

느타리버섯 廢床堆肥의 酸加水分解

洪載植 · 高武錫* · 金正淑** · 李克魯

全北大學校 *全南大學校 **光州瑞江專門大學

(1983년 11월 4일 수리)

Acid Hydrolysis of the Waste Composts of Oyster Mushroom

Jai-Sik Hong, Moo-Seok Koh*, Jeong-Sook Kim** and Keug-Ro Lee

Chon-Bug National University, *Chon-Nam National University

**Seo-Kang Junior College, Korea

Abstract

Chemical composition and condition of acid hydrolysis of waste composts during the cultivation of oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) were determined. Ash content of composts increased, while organic matter content decreased as the cultivation progressed. More than 90% of mushroom was produced from the first and second cropping period. An optimum condition for acid hydrolysis was at 2.0% H_2SO_4 , 1.5kg/cm² vapor pressure for 30min and 20times (acid/compost). Formation of furfural in acid hydrolysis increased remarkably as acid concentration increased.

緒 論

纖維素는 高等植物 細胞壁의 主成分으로서 光合成에 의하여 무한하게 生産이 가능하고 自然界에 널리 분포되어 있어 量的으로는 澱粉보다 월등하게 많이 存在하나 그중 일부만이 反芻動物에 의하여 利用될뿐 대부분이 效果의으로 利用되지 못하고 있다.

아직 效果의으로 利用되고 있지 않은 纖維質과 農家副産物인 왕겨, 벧짚 등은 燃料, 包裝材料, 保溫材料 또는 堆肥로써 利用되므로 어느정도 用途가 있다고 하겠으나 이러한 纖維素를 理化學的 또는 酵素學的으로 처리하여 食, 飼料資源의 일환인 醱酵微生物의 基質로 利用하므로써 그 活用度를 높이는 것이 意義가 크다 하겠다.

纖維素를 微生物基質化하는 方法으로는 纖維素

에 직접 微生物을 培養하는 方法과 酸처리 및 酵素처리에 의한 加水分解液에 微生物을 培養하는 方法등을 생각할 수 있다.

Cellulose, hemicellulose를 效果的으로 分解할 수 있는 酸으로는 H_2SO_4 과 HCl이 가장 좋다고 報告되어 있으며¹⁾ 襄登²⁾은 H_2SO_4 을 사용하여 芻草을 40psi에서는 1~2% 용액으로, 상압에서는 2~5% 용액으로 처리하여 還元糖을 얻었으며 成과 金等³⁾은 폐신문지, 톱밥, 왕겨, 벧짚의 酸糖化方法에 대하여 報告한 바 있다. 또한 鄭等⁴⁾은 산오리 나무材의 酸加水分解에서 最大의 還元糖量은 16% 라 했고, Lee와 Hyuen⁵⁾은 몇 樹種의 小技를 利用한 酸加水分解에서 H_2SO_4 의 濃度를 增加시킴에 따라 還元糖이 增加하였다고 報告하였으며 Dudkin 등⁶⁾은 酸糖化時의 糖化液중 hexose와 pentose의 含量에 대하여 調查報告한 바 있다. 그 이외에도 農産廢資源을 利用한 酸加水分解 條件을 檢討한

많은 研究^{7,8)}가 있으나 이들의 實驗結果는 약간의 差異點이 있음을 볼 수 있다.

本 研究는 農家副産物로 얻어지는 蓆짚을 利用하여 느타리버섯을 栽培하고 버섯을 收穫하고 난 후 堆肥를 經時的으로 採取하여 酵母生産을 위한 培地造成의 基礎資料를 얻고자 이들의 化學成分을 分析하고 纖維素의 酸加水分解條件인 酸의 濃度, 蒸氣壓, 分解時間과 酸의 添加量 등의 諸條件을 檢討하여 몇 가지 結果를 얻었기에 報告하는 바이다.

材料 및 方法

供試材料는 全州市 德律洞 所在 蓆짚(팔평)을 原料로 느타리버섯(*Pleurotus Ostreatus*)을 栽培하여 各 週期別로 採取한 堆肥를 50°C에서 3日동안 乾燥시킨 후 32mesh로 粉碎하여 本實驗에 使用하였다.

1. 化學成分 分析

수분, 회분 및 섬유소는 일반성분 분석법^{9,10,11)}에 의하여 정량하였으며 총질소는 micro-kjeldahl 법으로, amino態 질소는 10g의 시료를 3시간 추출한 액을 Sørensen formol 적정법으로 정량하였다.

1) Lignin정량: 試料 1g을 脫脂하여 乾燥시키고 72% H₂SO₄를 加하여 20°C에서 4時間 放置한 다음 蒸溜수로 洗滌하고 還流冷却器를 붙여 加熱한 후 不溶解殘留物을 濾過, 乾燥 稱量하고 灰分量을 除하여 Lignin 含量으로 하였다.¹⁰⁾

2) Pentosan 및 furfural의 정량: 試料 0.5g

에 12% HCl을 加하여 蒸溜하고 溜出液을 200ml로 定容하여 그 一定量에 aniline-acetate 溶液과 安定劑溶液을 加한 다음 25°C에서 1時間 放置한 후 515nm 波長에서 吸光度를 測定하여 定量하였다.^{10,12)} furfural 酸加水分解液을 pentosan과 같은 方法으로 定量하였다.

2. 酸加水分解 方法

0.5~10%의 H₂SO₄ 및 HCl 溶液을 試料에 대하여 10~40倍(w/v)量 加하고 0.5~2.0kg/cm² 蒸氣壓에서 10~40分間 分解시켰다.¹⁴⁾

3. 糖化率 測定

酸加水分解液을 濾過하여 中和하고 生成된 還元糖을 Somogyi 變法으로 定量한 다음 glucose로 換算하여 原料의 重量比로 나타내었다.⁹⁾

結果 및 考察

1. 느타리버섯 栽培期間중 堆肥의 化學成分과 버섯의 收量

느타리버섯 栽培期間중 堆肥의 化學成分과 버섯의 收량을 檢討한 結果는 Table 1과 같다.

Table 1과 같이 대부분의 化學成分은 栽培期間이 經過됨에 따라 漸進적으로 減少되었으나 아미노態窒素은 계속적인 酵素의 作用으로 아미노酸類가 生成¹⁵⁾ 蓄積되어 3週期까지 增加하다가 그 이후부터는 減少되었고 灰分은 蓆짚의 固形物이 減少되기 때문에 다소 增加의 추세를 보였다. 이는 나왕과 소나무 톱밥을 利用한 느타리버섯 栽培期間중 培地의 化學成分에 대한 洪¹⁵⁾의 報告와

Table 1. Chemical composition of the rice straw and composts, and yield of oyster mushroom during the cultivation

Stage*	dry weight basis (%)								
	Moisture	Total nitrogen	Amino nitrogen	Ether extract	Lignin	Pentosan	Crude fiber	Crude ash	Relative yield of oyster mushroom
Rice straw	12.87	0.82	0.014	1.89	17.00	19.67	38.69	13.78	—
Spawn run	12.87	1.20	0.046	2.13	16.79	17.44	37.78	14.78	—
1st compost	12.87	1.10	0.051	1.98	16.65	15.54	33.07	15.50	52.5
2nd compost	12.87	1.02	0.066	1.95	15.51	15.25	30.01	16.01	38.7
3rd compost	12.87	0.96	0.082	1.89	15.37	14.13	28.58	16.59	7.6
4th compost	12.87	0.90	0.068	1.81	15.19	13.38	27.58	16.87	1.2
Ending compost	12.87	0.89	0.059	1.78	14.56	12.05	16.77	17.00	—

* cropping time; 13 days

일치하는 傾向이었으며 버섯의 收率은 1~2週期에 걸쳐 거의 90% 이상을 收積할 수 있었다.

2. 느타리버섯 栽培期間중 堆肥의 酸加水分解 條件 檢討

1) 酸濃度の 影響

H₂SO₄과 HCl의 濃度가 酸加水分解에 미치는

影響을 檢討한 結果는 Table 2와 같다.

Table 2와 같이 벗짚 HCl 分解를 제외하고는 H₂SO₄과 HCl 2.0% 濃度에서 가장 높은 糖化率을 보였으며 그 이상의 濃度에서는 점차로 減少하는 傾向을 보였는데 이는 生成된 還元糖이 더욱 分解되어 糖化率이 저하되는 것으로 생각된다

Table 2. Effect of acid concentration on hydrolysis of rice straw and composts during oyster mushroom cultivation. Hydrolyzed for 30min. at 1.5kg/cm².

Stage		Hydrolysis rate; %						
Acid conc. (%)		Rice straw	Spawn run	1st compost	2nd compost	3rd compost	4th compost	Ending compost
H ₂ SO ₄	0.5	19.43	20.86	19.94	19.88	17.71	18.42	17.54
	1.0	20.61	21.65	21.46	21.34	20.46	20.17	19.00
	2.0	21.34	23.09	22.92	22.80	21.92	21.05	20.17
	5.0	20.46	21.61	21.34	21.05	20.17	19.88	16.39
	10.0	18.39	19.12	18.46	18.25	17.49	17.16	15.66
HCl	0.5	20.17	21.63	21.57	21.34	21.05	20.75	18.42
	1.0	21.05	21.92	21.71	21.63	21.15	20.88	19.29
	2.0	20.88	22.47	22.13	21.92	21.34	21.66	19.88
	5.0	18.12	18.71	18.21	17.98	15.79	15.16	14.65
	10.0	14.07	14.65	13.88	13.61	11.99	11.86	10.73

H₂SO₄ 2.0% 濃度에서 菌絲活着후 堆肥의 糖化率이 23.09%로 最高를 보였으며 그 다음으로는 1,2週期堆肥로 各各 22.92%, 22.80%이며 廢床堆肥에서는 낮은 糖化率을 보였다.

4週期와 廢床堆肥를 제외하고는 모두 벗짚보다 높은 糖化率을 보인것은 버섯菌絲가 生育과정중에 分泌하는 纖維素分解酵素에 의하여¹⁶⁾ 纖維質分解가 일부 되었기 때문에 酸分解가 容易하게 되는 原因인 것 같다. 또한 HCl보다는 H₂SO₄이 다소 높은 糖化率을 보였는데 이는 梁동¹⁷⁾의 高구마 澱粉粕을 酸加水分解시켰을 때 HCl이 H₂SO₄보다 좋았다는 報告와는 相反되었으나 신문지,

벗짚, 들밥과 같은 廢纖維素의 酸加水分解條件에서 H₂SO₄가 HCl보다 좋았다는 成동³⁾의 報告와는 일치하는 傾向이었다. 그러므로 이후의 酸加水分解條件을 檢討하기 위한 實驗은 H₂SO₄ 2.0%를 使用하였다.

2) 蒸氣壓의 影響

H₂SO₄ 2.0% 濃度에서 蒸氣壓을 달리하여 酸加水分解에 미치는 影響을 檢討한 結果는 Table 3과 같다.

Table 3과 같이 蒸氣壓의 增加에 따라 糖化率이 점진적으로 增加되었으나 1.5kg/cm² 이상의 蒸氣壓에서는 오히려 減少의 傾向을 보였으며 벗

Table 3. Effect of pressure on hydrolysis of rice straw and composts during oyster mushroom cultivation. Hydrolyzed for 30min. at 2.0% H₂SO₄

Stage		Hydrolysis rate; %						
Pressure (kg/cm ²)		Rice straw	Spawn run	1st compost	2nd compost	3rd compost	4th compost	Ending compost
0.5		18.85	20.02	19.73	19.29	19.15	19.05	17.39
1.0		20.75	21.63	21.05	21.34	20.75	20.46	18.85
1.5		21.34	23.09	22.92	22.80	21.92	21.05	20.17
2.0		20.85	22.80	22.68	22.51	21.63	21.34	19.73

질과 各 週期別로 採取한 堆肥는 모두 1.5kg/cm² 蒸氣壓下에서 높은 糖化率을 보였다. 이는 木材를 利用한 酸加水分解條件의 檢討에서 HCl과 H₂SO₄ 濃度 2.0%, 蒸氣壓 1.5kg/cm²으로 加水分解한 것이 높은 糖化率을 보였다는 洪 등¹⁸⁾의 報

告와 일치하는 傾向이었다.

3) 分解時間의 影響

H₂SO₄의 濃度 2.0%, 蒸氣壓 1.5kg/cm² 下에서 酸加水分解時間을 달리하여 檢討한 結果는 Table 4와 같다.

Table 4. Effect of time on hydrolysis of rice straw and composts during oyster mushroom cultivation. Hydrolyzed at 1.5kg/cm² on 2.0% H₂SO₄

Stage Time (min.)	Hydrolysis rate; %						
	Rice straw	Spawn run	1st compost	2nd compost	3rd compost	4th compost	Ending compost
10	18.42	20.88	19.43	20.66	19.15	18.56	17.06
20	20.05	22.80	21.71	21.63	20.90	20.75	18.63
30	21.34	23.09	22.92	22.80	21.92	21.63	20.17
40	20.75	22.80	21.05	21.34	20.46	20.05	19.15

Table 4와 같이 볏짚과 各 週期別로 採取한 堆肥는 모두 分解時間 30分에서 높은 糖化率을 보였고 그 이상의 分解時間에서는 糖化率이 점차로 減少하는 傾向이었다. 이는 柳 등¹⁹⁾의 밭송이 加水分解條件에서 H₂SO₄ 4.0%, 蒸氣壓 1.5kg/cm²로 30分까지는 分解時間의 經過에 따라 糖化率이 增加되었으나 그 이후부터 減少되었다는 報告와 같은 傾向을 보였다. 또한 鄭 등²⁾의 산오리 나무材 酸加水分解에서 糖化率이 分解時間 45分일 때 16.0%로 가장 높았다는 報告와는 다소 差異가 있었다.

4) 酸添加量의 影響

酸의 添加量이 酸加水分解에 미치는 影響을 檢討한 結果는 Table 5와 같다.

Table 5에서 보는 바와 같이 酸의 添加量을 增加시키에 따라 糖化率이 점차 높아져서 各 週期別로 採取한 堆肥는 20倍量, 볏짚은 25倍量 添加時에 最高의 糖化率을 보였고 그 이상의 添加量

에서는 아무런 變化가 없었다. 이는 옥수수 澱粉 粘에서 酸溶液의 比를 1:10 이상으로 增加하여도 糖化率에 變化가 없었다는 成 등²⁰⁾의 報告와는 큰 差異가 있었다. 이상의 酸加水分解條件을 綜合적으로 살펴보면 2週期버섯 收穫후 堆肥는 菌絲活着후 堆肥와 거의 유사한 糖化率을 보였으며 1,2週期를 통하여 버섯 90% 이상을 收穫할 수 있는 利點이 있기 때문에 다음에 報告할 酵母培養 實驗에서는 2週期버섯 收穫후 堆肥를 酸加水分解한 다음 中和하여 培地로 使用하였다.

5) 酸加水分解에 따른 糖化液중의 furfural의 含量

酸加水分解 過程중에 酸의 濃度가 furfural 生成에 미치는 影響을 檢討한 結果는 Table 6과 같다.

Table 6과 같이 兩 加水分解液에서 程度의 差異는 있으나 酸濃度의 增加에 따라 furfural量도 增加하였는데 H₂SO₄ 5.0% 이상에서는 현저한 增

Table 5. Effect of ratio of solid/ liquid on hydrolysis of rice straw and composts during oyster mushroom cultivation. Hydrolyzed for 30 min. at 1.5kg/cm².

Stage Ratio solid/liquid	Hydrolysis rate; %						
	Rice straw	Spawn run	1st compost	2nd compost	3rd compost	4th compost	Ending compost
1/5	18.42	20.88	20.66	20.46	19.05	18.26	17.06
1/10	19.15	22.15	21.82	21.63	20.75	19.15	18.32
1/15	20.46	22.80	22.63	22.50	21.71	21.34	20.05
1/20	20.75	23.09	22.92	22.80	21.92	21.63	20.17
1/25	21.34	23.09	22.92	22.80	21.92	21.63	20.17
1/30	21.34	23.09	22.92	22.80	21.92	21.63	20.17

Table 6. Formation of furfural in hydrolysis of 2nd compost and rice straw. Hydrolyzed for 30min. at 1.5kg/cm² (Unit : mg/D.W. g)

H ₂ SO ₄ conc. (%)	Furfural	
	2nd compost	rice straw
1.0	3.60	3.76
2.0	8.72	9.16
5.0	22.64	25.12
10.0	46.32	2.81

과를 보였으며 2週期堆肥보다는 볏짚에서 더 많이 생성됨을 알 수 있었다. 그리고 H₂SO₄ 2.0% 으로 酸加水分解했을때 furfural 濃度は 0.08~0.09%이었다.

要 約

느타리버섯 栽培期間중 各 週期別로 採取한 堆肥의 化學成分과 酸加水分解條件을 檢討한 結果 堆肥의 化學成分중에서 灰分量은 栽培期間중에 增加되었으나 有機物은 減少되었으며 버섯의 收量은 90% 이상이 1,2週期에서 얻어졌다.

酸加水分解의 最適條件은 H₂SO₄ 2.0%, 蒸氣壓 1.5kg/cm², 分解時間 30分, 酸添加量 20倍量에서 가장 양호하였다. furfural의 含量은 酸濃度の 增加에 따라 현저하게 增加되었다.

參考文獻

1. 草間潤·石井忠雄 : 日本工業化學會誌, 69 : 3 (1966)
2. 裴武·金炳弘 : 韓國產業微生物學會誌, 1 : 31 (1973).

3. 成洛發·金鍾奎 : _____, 4 : 1(1973).
4. 鄭寅杓·金洪殷·閔斗植 : 韓國林學會誌, 41 : 1(1979).
5. Lee, D.K. and Hyuen S.K.: Research report of the institute of forest genetics, 16 : 78(1980).
6. Dudkin, M.S. et al: Chemistry Abstract, 59 : 8960h(1962).
7. Kibblewhite, R. P. and Harwood V.D.: Cellulose Chemistry and Technology, 7 : 669(1973).
8. 鄭大成·閔斗植 : 韓國林學會誌, 38 : 13(1978).
9. 京都大學 農學部食品工學教室編 : 食品工學實驗書 上卷, p. 538. 養賢堂(1970).
10. 小原哲二郎, 鈴木降雄, 岩尾裕氏編 : 食品分析ハンドブック, p. 17. 建帛社(1970).
11. 京都大學 農學部 食品工學教室編 : 食品工學實驗者 下卷, p.286. 養賢堂(1976).
12. Association of official analytical chemists: official method of AOAC, p. 297. (1970).
13. 右田伸彦 : 木林化學 下卷, p.4. 共立出版社(1968).
14. 朴正吉·梁降·柳洲鉉 : 韓國產業微生物學會誌, 3 : 141(1975).
15. 洪載植 : _____, 7 : 36(1979).
16. 洪載植 : 韓國農化學會誌, 21 : 150(1978).
17. 梁漢喆·崔瑢鎭·成河珍 : 韓國產業微生物學會誌, 2 : 95(1974).
18. 洪載植外 4人 : 全北大學校 農大論文集, 13 : 65(1982).
19. 柳洲鉉, 梁降, 洪允命, 朴正吉 : 韓國產業微生物學會誌, 3 : 135(1975).
20. 成洛癸 外 4人 : 韓國農化學會誌, 19 : 219 (1976).