

(68) 一槽型微生物燃料電池による 連続廃水処理性能と発電性能の評価

窪田 恵^{1,2*}・Wilasinee Yoochatchaval²・山口 隆司¹・珠坪 一晃²

¹長岡技術科学大学 環境システム工学専攻 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

²独立行政法人国立環境研究所 水土壤環境研究領域 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

* E-mail: kubotak@stm.nagaokaut.ac.jp

本研究では、微生物燃料電池の廃水処理への適用に関する基礎的知見の収集を目的として、一槽型の微生物燃料電池を用いた糖系合成廃水の連続処理試験を行った。その結果、出力密度 $42 \text{ mW/m}^2 (0.49 \text{ W/m}^3)$ を発揮した。また、アノード槽でのメタン生成の増大と発電効率の低下の防止に廃水へのクロロホルム添加(20 mg/L)の有効性が示された。微生物燃料電池の出力向上にはアノード電極面積の増加が有効であり、電極の追加により出力密度が 0.64 W/m^3 まで上昇した。アノード槽の各部位(電極、隔膜、壁面)に付着している微生物について16S rRNA遺伝子を標的としたPCR-DGGE法による菌叢解析を行った結果、電極には *Rhodocyclus* 属や *Spirochaeta* 属に属する微生物が優占的に存在しており、発電への寄与が示唆された。

Key Words : anaerobic treatment, anode, air-cathode, Microbial Fuel Cells, microbial structure

1. はじめに

微生物燃料電池(Microbial Fuel Cells)は、微生物を反応触媒として用いることで、有機物の酸化の際に発生する電子を回収して発電を行う技術である。廃水に含まれる有機物から直接電気エネルギーを回収可能であること、余剰汚泥の発生が抑制される等の利点を有するため、省・創エネ型の次世代の廃水処理技術として期待されている^{1,2)}。しかしながら、微生物燃料電池による廃水処理の実現のためには、十分な処理水質の確保や 出力性能の発揮(1 kW/m^3 以上を目標)等の課題が残っている³⁾。

微生物燃料電池には大きく分けて二槽型と一槽型の二つの形式がある⁴⁾。二槽型はカソード槽を設置し、槽内溶液の溶存酸素や、硝酸性窒素をカソードの電子受容体として利用する⁵⁾。これに対し、一槽型ではカソード槽を設置せず、大気中の酸素を直接電子受容体として利用する。一槽型の方が省スペース化や、エネルギーの損失の少なさの点で二槽型よりも優れており、より廃水処理技術への適用に向いているとされる⁶⁾。これまでの、一槽型微生物燃料電池による廃水処理に関する研究の多くは小型の装置を用いた回分処理にとどまっている⁷⁾。小型装置での回分式の処理実験ではアノード槽への酸素混

入等の外乱の影響を受けやすく正しい性能評価が難しい。また、MFCによる廃水の長期処理試験運転により、隔膜等の部材の劣化が生じ発電性能が低下すると考えられる。しかし、一槽型微生物燃料電池による連続廃水処理に関する知見は不足しており、技術実用化の可能性は未だ未知数である。

本研究では、一槽型微生物燃料電池の連続運転に関する基礎的知見の収集を目的として、糖系合成廃水の連続処理を行い、その処理性能、出力性能の評価を行った。特に、装置立ち上げ期間(運転初期)におけるMFCの発電性能の変化を観察すると共に、長期運転によるMFC構成部材の劣化による影響等を把握し、廃水の連続処理における発電性能の評価を行った。また、安定的な出力を得るためにアノード槽におけるメタン生成の反応の抑制試験を行った。さらに有機物分解や発電に関わる微生物に関する詳細な知見を収集するため、16S rRNA遺伝子を標的としたPCR-DGGE法によりアノード電極、アノード槽壁面、隔膜に付着した菌叢の比較を行った。この他、より高い出力を得るための検討としてアノード電極面積の変化が出力性能へ及ぼす影響の評価を行った。

2. 実験方法

(1) 実験装置及び運転条件

図1に廃水の連続処理実験に使用した一槽型微生物燃料電池装置(以下、MFC)の概要を示す。アノード槽の液有効容積は0.8 Lで、運転温度は、空調により約20℃に制御した。廃水の供給は当初アノード槽の下部(図1 流入口1)より行っていたが、アノード槽内に淀みが観測されたため、実験開始より35日目以降は供給箇所をアノード槽上部(図1 流入口2)に変更し運転を行った。

燃料電池の構成部材として、アノード電極には、寸法58 x 180 mmのカーボンクロスを使用した。アノード電極への植種微生物は、常温(約20℃)で長期培養を行った嫌気性汚泥を使用した。カソード電極には、触媒としてPtを一側面に1 mg/cm²塗布したカーボンクロスを使用し、その有効面積は40 x 165 mmであった。アノード槽とカソード電極を隔てる隔膜は、プロトン交換膜であるNafion 117[®] (以下Nafion)を使用した。なお、Nafionは前処理として、30%過酸化水素水、純水、0.5 M硫酸、純水の順に各一時間煮沸し、不純物の除去を行った後に使用した。アノード電極とカソード電極間に接続した外部抵抗は運転状況に応じて最大出力密度を発揮する抵抗値のものを選択した。また、280日目以降はアノード槽内にカーボンクロス(寸法58 x 155 mm)を図1のGの位置に追加挿入した。

スクロースを主な有機物源とする合成廃水を連続処理

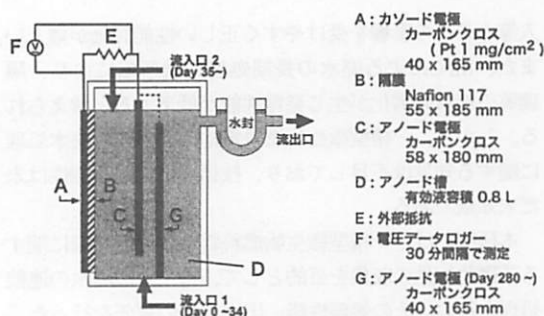


図1 一槽型微生物燃料電池リアクターの概要

表1 供試合成廃水組成

COD conc.	mg/L	Trace elements	mg/L
Sucrose	950	FeSO ₄ ·7H ₂ O	7
Yeast extract	50	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.17
total COD	1,000	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.15
		H ₃ BO ₃	0.06
Basal Mineral		MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.5
	mg/L	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.04
NaHCO ₃	2,000	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.025
Na ₂ S·9H ₂ O	20	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.027
KH ₂ PO ₄	33		
NH ₄ Cl	37		
MgCl ₂ ·6H ₂ O	13		
CaCl ₂ ·2H ₂ O	33		

試験に用いた(表1)。廃水の有機物濃度は1,000 mgCOD/Lのうち95%がスクロース、5%が酵母エキスを構成されている。また、流入廃水のORPを低く制御する目的で硫化ナトリウム九水和物を20 mg/L添加した。水理学的滞留時間(HRT)は24時間になるよう調整を行った。

(2) 廃水処理性能、出力性能評価法

水質分析は流入水と流出水について行い、流入水のサンプリングは流入ポンプ手前で、流出サンプルは水封用U字管から直接サンプリングを行った。CODの測定はHACH社の重クロム酸カリウム法で測定を行った。サンプル中の揮発性脂肪酸はFID(島津、GC-2014)ガスクロを使用して分析を行った。ガス組成分析についてはアノード槽気相部のガス試料0.5 mlをTCD(島津、GC-8A)ガスクロによる分析に供した。

MFCの出力電圧は電圧データロガー(T and D Corporation, VR-71)を用いて30分間隔で測定を行った。MFCの電気化学的特性は、6.9 ~ 4,000 Ωの間の抵抗を用いて評価した。最初4,000 Ωを接続し出力が安定後、外部抵抗値を徐々に小さくしながら各抵抗接続時の電圧値を測定し、最大出力密度、内部抵抗の計算を行った。

(3) PCR-DGGE法によるアノード槽内微生物の菌叢解析

定期的に、アノード槽内の微生物を採取し、I-SOIL for Beads Beating (ニッポンジーン)を用いてDNA抽出を行った。サンプルの採取はアノード電極に加え、アノード槽壁面、隔膜からも行い電極以外に付着する微生物に関する調査も行った。なお、採取したサンプルが少量であったため、抽出操作中のサンプルロスを防ぐ目的でマニュアル記載のBeads Beatingの代わりに超音波処理による細胞の破碎と70℃での溶菌時間の延長を行った。

抽出DNAを鋳型としてTouch Down PCRにより16S rRNA遺伝子の増幅を行った。使用したプライマー対は真性細菌について⁸⁾は、341F(5'- CCTACGGGAGGCAGCAG-3')と534R(5'- ATTACCGGCTGCTGG-3')、古細菌について⁹⁾は、PARCH340F(5'- CCTACGGGGYGCASCAG-3')と519R(5'- TTACCGGCKGCTG-3')をそれぞれ用いた。また、真正細菌、古細菌共にフォワードプライマーには5'末端にGCクランプ(5'- CGCCCGCCGCGCGCGCGGGCGGGCGGGCGGGCGGCACGGGGG-3')を付加した。

DGGEによるバンドの分離・検出にはDcodeTM (BioRad)を用い、変性剤の濃度勾配(35~55%)を有する10%アクリルアミドゲルで3.5時間電気泳動を行った(200 V、60℃)。電気泳動後、Vistra Green (GEヘルスケア)で30分間染色し、試料中に存在する細菌群由来のDNAバンドを同時に検出した。その後、検出された代表的なバンドを切り出してそこに含まれるDNA断片の塩基配列の決定を行った。

塩基配列の決定には3100 DNA sequencer (Applied Biosystems)を使用した。得られた塩基配列のデータはNational Center for Biotechnology Information (NCBI)のBLAST (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>)で既知細菌由来のDNA塩基配列との相同性を比較し、試料中に存在する細菌群を同定した。

3. 実験結果及び考察

(1) MFCによる廃水の連続処理結果

図2に合成廃水のMFCによる連続処理における処理性能と発電性能の結果を示す。図2(A)にはCOD除去率(%)とアノード電極当たりの出力密度(mW/m^2)を、図2(B)には除去COD当たりの電子回収効率であるクーロン効率(%)と除去CODに対するメタン生成寄与率(%)を示した。また図の上部には接続した外部抵抗の値(Ω)を示した。

実験開始直後は外部抵抗100 Ω を接続し運転を行ったが、観測電圧は非常に低かった。その後、1,000 Ω に接続抵抗を変えた後、実験開始より17~19日にかけて電圧の大きな上昇(100 → 320 mV)と出力密度の増加が観察された。その後も出力密度は緩やかに増加し、最終的(約40日目)に約15 mW/m^2 に達した。図3に実験開始から電圧安定までの期間(~38日目)に測定した電気化学的特性変化を示す。実験開始直後である9日目では観測電圧は低く、電流密度や出力密度等も非常に低かったが、電圧上昇後の23日目ではそれらは大きく増加した。また、その後も最大出力密度は増加していき38日目には54 mW/m^2 と23倍程度に上昇した(図3(A))。この出力性能上昇の要因として、運転継続による電極と微生物間の電子伝達能力の向上が考えられた。図3(B)に示すように23日目における電流-電圧特性曲線は電流密度が0.1 mA/m^2 付近で大きな電圧降下が観察され、電流密度はそれ以上増加せず、大きなエネルギーの損失が生じた。しかし、運転継続により38日目では0.4 mA/m^2 まで電流密度が上昇した。以上より、運転継続によってアノード電極に付着した微生物から電極への電子伝達能力が向上したことによる電流密度増加が出力性能上昇の要因と考えられた。

実験開始より45日目以降は、MFCの最大出力が観測された外部抵抗75 Ω を接続し運転を継続した。外部抵抗変更後も出力密度は増加し、一時的に出力密度は約50日目で60 mW/m^2 (0.70 W/m^3)にまで達した。しかし、その後は減少に転じ実験開始より100日前後には54 mW/m^2 (0.62 W/m^3)程度で安定した。この時の廃水処理性能は、COD除去率25%、電子回収効率であるクーロン効率は12%程度であった。また、処理水中の有機物成分は殆どが酢酸、プロピオン酸のVFA成分(酢酸:60%、プロピオン酸:40%)であった。メタン生成反応は除去CODに対して7%

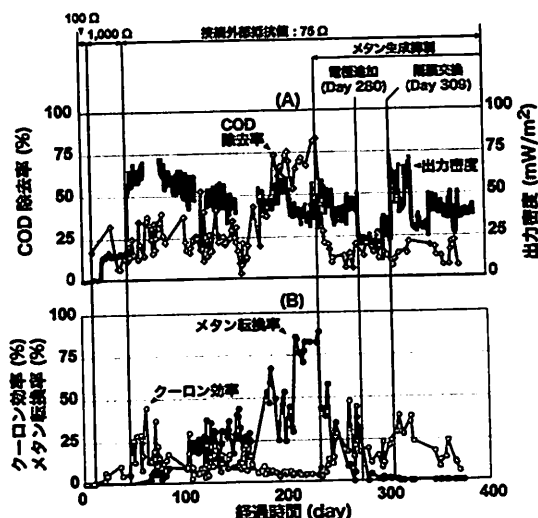


図2 合成廃水の連続処理結果:(A):COD除去率(%),アノード電極面積当たりの出力密度(mW/m^2), (B):クーロン効率(%),除去COD当たりのメタン転換率(%)

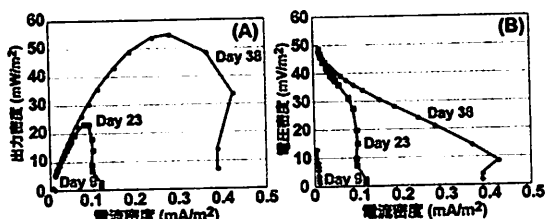


図3 運転初期における電気化学的特性変化:(A):電流-出力特性曲線,(B):電流-電圧特性曲線

程度の寄与であり、クーロン効率と比較して少なく、比較的良好に発電が行えた。

100日目以降、運転経過に伴いメタン生成反応の割合が増加し、100~150日の期間では除去CODに対し27%程度に達した。一方で、COD除去率、クーロン効率はそれぞれ24%、13%程度とメタン生成増加前に比べあまり変化は見られなかった。170日目以降もメタン生成反応の優占化が進行し、最終的(運転開始より200~230日)に除去CODの約80%がメタン生成反応による消費であった。この時、COD除去率も65%にまで大きく増加したが、一方でクーロン効率は5%程度に低下した。また、出力密度は47 mW/m^2 (0.55 W/m^3)から38 mW/m^2 (0.44 W/m^3)に減少が観察された。出力密度減少の要因として、メタン生成による有機物除去が大きく優占化したことで、メタン生成に電子が多く利用され、発電微生物から電極への電子伝達量が減少したことが考えられた。

そこでメタン生成反応を抑制する目的で、実験開始より230日目以降、廃水にクロロホルム(20 mg/L)を添加して運転を行った。これにより、メタン生成は直ちに抑制され、添加開始1ヶ月程度でメタン生成は全く観測されなくなった。このメタン生成抑制により出力密度は42

mW/m² (0.49 W/m²)に改善された。メタン生成抑制に伴い、COD除去率は65%から14%に大きく低下したものの、一方でクローン効率は5%から18%へと大幅に改善された。これらの現象は、メタン生成反応による電子損失が抑制された結果であり、アノード槽におけるメタン生成反応の抑制は微生物燃料電池の良好な発電性能を維持するうえで非常に重要であることが明らかとなった。これまでも微生物燃料電池による廃水処理過程でのメタン生成が報告されている^{10,11)}が、それらの除去CODに対するメタン生成反応による消費の割合は最大で58%であった。本研究ではピーク時では除去CODのうち80%がメタン生成に利用されたが、これは、植種源に嫌気性汚泥(メタン発酵汚泥)を利用したことで、メタン菌が増殖しやすい環境にあったためと考えられる。また、高負荷運転を行うと、それまで良好な発電性能が得られていたMFCにおいてもメタン生成反応による有機物除去の割合が大きく増加すると報告がある¹²⁾。本研究のMFCでは、処理水に残存する有機物濃度が高く過負荷運転状態であったといえる。このことも、槽内でのメタン生成菌の増殖、優占化が生じやすかった要因であると推察された。

実験開始より280日目に、アノード槽内に電極を新たに追加し運転を行った。その結果、アノード槽容積あたりでは追加前0.49 W/m²から追加後0.58 W/m²へと2割程度出力が増加した。一方で、電極追加によるCOD除去率の大幅な向上等は観察されなかった。また、308日目には隔膜(Nafion膜)を新品に交換し、運転を行った。これにより、出力密度は28 mW/m²から65 mW/m²まで一時的に大きく増加し、その後は徐々に低下して最終的に40mW/m²程度(0.65 mW/m³)となった。

最終的なMFCによる合成廃水の平均処理性能はメタン生成抑制下において、COD除去率18%、クローン効率25%、出力密度 40 mW/m²を発揮し、アノード容積あたりでは0.65 W/m³の出力密度を達成した。

これまでの研究では本実験と同等レベルの有機物負荷でCOD除去率80%以上を達成した報告が幾つかある^{11,13)}が、それらと比べ本MFCの有機物除去性能は低かった。その要因として、本MFCは他に比べアノード槽容積に対するアノード電極面積が少なく、アノード槽内の保持汚泥能が低いことが考えられた。そのため、過負荷運転気味となり処理性能が低かったと考えられた。

また、本MFCの出力密度はこれまでの報告に比べ若干低かった。これは、供試合成廃水の電解質濃度が低いことも原因の一つであると考えられた。これまでも廃水中の電解質(塩化カリウム、リン酸緩衝液等)はMFCの出力密度に大きな影響を与えることが報告されている^{14,15)}。今回用いた合成廃水は、嫌気性処理試験における一般的な組成であったが、電解質濃度は非常に低かった。

本研究においても、この合成廃水にリン酸緩衝液を50 mMの濃度になるように添加した系では、最大出力密度は3倍以上(71 → 236 mW/m²)に増加した。

(2) アノード電極面積による出力性能への影響評価

アノード電極面積増加による出力性能の向上を目的として、実験開始より280日目にアノード槽内に電極を新たに追加し運転を行った。結果として単位アノード槽容積あたりでは、出力密度は上昇(0.49 → 0.58 W/m³)するが、単位アノード電極面積あたりでは減少(42 → 28 mW/m²)した。この電極面積又はアノード槽容積当たりの出力特性の変化を評価するため、(1)既存電極のみ(電極面積 92.8 cm²)、(2)追加電極挿入時(167.2 cm²)、(3)追加電極のみ(74.4 cm²)のそれぞれについて出力特性等の電気化学的特性の評価を行った。実験結果を図4に示す。図4(A)には電極面積当たりの電流-出力特性、図4(B)には電極面積当たりの電流-電圧特性、図4(C)にはアノード容積当たりの電流-出力特性、図4(D)にはアノード容積当たりの電流-電圧特性をそれぞれ示した。

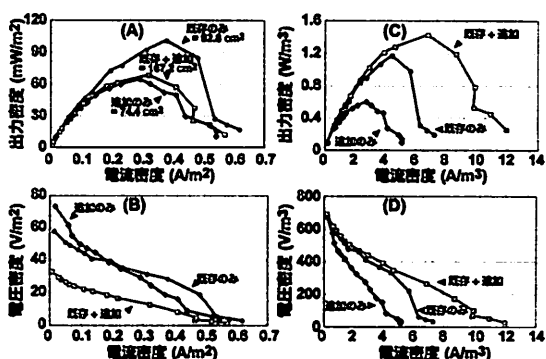


図4 アノード電極面積による電気化学的特性変化:
(A): 電極面積当たり電流-出力特性曲線、(B): 電極面積当たり電流-電圧特性曲線、(C): 容積当たり電流-出力特性曲線、(D): 容積当たり電流-電圧特性曲線

アノード電極面積当たりの最大出力密度は101 mW/m²と既存アノードが最も高く、追加アノードでは64 mW/m²、二枚挿入した系については68 mW/m²と残り二系列は出力特性に大きな変化は見られなかった(図4(A))。電極面積当たりの電流-電圧特性(図4(B))では、低電流密度時における電圧密度は追加アノードが最も高く、ついで既存アノード、両アノード挿入時となった。単位アノード電極面積あたりの電圧は、アノード電極の面積にある程度反比例している傾向にあり、電極追加による出力密度の減少に繋がったと考えられた。しかし、電流密度の増加による電圧降下(エネルギー損失)が追加アノードでは大きく、既存アノードと両アノードに関してはほぼ同じであった(図4(B))。これは、アノード電極の付着微生物の馴養期間の違いによるものと考えられた。長期の連続運転に供することで、より発電に適した微生物が電

極表面で増殖し、既存アノードの方が追加アノードよりも電極と微生物の電子受容能力が高くなり、電流値増加による電圧降下が少なくなったと考えられた。また、両アノード挿入時の電圧降下が追加アノードに比べ少ないのも既存アノードの影響であると考えられた。

これに対し、アノード槽容積当たりの電気化学的特性について(図4(C)、(D))は、最大出力密度は両アノード挿入時が最も高くなり、ついで既存アノード、追加アノードとなった。それぞれの最大出力密度は既存アノードのみは1.2 W/m²、追加アノードのみ0.6 W/m²、両アノード挿入時には1.4 W/m²と、電極を追加することで出力密度の上昇が観察された(図4(C))。また、電流-電圧特性(図4(D))においては低電流密度の場合の電圧密度は三系列で差が少ないが、電流密度増加による電圧降下の程度がそれぞれで異なった。追加アノードにおいては電圧降下が他に比べ大きく、4 A/m²程度の電流値以上では電圧降下が過大となった。これに対し、既存アノードのみ又は両アノード挿入時には、電流密度5 A/m²まではほぼ同程度の電圧降下であったがそれ以上の電流密度域では、既存アノードでは、大きな電圧降下が観察された。しかし、両アノード挿入時には、5 A/m²以上の電流が流れても大きな電圧降下は生じず、およそ10 A/m²でも観察されず、電極の追加によってアノード容積当たりでの電子受容量の上昇が可能であった(図4(D))。

電極を追加することで電極面積当たりの出力密度の低下が観察されたが、同様の出力密度の低下はこれまでも報告されている¹⁶⁾。一方で、アノード槽容積当たりでは、出力密度は増加した。これは、電極面積の増加により電極への電子伝達量が増加し、電流密度の増加や過電圧が抑制されたためと考えられた。

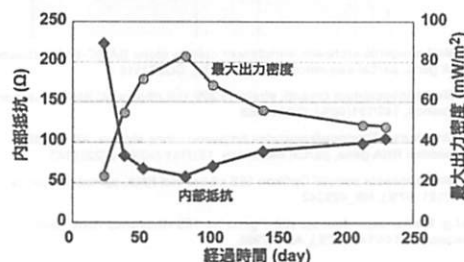


図5 MFCの内部抵抗並びに最大出力密度の経時変化

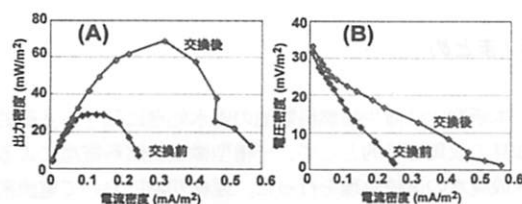


図6 隔膜(Nafion膜)交換による電気化学的特性変化:
(A): 電極面積当たり電流-出力特性曲線、(B): 電極面積当たり電流-電圧特性曲線

(3) 隔膜(Nafion膜)の劣化による出力性能変化

図5に連続運転中におけるMFCの内部抵抗並びに最大出力の経時変化を示す。実験開始初期は内部抵抗の減少とともに最大出力密度の上昇が観察され、実験開始より83日目に内部抵抗 57 Ω、最大出力密度 83 mW/m²の性能を発揮した。それ以降は、内部抵抗の増加と共に最大出力密度の減少が観察された。この要因として隔膜であるNafion膜の劣化が考えられた。隔膜は約300日の連続運転により隔膜のカソード電極側での強アルカリ性溶液の生成や変色、アノード槽側での微生物膜の付着等が観察され、これが隔膜の劣化に繋がっていると考えられた。そこで、隔膜の交換を行いその前後における出力特性の変化を評価した。なお、本試験はアノード電極を新たに追加した後(電極面積増加後)で測定を行った結果である。

図6に隔膜(Nafion膜)交換前後における出力性能の変化を示す。隔膜の交換により、出力性能の大きな向上が観察され、最大出力密度は28 mW/m²から 68 mW/m²と約 2.8 倍に増加した。また、内部抵抗も 140 Ω から 50 Ω へと大きく減少し、電流密度の増加も観察された。このことより、約300日の運転の継続による微生物膜等の形成やカ

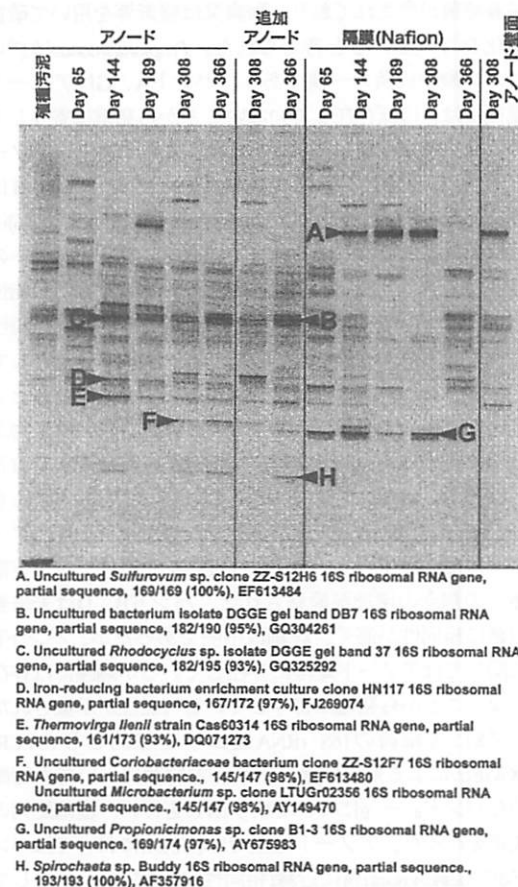


図7 PCR-DGGE法による菌叢解析結果(真正細菌)

ソード電極付近での強アルカリ性溶液の生成等により隔膜の劣化が生じ、イオン透過性能が低下(内部抵抗の増加)が生じたと考えられた。

(4) PCR-DGGE法によるアノード付着微生物の菌叢解析

連続運転期間におけるアノード槽内の微生物の菌叢変化を調査するため、PCR-DGGE法による菌叢解析を行った。図7に真正細菌の16S rRNAを標的としたPCR-DGGE法の結果を示す。真正細菌において、バンドの多くはアノード電極と隔膜に共通していたが(バンド D、E等)が、いくつかのバンドはアノード電極(バンド B、C、H)又は隔膜のみ(バンド A、G)に存在した。この中でも特徴的であったバンド A-Hについてゲルから切り出しを行い、塩基配列の決定を行った。本解析の結果、バンドHを除いて殆どが未培養の微生物由来のDNA配列に相性が高かった。

隔膜に付着している微生物の菌叢で特徴的だったバンド A は *Sulfurovum* 属 (相性 100%)、バンド G は *Propionimonas* 属 (相性 98%) にそれぞれ近縁な微生物であった。*Sulfurovum* 属には硫酸酸化性化学合成無機独立栄養細菌が含まれており、酸素又は窒素等を用いて硫酸酸化を行っていると考えられた。*Propionimonas* はプロピオン酸生成菌の一種であり、バンド A、G はアノード電極には、ほぼ存在していないことから発電に寄与している微生物ではないと考えられた。これに対し、アノード電極の菌叢で特徴的であったバンド C、H は *Rhodocyclus* 属 (相性 93%) と *Spirochaeta* 属 (相性 100%) に近縁であり、これらはこれまでに微生物燃料電池内への存在が報告^{17,18)}されており、発電に寄与している可能性が高い。バンド E は *Synergistetes* に近縁な微生物 (相性 93%) でありアミノ酸やタンパク質を分解する菌としての報告があり、廃水中に含まれる酵母エキスを基質としていたと考えられる。バンド F は相性の高い微生物が二つの科 (*Coriobacteriaceae* 科、*Microbacteriaceae* 科: 双方とも相性 98%) で存在した。これらの科はいずれも *Actinobacteria* 門に属する微生物であった。バンド F はアノード電極に存在し、メタン生成反応抑制後にアノード電極での割合の増加が観察された。バンド B、D は未培養の菌に相性が高く、詳細は不明であったが、バンド B に関してはアノード電極に存在しているが隔膜には存在しないことから発電に寄与している可能性が示唆された。

図8に古細菌の16S rRNA遺伝子を標的としたPCR-DGGE法による解析結果を示す。古細菌についても特徴的なバンド a-g について切り出しを行い、塩基配列の決定を行った。アノード電極では、初期においてはバンド d の *Methanosaeta* 属に近縁 (相性 97%) な種が存在していたが、メタン生成を阻害し運転を行った実験期間後期

においてはバンドが薄くなり、バンド c の優先化が目立った。このバンド c はこれまでに培養されているどの古細菌の結果とも一致しない未培養の菌との相性が高く、より詳細な分析が必要であると考えられた。また運転初期の65日目のアノード電極付着微生物の菌叢は、他の試料のバンドパターンと異なり、バンド b の *Methanobacterium* 属に近縁 (相性 96%) な古細菌が優先的に検出された。隔膜では運転初期においてバンド a が目立ったが、このバンドの微生物もバンド c と同様に既知古細菌との相性が低く、同定が難しい細菌由来の DNA であった。バンド e、f、g はアノード電極、隔膜、アノード壁面でも存在が確認され、いずれも水素酸化性メタン生成古細菌である *Methanospirillum* 属に近縁 (相性 97%) な微生物であった。

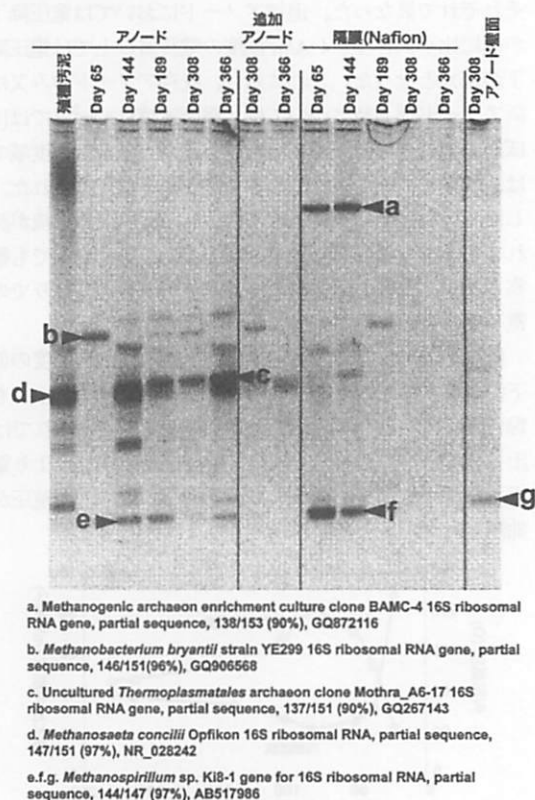


図8 PCR-DGGE法による菌叢解析結果(古細菌)

4. まとめ

本研究では微生物燃料電池の廃水処理に関する基礎的知見の収集を目的として、一槽型微生物燃料電池による合成廃水の連続処理を行った。運転初期において電流密度の増加による出力密度の増加や内部抵抗の減少等、発電性能の向上が観察された。この発電性能の向上は約80

日にわたり観測され、最大出力密度 83 mW/m^2 を発揮した。これ以降の運転の継続では、MFCの内部抵抗の増加が観察され、内部抵抗の上昇は隔膜の劣化が主な原因であった。隔膜の交換により発電性能の改善が可能であったが、微生物燃料電池の実用化には部材劣化を緩和させる運転方法や装置形状等の開発が必要と考えられた。

高負荷運転によりアノード槽でのメタン生成反応が優占化し、出力密度の低下が観察されたが、供試廃水へのクロロホルムの添加(20 mg/L)を行うことで有機物除去性能は低下したものの、メタン生成の抑制と共に出力密度の向上が可能であった。この時の性能は出力密度 42 mW/m^2 (0.49 W/m^3)、クーロン効率 18%、COD除去率 14% であった。

謝辞

本研究の一部は、独立行政法人国立環境研究所の経常研究(0810AE004)として行った。ここに記して感謝致します。

参考文献

- 1) Logan, B.E. : Extracting hydrogen and electricity from renewable resources *Environmental Science and Technology*, Vol. 38, No. 9, pp. 160A-167A, 2004
- 2) Rabae, K., Verstraete, W. : Microbial fuel cells novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*, Vol. 23, No. 6, pp. 291-296, 2005
- 3) Pant, D., Bogaert, G.V., Diels, L., Vanbroekhoven, K. : A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production, *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 6, pp. 1533-1543, 2010
- 4) Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabae, K. : Microbial fuel cells: methodology and technology, *Environmental Science and Technology*, Vol. 40, No. 17, pp. 5181-5192, 2006
- 5) Virdis, B., Rabae, K., Yuan, Z., Keller, J. : Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal, *Water Research*, Vol. 42, No. 12, pp. 3013-3024, 2008
- 6) Liu, H., and Logan, B.E. : Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane, *Environmental Science and Technology*, Vol. 38, No. 14, pp. 4040-4046, 2004
- 7) Fan, Y., Hu, H., Liu, H. : Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms, *Environmental Science and Technology*, Vol. 41, No. 23, pp. 8154-8158, 2007
- 8) Muyzer, G., Dewaal, E.C., Uitterlinden, A.G. : Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel-electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes-coding for 16s ribosomal-RNA, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 59, No. 3, pp. 695-700,

1993

- 9) Ovreas, L., Fomey, L., Daae, F.L., Torsvik, V. : Distribution of bacterioplankton in meromictic Lake Saelenvarnet, as determined by denaturing gradient gel electrophoresis of PCR-amplified gene fragments coding for 16S rRNA, *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 63, No. 9, pp. 3367-3373, 1997
- 10) He, Z., Minter, S.D., Angenent, L.T. : Electricity Generation from Artificial Wastewater Using an Upflow Microbial Fuel Cell, *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, No. 14, pp. 5262-5267, 2005
- 11) Chung K., Okabe, S. : Continuous power generation and microbial community structure of the anode biofilms in a three-stage microbial fuel cell system, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 83, No. 5, pp. 965-977, 2009
- 12) Shimoyama, Y., Komukai, S., Yamazawa, A., Ueno, Y., Logan, B.E., Watanabe, K. : Electricity generation from model organic wastewater in a cassette-electrode microbial fuel cell, *Environmental Biotechnology*, vol. 80, No. 2, pp. 325-330, 2008
- 13) Rabae, K., Ossieur, W., Verhaege, M., Verstraete, W. : Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity, *Water Science and Technology*, Vol. 52, No. 1-2, pp. 515-523, 2005
- 14) Logan, B., Cheng, S., Watson, V., Estadt, G. : Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells, *Environmental Science and Technology*, Vol. 41, No. 9, pp. 3341-3346, 2007
- 15) Oh, S.E., Logan, B.E. : Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 70, No. 2, pp. 162-169, 2006
- 16) Ghargrekar, M.M., Shinde, V.B. : Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production, *Bioresource Technology*, Vol. 98, No. 15, pp. 2879-2885, 2007
- 17) Freguia, S., Teh, E.H., Boon, N., Leung, K.M., Keller, J., Rabae, K. : Microbial fuel cells operating on mixed fatty acids, *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 4, pp. 1233-1238, 2010
- 18) Patil, S.A., Surakasi, V.P., Koul, S., Jjmulwar, S., Vivek, A., Shouche, Y.S., Kapadnis B.P. : Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber, *Bioresource Technology*, Vol. 100, No. 21, pp. 5132-5139, 2009

(2010.5.21受付)

Evaluation of Process Performance of a Single-chamber Microbial Fuel Cell by Synthetic Wastewater at Continuous Operation.

Keiichi KUBOTA^{1,2}, Wilasinee YOOCHATCHAVAL², Takashi YAMAGUCHI¹ and Kazuaki SYUTSUBO²

¹Department of Environmental Systems Engineering, Nagaoka University of Technology

²Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies

In this study, a single chamber Microbial Fuel Cell was applied for the treatment of sucrose based synthetic wastewater at 20°C with the aim of collecting the basic knowledge of organic treatment. As the result, the power density was obtained 42 mW/m² (based on anode electrode surface area : 50 x 180 mm²) and 0.49 W/m³ (based on anode chamber liquid volume : 0.8 L). And, addition of chloroform in wastewater shown to be effective in preventing the reaction of methane fermentation in anode chamber and the increasing coulombic efficiency. After that, an additional anode electrode was installed to the anode chamber in order to evaluate the effect of enlargement of anode surface area on power generation. In the result, the power density was observed increased to 0.64 W/m³ with increasing the current density. The microbial structure of the anaerobic bacteria in the anode chamber (electrode, the membrane and the anode chamber inside wall) was analyzed by the PCR-DGGE method. Consequently, different microbial structure was confirmed by the portion of the anode chamber.