

廢(污)水處理類

## 固定化酵素去除廢水中過氧化氫

吳京倚\*、簡偉倫\*\*、陳國源\*\*\*、周珊珊\*\*\*\*、黃思蕓\*\*\*\*\*、

黃志彬\*\*\*\*\*

### 摘 要

半導體於先進製程中需研磨與清洗多次晶圓，產生大量含  $H_2O_2$  廢水，廢水進入水回收系統時，多先以活性碳塔前處理分解  $H_2O_2$ ，但活性碳易破損而造成水回收系統的操作維護問題，因此投加過氧化氫酶 (catalase, CAT) 也成為一輔助方案，此方式易過度使用 CAT 而增加處理成本。為控制 CAT 加藥量，能重複使用處理廢水，本研究以聚乙烯醇凝膠 (polyvinyl alcohol gel, PVA gel) 包埋 CAT，進行酵素固定化。準備 PVA 漿料與硫酸共同加熱進行醚化改性後與 CAT 溶液混合，再滴入成型劑固化，後續靜置於磷酸鹽溶液硬化，完成 PVA gel 包埋 CAT，形成酵素球，再經戊二醛改質可縮小孔洞以防止 CAT 洩漏。批次實驗中，未改質酵素球在第 30 批次時，其相對活性已降至 20% 以下，經戊二醛在酸性下改質之酵素球，從第 15~30 批次， $H_2O_2$  之相對活性均維持在約 50%。在加溫改質後酵素球批次實驗中，酸性加溫改質組相較中性 pH 加溫改質組更能維持其活性。在連續流測試時，將進流  $H_2O_2$  處理體積負荷設定為 (7.2 g  $H_2O_2$ /L PVA gel-hr)， $H_2O_2$  濃度 600 mg/L、填充率 30%、空間流速 12 BV/hr 下進行續測試，可大幅改善酵素球膨脹上浮之問題，且去除率可大於 90%，由此得知若能適當控制酵素球體積負荷，則具有工程化機會。

【關鍵字】過氧化氫、過氧化氫酶、酵素固定化、聚乙烯醇凝膠

---

- |       |                        |        |
|-------|------------------------|--------|
| *     | 國立陽明交通大學 環境工程研究所       | 碩士     |
| **    | 國立陽明交通大學 環境科技及智慧系統研究中心 | 工程師    |
| ***   | 國立陽明交通大學 環境工程研究所       | 博士生    |
| ****  | 國立陽明交通大學 環境科技及智慧系統研究中心 | 執行長    |
| ***** | 中華大學 工業產品設計學系          | 特聘教授   |
| ***** | 國立陽明交通大學 環境工程研究所       | 終身講座教授 |

## 一、前言

在工業生產中常會使用過氧化氫 (hydrogen peroxide,  $H_2O_2$ ) 作為氧化劑，尤其半導體業在晶圓清洗時多會在標準清洗配方中加入  $H_2O_2$ ，以去除晶圓上的顆粒、金屬離子、有機物等影響製程良率的雜質。由於  $H_2O_2$  不在法規列管中，雖然作為氧化劑使用，但是在廢水處理中普遍會被忽略，不影響處理成本，然而  $H_2O_2$  屬於強氧化劑，廠區內的水回收系統會因為大量  $H_2O_2$  的作用，導致維修頻率增加。同時廢水處理中的混凝過程會因為  $H_2O_2$  存在，導致操作時沉澱物容易上浮，對後續處理單元造成較大影響。

半導體業對未來產業發展上是重要的一環，水回收的重要性也持續增加，其中  $H_2O_2$  之去除技術優化也日益受重視。目前主要使用活性碳系統作為  $H_2O_2$  前處理單元，但是由於氧化效果較強，容易使活性碳產生裂解進而產生粉末，導致在回收後端的薄膜系統堵塞，降低使用壽命。

受限於現場空間，部分業者透過加入過氧化氫酶 (catalase, CAT) 當作輔助處理單元，CAT 是一種能夠快速降解高濃度  $H_2O_2$  的處理藥劑，其使用方式為不斷投入 CAT 溶液持續去除進流水中的  $H_2O_2$ 。從上述系統連續加藥的特性可知， $H_2O_2$  藥劑導致加藥過量及流失等問題，故為了減低 CAT 的用量，考量利用 CAT 固定化之技術來解決此項問題。酵素固定化的優點在於把酵素固定於特定載體上，能讓酵素在反應後不會和放流水一起被排放，提升酵素對  $H_2O_2$  去除時的重複利用性。

考量上述問題，本研究採用聚乙烯醇凝膠 (polyvinyl alcohol gel, PVA gel) 包埋 CAT。由於 CAT 在對  $H_2O_2$  進行催化反應生成氧氣時，容易破壞固定化載體結構，因此進行包埋時需考慮到 PVA gel 的聚合度，提升機械強度以改善酵素重複使用性與對環境變異的耐受性，進而減少酵素使用量來達到降低成本目的，並間接提升水回收系統的操作穩定性。

## 二、文獻回顧

### 2.1 廢水中過氧化氫去除技術

一般而言半導體業使用 RCA 公司的濕式化學清洗程序清洗晶圓，RCA 的洗淨配方都會添加  $H_2O_2$ ， $H_2O_2$  能作為氧化晶圓表面的氧化劑，同時擁有去除氧化金屬微粒與有機物的功能，藉由標準配方中  $H_2O_2$  將微粒雜質氧化後同時由其他配方化學品帶離晶圓表面，因此半導體業的製程會製造出大量含  $H_2O_2$  的廢水，會使半導體業廢水回收系統損傷，降低處理效率或薄膜壽命。雖目前已有可移除  $H_2O_2$  的技術，但是去除效果不彰，殘留的  $H_2O_2$  會使回收系統中的薄膜受損；或是因加藥（如：鐵離子）而提升導電度，水體導電度上升會造成薄膜濃度極化現象的困擾。目前常用的去除方法包含活性碳、紫外光、Fenton 氧化與酵素分解等，本研究比較各方法之優劣如表 1 所列。

表 1 含  $H_2O_2$  廢水去除方法之優缺點

	優點	缺點
活性碳	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 除 <math>H_2O_2</math> 能力強</li> <li>• 可吸附有機物</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 活性碳易破碎損耗量高</li> <li>• 處理系統易堵塞</li> </ul>
UV	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 去除反應呈線性</li> <li>• 操作易</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 能耗大</li> <li>• <math>H_2O_2</math> 濃度過低不容易去除</li> </ul>
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 高效率</li> <li>• 低操作費</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 須處置污泥</li> <li>• 調整酸鹼度</li> </ul>
CAT	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 反應快速有效去除</li> <li>• 沒有副產物</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 單價較高無法回收</li> <li>• 熱穩定性差</li> </ul>

活性碳是一種極優良的吸附劑，擁有多孔性結構，具有極大的表面積，工業上經常利用活性碳去除廢水中的  $H_2O_2$ ，但  $H_2O_2$  將碳氧化會導致破壞活性碳的粒度，致使活性碳的損耗量高與堵塞處理系統等問題 (Ribeiro et al., 2013)。UV 常使用在高級氧化處理中，且施加 UV 會促進  $H_2O_2$  的光解反應形成氫氧自由基，而光解速率不受 pH

值影響，但當  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度過低時則不利自由基產生，易導致氧化速率降低 (Poyatos et al., 2010)。Fenton 氧化法主要是去除廢水中有機污染物，但藉由亞鐵離子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成氫氧自由基以氧化有機物，此方法也能消耗水中的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。Collivignarelli et al.(2017) 指出一般 Fenton 反應需要大量使用亞鐵，當水中濃度約有 1,000 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  時，則需 1,000 mg/L 的亞鐵處理，並且操作前後需要調整酸鹼，反應時產生的鐵污泥也是一大問題。

過氧化氫酶是一種主要可與  $\text{H}_2\text{O}_2$  反應的酵素，酵素為一種催化特定化學反應的蛋白質，利用催化反應降低化學反應活化能，擁有高效率、高專一性，一系列的催化反應中並不會改變自身狀態，過氧化氫酶廣泛存在於生物體內的組織之中與  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用，催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  轉化為  $\text{H}_2\text{O}$  與  $\text{O}_2$ ，使細胞免於遭受  $\text{H}_2\text{O}_2$  的破壞。

## 2.2 過氧化氫酶固定化

一般 CAT 在溫度 20~50 °C 及中性 pH 下具有最佳活性，但游離態 CAT 不具重複使用性，固定化 CAT 相較其他去除廢水中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的方法而言，可作為能重複使用的替代方案，還可減少反應條件變化對酵素活性的抑制 (Sooch et al., 2015)。固定化酵素 (固化酶) 係利用物理或化學方式將酵素固定於載體上，使固化酶為具有載體物理性質且仍保有活性的生物催化劑。將酵素在不溶於水之載體上進行固定化，可提供更方便的操作性與重複使用性，維持酵素活性時，克服其穩定性及再利用性差等缺點 (田,1996)。

固化酶在應用上容易與反應水體分離，同時提高了酶在儲存和操作條件下的穩定性，且提升酵素對於溫度、pH 值、溶劑及污染物能有更高的耐受性，使得固化酶可在連續固定床中操作，且可回收、重複使用 (Mohamad et al., 2015)。酵素固定化主要是由酶、載體、固定化方式所組成，酵素固定化所重視的因素為固定化載體的材料、固定化條件與方法等，酵素經固定化後會發生物理或化學變化，其變化取決於固定化方法的不同，因此載體的性質對於固化酶系統的有效性至關重要，故選擇合適的固定化方法和載體是其關鍵因子 (Mohamad et al., 2015)。常見有 5 種主要的酶固定化技

術，即吸附 (adsorption)、共價鍵結 (covalent bonding)、膠囊化 (encapsulation)、包埋 (entrapment) 和交聯 (crosslinking)。各種技術的比較詳見表 2(Grigorias, 2017)，分別簡述如下：

1. 吸附是透過凡得瓦力、氫鍵、疏水相互作用等弱的作用力，將酶物理吸附或附著在載體材料上。此方式製備簡單，對於酵素結構變化影響較小，但缺點是吸附結合力很弱，被吸附的酵素容易因為溫度波動或基質濃度改變而脫附。
2. 共價鍵結是藉由載體與酶之間形成，將酶固定化於載體上，酶與載體間的結合力比吸附法強，因此反應中酶不易從載體上脫落，而常用的載體材料如明膠 (gelatin)、幾丁聚醣 (chitosan)、聚苯乙烯 (polystyrene) 等。在某些情況下，對溫度、變性劑和有機溶劑具有更高的耐受性 (Costa et al., 2005)。
3. 膠囊化技術是利用天然或合成的高分子材料，透過將酶溶液封閉在具有可控孔隙率的球形半透聚合物膜，形成直徑介於 1 微米到 1 毫米的微膠囊，隔絕外界環境的影響，提供使用的方便及貯藏的安定 (Costa et al., 2005)。
4. 包埋為一種將酶限制在空間或網狀結構內的固定化法，通常酶被包埋在載體或纖維材料內部，而包埋的材料本身具有晶格結構或為聚合物膜，可以讓基質或產物進出並留住酶，此固定化方式不使酶與聚合物互相產生化學作用，既能夠避免酶變性、提高機械穩定性並且大量減少酶浸出的可能性 (Shen et al., 2011; Won et al., 2005)。
5. 交聯是利用雙或多個官能基之反應劑將個別酵素相結合，不需要載體固定化來防止酶流失到反應溶液中，亦稱作無載體固定化法，固化酶對 pH、離子強度、基質濃度變異的穩定性高，酶作為其自身的載體，幾乎是純酶的狀態 (Sheldon, 2007)。

表 2 不同固定化過氧化氫酶的特性與限制

固定化種類	特性	限制
吸附 Adsorption 	<ul style="list-style-type: none"> <li>載體對酶的活性影響小</li> <li>透過添加酶可能使無活性酶再生</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>降低反應表面積</li> <li>酶易受微生物攻擊</li> <li>容易失活和脫附</li> </ul>
共價鍵結 Covalent bonding 	<ul style="list-style-type: none"> <li>酶和載體間結合強力強，不易流失</li> <li>特定情況下對溫度、變性劑和有機溶劑的更高耐受性</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>需特別強調結構異構和酶的活性</li> <li>結構異構變化會加速酶失活</li> </ul>
膠囊化 Encapsulation 	<ul style="list-style-type: none"> <li>體積相較小，能反應表面積較大</li> <li>能夠同時間固定化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>需要高濃度的酶</li> <li>孔徑需要非常小，擴散非常受限</li> </ul>
包埋 Entrapment 	<ul style="list-style-type: none"> <li>易於處理和使用</li> <li>能穩定酶的化學和物理狀態</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>連續使用可能緩慢地從孔隙滲出</li> <li>擴散作用和酶的空間被限制</li> </ul>
交聯 Crosslinking 	<ul style="list-style-type: none"> <li>減少流失的酶</li> <li>酶對 pH、離子強度和基質濃度的變化穩定性高</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>擴散作用被限制</li> <li>固定化的物質發生結構異構變化酶活性喪失</li> </ul>



### 三、實驗方法及材料

本團隊提出以 PVA 包埋 CAT 取代活性碳，以改善某實廠  $H_2O_2$  廢水第一道活性碳塔處理製程回收氨氮廢水，來解決既有處理流程的問題。初期先以自行配製高濃度過氧化氫廢水進行批次試驗，找出最適的操作條件，配置水質條件如表 3 所示；再以實場的鹼性廢水進行連續試驗，評估 PVA 包埋的固定化酵素的處理效能。

表 3 某廠廢水水質條件

鹼性廢水	水質
pH	9-10
$H_2O_2$ (mg/L)	3,000
$NH_3-N$ (mg/L)	1,500

#### 3.1 包埋過氧化氫酶於聚乙烯醇凝膠之方法

PVA 固定化技術可以將酶包埋在 PVA 顆粒裡，因此較一般游離酶具有耐鹽、耐環境的衝擊之特性，顆粒的孔隙約  $1\sim 10\ \mu m$ ，顆粒表面光滑不會卡垢，維護容易，且顆粒具有彈性，操作範圍廣泛 (黃思尊，2020 年)。另外，PVA 是生物可分解的材料，具親水性，不會形成海洋微粒減少對生態系的影響。

使用 PVA 固定化 CAT 的步驟如圖 1，首先是將 PVA 漿料與硫酸反應發生脫水反應 (dehydration)，所產生的醚官能基，醚化後的 PVA 漿料與 CAT 充分混合，再將此 PVA 混合物滴入成型劑中，輕輕攪拌以形成球形顆粒，然後將形成的不穩定顆粒轉移到磷酸鹽溶液中靜置硬化，隨後再用自來水清洗，最後形成直徑為  $3\sim 4$  毫米的酵素球。

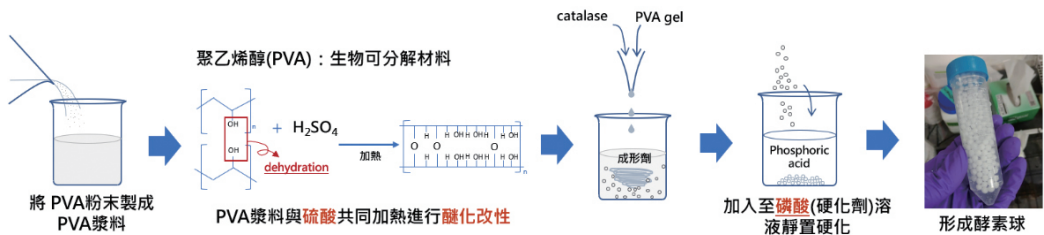


圖 1 包埋過氧化氫酶於聚乙烯醇凝膠之步驟



### 3.2 批次實驗方法

圖 2 為批次的過氧化氫酶反應設備，將 30% 之  $\text{H}_2\text{O}_2$  試劑與純水稀釋標定，均勻混合後配製成高濃度 117 mM (4000 mg/L) 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液，後續  $\text{H}_2\text{O}_2$  以高錳酸鉀滴定法進行分析。高濃度下固定化酵素載體會因反應產生氧氣而膨脹造成密度下降，上浮至水面。故須將固定化酶裝進過濾器中，使其不上浮於水面。另為了測試氨氮含量對固定化酵素的反應活性影響，配製 700~1500 mg/L 的氨氮來測試其對反應抑制性。團隊同時取得實廠廢水進行測試，找出最佳的 CAT 填充比例 (20、40%)，並應用在後續的連續處理測試。

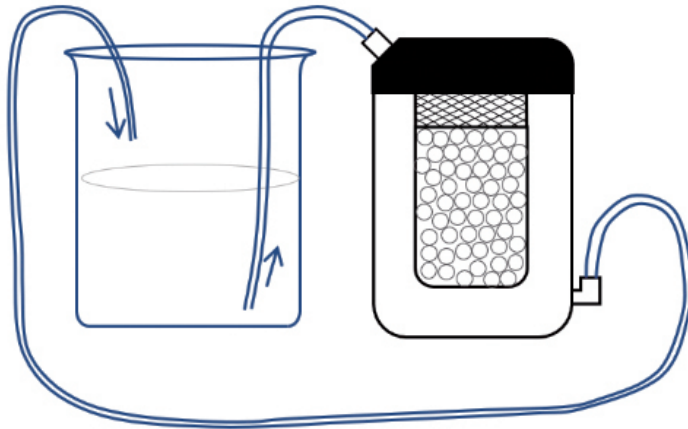


圖 2 批次試驗設備示意

### 3.3 連續實驗方法

固定化酵素的連續處理效能測試以實廠  $\text{H}_2\text{O}_2$  廢水進行測試，廢水 pH 值範圍在 9~11， $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度為 2,000~4,000 mg/L， $\text{NH}_4^+$  離子濃度為 700~1,500 mg/L，觀察固定化酵素對實廠廢水的處理功效。考量到固定化酶之載體因高濃度  $\text{H}_2\text{O}_2$  反應產生氧氣而膨脹上浮，須將固定化酶裝進過濾器中進行連續式反應，如圖 3，而連續式反應器的水力停留時間會影響進流與出流之濃度，因此水力停留時間為改變去除效率差異之操作參數。操作流速設置為 12 BV/h，酵素填充比例為 10%、20% 及 30%，進行連續測試。

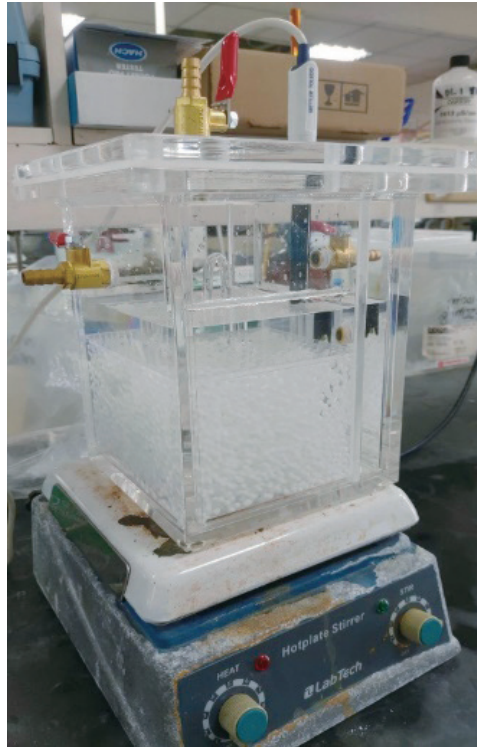


圖 3 連續式測試模組

## 四、研究方法

### 4.1 酵素球溢漏實驗

固定化 CAT 酵素球溢漏實驗結果如圖 4 所示，將含有 10%CAT 濃度的酵素球分別填裝 5 mL(10%)、10 ml(20%) 及 15 ml(30%) 至 50 mL 離心管，添加 DI 水至 50 ml，並利用 COD 作為酵素溢流指標，未改質前之酵素球在第 3 天時，已貢獻大於約 300 mg/L 之 COD，本研究之固定化 CAT 在靜置環境下會提高貯存水體之 COD，水體所增加之 COD 是由酵素滲漏所致。為改善其滲漏問題，透過添加戊二醛，能使 PVA chain 進行更緊密的連結並組織起更緊密的網狀結構，將酵素牢牢的鑲嵌在孔隙中。

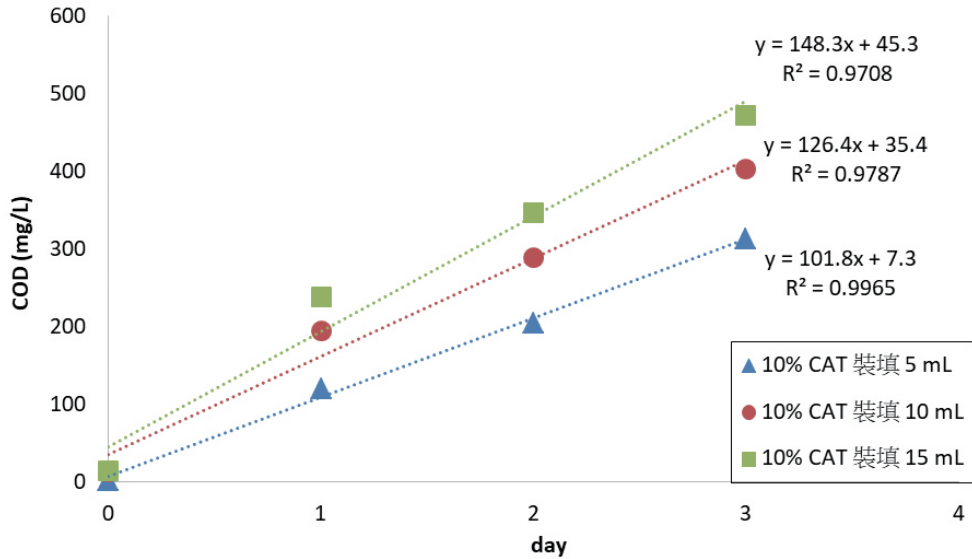


圖 4 未改質之酵素球溢漏實驗

## 4.2 酵素球改質評估

酵素球改質之階段，在酵素球成形後添加戊二醛並經由控制酸鹼度、溫度達到不同之改質效果，其實驗將未改質之酵素球稱作「酵素球 A」。第一種改質方法為再添加戊二醛時，同時調整溶液的酸鹼度至酸性及維持中性，調整至酸性者之代號為「酵素球 B」，而調整至中性者因去除效果較原始酵素球更差，因此不進行後續之討論，如圖 5。第二種改質方法為再添加戊二醛時，將溶液加溫至 50 °C 後調整酸鹼度至酸性及鹼性，加溫後調整至酸性的酵素球代號為「酵素球 C1」；而加溫後調整至中性 pH 的酵素球代號為「酵素球 C2」，如圖 6。

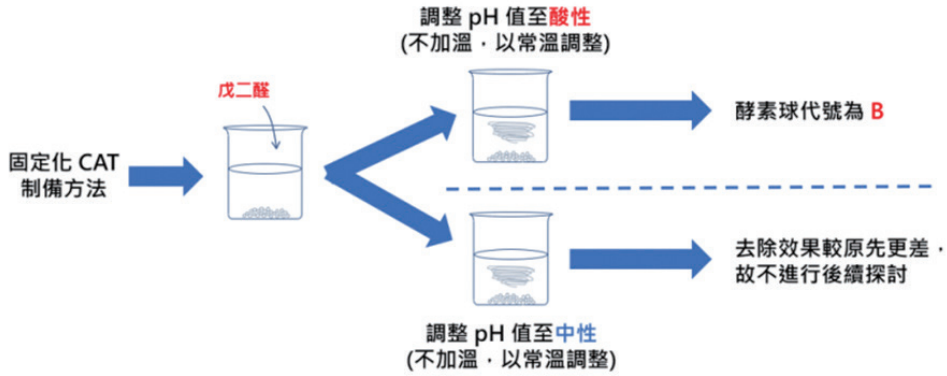


圖 5 酵素球酸鹼度改質

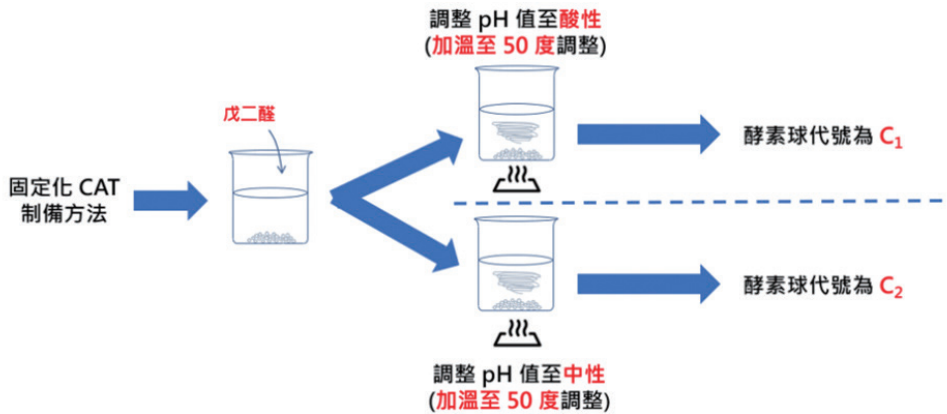


圖 6 酵素球加溫改質

#### 4.2.1 酸鹼度改質之批次實驗

將 10 mL 酵素球與 30 mL 之 3,000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 裝置在 50 mL 離心管內進行批次實驗。每一批次反應時間為 5 分鐘，共進行 30 次之實驗。結果如圖 7，酵素球 B 從第 15 ~30 批次，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之相對活性均維持在 50% 上下浮動。對比之下，未改質之酵素球 A 在第 30 批次時，其相對活性已下降至 20 % 以下，可見此次改質方法可以減緩酵素因膨脹而流失之問題。

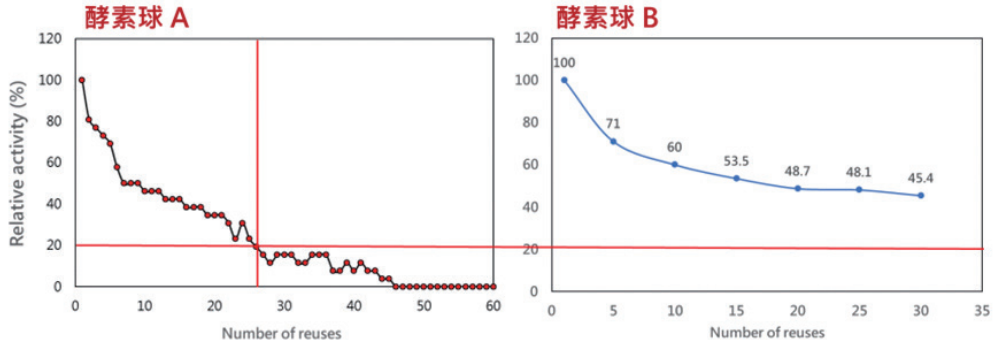


圖 7 酸鹼度改質之酵素球批次實驗結果

#### 4.2.2 加溫改質之批次實驗

圖 8 為將 10 mL 酵素球 C1、酵素球 C2 與 30 mL 之 3,000 mg/L  $H_2O_2$  裝置在 50 mL 離心管內進行批次實驗。每一批次反應時間為 5 分鐘，共進行 30 次之實驗。酵素球 C1 與 C2 在 5 個批次內的相對活性並無太大的差異，然而當操作批次數拉長後，可以發現兩者間的相對活性漸漸拉開，而酸性加溫改質組 ( 酵素球 C1 ) 相較 ( 酵素球 C2 ) 更能維持其活性且當完成操作 30 個批次後，酵素球的重量損失也較小。

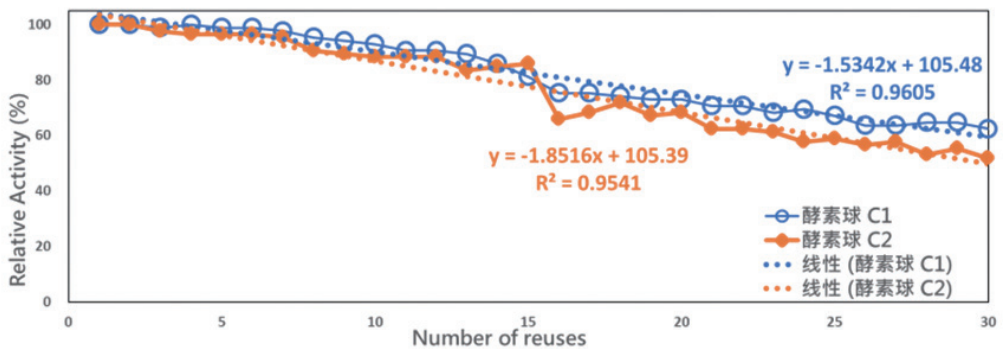


圖 8 加溫改質之酵素球批次實驗結果

### 4.3 不同體積負荷之批次試驗

綜合上述溫度、酸鹼改質條件初步結論，則選擇 C1 條件進行測試，因 CAT 酵素去除 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 過程中容易產生氣體，造成酵素球膨脹後孔洞撐大，以致酵素加速流失膨脹。透過進流 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 體積負荷進行觀察球體的膨脹情況，其測試方法為 10 mL 酵素球 C1 與 10 mL 和 30 mL 之 3,000 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 裝置在 50 mL 離心管內進行批次實驗，每一批次反應時間為 5 分鐘，共進行 10 次之實驗。

實驗結果如圖 9 所示，發現在高體積負荷 (9g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L PVA gel-hr) 下，酵素球會因降解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 而產生氧氣，將 PVA gel 直徑由 0.3~0.4cm 撐大至 0.8cm，造成酵素球膨脹並可能使孔隙過度擴大，使得酵素快速被流失，去除率快速下降。反之透過降低體積負荷，於低體積負荷 (3g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L PVA gel-hr) 操作下，於反應最後時，酵素球相對活性維持在 86% 左右。由於孔洞未被撐大，有效延長酵素球的相對活性，並減緩酵素球的失活，更有利於長時間操作，可繼續維持其去除率。

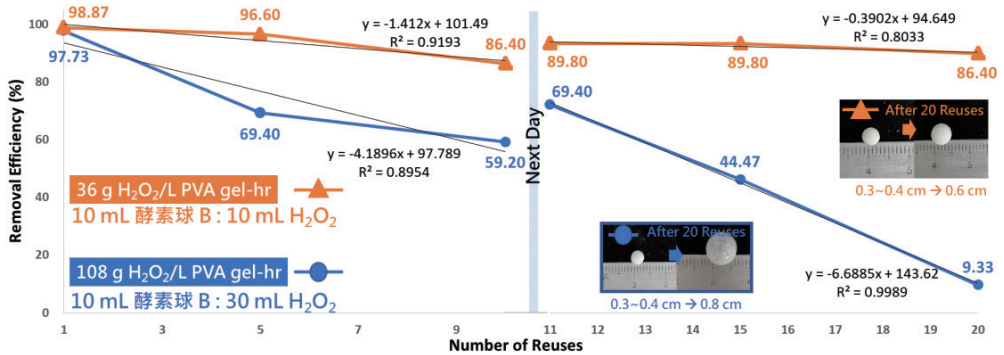


圖 9 加溫改質之酵素球批次實驗結果

#### 4.4 不同 PVA gel 填充率之連續實驗

為了得知最適合的酵素球填充量，本研究將反應進流  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度控制於 3,000 mg/L，空間流速設定為 5min，並測試 10%、20%、30% 填充率，測試結果如圖 10 所示。結果發現當 10% 填充率時，球體膨脹率及膨脹速度較快，且  $\text{H}_2\text{O}_2$  出水濃度於 12 小時後就會大於 400 mg/L；反觀 30% 填充率球體膨脹率較低，且膨脹速度較慢，在去除率方面也相較平穩，出水  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度於 20 小時仍維持 90% 去除率，出水濃度約為 300 mg/L。

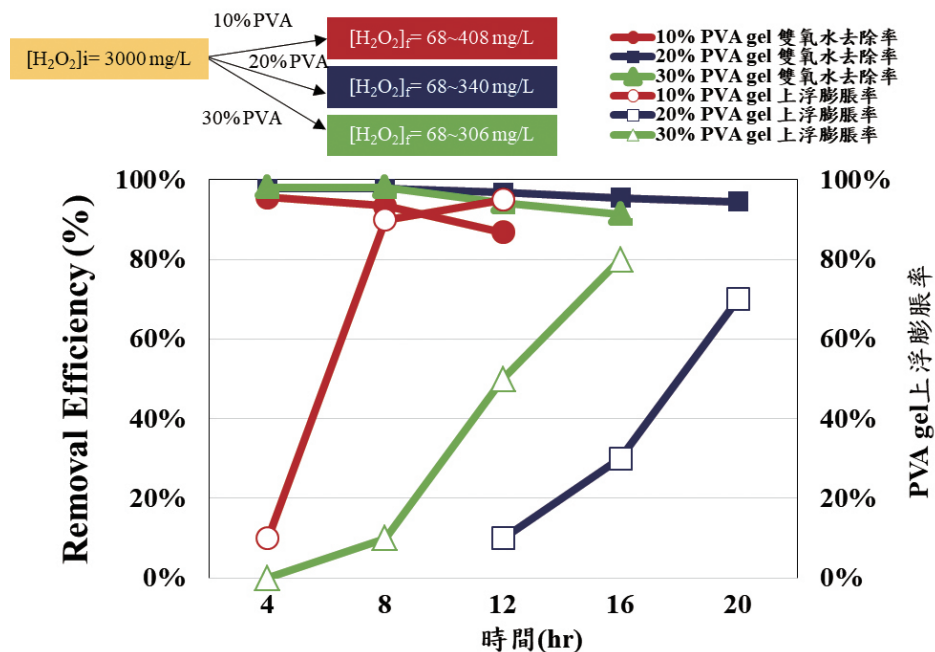


圖 10 不同填充率連續測試結果

(條件：反應有效體積 500ml，空間流速 12BV/hr)

#### 4.5 不同體積負荷之連續實驗

透過不同填充率進行膨脹率及去除率測試所得結果，建議以酵素球 30% 填充率進行  $\text{H}_2\text{O}_2$  連續進流的處理，但以連續進流  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度為 3,000 mg/L 進行處理時，僅能



維持約 20 小時左右，因此本研究將同時設定  $H_2O_2$  濃度為 300、600、3,000 mg/L，且空間流速為 12BV/hr 進行測試。結果如圖 11 所示，當進流水  $H_2O_2$  濃度為 300 mg/L 及 600 mg/L 時，連續操作 24 小時皆無出現酵素球上浮情況，且去除率均可維持大於 90%，以此結果推估，未來能將進流  $H_2O_2$  體積負荷控制於 (3.6~7.2 g  $H_2O_2$ /L PVA gel-hr)，較有技術規模化機會。

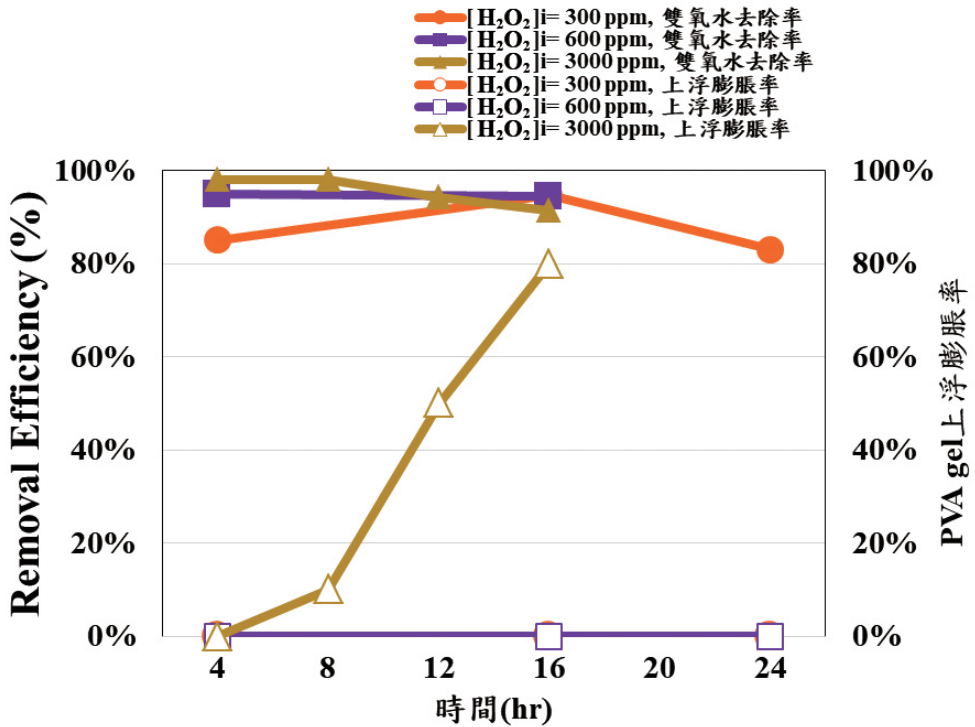


圖 11 不同體積負荷連續測試結果

(條件：反應槽體積 500 ml、填充率 30%、空間流速 12BV/hr)

## 五、結論

本團隊將 PVA 漿料進行醚化後包埋 CAT 酵素程序製作出來的酵素球，透過戊二醛升溫及調整酸性條件進行改質，可使 PVA chain 組織成更緊密的網狀結構，有更好的 CAT 固定化效果。經由批次實驗也發現酵素球 C1(酸性加溫改質組) 在反應 30 批次後  $\text{H}_2\text{O}_2$  去除率可維持 60% 以上，並使用最佳條件酵素球 C1 進行連續處理，測試不同填充率、進流濃度觀察酵素球的膨脹情況，發現在較低的體積負荷下 ( $3.6\sim 7.2 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{L PVA gel-hr}$ )，酵素球仍能維持穩定的去除率，這可能與球體膨脹比例較小而避免孔洞被撐大相關。因此後續在工業化應用時，若能適當控制反應  $\text{H}_2\text{O}_2$  體積負荷控制於小於  $7.2 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{L PVA gel-hr}$ ，則有機會進行朝向工業化實際應用，作為去除雙氧水的替代方案。

## 參考文獻

- Collivignarelli, M. C., Pedrazzani, R., Sorlini, S., Abbà, A., & Bertanza, G. (2017). " $\text{H}_2\text{O}_2$  based oxidation processes for the treatment of real high strength aqueous wastes." *Sustainability*, 9(2), 244.
- Costa, S. A., Azevedo, H. S., & Reis, R. L. (2005). *Enzyme Immobilization in Biodegradable Polymers for Biomedical Applications.*, CRC Press-Taylor & Francis Group.
- Grigoras, A. G. (2017). "Catalase immobilization—A review." *Biochemical Engineering Journal*, 117, 1-20.
- Mohamad, N. R., Marzuki, N. H. C., Buang, N. A., Huyop, F., & Wahab, R. A. (2015). "An overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes." *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 29(2), 205-220.
- Poyatos, J. M., Muñio, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art." *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1), 187-204.
- Ribeiro, R. S., Silva, A. M., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., & Gomes, H. T. (2013). "The influence of structure and surface chemistry of carbon materials on the decomposition of hydrogen peroxide." *Carbon*, 62, 97-108.

Shen, Q., Yang, R., Hua, X., Ye, F., Zhang, W., & Zhao, W. (2011). "Gelatin-templated biomimetic calcification for  $\beta$ -galactosidase immobilization." *Process Biochemistry*, 46(8), 1565-1571..

Sooch, B. S., & Kauldhar, B. S. (2015). "Development of an eco-friendly whole cell based continuous system for the degradation of hydrogen peroxide." *J Bioprocess Biotech*, 5(6), 1-5.

Won, K., Kim, S., Kim, K. J., Park, H. W., & Moon, S. J. (2005). "Optimization of lipase entrapment in Ca-alginate gel beads." *Process Biochemistry*, 40(6), 2149-2154.

田蔚城 (1996)，*生物技術*，仲光文化事業有限公司，p.203-217

黃思蕁 (2020)，109 年護城河水質改善試驗計畫，新竹市政府。