

以廢棄生物汙泥生產生物分解性塑膠 PHAs 之可行性

張玄芳*、張維欽**、方雅嵐***

摘要

生物可分解性塑膠聚羥基烷酯(Polyhydroxyalkanoates, PHAs)為生物合成之塑膠材料，因具極佳熱塑性及生物分解性，故為工商業積極開發以取代傳統石油衍生性塑膠之產物。過往 PHAs 實廠量產多採高生產成本之純菌培養方式，近年來運用廢棄生物汙泥中混種微生物之 PHAs 混種培養生產方式已為研究之趨勢，而廣泛利用工業廢棄有機物質等再生性原料作為 PHAs 生產碳源亦為目前主要研究對象。本文目的旨在引介 PHAs 之物性及其研究發展，並針對 PHAs 於生物汙泥之代謝機制做一說明，最後再針對 PHAs 混種培養之生產程序及再生性原料之運用技術予以介紹，以使對廢水處理系統熟悉之人員亦能對利用廢棄生物汙泥生產 PHAs 之技術具備初步之認識。

【關鍵字】生物可分解性塑膠、PHAs、混種培養、生物汙泥

*雲林科技大學工程科技研究所 博士生

**雲林科技大學環境與安全衛生工程學系 副教授

***雲林科技大學工程科技研究所 碩士

一、前 言

塑膠之研發提升人類生活諸多之便利，1980 年代全球塑膠之總需求量已達 2 億噸以上。傳統塑膠之生產是以石油為基質，雖其具備低成本及易加工等優勢，但其廢棄物無法於自然環境中為微生物所分解，故傳統上多以焚化方式處理，使其後續衍生出各種污染物，造成環境極大負荷。有鑑於此，1980 年代末期，許多專家學者相繼投入生物可分解性塑膠(biodegradable plastics)之研發，其中由生物合成之聚羥基烷酯(Polyhydroxyalkanoates, PHAs)因具極佳熱塑性、生物降解性，並與一般塑膠(聚丙烯)具相近之物性，故極具取代傳統石化塑膠之潛力。惟 PHAs 實廠量產之程序多採用純菌培養，雖該培養程序可獲致高 PHAs 生產量，但其生產成本亦甚高。Reis 等^[39]之研究指出，生產 PHAs 之成本約為 €9/kg，然而生產石化塑膠之成本約僅為 €1/kg，兩者仍存有相當之差距。為降低 PHAs 之生產成本，後續相關之研究即開始積極探討以混種培養方式生產 PHAs 之可行性。混種培養方式之起因乃源於當生物系統於培養條件變動下(如碳源基質之間歇式供給、電子接受者有無之交替培養等)，發現微生物會於其中代謝路徑自然發生 PHAs 蓄積之情形所致。相較於純菌培養，混種培養具備程序操作簡易，可利用再生原料等優勢，倘其生產用之混種微生物可取自活性污泥系統，則更可兼具污水處理之效益，是以利用混種培養生產 PHAs 之方式逐漸受到相關研究之重視。

二、生物可分解性塑膠 PHAs(polyhydroxyalkanoates)

生物可分解性塑膠依其製備方式可分為化學合成聚合物(如聚乙醇酸(Polyglycolic acid, PGA)、聚乳酸(Polylactic acid, PLA)等)、澱粉合成塑料(如澱粉-聚丙烯塑料(starch-polyethylene))及生物合成之聚羥基烷酯(Polyhydroxyalkanoates, PHAs)等三類^[19, 31]。其中化學合成塑料之物性與石化塑膠不甚相似，澱粉合成塑料則於環境中僅有澱粉部分可被生物分解，其他部分仍可能累積於土壤中，因而此兩類塑料替代石化塑料之可行性相對偏低。而 PHAs 是由各種 hydroxyalkanoates (HAs) 單體所聚合而成的一種聚酯化合物，許多微生物能於生長基本元素(如氮、磷、硫、

氧或鎂等)受限，而外部碳源存在情形下，攝取基質合成儲藏性碳源 PHAs，並蓄積於胞內^[25, 35, 36]。此外，將此生物合成之 PHAs 丟棄於自然環境中，其亦可被微生物完全分解，轉化為二氧化碳及水，再次進入自然界碳循環中，而被行使光合作用之生物所利用，圖 1 為 PHAs 等生物可分解性塑膠於自然環境中循環利用之示意圖。由圖中顯示，微生物將澱粉、纖維素、醣類等有機廢棄物藉由發酵程序產生有機酸等碳源基質，佐以足夠之氧氣、水分及能源，於生物反應槽合成聚羥基烷酯(PHAs)、黃原膠(xanthan)等生物可分解性聚合物，用以製造薄膜、托盤等塑膠產品。爾後此類具生物可分解性之塑膠廢棄物經回收程序後，可作為堆肥之原料，其所含生物可分解性物質經微生物體內酵素分解為二氧化碳、水及其他自然物質進入環境中被行使光合作用之植物利用，再重新產生澱粉、纖維素或醣類、脂質等建構生物可分解性聚合物之原料，由此形成生物可分解性聚合物於自然環境中之循環利用程序。

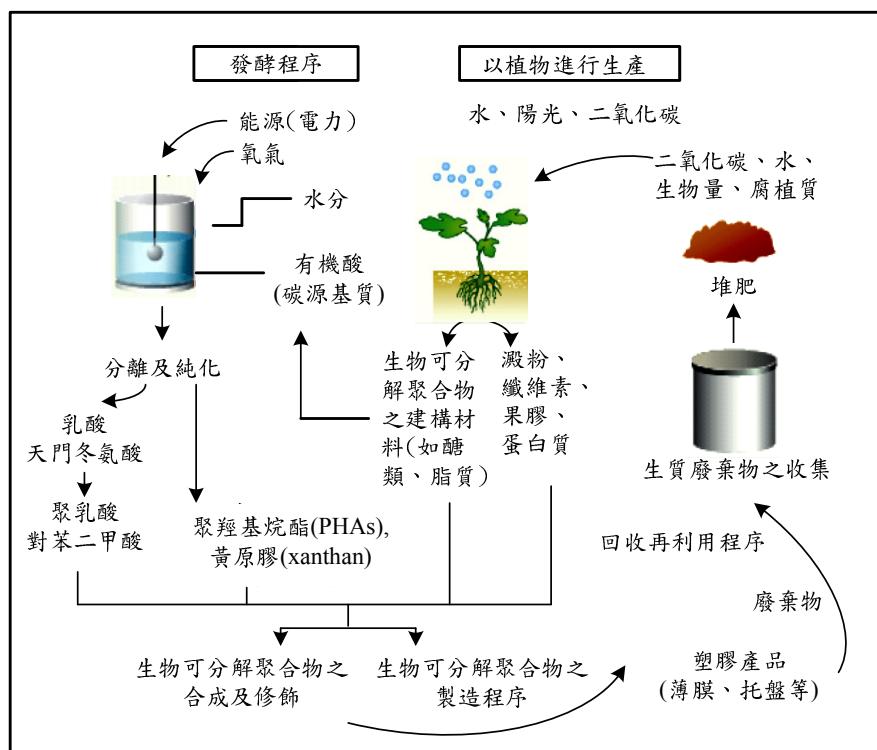
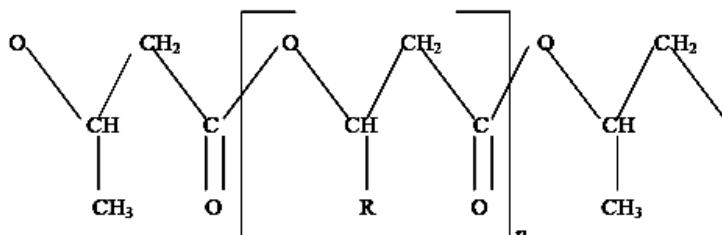


圖 1 PHAs 等生物可分解性塑膠於自然環境中之循環利用^[15]

2.1 PHAs 之種類

PHAs 之典型結構如圖 2 所示。目前已有超過 90 種不同組成單體之 PHAs 於細菌中被發現，包括 3-hydroxyalkanoates、4-hydroxyalkanoates、5-hydroxypentanoate、5-hydroxyhexanoate 與 6-hydroxydodecanoate 等^[24]。一般而言，PHAs 依據單體中碳原子之數目及 alkyl-pendent group (R groups) 之型態，可大致分為兩大類，分別為短鏈型 PHAs(short-chain-length, SCL-PHAs) 及中鏈型 PHAs (medium-chain-length, MDL-PHAs)。短鏈型 PHAs 包含 3-5 個碳原子，其 PHAs 特性與聚乙稀相近；而中鏈型 PHAs 包含 6-14 個碳原子，其 PHAs 特性則相似於聚丙稀^[48, 26]。目前相關文獻雖已研究出多種之 PHAs 類型，然而多數種類尚無法大量生產，其主要原因乃受限於其生產所用之基質價格過高，或合成 PHAs 之菌種培養不易等因素所致。故目前僅有 P(3HB)、P(3HB-*co*-3HV)(poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)) 及 P(3HHx-*co*-3HO)(poly(3-hydroxyhexanoate-*co*-3-hydroxyoctanoate)) 被廣泛生產及應用^[25]。



n 之變化量自 600 至 35000

R=hydrogen	Poly(3-hydroxypropionate)	P(3HP)
R=methyl	Poly(3-hydroxybutyrate)	P(3HB)
R=ethyl	Poly(3-hydroxyvalerate)	P(3HV)
R=propyl	Poly(3-hydroxyhexanoate)	P(3HHx)
R=pentyl	Poly(3-hydroxyoctanoate)	P(3HO)
R=nonyl	Poly(3-hydroxydodecanoate)	P(3HDD)

圖 2 PHAs 之化學結構及常見種類

2.2 PHAs 之物理性質

表 1 為常見之 PHAs 種類及其他聚合物之物理特性，顯示 Poly(3-hydroxybutyrate)(P(3HB))具有與一般塑膠聚丙烯相似之物性，且其亦為生物性聚酯化合物中最早被研發且最常見之結構。此外，由於 P(3HB)具備熱塑性、生物相容性、生物可分解性、疏水性以及對氧之低通透性等優點，而提升其商業上發展之價值^[45, 9]。然而，P(3HB)具有高熔點(179°C)、高結晶度(80%)、熱穩定性不佳等特性，當其外在溫度位於 180-200°C 之間時，易造成其結構分解，降低其分子量，進而影響聚合物之結晶力，導致脆裂，故其於工業製程上之應用較為受限^[9, 29, 20]。

若能於 PHAs 聚合鏈上併合其他單體(如 HV、HB)，形成 P(3HB-co-3HV)、P(3HB-co-4HB)(如圖 3 所示)等共聚合物，將可改善 P(3HB)物理特性之缺點^[35]。Dai 等^[9]研究指出倘於 PHAs 聚合鏈中提升 3HV 含量，當其 3HV 含量提升至 40 mol% 時，相對於未含 3HV 之 PHAs 聚合物，可使其熔點(T_m)自 179°C 降低至 76.4°C，同時其玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)、結晶度(crystallinity)亦會隨之降低，進而提升聚合物之延展性，避免脆裂，而更利於工業加工上之應用，是故 P(3HB-co-3HV)共聚物結構之 PHAs 已為目前工業上認定最具加工特性之 PHAs 種類^[33, 20]。

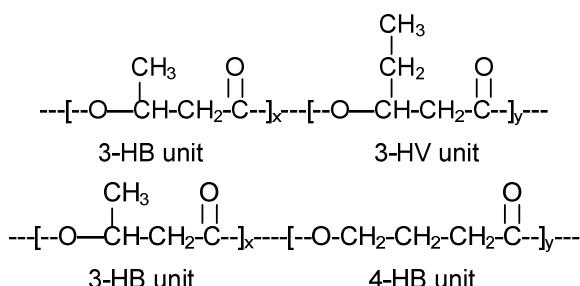


圖 3 P(3HB-co-3HV)、P(3HB-co-4HB)之 PHAs 組成結構^[35]

此外，文獻^[14, 44]亦指，出當 P(3HB-co-3HV) 中 3HV 含量介於 0~50% 之間時，增加 3HV 之含量，將使 PHAs 之熔點及熱焓量逐漸降低；但當 3HV 之含量介於 50-100% 之間時，提高 3HV 之比例將反而發生反向之變化，亦即 PHAs 之熔點、結

晶度反而逐漸上升，因此 P(3HB-*co*-3HV)共聚合物中 3HV 之含量應在 50%以下為宜。

表 1 各類聚合物物性之比較

聚合物	熔點 (T _m)	彈性係數 (GPA)	抗拉強度 (MPa)	結晶度 (%)	延展度 (%)
P(3HB)	179	3.5	40	80	5
P(3HV)	109.4	-	40	62	14
P(4HB) ^a	53	149	104	-	1,000
P(3HB- <i>co</i> -3HV) ^b					
20 mol% 3HV	145	1.2	25	55	50~100
40 mol% 3HV	76.4	-	-	48	-
58 mol% 3HV	89.9	-	-	54	-
80 mol% 3HV	95.6	-	20.4	61	35
P(3HB- <i>co</i> -4HB) ^c					
10 mol% 4HB	159	-	28	-	242
64 mol% 4HB	50	30	17	-	1,080
P(3HH _X - <i>co</i> -3HO) ^d	61	-	10	30	680
Polypropylene	170	1.7	34.5	70	400
Polystyrene	110	3.1	50	-	-

^aPoly(4-hydroxybutyrate)

^bPoly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)

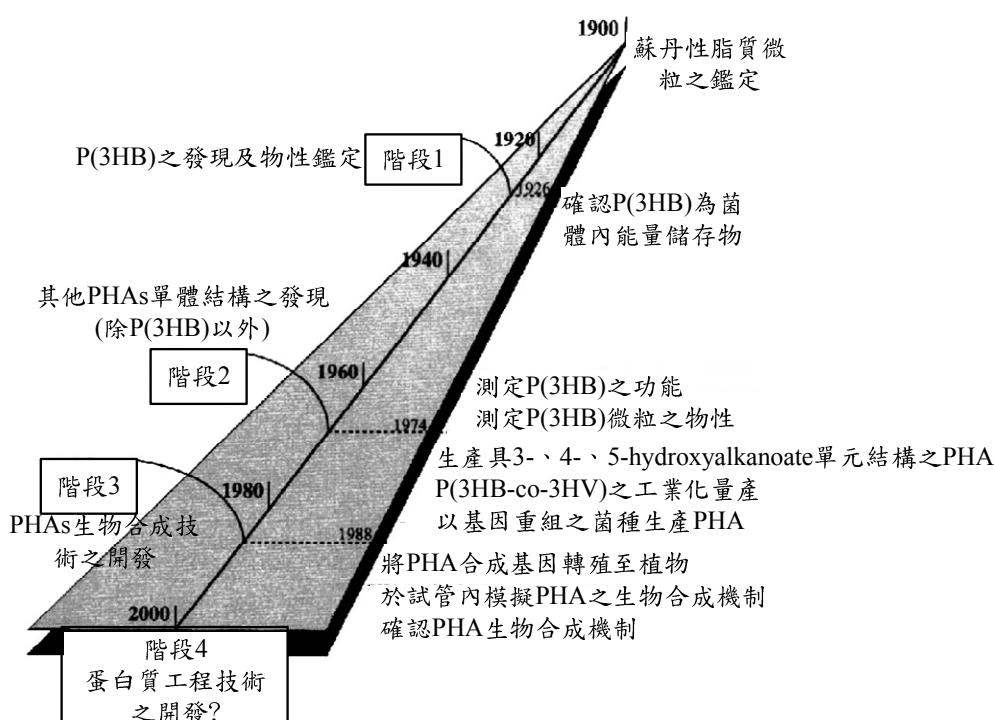
^cPoly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate)

^dPoly(3-hydroxyhexanoate-*co*-4-hydroxyoctanoate)

2.3 PHAs 之商業化應用

PHAs 具有生物可分解性、生物相容性以及與石化塑膠聚丙烯相近之物性，因此近年來成為工業上積極開發之產品，圖 4 顯示 1900 年代後 PHAs 之發展歷史主要分為三階段，第一階段為聚 3-羥基丁酯 (Poly(3-hydroxybutyrate), P(3HB))之發現並對其物性之鑑定，自 1926 年後學者陸續於 *Bacillus megaterium* 等菌株中發現 P(3HB)，並進一步確認 P(3HB)為微生物體內自然產生之能量儲存物質；然而，P(3HB)因具備高熔點、高結晶度等不易加工之物性，故於第二階段後，研究學者嘗試尋找 P(3HB)以外之 PHAs 單體(如 HV、HB 等)，進而研發最適於工業上量產之 P(3HB-*co*-3HV) 共聚物；第三階段時研究學者積極投入利用基因重組、轉殖等生物技術來提高 PHAs 之產量，並確認 PHAs 於生物體中之合成機制。直至目前，提升 PHAs 生產量仍為相關學者研究之目標。目前 PHAs 主要應用在醫藥、農業、商品包

裝等 3 方面^[16, 17, 22, 24, 32]。在醫藥方面，因 PHAs 為微生物於其中間代謝路徑自然發生之代謝產物，故其具備生物相容性，而能與動物組織相融合而不至於產生毒性，常見之產物如外科縫線、人造骨頭、釋放性藥物等；另因其具備生物可分解性，亦可降低醫療廢棄物對環境之負荷。而在農業方面，則可將其應用於盛裝殺蟲劑、除草劑與肥料之容器，以及披覆幼苗之材料。此外，PHAs 因具有低透氣性、殊水性及抗紫外線等特性，而可大量應用於商品之包裝材料，且當其應用於食品包裝上時，亦可減少抗氧化劑之添加。目前市面已有 Biopol™、Nodax™、Biomer™ 等 PHAs 商業化產品，由英國 ZENECA 公司利用 *Alcaligenes eutrophus* 合成之 P(3HB-co-3HV) 共聚物，以商品名 Biopol™ 於工業上大量生產；美國 Metabolix 公司亦利用基因重組之 *Wautersia eutropha* 菌株合成 (P(HB-co-HHx)) (商品名為 Nodax™)；Biomer™ (P(3HB)) 則為 Biomer 化學研究室利用 *Burkholderia sacchari* 開發之產品^[24, 29, 35]。

圖 4 PHAs 發展進程圖^[46]

三、PHAs 生產方式介紹

3.1 選擇 PHAs 生產方式之考量因素

衡量 PHAs 生產時之菌株、基質及培養條件之適宜性時，一般常用下列生產指標來評估其優劣。第一項指標為 PHAs 含量(PHAs Content)，其定義為細胞所生成之 PHAs 占細胞乾重之百分比；其二為比 PHAs 生產率(specific PHAs production rate, q_p)，其定義為每單位時間每單位細胞所生成之 PHAs 重量；三為 PHAs 轉換係數(Yield of PHAs, $Y_{P/S}$)，其定義為微生物消耗每單位碳源，所生成之 PHAs 重量。通常 PHAs 轉換係數之高低將決定其生產碳源之花費成本，而當獲得高 PHAs 含量時，通常亦會形成較高之 PHAs 轉換係數，故細胞所能蓄積之 PHAs 含量高低，常為 PHAs 生產時之優先考量項目。

3.2 PHAs 純種培養之生產技術及其限制

過往 PHAs 實廠量產之程序上多採用純菌培養，至今已知有 300 種以上之菌株具 PHAs 合成基因，然而多數菌株因受限於其生產成本過高、培養技術不易等因素，目前僅少數菌株可實際應用於 PHAs 之生產。目前依 PHAs 合成所需之培養條件，可將 PHAs 生成菌劃分歸為兩大類^[25]。第一類為在微生物生長所需之部分營養源(如氮、磷、鎂、鉀、氧和硫)受限，而當供給過量之外部碳源時，可將外部碳源轉換為胞內儲存性碳源 PHAs 者。實廠中常見之 *Alcaligenes eutrophus*(亦稱 *Ralstonia eutropha*)、*Pseudomonas Oleovorans* 、*Protomonas extorquens* 等即屬於此類菌株。

第二類生產 PHAs 之菌株則是採用基因重組、轉殖等分生技術，於 *Escherichia coli* 、*Alcaligenes latus* 、*Azotobacter vinelandii* 等菌株中加入 PHAs 合成基因，促使此類菌種於合成 PHAs 過程無須限制其營養源，並能於生長期間持續進行 PHAs 之蓄積。表 2 顯示各種 PHAs 生成菌之 PHAs 生產情形。

表 2 以純種培養生產 PHAs 之相關研究

菌種	碳源基質	PHAs 種類	PHAs 含量 (wt.%)	文獻
<i>Alcaligenes eutrophus</i>	葡萄糖 + 丙酸	P(3HB-co-3HV)	74	Kim 等 ^[21]
<i>Pseudomonas Oleovorans</i>	辛烷	P(3HHx-co-3HO)	33	Preusting 等 ^[37]
<i>Alcaligenes latus</i>	蔗糖	P(3HB)	88	Wang 等 ^[50]
Recombinant <i>Escherichia coli</i> starch	葡萄糖	P(3HB)	80.1	Lee 等 ^[23]
<i>Azotobacter vinelandii</i>	葡萄糖	P(3HB)	75	Page 等 ^[34]

目前以純種培養生產 PHAs 之研究已可獲得達 80%以上之 PHAs 生產量及 2 g/L.h 以上之 PHAs 生產率，然而過高之生產成本，為其至今未能廣泛應用於工商產業之主因，其中菌種培養基質之費用即占整體生產成本之 40%^[12]。Salehizadeh 等^[42]研究以純種培養基質中常見之葡萄糖基質生產 PHB 為例，說明所耗費之基質費用為 US \$1.35/kg PHB，相較於一般塑料聚丙烯(僅為 US \$0.185/kg)仍高出甚多；此外，純菌培養過程所需之無雜菌操作環境及後續 PHAs 萃取回收之繁複程序，亦大幅提高其生產成本。Lee^[24]之研究亦比較商業化之 PHAs 產品(BiopolTM)與石化塑料之市場價格，兩者價格分別為 US \$16/kg (BiopolTM)及 US \$1/kg (石化塑料)，因而以 PHAs 替代石化塑膠仍有其經濟瓶頸待突破。

3.3 混種培養生產 PHAs 之理由

為降低 PHAs 之生產成本，目前研究上已證實可以混種培養方式生產 PHAs，來作為純種培養系統之替代策略。混種培養方式生產 PHAs 之構思，起因於混種培養系統在培養條件變動下(如碳源基質之間歇式供給、電子接受者有無之交替培養等)，微生物可快速適應，並於其中間代謝路徑中迅速利用基質轉換為儲存性碳源(如 PHAs)，待外在基質消耗完畢後，再消耗其儲存物以達到微生物生長之目的^[49]。

目前利用混種培養方式進行 PHAs 生產，最高 PHAs 生產量可達 65%的細胞乾重^[43]，僅略低於純種培養(約 88%的細胞乾重)^[50]，顯示混種培養生產 PHAs 具有相當之發展潛勢。此外，相較於純種培養，混種培養亦具備培養程序操作簡易，並可

利用再生原物料(如醣類、脂肪酸)等優點，其 PHAs 生產之成本已可降低至€4/kg，倘其生產用之混種微生物可取自活性汙泥系統，則更可兼具污水處理之效益^[41, 47, 10, 3, 28]。雖混種培養生產 PHAs 之成本仍略高於一般塑膠(€1/kg)，然而此價格上之差距，可因 PHAs 具有生物完全分解之特性，而使其生產之價值與傳統塑膠取得平衡。表 2.3 分別表示 PHAs 以純種、混種培養方式進行生產時，其與傳統石化塑膠(聚丙烯)之生產過程中各種物質排放濃度(公斤/噸)之比較。由表中顯示混種培養生產 PHAs 過程中，其含氯化合物、含氮物質之排放量及所耗能源皆明顯低於純菌培養，且其重金屬及 CO₂ 等排放量亦低於聚丙烯。上述比較顯示混種培養可減低生產過程對環境之污染負荷量，較純種培養之方式更符合生態效益，此亦凸顯混種培養生產 PHAs 之價值。

表 3 PHAs(純種、混種培養)及聚丙烯於生產過程中排放物質之比較^[42]

	PHAs (混種培養)	PHAs (純種培養)	聚丙烯
含氯化合物	< 20	110	0.24
重金屬	0	0.7	5.77
廢水中含氮化合物	10	364	0.4
廢水中其他排放物	5.24	5.24	0.9
CO ₂ 逸散	3,000	8,920	4,257
能源使用量(GJ)	39	99.7	6.2

註：單位為公斤/噸

3.4 PHAs 於生物汙泥系統中之代謝機制

瞭解 PHAs 於生物汙泥中之代謝與調節方式，除可解釋生物處理系統中 PHAs 扮演之角色外，亦可藉其發展更佳之 PHAs 生產程序。其中典型之 PHAs 代謝發生於厭氧/好氧活性汙泥系統中，而當該系統具除磷功能時，該系統通常又稱為生物除磷系統(enhaned biological phosphorous removal (EBPR) system)。該系統中之微生物處於厭氧與好氧交替培養時，PHAs 已被證實為一極重要碳源/能源之暫存物質^[30]。而該系統之主要菌群--磷蓄積菌(Polyphosphate accumulating organisms, PAOs)則已被證實為一具備蓄積 PHAs 能力之微生物族群^[27, 18, 51]。

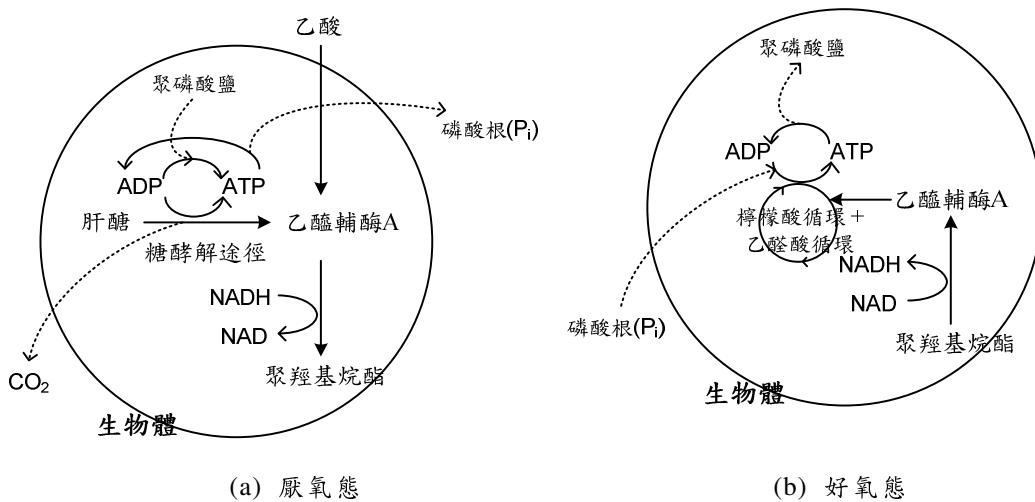
圖 5 磷蓄積菌之 PHAs 生成與代謝機制^[26]

圖 5 顯示厥氧/好氧活性污泥系統中典型之磷蓄積菌合成及代謝 PHAs 之機制。磷蓄積菌於厥氧時透過胞內的聚磷酸鹽斷鍵，將磷酸鹽釋出於溶液中，以獲取能量將胞外短鏈脂肪酸攝入體內，並以 PHAs 之型式貯存。當循環至好氧狀態時則以氧氣做為電子接受者，代謝胞內的 PHAs 以獲取能量，並進行細胞增殖，同時也將所釋出的磷酸鹽，以聚磷酸鹽的型式重新攝取累積於胞內，最後於沉澱池中一部分富磷污泥藉由排泥作用移除於系統外，以達到去除水中磷酸鹽之目的。是故生物除磷程序中的微生物，藉由此厥氧好氧交替之處理程序，而擁有除磷及蓄積 PHAs 的能力^[38]。因此厥氧/好氧活性污泥系統常作為 PHAs 生產時，混種污泥來源之培養系統。

此外，近年另有研究利用好氧動態基質添加方式(aerobic dynamic substrate feeding, ADF)所馴養之生物污泥進行 PHAs 生產^[6, 13, 29]。此方式為污泥系統於全程好氧之培養環境下，先給予活性污泥過量之外部碳源(稱為過飽期，feast)，爾後接續一段不添加碳源期間(稱為過飢期，famine)，藉以獲致不平衡生長(unbalanced growth)^[5, 42]之培養狀態，此污泥系統經長期以過飽/過飢(feast/famine)交替培養下，其微生物將較其他菌群更具蓄積 PHAs 之能力。Dias 等^[12]研究指出，微生物合成 PHAs 之概念模式為假設當細胞增殖所需之氮、磷等營養源缺乏(外部因子)，或增殖所需之 RNA、酵素(內部因子)不足時，微生物將可能發生 PHAs 蓄積之行為。而過

飽/過飢交替培養方式即是提供活性污泥後者之生長環境。當微生物於過飢培養環境下，會導致胞內用於增殖所需之 RNA、酵素降低，而當後續微生物瞬間獲得過量外部碳源時，因細胞增殖所需之 RNA、酵素不足，導致微生物之增殖速率低於其基質攝取速率，促使微生物將外部碳源轉為胞內儲存性碳源 PHAs，當再接續過飢期間時，微生物將分解胞內儲存之 PHAs 以進行細胞增殖及維持基本代謝，故以過飽/過飢交替長期培養下，將可提升生物汙泥之 PHAs 儲存能力。因此，好氧動態基質添加方式亦常作為 PHAs 生產時，混種汙泥來源之培養系統。

3.5 PHAs 混種培養之生產程序

混種培養生產 PHAs 之程序通常依進流基質中原料來源之差異區分為二階段及三階段之操作方式^[12]。三階段之 PHAs 生產程序如圖 6^[44]所示，包含厭氧發酵(即原料來源)、PHAs 生成菌培養(即菌種篩選)與 PHAs 生產等三階段之程序；而二階段之 PHAs 生產程序，則因直接以有機酸為基質，無須發酵程序，因而僅含 PHAs 生成菌培養與 PHAs 生產二階段。二階段操作模式中，培養 PHAs 蓄積菌之活性汙泥系統所使用之進流碳源，主要是由不同有機酸(如乙、丙、丁、戊酸等)合成之碳源為主。二階段操作程序通常利用一全程好氧(如好氧動態基質添加(aerobic dynamic substrate feeding, ADF))或厭氧/好氧交替(anaerobic/oxic)之方式來培養出富含 PHAs 蓄積能力之混種微生物系統，待該系統穩定後，再將其好氧末端富含 PHAs 生成菌之汙泥置入批次反應槽中，進行 PHAs 之好氧批次生產，在獲得富含高 PHAs 含量之汙泥後，再於後續進行 PHAs 之萃取及純化。

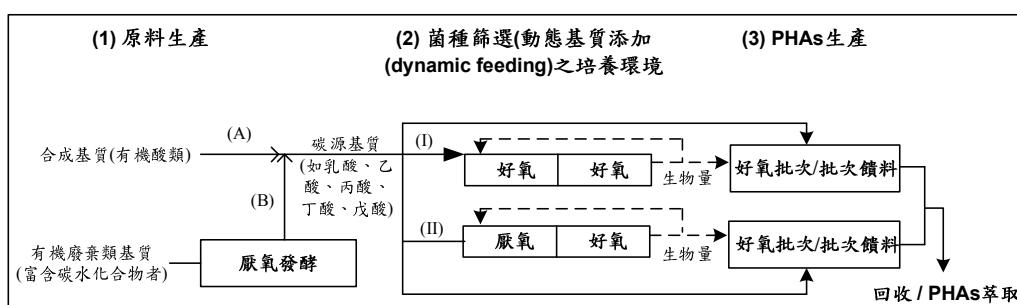


圖 6 PHAs 混種培養之程序設計^[44]

Serafim 等^[43]之研究即利用二階段操作程序，以全程好氧之培養方式建構一座以乙酸為進流碳源之生物污泥系統，待系統穩定再取其廢棄污泥，添加乙酸碳源(180 C mmol/L)及氮源(0.7 N mmol/L)進行 PHAs 生產試驗，獲得高達 65 %細胞乾重之 PHAs 產量及 0.72g COD PHA/COD X.h 之比 PHAs 生產率。近年來，為降低 PHAs 生產過程中碳源基質之使用成本，運用再生性碳源(如富含有機酸之工業廢水)已為 PHAs 混種培養之研究趨勢。Chua 等^[7]研究將二階段操作程序應用於都市污水處理程序中(如圖 7)，活性污泥程序透過厭氧好氧交替方式成為 PHAs 生成菌之培養系統，利用處理系統中沉澱池之廢棄生物污泥，再以有機酸或富含有機酸之工業廢水為碳源進行 PHAs 生產，並以該方式獲得 30%細胞乾重之 PHAs 蓄積量及 0.05 g COD PHA/COD X.h 之比 PHAs 生產率。

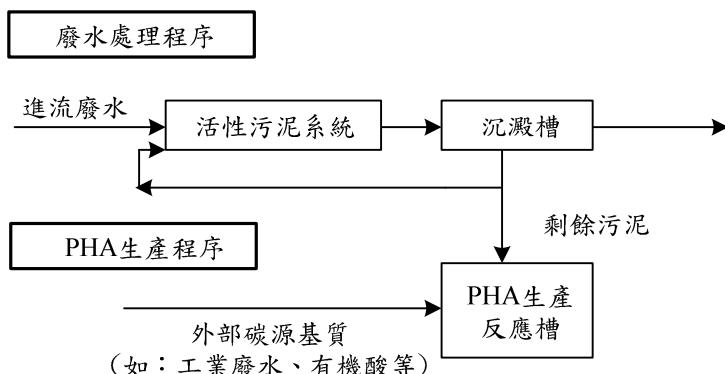


圖 7 利用都市污水處理系統之活性污泥進行 PHA 生產^[7]

三階段操作程序與二階段操作最大之差異，在於其活性污泥系統所使用之進流碳源，為相對複雜之有機物質。該有機物須先經厭氧發酵系統，分解為揮發性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)，方得以進入 PHAs 生成菌培養系統。亦即須於活性污泥系統前架設一厭氧發酵槽。表 4 顯示目前利用此種模式之 PHAs 生產研究結果，Dionisi 等^[11]研究利用橄欖油工廠排放之廢水進行發酵以作為 PHAs 生產之碳源基質，其進流總碳源濃度為 1,100 mg SCOD/L，該發酵液中包含乙酸、丙酸、乳酸等多種有機酸，以該方式進行 PHAs 生產可獲得 54%細胞乾重之 PHAs 蓄積量及 0.52 g

COD PHA/g COD X.h 之比 PHAs 生產率。此外，現今亦有運用蔗糖糖蜜或乳製品等含醣類之有機廢棄物為其基質來源(如表 4 所示)，Albuquerque 等^[2]研究利用蔗糖糖蜜廢水，以碳源濃度 6,300 mg SCOD/L 進行 PHAs 之生產，獲得 33%細胞乾重之 PHAs 蓄積量及 0.28 g COD PHA/g COD X.h 之比 PHAs 生產率，其比 PHAs 生產率雖低於 Dionisi 等^[11]以橄欖油廢水之研究，但明顯高於 Chua 等^[7]以工業廢水之研究，更凸顯運用此三階段操作模式進行 PHAs 生產之發展性，預期未來可更廣泛地運用工業廢棄有機物質等再生原料做為 PHAs 生產之碳源基質，此除可降低 PHAs 生產成本，亦可兼具廢棄物再生利用之效益。

表 4 再生碳源基質生產 PHAs 之相關研究

碳源基質	比 PHAs 生產率 (g COD PHA/g COD X.h)	PHAs 含量 (wt.%)	文獻
都市廢水	0.23	53	Coats 等 ^[8]
食品廢水	NR	51	Rhu 等 ^[40]
橄欖油廢水	0.52	54	Dionisi 等 ^[11]
糖蜜廢水	0.28	33	Albuquerque 等 ^[2]
造紙廠廢水	0.064	48.2	Bengtsson 等 ^[4]

註：NR 表示為 not reported

四、結論

生物可分解性塑膠 PHAs 為一種兼具極佳熱塑性及生物可分解性之塑膠材料，因此成為未來許多產業發展用以取代傳統石化塑膠之趨勢，然而高生產成本始終為其發展之限制；目前 PHAs 之研究學者利用廢棄生物汙泥生產 PHAs 之混種培養技術已漸趨成熟，未來若能廣泛利用工業廢棄有機物質等再生性原料為其碳源基質，除可減低生產成本中基質費用之耗費外，亦可藉由原物料之重複利用，使其更符合永續之原則，並提升生物可分解性塑膠產品之生態效益。

五、參考文獻

1. Akaraonye, E., Keshavarz, T. and Roy, I., Production of polyhydroxyalkanoate: the future green materials of choice. *Journal of chemical technology and biotechnology*, Vol. 85, pp. 732-743, 2010.
2. Albuquerque, M. G. E., Eiroa, M., Torres, C., Nunes, B. R. and Reis, M. A. M., Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. *Journal of Biotechnology*, Vol. 130, pp. 411-421, 2007.
3. Anderson, A. J. and Dawes, E. A., Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial PHA. *Microbiological Reviews*, Vol. 54, pp. 450– 472, 1990.
4. Bengtsson, S., Werker, A., Christensson, M. and Welander, T., Production of Polyhydroxyalkanoate by activated sludge treating a paper mill wastewater. *Bioresource technology*, Vol. 99, pp. 519-526, 2008(a).
5. Beun, J. J., Paletta, F., Van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J., Stoichiometry and kinetics of polyhydroxybutyrate metabolism in aerobic, slow growing, activated sludge cultures. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 67, pp. 379-389, 2000a.
6. Chen, H. and Li, X., Effect of static magnetic field on synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain fatty acid by activated sludge. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 5538-5544 , 2008.
7. Chua, A. S. M., Takabatake, H., Satoh, H. and Mino, T., Production of polyhydroxyalkanoates (PHA) by activated sludge treating municipal wastewater: effect of pH, sludge retention time (SRT), and acetate concentration in influent. *Water Research*, Vol. 37, pp. 3602-3611, 2003.
8. Coats, E. R., Loge, F. J., Wolcott, M. P., Englund, K. and McDonald, A. G., Synthesis of polyhydroxyalkanoate in municipal wastewater treatment. *Water Environment Research*, Vol. 79, No.12, pp. 2396-2403, 2007.

74 以廢棄生物汙泥生產生物分解性塑膠 PHAs 之可行性

- 9.Dai, Y., Yuan. Z., Jack, K. and Keller, J., Production of targeted poly(3-hydroxyalkanoates) copolymer by glycogen accumulating organisms using acetate as sole carbon source. *Journal of Biotechnology*, Vol. 129, pp. 489-497, 2007.
- 10.Dionisi, D., Majone, M., Papa, V. and Beccari, M., Biodegradable polymers from organic acids by activated sludge enriched by aerobic periodic feeding. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 85, 2003.
- 11.Dionisi, D., Carucci, G., Papinia, M. P., Riccardi, C., Majone, M. and Carrasco, F., Olive oil mill effluents as a feedstock for production of biodegradable polymers. *Water Research*, Vol. 39, pp. 2076-2084, 2005b.
- 12.Dias, J. M. L., Lemos, P. C., Serafim, L. S., Oliveira, C., Eiroa, M., Albuquerque, M. G. E., Ramos, A. M., Oliveira, R. and Reis, M. A. M, Recent advances in Polyhydroxyalkanoate production by mixed aerobic culture: from the substrate to the final product. *Macromolecular Bioscience*, Vol. 6, pp. 885-906, 2006.
- 13.Dircks, K., Henze, M., Van Loosdrecht, M. C. M., Mosbaek, H. and Aspegren, H., Storage and degradation of poly- β -hydroxybutyrate in activated sludge under aerobic conditions. *Water research*, Vol. 35, No. 9, pp. 2277-2285, 2000.
- 14.Feng, L., Wang, Y., Inagawa, Y., Kasuya, K., Saito, T., Doi, Y. and Inoue, Y., Enzymatic degradation behavior comonomer compositionally fractionated bacterial poly(3-hydroxybutyric-*co*-3-hydroxyvaleric)s by poly(3-hydroxyalkanoate) depolymerases isolated from *Ralstonia pickettii* T1 and *Acidovorax sp.* TP4. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 84, pp. 95-104, 2004.
- 15.Gross, R. A. and Kalra, B., Biodegradable polymers for the environment. *Science*, Vol. 297, pp. 803-807, 2002.
- 16.Holmes, P. A., Applications polyhydroxybutyrate—a microbially produced biodegradable thermoplastics. *Physics and Technology*, Vol. 16, pp. 32–36, 1985.
- 17.Huang, J., Shetty, A. S. and Wang, M., Biodegradable Plastics: A Review.

- Advances in Polymer Technology, Vol. 10, No. 1, pp. 23-30, 1990.
- 18.Jeon, C. O., Lee, D. S., Lee, M. W. and Park, J. M., Enhanced biological phosphorus removal in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor: effect of pH. Water Environment Research, Vol. 73, No. 3, pp. 301-306, 2001.
- 19.Khanna, S. and Srivastava, A. K., Recent advance in microbial polyhydroxyalkanoates. Process Biochemistry, Vol. 40, pp. 607-619, 2005.
- 20.Khanna, S. and Srivastava, A. K., Production of poly(3-hydroxybutyric-*co*-3-hydrovaleric acid) having a high hydroxyvalerate content with valeric feeding. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Vol. 34, pp. 457-461, 2007.
- 21.Kim, B. S., Lee, S. C.; Lee, S. Y., Chang, H. N., Chang, Y. K. and Woo, S. I., Production of poly(3-hydroxybutyric acid) by fed-batch culture of *Alcaligenes eutrophus* with glucose concentration control. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 43, pp. 892-898, 1994.
- 22.Lafferty, R. M., Korsatko, B. and Korsatko, W. Microbial Production of Poly-hydroxybutyric acid. Biotechnology, pp. 135-176, 1988.
- 23.Lee, S. Y., Yim, K. S., Chang, H. N. and Chang, Y. K., Construction of plasmids, estimation of plasmid stability, and use of stable plasmids for the production of poly(3-hydroxybutyric acid) in *Escherichia coli*. Journal of Biotechnology, Vol. 32, pp. 203-211, 1994.
- 24.Lee, S. Y., Review-bacterial polyhydroxyalkanoate, Biotechnology and bioengineering, Vol. 49, No. 1, pp. 1-14, 1996a.
- 25.Lee, S.Y., Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoates production in bacteria. Trends in Biotechnology, Vol. 14. Pp. 431-438, 1996b.
- 26.Lee, S. Y. and Choi, J., Production and degradation of polyhydroxyalkanoates in waste environment. Waste Management, Vol. 19, pp. 133-139, 1999.
- 27.Lemos, P. C., Viana, C., Salgueiro, E. N., Ramos, A. M., Crespo, J. P. S. G and Reis M. A. M., Effect of Carbon source on the formation of polyhydroxyalkanoates

76 以廢棄生物汙泥生產生物分解性塑膠 PHAs 之可行性

- (PHA) by a phosphate-accumulating mixed culture. Enzyme and Microbial Technology, Vol. 22, pp. 662-671, 1998.
- 28.Lemos, P. C., Serafim, L. S. and Reis, M. A., Polyhydroxyalkanoates production by activated sludge in a SBR using acetate and propionate as carbon sources. Water Science and Technology, Vol. 50, No. 10, pp. 189-94, 2004.
- 29.Lemos, P.C., Serafim, L.S. and Reis, M.A.M., Synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain fatty acids by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding. Journal of Biotechnology, Vol. 122, pp. 226-238, 2006.
- 30.Mino, T., Van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J. Microbiology and biochemistry of enhanced biological phosphate removal process. Water Research, Vol. 32, pp. 193-207, 1998.
- 31.Naik, S., Venu Gopal, S. K. and Somal, P., Bioproduction of polyhydroxyalkanoate from bacteria: a metabolic approach. World journal of microbiology and biotechnology, Vol. 24, pp. 2307-2314, 2008.
- 32.Ojumu, T. V., Yu, J. and Solomon, B. O., Minireview- Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer. African Journal of Biotechnology, Vol. 3. No. 1, pp. 18-24, 2004.
- 33.Owen, A. J. Some dynamic mechanical properties of microbially produced poly- β -hydroxybutyrate/ β -hydroxyvalerate copolymers. Colloid and Polymer Science, Vol. 263, pp. 799-803, 1985.
- 34.Page, W. J. and Knosp, O., Hyperproduction of poly- β -hydroxybutyrate during exponential growth of *Azotobacter vinelandii* UWD. Applied Environment Microbiology. Vol. 55, pp. 1334-91989.
- 35.Philip, S., Keshavarz, T. and Roy, I., Review – Polyhydroxyalkanoate: biodegradable polymers with a range of applications. Journal of chemical technology and biotechnology, Vol. 82, pp. 233-247, 2007.
- 36.Poirier, Y., Nawrath, C. and Somerville, C., Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants.

- Biotechnology, Vol. 13, pp. 142-50, 1995.
- 37.Preusting, H., van Houten, R., Hoefs, A., van Langenberghe, E. K., Favre-Bulle, O. and Witholt, B., High cell density cultivation of *Pseudomonas oleovorans*: Growth and production of poly (3-hydroxyalkanoates) in two-liquid phase batch and fed-batch systems. Biotechnology and bioengineering, Vol. 41, No. 5, pp. 550-556, 1993.
- 38.Ramadori, R (ed.) Biological Phosphorus Removal from Wastewaters, Pergamon Press, Oxford, 1987.
- 39.Reis, M. A. M., Serafim, L. S., Lemos, P. C., Ramos, A. M., Aguiar, F. R. and Loosdrecht, M. C. M., Production of polyhydroxyalkanoates by mixed microbial culture. Bioprocess and Biosystems Engineering, Vol. 25, pp. 377-385, 2003.
- 40.Rhu, D. H., Lee, W. H., Kim, J. Y. and Choi, E., Polyhydroxyalkanoate(PHA) production from waste. Water Science and Technology, Vol. 48 No. 8, pp. 221-228 , 2003.
- 41.Satoh, H., Iwamoto, Y., Mino, T. and Matsuo, T., Activated sludge as a possible source of biodegradable plastic. Water Science Technology, Vol. 38, pp. 103-109, 1988a.
- 42.Salehizadeh, H., Van Loosdrecht, M. C. M. Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: recent trends and biotechnological importance. Biotechnology Advances, Vol. 22, pp. 261-279, 2004.
- 43.Serafim, L. S., Lemos, P. C., Oliveira, R. and Maria, A. M., Optimization of Polyhydroxybutyrate Production by Mixed Cultures Submitted to Aerobic Dynamic Feeding Conditions. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 87, pp. 145-160, 2004.
- 44.Serafim, L. S., Lemos, P. C., Torres, C., Reis, M. A. M. and Ramos, A. M., "The influence of process parameters on the characterisitics of polyhydroxyalkanoates produced by mixed cultures." Macromolecular Bioscience, Vol. 8, pp. 355-366, 2008.

45. Steinbuchel, A. and Fuchtenbusch, B., Bacteria and other biological systems for polyester production, TIBTECH OCTOBER, Vol. 16, pp. 419-427, 1998.
46. Sudesh, K., Abe, H. and Doi, Y., Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. Progress in Polymer Science, Vol. 25, pp.1503-1555, 2000.
47. Takabatake, H., Satoh, H., Mino, T. and Matsuo, T., Recovery of biodegradable plastic from activated sludge process. Water Science Technology, Vol. 42, pp. 351-356, 2000.
48. Takagi, Y., Yasuda, R., Yamaoka, M. and Yamane, T., Morphologies and mechanical properties of polylactide blends with medium chain length poly(3-hydroxyalkanoate) and chemically modified poly(3-hydroxyalkanoate). Journal of Applied polymer science, Vol. 93, pp. 2363-2369, No.5, 2004.
49. van Aalst-van Leeuwen, M. A., Pot, M. A., van Loosdrecht, M. C. M. and Heijnen, J. J. , Kinetic modeling of poly-(β -hydroxyalkanoate) production and consumption by *Paracoccus pantotrophus* under dynamic substrate supply. Biotechnology and bioengineering, Vol. 55, pp. 773-82, 1997.
50. Wang, F. and Lee, S. Y. Poly(3-hydroxybutyrate) production with high polymer content by fed-batch culture of *Alkaligenes latus* under nitrogen limitation." Applied Environment Microbiology, Vol. 63, pp. 3703-6, 1997.
51. Yagci, N., Artan, N., Cokgor, E. U., Randall, C. W. and Orhon, D., Metabolic model for acetate uptake by a mixed culture of phosphate- and glycogen-accumulating organisms under anaerobic conditions. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 84, No.3, pp. 145-160, 2003.