

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：27101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630225

研究課題名(和文)耐塩性嫌気性細菌と好塩性植物を利用した塩害土壌の生物学的修復システム

研究課題名(英文)A kinetic model for the anaerobic fermentation of salt-accumulating plants including sulfate reduction

研究代表者

安井 英斉 (Yasui, Hidenari)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：70515329

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：実験室規模の中温メタン発酵リアクタを用いて、乾燥粉末牧草(乾燥したPanicum coloratumを約150ミクロンに粉碎した試料)にナトリウム塩を添加した模擬植物バイオマス(70g-Na/kg-湿重)の連続実験をおこなった。ナトリウム塩としてNaClを用いた系列では植物バイオマスCODのおよそ65%がメタンに転換し、一方のNa₂SO₄とNaHCO₃を混合した系列では54%のメタン転換率に留まった。Na₂SO₄+NaHCO₃の系列でメタン転換率が低かった理由は、分解反応の過程植物バイオマスCODの一部が硫酸塩還元反応で硫化物に転換したためであった。

研究成果の概要(英文)：Semi-arid land in Central Asia has been facing an environmental problem in reducing crop productivity due to salinization, caused by climate change and poor irrigation control. The salts in the salinized soil are mainly Na₂SO₄ or NaCl in Uzbekistan (Na₂SO₄: 28 %, NaCl: 23 % accounted for the land). The option to improve the soil condition in FAO guideline was to cultivate salt-accumulating plants. In this study an anaerobic digestion system was performed to evaluate the degradation of such plants to obtain biogas whilst separating the saline supernatant from the solid fraction.

Salt-accumulating plant biomass at 70 g/L concentration could be degraded by two distinct AD reactors being fed NaCl and Na₂SO₄-NaHCO₃. Kinetic parameters were estimated by simulating experimental data-sets using a developed model. For the NaCl system 65 % of the fed COD was converted to methane gas, whereas 54 % in the Na₂SO₄-NaHCO₃ system was converted to methane and another 11 % was observed to be sulfide.

研究分野：環境保全工学

キーワード：メタン発酵 植物バイオマス 塩害修復 数学モデル シミュレーション 硫酸塩還元細菌

1. 研究開始当初の背景

中央アジアを始めとする乾燥地帯においては、気候変動や不適切な灌漑によって農地の塩害が進行している。このうち、ウズベキスタンでは、 Na_2SO_4 の塩害が全土の 28%、 NaCl の塩害が 23% をそれぞれ占めていると言われている。FAO のガイドラインで塩害修復手段のひとつに好塩性植物（塩類蓄積植物）の栽培による土壌浄化法が示されている。実際、好塩性植物には細胞の液胞に塩類を蓄積する種があるので、ウズベキスタンの乾燥地帯で自生しているこれら好塩性植物を活用することで塩害を修復できると考えられる。一方で、栽培した植物バイオマスに取り込まれた塩類は別途に処分し、土壌と隔離する必要がある。この処分について有機性廃棄物の生物学的処理で用いられているメタン発酵プロセスの応用を試みようとしたことが本研究の背景である。

2. 研究の目的

一般的なメタン発酵プロセスでは、原料中の生物分解性の有機物(生物分解性 COD 成分)のほとんどはメタンに転換する。一方、原料に Na_2SO_4 のような硫酸根が含まれている場合、硫酸塩を還元しながら COD を硫化物に転換する硫酸塩還元細菌も増殖する。これは基質を巡ってメタン生成古細菌と競合するので、 Na_2SO_4 を吸収した植物バイオマスのメタン発酵プロセスにおいては、その影響をまず把握する必要がある。また、高濃度の塩(Na 塩)はリアクタの生物活性を低下させる懸念があるため、このことも処理に考慮する必要がある。そこで、本研究においては、ウズベキスタンで自生する好塩性植物の平均的な塩類組成・濃度をもとに、牧草に所定の塩類(Na_2SO_4 と NaCl)を混合した模擬植物バイオマスをそれぞれ調整し、ラボスケールの連続実験等によって分解挙動を把握することにした。この検討では国際水協会(IWA)のタスクグループが 2002 年に開発した数学モデル ADM1 を改変し、硫酸塩還元細菌の挙動も評価できるようにした。

3. 研究の方法

下水処理場の嫌気性消化汚泥を植種源として、4L 規模の中温型メタン発酵槽を用いた連続実験をおこなった。供試の植物バイオマスは、158 gCOD 相当の牧草 (*Panicum coloratum*) に 70g の Na 塩を混合した模擬試料とした。これは、ウズベキスタンの代表的な乾燥地帯であるブハラで採取した 29 種の好塩性植物の平均的な Na 含有率である。連続実験は、 NaCl を加えた植物バイオマスを供給する系列、ならびに Na_2SO_4 とともにアルカリ源として NaHCO_3 を植物バイオマスと混合した系列、の 2 種類でおこなった。 Na_2SO_4 の系列でアルカリ源を添加した理由は、硫酸塩還元反応で生成してリアクタの微生物に毒性を与える硫化水素(H_2S)を硫化鉄(FeS)とし

て固定するためである。この固定には模擬植物バイオマスの添加において硫酸塩と等モルの塩化第一鉄(FeCl_2)を加えたので、遊離の強アニオンである Cl^- を中和することが必要であったことによる。

連続運転期間中の槽負荷は、処理水に残存する低級脂肪酸の濃度が著しく高くないようリアクタの応答をみながら適宜調整した。この結果、 NaCl の系列では 0.58 ~ 1.5kg COD/m³/d 程度、一方の Na_2SO_4 の系列では 0.2 ~ 0.6kg COD/m³/d 程度でシステムが運転された。分析においては、メタン生成速度、低級脂肪酸濃度、溶解性 TOC 濃度と pH を日常的に計測するとともに、メタン発酵汚泥の強熱減量(VSS)と植物バイオマスの COD/VSS 比(1.19)から汚泥の COD を求めた。また、溶解性 COD 濃度は、溶解性 TOC 成分がほぼ炭水化物であると仮定し、炭水化物の理論的 COD/VSS 比(2.67)から推定した。直接的に COD 濃度を分析しなかった理由は、高濃度の塩素イオンによって COD 試薬である重クロム酸の反応が妨害されるためである。

そして、実測のメタン発酵速度、計算で得られたリアクタ内の固形性・溶解性 COD 濃度等をもとに、硫酸塩還元細菌の挙動も加えた修正 ADM1 における各反応プロセスの解析をおこなった。ADM1 では、有機性固形物の分解は、(1)微細化、(2)加水分解、(3)酸生成、(4)酢酸・水素生成、(5)メタン生成、の 5 つの反応で逐次的に進むと仮定されている。本研究では、この 5 反応に加え、酸生成細菌と競合して加水分解産物を消費する硫酸塩還元細菌、酢酸を資化する硫酸塩還元細菌の 3 種類を仮定し、修正 ADM1 を作成した。この反応マップを図 1 に示した。

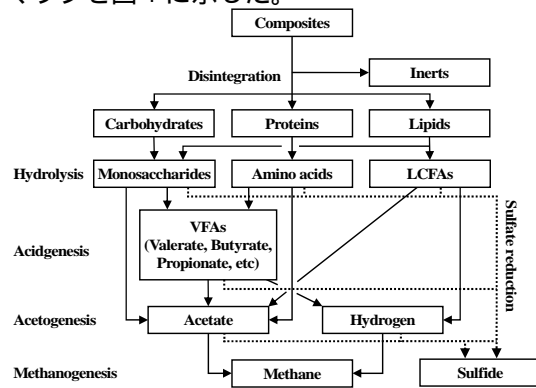


図 1 修正 ADM1 の反応マップ

なお、植物バイオマスには ADM1 の有機性固形物でリストされている炭水化物、蛋白質、脂質に加えて、リグニンが含まれる。そこで、NDF 法(Neutral detergent fiber method)、ADF 法(Acid detergent fiber method)および ADL 法(Acid detergent lignin method)でセルロース・ヘミセルロース・リグニンの濃度をそれぞれ求め、メタン発酵反応の解析に用いることにした。これらの分析法によれば、模擬試料である *Panicum coloratum* には、

77.9%の炭水化物、8.6%の蛋白質、4.4%の脂質および 8.1%のリグニンが含まれているようであった。

4. 研究成果

(1) NaCl 系列

植物バイオマスに NaCl を混合した NaCl 系列の連続実験を 470 日に亘っておこない、リアクタのメタン生成速度を測定した。槽負荷を 0.65 kgCOD/m³/d に設定した期間では、おおむね、植物バイオマス COD の 65% がメタンに転換するようであり、リアクタに蓄積する低級脂肪酸の濃度は無視できるほど低かった。ただし、溶解性の COD 濃度は一貫して約 10 gCOD/L ほど存在しており、別に実施した回分実験によれば、その 90%ほどは易生物分解性の溶解性成分であった。通常メタン発酵プロセスでは、このような易生物分解性溶解性成分の蓄積はほとんど観察されないため、Na 濃度がかかなり高い本実験条件では、何らかの理由によって酸生成反応が阻害されていると考えられた。

リアクタあたりのメタン生成速度、固形性 COD 濃度および溶解性 COD 濃度の経過について、これら実測値ならびに修正 ADM1 によって数学的にシミュレーションした結果を図 2 にそれぞれ示した。

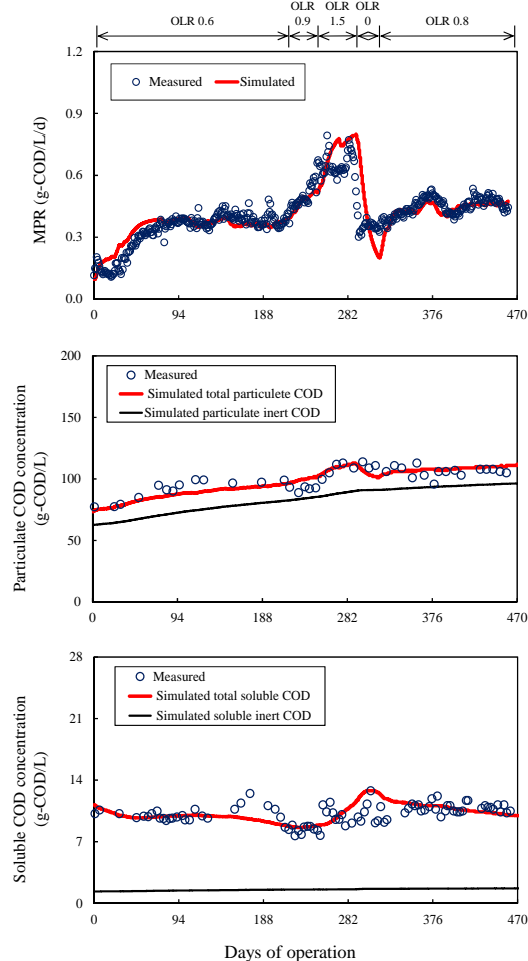


図 2 NaCl 系列のメタン発酵性能ならびに修正 ADM1 によるシミュレーション

(2) Na₂SO₄-NaHCO₃ 系列

植物バイオマスに Na₂SO₄ と NaHCO₃ を混合した連続実験を 320 日に亘って実施し、NaCl 系列と同様な分析をおこなった。植物バイオマスあたりのメタン転換率はおおむね 54%程度であり、これは NaCl 系列より明らかに低かった。また、実験開始後 60 日目から 120 日程度までは低級脂肪酸濃度がゆるやかに上昇し、その後は減少することが観察された。このような変化が起きた理由は明らかでないが、何らかの微生物種の遷移が運転中に起きたためと考えれば、これを馴化として説明できる。NaCl 系列と同じく、リアクタあたりのメタン生成速度、固形性 COD 濃度および溶解性 COD 濃度の経過について、これら実測値ならびに修正 ADM1 によって数学的にシミュレーションした結果を図 3 にそれぞれ示した。別途に実施した回分実験によれば、溶解性 COD 成分のおよそ 72%は易生物分解性であった。

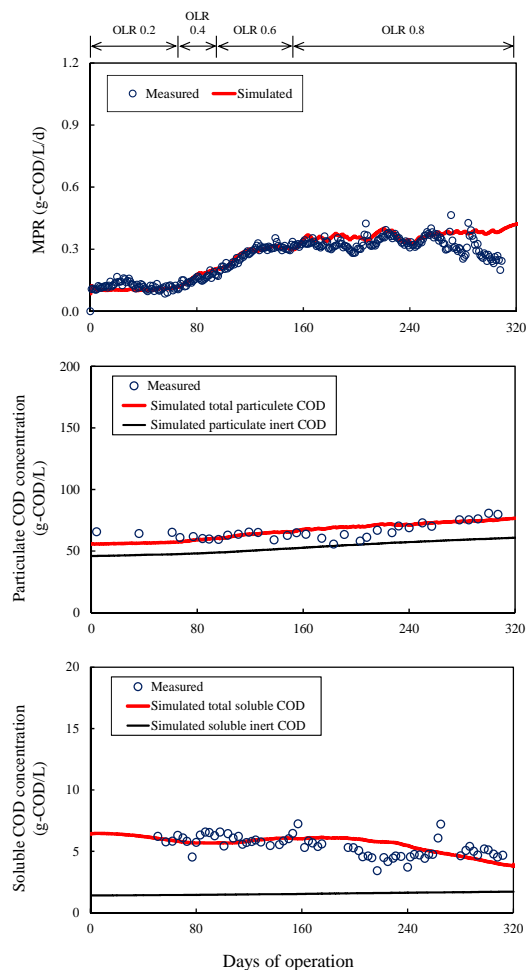


図 3 Na₂SO₄-NaHCO₃ 系列のメタン発酵性能ならびに修正 ADM1 によるシミュレーション

(3) 定常状態シミュレーション

実験で得られた動力学パラメータについても元の ADM1 と対比した一覧表を表 1 にまとめた。また、修正 ADM1 によって求めた動力学パラメータをもとに、1.0 kgCOD/m³/d の槽負荷で定常的に運転した場合の応答を図 4 のように推定した。

Parameter	Unit	Description	Default value	NaCl system	Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ system
Disinigration	k_{dis}	Disintegration rate	0.5	0.5	0.5
Hydrolysis	$k_{hyd, ch}$	Carbohydrates hydrolysis rate	10	0.1	0.1
	$k_{hyd, pr}$	Proteins hydrolysis rate	10	0.1	0.1
	$k_{hyd, li}$	Lipids hydrolysis rate	10	0.1	0.1
Acidogenesis	$k_{m, su}$	Maximum uptake rate sugars	30	6	6
	$K_{s, su}$	Half saturation coefficient sugars	50	50	50
	$k_{m, aa}$	Maximum uptake rate amino acids	50	10	10
	$K_{s, aa}$	Half saturation coefficient amino acids	30	30	30
	$k_{m, fa}$	Maximum uptake rate LCFAs	6	1.2	1.2
Acetogenesis	$K_{s, fa}$	Half saturation coefficient LCFAs	40	40	40
	$k_{m, pro}$	Maximum uptake rate propionate	13	1.1	1.1
	$K_{s, pro}$	Half saturation coefficient propionate	10	10	10
Methanogenesis	$k_{m, ac}$	Maximum uptake rate acetate	8	8	8
	$K_{s, ac}$	Half saturation coefficient acetate	15	15	15
	k_{m, h_2}	Maximum uptake rate hydrogen	35	35	35
	K_{s, h_2}	Half saturation coefficient hydrogen	0.007	0.007	0.007
Sulfate reduction	$k_{m, srb}$	Maximum uptake rate soluble fractions	-	-	0.2
	$K_{s, srb}$	Half saturation coefficient soluble fractions	-	-	50
	b_{srb}	Specific decay rate of SRB	-	-	0.1

表1 模擬好塩植物バイオマスの嫌氣的分解に関する動力学パラメータリスト

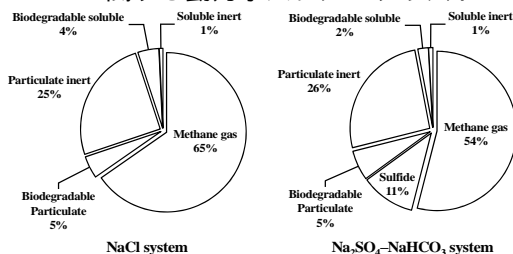


図4 1.0 kgCOD/m³/dの槽負荷で定常的に運転した場合のリアクタ予測性能

これによれば、原料の植物バイオマス COD のおよそ 65% はバイオガス COD に分解するようであった。Na₂SO₄-NaHCO₃ 系列では、バイオガス COD の約 1/6 は硫化水素になると予想された。この運転条件においては、いずれの系

列も固形性・溶解性の生物分解性の成分は汚泥中に約 20% を占めるようであり、リアクタの生物活性を高めるような工夫をすれば、バイオガスの転換は更に向上できると考えられた。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 3 件)

Matsui, S., Terashima, M., Yasui, H., Toderich, K., Akinshina, N. (2014), A Kinetic Model for the Anaerobic Fermentation of Salt-accumulating Plants Including Sulfate Reduction, The 2nd International Conference on Arid Land Studies (ICAL2) on Food Security and Innovations in Arid and Semiarid Agro-ecosystems, 9-13/Sep/2-14, Samarkand, Uzbekistan.

松井翔太, 寺嶋光春, 安井英斉 (2013), 塩害修復に貢献する塩蓄積植物の嫌氣性消化, 第 48 回日本水環境学会年会講演集, p.591, 17-19/Mar/2014, 東北大学, 仙台.

Usmanov, S., Terashima, M., Mitani, Y., Yasui, H., Kusuda, T. (2013) Estimation of Evapotranspiration in Arid and Semiarid Environments using Minimum Climate Dataset. Proc. of 5th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 8-12/Sep/2013, Daejeong, Korea, 10G2-5 (in CD-ROM).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.env.kitakyu-u.ac.jp/ja/kenkyuka/yasui/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安井 英斉 (YASUI, Hidenari)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授
研究者番号：70515329

(2) 研究分担者

加藤 尊秋 (KATO, Takaaki)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授
研究者番号：20293079

寺嶋 光春 (TERASHIMA, Mitsuharu)

北九州市立大学・国際環境工学部・講師
研究者番号：60706969