

跨領域永續研究整合型計畫:

臺灣國立大學系統年輕學者創新性合作計畫執行報告格式

申請單位	國立暨南國際大學
總計畫主持人	陳谷汎
總計畫名稱 (中文)	<u>以區域特色農業剩餘資材發展生物炭之永續型環境整治及資源生產應用與生物風險評估</u>
總計畫名稱 (英文)	Regionally-characteristic agricultural residue-derived biochar for sustainable environmental remediation, resource production and conversion, and its biological risk assessment
子計畫主持人	陳谷汎、林坤儀、林家驊
中文摘要	<p>南投縣茭白筍產量佔全國 95%，竹林面積居全國之冠，若農業剩餘資材未妥善處理，對於農村景觀、衛生條件、環境品質及居民健康影響相甚鉅，也造成可用資源之浪費。子計畫一製備區域特色農業剩餘資材為基礎之茭白筍殼炭可有效去除有機物、重金屬、營養鹽，加以改質後茭白筍殼炭對磷酸鹽的去除效率在 5 g/L 時有最佳的去除效率，而改質茭白筍殼炭則會隨著劑量增加對磷酸鹽的去除效率也提高，未來可應用於農業迴歸水處理。子計畫二以不同竹炭應用於生質衍生物香草醇之氧化轉換高值化之香草醛，使用生物炭作為無金屬/無需氧化藥劑之永續型觸媒，相較於原始生物炭，TEMPO@生物炭對香草醇有顯著催化特性的提升，且三種竹子 TEMPO@生物炭皆可達成 95% 以上的轉換率。麻竹 TEMPO@生物炭有較優異的表現，在 90 分鐘時轉換率即達到 100%。子計畫三進一步探討所製作之生物炭之生物風險評估，研究結果顯示，茭白筍殼炭在未來的應用上，須注意劑量上的運用，使用低濃度劑量對人體健康無虞，但暴露於高濃度劑量下對人體則具有危害性。</p>

<p>英文摘要</p>	<p>Nantou County accounts for 95% of the total production of water bamboo shoots in Taiwan and has the largest bamboo forest area in the country. Improper handling of agricultural residues can significantly affect rural landscapes, sanitation, environmental quality, and public health, as well as lead to the waste of available resources. Biochar prepared from water bamboo shoot husks in Subproject 1 can effectively remove organic matter, heavy metals, and nutrients. Modified water bamboo biochar has the best efficiency for phosphate removal at a concentration of 5 g/L, and the removal efficiency increases with increasing charcoal dosage. This material can be applied to agricultural return flow treatment in the future. In Subproject 2, bamboo biochar is used as a sustainable catalyst for oxidizing bio-derived products such as vanillyl alcohol to vanillin. Compared to pristine biochar, TEMPO@biochar significantly improves catalytic performance of vanillyl alcohol, and all three types of bamboo charcoal can achieve a conversion efficiency of over 95%. Among them, Ma bamboo (<i>Dendrocalamus latiflorus</i> Munro) TEMPO@biochar exhibits excellent performance, achieving a conversion efficiency of 100% in 90 minutes. Furthermore, a bio-risk assessment of the produced biochar is conducted. In future applications of bamboo shoot shell charcoal, attention should be paid to the dosage used. Low biochar dosage poses no risk to human health, but exposure to high biochar dosage is harmful.</p>
<p>執行方法及步驟</p>	<p>子計畫 1-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭應用於農業迴歸水淨化與肥料釋放之研究</p> <p>具備在 600 及 700 °C 條件下製備茭白筍殼炭之技術，並成功的應用於水中重金屬、有機物之去除及土壤 pH 調整上，惟茭白筍殼炭對營養鹽氮磷之去除效果較差，因此需進一步改質以提升其吸附氮磷之能力。目前生物炭之改質，常以酸、鹼、氮、硼、磷、</p>

硫及金屬等化學物質進行(Sevilla & Mokaya, 2014)，本研究選用地殼中常見且相對較無毒性之元素如鐵、鋁或錳等金屬，對生物炭進行改質。計畫執行步驟如下：

步驟一 相關文獻、資料收集與彙整。蒐集國內外相關文獻與最新資料，尤其著重於生物炭製作及改質、污染物吸脫附能力與機制，生物炭土壤改良應用等，並依據彙整之資訊對本計畫之研究方法與步驟進行適當的修正。

步驟二 生物炭製備。將農業剩餘資材以清水沖洗後剪成塊狀，至入烘箱中以 105°C 烘乾脫水後，倒入破碎機絞碎並使用 10 mesh (2 mm) 篩網過篩，再將粉狀原料放至坩鍋，放入高溫爐通入氮氣 1 L/min 鍛燒溫度 700 °C 碳化兩小時後，以 DI 水清洗去除附著的雜質，最後再進行烘乾，完成生物炭材的製作。

步驟三 生物炭改質。將製備好之生物炭加入不同濃度鐵、鋁或錳鹽溶液，充分攪拌混合 0.5 小時後，置入高溫爐於 700 °C 下鍛燒 0.5 小時，再以 DI 水清洗，最後進行烘乾，獲得改質之生物炭。此外，本步驟亦將選用子計畫二製作之竹炭進行改質。

步驟四 以批次實驗探討生物炭及改質生物炭吸脫附營養鹽之能力。本步驟將選用兩種適合之炭材，探討不同氮、磷濃度、不同生物炭劑量、不同 pH 及不同溫度對生物炭去除氮、磷之影響，吸附實驗進行時，於不同時間取樣分析，直至吸附飽和。將吸附飽和污染物之吸附劑的溶液倒掉，加入定量去離子水倒入瓶中，進行脫附反應。吸脫附反應於恆溫震盪培養箱(控制溫度於 25°C)，以 150 rpm 轉速進行。此步驟將可瞭解未來進行水質淨化與土壤改良時，最佳操作條件及單位重炭材可吸附與釋放之營養鹽量。分析項目為氮、磷，實驗期間並監測 pH、EC 等參數。

步驟五 生物炭與改質生物炭特性分析。分析本試驗發展之生物炭材於吸附反應前後之化學性質及物理特性，提供後續實驗結果討論之參考。分析項目包含孔隙結果、孔徑、比表面積、X-射線光電子光譜(XPS)、元素分析(EA)、界達電位、官能基、SEM、TEM 等項目。

步驟六 生物炭與改質生物炭去除污染物之吸附動力、等溫吸附模式及機制之探討。在本步驟中，我們將藉由步

驟四及步驟五之結果，以擬一階及擬二階動力模式，探討生物炭去除水中氮、磷之吸附速率常數，瞭解何種動力模式較符合污染物質之去除。此外，我們亦探討生物炭吸附營養鹽之等溫吸附模式，並藉由表面特性分析結果瞭解其吸附污染物之機制。

步驟七 評估碳材製作、水質淨化與土壤改良所需之成本。本步驟將根據實驗結果及相關處理程序所需之花費，針對生物炭製作與改質(包含高溫爐使用電力、氣體用量與化學藥劑)、水質淨化與生物炭應用於土壤改良所需之成本效益進行評估。

子計畫 2-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭作為永續型觸媒應用於生質衍生物高價值化轉換

以中部區域竹類農業剩餘資材製備應用於木質纖維素衍生物高價值再利用之生物炭基催化劑，本計畫執行方法步驟詳情如下：

步驟一 農業資材前處理。將桂竹/麻竹/孟宗竹廢棄物先進行破碎處理磨成竹屑後，以過篩器(40–60 mesh)進行過篩。

步驟二 農業資材改質。接著將過篩後的竹屑(10g)裝入血清瓶中，並依序加入 50 毫升的 DI 水與磷酸(85%)6.26 毫升，將其在室溫下攪拌 12 小時。攪拌過後，將其置於真空烘箱中，並設定 105°C下烘 12 小時。

步驟三 改質生物炭製備。烘乾後，將得到的固體取出置於陶瓷小船中，接著在通入氮氣的環境下炭化 850°C，持溫 2 小時，升溫速率為每分鐘 10°C。炭化完成後所得到的黑色粉體即為氮、磷摻雜生物炭。

步驟四 香草醇催化轉換。將香草醇(150 毫克)，溶於 20 毫升的異丙醇中，並置於加熱反應器中，接著加入約 100 毫克的磷化生物炭催化劑。

步驟五 香草醛生成及分析。在設定的反應條件下進行加熱反應，反應完成後將反應後的液體進行過濾並以 HPLC 進行分析。

子計畫 3-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭之生物風險評估

本子計畫將以子計畫 1 及子計畫 2 所製備之生物炭進行人體腎毒性評估。實驗將利用人類腎臟細胞(HEK293)進行生物炭之細胞毒性，包含細胞死亡、發炎反應及基因毒性等相關生物因子之分析。人類腎臟毒性效應之檢測主要將以下列檢測方法進行：

	<p>步驟一 細胞毒性檢測：實驗主要利用 MTT 試劑之反應來觀察不同生物炭對 HEK293 細胞存活率之影響。</p> <p>步驟二 細胞死亡機制檢測：實驗主要利用 JC-1 及 DAPGreen dye 來觀察不同生物炭誘發 HEK293 細胞死亡之途徑。</p> <p>步驟三 細胞氧化損傷檢測：實驗主要利用螢光探針 DCFH-DA，來觀察不同生物炭對 HEK293 細胞內活性氧物(ROS)累積之影響。</p> <p>步驟四 細胞發炎反應檢測：實驗主要利用 ELISA kit 和 Western Blot 方法來觀察不同生物炭對 HEK293 細胞內發炎因子 (IL-1β、IL-6 和 IL-8 等) 誘發之影響。</p> <p>步驟五 細胞屏障損害及腎相關疾病誘發風險檢測：實驗主要利用 Western Blot 方法來觀察不同生物炭對 HEK293 細胞內緊密連結蛋白(ZO-1)及腎臟疾病因子 (AAT 和 NLRP3 等) 誘發之影響。</p> <p>本子計畫所得之生物毒性研究成果將與實驗，將與子計畫 1 及子計畫 2 中生物炭之物化特性做整合，藉以進一步確認生物炭可能對人體腎臟之危害因子。希望藉由所獲得之成果了解本研究生物炭之人類暴露風險及影響，以利未來本研究所研發之生物炭能在保障生物安全的前提，持續高度發展。</p>
<p>成果與績效</p>	<p>子計畫 1-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭應用於農業迴歸水淨化與肥料釋放之研究</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 茭白筍殼炭改質：筍殼經高溫過碳化後產生茭白筍殼炭並在表層形成擁有許多圓形凹狀孔隙及小孔洞，能提供<u>吸附污染物</u>之空間。經改質後茭白筍殼炭表面具有網狀結構 (鋁)，能提高材料之比表面積及表面電性。由 EDS Mapping 圖可得知，生物碳上有測定到鋁元素，證實複合物有合成成功。 2. 不同碳化茭白筍殼劑量下對 AO7 及 Cu²⁺之去除率：當茭白筍殼碳鍛燒溫度提高(500、600、700$^{\circ}$C)，可增進 AO7 溶液之去除效率。當碳化茭白筍殼劑量提高時(WBC600$^{\circ}$C：1、3、5、7、10 mg/L)，可增進 AO7 及 Cu²⁺溶液之去除效率。 3. 不同劑量茭白筍殼炭對硝酸鹽氮去除效率(實驗條件: NO₃-N = 5 mg/L；WBC400$^{\circ}$C= 1、5 及 10 g/L)：不同茭白筍殼炭劑量對硝酸鹽氮去除效率為 10 g/L 最佳，5 g/L 次之，顯示碳化茭白筍殼具

有吸附硝酸鹽氮之能力，其茭白筍殼炭劑量提高時，可增進水中硝酸鹽氮之去除效率。

4. **不同劑量茭白筍殼炭及改質茭白筍殼炭對磷酸鹽去除效率(實驗條件: $\text{PO}_4^{3-} = 50 \text{ mg/L}$; $\text{WBC}_{600^\circ\text{C}}$ & $\text{Al-WBC}_{600^\circ\text{C}} = 1.25$ 、 2.5 、 5 及 10 g/L)**，磷酸鹽去除效率為改質茭白筍殼炭大於茭白筍殼炭，顯示茭白筍殼炭經改質後能提升對磷酸鹽的吸附效率。茭白筍殼炭劑量提高時，可增進水中磷酸鹽之去除效率，然而當茭白筍殼炭在 5 g/L 後去除效率趨緩，可能因過多茭白筍殼炭會造成團聚的現象並減少吸附面積，導致吸附能力降低。改質茭白筍殼炭劑量提高時，對磷酸鹽的去除效果也越好，將金屬結合生物炭能提高電位的接合點及比表面積，因此能提高對磷酸鹽的去除。

子計畫 2-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭作為永續型觸媒應用於生質衍生物高價值化轉換

1. **改質生物炭製備**：竹類(桂竹/麻竹/孟宗)剩餘資材可製備成具催化特性之 TEMPO@生物炭基催化劑。
2. **香草醇催化轉換**：單純只有生物炭時，效果不好。TEMPO@生物炭則有顯著的提升，並加入 CuBr 作為催化劑時，三種不同竹子的反應皆有 95% 以上的轉換率。三種竹子 TEMPO@生物炭在烘箱及微波兩種不同的反應環境下，皆是在微波反應下有較好的效果。三種竹子 TEMPO@生物炭在不同時間下的比較。轉換率會隨著時間增長而提升，麻竹 TEMPO@生物炭有較優異的表現，在 90 分鐘時轉換率即達到 100%。在不同溫度下的比較，當在 120°C 的條件反應下，三種竹子 TEMPO@生物炭皆有良好的轉換率，且轉換率會隨著溫度增加而提升。

子計畫 3-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭之生物風險評估

1. **細胞毒性檢測**：從人類腎臟細胞(HEK293)和人類內皮細胞(EA.hy926) 細胞存活率的結果中得知，茭白筍殼炭在低濃度(正常人類暴露量)時，無顯著毒性產生，但在高濃度(如製造工作者)時，會有顯著毒性產生。從 HEK293 和 EA.hy926 細胞型態在高濃度($500\mu\text{g/mL}$ 及 $1000\mu\text{g/mL}$ 以上)暴露情形下

	<p>會有<u>形態上的改變</u>(觸手萎縮)，<u>低濃度</u>時細胞就<u>較無形態上的改變</u>。</p> <p>2. <u>細胞氧化損傷檢測</u>：茭白筍殼碳對兩株細胞在<u>高濃度</u>都會產生 ROS(活性氧物質) 並導致細胞死亡。</p> <p>3. <u>細胞死亡損傷機制檢測</u>：對於 HEK293 和 EA.hy926 細胞細胞暴露於茭白筍生物炭中時，<u>高濃度情形下確定不是透過凋亡(Apoptosis)的途徑</u>，使細胞死亡。由 1000µg/mL 時無凋亡的綠螢光，有沒有無凋亡的紅螢光，證實<u>細胞死亡不是透過凋亡途徑</u>。</p> <p>4. <u>細胞發炎反應檢測</u>：發炎因子 IL-6 檢測中得知<u>高濃度</u>確實會使<u>兩株正常細胞顯著表達</u>，<u>低濃度</u>則不會有顯著表達。</p>
<p>對永續議題之 貢獻</p>	<p>本研究計畫聚焦於聯合國永續發展目標(SDG)12-「負責任的消費與生產」，針對農業剩餘資材進行資源循環與回收再利用之研究，以逐步達成聯合國永續發展目標。</p> <p>子計畫 1-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭應用於農業迴歸水淨化與肥料釋放之研究，所發展之生物炭，除可有效淨化農業迴歸水，降低非點源污染外，投入田間亦有保水、保肥、提升土壤 pH 及匯碳之功能，可減少肥料使用並協助作物生長。製作之生物炭供相關之子計畫進行高質化及生物毒性研究，進行更廣泛之研究與應用。所選用之農業剩餘資材來源集中於南投縣埔里鎮，技術發展成功後未來可在小區域有效收集，解決區域農業剩餘資材造成之環境問題，達成特色農業剩餘資材永續循環再利用之目標。</p> <p>子計畫 2-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭作為永續型觸媒應用於生質衍生物高價值化轉換，以中部區域竹類農業剩餘資材，孟宗竹/麻竹/桂竹的農業資材剩餘物轉換成生物炭，並且透過磷化改質形成無金屬/無需氧化藥劑之永續型觸媒，為本計畫農業資材剩餘物多元再利用以及高價值增加新途徑和技術，更可額外的產出更高價值的產物，取代傳統化石原料，可以說是一舉兩得。製作之生物炭亦可提供其他子計畫進行高質化及生物毒性研究，進行更廣泛之研究與應用。</p> <p>子計畫 3-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭之生物風險評估，主要將針對其他子計畫之生物炭材料進行生物毒性檢測，所得之研究成果將可以供其他子計畫進</p>

	<p>行生物炭研發改質之參考。本計畫所研發之生物炭材料可以在兼顧生物安全性的前提下，達成環境永續之目標。為了達成上述目標本研究將以人類正常腎細胞之體外評估系統來進行新型生物炭之人體腎毒性檢測。相信藉由完整生物炭之人體腎毒性探討，將可更深入了解不同製備原料、不同製備條件及不同特性生物炭可能對人體之危害風險。此結果除了可以初步釐清本研究新型生物炭是否會對生物體產生危害風險外，其他子計畫亦可參考本子計畫之評估結果進行生物炭製備條件之修正。本研究成果亦可供未來相關新型生物炭技術研發參考。</p>
<p>結論與建議</p>	<p>子計畫 1-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭應用於農業迴歸水淨化與肥料釋放之研究</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 茭白筍殼炭可有效去除有機物、重金屬、營養鹽。 2. 茭白筍殼炭劑量對硝酸鹽氮去除效率為 $10 > 5 > 1 \text{ g/L}$，顯示茭白筍殼炭具有吸附硝酸鹽氮之能力，碳化茭白筍殼劑量提高時，可增進硝酸鹽氮溶液之去除效率。 3. 磷酸鹽去除效率為改質茭白筍殼炭 $>$ 茭白筍殼炭，顯示茭白筍殼炭經改質後能提升對磷酸鹽的吸附效率。 4. 茭白筍殼炭對磷酸鹽的去除效率在 5 g/L 時有最佳的去除效率，而改質茭白筍殼炭則會隨著劑量增加對磷酸鹽的去除效率也提高。 <p>子計畫 2-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭作為永續型觸媒應用於生質衍生物高價值化轉換</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 竹類剩餘資材可製備成具催化特性之 TEMPO@生物炭基催化劑。 2. 相較單純生物炭 Biochar，TEMPO@生物炭則有顯著催化特性的提升，並三種竹子 TEMPO@生物炭皆可達成 95% 以上的轉換率。 3. 麻竹 TEMPO@生物炭有較優異的表現，在 90 分鐘時轉換率即達到 100%。 <p>子計畫 3-以區域特色農業剩餘資材發展生物炭之生物風險評估</p>

	<ol style="list-style-type: none"> 1. 從細胞存活率的結果中得知，茭白筍殼炭在低濃度(正常人類暴露量)時，無顯著毒性產生，但在高濃度(如製造工作者)時，會有顯著毒性產生。從細胞型態可觀察出高濃度的茭白筍殼炭會使細胞變形表示對細胞造成影響。 2. 活性氧物質測定結果表示，兩株細胞在高濃度都會產生活性氧物質並導致細胞死亡。從細胞凋亡的實驗組別得知，細胞不是透過凋亡途徑死亡。發炎因子的部分，在高濃度時兩株細胞皆有發炎反應的產生。 3. 茭白筍殼炭在未來的應用上，須注意劑量上的運用，使用低濃度劑量對人體健康無虞，但暴露於高濃度劑量下對人體則具有危害性。
<p style="text-align: center;">附件</p>	

備註：

1. 本報告內容以5至10頁為限。
2. 報告繳交時請提供電子檔各1份至總計畫主持人所屬學校之研發處承辦人及本案承辦學校承辦人。