「省エネルギー・クリーン環境エネルギー技術」特集

バイオエネルギー
環境調和型水素製造技術について

三宅 淳

1. はじめに

化石燃料の使用による地球温室効果が懸念されている。しかし、エネルギー無くして人類の発展は望めない。昔ながらの自給自足に戻れとの考えもあるが、現実的とは言えない。問題は化石燃料に頼らないでいかにエネルギーを生産できるかである。

環境にとって一番良いのは地球上のエネルギーの総量を変化させないエネルギー生産方法である。地球上のエネルギーの源は太陽光だが、その流れを変えることによって、人間が利用できればよい。これまでも太陽光発電、風力発電、バイオマスの利用、などが研究されてきた。

太陽エネルギーあるいはそれから派生する自然エネルギーの一番の問題は、総量は膨大であるのに反して、密度が薄いことである。例えば太陽エネルギーであるが、地球に降り注ぐ総量としては 1.77×10^{14} kW と人間が利用するエネルギーの10万倍もある¹⁾。しかし、真昼の最も強力な日射でも1平米当たりの日射エネルギーは高々1 kW 程度にすぎない。太陽エネルギーを人間がエネルギー源として利用するには希薄なエネルギーに対応した変換技術が必要である(図1)。

この種の問題を解決するために考えられている方法の一つが光合成微生物を利用した水素生産技術である。光合成微生物は照射下において比較的簡単に水素を発生することができる。しかも自己増殖し、自らエネルギー変換組織を作り出すために、広大な面積を利用するにも簡単な方法で対応できる可能性がある。工場で作るものが少なく、資源とエネルギーの初期投入が少なく済むことが利点である。また、生物を用いた技術では再生不可能な資源をあまり用いず、環境汚染の廃棄物を生じに

図1 太陽光エネルギーの利用技術概念図

く。

水素は石油に代わる航空機、自動車などの燃料として期待されているものである。水素は単位重量当たりの燃焼熱が石油の3倍もあり、燃料として優れているだけでなく、燃えても水を生じるだけで環境を汚染しない、電力との相互変換が容易である、また化学工業にとっても重要な物質である、などの特徴を有し、次世代における燃料の有力な候補と考えられている。そこで本稿では地球環境技術の一環として始められようとしている光合成微生物を用いた水素生産技術について解説したいと考える。

2. 光合成微生物による水素生産のメカニズム

光合成微生物、ラン藻、光合成細菌は光照射を行うだ

Biological Solar Energy Conversion —Hydrogen Generation—

筆者紹介 JUN MIYAKE

Fermentation Research Institute, AIST/MITI

通商産業省工業技術院微生物工業技術研究所 主任研究官、理学博士

筆者は、生物物理化学、応用微生物学を専門とされ、平成3年度科学技術庁長官賞を受賞された。著書分担任執筆にBiomass Handbook (共著, Gordon and Breech Scientific Publishers, 1990) 他がある。趣味は読書、テニスなど。

本稿では、微生物による水素発生メカニズムと水素生産技術の動向および実用化に向けての問題点について解説していただいた。

図2 光合成微生物による水素発生のメカニズム

けで水素を発生する。この現象は40年以上前に発見されていたが、石油危機を契機にエネルギー生産技術として研究が始まった。微生物が水素を発生する理由はまだ十分解明されていないが、光合成によって過剰に生産された電子を放出し、細菌内の酸化還元バランスをとるためと考えられている。図2に光合成細菌による水素発生のメカニズムを示す。

水素発生条件を作るのは簡単である。光合成細菌では培地中からアンモニアを除き、光照射を行うと数時間後から水素が発生する。菌体を寒天などのゲルに抱埋した固定化リアクターでは水素発生がより安定する。水素は水に対する溶解度が小さく、気体であるので集め易い。ラン藻の水素発生も同様な方法で行なわれる。ただし、ラン藻では水分解を行うために水素の他に酸素も発生する。

水素発生の基本式は式(1)に示すように、水中のプロトンを電子を用いて還元することである。

問題はいかに電子を作り出すかである。同じ光合成微生物と言ってもラン藻と光合成細菌では電子の供与体は異なる。植物型の光合成を行うラン藻では水分を行う(式(2))。光合成細菌では主として有機物が用いられる(式(3))。

ラン藻の水素発生

光合成細菌の水素発生

ラン藻は水分解ができることで究極の水素生産方法として有用である。しかし、水分解に要するエネルギーは大きく(式(2))、水素発生速度に問題がある。光合成細菌は基質として有機物を利用するために、バイオマス、有機廃水などが必要になるが廃水処理と併せて水素を作れることは有利にもなる。式(3)に示すように、水素発生に要するエネルギーは水分解に比べて一桁程小さく、水素発生速度は高い。

ラン藻では海面の利用を想定して海洋性の菌について詳しく研究されている^{2,3)}。光合成細菌では食品工場廃液⁴⁾、パルプ工場廃液⁵⁾などの有機性廃水を用いての水素生産も調べられている^{3,6)}。

3. 水素生産の効率

エネルギー変換工学の問題点としてはまず光エネルギーの変換効率が問題になる。植物の光合成効率が太陽電

池のそれと比べて低いことが指摘されるが、植物は自生し、根、幹、葉を作り、いわば自前で工場を作って0から出発していることを忘れてはならない。太陽電池は工場生産するときのエネルギーについては勘定に入っていないのである。

光エネルギーの水素エネルギー（燃焼熱）に対する変換効率はいくらであろうか。ラン藻について宮本ら⁷⁾がカルフォルニアで数週間にわたる屋外実験を行ったところ、変換効率は平均0.2%であった。光合成細菌では水分解を行わないので効率は高い。これまで調べられたなかで最大の光水素変換効率は6—8%にも達している^{6,8)}。

これまで調べられたなかで最高の効率を持つ *Rhodospira rubra* 8703株について光照度と効率の関係を図3に示す。光照度が低いところでは効率は高いが、光照度が高くなると低下する。真昼の太陽光の直射エネルギーに相当する 1 kW/m^2 では効率が2%程度に低下してしまうのが問題である。この傾向は光合成微生物に一般的のものであり、今後の改良の重要な問題である。年間を通じて光照射エネルギーに対して10%程度の効率があれば実用化も可能と考えられている⁹⁾。

4. 嫌気性細菌を用いた水素生産

水素発生を行うのは光合成微生物だけではない。*Clostridium* などの嫌気性細菌も有機基質を分解して水素を発生する。これら嫌気性細菌の水素発生は基質である有機物に電子とエネルギーの両者を依存している。例えばグルコースを基質とした場合、水素発生を伴ってグルコースの嫌気性分解を行なった後、酪酸、酢酸などの有機酸が残る（式(5)–(6)）。光による反応の制限がないため、単位培養容量あたりの水素発生速度は大きい。有機性廃水などの処理と合わせたエネルギー回収の手段と

図3 光エネルギー強度と光エネルギー変換効率の関係⁸⁾

図4 光合成細菌と嫌気性細菌の水素発生のエネルギー図

して研究されてきた^{10,11)}。

$$\Delta G = -33.8 \text{ kJ} \quad \text{グルコース分解の理論式} \quad (4)$$

$$\Delta G = -184.2 \text{ kJ} \quad \text{嫌気性細菌の反応} \quad (5)$$

$$\Delta G = -257.1 \text{ kJ} \quad \text{嫌気性細菌の反応} \quad (6)$$

生成した有機酸を更に分解することは図4に示すようにエネルギー的には不可能である。そこで光合成細菌と嫌気性菌の混合培養を行い、有機基質の完全分解を行なった。*Clostridium butyricum* と *Rhodospira rubra* を用いた混合培養では基質として用いたグルコースの70%を水素に変換することができた^{6,12)}。この方法の利点は、嫌気性細菌にも水素発生を行なわせるので、光エネルギーの所要量が少なくてすむこと、嫌気性細菌の強力な基質酸化能を利用できるために、光合成細菌の基質分解の負担が軽くなることである。さらに、廃水中の基質を完全分解できるために、廃水処理方法としても有用である。

5. 育種改良

(1) 遺伝育種

今後水素生産効率を向上させるためには菌の改良、リアクターの改良が必要である。図2に示すように、改良すべき要素は、水素発生酵素（ニトロゲナーゼ、ヒドロゲナーゼ）、電子伝達系、光合成系などがある。

光合成細菌、ラン藻、嫌気性細菌などの遺伝子操作技術は大腸菌等に比べると遅れていたが、最近急速に進歩しつつあり¹³⁻¹⁶⁾、遺伝育種が可能になってきた。しかし、エネルギー関連の遺伝育種は簡単ではない。これまでの遺伝育種は一つの蛋白質の発現を増強するだけの単純な技術であった。ところが水素発生に関わる酵素は多数あり、相互に関連している。たとえば水素発生反応

図5 水素生産システム

だけを增強すると、細胞内で発生した還元力がすべて水素発生に使われてしまい菌は生存できない。全体のバランスを保ちつつ、無駄なエネルギーの流れを制御することが求められよう。

(2) リアクターの改良

図3で光合成細菌の例を示したように、光エネルギー変換効率は、光強度が高くなると低下する。光を分散し、培養槽内に万遍なく、一定照度の光が届くことが望ましい。しかし、光合成微生物を懸濁したところへ光を当ててもすぐに減衰してしまい、深い部分へ届かない。ファイバーを用いた光導入・分散が考えられているが¹⁷⁾、コストが高つくのが難点である。微生物を用いる利点がシステムの簡易化にあることは冒頭触れたとおりで、あまり複雑なリアクターを作っても意味がない。微生物の改良と合わせてなるべく簡単で効率の良い方法を考える必要がある。

簡単で大規模に建設するリアクターとしては地面を浅く掘り、合成樹脂の袋を設置するのが最も安価と考えられている⁹⁾。大規模な水素生産システム以外に、家庭などで分散して使えるリアクターもできれば輸送・集積のエネルギーを使わず、効率的なエネルギー変換が可能となろう。

6. 生物電池

水素は燃料として優れているが、場合によっては電気

エネルギーに変換して利用したいこともある。燃料電池を用いれば簡易に発生した水素を電気に変えることもできる。固定した *Clostridium* を用いて食品工場、アルコール工場の廃液から水素を発生させ、燃料電池をもちいて20日以上にわたって電力を発生できることが鈴木ら¹¹⁾によって報告されている。

光合成反応は複雑な反応であるが、その初期過程は太陽電池と同様に、光量子のエネルギーを利用した電荷分離である。その過程で生じた電気的エネルギーを利用して炭酸固定などの化学反応が起こることが理解されてきた。光合成の電荷分離機能を直接的に利用して発電を行うことも研究されている。最も簡単にはラン藻などの培養液に電極を挿入し、電子伝達体を用いて微生物の細胞内から電子を引き抜くことである。落合ら¹⁸⁾は好熱性ラン藻を電極表面に固定し、光照射によって直接電力が取り出せることを示した。この種の技術は水素発生システムの一部として利用できるのではないかと考えられる。

7. おわりに

エネルギーは社会の基礎である故にその変遷には長い期間が必要である。また、木材から石炭、石油への移り変わりのように、手近に採取できるものから、高度な技術を要するものへ進歩して行く。

石油の様な大量に使えるエネルギーから、今度は質の

良い、環境と調和したエネルギーへの変化が求められよう。そのためには長期的な取り組みを始めなければならない時期に来ている。来世紀に豊かな社会が営まれ得るよう、長い目でみた、また、様々な分野での研究開発が必要であろう。再生可能なエネルギー自足システム (図5) が可能となることを期待したい。

文 献

- 1) 浜川圭弘 太陽光発電入門, オーム社, (1981)
- 2) A. Mitsui, E. J. Philips, S. Kumazawa, K. J. Reddy, S. Ramachandran, T. Matsunaga, L. Haynes, and H. Ikemoto, *Ann. New York Acad. Sci.*, **413**, 514 (1983)
- 3) S. Kumazawa and A. Mitsui, in *CRC Handbook of Biosolar Resources* (eds. A. Mitsui and C. C. Black) Vol.1, Basic Principles Part 1, CRC Press, Boca Raton, (1982) p.299
- 4) A. Mitsui, T. Matsunaga, H. Ikemoto, and B. R. Renz, *Dev. Ind. Microbiol.*, **26**, 209 (1985)
- 5) M. Vincenzini, R. Materassi, M. R. Tredici and G. Florenzano, *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 725 (1982)
- 6) J. Miyake, Y. Asada, and S. Kawamura, in *Biomass Handbook* (eds. O. Kitani, C. W. Hall), Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1989) p.362.
- 7) K. Miyamoto, P. C. Hallenbeck, and J. R. Benemann, *J. Ferment. Technol.*, **57**, 287 (1979).
- 8) J. Miyake, and S. Kawamura, *Int. J. Hydrogen Energy*, **12**, 147 (1987).
- 9) A. Herlevich, and M. Karpuk, *Adv. Hydrogen Energy*, 3 (Hydrogen Energy Progress 4), 785 (1982).
- 10) I. Karube, T. Matsunaga, S. Tsuru and S. Suzuki, *Biotechnol. Bioeng.*, **19**, 1533 (1977)
- 11) S. Suzuki, I. Karube, and T. Matsunaga, *Biotechnol. Bioeng. Symp.* No.8, 501 (1978)
- 12) J. Miyake, X.-Y. Mao, and S. Kawamura, *J. Ferment. Technol.*, **62**, 531 (1984).
- 13) P. A. Scolnik, and B. L. Marrs, *Ann. Rev. Microbiol.*, **41**, 703 (1987).
- 14) T. Matsunaga, N. Matsunaga, K. Tsubaki and T. Tanaka, *J. Bacteriol.*, **168**, 460 (1986)
- 15) T. Thiel, and H. Poo, *J. Bacteriol.*, **171**, 5743 (1989)
- 16) H. Kanayama, K. Sode and I. Karube, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **15**, 97 (1987)
- 17) 森敬, 古畝宏幸, *BIO INDUSTRY*, **6**, 329 (1989)
- 18) H. Ochiai, H. Shibata, Y. Sawa, M. Shoga, and S. Ohta, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **8**, 289 (1983)

(平成3年12月10日受理)

第2回神奈川大学平塚シンポジウム —文化財科学—

主 催：神奈川大学理学部化学科
日 時：3月19日 (木) 9時30分～17時
会 場：〒259-12 平塚市土屋2946
神奈川大学平塚キャンパス

参加費無料：懇親会会費2,000円 (17時から18時30)

参加申込：住所、氏名、電話番号、懇親会参加の有無を明記の上、葉書またはFAXにて、3月6日 (金)までにお申し込下さい。

参加申込及び問合せ先 259-12 平塚市土屋2946
神奈川大学理学部化学科 山口和夫
TEL 0463-59-4111 ex. 2720
FAX 0463-58-9684

第25回ゴム技術シンポジウム

主 催：日本ゴム協会
協 賛：繊維学会ほか
日 時：平成4年3月10日 (金) 9時20分～午後5時
会 場：ダイヤモンドホール
(東京都千代田区霞ヶ関1-4-2
☎03-3504-6881)

問合せ・連絡先：〒107 東京都港区元赤坂1-5-26
(東部ビル) (社)日本ゴム協会
電話 03-3401-2957 FAX 03-3401-4143