

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

利用含固定化菌株氣舉式生物反應器處理半導體產業丙酮
廢氣之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-216-004-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：中華大學土木工程學系

計畫主持人：黃思尊

共同主持人：吳建一

計畫參與人員：蔡佳汝，陳信樺，呂俊益

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 12 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

利用含固定化菌株氣舉式生物反應器處理半導體產業丙酮廢氣之研究

Development of an Air Lift Bioreactor Containing Immobilized-Microorganisms for Treatment of Acetone Waste Gas Emitted from a Semi-Conductor Industry

計畫編號：NSC-93-2211-E-216-004

執行期限：93年8月1日至94年7月31日

主持人：黃思尊 副教授 中華大學土木工程學系

共同主持人：吳建一 助理教授 大葉大學生物產業科技學系

計畫參與人員：陳信樺 蔡佳汝 中華大學土木工程學系

呂俊益 清華大學化學工程學系

中文摘要

對於含揮發性有機化合物的廢氣而言，一般皆採物理-化學方法處理，處理效果雖然好，但由於處理成本較高且可能會產生二次污染的問題，所以近年來以具低成本、高處理效率且無二次污染問題等優點的生物處理法最具有發展潛力。本研究最主要的目的是開發一新型的廢氣生物處理程序，期望可以有效解決半導體產業排放 VOCs 的問題。主要研究內容探討環境影響因子對 *Thiosphaera pantotropha* 菌株分解丙酮活性之影響。懸浮 *T. pantotropha* 菌適當的分解丙酮 pH 值範圍為 7.0-8.5 之間，而生長溫度範圍則介於 20-40 之間，在此溫度範圍內其丙酮去除率皆很高(100%)，隨著溫度越高，丙酮去除效率越佳。丙酮濃度之影響試驗結果顯示，於初始濃度為 170-380 mg/l 時懸浮菌株之丙酮可完全分解去除，去除率可達到 100%，而當丙酮濃度高至 700 mg/l 時，丙酮去除率明顯下降(60%)。考慮實際應用時額外添加營養源的成本，尋找便宜的替代營養源，實驗結果顯示硝酸鈉可作為便宜之替代氮源。

關鍵詞：VOCs, 丙酮, *Thiosphaera pantotropha*, 生物分解

英文摘要

Physical-chemical treatment methods are often used to treat volatile organic compounds. Although they are efficient, they produce secondary pollutants as well as require high engineering construction fee. Recently, biological treatment has been regarded as an efficient and the more cost-effective method by environmental engineers. This project was aimed to design an innovative waste gas treatment process in order to solve the semi-conductor industrial pollution problems. The major concerned environmental factors for *Thiosphaera pantotropha* included the cell activity of acetone-degrading bacteria; pH; nitrogen sources, temperature range for growth; and the acetone loading rate. According to the results, 170-380 mg/L of acetone could be completely removed by the free bacteria. When the concentration reached to 700 mg/L, the removal efficiency reduced to 60%. In order to have inexpensive nitrogen sources, sodium nitrate was the best choice in this study.

一、前言

近年來，高科技半導體產業由於政府政策性的推動，快速發展並成為我國經濟上的主力產業之一。該產業在許多製程（如微影、蝕刻、擴散、蒸鍍）上及機台維修與清洗維護中常需使用到大量的揮發性有機溶劑，如甲苯、丙酮、丁酮、異丙醇等溶劑。而有機溶劑及廢溶劑所產生之揮發性有機化合物（volatile organic compounds, VOCs），若使用不當或處理不佳，則會直接逸散、洩漏或經由煙道排放至大氣環境中，對環境與人體健康均會造成影響。為了加強管制 VOCs 之排放，環保署分別於 86 年 2 月及 88 年 1 月公告"揮發性有機物空氣污染管制及排放標準"和"半導體製造業空氣污染物管制及排放標準"，以期達到 VOCs 排放減量之目標。由此顯示我國越來越重視高科技產業所產生之污染，而此一解決空氣污染的問題實為一急迫性之課題。

根據歷年來對園區工廠排放管道採樣的檢測結果，顯示各工廠（針對積體電路產業與光電產業）所排放之主要污染物皆以丙酮為主；對於排放總量的貢獻程度大約在 50~80% 左右（張書豪等, 2000 [1]）。高濃度丙酮氣體會造成頭痛、虛弱、困倦及噁心，若長期接觸與暴露則可能會造成皮膚病變和方向感方面之機能障礙。綜合以上的結果，顯示竹科園區中排放之 VOCs 成份中，以丙酮含量為最大宗。

丙酮（acetone）為具毒性之有機化合物。儘管其具毒性，其也可能藉由微生物分解烯類（alkenes）、烷類（alkanes）及二級醇類（secondary alcohols）等化合物之代謝過程中產生（中間代謝產物），作為微生物生長之碳源及能源。例如，藉由某些微生物分解丙烷及異丙醇過程中，會產生之中間代謝產物（丙酮），可作為許多好氧菌（Taylor et al., 1980 [2]）及厭氧菌（Janssen and Schink, 1995 [3]）之生長基質。Bringmann and Kuhn, (1978) [4] 研究發現，丙酮與其他廢水污染物質相比較下，丙酮對

微生物（MIC 530~1700 mg/l）及藻類植物（MIC 7500 mg/l）的毒性影響較低。在好氧廢水處理中，丙酮屬於易分解的物質（Roth, 1988 [5]）。在這些研究報告中，實驗結果均顯示對於丙酮的分解效率不佳或分解速率也相當緩慢，在將來的實際應用上可行性不高。因此，仍有必要發展一套生物處理系統來去除丙酮，以期解決半導體產業空氣污染問題。

二、材料與方法

2.1 菌株來源

本研究利用 *Thiosphaera pantotropha* ATCC 35512（或稱為 *Paracoccus pantotrophus*）進行生物分解丙酮試驗。菌種購自新竹市食品工業發展研究所生物資源保存及研究中心。

2.2 丙酮濃度之量測

利用 GC（China Chromatography 8900）分析丙酮含量，氮氣為攜帶氣體，燃燒用的氣體為氫氣和空氣，偵測器及注入口的溫度分別為 220、200，爐溫溫度則設為 150。以 0.5% 正丙醇作為內標準物。

2.3 分析項目

分析項目包括在 pH 值、菌量濃度及氣液相丙酮濃度。

三、結果與討論

3.1 懸浮 *Thiosphaera pantotropha* 菌株於不同環境因子下分解丙酮能力之探討

(1) 溫度之影響

由試驗結果發現隨著溫度的增加，菌體分解丙酮之速率會隨之增加。由菌體增殖生長情形來看，其菌體生長速率也隨著溫度增加而有明顯的增加。在 20 與 25 培養下之菌體生長速率明顯比 30~40 培養條件下來的低，此結果剛好可與菌體於較高溫度下有較高之丙酮去除速率相互呼應。實

驗過程至結束，其培養液之 pH 值變化不大，約保持在 7.0 ~ 6.8 之間 (data not shown)。

(2) 初始 pH 值之影響

由實驗結果看來，在初始 pH 8.5 環境下培養，丙酮去除最為迅速，培養約 7 小時左右丙酮可達到 100 % 的去除率；在 pH 7.0 的操作環境下培養，反應於 7 小時後丙酮去除率約為 55 % 左右，當培養 15 小時後，丙酮可完全分解去除 (100 %)。另外，由試驗結果發現，將 *T. pantotropha* 菌培養於較低之 pH 值(3.0~5.5)或較高之 pH 值(10.0)的環境下，其丙酮去除率有明顯的降低 (data not shown)。

(3) 丙酮濃度之影響

圖 1 為在不同初始丙酮濃度(170~700 mg/l)對懸浮 *T. pantotropha* 菌分解丙酮及菌體生長之影響。試驗結果顯示隨著初始丙酮濃度的增加，菌體分解丙酮之去除速率變化不大，但丙酮濃度達 700 mg/l 時，其丙酮分解效率則明顯的下降。經過 20 小時培養後，初始丙酮濃度為 170 ~ 300 mg/l 時之丙酮去除率即可達到 100 %，而丙酮濃度高至 380 mg/l 培養至 40 小時後，丙酮也可完全分解去除。但對於丙酮濃度高至 700 mg/l 時，經過培養 32 小時後，其 *T. pantotropha* 菌分解丙酮之去除率約為 50 %，即使繼續培養至 70 小時後，其丙酮之分解去除率也只提高至 57 %。此結果顯示於 700 mg/l 丙酮濃度條件下培養會抑制 *T. pantotropha* 菌分解丙酮。

3.2 氮源種類及濃度之影響

根據 Robertson and Kuenen, 1983 [6]之研究結果發現 *Thiosphaera pantotropha* 菌能以 NH_4^+ 、 NO_3^- 、尿素(Urea)以及穀氨酸鹽 (glutamate) 等成份作為氮源，供菌體生長增殖。

圖 2 為在含有不同有機無機氮源之培養基條件下，懸浮 *T. pantotropha* 菌分解丙酮的氣液相中丙酮濃度、菌體量及 pH 值變化之時程圖。由試驗結果發現，*T. pantotropha* 菌在含無機鹽之硝酸鈉與氯化胺或有機鹽之穀氨酸鹽之培養基中比在含有

酵母萃取粉或尿素的培養基中具有較高的丙酮分解速率；經過 12 小時之培養後，丙酮分解率分別可達到 90 %、80 % 及 86 %；繼續培養至 20 小時後，

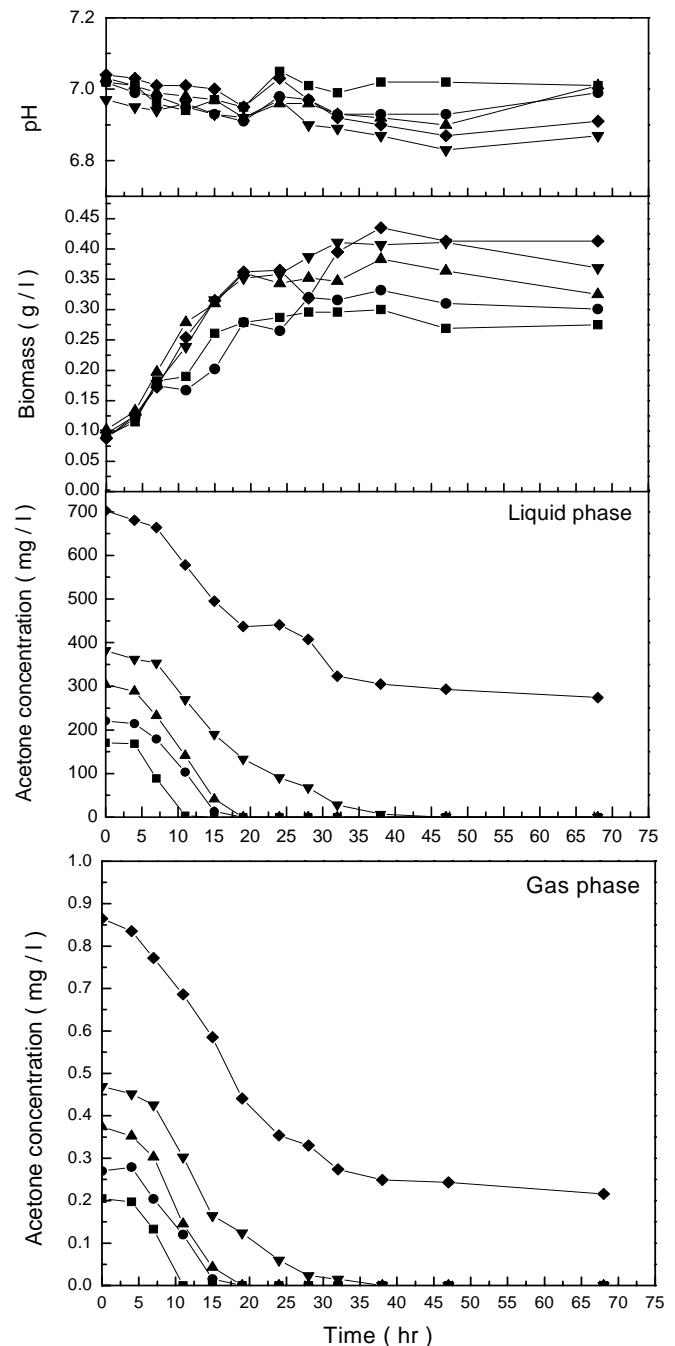


Fig.1 Effect of initial acetone concentration on acetone degradation using free *Paracoccus pantotropha* (CCRC14341)
Operational conditions:
Temp.: 30°C; the rotational speed: 150 rpm;
initial pH: 7.0 ± 0.2
Various initial acetone concentration:
(—■—) 170 ppm; (—●—) 220 ppm; (—▲—) 300 ppm;
(—▼—) 380 ppm; (—◆—) 700 ppm

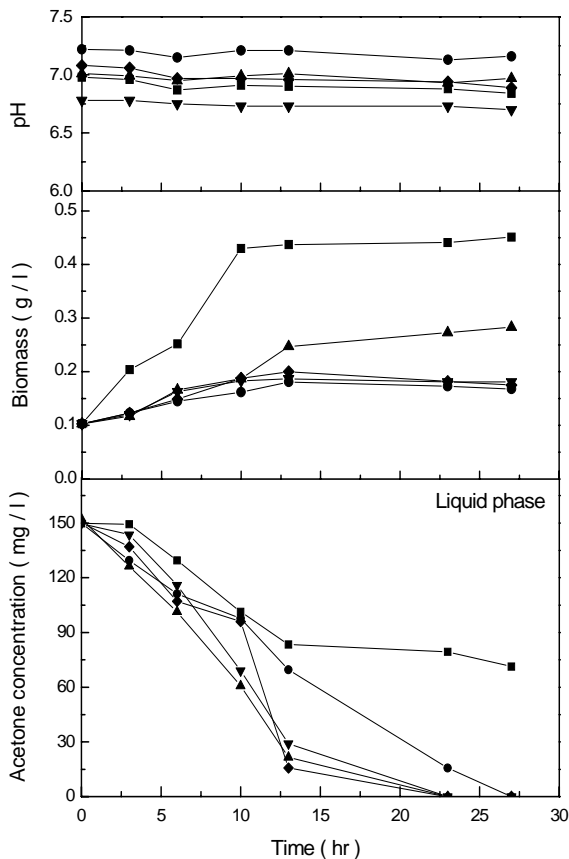


Fig.2 Effect of nitrogen sources on acetone degradation using free *Paracoccus pantotropha* (CCRC14341)
Operational conditions:
Temp.: 30°C; the rotational speed: 150 rpm;
initial pH: 7.0 ± 0.2
Various nitrogen sources:
(—■—) Yeast extract; (—●—) Urea; (—▲—) Monosodium L-glutama;
(—▼—) NH₄Cl; (—◆—) NaNO₃

菌株皆可完全分解丙酮。反之，菌株培養於含尿素氮源之培養基中，約需 27 小時的反應，丙酮去除率才可達 100 %；而在添加酵母萃取粉作為氮源的培養基下試驗，發現微生物分解丙酮之去除效率並不好，培養 12 小時後，丙酮去除率只達到 40 %，之後微生物分解丙酮之趨勢相當緩慢，即使培養一天之後，丙酮去除率約只達到 53 % 左右。

由於營養源的添加常常是生物反應程序中的一大成本開銷，因此，利用最少的營養源來達到最大的污染物處理效率，一直是污染防治工作上最需要解決的問題。本試驗將檢討培養基中添加不同硝酸鈉濃度時對菌株分解丙酮之影響，以找出最適的硝酸鈉添加濃度，以期能達到最大的經濟效益。

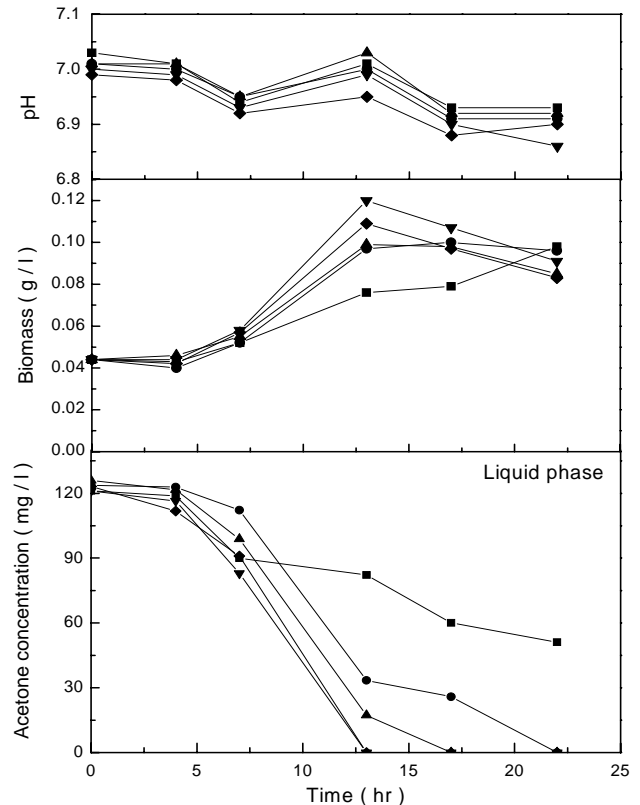


Fig.3 Effect of NaNO₃ concentration on acetone degradation using free *Paracoccus pantotropha* (CCRC14341)
Operational conditions:
Temp.: 30°C; the rotational speed: 150 rpm;
initial pH: 7.0 ± 0.2
Various NaNO₃ concentration:
(—■—) 0 g/l; (—●—) 0.5 g/l; (—▲—) 1.0 g/l;
(—▼—) 3 g/l; (—◆—) 5 g/l

圖 3 為添加不同硝酸鈉成份含量 (0 ~ 5 g/l) 對懸浮 *Thiosphaera pantotropha* 菌分解丙酮與菌株生長之影響。試驗結果發現，隨著硝酸鈉成份含量的增加，菌體分解丙酮之去除速率會有明顯的增加趨勢。當硝酸鈉添加量為 3.0 g/l 及 5.0 g/l 時，丙酮去除率於培養約 12 小時後即可達 100 %；而硝酸鈉添加量為 0.5 g/l 及 1.0 g/l 時，丙酮分別於 22 及 17 小時後才可完全去除。另外，於未添加硝酸鈉的操作條件下，至試驗結束為止，其丙酮去除率只達到約 50 % 左右。在實驗過程中，培養液之 pH 值變化不大。另外，由菌體生長增殖情形來看，添加不同濃度硝酸鈉對懸浮 *T. pantotropha* 菌生長無明顯的差別，但是，於完全未添加硝酸鈉之培養基

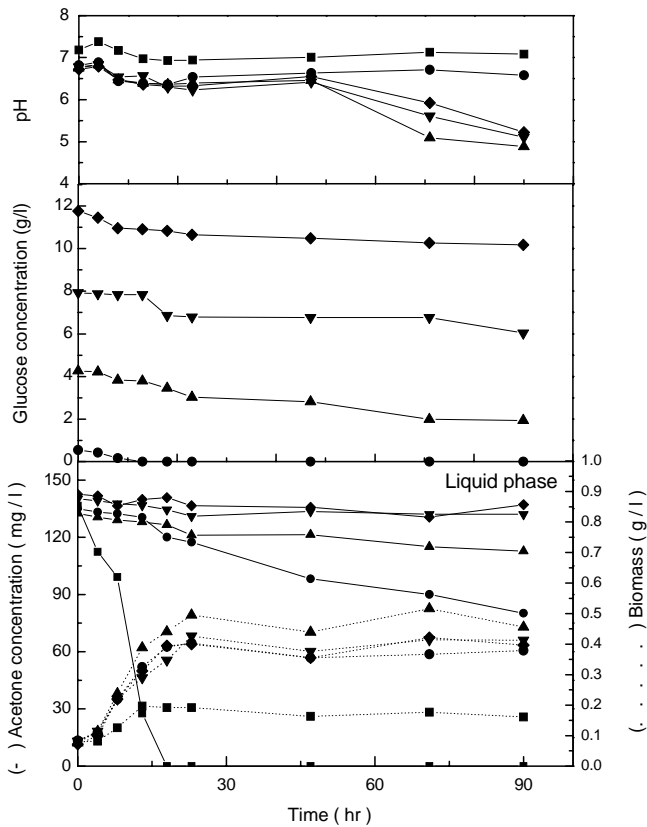


Fig.4 Effect of glucose concentration on acetone degradation without phosphate buffer solution using free *Paracoccus pantotropha* (CCRC14341)

Operational conditions:

Temp.: 30°C; the rotational speed: 150 rpm;
initial pH: 7.0 ± 0.2

Initial glucose concentration:

(—■—) 0 g l⁻¹; (—●—) 0.4 g l⁻¹; (—▲—) 3.0 g l⁻¹;
(—▼—) 7.0 g l⁻¹; (—◆—) 11.0 g l⁻¹

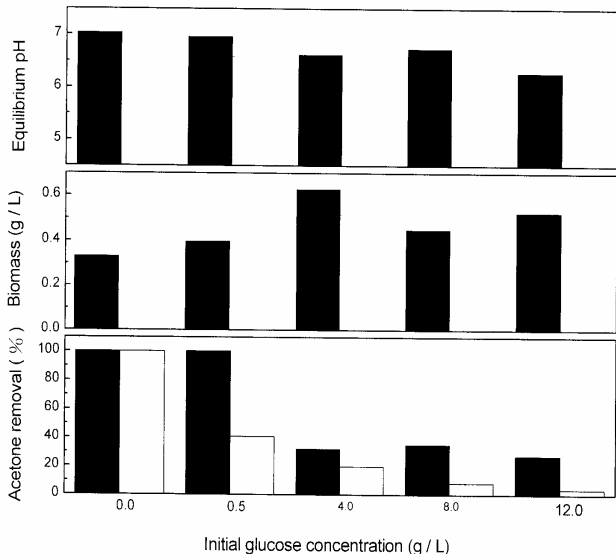


Fig. 5 Effect of glucose concentration on acetone degradation using free *Paracoccus pantotropha* (CCRC14341) after 3 days cultivation.

(■) supplemented with phosphate buffer ;
(□) without buffer .

中，其菌體生長則有較緩慢之趨勢，只是至試驗後期也可達到與添加硝酸鹽時之菌體生長量相接近。最後根據以上試驗的結果，選擇 1.0 g/ l 之硝酸鈉成份添加量作為往後試驗中氮源成份添加量。

3.3 COD 濃度之影響

由於半導體產業中經常使用多種有機溶劑作為清洗溶劑或原料溶液，因此廢水中成份組成複雜，可能含有一些有機碳。因此，本試驗試以探討額外添加葡萄糖(作為 COD)以了解對懸浮 *Thiosphaera pantotropha* 菌分解丙酮之影響。圖 4 為在不同初始葡萄糖濃度(0~12.0 g/ l)對懸浮 *T. pantotropha* 菌分解丙酮及菌體生長之影響。試驗結果發現，於培養基中添加葡萄糖成份明顯會抑制 *T. pantotropha* 菌分解丙酮。於未添加葡萄糖條件下，菌體培養至 18 小時左右即可完全分解去除丙酮，反之，隨著葡萄糖濃度的增加，丙酮去除率反而下降，當葡萄糖濃度添加超過 4.0 g/ l 時，會幾乎完全抑制菌體分解丙酮。

在菌體增殖方面，結果顯示，於培養基中添加葡萄糖時，菌體增殖有明顯的增加。實驗過程中，其在不同初始葡萄糖濃度(4.0~12.0 g/ l)下之培養液之 pH 值有明顯的變化，由 7.0 下降至約 4.8 ~ 5.3 左右。根據如 pH 值之影響試驗結果，發現試驗培養基中 pH 值變化會明顯的影響 *T. pantotropha* 菌分解丙酮。然而，本試驗也發現菌體生長隨著葡萄糖濃度的增加而增加，由此無法很確定的推論是否是 pH 值的降低之影響或是因為葡萄糖基質所造成 *T. pantotropha* 菌分解丙酮之活性抑制。因此，本試驗進一步探討添加不同初始葡萄糖濃度(0~12.0 g/ l)於有/無磷酸鹽緩衝能力之培養基下對懸浮 *T. pantotropha* 菌分解丙酮之影響，試驗結果如圖 5 所示，菌體於有磷酸鹽緩衝能力及添加 0.5 g/ l 葡萄糖濃度之培養基培養下，其丙酮可完全分解去除。然而，隨著葡萄糖濃度的增加雖然有磷酸鹽緩衝能力培養基中 pH 變化幅度較小，但丙酮去除率乃無有明顯的增加的趨勢。另外，在菌體生長增殖

變化方面，也無明顯差異，由以上結果推論可能由於葡萄糖基質抑制作用造成丙酮去除率的下降。

另外，由實驗結果可看出培養基中對於添加碳酸氫鈉成份除了提供菌體生長利用外，對丙酮去除率確實也有明顯的提昇。

四、結論

本研究以 *Thiosphaera pantotropha* 菌分解丙酮，研究內容主要是探討環境因子（包括 pH 值、溫度及丙酮濃度大小等）對 *T. pantotropha* 生長特性及丙酮分解之影響；再者，探討添加不同營養源及基質時對 *T. pantotropha* 生長特性及丙酮分解之影響。本研究所得之結論，茲分述如下：

1. 懸浮 *T. pantotropha* 菌分解丙酮的 pH 值範圍為 7.0 8.5 之間，於較低之 pH (5.5 及 3.0) 及較高之 pH (10.0) 環境中，丙酮分解效果越差。而生長溫度範圍於 20 40 之間，其丙酮去除率皆很高，隨著溫度越高，丙酮去除效率越佳。於初始丙酮濃度為 170 380 mg/l 時之丙酮可完全分解去除，去除率可達到 100 %，而當丙酮濃度高至 700 mg/l 時，丙酮去除率明顯下降，此可能由於高濃度丙酮對菌體有基質抑制的現象。
2. 硝酸鈉可當作為便宜之替代氮源，作為 *T. pantotropha* 菌體生長及分解丙酮所需基質，其添加量為 1.0 g/l 即可提供菌體足夠的氮源來分解丙酮。另外，額外添加有機碳源(葡萄糖成份)時，不但無法有效的幫助菌體生物分解丙酮，甚至有抑制現象發生。

參考文獻

1. 張書豪、張木彬，科學園區空氣污染物排放特性之探討 2000。
<http://w3.ev.ncu.edu.tw/w3backup/Accomplishme>

[nt/paper/six/15.html](http://w3.ev.ncu.edu.tw/w3backup/Accomplishme/nt/paper/six/15.html)

2. Taylor DG, Trudgill PW, Cripps RE, Harris PR. The microbial metabolism of acetone. J Gen Microbiol 1980 ; **118** : 159-170.
3. Janssen PH, Schink B. Metabolic pathways and energetics of the acetone-oxidizing, sulfate-reducing bacterium, *Desulfobacterium cetonicum*. Arch Microbiol 1995 ; **163** : 188-194.
4. Bringmann G, Kuhn R. Grenzwerte der Schadwirkung wassergefahrdender Stoffe gegen Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*) und Grunalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungshemmtest. 1978 ; **550** : 45-60.
5. Roth L. Wassergefahrdende Stoffe. Teil : Stoffinformationen, 7. Ergänzungslieferung, p.3. Landsberg, FRG : Ecomed Verlagsgesellschaft, 1988.
6. Robertson LA, Kuenen JG. *Thiosphaera pantotropha* gen. nov. sp. Nov., a Facultatively Anaerobic, Facultatively Autotrophic Sulphur Bacterium 1983 ; 129 : 2847-2855.