

# 有機物對氯，二氧化氯，臭氧消毒效率之影響

曾四恭\* 蔡清讚\*\* 巫健次\*\*\* 賴俊雄\*\*\*

## 摘要

以河川為自來水之水源，在其原水消毒時常面臨有機物之干擾。然而有機物對消毒之影響文獻卻非常缺乏，為這緣故本研究以腐植酸為有機物，以氯，二氧化氯，臭氧為消毒劑分別對大腸桿菌、沙門氏菌及小兒痺病毒作消毒效率分析，並比較其消毒效率，以作為自來水水源消毒之參考依據。結果顯示：

1. 氯在有機物存在下，有機物濃度愈高，大腸桿菌存活率愈高，消毒效率愈差。沙門氏菌及小兒麻痺病毒亦是如此。
2. 臭氧對大腸桿菌、沙門氏及小兒麻痺病毒消毒效率受腐植酸影響，腐植酸量愈多，影響愈顯著。Fenes和Ingols所提出的臭氧消毒"All or None effect" 臭氧在高於某一濃度時，其微生物的殘存率會突然下降(Sudden drop in Survival rate)，但在本實驗中臭氧濃度(1 ppm以內)並未突破其濃度限關而未產生Sudden drop的現象。
3. 腐植酸對二氧化氯有顯著的干擾作用。但在本實驗中二氧化氯可突破其濃度限關，產生Sudden drop的現象。而且明顯的看出在低濃度腐植酸存在下要比高濃度腐植酸時快達到突然下降(Sudden drop)的現象，故在低濃度腐植酸時易突破其濃度限關。
4. 在有機物存在下，在未達濃度限關時三種消毒劑消毒效率之比較

(A) 大腸桿菌及沙門氏菌

氯 > 二氧化氯 > 臭氧。

而在達濃度限關時，二氧化氯、臭氧消毒會使微生物殘存率有突然下降(Sudden drop)的現象。

(C) Poliovirus I

二氧化氯 > 臭氧 > 氯。

曾四恭\* 台灣大學環境工程研究所教授兼所長

蔡清讚\*\* 中國醫藥學院公共衛生系副教授

巫健次\*\*\* 行政院環保署水質保護處科長

賴俊雄\*\*\* 中國醫藥學院公共衛生系教授兼系主任

## 一. 前 言

依據於幼華教授 [1]對台北市青潭水源之調查發現水源中有機物及大腸菌皆有逐增之趨勢而且目前基隆河水受上游畜牧廢水,家庭廢水並醫院廢水之污染,許多有機物及致病性微生物污染水源。故在水源消毒上常面臨有機物之干擾。目前歐美各國使用氯或臭氧或二氧化氯消毒自來水,然而有機物對消毒影響之文獻仍然缺乏。本研究即以腐植酸為有機物,以致病性微生物(大腸桿菌、沙門氏菌、小兒麻痺病毒)為研究對象,並探討氯、臭氧及二氧化氯對消毒之效率,作為爾後自來水水源消毒之參考依據。本研究目的列出如下:

- (一) 確定在有機物干擾下,氯、臭氧及二氧化氯消毒致病性微生物之可行性。
- (二) 探討氯、臭氧及二氧化氯在不同時間、濃度、水質之消毒效果,以提出其最佳之消毒處理濃度及時間。
- (三) 提供可靠之消毒技術,並完成氯、臭氧及二氧化氯消毒速率分析,作為以此三者處理含有有機物情況下消毒自來水水源之設計依據。
- (四) 比較在含有有機物情況下上述三種消毒劑對水中致病性微生物之消毒效率作為水源消毒劑選擇之依據。

## 二 . 研究方法

### 2.1 理論基礎 ---- 消毒動力學模式

常用消毒動力學模式有(1)依接觸時間為參數之消毒動力學模式如 CHICK'S LOW [2]。(2)依消毒劑濃度及接觸時間為參數之消毒動力學模式如 (a) 1908年 CHICK 及 WATSON [2] 提出 'CHICK-WATSON LOW'; (b) Hom (1972年) 提出[3]; (c) 由 Hgis提出[2]; (d)由Haas發展[4]類似Monod Model之消毒動力模式; (e)由 Fair及Weber提出[5]; (f)由Roy, Majumdar提出[6]; (g)由Colline[7]提出; (8)由Majumdar提出[6]之消毒動力學模式。(3)依微生物之濃度與消毒劑濃度為參數由Fair提出[8]之模式。(4)加入溫度參數:由Arrhenius[9]式子推出, Van't Hoff-Arrhenius relationship。(5)有機物存在情況下之消毒動力學有 Venosa [10] 等預測出經驗關係式。

本研究為方便消毒動力學之推估採用由Colline[7]提出及由Majumdar提出[6]之消毒動力學模式。

$$(1) \text{由Colline[7]提出之 } \frac{N}{N_0} = \left( \frac{b}{c \cdot t} \right)$$

當式中  $\ln \frac{N}{N_0}$  與  $c \cdot t$  非直線時用此式

$$\text{取 } \ln \frac{N}{N_0} = n \ln \left( \frac{b}{c \cdot t} \right) \text{ 作圖得 } n \text{ 與 } b$$

$N, N_0$  : 為微生物濃度                       $c$  : 為消毒劑濃度

$t$  : 為消毒時間                                       $b, n$  : 為常數

(2)由Majumdar提出之[6] :

$$c \cdot t = k s^m$$

$s$  : 微生物之活存率即  $\left( \frac{N}{N_0} \right)$  。

此方程式由Colline式發展                       $m = -1/n$

$k = b$     即為Colline提出之模式

## 2.2 實驗方法

### (1) 實驗分析方法

- (A) 二氧化氯溶液製造及測定方法係參考 STANDARD METHOD[11]。
- (B) 氯濃度測定：本研究採用STANDARD METHOD[11] 之DPD 測定法。
- (C) 大腸桿菌群定：本研究依據STANDARD METHOD [11] 檢驗法，以 M-Endo Agar培養基培養22-24小時後，產生深紅色(往往帶金屬光澤)之菌落。
- (D) 沙門氏菌群(Salmonella thyphimurain)之測定：依據 STANDARD METHOD[11] 之檢驗法，由 Salmonella -Shigella Agar培養基培養 22-24小時後，菌落中間因產生 H<sub>2</sub>S呈黑色之菌落。
- (E) 小兒麻痺病毒(poliovirus)測定：本研究依據STANDARD METHOD[13]檢驗法，以美國E.P.A所提供之恆河猴腎細胞 Buffalo green monkey kidney CELL (BGM CELL) 培養，再進行PLUGE ASSAY 定量。
- (F) TOC 測定：本研究以總有機碳(TOC)分析儀測定，使用 Ionics Model 1270及記錄器 Omniscrite recoder, houston, instrument製造，Model Number B 5218-6。
- (G) 腐植酸溶液測定：
 

本研究所用之腐植酸藥品係日本東京化成(Tokyo ,Kasei)出品之腐植酸粉末(Nitrohumic Acid)，使用前先經過純化(Purification)。

純化的步驟： STANDARD METHOD[11]。

- (a) 先以 pH=2 左右之強酸溶液溶解可能有的 Fulvic Acid 部份。
- (b) 再以濾紙過濾後的殘存部份置於蒸餾水中。
- (c) 以 0.1N 氫氧化鈉調 pH 值至 10-11 間，此即為腐植酸部份。
- (d) 再以 0.1N 硫酸調 pH 至中性。
- (e) 貯於冰箱中。
- (f) 每次使用此腐植酸貯存液之前，都要測 TOC 值，以便稀釋至適當濃度使用。

## (2) 實驗過程

因原水有機物含量達 (TOC 8-12PPM) [12,13] 故本研究以含 0-15 PPM 之腐植酸濃度之水樣來模擬含有機物之原水，再將微生物（包括大腸桿菌、沙門氏菌、小兒麻痺病毒）追加進入水樣中，再進行消毒實驗。

## 結果與討論

### 1. 氯在有機物存在下對大腸桿菌、沙門氏菌及小兒麻痺病毒消毒效率分析：

#### (1) 大腸桿菌 (E.coli)

氯對大腸桿菌 (E.coli) 的消毒效力受腐植酸影響，腐植酸量愈多影響愈顯著。其消毒模式如下：(應用之氯濃度範圍為 0-1.0 ppm。) 由圖 (一) 顯示其消毒模式。

腐植酸濃度

2 ppm	$CT = 0.309 \times S^{-0.183}$	, R Squared = 0.96
4 ppm	$CT = 0.338 \times S^{-0.186}$	, R Squared = 0.94
8 ppm	$CT = 0.21 \times S^{-0.388}$	, R Squared = 0.85
15 ppm	$CT = 0.115 \times S^{-0.655}$	, R Squared = 0.90

#### (2) 沙門氏菌 (Salmonella typhimunium)

氯對沙門氏菌的消毒效力受腐植酸影響，腐植酸量愈多影響愈顯著。其消毒模式如下：由圖 (二) 可得知其模式。(應用之氯濃度範圍為 0-1.0 ppm。)

腐植酸濃度

2 ppm	$CT = 0.241 \times S^{-0.258}$	, R Squared = 0.84
4 ppm	$CT = 0.214 \times S^{-0.29}$	, R Squared = 0.87

$$8 \text{ ppm} \quad CT = 0.18 \times S^{-0.376}, \text{ R Squared} = 0.75$$

$$15 \text{ ppm} \quad CT = 0.05 \times S^{-0.712}, \text{ R Squared} = 0.71$$

### (3) 小兒麻痺病毒

圖 (三) 小兒麻痺病毒在0.8mg/l有機物存在下之消毒動力學如下:

有機物濃度

$$0.8 \text{ ppm} \quad CT = 3.23 \times S^{-0.556}, \text{ R Squared} = 0.53$$

## 2 臭氧在有機物存在下對大腸桿菌、沙門氏菌及小兒麻痺病毒消毒效率分析

### (1) 大腸桿菌

由圖 (四) 得知腐植酸濃度愈高，大腸桿菌存活率愈高，消毒效力愈差，因為臭氧會先將腐植酸中含有雙鍵之有機物反應，消耗了一部份臭氧量，相對的降低了對大腸桿菌之消毒效力，且由本圖中可看出有腐植酸與無腐植酸存在時之消毒效力有很顯著的區別，故可預知水中有機物對臭氧消毒效力有很大的干擾，只要含2 mg/l腐植酸使用高達0.8mg/l臭氧，5 分鐘的時間，才能達99 %消毒效果，而在不含腐植酸時，使用 0.1 mg/l臭氧，只要 1 分鐘即達100%之消毒效果。

依據 Majumdar之實驗，臭氧在高於某一濃度時其微生物的殘存率會突然下降 (Sudden drop in Survival rate)，可能臭氧對微生物有一個濃度限閾 (threshold concentration for bacteria inactivation with ozone)，臭氧必須先克服有機物氧化反應才能達到較高的消毒效率。(Fetner和Ingols在1956年[14]對臭氧消毒時提出之理論)在低於某一劑量時其效果甚微，高於此量臭氧則能迅速的殺滅水中的 E.coli。此一結果顯示：臭氧在從事殺菌前，似乎已被水中的其他物質所消耗，在高於臨界劑量 (Critical Dosage) 後，水中物質消耗的臭氧已經飽和，則有相當迅速的殺菌效果產生。故高於限閾時即可達100%之去除率。

圖 (五) 可看出其消毒模式，在臭氧消毒劑濃度 1mg/l以下(未達濃度限閾時)之消毒模式如下：

腐植酸濃度      消毒模式      相關性

$$2 \text{ ppm} \quad CT = 0.39 \times S^{-0.84}, \text{ R Squared} = 0.99$$

$$4 \text{ ppm} \quad CT = 0.5 \times S^{-1.15}, \text{ R Squared} = 0.91$$

$$8 \text{ ppm} \quad CT = 0.45 \times S^{-2.75}, \text{ R Squared} = 0.97$$

$$15 \text{ ppm} \quad CT = 0.625 \times S^{-2.69}, \text{ R Squared} = 0.90$$

由模式計算得知在腐植酸 15mg/l 存在下臭氧要達到90%去除率時之消毒效率， $C.T(90)=306$ ，而在沒有有機物存在下時  $CT(90)=0.47$ ，表示若臭氧濃度 (C 值) 為 1 mg/l 時腐植酸(15mg/l) 存在下需306 分鐘，而無腐植酸存在下卻只要0.47分鐘，其干擾力超過600倍以上。

(2).沙門氏菌(*Salmonella typhimurium*)

圖(六) 臭氧對沙門氏菌的消毒效力受腐植酸影響，腐植酸量愈多影響愈顯著。

圖(七) 可看出其消毒模式，在臭氧消毒劑濃度 1 mg/l 以下(未達濃度限閾時)之消毒模式如下：

腐植酸濃度	消毒模式	相關性
2 ppm	$CT = 0.7 \times S$	-0.76 , R Squared = 0.88
4 ppm	$CT = 0.25 \times S$	-1.0 , R Squared = 0.88
8 ppm	$CT = 0.10 \times S$	-3.88 , R Squared = 0.88
15 ppm	$CT = 0.22 \times S$	-3.56 , R Squared = 0.77

(3)小兒麻痺病毒

圖(八) 可看出臭氧在 0.8 mg/l 有機物存在下對 Poliovirus I(未達濃度限閾時)之消毒模式如下：

有機物濃度	消毒模式	相關性
0.8 mg/l	$CT = 0.31 S$	-0.67 , R Squared = 0.84

當小兒麻痺病毒在 0.8mg/l 有機物存在下，達 90% 去除率時，其  $c.t=1.45$ ，而 *Salmonella* 在 2mg/l 有機物存在下時達 90% 去除率，其  $c.t=1.4$ ，所以 Poliovirus I 在有機物存在情況下，其消毒效率較 *Salmonella* 為低。

3. 二氧化氯在有機物存在下對大腸桿菌，沙門氏菌及小兒麻痺病毒消毒效率分析。

由圖(九、十)可明顯的看出有腐植酸與無腐植酸存在下二氧化氯對 *E.coli* 及 *Salmonella* 消毒效率有極顯著的差異，因腐植酸對二氧化氯有顯著的干擾作用。但在本實驗中二氧化氯可突破濃度限閾，產生殘存率突然下降的現象。而且明顯的看出在低濃度腐植酸存在下要比高腐植酸濃度時快達到突然下降 (Sudden drop) 的現象，故在低腐植酸時易突破其濃度限閾。在未達濃度限閾時之數學模式如下：(由圖(十一、十二、十三)可看出。)

(1) 大腸桿菌

腐植酸濃度 (應用之二氧化氯濃度範圍為 0-1.0 ppm。)

$$4 \text{ ppm} \quad CT = 0.473 \times S^{-0.408}, \text{ R Squared} = 0.88$$

$$5 \text{ ppm} \quad CT = 0.589 \times S^{-0.528}, \text{ R Squared} = 0.72$$

$$15 \text{ ppm} \quad CT = 0.567 \times S^{-0.764}, \text{ R Squared} = 0.91$$

(2) 沙門氏菌(Salmonella typhimurium)

腐植酸濃度 (應用之二氧化氯濃度範圍為 0-1.0 ppm。)

$$2 \text{ ppm} \quad CT = 0.307 \times S^{-0.545}, \text{ R Squared} = 0.70$$

$$4 \text{ ppm} \quad CT = 0.511 \times S^{-0.34}, \text{ R Squared} = 0.75$$

$$8 \text{ ppm} \quad CT = 0.334 \times S^{-1.46}, \text{ R Squared} = 0.56$$

$$15 \text{ ppm} \quad CT = 0.376 \times S^{-2.86}, \text{ R Squared} = 0.50$$

(3) 小兒麻痺病毒

有機物濃度

$$0.8 \text{ ppm} \quad CT = 0.31 \times S^{-0.67}, \text{ R Squared} = 0.50$$

由上述模式可算出其99%去除率時所須之 CT值，CT值越大消毒效果越差。結果顯示於表(一)。由表(一)可看出在未達濃度限關時消毒效率比較結果，氯 > 二氧化氯 > 臭氧亦即在有機物存在下，在未達濃度限關時之消毒效率 氯 > 二氧化氯 > 臭氧。而在達濃度限關時二氧化氯消毒會使微生物之殘存率有突然下降(Sudden drop)[7]的現象。臭氧在本實驗中未達濃度限關。

4. 有機物濃度與二氧化氯限關濃度間之關係

由圖(十四)為五分鐘消毒時間下有機物濃度與消毒劑之限關濃度間之關係圖，圖中可看出有機物濃度越高限關濃度越高且二者呈直線相關，其相關式如下：

$$ClO_2(S.D \text{ CONC}) = 0.048 + 0.108 \text{ TOC} \quad (R \text{ squared} = 0.62)$$

S.D CONC : 二氧化氯之限關濃度 (mg/l)

TOC : 水中有機物濃度以 TOC (mg/l) 表示

圖中之水樣包含：腐植酸，醫院廢水，污水處理廠放流水。水樣中之微生物包含大腸桿菌(E.coli)，沙門氏菌(Salmonella typhimunium)，小兒麻痺病毒(Poliavirus)。

#### 四. 結 論

1. 在純水中以氯、二氧化氯或臭氧消毒時，臭氧之消毒效率無論是大腸菌、沙門氏菌或小兒麻痺病毒皆優於氯及二氧化氯。
2. 在有機物存在下，在未達濃度限閾時消毒效率之比較
  - (a) 大腸桿菌 氯 > 二氧化氯 > 臭氧。
  - (b) 沙門氏菌 氯 > 二氧化氯 > 臭氧。
  - (c) Poliavirus I 臭氧 > 二氧化氯 > 氯。

而在達濃度限閾時，二氧化氯消毒會使微生物殘存率有突然下降 (Sudden drop)的現象。在本實驗中臭氧濃度(0.8 ppm)以下時仍未達其消毒限閾。故原水之消毒因有機物含量達(TOC 8-12 PPM)故不適用臭氧消毒。

3. 有機物濃度與二氧化氯限閾濃度間之關係。

有機物濃度越高限閾濃度越高且二者呈直線相關，其相關式如下：

$$ClO_2(S.D \text{ CONC}) = 0.048 + 0.108 \text{ TOC} \quad (R \text{ squared} = 0.62)$$

#### 參 考 文 獻

1. 蔣本基、曾四恭、劉福智、於幼華，"台北市公共給水水源中有害物質調查及處理技術研究"台灣大學環境工程研究所，研究報告 98，民國 74年3月
2. Geoclyfford White "Handbook of Chlorination" copyrightc By Norstrand Reinhold Co. New York 1972
3. Hom, L.W., "Proceedings of the National Specialty Conference on Disinfection", American Society of Civil Engineers, New York p 515, 1970
4. Hass, C.N., Ph.D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1978
5. Fair, G.M., et al., "Water and Wastewater Engineering Vol. 2. Water purification and Wastewater Treatment, John Wiley and Sons, Inc., New York 1968
6. Somendu B. Majumdar, W.H Ceckler "Inactivation of Poliavirus in Water by ozonation," JWPFC Vol. 46, No. 8, P. 2048-2055, Aug. 1974.
7. Collin, h.f., h.f., and Elleck, R.E., "Process Kinetics of Wastewater Chlorination" Number 72-5, Sanitary Engineering Research Laboratory, Univeristy of California, Richmond, Calif., 1971
8. Fair, G.M. et al., "The Behavior of Chlorine as Water Disinfectant" J. AWWA, 1051 1948

9. Buttferiele, C.T., et al., "Influence of PH and Temperation on The Survival of Coliform and Enteric Pathogens When Exposed to Free Chlorine " U.S Public Health Report .58.p.1837 1943
10. Venosa, A.D., et al., "Disinfection of Filtered and Unfiltered Secondary Effluent in Two Contactors" Environ.Int., 4,299 1980
11. APHA-AWWA-WPCF, Standard Method for Examination of water and wastewater, 1986, 16th. edition.
12. 陳耀仁 " 飲用水採二氯化氯消毒以減低氯仿生成量之研究 " 台灣大學環境工程研究所, 碩士論文, 民國 69 年 6 月
13. 於幼華 " 臭氧處理水中微量有機物之效果研究 " 台灣大學環境工程研究所, 研究報告 116, 民國 75 年 1 月
14. Fetner, R.H. and K.S. Ingors, "A Comparison of the Bactericidal Activity of Ozone and Chlorine against Escherichia coli at 1°C," J. General Microbiology, 15:381, (1956).

表(一) 99% 去除率所須之 CT 值

有機物濃度		氯	二氧化氯	臭 氧
2 mg/l	E	0.72		18.76
	S	0.79	3.78	23.18
4 mg/l	E	0.79	3.09	99.76
	S	0.81	2.45	25.0
8 mg/l	E	1.25	6.70	118352.06
	S	1.03	277.81	5754399.37
15 mg/l	E	2.35	19.12	149927.06
	S	1.43	177327.6	2900164.8
0.8 mg/l	P	41.80	8.96	6.78

E : E.coli    S : Salmonella typhimunium

P: Poliovirus

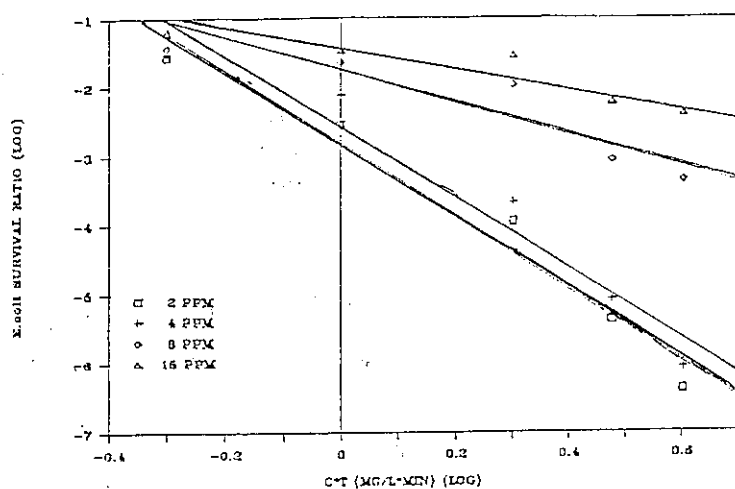
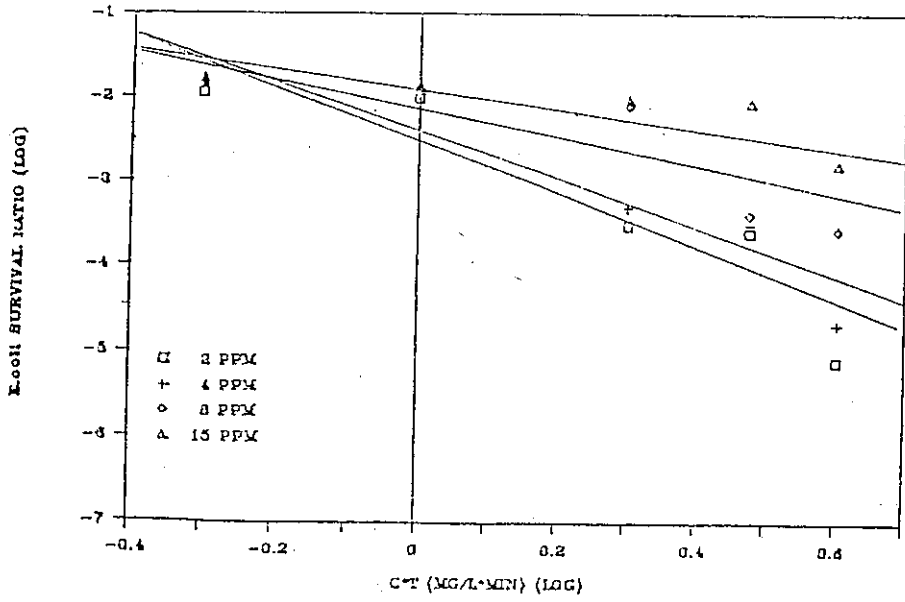
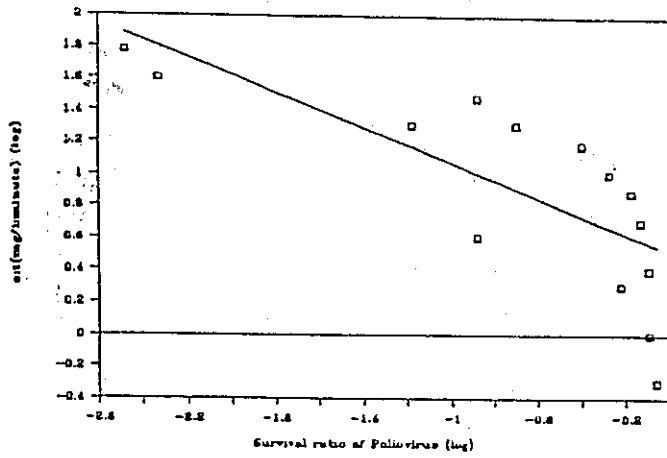


圖 一 各種不同濃度之腐植酸下加氯消毒 E.coli 之消毒模式圖



圖二 各種不同濃度之腐植酸下加氯消毒沙門氏菌之消毒模式圖



圖三 各種不同濃度之腐植酸下加氯消毒 Polio-virus 之消毒模式圖

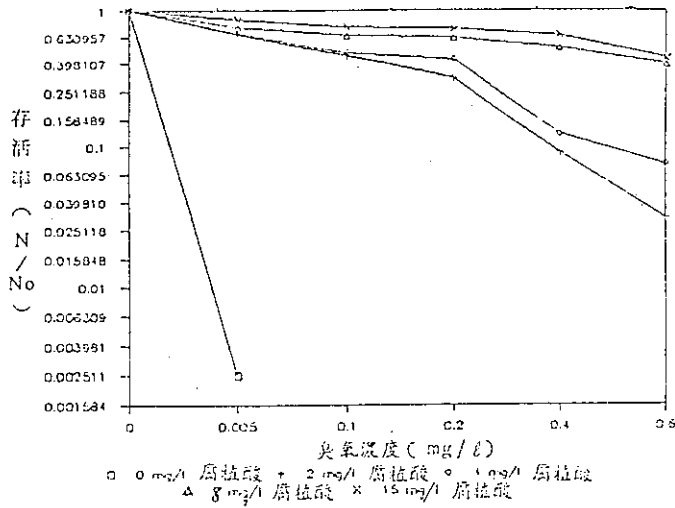


圖 四 各種不同濃度之腐植酸存在下臭氧對大腸桿菌之消毒效率圖

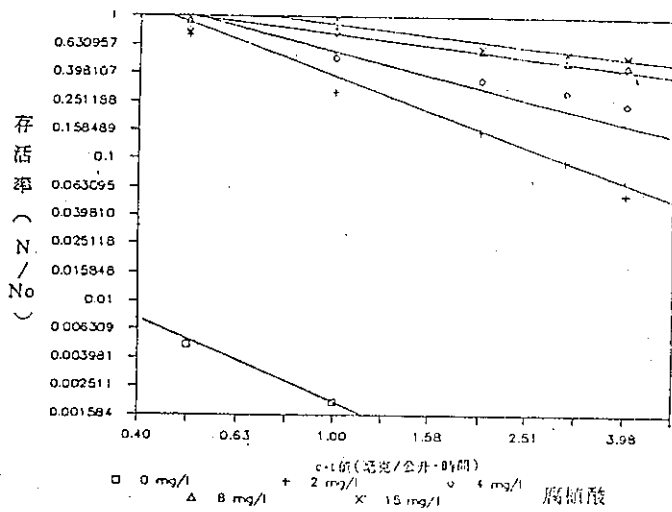


圖 五 各種不同濃度之腐植酸存在下以臭氧消毒大腸桿菌之消毒模式圖

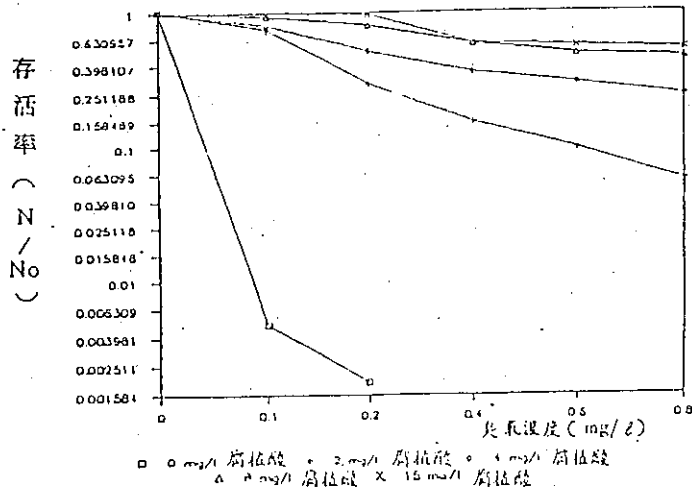


圖 六 各種不同濃度之腐植酸存在下臭氣對沙門氏菌之消毒效率圖

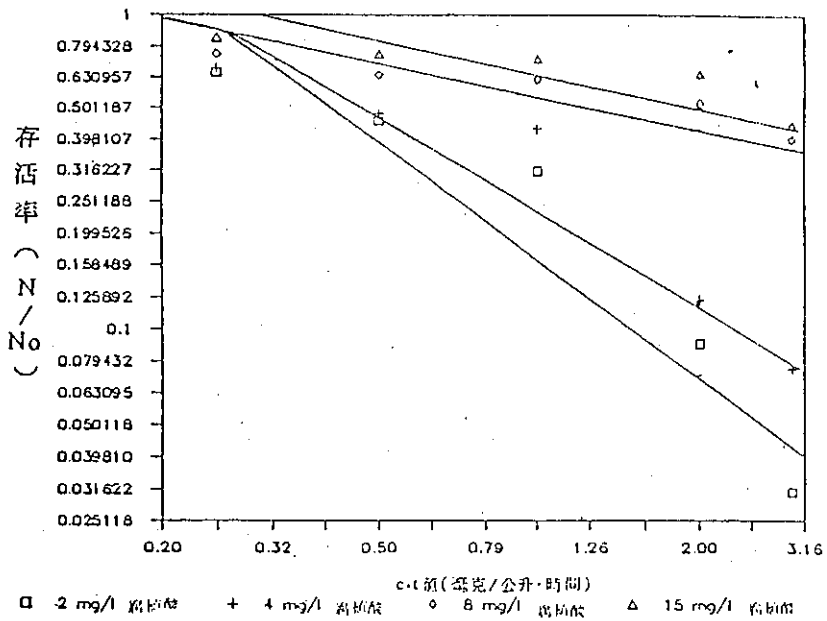
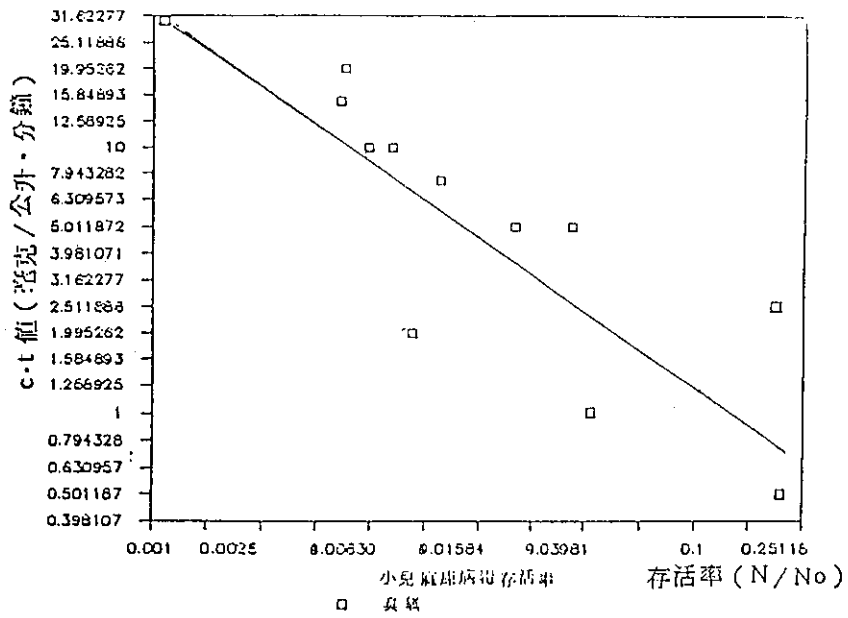
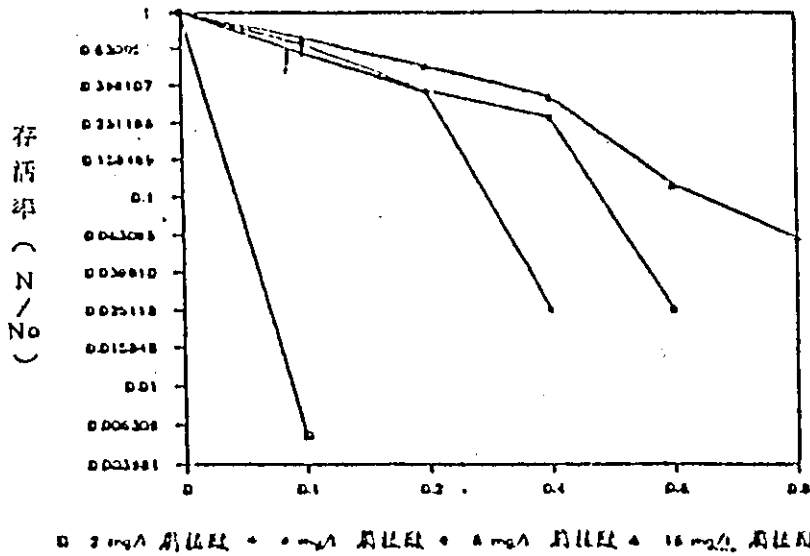


圖 七 各種不同濃度之腐植酸存在下以臭氣消毒沙門氏菌之消毒效率圖



圖八 0.8mg/l 有機物存在下臭氧對小兒麻痺病毒消毒模式圖



圖九 各種不同濃度之醋酸存在下二氧化氯消毒大腸桿菌之消毒效率圖

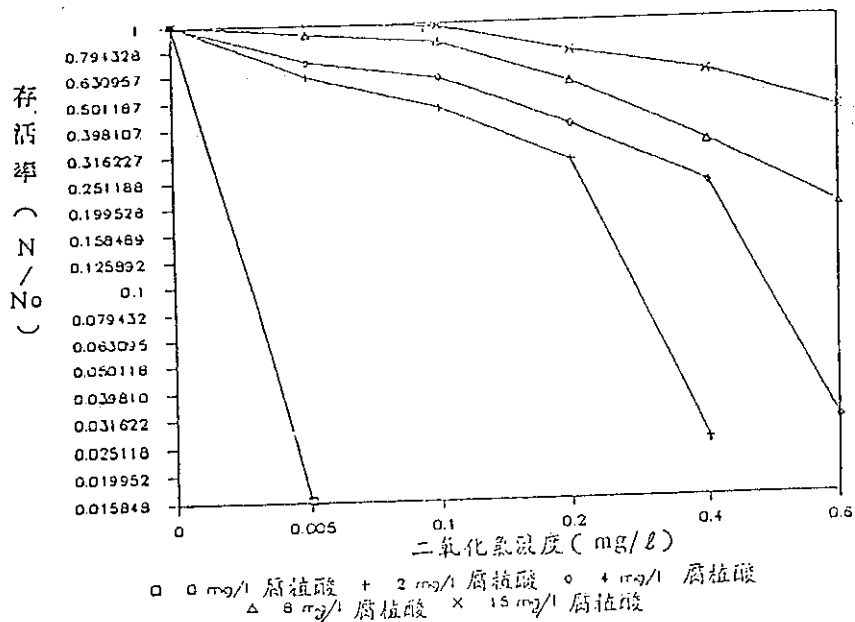


圖 十 各種不同濃度之腐植酸存在下二氧化氯消毒沙門氏菌之消毒效率圖

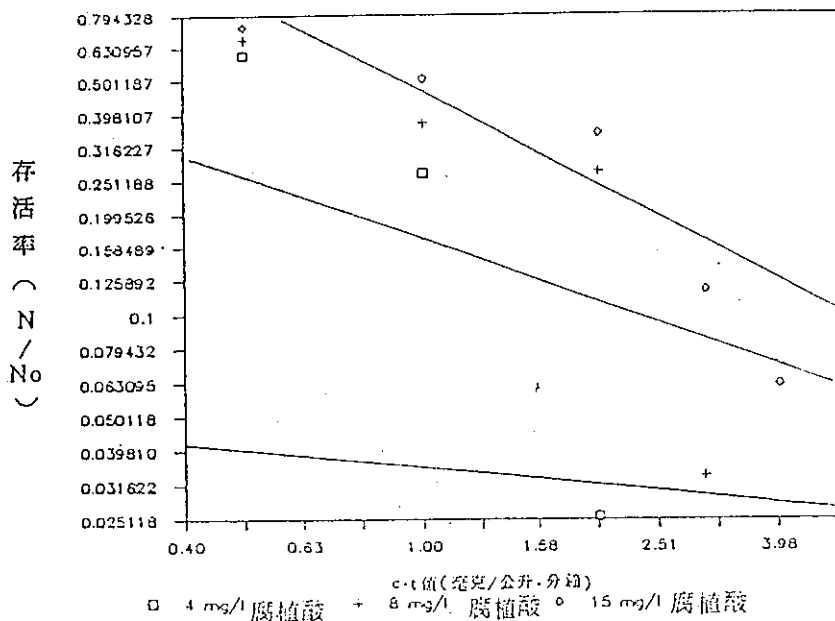


圖 十一 各種不同濃度之腐植酸存在下二氧化氯消毒大腸桿菌之消毒模式圖

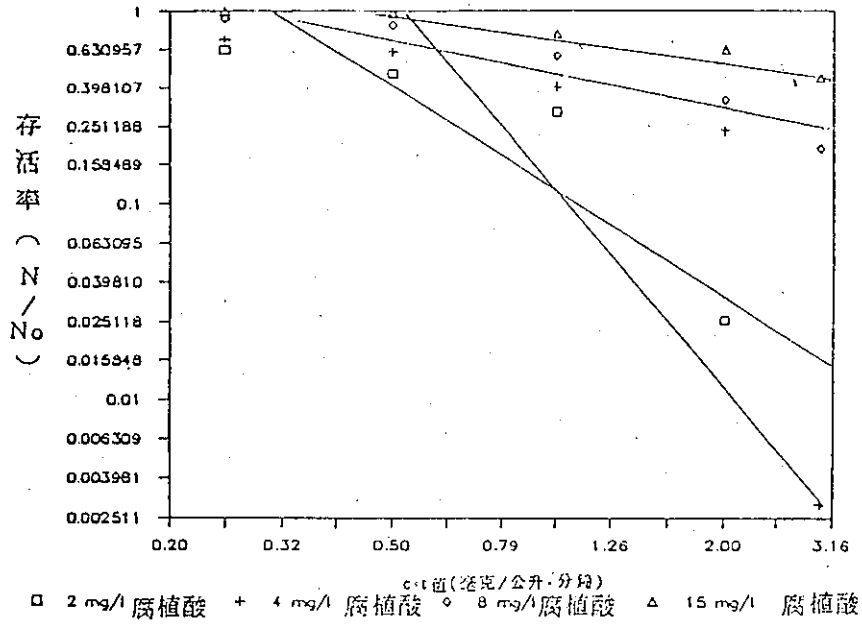


圖 十二 各種腐植酸濃度下二氧化氯消毒沙門氏菌之消毒模式圖

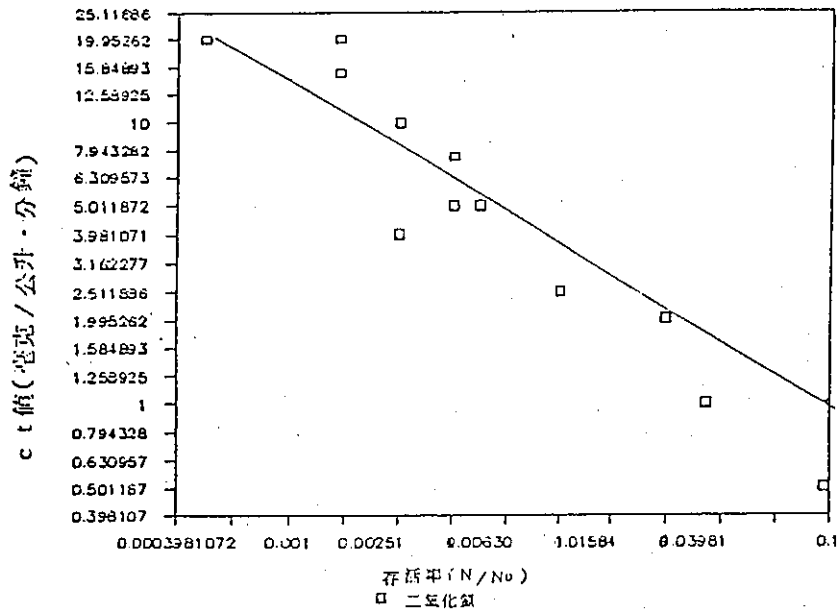
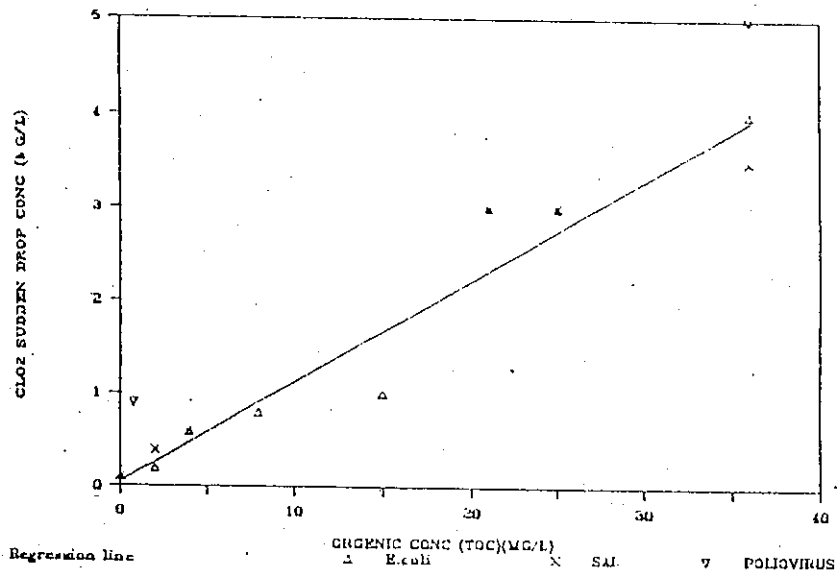


圖 十三 在有機物 0.8mg/l 存在下以二氧化氯消毒小兒麻痺病毒之消毒效率圖



圖十四 三氯化氮五分鐘消毒時間下有機物濃度與消毒劑之  
限阈濃度間之關係圖