

(54) 回収・再資源化を目的とした バイオマスからの元素抽出

永禮 英明^{1*}・藤原 拓²・赤尾 聡史³・前田 守弘¹・山根 信三²

¹ 岡山大学大学院環境学研究科 (〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1)

² 高知大学教育研究部自然科学系農学部門 (〒783-8502 高知県南国市物部乙200)

³ 鳥取大学大学院工学研究科 (〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南4-101)

* E-mail: nagare-h@cc.okayama-u.ac.jp

トウモロコシの各部位を破砕・乾燥の後に水に24時間浸漬することで、バイオマス中に含まれるリンを約80%の効率で抽出可能であることを既に報告している。本研究では、リンおよびカリウムを含む他の元素の詳細な抽出過程を把握し、またトウモロコシ以外の植物についても実験を行い本法の汎用性について検討を行った。バイオマスからのリン、カリウムの溶出は浸漬直後にはほぼ終了していた。一方、炭素、窒素は定常状態に達するまでに6時間程度の時間を要した。オオカナダモ、センニンモ、ヒシを対象にトウモロコシと同様の抽出実験を行った。その結果、カリウムについてはトウモロコシと同様の抽出率が得られた一方、リンについては植物により異なり、本法による抽出は植物によって効率異なっていた。

Key Words : *Phosphorus, nutrients, recovery, biomass, extraction, corn, aquatic plant*

1. はじめに

農業生産の場である畑地には、過去、長きにわたり肥料が投入されてきた。その結果、現在では畑地土壤中に高濃度のリンが蓄積されている。雨天時にはリンを含む土壌が流出し閉鎖性水域への負荷となり、富栄養化の原因となっている¹⁾。その一方、肥料の原料となるリン鉱石は世界の限られた地域でしか産出されず、現在の消費と生産が継続すれば今後100年程度で鉱石が枯渇すると言われている²⁻³⁾。世界の人口は61億人(2000年)から89億人(2050年)へと約1.5倍増加すると見込まれており⁴⁾、それに見合った食料生産を行うために2050年までにリンの需要は3倍に増加すると言われている⁵⁾。しかし、限られたリン資源が食糧供給を不安定にする可能性がある。実際、一昨年には日本のリン鉱石輸入量の約4割を供給する中国において供給不足が生じ、日本国内のリン鉱石の価格は大幅に上昇した。

このような背景のもと、国内ではリンを循環利用するための技術開発が進められてきた。特に一般家庭から排出されるし尿・雑排水には輸入量の1割に相当するリンが含まれ⁶⁾、回収・再利用の主要なターゲットと見なさ

れ多くの研究開発が行われてきた。リン酸マグネシウムアンモニウムがリンと窒素を含む緩効性肥料として利用可能なことは早くから知られており⁷⁾、このリン酸マグネシウムアンモニウムを下水処理場の消化槽や反応タンクにおいて生成・回収する検討が行われてきた⁸⁻¹⁰⁾。カルシウムを使う結晶化技術も研究例が多い¹¹⁻¹⁶⁾。

これら技術が回収対象とするのは下水に含まれるリン、すなわちその多くはヒトが食料を通じて摂取したものに限定される。しかし、食料生産が行われる畑地において、肥料として畑に投与されるリン量の多くは作物としては回収されず、畑地土壤中に残存する^{6,17,18)}。従って、下水からの回収量には自ずと限界が生じ、より高い回収・再利用を行うためには畑からの回収を検討しなければならない。

一方、畑地・茶園・樹園地・施設園芸ハウス等での過剰施肥に起因する硝酸性窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)による地下水汚染は大きな問題となっており、その対策が喫緊の課題となっている。施設園芸栽培では塩類集積による植物生育阻害を防ぐ目的で休耕期に行う湛水の結果、硝酸性窒素による地下水汚染に加えて温室効果ガスである亜酸化窒素(N_2O)の放出も引き起こされることが明らかになってい

る¹⁹⁾。これに対応した面的な対策技術として、筆者らはクリーニングクロップと呼ばれる吸肥能力の高い植物による浄化技術の開発を試みており、クリーニングクロップ種に関しては窒素溶脱抑制の観点からトウモロコシが適しているとの結果を得ている²⁰⁾。また、取り出したバイオマスからポリ乳酸等の有価物を生成する傍ら、その残渣から窒素およびリンを抽出し、資源として再利用するための技術開発を行っている²¹⁻²³⁾。

さらに、肥料流出成分が下流閉鎖性水域に流入した場合には富栄養化をもたらす、植物プランクトンや水生植物の異常繁殖として顕在化する。これらを刈り取り、資源化できれば、先のクリーニングクロップによる畑地での浄化と併せて二段階での水質汚濁対策を実施できることになる。

これまでにトウモロコシを乾燥の後に破碎し水あるいは1% NaOH 溶液に浸漬することで24時間以内に78%以上のリンを抽出できることを報告した²⁴⁾。本研究では、水に浸漬させた場合における24時間までのリンの溶出過程、およびリン以外の元素の抽出率について検討を行った。さらに、本法の他の植物への適用可能性を検討する目的で水生植物を対象に同様の実験を行った。

2. 実験方法

(1) 使用したバイオマス試料

実験にはトウモロコシと大型の水生植物を使用した。トウモロコシはクリーニングクロップとして期待される作物であり²⁰⁾、一方の水生植物は湖沼等で刈り取り後の処分が課題となっている植物である。全国の湖沼において水生植物の異常繁殖が問題となり刈り取りが行われる場合がある。また、水質浄化の手段として積極的に水生植物を利用する場合もあるが、いずれの場合も刈り取り後に適切に処分されなければならない。

トウモロコシは北海道足寄郡陸別町にある畜産農家の畑地で飼料用として栽培されたものである(デントコーン KD375)。栽培密度は約76,000株/ha、栽培期間は平成21年5月20日～9月25日の約4ヶ月間である。畑地には乳牛の糞尿から作った堆肥(4t/10a)と化学肥料(N・P含有率13%・7.8%, 60kg/10a)が施肥されている。採取したトウモロコシは60℃で恒量を得るまで乾燥させたものを家庭用調理器(ミル)で30秒間粉碎しデシケーター中で保管した。なお、乾燥および破碎は部位別(茎、葉、穀粒、穂軸、皮)に行っているが、実験に際しては部位別試料を元の重量比に応じ混合し直したものを使用した。

水生植物は岡山市内の用水路に自生していたオオカナダモ、センニンモ、ならびに鳥取市湖山池にてヒシを採

取・使用した。オオカナダモとセンニンモはトウモロコシと同様の方法で乾燥・保管し、ヒシは80℃で一晩乾燥後、ワンダーブレンダー(大阪ケミカル、WB-1)で1分間破碎し、再度乾燥しデシケーターで保存した。いずれも根および種子以外の部分を使用した。

(2) バイオマスの成分分析

バイオマス中のリンおよび金属含有量はバイオマスに塩酸-硝酸による酸分解の後にICPにより測定し、バイオマス乾燥重量あたりで示した。炭素、窒素含有量はCNコーダーにより測定した。

(3) バイオマスからの抽出

抽出実験は50 mL 遠沈管にて実施した(3反復以上)。乾燥試料200 mgに蒸留水50 mLを加え、温度20℃または80℃にて静置した。抽出終了後、孔径0.45 μmのシリンジフィルター(sartorius minisart RC15)にてろ過を行い、ろ液について水質分析を行った。

(4) 水質分析

得られた抽出ろ過液中に含まれる全リン(DP)及び金属元素濃度はICP発光法(SII Vista)にて測定した。また、リン酸態リン(P_{O₄-P})はモリブデン青法にて定量した。DPにはP_{O₄-P}以外に有機態リン、縮合リンが含まれる²⁵⁾が、本論文ではDP-(P_{O₄-P})として計算される画分を有機態リン(DOP)として表す。

(5) 分子量分布

サイズ排除クロマトグラフィーにより溶存有機物の分子量分布について定量的な情報を得ることができる²⁷⁻²⁹⁾。本研究でも抽出ろ液について分子量分布の測定を行った。測定条件は以下の通りである：システムー島津製作所LC-10AD、カラムーShodex PROTEIN KW-804+KW-802.5、カラム温度-40℃、移動相-50mM リン酸緩衝液(pH 7.0)+0.3M NaCl、検出方法-254nm 紫外外部吸光度。標準分子量サンプルにはブルラン(Shodex Standard P-82)を使用した。

3. 結果及び考察

(1) トウモロコシからの抽出

研究に供したトウモロコシの元素組成を表-1に示す。

表-1 トウモロコシ中元素組成(単位: mg/gDW)

C	N	P	K	Ca	Mg	Na
440	11	2.0	8.1	0.9	0.8	7.0

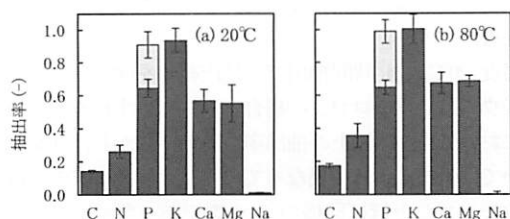


図-1 24 時間後の抽出率 (左: 20°C, $n=7$; 右: 80°C, $n=5$)。図中のバーは標準偏差を、リン(P)において濃い網掛け部はリン酸態リンを、薄い部分はそれ以外の形態のリンを表す。

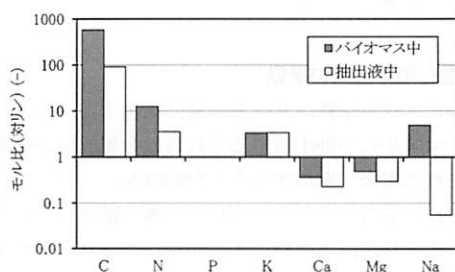


図-2 トウモロコシおよび抽出液中の元素モル比 (リン基準)

トウモロコシ試料からの 24 時間後の抽出率を図-1 に示す。図-1 の両図では温度条件による違いを示しているが、いずれの元素においても温度による影響は見られなかった。リンについては井上ら²⁰⁾、永禮ら²⁵⁾の結果と同様に 80%を上回る抽出率 (平均±標準偏差=91±9% @ 20°C, 99±8% @ 80°C) が得られた。また、リン酸態リンとして抽出されたものは抽出全量の約 70%であった。そ

他の元素では、カリウムにおいてリンとほぼ同程度の抽出率 (同 94±8% @ 20°C, 100±9% @ 80°C) が得られた。次いで高いものがカルシウムとマグネシウムであり、各々 57±7% (20°C), 55±11% (同) であった。これらに比較し炭素、窒素の抽出率は低く、炭素 14±1%, 窒素 26±4% であった。

実験に供したバイオマス (トウモロコシ) と抽出液中の元素モル比 (リン基準) を図-2 に示す。カリウムはバイオマス中と抽出液中でほぼ同程度である一方、他のいずれの元素も抽出液中の方がモル比は小さく、リンほどには抽出されていないことを示している。特にナトリウムでは、抽出液中モル比はバイオマス中の 1/88 とほとんど抽出されていない。炭素も同様に 1/6.4 であり、リンに比較し抽出率が小さい。

カリウムは植物体内で多くの酵素反応に関与する一方、細胞の浸透圧調整等の役割を担う物質で、主にイオンとして存在する。リンはエネルギー貯蔵物質として機能し、糖リン酸、リン脂質、フィチン酸などの形態で存在する。一方、炭素はセルロース等の骨格形成に必須な物質であり、窒素も有機化合物中に多く存在し炭素との関連性が深い。リン、カリウムは植物体内でそもそも比較的自由度が高い状態であったことが高い抽出率につながったものと考えられる。

24 時間までの溶出過程を図-3 に示す。24 時間での抽出率が高かったリン、カリウムは抽出開始直後から液側濃度がほぼ一定で推移しており、ごく短時間の間に抽出が完了していた。これに対し、比較的低かった炭素、窒素は抽出開始直後に相当量の溶出が生じるものの、定常に達するまでに 6 時間程度の時間を要した。カルシウム、マグネシウムも同様である。このような溶出速度の違いは溶出過程の違いを示しており、前述の植

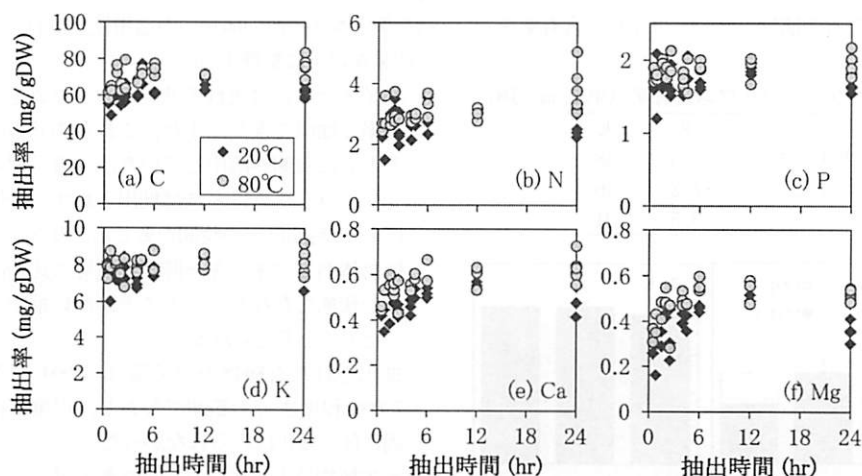


図-3 トウモロコシからの元素溶出過程

物体内での機能ならびに存在状態が影響していると考えられる。

本研究ではバイオマスからリン等の栄養塩を抽出した後に、残渣有機物を基質とした L-乳酸発酵を検討している^{22, 25}。発酵過程での有機物回収率を高めるためには栄養塩抽出過程での有機物溶出を低く抑えなければならない。そこで、抽出された有機物の特性を把握する目的で、24 時間抽出で得られた抽出液についてサイズ排除クロマトグラフィーによる分子量分布測定を行った。結果を図-4 に示す。図には 20℃および 80℃での抽出での開始から 30 分後と 24 時間後の結果を示している。20℃と 80℃では大きな差は見られず、いずれの場合もピークは見掛け分子量が 3,000 程度で、分子量 7,000 を超える成分はほとんど検出されなかった。30 分後と 24 時間後においても大きな差はなく、種々の大きさの有機化合物分子が同じような速度で溶出されていると考えられた。

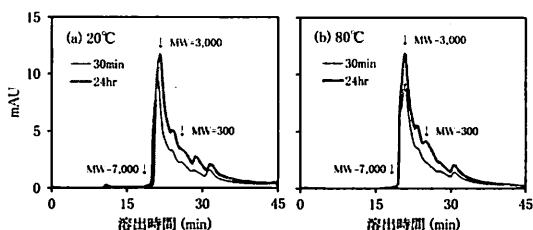


図-4 分子量分布 (左: 20℃, 右: 80℃)

(2) 水生植物からの抽出

前述のとおり、トウモロコシの破碎乾燥物を水に浸漬するだけでリン、カリウムを高効率に抽出することが可能であった。本法の他の植物への適用可能性について水生植物を用い検討した。

本研究で用いた水生植物のリン、カリウム含有率を表

表-2 水生植物リン、カリウム含有率 (単位:mg/gDW)

	P	K
オオカナダモ	5.3	48
センニンモ	5.3	16
ヒシ	3.5	21

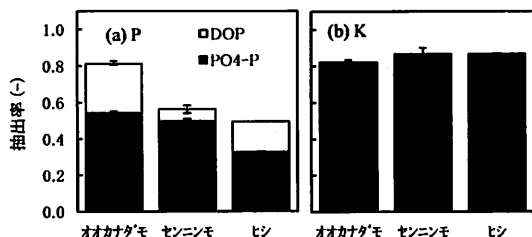


図-5 水生植物からの抽出結果 (20℃, 24 時間)

2 に示す。トウモロコシに比較しリンの含有量が高く、カリウム含有量が植物によって大きく異なることが特徴である。

温度 20℃, 24 時間抽出での抽出結果を図-5 に示す。カリウムはトウモロコシの場合と同様にいずれの水生植物においても 80%以上の抽出率を得た。しかし、リンについては植物によって異なっていた。オオカナダモではトウモロコシとほぼ同様の 81±0%であったが、センニンモでは 56±1%, ヒシではさらに低く 50±0%に止まった。つまり、本法によるリンの抽出率は植物によって異なり、植物ごとに効率を確認する必要がある。特にバイオマス中でのリンの存在形態が抽出率に大きく影響を及ぼしていると考えられることから、今後はこの把握が課題になると考えている。

(3) 結晶化阻害金属の挙動

アルミニウムや鉄はリンと容易に結合する。そのため、バイオマスからの抽出液中にこれらの金属成分が高濃度で含まれる場合、期待するような回収を行うことができない恐れがある。しかし、これら金属の植物中含有量はリンに比べ非常に小さいことが知られており、モル比として鉄はリンの 1/30、必須元素でないアルミニウムはさらに含有量が少ない²⁹。そのため、たとえリンと同程度の率でこれら金属が抽出されたとしても、リンの回収に大きな影響を及ぼすものではない。

4. 結論

本研究では、クリーニングクロップとしての適用が検討されているトウモロコシに含まれる元素を回収・再利用するための基礎技術として、トウモロコシ破碎物からの元素抽出方法について検討を行った。さらに水生植物を例に本法の他の植物への適用性を検討した。得られた成果を以下に整理する。

- 1) バイオマスに含まれるリンとカリウムを 80%以上の効率で抽出できた。また、これら両元素は抽出開始とともに液側へ溶出していた。一方、炭素、窒素はリン、カリウムほどには抽出されず、液側への溶出にも 6 時間ほどの時間を要した。リン、カリウムは植物体内でエネルギー貯蔵物質等の比較的自由度が高い状態で存在していることが高い抽出率につながったものと考えられる。
- 2) 抽出された有機物の分子量は 3,000 程度を中心に 7,000 程度までの範囲で分布し、温度、抽出時間経過に伴う変化はみられなかった。
- 3) 水生植物はトウモロコシに比較しリンの含有量が高く、またカリウム含有量が植物によって大きく異なる

っていた。

- 4) オオカナダモではトウモロコシと同様のリン抽出率が得られた一方、センニンモ、ヒシではトウモロコシのそれを下回り、本法による抽出では植物によって効率が異なることが明らかとなった。

謝辞：本研究はJST、CRESTおよび科学研究費補助金基盤研究(B)(21310054)の補助により行われた。水生植物に関し岡山大学環境学研究科中嶋佳貴先生より助言を頂いた。ここに記し感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Smil, V.: Phosphorus in the Environment: Natural Flows and Human Interferences, *Annu. Rev. Energy Environ.*, 25, 53–88, 2000.
- 2) Steen, I.: Phosphorus availability in the 21st century: Management of a non-renewable resource, *Phosphorus and Potassium*, 217, 25–31, 1998.
- 3) Herring, J. R., and R. J. Fantel: Phosphate rock demand into the next century: Impact on world food supply, *Nat. Resour. Res.*, 2, 226–246, 1993, doi:10.1007/BF02257917.
- 4) UN: World Population to 2300, 2004.
- 5) Tilman, D., K.G. Cassman, P.A. Matson, R. Naylor, S. Polasky: Agricultural sustainability and intensive production practices, *Nature*, 418, 671–677, 2002.
- 6) 手塚和彦, 能智美佳, 須藤隆一：わが国における窒素・リンの循環とその収支, 用水と廃水, 44(7), 13–20, 2002.
- 7) Bridger, G.L. and R.W. Starostka: Metal Ammonium Phosphates as Fertilizers, *Agri. and Food Chem.*, 10(3), 181–188, 1962.
- 8) 津野 洋, 宗宮 功, 吉野正章：消化槽脱離液からのストラバイトの回収に関する研究. 下水道協会誌論文集, 28(324), 68–77, 1991.
- 9) Maqueda, C., J.L. Pérez Rodríguez, J. Lebrato: Study of struvite precipitation in anaerobic digesters, *Wat. Res.*, 28(2), 411–416, 1994.
- 10) Fujimoto, N., T. Mizuochi, Y. Togami: Phosphorus fixation in the sludge treatment system of a biological phosphorus removal process, *Wat. Sci. Tech.*, 23(4–6), 635–640, 1991.
- 11) Saktaywin, W., H. Tsuno, H. Nagare, T. Soyama: Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery, *Wat. Res.* 39, 902–910, 2005.
- 12) Saktaywin, W., H. Tsuno, H. Nagare, T. Soyama: Operation of a new sewage treatment process with technologies of excess sludge reduction and phosphorus recovery, *Wat. Sci. Tech.*, 53(12), 217–227, 2006.
- 13) 津野 洋, 永禮英明, W. Saktaywin, 早山恒成：污泥削減・リン回収型生物学的下水高度処理プロセスの開発, 下水道協会誌, 44(531), 151–161, 2007.
- 14) 永禮英明, 津野 洋, W. Saktaywin, 早山恒成：オゾンによる污泥減容化とリン回収を導入した高度下水処理プロセスでのリン回収方法の検討, 環境工学研究論文集, 46, 469–475, 2009.
- 15) Van Dijk, J.C., H. Braakensiel: Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed, *Wat. Sci. Tech.*, 17, 133–142, 1985.
- 16) Berg, U., D. Donert, P.G. Weidler, E. Kaschka, G. Knoll, R. Nüesch: Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallisation of calcium phosphate, *Wat. Sci. Tech.*, 53(3), 131–138, 2006.
- 17) Nagare, H. and H. Tsuno: Phosphorus Budget in Lake Biwa Watershed and Impact of a phosphorus-recovery technology, *Proceedings of the 15th KAIST-KYOTO-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering*, 201–207, 2006.
- 18) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構：鉱物資源マテリアルフロー 2007, 2008.
- 19) 貞松篤志, 藤原 拓, 大年邦雄, 前田守弘：施設園芸ハウスにおける湛水が亜酸化窒素の生成・放出に及ぼす影響, 環境工学研究論文集, 45, 459–466, 2008.
- 20) 近藤圭介, 藤原 拓, 大年邦雄：クリーニングクロープによるハウス土壌集積窒素の除去に関する基礎的検討, 環境工学研究論文集, 46, 313–319, 2009.
- 21) 井上賢大, 近藤圭介, 藤原 拓, 大年邦雄, 山根信三, 前田守弘, 永禮英明, 高岡昌輝, 赤尾聡史：クリーニング作物によるハウス土壌の面的浄化と収穫物資源化を目指した組成解析, 第 13 回日本水環境学会シンポジウム講演集, 67–68, 2010.
- 22) 赤尾聡史, 前田光太郎, 細井由彦, 永禮英明, 前田守弘, 藤原 拓：クリーニング作物および水生植物からの L-乳酸生産に関する研究, 第 47 回環境工学研究フォーラム講演集, 219–221, 2010.
- 23) Akao, S., Y. Sakae, Y. Hosoi, H. Nagare, M. Maeda and T. Fujiwara: Fermentation of Lignocellulosic Biomass Derived Sugars to L-Lactate by Thermophilic *Bacillus coagulans*, *Proceedings of the 12th IWA specialist conference on anaerobic digestion*, Guadalajara, CD-ROM.
- 24) 井上賢大, 近藤圭介, 藤原 拓, 前田守弘, 高岡昌輝, 大年邦雄, 山根信三, 永禮英明, 赤尾聡史：クリーニングクロープ栽培と湛水の組み合わせによるハウス土壌集積塩類除去特性, 環境工学研究論文集, 47, 273–279, 2010.
- 25) 永禮英明, 井上 司, 藤原 拓, 赤尾聡史, 前田守弘, 山根信三：トウモロコシからのリン抽出法の検討, 環境

工学研究論文集, 47, 459-464, 2010.

- 26) Amer. Public Health Assn.: Standard methods for the examination of water and wastewater (21st ed.), 2005.
- 27) Her, N, G.Amy, D. McKnight, J. Sohn, Y. Yoon: Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection, *Wat. Res.*, 37, 4295-4303, 2003.
- 28) Sharp, E.L., S.A. Parson and B. Jefferson: Coagulation of NOM: linking character to treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 53(7), 67-76, 2006.
- 29) Taiz, L. and Zeiger, E. : Plant Physiology 5th edition, pp. 108-110, Sinauer Associates Inc., 2010..

(2011.5.30受付)

Nutrients extraction from Biomass for Recovery and Recycle

Hideaki NAGARE¹, Taku FUJIWARA², Satoshi AKAO³, Morihiro MAEDA¹ and Shinzo YAMANE²

¹ Graduate School of Environmental Science, Okayama University

² Agriculture unit, Research and Education Faculty, Kochi University

³ Graduate School of Engineering, Tottori University

We have reported around 80% of phosphorus in corn can be extracted by soaking dry-powdered tissue in distilled water for 24 hours. In this paper, we discuss the process of phosphorus elution within 24 hours, and the elution of other nutrients such as carbon, nitrogen and potassium. The recovery efficiency of potassium was as high as that of phosphorus, and elution was almost completed just after the soaking in water. On the other hand, low recovery result was derived on carbon and nitrogen, and the elution of these two nutrients was rather slow to take about six hours to complete. We think the states and functions of nutrients in plant tissue made such difference in elution. Three kinds of aquatic plants were subjected to the same nutrient extraction experiment in order to evaluate if this extraction procedure is feasible on various plants other than corn. The recovery efficiency on *Egeria densa* was comparable to that of corn, while lower rate was derived on both *Potamogeton maackianus* and *Trapa japonica*, indicating the extraction procedure is not versatile.