



## エクセルギーを用いた物質循環システムの評価法に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2014-06-30 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 黒田, 桂菜 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00000077">https://doi.org/10.24729/00000077</a>

大阪府立大学博士論文

エクセルギーを用いた  
物質循環システムの評価法に関する研究

2013年2月

黒田桂菜

## 【目 次】

第 1 章	緒論	3
1.1	緒言	3
1.2	物質循環システムと人間活動	4
1.3	物質循環過程における凝縮と拡散	5
1.4	人間活動を対象とした評価方法と問題点	5
1.5	物質循環とエクセルギーの視点	9
1.6	本論文の目的および構成	10
1.7	結言	12
第 2 章	エクセルギーを用いた評価方法	13
2.1	緒言	13
2.2	エクセルギー概念	14
2.3	エクセルギーの定義式	15
2.4	エクセルギー概念を利用した評価方法	22
2.5	結言	24
第 3 章	海陸一体型物質循環システムの評価	25
3.1	緒言	25
3.2	海陸一体型物質循環システム	25
3.3	エクセルギーを用いた評価	30
3.4	結言	36
第 4 章	物質循環過程のエクセルギー表現	37
4.1	緒言	37
4.2	無機物の機能	38
4.3	物質循環過程の表現	42
4.4	結言	47
第 5 章	物質循環システムの評価方法	48
5.1	緒言	48
5.2	光合成・燃焼・堆肥化・メタン発酵の定式化	48
5.3	物質循環過程のエクセルギー変化	52

5.4	物質循環システムへの適用 .....	58
5.5	結言 .....	71
第 6 章	結論 .....	72

謝辞

参考文献

表目次

図目次

付録

本論文の基礎となる発表論文

# 第 1 章 緒論

## 1.1 緒言

地球は、水圏(Hydrosphere)、大気圏(Atmosphere)、地圏(Lithosphere)、生物圏(Biosphere)をサブシステムとする「地球システム」であり、サブシステム間で物質とエネルギーのやりとりを行い、物理化学的環境や生命体を生成・維持している。地球システムの構成要素の一つである生物圏には、様々な生物が住んでおり、私たち人間もその一つである。生物は、光合成によって無機物から有機物を作り出す植物、つまり生産者、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、土壌などの環境を合わせて生態系(Ecosystem)を構成している。

生態系は、生物と環境が相互に作用し、炭素や窒素などの元素が移動する循環系をなしており、このような循環系を物質循環と呼んでいる。各種生物は、物質循環の中で調和を保ち、生命維持活動を行っている。よって、生物の一種である人間は物質循環の中でしか活動することができず、人間活動の源は、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、その産物を消費する過程において、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、利用している。

さて、人間活動の中心が狩猟採集であった時代は、自然界から与えられる、限られた物質の中で生活し、自然と調和できていたと考えられるが、人間は農耕や牧畜のように、自然界に自ら働きかけて資源を取り出すという、自然界の原則に縛られない技術を生み出した。さらに、産業革命以降、地下資源である化石燃料を取り出す技術を得た人間は、より大きなエネルギーを得ることによって、大きな経済活動としての人間活動を発展させた。その結果、物質とエネルギーを大量に人間社会に流入させ、生物圏の調和を大きく乱した。これが、最近問題になっている環境問題の本質であると理解することができる。鳥海ら[1]は、人間が新たに物質循環経路を作り出し、人間独自の生態系を生み出したと指摘し、生物圏とは別に、人間を中心としたシステムを「人間圏」という言葉を使っているが、本研究はこの人間圏における物質循環を対象とするものである。また、本研究は、物質循環について、光合成による有機物生産と有機物

の無機化に着目するものであり，ここでは太陽エネルギーを利用し二酸化炭素などの物質を体内に固定することを「凝縮」，有機物の無機化によって生成した物質が大気圏や水圏などの地球システムに移動することを「拡散」と呼ぶ．

本章では，物質循環と人間活動の関わりを振り返るとともに，物質循環を凝縮と拡散の観点から述べる．次に，従来の人間活動を対象とした評価方法を概観し，人間圏をどのように評価すべきかについて述べ，本研究の背景をまとめる．

## 1.2 物質循環システムと人間活動

人間の長い歴史を振り返ると，人間が生態系の物質循環に影響を与えてきたのは，産業革命以後だけではなく，四大古代文明の時代においても，自然の循環を破壊し，文明を発展させてきた[2][3]．一方，槌田[4]は，江戸時代では，文明が自然の循環を育てたと指摘しており，次のような物質循環が機能していたと考えられる．陸から海に流れた窒素やリンなどの栄養塩を，植物プランクトンが光合成により吸収し，それを餌とする魚が水揚げされる．その魚は，食糧や農地の肥料として陸域で利用され，土壌を豊かにし，農作物の収穫に繋がる．さらに，魚や農作物を消費した人間の糞尿を肥料として農地で活用し，生産された農作物を人間が消費する．さらに農地からは川などを通して栄養塩が海に流れ豊かな海を形成する，というような物質循環システムである．

この物質循環システムを“資源”，“エネルギー”という観点で考えると，次のように表現することができる．海域に流出した無機物である栄養塩は，消費者である人間にとっては，直接利用できないものであるが，生産者である海藻や植物プランクトンにとっては，光合成に必要な“資源”といえる．資源とは，もともと存在するものではなく，利用する立場や周りの環境によって資源となるものである．生産者は，光合成によって栄養塩と太陽エネルギーを取り込み，化学エネルギーを有機物として蓄える．そして，生産された有機物は，消費者や分解者で構成される食物連鎖によって伝達されながら，無機物に変化し再び系内を循環する．食物連鎖の過程で発生するエネルギーの大半は，熱として系外に排出される．

このように、生態系を循環する物質は、「生産者」「消費者」「分解者」の間で、無機物→有機物→無機物→有機物→・・・の形態の変化が起こっており、その過程において、生命の維持に必要な“資源”を取り入れ、物質やエネルギーを排出している。江戸時代の物質循環システムは、このような自然と調和した文明であったと理解でき、活動の規模が自然の循環に見合ったものであったと考えると、適切なシステム規模で活動することが重要であると指摘できる。

### 1.3 物質循環過程における凝縮と拡散

人間圏では、地球システムから太陽エネルギー、鉱物、生物、水、土壌、大気、化石燃料など、様々な物質やエネルギーを取り入れている。例えば、化石燃料である石油は、今から1億年以上も前に有機物を含んだヘドロが百万年もの長期にわたって海底に降り積もったものと言われており、いわば太陽エネルギーが長い時間をかけて有機物に凝縮したものであるといえる。人間は、燃焼という化学変化を利用して、石油に凝縮した太陽エネルギーを仕事として取り出し、二酸化炭素・水蒸気などの排ガスや排熱を大気中に拡散している。また、人間の代謝に関しても同様に、光合成によって太陽エネルギーが凝縮した有機物を体内に取り入れ、それを燃焼することで、生命維持に必要なエネルギーを取り出し、排泄物や排熱を体外に排出している。

このように、人間は、長い時間をかけて地球システムに凝縮されてきた物質を、化学変化によって物質の形態を変化させ、瞬時に環境中に拡散させている。地球環境問題は、地球システムにおいて物質が凝縮されるまでの時間と人間圏において拡散される時間のスケールの違いを認識せずに、地球システムの産物を利用し続けてきたことに大きな要因がある。よって、人間圏が生物圏の一部として組み込まれるためには、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たものでなければならない。ここに本研究の重要な動機がある。

### 1.4 人間活動を対象とした評価方法と問題点

1970年代の大量生産・大量消費・大量廃棄に起因する環境問題を受け、人間

活動，とりわけ経済活動と環境負荷の関係を定量的に評価する試みが経済学者を中心に行われた。これらについては，Table 1.1 に後述するが，主にエコロジー経済学や産業エコロジーなどの研究分野において提案されたものであり，主に物質量に着目したものとエネルギーに着目したものに分けることができる。

また，1994年に日本学術会議資源開発工学研究連絡会[5]は，「地球環境と人間活動とを総合して一つのシステムとして捉え，そこにおける物質循環・エネルギー収支のあるべき姿を定量的に評価できる手法を開発し，人間が生存し得る新しい技術体系を構築する」ことを課題として提起した。しかしながら，当時は地球上の資源の利用の仕方に関して，技術的な問題が議論されることがほとんどであり，資源・エネルギーの探査や収支に関する研究が行われたにすぎなかった。ここでは，人間圏を対象としたこれまでの評価方法について概観し，その問題点について述べる。

Rees ら[6][7]は，人間は生態系の一部であることから，環境収容力(Carrying capacity)の概念に基づき，人口を支えるために必要な土地面積に着目したエコロジカルフットプリント(Ecological footprint)を用いて，経済活動が与える環境負荷を定量的に示した。これは Costanza ら[8]による，生態系サービスを経済価値として定量的に示す取組みや，環境経済学について物質代謝を考慮する，いわゆるエコロジー経済学に由来している。

Bringezu ら[9]は，社会経済システムと自然環境との相互作用を物質フローを指標に用いて評価する，マテリアルフロー分析(MFA)には，環境汚染物質の同定と削減に寄与する Detoxification と自然環境から経済社会システムへの物質量を減らす Dematerialization があることを述べている。MFA は産業エコロジー[10]の分野で広く用いられており，経済活動と物質の流れを把握することで，人間活動に付随する天然資源の消費量を表すエコロジカルリュックサック(Ecological rucksack)[11]や天然資源の投入量あたりの財やサービスの生産性を高める資源生産性の概念に発展している。物質フロー指標は，我が国で 2003 年に成立した循環型社会形成推進基本計画[12]においても，循環型社会形成のための数値目標として取り入れられているが，これは実際に移動した物質量を客観的に把握することはできないものの，物質の形態やエネルギーの観点からは評価することができない。



また、ライフサイクルアセスメント(LCA)[10]は、消費財を中心とした各種製品の製造・利用・廃棄の全過程で発生する環境負荷を評価するツールとして提案され、複数の製品を対象とした環境負荷の比較評価に用いられている。その多くは二酸化炭素を環境負荷量として定量的に示すにとどまっており、物質の移動量は求められるものの、製品を作ることが周りの環境に与える影響については示すことができない[13]。最近、この考え方を都市や地域というような対象に広げる試み[14]も行われているが、製品を対象とする場合も同様に、製造から廃棄という一方通行の過程を対象としており、物質循環については考慮していない。また、物質だけでなく、エネルギーも環境負荷として評価に含めることができるものの、あくまで換算係数に左右されるものになっており、MFA 同様に物質やエネルギーの形態の変化やその質の変化を評価することはできない。

次に、エネルギーに着目した評価方法について述べる。Brown ら[15]は、Energy Analysis, Embodied energy, Emergy の評価方法について、各々の定義や解析の特徴を示した。Energy Analysis (EA)や Embodied energy は、主に経済システムを対象に、直接的・間接的にシステムに流入・流出するエネルギーを定量的に評価することで、経済活動と資源の需要の関連を知ることが目的である。1970年代のオイルショック以降、特に1990年代になってから温室効果ガスに関する問題が注目されるようになり、化石燃料の消費量を定量的に把握する必要性から、エネルギーが環境面の指標として用いられてきた。Embodied energy は、生産物を生み出す過程に間接的に投入された、主に化石燃料のエネルギーを足し合わせたものである。Brown らは、EA や Embodied energy では考慮できないこととして、最適化の原則を適用していない点やエネルギーの質の違いを区別できない点を指摘している。

一方、Odum ら[16]は、エネルギーを評価するにはその質に着目する必要があるとして、生産物の質、すなわち価値は造りだされる経路に依存すると考えた。さらに、その経路の源が太陽エネルギーにあり、生産物の生産過程において太陽エネルギーが凝縮されるとの仮定の下、その過程において、直接的・間接的に投入される資源を Emergy という評価指標を用いて定量的に表した。生産過程に投入される資源の総量を定量化するというアプローチは、Embodied energy

と共通しているものの、風や雨、川なども太陽起源の投入資源として扱い、評価範囲が人間社会を含む生物圏全体を対象としている点において大きく異なる。また、Energy は、労働力や情報、サービスを評価に含めている点が特徴的であり、例えば Meillaud ら [17] は、学校に出入りするものすべてを Energy で表し、教員や学生達の“知識”を表す Energy が、最も高い値をもつことを示した。しかしながら、Energy の算出には Transformity という変換係数に依存していることや、システム境界の入力と出力において保存則が成り立たないこと、さらに実際の物理量をイメージしにくいことなどから、実用的に用いられるまでには至っていない。

Table 1.1 は、上述した評価方法を、物質量、エネルギー、物質・エネルギーに分類し、評価の着目点ごとにまとめたものである。これまで提案されている評価方法の多くは、人間圏の地球システムへの直接的な影響を把握するために、人間圏と地球システム間の物質・エネルギーの収支やある特定の物質を環境負荷量として定量的に表すことが行われてきた。

Table 1.1 Evaluation tools for impact of human activity

Classification	Target	Evaluation tool	References
Material	Material flow	Material Flow Analysis (MFA)	Ayres et al. [10]
		Ecological rucksack	Schmidt-Bleek [11]
	Environmental load	LCA	Ayres et al. [10]
		Substance Flow Analysis (SFA) Risk Analysis	Ayres et al. [10] Nakanishi et al. [18]
Water	Water footprint Virtual water	Hoekstra et al. [19] Allan [20]	
Food	Food mileage	Nakata et al. [21]	
Energy	Energy analysis	Energy analysis	Brown et al. [15]
	Environmental load	Embodied energy	Costanza [22]
	Energy quality	Emergy Exergy	Odum et al. [16] Sciubba et al. [23]
Material Energy	Natural capital Carrying capacity	Ecological footprint	Rees [6] Wackernagel et al. [7]

## 1.5 物質循環とエクセルギーの視点

上述したように、人間活動は、本来地球システムの循環系に組み込まれなければならない。江戸時代のように自然と人間が調和した循環システムが存在したと言われている一方で、はるか古代の四大文明においては自然の循環を破壊し文明を発達させていた。このような歴史を踏まえ、今日我々が直面している地球環境問題の本質が、化石燃料の利用の是非を問うことにあるのではなく、またその資源利用の方法にあるわけでもなく、物質循環の観点から我々と将来の世代のあり方を問わなければならない。

竹内[24]は、地球環境問題を考えるうえで、10～20年の短中期的な問題と、50～100年におよぶ長期的な問題を区別し、長期的には地球上の物質循環とエネルギーの流れを安定化し、人類の文明社会の活動がその中に組みこまれ、物質循環とエネルギーの流れを大きく乱すことがないようにしなければならないことを指摘した。経済発展の恩恵を享受している我々が、江戸時代のような生活に戻れないことは明白であるが、地域の特徴、風土に根差した地域的な、小さい循環を多く創り出すことは可能と考えられる。

これを実現するためには、人間圏における物質循環システムのあるべき姿を描く必要があり、物質循環過程において凝縮と拡散を通して仕事を取り出していることを考慮に入れた評価が必要である。また、物質の循環系を考慮した、物質を上手に使い切るカスケード利用の考え方[25]も重要である。しかしながら、これまでに提案されている評価方法は、主として人間活動の地球システムへの直接的な影響を把握することにとどまっており、循環系全体の設計に適した評価方法とはいえない。この問題点を、物質循環過程の凝縮と拡散を考慮に入れた評価方法を提案することによって克服することが、本研究の動機となっている。

かつて Boulding[26]は、「エネルギー源さえ与えれば物質はいくらでもリサイクルできる」と述べたが、循環を生み出すことは新たにエネルギーを投入することになるはずであり、利用できる物質やエネルギーとの差し引きを考慮したものでなければならない。したがって、物質循環の規模や循環の経路を設計する際には、システム全体を見渡し、持続可能性を包括的かつ客観的に評価す

る必要がある。

物質循環過程の凝縮と拡散を表す指標として、本研究では、“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る。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。熱力学第 2 法則に従った指標には、“消費”や“拡散の度合い”を示すエントロピーがあり、槌田[27]や室田[28]は、物理や経済の分野において、資源の物理価値をエントロピーによって表現した。エントロピーを指標として用いることも可能と思われるが、凝縮と拡散の過程から人間活動のために取り出す仕事の持続可能性を評価するうえでは、エクセルギーがより優れており、有用であると本研究では考える。

## 1.6 本論文の目的および構成

本研究は、人間圏を中心とした物質循環システムを対象に、地球システムと調和し、持続可能といえる、物質循環システムの健全性について議論するための評価方法を示し、新たな物質循環システムの構築に向けた、ひとつの見方を提案する目的で行われたものである。

まず、海陸一体型物質循環システムを例に、拡散能力を表すエクセルギーを用いた評価を試み、エクセルギーが物質循環システムを評価する上で、有用な指標であることを明らかにする。また、物質循環過程における、物質の凝縮と拡散をエクセルギーを用いて表現する方法を示し、物質循環システムに適用した例を基に、その有用性を示す。

本論文は、以下の 6 章から構成されている。

第 1 章では、物質循環システムと人間活動の関係を概説し、人間は、物質循環過程から活動源を取り出していることを述べ、その過程とは、物質やエネルギーの凝縮と拡散であることを指摘する。また、従来の人間活動を対象とした評価方法について整理し、その目的や特徴を示すとともに、問題点を指摘し、物質循環を考慮に入れた評価の重要性を示す。次に、熱力学の分野において、拡散能力を表す指標であるエクセルギーを物質循環システムの評価指標に用い

ることを提案し、本研究の背景、研究の動機、目的について述べる。

第2章では、まず、エクセルギー概念について概説し、物質循環システムの評価に必要な表現方法を整理する。また、これまでのエクセルギーを用いた評価方法が、様々な分野で活用されてきたことを述べ、それぞれの評価の目的や用途について整理し、従来の方法が扱ってきた対象と、本研究の対象との違いを明確にする。さらに、本研究と同じ人間圏を対象とした評価方法に関しても、本研究の目的との相違点や、問題点を指摘する。

第3章では、大阪湾奥部にある堺泉北港北泊地を対象とした、海陸一体型物質循環システムを対象に、エクセルギー概念を用いた評価を試みた結果について述べ、エクセルギーの視点を通して、物質循環システムの状態について定量的な議論ができることを明らかにする。また、新たに物質循環システムを構築するためには、物質循環における凝縮と拡散の過程を詳しく調べる必要があることを指摘し、従来の有機物を中心に扱うエクセルギーの評価方法では考慮されていなかった、無機物の機能や、有機物の生成・分解、さらに物質循環システムの健全性を考える上で重要な時間の概念など、物質循環システムの評価を行う上で、重要な課題を明らかにする。

第4章では、前章で整理した課題に対する解決策を示す。物質循環において重要な役割をもつ無機物が有するポテンシャルについて、エクセルギーを用いて表現することを試みる。特に、これまでほとんど議論されていなかった、溶存態無機物のエクセルギーを算出する方法について検討する。次に、物質循環過程にエクセルギー概念を活用する試みとして、光合成による有機物の生成と、その分解の過程をエクセルギーで表し、エクセルギーレベルの高低差によって、物質やエネルギーの凝縮や拡散、さらには物質循環を生み出す駆動力や取り出せる仕事を表現できることを示す。さらに、時間の概念を取り入れ、より詳細に物質循環過程を把握する方法を提案する。

第5章では、有機物の分解方法である燃焼・堆肥化・メタン発酵を例に、各分解方法における物質循環の過程を、第4章で提案した算出方法を用いてエクセルギーで表現し、分解の特徴を詳しく考察する上で、エクセルギーが有効であることを示す。また、海藻のアオノリを有効利用する方法として、これらの分解方法を取り入れた、単純化した海陸一体型物質循環システムを想定し、窒

素の物質循環モデルによる窒素循環の時間変化を基にして、時間の概念を考慮したエクセルギー評価を行う。これらの結果より、物質循環を促す無機物のポテンシャルの時間変化や、システムから取り出せる仕事の時間効率などを示し、物質循環システムの構築やその評価の際に、エクセルギーによる評価が有用であることを示す。

第6章では、本論文の全体的な総括を行い、得られた結論を要約する。

## 1.7 結言

本章では、人間活動は物質循環の上で成り立っているという観点から、太陽を起源とする有機物を消費する過程において、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ことを述べた。また、物質循環過程における凝縮と拡散の時間スケールを認識してこなかったことが、昨今の地球環境問題を引き起こす要因になっていると指摘した。

次に、これまで人間活動を対象に行われてきた評価方法を概観して、その特徴や問題点を整理すると共に、これまでの評価方法は、人間活動の地球システムへの影響を把握するにとどまっていることを指摘した。さらに、地球システムと調和した物質循環システムを構築するためには、物質循環過程における、物質やエネルギーの凝縮と拡散の観点を踏まえた評価方法が必要であり、熱力学的な指標であるエクセルギーが有用であることを述べた。最後に、本研究の背景および動機や目的について述べた。

## 第 2 章 エクセルギーを用いた評価方法

### 2.1 緒言

前章で示した人間圏における活動を評価する取組みは、物質やエネルギーを様々な観点から捉え、その目的に応じて表現したものである。その多くは、ライフサイクルという観点から、人間活動に伴う環境負荷を定量的に把握し、その影響を比較評価することを目的としている。最近では、物質やエネルギーを換算係数によって一つの単位で表し、対象とする活動を統合的に評価する取組みが盛んであり、エコロジカルフットプリント(Ecological footprint)やライフサイクルアセスメント(Life Cycle Assessment)はその代表的な評価方法といえる。また、物質やエネルギーに留まらず、サービスや労働、金銭価値、そして環境影響を換算係数によって一つの単位で表す取組みは、前述した **Emergy** や大塚ら [29]によるトリプルアイ(Triple I)が挙げられる。これらは評価結果が理解しやすいものの、統計データを大量に必要とする換算係数が必要であり、データベースの整備が課題である。また、指標を単一化することによって、各情報の持つ意味や重要性が埋もれてしまう恐れがある。

物質とエネルギーを統合的に示す指標として、熱力学的な指標であるエクセルギーがあり、その特徴を利用した評価方法が資源・廃棄物の定量化(Resource and waste accounting)や製造の分野において着目されている [30][31]。エクセルギーは、これまで熱工学の分野を中心として、産業プロセスの効率の指標として用いられてきたものであるが、後述するように様々な用途における評価方法が提案されているものの、人間圏における物質循環という観点からの評価を試みた例はない。北 [31]は、製品製造の過程において、エクセルギー概念に基づいた、循環システムの構築の必要性を指摘するに留まっている。

本章では、まずエクセルギー概念について概説し、後章の議論に必要なエクセルギーの表現方法を整理する。次に、従来のエクセルギー概念を用いてきた評価方法の特徴と問題点について詳しく述べる。

## 2.2 エクセルギー概念

エクセルギー(Exergy)の語源はギリシャ語で仕事を表すエルゴン(Ergon)に外へ(External)を表す接頭語 ex がついたものであり, 1953年に Rant が Technical working capacity を意味する語として名付けた[32][23]. エクセルギーの概念は, 1851年に Thomson が「エネルギーには有用なエネルギー(Available energy)と, 有用な仕事に代わりえない拡散エネルギー(Diffuse energy)とがある」という記述にあるように[32], 熱工学において熱機関の効率を定量的に評価する目的で生まれた「有効エネルギー(Available energy)」が基になっている.

ここで, 地球システムを例に, エクセルギー概念を物質, エネルギーとの違いを概念的に示したものが, Fig. 2.1 である. 地球の唯一のエネルギー源は太陽であり, 太陽から地球へエネルギーが入り, エクセルギーが消費されると共に, エントロピーが生成し, 入った量と同じエネルギー量が宇宙空間へ放出される. 一方, 物質は地球の中を循環し, 特殊な例を除き宇宙空間とは物質の出入りがない.

一般的に, 熱力学は静的な状態を扱うが, エクセルギーは“環境”とのポテンシャルの差を表すものであり, 準静的な状態を扱う点が特徴的である. エクセルギーで扱う“環境”とは, 物質が拡散しきった状態を意味し, 物質が存在する最も安定な状態を“環境”とすることが一般的である. 気体では地球上の大気, 溶存態物質の場合は海洋, 金属の場合は岩石などの一般成分を環境とすることが多い.

さて, 「エネルギー」は熱力学の分野においてエネルギー保存の法則に従うものであるが, 一般的にエネルギー消費, 省エネ, 新エネルギーなど広く用いられている言葉である. しかしながら, エネルギー問題やエネルギー消費における「エネルギー」は, “減る”エネルギーであり, “保存”と“消費”において意味が違うにも関わらず, 同じ言葉として扱われている. 次節では, エネルギーだけでは表せないことが, エクセルギー概念を活用することで表せることを, 定義式を概説しながら, 述べていく.



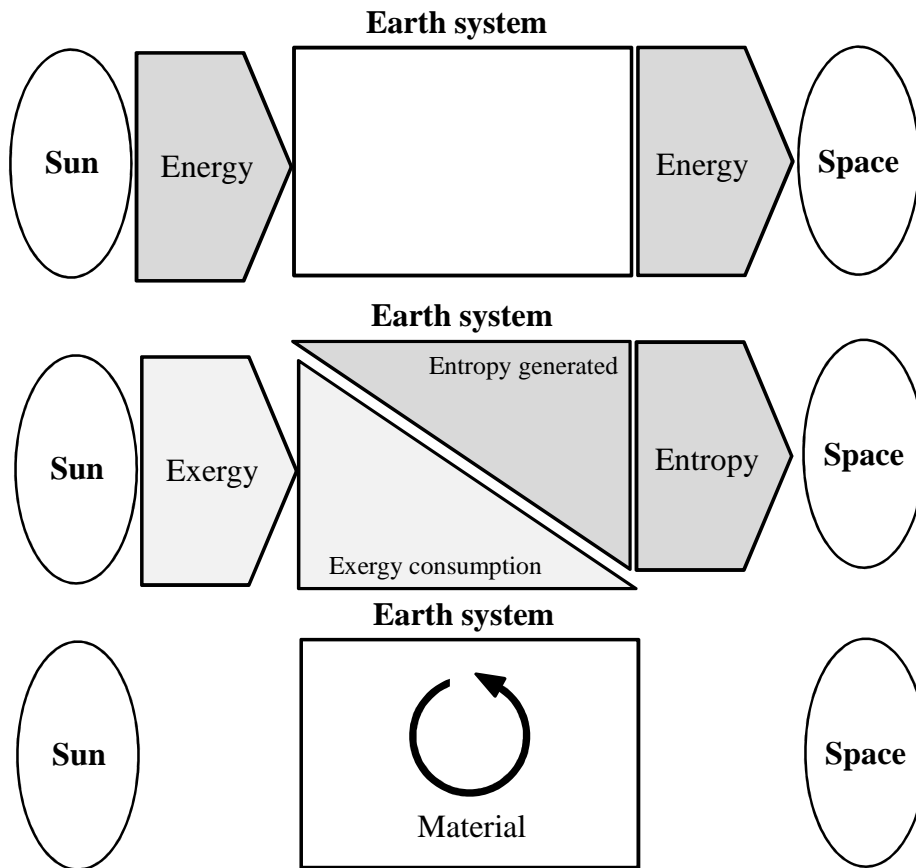


Fig. 2.1 Conceptual image of energy conservation, exergy consumption, entropy generation and material cycle in earth system.

### 2.3 エクセルギーの定義式

エクセルギーの概念は 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．ここでは，ある容器内の気体を例に，閉鎖系におけるエクセルギーの一般形について述べる．容器は外部から熱や物質の出入りが無い，完全な閉鎖系であるとする．容器には蓋があり，その上には錘がついている．ここで，蓋を動かすことによる，容器内の気体の内部エネルギーの増加  $dU$  は，気体に加えられた仕事  $\delta W$  と熱の移動量  $\delta Q$  の足し合わせから，次式のように表される．

$$\delta W + \delta Q = dU \quad (2.1)$$

熱のエントロピーが入り，気体のエントロピーが  $\delta S_G$  増加したと考えると，

$$\frac{\delta Q}{T_H} + \delta S_G = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.2)$$

となり，(2.2)式の左辺第1項は，流入した熱のエントロピーを表している．ここで， $T_H$ は熱源の温度， $T$ は気体の温度である．よって，タンク内のエントロピーの増加分を  $dS$  とすると次式で表せる．

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (2.3)$$

(2.1)式から(2.2)式に環境温度  $T_0$  を乗じたものの差をとると，

$$\left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right)\delta Q + \delta W - \delta S_G \cdot T_0 = dU - dS \cdot T_0 \quad (2.4)$$

となり，気体がされた仕事は，大気圧が気体にする仕事  $\delta W_0$  と錘がする仕事  $\delta W_{ex}$  との和と考えると， $\delta W_0$  は大気圧  $P_0$ ，蓋の面積  $A$ ，蓋の移動量  $dx$  を用いて，

$$\delta W_0 = (P_0 A)(-dx) = -P_0 dV \quad (2.5)$$

と表される．よって(2.4)式は(2.6)式のように表される．

$$\left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right)\delta Q + \delta W_{ex} - \delta S_G \cdot T_0 = dU + P_0 dV - dS \cdot T_0 \quad (2.6)$$

(2.6)式の左辺第1項，2項で表される，気体に投入されたエクセルギーが，気

体に熱が投入される際に消費され(第 3 項), 気体がもつエクセルギーは右辺で表される. よって, 気体のもつエクセルギー  $E$  の一般形は,

$$E = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) \quad (2.7)$$

となる.

次に, 開放系におけるエクセルギーの一般式について述べる. 閉鎖系との違いは, エネルギーの出入りに加えて, 物質の出入りが生じることである. よって, 物質拡散に関係する概念である化学ポテンシャルによる系のエクセルギー変化が閉鎖系における一般式に加わる. 物質  $i$  における化学ポテンシャル  $\mu_i$  と, 環境中の化学ポテンシャル  $\mu_{i0}$  の差は, 濃度差によって生成するエントロピーに環境温度を乗じたものであるから, 物質のモル濃度を  $c_i$ , 環境中のモル濃度を  $c_{i0}$  とすると次式で表される.

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT_0 \ln \frac{c_i}{c_{i0}} \quad (2.8)$$

開放系におけるエクセルギーの一般式は, 閉鎖系の一般式に, 上式の化学ポテンシャルを加えて, 以下のようなになる.

$$E = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) + \sum_i \mu_i(c_i - c_{i0}) \quad (2.9)$$

(2.7)式は閉鎖系の, (2.9)式は開放系のエクセルギーの一般形である.

さて, 前章で述べたように物質循環の過程においては, 太陽からのエネルギーを駆動力として物質や熱の拡散が起きている. ここでは, その過程の表現に必要な, 太陽エクセルギー, 有機物, 物質や熱の拡散におけるエクセルギーを以下のように表現する.

初めに, 太陽(直達光)のエクセルギーを考える. 太陽光のエネルギーは可視域を主成分とする放射エネルギーであり, 直達光の場合, 直達日射量  $I_{sun}$  [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]と太陽光のエントロピー流  $S_{sun}$  [ $\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ ]から, 太陽光のエクセルギー

流を求めることができる．Kabelac ら [33] は太陽光のエントロピーを次式のように定義した．

$$S_{sun} = 0.00046 \cdot (I_{sun})^{0.9} \quad (2.10)$$

よって，太陽光のエクセルギーは，

$$E_{sun} = I_{SUN} - S_{sun} \cdot T_0 \quad (2.11)$$

と表せる．

次に，有機物のエクセルギーを導出するために，標準エクセルギーの概念について述べる．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，物質固有のエクセルギーである．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，その標準エクセルギーを 0 としている [34]．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 [35]．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，そこがエクセルギーの特徴である．ここでは，298.15K，1 気圧における空気や水を環境とする．二酸化炭素，水蒸気，酸素，窒素の標準エクセルギーは，

$$\begin{aligned} b_{CO_2}^0 &= RT_0 \ln \frac{1}{x_{CO_2}^0} \\ b_{H_2O}^0 &= RT_0 \ln \frac{1}{x_{H_2O}^0} \\ b_{O_2}^0 &= RT_0 \ln \frac{1}{x_{O_2}^0} \\ b_{N_2}^0 &= RT_0 \ln \frac{1}{x_{N_2}^0} \end{aligned} \quad (2.12)$$

で表され，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うことのできる仕事を表している．

化合物の標準エクセルギー  $b^0(com)$  は、化合物の標準生成自由エネルギー  $\Delta G_f^0(com)$ 、化合物を構成する各元素  $i$  の標準エクセルギー  $b_i^0(ele)$  の足し合わせで構成され、

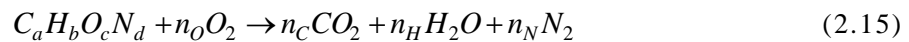
$$b^0(com) = \Delta G_f^0(com) + \sum_i b_i^0(ele) \quad (2.13)$$

と定義されている [35]。すなわち、化合物の標準エクセルギーは、標準生成自由エネルギーから、各元素の標準エクセルギーの和だけ高い位置にあることを示している。よって、上式に従うと、CHON 化合物  $C_aH_bO_cN_d$  の標準エクセルギーは、

$$E^0 = \Delta G_f^0(com) + ab_C^0 + \frac{b}{2}b_{H_2}^0 + \frac{c}{2}b_{O_2}^0 + \frac{d}{2}b_{N_2}^0 \quad (2.14)$$

と表せる。右辺第 1 項は、CHON 化合物の標準生成自由エネルギーであり、第 2 項以降は、CHON 化合物を構成する炭素、水素、酸素、窒素の標準エクセルギーである。

さて、一般的に有機物  $C_aH_bO_cN_d$  の酸化反応は、



で表され、酸化反応における自由エネルギー変化  $\Delta G$  は、(2.15)式における各項の標準生成自由エネルギーの右辺と左辺を差し引いて次式のように求められる。

$$\begin{aligned} \Delta G &= n_C \Delta G_{CO_2} + n_H \Delta G_{H_2O} + n_N \Delta G_{N_2} - n_O \Delta G_{O_2} - \Delta G_f^0(com) \\ &= n_C \Delta G_{CO_2} + n_H \Delta G_{H_2O} - \Delta G_f^0(com) \end{aligned} \quad (2.16)$$

化合物の標準生成自由エネルギーを左辺にすると、

$$\Delta G_f^0(com) = n_C \Delta G_{CO_2} + n_H \Delta G_{H_2O} - \Delta G \quad (2.17)$$

ここで、炭素・水素の標準エクセルギーは、(2.14)式に従い、二酸化炭素、水蒸気、酸素の標準エクセルギーと生成自由エネルギーを用いて求めることができ、

$$\begin{aligned} b_C^0 &= b_{CO_2}^0 - b_{O_2}^0 - \Delta G_{CO_2} \\ b_{H_2}^0 &= b_{H_2O}^0 - \frac{1}{2}b_{O_2}^0 - \Delta G_{H_2O} \end{aligned} \quad (2.18)$$

となり、(2.16)式～(2.18)式を(2.14)式に代入すると、

$$\begin{aligned} E^0 &= n_C \Delta G_{CO_2} + n_H \Delta G_{H_2O} - \Delta G \\ &+ a(b_{CO_2}^0 - b_{O_2}^0 - \Delta G_{CO_2}) + \frac{b}{2}(b_{H_2O}^0 - \frac{1}{2}b_{O_2}^0 - \Delta G_{H_2O}) + \frac{c}{2}b_{O_2}^0 + \frac{d}{2}b_{N_2}^0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

となり、右辺第4項～第7項までの係数は

$$\begin{aligned} a &= n_C \\ b &= 2n_H \\ c &= 2n_C + n_H - 2n_O \\ d &= 2n_N \end{aligned}$$

であるから、次のように表される。

$$E^0 = -\Delta G + n_C b_{CO_2}^0 + n_H b_{H_2O}^0 + n_N b_{N_2}^0 - n_O b_{O_2}^0 \quad (2.20)$$

このように、有機物の標準エクセルギーは、酸化反応から求めることができる。上式の右辺第2項～第5項は、酸化反応における生成物と反応物の、標準エクセルギーの環境に対する拡散能力を表しており、生成物、反応物の環境における濃度を以下のように任意に決めると、

$$E = -\Delta G + RT_0 \left( n_C \ln \frac{1}{x_{CO_2}} + n_H \ln \frac{1}{x_{H_2O}} + n_N \ln \frac{1}{x_{N_2}} - n_O \ln \frac{1}{x_{O_2}} \right) \quad (2.21)$$

任意の環境における、有機物のエクセルギーが求められる。

次に、物質の拡散は、環境における化学ポテンシャルの差によって生じるので、エクセルギーは(2.8)式から導くことができる。モル濃度をモル分率  $x$  に置き換えて、

$$e = \mu_i - \mu_{i0} = RT_0 \ln \frac{x_i}{x_{i0}} \quad (2.22)$$

$$E = n_i RT_0 \ln \frac{x_i}{x_{i0}}$$

となる。

物質の拡散現象が蒸発散の場合、(2.22)式のモル分率を水蒸気圧に置き換え、 $p_{vs(T_0)}$ を環境温度  $T_0$  における飽和水蒸気圧、 $p_{v0}$ を環境中の水蒸気圧とすると、

$$E_w = n_w RT_0 \ln \frac{p_{vs(T_0)}}{p_{v0}} \quad (2.23)$$

となり、 $n_w$  mol の水が保持しているエクセルギーを表している。

次に、熱の拡散を表すエクセルギーについて述べる。例えば、容器中の水に熱が流入し、温度が  $T_0$  から  $T$  に上昇したとすると、熱の拡散はエントロピー変化に環境温度である  $T_0$  を乗じて、以下のように表せる。

$$E = n_w C_p T_0 \ln \frac{T}{T_0} \quad (2.24)$$

$C_p$  は水の比熱[J/(kg K)]である。

## 2.4 エクセルギー概念を利用した評価方法

ここでは、エクセルギー概念を活用した評価方法について概説し、本研究と同じ社会システムを対象とした評価方法に関する問題点について述べる。

エクセルギー概念が産業の分野で実用的に用いられるようになったのは、1970年代のオイルショックによって、産業プロセスの効率化が急務となった頃であり、エクセルギー損失を目的関数として産業プロセスを最適化する試みが行われた。特に熱変換プロセスや化学プロセスを中心に発展し、発電タービン、熱交換器、冶金、製鉄、パルプなど様々な分野においてエクセルギー解析が用いられてきた[36][37][38]。日本工業規格では、エネルギーに関係する工業設備について有効エネルギー評価を行う場合の原則を JIS Z 9204[39]にまとめている。これらは産業プロセスというサブシステムの効率性評価が目的であり、これは、いわば狭義のエクセルギー概念と言ってよい。ここでは、狭義のエクセルギー概念を *Classical exergy* と呼ぶ。

さて、産業の分野において、環境負荷を考慮し、評価範囲や対象を拡張した方法も提案されている。Szargut ら[35]は、生産プロセスに投入される原材料や中間財も評価の対象とすることで、一つの製品のライフサイクルにおける評価方法を提案した。これは *Cumulative Exergy Consumption(CExC)* と呼ばれ、前述した *Ecological rucksack* や *Embodied energy* の概念も取り入れたものである。添野ら[13]が、製品のリサイクルの効果を LCA とエクセルギーを合わせて評価し、環境影響評価にエクセルギー解析が有用であると指摘しているように、LCA とエクセルギーを組み合わせた評価方法が着目されている[40][41]。また、Rosen ら[42]は、エクセルギー概念を用いて環境政策への取り組みや環境修復にかかる費用とエクセルギーの関係性を定量化した。また、Sciubba[43]らは、CExC に *Emergy* の概念も加えた *Extended Exergy Analysis(EEA)* を提案し、環境修復にかかる費用だけでなく、労働力や資本を含めた生産物の価値を見出した。これらの方法は、産業の分野において、狭義のエクセルギー概念に環境影響評価を加えた評価方法を示したものである。環境負荷を定量的に示す試みは、上述した Rosen らの取り組みがあるが、合田ら[34]は、産業プロセスでエクセルギーが用いられ始めた頃に、すでに嫌気処理プロセスの環境負荷の定量化に取り組ん



であり、水質の評価にエクセルギー概念が有用であることを指摘した。

このように、産業プロセスを対象にした評価方法は、研究対象における一つの機能、例えば、有機物の化学エクセルギーや熱エクセルギーに着目し、そのプロセスにおいて有用となる資源を回収する方法を調べるのが目的である。つまり、プロセス中に不可逆が起きている箇所を調べるのである。

次に、生態系や社会システムにエクセルギー概念を利用する広義のエクセルギー評価の試みについて述べる。Jorgensen[44]は、生態系(Ecological system)の分野において、熱力学由来のエクセルギー概念に情報エクセルギー(Information exergy)を導入して、生物の進化に必要な遺伝情報はエクセルギーで表現できると指摘した。一方、Wall ら[45]は天然資源の分配などを調べる天然資源会計(Natural resource accounting)にエクセルギー概念を適用し、日本やイタリアを対象に天然資源や再生可能エネルギーが産業にどのようにいきわたっているかを示した。Sciubba は、前述の EEA をイタリアのシエナに適用し、農業・産業・商業・輸送・家庭におけるエクセルギーの流れを示した。

宿谷や高橋らの取組み[46]は、研究対象を建築環境のみならず、家庭排水の養分活用[47]や人体を出入りする無機物の流れ[48]にも取り組んでおり、エクセルギー概念が様々な分野において適用できる可能性を示した。

Table 2.1 は、エクセルギーを用いた評価方法を対象、目的・着目点、方法について分類したものである。このように、エクセルギー概念が様々な分野に適用されていることは、エクセルギー概念の有用性を示唆している。これらの評価方法において、Wall らの試みは、評価の対象を産業システムから社会システムに変えたものと理解できる。本研究は、Wall らが試みた評価対象と同じものを扱っているが、Wall らは資源の流れの把握に留まっており、社会システムの設計にまで言及するには至っていない。また、物質とエネルギーや人間圏に流入している全てのもの、例えば情報や資本なども同じ次元で評価を行うことが目的であり、エクセルギーの統一的な評価を可能とする側面を利用した試みであって、本研究が対象とするような人間圏における物質循環システムに着目したものではない。また、高橋ら[49]は、堆肥化を利用した物質循環を扱っているが、システム全体への効果や影響などには言及していない。

Table 2.1 Evaluation method using exergy

Classification	Target	Purpose	Tool	References
Narrow sense	Industrial process	Efficiency Irreversibility	Classical Exergy	Cornelissen et al. [36] Akiyama et al. [37]
	Industrial process Environment	Lifecycle	CExC LCEA ELCA	Szargut et al. [35] Finnveden et al. [40] Cornelissen et al. [41]
		Environmental remediation Labor Capital	EEA	Sciubba et al. [43]
		Environmental load	Waste emissions	Rosen et al. [42]
		Water quality	Standard exergy	Goda et al. [34]
Broad sense	Ecosystem	Evolution	Eco-exergy	Jorgensen [44]
	Social system	Resource	Resource Accounting	Wall et al. [45]

## 2.5 結言

本章では、エクセルギー概念を用いた評価を行うにあたって、エクセルギー概念について概説した。次に、エクセルギーの定義式について、本研究に必要な表現方法を整理するとともに、物質循環過程の凝縮や拡散を表現する上で、エクセルギーが有用であることを示した。さらに、エクセルギー概念が用いられてきた従来の研究の変遷を概説し、評価の対象や目的、用途について整理するとともに、本研究が扱う対象との相違点や問題点を明らかにした。

本研究では、従来のエクセルギーを用いた評価において、これまで対象にされてこなかった、人間圏における物質循環システムの評価にエクセルギー概念を適用し、その方法を示すとともに、評価方法の有効性を検証する。さらに、物質循環システムを設計するためには、物質循環過程に着目する必要があることを指摘し、物質循環過程における凝縮と拡散に着目した評価の方法を示す。

## 第 3 章 海陸一体型物質循環システムの評価

### 3.1 緒言

これまでの人間活動を対象とした評価方法は、対象とする規模や評価の着目は違うものの、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する、という点において共通している。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となっており、物質循環システム全体を考えた評価にはなっていない。一方、最近では、循環型社会形成推進基本計画[12]が提唱しているように、地域で循環可能な資源はなるべく地域で循環させるという、「地域資源圏」の考え方や、バイオマス・ニッポン総合戦略[50]が指摘したような、バイオマスの利活用には、循環システム全体を考えた評価や設計を行うことが求められている。

さて、循環システムに関して、先駆的な取り組みを行ったのは Odum ら[51]である。彼らは社会システムに流入・流出する物質やエネルギーを図式化し、その相互作用を明らかにすることを試みた。また、藤田ら[52]は、地域資源圏の考え方にに基づき、有機廃棄物を対象に資源循環システムの評価を試みたが、物質循環を考えずに、二酸化炭素の排出量や経済的費用の削減に関する検討を行ったに過ぎない。

ここでは、大都市が形成されている沿岸域において、新たな物質循環システムを構築することを想定し、これまでに述べてきたエクセルギーの概念を用いて、物質、エネルギー、エクセルギー収支の計算を行い、その結果を通じた定量的な議論から、物質循環システムを詳細に設計するために必要となる点について述べる。

### 3.2 海陸一体型物質循環システム

第 1 章で述べたように、江戸時代の物質循環システムは、人間圏、陸圏、水圏が各々の機能を適切に果たし、結びついた循環システムであったと理解できる。一方、現代において、発達した大都市は海や大きな河川・湖などの水圏に

隣接することが多く、人間圏から大量の物質が水圏に流れ込み、水圏の環境容量を超えることがある。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となっており、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、アオサなどの緑藻類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は、人間圏、陸圏そして水圏を総合的に考えたシステムの構築が必要不可欠である。ここでは Fig. 3.1 に示すような海陸間の物質循環を促すシステムである海陸一体型物質循環システムの構築を考える。

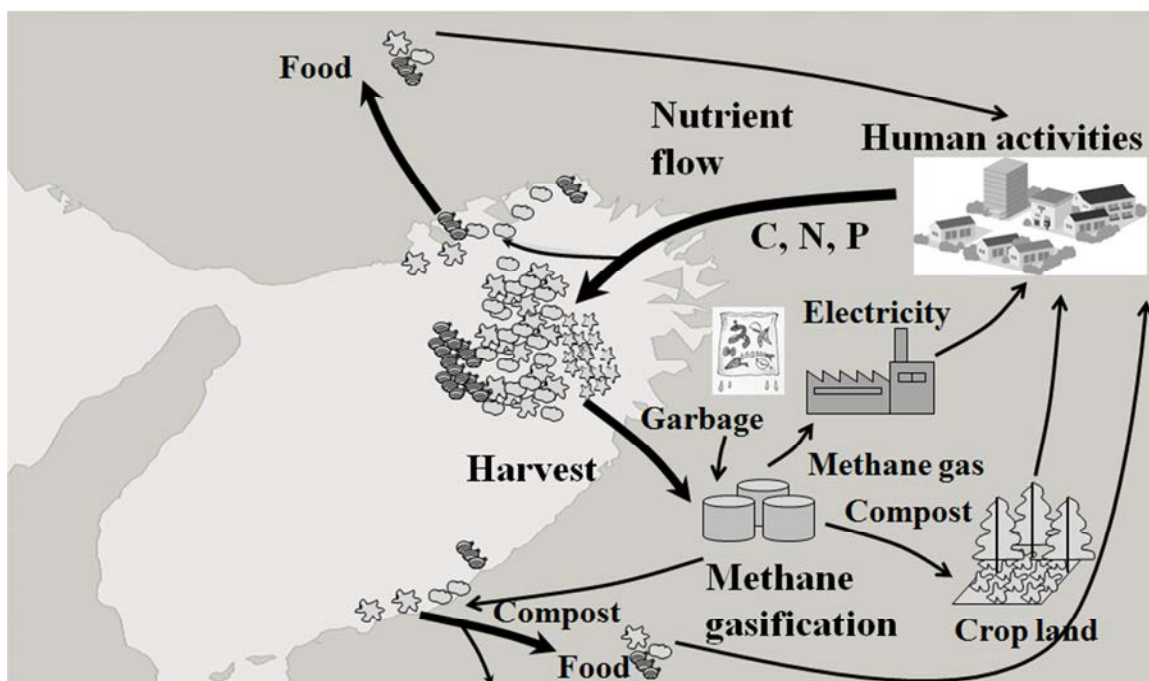


Fig. 3.1 Concept of material cycle system between land and sea.

このシステムでは、緑藻類が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、海から陸へ取り上げた海藻は、メタン発酵に利用し、エネルギー資源とすることによって、低炭素効果も期待できる。これまで、海藻などの海産バイオマスをエネルギー源として利用する取組みは、1970年～1980年代にアメリカや日本で行われてきた[53]。最近でも、海産バイオマスを活用する取組みが行われている

ものの[54][55], 実用化には至っていない。また, 海と陸を一体と捉えた物質循環システム全体を対象とする取組みは行われてこなかった。

ここでは, Fig. 3.2 に示すように, 大阪湾奥部にある堺泉北港北泊地を対象海域とし, Fig. 3.3 に示す, 海陸一体型物質循環システムを考える。このシステムは, 海藻培養, メタン発酵, 農作物栽培, 農作物の輸送, 家庭, 下水処理というサブシステムで構成され, サブシステム間を様々な形態の物質やエネルギーが流れているものとなっている。

この海藻培養システムでは, 生長速度の速いアオサを使うものとして, 培養装置を海上に浮かべ, 現存量を  $1.0 \text{ kg/m}^2$  とし週 1 回海藻を回収する。アオサの相対生長率を 1.2 とし, 年間 2,600 ton を回収できると仮定すれば, 培養に必要な面積は,  $32,800 \text{ km}^2$  となり, 北泊地全体の 6% 程度となる。次に, メタン発酵システムでは, 上述した海藻と, 堺市内で回収される食品系廃棄物(2,780 ton/year)の混合物を投入して, 中温湿式方式でメタン発酵を行うこととする。このプラント処理規模は, 日あたり 15 ton 程度となる。発酵残渣である消化液は, 液肥として利用でき, 堺市内の農地において育てた農作物は, 近隣地域で食料として消費される。ここでは, 農作物を小松菜とし, 液肥と小松菜の窒素含有率から, 小松菜の収穫量は 2,100 ton/year となった。人間が小松菜を消費した後, 窒素を含む家庭排水は, 下水処理場において無機化され, 無機物が再び海域に流れ, 海藻は光合成を通して無機物を吸収する。計算条件等は付録 I に示した通りである。

Fig. 3.4 は, 窒素, 水の物質収支 (上段: 窒素, 下段: 水) を, Fig. 3.5 はエネルギー収支を表している。Table 3.1 にアオサ, 食品系廃棄物, 小松菜の組成を示す。このシステムは, アオサが光合成によって吸収した窒素 15 ton が循環することを前提にしており, 食品系廃棄物に含まれる窒素と合わせ, メタン発酵後の消化液に含まれる 27 ton が農地で肥料として利用される。農地では, 5 ton は野菜に, 11 ton は川から海に流れ, 残り 10 ton は脱窒により大気中へ出ていく。また, システム全体に投入される水は, アオサや食品系廃棄物に含まれる水分や, メタン発酵に必要な希釈水, 農地に供給される水分や家庭排水などであり, 1 年間に約 234,00 ton の水が投入されている。

一方、エネルギーは、海藻の培養や農地における光合成に必要な太陽エネルギーや輸送に必要な軽油、またメタン発酵によって生成した電気などであり、これは物質収支では表現することができない、太陽エネルギーや電気が示されている。ここで、物質収支と異なる点は、水のエネルギーが0となっている点である。これは、太陽エネルギーを除き、エネルギー量が有機物を中心とした表現になっていることを意味している。

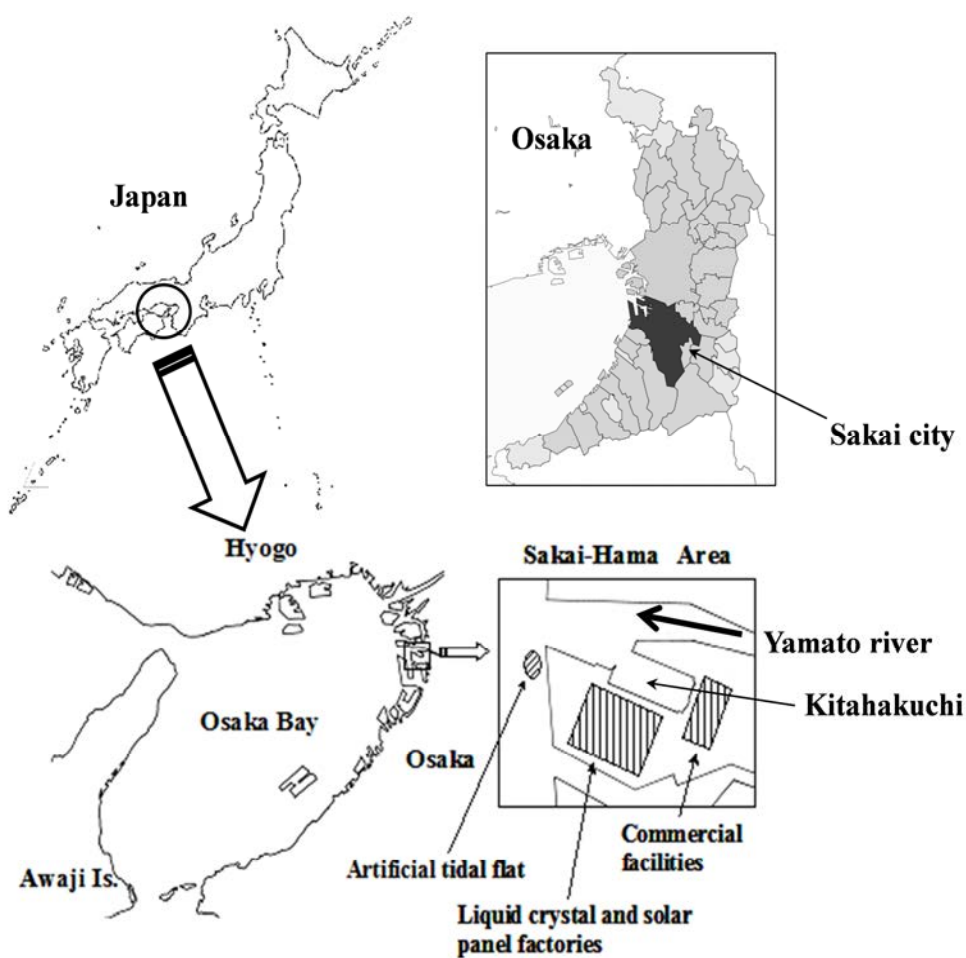


Fig. 3.2 Location of Sakai city and Sakaihama area.

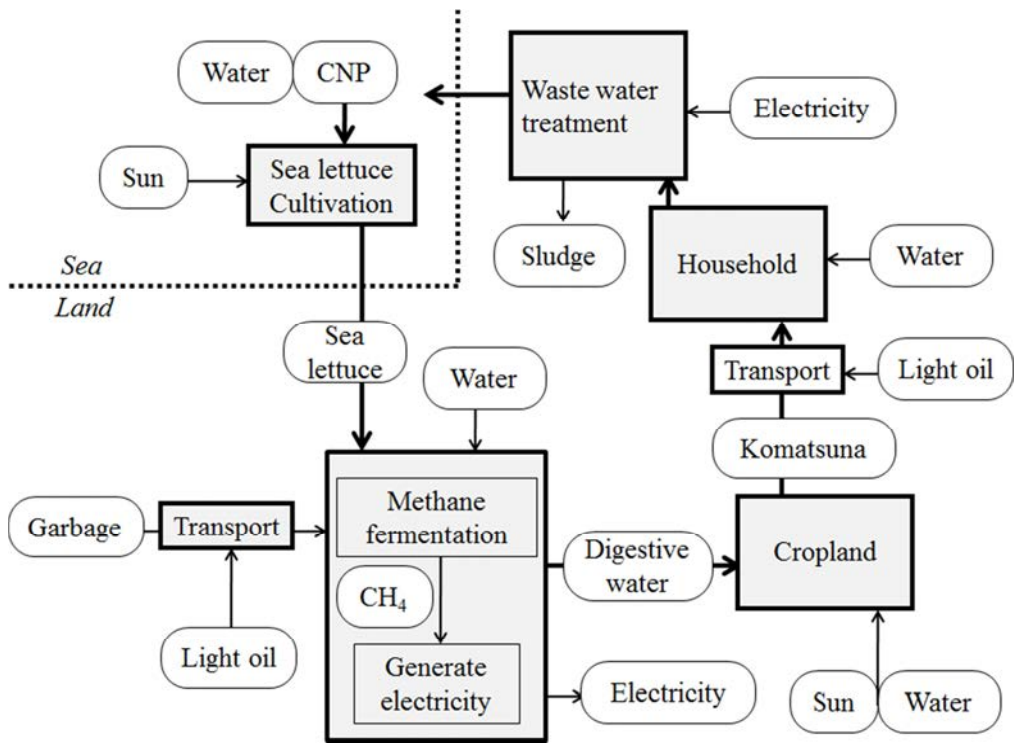


Fig. 3.3 Material cycle system between land and sea.

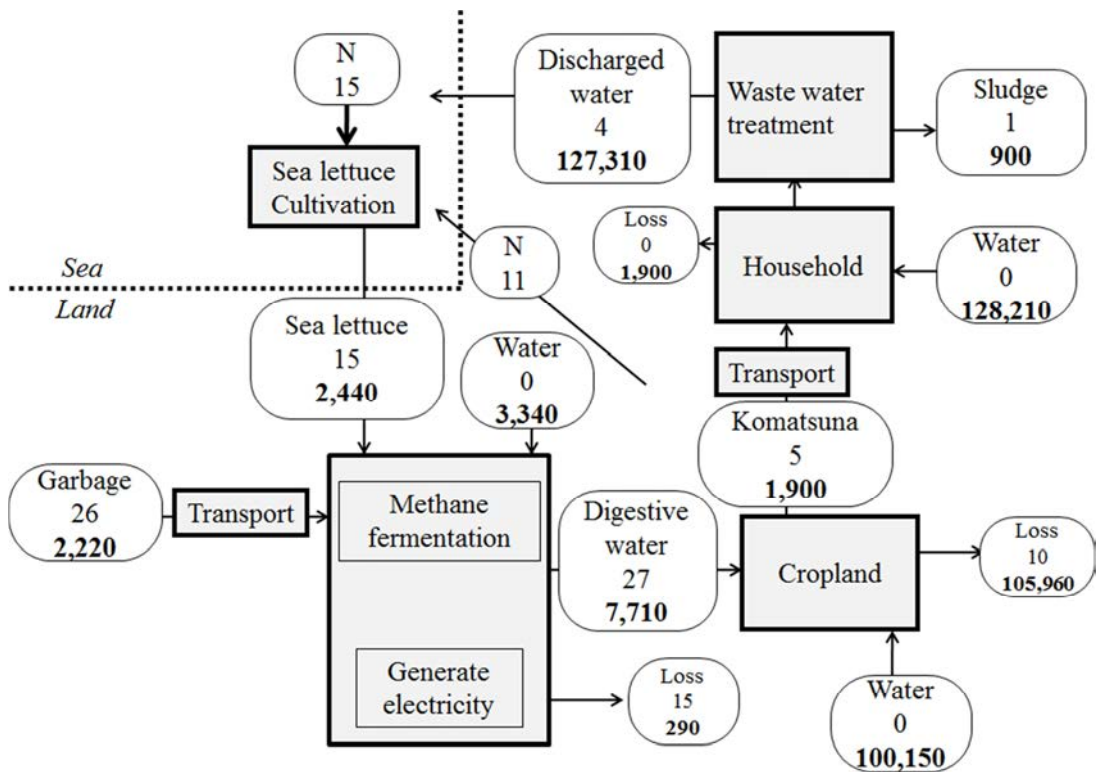


Fig. 3.4 Nitrogen and water flows in material cycle system [t/year].

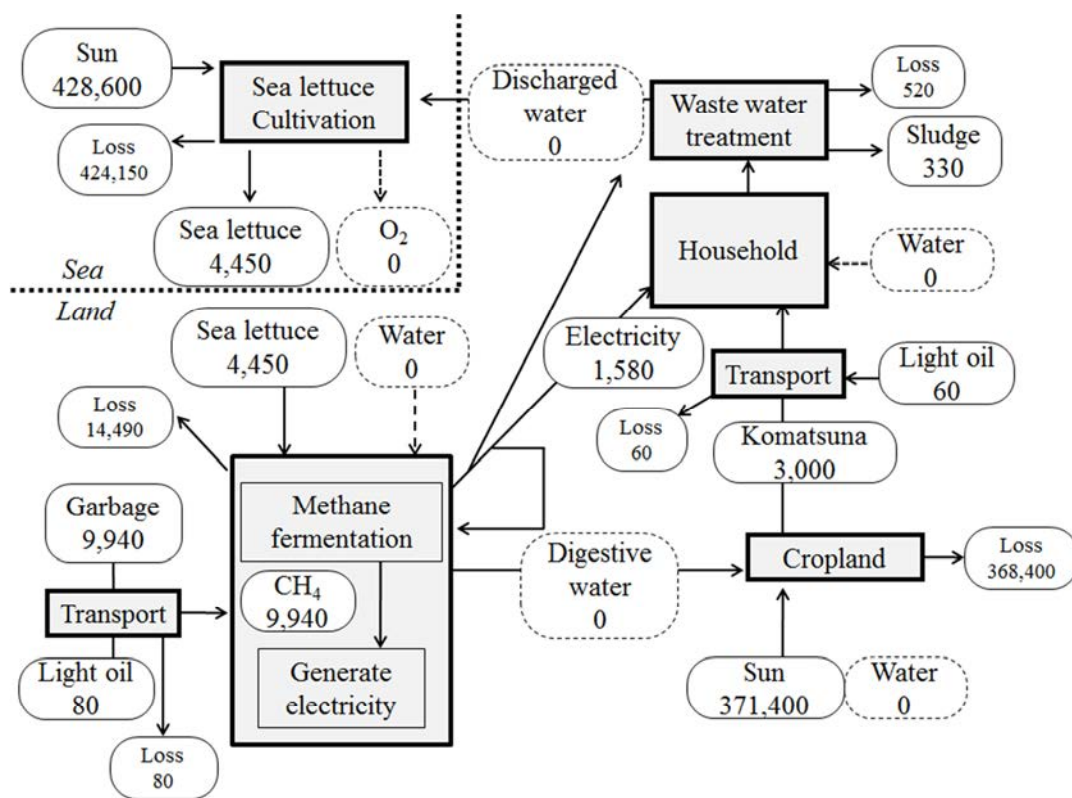


Fig. 3.5 Energy flow in material cycle system [GJ/year].

Table 3.1 Characteristics of sea lettuce, garbage, komatsuna and sludge

	TS [kg/kg]	C [%-TS]	N [%-TS]	H [%-TS]	O [%-TS]	Lower heating value [MJ/kg]	Ref.
Sea lettuce	0.120	37.8	4.9	5.1	31.5	14.7	-
Garbage	0.202	50.3	4.7	7.2	37.7	17.7	[49]
Komatsuna	0.919	47.8	3.2	5.8	43.2	17.8	[49]
Sludge	0.024	35.4	5.53	7.19	31.5	15	[56]

### 3.3 エクセルギーを用いた評価

ここでは前章で述べた定義式を用いてエクセルギーの算出を行う。前節で述べた、海陸一体型物質循環システムには様々な有機物が存在しており、エクセルギーを算出するために必要な熱力学データが得られない場合がある。信澤[57]は、実用的に有機物のエクセルギーを求める試みを行い、特に燃料の有機



物において，次に示す実用的な計算式を導いた．

物質 1kg あたりのエクセルギーは，液体燃料の場合には，

$$E_{lorg} = H_l (1.0038 + 0.1365 \frac{h}{c} + 0.0308 \frac{o}{c} + 0.0104 \frac{s}{c}) \quad (3.1)$$

となり，固体燃料の場合には，

$$E_{sorg} = H_l (1.0064 + 0.1519 \frac{h}{c} + 0.0616 \frac{o}{c} + 0.0429 \frac{n}{c}) \quad (3.2)$$

となる． $c$ ， $h$ ， $o$ ， $s$ ， $n$  はそれぞれ固体燃料の炭素，水素，酸素，硫黄，窒素の重量分率である．また， $H_l$  は燃料の低位発熱量であり，高位発熱量を推定する Dulong[58]の式から，蒸発潜熱(右辺第 4 項)を差し引いた次式で表される．

$$H_l = 33.8c + 144.2(h - o/7.94) + 9.414s - 2.44(8.94h + w) \quad (3.3)$$

$w$  は，水分の重量分率を表している．

アオサのエクセルギーは，上述した固体燃料の推定式を基に，次式で表すことができる．

$$\begin{aligned} E_{Ulv} = & m \cdot H_l \cdot (1.0064 + 0.1519 \frac{h}{c} + 0.0616 \frac{o}{c} + 0.0429 \frac{n}{c}) + \\ & m \cdot R \cdot T_0 \left( \frac{c}{M_{CO_2}} \ln \frac{1}{x_{CO_2}} + \frac{h}{2M_{H_2O}} \ln \frac{1}{x_{H_2O}} + \frac{n}{2M_{N_2}} \ln \frac{1}{x_{N_2}} \right) - \\ & m \cdot R \cdot T_0 \left( \frac{o}{2M_{O_2}} \right) \ln \frac{1}{x_{O_2}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここで，右辺第 2 項は生成した二酸化炭素，水蒸気，窒素を，第 3 項は反応する酸素の拡散能力を表している． $m$  は，アオサの乾燥重量， $M$  は物質質量である．

軽油は，Rant[57]の式に従い，高位発熱量を用いて次式で表される．

$$E=0.975H_h \quad (3.5)$$

これらの式は、簡便にエクセルギーを求められることが可能となるものの、その値は対象とする物質の低位発熱量や高位発熱量に依存するため、低位発熱量を実測できない場合には、その値の精度は推算方法に大きく依存することになる。

Table 3.2, Table 3.3 に示した海水中の成分（北泊地における実測値, 2010年8月26日）、大気中の成分[49]を“環境”とし、物質収支、エネルギー収支を基に、エクセルギーを計算した。

Table 3.2 Reference environmental condition in sea [mg/l]

TOC	T-N	T-P	DO
5.3	1.5	0.19	9.0

Table 3.3 Reference environmental condition in land in mole fraction [-]

N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Ar
0.771	0.207	0.0003	0.00915

Fig. 3.6 は、海陸一体型物質循環システムにおけるエクセルギー収支を表している。サブシステムにおける括弧内の数字は、エクセルギーの消費を表している。海藻培養システムにおける光合成の過程では、太陽エクセルギーのほとんどが消費され、1%程度がアオサに固定されていることがわかる。また、アオサを海から陸に取り上げると、アオサのエクセルギーが変化していることがわかる。これは、“環境”が海から陸に変化したことによるものであり、エクセルギーの値が環境によって変化するものであることを示している。

次に、メタン発酵では、アオサや食品系廃棄物のエクセルギーと共に、希釈水のエクセルギーが投入され、得られたメタンガスが電気に変換され、メタン発酵施設や、家庭、下水処理場に供給されることになる。また発酵残渣である消化液のエクセルギーは、農地に投入される。メタン発酵から得られたエクセ

ルギーは、メタン発酵システムに投入されたエクセルギーに対して 13%となっており、投入されたものの多くが消費されていることがわかる。このメタン発酵における消費は、発酵の過程やメタンガスを電気に変換した際に使われたものである。

消化液のエクセルギーは、小松菜のエクセルギーの生産に使われるが、そのためには、新たに太陽エクセルギーと水のエクセルギーの投入が必要である。また、家庭で消費された小松菜が家庭排水として海に流れる過程では、排水用の水のエクセルギーが投入されている。さらに、下水処理場においては、電気エクセルギーを投入して、処理水のエクセルギーを生み出しているといえるが、処理水を海に流すことで、海水と同じ濃度になるためエクセルギーは 0 となる。これは、処理水のエクセルギーを海に捨てていると考えられる。

このように、様々な形態の物質やエネルギーがエクセルギーで統一的に表現されている。特に、希釈水や消化液などの水は、エネルギー収支では表現できなかったものであるが、エクセルギーを用いることで、水という資源を考慮に入れた評価が可能となることがわかる。

物質循環システムにおけるエクセルギーフローから、サブシステムで生成されたエクセルギーを次のサブシステムで利用あるいは処理するために、新たにエクセルギーの投入が必要となることがわかる。例えば、メタン発酵では、光合成で生成したアオサを分解し、人間が利用できる形態で仕事を取り出すために、食品系廃棄物や水、電気などのエクセルギーを投入している。また、生成された消化液のエクセルギーは次のサブシステムにおいて、太陽や水のエクセルギーの投入によって、小松菜の生産に寄与することができるという見方もできる。

次に、システム全体のエクセルギー収支について考える。太陽や水資源を再生可能エネルギーと捉えるならば、システムに投入されている、再生可能エネルギーの合計は、790,370[GJ/year]となる。しかしながら、人間が利用できる形態で回収した量(小松菜、電気)は、再生可能エネルギーのわずか 0.6%ほどである。自然エネルギー以外で外部から投入されるエクセルギーは、回収した量より 2.3 倍も多く、外部からのエクセルギー投入に依存したシステムとなっている。また、上述したように、処理水のもつエクセルギーは、システムに投入す

るエクセルギーとほぼ同量であり，かなりの量のエクセルギーを海に捨てているといえる．以上のことから，このシステムを改善するためには，エクセルギーの投入を外部に依存しないようにすることや，排出するエクセルギーの有効利用が必要と思われる．具体的には，有機物生産やメタン発酵などにおいて，人間が得られる形態への変換効率を上げることや，外部からの投入エクセルギーをシステム圏内で供給する経路を作ること，さらに，排出されるエクセルギーの有効利用などが考えられる．

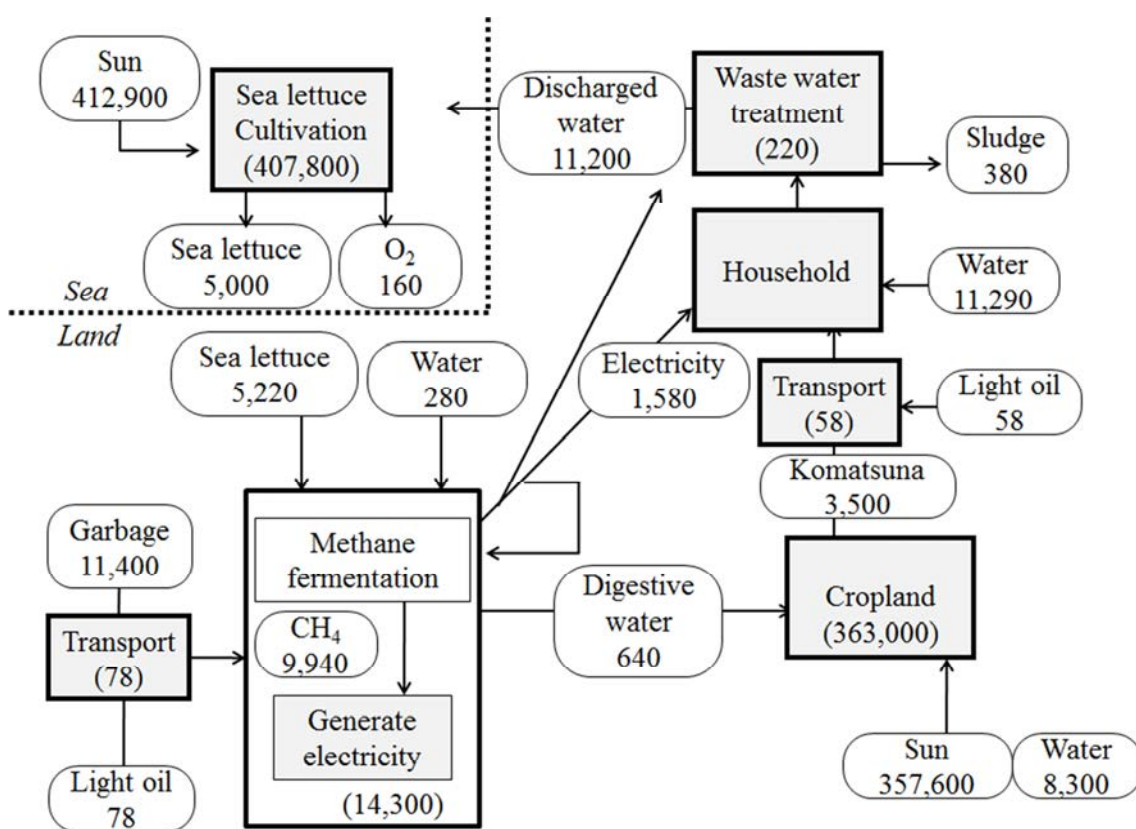


Fig. 3.6 Exergy flow in material cycle system [GJ/year].

このように，物質循環システムは，様々な役割をもつサブシステムが集まることで成り立っていると考えられることから，サブシステム間で流入・流出する物質やエネルギーを把握し，物質循環システムの状態を定量的に把握する上で，エクセルギーが有効に機能していることがわかる．

さて、物質循環システムを具体的に設計する、あるいは改善するためには、サブシステム内において、仕事を取り出している過程を把握することが重要である。サブシステムに流入・流出するエクセルギーの形態は、サブシステム内で起こっている化学変化によって生み出されるものであり、物質が凝縮や拡散する過程において、人間が利用できる形態にして、仕事を取り出している。したがって、より効率的に仕事を取り出せるようなサブシステムを考え、それがシステム全体にどのような影響を及ぼすのかを把握しながら、物質循環システムを構築していく必要がある。

また、物質循環における有機物生産においては、サブシステム間を繋ぐ無機物の存在が重要である。上述した循環システムの例では、海藻培養システムにおける栄養塩や、農地に散布される消化液に含まれる無機物がその機能を果たしている。このように、無機物が次の有機物生産を繋げる役割をしており、物質循環を生み出す駆動力になっている。しかしながら、海藻培養システムにおいて、物質フローでは栄養塩である窒素が存在しているにもかかわらず、エクセルギーフローでは考慮されていない。これは、栄養塩を含む海水を“環境”としたために、環境とのエクセルギー差がなくなり、環境に対して仕事をできないことを表している。また消化液のエクセルギーは、従来の評価方法で用いられている算出方法では、消化液の99%を占める水が保持するエクセルギーを表すものとなり、無機物を考慮に入れたものではない。このように、従来の方法では、物質循環において重要な役割を担っている無機物の機能を表現することはできず、そのために物質循環を正しく評価することが出来ない。

さらに、本章で示した例は、ある1年間における物質やエネルギーの流入・流出を示したものであり、定常状態を考えている。この点は、従来の評価方法と同じである。しかしながら、自然と調和した物質循環システムを構築するためには、自然の物質循環の時間スケールと人間圏における時間スケールを考慮に入れる必要があり、これについては次章で詳しく述べる。

### 3.4 結言

本章では、海陸一体型物質循環システムを例に、エクセルギーを用いた評価方法の特徴や有効性を検証し、物質循環システム全体を捉えた評価を行う上で、様々な形態の物質やエネルギーを統一的に表現できる、エクセルギーが有用であることを示した。また、物質循環システムの持続可能性をより詳細に議論するためには、サブシステムに着目し、物質の凝縮と拡散の過程を把握する必要があることを述べ、物質循環システムの評価を行う上で、次の重要な課題があることを指摘した。

- (1) 物質循環システムの持続可能性を評価するためには、有機物を生産する上で欠かすことのできない、無機物の機能を考慮に入れる必要があるが、従来の算出方法では、無機物の機能を考慮に入れていないため、新たに算出方法を考える必要がある。
- (2) 物質循環システムの持続可能性を考えるためには、時間の概念を考慮に入れた評価が必要であり、そのためには、各サブシステムにおける、物質の凝縮と拡散に要する時間、さらにエクセルギーの時間変化を示す必要がある。

後章では、上記2点を解決する方法を詳細に示すとともに、単純化した物質循環システムを例に、評価方法を適用し、その結果を述べると共にその有効性を検証する。

## 第 4 章 物質循環過程のエクセルギー表現

### 4.1 緒言

人間圏を含む生物圏では、生産者・消費者・分解者が様々なスケールの化学反応による、物質の形態の変化によって得られるエネルギーや物質を利用している。その化学変換プロセスによって生成した物質が、循環システムにおけるサブシステムの駆動力となり、物質循環システムを構成している。エクセルギーを用いた化学変換プロセスの評価は、これまで様々な分野で取り組まれてきた研究分野であるが、その多くはプロセスの不可逆損失を定量化し、より効率的なプロセス設計を目的とするものであり、物質循環という観点では研究されてこなかった。本研究は、物質循環システムを設計するためには、物質循環過程における物質の凝縮と拡散を定量的に示す方法が必要であるとの観点から、エクセルギー概念を用いるものであり、この点において、従来のエクセルギーを用いた評価方法と異なっている。

また、日本科学未来館が 2010 年に実施した「デザイン×科学 地球マテリアル会議」[25]では、モノづくりのあるべき姿を探求することを目的としたプロジェクトを通して、モノづくりが「地球上に存在する物質を社会の中で凝縮・拡散する行為である」ことを踏まえ、モノづくりに必要なのは、「拡散のデザイン」であると謳っている。これは拡散を通して仕事を得ていることを示唆しており、このような考え方は、まさに本論で議論してきたことである。

ここでは、前章で整理した課題に対する解決策を示す。まず、無機物の機能を定量的に表現するために、これまでのエクセルギー評価において、考慮に入れてこなかった、溶存態無機物の標準エクセルギーを算出する方法を示す。次に、光合成による有機物の生成とその分解の過程を例に、標準エクセルギーを用いて、物質の形態の変化に伴うエクセルギーレベルの変化を表現し、さらに時間の概念を考慮に入れることで、物質循環過程における物質やエネルギーの凝縮や拡散の様子をより詳細に調べられることなどを示す。

## 4.2 無機物の機能

物質循環過程は、前述したように、無機物と有機物の形態の変化による凝縮と拡散の過程であり、ここではエクセルギーを用いてこれを定量的に表現することを試みる。さて、従来のエクセルギーの評価方法は、有機物を効率的に得ることに着目しているものであり、有機物を生み出す無機物についての議論がされていない。無機物を評価の対象に含めた研究は、例えば、高橋ら[49]の堆肥化を対象としたエクセルギー評価があるが、ここでは堆肥は有機物が無機物に分解されたものにもかかわらず、有機物として計算している。関ら[59]も同様に堆肥化に着目しているが、堆肥化による排熱から、熱エクセルギーを仕事として取り出すことを検討したものであり、堆肥化による無機物の過程には言及していない。また、斉藤ら[60]や Aguilar ら[61]は、河川水や排水中に含まれる無機窒素や溶存態無機物を、河川水中の無機物濃度や実在溶液で用いられる活量の違いから算出しているが、これらは無機物の物質量が環境である水中に拡散していく様子、つまり拡散を表現する化学ポテンシャルを示したものに留まっている。したがって、物質循環という枠組みにおいて、有機物を作り出すという無機物の機能を考慮に入れ、その状態の変化を定量的に示した研究は、これまでにないといえる。

さて、無機態の気体や液体の標準エクセルギーは第2章で示した方法から求めることができる。しかしながら、溶存態無機物に関しては、これまでのエクセルギーを用いた評価方法において、一般的に議論されてこなかった。本研究で扱う物質循環システムでは、水圏と人間圏との循環が存在するために、溶存態無機物の役割を無視することができない。ここでは、Szargut[35]が定義した溶液中の化合物の標準エクセルギーから、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。

Szargut が示した、理想溶液における溶存態化合物の標準エクセルギーは、化合物の標準生成自由エネルギー  $\Delta G_f^0(com)$  を用いて、次式で定義されている。

$$b^0(dis) = b^0(com) + \{\Delta G_f^0(dis) - \Delta G_f^0(com)\} \quad (4.1)$$



$\Delta G_f^0(dis)$ は溶存態化合物の標準生成自由エネルギーである。

ここで、右辺第1項に示す化合物の標準エクセルギーは、(2.13)式に示したように、化合物の標準生成自由エネルギーと化合物を構成する各元素の標準エクセルギーの足し合わせであり、それを代入すると次式のようになる。

$$b^0(dis) = \Delta G_f^0(dis) + \sum_i b^i(ele) \quad (4.2)$$

これは、(2.13)式の化合物を溶存態化合物に置き換えた形であり、溶存態においても基礎的な表現が同じであることを示している。

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[62]、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、

$$\Delta G_f^0(dis) = \Delta G_f^0(A^+) + \Delta G_f^0(B^-) \quad (4.3)$$

となる。ここで、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、水素イオンを0とする[62]。  $A^+$ が水素イオンとすると、次に示すように、既知の  $\Delta G_f^0(dis)$  からイオンの標準生成自由エネルギー  $\Delta G_f^0(B^-)$  を求めることができる。

$$\Delta G_f^0(H^+) = 0 \quad (4.4)$$

$$\Delta G_f^0(B^-) = \Delta G_f^0(dis) \quad (4.5)$$

標準エクセルギーも標準生成自由エネルギーと同様に、  $b^0(dis)$  の値が各イオンの標準エクセルギーの足し合わせと考えると、

$$b^0(dis) = b^0(A^+) + b^0(B^-) \quad (4.6)$$

となる。標準エクセルギーの場合も同様に、水素イオンの標準エクセルギーを 0 とすると、

$$b^0(H^+) = 0 \quad (4.7)$$

となるので、算出したいイオン  $B^-$  の標準エクセルギーは、溶存態化合物の標準エクセルギーと等しくなり、次式で表される。

$$b^0(B^-) = b^0(dis) \quad (4.8)$$

以上のように、化合物に水素イオンが含まれている場合、上述した手順でイオンの標準エクセルギーを求めることができる。次に、水酸化物イオンの標準エクセルギーに着目すると、水の標準エクセルギーは、水素イオンと水酸化物イオンの標準エクセルギーの足し合わせと考えられるから、

$$b^0(H_2O) = b^0(H^+) + b^0(OH^-) \quad (4.9)$$

となり、(4.1)、(4.3)、(4.6)、(4.7)式に基づいて、

$$\begin{aligned} b^0(H^+) + b^0(OH^-) &= b^0(H_2O) \\ &+ \{ \Delta G_f^0(H^+) + \Delta G_f^0(OH^-) - \Delta G_f^0(H_2O) \} \end{aligned} \quad (4.10)$$

となる。定義から、

$$\begin{aligned} b^0(H^+) &= 0 \\ b^0(H_2O) &= 0 \\ \Delta G_f^0(H^+) &= 0 \end{aligned}$$

であり、(4.10)式にあてはめると、

$$b^0(OH^-) = \Delta G_f^0(OH^-) - \Delta G_f^0(H_2O) \quad (4.11)$$

となる．よって，水酸化物イオンの標準エクセルギーは，水酸化物イオンと水の標準生成自由エネルギーから求められる．したがって，イオン  $B^-$  が水酸化物イオンの場合，上式で求めた水酸化物イオンと溶存態化合物の標準エクセルギーから，未知のイオン  $A^+$  の標準エクセルギーを求めることができる．

$$b^0(A^+) = b^0(dis) - b^0(OH^-) \quad (4.12)$$

Fig. 4.1 は，(2.13)，(4.2)式で表した，化合物，溶存態化合物の標準エクセルギーと標準生成自由エネルギーの位置関係を図式化したものであり，ここでは上述した算出方法をまとめる．この図では，基準となる環境を上述したように，水素イオン，水，空気としている．まず，化合物の標準エクセルギーを求める場合，化合物を構成する元素単位の標準エクセルギーを足し合わせたもの ( $b^0(ele)$ ) に，化合物の標準生成自由エネルギー  $\Delta G_f^0(com)$  を足したもので表現できる．また，溶存態化合物の場合も同様に，構成する元素の標準エクセルギーに，溶存態化合物の標準生成自由エネルギーを足し合わせたものになる．このように，標準エクセルギーを算出する際は，熱力学データを基に，Fig. 4.1 で示すように，化合物・溶存態化合物の標準エクセルギーを求めていく．

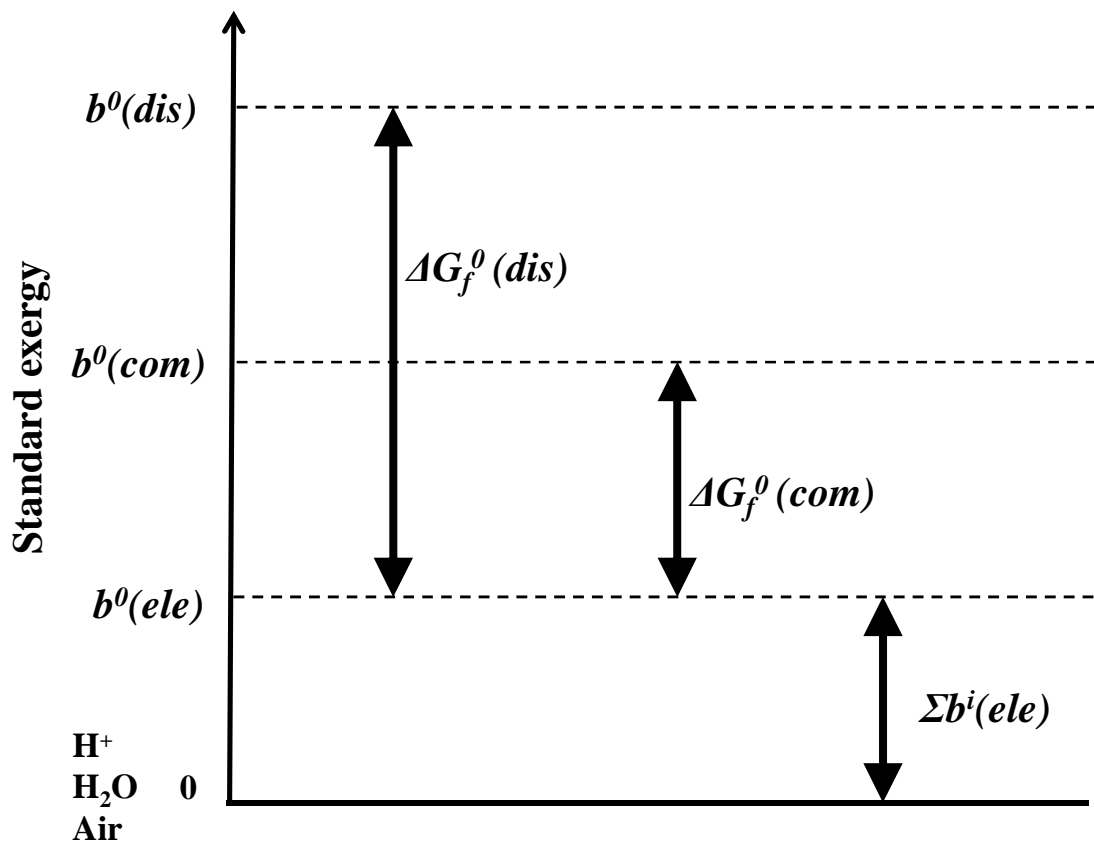
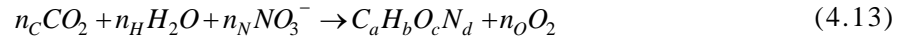


Fig. 4.1 Schematic image of exergy level of standard exergy.

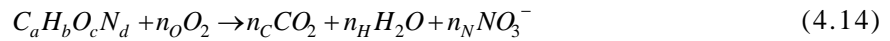
### 4.3 物質循環過程の表現

本節では、物質循環過程における凝縮と拡散について、標準エクセルギーを用いて表現できることを示す。物質循環過程の中には、様々な物質の凝縮と拡散のプロセスが存在するが、人間圏において最も重要視される物質は、有機物であることを鑑み、CHON化合物  $C_aH_bO_cN_d$  に関わる凝縮・拡散をエクセルギーで表現する。

有機物の基本的な凝縮過程は、光合成による有機物の生成であり、拡散過程は微生物によるその分解であるため、まずは、このエクセルギー表現を考える。光合成では、二酸化炭素と水、そして栄養塩として硝酸態窒素を吸収し、太陽エネルギーによって有機物と酸素が生成するので、その化学式は、



となる．次に，有機物の微生物による分解(無機化)を表す化学反応式は，上式の逆反応であり，



と考えられる．さて，物質循環過程を表現するためには，化学反応式の各項の標準エクセルギーを求める必要があり，ここでは硝酸態イオンの標準エクセルギーを前節で述べた方法で算出する．硝酸態イオンは，硝酸が溶液に溶解したと考えられるので，硝酸の標準エクセルギーは，水素と硝酸態イオンの足し合わせとなり，

$$b^0(HNO_3) = b^0(H^+) + b^0(NO_3^-) \quad (4.15)$$

で表される．(4.2)式より，

$$b^0(H^+) + b^0(NO_3^-) = \Delta G(NO_3^-) + \frac{1}{2}b^0(N_2) + \frac{3}{2}b^0(O_2) + \frac{1}{2}b^0(H_2) \quad (4.16)$$

水素イオンの標準エクセルギーは 0 であるので，硝酸態イオンの標準エクセルギーは上式の右辺で表され，硝酸態イオンの標準生成自由エネルギーに，硝酸を構成する元素の標準生成エクセルギーを足し合わせたもので表され，これが硝酸態イオンの有するポテンシャルと考えることができる．

さて，(4.10)の左辺は，各項の標準エクセルギーの和で表すと

$$b_1 = n_C b^0(CO_2) + n_H b^0(H_2O) + n_N b^0(NO_3^-) \quad (4.17)$$

となり，右辺も同様に．

$$b_2 = b^0(C_a H_b O_c N_d) + n_O b^0(O_2) \quad (4.18)$$

となる。

さて、光合成過程  $A \rightarrow B$  の反応前後におけるエクセルギーの変化は、Fig. 4.2 に示すように、エクセルギーが高くなっており、 $b_1$ 、 $b_2$  は、光合成の前後におけるエクセルギーの“高さ(レベル)”を表している。これは、無機物のもつエクセルギーレベル( $b_1$ )が、光合成反応により太陽エクセルギー( $\Delta b$ )を有機物中に凝縮するため、エクセルギーレベルが高くなった( $b_2$ )と説明できる。また、有機物を生み出すには、無機物のエクセルギーレベルの存在が不可欠であり、無機物のエクセルギーレベルが、物質循環を生み出す駆動力となっているといえる。

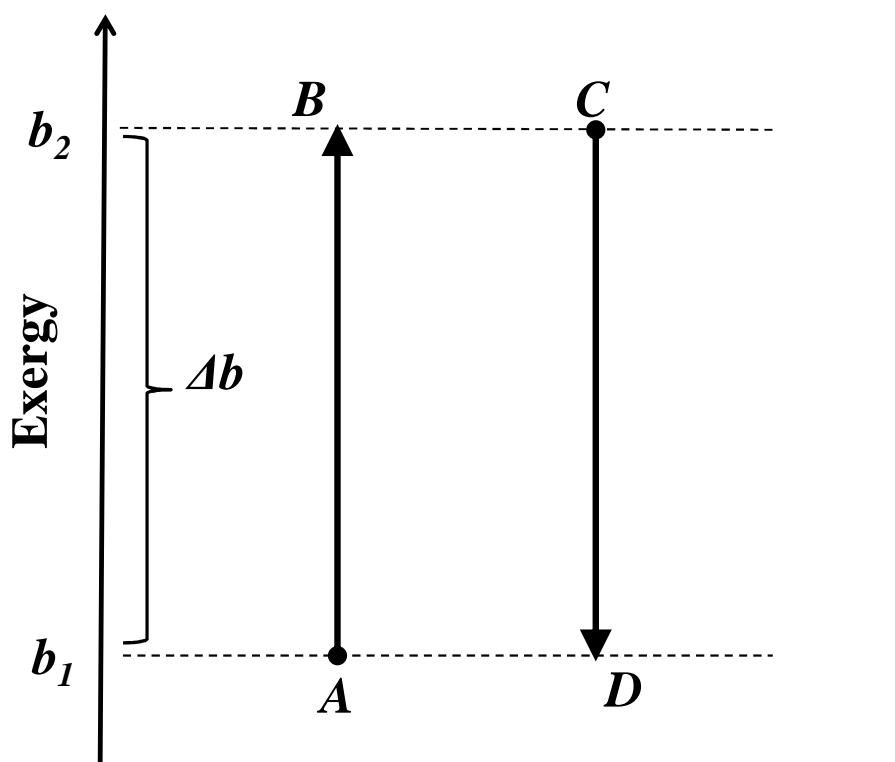


Fig. 4.2 Exergy level change in photosynthesis and decomposition.

次に、分解過程の  $C \rightarrow D$  では、エクセルギーレベルが  $b_2$  から  $b_1$  へ低くなっている。これは、有機物とその分解に必要な酸素のエクセルギーレベル( $b_2$ )が、微生物による有機物の分解に伴って、再び無機物のエクセルギーレベル( $b_1$ )に

なつたと説明できる．ここで，エクセルギーレベルの差を次式で定義すると，

$$\Delta b = b_2 - b_1 \quad (b_2 > b_1) \quad (4.19)$$

このエクセルギーレベルの差 $\Delta b$ は，微生物の代謝に利用されたものや分解に伴う熱といえる．Fig. 4.2に示した $A \rightarrow B$ ， $C \rightarrow D$ は，無機物 $\rightarrow$ 有機物，有機物 $\rightarrow$ 無機物の変化であり，これは，物質やエネルギーの凝縮と拡散の過程を表している．このように，エクセルギーの観点で見ると，物質循環過程の凝縮と拡散は，エクセルギーレベルの高低で表すことができる．この $C \rightarrow D$ を人間の代謝に置き換えると，人間は物質循環過程においてエクセルギーレベルの差を仕事として取り出し，活動の源としている．

次に，物質循環過程の凝縮と拡散にかかる時間に着目する．例えば，上記の例において，太陽エクセルギーの凝縮にかかる時間と生成した有機物の分解にかかる時間が等しい場合，エクセルギーレベルの時間変化は，Fig. 4.3のようになり，その傾きである，凝縮と拡散の速度の大きさ $\Delta b / \Delta t_1$ が釣り合っている．

一方，有機物から無機物への分解にかかる時間が光合成より短い場合，エクセルギーレベルの変化はFig. 4.4で表され，その速度の関係は次のようになる．

$$\left| \frac{\Delta b}{\Delta t_2} \right| > \left| \frac{\Delta b}{\Delta t_1} \right| \quad (4.20)$$

これは，凝縮よりも拡散する速度が大きくなることを示しており，有機物の凝縮と拡散に要する時間が大きく違う場合，物質循環のバランスを崩す可能性があることを示唆している．また，仕事を取り出す時間効率について，Fig. 4.3とFig. 4.4では，拡散から得られる仕事と同じ( $\Delta b$ )であるとするとき，Fig. 4.4の方がより効率的に，仕事を取り出している．

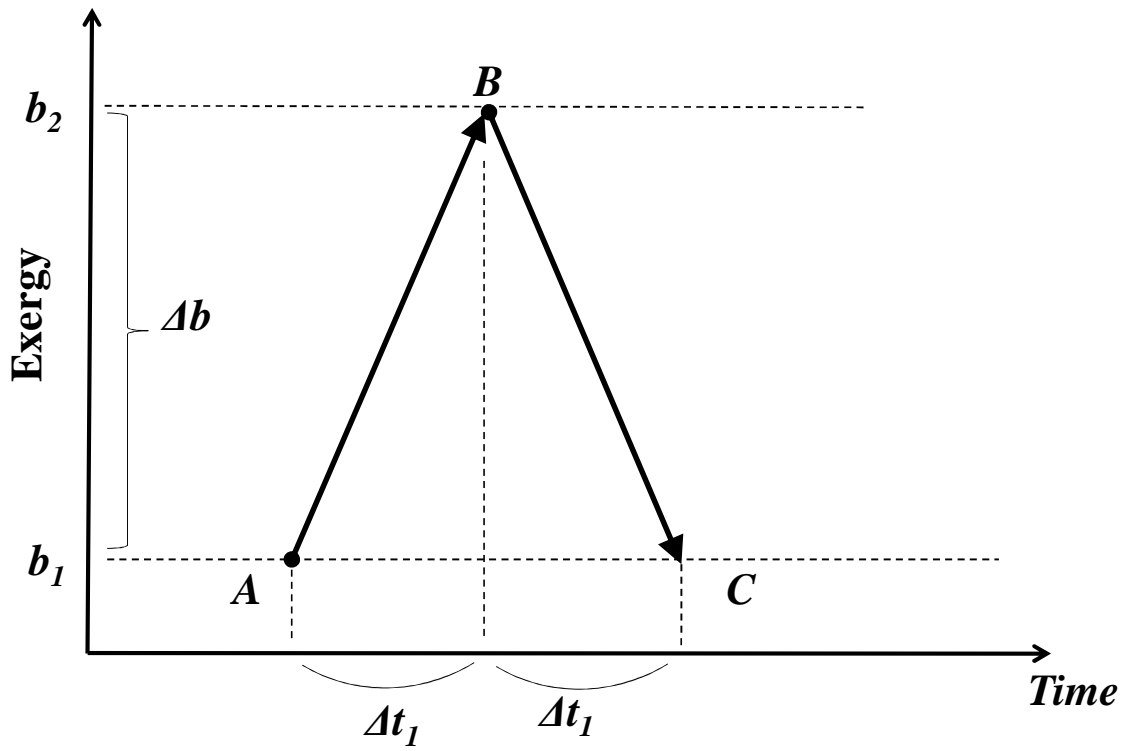


Fig. 4.3 Balanced exergy level change in photosynthesis and decomposition.

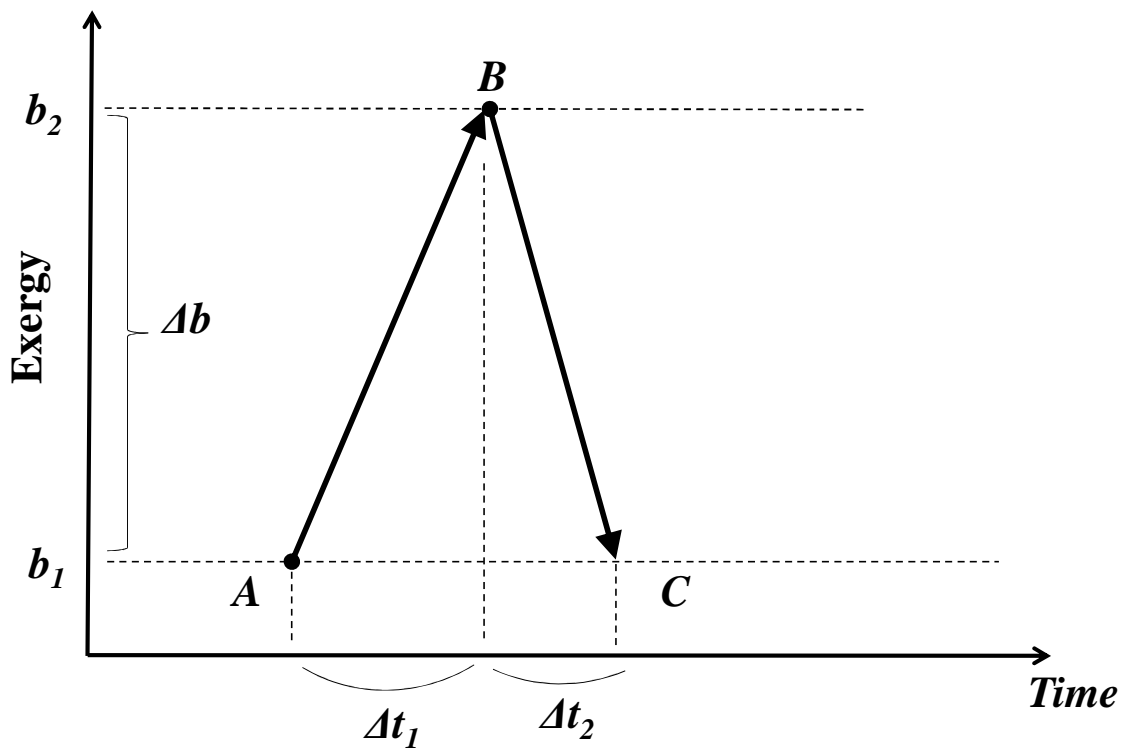


Fig. 4.4 Unbalanced exergy level change in photosynthesis and decomposition.



## 4.4 結言

物質循環過程において、有機物の生産に重要な役割を果たしている無機物の機能を定量的に表現するために、従来のエクセルギーの評価では考慮に入れてこなかった、溶存態無機物の標準エクセルギーを算出する方法を示し、無機物のポテンシャルを表現した。次に、有機物の生成と分解を例に、物質循環過程におけるエクセルギーレベルの高低差が、拡散によって取り出せる仕事が表示されていることを示した。さらに、物質循環システムと地球システムとの調和を評価するには、時間の概念が必要であることを述べ、物質循環過程のエクセルギーレベルの変化と、時間の概念を用いて、物質やエネルギーの拡散の様子や取り出す仕事の時間効率を定量的に考察できることを示した。

## 第 5 章 物質循環システムの評価方法

### 5.1 緒言

物質循環システムにおける「循環」の考え方は多様であり、対象とするものによって表現が違ふ。例えば、Odum[63]の提案した、循環指数(Cycling Index)は、システムを通過した量に対する循環量を求めるものであり、これは生態学の考え方を社会システムに応用し、物質の“リサイクル”を対象としたものである。また、第 1 章で述べた、循環型社会形成推進基本計画における物質フロー指標の一つに、「循環」の指標があるが、これは国に投入される天然資源の消費抑制に関して、具体的な目標数値を設定するために考案されたものである。松本ら[64]は、都市における食料由来の資源循環の現状を指標化するために、物質フローや LCA による分析から、資源の循環に伴う環境負荷を表現するための評価指標を提案した。これらの指標は、循環の現状を評価するものであるが、従来の評価方法と同様に、物質循環システムの一部を対象とする物質フローに基づいたものであり、物質循環システムを具体的に設計するために必要な人間活動と循環システム全体との関係を明確にするものではない。

ここでは、まず、前章で示した物質循環過程の表現方法を用いて、燃焼・堆肥化・メタン発酵を例に、有機物の分解における化学反応式を定式化し、エクセルギーで表現する。また、第 3 章で対象とした海陸一体型物質循環システムを単純化したシステムについて、窒素の物質循環モデルを基に、物質循環の時間スケールを考慮に入れた評価を試みる。

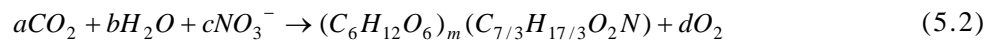
### 5.2 光合成・燃焼・堆肥化・メタン発酵の定式化

ここでは、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。有機物は炭水化物、タンパク質、脂質で構成されるのが一般的であるが、ここでは単純化した有機物を考え、物質中の構成割合が比較的小さい脂質を扱わず、炭水化物とタンパク質で構成されると仮定する。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．但し，後述するメタン発酵においてアラニン 1 mol に対してグリシン 2 mol 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 1 mol 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  $R_I$  を次のように仮定する．



さて，有機物  $R_I$  は，光合成によって二酸化炭素と水，無機態窒素から生成されるので，その化学反応式は次式で表される．



ここでは，光合成において硝酸態窒素を利用すると仮定する．

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し，液体中でアンモニア態窒素となり，硝化反応によって硝酸態窒素の形態に全て硝化された状態を考える．



燃焼は酸化反応であり，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．

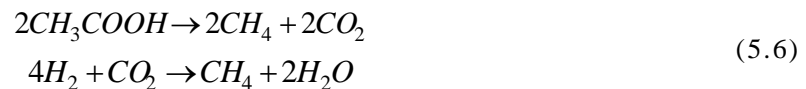
次に，メタン発酵過程について述べる．メタン発酵は，嫌気性微生物が有機物を分解し，メタンガスと二酸化炭素を含むバイオガスを生成するものであり，メタンガスはエネルギー源として利用でき，発酵残渣は堆肥や液肥として利用できるため，バイオマス利活用技術として普及が望まれている[65]．メタン発

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(Fig. 5.1)。ここでは、既に加水分解によって生成したグルコース、グリシン、アラニンを対象とし、酸生成過程とメタン生成過程を考える。

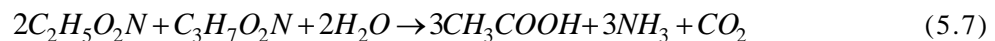
まず、グルコースのメタン発酵過程について、酸生成過程では、次式に示すように、グルコースと水が反応し、酢酸、二酸化炭素、水素が発生する。



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[66]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なると言われている。よって、酸生成過程では、グリシン 2 mol とアラニン 1 mol 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、燃焼により仕事を取り出し、水と二酸化炭素になるので、



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る。

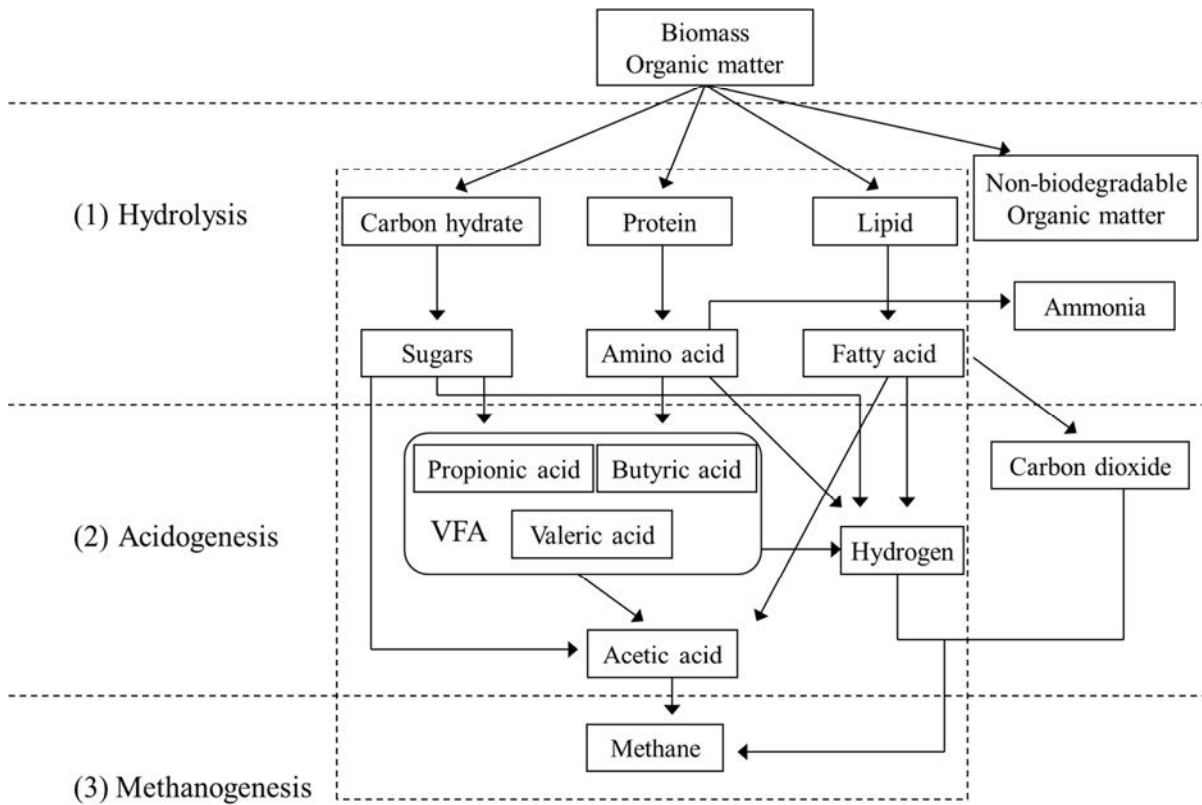
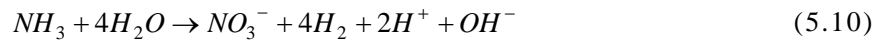


Fig. 5.1 Process flow of the degradation of organic matter through anaerobic digestion.

### 5.3 物質循環過程のエクセルギー変化

本節では、第3章で示した緑藻類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。計算に用いた元素、化合物の標準エクセルギー、標準生成自由エネルギーを Table 5.1 に、アオノリの組成を Table 5.2 に示す。標準エクセルギーは、元素(C, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)以外は、前章で示した方法に従って算出した。元素の状態にある炭素、水素、酸素、窒素、一酸化窒素の標準エクセルギーは、Szargutら[35]を参照した。ここでは、アオノリが全て完全分解されるものと仮定する。

Table 5.1 Calculated standard chemical exergy and Gibbs free energy of formation [kJ mol<sup>-1</sup>]

Substance	Calculated standard chemical exergy	Gibbs free energy of formation	Ref.
Carbon (C)	410.26	0.00	[35]
Hydrogen (H <sub>2</sub> )	236.10	0.00	
Oxygen (O <sub>2</sub> )	3.97	0.00	
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	0.72	0.00	
Nitric oxide (NO)	88.9	86.55	
Water (H <sub>2</sub> O, liquid)	0.00	-237.18	[67]
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	19.87	-394.36	
Ammonia (NH <sub>3</sub> )	337.90	-16.43	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.59	-108.70	
OH <sup>-</sup>	80.88	-157.20	
Methane (CH <sub>4</sub> )	831.67	-50.79	[62]
Acetic acid (CH <sub>3</sub> COOH)	900.72	-395.97	[68]
H <sup>+</sup> (pH7)	0.00	-39.87	[69]
Glucose (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	2,972.85	-917.22	
Alanine (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N)	1,689.92	-371.54	
Glycine (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N)	1,044.31	-370.79	

Table 5.2 Characteristics of *Ulva* sp. (aonori)

Water content [%]	Carbohydrates [70] [g / (g-TS)]	Protein [70] [g / (g-TS)]
10	0.62	0.20

Fig. 5.2 は、アオノリが乾燥重量で 100 g 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、破線の矢印は拡散によるエクセルギーレベルの低下を示している。A 点は反応物のエクセルギーレベルを表しており、反応物である二酸化炭素と硝酸態イオンのエクセルギー、それぞれ 52.6 kJ, 3.91 kJ を足し合わせたエクセルギーレベル (56.5 kJ) である。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、水のエクセルギーレベルは 0 となり、図には表れていない。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、生成物である、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 (1.35 MJ) へとエクセルギーレベルが高くなる。ここで、取り込んだ太陽エクセルギーは、A 点と B 点の差である 1.29 MJ と算出できる。しかし、生成した酸素は環境中へと拡散するため、エクセルギーレベルは酸素のもつエクセルギー (12.4 kJ) の分だけ下がり、C 点となる。したがって、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、1.34 MJ であり、Fig. 5.2 は凝縮の過程を表している。

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. 5.3 に示す。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 (1.35 MJ) 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 E 点まで下がる。その後、生成した二酸化炭素や一酸化窒素は、環境中へと拡散するために、最終的にはエクセルギーレベルは 0 である F 点となる。取り出せる熱エクセルギーは、D 点と E 点の差から、1.27 MJ となる。

Fig. 5.4 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。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は、環境へと拡散するので、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、3.91 kJ が得られる。ここで、堆肥化において着目すべき点は 2 つある。一つは、エクセルギーレベルの変化量である。堆肥化におけるエクセルギーレベルの差は、1.29 MJ であり、燃焼とほぼ同じ変化量であるにもかかわらず、堆肥化ではそれを発酵熱として環境中に放出するため、人間が利用できる形態として仕事を取り出すことができていない。もう一つは、堆肥化によって得られる無機物(硝酸態イオン)のエクセルギーレベルである。燃焼では、生成した無機物が環境中へ拡散し、エクセルギーレベルが 0 となるが、堆肥化においては、そのプロセスを経て最終的に、硝酸態イオンのエクセルギーレベルが存在している。このことは、堆肥化が、有機物生産の駆動力となるエクセルギーを算出する機能をもっていることを示している。なぜならば、光合成を行うためには、*A* 点のエクセルギーレベルに達する必要があるが、燃焼ではプロセスを経て、エクセルギーレベルが 0 になるため、*A* 点のエクセルギーレベルの状態を何らかの方法で、作り出さなければならないからである。

以上より、燃焼と堆肥化のプロセスを次のようにまとめることができる。まず、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、排出する無機物を環境に拡散させ、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。



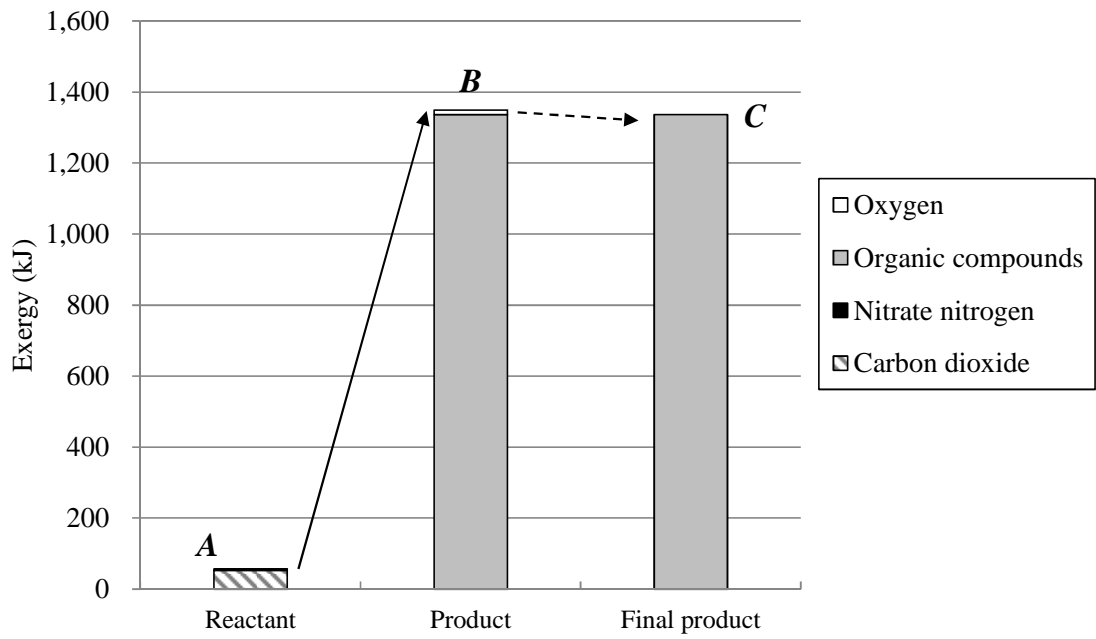


Fig. 5.2 Exergy level in photosynthesis.

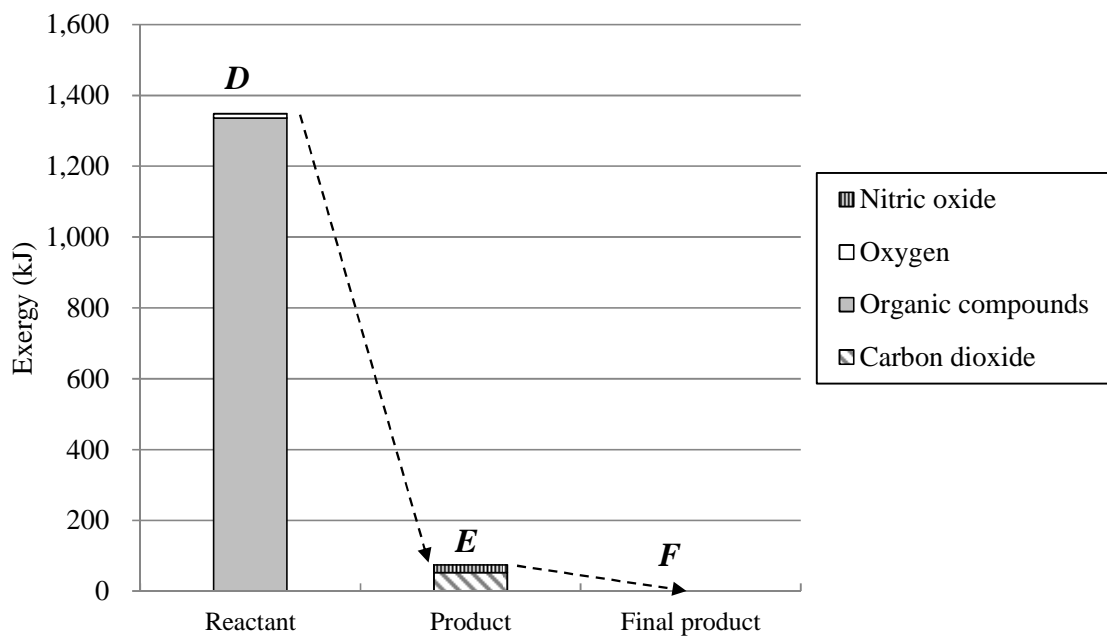


Fig. 5.3 Exergy level in combustion.

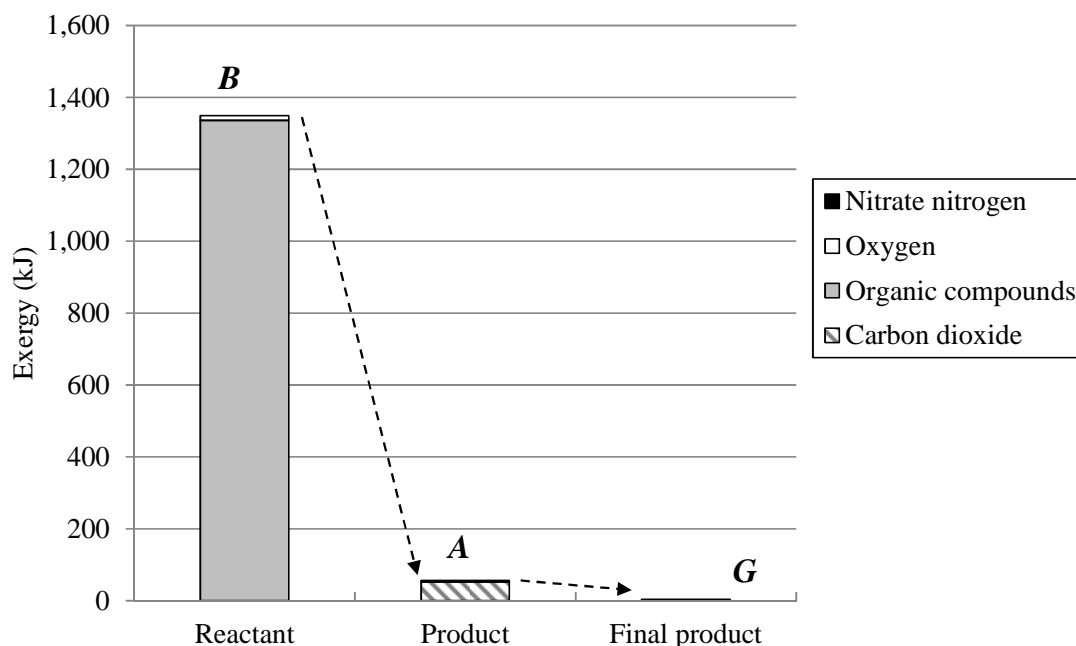


Fig. 5.4 Exergy level in composting.

次に、Fig. 5.5 に示す、メタン発酵のエクセルギー変化について考察する。この図は、メタン発酵過程（酸生成過程 *Acedo*、メタン生成過程 *Methano*）と生成したメタンの燃焼（*Comb*）、残渣に含まれるアンモニアの硝化（*Nitri*）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  $H$  (1.34 MJ) から、酢酸、水素、二酸化炭素、アンモニアのエクセルギーレベルを足し合わせた、 $I$  へと変化する。 $H$  と  $I$  のエクセルギーレベルの変化量 (67.9 kJ) 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。 $I$  から  $J$  のエクセルギーレベルの変化量 (8.48 kJ) は、二酸化炭素の一部が環境へ拡散したものである。

メタン生成過程では、エクセルギーレベルは  $J$  から  $K$  へ変化する、その変化量は 91.6 kJ 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  $K$  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レベルを足し合わせたものである。このうち、二酸化炭素 (18.6 kJ) は、環境中に拡散し、メタンは燃焼に利用できる。得られたメタンのエクセルギーは 1.07 MJ であり、メタン発酵において一般的にメタンと二酸化炭素がほぼ同体積で生成することを考えれば、メタンの有するポテンシャルの大きさがわかる。メタンの燃焼では、エクセルギーレベル  $L$  と  $M$  の変化量である、1.05 MJ を熱エクセルギーとして取り出すことができ、生成した二酸化炭素 (25.5 kJ) は、環境中に拡散され、エクセルギーレベルは  $N$  まで下がる。

発酵残渣に含まれるアンモニアのエクセルギーレベルは、84.7 kJ であり、Fig. 5.5 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レベルの足し合わせにより、エクセルギーレベル  $O$  (261 kJ) 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レベルは  $0$  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 (3.91 kJ) となる。

このように、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、発酵残渣に含まれる無機物の有するエクセルギーレベルを用いて、有機物生産に繋げることができる。つまり、上述した燃焼と堆肥の利点を組み合わせた技術であるといえる。

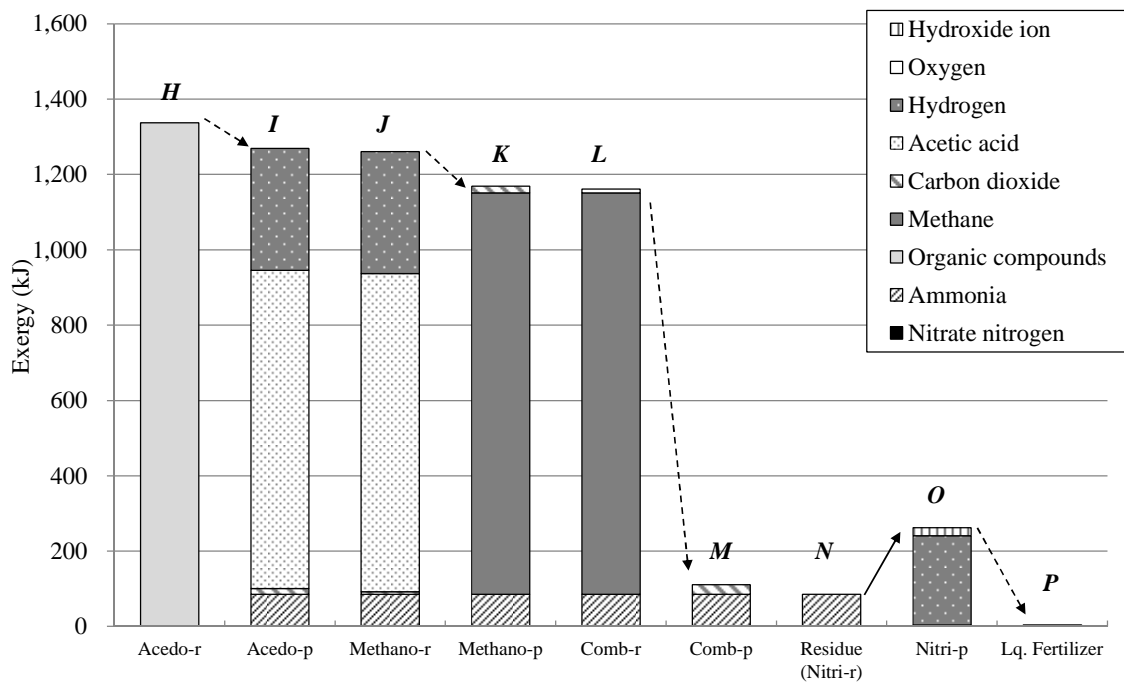


Fig. 5.5 Exergy level in methane fermentation.

## 5.4 物質循環システムへの適用

前節で示した評価方法を、燃焼、堆肥化、メタン発酵を利用した物質循環システムに適用し、評価の有効性を検証する。ここでは、第3章で示した海陸一体型物質循環システムにならない、完全閉鎖系にある水槽で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物質循環システムを考える。Fig. 5.6～Fig. 5.8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るとした。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。

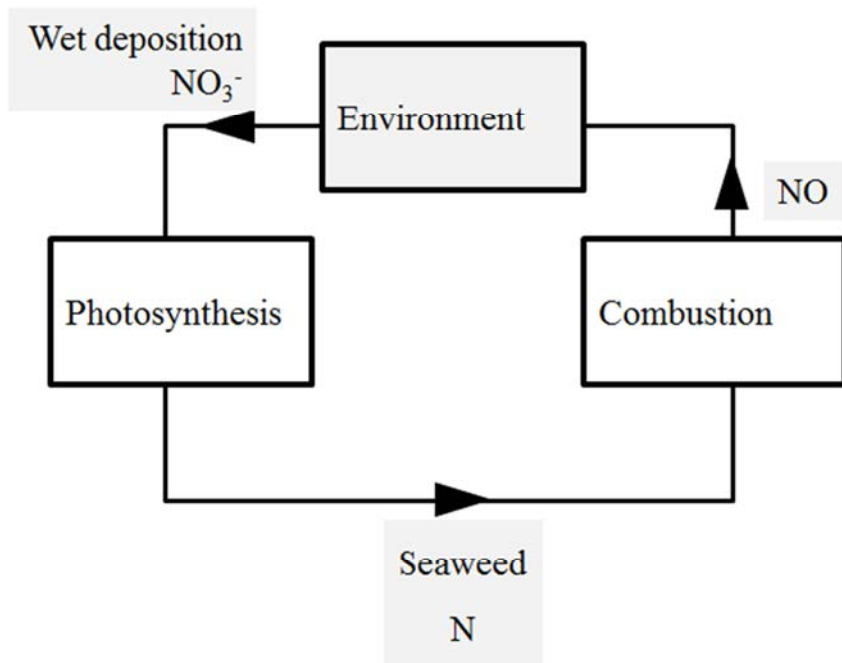


Fig. 5.6 Nitrogen cycle in photosynthesis and combustion.

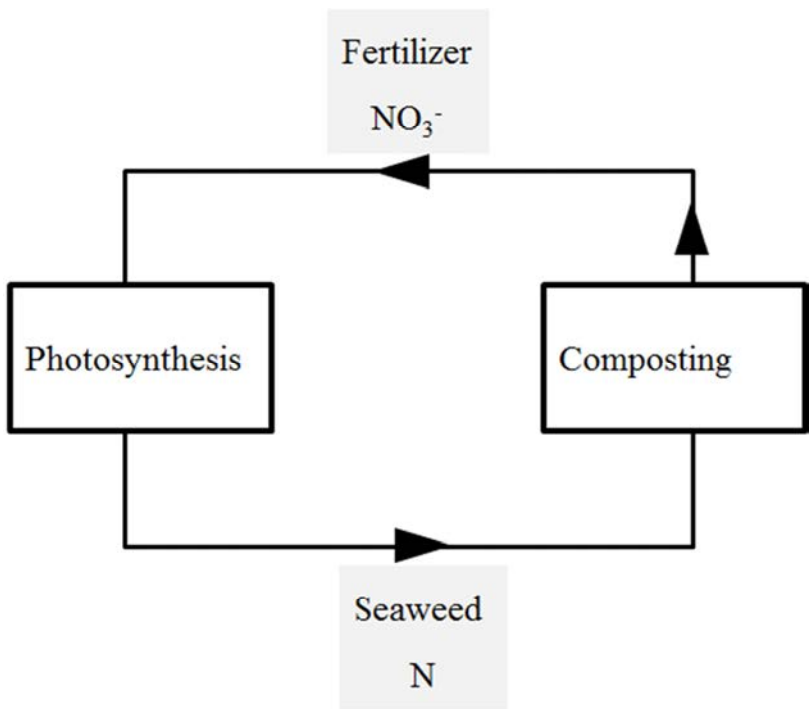


Fig. 5.7 Nitrogen cycle in photosynthesis and composting.

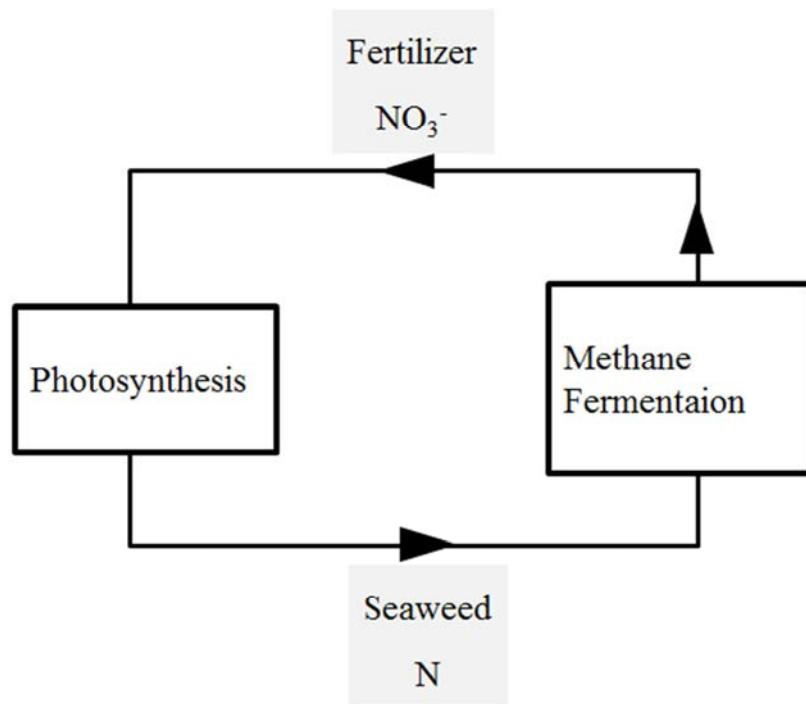


Fig. 5.8 Nitrogen cycle in photosynthesis and methane fermentation.

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  $N$  とすれば、その時間変化は以下の式で表される。

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma \cdot \left( \frac{N}{N+K} \right) \cdot S_w + F_{in} \quad (5.11)$$

ここで、 $S_w$  はアオノリ現存量、 $\gamma$  は一定光量下の光合成速度、 $K$  はアオノリの光合成速度に対する窒素の半飽和係数、 $F_{in}$  はこの系によって循環してきた窒素の投入量を示している。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  $H_v$  による減少を考慮すれば、次式で表すことができる。

$$\frac{d S_w}{dt} = \gamma \cdot \left( \frac{N}{N + K} \right) \cdot S_w - H_v \quad (5.12)$$

さて，取り上げた物質  $H_v$  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  $N_c$  とすれば，以下のようになる．

$$\frac{d N_c}{dt} = H_v - \alpha_c \cdot N_c \quad (5.13)$$

$$F_{in} = \alpha_c \cdot N_c \quad (5.14)$$

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  $\alpha_c$  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，(5.11)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  $N_m$ ，メタン発酵効率を  $\alpha_m$  とすれば，以下のようになる．

$$\frac{d N_m}{dt} = H_v - \alpha_m \cdot N_m \quad (5.15)$$

$$F_{in} = \alpha_m \cdot N_m \quad (5.16)$$

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  $N_a$  とすれば，その時間変化は次式となる．

$$\frac{d N_a}{dt} = H_v - \beta_a \cdot A \quad (5.17)$$

$$F_{in} = \beta_a \cdot A \quad (5.18)$$

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．湿性沈着は，単位時間，単位面積当たりで与えられるため，水槽への投入量は，水槽の面積  $A$  [ $\text{m}^2$ ] に比例する．

計算に用いた係数を，Table 5.3 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（付録Ⅱ）．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ーを用いている．

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 1 g-dry 投入して培養する．その後，水槽内の現存量が 100 g-dry を超えた時に，100 g-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．

Table 5.3 Values of material cycle system

System	Definition	Term	Value	Unit	Ref.
Photosynthesis	Relative growth rate	$\gamma$	0.053	$\text{day}^{-1}$	[71]
	Half saturation constant	$K$	1.2	$\mu\text{mol l}^{-1}$	
	Tank volume	-	8000	l	-
	Tank area	$A$	1.7	$\text{m}^2$	-
Wet deposition	Wet deposition average	$\beta$	25/365	$\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	[72]
Composting	Decomposition rate	$\alpha_c$	0.28	-	[73]
	Duration	-	14	days	
	Compost rate	-	0.023	$\text{day}^{-1}$	-
Methane fermentation	Fermentation rate	$\alpha_m$	0.109	$\text{day}^{-1}$	付録Ⅱ

Fig. 5.9～Fig. 5.11 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く様子がわかる．最もアオノリの回収効率が良いのは，Fig. 5.11 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．

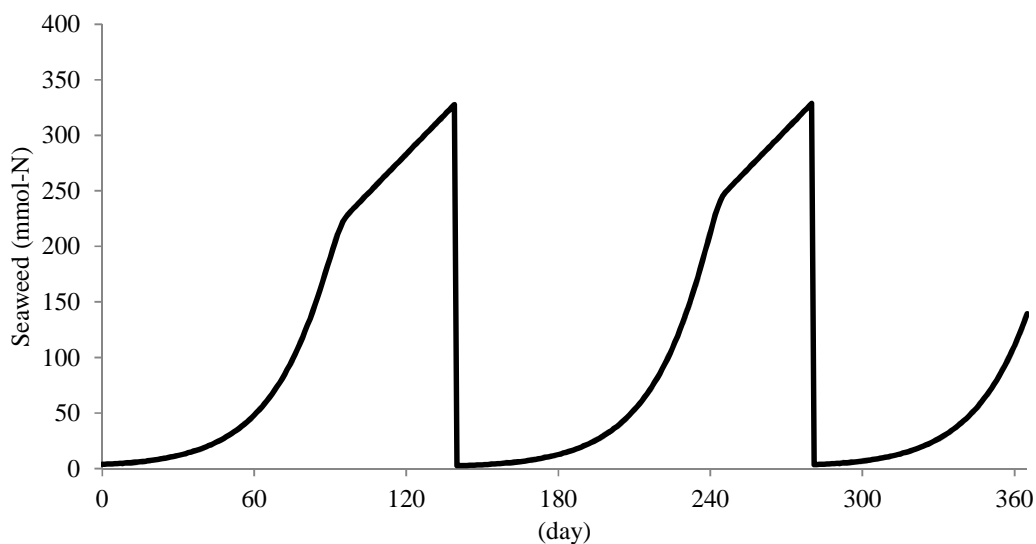


Fig. 5.9 Time series of nitrogen of seaweed in combustion system.

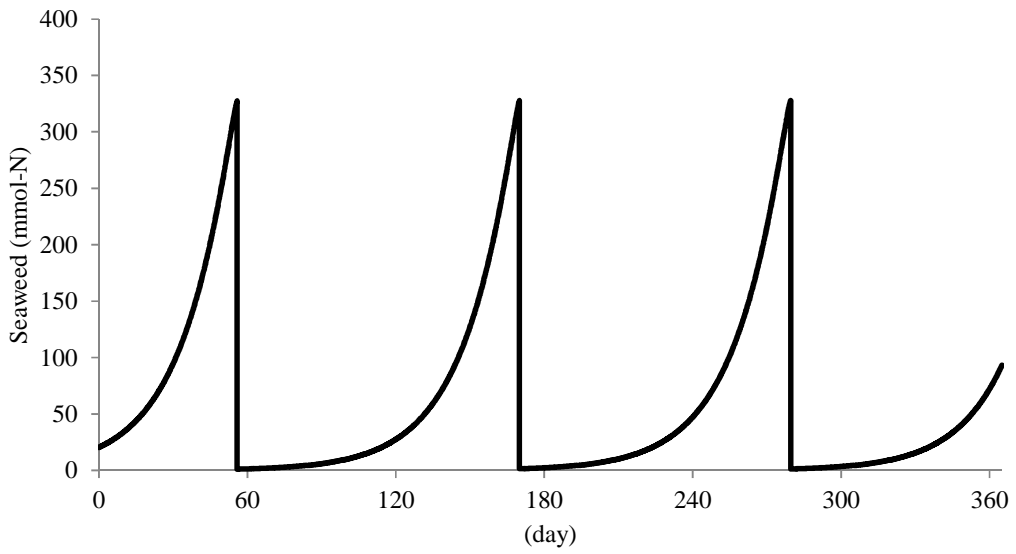


Fig. 5.10 Time series of nitrogen of seaweed in composting system.

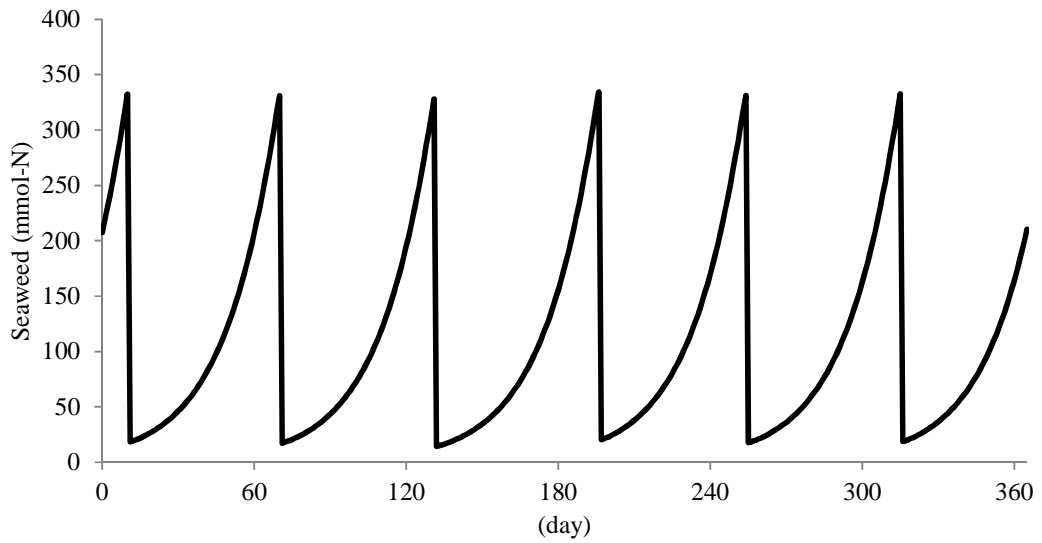


Fig. 5.11 Time series of nitrogen of seaweed in methane fermentation system.

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. 5.12～Fig. 5.14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、堆肥化の順番に遅くなるが、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ため、循環する回数が少なくなる。

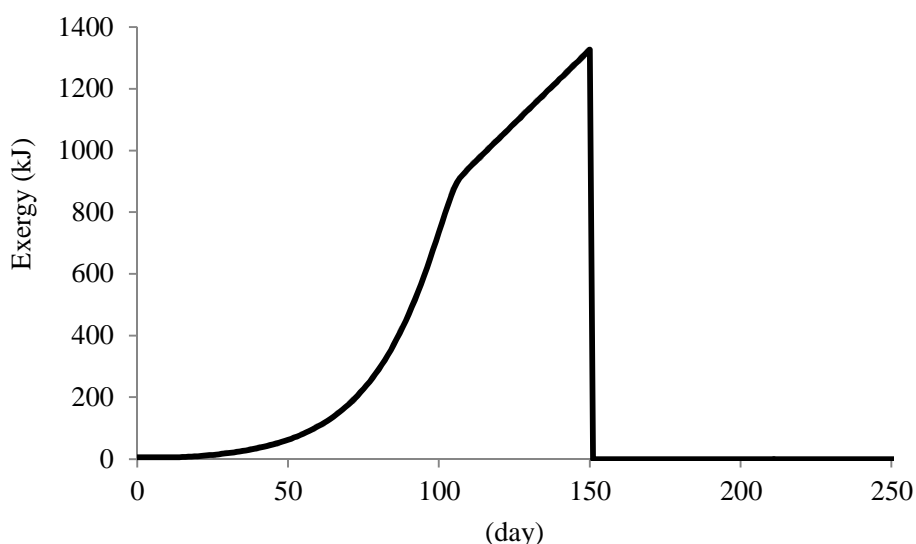


Fig. 5.12 Time series of exergy level of seaweed in photosynthesis and combustion.

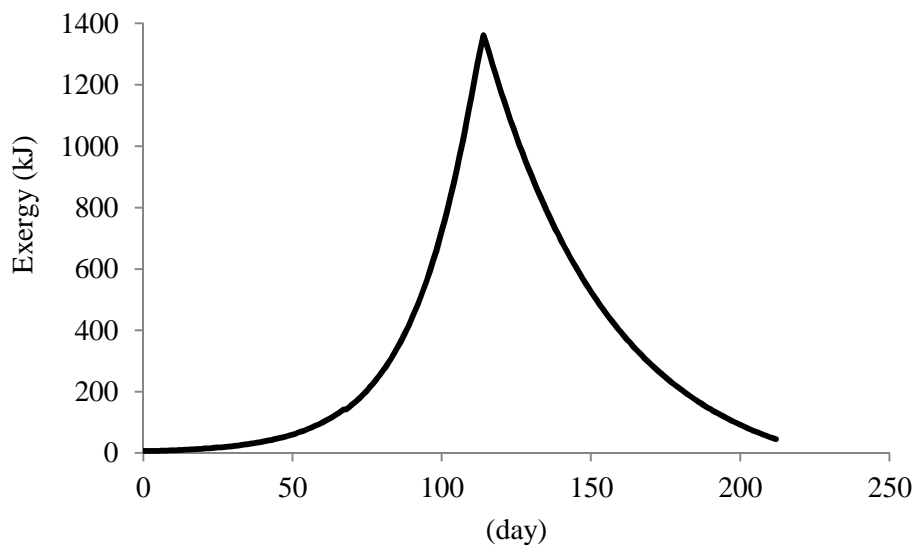


Fig. 5.13 Time series of exergy level in photosynthesis and composting.

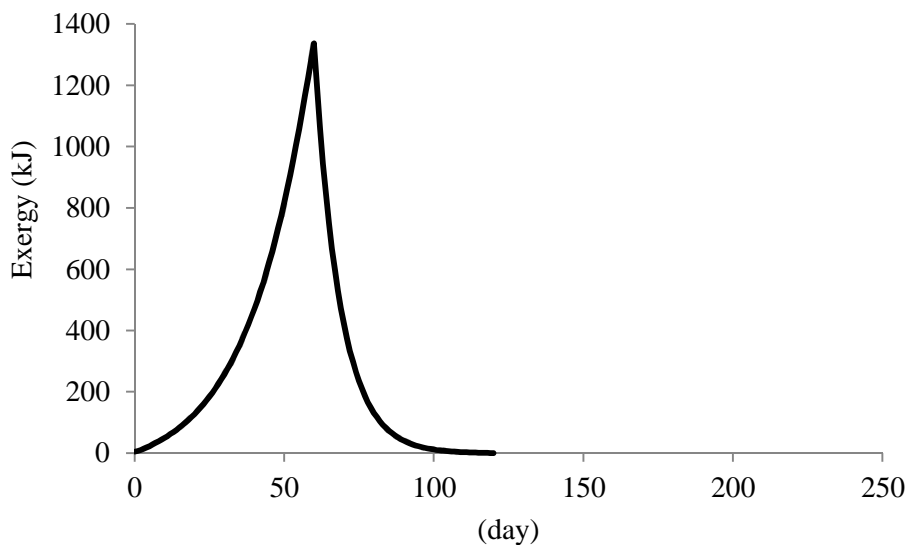


Fig. 5.14 Time series of exergy level in photosynthesis and methane fermentation.

次に、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。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. 5.15, Fig. 5.16 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いため、より多くの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上がる。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、効率的に物質循環を促していることがわかる。

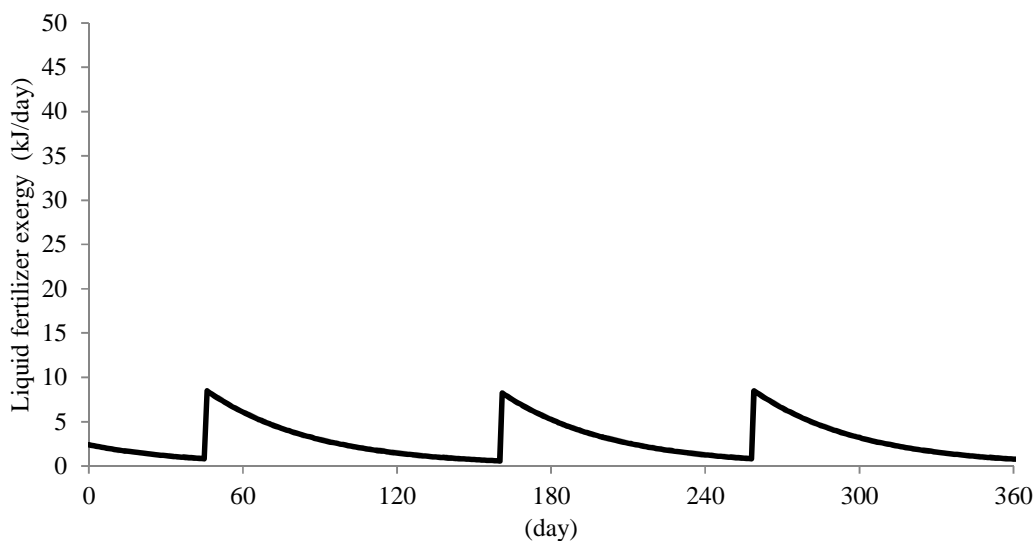


Fig. 5.15 Time series of exergy level of nitrate nitrogen in composting.

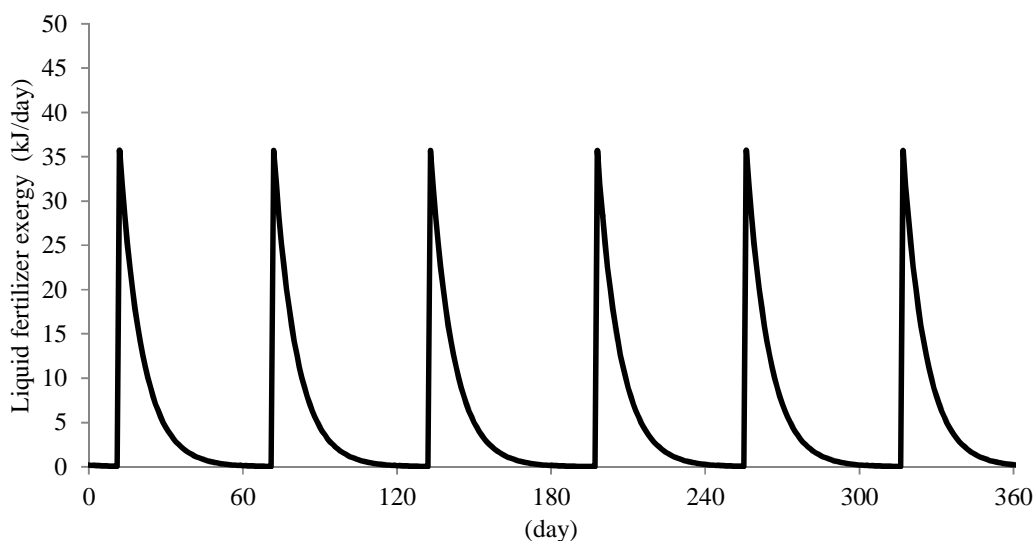


Fig. 5.16 Time series of exergy of nitrate nitrogen in methane fermentation.

さて、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は物質循環システムを評価する一つの評価指標となり得る。そこで、アオノリを培養し、無機化の手法として、燃焼、堆肥化、メタン発酵を用いる物質循環システムにおいて、1年間あたりに得られる仕事量について計算を行った。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化の過程で得られることから、各手法における、無機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、 $12.73 \text{ kJ/g-dry}$  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、 $3.91 \text{ kJ/g-dry}$  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  $10.65 \text{ kJ/kg-dry}$ 、無機物のエクセルギーとして  $3.91 \text{ kJ/g-dry}$  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. 5.17 に示す。

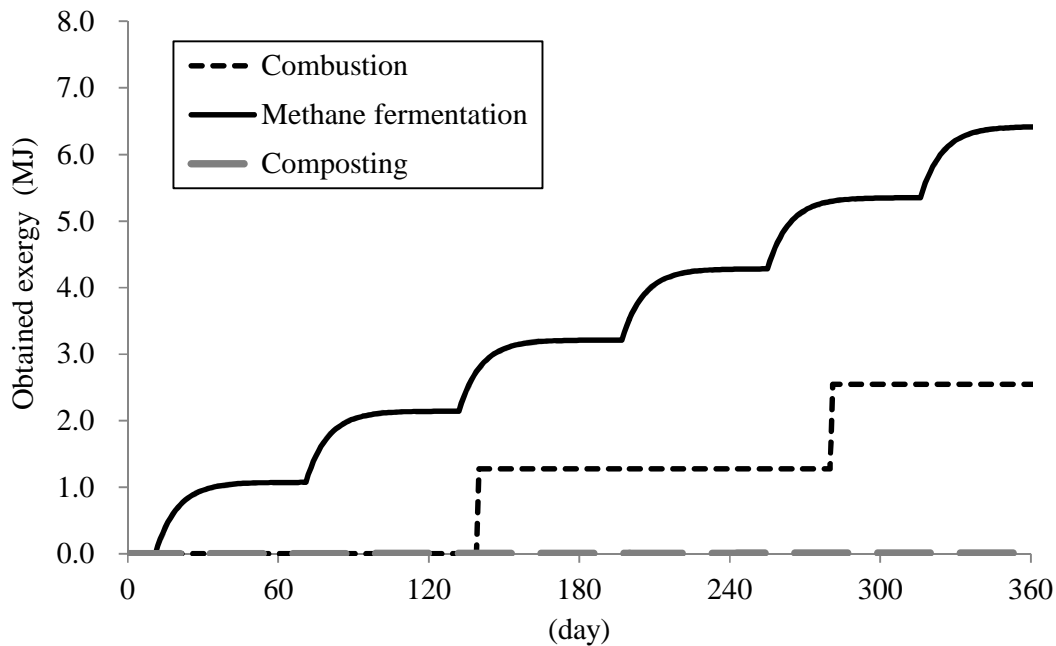


Fig. 5.17 Time series of obtained exergy.

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. 5.18 に示す。まず、堆肥化は 0.01 MJ/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、6.42 MJ/year となった。一方、燃焼のプロセスでは、2.55 MJ/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上げていくことが重要である。

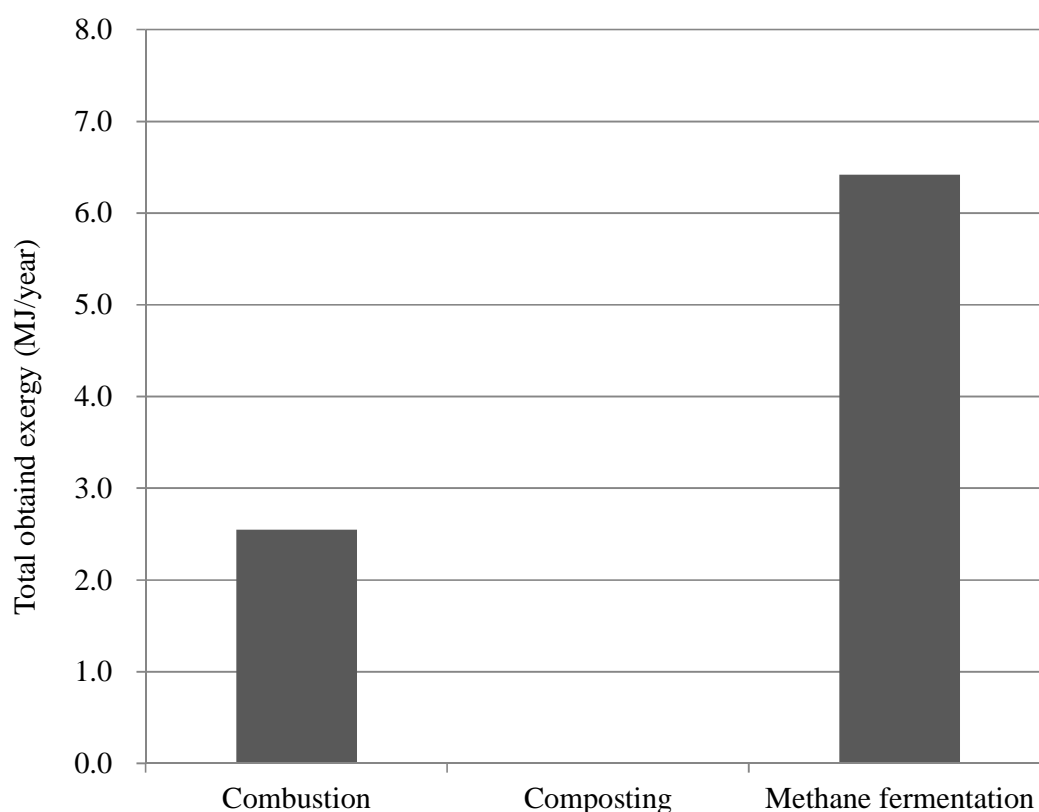


Fig. 5.18 Total obtained exergy.



## 5.5 結言

本章では、エクセルギー概念を用いて、物質循環過程の凝縮と拡散を表現できることを示し、無機物の有するエクセルギーを定量的に表現した。また、単純化した海陸一体型物質循環システムを想定し、時間の概念を考慮に入れた評価の方法を示し、その結果について述べた。

無機物のエクセルギーレベルや仕事の取り出し方を考察することで、各分解方法の特徴をエクセルギーの観点から明らかにした。また、窒素の物質循環モデルによる窒素循環の時間変化を基に、エクセルギー評価を行い、物質循環を促す無機物のポテンシャルの時間変化や、システムから取り出せる仕事の時間効率を定量的に示した。本章の結果は、第1章で述べた、物質循環における凝縮と拡散の時間スケールの違いを表現することができたといえる。

## 第 6 章 結論

本研究は、人間圏を中心とした物質循環システムを対象に、地球システムと調和し、持続可能である、物質循環システムの健全性について議論するための評価方法について詳しく検討したものであり、エクセルギーを評価の指標に用いて、その有用性を確認したものである。

まず、海陸一体型物質循環システムを例に、拡散能力を表すエクセルギーを用いた評価を試み、エクセルギーが物質循環システムを評価する上で、有用な指標であることを示した。また、物質循環過程における、物質の凝縮と拡散の様子をエクセルギーを用いて表現できることを示し、物質循環システムに適用した例を基に、その有用性を明らかにした。

以下に、各章で得られた結果をまとめる。

第 1 章では、物質循環システムと人間活動の関係を概説し、人間は、物質循環過程から活動源を取り出していることを述べ、その過程とは、物質やエネルギーの凝縮と拡散であることを指摘した。また、従来の人間活動を対象とした評価方法について整理し、その目的や特徴を示すとともに、問題点を指摘し、物質循環を考慮に入れた評価の重要性を示した。次に、熱力学の分野において、拡散能力を表す指標であるエクセルギーを物質循環システムの評価指標に用いることを提案し、本研究の背景、研究の動機、目的について述べた。

第 2 章では、まず、エクセルギー概念について概説し、物質循環システムの評価に必要な表現方法を整理した。また、これまでのエクセルギーを用いた評価方法が、様々な分野で活用されてきたことを述べ、それぞれの評価の目的や用途について整理し、従来の方法が扱ってきた対象と、本研究の対象との違いを明確にした。また、本研究と同じ人間圏を対象とした評価方法に関して、本研究の目的との相違点や、問題点などについて述べた。

第 3 章では、大阪湾奥部にある堺泉北港北泊地を対象とした、海陸一体型物質循環システムを対象に、エクセルギー概念を用いた評価を試みた結果について述べ、エクセルギーの視点を通して、物質循環システムの状態について定量的な議論ができることを明らかにした。また、新たに物質循環システムを構築

するためには、物質循環における凝縮と拡散の過程を詳しく調べる必要があることを指摘し、従来の有機物を中心に扱うエクセルギーの評価方法では考慮に入れていなかった、無機物の機能や、有機物の生成・分解、さらに物質循環システムの健全性を考える上で重要な時間の概念など、物質循環システムの評価を行う上で、重要な課題を明らかにした。

第4章では、前章で整理した課題に対する解決策を示した。物質循環において重要な役割をもつ無機物が有するポテンシャルについて、エクセルギーを用いて表現することを試みた。特に、これまで一般的に議論されてこなかった、溶存態無機物のエクセルギーを算出する方法について、自由エネルギーとの関係を明らかにしながら検討した。次に、物質循環過程にエクセルギー概念を活用する試みとして、光合成による有機物の生成と、その分解の過程をエクセルギーで表し、エクセルギーレベルの高低差によって、物質やエネルギーの凝縮や拡散、さらには物質循環を生み出す駆動力や取り出せる仕事を表現できることを示した。さらに、時間の概念を取り入れ、より詳細に物質循環過程を把握する方法を提案した。

第5章では、有機物の分解方法である燃焼・堆肥化・メタン発酵を例に、各分解方法における物質循環の過程を、第4章で提案した評価方法を用いて示し、分解の特徴を詳しく考察する上で、この方法が有効であることを示した。また、海藻のアオノリの利用方法として、これらの分解方法を取り入れた、簡易的な物質循環システムを考え、窒素の物質循環モデルに基づいた、時間の概念を考慮に入れたエクセルギー評価を行った。これらの結果より、分解によって取り出せる仕事の時間効率や無機物のポテンシャルの時間変化などが把握でき、物質循環システムの構築やその評価の際に、非常に有用であることを示した。

第6章では、本論文の全体的な総括を行い、得られた結論を要約する。

本研究は、人間は地球システムにおける物質循環の中で活動源を得ており、自然と人間が調和した物質循環システムを構築するためには、物質やエネルギーのみならず、物質循環の観点から人間活動を評価する必要があることを述べ、物質循環システムの健全性について議論するために必要な評価方法に関して、エクセルギー概念を用いた新しい評価の方法を示したものである。

本研究で示した物質循環システムに対する概念は，地球環境問題やエネルギー・資源問題を長期的に考える上で有用であり，人間活動を評価する新しい可能性を示すことができたものと考えてる。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり，細部にわたるご指導を賜った大阪府立大学大学院工学研究科海洋システム工学分野 大塚耕司教授に心より感謝の意を表します。また，本研究をまとめるにあたって，多大なご支援とご配慮をいただきました，大阪府立大学大学院工学研究科海洋システム工学分野 山崎哲生教授，ならびに馬場信弘教授に深く感謝いたします。また，有益なるご討論，ご助言をいただきました，大阪市立大学大学院工学研究科 矢持進教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり，研究の動機を与えていただき，有益なご教授を賜った，大阪府立大学学長 奥野武俊様に心から感謝いたします。本研究を遂行するにあたり，細部にわたる的確なご指導，そして有益な議論を賜った大阪府立大学大学院工学研究科 中谷直樹准教授に深く感謝いたします。また，本研究を進めるにあたり，有益なご助言をいただいた，大阪府立大学大学院工学研究科 新井励准教授に深く感謝いたします。

本研究に関して，貴重なご助言を賜った，北海道大学大学院工学研究科 秋山友宏教授，また秋山研究室の皆さまに深く感謝いたします。また，有益なご助言をいただいた，堺浜バイオマスプロジェクト関係各位に感謝の意を表します。本研究に卒業研究として参加して頂いた，乾ゆか様(現 ビューロベリタス)，秋山悠様(現 サノヤス造船)，小寺伸幸様(現 船井総合研究所)に深く感謝申し上げます。さらに，本研究を進めるにあたり，多大なご協力を賜った，研究室の学生及び卒業生の方々に深く感謝いたします。

最後に，影ながら常に支え，励ましてくれた両親，家族に心より感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 鳥海光弘 他：岩波講座 地球惑星科学 14 社会地球科学，岩波書店，2000
- [2] 細田衛士，室田武：循環型社会の制度と政策，岩波講座 環境経済・政策学 第7巻，岩波書店，2003
- [3] 石弘之，安田喜憲，湯浅赳男：環境と文明の世界史，洋泉社，2001
- [4] 槌田敦：熱学外論，朝倉書店，1996
- [5] 資源開発工学研究連絡委員会：資源開発工学研究連絡委員会報告「地球システム工学の体系化に関する報告」-資源開発工学の面における展望-，1994
- [6] Rees, W.E.: Ecological footprints and appropriated carrying capacity: what urban economics leaves out, *Environ. Urban*, Vol.4, No.2, 1992, pp.121-130
- [7] Wackernagel, M and Chambers, N.: *Our Ecological Footprint: Reducing Human Impact on the Earth*, New Society Publishers, Gabriola Island, Vancouver, 1996
- [8] Costanza, R. et al.: The value of the world's ecosystem services and natural capital, *Nature*, Vol.387, 1997, pp.253-260
- [9] Bringezu, S. and Moriguchi, Y.: Material flow analysis, In *A Handbook of Industrial Ecology*, Ayres. R.U., Ayres, L.W. Eds., Edward Elgar, 2002, pp. 79-90
- [10] Ayres, R.U. and Ayres, L.W.: *A Handbook of Industrial Ecology*, Edward Elgar, 2002
- [11] Schmidt-Bleek, F.: ファクター10—エコ効率革命を実現する，シュプリン

ガー・フェアラーク東京, 1997

- [12] 環境省, 循環型社会関連 HP: 循環型社会形成推進基本計画  
<http://www.env.go.jp/recycle/circul/keikaku/index.html>
- [13] 添野良彦 他: 環境負荷評価としてのエクセルギー解析, 日本金属学会誌,  
第 66 巻, 第 9 号, 2002, pp.885-888
- [14] 増田清敬, 和田臨, 山本康貴, 出村克彦: LCA を用いた地域資源循環シス  
テムの環境影響評価, 2005 年度日本農業経済学会論文集, 2005, pp. 397-403
- [15] Brown, M.T. and Herendeen, R.A.: Embodied energy analysis and EMERGY  
analysis: a comparative view, *Ecol. Econ.*, Vol.19, 1996, pp.219-235
- [16] Odum, H.T.: *Environmental Accounting*, John Wiley & Sons, Inc., New York,  
1996
- [17] Meillaud, F., Gay, J.B. and Brown, M.T.: Evaluation of a building using the  
emergy method, *Sol. Energy*, Vol.79, 2005, pp.204-212
- [18] 中西準子: 環境リスク論-技術論からみた政策提言, 岩波書店, 1995
- [19] Hoekstra et al.: *The water footprint assessment manual*, Earthscan, 2011
- [20] Allan, J.A.: "Moving water to satisfy uneven global needs": Trading water as an  
alternative to engineering it, *ICID Journal*, Vol.47, No.2, 1998, pp.1-8
- [21] 中田哲也: フード・マイレージーあなたの食が地球を変える, 日本評論社,  
2007

- [22] Costanza, R.: Embodied energy and economic valuation, *Science*, Vol.210, No.4475, 1980, pp.1219-1224
- [23] Sciubba, E. and Wall, G.: A brief Commented History of Exergy From the Beginnings to 2004, *Int. J. Thermodynamics*, Vol.10, No.1, 2007, pp.1-26
- [24] 竹内啓: 地球環境問題と技術革新, 計測自動制御学会誌 (計測と制御), Vol.31, No.5, 1992, pp.545-550
- [25] 日本科学未来館, 東京藝術大学美術学部デザイン科: 地球マテリアルブック, iPad コンテンツ, 日本科学未来館, 2011
- [26] Boulding, K.E., 公文俊平訳: 経済学を超えて: 社会システムの一般理論, 竹内書店, 1970
- [27] 槌田敦: 資源物理学入門, NHK ブックス, 1993
- [28] 室田武: エネルギーとエントロピーの経済学, 東経選書, 1979
- [29] 大塚耕司, 大内一之: 海洋肥沃化装置の包括的環境影響評価, 日本船舶海洋工学会論文集, 第 8 号, 2008, pp.17-25
- [30] Ayres, R.U., Ayres, L.W. and Martinas, K.: Exergy, waste accounting, and life-cycle analysis, *Energy*, Vol.23, No.5, 1998, pp.355-363
- [31] 北英紀: 製造指標としてのエクセルギー概念の活用と課題, 第 2 回ミニマルマニュファクチャリングシンポジウム, 2007, pp.1-10
- [32] 押田勇雄: エクセルギー講義, 共立出版, 1986



- [33] Kaberac, S. and Drake, F.D., The entropy of terrestrial solar radiation, *Sol. Energy*, Vol.48, No.4, 1992, pp.239-248
- [34] 合田健 他: 水質環境科学, 丸善, 1985
- [35] Szargut, J., Morris, D.R. and Steward, F.R.: Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1988
- [36] Cornelissen, R.L. and Hirs, G.G.: Exergetic optimization of a heat exchanger, *Energ. Convers. Managet.*, Vol.38, No.15-17, pp.1567-1576, 1997
- [37] 秋山友宏, 八木順一郎: 高炉製鉄法, 直接製鉄-電気炉法, 熔融還元法のエクセルギー解析, *鉄と鋼*, 第 74 年, 第 12 号, 1988, pp.42-49
- [38] Nomura, T., Okinaka, N. and Akiyama, T.: Waste heat transportation system, using phase change material (PCM) from steelworks to chemical plant, *Resour. Conserv. Recy.*, Vol.54, 2010, pp.1000-1006
- [39] 日本規格協会編: JIS Z 9204 有効エネルギー評価方法通則, 1991
- [40] Finnveden, G. and Ostlund, P.: Exergies of natural resources in life-cycle assessment and other applications, *Energy*, Vol.22, No.9, 1997, pp.923-931
- [41] Cornelissen, R.L. and Hirs, G.G.: The value of the exergetic life cycle assessment besides the LCA, *Energ. Convers. Managet.*, Vol.43, 2002, pp.1417-1424
- [42] Rosen, M.A. and Dincer, I.: Exergy analysis of waste emissions, *Int. J. Eng. Res.*, Vol.23, 1999, pp.1153-1163

- [43] Sciubba, E.: Beyond thermoeconomics? The concept of Extended Exergy Accounting and its application to the analysis and design of thermal systems, *Exergy Int. J.*, Vol.1, No.2, 2001, pp.68-84
- [44] Jorgensen, S.E.: Exergy and Ecology, *Ecol. Model.*, Vol.63, 1992, pp.185-214
- [45] Wall, G., Sciubba, E. and Naso, V.: Exergy use in the Italian society, *Energy*, Vol.19, No.12, pp.1267-1274, 1994
- [46] 宿谷昌則 他: エクセルギーと環境の理論, 北斗出版, 2004
- [47] 布施安隆, 高橋達: エクセルギー概念を用いた家庭排水の養分活用計画に関する研究, *日本建築学会環境系論文集*, 第 74 巻, 第 635 号, 2009, pp.33-38
- [48] 高橋達, 宿谷昌則: 人体を出入りする無機物質のエクセルギー・エントロピー過程, *日本建築学会計画系論文集*, 第 482 号, 1996, pp.43-50
- [49] 高橋達, 宿谷昌則: 都市における生ごみの堆肥化とその物質循環に関するエクセルギー解析, *日本建築学会計画系論文集*, 第 510 号, 1998, pp.23-29
- [50] 農林水産省, バイオマス・ニッポン関連 HP: バイオマス・ニッポン総合戦略 HP [http://www.maff.go.jp/j/biomass/pdf/h18\\_senryaku.pdf](http://www.maff.go.jp/j/biomass/pdf/h18_senryaku.pdf)
- [51] Odum, H.T. and Odum, E.C.: *Energy basis for man and nature*, McGraw-Hill Book Company, 1976
- [52] 藤田壮 他: 有機再生廃棄物を対象とする多層複合型資源循環圏の設計と評価システムの構築, 平成 23 年度循環型社会形成推進研究発表会, 研究課題発表資料, 2011, pp.18-24

- [53] 横山伸也：海洋バイオマスからのエネルギー生産の可能性，化学工業，  
Vol.59, No.10, 2008, pp.790-797
- [54] 松井徹：海藻のエネルギー利用，月刊海洋，Vol.41, No.11, 2009, pp.647-651
- [55] 三河湾環境チャレンジ実行委員会，蒲安市・アオサバイオマス研究会：平  
成 17 年度 アオサ活用による循環型社会形成に関する調査報告書，2005
- [56] 大下和徹 他：下水汚泥の熱分解挙動と生成物の組成・発熱量に関する研  
究，土木学会論文集 G, Vol.64, No.3, 2008, pp.221-230
- [57] 信沢寅男：熱管理上級講座[3]，エクセルギーの実用計算法(2)，燃料及燃  
焼，第 43 卷，第 11 号，1976, pp.49-79
- [58] 日本エネルギー学会編：バイオマスハンドブック第 2 版，オーム社，2009
- [59] 関平和，小森知明：堆肥化過程におけるエネルギー変換構造，農業気象，  
Vol.48, No.3, 1992, pp.225-235
- [60] 齊藤雅也，高橋達，宿谷昌則：葉のエクセルギー収支に関する数値解析，  
日本建築学会計画系論文集，第 505 号，1998, pp.51-58
- [61] Z-Aguilar, A., Ranz, L. and Valero, A.: Towards a unified measure of renewable  
resources availability: The exergy method applied to the water of a river, *Energ.  
Convers. Managet.*, Vol.39, No.16-18, 1998, pp.1911-1917
- [62] Barrow, G.M., 野田春彦 訳：バーロー 生命科学のための物理化学 第 2  
版，東京化学同人，2010
- [63] Odum, E.P: *Basic Ecology*, CBS College Publishing, 1983

- [64] 松本亨 他：都市の有機物資源循環システムの評価指標の開発，環境システム研究論文集，Vol.28, 2000, pp.21-32
- [65] 野池達也 他：メタン発酵，技報堂出版，2009
- [66] Ramsay, I.R. and Pullammanappallil, P.C.: Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: derivation of stoichiometry, Biodeg., Vol.12, 2001, pp.247-257
- [67] 日本化学会 編：化学便覧 基礎編 改訂 5 版，丸善，2004
- [68] 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，1970, pp.55-65
- [69] Thauer, R.K., Jungermann, K. and Decker, K.: Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria, Bacteriol. Rev., Vol.41, No.1, 1977, pp.100-180
- [70] 文部科学省，食品成分データベース
- [71] 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, 2012, pp.1-5
- [72] 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, 2010, pp.111-120
- [73] 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，1998, pp.21-29

## 表目次

Table 1.1 Evaluation tools for impact of human activity .....	8
Table 2.1 Evaluation method using exergy.....	24
Table 3.1 Characteristics of sea lettuce, garbage, komatsuna and sludge.....	30
Table 3.2 Reference environmental condition in sea [mg/l] .....	32
Table 3.3 Reference environmental condition in land in mole fraction [-] .....	32
Table 5.1 Calculated standard chemical exergy and Gibbs free energy of formation [kJ mol <sup>-1</sup> ] .....	52
Table 5.2 Characteristics of <i>Ulva</i> sp. (aonori).....	53
Table 5.3 Values of material cycle system .....	62

## 目次

Fig. 2.1 Conceptual image of energy conservation, exergy consumption, entropy generation and material cycle in earth system. ....	15
Fig. 3.1 Concept of material cycle system between land and sea. ....	26
Fig. 3.2 Location of Sakai city and Sakaihama area. ....	28
Fig. 3.3 Material cycle system between land and sea. ....	29
Fig. 3.4 Nitrogen and water flows in material cycle system [t/year]. ....	29
Fig. 3.5 Energy flow in material cycle system [GJ/year]. ....	30
Fig. 3.6 Exergy flow in material cycle system [GJ/year]. ....	34
Fig. 4.1 Schematic image of exergy level of standard exergy. ....	42
Fig. 4.2 Exergy level change in photosynthesis and decomposition. ....	44
Fig. 4.3 Balanced exergy level change in photosynthesis and decomposition. ....	46
Fig. 4.4 Unbalanced exergy level change in photosynthesis and decomposition. ....	46
Fig. 5.1 Process flow of the degradation of organic matter through anaerobic digestion. ....	51
Fig. 5.2 Exergy level in photosynthesis. ....	55
Fig. 5.3 Exergy level in combustion. ....	55
Fig. 5.4 Exergy level in composting. ....	56
Fig. 5.5 Exergy level in methane fermentation. ....	58
Fig. 5.6 Nitrogen cycle in photosynthesis and combustion. ....	59
Fig. 5.7 Nitrogen cycle in photosynthesis and composting. ....	59
Fig. 5.8 Nitrogen cycle in photosynthesis and methane fermentation. ....	60
Fig. 5.9 Time series of nitrogen of seaweed in combustion system. ....	63
Fig. 5.10 Time series of nitrogen of seaweed in composting system. ....	64
Fig. 5.11 Time series of nitrogen of seaweed in methane fermentation system. ....	64
Fig. 5.12 Time series of exergy level of seaweed in photosynthesis and combustion. ....	65
Fig. 5.13 Time series of exergy level in photosynthesis and composting. ....	66
Fig. 5.14 Time series of exergy level in photosynthesis and methane fermentation. ....	66

Fig. 5.15 Time series of exergy level of nitrate nitrogen in composting. ....	67
Fig. 5.16 Time series of exergy of nitrate nitrogen in methane fermentation. ....	68
Fig. 5.17 Time series of obtained exergy. ....	69
Fig. 5.18 Total obtained exergy.....	70

## 付録 I 海陸一体型物質循環システム（第 3 章） 計算条件

### ○アオサ培養システム

太陽光において，光合成に必要な光量を  $I$ ，光合成で使用する波長を  $\lambda$  とする．1 光子がもつエネルギーは  $hc/\lambda$  ( $h$  はプランク定数， $c$  は光速) で表され，アボガドロ数  $NA$  を乗じて単位を次式のように  $\text{kJ}$  へ変換する．ここで，光量  $I=200[\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{sec}]$ ， $\lambda=455[\text{nm}]$ ， $h=6.63 \times 10^{-34}$ ， $c=2.26 \times 10^8[\text{m/s}]$ ， $NA=6.02 \times 10^{23}$  とする．

$$1[\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{sec}] = \frac{hc}{\lambda} \cdot NA[\text{kJ}] \quad (\text{A.1})$$

したがって，培養面積  $S$  に年間あたりに降り注がれる太陽光は，上式により

$$\Delta H = I \cdot \frac{hc}{\lambda} \cdot NA \cdot S \cdot t \quad (\text{A.2})$$

となる．ここで， $t=3.2 \times 10^7[\text{sec}]$ ．

### ○メタン発酵システム

熊本県熊本市で稼働しているメタン発酵プラント[A1]を参考にした．このプラントの発酵槽の直径は  $5.27\text{m}$ ，高さは  $31.62\text{m}$ ，容量は  $690\text{m}^3$  である．

バイオガスの発生原単位は，アオサ  $52.4[\text{Nm}^3/(\text{t-wet})]$ ，食品廃棄物  $120[\text{Nm}^3/(\text{t-wet})]$ ，バイオガス中のメタン含有率を  $0.542$ ，バイオガスの比重を  $0.00196[\text{t}/\text{Nm}^3]$  とした．メタン発酵によって得られるメタンガスの発熱量は  $32.87[\text{MJ}/\text{Nm}^3]$  とした．

発電機の効率を  $51.6\%$  とした．



### ○農作物栽培

消化液の窒素含有率は 0.0033[A2]として、消化液に含まれる窒素が野菜に固定される割合を 0.2[kg/kg]とした。

入射日射に対する光合成効率を 1%、葉の日射吸収率を 80%、蒸散に使われる水の量は小松菜の乾燥質量の 600 倍とした[A3]。

### ○輸送

トラックが使用する燃料は軽油(高位発熱量 38.5[MJ/L])、輸送距離を 15 km、自動車 1 台当たりの積載重量を 2 ton、燃費を 10 km/L とした。

### ○下水処理システム

陸域からの全窒素負荷量の内、下水処理場の処理水によるものは 27%[A4]と仮定した。また家庭排水の全窒素濃度 T-N を 39 mg/L[A5]と仮定し、排水処理に必要な電力は 1 m<sup>3</sup>あたり、0.38 kWh[A6]とした。

## 付録Ⅱ 海産バイオマスを用いたメタン発酵

### 海藻を用いたメタン発酵

従来の海藻を用いたメタン発酵実験は、実験室内における研究が多く、実用化を視野に入れて研究したものは非常に少ない。国内では、(社)日本海洋開発産業会(JOIA)ら[A7]が1980年から1983年までマコンブを対象としたメタン発酵実験を行っており、実用的な運用には付加価値のある副産物が必要であると結論付けている。また、東京ガス[A8]がアオサと牛乳の混合物を対象とした実証試験を行ったが、実用化には至っていない。

メタン発酵は、発酵の対象となる有機物の組成に大きく依存する[A9]ため、効率的に投入する有機物ごとに発酵特性を把握する必要がある。また、発酵槽を効率的に管理するためには、有機物の連続投入により発酵槽内における物質の変動を定量的に表現する必要がある。そこで、第3章で示した海陸一体型物質循環システムにおいて利用する海藻、野菜加工残さ、漁業系廃棄物の発酵特性を把握するための基礎実験を行い、メタン発酵過程を単純化した数理モデルを構築し、実用化に向けた有機物の連続投入方法について検討を行った。

### メタン発酵実験

#### 実験試料

実験試料は、海藻培養システムから得られる海藻、陸域で回収する食品系廃棄物中の野菜加工残さ、そして自然繁殖する二枚貝や陸域で発生する漁業系廃棄物を模擬した試料を考えた。Table A.1とTable A.2は、試料の構成比とその組成を示したものである。海藻培養システムでは、複数種の海藻が繁殖することが考えられるため、海藻ペーストは、アオサ・ヒラアオノリ・スジアオノリ・ホソエダアオノリの4種類を混合し、野菜ペーストは、大阪中央卸売市場で取扱量の多い6種を選び、その取扱量に比例した混合比を考えた。また、漁業系廃棄物は2011年に大阪湾で取得したヒトデと二枚貝を1:1の乾燥重量比で混合したものを使用した。

## 実験装置

種汚泥は、2011年9月に神戸市東灘下水浄水場より入手した消化汚泥を用いた。上述した実験試料を固形物負荷 3.0[g-TS/L]において 1000mL のガラス瓶に実験開始時のみ投入する回分式実験を行った。Fig. A.1 に示すように、実験装置は、ガラス瓶の蓋に赤ゴム栓で密封し、嫌気および気密状態を保つために、ブチルゴムシーラントを用いて密封性を高めた。また、発酵槽内の水質を計測するために、採泥口を取り付けた。各試料 3 種類と有機物を投入しないブランクの計 4 検体を 35°C の発酵槽 (Yamato, DKM600) に保管し、マグネットスターラーで常時 400rpm の攪拌を行った。

テドラーバッグに採集したバイオガスを 50mL シリンジにおいて発生量を計測した。バイオガスの組成分析には TCD-ガスクロマトグラフ (SHIMADZU, GC-8A) を用いた。使用したカラムは Parapak Q を充填したステンレスカラム (2.0m, φ2mm) を使用し、ヘリウムガス (圧力 100 kPa) をキャリアーガスとし、カラム温度は 50°C、検出器温度は 80°C とした。

Fig. A.1 に示すように、pH センサー (MOTHERTOOL CO., LTD, PH-230SD) を取り付け、1 時間に 1 回の計測を行った。ORP は ORP ガラス電極 (東亜 DKK, GS8350) を使用し、実験開始時と終了時の 2 回、計測を行った。採泥口から採取した汚泥を 3000 rpm で 2 時間半程度遠心分離し、上澄み液を 0.45 μm のセルロースアセテート膜で濾過処理したものを使用し、アンモニア態窒素 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、溶存態有機炭素 (DOC)、有機酸 (酢酸) を計測した。DOC は TOC 計測器 (東レエンジニアリング, TOC-150) より、酢酸は 0.45 μm で濾過処理した検体を -20°C で一度凍結保存した後、解凍した検体をさらに 2000 rpm で 10 分間遠心させ、上澄み液を 0.20 μm のセルロースアセテート膜で再度濾過処理し、高速液体クロマトグラフ (COD-10A VP) より分析を行った。検出器は電気伝導度検出器 (COD-10A VP)、使用したカラムは φ 8x300mm (Shim-pack, SCR-102H) であり、移動相に 0.1% 以下に調整したリン酸水溶液を使用し、流量 0.8mL/min の条件で分析した。アンモニア態窒素の分析は、サリチル酸法を用いて化学分析を行った。

## 実験結果

Fig. A.2 と Fig. A.3 は、バイオガスとメタンガスの 1 日あたりの発生速度を示したものであり、実験直後から野菜と魚介類においてガスが急速に発生していることがわかる。野菜・魚介類のバイオガス発生速度は実験開始から 3 日目で最大値に到達し、それぞれ 174, 153[NmL/day]であった。また、メタンガスでは魚介類が 4 日目に、野菜が 5 日目にピークに達し、それぞれ 112, 108[NmL/day]であった。海藻は、野菜や魚介類に比べなだらかに発生速度が上昇し、6 日目に最大値（バイオガス 110, メタン 83[NmL/day]）に達したものの、その値は他の試料に比べて小さくなった。バイオガスの発生は、野菜は 10 日目に、海藻と魚介類は 22 日目で終了した。魚介類は 1 日目におけるメタンガスの発生速度が、3 試料の中で最も早かったものの、バイオガスの発生速度は野菜とほぼ同じであった。このことから、魚介類のメタン生成が野菜よりも早く行われていることが示唆される。

次に、DOC について実験開始後 7 日間の計測結果を Fig. A.4 に示す。どの試料も 1 日目で最大値に達し、4 日目以降下がっている。野菜は実験開始後 4 日間において、他の試料に比べて高い値を保っていた。これらの結果から、加水分解は実験開始後 1 日以内に始まり、その後 3 日間にかけて加水分解が行われていることがわかる。

酢酸の実験開始後 7 日間の計測結果を Fig. A.5 に示す。実験開始後 1 日目において、野菜と魚介類が最大値に達し、その後 4 日目までに消費されていることがわかる。海藻は、他の試料に比べて 1 日遅れて最大値に達し、その後ゆるやかに減少した。酢酸の消費とメタン生成は密接に関係しているため、生成した酢酸を消費する時間の違いが、メタン生成速度に影響していることが示唆される。

発酵槽内の状態を把握するために計測した pH とアンモニア態窒素の時系列を Fig. A.6 と Fig. A.7 に示す。野菜と魚介類は、実験開始後 1 日目で急激に下がっており、これは酢酸を含む有機酸が発生していることを示している。その後、魚介類の pH は野菜よりも高い位置でとどまった。また、海藻の pH については、他の試料よりもゆるやかに下がるものの、5 日目から徐々に上昇した。次に、アンモニア態窒素について、魚介類のアンモニア態窒素は、実験開始後

急速に上昇し、8日目に最大値である 1,300 mg/L に達した。野菜と海藻は、それぞれ 1,100 mg/L, 1,025 mg/L の付近で安定した。この違いは、魚介類の組成にタンパク質が他の試料に比べて多く含まれており、タンパク質の分解によって生成したアンモニア態窒素によるものと考えられる。魚介類の pH が急激に下がらなかったのは、アンモニア態窒素の生成が pH 減少を緩和したものと考えられる。

投入試料の単位炭素量、および乾燥重量あたりのバイオガスとメタンガスの発生量、および炭素変換効率を Table A.3 に示す。炭素変換効率は、得られたメタンガス中の炭素の投入試料中の炭素量に対する比率であり、発酵槽に投入した炭素のうち、メタンガスとして回収できた割合を表すものである。3試料の中で、魚介類が最も高い炭素変換効率を示した。単位炭素重量あたりのメタンガスの発生量について、海藻の方が野菜よりも大きくなった。既存のアオサのメタン発酵では、松井ら [A8] が 55°C の高温発酵において 121 NmL/g-TS, Habig ら [A10] は 28°C の中温発酵において、70~130 NmL/g-TS の値を示している。また、Hanson [A11] らは、アオサ、シオグサ、ジュズモを混合した海藻のメタン発酵実験 (35°C) において 170~220 NmL/g-TS であり、これらの文献値と比較すると、本実験で示した結果は十分な値を示すことができたといえる。

## 数理モデルを用いた発酵槽の運用方法の検討

メタン発酵プラントを効率的に運用するためには、有機物の連続投入による発酵槽内の物質の時間変動を数理モデルで表現し、予測することが効果的である。ここでは、実験で得られた知見を基に数理モデルを構築し、効率的な運用方法の検討を行った。

### モデル概要

炭素収支に基づいた、発酵槽内の物質を単純化した数理モデルを Fig. A.8 に示す。数理モデルは、投入有機物 ( $POC$ )、投入有機物中の易分解性有機物 ( $POCe$ )、溶存態有機物 ( $DOC$ )、酢酸を除く溶存態有機物 ( $DOCa$ )、酢酸 ( $Acid$ )、アンモニア態窒素 ( $NH_4$ )、メタン ( $CH_4$ )、二酸化炭素 ( $CO_2$ ) の 8 つの物質を用いて表現している。発酵槽に投入した  $POC$  のうち、加水分解によって易分解

性の有機物である  $POCe$  が  $DOCa$  となる ( $F_1$ )。次に、酸生成過程によって酢酸 ( $F_{2a}$ )、二酸化炭素 ( $F_{2b}$ ) そしてアンモニア態窒素 ( $F_{NH4}$ ) が生成し、メタン生成過程において、酢酸から生成したメタン ( $F_{3a}$ ) と二酸化炭素から生成したメタン ( $F_4$ ) がある。

加水分解過程において生成される物質は、加水分解細菌および易分解性有機物の量に比例して増加すると仮定すると、各フラックスは次のように表せる。

$$F_1 = V_p B_p POCe \quad (A.2)$$

$$POCe = (ec) POC \quad (A.3)$$

ここで、 $V_p$  は加水分解の速度係数、 $B_p$  は加水分解細菌の量、 $ec$  は有機物中の易分解性有機物の割合を示している。

次に、酸生成過程で生成されるフラックス  $F_{2a}$  は、加水分解過程と同様に酸生成速度係数  $V_a$ 、酸生成細菌の量  $B_a$ 、溶存態有機物  $DOCa$  に比例すると仮定すれば、以下のように表される。

$$F_{2a} = V_a B_a DOCa \quad (A.4)$$

また、グルコースの分解の化学式は以下のようになり、



酢酸中の炭素が 4 mol 生成すると二酸化炭素の炭素は 2 mol 生成するので、その割合から生成した二酸化炭素のフラックス  $F_{2b}$  を求めると、次式のような。

$$F_{2b} = \frac{1}{2} F_{2a} \quad (A.6)$$

さらに、アンモニア態窒素は、酢酸が生成すると同時に生成すると仮定し、投入試料の C/N 比に従い次式で表した。

$$F_{NH4} = \left[\frac{N}{C}\right]F_{2a} \quad (A.7)$$

メタン生成過程では、酢酸を利用してメタンを生成する過程 ( $F_{3a}$ ) と、水素を利用してメタンを生成する過程 ( $F_4$ ) があり、酢酸を利用してメタンを生成するフラックス  $F_{3a}$  は、メタン生成細菌の速度係数  $V_c$ 、メタン生成細菌の量  $B_c$  そして酢酸  $Acd$  に比例すると仮定すれば、次のようになる。

$$F_{3a} = V_c B_c Acd \quad (A.8)$$

また、酢酸からメタンを生成する化学反応式は、



であり、二酸化炭素のフラックス  $F_{3b}$  はメタン生成のフラックスと同量であるから、

$$F_{3b} = F_{3a} \quad (A.10)$$

となる。二酸化炭素を利用したメタン生成の速度係数を  $V_d$  とすると、そのフラックス  $F_4$  は、二酸化炭素の濃度  $CO_2$  に比例すると仮定し、

$$F_4 = V_d CO_2 \quad (A.11)$$

となる。

### モデルの有効性の検証

各細菌のバイオマスの量 ( $B_p$ ,  $B_a$ ,  $B_c$ ) を全て 10 mgC/L と仮定し、実験で得られたメタンガス発生量、酢酸濃度、pH、アンモニア態窒素の時系列データに対して最小二乗近似を行い、各速度係数 ( $V_p$ ,  $V_a$ ,  $V_c$ ,  $V_d$ ) を推定した。メタ

ンガスの 70%が酢酸から、30%が二酸化炭素から生成する[A12]と仮定し、実験条件と同条件でモデルの検証を行った。Fig. A.9～Fig. A.17 に示すように、酢酸、メタンガス、アンモニア態窒素の計算結果と実験結果は概ね一致していることがわかる。しかしながら、pH の計算結果は実験結果よりも小さくなっており、改良の余地があるものの、1日で急激に降下する傾向は表現できている。

### 連続運転シミュレーション

ここで、上述した数理モデルを用いて1カ月間の連続運転シミュレーションを行った。シナリオは、Case 1：野菜を毎日投入、Case 2：野菜と希釈水を交互に投入、Case 3：野菜、海藻を交互に投入、Case 4：魚介類を毎日投入、Case 5：魚介類を投入し、希釈水は3日毎に投入、Case 6：魚介類と投入し、海藻を3日毎に投入する、6つのシナリオを想定した。また、投入した物質の容量と同じ容量の汚泥を引き抜くこととした。

Fig. A.18 と Fig. A.21 に示すように、1カ月間のメタンガス総発生量は、試料のみを投入したシナリオ (Case 1, 4) が希釈水や海藻を投入したシナリオ (Case 2, 3, 5, 6) よりも多く発生していることがわかる。また、Fig. A.19 と Fig. A.22 に示すように、野菜と魚介類のアンモニア態窒素の時系列は、野菜が減少する一方、魚介類は増加している。魚介類の方は、汚泥を毎日引き抜いているにもかかわらず、アンモニア態窒素が積算されており、Case 4 では30日目に 2,400 mg/L に達している。アンモニア態窒素がメタン発酵に影響を及ぼす濃度は 4,000 mg/L とされており[A13]、30日を過ぎると阻害が始まることが示唆される。希釈水と海藻を加えているシナリオでは、アンモニア態窒素の増加がやや緩和していることがわかる。

次に、Fig. A.20 と Fig. A.23 は pH の時系列を示している。全てのシナリオにおいて、酸生成過程による pH の急激な降下が見られる。Case 1 と Case 4 では5日以内に pH が急激に降下し、適正な pH の値の下限と言われる 6.5 まで達している。ここでは、pH の影響を計算に考慮に入れていないため、Case 1 と Case 4 では、さらにメタンガス発生量は少なくなると考えられる。海藻の pH は海藻自身も発酵するために、海藻を投入する Case 6 が希釈水を投入する Case 5 よりも低くなっている。これらの結果より、希釈水と海藻は pH の降下を緩和して



いることがわかる。

### 実用化に向けたバイオマスの投入方法

実験結果と計算結果から、バイオマスの発酵特性を考慮に入れた投入方法が発酵の効率化に繋がることわかる。野菜や魚介類は、単位重量あたりに得られるメタンガスの発生量から、メタン発酵プラントの主要なバイオマスになる可能性があるものの、pHの急激な降下に注意する必要がある。また、魚介類は窒素成分によるアンモニア態窒素の蓄積を起こす可能性がある。計算結果より、希釈水と海藻を投入することで、このような欠点を補う可能性が示唆された。海藻は発酵効率が低いため、補足的に投入するバイオマスとする利用方法も実用化では考えられる。さらに、海藻の含水率が高いことを利用して、希釈水の代替として利用することも考えられる。

Table A.1 Content and mixture ratio of seaweed, vegetable waste and fishery waste

	Content	Ratio [%] (Wet weight)
Seaweed	<i>Ulva pertusa</i> (Sea lettuce)	17
	<i>Ulva compressa</i> (Hira-aonori)	17
	<i>Ulva prolifera</i> (Suji-aonori)	33
	<i>Ulva meridionalis</i> (Hosoeda-aonori)	33
Vegetable waste	Onion	20
	Cabbage	19
	Radish	16
	Chinese Cabbage	16
	Potato	16
	Carrot	14
Fishery waste	Starfish	50 (TS based)
	Blue mussel	50 (TS based)

Table A.2 Chemical characteristics of seaweed, vegetable waste and fishery waste

	TS	C	N	P
	[kg/kg]	[%-TS]	[%-TS]	[%-TS]
Seaweed	0.053	31.1	2.8	0.19
Vegetable waste	0.093	36.2	1.6	0.35
Fishery waste	0.177	28.3	6.4	0.64

Table A.3 Total biogas and methane yield and carbon recovery rate

	Biogas [Nml/g-C]	Methane [Nml/g-C]	Methane [Nml/g-TS]	Carbon recovery rate
Seaweed	911	658	205	0.35
Vegetable waste	940	616	223	0.33
Fishery waste	1,202	876	248	0.47

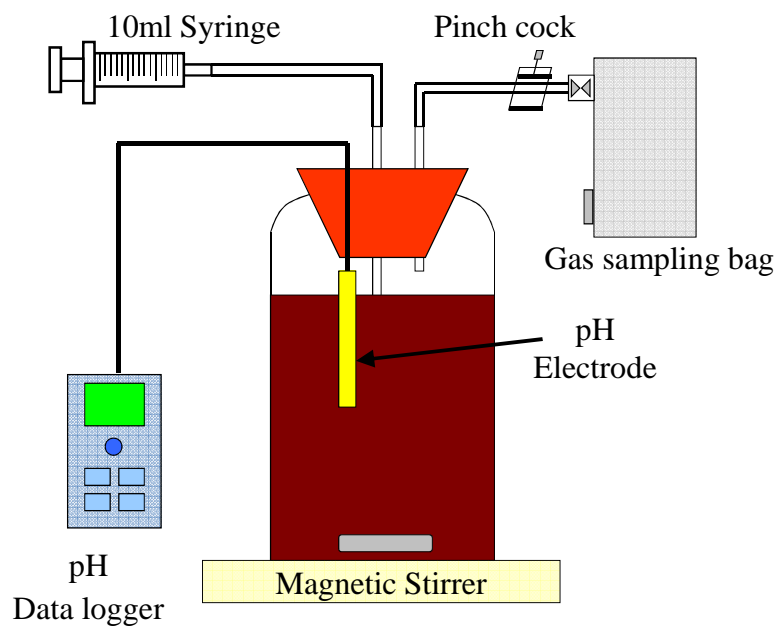


Fig. A.1 Schematic diagram of a 1-liter anaerobic digester.

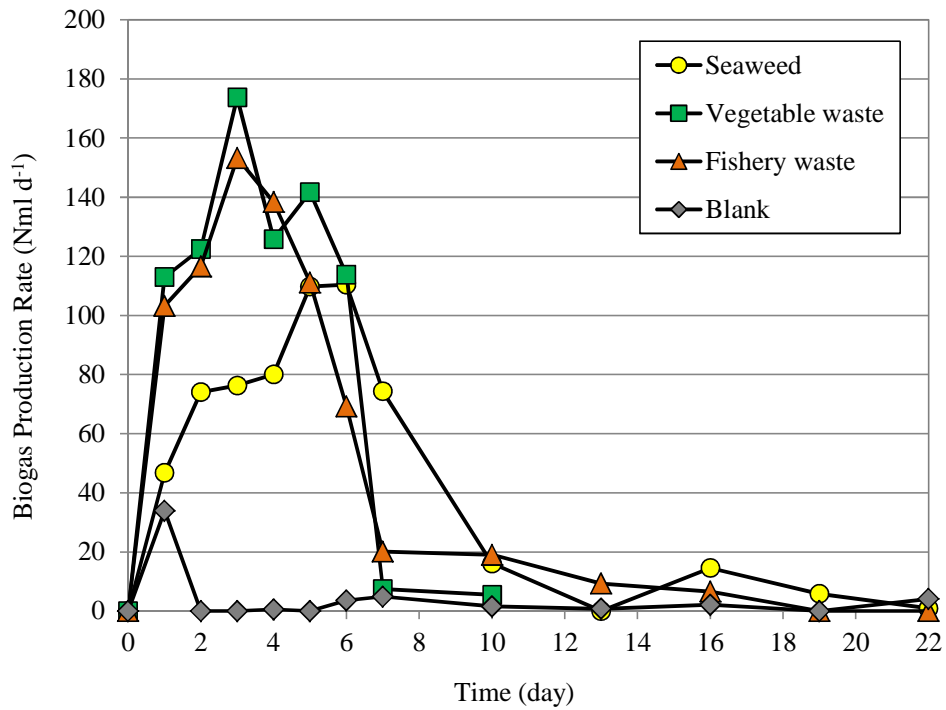


Fig. A.2 Biogas production rate during the experiments.

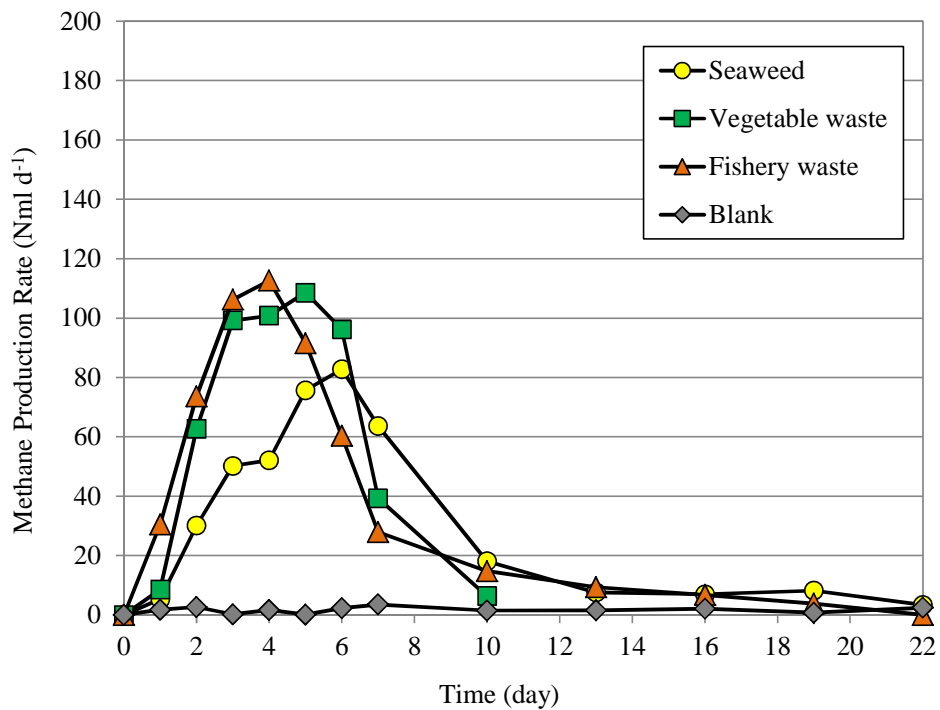


Fig. A.3 Methane production rate during the experiments.

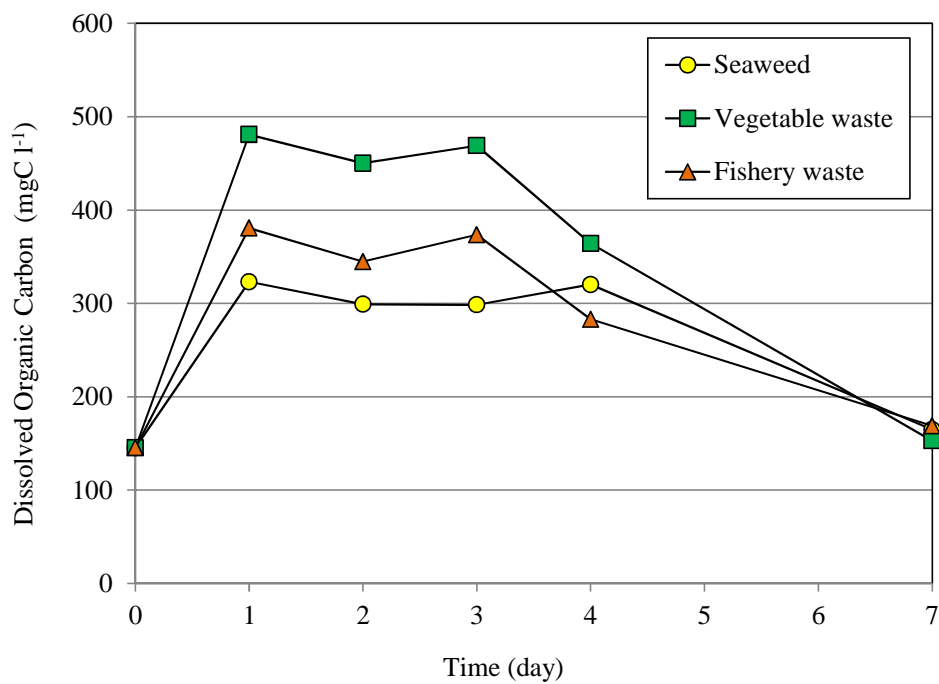


Fig. A.4 Time series of dissolved organic carbon for the first seven days.

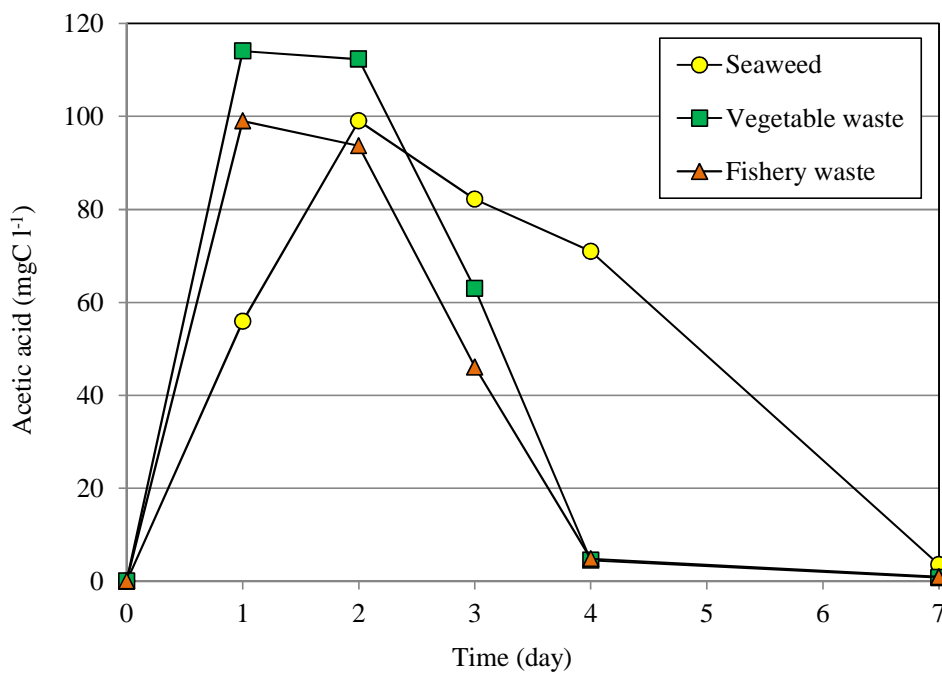


Fig. A.5 Time series of acetic acid for the first seven days.

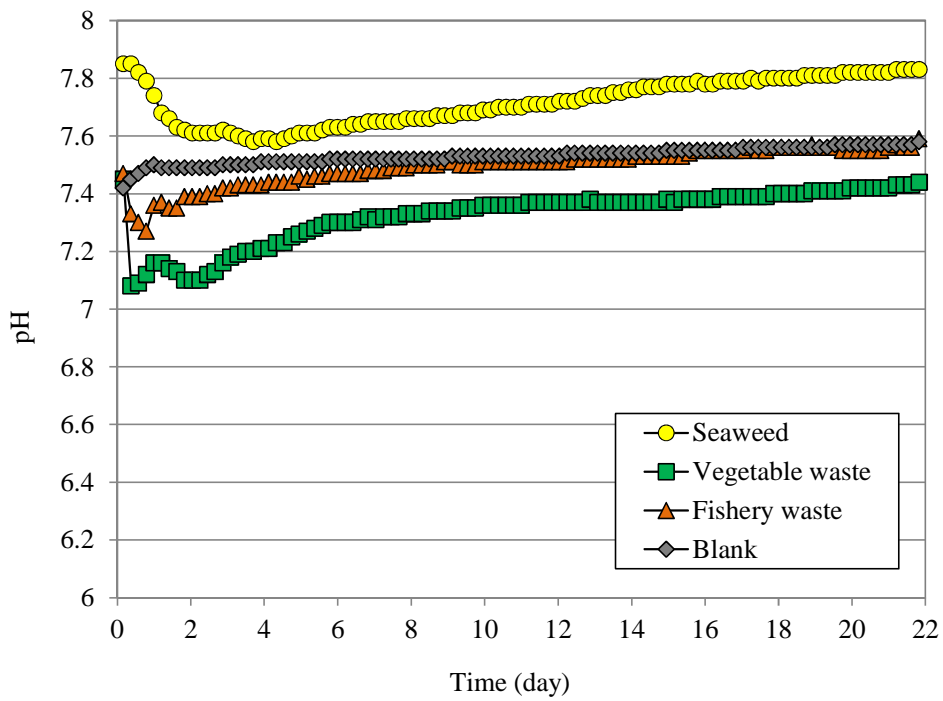


Fig. A.6 Time series of pH during the experiments.

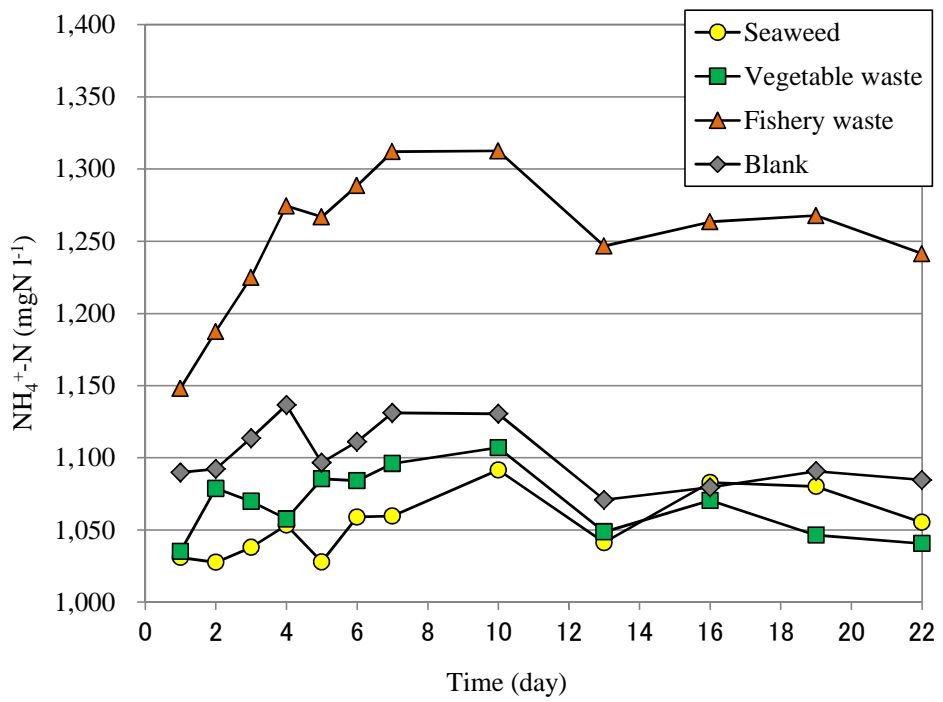


Fig. A.7 Time series of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N during the experiments.

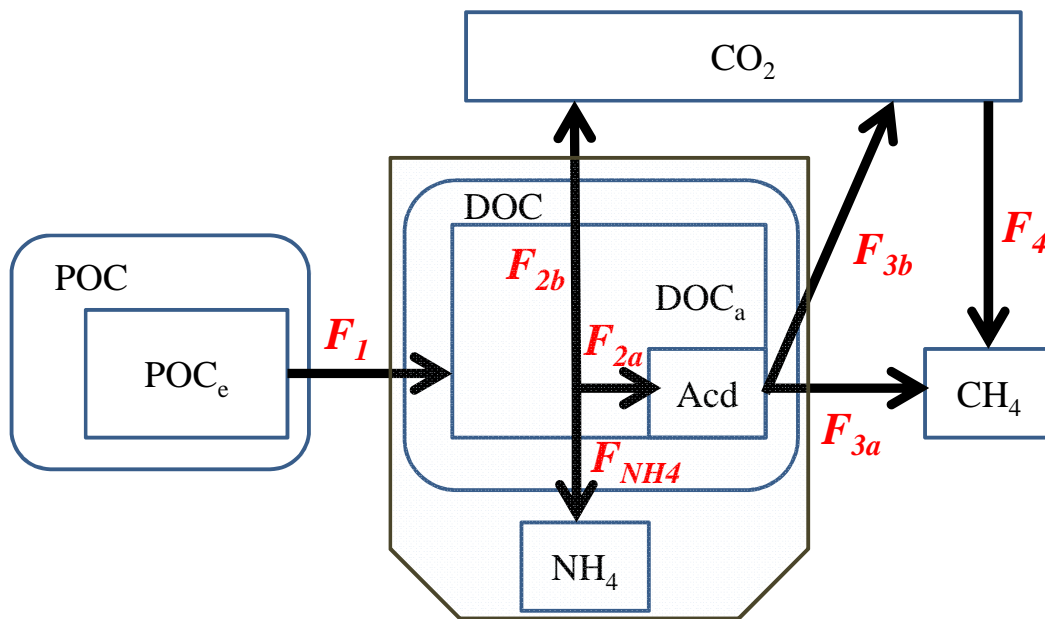


Fig. A.8 Schematic diagram of anaerobic digestion reactor and the substances through the digestion.

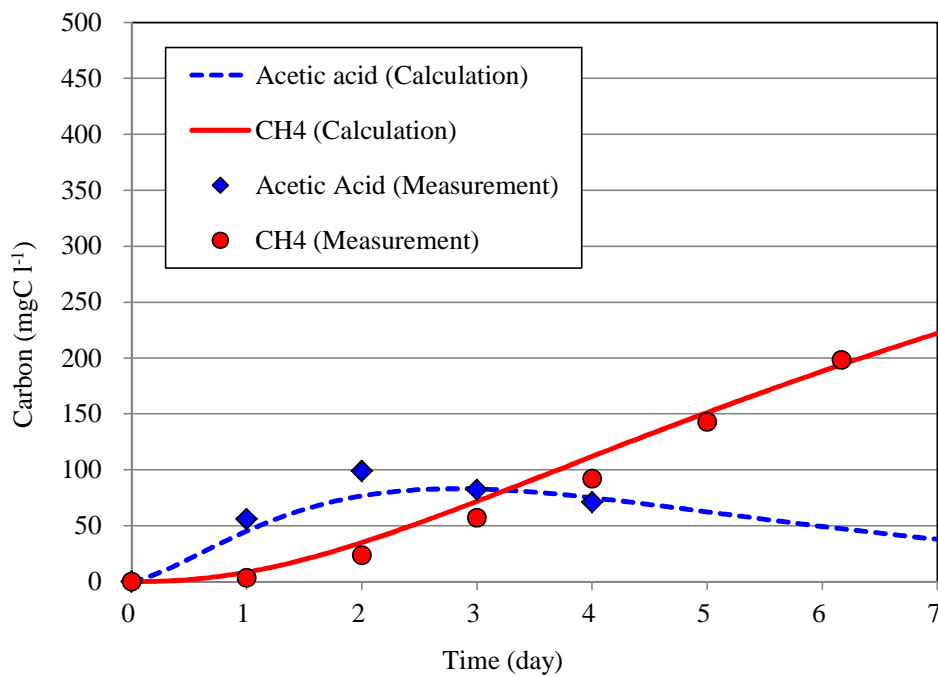


Fig. A.9 Comparison between measured and calculation values for seaweeds (CH<sub>4</sub> and Acetic acid).

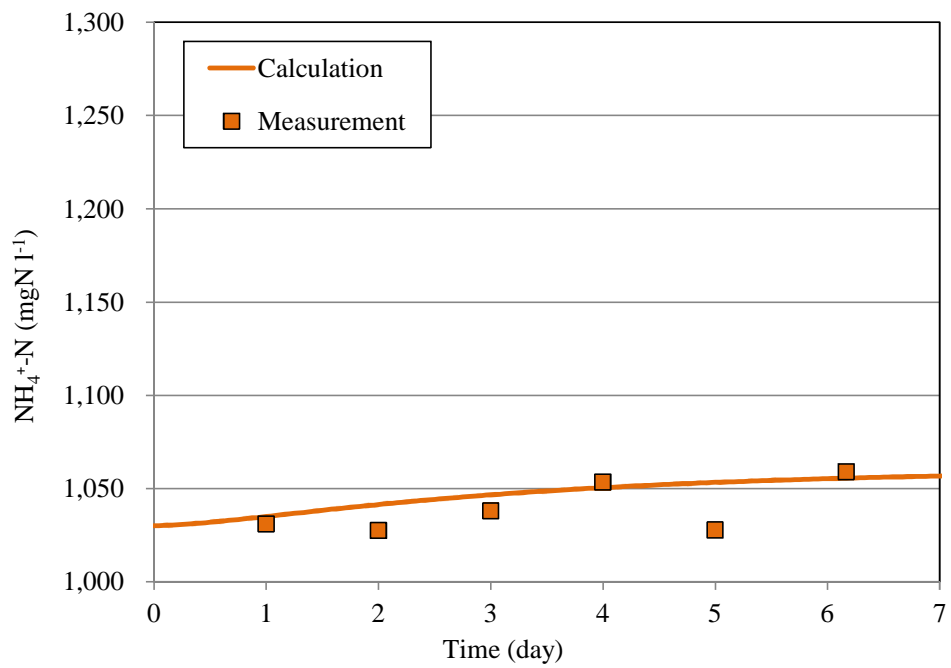


Fig. A.10 Comparison between measured and calculation values for seaweeds ( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ).

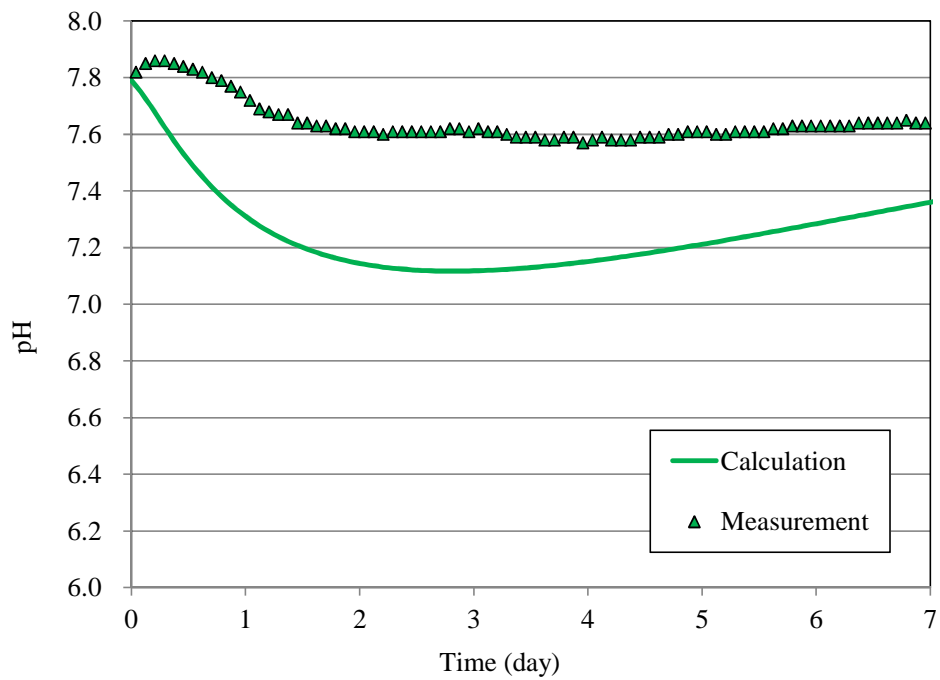


Fig. A.11 Comparison between measured and calculation values for seaweeds (pH).

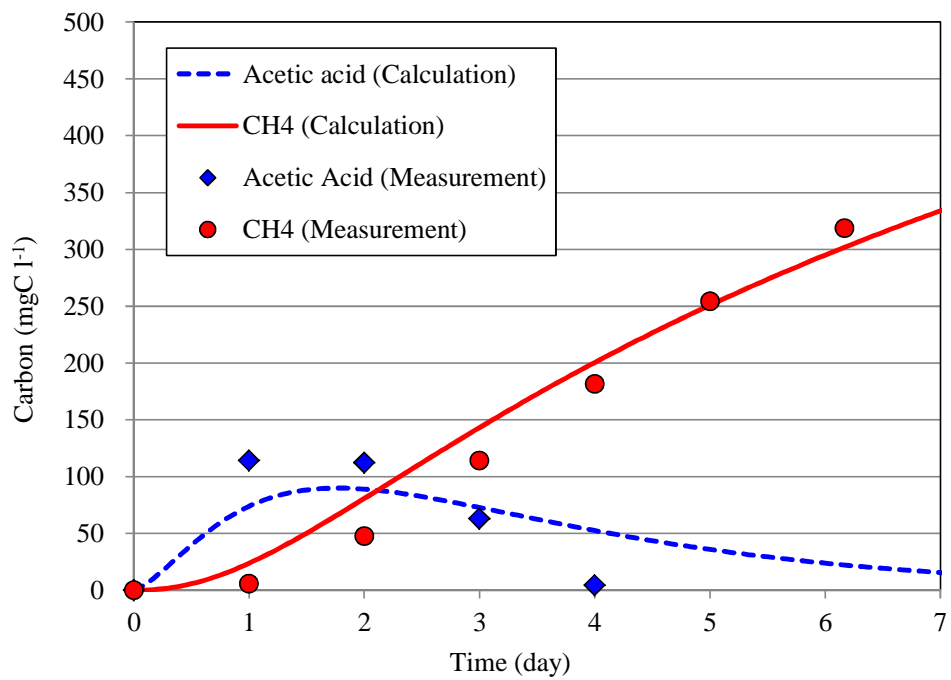


Fig. A.12 Comparison between measured and calculation values for vegetable waste (CH<sub>4</sub> and Acetic acid).

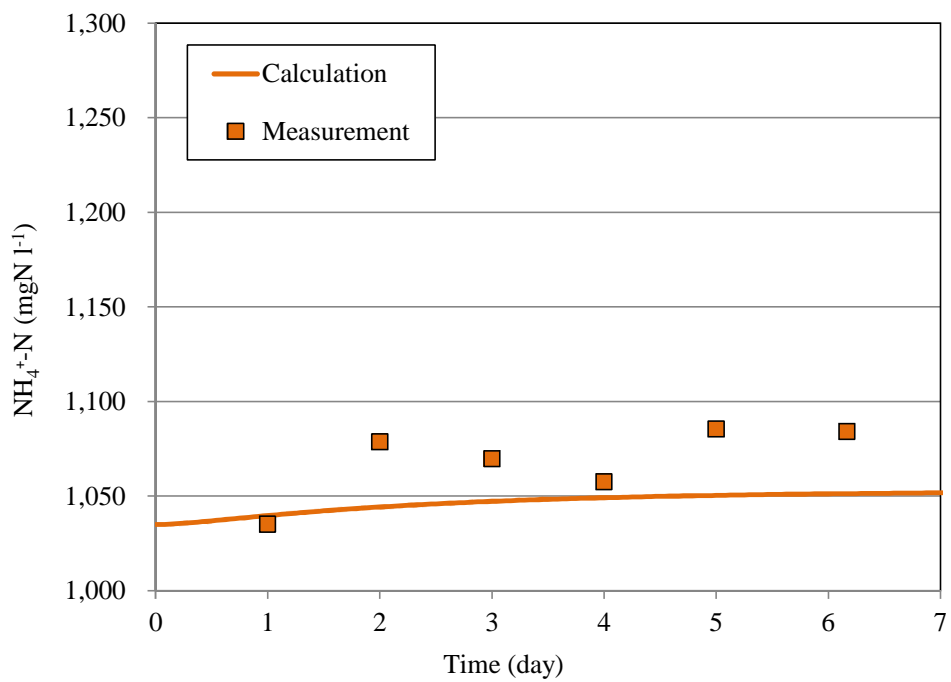


Fig. A.13 Comparison between measured and calculation values for vegetable waste (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N).



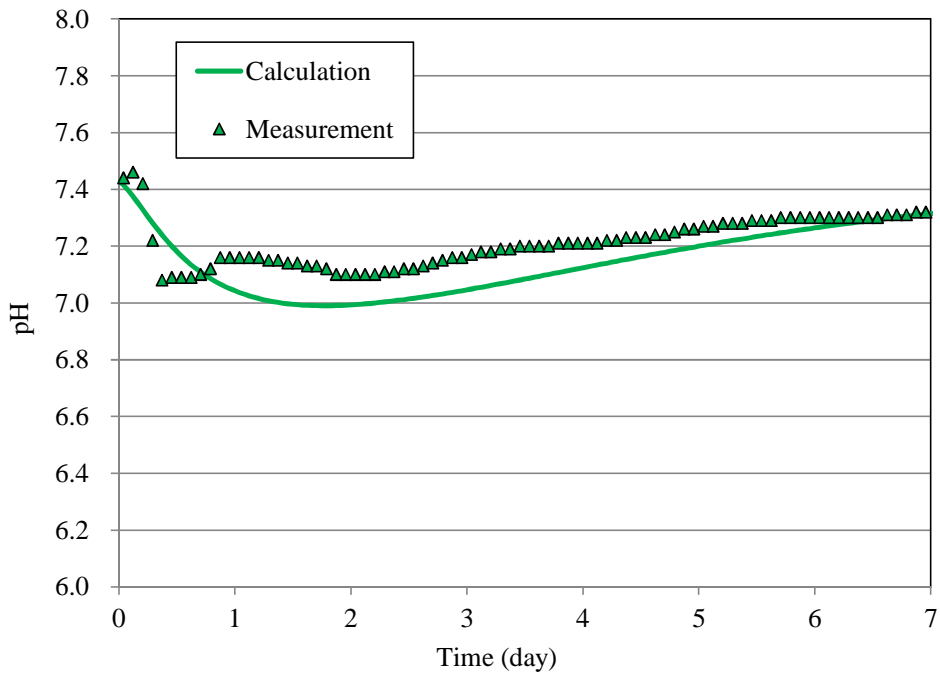


Fig. A.14 Comparison between measured and calculation values for vegetable waste (pH).

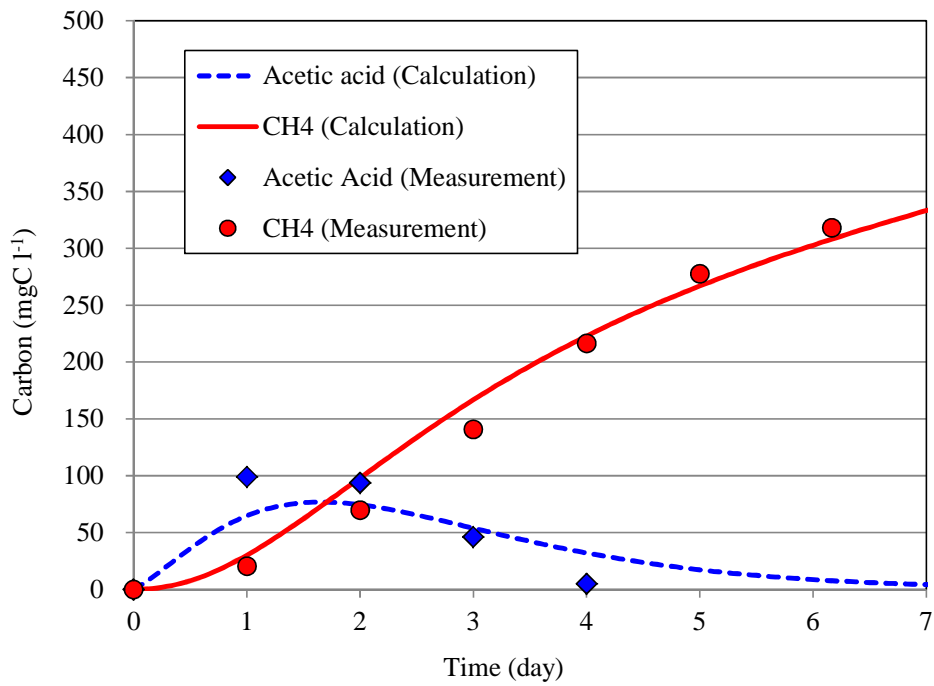


Fig. A.15 Comparison between measured and calculation values for fishery waste (CH4 and Acetic acid).

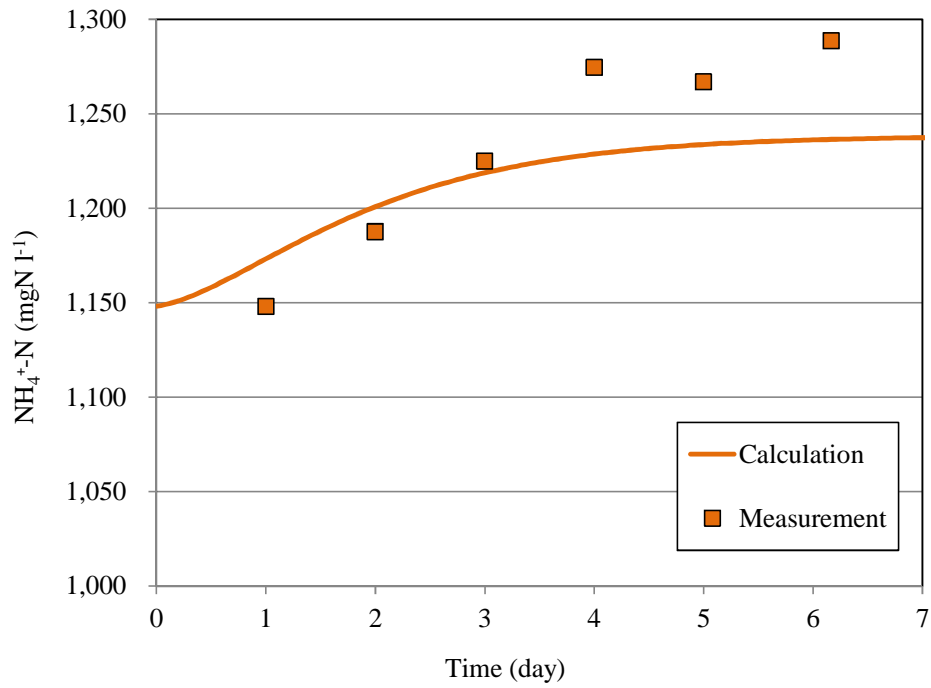


Fig. A.16 Comparison between measured and calculation values for fishery waste (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N).

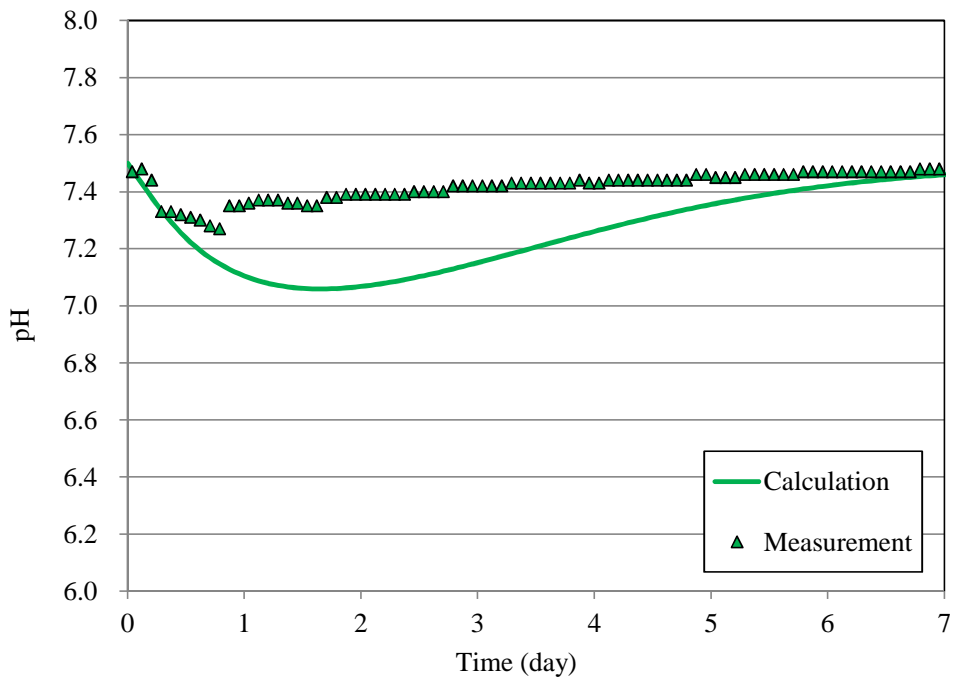


Fig. A.17 Comparison between measured and calculation values for fishery waste (pH).

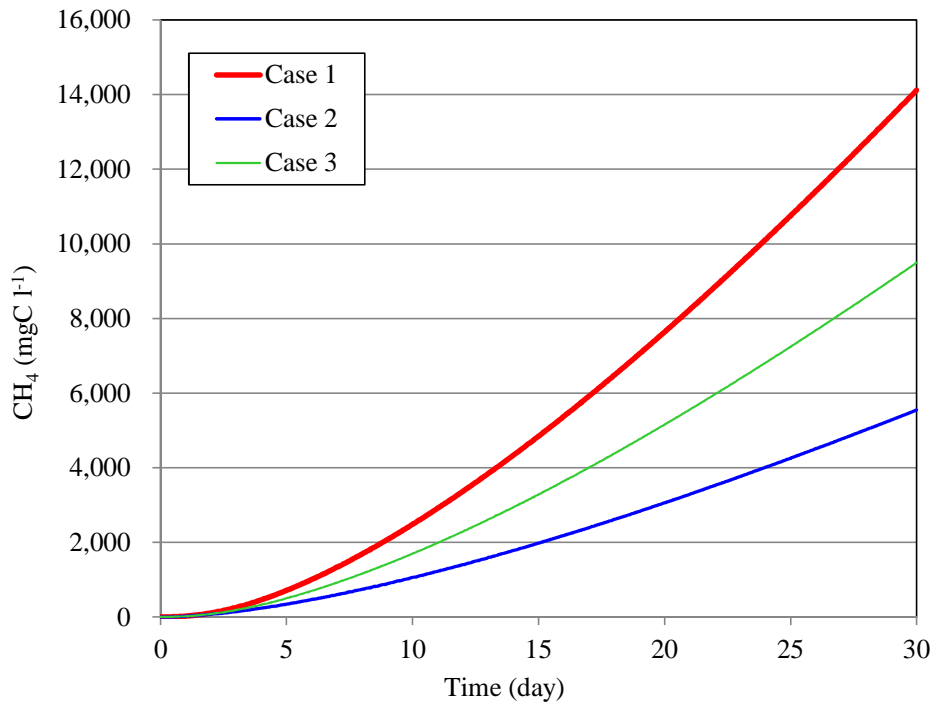


Fig. A.18 Simulated results of CH<sub>4</sub> for vegetable waste (Cases 1-3).

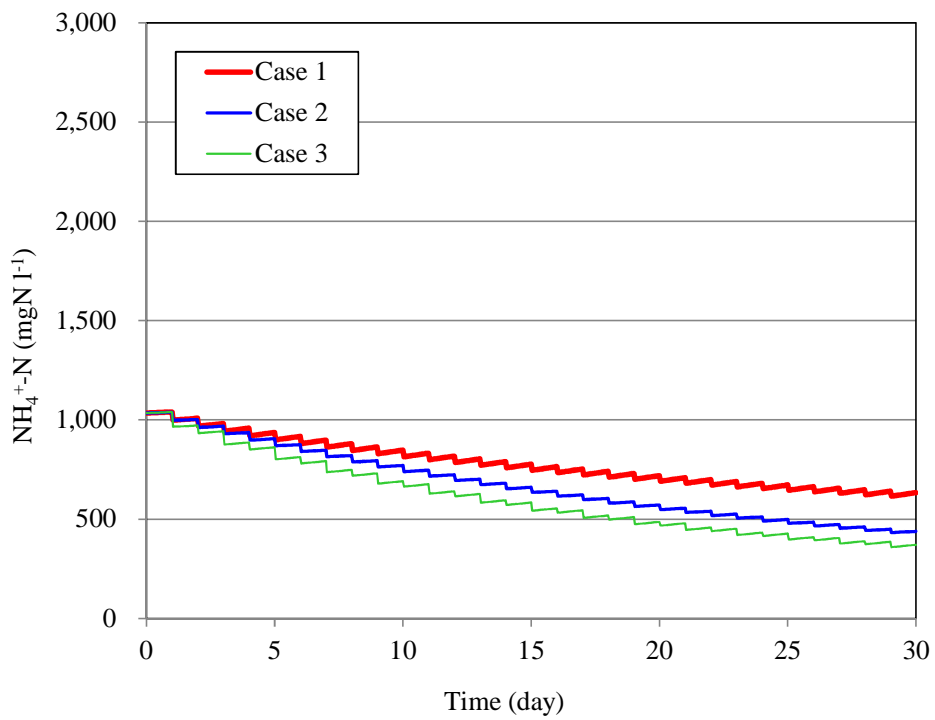


Fig. A.19 Simulated results of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N for vegetable waste (Cases 1-3).

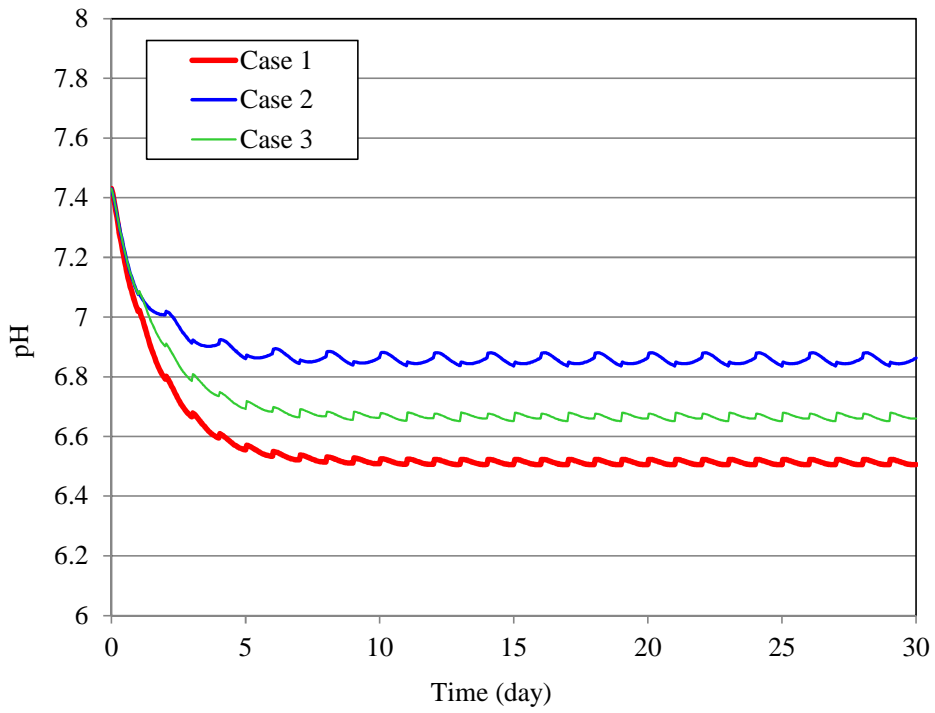


Fig. A.20 Simulated results of pH for vegetable waste (Cases 1-3).

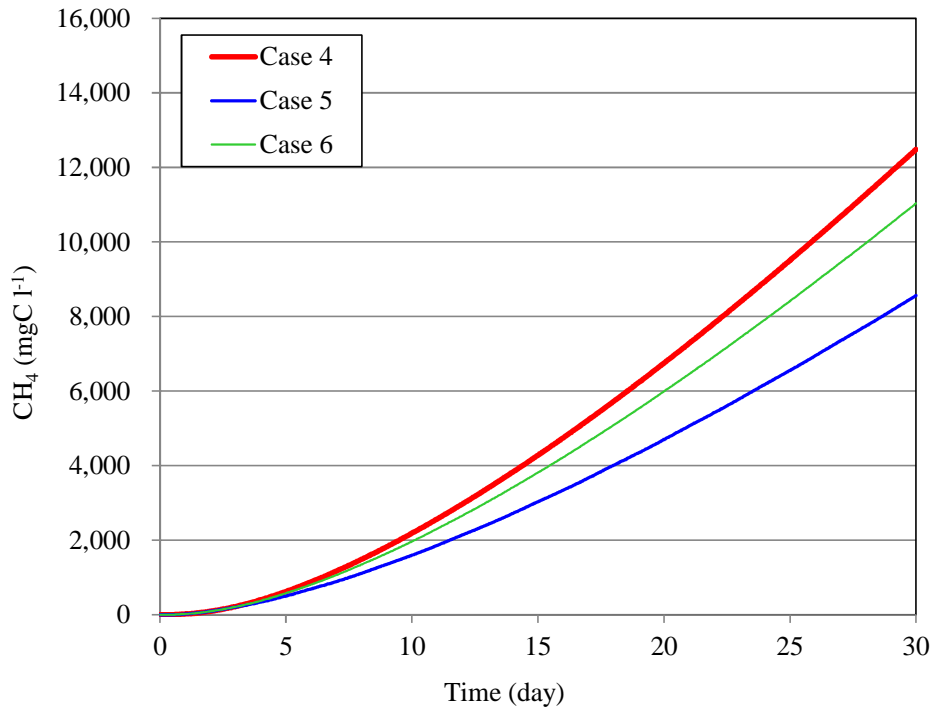


Fig. A.21 Simulated results of CH<sub>4</sub> for fishery waste (Cases 4-6).

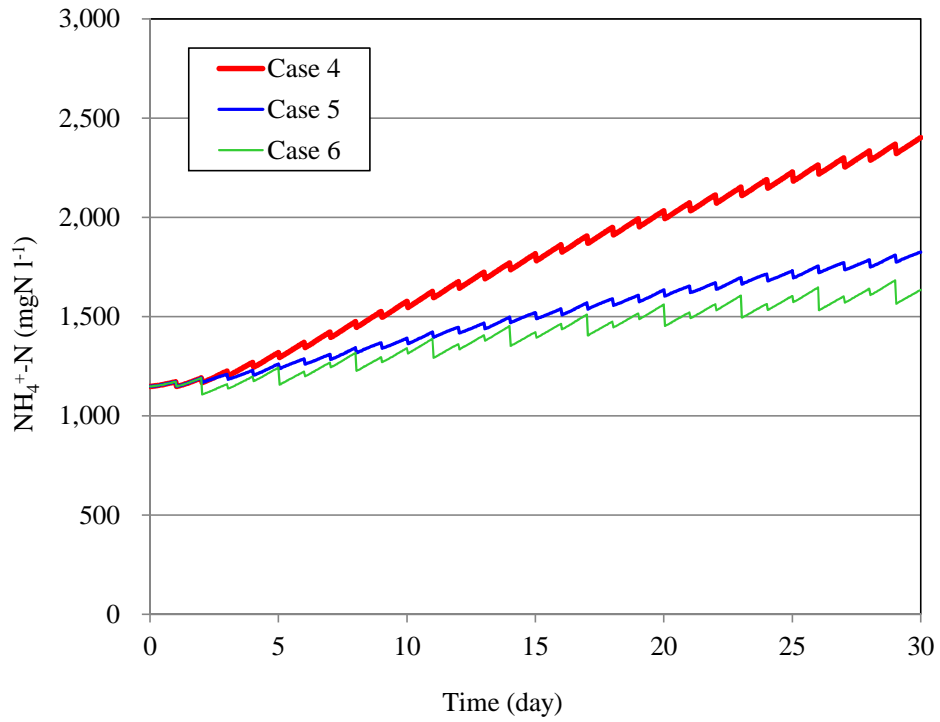


Fig. A.22 Simulated results of  $\text{NH}_4^{+-}\text{N}$  for fishery waste (Cases 4-6).

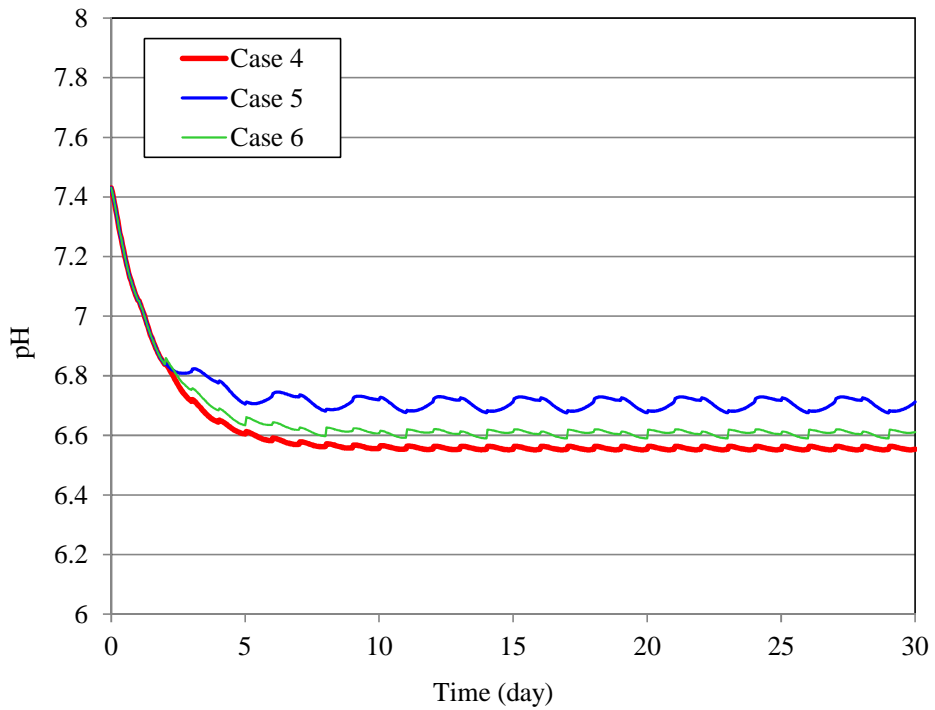


Fig. A.23 Simulated results of pH for fishery waste (Cases 4-6).

## 参考文献

- [A1] 熊本市：熊本市地域新エネルギービジョン，2004
- [A2] 中村真人，柚山義人，山岡賢，藤川智紀：メタン発酵プラントにおける物質収支と消化液及び消化液脱水ろ液の肥料特性，農業土木学会集，No.249，2007，pp.107-113
- [A3] 高橋達，宿谷昌則：都市における生ごみの堆肥化とその物質循環に関するエクセルギー解析，日本建築学会計画系論文集，第 510 号，1998，pp.23-29
- [A4] 松村剛，石丸隆：東京湾への淡水流入量と窒素・リンの流入負荷量，海の研究，Vol.13，No.1，2004，pp.25-36
- [A5] 布施安隆，高橋達：エクセルギー概念を用いた家庭排水の養分活用計画に関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，2010，pp.147-148
- [A6] 太田誠：下水処理場における処理方式と使用電力量と特性に関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，1996，pp.471-472
- [A7] （社）日本海洋開発産業会：昭和 56，57，58 年度「海洋バイオマスによる燃料油生産に関する調査成果報告書」
- [A8] Matsui, T., and Koike, Y.: Methane fermentation of a mixture of seaweed and milk at a pilot-scale plant, J Biosci Bioeng, Vol.110, No.5, 2010, pp.558-563
- [A9] Kim, DH., and Oh, SE.: Continuous high-solids anaerobic co-digestion of organic solid wastes under mesophilic conditions, Waste Manage, Vol.31, 2011, pp.1943-1948

- [A10] Habig, C., and Ryther, JH.: Methane production from the anaerobic digestion of some marine macrophytes, *Resour Conserv*, Vol.8, 1983, pp.271-279
- [A11] Hanson, G.: Methane production from marine, green macro-algae, *Resour Conserv*, Vol.8, 1983, pp.185-194
- [A12] Jenis, JS., and Mccarty, PL.: The biochemistry of methane fermentation using C<sup>14</sup> traces, *J Water Pollut Con F*, Vol.37, No.2, 1965, pp.178-192
- [A13] Li, YY., Ko, IB., Noike, T., Funaishi, K., and Sasaki, H.: Comparison of ammonia inhibition between the mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of municipal solid wastes, In: *Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Congress on Anaerobic Digestion*, Montreal, Aug.29- Sep.2, 2004, pp.507-514

本論文の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文との対応
1	The Evaluation for the Effective Utilization System of Marine Biomasses to Promote Material Circulation between Land and Sea	K. Kuroda Y. Inui N. Nakatani K. Otsuka	Proc. of Techno-Ocean 2010 International Symposium, CD-ROM, Total 4 pages (Kobe, Japan, 2010)	第 3 章
2	Evaluation of Material Circulation System between Land and Sea Using Exergy Flows	K. Kuroda Y. Inui N. Nakatani K. Otsuka	Proc. of the 21st Int. Offshore and Polar Engineering Conf. pp.826-831, (Maui, USA, 2011)	第 3 章
3	Comprehensive Assessment of the Utilization System for Marine Biomass Resources Using Exergy Flows	K. Kuroda N. Nakatani K. Otsuka	Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering, Vol. 15, No.2, pp.126-132, 2012	第 3 章
4	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	黒田 桂菜 中谷 直樹 大塚 耕司	日本船舶海洋工学会論文集 (投稿中)	第 4 章 第 5 章
5	Anaerobic Digestion of Marine Biomass for Practical Operation	K. Kuroda Y. Keno N. Nakatani K. Otsuka	Journal of Marine Science and Technology (Submitted)	第 5 章



本論文に関するその他の発表

No.	論文題目	著者名	発表誌名
1	Laboratory Experiments to Investigate Hydrate Destabilization	K. Kuroda S.M. Masutani G.C. Nihous	Proc. of the 15th Int. Offshore and Polar Engineering Conf. pp.370-373, (Seoul, Korea, 2005)
2	An Analysis of Gas Hydrate Dissociation in the Presence of Thermodynamic Inhibitors	G.C. Nihous K. Kuroda J.R. Gonzalez R.J. Kurasaki S.M. Masutani	Chemical Engineering Science, Vol.65, pp.1748-1761, 2010
3	Fluctuation of Nutrients in the Estuarine Ecosystem	R. Arai K. Kuroda T. Nishiyama N. Iwasa N. Nakatani K. Otsuka	Proc. of the 21st Int. Offshore and Polar Engineering Conf. pp.863-869, (Maui, USA, 2011)