

緩衝劑對厭氧產氫機制之研究

鄭皆達⁽¹⁾ 謝馥揚⁽²⁾ 林秋裕⁽³⁾

摘要

氫在燃燒後不會產生 CO₂，每單位的重量產生放出之熱能為石油的三倍，因此這是一項極為可以探索的領域。本研究主要針對培養厭氧微生物產氫一系列緩衝劑探討。

在污泥的選取方面，則是採用黎明污水廠的終沉污泥。然後利用血清瓶試驗方法對緩衝劑及其劑量做一系列之研究，結果顯示磷酸系緩衝劑效果較碳酸系緩衝劑為佳。以磷酸系的緩衝劑較碳酸系的緩衝劑能得到更高的產氣量和產氫量。磷酸系的緩衝劑較能有效地控制 pH，其變化幅度也較碳酸系緩衝劑小。本實驗中，揮發酸以乙酸為主，約佔總揮發酸的 50% 左右，應是因生物菌種作用之因素。將來可藉由數學方法推估其代謝途徑。並藉由實驗設計法在對於各種不同的環境因子加以探討。

(關鍵字：緩衝劑，厭氧微生物)

A Study on Mechanisms of Buffer Dosage on Anaerobic Hydrogen Production

Jie-Dar Cheng

Professor, Department of Soil and Water Conservation,
National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan 402.

Fu-Young Hsieh

Graduate Students, Department of Soil and Water Conservation,
National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan 402.

Ciou-Yu Lin

Professor, Department of Hydraulic Engineering
Feng Chia University, Taichung, Taiwan.

ABSTRACT

The burning of hydrogen can't produce the CO₂ but can let out very high thermal energy per-unit weight. Therefore, it is an environmentally friendly way of energy production. This study investigated the mechanisms of buffer dosage on anaerobic hydrogen production. The sludge of sedimentation tank in Liming sewage farm was selected for this study. A series of studies on different buffers and doses by the blood-serum-bottle method was conducted.

(1)國立中興大學水土保持學系教授

(2)國立中興大學水土保持學系碩士班研究生

(3)逢甲大學工學院院長及水利工程學系教授

The results showed that phosphoric acid set buffer was better than the carbonic acid set buffer in obtaining more air and hydrogen output. The phosphoric acid set buffer had better control of the pH value, as well as less liability than the carbonic acid set buffer. In this experiment, the acetic acid was the major component (~50%) of the total volatile acid, possibly because of the biochemistry environment or organism we used. In the future, the mathematical methods can be used to investigate metabolism pathways. Experimental methods can also be designed to evaluate the effects of different environmental factors.

(**Keywords:** buffer dosage, anaerobic hydrogen production.)

一.前言

1-1 緣起

厭氧處理廢水法，有其高體積負荷、省動力、廢棄污泥少等優點，所以目前廣泛的被使用在工業廢水的處理上，而且在處理過程中可以產生沼氣，以供代替燃料，有增加經濟效益，降低成本之效。而且在幾次能源危機中，沼氣都成了廉價的替代性能源，然而自從工業革命後，人類大量的使用石化燃料，排放大量的 CO₂，而 CO₂ 和沼氣於大氣層中累積，使地面的紅外線等長波輻射能無法散逸，而造成地球的溫室效應。所以厭氧處理的著眼目標從甲烷，轉移到厭氧處理微生物產氫過程中產氫的部分，氫氣的燃燒後只會產生水蒸氣，相較於甲烷，氫氣的乾淨、易控制、高效率，將是人類面對下一個能源危機，兼顧環境品質時最佳的選擇。

1-2 研究目的

有鑒於氫氣將是下一世紀的新能源寵兒，而且依 McCarty(1986)文獻指出，厭氧廢水處理法中的菌種，有產氫菌種的存在，故設計這項實驗進行研究，期望能藉此找出較適合產氫菌的緩衝劑。

1-3 研究內容

- 1.不同緩衝劑對生物產氫產氣量與產氣之組成之影響
- 2.使用不同緩衝劑對 pH 變化之影響
- 3.各種揮發酸之變化情形

4.各項水質監測結果

二.文獻回顧

2-1 氫氣的特性

氫氣(Hydrogen gas, H₂)，沸點-252，在常溫常壓下為氣態，蒸氣密度相當於 0.0695 的空氣密度。氫的溶解度相當低，在 1 bar 的壓力，37 下，1cm³ 的水中只能溶解約 0.017cm³ 的 H₂。氫氣是很強的還原劑具有相當高的活性，容易與空氣中的氧氣反應，具有爆炸性。化學性安定，但須注意不可與有害物質或鹵素等接觸。氫具有的能量也是相當的高，每單位產生的熱能高達 287,000kcal/kg，具有相當高的經濟價值，就能源回收的觀點，值得進行氫氣回收的研究。

2-2 厭氧分解原理與產氫機制

2-2-1 分解原理

有機物在厭氧狀態下，由不同菌種進行一系列複雜的厭氧代謝反應後，最後行成 CH₄ 和 CO₂，這個過程被區分為三個步驟，即水解、酸化和甲烷化。複雜的有機物先被兼氣菌或厭氧菌水解和發酵成脂肪酸，然後再經 β-oxidation 的生化反應降解成乙酸和氫氣，此步驟包含脫氫和乙酸化，最後再由嗜氫甲烷菌和嗜乙酸甲烷菌作用而生成甲烷氣，故一般厭氧系統的菌群也分為水解菌、酸化菌和甲烷菌。有機物在厭氧系統分解過程中，乙酸濃度與氫分壓，影響著整個反應系統是否順暢的運作。McCarty(1986)指出厭氧系統

中乙酸濃度約 $10^{-4}M$ $10^{-1}M$ ，而氫分壓範圍在 $10^{-8}ATM$ $10^{-5}ATM$ 之間。

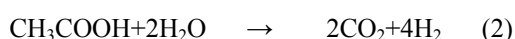
2-2-2 產氫機制

厭氧生物分解複雜有機物的過程中，一般分為四個步驟，水解、酸化、乙酸化、甲烷化。產氫的反應一般發生在水解、酸化、乙酸化相，而甲烷化則耗去氫氣。大部分的乙酸菌由於必須與氫的利用菌共生才可生長，不利於產氫效率，因此最有效的產氫反應，在水解與酸化相。

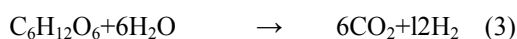
碳水化合物於厭氧生物條件下產氫之基本流程為 (以 glucose 為例，說明如下。) 由 glucose 酸酵之理論最大產氫率為 $4\text{molH}_2 / \text{mol}$ glucose:



而乙酸由光合成菌反應之最大理論產氫率如下



所以理論上



產氫與鐵硫蛋白質(iron-sulfur protein)中之有機物鐵氧化還原基(ferredoxin)有關，其屬於低氧化還原電位之電子載體。ferredoxin 在產氫酵素催化之下將電子傳送給 H^+ 。

2-3 厭氧產氫微生物

通常利用微生物產氫可區分為兩種方式: 其一，為利用光合成微生物; 另一為利用厭氧微生物。光合微生物依靠光合成的能量，較為複雜、效率低、成本較高，且所需基質有限，所以迄今難以實際運用。而利用厭氧微生物處理產氫可分為: 混合菌種或純粹培養，對於廢水處理而言，純粹培養因可用基

質範圍有限，且須處於無雜菌狀態，要達到實用階段尚遠。

截至目前為止研究最完整，最適合產氫的菌包括 Clostridium 和 Enterobacter 這兩屬，其產氫代謝物為 Butyrate、Butanol-Acetone 和 Mixed Acid(包括 Hac、HPr、Hbu)等。

甲烷化反應會耗掉氫，對產氫不利，如何去除甲烷化菌，獲得優勢的產氫菌種，是啟動產氫系統的第一步。

產氫的厭氧菌有許多是具有可生成內生孢子抵抗惡劣生存環境的特性，且有許多種的產氫菌是屬於兼氣菌不同於絕對厭氧且無內生孢子的甲烷化菌，根據這些重要特性，我們可以進行一些前處理以提昇產氫菌為污泥中的優勢菌種。加熱(熱篩法)、曝氧氣、pH 法(酸篩 鹼篩)等處理皆可輕易的消滅污泥中的甲烷化菌。但對於可內生孢子來抵抗惡劣環境的產氫菌，帶來生存環境改善後則可再恢復其活性，如此便可獲得優良的產氫菌種來源。

2-4 厭氧生物處理之環境因子

影響厭氧生物最佳分解動力行為之重要環境因子有溫度、pH 值、營養劑、毒性物質及消化時間等 5 項，茲分述如下。

一、溫度

生物處理在嗜溫範圍 29~38 及嗜熱範圍 49~57 皆能有效作用; 然而在高溫下，卻有潛在困擾存在，如低微生物成長率以及相當高的內呼吸率。

溫度因子又與生物停留時間相關，一般要使生物可分解的固體物完全水解，通常是經由控制污泥停留時間來完成; 溫度愈高，水解愈容易達成，污泥停留時間愈短。若以經濟觀點考量，最適當溫度應介於 31 35 Hashimoto (1982)。

二、pH 值

進流基質之酸鹼度(pH)值，對於生物之活性具相當程度之影響。事實上，不論是喜氣或厭氧生物處理，水質太酸或太鹼皆會影響微生物之代謝作用。此外，在進行酸化作用所產生之揮發性有機酸或碳酸皆會增加水中酸度，而這些酸度卻十分不利厭氧菌的活性；因為在低 pH 值下，部份有機性或無機性抑制物，皆會增加對厭氧菌的干擾或毒性，故適當地控制 pH 值，對於厭氧程序的正常操作是十分重要的；一般在生物反應槽前設置緩衝槽，以提供調整流入污水之 pH 值在 6.5~7.5 範圍內。

三、營養劑

為了生物細胞代謝所需，通常生物處理都需添加氮、磷等之主要營養劑，與微量之鉀、鈣、鎂、鐵、鈷與硫化物等次要營養劑。營養劑之添加量通常隨污水組成性質、強度以及處理系統之污泥齡而須做適當調整，營養劑的調整一般也在緩衝池中完成。

由於厭氧生物的細胞殖生率遠較喜氣生物為低，是故對氮、磷的需求也就不若喜氣生物為多。典型的厭氧生物處理營養劑的調整比例為 COD : N : P = 100 : 28 : 6(%, wt/wt) (Stanier et al., 1977)。

四、毒性物質

如向喜氣生物處理一般，厭氧生物處理容易受到超量的重金屬、氨氮、硫酸鹽、酚類及有機氮化物等的干擾而產生毒害；雖然厭氧生物可以經由延長停留時間，適當的培養、同化而對抑制物進行生物還原之去毒效應，但對於高濃度的毒性物質仍宜先經預處理後才進行厭氧處理。

五、消化時間

比較以葡萄糖為基質之呼吸作用與發酵作用，由二者之代謝路徑 (metabolism

pathways)所獲得的能量生產效率(ATP/mole Glucose)可得知厭氧菌之增殖速率較喜氣菌緩慢許多，因此厭氧消化必須保持足夠停留時間以防止菌體被洗出(wash out)。

2-5 緩衝特性

2-5-1 水系統之緩衝

當酸或鹼加入溶液時，其 pH 值之變化常較加入者為小，此即為溶液之緩衝(buffer)。雖然弱布郎特鹼 Bronsted base 及其鹽類也可作緩衝溶液，但大部份之緩衝溶液乃由弱布郎斯特酸 Bronsted acid 及其鹽類組成，緩衝溶液可避免 pH 大幅度變化，其機制可由醋酸與醋酸鈉之合溶液為例說明。例如假定溶液含 0.05M 醋酸及 0.05M 醋酸鈉 (0.1M 醋酸緩衝)，並有少量之氫氧化鈉加入。發生之反應如下：

由醋酸電離產生之氫離子，會與氫氧化鈉之氫氧離子反應成水，而水反應中氫離子之去除，將使更多醋酸電解。因此只要溶液中有未電離之醋酸分子供給氫離子，加入氫氧離子引致之 pH 值變化將甚小。當酸例如 HCl 加入醋酸緩衝中，其對 pH 變化之抵抗也可同樣解釋。此時發生下列反應由 HCl 電離產生之氫離子，將與醋酸鈉反應生成醋酸。只要溶液中有醋酸根離子，因加入氫離子引致之 pH 變化也多有限。

緩衝有其最大抵抗 pH 變化能力之點，此點乃溶液之 pH 與組成緩衝液之酸的 P_{Ka} 相等處。

2-5-2 緩衝特性

緩衝特性即中和 pH 變化能力 (neutralizing capacity)及強度(intension)

1. 中和能力

由式可見緩衝溶液 $pH = 4.76 + \log(0.05/0.05)$ ，只由其質子接受者及供給者之克分子比決定。例如若醋酸緩衝液中

醋酸為 0.05M, 醋酸鈉為 0.05M;則此溶液之 pH 為 $pH = 4.76 + \log(0.05/0.05)$ 或 $pH=4.76$ 但若鹽與酸之比為 6 : 2, 則 pH 為 $pH=4.76+\log(6/2)$ 或 $pH=5.23$ 緩衝液之效應, 不單決定於質子接受者與供給者之克分之比(此可決定滴定曲線之位置), 亦決於酸及其鹽之初濃度, 稱為極限緩衝能力, (limiting buffer capacity), 其原因為其中之一會與加入之強酸或強鹼反應耗去。獻言之, 加入而不消耗所有緩衝成分之氫離子或氫氧根離子量, 乃受到實際之緩衝成分所控制。注意當接近極限緩衝能力時, 單位加酸或加鹼導致之 pH 變化率將會增加(耗盡緩衝能力)。

2、緩衝強度:

將 1 公升溶液之 pH 改變 1 單位所需之強酸或強鹼之克分子數, 是為緩衝強度。可知緩衝強度隨溶液之組成而變(以 pH 說明, 此表示質子接受者及供給者之克分子比)此可以事實說明:即在接近滴定曲線之 pKa 點(中點), 或 b 點處, 較在酸鹽之當量點(c 點)處, 每改變 1 單位 pH 需要更多之鹼。在 c 點處之緩衝作用乃由水平衡反應所導致。

正由於緩衝強度沿滴定曲線變動, 故最好用一微分式表示緩衝強度

$$\beta = Dc / d pH$$

其中 β = 緩衝強度。

Dc = 加入溶液之強酸或強鹼微量差。

$d pH$ = 因加入 Dc 量之強酸或強鹼引致之 pH 微變。

2-5-3 用滴定曲線計算化學劑量

大部份之水處理情況常需將水中和, 或將水之酸性或鹼性增加 (例如當 pH 接近 3.0 時, 用二氧化硫將六價鉻還原較為有效) 此時工程師需要計算調至期望 pH 所需之酸量或鹼量, 但因廢污之組成常為未知, 故對複

雜之水及廢水系統而言, 甚難直接計算其需要之化學劑量。此時可取需要處理之水或廢水樣加以滴定, 然後由滴定曲線計算所需化學劑量, 此為決定此等複雜系統酸鹼劑量之最佳方法。將少量酸或鹼滴加於水樣中, 然後量其 pH, 將 pH 對加入之化學劑畫圖, 即得滴定曲線。

2-5-4 鹼度測定(Measuring Alkalinity)

正如前述, 欲將碳酸系統量化描述, 必需先知道 $H_2CO_3^*$ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 及 H^+ 之濃度, 亦即要用五個獨立方程式。其中三式由 $H_2CO_3^*$ 、 HCO_3^- 及 H_2O 之電平衡常數式, 第四式可由量度溶液之 pH 而得, 第五式則由化學物之某些可量度量得之。此可量度量可為酸度、總碳濃度或鹼度, 但此處常用者為總鹼度。總鹼度可用 0.02N H_2SO_4 滴定、計算, 並用 mg/L 以 $CaCO_3$ 計表示。在測定前先在溶液加入甲基橙指示劑, 溶液顏色在測定時由黃變橙, 即達 $H_2CO_3^*$ 之當量點。

2-6 厭氧處理系統之操作指標

厭氧消化最主要的目的是穩定有機物質, 欲使消化槽穩定的操作, 必須注意主要影響消化效率之因子

1. 良好的攪拌: 提供微生物與基質適當的接觸。
2. 最佳的環境條件: 使微生物反應速率增加。
3. 維持足夠長的 SRT(菌體停留時間)增加系統之安全係數。

目前消化槽之設計逐漸傾向於維持系統於較長的 SRT, 如此可以減少因有機物負荷增加、溫度變化或毒性物質流入, 所引起的不良反應, 欲維持消化槽的正常運轉, 須經常量測 1. 揮發酸、鹼度、pH 值。2. 氣體產量及甲烷成份。3. 有機物減少率。

由於系統產生不正常的現象多肇因於:

有機物負荷或流量負荷之突變、投入有機物質性質的改變、溫度之變化與毒性物質流入消化槽等因素，故在不正常操作期間，揮發酸濃度會逐漸累積，而重碳酸鹽鹼度、pH、氣體產量、甲烷比例及有機物減少率都會降低，若能小心監視這些參數，採取適當的應變措施，可以防止系統失敗，否則僅量測其中的任何一種，很難正確的描述系統狀況。

1. 揮發酸-鹼度-pH 值

揮發酸、鹼度及 pH 值三項指標因彼此關係密切，故常合併加以討論。當 pH 為 6.5-7.6 時，重碳酸鹽在消化槽中，是最主要緩衝能力的來源，由於消化過程中，含氮物質（一般為蛋白質）被分解成 NH_3 ，而 NH_3 和 CO_2 作用產生 NH_4^+ 及 HCO_3^- 。

三. 實驗設備與方法

厭氧產氫實驗所採用的污泥是台中黎明污水廠的污泥，顏色呈棕色。在批次試驗中，其顏色也由深棕色逐漸變乳白，最後拆瓶做水樣分析時甚至有難聞的惡臭味產生。

3-1 血清瓶批次試驗設備

此階段之試驗設備主要包括血清瓶、恆溫振盪器、污泥注入工具及採樣工具。

1、血清瓶

容積為 100mL，實反應容積 70mL。

2、恆溫振盪器

迴轉振盪式恆溫培養箱。

3、採樣工具

70mL 塑膠注射筒(自反應槽取出污泥及注入血清瓶用)，5ml 塑膠注射筒及 24 號針頭(採樣用)。此外利用排水集氣法以混合氣體 ($65\% \text{N}_2 + 35\% \text{CO}_2$) 5Kg/cm^2 之壓力沖噴 (Purging)，使血清瓶保持無氧狀態。

3-2 實驗方法

3-2-1 揮發酸組成成份之分析方法
揮發酸組成成份之分析前處理程序如下圖 1：

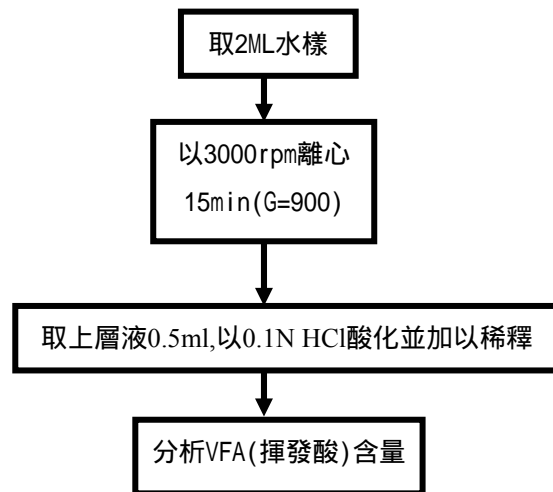


圖 1. 實驗方法流程圖

Figure 1. The flow experimental procedures of chart.

3-2-2 一般水質項目分析方法如下表 1

表 1. 分析方法及用儀器

Table 1. Instruments used according to methods of analysis.

分析項目	分析方法	使用儀器
PH 值	玻璃電擊 (NIEA W424.50A)	SUNTEX MODEL SP
鹼度		高溫爐
COD	NIEA W424.50A	NEY 6-525
VSS	NIEA W424.50A	高溫爐 NEY 6-525

四. 結果與討論

4-1 不同緩衝劑對生物產氫產氣量與產氣之組成關係

一般廢水處理系統當有機物負荷或流量負荷突變、投入有機物質性質的改變、溫度之變化與毒性物質流入消化槽時，氣體產

量、甲烷比例都會降低，若能小心監視這些參數，採取適當的應變措施，可以防止系統失敗。而本研究則藉由其產氫量和產氣量作為判斷結果好壞的指標。

一、產氣量變化情形

實驗結果顯示(圖 2, 3)，產氣顛峰期落在 12-18 hr，過了 18hr 後產氣變少，且在 24hr

後幾乎已沒產氣量了，故我們以 24hr 為實驗時間。以碳酸氫鈉為緩衝劑時，以添加 6000ppm 和 8000ppm 的濃度效果較佳。而添加 10000ppm 時，可能會產生抑制的結果產生。至於是何種物質所引起的抑制則需進一步地探討。

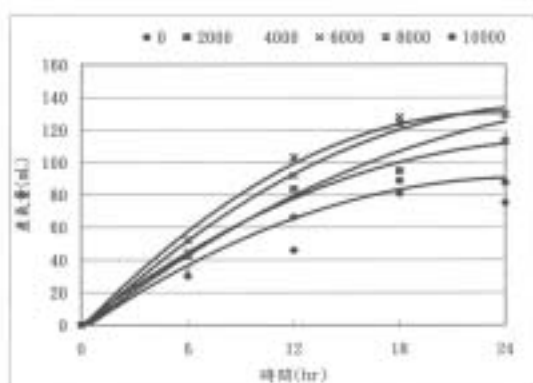


圖 2. 添加碳酸系緩衝劑,產氣量變化情形
 Figure 2. Influence of various buffer dosage carbonic acid on gas production.

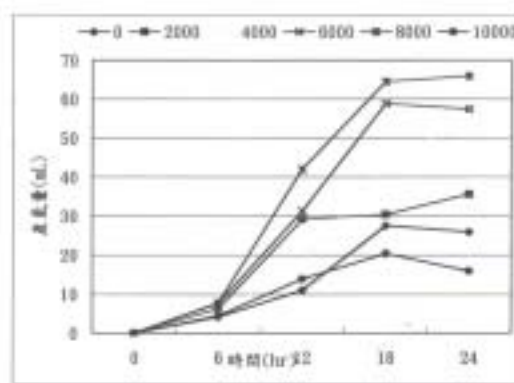


圖 4. 添加碳酸系緩衝劑,產氫量變化情形
 Figure 4. Influence of various buffer dosage carbonic acid on Hydrogen production.

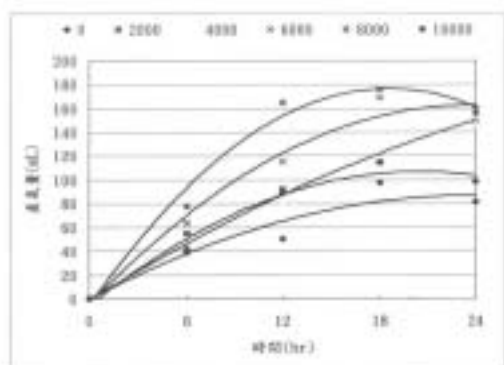


圖 3. 添加磷酸系緩衝劑,產氣量變化情形
 Figure 3. Influence of various buffer dosage Phosphoric acid on gas production.

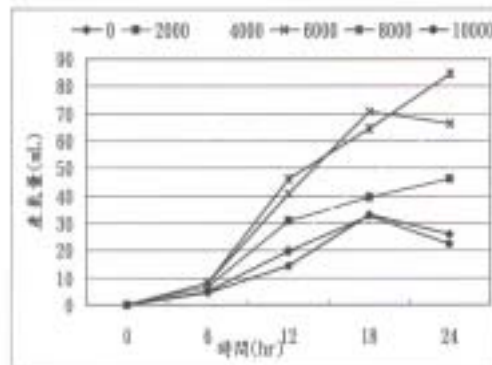


圖 5. 添加磷酸系緩衝劑,產氫量變化情形
 Figure 5. Influence of various buffer dosage Phosphoric acid on Hydrogen production.

以磷酸鈉為緩衝劑時，則以 8000ppm 效果較佳。與未添加緩衝劑的原始污泥比較產氫量高出一倍。

二、產氫量變化情形

實驗結果顯示，以碳酸氫鈉為緩衝劑時(圖 4)，添加 8000ppm 時，累積產氫量可以達到 64.5ml，效果較佳。

相對的，未添加緩衝劑的原始污泥已經有耗氫的跡象產生。以磷酸鈉為緩衝劑時(圖 5)，則同樣以 8000ppm 效果較佳，其累積產氫量可達 84.5ml。綜合言之，以磷酸系的緩衝劑似乎較佳於碳酸系的緩衝劑。

4-2 使用不同緩衝劑對 pH 變化之影響

穩定的 pH 值，對於生物之活性具相當程度之影響。

事實上，不論是喜氣或厭氧生物處理，水質太酸或太鹼皆會影響微生物之代謝作用。故適當地控制 pH 值，對於厭氧程序的正常操作是十分重要的。

在本研究中，未添加緩衝劑的原始污泥常因為生物分解的代謝產物揮發酸濃度會逐漸累積，而導致 pH 的下降。此皆會造成生物系統的不穩定。雖然一般的文獻指出，當 pH 為 6.5-7.6 時，重碳酸鹽在消化槽中，是最主要緩衝能力的來源。但本研究的結果顯示磷酸系的緩衝劑(圖 7)效果似乎較佳，pH 的變化幅度也較小。

以同樣添加 4000ppm 的緩衝劑量來看，碳酸系緩衝劑(圖 6)只能保持在 pH 5.9，而磷酸系緩衝劑則可以維持在 6.3 左右。

4-3 各種揮發酸之變化情形

厭氧生物在進行酸化作用所產生之揮發性有機酸或碳酸皆會增加水中酸度，而這些酸度卻十分不利厭氧菌的活性；因為在低 pH 值下，部份有機性或無機性抑制物，皆會增加對厭氧菌的干擾或毒性。因此，本研究所要探討的是添加這些緩衝劑後對於厭氧生物的影響。

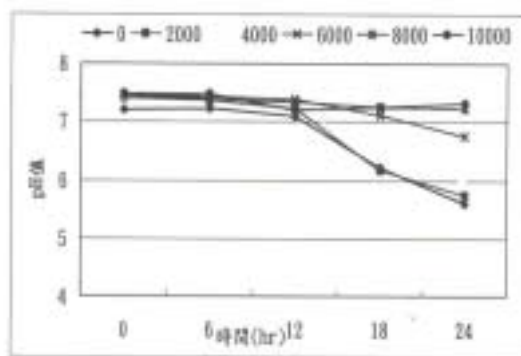


圖 6. pH 變化情形(碳酸系緩衝劑)

Figure 6. pH values as correlated to time after adding (carbonic acid buffer).

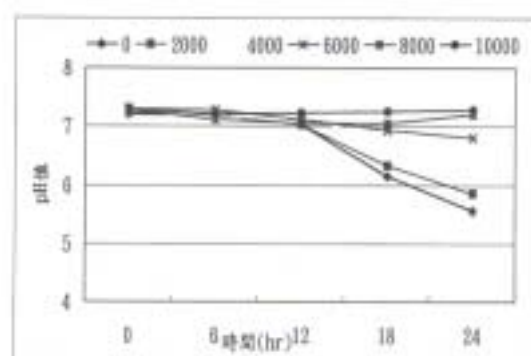


圖 7. pH 變化情形(磷酸系緩衝劑)

Figure 7. pH values as correlated to time after adding (phosphoric acid buffer).

一、乙醇的變化情形

在本實驗中，我們可以發現有乙醇的產生。以碳酸系緩衝劑而言(圖 8 及表 2)，約有 400-500ppm 左右的乙醇產生，約佔總揮發酸的 10%。而磷酸系的緩衝劑(圖 9 及表 3)則約有 200-300ppm 的乙醇產生，約佔總揮發酸的 7%。就乙醇的產生量而言，碳酸系緩衝劑較磷酸系緩衝劑為佳。

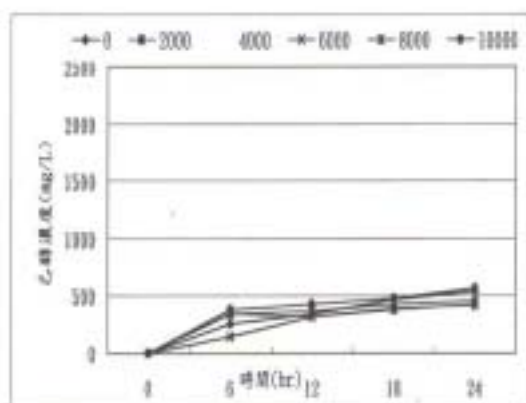


圖 8. 添加碳酸系緩衝劑,乙醇變化情形
 Figure 8. Influence of various buffer dosage carbonic acid on Ethanol production.

二、乙酸的變化情形

在本實驗中，乙酸為主要的揮發酸類。不管是碳酸系或是磷酸系緩衝劑，約有 2200-2300ppm 的乙酸產生，約佔總揮發酸的 50% 左右(圖 10, 11 及表 4, 5)，初步推估其受菌種特性的影響較多。添加磷酸系和碳酸系的緩衝劑的趨勢都相同為乙酸不斷地累積。

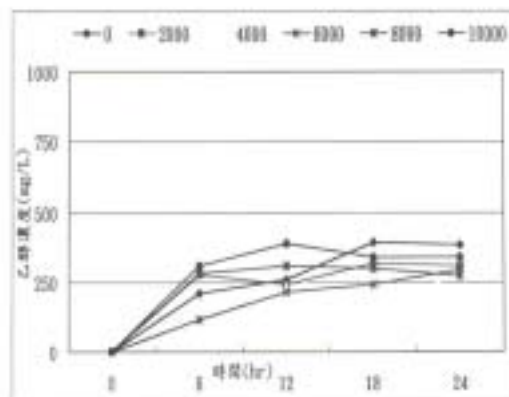


圖 9. 添加磷酸系緩衝劑,乙醇變化情形
 Figure 9. Influence of various buffer dosage Phosphoric acid on Ethanol production.

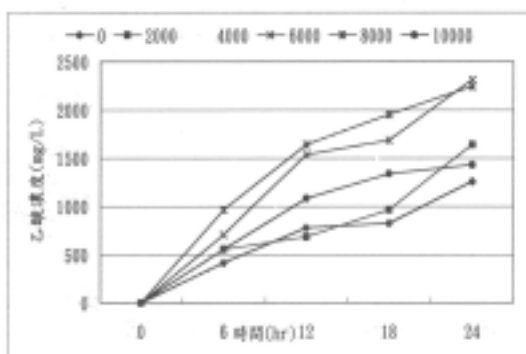


圖 10. 添加碳酸系緩衝劑,乙酸變化情形
 Figure 10. Influence of various buffer dosage carbonic acid on Acetic acid production.

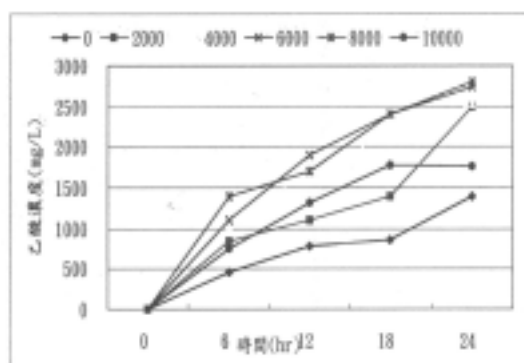


圖 11. 添加磷酸系緩衝劑,乙酸變化情形
 Figure 11. Influence of various buffer dosage Phosphoric acid on Acetic acid production.

表 2. 添加碳酸系之乙醇數據表

Table 2. Influence of data buffer dosage carbonic acid on Ethanol production.

	0	6	12	18	24
0	0	266	347	464	546
0	0	258	344	462	543
0	0	256	344	460	540
2000	0	348	329	390	439
2000	0	342	325	387	437
2000	0	336	321	384	435
4000	0	138	324	428	466
4000	0	135	321	424	466
4000	0	132	328	426	458
6000	0	145	322	398	416
6000	0	142	314	396	420
6000	0	149	318	397	418
8000	0	353	368	425	453
8000	0	347	364	425	454
8000	0	350	360	428	449
10000	0	382	435	484	564
10000	0	383	432	478	567
10000	0	378	429	484	558

表 3. 添加磷酸系之乙醇數據表

Table 3. Influence of data buffer dosage Phosphoric acid on Ethanol production.

	0hr	6hr	12hr	18hr	24hr
0	0	207	258.9	392.9	380.9
0	0	210	258.9	392.2	380.2
0	0	208	258.74	392.1	380.1
2000	0	273.4	240.3	313.4	305.5
2000	0	273.8	240.2	313.8	306.1
2000	0	273.5	241.1	313.9	306.1
4000	0	108.9	234.9	298.8	231.5
4000	0	107.6	234.5	297.9	231.7
4000	0	107.5	234.5	297.9	231.8
6000	0	113.9	213.8	238.6	292.1
6000	0	113.7	213.1	237.9	292.9
6000	0	113.2	213.8	238.3	292.7
8000	0	280.4	305.7	298.6	271.8
8000	0	280.1	305.1	297.9	270.8
8000	0	279.5	305.8	298.1	271.2
10000	0	304.4	384.5	337.6	337.4
10000	0	304.9	384.9	337.6	337.5
10000	0	305.1	384.5	337.8	337.1

表 4. 添加碳酸系之乙酸數據表

Table 4. Influence of data buffer dosage carbonic acid on Acetic acid production.

	0hr	6hr	12hr	18hr	24hr
0	0	424	786	823	1262
0	0	422	780	826	1260
0	0	414	780	820	1258
2000	0	564	690	964	1644
2000	0	562	687	960	1640
2000	0	560	684	956	1636
4000	0	639	1210	1544	1834
4000	0	637	1208	1541	1832
4000	0	635	1206	1538	1830
6000	0	715	1538	1684	2320
6000	0	712	1534	1682	2318
6000	0	709	1530	1680	2316
8000	0	973	1641	1957	2250
8000	0	970	1638	1954	2245
8000	0	967	1635	1591	2240
10000	0	564	1086	1344	1433
10000	0	562	1083	1340	1430
10000	0	560	1080	1336	1427

表 5. 添加磷酸系之乙酸數據表

Table 5. Influence of data buffer dosage Phosphoric acid on Acetic acid production.

	0hr	6hr	12hr	18hr	24hr
0	0	466	785	867	1384
0	0	461	781	862	1387
0	0	459	778	863	1388
2000	0	844	1094	1389	2495
2000	0	845	1102	1393	2491
2000	0	839	1101	1394	2493
4000	0	1020	1716	2154	2524
4000	0	1022	1714	2158	2529
4000	0	1015	1715	2159	2531
6000	0	1094	1901	2408	2738
6000	0	1095	1904	2403	2731
6000	0	1099	1901	2404	2736
8000	0	1384	1699	2406	2809
8000	0	1389	1706	2401	2801
8000	0	1388	1708	2402	2807
10000	0	755	1318	1765	1754
10000	0	754	1304	1770	1762
10000	0	741	1306	1773	1709

三、丙酸的變化情形

丙酸的產生量較低，約有 600-700ppm 的丙酸產生，約佔總揮發酸的 14%左右。以磷酸系的緩衝劑為例，其丙酸都還不斷地累積，顯示尚未受到基質抑制的影響(圖 12, 13 及表 6, 7)。

四、丁酸的變化情形

丁酸的變化情形較為特殊。磷酸系緩衝劑(圖 15 及表 9)在 12 小時時，達到一高峯值，然後下降，在 24 小時時繼續上升。初步推斷是在 12 小時到 18 小時間有消耗分解丁

酸的作用進行中。而碳酸系緩衝劑(圖 14 及表 8)則較不明顯。

五、總揮發酸的變化情形

以碳酸系緩衝劑為例，添加 2000ppm 的緩衝劑量是不夠的，而添加 10000ppm 的劑量又過高，因此 6000-8000ppm 是較佳的選擇。綜合言之，總揮發酸因生物分解作用不斷地在累積(圖 16, 17 及表 10, 11)，至於何時會產生基質抑制，或是採用組合式反應槽來解決此一問題，則需進一步地探討。

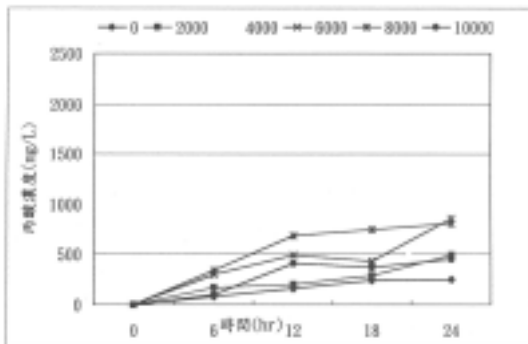


圖 12. 添加碳酸系緩衝劑,丙酸變化情形

Figure 12. Influence of various buffer dosage carbonic acid on propionic acid production.

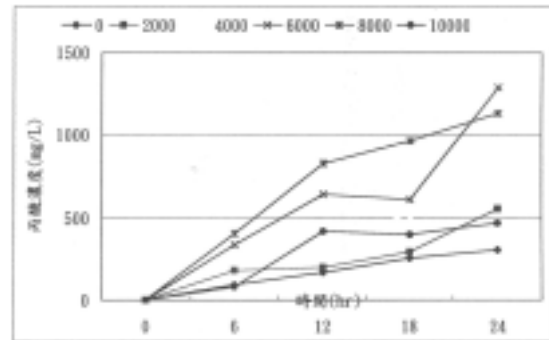


圖 13. 添加磷酸系緩衝劑,丙酸變化情形

Figure 13. Influence of various buffer dosage Phosphoric acid on propionic acid production.

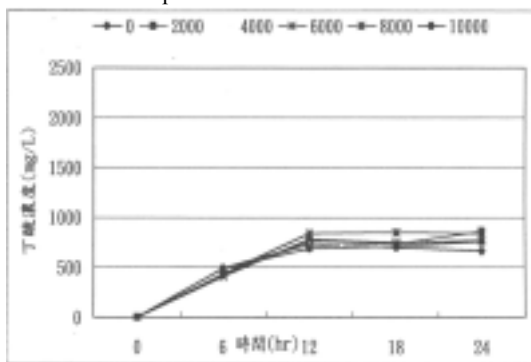


圖 14. 添加碳酸系緩衝劑,丁酸變化情形

Figure 14. Influence of various buffer dosage carbonic acid on butyric acid production.

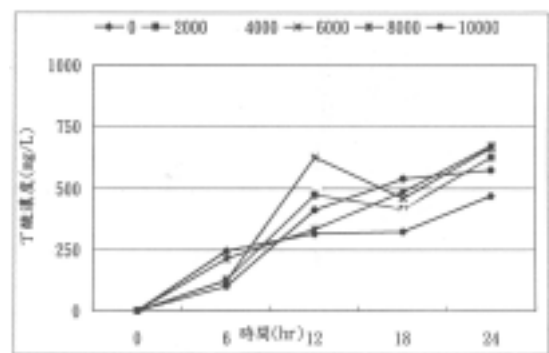


圖 15. 添加磷酸系緩衝劑,丁酸變化情形

Figure 15. Influence of various buffer dosage Phosphoric acid on butyric acid production.

表 6. 添加碳酸系之丙酸數據表

Table 6. Influence of data buffer dosage carbonic acid on propionic acid production.

	0hr	6hr	12hr	18hr	24hr
0	0	88	159	247	255
0	0	81	156	248	251
0	0	83	153	246	250
2000	0	168	204	289	495
2000	0	169	205	286	492
2000	0	170	209	288	489
4000	0	289	389	433	589
4000	0	288	387	431	586
4000	0	284	385	429	583
6000	0	301	490	433	855
6000	0	299	493	439	861
6000	0	297	490	439	858
8000	0	342	687	745	810
8000	0	339	687	743	810
8000	0	341	689	741	804
10000	0	103	411	378	459
10000	0	102	410	377	456
10000	0	98	415	370	458

表 7. 添加磷酸系之丙酸數據表

Table 7. Influence of data buffer dosage Phosphoric acid on propionic acid production.

	0hr	6hr	12hr	18hr	24hr
0	0	92.8	169.2	254.5	302.1
0	0	92.1	168.8	254.1	302.6
0	0	92.3	168.7	254.3	302.5
2000	0	178.8	201.8	293.9	551.4
2000	0	178.9	202.1	293.9	551.1
2000	0	178.4	202.1	293.6	550.5
4000	0	309.7	429.2	509.3	709.5
4000	0	309.4	429.1	509.2	709.6
4000	0	309.7	429	508.8	709.1
6000	0	334.7	638.2	612.3	1286.3
6000	0	334.9	638.2	612.5	1286.8
6000	0	335.2	637.8	611.6	1286.4
8000	0	407.6	825.4	965.4	1131.7
8000	0	407.1	825.7	965.6	1131.4
8000	0	407.5	825.5	964.9	1131.4
10000	0	80.4	419.4	397.8	466.9
10000	0	81.2	419.9	397.8	466.8
10000	0	81.1	420.2	397.5	466.7

表 8. 添加碳酸系之丁酸數據表

Table 8. Influence of data buffer dosage carbonic acid on butyric acid production.

	0hr	6hr	12hr	18hr	24hr
0	0	495	733	703	658
0	0	496	731	704	659
0	0	490	738	700	654
2000	0	422	764	739	859
2000	0	428	761	736	856
2000	0	428	761	739	853
4000	0	490	710	734	784
4000	0	487	716	728	782
4000	0	484	719	728	777
6000	0	406	784	744	765
6000	0	401	782	743	765
6000	0	399	780	739	762
8000	0	433	836	850	846
8000	0	431	834	848	843
8000	0	429	832	846	840
10000	0	495	689	717	754
10000	0	492	685	714	751
10000	0	489	681	711	757

表 9. 添加磷酸系之丁酸數據表

Table 9. Influence of data buffer dosage Phosphoric acid on butyric acid production.

	0hr	6hr	12hr	18hr	24hr
0	0	246.5	315.1	322.4	466.5
0	0	246.7	315.4	342.1	466.7
0	0	246.2	315.1	342.1	466.9
2000	0	128	472.6	413.3	624.9
2000	0	127.8	472.4	413.8	624.8
2000	0	127.6	472.2	413.6	624.6
4000	0	194.8	500.6	416.8	656.6
4000	0	194.2	500.5	416.1	565.2
4000	0	194.8	500.4	416.2	565.4
6000	0	120.8	625.8	460.8	664.7
6000	0	120.6	625.6	460.2	664.8
6000	0	120.4	625.4	460.8	664.2
8000	0	215.7	333.8	483.8	674.8
8000	0	215.5	333.4	483.6	674.2
8000	0	215.3	333.6	483.4	674.2
10000	0	98.6	411.2	535.7	570.6
10000	0	98.4	411	535.5	570.8
10000	0	98.2	410.8	535.3	570.4

表 10. 添加碳酸系之總揮發酸數據表

Table 10. Influence of data buffer dosage carbonic acid on Total vaporize acid production.

	0hr	6hr	12hr	18hr	24hr
0	0	1000	1674	1772	2165
0	0	997	1674	1774	2169
0	0	994	1668	1770	2173
2000	0	1154	1659	1989	2989
2000	0	1157	1656	1986	2989
2000	0	1160	1650	1983	2986
4000	0	1412	2809	2864	3113
4000	0	1413	2807	2862	3110
4000	0	1408	2805	2857	3194
6000	0	1416	3163	3547	3893
6000	0	1413	3157	3547	3894
6000	0	1410	3160	3541	3900
8000	0	1743	3163	3544	3895
8000	0	1741	3162	3543	3892
8000	0	1739	3155	3548	3901
10000	0	1151	2184	2427	2633
10000	0	1154	2876	2429	2643
10000	0	1160	2180	2431	2643

表 11. 添加磷酸系之總揮發酸數據表

Table 11. Influence of data buffer dosage Phosphoric acid on Total vaporize acid production.

	0hr	6hr	12hr	18hr	24hr
0	0	800.7	1266.5	1441.2	2154.9
0	0	800.9	1266.7	1441.6	2154.7
0	0	801.1	1266.3	1441.4	2155.1
2000	0	1149.5	1773.9	2099.4	3669
2000	0	1149.4	1773.6	2098.8	3668.7
2000	0	1149.6	1773.3	2098.8	3668.3
4000	0	1523.8	2645.1	3082.9	3893.8
4000	0	1523.6	2644.9	3082.6	3893.6
4000	0	1523.4	2644.7	3082.3	3893.4
6000	0	1552	3166.1	3477.9	468.4
6000	0	1552.4	3165.9	3477.5	4686.8
6000	0	1551.6	3165.7	3477.1	4686
8000	0	2010.2	2863	3852.3	4612.3
8000	0	2010	2862.7	3852.1	4612.1
8000	0	2009.8	2862.4	3851.9	4611.9
10000	0	932.8	2142.4	2702.2	2796.7
10000	0	932.3	2142.1	2702	2796.4
10000	0	932.1	2142.1	2701.8	2796.1

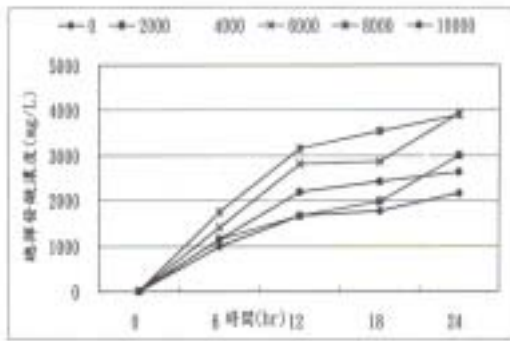


圖 16. 添加碳酸系緩衝劑,總揮發酸變化情形
Figure 16. Influence of various buffer dosage carbonic acid on Total vaporize acid production.

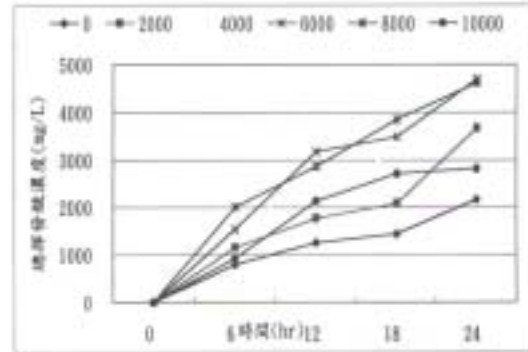


圖 17. 添加磷酸系緩衝劑,總揮發酸變化情形
Figure 17. Influence of various buffer dosage Phosphoric acid on Total vaporize acid production.

4-4 各項水質監測結果

由於厭氧生物的細胞殖生率遠較喜氣生物為低，是故對氮、磷的需求也就不若喜氣生物為多。典型的厭氧生物處理營養劑的調整比例為 COD : N : P = 100 : 28 : 6(% , wt/wt) (Stanier et al., 1977)。而在本實驗中，我們也針對一般常用的水質監測指標加以監測。

一、氧化還原電位

我們可以發現，氧化還原電位都有下降的趨勢，顯示越趨向厭氧的狀態。

二、生物菌體量

在經本實驗 24 小時培養後，厭氧生物皆有增殖。增加量約為 60-160mg 之間。

三、化學需氧量

有機物質的去除率並不高，以添加碳酸系緩衝劑而言，最高去除率約為 30%；以添加磷酸系緩衝劑而言，最高去除率約為 37%。

四、氨氮

有少量的氨氮消耗，可能是生物增殖所消耗掉的。

五.結論與建議

5-1 結論

目前產氫菌的馴養仍以光合菌為主且多為批次實驗，而以日本東北大學有較多關於連續式馴養方面研究報告。利用微生物處理廢棄物產氫，為未來廢棄物處理並生成能源的主要趨勢。本研究則是研究如何穩定地控制產氫菌培養的環境因子 pH，綜合上述的結果可得下列幾點結論：

1. 以磷酸系的緩衝劑較碳酸系的緩衝劑能得到更高的產氣量和產氫量。
2. 磷酸系的緩衝劑較能有效地控制 pH，其變化幅度也較碳酸系緩衝劑小。
3. 本實驗中，揮發酸以乙酸為主，約佔總揮發酸的 50%左右。

5-2 建議

氫在燃燒後不會產生 CO₂，且每單位的重量產生放出之熱能為石油的三倍，以氫氣取代石油可減少對自然環境的衝擊，進而促進生態的保育因此這是一項極為可以探索的領域。

完成本次研究後，我們有下列幾點建議：

1. 要探討厭氧生物產氫必須先探討其機制。
2. 可藉由數學方法推估其代謝途徑。
3. 可藉由實驗設計法，再對於各種不同的環境因子加以探討。

參考文獻

1. Hashimoto S., Fujita M. and Baccay Romeo A. (1982) "Effect of temperature and sludge retention time on the anaerobic digestion of night soil." *J. Ferment. Tech.*, Vol. 60, Vol. 2, pp. 139-148.
2. McCarty P. L. (1969) "Anaerobic waste treatment fundamentals: Part I" *Chemistry and Microbiology, Public Works*, Vol. 95, pp. 107.
3. McCarty P. L., Beck L. and Amant P. (1986) "Biological denitrification of wastewaters by addition of organic materials." *Proc. 24th Annual Pedue Industrial Waste Conference Pedue University, Lafayette, Ind.* pp. 1168-1179.
4. Stanier R. Y., Adelberg E. A. and Ingraham J.L. (1977) "General Microbiology" 4th edition Macmillan Process, London.
5. 「水及廢水處理化學」 楊萬發教授譯，茂昌圖書有限公司出版
6. APHA, AWWA WCPF. (1985) "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater." 16th Ed. American Public Health Association. Washington, D. C.
7. Tchobanoglous, G. And F. L. Burton (1979) "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse, Third Edition, Metcalf Inc., New York.

93年01月05日 收稿

93年02月10日 修改

93年02月17日 接受

鄭皆達、謝馥揚、林秋裕：緩衝劑對厭氧產氫機制之研究