

廢(污)水處理類

厭氧處理驅動污水能源化

林志高*、侯嘉洪**、莊順興***、黃良銘****、黎德明*****

摘 要

隨著全球對溫室氣體足跡(或稱碳足跡)的日益重視,導致污(廢)水工程領域有新的變革,最優先的是生物處理已由耗能的(好氧)活性污泥法轉為厭氧處理,因厭氧處理可產甲烷(能源);儘管厭氧技術已有超過百年以上的歷史,但該技術仍在持續發展精進中,且新的厭氧處理系統能高度符合現代需求。本文厭氧處理驅動污水能源化首先闡述污水處理對溫室氣體排放的影響、厭氧處理的評估指標、污水中的能量,進而介紹近年厭氧處理之新發展,包括厭氧微生物群及其互養作用、種間電子傳遞、導電材料對產甲烷的影響等。

【關鍵字】 anaerobic (厭氧反應、厭氧消化、或厭氧處理)、syntrophy (共養作用、互養作用、或協同作用)、wastewater ((都市)污水、(工業)廢水或污(廢)水)

* 國立陽明交通大學	退休教授
* 滄安研究社股份有限公司	社長
** 國立台灣大學	教授
*** 國立中央大學	教授
**** 國立成功大學	教授
***** 利德邁環境科技股份有限公司	董事長

一、前言

過去，由於化石燃料和電力成本相對較低且穩定，能源的使用、回收和管理在污（廢）水處理設施的設計和營運中通常不受重視。但隨著能源成本的不斷上升、對未來化石燃料供應的不確定性，以及對溫室氣體排放影響的日益增長，能源的有效管理現在已成為污（廢）水處理廠的更大關注焦點。

實現污（廢）水處理能源更有效管理的主要驅動力有：

1. 潛在的能源成本節省，進而發展為能源供應者。
2. 提高能源供應可靠性的潛力。
3. 可持續性考慮，包括地方和中央政府機構提出的減少溫室氣體排放目標。

本文厭氧處理驅動污水能源化首先闡述污水處理對溫室氣體排放的影響、厭氧處理的評估指標、污水中的能量，進而介紹近年厭氧處理之新發展，包括厭氧微生物群及其互養作用、種間電子傳遞、導電材料對產甲烷的影響等。

二、污水處理對溫室氣體排放的影響

污水處理在管理溫室氣體 (greenhouse gases, GHG) 排放方面具重要意義，其影響可以通過比較處理前後的溫室氣體足跡來評估。

1. 廢水處理前的溫室氣體足跡：

未經處理的污廢水，特別是來自工業的廢水和都市的污水，通常含有有機物、營養物質（如氮和磷）及其他污染物。Giné-Garriga et al. (2022) 指出未經處理的污水，其碳排放量可能是污水處理廠的 3 倍，亦即如果污（廢）水不經處理，可能會導致：

甲烷 (CH₄) 和一氧化二氮 (N₂O) 排放：廢水中的有機物在無氧（缺氧）情況下分解，產生甲烷，這是一種強效 (potent) 的溫室氣體。此外，廢水中的氮可通過硝化和反硝化過程形成一氧化二氮。

間接 CO₂ 排放：未經處理的污（廢）水中的污染物會導致水體富營養化，造成藻

華。這些藻華的分解消耗氧氣並釋放 CO₂。

公共健康和環境惡化：缺乏污（廢）水處理可能導致水傳染疾病並破壞水生生態系統，造成生態系服務 (ecosystem services) 的喪失和增加醫療需求，以致間接促進 GHG 排放。

2. 污（廢）水處理後的溫室氣體足跡：

污（廢）水處理廠 (wastewater treatment plant, WWTP) 使用各種過程包括好氧、缺氧、厭氧等生物處理去除污染物，主要可以：

減少甲烷排放：適當的處理，特別是好氧處理，大大減少了有機負荷，從而降低了甲烷的產生。然而，如果使用厭氧消化，仍可能產生甲烷，但這些甲烷可以被捕獲並用作沼氣，從而減少整體排放。好氧與厭氧處理程序溫室氣體 (GHG) 足跡比較如表 1 所示。

控制一氧化二氮排放：先進的處理技術，如氮去除過程，有助於通過優化硝化和反硝化過程來控制一氧化二氮排放。

來自能源使用的 CO₂ 排放：處理廠消耗能源，主要來自化石燃料，導致 CO₂ 排放。碳足跡取決於能源來源和處理過程的效率。一些現代化的工廠使用可再生能源，這可以減少這種影響。

能源回收和污泥管理：現在許多 WWTP 包含能源回收系統，如從污泥消化中產生沼氣，這可以抵銷一些來自能源使用的 CO₂ 排放。適當的污泥管理也可以減少甲烷排放。

間接環境效益：經處理的廢水可以再利用或安全排放，幫助維持水質和生態系統健康，透過保護的生態系統服務間接減少 GHG 排放。

表 1 好氧與厭氧污水處理程序溫室氣體 (GHG) 足跡比較

溫室氣體排放	好氧處理	厭氧處理
甲烷	一般較低，因為該過程在有氧環境下進行，減少了甲烷產生的條件	較高，因該過程涉及厭氧消化，會產生甲烷作為副產品。但可捕獲甲烷並用作沼氣
一氧化二氮	可能較高，尤其在硝化和反硝化階段	通常較低，因為硝化和反硝化過程不太顯著
二氧化碳	因曝氣過程需消耗大量能源（通常來自化石燃料），所以二氧化碳排放較高	因能耗較低，二氧化碳排放相對好氧處理較少

總之，污水處理顯著減少了與未經處理廢水相關的 GHG 足跡，儘管它會引入一些與能源使用相關的排放，但隨著能源效率和廢物轉能源技術的進步，淨效應總體上是積極且正向的。好氧處理的能源消耗較大，導致二氧化碳排放較高，但甲烷排放較低；厭氧處理的甲烷產量較高，但若管理得當，可捕獲並利用甲烷，總體溫室氣體足跡可較低。

三、厭氧處理的評估指標

生化需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD) 衡量的是微生物在特定時間內（通常是 20°C 下的 5 天，稱為 BOD5）分解廢水中的有機物質所需的氧氣量，是評估和管理廢水好氧處理過程中關鍵的參數。不同於好氧處理，在厭氧處理過程中，化學需氧量、揮發性固體和生物甲烷潛力（或稱生化甲烷潛力）則是評估和管理污水和污泥厭氧處理過程效率的關鍵參數。

化學需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 衡量的是氧化廢水中可生物降解和不可生物降解有機物質所需的總氧氣當量，這提供了對厭氧系統需要處理的有機負荷的指標。COD 對於設計和確定厭氧處理系統的大小至關重要。COD 負荷幫助確定反應器的體積、液體停留時間以及整體系統容量。它還有助於評估潛在的沼氣產量，因為較高的 COD 通常與更高的沼氣產量相關。監測 COD 變化有助於評估厭氧處理過程的效率。COD 顯著降低顯示厭氧微生物有效地分解了有機物。如果 COD 去除率低於

預期，也可助於發現問題及解決問題。厭氧處理過程的出水可能需要滿足特定的 COD 排放標準。確保 COD 降低到可接受的範圍對於環境保護和法規遵循是必要的。

揮發性固體 (volatile solids, VS) 代表廢水中可由微生物降解的有機固體物。在厭氧處理中，VS 是評估可降解物質數量的重要參數。VS 去除率是直接代表厭氧處理系統有機固體去除效果的指標。較高的 VS 去除率通常與有效的處理和更高的沼氣產量相關。在厭氧污泥消化中，量測分析 VS 有助於了解產生的污泥量及其特性。這些數據資料對設計污泥處理和處置策略至關重要。監測 VS 變化有助於優化厭氧消化過程。可以根據需要調整進料組成或改變操作參數，以提高 VS 降解效率。

生物甲烷潛力或生化甲烷潛力 (biochemical methane potential, BMP) 是污水或污泥特徵化和厭氧處理或厭氧消化效率評估的重要參數；BMP 係指每單位基質有機物質 (以揮發性固體 (VS) 或化學需氧量 (COD) 表示) 可產生的最大甲烷量。測定基質或混合物的 BMP 是進行 BMP 測試的最常見原因。BMP 通常是在實驗室環境中進行的厭氧批次測試。BMP 測試的基本原理是將待測基質樣品與活性良好的接種物一起在適當溫度下培養的瓶子中進行厭氧反應。此外，還需要培養僅含接種物的空白樣品。在假設無協同 / 拮抗效應的情況下，可以通過將空白樣品 (接種物) 的甲烷產量從基質樣品 (基質 + 接種物) 的甲烷產量中扣除來確定基質的甲烷產量。測試結束後的累積甲烷產量最終值被定義為基質的實驗 BMP。

一般厭氧處理是一階反應如公式 (1) (Lin et al., 1999)

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1)$$

C：有機物濃度 (mg/ L COD)

t：時間 (d)

k：一階反應係數 (d^{-1}).

式 (1) 經由積分和重新整理可得式 (2)

$$Y=L_u (1-e^{-kt}) \quad (2)$$

Y ：在時間 t 時厭氧分解的有機物濃度 (mg/L COD),

L_u ：厭氧分解可得的最大甲烷產量的有機物當量濃度 (mg/L CODCH₄)

假設 L_u (最大甲烷產量以 COD 表示, COD_{CH₄}) 與總有機物量 (TCOD) 的比值為 μ 。

理論上，在一大氣壓、0°C 下，每厭氧降解 1 g COD 可產生 350 mL CH₄，若在 35°C 溫度下則為 395 mL CH₄ (395 mL CH₄/g CODremoved)。若以某污水處理廠為例，甲烷產量數據如圖 1 所示，則可依 Thomas 方法，計算求出不同基質的 k 、 L_u 和 μ 值，列表如表 2。比較污水，污泥濃縮液、厭氧消化液、脫水液等匯流後之側流水 (林等人 2021)，污泥濃縮液及污泥厭氧消化液的 k 和 μ 值，顯示這 4 種樣品的有機物可厭氧降解率的順序為污水 > 污泥厭氧消化液 > 側流水 > 污泥濃縮液；除側流水外，其他測定的平方相關係數 (R^2) 一般接近 1 且大於 0.95。因此，COD 去除或氣體產生的動力學可以用一階模型令人滿意地預測；這也顯示 BMP 測試對於研究厭氧處理過程的動力學是有用的。

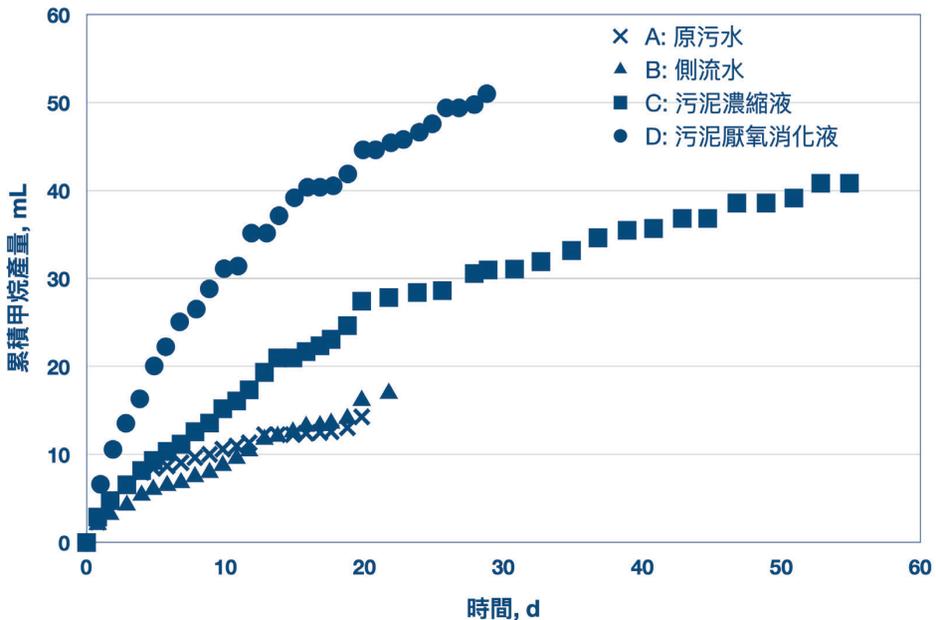


圖 1 BMP 試驗中甲烷產量與反應時間的關係

表 2 以一階反應模擬厭氧處理求得參數值 L_u , k , μ

參數	L_u		k	μ	R^2
	mL, CH ₄ 產量	COD _{CH₄} , g			
單位			d ⁻¹	%	-
A. 污水	13.9	0.035	0.181	51	0.9704
B. 側流水	17.7	0.045	0.080	26	0.8561
C. 污泥濃縮液	43.8	0.111	0.045	19	0.9735
D. 污泥厭氧消化液	55.2	0.140	0.087	44	0.9816

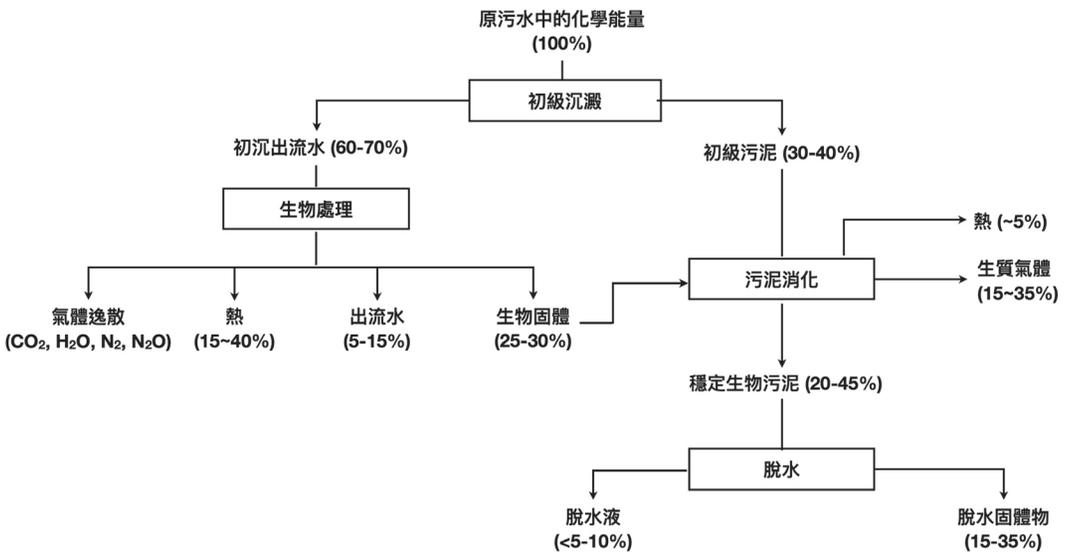
四、污水中的能量

污水處理系統的能源需求取決於流量、進流污(廢)水的特性以及所採用的處理流程和技術。污(廢)水中所含的能量包括化學能、熱能和水力能。化學能是有機分子中所含的能量，可以通過化學反應釋放出來。熱能是污水中保留的熱量。水力能是污水流體所具有的能量總和，包括由海拔高度引起的重力勢能、與壓力頭相關的能量以及流體速度頭所包含的動能。目前在國內的污水處理廠中，化學能是最值得開發應用的，也是本文討論的重點。對於熱能和水力能，有興趣的讀者可以參閱《Wastewater Engineering》第十七章 (Metcalf & Eddy | AECOM 2014)。

污水中含有有機和無機分子，這些成分的放熱反應將導致分子中保留的化學能的釋放。儘管一些無機成分包括氨也含有可以提取的化學能，但污水中的大多數化學能是以 COD 為單位的有機化合物為主。在污水處理過程中，一部分化學能在前處理和初級處理過程以污泥的形式從液體中移除。在生物處理過程中，一些化學能轉化為生物量和反應產物，如二氧化碳和甲烷，或者通過微生物的代謝釋放為熱能。在污泥處理中，部分化學能以甲烷氣體的形式被回收並用作能源。

以傳統污水處理程序為例，其化學能的流傳和分佈概念如圖 2 所示；化學能主要發生在兩個主要的處理過程中：污水生物處理和污泥處理。儘管每個污水的特性各不相同，並且化學能的分佈因處理過程而異，但值得注意的是，大量的化學能被送

入生物處理過程，其中附加能量被添加到過程中，將化學能轉化為 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 N_2O 、熱和其他不能用作能源的副產物。來自放熱反應的熱量在一些過程中可能是顯著的，例如自熱好氧消化 (autothermal aerobic digestion, ATAD) 和涉及高濃度有機和含氮化合物的氧化還原的側流處理 (sidestream treatment)。在正常的家庭污水中，生物化學反應產生的熱量並不足以需要進行熱平衡評估。部分化學能保留在生物質中，可以通過污泥處理轉化為生質氣體 (biogas) 和合成氣體 (syngas) 等能源。

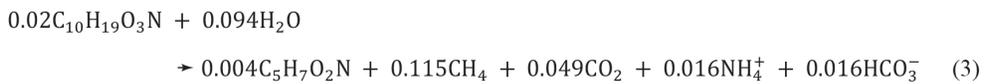


資料來源：FIGURE 17-1, METCALF & EDDY | AECOM (2014)

圖 2 污水二級處理 (活性污泥和厭氧污泥消化) 化學能的分佈
依處理技術和污水特性的不同，百分比範圍有所變化

污水的能量含量可以通過對污水中有機成分進行元素分析來估算；根據其有機碳、氫、氧和氮含量的分析，典型都市污水中的有機物代表經驗分子式為 $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ ；此污水經生物處理後產生的污泥 (亦即生物質) 最廣泛使用的經驗分子式為 $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ ，其有機部分的碳含量約占 53%。當考慮磷元素時，可以採用 $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{O}_{23}\text{N}_{12}\text{P}$ 這一分子式。須注意的是，這 2 種分子式皆為近似值，會隨時間和物種的不同而有所變化，但在實際應用中仍然具有參考價值。氮和磷被視為微生物合成的主要營養素，因其需求量相對較大。

假設污水 ($C_{10}H_{19}O_3N$) 濃度 250 mg/L，流量 10,000 m^3/d ，經厭氧處理去除有機物的效率為 95%， f_s (代表每一電子當量用於細胞合成的比例) 為 0.08，則 f_e (每一電子當量用於產生能量的部分) 為 0.92；該厭氧處理所有生成的氣體都逸散到氣相；經由熱力學電子平衡模型 (thermodynamics electron equilibrium model, TEEM) (Rittmann and McCarty, 2020) 得到污水 ($C_{10}H_{19}O_3N$) 一個電子當量 ($1e^-$ equivalent) 的全反應式如下：



污水 ($C_{10}H_{19}O_3N$) 的分子量為 201，其當量重量為 0.02×201 ，即 4.02 g/ e^- equivalent。污水 ($C_{10}H_{19}O_3N$) 經甲烷醱酵，每當量可產生 0.115 mol CH_4 、0.049 mol CO_2 和 0.004 mol $C_5H_7O_2N$ (亦即厭氧污泥)。

CH_4 產率 m^3/d (35°C, 1 atm)

$$\begin{aligned} &= [(273 + 35)/273][0.0224 \text{ m}^3 \text{ gas/mol}][[(250 \times 10,000 \times 0.95) \text{ g/d}][0.115 \text{ mol}/4.02 \text{ g}] \\ &= 1,717 \text{ m}^3/d \end{aligned}$$

能源產率 kJ/d (35°C, 1 atm)

$$\begin{aligned} &= (1,717 \text{ m}^3/d) (35,800 \text{ kJ/m}^3) \\ &= 6.15 (10^7) \text{ kJ/d} \\ &= 1.71 (10^4) \text{ kWh/d} \end{aligned}$$

$$\% CH_4 = 100 \times [0.115/(0.115 + 0.049)] = 70\%$$

22 厭氧處理驅動污水能源化

厭氧污泥產率 (kg/d)

$$= [113 \text{ g/mol}][250 \times 10,000 \times 0.95 \text{ g/d}][0.004 \text{ mol/4.02 g}]/(1,000 \text{ g/kg})$$

$$= 267 \text{ kg/d}$$

因此，污水 ($C_{10}H_{19}O_3N$) 濃度 250 mg/L (COD 當量 500 mg/L)、流量 10,000 m^3/d ，COD 質量為 5 (10^3) kg/d，計算 COD 去除量為 4.75 (10_3) kg/d (假設 COD 去除率 95%)，則每降解 1 kg COD 可產生 0.361 m^3 CH_4 (35, 1 atm)、能源當量為 1.29 (10^4) kJ 或 3.61 kWh 和 0.056 kg 厭氧污泥；Dai et al. (2019) 研究指出都市污水 COD (107 個水樣 16.4-1,151 mg COD/L) 與能量含量之間存在明顯的相關性，1 g COD 的能量為 16.1 kJ ($p < 0.001$)。COD 的降解，除用以產生質氣體外還合成新細胞，故 COD 降解產生 0.361 m^3 CH_4 (35, 1 atm) 略低於前述 0.395 m^3 CH_4 。若以處理每噸 (m^3) 污水 (COD 500 mg/L) 計算，則 CH_4 產量 0.17 m^3 ，厭氧污泥 0.0267 kg，能源當量為 6.15 (10^3) kJ 或 1.71 kWh，介於 1.23-1.93 kWh/ m^3 as COD 500 mg/L (McCarty et al. 2011)。

綜合以上，整理列於表 3。

表 3 污水厭氧處理產生能量的計算結果

進流水質水量		單位	數值
流量		m^3/d	10,000
污水濃度	$C_{10}H_{19}O_3N$	mg/L	250
	COD 當量	mg/L	500
厭氧處理參數	單位	數值	
假設厭氧處理去除有機物的效率		%	95
有機物去除量	$C_{10}H_{19}O_3N$	kg/d	2,375
	COD	kg/d	4,750
溫度		$^{\circ}C$	35
氣壓		atm	1
f_s (每一電子當量用於細胞合成的比例)		-	0.08
f_e (每一電子當量用於產生能量的部分)		-	0.92

經由 TEEM* 得污水 ($C_{10}H_{19}O_3N$) 一個電子當量 ($1 e^-$ equivalent) 的全反應式：
 $0.02 C_{10}H_{19}O_3N + 0.094 H_2O$
 $\rightarrow 0.004 C_5H_7O_2N + 0.115 CH_4 + 0.049 CO_2 + 0.016 NH_4^+ + 0.016 HCO_3^-$

厭氧處理產出結果		單位	數值
CH ₄ 產率 (35°C, 1 atm)		m ³ /d	1,717
厭氧污泥產率		kg/d	267
能源產率 (35°C, 1 atm)		kJ/d	6.15 (10 ⁷)
		kWh/d	1.71 (10 ⁴)
生質氣體	CH ₄ 比例	%	70
	CO ₂ 比例	%	30
單位 產量	CH ₄ 產量 / COD 去除量	m ³ /kg	0.361
	能產量 / COD 去除量	kJ/kg	1.29 (10 ⁴)
		kWh/kg	3.61
	厭氧污泥產量 / COD 去除量	kg/kg	0.056
	CH ₄ 產量 / 污水處理量 (污水 COD 500 mg/L)	m ³ /m ³	0.17
	能產量 / 污水處理量 (污水 COD 500 mg/L)	kJ/m ³	6.15 (10 ³)
		kWh/m ³	1.71
厭氧污泥產量 / 污水處理量 (污水 COD 500 mg/L)	kg/m ³	0.0267	

*Thermodynamics electron equilibrium model (熱力學電子平衡模型)

五、厭氧生物處理

有機物通過厭氧生物處理產生的甲烷，除了可替代化石燃料之外，厭氧處理不受氧氣輸送的限制，因此可以實現更高的容積負荷；與好氧處理相比，每單位反應器體積的有機負荷可以非常高。厭氧系統的典型體積負荷為 5~10 kg COD/m³·d 或更高，而對於好氧系統，它通常約為 1 kg COD/m³·d。也因此，厭氧處理常應用於污泥或高濃度廢水，即 COD 為 2,000 mg/L 或濃度更高的廢水。此外，厭氧處理產生的生物污泥顯著減少，亦即可降低污泥處理處置的成本。

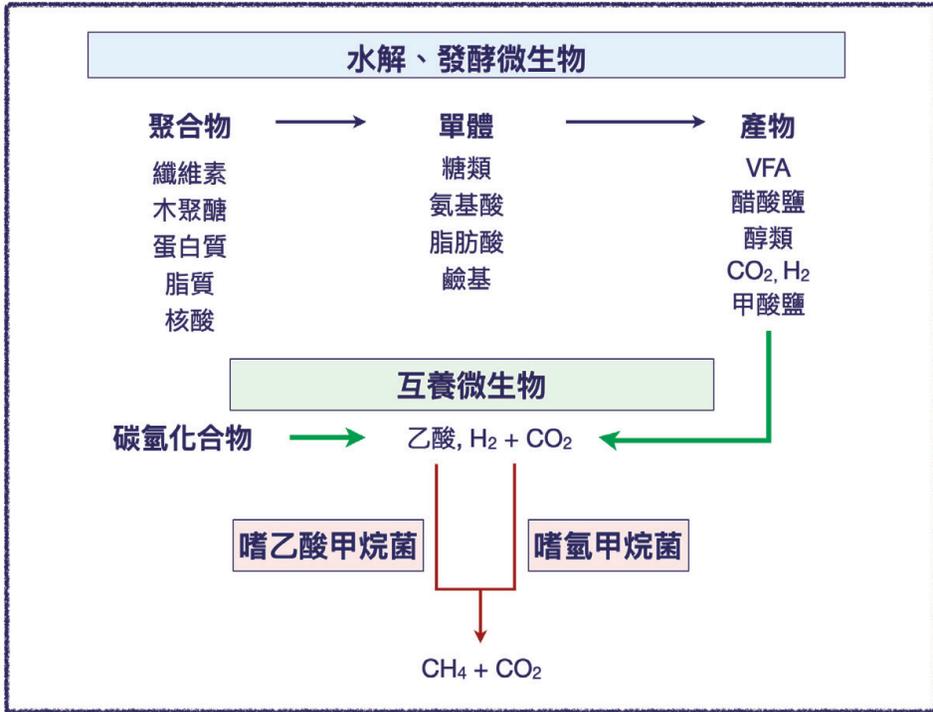
台灣都市污水或生活污水為低濃度且複雜的污水，其特點包括：(1) 有機物 (BOD、COD) 濃度低；(2) 懸浮固體含量高；(3) 水力負荷和有機負荷率波動大。這些與厭氧處理過程特別相關的特徵，通常對厭氧處理效能和 / 或成本產生負面影響。

然而，通過考慮上述特徵帶來的限制，厭氧反應器技術在多種條件下仍然可以有效應用於生活污水（低濃度）的處理。

雖然厭氧處理多應用於高濃度污水，但近年來已開發了高效能反應器系統，並對厭氧微生物群落的微生物學有了深刻的理解，導致了對厭氧處理有更深入的掌握，隨後也擴大了其應用潛力；如含顆粒活性碳流化床厭氧膜生物反應器處理低濃度污水 (Shin *et al.*, 2012)。該研究指出，在 35°C 下運行的厭氧流化床反應器中處理進水 COD 濃度範圍為 45~2,010 mg/L、以及有機負荷範圍為 4.2~18 kg COD/m³·d 的低濃度廢水時，其揮發性脂肪酸出水濃度非常低。在這些操作條件下，反應器出水中乙酸鹽和丙酸鹽的濃度通常低於檢測限值 0.4 mg COD/L，這一濃度甚至低於過去文獻報告的乙酸鹽閾值 (threshold values)，這些閾值通常只在非進料微生物饑餓條件 (non-fed organism starvation conditions) 才可達到。

5.1 厭氧微生物群 (consortium)

厭氧（生物）反應產甲烷不同於其他類型的微生物代謝，如好氧脂肪酸代謝或反硝化，因為厭氧生物反應礦化有機化合物需要相互作用的微生物群 (consortium)，而不是單一的微生物物種。厭氧處理的基礎是產甲烷作用，亦即產甲烷菌必須存在才能進行產甲烷過程，產甲烷菌是獨特的古菌 (Archaea)；此外，其他微生物也必須存在才能進行所需的一系列反應。McInerney *et al.* (2009) 指出，最初醱酵細菌水解聚合物底物（如圖 3 所示），如多醣、蛋白質和脂質，並將水解產物醱酵為乙酸鹽和長鏈脂肪酸、丙酸鹽、醇、CO₂、甲酸鹽和 H₂；然後這些產物加上一些胺基酸和芳香族化合物被互養代謝為產甲烷底物、H₂、甲酸和乙酸。最後，兩類不同的產甲烷反應，即異營性的嗜乙酸甲烷化 (acetotrophic Methanogenesis; AM) 與自營性的嗜氫甲烷化 (hydrogenotrophic Methanogenesis; HM)，透過將其他微生物產生的乙酸鹽、甲酸鹽和氫氣轉化為甲烷和二氧化碳來完成此過程。微生物群落之間電子傳遞的速率和路徑決定了整個過程的效率。



資料來源：McInerney *et al.* (2009)

圖 3 厭氧污水處理複雜有機物轉化為甲烷的示意圖

5.2 厭氧微生物互養作用 (syntrophy)

在生物學中，互養、共養或交叉餵養（來自希臘語 “syn”，意思是“在一起”，“troy”意思是營養），是指一個物種以另一個物種的代謝物為食物的現象。在這種類型的生物相互作用中，代謝物轉移發生在兩個或多個彼此靠近的代謝多樣化的微生物物種之間。一個夥伴的生長取決於另一個夥伴提供的營養、生長因子或底物。因此，共養作用可以被認為是兩種不同細菌物種之間本質上的相互依賴和互利代謝。

互養作用是在厭氧反應中發生的獨特現象。它聯繫酸生成菌 (acidogens) 和甲烷生成菌 (methanogens) 相互的微生物和生化活動，並控制反應的整體功能。互養作用的其他方面包括實現不同基質的高降解率、獲得大量且適當濃度的最終產物 CH₄ 或

H₂、由酸生成菌合成更多的腺苷三磷酸 (ATP)、增加微生物群體的生長以及轉換不利的反應平衡。若未能保持這兩類微生物之間的平衡是造成厭氧反應不穩定的主要原因。圖 3 顯示乙酸是有機物質礦化過程中的一個關鍵中間產物。它是由醱酵微生物釋放的一種具有重要意義的產物，其去除對碳循環至關重要。乙酸生成菌 (acetogens) 與甲烷生成菌的互養作用是厭氧反應中最重要關係，因為在熱力學標準條件下，乙酸生成和甲烷生成反應是吸能的 (如表 4 所示)，在自然情況下不會發生。互養產乙酸菌可將非乙酸的酸類 (丙酸 propionate、丁酸 butyrate、苯甲酸 benzoate)、醇及脂肪酸代謝成乙酸鹽 (如表 4 中反應式 (4)、(5)、(6))。由於大多數產乙酸反應在熱力學上是不利的，並且很容易被其代謝物 (尤其是氫氣) 的積累所抑制，因此這些微生物與產甲烷菌形成互養關聯。

表 4 互養代謝的反應

反應物	生成物	$\Delta G'_0$ (kJ/mol)	反應式
互養型揮發性脂肪酸 (乙酸除外) 氧化			
$C_2H_5COO^- + 3H_2O$	$\Leftrightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$	+76.1	(4)
$C_3H_7COO^- + 2H_2O$	$\Leftrightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+48.6	(5)
$C_6H_5COO^- + 7H_2O$	$\Leftrightarrow 3CH_3COO^- + HCO_3^- + 3H^+ + 3H_2$	+70.1	(6)
異營性嗜乙酸甲烷化			
$CH_3COO^- + H_2O$	$\Leftrightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31.0	(7)
互養型乙酸氧化			
$CH_3COO^- + 4H_2O$	$\Leftrightarrow 2HCO_3^- + 4H_2 + H^+$	+104.6	(8)
自營性嗜氫甲烷化			
$4H_2 + HCO_3^- + H^+$	$\Leftrightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135.6	(9)

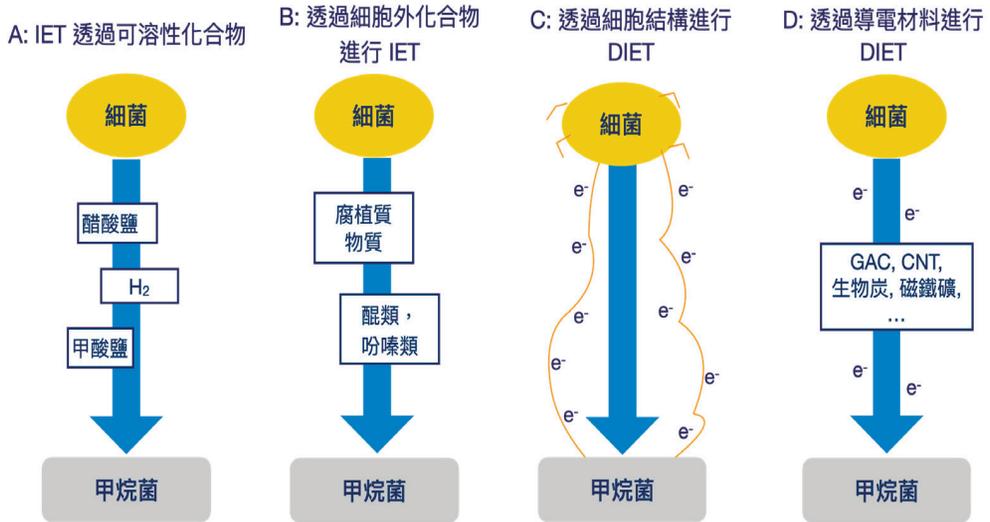
在產甲烷的環境中，乙酸的分解途徑一是被乙酸營養型產甲烷菌直接用於產甲烷作用 (反應式 (7))，二是被互養型乙酸氧化細菌 (syntrophic acetate-oxidizing bacteria, SAOB) 氧化。互養型的乙酸氧化依賴於種間的氫和/或甲酸轉移 (interspecies hydrogen transfer)，其中互養型伙伴會消耗醱酵產物，例如，氫營養型產甲烷菌 (反

應式 (9))。互養型乙酸氧化的整體反應 (反應式 (8) 和 (9)) 與乙酸營養型產甲烷作用 (反應式 (7)) 有相同的化學計量比；然而，這個過程所產生的能量 ($\Delta G_0' = -31.0 \text{ kJ/mol}$) 非常少，需要由兩個微生物共同分享，這兩個微生物需要在接近熱力學平衡的條件下努力競爭生存。雖然利用氫氣生成甲烷 (反應式 (9)) 是甲烷生成菌捕獲能量的更有效過程，但由於厭氧處理程序中氫氣供應有限，厭氧反應中產生的甲烷，只有不到 30% 是通過這種方法生成的。

5.3 直接種間電子傳遞 (direct interspecies electron transfer, DIET)

細菌所需能量係經由三種重要代謝產物，乙醯輔酶 A (acetylCoA)、ATP (adenosine triphosphate 三磷酸腺苷) 和 NADH (nicotinamide adenine dinucleotide 菸鹼醯胺腺嘌呤二核苷酸)，進行電子傳遞以調節細菌代謝，而互養型乙酸氧化則需依賴種間的氫和/或甲酸轉移。Martins *et al.* (2018) 指出最近的研究顯示，種間電子傳遞 (interspecies electron transfer, IET) 可以在細菌和產甲烷古菌之間直接進行，即所稱的直接間電子傳遞 (direct interspecies electron transfer, DIET)，或者在導電材料 (conductive materials, CM) 的幫助下進行，這可能是一種更節能的方法，從而提高甲烷生成速率。根據許多研究報告，在添加了導電材料的厭氧反應器中，例如磁鐵礦 (magnetite)、顆粒活性炭 (granular activated carbon, GAC)、碳納米管 (carbon nanotubes, CNT) 和生物炭 (biochar) 等，可使甲烷的產量提高。一般來說，這些導電材料具有高度穩定性、大表面積、良好的吸附能力和高導電性。其中一些材料可能在微生物催化含有親電子基團的化合物 (如染料) 時充當氧化還原媒介。

當甲烷生成菌活性穩定時，協同夥伴之間的種間電子傳遞效率決定了轉化生物過程的速率。在產甲烷系統中，微生物可以通過以下方式相互傳遞電子：(A) 通過可溶性化學化合物 (如氫、甲酸和乙酸) 作為電子穿梭體；(B) 通過其他化學物質 (如腐殖質)；(C) 通過電導性菌毛或直接接觸進行直接電子傳遞；(D) 通過由導電材料介導的直接電子傳遞 (見圖 4)。



資料來源：Martins *et al.* (2018)

圖 4 產甲烷環境中可能的種間電子轉移機制

1. 通過可溶性分子的種間電子傳遞

在產甲烷群落中，最廣為研究和了解的電子傳遞機制是通過氫或甲酸進行的間接種間電子傳遞。協同細菌通過產生氫或甲酸來消散還原力，即在有機化合物降解過程中形成的電子，而產甲烷古菌則利用這些分子作為電子供體來將二氧化碳還原為甲烷（見圖 4A）。因此，氫 / 甲酸充當氫 / 甲酸生成細菌與氫 / 甲酸利用產甲烷古菌之間的穿梭體。在氫高濃度下 (>10 Pa)，氫化酶活性會受到抑制，從而協同細菌的代謝也會受到抑制，而產甲烷古菌的代謝則會受到促進，反之亦然。特別是在共培養物中，生長於蛋白質或脂肪酸如丙酸和丁酸上的共培養物中已檢測到甲酸的生成。在某些條件下，種間甲酸傳遞可能占優勢，因為甲酸的擴散係數高於氫。涉及氫或甲酸作為電子穿梭體的協同作用在降解厭氧消化過程中形成的常見化合物如丁酸、丙酸、乙醇和乙酸的共培養物中已有充分研究。

2. 通過細胞外化合物的種間電子傳遞

在許多厭氧環境中，種間電子傳遞還可以通過不溶性化合物來介導，例如存在於腐殖質中的腐殖酸。與可以在細胞內外擴散的可溶性電子穿梭體（如氫或甲酸）不同，不溶性化合物不會穿透細胞表面。Lovley et al. (1999) 證明，腐殖質可以介導腐殖質還原微生物和腐殖質氧化微生物之間的電子傳遞（見圖 4B）。電子受體的特性主要與腐殖質中存在的氧化還原活性醌基團有關。腐殖質還可以被重新氧化，並作為電子供體。例如，腐殖酸可以在厭氧底物氧化過程中作為氧化還原介質，與金屬氧化物如 Fe(III) 和 Mn(IV) 的非生物還原耦合，並在許多循環中重新氧化並參與反應。

3. 直接種間電子傳遞 (DIET)

最近，DIET 在厭氧環境中被描述為在電子供體和電子受體微生物之間形成電流的過程（見圖 4C）(Lovley 2017)，而不需要生成和交換電子載體（如氫和甲酸）。DIET 類似於直接細胞外電子傳遞，後者是指細胞與固態電子受體（如鐵和錳氧化物或電極）之間的電子傳遞。直接細胞外電子傳遞在 *Shewanella* 和 *Geobacter* 屬的細菌中得到了充分研究，這些細菌在處理固態細胞外電子受體方面非常高效。DIET 首次在 *G. metallireducens*（乙醇氧化菌）和 *G. sulfurreducens*（反丁烯二酸還原菌）的共培養物中得到描述。這些微生物建立了一種協同關係，其中 *G. metallireducens* 代謝乙醇，而 *G. sulfurreducens* 還原反丁烯二酸。這種共培養物進行 DIET 的能力是在 *G. sulfurreducens* 菌株缺乏 *hyb* 基因（因此無法利用氫）時發現的，它們仍能氧化乙醇並還原反丁烯二酸。在這些條件下，*G. metallireducens* 和 *G. sulfurreducens* 之間的種間電子交換直接通過導電菌毛進行，並且沒有形成可溶性中間體。更近期的研究顯示，DIET 可以發生在 *Geobacter* 屬和乙酸營養型產甲烷菌（即 *Methanosaeta* 和 *Methanosarcina* 屬）之間的共培養物中。Rotaru et al. (2014) 證明了乙酸營養型產甲烷菌 *Methanosaeta harundinacea* 可以直接從 *G. metallireducens* 接受電子來產生甲烷。自此，*Methanosaeta* 屬僅從乙酸中生成甲烷的專一性假設發生了改變，因為它似乎能夠激活二氧化碳還原途徑來生成甲烷。在這種情況下，*Geobacter* 屬釋放的電子通過菌毛直接傳遞給 *Methanosaeta*，但涉及產甲烷菌接受電子的細胞機制尚未明瞭。這些發現為厭氧生物反應器中發生的種間相互作用提供了新的視角。

4. 導電材料促進的直接種間電子傳遞 (DIET)

如顆粒活性炭 (GAC)、碳布和生物炭等導電材料的存在似乎通過一種基於導電機制的方式促進了 DIET (見圖 4D)，在這種機制中，電子通過導電材料 (CM) 從電子供體細胞遷移到電子受體細胞。缺乏菌毛和其他參與外源電子傳遞的細胞組分的情況可以通過 CM 的存在來補償，特別是 GAC、碳布和生物炭。這一點在缺乏 *pilA* 基因的 *G. metallireducens* 菌株與 *Methanosarcina barkeri* 的共培養物中得到了證實，這些菌株無法將乙醇轉化為甲烷，除非在 CM 存在的情況下。在存在生物炭的情況下，這種產甲烷共培養物能夠利用 86% 的乙醇氧化釋放的電子來生產甲烷，但在沒有生物炭的情況下，乙醇沒有被消耗，甲烷也沒有被生成。同樣，與 *Geobacter* 屬的細胞外電子傳遞所需的菌毛相關 c 型細胞色素 (OmcS) 缺乏有關的情況，可以通過磁鐵礦 (另一種導電材料) 來補償。

5.4 導電材料對產甲烷的影響

Martins *et al.* (2018) 回顧過去文獻且綜述導電材料的類型、微生物基質、操作模式及主要研究結果如表 5 所示；使用導電材料 (CM) 可以促進厭氧微生物群落將有機廢棄物轉化為甲烷，同時能夠增強甲烷產量，這已被認為是提高厭氧反應器甲烷生產效率和穩定性的一種策略。與對照條件相比，在處理這些複雜廢水的生物反應器中添加導電材料，結果是揮發性脂肪酸 (VFAs) 積累減少，從而提高了厭氧消化過程的效率。在厭氧消化系統中，顆粒活性炭 (GAC) 和磁鐵礦是應用最廣泛的導電材料，其次是碳納米管 (CNT)、碳布和生物炭。

有些 CM (如鐵水鐵礦、碳黑、銀和氧化鎂納米顆粒) 會抑制甲烷生成。碳基 (carbon-based) CM 對產甲烷群落的刺激作用比金屬基 (metal-based) CM 更大。然而，由於不同 CM 具有不同的物理和化學特性 (如表面積、形狀、孔徑和體積、電導率、pHpzc)，且在不同的系統中應用，使用的基質、接種物和操作條件各不相同，因此很難比較不同 CM 的效果。

CM 影響的機制尚未完全了解，但似乎有多個因素共同影響微生物活動的變化。生物膜的電導率、培養基的氧化還原電位、材料的比表面積和粗糙度似乎是重要因素。

使用非導電性材料的控制試驗對於理解 CM 的影響至關重要，但此類控制試驗很少進行，需要進行更多的純培養和共培養研究以及控制試驗。例如，使用具有不同電導率和表面積的特定共培養物 and 不同 CM 的研究，有助於闡明這些特性在促進甲烷生成中的作用。還應採用額外的分子生物學方法，以獲得功能數據，補充分類學信息。例如，通過分析 RNA 提取物中的 16S rRNA 來分析分類學，測量酶活性或跟蹤蛋白質表達，將有助於得出更可靠的結論，並將微生物身份與其活動聯繫起來。宏基因組學、宏轉錄組學和宏蛋白組學可以用來揭示不可培養微生物群落中的微生物相互作用和活動。此外，應進行更多研究，以了解哪些營養組別直接受 CM 影響，是產甲烷菌、細菌還是兩者都受影響。

然而，更深入的微生物群落分析並不排除對系統進行更廣泛探索的需要。應儘可能測量多種參數（如氧化還原電位、電導率、甲烷、氫氣、甲酸等），並進行所有必要的控制。另一個應解決的重要問題是 CM 持續添加對生物反應器的經濟和環境影響。在某些情況下，CM 的價格非常高，持續添加在經濟上不可行。磁性 CM 的使用可能是一個有趣的替代方案，因為它們可以由於其磁性而輕易回收和再利用。這些碳與磁性納米材料的納米複合材料具有高表面積、適當的孔徑和優異的催化性能。此外，在陶瓷單體表面生長碳納米纖維，並將 CM 固定在硅泡沫中（可能進行化學和 / 或物理修飾）可能會產生具有針對特定應用的優越性質的宏觀結構催化劑。儘管目前對此主題的了解仍有限，但應用 CM 似乎是一種提高甲烷生成率的良好策略。它們的應用使厭氧系統對高有機負荷率或有毒化合物引起的擾動更具抵抗力，並提高了厭氧消化 / 處理在廢棄物 / 污（廢）水處理和生物能源生產中的競爭力。

六、結語

厭氧處理或厭氧消化在有效處理低濃度或高濃度有機微污染物方面具有極大的能力，這使得厭氧生物技術對於工業廢水或都市污水變得越來越有應用價值。厭氧反應特有的轉化過程確立了其在眾多處理方法中的獨特地位。厭氧轉化的特定表徵是針對污（廢）水和污泥的處理，旨在生產安全且可回收利用的最終產品，如生質氣體、穩定的消化污泥。

未來主要的技術發展將結合更有效的前處理和後處理系統，包括物理單元、化學單元和生物程序，以從廢水處理系統中回收產品。用於再利用的廢水處理將強調厭氧處理作為礦化有機物的最可持續處理方法的核心作用。因此，厭氧處理在水循環、資源循環和營養鹽循環中，無論是在工業過程中還是在農業社區活動中，都有潛力發揮重要作用。

表 5 導電材料提高甲烷產量的研究摘要

CM	顆粒大小 μm	濃度 g/L	基質	甲烷增加倍數*
magnetite	0.01~0.3	0.01~25	acetate, ethanol, benzoate, butyrate, propionate, real and synthetic dairy wastewater	1.3 ~ 3.6
iron oxide nanoparticles	0.02	0.8	beet sugar industrial wastewater	1.3
multiwalled CNT	0.01~0.2	0.1~5.0	H ₂ /CO ₂ , acetate, butyrate, beet sugar industrial wastewater	1.1~17
single-walled CNT	0.001	1.0	sucrose, glucose	1.8~2
GAC	841~2,000	3.3~50	acetate, ethanol, butyrate, propionate, glucose, synthetic brewery wastewater, synthetic dairy wastewater, activated sludge, organic fraction of municipal solid waste, synthetic complex waste	1.1~18
carbon cloth		10~20 pieces	ethanol, synthetic wastewater, leachate from municipal solid waste incineration, organic fraction of municipal solid waste, synthetic complex waste	1.1~10
biochar	60~700	0.3~42.7	Ethanol, butyrate, propionate, sludge, synthetic wastewater	1.2~1.3

* 甲烷產量相對於對照組增加的倍數。

資料來源：Martins *et al.* 2018.

參考文獻

- 林志高、黃靖修、劉穎川、胡振中、陳文興、黃良銘、黎德明、藍茜茹 (2021) 廢 (污) 水生物處理氮轉化過程。工業污染防治，第 152 期，145-162.
- Dai, Z., Heidrich, E.S., Dolfing, J., Jarvis, A.P. (2019) Determination of the relationship between the energy content of municipal wastewater and its chemical oxygen demand. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6:396-400.
- Dyksma, S., Jansen, L., Gallert, C. (2020) Syntrophic acetate oxidation replaces acetoclastic methanogenesis during thermophilic digestion of biowaste. *Microbiome*, 8:105.
- Giné-Garriga, R., Grande, G. A. C., Dickin, S., Sandberg, H. G., Kerres, M., Lambiasi, L., Makinia, J., Campero, A. N. V. & Hebart-Coleman, D. (2022) Mitigation measures in drinking water and sanitation services. In: *The Essential Drop to Reach Net-Zero: Unpacking Freshwater's Role in Climate Change Mitigation*. Stockholm International Water Institute (SIWI), Stockholm.
- Lin, J.-G., Ma, Y.-S., Chao, A. C., Huang, C.-L. (1999) BMP test on chemically pretreated sludge. *Bioresource Technology*, 68:187-192.
- Lovley, D. R. (2017) Syntrophy Goes Electric : Direct Interspecies Electron Transfer. *Annu. Rev. Microbiol.* 71: 643-664.
- Lovley, D. R., Fraga, J. L., Coates, J. D., Blunt-Harris, E. L. (1999) Humics as an Electron Donor for Anaerobic Respiration. *Environ. Microbiol.* 1 (1):89-98.
- Martins, G., Salvador, A. F., Pereira, L., Madalena Alves, M. (2018) Methane Production and Conductive Materials: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.* 52:10241-10253.
- McCarty, P.L., Bae, Kim, J. (2011) Domestic wastewater treatment as a net energy producer-can this be achieved? *Environ. Sci. Technol.* 45:7100-7106.

- McInerney, M. J., Sieber, J. R., Gunsalus, R. P. (2009) Syntrophy in anaerobic global carbon cycles. *Current Opinion in Biotechnology*, 20:623-632
- Metcalf & Eddy|AECOM (2014) Chapter 17 Energy considerations in wastewater management. In: *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th Edition, McGraw-Hill, New York.
- Rittmann, B.E., McCarty, P. L. (2020) *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. 2nd Edition, McGraw-Hill, New York.
- Rotaru, A. E., Shrestha, P. M., Liu, F., Shrestha, M., Shrestha, D., Embree, M., Zengler, K., Wardman, C., Nevin, K. P., Lovley, D. R. (2014) A New Model for Electron Flow during Anaerobic Digestion: Direct Interspecies Electron Transfer to Methanosaeta for the Reduction of Carbon Dioxide to Methane. *Energy Environ. Sci.* 7 (1):408-415.
- Shin, C., Bae, J., McCarty, P. L. (2012) Lower operational limits to volatile fatty acid degradation with dilute wastewaters in an anaerobic fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, 109:13-20.