微生物燃料電池技術を応用した還元性堆積泥の性状把握

Evaluating Redox State of Sediment by Microbial Fuel Cell-Based Technology

橘 雅則¹・長津義幸¹・TOUCH NARONG²・日比野忠史³

Masanori TACHIBANA, Yoshiyuki NAGATSU, Narong TOUCH and Tadashi HIBINO

As there are some disadvantages in the measurement of redox potential (ORP) of sediment using conventional methods, we proposed a method based on the microbial fuel cell technology for evaluating the redox condition of sediment. Higher rate of electricity recovery by the microbial fuel cell technology was obtained from the sediment that had lower ORP, higher oxygen reduction capacity, and higher content of labile structural organic matter. Strong correlations between these parameters were found, ensuring that our method can be used to evaluate the ORP of sediment. Furthermore, our method makes it possible to continuously measure the redox potential of sediment in long period comparing with conventional methods.

1. はじめに

有機物を多量に含む堆積泥の内部エネルギーは高く、有機物の分解が進むと酸化還元電位（ORP）として泥内に蓄積している。ORPの蓄積は嫌気性微生物の代謝に内在される反応であり、電子受容体（EA：Electron Acceptor, e.g. Fe^{3+} , SO_4^{2-} ）を電子供与体（ED：Electron Donor, e.g. Fe^{2+} , H_2S ）へと還元する。堆積泥の還元化（EDの生産過程）は生物の活動を制限していくと同時に底生生物の生息環境を悪化させている。さらに、生成されたEDは直上水中に拡散すると溶存酸素を消費し、水域の貧酸素化を促進させている。堆積泥中に蓄積するEDを酸化させる（電子を取り出す）技術として微生物燃料電池（SMFC：Sediment Microbial Fuel Cell）がある。SMFCの性能は基質内のEDの種類と量に依存していることから、底泥の酸化還元状態を評価できる可能性を有している。

既存の底質調査法（2012）においては現地モニタリング等、簡易で迅速な測定という観点から有機泥の富栄養状態の指標として酸化還元電位（ORP）が用いられている。しかしながら、ORP計センサーの特性上において堆積泥に対するORPの測定精度は低い状態にある。さらに、堆積泥内での有機物の分解過程を理解するために必要とされる還元状態の連続測定は測定器の耐久性等の問題からも測定が困難な状況にある。一方、堆積泥中での嫌気分解過程にある含有有機物量の指標としては強熱減量試験、化学的酸素要求量等が用いられるが、これらは有機泥内に含まれる可燃焼物、酸化反応物量を測定する手法であり、嫌気分解過程を考慮していない。本研究におい

図-1 ORP測定の考え方

ては図-1に示す有機物の嫌気分解プロセスによって生成されるEDの量と生成速度（嫌気分解速度）の把握を行なうとともに既存のORP計による測定値とSMFCの電極電位の比較から、SMFCによるORP測定の可能性を検討する。

2. 堆積有機泥の性状を表わすED量の推定

(1) ORP測定の基本原理

有機泥内の個々の酸化還元物質は有機物の嫌気分解量に依存して形成されるORPに応じてEA, またはEDとして存在している。ORPはネルンストの式（式（1））で表され、含有される酸化還元物質の種類に応じた E^0 と酸化体 α_{oxi} と還元体 α_{red} の濃度比によって決定される。

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{red}}{\alpha_{oxi}} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 E はORP（V）、 E^0 は電極での標準酸化還元電位（V）、 R は気体定数（J/k/mol）、 T は絶対温度（K）、 n は電極反応での移動電子数、 F はファラデー定数（C/mol）、 α_{red} 、 α_{oxi} は還元体、酸化体の活量（mol/L）である。有機泥内には多種の酸化還元物質が混在しているため、測定

1 学生会員 広島大学大学院工学研究科
2 非会員 博(工) 広島大学大学院工学研究院 特任助教
3 正会員 博(工) 広島大学大学院工学研究院 准教授

されるORPは泥内にあるイオンのもつ酸化還元電位の総和を示している。実測されるORP値は理論的に算出された基質全体のORP値とは異なってくるものの(Lindburgら, 1984), 有機泥内において電子伝達体(ED+EA)の濃度が変化しなければ α_{red} , α_{oxi} はED, EAとして表すことができ, EDとEAの存在比はORP値を表すことになる。したがって起電圧状態でのアノード電位にED/EA比に応じた電位(E)が現われていれば式(1)に基づいてORPが判定できる。

通常ORP測定に用いられるORP電極(内蔵される参照電極の液絡部, 作用電極の応答膜)は均一な液体の測定を対象としているため, 電極上のマイクロなスケールにおける酸化還元反応を測定すれば, これを液体を代表するORP値として問題がない。しかし, 堆積泥では液体に比較して極めて不均一であり, 堆積泥を代表するORPを測定するには電極を泥層内全体に配置する等の工夫が必要となる。さらに, 微小な測定電極は有機泥内に存在する微生物等の様々な物質の付着の影響を受け, 短時間で劣化することから連続的なモニタリングは困難であることも堆積泥の測定を難しくしている。

SMFCでは電極の大きさを任意に変化させられるため, アノード電極の面積を広くすることにより, ORP電極によって測定される電極電位よりも堆積泥の平均的な酸化還元反応を測定できる。

(2) 酸化還元状態の測定

pH, ORPの測定にはpH/ORPメーター(HORIBA製作所, D-52)を用いた。以後, 本ORPメーターを用いた測定値をORP計値と呼ぶ。ORPメーターによる測定は, 抽出した間隙水の測定と直接泥内に貫入して測定する2種類の方法で行った。間隙水の抽出は有機泥試料を回転数6000 rpmで10分間遠心分離して行った。間隙水については, 統合水質計(共立理化学研究所, ラムダL-9000)を用いて電子伝達体物質の濃度も測定した。

ORPは溶液中に設置した作用電極溶液内に電子受容体として存在するEDとEAの電極反応の平衡電位と参照電位との差として測定される。SMFCにおいてもORP計測定と同様の機構を有しており, アノード電極での電位と参照電極(水層に設置)との差をORP値として測定した。

(3) ED量の推定

ORPは有機泥に存在するEDとEAの濃度比を表しておりORP値から直接含有ED量を求めることはできない。さらに, 同基質内におけるORPの低下はEDの増量として評価されるが, 含有される総ED, EA量が異なる有機泥相互を比較することはできない。本研究では有機泥に含有されるED量は酸素がEDから電子を受容して酸化する特性を利用して酸素消費試験により予測した。酸素消費試験では100mLの曝気した脱イオン水を満たした容器内に

採取した有機泥を湿潤状態で5 gを規準として投入し, 密封状態で450 rpmで攪拌し, 経時的に変化する溶存酸素濃度をDOメーター(WTW社製, FDO925型)を用いて測定した。なお, 複数の有機泥を比較する場合には各有機泥の乾燥重量が同一となるよう試料を作成した。

(4) ED生産能力の推定

有機物の分解により生産されるEDの特性上, 有機泥内のED生成能力は有機物の分解速度, すなわち含有有機物分解のし易さに依存している。多糖, タンパク質等の構造不安定な有機物(不安定有機物)は易分解性であり, フミン質等の腐食性有機物は微生物に分解されにくい比較的安定な有機物である。福井ら(2013)は不安定有機物が易燃性, 腐植性有機物は難燃性である性質を利用して燃焼温度を変化させながら行う強熱減量(IL)試験によって不安定有機物と腐植性有機物を区分している。燃焼試験では電気マッフル炉(Yamato科学機器社製, FO510)を用いて200℃から600℃(100℃毎)までの各温度で4時間燃焼し, 燃焼量を測定した。燃焼温度の表記はILの添え字で表し, 300℃までに燃焼される不安定有機物量をIL₃₀₀, 腐植性有機物を含む全有機物量をIL₆₀₀とした。有機泥から生産されるEDの量は含有する不安定有機物量に依存すると考えられることから不安定有機物の含有率を表すIL比(IL₃₀₀/IL₆₀₀)をED生産能力の指標とした。

3. 有機泥性状とそれに対応するSMFC性能の変化

理論上ではORPはSMFCでのアノード電極での反応(電極電位), ED量は通電量を各々表わす量である。SMFCによるED量と酸素消費量との関係(環元状態), およびORPの測定精度を確認するため, 実験①と②を行った。

(1) 電流特性による堆積泥の還元状態の把握(実験①)

a) 実験装置概要

アノード基質として3種類の有機泥を湿潤状態で140.4 cm³投入した円筒型のポリ軟こう瓶(高さ10.2 cm, 直径7.2 cm)の容器底面にアノード電極(直径6 cm)としてカーボクロス(NEWS COMPANY, PL200-N)を設置した。作成したアノード層を水道水で満たされた大型水槽(高さ31.5 cm, 幅38 cm, 奥行き55 cm)内に設置し, 水面から2 cmの位置にカソード電極(10 cm × 8 cm)を設置した。それぞれの電極は $\phi=0.99$ mmのニッケル線(Niraco, NI-311477)を導線として50 Ω の抵抗を用いて, 回路を作成した。30分間の通電を3サイクル行って各有機泥の特性を比較した。各サイクル間では30分間起電圧状態を保ち, 次の通電サイクルへと移行している。通電中の電圧は電圧計(データロガー GL820)を用いて測定した。さらに, アノード層内のED量の再生産を測定するため3サイクル目の通電終了後, 3日間装置を起電圧状態に保ち, 4サイクル目の通電を行なった後, 30分間アノー

表-1 実験①に用いた有機泥性状

有機泥	間隙水性状								含有有機物量		
	pH [-]	ORP[mV]	w [%]	NH ₄ [mg/L]	H ₂ S [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]	Fe ²⁺ [mg/L]	Fe ³⁺ [mg/L]	IL ₃₀₀ [%]	IL ₆₀₀ [%]	IL ₃₀₀ /IL ₆₀₀ [-]
MUD-1	7.52	-166.6	681	309.6	17.4	792	under (0.4mg/L以下)	under (0.4mg/L以下)	10.704	21.244	0.504
MUD-2	6.78	-14.4	125	4.56	under (0.4mg/L以下)	1176	11.04	2.64	3.599	9.149	0.393
MUD-3	7.15	38.1	326	2.16	under (0.4mg/L以下)	2136	under (0.4mg/L以下)	under (0.4mg/L以下)	3.143	11.853	0.265

図-2 MUD1～3に対して通电を3サイクル行った電流値の経時変化の比較

ド電位を銀-塩化銀参照電極（東陽テクニカ，TRE-7）を用いて測定した。

b) 実験に用いた有機泥試料の性状

表-1には実験①に用いた有機泥（MUD-1～3）の間隙水性状と有機物含有量が示されている。MUD-1は主に下水を起源とする有機泥であり，MUD-1，2と比較して含有される有機物量，特に不安定有機物量の含有量が高い。ORPが低い状態にありSO₄²⁻/HS⁻が電子伝達を荷っていることがわかる。MUD-2と3ではORPに顕著な差はないが，pHの影響を除けばMUD-2はMUD-3よりもORPは低い状態にあり，電子伝達はFe(OH)₃/Fe²⁺が主体となっていることが予想される。

c) SMFCの短期通電量と含有ED量の関係

図-2に30分間の3サイクル通電で取得された電流量の経時変化を示した。有機泥の種類によって得られる電流量が異なっており，3つの有機泥内に通電前までに蓄積されていたED量が異なることがわかる。すなわち通電当初に回収される電子は通電とともに有機物の分解により生成される電子ではなく，有機泥内に蓄えられたEDの消費（酸化）により回収された電子であると考えられる。通電開始とともにアノード電極上に存在するEDは酸化されていくため，電流量が急激に低下しており，MUD-3では蓄積されていたED量が少ないことがわかる。さらに，EDの生産（EAの還元）が遅く，2，3サイクル目において電流値はさらに低下していることから，泥内物質の酸化（有機物の分解を含む）または拡散による電子の供給が少ないことがわかる。これに対して，MUD-1，MUD-2では通電に伴って電流値は低下するが，0.2mAを維持で

(a) 間隙水の pH, ORP 関係

(b) 酸素消費能力

図-3 実験①に用いた有機泥試料の性状

図-4 初期平均酸素消費量 (mg/L/1min) と3サイクルの平均電流量 (mA/min) との関係

きており，MUD-3に比較して泥内に蓄積または酸化されるED量が多いことがわかる。特に，MUD-1では2サイクル目の電流量が1サイクル目の電流量を回復しており，通電によって酸化されたEAは通電停止後の30分間にEDの拡散，または有機物の分解等（酸化）により生じる電子を取ってEDへと還元されている。

図-3には (a) pH-ORP関係，(b) 酸素消費能力，図-4には酸素消費試験開始1分間の平均酸素消費速度と3サイクルの平均通電量の関係が示されている。泥内に含有されるEDは酸素に電子を供与して酸素を消費（酸化）することからMUD-1，MUD-2，MUD-3の順にED量が多く含

まれることがわかる。この結果は通電量に対応しており、不安定有機物の含有率が高いMUD-1, MUD-2, MUD-3の順にEDの生産効率が低いことがわかる。ORPはMUD-2とMUD-3で同程度の値であるが、酸素消費速度はMUD-2が数倍速くなっている。上記の結果からORPはpHにも依存しており、ORP値のみではED量を推定することができないことを示している。なお、酸素消費試験の開始初期に消費される酸素量が多い有機泥では、通電量が大きくなる傾向を示しているが、両者が比例関係にないことから、初期の通電は蓄積されているEDの酸化として考えるには問題を残している。

d) アノード電位低下速度とEDの生成速度

図-5には各SMFCでの4回目の通電後のアノード電位の低下速度、図-6にはIL比と電位低下速度との関係が比較されている。アノード電位の低下はEDの集積または生産を表しており、通電によりEDが電極周辺に拡散、あるいは酸化された電子伝達物質が有機物の分解により再還元することがORPを低下させていると考えられる。したがって、通電により過電圧が大きくなりアノード電位は上昇するが、通電を止めれば有機泥の持つ酸化還元電位まで低下する。MUD-1ではEDの還元能力が高く、電極が離れた場所ではORPが低い状態に保たれているため、EDへのEAの再還元化や拡散によって電位の還元速度が速くなっている。電位低下速度がIL比と一意的な関係があること（図-6）からEDの生成速度はIL比に依存しており、電位低下速度はアノード電極上でのEAの再還元化（EDの生成）の潜在能力として考えることができる。

(2) 電極電位を用いたORPの連続測定（実験②）

起電圧状態の電極電位とORP計値を同時に測定して両者を比較し、電極値によるORP測定の可能性を確認した。ORP計は測定時に泥内に貫入して測定したのに対し、SMFCでは電極は常時埋設状態にして連続的な測定を行った。

a) 実験概要

図-7に示すようにプラスチック製の円筒形容器（高さ15cm, 直径8cm）に2種類の有機泥を251 cm³投入し、容器壁面にアノード電極（高2 cm, 幅5 mm）としてカーボクロス（Electro Chem Inc., EC-CC1-06）を6枚設置した。有機泥上部には脱イオン水350mLを満たして装置を作成した。装置は振とう機を用いた攪拌により酸素を混入させた状態、水密状態の静置による無酸素に維持した状態の条件を設定した。実験は7日間行い、各装置とも1日毎にアノード電位とアノード電極の設置位置付近でのORP計値をそれぞれ測定している。実験には表-2に示す特性を有するMUD-2とMUD-3を使用した。

b) 酸素混入の有無とORP変化

図-8に酸化、還元それぞれの状態のORP計値と6枚のア

図-5 通電後、起電圧状態におけるアノード電位の経時変化と電位低下速度 (mV/min) の比較図

図-6 アノード電位の低下速度とIL比 (IL₃₀₀/IL₆₀₀) との関係

図-7 実験②の装置概要と実験条件

表-2 実験②に用いた有機泥性状

堆積泥	pH [-]	ORP [mV]	w [%]	IL ₃₀₀ [mg/g]	IL ₆₀₀ [mg/g]	IL ₃₀₀ /IL ₆₀₀
MUD-2	7.39	-119	90	37	69	0.529
MUD-3	7.84	-182	328	47	129	0.364

ノード電位の平均値の経時変化、図-9に測定されたORP計値と電極値の関係を示した。酸素の混入により、ORP計、アノード電位とも電圧の上昇が測定されている。ただしIL比の高い（ORPの低い）MUD-2（Case 1-2）ではEDから返還されたEAが電子伝達に利用され、EDへと還元されているために、ORPの上昇量は低くなっている。これに対して、Case 1-2ではEDの生産能力が低いために、有機泥内のEDがEAへと酸化され、その状態が維持され易い場ができています。水密状態を維持したCase 2-1, Case 2-2ではともに攪拌状態に比べEDの酸化が起らず、含有ED量が多い状態に保たれている。

c) アノード電位によるORPの測定

図-8に示されるようにアノード電位、ORP計値とも実験条件に応じた値を測定していることがわかる。ORP計、アノード電位のどちらかの測定値が真値に近いかを判断することは困難であるが、本実験で得られた両測定値は有機泥の性状変化をとらえた変化をしている。図-8(b), Case 2-2でアノード電位とORP計値の差が大きくなっており、測定値の信頼性が低くなっているが、MUD-3の性状、実験条件を考慮すると、水密条件下においてED生産能力の低いMUD-3でORPが大きく変化することは考え難くアノード電極が真のORPに近い値を測定していると推定できる。電極電位による還元状態の連続的なモニタリングが期待される結果が得られた。

4. おわりに

本論文では有機泥内の電子供与体(ED)量に依存するSMFC性能を用いて有機泥の含有ED量、ED生成能力を測定する手法の提案を行った。以下に本研究で得られた結論をまとめる。

- (1) 通電量がED量に依存する結果を得た。異なるORP状態にある有機泥では異なる電流特性を有していること、通電によって酸化されたEAが有機物の分解や電子の拡散に伴いEDへと再還元され易いことがわかった。電流量はED含有量の指標となる酸素消費速度と相関があり、電子回収量からED量の推量が可能であること、EDを生成する不安定な有機物の含有割合が大きい堆積泥ほど電流量も高い傾向にあることが示された。
- (2) 通電停止後のアノード電位の低下速度から、含有有機物の嫌気分解速度を推定し、有機泥の持つED生成能力を把握することができた。
- (3) SMFC電極は堆積泥内に存在するEDの種類と濃度に依存することを明らかにした。ORPが $-300\text{mV} \sim +50\text{mV}$ の間において電極電位はORP値と同様の傾向を示した。また、実験開始4~7日後においてもORPと連続的に泥内に設置されている電極電位は同様の傾向を得られており、電極電位を利用することにより堆積泥の還元状態の7日以上連続測定が可能であることが示された。

参 考 文 献

環境庁水質保全局水質管理編(2012):底質調査法とその解説(改訂版),日本環境測定分析協会

図-8 ORPと電極電位の平均値の経時変化
(実線はアノード電位、点線はORP計値を示す)

図-9 酸化状態、還元状態におけるアノード電位とORPの相関関係

福井勝吾・中岡孝行・中下慎也・日比野忠史(2013):有機物の分解過程を考慮した河口域に堆積する有機泥の性状に関する考察,土木学会論文集B1(水工学), Vol. 69, No. 4, I_1417-I_1422.

Hunter, K.S., Y. Wang, P.V. Cappellen (1998): Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments: coupling transport, microbial metabolism and geochemistry, Journal of Hydrology, Vol. 209, pp. 53-80.

Lindberg R. D. and D. D. Runnells (1984): Ground water redox reactions: An analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling, Science, New Series, Vol. 225, No. 4665, pp. 925-927.