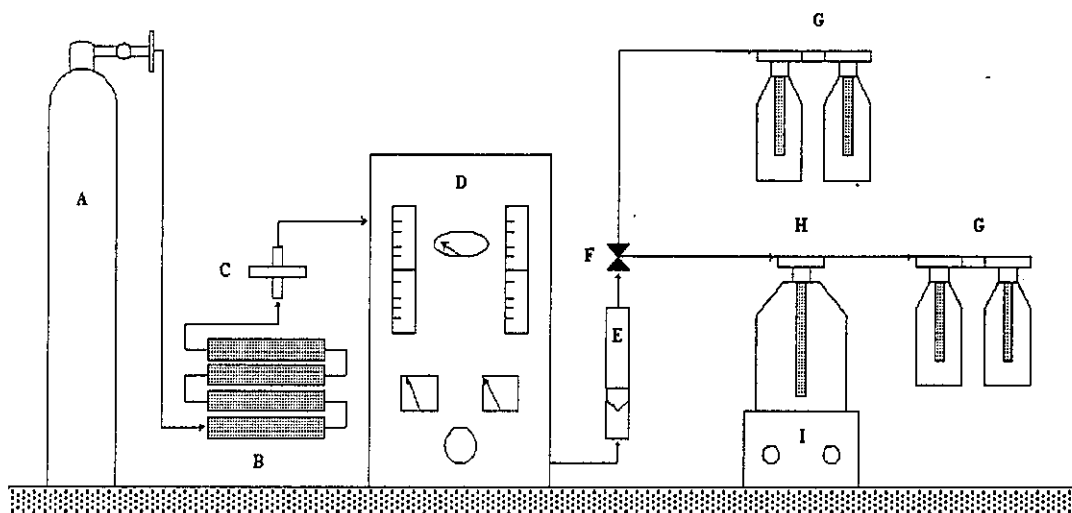
臭氧氧化試驗裝置，如圖 1 所示。臭氧機 (Welsbach T-816 laboratory ozonator, Welsbach Ozone Systems Corporation, San Jose, CA, USA) 在固定壓力與流量下產生之臭氧氣體，先行通過內含 2% KI 溶液之吸收瓶，一定時間接觸吸收之後，隨即令臭氧氣體通過內有定體積純藻混合液之反應瓶，未氧化之剩餘臭氧氣體再由其後之 KI 溶液吸收，相同接觸時間之後，停止臭氧氣體進入反應瓶，並隨即加入少量純藻混合液，反應瓶迅速上蓋密封並不留有空間，置於攪拌器上令其攪拌反應 60 min。吸收之 KI 溶液以 0.025 N 之 Na₂S₂O₃ 標準液滴定，達到滴定終點，計算臭氧通量。利用兩臭氧通量之差異與純藻混合液體積，求得臭氧之加量。臭氧加量之改變通常可由臭氧接觸時間或調整臭氧機功率為之。

2.5 高錳酸鉀氧化試驗

取固態高錳酸鉀 (Merk, Germany) 10 g，以加熱溶解方式溶於 1 L 純水中，靜置 24 hr 後，將溶液通過 0.2 μm 濾膜以除去二氧化錳，濾液置於棕色瓶中，此為高錳酸鉀儲備液。取適量高錳酸鉀儲備液，再稀釋成高錳酸鉀標準溶液。定量純藻混合液，分別加入不等量高錳酸鉀標準溶液，調整為所欲加量，令其攪拌反應，反應時間同樣控制為 60 min。

2.6 沉降試驗

經氧化作用後之綠藻懸浮液，分別置入 1 公升之 Imhoff cone，隨後計時並於不同時間，採液面下 5 公分水樣測定藻體濃度，據以計算藻體沉降率，同時觀察藻體沉降及附著於容器之情形，以瞭解臭氧及高錳酸鉀兩種氧化劑，對綠藻沉降性之影響。



A：高壓氧氣鋼瓶 B：乾燥器 C：0.22 μm 濾膜 D：臭氧產生機 E：浮子流量計
F：三向閥 G：碘化鉀吸收瓶 H：臭氧反應瓶 I：攪拌器

圖 1. 臭氧氧化裝置圖

2.7 胞外物萃取

針對藻體胞外物之萃取，本研究分兩部分同時進行，一是附著於藻體表面之胞外物，另一是釋出於液相中之胞外物。不管是附著或釋出者，其成分很難逐一定性定量(Paralkar, 1996)，因此萃取之胞外物皆以 NPDOC 作為定量工具。詳細之萃取步驟，如圖 2 所示。另外在高錳酸鉀氧化試驗部分，於萃取胞外物之同時，同時取適量樣品，進行錳含量測定，以瞭解錳化合物與胞外物結合情形，及錳化合物在藻體表面所扮演角色。萃取過程，為避免胞外物產生變性，若樣品無法立即施測 NPDOC，會以填充氮氣方式保存樣品。另外添加 NH_4OH 萃取藻體胞外物時，應注意攪拌程度，以避免破壞藻體細胞。

2.8 分子量分佈

萃取出之胞外物，隨即以預先浸泡過之 $0.45 \mu\text{m}$ 濾膜過濾(MFS membrane filter, USA)，並取部分濾液進行 NPDOC 測定。其他濾液，利用兩種不同規格(30KD， 3KD)之 UF 濾膜(YM3, YM30, Amicon, Inc.)，進行分子量分離(Stirred Cell, Model 8200, Amicon,

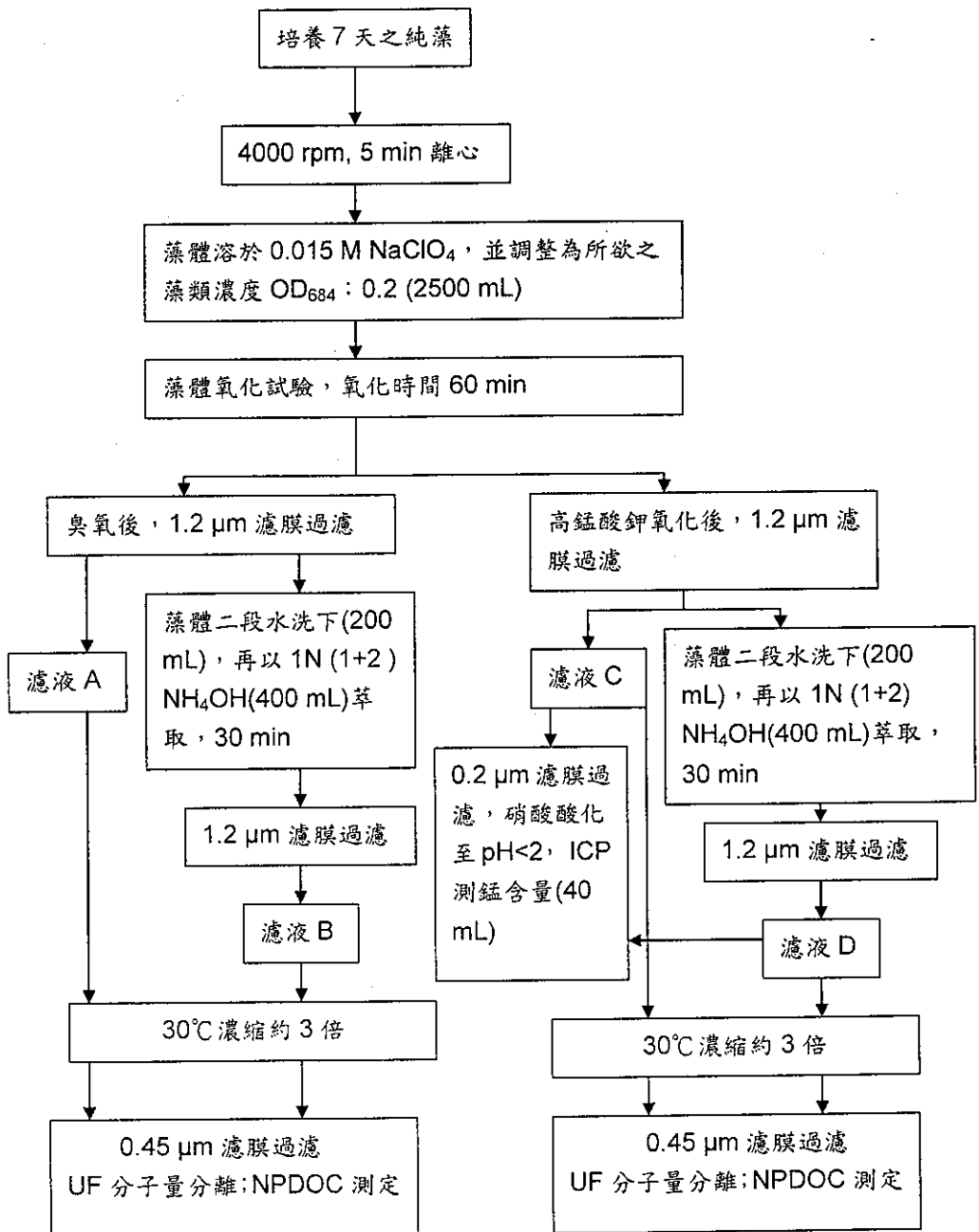


圖 2. 胞外物萃取詳細步驟

Inc.)。分離採串聯方式，並以高壓氮氣作為操作壓力，壓力控制以壓力調整閥調節之。詳細分子量分離流程，如圖 3 所示。

2.9 化學性分析

2.9.1 非揮發性溶解性有機碳(Non-Purgable Dissolved Organic Carbon, NPDOC)

取適量之水樣，經 0.45 μm 濾膜過濾，以 6 N HCl 酸化至 pH=2，再以高純氮氣曝氣 5 ~ 10 分鐘後，水樣注入總有機碳偵測儀器(Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu TOC-5000, Japan)，以高溫氧化-紅外線法(Combustion-Infared Method)偵測分析之。

2.9.2 錳離子

分析錳離子使用之儀器為感應耦合電漿光譜儀(Inductively Coupled Plasma, ICP)(JOBIN YVON, JY 38 PLUS, Division d'Instruments S.A.)，攜行氣體為超高純度氬氣。溶解性錳離子測定，水樣先以 0.2 μm 之濾膜過濾之後，再以硝酸(Merck, Germany)酸化水樣至 pH<2.0。分析水樣之前需作儀器之率定，率定方式以 1000 mg/L ICP 專用之儲備溶液(Merck, Germany)，分別稀釋成一系列之標準溶液作為檢量線。

2.9.3 鉀離子

氧化劑氧化後之純藻混合液以預先浸泡過之 0.45 μm 濾膜(MFS membrane filters, USA)過濾，取得之濾液約 50 mL 置於預先酸洗過之 PE 瓶，然後加入 6 N HCl 數滴，使其 pH \leq 2，此酸性濾液隨即進行原子吸收光譜儀(Atomic absorption spectrometer, Hitachi Z-5300, Japan)分析鉀離子濃度。原子吸收光譜儀，鉀離子方法偵測極限為 0.005 ppm。

2.10 藻體細胞表面觀察

藻體細胞受氧化劑作用，產生細胞表面結構或活性之改變，利用螢光顯微鏡及電子顯微鏡進行觀測。藻體細胞在兩種染色劑(FDA, Fluorescein diacetate, Sigma ; PI, Propidium iodide, Sigma))染色後，於螢光下觀測藻體細胞之活性。而藻體細胞表面變化程度，則於適當處理之後，利用高解析度電子顯微鏡(國科會南部貴重儀器中心掃描式電子顯微鏡，機型為 JEOL Jsm-35 SEM, Jxa-840 SEM 及 Hitachi S-2500 SEM)，作細胞外觀之觀察。

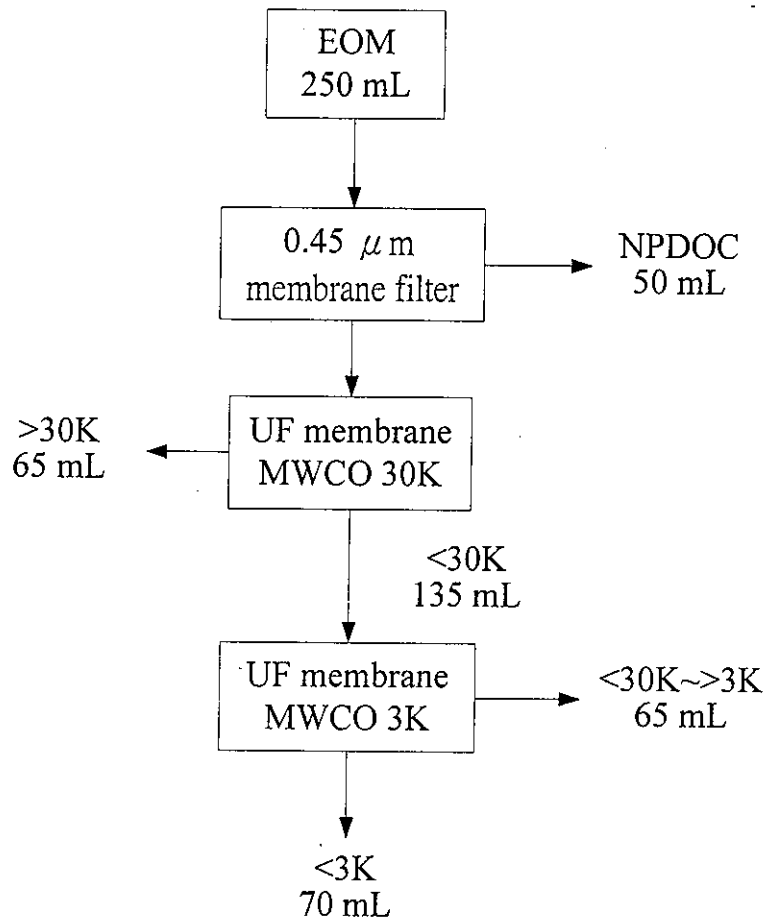


圖 3. 胞外物分子量分離流程

三、結果與討論

3.1 氧化劑對藻體細胞之破壞

鉀(K^+)在藻體細胞中主要作為酵素活化劑(enzyme activator)，大部分儲存在液泡內，細胞壁表面亦存有少量(Stewart, 1974)。因此利用 K^+ 之釋出程度，可以判定藻體細胞受破壞程度(Peterson, 1995)。圖 4 為不同藻類濃度在高溫高壓滅菌之後，鉀離子濃度釋出變化情形，由圖可知，藻體遭受破壞時，有鉀離子釋出現象。在高溫高壓(1.5 atm, 121 °C)條件下，滅

菌 15 分鐘，藻體細胞破裂，鉀離子釋出至溶液中，鉀離子釋出量隨藻體濃度增加而增加，平均單位重量藻體鉀離子釋出量為 $8.57 \mu\text{g K}^+/\text{mg algae}$ 。

圖 5 為不同臭氧劑量時鉀離子釋出相對強度變化情形。由圖明顯看出，臭氧劑量愈高，鉀離子釋出相對強度愈大，顯示隨臭氧劑量增加，臭氧對於純藻之破壞程度愈大。若以高溫高壓滅菌下，藻體細胞完全破裂而言，則臭氧劑量愈大，可能使藻體細胞破裂比例愈高。當臭氧劑量 $1.2 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時，約有 36% 藻體細胞破裂，而臭氧劑量提高至 $2.8 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時，則有 62% 藻體細胞破裂。臭氧對藻體細胞破壞與否，除了臭氧劑量之外，水中有機物濃度、其他無機還原物、藻數與藻種亦有所影響，Plummer(2002)便認為臭氧對矽藻細胞之影響，非常微小。

圖 6 為不同高錳酸鉀劑量時鉀離子釋出相對強度之變化。高錳酸鉀劑量為 0.5 mg/L 時，藻體鉀離子釋出相對強度增加 12%，高錳酸鉀劑量為 3 mg/L 時，藻體鉀離子釋出相對強度增加 22%，增加幅度非常有限。若高溫高壓滅菌代表藻體破壞，胞內鉀離子完全釋出，則高錳酸鉀 1 mg/L 時，約有 17% 藻體破壞，而高錳酸鉀 3 mg/L 時，約有 31% 藻體破壞，但相對於臭氧，高錳酸鉀對藻體破壞程度應屬有限。

3.2 氧化劑對藻體沉降之影響

以淨水程序而言，氧化劑使用應以避免破壞藻體細胞，並能加速沉降，幫助混凝除藻為主。圖 7 為不同臭氧劑量時，藻體沉降去除率之變化。由圖觀察，在 1 小時之沉降時間內，有無添加臭氧，對藻體沉降性並無太大差異，而在沉降時間 1 小時之後， $0.9 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 臭氧劑量似有較好之沉降去除率， $2.4 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 臭氧劑量與未加臭氧者，則無很大差異。由此發現較低臭氧劑量反而有利於藻體沉降去除。

圖 8 為不同高錳酸鉀劑量時，藻體沉降去除率之變化。添加高錳酸鉀可以幫助藻體沉降去除，但 1 mg/L 與 2 mg/L 高錳酸鉀劑量對沉降率之表現並無顯著差異。藻體懸浮液添加高錳酸鉀後，發現試驗用圓錐沉降管管壁有明顯凝聚之藻體顆粒，因此藻體沉降率增加，似乎由高錳酸鉀促進藻體凝聚所貢獻。

3.3 胞外物生成量

臭氧與高錳酸鉀對藻體作用後，藻體細胞是否因失去活性而快速沉降，抑或誘導出胞外物而有沉降上之差異，值得進一步探討。圖 9 為不同臭氧劑量時，單位藻體釋出胞外物量之變化。圖中，A 代表釋出至液相中之胞外物，而 B 表示附著於藻體表面者。由圖可知，釋出之胞外物量隨臭氧劑量增加而升高。若將釋出至液相中之胞外物與附著於藻體上之胞外物合併來看，可發現未添加臭氧時，單位藻體釋出胞外物量總共為 $6.2 \mu\text{g}/\text{mg}$ ，而臭氧劑量為 $1.3 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時，胞外物量為 $15.6 \mu\text{g}/\text{mg}$ ，但當臭氧劑量為 $1.7 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時，胞外物量則為 $126.3 \mu\text{g}/\text{mg}$ 。Babel (2002)在探討胞外物對薄膜阻塞之研究中，指出 *Chlorella. sp.* 於正常條件培養時，胞外物生成量約為 $0.02 \sim 0.05 \text{ mg C}/\text{mg cell}$ ，但溫度升高或降低時，會改變胞外物生成量。本研究採用的是人工配製之藻液，且使用藻種亦不同，因此未加臭氧時之胞外物生成量較低，應可理解，但從中仍可觀察出胞外物生成量大小與臭氧劑量有關。

另一方面，從圖 9 進一步發現，臭氧氧化後，釋出之胞外物量比附著於藻體表面者多，但臭氧劑量在 $1.7 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時，附著藻體表面胞外物量卻有突增現象，此時胞外物量約增加 8 倍之多。根據前述有關鉀離子釋出情形，此認為高臭氧劑量時部分藻體細胞有破裂現象，因此推測在臭氧劑量大於 $1.7 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時，破裂之細胞於胞外物萃取時，藻體細胞胞內物可能有釋出現象，因此造成突增情形。

圖 10 為不同高錳酸鉀劑量時，單位藻體釋出胞外物量之變化。圖中，C 代表釋出至液相中之胞外物，而 D 表示附著於藻體表面者。由圖觀察出，藻體表面胞外物量隨高錳酸鉀劑量增加而升高，釋出至液相中之胞外物量隨高錳酸鉀劑量增加而微幅上升，但當高錳酸鉀劑量為 $3.2 \text{ mg}/\text{L}$ 時，發現藻體表面胞外物量亦有明顯增加現象，此增加之胞外物量可能與高錳酸鉀劑量偏高，部分氧化藻體胞內物被萃取出有關。另外，從圖 10 可發現，藻體表面胞外物量高於釋出胞外物量，顯示高錳酸鉀使藻體生成之胞外物，以附著在藻體表面為主，而僅較少量胞外物釋出至液相中。

3.4 胞外物分子量分佈

胞外物對於混凝之幫助，除與其成分性質、濃度有關之外，胞外物分子量大小亦是重

要關鍵，分子量大之胞外物可作為顆粒間架橋，有助於混凝作用。分子量小者，無助凝作用，小分子有機物混凝去除亦較為不易。圖 11 為不同臭氧劑量時，胞外物分子量分佈之變化。其中，圖 11 A 為釋出至液相中之胞外物分子量分佈，圖 11 B 為附著於藻體上之胞外物分子量分佈。分子量大小分為三個範圍，分別是 $>30\text{KD}$ 、 $30\text{KD} \sim 3\text{KD}$ 、 $<3\text{KD}$ 。圖 11 A 顯示，臭氧劑量增加時，胞外物分子量有往小分子移動之趨勢，當臭氧劑量在 $1.3 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 以下時， $30\text{KD} \sim 3\text{KD}$ 範圍之胞外物質量比例，隨臭氧劑量之增加而有增加之趨勢，若以分子量 3KD 為界限，臭氧劑量為 $0.3 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時， $>3\text{KD}$ 之質量比例部分佔 73%，但當臭氧劑量升高為 $1.7 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時， $>3\text{KD}$ 之質量比例下降為 66%，此現象說明臭氧劑量較低時，胞外物大分子比例較高，反之，小分子比例者較高。

圖 11 B 亦有相同趨勢，附著於藻體上之胞外物分子量隨臭氧劑量之增加，大分子比例有減少之趨勢，臭氧劑量為 $1.3 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時，藻體上之胞外物分子量移往 $30\text{KD} \sim 3\text{KD}$ 之現象，而臭氧劑量上升至 $1.7 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時，則以 $<3\text{KD}$ 之質量比例佔大部分，顯示臭氧劑量高時，胞外物可能進一步被氧化成小分子。對應圖 9，臭氧劑量為 $1.7 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時，藻體細胞有破裂而溶出之現象，若溶出者係為大分子，也許仍有助於混凝作用，但觀察圖 11 B，臭氧劑量為 $1.7 \text{ mgO}_3/\text{L}$ 時， $>30\text{KD}$ 之比例偏低，反而以小分子佔較大比例，顯示細胞破裂釋出之胞內物，可能經臭氧再氧化，大分子比例因而相對較少。

圖 12 為不同高錳酸鉀劑量時，胞外物分子量分佈之變化。其中，圖 12 C 為釋出至液相中之胞外物分子量分佈，圖 12 D 為附著於藻體上之胞外物分子量分佈。圖 12 C 顯示，高錳酸鉀劑量增加時，釋出胞外物分子量有稍加變動之現象，以分子量 3KD 為界限，未添加高錳酸鉀時， $>3\text{KD}$ 之質量比例部分佔 70%，當高錳酸鉀劑量在 0.6 mg/L 時， $>3\text{KD}$ 之質量比例部分佔 74%，而高錳酸鉀劑量為 1.3 mg/L 時， $>3\text{KD}$ 之質量比例部分則佔 65%，但當高錳酸鉀劑量升高為 3.2 mg/L 時， $>3\text{KD}$ 之質量比例為 67%，此現象如同臭氧一樣，較低高錳酸鉀劑量時，釋出之胞外物大分子比例較高，若高錳酸鉀劑量提高，大分子胞外物有部分會被高錳酸鉀氧化成小分子，但此轉化成較小分子比例並未隨劑量有太大改變，這可能與高錳酸鉀同時氧化藻體細胞及釋出之胞外物，在動力上之差異有關。

圖 12 D 為附著於藻體上之胞外物分子量分佈，發現高錳酸鉀劑量增加，胞外物大分子量比例有增加之現象。以分子量 3KD 為界限，未添加高錳酸鉀之附著胞外物，>3KD 之質量比例部分佔 72%，當高錳酸鉀劑量為 0.6 mg/L 時，>3KD 之質量比例部分佔 74%，而高錳酸鉀劑量為 1.3 mg/L 時，>3KD 之質量比例則為 78%，顯示大分子量比例隨高錳酸鉀劑量有增加之現象，亦即，高錳酸鉀可能誘導出大分子胞外物，但當高錳酸鉀劑量為 3.2 mg/L 時，則胞外物有進一步被氧化之現象，因此圖中<3KD 比例明顯提高(>3KD 之質量比例降為 62%)，但此部分亦有可能為釋出之胞內物所貢獻。

3.5 凝聚現象

圖 13 為有無氧化劑氧化之電子顯微鏡藻相，此時氧化劑劑量為 1.3 mg/L。圖中顯示綠藻 *Chodatella. sp.* 藻體為橢圓型，大小約為 $3 \times 5 \mu\text{m}$ ，藻體四周共有四支刺毛，藻體細胞壁表面為網狀結構。經臭氧氧化後之藻體外表明顯出現變化，表面細胞壁網狀結構有破壞現象，藻體四周刺毛亦發現有消失或斷裂情形，整體藻體細胞有皺縮現象，部分細胞甚至有溶出破損情形。顯示臭氧氧化藻體細胞，除了改變其外表結構，甚至具有使藻體溶出之可能。而經高錳酸鉀氧化後之藻體，表面細胞壁網狀結構並未受到破壞，藻體刺毛亦未有斷裂情形，相反地，藻體細胞外表似有釋出物生成，此如纖維之釋出物可使藻體凝聚在一起。

圖 14 為分別經臭氧及高錳酸鉀氧化之螢光顯微鏡藻相，進一步顯示出高錳酸鉀氧化藻體細胞，會使藻體形成凝聚現象，此凝聚現象會幫助藻體沉降去除。前述提及高錳酸鉀氧化藻體，可使藻體表面生成胞外物，而從表面胞外物中進一步分析，發現有錳化物含量，如圖 15 所示。因此高錳酸鉀氧化藻體細胞，會使藻體形成凝聚現象，沉降去除率增加，可能與高錳酸鉀還原態物質結合釋出之胞外物，且錳化物增加藻體密度有關。

四、結論

利用臭氧與高錳酸鉀為前氧化劑，對於綠藻之作用，由以上之試驗，獲致如下之結論：

1. 臭氧易使藻體細胞破裂，而高錳酸鉀對藻體破壞程度相對較小。

2. 添加高錳酸鉀之藻體，沉降去除率高於添加臭氧者。不同臭氧劑量比較時，低臭氧之藻體沉降去除率優於高臭氧劑量。
3. 氧化劑量愈高，釋出胞外物量愈多。誘導出之胞外物，經臭氧氧化者，附著於藻體表面之胞外物量較少，釋出至水溶液中者較多。高錳酸鉀卻有相反結果，亦即高錳酸鉀氧化後藻體產生之胞外物，附著於藻體表面者較多，釋出至水溶液中者較少。
4. 胞外物分子量，釋出於水溶液中者，隨氧化劑量之增加，小分子比例有增加之趨勢，此現象以使用臭氧時較為明顯。而附著於藻體表面之胞外物，當高錳酸鉀劑量增加時，分子量有往大分子比例移動之趨勢，而臭氧則無此現象。
5. 高錳酸鉀氧化藻體形成凝聚現象，應與高錳酸鉀還原態物質結合釋出之胞外物附著藻體表面有關，且錳化物增加藻體密度，因而沉降去除率增加。

參考文獻

- Babel, S., Takizawa, S., Ozaki, H. (2002) "Factors Affecting Seasonal Variation of Membrane Filtration Resistance Caused by *Chlorella* Algae", *Wat. Res.*, 36: 1193-1202.
- Bernhardt, H. and Clasen, J. (1991) "Flocculation of Micro-organisms.", *J Water SRT-Aqua*, 40: 2: 76-87.
- Hoagland, K. D., Rosowski, J. R., Gretz, M. R., Roemer, S. C. (1993) "Diatoms Extracellular Polymeric Substances: Function, Fine Structure, Chemistry, and Physiology." *J. Phycol.*, 29: 537-566.
- Leppard, G. G. (1997) "Colloidal Organic Fibrils of Acid Polysaccharides in Surface Waters: Electron-optical Characteristics, Activities And Chemical Estimates of Abundance.", *Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects*, 120: 1-15.
- Myklestad, S. M. (1995) "Release of Extracellular Products by Phytoplankton with Special Emphasis on Polysaccharides." , *The Science of the Total Environment*, 165: 155-164.
- Paralkar, A. and Edzwald, J. K. (1996) "Effect of Ozone on EOM and Coagulation.", *J. AWWA*. 88: 4: 143-154.
- Peterson, H. G., Hrudey, S. E., Cantin, I. A., Perley, T. R. and Kenefick, S. L. (1995)

- “Physiological Toxicity, Cell Membrane Damage and The Release of Dissolved Organic Carbon and Geosmin by *Aphanizomenon flos-aquae* After Exposure to Water Treatment Chemicals.”, *Wat. Res.*, 29: 6: 1515-1523.
- Petruševski, B., Van Breemen, A. N. and Alaerts, G. (1996) “Effect of Permanganate Pre-treatment and Coagulation with Dual Coagulants on Algae Removal in Direct Filtration.”, *J Water SRT-AQUA*. 45: 5: 316-326.
- Plummer, J. D. and Edzwald, J. K. (2002) “Effects of Chlorine and Ozone on Algal Cell Properties and Removal of Algae by Coagulation.”, *J. Water SRT-Aqua*, 51: 6: 307-318.
- Stewart, W. D. P. (1974) *Algal Physiology and Biochemistry*, Chap.30 Extracellular Products, University of California Press, Los Angeles.
- Wingender, J. Neu, T. R., Flemming, H-C. (1999) *Microbial Extracellular Polymeric Substances, Characterization, Structure and Function*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- 行政院環境保護署 (2000), “八十八年水庫水質監測結果”, 行政院環境保護署網站, www.epa.gov.tw.

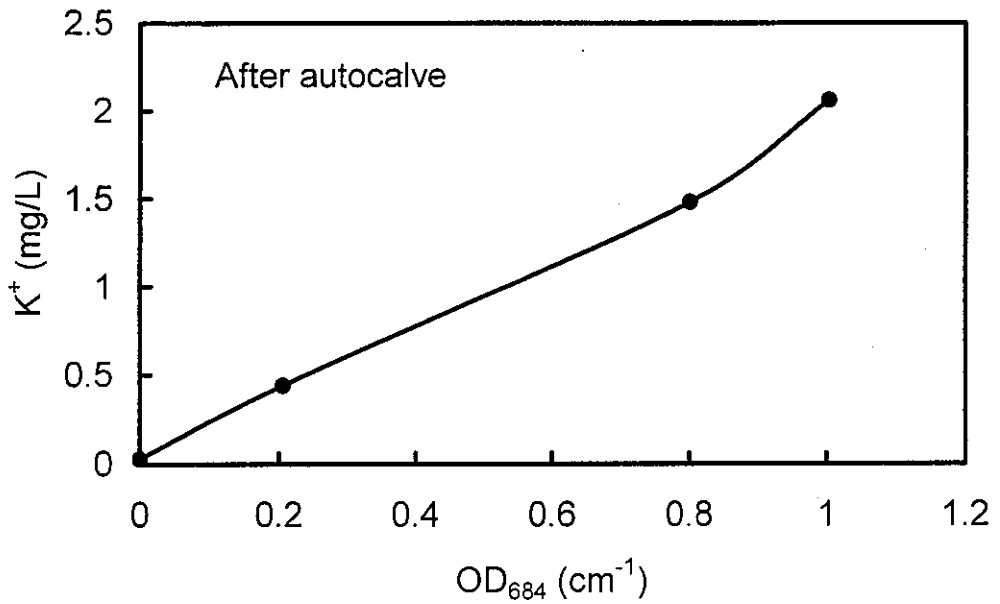


圖 4. 不同藻類濃度高溫高壓滅菌後，鉀離子濃度釋出變化情形

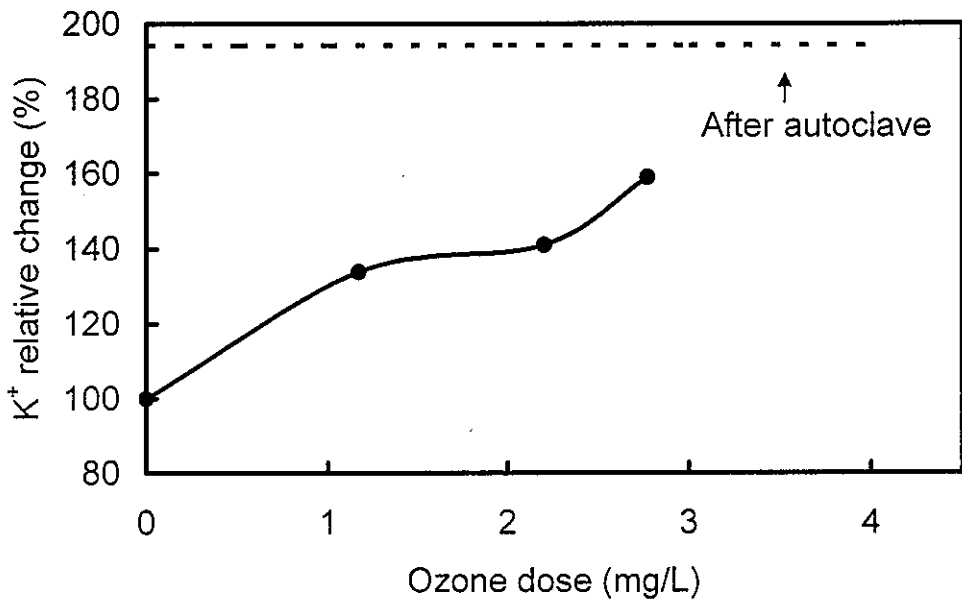


圖 5. 不同臭氧劑量時鉀離子釋出相對強度變化

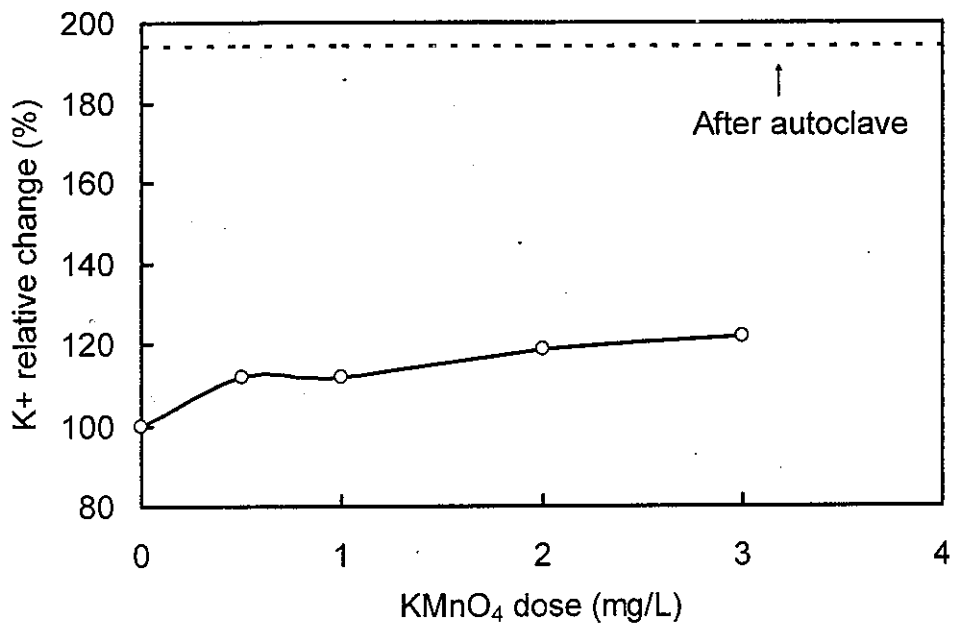


圖 6. 不同高錳酸鉀劑量時鉀離子釋出相對強度之變化

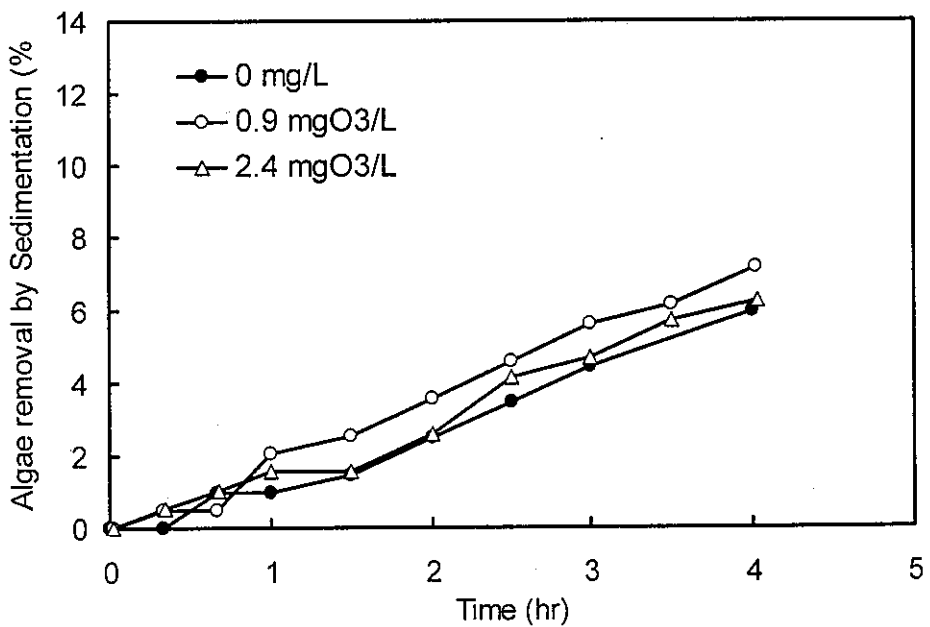


圖 7. 不同臭氧劑量時藻體沉降去除率變化

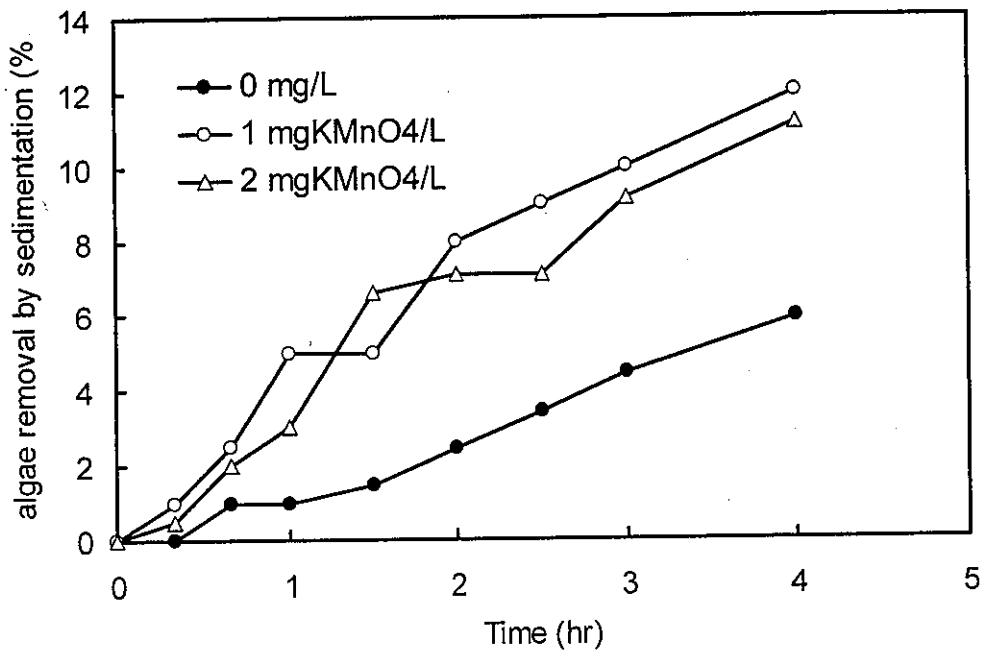


圖 8. 不同高錳酸鉀劑量時藻體沉降去除率變化

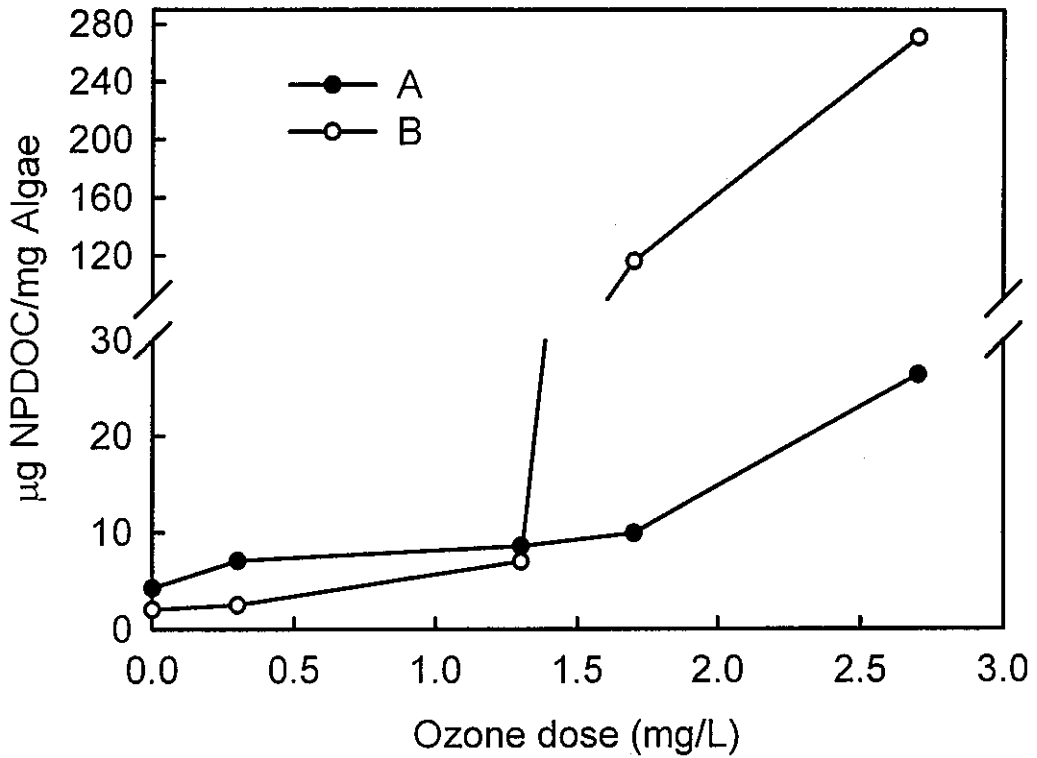


圖 9. 不同臭氧劑量時，單位藻體釋出胞外物量之變化。A 代表釋出至液相中之胞外物，B 代表附著於藻體表面之胞外物。

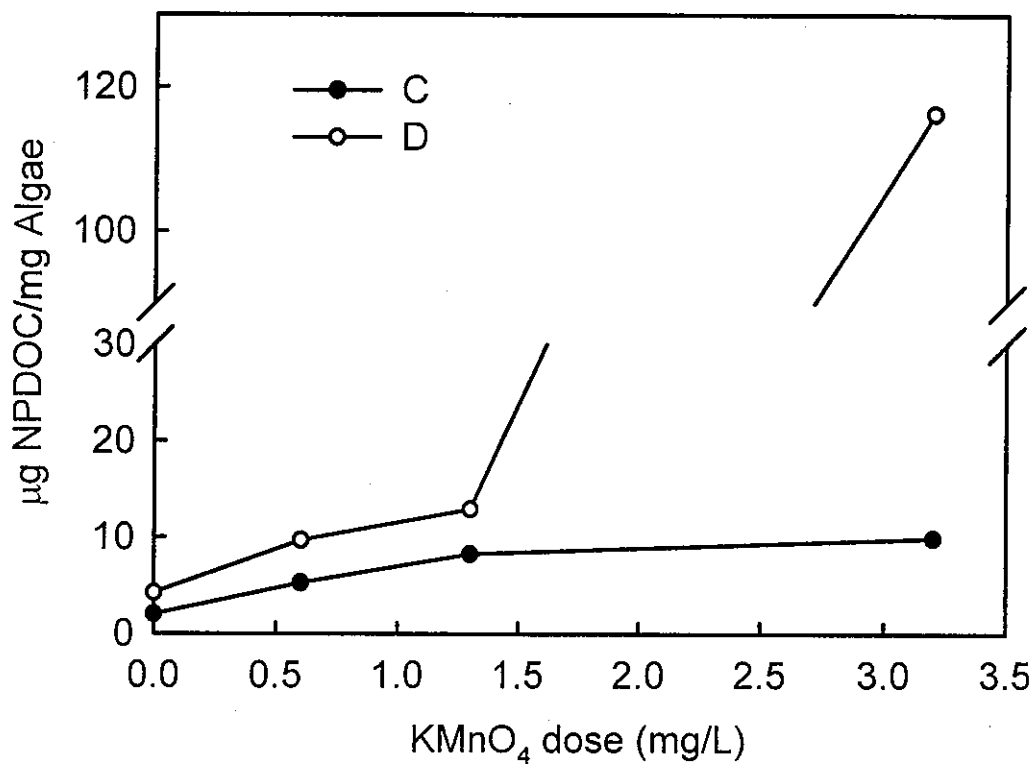


圖 10. 不同高錳酸鉀劑量時，單位藻體釋出胞外物量之變化。C 代表釋出至液相中之胞外物，D 代表附著於藻體表面之胞外物。

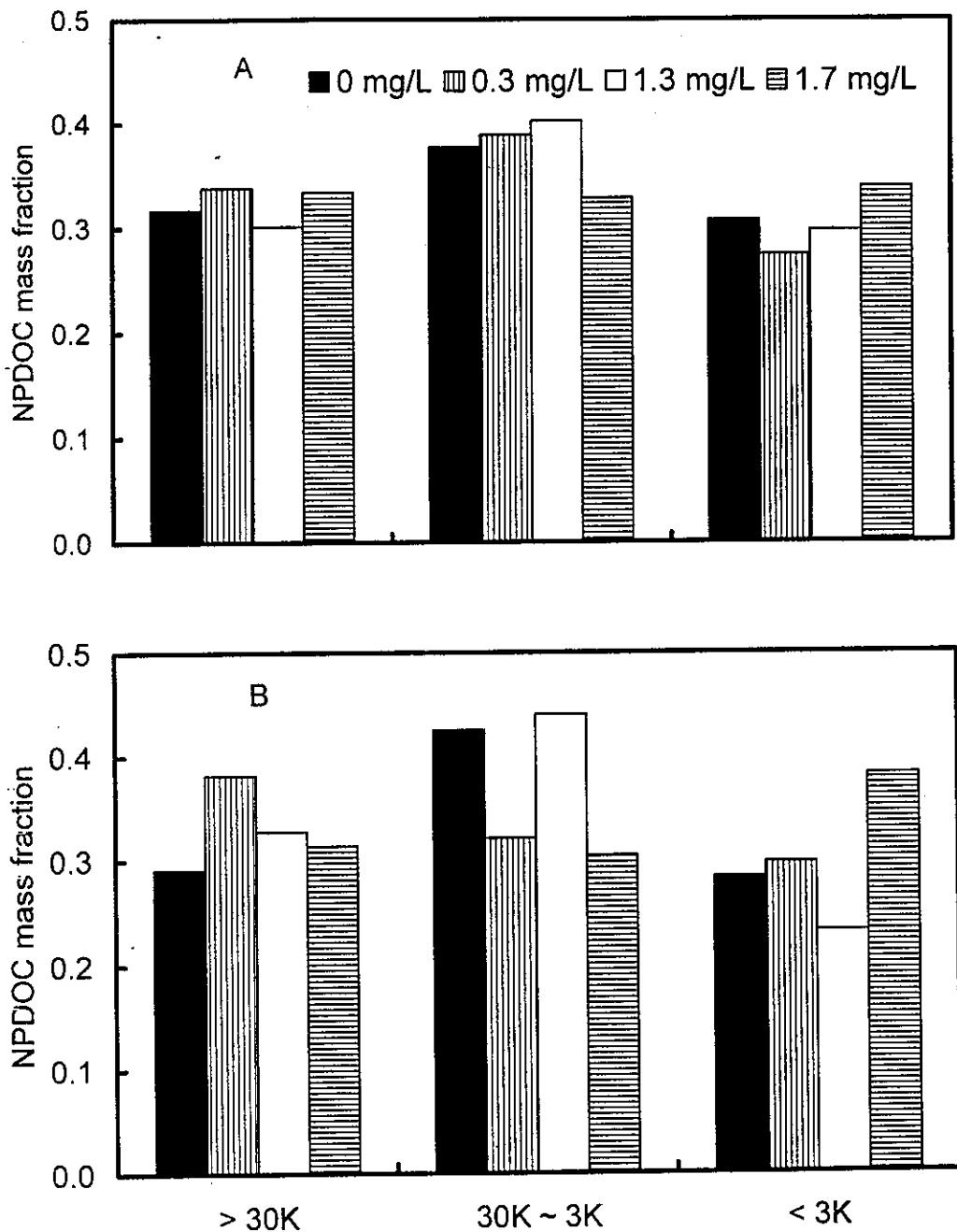


圖 11 不同臭氧劑量時，胞外物分子量分佈之變化。A 為釋出至液相中之胞外物分子量分佈，B 為附著於藻體上之胞外物分子量分佈。

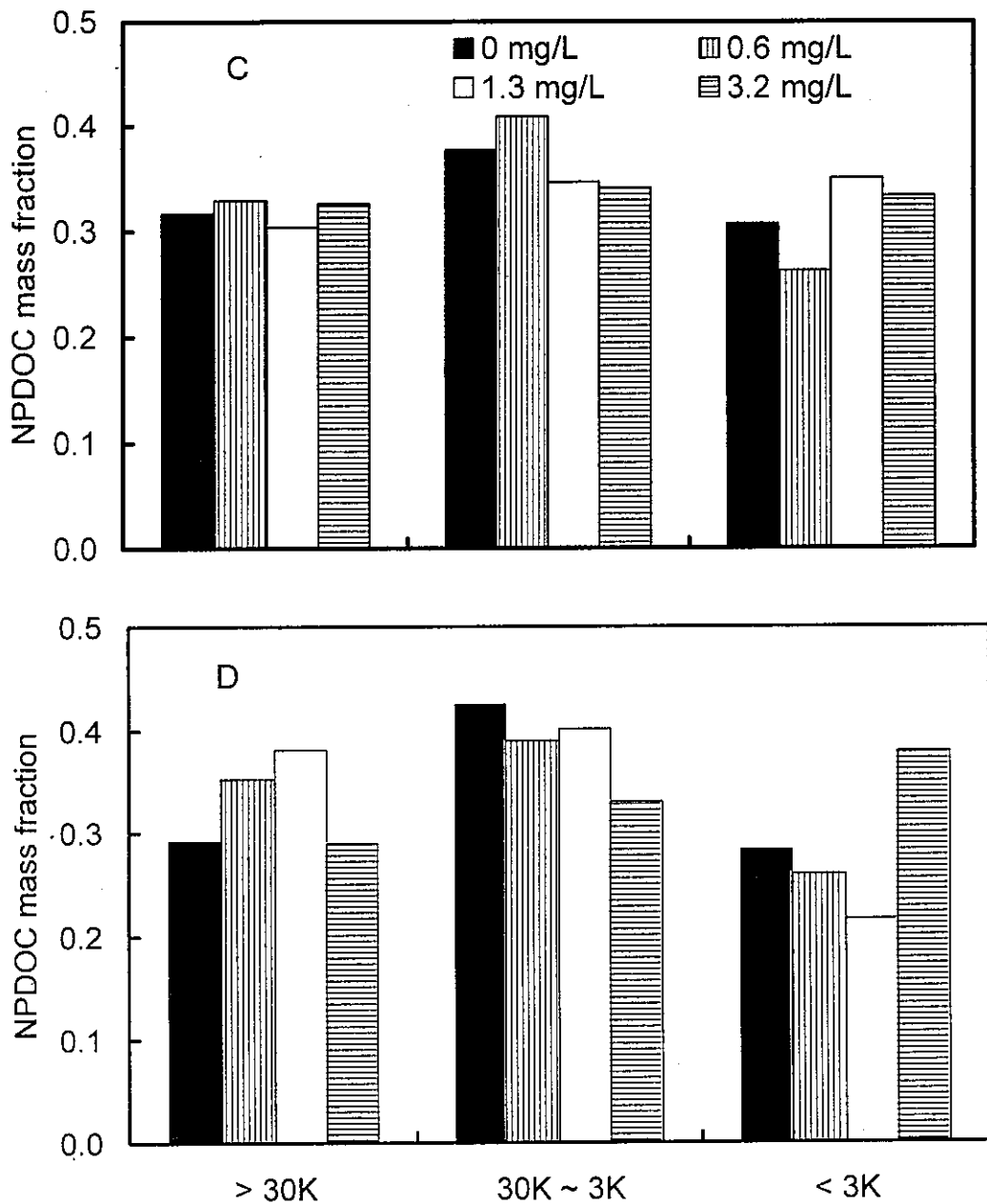
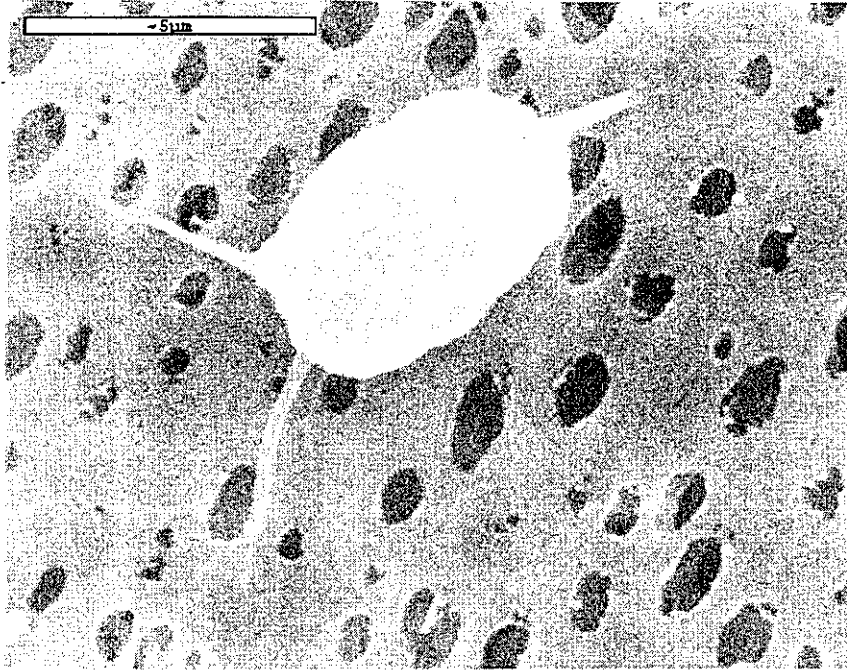
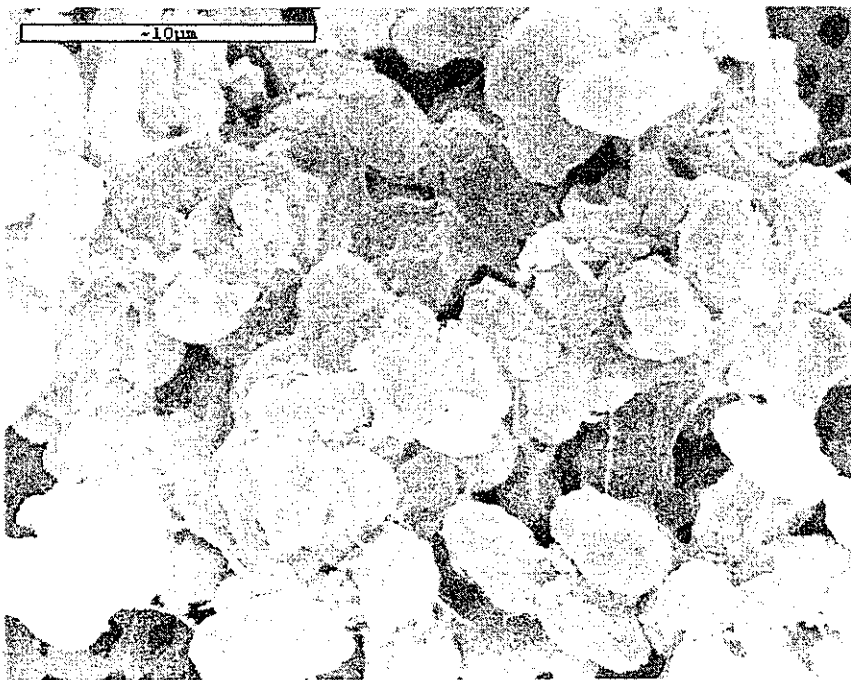


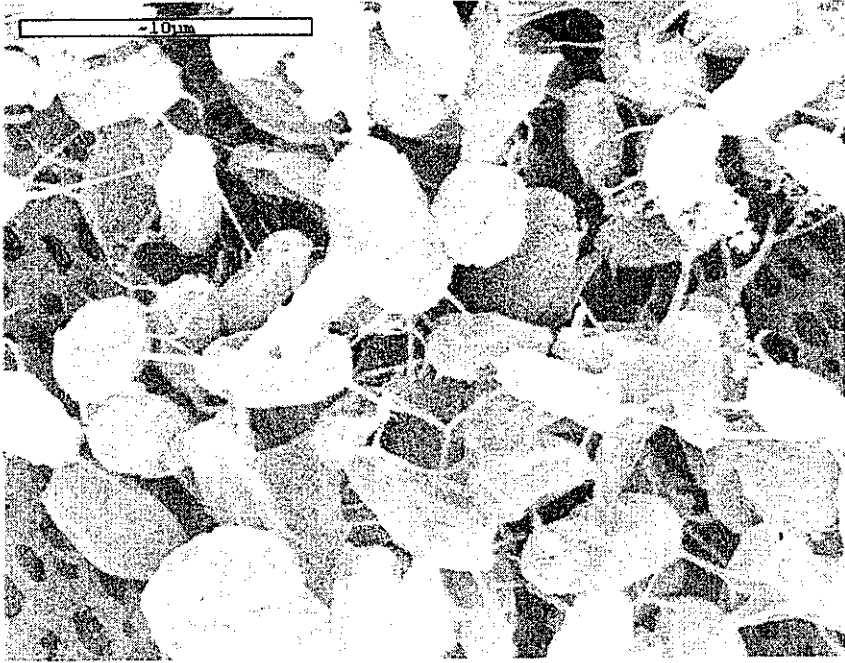
圖 12. 不同高錳酸鉀劑量時，胞外物分子量分佈之變化。C 為釋出至液相中之胞外物分子量分佈，D 為附著於藻體上之胞外物分子量分佈。



(A) 未氧化

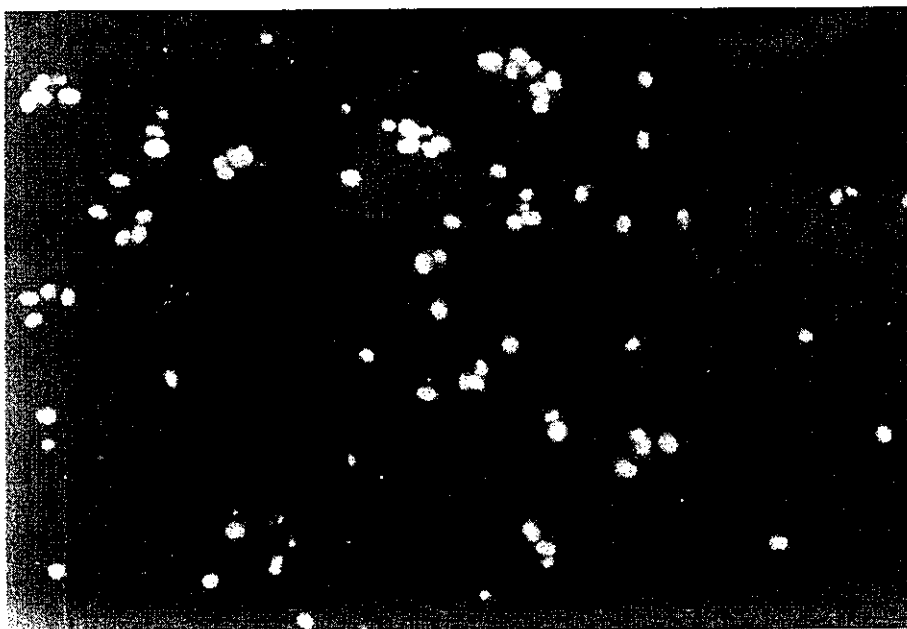


(B) 臭氧化(1.3 mgO₃/L)

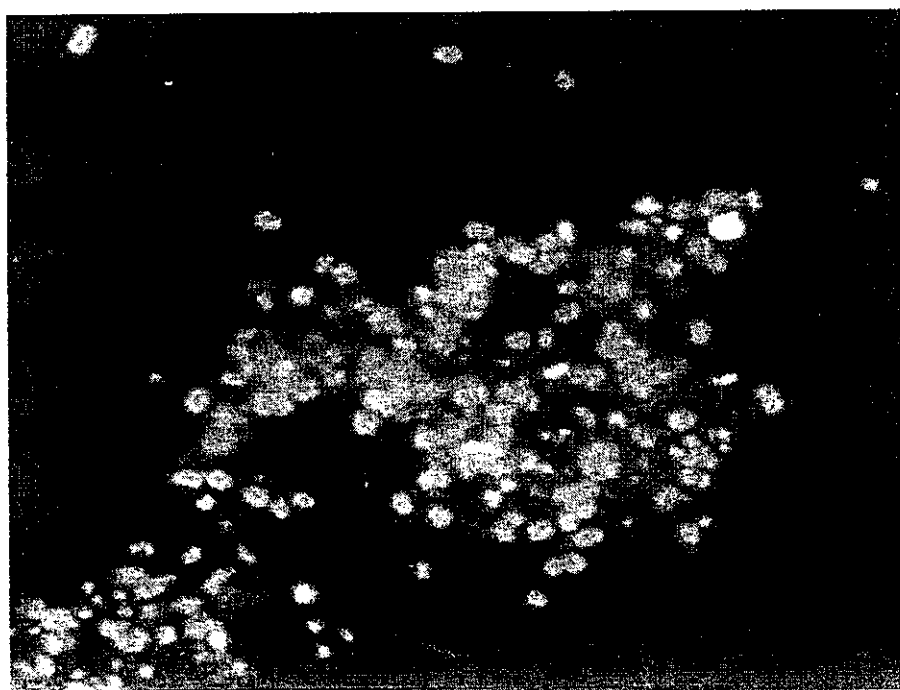


(C) 高錳酸鉀氧化(1.3 mg/L)

圖 13. 有無氧化劑氧化之電子顯微鏡藻相，×4000



O_3



$KMnO_4$

圖 14. 分別經臭氧及高錳酸鉀氧化之螢光顯微鏡藻相，x400

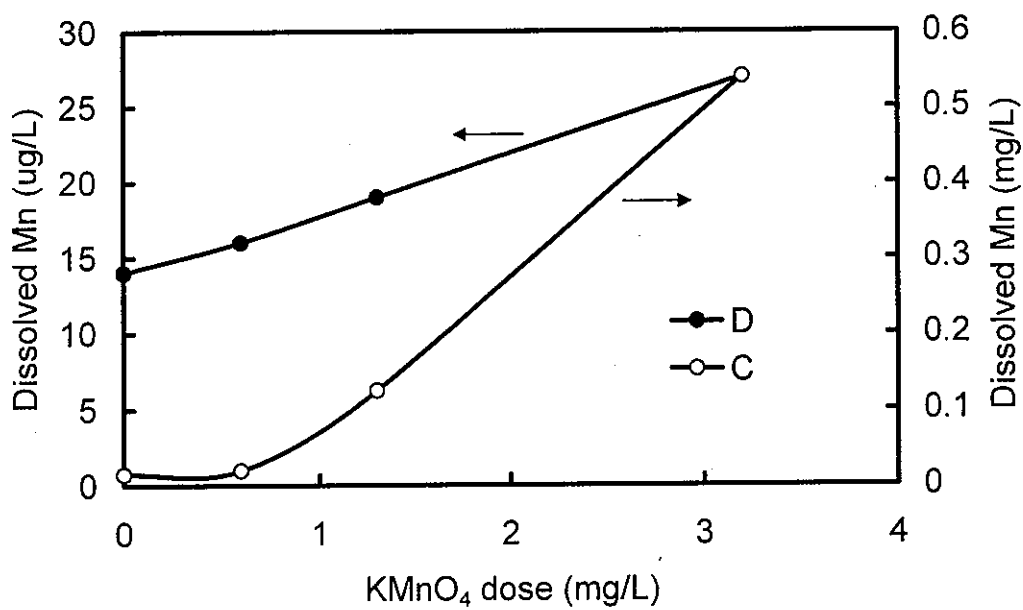


圖 15. 不同高錳酸鉀劑量時，藻體細胞外表釋出物中與液相中錳含量濃度變化