

投稿類別：化學類

篇名：

綠色化學研究：利用市售麴菌將廢紙轉變成纖維酒精之研究

作者

沈天煦。私立葳格高級中學。普二乙

李易儒。私立葳格高級中學。普二乙

指導老師：駱立揚老師

壹● 前言

基於油價被認為長期會持續上升的趨勢下，未來進口燃料與原物料勢必呈現上漲的走勢，開發生質原料轉化技術生產替代化石燃料及其衍生產品為未來的研究重點。在偶然機會看到電視報導巴西為了減少石油能源消耗及二氧化碳排放，規定所有的汽車使用酒精汽油(gasohol)，一方面將多餘的農作物，價格較低的玉米、甘蔗轉化為能源，一方面減少二氧化碳的排放，這些農作物都含有豐富的纖維質或蔗糖或澱粉。在製作傳統生物酒精的過程中，只要含有可發酵性糖如蔗糖、葡萄糖、麥芽糖、果糖、藻多糖等，或是擁有可轉變為發酵性糖的原料如澱粉，類醣類聚合物和纖維素等，都是可以用來製造生質酒精的好原料(註 1)。不過在實務上，2004 年全世界生質酒精總產量約 4 千萬公秉，其中以巴西最多，美國次之。在原料來源方面，巴西以甘蔗為原料，而美國則是以玉米為原料。(註 2)但這些來源基本上都是由可食用的糧食所製作的，如果將其糧食來轉變成生質酒精的話，可能會造成糧食的短缺問題。

除此之外，在學校內我們常使用考卷及計算紙廢紙等，用完後大多丟棄，有點可惜。除了將其廢紙轉變成再生紙以外，本研究希望能利用這些廢紙來產生纖維酒精以達到物盡其用且亦能減少浪費廢紙，於是乎考慮將回收紙提煉成酒精的可行性。首先，用了酵母菌分別加入澱粉與紙漿，結果卻只與澱粉反應並不會與紙漿反應，於是希望利用生活中常用到的麴菌來分解紙漿內的木質素或纖維素而產生酒精，因此使用四種麴菌分別與紙漿反應，而且檢驗在不同的酸鹼性下哪一種麴菌可產生的酒精最多。我們亦將紙漿和麴菌反應的溫度效應，希望從本實驗中可以找到最佳化的條件。本研究可以說是高中基礎化學中能源的開發與利用之延伸研究，此單元將能源可利用的多種形式、非再生與再生性的能源作介紹，了解各種能源對社會、環境與生態的影響。希望透過此研究，討論生活中節約能源的技術或方式，減少藥品和能源的使用，如此才能真得達到環保的綠色科技。

貳● 正文

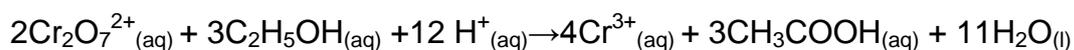
1. 文獻回顧

生質酒精的相關研究中，纖維酒精是一個具有發展潛力的研究方向(註 3)。纖維酒精所用的原料是木質纖維素，存在於地球上的草本和木本植物中，並非人或動物的食物，因此沒有排擠糧食的問題，對農地利

用的影響也較小。纖維酒精所遭遇到的最大問題，是如何降低纖維素水解反應的成本和提高分解的反應效率(註 4)。植物細胞壁的纖維素是由葡萄糖聚合而成的線性長鏈分子，和半纖維素、木質素、果膠質等互相纏繞在一起。在利用纖維素分解酵素把纖維素水解為葡萄糖時，除有木質素和半纖維素的纏繞阻撓之外，由於纖維素本身晶體結構的問題，使得酵素不容易接近它的表面，造成分解效率緩慢。因此須透過前處理步驟去除木質素並溶解半纖維素，提高纖維素和酵素的接觸面積，加快分解速率。而傳統的製作纖維酒精需要做前處理，而前處理的方法含有三種，一種為物理方法，物理方法的主要目的為使纖維物的顆粒變小，增加酵素的接觸表面積並破壞纖維的結構，但缺點為耗能巨大。第二種方法為化學方法，化學方法則包含鹼處理法和酸處理法，但其缺點為會產生大量的廢水。最後的方法則為生物法，生物法通常做用腐生真菌，但其缺點為反應速率較慢。

纖維素原料的主要成分為纖維素、半纖維素、木質素(或木纖維)；由於這些纖維素和澱粉一樣，都是葡萄糖的聚合物；因此，只要能夠找到特定的纖維素酵素將纖維素糖化，進而發酵產生酒精。

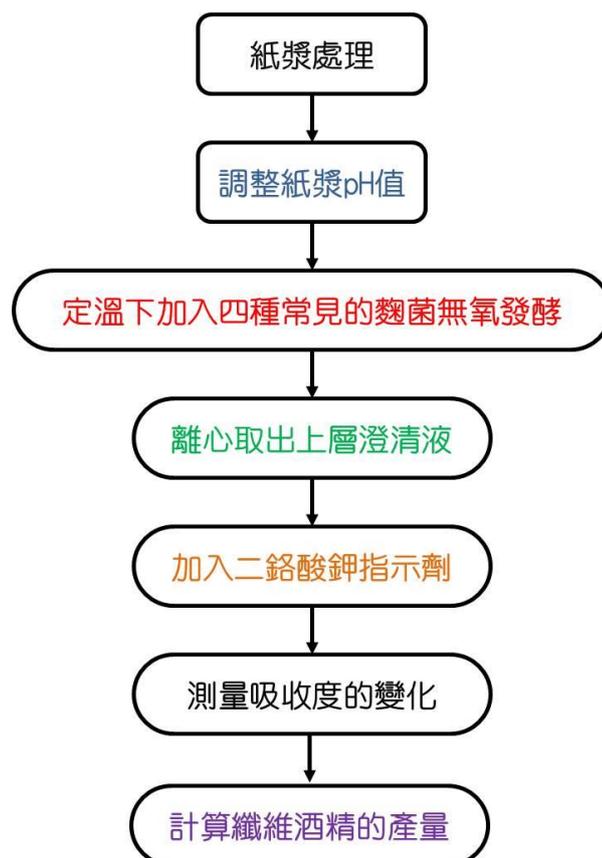
最常見的測量酒精濃度的方法為濕化學法(註 5)，濕化學法是利用二鉻酸鉀、高錳酸鉀或五氧化二碘做為氧化劑，酒精被氧化成醋酸，氧化劑本身的顏色發生變化(二鉻酸鉀由橘紅色變為綠色，高錳酸鉀由紫紅色變為棕色，五氧化二碘由無色變為藍色)，再利用光度計測量其變化量，變化量與溶液中的酒精含量會成正比。重鉻酸鉀與酒精反應的反應式如下所示：



因為二鉻酸鉀的顏色為橘紅色，但三價鉻離子的顏色為綠色，如果是高濃度的酒精溶液可以直接利用顏色的變化來判別。但是在低濃度的酒精溶液中，二鉻酸鉀的顏色變化無法以眼睛來觀察其變化，故本實驗利用吸收光譜儀來測量不同濃度的酒精溶液與二鉻酸鉀混合後的吸收度變化來檢驗麴菌與紙漿反應後是否能有效的產生出酒精。

2. 研究方法與步驟

- (1) 實驗藥品：四種麴菌(紅麴、白麴、水果麴和高粱麴)；傳統影印白紙；純水；95%酒精水溶液($d=0.810 \text{ g/cm}^3$ ， $T=25^\circ\text{C}$)；硫酸；碳酸鈉；二鉻酸鉀。
- (2) 實驗器材：試管；燒杯；酒精燈；三腳鐵架；陶瓷纖維網；果菜汁機；200 mL 樣品瓶；滴管；離心機；離心試管；恆溫水槽；壓克力吸收度樣品槽(1 cm 光徑長)；吸收光譜儀(SP-830，Metertech)
- (3) 實驗流程圖：



- (a) 紙漿處理：將 5 g 的碎紙加入 195 g 的純水中，用果汁機攪碎兩分鐘後，加熱至沸騰。等紙漿冷卻後再把此紙漿完全倒入乾淨的玻璃瓶內保存。
- (b) 改變紙漿 pH 值：由於麴菌在不同 pH 值下的環境，生活情形會不同，因此研究者將紙漿分別加入硫酸及碳酸鈉，得到不同 pH 值(pH5、pH7、pH8)的紙漿。
- (c) 紙漿與麴菌發酵反應：將實驗步驟(a)所處理過的紙漿，分別加入四種不同的麴菌(、紅麴、白麴、水果麴、高粱麴)和酵母菌各 1 g，並將樣

品瓶密封鎖緊。由於溫度也是一個影響麴菌生活之因素，故將樣品瓶放置於 30°C 的恆溫水槽內，反應 14 天。

- (d) 放入離心機離心，取澄清液：利用滴管取發酵後的紙漿混合液共 8 g 加入離心試管中，使用離心機將其離心轉速調到 700 rpm，離心時間為 2 分鐘。
- (e) 加入二鉻酸鉀指示劑，測量吸收度。

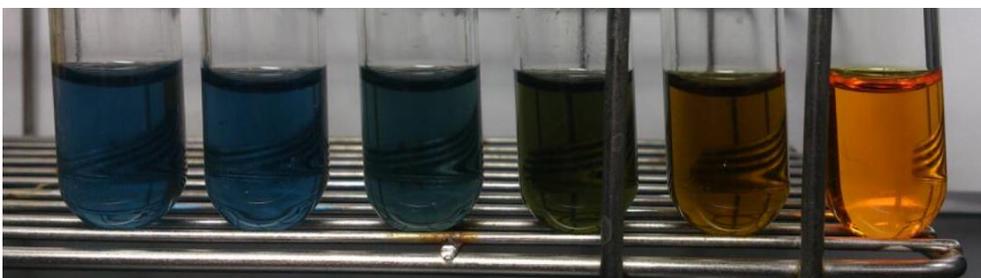
3. 研究方法與步驟

(1) 吸收度檢量線測量

取重量百分率濃度為 0.25-2% 的酒精溶液 1 mL 與 1 mL 的二鉻酸鉀指示劑互相混合後，取混合溶液至光徑為 1 cm 的樣品槽中，使用吸收光譜儀來分析其吸收度。設定測量波長為 580 nm，空白樣品為純水。

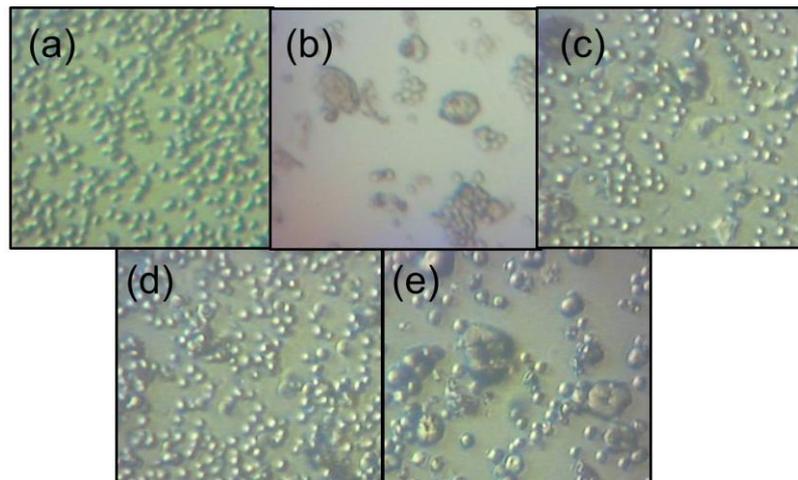
吸收度可以根據比爾定律 (Beer's Law) 來表示(註 6)，比爾定律為 $A = \epsilon bc$ ，其中 A 為吸收光譜儀所測出之吸收度， ϵ 為吸收度係數， b 為光徑長度， c 為體積莫耳濃度，因所用之吸收光譜儀及樣品槽相同，故 ϵ 、 b 值可視為常數，故吸收度 A 及濃度 c 可呈現正比線性關係(註 7)。

圖一為重量百分率濃度為 2%-10% 的酒精溶液與二鉻酸鉀互相混合後的顏色變化。對照組為等體積的純水和二鉻酸鉀溶液呈現橘色。2% 的酒精溶液則呈現棕色，4% 酒精溶液則呈現墨綠色，6% 酒精溶液呈現暗藍色，8% 和 10% 的酒精溶液以肉眼來觀察的話幾乎呈現相同的顏色變化。



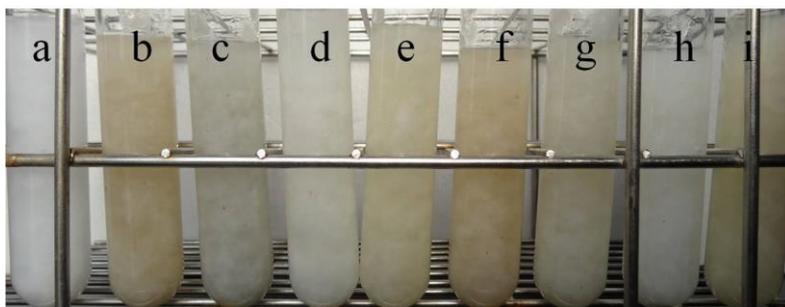
圖一、將 1 mL 的二鉻酸鉀指示劑與 1 mL 不同濃度酒精溶液互相混合後，其顏色的變化圖。由左至右的酒精濃度各為 10%、8%、6%、4%、2%、0%。

圖二利用複式顯微鏡拍攝(a)酵母菌、(b)紅麴、(c)白麴、(d)水果麴和(e)高粱麴在 600 倍率下的圖片。(a)圖顯示酵母菌為單一種類，大小均相等。(b)-(e)圖均顯示四種麴菌皆含有酵母菌，但是紅麴(b)和高粱麴(e)皆含有較巨大的真菌；而白麴和水果麴看起來較為相似，內含一些不規則形狀的真菌在其中。



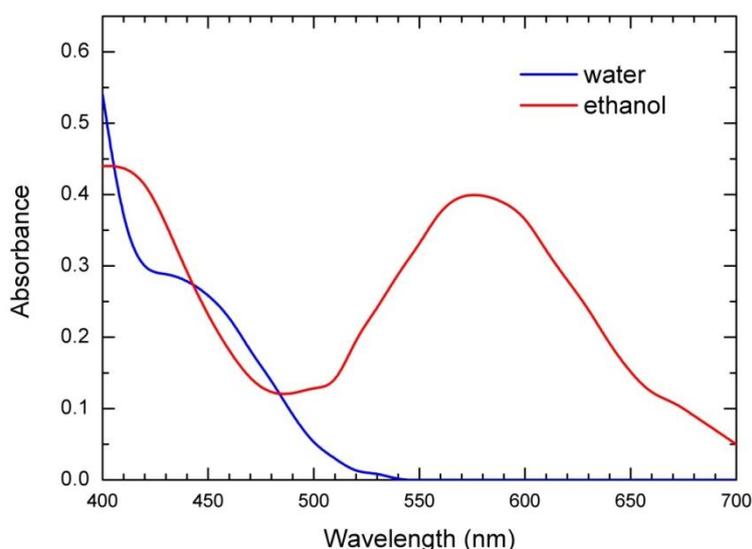
圖二、利用複式顯微鏡中觀察不同的真菌溶液，各圖的放大倍率為 600 倍：(a) 酵母菌、(b)紅麴、(c)白麴、(d)水果麴、(e)高粱麴。

圖三則為在攝氏 30 度下，不同麴菌在中性的條件下與兩種紙漿溶液作 14 天發酵反應後的樣品圖。圖三(a)為對照組，純紙漿顯示放置 14 天後，其紙漿幾乎均勻混合呈現白色不透明狀。紅麴發酵後的紙漿則呈現非常淡的紅色，此顏色應為紅麴本身的顏色。而在兩種處理過的紙漿與白麴發酵後則呈現灰色與純紙漿的顏色差異最大，可能表示白麴在攝氏 30 度時，可分解紙漿。對於水果麴而言，在中性條件下發酵後的混合液的紙漿密度較酸性條件下稀疏。在攝氏 30 度下，高粱麴與紙漿發酵後呈現淡黃色，也顯示高粱麴會分解紙漿纖維素。



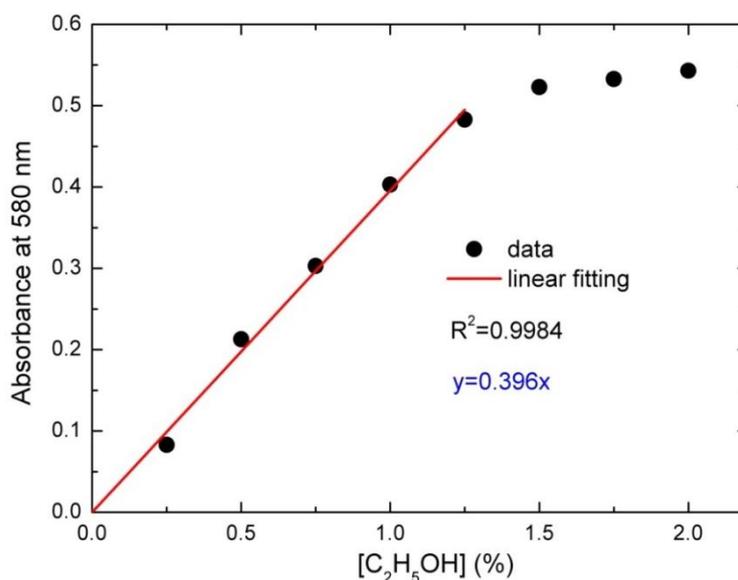
圖三、紙漿加入各種麴菌後，以恆溫攝氏 30 度的條件下，無氧發酵 14 天後的樣品圖。紙漿先做酸處理過的樣品：(b)紅麴、(c)白麴、(d)水果麴、(e)高粱麴；紙漿未做過酸處理過的樣品：(f)紅麴、(g)白麴、(h)水果麴、(i)高粱麴。對照組：(a)純紙漿並且未加入任何麴菌。

圖四為純水(紅色曲線)和 10%酒精溶液(藍色曲線)與二鉻酸鉀指示劑混合後的吸收光譜圖。二鉻酸鉀水溶液的主要吸收峰為 450 nm，但與酒精發生氧化還原反應後產生三價鉻離子的主要吸收峰有兩個波段，短波長吸收位置在 400 nm 左右，而可見光吸收波長主要在 580 nm。因此，若偵測的吸收波長在 580 nm 可避免二鉻酸鉀的干擾，故本研究以 580 nm 的吸收度來表示麴菌與紙漿發酵後所產生的酒精濃度。



圖四、10%酒精溶液和純水與二鉻酸鉀指示劑混合後的吸收光譜圖。

為了計算紙漿發酵反應所生成的酒精濃度，我們配製 0.25~2%的酒精和二鉻酸鉀混合溶液並測量在 580 nm 偵測光源照射下的吸收度。圖五顯示在低濃度範圍時，吸收度與濃度之間為線性正比關係；如果濃度大於 1.25%時，吸收度與濃度之間的關係為非線性正相關。



圖五、以波長為 580 nm 的光源偵測不同體積百分濃度的酒精溶液，吸收度對酒精濃度作圖。(分析的結果以 0.25~1.25%的數據以線性方程式來分析之)。

根據比爾定律的話，吸收度與體積莫耳濃度才是呈現正比線性關係，而本研究所配製的濃度則為重量百分率濃度，故在低濃度時，重量百分率濃度與體積莫耳濃度約為正比關係，但是較高的濃度時，重量百分率濃度與體積莫耳濃度則呈非線性正比關係。因此，我們只分析重量百分濃度盪 0~1.25%範圍內的吸收度，並且利用直線方程式來擬合，其結果為吸收度=(0.396±0.05)×重量百分率濃度。

故從吸收度可精確的測量出紙漿與麴菌所產生的酒精重量百分率濃度(%)：

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] (\%) = \text{吸收度} / (0.396 \pm 0.05)$$

為了瞭解水溶液的 pH 值效應是否會影響麴菌分解紙漿纖維的效率，我們配製 pH=5、pH=7 和 pH=8 三種條件，在控制溫度為攝氏 20 度的環境下，利用分光光度計來測量紙漿溶液中的酒精濃度，其相關結果如表一所示。從表一的結果得知，對於純酵母菌而言，在 pH=7 和 pH=8 的環境中，產生酒精的效能相等，但在 pH=5 的條件下效能反而降低。雖然純酵母菌在紙漿中可以產生酒精，但是

產生酒精的濃度比其他的麴菌還要低許多，故我們推測純酵母菌能在紙漿中產生酒精原因為紙漿中含有微量的澱粉，而這些微量的澱粉被酵母菌分解產生酒精，卻無法分解紙漿中的木質纖維。從四種麴菌在不同的 pH 值的環境中分解紙漿產生酒精的濃度發現，在 pH=7 和 pH=8 的條件下，分解紙漿產生酒精的效率相差不多，而在 pH=5 的條件下，分解效率下降一點。若比較四種麴菌分解紙漿產生酒精的效率可發現水果麴的轉換效率最佳，最差的則是高粱麴。因此，在探討紙漿是否曾經做過酸前處理的變因，我們控制所有的處理過的紙漿的酸鹼值定為 pH=7。

表一、在攝氏 30 度下，純酵母菌和四種不同麴菌在不同的 pH 值下與紙漿反應 14 天後產生的酒精濃度。

	發酵後產生的酒精濃度(%)				
	純酵母菌	紅麴	白麴	水果麴	高粱麴
pH = 5	0.02	0.82	0.83	0.95	0.38
pH = 7	0.08	0.86	0.87	0.92	0.48
pH = 8	0.08	0.85	0.83	0.99	0.47

為了去量化纖維酒精的轉化效率，本研究中纖維酒精轉化效率的計算定為在固定濃度的紙漿溶液中(2.5%)，可產生多少比例的酒精。因此，純酵母菌和四種不同麴菌與紙漿反應後纖維酒精轉化效率如下所示：

$$\text{纖維酒精的轉化效率} = \frac{\text{酒精的重量百分率濃度}(\%)}{\text{紙漿溶液的重量百分率濃度}(\%)} \times 100\%$$

在攝氏 30 度，pH=7 的環境中，純酵母菌分解物理方法處理過的紙漿，其酒精的轉化效率約為 5.2%。而麴菌的纖維酒精轉化效率：水果麴(32.7%) > 白麴(24%) > 紅麴(17.8%) > 高粱麴(11.3%)。故本實驗發現利用麴菌將紙漿轉化成酒精的最佳條件為在 pH=7 和利用水果麴在攝氏 20 度的環境下來發酵。

為了應用本研究的結果，我們使用影印過的廢紙，並控制在最佳條件下來發酵產生酒精，五次產生酒精的濃度如表二所示。依據其結果發現酒精的平均濃度為 0.76±0.05%，其纖維酒精的轉化效率為 30.4±2%。雖然影印過的廢紙的纖維

酒精轉化效率較白紙低，可能的原因應為影印過的廢紙含有油墨和碳粉。但這表示利用廢紙和水果麴可產生纖維酒精的概念可行。

表二、在攝氏 30 度、處理過的紙漿以水果麴發酵 14 天後，測量其酒精含量。

	I	II	III	IV	V
酒精濃度	0.77	0.68	0.75	0.81	0.79
平均酒精濃度(%)	0.76±0.05				

參● 結論

1. 本實驗發現可利用簡單的前處理法，以紅麴、白麴、水果麴和高粱麴將紙漿產生纖維酒精。
2. 二鉻酸鉀溶液與低濃度的酒精(<1.25% ，w%)反應下，其 580 nm 的吸收度與酒精重量體積百分率濃度成正比關係。
3. 使用純酵母與紙漿反應可產生少量的酒精，其酒精的來源推測為原本紙漿中所含的少量澱粉，故使用純酵母仍然可產生微量的酒精。
4. 從改變酸鹼度的實驗中發現，在酸性條件下，麴菌與紙漿反應的纖維酒精轉化效率較低，而在中性和微鹼性的條件下，麴菌與紙漿反應的纖維酒精轉化效率相似。
5. 在攝氏 30 度時，水果麴產生纖維酒精的效率最佳，依次為白麴> 紅麴 > 高粱麴。
6. 本研究發現最佳製作纖維酒精的條件為在 pH=7 與水果麴發酵，其轉化效能約可達到 43%。

肆● 引註資料

1. 紀宏穎 (2008)。我國酒精汽油發展之決策分析。臺北市立教育大學。5~16 頁。
2. 黃詩芸 (2010)。直接由合成氣產製高值酒精燃料之製程研究暨其工程經濟分析。臺北：淡江大學。3~5 頁。
3. 行政院原子能委員會核能研究所 (2009)。2009 台灣纖維酒精技術發展研討會論文集。行政院原子能委員會核能研究所。

4. 程耀立、劉世鈞 (2009)。本土性潛力能源作物製造纖維酒精初探。國立臺南大學。12-57 頁。
5. 張維敦 (2004)。呼氣酒測器如何測出我喝了多少酒呢？。科學人雜誌。第 24 期 2 月號。
6. Wikipedia,http://en.wikipedia.org/wiki/Beer%E2%80%93Lambert_law (檢索日期 2015/3/25)。
7. Ingle, J. D. J.; Crouch, S. R. (1988). **Spectrochemical Analysis**. New Jersey: Prentice Hall.