

以臭氧/濾膜法處理原水對於溶解性有機碳濃度變化之研究

陳冠中，國立屏東科技大學環境工程與科學系，助理教授

Susan J. Masten, Michigan State University, Professor

摘要

本研究之目的在於探討結合臭氧和濾膜過濾處理程序(ozonation/membrane process)處理原水時，對於水中生物可分解有機碳濃度之影響，並以生物可分解性有機碳(BDOC)和生物可利用有機碳(AOC)作為研究對象。

研究所使用之水源來自於美國密西根州之藍辛湖(Lake Lansing, Michigan)，其水中總有機碳(TOC)濃度約為 8.6 ~ 11.0 mg/L；實驗中控制條件包括反應溫度、臭氧劑量和臭氧氣體流量。實驗結果顯示，原水中 BDOC 濃度約佔溶解性有機碳(DOC)濃度之 10 % ~ 38 %，經過 O₃/membrane 處理後，BDOC 佔 DOC 濃度比率增加為 55 % ~ 86 %。AOC 在原水中濃度介於 110 ~ 470 μ g/L 之間，但是在經過系統處理後，AOC 濃度均超過 1000 μ g/L；若該處理水再經過後續之生物濾床過濾(biofiltration)，則 AOC 濃度可以降低到 100 μ g/L。

由本研究可以得知，O₃/membrane 處理程序可以將部份之 DOC 轉變為 BDOC，同時產生高濃度之 AOC，但是後續的生物過濾系統可以有效的將之去除。

前言

水中溶解性有機碳(dissolved organic carbon, DOC)之組成中，有一部分可以被異營性微生物所分解，稱之為生物可分解性有機碳(biodegradable DOC, BDOC)。許多研究發現(Van der kooij et al. 1989; Volk et al. 1993)，使用臭氧作為消毒劑時，會因為將水中殘餘之有機碳轉變成為 BDOC，而導致水中微生物的再生長潛勢(regrowth potential)增加。因此，如果能夠將處理過後的飲用水中之 BDOC 盡量的去除，不但可以

避免微生物在配水管線中的生長，還可以減少消毒劑的使用量、降低需氧量，並且維持配水系統中有足夠的餘氯量；此外，減少 BDOC 的濃度也降低了消毒副產物(disinfection by-products, DBPs)之前驅物質的濃度，使輸送到消費者端之飲用水 DBPs 濃度能夠被有效的降低(Cipparone et al. 1997; Shukairy and Summers 1992)。過去還有一些研究發現(Siddiqui et al. 1997; Cipparone et al. 1997; Volk et al. 1993)，當臭氧使用之劑量和 DOC 之比值(mg/mg)為 1 時，可以最有效的將 DOC 轉化為 BDOC，如果超過這個比值繼續將臭氧的劑量繼續增加，則 DOC 轉化為 BDOC 的效果十分有限，且不經濟。

檢測 BDOC 在原水和處理過後之飲用水中的濃度，除了做為水質的指標之一外，同時也是作為水處理系統中，評估生物處理程序(如：生物過濾單元, biological filtration unit)處理效果之方法。BDOC 可以測定水中有機碳所含有可被微生物在水處理過程中之生物處理單元所去除的量，由於 BDOC 的組成成分隨著原水來源的不同而可能有極大的差異，因此無法藉由簡單的化學方法來進行分析、定量和分離。目前，主要用以分析 BDOC 的方法有兩種：一是進行生物可利用有機碳(assimilable organic carbon, AOC)之分析。AOC 分析方法是由 Van der kooij、Visser 和 Hijnen 於 1982 年所提出，用以表示水中異營性微生物之生長潛勢，此分析方法之原理是以篩選過之菌種，以滅菌過之水樣進行培養，並計算微生物培養最大之菌落數(colony forming units, CFU)來表示 AOC 之濃度，培養所用的兩株菌種分別為 *Pseudomonas fluorescens* strain P17 和 *Spirillum* strain NOX，因為這兩株菌種可以在低基質濃度下利用有機碳生長(Van der kooij 1995)；*Pseudomonas fluorescens* strain P17 主要是利用胺基酸(amino acids)、醣類(carbohydrates)和 aromatic acids 等；而 *Spirillum* strain NOX 則主要是利用 carboxylic acids。

另一種分析方法是由 Servais、Billen 和 Hascoët (1987)所提出。檢測人員可以依需要，選擇自原水之天然環境中取得植種所需之微生物，將植種後之水樣置於室溫下暗處 10 至 30 天之後，測量水樣中減少之 DOC 濃度，即為 BDOC 濃度；或是選擇在好氧狀態下，將水樣通過有微生物生長而形成生物膜之生物濾床 3 至 5 天，之後如前述之方法，再測定 DOC 減少之

濃度。目前一般研究上是採用學者 Mogren 等人(1990)所提出之測定方法，主要是將水樣不斷循環通過一裝有微生物附著之介質(例如沙)的玻璃管，每天分析水樣中之 DOC 濃度，直到 DOC 濃度幾乎不再變化(減少)為止，其與原水樣中 DOC 濃度之差即為 BDOC 濃度值。

本研究之目的主要是探討以臭氧(ozone)和濾膜(membrane)過濾處理程序處理飲用水時，對於水中 BDOC 濃度之影響。實驗之控制條件包括溫度、臭氧劑量和臭氧氣體流量；分析項目主要為 BDOC(Mogren 等人,1990)和 AOC。

研究方法

實驗設備和條件

本研究所使用之實驗設備請參閱 Karnik 等人(2005)之研究。實驗設備係將臭氧化反應槽與陶瓷濾膜連接，管狀陶瓷濾膜(tubular ceramic membrane)為 Tami 公司產品(Clover, CéRAM Inside, Tami North America, St. Laurent, Québec, Canada)，其 molecular weight cut-off 為 15 kD，廠商提供之相關濾膜性質如表 1 所示。為了避免實驗設備中之器材與臭氧產生反應，因此皆採用鐵氟龍管線和不鏽鋼接頭和閥；其他設備還包括 3.5 公升和 1.5 公升之恆溫 Pyrex 玻璃槽各一，以及一個 Y 字形的線上混合器(inline mixer, Ozone Service, Burton, B.C., Canada)。

表 1 陶瓷濾膜特性

External diameter (mm)	Active length (cm)	Filtering area (cm ²)	Number of channels	Operating pH range	Cut-off range (kD)
10	25.0	95.2	3	0-14	15

*CéRAM Inside, Tami North America, St. Laurent, Québec, Canada

臭氧之產生是將氧氣通過分子篩乾燥過後通過臭氧產生機(Model OZ2PCS, Ozotech Inc., Yreka, Calif.)產生,反應過後之過剩臭氧以 2% 碘化鉀(KI)溶液破壞後從通風除排出。臭氧/濾膜系統以離心泵(centrifugal pump, Model 4RH12, Dayton Electric Mfg. Co., Niles, Illinois)將水樣從 3.5 公升玻璃槽送至陶瓷濾膜模組(membrane module),水樣流量固定控制在 2.75 L/min。臭氧氣體透過 Y 字形的線上混合器注入將要進入濾膜的水流中,其氣體流速控制在 50、75 和 100 mL/min,臭氧劑量為 1.5、2.5 和 5.8 g/m³;實驗水溫的條件分別為 10、20 和 30 °C。水樣的檢測主要為原水(feed raw water, FRW)和處理水(permeate 2, P-2)。

水樣來源和性質

實驗所用之原水水樣取自 Lake Lansing (Haslett, MI, USA),其總有機碳(total organic carbon, TOC)濃度介於 8.6 和 11.6 mg/L 之間,相關水質參數詳如表 2。水樣在進行試驗前均以 0.45- μ m (mixed cellulose ester, Millipore-HA)之濾紙過濾。

表 2. Lake Lansing 水質分析資料

Parameters	Lake Lansing
TOC (mg/L)	8.6 ~ 11.6
pH	7.7 ~ 8.6
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	145 ~ 157
UV-254 (abs.)	0.160 ~ 0.180
SDS THMs (μ g/L)	240
SDS HAAs (μ g/L)	75
Nitrate (mg/L)	0.44
Total phosphate (mg/L)	0.06
Hardness (mg/L as Ca CO ₃)	190 ~ 198

生物可分解性有機碳(BDOC)分析

BDOC 濃度之分析是將原水和經過臭氧/濾膜程序處理過的水通過以 Lake Lansing water 植種過之生物濾床管柱，實驗步驟採用 Cipparone 等人(1997)所發表之分析方法。生物濾床管柱系統是使用直徑 2.5 公分之玻璃色層分析管柱(內容物體積約為 100cm^3)、蠕動幫浦(Masterflex Model 7553-50, Cole-Parmer Co., Chicago, Illinois)和以容量為 1 公升之玻璃瓶盛裝分析之水樣。生物濾床管柱內以碳化料(non-activated carbon)填充，Lake Lansing water 的原水先用以植種在管柱中，之後以經過臭氧化之 Lake Lansing water 不斷循環通過管柱，在室溫下培養生物濾膜之生成。生物濾床管柱在使用於 BDOC 分析之前，均以上述方法培養 4 個月以上。1 公升之待測水樣置於玻璃瓶中，蠕動幫浦以 10 mL/min 的循環速率將水樣不斷的通入生物濾床管柱內，並每天分析水樣瓶中的水樣 TOC 濃度。BDOC 濃度之計算是以水樣最初 TOC 濃度減去最終(第 7 天)之 TOC 濃度而得。

生物可利用有機碳(AOC)分析

AOC 之分析依照美國水及廢水檢驗標準方法 Method 9217(Standard Methods, 1998)。水樣以 organic-carbon-free 之玻璃瓶收集後，先混合均勻再到入試管中，立即將試管蓋蓋住後以 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 之水浴法加熱滅菌 30 分鐘，之後將試管冷卻到室溫並且將帶有 500 colony-forming units (CFU)/mL 之 *Pseudomonas fluorescens* strain P17 和 *Spirillum* strain NOX 植入，這些接種過之水樣在室溫($20\text{ }^\circ\text{C}$)下培養 7 天，再以預先準備好之 R2A agar plate 在室溫下培養 3 天後以異營性平板計數法(Heterotrophic Plate Count, HPC) 計算菌落數並換算成 AOC 之濃度。

結果與討論

1. 生物可分解性有機碳(BDOC)

BDOC 濃度隨著實驗條件的不同而變化。在 FRW 和 P2 水樣中，BDOC 對 DOC 之濃度比值如圖 1~圖 3 所示。以代表原水中 BDOC/DOC 之 FRW 為例，BDOC 約佔 DOC 之 10 %到 38 %；而經過 ozonation/membrane 系統處理過之 P2 水樣中，其比例增加到 55 %至 86 %。Escobar 和 Randall (2001)以臭氧處理

低 DOC 濃度之原水也觀察到相同之趨勢，其研究發現臭氧處理可以提高約 49 % 之 BDOC 濃度。

圖 1 為在不同反應溫度下，BDOC/DOC 之變化。當反應溫度為 10 °C 時，P2 水樣之 BDOC/DOC 比值約為 77 %，在 20 °C 和 30 °C 時，則僅約為 57 %。由於在高溫反應時，臭氧會分解產生較高濃度之氫氧自由基(hydroxyl radicals)，而氫氧自由基對於分解 DOC 成為低分子重量(low molecular weight)且可供作為微生物基質之效果較臭氧之反應為差，因此在較高水溫的操作條件下，BDOC/DOC 之比值較低；此外，在 10 °C 條件下之原水中(FRW)本身已經有較高之 BDOC/DOC 值，也可能是導致其 P2 水樣中比值較高之原因。

臭氧氣體流速對於 BDOC/DOC 比值之影響如圖 2 所示。原水(FRW)中之 BDOC/DOC 值約介於 14 % 到 35 % 之間，經過臭氧和濾膜系統處理後(P2)增加到 55 % 至 66 % 之間。由此可以發現，臭氧氣體流速對於 P2 的水樣 BDOC/DOC 值並沒有明顯的影響，在氣體流速為 50 mL/min 之操作條件下，處理系統將非生物可分解性有機碳(non-BDOC)轉化為 BDOC 之效果和 75 及 100 mL/min 近似。

臭氧劑量對於 BDOC/DOC 值的影響較為顯著，圖 3 顯示不同劑量之臭氧對 BDOC/DOC 值之影響。當臭氧劑量為 5.8 g/m³ 時，大部分的 non-BDOC 被轉變成 BDOC，使 BDOC/DOC 比值提高到 86%，但是在臭氧劑量為 1.5 和 2.5 g/m³ 時，則分別僅有 67 % 和 57 %。以操作條件之經濟性而言，臭氧劑量 1.5 g/m³ 可轉化 non-BDOC 成 BDOC 之效果與其它劑量比較，高於 2.5 g/m³ 但是低於 5.8 g/m³，若以操作成本考量，是為一較佳之操作條件。

由以上的討論顯示，ozonation/membrane 處理系統可以有效的增加處理水中 BDOC 的比例，有助於在後續生物處理程序中去除。Urfer 等人(1997)建議，ozonation 和 biofiltration 應該在水處理之應用上視為相接續之處理單元，因為 ozonation 會導致處理水中 BDOC 濃度的增加，如果沒有後續之生物處理加以去除，將會造成配水系統中微生物增生問題產生。在 Yavich 和 Masten (2003)的研究中，也有相同的報告。

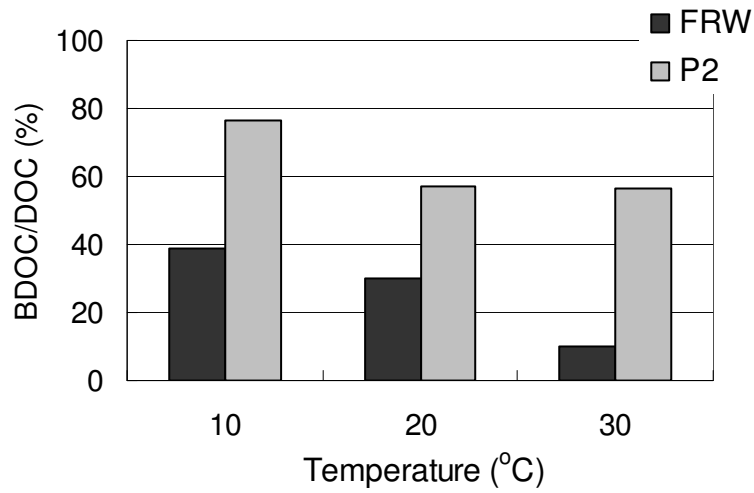


圖 1. 不同溫度之操作條件下 FRW 和 P2 水中 BDOC/DOC 之比值。Operating conditions: water flow rate, 2.75 L/min; gas flow rate, 100 mL/min; ozone dose, 2.5 g/m³.

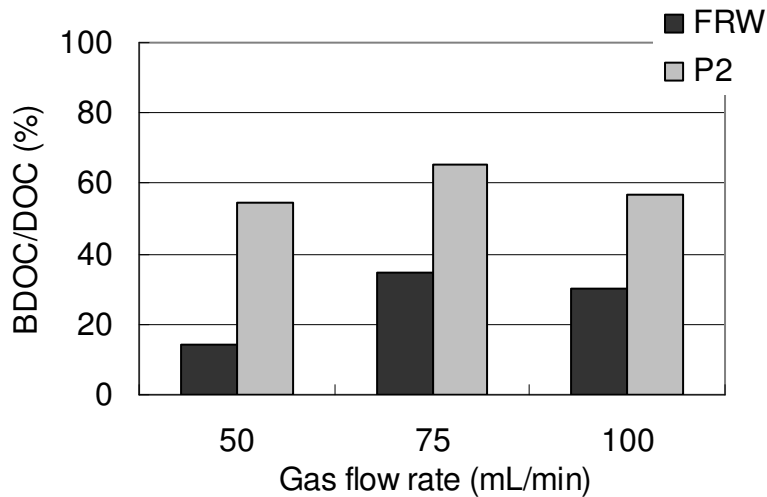


圖 2. 不同臭氧氣體流量之操作條件下 FRW 和 P2 水中 BDOC/DOC 之比值。Operating conditions: water flow rate, 2.75 L/min; ozone dose, 2.5 g/m³; water temperature, 20 °C.

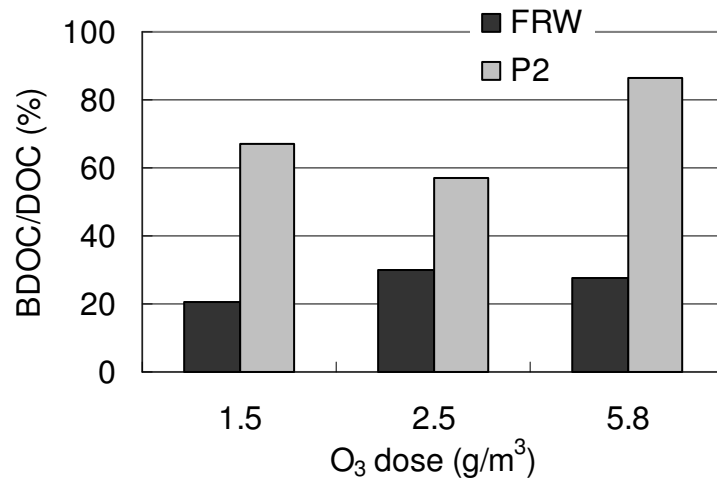


圖 3. 不同臭氧劑量之操作條件下 FRW 和 P2 水中 BDOC/DOC 之比值。

Operating conditions: water flow rate, 2.75 L/min; gas flow rate, 100 mL/min; water temperature, 20 °C.

2. 生物可利用有機碳(AOC)

圖 4 到圖 6 為在不同之操作條件下 AOC 濃度的變化，其中，B-P2 代表將 P2 水樣經過生物濾床管柱過濾後所測得之 AOC 濃度。研究結果顯示，原水(FRW)中，AOC 濃度介於 110 到 470 $\mu\text{g/L}$ 之間，平均約為 273 $\mu\text{g/L}$ 。在經過 ozonation/membrane 系統處理後，AOC 濃度顯著的增加；在 P2 水樣中，平均之 AOC 濃度達到 1365 $\mu\text{g/L}$ 。AOC 濃度增加主要是因為臭氧化過程中，水中大分子的有機物質被轉變成可被微生物利用之小分子物質 (Escobar and Randall 2001; Volk et al. 1993)。在本研究中，AOC 的生成與實驗的操作條件並沒有呈現明顯的規律性，由於水中天然有機物質是一種複雜且組成多樣化的混合物，因此在經過 ozonation/membrane 系統處理後，其所生成可被 *Pseudomonas fluorescens* strain P17 和 *Spirillum*

strain NOX 利用之物質亦可能不同，造成在 AOC 分析上，其結果雖能明顯得到 AOC 濃度大幅增加之驅勢，但是與操作條件無明顯相關。

雖然預期使用超過濾之陶瓷濾膜(ultrafiltration)可能可以移除部份之 AOC，但是在本研究中其效果並不明顯。過去的一些研究報告顯示，濾膜對於 AOC 濃度的降低效果不佳。Escobar and Randall (1999; 2001)的研究顯示，nanofiltration (NF)可以有效的去除 BDOC，但是對 AOC 的移除效果有限；Charnock 和 Kjonno (2000)研究指出，造成這種結果的主要因素是在 AOC 和 BDOC 的分析方法上，分析的標的物是屬於不同的生物可分解有機物質(biodegradable organic matter, BOM)。因此，本處理系統中所使用之濾膜(ultrafiltration ceramic membrane)對於 AOC 之去除效果有限。

研究中將處理水(P2)以生物濾床管柱處理後得到之處理水 B-P2 進行 AOC 濃度分析，結果發現不論之前原水(FRW)是在何種操作條件之下處理，AOC 在 B-P2 中之濃度均大幅降低，符合原先之預期。平均 B-P2 水中之 AOC 濃度為 77 $\mu\text{g/L}$ ，較原水(FRW)中之 AOC 濃度為低，顯示生物過濾可以有效的去除 AOC 濃度，P2 水樣中的 AOC 經過生物濾床處理後，去除率達到 91 % 到 97 %。

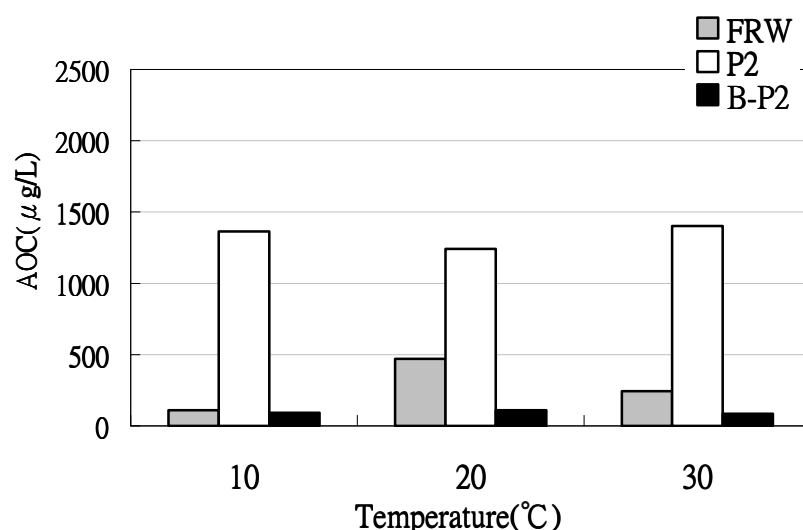


圖 4. 不同溫度之操作條件下 AOC 濃度之變化。 Operating conditions: water flow rate, 2.75 L/min; gas flow rate, 100 mL/min; ozone dose, 2.5 g/m^3 .

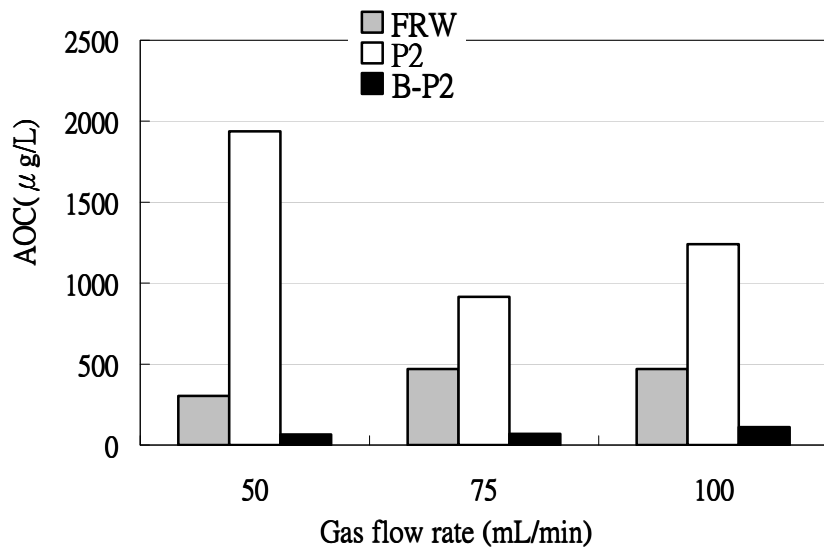


圖 5. 不同臭氧氣體流速之操作條件下 AOC 濃度之變化。 Operating conditions: water flow rate, 2.75 L/min; ozone dose, 2.5 g/m³; water temperature, 20 °C.

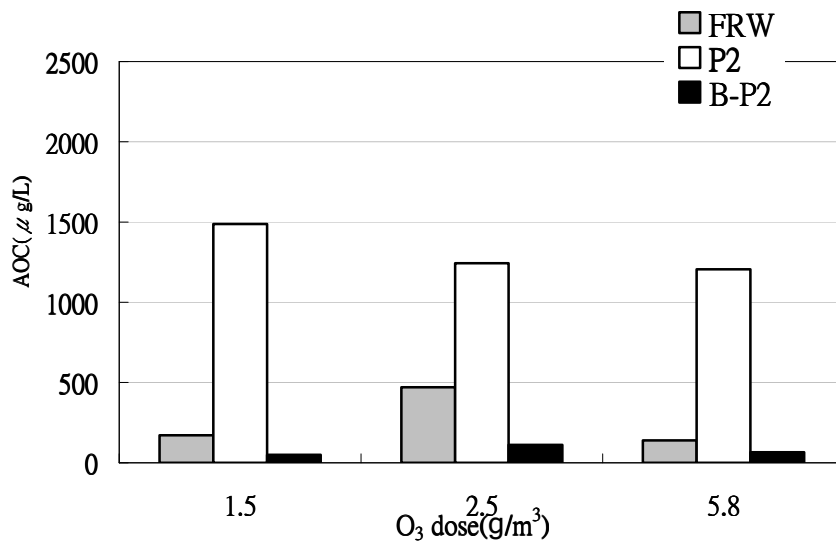


圖 6. 不同臭氧劑量之操作條件下 AOC 濃度之變化。 Operating conditions: water flow rate, 2.75 L/min; gas flow rate, 100 mL/min; water temperature, 20 °C.

結論與建議

在實驗之原水中，BDOC 約佔 DOC 之 10 % 到 38 %，經過臭氧和陶瓷濾膜系統處理後，BDOC 所佔 DOC 之比例增加到 55 % 到 86 %，顯示本系統可以有效的提高處理水中之 BDOC 濃度，有利於後續生物處理系統之穩定操作。

本研究所使用之系統也明顯的造成 AOC 濃度的大幅增加，如果沒有加以處理，可能會造成配水系統中微生物再生長之問題，進而影響用水安全。這些高 AOC 濃度的處理水經過生物濾床處理後，AOC 濃度大幅減少且低於原水中之 AOC 濃度，顯示即使是簡單的生物處理單元也能夠有效的去除 AOC 濃度。因此，未來本系統於水處理之應用上，應搭配後續之生物處理單元共同操作，以避免因微生物生長而影響水質。

誌謝

本研究由 US Environmental Protection Agency (US EPA) Science to Achieve Results (STAR) Program 提供研究經費(R-826829-01-0 and RD830090801)，特此誌謝。

參考文獻

Charnock, C., and Kjonno, O. (2000). "Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw and drinking waters." *Water Research*, 34(10), 2629-2642.

Cipparone, L. A., Diehl, A. C., and Speitel, G. E. (1997). "Ozonation and BDOC removal: Effect on water quality." *Journal American Water Works Association*, 89(2), 84-97.

Escobar, I. C., and Randall, A. A. (1999). "Influence of NF on distribution system biostability." *Journal American Water Works Association*, 91(6), 76-89.

Escobar, I. C., and Randall, A. A. (2001). "Assimilable organic

carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): Complementary measurements." *Water Research*, 35(18), 4444-4454.

Karnik, B. S., Davies, S. H. R., Chen, K. C., Jaglowski, D. R., Baumann, M. J., Masten, S. J. (2005) "Effect of Ozonation on the Permeate Flux of Nanocrystalline Ceramic Membranes." *Water Research*, 39, 728-734.

Mogren, E. M., Scarpino, P., and Summers, R. S. (1990). "Measurement of Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Drinking Water." *Proc. 1990 AWWA Ann. Conf., Cincinnati, Ohio*, 573.

Servais, P., Billen, G., and Hascoet, M. C. (1987). "Determination of the Biodegradable Fraction of Dissolved Organic-Matter in Waters." *Water Research*, 21(4), 445-450.

Shukairy, H. M., and Summers, R. S. (1992). "The Impact of Preozonation and Biodegradation on Disinfection by-Product Formation." *Water Research*, 26(9), 1217-1227.

Siddiqui, M. S., Amy, G. L., and Murphy, B. D. (1997). "Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources." *Water Research*, 31(12), 3098-3106.

Urfer, D., Huck, P. M., Booth, S. D. J., and Coffey, B. M. (1997). "Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review." *Journal American Water Works Association*, 89(12), 83-98.

Van der kooij, D., Hijnen, W. A. M., and Kruihof, J. C. (1989). "The Effects of Ozonation, Biological Filtration and Distribution on the Concentration of Easily Assimilable Organic-Carbon (Aoc) in Drinking-Water." *Ozone-Science & Engineering*, 11(3), 297-311.

Van der kooij, D., Visser, A., and Hijnen, W. A. M. (1982). "Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic-Carbon in Drinking-Water." *Journal American Water Works Association*, 74(10),

540-545.

Van der Kooij, D. (1995). "Significance and Assessment of the Biological Stability of Drinking Water." *The Handbook of Environmental Chemistry*, 89-102.

Volk, C., Renner, C., Roche, P., Paillard, H., and Joret, J. C. (1993). "Effects of Ozone on the Production of Biodegradable Dissolved Organic-Carbon (Bdoc) During Water-Treatment." *Ozone-Science & Engineering*, 15(5), 389-404.