

VII—48

微小電極を用いた生物膜内の水素ガス濃度の測定

八戸工業大学 正〇佐藤 久
北海道大学大学院 正 岡部 聡

1. はじめに

現代の大量資源消費型文明社会では多量の化石燃料が消費され、これに伴う CO_2 の排出は地球温暖化を引き起こしている。今後はこのような社会システムを是正し、持続的発展を可能とするシステムを構築することが求められている。産業から民生に至るまでの CO_2 排出量を抑制するための方策として、化石燃料に替わる新エネルギーとして水素ガス(H_2)を使用することが提案されている。 H_2 は燃焼時には基本的に水のみを生成し、 CO_2 のような環境に悪影響を与える物質を放出しない。また、 H_2 は近年著しく開発が進んでいる燃料電池の燃料となる。現在のところ燃料電池のための H_2 は物理化学的な方法(水の電気分解、化石燃料(ナフサや天然ガス)の改質、有機物(アルコールやメタン)の改質、化学物質の改変、等)と生物学的な方法(アルコール、メタン、シクロヘキサン、ナフタレンの改質、水素生成細菌を用いた水素発酵、等)で生産されている¹⁾。これらの方法を比較した時、生物学的な方法は常温常圧の条件下で反応が進行するため、物理化学的な方法に比べてエネルギーを節約できる、特殊なリアクターを必要としないといった利点があることが知られている。しかしながら、生物学的反応であるが故にその反応速度が遅く、現在のところ生物学的 H_2 生成リアクターを用いて安定的かつ高効率に H_2 を生成することは難しい。今後、リアクターの安定化、高効率化を達成するためには、リアクター内の H_2 生成機構を明らかにすることが不可欠となると考えられる。そこで本研究では、有機性廃棄物(下水)から H_2 を生成している生物膜内の H_2 生成反応を解析するために H_2 微小電極を開発した。加えて、これら微小電極を用いて生物膜内の H_2 生成領域および生成速度を検討した。

2. 実験方法

本研究では青森県八戸市東部終末処理場の汚泥濃縮槽からの返流水が流入するマンホール内に形成された嫌気性生物膜を用いて実験を行った²⁾。このマンホールは汚泥濃縮槽より約 10m 下流に位置する。マンホールの底から高さ約 5cm までの部分は常時返流水が満たされており、返流水は間欠的に流入するため、水深は最大約 20cm まで周期的に変動する。このマンホール内を流れる返流水の水質を 2002 年 5 月から 12 月の間測定した。このマンホール内にモルタル供試体(早強ポルトランドセメントおよびセメント強さ試験用標準砂を用いて作製、高さ 48cm×4cm×4cm)を固定した。設置から約 1 ヶ月後にモルタル供試体に付着した生物膜を供試体と共に採取した。この生物膜は常時水面下に存在していた。

採取した生物膜内の H_2 濃度分布を H_2 微小電極を用いて以下の手順により測定した。供試体を実験室に持ち帰り、微小電極測定用培地(4L)が満たされた容器内に測定する生物膜が付着した側面を上にして固定した。測定用培地の組成(mM)は、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.45)、 CaCl_2 (0.04)、 NH_4Cl (1.52)、 K_2HPO_4 (4.6)、 KH_2PO_4 (3.7)、Glucose(2.0)とし、pH を約 7.0 に、 O_2 濃度を 30 μM 以下に調整した。供試体を容器内に固定した後、約 1 時間生物膜を培地内で馴致した。その後、微小電極を生物膜表面から 100 μm 間隔で生物膜内に挿入し、 H_2 濃度分布を測定した。測定中は培地をスターラーで攪拌し生物膜表面に約 5cm/s の流速を与えた。測定は 2003 年 4 月から 12 月の間定期的に行った。

3. 結果

マンホール内の水質(平均値±標準偏差)は、 $\text{O}_2=80\pm20\mu\text{M}$ 、水温は $18\pm3.4^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=6.9\pm0.2$ であった。有機物濃度は $\text{COD}=230\pm75\text{mg/L}$ 、 $\text{DOC}=110\pm46\text{mg/L}$ と比較的高かった。 $\text{ORP}=-1.7\pm36\text{mV}$ 、 $\text{H}_2\text{S}=200\pm95\mu\text{M}$ 、 $\text{NH}_4^+=3850\pm1200\mu\text{M}$ であったことから、下水が嫌気的であったことが明らかとなった。また、 $\text{SO}_4^{2-}=170\pm205\mu\text{M}$ 、 $\text{NO}_3^-=10\pm20\mu\text{M}$ 、 $\text{NO}_2^-=15\pm50\mu\text{M}$ であった。設置から約 1 ヶ月後、供試体の底から高さ約 20cm (すなわち下水中および水面付近に位置する供試体)の部分には灰色のゲル状の嫌気性生物膜が形成されていた。

Fig. 1 に典型的な嫌気性生物膜内の H_2 濃度分布(値は平均濃度、誤差線は標準偏差)および濃度分布から算出した H_2 生成速度分布を示した。測定用培地内には H_2 は検出されなかったものの、膜表面付近では H_2 が検出され、 H_2 濃度は膜深さ方向に増大し、深さ約 2000 μm の地点において最大となった(Fig. 1A)。最大 H_2 濃度は約 200 μM であり、この値は約 0.25atm(=約 25kPa)の H_2 分圧に相当する。生物膜採取時期により生物膜内最大 H_2 濃度は異なった(約 30～約 300 μM)。 H_2 生成速度分布図から、 H_2 は深さ 800～1800 μm の領域で生成されていたことが明らかとなった(Fig. 1B)。 H_2 生成速度は深さ 1000 μm の地点で最大(7.9 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$)となった。 H_2 は測定用培地中のグルコースや生物膜内に存在した有機物が水素生成細菌により分解されたことにより生物学的に生成されたと考えられる。また、 H_2 は膜表面から深さ 800 μm の領域で消費された。 H_2 消費速度は深さ 400 μm の地点で最大(6.0 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$)となった。 H_2 はメタン生成細菌により嫌気的に、または測定用培地中に存在した O_2 により好気的に消費されたと考えられる。

Fig. 2 に測定用培地中の SO_4^{2-} 濃度を 0～10mM に段階的に調整した場合の嫌気性生物膜内 H_2 濃度分布(値は平均濃度、誤差線は標準偏差)を示した。測定用培地中に SO_4^{2-} が存在しない場合、深さ 2000 μm の地点において平均 H_2 濃度は約 55 μM であった。測定用培地に約 5mM となるように SO_4^{2-} を添加したところ、最大 H_2 濃度は約 30 μM に減少

した。さらに測定用培地に約 10mM となるように SO_4^{2-} を添加したところ、生物膜内において H_2 は枯渇した。また、測定用培地中の NO_3^- 濃度を 0~5mM に段階的に調整し嫌気性生物膜内の H_2 濃度分布を測定したところ、 NO_3^- 濃度が 5mM の条件下において生物膜内の H_2 は枯渇した。さらに、 O_2 濃度を 0~200 μM に段階的に調整し嫌気性生物膜内の H_2 濃度分布を測定したところ、深さ 1000 μm の地点の平均 H_2 濃度は約 140 μM から約 40 μM に減少した。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- および O_2 濃度の増大に伴い H_2 濃度が減少した理由として、これら電子受容体の添加により多種多様な細菌の活性が高まり、電子供与体として H_2 が消費されたこと、水素生成細菌が他の細菌との有機物をめぐる競合に敗れたことが考えられる。

4. 考察

一般に H_2 は多種多様な細菌の電子供与体であるため、環境中において容易に消費され、検出されることはまれである。本研究においても生物膜外において H_2 が検出されることはなかった。しかしながら、 H_2 微小電極の適用により、生物膜内という局所的な空間においては H_2 が存在する場合があることが明らかとなった。本研究室において、微小電極を用いて河川底泥内、UASB グラニューール内、水田の底泥内、下水処理プロセスで用いられた好気性生物膜内の H_2 濃度を測定したものの、いずれのサンプルにおいても H_2 は検出されなかった。本研究において嫌気性生物膜内でのみ H_2 が検出された理由については明らかにできなかったため、今後の研究課題である。生物膜内に H_2 が蓄積することは、 H_2 生成リアクターから効率よく H_2 を回収するためには生物膜内部に着目すべきであることを示唆している。また、 CH_4 発酵プロセスにおいては H_2 分圧を 10^{-4}atm 以下に維持する必要があることが知られている。本研究の結果は、たとえリアクター内に H_2 が検出されなくても生物膜内に H_2 が蓄積し、 CH_4 発酵プロセスが不安定になる可能性を指摘している。従って、今後は H_2 微小電極を用いて CH_4 発酵プロセスに用いられる生物膜内の H_2 濃度を測定することが望まれる。

本研究で解析した生物膜内では H_2 生成領域と H_2 消費領域が異なった。 H_2 生成リアクターを運転する場合、リアクター内で H_2 消費反応を抑制する必要がある。今後、 H_2 生成領域と H_2 消費領域が分離した要因を明らかにし、これらを人為的に制御可能となれば、 H_2 生成リアクターの H_2 生成効率を高めることができると考えられる。本研究では SO_4^{2-} 、 NO_3^- および O_2 濃度の増大に伴い H_2 濃度が減少する(すなわち H_2 生成効率が低下する)ことを明らかにした。この結果から、 H_2 生成リアクター内から SO_4^{2-} 、 NO_3^- および O_2 を排除することで H_2 生成速度を高めることができる可能性が示唆された。

4. 結論

本実験では H_2 微小電極を用いて下水管内から採取された嫌気性生物膜内の H_2 濃度を測定した。この結果から、生物膜外に H_2 が存在しない条件下においても生物膜内には H_2 が蓄積している場合があることを明らかにした。また、液本体中の SO_4^{2-} 、 NO_3^- および O_2 濃度の増大に伴い生物膜中の H_2 濃度が減少することが明らかとなった。今後は生物膜内に H_2 が蓄積する要因を明らかにするとともに高効率の H_2 生成リアクターの開発を試みる。

参考文献

- 1) 田口文章 (2003) 水素生成細菌による水素の製造、バイオインダストリー、20(11)、64-68。
- 2) 佐藤久 他 (2003) 微小電極を用いた下水道構造物の腐食機構の検討、第58回土木学会年次講演会講演概要集、373-374。

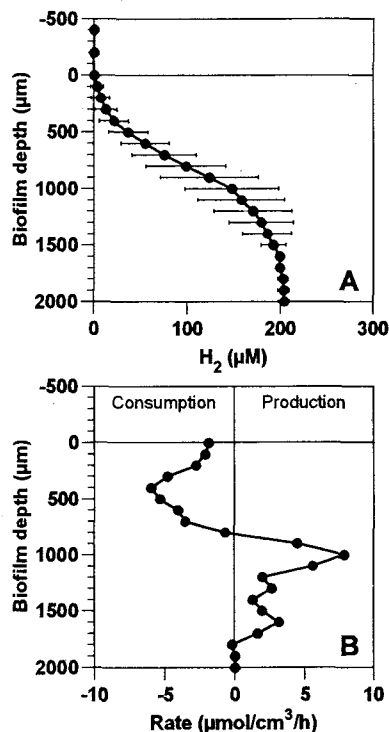


Fig. 1 Average H_2 concentration profile (A) and the profile of H_2 production rate (B) in the anaerobic biofilm.

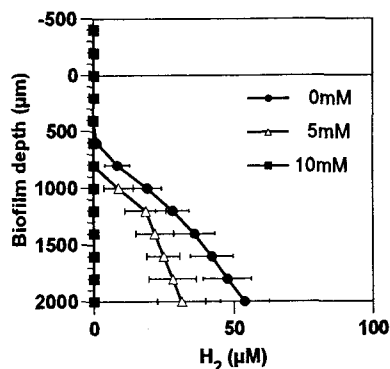


Fig. 2 Average H_2 concentration profiles in the anaerobic biofilm, which was incubated at 0, 5 and 10mM of SO_4^{2-} step by step.