

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

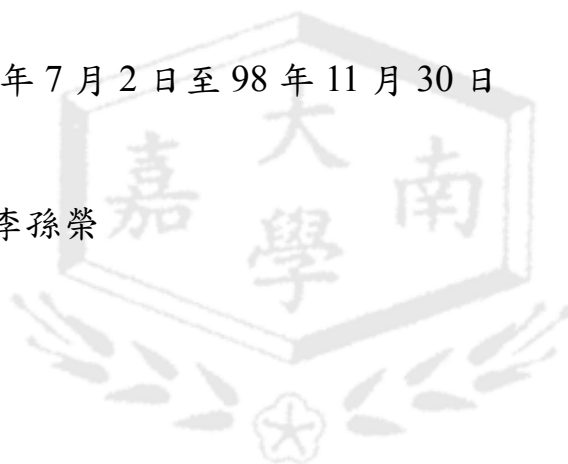
溫泉以二氧化鈦光催化消毒之效果及其  
對泉質之影響

計畫類別：個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：CN9810

執行期間：98年7月2日至98年11月30日

計畫主持人：李孫榮



執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程科學系

中華民國 99 年 2 月 15 日

## 摘要

本研究即以光觸媒殺菌消毒的應用研究為主軸，探討其成效及溫泉泉質是否有改變。TiO<sub>2</sub> 添加劑量越大對大腸桿菌消毒效果越好。紫外線(UVA)劑量越強對大腸桿菌消毒效果越好。溫泉泉質並不會因光催化消毒而產生變化

### (一)研究動機與研究問題

重視休閒，是現代社會的一種趨勢，隨著經濟、文化、社會等更各方面的進步，人們的緊張與壓力也日愈增加，對休閒生活的需求也不斷地增加，而休閒生活的需求也越趨多元化，而我國富含多種泉質溫泉水，其溫泉的密度可位居世界之冠，隨著國人生活水準的提升與對休閒度假的重視，國內溫泉產業隨之興起，為了使人們有良好的泡湯環境，本研究針對溫泉的水質進行探討。

光觸媒是近幾年來熱門的研究課題，本研究係用光觸媒對溫泉水殺菌以改善水質，而大腸桿菌則是水質檢測中的重要指標(簡寫為 *E. coli*)，傳統的消毒方式就是加氯消毒，但氯系消毒藥劑有儲存運送與操作之風險，因此，本研究即以光觸媒殺菌消毒的應用研究為主軸，探討其成效及溫泉泉質是否有改變。

近年來溫泉為盛行的休閒活動，而水質的好壞會直接影響到遊客的健康，為了維持溫泉的衛生條件，業者大多使用加氯消毒，而氯氣一般民眾較不能接受，並且氯受到高溫會產生三鹵甲烷，產生毒性，因此，本研究使用無臭、無毒性之光觸媒來達到殺菌效果。光觸媒在光源照射下利用特定波長光源的能量來產生電子與電洞，催化周圍之氧氣及水分子激發成極具活性的 OH<sup>-</sup>及 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 自由基，這些氧化力極強的自由基幾乎可分解所有對人體或環境有害的有機物質及部分無機物質，因此具有殺菌的作用(1)。

溫泉水中含有許多礦物及陰陽離子的成分，而這些成分可促進人體的健康，然而，光觸媒殺菌是否會影響溫泉水中所含的成分，也是本研究所要探討的方向。□

每個人每天平均從糞便中排出 10<sup>11</sup> 到 10<sup>13</sup> 個大腸桿菌，當人們在浸泡溫泉時會經由人體傳遞至水中，因此有大腸桿菌等問題。目前，部分業者為了節省成本，將溫泉水殺菌後回收再利用，但經過殺菌回收後的水，其水質成份是否有達到溫泉水之含量標準，為本研究之探討範疇。

### (二)文獻回顧與探討

#### 1.溫泉標準

符合本標準之溫水，指溫泉露頭或溫泉孔口測得之泉溫為攝氏三十度

以上且泉質符合下列各款之一者：

一、溶解固體量 (TDS)：在五百 (mg/L) 以上。

二、主要含量陰離子：碳酸氫根離子 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 二百五十 (mg/L) 以上、硫酸根離子 (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 二百五十 (mg/L) 以上或氯離子 (含其他鹵族離子) Cl<sup>-</sup>, including other halide 二百五十 (mg/L) 以上。

三、特殊成分：游離二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 二百五十 (mg/L) 以上、總硫化物 (Total sulfide) 大於零點一 (mg/L)、總鐵離子 (Fe<sup>+2</sup>+Fe<sup>+3</sup>) 大於十 (mg/L) 或鐳 (Ra) 大於一億分之一 (curie/L)。

四、本標準之冷水，指溫泉露頭或溫泉孔口測得之泉溫小於攝氏三十度且其游離二氧化碳為五百 (mg/L) 以上者。

五、本標準之地熱 (蒸氣)，指溫泉露頭或溫泉孔口測得之蒸氣或水或其混合流體，符合第二條泉溫及泉質規定者。

項目	標準
總溶解固體量 (TDS)	500 mg/L 以上
碳酸氫根離子 ( $\text{HCO}_3^-$ )	250 mg/L 以上
硫酸根離子 ( $\text{SO}_4^{=}$ )	250 mg/L 以上
氯離子 (含其他鹵族離子) $\text{Cl}^-$	250 mg/L 以上
游離二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )	250 mg/L 以上(泉溫 30°C 以上) 500 mg/L 以上(泉溫 30°C 以下)
總硫化物	0.1 mg/L 以上
總鐵離子 ( $\text{Fe}^{+2}+\text{Fe}^{+3}$ )	10 mg/L 以上
鐳 (Ra)	大於一億分之一(curie/L)

## 2. 光觸媒作用原理

光觸媒是一種利用光能產生作用的觸媒。1960 年代末期日本東京大學的 Fujishima 等人發現在使用二氧化鈦電極所進行的極性光電極反應中，發現在特定光源照射下，可以將水分解成氫及氧的現象(1)，之後便有「光觸媒」(photocatalyst)這個名詞的出現。二氧化鈦光觸媒本身就是一種半導體，光觸媒經吸收足夠能量的光能使電子從低能量的價帶(valence bond)躍升至高能量的傳導帶(conduct bond)，這個過程使得價帶產生電洞，傳導帶上則帶有電子，電子與電洞分別和氧氣與水分子作用生成超氧離子( $\text{O}_2^-$ , superoxide ion)及氫氧根自由基(hydroxide free radical)(2)。價帶至傳導帶之間能量的差，我們稱之為「能隙」(band gap)。此能量的大小是因半導體種類而異，因此不同光觸媒所需要激發其作用的光能量也隨之不同。

## 3. 二氧化鈦光觸媒

二氧化鈦(Titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ )俗稱「鈦白」，傳統上用作白色顏料，廣泛用在牙膏、化妝品、塗料等行業。二氧化鈦在常溫常壓下化學、物理性質非常穩定，不溶於水、鹼、水及一般有機溶劑，甚至不與氟化氫、氯氣及硫化氫等化學活性極強的氣體反應。

## 4. 照射光強度與波長

由於光子的強度與其波長有關，而整體光催化反應的能量輸入與光的強度有關，因此光的強度與波長對於光催化反應有相當重要的影響。在低強度時，光催化反應速率和光源強度呈線性關係；在中等強度時，光催化速率和光源強度的平方根成線性關係；在高強度時，光催化速率和光強度無關(3,4)。

## (三) 研究方法與步驟

### 1. 溫泉泉質分析

#### ● 溫泉水中總溶解性固體檢測方法—原水過濾法

將攪拌均勻之溫泉水樣以一玻璃纖維濾片過濾，其濾液置於已知重量之蒸發皿中蒸乾，移入 110 °C 之烘箱續烘至恆重，所增加之重量即為總溶解固體重(5)。

● 溫泉水中碳酸氫根離子檢測方法—滴定法

將水樣以校正過之適當 pH 計或自動操作之滴定裝置，或使用特定之 pH 顏色指示劑，在室溫下以標準酸滴定樣品到 pH 8.3 及 4.5 終點時，由達到 pH 8.3 及 4.5 終點所需要標準酸之用量即可計算溫泉水中碳酸根離子、碳酸氫根離子及氫氧根離子濃度(5)。

● 溫泉水中硫酸根離子及氯離子檢測方式—離子層析法

水樣中之待測陰離子，隨碳酸鈉及碳酸氫鈉流洗液流經一系列之離子交換層析管時，即因其與低容量之強鹼性陰離子交換樹脂間親和力之不同而被分離。分離後待測陰離子再流經一自我抑制裝置，移動相溶液則轉換成低導電度之碳酸。經轉換後之待測陰離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量(5)。

● 溫泉水中硫酸根離子檢測方法—濁度法

含硫酸鹽水樣於加入緩衝溶液後，再加入氯化鋇，使生成大小均勻之懸浮態硫酸鋇沉澱，以分光光度計於 420 nm 測其吸光度並由檢量線定量之(5)。

● 溫泉水中游離二氧化碳檢測方法—推算法

當溫泉水之鹼度主要由碳酸根離子、碳酸氫根離子及氫氧根離子構成且總溶解固體物濃度小於 500 mg/L 時，游離二氧化碳含量可由 pH 值及總鹼度推算出(5)。

● 溫泉水中硫化物及硫化氫檢測方法—分光光度計/甲烯藍法

溫泉水樣中硫化物及硫化氫在氯化鐵存在時，會與 N,N-二甲基對苯二胺草酸鹽(N,N-dimethyl-p-phenylenedia-mine oxalate)反應生成甲烯藍(Methylene blue)，使用分光光度計在波長 664 nm 處測其吸光度，可測定溫泉水樣中硫化物及游離態硫化氫之濃度(5)。

● 溫泉水中總鐵離子檢測方法—火焰式原子吸收光譜法

採樣時在現場以 0.45 μm 之濾膜將溫泉水樣過濾後，以 0.15 % (V/V) 硝酸溶液調整過濾水樣 pH 值小於 2 以下，低溫冰存回實驗室，直接吸入火焰式原子吸收光譜儀，選擇適當波長測定其中溫泉水中溶解性鐵吸光度定量之(5)。

檢測成分	檢測方法
總溶解性固體	原水過濾法
碳酸氫根離子	滴定法
硫酸根離子 氯離子	離子層析法
硫酸根離子	濁度法
游離二氧化碳	推算法
硫化物	分光光度計/甲烯藍法
總鐵離子	火焰式原子吸收光譜法

## 2. 菌落分析

本計劃流程如圖 1，首先進行資料的收集，之後開始培養大腸桿菌，以 0.45 μm 孔徑之濾膜過濾水樣，同時檢測水中大腸桿菌群及大腸桿菌。水樣過濾後將濾膜置於酵素色質培養基上，於 35 ± 1 °C 培養 22 至 24 小時之後，大腸桿菌除外之大腸桿菌群 (non - *E. coli* coliform) 會形成紅色菌落，而大腸桿菌 (*E. coli*) 則會形成深藍色至藍紫色菌落。因此計數

濾膜上深藍至藍紫色菌落數即可得到大腸桿菌數目，而計數紅色加上深藍至紫色菌落數目之總和即可得到大腸桿菌群數目。

方法原理是培養基內含兩種色原(chromogen)，其中一種(Salmon<sup>Ô</sup> - GAL 或 Red - Gal<sup>®</sup>)可被半乳糖苷酶 ( $\beta$  - D - galactosidase) 水解呈現紅色；另外一種為 X - gluc，可被尿苷酸化酶 ( $\beta$  - glucuronidase) 水解呈現藍色。由於大腸桿菌除外之大腸桿菌群具有半乳糖苷酶，因此菌落會呈現紅色；大腸桿菌 (*E. coli*) 則同時具有半乳糖苷酶及尿苷酸化酶，培養時會同時分解兩種色原，而產生深藍色至藍紫色菌落(5)。

### 3.總菌落數

以檢測能在胰化蛋白胰葡萄糖培養基 (Tryptone glucose extract agar, TGE) 或在培養皿計數培養基 (Plate count agar, PCA) 中生長並形成菌落之水中好氧及兼性厭氧異營菌(5)。

#### ※ 結果處理

(一) 以含 30 至 300 個菌落之同一稀釋倍數的兩個培養皿計算其總菌落數，總菌落數以菌落數 (CFU) / mL (Colony forming units / mL) 表示之。計算公式如下：

$$\begin{aligned} \text{總菌落數(菌落數(CFU)/mL)} &= \frac{\text{選取培養皿之菌落數總和}}{\text{選取之實際體積總和}} \\ &= \frac{X+Y}{(0.2/D) + (0.2/D)} \end{aligned}$$

D：菌落數在 30 至 300 個之間的稀釋度

X, Y：D 稀釋度的兩個培養皿之菌落數。

(二) 培養皿之菌落數不在 30 至 300 個菌落之間時，則依菌落數實際數目以下列方式處理：

1. 若各稀釋度中有兩個稀釋度的培養皿之菌落數在 30 至 300 個之間，則以下列公式計算：

$$\begin{aligned} \text{總菌落數(菌落數(CFU)/mL)} &= \frac{\text{選取培養皿之菌落數總和}}{\text{選取之實際體積總和}} \\ &= \frac{X_1+Y_1+X_2+Y_2}{(0.2/D_1)+(0.2/D_1)+(0.2/D_2)+(0.2/D_2)} \end{aligned}$$

註：D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub>：菌落數在 30 至 300 個之間的稀釋度

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>：D<sub>1</sub> 稀釋度的兩個培養皿之菌落數

$Y_1$ 、 $Y_2$  :  $D_2$  稀釋度的兩個培養皿之菌落數

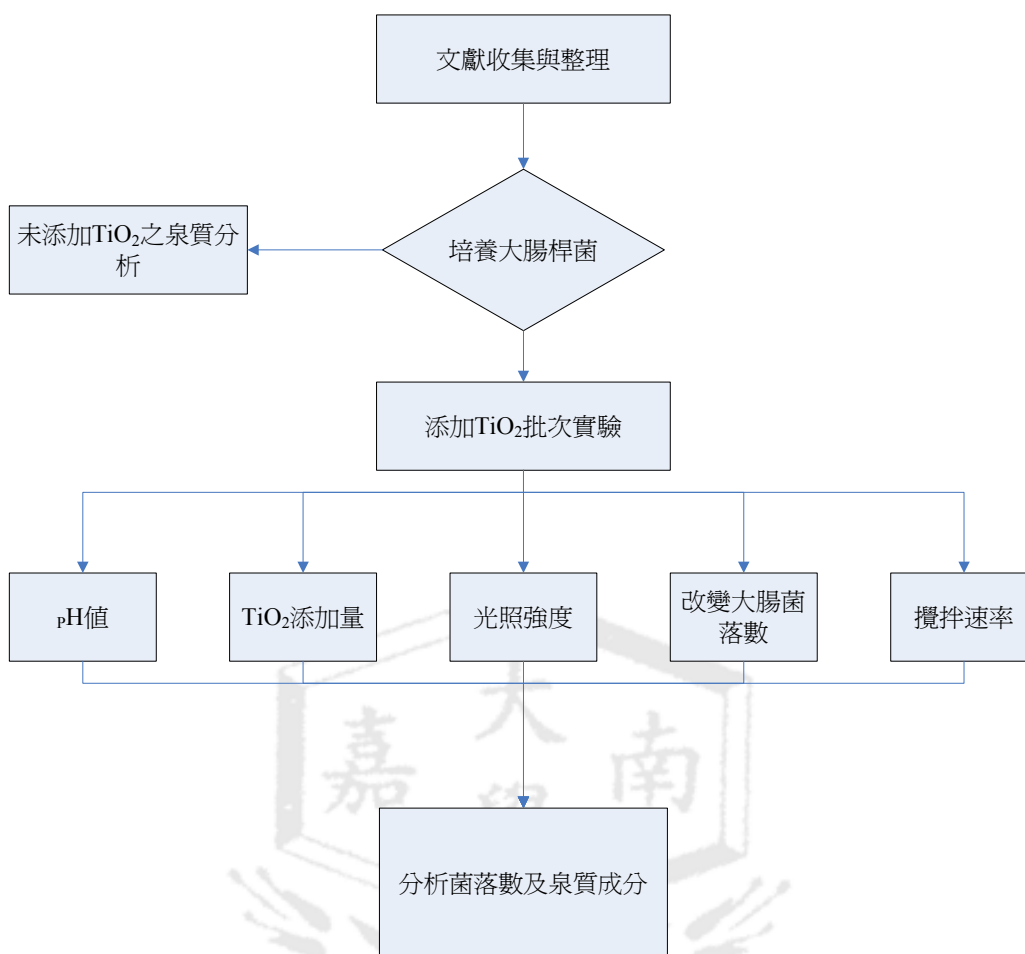


圖 1 本計劃流程圖

接著取未添加  $TiO_2$  的水樣檢驗其成分是否達到標準，之後將水樣加入  $TiO_2$  進行批次試驗，批次試驗中我們採用改變 pH 值，觀察 pH 值的高低是否會影響殺菌效果，再改變  $TiO_2$  的添加量，看其最適添加量，接著使用光照強度來試驗殺菌的效果，是否有顯著差異，之後再改變大腸桿菌的添加量，看  $TiO_2$  的殺菌量能達到多少，最後改變攪拌速率，看是否能加快殺菌效果，以上五種方法，完成後再分析菌落數及分析泉質成份是否有達到溫泉標準。

#### 4. 水質分析

本研究用的方法有 pH 計、濁度計、溫度、導電度計、SS、IC。

水質資料則有 pH 值、溫度、導電度、總溶解固體量與溫泉成份( $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ )，還有溫泉氧化還原電位，再藉由上述資料做循環與非循環泉之比較，以探討經循環過濾系統後之循環泉在水質上的變化。

### (四) 結果與討論

#### 1. $TiO_2$ 劑量的影響

$TiO_2$  劑量對大腸桿菌消毒效果之影響如圖 2 所示，沒有添加  $TiO_2$  時，紫外線(UVA)對大

腸桿菌消毒效果很差，隨著 TiO<sub>2</sub> 劑量增加，引發光催化效果，產生電洞及氫氧自由基，均具有強大的殺菌能力，而大腸桿菌濃度也逐漸降低。

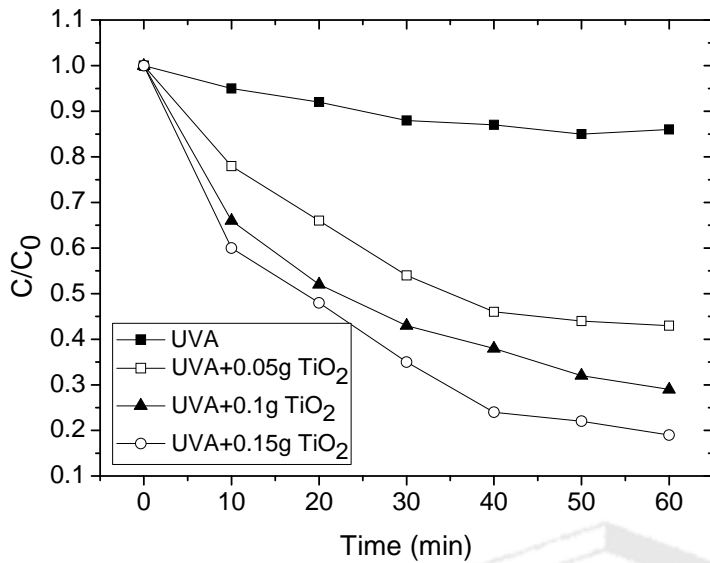


圖 2 TiO<sub>2</sub> 劑量對大腸桿菌消毒效果之影響(光強度 1.5mW/cm<sup>2</sup>; 起始大腸桿菌濃度 10<sup>7</sup> MPN/100ml; pH=7.8)

## 2. 紫外線劑量

紫外線(UVA)劑量對大腸桿菌消毒效果之影響如圖 3 所示，紫外線(UVA)對大腸桿菌消毒效果，隨著光強度增加，引發光催化效果增強，產生電洞及氫氧自由基也增多，殺菌能力也更大，而大腸桿菌濃度也因而逐漸降低。

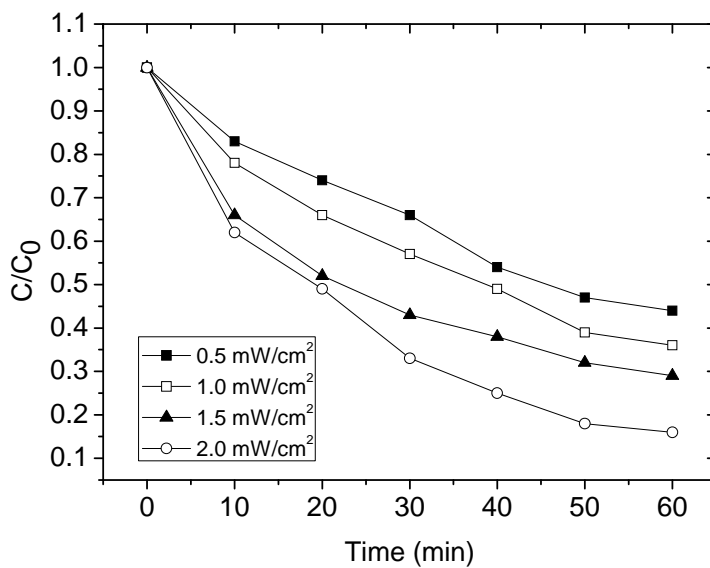


圖 3 紫外線(UVA)劑量對大腸桿菌消毒效果之影響(TiO<sub>2</sub> 劑量：0.1g;

起始大腸桿菌濃度  $10^7$  MPN/100ml; pH=7.8)

## (五) 結論

1.  $\text{TiO}_2$  添加劑量越大對大腸桿菌消毒效果越好。
2. 紫外線(UVA)劑量越強對大腸桿菌消毒效果越好。
3. 溫泉泉質並不會因光催化消毒而產生變化

## 參考文獻

1. Fujishima A, Honda K, Decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor. *Nature* 238:37-38(1972)
2. Turchi CS And Ollis DF, Photocatalytic Degradation Of Organic Contaminants; Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catalysis* 122; 178-192(1990)
3. Ollis DF, Pellizzetti E And Seropone N, Destruction of water contaminant. *Environ Sci Technol* 25:1523-1528(1991)
4. Okamoto K, Yamamoto Y, Tanaka H And Itaya A, Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase  $\text{TiO}_2$  powder. *Bull Chem Soc jpn* 58:2023-2028(1985)
5. 行政院環境保護署環境檢驗所公告環境檢測方法  
(<http://www.niea.gov.tw/>)

