

藻類混凝去除之研究

黃啟峰* 葉宣顯**

*碩士班研究生 **教授

國立成功大學環境工程系

摘要

本研究係在實驗室內以純種培養之綠藻(*Chodatella sp.*)及矽藻(*Navicula sp.*)，分別配製人工懸浮藻液，然後以臭氧及高錳酸鉀為前氧化劑，接著利用瓶杯試驗設備，進行以明礬及高分子凝集劑為主凝劑，或明礬為主凝劑而高分子凝集劑為助凝劑之混凝除藻試驗。試驗所得之結果顯示：前氧化劑的使用，能夠增進綠藻藻體之混凝效果，以明礬為主凝劑時，以臭氧前氧化之效果較優；使用高分子凝集劑為主凝劑時，則以高錳酸鉀效果較佳。推測乃由於高分子凝集劑所形成之膠羽可藉由未鍵結之帶正電性支鏈，作為藻體(帶負電荷)與高錳酸鉀還原後產生之二氧化錳顆粒(負電性)的架橋介質。但對矽藻而言，臭氧不利於凝集，高錳酸鉀則可增進矽藻去除效果，但增益之程度有限。使用高分子凝集劑作為助凝劑，均可增進藻體混凝去除之效果，但對綠藻助凝之效果較明顯，對於矽藻之助凝效果有限。綜合本研究之結果，可知對原水中藻體之去除，應考量佔優勢藻種之不同，而在操作程序上做適當之因應。

一、前言

台灣地區自來水之原水約有 65% 來自水庫。然以環保署近年來(1998 至 2003)對台灣地區 20 座主要水庫監測結果顯示，每年分別有 7-14 座水庫屬於優養化，且高達三分之一至四分之三水庫曾發生優養化之現象(環保署, 2004)。

優養化水源中常伴隨藻類之大量繁殖，有些藻類會帶來異臭味，其中以藍綠藻(blue-green algae，或稱 cyanobacteria) 所產生之土臭味物質 geosmin 及霉味物質 MIB 最為人所知(Suffet et al., 1995)。有些則會阻塞濾床，而使濾程縮短。國內澄清湖淨水廠在民國 70 年代即曾發生因藻類滋生，而引起濾程嚴重縮短及清水有異臭味之問題(陳氏, 1984&1986)，葉氏等(1999&2001)於民國 87~89 年間從事澄清湖高級淨水處理模廠試驗研究，亦發現當時大高雄地區自來水中之異臭味主要來自藻類或其他相關之

微生物。澄清湖在不同之季節裡會有不同之優勢藻種，然基本上以綠藻、藍綠藻及矽藻三者輪替出現。當綠藻、藍綠藻優勢時，水中之異臭味以土霉味為主，而當矽藻為優勢藻種時，則會產生魚腥味。

有些藍綠藻會釋放藻毒，如 *Microcystis* 及 *Anabaena* 會釋放肝毒 *Microcystis*，後者另外還會釋放神經毒(Anatoxin-a)。更可怕者是這些毒素都是性質非常穩定的有機物，並不因加熱，如燒開水，而被破壞(WHO, 1999)，再者藻類之代謝物亦可能係三鹵甲烷之前驅物質(曾氏, 1996; Hoehn, et al., 1980)。根據文獻，傳統之混凝、沉澱及砂濾，平均除藻率在 90-99% 之間，對優養化之原水(藻含量在 10^4 到 10^6 cells/ml)而言，表示可能有 $100\sim 10^5$ cells/ml 之藻存在濾液中(Bernhardt, 1984)。此些藻細胞可能在配水管網內死亡、沉積、分解，釋放出藻毒及臭味物質，引起餘氯衰減，後生長(after-growth)等配水管網內水質惡化之諸多問題(Bernhardt, 1989)。故如何增進淨水程序中藻之去除率，應為一值得研究之課題。

本研究係以實驗室純種培養之綠藻及矽藻分別配製人工懸浮藻液，再據以進行有、無前氧化(臭氧或高錳酸鉀)對藻體混凝之影響，並以明礬及陽電性高分子凝集劑為主凝劑，或以明礬為主凝劑，而高分子凝集劑為助凝劑。以探討前氧化及凝集劑種類對混凝除藻之影響。

二、實驗設備與方法

2-1、試驗用人工藻液之配製

試驗中所使用的藻類為綠藻 (*Chodatella sp.*) 及矽藻 (*Navicula sp.*)。綠藻的培養，使用 Norris-Calvin V medium 為培養液，光照強度為 $55.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ 、溫度 25°C 之下培養，每天添加 20 mL 的 CO_2 做為生長所需要的碳源。矽藻則係以 BG 11 medium 為培養液，另加入 Na_2SiO_3 作為形成矽藻殼的元素，照度 $15 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ，培養溫度 25°C ， CO_2 添加量為每天 20 mL。

綠藻與矽藻在各自的生長條件之下，培養至對數生長期，方能作為試驗用之藻體。以孔徑 $1.0 \mu\text{m}$ 的濾膜 (MFS membrane, USA) 將藻體過濾濃縮後，洗入已配置好之 0.015 M NaClO_4 背景鹽溶液。之後加入 NaHCO_3 溶液，以使懸浮液鹼度為 $200 \text{ mg as CaCO}_3/\text{L}$ 。試驗中使用的人工藻液成分單純，僅有背景鹽與純種的藻體，因此可以利用其他的光學測量方式及重量分析，達到較快速而不失精準的藻類濃度定量方式。

試驗所採用之純種綠藻 *Chodatella sp.* 為橢圓球形，使用分光光度計 (Model U-2001 UV/Vis Spectrophotometer, Hitachi, Japan) 掃描之，得最佳偵測波長為 684 nm ，由藻體濃度對應吸光值之檢量線作為殘餘藻體濃度量測之指標。

試驗所用之綠藻人工藻液在吸光值為 0.2 cm^{-1} 時，藻體濃度約為 4.5×10^5 cells/mL；矽藻外型為瘦長之紡錘狀，以分光光度計進行波長掃描並沒有最佳之吸收波長，因此以濁度作為配置矽藻人工藻液濃度的快速指標。試驗用矽藻人工藻液之濁度約為 6~7 NTU 之間，細胞濃度約為 1.4×10^5 cells/mL。

2-2、前氧化劑添加

臭氧添加濃度之測定，係利用碘化鉀中之碘離子被臭氧氧化而產生碘分子之特性，使用硫代硫酸鈉滴定，藉以換算定量氣相中之臭氧濃度。將 2% 的碘化鉀分裝成兩瓶 500 mL 吸收瓶並串連；等待臭氧機在操作條件下熱機穩定後，將臭氧通入吸收瓶內，瓶內的液體會逐漸呈現紅褐色，連續通入至所估計的時間後，停止臭氧通入並將吸收瓶之內容液倒成一瓶，加入 40 mL 的 2 N 硫酸，再以 0.05 N 的硫代硫酸鈉滴定至紅褐色變為淡黃色，此時加入數滴澱粉指示劑後滴定至無色為止，紀錄所滴入的硫代硫酸鈉體積，換算得出臭氧的產量。之後將碘化鉀吸收瓶串連於裝盛人工藻液的臭氧反應瓶之後，重複前述步驟，經計算後可得出 off gas 中臭氧的含量，將臭氧產量減去 off gas 中的臭氧含量即可得知實際傳輸入反應瓶內的臭氧量。通入臭氧之人工藻液，於反應瓶密封後攪拌反應 60 分鐘。

高錳酸鉀溶液係將 1 g 粉狀高錳酸鉀 (Merk, Germany) 加熱配製成 1 L 溶液，靜置 24 小時後，以 $0.2 \mu\text{m}$ 的濾膜過濾，去除生成的二氧化錳顆粒並儲存於棕色瓶內，此為高錳酸鉀儲備溶液。使用前需以草酸鈉 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液標定。將定量之高錳酸鉀標準溶液加入所配置之人工藻液，同樣令其攪拌反應 60 分鐘。

前氧化劑添加之劑量，係在避免藻細胞破裂之原則下，以人工藻液 NPDOC 釋出量為指標，使用明礬混凝有最佳效果之前氧化劑添加量，整理如下表 1 所示。

表 1、不同藻類懸浮液所試驗之前氧化劑量(mg/L)

藻類 \ 氧化劑	高錳酸鉀	臭氧
綠藻	1.7	1.2
矽藻	0.75	1

2-3、混凝試驗

人工藻液之混凝試驗係以瓶杯試驗機 (Jar-tester, Philips & Bird, Richmond, Virginia) 進行，以自製的方形壓克力瓶杯 (長 10 cm，寬 10 cm，高 15 cm)，盛裝試驗人工藻液 500 mL，將所欲添加的混凝劑與助凝劑定量

後加入，進行瓶杯試驗。瓶杯試驗之操作條件為 100 rpm 快混 3 分鐘，30 rpm 慢混 15 分鐘，其後靜置 30 分鐘。取液面下 1 cm 深度的藻液，測量殘餘之藻體濃度。

以明礬 (aluminum sulfate, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ Ferak, Berlin) 及高分子凝集劑 PC1190 (GE Betz) 為主凝劑，後者之成分為 polyamines，帶正電荷。部份混凝實驗，以明礬為主凝劑，而 PC1190 高分子凝集劑為助凝劑。

綠藻人工藻液之殘餘藻體濃度之定量，係量測上澄液之 684nm 下之吸光值，再由檢量線換算成藻體濃度。至於殘餘之矽藻濃度則由乾重法量測，乾重之測定為將直徑 47 mm 的 $1.2 \mu m$ 孔徑之玻璃纖維濾紙以去離子水沖洗後置於烘箱內，以 $105^\circ C$ 烘乾 8~12 小時，之後將濾紙置於乾燥器內冷卻至室溫，取出濾紙秤重並紀錄於表格上，此為濾紙空重。將人工藻液以預先烘乾秤重之玻璃纖維濾紙過濾，截留在濾紙上的藻體與濾紙放入烘箱，同樣以 $105^\circ C$ 烘乾 8~12 小時，取出置於乾燥器內降至室溫後，測得藻體和濾紙的重量，減去濾紙空重即為濾紙上殘留的藻體重量。

三、結果與討論

3-1、前氧化劑對混凝去除綠藻之影響

使用實驗室培養之純種綠藻，分別加入表 1 中所列的臭氧及高錳酸鉀劑量，攪拌反應 1 小時後，分別以明礬與高分子凝集劑作為混凝劑，進行混凝試驗。明礬混凝之綠藻殘餘藻體濃度如圖 1 所示，不經過前氧化之綠藻濃度，隨明礬劑量增加至 40 mg/L，殘餘藻體濃度由 100% 降至 50% 左右。加入高錳酸鉀前氧化者在 40 mg/L 明礬添加量下，殘餘率可降至 10%。經臭氧前氧化者，則在 10 mg/L 明礬劑量下，綠藻殘餘量已降至 10%。比較明礬混凝去除經不同前氧化劑作用後之綠藻，臭氧及高錳酸鉀均有增進混凝之效用，且臭氧之效果優於高錳酸鉀。

其次使用高分子凝集劑作為混凝劑，比較不同前氧化劑對高分子凝集劑混凝去除綠藻之影響，如圖 2 所示，高分子凝集劑對未經前氧化之綠藻，最佳混凝劑量約在 0.75 mg/L，可去除綠藻至殘餘 15% 左右。經臭氧前氧化之綠藻，則在 0.5 mg/L 高分子凝集劑時已達最佳混凝劑量，綠藻殘餘率仍約為 15%。經高錳酸鉀前氧化之綠藻在約 0.7 mg/L 高分子凝集劑量下，能將綠藻殘餘率降至 5%，相較於未添加前氧化劑及臭氧前氧化劑的組別，經高錳酸鉀前氧化的綠藻，有最低的藻體殘餘率。

綜合以上結果，可知以明礬混凝綠藻，前氧化劑均能增加混凝去除效果，且臭氧之效果優於高錳酸鉀。但混凝劑若改為高分子凝集劑，則高錳酸鉀之效果優於臭氧。可能本研究所用之陽電性高分子凝集劑，可經由架

橋作用，而增進高錳酸鉀在進行氧化作用後，所生成之帶負電性二氧化錳顆粒與同為帶負電藻體間之結合，如此可增進含藻膠羽之沉降性。故可知經不同前氧化劑處理之綠藻藻體，混凝劑種類將影響前氧化劑對混凝效果增益之程度。

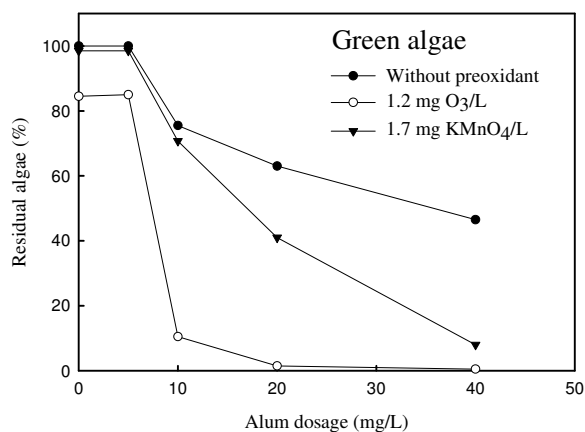


圖 1、前氧化劑對以明礬混凝去除綠藻效果之影響

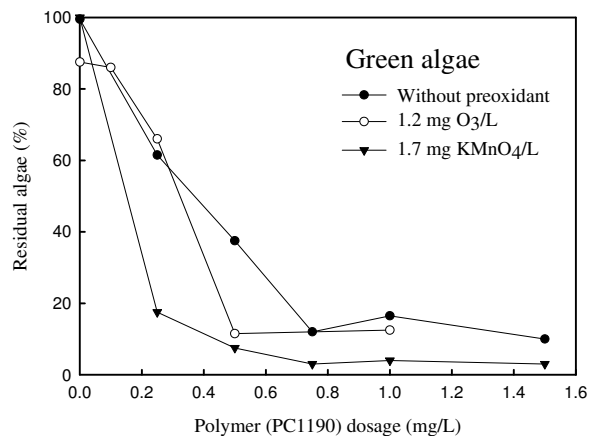


圖 2、前氧化劑對以高分子凝集劑混凝去除綠藻效果之影響

3-2、前氧化劑對混凝去除矽藻之影響

將試驗之對象換成矽藻，依然以表 1 中之不同前氧化劑添加劑量進行試驗。首先使用明礬作為混凝劑，圖 3 為其混凝降低藻體殘餘率之曲線，未使用前氧化劑之矽藻，不需添加混凝劑，瓶杯試驗後上澄液殘餘藻數已降低至 30% 左右，隨明礬劑量增加，能再進一步的去矽藻至甚低之殘餘率。經高錳酸鉀前氧化之矽藻，能增進明礬混凝去除之效果，但若以臭氧為前氧化劑，則殘餘之矽藻濃度百分比大幅提高。

當使用之混凝劑為高分子凝集劑時，結果如圖 4，前氧化對於矽藻混凝去除之影響與明礬相同，高錳酸鉀前氧化之組別混凝效果優於未添加前氧化劑者，而前臭氧同樣對矽藻之混凝有負面之影響，矽藻本身之凝聚作用可能由其胞外聚合物 (EPS) 所促成，臭氧由於其強氧化力可能會氧化這些胞外聚合物，而不利於矽藻之混凝去除。

比較明礬與高分子凝集劑對矽藻混凝之效果，矽藻殘餘率隨明礬劑量增加而下降，但高分子凝集劑添加量增加時，矽藻殘餘率並沒有明顯的下降，顯然明礬對矽藻之混凝效果優於所用之高分子凝集劑，以 10~20 mg/L 明礬劑量即可達成良好之矽藻混凝效果，依據文獻應該是以掃曳絆除或吸附之機制為主，而非架橋作用。

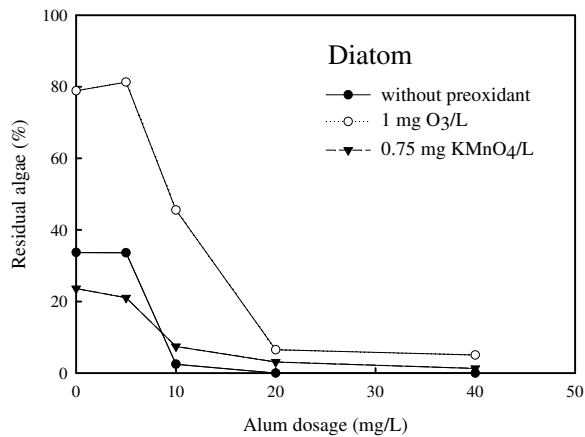


圖 3、前氧化劑對明礬混凝去除矽藻效果之影響

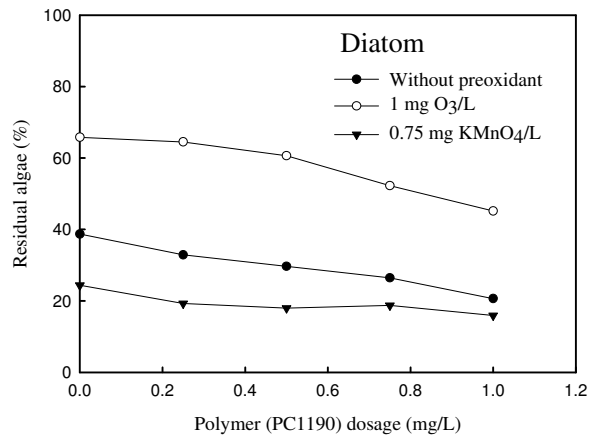


圖 4、前氧化劑對高分子凝集劑混凝去除矽藻效果之影響

3-3、高分子凝集劑作為助凝劑對藻類去除之差異

實驗中除了以高分子凝集劑作為混凝劑，亦將其作為助凝劑，在不同的前氧化劑添加之下，比較其對於不同藻類助凝的效果。

以綠藻混凝而言，結果如圖 1 中所表現，臭氧對明礬混凝去除綠藻效果最好，高錳酸鉀次之。將高分子凝集劑作為助凝劑，以不同劑量與主凝劑明礬同時加入瓶杯內進行瓶杯試驗，所得到之助凝效果如圖 5、6、7 所示，分別為未經前氧化、臭氧前氧化與高錳酸鉀前氧化。在上述各圖中，加入少量高分子凝集劑助凝，已能明顯的增進藻類去除效果，譬如助凝劑量為 0.5 mg/L 時，只需加入 5 mg/L 明礬即能將綠藻殘餘率降至 5% 以下。在相同之助凝劑量 (0.5 mg/L) 下，更高的明礬劑量能使綠藻殘餘率更低。

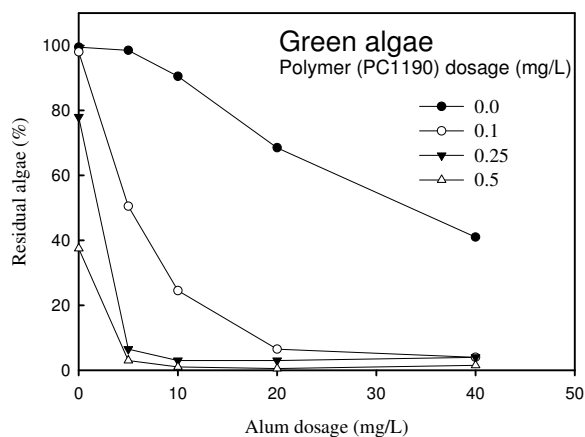


圖 5、高分子凝集劑助凝去除未前氧化綠藻的效果

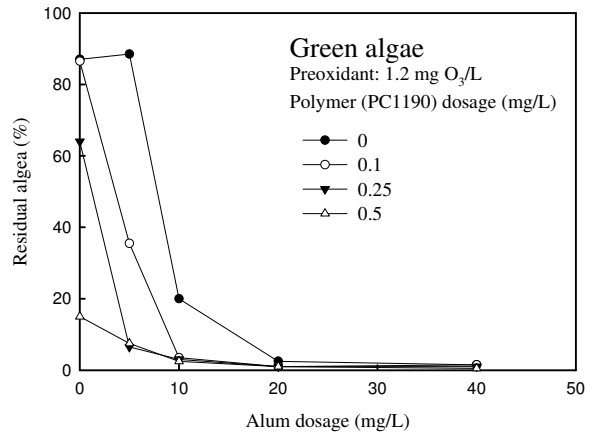


圖 6、高分子凝集劑助凝去除經臭氧前氧化之綠藻的效果

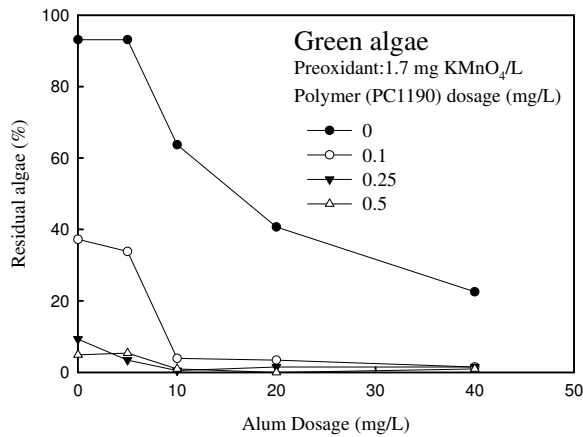


圖 7、高分子凝集劑助凝去除經高錳酸鉀前氧化之綠藻的效果

對於經過不同前氧化劑處理過後的矽藻，同樣以明礬為主凝劑，而以高分子凝集劑為助凝劑，進行瓶杯試驗，所得結果如圖 8、9 及 10 所示。未使用前氧化劑的組別，隨著助凝劑量提高，藻體殘餘率逐漸降低，高分子凝集劑添加劑量為 0.25 mg/L 時，添加少量明礬即可將殘餘率降至很低的值。使用臭氧前氧化之組別，如同前面(圖 3)所述臭氧前氧化使矽藻之明礬混凝效果變差，加入高分子凝集劑為助凝劑，雖可降低杯瓶試驗後之殘餘藻數，但效果有限。以高錳酸鉀前氧化的組別，因為高錳酸鉀本身即可有效地增進明礬混凝去除矽藻之效果，再添加高分子凝集劑為助凝劑，其對混凝效果之增進，除在低明礬劑量下尚可見外，高明礬劑量下，幾乎不可察覺。比較高分子凝集劑對綠藻及矽藻經過不同前氧化劑之後明礬混凝之助凝效果，顯然對於綠藻的助凝效果優於矽藻。

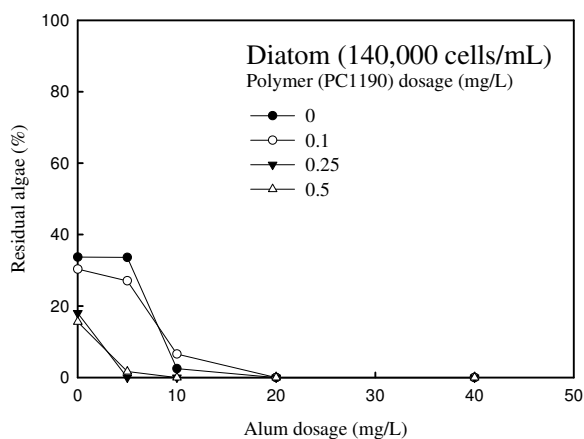


圖 8、高分子凝集劑助凝去除未前氧化矽藻的效果

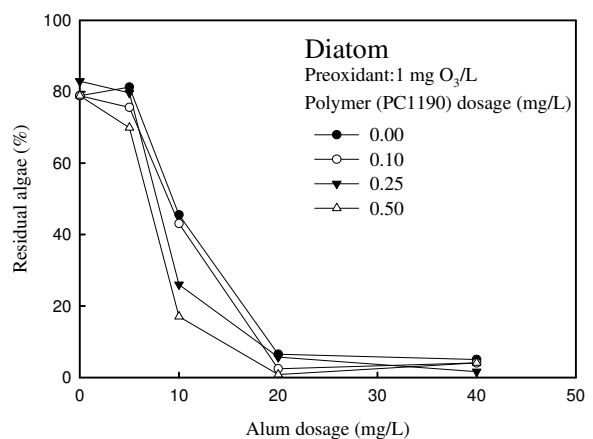


圖 9、高分子凝集劑助凝去除經臭氧前氧化之矽藻的效果

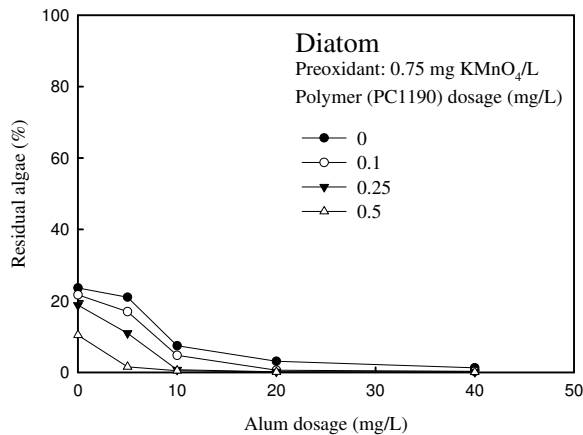


圖 10、高分子凝集劑助凝去除經高錳酸鉀前氧化之矽藻的效果

四、結論

1. 針對實驗室所使用的純種藻類，綠藻 (*Chodatella sp.*) 及矽藻 (*Navicula sp.*)，矽藻不需添加混凝劑，在瓶杯試驗中的去除效果優於綠藻，原因除了矽藻本身的生理特性與構成藻體細胞的成分皆較適於沈降外，矽藻存活時釋出的胞外物，可能有凝集的效果，使矽藻容易凝集成較大之膠羽後沈澱去除。
2. 前氧化劑的使用，能夠增進綠藻藻體之混凝效果，以明礬為主凝劑時，以臭氧前氧化之效果較優；使用高分子凝集劑為主凝劑時，則以高錳酸鉀效果較佳。但對矽藻而言，臭氧不利於凝集，高錳酸鉀則可增進矽藻去除效果，但增益之程度有限。
3. 比較高分子凝集劑對綠藻及矽藻經過不同前氧化劑氧化之後的明礬混凝之助凝效果，顯然對於綠藻的助凝效果優於矽藻。
4. 綜合本研究之結果，可知對原水中藻體之去除，應考量佔優勢藻種之不同，而在操作程序上做適當之因應。

誌謝

本研究承行政院國家科學委員會提供經費補助(計畫編號：NSC 94-2211-E-006-004)，敬致謝忱。

參考文獻

Bernhardt, H. (1989) Studies on the treatment of eutrophic water, *Water Supply: the Reviews Journal of the International Water Supply Association*, 17: ss.12-1~12-16

Bernhardt, H. (1984). Treatment disturbances with water out of eutrophic reservoirs as consequence of extensive algae development, *Water Supply: the Reviews Journal of the International Water Supply Association*, 2: ss.4-7~ss.4-15.

Hoehn, R. C., Barnes, D. B., and Thompson, B. C. (1980). Algae as source of trihalomethane precursors, *J. AWWA* 72:6:344-350

Suffet, I. M, Mallevialle, J, and Kawczynsk, E. (1995) *Advances in Taste-and-odor Treatment and Control*, AWWA Research Foundation, Denver, CO.

WHO (1999) *Toxic Cyanobacteria in Water*, I. Chorus and J. Bartram, editors, E&FN Spon, London.

行政院環保署 (2004) 統計年報.

陳是瑩、曾怡禎 (1984) “湖生態的研究 I: 澄清湖水質與藻類季節性變遷的研究,” 中華民國自來水協會第一屆給水技術研討會論文集.

陳是瑩、曾怡禎 (1986) 澄清湖藻類圖鑑, 國立成功大學.

葉宣顯等 (1999) 澄清湖高級淨水處理模型廠試驗研究(第一年), 台灣省自來水公司委託研究報告.

葉宣顯等 (2001) 澄清湖高級淨水處理模型廠試驗研究(第二年), 台灣省自來水公司委託研究報告.

曾四恭 (1996) 優養化水體中藻類生長對淨水處理水質之影響, 中華民國自來水協會研究報告.