

二酸化炭素とバイオマスを原料とした人工光合成型 ソーラー燃料生成系に関する研究

大分大学工学部 天尾 豊

【1. はじめに】

20世紀の科学技術の発展はめざましいものがあり、様々な機能を有する材料が作り出されてきた。しかしながらその一方で科学技術の発展と共に温室ガスなどによる地球環境汚染、大量の産業廃棄物処理および石油・石炭などの化石エネルギーの枯渇という重大な問題を次の世代のために早急に解決しなければならない。つまり21世紀は地球環境を保全し、次世代のエネルギーを開拓することが必要となる。地球環境保全のためには環境低負荷型エネルギー循環システムの構築や有害物質を有効利用するエネルギー変換システムの開発が必須である。特に次世代エネルギーとしては、原子力エネルギーが用いられており、火力発電に匹敵するほどの電力をまかなえるようになっている。しかしながら安全性等大きな問題を抱えている。環境問題・エネルギー問題を解決する上で重要なエネルギー源の1つとして産業廃棄物や木材廃棄物等の未利用資源が挙げられる。特に木材廃棄物に含まれるセルロースやリグニンなどはバイオマスと呼ばれ、そのエネルギー利用が望まれている。セルロースは燃焼させることによってエネルギーを得ることはできるが、燃焼に伴い二酸化炭素が発生するので地球環境問題を考慮に入れると必ずしも望ましい方法であるとはいえない。また、木材廃棄物に含まれるリグニンは分解が困難であり、エネルギーとして利用するための高機能な触媒開発が望まれている。さらに二酸化炭素の根本的な削減方法も求められている。

本研究では、基本的な原料として、木材廃棄物に含まれるセルロースやリグニン等の多糖類を中心としたバイオマスと、大幅な削減を求められている二酸化炭素とを光エネルギーを駆動力として多角的に利用可能なシステムを構築する。具体的には、バイオマスと二酸化炭素から有用な燃料（メタノール）を同時に獲得可能なシステムを構築し、二酸化炭素の削減を視野に入れた有効利用と新規廃棄物処理を併せ持つ多機能システムの確立へ展開する。システム全体の概要を図1に示す。研究期間内では、二酸化炭素からギ酸生成までの反応、およびグルコース脱水素酵素によるグルコースからグルコン酸への変換反応とそ

れに伴う NADPH 再生系を確立することとした。

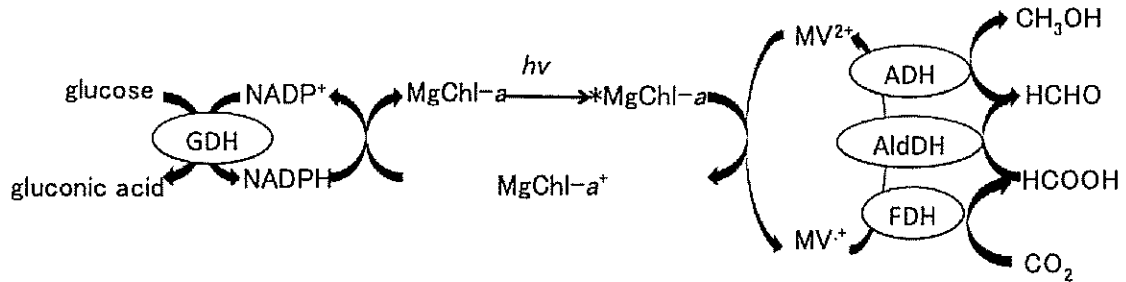


図 1. 二酸化炭素とバイオマスを原料とした人工光合成型
ソーラー燃料生成系の概要

GDH : グルコース脱水素酵素, FDH : ギ酸脱水素酵素, AldDH: アルデヒド脱水素酵素, ADH アルコール脱水素酵素, MV^{2+} : メチルビオローゲン

【2. 実験方法】

クロロフィル分子は培養した海洋性クロレラより抽出して用いた。NADPH は和光純薬から購入しそのまま用いた。メチルビオローゲンは東京化成から購入した。FDH はロシュから購入したものをそのまま用いた。

NADPH (3.0 mM), クロロフィル (9.0 μ M) およびメチルビオローゲン (0.1 mM) を体積が 11.5ml の反応管に入れ, pH7.0 のリン酸塩緩衝液で全体積を 3 ml とした。溶液中の溶存酸素を除くために 6 回凍結脱気を行った後, 気相に 1 気圧の二酸化炭素を導入した。200W タングステンランプにより光を照射することで反応を開始した。反応温度は 30°C で行った。生成した還元型メチルビオローゲンは紫外・可視吸収スペクトルにより定量した。またメチルビオローゲンの光還元反応に対する二酸化炭素ガスの影響についても調べた。

NADPH (3.0 mM), クロロフィル (9.0 μ M) およびメチルビオローゲン (0.1 mM) を体積が 11.5ml の反応管に入れ, pH7.0 のリン酸塩緩衝液で全体積を 3 ml とした。溶液中の溶存酸素を除くために 6 回凍結脱気を行った後, 気相に 1 気圧の二酸化炭素を導入した。反応開始直前に FDH を 5units 加え, 200W タングステンランプにより光を照射することで反応を開始した。反応温度は 30°C で行った。反応溶液をマイクロシリンジで採取し, 高速液体クロマトグラフにより生成したギ酸を定量した。

グルコースおよび GDH (5units) をガラスセルと試験管が連結した反応管に

入れ、NADP⁺ (0.188mM) を添加することにより反応を開始した。反応溶液は pH7.4 のトリス-塩酸緩衝液を用い、全体積を 4 ml とした。30°C に保った恒温槽に固定し、マグネティックスターラーを用い、攪拌しながら行った。NADPH の生成量は 340nm における吸光度とモル吸光係数を用いて定量した。反応は 90 分間行った。グルコース濃度を 0.0938, 0.188, 0.375, 3.75 および 7.50mM と変化させて同様の実験を行った。

【3. 結果考察】

NADPH (3.0 mM), クロロフィル (9.0 μM) およびメチルビオローゲン (0.1 mM) を含む反応溶液に光照射した結果、光照射時間とともにメチルビオローゲンが光還元されていることが分かった。また二酸化炭素を気相に導入した場合、約 40% 程度還元効率が低下するが、反応は進行することが示唆された。メチルビオローゲンの光還元反応の結果を表 1 に示す。

表 1. メチルビオローゲンの光還元反応

	[MV ⁺]/μM (1 時間光照射)	還元効率 / %
CO ₂ (1 気圧)	10	10
N ₂ (1 気圧)	25	25

CO₂ を気相に導入した場合でも、光照射 1 時間後の還元型メチルビオローゲンの生成濃度は 10μM に達し、約 10% の光還元効率と見積もることができた。

光駆動型ギ酸生産反応

次に NADPH (3.0 mM), クロロフィル (9.0 μM) およびメチルビオローゲン (0.1 mM) および FDH (5 units) を含む溶液に光照射することによる二酸化炭素-ギ酸変換反応を行った。結果を表 2 にまとめた。光照射時間とともにギ酸が生成し、3 時間の光照射で約 50μM のギ酸が生成した。光未照射あるいは CO₂ を添加しない場合はギ酸は生成しなかった。このことから、図 2 に示した反応系のプロセスが連結して反応が進行していることが示唆された。

表 2. ギ酸生成反応結果

	[HCOOH]/ μ M (3 時間)
可視光照射	50
暗所条件	0
CO ₂ 無添加	0

グルコースを用いた NADP⁺の還元反応

グルコースの濃度が 0.0938mM の場合、NADP⁺から NADH への還元率が反応時間 90 分でおおよそ 50%と低い。これはグルコースが GDH により NAD⁺と反応して、そのほとんどがグルコン酸に変わったためである。反応時間 90 分後の NADPH の濃度を求めると 0.0905mM となり、グルコースのほとんどがグルコン酸に変換されていることが分かる。グルコース濃度が 0.188mM の場合は還元率が反応時間 90 分でおおよそ 90%に達している。このときの NADPH 濃度は 0.170mM であり、グルコースのほとんどがグルコン酸に変換されている。またどちらの濃度の場合においても還元率が反応時間とともに高くなり、飽和値へと近づいている。しかし、グルコース濃度が 0.375mM, 3.75mM および 7.50mM の場合における結果を見ると、反応時間 10 分ですでにほぼ 100%に達している。グルコースがグルコン酸へと酸化され、残ったグルコースが NADP⁺よりも過剰に存在するため反応速度が増すということが考えられる。これらのことからグルコースの濃度が濃いほど初速度が速く、NADPH の還元率も高くなることが分かった。

【4. まとめ】

以上本研究では、上記図 1 の反応系の確立のため、光駆動型二酸化炭素-ギ酸変換反応系とグルコースを用いた NADPH 生成反応系に関する研究を進めた。今後両反応系を連結することによって、光エネルギーを駆動力としてグルコースからギ酸、さらにはメタノール燃料まで変換可能なシステムへ展開できると期待される。

【概要書】

二酸化炭素とバイオマスを原料とした人工光合成型
ソーラー燃料生成系に関する研究

大分大学工学部 天尾 豊

本研究では、基本的な原料として、木材廃棄物に含まれるセルロースやリグニン等の多糖類を中心としたバイオマスと、大幅な削減を求められている二酸化炭素とを光エネルギーを駆動力として多角的に利用可能なシステムを構築する。具体的には、バイオマスと二酸化炭素から有用な燃料（メタノール）を同時に獲得可能なシステムを構築し、二酸化炭素の削減を視野に入れた有効利用と新規廃棄物処理を併せ持つ多機能システムの確立へ展開する。研究期間内では、クロロフィル分子とギ酸脱水素酵素からなる光エネルギーで誘起される二酸化炭素-ギ酸変換反応、およびグルコース脱水素酵素によるグルコースからグルコン酸への変換反応とそれに伴う NADPH 再生系を確立した。