

令和元年5月31日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K16205

研究課題名(和文)革新的底質浄化を可能とする堆積物微生物燃料電池の栄養塩溶出抑制ポテンシャルの解明

研究課題名(英文) Investigation of nutrient suppression performance of Sediment Microbial Fuel Cells as a sediment remediation technology

研究代表者

窪田 恵一 (KUBOTA, Keiichi)

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：50707510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、堆積物微生物燃料電池(SMFC)の底質からの栄養塩再溶出の抑制ポテンシャルの解明を試みた。SMFC適用により、窒素成分は2～3割程度、リン成分では1割程度、それぞれ再溶出の抑制可能であった。この再溶出抑制効果はSMFCの発電性能が影響し、高い発電性能ほど高い効果が得られたが、生分解由来のアンモニアなどは抑制効果が低くなる傾向が見られ、安定的な溶出抑制効果の発揮には発電性能の制御が必要であることが示唆された。また、再溶出しやすい水温30℃や再溶出しにくい水温10℃のいずれにおいてもSMFCの抑制効果が発揮された。長期的な運転においてもSMFCの栄養塩溶出抑制効果は維持されていた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

閉鎖性水域などで顕在化している底質汚染は底生環境に多大な悪影響をおよぼしている。なかでも汚染底質からの栄養塩類の再溶出は、更なる環境悪化を招いてしまう。本研究は、新規底質改善技術のSMFCの栄養塩溶出抑制効果に着目した。本研究結果より、SMFCは窒素やリンの再溶出の抑制が可能であることが示された。また、水温変化や長期運転による性能変化を明らかとし、実環境への適用の可能性を示した。SMFCは、底質改善のみならず栄養塩類の再溶出抑制も可能とし、複合的に底質環境の改善を可能とする新規の底質改善技術であり、閉鎖性水域などで生じている問題の効率的な解決に寄与することが出来る。

研究成果の概要(英文)：This research investigated the possibility of Sediment Microbial Fuel Cell (SMFC) as a nutrient release suppression technology with sediment remediation. Nitrogen release from sediment with SMFC reduced by 20% to 30% as compared with open circuit operation. However, the suppression effect of NH_4 , which is produced by biodegradation, became low when electrical generation performance was high. The reason for this was considered to be that the high electrical generation performance of SMFC enhanced microbial activity in sediment. Phosphorus release from sediment with SMFC reduced by 10% as compared with open circuit operation. Additionally, SMFC had a stable nutrient release suppression in a wide range of water temperature between 30 and 10 degrees C. It showed that SMFC displays the ability of nutrient release suppression throughout the year.

研究分野：水環境工学

キーワード：微生物燃料電池 閉鎖性水域 底質改善 栄養塩溶出抑制 底生環境

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 東京湾などの閉鎖性水域では、人間活動の活発化に伴い流入する汚濁負荷量が増大しており、慢性的に植物プランクトンの異常発生(赤潮)が発生している。これらはやがて死滅・沈降し、海底へと有機物や栄養塩類が過剰に供給される。その結果、底質はヘドロ化し、底生環境の著しい悪化・貧酸素水塊の形成などの底生生物への多大な悪影響が生じている。また、底生環境の悪化に伴い、底質の有機物分解停滞(自浄能力の低下)に加え、底質に含まれる植物プランクトン由来の窒素・リン等の栄養塩類が海水中に溶出しやすくなる。その結果赤潮の発生が助長され、底質の更なる悪化を招いている。

(2) このような汚染底質の浄化に関する新たな底質改善技術として堆積物微生物燃料電池(SMFC: Sediment Microbial Fuel Cell)の開発を行ってきた。SMFCは、底質にアノード(負極)を直上水上にカソード(正極)を設置し、電極間を抵抗と導線で接続することで構成される。底質中の有機物分解で生じた電子をカソード上で消費することで、底質中の電子受容体によらず有機物分解が可能となり、底質改善の促進が可能となる。また、SMFCの適用によって底質のごく近傍の直上水中のリン酸濃度が大きく低減されることが明らかとなり、底質からの栄養塩類の溶出抑制の可能性が示唆された。

2. 研究の目的

(1) SMCの特徴を活用すれば、単なる底質改善技術としてだけでなく、底質からのリン等の栄養塩類の海水中への再溶出の抑制技術としての利用が期待できる。この新たな機能の実用化の可能性について評価するために、SMFC適用時による底質からの栄養塩溶出抑制効果の見積もりを行うことを目的とした。

(2) SMFCの発電性能は電極設置位置や浄化の進行具合に影響を受ける。このような影響因子が栄養塩溶出抑制効果に与える影響を調査すると共に発電性能との関連性を評価することを目的とした。

(3) SMFC実用化においては、湖沼や海域など実環境に適用することとなる。実環境では自然条件の変化が生じ、これらがSMFCの諸性能に影響を与えることが考えられる。そこで、自然条件の変化として、日照や季節変動等といった影響因子がSMFCの底質改善効果に与える影響を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) SMFCは、底質に埋設されたアノードとその直上水上に設置されるカソードから成る。SMFCの適用によって底質内で生じた有機物分解などに伴う電子はアノードへと伝達されたのち、カソードで溶存酸素を利用した酸素還元反応によって消費される。これによって発電が生じ、底質改善が進む。他方、底質からの栄養塩溶出は嫌気的な環境で生じ、溶存酸素存在下では栄養塩溶出は生じにくい。SMFCの運転にはカソード周辺での溶存酸素の存在が必要不可欠であるため、一般的なSMFCの装置構造では底質周辺への溶存酸素の影響が考えられ、栄養塩溶出測定において問題となる。そこで、SMFCを適用しながら底質からの栄養塩溶出速度を測定するためにカソードからの酸素透過を防ぐことが可能な装置の開発を行った。

開発した装置は塩橋を利用することを特徴とした塩橋型SMFC(SB-SMFC)で、アノードとカソードを塩橋により隔て、カソードからアノードへの酸素透過を抑制可能である。図1にSB-SMFCの概要を示した。アノード側の水槽(アノード槽)は2Lのメスシリンダーを使用し、底質には東京湾より採取した底質を2mm目のふるいによって貝殻などの固形物を取り除いたのちに約300ml充填した。アノード槽の直上水は人工海水を1700ml充填し、常時窒素パージを行った。カソード側水槽(カソード槽)は内径40mmの亚克力管を用い、人工海水を満たした。アノード槽とカソード槽をつなぐ塩橋は内径12mmのものを使用し、カソード槽側を飽和KCl寒天で固め、アノード槽側は人工海水を充填して塩橋を形成した。アノード電極はカーボン板を使用し、50mm四方で高さ50mmの筒状となっており、内部に十字状にカーボン板を設置した(表面積300cm²)。カソード電極はカーボンフェルト(厚さ1mm)を使用した。両電極間はチタン線により接続を行い、外部抵抗は1,000Ωを接続した。定期的に、サンプリングポートから直上水を採水し、ORP、pH、全窒素、アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、全リン、リン酸態リンの測定を行い、溶出速度の算出を行った。また、同型の装置で回路接続を行わない開回路条件(SB-Control)でも別途運転を行い、SB-SMFCとの溶出速度の比較を行った。

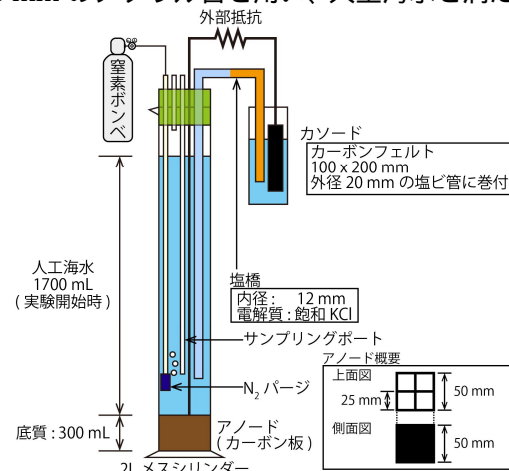


図1 SB-SMFC 概要

(2) 発電性能の違いによる SMFC の栄養塩溶出抑制効果の検討には、(1) の塩橋 SMFC を用いた。アノードとカソードを接続する塩橋の内径を変更することで発電性能が変化することを利用して発電性能の違いによる栄養塩溶出抑制効果を把握した。塩橋の内径をそれぞれ 6、12、20 mm に変更し試験を行った。それ以外の装置構造は(1)と同様とした。サンプリングポートから直上水を採水し、ORP、pH、全窒素、アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、全リン、リン酸態リンの測定を行い、溶出速度の算出を行った。また、同型の装置で回路接続を行わない開回路条件を、各塩橋の条件でそれぞれ運転を行った。評価は各実験条件の SMFC 適用系と開回路系の溶出速度比を求め、各 SMFC の平均電流値を基に、発電性能と栄養塩溶出抑制効果の比較を行った。

SMFC による底質浄化の進行に伴う栄養塩溶出抑制効果の把握は、SMFC 適用 0 ~ 30 日目(前半)と 30 ~ 60 日(後半)の異なる期間で測定した栄養塩溶出速度から検討した。実験には前述の塩橋の内径が 20 mm の装置を用いた。試験は、0 ~ 30 日目までの期間で栄養塩溶出量の経時変化を測定した後、直上水をすべて交換して 30 日目以降新たに栄養塩溶出量の経時変化を測定した。両期間における栄養塩溶出速度の変化から底質浄化の進行の影響を評価した。

(3) 実環境適用時における様々な環境要因の変化が SMFC の底質改善や栄養塩溶出抑制効果に影響を与える可能性が考えられる。しかしながら、実環境に直接適用すると種々の条件が複雑に作用するために個々の影響を把握することが困難である。そこで、室内試験において環境条件を個別に変更することで、その影響を把握した。本研究期間では、日照条件および水温の影響について実施した。日照条件の検討には(2)の塩橋内径 20 mm の装置と同寸法のものを使用した。日照条件として、夜間を想定して遮光を行った条件と日中を想定して LED 照射を行った条件で実験を行った。本試験では明確な差が得られるようにいずれの条件も日照条件は一定とした。このほか比較のために開回路の対象条件も同時に運転を行った。開回路条件は常に遮光とした。サンプリングポートから直上水を採水し、ORP、pH、全窒素、アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、全リン、リン酸態リンの測定を行い、溶出速度の算出を行い、日照条件の違いによる性能差を比較した。

水温の影響評価は、運転温度を 10、20、30 の三条件に設定した SMFC を運転し、各温度条件での開回路条件との溶出速度の差から溶出抑制効果を比較した。水温の影響評価では塩橋を用いた SMFC ではなく、カソードに白金付き炭素電極を用いることでカソードを小型化し、アノードへの酸素透過を抑える装置構造とした。装置は 500 ml のメスシリンダー(内径 50 mm)を使用し、底質は東京湾より採取した底質を 100 ml 充填し、直上水には人工海水を使用した。アノードはカーボンフェルトを、外部抵抗は 1,000 Ω をそれぞれ使用した。サンプリングポートから直上水を採水し、ORP、pH、全窒素、アンモニア態窒素、全リン、リン酸態リンの測定を行い、溶出速度を算出した。

4. 研究成果

(1) 塩橋を使用した SB-SMFC は運転開始後直ちに発電が開始され概ね安定した発電が行われており、その平均の電流密度は 41 mA/m² であった。また、塩橋によりアノードとカソードを隔てることでアノードの水槽内の DO を 0.5 mg/L 以下に制御することが可能であった。このことから、本装置構造であれば、ラボスケールにおいても SMFC を運転しながらもカソードからの底質への酸素投下抑制が可能であったといえた。

図 2 に SB-SMFC と SB-Control の栄養塩溶出量の経時変化を示した。溶出量は窒素成分の方がリン成分に比べ 5 倍以上溶出量が多かった。全窒素(TN)のうち半分程度がアンモニア態窒素(NH₄-N)であり、硝酸、亜硝酸はほぼ検出されなかったことから残りの成分は有機態窒素であると考えられた。SMFC による窒素成分の溶出抑制効果は実験開始直後より確認され、21 日目における TN 溶出量は、SB-SMFC 系で 3.7 g-N/m² と、SB-Control の 4.5 g-N/m² に比べ 8 割程度まで溶出量が低下していた。この減少の多くはアンモニア態窒素の減少によるものであった。全リン(TP)はそのほとんどがリン酸態リン(PO₄-P)であった。窒素成分に比べ SMFC によるリン成分の溶出抑制効果はわずかであり、実験開始 21 日目の全リン溶出量は SB-SMFC で 0.61 g-P/m² で、SB-Control の 0.68 g-P/m²

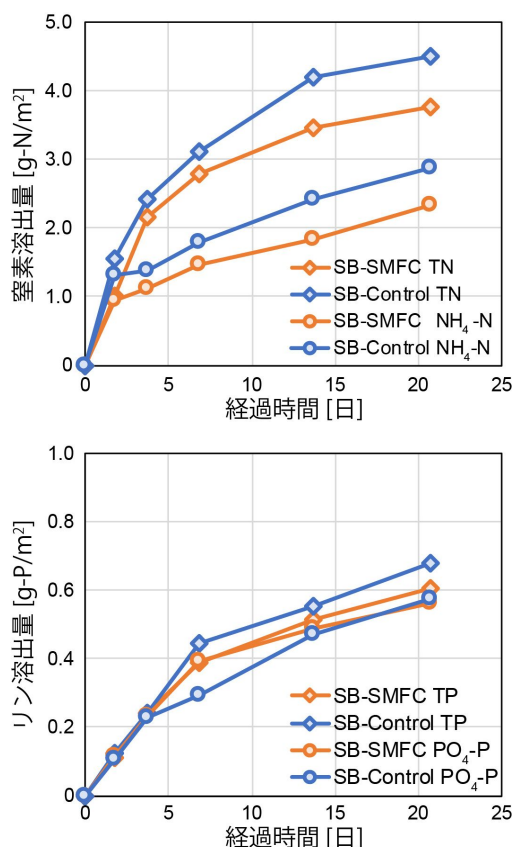


図 2 SB-SMFC の溶出抑制効果
(上: 窒素、下: リン)

と比べると1割程度溶出が抑制されていた。

溶出量の経時変化から計算した溶出速度はTNでは、SB-Controlで0.177 g-N/m²/day、SB-SMFCで0.124 g-N/m²/dayとSMFCの適用により3割近く溶出抑制が可能であった。TPの溶出速度は、SB-Controlで0.029 g-N/m²/day、SB-SMFCで0.026 g-N/m²/dayと1割程度溶出の抑制が可能であった。塩橋を用いたSMFCを構築することでSMFCを適用したままの溶出抑制速度を把握得ることが可能であった。また、SMFCを適用することでTNでは3割、TPでは1割の溶出抑制が可能であることが示された。

(2) 塩橋の内径によって、各SMFCの発電性能は変化した。平均電流密度は、それぞれ内径6 mmでは12 mA/m²、内径12 mmでは30 mA/m²、内径20 mmでは55 mA/m²であった。この要因としては、塩橋の断面積変化によって内部抵抗が変化したことが要因であると考えられる。実際に、内部抵抗は内径6、12、20 mmでそれぞれ3,700、3,000、650 Ωであった。内径20 mmで内部抵抗が内径12 mmに比べ大きく低下したものの、電流密度の上昇は限定的であった。この要因としては、カソード反応などの塩橋以外の抵抗成分で流速が生じたと考えられた。

図3に各電流密度の違いによる栄養塩溶出抑制効果の比較を示した。溶出速度比が小さいほど溶出抑制効果が高いことを示す。窒素成分においては電流密度30 mA/m²で溶出抑制効果が最大となり、55 mA/m²では溶出抑制効果の低下が観察された。この要因としては、電流密度の増大は底質内での有機物分解に由来することから、有機物分解量の増大によって溶解性の有機態窒素量が増大したためと考えられる。その結果、30 mA/m²に比べ溶出抑制効果が低下したものと考えられた。また、NH₄-Nで溶出抑制効果の低下が大きいことも分解促進により有機態窒素がアンモニア態窒素まで分解された結果と考えられた。一方で、リンの溶出は、概ね電流密度が大きいほど高い溶出抑制効果が得られる傾向にあった。窒素、リンともにSMFCによる底質からの栄養塩溶出抑制効果は発電量に影響することが示唆されたが、高い発電性能が溶出抑制に効果的では無い可能性が示された。発電量の増加に伴う底質内部での有機物分解促進が影響していると考えられ、底質からの栄養塩溶出抑制を効果的に発揮するためには、発電性能の制御が必要であることが示唆された。

図4に底質浄化の進行に伴う栄養塩溶出抑制効果の変化を示した。SMFCを適用していない開回路条件でも前半よりも後半で栄養塩溶出速度が低下する傾向が見られた。これは、回分試験による底質中の栄養塩の枯渇のためと考えられる。全窒素(TN)では、前半に比べ後半で大きな溶出抑制効果が得られた。これは、SMFCの適用によって前半で易分解性の有機態窒素成分が分解されたことによるものと示唆された。そのほかの栄養塩類の開回路条件に対するSMFCの溶出速度の比は、後半で若干高くなる傾向にあったが、前半と後半で概ね同等であった。このことから、SMFCの栄養塩溶出抑制効果は、通常環境(開回路条件)の栄養塩溶出速度に影響を受けることが示唆されるとともに、後半でもSMFCの栄養塩溶出抑制効果は継続して得られていたといえた。SMFCの適用によって底質改善が進んだとしても栄養塩の溶出速度抑制効果は維持されることが示唆され、SMFCの長期適用の底質改善と栄養塩溶出抑制が可能であることが示唆された。

(3) SMFCの発電性能は日照の有無による影響は殆どなく、日照の有無に関わらず平均で300mV(50 mA/m²)であった。このことから日照条件はSMFCの発電性能に直接影響を及ぼさないことがわかった。一方で、日照有りの条件において直上水で藻類が増殖することで、直上水中の栄養塩類の濃度が大きく変動したため、栄養塩溶出速度の算出が困難であった。実環境か

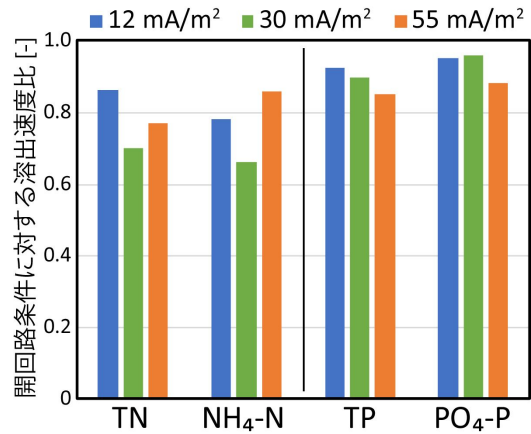


図3 電流密度の違いによる栄養塩溶出抑制効果

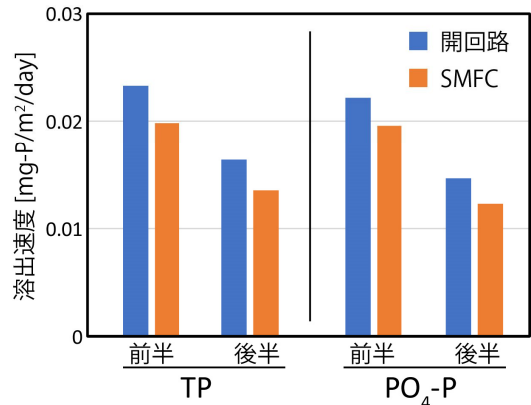
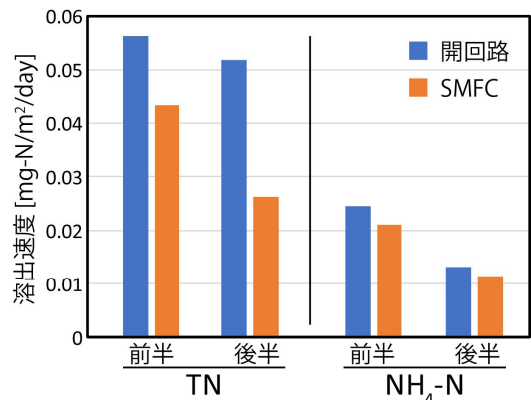


図4 底質改善に伴う栄養塩溶出抑制効果の変化(上: 窒素、下: リン)

ら採取した底質を使用している都合上、藻類の増殖を抑制することが困難であり、正確な栄養塩溶出速度の算出は不可能であった。しかしながら、藻類が増殖するまでの期間では日照の有無による直上水中の栄養塩濃度に大きな差異は無かったことから、日照条件はSMFCの栄養塩溶出抑制効果に影響をおよぼさないことが示唆された。

図5に水温の変化によるSMFCの栄養塩溶出抑制効果の影響を示した。SMFCの発電性能は、水温によって異なり、最大電力密度は10、20、30でそれぞれ3.3 mW/m²、8.1 mW/m²、9.0 mW/m²と水温が高いほど性能が向上した。底質からの栄養塩溶出は、10条件下ではSMFC適用しない場合においても溶出量が少なく、30の溶出量に比べ1/3以下であった。このため、SMFCによる栄養塩溶出抑制効果も10条件では、他に比べて過大評価されている可能性もあるが、低水温条件でもSMFCの栄養塩溶出抑制効果が得られることが示された。水温が上昇することで底質からの栄養塩溶出速度も大きくなり、全窒素では開回路条件では20で86 mg-N/m²/day、30では105 mg-N/m²/dayと上昇していた。これに対し、SMFC適用時では、20で58 mg-N/m²/day、30では64 mg-N/m²/dayと、その上昇量が抑えられており、SMFCの栄養塩溶出抑制効果は広い水温域でその効果を見込めることが示された。

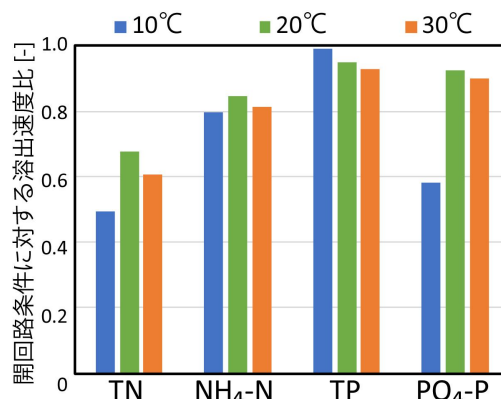


図5 水温の溶出抑制への影響

(4) 研究を通して、これまで明らかとなっていなかったSMFCの栄養塩溶出抑制ポテンシャルの一端を明らかとした。SMFCによる栄養塩溶出抑制効果は、窒素やリン成分に対して1~3割程度溶出を抑えられることが明らかとなった。また、SMFCによる栄養塩溶出抑制効果は通年を通して発揮可能であり、新たな底質改善技術としての可能性を広げるものといえる。SMFCによる栄養塩の再溶出抑制効果は、SMFCの発電性能が影響し、最適な栄養塩溶出抑制効果を生かすためには発電性能の制御が必要であることが示唆された。また、日照条件は直接的にSMFCの溶出抑制効果に影響を及ぼさないことや、長期的な運転においてもSMFCの栄養塩溶出抑制効果が発揮されることが明らかとなった。本研究により得られた知見は実環境適用時における運転条件の決定やその効果の見積もりを行う上で重要なものとなる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Keiichi KUBOTA, Tomohide WATANABE, Hideaki MAKI, Gen KANAYA, Hironori HIGASHI, Kazuaki SYUTSUBO, Operation of sediment microbial fuel cells in Tokyo Bay, an extremely eutrophicated coastal sea, Bioresource technology report, peer review, vol.6, 2019, pp. 39-45, DOI: 10.1016/j.biteb.2019.02.001

窪田恵一、楠和也、渡邊智秀、牧秀明、珠坪一晃、堆積物微生物燃料電池による底質改善とアノード設置深度の影響、日本水環境学会誌、査読有、vol. 40、No. 2、2017、pp. 51-57、DOI: 10.2965/jswe.40.51

〔学会発表〕(計12件)

Keiichi KUBOTA, Hideaki MAKI, Tomohide WATANABE, Kazuaki SYUTSUBO, Suppression Of Nutrient Release In Eutrophic Sediment By Sediment Microbial Fuel Cells, World Water Congress & Exhibition 2018, 2018

窪田恵一、塩原大晟、渡邊智秀、珠坪一晃、堆積物微生物燃料電池の適用による底質周辺への影響、第21回日本水環境学会シンポジウム、2018

Keiichi KUBOTA, Kazuaki SYUTSUBO, Tomohide WATANABE, Sediment remediation with harvesting energy by Sediment Microbial Fuel Cell, 12th International Symposium on Green Energy in 2018, 2018

窪田恵一、渡邊智秀、牧秀明、珠坪一晃、閉鎖性水域を対象とした堆積物微生物燃料電池による環境改善技術の評価、第20回日本水環境学会シンポジウム、2017

Keiichi KUBOTA, Kazuya KUSUNOKI, Tomohide WATANABE, Hideaki MAKI, Kazuaki SYUTSUBO, Relationship between the electrical performance and sediment remediation potential of sediment microbial fuel cells, Water and environment technology conference 2016, 2016

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<https://environ.ees.st.gunma-u.ac.jp/>

6．研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。