

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24658272

研究課題名(和文) SPE膜技術で発生する電解酸素を用いた新しい藻類増殖抑制手法の開発

研究課題名(英文) Development of new algal growth inhibition method using an electrolytic oxygen generated by SPE membrane technology

研究代表者

杉浦 則夫 (SUGIURA, Norio)

筑波大学・国際部・特命教授

研究者番号：10302374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：SPE膜技術で発生する電解酸素を用いた新しい藻類増殖抑制手法の開発を目的にSPE膜を用いた電解酸素発生装置の改良および植物プランクトン増殖抑制効果に関する検討を行った。その結果、様々な藻類に対しても電解酸素曝気環境は増殖抑制効果を有すること、有毒物質産生藍藻類が産生し放出した有毒物質が分解されること、有毒物質産生に關与する遺伝子発現を抑制することが判明した。さらに、これらの効果が、酸素と共に生成される活性酸素種(OHラジカルおよびオゾン)による可能性が高いことが示された。また、これまで一般的に電極素材として使用されている白金の代わりに、低コストのイリジウムが使用可能なことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To develop of a new inhibit method for phytoplankton growth, it was improved electrolytic oxygen generator using SPE membrane technology (Oxygen Productive Electrode: OPE). As a result, under OPE aeration condition suppressed cell growth of several phytoplankton species. It was also observed microcystins (MCs) degradation, MCs productions of *M. aeruginosa* without electrolytes. It was found that these effects may be due to active oxygen species (ozone and OH radicals) produced by OPE with oxygen. These results demonstrate the OPE treatment is one of the promising method for inhibiting phytoplankton growth, MCs production without producing any hazardous toxin.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：固体高分子電解質膜 藻類増殖抑制手法 水環境改善 環境技術

1. 研究開始当初の背景

現在、上水水源池においても富栄養化に伴う藻類の大量発生(アオコ)が頻発している。水道水源の水質悪化により、濾過槽の閉塞以外に、異臭味混入による水道水の味の低下や藻類が産生する毒性物質が大きな社会問題になっている。浄水場ではオゾンや活性炭投入など高度処理での対策を行っているが、その高額な維持管理費は自治体財政を圧迫しており、より安価でかつ効果的な対策手法の構築が焦眉の課題である。水源池での藻類増殖対策技術の一つに空気揚水筒を用いて間欠的に大気泡を噴出し、底層水を噴き上げて表層水と混和し、全湖水を循環させる手法がある。本法に基づく間欠式空気揚水筒は多くのダム湖に設置され夏期の水温躍層の破壊や底層水の貧酸素化防止など水質改善に一定の効果を発揮しているが、これまでに、

- ・設置されたダム湖でアオコが発生する頻度が増加している、
- ・浅い湖沼では効果が少ない、
- ・揚水筒一台あたり約 21,500 kg / 年もの CO2 排出量があり持続的な環境保全技術とは言い難い、

等の問題点も顕在化している。今後、藻類の増殖抑制を効果的かつ低エネルギーで可能な原水対策技術の構築が急務であると考え、申請者は低エネルギーで高効率に純水の電気分解が可能な固体高分子電解質膜 (SPE 膜) を用いた電解酸素発生装置(OPE 装置)の開発に着手した(図1)。作成した OPE 装置では、投入した電気エネルギーの 99%以上の効率で純水の電気分解が可能であることなどを確認したが、実験過程で植物プランクトン増殖の抑制効果が認められることを発見した。この効果は同レベルの純酸素をガスボンベから供給した場合には認められなかったことから、OPE による純酸素供給は藻類に直接作用する増殖抑制手法の構築につながる可能性があることを認識した。

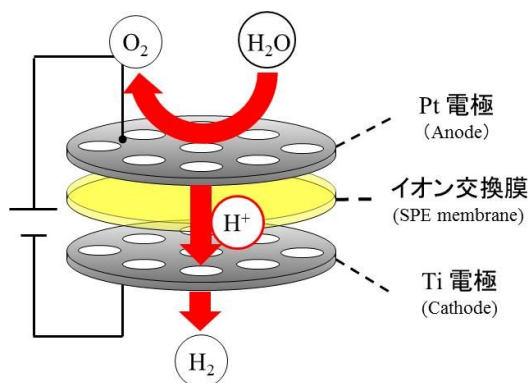


図1. 電界酸素発生装置 (OPE) 概念図 .

2. 研究の目的

固体高分子電解質膜 (SPE 膜) を用いた淡

水電気分解は非常に高いエネルギー効率で純水の電気分解が可能な低炭素社会実現に適合する低エネルギー対応技術である。申請者はこの電気分解で発生する純酸素を湖沼の低酸素環境改善に利用するべく、これまで SPE 膜を用いた電解酸素発生装置 (Oxygen Productive Electrode ; OPE) の開発に取り組んできたが、その過程で、OPE 電解酸素供給環境下で植物プランクトンの増殖抑制が認められることを発見した。本研究課題では、OPE 電解酸素供給になぜ植物プランクトン増殖抑制効果が認められるのかについて、その詳細な機構を培養実験と分子生物学的手法を用いた遺伝子発現解析から明らかにすることを目的に行った。

3. 研究の方法

本研究申請は、申請者が開発中の電解酸素発生装置 (Oxygen Productive Electrode ; OPE) でなぜ植物プランクトン増殖抑制が認められるのかについて、その詳細な機構を培養実験と分子生物学的手法を用いた遺伝子発現解析から明らかにすることを目的に実施した。同時に、OPE 電極の更なる効率化 (耐久性、コスト) の検討を行い、二酸化炭素をほとんど放出しないシステム構築を通じ、水源池および浄水場での安価で安定的な酸素供給・藻類増殖抑制技術の開発と適用実現を目指した。

植物プランクトン増殖抑制機構の解明

OPE による純酸素曝気の植物プランクトン増殖抑制に関して、高い溶存酸素濃度が植物プランクトンの増殖を抑制しているのか、を検討するため、酸素供給系の異なる 4 系 (OPE 酸素供給系、ガスボンベ酸素供給系、空気曝気供給系、コントロール (無曝気)) の室内藻類培養実験を実施した。培養には、*Phormidium tenue* Nies-512 株、*Microcystis aeruginosa* NIES-1086 株をそれぞれ供試藻類として使用した。コントロール以外の系に関しては、総括酸素移動容量係数 (K_{La}) が同数値になるように OPE の電流密度、純酸素および空気の曝気流量を調整し、一定温度 (25 ℃)、明暗周期 12-12 時間 (照度 2000 lux) に調整した培養装置内で一定期間の培養実験を行った。培養期間中、各系から分析用藻類試料を分取し、細胞数およびクロロフィル濃度測定から増殖速度を求めた。

OPE 使用時の水電気分解時に発生が予想される化学物質：オゾン・OH ラジカルの濃度について、OH ラジカルは化学プローブ法、オゾンはオゾン計をそれぞれ用いて測定した。

また、肝臓毒である microcystin を産生する *M. aeruginosa* NIES-1086 に関しては、2 次代謝産物である microcystin 産生が抑制されるのかについて、microcystin 産生遺伝子の発現解析を行った。

OPE 電極の改良

OPE を利用した水質改善を考えた場合、

「電極の酸素発生効率及びコスト面の評価」は必要不可欠な検討項目である。現在の電極素材は主に白金（チタン母材に白金メッキを施したのも使用）であり、コスト面で大いに問題がある。そこで、電極素材を改めて検討し、素材毎の各種電極素材における酸素発生速度とその耐久性を検討した。すなわち各種素材の酸素発生効率、各種電極素材の組み合わせの酸素発生量・発生速度や K_{La} を測定し、電極の耐久性も同時に検証した。

4. 研究成果

植物プランクトン増殖抑制機構の解明

P. tenue Nies-512 株および *M. aeruginosa* NIES-1086 をそれぞれ供試藻類として OPE 系および、コントロール系、純酸素曝気系、空気曝気系の 4 系で培養実験を行った結果、OPE 系のみ、2 種の藻類に対して増殖抑制効果が認められた。また、実環境中で優占する緑藻類に対しても同様の培養実験を行った結果、OPE 系でのみ同様の抑制効果が認められた（図 2）。

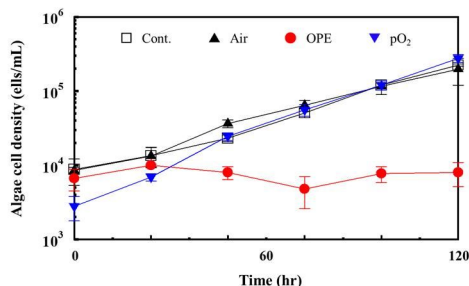


図 2. 培養期間中の緑藻類細胞数変化。

マイクロシスチン (MC) 産生株である *M. aeruginosa* を OPE 系で 8 日間培養したところ、細胞内 MC および細胞外 MC のいずれも培養 2 日目以降減少した。また、MC 産生に關与する遺伝子発現量が他の曝気系（空気および純酸素）と比較し有意に減少していることが判明した。以上の結果は、OPE による電解酸素曝気環境には、MC の分解能、MC 産生藍藻類の増殖抑制があるのみでなく、MC 産生に關与する遺伝子発現抑制があることを強く示唆するものである。

テレフタル酸 (Terephthalic Acid, TA) を用いたスカベンジャーの蛍光量測定から OH ラジカル発生の有無を検証した結果、Pt 電極、IrO₂ 電極ともに OH ラジカルの発生が確認された。また電流密度が高くなるほど OH ラジカルの発生量が大きくなること、IrO₂ 電極よりも Pt 電極が高い OH ラジカル産生能を示した。コントロール系、空気曝気系、純酸素曝気系も同じ手法を用いて OH ラジカルが発生しているか確認したところ、OPE 曝気系以外では OH ラジカルの産生が認められず、OPE 曝気条件下における細菌や藻類への増殖抑制は、OH ラジカルに起因する可能性が高いことが判明した（図 3）。

オゾン計を用いた水面直上でのオゾン濃度測定の結果、Pt 電極、IrO₂ 電極ともに尾 zpn が産生されていることが確認された。しかしながら、水面直上での測定はばらつきが大きく、電流密度の違いによる産生量の違いが明確にならなかった。コントロール系、空気曝気系、純酸素曝気系も同じ手法を用いてオゾンが産生されているかについて確認したが、いずれの系でもオゾンは検出されなかったことから、OPE 曝気条件下における細菌や藻類への増殖抑制は、オゾンに起因する可能性が高いことが判明した。

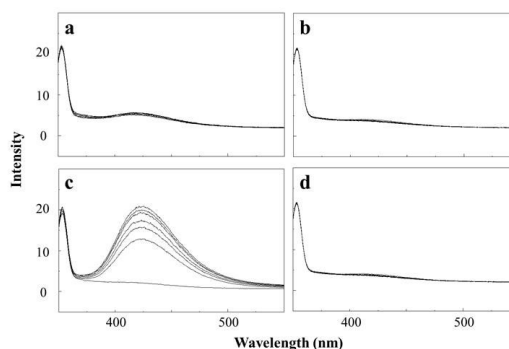


図 3. 各曝気条件下での OH ラジカル産生能の違い。

a: Cont, b: Air, c: OPE, d: O₂.

OPE 電極の改良

白金の代替電極として求められる性能として以下の点が挙げられる。

- 電気伝導率が Pt よりも大きい素材
- 電解時触媒で実用化されている素材
- その他の素材

本研究では の観点から Al と Cu、 の観点から Ir (イリジウム: IrO₂ (二酸化イリジウム) を Ti 基盤にメッキした Ti/IrO₂)、 の観点から Zr (ジルコニウム: ZrO₂ (ジルコニア) を Ti 基盤表面に照射した Ti/ZrO₂)、ステンレス、をそれぞれ OPE 電極素材候補として選定し実験に供した。

超純水中で各電極素材 (Al, Cu, Ti/IrO₂, Ti/ZrO₂, ステンレス) およびこれまでの OPE 電極素材 (Ti/Pt) を装着した OPE から発生する気体について水上置換法により 5 分間隔で測定した結果、同一電流密度条件下では Al、ステンレス、Ti/Pt、Ti/IrO₂ 電極の順に気体発生速度が大きくなることが確認された（図 4）。

Cu 電極を装着した場合、気体は発生せず、他の電極と比べて非常に低い電圧を維持した状態で推移した。Ti/ZrO₂ 電極は実験を開始しても通電されず、気体の発生が確認されなかった。なお、Al およびステンレス電極では、気体の発生は確認されたものの、80 mA/cm² の電流密度条件では電流値が不安定となることが判明した。

気体の発生が確認された Ti/Pt, Al, Ti/IrO₂,

ステンレスの4電極について総括酸素移動容量係数 (K_{La}) を測定した結果、Al、ステンレス、Ti/IrO₂、Ti/Ptの順で、水中への酸素供給能が高くなることが判明した。

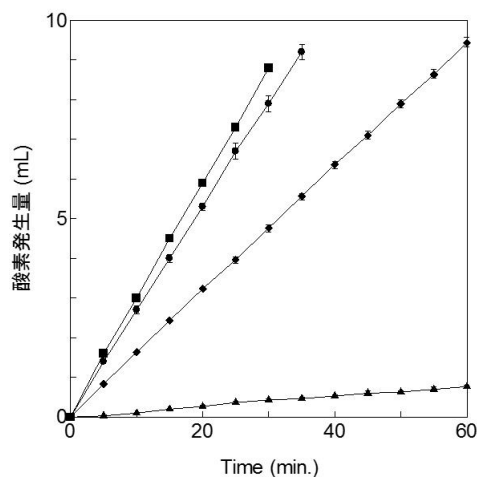


図4. 同電流密度条件下 (40 mA/cm²) における各種電極の電解酸素発生量の経時変化。
 □ : Ti/Pt, ○ : Ti/IrO₂, △ : ステンレス, ▲ : Al

電解酸素の発生が確認された Ti/Pt、Al、Ti/IrO₂、ステンレスの4電極について通電前後 (12時間) での電極の重量変化を測定した結果、各電極の重量は通電前後でほとんど変化しなかった。Al電極のみ通電後にわずかな重量増加が確認され、表面に白色の粉末が析出しており、もろく崩れやすくなっていた。この白色粉末成分を分析したところ Al₂O₃ であることが判明し、陽極より発生する酸素によって電極が酸化されていることが確認された。また、ステンレス電極の表面は、実験開始前の銀色から茶色へと変化していた。

以上の結果から、現行の Ti/Pt 電極に比べ Ti/IrO₂ 電極が同等の酸素供給能・長期耐久性を有していること、酸素発生速度に関しては Ti/IrO₂ 電極の方が大きくなること、が明らかとなった。コスト面を考えると、Pt は 5.1 千円/g、Ir は 2 千円/g (2014年4月) であるため、1枚の電極にコーティングされている量を加味しても、Ti/IrO₂ 電極の方が現行の Ti/Pt 電極よりも低コストでの作成が可能であるといえる。従って、本研究からは OPE に適した白金代替電極として Ti/IrO₂ 電極が候補と成り得、現行の Ti/Pt 電極と同等の酸素供給効果を有したうえでのコストダウンが可能となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Gao, Y., Shimizu, K., Utsumi, M., Xue, Q., Feng, C., Sakharkar, K. M. and Sugiura, N. 2013. Degradation of microcystin by an electrochemical oxidative electrode cell. Environmental Technology, DOI:10.1080/09593330.2012.733418 34: 1027-1033. (査読有)

[学会発表](計4件)

江藤稔顕、濱谷義晃、杉浦則夫、内海真生、有吉理、清水和哉、柏田祥策. 電解酸素曝気がメダカ体内の抗酸化酵素及び過酸化脂質濃度に及ぼす影響解析. 第48回日本水環境学会年会 (2014年3月17日、東北大学)

濱谷義晃、清水和哉、杉浦則夫、内海真生. 水耕栽培への電解酸素曝気利用に関する基礎研究 その2 ~植物および藻類への影響評価. 第48回日本水環境学会年会 (2014年3月17日、東北大学)

Yoshiteru Hamatani, Kazuya Shimizu, Norio Sugiura, Motoo Utsumi. Application of oxygen productive electrode (OPE) to hydroponics: effects of OPE on fertilizer components and bacterial number. 第6回日中韓大学院生セミナー (2013年9月4~6日、韓国 Daejeon, Chungnam National Univ.)

濱谷義晃、清水和哉、内海真生、杉浦則夫. 水耕栽培への電解酸素曝気利用に関する基礎研究 その1 ~溶液成分および溶液中細菌への影響評価~. 第47回日本水環境学会年会 (2013年3月12日、大阪工業大学)

6. 研究組織

(1)研究代表者

杉浦 則夫 (SUGIURA, Norio)

筑波大学・国際部・特命教授

研究者番号: 10302374