

東海大學環境科學與工程學系碩士班

碩士論文

利用微藻 *Spirulina maxima* 同時淨化乳品加工廠  
廢水及固定二氧化碳之研究

**Simultaneous Dairy Wastewater Nutrient  
Removal and Carbon Dioxide Fixation by  
*Spirulina maxima* Culture**

研究生：張為棟 Wei-Tung Chang

指導教授：鄧宗禹 博士 Dr. Walter Den

中華民國 100 年 7 月

東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系張為棟君所提之論文

題目：利用微藻 *Spirulina maxima* 同時淨化乳品加工廠廢  
水及固定二氧化碳之研究

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授：

 (簽章)

100 年 7 月 8 日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班張為棟君所提之論文

題目：利用微藻 *Spirulina maxima* 同時淨化乳品加工廠廢水  
及固定二氧化碳之研究

---

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 顏志偉 (簽章)

委員 鄭文伯

柯秉維

陳宇禹

中華民國 100 年 7 月 8 日

## 誌謝

回顧兩年的碩士過程中，很開心順利將論文撰寫完成，首先要感謝指導教授鄧宗禹博士，在兩年期間不斷在學術研究上的教導，給我在實驗上適時的提點並給予很大的發揮空間，論文的撰寫要再次感謝鄧宗禹博士不遺餘力地審閱且給予適當的修正建議。另外，要感謝楊末雄老師、鄭文伯老師及顏宏偉老師，在口試過程中對於本論文及實驗內容給予相當寶貴的指導與建議，使學生受益良多，在此致上最深的謝意。

在研究所兩年過程中，有大多數的時間都待在業界的公司實習，很感謝公司的楊詠翔經理與余銘誠學長對於我的照顧，感謝你們給了我這個實習機會，讓我體驗了比一般研究生更特別的研究所過程，感謝你們，祝福你們家庭幸福。

空汙奈米實驗室的大家庭，謝謝你們在我兩年研究所期間的陪伴，感謝你們在實驗和計畫上相互的幫忙，讓我能順利撰寫完論文，在這兩年一起成長的日子從各位身上也學到很多，希望我們畢業後未來在各自工作領域上都可以有不錯的表現，祝福你們。

最後，感謝我的父母與家人的支持與鼓勵，除了給予我很好的學習環境與機會，在我身上的付出我也很珍惜，對於未來，我會努力地往更好的方向走，為棟永遠愛你們。

## 摘要

由於全球氣候變遷，大氣中二氧化碳濃度上升是被認為造成全球暖化的主要原因。低碳節能的行動，已成為國際間最重要的議題，藻類利用在廢水處理的雖也會產生二氧化碳，但利用藻類行光合作用卻能消耗更多的二氧化碳，使得整個處理系統的二氧化碳總產量成為負值，相較於傳統廢水處理方式可降低排碳量。微藻的光生物反應器是種高轉換效率生物系統將二氧化碳轉換成微藻生物量。在本研究中將以填充式洗滌塔之二氧化碳捕獲技術、微藻固碳及淨化水質之特點整合，進行可行性研究探討。在螺旋藻培養結果顯示，在螺旋藻重新接種時的稀釋倍數的實驗中，稀釋 5 倍且稀釋後的藻液生物量濃度在 0.07 g/L 的條件有最好的生長速率。調整不同添加碳、氮源濃度於培養基，結果顯示 16 g/L  $\text{NaHCO}_3$  添加濃度與 0.3 g/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  添加濃度有最好的生長結果，分別以利用培養基內的無機碳與  $\text{NH}_4^+$ 。本實驗過程中 1g 的螺旋藻可固定 4.38 克的二氧化碳。填充式洗滌塔實驗結果顯示，最佳的液/氣比為 0.06，並以 0.1 M NaOH 溶液吸收空氣中二氧化碳的去除效率達 73%。以乳品加工廠廢水結合填充式洗滌塔，配製 0.5 M 與 1 M NaOH 吸收 1%、10% 二氧化碳去除效率分別為 32%、54%、26% 及 59%。利用配製 0.5 M NaOH 於廢水洗滌 10% 二氧化碳之洗滌液做為培養基，在 8 天的時間內，廢水 COD、BOD、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  淨化效率分別為 80%、62%、52% 及 6%。因此，在本研究以乳品加工廠廢水與填充式吸收塔結合，透過廢水吸收二氧化碳後用於螺旋藻養殖，這樣的系統上整合是能同時節能減碳、水資源再利用及淨化廢水水質的效果。

關鍵字：微藻、二氧化碳、廢水、生物量、營養鹽

## Abstract

Due to the climate change, the atmospheric CO<sub>2</sub> is considered to be one of the main causes of global warming. Microalgae based wastewater treatment also releases CO<sub>2</sub> but the microalgae consume more CO<sub>2</sub> while growing than traditional wastewater treatment plants. The microalgae incorporated photobioreactor is a highly efficient biological system for converting CO<sub>2</sub> into biomass. In this study, the packed tower with the sodium hydroxide solution and dairy wastewater was taken as an absorber to absorb CO<sub>2</sub> continuously, and used these absorbed CO<sub>2</sub> solution to incubate microalgae. In the beginning, the basic incubated experiment show the dilution rate of renewable inoculation was 20%, and the initial appropriate NaHCO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> concentration of *Spirulina maxima* culture medium were 16 g/L and 0.3 g/L, respectively. And the result indicated 1 g microalgal biomass can fix 4.38 g CO<sub>2</sub>. In packed tower, the best liquid/gas ratio was 0.06, and the best CO<sub>2</sub> removal efficiency was 73% by 0.1 M NaOH solution absorbing air. At finally, the best CO<sub>2</sub> removal efficiency was 59% by dairy wastewater with 1M NaOH solution absorbing 10% CO<sub>2</sub>. The wastewater treatment efficiency occurred after 8 days was measured at 80, 62, 52, and 6% for COD, BOD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, respectively. This suggested that *Spirulina maxima* could be incubated in absorbing CO<sub>2</sub> wastewater, which can remove wastewater nutrient and fix CO<sub>2</sub>, simultaneously.

Keywords: Microalgae; Carbon dioxide; Wastewater; Biomass; Nutrient

# 目錄

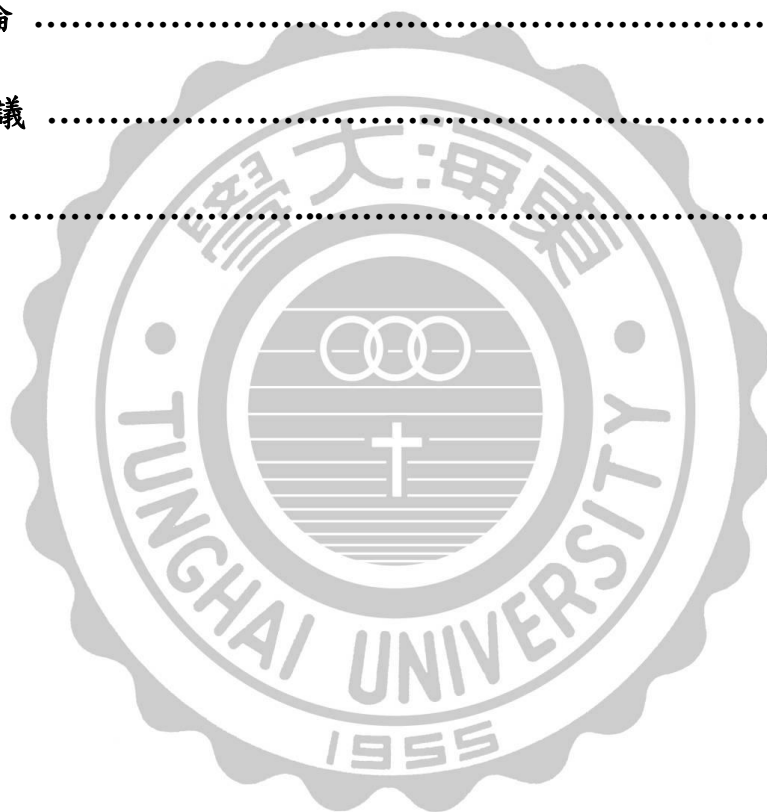
第一章 前言 .....	1
1.1 研究緣起 .....	1
1.2 研究目的 .....	2
1.3 研究範疇 .....	3
第二章 文獻回顧 .....	5
2.1 溫室氣體 .....	5
2.2 二氧化碳的處理方式介紹 .....	6
2.2.1 二氧化碳的捕獲 .....	6
2.2.2 二氧化碳的封存 .....	8
2.3 微藻固碳 .....	10
2.3.1 微藻介紹 .....	10
2.3.2 環境因子對於微藻生長之影響 .....	10
2.3.3 光合作用 .....	17
2.4 螺旋藻之應用價值 .....	19
2.5 光生物反應器之介紹 .....	22
2.6 微藻在汙廢水處理的應用 .....	25
第三章 實驗材料與方法 .....	27
3.1 儀器設備與材料 .....	28

3.1.1 洗滌塔捕碳系統 .....	28
3.1.2 微藻培養系統 .....	28
3.1.3 廢水水質分析 .....	29
3.1.4 微藻乾燥系統 .....	29
3.1.5 周邊設備 .....	29
3.2 碳捕獲洗滌設備 .....	29
3.3 螺旋藻培養 .....	32
3.3.1 藻種 .....	32
3.3.2 培養基組成 .....	32
3.3.3 光生物反應器 .....	34
3.3.4 藻種保存與前培養 .....	35
3.3.5 乳品加工廠廢水 .....	36
3.3.6 實驗步驟 .....	36
3.4 螺旋藻生物質濃度之分析方法 .....	38
3.5 二氧化碳之固碳量計算 .....	40
3.6 二氧化碳溶解通量 .....	41
3.7 比生長速率 .....	42
3.8 水中營養鹽與水質分析方法 .....	43
3.8.1 $\text{NH}_4^+$ 離子濃度檢測方法 .....	43



3.8.2 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 離子檢測方法 .....	44
3.8.3 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 檢測方法 .....	45
3.8.4 化學需氧量(COD)檢測方法 .....	47
3.8.5 生化需氧量(BOD)檢測方法 .....	47
<b>第四章 結果與討論 .....</b>	<b>49</b>
4.1 螺旋藻之基本培養 .....	49
4.1.1 重新接種之稀釋倍數影響 .....	49
4.1.2 培養基添加不同碳源濃度之影響 .....	51
4.1.3 培養基添加不同氮源濃度之影響 .....	53
4.1.4 螺旋藻的二氧化碳利用與藻量的關係 .....	56
4.2 填充式洗滌塔之操作參數影響探討 .....	57
4.2.1 NaOH 溶液濃度對二氧化碳吸收率的影響 .....	57
4.2.2 不同進流空氣流量對二氧化碳吸收率的影響 .....	58
4.2.3 改變二氧化碳濃度之洗滌效率影響 .....	60
4.2.4 液氣比對二氧化碳去除效率之影響 .....	63
4.3 吸收二氧化碳之洗滌液培養螺旋藻 .....	64
4.3.1 洗滌液培養螺旋藻之可行性 .....	64
4.3.2 螺旋藻成分之分析 .....	67
4.4 乳品加工廠廢水之結合應用 .....	69

4.4.1 廢水培養螺旋藻 .....	69
4.4.2 廢水捕獲二氧化碳 .....	70
4.4.3 添加 NaOH 於廢水吸收二氧化碳之影響 .....	74
4.4.4 螺旋藻淨化廢水 .....	79
第五章 結論與建議 .....	84
5.1 結論 .....	84
5.2 建議 .....	85
參考文獻 .....	87



## 圖目錄

圖 2-1 色素對不同光波長的吸收情形 .....	11
圖 2-2 光合作用與光強度之關係圖 .....	13
圖 2-3 藻類行光合作用將二氧化碳轉換生成生物質 和氧氣的過程.....	15
圖 2-4 水中溫度和二氧化碳溶解度的關係 .....	17
圖 2-5 各種光生物反應器示意圖 .....	24
圖 3-1 實驗洗滌設備示意圖 .....	30
圖 3-2 填充式洗滌塔與填充物尺寸規格 .....	31
圖 3-3 實際洗滌設備裝置圖 .....	31
圖 3-4 顯微鏡下螺旋藻形狀 .....	32
圖 3-5 光生物反應器示意圖 .....	34
圖 3-6 實際光生物反應器裝置圖 .....	35
圖 3-7 螺旋藻藻液吸光值與生物質濃度之檢量線 .....	39
圖 3-8 不同 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液濃度與總無機碳濃度檢量線 .....	41
圖 3-9 $\text{NH}_4^+$ 標準溶液濃度對吸光值之檢量線 .....	44
圖 3-10 $\text{NO}_3^-$ 標準溶液濃度對吸光值之檢量線 .....	45
圖 3-11 $\text{PO}_4^{3-}$ 標準溶液濃度對顯色藥劑包測得濃度之檢量線 .....	46
圖 4-1 重新接種之稀釋比例對生長速率之影響 .....	50

圖 4-2 添加不同 $\text{NaHCO}_3$ 濃度對生物質濃度之影響 .....	52
圖 4-3 添加不同 $\text{NaHCO}_3$ 濃度對總無機碳之利用量 .....	52
圖 4-4 添加不同 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 濃度對生物質濃度之影響 .....	54
圖 4-5 添加不同 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 濃度對螺旋藻利用 $\text{NH}_4^+$ 之影響 .....	54
圖 4-6 添加不同 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 濃度對螺旋藻利用 $\text{NO}_3^-$ 之影響 .....	55
圖 4-7 利用曝氣與磁石攪拌培養螺旋藻的生物質濃度變化 .....	57
圖 4-8 不同 $\text{NaOH}$ 溶液濃度對空氣中二氧化碳洗滌之濃度變化 .....	58
圖 4-9 不同進氣流量對於空氣中二氧化碳洗滌之濃度變化 .....	59
圖 4-10 不同進氣流量對於總無機碳吸收速率的影響 .....	60
圖 4-11 二氧化碳偵測器之檢量線校正 .....	61
圖 4-12 二氧化碳 1.61% 洗滌測試 .....	62
圖 4-13 二氧化碳進氣濃度對去除效率的影響 .....	63
圖 4-14 二氧化碳進氣濃度對總無機碳吸收速率的影響 .....	63
圖 4-15 不同進氣流量對於二氧化碳洗滌之濃度變化 .....	64
圖 4-16 洗滌液培養螺旋藻之生物質濃度和 pH 變化 .....	66
圖 4-17 不同稀釋比例之廢水對螺旋藻比生長速率之影響 .....	70
圖 4-18 廢水洗滌 1% 二氧化碳之二氧化碳濃度 與總無機碳濃度變化 .....	72
圖 4-19 廢水洗滌 1% 二氧化碳之二氧化碳濃度與 pH 變化 .....	72

圖 4-20 廢水配製 0.5M NaOH 洗滌 1% 二氧化碳之 二氧化碳濃度與總無機碳濃度變化 .....	73
圖 4-21 配製 0.5 M 與 1 M NaOH 廢水洗滌 1% 二氧化碳之濃度變化.....	76
圖 4-22 配製 0.5 M 與 1 M NaOH 廢水洗滌 10% 二氧化碳之濃度變化.....	76
圖 4-23 配製 0.5 M 與 1 M NaOH 廢水 吸收 1% CO <sub>2</sub> 之總無機碳濃度變化.....	77
圖 4-24 配置 0.5 M 與 1 M NaOH 廢水 吸收 10% 二氧化碳之總無機碳濃度變化 .....	77
圖 4-25 吸收二氧化碳的廢水培養螺旋藻之生物質濃度變化 .....	80
圖 4-26 吸收二氧化碳的廢水培養螺旋藻之 COD 變化 .....	81
圖 4-27 吸收二氧化碳的廢水培養微藻之 BOD 變化 .....	81
圖 4-28 吸收二氧化碳的廢水培養微藻之 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 變化 .....	82
圖 4-29 吸收二氧化碳的廢水培養微藻之 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 變化 .....	82
圖 4-30 吸收二氧化碳的廢水培養微藻之 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 變化 .....	83

## 表目錄

表 2-1 各種化學吸收劑優缺點之比較 .....	7
表 2-2 光合作用中光、暗反應之比較 .....	19
表 2-3 螺旋藻在醫療上的研究 .....	21
表 2-4 不同藻類培養系統的前景與限制 .....	23
表 3-1 螺旋藻 Zarrouk 標準培養基各成份配製濃度 .....	33
表 4-1 螺旋藻經由七天之培養的藻量及碳量利用 .....	56
表 4-2 洗滌液與培養基添加不同碳源濃度 對於螺旋藻生長之比較 .....	66
表 4-3 螺旋藻 <i>Spirulina maxima</i> 營養成份分析結果 .....	68
表 4-4 工業上具二氧化碳固定潛力之微藻組成成份比較 .....	68
表 4-5 洗滌液間二氧化碳溶於 NaOH 水溶液之通量比較 .....	78

# 第一章 前言

## 1.1 研究緣起

自從工業革命以來使得人類生活大幅改變，伴隨而來的經濟繁榮、科學進步以及全球人口大幅增加，也造成了大規模污染、全球暖化、糧食資源不足等衍生問題，導致極端氣候、物種消失、疾病、飢荒等等現象；其中主要的原因為在工業快速發展中人類大量使用煤、石油、天然氣等化石燃料，濫伐森林、使用含氯、氟的含碳化合物和各種農工活動等，造成二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、氧化亞氮(N<sub>2</sub>O)、氟氯碳化物(CFCs)、六氟化硫(SF<sub>6</sub>)等容易吸收長波幅射的氣體(即「溫室氣體(Greenhouse Gas, GHG)」)大幅增加，促使地球的平均溫度上升，造成全球氣候的異常，形成全球暖化(Global warming)現象，此現象即是溫室效應。近 100 年來，大氣中的二氧化碳濃度已經上升了約 30 %，根據聯合國跨政府氣候變遷專門委員會(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)報告〔1〕指出全球平均溫度已比工業革命前的水平高出 0.8 °C，假設二氧化碳排放造成大氣中濃度持續增加，預估本世紀末，地球表面溫度還會持續上升 0.9 °C 至 4.6 °C。

為了解決這些既有存在問題，國際社會也漸漸產生因應的補救措施及政策：從 1988 年 6 月在多倫多舉行的「大氣變遷對全球國際會議」中確認，為解決全球暖化問題，各國二氧化碳排放量至 2005 年時需設法降至比 1988 年排放量降低 20%；1992 年在里約熱內盧舉行的「地球高峰會」建立起初步架構於原則宣示；1997 年京都協議超過 127 個國家簽署京都議定書 (Kyoto Protocol)，為降低溫室氣體，各國協議在 2012 年前將全球的排放量壓低到 90 年代初期的水準；而最近具代表性的會議為 2009 年 12 月在丹麥哥本哈根舉辦的聯合國氣候變化綱要公約第十五次締約國大會暨京都議定書第五次締約國會議(CMP5)，會後各國政府決議保持全球平均溫度較前工業化時代的升幅不超過 2 °C，考慮長期目標設立為 1.5 °C 以內、在協議中規定：

已開發國家在 2010-2012 年間共提供 300 億美元用於支持發展中國家應對氣候變化，並為此計劃建立「哥本哈根綠色氣候基金」。長期資金規定發達國家在 2020 年之前每年提供 1000 億美元。

因此，國際間各個先進國家能源使用的型態，在近幾年逐漸將再生能源列為發展的重點。再生能源主要概括太陽能、風能、水能、地熱能、海洋能、生質能等等，其中生質能源裡又屬微藻的應用被各界看好成為未來發展的趨勢。因微藻不僅可以利用自營性的光合作用將大氣中二氧化碳濃度降低，並可由藻體內部的代謝進而轉換成具有經濟價值的副產物(如藻朮、健康食品、保養品等等)；另外，也可將含油率高的微藻提煉萃取成生質柴油，發展成替代能源，進而達到減緩全球暖化及解決對石化燃料能源的依賴。有鑒於微藻適合在溫暖及太陽光照充足的環境條件下生長，相較於其他緯度較高的國家，台灣地區位屬於北迴歸線上的亞熱帶氣候，氣候溫暖與光照充足的地理優勢是發展微藻固碳工程的有利條件。

## 1.2 研究目的

碳捕獲與封存之技術為現階段國際發展之主流，而國內則以節能減碳做為全民共同目標，美國環保署已具體指出傳統的廢水處理廠為產生溫室氣體二氧化碳的來源之一。雖然藻類利用在廢水處理的也會產生二氧化碳，但藻類行光合作用卻能消耗更多的二氧化碳，使得整個處理系統的二氧化碳總產量成為負值，並且有文獻〔2〕指出利用藻類去除廢水中的生化需氧量(Biochemical oxygen demand, BOD)、氮、磷，比傳統活性污泥法的二級處理更具有成本效益，但以目前而言，卻沒有一套完善的技術方法將碳捕獲封存結合應用於廢水處理，因此本研究主要利用填充式洗滌塔之二氧化碳捕獲技術、微藻固碳及淨化水質之特點，將以上此兩個系統加以整合進行可行性研究。



本研究目的概括以下幾項：

1. 探討螺旋藻(*Spirulina maxima*)最佳生長之培養基中營養鹽(碳、氮源)添加的濃度。
2. 利用填充式洗滌塔結合乳品加工廠廢水進行化學吸收法捕獲二氧化碳，探討利用廢水捕獲二氧化碳之效率及固碳量。
3. 將填充式洗滌塔捕獲二氧化碳後的廢水進行藻類去除廢水中營養源的實驗，探討二氧化碳捕獲後廢水利用在螺旋藻培養之可行性。
4. 最後利用螺旋藻行光合作用將廢水中的營養源去除，探討其淨化廢水之結果。

### 1.3 研究範疇

在研究中主要將二氧化碳捕獲與封存固定透過填充式洗滌塔、微藻與廢水做結合。

#### ✓ 螺旋藻之基本培養研究

進行重新接種時調配不同的稀釋倍數實驗，探討在稀釋後的藻液濃度對於後續進行螺旋藻培養之影響；對於重新接種之培養基中添加不同濃度的碳、氮源條件，探討對於螺旋藻生長之影響及碳、氮源利用之情形，以及螺旋藻的二氧化碳利用與藻量的關係。

✓ 填充式洗滌塔之操作參數影響探討

透過不同的洗滌操作參數，探討其空氣中二氧化碳去除率與吸收量，並測試本設備最佳洗滌操作之液氣比。利用吸收二氧化碳之洗滌液培養螺旋藻，將此吸收二氧化碳後之洗滌液用於培養螺旋藻，觀察其生長情形及分析生長後之螺旋藻成份。

✓ 乳品加工廠廢水之結合應用

利用廢水做為洗滌塔之洗滌液吸收二氧化碳，探討洗滌過程中二氧化碳去除率與吸收量，並利用此吸收二氧化碳之廢水進行培養螺旋藻，探討其生長情形與淨化水質之結果。



## 第二章 文獻回顧

由於大量使用石化燃料導致大氣中的溫室氣體自從工業革命以後迅速地上升，造成全球溫室效應，進而衍生全球暖化的問題，甚至造成了全球氣候變遷。國際間現階段除了要降低各國現今二氧化碳的排放總量之外，發展固定二氧化碳不讓其逸散至大氣中之綠色技術，也是各國必須面對之共同目標。在許多研究報告中將二氧化碳之固定技術分成捕獲與封存兩個部分，捕獲是利用適合的方法將煙道廢氣中的高濃度二氧化碳捕獲起來，再將這些二氧化碳收集做利用；而封存則是選擇適合的封存場址或生物封存之技術將二氧化碳固定，其中生物封存技術則多以微生物中的藻類為發展主軸，藉由其行光合作用生長迅速，相較於利用種植樹木減碳有較高的減碳效率，而且微藻的藻體內有許多可利用的成份(如：蛋白質、油脂、色素等)，等於在利用微藻減碳的同時可產生有附加經濟價值的產物，這一點是現今許多研究選擇利用微藻固碳的主要原因，所以接下來的章節介紹一些學者的研究成果在這二氧化碳捕獲與微藻封存之領域上。

### 2.1 溫室氣體

1997 年「聯合國氣候變化綱要公約」在日本京都更通過了具有管制約束力的「京都議定書」〔3〕，京都議定書管制的溫室氣體項目包括二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、氧化亞氮(N<sub>2</sub>O)、氫氟碳化物(HFC<sub>s</sub>)、全氟化物(PFC<sub>s</sub>)及六氟化硫(SF<sub>6</sub>)等六種溫室氣體，其中又以二氧化碳的量在溫室氣體中對全球升溫所佔的貢獻百分比 55%為最高〔1〕，因此二氧化碳為造成溫室效應的最主要氣體，故如何減少二氧化碳排放到大氣中的濃度及降低現有存在的二氧化碳量為減緩溫室效應的辦法。

## 2.2 二氧化碳的處理方式介紹

大氣中的二氧化碳主要分成自然產生及人為產生，環境中自然生態的釋放為自然產生，人為產生則是因人類活動所造成，其中最主要產生二氧化碳的來源主要是因為燃燒石化燃料做為能源的使用，台灣地區現階段二氧化碳的產生之所以這麼多則是因為台灣的主要發電發式為火力發電，火力發電廠藉由燃煤產生動力發電的同時也釋放了大量的二氧化碳氣體，因此，當人類一邊追求尋找石化燃料的替代能源的同時，也必須繼續研究可行的技術應用，將燃燒石化燃料、燃煤產生的大量二氧化碳先進行「捕獲」，目的是為了先避免排放到大氣中，爾後再設法將二氧化碳「封存」起來，進而達成減碳的目的。

### 2.2.1 二氧化碳的捕獲

現有的二氧化碳捕獲固定技術主要有物理處理、化學處理、薄膜分離及生物固定等，其中，化學溶劑吸收法較常被應用於處理工廠煙道廢氣中的二氧化碳，此技術也被認為最經濟可行，使用溶劑包括醇胺類、氫氧化鈉、氨水、氫氧化鎂等，下表 2-1 為常用的化學吸收溶劑優缺點整理比較，利用化學溶劑此方法主要會有以下些問題：第一點是在有些工廠煙道廢氣中通常含有大量的硫氧化物(SO<sub>x</sub>)，這些溶劑與硫氧化物易產生不可逆的化學反應；第二點是這些化學吸收劑多為強鹼溶液，容易造成吸收設備、輸送管線的腐蝕；第三點是每種吸收設備的尺寸規格皆不相同，操作條件眾多，不易形成最佳性的操作參數及控制〔4〕；第四點是若以連續式處理配置，吸收二氧化碳的洗滌液需大量的用水量，對於台灣常處於缺水的環境條件下則是不利的條件；第五點則是洗滌液後續主要利用管道包括製造阿斯匹靈、乾冰、硬水軟化等，也都需經過再處理的過程步驟，對於洗滌液洗滌後直接利用目前較無實際應用範例；故本研究中則針對第四點與第五點這兩項做進一步研究，探討是否有其突破之處。

表 2-1 各種化學吸收劑優缺點之比較，擷取自〔4〕

	吸收劑	優點	缺點
一級醇胺	MEA	吸收速率快、 價格便宜、 對碳氫化合物 吸收極小	吸收容量小、 不適用於含有 COS 及 CS <sub>2</sub> 時 較具腐蝕性、 熱容量高、 易被煙道中的 SO <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 毒化
二級醇胺	DEA	較 MEA 不具腐 蝕性，適用於含 有 COS 和 CS <sub>2</sub> 時熱容量低	吸收容量較小
三級醇胺	MDEA	吸收容量大、熱 容量低、對 H <sub>2</sub> S 具有選擇性吸 收、易汽提特性	吸收速率慢
具立體障礙胺	AMP	高吸收負載、不 錯的吸收速 率、良好汽提特 性、對 H <sub>2</sub> S 具有 高選擇性吸收	熱容量高
強鹼	NaOH KOH LiOH	去除率良好	溶劑昂貴且無 法再生

## 2.2.2 二氧化碳的封存

因為考量到有大量的二氧化碳氣體待處理，現階段的封存技術以低成本、封存量多的技術優先考量，許多研究傾向利用一些自然環境如海水封存、地層封存作為選擇封存二氧化碳的方式，概述如下：

### 2.2.2.1 海水封存

海洋封存的場址主要有分為表層海水及深層海水，考慮原因為相關海水的溶解度效應和生物效應之影響而造成，表層海水的封存是藉由存在於表層海水的植物性浮游生物，利用陽光行光合作用消耗二氧化碳；深層海水封存是考量到表層海水能夠與大氣層產生密集的混合接觸，導致表層海水中的二氧化碳濃度與大氣層之間達到平衡而飽和，於是將二氧化碳注入深層海水中，因此二氧化碳並不會逸散至上層的表層海水以及大氣層〔4〕，如此一來廣大的海水水域封存被寄望成為可以拯救全球暖化的對策，目前有美國、挪威及日本有初步的試驗，儘管封存效果皆還不錯，但二氧化碳溶於海水會影響其酸鹼值，因此將大量的二氧化碳封存於海水，是否會影響海洋之生態，這一點是目前還尚未仔細評估的。

### 2.2.2.2 地層封存

地層封存的機制類似於石油與天然氣的封存，其方法將二氧化碳於灌注井井口加壓後，利用高於岩層岩壓的壓力注入至 800 公尺深的岩層孔隙中，由於灌注位置的二氧化碳呈現超臨界相態，此時的二氧化碳密度較地層水低，當灌注壓力變小時，灌注位置的二氧化碳將會往上漂浮、移動，一直會到厚層緻密的頁岩才會停止往上飄移，開始往儲存層的兩旁逸散，最後會在側向受到滲透性差的岩層阻擋，停止飄移且長久封存至地層內〔5〕。因此選擇二氧化碳封存場址為二氧

化碳地層封存成功與否的關鍵因素，根據 IPCC 建議，良好的封存場址包括枯竭油氣田、封閉構造、煤層、開放鹽水層等，而台灣較具優勢的地層潛在封存量主要有陸上的枯竭油氣田及封閉構造，估計二氧化碳封存量可達 28 億噸，於濱海地區及台灣海峽之開放鹽水層封存，預估可封存二氧化碳達 138~997 億噸〔5〕，若此技術能發展成功，則能大大降低二氧化碳排放於空氣中，現階段發展的瓶頸則是對於地層封存安全性的疑慮，例如 1986 年喀麥隆 Nyos 湖事件，因地震造成湖底聚積的二氧化碳噴出，二氧化碳迅速擴散造成沿湖 1746 位居民製息死亡〔5〕，因此對於封存廠址的安全性仍需仔細考量。

### 2.2.2.3 生物封存

除了上述的海水封存與地層封存之外，許多研究也著重於利用能行光合作用的生物如微藻、光合細菌和綠色植物，藉由它們有能行光合作用的特性，將二氧化碳自然吸收後轉換成生物質。根據一些研究指出〔6,7〕，微藻類生成一公噸的生物質(Biomass)時，平均可以固定二氧化碳 1.75 公噸，綠色植物生成一公噸的生物質時，約可以固定二氧化碳 0.4 公噸，可以明顯的看到微生物藻類固定二氧化碳的量遠高於綠色植物，以現階段減少砍伐樹木並大量造林的速率來看，對於減緩全球暖化根本緩不濟急。所以，利用微藻封存技術的高生長速率且能行光合作用減少二氧化碳的雙重特性，且此封存技術較無海洋封存和地層封存的安全性上之隱憂，再加上不同的微生物藻類的生物質體中有許多可再加以利用的成分，因此，使用微藻生物封存更是現階段國際間發展成為二氧化碳封存選擇的著重項目之一。

## 2.3 微藻固碳

先前提到，利用能行光合作用的生物封存固定二氧化碳也是現今減緩全球暖化的研究方法之一，因此在本研究中選擇利用微生物的藻類作為封存固定二氧化碳的主要研究方向。

### 2.3.1 微藻介紹

大約在 30 到 40 億年前，最早的藻類「藍綠藻」在地球上出現，淡水及海水水域中皆有它們的存在。因為它們本身和綠色植物一樣具有細胞壁及葉綠素，所以可行光合作用，目前依據微藻的色素組成、細胞壁有無、細胞核種類、儲存物種類可將微藻分為藍綠藻門(*Cyanophyta*)、綠藻門(*Chlorophyta*)、裸藻門(*Euglenophyta*)、輪藻門(*Charophyta*)、金黃藻門(*Chrysophyta*)、甲藻門(*pyrrhophyta*)、隱藻門(*Cryptophyta*)、褐藻門(*Phaeophyta*)、紅藻門(*Rhodophyta*)等九大類。藍綠藻門之微藻細胞與革蘭氏陰性菌細胞結構類似，為行光合作用之自營生物，也因藻體內含有葉綠素及藻藍素，藍綠藻門之微藻多呈藍綠色，在本實驗中選擇的藻種為螺旋藻(*Spirulina maxima*)，以生物學上分類隸屬於藍綠藻門、藍綠藻綱、斷殖體目、顫藻科中的螺旋藻屬(*Spirulina*)〔8〕。

### 2.3.2 環境因子對於微藻生長之影響

微藻生長時所處於的環境條件會直接影響藻類成分，其生長速率在不同的光罩波長、光照強度、光照週期、二氧化碳、溫度、溫度、pH 以及培養基營養鹽的組成等等環境因子中皆會不相同，以下將會藉由一些相關文獻探討這些環境因子對於微藻生長所造成之影響。



### 2.3.2.1 光源

#### (1) 光源波長

光依據波長的不同大致可以分為紫外光、可見光及紅外光，紫外光波長範圍介於 200-400 nm、可見光波長範圍介於 400-750 nm、紅外光波長範圍介於 750-14000 nm，藻類因為藻體內有葉綠素所以能行光合作用，但不同的藻種其擁有的葉綠素種類、葉綠素含量也皆不盡相同，因此不同的光源波長會有不同的吸收波峰，文獻中指出螺旋藻只有葉綠素 a，其餘的葉綠素 b、c、d 皆沒有在藻體內存在〔9,10〕，而葉綠素 a 對於可見光波長的最佳吸收光波長介於 400-450 nm 和 675-700 nm 的範圍內〔11〕。如下圖 2-1 所示；有研究文獻也指出，在相同的光照強度環境條件下，使用藍光、紅光和白光作為光合作用的光源培養紫球藻(*Porphyridium cruentum*)，實驗結果發現利用藍光和紅光培養不僅可以提升光合作用效率也增加紫球藻胞外多醣體的含量〔12〕。

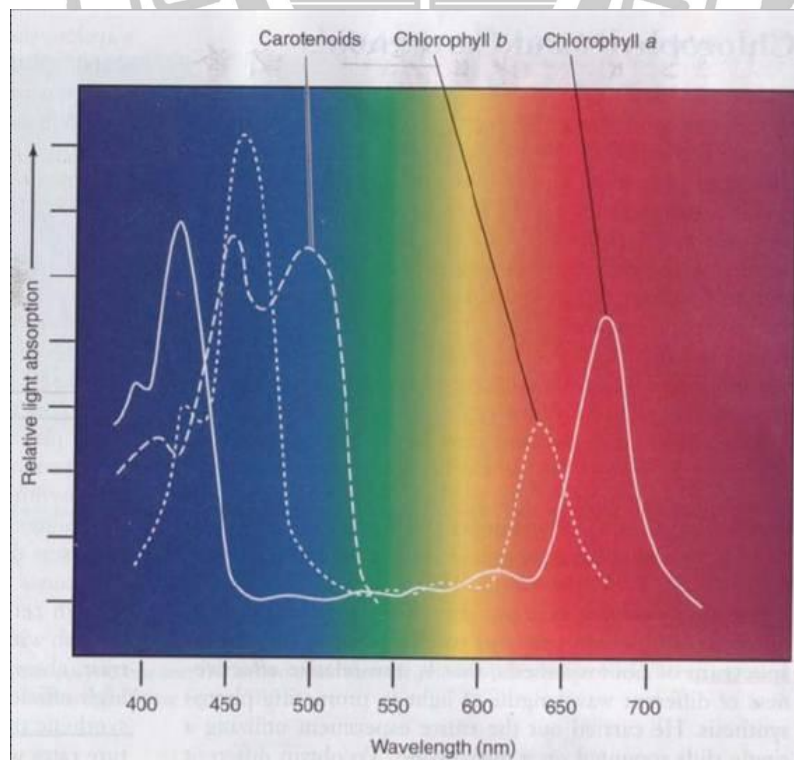


圖 2-1 色素對不同光波長的吸收情形，擷取自〔11〕

## (2) 光照強度

藻類行光合作用生長屬於自營性，有文獻分別指出螺旋藻在 3-5 klux 的光照強度環境下，藻的細胞乾重及蛋白質含量經一段時間培養後皆有明顯增加的現象，最終的細胞乾重從 1.08 g/L 提升到 1.44 g/L，蛋白質從 58.8% 增加到 64.2%；而小球藻(*Chlorella* sp.) 在 40-470  $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  的光照強度下，經培養後其最終藻體細胞乾重從 0.135 g/L 增加為 2.718 g/L [13, 14]，在這種一定的光照強度範圍內光照強度會與藻的生長量成正比關係，此現象稱做為光限制現象(Photo-limitation)；但隨著光照強度持續增加到某一個光照強度時，此時藻類並不會隨著光照強度增加而生長速率加快，反而是呈現一個穩定的生長速率，此現象稱做為光飽和(Photo-saturate)；然而在太強的光照強度條件下，會導致藻類行光合作用效率降低、生長速率變慢，形成光抑制效應(Photo-inhibition)，光合作用與光強度之關係如圖 2-2 所呈現；文獻中也指出微藻(*Euglena gracilis*) 在光照強度 20-200  $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  的條件下，50  $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  時的比生長速率是 20  $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  的 3 倍，最佳的比生長速率是在 100  $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  光照強度條件，超過 150  $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  光照強度比生長速率則開始降低 [15]。

在實際養藻時提供適合且充足的光照強度條件不會是很大的問題(例如使用太陽光、LED 燈或日光燈等等作為光源)，但經過生長後藻液中藻的濃度增加，藻液的顏色也會越來越深，到最後只有在反應器最外層或最上層(開放式露天培養)的藻液能受到光照，在內部的藻液則因外層藻液遮蔽了絕大多光照，使得光照時間變短，影響整批微藻生長的速率，因此如何讓藻液培養的後期在反應器內能平均受光，或是突破只能在反應器外部提供光源的侷限條件，對於微藻發展應用都是會有很大的突破。

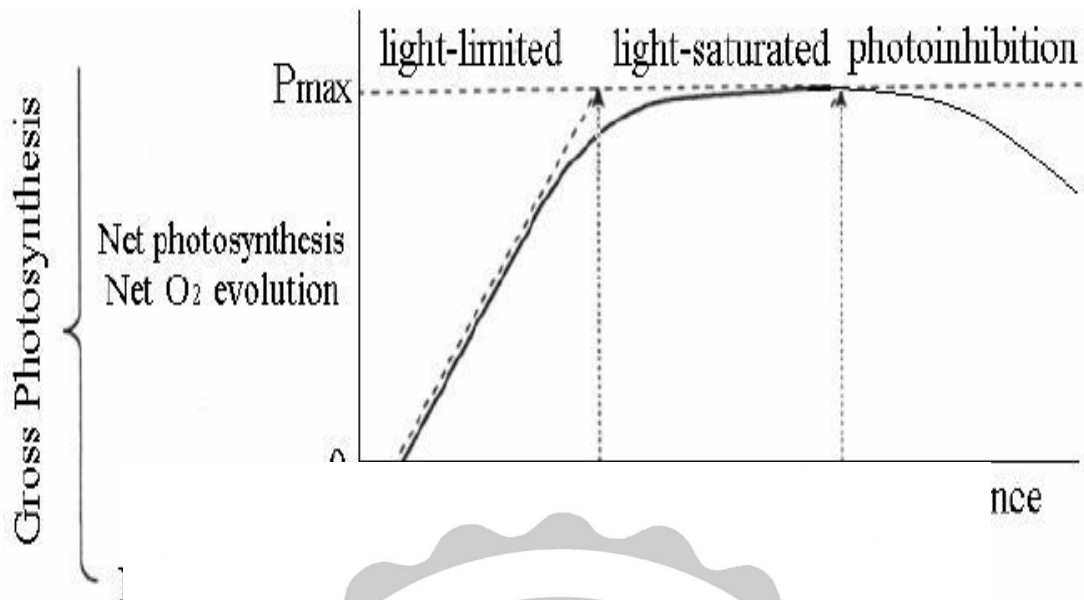


圖 2-2 光合作用與光強度之關係圖，擷取自〔16〕

### (3) 光照週期

地球上具有葉綠素的生物，在有太陽光照的時候會同時行光合作用和呼吸作用，在沒有光照時則是只會行呼吸作用而已，因此在一天 24 小時中光合作用所佔的時間比例對於藻類生長有直接的影響。先前提到過強的光照強度條件下會抑制藻類生長，那麼過長時間的連續光照是否也會有抑制生長的情形發生是值得去探討了解的，在 Rocha *et al.* 的研究中曾經將微藻 (*Nannochloropsis gaditana*) 在一天 24 小時內 12 小時連續光照、12 小時黑暗和一天 24 小時連續光照的兩種環境條件下進行 14 天的培養實驗，結果顯示連續 24 小時的光照不但沒有抑制微藻的生長，並且相較於一天只有 12 小時連續光照的條件下其藻類的細胞數目多了將近 2-3 倍〔17〕；另外在 Jacob-Lopes *et al.* 研究中光照週期更是徹底地分成 0:24、2:22、4:20、6:18、8:16、10:14、12:12、14:10、16:8、18:6、20:4、22:2 和 24:0(黑暗:光照)，結果也顯示連續 24 小時的光照有最佳的體積生長速率 0.77 g/L day 及固碳量 1.44 g/L day〔18〕，故藻類行光合作用光照的時間對於藻量的生長和

固碳量是呈現正比的關係。

### 2.3.2.2 二氧化碳

根據相關研究文獻指出，藻體乾重本身碳的比重大約佔 40-50% [19]，以二氧化碳作為利用的碳源加上其它營養鹽，作為光合反應中轉換成生物質，如圖 2-3 所示，生成 1 公斤的微藻生物質可以固定 1.75 公斤的二氧化碳在藻體內 [6]。藻類行光合作用時，會利用溶解於水中的無機碳作為生長所需之碳源，在眾多無機碳源中如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等等皆能夠被自營性的微藻利用 [20]，其中又以  $\text{HCO}_3^-$  最容易被螺旋藻利用。而直接於培養基中通入  $\text{CO}_2$  則是最普遍也最通用的提供碳源方法；在研究文獻中指出通入適當濃度的  $\text{CO}_2$  於培養基中是有助於藻類做生長、二氧化碳去除效率提升以及藻體的其他成分的增加 [21-23]，Chiu *et al.* 的研究中指出小球藻 (*Chlorella* sp.) 在通入 2% 的  $\text{CO}_2$  條件下有最佳的藻生物質濃度生長 1.445 g/L 及可達 58% 二氧化碳去除效率，在 Hoshida *et al.* 的研究中調整二氧化碳曝氣濃度對 *Nannochloropsis* sp. 的 Eicosapentaenoic acid 產量進行實驗，結果顯示在 2% 二氧化碳曝氣濃度有最佳產量，而在 Carvalho 和 Malcata 的研究中藻類油脂含量也會隨著二氧化碳曝氣濃度增加而提升；在一般培養基添加碳酸氫鈉溶解後作為藻類培養的無機碳源，Jeong *et al.* 的研究指出 [24]，添加過量的碳酸氫鈉於培養基中，也是會抑制藻類生長或造成藻類死亡。不管是通入二氧化碳的方式或是添加營養鹽溶於培養基中，過量的給予碳源都會造成培養基環境條件的改變，通入過多的二氧化碳會直接造成培養基酸化，而添加過量的碳酸氫鈉於培養基則是會造成藻類利用  $\text{HCO}_3^-$  的同時也釋放出  $\text{OH}^-$  使培養基提升本身鹼度 [25]，所以選擇適合的藻種搭配適量和適度的碳源添加是相當重要。

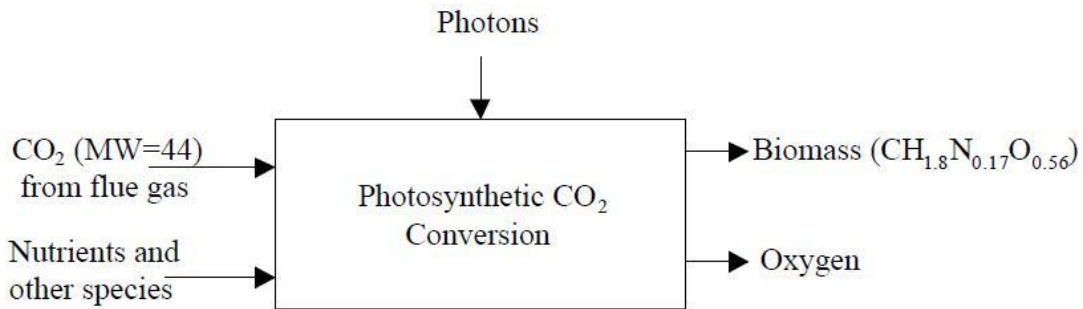


圖 2-3 藻類行光合作用將二氧化碳轉換生成生物質和氧氣的過程，擷取自〔6〕

### 2.3.2.3 酸鹼度

依據每種藻類培養基不同，其生長適合的酸鹼度範圍也不盡相同，培養基酸鹼度的不同會影響無機碳的溶解度、影響藻類無機碳的吸收利用，也會對藻類的代謝作用產生影響；基本上螺旋藻適合生長於酸鹼度 pH 9-11 之間，而本研究使用螺旋藻(*Spirulina maxima*)生長所適合的酸鹼度條件屬於偏弱鹼性，在文獻〔26〕中 Pandey 和 Tiwari 研究螺旋藻生長最理想的培養基起始酸鹼度，發現最佳起始酸鹼度在 pH 8-9 之間，實驗結果發現螺旋藻在此條件生長有最佳的藻重和蛋白質含量，超過酸鹼度 pH 9 的起始培養條件螺旋藻幾乎不做任何生長且在強鹼環境條件酸鹼度 pH 12 則是沒有藻類存活，因此在本研究中參考此條件將接種需要的培養基添加營養鹽後調整至 pH 8-9。

在光合作用自營培養螺旋藻的培養基中，螺旋藻主要的無機碳利用來源是來自於培養基中添加碳酸氫鈉後的溶解，經過培養生長後會吸收利用 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>，在此同時培養基的酸鹼度也會提升，因此到了培養的後期如何維持在生長適合的酸鹼度條件，或是如何在高酸鹼度環境條件使螺旋藻生長維持在最佳生長速率，是值得去探討研究。在 Vonshak *et al.* 的研究提到螺旋藻在細胞外酸鹼度高時，需要利用活化 Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> 逆向轉運蛋白(Antiporters)以維持細胞內的較低酸鹼度，一但細

胞缺少  $\text{Na}^+$  導致  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  逆向轉運蛋白無法順利生成，就會造成細胞內外的酸鹼度差異過大而崩解，螺旋藻就會迅速死亡〔27〕，培養基中的  $\text{Na}^+$  雖不會直接影響酸鹼度變化，但對於螺旋藻在高酸鹼度環境維持生長，調控細胞內酸鹼度是扮演重要的角色。

#### 2.3.2.4 溫度

藻類和一般的生物一樣都有其喜歡的生長溫度範圍內做生長，通常一般可以進行藻類培養及行光合作用生長的溫度落在中溫  $25-40^\circ\text{C}$  的範圍內，最佳的生長溫度則在  $30^\circ\text{C}$  左右〔28-30〕；如圖 2-4 所示，溫度上升會導致二氧化碳的水中溶解度變的很低〔31〕，使得能被利用的碳源不足，進而影響藻類行光合作用。因為光合作用中的反應都是在酶的催化作用下進行，尤其是暗反應部分，溫度會直接影響酶的活性，在低溫的時候，酶的活性降低限制光合作用進行，高溫時也會降低光合作用，原因則是葉綠體和細胞受到高溫的破壞，使葉綠體中的酶轉為鈍化，活性也因此降低，而且藻類的呼吸作用在高溫條件會大於光合作用速率，對於藻量的生長累積並不合適〔8〕。

溫度的控制在實際將微藻放到實場應用是個蠻大的問題，假如要用太陽光作為光照來源，以現今台灣夏天的溫度戶外動輒都高於  $35^\circ\text{C}$  以上，對於戶外利用密閉式的光生物反應器培養微藻，反應器通常透光性良好但散熱性不佳，在長時間受陽光照射下，反應器內藻液溫度會維持在一定的高溫，就會造成上述溫度過高而影響微藻的生長情形發生，對於溫度過高的問題在架設光生物反應器廠址的選擇、光生物反應器的設計、材質選擇都有待更進一步研究之處。

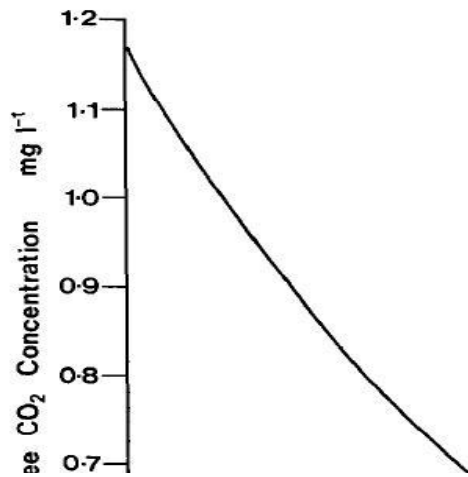
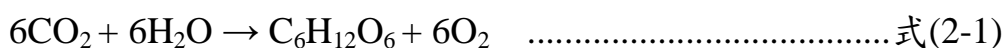


圖 2-4 水中溫度和二氧化碳溶解度的關係，擷取自〔31〕

### 2.3.3 光合作用

藻類的光合作用機制和綠色植物、光合細菌相同，對於自營性的藻類而言，本身並沒有所謂的消化系統，因此必須依靠其它的方式來進行對營養的攝取，在光能的照射下，藻類吸收利用光能將二氧化碳和水轉變成為碳水化合物，而此過程即為光合作用，整個光合作用過程關鍵的參與者是藻體內部的葉綠體，其反應式於以下式 2-1 表示：

式 2-1 光合作用總反應式

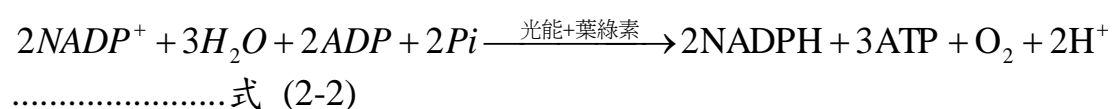


光合作用可被分為光反應和暗反應兩個步驟〔32〕，其反應式與比較如式 2-2、式 2-3、表 2-2 所示，光反應發生場所位於葉綠體的類囊膜(Thylakoid membrane)上，過程是藉由各種色素如胡蘿蔔素

(Carotenoids)、葉綠素 a(Chlorophyll a)、葉綠素 b(Chlorophyll b)等吸收光能，當光子打到色素分子時，色素中某一電子會收到激發，藉由電子從激發態回到穩定態時所釋放出來的能量，進行能量傳遞，電子會在分子之間移轉(通常是葉綠素分子)，直到最終將激發能傳遞至光合系統反應中心，完成光反應的第一個步驟。而在光反應中又可分為光合作用系統 I (PS I)和光合作用系統 II (PS II)兩部份，PS I 是將 NADP<sup>+</sup>還原為 NADPH，PS II 是將水藉由氧化被轉化為氧氣，在這 PS I 和 PS II 兩個系統之氧化還原反應經由循環及非循環兩種傳遞途徑製造光合作用所需的生物能 ATP，此過程為光合磷酸化。光反應主要之目的主要有三點：藉由光分解水，產生氧氣；將光能轉變成化學能，產生 ATP，為暗反應提供能量；利用水光解的產物 H<sup>+</sup>，合成 NADPH 及 H<sup>+</sup>，為暗反應提供還原劑〔32〕。

暗反應發生場所位於葉綠體內的基質，又稱做卡爾文循環(Calvin Benson cycle)，是利用光反應產生的 ATP 和 NADPH 之能量與還原力，將二氧化碳固定，透過體內的代謝途徑轉化成油脂和碳水化合物。卡爾文循環可分為三個階段：羧化、還原和二磷酸核酮糖的再生，首先會將吸收到的一分子二氧化碳，通過一種叫「二磷酸核酮糖羧化酶」的作用，將二氧化碳與 1,5 碳糖 RuBP (Ribulose bisphosphate) 結合在第二位碳原子上。此過程稱為二氧化碳的固定。這一步反應的意義是，把原本並不活潑的二氧化碳分子活化，使之隨後能被還原。但這種六碳化合物極不穩定，會立刻分解為兩分子的三碳化合物 3-磷酸甘油酸。後者被在光反應中生成的 NADPH 和 H<sup>+</sup>還原，此過程需要消耗 ATP，產物是 3-磷酸丙糖，再經過一系列複雜的生化反應，一個碳原子，將會被用於合成葡萄糖而離開循環，剩下的五個碳原子經一些列變化，最後在生成一個 1,5-二磷酸核酮糖，循環重新開始，循環運行六次後生成一分子的葡萄糖〔32〕。

## 式 2-2 光反應之反應式





式 2-3 暗反應之反應式

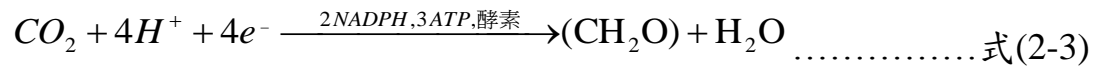


表 2-2 光合作用中光、暗反應之比較

	光反應	暗反應
進行場所	葉綠體的類囊膜	葉綠體內的基質
影響因素	光強度、光波長	溫度、CO <sub>2</sub> 與 O <sub>2</sub> 濃度
反應物	H <sub>2</sub> O	ATP、NADPH、CO <sub>2</sub>
產物	ATP、NADPH、O <sub>2</sub>	碳水化合物
進行時間	有光照情況下	無需光照，但反應中有許多酵素需光能產生活性才有活性
目的	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 光解水產生氧氣</li> <li>2. 將光能轉變成化學能，產生 ATP，為暗反應提供能量</li> <li>3. 水光解的產物 H<sup>+</sup>，合成 NADPH 及 H<sup>+</sup>，為暗反應提供還原劑</li> </ol>	生成碳水化合物

## 2.4 螺旋藻之應用價值

目前在市面上皆可以購得有關於螺旋藻的產品，包括藻錠、面膜、保養品等等，螺旋藻之所以可以被廣泛應用，有一個很大的特點，就是其藻體本身含有大量的蛋白質，約有 50~70%，以及豐富的礦物

質、維生素、必需胺基酸和脂肪酸( $\gamma$ -次亞麻油酸含量最多)〔33〕，螺旋藻也因此被聯合國農糧署(Food and Agricultural Organisation, FAO)評選為最佳單細胞蛋白〔8〕。

在醫學上也有許多的臨床報告指出螺旋藻可以降低血液中膽固醇含量、預防癌症、營造腸胃中健康的乳酸桿菌群、減輕汞及藥物對於腎的毒性、 $\gamma$ -亞麻油酸可刺激前列腺素作用、藻藍蛋白可提高免疫系統、輻射的保護、提高鐵的吸收、調理貧血症及減肥〔34〕，另外能幫助因感染 HIV 及非因感染 HIV 而營養不良的孩童改善體重及貧血問題〔35〕，其應用的廣泛與多樣性概述將由下表 2-3 所示。

本研究之所以會選擇利用螺旋藻也就是看重有多方面的應用價值，除了本身行光合作用可固碳，其藻體內的成份蛋白質、脂肪酸、微生物、礦物質等等皆為人體所需要的，從以上這些文獻更得知對於一些疾病防治和治療也都有不錯的效用，就整體的架構從螺旋藻固碳生長到藻體再利用，可以說是每個環節都有其貢獻度，也因此更確定本研究選擇用螺旋藻做為藻種是有其後續發展性。

表 2-3 螺旋藻在醫療上的研究，參考自〔8〕

研究者	應用	實驗對象	實驗結果
Schwartz & Sklar, 1987	抗腫瘤	倉鼠	服用適量可抑制細胞毒素
Schwartz <i>et al.</i> , 1988	免疫系統	倉鼠	萃取物可防止腫瘤細胞增加繁殖
Nagao <i>et al.</i> , 1991	免疫系統	老鼠	可抑制二異氰酸酯所引起的慢性過敏症
Hayashi <i>et al.</i> , 1992	免疫系統	老鼠	可預防胸腺和單獨病原的增殖
Fukino <i>et al.</i> , 1990	腎毒性	老鼠	可防止汞及 cisplatin 引起的腎衰竭
Tschihashi <i>et al.</i> , 1987	腸道菌群	老鼠	腸胃中比菲得式菌明顯增加
Iwata <i>et al.</i> , 1990	高血壓	老鼠	減緩高血壓

## 2.5 光生物反應器之介紹

有別於一般的微生物細菌的培養，藻類培養需要利用充足的光線，所以被用於在藻類培養的反應器稱為「光生物反應器」(Photobioreactor)，此種反應器的特點在於材質本身需透光性相當良好，且耐熱性要高，才適合被用來做規模化的培養。

以目前實廠商業化生產或是實驗室研究的培養方式來說主要還是以人工培養為主，利用的光生物反應器可分為開放式和密閉式，開放式的光生物反應器從 1950 年開始被應用〔36〕，和密閉式培養器相比較，其優點在於操作成本較低廉，能源使用量也較少，維護及清洗較於容易，類型多為跑道型和池塘型(Raceway pond)，但此開放式光生物反應器有一極大的缺點就是容易受到外界環境因素污染而導致藻類死亡。

在 Brennan 和 Owende 的研究中〔37〕指出，在 2008 年生產 *Dunaliella salina* 的每公斤藻乾重的成本約\$2.55，若做為做生質燃料具有高的經濟效益，現階段商業化的養藻模式也是大多以開放式光生物反應器為主。密閉式的光生物反應器優點則在於藻類可以達到的細胞生長密度較高，不易受到汙染，但由於操作成本較高及設備造價高及維護不易，商業化上僅有在高經濟價值的微藻產品(如：化妝品相關產品)才會使用〔38〕，類型則有管道型(Tubular photobioreactor)、平板型(Flat plate photobioreactor)和圓柱型(Column photobioreactor)〔39〕。在實驗研究則多選用密閉式的光生物反應器，但如果要比較哪種類型擁有較佳的藻產量的運作成本，在眾多的研究中條件因素皆不同，且不同的反應器各有其前景與限制，如表 2-4 所示，目前並沒有一個絕對的光生物反應器適用於任何藻種和環境條件，但以現階段直接在工廠試運作來說，礙於工廠煙囪多在頂樓且設置空間皆有其他處理設備，所以大多以考量密閉式圓柱型或平板型減少設置空間。

表 2-4 不同藻類培養系統的前景與限制，擷取自〔39〕

培養系統	前景	限制
垂直式圓柱型 光生物反應器	高質傳、在低剪應 力下具有較佳的混 合、低能耗、規模 放大可行性高、易 於滅菌處理、易於 藻類固定化之應 用、減低光抑制與 光氧化作用	較低光照面積、建構 需較複雜之材料、藻 類培養之剪應力較 高、規模放大會降低 光照面積
平板式 光生物反應器	較大光照面積、適 於戶外培養、易於 藻類固定化之應 用、光徑較短、較 佳的生物質產率、 相對較便宜、易於 清理、較低溶氧累 積	規模放大需較多間 隔與支撐材料、培養 溫度控制困難、藻類 具延反應器壁生長 問題、流體剪應力會 傷害部分藻種
管道式 光生物反應器	較大光照面積、適 於戶外培養、較佳 的生物質產率、相 對較便宜	具 pH 梯度、氧及二 氧化碳溶解易僅延 管壁發生、發生積 垢、藻類具延反應器 壁生長問題、需較大 的土地空間

A、開放式跑道型



圖片來源：UC San Diego

<http://algae.ucsd.edu/research/algae-farm.html>

B、開放式池塘型



圖片來源：遠東生技公司

科學發展 433 期，2009 年 1 月

C、密閉式圓柱型



圖片來源：交通大學

農業生技產業季刊，2010

D、密閉式平板型



圖片來源：力晶半導體公司

本實驗室研究計畫

E、密閉式管道型



圖片來源：An Outlook on Microalgal Biofuels

*Science*, (2010) 329: p. 796-799

圖 2-5 各種光生物反應器示意圖

## 2.6 微藻在汙廢水處理的應用

美國環境保護署(USEPA-US Environmental Protection Agency)已經明確指出傳統的汙水處理廠也是全球溫室氣體的主要貢獻者之一〔40〕，傳統的生物處理在廢水處理完成後往往會產生大量的活性汙泥，現階段處理汙泥的方式未能尋覓妥適場所處置或再利用，導致大多汙泥採土地衛生掩埋的方式處理，對於台灣本身可用的土地資源就有限的情況下，勢必發展新的替代生物處理廢水的處理方式。而利用藻類處理廢水和傳統的生物處理法一樣在處理過程中也會釋放二氧化碳，但藻類會因為在利用廢水中汙染物當營養源的同時，也會行光合作用而消耗更多的二氧化碳，使整個廢水處理過程達到碳中和。到目前為止台灣國內城市的汙水的處理率和國外先進國家相比，還有很大的進步空間可以提升，也因為都市汙水下水道接管率不完善，造成河川水體優養化及有機汙染。

有鑑於此，國內外對於利用藻類處理城市汙水〔41-44〕、畜牧業養殖廢水〔45, 46〕、二級處理廠的廢水〔42〕以及紡織、煉鋼工廠廢水〔46, 47〕等皆有些初步的研究結果。Shi *et al.* 研究中利用將藻類細胞固定化在一個雙層系統中去除城市汙水中的氮和磷，在這雙層系統中使用了兩種藻類將其自我黏附在潮濕的微孔洞中，處理城市汙水的硝酸鹽效率相當高，連續使用第二次處理自行配製的合成廢水對於磷酸鹽、氨氮、硝酸鹽氮在培養後的第九天都有高達 90% 的去除率；Cho *et al.* 則是研究評估利用二級的城市汙水處理廠的放流水大規模培養微藻做生質燃料的可行性，研究結果在先經過 0.2  $\mu\text{m}$  過濾和紫外線殺菌的前處理下，小球藻不但能有最高油脂的產率，其去除總氮和總磷的去除率分別為 92% 和 86%，適當的前處理程序對於去除與藻類進行養份競爭的微生物對藻量生產是有正面幫助的；Li *et al.* 的研究則是利用滅菌離心分離和原始離心分離處理都市汙水後進行微藻的培養比較，呈現結果是經過滅菌離心分離和原始離心分離後，兩種方式都是可以被供給小球藻生長利用，在經過十四天的培養後，用原始離心分離的都市汙水氨氮、總氮、總磷和化學需氧量分別有

93.9%、89.1%、80.9 和 90.8 的去除率，該系統並且有 50% 的微藻收成率及 0.92 g/L · day 的微藻產量。

Godos *et al.* 利用兩個 464 L 的高效率微藻池塘對西班牙當地畜牧養殖業廢水進行研究，處理時間從一月到十月，平均化學需氧量和總凱氏氮(Total Kjeldahl Nitrogen, TKN)去除率為 76±11% 和 88±6%。Cheunbarn 和 Peerapornpisal 的研究則是希望利用養豬廢水培養藻類，再將養成的微藻利用成為養豬飼料，降低養殖飼料的成本，在其實驗中最佳藻類生長及營養鹽效率是在稀釋原廢水的 10% 條件下，廢水中的化學需氧量、生化需氧量、硝酸鹽氮、氨氮和磷酸鹽的去除率分別為 23%、45%、49%、92% 和 67%，藻量的生長可以達到  $17.8 \times 10^4$  cells/mL 和 55.88% 蛋白質含量。

在工廠廢水上的應用，則是有 Lim *et al.* 研究利用小球藻生物修復台灣的紡織染整的排放廢水，利用四座的批次高速率微藻養殖池，培養過程的藻類葉綠素含量在 0.17-2.26 mg/L 範圍，色度的去除率在 41.8-50% 之間，氨氮、磷酸鹽和化學需氧量的去除率分別為 44.4-45.1%、33.1-33.3% 及 38.3-62.3%，且廢水色度的去除藉由小球藻利用吸附平衡方程式符合 Langmuir 和 Freundlich 方程式模擬。在煉鋼工廠的排放廢水上也有 Yun *et al.* 研究應用，使用小球藻培養在用煙道氣體調配二氧化碳濃度 0.03%、5% 及 15% 的煉鋼廠廢水且沒有控制 pH 及添加 15.3-46 g/m<sup>3</sup> 的磷酸鹽條件下，結果顯示在 15% 二氧化碳濃度和 46 g/m<sup>3</sup> 的磷酸鹽，使用未調整原煉鋼廢水培養小球藻，二氧化碳有 26 g/m<sup>3</sup> h 的固碳量及氨去除率達 0.92 g/m<sup>3</sup> h。

根據以上的研究都表示利用微生物藻類淨化不同類型的廢水皆有不錯的成效，但根據不同藻種之後續用途皆不盡相同，對於本研究用之藻種螺旋藻，其在後續的應用大多是被加工食用，故在選擇特定廢水做淨化的同時，考量到工業廢水對於藻體後續加工食用會有不好的疑慮和觀感，因此選擇利用食品加工廠之廢水做為考量的方向。



### 第三章 實驗材料與方法

本研究二氧化碳的捕獲與封存做系統上的結合，二氧化碳的捕獲是利用在填充式洗滌塔設備中添加 NaOH 水溶液循環洗滌，透過二氧化碳濃度偵測儀觀察其去除效率，以達到二氧化碳的去除而溶解於水溶液中。並使用總有機碳(Total organic carbon, TOC)分析儀分析溶於水溶液中的總無機碳(Total inorganic carbon, TIC)濃度，推算其二氧化碳去除量。在碳封存部分則是使用微生物中的藻類螺旋藻做為封存固定二氧化碳的藻種，螺旋藻培養設備包括利用一般日光燈管做為光能來源、光照度計控制光照強度、以血清瓶做為光生物反應器以及 Zarrouk 標準培養基，在隨培養時間生長的藻量則是利用分光光譜儀量測藻液的吸光值換算成藻生長量，培養基中的主要營養鹽碳和氮的利用則藉由 TOC 分析儀與相關分析方法判別其利用之情形，將培養後的藻液藉由噴霧乾燥機乾燥後送至檢驗單位做分析。在實驗最後的部分則是以乳品加工廠之實廠廢水做為碳捕獲之循環洗滌液及提供螺旋藻生長而封存二氧化碳的培養基，將捕獲與封存做結合，培養過程透過 COD、BOD、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等分析方法判斷其淨化廢水水質之結果。

## 3.1 儀器設備與材料

### 3.1.1 洗滌塔捕碳系統

- ✓ CO<sub>2</sub> 氣體鋼瓶：翔源行氣體公司製造，純度 99.9%、10.0%，用以調配實驗所需的進流氣體二氧化碳濃度之來源。
- ✓ CO<sub>2</sub> 質量流量計：控制由鋼瓶出來的氣體流量，配置實驗過程所需的各種二氧化碳濃度。
- ✓ CO<sub>2</sub> 濃度偵測儀：TSI，IAQ-CALC™7515，偵測實驗中二氧化碳去除結果。
- ✓ 空氣幫浦：Hiblow，SPP-15GA，提供空氣進入洗滌塔內，並作為稀釋二氧化碳的氣體設備。
- ✓ 蠕動幫浦：Eyela，RP-2100，提供進入洗滌塔的循環洗滌水設備。
- ✓ pH 電極：Sartorius，Basic Meter PB-10，測量培養基與藻液的酸鹼值。
- ✓ TOC 分析儀：Elementar，Liqui TOC II，用以分析二氧化碳洗滌過程中溶液裡的總無機碳濃度變化。
- ✓ 管線、氣閥等配件：設備與設備之間連接之必需品，氣體管線為鐵氟龍管，氣閥則是用不鏽鋼製之閥門、配件，購買至氣體動力相關之五金材料行。

### 3.1.2 微藻培養系統

- ✓ 電子天平：Ohaus，AR-210，秤量培養基所添加之化學藥品，以及製作檢量線時秤量藻類乾重。
- ✓ 濾膜 0.45  $\mu\text{m}$ ：Asvantec MFS，CT020A047A，用以將培養基與藻類分離，將過濾後殘留在濾膜的藻類烘乾，定量其乾重。
- ✓ 烘箱：尚偉儀器，Dos 60，製作檢量線時烘乾藻類。
- ✓ 紫外光/可見光 - 光分光光譜儀：Jasco，V-660，在實驗過程中量測藻液的吸光值(Optical Density, OD)，藉由藻液吸光值與藻乾重對應之檢量線，可得知實驗過程隨時間濃度上的變化。
- ✓ 光照度計：Apogee，MQ-100，用以確認實驗提供之光照強度。
- ✓ 日光燈管：東亞照明，T8 省電型燈管 40 W，實驗的光源使用三

組此燈管。

- ✓ 血清瓶：Schott Duran，為實驗中光生物反應器。
- ✓ 空氣幫浦：Rambo，EP-8000，利用幫浦注入空氣於光生物反應器，避免藻類在培養過程中凝聚沉澱。
- ✓ 管線、曝氣石、氣閥、空氣濾膜等配件：光生物反應器與幫浦間連接之材料，空氣傳輸的管線為PV管，空氣濾膜則使用0.45與0.22  $\mu\text{m}$ ，避免空氣中的細菌進入光生物反應器內，曝氣石和氣閥購買於水族、五金材料行。

### 3.1.3 廢水水質分析

- ✓ 直讀式分光光度計：Hach，DR-2400，分析廢水中的COD與 $\text{PO}_4^{3-}$
- ✓ 濾膜 0.45  $\mu\text{m}$ ：Asvantec MFS，CT020A047A，用以將廢水與藻類分離，以避免藻類於廢水中影響分析結果。

### 3.1.4 微藻乾燥系統

- ✓ 噴霧乾燥機：Yamato，Pulvis GB 22，用以將大量藻類去除水份後乾燥後，送至食品工業發展研究所分析成份。

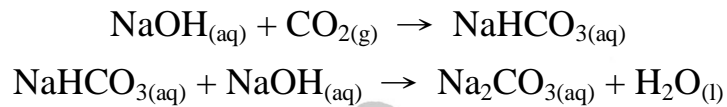
### 3.1.5 周邊設備

- ✓ 超音波洗淨器：Elma，T-780，洗淨實驗中用到之器皿。

## 3.2 碳捕獲洗滌設備

實場業界常用的濕式洗滌塔型式中的填充式洗滌塔做為捕獲二氧化碳之設備，其處理原理是藉由水溶液洗滌廢氣，用以吸收空氣中的污染物，結合洗滌塔內的填充物，以增加液/氣體間的接觸面積，使液體與氣體兩相接觸密切。本實驗所以會選擇此類型之洗滌塔，其主要優點為能處理大量的廢氣，且可以多段洗滌方式去除擁有不同特性污染物的實場煙道廢氣，藉以確保二氧化碳的去除效率。

本實驗洗滌過程利用氫氧化鈉(NaOH)水溶液當作洗滌水，塔頂利用噴頭噴灑霧狀水氣至洗滌塔內，洗滌塔材質為壓克力，塔內加入填充物(Packing)，將二氧化碳溶入至溶液中，利用蠕動幫浦做內部循環，反應化學方程式如下式 3-1，其設備如下圖 3-1 所示，洗滌塔形狀為圓柱型，長度及內徑分別為 40 cm 和 6 cm(如圖 3-2 所示)，實際設備裝置圖如圖 3-3 所示。



式 3-1 NaOH 吸收二氧化碳之反應式

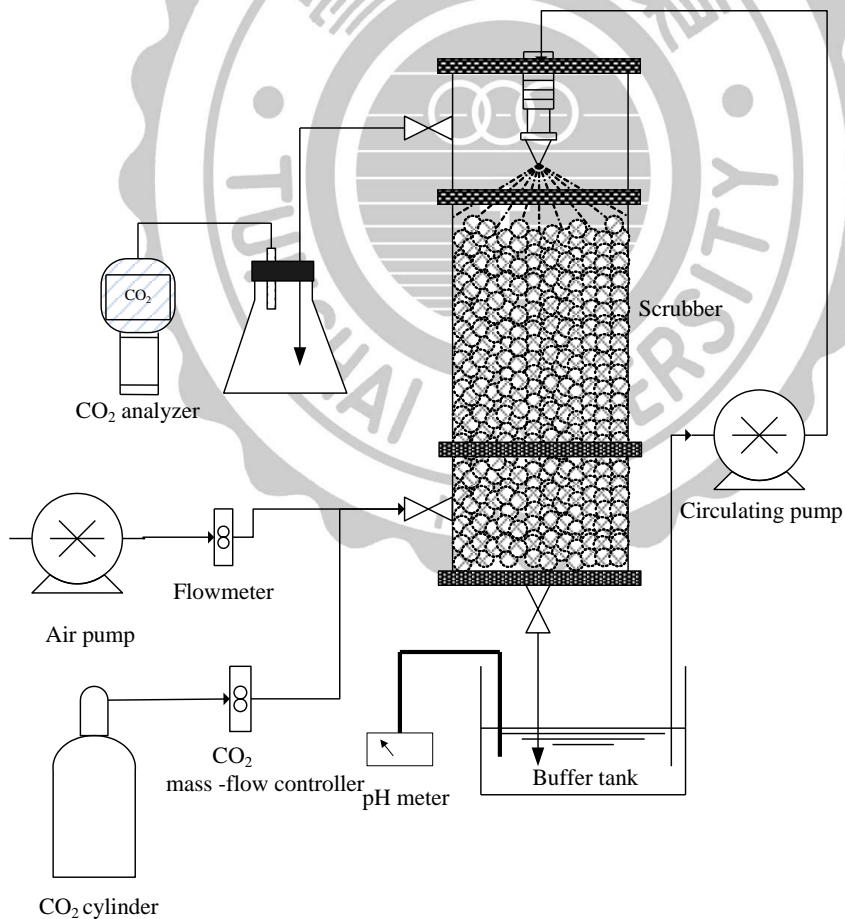


圖 3-1 實驗洗滌設備示意圖

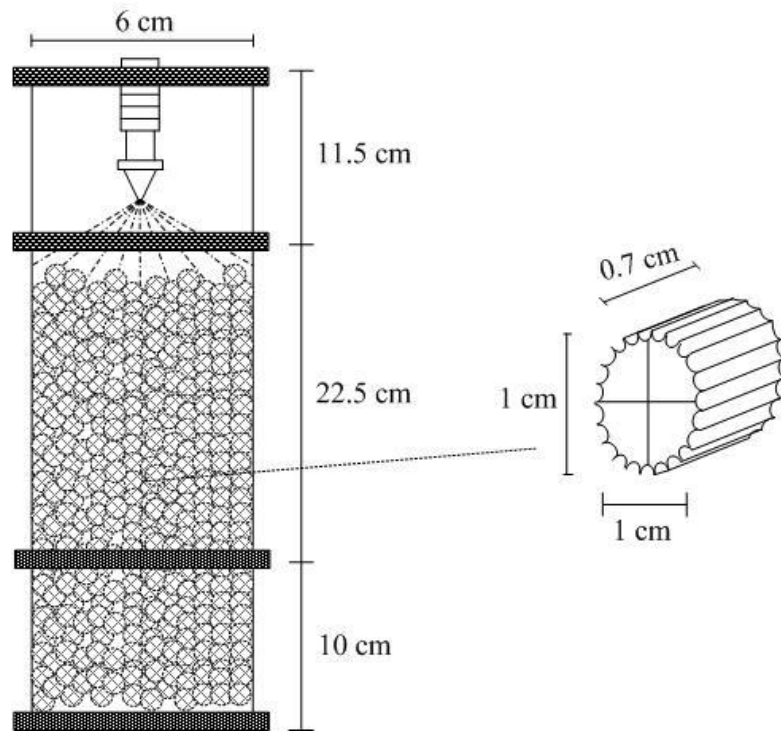


圖 3-2 填充式洗滌塔與填充物尺寸規格



圖 3-3 實際洗滌設備裝置圖

### 3.3 螺旋藻培養

#### 3.3.1 藻種

在本實驗中所使用的藻種來源為螺旋藻(*Spirulina maxima*)，取自屏東東港水產養殖試驗所，因其形狀為螺旋形狀(如下圖 3-4 所呈現)，故被稱做為螺旋藻。以生物學上分類隸屬於藍綠藻門、藍綠藻綱、斷殖體目、顫藻科中的螺旋藻屬(*Spirulina*)。



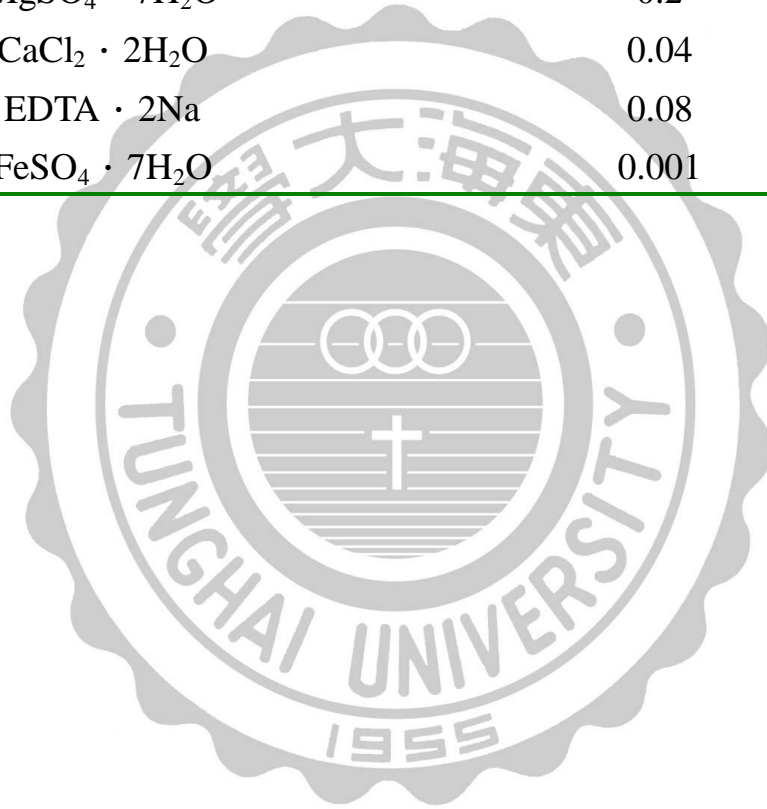
圖 3-4 顯微鏡下螺旋藻形狀

#### 3.3.2 培養基組成

本實驗以 Zarrouk medium 為培養藻類的營養成份，其組成成份如下表 3-1 所示。

表 3-1 螺旋藻 Zarrouk 標準培養基各成份配製濃度

組成成分	配置濃度(g/L)
NaNO <sub>3</sub>	1.25
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.6
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1
NaHCO <sub>3</sub>	16
NaCl	1
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.2
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.04
EDTA · 2Na	0.08
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.001



### 3.3.3 光生物反應器

本實驗利用 1 L 的透明血清瓶作為微藻培養的反應器，光源條件為購買市售的 30 W 日光燈燈管 3 座，反應器擺設的位置為血清瓶最靠近燈管之表面距離燈管約 5 公分左右的位置，使反應器靠近光照的那一面之光照強度控制在  $200-230 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$ 。將矽膠管和曝氣石連結至反應器底部，可避免在培養過程中藻類發生沉澱和凝聚的現象，並可使藻類在反應器中平均受光。瓶口則有矽膠塞封住，避免氣體以外的異物進入反應器內部污染藻液，光生物反應器之設備如圖 3-5 所示，實際光生物反應器裝置圖如圖 3-6 所示。

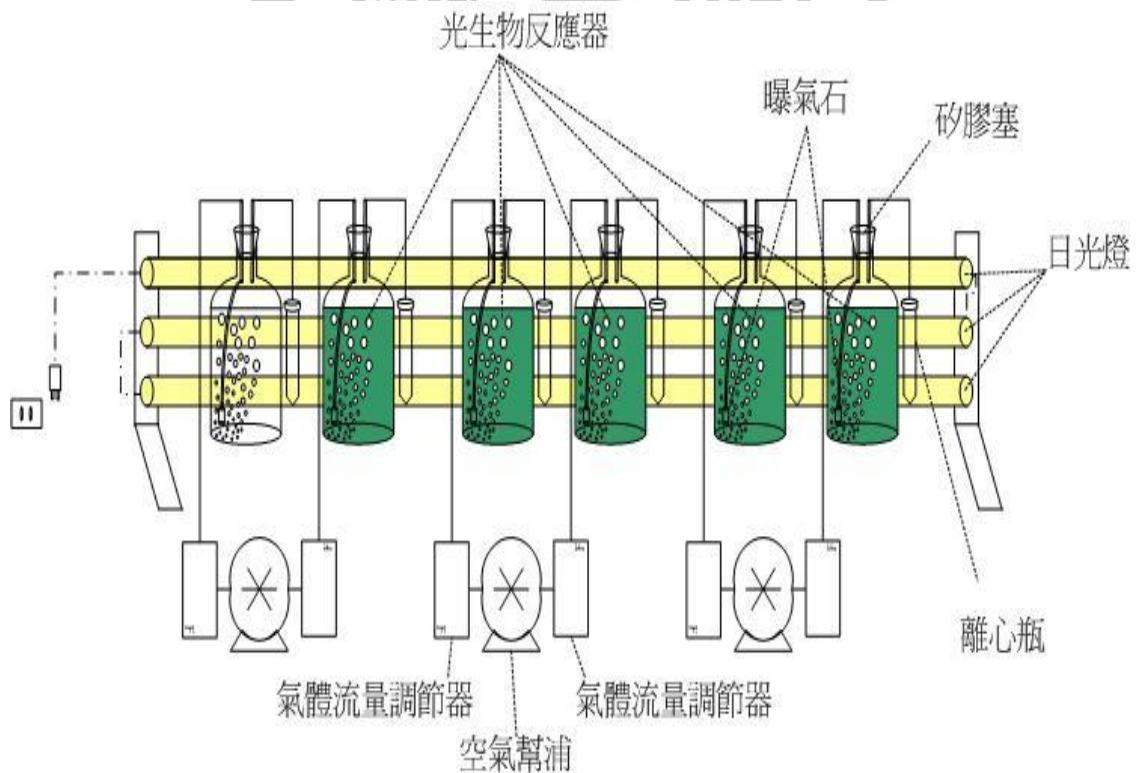


圖 3-5 光生物反應器示意圖



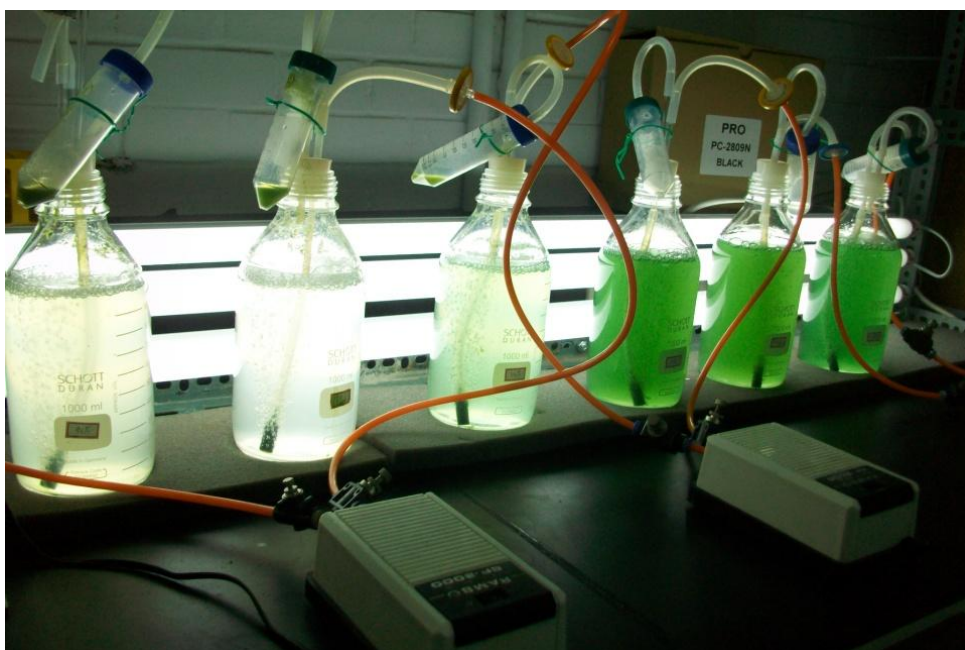


圖 3-6 實際光生物反應器裝置圖

### 3.3.4 藻種保存與前培養

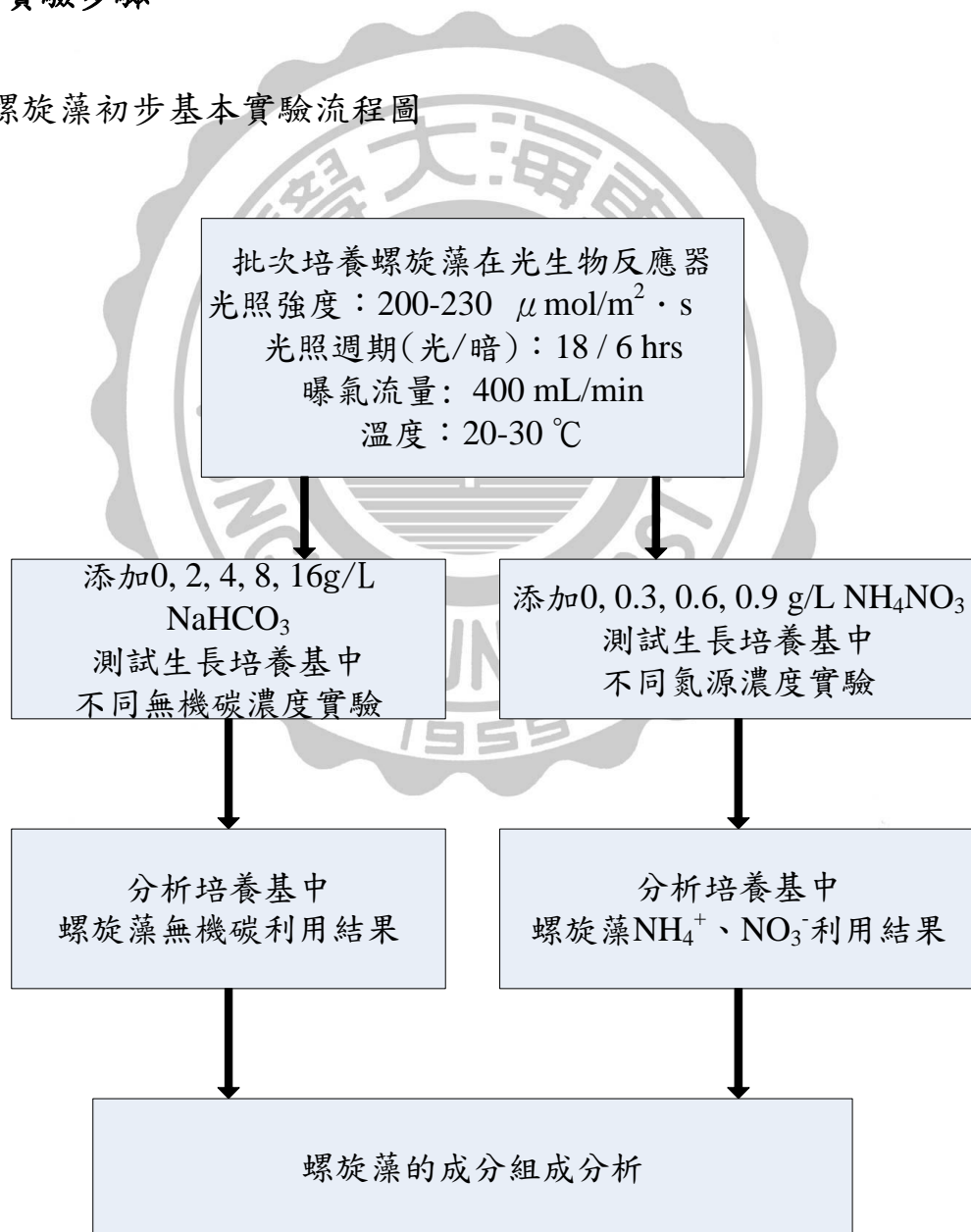
藻種保存採取批次接種的方式，每次取 200 mL 藻種接種至 800 mL 的 Zarrouk 培養基內，混合於 1000 mL 血清瓶培養。於培養後第 7~8 天(約培養一週後為停滯生長期初期)重新接種，使新接種的藻液起始吸光值控制在 0.2 左右。培養期間同樣為了藻液平均受光與避免凝聚沉澱，將空氣注入血清瓶內。在空氣過濾膜前，其曝氣流量為 400 mL/min，二氧化碳濃度約為 300~400 ppmv，光照強度控制在  $200\sim 230 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$ ，每天連續照光 16 小時，室內培養溫度在  $20\sim 30^\circ\text{C}$ ，原本未重新接種的藻液則是會停止照光，但繼續保存直至確定新接種的藻液無生長不良或受到汙染。如有以上情形發生，則可取之重新接種，以確保螺旋藻種源的持續維持。

### 3.3.5 乳品加工廠廢水

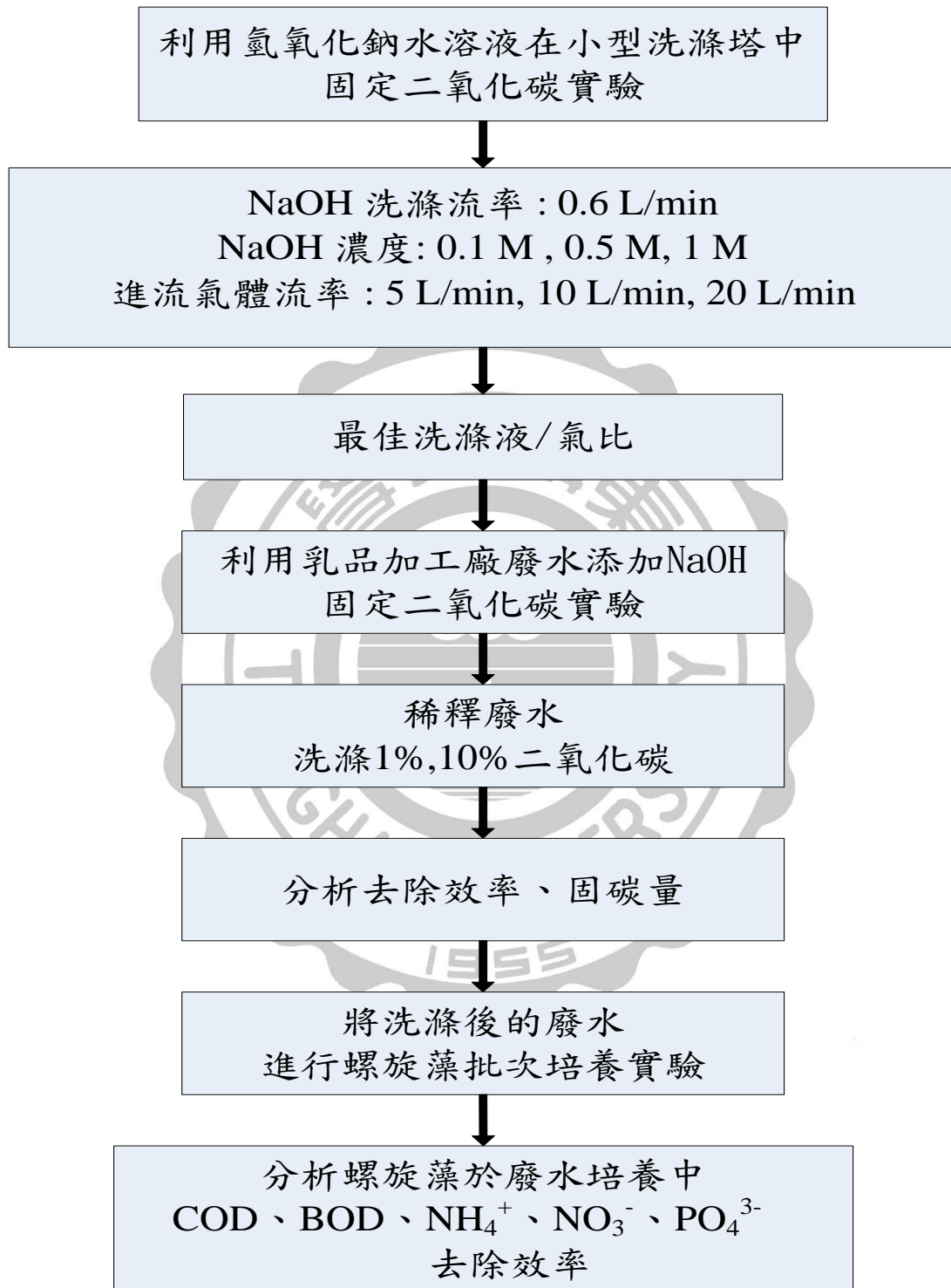
本研究實驗中的廢水來自於本校東海大學校內之乳品加工廠，其水質經由本實驗量測後為  $\text{COD} = 1064 \text{ mg/L}$ 、 $\text{BOD} = 608 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{NH}_4^+] = 75 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{NO}_3^-] = 48 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}] = 322 \text{ mg/L}$ 。

### 3.3.6 實驗步驟

✓ 螺旋藻初步基本實驗流程圖



✓ 利用廢水固碳及螺旋藻去除廢水營養鹽實驗流程圖



### 3.4 螺旋藻生物質濃度之分析方法

在本實驗中以螺旋藻乾重做為生物質生長的衡量基準，為了瞭解在培養的過程中生物質量變化之情形，在實驗過程中採用分光光譜儀測量含有微藻的培養液，由其所得之吸光值(Optical density, OD)，再經由先行製作好的檢量線(如圖 3-7)，即可換算成藻的生物質量，以下為吸光值與微藻生物質量檢量線的製作步驟：

1. 首先利用分光光譜儀對螺旋藻的特徵波長進行測量，發現在特徵波長 680 nm 有最佳吸收波峰，記錄此特徵波長，做為往後測量螺旋藻樣品的固定波長。
2. 將 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙和小鋁盤一起承接放進烘箱內，以 103~105°C 的條件下烘乾 1 小時，烘乾結束後移入乾燥器內冷卻，待其恆重後，使用電子天平秤其重量。
3. 接著以分光光譜儀測量藻液的吸光值並記錄其數值。
4. 取 30 mL 的藻液用烘乾後的 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙、過濾裝置和真空幫浦抽氣過濾，過濾完成後再以 100 mL 去離子水沖洗濾紙，去除濾紙上的一些可溶性無機鹽沖洗掉，以確保有準確的藻體重量。
5. 將過濾完成含有藻體的濾紙再和小鋁盤一起承接放進烘箱內，以 85°C 的條件下烘乾 6 小時。同樣，等烘乾結束後移入乾燥器內冷卻，待其恆重後使用電子天平秤其重量。
6. 過濾後的濾紙和小鋁盤重量減去過濾前濾紙和小鋁盤重量，即可得到螺旋藻 30 mL 的藻重，可以換算其每升藻液生物質量濃度 (g/L)。

重複以上述步驟，將不同的吸光值藻液對應其生物質量濃度，可以得到許多組吸光值與生物質量濃度的對應值，製作一條校正曲線，並添加線性回歸公式，藉由螺旋藻藻液吸光值與生物質量呈現性關係，可以提供一個準確且迅速的螺旋藻生物質量測量方法。

螺旋藻吸光值與生物質量濃度的關係如下圖所示，縱軸為在特徵波長 680 nm 下的吸光值，橫軸生物質則為吸光值對應的生物質濃度 (g/L)。

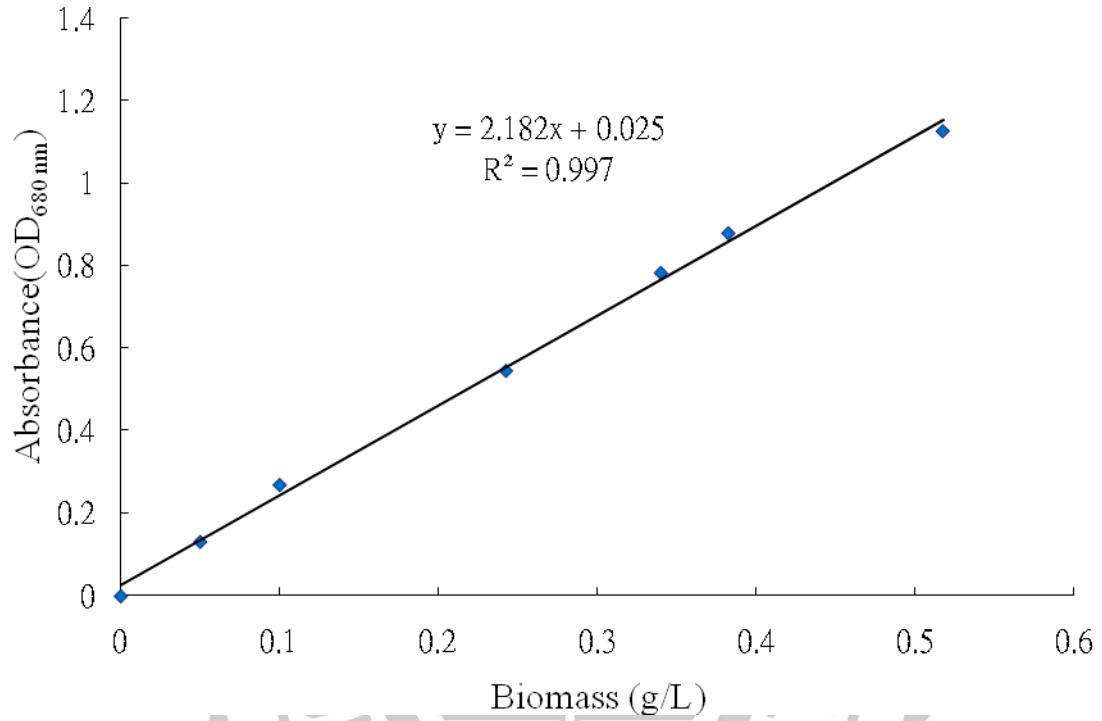


圖 3-7 螺旋藻藻液吸光值與生物質濃度之檢量線

### 3.5 二氧化碳之固碳量計算

本實驗的二氧化碳固碳量主要是利用 NaOH 與二氧化碳之化學反應式(式 3-1)推算，首先需量測培養時間內消耗的總無機碳濃度，透過 NaHCO<sub>3</sub> 溶於水中之總無機碳相對應轉換係數 K 如圖 3-8 所示，求得消耗的總無機碳為多少 NaHCO<sub>3</sub> 後，利用質量守衡定律推算此 NaHCO<sub>3</sub> 等於二氧化碳質量，而得知實驗過程的固碳量。

式 3-2 NaOH 吸收二氧化碳之反應式



式 3-3 為以無機碳消耗量推算二氧化碳利用量之方程式

$$m_{CO_2} = \frac{(\Delta TIC) \times V \times K \times M_{CO_2}}{M_{NaHCO_3}} \dots\dots\dots \text{式(3-3)}$$

$m_{CO_2}$ ：二氧化碳利用量 (g/L)

$\Delta TIC$ ：培養基中總無機濃度消耗量 (g/L)

$V$ ：培養基體積 (L)

$K$ ：NaHCO<sub>3</sub> 溶於水中之總無機碳相對換係數

$M_{NaHCO_3}$ ：NaHCO<sub>3</sub> 分子量 (g/mol)

$M_{CO_2}$ ：CO<sub>2</sub> 分子量 (g/mol)

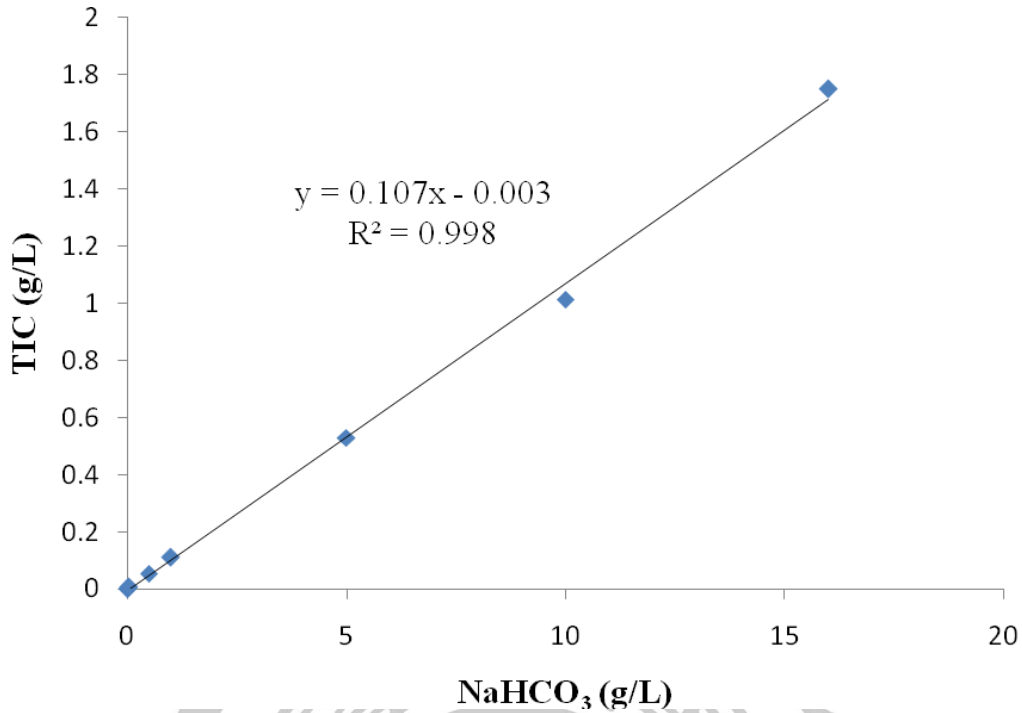


圖 3-8 不同 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液濃度與總無機碳濃度檢量線

### 3.6 二氧化碳溶解通量

根據 Zeman [ 55 ]，二氧化碳溶於氫氧化物水溶液之一階吸收方程式，二氧化碳溶解通量為每單位面積單位時間內溶於溶液的通量，其計算方程式如下式 3-4 所示。

式 3-4 二氧化碳溶於 NaOH 水溶液之通量

$$J_{CO_2} = \sqrt{D_L k_d [OH^-]} K_H \rho_{CO_2} \quad \dots\dots\dots \text{式(3-4)}$$

$J_{CO_2}$ ：二氧化碳溶於 NaOH 水溶液之通量 (mol/m<sup>2</sup>/s)

$D_L$ ：二氧化碳在 NaOH 溶液中的擴散係數 1.78×10<sup>-9</sup>，(m<sup>2</sup>/s)

$k_d$ ：動力常數 6745，(L/mol s)

$[OH^-]$ ：氫氧離子濃度 (mol/L)

$K_H$ ：亨利常數 0.79，(mol/L)water/(mol/L)air

$\rho_{CO_2}$ ：二氧化碳濃度 (mol/m<sup>3</sup>)

### 3.7 比生長速率

比生長速率為對數生長期過程中每小時單位質量的藻體所增加的藻體量稱為藻體的比生長速率，其計算方程式如下式 3-5 所示。

式 3-5 比生長速率  $\mu$  的計算式

$$\mu = \frac{\ln(N_2 / N_1)}{t} \dots\dots\dots \text{式(3-5)}$$

$\mu$ ：比生長速率 (day<sup>-1</sup>)

$N_2$ ：對數生長期結束時藻生物質濃度 (g/L)

$N_1$ ：對數生長期開始時藻生物質濃度 (g/L)

$t$ ：對數生長期過程總時間 (day)



## 3.8 水中營養鹽與水質分析方法

### 3.8.1 $\text{NH}_4^+$ 離子濃度檢測方法

為了了解螺旋藻在培養基中氮源利用之情形，實驗中利用了環檢所公佈的水中氨氮檢測之方法—靛酚比色法〔48〕檢測培養基中的氨氮殘餘量，主要步驟如下：

1. 取 50 mL 的藻液，利用  $0.45\ \mu\text{m}$  的濾膜將螺旋藻與培養基分離。
2. 將過濾後無藻的培養基溶液與 25 mL 的試劑水(二次蒸餾水)置於 50 mL 的附蓋三角錐瓶中或其它適用樣品反應瓶。
3. 於反應瓶內依次序添加入 1 mL 酚、1 mL 亞硝鹽鐵氰化鈉溶液及 2.5 mL 氧化劑溶液(次氯酸鈉和鹼性檸檬酸鹽溶液混合)，每次添加各試劑後都會搖晃數次並放入超音波水槽震盪 1-2 分鐘，以確保其能夠混合均勻。
4. 靜置於室溫暗處下使樣品呈色，樣品呈色時間需達 1 小時以上，此顏色可穩定 24 小時以上。
5. 利用分光光度計量測樣品溶液在波長 640 nm 之吸光值，代入檢量線可求得溶液中氨氮的濃度 (mg/L)，檢量線如下圖 3-9 所示。

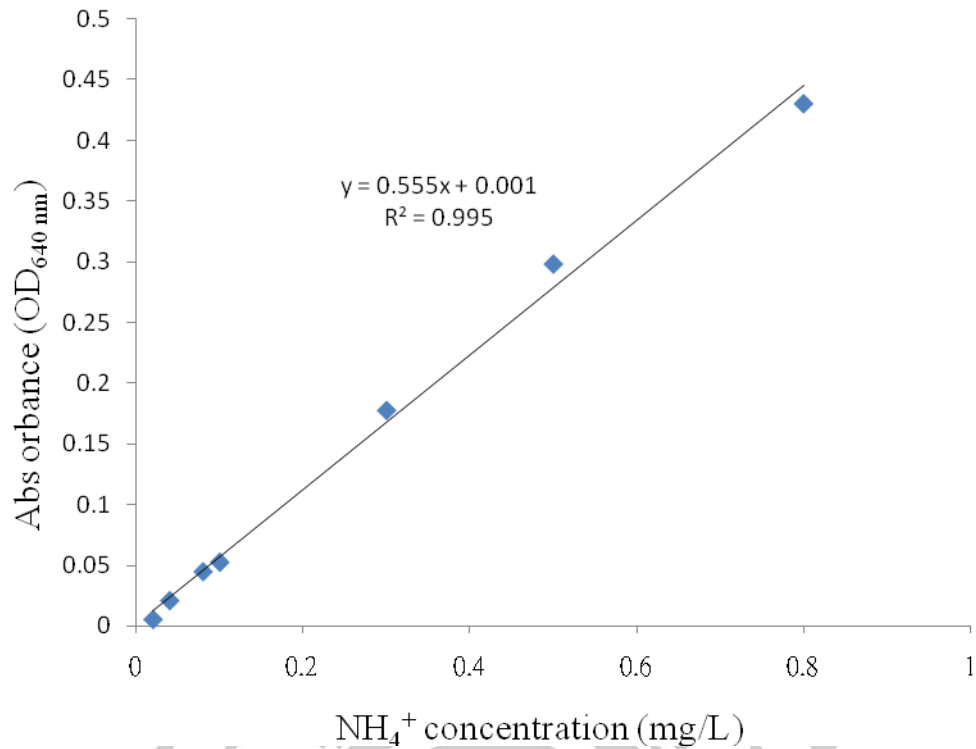


圖 3-9 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>標準溶液濃度對吸光值之檢量線

### 3.8.2 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>離子檢測方法

在培養基中有可能的氮源除了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>之外，還有就是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的氮，為了量測培養基中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的濃度使用的方法為環檢所公佈之水中硝酸鹽氮檢測方法—分光光度計法〔49〕，主要步驟如下：

1. 取 50 mL 的藻液，利用 0.45 μm 的濾膜將螺旋藻與培養基分離。
2. 將過濾後無藻的培養基濾液置於 50 mL 的附蓋三角錐瓶中或其它適用樣品反應瓶。
3. 於空白與待測樣品反應瓶內加入 1 mL 的 1 M 鹽酸溶液，並使其混合均勻。
4. 將空白樣品放入分光光度計內，讀取空白樣品在 220 nm 及 275 nm 之吸光值為背景值，再將待測樣品放入分光光度計內，讀取

空白樣品在 220 nm 及 275 nm 之吸光值。

5.  $\text{NO}_3^-$  之淨吸光值為 220 nm 之吸光值減 2 倍 275 nm 之吸光值，將淨吸光值代入檢量線(圖 3-10)可求得溶液中的  $\text{NO}_3^-$  濃度(mg/L)。

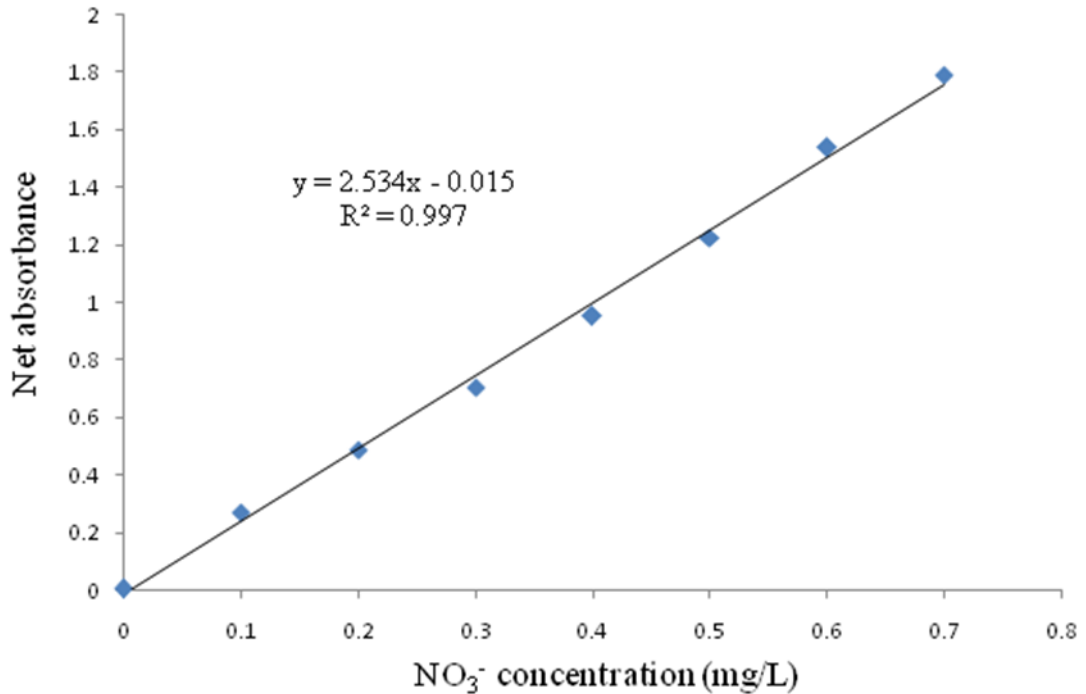


圖 3-10  $\text{NO}_3^-$  標準溶液濃度對吸光值之檢量線

### 3.8.3 $\text{PO}_4^{3-}$ 檢測方法

購買市售之  $\text{PO}_4^{3-}$  反應顯色藥劑包，其反應程序相當於美國環保署認可的廢水分析方法 365.2 和標準方法 4500-P-E，分析濃度範圍為 0.02-3.0 mg/L，分析步驟如下：

1. 開啟直讀式分光光度計(Hach，DR-2400)，選擇 STORED PROGRAMS 選擇內建方法編號 490。
2. 加入 10 mL 待測水樣至樣品瓶內，隨後並加入一包  $\text{PO}_4^{3-}$  反應顯色藥劑包至瓶內，立刻蓋上蓋子使其混合約 30 秒。
3. 按下螢幕上 TIMER 按鈕，開始倒數計時 2 分鐘反應時間。

- 將 10 mL 空白水樣倒入另一樣品瓶內，當聽到計時器倒數結束嗶聲，擦拭空白樣品瓶並置入試管承架，按下 ZERO 按鈕使其歸零。
- 擦拭待測水樣樣品瓶並置入試管承架，按下 READ 按鈕，即顯示水樣  $\text{PO}_4^{3-}$  (mg/L) 分析結果，下圖 3-11 為配製  $\text{PO}_4^{3-}$  標準品濃度與此方法測得知濃度。

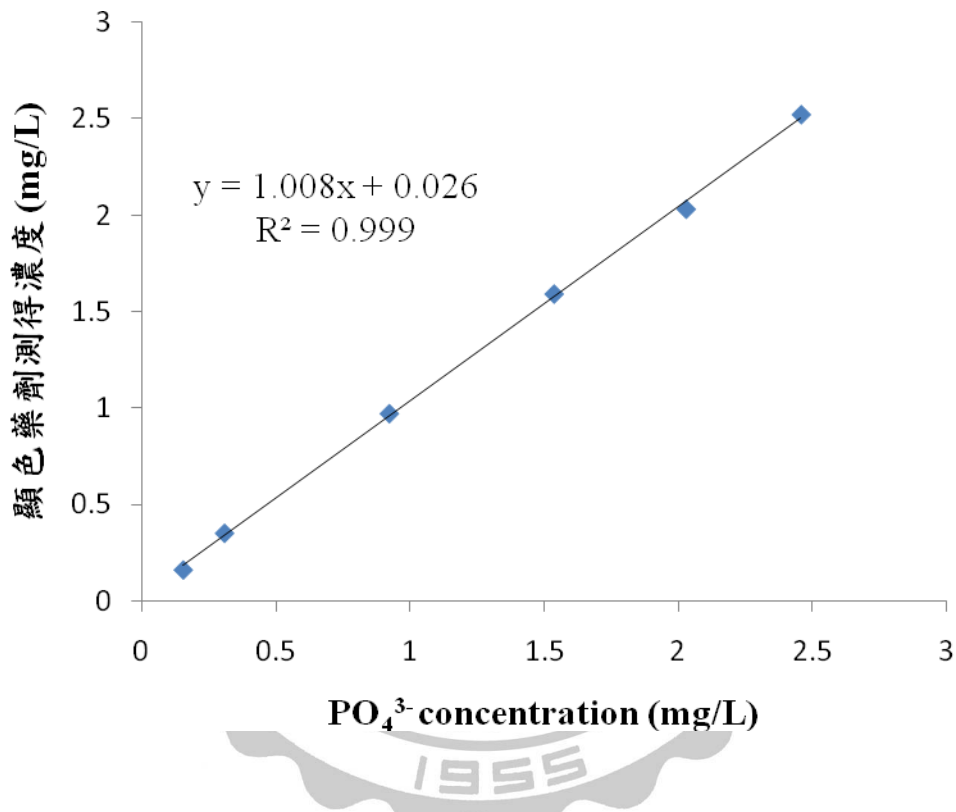


圖 3-11  $\text{PO}_4^{3-}$  標準溶液濃度對顯色藥劑包測得濃度之檢量線

### 3.8.4 化學需氧量(COD)檢測方法

購買市售之 COD 分析試管，此方法為美國環保署批准認可的廢水分析方法，其分析濃度範圍為 20-1500 mg/L，分析步驟如下：

1. 開啟 COD 試管加熱反應器，預先加熱至 150°C。
2. 以滴管加入 2 mL 的待測樣品於樣品瓶內，以及以滴管加入 2 mL 的去離子水於樣品瓶內，此為空白樣品。
3. 蓋緊樣品蓋後，以去離子水清洗清洗樣品瓶並擦拭乾淨。
4. 手持樣品蓋，將樣品瓶置顛倒數次使其完全混合後，將樣品瓶置於已預熱的 COD 加熱反應器中。
5. 等待樣品瓶加熱 2 小時後，關閉反應器，等待約 20 分鐘後，使樣品瓶降溫至 120°C 或更低，樣品瓶尚微溫時，倒置數次，將樣品瓶置於架上，並使其降至室溫。
6. 開啟直讀式分光光度計，按下螢幕上 Hach Programs，選擇程式 430 COD LR (低範圍) 或 435 COD HR (高範圍/超高範圍)，按下 START。
7. 擦拭樣品瓶瓶身，將空白置入試管承架，按下 ZERO 按鈕使其歸零。
8. 擦拭待測水樣樣品瓶並置入試管承架，按下 READ 按鈕，即顯示水樣 COD (mg/L) 分析結果。

### 3.8.5 生化需氧量(BOD)檢測方法

為了了解螺旋藻在廢水中 BOD 消耗之情形，實驗中利用了環檢所公佈的水中生化需氧量檢測方法〔50〕，其步驟如下：

1. 準備 300 mL BOD 瓶兩個，分別標明組別及(A)、(B)。
2. (A)、(B)之 BOD 瓶，皆裝入約一半的稀釋水，加入 10 mL 水樣，再加稀釋水至磨砂口一半，小心蓋上瓶塞(勿產生氣泡)。

3. 將(B)之 BOD 瓶，水封後再以封口膜覆蓋密封後，置於 20°C 烘箱五天。
4. 將(A)之 BOD 瓶，小心移去瓶塞，進行下列實驗過程：
  - (1) 沿瓶頸加入 1 mL 的硫酸亞錳溶液，蓋上瓶塞，顛倒搖動混合均勻。
  - (2) 再加入 1 mL 的鹼性碘化物—疊氮化物試劑，蓋上瓶塞，顛倒搖動混合均勻，靜置使膠羽沉澱
  - (3) 待膠羽往下沉澱，上層液約有 100 mL 澄清液時，打開瓶塞，沿瓶頸加入 1 mL 濃硫酸，蓋上瓶塞，顛倒搖動混合均勻，務必使膠羽沉澱完全溶解，不再有任何懸浮物。
  - (4) 用 100 mL 量筒自 BOD 瓶中取出 100 mL 待滴定之稀釋水樣於 250 mL 錐形瓶中。
  - (5) 放入磁石，以標定過之硫代硫酸鈉溶液滴定至溶液呈現淡黃色。
  - (6) 加入 5 滴澱粉指示劑，繼續滴定至溶液呈無色透明。
  - (7) 滴定後得知第 0 天的溶氧量， $DO_0$ 。
5. 五天後將標示為(B)之 BOD 瓶，再以步驟 4 的實驗過程，求出  $DO_5$ 。
6. 將  $DO_0$  及  $DO_5$  代入式 3-5，求出未經稀釋之水樣的 BOD 值。

式 3-5 BOD 計算方程式

$$BOD = \frac{(DO_0 - DO_5)}{P} \dots\dots\dots \text{式(3-5)}$$

$BOD$ ：生化需氧量 (mg/L)

$DO_0$ ：稀釋水樣之初始溶氧 (mg/L)

$DO_5$ ：稀釋水樣經 20°C 培養 5 天後之溶氧 (mg/L)

$P$ ：水樣體積 (mL)/稀釋水樣之最終體積 (mL)

## 第四章 結果與討論

本章節主要包括螺旋藻基本培養的實驗、實驗的填充式洗滌塔操作參數影響探討、吸收二氧化碳之洗滌液培養螺旋藻及乳品加工廠廢水之結合應用。從探討螺旋藻的基本培養開始，在重新接種培養時不同的稀釋倍數、碳源與氮源在培養基中的添加量都會直接影響螺旋藻生長的速率，了解這些基本培養條件的影響對於長時間進行培養螺旋藻實驗是不可缺少的基本實驗技能。應用本實驗架設的填充式洗滌塔洗滌空氣中二氧化碳，改變操作參數觀察其去除效率、固碳量並找尋最適合的洗滌操作參數。將此吸收二氧化碳後之洗滌液用於培養螺旋藻，觀察其生長情形及分析生長後之螺旋藻成份。最後則是將實廠的乳品加工廠廢水運用在捕獲二氧化碳及培養螺旋藻，將碳捕獲與碳封存做系統上結合，在藉由螺旋藻行光合作用利用二氧化碳做生長，同時觀察是否也有同時淨化廢水的現象。

### 4.1 螺旋藻之基本培養

#### 4.1.1 重新接種之稀釋倍數影響

在本實驗中藻種保存約 7-8 天，為了使螺旋藻在保存過程中有好的生長速率，在重新接種時測試了不同的稀釋倍數，實驗室在固定的操作條件下進行，條件為光照強度  $200-230 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ，光照週期每天 18 小時連續照光、6 小時不照光，注入空氣的流量為 400 mL/min，將以此條件為實驗之比較基準，利用分光光度計測量每天藻液吸光值得到濃度變化，探討稀釋倍數與比生長速率之間的關係。

實驗之藻液起始吸光值為 0.74 (螺旋藻生物質濃度 0.33 g/L)，分別稀釋 5、10、20、25、50、100 倍等的六種條件重新接種，稀釋後的藻液吸光值分別為 0.18、0.09、0.05、0.04、0.02 和 0.01，實驗結果發現在稀釋倍數為 5 倍、10 倍與 20 倍之藻液在重新接種後能繼續生長，其對數生長期期間之生物質成長率分別為 0.063、0.029、0.016

g/L day (如圖 4-1)。實驗結果發現，若藻液稀釋倍數大於 50 倍(吸光值低於 0.04)時，螺旋藻無法從新接種後存活。其結果推測可能是螺旋藻在此濃度條件下，相較於在培養基內其他微生物而言屬於較弱勢的族群，藻體會被其他微生物利用代謝，導致藻類全數死亡；在這些稀釋倍數中稀釋 5 倍藻液吸光值在 0.18 (0.07 g/L)的條件為最好的生長速率。

因此，在往後的重新接種都會以稀釋五倍為基準，讓藻液接種後的濃度維持在吸光值 0.2 (螺旋藻生物質濃度 0.08 g/L)左右，避免接種後因藻液受汙染而實驗無法繼續進行。

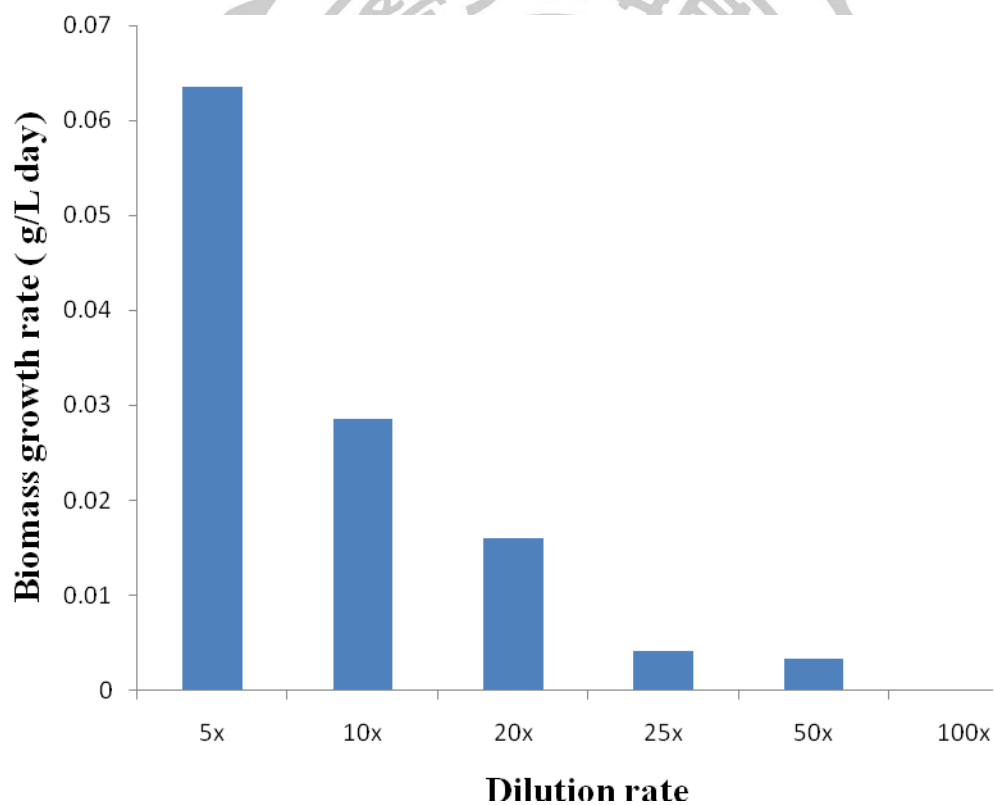


圖 4-1 重新接種之稀釋比例對生長速率之影響



#### 4.1.2 培養基添加不同碳源濃度之影響

在本實驗針對標準 Zarrouk 培養基內調整添加不同  $\text{NaHCO}_3$  做一討論，配製每升不同克數的  $\text{NaHCO}_3$  (0、2、4、8 及 16 g/L) 之培養基進行螺旋藻培養，實驗條件為光照強度  $200\text{-}230 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ，光照週期每天 18 小時連續照光、6 小時不照光，注入空氣的流量為 400 mL/min，探討碳源的多寡對於其生長情況之變化。

實驗結果如下圖 4-2 所呈現，當添加 2 g/L  $\text{NaHCO}_3$  於培養基內時，螺旋藻生長於第一天後便呈現下降之趨勢，證明培養基內添加  $\text{NaHCO}_3$  的濃度不足，也就是 0 g/L 和 2 g/L 溶解於培養基後的無機碳源不足 (455.5 mg/L 和 646.1 mg/L)，螺旋藻的生長狀況會明顯不佳，僅僅只靠給予充足氮源條件是不足以維持螺旋藻生長。

當添加 4 g/L  $\text{NaHCO}_3$  於培養基內，培養基內無機碳濃度為 811.3 mg/L 時，螺旋藻於第三天後開始有生長的現象，藻液的生物質由原本的 0.18 g/L 到第 9 天實驗結束可達到 0.34 g/L，成長倍率為初始的 1.9 倍；當添加 8 g/L  $\text{NaHCO}_3$  濃度，無機碳濃度為 1195 mg/L 時，螺旋藻於第一天後就有明顯的生長，藻液的生物質從原本的 0.17 g/L 到實驗最後為 0.44 g/L，螺旋藻成長倍率為初始的 2.6 倍。

而標準培養基的 16 g/L  $\text{NaHCO}_3$  添加量，在五種添加條件中則為最適的碳源添加濃度，其培養基起始無機碳濃度為 1867.7 mg/L，螺旋藻能夠維持在 9 天的實驗過程中持續迅速生長，生物質濃度從初始的 0.17 g/L 至最終 0.68 g/L，螺旋藻成長倍率達 4 倍之多。

因此，在以上這些實驗條件下，當添加的  $\text{NaHCO}_3$  克數越多，代表溶在水中之無機碳越多，其螺旋藻利用無機碳效率高，如圖 4-3 呈現，使之生長情況越好。在 0 g/L、2 g/L 的添加條件下，無機碳利用為負值，其可能原因為藻類死亡後會分解與釋放藻體內的有機質與無機質於水體中，造成無機碳濃度多於利用量〔51〕。

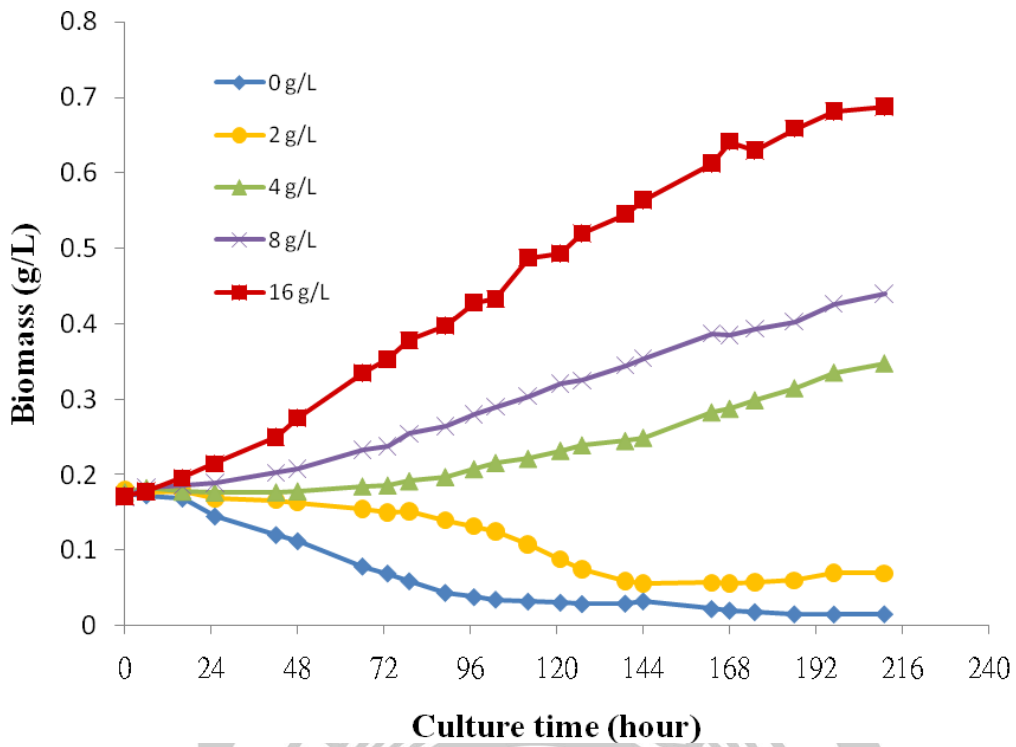


圖 4-2 添加不同 NaHCO<sub>3</sub> 濃度對生物質濃度之影響

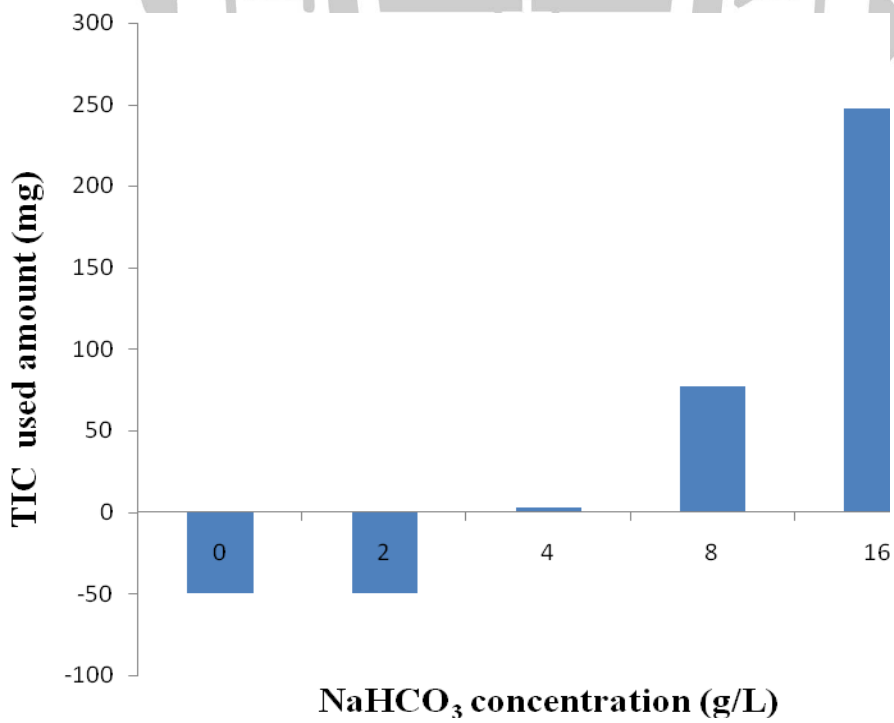


圖 4-3 添加不同 NaHCO<sub>3</sub> 濃度對總無機碳之利用量

### 4.1.3 培養基添加不同氮源濃度之影響

在 Zarrouk 培養基中，提供氮源被螺旋藻利用的添加物分別為  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NaNO}_3$  兩種。為了了解確切氮源利用情形，將標準培養基中的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  調整為 0、0.3、0.6 及 0.9 g/L 的添加量進行螺旋藻培養實驗，探討其生長過程  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$  的利用，實驗條件為光照強度  $200\text{-}230 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ，光照週期每天 18 小時連續照光、6 小時不照光，注入空氣的流量為 400 mL/min。

在八天培養實驗中發現(圖 4-4)，在培養基中無任何  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  添加，氮源只含  $\text{NaNO}_3$  的條件下，螺旋藻無法直接有效利用此  $\text{NaNO}_3$  中的氮源。當調整標準培養基添加 0.9 g/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ，培養第二天後螺旋藻開始死亡，五天之後沒有藻類存活，由此可見培養基提供高氮源濃度，不但無法提供螺旋藻做利用，反到造成抑制其生長，故此添加條件證明培養基內氮源起始  $\text{NH}_4^+$  濃度 100.1 mg/L、 $\text{NO}_3^-$  濃度 35.02 mg/L 並不能被螺旋藻有效地利用。

在 0.3 g/L 及 0.6 g/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  添加量， $\text{NH}_4^+$  起始為 88 mg/L、54 mg/L 與  $\text{NO}_3^-$  起始為 29 mg/L、25 mg/L 的條件中(如圖 4-5、圖 4-6)。在圖 4-4 中標準 Zarrouk 培養基添加的 0.6 g/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  添加量其生長情形並不是為最佳生長，而是於 0.3 g/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  添加量在 8 天的培養過程可生長到 0.59 g/L 的生物質，觀察其  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$  利用情形發現螺旋藻生長初始皆以吸收利用  $\text{NH}_4^+$  為主，0.3 g/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  添加量條件則是在第 4 天將  $\text{NH}_4^+$  利用耗盡，培養之後期則開始利用培養基中之  $\text{NO}_3^-$ ，而 0.6 g/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  添加量條件也有此消耗的特點，有文獻〔8〕提到會有這樣的利用現象主要是因為在藻類細胞生長的過程會先以  $\text{NH}_4^+$  吸收利用為主，因為光合作用中主要以  $\text{NH}_4^+$  進入卡爾文循環中，後期  $\text{NH}_4^+$  消耗完了則會將培養基內的  $\text{NO}_3^-$  還原成  $\text{NH}_4^+$ ，還原步驟為  $\text{NO}_3^-$  會先透過硝酸鹽還原酶(Nitrate reductases)形成  $\text{NO}_2^-$ ，再經由硝酸鹽還原酶轉換成  $\text{NH}_4^+$  才被吸收利用〔8〕，因此， $\text{NO}_3^-$  的存在雖不會被直接利用，但於培養基中還是有其需要性。

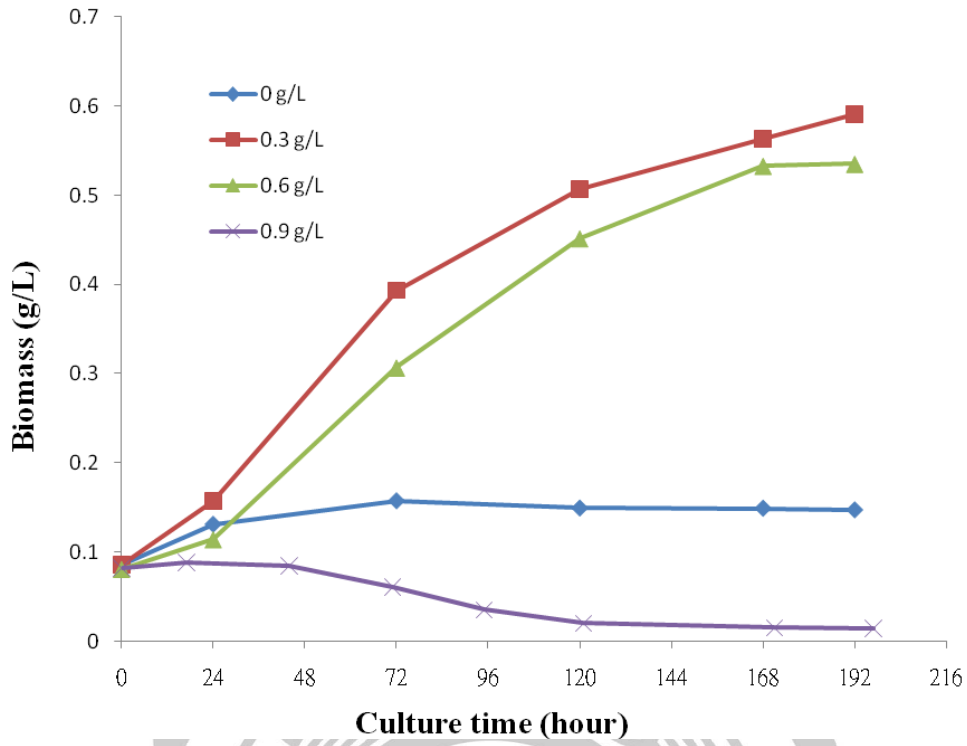


圖 4-4 添加不同  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  濃度對生物質濃度之影響

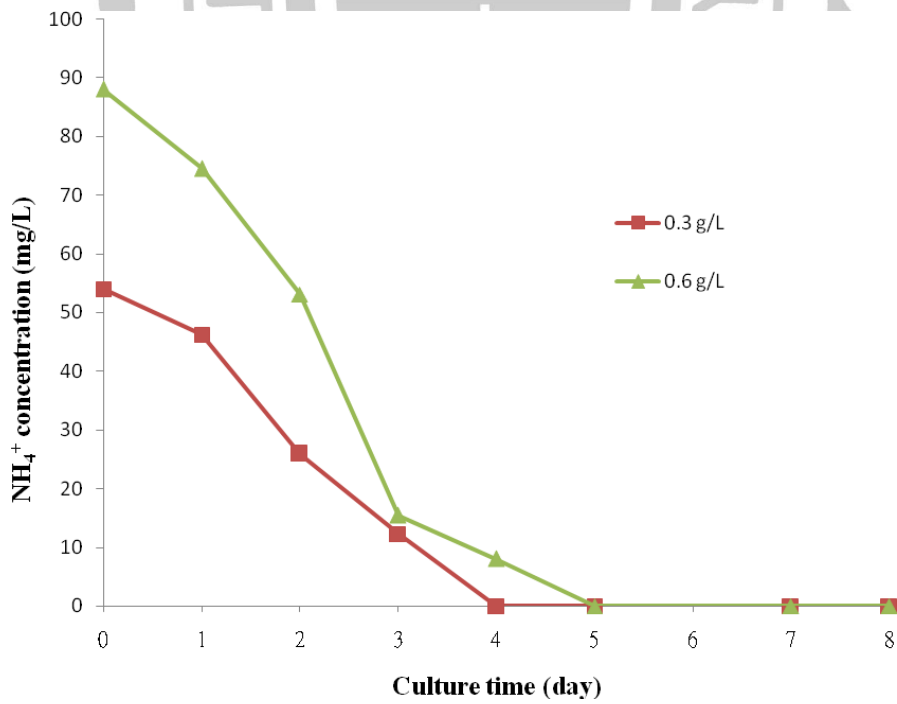


圖 4-5 添加不同  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  濃度對螺旋藻利用  $\text{NH}_4^+$  之影響

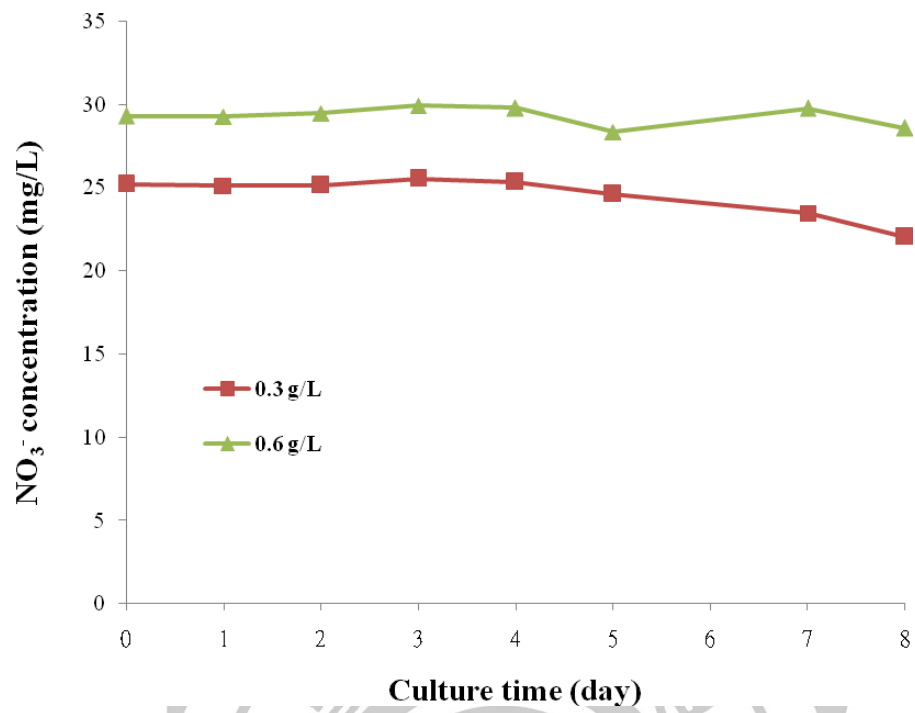


圖 4-6 添加不同  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  濃度對螺旋藻利用  $\text{NO}_3^-$  之影響



#### 4.1.4 螺旋藻的二氧化碳利用與藻量的關係

為了解在本實驗室的實驗條件下螺旋藻之固碳情形，在實驗的條件做了一個調整，為了能避免注入空氣於藻液的同時，將空氣中的二氧化碳溶於培養基內，改變了培養基內無機碳濃度，實驗利用磁石攪拌的方式讓藻液有攪動而不會沉澱，進而控制培養過程中不會有二氧化碳溶於藻液中；二氧化碳利用量之計算藉由式 3-1、式 3-2 及碳酸氫鈉與溶於水中的無機碳之檢量線(圖 3-8)，藉由分析培養基中的無機碳反推回其二氧化碳利用量。

由圖 4-7 實驗結果發現，不管是利用曝氣或磁石攪拌條件來培養螺旋藻依然是會生長。利用總有機碳分析儀器分析螺旋藻生長利用總無機碳計算的固碳量，其二氧化碳利用量如下表 4-1 所示。在實驗七天的時間內，消耗 1 g 的二氧化碳可以生成 0.23 g 的螺旋藻生物質。

表 4-1 螺旋藻經由七天之培養的藻量及碳量利用

項目	數值
螺旋藻生物質生長量 (g)	0.37
二氧化碳利用量 (g)	1.62
生物質生長(g)/二氧化碳利用(g)	0.23

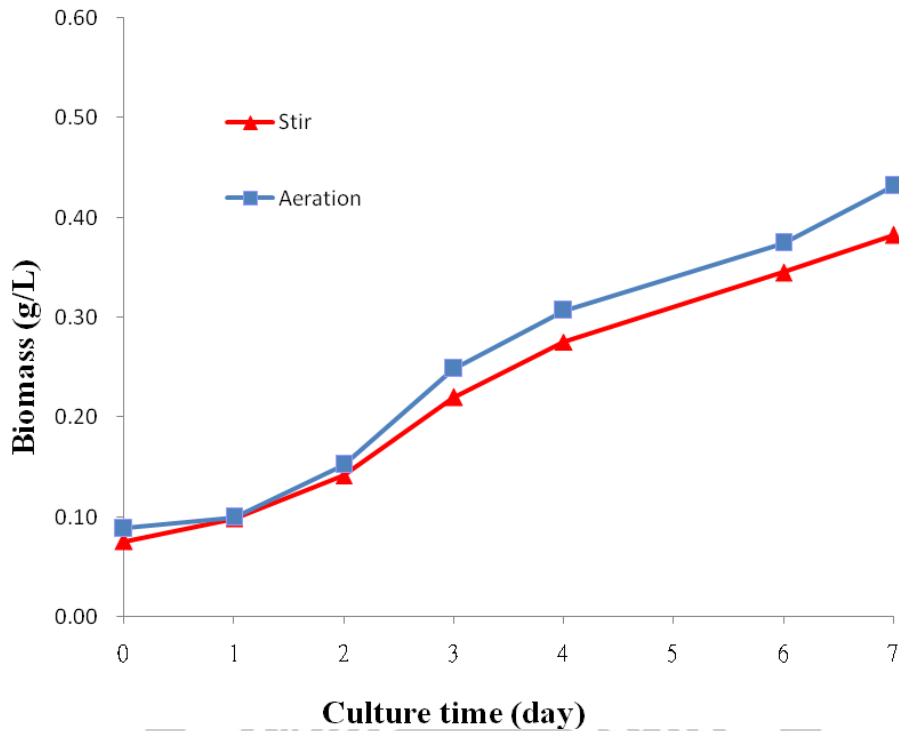


圖 4-7 利用曝氣與磁石攪拌培養螺旋藻的生物質濃度變化

## 4.2 填充式洗滌塔之操作參數影響探討

### 4.2.1 NaOH 溶液濃度對二氧化碳吸收率的影響

實驗條件以進氣流量為 20 L/min、洗滌液循環流量為 0.6 L/min，分別以 RO 水、0.1、0.5 及 1.0 M NaOH 溶液各 2 公升，洗滌空氣中之二氧化碳進行實驗。實驗結果由下圖 4-8 呈現，圖中橫軸為洗滌過程的時間，縱軸為二氧化碳進入洗滌設備與 NaOH 水溶液反應後的出口濃度。當以 RO 水洗滌液時，整個實驗過程出口二氧化碳濃度並無明顯下降趨勢；而其他調配後的 NaOH 溶液濃度越高時，洗滌出口端的 CO<sub>2</sub> 濃度則越低，並於洗滌開始 10 分鐘後皆達穩定狀態，其二氧化碳洗滌去除效率分別為 0%、31%、54%、64%，由此結果可證明越

高濃度的 NaOH 溶液濃度是可以有較佳的二氧化碳洗滌去除效率，相對的也能捕獲越多的二氧化碳量。

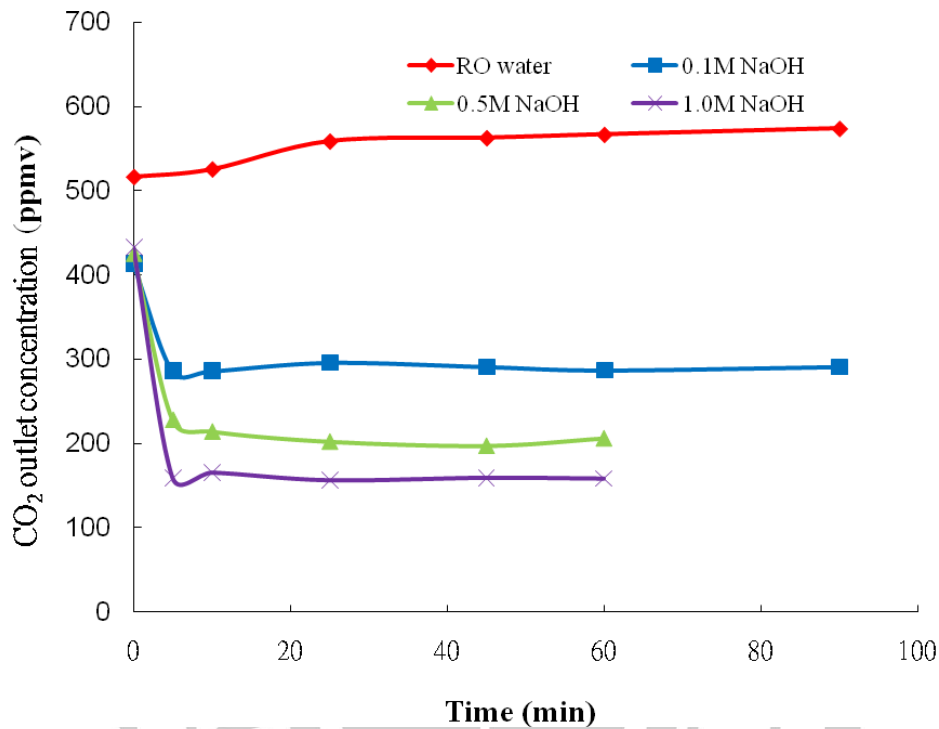


圖 4-8 不同 NaOH 溶液濃度對空氣中二氧化碳洗滌之濃度變化

#### 4.2.2 不同進流空氣流量對二氧化碳吸收率的影響

實驗分別測試以不同進氣流量(5、10、20 L/min)洗滌空氣中之二氧化碳，洗滌運作條件為洗滌液 0.1 M NaOH 溶液、洗滌液循環流量為 0.6 L/min，探討不同進氣流量其洗滌效果。洗滌過程的結果於圖 4-9 呈現；以 5 L/min 為進流空氣流量時，出口二氧化碳濃度最低，達穩定狀態約為 150 ppmv；而以 10 L/min、20 L/min 為進流空氣流量時，出口二氧化碳濃度在 300 ppmv 左右。



為了進一步針對不同空氣流量溶入 0.1 M NaOH 水溶液中有多少的無機碳，本實驗利用 TOC 分析儀分析洗滌過程水中無機碳的含量，藉以得知空氣流量對無機碳之相對關係。實驗分析結果如圖 4-10 所示，發現經過 80 分鐘的洗滌時間後，有 142 mg/L 無機碳濃度溶入 0.1 M NaOH 水溶液，溶入的無機碳速率以 10 L/min 進氣流量之斜率 (1.6924) 最大。20 L/min 與 5 L/min 進氣流量則有 116 mg/L 和 85 mg/L 溶入，其溶入之斜率(分別為 1.3877 與 0.994)，皆低於 10 L/min 空氣流量，此結果代表同一時間內以 10 L/min 的進氣流量通入洗滌塔內，水中無機碳量增加為迅速，而進氣流量高於 20 L/min 會造成溶入的無機碳速率較低，相較進氣流量 10 L/min 的吸收二氧化碳速率，進氣流量 10 L/min 為 20 L/min 的 1.7 倍，主要原因為空氣停留於洗滌塔內太短，與 NaOH 溶液相互反應時間不足，較不利二氧化碳溶入水中。

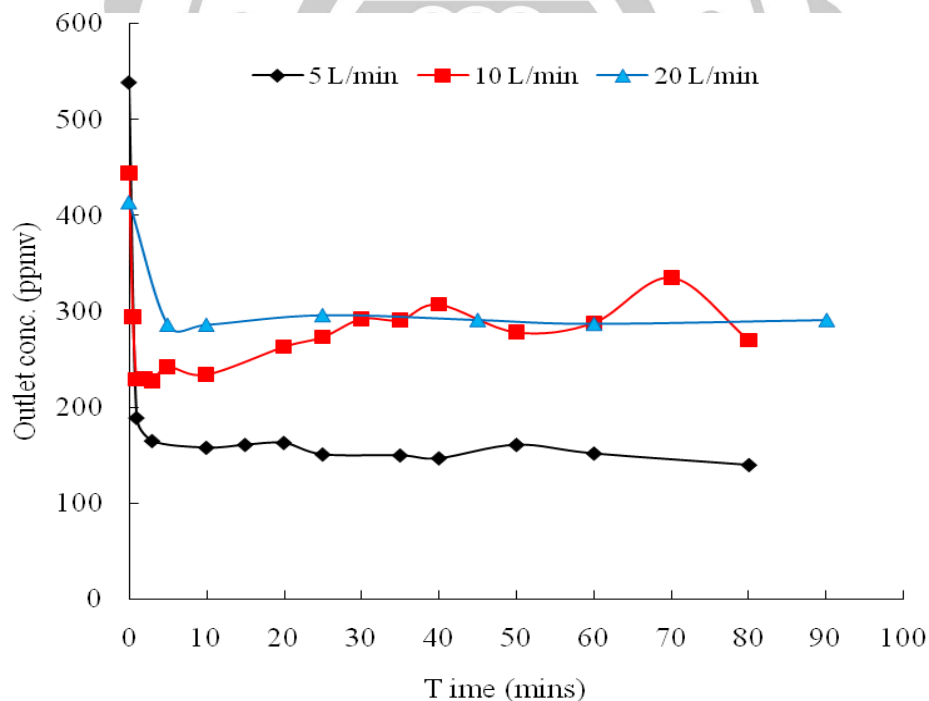


圖 4-9 不同進氣流量對於空氣中二氧化碳洗滌之濃度變化

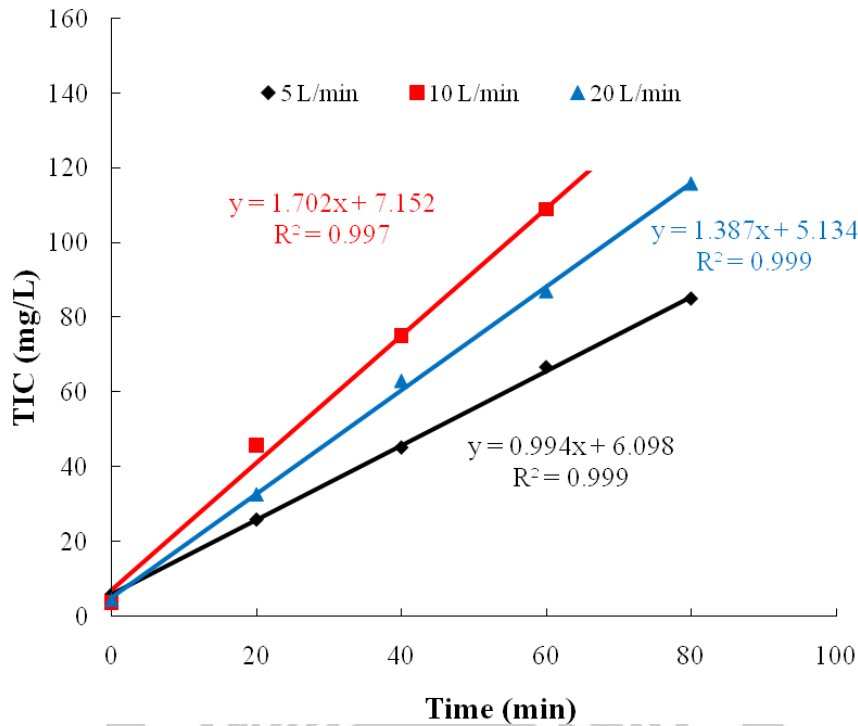


圖 4-10 不同進氣流量對於總無機碳吸收速率的影響

#### 4.2.3 改變二氧化碳濃度之洗滌效率影響

實驗一開始為了確保二氧化碳濃度偵測器在高濃度的準確性，先針對二氧化碳偵測器進行檢量線校正，測試濃度範圍從配製 0.1%-1%，其結果如圖 4-11 顯示。橫軸為配製的標準二氧化碳氣體濃度，縱軸為二氧化碳偵測器感測之濃度，結果證實本實驗用的二氧化碳偵測器在高濃度也具有良好的線性相關性。

實驗以 10%之二氧化碳鋼瓶與空氣氣體混合配製成二氧化碳濃度 1.61%，10 L/min 進氣流量、0.6 L/min 洗滌液循環流量與 0.1 M NaOH 水溶液來探討其洗滌效果，並與洗滌空氣中二氧化碳之數據做一比較。實驗結果圖 4-12 發現當入口濃度約為 1.61%時開始進行二氧化碳洗滌，發現出口二氧化碳濃度會迅速下降，經過洗滌反應 20 分鐘後，二氧化碳濃度則會開始緩慢回升，反應至 140 分鐘後，二氧

化碳濃度約為 1.14%；在圖 4-13 之結果指出 1.61% 二氧化碳進氣濃度的去除效率約 41%，空氣的二氧化碳去除效率有 46%，二氧化碳的去除效率隨二氧化碳進流濃度增加而下降的現象在相關文獻中也有被發現，其解釋為由於質傳係數與  $\text{CO}_2$  進氣濃度成反比的關係〔52〕；本實驗將此洗滌過程中前 25 分鐘之水樣取出，利用進行分析水中無機碳濃度含量，與進流氣體為空氣做分析結果比較，如圖 4-14 所示。以較高濃度的二氧化碳 1.61% 當作進流氣體進入洗滌塔進行洗滌，可發現每單位時間內氫氧化鈉溶液吸收之無機碳較以空氣洗滌來的多，大約為 5.9 倍。因此，隨著二氧化碳濃度的增加，單位時間內吸收之二氧化碳也隨之增加。

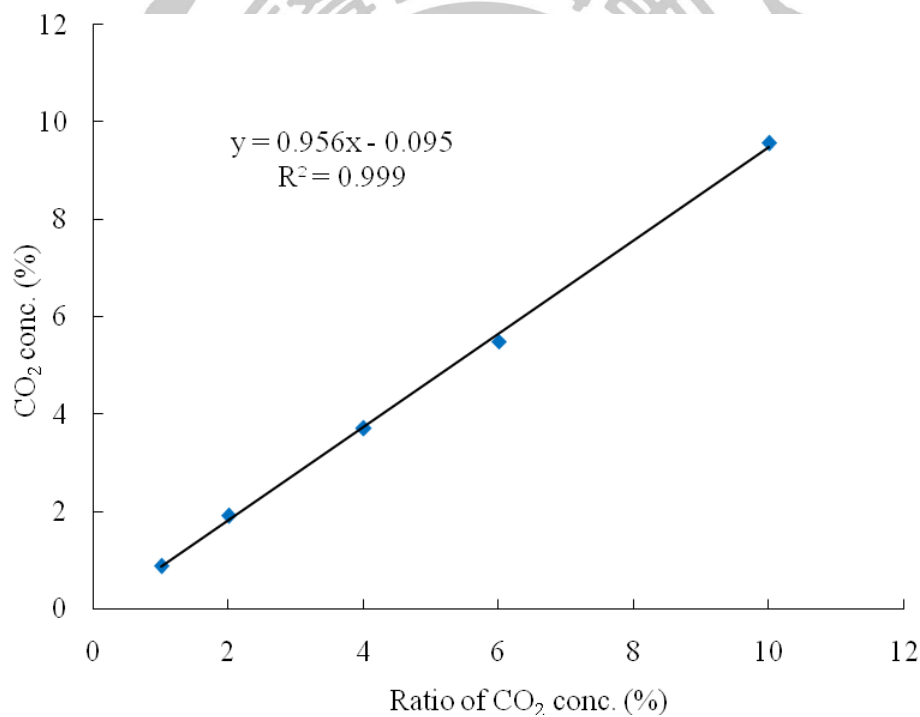


圖 4-11 二氧化碳偵測器之檢量線校正（範圍從 0.1%-1%）

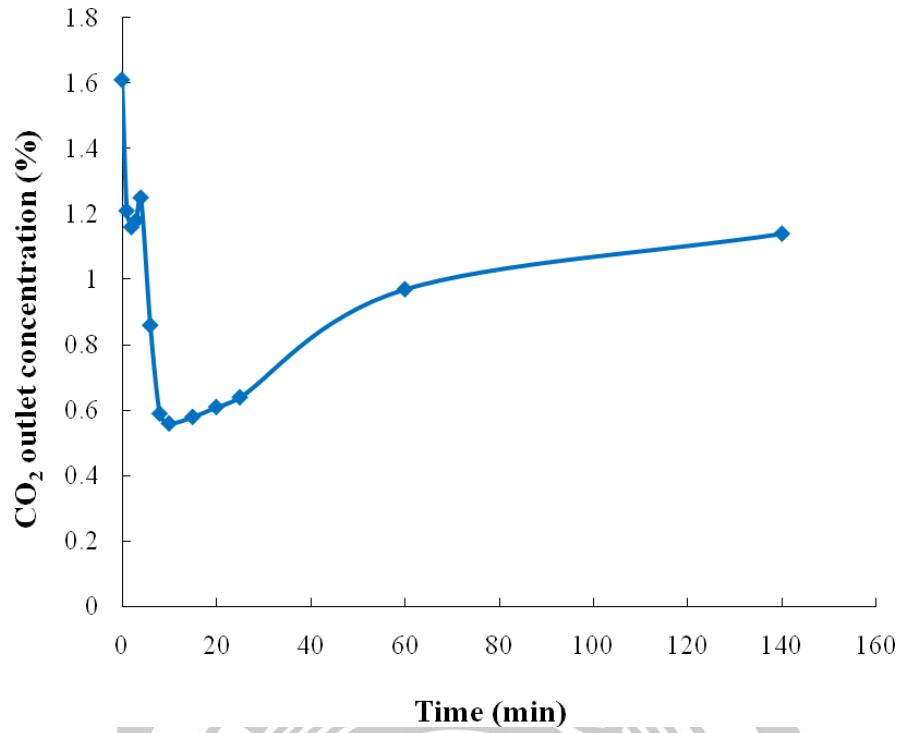


圖 4-12 二氧化碳 1.61% 洗滌測試

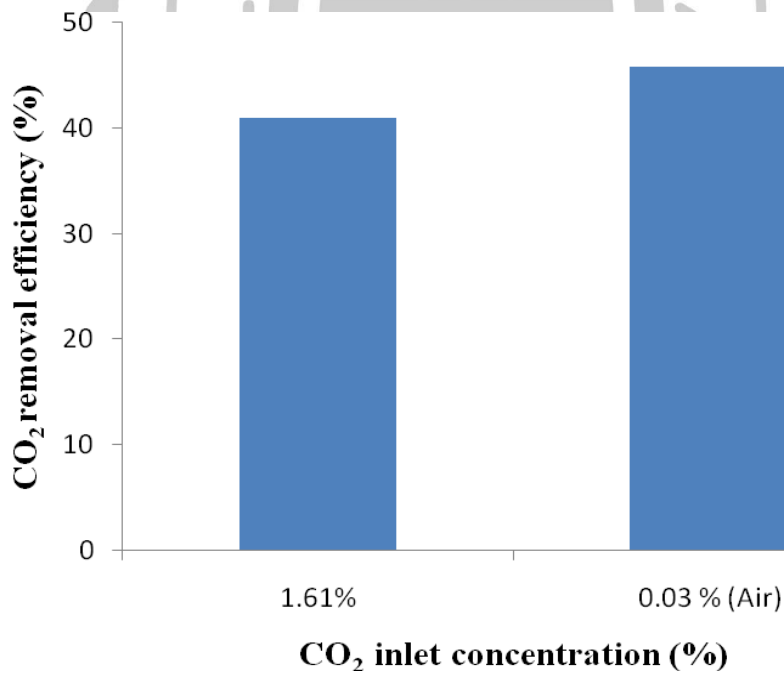


圖 4-13 二氧化碳進氣濃度對去除效率的影響

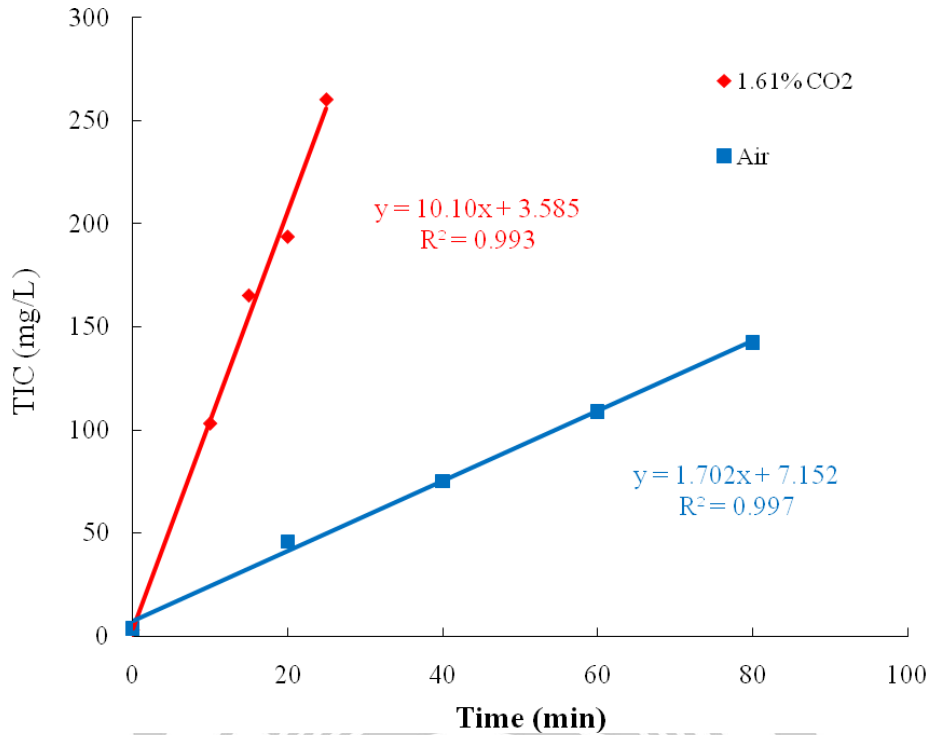


圖 4-14 二氧化碳進氣濃度對總無機碳吸收速率的影響

#### 4.2.4 液氣比對二氧化碳去除效率之影響

實驗條件以固定 NaOH 溶液濃度 0.1 M、循環洗滌液流量 0.6 L/min 及利用不同的進氣流量(5 L/min、10 L/min、20 L/min)洗滌空氣中的 CO<sub>2</sub>，探討洗滌塔之洗滌液氣比對於二氧化碳去除效率。

由實驗結果如圖 4-15，可知在洗滌液氣比為 0.12 (0.6 L/5 L)、0.06 (0.6 L/10 L)、0.03 (0.6 L/20 L)的條件下，其二氧化碳去除效率分別為 70%、73%及 31%。由此可知循環洗滌液流量 0.6 L/min 搭配進氣流量 20 L/min 其去二氧化碳除效率相當不佳，僅有 31%的去除效率，因此提升進氣流量是設備處理大量氣體，以增加其單位時間總碳量去除之方法。但以實驗而言是要能確保在最佳操作條件下進行，在洗滌液氣比為 0.06 的條件下有最佳二氧化碳去除效率，以此條件為循環洗滌液流量與進氣流量之最佳操作參數之選擇。

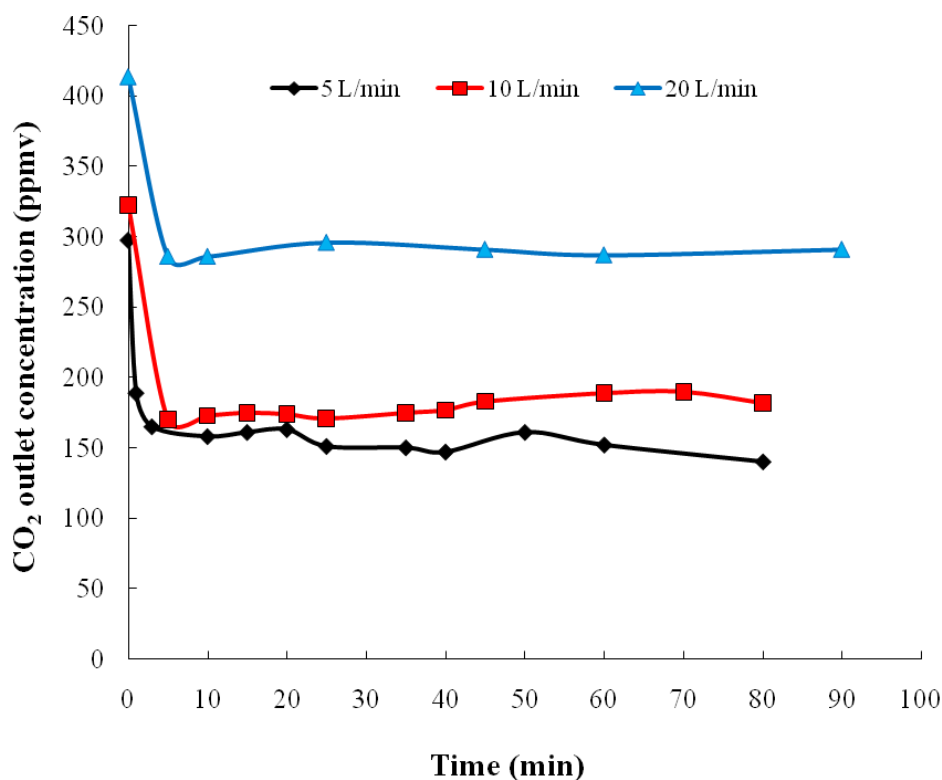


圖 4-15 不同進氣流量對於二氧化碳洗滌之濃度變化

### 4.3 吸收二氧化碳之洗滌液培養螺旋藻

#### 4.3.1 洗滌液培養螺旋藻之可行性

為了確認利用 NaOH 水溶液洗滌二氧化碳後是否可用於培養螺旋藻，本實驗將利用 NaOH 溶液濃度 0.1 M、循環洗滌液流量 0.6 L/min 及進氣流量 10 L/min 洗滌空氣中二氧化碳的洗滌液(洗滌時間為 80 分鐘)，添加 Zarrouk 培養基內 NaHCO<sub>3</sub> 以外之營養鹽培養螺旋藻，培養條件為給予光照強度 200-230  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ，光照週期每天 18 小時連續照光、6 小時不照光，曝氣流量為 400 mL/min。

實驗結果如圖 4-16 所示，在螺旋藻的生長過程中，從起始的生物質濃度 0.09 g/L 成長到 0.8 g/L。過程中藻液內的 pH 隨培養時間而增加，代表說螺旋藻確實會利用洗滌液中捕獲空氣中的二氧化碳後形成水中無機碳  $\text{HCO}_3^-$  做為碳源行光合作用。

無論是以  $\text{NaHCO}_3$  添加溶於培養基或是化學反應洗滌二氧化碳捕獲的碳源，皆能被有效地利用，因此針對此兩種方法進一步比較其每天最大生長量( $P_{\max}$ )、比生長速率( $\mu$ )及二氧化碳固碳量( $R_{\text{CO}_2}$ )。從表 4-2 可以得知，經由 0.1 M 的 NaOH 水溶液吸收空氣中的二氧化碳為碳源的培養基培養螺旋藻為最佳生長參數，值得注意的是文獻中〔53〕也有發現相同實驗結果。其利用提供碳酸鹽、碳酸氫鈉混碳酸鹽、二氧化碳等提供碳源的條件下培養螺旋藻，其中利用二氧化碳有最佳的比生長速率，主要影響之因素為培養基中總無機碳的濃度，洗滌後的 0.1 M 的 NaOH 水溶液吸收了無機碳濃度 2137.4 mg/L (表 4-3)，相較於其它添加  $\text{NaHCO}_3$  的碳源條件，有最高的無機碳的濃度。

根據此實驗結果，推斷利用 NaOH 水溶液吸收空氣中的二氧化碳替代以添加  $\text{NaHCO}_3$  給予螺旋藻生長所需之碳源為可行性的效益。利用此方法不但能減少添加培養基營養鹽之成本，降低空氣中的二氧化碳濃度，藉由螺旋藻行光合作用亦能減少空氣中二氧化碳。

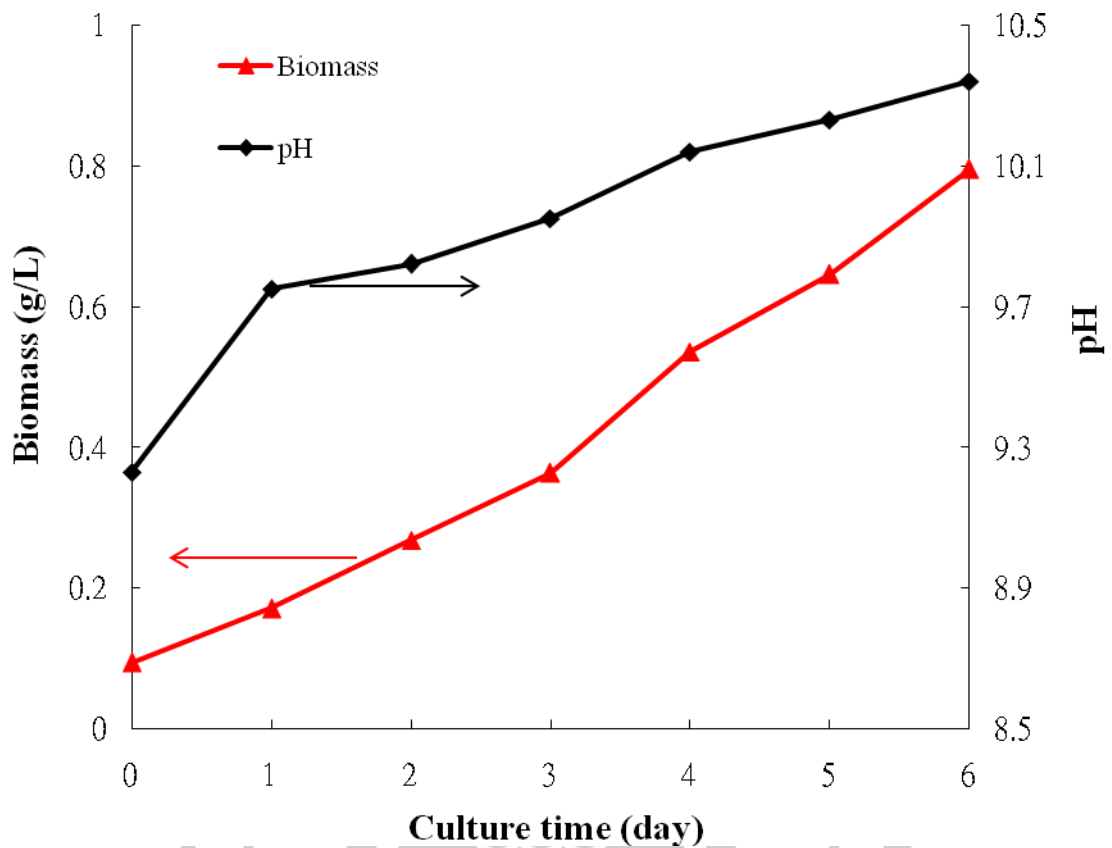


圖 4-16 洗滌液培養螺旋藻之生物質濃度和 pH 變化

表 4-2 洗滌液與培養基添加不同碳源濃度對於螺旋藻生長之比較

條件	Initial TIC (mg/L)	$P_{max}$ (g/L day)	M (day <sup>-1</sup> )	$R_{CO_2}$ (g/L · day)
添加 4 g/L NaHCO <sub>3</sub>	815.4	0.034	0.112	0.037
添加 8 g/L NaHCO <sub>3</sub>	1199.0	0.044	0.130	0.060
添加 16 g/L NaHCO <sub>3</sub>	1871.8	0.055	0.191	0.114
0.1 M NaOH 洗滌液	2137.4	0.172	0.307	0.385



### 4.3.2 螺旋藻成分之分析

因本藻種螺旋藻有其附加經濟價值，為了解利用本實驗小型碳捕獲洗滌設備(NaOH 溶液濃度 0.1 M、洗滌液流量 0.6 L/min 及進氣流量 10 L/min)結合光生物反應器(光照強度 200-230  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ，光照週期每天 18 小時連續照光、6 小時不照光，反應器曝氣的流量為 400 mL/min)培養，螺旋藻之成分，經由市面上販售之藻錠商品做參考，根據其標示之營養成分(包括：水份、灰份、粗蛋白、粗脂肪、鈉、總碳水化合物、熱量等等)，將培養後的螺旋藻送至新竹食品工業發展研究所進行營養成分分析。

分析結果如下表 4-3 所示，相對於一般市售微藻藻錠每公克之 50~70%的蛋白質含量 [33]，本實驗培養出的微藻每公克其蛋白質含量高達 72%，和文獻 [54] 中相比(表 4-4)本實驗條件所培養的螺旋藻蛋白質及灰份含量也較高於其文獻分析結果 42.%與 7%。至於糖類之分析結果在本實驗只有 3%左右，低於文獻的 11%。螺旋藻後續的發展利用還是以蛋白質做原料的產品居多，固本研究利用的藻種和文獻相比還是具有不錯的蛋白質產量，但其它成份如醣類、油脂、色素等等則因各藻種之特性不盡相同，以球藻(*Chlorella*)來說屬於油脂含量較高的藻種，為微藻中發展生質能的指標，也是現今許多研究的藻種之一。

表 4-3 螺旋藻 *Spirulina maxima* 營養成份分析結果

<b>Nutrient constituent analysis</b>	<b>Per 100 g <i>Spirulina maxima</i></b>
水份 Moisture	5.66 g
灰份 Ash content	11.21 g
粗蛋白 Crude protein	72.54 g
粗脂肪 Crude fat	7.28 g
鈉 Sodium	1.88 g
總碳水化合物 Total carbohydrate	3.31 g
熱量 Heat	368.92 kcal

表 4-4 工業上具二氧化碳固定潛力之微藻組成成份比較

Microalage	Protein (%)	Sugars (%)	Ash (%)	Ref.
<i>Chlorella vulgaris</i>	40.95	16.74	13.35	[ 55 ]
<i>Botryococcus braunii</i>	39.61	2.38	33	-
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	29.41	13.95	33.35	-
<i>Spirulina platensis</i>	42.33	11	7.11	-
<i>Spirulina maxima</i>	72.54	3.31	11.21	this study

## 4.4 乳品加工廠廢水之結合應用

### 4.4.1 廢水培養螺旋藻

為了更深入增加螺旋藻的應用效益，依據相關文獻在利用微藻成功淨化廢水的研究皆有案例〔41-47〕。在本研究也利用廢水進行培養螺旋藻實驗，在進行培養實驗之前，根據本研究選用的藻種螺旋藻多被利用在健康食品及保養品，故在選擇廢水的條件時考慮選用廢水特性較單純之廢水，避免淨化廢水的同時而把原廢水中可能存在的重金屬或有機汙染物被藻體吸收利用而殘留於藻體內，對於後續的再利用會有負面的影響。本校東海大學校內既有乳品加工廠，故設想利用螺旋藻淨化此乳品加工廠之排放廢水之外，其生成的生質體被用來做後續的利用，較無觀感上的疑慮，所以本研究後續以此廢水淨化做為螺旋藻實驗的衍生。

本研究在利用螺旋藻淨化廢水時，先探討此乳品加工廠之廢水需要稀釋多少倍數才會是適合螺旋藻生長的环境條件，實驗的稀釋條件分別稀釋成原廢水的 90% (0.9 L 廢水+0.1 L RO 水)、70%、50%、30%、10% 及 5%。將螺旋藻接種於稀釋後的廢水，在培養條件為光照強度  $200-300 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ，光照週期每天 18 小時連續照光、6 小時不照光，曝氣流量為 400 mL/min 的條件下，觀察其稀釋條件對於比生長速率的影響。

實驗結果如圖 4-17 呈現，發現在將廢水稀釋成原來的 30% 條件後，螺旋藻有較高的比生長速率 ( $0.29 \text{ day}^{-1}$ )；而稀釋條件在 50%-100% 於 3 個小時後即可明顯看見光生物反應器內的螺旋藻皆不存活，根據文獻〔46〕指出，稀釋倍數的不足會導致水中過高的 COD、BOD 和其他營養鹽等等抑制藻類生長，而在本研究中稀釋倍數 90%、70% 和 50% 並沒有生長現象，所以沒有比生長數率 (在圖 4-17 中沒有呈現)。利用本稀釋後廢水可直接被藻利用生長，無需再添加其他營養鹽以避免水中氮磷含量的不足的缺點，故根據此實驗結果本校乳品加工廠之

廢水是可以被運用在螺旋藻的培養上。

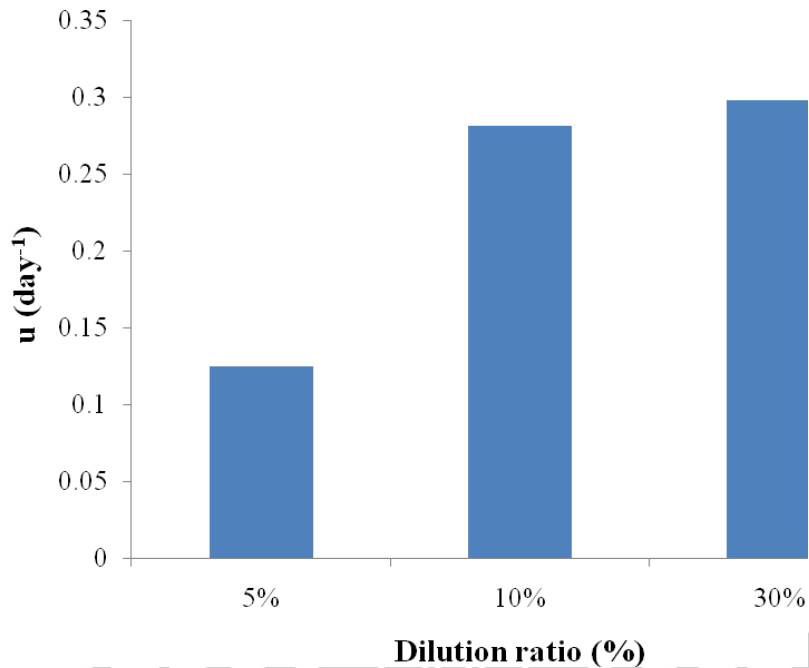


圖 4-17 不同稀釋比例之廢水對螺旋藻比生長速率之影響

#### 4.4.2 廢水捕獲二氧化碳

經由上一小節實驗得知本校乳品加工廠廢水能被應用在培養螺旋藻，接者本研究想利用此廢水直接利用本洗滌設備捕獲二氧化碳，將實廠廢水結合洗滌捕獲。首先先針對 1% 的二氧化碳濃度進行測試，洗滌設備的運作參數洗滌液循環流量 0.6 L/min 及進氣流量 10 L/min，實驗結果如圖 4-18 所示。將廢水直接進入洗滌設備對於二氧化碳的去除效果並不明顯，而且對於螺旋藻生長所需利用的無機碳在經過 90 分鐘的洗滌時間後並沒有增加的現象。圖 4-19 則是洗滌過程中 pH 的變化，很明顯可以看到利用此廢水洗滌二氧化碳 pH 並沒有下降的現象，反而還從原本的 pH 6.5 上升到 pH 7.6，會有這樣上升

的結果可能是因為乳品加工廠廢水中含有微量的  $\text{Ca}^+$  離子，與少量溶於水中的  $\text{CO}_3^{2-}$  離子反應形成  $\text{CaCO}_3$ ，造成 pH 稍微上升。

由於單靠廢水無法直接吸收二氧化碳，因此必須嘗試添加其他易於和二氧化碳反應之化學藥品。於是參考先前實驗利用之 NaOH，將原廢水添加 NaOH 使其溶解，相當調配成 0.5 M 的 NaOH 溶液，注入洗滌設備中，再測試其是否能捕獲二氧化碳。實驗的條件為進流 1% 的二氧化碳、洗滌液循環流量 0.6 L/min 及進氣流量 10 L/min。實驗結果如圖 4-20，在 160 分鐘的洗滌實驗中，二氧化碳濃度於起始明顯下降的現象，隨洗滌時間逐漸穩定；在 TIC 的部分也從原本的 209 mg/L 增加 1845 mg/L，確實在添加 NaOH 後有明顯地將二氧化碳捕獲於廢水中，其二氧化碳總平均去除效率為 46.28%，洗滌過程中則增加的 TIC 濃度為 1637 mg/L。由上述實驗結果可發現單純只靠乳品加工廠廢水捕獲二氧化碳是不可行的，主要原因為原廢水中沒有足夠 OH 能與二氧化碳反應；經添加 NaOH 後之廢水則能增加 OH 濃度，可有效吸收二氧化碳反應形成  $\text{NaHCO}_3$  增加其水中 TIC 濃度，使其去除二氧化碳去除效率從原本的 16% 上升為 46%。

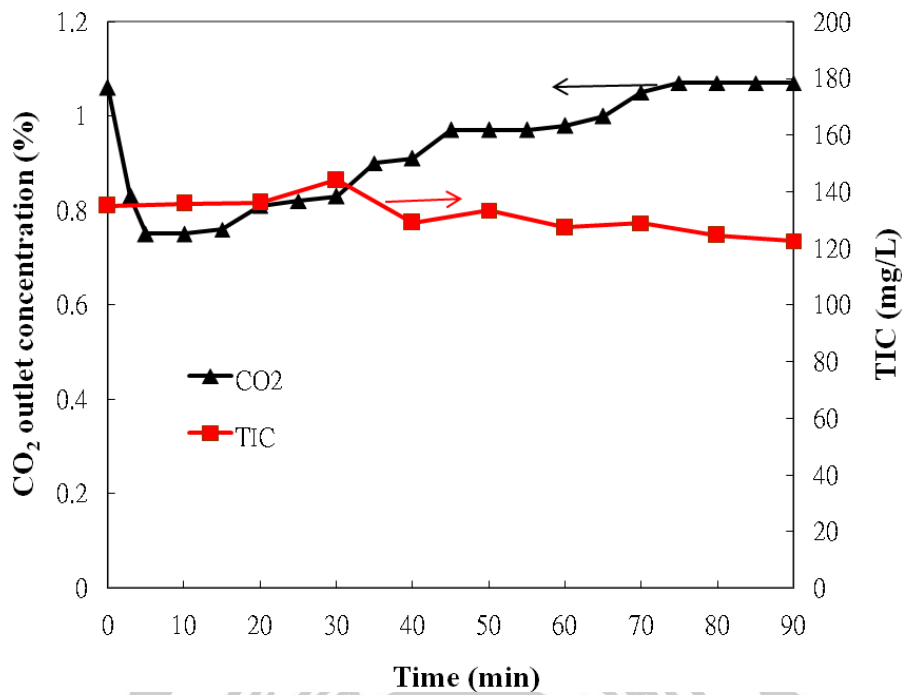


圖 4-18 廢水洗滌 1% 二氧化碳之二氧化碳濃度與 TIC 濃度變化

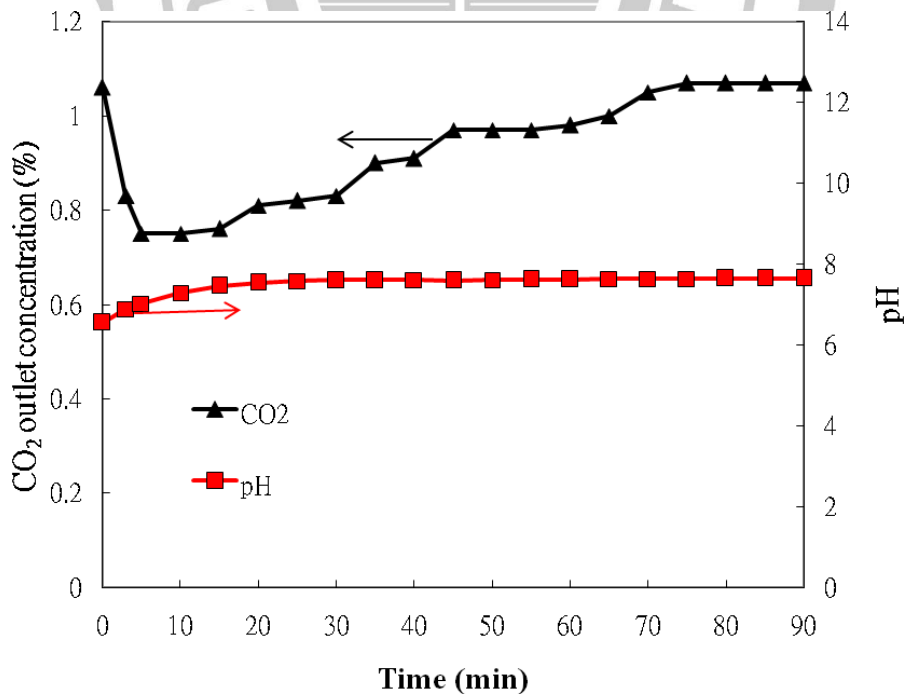


圖 4-19 廢水洗滌 1% 二氧化碳之二氧化碳濃度與 pH 變化

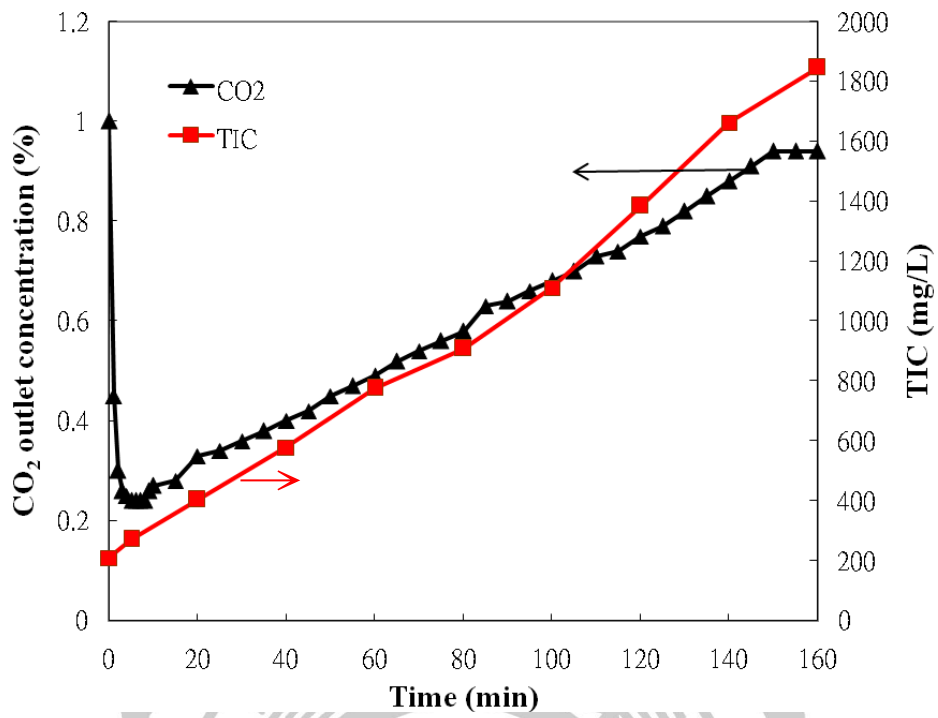


圖 4-20 廢水配製 0.5M NaOH 洗滌 1% 二氧化碳之二氧化碳濃度與 TIC 濃度變化



#### 4.4.3 添加 NaOH 於廢水吸收二氧化碳之影響

經由前一小節之實驗中於廢水調配成 0.5 M 的 NaOH 溶液，發現其經過 160 分鐘的吸收 1% 二氧化碳後水中的 TIC 濃度最終為 1845 mg/L，和 4.2 小節中提到之培養基添加 16 g/L 的 NaHCO<sub>3</sub> 測得的 TIC 濃度相差不遠。培養基在此 TIC 濃度條件下有最好生長結果，而廢水則在稀釋為原液的 30% 條件下有最佳生長速率。固本研究後續擬以先將廢水稀釋為原液的 30% 後再添加 NaOH 去吸收二氧化碳，如此可避免廢水先吸收二氧化碳後，再經過稀釋成原液的 30% 而造成水中 TIC 的濃度也隨之同時稀釋，以提供螺旋藻行光合作用生長所需的充足無機碳源；實驗的條件分別將廢水配製成 0.5 M 和 1 M 的 NaOH 吸收 1% 和 10% 的二氧化碳，洗滌條件維持洗滌液循環流量 0.6 L/min 及進氣流量 10 L/min。

由實驗結果圖 4-21、4-22，發現不管是配製 0.5 M 或是 1 M 的 NaOH 濃度皆能有一定的吸收二氧化碳效率。比較此兩組實驗結果可以得知，0.5 M 和 1 M NaOH 廢水洗滌吸收 1% 的二氧化碳在 2-3 小時才會達到進出流二氧化碳穩定的狀態；而高濃度 10% 的二氧化碳在 30 分鐘左右就會達到進出流二氧化碳穩定的狀態。由圖 4-23、4-24 所示，高濃度的 NaOH 廢水溶液與高濃度的二氧化碳皆也會提高吸收二氧化碳形成無機碳的反應速率，0.5 M 和 1 M NaOH 廢水洗滌吸收 1% 的二氧化碳在洗滌 150 分鐘和 185 分鐘後分別有 2764 mg/L 和 3705 mg/L 的無機碳生成；洗滌吸收 10% 的二氧化碳在洗滌 60 分鐘後水中有 3078 mg/L 與 5803 mg/L 無機碳濃度，而此兩種 NaOH 濃度 0.5 M 與 1 M 廢水在 1% 和 10% 的二氧化碳去除效率分別為 32%、54%、26% 及 59%。當中又以吸收 10% 的二氧化碳去除效率皆為較高，故往後再利用此方法吸收二氧化碳時可直接選擇高濃度之 10% 二氧化碳，一方面可以降低洗滌吸收達平衡的反應時間，在連續操作時單位時間內可有較高執行效率；另一方面則是可增加二氧化碳去除效率及吸收形成較多的無機碳於水中。



下表 4-5 則為不同 NaOH 濃度配製於 RO 水與乳品加工廠廢水洗滌二氧化碳溶於水之通量比較，根據吸收速率常數〔55〕 $J_{CO_2}$  得知，以 RO 水配製 NaOH 洗滌吸收空氣中二氧化碳最佳的吸收通量常數為  $5.8 \mu mol/m^2/s$ ，而利用廢水配製 NaOH 洗滌吸收 1% 與 10% 二氧化碳的最佳吸收通量常數為  $13629.6 \mu mol/m^2/s$ 。探討其中主要的差異，發現主要會影響吸收通量常數的條件包括進氣的二氧化碳濃度、NaOH 配製濃度及操作之液氣比。RO 水與乳品加工廠廢水吸收速率的差異為進氣的二氧化碳濃度關係，本研究中 RO 水洗滌之氣體為空氣，其二氧化碳濃度約 300-400 ppmv 左右，單位時間、單位面積能與 NaOH 反應的二氧化碳氣體數量很少。乳品加工廠廢水的實驗中，較高濃度的二氧化碳 1% 與 10%，其吸收速率就明顯增加；若以 RO 水或乳品加工廠廢水配製成不同 NaOH 濃度洗滌吸收液條件下，發現溶液中 NaOH 濃度與吸收通量成正比關係，在配製 1 M NaOH 的有最佳吸收通量，且文獻中〔55〕有提到 NaOH 溶液的鹼度是有限的，1 M 與 2 M 的 NaOH 溶液並沒有很大的差距，再超過這個條件下並不會再增加二氧化碳之吸收量；而洗滌塔之液氣比也直接影響吸收通量，在相同以 RO 水配製 0.1 M NaOH 洗滌空氣二氧化碳條件下，液氣比 0.06 吸收通量較佳，代表此液氣比條件下 NaOH 與二氧化碳有最好反應。

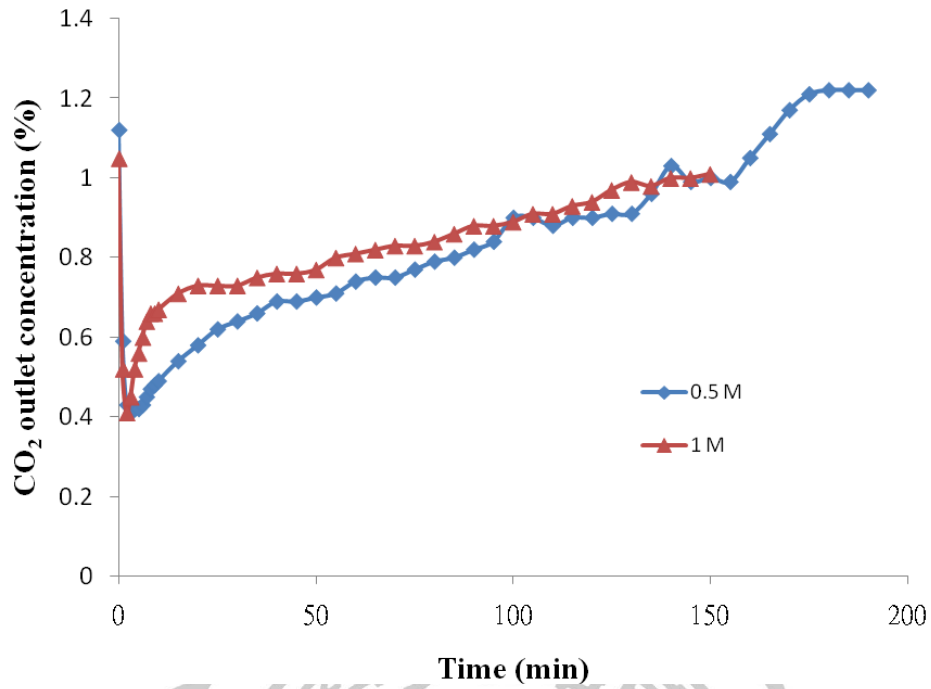


圖 4-21 配製 0.5 M 與 1 M NaOH 廢水洗滌 1% 二氧化碳之濃度變化

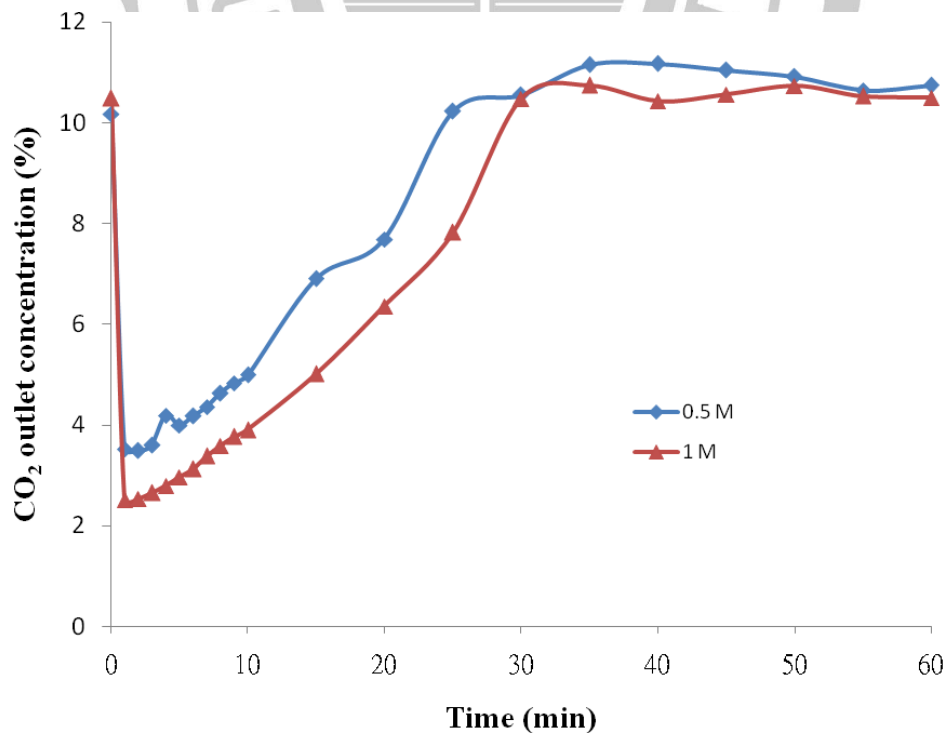


圖 4-22 0.5 M 與 1 M NaOH 廢水洗滌 10% 二氧化碳之濃度變化

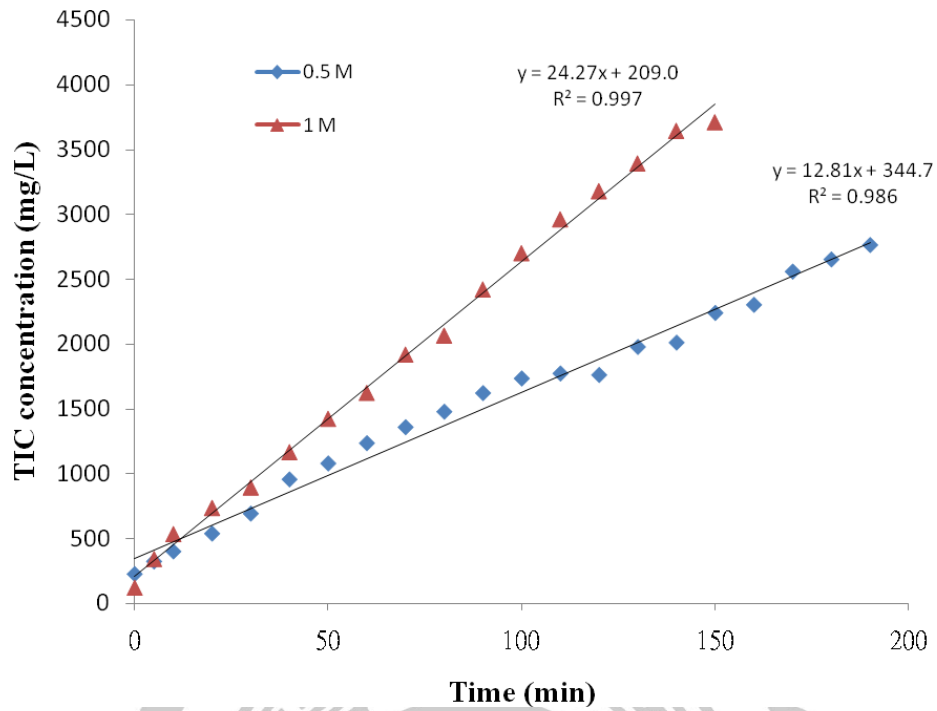


圖 4-23 配製 0.5 M 與 1 M NaOH 廢水吸收 1% 二氧化碳之總無機  
碳濃度變化

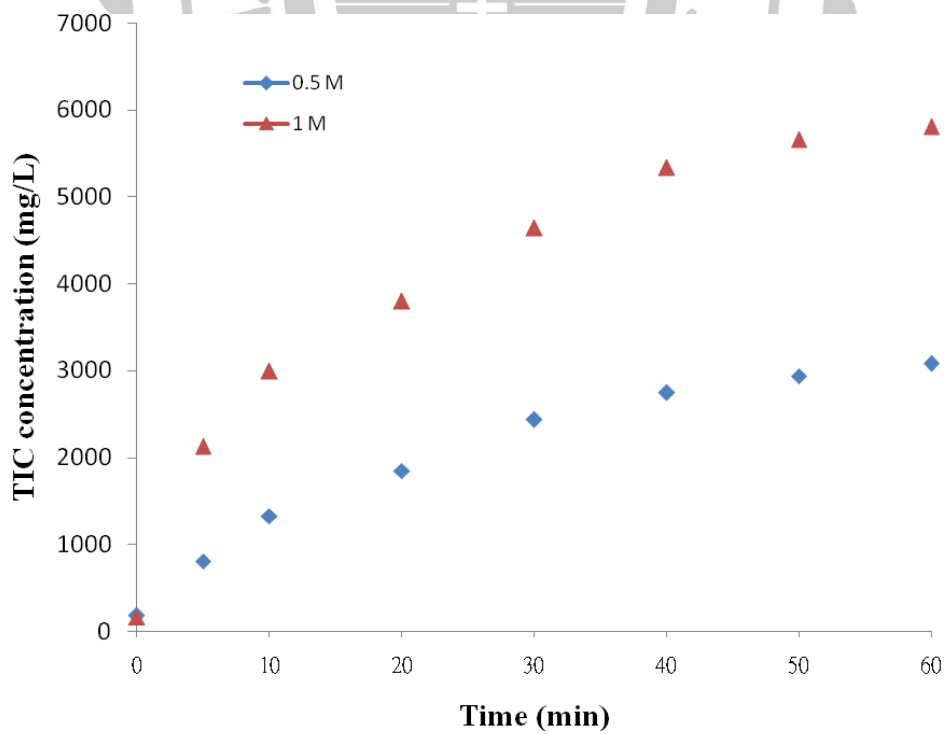


圖 4-24 配置 0.5 M 與 1 M NaOH 廢水吸收 10% 二氧化碳之總無機  
碳濃度變化

表 4-5 洗滌液間二氧化碳溶於 NaOH 水溶液之通量比較

配製之水溶液	NaOH (M)	洗滌氣體	洗滌氣/液比	$J_{CO_2}$ ( $\mu\text{ mol/m}^2/\text{s}$ )
RO 水	0.1	Air	0.03	1.7
RO 水	0.5	Air	0.03	4.5
RO 水	1	Air	0.03	5.8
RO 水	0.1	Air	0.12	3.5
RO 水	0.1	Air	0.06	5.2
乳品加工廠廢水	0.5	1% CO <sub>2</sub>	0.06	789.1
乳品加工廠廢水	0.5	10% CO <sub>2</sub>	0.06	4627.0
乳品加工廠廢水	1	1% CO <sub>2</sub>	0.06	903.6
乳品加工廠廢水	1	10% CO <sub>2</sub>	0.06	13629.6

#### 4.4.4 螺旋藻淨化廢水

本研究最終將吸收塔捕獲與微藻封存固碳系統藉由乳品加工廠廢水結合，將前小節實驗的吸收二氧化碳後之洗滌液，用於在培養螺旋藻之培養基，觀察螺旋藻行光合作用生長的同時淨化水質之能力，水質測量之項目包括 COD、BOD、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等，本實驗用之乳品加工廠廢水水質經由本實驗量測後為 COD = 1064 mg/L、BOD = 608 mg/L、 $[\text{NH}_4^+] = 75 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{NO}_3^-] = 48 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}] = 322 \text{ mg/L}$ 。

在進行利用吸收二氧化碳之廢水培養螺旋藻之前，因先前配製 0.5 M 與 1 M NaOH 於廢水中使得廢水為強鹼性，須先將其 pH 值調整至適合螺旋藻的條件 pH 8-9，於是利用市售 36% 鹽酸進行調整。調整過程中發現除了以 10% 二氧化碳為進氣濃度條件的洗滌液在經過一小時的洗滌時間後，pH 值會下降至 10 左右，但利用 5% 為進氣濃度洗滌結束後之 pH 值還是會維持在 13 左右。利用鹽酸調整 pH 值時需要耗費相當長的時間，才能將其 pH 值下降，對於實驗本身相當不利。故在後續使用吸收二氧化碳之廢水培養螺旋藻，則選擇用配製 0.5 M NaOH 於廢水洗滌 10% 二氧化碳，調整 pH 後進行螺旋藻培養，探討其淨化水質的結果。實驗的培養條件為光照強度  $200\text{-}230 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，光照週期每天 18 小時連續照光、6 小時不照光，流入空氣的流量為 400 mL/min。

螺旋藻的生長實驗結果如圖 4-25 所示，利用配製 0.5 M NaOH 於廢水洗滌 10% 二氧化碳之洗滌液做為培養基在 8 天的培養時間中皆有持續生長的現象；螺旋藻的生物質從原本的 0.06 g/L 增加到 0.29 g/L，平均每天的生長速率為 0.03 g/L · day，換算成固碳量則每天封存固定二氧化碳的量為 0.13 g/L day。螺旋藻在淨化水質方面，圖 4-26 所示為廢水 COD 在 8 天內變化之情形，從初始的濃度 291 mg/L 最終至 53 mg/L，藉由螺旋藻生長可達 80% COD 去除效率。圖 4-27 則為 BOD 在 8 天內變化，起始的 BOD 濃度為 110 mg/L，在第 8 天則測得只剩下 41.5 mg/L 的 BOD 濃度，去除效率不及 COD，有 62% 左右。

圖 4-28 則是量測  $\text{NH}_4^+$  於廢水當培養基中，螺旋藻淨化之結果，從原本的 19.1 mg/L 至最終 9.2 mg/L，去除的效率有 52%。 $\text{NH}_4^+$  去除效率不高的原因主要可能為原廢水中的  $\text{NH}_4^+$  濃度本身較低，經稀釋成原本的 30% 吸收二氧化碳後做為培養螺旋藻之培養基，其起始的  $\text{NH}_4^+$  濃度 19.1 mg/L 與本論文 4.1.3 節實驗結果比較，發現可能是濃度太低，導致生長速率偏低，連帶螺旋藻  $\text{NH}_4^+$  利用率也降低，造成去除的效率不如用 Zarrouk 標準培養基培養，僅只有 52% 的原因。在  $\text{NO}_3^-$  的去除率上，如圖 4-29 所示，在 8 天的培養過程中  $\text{NO}_3^-$  幾乎沒有減少的現象，在先前的小節已提到過說螺旋藻生長的氮源利用會以吸收利用  $\text{NH}_4^+$  為主，當培養基  $\text{NH}_4^+$  被消耗殆盡時  $\text{NO}_3^-$  會透過硝酸鹽還原酶轉換成  $\text{NH}_4^+$  才開始被吸收利用，因此  $\text{NH}_4^+$  利用率偏低也導致  $\text{NO}_3^-$  無法以廢水當培養基中被去除。最後圖 4-30 為廢水中  $\text{PO}_4^{3-}$  隨時間變化之情形，從起始的 99 mg/L 濃度降至 8 天後的 68.3 mg/L，僅有 31% 的去除效率，推測可能因為  $\text{NH}_4^+$  濃度起始濃度低導致生長速率不佳，造成  $\text{PO}_4^{3-}$  利用率下降。

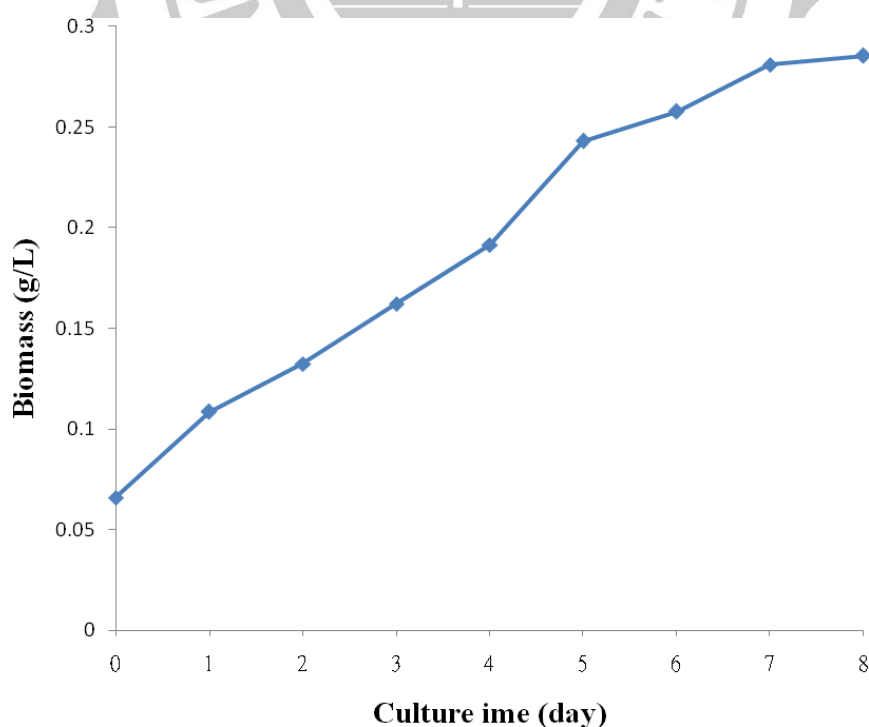


圖 4-25 吸收二氧化碳的廢水培養螺旋藻之生物質濃度變化

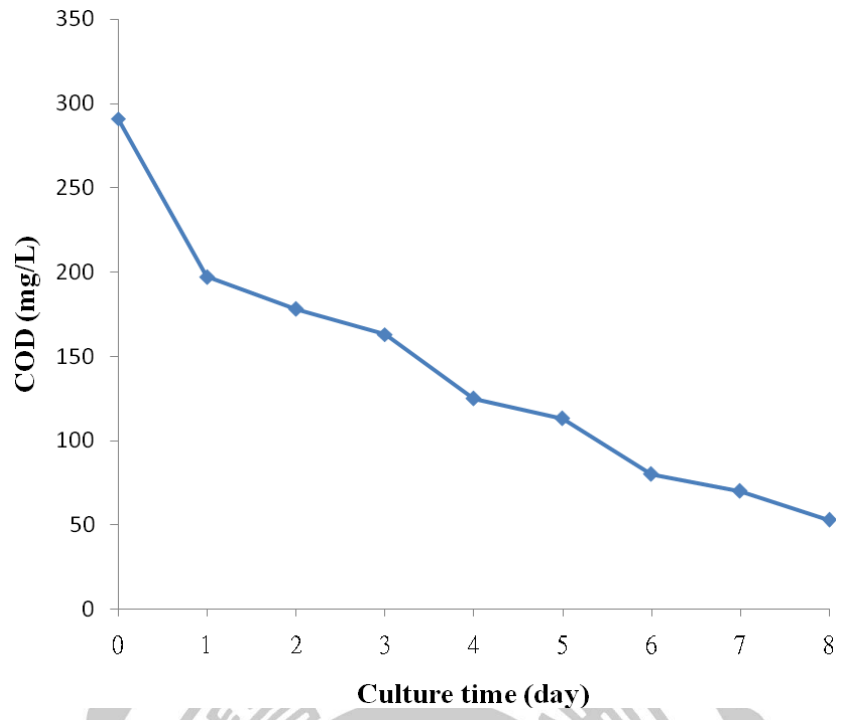


圖 4-26 吸收二氧化碳的廢水培養螺旋藻之 COD 變化

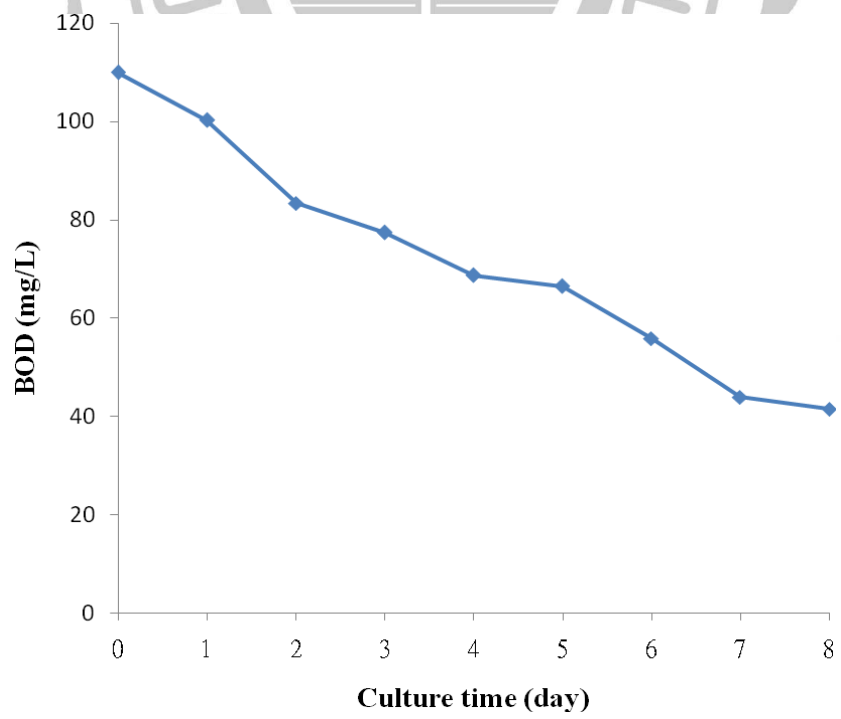


圖 4-27 吸收二氧化碳的廢水培養微藻之 BOD 變化

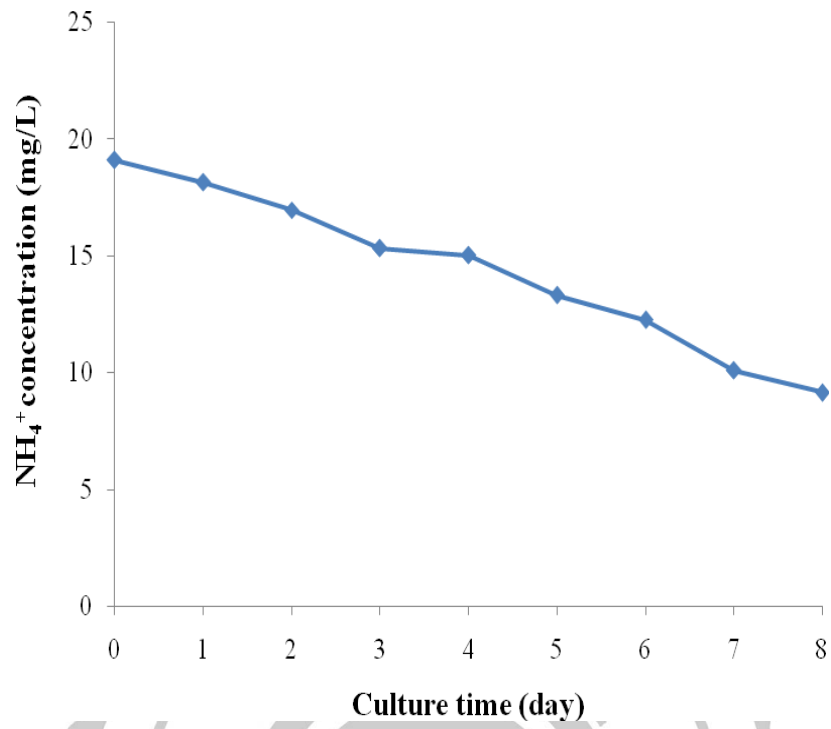


圖 4-28 吸收二氧化碳的廢水培養微藻之  $\text{NH}_4^+$  變化

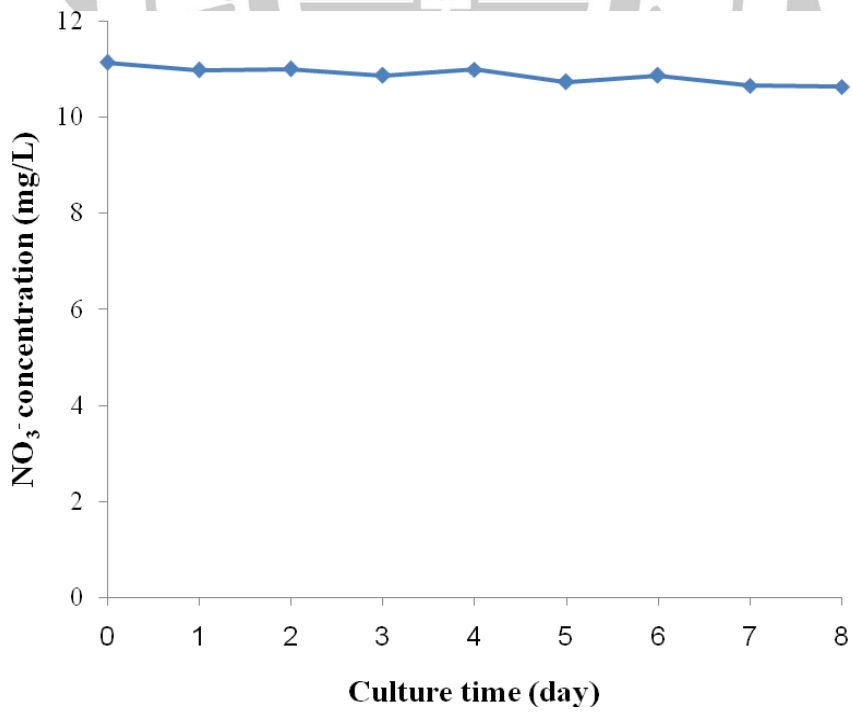


圖 4-29 吸收二氧化碳的廢水培養微藻之  $\text{NO}_3^-$  變化



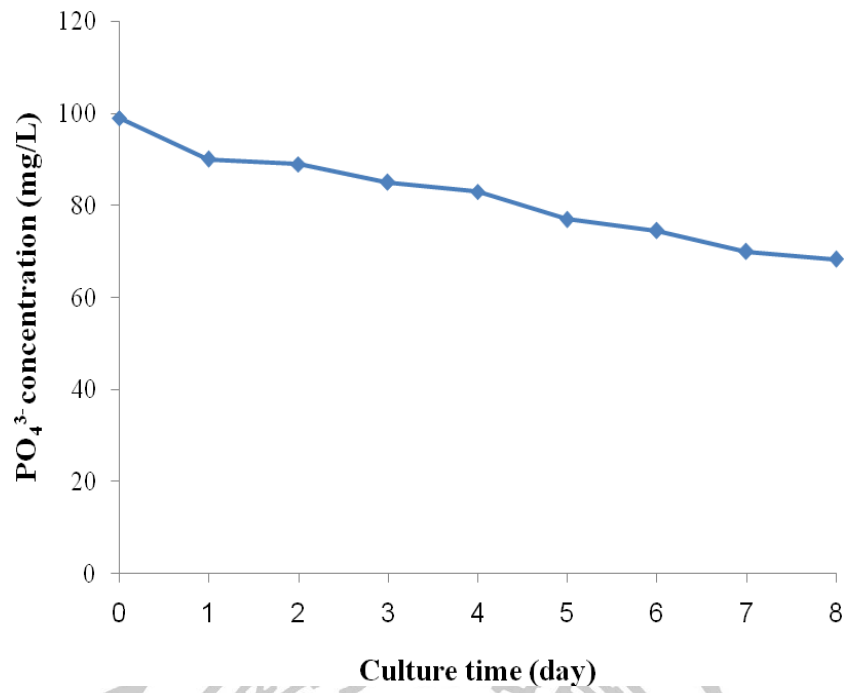


圖 4-30 吸收二氧化碳的廢水培養微藻之  $\text{PO}_4^{3-}$  變化



## 第五章 結論與建議

為了面對現階段全球暖化日漸嚴重的問題，政府持續推出節能減碳的對策，在業界也持續推動相關方案以利用微藻進行固碳工程，基於微藻本身成份具有營養價值、醫療效用與發展成為生質能的潛力等優點，現今整合性的微藻相關研究在如火如荼進行，包括將微藻光生物反應器與培養值設置在工廠或汙水處理廠旁，利用排放出的二氧化碳透過微藻光合作用固定封存於生質體內，本研究中則是將乳品加工廠廢水與填充式吸收塔結合，透過廢水吸收二氧化碳後用於微藻養殖，並同時淨化廢水，達到減碳與水資源再利用之目的。以下將整理本研究中獲得的結論。

### 5.1 結論

1. 在本研究中，螺旋藻的二氧化碳轉換成生物質之係數，和文獻中理論轉換係數相比，有些許差異，實驗的數據結果略低於理論值；在藻體內蛋白質含量，和其他研究文獻相比，則有較高的含量。
2. 僅利用乳品加工廠廢水並無法直接捕獲二氧化碳，藉由添加 NaOH 混合於廢水中，確實對於廢水捕獲二氧化碳有明顯幫助的效果。
3. 利用乳品加工廠廢水捕獲二氧化碳的過程中，進流二氧化碳為 10% 較為適合；在洗滌過程中，高濃度的二氧化碳與添加 NaOH 的乳品加工廠廢水反應，會使無機碳溶於廢水的速率較快，且洗滌過程中，較能在同樣洗滌時間條件下接近最適合的起始培養基 pH 值 9。

4. 螺旋藻在廢水淨化乳品加工廠廢水水質上，與其他文獻相比皆有相似的去除效率，也代表說利用本研究之方法，將廢水捕獲二氧化碳後，再利用螺旋藻固碳與淨化廢水，並不會對兩者有所影響，反而能有同時進行的優點。
5. 透過利用洗滌塔搭配 NaOH 水溶液吸收空氣中的二氧化碳以代替添加額外的碳源( $\text{NaHCO}_3$ )給予螺旋藻生長之所需碳源是具有可行性的效益，此方法不但能減少添加培養基營養鹽之成本開銷，降低空氣中的二氧化碳濃度，再藉由螺旋藻行光合作用亦能成功封存固定二氧化碳於生物質內，並利用其藻體內含有高蛋白質成份特性，可做後續的萃取應用。
6. 在實場廢水應用上，可選擇乳品加工廠廢水培養螺旋藻，利用此廢水做為培養基無需再添加額外之任何營養鹽，完全達到維持培養低成本之好處。
7. 以乳品加工廠廢水與填充式吸收塔結合，透過廢水吸收二氧化碳後用於螺旋藻養殖，這樣的系統上整合在本研究實驗中可將高濃度之二氧化碳捕獲後，透過螺旋藻行光合作用封存固定於生質體，並同時淨化廢水水質，延續節能減碳、水資源再利用的目的。

## 5.2 建議

1. 螺旋藻是目前國內養殖最大量之一的藻種，本研究也是以此種藻種做研究，但以廢水培養螺旋藻考慮到後續的應用上，對於社會大眾之觀感確實還是存在些疑慮；因此，未來可考慮利用能發展成生質能源的藻種，例如含油量較高的球藻、柵藻等；另外，還可針對是否有耐高溫的藻種，可應用在熱帶地區養殖；微藻種類繁多，需考量實際應用性做一選擇，

未來在研究微藻方面應更多元化嘗試。

2. 在二氧化碳轉換成生物質的轉換係數上，可利用元素分析儀做進一步地確認碳的轉換情形，對於後續評估固碳效能上可增加其準確性。
3. 以廢水做微藻培養基，可假設一專案探討，評估其經濟效益，包括：固碳效益、培養基成本降低、後續之應用等等，對於實際發展應用是否有其可能性。
4. 本研究之二氧化碳捕獲與封存系統皆屬於批次的實驗，未來若應用於大規模固碳封存的微藻工程，可先進行戶外連續式小型模廠之實驗，評估所需的最佳操作參數與培養條件。



## 參考文獻

1. IPCC, Mitigation of climate change report, (2007).
2. Green F.B., Bernstone L.S., Lundquist T.J., Oswald, W.J., “Advanced integrated wastewater pond systems for nitrogen removal”, *Water Science and Technology*, (1996) 33 No.7: p. 207-217.
3. UNFCCC, Kyoto protocol, (2007).
4. 許家豪,「以化學吸收法處理煙道氣二氧化碳之研究」, 國立成功大學環境工程學系研究所 博士論文, 2003 年。
5. 林殿順,「台灣二氧化碳地質封存潛能與安全性」, 中華經濟研究院 - 碳捕獲與封存論壇, 2010 年 11 月。
6. Bayless D. J., Vis M., Kremer G., Prudich M., Final Technical Report, “Carbon dioxide mitigation through controlled photosynthesis”, Ohio University Dept. of Mechanical Engineering Stocker Center, DOE Award (2000) No. DE-FG26-99FT40592.
7. 李文哲,「以高溫高鹼度環境培養微藻固定模擬吸收塔之吸收液中 CO<sub>2</sub> 之研究」, 國立成功大學環境工程學系研究所 碩士論文, 2006 年。
8. 翁婉琳,「探討碳氮源於螺旋藻生長及葉綠素、藻藍蛋白產量之影響」, 國立中興大學化學工程學系研究所 碩士論文, 2008 年。
9. Jiang Z., “Biomass production, chlorophyll a and carotenoid contents of *Spirulina maxima* in mixed culture of lactose”, *Environmental Science and Information Application Technology*, (2009) 01: p. 542-544.
10. Rangel-Yagui C. de. O., Danesi E. D. G, de. Carvalho J. C. M., Sato S. “Chlorophyll production from *Spirulina platensis*: cultivation with urea addition by fed-batch process”, *Bioresource Technology*, (2004) 92: p. 133-141.
11. Raven P. H., Johnson G. B., *Biology*, McGraw-Hill, sixth edition, (2002).

12. You T., Barnett S.M., “Effect of light quality on production of extracellular polysaccharides and growth rate of *Porphyridium cruentum*”, *Biochemical Engineering Journal*, (2004) 19: p. 251-258.
13. Pandey J., Tiwari A., “Optimization of biomass production of *Spirulina maxima*”, *Journal of Algal Biomass Utilization*, (2010) 2: p. 20-32.
14. Lee J.S., Sung K.D., Shin C.S., Park S.C., Choi M.J., “CO<sub>2</sub> fixation by *Chlorella* sp. KR-1 and its cultural characteristics”, *Bioresource Technology*, (1999) 68: p. 269-273.
15. Kitaya Y., Azuma H., Kiyota M., “ Effects of temperature, CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> concentrations and light intensity on cellular multiplication of microalgae, *Euglena gracilis*”, *Advance in Space Research*, (2005) 35: p. 1584-1588.
16. 葉俊良，「在光生化反應器中以二階段策略培養微藻生產油脂之研究」，國立成功大學環境工程學系研究所 碩士論文，2006 年。
17. Rocha J.M.S., Garcia J.E.C., Henriques M.H.F., “Growth aspects of the marine microalga *Nannochloropsis gaditana*”, *Biomolecular Engineering*, (2003) 20: p. 237-242.
18. Jacob-Lopes E., Lacerda L.M.C.F., Scoparo C.H.G., Franco T.T., “Effect of light cycles (night/day) on CO<sub>2</sub> fixation and biomass production by microalgae in photobioreactors”, *Chemical Engineering and Processing*, (2009) 48: p. 306-310 .
19. Sobczuk M.T., Camacho F.G., Rubio F.C., Fernández F.G. A., Grima E.M., “Carbon dioxide uptake efficiency by outdoor microalgal cultures in tubular airlift photobioreactors”, *Biotechnology and Bioengineering*, (1999) 67: p. 465-475.
20. 謝志鴻、吳文騰，「微藻—綠色生質能源」，科學發展，一月號 (2009) 第 433 期，36-41 頁。

21. Chiu S.Y., Kao C.Y., Chen C.H., Kuan T.C., Ong S.C., Lin C.S., “Reduction of CO<sub>2</sub> by a high-density culture of *Chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor”, *Bioresource Technology*, (2008) 99: p. 3389-3396.
22. Hoshida H., Ohira T., Minematsu A., Akada R., Nishizawa Y., “Accumulation of eicosapentaenoic acid in *Nannochloropsis* sp. in response to elevated CO<sub>2</sub> concentrations”, *Journal of Applied Phycology*, (2005) 17: p. 29-34.
23. Carvalho A.P., Malcata F.X., “Optimization of omega-3 fatty acid production by microalgae: crossover effects of CO<sub>2</sub> and light intensity under batch and continuous cultivation modes”, *Marine Biotechnology*, (2005) 7 No.4: p. 381-388.
24. Jeong M.L., Gillis J.M., and Hwang J.Y., “Carbon dioxide mitigation by microalgal photosynthesis”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, (2003) 24: p. 12-1763.
25. Pimolrat P., Direkbusarakom S., Chinajariyawong C., Powtongsook S., “Effect of sodium bicarbonate concentrations on growth and biochemical composition of *Chaetoceros gracillis* schutt”, *Kasetsart University Fisheries Research Bulletin*, (2010) 34 No.2 : P. 40-47.
26. Pandey J., Tiwari A., “Optimization of biomass production of *Spirulina maxima*”, *Journal of Algal Biomass Utilization*, (2010) 2: p. 20-32.
27. Vonshak A., Chanawongse L., Bunnag B., Tanticharoen M., “Light acclimation and photoinhibition in three *Spirulina platensis* (cyanobacteria) isolates”, *Journal of Applied Phycology*, (1996) 8: p. 35-40.
28. Ong S.C., Kao C.Y., Chiu S.Y., Tsai M.T., Lin C.S., “Characterization of the thermal-tolerant mutants of *Chlorella* sp. with high growth rate and application in outdoor photobioreactor cultivation”, *Bioresource Technology*, (2010) 101: p. 2880-2883.

29. Sung K.D., Lee J.S., Shin C.S., Park S.C., Choi M.J., “CO<sub>2</sub> fixation by *Chlorella* sp. KR-1 and its cultural characteristics”, *Bioresource Technology*, (1999) 68: p. 269-273.
30. Ogbonda K.H., Aminigo R.E., Abu G.O., “Influence of temperature and pH on biomass production and protein biosynthesis in a putative *Spirulina* sp.”, *Bioresource Technology*, (2007) 98: p. 2207-2211.
31. Hope D., Dawson J.J.C., Cresser M.S., Billett M.F., “A method for measuring free CO<sub>2</sub> in upland streamwater using headspace analysis”, *Journal of Hydrology*, (1996) 16: p. 1-14.
32. Campbell N.A., Reece J.B., Mitchell L.G, Taylor M.R., *Biology*, Fourth edition, Benjamin cummings, (2003).
33. Belay A., Ota Y., Miyakawa K., Shimamatsu H., “Current knowledge on potential health benefits of *Spirulina*”, *Journal of Applied Phycology*, (1993) 5: p. 235-241.
34. Simpore J., Zongo F., Kabore F., Dansou D., Bere A., Nikiema J. B., Pignatelli S., Biondi D.M., Ruberto G, Musumeci S., “Nutrition Rehabilitation of HIV-Infected and HIV-Negative Undernourished Children Utilizing *Spirulina*”, *Annals of Nutrition and Metabolism*, (2005) 49: p. 373-380.
35. Misbahuddin M., Islam A.Z., Khandker S., Ifthaker-Al-Mahmud, Islam N., Anjumanara, “Efficacy of spirulina extract plus zinc in patients of chronic arsenic poisoning: a randomized placebo-controlled study”, *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, (2006) 44(2): p. 135-141.
36. Borowitzka M.A., “Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters”, *Journal of Biotechnology*, (1999) 70: 313-321.
37. Brennan L., Owende P., “Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2010) 14: p. 557–577.



38. Ugwu C.U., Aoyagi H, Uchiyama H., “Photobioreactors for mass cultivation of algae”, *Bioresource Technology*, (2008) 99: p. 4021–4028
39. 林志生、邱聖臺，「光生物反應器於微藻培養之研究與產業化的進展」，*農業生技產業季刊*，第 22 期，(2010) 44-51 頁。
40. Oilgae Guide to Algae-based Wastewater Treatment on <http://www.oilgae.com>
41. Shi J., Podola B., Melkonian M., “Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater using microalgae immobilized on twin layers: an experimental study”, *Journal of Applied Phycology*, (2007) 19: p. 417-423.
42. Li Y., Chen Y.F., Chen P., Min M., Zhou W., Martinez B., “Characterization of a microalga *Chlorella* sp. well adapted to highly concentrated municipal wastewater for nutrient removal and biodiesel production”, *Bioresource Technology*, (2011) 102: p. 5138-5144.
43. Cho S., Luong T.T., Lee D., Oh Y.K., Lee T., “Reuse of effluent water from a municipal wastewater treatment plant in microalgae cultivation for biofuel production”, *Bioresource Technology*, (in press).
44. de Godos I., Blanco S., García-Encina P.A., Becares E., Muñoz R., “Long-term operation of high rate algal ponds for the bioremediation of piggery wastewaters at high loading rates”, *Bioresource Technology*, (2009) 100: p. 4332-4339.
45. Cheunbarn S., Peerapornpisal Y., “Cultivation of *Spirulina platensis* using anaerobically swine wastewater treatment effluent”, *International Journal of Agriculture and Biology*, (2010) 12: p. 586-590.
46. Lim S.L., Chu W.L., Phang S.M., “Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater”, *Bioresource Technology*, (2010) 101: p. 7314-7322.

47. Yun Y.S., Lee S.B., Park J.M., Lee C.I., Yang J.W., “Carbon dioxide fixation by algal cultivation using wastewater nutrients”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (1997) 69: p. 451-455.
48. 行政院環境保護署，水中氨氮檢測之方法－靛酚比色法，(94) 環署檢字第 0940035925A 號公告，NIEA W448.51B.
49. 行政院環境保護署，硝酸鹽氮檢測方法－分光光度計法，(95) 環署檢字第 0950062980 號公告，NIEA W419.51A.
50. 行政院環境保護署，水中生化需氧量檢測方法，(100) 環署檢字第 1000009050 號，NIEAW510.55B.
51. Chuntapa B., Powtongsook S., Menasveta P., “Water quality control using *Spirulina platensis* in shrip culture tanks”, *Aquaculture*, (2003) 220: p. 355-366.
52. 蕭吉良，「以氨水溶液於填充塔中去除二氧化碳之研究」，國立成功大學環境工程學系研究所 碩士論文，2005 年
53. Zeman F., “Energy and material balance of CO<sub>2</sub> capture from ambient air”, *Environmental Science & Technology*, (2007) 41: p. 7558-7563.
54. Sydney E.B., Sturm W., de Carvalho J.C., Thomaz-Soccol V., Larroche C., Pandey A., Soccol C.R., “Potential carbon dioxide fixation by industrially important microalgae”, *Bioresource Technology*, (2010) 101 : p. 5892-5896.
55. Zeman F., “Energy and material balance of CO<sub>2</sub> capture from ambient air”, *Environmental Science & Technology*, (2007) 41: p. 7558-7563.