

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：82107

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25850236

研究課題名(和文) 大気ナノバブル水の灌漑による水田メタンの削減効果に関するレドックス化学的解析

研究課題名(英文) Redox chemical analysis of methane emission from rice paddies irrigated with nanobubble water

研究代表者

南川 和則 (Minamikawa, Kazunori)

国立研究開発法人 農業環境技術研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：60601151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：メタンは二酸化炭素に次ぐ強力な温室効果ガスです。水田では湛水によって土壌が嫌氣的になるため、微生物によってメタンが作られます。ナノバブルとは直径1 μm以下の極微小気泡であり、長期間水中に存在できる特性を持ちます。報告者は、純酸素を材料ガスとしたナノバブル水を水田に灌漑することで、湛水土壌からのメタン排出量を統計学的に有意に削減できること(対照水比21%減)をポットスケールで実証しました。

研究成果の概要(英文)：Methane is the second important greenhouse gas after carbon dioxide. Methane is produced in a flooded paddy soil by anaerobic methanogenic archaea. Nanobubbles are fine bubbles less than 10 μm in diameter. Nanobubbles have several unique properties, including a long lifetime in water. We hypothesized that irrigation with nanobubble water made of pure oxygen can reduce methane emission from a flooded paddy soil, and demonstrated it from a pot experiment. Cumulative methane emission was significantly ($p < 0.05$) reduced by oxygen-nanobubble water compared to control water by 21%.

研究分野：環境農学

キーワード：ナノバブル 温室効果ガス メタン 土壌酸化還元状態 水田

1. 研究開始当初の背景

(1) メタン (CH₄) 排出源としての水田の重要性と既存の削減技術の限界

CH₄ は二酸化炭素 (CO₂) に次ぐ放射強制力をもつ温室効果ガスである。将来の気温上昇を 1890-1910 年の平均値に対して 2 以内に抑えるためには、大気中に長期間存在できる CO₂ を削減するだけでは不十分であり、CH₄ などの短期間で消失するガスの削減が合わせて必要になると予測されている (Shindell et al., 2012)。水田はその還元的土壌環境が故に CH₄ の排出源であり、最大で全球からの CH₄ 放出量の約 19% を占めると見積もられている (IPCC, 2007)。そのため、水田 CH₄ の削減は、地球温暖化の緩和に対して意義のある貢献を果たすと言える。

水田では絶対嫌気性の微生物によって CH₄ が作られるため、その生息環境 (湛水下の強還元状態) やエサ (易分解性の有機物) を絶つことが削減の基本となる。中干しや間断灌漑などの水管理の本来の目的はイネの生産性向上であるが、土壌への酸素供給が CH₄ 削減にも有効に働く。しかし、農業現場での水管理の成否には、気象条件や人的作業に基づく不確実性がつきまとう。この問題の解決策として、申請者は客観的な指標である土壌の酸化還元電位 (ORP) に基づいて入落水を行う管理技術を提案し、その有用性を明らかにしてきた (例: Minamikawa & Sakai, 2006)。しかし、どのような水管理を行うとしても、イネの生育にとって水の不可欠な時期があることや、過度の土壌乾燥は生育を阻害することから、食糧生産の場である水田においてはある程度の CH₄ 排出は避けられないと考えた。そこで、湛水したまま土壌を酸化的にできれば、イネの生育や収量を維持しつつ、CH₄ 排出量を削減できるのではないかとこの着想に至った。

(2) ナノバブルの特性と CH₄ 削減に対する応用の可能性

報告者は、地下水を経由した温室効果ガスの溶存排出に関する研究 (例: Minamikawa et al., 2010) を行う過程で溶存酸素 (DO) に関する知見を深めたことをきっかけとして、「マイクロバブル・ナノバブル技術」を知った。マイクロバブルとは、発生時の直径が 50 μm 以下の微小気泡であり、通常の気泡が水中を急速に上昇して表面で破裂するのに対して、水中で縮小していき数分で消滅 (完全溶解) する (図 1)。また、縮小時に起きる内部気圧の上昇によって、水に溶け込む気体の量が 大気圧下に比べて増加するため (Takahashi et al., 2007) DO が約 4 倍に上昇する。この効果は、閉鎖系水域の酸素欠乏を改善する方法として活用されている。農業分野においても、水耕栽培での DO 上昇などのために研究されているが、気泡の水中での存在可能時間が短いため、着想の実現には適さないと考えた。

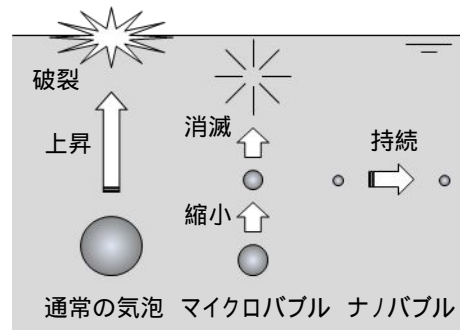


図 1. 水中での気泡の挙動. Takahashi et al. (2007)より作成.

一方、マイクロバブルの縮小過程で一部残存してできるナノバブルは、表面電荷の濃縮によって内部気体の溶解が抑制されて安定化するため (Takahashi, 2005)、1 週間以上水中に存在できる (図 1)。この長期持続性から、報告者は大気を溶解させたナノバブル水 (専用の装置で作成) を水田に灌漑することで CH₄ 排出量を削減できる可能性があると考えた。つまり、ナノバブルが湛水土壌中へ気泡として直接供給されて、ごく表層の酸化層の厚さが増す (図 2) などの理由から、通常の灌漑水と比べて還元化が抑えられると期待した。

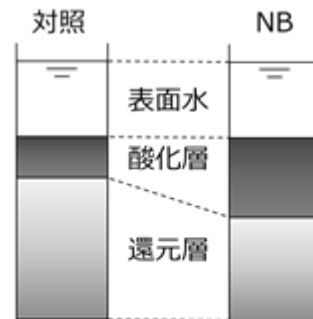


図2. 予想される酸素NB水の灌漑の効果。

2. 研究の目的

本研究では、大気ナノバブル水の灌漑による CH₄ 削減効果を定量的に検証して、レドックス化学的な解析結果から削減メカニズムを説明するための基礎研究を行った。3 カ年の研究期間内に以下の 3 つことを明らかにすることを目的とした。

- (1) 圃場と同様の水浸透環境を再現したポット実験系において、CH₄ 排出量を測定して通常の灌漑水の場合と比較する。ナノバブルによって CH₄ の排出量が減るのかを確かめる。
- (2) 土壌表層における DO や ORP などの酸化還元指標の鉛直プロファイルを、マイクロセンサーを用いてミリメートル以下の高解像度で測定して、通常の灌漑水の場合と比較する。ナノバブルが湛水土壌中の

どの深さまで届いているのかを確かめる。

- (3) 二価鉄やマンガンなどの測定から土壌の酸化能と還元能を算出して、その収支から化学量論的に CH_4 生成ポテンシャルを求める。通常の灌漑水の場合と比べて、湛水土壤中での逐次還元過程がどの段階まで進んでいるのかを明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では3カ年の計画期間中に、ポット実験と土壌カラム実験によって、「酸素ナノバブル水の灌漑による CH_4 削減効果」を通常の灌漑水との比較を通して段階的に明らかにしていくことを試みた。より積極的に酸素供給を行うために、事前に使用を想定した大気ナノバブルではなく、酸素ナノバブルを用いた。以下では、研究目的と対応する形で研究方法を記述する。但し、目的(3)を達成するための直接的な実験は、研究の進捗が遅れたために実施しなかった。

(1) CH_4 排出削減効果の検証

ポット排水システムの確立

圃場と同等の水鉛直浸透環境をポットにおいて再現するために、送液ポンプを用いて下端から一定速度で排水できるモデル実験系を設計・構築した(図3)。

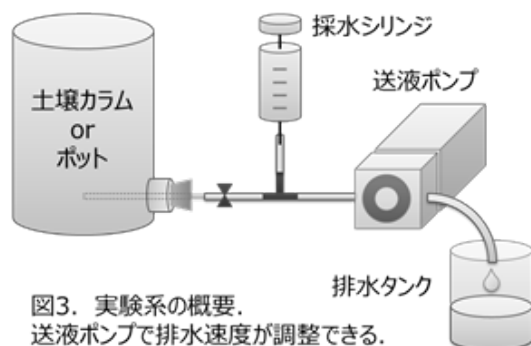


図3. 実験系の概要。
送液ポンプで排水速度が調整できる。

実験条件の確立のため予備実験

構築したポット排水システムを用いて、 CH_4 排出削減効果の検証に必要な実験条件を確立するために、3つの予備実験を行った。

灰色低地土(以後も同じ)を供試して、浸透水の鉛直浸透速度が溶存 CH_4 排出量へ及ぼす影響を2ヶ月間にわたって調査した。溶存 CH_4 排出に及ぼすイネの影響を排除するために、栽培は行わなかった。2段階に設定した浸透速度(10、20 mm/day)の間で、溶存 CH_4 排出量(溶存ガス濃度×排水量)および深さ5cmの土壌 ORP を比較した。溶存ガス濃度の測定はヘッドスペース法で行い、ガスクロマトグラフを用いてガス濃度を分析した。

次に、同じポット実験系を用いて、市販の酸素ナノバブル水の灌漑が溶存 CH_4 排出に及ぼす影響を2ヶ月間にわたって調査した。市販の酸素ナノバブル水(REQ 研究所製)とその作成に用いた原水(対照水、同じ水質を想定して使用)との間で、無機イオン類の溶脱

量、溶存有機炭素量、および溶存温室効果ガス排出量を比較した。また、排水中にナノバブルが存在しているかを確認するために、フリーラジカルの検出を行った。ナノバブルはその消滅時にフリーラジカルを発生するため、電子スピン共鳴法(ESR 分光計)によってラジカルを検出することで、バブルの存在を間接的に確認できるとされていた(当時)。

最後に、市販の酸素ナノバブル水の灌漑が水稻の初期生育(6週間)へ及ぼす影響を調査した。市販の酸素ナノバブル水と対照水との間で、草丈と茎数(2週間毎)および地上部バイオマス(6週間目)を比較した。

イネ栽培下での CH_4 排出量の測定

予備実験で確立されたポット実験条件の下で、野外(網室)でのイネ栽培土壌からの CH_4 排出量(地上部排出および溶存排出)を灌漑水の種類(自作した酸素ナノバブル水とその対照水)およびイネ栽培の有無を実験要因として測定・比較した。 CO_2 と亜酸化窒素の排出量も測定するとともに、排水からの重金属(鉄、マンガン、カドミウム)および無機イオン類の溶脱量、深さ5cmの土壌 ORP、イネ生育・収量、 CH_4 動態に関わる微生物量(*mcrA*、*pmoA*)などを測定した。

ナノバブル水の作成には、市販のナノバブル発生装置(多自然テクノワークス製)を用いた。装置のマニュアルに従い、純酸素ポンベから規定量を装置に導入した。灌漑水は、近隣の河川水質を模すために、いくつかの塩類試薬を純水に混合して作成した。また、ESR 分光計を用いて、灌漑水中のナノバブルの存在を確認した。

(2) 土壌酸化還元状態の微小スケール観測

ORP 鉛直プロファイルの予備計測

マイクロセンサーおよびマイクロマニピュレーター(Unisense 製)を用いて、イネ無し湛水ポット土壌の ORP の鉛直プロファイルを自作した酸素ナノバブル水と対照水との間で測定・比較した。

野外のガラス温室内(25 恒温)にポットを配置して、隔週で1ヶ月間調査を行った。鉛直プロファイルの解像度は1 mmとした。

実験室内での ORP 鉛直プロファイル計測

野外ガラス室環境での計測からの示唆を元に、計測条件を一部修正して ORP の計測を行った。酸素量に対する土壌表層の藻類の光合成の影響を避けるため、暗条件の恒温器(30)で小型の鉛直透水カラム(20 mm/day)を用いて湛水土壌培養を40日間行った。また、実験室内での ORP 計測時にも遮光フィルムをカラムに貼り、日射の影響を抑えた。

上記の実験とは異なるナノバブル発生装置(アクアエア製)を用いて、純酸素からナノバブル水を作成した。純水を対照水とし、ナノバブル水も純水から作成して、両者間で ORP 鉛直プロファイルを比較した。

4. 研究成果

(1) CH₄ 排出削減効果の検証

ポット排水システムの確立

一定速度で排水できる排水システムを構築して以後の実験に用いた(写真1)。排水中への固形物の流出のため、一時的に詰まりが生じたが、定期的な清掃により排水量への影響は最小限に抑えられた。



写真1. ポット用の排水システム

実験条件の確立のため予備実験

浸透速度が速いことで、深さ5cmの土壌ORPの低下(還元化)は遅れたが、実験開始後1ヶ月で同等の値に収束した。しかし、溶存CH₄濃度には違いが見られなかったため、積算溶存CH₄排出量は20mm/dayで10mm/dayの約2倍になった。以後の実験では、排水速度を20mm/dayと設定することとした。

溶存CH₄排出に対する市販の酸素ナノバブル水と対照水との比較においては、開始前には同じ水質を期待したが、ナノバブル水の方で硫酸イオン濃度が大幅に低いなどの違いが見られた。一連の測定は実施したが、水質の違いは土壌還元化などに大きく影響した。したがって、今後の実験では、水質を全く同じにして、比較を行うことが不可欠であると判断した。

水稻の初期生育については、草丈、茎数、地上部バイオマスに対する市販の酸素ナノバブル水の灌漑の影響は見られなかった。したがって、ナノバブルによる(初期)生育への悪影響はないことが示唆された。

イネ栽培下でのCH₄排出量の比較

チャンバー法で測定したイネ有り条件での積算地上部CH₄排出量(写真2)は、酸素ナノバブルによって有意に低下した(対照水比21%減)(図4)。また、マンガン、ヒ素、鉄の溶出量も酸素ナノバブルによって減少する傾向が確認できた(図4)。一方、深さ5cmの土壌ORPについては差がなかったため、ナノバブルの影響深度はこれよりも浅いことが示唆された。また、CH₄動態に関わる微生物量については、CH₄排出との明瞭な関係性は見られなかった。イネの生育・収量についても、有意差はなかった。

以上の結果から、研究目的(1)に示した仮説が実験的に検証できた。



写真2. 地上部CH₄フラックスの測定

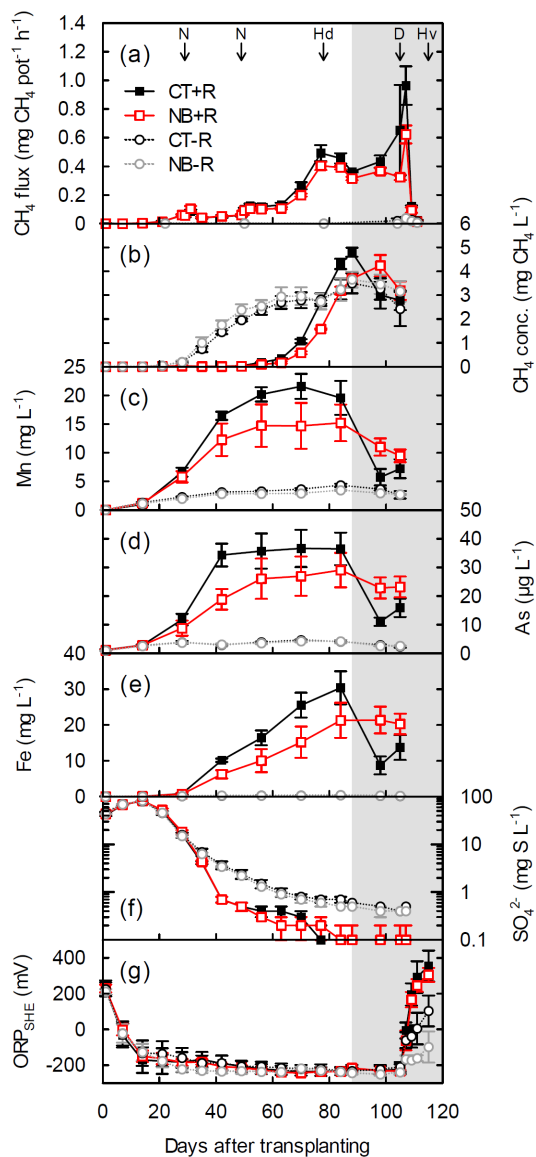


図4. 地上部CH₄フラックス、排水中への溶存CH₄濃度、マンガン濃度、ヒ素濃度、鉄濃度、硫酸イオン濃度および土壌ORPの季節変化。CT+R:イネ有対照水、NB+R:イネ有ナノバブル水、CT-R:イネ無し対照水、NB-R:イネ無しナノバブル水。N:窒素施肥、Hd:出穂、D:最終排水、Hv:収穫。バーは標準誤差(n=4)。

(2) 土壤酸化還元状態の微小スケール観測

ORP 鉛直プロファイルの予備計測

深さ 50 mm までの ORP 鉛直プロファイルの 1 回の計測に約 30 分を要した（写真 3）。そのため、ポット反復を含めた計測の合計時間は 4 時間を上回ったため、その間に日照条件が大きく変化した。目視による観察によって、土壤表層に藻類が繁茂しているのが確認できた。そのため、これらの光合成による酸素供給が ORP 計測値に影響していることが示唆された。

したがって、今後の計測では、計測の際の光環境を一定にすることが必要であることが示唆された。また、精密機器のため破損が生じやすく（実際に破損）、慎重に操作・ハンドリングできる実験環境（屋内、小型実験系）を整える必要性も示唆された。

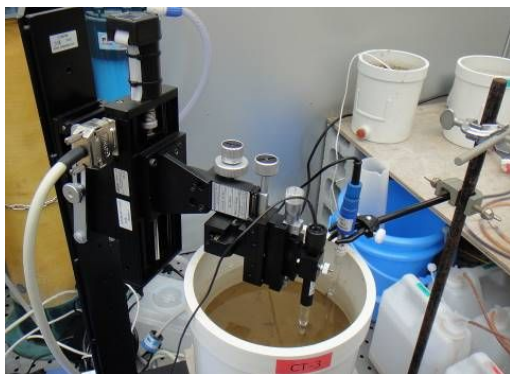


写真 3. ORP 鉛直プロファイルの計測

実験室内での ORP 鉛直プロファイル計測
小型透水カラムを用いて、ORP 鉛直プロファイルの計測を実施した（写真 4）。新規の発生装置で作成した酸素ナノバブル水と対照水の ORP 鉛直プロファイル（湛水後 39 日目）を比較した結果、ナノバブルにおける ORP の値が対照よりも高く（酸化的に）維持された（図 5）。

センサーの破損により以後の時系列データが得られなかったため再現性は確認できなかったが、この結果は研究目的(2)に示した仮説を支持するものである。

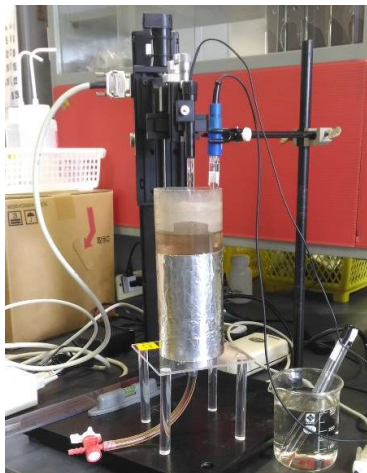


写真 4. 小型カラムでのマイクロセンサー計測

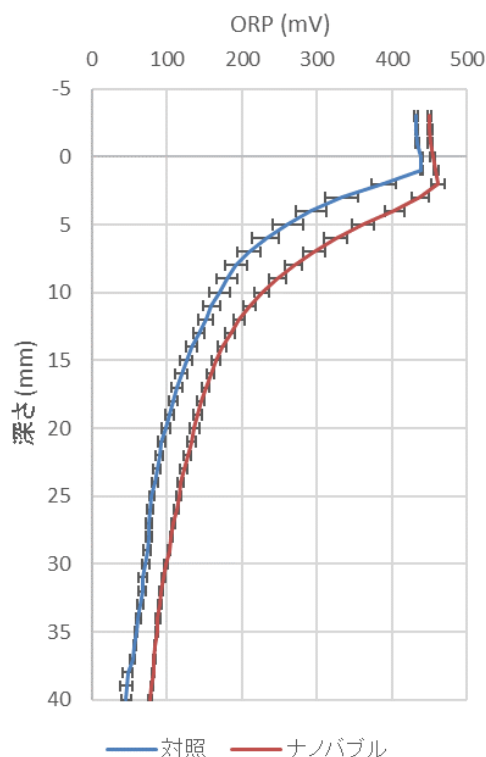


図 5. 湛水後 39 日目における ORP 鉛直プロファイル。
バーは標準誤差 (n = 5) .

(3) まとめと今後の展開について

報告者は、純酸素を材料ガスとしたナノバブル水を水田に灌漑することで、湛水土壌からの CH_4 排出量を統計的に有意に削減できることをポットスケールで実証した。しかし、事前に設定した研究目的(3)が達成できなかったこともあり、今後の広域適用のためには、ナノバブルの効果に関する知見の一般化が不可欠である。

今後は、平成 28 年度・科学研究費補助事業・若手研究 (B) を通じて、これまでの研究結果から浮かび上がった CH_4 削減メカニズムに関する 2 つの科学的問題 (湛水土壌の還元抑制に対する酸素 NB の影響範囲、その影響範囲と CH_4 生成・酸化・排出プロセスとの定量的関係) を解決することを目的として、基礎研究を継続する。

<引用文献>

- IPCC (2007) Climate Change 2007: The Physical Science Basis
- Minamikawa et al. (2010) Global Change Biology 16, 796-809
- Minamikawa & Sakai (2006) Agriculture, Ecosystems and Environment 116, 181-188
- Shindell et al. (2012) Science 335, 183-189
- Takahashi et al. (2007) Journal of Physical Chemistry B 111, 1343-1347
- Takahashi (2005) Journal of Physical Chemistry B 109, 21858-21864

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Minamikawa, K., M. Takahashi, T. Makino, K. Tago, M. Hayatsu (2015) Irrigation with oxygen-nanobubble water can reduce methane emission and arsenic dissolution in a flooded rice paddy. Environmental Research Letters 10, 084012, 査読有
DOI: 10.1088/1748-9326/10/8/084012

〔学会発表〕(計2件)

南川 和則、高橋 正好、水田におけるナノバブル水の灌漑によるメタン削減効果の予備的解析、日本土壌肥料学会、2013年9月、名古屋大学(愛知県名古屋市)

南川 和則、高橋 正好、ナノバブル水の灌漑によって水田からのメタン排出を削減できるか? - 土壌科学における仮説検証的研究 -、日本マイクロ・ナノバブル学会第2回学術総会、2013年12月、明治大学(東京都千代田区)

〔その他〕(計1件)

出版社WEBサイトでの上記論文の紹介記事
<http://environmentalresearchweb.org/cws/article/news/63069>

6. 研究組織

(1)研究代表者

南川 和則 (MINAMIKAWA, Kazunori)

国立研究開発法人農業環境技術研究所・研究員

研究者番号: 25850236