Obrázok od Денис Марчук z Pixabay

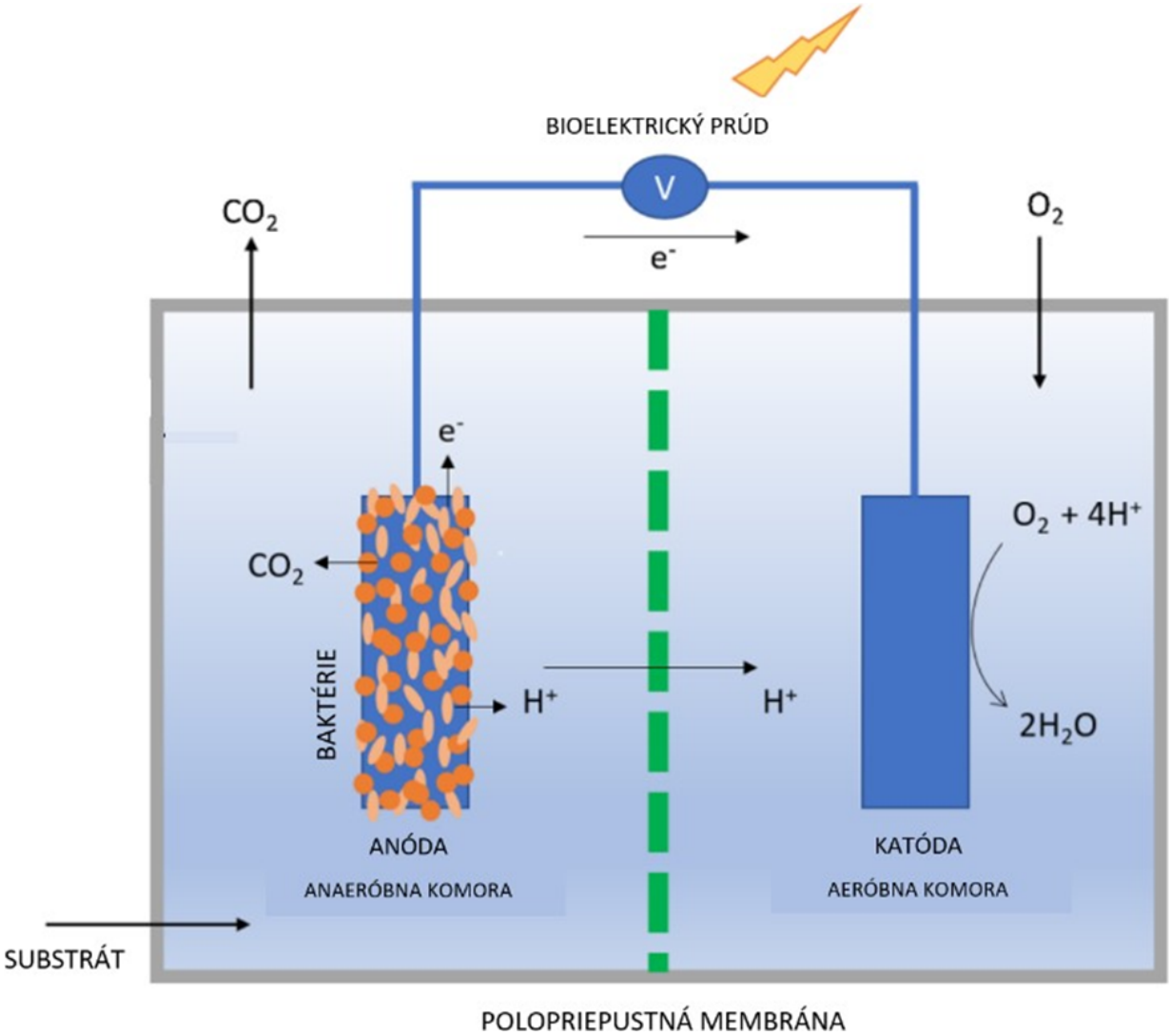
Katarína Heldesová, Lukáš Hleba

Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Tr. Andreja Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovenská republika

Život ako taký je závislý na elektrine. Presnejšie povedané na prenose elektrónov medzi rôznymi biochemickými medziproduktami pre uvoľnenie či zachytenie energie alebo na poháňanie chemických premien v organizme. Existujú mikroorganizmy, ktoré majú schopnosť priamo alebo nepriamo prenášať elektróny mimo bunky (hovoríme tomu exoelektrogénna aktivita), kde sú zachytávané a využité ako elektrická energia. Všeobecne môžeme hovoriť o bioelektrochemických systémoch definovaných ako procesy, pri ktorých aspoň jeden komponent katalyzujúci elektrochemický proces je živá bunka. Pre takéto využitie boli vytvorené tzv. mikrobiálne palivové články, ktoré fungujú tak, že mikroorganizmy premieňajú chemickú energiu na elektrickú energiu na podobnom princípe, ako funguje bežná batéria. Bežné batérie generujú elektrickú energiu premenou chemickej energie. V batérii jedna z elektród – anóda podlieha pôsobením elektrolytu oxidačnej reakcii, pri ktorej sú uvoľňované elektróny akumulované na anóde a presúvajú sa smerom k druhej elektróde – katóde, ktorá je redukovaná, resp. absorbuje tieto elektróny. Elektrický prúd vzniká práve pohybom elektrónov z anódy na katódu.

Mikrobiálne palivové články

Rovnako ako bežná batéria aj mikrobiálny palivový článok využíva chemickú energiu na tvorbu elektrickej energie. Mikrobiálny palivový článok má 2 komory oddelené semipermeabilnou membránou, pričom každá komora obsahuje jednu elektródu. Komora s anódou je anaeróbna, teda bez prístupu vzduchu a obsahuje baktérie a organickú hmotu, respektíve substrát („palivo“), ktorý baktérie oxidujú na oxid uhličitý $CO2$, protóny H^+ a elektróny e^-. Oxidačný proces, ktorý v prípade bežnej batérie prebieha priamo na anóde prebieha v bunke živej baktérie, ktorá je prítomná v anódovej komore. Elektróny sú následne transportované ku katóde vonkajším okruhom, ktorý poskytuje elektrickú energiu externému zariadeniu a prostredníctvom semipermeabilnej membrány prechádzajú do katódovej komory aj protóny. Na katóde následne prebieha redukčná reakcia prítomného kyslíka $O2$ pomocou transportovaných elektrónov a protónov, ktorej produktom je voda.

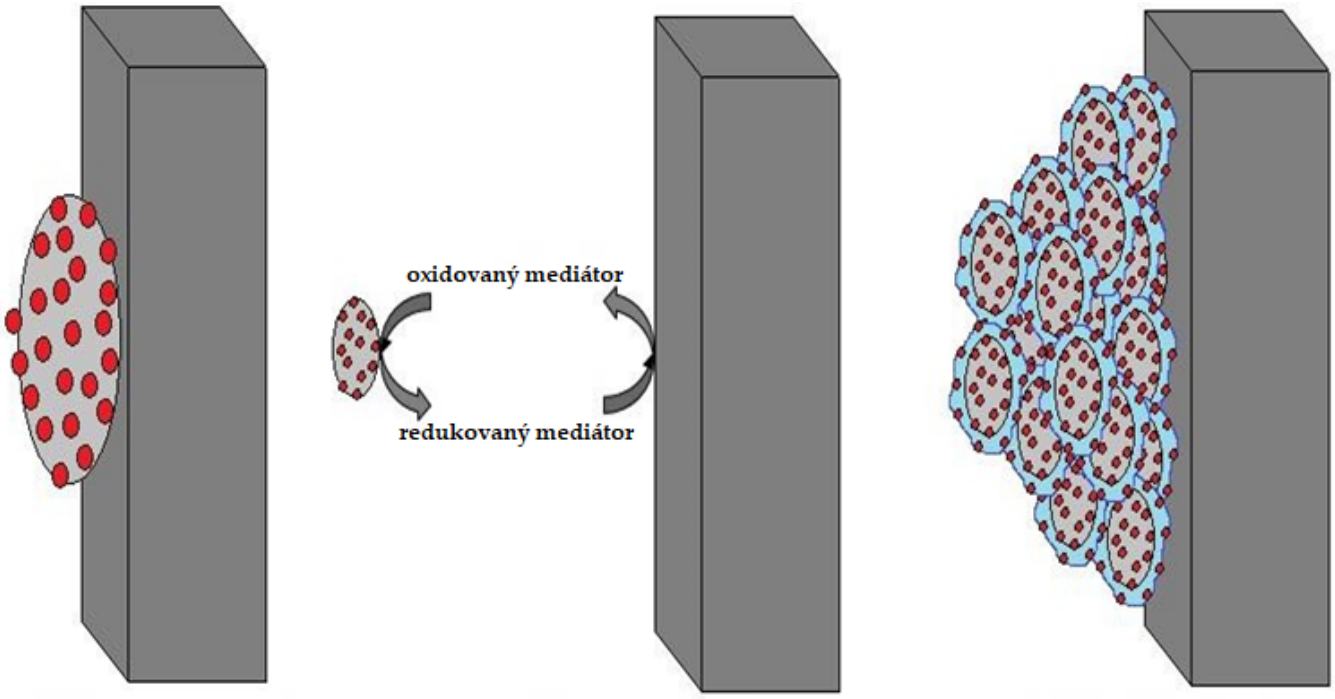


Obrázok 1: Základná schéma mikrobiálneho palivového článku (zdroj: Dessie et al., 2019; upravené)

Extracelulárny mikrobiálny prenos elektrónov

Oxidačný proces „paliva“ neprebieha priamo na anóde, ako pri bežnej baktérii, ale vo vnútri bunky baktérie. Pre tvorbu elektrického prúdu je potrebné baktériou produkované elektróny preniesť do extracelulárneho prostredia na anódu. Extracelulárny transport elektrónov na anódu prebieha viacerými možnými priamymi a nepriami mechanizmami. Jednou z možností nepriameho transportu je využitie vedľajších produktov, napr. H2, ktoré sú následne oxidované priamo extracelulárnym akceptorom elektrónov – anódou. Okrem toho môžu byť využité tzv. mediátory elektrónov, ktoré môžu byť produkované samotným mikroorganizmom – napríklad flavíny alebo exogénne pridané elektrónové mediátory – napr.

hexakyanoželezitan draselný. Baktérie, ktoré nemajú vlastný mechanizmus prenosu elektrónov do extracelulárneho prostredia a sú závislé na využití umelo pridaných mediátorov avšak nie sú príliš efektívne. Priame mechanizmy extracelulárneho transportu elektrónov na anódu sú závislé na tvorbe priameho elektrického spojenia s elektródou. To môže byť zabezpečené proteínmi prítomnými na povrchu vonkajšej membrány baktérie, najčastejšie tzv. c- cytochrómami. V niektorých prípadoch baktérie tvoria na anóde hustý biofilm pričom na prenos elektrónov využívajú extracelulárne prívesky, resp. pilusy.



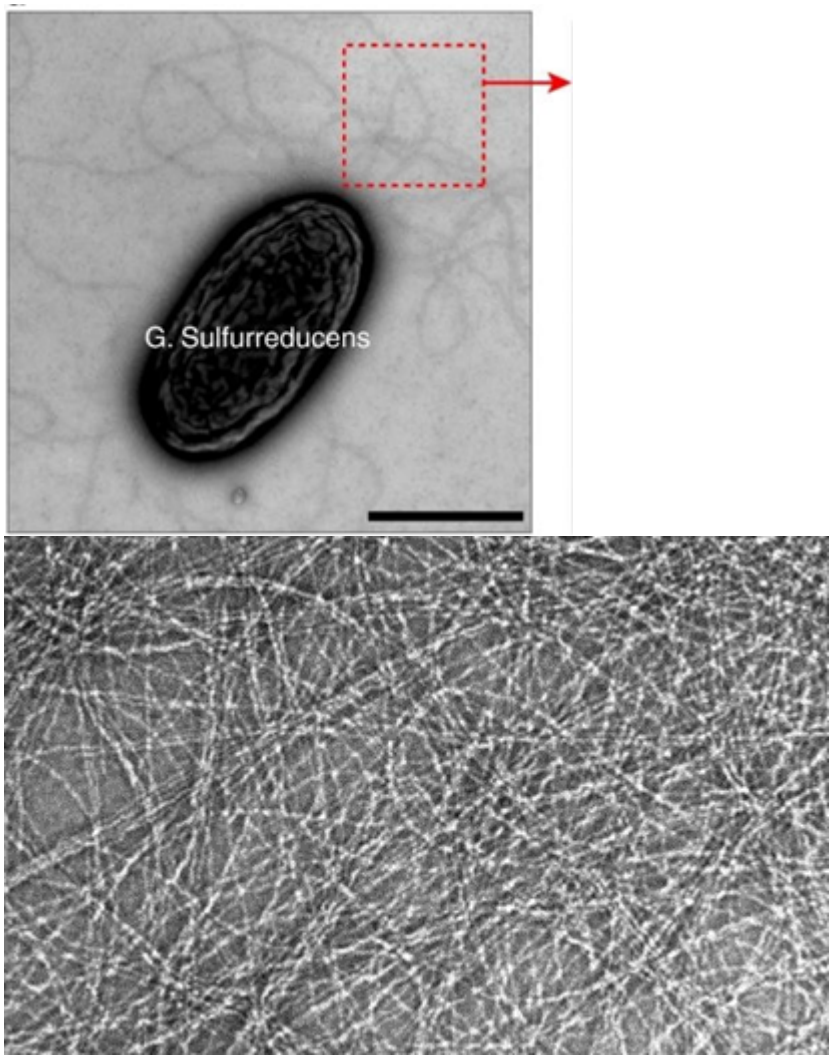
Obrázok 2: Mechanizmy extracelulárneho prenosu elektrónov: a) bielkovinami na povrchu baktérií,
prostredníctvom mediátorov, c) prostredníctvom biomasy (zdroj: Biung-He, 2018; upravené)

Exoelektrogénne mikroorganizmy

Mikrorganizmy, ktoré majú schopnosť prenášať elektróny do extracelulárneho priestoru – von zo svojho organizmu, sa nazývajú exoelektrogénne. Exoelektrogénne organizmy boli identifikované v triedach *α-, β-, γ- aj δ-Proteobacteria*, *Firmicutes*, *Acidobacteria*, *Cyanobacteria* a aj niektorých kvasiniek a mikroskopických rias, vykazujúcich heterotrofný ale aj autotrofný spôsob výživy. Doposiaľ najviac preštudované exoelektrogénne mikroorganizmy sú heterotrofné baktérie *Geobacter sulfurreducens* a *Shewanella oneidensiss,* u ktorých bol zatiaľ preukázaný najväčší potenciál. Dôvodom je ich špecifický spôsob exoelektróntransportu.

Geobacter ako generátor elektrickej energie

Baktérie rodu *Geobacter* prirodzene žijú v anaeróbnom prostredí, predovšetkým hlboko v pôde, pôdnych sedimentoch, kde nemajú prístup ku kyslíku a preto využívajú tzv. anaeróbnu respiráciu. Rovnako ako pri aeróbnej respirácii tento proces zahŕňa aj krok elektrón transportného reťazca, kedy sú elektróny prenášané sériou bielkovinových transportérov, v ktorých dochádza k oxidačným a redukčným reakciám, avšak bez kyslíka, ktorý by bol konečným akceptorom uvoľnených elektrónov. Namiesto toho *Geobacter* elektróny odovzdáva najmä iónom kovov, atómom síry alebo, v prípade mikrobiálneho palivového článku – elektróde. *Geobacter sulfurreducens* je známy najmä svojou schopnosťou redukovať urán rozpustený v spodných vodách, čím znižuje jeho rozpustnosť a rýchlosť kontaminácie, avšak táto baktéria je tiež producentom zatiaľ najvyššieho elektrického prúdu generovaného baktériou, pričom najefektívnejším palivom je pre *Geobacter* acetát. Elektrický výkon mikrobiálneho palivového článku je výrazne pozitívne ovplyvnený produkciou hrubého vodivého biofilmu, ktorý *G. sulfureducens* vytvára na povrchu anódy. Všeobecne sa predpokladá, že hrubý biofilm s vysokou vodivosťou môže generovať elektrický prúd s vysokou hustotou. Vodivosť biofilmu *G. sulfureducen*s je daná tvorbou špecifických elektrovodivých nanovlákien, ktoré sa označujú aj ako „nanodrôty“. Najskôr sa predpokladalo, že ide o modifikované elektrovodivé pilusy, ktoré tiež zabezpečujú spojenie s akceptormi elektrónov, neskôr sa však zistilo, že ide o reťazce rôznych cytochrómov vonkajšej membrány bunky. Výskumníci na univerzite vo Virgínii skúmali *Geobacter* pod kryoelektrónovým mikroskopom a zistili, že tieto nanovlákna pozostávajú z reťazcov hému – nebielkovinovej časti hemoglobínu, ktoré vytvárajú elektrónom cestu a bielkovín zabezpečujúcich izoláciu. Bolo dokázané, že tieto bielkoviny, tzv. cytochrómy OmcS prenášajú elektróny. Okrem týchto bielkovín, cytochrómov OmcS objavili doposiaľ neznámy typ nanovlákien ktoré *Geobacter* produkoval iba pri stimulácii elektrickým polom. Tieto nanovlákna sú tvorené cytochrómami OmcZ, ktoré majú oveľa kompaktnejšiu štruktúru s hémami naskladanými do hustejšej nanosiete zabezpečujúcej oveľa efektívnejší prenos elektrónov, resp. 1000-násobne vyššiu konduktivitu (vodivosť) než OmcS nanovlákna.



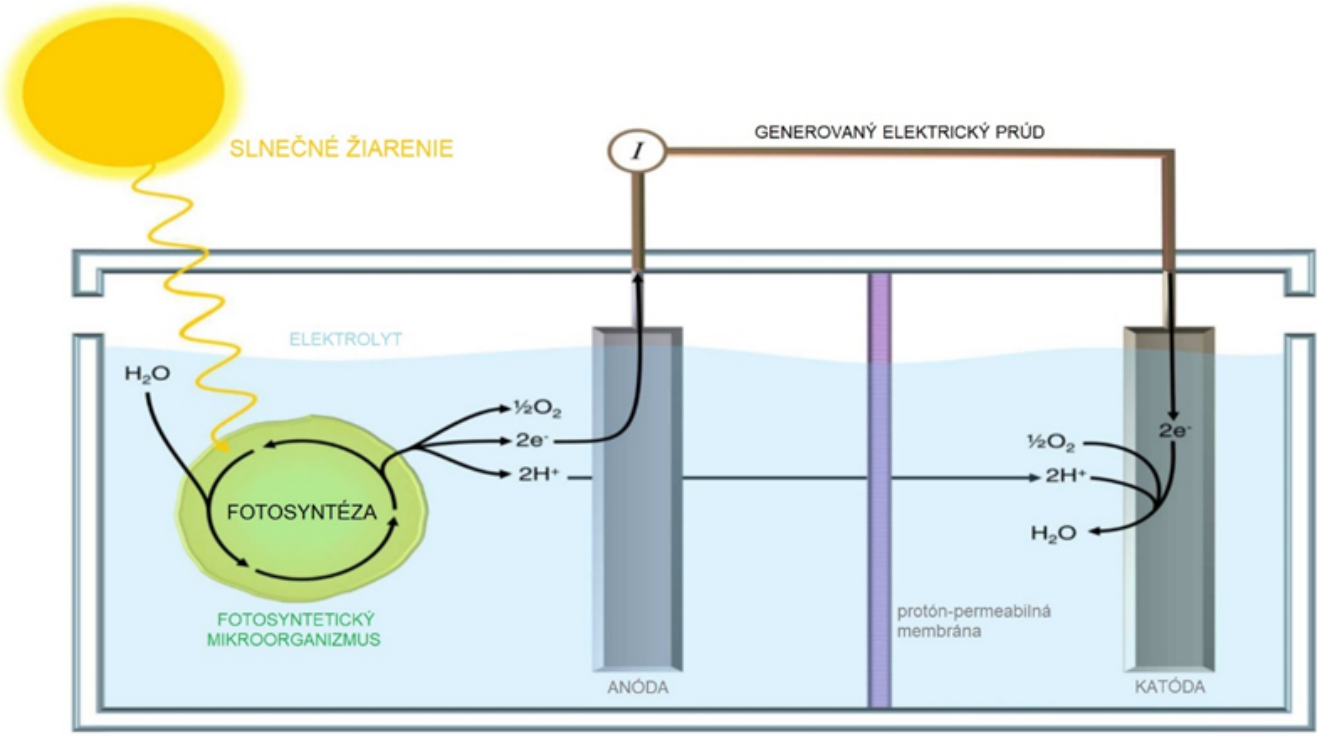
Obrázok 3: *Geobacter sulfurreducens* tvoriaci elektrovodivé nanovlákna (zdroj: eeNews Europe, 2020; upravené)

Druhou najštudovanejšou exoelektrogénnou baktériou je *Shewanela oneidensis*, fakultatívne anaeróbna baktéria, ktorá je rovnako predmetom záujmu aj vďaka schopnosti tvorby elektrovodivých nanovlákien. Prostredníctvom nanovlákien tvoria baktérie v biofilme nanosieť, ktorou môžu baktérie prenášať elektróny k až desiatky mikrometrov vzdialenému akceptoru elektrónov – anóde a zdá sa to byť zatiaľ najefektívnejší spôsob generovania elektrického prúdu baktériou. *Geobacter sulfurredducens* a *Shewanela oneidensis* sú podľa viacerých výskumov schopné generovať elektrickú energiu približne 4 W/m^2 (8 A/m^2). Napriek tomu, že sú to výrazne vyššie hodnoty ako iné mikroorganizmy študované ako mikrobiálne palivové články, stále nedosahujú svoj predpokladaný plný potenciál 30 W/ m^2.

Biofotovoltaika

Aj keď väčšina bioelektrochemických systémov využíva ako zdroj „paliva“ – elektrónov organické substráty (mikrobiálne palivové články), jednou zo sľubných technológií týchto systémov je využitie slnečnej energie, nakoľko ide v podstate o nekonečný zdroj energie, ktorú nám ponúka slnečné žiarenie. Fotovoltaika je na trhu už dobre známa, avšak biofotovoltaika je novšia technológia využívajúca fotosyntetické organizmy – prevažne *cyanobaktérie*, *algae* alebo rastliny, ktoré sú schopné premeniť energiu slnečného svetla na elektrickú energiu. Fotosyntéza je biochemický proces, pri ktorom zelené časti rastlín, alebo v našom prípade – fotosyntetický mikroorganizmus, prevažne *cyanobaktéria* zachytáva a využíva energiu slnečného žiarenia a oxid uhličitý na syntézu biomasy.

Ako donor elektrónov pôsobí voda – tento proces sa nazýva fotolýza vody, kedy je pôsobením svetelného žiarenia oxidovaná, pričom vzniká kyslík O_2, protóny H^+ a elektróny e^-. Elektróny sú, rovnako ako pri mikrobiálnych palivových článkoch, transportované na anódu, odkiaľ prúdia cez externý okruh k elektrickému zariadeniu a prostredníctvom rozdielu oxidačno-redukčného potenciálu medzi elektródami následne ku katóde, kde znova reagujú s protónmi a prítomným kyslíkom za vzniku vody.



Obrázok 4: Schéma biofotovoltaického článku(zdroj: Wey et al., 2019; upravené)

Z ekologického hľadiska je biofotovoltaika dvojitá výhra – nie len že využíva energiu zo slnka, ale má aj neutrálnu až negatívnu uhlíkovú stopu, nakoľko namiesto uvoľnovania CO_2 ho absorbuje. Napriek sľubnému potenciálu čelí avšak biofotovoltaika veľkým výzvam, nakoľko samotný fotosyntetický systém a extracelulárny transport elektrónov je oveľa komplikovanejší ako pri heterotrofných mikroorganizmoch a samotný výťažok elektrickej energie z fotosyntetických mikroorganizmov je dokonca nižší než pri väčšine skúmaných heterotrofoch v mikrobiálnych palivových článkoch. Najviac študovanými mikroorganizmami v oblasti biofotovoltaiky sú *Synechococcus* sp., *Anabaena* a *Chlorella vulgaris*, avšak napriek stálemu napredovaniu nimi vieme získať elektrickú energiu iba pod $1W/m^2$. Kolektív na Binghampton univerzite na tvorbu elektrickej energie využil dokonca synergistickú kooperáciu fotosyntetických a heterotrofných baktérii – *Synechocystis* sp. a *Shewanella oneidensis*. Zariadenie pozostávalo z mikrokomôr, ktorých malý rozmer zabezpečuje väčšiu šancu tvorby biofilmu na anóde. Do zariadenia nebol pridávaný žiadny organický substrát, napriek tomu takýto systém dokázal sebestačne generovať po dobu 13 dní elektrický prúd s hustotou 8 $\mu A/cm^2$, čo predstavovalo 70-násobnú efektivitu oproti využitiu iba fotosyntetických mikroorganizmov. Mikrobiálny palivový článok takto kontinuálne produkoval elektrickú energiu pričom heterotrofné baktérie produkovali okrem elektrónov oxid uhličitý (CO2) pre fotosyntetizujúce baktérie, ktoré z neho produkovali organický substrát pre heterotrofné baktérie.

Budúcnosť mikrobiálnych palivových článkov – od čistenia odpadových vôd po nabíjanie telefónov

Vedci sa neustále snažia zefektívniť produkciu elektrickej energie a v dobe tlaku na alternatívne energetické zdroje a energetickej krízy je výskum stále zintenzívňovaný. Zefektívňovanie konštrukcie mikrobiálnych palivových článkov rovnako ako využitie syntetickej biológie pre tvorbu exoelektrogénnych mikroorganizmov s perfektnými elektrón-transportnými vlastnosťami a využitie génového inžinierstva manipulujúceho s génmi aktívnymi v elektrónovom transporte sú jedny z metód postupne zvyšujúcich potenciálny elektrický výstup mikroorganizmov.

Napriek tomu na otázku, či jedného dňa budú mikrobiálne palivové články napájať chladničky a televízory v bežných domácnostiach je zatiaľ odpoveď naklonená skôr k nie, ako áno. Avšak využitie už našli najmä v narábaní s odpadom. Mikrobiálne palivové články môžu na tvorbu elektrickej energie využiť odpady či kaly, ktoré baktériám poskytujú výborný substrát – palivo na produkciu elektrónov. Dokonca odpadové vody samé o sebe môžu byť zdrojom exoelektrogénnych baktérií. Zároveň tak efektívne prispievajú k bioremediácii a čisteniu odpadových vôd za pomoci sebestačnej produkcie elektrickej energie. O využití

mikrobiálnych palivových článkoch ako alternatíve bežných čistiarní vôd sa uvažovalo už dlhšie. Dnešné čistiarne vody k procesu využívajú taktiež baktérie na metabolizovanie organických materiálov, v konečnom dôsledku sú avšak potrebné ďalšie chemické a energeticky náročné procesy.

Efektívne využitie našli mikroorganizmy aj v produkcii elektrickej energie pre biosenzory kontrolujúce kvalitu vody a podobne. Narastajúci záujem vytvára tlak aj na rozvoj spoločností, ktoré komerčne ponúkajú zariadenia využívajúce mikrobiálne palivové články v oblasti čistoty životného prostredia – Cambrian Innovation Inc, MICROrganic technologies, Prongineer a iné.

Skúma sa aj využitie mikrobiálnych palivových článkoch na bežné osobné elektronické zariadenia – jedného dňa možno budeme aj svoje telefóny nabíjať pomocou mikroorganizmov. Zaoberajú sa tým najmä výskumníci z Univerzity Západného Anglicka (UWE, Bristol), ktorí ako palivo využívajú moč, ktorého pridanou hodnotou je obsah dusíka, fosforu a draslíka, ktoré tvoria vedľajší produkt tohto procesu – rastlinné hnojivo. Využívajú pri tom navrstvené množstvo mikrobiálnych palivových článkov, ale za 24 hodín nabíjania bol telefón nabitý iba na 25 minút využívania. Cieľovou skupinou takéhoto využitia sú avšak najmä krajiny tretieho sveta s limitovaným prístupom k elektrickej energii. Využitie našli mikrobiálne palivové články napríklad aj v robotike a predpokladá sa, že využitie bude len narastať. Je avšak stále na čom pracovať, keďže výkony sú stále nízke, zariadenia nie sú dostatočne spoľahlivé a reagujú nestabilne a pomaly.

Použitá literatúra

Ahmed, S. F. et al. (2022). Insights into the development of microbial fuel cells for generating biohydrogen, bioelectricity, and treating wastewater. *Energy*, *254*, 1-21. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124163

Bond, D. R., & Lovley, D. R. (2003). Electricity Production by Geobacter sulfurreducens Attached to electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*, *69*(3), 1548–1555. https://doi.org/10.1128/AEM.69.3.1548-1555.2003

Cao, Y. et al. (2019). Electricigens in the anode of microbial fuel cells: Pure cultures versus mixed communities. *Microbial Cell Factories*, *18*(1), 39. https://doi.org/10.1186/s12934-019-1087-z

Clark, D. P., & Pazdernik, N. J. (2016). Chapter 12—Environmental Biotechnology. V D. P. Clark & N. J. Pazdernik (Ed.), *Biotechnology (Second Edition)* (s. 393–418). *Academic Cell.*

https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385015-7.00012-0

Cord-Ruwisch, R., Lovley, D. R., & Schink, B. (1998). Growth of Geobacter sulfurreducens with Acetate in Syntrophic Cooperation with Hydrogen-Oxidizing Anaerobic Partners. *Applied and Environmental Microbiology*, *64*(6), 2232–2236. https://doi.org/10.1128/AEM.64.6.2232-

2236.1998

Dessie, Y., Tadesse, S., & Eswaramoorthy, R. (2019). Review on manganese oxide based biocatalyst in microbial fuel cell: Nanocomposite approach. *Materials Science for Energy Technologies*, *3*, 136 – 149. https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.11.001

Duteanu, N., Ghangrekar, M., & Erable, B. (2010). Microbial Fuel Cells—An option for wastewater treatment. *Environmental Engineering and Management Journal*, *9*, 1069–1087. https://doi.org/10.30638/eemj.2010.140

Howe, C. J., & Bombelli, P. (2020). Electricity Production by Photosynthetic Microorganisms. *Joule*, *4*(10), 2065–2069. https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.09.003

Ieropoulos, I. A., et al. (2013). Waste to real energy: The first MFC powered mobile phone. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(37), 15312–15316. https://doi.org/10.1039/C3CP52889H

Inoue, K., et al. (2010). Purification and Characterization of OmcZ, an Outer-Surface, Octaheme c-Type Cytochrome Essential for Optimal Current Production by Geobacter sulfurreducens. *Applied and Environmental Microbiology*, *76*(12), 3999–4007. https://doi.org/10.1128/AEM.00027-10

McCormick, A. et al(2015). Biophotovoltaics: Oxygenic photosynthetic organisms in the world of bioelectrochemical systems. *Energy & Environmental Science*, *8*(4), 1092–1109. https://doi.org/10.1039/C4EE03875D

Kumar, R., Singh, L., & Wahid, Z. Ab. (2015). Role of Microorganisms in Microbial Fuel Cells for Bioelectricity Production. V V. C. Kalia (Ed.), *Microbial Factories: Biofuels, Waste treatment: Volume 1* (s. 135–154). *Springer India*. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2598-0_9

Liu, L., & Choi, S. (2017). Self-sustaining, solar-driven bioelectricity generation in micro-sized microbial fuel cell using co-culture of heterotrophic and photosynthetic bacteria.

Journal of Power Sources, *348*, 138–144. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.014

Priya, A. K., et al. (2022). Advancements on sustainable microbial fuel cells and their future prospects: A review. *Environmental Research*, *210*, 112930, 1-14. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112930

Reguera, G., et al. (2006). Biofilm and Nanowire Production Leads to Increased Current in *Geobacter sulfurreducens* Fuel Cells. *Applied and Environmental Microbiology*, *72*(11), 7345– 7348. https://doi.org/10.1128/AEM.01444-06

Tschörtner, J., Lai, B., & Krömer, J. O. (2019). Biophotovoltaics: Green Power Generation From Sunlight and Water. *Frontiers in Microbiology*, *10*, 866, 1-19. https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2019.00866

van Zalk, J., & Behrens, P. (2018). The spatial extent of renewable and non-renewable power generation: A review and meta-analysis of power densities and their application in the U.S. *Energy Policy*, *123*, 83–91. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.08.023

Yang, L., et al. (2017). Boosting current generation in microbial fuel cells by an order of magnitude by coating an ionic liquid polymer on carbon anodes. *Biosensors & Bioelectronics*, *91*, 644–649. https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.01.028

URL obrázkov:

Obrázok 1:
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299119301387?via%3Dihub

Obrázok 2: https://www.eenewseurope.com/en/ambient-humidity-energy-harvesters-could-

compete-with-solar-cells/

Obrázok 3:
https://www.sciencetimes.co.kr:443/news/%eb%b0%95%ed%85%8c%eb%a6%ac%ec%95%84%eb%a1%9c-%ea%b5%ac%eb%8f%99%eb%90%98%eb%8a%94-%ec%a2%85%ec%9d%b4-%eb%b0%b0%ed%84%b0%eb%a6%ac/

Obrázok 4:
https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/celc.201900997