

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889011

研究課題名(和文)堆積物微生物燃料電池を用いた高効率・省エネルギー型堆積物浄化技術の創生

研究課題名(英文)Development of new generation sediment remediation technology by sediment microbial fuel cell

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) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：汚染底質に対して堆積物微生物燃料電池の適用により、適用しなかった底質に比べ3～4割程度の懸濁BODの低減が可能であり、本技術による浄化促進効果が示された。また、電極設置位置での酸化還元電位の上昇が明らかとなり、硫化水素等の有毒物質の生成抑制が示唆された。堆積物微生物燃料電池のアノード設置位置は底質の浄化ならびに発電性能に大きな影響を与え、設置条件によってはその浄化性能が大きく低下することが示された。

研究成果の概要(英文)：In the present study, sediment microbial fuel cells (SMFC) was applied for the amendment of marine sediment core sample with very high organics and water content taken from strictly anoxic bottom environments. And, we evaluated the effect of difference of anode insertion depth on SMFC. As a results, suspended solid base BOD (SS-BOD) for a sediment microbial fuel cell condition was decreased by 30 to 40% compared to an open-circuit condition. Additionally, sediment near an electrode was observed to a high SS-BOD degradation rate and an elevation of ORP. From this result, applying of SMFC can expect to inhibition of generation of toxic substance as hydrogen sulfide. SMFC's electricity generation performance was make a big difference depending on anode insertion depth. Especially, SMFC of placing anode at only upper side, was observed low electricity generation performance. These results shows that SMFC have some amending effect for organics-rich and reductive sediments.

研究分野：環境工学

キーワード：微生物燃料電池 堆積物微生物燃料電池 底質浄化

1. 研究開始当初の背景

人間活動の活発化によって、河川や海洋、湖沼等に対する水汚濁負荷が上昇している。特に湖沼や内湾等の閉鎖的な水域では水の流入出が乏しいため自浄作用が弱く、環境負荷の増加による富栄養化等の汚染が深刻化している。この汚染により赤潮等のプランクトンの異常増殖が生じ、それらが死滅・沈降する事によって底域に有機物が供給される。その結果溶存酸素が極端に少ない層(貧酸素水塊)が発生・増大し、底質環境に大きな悪影響を与えている。このような底質の環境を改善する方法として、現在の所浚渫工法や覆砂工法等が行われている。しかし、浚渫工法では浚渫に大きなエネルギーが必要となると共に、浚渫土砂は廃棄物として取り扱いをしなければならない等の問題を持つ。他方、覆砂工法では一時的な底質環境の改善が可能では有るが、根本的な解決には至っておらず、浚渫の必要が無い原位置で直接底質浄化が可能となる革新的な省エネルギー型底質改善技術の確立が必要不可欠であると考える。

堆積物微生物燃料電池(Sediment Microbial Fuel Cell)は、底質中にアノード電極(陰極)、その上部の水中もしくは水面にカソード電極(陽極)を設置することで堆積物中(アノード電極)の有機物分解により生じた電子をカソード電極で利用して発電を行う技術である(図1参照)。堆積物微生物燃料電池ではアノード電極からカソード電極への電子の受け渡しによって電子の移動の促進がされると共に貧酸素水塊外で電子が消費される。これまで、堆積物微生物燃料電池ではその環境中からの電気エネルギー回収に大きな注目が集まっている。本研究では、堆積物微生物燃料電池による電子移動の促進効果による、貧酸素水塊となり有機物分解が停滞している底質領域における底質浄化効果に着目した。

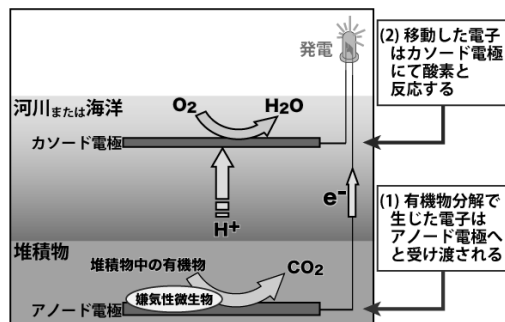


図1 堆積物微生物燃料電池の原理

2. 研究の目的

本研究の目的は、環境汚染が進んでいる底質に電極を直接設置し、底質内の電子移動並びに有機物分解を促進する事で原位置での底質浄化を可能とする堆積物微生物燃料電池による革新的な原位置型省エネルギー型底質浄化技術を開発する事である。

具体的には、堆積物微生物燃料電池適用時における底質の深さ方向と電極設置条件による底質中の有機物分解特性の把握、酸化還元反応の状況解明を行うことで堆積物微生物燃料電池の底質浄化ポテンシャルを明らかとする事を目的とする。また、底質中の菌相解析を行い、堆積物微生物燃料電池に寄与する微生物群の同定を行った。

3. 研究の方法

(1) 底質サンプルコアへの堆積物微生物燃料電池の構築

堆積物微生物燃料電池の底質浄化性能を評価するため、東京湾よりコアサンプルを採取し、直接電極を底質に挿入する事で現地の底質環境を維持したまま浄化試験を行った。

本試験で用いた底質は東京湾より採取した内径3 cmのサンプルコアを使用した。採取したサンプルコアに対して底質高さを10 cmに調整した後に図2に示すようにアノードを設置した。アノードはカーボン板(ニラコ社製 厚さ1.0 mm)を使用し、十字に配置した。電極の幅は2.5 mmとし、高さは底質上部、下部、全体(分割)の系は5 cm、全体(一体)型については10 cmとした。底質上部や底質下部にのみ電極を挿入する系については、電極を設置しない部分についてアクリル板(厚さ2.0 mm)をアノード電極と同様に挿入した。

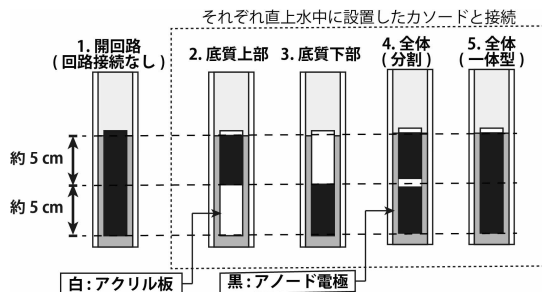


図2 電極設置方法

カソード電極はカーボンフェルト(厚さ6.0 mm、幅30 mm、高さ90 mm)を使用しアノードと同様に十字になるようにアノードの直上水中に設置した。カソード電極は浮力の都合上一部が水面より上に露出している状態であった。アノード、カソード共にチタン線を使用し回路接続を行った。

外部抵抗は全条件で1,000 Ωとし、データロガー(GRAPHTEC社製 midi LOGGER GL220)によって1時間間隔で電位差(電圧)を測定した。堆積物微生物燃料電池による浄化試験中は恒温槽により約18℃に制御された水中にて培養を行った。

(2) 評価方法

データロガーによる電位差の経時変化から、浄化試験中に発電によりアノードからカソードに移動した電子量ならびにCOD量を算出した。また、堆積物微生物燃料電池の底質浄化性能の評価として、浄化試験終了後の底質に対して底質上部・下部で懸濁BOD、VS/TS、ORPの測定を行った。

浄化試験終了後の底質に対して ISOIL for

Beads Beating(ニッポンジーン社)を用いて DNA 抽出を行い、イルミナ社の Miseq による次世代シーケンシングを行った。プライマーは 16S rRNA 遺伝子のユニバーサルプライマー-515f、806r を使用し、古細菌、真正細菌を同時に検出した。

4. 研究成果

(1) 電極設置位置における浄化性能評価

図3に各電極設置条件での経時的な電流値の変化を示した。電流値は計測した電位差と接続した外部抵抗よりオームの法則から算出した。いずれの系においても回分実験開始直後から高い電流値を観測した。開始直後からの高い電流値観測は、廃水処理等に適用される微生物燃料電池ではほとんど観察されず、電流値の上昇まで早くて十数時間、場合によっては1ヶ月程の時間を要することがある。また、回分開始直後に定常状態時の数倍近い電流値が観測され、その後急減している。これは底質内の無機物の酸化により発生した、一時的な微生物反応を伴わない発電であることが考えられた。回分開始より10時間程経過した後再び電流値が上昇する傾向がみられた事から、この時間以降は微生物反応による発電の寄与が増大していった事が示唆された。

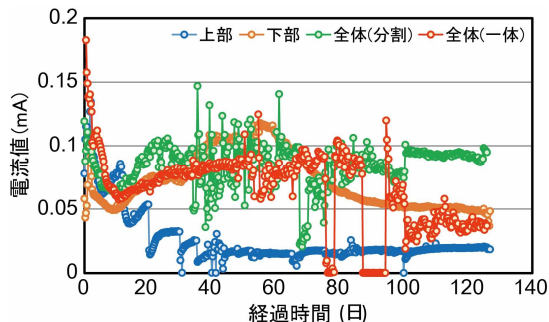


図3 浄化試験中の電流値変化

回分試験中、電極設置条件により発生電流値に違いがみられた。電極を上の方に設置した系では約1ヶ月程度で電流値は低下し、その後非常に低い状態で推移した。一方で電極を下部に設置した系では、徐々に電流値が上昇する傾向がみられ約55日で最大の電流値を示し、その後は徐々に減少していった。電極を上下共に配置した系では、最も長い期間で安定した電流値を得ることが可能であった。上下(一体)については一時接続不良などで電流値が発生しなかった期間があったが、多くの期間で全体(分割)と同等の性能を発揮していたが、運転開始100日目以降は電流値が大きく低下した。上部のみに電極を設置した系で電流値が低かった理由として、本試験ではサンプルコアを使用したため、実環境よりも底質表層に酸素が流入しやすい条件であったと考えられ、上部では底質表面上で酸素による酸化反応が生じることで、カソードへの電子移動等に制限が生じた等の影響が考えられた。他方、下部に設置した系では、

底質内部までは酸素の流入が生じずアノード近傍に酸素が存在しなかったため安定した電流値が観測でき、これより貧酸素水塊の形成されている実環境においても発電が可能であることが示唆された。

図4に浄化試験終了後の底質のORP(数値、mV vs S.H.E.)と懸濁BOD(棒グラフ、hr⁻¹)の結果を示した。全条件のうち全体(一体)については、ORPの測定が出来なかった。

堆積物中のORPは、開回路では-130 mV前後の低い酸化還元電位で嫌気的環境であったが、堆積物微生物燃料電池を適用した系では、電極設置位置でのORPは上昇しており、底質の嫌気的雰囲気抑制されていたといえた。なお、全体(分割)の底質下部におけるORPが電極設置位置にも関わらず低いが、これはORPを電極から離れた部分の底質で測定を行った可能性があり、電極から大きく離れるとその浄化効果が非常に低くなることが示唆された。

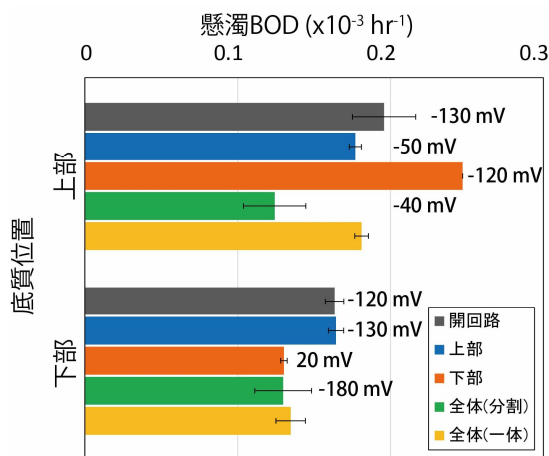


図4 浄化試験後のORPと懸濁BOD

懸濁BODについても、電極設置位置の底質で値が低くなっていた。懸濁BODは底質1gあたりの酸素消費速度の指標であり、この値が高いと酸素消費速度が高い、すなわち底質汚染度が高いといえる。電極上部および全体(一体)の底質上部において他の電極設置位置底質に比べ懸濁BODが高い傾向にあった。この要因として、全体(一体)は全体(分割)に比べ電流値の発揮がやや低かった(図3)。表1に浄化試験中の電流値から算出した累計電荷量とそこから算出したCOD当量($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 4H_2O$)を示した。全体(一体)の累計電荷移動量は全体(分割)に比べ低く、下部のみに電極を設置した系よりも低かった。本系では、一時的な接続不良等のトラブルがあったものの電流値が低かった要因については、よくわかっておらず今後より詳細を確認

表1 試験中の電荷移動量とCOD換算値

	1:開回路	2:上部	3:下部	4:全体(分割)	5:全体(一体)
累計電荷量 [C]	-	199	557	649	497
COD当量 [mgCOD]	-	16.5	46.2	53.8	41.2

する必要があった。また、電極(一体)では、下部の懸濁 BOD の値は低かったが上部では、それに比べ非常に高かった事等から、電極の設置条件によっては、優先的に浄化が促進される位置が存在することが示唆された。

(2) 堆積物微生物燃料電池に寄与する底質微生物の菌相調査

図 5 に門レベルでの菌相解析結果を示す。本研究では、開回路、堆積物微生物燃料電池の各電極設置条件全てで底質上部下部の菌相解析を行ったが、採取箇所で大変な菌相の変化が無かったため、開回路条件と堆積物微生物燃料電池適用系での比較とした。両条件において菌相に大きな変化はなく、全てのサンプルで Simpson の多様度指数が 0.98 以上と非常に高い多様性を示した。

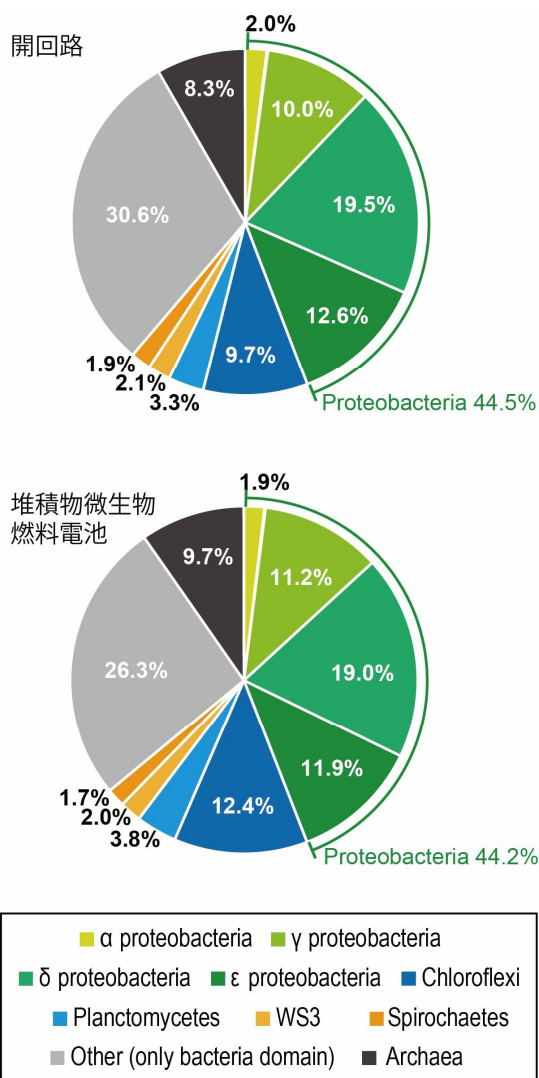


図 5 菌相解析結果

開回路系、堆積物微生物燃料電池適用系共に全体の 44%以上が Proteobacteria 門に属する細菌群から構成されていた。この中でも特に proteobacteria 綱に属する細菌群の割合が多く、両系共に 19%以上の割合で検出された。proteobacteria 綱には、発電微生物である *Geobaccter* 属等が属しており、発電に寄与する微生物群が存在する事が示唆さ

れた。一方で Proteobacteria 門に属する細菌群の中でも proteobacteria 綱に属する細菌群はほとんど検出されなかった。また、Chloroflexi 門に属する細菌も多く検出され、この門のみ微生物燃料電池を適用した系では開回路系よりもその存在割合が増加していた。この門には非紅色硫黄細菌や未培養の海洋性微生物群などが属しており、既往の知見でも堆積物中に多く検出される事が知られている。

本研究では、開回路系と堆積物微生物燃料電池適用系で大きな微生物菌相の変化は見られなかった。この要因としては堆積物中に微生物が長期間保持されやすい事や、堆積物微生物燃料電池による菌相変化の影響は電極の近傍のみに生じている可能性が示唆された。このため、分析手法の変更や堆積物微生物燃料電池に使用した電極付着物を植種源とした微生物燃料電池の運転といった、より微生物菌相変化が生じやすい条件での調査が必要であった。

(3) まとめ

東京湾の現地より採取した底質サンプルコアに堆積物微生物燃料電池を適用し浄化試験を行った。堆積物微生物燃料電池を適用した系では、約 4 ヶ月の運転により、適用しなかった底質に比べ 3~4 割程度の懸濁 BOD の低減が可能であり、堆積物微生物燃料電池による浄化促進効果が示された。また、電極設置位置での酸化還元電位の上昇が明らかとなり、硫化水素等の有毒物質の生成抑制が示唆された。堆積物微生物燃料電池のアノード設置位置は底質の浄化ならびに発電性能に大きな影響を与え、設置条件によってはその浄化性能が大きく低下することが示された。本試験においては底質の表層よりもより深層にアノードを設置した方が高い浄化性能ならびに発電性能が得られた。

微生物菌相解析においては、開回路系と堆積物微生物燃料電池ではその菌相に大きな変化は無かった。底質中に通常存在する微生物群が発電に寄与していた事が示唆されたものの、比較的多く検出された微生物群の多くは未培養の微生物群に属しており、これまでの微生物燃料電池関連で報告されていない微生物群もであったことから、より詳細な調査が必要であるといえる。

<引用文献>

S.P. Jung *et al.*, Power Generation and Anode Bacterial Community Compositions of Sediment Fuel Cells Differing in Anode Materials and Carbon Sources. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 315 – 326
 C.E. Reimers, *et al.*, Redox effects on the microbial degradation of refractory organic matter in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121

(2013) 582-598

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 4件)

窪田 恵一、渡邊 智秀、牧 秀明、珠坪 一晃、堆積物微生物燃料電池を利用した底質浄化の試み、第49回日本水環境学会年会、2015/3/16、pp. 28. 金沢大学(石川県)

K. KUBOTA, T. WATANABE, T. YAMAGUCHI, K. SYUTSUBO, Characterization of wastewater treatment by two microbial fuel cells in continuous flow operation, AGRO2014, 2014/11/26, pp. 58-65. ザ クラウンパレス新阪急高知(高知県)

K. KUBOTA, T. WATANABE, H. MAKI, K. SYUTSUBO, Evaluation of amending effect for marine sediment by Sediment Microbial Fuel Cells, WET 2014/6/29, pp. 26. 早稲田大学(東京都)

窪田 恵一、石原 佑樹、木元 貴紀、渡邊 智秀、エアカソードの拡散性能変化による微生物燃料電池への影響評価、第50回環境フォーラム、2013/11/20、pp. 71-73. 北海道大学(北海道)

[産業財産権]

出願状況(計 1件)

名称：底質改善方法及び底質改善装置
発明者：珠坪 一晃、牧 秀明、窪田 恵一
権利者：同上
種類：特許
番号：特許願 2015-50709
出願年月日：平成 27 年 3 月 13 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)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