

甲基第三丁基醚分解菌之分解能力與重金屬抑制效應研究

陳信源、林啟文

E-mail: 9221186@mail.dyu.edu.tw

摘要

本論文乃以一實驗室等級之生物滴濾塔系統，進行可分解含氧汽油添加劑MTBE之菌種馴化，並利用生物滴濾塔處理含MTBE之廢氣，同時探討不同操作條件對MTBE去除效率之影響；其次經由純菌種之篩選、分離等程序獲得純菌株，進一步探討重金屬對MTBE菌種之降解效率影響與動力學特性。本研究利用生物滴濾塔馴化之混合菌，不論於附著或懸浮生長條件下，對MTBE均具有良好之分解能力(1—3 mg-MTBE/g-cell h)。生物滴濾塔內之微生物經馴化後，對含MTBE廢氣之去除效率可達77.7%，體積分解能力為14.1 g-MTBE/m³ h，顯示生物滴濾塔設備可應用於MTBE廢氣之污染防治。在操作條件之影響方面，循環水流量若太高則將導致MTBE再度揮發出液相，當短暫停止循環水操作時生物滴濾塔對MTBE之去除效率會明顯增高(可達90%以上)，且不論進流氣體與循環水之接觸方式為同向流或逆向流，增加空塔氣體停留時間對MTBE之去除效率均具有提升之作用，其中又以使用氣液同向流的操作方式對處理含MTBE之廢氣較為適合。此外當循環水溫度過高時對MTBE去除效率之影響程度較低循環水溫度時顯著，故於現場操作時宜注意溫度之控制。在純菌株之分解能力方面，經篩選、分離等程序獲得之純菌株，對MTBE具有十分優越之分解能力(74.5 mg-MTBE/g-cell h)，藉由純菌種批次動力學實驗所獲得純菌種之最大比生長速率(μ_m)為0.0613 hr⁻¹，半飽和常數(K_s)為4.95 mg/L，於不同條件下抑制係數(K_i)之範圍介於158~816 mg/L之間。由重金屬抑制實驗中亦發現，溶液中含有較高含量之重金屬時將對MTBE之降解造成抑制，其中Cu²⁺在1 mg/L時，Pb²⁺、Zn²⁺、Cr²⁺於10 mg/L時，Mn²⁺則於濃度為50 mg/L時會對MTBE之降解造成明顯影響，同時由 μ_m 之變化亦可發現， μ_m 隨著重金屬添加濃度增加而有遞減之趨勢，而降低之程度亦因重金屬種類之不同而有所差異。另一方面，重金屬對MTBE之降解抑制情形除Cu²⁺之外，其餘重金屬(Pb²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺)於基質重複添加時則並未出現降解抑制。由 K_i 之求取結果亦可發現，Cu²⁺之抑制濃度為158 mg/L，明顯低於其他組別(717~816 mg/L)，顯示Cu²⁺對純菌種之抑制程度較高。

關鍵詞：甲基第三丁基醚；生物滴濾塔；重金屬抑制；動力學參數

目錄

封面內頁	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	v	英文摘要	vii	誌謝	ix	目錄	x	表目錄	xiii	圖目錄	xiv	第一章 MTBE之污染情形與相關研究																																																																															
1.1	前言	1	1.2	研究動機與目的	2	1.3	研究內容	3	1.4	文獻回顧	6	1.4.1	MTBE之合成方式	6	1.4.2	MTBE之物化性質	6	1.4.3	MTBE對人體健康之影響	9	1.4.4	MTBE之污染情形	10	1.4.5	MTBE於傳輸方面之相關研究	13	1.4.6	MTBE之污染處理技術	14	1.4.7	MTBE之代謝路徑	26	第二章 利用生物滴濾塔處理含MTBE廢氣之研究																																																														
2.1	前言	29	2.2	研究動機	31	2.3	研究目的與內容	32	2.4	文獻回顧	35	2.4.1	生物反應器介紹	35	2.4.2	各反應器之優缺點比較	44	2.4.3	反應器之選擇原則	48	2.4.4	生物滴濾塔之相關處理技術與研究	48	2.4.5	生物滴濾塔之操作參數	52	2.5	實驗設備、材料	61	2.5.1	儀器設備	61	2.5.2	實驗材料	69	2.5.3	分析方法與步驟	70	2.5.4	實驗方法與步驟	77	2.6	結果與討論	81	2.6.1	批次降解試驗	81	2.6.2	生物滴濾塔處理MTBE廢氣之馴化成效	86	第三章 重金屬對MTBE純菌種之降解效率影響																																												
3.1	前言	110	3.2	研究動機與目的	112	3.3	研究內容	113	3.4	研究材料與方法	116	3.4.1	藥品	116	3.4.2	批次降解之效率評估方法	116	3.4.3	重金屬溶液製備方式	117	3.4.4	反應動力學特性探討	117	3.4.5	降解抑制實驗與動力學參數求取步驟	125	3.5	結果與討論	127	3.5.1	本土純菌種對MTBE之降解效率評估	127	3.5.2	重金屬存在下對MTBE之降解抑制探討	128	3.5.3	不同重金屬濃度對MTBE之降解影響	133	3.5.4	重金屬對基質添加次數之影響情形	138	3.5.5	比基質利用率與產值係數評述	143	3.5.6	MTBE分解菌之動力學參數	145	3.5.7	含重金屬時之動力學參數	147	第四章 結論與建議																																												
4.1	結論	156	4.2	建議	160	參考文獻	162	表目錄		表1.4-1	含氧汽油添加劑及其他汽油成分之物理化學性質	8	表1.4-2	MTBE之急毒性反應與致癌性評估	10	表1.4-3	地下水受汽油滲漏污染所包含之主要污染物質	11	表1.4-4	各種混合菌與純菌株之MTBE降解情形比較	22	表2.4-1	不同生物反應器之優缺點	41	表2.4-2	三種生物反應槽之主要特性	43	表2.4-3	三種廢氣生物處理法之比較	44	表2.4-4	氣相生物反應器之優缺點比較	47	表2.4-5	循環水流量對滴濾塔執行效率之影響	60	表2.5-1	生物滴濾塔規格	64	表2.5-2	營養鹽成份及濃度	64	表2.5-3	填充濾材之物理性質	65	表2.5-4	氣相層析儀之分析條件	77	表3.4-1	MTBE降解實驗之組數規劃與重金屬含量	126	表3.5-1	微生物動力學相關參數值一覽表	149	表3.5-2	以Monod積分式擬合實驗數據所獲得之動力學參數值	150	表3.5-3	以Monod-Haldane積分式擬合實驗數據所獲得之動力學參數值	151	圖目錄		圖1.3-1	本論文之研究總架構	5	圖1.4-1	於好氧條件下微生物降解MTBE之可能代謝途徑	28	圖2.3-1	研究流程圖	34	圖2.4-1	三種氣相生物反應器之示意圖	42	圖2.4-2	具吸附與不具吸附能力之擔體其污染物濃度剖面關係	56	圖2.5-1	生物滴濾塔示意圖	66	圖2.5-2	生物滴濾塔之檢量線	72	圖2.5-3	面積值與液相濃度(C_w)之檢量線	74	圖2.6-1	混合菌於液態批次條件下對MTBE之降解趨勢	82	圖2.6-2	混合菌於不同MTBE濃度下之降解情形	84	圖2.6-3	混合菌於存在其他汽油添加劑條件下之降解情形	86

圖2.6-4 生物滴濾塔對MTBE之處理能力 89 圖2.6-5 有機負荷對MTBE去除率之影響 91 圖2.6-6 循環水流量對MTBE去除率之影響 92 圖2.6-7 不同氣體流向於有無循環水條件下之去除效率 94 圖2.6-8滴濾塔各段高之濃度變化(有無循環水時) 95 圖2.6-9 氣體停留時間對去除效率之影響(同向流) 97 圖2.6-10 氣體停留時間對去除效率之影響(逆向流) 99 圖2.6-11 以不同停留時間下各滴濾塔高度之濃度變化關係 101 圖2.6-12 不同氣體流向對MTBE去除效率之影響 103 圖2.6-13 不同氣體停留時間下去除效率之變化趨勢 105 圖2.6-14滴濾塔各段高之濃度變化關係 106 圖2.6-15不同溫度對去除效率之影響 108 圖2.6-16 不同操作溫度下各段高之濃度變化關係 109 圖3.3-1 本章之研究流程 115 圖3.4-1 動力參數 μ_m 、 K_s 及 K_i 之求取流程 124 圖3.5-1 未添加重金屬之降解趨勢 128 圖3.5-2 添加重金屬 Mn^{2+} 之降解趨勢 129 圖3.5-3 添加重金屬 Pb^{2+} 之降解趨勢 130 圖3.5-4 添加重金屬 Zn^{2+} 之降解趨勢 131 圖3.5-5 添加重金屬 Cr^{3+} 之降解趨勢 132 圖3.5-6 添加重金屬 Cu^{2+} 之降解趨勢 133 圖3.5-7 添加不同重金屬離子之降解趨勢(1 mg/L) 134 圖3.5-8 添加不同重金屬離子之降解趨勢(10 mg/L) 136 圖3.5-9 添加不同重金屬離子之降解趨勢(50 mg/L) 137 圖3.5-10 添加不同重金屬離子之降解趨勢(100 mg/L) 138 圖3.5-11 重金屬濃度1 mg/L對基質添加次數之影響情形 139 圖3.5-12 重金屬濃度10 mg/L對基質添加次數之影響情形 142 圖3.5-13 比較重金屬 Cu^{2+} 與 Cr^{3+} 對不同基質添加次數之影響情形 142 圖3.5-14 實驗值與模式擬合值比較圖(MTBE alone) 152 圖3.5-15 實驗值與模式擬合值比較圖(Mn^{2+} , 1 mg/L) 152 圖3.5-16 實驗值與模式擬合值比較圖(Pb^{2+} , 1 mg/L) 152 圖3.5-17 實驗值與模式擬合值比較圖(Zn^{2+} , 1 mg/L) 153 圖3.5-18 實驗值與模式擬合值比較圖(Cr^{3+} , 1 mg/L) 153 圖3.5-19 實驗值與模式擬合值比較圖(Cu^{2+} , 1 mg/L) 153 圖3.5-20 實驗值與模式擬合值比較圖(Mn^{2+} , 10 mg/L) 154 圖3.5-21 實驗值與模式擬合值比較圖(Pb^{2+} , 10 mg/L) 154 圖3.5-22 實驗值與模式擬合值比較圖(Cr^{2+} , 10 mg/L) 154 圖3.5-23 實驗值與模式擬合值比較圖(Cr^{3+} , 10 mg/L) 155

參考文獻

Francois, A., H. Mathis, D. Godefroy, P. Piveteau, F. Fayolle, F. Monot,(2002), " degradation of Methyl tert-Butyl Ether and Other Fuel Oxygenates by a New Strain, *Mycobacterium austroafricanum* IFP 2012 ", *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 2754-2762 Fayolle, F., J.-P. Vandecasteele, F. Monot,(2001), " Microbial degradation and fate in the environment of methyl tert-butyl ether and related fuel oxygenates " *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56: 339-349 Keller, A. et al., 1998, " Health and environmental assessment of MTBE, " Report to the governor and legislature of the state of California as sponsored by SB 521. Duffy, J. S., J. A. Pup, and J. J. Kneiss, 1992, " Toxicological evaluation of MTBE testing performed under TSCA consent agreement, " *Journal of Soil Contamination*, 1, p27-37. Sorial, G.A. F.L. Smith, P. Biswas, and R.C. Brenner, 1993, " Development of aerobic biofilter design criteria for treating VOCs, " *Proceedings of the 86th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association*, Denver, CO, USA. Hernandez-Perez, G., F. Fayolle, J.-P. Vandecasteele,(2001), " Biodegradation of ethyl t-butyl ether (ETBE), methyl t-butyl ether (MTBE) and t-amyl methyl ether (TAME) by *Gordonia terrae* " *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55: 117-121 Hardison, L. K., S. S. Curry, L. M. Ciuffetti, M. R. Hyman,(1997), " Metabolism of Diethyl Ether and Cometabolism of Methyl tert-Butyl Ether by a Filamentous Fungus, a *Graphium* sp. " , *Appl. Environ. Microbiol.*, 63: 3059-3067 Garnier, P. M., R. Auria, C. Augur, S. Revah,(1999), " Cometabolic biodegradation of methyl t-butyl ether by *Pseudomonas aeruginosa* grown on pentane " *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51: 498-503 Steffan, R.J., McClay, K., Vaiberg, S., Condee, C.W., Zhang, D., 1997, " Biodegradation of the gasoline oxygenates Methyl tert-Butyl Ether, Ethyl tert-Butyl Ether, tert-Amyl Ethyl Ether by propane-oxidizing bacteria, " *Applied Environ. Microbiology*, 63: 4216-4222. Mo, K., Lora, C.O., Wanken, A.E., Javanmardian, M., Yang, N., Kulpa, C.F., 1997, " Biodegradation of ethyl tert-Butyl Ether by pure bacterial cultures, " *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 47:69-72. Salanitro, J.P., Diaz, L.A., Williams, M.P., Wisniewski, H.L., 1994.:Isolation of a bacterial culture that degrades MTBE, " *Applied Environ. Microbiology*, 60:2593-2596. Park, K. and R. Cowan, (1997), Effects of oxygen and temperature on the biodegradation of MTBE. *Proceedings of the 213th ACS National Meeting: Division of Environmental Chemistry*, San Francisco, CA, April 13-17. Stoffels, M., R. Amann, W. Ludwig, D. Hekmat, and K.-H. Schleife. (1998) " Bacterial Community dynamics during start-up of a Trickle-bed Bioreactor degrading Aromatic Compounds " , *Appl. Environ. Microbiol.* 64: 930-939 Mpanias, C. J., B. C. Baltzis . (1998) " Biocatalytic removal of mono-Chlorobenzene vapor in trickling filters " , *Catalysis Today*. 40: 113-120 Findlay G. Edwards and N. Nirmalakhandan. (1996) " Biological Treatment of Airstreams Contaminated with VOCs:an Overview " . *Wat. Sci. Tech.* 34: 565-571 Fortin , N. Y., M. A. Deshusses . (1999) " Treatment of Methyl tert-Butyl Ether Vapors in Biotrickling Filters. 1. Reactor Steady —State Performance, and Culture Characteristics " , *Environ. Sci. Technol.* 33: 2980-2986 Sa, C. S. A., R. A. R. Boaventura. (2001) " Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* DSM 548 in a trickling bed reactor " , *Biochem. Eng.* 9: 211-219 Den, W., M. Pirbazari, C. C. Huang, K. P. Shen. (1998) " Technology review for vapor phase biofiltration part : Technological development and applications " *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering.* 8: 159-179 Cox, H. H. J., and M. A. Deshusses. ,(2002) , " Co-treatment of H₂S and toluene in a biotrickling filter " , *Chem. Engine. Journal* ,87:101-110 Hekmat, D., A. Linn, M. Stephan, and D. Vortmeyer. ,(1997), " Biodegradation dynamics of aromatic compounds from waste air in a trickl-bed reactor " *Appl. Microbiol.Biotechnol.* 48: 129-134 Langwaldt, J. H. and J. A. puhakka., (2000), " On-site biological remediation of contaminated groundwater: a review " *Environmental Pollution.*107: 187-197 Cox, H. H. J., T. T. Nguyen, M. A. Deshusses., (2000), " Toluene degradation in the recycle liquid of biotrickling filters for air pollution control " *Appl. Microbiol.Biotechnol.* 54: 133-137 Converse, B. and E. D. Schroeder, (1999), " Biodegradation of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) Using a Granular Activated Carbon Trickling Filter, " *Proceedings of the 92nd Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association*, St Louis, Missouri, USA.

Diks R.M.M. and S.P.P. Ottengraf, (1991), " Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter, " *Bioprocess engineering*, 6:93-99. Eweis, J.B., N. Watanabe, E. D. Schroeder, D. P.Y. Chang, K. M. Scow, (1998), " MTBE biodegradation in the presence of other gasoline compounds " *National Ground Water Association Conference on MTBE and Perchlorate*, Anaheim, CA, June 3-4. Mo, K., Lora, C.O., Wanken, A.E., Javanmardian, M., Yang, N., Kulpa, C.F., (1997), " Biodegradation of ethyl tert-Butyl Ether by pure bacterial cultures, " *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 47:69-72. Abbas, A. S., and C. Edwards,(1990), " Effects of Metals on *Streptomyces coelicolor* Growth and Actinorhodin Production " , *Appl. Environ. Microbiol.*56: 675-680 Tyagi, R. D., D. Couillard, J. P. Villeneuve,(1986), " Functional Design of Activated Sludge Processes with Heavy Metal Inhibition " , *The Canadian Journal of Chemical Engineering* , 64: 632-638 Said, W. A. and D. L. Lewis,(1991), " Quantitative Assessment of the Effects of Metals on Microbial Degradation of Organic Chemicals " , *Appl. Environ. Microbiol.*57: 1498-1503 Baldrian, P., C. Wiesche, J. Gabriel, F. Nerud, F. Zadrzil,(2000), " Influence of Cadmium and Mercury on Activities of Ligninolytic Enzymes and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by *Pleurotus ostreatus* in Soil " , *Appl. Environ. Microbiol.*66: 2471-2478 Cabrero, A., S. Fernandez, F. Mirada, J. Garcia,(1998), " Effects of Copper and Zinc on the Activated Sludge Bacteria Growth Kinetics " , *Wat. Res.*,32: 1355-1362 Codina, J. C., M. A. Munoz, F. M. Cazorla, A. P-Garcia, M. A. Morinigo, A. D. Vicenti,(1998), " The Inhibition of Methanogenic Activity from Anaerobic Domestic Sludges as a Simple Toxicity Bioassay " , *Wat. Res.*,32: 1338-1342 Silver, S.,(1998) " Genes for all metals-a bacterial view of the Periodic Table The 1996 Thom Award Lecture " , *Journal of Industrial Microbiological & Biotechnology* ,20: 1-12 林啟文、吳照雄 (1999), 「汽油添加劑MTBE之生物降解技術研究」, 期中報告, 中國石油股份有限公司。計畫編號: NSC-CPC-E-212-001 侯松男 (2002), 「含氧汽油添加劑分解菌之馴化、篩選及生長條件研究」, 大葉大學環境工程研究所碩士論文 邱創汎、王耀銘、張坦卿 (1996), 「空氣污染生物處理技術本土化之評析」, 工業污染防治, 第58期, p111-124 陳良誌 (2000), 「1. 模場生物滴濾處理含異辛醇排氣之操作性能研究; 2. 以實場生物滴濾塔處理合成樹脂廠排氣之操作性能研究」, 國立中山大學環境工程研究所碩士論文 朱振華 (1998), 「生物濾床法處理含BTEX廢氣程序控制之研究」, 國立中興大學環境工程研究所碩士論文 蘇佳慶 (1996), 「以生物滴濾塔處理排氣中一氧化氮之操作性能研究」, 國立中山大學環境工程研究所碩士論文 吳非隆 (1995), 「以生物滴濾塔處理排氣中甲苯成份之操作性能研究」, 國立中山大學環境工程研究所碩士論文 黃忠永 (1996), 「以生物滴濾塔及濾床處理煉油廢水場排氣中揮發性有機物之研究」, 國立中山大學環境工程研究所碩士論文 涂秀妹 (2001), 「以實場生物滴濾塔處理排氣中苯乙炔及丙炔之操作性能研究」, 國立中山大學環境工程研究所碩士論文 王嘉禧 (2000), 「以生物滴濾塔處理排氣中氨之操作性能研究」, 國立中山大學環境工程研究所碩士論文 許宏寬 (2001), 「MTBE生物降解研究」, 雲林科技大學環境與安全工程研究所碩士論文 廖志祥、李明堂、何佳倩 (2001), 「以H₂O₂/UV並以抽取回送式處理MTBE污染地下水」, 第二十六屆廢水處理技術研討會, 國立高雄第一科技大學, 高雄市 林啟文、吳照雄 (2000), 「汽油添加劑MTBE之生物降解技術研究」, 期末報告, 中國石油股份有限公司。計畫編號: NSC-CPC-E-212-001 林啟文、張金全 (2001), 「連續批次反應系統處理含氧汽油添加劑及環狀有機物之動力特性研究(1/3)」, 行政院國科會專題研究計畫成果報告, 行政院國科會。計畫編號: NSC 89-2211-E-212-006 林啟文、張金全 (2002), 「連續批次反應系統處理含氧汽油添加劑及環狀有機物之動力特性研究(2/3)」, 行政院國科會專題研究計畫期中成果報告, 行政院國科會。計畫編號: NSC 90-2211-E-212-008 林啟文、洪士賢、陳政遠、呂珊茹 (2002), 「ETBE與TAME對甲基第三丁基醚分解菌之抑制效應研究」, 中華民國環境工程學會第二十七屆廢水處理技術研討會, 台北市 陳谷汎、陳谷汎、方韋寧、陳廷育、高志明 (2002), 「以好氧生物復育法整治受甲基第三丁基醚(MTBE)污染場址之評估」, 第一屆海峽兩岸土壤與地下水污染整治研討會, pp B179-B185 王雅玢、陳志強、謝煌麒, (2001) 「汽油油品中金屬元素之特徵」, 第二十六屆廢水處理技術研討會, 高雄市 張豐藤、李俊德、李文智, (2000) 「柴油車排放廢氣中重金屬元素之特徵」, 第十七屆空氣污染控制技術研討會, 雲林縣 平成股份有限公司, 「工業區土壤及地下水質污染全面性調查工作」, 新竹市環保局委託研究計畫期末報告, 1999 李俊璋、謝佳禕, 「修車廠作業員工揮發性有機物質暴露評估」, 碩士論文, 國立成功大學環境醫學研究所, 1999 張全勝 (1994), MTBE及TAME製程與觸媒發展及其反應原料之取得, 觸媒與製成, 第三卷第三期, pp54-58 黃士軒 (1999), 「甲基第三丁基醚(MTBE)在土壤中傳輸之研究」, 台灣大學環境工程研究所碩士論文