

きのこ廃菌床からの資源回収に及ぼす前処理の影響

長岡技術科学大学大学院 学生会員 ○岡部陽平, 齊藤耕平, 吉田理奈, 中村明靖
志田洋介, 小笠原渉, 幡本将史, 山口隆司
国際石油開発帝石株式会社 若山樹, 今田美郎

1. はじめに

近年, 食料と競合しないセルロース系バイオマス由来のエネルギーが注目を集めている. しかし, セルロース系バイオマスは, 主成分であるリグニン, ヘミセルロース, セルロースが複雑に絡み合った強固な結晶構造をとっており, 生物変換による有効利用は困難である. そのため, セルロース系バイオマスを生物変換により有効利用するには, 前処理によって結晶構造の破壊や阻害成分を除去する必要がある. そこで我々は, 前処理, 酵素糖化, メタン発酵を組み合わせた資源化プロセスを考案した. 本研究では, 国内で年間約30万トン排出されているきのこ廃菌床を対象として, 阻害成分であるリグニンの除去および酵素糖化における糖化率の向上を目的とし, 化学処理であるNaOH処理, 物理処理である熱水処理の2種をプロセスの前処理に適用した(図1). 本報告では, 両プロセスが各資源の収率に及ぼす影響について比較した.

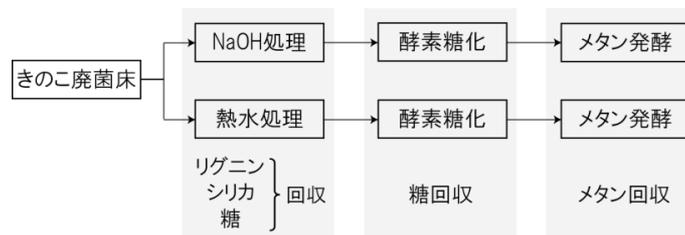


図1 資源化プロセスフロー図

2. 実験方法

本実験には, 新潟県内のきのこ栽培工場から収集したきのこ廃菌床を用いた. きのこ廃菌床の構成成分は, 1.0 g-DM (Dry Material) あたりセルロース 0.55 g, ヘミセルロース 0.27 g, リグニン 0.16 g, 灰分 0.02 g であった.

2.1 前処理試験

本実験では, 脱リグニンおよび酵素の接触性を向上させることに有効とされている NaOH 処理および熱水処理を行った.

2.1.1 NaOH 処理

NaOH 処理は蒸煮処理により行なった. NaOH 溶液濃度は 0.5, 1.0, 2.0%-NaOH (w/v) とした. きのこ廃菌床濃度は, VS (Volatile Solid) 基準で 5% (w/v) とした. 蒸煮温度はホットプレートを用いて 90°C, 処理時間は 90 min とした. 処理後, 固液分離を行い, 溶出したリグニン, シリカ, 糖の濃度測定を行った.

2.1.2 熱水処理

熱水処理には日東高圧 (株) 社製の熱水処理装置を用いた. きのこ廃菌床濃度は 3% (w/v, VS 基準) とした. 処理温度は 180, 200, 220°C, 処理時間は 30 min とした. 処理後, 固液分離を行い, 溶出したリグニン, シリカ, 糖の濃度測定を行った.

2.2 酵素糖化試験

酵素糖化試験には, (株) 明治の酵素製剤 (Meiselas) を用い, 酵素濃度は 3.0 g/L とした. NaOH 処理もしくは熱水処理を施したきのこ廃菌床の濃度は 5% (w/v, VS 基準) とした. 初期 pH は 5.0 に調整し, 反応容器であるバイアル瓶は 50°C の恒温槽において約 150 strokes/min で振とうさせた. 反応時間は 48 hr とした. 反応終了後, フェノール硫酸法にて溶解性全糖濃度 (回収糖) を測定した.

2.3 嫌気性生分解試験

植種汚泥には, 長岡市の下水処理場から採取した中温下水消化汚泥を用い, 分散処理後, 25 mM リン酸緩衝液による洗浄を施し試験に供した. 基質には NaOH 処理もしくは熱水処理後, 酵素糖化を行ったきのこ廃菌床を用い, 基質濃度は VS 基準で 5 g/L となるように調整した. 初期 pH は, 7.0 ± 0.1 に調整し, バイアル瓶は 35°C の恒温槽において約 100 strokes/min で振とうさせた. 生成ガス量および組成はガスクロマトグラフィーを用いて測定した. 試験期間は 30day とした.

[連絡先]: 〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 長岡技術科学大学 工学研究科 環境システム工学専攻
水圏土壌環境制御工学研究室 TEL: 0258-47-1611 (内線 6646) E-mail: s103312@stn.nagaokaut.ac.jp

[キーワード]: セルロース系バイオマス, NaOH 処理, 熱水処理, 酵素糖化, メタン発酵

3. 実験結果および考察

3.1 前処理

NaOH 処理の結果、糖の溶出率に大きな変化はなく、NaOH 濃度による影響は確認されなかった (図 2, A) . リグニンの溶出率は 0.5~1.0%-NaOH にかけて増加傾向を示した. また、シリカの溶出率は増加傾向を示し、2.0%-NaOH で最大となり 35%であった.

熱水処理においては、処理温度の上昇に伴いリグニン溶出率は増加、糖溶出率は減少する傾向が見られた (図 2, B). 糖溶出率の減少は、処理液中へ溶出した糖が有機酸類へ熱分解したことと起因すると考えられる¹⁾. シリカ溶出率に処理温度による影響は見られなかった. リグニン溶出率は熱水処理 220°C で最大となり 43%であった.

NaOH 処理はシリカおよびリグニンの溶出、熱水処理はリグニンの溶出に効果があると示唆された.

3.2 酵素糖化

NaOH 濃度の増加および熱水処理温度の上昇に伴い、糖回収量が増加した (図 3) . さらに、全ての系において、未処理のきのこ廃菌床を酵素糖化して得られる糖回収量 (0.04 g/g-DM) を上回ったことから、両前処理により酵素の接触性が向上したと考えられる. 最も多く糖を回収できた条件は 2.0%-NaOH で、糖回収量は 0.18 g/g-DM であった.

3.3 メタン発酵

メタン発酵試験は、酵素糖化を行なった後に発生する残渣を用いて行なった. NaOH 濃度の増加および熱水処理温度の上昇に伴い、メタン回収量は減少した (図 4) . これは、前段工程の前処理および酵素糖化において、メタン転換可能なセルロース、ヘミセルロース分がより多く糖へ変換したことと起因するものだと考えられる.

3.4 全工程における資源回収量

資源化プロセスの前処理に NaOH 処理、熱水処理を適用した結果、全ての系において 40%以上の資源を回収可能であることが明らかとなった (図 5) . 2.0%-NaOH のプロセスが最も資源の回収量が多く、きのこ廃菌床 1.00 g-DM から 0.51 g/g-DM の資源を回収可能であった.

4. まとめ

NaOH 処理はシリカおよびリグニンの溶出、熱水処理はリグニンの溶出に効果があると示唆された. 酵素糖化、メタン発酵のどちらにおいても、熱水処理よりも NaOH 処理の効果が大きかった. しかし、熱水処理は、製造工場等から発生する未利用な低品位廃熱の活用により、投入エネルギーコストを大幅に削減することが可能である. 今後、生成物の価値や各プロセスにかかる詳細なコストを加味したプロセスの評価を行う予定である.

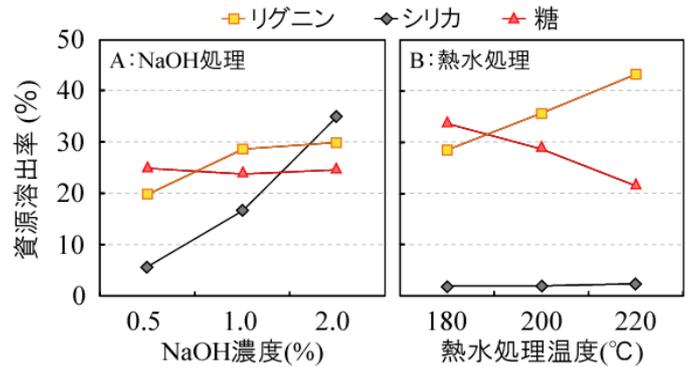


図2 各前処理における資源溶出率

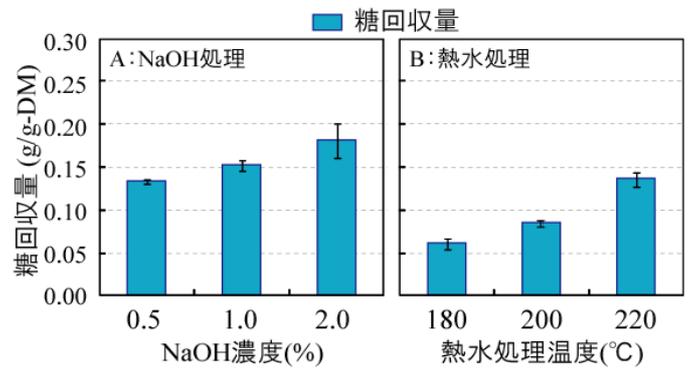


図3 酵素糖化における糖回収量

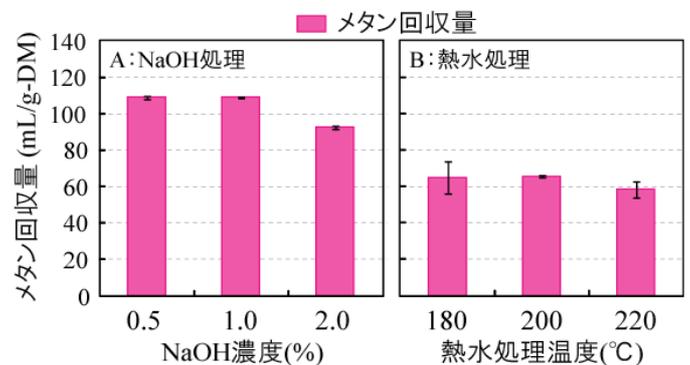


図4 メタン発酵におけるメタン回収量

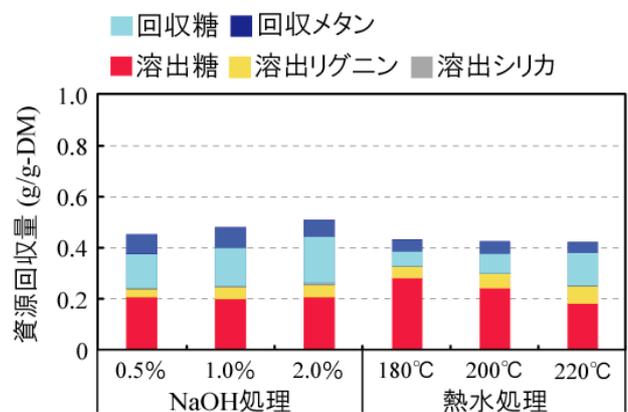


図5 全工程における資源回収量

参考文献

1) Sinağ, A et al., *Supercritical Fluids* 71, pp.80-85, 2012