

澱粉對廢水活性汙泥處理時的影響及因應對策

蘇裕昌*

Effects of Starch in Wastewater on Activated Sludge Treatment and its Countermeasures

Yu-Chang Su *

Summary

In recent years, starch is often considered to be one of the main causes of the increase of wastewater load. Due to high contents of starch presence in recycle paper and board have a great impact on stock preparation, papermaking processes, and waste water treatment affect the productivity of paper and properties of final products and properties of discharge water.

In this paper, analysis of the starch in whitewater and wastewater were conducted and, the effects of starch on the increase of the wastewater loading, affects microbial metabolites and the treatment of the activated sludge of wastewater were discussed. Starch that flow into the wastewater treatment system increase the wastewater load and easily from aggregates with activated sludge. The starch is absorbed by the activated sludge to undergo amylase hydrolysis and were converted into the storage material or extracellular polysaccharides, and these affect the purification of wastewater by microorganisms.

Accumulation of storage material results in a deterioration of the quality of treated water due to the decrease of the substrate removal rate of the activated sludge, excess accumulation of extracellular polysaccharides causing foaming and poor sedimentation of activated sludge.

Finally, the solutions are also suggested. Especially, some biological agents such as MC-003 were recommended for reducing the bacteria phase by reduction of the aggregation of micro-organism with polysaccharide and resulted in better wastewater treatments such as higher DO ,lower COD and better transmit degree of resulting treated water.

Production system of paper mill and wastewater treatment system are closely linked, the working staff of whole mill must be a comprehensive understanding of the micro-organisms phenomenon caused by starch and appropriate control can be made and stable activated sludge treatment thus can be obtained.

Key words : activated sludge treatment, wastewater treatments, starch, biological agents

一、緒言

近年來為了將低環境負荷的目的進行廢紙的回收利用，日本製紙連合會設定在 2015 廢紙的利用率達到 64% 為努力的目標。隨著廢紙的回收使用低品質的廢紙原料，被要求必須滿足要抄製具價格競爭力、優越強度、各種加工適性優的紙與紙板，因而必要使用澱粉、或其他合成高分子紙力劑等藥品來補強。紙板產品中的瓦楞紙板廢紙的回收率日本在 2012 年就達到98.4% (山本琢二，2015)。紙

板的輕量化也陸續的進行，平均基重較 2003 年降低了 4.2% (日本全國段ボール工業組合連合會，2013)，因而也更提升對高強度的希求，而有更量及更多種類紙力劑的添加。最近，隨著日圓走軟的趨勢，澱粉在日本製紙業的需求也有回復傾向，在紙與紙板的製造工程中使用之澱粉，預估在今後也回呈增加之趨勢(日本農林水產省，2014)。雖然，自古以來製紙產業就持續使用澱粉作為紙力劑，而

改善了紙匹的濕強及乾強的性質(石田光雄, 2010)。但是, 製紙工程內的澱粉、或其分解產物的舉動對後續的廢水活性污泥處理的影響, 到目前為止尚未有充分的探討。

澱粉是以葡萄糖為單元所構成之高分子化合物, 因其為微生物、動物的主要能量來源之故, 因而了解澱粉與微生物的相關關係是非常重要的。在備漿工程、抄紙工程流入系統的澱粉, 被主要為細菌的微生物分解成為作為能量源的糖原(Glycogen)貯藏蓄積, 或著細菌為了抵抗外界嚴峻環境、殺菌劑等而細胞變換為細胞外多聚糖(Extra cellular polysaccharide)。糖原等貯藏性物質是等為主要增加排放水的負荷, 微生物所蓄積之細胞外多糖類則是微生物形成菌泥, 造成汙染紙機系統、紙面缺點、或活性污泥發泡等的原因。

近年造紙系統中澱粉的增加常被認為是造成增大廢水負荷的重要原因之一, 在原料調製、抄紙工程及廢水處理工程中因為有多量澱粉的存在, 影響與利用澱粉作為營養源的微生物之代謝活動, 而造紙工場造成生產性及後續廢水活性污泥處理的影響(山本琢二, 2015)。本文針對抄紙工程中澱粉及微生物代謝物等的詳細分析, 並探討澱粉對廢水負荷的增大及活性污泥的處理時的影響, 並檢討其因應對策。

二、澱粉與微生物的代謝

(一)、抄紙工程中使用的澱粉及其微生物分解

製程中常添加澱粉, 在內添、或上膠輥均可使用糊化

澱粉(石田光雄, 2010), 未糊化澱粉則常使用於塗布用黏著劑、或層間接着等的應用用途上, 澱粉直接的、或間接的藉由廢紙、損紙等間接的流入白水系統中, 系統中的澱粉由於藉由微生物生成之澱粉分解酵素(Bacteria Amylase)的加水分解而生成構成澱粉的基本單元的葡萄糖。 α -澱粉分解酶(α -amylase)是屬於內切(endo)型的澱粉分解酵素, 可以隨機的切斷澱粉、或糖源等的 α -1,4糖苷結合, 主要的生成物為麥芽三糖(maltotriose)、麥芽六糖(maltohexose)、糊精(Dextrin)等。由上述, α -澱粉分解酶加水分解物持續再接受 β -澱粉分解酶(β -glucosidase)自具非還原性末端的麥芽多糖單元以外切(exo)型澱粉分解酵素進行加水分解, 最後其加水分解為葡萄糖(如圖1)。

日本星光PMC公司以液相層析儀配合糖類分析管柱調查流入澱粉造紙廠白水的各種糖類降解產物的存在量, 結果顯示, 糊化澱粉流入工場白水水中的葡萄糖、麥芽糖、麥芽三糖存在比為95:5:0。未糊化澱粉流入工場白水水中的葡萄糖、麥芽糖、麥芽三糖存在比為38:58:4。糊化澱粉在白水中會迅速的被分解成葡萄糖。未糊化澱粉的加水分解則須要有較長的時間進行分解之故, 因而在最終代謝產物除了葡萄糖以外, 也含有大量的加水分解的中間產物的麥芽糖及麥芽三糖也被多量的檢出(山本琢二, 2015)。

表 1 白水中澱粉加水解物的存在比例(山本琢二, 2015)

	葡萄糖(%)	麥芽糖(%)	麥芽三糖(%)
糊化澱粉	95	5	0
未糊化澱粉	38	58	4

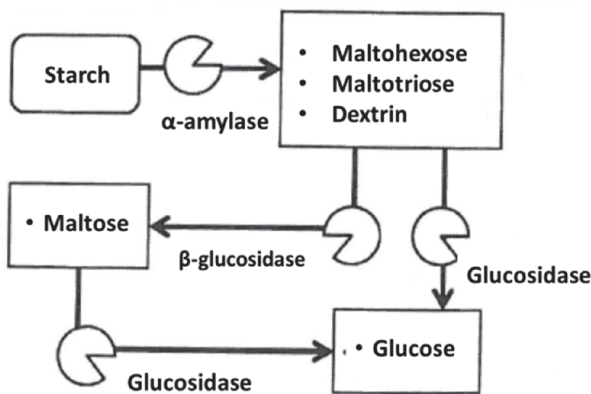


圖 1 澱粉的微生物分解

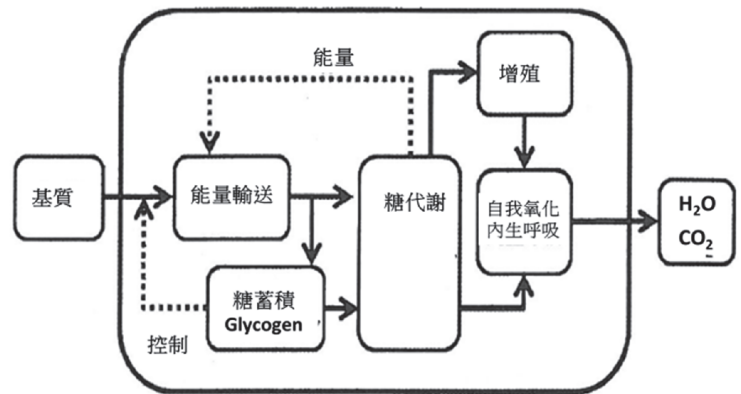


圖 2 微生物的糖質去除與代謝膜式(益永茂樹 et al., 1980)

(二)、自瓦楞廢紙中澱粉的溶出量

日本瓦楞紙板的製造工程中平均每噸瓦楞紙張使用 14.3kg/ton 的貼合加工糊劑，再加上在抄紙時添加的澱粉紙力劑、及表面上膠所使用的澱粉，在紙料中的澱粉量中占有相當高的比例。依據日本星光PMC公司的分析，做為製造紙板主要的原料的瓦楞廢紙中澱粉含量約為 30~40 kg/ton，打漿或叩解後漿料中的澱粉量約降低為 12~20 kg/ton (山本琢二，2015)，換句話說，瓦楞廢紙中約有 30~70% 的澱粉溶入在白水中。貼合糊劑澱粉的水溶性較高之故，在離解、或叩解作業時常被溶出而成為紙機濕端、或廢水禮時的處理負荷。日本的瓦楞紙板的原料採用 60-70% 的瓦楞廢紙，而台灣的瓦楞紙板的原料常採用約 >90% 的瓦楞廢紙，澱粉所造成的問題應會較日本嚴重。

(三)、活性汙泥的澱粉分解速度對蓄積糖的影響

活性汙泥法將廢水中來自澱粉的糖類去除的相關研究已多有數進行 (Mino et al., 1995) (Ubukata, 1999)，活性汙

泥可以將糖類吸收、蓄積而導致汙泥對糖氧化或分解速度的降低，達到飽和蓄積量為止後，即可能停止對水中糖類的去除 (如圖 2) (益永茂樹 et al., 1980)。活性汙泥中蓄積過剩的醣類 (糖原) 時，如未充分進行自我氧化將糖分解 (或代謝)，則活性汙泥會降低處理能力，換句話說，即處理水質會呈惡化的現象。在活性汙泥中不同的醣類量的蓄積下，探討對活性汙泥對澱粉的分解速度之影響評估。在活性汙泥中加入一定量的糊化澱粉、未糊化澱粉，在不同糖蓄積量的活性汙泥 (蓄積糖量分別為 9、22、34 mg/g-MLSS) 的條件下，測定氧氣的消費速度，結果顯示活性汙泥糖蓄積量越高，其氧氣消費速度即澱粉分解速度越慢 (如圖 3，圖 4)。此外，在試驗開始初期 (氧氣消費量在 0-50 mg/L 的區間) 時的氧氣分解速度較快，但隨著澱粉分解的進行 (氧氣消費量 50~100 mg/L 區間)，氧氣消費速度有降低的現象。另外，未糊化澱粉較糊化澱粉的氧氣消費量無論在 0~50 mg/L 與 50~100 mg/L 區間的氧氣消耗速度均顯示很大差異。

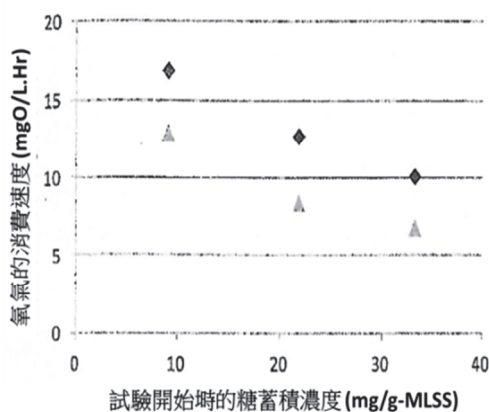


圖 3 糊化澱粉的分解速度 (山本琢二，2015)

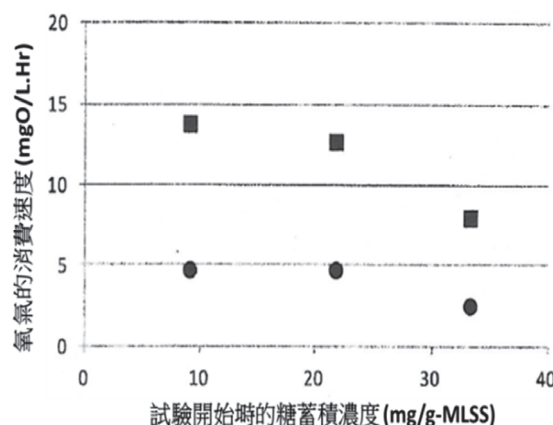


圖 4 未糊化澱粉的分解速度 (山本琢二，2015)

根據圖 2 的「糖的去除與代謝模式」，也同時進行在活性汙泥中分別添加一定量葡萄糖、或澱粉時對基質去除/代謝進行解析 (圖 5)。汙泥吸着澱粉的加水分解速度其實測定的平均約為 0.155 (h⁻¹)。圖的縱軸為活性汙泥之基質去除活性度 (λ)，活性汙泥菌體細胞內可能蓄積糖量除以飽和糖蓄積量的數值，是表示對糖去除或分解能力的指標。活性度的最大值為 1，數值越接近 1，顯示對糖的去除/分解能力越高。

澱粉或葡萄糖等基質添加入活性汙泥時，則會增加糖

蓄積量，因而降低活性度。蓄積糖的自我氧化而漸次被分解，最後降低至基底狀態。超過一般曝氣槽的設計滯留時間，則活性度 (λ) 會回復到 1。解析結果顯示，添加未糊化澱粉時，活性度 (λ) 回復到 1 須要有較長的小時。

如上述，澱粉特別是未糊化澱粉流入活性汙泥時，在曝氣槽內、由於澱粉的加水分解持續的供應糖之故，在曝氣槽的設計滯留時間內、無法完成自我酸化，而使處理水質的惡化，而導致活性汙泥處理系統無法發揮本來設計能力的狀態。因此，應提高澱粉的留存率、儘量的降低往曝

氣槽的澱粉流入量，或是不要連續的將澱粉液流入曝氣槽，控制澱粉使用種類、使用量、縮短抄造時的使用時間等，將造紙工場內使活性污泥處理安定化是重要的控制因子。

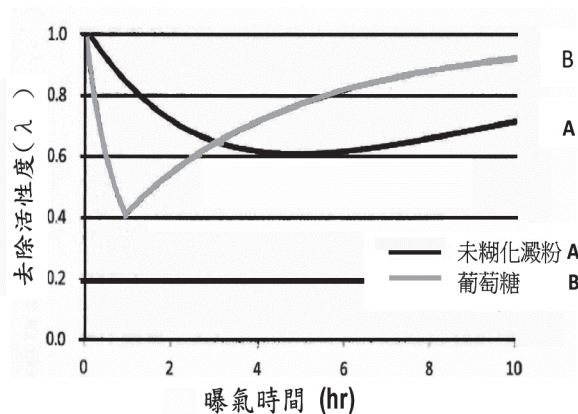


圖 5 活性污泥對基質去除的活性度 (山本琢二, 2015)

(四) 活性污泥絲狀菌膨化(Filamentous bulking)

自澱粉加水分解之葡萄糖等糖類，最終會完全氧化成為二氧化碳及水。但是，由於白水中的氧氣的不足而無法達到完全氧化，因而發酵生成有機酸，例如乙酸、和琥珀酸(丁二酸)、丙酸等排出到細胞外，而成為造成臭味的揮發性脂肪酸(VFA)。白水中由於琥珀酸、丙酸等的存在，而可確認原料調製/抄紙工程是屬於厭氧性的環境，且可以做為在抄紙工程中微生物的細胞內存在有有過剩的糖類貯

藏或蓄積的指標。在進行瓦楞廢紙為原料抄紙系統白水中的全糖量與有機酸量的分析時，細胞外多糖類及高濃度有機酸定量如表2。上述兩者均自瓦楞廢紙溶出之澱粉は微生物代謝出。有機酸中，碳數在2~6之間的揮發性有機酸(VOC)如乙酸、丙酸、酪酸、吉草酸、己酸等均是活性污泥中出現之絲狀細菌喜好的碳素源，若上述有機酸等累積到100mg/L以上的濃度，流入活性污泥處理工程則可能尚起絲狀菌的膨化(Bulking)現象的發生。絲狀細菌中特別以Type 021 N之增殖最為快速、在短時間內就會尚起絲狀菌膨化的發生(陈燕 et al., 2015)(池本(山本)良子, 1992)。圖 6 是流入澱粉廢水 24 小時後活性污泥的照片，顯示Type 021 N的絲狀菌急速的伸長開始尚起膨化的發生。圖 7 是發生絲狀菌膨化後數日後的照片，可以觀察到Type 021 N活性污泥凝集體(Floc)的崩壞、變鬆、而影響污泥的重力沉降(Gravity settling) (山本琢二, 2015) 性質。

表 2 以瓦楞廢紙製備紙板時紙料白水中全糖量及有機酸量 (山本琢二, 2015)

項目	全糖量(mg/L)		全有機酸		
	來自澱粉	微生物多醣	琥珀酸 (mg/L)	VOC (mg/L)	
瓦楞紙料的白水	310	80	1450	1140	265

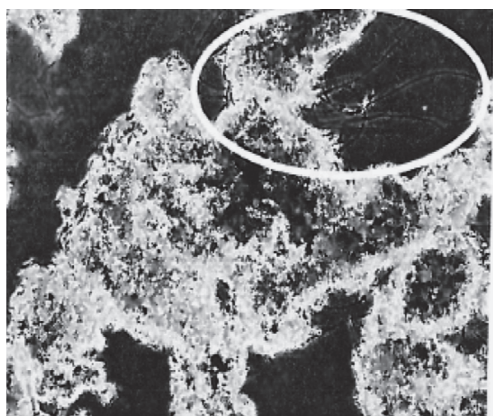


圖 6 流入澱粉廢水 24小時後活性污泥的照片 (山本琢二, 2015)

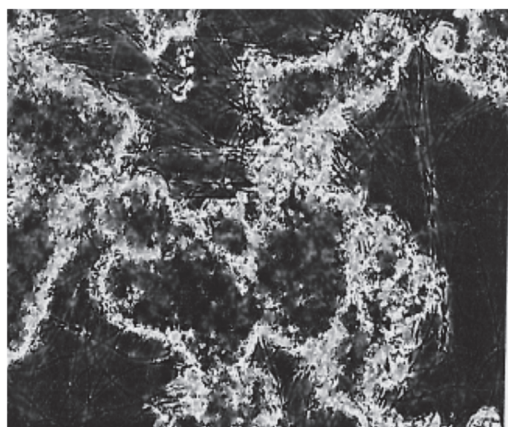


圖 7 發生絲狀菌膨化數日後的照片 (山本琢二, 2015)

(五)、微生物細胞外多糖類與發泡

微生物的細胞外多糖類常以苯胺黑(Nigrosin)染色，則可在光學顯微鏡下觀察到並確認(圖8，圖9)。苯胺黑染料無法滲透到帶粘性細胞外多糖類的內部之故，但在粘性多

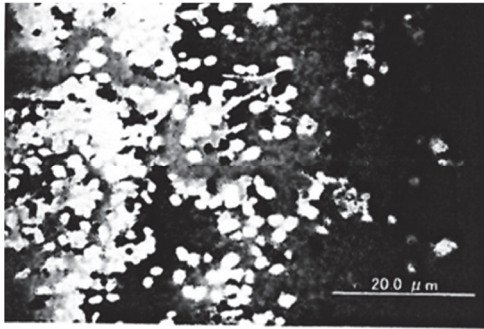


圖 8 白水中披覆粘性細胞外多糖類的 微生物
(山本琢二，2015)

糖類存在的領域內，由於光的透過則看起來像是白色。過剩的細胞外多糖類黏附之微生物在抄紙工程中容易尚起生成菌泥障礙(Slimetrouble)，也會在活性汙泥處理工程中容易導致發泡、或是汙泥上浮等問題的發生。

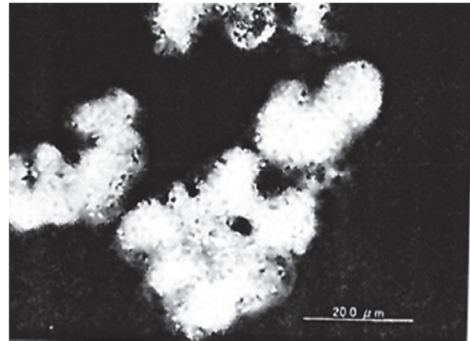


圖 9 活性汙泥中披覆粘性細胞外多糖類的黏性微生物菌群
(山本 琢二，2015)

三、對澱粉廢水負荷增加的解決對策

(一)、提升抄紙系統的留存以降低廢水的負荷

由抄紙系統的留存的提升可降低廢水的負荷，圖10是抄紙系統懸浮固體物(SS)、一次留存率(OPR)與廢水負荷指數(BOD,COD,SS濃度)的相關關係圖。一次留存率對廢水負荷的影響非常大，自80%提升到90%時BOD,SS等可降低11%，COD則降低6% (山本琢二，2015)。

日本星光PMC公司以導入離子性基的方法、或改良高分子的構造等，開發乾燥紙劑、凝集劑等以提升留存效果。並由提高陽離子性高分子的接枝密度，開發出具高接枝構造的高陽離子性成分的接枝PAM(Graft PAM)，作為捕捉帶負電荷之加水分解途中的澱粉粒子之留存助劑、凝集劑(Fixing regents)或稱之捕集劑、紙力劑等，以提升留存率，不僅在達到降低廢水負荷的同時，並可得到高紙力提升效果(外城稔雄，2012)(外城稔雄，2013)。其實，不管內添、噴霧、表面上膠加處方均有提升澱粉留存的處方可提供參考應用。

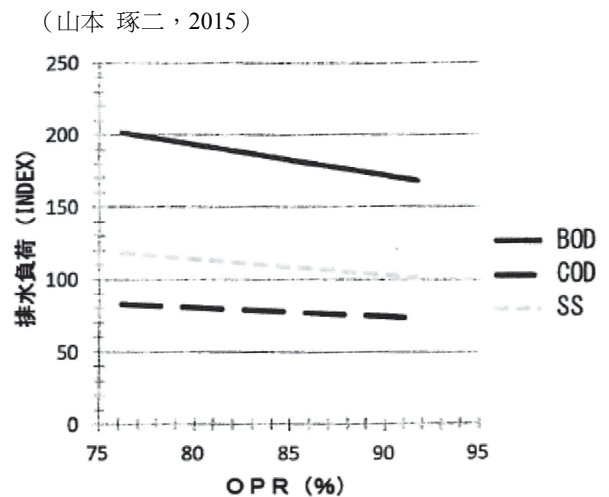


圖10 抄紙系統一次留存率(OPR)與廢水負荷指數的相關關係圖 (山本琢二，2015)

(二)、日本星光PMC公司以微生物製劑MC-003提升活性汙泥處理澱粉廢水的效率

1. 微生物製劑

MC系列製劑無論如何在抄紙系統中提高澱粉留存的處理，也無法避免有一定量的澱粉流入廢水處理系統。因此，使用提升活性汙泥處理能力的的有效對策是採用MC系列的微生物製劑MC系列的微生物製劑接受自生產產業用酵素及微生物製劑市場得的

Novozyme公司單獨提供本公司的具複數種優良微生

物配合組成之生物製劑。MC系列的微生物製劑的特色，因應過種不利的狀況，如活性污泥沈降不良時的改善、定修後快速的達到原有的順利的運轉、臭氣對策等達到廢水處理的安定(星光PMC株式会社，2016a)。

活性污泥主要是利用氧氣分解廢水中的污濁有機物質。因此可以使用活性污泥的呼吸活性作為對有機污濁物質的分解能力的評估指標。圖11與圖12為添加微生物製劑

MC系列生物製劑的有無添加、評估添加後對活性污泥的呼吸活性改善的情形，以螢光染色之影像將活性污泥凝集體呼吸活性可視化後比較評估之(五十嵐亮二 et al., 2009)(星光PMC株式会社，2016b)。MC的添加後，隨著汗泥的呼吸活性的改善，達到抑制在曝氣槽中的發泡、沈澱槽中污泥的上浮等問題、及提升處理水的水質等。

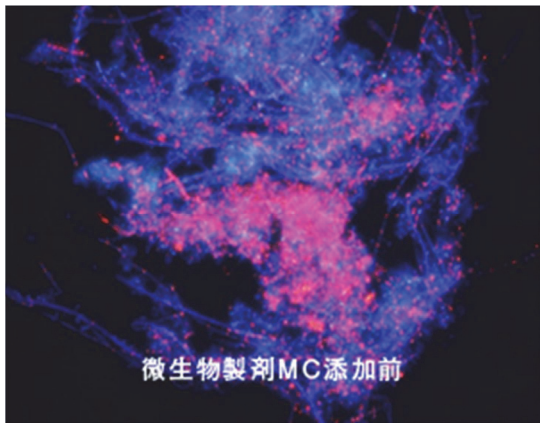


圖11 MC的添加前不具活性的細胞
(星光PMC株式会社，2016b)

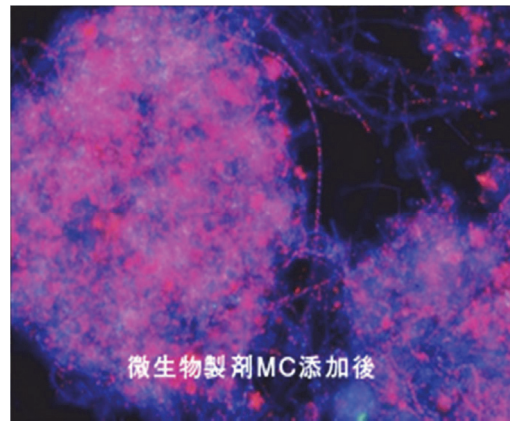


圖12 MC的添加後的具呼吸活性細胞
(星光PMC株式会社，2016b)

2. 微生物製劑 MC系列製劑的應用案例

圖13顯示此製劑的加水分解酵素的生產能力較系統中微生物為高，即使在厭氧的條件下也能分解BOD、COD、及特種微生物的增殖之配合。此外在高澱粉負荷、氧氣不足環境下的微生物製劑MC添加組顯示有較強的微生物增殖能力(如圖14)。MC-003的應用例添加微生物製劑MC-003對澱粉的分解能力在實驗室評估的結果顯示如表3。活性污泥與濃度0.1%的澱粉糊液1:1的混合溶液，添加

一定量MC-003培養液則氧氣消費速度呈大幅度的增加，換句話說，即微生物對澱粉分解能力(以氧消耗量表示之)有大幅度的提升。而促使使用澱粉的造紙工場的廢水之處理水(一次處理水)有大幅度的改善效果。

根據此實驗室評估結果，應用在澱粉廢水與回返送污泥接觸之曝氣槽入口顯示其再現性，此結果即顯示由於添加MC-003澱粉或糖類等基質在曝氣槽入口就被迅速的被去除、或被分解。

表3 MC -003微生物製劑的添加對含澱粉廢水的分解能力的影響 (山本琢二，2015)

	木薯澱粉 (mgO / L,Hr)	玉米澱粉 (mgO / L,Hr)	一次處理水 (mgO /L,Hr)
活性污泥	66	71	106
MC -003 + 活性污泥	75	87	105
	(提升 14%)	(提升 23%)	(提升 27%)

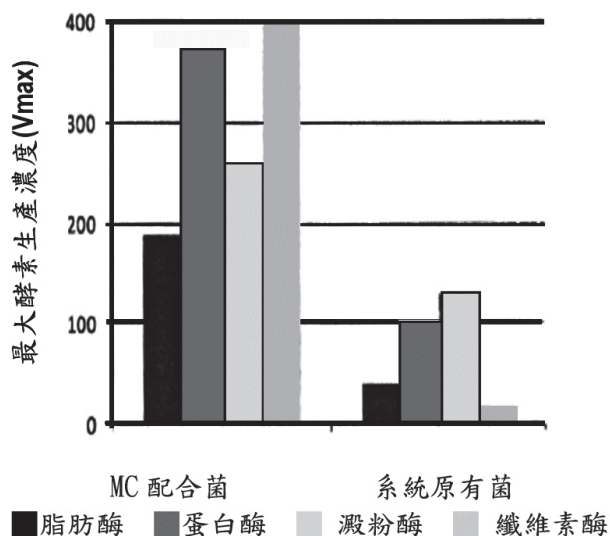


圖13 微生物酵素生產性的比較(山本琢二, 2015)

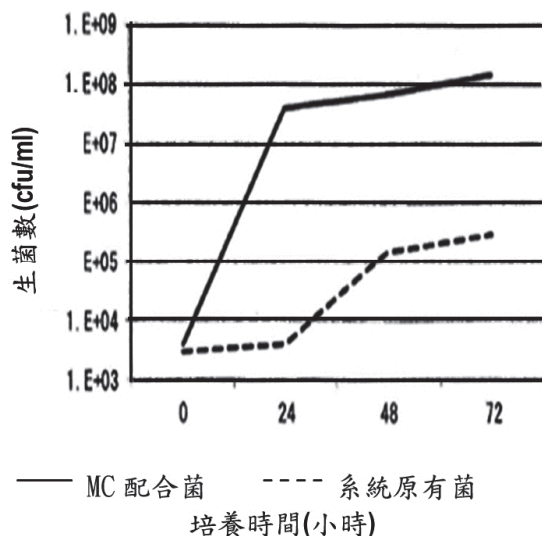


圖14 在高澱粉負荷氧氣不足環境下的微生物增殖(山本琢二, 2015)

3. 添加微生物製劑 MC-003 對活性汙泥粘性多糖類的降低

活性汙泥上若帶有過剩的粘性細胞外多糖類，則曝氣時氣泡會附著在活性汙泥上而發生發泡的現象、或汙泥會有上浮的困擾。使用澱粉的造紙工場開始添加MC-003後活

性汙泥上附著的細胞外粘性多糖類減少，圖15顯示降低汙泥界面細胞外粘性多糖類結合的實際實驗結果。MC-003的添加開始後由圖15可以發現隨著添加時間的進行粘性多糖類附著的減少，由苯胺黑染色劑可以滲透到凝集體(Floc)的內部可以得到確認。

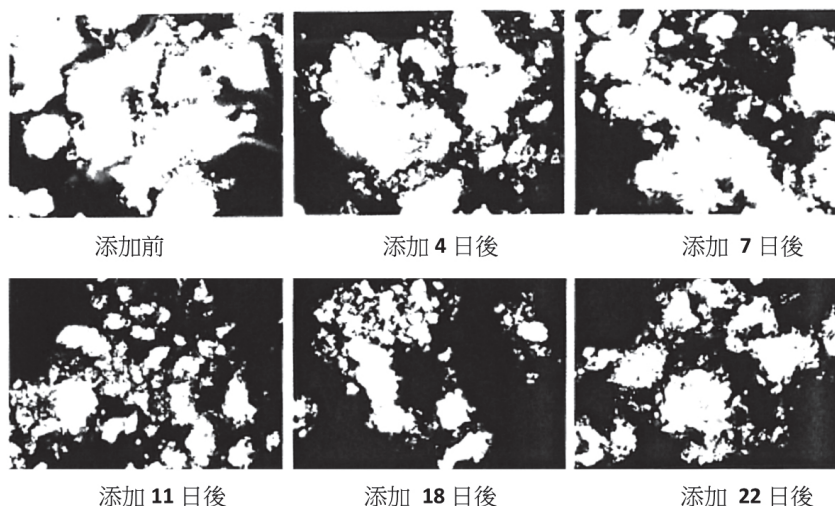


圖 15 MC-003 添加汙泥界面細胞外粘性多糖類附著的減少 (山本琢二, 2015)

4. 微生物製劑 MC-003 的添加對活性汙泥處理的改善

使用澱粉的造紙工場的活性汙泥處理槽添加MC-003

微生物製劑的實際效果顯示如圖10。從MC-003的添加開始後到第28日起曝氣槽出口的COD有明顯的降低，而有活性汙泥的沈降性提升，此結果也改善處理水的透視度(圖

16)。在抄造高澱粉負荷紙種後曝氣槽入口側的溶存氧氣濃度僅1 mg/L以下，而呈氧氣不足的狀態，圖17顯示開始添加MC-003後溶存氧氣濃度呈經時的上升。推論此氧氣不足

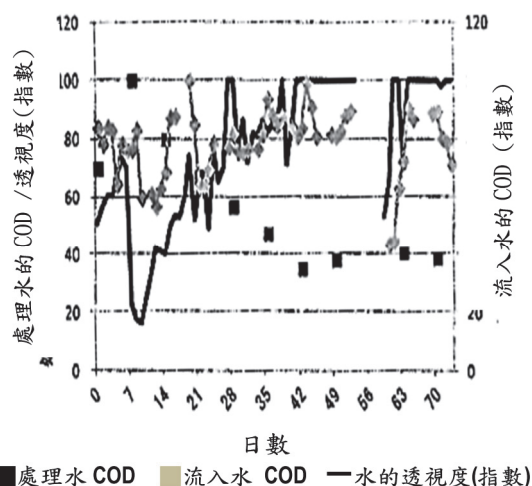


圖16. MC-003 的添加對水質的改善

(山本琢二，2015)

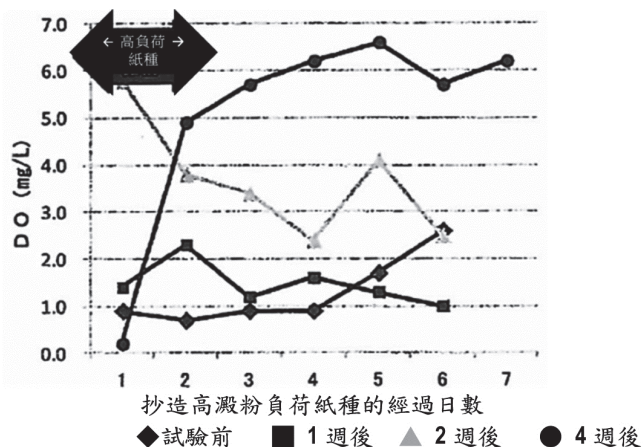


圖18. MC-003 的添加對水中溶氧(Do)的改善 (山本琢二，

四、結論

澱粉常被認為是造成增大廢水負荷的原因之一，原料調製、抄紙工程及廢水處理工程中因為大量澱粉的存在，影響微生物之代謝活動影響造紙工場造成生產性及最終紙品的品質及廢水的處理效率。本誌討論抄紙工程白水中所含的澱粉對活性污泥處理的不良影響及對策，除了針對抄紙工程中澱粉及微生物代謝物等的詳細分析，並討論澱粉對廢水負荷

改善是由於添加MC-003添加使曝氣槽內殘存有機物減少，而降低曝氣槽的氧氣消費速度所及COD的降低(圖17)。

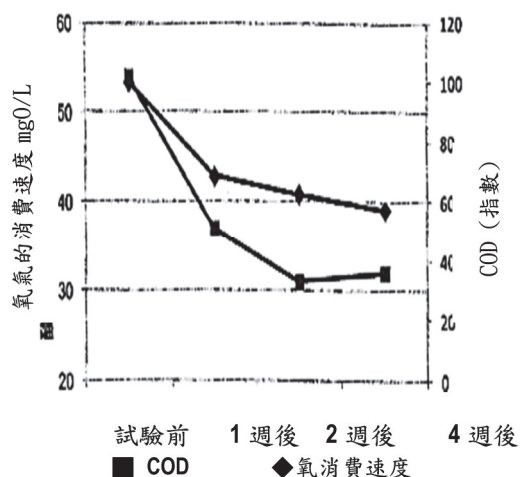


圖17. MC-003 的添加對氧消費速度及COD 的影響

(山本琢二，2015)

的增大及活性污泥的處理時的影響，並探討其解決對策。自廠流入廢水處理工程的澱粉與活性污泥形成凝集體影響微生物對廢水的淨化、增加對環境負荷，無論對生產工程與廢水處理工程均有密接的關連，工場全體人員必須全盤了解澱粉與微生物所尚起的現象，並進行適切的控制才可得到安定的活性污泥處理效果。

五、參考文獻

1. Mino T., C. Delfin San Pedro, Ti Matsuo 1995 Estimation of the rate of slowly biodegradable COD (SBCOD) hydrolysis under anaerobic, anoxic and aerobic conditions by experiments using starch as model substrate. 31 (2) : 95-103;
2. Ubukata Y. 1999 Kinetics and fundamental mechanisms of starch removal by activated sludge: Hydrolysis of starch to maltose and maltotriose is the rate-determining step. Water Science and Technology. 40, (1) : 61-68
3. 日本農林水產省 2014 でん粉の需給見通しについて。 http://www.maff.go.jp/j/seisan/tokusan/kansho/pdf/den_2607.pdf
4. 星光 PMC 株式会社 2016a 製品情報微生物製劑。

- <http://www.seikopmc.co.jp/products/paper/mc.html>
5. 星光 PMC 株式会社 2016b 技術情報バイオ技術。
<http://www.seikopmc.co.jp/tech/intro/bio.html>
 6. 陳燕, 劉國華, 范強, 齊魯, 王洪臣 2015 活性汚泥法中細菌多様性綜述。環境保護科學.41(4): 70~78
 7. 山本琢二 2015 澱粉の活性汚泥處理に与える的影響と對策。紙パ技協誌 69 (11): 1187-1192
 8. 日本全国段ボール工業組合連合會 2013 段ボールの軽量化とリサイクル。<http://zendanren.or.jp/content/history/weight-saving.html>
 9. 外城稔雄 2013 板紙抄造における DCS 對策紙パ技協誌 67(10): 1118-1122
 10. 外城稔雄 2012 板紙系製紙白水に含まれる DCS (Dissolved and Colloidal Substances) の分析。第 79 回紙パルプ研究發表會講演要旨集 p 6-9
 11. 石田光雄 2010 紙に使用されるでん粉。
http://www.alic.go.jp/joho-d/joho07_000044.html
 12. 五十嵐亮二, 山本琢二, 松岡英臣 2009 微生物製劑および蛍光イメージングによる活性汚泥處理の最適化。紙パ技協誌 . 63 (9): 1040-1044
 13. 山本 琢二 2006 紙パルプ排水處理用微生物製劑の技術動向について。紙パルプ技術タイムス 49(7): 35-38
 14. 池本(山本)良子 1992 糸状性細菌の増殖に起因する活性汚泥バルキングの基礎的研究。京都大学博士論文 Pp.1-30. <https://core.ac.uk/download/pdf/39295288.pdf>
 15. 益永茂樹、中西準子、楠井隆史、河崎哲久 1980 活性汚泥における糖除去と汚泥中蓄積物。土木学会論文報告書第 104 号 (12): 81-93
 16. 太宰宙朗、小川誠、小郡英男 1966 活性スラッジによる産業廢水の處理に關する研究(第1報)糖蜜消化液の處理について(第10報) 澱粉廢水の處理について。工業技術院發靜研究所發研報(29): 61-72

* 蘇裕昌, 國立中興大學森林學系教授

* Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry,
National Chung-Hsing University