

## 熱水処理によるセルロース系バイオマスからの資源回収量向上への効果

長岡技術科学大学大学院 (学) ○菅生亜美, 岡部陽平  
長岡技術科学大学 中村明靖, 志田洋介, 小笠原渉, (正) 幡本将史, (正) 山口隆司

### 1. はじめに

近年、食糧との競合が回避できるとして、農業残渣(セルロース系バイオマス)からの資源回収技術が注目されている。セルロース系バイオマスは、酵素などによる糖化工程を経ることで糖としての資源回収が可能である。しかしながら、セルロース系バイオマスは強固な構造をしており、バイオマスを直接糖化しても糖の回収は困難である。そのため、バイオマスに含まれるリグニンやシリカのような非糖化成分を除去する前処理を施す必要がある。

リグニンやシリカも工業的利用価値があることから、我々は前処理工程においてバイオマスから除去するシリカやリグニンも資源として捉えることとした。また、糖化後に排出される糖化残渣をメタン発酵に利用することで、最終残渣の低減およびメタンガスの回収を試みた。これにより、糖に固執しない多種資源回収プロセスの開発をめざした。

本研究では、プロセスの汎用性評価を目的として、対象バイオマスにもみ殻およびきのこ廃菌床を使用した。前処理方法には薬品を用いない熱水処理を適用し、資源回収量を測定した。

### 2. 実験方法

本実験に供したもみ殻およびきのこ廃菌床の成分構成を表 1 に示した。もみ殻は新潟県内から収集した、粉碎処理を施さないものを実験に使用し、きのこ廃菌床は新潟県内の栽培工場から収集したマイタケ栽培後の塊状の廃菌床をほぐし、実験に使用した。

#### 2-1. 前処理

熱水処理は、日東高圧(株)の熱水反応装置を用いて行った。基質であるもみ殻およびきのこ廃菌床の濃度は 5% (w/v, VS 基準), 処理温度は 140, 180, 220, 260°C, 処理時間は 30 min とした。処理後は固液分

表 1 もみ殻およびきのこ廃菌床の成分構成

	もみ殻	きのこ廃菌床
セルロース (% [w/w])	39	55
ヘミセルロース (% [w/w])	16	27
リグニン (% [w/w])	20	16
灰分 (% [w/w])	25	2
TS (Total Solid) (% [w/w])	87	41
VS (Volatile Solids) (% [w/w])	66	40
VS/TS (% [w/w])	76.4	98.3
COD (mg-COD/kg-wet weight)	808,000	533,000
COD (mg-COD/g-VS)	1,220	1,330

離を行い、処理液は 0.45 μm のろ紙でろ過した後、溶解したシリカ、リグニン、全糖濃度の測定を行った。シリカ、リグニン、全糖の分析はそれぞれ Tyrosine 法, Heteropoly Blue 法, フェノール・硫酸法を用いて行った。回収残渣は 105°C で乾燥させ、酵素糖化へ供した。各成分の溶出率は、もみ殻中の各成分含有量に対する各成分の溶出量の割合で算出した。

#### 2-2. 酵素糖化

酵素糖化は、(株) 明治の酵素製剤 Meiselase を酵素濃度 3.0 g/L で使用した。基質は前処理を施したもみ殻およびきのこ廃菌床とし、基質濃度は 5% (w/v, VS 基準) とした。初期 pH は 5.0 に調整し、50°C の恒温槽で 150 strokes/min で 48 h 振とう後、固液分離を行った。糖化液は 0.45 μm のろ紙でろ過した後、全糖濃度を測定し、1 g の乾燥原料 (Dry Material, DM) からの糖生成量を算出した。回収残渣はメタン発酵へ供した。

#### 2-3. メタン発酵

メタン発酵は、植種汚泥に長岡市の下水処理場から採取した中温下水消化汚泥を分散処理後、25 mM リン酸緩衝液による洗浄を施したのものを使用し、植種汚泥濃度は 5,000 mg-VS/L とした。基質には熱水処理、酵素糖化を行ったもみ殻およびきのこ廃菌床を用い、基質濃度は汚泥と 1:1 (w/w) となるよう、5,000 mg-VS/L とした。初期 pH は、7.0 ± 0.1 に調整し、35°C の恒温槽で 100 strokes/min で振とうさせ、生成ガス量および組成を測定した。組成の測定はガスクロマトグラフィーを用いた。試験期間は 30 day とした。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. 前処理

シリカの溶出率は、もみ殻およびきのこ廃菌床ともに同様な傾向を示し、処理温度によらず全体を通して 2 % 程度であり、熱水処理はシリカの溶出に適していないことが示唆された(図 1)。糖の溶出率は、もみ殻およびきのこ廃菌床で同様の傾向にあり、180°C で最大 35 % 程度溶出し、180°C を超えると処理温度の上昇に伴い糖の溶出は減少した。180°C を超える温度で処理した場合、有機酸の生成が確認されたため、一度溶出した糖の有機酸への過分解が考えられた。リグニンの溶出率は、もみ殻およびきのこ

キーワード セルロース系バイオマス, もみ殻, きのこ廃菌床, 熱水処理, 酵素糖化, メタン発酵

連絡先 〒940-2133 新潟県長岡市上富岡町1603-1 TEL.0258-47-1611 (6646)

こ廃菌床のどちらでも、処理温度の上昇に伴い増加する傾向にあった。しかしながら、その溶出率はもみ殻で最大 22%，きのご廃菌床で 48%であり、溶出率には違いが見られた。

3-2. 酵素糖化

前処理温度と糖生成量の関係は、もみ殻およびきのご廃菌床で同様の傾向にあり、220°C で最大となった(図2)。260°C 処理で糖生成量が減少した原因は、高温処理によって前処理において基質に含まれるセルロースおよびヘミセルロースが糖として溶出、分解したことや、前処理での TS の回収率が低くなったことなどが挙げられる。220°C 処理を施した場合の糖生成量はもみ殻で 0.10 g/g-DM、きのご廃菌床で 0.14 g/g-DM となった。それぞれ未処理基質と比較して、もみ殻で 12 倍、きのご廃菌床で 4 倍であった。また、糖回収率(基質に含まれる糖化可能成分あたりの糖回収量)は、もみ殻の方が高くなったことから、熱水処理の酵素糖化への効果はもみ殻の方が高いことが確認された。

3-3. メタン発酵

未処理(前処理および酵素糖化を施さないもの)のもみ殻およびきのご廃菌床をメタン発酵に利用した結果、それぞれ 32 mL/g-DM、102 mL/g-DM のメタンを生成した(図3)。もみ殻は、180°C 熱水処理の糖化残渣をメタン発酵に利用した方が未処理もみ殻よりもメタン生成量が 1.4 倍多くなった。これは、前処理や酵素糖化により、基質に含まれる生物分解可能な有機性成分の一部が易分解性成分に可溶化したためだと考えられる。しかしながら、きのご廃菌床では、糖化残渣を利用した方が未処理きのご廃菌床よりもメタン生成量が少なかった。この原因は、前処理および酵素糖化での TS 回収率が低かったことなどが考えられる。

3-4. 全工程における資源回収量

基質に 180°C の熱水処理を施すことで、もみ殻から最大 0.32 g/g-DM、きのご廃菌床から最大 0.44 g/g-DM の資源が回収可能であった(図4)。同条件で、もみ殻よりもきのご廃菌床の方が 1.4 倍高い資源回収量を得ることができた。しかしながら、両基質においてシリカの回収が少なく、有機性成分の回収率で比較すると、もみ殻が 38%，きのご廃菌床が 40%とほぼ同程度であった。

4. まとめ

前処理に熱水処理を適用することで、未処理基質と比較して、もみ殻で 12 倍、きのご廃菌床で 4 倍の糖が回収可能であった。また、もみ殻およびきのご廃菌床に、[熱水処理+酵素糖化+メタン発酵]の多種資源回収プロセスを適用させることで、それぞれ 0.32 g/g-DM、0.44 g/g-DM の資源回収が可能であった。

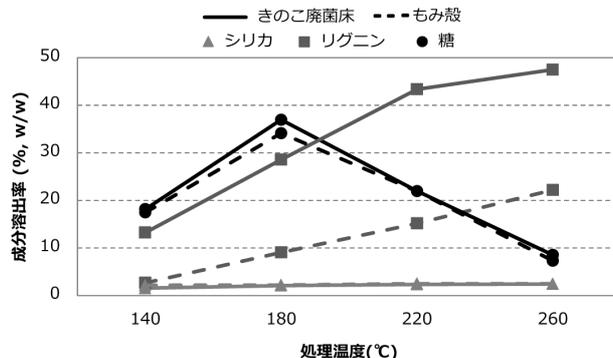


図1 前処理による各成分溶出率

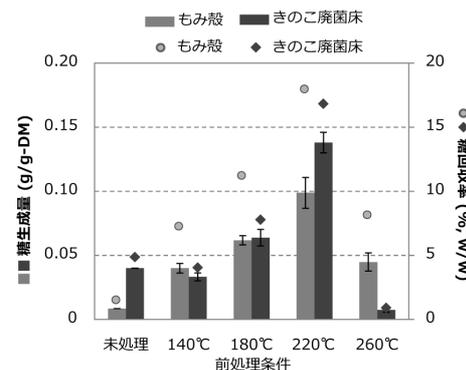


図2 酵素糖化による糖回収量

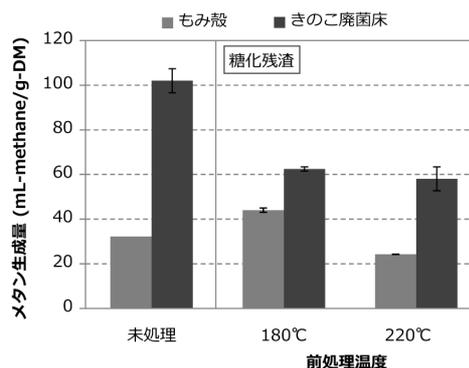


図3 メタン生成量

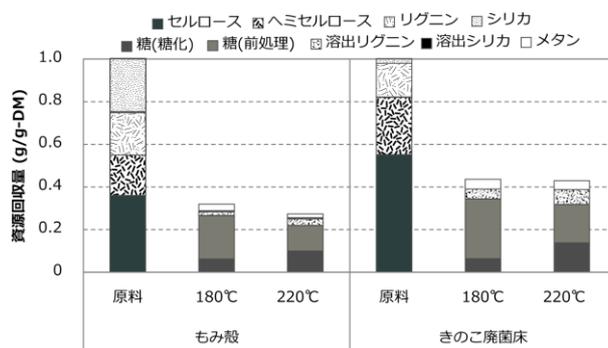


図4 資源回収量

どちらの基質を用いた場合でも、得られる傾向は同様であり、資源回収における、熱水処理の最適条件は 180°C であった。熱水処理はシリカの溶出に適さなかったため、シリカを多く含むもみ殻では、きのご廃菌床に比べ資源回収量は少なかったが、有機性成分の回収率は同等であった。