

纖維素產氫技術在生質 能源之發展

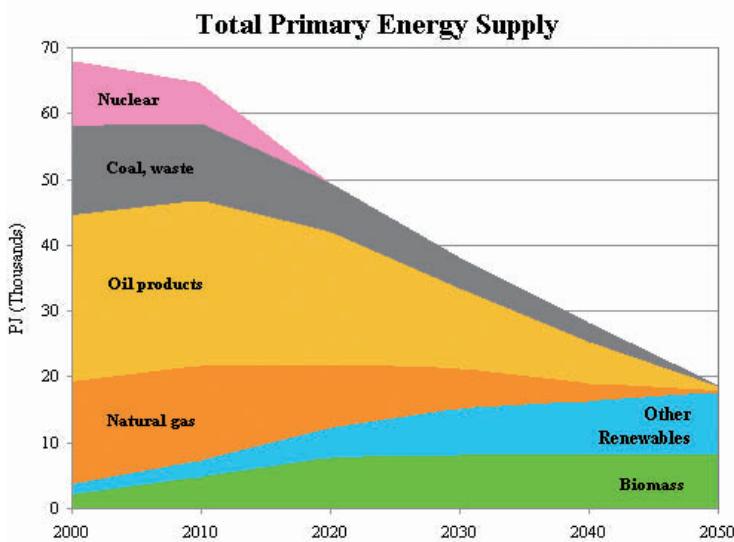
撰文/黃啟裕

前言

人類長久以來依賴石化燃料（煤、石油及天然氣）作為能源的來源，科技的進步為人類帶來便利之產品，但相對於石化燃料之需求也日與劇增。因為石化燃料被開採使用的速度遠大於產生的速度，因此為無法再生之能源。根據永續能源國際網路（International Network for Sustainable Energy，簡稱INFORSE）機構所提出之全球未來能源趨勢，傳統燃料如石油、煤、天然氣及核能將逐漸被可再生能源及生質能所取代（圖一）。燃燒石化燃料時同時

會釋放許多溫室氣體，提高大氣層溫度，當人類過度使用石化燃料，能源枯竭之間問題對人類生活帶來相對之衝擊，且嚴重破壞自然環境，造成無法彌補之傷害。在過去的半個世紀，這些環境問題日益嚴重，尤其是因二氧化碳排放所造成之暖化現象，使得全球的氣候出現異常情況，造成近年來各國天災不斷。因此如何解決全球暖化的問題已成為各國刻不容緩的議題。在1997年制定，2005年起生效的京都議定書（Kyoto Protocol）即是各國達成共識，自律要降低二氧化碳、甲烷、全氟化碳等六種溫室氣體的排放量。為減少對石化燃料的依賴，達成減少

溫室氣體的排放，近年各先進國家無不致力於各種替代能源的開發。全球溫室氣體排放量最大的國家 - 美國雖沒有簽署京都議定書，但布希總統在其國情咨文中宣佈其替代能源政策，提出要積極開發、使用再生能源（renewable energy），尤其是來自農作物的燃料，例如酒精，以降低對石化燃料的需求。



資料來源：International Network for Sustainable Energy；<http://www.inforse.dk/europe/dieret/dieret.html>.

圖一 INFORSE 在其2050願景（Vision 2050）中預測未來歐盟25國對各種能源燃料之需求量。橫軸為西元年，縱軸為能源單位，PJ : petajoule ; 1PJ = 10^{15} 焦耳



在此能源價格高漲且能源需求大增的時代，預期全球能源需求將持續成長，各國之能源政策開始極力尋求可取代石化燃料之替代能源，如水力、風能、太陽能、地熱、潮汐、燃料電池、氫能及生質能。生質能是指含有機物的生物質 (Biomass)，經直接或間接轉換成能源使用。目前生質能產生主要是以農業生質作物或廢棄物經由處理後獲得能源。目前國際上推動之生質能源作物有大豆、油菜等油脂作物轉化生質柴油，及以玉米、小麥、甘蔗轉化酒精，而廢棄物包含都市垃圾、一般性事業廢棄物、污泥、廢輪胎、有機廢液、農業廢棄物等以碳氫化合物為主之物質。一般處理生物質轉換成能源之方式大致可分為下列技術：(1) **直接燃燒技術**：將生物質直接燃燒以轉換成熱能或電力。(2) **物理轉化技術**：將生物質經過破碎、分選、乾燥、混合劑添加及成型等過程，將廢棄物製成易於搬運及存放之固體燃料，作為鍋爐的燃料。(3) **熱轉換技術**：將生物質利用汽化或裂解 (液化) 等轉換程序產生合成燃油或燃氣 (天然氣)，當作燃燒以及發電設備之燃料。(4) **生化轉換技術**：將生物質經由發酵、轉酯化等生物化學之程序，轉換產生甲烷、氫氣、乙醇、生質柴油等，以作為引擎、發電機或燃料電池之燃料 (6)。

目前較受矚目的生質能源為生質酒精及生質柴油，但目前用以生產酒精之醣質及澱粉類農作物，或是供榨油之大豆或油菜等能源作物，均造成與糧食競爭，排擠食糧用途，造成糧食價格上漲，引起環保人士對此類生質能源之疑慮。進來許多生質能研究均著重在「氫氣」，由於氫氣燃燒時不釋放二氧化碳，最終燃燒產物只有水，且其能值為 231 BTU/mol (244 kJ/mol)，高於其他碳氫化合物燃料，近年來漸受到國際之重視，被視為目前最有潛力的替代能源。目前，氫氣是一種重要的工業化學品，主要用在化學品如氨氣、甲醇等之製造、石化工業、金屬冶煉及電子製程上。氫氣也被當作太空梭、火箭的燃料以及燃料電池發電系統的反應物，但將氫氣用於一般能源燃料上仍處在開發實驗階段。氫氣可

以由再生及非再生來源中獲得，但目前大約 96% 的氫氣都是由非再生來源所產生。氫氣主要製造方法大致可分為熱化學法、電化學法以及生物法 (4)，其中生物產氫程序是利用微生物進行光合作用或發酵有機物過程中產氫，尤其是發酵產氫，因可利用有機廢棄物為產氫原料，不但可達到清理廢棄物目的，亦可獲得氫氣等生質能源，可說是一舉兩得，所以成為國內外重點研究的產氫製程方向。纖維素是自然界中含量最豐富之有機物，以纖維素作為產氫原料具有低成本、來源不虞匱乏 (可利用農業廢棄物)、不與糧食資源競爭等優點，被視為第二代之生質燃料生產技術，以取代利用玉米、大豆等糧食作物生產之第一代生質燃料技術。因此本文簡單介紹以纖維素為原料開發氫能之程序。

氢能

氢是結構最簡單的原子，由 1 個帶正電的質子和 1 個帶負電的電子所構成。近年來，被稱為「潔淨能源」的氫氣能源備受國際矚目，最近美國知名雜誌「新聞週刊」就針對全球能源供應發展之問題作一專題報導，並指出在五十年後石油枯竭，氫氣將可能成為提供全球能源的主流之一；另外，美國「科學人」雜誌 (Scientific American) 在 2002 年亦專題報導氫燃料電池車的高效率和零污染，將可能推動並迎接氫能源時代的來臨 (2)。由此兩篇報導可看出氫氣能源所具有之前瞻性與重要性。而氫氣能源在近年來之所以備受國際矚目，主要是因為氫氣具有潔淨無污染、永續供應及高熱能值等三項特質。氫氣在燃燒使用時只會產生水蒸氣，並無污染之虞，因此被譽稱為綠色能源；再者水中所含的氫元素可還原成氫氣，而氫元素亦廣泛的存在於有機質中，並可藉由生物方法降解有機質而獲取氫氣，因此其可生生不息地循環使用而將不會有能源危機的問題；另外，氫氣每單位重量產生之熱能值為 34300 kcal/kg，約為甲烷的 2.5 倍，汽油的 3 倍，熱能值可謂相當高 (9,11)。因此，許多專家預測在未來

的數十年內，氫氣將可能會繼煤炭及石油之後，掀起第三次能源革命，而成為下一波能源的新寵兒。

然而氫能並非完全沒有缺點。在常溫下氫是無色、無臭的氣體，不易察覺它的存在。由於氫是分子量最小的氣體，滲透性強，極易產生漏氣問題。而氫氣在低至 20 K (零下 253°C) 的溫度即達到閃火點 (flash point)，遠低於其他各種燃料，極易引燃，在使用上有安全顧慮。史上兩件著名之氫爆炸意外事件，德國興登堡飛船爆炸及美國挑戰者號太空梭升空爆炸事件，均是氫氣洩漏所造成之外意外。同時因為氫的密度小，不易儲存，須高壓或低溫將其壓縮成氣態或液態，其過程非常耗能，且存放壓縮氫氣之容器都非常龐大而笨重。在這些技術上之缺點在沒有解決前，氫能源暫時無法取代化石燃料或酒精燃料 (10)。

生物產氫程序

如何以高經濟效益且環保的方式取得氫氣，乃是近年來各先進國家致力研究發展的重點。傳統熱化學或電化學法產氫須消耗較多能源，造成資源浪費，不利於能源的綜合利用。在環保意識高漲的今天，以較具環境相容性的生物產氫方法，是值得重視與開發之方向。以生物作用產生氫氣所需之成本較少，也不需投入大量能源。特別是以厭氧微生物發酵方式產生氫氣不需要複雜的技術及設備，以現行已有之發酵設備即可進行，且可以利用多種不同的碳水化合物作為產氫之基質，是對環境友善的產氫程序，在未來氫氣供應上扮演關鍵性的角色。

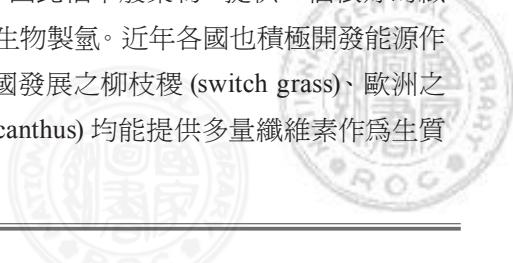
生物法產氫可分為光合作用 (photosynthesis)、光發酵 (light fermentation) 及暗發酵 (dark fermentation) 三種 (3,7)，其中光合作用產氫乃由藻類或藍綠藻藉由光能進行水之生物光解作用 (biophotolysis) 而產生氫氣，因此不具有降解環境中有機物的功能。而光發酵與暗發酵則是以有機質為電子提供者，經由需光源 (光合細菌) 或不需光源 (厭氧細菌) 的發酵作用將有機質分解，並將伴隨

產生的部分電子藉由特定之電子傳遞系統將電子傳送給水體中的質子 (H^+) 而產生氫氣。以光合作用產氫，因產氫酵素 (hydrogenase) 的活性受到光合作用之產物 - 氧氣的抑制，在日間有光照時微生物進行光合作用產生氧氣，因而抑制了微生物產氫，故光合作用產氫程序僅能在夜間光合微生物進行發酵作用時產氫，嚴重地影響其產氫效率；同時光合作用產氫之效率較差，且需要較大的操作面積，故不適用於地狹人稠的台灣。而以光發酵產氫，雖有較高之理論產率，但仍受限於光合菌不易培養且易受環境因素干擾之缺點，不利於系統之程序化與規模放大 (3)。至於能分解環境中有機質併同產生氫氣的厭氧發酵法，除了效率佳、產量大外，亦可將氫氣能源生產與環境保護及資源再生三者相結合，是深具商業開發潛力之重點生物產氫技術。表一所示為目前已發現可以產生氫氣之微生物種類。

纖維素之組成與來源

纖維素是地球中存在量最豐富的有機質，為構成植物細胞壁的主要成分。纖維素主要結構是以葡萄糖為基本單體，單體與單體之間藉由 β -1,4 醄苷鍵 (β -1,4-glycosidic bonds) 鍵結方式聚合成超過 1,000 個葡萄糖分子的直鏈狀聚合物。但構成纖維素不單只是上述簡單的鏈狀結構，而是纖維素分子內以氫鍵與凡得瓦力 (van der Waals force) 互相鍵結形成微纖維 (microfibrils) 且以平行方式排列，若結構排列規則緊密為結晶區 (crystalline domains)；結構排列鬆散為非結晶區 (amorphous regions)。結晶型纖維素因此比非結晶型纖維素更不易被水解。

纖維素一直是農業、林業最主要的廢棄物，以及都市廢棄物中的廢紙類之主要成份，都可做為發展生物製氫的主要原料。台灣每年稻草產量約有 235 萬公噸，因此稻草廢棄物，提供一個很好的纖維素來源做生物製氫。近年各國也積極開發能源作物，例如美國發展之柳枝稷 (switch grass)、歐洲之大芒草 (miscanthus) 均能提供多量纖維素作為生質



表一 產氫微生物種類

Broad classification	Name of the microorganisms
Green algae	<i>Scenedesmus obliquus</i> <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> <i>C. moewusii</i>
Cyanobacteria Heterocystous	<i>Anabaena azollae</i> <i>Anabaena C.A.</i> <i>A. variabilis</i> <i>A. cylindrica</i> <i>Nostoc muscorum</i> <i>N. spongiforme</i> <i>Westiellopsis prolifica</i>
Nonheterocystous	<i>Plectonema boryanum</i> <i>Oscillatoria Miami BG7</i> <i>O. limnetica</i> <i>Synechococcus sp.</i> <i>Aphanothecce halophytico</i> <i>Mastidocladus laminosus</i> <i>Phormidium valderianum</i>
Photosynthetic bacteria	<i>Rhodobacter sphaeroides</i> <i>R. capsulatus</i> <i>R. sulidophilus</i> <i>Rhodopseudomonas sphaeroides</i> <i>R. palustris</i> <i>R. capsulata</i> <i>Rhodospirillum rubrum</i> <i>Chromatium sp. Miami PSB1071</i> <i>Chlorobium limicola</i> <i>Chloroflexus aurantiacus</i> <i>Thiocapsa roseopersicina</i> <i>Halobacterium halobium</i>
Fermentative bacteria	<i>Enterobacter aerogenes</i> <i>E. cloacae</i> <i>Clostridium butyricum</i> <i>C. pasteurianum</i> <i>Desulfovibrio vulgaris</i> <i>Magashaera elsdenii</i> <i>Citrobacter intermedius</i> <i>Escherichia coli</i>

資料來源: Das and Veziroglu, 2001.

燃料之生產原料，固具有 21 世紀綠色油田之稱。狼尾草 (napier grass) 在台灣經農產試驗改良所多年育種，已成為一高品質牧草，種植廣泛，年產量每公頃達 60 公噸。具有生命力強，容易繁殖，環境適應力廣，抗病力強，與含糖量高等特性。稻草與狼尾草富含纖維質 (60% 以上為纖維素與半纖維素)，都是極佳的生質能材料 (6)。由稻草及狼尾草之主要成分來看，非常適合微生物分解，若能夠利用其高自然降解率及高纖維含量，使用生物降解方式產生能源來處理每年如此大量的農業廢棄物，不只能達成廢棄物減量、回收、再利用的作為，更能開發產出自主性替代能源，減少對進口能源的依賴，同時減少環境污染，維護自然生態，促進資源永續利用，成就一個三贏的局面。

纖維素水解反應及微生物種類

纖維素不溶於水且架構穩定難以分解。一般植物成份內不僅只含纖維素，還包含半纖維素 (hemicellulose) 及木質素 (lignin) 等主要成分，因此利用植物原料產生氫氣的過程中需先適當的前處理方法 (例如物理、化學及生物法) 處理半纖維素及木質素後，再進行纖維素水解醣化及發酵作用，最後產生氫氣。

纖維素需水解後才可有效被微生物發酵利用，其水解作用會將纖維素轉換成葡萄糖。若在強酸及高溫高壓下進行水解作用，會造成葡萄糖過度分解成其他副產物，使其不利於後續之發酵作用。酵素水解則可免此缺點之發生，且使用纖維分解酵素可直接同時醣化及發酵 (simultaneous saccharification and fermentation; SSF)，SSF 過程為結合纖維素水解作用與直接將水解後的葡萄糖發酵，因此可降低操作成本。

纖維素酵素水解是經由纖維素分解微生物，將不溶解性纖維素轉換成可溶解性醣類 (主要醣類為纖維雙醣及葡萄糖)。在催化纖維素水解的過程中，纖維素水解微生物產生各種不同的纖維素水解

酶 (cellulase)，將整個纖維素轉化為醣類。好氧性微生物纖維分解酵素依作用方式可分為三類，分別為：

1. 內切型纖維素分解酵素(endo- β -1,4-D-glucanase)

此酵素又稱 endoglucanase 或 1,4- β -D-glucan 4-glucanohydrolase (EC 3.2.1.4)，這類型酵素可隨意作用在纖維素的非結晶型 (amorphous sites) 結構上，將纖維素水解為許多不同大小之片段，改變非結晶型纖維素之聚合度。

2. 外切型纖維素分解酵素(exo- β -1,4-D-glucanase)

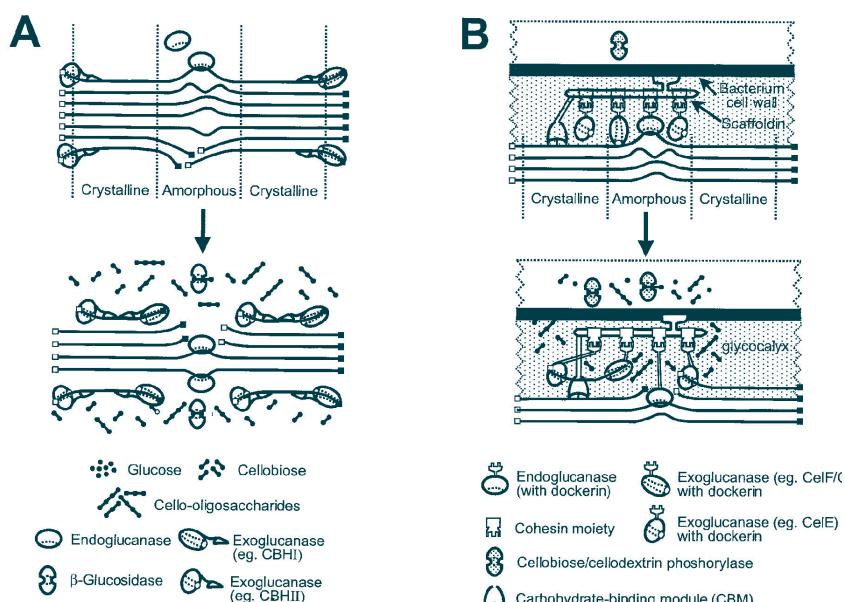
此酵素包含 1,4- β -D-glucan glucanohydrolase (celloextrinase) (EC 3.2.1.74) 和 1,4- β -Dglucan cellobiohydrolase (cellobiohydrolase) (EC 3.2.1.91)，這類型酵素依作用方式又可分為 CBH I (從還原端作用) 及 CBH II (從非還原端作用)，兩者以協同作用的方式將內切型纖維素分解酵素所形成之小片段纖維素水解成溶解性之纖維雙醣 (cellobiose) 及纖維糊精 (celloextrin)。此類型酵素也可分解微結晶型纖維素 (microcrystalline cellulose)。

3. β -葡萄糖醇素(β -glucosidase)

此酵素又稱 β -glucoside glucohydrolase (EC 3.2.1.21)，可水解溶解性纖維雙醣及纖維糊精將其水解為葡萄糖單體。

在生物產氫過程中，氧氣會抑制產氫酵素的活性，造成產氫量降低，因此發酵產氫程序須在厭氧的環境下進行，因此纖維素水解程序在厭氧環境下進行，其水解之醣類可直接被產氫微生物利用，進行同步醣化及發酵製程 (SSF)。厭氧性微生物纖維水解素的機制與好氧性微生物不同。厭氧微生物降解纖維素主要是經由連接在細胞表面

上之複合纖維素水解酵素系統 (Complexed cellulase system)，此一複合系統又被稱為纖維素酶聯合體 (cellulosome)，以與好氧性微生物之非複合性纖維素水解酵素系統 (Non-complexed cellulase system) 區別。纖維素酶聯合體作用機制被研究較明確的為厭氧性的嗜熱梭包桿菌 *Clostridium thermocellum*。好氧性與厭氧性纖維素水解酵素作用機制如圖二，在 *C. thermocellum* 培養中，纖維素水解酵素可以胞外酵素形式 (extracellular enzyme) 存在液相中，也可以附著於細胞表面上。但有幾種可降解纖維素的厭氧微生物，在分解纖維素的過程中，並無釋出胞外纖維水解酵素，而是在細胞體表面形成複合纖維素分解酶 (complexed cellulase)，因此細胞必需附著在纖維素基質上始能水解纖維素。纖維素酶聯合體含多種酵素共同作用，能讓厭氧細菌附著在結晶型纖維素上進行纖維素水解作用，使得厭氧性纖維素水解菌比好氧性纖維素水解菌具有較高水解結晶型



資料來源：Lynd *et al.*, 2002.

圖二 纖維素水解酵素作用示意圖

纖維素的能力。

可產生纖維水解酵素的微生物種類很廣泛，在土壤、沉積物、堆肥及水中等環境中均可發現，同時在牛、羊等反芻動物之瘤胃(rumen)及其他草食性動物、昆蟲的腸胃中也分離出許多種纖維素水解菌，這些腸道共生之微生物可將結晶型纖維素經

水解轉化後產生葡萄糖，讓宿主生物吸收以提供能量，因此宿主可以草食為生。表二為具纖維水解能力之微生物種，可發現包含真菌、細菌、放射菌、好氧菌、厭氧菌、中溫菌及嗜熱菌，可見在各種不同的環境下均可發現纖維水解菌。

展望

雖然目前生物產氫技術大都仍在研發階段，同時因儲存及運輸技術亦尚未成熟，氫能無法像酒精可直接取代化石燃料作為內燃機之燃料，但所產生之氫已可藉氫燃料電池發電來推動電動汽車行駛於道路上，世界各大車廠如通用汽車、豐田、本田、BMW 等均致力於發展氫燃料電池汽車，可見世界各國均認為氫燃料電池作為車用能源是未來最終發展趨勢。生物暗礦酵產氫具分解有機物並產生能源的雙重效應，實為一兼具環保及再生能源之環境友善技術，不過目前技術仍以蔗糖或澱粉為生物產氫原料，成本過高，因此仍須進行技術研發，開發以纖維素為原料之生物產氫技術以降低生產成本及減少排擠糧食之問題。而目前研發之重點應著重於纖維素水解速率的提升，此點可藉由篩選自然界中纖維水解能力強之微生物，或以生物工程策略將目前既有之高效纖維水解菌，以基因重組或代謝工程方式提高其纖維水解效率。藉由利用循環不已之纖維素為原料，氫氣儲存及運輸系統之開發，將氫氣傳送到所需的地方，期望人類在不久的將來步入環保與經濟相輔相成的氫能時代。對能源短缺的台灣，同時農業經濟呈現衰退的局面，發展以纖維素產氫之技術，將可同時改善我國能源、農業及環境之多項問題，實值得政府及產業界投入開發。

AgBIO

黃啟裕 東海大學 環境科學與工程系 助理教授

表二 纖維素水解微生物種類

Microorganism	Oxygen relationship	Species
Fungi	Aerobic	<i>Trichoderma viride</i>
		<i>Trichoderma reesei</i>
		<i>Trichoderma koningii</i>
		<i>Penicillium pinophilum</i>
		<i>Sporotrichum pulverulentum</i>
		<i>Fusarium solani</i>
		<i>Talaromyces emersonii</i>
		<i>Sporotrichum thermophile</i> ¹
		<i>Thermoascus aurantiacus</i> ¹
		<i>Chaetomium thermophile</i> ¹
Bacteria	Anaerobic	<i>Humicola insolens</i> ¹
		<i>Neocallimastix frontalis</i>
		<i>Piromonas communis</i>
		<i>Sphaeromonas communis</i>
		<i>Cellulomonas</i> sp. ²
Actinomycetes	Aerobic	<i>Cellvibrio</i> sp. ²
		<i>Thermomonospora</i> sp. ²
		<i>Microbispora bispora</i> ²
		<i>Acetivibrio cellulolyticus</i> ²
		<i>Bacteroides cellulosolvens</i> ²
	Anaerobic	<i>Bacteroides succinogenes</i> ²
		<i>Ruminococcus albus</i> ²
		<i>Ruminococcus flavefaciens</i> ²
		<i>Clostridium thermocellum</i> ²
		<i>Thermomonospora fusca</i>

¹. 絶對嗜熱性微生物，其最適生長溫度範圍>45°C。

². 耐熱性微生物，其最適生長溫度範圍<45°C，一般最適生長溫度在常溫下。

資料來源：Bhat and Bhat, 1997.

參考文獻

1. Bhat, M.K. and S. Bhat. *Cellulose degrading enzymes and their potential industrial applications.* Biotechnology Advances, 1997, 15: 583-620。
2. Burns, L. D., McCormick, J. B. and Borroni-Bird, C. E., *Vehicle of change, Scientific American*, New York, Oct 2002, 287, 4: 41-49。
3. Das, D. and Veziroglu, T. N., *Hydrogen production by biological processes: a survey of literature*, Int. J. Hydrogen Energy, 2001, 26: 13-28。
4. Ferchichi, M., Crabbe, E., Hintz, W., Gil1, G. H. and Almadidy A. *Influence of culture parameters on biological hydrogen production by Clostridium saccharoperbutylacetonicum ATCC 27021.* World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2005, 21: 855-862。
5. Lynd, L. R., P. J. Weimer, W. H. Zyl and I. S. Pretorius. 2002. *Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology.* Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2002, 66: 506-577.
6. Van Wyk, J. P.H.. (2001). *Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development.* Trends in Biotechnology, 2001, 19,: 5.
7. Zaborsky, O. R. (ed.) *Biohydrogno*. Plenum Press, New York (1997)
8. 吳耿東，李宏台，生質能源化腐朽為能源。科學發展，2004年，383期，20-27。
9. 吳龍暉，用之不竭的乾淨氫氣能源，太陽能學刊，第4卷，第1期，14-16。
10. 柯賢文，未來的氫能經濟，科學發展，2006年，399期，68-75。
11. 曾重仁，氫能源技術簡介，太陽能學刊，1998年，第3卷，第2期，9-11。

