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

窪田 恵一^{1),*} 楠 和也²⁾ 渡邊 智秀¹⁾
牧 秀明³⁾ 珠坪 一晃³⁾

Sediment Remediation by Microbial Fuel Cells and Effect of Vertical Position of Anode Buried in Sediment

Keiichi KUBOTA^{1),*}, Kazuya KUSUNOKI²⁾, Tomohide WATANABE¹⁾,
Hideaki MAKI³⁾ and Kazuaki SYUTSUBO³⁾

¹⁾ Division of Environmental Engineering Science, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

²⁾ Department of Civil and Environmental Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

³⁾ Center for Regional Environmental Research, National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

Abstract

In the present study, sediment microbial fuel cells (SMFCs) were applied for the amendment of a marine sediment core sample from Tokyo Bay to evaluate their efficacy for bioremediation and the effect of the depth of the anode in the sediment. SMFCs were operated for 55 days, and the maximum power density reached 8.5 mW m⁻². The sediment oxidoreduction potential (ORP) continuously increased from -197 mV to -17 mV during the SMFC operation, and the oxygen consumption rate of the sediment was reduced by 15%. The reduction in the oxygen consumption rate was observed from 16 to 32 days after SMFC installation, during which an increase in the current density of the SMFC was observed. The anode depth had a significant effect on the power generation performance of the SMFC. In particular, an SMFC using an anode placed at the surface of the sediment exhibited a very low power density of 3.0 mA m⁻² compared with an anode placed deep in the sediment (16.5 mA m⁻²). To promote the bioremediation of sediment, the anode must be set at the surface of the sediment as well as in a deeper layer.

Keywords: Sediment microbial fuel cell (SMFC); Environmental improvement; Bioremediation; Sediment; Sludge

1. はじめに

堆積物微生物燃料電池 (Sediment Microbial Fuel Cells: 以下 SMFC) は微生物燃料電池の一種であり、底質中の嫌気性微生物の作用を利用して有機物分を含む底質から電気エネルギーを回収可能とする。SMFCにおいて底質中の有機物分解で生じた電子は、アノードを経由して水中に設置したカソード上にて溶存酸素 (DO) などと反応することで消費される¹⁾。そのため、底質中の DO 等の電子受容体の有無に関わらず有機物分解を進行することが可能となり、環境浄化への適用も可能である。流入する有機物や栄養塩の負荷が高い東京湾などの閉鎖性水域における底質は、慢性的に発生する赤潮等の影響によって有機物分を多量に含むヘドロ状となっている²⁾。その結果、底質は非常に強い嫌気の雰囲気となっており、夏場には大規模な貧酸素水塊の形成によって海洋生物に多大な悪影響を及ぼしている。また、ヘドロ状と化した

底質はその有機物量の多さから DO 等の電子受容体の慢性的な不足によって有機物分解が著しく低下しており、自浄作用による改善を見込むのは困難である。SMFC はこのような環境に適用可能であり、底質中の還元物質と有機物の低減促進が可能なことから、原位置設置型の底質改善技術として注目されている³⁾。

SMFC では、底質の有機物を分解し発生した電子をアノードに伝達する微生物群の働きが重要となっており、金属還元細菌である *Geobacter* 属や *Desulfomonas* 属、*Shewanella* 属といった微生物群が報告されている^{4, 5)}。また、電気伝導度の高い海水だけでなく、淡水の底質へも SMFC が適用可能であった^{6, 7)}。また、底質中の全石油系炭化水素 (TPH)⁸⁾ やポリ塩化ビフェニル (PCB)⁹⁾ といった化学物質に加え、甲殻類などの外皮に含まれているキチン質の分解¹⁰⁾ が SMFC の適用によって非適用時と比較してそれぞれ促進されたことを報告しており、汚染が進んだ実底質環境への SMFC の適用が期待されている。

1) 群馬大学大学院理工学府環境創生部門 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

2) 群馬大学工学部社会環境デザイン工学科 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

3) 国立研究開発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

* 連絡先: kubotak@gunma-u.ac.jp

これまでも SMFC の実環境への適用が試みられており、Nielsen ら (2007) はモントレー湾内にパイロットスケール規模の SMFC を設置することで、底質から最大電力密度 380 mW m^{-2} の電力を回収している^{11, 12)}。一方で、SMFC 適用による底質改善効果については SMFC 適用の有無による比較が主であり、その経時的変化については SMFC 適用によるフミン質の経時変化¹³⁾といった限定的な知見に留まっており、SMFC による底質改善の様相を把握することは SMFC の底質改善ポテンシャルを把握する上で重要となる。また、底質中の有機物分解は底質深さ方向によってその電子受容体が異なることが報告¹⁴⁾されており、SMFC の発電性能が底質深さによって影響を受けることが考えられる。実際に、An ら (2013) は電極の設置深さによる影響をカーボンプレートに水平に埋設することで評価しており、発電性能はより深部に埋設することで高くなることを報告している¹⁵⁾。一方で実環境においてはアノードは水平に埋設するよりも垂直に挿入することが現実的であると考えられ、このような場合におけるアノードの設置方法の最適化は SMFC の実用化において必要不可欠であるといえる。

本研究では、SMFC の実用化を目標とした SMFC の底質改善特性ならびにアノード設置方法の最適化に関する基礎的知見の収集を目的として (1) SMFC 適用時における経時的底質性状変化の把握、(2) アノード設置深さによる SMFC の発電性能ならびに底質改善性能の変化の把握を行った。試験は東京湾より採取した底質を使用することで、(3) 東京湾底質に対する SMFC の適用の可能性の評価も行った。特に、アノード設置深さによる影響は、東京湾より採取した不攪乱試料に対して SMFC を適用することで攪乱による影響を低減し実施した。

2. 方法

2.1 SMFC による経時的な底質改善効果の評価

底質改善特性の評価として、SMFC 適用後の底質の経時的な性状変化を観察するため回分での浄化試験を行った。底質は、東京湾奥部のガスミオ運河、平和島周辺 (緯度 35 度 34 分 30 秒、経度 139 度 44 分 44 秒、水深 2 m) より採取した底質を均一に混合後、円柱状の透明アクリル樹脂製カラム (内径 40 mm、全長 250 mm) に充填した。カラム底部に深さ約 70 mm となる様に底質を充填し、その上部に海水を深さ約 130 mm となる様に注入した。使用した底質の初期の有機分率 (VS/TS 比) は 0.093 と 1 割程度が有機成分であり、粒度組成は 53.9% がシルト分、26.1% が粘土分で占められていた。底質の酸化還元電位 (ORP) は -198 mV (vs Standard Hydrogen Electrode: S.H.E.) と還元的な状態にあった。海水は、海産微細藻類用ダイゴ人工海水 SP (和光純薬) を使用した。アノードにはカーボンプレート (ニラコ社製 厚さ 1.0 mm) を幅 25 mm、長さ 50 mm の短冊状に切り出したもの (アノード面積 50 cm^2) を使用し、これを底質に鉛直方向に並行となるように 2 枚底質下部まで挿入した。カソードには厚さ約 1 mm のカーボンフェルト (幅 200 mm、長さ 100 mm) を外径 10 mm のアクリル管に巻き付けて円柱状にしたものを海水中 (上部は水面上に露出) に設置した。アノードとカソード間をチタン線と外部抵抗で接続することで SMFC を構築した。外部抵抗は $1,000$

Ω をそれぞれ接続し、データロガー (GRAPHTEC 社製 midi LOGGER GL220) によって 1 時間間隔で電位差を測定した。回分試験中は約 20°C に制御された恒温水槽内に設置し運転を行った。

SMFC による底質改善特性の評価は、底質の ORP、酸素消費速度を測定することにより行った。これらの評価は試験開始より 14, 29, 55 日目に実施し、各 3 本の SMFC を分析に供した。なお、底質の極表層は海水からの溶存酸素による影響が考えられたため、底質の表層から数 mm 程度取り除き分析を行った。ORP は ORP メーター (HORIBA 製、D-74) を用いて測定を行った。底質の酸素消費速度の測定は SMFC による底質改善効果を把握するため国立環境研究所で実施された方法¹⁶⁾を改良し、予め曝気したろ過海水で満たした 100 mL フラン瓶に底質を湿重量で 1 g 程度を添加し密栓後、 20°C 条件下で 4 時間程度培養し、その DO 濃度変化をもとに、経過時間ならびに添加した底質の VS 量で除すことで算出した。DO 濃度の測定には HACH 社の蛍光式溶存酸素計 HQ40d を使用した。なお、底質の ORP、酸素消費速度の測定に供した円柱試料は、測定の都合上底質を乱す必要があったため、その後の評価から除外した。また、対照系として電極を挿入するが回路接続を行わない開回路系についても同時に運転を行い、実験開始時と終了時に ORP と酸素消費速度の測定を行った。

SMFC の発電性能は、回分試験中の電位差の経時変化に加え、Logan ら¹⁷⁾の方法に従い定期的に分極曲線を作成し、最大電力密度、内部抵抗の評価を行った。分極曲線はポテンシostat (北斗電工 HZ-7000) により最初自然電位を測定し、得られた自然電位をもとに定電位操作によって各電位の電流値を測定することで作成した。自然電位は、測定開始から 30 分後の電位差とした。定電位による各電位の電流値の測定は、得られた自然電位から 0 mV までの範囲で 8 等分し、自然電位を初期電位として段階的に電位を減少させることで行った。各電位で 10 分間保持し、そのときの電流値を記録した。電流密度ならびに電力密度はアノードの表面積を用いて算出した。

2.2 アノード設置深度による SMFC への影響評価

アノードの堆積物への挿入深さが SMFC の発電性能に与える影響を評価するため、円柱試料を用いたアノード設置位置を複数設定し実験を行った。カラムの内径は 30 mm で底質充填部分が深さ約 100 mm、海水部分が深さ約 100 mm となっている。このような円柱試料において底質の上部 50 mm を底質上部、下部 50 mm を底質下部と定義してアノードの設置位置を変更した。本試験で用いた円柱試料は、前述の東京湾の底質から極力試料を乱さないようにして採取したコアサンプルを用いた。採取時のコアサンプルの性状は、コアサンプル自体の個体差はあるものの平均して ORP は -200 mV 、VS/TS は 0.124 程度であった。図 1 に本試験の概要と底質中のアノードの設置条件を示した。アノードには 1 辺が 25 mm の十字状に形成したカーボンプレート (ニラコ社製 厚さ 1.0 mm) を使用し、上下設置した条件については、チタン線によりアノードを一体化した。また、底質上部および底質下部の条件では、アノードを設置しない箇所は絶縁体であるアクリル板をアノードの代用として挿入した。カソードには厚さ約 6 mm のカーボンフェルトを長さが

図1 実験装置概要

図2 SMFCの電流密度の変化

80 mm, 一辺が 30 mm となるような十字状に形成し海水中に設置した。なお, カソードは一部が水面上へと露出しており, 両電極間はチタン線を使用して接続を行った。外部抵抗は各条件共に 1,000 Ω を接続し, データロガー (GRAPHTEC 社製 midi LOGGER GL220) によって 1 時間間隔で電位差を測定した。回分試験中は約 20 $^{\circ}\text{C}$ に制御された恒温水槽内で運転を行った。このほか電気化学的な評価は 2.1 と同様にして行った。

底質中のアノード設置位置による影響の評価は, 試験中の電位差, 試験終了後の試料の酸素消費速度, ORP を各条件共に底質上部, 底質下部それぞれで測定することにより行った。これらの測定方法は 2.1 に示した方法に従った。なお, 底質上部については, 底質の極表層は海水からの溶存酸素による影響が考えられたため, 底質の表層から数 mm 程度を取り除き分析を行った。また, 試験終了後 (約 120 日運転) の開回路条件と上下設置条件の底質から ISOIL for Beads Beating (ニッポンジーン) を使用して DNA を抽出した。抽出した DNA は, 次世代シーケンス (Illumina 社, MiSeq) により 16S rRNA 遺伝子を標的とした菌相解析を行った。プライマーには古細菌および真正細菌を検出可能な Univ515F-806R のプライマーセットを使用した。次世代シーケンスのデータ解析には QIIME ソフトウェアを使用した¹⁸⁾。

3. 結果および考察

3.1 SMFC による経時的な底質改善効果の評価

図 2 に, 底質改善特性評価試験における電流密度の経時変化の平均値を示した。なお, 全サンプル間の標準偏差は 24 時間間隔で示した。また, 図 3 には試験期間中に作成した分極曲線から算出した最大電力密度と内部抵抗の経時変化をそれぞれ示した。電流密度は, 実験開始直後は約 20 mA m^{-2} を観測したがその後 4 日目で 10 mA m^{-2} 以下まで減少した。4 日目以降は, 電流密度は再び上昇し実験開始より約 20 日で 40 mA m^{-2} 程度まで達した。SMFC の運転開始直後の電流生成は, 底質中に含まれる無機成分による酸化還元反応によるものであると推測される。これらの反応による発電は SMFC 構築後のごく短期間に減少することが報告されており⁶⁾, 本実験においても実験開始直後の約 4 日間での電流密度の低下が生じたと考えられる。その後の電流密度は徐々に上昇し, 約 20 日で最大値に達した。この電流密度の上昇は微生物反応 (有機物分解) の増加によるものと考えられ, SMFC における微生物反応の開始には 1 週間程度を要し,

図3 SMFCの最大電力密度と内部抵抗の経時変化

さらに馴致完了には 20 日程度が必要であることが示唆された。また, SMFC の内部抵抗並びに最大電力密度は, 実験開始直後は発電性能が低く計測不可能であったが, 15 日目以降は継続して性能向上が観察され, 最終的に最大電力密度 8.5 mW m^{-2} , 内部抵抗 820 Ω であった。馴致終了後の電流密度は, 30 mA m^{-2} 以上の性能が実験期間中の 60 日間は維持されており, 東京湾底質への SMFC の適用においては, 外部からの有機物供給が無くとも長期間発電が維持可能であった。

表 1 に試験中の底質の ORP 並びに酸素消費速度の変化を示した。なお, 実験開始直後の結果は同一の試料を混合して使用したことから, SMFC 適用の有無に関わらず同じ値とした。ORP は試験開始前では -198 mV と嫌氣的な雰囲気下にあったが, SMFC の適用によって実験開始 55 日目には -17 mV にまで大きく上昇した。一方で対照系においては 51 日経過後も -166 mV と依然高い嫌氣的な雰囲気下にあったことから, SMFC の適用によって底質の嫌氣的な雰囲気の大規模な緩和が可能であった。底質の酸素消費速度は, 試験開始直後が 1.36 $\text{mg-O}_2 \text{ gVS}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ であったのに対し, SMFC の適用 55 日目では 1.15 $\text{mg-O}_2 \text{ gVS}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ まで減少しており, SMFC の適用によって, 底質の酸素消費速度は 15.4% 低減可能であった。また, 51 日目の SMFC の酸素消費速度と 51 日目の対照系の酸素消費速度について t 検定にて有意差を評価したところ $p=0.027$ となり, $P<0.05$ での有意差が見られた。底質の酸素消費速度は, 実環境では底質付近の酸素消費に影響し, 貧酸素水塊の形成にも寄与する。SMFC の適用による底質の酸素消費速度の低減は, 底質中有機物の分解や無機的な被酸化物質の減少によるものであり, 特に本試験方法における酸素消費速度の減少は有機物分解

表1 底質性状の経時変化

SMFC			対照系		
測定日 [day]	ORP* [mV vs S.H.E.]	酸素消費速度* [mg-O ₂ gVS ⁻¹ hr ⁻¹]	測定日 [day]	ORP* [mV vs S.H.E.]	酸素消費速度* [mg-O ₂ gVS ⁻¹ hr ⁻¹]
0	-198 ±11	1.36 ±0.15	0	-198 ±11	1.36 ±0.15
16	-160 ±16	1.37 ±0.13			
30	-133 ±26	1.09 ±0.13			
55	-17 ±45	1.15 ±0.14	51	-166 ±20	1.32 ±0.11

*平均値 ± 標準偏差

由来であると考えられる。また、本試験では底質を懸濁して測定していることから、特に底質巻き上げ時などの酸素消費量を低減出来る可能性が示唆された。SMFC適用時の底質の酸素消費速度の減少は16～32日の間に生じており、それ以外の期間での変化はごくわずかであった。この期間は、SMFCの電位差が急上昇した期間（図1）と重なっており、SMFCによる電子移動の活性化に伴って底質中の易分解性成分が優先的に分解されたことで酸素消費速度が大きく減少したと考えられた。Rezaeiら（2007）は、堆積物微生物燃料電池における発電は、初期においては易分解性の有機物が、それ以降では固形性の難分解性の有機物が寄与していることを報告¹⁰⁾している。また、Hongら（2010）は底質に含まれているフミン酸などは60日程度の長期の運転によって分解が始まったことを報告していることから、これらのような難分解性成分が発電に寄与していることが示唆された¹³⁾。本試験で測定した酸素消費速度は6時間程度で消費される酸素量で算出しており、難分解性成分やフミン酸のような有機物分解の影響が少なく32日目以降の酸素消費速度に変化が生じなかったと推測される。一方で、ORPは30～55日の間での上昇量が特に大きかった。これは酸素消費速度の減少時期とは異なるため、この時期において底質中の無機物的還元物質に何らかの変化が生じた事が考えられ、無機物に関するSMFCによる底質性状変化を把握する必要があるといえる。

3.2 アノード設置深によるSMFCへの影響評価

図4に、アノードの設置深による電流密度の経時変化を示した。実験開始直後は5 mA m⁻²以上の電流密度を観測したがその後急落した。上下設置系、下部設置系については、その後電流密度は再び上昇し、実験開始より20日目には上下設置系では6.5 mA m⁻²（約70 mV）、下部設置系では10.6 mA m⁻²（約50 mV）まで上昇し、下部設置系では最大で16.5 mA m⁻²（約80 mV）まで上昇が観察された。観測された電位差は、下部設置系と上下設置系ではほぼ同程度であったが、アノード面積あたりの電流密度に換算すると、上下設置系の性能は下部設置系に比べ約半分程度であった。SMFCの電流密度は底質性状や電極素材形状によって大きく異なり、メディエーターであるAQDS添加¹⁴⁾や、酸化鉄系の添加¹⁹⁾によって最大電力が数百 mA m⁻²を発揮した報告例もあるが、これらを使用しない報告の電流密度の多くは、数 mA m⁻²～数十 mA m⁻²程度²⁰⁾であり、本研究における下部設置系では同程度の性能を発揮しているといえた。また、経時的な底質改善効果の評価で構築したSMFCよりも観測された電流密度が低かったが、これは底質の攪乱・不攪乱による影響等が考えられた。その一方で、上部設置系の電流密度は、一時的に上昇しその後急落するといった

図4 アノード設置位置によるSMFCの電流密度の経時変化

傾向が見られ、最終的に約3.0 mA m⁻²（10 mV）で安定し、観測された電流密度は下部設置系の1/5以下と非常に低かった。この設置位置による発電性能の差は、アノードを水平に配置した際の埋設深さによる影響が最大で3/5程度に留まっていた¹⁵⁾とことと比較すると非常に大きく、底質にアノードを挿入する場合には挿入する深さがその性能に大きく影響することが示唆された。試験期間中、上部設置系の底質上部にのみ底質表層数mmに酸化層の形成が生じていた。性状が悪化している底質は、硫化鉄などの影響によってその泥色は黒色であるが、上部設置系の酸化層では黄土色となっており、表層付近と底質内部では酸化還元雰囲気が異なることが示唆された。これにより、アノード上に酸化的雰囲気と還元的雰囲気が同時に存在したため、アノード内部での局所的な電子授受が発生し、回路全体としての電流密度が大きく低下したと予測される^{20, 21)}。上下設置系では、上部設置系の様に酸化層の形成は観察されなかったものの、下部設置系の電流密度と比較すると低く、上部に設置したアノードの影響があったと考えられる。上下設置系では、上部設置系で見られた電流密度の急低下といった現象が観察されず、この電流密度の急低下が表層への酸化層形成に関係している可能性が示唆され、この発電性能の急変化と底質物性変化の関係性の調査が必要であるといえた。

表2に電流値から換算した試験期間中の電子移動量と試験終了後の底質の性状を示した。期間中の電子移動量は、上下設置系で649 Cと最も高く、次いで下部設置系の557 Cであった。上下設置系におけるアノード面積あたりの電流密度は下部設置系に比べ低かったものの、実際に移動した電荷量は、下部設置系に比べ1.2倍近く高かった。一方で、上部設置系では電荷移動量は199 Cに留まり、下部設置系に比べ4割弱に留まった。底質の酸素消費速度は、上下設置系の底質全体ならびに下部設置系の底質下部で低く、SMFCのアノード設置位置で底質改善効果が生じていた。上部設置系の酸素消費速度は開回路系と比較してあまり減少しておらず、電流密度が低かったことが要因であると考えられた。底質のVS/TS比は、各条件では電極設置位置で低くなる傾向があったものの、開回路系と比較すると同程度であり、酸素消費速度などとの関係性はほとんど見られなかった。本底質はVS/TS値が高く有機物に富んでおり、難分解性成分も多く含まれることが考えられる。測定した酸素消費速度は難分解性有機物の影響が低いため、VS/TSとの十分な関

表2 SMFC 適用 120 日後の電極設置位置による底質の性状変化

	上下設置	上部設置	下部設置	開回路
期間中の総電荷移動量 [C]	649	199	557	-
酸素消費速度* 上部底質	1.24 ± 0.00	1.52 ± 0.08	1.71 ± 0.08	1.64 ± 0.19
[mg-O ₂ gVS ⁻¹ hr ⁻¹] 下部底質	1.28 ± 0.00	1.36 ± 0.03	1.10 ± 0.00	1.35 ± 0.07
VS/TS比 上部底質	0.119	0.112	0.136	0.114
[-] 下部底質	0.106	0.122	0.112	0.115
ORP 上部底質	-41	-51	-121	-131
[mV vs S.H.E.] 下部底質	-181	-131	20	-121

*平均値 ± 標準偏差

連性が得られなかったものと考えられる。また、初期の VS/TS 比と比較すると開回路系も含め全体的に減少していた。底質の ORP は、他の性状と同様に、上下設置系の下部底質以外は電極設置位置で大きく値が上昇しており電極設置位置での底質改善効果が高かった。初期の ORP に比べ 150~200 mV 程度の大きな上昇が観察され、電流密度が低かった上部設置系でも ORP は上昇しており、発電性能が低くても嫌氣的雰囲気の緩和に寄与できる可能性が示唆された。一方で、期間中の ORP の上昇量は前述の経時的な底質改善効果の評価で構築した SMFC の結果 (表 1) と比較すると、試験期間に対してやや低めであった。本試験での SMFC の発電性能がこれに比べて低かったことが要因として考えられ、SMFC の発電性能が底質の ORP 上昇の程度に寄与している可能性が示唆された。一方で、開回路系においても初期の ORP の -200 mV と比べて 120 日間の培養で、70~80 mV 程度上昇していた。前述の経時的な底質改善効果の評価においても開回路系 (対照系) の ORP は約 50 日間で 30 mV 程度上昇 (表 1) しており、開回路での ORP の上昇量は同程度であったといえた。

図 5 に試験終了後の開回路条件と上下設置条件の底質について DNA 抽出を行い、16S rRNA 遺伝子を標的とした菌相解析結果を門レベル (Proteobacteria 門のみ網レベルも表示) で示した。各条件共に Proteobacteria 門に属する細菌が多く検出された。特に Deltaproteobacteria 網に属する細菌の割合が多く、両条件共に 19% 以上であった。Deltaproteobacteria 網には、*Geobacdtter* 属や *Desulfobulbus* 属といった発電に寄与する細菌群が多数報告されている¹⁾。開回路系でも多く検出されていることから、本試験で使用した底質には元々高い割合で存在し

ていたと考えられた。Gammaproteobacteria 網は開回路および SMFC 両方で 10% 近く検出された。Gammaproteobacteria 網にも *Shwanella* 属²²⁾ といった発電に寄与する微生物群の存在が報告されているが、本底質の Gammaproteobacteria 網に属する細菌群の多くは紅色硫黄細菌群 (Chromatiales 目) で、開回路ではこの網の 42%、SMFC では 44% を占めた。Epsilonproteobacteria 網は開回路および SMFC 両方で 12% 程度検出され、そのほとんどが硫酸化細菌である *Sulfurovum* 属²³⁾ に近縁な種 (相同性 98% (246/251)) であった。Proteobacteria 門のうち、Betaproteobacteria 網に属する細菌群は開回路・SMFC 共にほとんど検出されなかった。Proteobacteria 門以外では、Chloroflexi 門に属する細菌群が多く検出され、特に SMFC で高かった。Chloroflexi 門に属する微生物群はボルトガルのフルナス湖の底質に適用した SMFC での検出例²⁴⁾ があるものの、その SMFC への発電への寄与は不明であった。今回の約 120 日間程度 SMFC の適用を行ったが対照系との微生物菌相変化は殆ど見られなかった。半年程度運転した SMFC のアノードの菌相解析では、通常の底質との菌相の違いが明確に現れている報告²⁵⁾ もある。しかし、この報告では、SMFC の適用により、Deltaproteobacteria 網ならびに Chloroflexi 門の割合が増加と共に Betaproteobacteria 網の割合が大きく減少していたことから、元々その傾向にあった本底質では、SMFC 適用による菌相への影響が出にくかったことも示唆された。今後は、浄化発電に寄与する細菌を特定するために電極の極近傍の底泥試料の採取や微生物活性に直結する mRNA に基づく解析を行うなど、分析方法の改良を行う必要がある。

4. まとめ

SMFC の底質改善特性ならびにアノード設置方法の最適化に関する基礎的知見の収集を目的として、東京湾底質を用いた SMFC による底質改善試験を行った。本研究では、同一条件のコアサンプル SMFC を複数台並行して運転し、定期的に底質分析に供することで発電に伴う底質改善効果の経時的変化の把握を試みた。また、アノードの底質挿入深さを変更し SMFC を運転することで、最適なアノード設置条件の検討を試みた。これらの研究から得られた知見を下記に示す。

図5 16S rRNA 遺伝子を標的とした菌相解析結果

- (1) 底質の酸素消費速度は約 55 日間の SMFC の適用によって運転開始時から 15% 程度の減少が可能であった。酸素消費速度の減少は、特に電位差が急上昇した適用開始より 16~32 日の期間に生じていた。
- (2) 底質の ORP は、SMFC 適用中は底質の酸素消費速度の変化に関わらず継続的に上昇しており、55 日間の適用で -200 mV から -17 mV まで上昇した。SMFC の適用によって底質の嫌氣的雰囲気的大幅な緩和が可能であった。
- (3) 底質表層に対する SMFC による底質改善について、表層付近（表層から 5 cm 程度）にアノードを設置するだけでは、底質の酸素消費速度が開回路系とほぼ同程度に留まり十分な改善効果が期待できなかった。底質表層付近の改善には、同時に表層より 5 cm 以下にもアノードを設置する必要性が示唆された。
- (4) 東京湾底質を用いたコアサンプル試験において 120 日の間、有機物などの供給の必要なく発電性能を維持し、底質改善効果も観察された。これより、東京湾底質に対して SMFC は十分適用可能であるといえた。

謝 辞

本研究の一部は、文部省科学研究費（研究スタート支援）課題番号 25889011 の援助を受けて行われた。また、本研究の一部は国立環境研究所の委託研究（提案公募研究 A、安全確保研究プログラム）により得られたものである。

（原稿受付 2016 年 5 月 31 日）
（原稿受理 2016 年 11 月 7 日）

参 考 文 献

- 1) Lovley, D.R., 2006. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. *Current Opinion in Biotechnology* 17(3), 327-332.
- 2) 安藤晴夫, 2009. 東京都の運河部・内湾部における底質の長期変動傾向の解析. *東京都環境科学研究所年報*, 18-25.
- 3) Li, W.W., Yu, H.Q., 2015. Stimulating sediment bioremediation with benthic microbial fuel cells. *Biotechnology Advances* 33(1), 1-12.
- 4) Holmes, D.E., Bond, D.R., O'Neil, R.A., Reimers, C.E., Tender, L.R., Lovley, D.R., 2004. Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments. *Microbial Ecology* 48(2), 178-190.
- 5) Huang, J., Sun, B., Zhang, X., 2010. Electricity generation at high ionic strength in microbial fuel cell by a newly isolated *Shewanella marisflavi* EP1. *Applied Microbiology and Biotechnology* 85(4), 1141-1149.
- 6) Reimers, C.E., Tender, L.M., Fertig, S., Wang, W., 2001. Harvesting energy from the marine sediment-water interface. *Environmental Science and Technology* 35(1), 192-195.
- 7) Hong, S.W., Kim, H.J., Choi, Y.S., Chung, T.H., 2008. Field experiments on bioelectricity production from lake sediment using microbial fuel cell technology. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 29(11), 2189-2194.
- 8) Morris, J.M., Jin, S., 2012. Enhanced biodegradation of hydrocarbon-contaminated sediments using microbial fuel cells. *Journal of Hazardous Materials* 213-214, 474-477.
- 9) Chun, C.L., Payne, R.B., Sowers, K.R., May, H.D., 2013. Electrical stimulation of microbial PCB degradation in sediment. *Water Research* 47(1), 141-152.
- 10) Rezaei, F., Richard, T.L., Brennan, R.A., Logan, B.E., 2007. Substrate-enhanced microbial fuel cells for improved remote power generation from sediment-based systems. *Environmental Science and Technology* 41(11), 4053-4058.
- 11) Reimers, C.E., Girguis, P., Stecher, H.A., Tender, L.M., Ryckelynck, N., Whaling, P., 2006. Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep. *Geobiology* 4(2), 123-136.
- 12) Nielsen, M.E., Reimers, C.E., Stecher, H.A., 3rd, 2007. Enhanced power from chambered benthic microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology* 41(22), 7895-7900.
- 13) Hong, S.W., Kim, H.S., Chung, T.H., 2010. Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells. *Environmental Pollution* 158(1), 185-191.
- 14) Lowy, D.A., Tender, L.M., Zeikus, J.G., Park, D.H., Lovley, D.R., 2006. Harvesting energy from the marine sediment-water interface II. Kinetic activity of anode materials. *Biosensors and Bioelectronics* 21(11), 2058-2063.
- 15) An, J., Kim, B., Nam, J., Ng, H.Y., Chang, I.S., 2013. Comparison in performance of sediment microbial fuel cells according to depth of embedded anode. *Bioresource Technology* 127, 138-142.
- 16) 牧秀明, 2013. 都市沿岸海域の底質環境劣化の機構とその底生生物影響評価に関する研究. 国立環境研究所研究プロジェクト報告 106. 国立研究開発法人国立環境研究所, つくば.
- 17) Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology* 40(17), 5181-5192.
- 18) Haas, B.J., Gevers, D., Earl, A.M., Feldgarden, M., Ward, D.V., Giannoukos, G., Ciulla, D., Tabbaa, D., Highlander, S.K., Sodergren, E., Methe, B., DeSantis, T.Z., Human Microbiome Consortium, Petrosino, J.F., Knight, R., Birren, B.W., 2011. Chimeric 16S rRNA sequence formation and detection in Sanger and 454-pyrosequenced PCR amplicons. *Genome Research* 21(3), 494-504.
- 19) Zhou, Y.L., Yang, Y., Chen, M., Zhao, Z.W., Jiang, H.L., 2014. To improve the performance of sediment microbial fuel cell through amending colloidal iron oxyhydroxide into freshwater sediments. *Bioresource Technology* 159, 232-239.
- 20) De Schampelaire, L., Rabaey, K., Boeckx, P., Boon, N., Verstraete, W., 2008. Outlook for benefits of sediment microbial fuel cells with two bio-electrodes. *Microbial Biotechnology* 1(6), 446-462.
- 21) Rickard, D., Luther, G.W., 3rd, 2007. Chemistry of iron sulfides. *Chemical Reviews* 107(2), 514-562.
- 22) Fredrickson, J.K., Romine, M.F., Beliaev, A.S., Auchtung, J.M., Driscoll, M.E., Gardner, T.S., Neelson, K.H., Osterman, A.L., Pinchuk, G., Reed, J.L., Rodionov, D.A., Rodrigues, J.L., Saffarini, D.A., Serres, M.H., Spormann, A.M., Zhulin, I.B., Tiedje, J.M., 2008. Towards environmental systems biology of *Shewanella*. *Nature Reviews Microbiology* 6(8), 592-603.
- 23) Inagaki, F., Takai, K., Neelson, K.H., Horikoshi, K., 2004. *Sulfurovum lithotrophicum* gen. nov., sp. nov., a novel sulfur-oxidizing chemolithoautotroph within the epsilon-Proteobacteria isolated from Okinawa Trough hydrothermal sediments. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 54(5), 1477-1482.
- 24) Martins, G., Peixoto, L., Ribeiro, D.C., Parpot, P., Brito, A.G., Nogueira, R., 2010. Towards implementation of a benthic microbial fuel cell in lake Furnas (Azores): phylogenetic affiliation and electrochemical activity of sediment bacteria. *Bioelectrochemistry* 78(1), 67-71.
- 25) Ewing, T., Ha, P.T., Babauta, J.T., Tang, N.T., Heo, D., Beyenal, H., 2014. Scale-up of sediment microbial fuel cells. *Journal of Power Sources* 272, 311-319.

〔論文要旨〕

堆積物微生物燃料電池（SMFC）による底質改善効果特性とアノードの設置深度がその性能に与える影響の把握を目的として、東京湾底質を用いた室内実験による底質改善試験を行った。SMFCを約55日間運転し、最大電力密度 8.5 mW m^{-2} を発揮した。底質の酸化還元電位はSMFCの適用によって継続的に -197 mV から -17 mV まで上昇した。底質の酸素消費速度は15.4%低減可能であり、SMFCの電流密度が大きく変化した適用後16～32日に大きく減少していた。SMFCのアノード設置深度はその発電性能に大きな影響を及ぼし、底質表層付近にのみアノードを設置した系の電流密度 (3.0 mA m^{-2}) は、底質表層より5 cm以深にアノードを設置した系 (16.5 mA m^{-2}) に比べ1/5以下に留まった。表層でも十分な改善効果を発揮するためには、同時に表層5 cm以深にもアノードを設置する必要があった。

キーワード：堆積物微生物燃料電池；環境改善；生物学的環境修復；底質；ヘドロ