木質纖維素產生能源方法之探討

簡宣裕　張明暉　劉禎祺

行政院農業委員會農業試驗所

摘　要

再生能源種類甚多，利用作物產出能源是可行的方法之一種。玉米、大豆、大麥、小麥、稻米等大宗穀物雖可用於醱酵或加工產出能源，但會嚴重排擠供應人類與畜牧業的需要量。而作物之廢棄有機物含有豐富的木質纖維素，經醣化後可以供醱酵產製酒精與酵素等高經濟價值產物。自然界中木質纖維素 (lingocellulose) 主要是由纖維素、半纖維素及木質素依不同比例組合而成，互相之間糾纏而形成高度結晶性且複雜之結構，纖維素的成份是葡萄糖，而半纖維素的成份為木糖、甘露糖、阿拉伯糖及半乳糖。

木質纖維素可以用高濃度酸低溫或是低濃度酸高溫水解為單醣，然後供微生物進行醱酵產出酒精；但是缺點為， 1. 酸性會對容器造成腐蝕， 2. 使用高濃度酸水解需要用大量石膏等鹼性物質來調整酸鹼值， 3. 僅能釋出 50-60% 理論值之單醣量， 4. 酸水解所產生的 furaldehydes 、 furfural 、 5-hydroxymethyl-furfural 、有機酸及酚類化合物等會抑制酵母 (如 *S. cerevisiae*) 生長。另一方法是前處理破壞木質纖維素結構，方式有 1. 蒸氣爆破 （steam explosion） 、 2. 氨冷凍爆破 （ammonia free explosion） 、 3. 鹼處理（alkaline treatment）及 4. 生物處理（biological treatment）等，經過前處理之木質纖維素以酵素或微生物醣化後，供酵母菌等微生物進行酒精醱酵 (separate hydrolysis and fermentation, SHF) ，或者是醣化作用與酒精醱酵兩者同時進行 (simultaneous saccharification and fermentation, SSF) 。從生產成本的角度來看，利用木質纖維素生產酒精是可行的，但還有幾點有待加強： 1.具高活性纖維素酶菌株之選用， 2.纖維素酶與 laccase （用於去除酚類化合物對酵母菌的抑制） 之價格不能太高， 3.開發多功能纖維素酶 (chimeric enzyme) ， 4.一種菌就能醱酵木質纖維素經醣化後產出的所有單醣， 5.增強酒精生產菌耐受木質纖維素水解物中有毒物質之能力。

前　言

目前石油與煤為人類之主要能源提供者，尤其石油在我們的日常生活及經濟發展上扮演重要的角色。石油之蘊藏量是有限的，且隨著需求的增加，故原油的價格不斷上漲，對個人生活品質與國家經濟發展影響頗巨。此外，燃燒石油與煤會釋出大量二氧化碳，而加速地球暖化，對全球氣候造成極大之影響。因此，世界各國均在尋找最佳之替代能源。生質能源所需的原料是可以再生的，因此是最具發展潛力的替代能源之一。在各種生質能源中又以酒精 (乙醇) 最受重視，若在燃油中添加酒精將可有效的延長現有石油之使用年限，在一代的汽車引擎中已有些可以燃燒含高達 85% 乙醇之汽油 (E85) ，根據統計，美國在 2004 年已有約五百萬輛汽車可以燃燒 E85 型燃料，所欠缺的就是足夠的價廉酒精。除了可以減緩石油之消耗速率外，燃燒酒精所釋出之二氧化碳極少，可減緩溫室效應之發展。

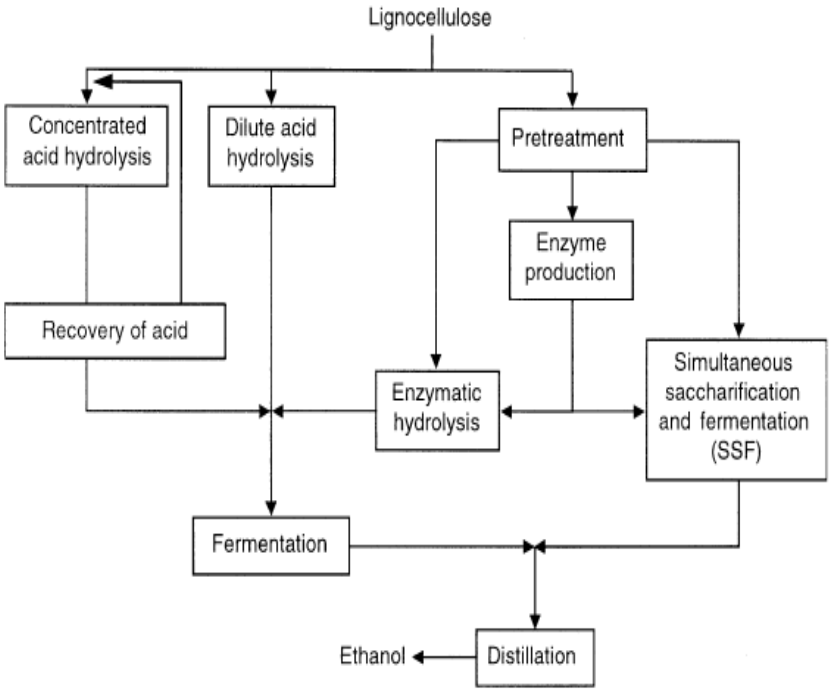
再生能源種類甚多，利用作物產出能源是可行的方法之一種。玉米、大豆、大麥、小麥、稻米等大宗穀物雖可用於醱酵或加工產出能源，但會嚴重排擠供應人類與畜牧業的需要量。地球上之陸生植物每年可生產乾重 $1.3x10^{10}$ 公噸之木柴 （碳水化合物占 70%） ，纖維物質是其主要成份，含許多木質纖維素（由纖維素、半纖維素及木質素所組成)，可作為生產酒精之基質；除了木柴外，農業作物也會產生許多富含木質纖維素的纖維物質廢棄物。故木質纖維素 (lingo-cellulose) 是地球上蘊藏量最豐富之再生性天然資源。在臺灣每年據估計約產生稻草 1,433,611 公噸 (40% 纖維素、 18% 半纖維素) 、稻殼 （粗糠） 286,722 公噸 (26% 纖維素、 13.5% 半纖維素) 、廢棄菇類木屑 87,800 公噸 （鄭宏德等人， 2005） 及玉米穗軸約 200,000 公噸、甘蔗渣 1,055,581 公噸 (40% 纖維素、21% 半纖維素；周楚洋， 1998） 、香蕉植株 2,000,000 公噸 (27% 澱粉、 24% 纖維素)。我們若能有效的將上述農業固體廢棄物轉化成乙醇，不僅可以解決目前處理這些廢棄物所遭遇的問題，還可將這些無用的廢棄物變成高價值之產品。配合良好的規劃與栽培適當種類作物，我們應可發展出一套適合我國特性之技術，有效的將含木質纖維素的纖維物質轉化為乙醇，以減緩我國對進口能源之依賴。

木質纖維素物質比糖質與澱粉質物質較不容易產出乙醇原因

使用木質纖維素來生產乙醇要較使用玉米澱粉更為困難，主要原因是將木質纖維素分解為簡單醣類之過程較為複雜。木質纖維素中僅纖維素與半纖維素可被水解成簡單醣供酵母菌利用。木質纖維素不易被水解的三個原因：1. 其纖維素與半纖維素結合在一起， 2. 纖維素被木質素包圍並與半纖維素形成共價結合， 3. 許多纖維素為結晶型構造。因此在進行纖維素分解之前，必須先經適當之前處理。植物性纖維物質主要成分為纖維素、半纖維素及木質素，亦可合稱為木質纖維素 (lignocellulose) (Wang, 1980) ，於自然界中存在之纖維物質皆由上述三種主要成分依不同比例組合而成，一般而言纖維素的百分率最高其次為半纖維素 (Kadam *et al*, 2000) ，三種主要成分會單一或互相之間糾纏而形成具有高度結晶性且複雜之結構。故植物性纖維物質須先將其纖維素、半纖維素及木質素之結構改變及醣化後，才較容易供微生物進一步醱酵產出乙醇。

利用含豐富木質纖維素物質產出乙醇

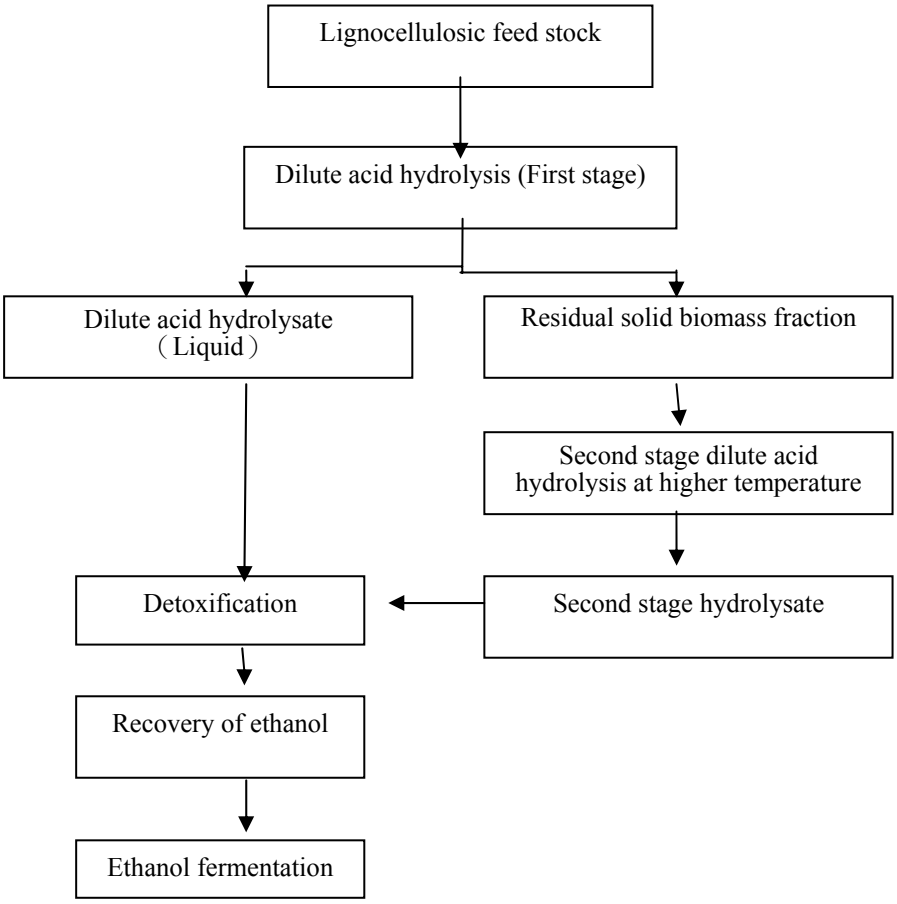
利用含豐富木質纖維素之纖維物質產出乙醇之方式可歸納為三種。第一種方式為用稀酸高溫先行水解半纖維素與纖維素為木糖與葡萄醣等單糖後，供微生物進行醱酵產出乙醇；第二種方式為用濃酸低溫先行水解半纖維素與纖維素為木糖與葡萄醣等單糖後，供微生物進行醱酵產出乙醇；第三種方式則是木質纖維素先經前處理後，利用酵素水解半纖維素與纖維素為簡單糖類後，供微生物醱酵產出乙醇 （圖一） 。茲分述如下：



圖一、木質纖維素經酸水解或酵素水解後進行醱酵產出乙醇之示意圖

一、用稀酸配合高溫先行水解木質纖維素中之半纖維素與纖維素為木糖與葡萄醣等單糖後，供微生物進行醱酵產出乙醇

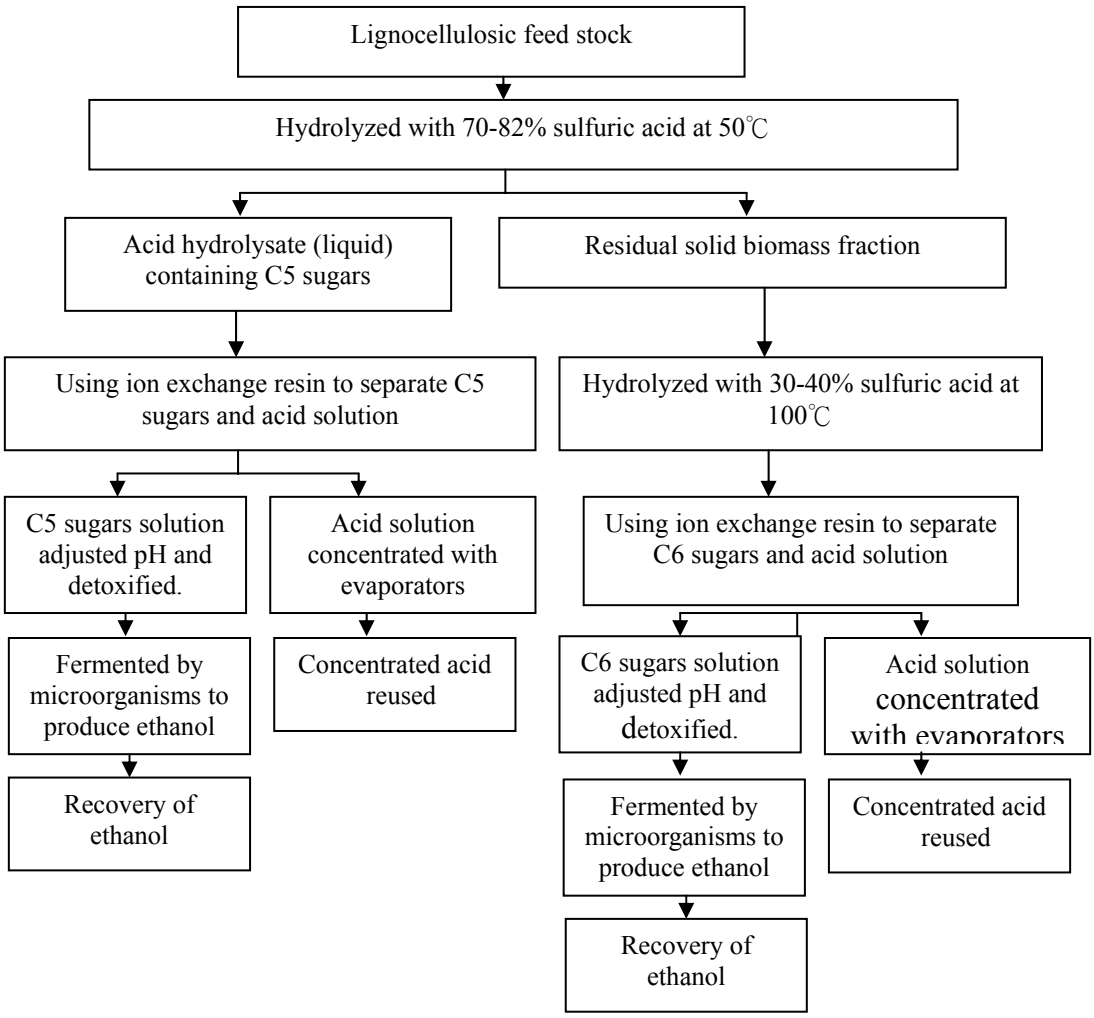
用稀酸水解木質纖為素時，是先以較低溫度配合短時間水解，將半纖維素分解為木糖及其它簡單糖類。首先木質纖維素與稀硫酸混合，加熱至 50℃，移至第一階段的水解容器內，加熱使溫度升至 190℃，然後將稍為降低溫度經 2 小時，將水解液中的寡糖完全水解為木糖等單糖，然後將水解液與固體分離。固體則移至第二階段的水解容器內，以相同濃度的酸配合較高的溫度 （230℃） 將固體水解為葡萄糖。通常稀酸水解所用的硫酸濃度是低於 1% ，溫度設定範圍為 120-220℃（Nigam, 2002; Sun and Cheng, 2002; Dien *et al.*） 。第一階段水解容器內含木糖等單糖水解液與第二階段水解容器內含葡萄糖水解液分別接種合適微生物，進行醱酵以產出乙醇 （圖二） 。



圖二、用稀酸水解木質纖維素中之半纖維素與纖維素為木糖與葡萄醣等單糖後，供微生物進行醱酵產出乙醇之流程。

二、用濃酸配合低溫先行水解木質纖維素中之半纖維素與纖維素為木糖與葡萄醣等單糖後，供微生物進行醱酵產出乙醇

第一階段水解是以 70-82% 硫酸與木質纖維素混合，置於 40-50 ℃ 溫度條件下作用 2 小時至 4 小時，此階段可以將木質纖維素中的半纖維素水解為木糖等單糖。將第一階段水解後之水解液與固體分離，固體則進行第二階段的水解。由第一階段水解所產出的固體與 30-40% 硫酸混合，於 100 ℃溫度條件下經作用 50 分鐘，將含有葡萄糖的水解液與不能水解的木質素分離 （圖三） 。由兩階段水解所獲得的水解液則分別可供合適的微生物進行醱酵以產出乙醇 （Anuj *et al*., 2007） 。



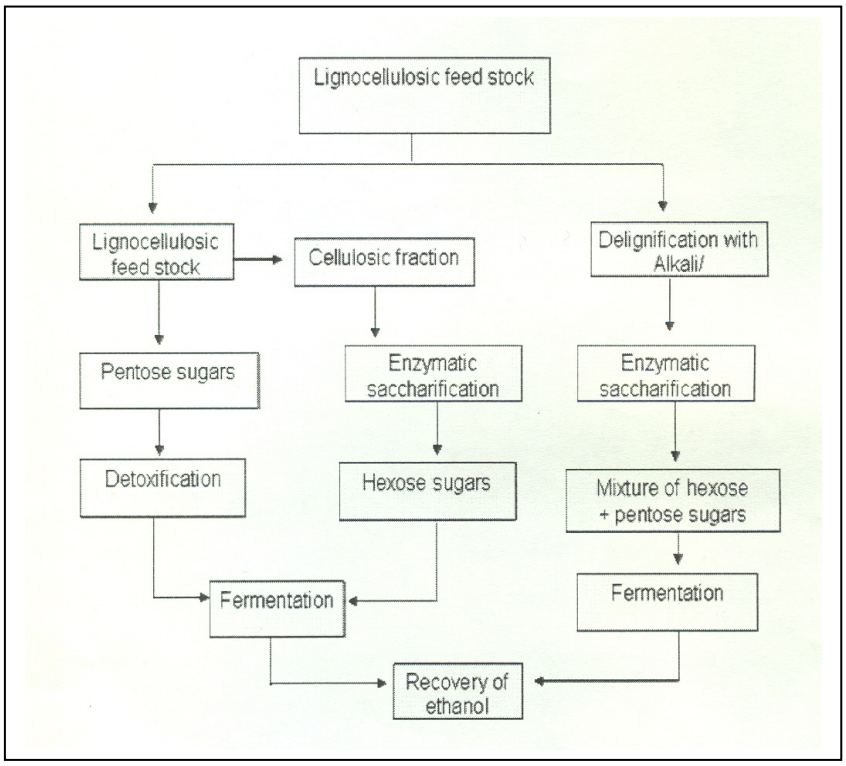
圖三、用濃酸水解木質纖維素中之半纖維素與纖維素為木糖與葡萄醣等單糖後，供微生物進行醱酵產出乙醇之流程。

以酸水解木質纖維素生成單糖，則有幾個缺點： 1. 酸會對容器造成腐蝕、 2. 纖維物質以濃酸水解後需要使用大量石膏等鹼性物質來調整酸鹼值、 3. 水解後之纖維物質僅能釋出 50-60% 理論值之單醣量、 4. 纖維物質經酸水解後會產生呋喃醛 (furfural) 、 5-羥基甲基呋喃醛 (5-hydroxymethyl-furfural) 、有機酸與酚類化合物，會抑制釀酒微生物之生長。而此些醱酵抑制物可以用加入大量石灰（碳酸鈣）中和、以酵素（如漆酶， laccase）分解、用活性碳與離子交換吸附去除（Martinez et al., 2000; Martin *et al*., 2002; Nilvebrant, 2001） 。

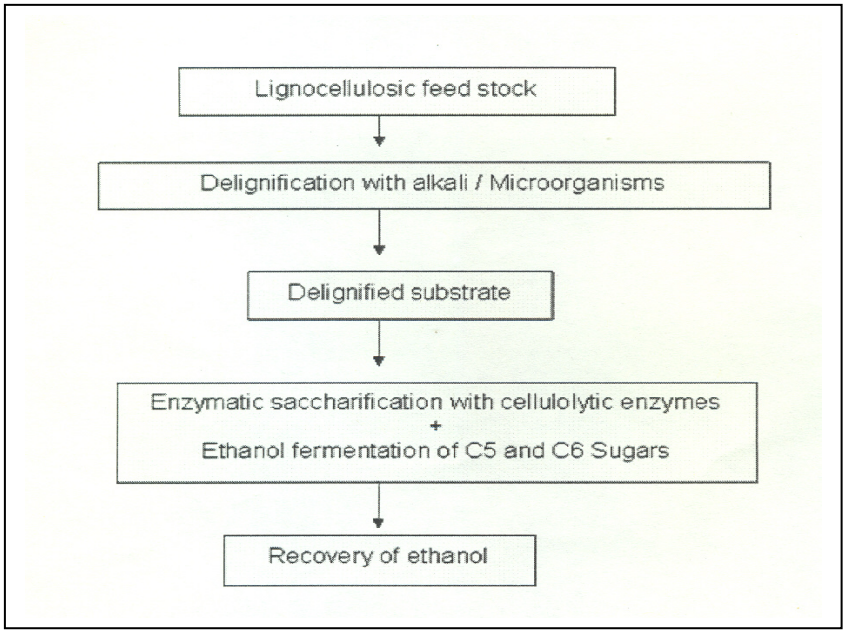
三、木質纖維素先經前處理再以酵素水解半纖維素與纖維素為木糖與葡萄糖等單糖，供微生物進行醱酵產出乙醇

前處理目的是要改變木質纖維物質的大小與結構（structure），讓碳水化合物聚合物成份比較快速水解為單糖以及獲得較高的單糖產率（Moiser *et al*., 2005）。前處理可以讓半纖維素溶解（solubilizing hemicellulose）、減低木質纖維素的結晶性及增加有效的表面積與孔洞體積。酵素很難水解天然的木質纖維素，經若前處理先將木質素與半纖維素由木質纖維素移除，則纖維素會變為較容易被水解。前處理的方法有以機械粉碎、以氨氣爆破（Kim *et al*., 2003）、用蒸氣爆破（Gregg and Saddler, 1996）、酸或鹼前處理（Kuhad *et al*., 1997 與 Damaso *et al*., 2004）及生物處理（Keller *et al*., 2003）。

木質纖維素先經前處理後，通常再以混合水解酵素（纖維分解酵素、半纖維分解酵素等）或微生物水解為木糖與葡萄糖等單糖（Kuhad *et al*., 1997; Itoh *et al*., 2003; Tucker *et al*., 2003），供微生物醱酵產出乙醇。酵素水解產出單糖的步驟與微生物醱酵單糖產出乙醇的步驟分開進行 (separate hydrolysis and fermentation process, SHF process)（圖四）之好處為可以讓酵素於較高的溫度下快速且有效率的進行水解半纖維素與纖維素為木糖與葡萄糖，微生物在較溫和低溫條件下進行最有效率的醱酵，以產出乙醇（Sheehan *et al*., 2003; Wingren et al., 2003）。酵素水解半纖維素與纖維素產出木糖與葡萄糖等單糖的步驟與微生物醱酵單糖產出乙醇的步驟亦可同時再同一容器內同步進行（simultaneous saccharification and fermentation, SSF process）（圖五），SSF process 雖然於操作上比較方便，但它的缺點是纖維素水解為葡萄糖的速率低及微生物不可能醱酵水解液中的各種單糖產出乙醇（Anuj *et al*., 2007）。



圖四、木質纖維素之水解產出單糖過程與微生物醱酵單糖產出乙醇過程分別於不同容器內進行（SHF process）之流程。



圖五、木質纖維素之水解產出單糖過程與微生物醱酵單糖產出乙醇過程於不同容器內進行（SSF process）之流程。

以含木質纖維素豐富的纖維物質產出乙醇仍需努力的事項

1. 篩選具高活性纖維素酶、半纖維素及木質素酶之菌株。
2. 如何降低纖維素酶與 laccase 之價格。
3. 建構具多功能之纖維素酶 (chimeric enzyme) 。
4. 使酒精生產菌株能利用木質纖維素所含之所有碳水化合物。
5. 讓酒精生產菌株能耐受木質纖維素水解產物中所含之有毒物質。
6. 將綠色技術之概念引入生產程序中。

參考文獻

周楚洋。1998。農業廢棄物處理之回顧與前瞻。高知武教授紀念研討會文輯。第六篇。國立臺灣大學農業機械系編印。

鄭宏德、江國瑛、蔡永興、張耀民、黃傳安、洪怡芳、邱文琳、李佩玲。2005。農業廢棄物產出、再利用情形調查與管理制度建立計畫報告。環保署編印。278 頁。

Wang S. D. 1980. Kinetics of rice hull hemicellulose hydrolysis and potential of using its hydrolysate for acetic production. J. Chinese Agr. Soc. 18：66-79.

Anuj K. C., E. S. Chan, R. Rudravaram, M. L. Narasu, L. V. Rao and P. Ravindra 2007. Economice and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal. Biotechnology and Molecular Biology Review 2(1):14-32.

Damaso M., C. Mde, R. M. Castro, M.C. Andrade and N. Pereira. 2004. Application of xylanase from *Thermomyces lanuginosus* IOC-4145 for enzymatic hydrolysis of corncob and sugarcane bagasse. Appl.Biochem. Biotechnol. 115:1003-1012.

Gregg D. J., J. N. Saddler. 1996. Factors affecting cellulose hydrolysis and the potential of enzyme recycle to enhance the efficiency of an integrated wood to ethanol process. Biotechnol Bioeng. 51:375-383.

Itoh H, M. Wada, Y. Honda, M. Kuwahara and T. Watanabe. 2003. Bioorganasolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white-rot fungi. J. Biotechnol. 103(3):273-280.

Kadam, K. L., Forrest L. H. and W. A. Jacobson. 2000. Rice straws lignocellulosic resource：collection, processing, transportation, and environmental aspects. Biomass and Bioeng. 18:369-389.

Kim H. T., J. S Kim, C. Sunwoo and Y. Y. Lee. 2003. Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia. Biores Technol. 90:39-47.

Kuhad R. C., A. Singh and K. E. Ericjsson. 1997. Microorganisms and enzymes involved in the degradation of plant fiber cell walls. Adv Biochem Eng Biotechnol 57:45-125.

Martin C, M. Galbe, C. F. Wahlbom, B. H. Hagerdal and L. J. Jonsson. 2002. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*. Enz. Microb. Technol. 31:274-282.

Martinez A, M. E. Rodriguez, S. W. York, J. F. Preston and L. O. Ingram. 2000. Effects of $Ca(OH)_2$ treatments (“overliming”) on the composition and toxicity of bagasse hemicellulose hydrolysates. Biotechnol Bioeng. 69:526-536.

Moiser N, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapple and M. Ladisch. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass Biores. Technol. 96:673-686.

Nigam J. N. 2002. Bioconversion of water-hyacinth (Eichhorniacrassipes) Hemicellulose acid hydrolysate to motor fuel ethanol by xylose-Fementing yeast. J. Biotechnol. 97:107-116.

Nilvebrant N, A. Reimann, S. Larsson and L. J. Jonsson. 2001. Detoxification of lignocellulose hydrolysates with on exchange resins. Appl. Biochem. Biotechnol. 91-93:35-49.

Sheehan J, A. Aden, K. Paustian, K. Killian, J. Brenner, M. Walsh and R. Nelson 2003. Energy and environmental aspects of using com stover for fuel ethanol. J. Ind. Ecol. 7:117-146.

Sun Y and J. Cheng. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic Materials for ethanol production: a review Biores Technol.83:1-11.

Tucker M. P., K. H. Kim, M. M. Newman and Q. A. Nguyen. 2003. Effects of temperature and moisture on dilute-acid steam explosion pretreatment of corn stover and cellulose enzyme digestibility. Appl Biochem Biotechnol 10:105-108.

Wang S. D. 1980. Kinetics of rice hull hemicellulose hydrolysis and potential of

using its hydrolysate for acetic production. J. Chinese Agr. Soc. 18:66-79.

Wingren A, M. Galbe, D. Zacchi. 2003. Techno-Economic evaluation of producing ethanol from softwood: comparison of SSF and SHF and identification of bottlenecks. Biotechnol. Prog. 19:1109-1117.