

應用電發酵技術於農業廢棄物能資源化： 回顧與展望

林鴻政¹ 潘述元^{2*} 王柏翔^{3, 4}

摘 要

針對農業廢棄物(例如豬糞尿)處置方式，國內多是採用三段式或分批式廢水處理，產生之污泥再透過生物處理技術合成有機質肥料，或直接經物理性處理製成工程填料再利用。事實上，農業廢棄物可透過「厭氧消化」原理產生生質能源(例如沼氣)，其中，「電發酵」技術近年被提出且引起廣泛討論。電發酵技術概念係透過電化學原理，驅使微生物進行發酵反應，且已在實驗室中被證實可有效產生生物沼氣，沼氣產量更優於傳統厭氧消化系統。電發酵技術除可有效降低農業廢棄物中之有機質含量外，更可將其轉換成具附加價值之生質產物(例如有機酸)，兼顧環境保護與循環經濟理念之實現。有鑑於此，本文系統性地回顧電發酵技術之原理與績效，包括反應器設計、產物種類及實際應用等，並提出未來電發酵技術應用之機會與展望。

關鍵詞：循環生物經濟，電化學，生物精煉，厭氧消化，微生物轉化

1. 前 言

隨著都市發展與科技進步，人們享受高生活品質的同時，也增加能資源使用需求，並造成許多廢棄物排放、石油燃料過度使用、生物資源濫伐等環境衝擊。以農業廢棄物為例，我國每年產生逾4百萬公噸，例如一般農業性廢棄物(如稻穀)及畜牧廢棄物(如豬糞尿)等。近年來，「化廢為寶」觀念大力提倡，宗旨係從廢棄物中提煉出具有利用價值之產物，而厭氧消化(Anaerobic Digestion)技術常被用來從農業廢棄物中提煉具經濟價值之產物，如甲烷、氫氣、琥珀酸、檸檬酸及酵素等(Pan *et al.*, 2015)。除了厭氧消化技術，近年更

結合程序強化概念，而發展出「電發酵技術」(Electrofermentation)。根據國際上數個研究團隊之初步研究，發現電發酵技術比傳統厭氧消化之甲烷產量多出兩倍，且微生物合成作用可有效產生具價值之有機產物(Qu *et al.*, 2020; Ren *et al.*, 2018)。以下針對厭氧消化與電發酵技術之原理進行初步介紹。

1.1 傳統厭氧消化

厭氧消化可分四個階段，包括水解、酸化、乙酸化及甲烷化階段(Pan *et al.*, 2020)，各階段之反應由不同類型厭氧菌進行，最後產氣體成分以甲烷、氫氣與二氧化碳為主。厭氧消化過程中，反應之微生物菌種所適應之溫度環

¹國立臺灣大學生物環境系統工程學系 碩士研究生

²國立臺灣大學生物環境系統工程學系 助理教授

³國立中央大學環境工程研究所 助理教授

⁴東京工業大學地球生命研究所 外部隸屬科學家

*通訊作者電話: (02)3366-3453, E-mail: sypan@ntu.edu.tw

收到日期: 2020年08月31日

修正日期: 2020年11月04日

接受日期: 2020年11月10日

境不一，其大致可分為中溫菌(攝氏30~40度)與嗜熱菌(攝氏50~60度)。許多研究發現在高溫環境下進行厭氧消化，可具有較高之氣體產量。除溫度影響外，仍有許多其他因素會影響產氣量，例如：不同有機物質對於厭氧菌之反應狀況、反應環境pH值、停留時間、生化需氧量等。除透過上述因子改善厭氧消化績效外，許多團隊亦試圖培養新菌種或改善其生物反應途徑，以提升產量及產生更具價值之產物，例如 Snyder *et al.* (2015)曾透過選擇菌株種類相近之微生物進行培養，使用微生物生產特定高經濟價值之產物，例如檸檬酸、丁酸、生物酶及生物絮凝劑等。

1.2 電發酵技術

電發酵技術之概念最早可追溯至發現葡萄糖發酵時，通入電流會增加麩胺酸生成，因此，科學家發現施加一外加電流通過，會刺激微生物反應；而後並應用此發現，於釀酒工業上增加葡萄糖發酵程序之乙醇產量，後來才證明出其反應機制係利用電場，影響酵母菌之生長狀態(Araújo *et al.*, 2004；Hongo & Iwahara, 1979；Suzuki *et al.*, 1986)。直至最近，此類透過電化學機制來控制或提升微生物之生長速

率，並能有效利用微生物反應提煉物質(Agler *et al.*, 2011)，才被科學家歸類為「電發酵」技術。利用電發酵技術進行農業廢棄物處理(如圖1所示)，不僅可減少資源浪費與環境污染，更可將廢棄物提煉成有價值之生質產物，例如化學物之構建組元(Building Blocks)、生物聚合物(Biopolymers)及生物溶劑(Biosolvents)等，應能加速我國轉型成為循環經濟體系(Circular Economy System)之關鍵技術之一。

國際上許多研究團隊已證實電發酵能有效率地透過電極傳遞電子，造成微生物體內與體外之電子濃度不同，形成電子梯度，以促使微生物於無氧狀態下進行發酵反應(Chandrasekhar & Mohan, 2012；Velvizhi & Mohan, 2017)。電發酵系統內反應物通常為有機質，並在兩極各有不同之生物反應：(1)陰極發生還原反應，接受電子，如有機酸分子可被還原為醇類；(2)陽極發生氧化反應，放出電子，電極上具電活性之細菌氧化有機酸產生乙酸或二氧化碳。Rabaey *et al.* (2011)更利用生物膜將陽極與陰極分開，或透過增加陰/陽兩極之距離，以利氧化還原反應進行。

表1彙整文獻中使用電發酵與傳統厭氧消化之績效評估，以豬糞尿為原料，比較其操作

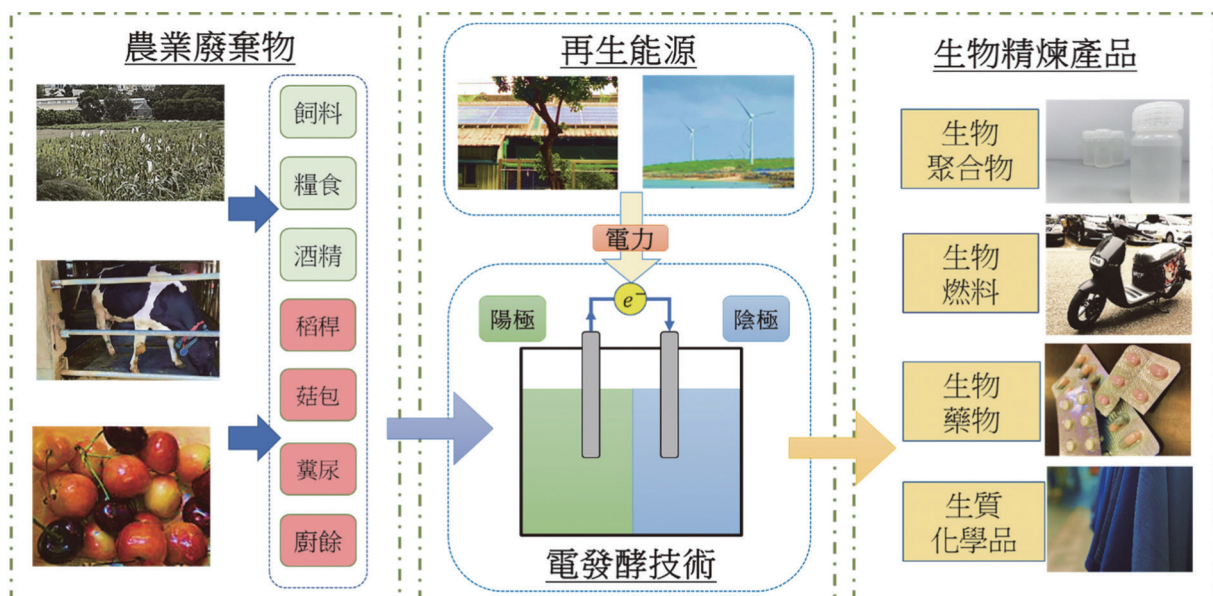


圖1 電發酵技術發展概念圖(Schievano *et al.*, 2016；本研究繪製)

表1 彙整近年文獻中使用電發酵技術與厭氧消化技術之產氣績效比較(本研究整理)

程序種類	原料/成分	操作條件				績效評估			參考文獻	
		模式	電壓(V)	pH	溫度(°C)	HRT (日)	產氣日數	產氫量		產甲烷量
電發酵	豬糞尿	批次	0.8	7.0	20	7	14	6.8 mL/g-VS	0.5 mL/g-VS	Jia <i>et al.</i> (2020)
電發酵	污水廠厭氧程序污泥	批次	0.8	7.0	20	7	14	4.2 mL/g-VS	0.1 mL/g-VS	
厭氧消化	雞糞	批次	-	-	35	8	24	-	8.4 mL/g-VS	Qu <i>et al.</i> (2020)
電發酵	雞糞	批次	0.8	-	35	8	24	-	146.9 mL/g-VS	
電發酵/磁場	雞糞	批次	0.5	-	35	8	24	-	151.0 mL/g-VS	
電發酵	葡萄糖液	批次	-0.2	6.2	35	3	93	-	4.0 mL	Jiang <i>et al.</i> (2018)
電發酵	葡萄糖液	批次	-0.6	6.2	35	3	93	-	7.4 mL	
電發酵	葡萄糖液	批次	-1.0	6.2	35	3	93	-	12.0 mL	
電發酵	酸化放流水	批次	0.6	7.0	28	2	2	9.9 mL/g-VFA	-	Modestra <i>et al.</i> (2015)
電發酵	酸化放流水	批次	0.2	7.0	28	2	2	6.0 mL/g-VFA	-	
電發酵	消化污泥	半批次	0.8	7.2	55	3	185	-	199.0 mL/L-VFA	Sasaki <i>et al.</i> (2013)
厭氧消化	消化污泥	半批次	-	7.2	55	6	125	-	75.7 mL/L-VFA	
電發酵	消化污泥	批次	-0.6	-	37±2	-	18	-	75.0 mL	Ren <i>et al.</i> (2018)
厭氧消化	消化污泥	批次	-	-	37±2	-	18	-	46.4 mL	

* VS (Volatile Solids)為揮發性固體；VFA (Volatile Fatty Acids)為揮發性脂肪酸。

參數與產氣量之關係。結果發現：於生物沼氣(氫氣與甲烷)產量上，電發酵技術比傳統厭氧消化具有更多產氣量，且產生濃度相對較高。於電發酵技術之電壓設定上，發現若提供較高之電壓，則產氣量亦相對上升；同樣地，不同溫度會顯著影響電活性微生物之活性，影響電發酵之產率與產量。於電發酵技術實際應用案例上，過去已有使用希瓦氏菌(*Shewanella oneidensis*)將甘油轉化成乙醇之工程案例(Flynn *et al.*, 2010)。因此，只要能於電極和微生物間，建立輸送電子之良好通道，應可成功傳遞電子以提供生物進行發酵反應。

1.3 本文目的

本文回顧近年發表之電發酵技術研究，綜合評估電發酵技術之應用潛力及經濟效益，並分析以電發酵技術取代傳統厭氧消化技術之可行性。本文首先以電發酵技術之原理與應用進行回顧，並列舉數個透過電發酵技術產製之生物精煉產品，例如：生質沼氣、丙二醇、聚羥基烷酸酯及羧酸等；最後研擬三點未來優先研究方向，以供國內相關領域專家學者與決策者參考。

2. 電發酵技術原理與設計

本章扼要說明電發酵技術原理與設計，包括電極反應機制、微生物培養及槽體設計與關

鍵績效指標。

2.1 電極反應機制

於電發酵系統中，電子可透過三種機制進行傳遞，詳如圖2所示，分別為直接傳遞(Direct Conversion, 圖2A)、微生物之發酵反應(Oxidation-Reduction Potential Control, 圖2B)及透過非本身電活性微生物生物作用媒介傳遞電子(Syntrophic Interaction, 圖2C)。許多生物電化學研究證明，電子提供/接受可透過具有電活性之微生物作為中間媒介，例如生物膜，抑或直接透過胞外電子轉移(Direct Interspecies Electron Transfer) (Khosravanipour Mostafazadeh *et al.*, 2017)。另外，添加可溶性之還原介質可形成電極表面與微生物間之電子通道，例如中性紅、紫精、硫蛋白、核黃素及腐質酸等，抑或透過細胞質擴散作用，影響菸鹼醯胺腺嘌呤二核苷酸對(NADH/NAD^+ , Nicotinamide Adenine Dinucleotide Hydride, NADH ; Nicotinamide Adenine Dinucleotide, NAD^+)之平衡，而進行發酵反應 (Khosravanipour Mostafazadeh *et al.*, 2017; Kracke & Krömer, 2014)。

影響電發酵技術效率之關鍵有三點：穩定持續之電子流動、維持缺氧環境(有氧環境下，氧氣會先被還原)、及加強生物膜附著程度(影響電子傳遞效率)。圖3顯示電發酵系統中陰/陽極之反應機制，陽極接受來自有機物釋放之電子，並通過中間電活性微生物作用，

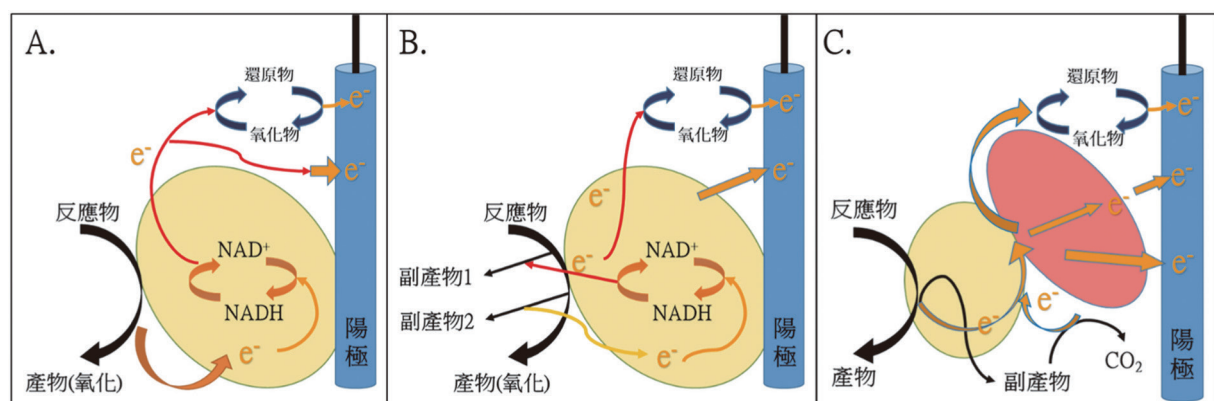


圖2 電發酵技術於陽極反應進行接機制與電子傳遞情形(Moscoviz *et al.*, 2016; 本研究繪製)

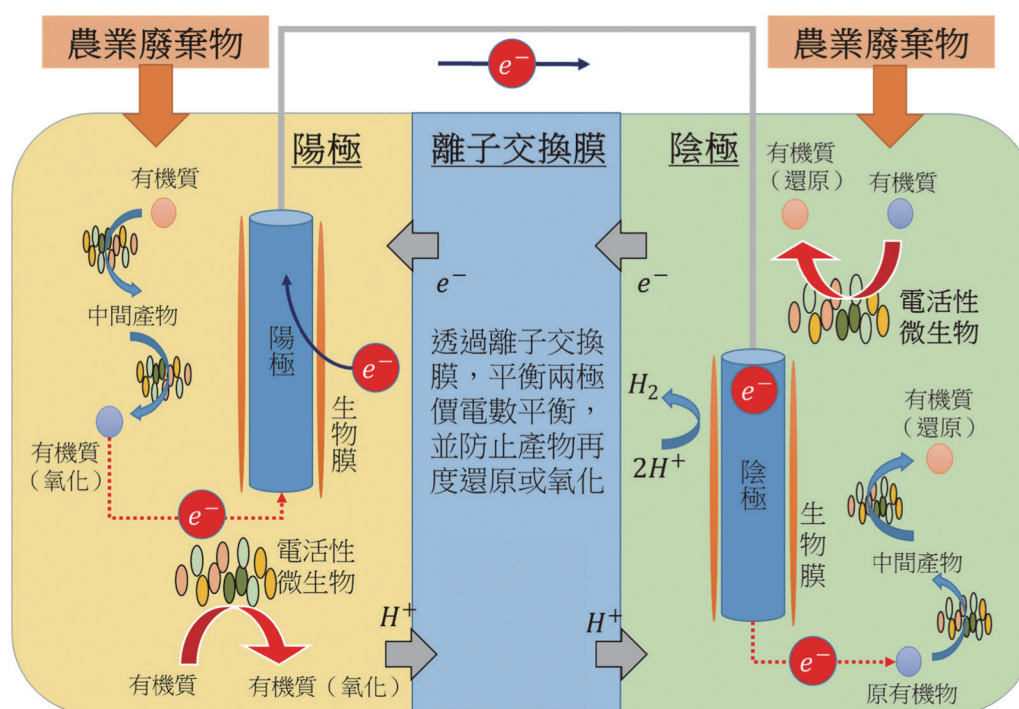


圖3 電發酵內部陽極與陰極的可能機制(Schievano *et al.*, 2016；本研究繪製)

加速NADH消耗，以達到足以生產能量之質子濃度梯度；於陰極上，微生物細胞接收電子，取代NADH與質子結合之反應並產生氫氣，且在發酵過程中，獲得額外三磷酸腺苷(ATP, Adenosine Triphosphate)(Kracke & Krömer, 2014)。在電發酵反應中，透過調整電壓與電流大小，可刺激微生物之反應，改變細胞內外之電位平衡，並利用低密度電流來平衡NADH/NAD⁺，有利於微生物反應之進行，以提升發酵反應效率。因此，電發酵技術開發重點之一，即為新穎電極材料之製備。

2.2 微生物培養

常見微生物培養方式分成「純微生物培養」或「共培養(群落培養)」，以純微生物培養為例，其利用單一種類微生物，以便容易控制其環境與生長情況，雖為單一相微生物，胞內仍有不同發酵反應進行，因此可進行不同有機質分解，且所需環境控制相對穩定。共培養係透過兩種以上微生物進行代謝反應，除可增加有機物產量，亦可產生輔助性物質，以催化其他種微生物進行反應；然而，共培養在

操作上較困難，因需找到可適當搭配之微生物群落並成功培養(Thrash & Coates, 2008)。事實上，不同電發酵技術設計關鍵之一，在於發酵槽內微生物種之選擇與培養，以透過特定微生物之生物作用，達到技術所需求之目標。因此，電發酵系統開發應結合分子生物技術，例如次世代微生物核糖體DNA(去氧核糖核酸，Deoxyribonucleic Acid)定序(16S rDNA Amplicon Sequencing)，優選微生物菌相。

2.3 槽體設計與關鍵績效指標

電發酵系統於槽體內部設計上，可分成單槽、雙槽、管流、堆疊、擴散或上升流等(Mohan *et al.*, 2016)；依據不同處理目標，例如工業廢水、生質物、無機物或酸性礦物水等(Chandrasekhar & Ahn, 2017)，亦有不同之技術設計。於應用層面上，可分為生物電化學處理系統、微生物脫鹽系統或微生物電解池等(Kumar *et al.*, 2018a)。圖4說明各種不同微生物反應器之發展歷程，從最初之微生物電池到近期不同微生物反應器之應用。以微生物電池為例，其利用兩端電位差作為驅動力，驅使微

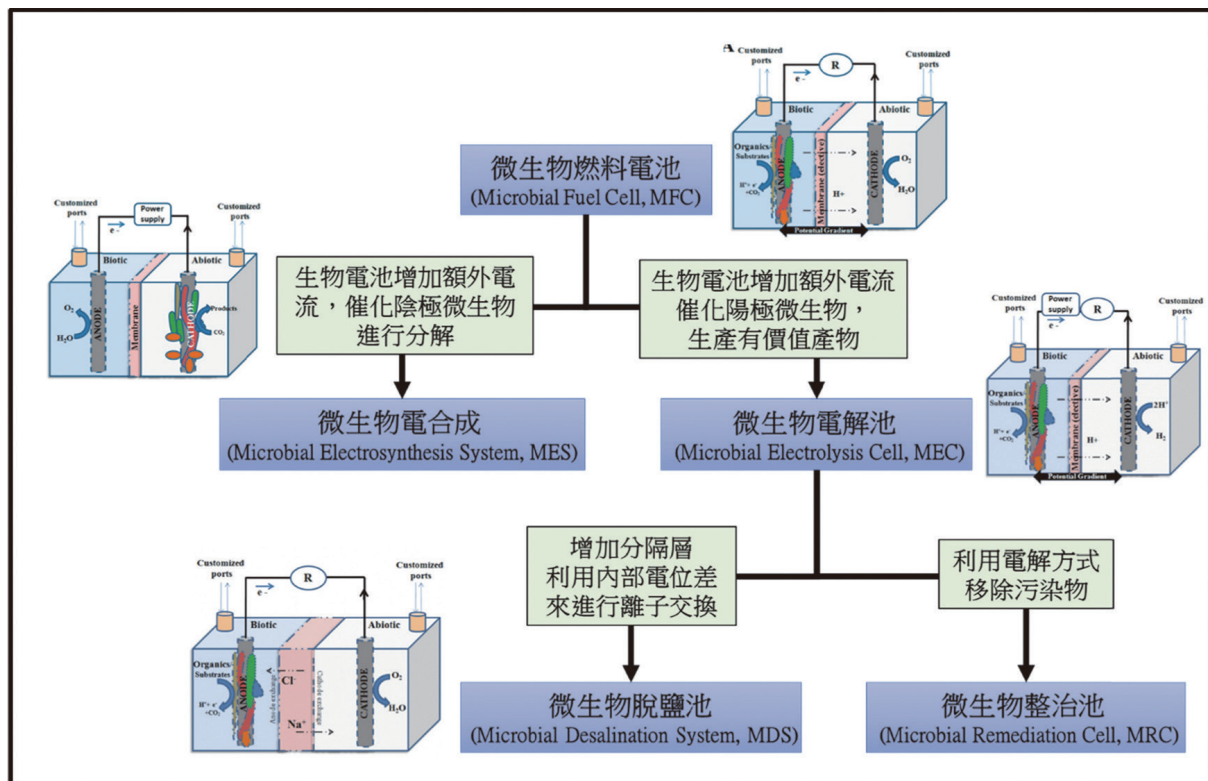


圖4 各種微生物電化學反應程序之關聯性(Kumar *et al.*, 2018a)。

生物還原並分解物質(Budihardjo *et al.*, 2020)，而生物電解池甚至可於陽極回收具經濟價值之產物(Luo *et al.*, 2020)。以微生物整治池為例，當分離階段針對之目標反應物為污染物，則可視作一生物整治反應(Borello *et al.*, 2020)。微生物反應器亦可與逆電透析結合(Microbial Reverse Electrodialysis Cells)，於陽極以電子之濃度梯度為驅動力，產生氫氣，並析出水中原有電解質(Watson *et al.*, 2015)。近年更有研究團隊開發固態生物發酵技術(Solid-State Electrofermentation)，利用自身之感應電動勢，同步生產氫氣、乙醇及電力(Chandrasekhar *et al.*, 2015)。綜合以上各反應槽條件，技術改良、設計調整或操作(電壓/電流供給)變化，皆可使微生物反應進行適當之改變。

一般而言，電發酵技術效率主要取決於三者：(1) 微生物群落間反應、(2) 中間介質中溶解之氧化還原對、及(3) 透過細胞的胞外電子轉移機制，在電極表面與微生物之間反應。當電發酵細菌不具活性時，可添加適當之氧化還原

媒介，例如中性紅(Yang *et al.*, 2020)或紫精類物質(Bahari *et al.*, 2020)等，這類化學物質可被電極回收，此種電子交換方式被稱作「介質性電子傳遞」(Mediated Electron Transfer)。發酵效率為評估電發酵反應之重要關鍵績效指標，式(1)為常見電發酵效率(n_{EF})之計算公式。若 $n_{EF} < 1$ ，表示產物進行氧化還原之電子回收率，比陰/陽極提供之電子還多；若 $n_{EF} > 1$ ，表示陽極與陰極各自之發酵反應類似於「微生物燃料電池(Microbial Fuel Cells, MFCs)」及「微生物電合成(Microbial Electrosynthesis, MES)」。

$$n_{EF} = \frac{Q_{e^-}}{Q_{product}} \quad (1)$$

其中， Q_{e^-} 為電循環中實際通過之電子數目，通常可利用電流計時法來求得； $Q_{product}$ 為產物中氧化還原所利用之電子數目。當 n_{EF} 越小甚至趨近於0時，代表流經之電子遠比反應物與產物之氧化還原反應需求電子少，亦說明電發酵技術可透過微小電流來改善生物反應情形。

3. 應用電發酵技術於農業廢棄物能資源化

電發酵技術在農業廢棄物之處理上，提供了更有效率之方式。除可減少過去使用化學藥劑控制pH值、氧化還原反應平衡與發泡等情況外，更可透過電化學刺激加速不同菌種之發酵反應，改善生物代謝途徑，加速處理農業廢棄物中較不易分解之有機質，並多元化後端具價值產物之種類，例如乙醇、有機酸等(Cok *et al.*, 2014; Mathew *et al.*, 2015)。本章扼要說明應用電發酵技術於農業廢棄物能資源化之方式，並列舉數種可製造之生質產品種類，實現生物精煉理念。

3.1 從程序整合概念串聯電發酵與分離萃取

近年來，程序整合(Process Integration)概念被大力提倡，於各種反應過程中強調前端與後端之整合，並考慮不同單元操作之間的互相作用。厭氧消化通常會產生乙醇與揮發性脂肪酸(Volatile Fatty Acids)，乙醇具揮發性，可利用蒸溜方式濃縮。揮發性脂肪酸則可透過數種方式分離萃取，例如蒸餾法、脫水濃縮法(屬於疏水性類)或電動力法。揮發性脂肪酸常以離子形式存在於發酵環境中或附著於生物膜上，

電動力法可藉由具離子選擇性薄膜進行分離，例如琥珀酸；於膜分離過程中，反應物濃度越高具有較高之分離效率，然濃度過高往往會導致生物毒性，不利微生物發酵，因此揮發性脂肪酸必須控制在一定濃度時進行發酵與分離萃取(Gildemyn *et al.*, 2015)。生物發酵可結合微生物電解池，詳如圖5所示，以小麥桿為例，於第一階段生物發酵反應槽，可產生半纖維素、乙醇、揮發性有機酸及酚類等物質，隨後再經由第二階段微生物電解池，去除中間有毒產物(糠醛)，同時將糖轉為氫氣(Kumar *et al.*, 2018a)。另一方面，電透析可用來分離暗發酵中之有機酸產物，發酵過程中常因酸性物質產生，導致pH改變或有機酸聚集於生物膜上，不利微生物持續進行反應，但若電透析分離可適當配合，可將有機酸作為光發酵之原物料並產生氧氣(Redwood *et al.*, 2012)。

3.2 製造能源類生質產品

電發酵技術可產生許多有價值產物，其中包含有許多生質能源類產物，其可應用於發電燃料或是交通能源。本節列舉說明三種生質燃料，包括生質甲烷、生質氫氣及生質乙醇。

(1) 生質甲烷(Biomethane)

甲烷(CH_4)主要由兩種微生物反應途徑所產生，第一種係直接由「乙酸產甲烷菌」將乙酸

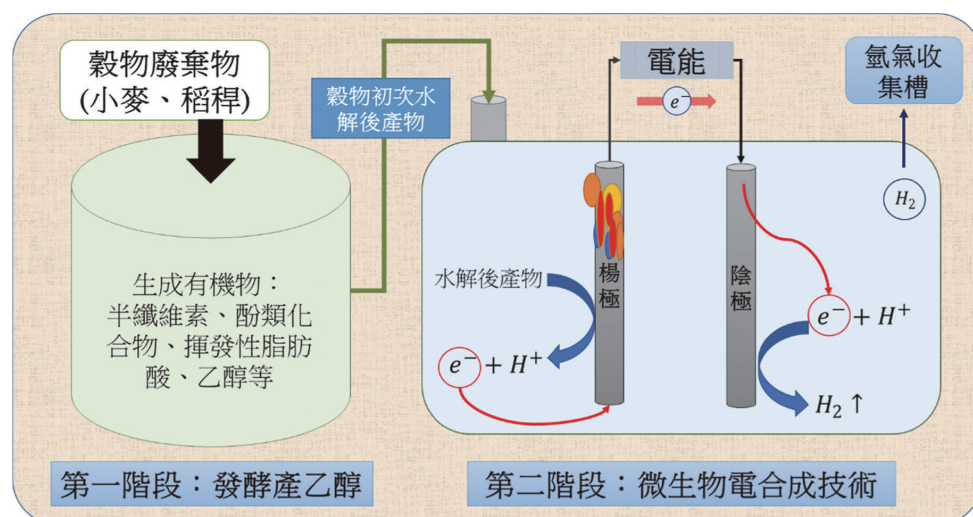


圖5 發酵技術與微生物電合成技術示意圖(Kumar *et al.*, 2018a; 本研究繪製)

轉化而成，如式(2)所描述；第二種係利用「氫營養型甲烷菌」將氫氣與二氧化碳轉化而成，如式(3)所描述。此兩類途徑皆易受pH值、水力停留時間、溫度、碳氮比及BOD(生化需氧量，Biochemical Oxygen Demand)等因素所影響(Mézes *et al.*, 2017)。

Acetoclastic Methanogenesis：



Hydrogenotrophic Methanogenesis：

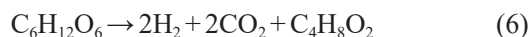
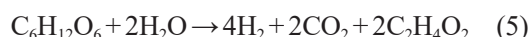


除上述生物途徑外，於電發酵程序中，甲烷亦可由二氧化碳還原生成，如式(4)所描述。比較傳統厭氧消化，發現電發酵於二氧化碳轉化甲烷之效率高出86%，且適當之碳氮比更扮演提升甲烷產量之重要關鍵(Kumar *et al.*, 2018b)。Tartakovsky *et al.* (2008)研究發現，當操作電壓低於0.5 V時，反應會利於甲烷之生成；當電壓高於0.7 V時，氫營養型甲烷菌反而被抑制，因此氫氣濃度提升。另外，水溶性有機酸濃度係控制電化學電解池反應之關鍵，若發酵環境中，酸性物質濃度過高，則較有利於甲烷生成；若有機酸濃度較低時，則較有利於氫氣生成。



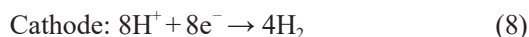
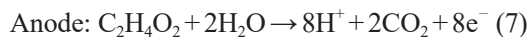
(2) 生質氫氣(Biohydrogen)

於產氫(H_2)性能上，電發酵比傳統厭氧消化高出數倍(Kumar *et al.*, 2013)；於暗發酵反應時，每莫耳葡萄糖除可生產2–4莫耳氫氣外，同時可產生乙酸跟丁酸，分別詳如式(5)與式(6)所描述：



於電發酵中，有機酸(以乙酸為例)可在陽極分解產生二氧化碳與氫離子，氫離子則在陰

極還原成氫氣(式(7)、式(8))，同理可以揮發性脂肪酸為反應物生產氫氣。在一完整之電發酵程序中，每莫耳葡萄糖之氫氣最大產率可達到11莫耳(Mohan *et al.*, 2016)。



(3) 生質乙醇(Bioethanol)

酒精($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)為醱類發酵後產物，根據Chandrasekhar *et al.* (2015)研究指出，改良式生物電池中，酒精可由陰極處被還原生成，並在後續進行分離與純化得到。Jeon *et al.* (2009)指出透過*Zymomonas mobilis*菌株進行電發酵，可提高乙醇之產量，並可取代特定微生物之發酵途徑，例如鍾氏梭菌(*Clostridium ljungdahlii*)，將二氧化碳轉化成乙酸鹽之同時產生少量乙醇，抑或使用甲基紫精介體，將乙酸還原為乙醇，並抑制乙醇還原成甲烷。

3.3 製造資源類生質產品

電發酵可製造許多資源類生質產品，本節列舉說明三種生質產品，包括丙二醇、聚羥基烷酸酯及羧酸。

(1) 丙二醇(1,3-Propanedio, PDO)

丙二醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)為工業上重要原料，可用於化妝品、樹脂、溶劑及聚合物製造，常見工業製程係以甘油為原料製作丙二醇。近年來利用電發酵技術，透過選定適合電活性微生物，可增加丙二醇之生產(Choi *et al.*, 2014)；部分研究建議，當陰極電壓為-1.14 V時，可產生比分批發酵多一倍之丙二醇產量(Xafenias *et al.*, 2015；Zhou *et al.*, 2013)。

(2) 聚羥基烷酸酯(Polyhydroxyalkanoates, PHA)

聚羥基烷酸酯是一生物性聚合樹脂，超過150種不同之單體，其特點在於可取代石化塑膠。通常係由醱類或酯類精細菌發酵後產生，目前主要應用於合成塑料之原料。隨著電發酵發展，聚羥基烷酸酯可作為末端電子受

體，吸收電子並促進微生物進行反應。除產能提高外，也有利於廢水處理；多數研究發現，聚羧基烷酸酯含量在發酵過程中勢必會提高(Srikanth *et al.*, 2012)，若要降低反應器中聚羧基烷酸酯含量，反而會增加額外成本。

(3) 羧酸(Carboxylic Acid)

發酵環境酸化是影響生質沼氣產量下降之關鍵(Kim *et al.*, 2003)，其中，消化槽中揮發性脂肪酸常係造成酸化之主要物質。透過電發酵技術，可將揮發性脂肪酸分解並合成高附加價值產品，例如：乳酸(Lactic Acid, $C_3H_6O_3$)、琥珀酸(Succinic Acid, $C_4H_6O_4$)、離胺酸(Lysine, $C_6H_{14}N_2O_2$)等。以琥珀酸為例，Cok *et al.* (2014) 進行生命週期評估研究，發現傳統生產琥珀酸所產生之溫室氣體與能耗，有一半係來自於原物料(葡萄糖)之取得；透過電發酵技術產製琥珀酸，可降低原物料取得所造成之環境衝擊。

4. 優先研究方向(Priority Research Directions)

4.1 開發新穎電極材料與反應槽設計

為提升電發酵技術績效與應用，高效率且低成本之電極材料扮演重要關鍵。目前已有研究發現在使用碳刷作為電極時(Liu *et al.*, 2019)，即使不增加電壓也有助於減少揮發性脂肪酸含量，同時增加甲烷生成；若係外加電壓，則更顯著地提升效果。除外加電壓或電場等方式外，另有研究指出，添加磁場亦有助於提升傳統厭氧消化之績效(Qu *et al.*, 2020)。除農業廢棄物外，發酵料源可擴大至廚餘、屠宰廢棄物等(Liu *et al.*, 2019)；於發酵程序設計上，建議可使用至少兩階段反應器：第一階段為傳統厭氧消化處理，進行生質沼氣生產；第二階段為利用電發酵技術，提高生物沼氣之回收，並生產具附加價值之生質產物。

4.2 結合分子生物技術優選微生物菌相

電發酵技術主要仰賴電活性細菌之間的交互反應，不論是純培養或是共培養之方式，都需要考量如何提供適當條件微生物來進行微生物的培養。於技術面，次世代微生物核醣體DNA定序能隨時間及物化條件變化有效追蹤糞便淤泥之菌相變化，透過此技術，工程師能操縱不同組合之電發酵菌叢，進而達到特定目標產物產量最大化之目的(Chang *et al.*, 2020)；抑或藉由此技術分析有機質或污泥中之原生主要菌群，找出適合共培養之電活性菌種，或是介質型微生物，幫助發酵反應之進行，進一步提升原條件下之主要產物之產量。

4.3 由沼氣、沼液及沼渣精煉高值化生物產品

從產品應用端角度，將電發酵產品(包括：沼氣、沼液及沼渣)價值提升係加速生物精煉邁向循環經濟之重要環節，未來優先研究方向應至少包括三大方向，即沼氣純化再利用、多元化沼液產品與沼渣轉製成生物炭。以沼氣純化再利用為例，生物沼氣中，利用甲烷與氫氣為原料進行發電。傳統上常以厭氧消化方式取得甲烷，但如今電發酵技術被證實可以產生更高產量的甲烷，而生物沼氣在汽電共生後，產生許多二氧化碳，透過電發酵技術可有效利用二氧化碳為反應物，並轉化為其他生質產品；然而，電發酵技術雖具可行性與潛力，但亦有研究指出，於工程實務面上，電發酵產能至少需大於 500 W/m^3 ，才具有經濟效益(Kumar *et al.*, 2018a)。以多元化沼液產品為例，沼液中含有許多高附加價值產物，例如：琥珀酸、離胺酸、丙二醇等，相較於傳統厭氧消化忽視這些副產物的做法，電發酵技術存在著提煉高價值產物的可能性。

透過膜分離等技術，可將電發酵中有價值產物進行純化；而考慮到從電解液(沼液)中分

離出目標產物，電解液或是發酵槽中之液體pH需保持在一定範圍內。揮發性脂肪酸濃度過高會抑制微生物之活性，因此在提煉特殊有機酸時，需要掌握反應環境之pH；此外，電發酵技術整合電化學脫鹽系統，可結合水質淨化與有機物提煉，近來被視為綠色創新技術(Kumar *et al.*, 2018a)。以沼渣轉製成生物炭為例，生物沼渣可利用熱解或是焙燒等方式，將沼渣中水份含量降低，提高其中碳成分的比例，生物炭因具有多孔隙、大表面積等特性，可作為微生物的棲息場所(Zhou *et al.*, 2019)。若使用於受污染之土壤中，則可吸附污染物質，減低污染衝擊。雖說沼渣的電子傳遞效率低於沼液，但依然還是可以利用電發酵技術，於沼渣中再提煉出其他高價值產物的方式。

5. 結 語

電發酵系統相較於其他電化學系統來說，具有能量(電流)需求低之優勢，且與一般厭氧消化技術相比，電發酵不論是在甲烷的產量，還是氫氣之產量，都具有驚人之成效。電發酵技術本身是透過大致三種方式來進行電子傳遞，直接傳遞、電活性微生物與介質型電活性微生物之作用，與過去厭氧消化之反應途徑相比更為多元。電發酵技術本身也有很多影響因素，如電極材質、反應物種類與濃度、環境之溫度與pH值、還有電壓與電流大小等；雖說有諸多需控制的因素，但其在未來發展性上，電發酵技術之應用可產生生質能源與有附加價值有機物，同時可減少農業廢棄物之污染問題，具有非常高之研究價值。

致 謝

由衷感謝科技部計畫支持(計畫編號：MOST 109-2636-M-002-013)，使本研究得以順利進行。

參考文獻

- Agler, M. T., B. A. Wrenn, S. H. Zinder & L. T. Angenent, 2011. Waste to bioproduct conversion with undefined mixed cultures: the carboxylate platform. *Trends in biotechnology*, 29(2), 70-78.
- Araújo, O. Q., M. A. Z. Coelho, I. C. Margarit, C. A. Vaz-Junior & M. H. M. Rocha-Leão, 2004. Electrical stimulation of *Saccharomyces cerevisiae* cultures. *Brazilian Journal of Microbiology*, 35(1-2), 97-103.
- Bahari, M., M. A. Malmberg, D. M. Brown, S. Hadi Nazari, R. S. Lewis, G. D. Watt, & J. N. Harb, 2020. Oxidation efficiency of glucose using viologen mediators for glucose fuel cell applications with non-precious anodes. *Applied Energy*, 261.
- Borello, D., G. Gagliardi, G. Aimola, V. Ancona, P. Grenni, G. Bagnuolo, G. L. Garbini, L. Rolando & A. Barra Caracciolo, 2020. Use of microbial fuel cells for soil remediation: A preliminary study on DDE. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Budiardjo, M. A., Syafrudin, A. J. Effendi, S. Hidayat, C. Purnawan, A. I. D. Lantasi, F. I. Muhammad & B. S. Ramadan, 2020. Waste valorization using solid-phase microbial fuel cells (SMFCs): Recent trends and status. *J Environ Manage*, 277, 111417.
- Chandrasekhar, K. Y. H. Ahn, 2017. Effectiveness of piggery waste treatment using microbial fuel cells coupled with elutriated-phased acid fermentation. *Bioresource technology*, 244, 650-657.
- Chandrasekhar, K., K. Amulya & S. V. Mohan, 2015. Solid phase bio-electrofermentation of food waste to harvest value-added products associated with waste remediation. *Waste*

- management*, 45, 57-65.
- Chandrasekhar, K. & S. V. Mohan, 2012. Bio-electrochemical remediation of real field petroleum sludge as an electron donor with simultaneous power generation facilitates biotransformation of PAH: effect of substrate concentration. *Bioresource technology*, 110, 517-525.
- Chang, C.-C., W. Kao & C.-P. Yu, 2020. Assessment of voltage reversal effects in the serially connected biocathode-based microbial fuel cells through treatment performance, electrochemical and microbial community analysis. *Chemical Engineering Journal*, 397.
- Choi, O., T. Kim, H. M. Woo & Y. Um, 2014. Electricity-driven metabolic shift through direct electron uptake by electroactive heterotroph *Clostridium pasteurianum*. *Scientific reports*, 4, 6961.
- Cok, B., I. Tsiropoulos, A. L. Roes & M. K. Patel, 2014. Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 8(1), 16-29.
- Flynn, J.M., D. E. Ross, K. A. Hunt, D. R. Bond & J. A. Gralnick, 2010. Enabling unbalanced fermentations by using engineered electrode-interfaced bacteria. *MBio*, 1(5), e00190-10.
- Gildemyn, S., K. Verbeeck, R. Slabbinck, S. J. Andersen, A. PrévotEAU and K. Rabaey, 2015. Integrated production, extraction, and concentration of acetic acid from CO₂ through microbial electrosynthesis. *Environmental Science & Technology Letters*, 2(11), 325-328.
- Hongo, M. & M. Iwahara, 1979. Application of electro-energizing method to L-glutamic acid fermentation. *Agricultural and Biological Chemistry*, 43(10), 2075-2081.
- Jeon, B.-Y., T.-S. Hwang and D.-H. Park, 2009. Electrochemical and biochemical analysis of ethanol fermentation of *Zygomonas mobilis* KCCM11336. *Journal of microbiology and biotechnology*, 19(7), 666-674.
- Jia, X., M. Li, Y. Wang, Y. Wu, L. Zhu, X. Wang & Y. Zhao, 2020. Enhancement of hydrogen production and energy recovery through electro-fermentation from the dark fermentation effluent of food waste. *Environmental Science and Ecotechnology*, 1, 100006.
- Jiang, Y., L. Lu, H. Wang, R. Shen, Z. Ge, D. Hou, X. Chen, P. Liang, X. Huang & Z. J. Ren, 2018. Electrochemical control of redox potential arrests methanogenesis and regulates products in mixed culture electro-fermentation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 8650-8658.
- Khosravanipour Mostafazadeh, A., P. Drogui, S. K. Brar, R. D. Tyagi, Y. L. Bihan & G. Buelna, 2017. Microbial electrosynthesis of solvents and alcoholic biofuels from nutrient waste: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 940-954.
- Kim, M., C. Y. Gomec, Y. Ahn & R. Speece, 2003. Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environmental technology* 24, 1183-1190.
- Kracke, F. & J. O. Krömer, 2014. Identifying target processes for microbial electrosynthesis by elementary mode analysis. *BMC bioinformatics*, 15(1), 410.
- Kumar, P., K. Chandrasekhar, A. Kumari, E. Sathiyamoorthi & B. S. Kim, 2018a. Electro-Fermentation in Aid of Bioenergy and Biopolymers. *Energies*, 11(2).

- Kumar, P., K. Chandrasekhar, A. Kumari, E. Sathiyamoorthi & B. S. Kim, 2018b. Electro-fermentation in aid of bioenergy and biopolymers. *Energies*, 11(2), 343.
- Kumar, P., S. K. Patel, J. -K. Lee & V. C. Kalia, 2013. Extending the limits of *Bacillus* for novel biotechnological applications. *Biotechnology advances*, 31(8), 1543-1561.
- Liu, S., Z. Deng, H. Li & K. Feng, 2019. Contribution of electrodes and electric current to process stability and methane production during the electro-fermentation of food waste. *Bioresource technology*, 288, 121536.
- Luo, H., J. Bai, J. He, G. Liu, Y. Lu, R. Zhang & C. Zeng, 2020. Sulfate reduction and elemental sulfur recovery using photoelectric microbial electrolysis cell. *Sci Total Environ*, 728, 138685.
- Mathew, A. S., J. Wang, J. Luo & S.-T. Yau, 2015. Enhanced ethanol production via electrostatically accelerated fermentation of glucose using *Saccharomyces cerevisiae*. *Scientific reports*, 5, 15713.
- Mézes, L., A. Bai, D. Nagy, I., Cinka & Z. Gabnai, 2017. Optimization of Raw Material Composition in an Agricultural Biogas Plant. *Trends in Renewable Energy*, 3(1), 61-75.
- Modestra, J. A., M. L. Babu & S. V. Mohan, 2015. Electro-fermentation of real-field acidogenic spent wash effluents for additional biohydrogen production with simultaneous treatment in a microbial electrolysis cell. *Separation and Purification Technology*, 150, 308-315.
- Mohan, S. V., G. Nikhil, P. Chiranjeevi, C. N. Reddy, M. Rohit, A. N. Kumar & O. Sarkar, 2016. Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: critical review and future perspectives. *Bioresource technology*, 215, 2-12.
- Moscoviz, R., J. Toledo-Alarcon, E. Trably & N. Bernet, 2016. Electro-Fermentation: How To Drive Fermentation Using Electrochemical Systems. *Trends Biotechnol*, 34(11), 856-865.
- Pan, S.-Y., C.-W. Li, Y.-Z. Huang, C. Fan, Y.-C. Tai & Y.-L. Chen, 2020. Composition-Oriented Estimation of Biogas Production from Major Culinary Wastes in an Anaerobic Bioreactor and its Associated CO₂ Reduction Potential. *Bioresource Technology*.
- Pan, S.-Y., Y. J. Lin, S. W. Snyder, H.-W. Ma & P.-C. Chiang, 2015. Development of Low-Carbon-Driven Bio-product Technology Using Lignocellulosic Substrates from Agriculture: Challenges and Perspectives. *Current Sustainable/Renewable Energy Reports*, 2(4), 145-154.
- Qu, G., P. Lv, Y. Cai, C. Tu, X. Ma & P. Ning, 2020. Enhanced anaerobic fermentation of dairy manure by microelectrolysis in electric and magnetic fields. *Renewable Energy*, 146, 2758-2765.
- Rabaey, K., P. Girguis & L. K. Nielsen, 2011. Metabolic and practical considerations on microbial electrosynthesis. *Current opinion in biotechnology*, 22(3), 371-377.
- Redwood, M. D., R. L. Orozco, A. J. Majewski & L. E. Macaskie, 2012. An integrated biohydrogen refinery: synergy of photofermentation, extractive fermentation and hydrothermal hydrolysis of food wastes. *Bioresource technology*, 119, 384-392.
- Ren, G., A. Hu, S. Huang, J. Ye, J. Tang & S. Zhou, 2018. Graphite-assisted electro-fermentation methanogenesis: Spectroelectrochemical and microbial community analyses of cathode biofilms. *Bioresource technology*, 269, 74-80.
- Sasaki, D., K. Sasaki, A. Watanabe, M. Morita, N.

- Matsumoto, Y. Igarashi & N. Ohmura, 2013. Operation of a cylindrical bioelectrochemical reactor containing carbon fiber fabric for efficient methane fermentation from thickened sewage sludge. *Bioresource technology*, 129, 366-373.
- Schievano, A., T. Pepe Sciarria, K. Vanbroekhoven, H. De Wever, S. Puig, S. J. Andersen, K. Rabaey & D. Pant, 2016. Electro-Fermentation - Merging Electrochemistry with Fermentation in Industrial Applications. *Trends Biotechnol*, 34(11), 866-878.
- Snyder, S. W., G. Petersen, C. Negri, T. Ezeji, N. Qureshi, K. Magrini, S. Datta, S. Peretti, Y. Liang & Y. Lin, 2015. *Commercializing biobased products: Opportunities, challenges, benefits, and risks*. Royal Society of Chemistry.
- Srikanth, S., M. V. Reddy & S. V. Mohan, 2012. Microaerophilic microenvironment at biocathode enhances electrogenesis with simultaneous synthesis of polyhydroxyalkanoates (PHA) in bioelectrochemical system (BES). *Bioresource technology*, 125, 291-299.
- Suzuki, M., E. Tamiya, H. Matsuoka, M. Sugi & I. Karube, 1986. Electrical stimulation of hybridoma cells producing monoclonal antibody to cAMP. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research*, 889(2), 149-155.
- Tartakovsky, B., M. -F. Manuel, V. Neburchilov, H. Wang & S. Guiot, 2008. Biocatalyzed hydrogen production in a continuous flow microbial fuel cell with a gas phase cathode. *Journal of Power Sources*, 182(1), 291-297.
- Thrash, J. C. & J. D. Coates, 2008. Direct and indirect electrical stimulation of microbial metabolism. *Environmental science & technology*, 42(11), 3921-3931.
- Velvizhi, G. & S. V. Mohan, 2017. Multi-electrode bioelectrochemical system for the treatment of high total dissolved solids bearing chemical based wastewater. *Bioresource technology*, 242, 77-86.
- Watson, V. J., M. Hatzell & B. E. Logan, 2015. Hydrogen production from continuous flow, microbial reverse-electrodialysis electrolysis cells treating fermentation wastewater. *Bioresour Technol*, 195, 51-6.
- Xafenias, N., M. O. Anunobi & V. Mapelli, 2015. Electrochemical startup increases 1, 3-propanediol titers in mixed-culture glycerol fermentations. *Process Biochemistry*, 50(10), 1499-1508.
- Yang, H.-Y., Y.-X. Wang, C.-S. He, Y. Qin, W.-Q. Li, W.-H. Li & Y. Mu, 2020. Redox mediator-modified biocathode enables highly efficient microbial electro-synthesis of methane from carbon dioxide. *Applied Energy*, 274.
- Zhou, G., X. Xu, X. Qiu & J. Zhang, 2019. Biochar influences the succession of microbial communities and the metabolic functions during rice straw composting with pig manure. *Bioresour Technol*, 272, 10-18.
- Zhou, M., J. Chen, S. Freguia, K. Rabaey & J. R. Keller, 2013. Carbon and electron fluxes during the electricity driven 1, 3-propanediol biosynthesis from glycerol. *Environmental science & technology*, 47(19), 11199-11205.

Application of Electrofermentation Technologies for Converting Agricultural Wastes into Biofuel and Bioresource: Retrospect and Prospect

Hung-Cheng Lin¹ Shu-Yuan Pan^{2*} Po-Hsiang Wang^{3,4}

ABSTRACT

Agricultural wastes (e.g., swine manure) were mainly treated by the three-stage treatment or the sequencing batch reactor activated sludge processes, where the produced sludge could be used as a fertilizer and/or as a filler in construction. Anaerobic digestion (AD) is a feasible process of utilizing agricultural wastes to produce the bioenergy (e.g., biogas). Electrofermentation (EF) is a recently developed technology harnessing the electron chemistry system to drive the microbes' fermentation. Compared to the traditional AD, the EF was found to be capable of enhancing the yield of biomass refinery via small current manipulation, along with a better performance. Particularly, the EF technology can reduce the concentrations of organic substances in the agricultural waste stream while generate value-added products (e.g., organic acids). This review article systematically summarizes the mechanisms and the performance of EF technologies for agricultural wastes in the literature. This article also proposed three priority research directions for the EF technology in the future.

Keywords: Circular Bioeconomy, Electrochemistry, Biorefinery, Anaerobic Digestion, Microbial Fermentation.

¹Master Student, Department of Bioenvironmental Systems Engineering, National Taiwan University.

²Assistant Professor, Department of Bioenvironmental Systems Engineering, National Taiwan University.

³Assistant Professor, Graduate Institute of Environmental Engineering, National Central University.

⁴Affiliated Scientist, Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology.

* Corresponding Author, Phone: +886-2-33663453, E-mail: sypan@ntu.edu.tw

Received Date: August 31, 2020

Revised Date: November 4, 2020

Accepted Date: November 10, 2020