

油菜及油菜籽粕之厭氧產氫評估研究

林明瑞 黃倩毓

國立台中教育大學環境教育研究所
403 台中市西區民生路 140 號

摘要

生質柴油為新近最具發展潛力之生質能源之一，其榨油剩下的油菜籽粕及豆粕等剩下廢棄物具有再能源化潛能。因此本研究將利用具有產能潛力的能源作物油菜籽粕、大豆、豆粕、甘蔗渣、葵花籽粕等 5 種基質，進行批次試驗，篩選出最佳產氫基質為油菜籽粕。因能源作物含有大量的纖維素質等，利用 *Bacillus subtilis* 及 *Clostridium* 等所購買 5 株水解菌種，在搭配本研究室所馴養完成的醱酵產氫菌，以評估油菜及油菜籽粕之厭氧產氫可行性。

其研究結果顯示，在能源作物中，以油菜籽粕作為基質有最佳的產氫率。由取得 5 株水解菌中，以 *Bacillus subtilis*(A) 菌的水解油菜籽粕基質效果最好，以油菜籽粕被 *Bacillus subtilis*(A) 菌分解時，溶解性 COD 增加率為 55.7%，有最好的水解效果。

以油菜為基質時，*Bacillus subtilis*(A) 為水解菌，起始 pH 值為 5.0，水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4，混合菌液/基質配比为 1/3，於 35°C 下培養，當基質 COD 濃度為 10,000 mg/L 時，有最佳的產氫率為 0.679 mmole H₂/g-COD_{in}。以油菜籽粕為基質時，在和油菜為基質組相同培養條件下，當基質 COD 濃度為 20,000 mg/L 時，有最佳的產氫率 1.14 mmole H₂/g-COD_{in}。

本研究利用油菜及油菜籽粕為基質批次產氫試驗結果和過去文獻利用能源作物產能比較，本研究產能效果算是不錯的，且油菜及油菜籽粕價格便宜容易取得，所以利用油菜及油菜籽粕基質來產氫是可行的。

關鍵詞：水解，厭氧醱酵產氫，水解菌，油菜，油菜籽粕，能源作物

Anaerobic Hydrogen Production from Rape and Rape-Seed Dregs

MIN-RAY LIN and CHIEN-YU HUANG

Graduate Institute of Environmental Education, National Taichung University
140, Min-Shen Rd., Taichung, Taiwan 403, R.O.C.

ABSTRACT

Due to the worldwide shortage and high price of oil, biomass energy is becoming a mainstay among energy-development technologies, among which anaerobic fermentative hydrogenesis seems to have the greatest potential, being one of the most critical sources.

In our research utilizing crops with energy-producing potential, five kinds of substrates, namely



rape-seed dregs, soybeans, soybean dregs, bagasse, and sunflower dregs were analyzed in batch-type tests wherein the rape-seed dregs were found to be the best substrate for producing hydrogen. Because energy-producing crops contain a large amount of cellulose, five hydrolytic bacteria (3 strains of *Bacillus* and 2 strains of *Clostridium*) were obtained from the Bioresource Collection and Research Center (BCRC) for experimentation. The focus of our research was to determine which of the five strains can most efficiently decompose energy-producing crops. The fermentative hydrogen-producing bacteria cultivated from the waste sludge in the final Li-Min WTP sedimentation tank were also studied.

The results indicate that, among the five energy-crop substrates, rape-seed dregs had the best hydrogen productivity, having achieved 1.14 mmole H₂/g-COD_{in}. Among the five hydrolytic bacteria obtained from BCRC, *Bacillus subtilis* (A) had the best efficiency, the rate of increase in SCOD being 55.7%; the increase in the concentration of organic acid, 2000mg/L. The second-best substrate was *Bacillus subtilis* (B), the rate of increase in SCOD being 55.7%; the removal rate of SCOD, 80.1%; and the increase in the concentration of organic acid, 1720mg/L.

For producing hydrogen, the best initial pH was 5.0 in both rape and rape-seed dregs. If the pH fluctuated below 4.5 or above 6.0 in the reaction process, the production of hydrogen was obviously inhibited. Under the best-controlled pH, the most efficient hydrogen productivity in the tests using rape-seed dregs as the substrate was 1.13 mmole H₂/g-COD_{in}; and when using rape, 0.432 mmole H₂/g-COD_{in}.

Key Words: hydrolysis, anaerobic fermentative hydrogensis, hydrolytic bacteria, rape, rape-seed dreg, energy crops

一、前言

近年來能源價格飆漲，部分生質能源 (biomass energy) 可直接替代現有的原油能源，廣受世界各國所重視，成爲最熱門的能源發展技術。生質能源之一的生質氣體，主要是以厭氧或兼氣微生物進行發酵作用來產生氫氣、甲烷、揮發酸等物質；另有部分利用光合產氫微生物，如紫色不含硫菌及藍綠菌，於厭氧狀況下產氫。在產氫方面，目前以厭氧發酵產氫技術最具有發展潛力，而在基質上面使用農業作物或能源作物全株 (如：油菜) 及利用後之殘餘物 (如：油菜籽粕、豆粕) 來產能，不僅可以再利用也可以達到農業廢棄物再利用的目的，所以被視爲最值得重視及未來發展的方向之一。

而一般及能源作物作爲基質，大多是固體或半固體物的型態，因含大量的纖維素 (cellulose)、半纖維素 (hemicellulose) 及木質素 (lignocellulose) 等成分，相當難以分解，所以利用能夠分解纖維素的水解菌種來 (如： *Geobacillus*、*Bacillus* 及 *Clostridium* 等菌屬的特定菌株) 分解這些成份，例朱冠穎 [2] 的研究得知，利用 *Clostridium xylanolyticum* Ter3 的菌株，同時兼具糖化纖維素和產氫的能力，以 150 ml 含有 glucose 的 PYG broth 在 37°C 進行厭氧

培養直到不再產生氫氣爲止，則累積的氫氣量約爲 40 ml。然而 *Clostridium xylanolyticum* Ter3 利用植物基質 (如番薯莖葉) 產氫的能力有待提升，添加 PYG broth 有助於其利用植物基質產氫，甚至優於利用 PYG broth 產氫，可能是經由將纖維素與半纖維素糖化再利用之故。*Clostridium xylanolyticum* Ter3 和其他產氫能力較強的 *Clostridium* 屬細菌進行共培養時顯然有助於產氫量的提升。徐維廷 [4] 的研究得知，以由纖維分解混菌群中分離出 *Clostridium sp.* C4 這一株菌，其最適生長溫度範圍爲 51°C；最適生長 pH 值爲 7.85，以纖維雙糖爲基質產氫，氫氣產量爲 0.58 mol H₂ / mol substrate。

由以上文獻可以得知，利用可以水解纖維素的微生物菌種，可以得到好的產能結果。緊接著再以發酵產氫菌包括：*Clostridium*、光合產氫微生物、紫色不含硫菌及藍綠菌等，進行厭氧發酵產氫反應，以產氫氣及揮發酸。例如王金雄等 [1] 研究結果指出，以農業廢棄鳳梨皮爲產能基質來源及厭氧污泥爲菌種來源，並添加磷酸鹽緩衝溶液進行發酵產氫，在最佳操作條件下，產氫效率可達 3.76 ml-H₂/g-鳳梨皮。

本研究之動機主要是探討生質柴油利用後的能源作物



殘餘物及全株，用於厭氧產氫的可行性評估。因此本研究首先篩選出具有潛力的能源作物為油菜籽粕、大豆、豆粕、甘蔗、葵花等五種基質中，先篩選出水解及產氫效率最佳的油菜及油菜籽粕作為後續試驗之基質，並從新竹食品工業發展研究所生物資源保存及研究中心（Bioresource Collection and Research Center, BCRC）購得之 5 株水解菌種（*Bacillus* 3 株、*Clostridium* 2 株），作為本研究之水解菌種，在搭配本研究室所馴養的 *Clostridium* 產氫菌（主要從台中市黎明污水處理廠終沉池底泥所篩選以 *Clostridium* 為主之醱酵產氫菌種），進行一系列水解及醱酵產氫反應試驗，包括：最佳水解菌篩選、最佳基質篩選、不同起始 pH 值、不同混合菌液（水解菌/產氫菌）配比、不同混合菌/基質配比、不同的基質濃度，不同溫度等之產氫批次試驗，以了解最佳產氫操作條件。

二、研究方法

（一）基質來源

本研究採用福興鄉木村實業有限公司油菜粕及經修耕稻田種植油菜作為基質，其水質分析特性如表 1。

（二）水解菌種

本研究採用的水解菌種，是新竹食品工業發展研究所生物資源保存及研究中心所購得 3 株 *Bacillus subtilis* 菌種及 2 株 *Clostridium cellulolyticum* 及 *Clostridium thermocellum* 菌種（詳見表 2），先進行培養基培養在轉入液體培養基進行大量培養，作為水解菌種。

（三）產氫菌種

根據葉明泰 [6] 的研究中發現黎明污水處理廠終沉池底泥中含有相當量之 *Clostridium* 醱酵產氫菌。所以本試驗所利用該污水處理廠終沉池底層污泥，經由熱篩、酸篩將甲

表 1. 油菜及油菜粕基質成份分析

水質分析項目	油菜籽粕基質溶液	油菜基質溶液
酸鹼值 (pH)	5.5-6.5	7.0-7.5
化學需氧量 (COD)(mg/L)	10,500-11,000	9,700-10,100
揮發酸 (Volatile acid) (mg/L)	300-380	150-250
總固體物 (TS) (mg/L)	18,000-19,000	1,1300-1,1500
懸浮性固體物 (mg/L)	8,000-9,000	2,300-2,500
鹼度 (Alkalinity) (mg-CaCO ₃ /L)	60-100	210-270

註：油菜粕加水用機器攪拌，配置成水溶液

表 2. 水解菌種最適培養條件及來源

菌種	pH	溫度 (°C)	來源
<i>Bacillus subtilis</i> (A)	7.0	30	醱酵大豆
<i>Bacillus subtilis</i> (B)	7.3	37	雞肥料堆肥
<i>Bacillus subtilis</i> (C)	7.3	37	雞肥料堆肥
<i>Clostridium cellulolyticum</i>	7.5	37	乾燥草堆
<i>Clostridium thermocellum</i>	7.0	55	-

烷形成菌篩除或抑制，並維持適合產氫菌生長環境（pH 5.25、溫度 35°C）在 CSTR 反應槽中進行馴養，做為本試驗的產氫菌來源。

三、批次試驗設計

本研究採批次式試驗（batch test）方式進行，以油菜及油菜籽粕基質應用於厭氧批次產氫之可行性，並利用批次試驗具有反應體積小、反應時間短及操作簡易的特性，以求得最佳產氫的操作條件。因本研究是以水解菌及醱酵產氫菌二者混合菌液以預計較佳配比 1/3 及混合菌液/基質配比 1/3 做為操作條件，在找出其他最佳起始 pH 產氫操作條件後，在變換混合菌液配比。

（一）試驗一：各種能源作物之最佳水解菌種批次試驗

本研究利用由新竹食品工業發展研究所生物資源保存及研究中心（BCRC）所購得 3 株 *Bacillus* 菌種及 2 株 *Clostridium* 菌種水解菌，期望可以加速水解反應之進行。本研究先選用 4 株中溫菌，包括 *Bacillus subtilism*，*Clostridium cellulolyticum*，以測試出何者具有最佳的水解效果，作為後續的水解菌種來源。

（二）試驗二：油菜及油菜籽粕不同起始 pH 值之批次產氫試驗

1. 油菜籽粕組：將試驗一的試驗結果所篩選出最好的水解菌及基質組合，將基質 COD 濃度調為 20,000 mg/L，以本研究預估較佳混合菌液（水解菌/醱酵產氫菌 = 1/3）及混合菌液/基質配比 1/3（總體積 = 100 ml），進行不同 pH（4.5、5.0、5.25、5.5、6.0、6.5、7.0）的產氫試驗。
2. 油菜組：將油菜籽粕產氫試驗的結果為基礎，水解菌為 *Bacillus subtilis*，水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4，混合菌/基質配比为 1/3（總體積 = 100 ml），基質 COD 濃度為 20,000 mg/l，進行油菜不同 pH（4.75、5.00、5.25、5.50）的產氫試驗。



(三) 試驗三：不同基質之批次產氫試驗

將試驗一所得的最佳水解菌種及試驗二所得的最佳起始 pH 值為基礎。其餘基質包括：油菜籽粕、大豆、豆粕、甘蔗渣、葵花粕等基質之 COD 濃度調為 20,000 mg/L，其中除甘蔗渣含有長纖維，COD 濃度僅能調高至 10,000 mg/L 外，以預估可能較佳水解菌/醱酵產氫菌配比 (1/3) 及混合菌液/基質配比 (1/3)，進行不同能源作物基質之產氫試驗，以了解何種能源作物基質為最佳的產氫基質。

(四) 試驗四：油菜及油菜籽粕不同水解菌/醱酵產氫菌配比之批次產氫試驗

1. 油菜籽粕組：以試驗一所得的最佳水解菌種、試驗二所得的最佳起始 pH 值及試驗三所得的最佳基質，及以預估之較佳之混合菌液/基質=1/3 為基礎，進行不同水解菌/醱酵產氫菌 (0/6、1/5、1/4、1/3、2/3、2/2) 配比厭氧批次產氫試驗。
2. 油菜組：將油菜籽粕產氫試驗一至試驗七的結果為基礎，水解菌為 *Bacillus subtilis*，起始 pH 值為 5.0，混合菌/基質配比为 1/3 (總體積=100 ml)，基質 COD 濃度為 20,000 mg/l，進行油菜不同水解菌/醱酵產氫菌配比之 (1/5、1/4、1/3) 厭氧批次產氫試驗。

(五) 試驗五：油菜及油菜籽粕不同混合菌液/基質配比之批次產氫試驗

1. 油菜籽粕組：以試驗一所得的最佳水解菌種、試驗二所得的最佳起始 pH 值、試驗三所得的最佳基質及試驗四最佳混合菌液配比为基礎，進行不同混合菌液/基質配比之 (0/6、1/5、1/4、1/3、2/3、2/2、3/2)。
2. 油菜組：將油菜籽粕產氫試驗一至試驗七的結果為基礎，水解菌為 *Bacillus subtilis*，起始 pH 值為 5.0，水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4，基質 COD 濃度為 20,000 mg/l，進行不同混合菌液/基質配比之 (1/4、1/3、2/3) 厭氧批次產氫試驗的比較。

(六) 試驗六：油菜及油菜籽粕不同基質 COD 濃度之批次產氫試驗

1. 油菜籽粕組：以試驗一所得的最佳水解菌種、試驗二所得的最佳起始 pH 值、試驗三所得的最佳基質、試驗四最佳水解菌/產氫菌之配比及試驗五最佳混合菌液/基質為配比基礎，進行不同基質 COD 濃度 (10,000、20,000、30,000 及 40,000 mg/L) 之產氫試驗。
2. 油菜組：將油菜籽粕產氫試驗一至試驗七的結果為基

礎，水解菌為 *Bacillus subtilis*，起始 pH 值為 5.0，水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4，混合菌/基質配比为 1/3 (總體積=100 ml)，進行不同基質 COD 濃度 (10,000、20,000、30,000) 之產氫試驗。

(七) 試驗七：油菜籽粕不同溫度水解菌之批次產氫試驗

以試驗一所得的最佳水解菌種、試驗二所得的最佳起始 pH 值、試驗三所得的最佳基質、試驗四所得最佳水解菌/產氫菌配比、試驗五所得最佳混合菌液/基質配比基礎及試驗六所得最佳基質 COD 濃度為基礎，以培養箱溫度控制在 35°C 及 55°C，進行兩種溫度之厭氧批次產氫試驗。

四、結果與討論

在產氫反應過程中，把水解菌加入反應血清瓶，水解菌將固體基質先轉成較小的分子，此階段因水解反應使溶解性 COD 增加；緊接著醱酵產氫菌利用溶解性 COD 經由產酸反應而產氫，此時溶解性 COD 在被利用過程中逐漸減少，同時會累積產生揮發酸及 H₂。因此本研究中衡量水解反應效果好壞，主要是以溶解性 COD 的增加量作為判斷的依據。而產氫反應效果好壞，除直接以產氫率的高低作判斷的依據，也可以利用溶解性 COD 去除率及揮發酸增加量來作衡量的依據。而溶解性 COD 增加率計算方式為【(溶解性 COD 最高濃度-起始溶解性 COD 濃度)/溶解性 COD 最高濃度】，COD 減少率計算方式為【(溶解性 COD 最高濃度-試驗結束溶解性 COD 濃度)/溶解性 COD 最高濃度】，而溶解性 COD 最高濃度為試驗第 3-4 天。本文以下，就上述標準作為衡量的指標。

(一) 試驗一：各種能源作物之最佳水解菌種批次試驗

能源作物可經由水解、醱酵產氫等反應以回收 H₂ 能源，其中又以大豆、向日葵、油菜、甘蔗等較適合台灣氣候及土質，值得開發利用 [5]。能源作物基質因為含有豐富的纖維素，使得醱酵產氫菌難以利用，但纖維素若先經水解菌分解反應後，基質成為細小的分子，可被後續的醱酵產氫菌加以利用，提升產氫效果。

各組試驗在反應第四天溶解性 COD 增加率最高，由表 3 試驗結果得知除了甘蔗渣搭配 *Bacillus subtilis*(C) 及葵花籽粕基質搭配 *Clostridium*(A) 有最好的水解效果，其他 3 種能源作物油菜籽粕、大豆、豆粕、都是搭配 *Bacillus subtilis*(A) 時有最好的水解效果。又以油菜籽粕以 *Bacillus subtilis*(A) 分解有最佳的水解效果，溶解性 COD 增加率為



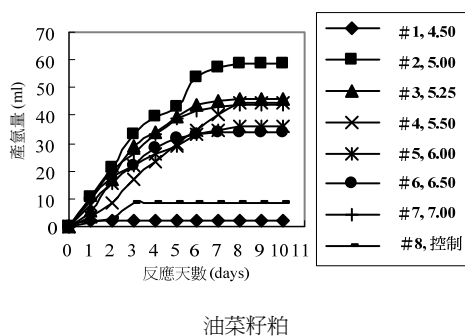
表 3. 能源作物為各種水解菌分解後、溶解性 COD、變化情形

組別	溶解性 COD 增加率 (%)	組別	溶解性 COD 增加率 (%)
油菜籽粕		豆粕	
<i>Clostridium</i> (A)	45.4	<i>Clostridium</i> (A)	24.1
<i>Bacillus</i> (A)	55.7	<i>Bacillus</i> (A)	25.0
<i>Bacillus</i> (B)	54.3	<i>Bacillus</i> (B)	22.7
<i>Bacillus</i> (C)	20.5	<i>Bacillus</i> (C)	2.3
大豆		甘蔗渣	
<i>Clostridium</i> (A)	3.4	<i>Clostridium</i> (A)	2.0
<i>Bacillus</i> (A)	51.8	<i>Bacillus</i> (A)	6.7
<i>Bacillus</i> (B)	25.7	<i>Bacillus</i> (B)	10.4
<i>Bacillus</i> (C)	51.6	<i>Bacillus</i> (C)	42.8
葵花籽粕		葵花籽粕	
<i>Clostridium</i> (A)	27.7	<i>Bacillus</i> (B)	1.1
<i>Bacillus</i> (A)	7.1	<i>Bacillus</i> (C)	2.4

55.73%、溶解性 COD 去除率為 86.6%、揮發酸濃度增加量達 2000 mg/L 有最好的水解效果，其次為 *Bacillus subtilis*(B) 水解菌分解油菜籽粕基質，溶解性 COD 增加率為 54.3%、溶解性 COD 去除率為 80.1%、揮發酸濃度增加量為 1720 mg/L。

(二) 試驗二：油菜及油菜籽粕不同起始 pH 值之批次產氫試驗

由圖 1 我們可以看出，油菜及油菜籽粕在起始 pH 為 5.0 時都有最好的產氫率分別為 0.432 mmole H₂/g-COD 及 1.13 mmole H₂/g-COD。而油菜籽粕的產氫效率又比油菜多一倍以上，因為油菜籽粕經榨油過後纖維被破壞，所以在加入適當的水解菌可以大幅提高產氫效率，而且油菜籽粕含有豐富的蛋白質且渣油之後還有殘留油份這些都是利於產氫的成份。當起始 pH 值 ≥ 4.5 時，於試驗初期均有產氫情形，pH



控制在 5.0-5.5 之間的產氫量都明顯的比起他組來的好。

1. 產氫效率 pH 值校正係數

$$\text{油菜公式 } Y_{pH, \text{油菜}} = Y_{5.0, \text{油菜}} \times 0.2051^{|\text{pH}-5.0|} \quad (1)$$

$$\text{油菜籽粕公式 } Y_{pH, \text{油菜籽粕}} = Y_{5.0, \text{油菜籽粕}} \times 0.1981^{|\text{pH}-5.0|} \quad (2)$$

pH：pH 值；

Y_{pH}：在何操作 pH 值下之每克進流 COD 產氫率 (mmol-H₂/g-COD_{in})；

Y_{5.0}：在 pH=5.0 組別時之每克進流 COD 產氫率 (mmol-H₂/g-COD_{in})；

θ_{pH}，每克進流 COD 產氫率：不同 pH 值下，每克進流 COD 產氫率之溫度校正係數；

$$r^2 : 0.754 ;$$

$$p : 0.00^{**}$$

由迴歸之後可以得到 pH 校正係數油菜為 0.2051、油菜籽粕為 0.1981 帶入公式可以得到油菜在 pH 5.0 的時候為 0.4783 mmole H₂/g-COD，油菜籽粕在 pH 5.0 的時後為 1.129 mmole H₂/g-COD。

研究結果，可以得知油菜及油菜籽粕最佳的產氫起始 pH 值為 5.0，以油菜籽粕為基質其最佳產氫率為 1.13 mmole H₂/g-COD_{in}，以油菜為基質其最佳產氫率為 0.432 mmole H₂/g-COD_{in}。本研究將所有組別的產氫與 pH 反應結果由圖 2 反應曲線變化呈現得知，反應過程 pH 值低於 4.5 以下或 pH 值高於 6.0，產氫反應就受到了明顯的抑制，所以利用油菜及油菜籽粕產氫 pH 值要控在 4.5 ≤ pH ≤ 6.0 的範圍之內。圖 3 為本研究團隊另一個研究夥伴 [3] 的 ASBR 共培養反應槽的不同起始 pH 組的產氫反應之 pH 的變化情形，

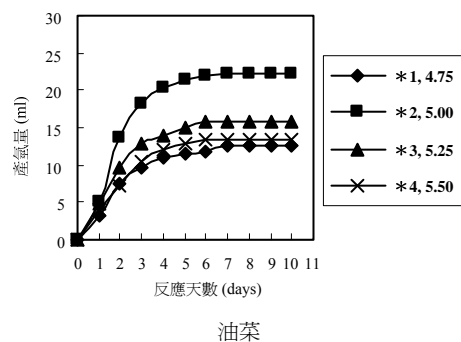


圖 1. 當油菜、油菜籽粕基質 COD 濃度為 20,000 mg/L 下，不同起始 pH 之累計產氫



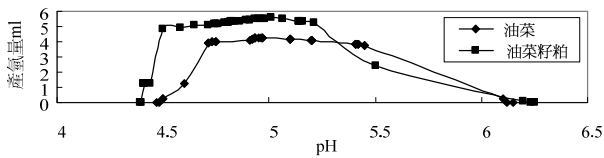


圖 2. 以油菜, 油菜籽粕基質 COD 濃度為 20,000 mg/L 下, 不同 pH 組的產氫反應變化情形

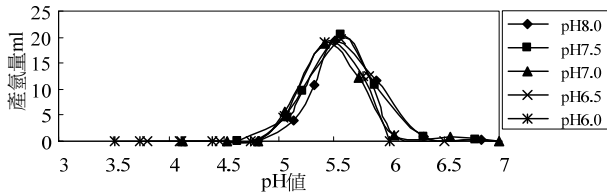


圖 3. 以油菜籽粕基質 COD 濃度為 20,000 mg/L 下, ASBR 反應槽共培養不同 pH 組的產氫反應變化情形

得知產氫率好的 pH 值在 $4.70 \leq \text{pH} \leq 6.10$ 的範圍之內。所以產氫率要佳, 反應過程的 pH 值要控在 $4.70 \leq \text{pH} \leq 6.10$ 的範圍之內。

(三) 試驗三：不同基質之批次產氫試驗

由圖 4 可以得知, 各組能源作物基質從初期開始就均有產氫情況, 基質為油菜籽粕時, 可以得到最佳的產氫率為 $1.03 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$, 油菜籽粕含有豐富的油份、碳水化合物及少部分蛋白質都是利於產氫的營養源。其次為豆粕, 產氫效率為 $0.501 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$, 再其次為甘蔗渣、葵花籽粕。甘蔗渣因為粗纖維較多會使水解菌種難以水解導致產氫效率不好。葵花籽粕因為纖維含量高, 而葵花籽粕中另含有高量的氯吉甯酸 (chlorogenic acid), 因為氯吉甯酸即不會凝集、又不會水解, 解導致產氫效果不佳。而產氫率最差的是大豆含有較多的胺基酸會嚴重耗氫的現象, 所以產氫率為 $0.034 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$ 。研究結果可以得知, 油菜籽粕搭配 *Bacillus subtilis(A)* 有好的產氫效果, 且產氫量比最佳的組豆粕搭配 *Bacillus subtilis(A)* 多出一倍以上, 評估出油菜籽粕是很好的產氫基質。

(四) 試驗四：油菜及油菜籽粕不同水解菌/醱酵產氫菌配之批次產氫試驗

由圖 5 研究結果得知, 油菜及油菜籽粕都在水解菌/醱酵產氫菌配均為 1/4 時, 有最佳的產氫率, 分別是 $0.441 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$ 及 $1.10 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$ 。而油菜籽粕產氫最差的是 #1 組 (水解菌/醱酵產氫菌配為 0/6),

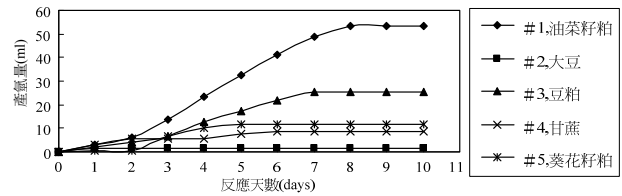


圖 4. 除甘蔗渣基質濃度 10,000 mg/L 外, 其餘各種能源作物基質濃度均為 20,000 mg/L, 不同能源基質之累計產氫圖 (起始 pH=5.0)

產氫率為 $0.435 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$ 最少, 因為沒有加入水解菌所以產氫效果不好, 不及產氫率最好組別 #3 (水解菌/醱酵產氫菌配為 1/4) 之 1/2 倍, 所以能源作物基質加入水解菌的確可以提升產氫的效率。兩者都因為水解菌量配比越多 (1/3、2/3、2/2) 產氫逐漸減少, 因為水解菌量太多導致產氫菌量變少無法提高產氫效能, 所以造成了產氫效率的影響, 歸納出最佳混合菌液/基質在配比 1/3 (總體積 = 100 ml), 所以混合菌液/基質配為 25 ml / 75 ml, 水解菌/醱酵產氫菌配為 1/4 (5 ml / 20 ml), 所以要維持 5 ml 以上的水解菌, 以 *Bacillus subtilis(A)* 之所測得 MLVSS 作為菌種量, 以下列計算出反應瓶 (100 ml) 中每單位體積所需的水解菌 MLVSS, 得知水解菌 MLVSS 最適濃度為 50 mg/L, 水解菌比例高於此時, 因較多水解菌會和醱酵產氫菌生長競爭, 反而抑制醱酵產氫反應之進行; 因而產氫量減少; 但當水解菌太少時, 會因水解菌量太少, 而不足以分解基質, 所以少於這個濃度, 或多於這個配比都是不好的。由產氫量來看, 油菜籽粕產氫量比油菜多一倍以上, 所以油菜籽粕的產氫率是較油菜為佳。

(五) 試驗五油菜及油菜籽粕不同混合菌液/基質配之批次產氫試驗

由圖 6 研究結果得知, 油菜及油菜籽粕最好的混合菌液/基質配均是 1/3, 油菜產氫率為 $0.476 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$, 油菜籽粕產氫率為 $1.08 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$ 。研究中發現, 因菌量 (配比=3/2) 太多基質太少, 造成菌液沒辦法充足的利用基質造成產氫量較少, 而菌量 (混合菌液/基質配為 1/5、0/6) 太少以至於沒辦法發揮產氫菌的作用提升產氫效率。由試驗結果可以得知適當的混合菌液/基質配是有助於產氫效率的提升。油菜籽粕產氫率較油菜為佳, 而在其次的產氫量來看油菜是在配比 *1 組 (混合菌液/基質配為 1/4) 時, 而油菜籽粕是在 #5 組 (混合菌液/



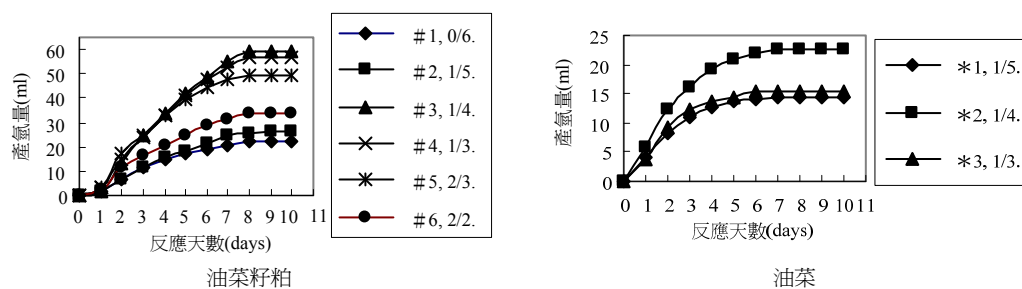


圖 5. 當油菜、油菜籽粕 COD 濃度為 20,000 mg/L，不同水解菌/發酵產氫菌配比之累積產氫圖

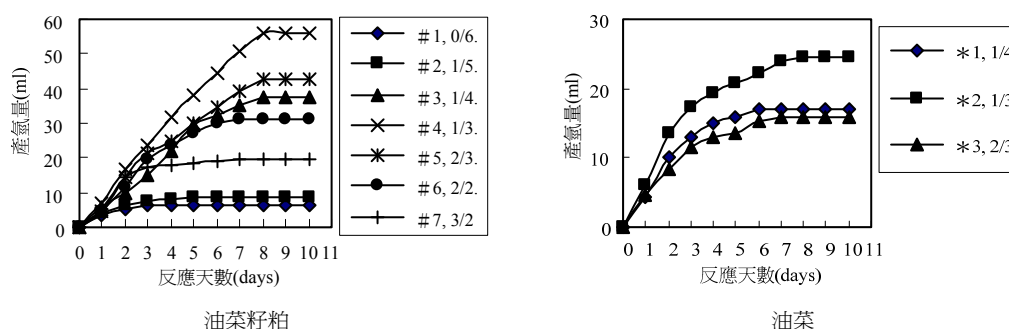


圖 6. 當油菜、油菜籽粕基質 COD 濃度為 20,000 mg/L，不同混合菌液/基質配比之累積產氫圖

基質配比为 2/3 時有最佳的產氫率，這是 2 者有所差異的地方。因此歸納出最佳混合菌液/基質配比为 1/3 (總體積 = 100 ml)，所以混合菌液/基質配比为 25 ml / 75 ml，混合菌液要維持 25 ml 以上，以混合菌液所測得 MLVSS 作為混合菌種量，以下列計算出反應瓶 (100 ml) 中，每單位體積所需的混合菌 MLVSS，得知混合菌液 MLVSS 最適濃度為 1250 mg/L，當混合菌比例高而基質少，因基質量不足混合菌液所使用；再者當基質太多混合菌太少，因菌量太少也會影響進行反應的起動速率因而產氫量減少。

(六) 試驗六：油菜及油菜籽粕不同基質 COD 濃度之批次產氫試驗

由表 4 過去文獻中得知，王金雄等 [1] 研究結果指出，以農業廢棄鳳梨皮為產能基質來源及厭氧污泥為菌種來源，並添加磷酸鹽緩衝溶液進行發酵產氫，在最佳操作條件下，產氫效率可達 0.153 mmole-H₂/g-鳳梨皮。徐維廷 [4] 的研究結果指出，以纖維雙糖為基質，最佳產氫率 0.58 mol H₂ / mol substrate；另外 Fang 等人 [7] 的研究指出，以蔗糖及蔗渣作為 CSTR 進流基質來源來進行試驗，當反應器槽顆粒污泥使用量為 12.15 g/L，HRT 為 6 hrs，有最佳產氫速率 0.531 mole/L · day [6]。

表 4. 不同能源作物產能比較 (研究者自行整理)

基質	能源	產氫率
農業廢棄鳳梨皮 [1]	氫氣	0.153mmole-H ₂ /g-鳳梨皮
纖維雙糖 [4]	氫氣	0.58 mol H ₂ / mol substrate
蔗糖及蔗渣 [7]	氫氣	0.531 mole/L · day
油菜籽粕 (研究者)	氫氣	1.14 mmole H ₂ /g-COD _{in}
油菜 (研究者)	氫氣	0.679 mmole H ₂ /g-COD _{in}

由圖 7 研究結果得知，以本研究油菜及菜油籽粕為基質在不同基質 COD 濃度試驗中，最佳的產氫濃度分別為 10,000 mg/L 及 20,000 mg/L，油菜組產氫率為 0.679 mmole H₂/g-COD_{in} 及油菜籽粕組為 1.14 mmole H₂/g-COD_{in}。而油菜次佳產氫率組為的濃度 20,000 mg/L 組，油菜籽粕次佳組為 10,000 mg/L。二者產氫的 COD 濃度都是比較低的，而如高濃度為 30,000 及 40,000 mg/L，反而產氫率不佳，所以高濃度的基質 COD 是不利於油菜及油菜籽粕之產氫反應。由表 3 本研究產能試驗和過去文獻利用能源作物產能的效率比較，油菜及油菜籽粕產能效率是比較佳的。

(七) 各組批次試驗產氫量與水質分析之 SPSS 多元逐步迴歸結果

將油菜、油菜籽粕之不同起始 pH 批次試驗、不同基質



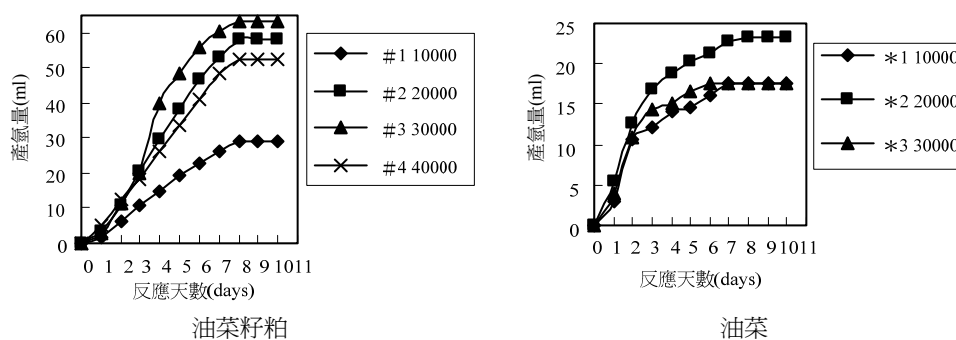


圖 7. 油菜、油菜籽粕不同基質 COD 濃度之累計產氫圖

批次產氫試驗、不同水解菌/醱酵產氫菌配比批次產氫試驗、不同混合菌/基質配比批次產氫試驗、不同基質 COD 濃度批次產氫試驗、不同溫度批次產氫試驗，所有的產氫量及水質 (pH、總 COD、溶解性 COD、揮發酸、鹼度) 運用統計軟體 SPSS 12.0 來進行數據多元逐步迴歸。

分析結果得知，油菜組產氫率是會受溶解性 COD 的增加量所影響，也就油菜組產氫反應的瓶頸是水解反應；油菜籽粕組產氫率是會受溶解性 COD 去除量所影響，也就是油菜籽粕組的產氫反應量之多少，就繫於有多少溶解性 COD 可供利用。

五、結論

1. 在油菜籽粕、大豆、豆粕、甘蔗、葵花籽粕基質等能源作物中，以油菜籽粕作為基質有最佳的產氫率，達到 $1.14 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$ 。由新竹食品工業發展研究所生物資源保存及研究中心取得 5 株水解菌中，以 *Bacillus subtilis(A)* 菌的水解效果最好，*Bacillus subtilis(A)* 菌分解油菜籽粕基質，溶解性 COD 增加率為 55.7%、溶解性 COD 去除率為 86.6%、揮發酸濃度增加量為 2000 mg/L 有最好的水解效果。其次為 *Bacillus subtilis(B)* 菌分解油菜籽粕基質，溶解性 COD 增加率為 54.3%、溶解性 COD 去除率為 80.1%、揮發酸濃度增加量為 1720 mg/L；再其次為 *Clostridium thermocellu(A)* 菌分解油菜籽粕基質，溶解性 COD 增加率為 45.4%、溶解性 COD 去除率為 76.3%、揮發酸濃度增加量為 1390 mg/L。
2. 以油菜為基質時，*Bacillus subtilis(A)* 為水解菌，起始 pH 值為 5.0，水解菌/醱酵產氫菌配比为 1/4，混合菌液/基質配比为 1/3，於 35°C 下培養，當基質 COD 濃度為 10,000 mg/L 時，有最佳的產氫率為 0.679 mmole

$\text{H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$ 。以油菜籽粕為基質時，在和油菜為基質組相同培養條件下，當基質 COD 濃度為 20,000 mg/L 時，有最佳的產氫率 $1.14 \text{ mmole H}_2/\text{g-COD}_{\text{in}}$ 。

3. 本研究以質量平衡來檢驗試驗之誤差及可靠性，平均回收率為 98.5% 以上。
4. 本研究利用油菜及油菜籽粕為基質批次產氫試驗結果和過去文獻利用能源作物產能比較，本研究產能效果算是不錯的，且油菜及油菜籽粕價格便宜容易取得，所以利用油菜及油菜籽粕基質來產氫是可行的。

六、建議

1. 依本研究的結果可知，因油菜籽粕本身就含有較多的油份，再因為榨油過程將纖維素破壞，讓水解菌可以有效分解油菜籽粕。因此油菜籽粕的產氫率比油菜產氫率佳。而油菜因纖維素較多，含油份較少，因而產氫效果相對較差。因此本研究會優先建議選榨過油的油菜籽粕做為產氫基質，同時也可以達到廢棄物再利用的目標。
2. 本研究發現利用渣油過後的油菜籽粕有好的產氫率，建議生質柴油榨油過後殘餘物如豆粕、葵花籽粕等可用做產氫基質。

參考文獻

1. 王金雄、邱玉涵、李清評、廖玠雅、張嘉修 (民 93)，以磷酸系緩衝溶液與鳳梨皮廢棄物進行厭氧生物產氫之探討，第二十九屆廢水處理技術研討會光碟資料，國立成功大學，台南。
2. 朱冠穎 (民 95)，白蟻腸道細菌 *Clostridium xylanolyticum* Ter3 之分離及其糖化纖維素與產氫活性分析，中興大學



- 生命科學系所碩士論文。
3. 洪培營（民 97），利用 ASBR 提升油菜及油菜籽粕厭氧產氫可行性研究，未出版手稿，國立台中教育大學環境教育研究所，台中市。
 4. 徐維廷（民 96），纖維水解菌群中嗜熱產氫菌 *Clostridium* sp. C4 之分離及其產氫特性研究，東海大學環境科學與工程研究所碩士論文。
 5. 經濟部能源局（民 95），再生能源。 http://www.taipower.com.tw/left_bar/power_life/power_development_plan/Regeneration_energy.htm。（檢索下載：95 年 5 月 25 日）
 6. 葉明泰（民 95），固定化技術對廢水廠生物污泥能源化成效之影響研究，國立台中教育大學環境教育研究所碩士論文。
 7. Fang, H. P., H. Liu and T. Zhang (2002) Characterization of a hydrogen-producing granular sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, 78, 44-52.
- 收件：97.07.09 修正：97.10.20 接受：97.12.10

