

## VII-27

## メタン発酵における紙類の可溶化

東北大学工学部 河野有梧

東北大学大学院工学研究科 角田俊司

静岡大学大学院工学研究科 正会員 宮原高志

東北大学大学院工学研究科 正会員 水野修

東北大学大学院工学研究科 フェロー ○野池達也

## 1. はじめに

本研究は、紙類を嫌気性消化する際に律速段階となる可溶化段階について検討する。

このことの背景として、余剰古紙が増加することが挙げられる。つまり、古紙利用率は、新聞紙・段ボールでは 50・90%とほぼ再利用の限界に達しており、古紙があまることが予想され、新たな古紙利用手段が必要とされる、ということである。

紙類のメタン発酵において、紙に含まれるリグニンおよび灰分は生物学的に難分解である。これら難分解性物質の紙類に占める割合が大きくなると、単位重量あたりの可溶化される有機物量が少なくなることが予想される。

本研究では、紙の種類がメタン生成量にどのような影響を及ぼすかを連続実験により検討した。

また、上質紙の両面に白土（ほぼ  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のような組成をもつ）<sup>1)</sup>が塗布されている両面カラー印刷紙（以下コート紙と呼ぶ）がどのように分解されていくかを回分実験により検討した。

## 2. 実験材料および方法

## 2.1 基質および種汚泥

コート紙を基質として、Y 市の汚泥消化槽より採取した中温消化汚泥に連続的に投入して、 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件で3ヶ月以上馴養し、そこから引き抜いた排液を回分実験の種汚泥として用いた。

## 2.2 コート紙を用いた回分実験

紙の分解に及ぼす添加剤（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）の影響を検討するために、コート紙を基質として回分実験を行い、その分解の様子を走査型電子顕微鏡および表面元素分析装置で観察した。実験装置として、振蕩培養機に容積 120mL のバイアル瓶を用いた。バイアル瓶に種汚泥を 30mL、表-1 の栄養塩 50mL に 4mm 角の紙を 0.25g 加えて（濃度 5g/L に調整）注入し、気相部を  $\text{N}_2$  ガスで2分間換気した後、速やかにプチルゴム栓とアルミ製締金具で密栓した。この時点での各バイアル内の pH は 7.7 程度だった。そして、密栓完了後に  $35^\circ\text{C}$  の振蕩培養槽にセットし、80strokes/分の条件で実験を行った（図-1）。

## 2.3 分析方法

pH はガラス電極法により測定した。ガス組成（ $\text{CH}_4, \text{CO}_2$ ）はガスクロマトグラフ（Shimadzu GC-8A, TCD）で測定した。炭水化物濃度はフェノール硫酸法<sup>2)</sup>により定量した。セルロースおよびリグニンは、それぞれ硫酸アントロン法<sup>3)</sup>と AcBr 法<sup>4)</sup>により測定した。試料の観察は走査型電子顕微鏡（JEOL JSM-5800LV）で行った。そして、試料の表面元素分析には走査型電子顕微鏡に接続されたエネルギー分散型検出装置（JEOL JED-2140）をもちいた。

## 3. 結果および考察

図-1 にコート紙を用いた回分実験における基質 COD に対する生成メタンガスの割合を示す。図-2 に全炭水化物および溶解性炭水化物濃度の経時変化を示す。全炭水化物濃度の低下に伴い溶解性炭水化物濃度が増大している。

表1 基質組成

|                           |          |
|---------------------------|----------|
| $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ | 2500mg/L |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$  | 450mg/L  |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$  | 450mg/L  |
| vitamin solution          | 1mL/L    |
| mineral solution          | 10mL/L   |

vitamin solutionの組成

|          |          |
|----------|----------|
| 塩酸ピリドキシン | 0.1g/L   |
| 塩酸チアミン   | 0.05g/L  |
| リボフラビン   | 0.05g/L  |
| ニコチン酸    | 0.05g/L  |
| ピオチン     | 0.02g/L  |
| 葉酸       | 0.02g/L  |
| ビタミンB12  | 0.005g/L |

mineral solutionの組成

|                                                        |         |
|--------------------------------------------------------|---------|
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$              | 210mg/L |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$              | 120mg/L |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$              | 1mg/L   |
| $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 0.1mg/L |
| $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$    | 0.1mg/L |

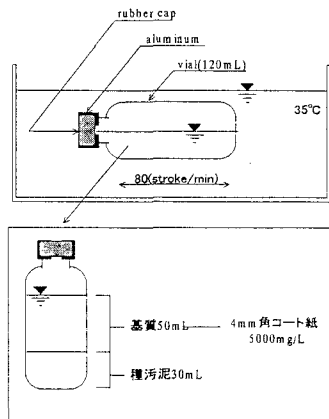


図-1 回分実験の概要

培養時間が長くなるに従い加水分解が進み、溶解性炭水化物が溶出したことが分かる。同時に、メタン生成が順調に進んでおり、溶解性炭水化物の蓄積は起こらなかった。また、メタンガスとしての COD 回収率は、実験開始から 48 日間で約 25% だった。

コート紙は繊維分を圧縮して両側から白土を塗布した三層構造になっている。そして、細菌の生産する酵素は塗布剤を分解することは出来ず、これがリグノセルロース(リグニン+ヘミセルロース+セルロース)からなる中間層の分解を妨げる原因の一つになっていると考えられる。

表面元素分析では、紙表面から深さ約 10  $\mu\text{m}$  までの元素を分析でき、厚さ約 10  $\mu\text{m}$  であるコート層の経時変化を分析した。コート剤の主成分である Al および Si の経時変化(図-4)では、培養開始から 10 日目にコート紙断面におけるリグノセルロースに対する侵食およびコート層の剥離が電子顕微鏡で観察された。19 日目になるとコート層表面に孔径 10  $\mu\text{m}$  程度の穴が目立つようになり、Al および Si の濃度においても実験開始時と比較して 60%、84%まで低下していた(図-3)。これらに加えて検出された Ca は、繊維層に対する添加剤の天然石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )<sup>1)</sup>と考えられる。

コート紙の強度を司るのはリグノセルロース繊維であり、その部分が細菌により侵食を受けることによって剥離したコート層は、リグノセルロース繊維の分解とともに細かくなっていった。そして、振蕩の影響も加わってコート層は薄くなってゆき、Al および Si の濃度において低下が生じたと考えられる。また、コート層の剥離後もリグノセルロース繊維はコート層に接着し、セルロースなどの分解が妨げられると考えられる。

#### 4. 結論

- 1) 4mm 角のコート紙を用いた回分実験における 48 日間の  $\text{CH}_4$  ガスへの COD 転換率は、約 25% だった。
- 2) コート紙におけるコート層の主成分は白土(ほぼ  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のような組成をもつ)であり、Ca は繊維層の添加剤で、コート紙に対する表面元素分析により検出されたのは、Al、Si および Ca だった。そして、コート紙の嫌気的処理において、リグノセルロースからなる繊維層は分解されメタンが生成されるが、生物分解されにくいコート層が残渣として排出される可能性が示唆された。

#### 参考文献

- 1) 村井 操, 中西 篤.: 製紙工学 : 工学図書株式会社.(1964) 253,258,459.
- 2) 福井作蔵 : 還元糖の定量法 (第 2 版). 学術出版センター (1990), 50-52.
- 3) David, M. Updegraff., Semimicro Determination of Cellulose in Biological Materials. *Anal. Biochem.* (1969), 32, 420-424.
- 4) Kenji Iiyama, Bruce A. Stone, and Barry J. Macauley., : Compositional Changes in Compost during Composting and Growth of *Agaricus bisporus*. *Appl. Environ. Microbiol.* (1994), 60, 1538-1546.

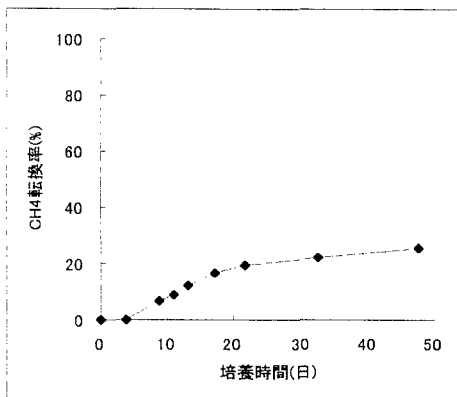


図-2 回分実験のメタン生成特性

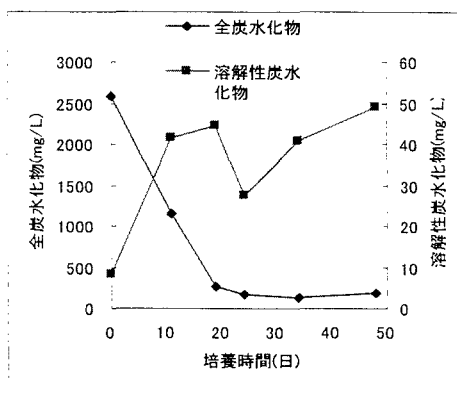


図-3 全炭水化物および溶解性炭水化物の濃度変化

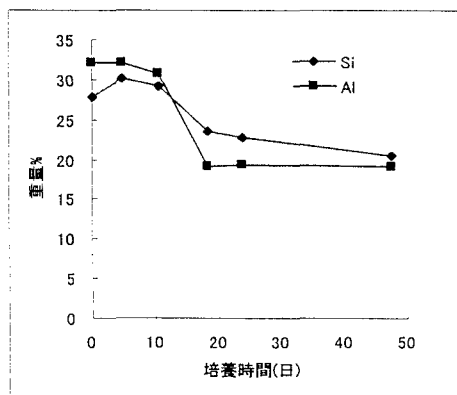


図-4 コート層における Al および Si の濃度変化