

臭氧結合慢砂濾床對水中天然有機物之去除

陳昌佑¹、郭筱婷²、趙晏翔²、黃仁鴻²、陳建安²

1. 國立中興大學環工博士，弘光科技大學環境工程系講師
2. 弘光科技大學環境工程系學生

摘要

傳統的給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，尤其是微量的溶解性有機碳(Dissolved Organic Carbon, DOC)，本實驗是針對 NOMs 中代表性物質-腐植酸，探討臭氧氧化作用對後續慢砂濾管柱之生物降解的影響，藉以了解預臭氧後接續生物處理單元對微量天然有機物去除之可行性，進而能提供改善傳統給水單元對 DOC 去除不易所造成消毒副產物的危害問題。結果顯示 HA 在進行臭氧氧化後，確實對於 HA 分子有明顯的裂解，但若要對生物降解效應有促進的效果，其 O₃/DOC 比值必須大於 0.24 以上才有顯著的效應。對於消毒副產物的減少，HA 在進行臭氧化及生物降解後，生物降解最高效能範圍是 MW 於 5 ~ 1 K dalton，且 THMFP/DOC 由 293 µg/mg 降至 75 µg/mg，更顯示 HA 經臭氧併同生物降解，對於 DBPs 的控制效果相當顯著。

關鍵字：天然有機物，腐植酸，溶解性有機碳，生物降解，消毒副產物

一、前言

傳統的淨水處理流程大多採用加氯氧化天然有機污染物(Natural Organic Matters, NOMs)、氮氮以及去除原水中之微生物，以減輕淨水處理單元的負荷，及抑制或去除

水中的微生物的孳生。加氯雖有利於淨水程序的操作，卻也造成負面的影響，因水體中有機物與氯反應後將會生成具有致癌性的鹵化有機物。NOMs 所造成的消毒副產物中以三鹵甲烷最受重視，而含氯之三鹵甲烷已由實驗鼠中證實有致癌性 (Bull, 1982)，所以高級淨水程序如臭氧氧化及薄膜處理等有其存在之必要性。美國 EPA 視臭氧消毒的過程較加氯消毒為佳，因為較不會產生許多危害健康的物質 (Peter, 1998)，故臭氧處理為自來水優先考慮之消毒藥劑，而薄膜處理雖然較不易衍生消毒副產物的問題，但因成本較高故採用者較少。

淨水流程中的慢砂濾系統 (Slow Sand Filter, SSF)，其處理機制包括吸附、過濾及生物降解 (Biodegradation)，由於大部分水源中的無機污染物可藉由吸附及過濾予以去除，而傳統淨水程序中不易去除的 NOMs 具有生物分解性，因此，可藉由慢砂濾系統中的生物降解機制來降低部份的天然有機質或是微量的有機污染物。

本實驗是針對 NOMs 中代表性物質-腐植酸，探討臭氧氧化作用對後續慢砂濾中之生物降解的影響，藉以了解臭氧氧化後接續生物處理單元對微量天然有機物去除之可行性，進而能提供改善傳統給水單元對 DOC 去除不易所造成消毒副產物的危害問題。

二、文獻回顧

原水中有機質的來源可分為三部分：(1)天然有機物(NOMs)，如動、植物死亡後，經微生物腐植化作用(Humification)分解後所產生的腐植質、黃酸等。(2)人為因素所產生的有機物，如農、工業及市鎮排放的廢污水等；其中工業廢水含有較多人工合成的有機化合物(Synthetic Organic Chemicals, SOCs)。(3)淨水程序中所產生的消毒副產物，如三鹵甲烷(Trihalomethanes, THMs)、鹵化乙酸(Haloacetic acids, HAAs)、鹵化乙腈(Haloacetonitriles, HANs)等，曾經人為或天然因素回至原水水體中。

國內學者(樓 等, 1991; 洪, 1988; 孫, 1986; 唐, 2003) 檢測台灣地區自來水源中普遍存在之三鹵甲烷有機前質，經分離純化處理，已完成鑑定者包括：大分子量有機前質-腐植酸(Humic Acid, HA)與小分子量有機前質-黃酸(Fulvic Acid, FA)，其中又以腐植物質為 NOMs 主要的成份(Suffet and MacCarthy, 1989) 。地表水體中有機物的含量一般在 1 ~ 20 mg-C/L 之間，腐植酸與黃酸為其主要代表性之溶解性有機物 (Trussell and Umphres, 1978)。通常天然水體中，其溶解性腐植物質，黃酸就約佔其 90%，其餘 10% 則為腐植酸。Trussell and Umphres (1978) 研究顯示出三鹵甲烷的主要前驅物質為腐植物質；而 Yeh and Huang (1993)對於鳳山水庫的有機物進行研究發現腐植物質中的腐植酸只有佔溶解性有機物的 2.3%，但其三鹵甲烷之生成潛能卻佔 37%，可顯示出此時三鹵甲烷的主要前驅物質為腐植酸。

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，因此，若以生物膜附著生長的生物處理型態將更能發揮效果，其主要目的是藉由生物膜生長系統的微生物相較為穩定，可處理低濃度基質(如給水中之微量有機污染物)，可累積生長緩慢之微生物質量等特性 (Rittmann and Snoeyink, 1984; Rittmann, 1990)，而慢砂濾 (SSF) 的生物分解現象，正可以提供有機物去除的一個處理機制。

歐洲國家通常使用慢砂濾來去除 DOC，但只有少量的去除率(小於 20%)，含有豐富腐植物質之水體，經由慢砂濾處理後還是無法達到色度及三鹵甲烷的標準值，而且還會衍生餘氯的不穩定性及配水管網中生物再生長(regrowth)等問題。因此應用臭氧氧化並結合慢砂濾法，其已知效益包括可去除腐植物質色度及提昇有機物質的生物分解性。Graham (1999) 即主要針對臭氧氧化結合生物過濾系統處理低鹼度、低濁度、多腐植物之地表水有相當程度的進展。

臭氧使用於淨水流程，主要利用臭氧來氧化水中之大分子有機物，使有機物轉化成易被生物分解的小分子化合物，加上能促進砂濾池及活性碳之好氧性生物來分解水中之有機物，並增進水中溶氧及生物的分解作用。Lionel *et al.* (2002) 提到利用臭氧氧

化水中有機物質時，反應的時間相當重要，當水中有機分子經過長時間臭氧氧化後，所包含的小分子比例會多於短時間臭氧氧化的結果，顯示出有機分子裂解的更完全。Gunten (2003)認為利用臭氧來解決飲用水問題的目的包括消毒及氧化作用。臭氧雖無法在經濟考量的劑量下，單獨有效的氧化去除消毒生成的副產物，但是由於可增加生物可分解性有機碳(Biodegradable Dissolved Organic Carbon, BDOC)的濃度，可以延長生物濾床的規劃與使用 (吳 等, 2001)。運用臭氧加上生物處理程序可減少消毒副產物的生成，可使消毒副產物的生成能力減少 70 ~ 80%。以臭氧氧化再經生物處理乙醛類可減少 62% 的濃度，相同情況下加氯的水樣，其乙醛類的濃度僅可減少 26% (Siddiqui *et al.*, 1997)。大部份易被生物分解的臭氧生成副產物，包含醛類 (aldehydes)和酮酸 (ketoacids)...等，可藉由生物處理系統，達到 80% 以上的去除效率。

三、實驗設備及方法

研究中為能真實模擬原水中 NOMs 有機質，因此採用腐植酸 (Humic Acid, HA, Aldrich Chemical Co. Inc., Sodium Salt)為基質。由於腐植酸為混合物，其分子結構及分子量會因為原水的來源不同而有所差異。標的化合物的配製乃取 1 g 藥品，溶入 1,000 mL 定量瓶中，以純水稀釋至刻度，即濃度 1,000 mg/L。

為探討預臭氧對於腐植酸產生之變化及對生物降解效應的影響，利用批次生物降解的實驗流程如 Figure 1 所示。每一個批次樣品瓶為 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 μ m 醋酸纖維濾紙過濾水樣再進行分析。分析項目包括 DOC, UV₂₅₄(分光光度計，波長設定 254 nm，此波長會被有機物質的不飽和雙鍵所吸收), THMFP (THM Formation Potential, 三鹵甲烷生成潛勢), 並以 UF (Ultrafiltration) membranes 做分子量的篩選。

人工植菌乃取自台中縣某淨水廠之慢砂濾系統之上層污泥，經由 Chemostat 馴養之

菌種取出混合菌液，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。將均質化後的菌液於可見光波長 500 nm 下測其吸光度(OD₅₀₀)，然後準備 10⁻¹ ~ 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。

臭氧是以乾燥後的空氣(或是 O₂ 鋼瓶)，藉由臭氧製造機所產生，原水經臭氧處理再以空氣將殘留臭氧氣提後，才供後續各實驗之用。臭氧的添加量將視實驗條件而定，原則上為 0.1~3.5 mg O₃/mg DOC。

定量時採用溶解性有機碳 (DOC)為指標，並為了能更深入了解 HA 分子量的分布狀況，因此將 HA 以超薄膜過濾系統 (UF, Ultra-Filtration System, Acrylic Minitan System, Millipore, USA)分離出不同大小的分子量(Molecular Weight, MW)，包括大於 10 k、10 ~ 5 K、5 ~ 1 K 及小於 1 K daltons 的水樣，在進行臭氧氧化及生物降解作用後，觀察對於不同分子量的影響程度。

四、結果與討論

本研究主要是藉由 NOMs 中的代表性物質 HA 進行前臭氧氧化作用，採用之臭氧劑量 O₃/DOC 為 0.24 mg-O₃/mg-DOC。

HA 為一混合物，利用 FTIR 來分析 HA 的官能基結構 (Figure 2)，可明顯看出 HA 之分析圖譜在波數 (Wavenumber)為 500 ~ 5000 cm⁻¹ 出現明顯的變化，其中在 1400 ~ 1700 cm⁻¹ 為 Alkenes 官能基中的 C=C 鍵結，在 3300 ~ 3800 cm⁻¹ 為 Alcohol 及 Carboxylic acids 官能基上的 O-H 鍵結 (Aiken *et al.*, 1985; Sposito, 1989)，因為 HA 結構較為複雜，分子也較大，因此 HA 之生物可降解率甚低 (陳, 2005)，因而導致生物降解之不易。陳氏(2005)研究指出 HA 經由臭氧劑量為 3.3 mg O₃/ mg DOC 作用後，其生物可降解率

顯著增加，由 Figure 3 之 FTIR 圖譜為 HA 於不同 O_3/DOC 氧化作用後之結果，與 Figure 2 之 HA 背景圖比較，當 O_3/DOC 比值越高時，其 C=C 與官能基 Alcohol 及 Carboxylic acids 的 O-H 鍵結變化幅度加劇，顯示臭氧劑量的增加，使得 HA 分子中 C=C 與 O-H 鍵結被大量破壞，剛好也說明生物主要是因 HA 分子在 C=C 與 O-H 鍵結斷裂後更容易被降解。Camel and Bermond (1998)指出臭氧氧化因而造成腐植物質本身結構的變化，其中包括 UV254 吸光度值及色度快速的下降，原因是由於苯環的耗損；Owen *et al.*(1995)指出，臭氧的強氧化力改變水中有機物性質，將其轉化為親水性的小分子有機物；Siddiqui (1997)認為當臭氧劑量為 0.25~2.0 mg- O_3 /mg-DOC，其 DOC 轉變成 BDOC 約佔原 DOC 的 26~47%。

生物降解實驗共進行了 40 天，採用之臭氧劑量 O_3/DOC 為 0.24 mg- O_3 /mg-DOC，除了比較 HA 經臭氧處理前、後對生物降解的影響，並比較人工植菌的效果。待生物降解出現明顯的穩態時所測得的結果如 Table 1 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(C=C)破壞。而四組操作條件(HA, HAB, HAO 及 HAOB)皆有明顯的生物降解，其中 HA 與 HAB 兩組對 DOC 的去除率分別為 62%及 78%，而 HAO 與 HAOB 兩組對 DOC 的去除率分別為 61%與 78%，此結果顯示臭氧氧化對於 HA 的生物降解並無明顯的促進效果，顯示臭氧劑量不足，無法將 HA 分子進行斷鍵而導致生物降解無顯著增進，但比較人工植菌的 HAB 及 HAOB 兩組，其 DOC 的去除率顯然都高於未進行人工植菌中的 HA 及 HAO 兩組，顯示經由人工植菌的方式更能穩定生物降解對於 DOC 的去除。

Figure 4 是比較 HA 經過臭氧前、後與生物降解後，生成 THMFP 與單位 DOC 之 THMFP 的差異，在本研究中四組操作條件(HA, HAB, HAO 及 HAOB)，在經過生物降解後的 THMFP 及 THMFP/DOC 皆較 HA 與 HAO 兩組為低，顯示生物降解有助於 THMFP 的降低。Chiang *et al.* (2002)曾研究指出 THMFP/DOC 會隨著 NOMs 的來源不同而產生不同的結果；Ma *et al.* (1996)研究德基水庫原水之 THMFP/DOC 為 49.79

µg/mg；Chang *et al.* (1995)曾利用市售 HA 加氯後得到 THMFP/DOC 為 30 µg/mg；本研究之臭氧化 HA，其 THMFP/DOC 為 293 µg/mg，而經過生物降解後，THMFP/DOC 下降至 75 µg/mg，說明 NOMs 經臭氧化併同生物降解後，對於 DBPs 的控制相當顯著。

Figure 5 為比較不同 MW 之 THMFP/DOC 分佈狀況，兩組實驗條件 HAB 及 HAOB 兩組之 THMFP/DOC 最低，並且以 MW 介於 5 ~ 1 K dalton 所產生的 THMFP/DOC 比例為最小，其中以 HAB 組的 THMFP/DOC 為 20 µg/mg 最低。張氏(1997)測定德基水庫的 HA 中，以 MW 小於 1 K dalton 所產生之 THMFP/DOC 最高，達 45 µg/mg。而本研究分析結果，在四組生物降解的組別中(HA, HAB, HAO 及 HAOB)，以 MW 介於 10 K ~ 5 K dalton 的 THMFP/DOC 比例為最大，其中則以 HAB 組的 THMFP/DOC 為 60 µg/mg 最低。

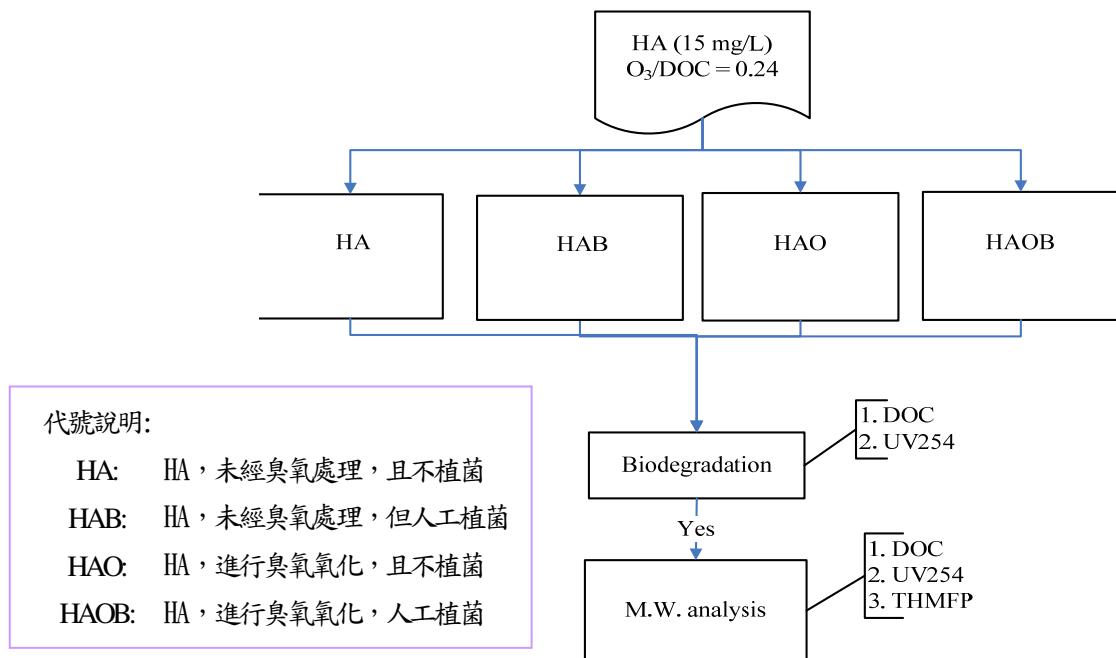


Figure 1 實驗流程圖

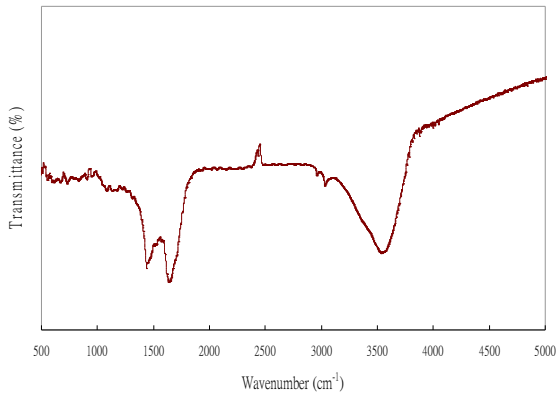


Figure 2 HA的 FTIR光譜圖

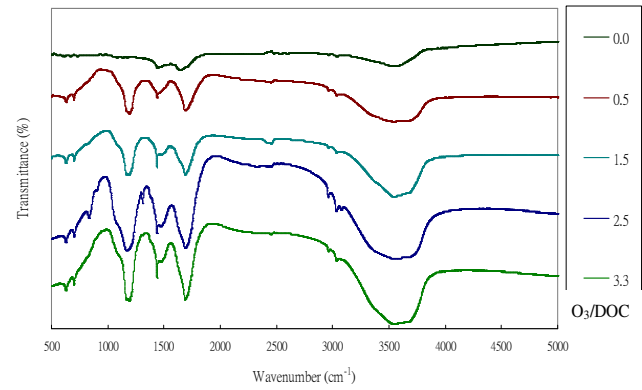


Figure 3 HA於不同 O₃/DOC氧化作用後之 FTIR光譜圖

Table 1 HA 經臭氧氧化並進行生物降解後之 DOC 及 UV₂₅₄ 及 DOC 去除率

Time (ms)	DOC (mg/L)	DOC removal efficiency(%)	UV ₂₅₄
Ao ¹	14.51		0.32
AO _O ²	11.73	19	0.25
A	5.57	62	0.20
AB	3.19	78	0.40
AO	5.67	61	0.21
AOB	3.17	78	0.50

HA_O : initial HA, No Ozone

HAO_O : Initial Ozonated HA

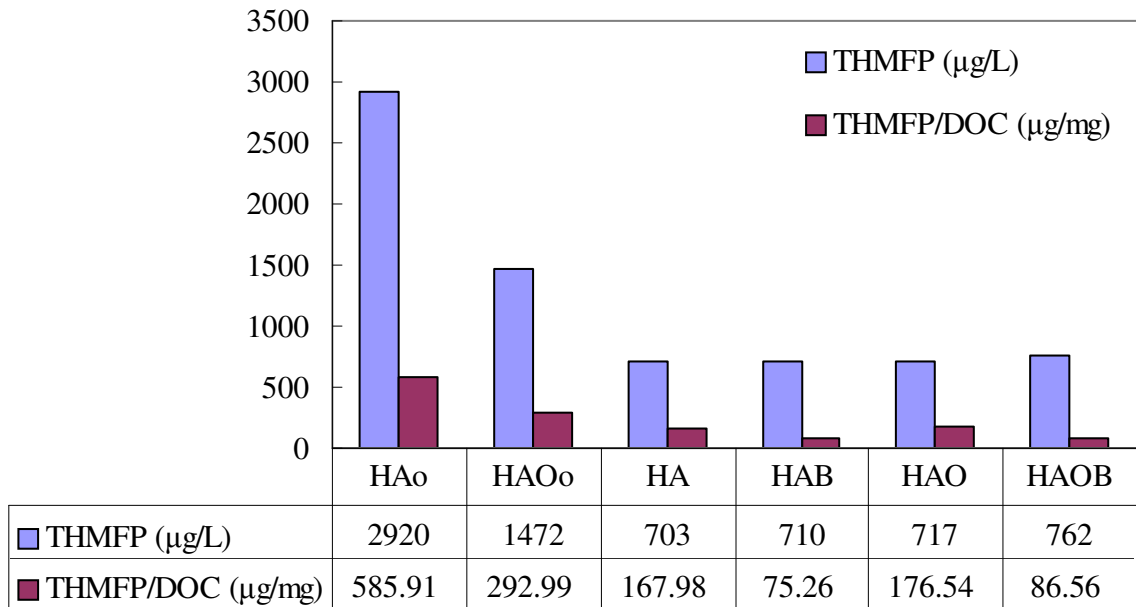


Figure 4 於不同的實驗條件下，THMFP 與 THMFP/DOC 之比較圖

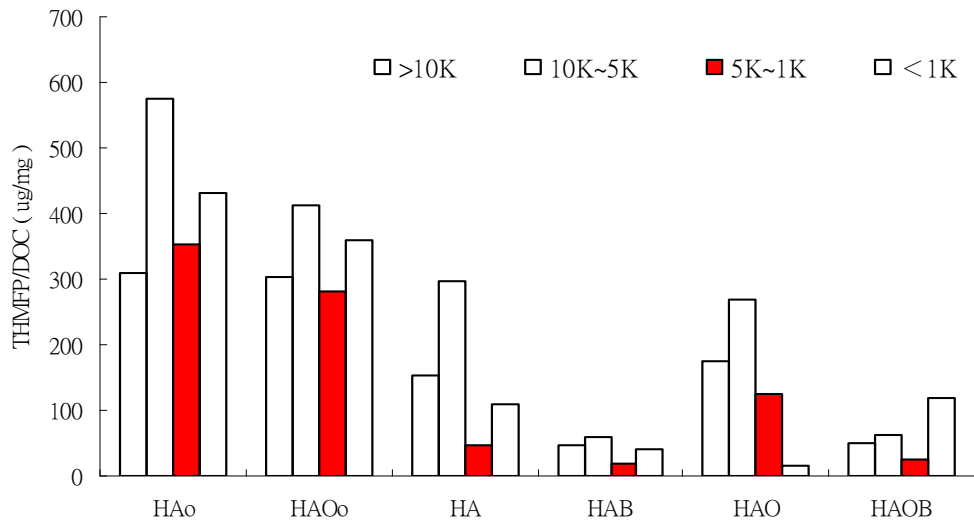


Figure 5 於不同的實驗條件下，不同分子量下之 THMFP/DOC 之比較圖

五、結論

HA 在進行臭氧氧化後，確實對於 HA 分子有明顯的裂解，但若要對生物降解效應有促進的效果，其臭氧劑量必須增加(O_3/DOC 比值 > 0.24)，才有顯著的效應，但比較人工植菌的結果，其 DOC 的去除率顯然都高於未進行人工植菌的兩組，顯示經由人工植菌的方式更能穩定生物降解對於 DOC 的去除。而消毒副產物的去除，HA 在進行臭氧氧化及生物降解後，當 MW 分佈在 5 ~ 1 K dalton 之間的 THMFP/DOC 比例為最小，說明生物降解最高效能範圍是 MW 於 5 ~ 1 K dalton。HA 於臭氧氧化後，THMFP/DOC 為 293 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，再經過生物降解後，THMFP/DOC 更降至 75 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ，更顯示 HA 經臭氧併同生物降解，對於 DBPs 的控制效果相當顯著。

六、參考文獻

- Aiken, G. R., D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy (1985), Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization, Wiley, New York, NY.
- Bull, R. J. (1982), Health Effect of Drinking Water Disinfectants and Disinfection By-Products, E. S. & T., Vol. 16, No. 10, pp. 554-561.
- Camel, V. and A. Bermond (1998), The Use of Ozone, and Associated Oxidation Processes in Drinking Water Treatment, Water Res., Vol. 32, No. 12, pp. 3208-3222.
- Chang, C. N., C. F. Hsu, A. C. Chao, and J. G. Lin (1995), Characteristics of Disinfection by Products (DBPs) and Process Control Techniques of the Disinfection Processing Pre-ozonation and Post-chlorination, Water Supply, Vol. 13, pp.146-151.
- Chiang, P. C., E. E. Chang, and C. H. Liang (2002), NOM Characteristics and Treatabilities of Ozonation Processes, Chemosphere, Vol. 46, pp. 929-936.
- Graham, N. J. (1999), Removal of Humic Substances by Oxidation / Biofiltration Process - A Review, Water Sci. Tech., Vol. 40, No. 9, pp. 141-148.
- Gunten, U. V. (2003), Ozonation of Drinking Water: Part I- Oxidation Kinetics and Product Formation, Water Res., Vol. 37, pp. 1443-1467.
- Lionel, H., G. Newcombe, and J. P. Croue (2002), Influence of the Character of NOM on the ozonation of MIB and Geosmin, Water Res., Vol. 36, pp. 511-518.
- Ma, Y. S., C. N. Chang, J. G. Lin (1996), The Formation of Disinfection by Products

- during Chlorination of Three Taiwan Water Resources, 10th IWSA-ASPAC Regional Conf. and Exhi., Hong-Kong, pp.11-15.
- Owen, D. M., G. L. Amy, Z. K. Chowdhury, R. Paode, G. McCoy, and K. Viscosil (1995), NOM Characterization and Treatability, AWWA., Vol. 87, No. 1, pp. 46-63.
- Peter, J. H. (1998), Ozone Kills Germ in Water, but Some Think It Isn't Enough, Boston Globe, Mass.
- Rittmann, B. E. (1990), Analyzing Biofilm Processes Used In Biological Filtration, AWWA., Vol. 82, No. 10, pp. 62-66.
- Rittmann, B. E. and V. L. Snoeyink (1984), Achieving Biologically Stable Drinking Water, AWWA., Vol. 76, No. 10, pp. 106-112.
- Siddiqui, M. S., G. L. Amy, and B. D. Murphy (1997), Ozone Enhanced Removal of Natural Organic Matter From Drinking Water Sources, Water Res., Vol. 31, No. 12, pp. 3098-3106.
- Sposito, G. (1989), The Chemistry of Soils, Oxford, New York, NY
- Suffet, I. H. and P. MacCarthy (1989), Aquatic Humic Substances: American Chemical Society, Washington, DC.
- Trussell, R. R. and M. D. Umphres (1978), The Formation Trihalomethanes, AWWA., Vol. 70, No. 11, pp. 604-612.
- Yeh, H. H. and W. J. Huang (1993), The Fate of Dissolved Organic in Water Purification Processes Treating Polluted Raw Water, Water Sci. Tech., Vol. 27, No. 11, pp. 71-80.
- 吳俊哲, 吳志超, 黃文鑑, 柯雅雯 (2001), 臭氧、過氧化氫氯胺等替代消毒劑消毒效能及消毒副產物產生之研究, 自來水會刊雜誌, Vol. 20, No. 3, pp. 54-58.
- 洪崇軒 (1988), 自來水中微量揮發性有機物之生成與控制-逆滲透薄膜法, 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文.
- 唐瑋彥 (2003), 以加強混凝去除三鹵甲烷前質, 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文.
- 孫昫 (1986), 控制淨水程序中三鹵甲烷生成量之研究, 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文.
- 張裕和 (1997), 水源中各類有機物不同分子量分佈對生成消毒副產物的影響及其控制策略之探討, 東海大學環境科學研究所碩士論文, 台中.
- 陳昌佑 (2005), 水中天然有機物在慢砂濾床生物降解研究, 國立中興大學博士論文.
- 樓基中, 蔣本基 (1991), 飲用水中腐植酸氯化反應生成機制之研究, 中國環境工程學刊, Vol.1, No. 2, pp. 57-64.

通訊作者: 陳昌佑

弘光科技大學 環境工程系

Tel : 04-26318652 #4107 or 4101

Fax: 04-26525245

Mobile: 0910-571277

E-mail : yuchen@sunrise.hk.edu.tw

通訊住址: 台中市北屯區 406 遼寧路一段 278 號