

B-21 排水の有機物組成変化が 微生物燃料電池の性能に与える影響評価

○窪田 恵一^{1,2*}・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 地域環境研究センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

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

1. はじめに

微生物燃料電池(Microbial Fuel Cells : MFC)は、アノード電極の触媒として微生物を用いる燃料電池の一種で多様な有機物からの発電が可能であり、排水処理技術としての利用が注目されている[1][2]。

現在、微生物燃料電池による排水処理に関する研究が活発化しており、ラボスケールではあるが糖蜜廃液、畜産廃水等といった実産業排水を処理に適用した報告もある[3][4]。しかし、微生物燃料電池技術の排水処理技術への適用化には未だ多くの課題がある。例えば、触媒やイオン交換膜が排水処理設備としては高価であること、現状得られる発電量もメタン発酵処理法など既存の創エネルギー排水処理技術に比べ低い等の問題がある。また、微生物燃料電池の出力性能は排水の有機物組成や濃度等によって大きく左右され、その程度も不明瞭である。

そこで、本研究では供給の有機物排水組成の変化による微生物燃料電池への影響の把握を目的として一槽型微生物燃料電池を用いた回分処理試験を行なった。具体的には、予め酢酸系排水で馴致したMFC装置に糖系排水を流入させその出力性能並びに処理性能の評価を行なった。また、PCR-DGGE法を用いてアノード電極付着微生物の菌相変化を評価した。

2. 実験概要

(1) 回分試験装置

排水処理試験に使用した微生物燃料電池 (MFC) の概要をFig.1に示す。予め約90日間酢酸系排水で運転を行なった一槽型微生物燃料電池を実験に用いた。装置は内径の35 mm、幅40 mmの円筒形でアノード電極はカーボンフェルト(35 x 80 x 5 mm)をリアクターの内壁に沿うようにして設置した。カソード電極は直径35 mmのエアカ

ソード[s]を用いた。運転温度は室温(約 20℃)、外部抵抗は1,000 Ωを接続し運転を行なった。排水処理試験は回分式とし、各回分(約4~6日)毎にアノード槽内の排水(約 25 ml)を全て入れ替えた。

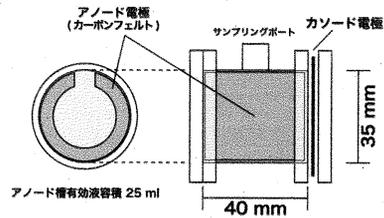


Fig. 1 回分式 MFC 概略図

実験は4つのPhaseに分け、各Phaseで排水の有機物組成を変更した。全Phaseで有機物濃度は一定(2,000 mgCOD/L)とした(Table 1)。なお、Phase切替の目安として排水の入れ替えを最低3回行うこととした。Phase 1では、前培養に使用した酢酸系排水を供給した。Phase 2では、糖含有排水の混入した場合を想定して排水に含まれる有機物のうち半分を酢酸からスクロースに換えて供給した。Phase 3ではスクロースを主要な有機物源として含む排水を供給した。Phase 4では再び酢酸のみを有機物として含む排水に切り替えて運転を行い、Phase 1との処理性能、出力性能の比較を行なった。なお、排水のサンプリング時にpHの確認を行いpHが低下していた場合には2N NaOHを用いてpH 7.0前後に調節を行った。

また、排水有機物組成の変化が菌相構造に及ぼす影響を把握するため、アノード槽内のバルク中(排水)に存在する微生物とアノード電極に付着した微生物をそれ

Table 1. 各 Phase の有機物組成

Phase	1	2	3	4
Organic Composition (2,000 mgCOD/L)	Acetate 95%	Acetate 47.5%	-	Acetate 95%
	-	Sucrose 47.5%	Sucrose 95%	-
	Yeast ext. 5%	Yeast ext. 5%	Yeast ext. 5%	Yeast ext. 5%

ぞれ採取し、16S rRNA遺伝子を標的としたPCR-DGGE法による菌相解析を行なった。

3. 実験結果

(1) 回分試験結果

回分試験におけるPhase毎の平均的なCOD除去率並びにクーロン効率をFig. 2に示す。Fig. 3に試験中の酢酸濃度と酢酸以外のVFA濃度の変化を示す。

酢酸を主な有機物源としたPhase 1では約7日の運転で90%程度の有機物が除去可能であった。酢酸、スクロース混合排水を供したPhase 2では約4日のサイクルで運転を行ったが、Phase 1に比べ処理性能は低下傾向にあった。Phase 2では最初の2日程度はスクロースの分解に伴う酸生成によってプロピオン酸やn-酪酸の蓄積が生じた。一方で排水中の酢酸濃度は排水投入直後は酢酸の生成速度と分解速度が均衡していたためか濃度変化が少なく、2日目以降から酢酸濃度の減少が観察された。2日目以降の酢酸減少速度はPhase 1や4とほぼ同等であった。

スクロースのみを含む排水を供給したPhase 3では排水投入直後(～2日目)は糖の分解進行により高いCOD除去率を示したが、それ以降は酸生成により生成したプロピオン酸やn-酪酸等の分解が遅くCOD除去速度が低下したため、最終的な除去率はPhase 1, 4に比べ低くとどまった。また、Phase 3では酢酸濃度は常に低く維持された。これはPhase 3ではPhase 1, 2よりも酢酸負荷が低く、酸生成によって生成された酢酸は直ちに分解されたためと考えられた。以上より、プロピオン酸やn-酪酸等といっ

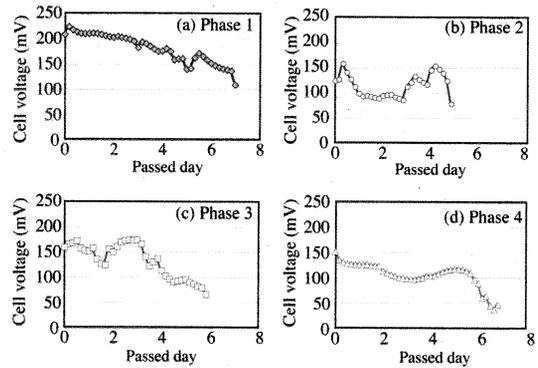


Fig. 4 Phase 毎の電圧変化

たVFA成分の分解は、酢酸に比べて遅く、微生物燃料電池における排水処理においてはこれらの中間代謝有機酸の分解性能並びに発電性能の向上が必要であるといえる。

再度酢酸系排水を供給したPhase 4では、Phase 1と比べて最終的なCOD除去率は若干低下傾向にあった。この他Phase 4では若干のVFAの蓄積が見られた。これは排水有機物組成の5%を占める酵母エキスの分解もしくは菌体の自己消化等による酸生成であると考えられた。

電気回収効率であるクーロン効率(除去CODに対する電子回収効率)は、全てのPhaseにおいて排水投入初期では低めであったが運転が進むにつれて徐々に上昇する傾向にあった。Phase 1では実験終了時に23%の最も高いクーロン効率を発揮した。一方、同様に酢酸系排水を供給したPhase 4ではクーロン効率は11%弱とPhase 1に比べ半分以下に低下した。COD除去率はPhase 1と同程度であったにもかかわらず発電性能が低下した原因として、糖の流入による槽内の菌相変化が酢酸からの発電性能に影響を及ぼしたと考えた。

この他、糖の混合流入を始めたPhase 2ではクーロン効率は低かったが、続くPhase 3ではPhase 2に比べ増加傾向にあり、微生物馴致の効果から糖からの発電能力が上昇していることが示唆された。

次に回分試験中の各Phaseでの電圧の経時変化をFig. 4に示す。Phase 1では安定した出力性能が発揮された。Phase 2では排水投入初期における出力性能はあまり高くなかったが、運転が経過することで出力性能が上昇した。これは糖排水の投入直後の酸生成によってpHが低下(pH 5.5程度まで)し、一時的に出力性能が低下したためと考えられた。

一方Phase 3では運転初期においては出力は高かったが、運転後期になると出力の減少が観察された。槽内のVFA濃度調査結果より、Phase 3では酢酸の蓄積がほとんど見られず、糖分解によって生じた酢酸は直ちに分解されていた。このため、スクロースの糖分解がほぼ終了した運転後期では酢酸が槽内で不足し、酢酸からの発電が行わ

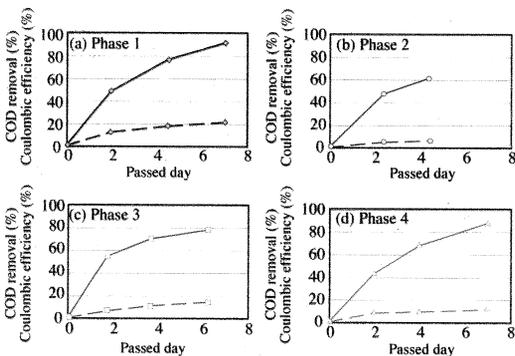


Fig. 2 各Phaseの処理性能・クーロン効率 (実線: COD除去率, 破線: クーロン効率)

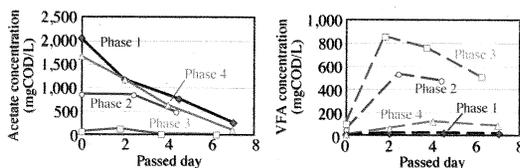


Fig. 3 各Phaseの酢酸, VFA濃度 (左: 酢酸濃度, 右: 酢酸以外のVFA濃度)

れず出力性能が低下したと考えられた。

(2) PCR-DGGE法による菌相解析

Fig. 5 に各 Phase の電極付着微生物並びにバルク部分(排水)に存在していた微生物の PCR-DGGE による菌相解析結果を示す。Phase 1 の酢酸供給時にはバルク、電極共に *Geobacter* 属細菌が優占化していた(Band 1)。 *Geobacter* は酢酸を資化して発電を行う微生物で良好な発電性能を発揮することが知られている[6]。Phase 1 では酢酸基質のみで長期的に運転を行っていたため *Geobacter* が優占化したと考えられた。

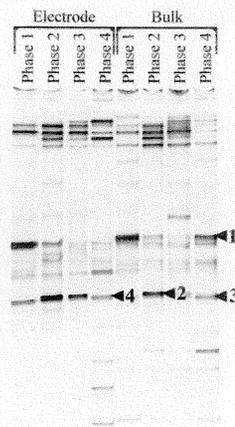
その後、排水の有機物組成を切り替えたところ(Phase 2, 3), *Clostridium* 属細菌の優占化(Band 2)が観察され、 *Geobacter* の割合が大きく低下した。 *Clostridium* は糖分解菌として知られており、Phase 2, Phase 3 での糖の流入で優占化したと考えられた。 *Clostridium* 属の中でも *Clostridium butyricum* EG3 等の一部の細菌は発電を行うことが出来る微生物として報告がある[7]。本研究で優占化が観察された *Clostridium* 属が発電性能を有しているかは不明であるが、電極上、バルク中共に高い割合で存在していた。

その後再び酢酸系排水に切り替えたところ(Phase 4), *Geobacter* は Phase 1 の様に電極上での優占化が見られず、代わりに *Rhodobacter* 属細菌に近縁な微生物(Band 4)のバンド等が優占化した。 *Rhodobacter* はこれまでも微生物燃料電池での発電に寄与している微生物であることが報告されており[8]、Phase 1 の *Geobacter* と同様に酢酸からの発電に寄与していると考えられた。一方、バルク中では *Geobacter* の割合の増加が見られたが、同時に *Mesorhizobium* 属細菌(Band 3)に近縁な微生物あの割合も増加していた。 *Mesorhizobium* は酢酸分解能を有するが、これまでに発電微生物としての報告はない。そのため、発電への寄与は不明である。

4. まとめ

回分試験において排水有機物組成を変更し、MFCへの影響を調査した。その結果、以下のような知見を得られた。

- (1) 排水有機物組成の変化により、処理性能、発電性能は影響を受けた。特に発電性能は各Phaseで大きく変動した。
- (2) 酢酸系排水では電圧の変動は緩やかであった。一方糖系排水では、電圧は酸生成によるpH変動や有機物組成の変動等により大きく変動した。
- (3) 排水有機物組成の変化によって、微生物菌相は大きく変化し、発電微生物以外の微生物が優占化することで発電性能が低下することが示唆された。
- (4) 糖を流入させたPhaseでは、酸生成によって生じたブ



- Band 1:
- *Geobacter psychrophilus* strain P35 16S ribosomal RNA gene, partial sequence
 - Bacteria; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Desulfuromonadales; Geobacteraceae; *Geobacter*.
 - Identities = 191/195 (98%), Accession No. AY653549
- Band 2:
- *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* strain N1-4 16S ribosomal RNA, partial sequence
 - Bacteria; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Clostridiaceae; *Clostridium*.
 - Identities = 169/169 (100%), Accession No. NR_036950
- Band 3:
- *Mesorhizobium* sp. IHB B 2272 genomic sequence
 - Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; Rhizobiales; Phyllobacteriaceae; *Mesorhizobium*.
 - Identities = 169/170 (99%), Accession No. HQ686042
- Band 4:
- *Rhodobacter* sp. JA555 partial 16S rRNA gene, isolate
 - Bacteria; Proteobacteria; Alphaproteobacteria; Rhodobacterales; Rhodobacteraceae; *Rhodobacter*.
 - Identities = 169/169 (100%), Accession No. FN995209

Fig. 5 PCR-DGGE 結果 (Domain Bacteria)

ロピオン酸やn-酪酸の分解が遅く蓄積が生じた。これらの酸の分解促進が今後の課題である。

5. 参考文献

- [1] Rabaey and Verstraete (2005) *Trends in Biotechnology* 23 : 291-296
- [2] Shukla et al. (2004) *Current Science* 87 : 435-468
- [3] Zhang et al. (2009) *Bioresour. Technol.* 100 : 5687-5693
- [4] Min et al. (2005) *Water Research* 39 : 4961-4968
- [5] Cheng et al. (2006) *Electrochemistry Communications* 8 : 489-494
- [7] Bond and Lovley (2003) *Applied and Environmental Microbiology* 69 : 1548-1555
- [8] Park et al. (2001) *Anaerobe* 7 : 297-306
- [9] Rosenbaum et al. (2005) *Environmental Science and Technology* 39 : 6328-6333