

二氧化碳直转生物质能的技术途径：比较与新设想

蒋稼欢*、王静

生物流变科学与技术教育部重点实验室，生物工程学院，重庆大学，400044

摘要：将二氧化碳(CO₂)转化成有用生物物质尤其是生物燃料的新技术设想，一石二鸟式地直奔破解温室气体压力与能源危机这些全球社会可持续生存面临的重大问题，应该迫切地列为当务之急的研发主题之一。在利用光合机制实现 CO₂ 直接转化为有用生物物质的研究热点中，已有多条技术途径分别在作出不断的推进。例如，从基因重组光合生物角度的生物技术途径，代表性的，如美国 UCLA 大学 James C Liao 研究组的工作；针对光合作用功能单元的生物包封(bioencapsulation)途径，有意义的工作，如比利时 Namur 大学苏宝连研究组利用合成硅胶材料原位包埋光合作用器官的系列研究，等等。本文对这些技术途径作简要述评(优势、复杂度、转化效率与现实度以及可能存在的技术瓶颈)，结合作者实验探索提出一种从微流控技术角度出发的光合暗反应仿生策略及 CO₂ 直转生物质能的新技术途径设想。

关键词：温室气体、生物能源、碳转化、光合暗反应、微流控技术

1· 现有二氧化碳直转生物质能主要技术途径简评

全球化石能源的接近耗尽与价格的不断攀升，及其燃烧产物二氧化碳(CO₂)温室效应对人类生存的严重威胁，世界各国与地区都在为自己的未来经济发展寻求新能源与低碳化的出路。目前，能源生产的多元化，碳捕获与封存(Carbon Capture & Storage, CCS)，似乎是全球各主要发达与发展中国家应对上述两大严重挑战所采取的主要策略。但是，这两大策略下的各种具体技术途径中，能够同时解决能源与温室效应的，尚存在许多争论，有许多方案往往顾此失彼，对前者的解决方案，达不成对后者的消弭。

在各种生物能源生产的技术途径中，仿照或利用光合作用途径，将二氧化碳(CO₂)直接转化成有用生物物质尤其是生物质能的新技术设想^[1-3]，能够一石二鸟式地直奔破解温室气体压力与能源危机这些全球社会可持续生存面临的重大问题，正在引起诸多学者与研究机构的强烈兴趣。

在利用光合机制实现 CO₂ 直接转化为有用生物物质的研究热点中，有以下两条突出途径分别在作出不断的推进：

一是基因重组光合生物的生物技术途径。这方面具有代表性的，如美国 UCLA 大学 James C Liao 研究组的工作^[4-5]。他们最新发表的工作是对一种野生型蓝细菌——细长集球藻(*Synechococcus elongatus*) PCC7942 进行基因重组改造，使之直接利用 CO₂ 来生产目标生物燃料——异丁醛以及异丁醇。在该工作中，他们相对好地克服了之前利用光合生物生产生物燃料如乙醇^[6]中的两个主要障碍——产物累积浓度的细胞毒性，以及低产率。前者通过改造合成途径产出异丁醛这种具有较低的沸点(63°C)以及高气体压力(66 mm Hg @4.4°C)的产物，容易从微生物培养过程中逸出从而实现低成本的分离回收；后者则通过过表达 Rubisco(核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶/加氧酶)以固定更多大气 CO₂ 来实现。虽

然由异丁醛向下游生产的异丁醇仍旧克服不了累积毒性，但是他们作出这样基因重组改造的细长集球藻 PCC7942 能够以 6,230 μg l⁻¹ h⁻¹ 的产率产出异丁醛，细菌存活天数达 8 天。虽然这样的产率还不能达到工业级放大的生产的要求，但这与以前报道蓝细菌如球形红假单胞菌(*Rhodobacter sphaeroides*)与荚膜红假单胞菌(*Rhodobacter capsulatus*)生产乙醇^[7-8]或微藻生产脂类^[9-10]的产率相比已有较大提高，尤其是可旁避从 CO₂ 到非生物燃料之间常规工艺处理带来高昂成本的许多中间步骤。

二是光合作用功能单元的生物包封(bioencapsulation)途径。早期包封生物光合单元的工作主要集中在采用有机聚合物基质如聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、牛血清白蛋白(BSA)、聚乙烯醇(PVA)与聚砜，等^[11]，例如将叶绿素 a(chl a)包封在一种生物聚合物薄膜中，然后沉积在 SnO₂ 电极上，来模拟光-电转换反应^[12-13]。但是这类聚合物即使内部形成了物理或化学的交联网络，也表现出许多严重不足，如热稳定性不够、力学强度差，在生物液体环境中要发生膨胀。

为了克服这些不足，人们转而采用无机材料来包封生物光合单元，发展出如 NiO-chl a 杂合光学材料^[14]，硅胶-表面活性剂层状复合的间孔薄膜包封叶绿素并涂在 ITO 电极上^[15]，直接吸附 chl a 于锂蒙脱石(hectorite)^[16]或膨润土(bentonite)^[17]或 MCM-41^[18]或 FSM^[19]中，等。进一步，在这些无机基质中也尝试包封更大的光合功能单元，如光转导蛋白^[20]、光捕获中心^[21]。

虽然许多生物包封技术途径都可使起固定作用的基质形成在生物功能成分周围，但是由于离体光合器官的极脆弱性，新近的进展特别强调，包封基质与所包封的生物功能成分之间在作出原位处理时，要求基质或者其前体物是生物相容的，应不损坏所包封在的生物成分的功能及其结构；而且为了在同一基质中同时实现光反应与碳反应，基质的透光性(因而可利用光能)与孔隙度(为反应成分提供扩散空间)尤其重要。研究实践中，人们发现硅胶材料是一种包封生物光合单元的相对适宜材料，它容易通过前体聚合，聚合体的孔隙度也容易在合成时调节，不但有较高的力学强度、化学耐蚀性，而且是可透光的^[22]。在硅胶中已经有工作尝试包封植物细胞^[23-24]，以及将光合单细胞藻包封在硅胶中以实现 astaxanthin 的连续产出^[25]。但是研究发现，硅藻(diatoms)会与基于硅胶的包封基质网络发生相互作用，使包封在这种细胞周围的硅胶网络全部溶解^[26]。这方面，比利时 Namur 大学学者苏宝连领导的研究小组，在利用合成硅胶材料原位包埋光合作用器官包括类囊体^[27]与叶绿体^[28]以及全细胞如蓝细菌^[29-30]、微藻^[31-32]与拟南芥细胞^[33]开展的一系列研究，并在去年 Chem Commun 上发表的综述^[34]中，提出了他们试图采用这种生物包封途径来实现能量转换与 CO₂ 同化的展望。

大自然安排在叶绿体这种仅数微米空间之内行使的光合作用，是前后紧密衔接的几乎集成为一体的两个过程——光反应与碳反应(或称暗反应/Calvin Cycle/C3

反应)^[35-36]，其中相对固态的类囊体上实现的光-电子转换(光反应)直接地启动着周围液态悬浮间质中的碳反应^[35]。显然，上述两条技术途径，均以大自然“活”的光合功能器官/细胞为“介质”，可以认为是“笼统”地操控包含这两个反应过程的所有相关复杂的生理过程(包括光呼吸)。这虽然很好地利用了大自然现有的光合作用全过程，但要在维持“活”的复杂生理过程条件下，即使不计“维持”开销，也未见得能实现如人所愿的高效率 CO₂ 固定与同化率。因为在生理条件下将光反应与碳反应“绑”在一起时，启动此两全反应的起点在于光能利用，而对于“活”在现今环境中的光合植物，其能所利用的太阳能效率，如朱新广等^[37]所曾专门估计的，目前大气 CO₂ 浓度水平(380ppm)下 C3/C4 植物的光合作用最大效率分别为 4.6% 与 6%。可见，姑且不论基因重组途径的复杂性以及维持生命过程的总体开销，将光反应与碳反应“绑”在一起的，利用“活”的“完整”光合器官的途径，后续碳反应转化为特定有用物质的效率必将是大为受到限制的。

2· 仿生碳反应技术途径的设想

我们认为，将光反应与碳反应拆解开来，重组该两反应过程中更为“底层”的组件，使之成为“专线”专门朝着目标产物运行反应循环，同时也寻求可能实现效率至高的两类反应系列中特定路径的集成途径，应成为当选的新的重要工程策略或途径。

事实上，光合作用过程的工程仿生应用，在光反应侧面，已经在实践着这种策略。例如，人们利用光反应阶段类囊体上从捕获光子向电子转换过程中所能体现高效的各种机巧，使之独立出来，构建出许许多多足以让人耳目一新的光电解技术^[38-47]。但是，文献中，与在光反应阶段人们从不同学科背景投入的关注度及所形成的成果的丰富度相比，拆解光合作用生产线上后端以实现 CO₂ 转化的碳反应过程的工程化技术研究进展还相形见绌。

为什么光反应侧面与碳反应侧面之间的工程化利用深入度上有差别？其原因值得推敲。我们认为，叶绿体这个仅仅数十纳升级体积中实现的碳反应过程面临着与光反应过程十分不同的特点：

第一、光反应可由光直接穿透到类囊体光捕获蛋白机构上来驱动，是一种光与相对固态的蛋白质之间的光电转化。而碳反应(卡尔文循环反应)，则是一个由 13 个反应组成的酶促级联反应；其基本过程需要以固定 CO₂ 为前提，涉及以液相为环境，以包括 Rubisco 在内的各种相关酶为媒介，能量物质如 ATP/NADPH 与底物如 RuBP(1,5-二磷酸核酮糖)的输入，产物如 3-磷酸丙糖从反应级联上的前后脱离与结合或输出，因而这些气/液/固三态物质在此仅数十纳升体积的紧凑空间中存在着显著的微纳流动行为，包括浓度参数在内的物质分布与流动扩散规律应深刻地影响着这一系列酶促反应的进程。

第二、就 Rubisco 固定 CO₂ 这一过程，大自然进化所形成的机制很是拐弯抹脚。例如 C3 植物上以 Rubisco 这种酶来固定时，还需要以它的活化酶来激活，而 Rubisco 活化酶在起激活作用时又要消耗 ATP 能量，在叶绿体内部此能量只能依赖于类囊体光反应产物。而 C4 植物对 CO₂ 的固定，要在叶肉细胞内专门从事，然后转运到附近“数十微米尺度”之遥的维管束鞘细胞内再运行 C3 那样的过程。

在 C3 植物的 CO₂ 固定上，还存在着一个更为矛盾

的行为，即 Rubisco 酶既催化羧化反应，同时又催化加氧反应，这种双功能作用造成它的“两面派”特性，一方面固定大气中的 CO₂，另一方面又与 O₂ 结合驱释出 CO₂。加上这种酶转换数低(真核生物 Rubisco 的 K_{cat} 约为 3~5 s⁻¹)，催化效率有限^[23]。因此，这种酶在 C3 植物生理条件下对 CO₂ 的总体固定效率是很低的^[48]。

无疑，仅仅提这两方面的特点，也足以体现出碳反应过程的复杂性：其中的嵌套反应甚多，产物之间甚至还有人们对效率期望所不情愿发生的“倒退”反应；且不去深究此过程中的能量耗费问题，CO₂ 固定与后续反应及物质流在如此精微时空上配布机制，显然也给我们以此大自然进化机制为“榜样”来实施碳转化的具体技术提出带来难度与挑战。

但是，针对卡尔文循环反应级联的拆解之可行，其背景理由在于：

生命活体运行过程中的卡尔文循环，是为了维持生理及生存需要而运转的，该循环上的每一步反应因而而是被以生命活动各种途径需要而统一起来的。而且，已经显著地引起我们人类注意的是，生命活动在不同的生境中对这种统一性也早已进化出不同的实现形式：

(1) 植物界实现卡尔文循环最基本的 C3 途径，实质上是一种在叶绿体液态间质的微纳尺度空间上将 CO₂ 固定与后续碳转换反应集于一体的过程。

(2) 在 C4 植物(如甘蔗、玉米)，那些在干旱等相对恶劣环境胁迫下生长的植物中，则进化成哈奇—斯莱克(Hatch-Slack)途径^[49]：将 CO₂ 固定和卡尔文循环这两个环节以数十微米的间隔在空间上错开，分别在叶肉细胞与维管束鞘细胞中实现，并通过胞间连丝的渠道实现这两个环节的输送联系。

(3) 而那些有着膨大肉质叶子的植物(如凤梨、仙人掌)在叶肉细胞中所行使的景天酸循环(Crassulacean acid metabolism, CAM)^[50]，则是以控制叶片上气孔开放的时序方式来错开 CO₂ 固定和卡尔文循环这两个环节，每一环节的运行在时序上被配置为适应昼/夜交替的 12 个小时。

显然，在碳固定与转化这一个过程中，大自然在生物界中针对不同情形，分别采取了对其中主要环节实施时空上紧致集成或者适当分隔运行的不同策略，虽然这样的分隔可能在化学运转或者能量消耗上带来差异。这一点，在 C4 光合作用可以在单个双态叶绿体的光合细胞中实现更可以进一步得到印证^[51-53]：在中亚与中东半干旱与盐碱地极端温度下生长的三种藜科属 C4 植物(*Bienertia cycloptera*, *Bienertia sinuspersici*, *Suaeda aralocaspica*)通过将叶绿体与光合作用酶分隔在单个细胞的不同腔室区域，实现 C4 光合作用过程，且有两种在空间上不同的分隔方式：*Bienertia* 细胞内分隔有周围腔室与中央腔室，而 *S. aralocaspica* 则在细胞内分隔成近端腔室与远端腔室。事实上，大自然已经进化出许许多多的 CO₂ 浓聚机制(CCM, CO₂-concentrating-mechanism)^[54]。

这无不启示我们要进一步深究：可否拆解处于卡尔文循环这条反应级联途径上的反应？而且每一个反应步骤可否提高到适当大的产率，以推动下一个反应，并使最后反应的产率达到最大？

也许，如果我们不深刻领会大自然进化所形成的各种光合作用的过程布局，至少在针对 CO₂ 固定这一点上大自然所赋予不同植物或细菌或藻类在空间与时间上的结构布局，以及，如果我们不去联系在 1990 年代所发展起来的微纳流控技术(Microfluidics & Nanofluidics)

[55]与生命科学问题紧密结合的目前进展的话,还不曾设想去如何离体模仿它们。但是,近来生物微纳流控技术领域的一系列研究进展已经可以让我们去作出这类设想并付诸研究实践的时候了。

对此,我们正在尝试微流控技术途径来拓展这一“相形见绌”侧面的技术基础认识。在整个思路中,我们准备实施这样一种策略,主张从拆解卡尔文循环反应入手,瞄准其中 CO₂ 固定及其该循环反应的初步转化反应这两个关键环节,在微流控液滴生成与操纵下,构建出一种实现 CO₂ 固定并初步转化生成起始有用物质的微流控碳转化器。

3·初探中的微流控碳转化实验

作为上述技术思路的开始性工作,我们正在以微流控技术方式来实施卡尔文循环反应的拆解及微流控碳转化器构建。在这种技术思路中,将碳反应阶段的靠前步骤,即从 CO₂ 的固定到形成 3-磷酸丙糖 (PGA),从光合作用全过程中拆解出来,仿照 C4 植物哈奇-斯莱克途径等那样的空间分隔,在微流控装置内的微液滴操纵工艺条件下,实现流程化的碳固定并转化的基本过程,从而发展出一种可称为微流控碳转化器的原型装置。

基于我们已掌握的 PDMS (聚二甲基硅氧烷) 微丝模塑工艺^[56-57],可以很方便地制作出如图1所示的 PDMS 微通道芯片,并可如图2所示的自主开发的实验设备(见图2)上开展微流控液滴的生成与操纵实验(图3示出典型的实验情况)。该实验系统围绕 Leica DMI 4000B 显微镜系统,构建有针对微通道(阵列)装置的微流动压力控制与温度控制功能模块,结合使用这些模块,可以让我们实施微通道中液样的浓度梯度形成、固态化、通道内微点图型化等操纵过程。

如图4所示意的,是一个正在试验中的微流控碳转化器原型装置示意方案。其构造过程简要如下:在以 10□1 组分混合的 PDMS (Sylgard 184, 美国道康宁公司) 预聚物 1ml 中,混入 50μl【Rubisco 酶/Rubisco 活化酶/Mg²⁺】(三者按 0.5mg(0.05U)/L+ 0.1mg(0.05U)/L+20mmol/L 配比, Sigma-Aldrich),按微丝模塑工艺浇铸在玻片上,在常温下干化,抽除微丝后,适当封闭微通道端部(芯片边部)后,形成微流控碳转化器单元,单元与单元之间的流控互联可扩展成面积更大的实验装置。我们的起始实验是采用 8x8 十字交叉微通道阵列构成的网络单元,其中微通道直径为 60μm,微通道有效长度 10mm,单元片厚度 4mm。将这样构成的网络单元,作为一种微流控碳转化器初始原型。

初步实验中,将这种单元微装置置于微流控实验平台上作【RuBP+MgCl₂】流控(及液滴化)实验,测量在不同入流条件下,RuBP 在该网络单元出口通道中的消失速率。已知 RuBP 的一个发色团在 280nm 吸收峰,根据它的消失与否,可以测试相应酶的催化情况;并且,该发色团的消失速率,可很好地与 PGA 的出现速率(可用 ¹⁴CO₂ 来测试)匹配起来。图5是上述 8x8 微通道阵列单元中 RuBP 浓度在出口处随流动压差而发生变化的情况,提示入口处的压差对于网络单元中发生的催化反应(以及能够利用周围大气 CO₂ 的量)存在着制约,这种网络单元中的微流动条件如 15kPa 可能是一个拐点,从而也提示进一步的实验应朝着流控液滴化的技术方向来优化实验。

誌謝：

本文工作受到国家自然科学基金面上项目“二氧化

碳捕获及碳转化的微流控途径探索”(No.21176272),以及国家自然科学基金面上项目(No.30870607, No.39970202)与国家科技部国际科技合作重点项目(No.2005DFA00190)以及“111 计划”(B06023)资助。作者感谢李晓红教授在他重庆大学领导工作期间对于本文思路的有益指导与鼓励。

参考文献

- [1] Toshiyasu Sakakura, Jun-Chul Choi, and Hiroyuki Yasuda: Transformation of Carbon Dioxide, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2365-2387; John Sheehan: Engineering direct conversion of CO₂ to biofuel, *Nature Biotechnology*, Vol.27(12): 1128-1129,2009.
- [2] Silvia M. Glueck, Selcuc Gümüş, Walter M. F. Fabian and Kurt Faber: Biocatalytic carboxylation, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 313-328.
- [3] Z. Jiang, T. Xiao, V. L. Kuznetsov and P. P. Edwards: Turning carbon dioxide into fuel, *Phil. Trans. R. Soc. A*, Vol. 368 (1923): 3343-3364, 2010
- [4] Atsumi, S., Hanai, T. & Liao, J.C.: Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. *Nature*, 451, 86-89 (2008).
- [5] Shota Atsumi, Wendy Higashide & James C Liao: Direct photosynthetic recycling of carbon dioxide to isobutyraldehyde using photosynthesis, *Nat. Biotechnol.*, 2009, 27, 1177-1180.
- [6] Atsumi, S., Hanai, T. & Liao, J.C.: Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. *Nature*, 451, 86-89 (2008)
- [7] Wahlund, T.M., Conway, T. & Tabita, F.R.: Bioconversion of CO₂ to ethanol and other products. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 41, 1403-1406 (1996).
- [8] Deng, M.D. & Coleman, J.R.: Ethanol synthesis by genetic engineering in cyanobacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 523-528 (1999).
- [9] Huntley, M.E. & Redalje, D.G.: CO₂ mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal. *Mitig. Adapt. Strategies Glob. Change*, 12, 573-608 (2006).
- [10] Chisti, Y.: Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends Biotechnol.* 26, 126-131 (2008).
- [11] A. Avramescu, R. Rouillon and R. Carpentier: Potential for use of a cyanobacterium *Synechocystis* sp. immobilized in poly(vinylalcohol): Application to the detection of pollutants, *Biotechnol. Tech.*, 1999, 13, 559-562. A. Blanco, B. Sanz, M. J. Llama and J. L. Serra: Biosorption of heavy metals to immobilised *Phormidium laminosum* biomass. *J. Biotechnol.*, 1999, 69, 227-240.
- [12] T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima and K. Honda: Highly efficient quantum conversion at chlorophyll a-lectin mixed monolayer coated electrodes, *Nature*, 1979, 277, 638-640.
- [13] I. Inamura, H. Ochiai, K. Toki and T. Araki: photoelectrochemical study of chlorophyll- α -PVA complex film on SnO₂ electrode, *Chem. Lett.*, 1984, 1787-1790.
- [14] Z. Mehraban, F. Farzaneh and A. Shafiekhani: Synthesis and characterization of a new organic-inorganic hybrid NiO-chlorophyll-a as optical material, *Opt. Mater.*, 2007,29, 927-931.
- [15] H. Furukawa, N. Inoue, T. Watanabe and K. Kuroda: Energy Transfer between Chlorophyll Derivatives in Silica Mesostructured Films and Photocurrent Generation, *Langmuir*, 2005, 21, 3992-3997.

- [16] A. Ishii, T. Itoh, H. Kageyama, T. Mizoguchi, Y. Kodera, A. Matsushima, K. Torii and Y. Inada: Photostabilization of chlorophyll a adsorbed onto smectite, *Dyes Pigm.*, 1995, 28, 77–82.
- [17] Y. Kodera, H. Kageyama, H. Sekine and Y. Inada: Photo-stable chlorophylls conjugated with montmorillonite, *Biotechnol.Lett.*, 1992, 14, 119–122.
- [18] Z. Mehraban and F. Farzaneh: MCM-41 as selective separator of chlorophyll-a from [beta]-carotene and chlorophyll-a mixture, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, 88, 84–90.
- [19] S. Takagi, M. Eguchi, D. Tryk and H. Inoue: Porphyrin photochemistry in inorganic/organic hybrid materials: Clays, layered semiconductors, nanotubes, and mesoporous materials, *J. Photochem.Photobiol., C*, 2006, 7, 104–126.
- [20] Z. Chen, L. Samuelson, J. Akkara, D. Kaplan, H. Gao, J. Kumar, K. Marx and S. Tripathy: Sol-Gel Encapsulated Light-Transducing Protein Phycoerythrin: A New Biomaterial, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1779–1783.
- [21] I. Oda, K. Hirata, S. Watanabe, Y. Shibata, T. Kajino, Y. Fukushima, S. Iwai and S. Itoh: Function of Membrane Protein in Silica Nanopores: Incorporation of Photosynthetic Light-Harvesting Protein LH2 into FSM, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 1114–1120.
- [22] J. Livage, T. Coradin and C. Roux: Encapsulation of biomolecules in silica gels, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, 13, R673–R691.
- [23] G. Pressi, R. Dal Toso, R. Dal Monte and G. Carturan: Production of enzymes by plant cells immobilized by sol-gel silica, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, 26, 1189–1193.
- [24] K. Baerenfaller, J. Grossmann, M. A. Grobei, R. Hull, M. Hirsch-Hoffmann, S. Yalovsky, P. Zimmermann, U. Grossniklaus, W. Gruissem and S. Baginsky: Genome- Scale Proteomics Reveals Arabidopsis thaliana Gene Models and Proteome Dynamics, *Science*, 2008, 320, 938–941.
- [25] D. Fiedler, U. Hager, H. Franke, U. Soltmann and H. Böttcher: Algae biocers: astaxanthin formation in sol-gel immobilised living microalgae, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 261–266.
- [26] C. Gautier, J. Livage, T. Coradin and P. J. Lopez: Sol-gel encapsulation extends diatom viability and reveals their silica dissolution capability, *Chem. Commun.*, 2006, 4611–4613.
- [27] Christophe F. Meunier, Pierre Van Cutsem, Young-Uk Kwon and Bao-Lian Su: Thylakoids entrapped within porous silica gel: towards living matter able to convert energy, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 1535–1542.
- [28] Meunier C. F., Van cutsem P., Su B.-L.: Thylakoids and chloroplasts entrapped into porous silica gel, *XVIIth International Conference on Bioencapsulation*, Groningen, Netherlands ; September 24-26, 2009
- [29] Joanna Claire Rooke, Alexandre Léonard, Hugo Sarmiento, Jean-Pierre Descy and Bao-Lian Su: Photosynthesis within porous silica gel: viability and activity of encapsulated cyanobacteria, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 2833–2841.
- [30] Joanna Claire Rooke, Alexandre Léonard and Bao-Lian Su: Targeting photobioreactors: Immobilisation of cyanobacteria within porous silica gel using biocompatible methods, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 1333–1341
- [31] Rooke J., Léonard A. and Su B.-L.: Photosynthetic algae entrapped in silica in the quest for novel bioreactors, *XVIIth International Conference on Bioencapsulation*, Groningen, Netherlands ; September 24-26, 2009;
- [32] Joanna Claire Rooke, Alexandre Léonard, Hugo Sarmiento, Christophe F. Meunier, Jean-Pierre Descy and Bao-Lian Su: Novel photosynthetic CO₂ bioconverter based on green algae entrapped in low-sodium silica gels, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 951–959
- [33] Christophe F. Meunier, Joanna C. Rooke, Alexandre Léonard, Pierre Van Cutsem and Bao-Lian Su: Design of photochemical materials for carbohydrate production via the immobilisation of whole plant cells into a porous silica matrix, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 929–936
- [34] Christophe F. Meunier, Joanna C. Rooke, Alexandre Léonard, Hao Xie and Bao-Lian Su: Living hybrid materials capable of energy conversion and CO₂ assimilation, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 3843–3859
- [35] Melvin Calvin: The path of carbon in photosynthesis, *Nobel Lecture*, December 11, 1961.
- [36] Christine A. Raines: The Calvin cycle revisited, *Photosynthesis Research*, 75: 1–10, 2003.
- [37] Xin-Guang Zhu, Stephen P Long and Donald R Ort: What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass? *Current Opinion in Biotechnology*, 2008, 19:153–159
- [38] Houston Byrd, Elena P. Suponeva, Andrew B. Bocarsly & Mark E. Thompson: Photocurrent generation in metal bisphosphonate multilayer thin films, *Nature*, 380, 610 – 612, 18 April 1996.
- [39] Shunichi Fukuzumi: Development of bioinspired artificial photosynthetic systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 2283 – 2297, 2008
- [40] Siebbeles, L.D.A.; Huijser, A.; Savenije, T.J.: Effects of molecular organization on exciton diffusion in thin films of bioinspired light-harvesting molecules, *Journal of Materials Chemistry*, 19(34): 6067-6072, 14 Sept. 2009
- [41] Kaschak DM, Johnson SA, Waraksa CC, et al.: Artificial photosynthesis in lamellar assemblies of metal poly(pyridyl) complexes and metalloporphyrins, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol.185-186: 403-416, MAY 1999
- [42] Gary F. Moore, Michael Hamburger, Miguel Gervaldo, Oleg G. Poluektov, Tijana Rajh, Devens Gust, Thomas A. Moore and Ana L. Moore: A Bioinspired Construct That Mimics the Proton Coupled Electron Transfer between P680⁺⁺ and the TyrZ-His190 Pair of Photosystem II, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (32), 10466–10467, 2008.
- [43] Leif Hammarström, Sharon Hammes-Schiffer: Artificial Photosynthesis and Solar Fuels, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42 (12), 1859–1860.
- [44] M. R. Wasielewski, Self-Assembly Strategies for Integrating Light Harvesting and Charge Separation in Artificial Photosynthetic Systems, *Acc. Chem. Res.* 42, 1910-1921, 2009.
- [45] G. Charles Dismukes, Robin Brimblecombe, Greg A. N. Felton, Ruslan S. Pryadun, John E. Sheats, Leone Spiccia and Gerhard F. Swiegers: Development of Bioinspired Mn₄O₄-Cubane Water Oxidation

- Catalysts: Lessons from Photosynthesis, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42 (12), pp 1935–1943.
- [46] Andrea Listorti¹, James Durrant¹ & Jim Barber: Artificial photosynthesis: Solar to fuel, *Nature Materials*, 8, 929 – 930, 2009.
- [47] Victoria Flexer and Nicolas Mano: From Dynamic Measurements of Photosynthesis in a Living Plant to Sunlight Transformation into Electricity, *Anal. Chem.*, 82 (4): 1444–1449, 2010.
- [48] Parry MAJ, Madgwick PJ, Carvalho JFC, Andralojc PJ: Prospects from increasing photosynthesis by overcoming the limitations of Rubisco. *J Agric Sci*, 145: 31–43, 2007.
- [49] Edwards, E.; Smith, S. Phylogenetic analyses reveal the shady history of C₄ grasses. *PNAS*, 107: 2532-2537, 2010.
- [50] Huang NC, Li CH, Lee JY, Yen HE: Cytosine methylation changes in the ice plant Ppc1 promoter during transition from C-3 to Crassulacean acid metabolism, *Plant Science*, Vol.178(1): 41-46, Jan 2010.
- [51] Voznesenskaya, E., Franceschi, V., Kiirats, O., Freitag, H. and Edwards, G.E.: Kranz anatomy is not essential for terrestrial C₄ plant photosynthesis, *Nature*, 414: 543-546, 2001.
- [52] Edwards, G.E., Franceschi, V.R., Voznesenskaya, E.V.: Single-cell C₄ photosynthesis versus the dual-cell (Kranz) paradigm. *Annu. Rev. Plant Biol.* 55: 173-196, 2004.
- [53] Chuong, S.D.X., Franceschi, V.R. and Edwards, G.E.: The cytoskeleton maintains organelle partitioning required for single-cell C₄ photosynthesis in Chenopodiaceae species. *The Plant Cell*, 18 (9) : 2207-2223, 2006
- [54] Price GD, Badger MR, Woodger FJ, Long BM: Advances in understanding the cyanobacterial CO₂-concentrating-mechanism (CCM): functional components, C_i transporters, diversity, genetic regulation and prospects for engineering into plants, *J Of Experimental Botany*, Vol.59(7): 1441-1461, 2008
- [55] George M. Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442, 368-373, 2006.
- [56] Y Jia, J Jiang, X Ma, et al. PDMS microchannel fabrication technique based on microwire-molding. *Chinese Science Bulletin*, 53 (24): 3928-3936, 2008.
- [57] 蒋稼欢, 马晓东, K.-L. Paul Sung: 一种十字交叉沟通微通道装置的液滴隔断生成能力, *中国科技论文在线* (<http://www.paper.edu.cn>), 2010-04-30

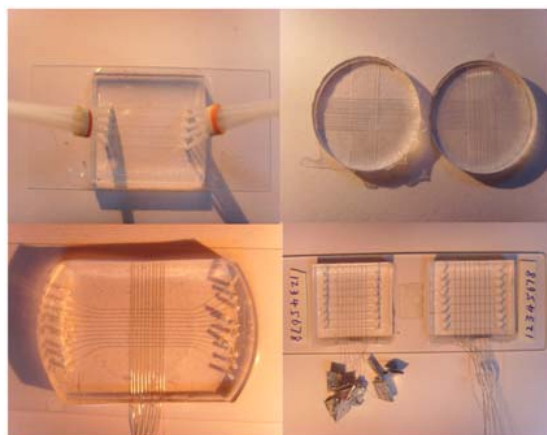
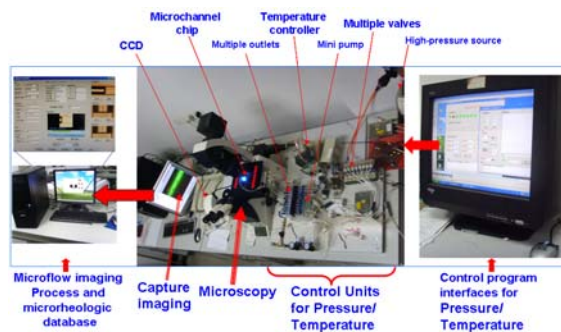


图1 微丝模塑法构建的微通道芯片示例



Experimental Technical Process for Microflow
图2 微流动观测与控制实验系统

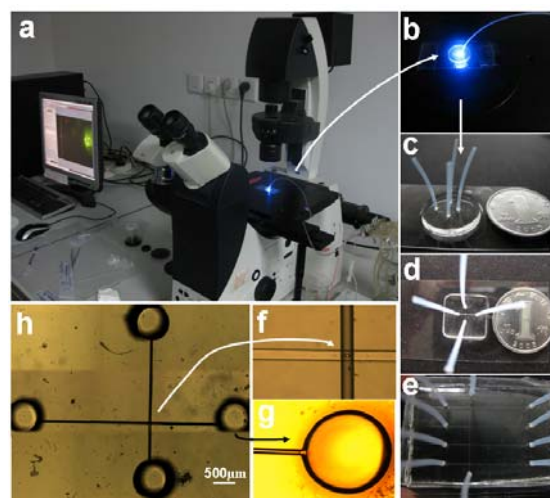


图3 液滴生成微通道装置实验
a 液滴生成实验；b-c 十字交叉沟通微通道装置；d-e 不同构型的十字交叉沟通微通道装置；f 十字交叉沟通通孔放大图（下层横向通道中灌注有液体）；g 通道端部的与外界软管接口处放大图；h 实验中所用十字交叉沟通微通道装置的显微放大图

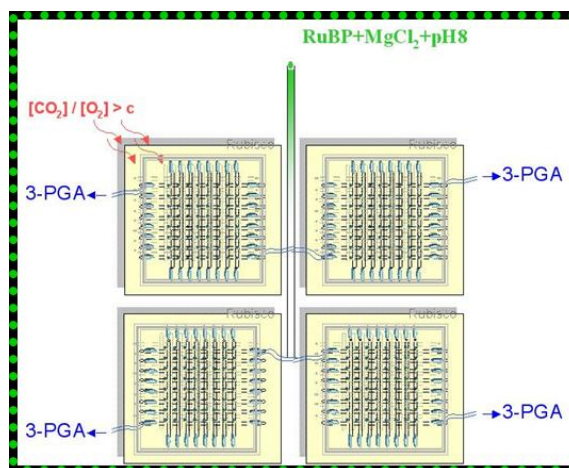


图4 微流控破转化器原型装置示意

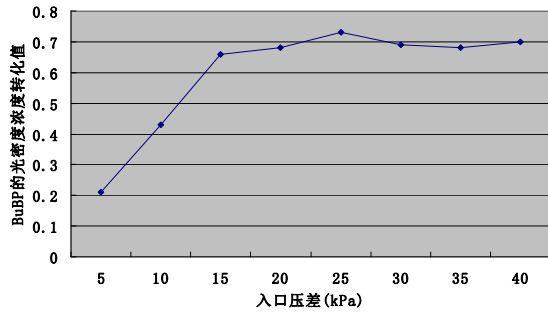


图 5 8x8 微通道阵列网络单元出口处 BuBP 浓度随入口压的变化