

生物技術與污染防治(一)

固定化微生物在廢水處理上之應用

江 晃 榮*

一、前 言

近年來有關固定化酵素 (immobilized enzyme) 及固定化微生物細胞 (immobilized microbial cells) 的研究非常蓬勃，已成為近代生物技術 (Biotechnology) 重要一環，固定化技術應用在實際工業生產亦有許多例子，如表 1 所示。

固定化酵素及固定化菌體在化學工業、醫藥及食品工業方面均已商業化，使得生產成本大為降低，生產過程並能達到自動化、省力化、產率亦大大提高。但是固定化技術在廢水處理方面的研究尚處於萌芽階段，應用實例尚少，但卻被認為是一項具有潛力的重要技術。歐美、日本等國家已積極進行各項研究開發計畫，如日本建設省所擬定的「Bio-focus WT 計畫」以及通產省的「產官學廢水處理計畫」，均將微生物固定化技術列為重要項目之一，顯然這項研究在國外已成為熱門課題。

二、微生物固定化技術與廢水處理

截至目前為止，固定化微生物在廢水處理方面的應用實例並不多，重要的研究項目列如表 2

廢水生物處理所常用的活性污泥法，事實上亦是一種固定化微生物的應用，亦即利用具有凝聚性質的微生物聚成凝塊，再將廢水中的有機物進行生物氧化，產生二氧化碳、水及其他簡單化合物，可以說是一種天然的固定化微生物，但只有與凝塊親和性大的微生物才能發揮分解功效。活性污泥中的微生物相隨著廢水組成而異，而某些具分解廢水有機物能力但卻無法與凝塊相結合的微生物就會隨著活性污泥反應器的處理水而流出。固定化技術最大優點就是能減少這類微生物的流失。

*日本京都大學部衛生工學教室博士後研究

表 1 固定化酵素、菌體工業化實例

種類	酵素 (菌體)	固定化法	產物	開始工業化
固定化酵素	aminacylase	DEAE-Sephadex 離子結合	L-amino acid	1969 年
	aspartase	Duoilite A7 物理結合	L-aspartic acid	1973 年
	glucoisomerase	DEAE-cellulose 離子結合	果糖	1973 年
	lactase	醋酸纖維截留法	低乳糖牛乳	1977 年
	penicillian acylase	Sephadex 共價結合	6-amino penicillamic acid	1973 年
	aspartase (E. Coli)	K-Carrageenan 截留法	L-aspartic acid	1973 年
固定化菌體	glucoisomerase (B. Coagulans)	菌體懸浮液以 glutaraldehyde 架橋	果糖	1973 年
	fumarase (Brevo ammoniagenes)	K-Carrageenan 膠體截留	L-malic acid	1974 年
	L-aspartic acid decarboxylase (Pseud documhae)	K-Carrageenan 膠體截留	L-aspartic acid	1982 年
	酒精生產酵素 (酵母)	海藻酸鈣截留	酒精	1984 年

固定化技術能將具有優良處理能力的微生物，調成高濃度菌體包接在膠體粒子中，在分解廢水有機物過程中亦保持菌體於高濃度狀態，固定化技術與傳統固著型法不同，固著型法係利用砂或其他接觸材料吸著微生物菌體，以提高菌體濃度，兩者比較如表 3 所示。

表2 固定化微生物在廢水處理研究

菌種	固定化材料	實驗概要	備註
<i>Alcaligenes</i> sp.	Carrageenan	固定化脫氮菌 活性檢討	
<i>Bacillus firmus</i>			
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Carrageenan	固定化藻類除 氮磷	半連續培養
<i>Nitrobacter agilis</i>	Carrageenan	硝化反應之研究	
脫氮菌	Carrageenan Sodium alginate 光硬化樹脂(ENTG-3800)	廢水之脫氮	
<i>Methanosaerica agilis</i>	sodium alginate	甲烷發酵	
活性污泥	agar及acrylanide (雙重固定化)	廢水處理機能之檢 討	
<i>Pseudomonas putida</i>	Polyacrylamide	酚分解能力檢討	中間工廠設置
活性污泥	PVA-冷凍法	廢水處理機能之 檢討	
酚分解菌	PVA-硼酸法	酚廢水處理機能 之檢討	
硝化菌脫氮菌	光硬化樹脂	固定化後活性變 化之探討	
<i>Micrococcus denitrificans</i>	液體膜	100 ppm NO ₃ 或 NO ₃ 之還原	
<i>Pseudomonas denitrificans</i>	sodium alginate	脫氮	半衰期30天
PVA 分解菌	粒狀活性碳	PVA 分解及活性 持續探討	
厭氣性甲烷菌	多孔性ceramics	800-2,600mg/l COD去除 63-89%	已工業化
<i>Alkaligenes</i> sp.	Carrageenan	脫氮反應擔體比 較實驗	菌濃度10 ¹⁰ 個以上

表3 固定化微生物法與固著型法之比較

項目	固 定 微 生 物	固著型微生物(傳統法)
固定化型態	 微生物	 砂微生物
微生物之固定	可任意控制不同微生物種類及數量	自然吸附
增 殖	膠體粒子內部	砂表面

固定化微生物膠體粒子中之菌體濃度可以任意改變調整，固著型微生物係將菌體自然吸附在砂粒等微小粒子表面，無法經由人為控制吸著量。兩者最大差別在於固定化微生物係利用酵素進行分解，而固著型微生物主要利用細菌之增殖反應。

由表2可得知，固定化微生物應用在廢水處理方面，主要使用的微生物種類相當多，有活性污泥厭氣性細菌、硝化菌、脫氮菌、難分解性物質分解菌、重金屬蓄積菌等特殊細菌，處理對象除了有機物的分解外，特別對於去除氮、磷、PCA 及酚等難分解性或具毒性物質，以及鎘等重金屬，範圍非常廣。此外，對於環境污染物質濃度偵測控制的生物感測器(biosensor) 的應用，如 BOD、氨等物質快速測定法等均是固定化菌體在環境污染方面重要研究項目。

三、微生物固定化法：

微生物菌體固定化方法，大致上與酵素固定化法相同（圖1）可分為①擔體結合法（利用不溶於水的擔體與微生物結合的方法）包括①物理吸附法：以活性炭、多孔性玻璃等不溶於水擔體將微生物菌體行物理性吸附②離子結合法：利用不溶於水擔體上的離子交換基與微生物行離子結合的固定化法③共價結合法：不溶性擔體與微生物菌體形成共價鏈結合的固定化方法。②架橋法：將具有二個以上官能基的試藥和微生物行架橋結合。③截留法：微生物菌體包在高分子膠質微細格子中或半通透性高分子膜中，又區分為①格子法：微生物菌體截留在膠質格子中，基質及反應物、產物等均能自由進出而菌體固定在格子中無法自由進出。②微膠囊法：利用具半通透性的高分子膜包覆微生物菌體的方法。

微生物固定化所使用的擔體材料種類相當多，如 alginate, carrageenan, agar, polyacrylamide等，但所用擔體若是容易受到微生物分解，其分解產物則會造成新的環境污染，這類固定化擔體使用後的處理法可考慮用厭氣消化法或作為肥、飼料。又如

polyacrylamide等化學合成物質，在自然環境中極為安定，不易受微生物分解，在使用之後亦必須有適當處理法才行。因此，廢水處理用固定化微生物擔體的選擇與其他工業用途者不同，一般而言，用在廢水處理的固定化擔體條件如表 4 所示。

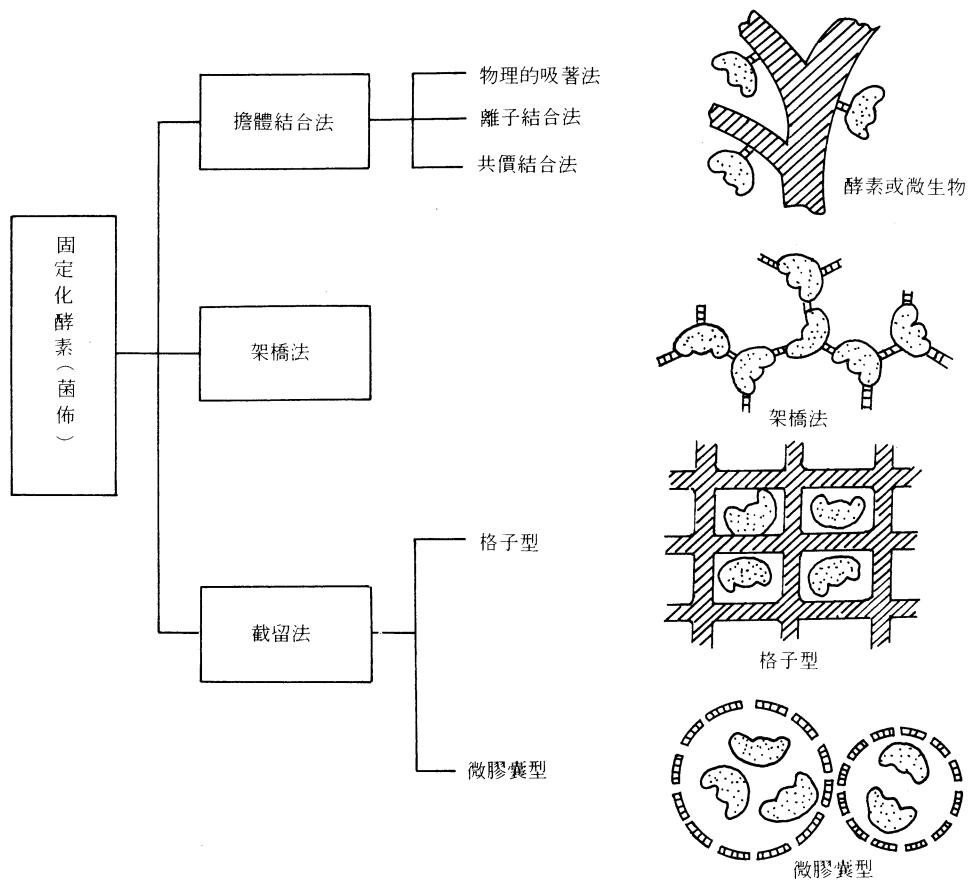


圖 1 微生物（酵素）固定化法

表4 固定化微生物擔體的條件

- | |
|-------------------|
| 1. 價格便宜 |
| 2. 調製容易 |
| 3. 沉降分離性良好 |
| 4. 不易破碎 |
| 5. 對生物沒毒性 |
| 6. 有效係數在1附近或比1大 |
| 7. 具有易於溶解，能再度固定特性 |

固定化微生物生物反應器(bioreactor)亦有各種不同形態，如管狀充填式，浮動床式，攪拌槽式等。選擇適當的反應器非常重要，主要目的在於將反應器內固定化微生物保持於高濃度狀態，能高效率，持續的處理廢水。(圖2)

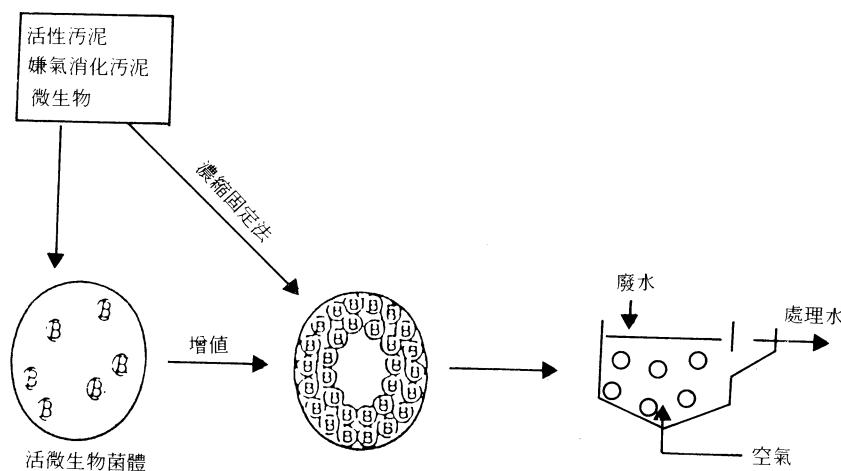


圖2 固定化微生物之利用

四、生物處理上的應用及注意事項

一般而言，生態系中生物種類愈多，環境適應能力愈強，生態系也較為安定。廢水生物處理亦是屬於自然生態系。以生物技術法分離具特殊分解機能的純菌，再經由微生

物育種技術提高分解效能，這類菌種添加在活性污泥或厭氣消化系統中，由於其比生長速率極慢，而且純菌系統通常比混合菌生態系統較不安定，若是與活性污泥中的原生物等之增殖無法調和時，其分解機能便無法發揮，所以在複雜環境下如何保持純菌良好分解能力，是一項必須要探討的課題。

利用固定化微生物技術處理廢水之優缺點列如下：

優點1. 容易與廢水處理液分離

2. 依不同廢水成份可改變固定化微生物種類。
3. 菌體可保持高濃度。
4. 菌體較不易流失。
5. 藉著防止氧氣擴散，很容易保持厭氣狀態。
6. 易由控制毒性基質的擴散來防止基質的抑制現象。

缺點1. 擔體內微生物菌種老化後無法再生處理。

2. 好氣性菌種只在表面生長增殖。
3. 擔體內原生動物無法生存，對整體淨化機能可能有各種不同程度的影響。
4. 對活性已衰退的固定化微生物再生方法的技術及設備仍欠缺。
5. 使用後的固定化微生物尚無適當處理法。

4.2 固定化微生物技術實際應用到廢水處理時必須注意下列幾項問題：

1. 固定化微生物浮游性物質(SS)的去除

固定化技術係將生物菌體固定包接在膠體之中，因此固定化微生物、固定化活性污泥或厭氣消化污泥之處理性能與基質通過膠體的速率有關。通透性能良好的基質容易受代謝分解，通透性能差的高分子基質，其SS無法代謝分解，所以對SS較少的廢水，應用固定化技術最為適合，對於SS較多的廢水則應先將SS分解去除，然後再應用固定化技術，可得較好結果。若應用僅含有可溶性基質的廢水時，部份固定化微生物細胞會懸浮於膠體外，因此處理水難免會有混濁現象發生。

實際操作運轉時最好在固定化膠體外面仍保持一部份活性污泥凝塊，這種情況下，長時間曝氣活性污泥便能達到低負荷、高濃度操作的目標。

2. 固定化膠體內微生物濃度

固定化膠質內微生物的增殖常會受到膠質內氧氣及基質透過濃度的支配，由於膠質內微生物的增殖濃度有一定上限，若想利用高濃度活性污泥法或厭氣消化法等強制性高菌體濃度技術時，必須開發出經濟、實用污泥濃縮法，以便能與固定化技術相配合。

由於固定化膠體內微生物濃度正確測定及評估法目前尚未確定，因此一般均將固定化膠體內的微生物保存在一定的高濃度下操作，並將固定化前供試微生物的乾重當作固定化膠體內微生物濃度。傳統活性污泥法的設計、運轉管理及最適控制所適用的動力學

等便無法應用，必須另外研究並確立能精確測定及評鑑膠體內微生物的方法才行。

3.反應槽的攪拌混合及氧氣供應

固定化生物反應器操作時的攪拌混合，對於擔體粒子幾乎不會造成任何磨損與破壞，但是在攪拌混合十分均勻的反應槽中擔體粒子很容易沉澱而造成短路現象，這一點必須特別留意。

固定化活性污泥法在實際操作時，為了保持高濃度活性污泥，必須比傳統法供應更多氧氣，因此必須利用效率高、成本低的曝氣裝置才合乎經濟原則。反應槽中溶氧值降低的話，固定化活性污泥擔體內好氣菌的增殖僅限於表面，為了使菌體在膠體內部也能生長，反應槽內溶氧濃度非明顯增大不可。為了讓擔體粒子內的基質與氧氣能順利進出擔體粒子直徑不宜太大，並設定在最適條件下操作。

當基質負荷量太低或是有特殊基質流入的情況時，固定化活性污泥擔體粒子表面會附著一些特殊微生物，如 Geotrichum 或其他易形成皮膜的附著細菌，Geotrichum 在粒子表面附著、生長、產生毛狀物，將會使得膠體粒子變輕，當毛狀生物菌體受到物理性切斷，細胞破片浮游於水中時，也會造成處理水的混濁。此情況發生時，只要控制曝氣時間長短，使好氣及厭氣狀態交互進行，即能將此類細菌抑制。

4.固定化材料的成本與固定化微生物的安定性

利用固定化技術處理廢水時，關鍵性課題之一是能否供應成本低、易於大量生產、安定性良好、性質強固的固定化材料。

表 5 為使用PVA(Polyvinyl alcohol) - 硼酸法為固定化材料的成本分析例。

表 5 活性污泥 1 公斤(乾重)固定化時所需 PVA .H₃ BO₃ 之成本

藥品名	用 量	單 價	成 本
PVA	2.22公斤	120 元/公斤	231 元
H ₃ BO ₃	1.56公斤	120 元/公斤	218 元
計 449 元			

以PVA - 硼酸法固定菌體處理廢水的結果列如表 6 、表 7 。將活性污泥用PVA - 硼酸固定化之後，在實驗室進行運轉操作，持續二年，發現固定化粒子仍極為堅固，活性污泥的濃度一直保持在三萬ppm左右。PVA - 硼酸固定化材料很便宜，像這類材料的研究開發是今後主要項目之一。

表 6 PVA-H₃BO₃ 法固定化活性污泥處理廢水結果(一)

項 目	流 入 原 水	處 理 水	去 除 率
TOC	104 mg/l	5.1 mg/l	95.1%
NH ₄ -N	3.0 mg/l	16.0 mg/l	
NO ₃ -N	0.8 mg/l	0.38 mg/l	
T-N	30.9 mg/l	18.0 mg/l	41.7%
TKN	30.1 mg/l	17.6 mg/l	
pH	7.05 mg/l	7.7 mg/l	
鹼度	50.0 mg/l	105 mg/l	
透視度	—	>30 cm	
SS	—	5.0 mg/l	

操作條件 : Q_s = 15升/天 VAT = 1.0升 dt = 1.6 小時

溫度 = 20.5°C PVA 粒子濕重量 = 352克

TOC - 容積負荷 = 1.56公斤 TOC/立方米 · 天

過剩污泥產生速度 = 0.79公克 MLSS/天

表 7 PVA-H₃BO₃ 法固定化活性污泥處理廢水結果(二)

項 目	流 入 原 水	處 理 水	去 除 率
TOC	92.1 mg/l	5.0 mg/l	94.6%
NH ₄ -N	2.8 mg/l	7.0 mg/l	
NO ₃ -N	0.8 mg/l	12.0 mg/l	
T-N	31.3 mg/l	20.2 mg/l	35.5%
TKN	30.5 mg/l	8.2 mg/l	
pH	7.10 mg/l	7.95 mg/l	
鹼度	50.0 mg/l	61.9 mg/l	
透視度	—	>30 cm	
SS	—	4.2 mg/l	

操作條件 : Q_s = 5.2升/天 VAT = 0.6升 dt = 2.77小時

溫度 = 20.5°C

TOC - 容積負荷 = 0.798公斤 TOC/立方米 · 天

過剩污泥產生速度 = 0.161克 MLSS/天

通常大都市或工廠的廢水處理場所生的活性污泥量均極大，需要大量的固定化材料，所以，材料費亦是一筆龐大支出。但是由於固定化之後處理能力可以增加，建造及維護費等均會明顯降低，再加上固定化操作是以年為單位期操作，所以平均計算的話，每天所花費的固定材料費就相當少了。當然，整體技術關鍵在於固定化活性污泥粒子的生命，也就是粒子強度及安定性期間的長短，這些都是將來研究的重點。

五、結語

固定化技術在廢水處理方面的應用是屬於環境生物技術(Environmental Biotechnology)的一環。我國早已將生物技術列為科技發展重點項目之一，但將生物技術應用在污染防治方面研究人員並不多，而我國在生物技術及環境工程領域均有相當優秀人才，如何結合這兩方面的研究人員共同致力於解決國內各項環保問題應是今後我國生物技術發展重要方向之一。

參考資料

1. 橋本獎：バイオテクノロジ-活用の高機能型活性汚泥法，技報堂出版社，1989。
2. 橋本獎：生物處理技術の微生物固定化技術の問題點，水質汚濁研究19(11), p7-11, 1986.
3. 角野立夫等，包括固定化微生物を用い廢水處理技術，用水 廢水，27⑩, p-52-57, 1985。
4. 須藤隆一，微生物固定化法による排水處理，產業用水調査會，1989。
5. J. M. Sidwick and R. S. Holdom, Biotechnology of Waste Treatment and Exploitation, Ellis Horwood, Limited, 1987。