

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以超濾-甲殼質探討腐植酸與砷之去除機制

Removal Mechanism of Humic Acid and As Using UF-Chitosan

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-078

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：林正芳教授 國立台灣大學環境工程學研究所

計畫參與人員：羅仕臣 國立台灣大學環境工程學研究所

陳婉如 國立台灣大學環境工程學研究所

洪佩瑜 國立台灣大學環境工程學研究所

一、摘要

在台灣西南沿海，當地居民有高罹患率的烏腳病，此種現象已證明與含砷之有機金屬錯合物的腐植質物質有密切關係。

本計畫之研究目的在探討 UF-chitosan 移除腐植酸與砷的能力。研究內容可分成兩個單元，第一單元為分別以腐植酸溶液、砷溶液、模擬井水（腐植酸、砷之混合液）為進流液迴流操作，再以 10K UF 濾除、chitosan 吸附、chitosan 吸附後再以 10K UF 濾除等三種處理方式來探討其移除腐植酸或砷的效率；過程中量測進流液在上述各操作模式前後的螢光強度、TOC、砷濃度以及滲流量的改變量。第二單元以 GFC 將腐植酸分離成五分子量群，量測加入與未加入砷時的螢光強度，以探討各分子量群與砷進行之錯合反應。

第一單元採 chitosan powder(CP)、chitosan bead(CB)、chitosan #5(#5) 和 chitosan #6(#6) 四種 chitosan 為預吸附劑，在對 18.5mg/L 之腐植酸進流液，經過 72 小時的預吸附、加藥量 800 mg/L，結果顯示 TOC 去除效率以#6 和 CP 預吸附的效果較佳；砷之去除，則以#5 和#6 之去除效果最佳，可達 31.16% 及 32.20%。當採用模擬井水時，以#6 和 CP 預處理其 TOC 去除率最佳可達 77.88%、77.72%；而去除砷的效果#5、#6、CB 皆可超過 40% 去除率。

第二單元以 GFC 將腐植酸分為五分子量群： >35000 、 $20000-35000$ 、 $6000-20000$ 、 $1500-6000$ 以及 <1500 ，結果顯示其螢光光譜皆因砷的加入，使得腐植酸之相對螢光強度產生削減。其中尤以腐植酸分子量 >35000 削減量最大，可推斷此部分腐植酸發生較多的錯合反應。

關鍵字：腐植酸、砷、UF、chitosan、GFC、螢光強度

Abstract

Along the southern-west coast of Taiwan, residents of some endemic areas suffered not only black-foot disease but also higher mortality rate of cancer.

The scope of this project is to investigate the removal abilities of humic acid and arsenic by UF-chitosan process. Water quality parameters after the UF-chitosan process, such as fluorescence intensity, total organic carbon, concentration and membrane fouling are to be evaluated. In addition, gel filtration chromatography (GFC) will be used for molecular size fractionation of humic substances. The fractions will be subjected to the UF process, and the mechanism of the chelating reaction in humic acid arsenic is to be investigated.

After the pretreatment of adsorbent #6,

adsorbent #5, adsorbent CB and adsorbent CP, the fact indicated that the preadsorption caused severe permeate flux decline and membrane fouling was not improved significantly with the chitosan in chitosan-UF operation. But the removal ability of TOC and arsenic is effective.

By employing GFC method, humic acid was fractionated into five groups corresponding to the molecular weight ranges: >35000 Da, 20000-35000 Da, 6000-20000 Da, 1500-6000 Da and <1500 Da. The results showed that adding arsenic into the humic acid solution would quench the relative fluorescence intensity by accelerating both the rate of intersystem crossing and nonradiative process. The relative fluorescence intensity was strongly quenched by arsenic in the molecular weight range of >35000 Da.

Key words: humic acid, arsenic, ultrafiltration (UF), chitosan, gel filtration chromatography (GFC), fluorescence intensity

二、計畫緣由與目的

早期台灣西南沿海之地區性烏腳病，被認為與當地飲用井水所含高濃度的砷有密切關係[1]，但利用高濃度的砷溶液進行動物實驗，卻未能觀察到類似烏腳病的症狀[2]。分析井水的成份發現井水經紫外線照射後，會發出螢光，該螢光物質經過不斷的研究分析，證明為含砷之有機金屬錯合物的腐植質物質[3]。以精煉出來之螢光腐植質物質，注射動物體內，竟能成功地使實驗動物產生類似烏腳病的症狀[4]，因此推斷造成烏腳病可能的原因之一為具有螢光性質的含砷有機金屬錯合物的腐植質物質，已有相關之研究如[5]。

為研究有效去除含砷有機金屬錯合物的腐植質之方法，故本研究之目的在於探

討以 UF-chitosan 移除腐植酸與砷的能力，並研究此套處理程序對於砷與腐植酸混合溶液中螢光物質的影響以及滲與水質的變化情形。

三、結果與討論

3.1 各種處理程序薄膜水樣過濾之影響

本研究利用四種 chitosan 作為吸附劑：CP、CB、#5 及#6，其滲流率衰減的情形如圖 1 所示，這些預吸附劑對於腐植酸溶液改善能力分別為：

$$CB > CP > \#5 \quad \#6$$

此結果應與 chitosan 的去乙酰化有關，如果去乙酰化程度愈完整（90%以上），則-COCH₂ 的阻擋就愈小，chitosan 的吸附效果也就愈好；相反的若乙酰化程度低（70%以下），由於-COCH₂ 的阻擋，使得其他可被吸附的化合物無法接近氮上的孤對電子，而造成吸附效果較差。

3.2 各種處理程序對於腐植酸之 TOC 去除效率

腐植酸溶液在經過吸附劑預吸附之後，再以 UF 薄膜過濾，即為所謂的

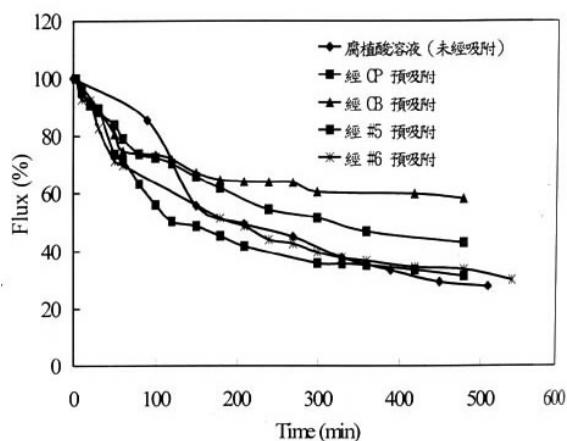


圖 1 不同 chitosan 預吸附後之腐植酸進流液薄膜滲流率衰減情形

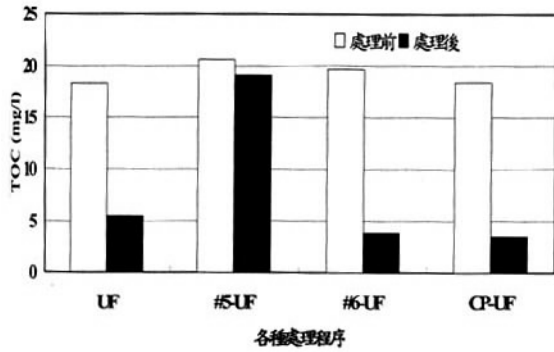


圖 2 腐植酸溶液經各種處理程序處理後之 TOC 去除情形

chitosan-UF 處理程序。而選用的預吸附劑為#5、#6及CP, TOC 去除率如圖 2 所示。只使用 UF 去除腐植酸即可達到近 70%，加上#6 或 CP 之預吸附劑更可達 80% 之去除效果，然#5 卻有去除率下降的問題，這是由於#5 會溶出近 50% 的 TOC，在與只使用 UF 過濾的結果比較可發現，#5 溶出的 TOC 應為小分子的 TOC，以致於 UF 薄膜無法濾除的結果。

3.3 各種處理程序對於砷之去除效率

為探討砷的去除效率，以起始濃度約 1.0 mg/L 之砷溶液經 UF、CP、CB、#5 及 #6 各種處理程序分別處理，其結果如圖 3，使用 UF 去除砷的效果並不高，不足 10%，而吸附劑 CP 則對砷沒有吸附能力，

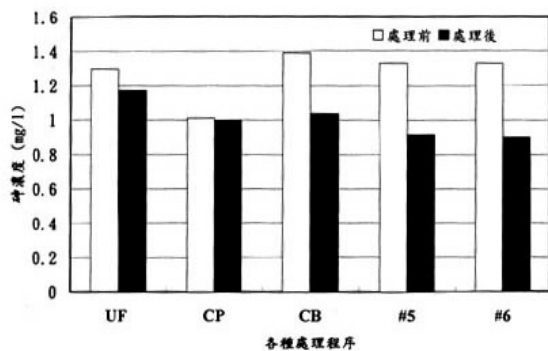


圖 3 砷溶液經各種處理程序後之去除效果

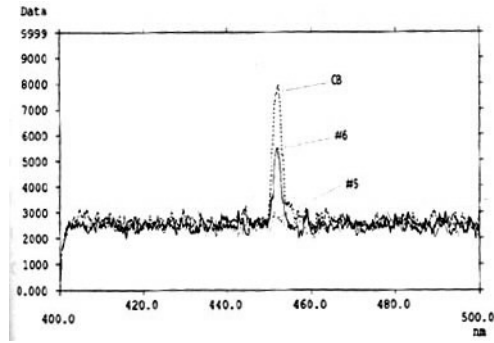


圖 4 腐植酸溶液以#5、#6 與 CB 三種不同的吸附劑吸附後之螢光放射光譜

#5 和#6 則可達 30% 以上的去除效果為最佳者。

3.4 水樣之螢光性質

有研究顯示烏腳病與腐植酸裡的螢光物質有相當密切的關係，由腐植酸溶液之螢光放射光譜圖，可知在波長 452 nm 附近有明顯的放射波峰，因此利用此明顯波峰可觀察螢光物質被濾除的情形，不同吸附劑的濾除效果如圖 4 所示，可發現#5 之效果最佳。

另外將腐植酸分成各分子量群後與模擬井水（腐植酸與砷溶液之混合溶液）相比較，可得腐植酸各分子量群：>35000、20000-35000、6000-20000、1500-6000 以

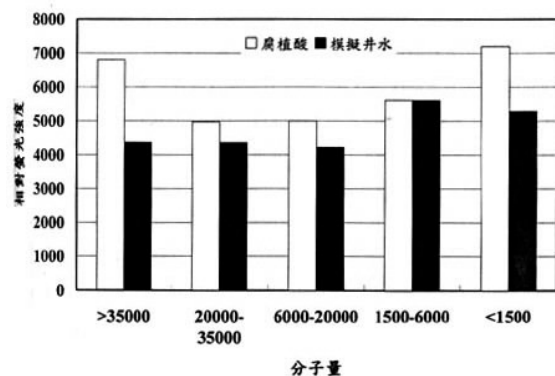


圖 5 砷對於腐植酸各分子量群之相對螢光強度之影響情形

及<1500 之螢光光譜皆因砷的加入，使得腐植酸之相對螢光強度產生削減，如圖 5 所示。其中尤以腐植酸分子量>35000 削減量最大，可推斷此部分腐植酸之發生較多的錯合反應。

3.5 各種處理程序對模擬井水的影響

由腐植酸與砷混合溶液為模擬井水，其中腐植酸溶液之 TOC 濃度為 18.5mg/L，砷溶液濃度為 1.0 mg/L。採用五種處理程序：UF、CP-UF、CB-UF、#5-UF、#6-UF，吸附劑的加藥量為 4.8 g/L，所得 TOC 去除率與砷去除率分別如圖 6 與圖 7。以#6-UF 去除腐植酸 TOC 的效率最高，可達 77.88%，而以#5-UF 去除砷的效果最佳，可達 58.49%。

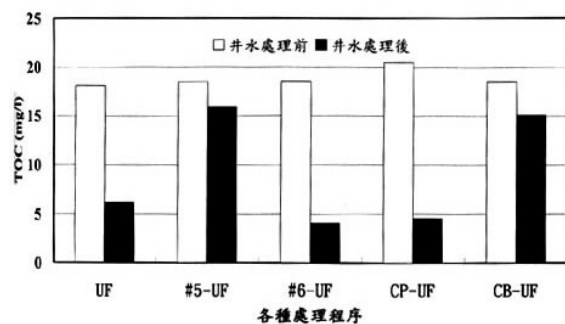


圖 6 模擬井水經各種處理程序後之 TOC 去除情形

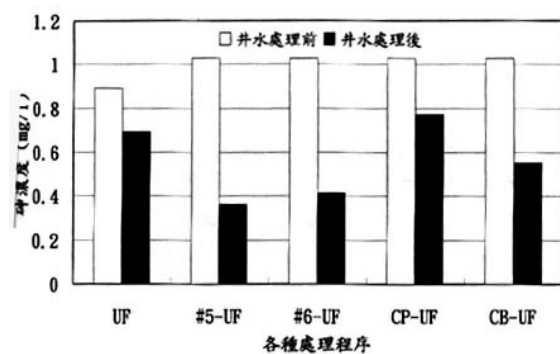


圖 7 模擬井水經各種處理程序後之砷去除情形

四、計畫成果自評

本計畫研究目的為探討 UF-chitosan 移除腐植酸與砷的能力，並探討腐植酸各部分分子量群與砷的錯合情形。結果顯示 UF-chitosan 具一定的去除效率，也發現砷與腐植酸分子量在>35000 的發光團發生較多錯合反應，因此本計畫之成果提供一有效自水中去除砷之處理方法。

五、參考文獻

- [1] Yeh, S. (1963), *Studies on endemic chronic arsenism in southwest coast of Taiwan*. Report, Institute of Pathology, National Taiwan University, 14, 1-23.
- [2] Chen, W. Y. and Tseng, W. P. (1964), *Experimental studies on the drinking water of blackfoot endemic areas. 3. Skin test with drinking water of blackfoot endemic area*. J. Formosan Med. Assoc., 63, 298-305.
- [3] Lu, F. J., Tsai, S. C. and Chen, J. Y. (1980), *Studies on natural toxicants occurring in artesian well water of blackfoot disease endemic exposed to fluorescent compounds*. J. Chinese Biochem. Soc., 9, 49-54.
- [4] Lu, F. J. and Lin, T. M. (1986), *Fluorescent compounds in drinking water of blackfoot disease endemic areas: Animal experimental model*. J. Formosa Med. Assoc., 85, 352-358.
- [5] Hung, T. and Liao, S. (1996), *Arsenic species in the well water and sediments of the blackfoot disease area in Taiwan*. Toxicological and Environmental Chemistry, 56, 63-73.