エクセルギーを用いた物質循環システムの評価に関する研究

学生会員 黒田 桂菜* 正会員 中谷 直樹*
正会員 大塚 耕司*

Exergy-Based Evaluation for Sustainability of Material Cycle System

by Kana Kuroda, *Student Member* Naoki Nakatani, *Member*
Koji Otsuka, *Member*

Summary

Ecosystem including human beings owes its life activity to material cycle in earth system. With regard to industrial world, human beings extract materials from material cycle and change them into available material and energy by chemical reaction. As a result, they exhausted a lot of materials to the environment and thus recent environmental crisis occur. With regard to coastal area, which is strongly effected by human activities, it faces serious environmental problems such as red tide and green tide. To overcome these problems, it is very important to prompt material circulation between land and sea. In this paper, we propose exergy-based approach to evaluate sustainability of material cycle system. We verify proposed approach with a simple material cycle system. The results indicate that exergy can be a useful indicator for the evaluation of the sustainability of material cycle system.

1. 緒 言

地球システムの構成要素の一つである生物圏には、人間を含む様々な生物が住んでおり、生物は、光合成によって無機物から有機物を作り出す生産者と、有機物を利用して生命の維持に必要な物質やエネルギーを得る消費者、そして有機物を無機物に戻す分解者に分けられ、大気や水、土壌などからなる環境をも含めて、いわゆる生態系を構成している。

こうした生態系の中では、各種生物が物質循環の中で調和を保ち、生命維持活動を行っており、人間も生物の一種として、この物質循環の中でしか活動することができない。したがって、活動の源は、光合成を通して太陽エネルギーを凝縮する有機物生産であり、その産物としての物質やエネルギーを、人間が利用しやすい形態で取り出し活動の源にしている。つまり、人間は地球システムにおいて凝縮されてきた物質を、有機物の分解というような、物質の形態を変化させることで仕事を取り出し、生成される排出物を環境中に拡散させている。

さて、科学技術の進歩によって、地下資源である化石燃料を得られるようになると、人間活動はさらに発展し、物質とエネルギーを大量に人間社会に流入させたが、その結果、生物圏の調和を大きく乱した。物質循環システムにおいて、物

質の偏りが起こり、例えば、大都市を背後に持つ閉鎖性海域では陸域からの大量の栄養塩の流入により、過栄養化状態が生じている。これは、植物プランクトンが栄養塩を吸収して大発生する、いわゆる赤潮や、アオサなどの海藻が大量発生し、枯死することによって起こる沿岸や海底の環境悪化など、大きな環境問題を引き起こす。このような問題を解決するためには、地球システムと調和した物質循環システムの構築が急務であり、物質循環の規模や時間スケールを考慮に入れて、システムの健全性を評価することが重要である。

従来の人間活動を対象とした評価方法では、対象とする規模や評価の着目点は違うものの、対象とするシステムに流入、流出する物質やエネルギーを、一定の期間もしくはライフサイクルの期間において定量的に把握し、評価することが試みられている¹⁾。しかしながら、いずれも物質循環システムの一部を対象とした評価であるため、物質循環全体を評価するものとしては不十分である。また、物質循環過程の凝縮と拡散の時間スケールを認識し、物質やエネルギーの形態や質の変化という観点からの評価も必要である。

本研究では、物質循環過程の凝縮と拡散を表す指標として、“拡散能力”を表す、エクセルギーという熱力学の指標を用いて、物質循環システムの状態や機能を表現し、それによる評価の方法を提案する。さらに、海藻のシオグサの有効利用を想定した海陸一体型物質循環システムを単純化し、窒素の物質循環モデルを例に、物質循環過程におけるエクセルギーの変化や仕事を取り出し方を考察し、エクセルギーを用いた評価の有効性を検討する。

* 大阪府立大学大学院 工学研究科

2. エクセルギー

2.1 エクセルギー概念

エクセルギーは熱力学第 2 法則を考慮に入れたものであり、熱工学の分野において“有効エネルギー”とも呼ばれる。同じく熱力学第 2 法則に従った指標に、“消費”や“拡散の度合い”を示すエントロピーがあり²⁾³⁾、エントロピーを評価指標として用いる例もあるが、本研究では凝縮と拡散のプロセスから、仕事を取り出す過程を表現する上では、エクセルギーが優れており、有用であると考えられる。

これまでエクセルギー概念は、産業プロセスの効率化を目的として、目的関数をエクセルギー損失とすることにより産業プロセスを最適化する試みに用いられ、主に熱変換プロセスや化学プロセスを中心に発展してきた⁴⁾。最近では、産業プロセスにおける環境負荷や、ライフサイクルと組み合わせた評価方法も提案されており、様々な分野に対して適用できる可能性が指摘されている⁵⁾。中でも生態系や社会システムに適用する取り組み⁶⁾⁷⁾は、エクセルギー評価の対象を広義に活かす取り組みといえる。Wall ら⁷⁾は、人間活動における物質やエネルギーの流れを統一的に把握する試みを行っているが、人間活動は物質循環過程の一部にしかすぎないため、物質循環システム全体を評価するものとしては不十分である。本研究では、人間活動を含んだ物質循環システムを研究の対象とし、物質循環システム全体の持続可能性評価を試みる点において、これまでのエクセルギー評価と異なっている。

2.2 エクセルギーの計算

エクセルギーは Carnot や Gibbs による定義式が基本となっており、後章の議論に必要な定義式について述べる前に、エクセルギーの一般形について説明する。閉鎖系のエクセルギーの一般形は、以下のように表される。

$$E = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) \quad (1)$$

ここで、 U は内部エンタルピー、 S はエントロピー、 T は温度、 P は圧力、 V は体積である。添え字 0 はエクセルギーの基準である環境を表している。

次に、物質固有のエクセルギーを表す標準エクセルギーについて述べる。標準エクセルギーは、物質 1mol から取り出せる有効エネルギーを意味し、物質が 298.15K、1 気圧下において、実際に存在する最も安定な状態が標準エクセルギーの基準、すなわち環境であり、そのエクセルギーを 0 としている⁸⁾。標準エクセルギーの環境は、気体では地球上の大気であり、溶存態物質の場合は海洋、金属の場合は安定酸化物の岩石の一般成分を基準にしている⁹⁾。利用者の目的に応じて環境を設定することも可能であり、この点がエクセルギーの特徴である。

例えば、酸素、窒素の標準エクセルギーは、以下のように表される。

$$\begin{aligned} b_{O_2}^0 &= RT_0 \ln \frac{1}{x_{O_2}^0} \\ b_{N_2}^0 &= RT_0 \ln \frac{1}{x_{N_2}^0} \end{aligned} \quad (2)$$

これは、濃度が 1 である純物質が大気中の平均的な濃度に対して行える仕事を表している。ここで R はガス定数、 x は濃度を表している。添え字“0”は標準エクセルギーであることを示し、添え字 O_2 、 N_2 はそれぞれ酸素、窒素である。

次に、化合物のエクセルギーについて述べる。化合物の標準エクセルギー $E^0(com)$ は、化合物の標準生成自由エネルギー $\Delta G_f^0(com)$ と化合物を構成する単体の標準エクセルギー $b_i^0(ele)$ を足し合わせたものであり、次式で定義されている⁹⁾。

$$E^0(com) = \Delta G_f^0(com) + \sum_i b_i^0(ele) \quad (3)$$

ここで、添え字の com 、 ele はそれぞれ化合物、単体を表している。上式に従い、有機化合物 $C_aH_bO_cN_d$ の標準エクセルギー E^0 は、次式で表される。

$$E^0 = \Delta G_f^0(com) + a b_C^0 + \frac{b}{2} b_{H_2}^0 + \frac{c}{2} b_{O_2}^0 + \frac{d}{2} b_{N_2}^0 \quad (4)$$

ここで、従来のエクセルギー評価では、有機物の生成、消費に着目したものや無機態の気体、液体を扱うものが多いが、溶存態無機物に関してはこれまでほとんど議論されてこなかった。本研究が対象とする物質循環システムには海域と陸域の両方が存在し、水圏の溶存態無機物をエクセルギーで表現する必要がある。したがって、化合物の標準エクセルギーを基に、溶存態無機物である、イオンの標準エクセルギーを算出する方法を導いていく。

理想溶液において、溶存態化合物の標準エクセルギーは (3) 式と同様に表現でき、以下ようになる。

$$E^0(dis) = \Delta G_f^0(dis) + \sum_i b_i^0(ele) \quad (5)$$

ここで、添え字の dis は溶存態を表している。

さて、溶存態化合物の標準生成自由エネルギーは、化合物を構成しているイオンの標準生成自由エネルギーの和と考えることができ¹⁰⁾、溶存態が、 A^+ 、 B^- の 2 つのイオンで構成されているとすると、次式のようになる。

$$\Delta G_f^0(dis) = \Delta G_f^0(A^+) + \Delta G_f^0(B^-) \quad (6)$$

各イオンの標準生成自由エネルギーを直接熱力学的に求める方法はないため、ここでは水素イオンの標準生成自由エネルギーを 0 とする¹⁰⁾。 A^+ が水素イオンとすると、既知の標準生成自由エネルギーからイオンの標準生成自由エネルギーを求めることができ、以下のように示すことができる。

$$\Delta G_f^0(B^-) = \Delta G_f^0(dis) \quad (7)$$

溶存態の標準エクセルギーにも上述した考え方を適用すれば、構成するイオンの標準エクセルギーの足し合わせで表現でき、

$$E^0(dis) = b^0(A^+) + b^0(B^-) \quad (8)$$

となる。A⁺を水素イオンとすれば、水素イオンの標準エクセルギーを0とおくことができるため、

$$b^0(H^+) = 0 \quad (9)$$

となり、B⁻の標準エクセルギーを、以下のように求めることができる。

$$b^0(B^-) = E^0(dis) \quad (10)$$

このように、対象とする溶存態化合物に水素イオンが含まれている場合、上記の方法によってイオンの標準エクセルギーを求めることができる。しかしながら、陽イオンが水素イオン以外の方法は未だ確立しておらず、今後の検討課題である。

3. 海陸一体型物質循環システム

発達した大都市は一般的に海や大きな河川・湖などの沿岸域に隣接することが多く、人間社会から大量の物質が海に流れ込んでいる。その結果、海域の環境容量を超え、例えば大阪湾のような閉鎖性海域では、陸域からの栄養塩の流入により過栄養化状態が生じている。そのため、植物プランクトンが栄養塩を吸収して大発生するいわゆる赤潮や、アオサなどの海藻が大量発生し枯死することによって海岸や海底の環境悪化が生じ、大きな環境問題となっている。このような問題を解決するために、人間社会を含む陸域と海域の間を結びつけるシステムを構築することが必要不可欠と考え、本研究では、Fig. 1に示すような海陸一体型物質循環システムを考える。

このシステムでは、海藻はその生長過程において、海水中の二酸化炭素や栄養塩類を体内に蓄えることから、水質浄化効果が期待できるとともに、取り上げた海藻を陸域で利用し、近隣社会で利用する。利用方法については、熱として取り出すことのできる燃焼、化学肥料の削減に繋がる堆肥化、そして嫌気性発酵であるメタン発酵を取り上げる。メタン発酵とは、嫌気性微生物が有機物を分解し、メタンガスと二酸化炭素を含むバイオガスを生成するものである。メタンガスはエネルギー源として利用でき、発酵残渣は堆肥や液肥として利用できるため、バイオマス利活用技術として普及が望まれている¹²⁾。

Fig. 1 Material cycle system between land and sea.

4. 物質循環過程のエクセルギー表現

4.1 光合成・燃焼・堆肥化・メタン発酵の定式化

光合成によって有機物が生成された後、その利用方法として、燃焼、堆肥化、メタン発酵の過程を考える。一般的に、有機物は炭水化物、タンパク質、脂質で構成されるが、ここでは簡単のために、物質中の構成割合が比較的小さい脂質を抜かず、炭水化物とタンパク質で構成されるとする。代謝により既に単糖（グルコース）とアミノ酸（グリシン、アラニン）になっている状態と仮定し、代表的な物質であるグルコース $C_6H_{12}O_6$ 、グリシン $C_2H_5O_2N$ 、アラニン $C_3H_7O_2N$ で構成される有機物を考える。後述するメタン発酵において、アラニン 1mol に対してグリシン 2mol が反応するため、アラニンとグリシンのモル比が 1:2 となるように、アミノ酸 1mol の化学式を考えた。グルコースとアミノ酸のモル比を $m:1$ として、対象とする有機物 R_1 を次のように仮定する。

$$(C_6H_{12}O_6)_m(C_{7/3}H_{17/3}O_2N) \quad (11)$$

さて、有機物 R_1 は、光合成によって二酸化炭素と水、無機態窒素（ここでは、硝酸態窒素と仮定した）から生成されるので、その化学反応式は以下で表される。

次に、堆肥化は、微生物による有機物の分解反応であり、光合成と逆の反応である。窒素はアンモニアに分解され、一部は気体として揮発する。液体中ではアンモニア態窒素となるが、最終的には硝酸態窒素の形態に全て硝化される反応を考えた。

燃焼は酸化反応であるが、堆肥化と異なる点は、生成物の窒

素の最終形態が気体となることである。よって、堆肥化での硝酸態窒素を一酸化窒素に置き換え、

となる。

次に、メタン発酵について述べる。メタン発酵は、有機物を高分子から低分子に分解する加水分解過程 (Hydrolysis)、低分子から酢酸や酪酸などの揮発性脂肪酸に生成する酸生成過程 (Acidogenesis)、そして水素や酢酸からメタンと二酸化炭素を生成するメタン生成過程 (Methanogenesis) からなる。

まず、グルコースのメタン発酵過程について述べる。酸生成過程では、次式に示すように、グルコースと水が反応し、酢酸、二酸化炭素、水素が発生する。

メタン生成過程では、酢酸と水素からメタンを生成する経路があり、その過程は次式で表すことができる。

次に、アミノ酸の分解 (発酵) について述べる。Ramsay ら¹¹⁾によると、アミノ酸からの酸生成は、2 種類のアミノ酸が対となって反応する共役反応が主体とも言われている。よって、酸生成過程では、グリシン 2mol とアラニン 1mol が反応し、酢酸、アンモニア、二酸化炭素が発生するので、

となり、生成した酢酸からメタンと二酸化炭素が生成し、

となる。生成したメタンは燃焼により仕事 (熱) を取り出し、二酸化炭素と水になるので、

となる。また、アミノ酸の分解で生成したアンモニアは、メタン発酵の残渣である消化液中に含まれ、酸化されて硝酸態窒素になり、液肥や堆肥の成分となり、

となる。

4.2 物質循環過程のエクセルギー変化

海藻の一種である、アオノリの有効利用を例に、前節で示した光合成、燃焼、堆肥化、メタン発酵過程における、エクセルギーレベルの変化を考察する。

C, H₂, O₂, N₂, NO, CO₂, NH₃ のエクセルギーは Szargut ら⁹⁾ が算出した標準エクセルギーの値を用いた。CH₄, CH₃COOH, C₆H₁₂O₆, C₃H₇O₂N, C₂H₅O₂N, NO₃⁻, OH⁻ のエクセルギーは、2.2 節で示した方法に従って算出した。計算に用いた値を付録に示す。また、本研究では“環境”を 298.15K, 1atm の大気と定め、大気の組成は Table 1 に示す Szargut ら⁹⁾ を参照した。また、水からは仕事を取り出せないと仮定し、エクセルギーを 0 とした。ここでは、アオノリが全て完全分解されるものと仮定し、その組成を Table 2 に示す。アオノリの組成を基に、前節で示した光合成、堆肥化、燃焼の化学反応式における係数は、 $m=1.37$, $x=x'=10.5$, $y=y'=11.0$, $z=z'=1.0$, $q=12.5$, $q'=11.5$ となる。

Table 1 Reference state of air at 298.15K and 1atm [mole fraction in dry air]⁹⁾.

N ₂	O ₂	CO ₂
0.780	0.210	0.000345

Table 2 Characteristics of *Ulva* sp. (aonori).

Water content [g (g-wet) ⁻¹]	Carbohydrates ¹³⁾ [g (g-TS) ⁻¹]	Protein ¹³⁾ [g (g-TS) ⁻¹]
0.9	0.62	0.20

Fig. 2 は、アオノリが乾燥重量で 100g 培養される時の、光合成過程により生成されるエクセルギーの変化を表しており、実線の矢印は凝縮によるエクセルギーレベルの上昇を示している。また、Fig. 3~5 は、生成したアオノリの、燃焼、堆肥化、メタン発酵によるエクセルギーの変化を表しており、拡散によるエクセルギーレベルの低下を示している。

A 点は、二酸化炭素と硝酸態イオンのエクセルギー、それぞれ 52.57kJ, 3.91kJ を足し合わせたエクセルギーレベル (56.47kJ) である。二酸化炭素のエクセルギーは、Table 1 に示した二酸化炭素のモル分率を基に、エクセルギーレベル C で表されるアオノリの有機物を光合成により生成するのに必要なエクセルギーを示している。水も光合成の反応物であるが、ここでは水の存在は基準とする環境と同じレベルにあると仮定してエクセルギー計算を行っているため、水のエクセルギーは 0 となり、図には示されない。光合成により、太陽エクセルギーを取り込んだ結果、二酸化炭素と硝酸態イオンのエクセルギーレベル A 点から、(12) 式の右辺に基づく、アオノリの有機物と酸素のエクセルギーレベルである B 点 (1.349MJ) へとエクセルギーレベルが高くなる。ここでは、生成した酸素から仕事を取り出せないため、最終的に、光合成によって得られたエクセルギーは、アオノリの有機物、1.337MJ である。

次に、生成した有機物を燃焼する場合のエクセルギーレベルの変化を Fig. 3 に示す。本研究では、燃焼による有機物の

無機化によって得られる燃焼熱を仕事として利用する。D 点は、有機物とその燃焼に必要な酸素を足し合わせたエクセルギーレベル (1.348MJ) を表している。燃焼により、熱エクセルギーを取り出した後、エクセルギーレベルは (14) 式の右边を示す E 点まで下がる。生成した二酸化炭素や一酸化窒素から仕事を取り出せないとすると、最終的なエクセルギーレベルは 0 である F 点となり、取り出せる熱エクセルギーは、D 点と E 点の差である、1.273MJ となる。

Fig. 2 Exergy level in photosynthesis.

Fig. 3 Exergy level in combustion.

Fig. 4 は、堆肥化におけるエクセルギーレベルの変化を表している。本研究では、堆肥化により生成した無機物を有機物生産に利用し、発酵熱は仕事として取り出さないとする。堆肥化は、光合成と逆の化学反応式で表せるので、反応物の B 点と生成物の A 点は、光合成のエクセルギーレベルで示した、A 点、B 点と等しくなる。生成した二酸化炭素からは、仕事を取り出せないため、最終的なエクセルギーレベルは G 点となり、硝酸態イオンのエクセルギー、3.91kJ が得られる。エクセルギーレベルの差である発酵熱は環境中に放出され、最終的には堆肥に含まれる無機物のエクセルギーレベルが残っている。

次に、メタン発酵のエクセルギー変化について考察する。Fig. 5 は、メタン発酵過程 (酸生成過程、メタン生成過程) と生成したメタンの燃焼、残渣に含まれるアンモニアの硝化において、各々の反応物と生成物のエクセルギーレベルを示したものである。メタン発酵、燃焼、硝化において徐々にエ

クセルギーレベルが下がり、最終的には液肥に含まれる無機物のエクセルギーレベルが残っていることがわかる。

メタン発酵における酸生成過程では、有機物のエクセルギーレベル H 点 (1.337MJ) から、酢酸、水素、二酸化炭素、アンモニアのエクセルギーを足し合わせた、I 点へと変化する。H 点と I 点のエクセルギーレベルの変化量 (67.89kJ) は、酸生成細菌の代謝や排熱などで消費されたものといえる。酸生成過程で生成した酢酸、水素、二酸化炭素は、メタン生成過程で利用される。I 点と J 点のエクセルギーレベルの差 (8.48kJ) は、メタン生成過程で利用されなかった分の二酸化炭素のエクセルギーを表している。

メタン生成過程では、エクセルギーレベルは J 点から K 点へ変化する。その変化量は 91.64kJ となり、酸生成過程よりも消費が大きいことがわかる。この消費は、酸生成過程と同様に、メタン生成細菌や排熱によるものといえる。メタン発酵で得られたエクセルギーレベルである K 点は、メタン、二酸化炭素、発酵残渣に含まれるアンモニアのエクセルギーを足し合わせたものである。このうち、メタンの燃焼反応では、K 点にある二酸化炭素 (18.63kJ) は仕事として取り出せず、メタンを燃焼に利用する。得られたメタンのエクセルギーは、1.065MJ であり、燃焼に必要な酸素 (10.17kJ) と発酵残渣に含まれるアンモニアのエクセルギー (84.73kJ) を足し合わせたエクセルギーレベル L 点となる。燃焼後のエクセルギーレベルは生成した二酸化炭素 (25.45kJ) とアンモニアを足し合わせたエクセルギーレベル M 点となるが、二酸化炭素からは仕事を取り出せないため、エクセルギーレベルはアンモニアのもつエクセルギーレベル N 点となる。

発酵残渣に含まれるアンモニアのエクセルギーは 84.73kJ であり、Fig. 5 で示しているように、メタン発酵過程を通して、保たれているエクセルギーである。さて、メタン発酵過程において、排出されるアンモニアは、硝化細菌によって酸化され、硝酸態イオン、水素、水素イオン、水酸化物イオンとなる。したがって、それぞれのエクセルギーの足し合わせにより、エクセルギーレベル O 点 (261.02kJ) へと上昇する。しかしながら、これらのうち水素、水素イオン、水酸化物イオンは環境水中に多く含まれるため、発酵残渣中の水分に溶解した時に、環境と同じ濃度まで拡散しているとみなすことができる。したがって、それらのエクセルギーは 0 となるので、最終的に得られるエクセルギーレベルは、P で示される硝酸態イオンのエクセルギー (3.91kJ) となる。

以上より、燃焼、堆肥化、メタン発酵のプロセスを次のようにまとめることができる。燃焼とは、エクセルギーレベルの変化量を利用して、人間が使える形態で仕事 (熱) を取り出すが、排出する無機物からは仕事を取り出さず、エクセルギーレベルを 0 にする行為といえる。一方堆肥化は、有機物分解におけるエクセルギーレベルの変化量から仕事を取り出していないが、有機物生産に不可欠な無機物のエクセルギーレベルを生み出しているといえる。メタン発酵は、メタン

ガスの燃焼によってエクセルギーレベルの変化量を利用し、熱エクセルギーを仕事として取り出せることに加え、発酵残渣中に、有機物生産に不可欠な無機物のエクセルギーレベルを生み出している。つまり、燃焼と堆肥の利点を組み合わせた技術であるといえる。

Fig. 4 Exergy level in composting.

Fig. 5 Exergy level in methane fermentation.

5. 物質循環システムの評価

5.1 窒素循環モデル

ここでは、完全閉鎖系にある水槽で海藻の一種であるアオノリを培養することを想定し、回収したアオノリを燃焼、堆肥化、メタン発酵において利用する、海陸一体型物質循環システムを単純化したモデルについてエクセルギー評価を行う。Fig. 6～Fig. 8 は、燃焼、堆肥化、メタン発酵における窒素の循環を示した模式図である。回収したアオノリに含まれる窒素は、燃焼によって一酸化窒素となり、大気中へ拡散する。その後、湿性沈着（降雨による沈着）などにより硝酸イオンとなり、海水に溶け込み、アオノリに吸収される。堆肥化やメタン発酵で得られた堆肥や液肥中の硝酸イオンは、逐次水槽に戻し、光合成により再びアオノリに利用されとした。ここでは、簡単のために、堆肥も液肥として扱うこととする。

Fig. 6 Nitrogen cycle in photosynthesis and combustion.

Fig. 7 Nitrogen cycle in photosynthesis and composting.

Fig. 8 Nitrogen cycle in photosynthesis and methane fermentation.

水温や日射量が一定とする条件（つまり季節変動を考慮しない）を仮定し、以下に示すような窒素循環を考える。まず水槽内の窒素濃度を $M[\mu\text{mol L}^{-1}]$ とすれば、その時間変化は以下の式で表される。

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma \cdot \left(\frac{N}{N+K} \right) \cdot S_w + F_{in} \quad (21)$$

ここで、 S_w はアオノリ現存量[μmol]で、 γ は一定光量下の光合成速度[d^{-1}]、 K はアオノリの光合成速度に対する窒素の半飽和係数[$\mu\text{mol L}^{-1}$]、 F_{in} はこの系によって循環してきた窒素の投入量[$\mu\text{mol d}^{-1}$]を示している。つまり、水槽内の窒素濃度の時間変化は、右辺第1項のアオノリの光合成が引き起こす窒素吸収による減少と、右辺第2項の循環プロセスを経て水槽に投入される液肥の流入分の差し引きで表現される。

一方のアオノリ S_w の時間変化は、光合成による増加と、回収 Hv [μmol]による減少を考慮すれば、次式で表すことができる。

$$\frac{dS_w}{dt} = \gamma \cdot \left(\frac{N}{N+K} \right) \cdot S_w - Hv \quad (22)$$

さて、取り上げた物質 Hv の動態であるが、これは利用方法によって異なる。堆肥化の場合は、堆肥施設で存在する量を N_c [μmol]とすれば、以下ようになる。

$$\frac{dN_c}{dt} = Hv - \alpha_c \cdot N_c \quad (23)$$

$$F_{in} = \alpha_c \cdot N_c \quad (24)$$

つまり、堆肥化施設の窒素の時系列変化は、アオノリの回収によって投入されるものと、単位時間あたりの発酵効率 α_c より計算される、アオノリの分解によるものによって決定される。分解した量は液肥として、(21)式の水槽への投入量 F_{in} となる。

メタン発酵のプロセスも基本的に同様であり、メタン発酵施設内の窒素を N_m [μmol]、メタン発酵効率を α_m とすれば、以下ようになる。

$$\frac{dN_m}{dt} = Hv - \alpha_m \cdot N_m \quad (25)$$

$$F_{in} = \alpha_m \cdot N_m \quad (26)$$

次に、燃焼の場合、アオノリは回収後、直ちに燃焼され、大気中で一酸化窒素として存在する。大気中にある窒素を N_a [μmol]とすれば、その時間変化は次式となる。

$$\frac{dN_a}{dt} = Hv - \beta_a \cdot A \quad (27)$$

大気に拡散してしまった窒素は、湿性沈着過程によって水槽内に戻される。単位時間、単位面積当たりの湿性沈着量を、 β_a [$\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$]とすると、水槽への投入量は水槽の面積 A [m^2]に比例するため、(28)式で与えられる。

$$F_{in} = \beta_a \cdot A \quad (28)$$

計算に用いた係数を Table 3 にまとめる。文献値より堆肥化速度は発酵割合と発酵日数から求めた。メタン発酵速度は、数種類の海藻をペースト化した試料のメタン発酵実験より算出した。湿性沈着量は、日本における年間あたりの平均フラックス量を基にして与えた。光合成過程については、アオノリを用いた海藻培養実験によって得られたパラメータを用いている。また、水槽の容量を 8m^3 、水槽の面積を 1.7m^2 とした。

計算条件としては、大阪湾奥部の窒素濃度に調整した海水を水槽に貯め、初期値としてアオノリを 1g-dry 投入して培養する。その後、水槽内の現存量が 100g-dry を超えた時に、 100g-dry を回収する操作を繰り返すこととし、2年間の計算を行った。計算のタイムステップは、堆肥化においては 0.1day 、メタン発酵および燃焼では 1day とした。

Table 3 Values of material cycle system.

Process	Definition	Value	Unit
Photosynthesis ¹⁴⁾	Relative growth rate γ	0.053	day^{-1}
	Half saturation constant K	1.2	$\mu\text{mol L}^{-1}$
Wet deposition ¹⁵⁾	Wet deposition average β_a	25/365	$\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$
Composting ¹⁶⁾	Compost rate α_c	0.023	day^{-1}
Methane fermentation	Fermentation rate α_m	0.109	day^{-1}

5.2 窒素循環に基づくエクセルギーの時間変化

Fig. 9～Fig. 11 は、上述した算出式より求めた、2年目の1年間における水槽内のアオノリの窒素量の時間変化を表したものである。光合成により、アオノリの吸収する窒素が増え、回収量まで達すると急激に濃度が小さくなっている様子がわかる。最もアオノリの回収効率が良いのは、Fig. 11 に示すメタン発酵であり、年間6回の回収が可能となった。堆肥化は年間3回、燃焼は年間2回の回収となった。

これは、水槽内に戻ってくる窒素フラックスの違いに要因がある。メタン発酵の発酵速度は他と比べて速く、そのため循環プロセスによって水槽内に戻ってくる窒素フラックスが大きい。継続的に操作する中で、タンクに投入するフラックスが大きいと、水槽内の窒素が枯渇しにくくなるため、燃

焼や堆肥よりもアオノリの生長を促すことができる。燃焼では、無機化の速度は速いものの、大気中に一酸化窒素を拡散させてから、水槽内の硝酸態イオンに戻るまでかなりの時間を要するために、アオノリの生長に必要な窒素の供給が十分に行われず、回収量が少なくなった。堆肥化の場合は、燃焼に比べるとアオノリの回収効率が良いが、それでもメタン発酵と比べると発酵速度が遅いため、水槽内の窒素濃度が時期によって枯渇気味になっている。このように海藻にとって資源ともいえる水槽内の窒素量が十分に保てなければ、回収効率は悪くなり、その要因は循環システムにおける窒素の循環フラックスにある。

Fig. 9 Time series of nitrogen of seaweed in combustion.

Fig. 10 Time series of nitrogen of seaweed in composting.

Fig. 11 Time series of nitrogen of seaweed in methane fermentation.

ここで、各分解方法において、無機物→有機物→無機物の一連の物質循環サイクルのエクセルギーレベルの変化について考察する。Fig. 12～Fig. 14は、光合成による有機物の生

成、すなわち窒素の生成と有機物の分解における窒素量の変化に基づき、エクセルギー変化を算出したものである。光合成によりアオノリに太陽エクセルギーが凝縮される過程と、アオノリが燃焼、堆肥化、メタン発酵によって無機物に変換される過程のエクセルギーレベルの時間変化を表している。燃焼では、上述したように、燃焼後に発生する一酸化窒素から硝酸イオンに至るまでの時間が長いために、アオノリの生長に時間がかかり、回収までの期間が長くなるが、回収後は燃焼によって、エクセルギーレベルが瞬時に0となっている。次に、堆肥化とメタン発酵では、分解後すぐに液肥として硝酸態イオンを水槽に投入し、アオノリに利用されるために、燃焼に比べると短い時間でアオノリが生長し、エクセルギーレベルの最大値を得られることがわかる。また、メタン発酵の方が堆肥化よりも分解に要する時間が短いため、エクセルギーレベルが下がるスピードも大きい。1サイクルだけ見れば、サイクルが完了する時間は、メタン発酵、燃焼、堆肥化の順番に早くなるが、前述のように燃焼では無機化して大気に拡散した窒素が、タンク内の硝酸イオンになるまで、つまり有機物生産の資源として利用されるまでの時間が長いいため、循環する回数が少なくなる。

Fig. 12 Time series of exergy level in photosynthesis and combustion.

Fig. 13 Time series of exergy level in photosynthesis and composting.

Fig. 14 Time series of exergy level in photosynthesis and methane fermentation.

5.3 無機物のエクセルギー

ここでは、無機物のエクセルギーに着目する。前章では、堆肥化やメタン発酵では、無機物エクセルギーレベルの存在が有機物生産に寄与していることを示した。ここでは、堆肥化とメタン発酵における無機物のエクセルギーレベルを示し、その時間変化について述べる。(24)式、(26)式より算出した、液肥として利用される窒素のモル数から、液肥中の硝酸態イオンのエクセルギー（無機物エクセルギー）の時間変化を求めたものを、Fig. 15、Fig. 16に示す。回収したアオノリの投入により、硝酸態イオンのエクセルギーが増え、分解が進むにつれて徐々にエクセルギーが減っていく様子は、堆肥化もメタン発酵も同じである。しかし、メタン発酵の方が液肥中のエクセルギーが高くなっている。これは、メタン発酵の方が発酵の速度が速く、液肥の生産量も多いため、より効率的に無機物エクセルギーを生み出していることを示しており、これが、次の有機物生産の駆動力となるため、物質循環の回転効率が高くなる。このように、メタン発酵は堆肥化に比べ、より効率的に無機物エクセルギーを生み出し、物質循環を促していることがわかる。

Fig. 15 Time series of exergy level of nitrate nitrogen in composting.

Fig. 16 Time series of exergy level of nitrate nitrogen in methane fermentation.

5.4 仕事量の比較

人間活動にとって、物質循環システムから得られる仕事量が多いことは望ましい。循環システムから取り出せるエクセルギーの最大値について、上述した、燃焼、堆肥化、メタン発酵より1年間あたりに得られる仕事量を求めた。アオノリを生産、収穫、利用することを繰り返し行う中で、人間活動にとっての仕事量は無機物の過程で得られることから、各手法における、無機物化された単位重量あたりに得られる仕事量を算出しておき、無機物フラックスに単位重量当たりの仕事量を乗じ、それを積算することで得られる仕事量の推移を計算する。

燃焼により得られる仕事量は、無機化におけるエクセルギー変化そのものであり、 12.73kJ/g-dry となる。堆肥化では、前述したようにエクセルギーの変化量を仕事として取り出していないが、 3.91kJ/g-dry の無機物エクセルギーを生み出している。一方、メタン発酵では、メタンとして 10.65kJ/kg-dry 、無機物のエクセルギーとして 3.91kJ/g-dry を生み出すことができる。これらを基に、得られる仕事量の積算の時間変化を計算した結果をFig. 17に示す。

Fig. 17 Time series of obtained exergy.

メタン発酵を用いたシステムでは、アオノリの回収が6回あるため、回収毎に得られるエクセルギーが増えていく。また、メタン発酵過程では、試料の投入と比例してメタンが発生するため、回収直後に得られる仕事の傾きが高くなる、燃焼に

においても、アオノリの回収毎に仕事を得られる。一回の回収あたりに得られる仕事量が最も大きく、短期間で大きなエクセルギーを取り出せるものの、その回数は2回にとどまっている。堆肥化は、前述したように、有機物生産に繋がる無機物のポテンシャルを生み出すという点に大きな特徴があり、物質循環を促す機能を有しているものの、物質の無機化において直接仕事を取り出していないため、人間活動にとって得られる仕事量は、他の手法と比べてはるかに少ない。

最後に、それぞれの分解方法による年あたりに得られる仕事量を Fig. 18 に示す。まず、堆肥化は 0.01MJ/year と非常に少ない。無機物のエクセルギーを生み出し、物質循環を促進させてはいるが、その中で人間活動にとって直接仕事を得る経路がないためである。したがって、回収したアオノリを直接堆肥化することは効率的ではなく、食糧利用などの経路を設けて、ある程度、アオノリのエクセルギーを仕事量として利用した後に、堆肥化することが望ましいといえる。

次に、メタン発酵と燃焼を比べると、メタン発酵を用いたシステムの方が得られる仕事量が多く、 6.42MJ/year となった。一方、燃焼のプロセスでは、 2.55MJ/year であり、メタン発酵の4割程度でしかない。以上より、持続可能性を考えた場合、長期的にはメタン発酵が最も仕事量を取り出せるシステムであると結論づけられる。ただし、これは理論的に得られる最大仕事量であり、実際には、メタン発酵では発酵のための保温に必要なエクセルギーが投入されるため、この何割かは環境へと拡散されて失うことになる。また、燃焼における仕事量は、燃焼によって得られる熱エクセルギーであるため、熱エクセルギーを利用する形態によって、得られる仕事量は変わってしまう。したがって、持続可能性を高めるためには、ここで示した方法によって計算される循環システムの最大仕事量を踏まえた上で、実際の仕事量を取り出す変換過程の効率を高めていくことが重要である。

Fig. 18 Total obtained exergy.

6. 結 言

本研究では、エクセルギー概念を用いた物質循環システムの持続可能性評価の方法を提案することを目的として、単純化した海陸一体型物質循環システムを想定し、物質循環のプロセスのエクセルギー表現や時間の概念を考慮に入れた評価を試みた。アオノリを利用する物質循環システムを例に、燃焼、堆肥化、メタン発酵を用いた循環システムのエクセルギー評価を行い、プロセスにおけるエクセルギーの変化、システムから取り出せる仕事量、さらにその時間効率を比較した。その結果、メタン発酵を用いたシステムが長期的に最も仕事を得られるシステムであることがわかった。

以上のように、エクセルギーは物質循環システムから得られる仕事を表現する場合に有用であるが、物質や熱の資源としての捉え方、すなわち基準とする“環境”の設定に依存する物理量である。今後、“環境”の定め方と評価結果の関係について検討を進め、評価方法を明確にしていく予定である。

参 考 文 献

- 1) Ayres, R.U. and Ayres, L.W.: A Handbook of Industrial Ecology, Edward Elgar, 2002.
- 2) 槌田敦: 資源物理学入門, NHK ブックス, 1993.
- 3) 室田武: エネルギーとエントロピーの経済学, 東経選書, 1979.
- 4) 秋山友宏, 八木順一郎: 高炉製鉄法, 直接製鉄-電気炉法, 溶融還元法のエクセルギー解析, 鉄と鋼, 第74年, 第12号, pp.42-49, 1988.
- 5) 宿谷昌則 他: エクセルギーと環境の理論, 北斗出版, 2004.
- 6) Jorgensen, S.E.: Exergy and Ecology, Ecol. Model., Vol.63, pp.185-214, 1992.
- 7) Wall, G., Sciubba, E. and Naso, V.: Exergy use in the Italian society, Energy, Vol.19, No.12, pp.1267-1274, 1994.
- 8) 合田健 他: 水質環境科学, 丸善, 1985.
- 9) Szargut, J., Morris, D.R. and Steward, F.R.: Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1988.
- 10) Barrow, G.M., 野田春彦 訳: パーロー 生命科学のための物理化学 第2版, 東京化学同人, 2010.
- 11) Ramsay, I.R. and Pullammanappallil, P.C.: Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: derivation of stoichiometry, Biodeg., Vol.12, pp.247-257, 2001.
- 12) 野池達也 他: メタン発酵, 技報堂出版, 2009.
- 13) 文部科学省, 食品成分データベース.
- 14) Oomori, T., Otsuka, K., Ishii, T. and Nakatani, N.: The basic

engineering design of large-scale factory for culture of seaweeds aimed at water purification in coastal sea area, Proc. of OCEANS, pp.1-5, 2012.

- 15) 野口泉, 山口高志: 大気からの窒素成分沈着, 地球環境, Vol.15, No.2, pp.111-120, 2010.
- 16) 武田甲, 藤原俊六郎, 竹本稔: 堆肥化によるアオサの農業利用, 神奈川県農業総合研究所研究報告, 第 139 号, pp.21-29, 1998.
- 17) 合田健, 中西弘, 内田信一郎: 活性汚泥法における基質の量的評価に関する基礎的研究, 土木学会論文報告集, 第 181 号, pp.55-65, 1970.
- 18) Thauer, R.K., Jungermann, K. and Decker, K.: Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria, Bacterial. Rev., Vol.41, No.1, pp.100-180, 1977.
- 19) 日本化学会 編: 化学便覧 基礎編 改訂 5 版, 丸善 2004.

付 録

本研究で用いた各物質の標準エクセルギーを Table A1, A2 に示す. 炭素, 水素, 酸素, 窒素, 一酸化窒素, 二酸化炭素, アンモニアのエクセルギーは Szargut⁹⁾の標準エクセルギーを使用し, メタン, 酢酸, グルコース, アラニン, グリシン, 硝酸態窒素, 水酸化物イオンは 2.2 節に示した計算式によって算出した.

Table A1 Standard exergy⁹⁾.

Substance	Exergy [kJ mol ⁻¹]
Carbon (C)	410.3
Hydrogen (H ₂)	236.1
Oxygen (O ₂)	3.97
Nitrogen (N ₂)	0.72
Nitric Oxide (NO)	88.9
Carbon dioxide (CO ₂)	19.9
Ammonia (NH ₃)	337.9

Table A2 Calculated standard exergy.

Substance	Calculated Exergy [kJ mol ⁻¹]	Equation
Methane (CH ₄)	831.7	(4)
Acetic Acid (CH ₃ COOH)	900.7	
Glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	2973	
Alanine (C ₃ H ₇ O ₂ N)	1690	
Glycine (C ₂ H ₅ O ₂ N)	1044	
NO ₃ ⁻	15.6	(6)~(10)
OH ⁻	80.9	

Table A3 は, メタン, 酢酸, グルコース, アラニン, グリシンのエクセルギー計算に使用した標準生成自由エネルギーの値をまとめたものである.

Table A3 Gibbs free energy.

Substance	Gibbs free energy [kJ mol ⁻¹]	References
Methane (CH ₄)	-50.8	Barrow ¹⁰⁾
Acetic Acid (CH ₃ COOH)	-396.0	Goda et al. ¹⁷⁾
Glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	-917.2	Thauer et al. ¹⁸⁾
Alanine (C ₃ H ₇ O ₂ N)	-371.5	
Glycine (C ₂ H ₅ O ₂ N)	-370.8	
NO ₃ ⁻	-108.7	The Chemical Society of Japan ¹⁹⁾
OH ⁻	-157.2	