



朝陽科技大學  
環境工程與管理研究所

碩士論文

活性污泥之呼吸儀毒性試驗研究

**A Practical Activated Sludge Toxicity Testing Method**

**by Respirometry**

指導教授：江舟峰博士

研究生：洪瑞敏

中華民國九十二年七月十七日



朝陽科技大學環境工程與管理系

Department and Graduate Institute of  
Environmental Engineering and Management  
Chaoyang University of Technology

碩士論文

**Thesis for the Degree of Master**

活性污泥之呼吸儀毒性試驗研究

**A Practical Activated Sludge Toxicity Testing Method**

**by Respirometry**

指導教授：江舟峰博士 (Chow-Feng Chiang)

研究生：洪瑞敏 (Jui-Min Hung)

中華民國九十二年七月十七日

**17, July 2001**



## 摘要

廢水生物處理系統中毒性物質監測是系統操作重要的工作，可提供實廠操作的重要參考。文獻中已有若干評估毒性閾值的程序與方法，但均未能有一種提供廢水處理廠程序控制有效的毒性評估方法，如 OECD Method 209 為適用於評估毒性物質對自然水體環境之影響；Microtox 為對特定螢光菌種之影響，不適用於評估實廠已馴化系統之毒性效應；而 Vanrolleghem 雖提出一種適合程序控制的 RODOX 線上毒性評估方法，但方法相當複雜且設備昂貴。特別是若毒性物質恰為活性污泥能量來源的共基質 (cosubstrate)，若以未經馴化的菌種進行試驗，將難以正確評估毒性對活性污泥之影響，甚至誤導廢水處理生物系統操作。

本研究以煉焦廢水之硫氰化物為例，研發一種新型且簡易之突增毒性閾值 (shock toxicity THL) 評估程序，其特點是利用本研究開發之餵食頻率模式 (feeding frequency model)，獲得與實廠相近之”初始暴露濃度 ( $S_0$ )”的馴化菌種。實驗時馴化污泥植入呼吸儀反應瓶組後，添加基質、營養液、及特定濃度之待測毒性物質，進行批次或半連續操作之突增毒性實驗。使用呼吸儀比需氧量 (respirometric specific oxygen demand,  $RSOD = RBOD/COD$ ) 為效應參數，以氣泡式呼吸儀進行活性污泥生物系統毒性試驗，評估煉焦廢水中硫氰化物(thiocyanate,  $SCN^-$ )對活性污泥系統之影響。

研究結果顯示若以相對呼吸儀比需氧率( $RRSOD = RSOD_i/RSOD_{ref}$ ) 為效應參數，根據效應對初始暴露劑量圖 (effect vs. dosage diagram)，批次與半連續操作結果之 50 % 抑制濃度 ( $IC_{50}$ ) 並無顯著差異， $IC_{50}$  介於 100 ~160 mg/L as  $SCN^-$  (視實驗延時而有差異)。若使用  $OUR_0/COD$  為效應參數， $IC_{50}$  值略高 10 -20 %，且可縮短試驗延時至 1 hrs 內，兩種效應參數均具有相當之複現性( $Cv < 10\%$ ,  $n = 4$ )。而傳統 BOD 瓶溶氧測棒法，以  $OUR_0$



為毒性效應參數，所得  $IC_{50}$  有攪拌為 230 mg/L as  $SCN^-$  ( $C_v < 10\%$ ,  $n = 4$ ，無攪拌為 310 mg/L as  $SCN^-$  ( $C_v < 10\%$ ,  $n = 4$ )。實廠案例分析顯示，硫氰化物對活性污泥的抑制濃度約為 200~210 mg/L as  $SCN^-$  ( $MLSS = 3400$  mg/L)，較本研究結果為高，顯示呼吸儀毒性可能高估  $SCN^-$  在煉焦廢水活性污泥中的毒性效應。而 BOD 瓶試驗法較呼吸儀試驗法高，顯示可能會低估毒性，若以雙膜理論闡述，可能原因為攪拌強度較小，細胞表面實際接觸的暴露濃度較反應瓶中的初始暴露濃度低，建議進一步研究。最後，根據本研究成果，開發一套呼吸儀活性污泥生物系統毒性試驗標準程序，以供實廠日常監控所需。

關鍵字：活性污泥、呼吸儀、共基質、毒性試驗、突增毒性負荷、餵食頻率、硫氰化物、煉焦廢水、比需氧量(RSOD)、相對比需氧量(RRSOD)、攝氧率(OUR)



## Abstract

Successful operation of wastewater treatment plants requires effective monitoring of toxicants for process control of biological treatment systems. Several toxicity testing methods have been reported in literatures. However these methods are normally not appropriate for practical applications. For instance, Method 209 of OECD is recognized only suitable for evaluation of the toxicity in natural waters systems. Microtox utilizes a specific stain of fluorescent bacteria as the testing organisms. This may not be applicable to wastewater systems, mainly due to the requirement of testing organisms to be acclimated to the biological systems under evaluation. Vanrolleghem and his coworkers also proposed an on-line toxicity method (ROD TOX). Although applicable for process control, the method is rather complicated and may not be practical for daily operation. More importantly, these methods may lead to incorrect evaluation, if the testing organisms are not acclimated to the systems under study, especially for those toxicants also serve as the co-substrates.

This study proposes a novel yet simple acute toxicity evaluation procedure that can be used to evaluate the threshold limit (THL) of toxicants elevated from the base level of operation. Thiocyanate from coking wastewater was used as an example to validate the proposed method. This method utilizes a feeding frequency model to obtain acclimated seed culture so that the initial exposure concentrations ( $S_0$ ) of substrates and toxicants are equal to the full-scale systems under study. The acclimated cultures were then transferred into reaction vessels for further respirometric evaluation. A series of known amounts of toxicants were added into the testing vessels in addition to the baseline feed. The system was operated by batch and sequencing batch mode for comparison. Four reference parameters were developed and compared for this evaluation: respirometric specific oxygen demand ( $RSOD = RBOD/COD$ ), relative  $RSOD$  ( $RRSOD = RSOD_i/RSOD_{ref}$ ),  $OUR_0$ , and  $OUR_0/COD$ .

In the case of using  $RSOD$  and  $RRSOD$  as the reference parameter, the results of this study conclude an inhibitory concentration ( $IC_{50}$ ) between 100 ~ 160 mg/L as  $SCN^-$ , depending on the testing period of time. There was little difference in the determination of the  $IC_{50}$  between batch and sequencing batch operation. In the case of using  $OUR_0/COD$  as the reference parameter, the  $IC_{50}$  was reduced by 10 ~ 20 %, but the testing period could be shortened to 1 hour. Testing results from using these two reference parameters were reproducible with a variation coefficient ( $C_v$ ) less than 10 % ( $n=4$ ). Results from the BOD bottle tests indicated an  $IC_{50}$  of 230 mg/L with mixing, using  $OUR_0$  as the reference parameter. The  $IC_{50}$  was raised up to 310 mg/L without mixing. Full-scale operation was analyzed and suggested an inhibitory concentration of 200~210 mg/L at a concentration of mixed liquid suspended solids (MLSS) of



3400 mg/L. Comparing with the full-scale operation data, the respirometric toxicity test procedure developed in this study is may overestimate the toxicity effect of coking wastewater activated sludge systems. But BOD bottle method may underestimate the toxicity effect. This may be explained by the widely accepted two-film theory for that the toxicant concentration actually exposed to the cell surface of testing organisms is retarded due to lack of mixing. Based on the outcome of this study, a practical standard operating procedure (SOP) was proposed accordingly.

**Keywords:** activated sludge, respirometer, co-substrate, toxicity test, shock toxicity loading, feeding frequency, thiocynate, coking wastewater, respirometric specific oxygen demand (RSOD), relative RSOD (RRSOD), oxygen uptake rate.



## 謝 誌

六年來承蒙恩師 江舟峰教授在學業及研究上的指導及惕勵，論文得以順利完成，以及老師在為人處世上的循循教誨，學生銘記於心，僅致上最衷心的感謝。亦蒙，盧至人教授、曾治乾博士於口試時的指導與細心斧正，並提供寶貴意見，使本文更加完善，感激不盡。求學期間，紀子文教授、章日行教授、白子易教授以及系上諸位老師的教導及生活上之關心，亦銘感於心。

實驗期間，蒙中興大學吳勇興學長於學理及實驗方法上之指導；俊宏學長的配合及協助；碧霜學妹在實驗操作的熱心幫助，及中鋼公司水處理工場曾震雄主任提供相關資料與指導，工研院環安中心支援氣泡式呼吸儀等設備，使研究得以順利完成，在此一同致上最深忱的謝意。

兩年的求學過程中，蒙恆陽大哥、傑寧學弟等研究群成員的關心。佳玲、淑如、美芳等好友，以及同儕的相互鼓勵。除了感謝上述這些幫助我的朋友，還要感謝在我失意落寞時給我最大支持的老婆—惠鈴，同時，也謝謝我可愛的寶貝—毓哲，他的笑容給了我最大的幸福，每當夜嵐人靜，總是想著自己的目標在何處，理想在何方，看看身旁的老婆及小孩，我想再多的理想與抱負，也抵不上倆人給我的幸福與滿足。

最後，謹以本文獻給生我、育我及為我操心多年的父母親，陪我成長、呵護我的大姊及大哥，聊表心中筆墨難以形容的感激，謝謝你們這些年來所給予的關懷及包容，也謝謝所有曾經幫助過我的人，有了你們大家的支持與鼓勵，才有今日自己小小的成就！！

洪瑞敏 謹誌  
朝陽科大環境工程與管理系  
2003/7/25



# 目 錄

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
謝 誌.....	V
目 錄.....	VI
表 目 錄.....	X
圖 目 錄.....	X
符 號 說 明.....	XIV
第一章 緒論.....	1
1-1 研究緣起.....	1
1-2 研究目的.....	5
1-3 研究架構與工作內容.....	5
第二章 文獻回顧.....	8
2-1 呼吸儀理論與應用.....	8
2-1-1 呼吸儀發展沿與應用.....	8
2-1-2 氣泡式呼吸儀測定原理.....	13



2-2 廢水毒性檢測 .....	15
2-2-1 生物毒性檢測法 .....	17
2-2-2 Microtox 毒性測驗法.....	18
2-2-3 Ames 毒性測驗法.....	19
2-2-4 攝氧量及比攝氧率監測 .....	20
2-2-5 ATP 活性試驗法.....	22
2-2-6 RODTOX .....	23
2-2-7 OECD Method 209.....	25
2-2-8 厭氧生物毒性檢測法 .....	26
2-3 煉焦廢水特性與硫氰化物毒性.....	27
2-3-1 煉焦廢水特性 .....	27
2-3-2 硫氰化物特性 .....	30
<b>第三章 研究方法及設備 .....</b>	<b>31</b>
<b>3-1 馴化槽操作 .....</b>	<b>31</b>
3-1-1 馴化槽餵食頻率模式 .....	31
3-1-2 活性污泥菌種來源 .....	34
3-1-3 馴化槽設備.....	35
3-1-4 人工合成廢水 .....	36
3-1-5 操作方式及條件 .....	37
3-1-6 馴化槽水質監測 .....	39
3-1-7 實驗設備.....	41



3-2 硫氰化物檢測 .....	42
3-2-1 檢測程序及步驟 .....	42
3-2-2 實驗試劑及設備 .....	43
3-3 呼吸儀實驗 .....	44
3-3-1 呼吸儀細胞元件校正 .....	46
3-3-2 呼吸儀系統測試 .....	47
3-3-3 呼吸儀毒性試驗 .....	48
3-4 BOD 瓶批次毒性試驗 .....	52
3-5 實廠案例評比 .....	53
第四章 結果討論 .....	54
4-1 實驗條件之建立與準備 .....	54
4-1-1 馴化槽餵食頻率 .....	54
4-1-2 煉焦廢水馴化槽操作 .....	55
4-1-3 呼吸儀元件校正與系統測試 .....	59
4-2 煉焦廢水硫氰化物毒性試驗 .....	63
4-2-1 呼吸儀毒性試驗 .....	63
4-2-2 BOD 瓶毒性試驗 .....	80
4-2-3 綜合討論 .....	86
4-3 實廠案例探討 .....	89
4-4 呼吸儀毒性試驗標準程序建立 .....	96



<b>第五章 結論與建議</b> .....	<b>99</b>
<b>5-1 結論</b> .....	<b>99</b>
5.1.1 實驗條件之建立與準備.....	99
5.1.2 硫氰化物毒性試驗.....	100
5.1.3 實廠案例分析.....	101
<b>5-2 建議</b> .....	<b>101</b>
<b>參考文獻</b> .....	<b>102</b>
<b>附錄一 馴化槽操作紀錄表</b>	
<b>簡歷</b>	



## 表 目 錄

表 2.1	呼吸儀發展歷史沿革表.....	11
表 2.2	廢水毒性特性篩選方法比較表.....	16
表 2.3	NIEA 生物檢測方法比較表.....	17
表 2.4	不同文獻提出的煉焦廢水成份及水質比較表.....	28
表 3.1	微量元素儲備液組成成份及配製說明表.....	36
表 3.2	人工合成廢水組成成份及配製說明表.....	37
表 3.3	馴化槽綜合水質監測說明表.....	40
表 3.4	水質監測的分析方法、採樣及樣品保存要求.....	40
表 3.5	毒性試驗實驗設計.....	49
表 3.6	呼吸儀批次毒性試驗實驗設計說明表.....	50
表 3.7	呼吸儀半連續式毒性試驗實驗設計說明表.....	51
表 3.8	BOD 瓶毒性試驗實驗設計說明表.....	53
表 4.1	馴化槽廢棄活性污泥上澄液水質分析結果.....	56
表 4.2	本研究細胞元件電解瓶校正結果.....	59
表 4.3	GGA 標準樣品呼吸儀試驗結果.....	62
表 4.4	植菌控制呼吸儀試驗結果.....	62
表 4.5	呼吸儀批次毒性試驗 $IC_{50}$ 統計分析.....	76
表 4.6	呼吸儀半連續式毒性試驗 $IC_{50}$ 統計分析.....	76
表 4.7	BOD 瓶毒性試驗 $IC_{50}$ 統計分析表 <sup>1</sup> .....	86
表 4.8	案例系統不穩定系統操作及水質參數前後變化彙整表.....	90

## 圖 目 錄

圖 1.1	RSOD 定義示意圖.....	3
-------	-----------------	---



圖 1.2	研究架構圖	7
圖 2.1	瓦布格(WARBURG)呼吸儀簡圖	9
圖 2.2	細胞操作原理示意圖	13
圖 2.3	CES 公司氣泡式呼吸儀	14
圖 2.4	ROD TOX 系統設備示意圖	23
圖 2.5	酚的生物降解路徑圖	29
圖 2.6	硫氰化物與 COD 分解率關係圖	29
圖 3.1	活性污泥系統示意圖	32
圖 3.2	本研究馴化槽系統示意圖	32
圖 3.3	活性污泥來源廠煉焦廢水處理系統流程圖	34
圖 3.4	本研究馴化槽裝置示意圖	35
圖 3.5	SCN 檢量線	42
圖 3.6	本研究氣泡式呼吸儀及氣控式恆溫系統主要單元配製示意圖	44
圖 3.7	細胞元件電解瓶校正方法示意圖	46
圖 3.6	本研究 BOD 瓶毒性試驗設備裝置示意圖	52
圖 4.1	餵食頻率對 $S_0$ 影響之敏感度分析	54
圖 4.2	馴化槽操作期間水溫及室溫變化	56
圖 4.3	馴化槽 MLSS 及 MLVSS 變化	57
圖 4.4	馴化槽 COD 及硫氰化物(SCN-)去除率變化	58
圖 4.5	GGA 標準樣品及植菌累積攝氧曲線圖	61
圖 4.6	呼吸儀批次毒性試驗累積攝氧曲線圖 RUN1	64
圖 4.7	呼吸儀批次毒性試驗累積攝氧曲線圖 RUN2	64
圖 4.8	呼吸儀批次毒性試驗累積攝氧曲線圖 RUN3	65
圖 4.9	呼吸儀批次毒性試驗累積攝氧曲線圖 RUN4	65
圖 4.10	呼吸儀半連續毒性試驗累積攝氧曲線圖	66



圖 4.11	呼吸儀批次毒性試驗 RSOD 曲線圖 RUN1 .....	67
圖 4.12	呼吸儀批次毒性試驗 RSOD 曲線圖 RUN2.....	68
圖 4.13	呼吸儀批次毒性試驗 RSOD 曲線圖 RUN3 .....	68
圖 4.14	呼吸儀批次毒性試驗 RSOD 曲線圖 RUN4.....	69
圖 4.15	呼吸儀半連續式毒性試驗 RSOD 曲線圖 .....	69
圖 4.16	OUR vs OU 兩相圖譜氧傳限制分析圖.....	70
圖 4.17	呼吸儀批次毒性試驗 RRSOD 曲線圖 RUN1.....	71
圖 4.18	呼吸儀批次毒性試驗 RRSOD 曲線圖 RUN2.....	72
圖 4.19	呼吸儀批次毒性試驗 RRSOD 曲線圖 RUN3.....	72
圖 4.20	呼吸儀批次毒性試驗 RRSOD 曲線圖 RUN4.....	73
圖 4.22	呼吸儀半連續式毒性試驗 RRSOD 曲線圖 RUN2. ....	74
圖 4.23	呼吸儀半連續式毒性試驗 RRSOD 曲線圖 RUN3. ....	74
圖 4.24	呼吸儀半連續式毒性試驗 RRSOD 曲線圖 RUN4. ....	75
圖 4.25	呼吸儀批次毒性試驗 $OUR_0$ 曲線圖 .....	77
圖 4.26	呼吸儀半連續毒性試驗 $OUR_0$ 曲線圖 .....	77
圖 4.27	呼吸儀批次毒性試驗 $OUR_0/COD$ 值曲線圖 .....	78
圖 4.28	呼吸儀半連續毒性試驗 $OUR_0/COD$ 值曲線圖 .....	78
圖 4.29	呼吸儀半連續式毒性試驗 $IC_{50}$ 變異係數趨勢圖.....	79
圖 4.30	BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(攪拌, 60~80 RPM) RUN1.....	80
圖 4.31	BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(攪拌, 60~80 RPM) RUN2.....	81
圖 4.32	BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(攪拌, 60~80 RPM) RUN3.....	81
圖 4.33	BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(攪拌, 60~80 RPM) RUN4.....	82
圖 4.34	BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(不攪拌) RUN1. ....	82
圖 4.35	BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(不攪拌) RUN2. ....	83
圖 4.36	BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(不攪拌) RUN3. ....	83



圖 4.37	BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(不攪拌) RUN4. ....	84
圖 4.38	BOD 瓶有攪拌毒性試驗初始攝氧率與毒性劑量曲線圖 .....	84
圖 4.39	BOD 瓶無攪拌毒性試驗初始攝氧率與毒性劑量曲線圖 .....	85
圖 4.40	初始暴露濃度與時間對 RRSOD 變異係數趨勢圖(半連續).....	88
圖 4.41	實廠案例中和池出流水與沉澱池出流水 SCN-比較圖 .....	91
圖 4.42	實廠案例中和槽出流水水質變化.....	92
圖 4.43	實廠案例中和池與沉澱池出流水 PHENOLS 與 PH 變化比較.....	93
圖 4.44	實廠案例沉澱池出流水 SCN 與 PH 變化比較.....	94
圖 4.45	呼吸儀毒性試驗標準程序建議流程圖.....	98



## 符 號 說 明

符 號	英 文	中 文
<b>AMA</b>	acetoclastic methanogenic activity	乙酸類甲烷生成菌活度測定法
<b>ATA</b>	anaerobic toxicity assay	厭氧毒性檢定
<b>ATP</b>	adenosine triphosphate	腺核苷三磷酸
<b>BEWS</b>	biological early warning systems	即時生物預警系統
<b>BMP</b>	biochemical methane potential	生化甲烷潛能
<b>C<sub>v</sub></b>	variation coefficient	變異係數
<b>ETS</b>	electron transport system	電子傳遞系統
<b>f<sub>w</sub></b>	feeding frequency, 次/SRT	餵食頻率
<b>f<sub>w</sub>'</b>	feeding frequency, 次/天	餵食頻率
<b>IC<sub>50</sub></b>	50 % inhibitory concentration	50 %抑制濃度
<b>OECD</b>	Organization for Economic Cooperation and Development	聯合國經濟合作發展組織
<b>O<sub>u</sub></b>	oxygen uptake	攝氧量
<b>OUR</b>	oxygen uptake rate	攝氧率
<b>OUR<sub>0</sub></b>	initial oxygen uptake rate	初始攝氧率
<b>RBOD</b>	Respirometric BOD	呼吸儀生化需氧量
<b>RIKA</b>	respiration inhibition kinetics analysis	呼吸率抑制動力分析
<b>RRSOD</b>	relative respirometric specific oxygen demand	呼吸儀相對比需氧量
<b>RSOD</b>	respirometric specific oxygen demand	呼吸儀比需氧量
<b>S<sub>0</sub></b>	substrate initial concentration	初始基質濃度
<b>SCN<sup>-</sup></b>	thiocynate	硫氰化物
<b>SD</b>	standard deviation	標準偏差
<b>S<sub>e</sub></b>	average effluent concentration of substrate	平均基質出流濃度
<b>S<sub>f</sub></b>	average influent concentration of substrate	平均基質進流濃度
<b>SOP</b>	standard operating procedure	標準操作程序
<b>SOUR</b>	specific oxygen uptake rate	比攝氧率
<b>SRR</b>	substrate removal rate	基質去除率
<b>S<sub>w</sub></b>	final wasting concentrations	最終放流水的基質濃度
<b>t<sub>d</sub></b>	reaction time	反應時間
<b>THL</b>	threshold limit	毒性閾值



# 第一章 緒論

## 1-1 研究緣起

台灣地區近年來隨著人口及產業發展，致使環境污染負荷日益加重，由於環境水體污染日趨複雜，在檢驗分析水中污染物時，除考量傳統水質參數如生化需氧量外，更須考慮有害物質或毒性物質對人體健康及生態環境為主之可能影響。目前我國對於工業廢水之管制，除少部分毒性物質標準，至今主要仍以傳統污染物，如 pH、SS、COD (chemical oxygen demand)、BOD (biochemical oxygen demand) 及銨氮等為主要管制項目，而較忽略毒性物質對環境之影響。

國內環保法規雖日趨嚴格，但廢水毒性議題則尚未受到應有的重視。反觀歐美先進國家，例如美國、丹麥、加拿大、法國及英國等，對於廢水毒性議題均已列有放流水毒性標準。美國國會更於 1977 年訂定清潔水法案 (Clean Water Act)；1984 年美國環保署建議使用生物毒性(bioassay)當作一項放流水標準，1987 年，美國針對 129 種優先管制之污染物 (priority pollutants)，而這 129 種優先管制之污染物，皆屬毒性污染物(toxicity pollutants)，有別於一般傳統的水質污染參數。同一時期，工業廢水的毒性問題也規定必須進行毒性減少評估 (Toxicity Reduction Evaluation, 簡稱 TRE)，顯示廢水毒性議題的重要性。

國內工業廢水標準除了傳統水質參數外，應會逐漸重視廢水毒性的議題。同時，國內下水道建設不普及，事業單位須於廠內設置廢水處理廠自行處理，與大部分歐美國家下水道建設發達，事業單位僅需進行前處理，即可在通過相容性試驗後，併入污水下水道系統處理，因此許多國外發展的毒性試驗方法，例如 RODTOX、OECD Method 209 等方法，多著重於廢水毒性於生活污水處理系統中的影響評估。而國內則較重視毒性物質對廢



水處理成效之影響，其毒性試驗方法的適用性，特別是在植菌之馴化(acclimation)及共基質(cosubstrate)對毒性效應的影響有待進一步研究。另自2003年起，環保署預計開始徵收水污染防治費，主要依排放之水質及水量徵收(環保署，1998;2001)。故如何針對廢水處理系統進行毒性效應評估，以建立一穩定之廢水處理系統，減少毒性物質影響廢水處理成效，實為目前重要水污染防制工作的重點。

有些毒性物質僅需少量即能對系統造成危害，但化學分析僅能針對單一物質評估，且靈敏度有限，一般而言進入水體之毒性物質種類繁多，分析費時又耗力。傳統水質分析的污染參數難以評估廢水毒性，有時處理後各項水質污染參數雖已達法規要求，但廢水毒性仍未能有效降低，對承受水體的影響更是難以評估。為解決此一問題，發展廢水生物處理系統的生物指標毒性試驗法，輔助傳統水質參數檢測之不足，做為放流水中毒性物質之管制基準，為當務之急。

目前生物毒性試驗方法，包括有生物毒性試驗、Microtox 和 ATP activity 等毒性評估方法，然而上述毒性試驗方式，均屬於針對特定生物體或微生物之絕對性評估，應用於廢水處理系統，並非恰當。而相對毒性的試驗方法，例如 RODTOX 及 OECD Method 209 雖使用實廠活性污泥，但較屬於相容性的實驗(以生活污水活性污泥為受測菌種)，根據 Lewandowski (1990)研究顯示，酚的分解速率在第二次與活性污泥馴化(acclimation)時，較第一次的分解速率高五倍。而 Neiheisel 等人(1988)研究顯示，進流水的毒性越大，活性污泥處理廢水毒性也越高，說明生物處理系統中活性污泥對於毒性的反應並非絕對性，若對於特定毒性物質的適應性良好，是可以被馴化成優勢菌種，而具有處理能力。

其次，針對活性污泥系統之毒性影響，若採傳統上測定比攝氧率(specific oxygen uptake rate, SOUR)、食微比(F/M)，或以生物可分解



(biodegradability, BOD/COD)比率詮釋毒性效應。詮釋生物分解行為時，傳統上多採稀釋法(dilution method)測定 BOD，原廢水需大量稀釋，則毒性物質將因稀釋而降低原有濃度，造成可能低估生物毒性，而高估其生物可分解性。由前述可知，活性污泥對於特定毒性的處理能力不一，而毒性物質對活性污泥的影響也非定值，需視個別系統而定，因此採用絕對物種評估毒性效應的毒性試驗方法，僅能判定毒性物質對特定生物毒性效應，並不適用於廢水生物處理系統中的活性污泥毒性效應。因此，建立廢水生物處理系統之活性污泥毒性評估程序，做為實廠系統操作之參考，將是十分重要。

本研究根據前期研究 (Chiang *et. al.*, 2000) 提議使用呼吸儀比需氧量 (respirometric specific oxygen demand, RSOD) 為測試參數，將 RBOD 除以 COD 值，詮釋為生物可分解性，以煉焦廢水中硫氰化物(thiocyanate,  $\text{SCN}^-$ ) 為例，建立評估廢水毒性或生物抑制性之試驗方法。如圖 1.1 所示，RSOD 之定義說明如下：

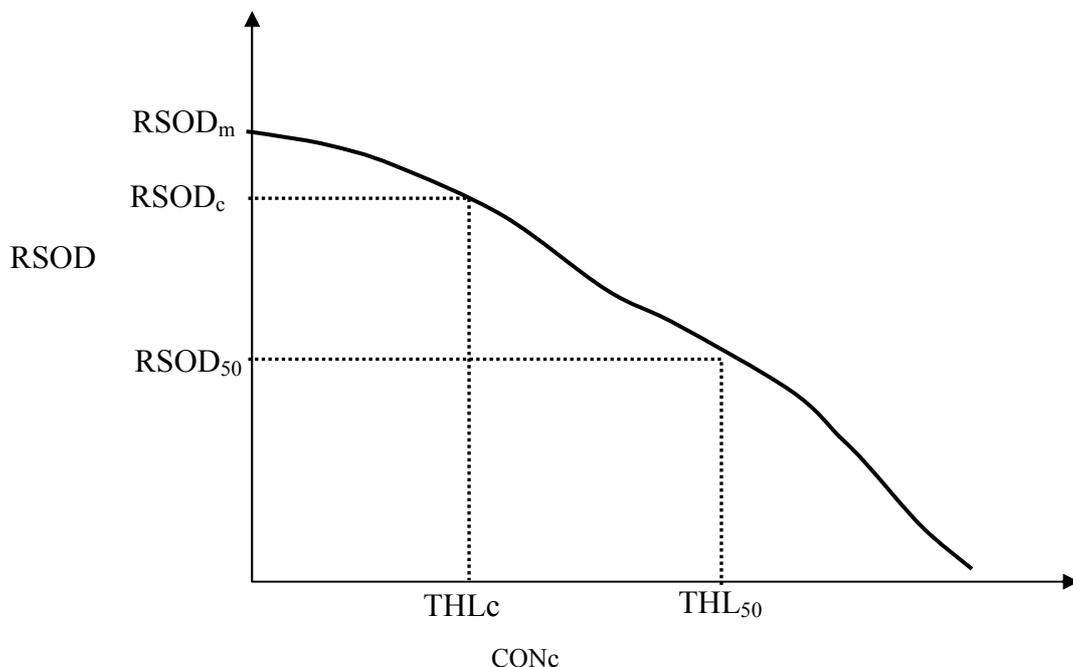


圖 1.1 RSOD 定義示意圖

資料來源：Chiang *et. al.*, 2000.



$$\text{生物可分解率} = \text{gm BOD/gm COD} \quad (1-1)$$

$$\text{RSOD} = \text{gm RBOD}_n / \text{gm COD} \quad (1-2)$$

$\text{RBOD}_n$  = 呼吸儀第 n 天的累積攝氧量(一般採用 5 天即為  $\text{RBOD}_5$ )

以 RSOD 評估待測物質之生物可分解性，其數值理論上應小於 1.0，另可進一步定義：

$$\text{RSOD}_m = 1.0 \quad (1-3)$$

$$\text{RSOD}_c = 0.9 \text{RSOD}_m \quad (1-4)$$

$$\text{RSOD}_{50} = 0.5 \text{RSOD}_m \quad (1-5)$$

$\text{RSOD}_m$  為經馴化完成後基質之最大比需氧量， $\text{RSOD}_c$  稱為 critical RSOD 值，代表對生物系統具關鍵性影響之抑制濃度，可做為實廠操作之管制閾值；而  $\text{RSOD}_{50}$  為一般通稱之 50% 抑制影響，其所對應之毒性暴露濃度為 50% 的抑制濃度(50% inhibitory concentration,  $\text{IC}_{50}$ )。活性污泥呼吸儀毒性試驗與傳統的毒性試驗如生物試驗、Microtox 或 Ames test 比較，具有使用與實廠相近及經共基質馴化的植菌來源，對廢水處理廠操作實務上而言，特別是毒性物質又是其活性污泥能量來源時，更能反映實廠實際狀況，對於處理系統程序控制更具有實用之意義。



## 1-2 研究目的

本研究針對上述議題，以氣泡式呼吸儀為評估工具，以呼吸儀比需氧量(RSOD)取代傳統稀釋法之BOD，建立合適的呼吸儀生物毒性試驗評估參數，避免廢水毒性稀釋的問題，使廢水處理系統的毒性或抑制性評估結果具實廠適用性，本研究主要目的有以下三點：

- 探討傳統毒性實驗方法之適用條件與缺失。
- 研擬一套簡易且利於實廠活性污泥系統毒性效應評估之試驗方法，做為建立實廠之毒性管限制值之依據。
- 以煉焦廢水之硫氰化物( $\text{SCN}^-$ )為例，探討本研究研擬之毒性試驗方法的可行性。

## 1-3 研究架構與工作內容

本研究嘗試以呼吸儀進行廢水處理廠之活性污泥生物系統毒性試驗，以呼吸儀量測其累積攝氧(oxygen uptake,  $\text{O}_u$ )或攝氧率(oxygen uptake rate, OUR)，再研擬各項毒性效應參數進行估算  $\text{IC}_{50}$ ，據以建立符合實廠之相對毒性試驗程序。

首先以實驗室之馴化槽培養符合實廠暴露濃度之菌種，植入呼吸儀反應瓶中，餵入模擬的突增毒性物質，測得毒性物質對活性污泥攝氧或攝氧率的影響，藉由本研究建立之生物相對毒性指標，最後訂定活性污泥之毒性物質  $\text{IC}_{50}$ 。本研究並以煉焦廢水為例，建立硫氰化物(thiocyanate,  $\text{SCN}^-$ )的  $\text{IC}_{50}$ ，並以案例探討實廠適用性，研究架構如圖 1.2 所示，工作內容及目的說明如下：

- 呼吸儀細胞元件校正與系統試驗
  - 校正細胞元件



- 確認呼吸儀系統氣密性
- 確認呼吸儀系統氣泡反應及訊號接收
- 評估呼吸儀試驗結果之信賴性 (GGA 標準樣品試驗)
- 馴化槽操作
  - 建立符合實廠活性污泥之馴化槽操作條件
  - 馴化槽操作
  - 獲得穩定之植菌來源
- 呼吸儀毒性試驗
  - 建立批次及半連續試驗硫氰化物之  $IC_{50}$
  - 建立可行的毒性試驗條件(時間、毒性劑量範圍、劑量的分佈)
  - 了解試驗的複現性
- BOD 瓶毒性試驗方法
  - 建立 BOD 瓶毒性試驗法硫氰化物之  $IC_{50}$
  - 了解試驗的複現性
- 毒性試驗結果與實廠案例探討
  - 了解試驗結果之實廠適用性
- 呼吸儀毒性試驗標準程序建立
  - 建立馴化槽操作條件(穩定且具代表性植菌、餵食頻率、進流基質)
  - 建議呼吸儀毒性試驗條件(試驗時間、劑量範圍及分佈、參考基準)
  - 建立一套可行的毒性試驗標準程序

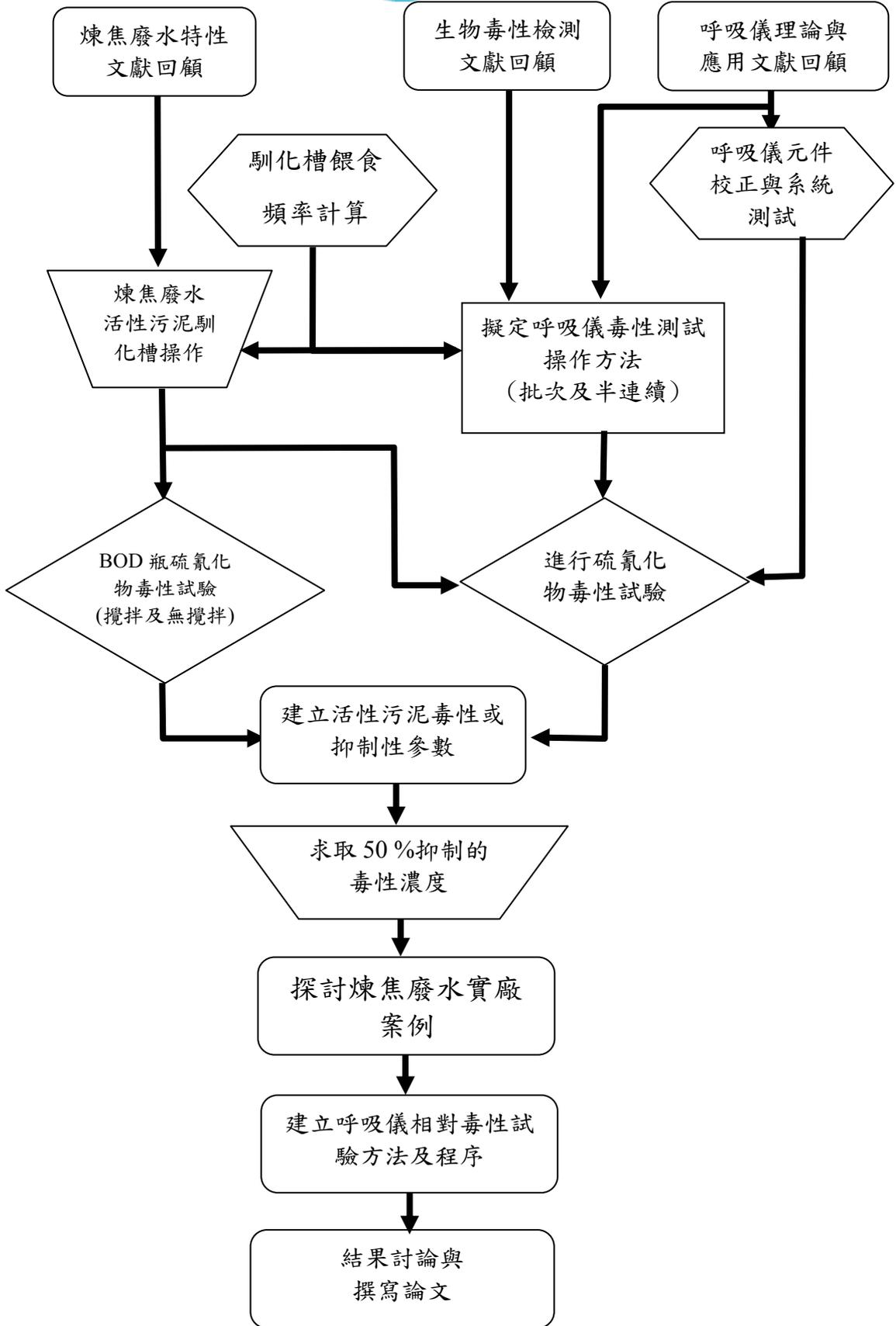


圖 1.2 研究架構圖



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 呼吸儀理論與應用

廢水處理廠操作普遍面臨的問題，主要包括有：廢水特性的即時監控、使用何種生物監控指標、系統之活性污泥或生物膜是否正常、擬納入之工業廢水是否對現有生物處理系統造成抑制(inhibition)、是否可減少曝氣量以節省動力、是否應增加或減少迴流活性污泥(RAS)、添加營養物質(nutrients)、添加生物製劑(bioagents)及添加之劑量及頻率等，均是實廠操作的重要考量參數(江，2001)。前述幾項參數值之監測中，均可能使用傳統的生化需氧量(Biochemical oxygen demand, BOD)測試方法--BOD 稀釋法。然而傳統 BOD 稀釋法在使用上，較適用於低濃度放流水之政府稽核管制，並不適用生物可分解性(biodegradability)之判定，特別是具毒性物質或高濃度之工業廢水。主要因為傳統 BOD 測試方法普遍需要稀釋，而當稀釋率過高，同時亦將廢水中各種化學物種稀釋，特別是稀釋毒性物質，因而造成生物可分解性的高估。另外，BOD 稀釋法之品管要求相當嚴格，一般實驗室不易達成，而實驗時間長達五天，且複現性甚低( $Cv > 15 \sim 20\%$ )。而實驗操作中常見之錯誤包括有：植菌、攪拌、溶氧測棒等程序(Chiang and Chi., 2001；江等人，2002)，因此改善稀釋法 BOD<sub>5</sub> 試驗的問題，對於實廠可提供更有價值之資訊，而呼吸儀實驗方法具有可即時監測、減少待測水樣稀釋比及複現性高的精確度等優點(蘇, 1999)，可改善稀釋法 BOD 測試的缺點，為較佳的實驗方法。

#### 2-1-1 呼吸儀發展沿與應用

呼吸儀在文獻上最早可回溯至約 1930 年間之生物學家 Warburg 利用各種生物發酵反應及呼吸反應，產生氣體壓力差，而發明生化呼吸儀(Warburg



respirometer) (Umbreit *et al.*,1964)，是一種簡略的壓力式(manometric)測定法，可計算生物氧化反應所攝取的氧氣量及攝氧的速率，構造如圖 2.1 所示，此形式的呼吸儀精確度、供氧方式及攪拌強度均不甚理想。

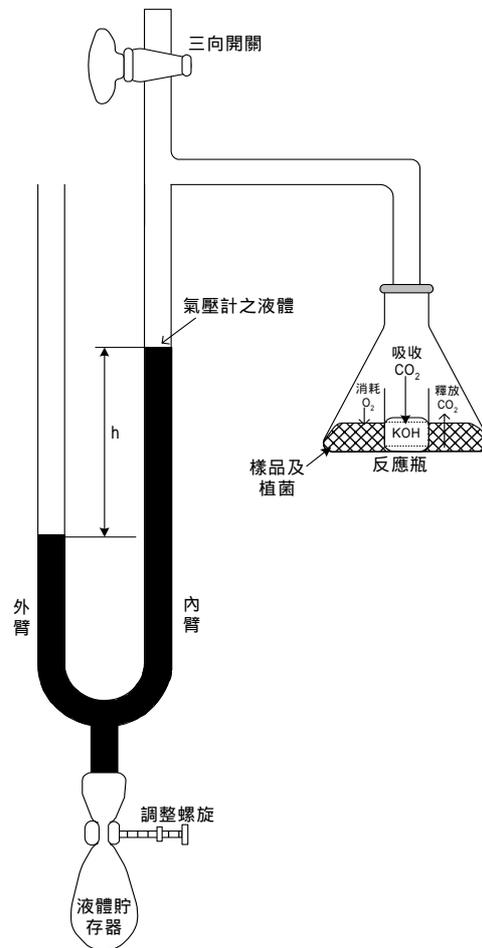


圖 2.1 瓦布格(Warburg)呼吸儀簡圖

直至 1970 年間，才由 James Young 等人於 Iowa State University 進行較有系統的研究，並發明電解式呼吸儀(electrolytic respirometer)，利用電解方式供氧，並利用電腦進行線上連續攝氧量監控，大幅提昇呼吸儀之技術。電解式呼吸儀與 Warburg 呼吸儀機制相似，但電解式呼吸儀提供以電解水產生氧氣的供氧機制，當反應瓶內因生物反應產生的  $\text{CO}_2$  為反應瓶上方的 KOH 吸收，達到某一壓差，致使 electrolysis cell 開始電解水，產生氧氣供應至反應瓶，直至壓力達平衡。



由於電解式呼吸儀使用電解方式提供反應瓶內所需之氧氣，故只能測定好氧分解反應，實驗室的研究顯示，呼吸儀對於測定生化需氧量（BOD）是一個相當可靠的儀器，其主要優點有操作簡單，以及可以進行連續測量，但是攪拌速率及樣品濃度過高所產生的氧傳限制，仍是造成誤差的主要因子，可藉由稀釋樣品加以改善。(Young *et al.*,1976a,1976b)

1991 年間，James Young 於 University of Arkansas 研發厭氧呼吸儀，最後研發出現由美國 CES(Challenge Environmental System, Inc.)公司所製造之氣泡式呼吸儀（bubble counting respirometer）。可藉由氣泡發生及計數器（flow measuring cell），測定厭氧時之產氣量，亦可用來測定生物好氧分解的需氧量。但最大缺失可能是由溫度或壓力所導致的誤差及反應瓶攪拌的氧傳限制，這些缺失必須藉由實驗設計控制組或由高靈敏度的逆止閥來改正或避免(江，2001)。同一時期，許多商業化的呼吸儀機種推出，表 2.1 為呼吸儀發展歷史沿革表，用以說明歷年有關呼吸儀研發及應用之時程。

國外利用呼吸儀進行各類生物分解及動力分析之研究已相當普遍，並有部分學者已發展廢水處理廠之水質線上監控系統，做為實廠操作之預警機制。Grady 等人(1989)使用電解式呼吸儀探討有機物的生物降解及反應動力常數，後續亦利用呼吸儀測定瞬間攝氧量，配合數學統計模式，估算 Monod 及 Haldane 之動力參數(Gaudy *et al.*,1990)。Gaudy 及 Strevett(1998)亦利用呼吸儀求取 BTEX 分解菌降解 BTEX 時的動力參數，結果發現經由呼吸儀所測得之數據較傳統方法更為準確。Spanjers 及 Vanrolleghem 等人(1995;1996;1998)以呼吸儀發展廢水處理廠活性污泥程序控制及監控系統。

國內利用呼吸儀進行生物分解可行性研究已漸普遍，鄭氏等人曾應用氣泡式呼吸儀於石化廢水脫硝反應研究，結果顯示氣泡式呼吸儀之再現性與準確性良好(Chen and Cheng, 1996；鄭與陳, 1997)。亦曾應用電解式呼吸儀測定 ABS 廢水硝化反應之活度(activity)研究，並以比攝氧率(SOUR)來表



示(鄭等人,1997;1998)。工研院能資所利用呼吸儀進行污泥好氧消化之研究,結果顯示耗氧量與 COD 降解呈現良好的之線性關係,但因污泥之耗氧量過大,必須將污泥之濃度稀釋至 0.25 % TVS 以下,才不致超過系統之最大供氧限制(林等人,1995)。

表 2.1 呼吸儀發展歷史沿革表

年代	研究者/發明者	說明	備註
1908		SIERP 設備	
1930's	Warburg and Barcroft	發明壓力式呼吸儀	
1948	Caldwell and Langelier	提議使用呼吸儀取代稀釋法測定 BOD	
1955	Standard Methods 9th	納入壓力式呼吸儀 BOD 測定法	Standard Methods 9th
1960's	Clark and Young	研發電解式呼吸儀	( Sapromat, ARF/Exidyne/Bioscience )
1960's	Arthor	研發大體積呼吸儀	
1973	Robert shaw	研發線上呼吸儀	
1985		N-CON 呼吸儀	
1990	CES (James Young)	研發厭氧呼吸儀	氣泡式呼吸儀
1990's		商業化呼吸儀設備	STIPLAR(德國), Columbus(美國), CKG(日本), ROD TOX(比利時), Manotherm(荷蘭), Minworth(加拿大), YOKON(韓國), AMTOX(英國).
1995		納入累積式呼吸儀 BOD 測定法	Standard Methods 19th
2000	Chiang and Wu	研發生物潛熱測定儀	CYUT
2001	Chiang and Wu	研發瞬間動力測定儀	CYUT

資料來源：江(2001)，簡報資料。

本研究室團隊早期主要運用呼吸儀於高溫好氧廢水處理反應動力學研究,開發出攝氧動力解析演算法,採用複線性迴歸法 (multiple linear regression) 求得整體最適值(global optimum)之動力參數,亦成功開發出 ATAT 之生物潛熱演算法(Chiang *et al.*, 2001; 吳等人, 2001; Wu *et al.*, 2001, 2002)。



呼吸儀應用於生物分解性及毒性的研究領域，主要有 Brown *et. al* (1990)利用電解式呼吸儀研發一種測定毒性物質抑制性的程序。Volskay 及 Grady (1990)利用呼吸儀測得生物反應的呼吸率，藉以探討抑制作用下的生物反應動力參數。Temminck *et. al* (1993)使用溶氧差式的呼吸儀，發展 RODTOX 廢水處理廠即時生物預警系統(biological early warning systems, BEWS)，並與 RA-1000 型呼吸儀系統及生物檢測法(採用鱒魚)之試驗結果進行評比，結果顯示 RODTOX 具有良好的預警表現。

Gutiérrez *et. al* (2002)使用電解式呼吸儀進行活性污泥攝氧抑制性的研究，並與 Microtox 的結果進行比較，結果顯示 Microtox 對抑制性物質的反應較為敏感，其  $IC_{50}$  的值較以呼吸儀攝氧率試驗的結果為低，可能高估毒性效應，顯示 Microtox 採用單一菌種的方法應用於活性污泥上有其限制，無法反應毒性對實際系統中活性污泥的毒性效應。Kong *et. al* (1993; 1994; 1996)則利用前述 Volskay 及 Grady 提出的呼吸率抑制動力分析(respiration inhibition kinetics analysis, RIKA)程序加以改良，以 RODTOX 呼吸儀系統發展所謂的自動化呼吸率抑制動力分析(automated respiration inhibition kinetics analysis, ARIKA)，應用探討生物反應動力參數  $K_m$  及  $\mu_m$  等，以決定其毒性效應的抑制濃度。江氏(1998)利用呼吸儀及多重稀釋比，以半連續操作方式評估國內某染整廢水之毒性，顯示呼吸儀複現性良好，不僅相當靈敏且自動化，特別有利於馴化或瞬間動力研究。另外，陳及黃(1994)的研究指出，與其他毒性測定方法比較，呼吸儀測定法雖較為複雜，但可測定操作條件下之毒性狀況。劉等人(1998)利用電解呼吸儀評估活性污泥對煉焦廢水分解效率，顯示活性污泥在低的 F/M 值條件下，對於煉焦廢水的適應能力良好。曾及習 (1992) 採用檢測微生物的攝氧率(OUR)為指標，測定不同濃度的毒性物質對於微生物 OUR 的影響，結果顯示毒性物質對活性污泥之毒性隨其濃度增加而加劇。

## 2-1-2 氣泡式呼吸儀測定原理

好氧呼吸(aerobic respiration)係指活性污泥(微生物)分解污染物時,基質(substrate)於分解時所釋放之電子,經過細胞內之“電子傳遞系統(electron transport system, 簡稱 ETS)”,由分子態氧接受的反應。好氧呼吸儀則是指可在好氧分解反應過程中,測定系統中微生物之攝氧的設備,而以 mg /L-hr 或 mg /gm-hr 表示。

本研究採用 CES 公司生產之氣泡式呼吸儀,其系統中最重要部份是產生及計算氣泡數的氣泡發生器(細胞元件),其操作原理如圖 2.2 所示,須注意在好氧反應時,細胞元件之氣體進出口與反應槽之接合位置和在測試厭氧反應相反。

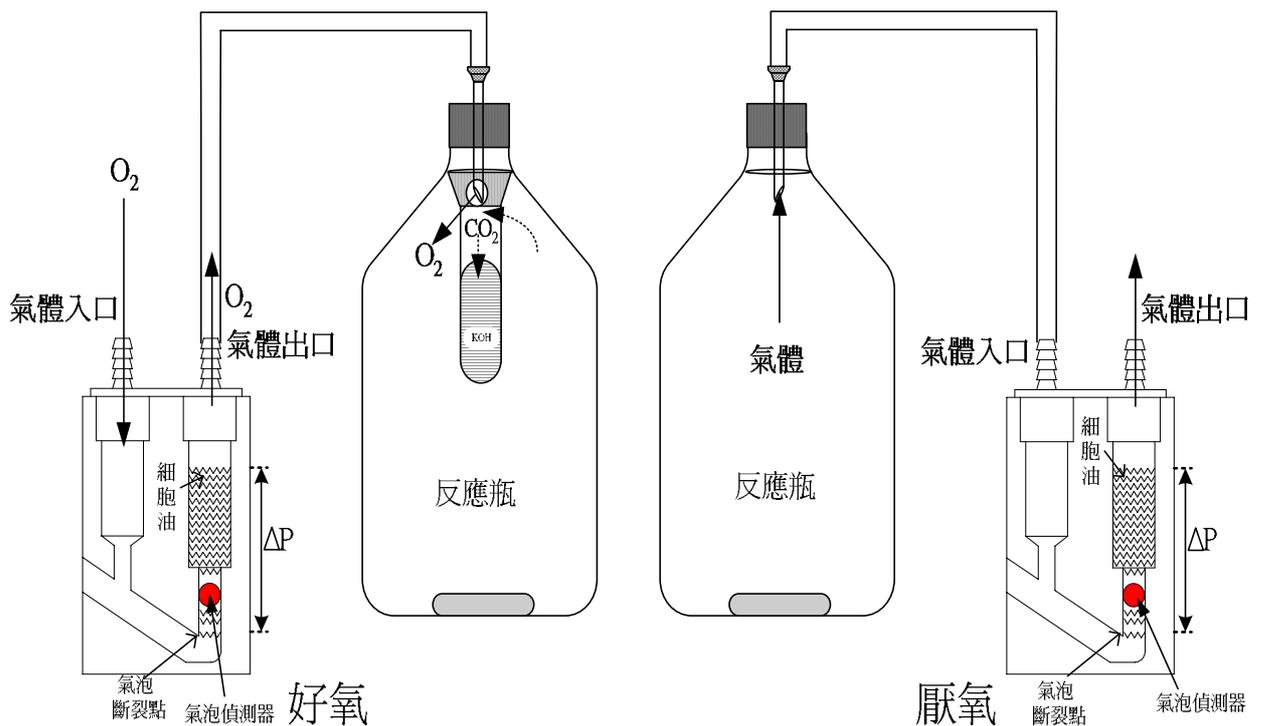


圖 2.2 細胞操作原理示意圖

本研究主要使用氣泡式呼吸儀做為監測煉焦廢水活性污泥於毒性物質作用下,活性污泥生物累積攝氧量( $O_u$ )。當實驗進行時,反應瓶內因生物分



解有機物時，產生二氧化碳（ $\text{CO}_2$ ）經由氫氧化鉀（ $\text{KOH}$ ）所吸收，反應槽內產生負壓，當累積壓差至一個氧氣氣泡時，即由細胞左邊之入口(inlet side)進行供氧。在細胞元件內有細胞油(cell oil)，當氧氣在流經細胞元件本體內之細胞油而形成氣泡，再由細胞右邊出口(outlet Side)流出。且當氣泡經過裝置於細胞基座上之紅外線(LED)偵測器所測得，而產生電壓變化，則可予以計數，經由界面組合傳至電腦，由電腦數據處理軟體接收，原廠並採用水浴槽恆溫控制系統為設計，CES 公司原廠氣泡式呼吸儀設備如圖 2.3 所示。



圖 2.3 CES 公司氣泡式呼吸儀



## 2-2 廢水毒性檢測

林等人(2002)定義狹義的毒性監測為：觀察生物對毒性物質所產生的反應變化，即對生物個體的生理作用所產生之不良效應，而不同的生物對於毒性物質亦有不同反應。同時，某些化學物質雖是必需性的微量營養源，但過量卻有可能產生毒害。有些化學物質之毒性具有累積性，另外有些化學物質會經由化學或生化反應而轉變成無害的化合物。

毒性效應的影響一般以濃度(mg/L)、劑量(mg/Kg)及稀釋度(%)表示，濃度及劑量普遍使用於單一毒物的情況；稀釋度較則適用於含多種毒物的混合水樣。其主要差異為，若以致死濃度(Lethal Concentration, LC)或致死劑量(Lethal Dosage, LD)表示，以  $LC_{50-96\text{ hr}} = 13.2\text{ mg/L}$ (或是  $LD_{50-96\text{ hr}} = 13.2\text{ mg/Kg}$ )或為例說明，表示在 96 小時的暴露時間下，造成生物試種 50 % 死亡的濃度為 13.2 mg/L(或劑量為 13.2 mg/Kg)；而  $LC_{50-96\text{ hr}} = 80\%$ (表示 80 % 廢水與 20 % 的稀釋水混合)，則表示表示在 96 小時的暴露時間下，造成生物試種 50 % 死亡的稀釋比為 80 %。另其他測量毒性的參數，例如以重量變化、反應速率變化、發光度變化及基因改變等，通常使用有效濃度(effective concentration, EC)表示毒性效應。但不論使用濃度、劑量或稀釋比的毒性效應表示法，均不易直接對應其毒性大小，例如 LC 或 LD 的濃度越小表示毒性越大，但稀釋比越小則表示毒性越小，因此建議可用毒單位量(toxicity unit, TU)表示，公式為  $TU = 100 / EC$ (或 LC)，例如： $EC_{50} = 20\%$ ， $TU = (100/20) = 5$ ； $EC_{50} = 80\%$ ， $TU = (100/80) = 1.25$ ，則說明 TU 值越大，毒性越強，有利於分辨毒性的影響效應大小(Chris, 1998)。

早期毒性研究著重於化學物質對生物體，乃至於人體可能引起的毒性反應，後來逐漸考量毒性累積性及食物鏈的傳遞，相關毒性物質的研究擴及對水生微生物之毒害。而目前試驗生物種類從淡水魚、海水魚類(例如小鱸魚、水蚤及羅漢魚等)，擴至細菌等微生物。Chang *et al.* (1981) 指出傳



統生物毒性測定耗費時間與費用，而發展出細菌測定 (microtox assay)，具有快速測定與費用合理的優點，並且特別適用於急毒性 (acute) 的評估。而 Blum and Speece (1991) 則指出，microtox 對毒性物質是相當敏感的，且優於傳統生物毒性測定，顯示採用微生物毒性評估方法相當可行。

但整體而言，生物毒性試驗即使在相同實驗室進行重複試驗，實驗結果仍存在相當程度的差異性。主要的原因仍在於個別實驗室之試驗生物選定、個體健康狀況、試驗時間、個體數目等變數。同時，某些毒性物質具有協同作用，使得總毒性高於個別毒性物質的相加；但也同樣可能發生拮抗作用，使得總毒性變低，而當整個毒性物質的代謝過程無法界定时，使用目前使用單一生物試種的絕對毒性檢測方式，其毒性試驗結果對於廢(污)水處理廠將可能產生誤導，無法真實反應實際情況。表 2.2 為目前使用於廢水毒性試驗的主要方法，將於以下各小節針對廢水處理廠可能使用的主要生物毒性檢測方式進行簡介。

表 2.2 廢水毒性特性篩選方法比較表

試驗方法	分析方法	方法比較	參考文獻
ATP	參數：ATP 濃度 精萃，螢光素酶反應	分析步驟及程序複雜，不利於線上監測。	Levin,(1975)； David <i>et. al.</i> (2002) 劉及歐陽(1994)
攝氧量(Ou) 或呼吸率 (OUR)	量測參數：耗氧量 可使用溶氧測棒、呼吸儀進行量測。	操作方法簡單，文獻普遍採用，但實驗條件及設計影響最後結果。而經適當的實驗反應器設計，可達線上監測及預警之功能。	Huang <i>et al.</i> (1985)； OECD(1987) Volskay <i>et. al.</i> (1988)； Temmink <i>et. al</i> (1993) Kong <i>et. al.</i> (1994)； Nelson <i>et al.</i> (1996)； Kong <i>et al.</i> (1996)； 曾及習(1992)； 陳(1992)； 李等人(1997)；
基質 分解率	參數：COD/TOC 傳統水質分析	方法簡單，但將受 COD 及 TOC 分析方法限制。	劉及歐陽(1994)；
菌落數 (plate count)	參數：細菌群落 spread pelates	需進行微生物培養，耗費時間，不利於實廠活性污泥毒性的評估。	劉及歐陽(1994)；
RSOD	參數：RBOD 呼吸儀累積攝氧	程序簡單、快速，具有發展即時監測潛力	Chiang <i>et. al.</i> (2001)



## 2-2-1 生物毒性檢測法

生物毒性試驗在先進國家例如美國，已建立標準試驗方法 (U.S.EPA, 1991)，國內環保署環境檢驗所，亦自 1992 年起進行基礎魚種毒性試驗研究 (環境檢驗所，1994) 及委託學術單位研訂標準方法，陸續公告有關魚類、水蚤、藻類及米蝦等水生物急毒性測試標準方法 (環境檢驗所，1994；1997；1998；1999)，上述方法彙整如表 2.3 所示。依據 NIEA 公告方法所選擇的生物試種及實驗設計，顯示生物毒性檢測法應較適用於放流水水質的毒性試驗，主要探討放流水對於承受水體中的生物之毒性效應，並不適用於廢水的毒性試驗，否則將可能因此高估系統的生物毒性。另根據 Isom (1990) 指出，生物檢測方法所使用的試驗生物種類之毒性反應變異會影響毒性檢測之合理基準，且一般無法避免因試種個體差異對於毒性檢測的干擾，顯示生物毒性檢測法的結果變異性大，在實際應用上較無法廣泛的適用於任何情況。

表 2.3 NIEA 生物檢測方法比較表

NIEA 編號	方法名稱	測試生物	暴露時間 (hr)	毒性表示	適用範圍	參考毒物	可能干擾
B901.11B	水蚤靜水式法	水蚤 (Daphnia similis)	48	半數致死濃度 (LC <sub>50</sub> )	事業、都市放流水及其他廢污水急毒性試驗。	氯化鎘 (CdCl <sub>2</sub> ) 十二烷基硫酸鈉 (Sodium dodecyl sulfate)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 實驗室內使用之有機溶劑或有毒氣體造成水蚤之死亡。</li> <li>➤ 玻璃器皿及測試容器未清洗乾淨致殘留有毒物質。</li> <li>➤ 水蚤品種不純。</li> </ul>
B902.10T	羅漢水靜水式法	羅漢魚 (Pseudorasbora parva)	96	半數致死濃度 (LC <sub>50</sub> )	事業及都市放流水及其他廢污水之急毒性檢測。	氯化鎘 (CdCl <sub>2</sub> ) 五氯酚鈉 (Sodium pentachlorophenate) 十二烷基硫酸鈉 (Sodium dodecyl sulfate)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 實驗室內使用之有機溶劑或有毒物質造成試驗魚種之死亡。</li> <li>➤ 玻璃器皿及測試容器未洗淨時致殘留有毒物質，造成試驗魚種之死亡。</li> <li>➤ 測試魚種有病或健康不佳。</li> </ul>
B903.10B	粗首鱚靜水式法	俗稱溪哥之粗首鱚 (Zaccopachecephalus)	96	半數致死濃度 (LC <sub>50</sub> )	事業、都市放流水及其他廢污水之急毒性檢測。	氯化鎘 (CdCl <sub>2</sub> ) 十二烷基硫酸鈉 (Sodium dodecyl sulfate)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 實驗室內使用之有機溶劑或有毒物質造成試驗魚種之死亡。</li> <li>➤ 玻璃器皿及測試容器未洗淨時致殘留有毒物質。</li> <li>➤ 測試魚種有病或健康不佳。</li> </ul>
B904.10B	鯉魚靜水式法	淡水產之鯉魚 (Cyprinus carpio)	48 或 96	半數致死濃度 (LC <sub>50</sub> )	廢污水及淡水水體之急毒性檢測。	氯化鎘 (CdCl <sub>2</sub> ) 五氯酚鈉 (Sodium pentachlorophenate)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 實驗室內使用有機溶劑或有毒物質時，會造成試驗魚種之死亡。</li> <li>➤ 玻璃器皿及測試容器未洗淨時，致殘留有毒物質。</li> <li>➤ 有病或健康不佳之測試魚種。</li> <li>➤ 同批測試魚種大小差異較大者。</li> </ul>
B905.10B	米蝦靜水式法	淡水產之米蝦 (Neocaridina denticulata)	48	半數致死濃度 (LC <sub>50</sub> )	廢污水及淡水水體之急毒性檢測。	氯化鎘 (CdCl <sub>2</sub> ) 五氯酚鈉 (Sodium pentachlorophenate)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 實驗室內使用有機溶劑或有毒物質，造成試驗米蝦死亡。</li> <li>➤ 玻璃器皿及測試容器未洗淨時，致殘留有毒物質會造成試驗米蝦之死亡。</li> <li>➤ 測試之米蝦有病或健康不佳。</li> <li>➤ 同批測試蝦體大小差異較大者。</li> </ul>
B906.10B	藻類靜水式法	綠藻類之小球藻 (Chlorella vulgaris Beij. 品系 # 3001)	24	半抑制有效濃度 (EC <sub>50</sub> ) 和最低無抑制濃度 (NOEC)	事業、都市放流水或其他廢污水急毒性試驗。	硫酸銅 (CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O) 氯化鎘 (CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O) 十二烷基硫酸鈉 (Dodecyl sodium sulfate, SDS) 五氯酚鈉 (Sodium pentachlorophenate, PCP) 加保伏 (Carbofuran)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 水樣中含大量微生物或懸浮顆粒較多時，會造成干擾，須先予過濾去除。</li> <li>➤ 測試使用之器皿有不潔淨時，會造成結果誤差。</li> </ul>



## 2-2-2 Microtox 毒性測驗法

Microtox 為一發展成熟的商業化技術產品，其毒性試驗係利用會發光之海生螢光菌種（學名 *Photobacterium phosphoreum*）做為指標生物，提供適當培養條件而使該細菌群能發光。試驗時，將樣本組培養菌液暴露於毒性溶劑會抑制菌種生長活性或造成細胞死亡。以分光光度計量測並比較試驗組與對照組之發光度差異，以做為毒性試驗評估參數之依據 (Hao, *et al.*, 1996)。Microtox 測定程序說明如下：

1. 各空白稀釋液中加入等量菌種，待穩定後，測試試管初始發光度 ( $I_0$ )。
2. 各管中加入不同濃度的待測廢水，通常採等比級數配製廢水濃度，並預留空白組。
3. 開始計時，並自行選擇毒性反應時間。
4. 時間終止時，將各試管置入光譜儀器中，測其發光度。

Microtox 之測試時間可自行選擇從 5 分鐘到 2 天，為毒性物質對特定菌種的毒性效應評估，適合做為毒性初步篩選的工具。Blume and Speece (1991)的研究指出，Microtox 與其他生物毒性檢測法的相關性比較，其相關係數(correlation coefficient,  $R^2$ )約介於 0.60~0.95，顯示其相關性差異頗大。同時，Microtox 使用單一海生菌種，而此菌種應不存在於受測的廢水處理單元內，因此是否適用於廢水處理廠活性污泥之毒性評估尚有待研究。Reteuna *et al.*(1989)研究指出，Microtox 並不適用於活性污泥的廢水處理廠的毒性評估，因為單一菌種是否足以代表活性污泥生物處理單元中的微生物仍有待研究。Gutiérrez *et al.*(2002)比較 Microtox 與電解式呼吸儀的毒性試驗，結果電解式呼吸儀試驗結果複現性 Cv 值介於 9.2~30.7 %之間，而 Microtox 的 Cv 值介於 2.1~109.8 %之間，顯示 Microtox 的複現性不穩定。



陳及黃(1994)的研究也指出，比較以好氧菌及 Microtox 進行毒性試驗後之水樣毒性差異，顯示以好氧菌進行試驗的水樣毒性均有降低之趨勢；而以 Microtox 進行試驗的水樣則沒有必然的趨勢，此以結果顯示，生物處理的中間產物可能也是造成 Microtox 毒性的來源。因此 Microtox 採單一菌群進行毒性測試，其結果對於未被馴化的菌種未必有相同的毒性特徵表現，對於 *Photobacterium phosphoreum* 會造成毒性影響的物質，並非就會對特定的生物處理單元的菌種產生毒性，且其毒性閾值也可能不同，例如一般工業廢水處理廠生物處理單元，長期操作在高濃度污染物質，活性污泥均已馴化，則以單一特定菌種的毒性實驗將可能嚴重誤導試驗結果，導致高估毒性物質對廢水廠活性污泥的影響。

### 2-2-3 Ames 毒性測驗法

安姆氏測試 (Ames test) 屬於生物基因毒性 (致突變性、致癌性或致畸胎型) 的檢測技術。主要使用於檢測化學物質可導致突變之能力，而所謂突變係指生物細胞內基因物質產生無法預期的改變，例如：癌細胞則是快速增殖之突變細胞 (Ames *et al.*, 1975)。

Ames 試驗係使用沙門氏突變菌株 (*Salmonella typhimurium*)，該突變菌株因基因改變而失去自行合成所需組胺酸 (histidine) 之能力。再者，該細菌具其它特性促使其更易受突變物質影響，如切除細胞 DNA 修護機制，細胞壁上已有缺失而使基質更易進入細胞。該突變菌株暴露在含致突變物質的環境下，將會增加其回復合成組胺酸能力之可能。試驗時將細胞與大鼠肝萃取物混合，目的為以哺乳類代謝過程活化反應，然後分成控制組和試驗組，兩組基質均含少數組胺酸，可支持細菌於短時間內生長。添加化學物質至試驗組細菌平盤，控制組平盤將有一些細菌生長，因為有些細菌能自然回復合成組胺酸。比較兩組細胞數目，以了解是否由化學物質引導



突變而使細菌合成組胺酸。Ames test 與其他試驗類似，僅檢測一項特徵，Ames test 係基於致突變性和致癌性兩者間之高度相關，Ames 毒性測試方法簡介如下(林等人，2002)：

1. 使用沙門氏突變菌株 (*Salmonellaty phimurium*)，該突變菌株因基因改變而失去自行合成所需組胺酸 (histidine) 之能力。
2. 試驗中將細胞與大鼠肝萃取物混合，目的是為以哺乳類代謝過程活化反應，然後分成控制組和試驗組，兩組基質均含少數組胺酸，可支持細菌於短時間內生長。
3. 添加化學物質至試驗組細菌平盤，控制組平盤將有一些細菌生長，因為有些細菌能自然回復合成組胺酸型。
4. 比較細胞數目，了解是否由化學物質引導突變使細菌合成組胺酸。

Ames test 與其他毒性試驗類似，僅能檢測一項特徵，目前 Ames test 係僅基於致突變性和致癌性兩者間之高度相關，顯示 Ames test 並不適用於評估毒性物質對於污水廠操作穩定性的影響。

#### 2-2-4 攝氧量及比攝氧率監測

一般來說若假設污染物為唯一碳源時，在相同的微生物生長條件下，累積攝氧(耗氧)量與污染物的降解有成正比的關係 (Nelson *et al.*, 1996)。則若暴露於毒性物質環境下，累積攝氧量較對照組(沒有毒性暴露)低，表示微生物受到抑制；攝氧量較對照組高時表示微生物數量或活性增加的現象。因此，攝氧量經適當的實驗設計後，即可做為評估毒性效應的有效參數。然而，陳氏(1992)研究指出，單獨使用攝氧量並不適用於評估微生物活性，無法反應實際污泥生長的情況，其主要原因在於攝氧量的計算並未考量活性污泥的個別條件 (F/M、SRT、MLSS 或 MLVSS) 差異，無法實際反應真實的污泥生長，建議應以呼吸率(比攝氧率, SOUR)做為活性污泥活性的評估



指標。Huang *et al.* (1985)探討以比攝氧率與生物基質利用率做為活性污泥程序中生物活性指標，發現以比攝氧率所代表的生物活性指標，較以比基質利用率所表示的生物活性更具代表性，而對於成分複雜的工業廢水，以比基質利用率做為實際生物代謝反應速率，可能有高估或是錯估，利用比攝氧率做為生物活性指標則可避免部分生物難分解或毒性的干擾議題。

曾及習(1992)採用電解式呼吸儀進行研究，以檢測微生物的攝氧率(OUR)為指標，測定不同濃度的毒性物質對於微生物 OUR 的影響，結果顯示毒性物質對活性污泥毒性的效應受 F/M、污泥齡及 MLSS 影響，並指出活性污泥經馴養後可提高對毒性之忍受力，顯示廢水處理廠之活性污泥若欲進行毒性評估，取得具代表性的活性污泥是先決要件，而所謂的代表性則須考量具有與實廠操作條件相似的菌群，顯示操作馴化槽為毒性試驗中取得穩定且具代表性植菌的重要程序。李等人(1997)使用溶氧測定生化反應之耗氧量，計算為攝氧率做為毒性效應參數，探討三氯乙烯對酚氧化菌之抑制情況，顯示酚氧化菌的 SRT(污泥齡)越長，活性較小較容易受毒性物質影響。

由上述可知，使用攝氧量及比攝氧率為毒性效應參數時，若配合使用適當的監測系統，例如 RODTOX 系統，則具有可用於實廠線上即時監控的優點(Kong *et al.*, 1996)；但許多文獻也提及，以攝氧量及攝氧率為毒性效應參數，可能面臨遭受毒性抑制時，其毒性劑量對效應參數的結果趨勢不明顯，較不具有鑑別力，而無法即時判別毒性具有抑制性的濃度及了解毒性效應影響趨勢，將較不利於求取毒性閾值，例如  $IC_{50}$ 。同時，以攝氧量及攝氧率為毒性效應參數，如陳(1992)所述，並沒有考量個別活性污泥的差異，對於馴化過之活性污泥毒性抑制評估不甚合理，故其建議應採用比攝氧率(SOUR)為評估參數，可以大幅改善  $O_u$  及 OUR 的缺失，更可反應活性污泥系統遭受毒性衝擊的實際情況。



## 2-2-5 ATP 活性試驗法

腺核苷三磷酸(adenosine triphosphate, ATP)是一種細胞內負責生物能量轉換的分子，其轉換伴隨著氧化還原反應產生，高能量的 ATP 是在氧化反應中產生而低能量的 ADP(adenosine diphosphate)則是在釋出無機磷之還原反應(合成)中形成，用來表示生物體內不同能量形式的傳遞，但這過程中並沒有電子轉移之情形。且為非聚積性物質(nonconservative)，在不同種類及生長速度下，活細胞中存在的量並非固定值(Levin, 1975)。在污水生物處理程序中，好氧和厭氧的微生物細胞內的 ATP 含量約為 1~2  $\mu\text{g-ATP/mg}$  細胞。而在死亡的細胞中，ATP 則因不聚積而消失，因此活性污泥中的 ATP 含量即可成為反應污泥中具有反應生物速率及生物量的參數。ATP 的活性分析方法係先取得 5 mL 均勻混合之樣品置於試管內，在以 1 mL 的塑膠針筒延伸至液體，進行曝氣約五分鐘。之後依序定量吸取 100  $\mu\text{L}$  的樣品置入 ATP 分析專用的指形管內，再依序加入 100  $\mu\text{L}$  的核苷酸釋出劑(nucleotide releasing buffer, NRB)，100  $\mu\text{L}$  的螢光蟲酵素液(Bio-Rad reagent)，反應 15 秒後，迅速放入 ATP 螢光儀讀值。

David *et. al.*(2002) 針對 3,5-DCP、Cr 及 Zn 三種物質進行 ATP 的毒性試驗，結果顯示，ATP 試驗的複現性(Cv)為 22.3 ~ 72.2 %，顯示 ATP 毒性試驗法的複現性不佳。劉及歐陽(1994)的研究顯示，ATP 分析程序較其他活性污泥之活性指標的分析程序複雜，且單獨的 ATP 與活性污泥的負荷及基質去除率的相關性偏低。但若以 ATP/VSS 的參數進行分析，則與污泥負荷及 COD 去除率有極佳的相關性，顯示此 ATP 若經適當的實驗設計，做為毒性效應參數應是不錯的選擇。

## 2-2-6 RODTOX

ROD TOX 為 Temmink *et. al.* (1993) 使用溶氧差式原理發展出來的呼吸儀系統，主要可監測系統的參數包括攝氧量、攝氧率及系統的溶氧差。而 Kong *et. al.* (1994) 則將 ROD TOX 應用於實廠操作的水質監控及預警系統。ROD TOX 系統如圖 2.4 所示，其設計一可程控的密閉式試驗反應槽(有效容積為 10.0 L)，反應槽配製有 DO 測棒及 pH 測棒等偵測設備，反應槽中間並設有一螺旋攪拌器，提供適當的攪拌。待測樣品可由輸送設備經過濾後送入反應槽進行試驗，待試驗完畢後再將反應槽淨空，繼續下批次試驗。

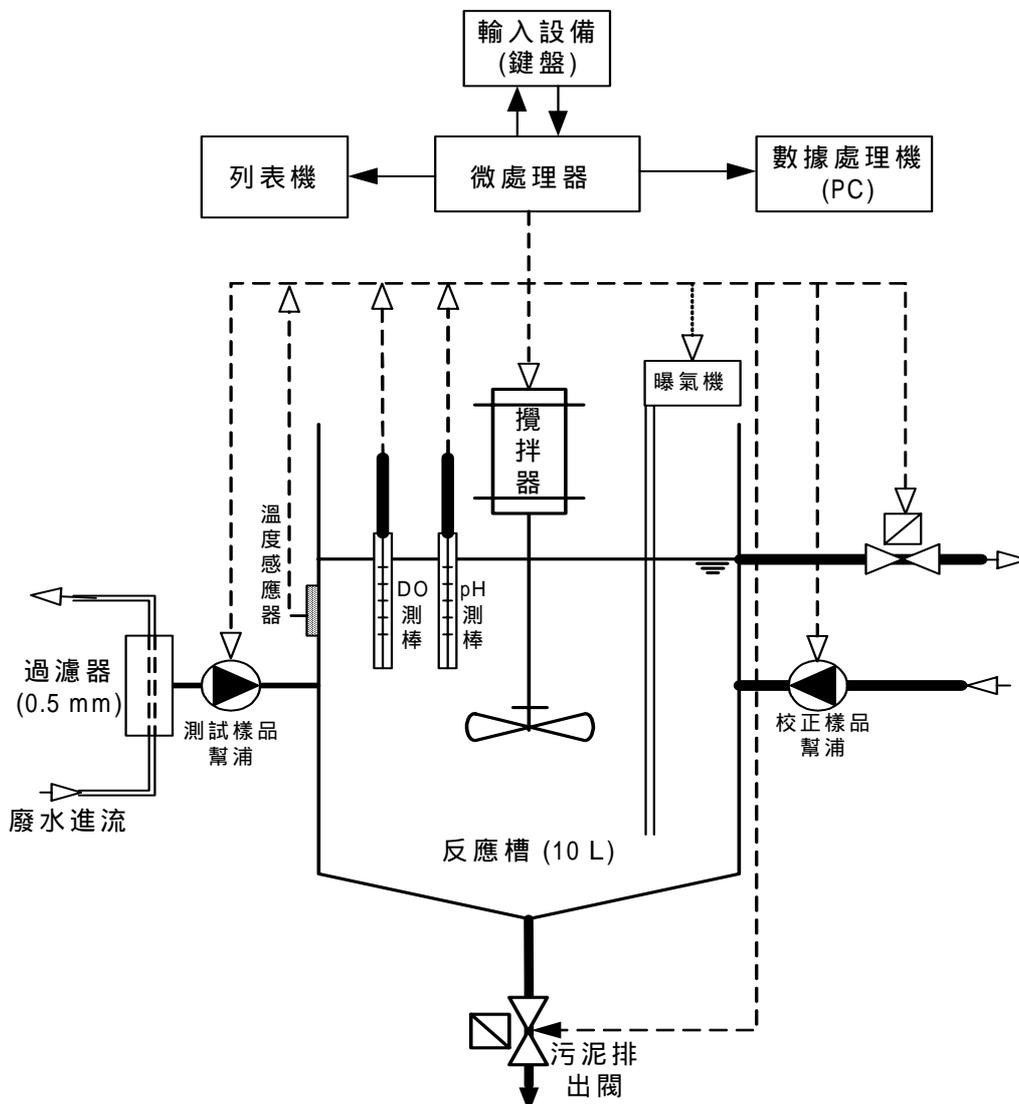


圖 2.4 RODTOX 系統設備示意圖

資料來源：Kong *et. al.* (1994)。



試驗時，反應槽內溶氧(DO)數據及溫度、pH 等資料傳送至數據處理機進行資料處理。試驗設計操作條件包括有  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$ 、試驗溫度設定為  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ，污泥濃度為  $4.5 \pm 0.5\text{ g/L}$ 、污泥內生呼吸率(endogenous respiration) 為  $0.23 \pm 0.02\text{ mg O}_2/\text{L}\cdot\text{min}$ 、及初始的溶氧設定為  $6.0 \pm 0.5\text{ mg O}_2/\text{L}$ 。

Kong *et. al.*(1993)以 RODTOX 建立廢水處理系統程序控制的線上毒性試驗方法，並探討攝氧率、攝氧量及溶氧差為毒性效應參數之複現性研究，結果顯示以 3,5-DCP 進行毒性試驗求取  $\text{IC}_{50}$  的濃度值，攝氧量參數有最佳的複現性( $\text{Cv} = 3.4\%$ )，其次是攝氧率( $\text{Cv} = 13.5\%$ )，而溶氧差參數的複現性最差( $\text{Cv} = 21.6\%$ )，Vanrolleghem *et. al.*(1990)年研究，顯示僅用攝氧量( $\text{O}_u$ )無法確切評估毒性的影響，其主要的理由為攝氧量反映全部的基質攝氧，當毒性物質為劇毒性或共代謝的作用下，尚可以攝氧量進行毒性評估，但若毒性物質為系統的共基質，則毒性物質本身貢獻攝氧，因此僅以攝氧量做為毒性效應參數並不十分恰當。同時，以攝氧量進行試驗需要較長的時間，無法達到即時監控的目標，因此選擇以攝氧率為毒性效應參數。而以攝氧率為毒性效應參數的 RODTOX 與 Microtox 進行評比，分別針對 3,5-DCP、 $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{CN}^-$  進行試驗，結果也顯示 RODTOX 具有較佳的複現性( $\text{Cv} = 1.2 \sim 9.4\%$ )。

整體而言，RODTOX 系統的優點具有可以進行線上的監控，達即時監系統的調整及操作。但因 RODTOX 採溶氧差式，且以溶氧測棒進行測定，則可能發生溶氧測棒校正及溫度的干擾等問題，同時因為溶氧差式無法提供額外的溶氧，則系統的總溶氧量為一定值，系統仍可能受限於溶氧，則無法反應實際情況，以上幾點問題均有待進一步克服。其次，溶氧測棒使用於活性污泥時，生物膜附著於測棒表面造成的干擾更是嚴重，且若有半揮發性或有泡沫的情況也容易造成測值的誤差。



## 2-2-7 OECD Method 209

OECD Method 209 是聯合國經濟合作發展組織(Organization for Economic Cooperation and Development, OECD)於 1984 年公告的測定程序，主要用於篩選對自然水體有影響的毒性物質，及評估高濃度生物易分解基質的攝氧率。其測定原理及方法與傳統的 BOD 瓶溶氧測試類似，但採用有效容積 150 mL 的燒杯，以生活污水處理廠活性污泥為植菌進行試驗，並添加部份營養鹽及緩衝劑，以溶氧測棒偵測溶氧變化，測試時間約 30 分鐘。具有設備及操作簡易的優點，且測試時間短，試驗結果複現性良好(OECD, 1987)。Method 209 經實驗設計，亦可運用於毒性物質對活性污泥的抑制性評估，Volskay *et. al.* (1988)經實驗設計，選擇以二氯酚(3,5-dichlorophenol, 3,5-DCP)為標準毒性物質控制，以確保在試驗過程植菌質及量的一致性，對於不同實驗室的試驗結果，提供更佳的比對基準。

Method 209 雖然提供標準毒物做為評估植菌適當性的基準，試驗方法簡單且快速。但是仍與 RODTOX 一樣，直接使用生活污水的活性污泥做為植菌，其理由是由於國外大部分工業廢水經前處理後，即排放至生活污水處理廠合併處理，因此其精神應該是在試驗工業廢水與生活污水合併生物處理的相容性或可行性。然而國內的情況卻非如此，國內工業廢水多圍廠內處理，因此對於特定的毒性物質，大部分的活性污泥多已馴化，因此使用上述國外的毒性試驗方法，對於評估絕對毒性尚屬可行，唯若探討廢水生物處理的活性污泥毒性可能較不適用，因此建立符合國內現況的活性污泥毒性試驗程序仍相當需要。

同時，OECD method 209 的測試程序，先將污泥進入內生呼吸期，同時提供足夠的營養鹽及緩衝劑，確保活性污泥試驗系統基質或營養鹽等因素不是限制因子，而處在穩定的線性生長期( $S_0/X_0 \geq 5$ )。然而這樣的測試條件雖然在學術研究上具有較好的意義，但是與實廠的狀況有明顯落差。



一般情況，實廠不可能將處理系統操作在如此良好的條件下，且實廠水質變異因素也將使得部份系統限制因子(例如有機負荷、氧傳限制等)與毒性效應一起影響整個系統。同時，此一問題亦普遍存在大部分的毒性試驗方法，由於過分著重於研究毒性物質的影響，反而忽略了要需要解決的問題是毒性對廢水處理系統影響，因此毒性測試方法若能考量實廠操作條件，其試驗結果將更具實用價值。

### 2-2-8 厭氧生物毒性檢測法

厭氧生物處理系統中，可應用於生物毒性及可分解性研究的方法，主要有厭氧毒性檢定 (anaerobic toxicity assay, ATA) 及生化甲烷潛能 (biochemical methane potential, BMP) 測試兩種實驗。ATA 原理相當簡單，係在三角錐瓶中置入活性已知的厭氧污泥、醋酸及各種比例的廢水，之後維持三角錐瓶的厭氧條件操作，比較各種廢水比例對於甲烷生成菌分解速率的影響(亦即由甲烷產生速率的變化)，此方法亦稱為 ATA-HAC，若將醋酸置入改置為葡萄糖則稱為 ATA - Glucose。ATA 的測試範圍則包括整個廢水對於厭氧污泥影響，主要目的在於探討廢水中是否含有抑制厭氧系統正常操作之物質。ATA 的主要功能在於得知廢水是否會造成生物厭氧處理系統的抑制性，然而卻無法分析造成抑制的物質種類。同時 ATA 的實驗亦無法探討系統中長期的生物累積效應，因此適合做為初期毒性篩檢的工具。

而 BMP 測試實驗，主要目的在於測試污泥中甲烷生成菌對於基質的分解速率，其結果可做為廢水厭氧處理系統植菌前，污泥篩選的指標。其測試方法與 ATA 實驗類似，主要差異在於不需額外添加乙酸為基質，而僅以廢水中的有機值為基質來源，測定在不同起始濃度下，厭氧污泥分解有機物的速率，測試時間以一週為限。若進行連續的評估實驗，則亦可做為負荷提升及生物反應槽內濃度控制的指標。



江氏(1992)仿照美國公共衛生協會(APHA)建立的活性污泥攝氧率之活度測定法，研擬對乙酸類甲烷生成菌活度測定法(Acetoclastic Methanogenic Activity, AMA)。利用血清瓶及壓力計測定甲烷生成率，以 $L-CH_4/gm-VSS-day$ 表示活度，經不同稀釋比的實驗設計，即可做為毒性試驗方法。

此外，尚有包括美國 EPA 標準方法中，適用於探討承受水體之管制參數與影響評估，依據對 *Selenastrum capricornutum* 生長數量之影響的 Algal Assay Bottle Test 方法。ATP 活性分析，以及可使用脫氫酵素活性分析 (dehydrogenase measurement)、葉綠素 A、及藻類生產潛勢(AGP)等可以反應生物活性的測試，經實驗設計後，應可以做為厭氧系統的毒性測試指標。

## 2-3 煉焦廢水特性與硫氰化物毒性

煉焦廢水一般來自於鋼鐵廠或其他煤炭焦化製程中，煤炭中所含之揮發性有機物及水份於煉焦過程中被氣化，隨著被帶至焦爐氣淨化過程，而因冷卻降溫凝結而成。此外，焦爐氣之淨化及副產品回收設備亦可能是廢水產生源，以下將就煉焦廢水特性及本研究馴化槽操作進行說明。

### 2-3-1 煉焦廢水特性

依據近年來的研究，煉焦廢水成份相當複雜，約有超過 100 種以上的化學物質曾被分析出來，主要的化學物質包括有酚類(phenols)、多環芳香烴化合物(polyaromatic hydrocarbons, PAHs)、油脂(oil)及各種無機物例如：氰化物(cyanide)、硫氰化物(thiocyanate,  $SCN^-$ )、硫化物(sulfide)、銨類(ammonium)、氯離子及少量重金屬等，如表 2.4 所示(林明權,1998；Ganczarczyk,；Junxin *et al.*,1996)，顯示煉焦廢水之水質差異性頗大。

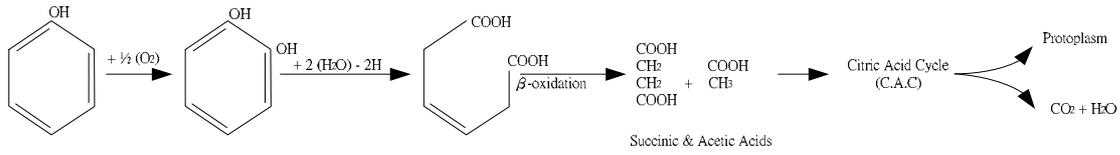


表 2.4 不同文獻提出的煉焦廢水成份及水質比較表

項次	參考文獻 濃度(mg/L) 污染物		林明權	Ganczarczyk	Junxin <i>et al.</i>		本研究 測值
					Ammonia still effluent	Ammonia still and phenol removal effluent	
1	酚類	phenols	200~1900	200~1900	1866	41	
		phenolics	300~4000	750~2800	-	-	-
2	多環芳香烴 化合物		-	-	-	-	-
3	油脂		20~40	-	415	136	-
4	氰化物 (CN)		10~100	10~100	--	0.04	-
5	硫氰化物 (SCN <sup>-</sup> )		50~500	130~860	96	184	421~438
6	硫化物		20~200	20~200			-
7	銨類		1300~2000	1500~4500	361	360	-
8	氯離子		-	-	-	-	-
9	鈣離子(as CO <sub>3</sub> )		2300~2600	-	-	-	-
10	BOD <sub>5</sub>		1600~2800	1600~2800	4730	726	-
11	COD		2100~7500	2100~7500	8614	1160	1806~1916
12	SS		80~120	-	-	-	~73.1
13	Alk (as CaCO <sub>3</sub> )		-	-	593	958	~350
14	pH		-	-	8.6	9.0	6.8~7.4

Suschka *et al.* (1994)研究結果亦顯示，煉焦廢水的處理水質變化程度相當大，其中廢水主要污染物成分為 phenols 與 thiocyanate 的化合物，廢水性質屬於酸性廢水。Antonio and Giampaolo(1989)探討煉焦廢水中，酚進行生物降解時 pH 值及溶氧的變化，在酚降解過程中，pH 值隨著降解程度逐漸降低，顯示酚生物降解程序有酸性的中間產物產生。而當酚完全降解後，進行其中間產物降解時，pH 值逐漸回升，最終仍會低於系統初始值。且起始的濃度越高，系統最終的 pH 值有越低的趨勢，顯示酚的生物降解將可能導致系統的酸化。McKinney *et al.*(1956)提出的 phenol 的生物降解程序，如圖 2.5 所示，顯示酚在生物降解過程中，不論是 Stanier 或是  $\beta$ -oxidation 的降解機制均會產生有機酸的中間產物，與 Antonio 及 Giampaolo(1989)研究一致，且中間產物造成系統酸化的影響更嚴重，將影響系統原有的穩定性。

Stanier



$\beta$ -oxidation

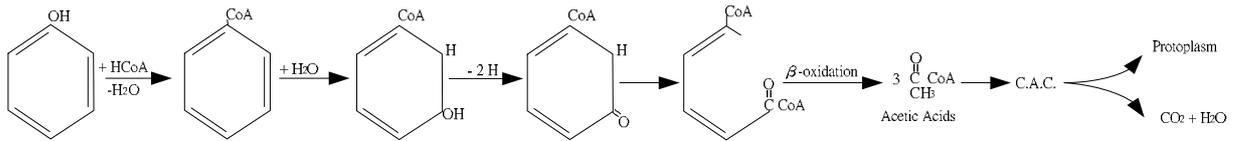


圖 2.5 酚的生物降解路徑圖

劉氏等人(1998)應用電解式呼吸儀評估硫氰化物 (thiocyanate,  $SCN^-$ ) 對煉焦廢水活性污泥分解 COD 之影響，整理檢測結果如圖 2.6 所示，顯示  $SCN^-$  濃度約為 220~230 mg/L 時，將會影響煉焦廢水活性污泥的 COD 去除率，當  $SCN^-$  約在 600 mg/L 時會導致 COD 去除率降至原先去除率的 50 %。

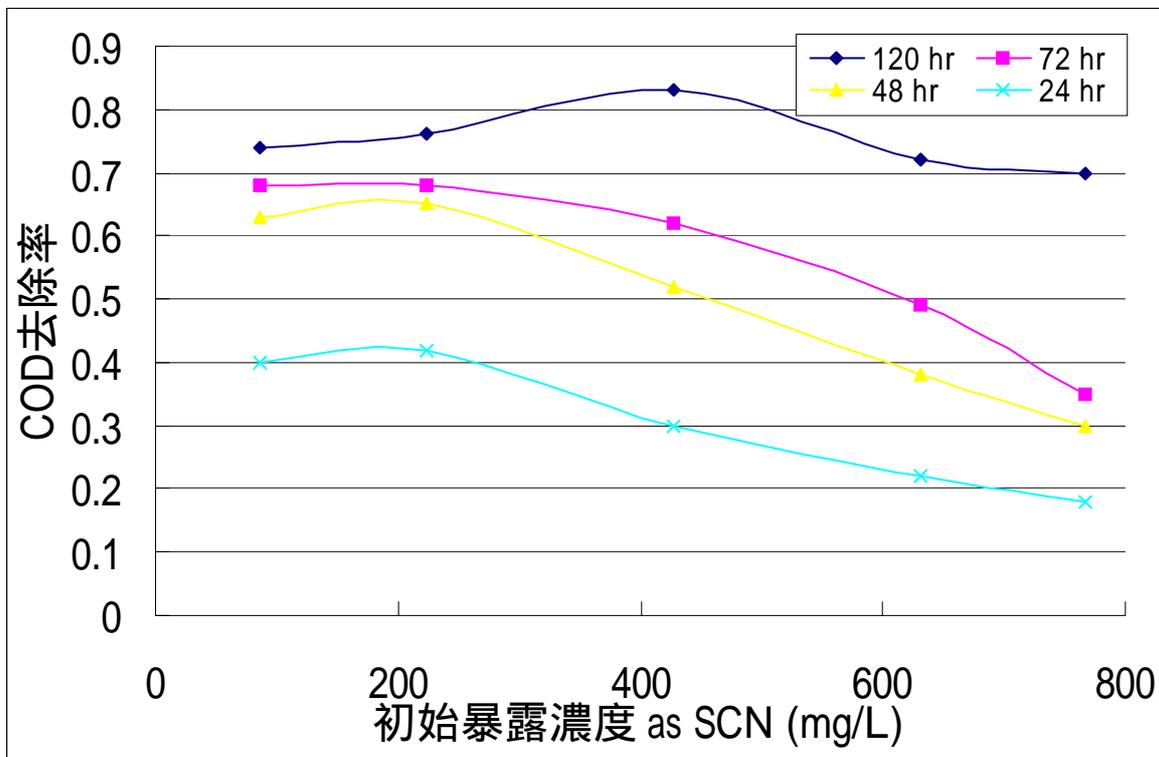


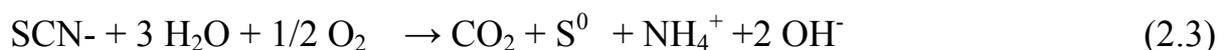
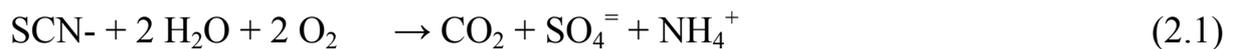
圖 2.6 硫氰化物與 COD 分解率關係圖



### 2-3-2 硫氰化物特性

硫氰化物 (thiocyanates) 為由硫、碳及氮結合而成的一群化合物，硫氰鹽在不同的食物及植物可以發現。然而，其主要是經由非結合性的氰化物 (free cyanide) 和硫反應生成，此一反應環境中 (如含有氰化物的工業廢水中)，當氰化物被吞食或吸收入體內時，該反應也會在人體內發生，暴露到硫氰化物的方式和暴露到氰化物的途徑相同，且氰化物在人體內則可被轉換形成硫氰化物。當氰化物會很快的進入血流中，其中一部份會被轉變為較無害的硫氰化物，經由尿液排出體外(Philbrick. *et al.*, 1979)。

目前空氣或飲用水中硫氰化物的影響濃度仍未知，且硫氰化物的對人體的毒性劑量亦不清楚。對於廢水生物處理系統的影響，Neufeld and Valiknac (1979) 研究顯示硫氰化物的濃度及系統操作的污泥齡(sludge age) 對於放流水的酚類(phenols)濃度會有影響，在相同的污泥齡，放流水酚類的濃度與硫氰化物的進流濃度成正相關。同時，當污泥齡由 24 天延長到 40 天，活性污泥可容忍的硫氰化物濃度由 10 mg/L as SCN<sup>-</sup>提升到 50 mg/L as SCN<sup>-</sup>。Neufeld *et al.*(1981)研究活性污泥硫氰化物生物分解動力模式，提出硫氰化物生物分解化學方程式，如公式 2.1~2.3 所示，顯示氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)為硫氰化物生物分解的中間代謝產物。而硫氰化物在濃度小於 470 mg/L as SCN<sup>-</sup>，處理率(gm SCN<sup>-</sup>/g m-VSS-day)會隨著硫氰化物濃度增加而處理率提高，而 SCN<sup>-</sup>濃度超過 470 mg/L as 則處理率開始遞減。





## 第三章 研究方法及設備

### 3-1 馴化槽操作

本研究中馴化槽操作主要的目的是建立符合實廠操作情況的活性污泥反應槽，以獲取穩定且具代表性的植菌來源，以下各節將詳細說明馴化槽操作的情況及條件。

#### 3-1-1 馴化槽餵食頻率模式

本研究馴化槽之基質餵食頻率(feeding frequency)之設計，主要是為模擬實廠連續進流曝氣槽活性污泥之基質暴露濃度( $S_e \cong S_0$ )，以獲得馴化槽操作之穩定菌種，採取每次餵食固定體積之基質，置換馴化槽內的活性污泥，並將系統操作在與實廠一致 SRT 的操作方式。

圖 3.1 及圖 3.2 為活性污泥連續進流系統與馴化槽半連續進流系統的示意圖，由圖中比較可以發現，兩者主要差異為連續系統活性污泥之基質初始暴露濃度與出流水濃度均為  $S_e$ ，而馴化槽系統的初始暴露濃度為  $S_0$ ，而出流水部份則為  $S_w$ 。而如圖 3.1 所示，在實際活性污泥系統中，並設計有迴流污泥以控制系統的 F/M 值，並可藉以維持曝氣池中 MLSS 的濃度；如圖 3.2 所示，本研究馴化槽系統缺乏上述迴流污泥機制的設計，無法進行 F/M 的控制，僅能由系統自身達到穩定狀態，則此將可能導致馴化槽之 MLSS 較實廠案例為低。

根據 Chiang and Wu (2003)指出基質餵入規範 (feeding criterion) 應使基質去除率(substrate removal rate,  $SRR = (S_f - S_e) Q / V$ ) 固定。則可推論當 SRT 與  $S_f$  (average influent concentration of substrate) 固定後，改變馴化槽之  $f_w$  (feeding frequency, 次/SRT) 即改變其初始基質濃度(initial substrate concentration,  $S_0 = SRT \times S_f / f_w$ )；或亦可改變每一批次所經歷的時間  $t$  ( $t = SRT / f_w$ )。

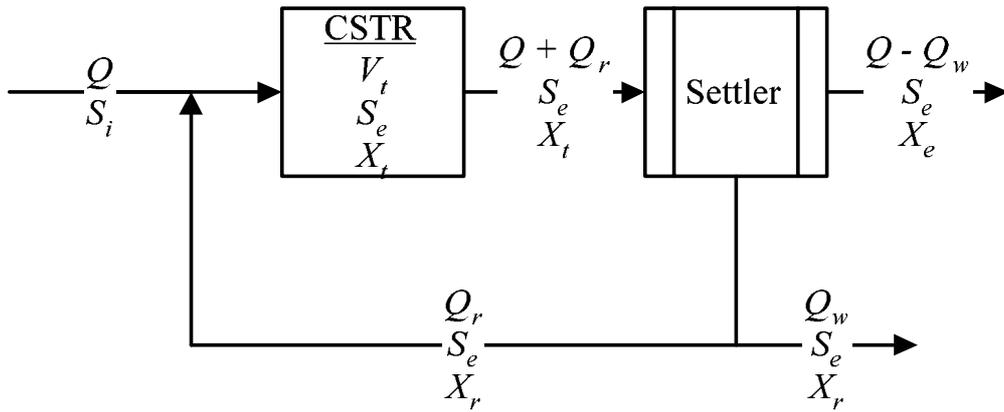


圖 3.1 活性污泥系統示意圖

資料來源：Chiang and Wu (2003)。

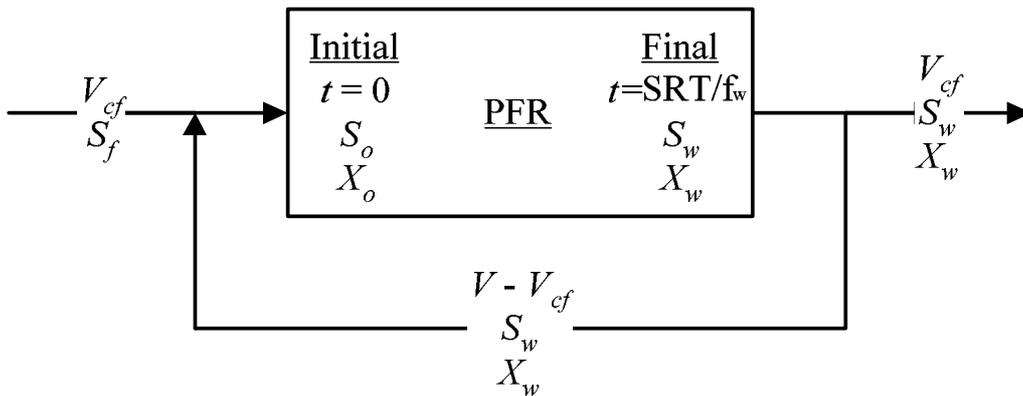


圖 3.2 本研究馴化槽系統示意圖

資料來源：Chiang and Wu (2003)。

則若固定與實廠相同之 SRT 與  $S_f$ ，以呼吸儀進行一系列不同  $f_w$  (或  $S_0$ ) 之批次試驗，而  $X_0$  設定為與實廠曝氣池相同的污泥濃度，配合不同  $f_w$  或  $S_0$  之實驗結果，可求得各  $f_w$  條件下將基質降解至  $S_e$  (average effluent concentration of substrate) 之所需反應時間 ( $t_d$ )。將降解所需時間 ( $t_d$ ) 與批次經歷時間 ( $SRT/f_w$ ) 比對，若  $t_d$  小於  $SRT/f_w$ ，表示在該  $f_w$  條件下半連續操作反應器 (sequencing batch reactor, SBR) 能提供大於實廠之基質去除率 (SRR)，則此  $f_w$  是可接受的。因此本研究餵食頻率可經由上述理論公式計算



求得，計算式中  $S_w$  (final wasting concentrations) 為半連續馴化槽的最終放流水的基質濃度，本研究餵食頻率計算如下說明。

假設在相同的 SRT，馴化槽內的活性污泥與實廠有相同的生化反應動力常數，且屬於一階動力反應，則  $dS_e/dt = 0$ ，實廠的基質去除率可寫成公式 3.1。

$$Q \times S_i - Q \times S_e + \gamma_s \times V = dS_e/dt \times V \quad (3.1)$$

若  $dS_e/dt = 0$  則  $\gamma_s = Q \times (S_i - S_e) / V$

$Q$  為實廠之進流量， $V$  為反應槽體積

$\gamma_s$  為基質去除率(SRR)

根據前述基質餵食規範，假設馴化槽餵入與實廠相同的基質濃度。並考量半連續操作時原馴化槽內未分解之基質及排泥因素，則其每批次操作之初始濃度( $S_0$ )可寫如公式 3.2。

馴化槽初始曝露濃度 = {餵入基質濃度 × 餵入體積 + 馴化槽內殘留基質濃度 × [馴化槽體積 - 餵入體積]} ÷ 反應槽體積

$$S_0 = \{ S_f \times V_{cf} + S_w \times V [1 - 1 / (SRT \times f_w')] \} / V \quad (3.2)$$

將  $V_{cf}$  = 每次餵食基質體積； $f_w'$  為每天餵食的頻率(#/天)，則：

$V_{cf} = V / (SRT \times f_w')$ ； $f_w = SRT \times f_w'$  帶入公式 3.2 得下列簡化公式：

$$S_0 = S_f \times [V / (SRT \times f_w') + S_w \times V (1 - 1/f_w)] / V \quad (3.3)$$

$$S_0 = S_f / f_w + S_w (1 - 1/f_w) \quad (3.4)$$

則由假設  $S_0$  及  $S_f$  及  $S_w$  間的關係，即可求得理論的餵食頻率  $f_w'$ 。同時，根據江及吳之研究(2002)，亦可以呼吸儀進行試驗，觀察實際呼吸圖譜



(respirogram,  $O_u$  vs.  $t$  或  $OUR$  vs.  $O_u$ ) 進入內呼吸相(endogenous phase)的時間為  $t_{sp}$ 。而選擇  $f_w$  時，亦應避免選取太小的  $t_{sp}$  條件，太低的  $t_{sp}$  將使系統有較長時間處於挨餓 (starving) 狀態，可能造成部份菌種被捕食，進而改變了系統中的整體菌相。

### 3-1-2 活性污泥菌種來源

本研究煉焦廢水活性污泥來源為南部某煉鋼廠廢水處理系統中的生物反應槽，並以該廠進行案例分析。該公司為 24 小時連續操作之大煉鋼廠，使用高爐 (blast furnace) 煉鋼時，須添加焦炭 (coke)，焦炭係為煤碳(coal)於缺氧燃燒下轉製而成。該廠煉焦過程產生總廢水量約 5,000~8,000 CMD，廢水月平均濃度為  $COD = 1,768 \text{ mg/L}$ ；硫氰化物 (as  $SCN^-$ ) = 253 mg/L 及酚(as  $C_6H_5OH$ )= 260 mg/L，煉焦廢水導入活性污泥程序(activated process)進行好氧生物處理，處理流程如圖 3.3 所示。

圖 3.3 活性污泥來源廠煉焦廢水處理系統流程圖  
資料來源：廖等人，2002。



煉焦廢水經過濾焦碳後，與生活污水合併，導入活性污泥處理系統，經二級沉澱後，再經化學混凝沉澱、砂濾及活性炭吸附。而冷軋廢水、洗塵廢水、冷卻廢水及雜項廢水則導入另一化學混凝沉澱系統處理，經砂濾處理後，與經活性炭吸附之廢水匯集，流入回收水池回收排放，目前許可廢水排放量為 53,680 CMD。COD 去除效率為 54 ~ 88 %、硫氰酸鹽為 13 ~ 100 %、酚類為 95 ~ 100 %。曝氣池有機負荷率為 1.7 kg COD/m<sup>3</sup>-day，MLSS 平均值為 5,797 mg/L，HRT 為 25.3 hr (廖等人，2002)。

### 3-1-3 馴化槽設備

本研究使用自行設計之馴化槽，馴化槽為透明壓克力材質，直徑 30.0 cm，高度 33.0 cm，有效容積為 21.0 L，馴化槽底部裝置有散氣管，提供槽內曝氣及提供攪拌動力。同時另裝置兩組沉水式抽水機，藉由循環水加強攪拌能力，上方設置槽蓋，減少蒸發，本研究馴化槽設備裝置如圖 3.4 所示。

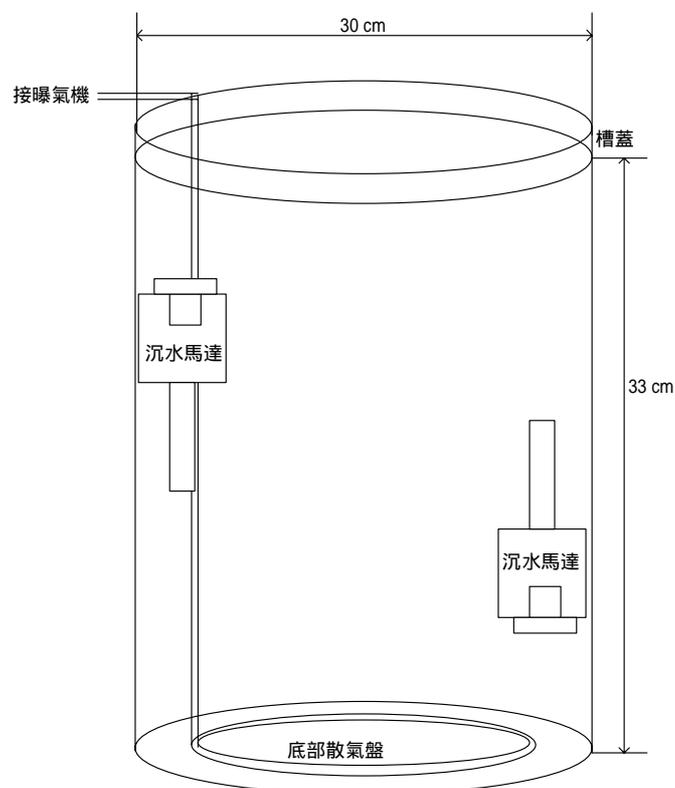


圖 3.4 本研究馴化槽裝置示意圖



### 3-1-4 人工合成廢水

本研究模擬實廠煉焦廢水組成主要成份，配製人工合成廢水，主要成份包括有：GGA、酚(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)及硫代氫酸鉀(KSCN)為主要基質，並以 COD：N：P = 100：5：1 配製營養鹽，同時以 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 為酸鹼緩衝劑。配製後的人工合成廢水的 COD 值為 1,600 mg/L、酚及硫代氫酸鉀 (as SCN<sup>-</sup>) 的濃度均為 240 mg/L，pH = 5.0~5.5。有關人工合成廢水詳細配製方法，表 3.1 是微量元素儲備溶液配方，每次配製 1.0 L，分別添加表中所列之藥劑。表 3.2 為人工合成廢水、基質儲備溶液及稀釋水儲備溶液配方，儲備溶液每次配製 2.0 L，所需添加藥品量如表 3.2 所示。配製人工合成廢水時，首先各別進行儲備液的配製，貯備液配製完成後，保存於 4 °C 冷藏備用，而保存時間最長不超過 7 天為原則。

於每次進行馴化槽餵食時，根據表 3.1 中所列，合成廢水配製方法，分別取基質儲備溶液 38 mL、稀釋水 38 mL 及蒸餾水 274 mL 混合，配製成餵食的人工合成廢水，並於餵食前再以 6 N 的 KOH 調整 pH 值至 6.5~7.0 之間。

表 3.1 微量元素儲備液組成成份及配製說明表

1.0 L 微量元素儲備液之加藥量		加藥量		ug/ mL
微 量 元 素	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.400	g	1400.0
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1.995	g	1995.0
	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.505	g	1505.0
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	1.225	g	1225.0
	Fe-chelate (FeCl <sub>3</sub> -EDTA)	3.500	g	3500.0



表 3.2 人工合成廢水組成成份及配製說明表

2.0 L 儲備溶液之加藥量				mg/mL	實測 COD 當量 (mg COD/mg -mass)	合成廢水配 製方法(mL)	
基質	Glucose	6.720	g	3.15	1.020	38	
	Glutamic acid	6.300	g	3.15	0.909		
	Phenol	4.200	g	2.10	2.306		
	Thiocyanate (as KSCN) (= 4.2 g as SCN-)	7.015	g	3.508	1.074		
稀釋水	營養鹽	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	86.950	g	43.475	-	38
		NH <sub>4</sub> Cl	5.350	g	2.675	-	
		CaCl <sub>2</sub>	3.900	g	1.95	-	
		MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	14.150	g	7.075	-	
		FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.670	g	0.335	-	
	微量元素儲備液	4.0	mL	-	-		
蒸餾水					-	274	

### 3-1-5 操作方式及條件

本研究馴化操作之目的在於實驗過程中能獲得穩定之菌種來源，經由馴化槽之操作，模擬實廠操作條件，得到接近實廠的菌種。以控制實驗條件例如 pH 值、溶氧、SRT、餵食頻率及有機負荷等操作參數，減少實驗變數，並確保後續實驗之順利進行。

活性污泥由現場曝氣槽取樣後，置入實驗室的馴化槽，馴化槽有效體積 21.0 L，設定操作污泥停留時間(SRT)為 20 天。SRT 定義為在馴化槽的總體積，除以每日廢棄之污泥量，以天數表示。以本研究為例，設定 SRT=20 天，馴化槽體積為 21.0 L 時，每日污泥總廢棄量為 1.05 L，此亦即為每日基質總餵食量。污泥馴化操作階段，每日進行活性污泥置換及餵食人工合成廢水，同時進行馴化槽觀察及綜合水質監測，以了解馴化槽操作情況。有關綜合水質分析方法，如 3.1.6 節所述。

本研究污泥馴化槽操作，初期先將實廠取得之污泥以 1:1 的比例以稀釋水予以稀釋，再依進流基質濃度可區分為二個階段，第一階段為進流人工合成廢水 COD=1,000 mg/L 的基質；第二階段為進流 1,600 mg/L 的基質



進行操作，根據經驗預計操作 3 倍的 SRT(60 天)後待馴化槽系統穩定，開始取樣進行後續毒性試驗，馴化過程中，並兼以呼吸儀進行馴化槽  $O_u$  及 OUR 的監測，同時分析廢棄污泥的 COD、SCN-、MLSS 及 MLVSS，以下將分別說明本研究馴化過程中，及重要的操作條件及方法。

## 1. 基質餵食頻率

根據本研究餵食頻率模式推估所得結果，本研究馴化槽在設定操作 SRT = 20 天。假設馴化槽之初始暴露濃度較實廠暴露濃度(擊出流水濃度)高 10%，則  $S_0 = 1.1 S_e$ ，由公式 2.3 可計算求的餵食頻率，計算過程如下：

$$1.1 S_e = S_f / f_w + S_e \times (1 - 1/f_w) \quad (3.5)$$

$$0.1 S_e = (S_f - S_e) / f_w$$

$$f_w = S_f / 0.1 S_e - 10.0$$

假設去除率為 85%，則  $S_e = 0.15 S_f$

$$f_w = S_f / (0.1 \times 0.15 S_f) - 10.0 \quad (3.6)$$

$$f_w = 66.7 - 10.0 = 56.7$$

以實廠 SRT 操做為 20 天，則可估算批次馴化槽理論餵食頻率為：

$$\text{每日需餵食頻率}(f_w') = 56.7 / 20 = 2.84 \quad (\text{次/天}) \quad (3.7)$$

根據上述公式計算，餵食頻率每日 3 次，則可符合上述基質餵入規範要求。

## 2. 馴化槽 pH 值條件及調整

本研究馴化槽操作 pH 值條件控制在 6.0~6.5，以減少或避免硝化作用



的產生，同時符合實廠的操作情況。馴化槽操作過程中，分別於餵食前後進行 pH 試驗，並紀錄之。並視實際需要於餵食後再以 6.0 N 的 KOH 進行 pH 值調整，使得 pH 值可以控制在 6.0 ~ 6.5 的範圍內，並紀錄 KOH 的使用量。

### 3. 馴化槽溶氧及溫度條件

馴化槽溶氧操作條件設定為  $DO > 3.0 \text{ mg/L}$ ，以確保馴化槽為好氧反應槽。而由於本實驗馴化槽採取曝氣攪拌為主，另以沉水泵增加馴化槽內活性污泥的對流，確保提供足夠的水中溶氧及攪拌。而馴化槽內溫度並不刻意控制，以室溫條件下進行馴化，但每日紀錄馴化槽之溫度及室溫。

### 4. 基質餵食

本研究餵食基質係使用人工合成廢水，其組成如表 3.1 及 3.2 所示。人工合成廢水貯備液主要基質組成為 GGA、酚( $C_6H_5OH$ )及硫代氰酸鉀(KSCN)，配製成 COD 為  $14,000 \text{ mg/L}$  之貯備溶液，保存於  $4^\circ\text{C}$  下。欲使用時，與含有營養鹽及酸鹼緩衝的稀釋水配製成  $COD=1,600 \text{ mg/L}$  的人工合成廢水，此時配製成的人工合成廢水 pH 值為 5.0~5.5，再以 6 N 的 KOH 調整 pH 至 6.5~7.0 之間，供馴化槽活性污泥餵食使用。

#### 3-1-6 馴化槽水質監測

本研究馴化槽操作期間，為維持馴化槽穩定及獲取穩定的菌種來源，進行馴化槽水質的監測，各項水質監測目的及頻率如表 3.3 所示。各項水質分析方法如表 3.4 所示，各實驗方法及步驟均依照環保署公告之水質檢驗方法或美國環保署公告之 Standard Methods。



表 3.3 馴化槽綜合水質監測說明表

實驗目的說明	監測頻率
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 馴化槽操作情況，包括： COD、pH、MLSS、等。</li> <li>➤ 各項水質檢測頻率將視實際情況，適當調整。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ COD：初期每天採樣，每週進行實驗分析。穩定操作後每週採樣分析一次。</li> <li>➤ SCN 分析：初期每天採樣，每週進行實驗分析。穩定操作後每週採樣分析一次。</li> <li>➤ pH：每天餵食時紀錄。</li> <li>➤ 溶氧(DO)：溶氧計檢測，每天紀錄一次。</li> <li>➤ MLSS 及 MLVSS：每週採樣分析一次。</li> <li>➤ 溫度：每天紀錄三次。</li> <li>➤ phenol、銨氮、硝酸根離子及亞硝酸根離子分析，視需要採樣分析。</li> <li>➤ 累積攝氧量(OU)及攝氧率(OUR)分析，了解活性污泥生長。</li> <li>➤ SCN 於第二次餵食採樣分析，每三天採樣分析一次。</li> </ul>

表 3.4 水質監測的分析方法、採樣及樣品保存要求

水質檢測項目	分析方法	最小採樣體積 (mL)	樣品保存及最長保存期限	參考資料
溫度	電子式溫度計	1000	立即分析	NIEA
pH	玻璃電極法	100	立即分析	NIEA
溶氧(DO)	溶氧電極法	300	立即分析	Standard Methods (20 Ed.) 2710 B.
化學需氧量 (COD)	密閉式迴流滴定法	100	酸化處理(pH<2, 4 °C 冷藏保存 7 天	NIEA
攝氧(Ou)及攝氧率 (OUR)	呼吸儀	300	立即分析	Standard Methods (20 Ed.) 2710 B
生物懸浮固形物(MLSS)	103~105 °C, 2 hr 乾燥	500	4 °C 冷藏保存 7 天	NIEA
揮發性生物懸浮固形物 (MLVSS)	550 °C, 15 min 乾燥	500	4 °C 冷藏保存 7 天	
硝酸根離子及亞硝酸根離子	火焰離子偵測器		酸化處理(pH<2, 4 °C 冷藏保存 7 天	NIEA
硫氰化物 (SCN-)	分光光度計		酸化處理(pH<2, 4 °C 冷藏可保存 7 天	Standard Methods (20 Ed.) 412K



### 3-1-7 實驗設備

#### 1. 綜合水質分析儀

綜合水質分析儀採用 WTW 公司製 Laboratory Multi-Parameter Instruments，型號為 inoLab® Level 3。本款機型具有偵測溶氧(DO)、酸鹼度(pH)、電導度(Conductivity)及溫度(temperature)的功能，可處理 2,000 組數據，並可以 RS-232 界面與電腦進行線上監控的資料傳輸。

本設備偵測靈敏度 DO(mg/L)可達小數點下兩位，誤差為測值的 0.5 %；pH 可達小數點下三位，誤差為 $\pm 0.003$ ；溫度( $^{\circ}\text{C}$ )可達小數點下一位，誤差為 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。本設備使用於量測水溶液溶氧及 pH 值，並利用溶氧測棒、酸鹼測棒及溫度測棒同時監控馴化槽的操作情況。

#### 2. 烘箱及高溫爐

本實驗採用的烘箱為 RISEN 機型及 RT-747CA (K)機型的高溫爐，使用於測定生物性懸浮固體物(MLSS)及揮發性生物懸浮固體物(MLVSS)時，玻璃濾紙之烘乾。

#### 3. 電子分析天平

採用 Satorius，Model BP-211D 機型的電子分析天平，能精秤至 0.00001 gm ( $< 80$  gm)，最大秤重 210 gm ( $d = 0.1$  mg)。

#### 4. 過濾及抽氣裝置

採用 GAST，Model DOA-P104-AA 機型的抽氣幫浦，搭配磁力濾杯。

#### 5. 消化試管 (digestion test tube)

採用硼矽酸玻璃試管，規格為 25×150 mm，試管蓋另需備有鐵氟龍



(TFE) 的內襯墊片。消化管於使用前，需先檢查管蓋的鐵氟龍內襯是否會滲漏；若會滲漏應予更換，確保實驗安全。應注意以烘箱加熱時，管蓋是否會在高溫下受損，而造成污染或漏失。因此，於使用烘箱加熱前，應確認在 150 °C，加熱 2 小時，管蓋無受損之虞，否則應避免使用烘箱加熱。

## 3-2 硫氰化物檢測

本研究硫氰化物的分析方法參考 Standard Methods (20 Ed.) 412 K 的方法及程序，檢測方法原理為在酸性溶液下，鐵離子( $\text{Fe}^{+3}$ ) 和硫氰化物(SCN) 形成黃褐色複合物，於波長 480nm 下，其吸光度與硫氰化物的濃度成正比。

### 3-2-1 檢測程序及步驟

本方法測定步驟說明如下：

1. 量取過濾水樣 50mL (於 50mL 納氏比色管中) (需同時做空白試驗)。
2. 滴加 5 滴 硝酸溶液(1+1)。
3. 加入 5mL 硝酸鐵溶液，混合均勻。靜置 10 分鐘。於 480 nm 測驗吸光度。
4. 建立標準濃度之 SCN 檢量線，如圖 3.5 所示，以檢量線計算濃度。

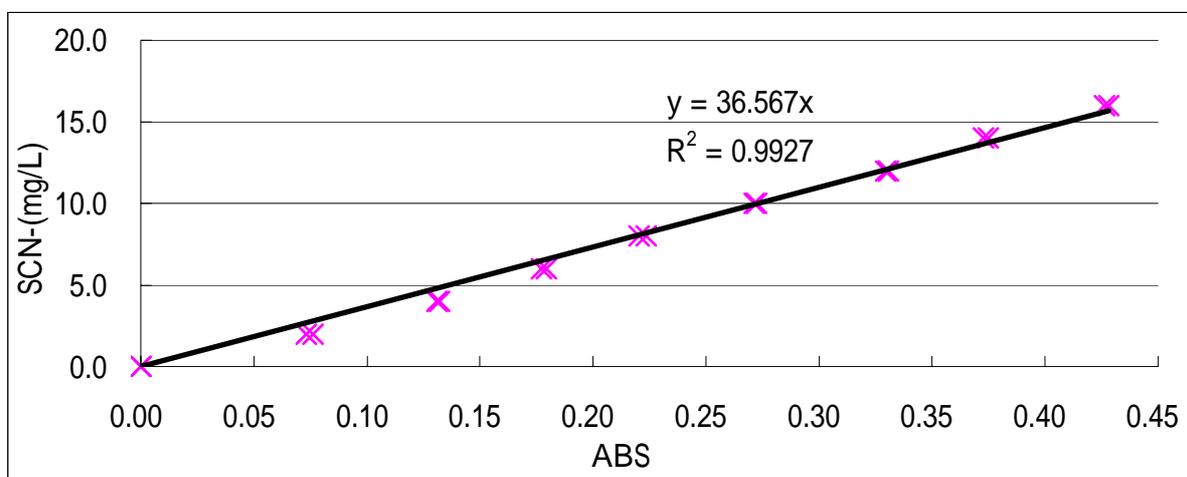


圖 3.5 SCN 檢量線



此分析方法需進行零點校正(蒸餾水發色)歸零。因零點校正液 (即空白試驗) 略帶淡黃褐色，如水樣有色澤干擾時，需扣該(稀釋倍數的) 水樣空白。本方法需特別注意下列幾點情況：

1. 水樣如有需要，須先以濾紙過濾處理。且過濾後之水樣有色澤干擾時，需扣除該(稀釋倍數的) 水樣空白。
2. 水樣如有需要，須先以硝酸溶液(1+1)，調整 pH 至 5.0~7.0。
3. 5mL 硝酸鐵溶液加入後，其 pH 須介於 1.0~2.0 之間；如不在 1.0~2.0 之間，需以  $\text{HNO}_3(1+1)$  調整。
4. 水樣如有  $\text{Cr}^{+6}$  干擾時，待測水樣須先以濃硝酸(nitric acid,  $\text{HNO}_3$ )調整 pH 至 1.0~2.0 後，加入適量硫酸亞鐵( $\text{FeSO}_4$ )，然後再以 1N 氫氧化鈉溶液調整 pH 至 9.0，使  $\text{Fe}^{+3}$ 、 $\text{Cr}^{+3}$  沉澱後，再過濾去除之。
5. 還原劑可將  $\text{Fe}^{+3}$  還原成  $\text{Fe}^{+2}$ ，將抑制硫氰化鐵複合物的形成；可添加數滴過氧化氫(hydrogen peroxide,  $\text{H}_2\text{O}_2$ )去除之。

### 3-2-2 實驗試劑及設備

1. 實驗試劑：參考 Standard Methods (20 Ed.) 412K 的方法中，有關硫氰化物測定所需配製之各種試劑，估計適用所需用藥量配製貯存試劑備用。
2. 實驗設備：本實驗採用 Metertech Inc.機型為 Model SP-830 的分光光度計。使用於測定含 SCN 經前處理後的水溶液，使用波長設定為 480 nm，測定水溶液吸光度。樣品裝置於 50 mL，外徑 1 cm 的納氏比色管，使用前並應以試鏡紙清潔比色管外壁，減少其他干擾因素。

### 3-3 呼吸儀實驗

本研究採用美國 CES(Challenge Environmental System)公司製造，型號為 AER-200 型之氣泡式呼吸儀。本機型之氣泡式呼吸儀具有可運用於量測好氧呼吸與厭氧產氣反應的功能，而且準確性及複現性甚高，機型簡單耐用，不易故障，且價格較電解式低廉甚多(江，2001)。除原廠主要單元機組外，因原廠恆溫控制系統為水浴槽設計，受水浴槽槽體阻隔，造成磁力攪拌效果不佳，且無法直接觀察反應瓶狀態，本研究進一步針對上述問題予以改良，針對溫度控制設備改採氣控式恆溫系統，外觀型式如圖 3.6 所示，主要包括 5 個單元：

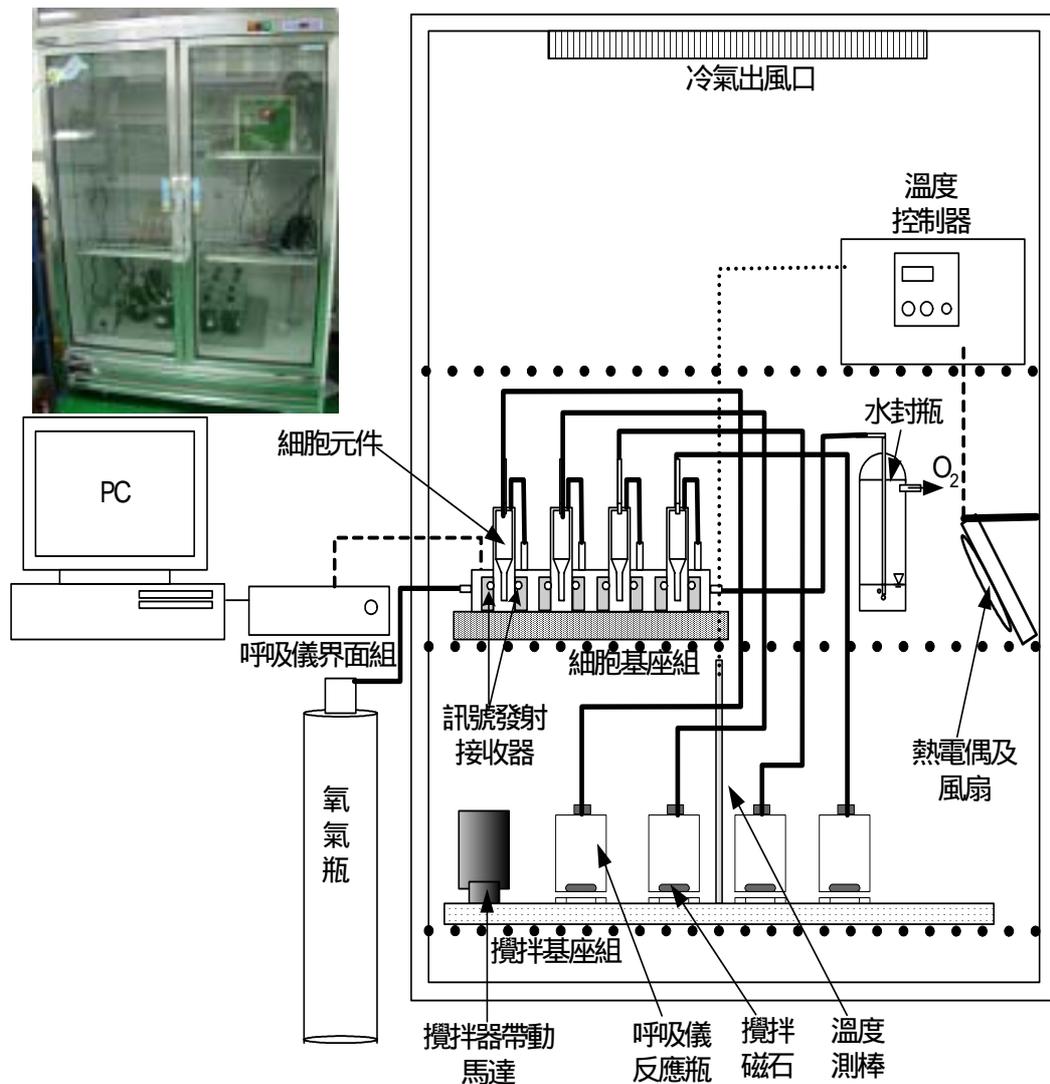


圖 3.6 本研究氣泡式呼吸儀及氣控式恆溫系統主要單元配製示意圖



- 1.反應瓶、恆溫控制單元及攪拌器；
- 2.細胞基座(cell base)及氣泡發生器(細胞元件)(flow measuring cell)；
- 3.供氧系統（針對好氧系統）；
- 4.界面組合（interface module）
- 5.數據接收處理機(電腦)。

進行試驗時將反應瓶(reaction vessel)及氣泡細胞元件置於恆溫之測試環境下，以儘量減少溫度造成反應瓶內之壓差變化，影響呼吸儀之正常操作。本研究選擇以氣控式恆溫裝置，具有自動升溫及降溫之設定，可維持溫度於  $20 \pm 1$  °C。並在反應瓶中置入加載型之攪拌磁石，進行強力攪拌，以避免溶氧傳輸限制(DO transfer limitation)，供氧時，懸吊於反應瓶內之 KOH 管吸收生物反應所產生之  $\text{CO}_2$ ，當瓶內約產生 2.0~3.0 cm 水柱高之負壓時，即由啟動氣泡元件的供氧系統，引導純氧流經氣泡發生器，氣泡經細胞基座 LED 偵測器計數後，再流入反應瓶內完成供氧，直至反應瓶內壓力小於氣泡發生器所設定之啟動壓力。氣泡發生器之供氧訊號及溫控資料，可定時(0.5-10 分鐘)線上傳送至電腦之數據接收軟體。

本研究主要使用呼吸儀做為監測在不同劑量的毒性物質抑制條件下，以模擬煉焦廢水馴化之活性污泥，測定活性污泥分解有機物的耗氧量，並經由累積攝氧量對時間的圖譜，可換算求得比需氧量及攝氧率。同時，於活性污泥馴化階段進行攝氧率之監測，以判斷馴化槽操作之效果。故實驗時應依實驗目的，設置不同條件之實驗組、對照組、試劑空白組(江，2001)。

### 3-3-1 呼吸儀細胞元件校正

氣泡式呼吸儀採以紅外線(LED)偵測氣泡經過細胞元件內的細胞油時，所產生之微量電壓差而進行計數，由於個別細胞元件間的差異性，特別是細胞油液面高度，將導致個別細胞元件產生的單位氣泡體積(或質量)的差異，影響最終實驗結果，故須進行細胞元件校正。

電解瓶校正法中，電解瓶為氣泡式呼吸儀原有配件，瓶內應置入 1N 的  $H_2SO_4$  電解液 100 mL，其原理在於利用穩定電壓，電解水產生氫氣及氧氣，校正時將氧氣接管至細胞元件之入口端，氫氣端則與大氣相通，電解瓶校正法裝置如圖 3.7 所示，校正步驟依序說明如下：

1. 調整細胞油液面高，使所有進行實驗之細胞元件有相近之液面高。

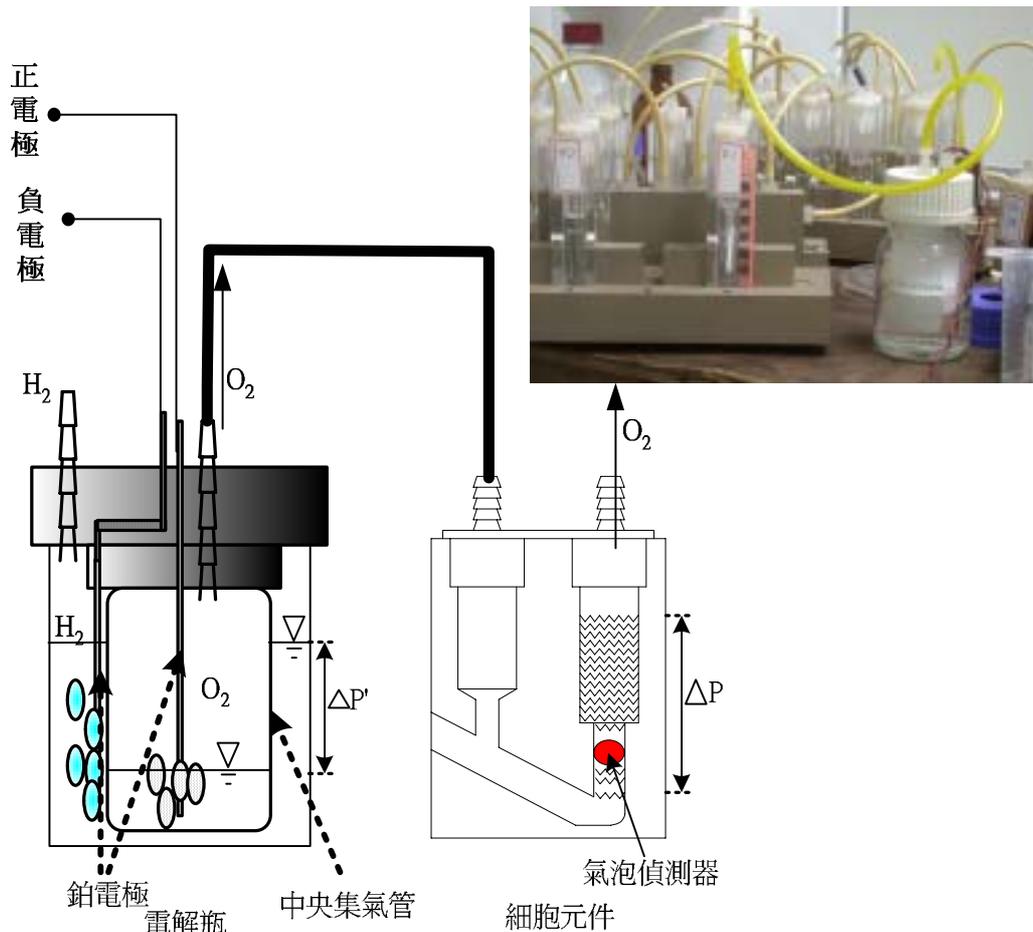


圖 3.7 細胞元件電解瓶校正方法示意圖



2. 確認細胞元件無短流現象。先將所有細胞元件與細胞基座聯通，同時設置水封瓶，開啟氧氣閥，進行供氧測試，並調整細胞油液面高，使個別細胞元件能均勻產生氣泡。
3. 開啟電腦數據接收處理軟體，將各細胞元件校正係數(f)設定為 1.0，進行氣泡數累計。確認呼吸儀界面組與電腦資料傳輸設定正確。
4. 將電解瓶之氧氣端出口接至細胞元件氣體入口端，並將插頭插上位於呼吸儀界面組上之電源插座。
5. 初時設定電解速率於高率狀態(high)，待氣泡穩定產生後，調整電解速率為低率狀態(low)。
6. 待低電解速率穩定產生氣泡後，以碼錶計時，計算所產生氣泡數，且須超過 50 個氣泡。

依據 CES 公司所提供之產品規格及操作說明書，低電解速率為 0.5 mg-O<sub>2</sub>/min (標準狀況下，電解速率=0.38 mL/min)。計算求得校正係數，計算公式如下：

$$f(\text{mg-O}_2/\text{bubble}) = (0.5 \text{ mg-O}_2/\text{min}) \times t(\text{min}) \div n(\text{bubble}) \quad (3.8)$$

重複步驟 5 至 7 五次，以求校正係數的變異係數(Cv)，Cv 值須小於 1.0 %。則取五次之平均值為該細胞元件之校正係數。

### 3-3-2 呼吸儀系統測試

系統測試的目的主要為測試系統的狀態，確保係系統的氣密性與訊號接收反應正常操作，同時以標準 GGA 樣品進行準確度與精確度的確認，以確保實驗數據能有更高的可信度。本研究系統測試方法參考美國 Standard Methods，第 20 版(1998)所載錄，呼吸儀葡萄糖-麩胺酸(GGA)標準樣品的方法進行。測試方法為將經過細胞元件校正後，將欲進行正式實驗前之呼吸



儀系統，以 GGA 標準樣品進行攝氧量(Ou)測試，GGA 標準樣品配方參照 Standard Methods 配製試劑備用。

本研究系統測試實驗之植菌來源，選擇本校生活污水處理廠之進流水，進流水水質之 COD 約為 250 mg/L，BOD 約為 150 mg/L。系統測試主要分為實驗組及對照組，且實驗應設計三重複組以上，實驗目的在於測試 GGA 標準樣品，在恆溫(溫度  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ )條件，培養五天之耗氧量。實驗組及對照組在呼吸儀系統設定及反應瓶配製完成後，即可依序進行系統測試實驗。根據 Standard Methods 方法之品質管制要求，測試之溫度條件需在  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$  下進行五天，則其耗氧量約為  $260\pm 30$  mg/L，變異係數 Cv 需小於 3%。

### 3-3-3 呼吸儀毒性試驗

本研究毒性試驗分為呼吸儀及 BOD 瓶毒性試驗，實驗設計如表 3.5 所示。呼吸儀毒性試驗分為批次試驗及半連續試驗，實驗目的在於探討選用適當的毒性效應參數(toxicity effect paramter)，期能準確評估與煉焦廢水活性污泥實廠 SCN 的  $IC_{50}$ 。實驗反應瓶設計條件均比照馴化槽操作條件設計，以模擬實廠毒性暴露狀況，呼吸儀反應瓶有效體積為 240 mL，以  $SRT = 20$  天設計每個反應瓶固定的植菌量，及樣品添加體積，以稀釋水變動樣品添加的濃度，設定實驗時，攪拌所產生的漩渦深度(vortex depth)約為 3.5 cm 水深，並避免產生脫速的情況。

本研究所謂批次實驗係為試驗操作期間僅進行一次的餵食，而半連續試驗則比照馴化槽操作，每日餵食 3 次，詳細實驗條件及反應瓶試劑添加設計參考表 3.6 及 3.7 所示。

本研究選擇先以第 1-1 節中所述，Chiang *et. al.*(2000)所建議以 RSOD(respirometrie specific oxygen demand)為毒性效應參數，RSOD 為受測生物系統中，基質之 RBOD 除以基質之 COD (RBOD/COD)。其優點是當毒



表 3.5 毒性試驗實驗設計

	呼吸儀毒性試驗		BOD 瓶毒性試驗	
	批次試驗	半連續試驗	有攪拌	無攪拌
重複試驗(次)	4	4	4	4
反應瓶設計 SRT (day)	20	20	20	20
攪拌條件	渦流深度 = 3.7 cm		60~80 rpm	無攪拌
餵食頻率 (次/day)	1	3	1	1
反應瓶有效容積 (mL)	240	240	300	300
初始暴露濃度 (mg/L as SCN-)	12 ~ 1800	4 ~ 600	12 ~ 720	12 ~ 720
測試毒性濃度組數	6	6	6	6
最大試驗延時 (hr)	24	8	至 $O_u = 0$ mg/L	
毒性效應參數	RSOD	RSOD	OUR <sub>0</sub>	OUR <sub>0</sub>
	RRSOD	RRSOD		
	ROUR <sub>0</sub>	ROUR <sub>0</sub>		
	ROUR <sub>0</sub> /COD	ROUR <sub>0</sub> /COD		

性物質亦為系統之共基質(cosubstrate)，可以評估系統中基質可生物分解的比例，特別是若毒性物質為生物難分解 (recalcitrant)或不可分解的物質(non-biodegradable)，則 RSOD 將相當低或為 0，即可明確判斷為生物難分析物質，有利於提供實廠操作完整的參考資訊。但因 RSOD 在 IC<sub>50</sub> 的判讀較煩瑣，本研究進一步參考 Joshon and Young (1983)所使用的相對活度(relative activity)中相對(relative)的概念，選擇添加相同基質但未添加毒性者為參考組，將各時間點的 RSOD 值除以參考組之 RSOD<sub>ref</sub>，稱之為 RRSOD(relative respirometric specific oxygen demand, RRSOD)值，以比對測試物質毒性或抑制性，RRSOD 計算如公式 3.9 所示。

$$RRSOD = RSOD_i / RSOD_{ref} \quad (3.9)$$

RSOD<sub>i</sub> = 任一毒性劑量樣品組之 RSOD 值；

RSOD<sub>ref</sub> = 添加相同基質但未添加毒性物質之參考組之 RSOD 值



表 3.6 呼吸儀批次毒性試驗實驗設計說明表

設計操作污泥停留時間 (SRT) =	20		day				
反應瓶有效體積 (V) =	240		mL				
設計餵食頻率(f) =	1		次/天				
設計反應瓶 feeding 背景 COD 濃度=	1600		mg/L-COD				
背景基質貯備溶液含 COD 濃度 =	14000.00	mg/L-COD =	14.00	mg-COD/mL			
背景基質貯備溶液含 SCN 濃度 =	2100	mg/L as SCN =	2.10	mg-SCN/mL			
KSCN 貯備溶液含 SCN 濃度 =	95.5000	gm-KSCN/L =	57.1856287	mg-SCN/mL			
KSCN-貢獻 COD 當量 =	1.074	mg-COD/mg-KSCN					
1 mg SCN- =	1.67	mg -KSCN					
試驗樣品餵入體積 (v') =	V / SRT / f =	12	mL				
植菌體積 =	V - v' =	228	mL 馴化污泥				
	第一組	第二組	第三組	第四組	第五組	第六組	
設計餵入 SCN 濃度倍數 =	1.0	9.4	18.8	37.5	75.0	150.0	
餵入樣品含 SCN-濃度 =	240	2256	4500	9000	18000	36000	mg-SCN/L
餵入樣品含總 SCN <sup>-</sup> 質量=	2.88	27.072	54	108	216	432	mg-SCN/ (v') mL
呼吸儀實驗反應瓶試劑添加設計							
背景基質貯備溶液添加體積=	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	mL
背景基質貯備溶液添加貢獻的 SCN <sup>-</sup> =	2.88	2.88	2.88	2.88	2.88	2.88	mg -SCN/ (v') mL
背景基質貯備溶液添加貢獻的 COD=	19.20	19.20	19.20	19.20	19.20	19.20	mg-COD/ (v') mL
營養鹽貯備液添加體積 = 背景基質貯備溶液添加體積 =	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	1.37	mL
樣品需添加 SCN <sup>-</sup> 質量 =	0.0	24.2	51.1	105.1	213.1	429.1	mg -SCN/ (v') mL
需添加 KSCN 貯備溶液體積 =	0.000	0.253	0.535	1.101	2.232	4.493	mL KSCN
KSCN 貯備溶液添加所增加之 COD 質量數=	0.00	43.39	91.69	188.54	382.25	769.66	mg-COD/ (v') mL
蒸餾水添加體積 =	9.26	9.00	8.72	8.16	7.03	4.76	mL
(S <sub>f-COD</sub> )進流基質 COD 濃度 =	1600.0	5215.9	9240.7	17311.8	33454.0	65738.4	mg/L-COD
(S <sub>f-SCN</sub> )進流基質 SCN-濃度 =	240.0	2256.0	4500.0	9000.0	18000.0	36000.0	mg-SCN/L
(S <sub>i-COD</sub> ) 初始 COD 濃度 =	80.0	260.8	462.0	865.6	1672.7	3286.9	mg/L-COD
(S <sub>i-SCN</sub> ) 初始 SCN-暴露濃度 =	12.0	112.8	225.0	450.00	900.0	1800.0	mg-SCN/L



表 3.7 呼吸儀半連續式毒性試驗實驗設計說明表

設計操作污泥停留時間 (SRT)=	20		day				
反應瓶有效體積 (V)=	240		mL				
設計餵食頻率(f)=	3		次/天				
設計反應瓶 feeding 背景 COD 濃度=	1600		mg/L-COD				
背景基質貯備溶液含 COD 濃度 =	14000.00	mg/L-COD =	14.00	mg-COD/mL			
背景基質貯備溶液含 SCN 濃度 =	2100	mg/L as SCN =	2.10	mg-SCN/mL			
KSCN 貯備溶液含 SCN 濃度 =	95.5000	gm-KSCN/L =	57.18562874	mg-SCN/mL			
KSCN-貢獻 COD 當量 =	1.074	mg-COD/mg-KSCN					
1 mg SCN- =	1.67	mg -KSCN					
試驗樣品餵入體積 (v') =	V / SRT / f=	4	mL				
植菌體積 =	V - v' =	236	mL 馴化污泥				
	第一組	第二組	第三組	第四組	第五組	第六組	
設計餵入 SCN 濃度倍數 =	1.0	9.4	18.8	37.5	75.0	150.0	
餵入樣品含 SCN-濃度 =	240	2256	4500	9000	18000	36000	mg-SCN/L
餵入樣品含總 SCN <sup>-</sup> 質量=	0.96	9.024	18	36	72	144	mg-SCN/(v')mL
呼吸儀實驗反應瓶試劑添加設計							
背景基質貯備溶液添加體積=	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	mL
背景基質貯備溶液添加貢獻的 SCN=	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	mg -SCN/(v')mL
背景基質貯備溶液添加貢獻的 COD=	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	6.40	mg-COD/(v')mL
營養鹽貯備液添加體積 = 背景基質貯備溶液添加體積 =	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	mL
樣品需添加 SCN <sup>-</sup> 質量 =	0.0	8.1	17.0	35.0	71.0	143.0	mg -SCN/(v') mL
需添加 KSCN 貯備溶液體積 =	0.00	0.08	0.18	0.37	0.74	1.50	mL KSCN
KSCN 貯備溶液添加所增加之 COD 質量數=	0.00	14.46	30.56	62.85	127.42	256.55	mg-COD/(v')mL
蒸餾水添加體積 =	3.09	3.00	2.91	2.72	2.34	1.59	mL
(S <sub>F-COD</sub> )進流基質 COD 濃度=	1600.0	5215.9	9240.7	17311.8	33454.0	65738.4	mg/L-COD
(S <sub>F-SCN</sub> )進流基質 SCN-濃度 =	240	2256	4500	9000	18000	36000	mg-SCN/L
(S <sub>i-COD</sub> ) 初始 COD 濃度 =	26.7	86.9	154.0	288.5	557.6	1095.6	mg/L-COD
(S <sub>i-SCN</sub> ) 初始 SCN-暴露濃度 =	4.00	37.60	75.00	150.00	300.00	600.00	mg-SCN/L

### 3-4 BOD 瓶批次毒性試驗

BOD 瓶毒性試驗設計如表 3.5 所示，均採批次實驗，但分為有攪拌及沒有攪拌的條件下進行，主要目的為探討攪拌對於毒性試驗的影響。實驗時 BOD 反應瓶設計條件比照馴化槽操作條件進行，SRT 設計為 20 天，反應瓶有效體積為 300 mL，測試時每 10 秒讀取一點數據，待溶氧為 0 時終止實驗。本研究 BOD 瓶毒性試驗設備及裝置如圖 3.6 所示。

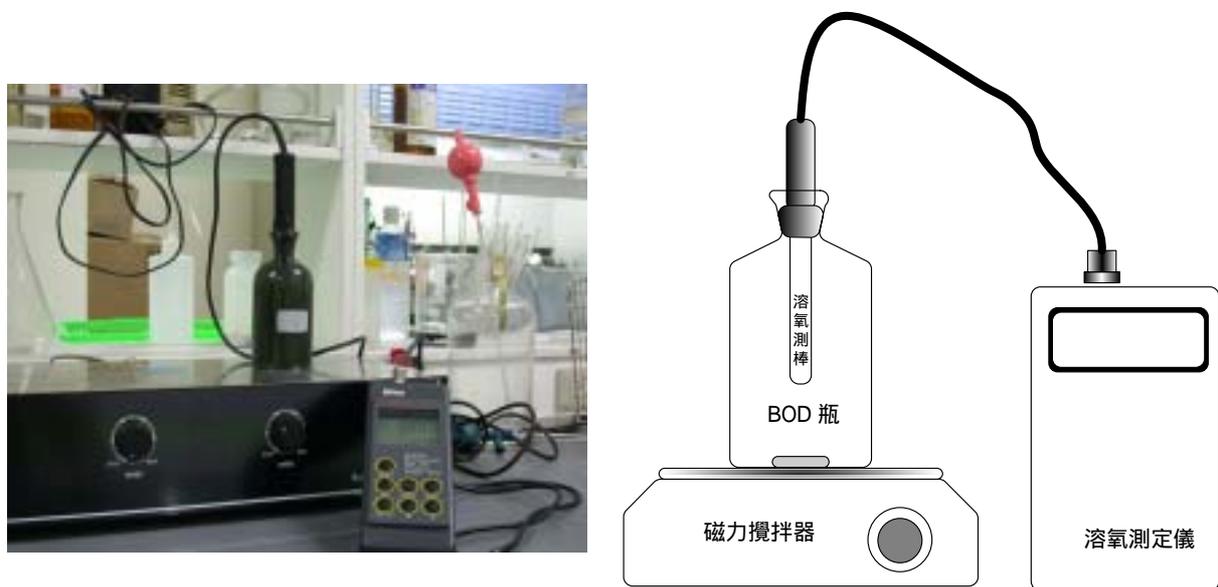


圖 3.6 本研究 BOD 瓶毒性試驗設備裝置示意圖

BOD 瓶毒性試驗試驗結果，以初始攝氧率(initial oxygen uptake rate,  $OUR_0$ )為毒性效應參數。所謂攝氧率(oxygen uptake rate, OUR)係指好氧微生物耗用溶氧的速率，為溶氧濃度衰減曲線上的斜率。而衰減曲線上的初始斜率即為初始攝氧率( $OUR_0$ )，而本研究  $OUR_0$  之計算，採三點移動平均(move average)的統計方法進行計算，計算耗氧曲線之初始斜率，所計算求得之結果為  $OUR_0$ 。使用移動平均法的優點可以在較短的時間觀察到結果的趨勢，且較不受系統的變動干擾，本研究詳細實驗設計的試劑添加及實驗條件說明如表 3.8 所示。



表 3.8 BOD 瓶毒性試驗實驗設計說明表

設計操作污泥停留時間 (SRT) =	20	day					
反應瓶有效體積 (V) =	300	mL					
設計餵食頻率(f) =	1	次/天					
設計反應瓶 feeding 背景 COD 濃度=	1600	mg/L-COD					
背景基質貯備溶液含 COD 濃度 =	14000.00	mg/L-COD =	14.00	mg-COD/mL			
背景基質貯備溶液含 SCN 濃度 =	2100	mg/L as SCN =	2.10	mg-SCN/mL			
KSCN 貯備溶液含 SCN 濃度 =	95.5000	gm-KSCN/L =	57.18562874	mg-SCN/mL			
KSCN-貢獻 COD 當量 =	1.074	mg-COD/mg-KSCN					
1 mg SCN- =	1.67	mg -KSCN					
試驗樣品餵入體積 (v') =	V / SRT / f =	15	mL				
植菌體積 =	V - v' =	285	mL 馴化污泥				
	第一組	第二組	第三組	第四組	第五組	第六組	
設計餵入 SCN 濃度倍數 =	1.0	5.0	10.0	20.0	30.0	60.0	
餵入樣品含 SCN-濃度 =	240	1200	2400	4800	7200	14400	mg-SCN/L
餵入樣品含總 SCN 質量=	3.6	18	36	72	108	216	mg-SCN/(v') mL
背景基質貯備溶液添加體積=	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	mL
背景基質貯備溶液添加貢獻的 SCN=	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	mg -SCN/(v') mL
背景基質貯備溶液添加貢獻的 COD=	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	24.00	mg-COD/(v') mL
營養鹽貯備液添加體積 = 背景基質貯備溶液添加體積 =	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	mL
樣品需添加 SCN 質量 =	0.0	14.4	32.4	68.4	104.4	212.4	mg -SCN/(v') mL
需添加 KSCN 貯備溶液體積 =	0.000	0.150	0.340	0.720	1.100	2.220	mL KSCN
KSCN 貯備溶液添加所增加之 COD 質量數=	0.00	25.83	58.11	122.68	187.25	380.96	mg-COD/(v') mL
蒸餾水添加體積 =	11.57	11.42	11.23	10.85	10.47	9.35	mL
(S <sub>F-COD</sub> )進流基質 COD 濃度 =	1600.0	3321.8	5474.1	9778.7	14083.3	26997.1	mg/L-COD
(S <sub>F-SCN</sub> )進流基質 SCN-濃度 =	240	1195	2405	4824	7243	14374	mg-SCN/L
(S <sub>i-COD</sub> ) 初始 COD 濃度 =	80.0	166.1	273.7	488.9	704.2	1349.9	mg/L-COD
(S <sub>i-SCN</sub> ) 初始 SCN-暴露濃度 =	12.00	59.75	120.23	241.20	362.17	718.70	mg-SCN/L

### 3-5 實廠案例評比

本研究將根據某實廠煉焦廢水 89 年 7 月至 91 年 6 月水質監測數據(廖宛琳等人, 2002)進行統計分析, 先以月平均數據篩選系統發生問題的可能時間, 再根據該月份進行日監測數據比對分析, 並比對本研究毒性試驗之結果, 以探討實廠系統操作發生問題的癥結, 以提供適當的建議及改善方案。



## 第四章 結果討論

### 4-1 實驗條件之建立與準備

#### 4-1-1 馴化槽餵食頻率

根據 3-1 節馴化槽餵食頻率模式公式推導之結果公式 3.4，顯示餵食頻率 ( $f_w'$ ) 與  $S_o$ 、 $S_f$  及  $S_w$  有關，而前述三項參數則為實際值或可經由假設部分條件而求解餵食頻率。其中， $S_f$  及  $S_w$  可用以估算馴化槽去除率；理論上若在實廠，則  $S_o$  應與  $S_e$  相同，然實際馴化槽餵食頻率若未能無限制增加，則  $S_o$  與  $S_e$  會有差異。本研究假設  $S_o = 1.1 S_e$ ，並已知馴化槽欲操作之 SRT 下，即可求解馴化槽操作每日餵食頻率 ( $f_w$ )。

則根據公式 3.7，以 Excel 進行敏感度分析，分別變動 SRT 及馴化槽去除率，探討兩者對餵食頻率的影響，並決定本研究的餵食頻率，敏感度分析結果如圖 4.1 所示。

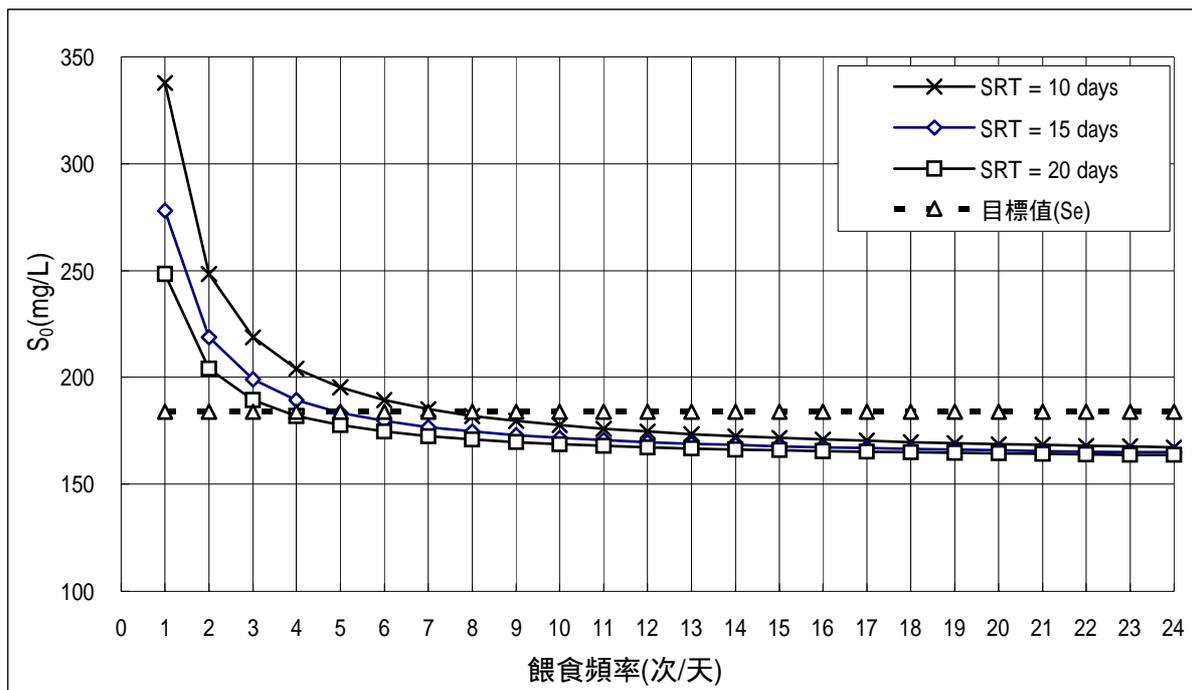


圖 4.1 餵食頻率對  $S_o$  影響之敏感度分析



圖 4.1 顯示當 SRT 操作 20 天，則每日餵食頻率約為 3 次，則馴化槽初始暴露濃度僅高出實廠暴露濃度 10 %。敏感度分析顯示 SRT 越小，為模擬相同去除率及初始暴露濃度的馴化槽系統，所需操作的餵食頻率需更加頻繁。但當餵食頻率過於頻繁時，對於提高模擬實廠之暴露濃度的貢獻有限，增加餵食頻率的邊際效益遞減。因此，若以半連續設計馴化槽操作方式，擇用餵食頻率時應考量欲達到模擬實廠暴露濃度的程度及實驗操作的方便性。

#### 4-1-2 煉焦廢水馴化槽操作

本研究使用之人工合成廢水為模擬煉焦廢水主要成份酚類及硫氰化物，另添加 GGA 為主要基質。並以過量的磷酸做為 pH 值之調整及緩衝劑之用，而營養鹽採取 Standard Methods 於呼吸儀方法的建議值配方(COD : N : P = 100 : 5 : 1)，雖然實廠中有高濃度之硝酸鹽類，但並未產生硝化現象，而為避免產生硝化作用，本研究避免添加過多的硝酸鹽，但營養鹽設計應可提供馴化槽中微生物生長所需。

馴化槽操作期間，四次取廢棄污泥上澄液水樣分析，結果如表 4.1 所示，顯示操作初期(操作第 20 天及第 40 天)硝酸及亞硝酸鹽類濃度偏高，可能屬於原植入活性污泥的殘留。馴化 60 天後，硝酸及亞硝酸鹽類降低至 150 及 100 mg/L 以下，顯示馴化槽中可能仍有硝化作用產生。但因為後續毒性試驗時間較短(<24 hr)，且各試驗組在試驗設計上的 C/N 比均遠大於 5 以上，理論上硝化作用應很小，在毒性試驗中硝化作用可不予考量。

$\text{NH}_4^+$ 濃度初期為 115 mg/L，後期則降為 91 mg/L，顯示略有逐漸降低的趨勢。然根據餵食人工合成廢水中  $\text{NH}_4^+$ 約含有 80 mg/L，而實測濃度值均較高，其主要原因可能是如 Neufeld *et. al.* (1981)所述， $\text{SCN}^-$ 的生物代謝機制中，在氧氣充足的條件下， $\text{SCN}^-$ 生物代謝產生  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CO}_2$  及  $\text{SO}_4^{2-}$ ，



增加額外的氮源，導致所測得  $\text{NH}_4^+$  濃度增加，但仍與實廠的數據接近，顯示在實廠  $\text{SCN}^-$  的代謝機制亦有可能產生  $\text{NH}_4^+$ ，而上述機制亦可能為實廠系統酸化的可能機制之一。

表 4.1 馴化槽廢棄活性污泥上澄液水質分析結果

分析項目 日期	$\text{NO}_2^-$ (mg/L)	$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	$\text{NH}_4^+$ (mg/L)	Phenols (mg/L)
92/3/9	291.6	176.6	115.0	-
92/3/29	270.5	143.9	100.0	-
92/4/18	148.6	99.6	98.5	NA
92/4/28	131.2	89.3	91.0	NA

本研究使用之人工合成廢水組成及配製如表 3.1 及 3.2 所示，人工合成廢水配製完成時的初始 pH 值約為 5.0~5.5，而在餵入馴化槽操作前以 KOH 調整 pH 值至 7.0。馴化槽操作 pH 值則控制設定在 6.0~6.5 之間的範圍，馴化槽溶氧值則設定在 3.0 mg- $\text{O}_2$ /L 以上。

本研究馴化槽操作紀錄請參考附件一，操作期間馴化槽操作之水溫介於 26.0 ~ 29.0 °C 之間，平均水溫 27.0 °C (standard deviation, SD =1.82 °C)，馴化操作期間室溫介於 25~28 °C，平均室溫 24.7 °C(SD=2.10 °C)，馴化槽平均水溫約高於室溫 2.3 °C，操作期間水溫及室溫變化如圖 4.2 所示。

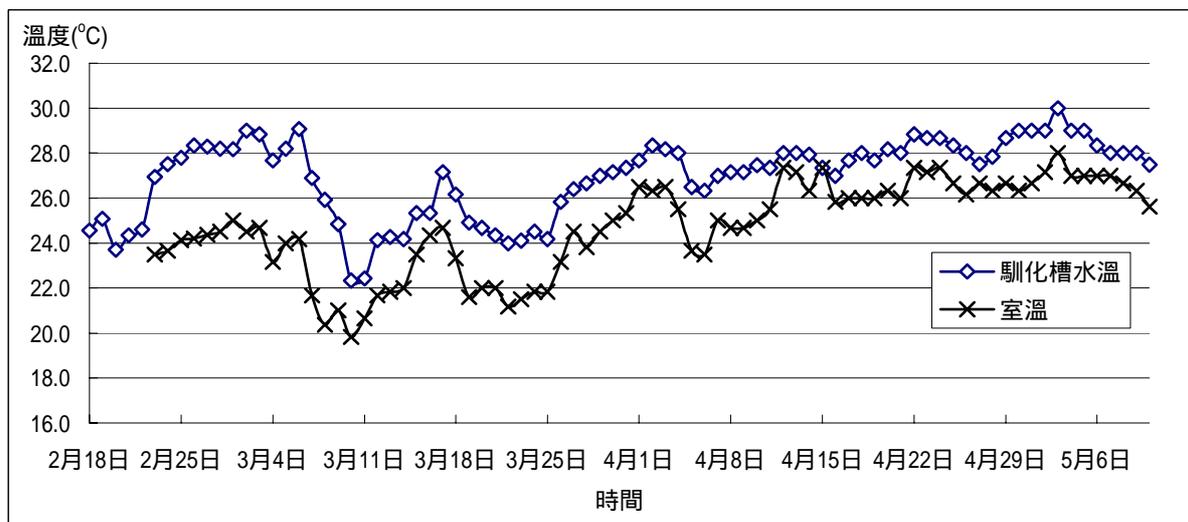


圖 4.2 馴化槽操作期間水溫及室溫變化



圖 4.3 為馴化槽操作期間 MLSS 及 MLVSS 變化趨勢，顯示馴化槽操作期間 MLSS 由初始 2100~2500 mg/L，逐漸增殖至 3100~3300 mg/L。結果顯示本研究馴化槽 MLSS 低於實廠的平均值 5800 mg/L，其主要原因可能為馴化槽操作進流水濃度(1600 mg-COD/L)較實廠(2000 mg-COD/L)低，且馴化槽操作之容積負荷為 0.08 Kg-COD/m<sup>3</sup>-day，約僅有實廠曝氣池(≒1.7 kg COD/m<sup>3</sup>-day)的 4.7%，遠低於實廠的情況。同時，根據實際 Ou 及 OUR 圖譜觀察，約僅需 2 hr，即可將大部分餵入基質予以分解，亦即系統中活性污泥處於空乏(starving)狀態，造成部分菌種被捕食，或進入內生呼吸期，上述原因均可能導致系統的 MLSS 偏低。而若與鄭等人(2002)研究採取連續進流方式所得 MLSS= 5573±827 mg/L 比較，本研究 MLSS 明顯偏低，主要差異在於操作的進流水濃度及容積負荷，此外鄭等人(2002)的馴化槽設計具有迴流污泥的機制，亦與本研究馴化槽設計有明顯不同。

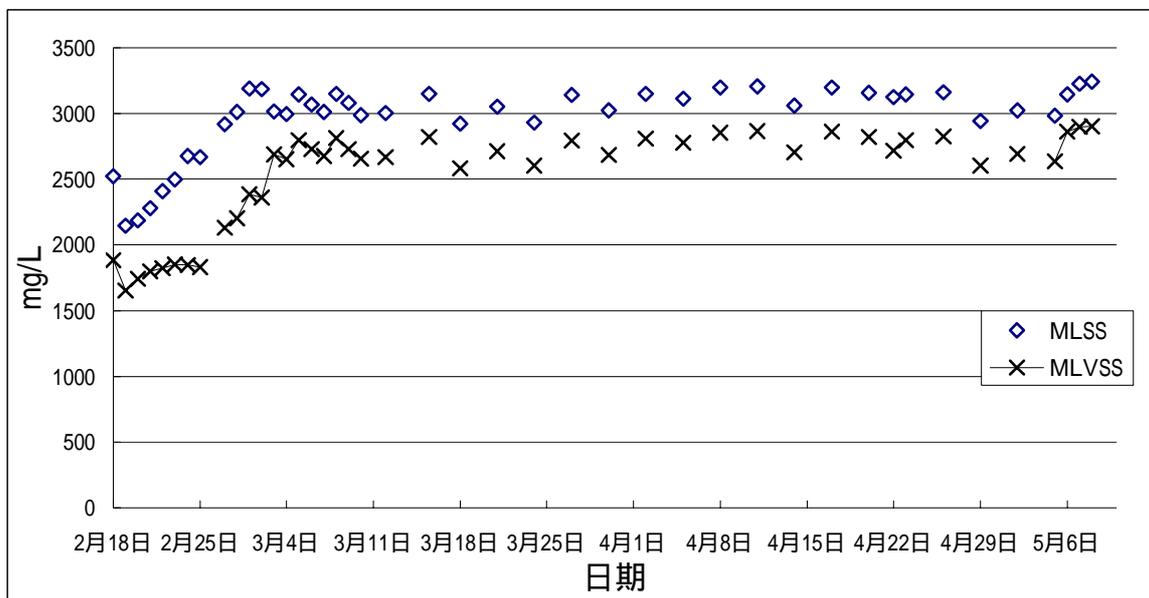


圖 4.3 馴化槽 MLSS 及 MLVSS 變化

馴化槽操作期間 COD 及硫氰化物的去除率變化如圖 4.4 所示，COD 去除率由初始約 70%，經馴化槽操作 60 天後，去除率均可達 90% 左右，與鄭等人(2002)針對煉焦廢水之研究比較，有相似的去除率。而酚類的去除



率分析，則因為本研究廢棄污泥上澄液的酚類均低於儀器偵測極限( $IDL=6 \mu\text{g/L}$ )無法測得，而根據劉等人(1998)的研究顯示，酚類的去除率已可達95~100%，同時由於本研究馴化槽以曝氣提供攪拌，因為酚類本身為半揮發性，則酚類亦有可能因曝氣而增加去除效果。針對硫氰化物的去除率部分，本研究去除率約為92~97%，與實廠廖等人(2002)、劉等人(1998)及鄭等人(2002)的研究結果相近。綜合上述數據顯示，本研究馴化槽操作狀況應屬良好，馴化槽活性污泥的基質的去除率佳，且操作後期COD及SCN<sup>-</sup>的去除率相當穩定，變異不大，顯示本研究馴化槽系統已屬穩定狀態，可做為後續毒性實驗中穩定且具代表性的植菌來源。

本研究馴化槽操作與實廠雖在MLSS的數據有明顯落差，但屬於馴化槽操作條件的個別差異，造成MLSS偏低的主要原因，可能有基質負荷較低、半連續馴化槽操作HRT及迴流污泥設計等影響議題，未來若能深入探討上述議題，釐清目前半連續馴化槽操作的缺失，則可改善MLSS偏低的問題。

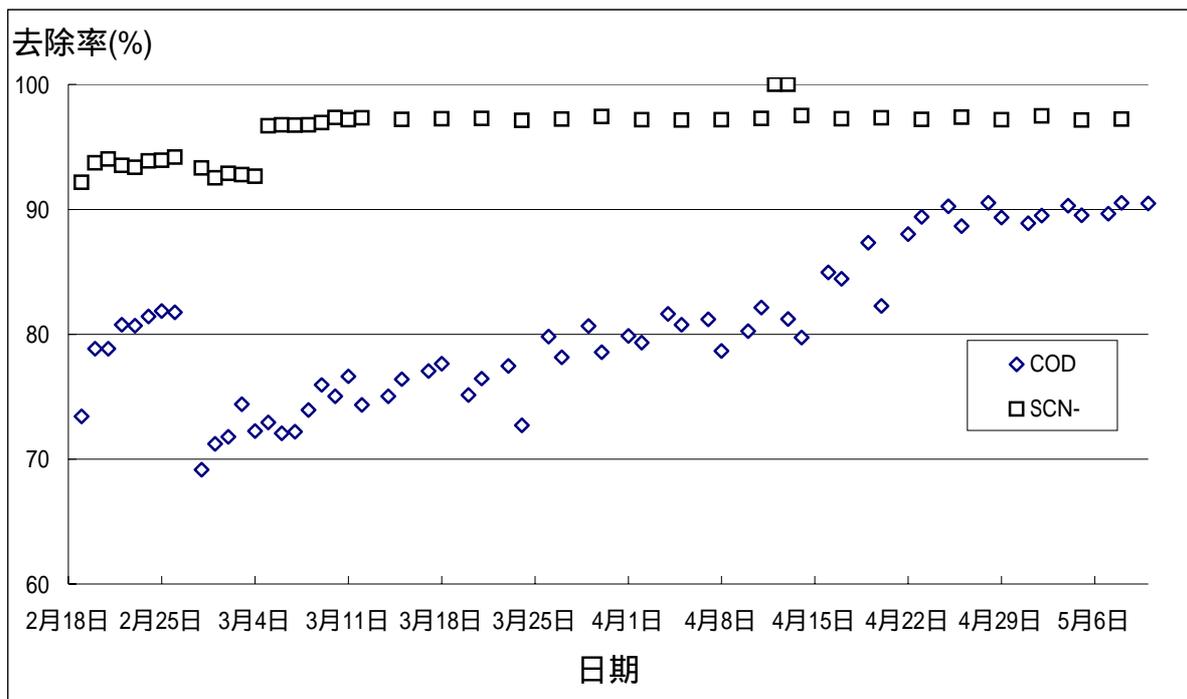


圖 4.4 馴化槽 COD 及硫氰化物(SCN<sup>-</sup>)去除率變化



### 4-1-3 呼吸儀元件校正與系統測試

氣泡式呼吸儀的氣體計量原理，係以偵測通過偵測器的氣泡數，再以校正係數進行換算，求取生物攝氧量或是產氣量。而由於細胞元件個別差異，以及添加細胞油的誤差，導致各個細胞原件所產生的氣泡大小略有差異，影響實驗結果之準確性，估需進行每個細胞元件氣泡體積的校正。本研究選擇 CES 公司提供電解瓶細胞元件(Cell)校正方法，結果如表 4.2 所示。

表 4.2 本研究細胞元件電解瓶校正結果

編號	run1	run2	run3	run4	run5	run6	avg	std	Cv (%)
cell 1	0.0668	0.0677	0.0676	0.0677	0.0678	0.0679	0.0676	0.0004	0.56
cell 2	0.0662	0.0653	0.0652	0.0661	0.0660	0.0651	0.0656	0.0005	0.76
cell 3	0.0688	0.0689	0.0686	0.0694	0.0695	0.0692	0.0691	0.0003	0.50
cell 4	0.0685	0.0683	0.0686	0.0687	0.0689	0.0687	0.0686	0.0002	0.30
cell 5	0.0693	0.0691	0.0692	0.0696	0.0686	0.0692	0.0692	0.0003	0.47
cell 6	0.0691	0.0701	0.0696	0.0695	0.0694	0.0693	0.0695	0.0003	0.48
cell 7	0.0689	0.0687	0.0688	0.0689	0.0691	0.0689	0.0689	0.0001	0.19
cell 8	0.0678	0.0676	0.0676	0.0668	0.0677	0.0679	0.0676	0.0004	0.58
cell 9	0.0658	0.0657	0.0656	0.0667	0.0667	0.0669	0.0662	0.0006	0.88
cell 10	0.0692	0.0693	0.0692	0.0691	0.0698	0.0691	0.0693	0.0003	0.39
cell 11	0.0678	0.0688	0.0676	0.0681	0.0692	0.0692	0.0684	0.0007	1.00
cell 12	0.0680	0.0686	0.0689	0.0688	0.0685	0.0688	0.0686	0.0003	0.48
cell 13	0.0689	0.0693	0.0692	0.0676	0.0686	0.0692	0.0688	0.0006	0.93
cell 14	0.0696	0.0695	0.0691	0.0701	0.0694	0.0693	0.0695	0.0003	0.48
cell 15	0.0689	0.0691	0.0689	0.0691	0.0688	0.0683	0.0689	0.0003	0.45
cell 16	0.0699	0.0698	0.0696	0.0696	0.0698	0.0700	0.0698	0.0002	0.22
avg							0.0685	0.0004	0.54
std							0.0012		
Cv (%)							1.73		

註：表內數據為校正係數，單位為 mg-O<sub>2</sub>/bubble。

根據 CES 公司提供之校正係數參考值為 0.050~0.055 mg-O<sub>2</sub>/bubble，本研究校正結果為 f 值為 0.066~0.070 mg-O<sub>2</sub>/Bubble(Cv =0.2~1.0 %)，與 CES 公司建議值比較，顯示本研究之校正係數偏高，根據洪等人(2003)研究顯示，氣泡校正係數易受細胞油液面高度變動影響，則上述校正係數偏高主要原因可能是細胞元件中細胞油液面高設定的影響。另陳(2003)進一步研究



指出，細胞油液面高度為 3.5 ~ 4.3 cm 時，校正係數易受液面高度變動影響，細胞油液面越低，將造成校正係數偏高。推論主要因為細胞由液面較高，則壓差較大，因此需累積更多體積的氣體，方有足夠的浮力可克服細胞油高度差所產生的壓力，則可合理解釋本研究降低細胞油液面高，將導致  $f$  值偏高的現象。同時，本研究初期校正試驗發現，原廠建議之電解瓶校正法有電流短路的問題，如圖 3.7 中所示，當電解瓶內的壓力差  $\Delta P'$  增加時，中央集氣管水位下降，當水位低於中央集氣管底線時，即產生斷電，且  $O_2$  與  $H_2$  直接結合。針對上述電流短路的問題，本研究以降低細胞油液面高度因應，而此一改變則極可能是造成本研究校正係數偏高的主要原因。對於電解瓶內因壓差產生的斷電問題，建議應可將電解瓶口徑加大，且中央集氣管加長，或是選擇改變細胞油的比重，以避免電解瓶因壓差產生斷電，而無法進行校正的問題。

雖有上述校正係數較原廠建議值高的問題，但因樣品組數據須除以參考組，故校正係數並不需要絕對準確。同時為確認實際樣品測試時之穩定性與準確性，因此須先對整個呼吸儀測試系統進行氣密性及訊號接收等測試，完成氣密性及訊號接受測試後，再以標準樣品的 GGA 進行準確性與精確性測試，以確認實驗數據符合研究品質之要求，提高實驗數據之信賴度，並可提供不同實驗室數據之比對參考基礎點，系統測試方法如 3.3.2 節所述。

呼吸儀系統測試分為實驗組及植菌控制組，實驗組設 8 重複組，植菌控制組設 4 重複組，圖 4.5 為系統測試試驗的累積攝氧曲線圖。五天的累積攝氧結果如表 4.2 及 4.3 所示。根據表 4.3 中的五天攝氧量扣除表 4.4 中 5 天攝氧量的平均值，計算  $RBOD_5$  如表 4.3 中所示，八組 GGA 標準樣品的  $RBOD$  平均值為 303.85 mg/L，標準偏差為 17.45 mg/L，變異係數為 5.74 % (洪等人，2003)。

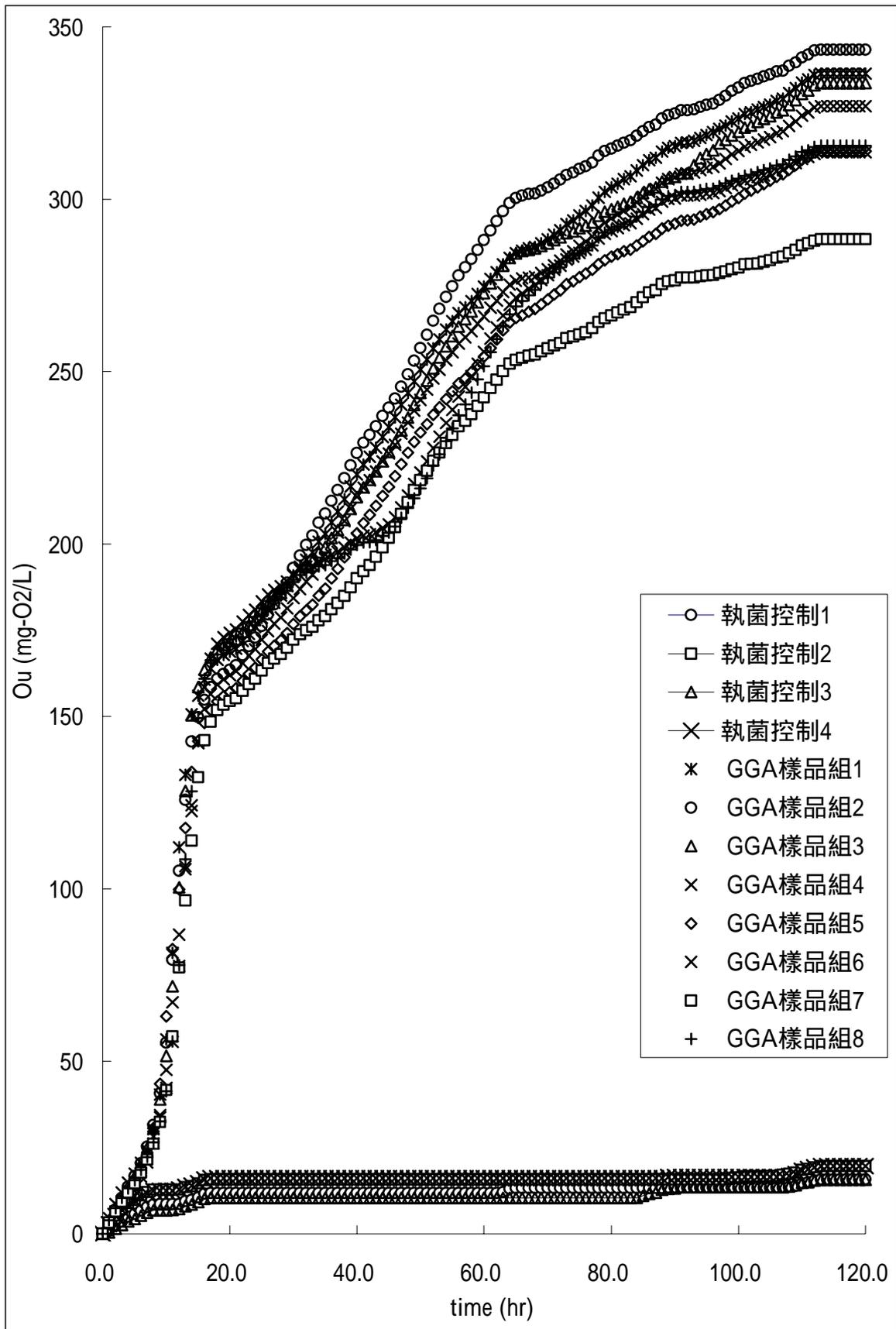


圖 4.5 GGA 標準樣品及植菌累積攝氧曲線圖



由於本研究之系統測試結果與 GGA 理論攝氧  $260 \pm 30$  mg/L 有明顯差異，有明顯偏高的情況，可能原因包括有校正係數或是植菌等干擾問題，需進一步釐清。由校正係數分析，顯示本研究的校正係數高於原廠建議值約 20%，若扣除此一誤差，經修正後 GGA 標準樣品 BOD<sub>5</sub> 呼吸儀實驗結果約為 240 mg/L，可符合理論攝氧量。然而若根據前述校正係數係由於細胞由液面高所造成之偏高情況，理論上應該不會造成 GGA 試驗結果的偏差。而植菌部分，根據 Standard Methods 520 D.-呼吸儀葡萄糖-麩胺酸(GGA)標準樣品的方法進行，要求植菌攝氧小於 10 %的總攝氧量，但根據陳(2003)研究，植菌的不足將影響呼吸儀 BOD<sub>5</sub> 的試驗結果及複現性，建議植菌攝氧應貢獻 40~60 mg-O<sub>2</sub>/L，顯示本研究植菌可能不足，造成所測得 GGA 之 RBOD 偏高的主要因素，此部分請參考陳(2003)之研究。

表 4.3 GGA 標準樣品呼吸儀試驗結果

試驗編號	五天累積攝氧 (mg/L)	RBOD <sub>5</sub> <sup>1</sup> (mg/L)
GGA1	336.4	318.8
GGA2	343.3	325.7
GGA3	333.6	316.0
GGA4	327.0	309.4
GGA5	314.0	296.3
GGA6	313.5	295.9
GGA7	288.4	270.8
GGA8	315.5	297.9
avg	321.5	303.9
stdev	17.4	17.4
Cv(%)	5.4	5.7

註 1：RBOD<sub>5</sub> = 樣品組五天累積攝氧 - 植菌控制組五天累積攝氧，單位為 mg/L。

表 4.4 植菌控制呼吸儀試驗結果

試驗編號	五天累積攝氧(mg/L)
執菌控制 1	15.7
執菌控制 2	19.5
執菌控制 3	15.6
執菌控制 4	19.5
avg	17.6
stdev	2.2
Cv(%)	12.6



由於本研究所需實驗數據經計算後為相對值，對於  $f$  值的準確性並非要求絕對準確，且本研究為毒性試驗，在參考組的操作設計為高生物量而基質濃度相對較低( $S_0/X_0 < 5$ )，因此可符合陳氏(2003)所建議之條件，且可獲得相當不錯的複現性。因此，雖然在  $f$  值的校正上無法符合理論攝氧量，但目前試驗結果顯示，複現性( $Cv = 5.7\%$ )則相當好，在無法進一步探討上述呼吸儀 BOD 偏高的議題，考量實驗進度及目前設備功能尚能符合試驗需求，仍選擇繼續使用呼吸儀試驗設備，對於後續實驗結果之數據，經以除以參考組數據的常態化處理(normalization)後，所獲致的結論應不會造成重大的錯誤。

## 4-2 煉焦廢水硫氰化物毒性試驗

本試驗的主要目的在於藉由呼吸儀毒性試驗及 BOD 瓶毒性試驗結果，計算求取煉焦廢水活性污泥對於硫氰化物的  $IC_{50}$  濃度值，評比不同試驗的複現性及結果，並進一步與實廠數據比對，建立煉焦廢水活性污泥的硫氰化物的系統突增毒性閾值。最後根據本研究試驗，擬定活性污泥之呼吸儀毒性試驗的標準程序，以供後續研究及實廠應用之參考。

### 4-2-1 呼吸儀毒性試驗

本研究使用呼吸儀分別進行 4 重複之批次及半連續毒性試驗，圖 4.6 ~ 4.10 為累積攝氧曲線圖，發現累積攝氧曲線初期並沒有明顯受到毒性的抑制作用，初始暴露毒性劑量越高，活性污泥累積攝氧量越大，可能與本研究使用之活性污泥已經低濃度的毒性物質馴化，因此初期的攝氧明顯受到基質濃度的影響，導致餵入高濃度的毒性物質，反而產生較高的攝氧量。

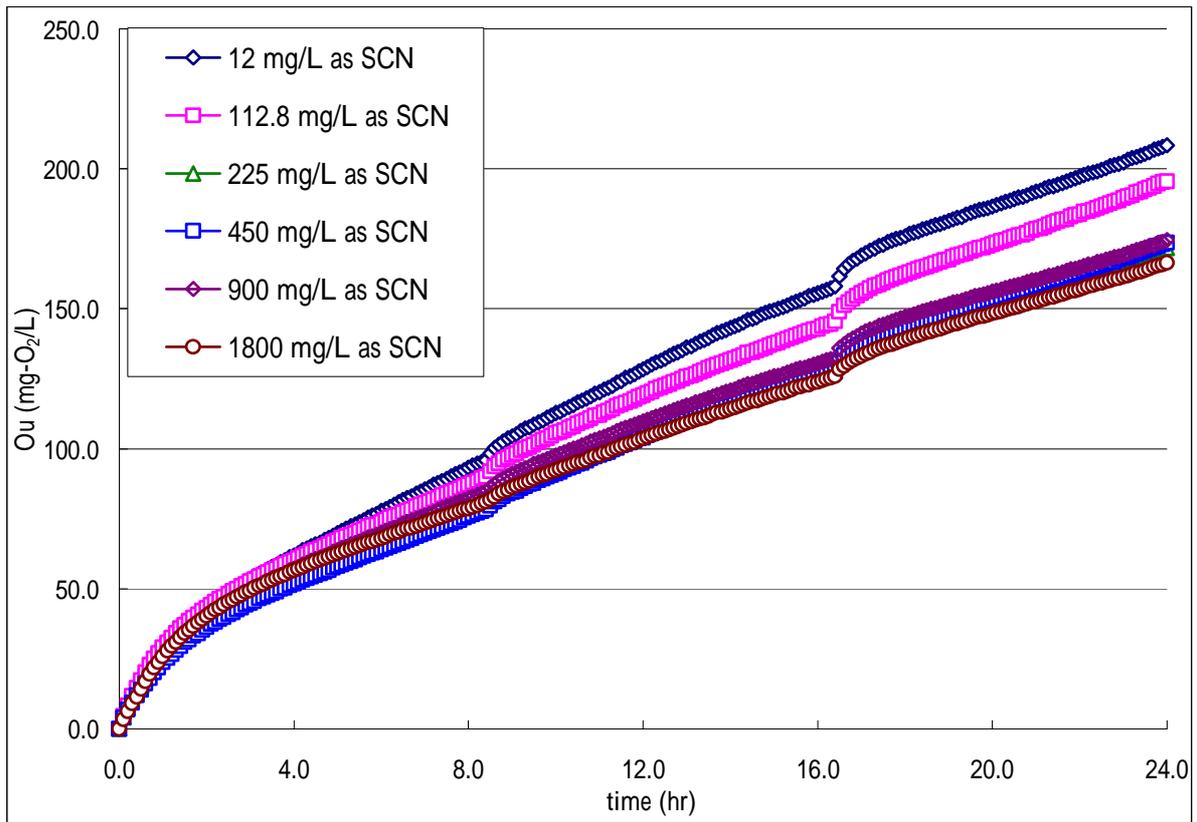


圖 4.6 呼吸儀批次毒性試驗累積攝氧曲線圖 run1.

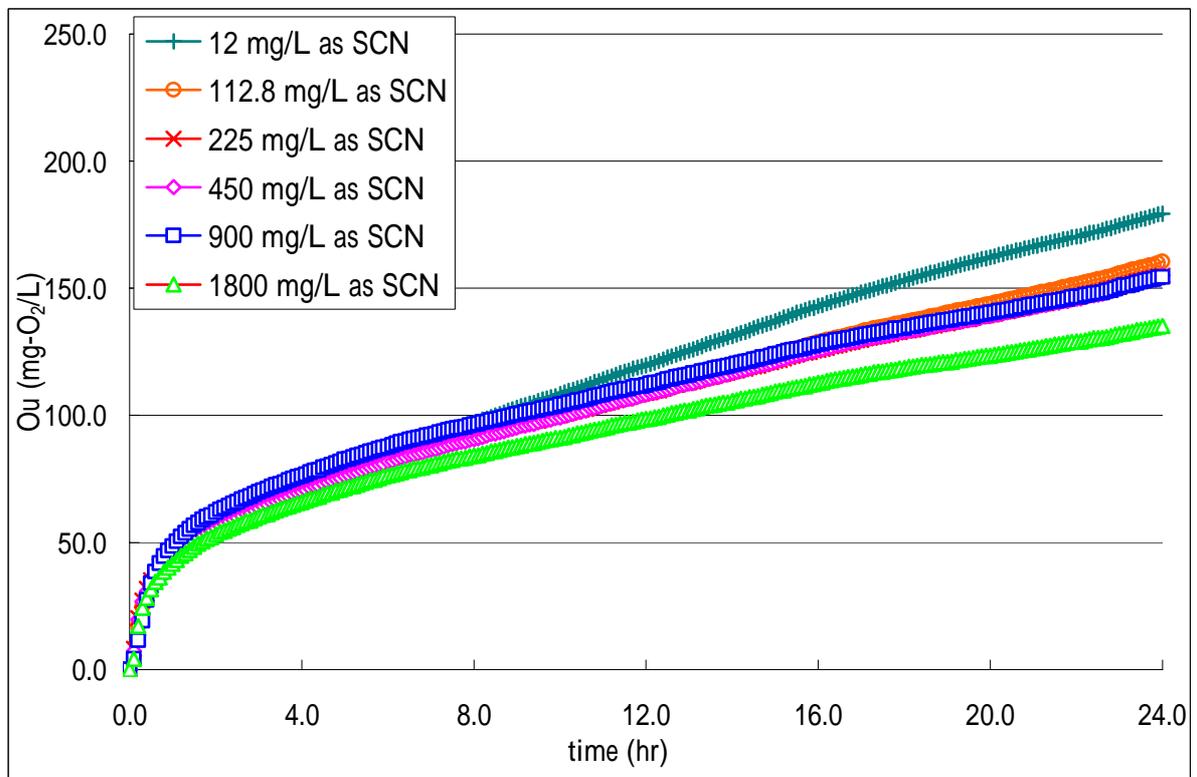


圖 4.7 呼吸儀批次毒性試驗累積攝氧曲線圖 run2.

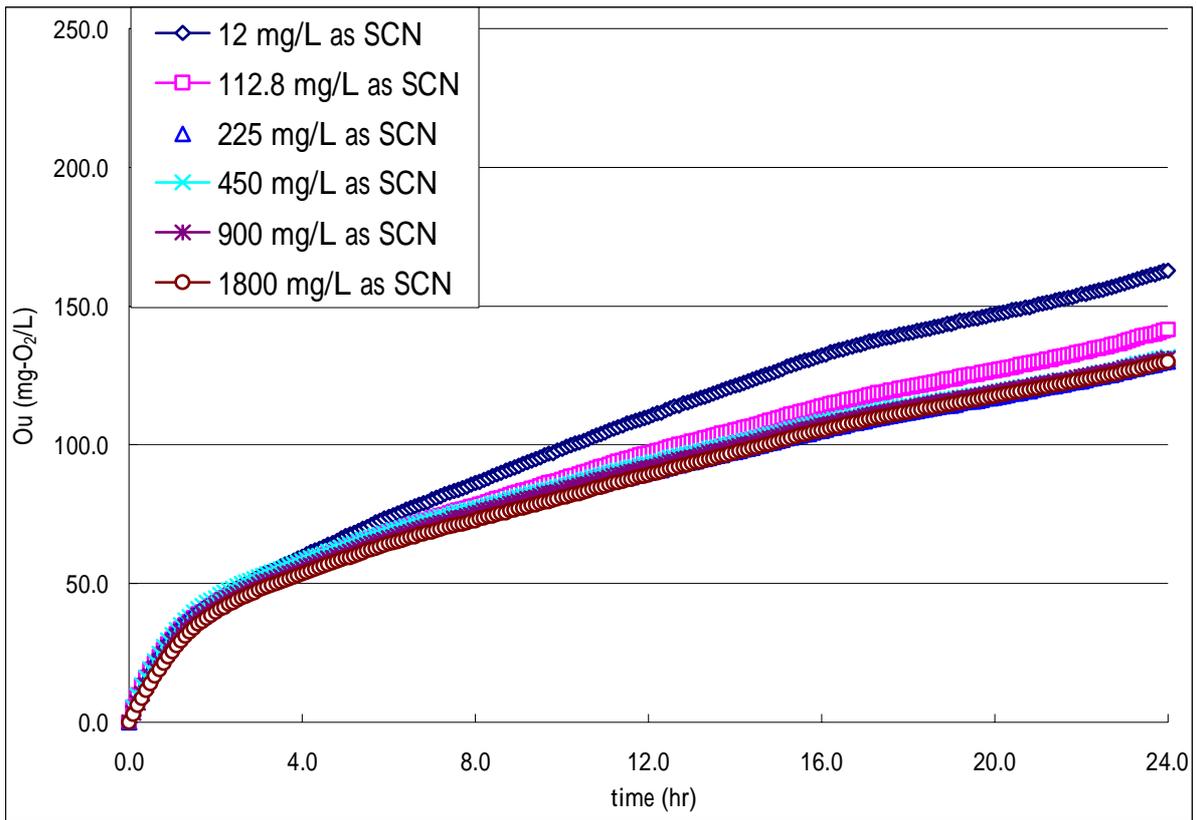


圖 4.8 呼吸儀批次毒性試驗累積攝氧曲線圖 run3.

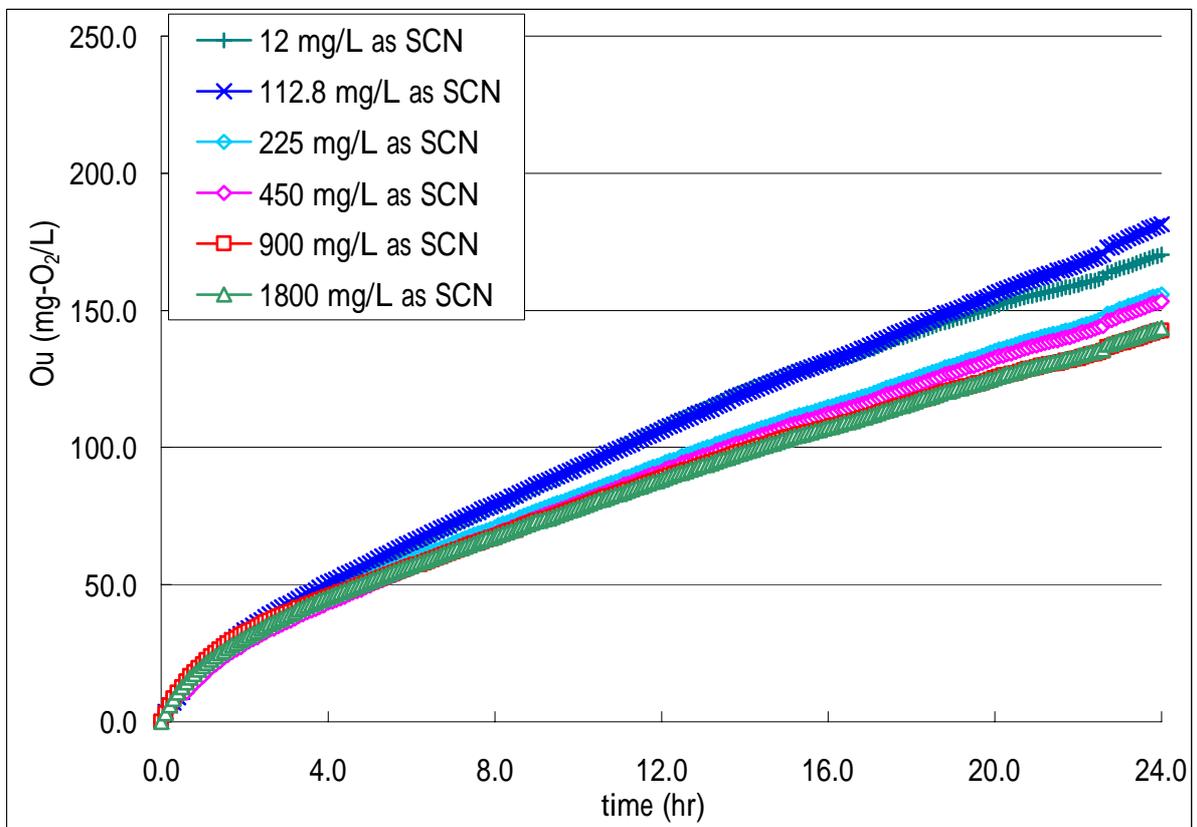


圖 4.9 呼吸儀批次毒性試驗累積攝氧曲線圖 run4.

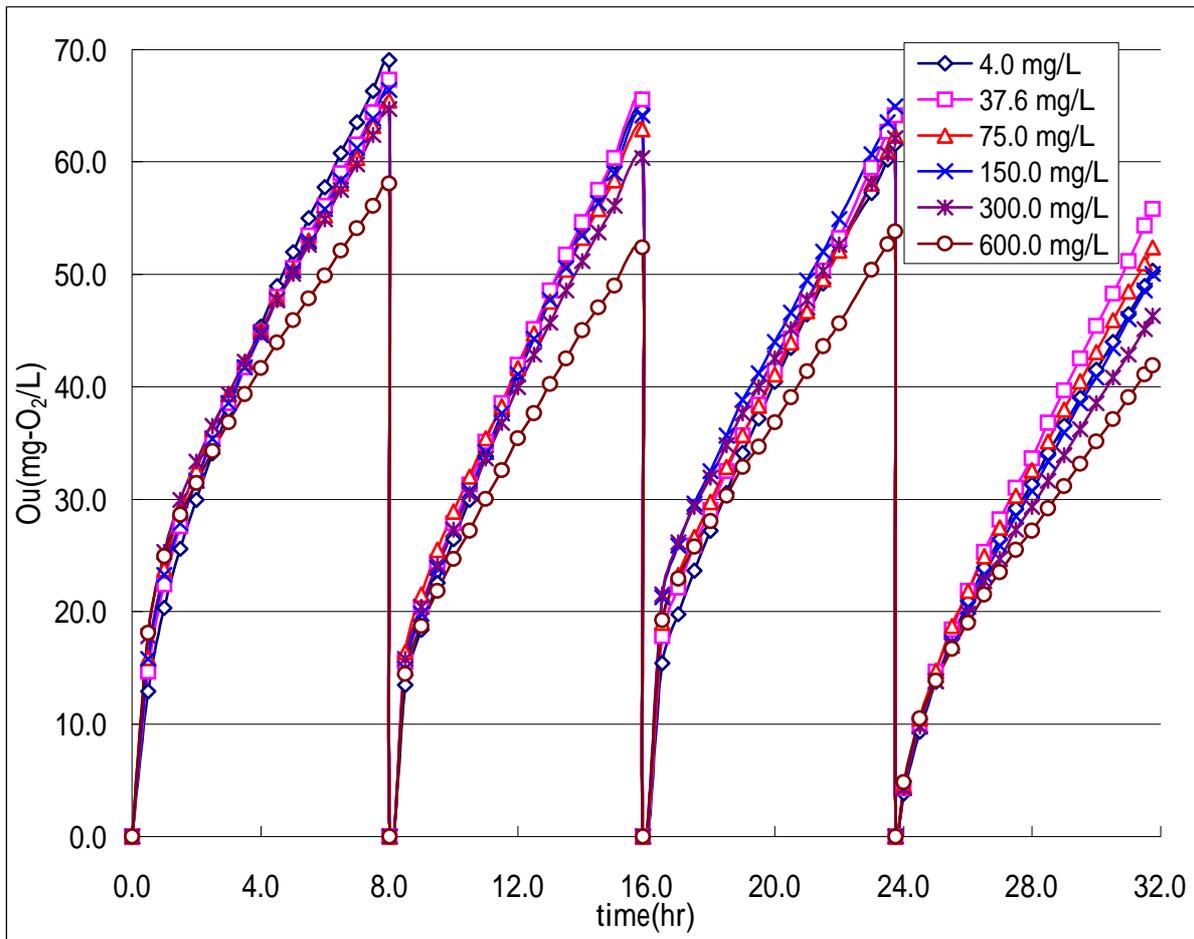


圖 4.10 呼吸儀半連續毒性試驗累積攝氧曲線圖。

上述現象與 Lewandowski (1990)與 Neiheisel *et. al.*(1988)的研究結果相符，如前言所述，部分工業廢水的活性污泥對特定的毒性物質，有可能是其基質的能量來源，則活性污泥有較高的毒性耐受度，甚至不具有毒性效應，而傳統使用特定物種的毒性試驗未必可以反應此一情況，呼應 Reteuna *et. al.*(1989)針對 Microtox 研究所指出，單一菌種並不是很適用活性污泥的廢水處理廠的毒性評估，因為特定微生物並非對待測系統具有代表性，說明傳統活性污泥毒性試驗的不合理，而非研究使用類似實廠之馴化菌種可以改善。

如前述，使用 Ou 圖譜鑑別度較差，根據 Chiang *et. al.*(2000)建議，將毒性試驗的累積攝氧量，除以添加基質的 COD 值進行常態化，結果如圖



4.11~4.15 所示。經過 COD 值常態化後的毒性效應參數，以呼吸儀生物比需氧量(RSOD)稱之。由圖 4.11~4.15 中可以發現，RSOD 對於活性污泥受毒性影響的鑑別度明顯高過於單純使用攝氧曲線為毒性效應參數。而活性污泥暴露於硫氰化物(SCN<sup>-</sup>)的將影響系統的生物可分解性，當 SCN<sup>-</sup>初始暴露濃度越高，則 RSOD 值越低，顯示活性污泥生物分解能力遭受抑制，導致系統分解有機物的量減少(累積攝氧減少)。

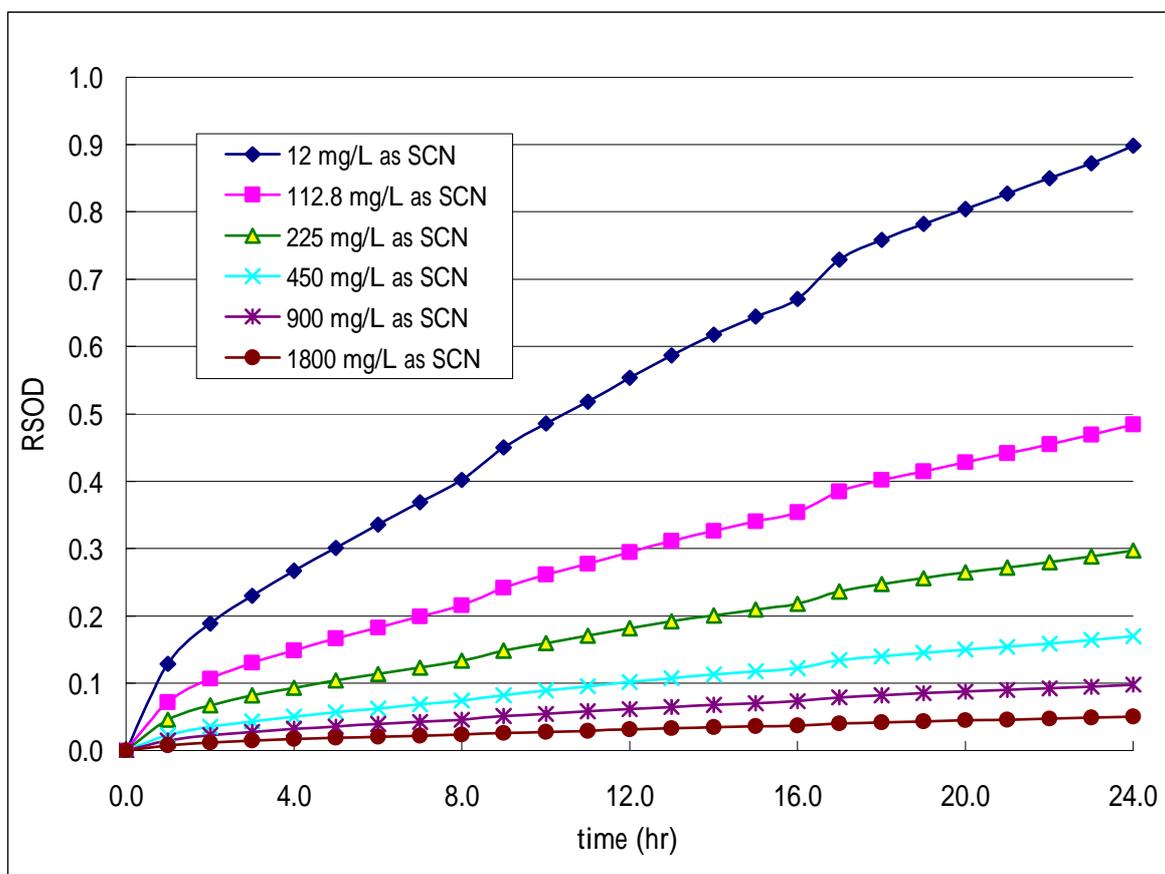


圖 4.11 呼吸儀批次毒性試驗 RSOD 曲線圖 run1.

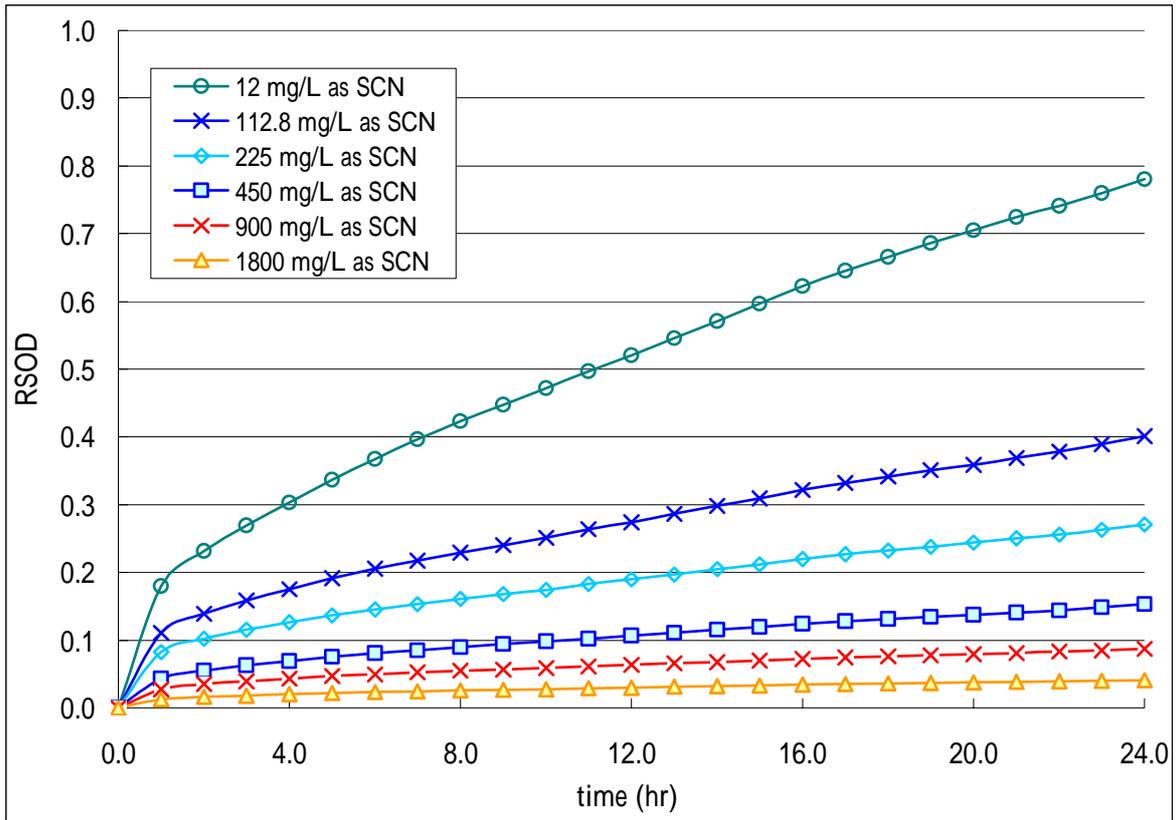


圖 4.12 呼吸儀批次毒性試驗 RSOD 曲線圖 run2.

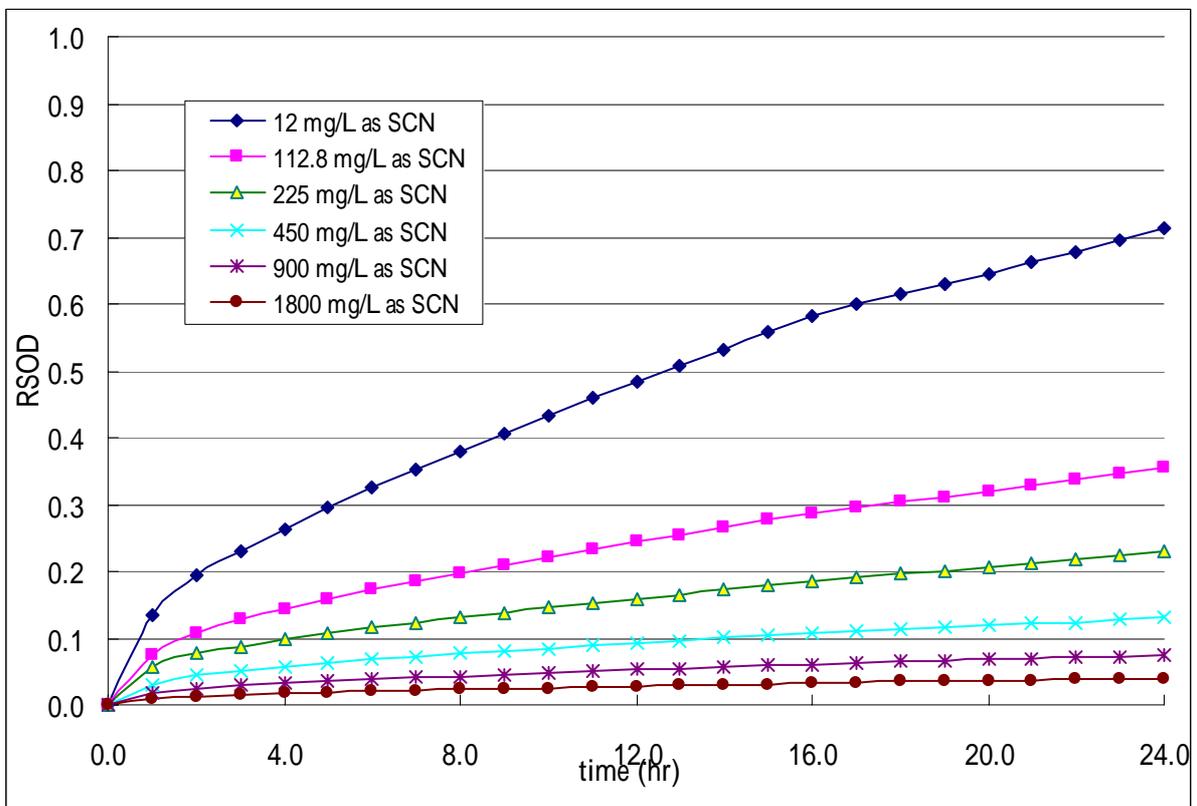


圖 4.13 呼吸儀批次毒性試驗 RSOD 曲線圖 run3.

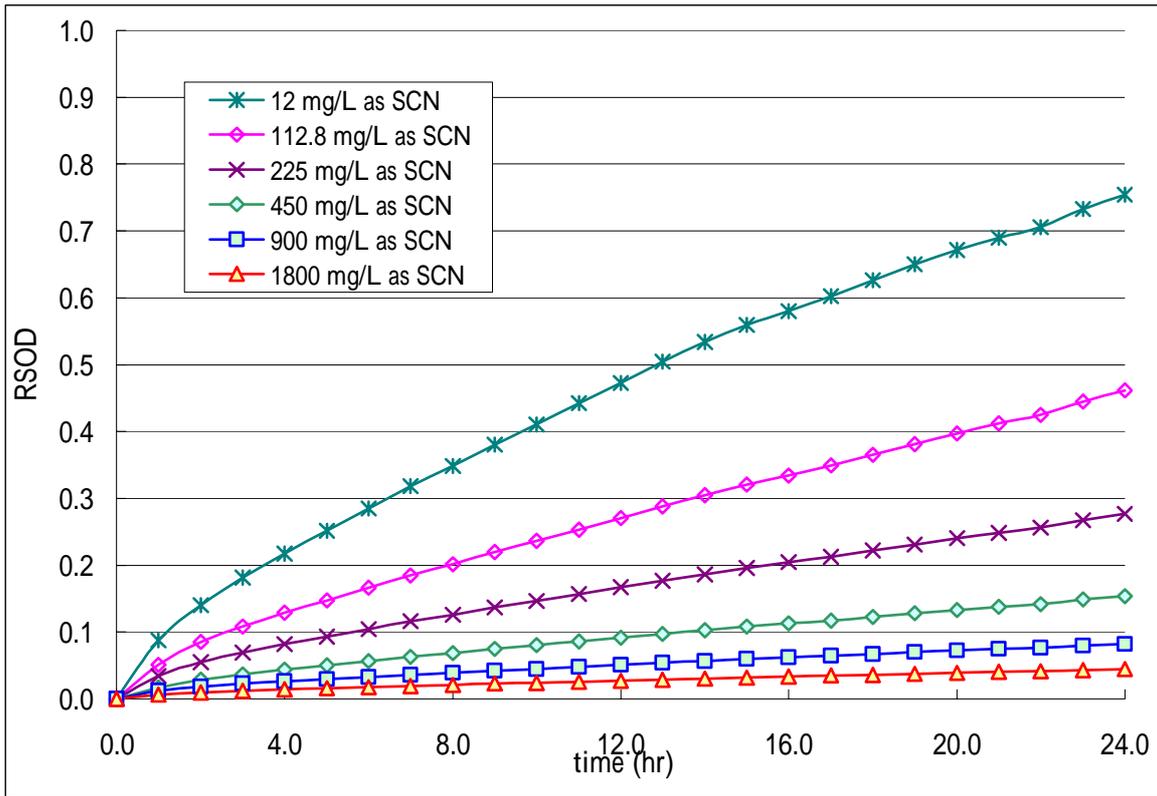


圖 4.14 呼吸儀批次毒性試驗 RSOD 曲線圖 run4.

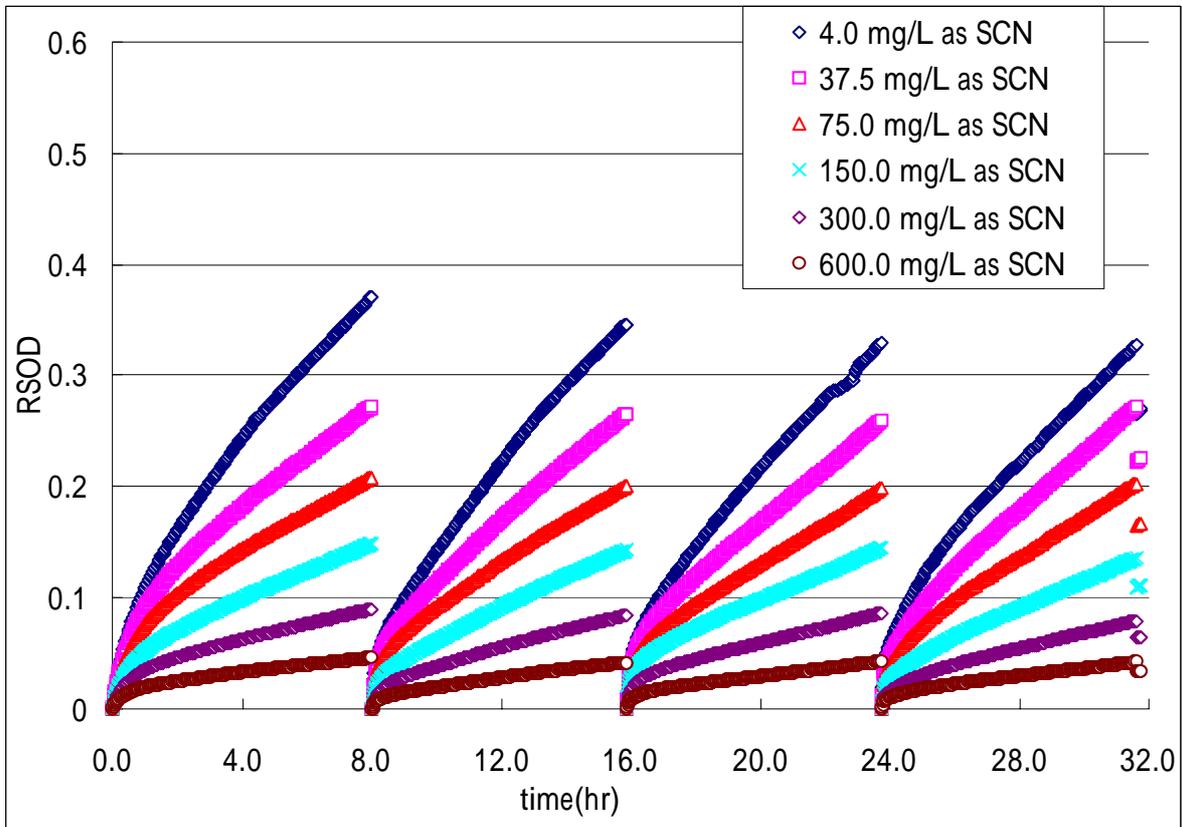


圖 4.15 呼吸儀半連續式毒性試驗 RSOD 曲線圖



而由 RSOD 對時間的圖譜可以觀察到，煉焦廢水的活性污泥約 3~4 小時後，其 RSOD 呈現線性的趨勢，可能為系統氧傳限制或活性污泥被抑制，而活性污泥被抑制並非完全失去活度，是否會有生物回復作用，則並非本研究探討之範圍，建議後續研究可進一步釐清。

至於上述有關氧傳限制議題，考量 RSOD 線性關係是否來自於氧傳限制所誤導之結果，嚐試採用 Wu *et al.* (2003) 的方法，以 OUR vs  $O_u$  的兩相圖譜進行圖譜分析，選擇實驗組中添加基質 COD 濃度最高的試驗結果分析，如圖 4.16 顯示並非典型之兩相分析圖譜，惟 Wu *et al.* (2003) 論文中並未提及該方法於毒性試驗中的應用，其數學模式也未包括毒性的應用，且其數學模式架構於 RBOD 的基礎，與毒性試驗  $O_u$  有差異，是否可以完整探討毒性試驗的氧傳限制有待後續研究。

圖 4.16 為 OUR vs  $O_u$  的兩相圖譜，在有關氧傳限制特徵的判斷方法，係當發生氧傳限制時，在圖譜上將出現持續固定攝氧率的攝氧，OUR 將出現一段平滑的上限值，並不會出現最大攝氧率而有類似波峰(peak)型態的圖譜，藉以判斷是否有氧傳限制之議題。然而，氧傳並非本研究須考量的限制因子，且實際系統亦可能會出現氧傳限制的議題，建議後續另案評估。

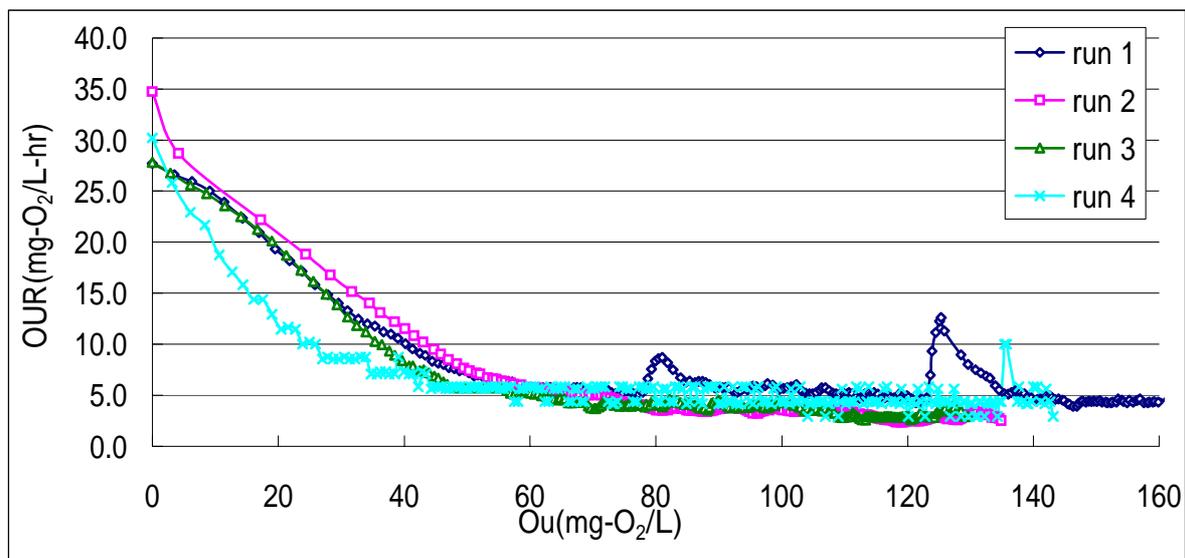


圖 4.16 OUR vs  $O_u$  兩相圖譜氧傳限制分析圖



由於以 RSOD 的圖譜無法直接的求解  $IC_{50}$  的毒性劑量，但可將 RSOD 對時間的圖譜進一步轉化為相同時間點時，不同毒性初始暴露劑量對 RSOD 的圖譜，可以觀察到暴露劑量對 RSOD 的影響趨勢，但對於判讀  $IC_{50}$  仍較為麻煩。因此，本研究進一步提出相對呼吸儀比需氧量(RRSOD)的毒性效應參數，設定以只餵食綜合基質者為參考組，根據公式 3.9，將不同毒性劑量的 RSOD 值除以參考組之 RSOD，最大值為 1.0。圖 4.17~4.24 為經轉化為 RRSOD vs. 初始暴露濃度圖。

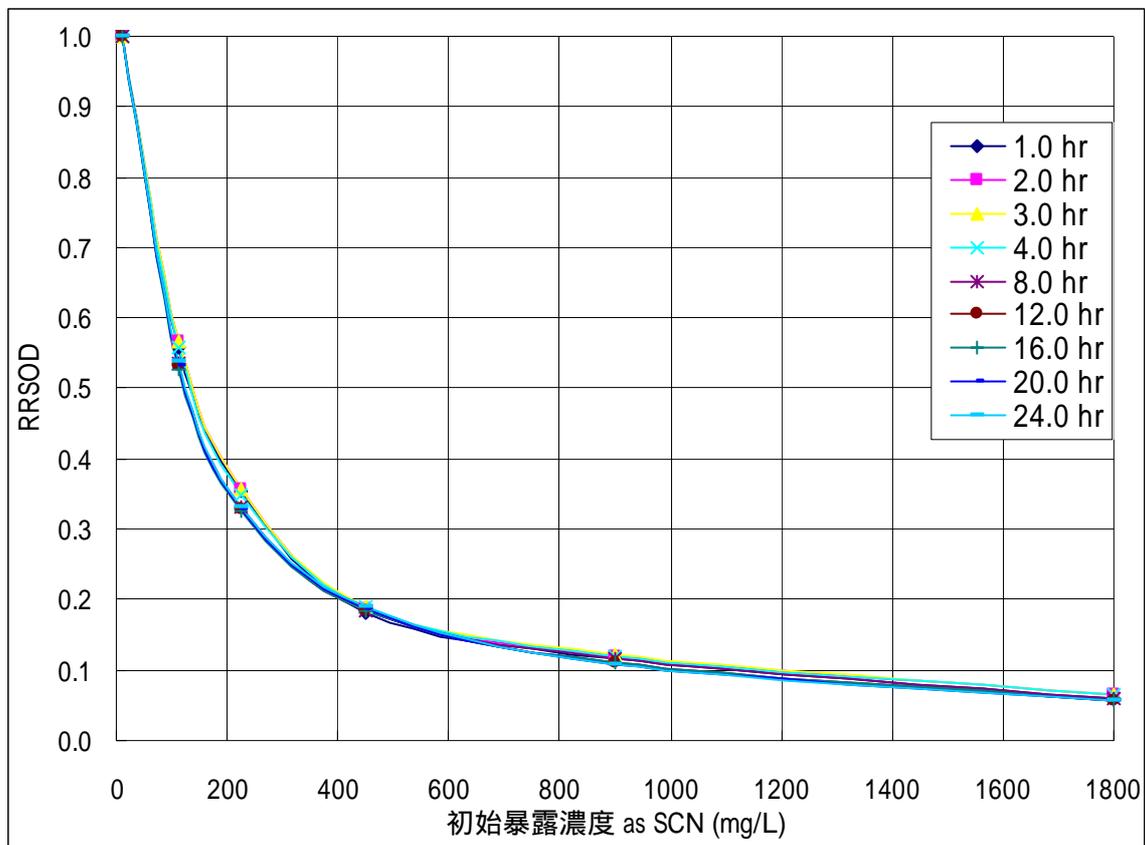


圖 4.17 呼吸儀批次毒性試驗 RRSOD 曲線圖 run1.

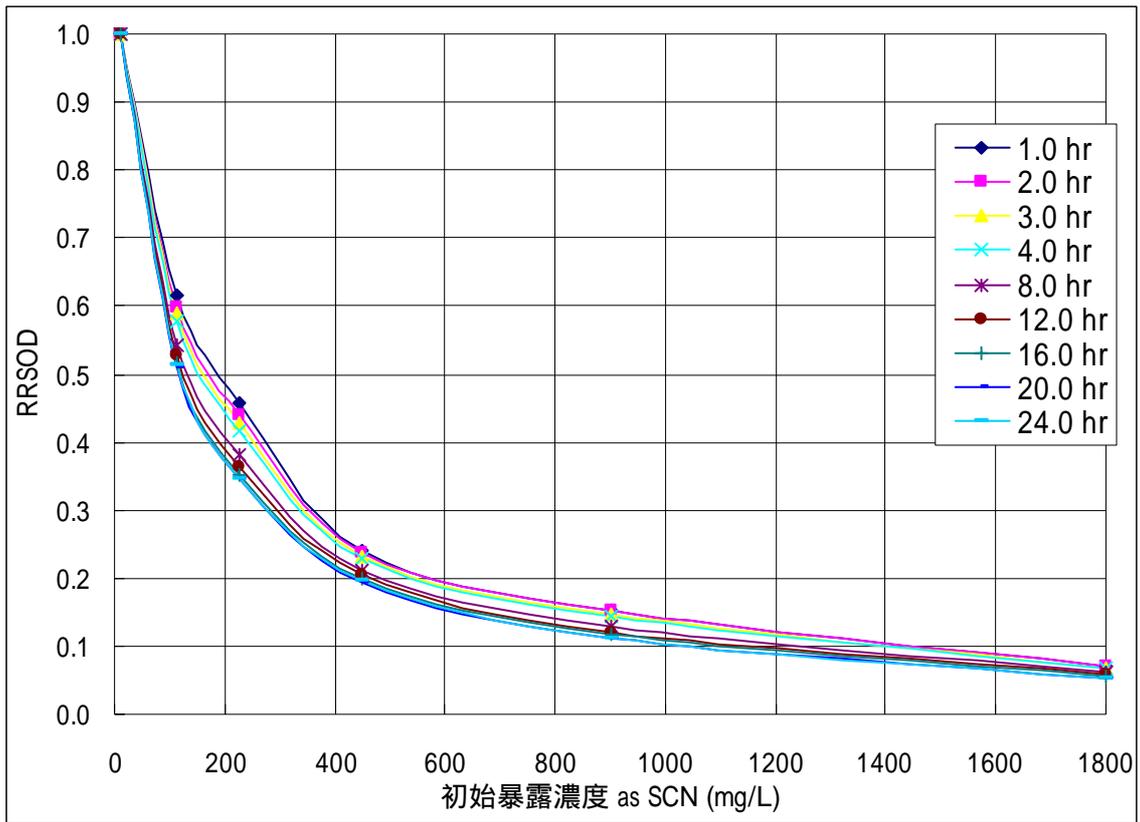


圖 4.18 呼吸儀批次毒性試驗 RRSOD 曲線圖 run2.

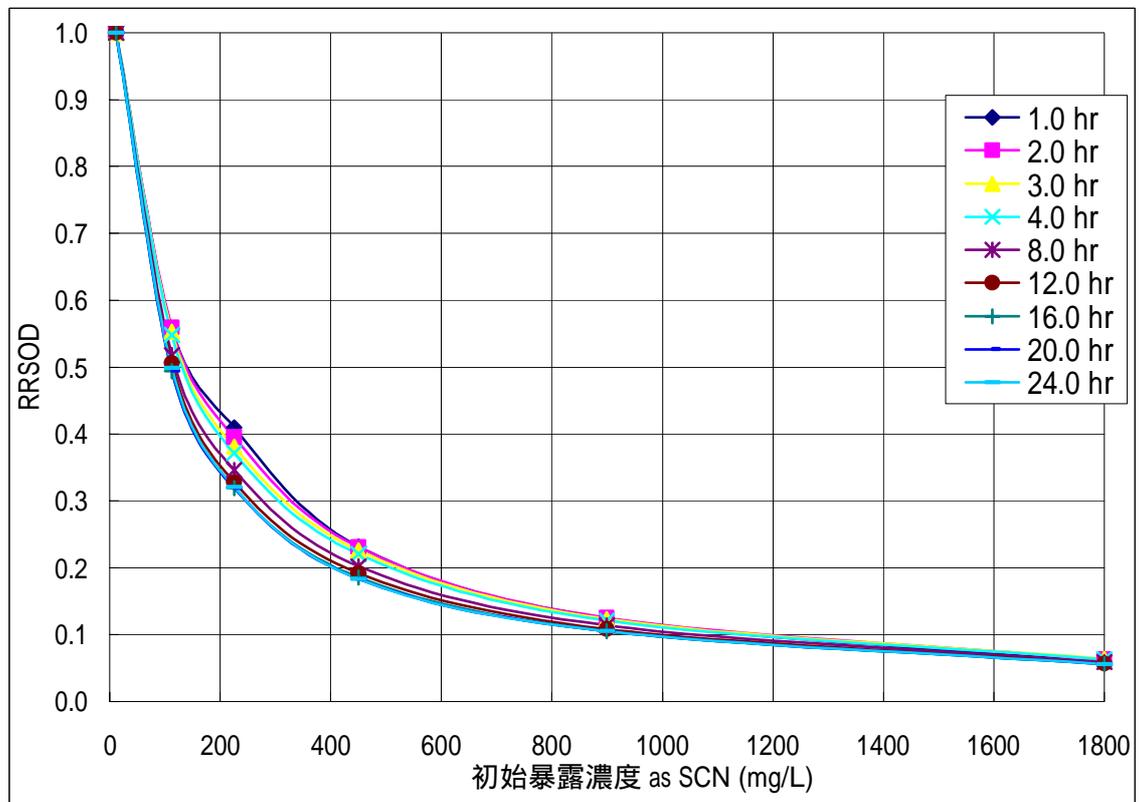


圖 4.19 呼吸儀批次毒性試驗 RRSOD 曲線圖 run3.

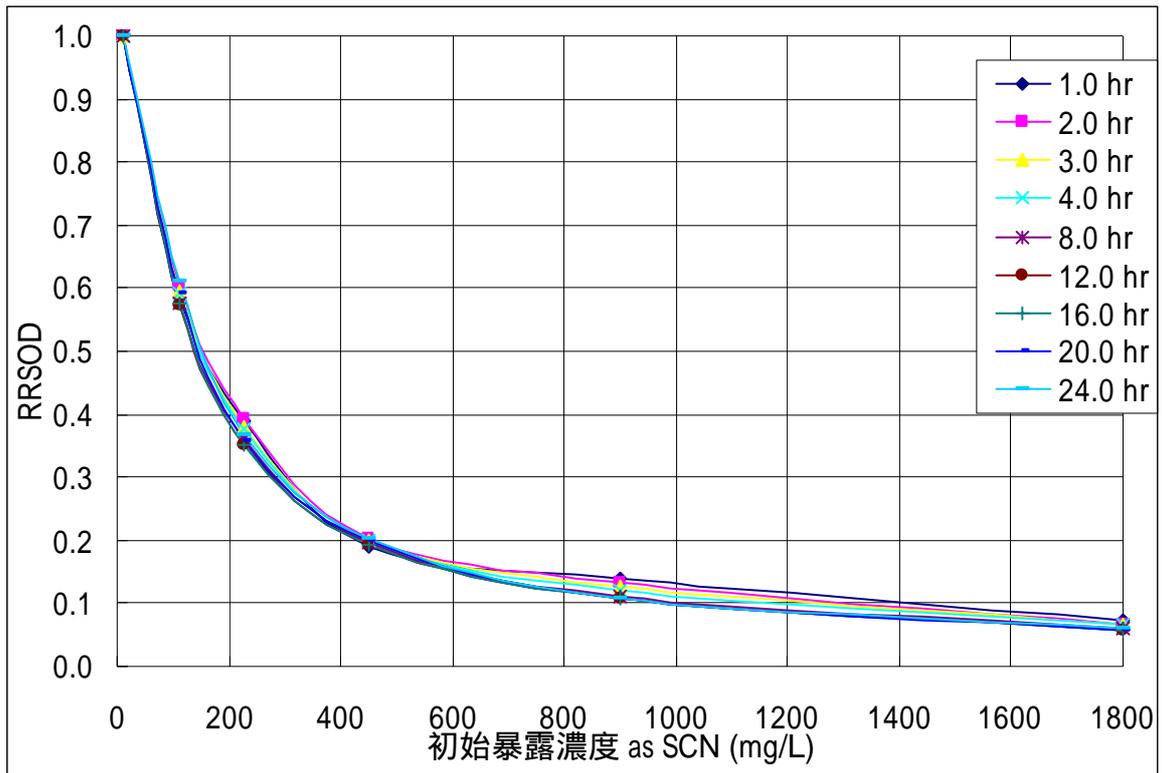


圖 4.20 呼吸儀批次毒性試驗 RRSOD 曲線圖 run4.

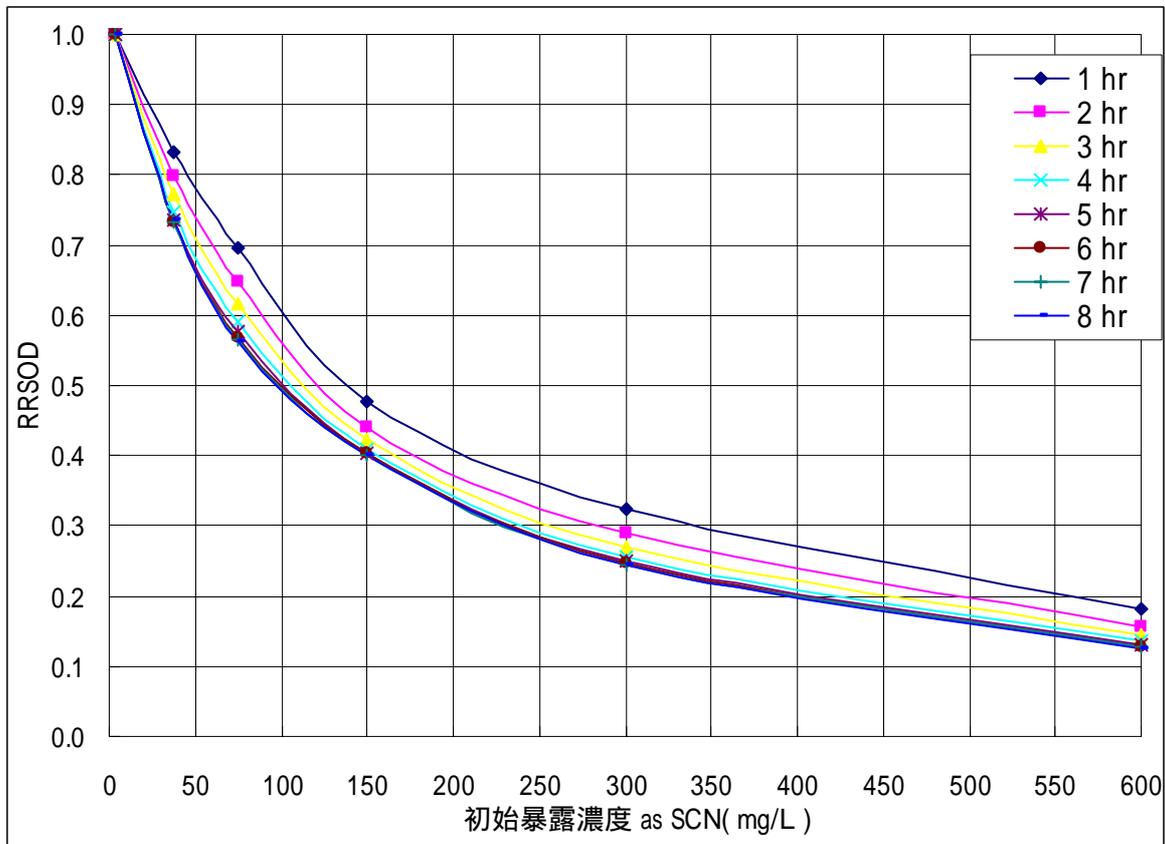


圖 4.21 呼吸儀半連續式毒性試驗 RRSOD 曲線圖 run1.

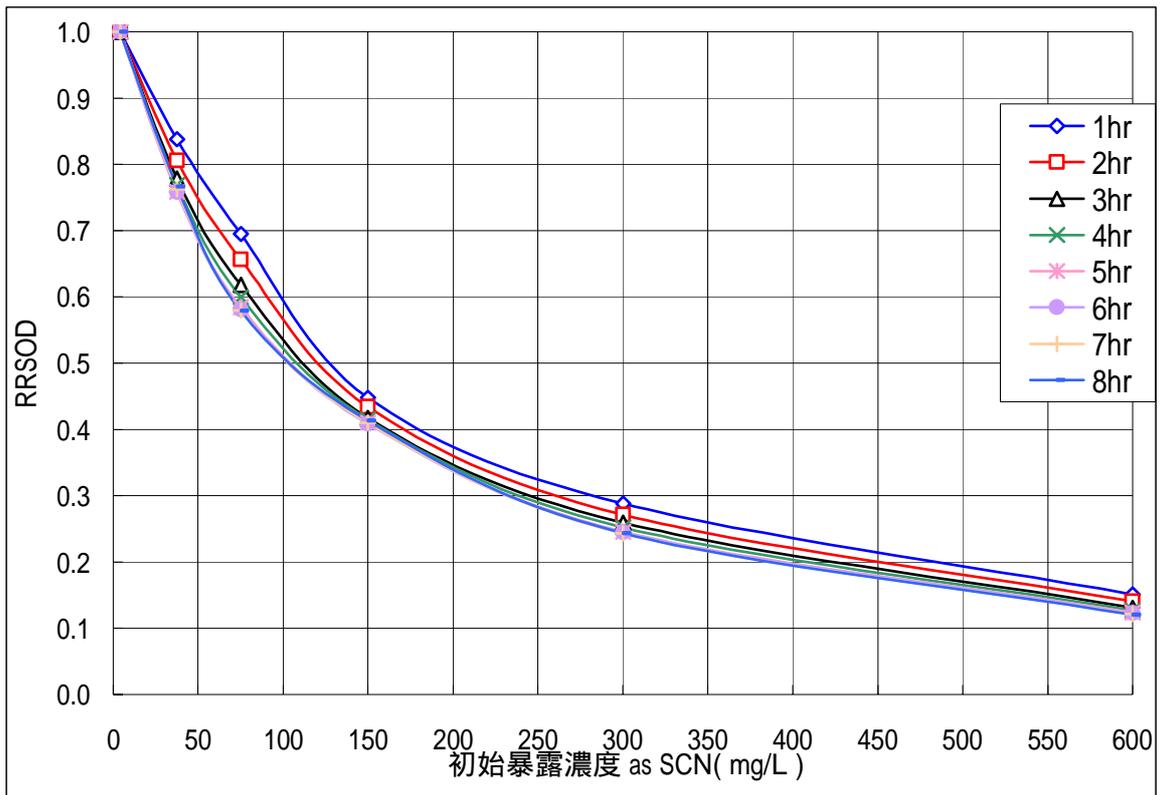


圖 4.22 呼吸儀半連續式毒性試驗 RRSOD 曲線圖 run2.

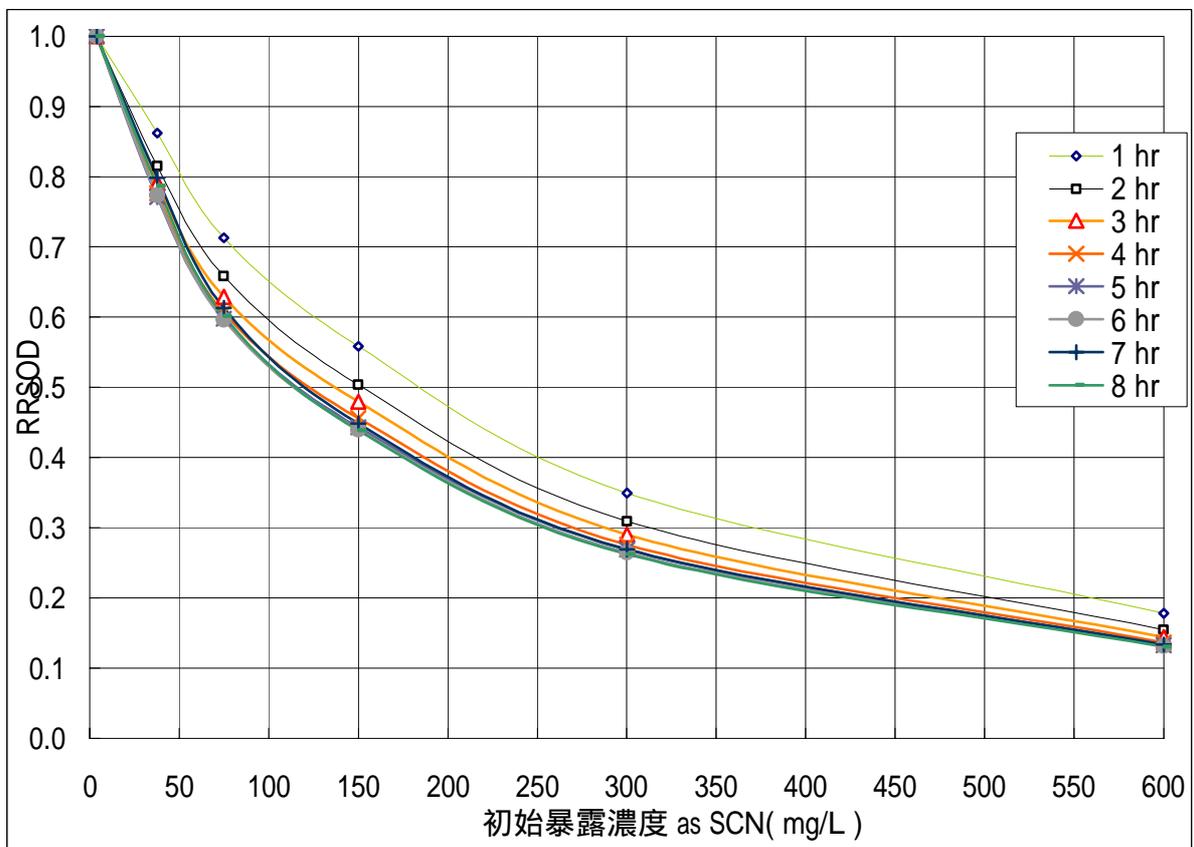


圖 4.23 呼吸儀半連續式毒性試驗 RRSOD 曲線圖 run3.

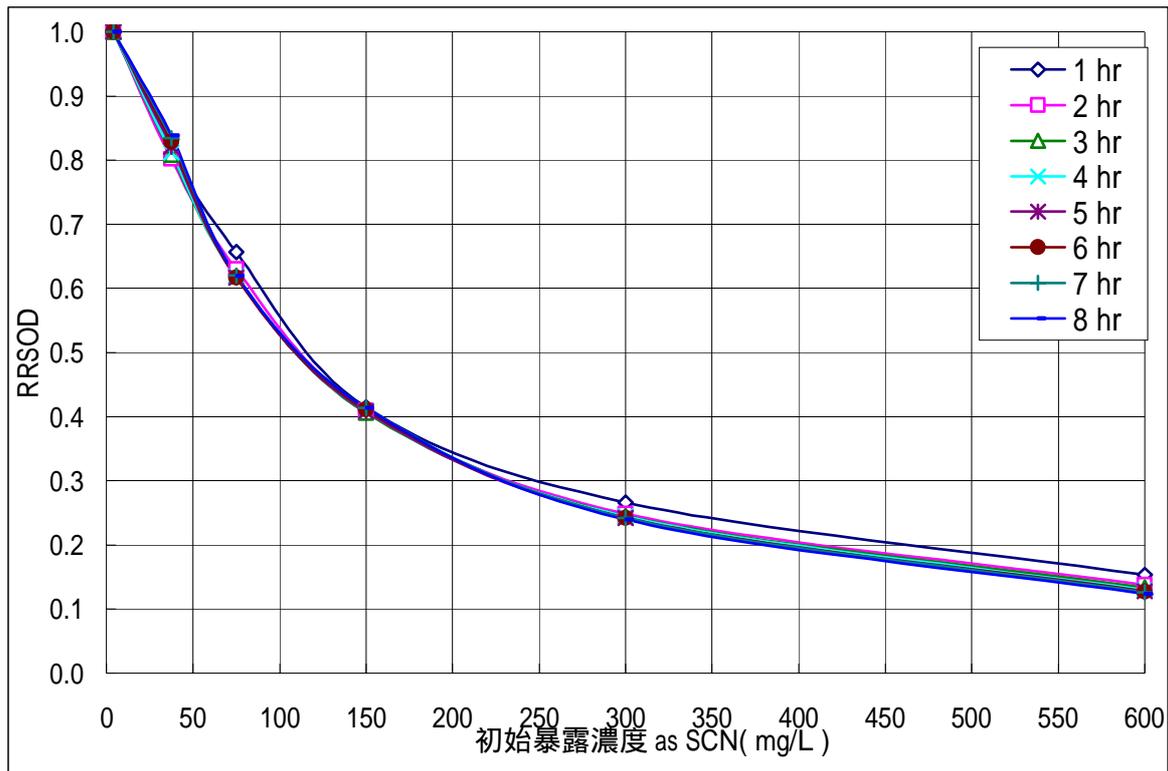


圖 4.24 呼吸儀半連續式毒性試驗 RRSOD 曲線圖 run4.

由圖 4.17~4.24 的結果顯示，硫氰化物( $\text{SCN}^-$ )在本研究操作的馴化槽系統中，突增負荷的毒性閾值  $\text{IC}_{50}$  如表 4.5 及表 4.6 所示，批次操作之  $\text{IC}_{50}$  的初始暴露濃度分別介於 160.0~122.5 mg/L (as  $\text{SCN}^-$ )，半連續操作則為 143.8~105.8 mg/L (as  $\text{SCN}^-$ )，因實驗延時而有不同。觀察毒性效應-劑量曲線圖，發現實驗延實增加， $\text{IC}_{50}$  會減少，而高估生物毒性的效應。分析造成此一現象的主要原因，推論可能是因為本研究以 RRSOD 為評估參數，而 RRSOD 以背景基質控制組為基準進行常態化，則當時間延長，則背景基質控制組在無毒性作用下持續累積較高的攝氧，而其他試驗組因為在毒性抑制下，初期累積攝氧增加差異不大，則試驗時間越長，控制組的累積攝氧越大，使得試驗組常態化後的 RRSOD 初期變化較大，而後期差距較小，導致試驗延時增加，而  $\text{IC}_{50}$  會有減小的趨勢。因此，若要評估毒性的影響，適當的選擇試驗時間相當重要，以正確評估實廠突增負荷之毒性劑量。



表 4.5 呼吸儀批次毒性試驗 IC<sub>50</sub> 統計分析

	試驗延時 (hr)							
	1	2	4	8	12	16	20	24
run 1	150 <sup>1</sup>	- <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	125
run 2	180	-	-	-	-	-	-	120
run 3	150	-	-	-	-	-	-	110
run 4	160	-	-	-	-	-	-	135
平均值	160	-	-	-	-	-	-	122.5
標準偏差	14.1	-	-	-	-	-	-	10.4
Cv(%)	8.84	-	-	-	-	-	-	8.5

註 1：表中數據為儀批次毒性試驗 IC<sub>50</sub>，mg-SCN<sup>-</sup>/L。

註 2：由於圖譜數據相當接近大多重合，難以直接判讀。

表 4.6 呼吸儀半連續式毒性試驗 IC<sub>50</sub> 統計分析

	試驗延時 (hr)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
run 1	135	120	112	102	100	100	99	98
run 2	129	122	110	109	107	104	103	102
run 3	175	154	136	122	119	116	114	112
run 4	116	112	112	111	111	111	111	110
平均值	138.8	127.0	117.5	111.0	109.3	107.8	106.8	105.5
標準偏差	25.4	18.5	12.4	8.3	7.9	7.1	6.9	6.6
Cv(%)	18.3	14.6	10.5	7.5	7.3	6.6	6.5	6.3

註：表中數據為儀半連續式毒性試驗 IC<sub>50</sub>，mg-SCN<sup>-</sup>/L。

另有鑒於許多毒性的研究採用 OUR<sub>0</sub> 為毒性效應參數進行毒性影響評估，以及為方便與本研究後續 BOD 瓶毒試驗結果比對，重新整理呼吸儀毒性試驗結果，計算不同毒性劑量的 OUR<sub>0</sub>，結果如圖 4.25 及 4.26 所示，圖中為根據呼吸儀批次試驗結果，以每 5 點移動平均法進行初始的攝氧率 (OUR<sub>0</sub>) 的統計計算，由圖中發現 OUR<sub>0</sub> 對於初始暴露濃度並沒有很明確且一致的趨勢。因此，對於本研究而言，單獨使用 OUR<sub>0</sub> 並非很好的毒性效應參數。

進一步討論，根據前述 RSOD 做法，以基質 COD 值進行常態化的概念，將 OUR<sub>0</sub> 除以 COD 值進行標準化，結果如圖 4.27 及圖 4.28 所示。由



圖 4.27 及 4.28 顯示， $OUR_0/COD$  對於反應毒性的影響有很好的趨勢與鑑別度，且若採用  $OUR_0/COD$  為毒性效應參數，則試驗時間可大幅縮短至 1 小時，甚至更短的時間，對於提供實廠即時預警將更具實用性。而根據  $OUR_0/COD$  所判讀結果，批次操作之  $IC_{50}$  為 110~190 mg/L (as  $SCN^-$ )，而半連續操做為 120~210 mg/L (as  $SCN^-$ ) 之間，與前述呼吸儀的毒性試驗結果尚稱吻合，未來若能加強學理探討，此毒性效應參數將可更有效應用於實廠即時預警系統。

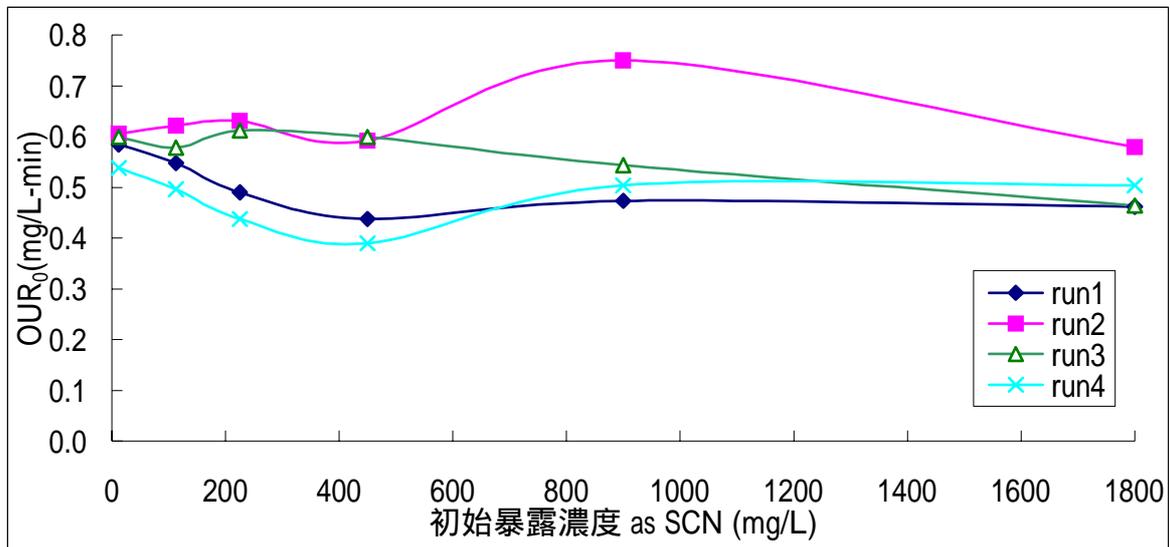


圖 4.25 呼吸儀批次毒性試驗  $OUR_0$  曲線圖

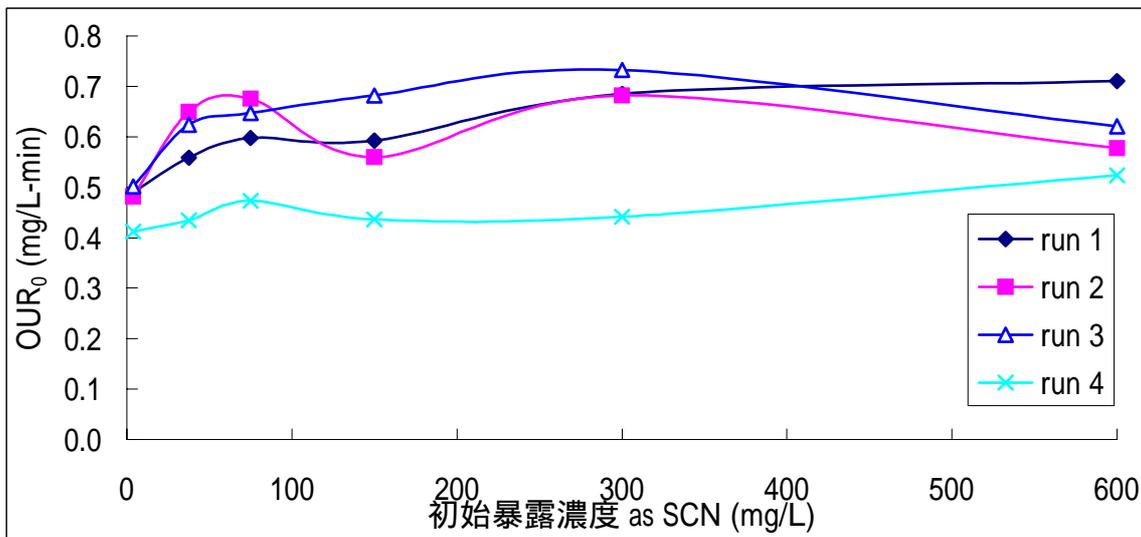


圖 4.26 呼吸儀半連續毒性試驗  $OUR_0$  曲線圖

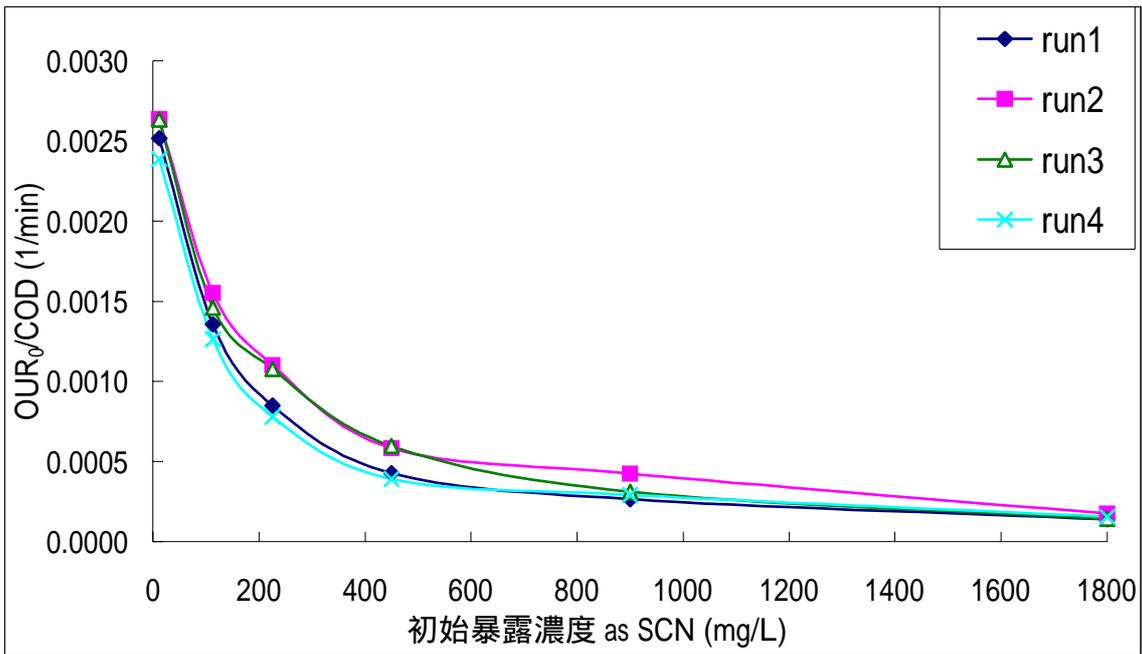


圖 4.27 呼吸儀批次毒性試驗  $OUR_0/COD$  值曲線圖

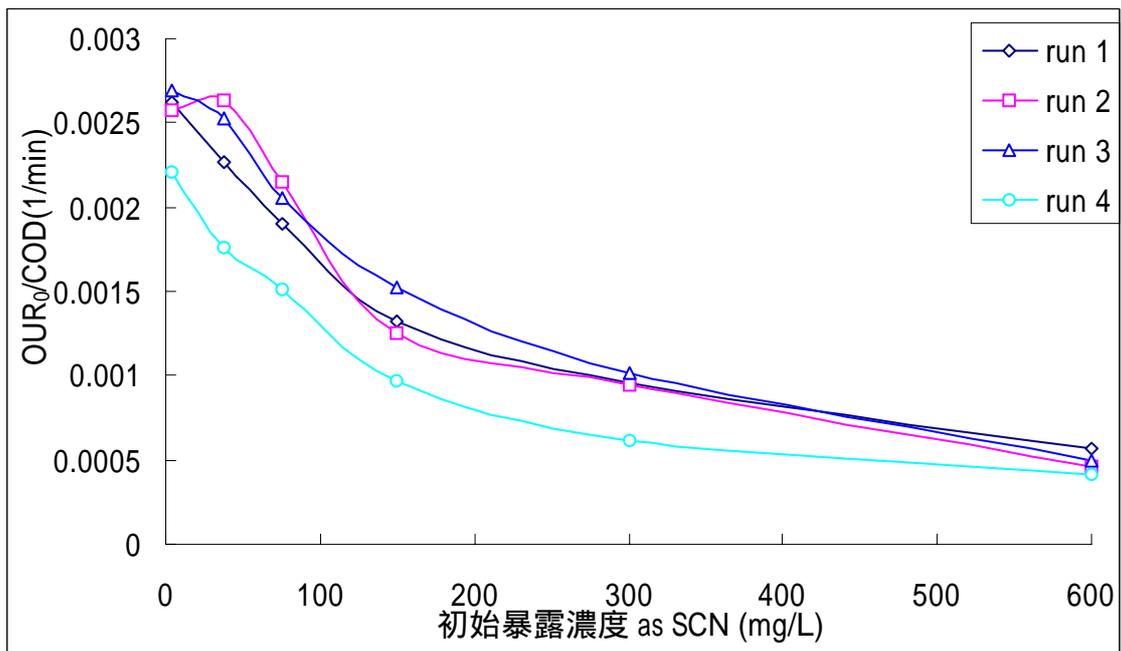


圖 4.28 呼吸儀半連續毒性試驗  $OUR_0/COD$  值曲線圖

根據前述呼吸儀毒性試驗結果，批次試驗的  $IC_{50}$  的毒性閾值在不同時間點上均相當接近，24 小時的批次試驗結果顯示，批次試驗的變異係數(Cv) 介於 8.84~8.50 %，顯示具有良好的複現性。根據表 4.6 半連續試驗  $IC_{50}$  的統計分析結果，針對試驗延時與變異係數進行做圖，結果如圖 4.29 所示，



顯示大約 4 小時，Cv 值可以降至 10.0 % 以下，因此未來呼吸儀毒性試驗可設計為批次試驗，試驗延時以 4 小時為原則，則不論批次或半連續操作均可獲得較佳的複現性。另由表 4.5 及 4.6 顯示，半連續試驗的複現性可藉由延長試驗時間獲得改善，分析主要原因可能為半連續操作對呼吸儀試驗過程的人為干擾較頻繁，則減少人為干擾對於提高複現性應有助益。另根據批次及半連續試驗結果顯示，操作方式對於  $IC_{50}$  影響不大，且批次試驗初期的變異係數明顯低於半連續操作，有較佳的複現性。因此未來實驗規劃宜優先選擇批次試驗，操作較為簡易，並可在較短的實驗延時獲得較佳的複現性，建議考量批次操作列為毒性實驗的標準操作程序(standard operating procedure, SOP)

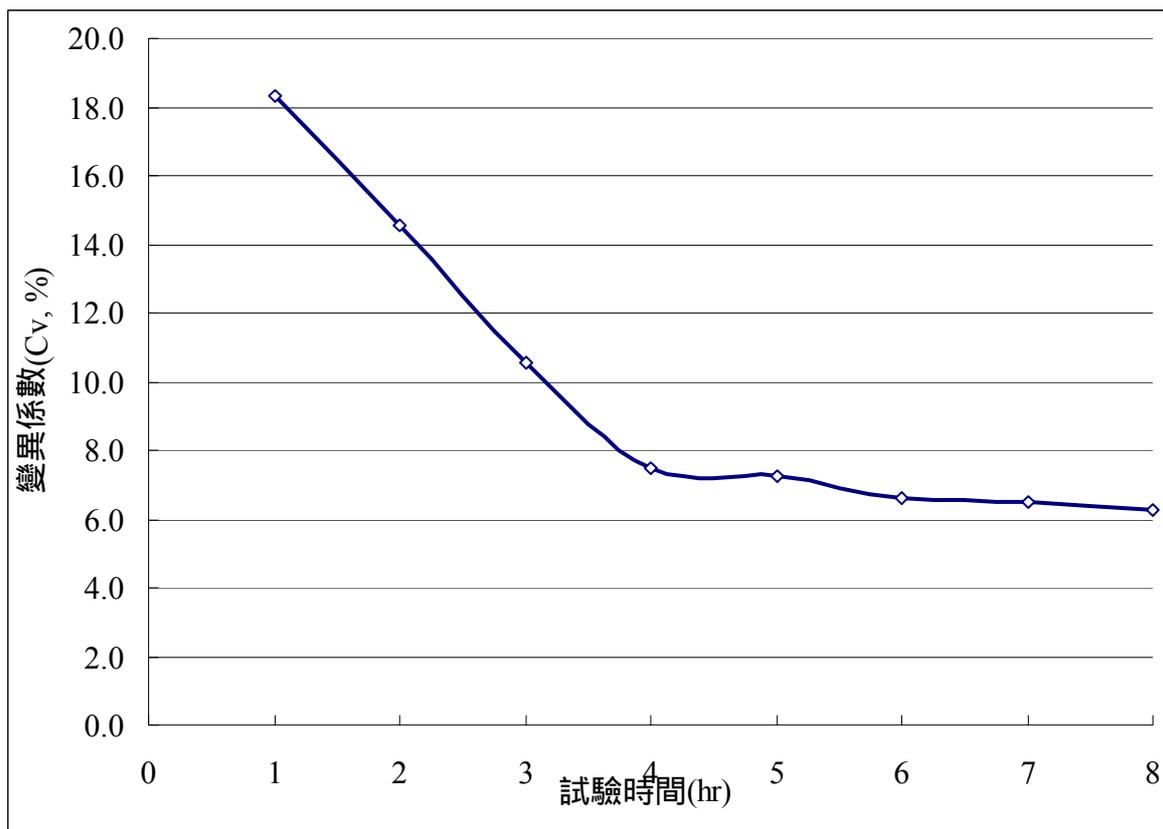


圖 4.29 呼吸儀半連續式毒性試驗  $IC_{50}$  變異係數趨勢圖



## 4-2-2 BOD 瓶毒性試驗

本研究 BOD 瓶毒性試驗程序與 OECD Method 209(OECD,1987)類似，以溶氧測棒進行試驗，選擇以初始攝氧率( $OUR_0$ )為毒性效應的評估參數。本研究以 BOD 瓶進行活性污泥毒性實驗，並以初始攝氧率( $OUR_0$ )為毒性效應參數，以了解毒性初始暴露劑量對於活性污泥初始攝氧率的影響，並求取其  $IC_{50}$ 。

圖 4.30 ~ 4.37 為使用 BOD 瓶進行毒性試驗之水中溶氧結果，本研究進行兩組試驗 BOD 瓶試驗，評估攪拌是否會影響  $IC_{50}$  的測定。圖 4.30 ~ 4.33 的試驗為以磁力攪拌器，以 60~80 rpm 攪拌，進行毒性試驗；而圖 4.34 ~ 4.37 則是沒有攪拌的條件下進行試驗。由圖 4.30 ~ 4.37 中可發現，以 BOD 瓶進行的毒性試驗，活性污泥的攝氧對於毒性的反應較明顯，且趨勢相當一致。

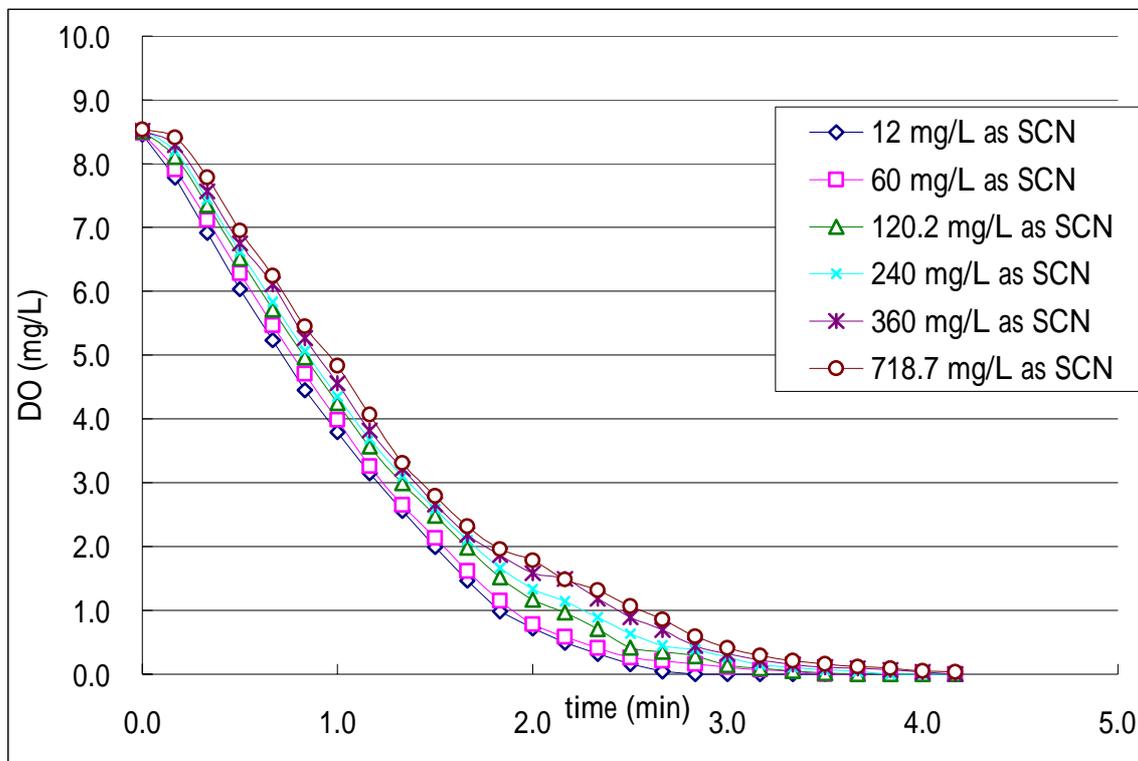


圖 4.30 BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(攪拌, 60~80 rpm) run1.

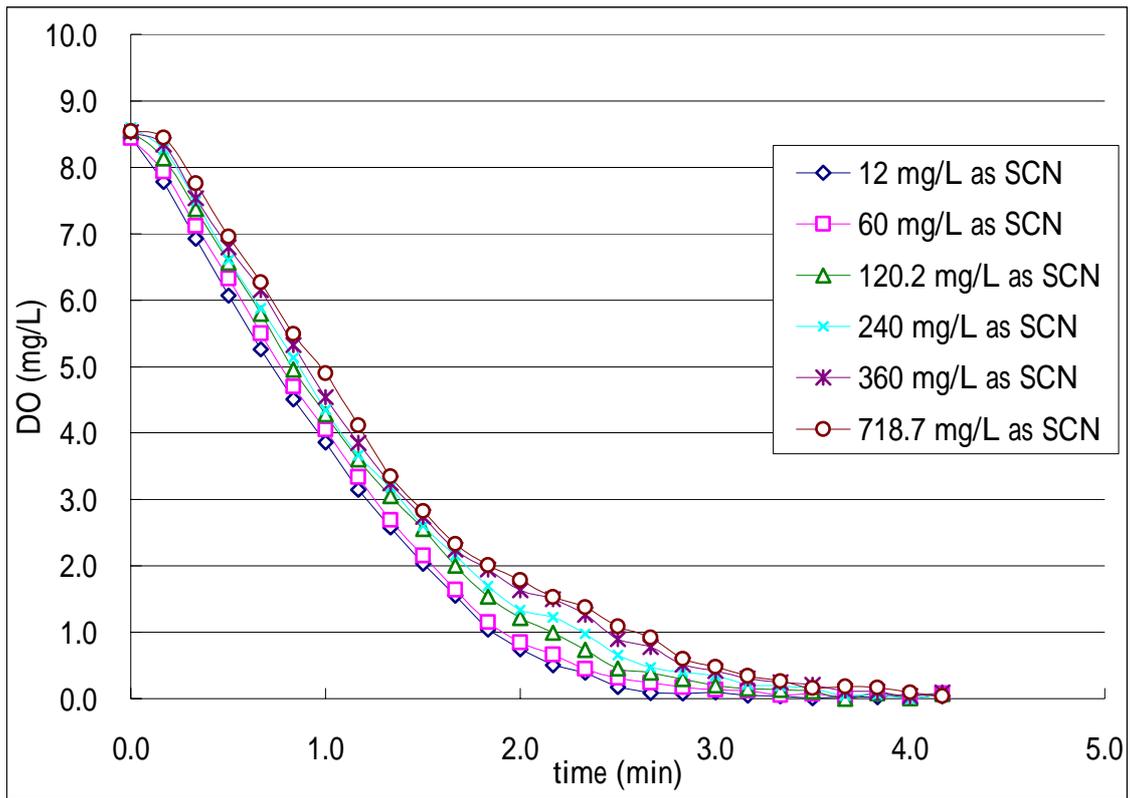


圖 4.31 BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(攪拌, 60~80 rpm) run2.

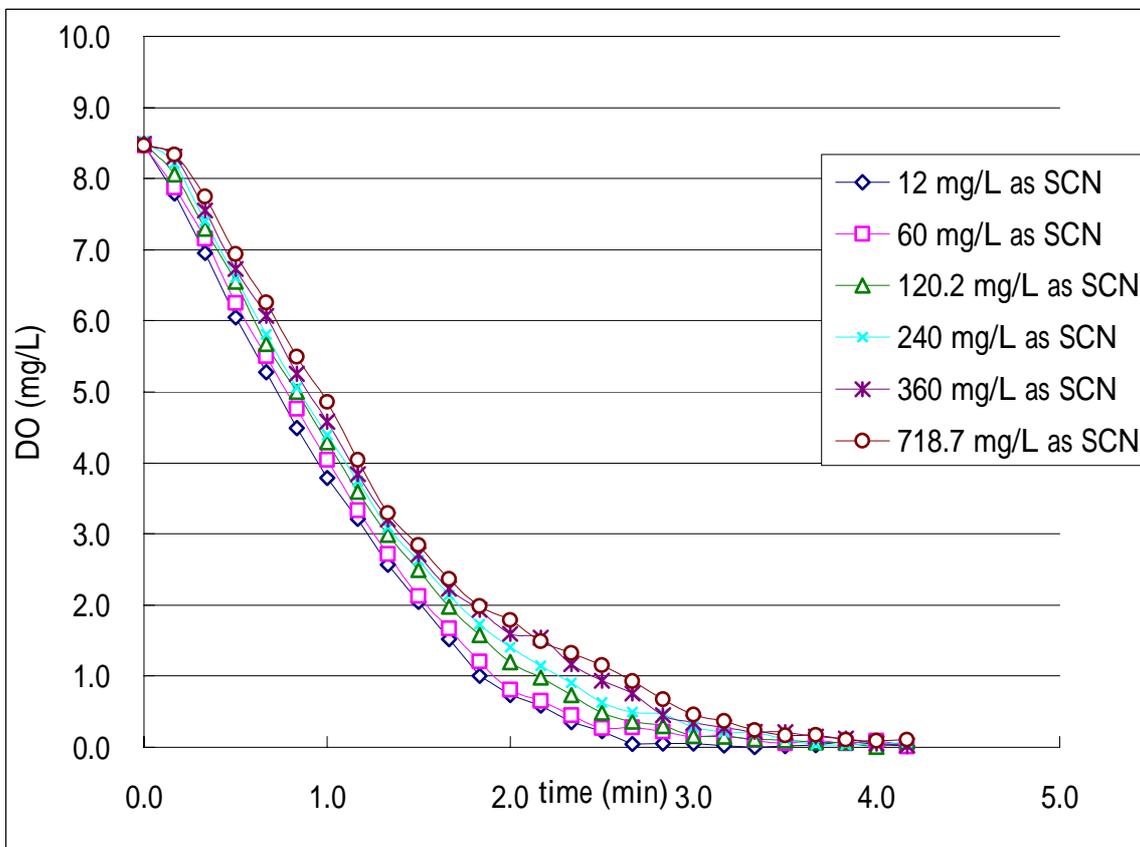


圖 4.32 BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(攪拌, 60~80 rpm) run3.

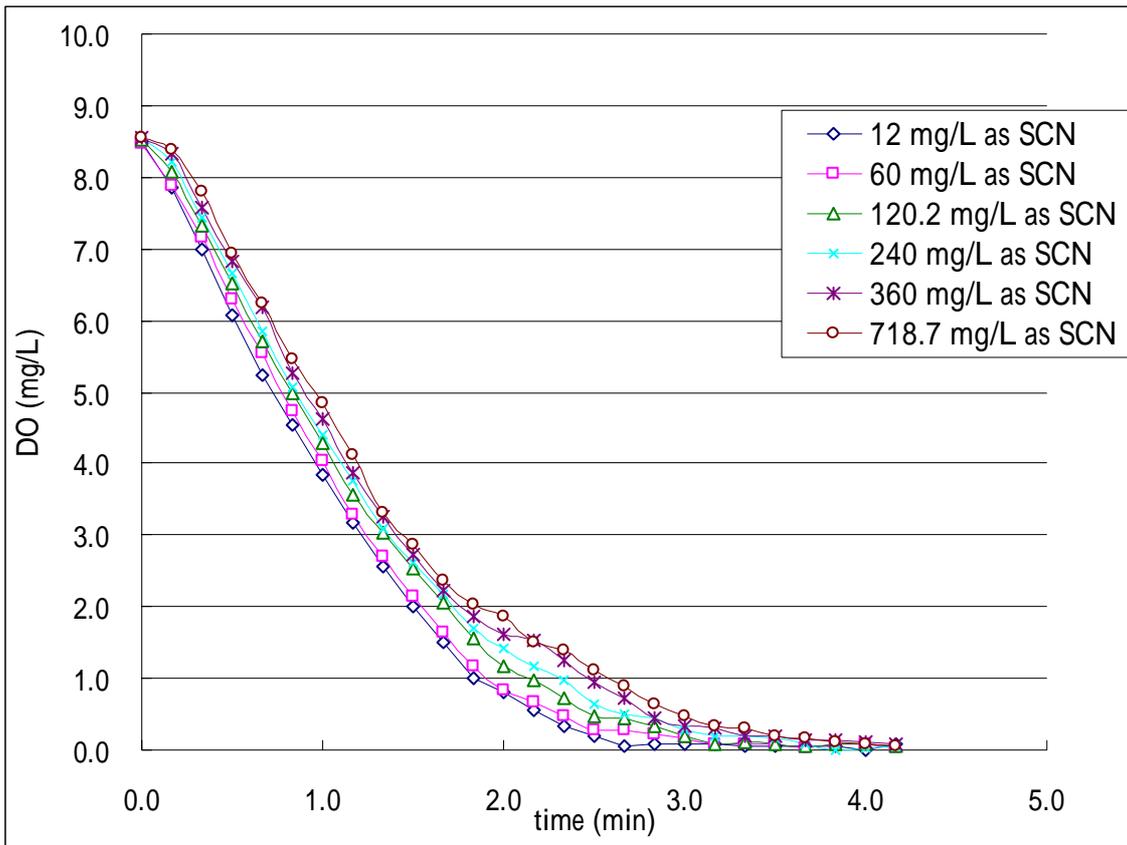


圖 4.33 BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(攪拌, 60~80 rpm) run4.

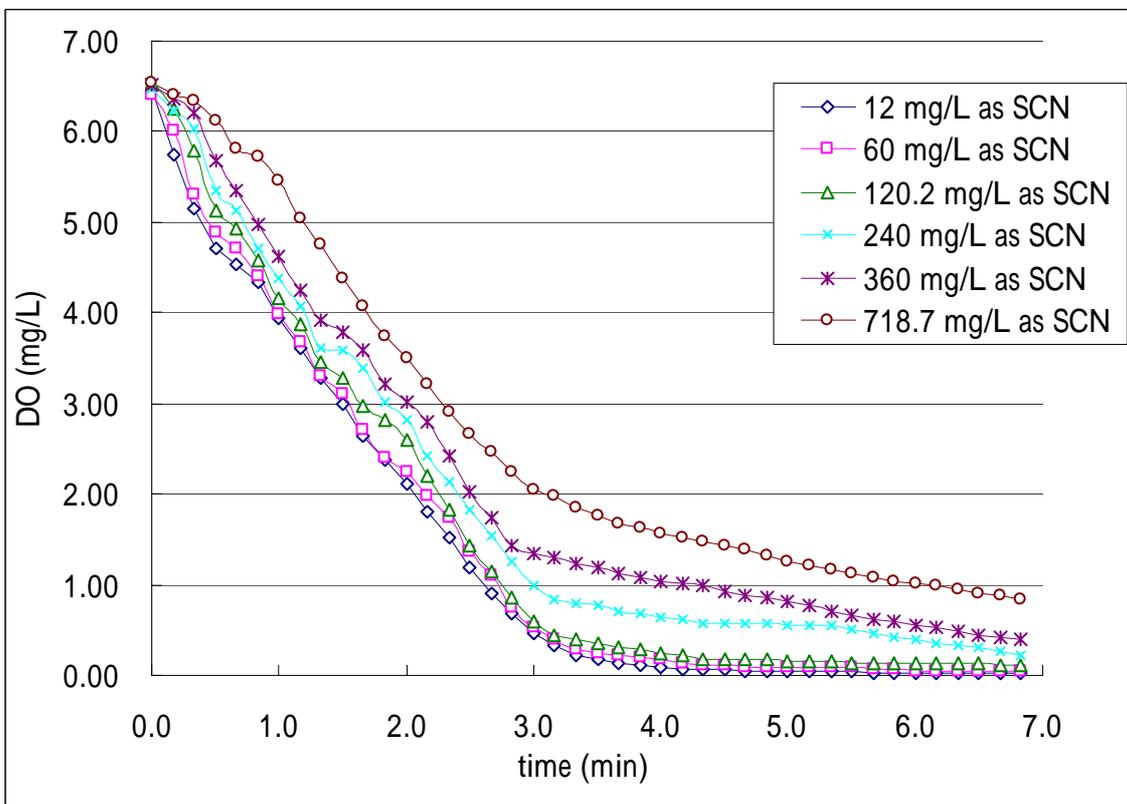


圖 4.34 BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(不攪拌) run1.

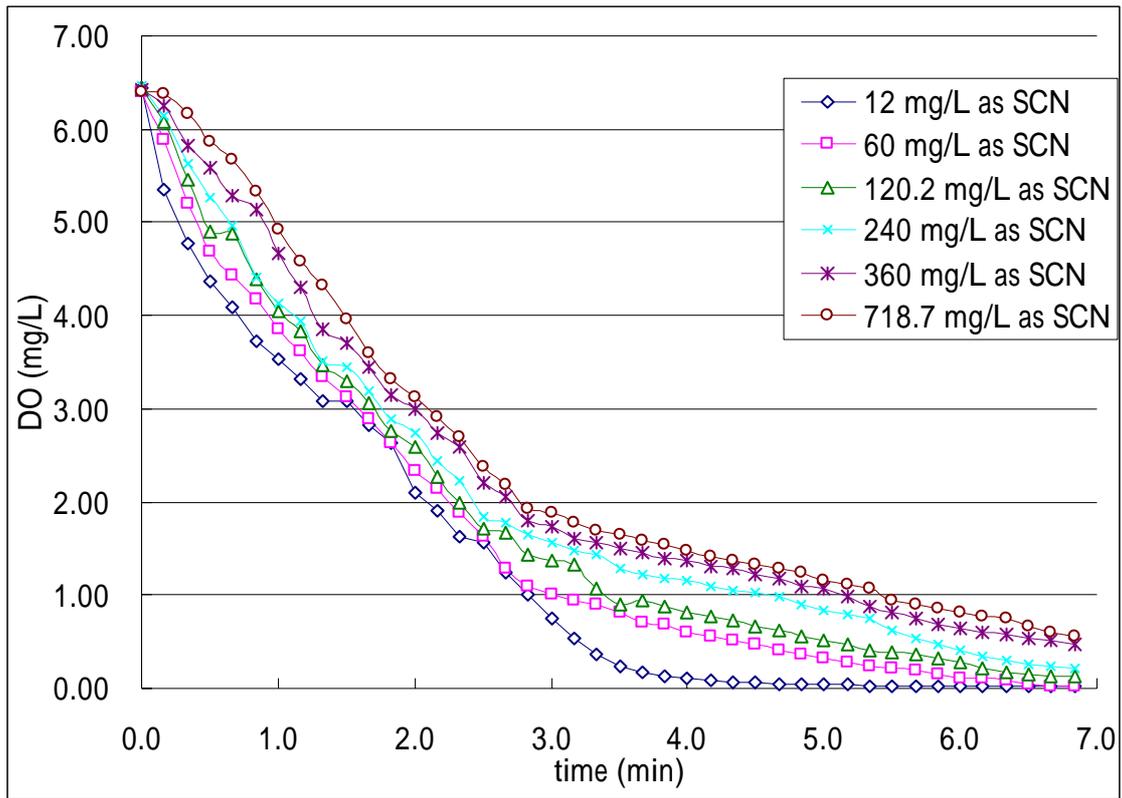


圖 4.35 BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(不攪拌) run2.

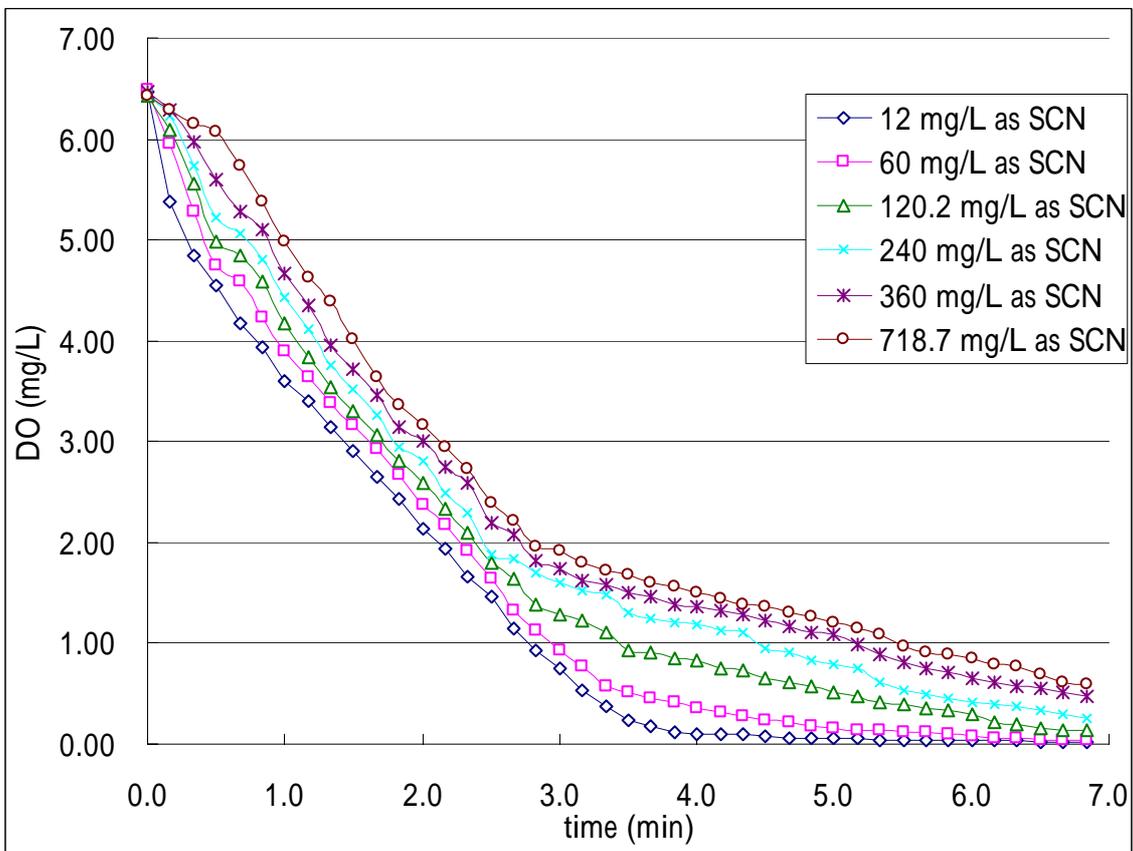


圖 4.36 BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(不攪拌) run3.

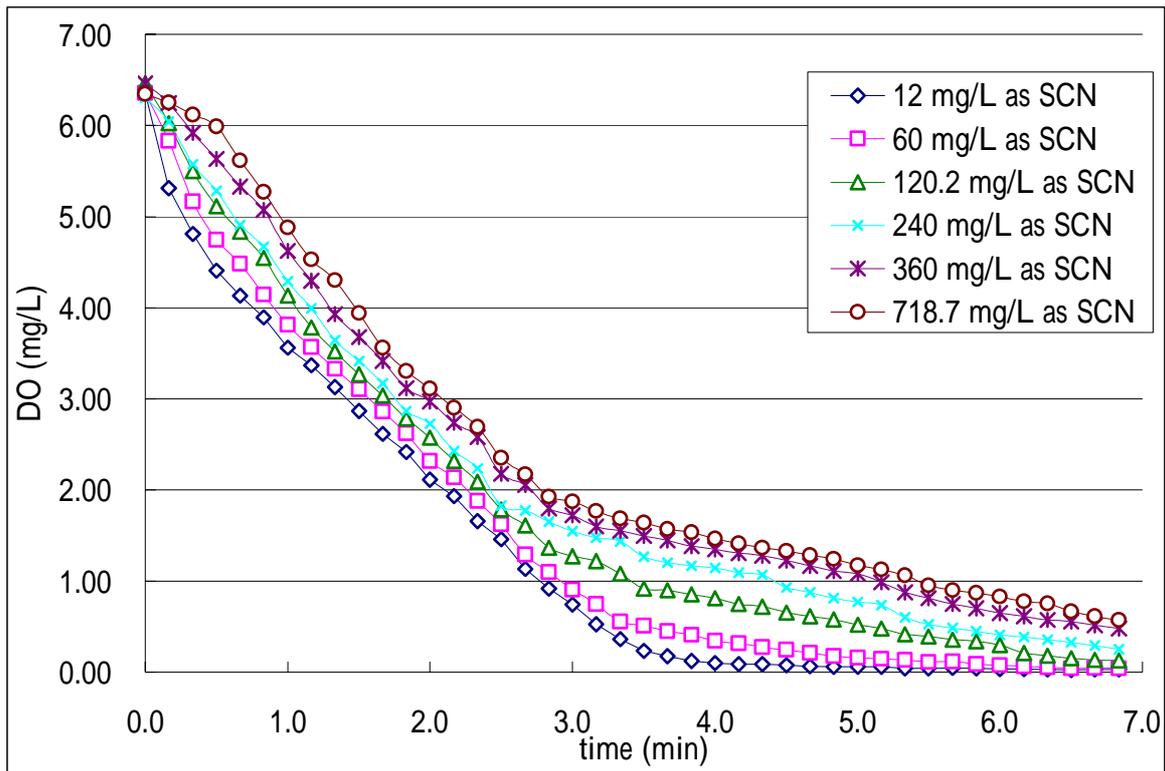


圖 4.37 BOD 瓶毒性試驗溶氧曲線圖(不攪拌) run4.

根據實驗結果，選擇以每 5 點數據，以移動平均法計算不同毒性劑量的  $OUR_0$ ，再將  $OUR_0$  與初始暴露劑量做圖，結果如圖 4.38 及 4.39 所示。

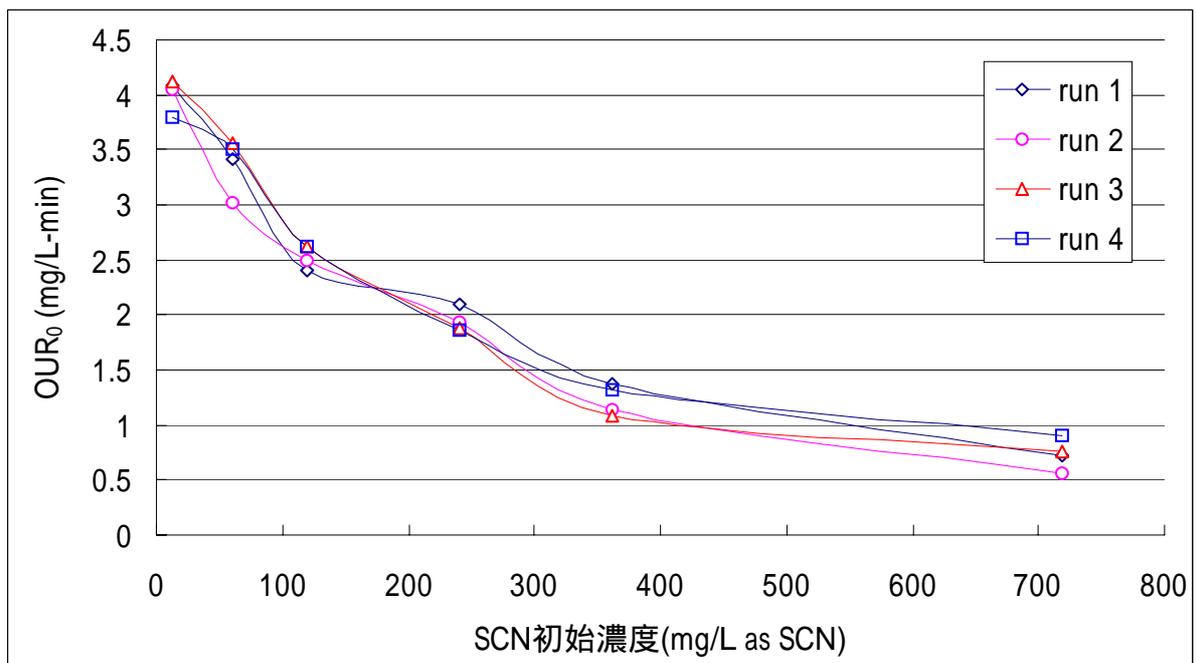


圖 4.38 BOD 瓶有攪拌毒性試驗初始攝氧率與毒性劑量曲線圖

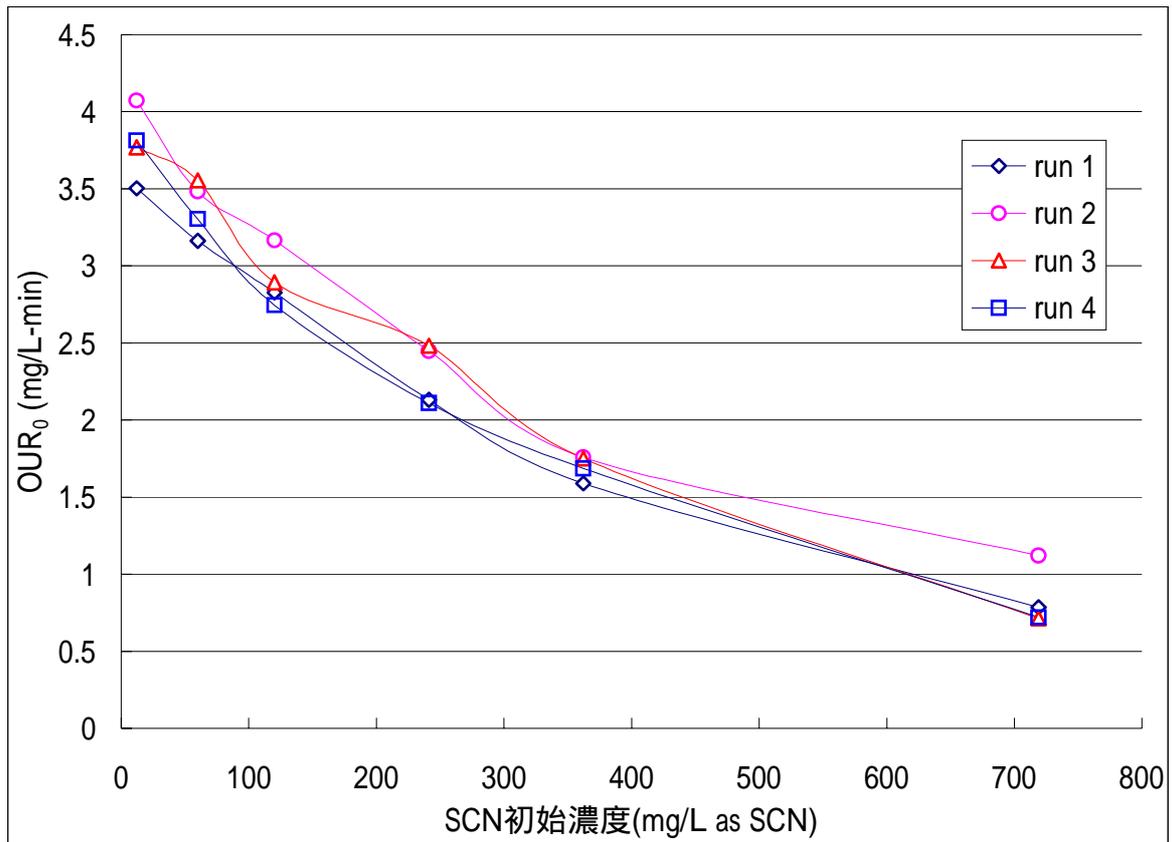


圖 4.39 BOD 瓶無攪拌毒性試驗初始攝氧率與毒性劑量曲線圖

由圖 4.38 及 4.39 分別可以評估  $IC_{50}$  的初始暴露毒性劑量，結果如表 4.7 所示，無攪拌的  $IC_{50}$  約為 308 mg/L (as  $SCN^-$ )，而有攪拌的  $IC_{50}$  值則低於有攪拌的試驗結果，約為 228.8 mg/L (as  $SCN^-$ )，另與本研究呼吸儀批次 (160.0~122.5 mg/L as  $SCN^-$ ) 及半連續 (143.8~105.8 mg/L as  $SCN^-$ ) 試驗結果比較，顯示有攪拌的情況會有較低的  $IC_{50}$ ，且攪拌越劇烈 (呼吸儀試驗約提供 500 rpm 的攪拌)，活性污泥有較易受毒性影響的趨情況。推論可能因為攪拌使得活性污泥與毒性物質接觸的情況較佳，較沒有質傳的問題，因此活性污泥對於毒性的反應更明顯。若以雙膜理論 (two-film theory) 闡述 (Richard, 1984)，可能原因為攪拌強度較小時，須有較高之毒性濃度，以達到相當之細胞表面暴露濃度。

由此點觀察說明，呼吸儀的毒性試驗提供更高速的充分攪拌，使得受



測微生物對毒性更為敏感，則根據上述結果，若實廠攪拌程度較低，呼吸儀毒性試驗結果的  $IC_{50}$  將可能較實廠低，而高估毒性效應，建議進一步另案探討此一議題。

表 4.7 BOD 瓶毒性試驗  $IC_{50}$  統計分析表<sup>1</sup>

	BOD 瓶無攪拌毒性試驗 $IC_{50}$ 【初始暴露濃度 as SCN (mg/L)】	BOD 瓶有攪拌毒性試驗 $IC_{50}$ 【初始暴露濃度 as SCN (mg/L)】
run 1	310	250
run 2	300	220
run 3	330	210
run 4	290	235
平均值	307.5	228.8
標準偏差	17.1	17.5
Cv(%)	5.55	7.65

註 1. 本表為根據  $OUR_0/COD$  毒性效應參數與初始暴露濃度曲線圖判讀之結果。

### 4-2-3 綜合討論

本研究呼吸儀毒性試驗設計之實驗條件下，由顯示氧傳限制可能會存在，但由於本研究之目的為評估實廠活性污泥系統的毒性，而實廠之攪拌強度通常較低，亦有氧傳限制問題，故建議另案評估此一議題。

而根據 BOD 瓶毒性試驗結果，發現攪拌對於  $IC_{50}$  的值有明顯影響，攪拌越大似乎  $IC_{50}$  的值會愈低，受測菌群對毒性物質較為敏感，若以生物膜理論闡述(Richard, 1984)，可能原因為攪拌強度較小時，須有較高之毒性濃度，以達到相當之細胞表面暴露濃度，可視為增加活性污泥與毒性物質接觸的效率。另外，也可能是沒有毒性抑制作用的背景基質控制組，因為攪拌而導致攝氧較大，而有毒性抑制的試驗組則因為已受抑制，則攪拌所能提升的攝氧有限，則常態化後就會導致初期的毒性影響曲線斜率變大，而導致  $IC_{50}$  的變小。

毒性試驗結果顯示，攪拌明顯影響  $IC_{50}$  的結果，因此如何規範攪拌的



強度，攪拌的機制對於毒性試驗的影響，在本研究較難獲得釐清，目前本研究僅就氧氣質傳的議題加以討論，根據前文所討論之結果，氧傳並非本研究之限制因子，而是否有其他有關攪拌所引發之議題未被考量，有待後續研究進一步探討。

綜合 4-4-1 及 4-4-2 節的呼吸儀毒性試驗結果，顯示煉焦廢水活性污泥對於  $\text{SCN}^-$  的  $\text{IC}_{50}$  介於 100~160 mg/L as  $\text{SCN}^-$ ，批次及半連續操作的結果並無明顯差異。而 BOD 瓶毒性試驗結果顯示  $\text{IC}_{50}$  分別為 228 mg/L as  $\text{SCN}^-$  及 308 mg/L as  $\text{SCN}^-$ ，顯示試驗過程中，攪拌對於試驗結果有明顯影響。本試驗結果與文獻中劉等人(1998)的 600 mg/L as  $\text{SCN}^-$  會導致 COD 去除率降低 50 % 有明顯差異，前述研究係採 MLSS 較高的情況下進行，而在攪拌及實驗基質添加等實驗設計及目的又不盡相同。而且，本研究強調突增毒性負荷對系統的毒性效應評估，則基於上述所言之差異，顯示兩者在試驗條件上不同，而  $\text{IC}_{50}$  實驗結果則有所差異。

另與 Neufeld *et. al.*(1981)研究比較，根據其研究動力模式推估結果顯示，硫氰化物在濃度為 100 mg/L as  $\text{SCN}^-$  硫氰化物去除率還會隨期濃度增加而提升，但去除率上升的速率減緩，顯示開始有抑制作用產生；而當濃度達 470 mg/L as  $\text{SCN}^-$  以上，則硫氰化物分解率隨著濃度增加而降低，毒性抑制情況更嚴重。此一結果與本研究結果之趨勢相似，硫氰化物在低濃度的分解率隨濃度增加而提升，與本研究的低濃度攝氧率隨濃度增加而提升的趨勢相符，而本研究抑制濃度  $\text{IC}_{50}$  介於 100~160 mg/L as  $\text{SCN}^-$ ，則與其開始出現抑制的濃度相當接近，未來可進一步針對本研究數據，以抑制動力模式進一步探討。

另外，針對毒性試驗時間亦會影響試驗結果的複現性，因此如何選擇適當的試驗時間及能即時評估實廠的  $\text{IC}_{50}$ ，將是未來實驗規劃的重要考量。由於試驗時間應如前述應該越短越好，但若試驗時間過短則將可能低估毒

性影響，則若能在適當的複現性條件下，考量避免錯估  $IC_{50}$  的值及達到試驗延時越短，對於實廠的應用性及實際效益將大幅提升。

圖 4.40 為本研究呼吸儀半連續毒性試驗實驗結果，顯示半連續操作的複現性受試驗延時影響，主要原因係半連續操作因為干擾較為頻繁，呼吸儀系統處於較不穩定的狀況，導致試驗結果的複現性較差，特別是初期的 2~3 小時內，Cv 值明顯偏高。與批次試驗比較，干擾較少，試驗的環境較穩定，可獲得較佳的複現性。

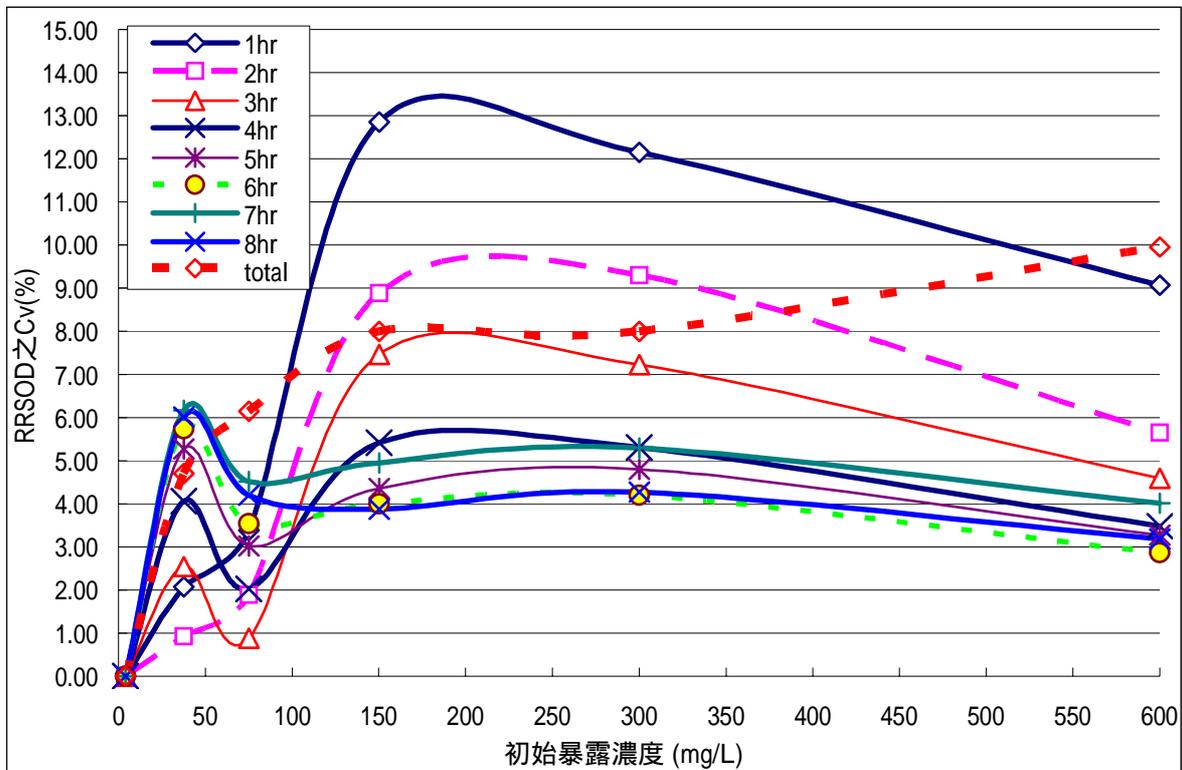


圖 4.40 初始暴露濃度與時間對 RRSOD 變異係數趨勢圖(半連續)

試驗結果亦顯示，半連續操作的複現性會隨增加延時而獲得改善，而由圖 4.29 中可發現，約 4 小時後複現性已趨於穩定，因此本研究建議試驗時間為 4 小時的批次操作試驗方法。

然而，批次操作可能導致反應瓶設計的初始瞬間負荷過高，但呼吸儀毒性試驗法係模擬馴化槽操作方式進行實驗設計，主要係探討系統的突增



毒性負荷影響，則瞬間負荷亦是實廠所面臨的問題之一，也應視為毒性物質對系統的影響。進一步分析呼吸儀毒性試驗批次及半連續試驗結果，顯示  $IC_{50}$  的結果沒有顯著差異，因此可考量合併兩種試驗方法之優點，選擇批次實驗方法，但以半連續進行操作，如此可兼顧系統的穩定，且獲得較佳的複現性，並可避免系統在過高之突增負荷下進行評估。

### 4-3 實廠案例探討

本研究以實驗室呼吸儀毒性試驗結果，配合實廠操作數據進行交叉分析，本研究實廠案例之廢水處理流程如圖 3.3 所示。根據廖等人(2002)研究成果，顯示案例曾於 90 年 6 月因生物處理系統不穩定而引起放流水質惡化。初步分析主要原因可能來為硫氰化物( $SCN^-$ )與酚類(phenols)生物代謝之衍生物，造成廢水處理廠曝氣池 pH 下降所引發的問題。根據硫氰化物毒性試驗結果，針對案例進行診斷分析，先以實廠操作水質監測月平均紀錄篩選其他疑似問題的月份，再與 90 年 6 月發生問題的月份進行日監測數據的交叉分析，探討本研究毒性試驗結果於實廠的適用性，並嘗試建立硫氰化物的毒性閾值，供實廠參考。

根據實廠操作紀錄，彙整案例系統不穩定時，主要產生的操作參數及水質變化，如表 4.8 所示。分析表 4.8 中數據顯示，90 年 6 月系統不穩定時各項操作及水質參數，調勻池出流水的 COD 及 pH 值並沒有明顯的變化，進一步檢視系統其他單元，則發現以下主要問題：

1. 曝氣池部份，與前一個月比較，MLSS 的濃度大幅降低，在進流 COD 沒有明顯降低的情況，導致 F/M 明顯提高，有機負荷也大幅提升。
2. 沉澱池部分可以發現，多項的操作參數沒有明顯的改變，但前一個月份(90 年 5 月)的污泥迴流比高達 1.72，但 6 月份卻降低至 0.75，而迴流污泥量由 14,000 CMD 大幅縮減至 6,000 CMD，應為導致曝氣池 MLSS



大幅縮減的主因，顯示系統不穩定有可能是操作不當；或是亦有可能是因為毒性物質的影響，導致活性污泥膨化不易沉降。而此時的水力停留時間(HRT)又相對減少 11.7 % (顯示處理水量變大)，而使得上浮的活性污泥流失，造成 MLSS 明顯降低的情況。

表 4.8 案例系統不穩定系統操作及水質參數前後變化彙整表

時間	中和池進流水		調勻池進流水		曝氣池				沉澱池							
	COD (mg/L)	pH	COD (mg/L)	pH	MLSS (mg/L)	F/M	HRT (hr)	有機負荷 (kg COD/m <sup>3</sup> -d)	HRT (hr)	表面負荷 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -d)	堰負荷 (m <sup>3</sup> /m-d)	尖峰因子	迴流固體 Xr(mg/L)	迴流比	理論 Qr (m <sup>3</sup> /d)	固體通量 (kg/m <sup>2</sup> -d)
89/7	2249	6.66	1644	7.41	5328	0.301	24.70	1.628	6.87	14.11	179.92	1.14	10244	1.08	7808	167.4
89/8	2221	6.52	1814	7.49	4365	0.472	22.76	1.942	6.33	15.37	195.96	1.15	9235	0.9	7033	137.5
89/9	2151	6.68	1675	7.49	5203	0.320	24.33	1.671	6.76	14.32	182.63	1.16	10502	0.98	7178	159.37
89/10	2012	6.69	1570	7.38	4404	0.353	25.65	1.479	7.13	13.58	173.12	1.21	7922	1.25	8675	147.35
89/11	2242	6.64	1631	7.3	4125	0.379	25.49	1.430	7.08	13.62	173.66	1.19	8452	0.95	6628	120.36
89/12	2222	6.59	1840	7.44	5896	0.320	26.40	1.669	7.34	13.13	167.46	1.12	11023	1.15	7708	175.45
90/1	2003	6.69	2007	7.24	5995	0.288	28.13	1.774	7.82	12.4	158.11	1.17	12386	0.94	5937	156.75
90/2	1814	6.67	1766	7.23	5908	0.261	27.13	1.555	7.54	12.78	162.97	1.13	13247	0.81	5253	145.82
90/3	1815	6.81	1841	7.26	7090	0.253	26.38	1.691	7.33	13.16	167.81	1.16	15705	0.82	5530	184.96
90/4	2226	6.62	1809	7.2	6690	0.279	24.92	1.766	6.93	13.92	177.5	1.1	14162	0.9	6363	185.41
90/5	1818	6.51	1683	7.06	5323	0.341	21.94	1.854	6.10	15.86	202.25	1.13	8415	1.72	13938	240.95
90/6	2280	6.50	1886	7.27	3474	0.650	22.29	2.051	6.21	15.56	198.39	1.13	8124	0.75	5933	101.53
90/7	2216	6.56	2099	7.17	4376	0.473	23.36	2.134	6.49	14.84	189.23	1.13	8415	1.08	8210	143.76
90/8	2287	6.79	1856	7.69	4608	0.404	24.21	1.831	6.73	14.35	182.96	1.17	9100	1.03	7514	145.37
90/9	4513	10.42	2059	8.38	4442	0.480	23.98	2.057	6.67	14.46	184.32	1.13	11687	0.61	4525	111.83
90/10	3947	10.52	1706	7.79	5172	0.298	25.98	1.578	7.22	13.45	171.44	1.16	10794	0.92	6325	144.83
90/11	3867	10.42	1699	7.85	5946	0.270	26.28	1.575	7.31	13.23	168.71	1.17	12136	0.96	6489	167.87
90/12	4089	10.12	1732	7.45	5639	0.299	25.82	1.619	7.18	13.45	171.45	1.16	11370	0.98	6754	162.46
91/1	3856	10.47	1741	7.47	7971	0.202	26.17	1.607	7.27	13.31	169.68	1.19	14907	1.15	7802	248.03
91/2	3562	10.27	1642	7.45	8378	0.175	26.74	1.466	7.43	12.95	165.17	1.14	16992	0.97	6431	229.49
91/3	3381	10.11	1564	7.49	8178	0.168	26.36	1.441	7.33	13.14	167.6	1.11	12757	1.79	11991	311.72
91/4	3793	10.06	1612	7.45	6689	0.227	25.98	1.494	7.22	13.37	170.46	1.16	12522	1.15	7803	205.42
91/5	4420	10.13	1863	7.36	7181	0.237	25.62	1.782	7.12	13.6	173.44	1.21	13773	1.09	7564	224.34

上述兩點問題乃是有關聯性的，但仍無法有效釐清實廠系統問題之癥結。根據相關文獻研究結果顯示 (Neufeld *et al.*,1981 ; McKinney *et al.*,1956 ; Antonio and Giampaolo,1989)，硫氰化物及酚類在生物分解過程中，可能產生代謝衍生物，將可能導致系統酸化或是具若干毒性影響。本研究主要就硫氰化物之毒性抑制影響進行探討。圖 4.41 為 89 年 7 月至 91 年 5 月間實廠中和槽出流水及沉澱池出流水之硫氰化物(SCN<sup>-</sup>)監測變化圖，由圖中可發現沉澱池有 4 個明顯的硫氰化物濃度異常點，分別為 89 年 8 月；90 年 6 月、



8 月及 9 月。但根據實廠人員所述，90 年 6 月發生系統異常，但觀察發現 90 年 6 月及 9 月兩個月份的沉澱池的硫氰化物濃度相近，而沉澱池的水樣應接近曝氣池，顯示曝氣池可承受突增硫氰化物濃度可能受其他因素影響，而造成 6 月份系統出現不穩定情況。圖 4.42 為案例中和槽出流水的濃度變化圖，與系統不穩定前 1 個月的數據比較顯示，中和池出流水硫氰化物及酚類均有負荷增加的情況，特別是酚類增加的幅度高達 20 %。但硫氰化物則與平均值相當，顯示硫氰化物並無明顯的突增負荷產生，甚至是負荷減低的情況，顯示系統不穩定的主因不是硫氰化物突增所致。進一步選擇 6 月及 9 月的水質日監測數據進行交叉分析，比對沉澱池出流水中 COD、硫氰化物，氰化物及酚類濃度及曝氣池 MLSS 及 pH 值變化，以釐清問題。

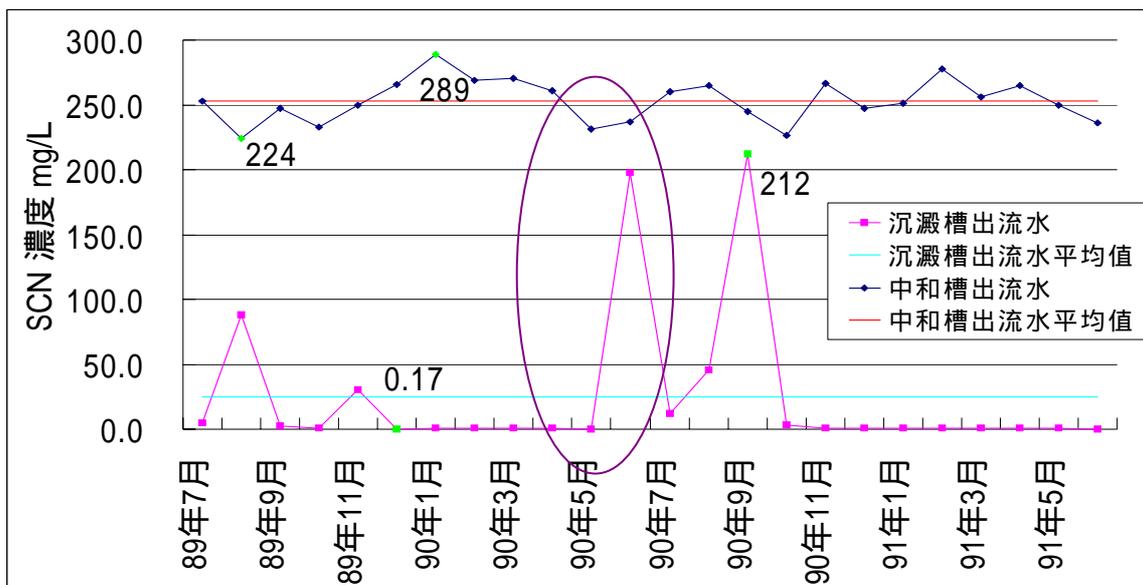


圖 4.41 實廠案例中和池出流水與沉澱池出流水 SCN-比較圖  
資料來源：廖等人，2002。

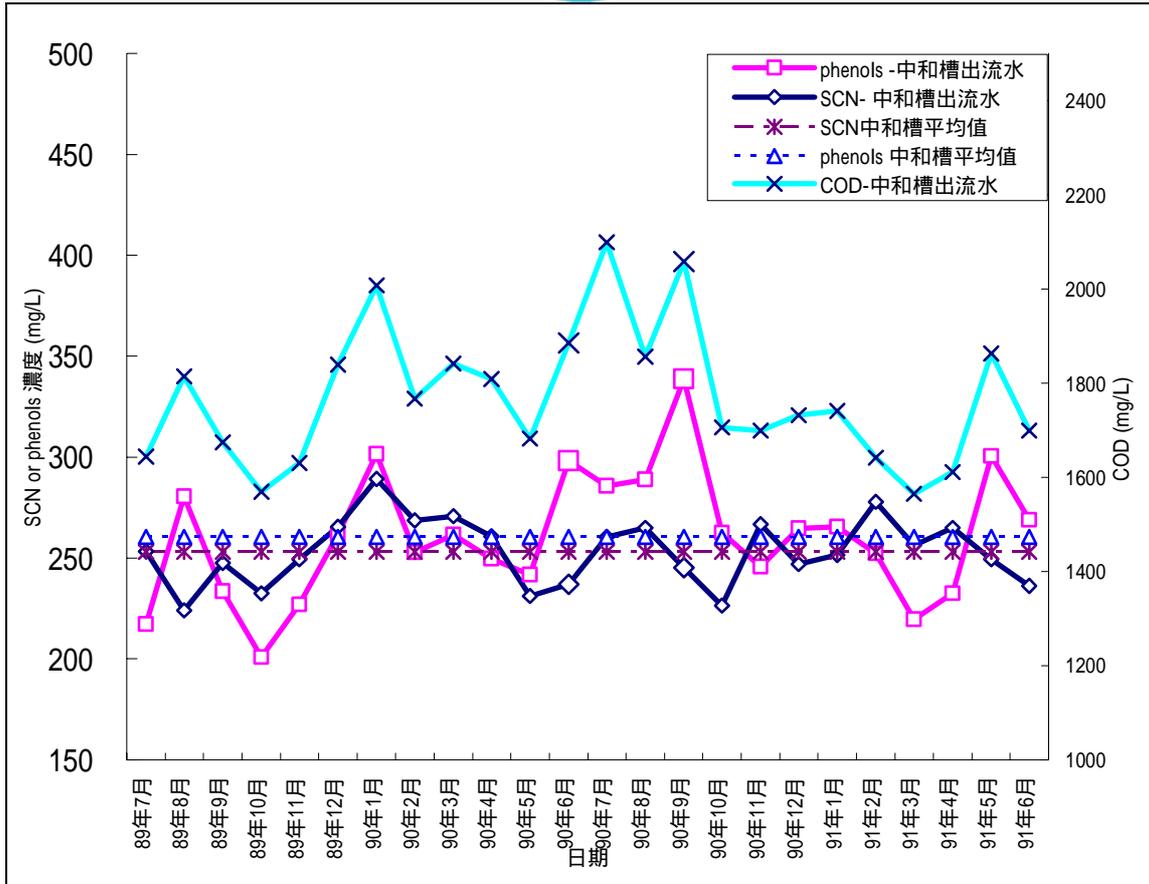


圖 4.42 實廠案例中和槽出流水水質變化

圖 4.43 為案例中和槽及沉澱池出流水酚類濃度變化圖，由圖 4.43 中可以發現，8 月份酚類的去除率仍相當好，而 6 月份在處理系統發生問題的時，酚類的去除率則介於 50~90%，且有酸化情況，顯示酚類可能是造成系統酸化的原因。如圖 2.5 所示，根據 McKinney(1956) 酚類進行生物降解反應時，最終將產生  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及 protoplasm，但降解過程將產生許多酸性的中間產物，而可能導致活性污泥系統酸化，結果與本實廠案例情況吻合。另亦可發現後期酚類進流濃度持續升高，而系統卻沒有酸化的情況，顯示系統酸化除考量酚類的因素外，應有其他考量，例如廢水的鹼度或其他緩衝劑等，亦或酚類的去除並非單純的生物處理，而部分酚類可能因為曝氣及化學氧化反應或是污泥的吸附作用去除。但可以確定的是當系統產生不穩定的情況，酚類的進流濃度一定偏高，而且導致系統的 pH 降低。



圖 4.44 為沉澱池出流水硫氰化物濃度與 pH 值變化，如前述雖然 6 月份中和槽出流水硫氰化物濃度沒有明顯負荷增加，但沉澱池硫氰化物濃度大幅增加(硫氰化物去除率不佳)。顯示隨著系統酸化情況，將會造成 SCN 的去除率不佳。而硫氰化物在系統中殘留過多時，則將可能對活性污泥進一步造成毒性或抑制性，而導致系統穩定性更為惡化，亦即沉澱池出流水硫氰化物的濃度提高，可視為是一種系統不穩定所反映出來的結果，並非是造成系統不穩定初始原因，但若硫氰化物累積毒性至活性污泥無法負荷時，將可能使系統更為不穩定。

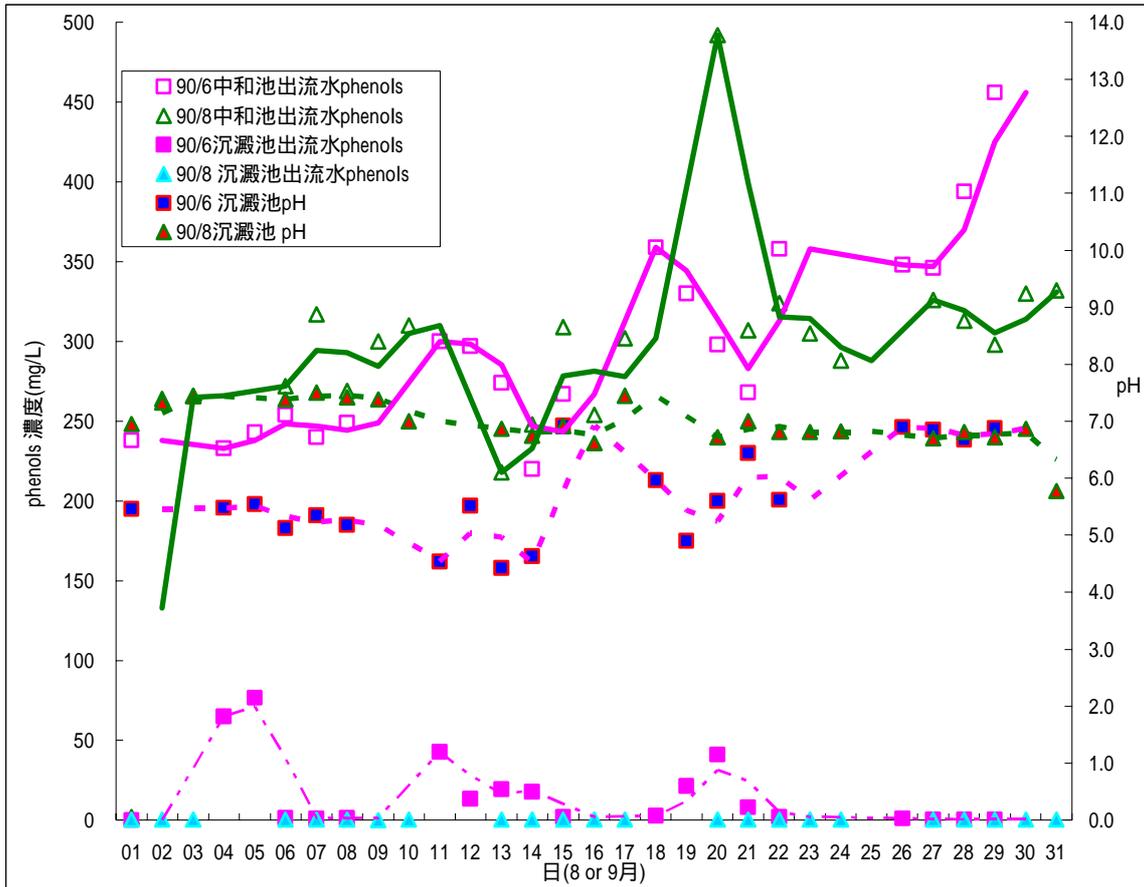


圖 4.43 實廠案例中和池與沉澱池出流水 phenols 與 pH 變化比較

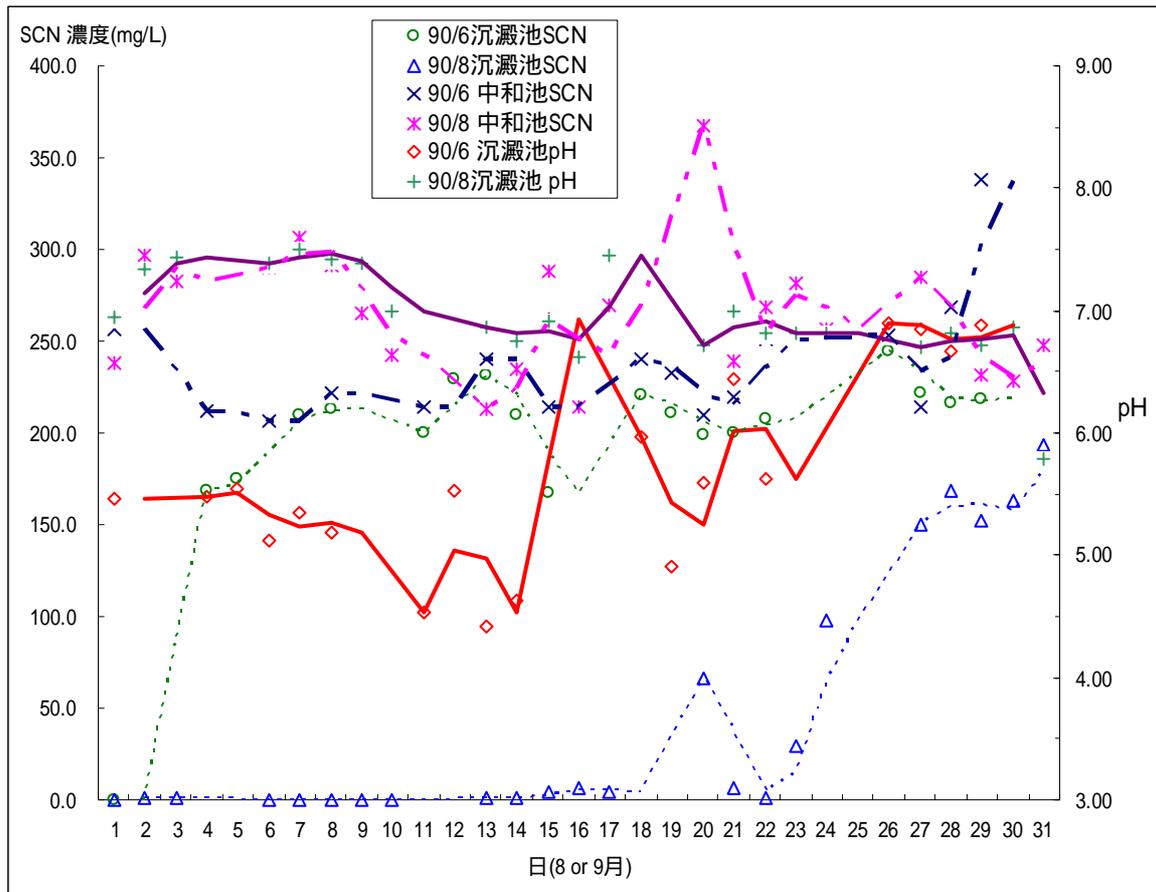


圖 4.44 實廠案例沉澱池出流水 SCN 與 pH 變化比較

同時 Neufeld *et al.* (1979) 研究顯示，硫氰化物的濃度及系統操作的污泥齡(solid age)對於放流水的酚類(phenols)濃度會有影響，本案例呈現相反的結果，酚類的濃度影響硫氰化物的去除率，則酚類與硫氰化物生物代謝動力關係有待後續研究釐清。

根據案例中各項操作紀錄分析，顯示酚類的突增負荷可能會影響活性污泥對於硫氰化物的處理能力。然而，針對硫氰化物對活性污泥的毒性影響，根據實廠描述 90/6 及 90/9 兩次系統不穩定的時間點，比對硫氰化物的沉澱池出流水濃度，由圖 4.42 可知當系統發生問題時，沉澱池硫氰化物的濃度約為 200~210 mg/L as  $\text{SCN}^-$ (就實廠而言，沉澱池出流水的污染物濃度相當於曝氣池)，則顯示硫氰化物對活性污泥的影響約在 200 mg/L as  $\text{SCN}^-$  左右。



因此，針對本研究案例，推論可能是因為前期系統因酚類及硫氰化物影響，導致系統酸化，使得硫氰化物的去除率不佳，系統中累積過高的硫氰化物，致使單位活性污泥所負荷的硫氰化物濃度過高，系統穩定性變差，使得污泥上浮或是生物膠羽較細，加上此時因系統的處理水量突增，造成 MLSS 流失，及 F/M 值的異常，若無法即時改善則造成整個系統異常且不穩定，使得處理水質成效不佳。

另由表 4.8 亦可發現系統不穩定時，F/M 是相對較高，而 MLSS 及迴流污泥比等都是相對偏低的，顯示 MLSS 亦可能需要納入毒性效應參數之考量，特別是不同系統間的評比，此觀點與陳(1992)所提出以呼吸率做為活性污泥活性評估的論點相似。則建議若無法完全模擬實廠的操作條件下，選擇使用考量生物量(biomass)的毒性效應參數，例如單位 MLSS 或 MLVSS 所負荷之毒性濃度，應更有利於詮釋毒性物質對系統的影響。而根據劉等人(1998)評估活性污泥對煉焦廢水分解之影響，針對不同濃度之硫氰化物對廢水 COD 分解率之影響，結果如圖 2.6 所示，顯示約在 600 mg/L 時會導致 COD 去除率降至原先去除率的 50%(可視為  $IC_{50} = 600 \text{ mg/L}$ , MLSS 4900 mg/L)。比較本研究毒性試驗結果與劉等人的研究，顯示兩者的  $IC_{50}$  落差很大。但若考量 MLSS 的差異，則本研究  $IC_{50} = 34 \sim 52 \text{ mg/g-MLSS}$ ，與劉等人(1998)研究結果為 122 mg/g-MLSS 比較，則更為接近，顯示毒性效應參數若考量 MLSS，則應更能反映活性污泥所遭受的毒性影響，有利於相似的生物處理系統的比較。



#### 4-4 呼吸儀毒性試驗標準程序建立

依照本研究所得之實驗結果，提出呼吸儀毒性試驗標準操作程序之建議程序，以利後續研究對於呼吸儀毒性試驗的操作程序相關應用。本研究根據前述討論，選擇以 RRSOD 為毒性效應參數，並建議呼吸儀毒性試驗的標準操作程序如圖 4.45 所示。

在實驗室規模下，是先將待測活性污泥置入馴化槽，進行污泥馴化程序工作，並於操作期間並監測水質項目。於經三倍的 SRT 操作時，可視為達穩定狀態。依照 Chiang and Wu (2003) 之馴化槽餵食頻率模式，計算適當的餵食頻率進行操作，期能操作於接近實廠的暴露濃度( $S_0$ )，馴化槽各項操作條件應符合實廠現況。由馴化槽操作可確保呼吸儀試驗穩定的植穩定且具代表性的馴化植菌，建議上述步驟為實驗室欲進行呼吸儀毒性試驗的前置作業。

呼吸儀毒性試驗的標準程序建議如下：首先須先設定呼吸儀測試條件，並進行恆溫氣控系統暖機(可根據實廠環境或使用一定溫度)。待呼吸儀測試環境可達恆溫，溫度變化小於  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。依據實驗實際需要，設立 1 組標準基質控制組及至少 5 組不同毒性劑量實驗組的反應瓶，將馴化達穩定的活性污泥植入呼吸儀反應瓶中，依序置入攪拌磁石與裝有 KOH (6N) 的  $\text{CO}_2$  吸收管，以具塑膠墊片的中空瓶蓋旋緊反應瓶。啟動界面裝置及完成電腦相關數據接收程式設定，並將反應瓶置於攪拌基座上，並依序以注射針連接反應瓶與細胞元件進行供氣，並以注射針筒抽取部分反應瓶內氣體，進行壓力平衡並確保系統供應純氧。開啟攪拌基座，進行數分鐘 (約 3~5 min) 的攪拌使反應瓶內的溶氧達飽和。其目的在於測試界面組合與電腦數據接收正常，並使反應瓶溫度與測試環境達平衡，同時能利用氣相與液相間之溶氧平衡，減少非生物性攝氧(陳，2003)。暫時停止攪拌，依序在於反應瓶內添加測試樣品，分別為標準基質控制組與不同毒性劑量的樣品。(根據本



研究經驗，若在未知  $IC_{50}$  的情況，建議測試的毒性濃度可優先選擇等比級數方式分布，先行篩選適當的毒性濃度測試範圍。)

待所有樣品添加完成後，啟動電腦數據接收軟體及攪拌基座，再進行一次反應瓶壓力平衡，完成平衡後，確認訊號數據接收正常後數據歸零。依實驗需要採用批次或半連續操作(根據本研究結果，建議採批次操作)，根據本研究結果，建議每個呼吸儀毒性試驗進行至少 4 小時的試驗。依據前述程序進行重複試驗。利用電腦界面所獲得知數據，建立 RRSOD 對初始暴露濃度的圖譜，讀取  $IC_{50}$  等數據進行後續統計分析工作。

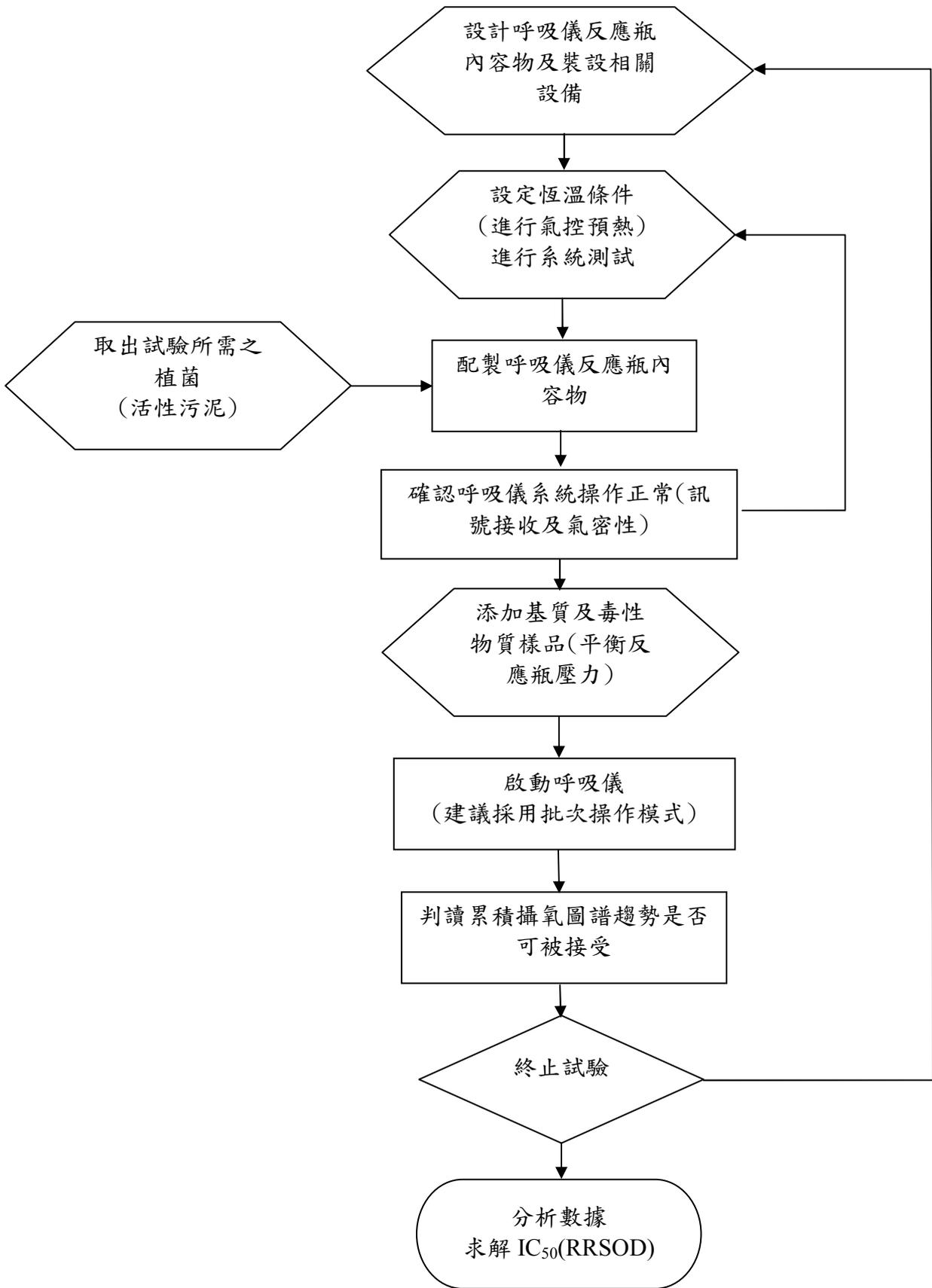


圖 4.45 呼吸儀毒性試驗標準程序建議流程圖



## 第五章 結論與建議

### 5-1 結論

#### 5.1.1 實驗條件之建立與準備

1. 本研究參考江及吳(2002)之馴化槽餵食頻率模式，推估馴化槽半連續操作之餵食頻率，設定 SRT 操作 20 天，COD 去除率 85 %，進行馴化槽操作。當馴化槽初始曝露濃度較實廠高 10 %時( $S_0 = 1.1 S_e$ )，模式推估結果顯示，每日餵食頻率 3 次，馴化槽可操作獲得穩定且近乎實廠之”污泥初始曝露濃度 ( $S_0$ )”的馴化菌種，以利本研究進行廢水生物處理廠程序控制之毒性試驗條件。
2. 餵食頻率推估模式敏感度分析結果顯示，SRT 越小時，餵食頻率需更頻繁，才能達到類似實廠之曝露濃度。
3. 本研究馴化槽操作，採 GGA、酚及硫氰化物配製成 COD = 1,600 mg/L 的人工合成煉焦廢水為基質進行馴化，而測試之毒性物質-硫氰化物為共基質。馴化槽操作期間，COD 去除率由初始約 70 %，經馴化操作 60 天後，去除率均達 82.3 ~ 90.8 %左右，硫氰化物為 92~97 %，酚類因出流水濃度均已低於儀器偵測極限，推估去除率為 100 %，MLSS 濃度約為 3100 mg/L，雖較實廠曝氣槽 MLSS 平均值約為 5,000 mg/L 低，但基質的去除率與實廠情況相近，顯示馴化槽系統操作良好且穩定。
4. 以 GGA 進行呼吸儀系統測試，八重複樣品組結果顯示，RBOD<sub>5</sub> 平均值為 303.9 mg/L，標準偏差(SD) = 17.4 mg/L (Cv = 5.7 %)。四重複植菌控制：RBOD<sub>5</sub> 平均值 17.4 mg/L，SD = 2.2 mg/L (Cv = 12.6 %)。與 Standard Method 呼吸儀測定法比較 (260 ± 30 mg/L，Cv = 11.5 %)，RBOD<sub>5</sub> 偏高 16.8 %，但複現性較佳。



### 5.1.2 硫氰化物毒性試驗

1. 本研究批次及半連續呼吸儀毒性試驗，以 RSOD、RRSOD、OUR<sub>0</sub> 及 OUR<sub>0</sub>/COD 為毒性效應參數，評估活性污泥的毒性影響，結果顯示以 RSOD、RRSOD 及 OUR<sub>0</sub>/COD 為參數具有良好的趨勢及鑑別度，而 OUR<sub>0</sub> 則無趨勢。而以 RRSOD 及 OUR<sub>0</sub>/COD 為毒性效應參數，較可直接判讀 IC<sub>50</sub> 值。
2. 進行批次及半連續進行呼吸儀毒性試驗，結果因試驗延時不同，硫氰化物毒性突增負荷閾值 IC<sub>50</sub>，批次為 160.0~122.5 mg/L as SCN<sup>-</sup>(SD=14.1~10.41, Cv = 8.84~8.5 %)，及半連續為 143.8~105.8 mg/L as SCN<sup>-</sup>(SD=26.9~8.5, Cv = 18.7~8.04 %)顯示批次或半連續式的呼吸儀毒性試驗操作方式，對於呼吸儀活性污泥毒性試驗 IC<sub>50</sub> 的結果沒有明顯影響。
3. BOD 瓶毒性試驗的結果顯示，在無攪拌的條件下，硫氰化物 IC<sub>50</sub> 平均值約 308 mg/L as SCN<sup>-</sup>(SD=16.28, Cv = 5.3 %)，而有攪拌的 IC<sub>50</sub> 值較低，平均值為 229 mg/L as SCN<sup>-</sup>(SD=17.34, Cv = 7.6 %)，顯示試驗過程中攪拌會導致受測污泥對毒性物質較為敏感，與生物膜理論相符。
4. 試驗結果顯示，批次毒性試驗延時 1 小時即可獲得良好的複現性(Cv <10.0 %);而半連續試驗延時約需 4 小時，複現性(Cv 值)方可降低至 10.0 %以下，顯示批次操作是較好的操作方式。而半連續須較長試驗延時的主要原因，可能是因為系統干擾較頻繁，而複現性較差；而批次試驗則較無實驗延時的限制，顯示以呼吸儀進行活性污泥毒性試驗，應選擇干擾較少的批次操作方式，可獲得較佳的複現性及縮短試驗延時。
5. 根據本研究試驗，擬定活性污泥之呼吸儀毒性試驗的標準程序，以供後續研究及實廠應用之參考。



### 5.1.3 實廠案例分析

1. 實廠案例分析結果顯示，系統不穩定時之沉澱池出流水  $\text{SCN}^-$  濃度為 200 mg/L ~210 mg/L as  $\text{SCN}^-$ ，與本研究毒性試驗結果比較，較呼吸儀毒性試驗的  $\text{IC}_{50}$  為高，顯示本研究之毒性評估結果應屬合理。
2. 實廠案例分析結果顯示，煉焦廢水系統不穩定可能因系統酚的生物降解，導致系統酸化現象，同時系統因酸化導致硫氰化物處理效果不佳，而當系統硫氰化物累積超過突增毒性閾值，則將導致系統水質惡化。

## 5-2 建議

1. 以電解瓶法校正細胞元件，細胞油液面壓差過高，將導致電解瓶產生斷電，而須降低的細胞油液面高度，將導致校正係數(f)值偏高。建議可將電解瓶口徑加大，且管徑加高，以避免斷電的問題。
2. 呼吸儀毒性試驗結果顯示，採用  $\text{OUR}_0/\text{COD}$  為毒性效應參數，對毒性劑量有良好的關係趨勢，且鑑別度佳，複現性亦高。同時，採用  $\text{OUR}_0/\text{COD}$  可大幅縮減試驗延時至 1 hr 內，利於建立毒性線上即時監控系統。建議未來應就  $\text{OUR}_0/\text{COD}$  進行生物動力模式分析，探討其理論基礎及參數特徵與應用。
3. 本研究呼吸儀毒性試驗所得攝氧數據，根據  $\text{OUR vs. Ou}$  的兩相圖譜分析，顯示並非典型之圖譜，難以判斷是否有氧傳限制的情況。建議後續針對氧傳限制是否影響  $\text{IC}_{50}$  之評估進行探討。
4. 研究結果顯示，毒性效應參數若能考量生物量( $\text{MLSS}$  or  $\text{MLVSS}$ )的毒性負荷，應更有利於詮釋毒性物質對系統的影響，建議進一步研究。
5. 本研究毒性試驗結果顯示，毒性效應受攪拌影響，攪拌越強  $\text{IC}_{50}$  愈低，毒性效應越強，建議後續探討攪拌的影響，更有助於建立符合實廠的標準毒性試驗程序。



## 參考文獻

西文部份：

- Ames, B. N., Mccann, J., and Yamaski, E., "Methods for detecting carcinogens and mutagens with the salmonella/mammalian-microsome test," *Mutation Research*, Vol.31, No.6, pp.347-363, 1975.
- APHA, AWWA, and WEF., *Standards for Examination of Water and Wastewater – Part 5220: Chemical Oxygen Demand*, 20th Ed. American Public Health Association, Washington D. C., USA, 1998.
- Brown, S.C., Grady, C.P.L., Jr. and Tabak, H. H., "Biodegradation kinetics of substituted phenolic: demonstration of a protocol based on electrolytic respirometry," *Wat. Res.*, Vol.24, No.7, pp.853-861, 1990.
- Blume, D. J. W., and Speece, R. E., "A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations," *Journal / Water Pollution Control Federation*, Vol.63, No.3, pp198-207, 1991.
- Chang, J. C. Taylor, P. B., and Leach, F. R., "Use Microtox assay system for environmental samples," *Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology*, Vol.26, pp.150-156, 1981.
- Chen, W. C., and Cheng, S. S., "Characterization of immobilized cells in biodegradation of ABS resin manufacturing wastewater," *Wat. Sci. Tech.*, Vol.34, No.10, pp51-58, 1996.
- Chris, K., 「Basics of Toxicology」, Chap 4, John Wiley & Sons, Inc. , New York, 1998.
- Chiang, C. F., Young, J. C. and Lu, C. J., "Study of toxicity assessment by respirometric specific oxygen demand (RSOD) for wastewater containing methanol," *Research note, DEEM, CYUT, Taichung*, 2000..
- Chiang, C. F. and Chi, T. W., "Assessment of alterations in the 2001 edition of BOD analysis of NIEA methods," *Journal of Chinese Institute of Environmental Engineering*. Vol.11, No.4, pp.271-278, 2001.
- Chiang, C. F., Lu, C. J., Sung, L.K., and Wu, Y. S., "full-scale evaluation of heat balance for autothermal therobic treatment of food processing," *Wat. Sci. Tech.*, Vol.43, No.11, pp251-258, 2001.



- Chiang, C. F., Wu, Y. H., and Lu, C. J., "Respirometric Evaluation by Graphical Analysis for Microbial Systems," *Journal of Environmental Monitoring and Assessment*, Accepted, 2002.
- Chiang, C. F. and Wu, Y. H., "Determining wasting frequency of seed culture reactors for toxicity test," Research note, DEEM, CYUT, Taichung, 2003.
- David, J. B.D. and Christofi, N., "An ATP luminescence method for direct toxicity assessment of pollutants impacting on the activated sewage sludge process," *Wat. Res.*, Vol.36, pp.1493-1502, 2002.
- Ganczarczyk, J. J., "Fate of basic pollutants in treatment of coke plant effluents," In proceedings 35th Industrial Waste Conference, Purdue University, pp.325-331, 1980.
- Grady, C. P. L. Jr, Dang, J. S., Harvey, D. M., Jobbagy, A., and Wang, X.-L., "Determination of biodegradation kinetics through use of electrolytic respirometry," *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 21, No.(8-9), pp.957-968, 1989.
- Gaudy, A., Ekambaram, A., Rozich, A., and Covin, R., "Comparison of respirometric methods for determination of biokinetic constants for toxic and nontoxic wastes," 44th Proc. Ind. Waste Conf., Purdue University, Lewis, Mich., pp 393-403, 1990.
- Grady, C.T. and Strevett, K. A., "Comparison of relative rates of BTEX biodegradation using respirometry," *Journal Induct Microbial Biotechnology*, Vol.21, No.11, pp. ,1998.
- Gutierrez, M., Etxebarria, J. and Fuentes, L. de las, "Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox and activated sludge oxygen uptake inhibition," *Wat. Res.*, Vol.36, pp.919-924, 2002.
- Huang, J. Y. C., Cheng, M.-D. and Mueller, J. T., "Oxygen uptake rates for determining microbial activity and application," *Wat. Res.*, Vol.19, No.3, pp.373-381, 1985.
- Hao, O. J., Shin, C. J., Lin, C. F., Jeng, F. T., and Chen, Z. C., "Use of Microtox tests for screening industrial wastewater toxicity," *Wat. Sci. Tech.*, Vol.34, No.10, pp.43-50, 1996.
- Isom, B. G., "Aquatic toxicity testing," in *Toxicity Reduction in Industrial Effluents*, P. W. Lankford and W. W. Eckenfelder, Jr., eds., Van Nostrand Reinhold, New York, pp.18-34, 1990.
- Jason, L. D. and Young, J. C., "Inhibition of anaerobic digestion by organic priority pollutants," *Journal WPCF.*, Vol.55, No.12, pp.1441-1449, 1983.



- Kong, Z., Vanrolleghem, P. A., and Vesrstratete, W. "An activated sludge-based biosensor for rapid IC50 estimation and on-line toxicity monitoring," *Biosens. Bioelectron.*, Vol.8, pp.49-58, 1993.
- Kong, Z., Vanrolleghem, P. A., and Vesrstratete, W. "Automated respiration inhibition kinetics analysis (ARIKS) with respirographic biosensor," *Wat. Sci. Tech.*, Vol.30, No.4, pp.275-284, 1994.
- Kong, Z., Vanrolleghem, P. A., Willems, P. and Vesrstratete, W. "Simultaneous determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer," *Wat. Res.*, Vol.30, No.4, pp.825-836, 1996.
- Levine, G. V., Schrot, J. R., and Hess, W. C., "Methodology for application of adenosine triphosphate determination in wastewater treatment," *Environ. Sci. Technol.*, Vol.9, No.10, pp.961-965, 1975.
- Lallal, A. and Mura, G., "pH varication during phenol biodegradation in mixed cultures of microorganisms," *Wat. Res.*, Vol.23, pp.1335-1338, 1989.
- Lewandowski, G. A., "Batch Biodegradation of Industrial Organic Compounds using Mixed Liquor from Different POTWs," *Res. J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol.62, No.6, pp.803-809, 1990.
- Liu, J., Wang, B., Li, W., Jin, C., Cao, X., and Wang, L., "Removal of nitrogen from coal gasification and coke plant wastewaters in A/O submerged biofilm-activation sludge (SBF/AS) hybrid system," *War. Sci. Tech*, Vol.34, No.10, pp.17-24, 1996.
- McKinney, R. E., Tomlinson, H. D., and Wilcox, R. L., "Metabolism of aromatic compounds by activated sludge," *Journal WPCF*, Vol.28, No.4, pp.547-557, 1956.
- Neufeld, R. D. and Valiknac, T., "Inhibition of phenol biodegradation by thiocyanate," *JWPCF*, Vol.51, No.9, pp.2283-2291, 1979.
- Neufeld, R. D., Mattson, L., and Lubon, P., "Inhibition of phenol biodegradation by thiocyanate," *ASCE*, Vol.107, No.EE5, October, pp.1035-1049, 1981.
- Neiheisel, T. W., et al. "Toxicity Reduction at Municipal Wastewater Treatment Plants," *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol.60, No.1, pp.57-67, 1988.
- Nelson, E. C., Walter, M. V., Bossert, I. D., and martin, D. G., "Enhancing biodegradation of petroleum hydrocarbons with guanidinium fatty acids," *Environ. Sci. Technol.*, Vol.30, pp.2406-2411, 1996.



- OECD, "Method 209. activated sludge. Respiration inhibition test, Adopted April 4, 1984." OECD Guidelines for Testing of Chemicals, OECD, Paris, France, 1987.
- Philbrick, D.J., Hopkins, J.B., Hill, D.C., Alexander, J. C., and Thomson, R.G., "Effects of prolonged cyanide and thiocyanate feeding in rats," J. Toxicology. Environ. Health. Vol.5, pp.579-592, 1979.
- Richard, R. D. and Chiang, C. F., "A two-culture model for the submerged media anaerobic reactors," presented at the 57th annual conference of the water pollution control federation, New Orleans, Louisiana, September 1984.
- Reteuna, C., Vasseur, P., and Cabridence, R., " Performance of the three bacterial assays in toxicity assessment," Hydrobiologia, Vol. 188/189, pp.149-153, 1989.
- Suschka, J., Mierzwinski, S., Morel, J., and Januszek, R., "Full scale treatment of phenoloic coke coking waste water under unsteady conditions," War. Sci. Tech, Vol.29, No.8, pp.69-79, 1994.
- Spanjers, H., and Vanrolleghem, P. A., " Respirometry as a toll for rapid characterization of wastewater and activation sludge." Wat. Sci. Tech., Vol.31, No.2, pp.105-114, 1995.
- Spanjers, H., Vanrolleghem, P. A., Olsson, G., and Dold, P., "Respirometry in control of the activated sludge process" Wat Sci Tech, Vol.34, No.3-4, pp.117-126, 1996.
- Smets, B. F., Jobbagy A., Cowan, R. M., and Grady, Jr., C. P. L., "Evaluation of respirometric data: identification of features that preclude data fitting with existing kinetic expressions," Ecotoxicol. Environ. Safety 33, pp. 88–99, 1996.
- Spanjers, H., Vanrolleghem, P. A., Nguyen, K., Vanhooren, H. and Patry, G. G., "Towards a simulation-benchmark for evaluating respirometry-based control strategies," Wat Sci Tech, Vol.37, No.12, pp.219-226, 1998.
- Temmink, H., Vanrolleghem, P. A., Klapwijk, A., and Verstraete, W., "Biological Early Warning Systems for toxicity based on activated sludge respirometry," Wat.Sci.Tech., Vol.28, No.11-12, pp.415-425, 1993.
- Umbreit, W. W., Burris, R. H., and Staufferm, J. F. "Manometric and Biochemical Techniques," 4th ED., Burgess, Philadelphia, 1964.



- Volskay, J. V. T. and Grady, Jr. C. P. L., “Toxicity of selected RCRA compounds to activated sludge microorganisms,” *Journal WPCF*, Vol.60, No.10, pp.1850-1856, 1988.
- Vanrolleghem, P. A., Dries, D., and Verstraete, W., “ROD TOX biosensor for rapid determination of biochemical oxygen demand and the on-line monitoring of the toxicity of wastewater,” *Proc. 5th., European Congress on Biotechnology, Copenhagen*, pp.161-164, 1990.
- Volskay, Jr. V. T. and Grady, Jr. C. P. L., “Respiration inhibition kinetic analysis,” *Wat. Res.*, Vol.24, pp.863-874, 1990.
- Wu, Y. S., Chiang, C. F., and Lu, C. J., “Development of a novel algorithm of kinetic model for microbial systems”, *IWA 2nd World Wat. Cong.*, B0247,, Berlin, German, pp.196, 2001.
- Wu, Y. S., Chiang, C. F., and Lu, C. J., “Dimensional analysis for establishing the testing criteria of kinetic study with respirometry,” *IWA 3rd World Wat. Cong.*, E20752a, Melbourne, Australia, 2002.
- Wu, Y. S., Chiang, C. F., and Lu, C. J., “Respirometric evaluation by graphical analysis for microbial systems ”, Accepted, *Journal of Environmental Monitoring and Assessment*, 2003.
- Young, J. C. and Baumann, C. R., “The electrolytic respirometer – I: factors affecting oxygen uptake measurements,” *Wat. Res.*, Vol.10, No.11, pp.1031-1040, 1976a.
- Young, J. C. and Baumann, C. R., “The electrolytic respirometer – II: use in water pollution plant laboratories,” *Wat. Res.*, Vol.10, No.12, pp.1141-1149, 1976b.



中文部份：

- 江舟峰，「以呼吸儀評估染整廢水高溫好氧處理可行性研究」，研究報告，朝陽科技大學環境技術服務中心，台中，1998。
- 江舟峰，「厭氧系統中乙酸類甲烷生成菌活度測定方法研究」，第17屆廢水處理技術研討會論文集，中壢，p.1-12，1992。
- 江舟峰，「氣泡式呼吸儀測定原理與技術操作」，技術報告，朝陽科技大學環境技術服務中心，台中，2001。
- 江舟峰，「呼吸儀廢水監控技術之理論與應用」，簡報資料，朝陽科技大學環境技術服務中心，台中，2001。
- 江舟峰、紀子文、吳勇興，「以稀釋法測定生化需氧量之品管基準與最新趨勢」，朝陽學報，第7期，第二冊，第247-260頁，2002。
- 江舟峰，「煉焦廢水活性污泥系統穩定性提昇研究」，期末報告，朝陽科技大學環境技術服務中心，台中，2002。
- 行政院環保署，「廢(污)水排放收費辦法」，台北，1998。
- 行政院環保署，「廢(污)水排放收費制度說明」，台北，2001。
- 行政院環保署環境檢驗所，「水樣急毒性檢測方法—羅漢魚靜水式法，NIEA B902.10T」，環境檢驗所1994年公告，1994。
- 行政院環保署環境檢驗所，「水樣急毒性檢測方法—水蚤靜水式法，NIEA B901.11B」，環境檢驗所1997年公告，1997。
- 行政院環保署環境檢驗所，「水樣急毒性檢測方法—粗首躑靜水式法，NIEA B903.10B」，環境檢驗所1997年公告，1997。
- 行政院環保署環境檢驗所，「水樣急毒性檢測方法—米蝦靜水式法，NIEA B905.10B」，環境檢驗所1998年公告，1998。
- 行政院環保署環境檢驗所，「水樣急毒性檢測方法—鯉魚靜水式法，NIEA B904.10B」，環境檢驗所1998年公告，1998。
- 行政院環保署環境檢驗所，「水樣急毒性檢測方法—藻類靜水式法，NIEA B906.10B」，環境檢驗所1999年公告，1999。



- 吳勇興、江舟峰、盧至人，「呼吸儀於反應動力學研究之應用--以高溫好氧廢水處理為例」，第二十六屆廢水處理技術研討會論文集，雲林，第 1-23 頁，2001。
- 李志源、鄭舜仁、張鈞凱、李嘉塗，「三氯乙烯對酚氧化菌之毒性效應」，第 22 屆廢水處理技術研討會論文集，台南，第 340-347 頁，1997。
- 林以慈，郭文旭，劉俊清，林吉成，陳文卿，「利用氣泡呼吸儀進行好氧消化之可行性評估研究」，第 22 屆廢水處理技術研討會論文集，台南，第 5-15 頁，1997。
- 林明權，「純氧曝氣於煉焦廢水活性污泥處理法之應用」，技術與訓練，第 23 卷，第 6 期，第 148-155 頁，1998。
- 林正芳等人譯，Ronald, L. D. 原著，「水及廢水處理理論與實務」，六合出版社，第一版，第 513-554 頁，台北，2002。
- 洪瑞敏、陳俊宏、徐碧霜、吳勇興、江舟峰，「氣泡式呼吸儀生化需氧量 (RBOD) 測定誤差探討」，2003 環境污染控制評估研討會，新竹，pp.291-298，2003。
- 陳秋揚，「活性污泥系統利用攝氧率之操作方法」，工業污染防治，第 43 期，第七卷，第 131-144 頁，1992。
- 陳秋揚、黃建清，「微生物毒性試驗法在石化工業排放水毒性評估之比較研究」，第十九屆廢水處理技術研討會論文集，台中，第 62-68 頁，1994。
- 陳俊宏，「生化需氧量呼吸儀測定法之研究」，碩士論文初稿，朝陽科技大學環境工程與管理系碩士班，台中，2003。
- 曾四恭、習良孝，「廢水中 2,4-二氯酚對活性污泥之影響」，中國環境工程學刊，第二卷，第一期，第 43-50 頁，1992。
- 廖宛琳、李公瑜、沈俐芄、董美玲，「中鋼煉焦廢水活性污泥系統穩定性研究計畫」，畢業專題，江舟峰老師指導，朝陽科技大學環境工程與管理系，台中，2002。
- 劉雅蘭、歐陽嶠暉，「活性污泥法污泥活性評估之研究」，第 19 屆廢水處理技術研討會論文集，第 395-404 頁，1994。



劉英杰、趙幼梅、林明權、洪國燄，「應用電解呼吸儀評估活性污泥對煉焦廢水分解效率之影響」，技術與訓練，第 23 卷，第 6 期，第 148~155 頁，1998。

鄭幸雄、周素圓、蔡宗岳，「氣泡式呼吸儀應用於石化廢水生物脫硝反應之特性研究」，第 22 屆廢水處理技術研討會論文集，台南，第 577-583 頁，1997。

鄭幸雄、陳文欽，「電解呼吸儀用於石化廢水之特性研究」，中國環境工程學刊，第七卷，第二期，第 203-209 頁，1997。

鄭幸雄、陳佩足、許佩瑜，「氣泡式呼吸儀批次試驗探討丙烯?生物脫硝機制」，第 23 屆廢水處理技術研討會論文集，台中，第 248-255 頁，1998。

鄭幸雄、葉美鳳、趙幼梅，「活性污泥強化培養分解含 SCN-廢水之研究」，第 27 屆廢水處理技術研討會，台北，2002。

蘇世昌，「受多環芳香族碳氫化合物-奈污染環境之生物復育可行性研究」，碩士論文，國立中興大學環境工程研究所，台中，1999。

## 附錄一

### 馴化槽操作紀錄表

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、Glucose      SRT： 20 (day)      餵養頻率： 3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明	
92年 2月 18日	1000	6.24	6.52	15	24.5	4.2	2520	1882	265.8	73.42	7.83			■ 本日進流基質為人工合成廢水及實廠廢水，以 1：1 比例進行調配。	
	1000	6.20	6.46	13	24.2	4.2									
	1000	6.07	6.40	20	25.0	4.3									
2月 19日	1000	6.05	6.40	20	25.0	4.3	2145	1652	211.4	78.86	6.29			■ 本日進流基質為人工合成廢水及實廠廢水，以 1：1 比例進行調配。	
	1000	6.13	6.54	20	25.1	4.3									
	1000	6.30	6.40	0	25.1	4.3									
2月 20日	1000	6.39	6.50	0	23.6	4.4	2186	1741	211.4	78.86	5.97			■ 本日進流基質為人工合成廢水及實廠廢水，以 1：1 比例進行調配。	
	1000	6.41	6.46	0	23.5	4.2									
	1000	6.36	6.47	0	24.0	4.3									
2月 21日	1000	6.35	6.44	0	23.8	4.3	2280	1798	192.3	80.77	6.50			■ 本日進流基質為人工合成廢水及實廠廢水，以 1：1 比例進行調配。	
	1000	6.37	6.42	0	24.2	4.3									
	1000	6.62	6.62	0	25.0	4.6									
2月 22日	1000	6.60	6.60	0	24.0	4.3	2410	1822	193.1	80.69	6.63			■ 本日開始進流基質單純使用人供合成廢水。 ■ 增加一組潛水馬達增加攪拌效果。	
	1000	6.61	6.57	0	25.0	4.4									
	1000	6.00	6.16	0	24.8	4.4									
2月 23日	1000	5.77	6.04	4	27.0	4.4	2498	1850	185.6	81.44	6.13	23.5	24.0	23.0	■ 參考中鋼曾主任建議，馴化槽 pH 值操作調整為 6.00~6.30 區間。
	1000	5.78	6.11	8	27.0	4.4									
	1000	5.77	6.12	8	26.8	4.4									
2月 24日	1000	5.77	6.11	8	27.0	4.0	2674	1846	181.3	81.87	6.07	23.5	24.5	23.0	
	1000	5.78	6.16	8	28.0	4.0									
	1000	5.75	6.11	6	27.5	4.0									

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)= [基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD] ÷ 基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT : 20 (day)    餵養頻率： 3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
92年 2月 25日	1000	5.79	6.11	7	27.6	4.0	2667	1832	182.4	81.76	5.82		24.1	■ 晚上 11:00 餵食時發現供氣泵停止運作。
	1000	5.86	6.10	6	28.0	4.0							24.7	
	1000	5.83	6.15	6	27.8	3.10							23.6	
2月 26日	1000	5.91	6.14	6	28.0	3.05	-	-	-	-	-		23.7	■ 變更人工合成廢水內 Glucose 的部分，改以 GGA 取代。
	1000	5.91	6.13	5	28.0	3.50							24.3	
	1000	5.96	6.12	5	29.0	2.80							24.6	
2月 27日	1000	6.00	6.15	5	27.3	2.50	2917	2131	308.6	69.14	6.68		24.1	■ 下午 3 點變換供氣泵。
	1000	6.04	6.15	4	28.6	2.4							24.5	
	1000	5.96	6.13	4	29.0	7.6							24.5	
2月 28日	1000	6.07	6.16	3	27.5	7.5	3012	2203	287.9	71.21	7.49		24	
	1000	6.08	6.17	0	28.1	7.4							24.5	
	1000	6.04	6.18	3	29.0	7.4							25	
3月 1日	1000	6.05	6.17	3	29.0	7.1	3190	2383	282.3	71.77	7.12		25	
	1000	6.13	6.15	0	27.5	7.1							25	
	1000	6.07	6.13	2	28.0	7.1							25	
3月 2日	1000	6.14	6.14	0	29	7.8	3184	2361	256.2	74.38	7.23		24	
	1000	6.12	6.15	0	29	7.8							25	
	1000	6.15	6.17	0	29	7.8							24.5	
3月 3日	1000	6.17	6.20	0	28.5	7.5	3017	2689	277.7	72.23	7.35		24	
	1000	6.19	6.21	0	29	7.4							25	
	1000	6.17	6.18	0	29	7.5							25	

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)= [基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD] ÷ 基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT： 20 (day)    餵養頻率：3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
92年 3月 4日	1600	6.18	6.21	0	28.5	7.2	2994	2650	433.2	72.93	7.97		24.5	
	1600	6.22	6.24	0	26.1	7.0							22.0	
	1600	6.16	6.20	0	28.4	7.0							23.0	
3月 5日	1600	6.20	6.22	0	28.6	7.1	3143	2797	447.1	72.05	7.78		24.0	
	1600	6.20	6.23	0	28.0	7.0							24.0	
	1600	6.20	6.21	0	28.0	7.0							24.0	
3月 6日	1600	6.22	6.23	0	29.0	7.0	3066	2728	445.1	72.18	7.82		24.0	
	1600	6.21	6.23	0	29.2	7.2							24.5	
	1600	6.22	6.25	0	29.0	7.1							24.0	
3月 7日	1600	6.25	6.25	0	29.0	7.2	3010	2675	417.3	73.92	7.78		23.0	
	1600	6.27	6.28	0	25.7	7.8							21.0	
	1600	6.3	6.27	0	26.0	7.5							21.0	
3月 8日	1600	6.27	6.27	0	25.6	7.4	3150	2812	384.9	75.94	7.38		20.0	
	1600	6.24	6.25	0	25.2	7.5							20.1	
	1600	6.22	6.22	0	27.0	7.4							21.0	
3月 9日	1600	6.25	6.25	0	26.5	7.4	3080	2730	399.7	75.02	6.37		21.0	馴化槽廢棄污泥上澄液取樣分析，NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> =291.6 mg/L，NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =176.6 mg/L，NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 115.0 mg/L。
	1600	6.25	6.25	0	24.0	7.5							21.0	
	1600	6.26	6.25	0	24.0	7.4							21.0	
3月 10日	1600	6.26	6.25	0	24.0	7.5	2985	2654	374.2	76.62	6.78		20.5	
	1600	6.21	6.25	0	21.0	7.5							19.0	
	1600	6.21	6.21	0	22.0	7.5							20.0	

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)=[基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD]÷基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT： 20 (day)    餵養頻率：3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
92年 3月 11日	1600	6.24	6.25	0	22.0	7.5							20.0	
	1600	6.19	6.19	0	20.3	7.5			410.6	74.34	6.45		21.0	
	1600	6.19	6.21	0	25.0	7.4							21.0	
3月 12日	1600	6.19	6.19	0	24.5	7.5	3004	2668					21.0	
	1600	6.14	6.23	0	23.9	7.4			22.0					
	1600	6.21	6.22	0	24.0	7.4			22.0					
3月 13日	1600	6.22	6.22	0	24.0	7.4			399.7	75.02			21.5	
	1600	6.17	6.22	0	24.3	7.3	22.0							
	1600	6.20	6.21	0	24.5	7.4	22.0							
3月 14日	1600	6.21	6.24	0	24.0	7.4			377.5	76.41	6.75		22.0	
	1600	6.20	6.25	0	24.5	7.3	22.0							
	1600	6.24	6.25	0	24.0	7.4	22.0							
3月 15日	1600	6.22	6.23	0	25.0	7.4	3160	2819					23.0	
	1600	6.22	6.23	0	25.0	7.4			23.5					
	1600	6.24	6.22	0	26.0	7.4			24.0					
3月 16日	1600	6.21	6.23	0	25.0	7.4			367.2	77.05			24.0	
	1600	6.22	6.24	0	24.0	7.4	24.0							
	1600	6.23	6.23	0	27.0	7.3	25.0							
3月 17日	1600	6.15	6.24	0	27.0	6.5			357.4	77.66	6.64		24.0	
	1600	6.26	6.28	0	27.0	6.7	25.0							
	1600	6.29	6.30	0	27.5	6.7	25.0							

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)=[基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD]÷基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT : 20 (day)    餵養頻率： 3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
92年 3月 18日	1600	6.30	6.30	0	27.5	6.5	2922	2583					24.0	
	1600	6.25	6.30	0	25.8	6.7							24.0	
	1600	6.29	6.35	0	25.2	6.4							22.0	
3月 19日	1600	6.31	6.30	0	25.0	6.5			398.2	75.11			21.8	
	1600	6.28	6.31	0	25.5	6.3							21.0	
	1600	6.29	6.30	0	24.2	6.5							22.0	
3月 20日	1600	6.18	6.20	0	25.0	6.5			376.8	76.45	6.54		22.0	
	1600	6.19	6.21	0	24.5	6.4							22.0	
	1600	6.20	6.22	0	24.5	6.5							22.0	
3月 21日	1600	6.21	6.24	0	24.0	6.6	3051	2711					22.0	
	1600	6.21	6.23	0	25.0	6.5							22.0	
	1600	6.21	6.24	0	24.0	6.6							22.0	
3月 22日	1600	6.23	6.22	0	24.0	6.4			360.6	77.46			21.0	進行試驗
	1600	6.25	6.26	0	24.0	6.3							21.5	
	1600	6.25	6.33	0	24.0	6.4							21.0	
3月 23日	1600	6.29	6.30	0	24.5	6.6			436.8	72.70	6.95		21.0	
	1600	6.24	6.27	0	24.3	6.5							21.5	
	1600	6.32	6.32	0	23.5	6.5							22.0	
3月 24日	1600	6.31	6.32	0	24.5	6.6	2931	2604					22.0	
	1600	6.32	6.33	0	24.5	6.5							21.5	
	1600	6.26	6.31	0	24.5	6.6							22.0	

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)=[基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD]÷基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT： 20 (day)    餵養頻率：3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
92年 3月 25日	1600	6.29	6.30	0	23.5	6.5			322.9	79.82			21.0	
	1600	6.27	6.27	0	24.0	6.6					21.5			
	1600	6.24	6.27	0	25.0	6.4					23.0			
3月 26日	1600	6.26	6.26	0	25.0	6.5			349.4	78.16	6.68			
	1600	6.27	6.27	0	25.5	6.5						22.0		
	1600	6.26	6.28	0	27.0	6.5						23.5		
3月 27日	1600	6.24	6.24	0	26.5	6.7	3140	2792					24.0	
	1600	6.25	6.26	0	26.0	6.8					24.5			
	1600	6.15	6.20	0	26.7	6.6					25.0			
3月 28日	1600	6.20	6.20	0	27.0	6.7			309.3	80.67			24.0	
	1600	6.20	6.21	0	26.5	6.5					23.5			
	1600	6.20	6.20	0	26.5	6.6					24.0			
3月 29日	1600	6.17	6.20	0	26.5	6.4			342.8	78.57	6.18		馴化槽廢棄污泥上澄液取樣分析，NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> =270.5 mg/L，NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =143.9 mg/L，NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 100.0 mg/L。	
	1600	6.19	6.20	0	26.5	6.5						24.0		
	1600	6.20	6.21	0	28.0	6.5						25.0		
3月 30日	1600	6.20	6.20	0	27.0	6.6	3024	2682					25.0	
	1600	6.21	6.21	0	27.5	6.5					25.0			
	1600	6.19	6.20	0	27.0	6.4					25.0			
3月 31日	1600	6.22	6.24	0	27.0	6.5			321.9	79.88			25.0	進行試驗
	1600	6.21	6.22	0	27.0	6.4					25.0			
	1600	6.21	6.21	0	28.0	6.5					26.0			

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)=[基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD]÷基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT : 20 (day)    餵養頻率： 3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明		
92年 4月 1日	1600	6.20	6.21	0	28.0	6.5			330.7	79.33	6.81		26.0			
	1600	6.21	6.22	0	27.5	6.6							26.0			
	1600	6.20	6.21	0	27.5	6.5							27.5			
4月 2日	1600	6.20	6.21	0	28.0	6.4	3149	2808					26.0			
	1600	6.20	6.20	0	28.0	6.4										26.0
	1600	6.20	6.21	0	29.0	6.6										27.0
4月 3日	1600	6.20	6.21	0	28.5	6.5			293.9	81.63			26.5			
	1600	6.20	6.20	0	28.5	6.6										27.0
	1600	6.20	6.21	0	27.5	6.5										26.0
4月 4日	1600	6.21	6.22	0	28.5	6.5			307.7	80.77	6.88		26.0			
	1600	6.20	6.21	0	28.5	6.5										25.5
	1600	6.22	6.25	0	27.0	6.5										25.0
4月 5日	1600	6.25	6.27	0	26.0	6.5	3114	2777					23.5			
	1600	6.24	6.25	0	26.5	6.6										23.5
	1600	6.25	6.26	0	27.0	6.5										24.0
4月 6日	1600	6.26	6.26	0	26.0	6.6			300.9	81.19			23.0			
	1600	6.25	6.25	0	26.0	6.5										23.5
	1600	6.25	6.26	0	27.0	6.5										24.0
4月 7日	1600	6.25	6.27	0	27.0	6.5			341.5	78.66	6.80		25.0			
	1600	6.21	6.21	0	27.0	6.5										25.0
	1600	6.20	6.20	0	27.0	6.6										25.0

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)=[基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD]÷基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT : 20 (day)    餵養頻率：3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
92年 4月 8日	1600	6.20	6.21	0	27.0	6.5	3198	2853					25.0	
	1600	6.21	6.22	0	27.0	6.5							24.0	
	1600	6.21	6.21	0	27.5	6.6							25.0	
4月 9日	1600	6.20	6.21	0	27.0	6.5			315.9	80.26			24.5	
	1600	6.21	6.21	0	27.0	6.5							24.5	
	1600	6.20	6.21	0	27.5	6.6							25.0	
4月 10日	1600	6.20	6.22	0	27.5	6.5			285.8	82.14	6.58		25.0	
	1600	6.21	6.22	0	27.4	6.6							25.0	
	1600	6.21	6.21	0	27.5	6.5							25.0	
4月 11日	1600	6.20	6.20	0	27.0	6.6	3203	2866					25.0	
	1600	6.20	6.21	0	27.0	6.5							25.0	
	1600	6.20	6.20	0	28.0	6.6							26.5	
4月 12日	1600	6.20	6.22	0	28.0	6.5			300.3	81.23			26.0	
	1600	6.21	6.22	0	28.0	4.2							28.0	
	1600	6.21	6.22	0	28.0	4.5							28.0	
4月 13日	1600	6.21	6.23	0	28.0	4.4			324.2	79.74	6.03		27.0	
	1600	6.20	6.21	0	28.0	4.5							27.0	
	1600	6.21	6.21	0	28.0	4.5							27.5	
4月 14日	1600	6.20	6.21	0	28.0	4.5	3059	2705					26.0	
	1600	6.20	6.22	0	27.8	7.2							25.0	
	1600	6.21	6.21	0	28.0	7.2							28.0	

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)=[基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD]÷基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT : 20 (day)    餵養頻率： 3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
92年 4月 15日	1600	6.20	6.21	0	28.0	7.3							27.0	
	1600	6.20	6.21	0	27.0	7.2			240.6	84.96			28.0	
	1600	6.21	6.21	0	27.0	7.5							27.0	
4月 16日	1600	6.20	6.20	0	27.0	7.2							26.0	
	1600	6.21	6.21	0	27.0	7.4			248.9	84.44	6.63		25.5	
	1600	6.25	6.25	0	27.0	7.2							26.0	
4月 17日	1600	6.25	6.24	0	28.0	7.1	3195	2861					26.0	
	1600	6.24	6.23	0	28.0	7.1			26.0					
	1600	6.24	6.24	0	27.0	7.3			26.0					
4月 18日	1600	6.23	6.25	0	28.0	7.2							26.0	馴化槽廢棄污泥上澄液取樣分析，NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> =148.6 mg/L，NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =99.6 mg/L，NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 98.5 mg/L。
	1600	6.22	6.23	0	28.0	7.2		202.8	87.32			26.0		
	1600	6.22	6.23	0	28.0	7.3						26.0		
4月 19日	1600	6.23	6.27	0	27.5	7.4							26.0	
	1600	6.25	6.26	0	28.0	7.3			283.5	82.28	6.45		26.0	
	1600	6.25	6.27	0	27.5	7.5							26.0	
4月 20日	1600	6.25	6.26	0	28.5	7.5	3158	2821					26.0	
	1600	6.25	6.25	0	28.0	7.5			27.0					
	1600	6.25	6.29	0	28.0	7.0			26.0					
4月 21日	1600	6.29	6.31	0	28.0	7.2							26.0	
	1600	6.28	6.29	0	28.0	7.3			191.8	88.01			26.0	
	1600	6.29	6.28	0	28.0	7.2							26.0	

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)= [基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD] ÷ 基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT : 20 (day)    餵養頻率： 3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
92年 4月 22日	1600	6.28	6.26	0	29.0	7.2	3126	2714	169.4	89.41	6.72		27.0	進行實驗
	1600	6.27	6.26	0	28.5	7.3							27.0	
	1600	6.16	6.20	0	29.0	7.0							28.0	
4月 23日	1600	6.19	6.20	0	29.0	7.2	3143	2796					27.0	
	1600	6.18	6.20	0	28.0	7.3							26.5	
	1600	6.19	6.21	0	29.0	7.2							28.0	
4月 24日	1600	6.21	6.20	0	29.0	7.1			156.2	90.24			27.0	
	1600	6.18	6.21	0	29.0	7.3							28.0	
	1600	6.20	6.21	0	28.0	7.5							27.0	
4月 25日	1600	6.19	6.19	0	29.0	7.5			181.4	88.66	6.32		26.5	
	1600	6.20	6.20	0	28.0	7.6							27.0	
	1600	6.19	6.20	0	28.0	7.5							26.5	
4月 26日	1600	6.19	6.19	0	28.0	7.3	3159	2826					26.5	
	1600	6.18	6.20	0	28.0	7.2							26.0	
	1600	6.19	6.19	0	28.0	7.5							26.0	
4月 27日	1600	6.20	6.20	0	27.5	7.3			151.6	90.53			27.0	
	1600	6.19	6.21	0	28.0	7.5							27.0	
	1600	6.20	6.21	0	27.0	7.3							26.0	
4月 28日	1600	6.20	6.20	0	28.0	7.5			170.6	89.34	6.79		26.0	馴化槽廢棄污泥上澄液取樣分析：NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> =131.2 mg/L，NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =89.9 mg/L，NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 81.0 mg/L。
	1600	6.19	6.20	0	27.5	7.3							27.0	
	1600	6.20	6.21	0	28.0	7.5							26.0	

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)= [基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD] ÷ 基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT : 20 (day)    餵養頻率： 3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
92年 4月 29日	1600	6.2	6.2	0	28.0	7.2	2943	2602					26.0	
	1600	6.2	6.1	0	29.0	6.3							27.0	
	1600	6.2	6.2	0	29.0	6.2							27.0	
4月 30日	1600	6.21	6.21	0	29.0	6.4			177.5	88.90			27.0	
	1600	6.20	6.20	0	29.0	6.5							26.0	
	1600	6.22	6.22	0	29.0	6.7							26.0	
5月 1日	1600	6.21	6.21	0	29.0	6.6			168.1	89.49	6.06		26.0	
	1600	6.20	6.20	0	29.0	6.7							26.0	
	1600	6.20	6.21	0	29.0	6.5							28.0	
5月 2日	1600	6.20	6.20	0	29.0	6.5	3024	2693					27.0	
	1600	6.20	6.21	0	29.0	6.4							27.0	
	1600	6.20	6.20	0	29.0	6.5							27.5	
5月 3日	1600	6.20	6.21	0	30.0	6.5			155.4	90.29			28.0	
	1600	6.20	6.21	0	30.0	6.5							28.0	
	1600	6.20	6.21	0	30.0	6.5							28.0	
5月 4日	1600	6.20	6.21	0	29.0	6.4			167.5	89.53	6.87		27.0	
	1600	6.21	6.21	0	29.0	6.2							27.0	
	1600	6.20	6.21	0	29.0	6.7							27.0	
5月 5日	1600	6.21	6.21	0	29.0	6.5	2984	2635					27.0	
	1600	6.20	6.20	0	29.0	6.4							27.0	
	1600	6.20	6.21	0	29.0	6.5							27.0	

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)=[基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD]÷基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

## 馴化槽每週操作紀錄表



基質組成： Phenol、SCN-、GGA    SRT : 20 (day)    餵養頻率： 3 (次/day)

日期	基質 S <sub>f</sub> [COD] mg/L	pH1	pH2	[KOH] (mL)	Temp [馴化槽] (°C)	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	出流水 COD (mg/L)	COD 去除率 (%)	SCN- (mg/L)	Phenol (mg/L)	室溫 (°C)	備註說明
5月 6日	1600	6.20	6.20	0	28.5	6.5	3146	2862	165.4	89.66			27.0	進行試驗
	1600	6.21	6.21	0	28.5	6.6							27.0	
	1600	6.20	6.20	0	28.0	6.5							27.0	
5月 7日	1600	6.21	6.20	0	28.0	6.5	3226	2897	151.7	90.52	6.67		27.0	進行試驗
	1600	6.20	6.20	0	28.0	6.4							27.0	
	1600	6.21	6.21	0	28.0	6.5							27.0	
5月 8日	1600	6.21	6.23	0	28.0	6.5	3241	2903					26.5	
	1600	6.21	6.22	0	28.0	6.5							26.5	
	1600	6.10	6.10	0	28.0	6.5							27.0	
5月 9日	1600	6.10	6.15	0	28.0	6.4			152.6	90.46			26.0	進行試驗
	1600	6.17	6.16	0	28.0	6.5							26.0	
	1600	6.17	6.17	0	28.0	6.7							27.0	
5月 10日	1600	6.15	6.20	0	28.0	6.5			147.4	90.79	6.38		26.5	
	1600													
	1600													
5月 11日	1600													
	1600													
	1600													
5月 12日	1600													
	1600													
	1600													

註 1：餵養頻率每天 3 次，時間各為每日早上 7 點，下午 3 點及晚上 11 點，每次餵養間隔時間 8 小時，餵養時將人工合成廢水之 pH 值調整為 6.5~7.0，加入馴化槽後再測定調整槽內 pH 值至設定之操作條件。

註 2：pH1：Before feed；pH2：以 KOH 調整後。

註 3：[KOH]=6 N

註 4：DO 檢測以 WWT 攜帶型溶氧測試儀進行。

註 5：COD 去除率(%)= [基質 COD (S<sub>f</sub>) - 出流水 COD] ÷ 基質 COD (S<sub>f</sub>) × 100%

# 簡 歷

## 一、基本資料

中文姓名	洪 瑞 敏			
英文姓名	Hung Jui-Min			
出生日期	1976 年 05 月 20 日			
聯絡/住宅地址	436 台中縣清水鎮高美里護岸路 57 號			
聯絡電話	(宅).04-26111601 or 04-26110145			
傳真號碼	(公)	E-MAIL	<a href="mailto:lymann.hung@msa.hinet.net">lymann.hung@msa.hinet.net</a>	

## 二、主要學歷

畢／肄業學校	國別	主修學門系所	學位	起訖年月
朝陽科技大學	中華民國	環境工程與管理所	碩士	2000 / 09 至 2002 / 07
朝陽科技大學	中華民國	環境管理系	學士	1996 / 09 至 2000 / 01

## 三、研究成果目錄：

1. 江舟峰、洪瑞敏、吳勇興，我國建築物污水處理設施計畫執行現況與展望，中華民國環境工程學會會刊，第 12 卷，第 4 期。
2. 江舟峰、施肇芳、洪瑞敏、方寶國 (2000) 以數學模式評估垃圾清運民營化實施成效，第十五屆廢棄物處理技術研討會，pp.6-38~6-43，中華民國環境工程學會，雲林。
3. 洪瑞敏、方寶國、陳明智、江舟峰、紀子文 (2001) 塑膠袋膜及餐具回收對垃圾熱值及焚化處理之影響，第十六屆廢棄物處理技術研討會，中華民國環境工程學會，高雄。
4. 洪瑞敏、方寶國、江舟峰、施肇芳 (2001) 台中市廢塑膠袋膜及餐具併入強制垃圾分類制度研究，第十六屆廢棄物處理技術研討會，中華民國環境工程學會，高雄。
5. 蘇銘千、江舟峰、洪瑞敏、鄭陳龍 (2001) 國內容器材質選用及再生處理現況分析與未來管理策略探討，第十六屆廢棄物處理技術研討會，中華民國環境工程學會，高雄。
6. 洪瑞敏、蘇銘千、江舟峰、鄭陳龍 (2001) 廢容器外觀密度分析與其對回收清除補貼費率影響之探討，第十四屆環境規劃與管理研討會，中華民國環境工程學會，高雄。
7. 江舟峰、吳勇興、洪瑞敏 (2002) 建立系統性之環境檢測品管基準：以五天生化需氧量為例，2002 年環境分析化學研討會，環境化學分析學會，台中。
8. 洪瑞敏、江舟峰、白子易、陳俊宏、張庭驊 (2002) 台灣大型都市污水處理廠投資報酬率案例分析之研究，第一屆全國應用經濟研討會，中興大學，台中。
9. 白子易、蔡嘉和、廖婉君、洪瑞敏、邱智慧、呂鴻光、歐陽嶠暉 (2002) 變動 SRT 對 BNR 活性污泥程序操作效率之影響，第八屆海峽兩岸環境保護研討會。



10. Yeong-Shing Wu, Chow-Feng Chiang, Chih-Jen Lu and Jui-Min Hung (2002) Error Analysis in Determining the Biological Heat Potential of an ATAT System, Proc. 27th Wastewat. Treat. Tech., Taiwan, ROC.
11. 江舟峰、白子易、洪瑞敏、吳勇興 (2002) 內部投資報酬率於大型都市污水處理廠之應用與案例分析, pp.95~102, 第 12 屆下水道與水再生研討會, 內政部營建署/台灣水環境再生協會, 台北。
12. 江舟峰、陳俊宏、洪瑞敏 (2002) 污泥乾燥資源回收技術案例探討, 2002 年產業環保工程實務技術研討會, 財團法人中技社 綠色技術發展中心, 台北。
13. 洪瑞敏、陳俊宏、徐碧霜、吳勇興、江舟峰 (2003) 氣泡式呼吸儀生化需氧量 (RBOD) 測定誤差探討, 2003 環境污染控制評估研討會, 元培科學技術學院, 新竹。

#### 四、畢業專題

大學畢業專題: 都會區塑膠袋膜及餐具回收對垃圾熱值影響評估 (Effect of Recycling of Plastic Bags and Dishes to Heat Value of Refuse)

(指導教授: 江舟峰 教授)

碩士論文: 活性污泥之呼吸儀毒性試驗研究 (Establishing A Practical Activated Sludge Toxicity Testing Method by Respirometry) (預計 92 年 7 月 17 日口試通過)

(指導教授: 江舟峰 教授)

#### 五、榮譽

朝陽科技大學, 學行優良獎第一名, 共 4 次 (86 學年上下、87 學年下及 88 學年下學期)。

朝陽科技大學, 學行優良獎第二名, 共 2 次 (87 學年上及 88 學年上學期)。

朝陽科技大學環境管理系, 學行優良獎 (88 學年上)。

朝陽科技大學, 提前修畢學分畢業 (2000 年)。

朝陽科技大學, 獲選學碩士五年一貫學程學生 (2000 年)。

中華民國斐陶斐榮譽學會, 榮譽會員 (2000 年)。

財團法人中國技術服務社, 金開英先生獎學金 (2002 年)。