



Koók László – Bélafiné Bakó Katalin

■ Pannon Egyetem | bako@almos.uni-pannon.hu

A mikrobiális elektrokémiai rendszerek legújabb perspektívái – az elektrontól az iparig

“Life is nothing but an electron looking for a place to rest”
(Szent-Györgyi Albert)

A mikrobiális üzemanyagcellákról e lap hasábjain először 2010-ben írtunk [1], ami akkortájt igazi hazai újdonságnak számított a biomérnöki kutatás területén. Az azóta eltelt időszak fejleményeiről, érdekességeiről számolunk be ebben a közleményben.

A mikrobiális elektrokémiai rendszerekről általában

A mikrobiális elektrokémiai rendszerek (MER) alatt olyan berendezéseket értünk, melyekben az elektródtérben található mikrobák elektrokémiai aktivitását hasznosítjuk valamilyen célból [2]. A funkció alapján beszélhetünk energia- és termék-előállító, remediációs és szenzor típusú cellákról. Felépítésüket tekintve jellemzően két elektródtérből – ún. anód- és katódtérből –, az ezeket elválasztó szeparátorból, valamint egy külső áramkörből épülnek fel. Az anódon oxidáció, a katódon redukció játszódik le, ezek közül a rendszertől függően valamelyik – vagy éppen mindkét – elektródreakció biokatalizált folyamat, mely az elektródfelületen kialakult biofilmrétegben valósul meg. Azokat a mikroorganizmusokat, melyek képesek sejten kívüli elektrontranszferet megvalósítani, exoelektrogén mikrobáknak nevezzük [3].

Az exoelektrogén aktivitás alapját főként a sejtek külső membránjába ágyazott citokróm redoxkomplexek biztosítják, melyek i) közvetlen citokróm-elektrod kapcsolat révén vagy ii) fehérjalapú, ún. pilusokba ágyazva, vezetőképes filamentumok létrehozásával valósítják meg a sejten kívüli elektrontranszportot. Ugyanakkor több exoelektrogén törzs esetében – az előzőekben bemutatott mechanizmust kiegészítve vagy önállóan – ún. mediált elektrontranszfer megy végbe, mely a sejt részéről egy reverzibilisen redukálható-oxidálható redox mediátorkomponens szekretálását igényli (pl. huminsav vagy flavin típusú molekulák). Ennek hiányában külsőleg hozzáadott mediátorvegyületek alkalmazhatók.

Első generációs MER

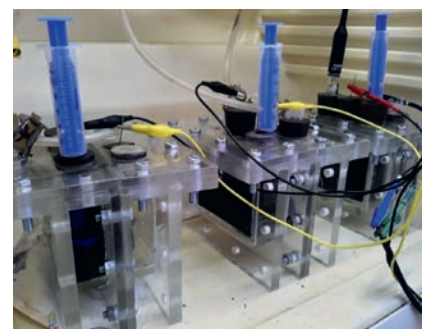
Az első generációs mikrobiális elektrokémiai rendszerek közül a legismertebb és legszélesebb körben kutatott, alkalmazott típus az ún. *mikrobiális üzemanyagcella* (MÜC, angolul *microbial fuel cell*, MFC). A MÜC működése azon alapszik, hogy az exoelektro-

gén törzsek által az anódtérben oxidált szubsztrátból származó elektronokat elektromos áram formájában nyerjük ki. Az elektronok egy külső áramkörön keresztül jutnak el a katódra, ahol – jellemzően oldott vagy légekori – oxigénredukció zajlik, eközben a felszabaduló protonok egy protonselektív membránon át transzportálódnak a katódtérbe

(**1. ábra**). A rendszer hatékonyságát elsősorban az exoelektrogénekben gazdag biofilm kapacitása, az elektródok, a membrán és tömbfázis elektrokémiai mikrokönyezet, a geometriai paraméterek, valamint a membránon keresztüli anyagtranszfer (oxigén, szubsztrát, ionok) mértéke határozza meg.

A MÜC koncepciójából fakadóan ígéretes technológiának mutatkozik a szennyisztítási folyamatokba integrált elektromos energiatermelésre, hiszen az exoelektrogén mikrobák alkotta biofilmek jelentős szervesanyag-eltávolítási hatékonysággal rendelkeznek, s a lebontás közben melléktermékként áramot generálnak. Ipari megvalósulásának azonban több akadálya is van, melyek leküzdése jelenleg még nem valósult meg. Ilyen tulajdonságok például a katódkatalizátorok magas ára (gyakran platinaalapú katalizátorokat alkalmaznak) és viszonylag gyors passziválódása, illetve a méretnövelés nemlineáris jellege és ebből adódó bonyolultsága. A funkcionális alkotórészek magas költségének egyik legjelentősebb részét az alkalmazott protonselektív polimer membránok jelentik.

A MER technológia azonban nem merül ki a közvetlen elektromos energia termelésében, a MÜC rendszerekkel párhuzamosan fejlődtek az ún. *mikrobiális elektrohidrogenezis-cellák* (MEC) is. A MEC működése során segédenergia befektetésével képes redukált katódos termék (energiahordozó molekula) előállítására, mely ebben az esetben nem más, mint hidrogén, melyet sokan a jövő üzemanyagának tekintenek. Jelentősége abban rejlik, hogy a folyamathoz szükséges segéd feszültség elméleti értéke (120 mV) kevesebb, mint a klasszikus vízelektrolízishez szükséges feszültség tizede. A valóságban a rendszer belső ellenállásaiból adódóan



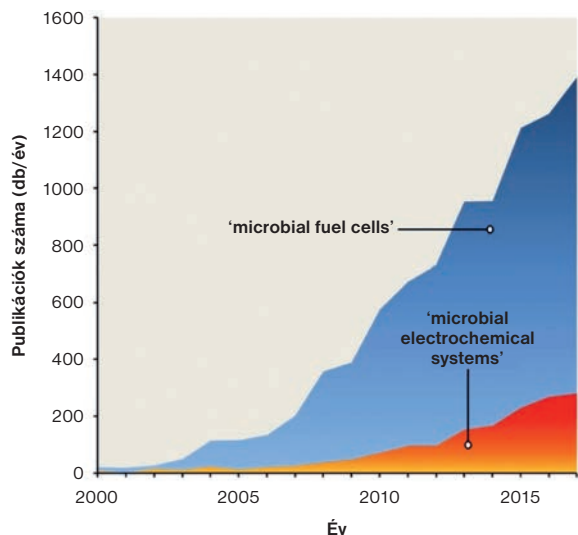
1. ábra. Kísérleti mikrobiális üzemanyagcellák



a befektetendő feszültség értéke 200–400 mV között változik [4]. Mindemellett a csatolt rendszerekben rejlő lehetőségeket is érdemes megemlíteni, melyre jó példa egy olyan MÜC–MEC rendszer, ahol a MEC-ben való hidrogénleválasztáshoz szükséges energiát egy MÜC termeli meg. A MEC további előnye a vízelektrolízissel szemben az, hogy míg vízbontáskor H₂/O₂ 2:1 arányú keverék keletkezik, addig kétkamrás MEC-ben gyakorlatilag tiszta hidrogén nyerhető a H⁺ + e⁻ = ½ H₂ elektródreakció eredményeként.

Második generációs MER és az ipari integráció koncepciója

A mikrobiális elektrokémiai technológiát alkalmazó rendszerek az elmúlt majd két évtizedben jelentős fejlődésen mentek keresztül, ezt mutatja a publikációs és kutatási tevékenység időbeni intenzív növekedése is (2. ábra). Ez nemcsak a már meglévő berendezések fejlesztését jelentette, hanem új megfontolások alapján eltérő működésű rendszerek is napvilágot láttak. Ezen második generációs rendszerek közt említhetjük meg az úgynevezett *mikrobiális elektroszintézis-cellákat*, valamint az *elektrofermentáció* műveletét.



2. ábra. Tudományos publikációk mennyiségének időbeli alakulása 2000 és 2017 között. Kék: „microbial fuel cells”, piros: „microbial electrochemical systems” keresőszavak mellett kapott találatok

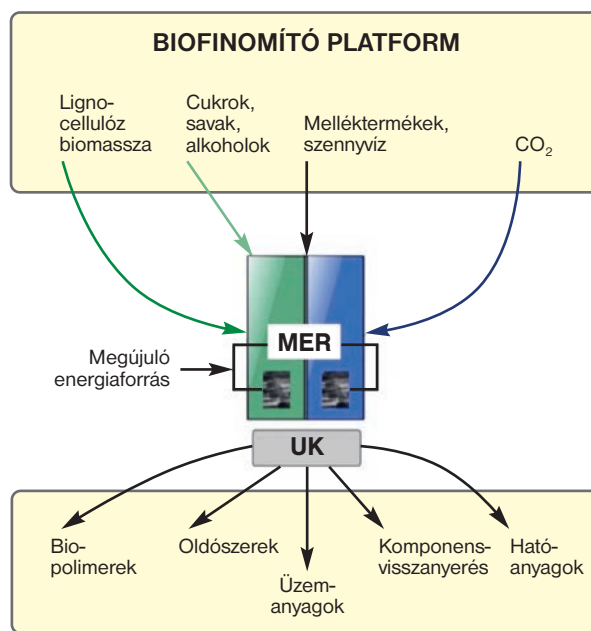
A *mikrobiális elektroszintézis-cellák* (MES) olyan berendezések, melyekben a katódtérben (megújuló) segédenergia felhasználásával, mikrobák által katalizáltan redukált termékek állíthatók elő. A rendszer sajátossága, hogy a bioelektrokatalitikus termék-előállításához szénforrásként CO₂, emellett pedig az anódos oxidációból felszabaduló protonok és katódos redukálóerő befektetése szükséges. A folyamat eredményeként a katódon tulajdonképpen szabad elektronokat biztosíthatunk a mikrobák – illetve ezen belül az elektronakceptor molekulák – számára. A direkt elektrontranszfer ilyen irányú működése már 2004 óta megfigyelhető volt, ugyanakkor a CO₂-alapú, egyszerű gáz halmazállapotú termékek (H₂, CH₄) előállítása – és az elektrometanogenezis – MES-ben csak 2008-ban kapott jelentősebb érdeklődést [5].

A MES-termékpaletta igen változatos, egyrészt a már említett hidrogén és metán, valamint főként a rövid szénláncú illékony zsírsavak (VFA), illetve etanol teszik ki. Továbbá a technológia lét-

jogosultságát alátámasztandó, meg kell említeni a VFA-k átalakításának lehetőségét különböző észter, alkohol vagy polihidroalkanoát (PHA) típusú vegyületekké, melyek ajtót nyitnak a mikrobiális elektrokémiai rendszerek számára a bioüzemanyagok, biopolimerek, s számos egyéb fontos ipari termék megújuló energiaforrás alapú előállítására felé.

A mikrobiális elektrokémiai rendszereken belül jelenleg a legfiatalabb kutatási területet az *elektrofermentáció* (EF) jelenti, melynek koncepciója a fermentációs műveletek hatékonyságának és/vagy szelektivitásának megváltoztatása elektrokémiai redukálóerő (megújuló alapú segédenergia) alkalmazásával, fermentatív szubsztrát jelenlétében. Magát az EF fogalmát elsőként 2010-ben definiálták a szakirodalomban [6], a technika pontos működése, részleteinek megértése azóta is intenzív kutatások tárgya. Elektrofermentáció során a rendszerben lévő elektródok – és azok megfelelően megválasztott potenciálja – segítségével a végbemenő reakciók egyensúlyát elektrokémiai úton eltolhatjuk, mely végső soron a termékhozam növeléséhez, a fermentáció határainak kiterjesztéséhez vezet. Praktikus előny továbbá, hogy az elektródpotenciál-értékek változtatásával a pH szabályozása *in situ* is megvalósítható vegyszeradagolás nélkül, valamint, hogy – a rendszer felépítéséből adódóan – akár egy berendezésben megvalósítható a termékseparáció is.

Az első és második generációs mikrobiális elektrokémiai rendszerek terén a jövő törekvéseinek hajtóerejét a 3. ábrán látható koncepció mutatja be, mely összefoglalja a MER főbb bemenő forrásait – úgymint lignocellulóz biomassza, különböző hulladékok és szennyvizek, egyszerű és komplex szerves szubsztrátok, valamint szén-dioxid – és a MER alkalmazásával, illetve a nyert



3. ábra. A mikrobiális elektrokémiai rendszerek iparba illesztésének koncepciója

elsődleges termékek utókezelésével (UK) kapható másodlagos termékcsoportokat.

E koncepció egyben kijelöl egy modern hasznosítási aspektust a klasszikus és bioelektrokémiai megújuló energiaforrások számára is, mint a MER-ben véghez vitt termék-előállítás számára a segédenergia biztosítását.

A megvalósíthatóság bemutatására a MER területén élen járó Largus Angenent és Falk Harnisch kutatók 2017-ben közölt pub-



likációja kiváló példa [7]. Ebben a munkában kukoricafeldolgozás során kapott alkoholos folyadékfázis, valamint szilárd kukorica-szilárd alapú szubsztrát került vizsgálatra MER-ben, elektrolitikus utókezelést alkalmazva (Kolbe-elektrolízis) a bioelektroszintetizált karboxilsavakon. A folyamat eredményeként a szilárd szubsztrát esetében szakaszos üzemben dízelhez adagolható keverőkomponenst és annak *in situ* szeparációját, a folyadék szubsztrát esetében pedig közvetlenül tankolható dízelanalóg bioüzemanyagot (Drop-in fuel) – és annak szintén *in situ* elválasztását – valósították meg.

A közeljövő kihívásai

A mikrobiális elektrokémiai rendszerek előtt álló ígéretes jövőkép megvalósításához jelenleg még több kulcsfontosságú kérdés megválaszolása, sarkalatos fejlesztési lépés megtétele szükséges. A legfőbb erre irányuló kutatási irányok:

- Rendszeroptimalizálás
- Elektrodfelkészítés
- *Elektrontranszfer mechanizmusok megértése, feltérképezése*
- *Az elektród elektrokémiai mikrokozmosza és a termékképzés közti kapcsolatrendszer tisztázása*
- *Adaptációs stratégiák fejlesztése*
- *Új típusú szeparátorok fejlesztése*

A rendszeroptimalizálás során elsősorban műveleti szempontú kérdések kerülnek előtérbe, míg az elektrodfelkészítésen belül mind az anódok, mind a katódok területén végzett költségsökkentés és hatékonyság-, valamint élettartamnövelés célzatú törekvések jelennek meg.

A dőlt betűvel szedett pontok olyan alterületeket jelölnek, melyek tudományterületeken átívelő, kiterjedt elméleti alapokra támaszkodó kutatást igényelnek. Az elektrontranszfer mechanizmusok mélyebb (molekuláris szintű) megértésével azok rendszerbeli paramétereiktől való függése is feltárható lehet, ez pedig a technológia alapjának tekinthető töltéstranszfer leghatékonyabb megvalósítását teheti lehetővé. Jelenleg több, egymásnak részben ellentmondó modell létezik az extracelluláris elektrontranszfer leírására. Az ellentmondások feloldása és a valós modell tisztázása mögött óriási mennyiségű kutatómunka áll. Ugyancsak absztrakt kihívást jelent az elektród elektrokémiai tulajdonságai és mikrokozmosza, illetve a biológiai apparátus közti hatásmechanizmus feltérképezése.

Az adaptációs stratégia, vagy másképpen, az exoelektrogén törzsekben gazdag és az adott célra alkalmas biofilm-kialakítást szolgáló akklimatizációs folyamat a MER kielégítő működésének alapját jelentik. Az általánosan érvényesnek tekinthető stratégiák bevezetését nehezíti a – zömében kevert kultúrák – exoelektrogén mikrobaközösségek azon tulajdonsága, hogy amennyiben hatékonyságuk nem kielégítő, az jellemzően változatos okokra vezethető vissza, s ezen okok feltérképezése sokszor nem triviális. Ezt a jelenséget az eredetileg családokra megfogalmazott Anna Karenina-elv MER-re való megfogalmazásával lehet érzékeltetni:

A boldog mikrobaközösségek hasonlók egymáshoz; minden boldogtalan mikrobaközösség a maga módján az.

Jelenleg az adaptáció kivitelezésére diverz, főként empirikus stratégiák terjedtek el. Ilyen lehet az adaptáló szubsztrát minőségi-mennyiségi viszonyainak változtatása, a külső terhelésen keresztül végzett kontroll (MŰC-ök esetében), az üzemmód (szakaszos, rátáplálásos, folyamatos) és paramétereinek megválasztása

stb. [8]. Az általánosan megfogalmazott szempontok közül az eddigi legfontosabb ugyanakkor, hogy az adaptációt az adott oltóforrásra tervezve célszerű elvégezni [9, 10].

A klasszikusan alkalmazott protonszelektív membránok (PEM) nemcsak magas áruknál fogva akadályozzák a MER gazdaságos kialakítását, hanem a szennyvízalapú tömbfázisokban található komponensek rajtuk keresztül végbemenő transzportja is negatív eredő hatású. A PEM alkalmazása melletti fő érv a kiemelkedő protonvezetési karakterisztika, mely – tekintve a MER-ben végbemenő fő membránon keresztüli transzportfolyamatot, a protontranszfer – elvileg kellően fontos szempont. Ugyanakkor a valós rendszerekben a komplex tömbfázis jóval nagyobb koncentrációban tartalmaz egyéb egy- és kétértékű kationokat, mint protonokat (~4 nagyságrendnyi különbség). Tekintve, hogy a membránok nem rendelkeznek 100%-os szelektivitással a protonokra, végeredményben a pozitív töltéstranszfer az egyéb kationok membránon keresztüli fluxusával valósul meg. Ez a folyamat a MER-ben pH-eltolódást okozhat a két félcella között, mely az iontranszferhez kötött jelentős veszteségek formájában realizálódik. A pH-eltolódás hatására kialakuló membránpotenciál-értékek okozta iontranszfer-veszteségek eredményeként tehát a klasszikus PEM alkalmazása termodinamikai szempontból is megkérdőjelezhető.

A membrán nélküli működő rendszerek megjelenése mellett ezért jelentős törekvések irányulnak a gazdaságosabban készíthető, nem-PEM membránok MER-be implementálására. Egyre nagyobb szerepet kapnak e téren az anioncserélő, bipoláris és szeretlen membránok, kompozit szeparátorok, illetve a funkcionális anyagok alkalmazása, úgymint az ionos folyadékokkal készített támasztórteges folyadékmembránok, illetve polimerizált ionos folyadékmembránok. A Pannon Egyetem Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatóintézete kutatási profiljából adódóan jelentős szerepet játszik a MER-ben alkalmazható membránok fejlesztésében, tesztelésében. Úttörő jellegű, részletes kísérletsorozatokot végeztünk a különböző ionos folyadékokkal készült támasztórteges membránok mikrobiális üzemanyagcellákban való alkalmazástechnikai vizsgálatára [11] s ezen új típusú szeparátorok anyagtranszfer-tulajdonságaira vonatkozóan [12].

Utószó

Azt mondhatjuk, hogy az elmúlt majdnem egy évtized kutatási eredményei alapvetően formálták a tudományos társadalom mikrobiális elektrokémiai rendszerekről alkotott véleményét. A megújuló alapú elektromos energiatermelés lehetősége kiegészült e rendszerek iparba való integrálásának koncepciójával is. Ezen túlmenően pedig a klasszikus megújuló energiaforrásokkal és energiatermelő MER-ekkel való egymásra épülő kapcsolatrendszer is kiemelt szerepet kapott. A MER-ek diverz termékpalettája és a számos, jelenleg csupán alapkutató szintjén megjelenő aspektus miatt a jövőben feltehetően még intenzívebb, még több tudományterületet átfogó kutatási aktivitás várható. Az eddig elért eredmények egyértelműen azt jelzik, hogy a koncepció létjogosultsága szilárdan alátámasztott, megvalósítása pedig rendkívül izgalmas útvonalat nyithat meg egy környezettudatos és fenntartható, valamint ipari folyamatokhoz csatolt mikrobiális elektrokémiai technológia irányába.



Köszönetnyilvánítás. A kutatómunkát a GINOP-2.3.2-15-2016-00016 nyilvántartási számú, „Víz-bázis-védelem, moduláris, mobil vízkezelő rendszerek és szennyvízkezelő technológiák fejlesztése a Pannon Egyetem bázisán hazánk dinamikus export növekedésének elősegítése érdekében” című projekt támogatja.



IRODALOM

[1] Bélafiné Bakó K., Vajda B., Magyar Kémikusok Lapja (2010) 65, 151–3.
 [2] Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Rabaey, K., Environmental Science & Technology (2006) 40, 5181–92.
 [3] Lovley, D. R., Nature Reviews Microbiology (2006) 4, 497–508.
 [4] Zhen, G., Kobayashi, T., Lu, X., Kumar, G., Hu, Y., Bakonyi, P., et al., International Journal of Hydrogen Energy (2016) 41, 17896–906.
 [5] Schievano, A., Sciarria, T. P., Vanbroekhoven, K., De Wever, H., Puig, S., Andersen, S. J., et al., Trends in Biotechnology (2016) 34, 866–78.
 [6] Rabaey, K., Rozendal, R. A., Nature Reviews Microbiology (2010) 8, 706.
 [7] Urban, C., Xu, J., Sträuber, H., dos Santos Dantas, T. R., Mühlberg, J., Härtig, C., et al., Energy & Environmental Science (2017) 10, 2231–44.

[8] Kumar, G., Bakonyi, P., Zhen, G., Sivagurunathan, P., Koók, L., Kim, S. H., et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews (2017) 70, 589–97.
 [9] Koók, L., Rózsenszki, T., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., Bakonyi, P., Journal of Cleaner Production (2016) 112, 4406–12.
 [10] Bakonyi, P., Koók, L., Keller, E., Bélafi-Bakó, K., Rózsenszki, T., Saratale, G. D., et al., Bioresource technology (2018) 259, 75–82.
 [11] Koók, L., Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Zhen, G., Kumar, G., Lu, X., et al., Chemosphere (2017) 175, 350–5.
 [12] Koók, L., Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Göllei, A., Rózsenszki, T., Takács, P., et al., Chemical Engineering Journal (2017) 324, 296–302.

Braun Tibor

■ ELTE Kémiai Intézet, MTA Könyvtár és Informatikai Központ | dr.braun.tibor@gmail.com

Poliuretánhab szorbensek az analitikai kémiában

Egy monográfia elő- és utóélete

A dolgozat címében említett téma jelentősen különbözik azon témáktól, amelyeket jelen szerző az utóbbi években a Magyar Kémikusok Lapjában közzétett.

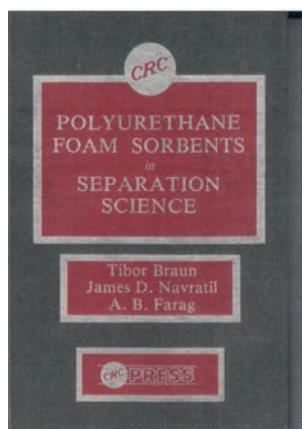
Azzal kell kezdenünk, hogy szerző és munkatársai 1985-ben angol nyelven neves egyesült államokbeli kiadónál könyvet publikáltak, amiben monografikusan feldolgozták kutatási témájukban elért saját eredményeiket, valamint a téma akkori teljes szakirodalmát. Bár talán túlzottnak tűnik, ezt ki kell egészíteni azzal a valós és ellenőrizhető ténnyel, hogy a poliuretánhabok bevezetését és alkalmazását analitikai kémiai elválasztásokhoz és dúsításokhoz egy angol kutató és jelen szerző (egy munkatársával, aki az aspiránsa volt) nagyjából egyidejűleg, egymástól függetlenül fedezték fel. [1,2] Ezen eredmények megjelentetése, majd jelen szerző későbbi publikációi [3,4] után számos helyen indultak kutatások a poliuretánhabok analitikai kémiai alkalmazása terén. [5–10] Meglepetésként szolgált, hogy a fent említett könyv kiadója, a CRC Press (Boca Raton, Florida) az **1. ábra** bal oldalán bemutatott, 1985-ben közölt könyvet 2017-ben eredeti nyomtatott formában, azonos címmel, új borítóval, kiegészítés, bőví-

tés nélkül (**1. ábra** jobb oldala), majd 2018-ban e-bookként (elektronikus könyvként) is publikálta. Ezek merőben szokatlan események egy könyv életében, erre utalunk a dolgozat alcímében.

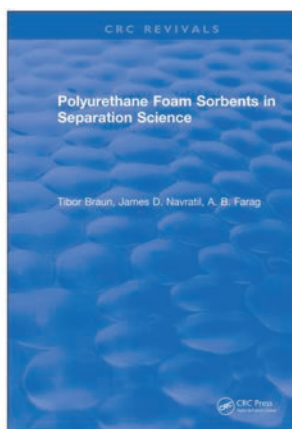
Itt kell megemlíteni, hogy a könyv szerzőit a CRC Press kiadó a „revival projekt”-ről nem értesítette. Ez nem is volt kötelesség, mert 1985-ben a könyvre vonatkozó minden jogot megvett.

Az **1. ábra** jobb oldalán bemutatott könyv címlapja felső részén a „CRC REVIVAL” felirat szerepel. Annak magyarázata előtt talán érdemes röviden rátérni a CRC Press kiadó történetére. Az említett amerikai kiadó nevében a CRC akronim és jelentése – Chemical Rubber Company – számos tudományos és műszaki könyvet publikáló céget jelent. [10] A CRC Press kiadót 1903-ban alapította az ohioi Clevelandben három Friedman fivér, Arthur, Leo és Emanuel. Ez a kiadó számos könyv mellett publikálta és publikálja a világszerte közismert, nagyon sok kiadást megért *Handbook of Chemistry and Physics* című, sokak által csaknem naponta forgatott kézikönyvet. Érdekességnek számít az is, hogy 1968-ban a Times Mirror Company megvette a CRC Presst, majd 1996-ban eladta az Information Ventures cégnek, amelyik az eredeti kiadó nevét CRC Press Inc. Corporate névre változtatva eladta a Taylor and Francis szintén neves amerikai kiadónak. [11]

1. ábra. A monográfia elő- és utóélete



1985



2017

Visszakanyarodunk az **1. ábra** jobb oldali címlapja fölött szereplő CRC REVIVAL felirathoz, ami fordításban „feléledést, újjáéledést, felélesztést” jelent. Persze ez így nehezen vagy egyáltalán nem érthető, de a **2. ábrán** bemutatott levél megmagyarázza. Röviden, a CRC Press 2015-ben eldöntötte, hogy 1903-tól 2015-ig kiadott sok száz tudományos és műszaki könyve közül kiválasztja azokat, amelyek kiadásukkor sikeresek voltak, és eredeti formájukban, reprintként publikálva „újjáéleszt”. Tény, hogy az **1. ábra** jobb oldalán szereplő könyvet 33 év elteltével jelentették meg újra.