

光合成と大気圧マイクロ波プラズマによる CO₂ 削減

池澤俊治郎*, 吉村和也**, Shankar Parajulee***

DECOMPOSITION OF CO₂ BY PHOTOSYNTHESIS AND ATMOSPHERIC MICROWAVE PLASMA

Shunjiro Ikezawa*, Kazuya Yoshimura** and Shankar Parajulee***

Abstract: Many challenges have been addressed to suppress CO₂ concentration in the earth by utilization of green algae which can efficiently convert the molecule into biomasses. Since *Euglena gracilis* possesses not only high photosynthetic ability but also various unique and useful metabolic pathways, *Euglena* has various advantages as a good candidate for biomass usage. In another method to decompose CO₂ high efficiently, large flow atmospheric microwave plasma (LAMP) is developed and used here. The high efficiency over 50 % has been measured, which is larger than that of DBD (dielectric barrier discharge, ~10%). The larger flow ~250L/m will be scheduled and the higher efficiency will be hoped by turbulence .

Keywords : *High efficient CO₂ decomposition, Euglena gracilis, biomass, LAMP*

1. はじめに

大気中の二酸化炭素 (CO₂) の増加は、近年の地球温暖化現象の主原因であることは良く知られている。したがって近年、化石資源の利用を抑え、大気 CO₂ レベルの低減を目指した代替エネルギーの開発が大きな課題となっている。地球上に照射される太陽エネルギーの量は、人類が利用している総エネルギーの約 9000 倍に達すると推定されている (Lewis and Nocera 2006) ¹⁾。この太陽エネルギーを利用して大気中の CO₂ を固定し、有機化合物を作り出す植物の光合成反応は、地球上で年間に約 1200 ギガトンの炭素を固定すると見積もられる (The IPCC fourth assessment report 2007) ²⁾。これら植物資源を用いることで、理論上 “CO₂ 循環型のバイオマス生産” が可能となるため、最近植物を用いたバイオリファイナーの試みが積極的に行われている。例えば、植物資源中のデンプン、ショ糖、脂肪酸やリグノセルロースなどから、バイオ燃料 (エタノールやディーゼル・オイル、可燃性ガスなど) のバイオ燃料が生産されている。

CO₂ 削減に関し総合的戦略³⁾ が考察されている一方、プラズマによる CO₂ の削減は従来大気圧プラズマ (誘電体バリヤ放電 : DBD (dielectric barrier discharge) を用いた研究⁴⁾ が多い。本研究では効率のよい

* 工学部電子情報工学科 ** 応用生物学部食品栄養科学科 ***総合工学研究所

大流量大気圧マイクロ波プラズマ（LAMP : large flow atmospheric microwave plasma）を開発して CO₂削減に用いた．産業応用としては安価な装置で効率のよいことが要求される．LAMP は安価で CO₂ の高効率削減が可能と思われ，その開発研究を紹介する．本論文では微細藻類ユーグレナの光合成による CO₂削減と大気圧マイクロ波プラズマによる CO₂削減を紹介する．

2. 大流量大気圧マイクロ波プラズマ（LAMP）の開発と結果

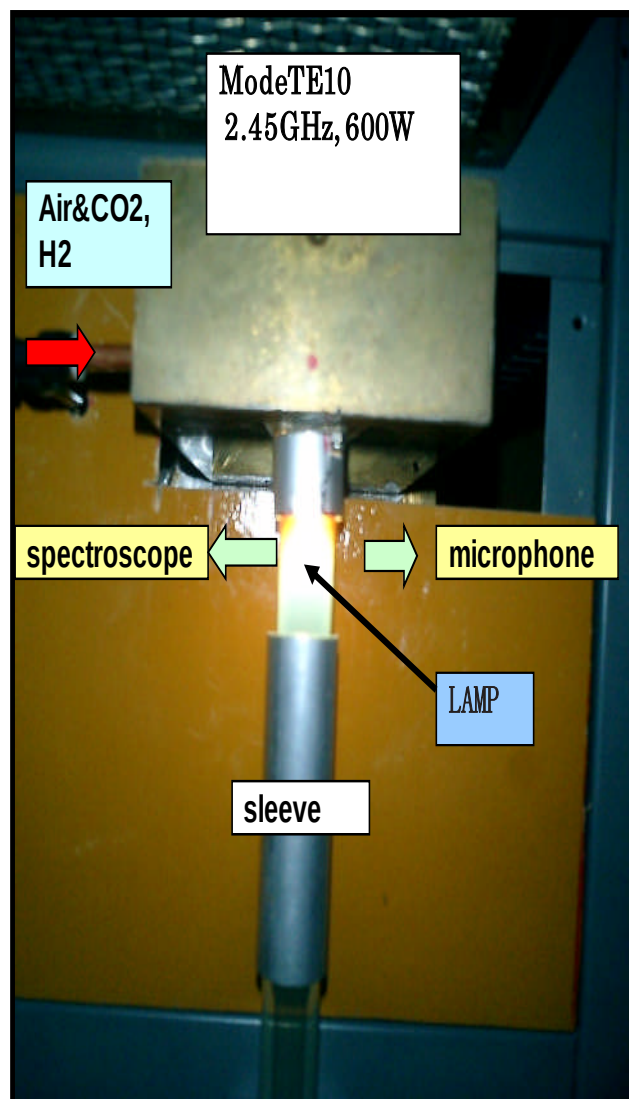


図 1 実験装置（LAMP）

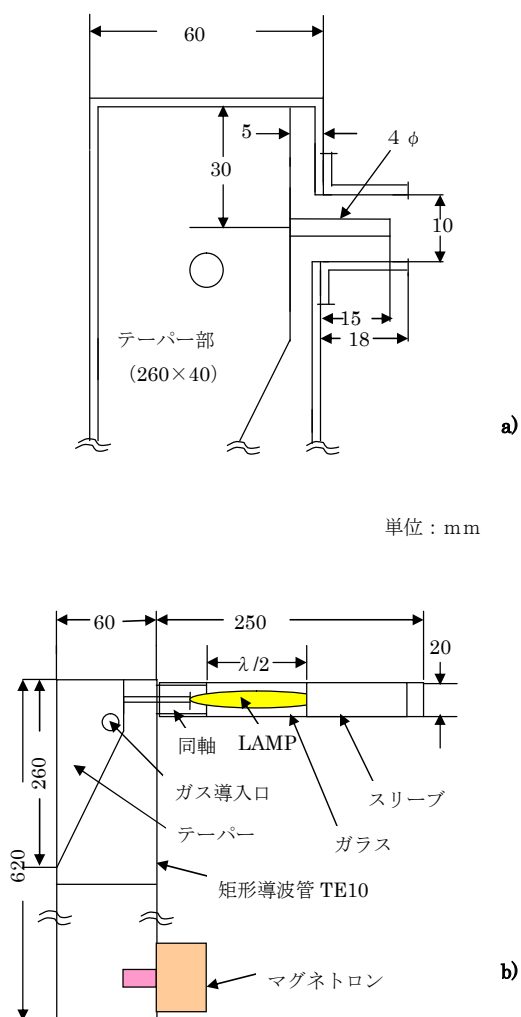


図 2 LAMP の側面図

a) 矩形導波管と同軸変換部 b) 全体図

図 1 に実験装置(LAMP)を示す．電源は平均電力 600W, 発信周波数 2.45GHz のマグネトロン 2M213(日立)を用いた．Duty 約 50% で 60Hz のパルス変調になっている．測定のため分光器，マイクロホンとスリーブを装着している．マグネトロンは矩形導波管 TE10 モードの一端に配置され，LAMP 発生端でテーパーにより同軸モードに変換されている．図 2 に LAMP の側面図と寸法を示す⁵⁾．ガス Air, CO₂, H₂ は側面から導入している．

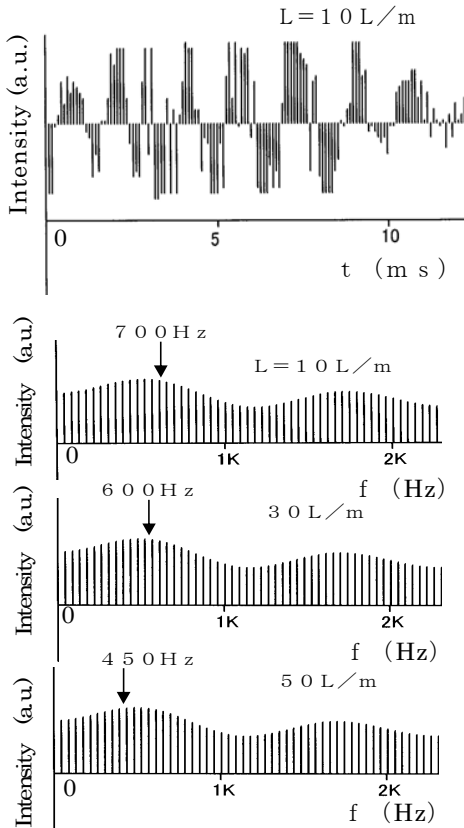


図3 KH不安定性スペクトル (a)生データ, (b) FFT スペクトル (10L/m), (c) FFT スペクトル (30L/m), (d) FFT スペクトル (50L/m)

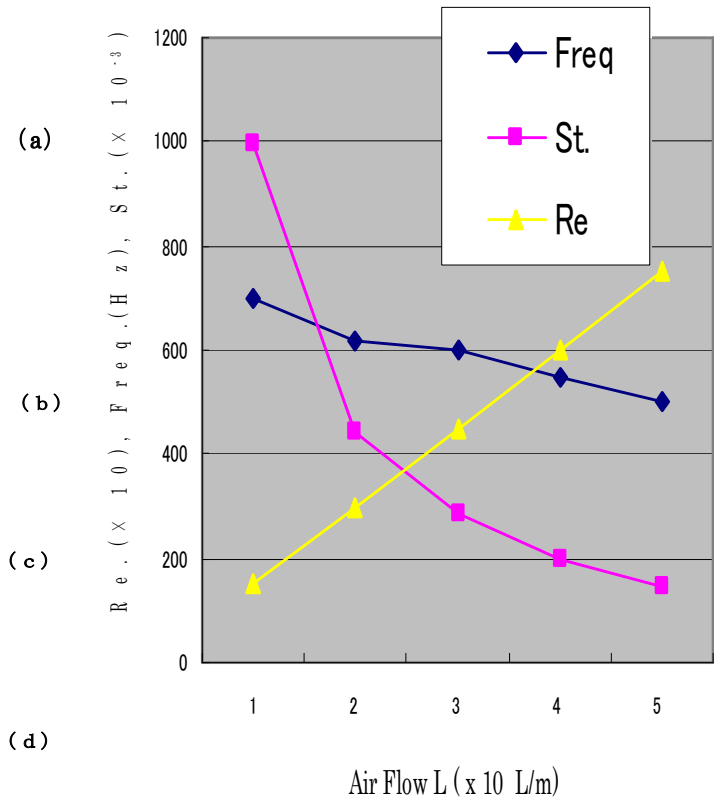


図4 KH不安定性のパラメーター, Freq: 周波数, St.: ストロール数, Re: レイノルズ数

図3にマイクロホンで測定したKH不安定性スペクトルを示す。Air流量を可変にしCO₂流量は零とした。(a)では流量L=10L/mの生データ, (b)~(d)ではFFT変換したスペクトルである。ただしケプストラム係数14で一定である。流量Lが10L/mから50L/mと増すと基本周波数が700Hzから450Hzへと減少することがわかる。図4にそれらを纏めた。St. (ストローハル数) は $St. = f d / u$ (f : 基本周波数, d : 平均ノズル直径, u : 流速) から求めた。一般に円柱の流量が増す場合, Re (レイノルズ数) が2000近傍を越えると層流から乱流に遷移しカルマン渦列ができるとされている。そのときSt.は0.15から0.02と減少するとされている⁶⁾。またスリーブを用いて流量に対するLAMP長をはかり, 6.5cm ($\leq \lambda / 2$ (λ : マイクロ波波長, Air: 50 L/m)) に漸近した。LAMPの温度は熱伝対で測定し, 600~1020℃であった。

図5に分光器 (ocean optics usb2000+) で測定した広域スペクトルを示す。Air流量は25L/mである。CO₂流量0.5L/m, 10L/mと変化すると, 主としてCO band (波長385nm) のスペクトル強度が急増した。C atomic (波長427nm) のスペクトル, CH (波長432nmのhydro-carbon) のスペクトル, C₂ swan band (波長520nm近傍) も見える。そこで図6に示すように急増したCO bandのスペクトルを詳しく観測した。Air流量は25L/mである。CO₂流量を(d)1L/m, (c)3L/m, (b)6L/m, (a)10L/mと増加させた。スペクトルの振幅はCO₂流量に比例して増加した。

図7に水素H₂添加のCO bandスペクトルへの影響を示した。図8にそのときのカーボンCの捕集写真, 図9に特性点の観測としてそれらを纏めた⁷⁾。まず図7でH₂増加すると (a)0 L/m, (c)0.2L/m,

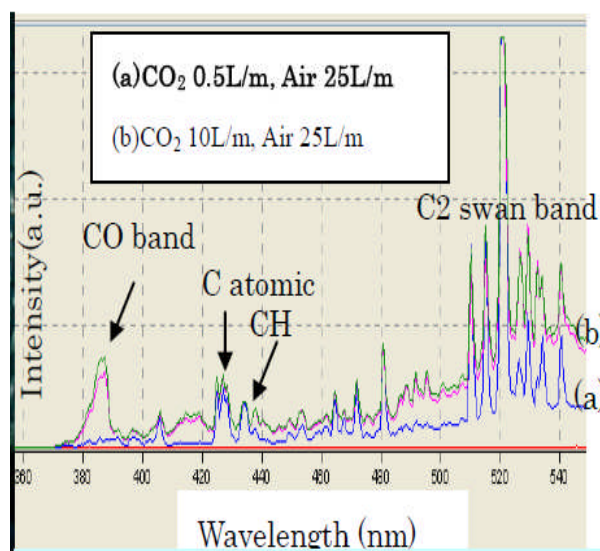


図 5 CO₂ 流量変化に対する広域分光スペクトル
Air : 25L/m, (a) CO₂ : 0.5L/m, (b) CO₂ : 10L/m

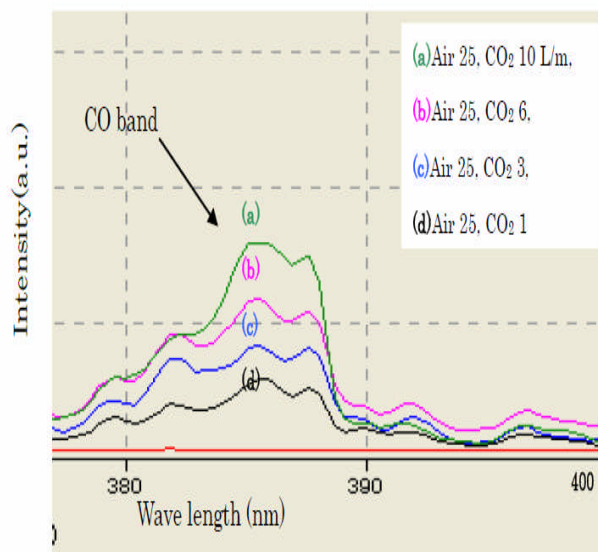


図 6 CO₂ 流量変化に対する CO スペクトル
変化 Air : 25 L/m, CO₂ : 1~10L/m

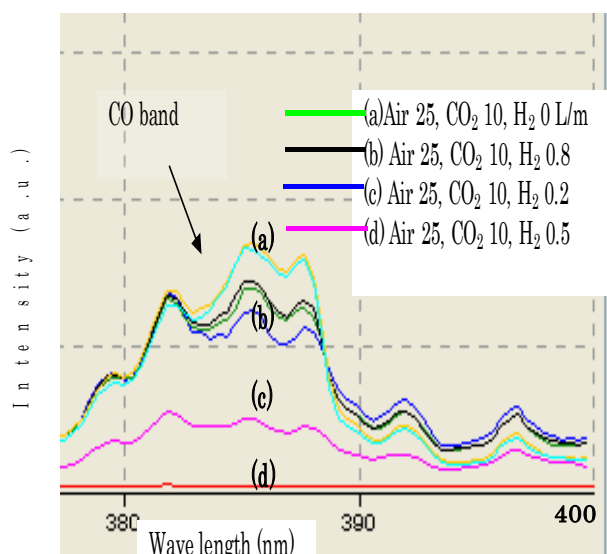


図 7 H₂ 流量変化に対する CO スペクトル変化
Air : 25L/m, CO₂ : 10L/m, H₂ : 0~0.8L/m



図 8 カーボン C のティシュペーパーによる捕集写真

(d) 0.5L/m, (b) 0.8L/m) CO band スペクトル強度はいったん減少してまた増加した (Air 流量 25L/m, CO₂ 流量 10L/m 一定). 分解されたカーボン量をモニターするため図 8 のようにティシュペーパーをフィルターとし捕集した. ティシュペーパーはエリエール (大王製紙, メッシュ間隔 78~508 μ m : 平均 100 μ m) を使い, LAMP の点火時間は 30 秒間である. ペーパーの重さを集める before-after で, 電子天秤 (ザルトリウス株, ELT103) で量った. 図 9 にカーボン量を CO₂ 流量に対し示した. 変数は H₂ 流量である. 特性点 (characteristic point) の存在が解った. まず CO₂ 流量 10L/m での H₂ 添加に対する C の増減は図 7 の CO band スペクトル強度の増減 “いったん減少して増加する” に対応している. 特性点

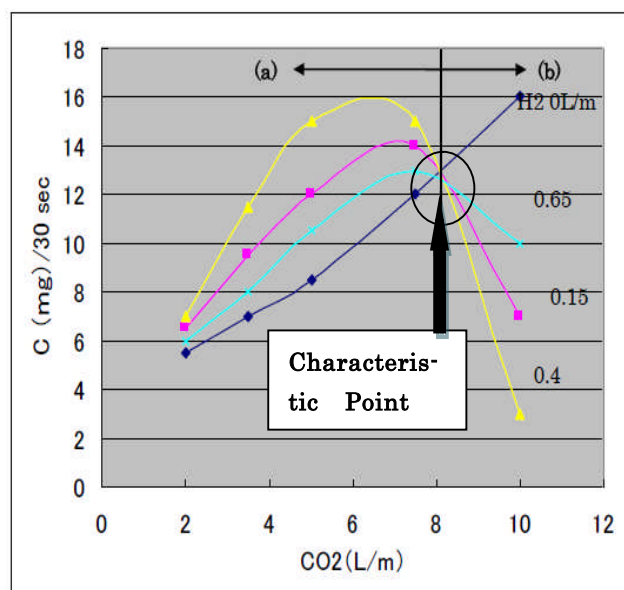


図 9 CO₂ 削減によるカーボン C の生成機構：特性点，
Air : 25L/m

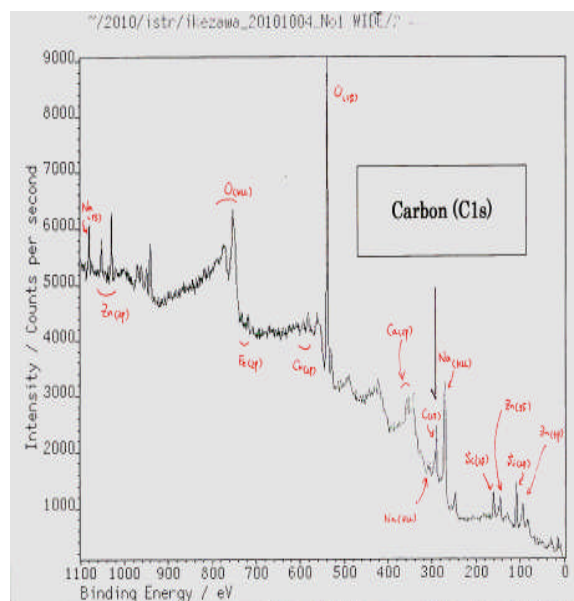
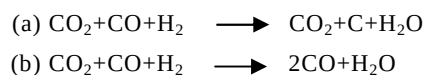


図 10 カーボン C (14.5%) の XPS 広域観
測，Air : 25L/m, CO₂ : 10L/m, 30sec

は次のように解釈される．図のように領域を CO₂ 流量の少ない(a)と多い(b)に分ける．そこでの反応は主として；



と考えられ，(a)領域では C が増加し，(b)領域では CO が増加する．H₂ 添加無しの場合，30秒間で C

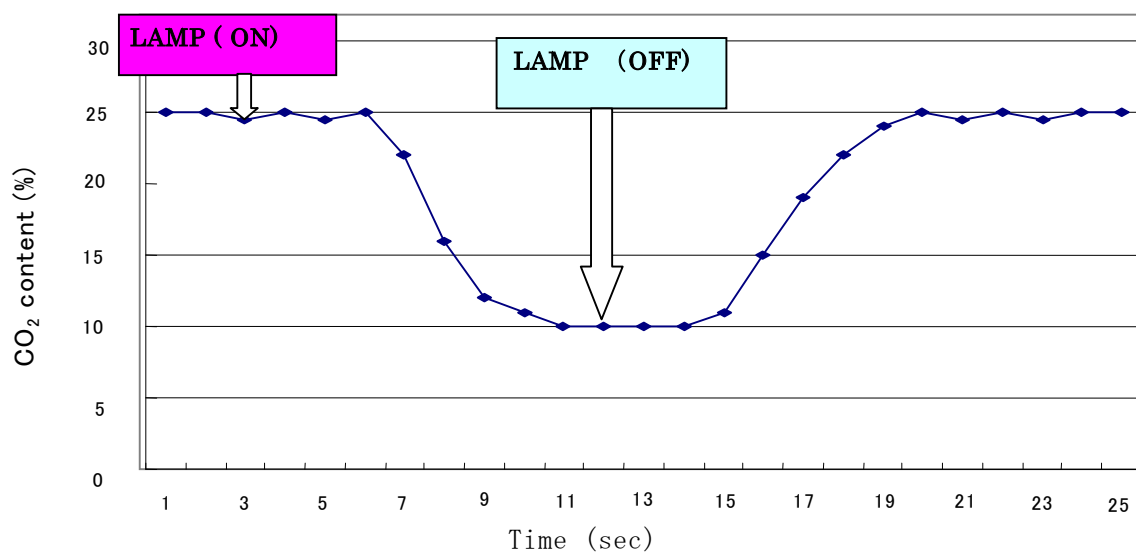


図 11 LAMP on, off による CO₂ 濃度の時間変化 (Air : 30L/m, CO₂ : 10L/m)

が 16m g 捕集された。捕集効率は 0.6% ($16 \times 10^{-3} / 2.68$ (CO₂: 10L/m)) と低い。

捕集カーボンの同定のため図 8 のガラス管内にガラス基盤を置き 30 秒間堆積させ、XPS 分析を行い、図 10 に示す。C_{1s} スペクトルが見られ、カーボン含有量は 14.5% であった。

また LAMP による CO₂ 削減の効率を求めるため CO₂ 測定器 (CosmosXP3140CO₂ 高密度ガス検知機) を用いて CO₂ 濃度を測定した。図 11 に結果を示す。Air 流量 30L/m, CO₂ 流量 10L/m 一定である。LAMP をオンした約 3 秒後に、約 25% CO₂ 濃度が減少し始め 8 秒後に 10% に減少し飽和した。LAMP をオフすると約 3 秒後に CO₂ 濃度は回復し始め 8 秒後には 25% に回復した。3 秒の反応遅れは吸引パイプ (内径 3mm × 1.2m) によると思われる。50% 以上 ((25-10)/25=60%) の高効率削減を示した。

3. 光合成による CO₂削減

動物的特性

高アミノ酸価 (含硫アミノ酸に富む)

高栄養価 (カゼインに匹敵する栄養価)

高い運動性 (培養液の攪拌エネルギー削減)

高ビタミン含有、高度不飽和脂肪酸含量
(ビタミン C, E, B₁, B₁₂, アラキドン酸、DHA、EPA など)

放射線耐性

(動物細胞の 40~50 倍の耐性能。宇宙ステーションでの利用も)

ワックスエステル醗酵 (代替燃料の可能性)

特有の代謝経路

(ビタミン C, E 生合成経路、ビタミン B₁ 取り込み、新規 TCA サイクル)

重金属耐性 (Ni, Co, Cr など細胞内に蓄積)

植物的特性

高い光利用効率

(40~80%、バイオマス生産に有利) (植物は数%)

活性酸素代謝

(アスコルビン酸ペルオキシダーゼ、酸化ストレス応答)

高濃度炭酸ガス耐性

(40% CO₂ 条件下でも生育。工場排ガス利用可能。)

図 12 ユーグレナが有する有用形質

古くから微生物によるバイオリファイナリー研究が推進されているが、これまでは酵母や糸状菌など CO₂ を排出する“非光合成”微生物を用いるものが主である。CO₂ 循環型バイオマス生産には光合成微細藻類の貢献が期待されるが、一般的なラン藻や藻類は物質生産能力が低く、利用は難しい。しかし、優れた光合成能力を有する微細藻類が利用できれば、“CO₂ 循環型バイオマス生産”の実現が期待できる。

微細藻類ユーグレナは鞭毛による運動が可能という動物的特性と葉緑体を持ち光合成を行う植物的特性とを併せ持ち、動物学と植物学の双方の分類表に記載される生物である (図 12)。したがって、本生物は種々の代謝系や酵素学的性質において動物、植物の両面の性質を持つことが多い。現在までに、地球上において 100 種類以上のユーグレナが発見されており、その中でも *Euglena gracilis* Z は生理学および生物学の分野において最も研究されている種である。

注目すべきは、ユーグレナは本生物に特有で有用な機構や特性をいくつか有していることである（図 12）（北岡ら 1989）⁸⁾。特に、1) 高い光利用効率を有する、2) 40% の高濃度 CO₂ 条件下でも培養可能な炭酸ガス耐性を持つ、などの優れた光合成能力が特筆される。さらに、一般的なラン藻やクロレラなどの光合成藻類と比較して、3) 生育速度が速く、培養効率が優れている（12 g 乾燥細胞重量/ℓ培地）、4) 目的に応じて栽培条件（独立栄養条件・半従属栄養条件・従属栄養条件）を変更することが可能である、5) 細胞壁を有さないことから、細胞からの原料物質の抽出が容易である、6) 運動性があることから、物理的拡散が期待できない培養条件での利用が可能である。これらの特徴は、人工的な培養/回収のための優れた利点になると考えられ、大気 CO₂ レベルの低減を目指した代替エネルギーの材料として注目される。

さらに最近では、7) 電離放射線に高い耐性を有することが確認されている。最も致死性の高い電離放射線である Ne⁸⁺, Ne⁷⁺, C⁵⁺(196keV/μm) のユーグレナに対する最小有効量は 40Gy である (Hayashi et al., 2004; Takahashi et al., 2006) ⁹⁾。これは宇宙での電離放射線量をはるかに超える値であり、ユーグレナは宇宙における電離放射線量でも生存可能であることを示しており、宇宙ステーションでの酸素の再生など多様な場面での活用が期待されている。

このような特性から、ユーグレナは“CO₂ 循環型バイオマス生産”の材料として適しており、地球温暖化防止や食糧問題解決の一助となり得る。一方、上述の様なユーグレナに関する多大な生化学的な知見の蓄積にも関わらず、その分子生物学的な情報は未だ不明な点が多く残されており、種々の解析手法も限られているのが現状である。これは、本生物の利点である代謝の特殊性に起因する。しかし最近、ユーグレナにおける比較的大規模な EST (Expressed sequence tag) 解析が行われ、一部の DNA (610 個) の種々のストレスに対する発現応答のマイクロアレイ解析データも報告された (Ferreir et al., 2007) ¹⁰⁾。今後、ユーグレナ特有の代謝や特性に関連する酵素遺伝子群を分子レベルで明らかにすることで、ユーグレナ自身の能力の人為的な改変や植物など他の生物種への応用も期待できる。

4. 結論と今後の展望

光合成と LAMP による CO₂ 削減の研究は始まったばかりであるが、その結論を記述すると；

- 1) 動物的性質と植物的性質とを併せ持った微細藻類ユーグレナの光合成による CO₂ 削減は“CO₂ 循環型バイオマス生産”の材料として最適である。
- 2) LAMP は大気圧表面波 ¹¹⁾ により生成され、その中で KH 不安定性が発生していると考えられる。H₂ 添加により CO₂ の C への削減の特性点が見された。LAMP による CO₂ 削減は 50% 以上の高効率である。大気圧マイクロ波プラズマを用いた CO₂ 削減 ¹²⁾ は DBD (効率～10%) よりも効率がよい。

今後の展望として；

- 1) ユーグレナ特有の代謝や特性に関連する酵素遺伝子群を分子レベルで明らかにし、CO₂ 削減量を求めるとともにユーグレナの他の生物種への応用を研究する。
- 2) LAMP による CH (Hydro-carbon) 生成の観測は日本分光株、FTIR460 を用い確認されている。CH 生成量の測定を行い、ユーグレナの光合成による“CO₂ 循環型バイオマス生産”と比較する。250L/m 程度の大流量において、乱流による攪乱効果による CO₂ 削減効率のさらなる向上を目標とする。

謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成 22 年度の第 6 部門の援助を受け遂行された。ここに謝意を表します。日ごろご協力下さる河村益徳氏、三口武雄氏、中村朝夫氏、浅井信義氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) N.S. Lewis and D.G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103** (2006), 15729
- 2) The IPCC fourth assessment report. Climate change 2007 (http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data.htm) (2007)
- 3) 竹内恒夫, 渡邊聡, 地域で考える低炭素社会戦略: 名古屋マイナス 80 ロードマップ試案等, 第 5 回サステナビリティ研究会(中部大, 2011 年 1 月)
- 4) O. Sakai et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009), 1; J. Y. Wang et al., *J. of Catalysis*, **185** (1999), 152
- 5) 特許申請; (発明者) 池澤俊治郎, (出願人) 学校法人中部大学, 二酸化炭素分解処理装置及び二酸化炭素分解処理方法, 特願 2010-190892, 平成 22. 8. 27
- 6) S. Takamura et al., *Plasma and Fusion Research*, **3** (2008) 012; H. Yamashita, G. Kushida, T. Takeno, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **431** (1990), 301
- 7) S. Parajulee, S. Ikezawa, M. Hayakawa, *240th American Chemical Society National Meeting & Exposition (Division of Fuel Chemistry)*, Boston MA, (2010, August)
- 8) 北岡正三郎編, 『ユーグレナ 生理と生化学』(1989) 学会出版センター
- 9) H. Hayashi, I. Narumi, S. Wada, M. Kikuchi, M. Furuta, K. Uehara, H. Watanabe (2004) *J. Plant Physiol.*, **161**, 1101; A. Takahashi, N. Shibata, S. Nishikawa, K. Ohnishi, N. Ishioka, T. Ohnishi (2006) *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 467
- 10) V.S. Ferreir, I. Rocchetta, V. Conforti, S. Bench, R. Feldman, M.J. Levin (2007) *Gene* **389**, 136
- 11) 岡本幸雄, プラズマの生成と診断 (コロナ社, プラズマ・核融合学会編, 2004), 274; N. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001), 1474
- 12) K. Takami et al., *ISSP 2009*, Kanazawa 2009, 493