

淡水性微細藻類を用いた排ガス中の NO_x 処理システム

NO_x Removal System for Exhaust Gas Using Freshwater Microalgae

永瀬 裕康*, 廣岡 孝志, 江原 良枝, 山下梨沙子

HIROYASU NAGASE, TAKASHI HIROOKA, YOSHIE EHARA, RISAKO YAMASHITA

谷本 聡子, 平田 収正, 宮本 和久

SATOKO TANIMOTO, KAZUMASA HIRATA and KAZUHISA MIYAMOTO

大阪大学大学院・薬学研究科・微生物制御学分野 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘1-6

* TEL: 06-6879-8237 FAX: 06-6879-8239

* E-mail: nagase@phs.osaka-u.ac.jp

Environmental Biotechnology Laboratory, Graduate School of Pharmaceutical Sciences,

Osaka University, 1-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

(原稿受付 2004年11月13日/原稿受理 2005年3月23日)

Nitrogen oxides (NO_x) are a major cause of acid rain. The main component of NO_x in exhaust gas is nitric oxide (NO). Various microalgae were found to have NO removal ability. The cells of the freshwater microalga, *Chlorella fusca*, have the highest ability to remove dissolved NO among the strains tested. However, the percentage NO removal of *C. fusca* culture in a bubble column is approximately 50%, which is lower than that of the marine microalga, *Dunaliella tertiolecta*, used in our previous studies, because the bubbles are larger in the *C. fusca* culture (freshwater medium) than in the *D. tertiolecta* culture (marine medium). Marine and freshwater microalgae are surmised to be useful for removing NO in exhaust gas from thermal power plants built near the sea or small-scale boilers and incinerators used inland, respectively. Therefore, the reactor system was improved to promote efficient NO removal by *C. fusca*. Approximately 60% of NO was removed by a counter flow type airlift reactor using *C. fusca*, which is as high as that by a bubble column using *D. tertiolecta*. We success fully increased the NO removal to as high as 80% with a jet ejector type reactor. Microalgae are expected to be useful for removing NO in developing countries in Southeast Asia, where air pollution by NO_x is a serious problem.

Key words: microalgae, nitrogen oxides, treatment of exhaust gas, NO sensor, reactor

キーワード: 微細藻類, 窒素酸化物, 排ガス処理, NO センサー, リアクター

1. 緒 言

化石燃料の燃焼によって放出される窒素酸化物 (NO_x) は、大気中で徐々に酸化され水に溶解して硝酸を生じ酸性雨の原因のひとつとなる。酸性雨は森林破壊、河川や湖沼の生物の死滅など自然生態系に重篤な被害を及ぼしている。また、NO_x は光化学オキシダントの原因物質であり、眼や呼吸器の障害など直接的にヒトの健康にも多大な影響を及ぼしている。

一方、微細藻類は水系の一次生産者であり、高等植物と比べても高い二酸化炭素 (CO₂) 固定能を有することから、地球温暖化の原因物質の一つである排ガス中 CO₂ の生物的処理の研究に用いられている。得られた藻体バイオマスには CO₂ 固定によって生成したデンプンや脂質が含まれており、エタノールや水素、油脂などのエネルギー物質の生産原料として再資源化が可能である^{1,2,4)}。また、微細藻類は、増殖の際、炭素源と同時に窒素源を必要とし、光合成と連動した同化的窒素代謝により、C:N がおよそ 100:15 の割合で NO₃⁻ および NO₂⁻ を資

化しアミノ酸生合成へ利用する⁷⁾。微細藻類が排ガス中の NO_x を窒素源として利用できれば、微細藻類の培養系を用いた排ガス中 NO_x の生物的処理が可能となる。これまで、高等植物を利用した沿道排ガス中の NO_x 処理の例はあるが⁸⁾、微細藻類を用いた研究はこれまで行われていなかった。

そこで我々は、海産性緑藻 *Dunaliella tertiolecta* を用いて研究を行い、燃焼排ガス中の NO_x の主成分である一酸化窒素 (NO) を CO₂ と同時に生物的に処理できることを明らかにした⁹⁾。また、細胞内で処理された NO とほぼ同量の窒素含量の増加がみられたことから、*D. tertiolecta* は NO を窒素源として利用していることが明らかとなった¹⁰⁾。さらに本システムにより、昼夜の明暗周期条件下においても長期間安定に NO の連続処理が可能であることを示した⁹⁾。このように、海水で培養可能な微細藻類を用いることによって、沿岸部の火力発電所等の大規模な固定発生源から放出される、高濃度の NO_x を含む排ガス処理への応用が可能であることがわかった¹¹⁾。一方、気泡塔型リアクターを用いた微細藻類

による NO_x 処理システムは、小規模な施設にも設置が可能であることから、内陸部のボイラーや焼却炉等の固定発生源における排ガス処理にも応用できると考えられる。その際、微細藻類の培養には、海水ではなく、河川や湖沼の淡水を用いた方が有利である。そこで本研究では、数種の淡水性微細藻類について NO 処理能力を調べ、内陸部の小規模な固定発生源から放出される排ガス中の NO_x 処理への応用に向けた検討を行った。

2. 材料および方法

2.1. 使用藻株および培養方法

海産性緑藻 *D. tertiolecta* (ATCC 30929) は、modified f/2 medium¹³⁾ を、淡水性緑藻 *Chlamydomonas reinhardtii* (IAM C-238) および *Chlorella fusca* (IAM C-28) は、modified Bristol medium¹⁴⁾ を、淡水性ラン藻 *Anabaena variabilis* (NIES 23) は、medium 18³⁾ を培地として用いた。蛍光灯により白色光を連続的に照射 (15 W/m²) し、1% CO₂ を含む空気を 80 ml/min で通気しながら、27°C で3日間培養を行った。

微細藻類の細胞濃度を表す指標として、680 nm における濁度 (OD₆₈₀) を用いた。OD₆₈₀ の測定には、ダブルビーム式分光光度計 U-2000 (日立製作所) を使用した。また、これらの株の増殖は OD₆₈₀ の変化で測定し、乾重量 (dry wt.) に換算した。

2.2. NO 処理能力および光合成活性の測定

NO センサーは amiNO-2000 (Innovative Instruments)、DO センサーは OXEL-1 (World Precision Instruments) を用いた。これらのセンサーにエレクトロケミカルワークステーション BAS 100 B/W (BAS) を用いて一定電圧を加え、流れる電流を測定し、溶存 NO、溶存酸素濃度をそれぞれ求めた。溶存 NO および溶存酸素測定システムの概略を図 1 に示す。測定容器に NO センサーまたは DO センサー、液相部パージ用ガラスフィルターを取り付けた。測定はすべて 25°C で行った。測定容器内へのガスの通気は流速 50 ml/min で行った。

培養した藻細胞を遠心分離 (1,500×g, 25°C, 5 min) により回収し、培地で一回洗浄した後、再び遠心分離 (1,500×g, 25°C, 5 min) を行った。これにより得られた細胞を再度、新たな培地に懸濁し、*C. fusca* は 0.03 mg dry wt./ml、*D. tertiolecta* と *C. reinhardtii* は 0.15 mg dry wt./ml、*A. variabilis* は 0.35 mg dry wt./ml の細胞濃度になるように細胞懸濁液を調製した。微細藻類の種類によって細胞濃度が異なるのは、NO 処理速度、酸素発生速度を測定しやすくするためであり、結果は単位細胞量当たりで比較した。

NO 処理能力は以下の方法で測定を行った。測定容器に細胞懸濁液 10 ml を入れ、5% CO₂ (N₂ 中) による置換を行い、20 W/m² の白色光を照射した。続いて、300 ppm NO と 5% CO₂ (N₂ 中) の通気を行い NO を飽和させた。その後、ガスの通気を止め、溶存 NO 濃度の変化を NO センサーを用いて測定した。無細胞の系では溶存 NO 濃度は変化せず、細胞懸濁液では通気停止直後から溶存 NO 濃度は直線的に減少することから、この傾きを NO 処理速度 (mmol/s) とし、NO 処理

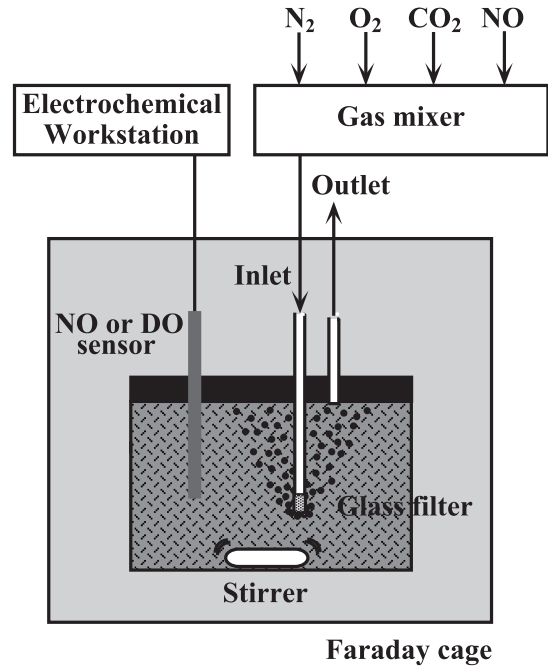


図 1. 溶存 NO・溶存酸素濃度測定システム。

能力の指標とした。

光合成活性は以下の方法で測定を行った。測定容器内に細胞懸濁液 5 ml を入れ、暗条件下で 5% CO₂ (N₂ 中) による置換を行った後、ガスの通気を止めて 20 W/m² の白色光を照射し、溶存酸素濃度の変化を測定した。細胞の光合成によって溶存酸素濃度は直線的に増加することから、この傾きを酸素発生速度 (mmol/s) として光合成活性の指標とした。

2.3. NO 処理システム

気泡塔型リアクター及び向流型エアリフトリアクターによる NO 処理システムの概略を図 2 に示す。気泡塔型リアクターでは、長さ 250 cm、内径 5.0 cm のガラス管の上下にシリコンゴム栓を取り付け、4 l の培地を入れた。リアクター下部から No. 2 のガラスボールフィルター 502G (木下理科工業) によりモデル排ガス (100 または 300 ppm NO, 15% CO₂ (N₂ 中) の混合ガス) を通気した。ステンレス管をリアクター上下に取り付け、それぞれガスの排気および培地のサンプリングを行った。向流型エアリフトリアクターでは、気泡塔型リアクター内部にドラフトチューブ (長さ 240 cm、内径 2.6 cm、外径 3.0 cm のガラス管) を設置した。ドラフトチューブ上部に図 2 に示すようなギャップを空け、ステンレス網をかぶせて Oリングではさんで固定し、培地とガスの分離を行った。リアクター下端には、ドラフトチューブの内側に No. 2 のガラスボールフィルター 1 個、外側に No. 4 のガラスボールフィルター 2 個がくるようにドラフトチューブを設置し、外側にモデル排ガス、内側に培地循環用ガス (15% CO₂ (空気中)) を通気した。ジェットエジェクター型リアクターでは、ガラス管下部にジェットエジェクター AURA JET type I (オーラテック) を設置し、ポンプで培地を 570 ml/min で循環させることによりモデル排ガスの微小気泡を発生

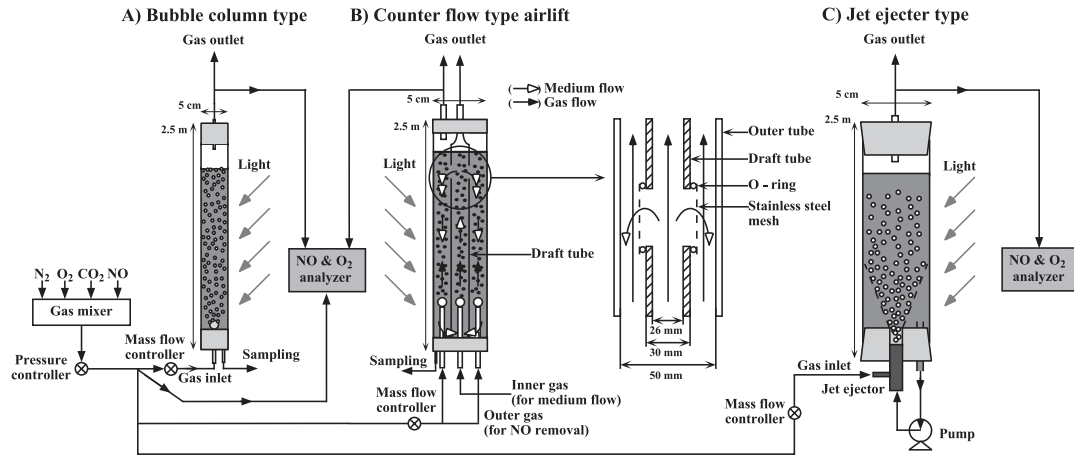


図 2. NO 処理システム。

させた。

各 NO 処理システムの評価は、25°C、30 W/m² (リアクター受光面の光強度) 白色光連続照射下において、モデル排ガスを流速50または 150 ml/min で通気しながら培養を行い、これらのリアクターの入口と出口の NO 濃度を非分散型赤外線式ガス分析装置 (ZRF, 富士電機) により測定し、NO 処理率を求めることにより行った。

3. 結果と考察

3.1. 淡水性微細藻類における排ガス中の NO 処理能力の比較

数種の淡水性微細藻類について、溶存 NO 測定システムを用いて NO 処理能力を調べ、これまで用いてきた海産性緑藻 *D. tertiolecta* との比較を行った。その結果、表 1 に示すように、緑藻 *C. fusca*, *C. reinhardtii*, ラン藻 *A. variabilis* はいずれも NO 処理能力を有し、中でも *C. fusca* が最も高い処理能力を持つことがわかった。また、光合成活性が高い微細藻類ほど、NO 処理能が高い傾向が見られた。

3.2. 淡水性微細藻類を用いた気泡塔型リアクターによる NO 処理

水に溶解しにくい NO を効率的に処理するためには、培地と通気するガスの接触時間が長いリアクターが必要である。気泡塔型リアクターは長い気液接触時間が得られ、光の利用効率も高いことが知られている⁹⁾。これまでの検討から *D. tertiolecta* を用いた場合、気泡塔型リアクターによって排ガス中 NO の60~70%を処理できる

表 1. 種々の微細藻類の NO 処理能力と光合成活性。

Organism	NO removal rate (mmol/s-g dry wt.)	O ₂ generation rate (mmol/s-g dry wt.)
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	2.17	177
<i>Chlorella fusca</i>	4.24	291
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	0.88	88
<i>Anabaena variabilis</i>	0.15	24

表 2. 気泡塔型リアクターによる NO 処理。

Strain	Flow rate (ml/min)	Inlet NO ^a (ppm)	NO removal (%)
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	150	100	43
		300	42
<i>Chlorella fusca</i>	150	100	46
		300	50

^a Gas composition was 100 or 300 ppm NO and 15% CO₂ in N₂.

ことがわかった⁹⁾。そこで、淡水性微細藻類を用いた場合にも気泡塔型リアクターによる NO 処理が可能であるかを調べた。まず、表 1 で処理能力の高かった *C. fusca*, *C. reinhardtii* を用いて気泡塔型リアクターによる NO 処理を行ったところ、表 2 に示すように、両者ともモデル排ガス中の100または 300 ppm の NO のうち、40~50%を処理することができた。両者は細胞レベルでの処理能力に大きな差があるにもかかわらず、気泡塔型リアクターによる NO 処理では同じ処理効率が得られた理由として、本リアクターでは、NO の培地中への溶解が処理における律速になっているためであると考えられる¹⁰⁾。また、*C. reinhardtii* は気泡塔型リアクターにより均一に培養できたものの、*C. fusca* は起泡分離現象によりリアクターの上部に濃縮されたため、均一な培養を行うことができなかった。よって、*C. fusca* は高い NO 処理能力を持つものの、気泡塔型リアクターによる安定な NO 処理には適していないことがわかった。

3.3. *Chlorella fusca* を用いた向流型エアリフトリアクターによる NO 処理

起泡分離を防ぐため、気泡塔型リアクターの内部にドラフトチューブを設けた向流型エアリフトリアクター¹⁰⁾を用いて NO 処理を行った。ドラフトチューブの上部に目の細かいステンレスの網を設置することによって、内外に通気するガスを隔離し、培地のみを循環させた。ドラフトチューブの内側に培地循環用ガスを通気することによって、図 2 の白い矢印で示したような培地の循環が起り、均一な培養を行うことができる。さらに、ド

表3. *C. fusca* を用いたエアリフト型リアクターによる NO 処理。

Inner flow rate ^a (ml/min)	Outer flow rate ^b (ml/min)	Inlet NO (ppm)	NO removal (%)
150	150	100	54
		300	56
350	150	100	62
		300	62

^a Inner gas composition was 15% CO₂ and 85% air.

^b Outer gas composition was 100 or 300 ppm NO and 15% CO₂ in N₂.

ラフトチューブの外側にモデル排ガスを通気する、向流型エアリフトリアクターとすることで、NO 処理が行われるドラフトチューブの外側の気泡の上昇速度を低く抑えて滞留時間を延長し、NO 処理を行った。

その結果、気泡塔型リアクターでは均一に培養ができなかった *C. fusca* を、向流型エアリフトリアクター内で均一に培養することができた。さらに、ドラフトチューブ内側のガス流速を上げたところ、NO 処理効率は60%以上に向上し、先ほどの気泡塔型リアクターと比較して、向流型エアリフトリアクターでは有意な処理効率の向上が認められた(表3)。一方、これまでの検討から、*D. tertiolecta* を用いて向流型エアリフトリアクターによる NO 処理を行った場合、90%以上の処理効率が得られた¹⁰⁾。向流型エアリフトリアクターにおいても、NO の培地中への溶解が、処理における律速になっている。今回は淡水培地を使用したので、同じガラスボールフィルターを用いた場合でも海水培地に比べて気泡が大きくなるため、淡水性の *C. fusca* を用いた場合の NO 処理効率は海産性の *D. tertiolecta* を用いた場合に比べて低かったと考えられる。このように、向流型エアリフトリアクターは処理効率向上の効果はあるが、気泡塔型リアクターと比べて構造が複雑になり、大型化が困難になることも考えると、実用には向いていないと考えられる。

3.4. *Chlorella fusca* を用いたジェットエジェクター型リアクターによる NO 処理

淡水性微細藻類による NO 処理では、通気するガスの気泡を小さくすることが、NO 処理効率の向上に最も重要な課題となる。そこで、より簡単な構造で微小気泡を発生させる方法として、ガスを水と共に小さいノズルを勢いよく通過させることにより、微小気泡を発生させるジェットエジェクターの利用を考えた。ジェットエ

表4. *C. fusca* を用いたジェットエジェクター型リアクターによる NO 処理。

Medium flow rate (ml/min)	Gas flow rate (ml/min)	Inlet NO ^a (ppm)	NO removal (%)
570	50	100	80
		300	75
570	150	100	57
		300	53

^a Gas composition was 100 or 300 ppm NO and 15% CO₂ in N₂.

ジェクター型リアクターを作製し、*C. fusca* による NO 処理を行ったところ、表4に示すように、150 ml/min でガスを通気した場合には、向流型エアリフトリアクターと同程度の NO 処理率であったが、これは今回用いたジェットエジェクターでは、このガス流速において十分に小さい気泡が生成されないためであった。そこで、ガス流速を 50 ml/min としたところ微小な気泡が生成し、NO 処理率を80%にまで向上させることができた。今回はカラム型リアクターに使用するため、非常に小型のジェットエジェクターを用いたので、ガス流速を上げることができなかったが、リアクターの規模がもう少し大きくなれば、微小な気泡を大量に発生させることができるジェットエジェクターも開発されている。実的なより大型の NO 処理システムには十分適用できる方法であると考えられる。

以上の結果より、排ガス中 NO の処理に淡水性微細藻類を利用できることが示された。今後は、実際の固定発生源の施設規模や NO_x の発生量を基に、本処理システムの設置や運転にかかるコストの計算を行い、排出基準を達成するためのリアクターの形状や規模についてさらに検討していく必要があると考えられる。東南アジア諸国では、近年排ガスに含まれる NO_x による環境汚染が深刻化している。その国の気候にあった微細藻類を探索し、その培養と NO 処理に適したリアクターを開発することにより、微細藻類を利用した排ガス処理技術は、これらの国々でも有望な環境浄化技術になると考えられる。

文 献

- Ike, A., N. Toda, T. Murakawa, H. Nagase, K. Hirata, and K. Miyamoto. 1998. Algal CO₂-fixation and H₂ photoproduction, pp. 311-318. In O.R. Zaborsky (ed.), BioHydrogen, Plenum Press, New York, U.S.A.
- Ike, A., H. Kawaguchi, H. Hirata, and K. Miyamoto. 2001. Hydrogen photoproduction from starch in algal biomass, pp. 53-61. In J. Miyake, T. Matsunaga, and A.S. Pietro (ed.), Biohydrogen II, Pergamon.
- Inthorn, D., H. Nagase, Y. Isaji, K. Hirata, and K. Miyamoto. 1996. Removal of cadmium from aqueous solution by the filamentous cyanobacterium *Tolypothrix tenuis*. J. Ferment. Bioeng. 82: 580-584.
- Kawaguchi, H., H. Nagase, K. Hashimoto, S. Kimata, M. Doi, K. Hirata, and K. Miyamoto. 2002. Effect of algal extract on H₂ production by a photosynthetic bacterium *Rhodobium marinum* A-501: Analysis of stimulating effect using a kinetic model. J. Biosci. Bioeng. 94: 62-69.
- Miyamoto, K., O. Wable, and J.R. Benemann. 1988. Vertical tubular reactor for microalgae cultivation. Biotechnol. Lett. 10: 703-708.
- Miyamoto, K., H. Nagase, and K. Hirata. 2001. Microalgal biotechnology for clean environments, pp. 87-96. In H. Kojima and Y.K. Lee (ed.), Photosynthetic Microorganisms in Environmental Biotechnology, Springer.
- 宮本和久, 永瀬裕康, 平田收正. 2002. 排ガス中の窒素酸化物の除去, pp. 876-880. 微生物利用の大展開. エヌ・ティー・エス.
- 森川弘道. 2000. 植物利用による環境修復—ファイトレメディエーション—, pp. 47-94. 植物による環境負荷低減技術. エヌ・ティー・エス.
- Nagase, H., K. Yoshihara K. Eguchi, K. Yokota, R. Matsui, K. Hirata, and K. Miyamoto. 1997. Characteristics of biological

- NOx removal from flue gas in a *Dunaliella tertiolecta* culture system. J. Ferment. Bioeng. 83: 461–465.
- 10) Nagase, H., K. Eguchi, K. Yoshihara, K. Hirata, and K. Miyamoto. 1998. Improvement of microalgal NO removal in bubble column and airlift reactors. J. Ferment. Bioeng. 86: 421–423.
 - 11) 永瀬裕康, 宮本和久. 1998. 微細藻類を用いた NOx 処理システム. ケミカルエンジニアリング. 43: 207–212.
 - 12) Nagase, H., K. Yoshihara, K. Eguchi, Y. Okamoto, S. Murasaki, R. Yamashita, K. Hirata, and K. Miyamoto. 2001. Uptake pathway and continuous removal of nitric oxide from flue gas using microalgae. Biochem. Eng. J. 7: 241–246.
 - 13) Yoshihara, K., H. Nagase, K. Eguchi, K. Hirata, and K. Miyamoto. 1996. Biological elimination of nitric oxide with carbon dioxide from flue gas by marine microalga NOA-113 cultivated in a long tubular photobioreactor. J. Ferment. Bioeng. 82: 351–354.
 - 14) Watanabe, A. 1960. List of algal strains in collection at the Institute of Applied Microbiology, University of Tokyo. J. Gen. Appl. Microbiol. 6: 283–292.