

解説

微生物を用いた水素生産

—水素エネルギー社会の到来に備えて—

独立行政法人産業技術総合研究所
セルエンジニアリング研究部門
三宅 淳、若山 樹

環境問題の根本的解決には、化石燃料から太陽などの再生可能でクリーンなエネルギーへの移行が必要である。太陽エネルギーはエネルギー密度が低く使い難いことが欠点であった。光合成細菌を用いた水素生産は、太陽光を利用可能なこと、基質に未利用資源である有機性廃水やバイオマスなどを利用可能なことから、環境浄化とクリーンエネルギー生産を同時に行うシステムの構築が可能である。バイオテクノロジーを用いた水素生産技術は、炭酸ガスの排出を低減させるためにも有用であり、この種の水素生産技術の開発が求められている。技術的な問題と現状の能力をまとめた。

ルギー量を僅か1時間で供給できるほど莫大なものである。しかし、太陽エネルギーは無尽蔵で莫大なエネルギー源であるものの、エネルギー密度が低く使い難い。真昼でも日射エネルギーは高々 1 kW/m^2 程度にすぎず、集積コストが（エネルギー的にも経済的にも）大きい。エネルギー密度が希薄であるため、広い受光面積が必要なこと、日周周期による間欠性、気象条件に左右される供給不安定などの特性を有している。これらの特性が、太陽光の工業的な利用を阻んでいる。エネルギー技術というと、一般的にはエンタルピー的なものと考えられがちである。しかし、分散したエネルギーを使うことはエントロピー的に不利な反応をすすめることであり、いわばエントロピー工学という新たな分野を拓くことにつながる。

1. はじめに

温暖化を防ぐには化石燃料の使用を低減し、再生可能な資源を利用する必要がある。このための代表的な新エネルギー源は、太陽光である。地球上に降り注ぐ太陽エネルギーは、人類が1年間に消費する1次エネ

実際の技術として、太陽光などの広く拡散したエネルギーの集約には、バイオテクノロジーの利用が有効である。植物など、バイオマス生産の効率は高くない

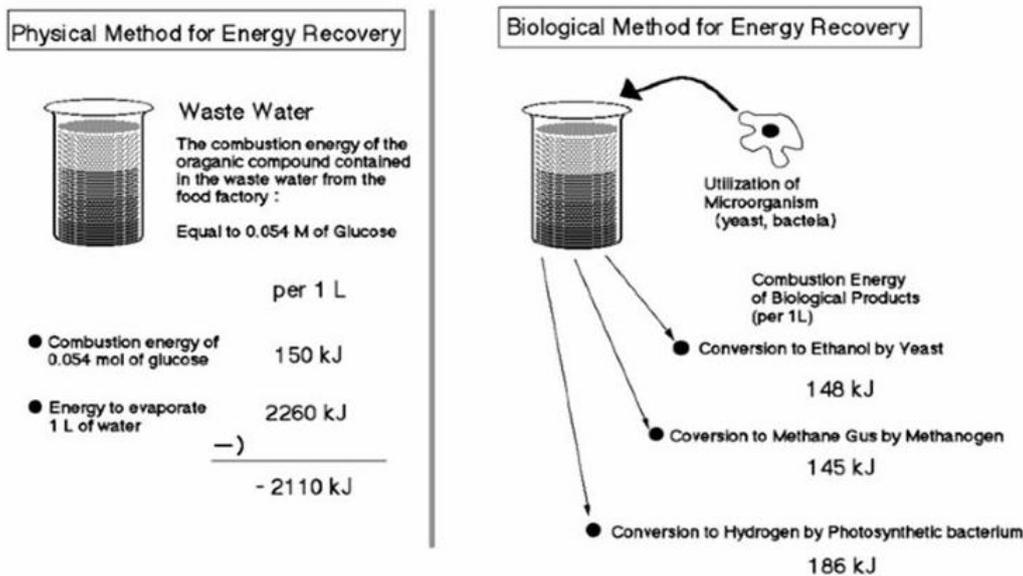


図1. バイオマスのエネルギー変換の効率

が、工業的に手をかけるところが少ない。また、地上に極めて豊富に存在している資源でもある。IPCC（気候変動に関する政府間パネル）の調査によれば、石油価格が現在の水準以上になれば、他のエネルギー資源と価格面でも競合できるものと考えられている。

バイオマスの燃料化技術の中ではバイオエタノールの開発が進んでいる。エタノール変換は古来より慣れ親しんできたものであり、技術的にある程度完成されているものである。エタノールは現有のガソリンを主軸とした燃料システムによく適合し、ビジネスとしては扱いやすいものである。しかし、この方法には大きな欠点がある。水とエタノールは分離が難しく、発酵液からの蒸留工程が不可避であることから、加熱のためのエネルギー投入が大きく、結果として、エネルギー回収率が低い。

一方、光合成細菌や嫌気性細菌などの微生物も、バイオマスを分解して水素を発生させる能力のあることが知られている。後述するように、光合成微生物を用いると、バイオマスからの水素発生効率は数倍になる。また、発生した水素は水に溶解しにくいために、回収に蒸留プロセスが必要ない。バイオマスから正味のエネルギー回収効率を高めることが可能である（図1）。

水素燃料が本格的に社会に受け入れられた段階では、バイオマスの供給が十分な地域では実用化される可能性が高いと考えている。図2にバイオ水素社会の概念をまとめた。工業社会で発生した有機性廃棄物を光エネルギーに富む地域へ移送し、そこで水

素へ変換する。発生する水素は再度工業地域へ送られて、国際的な循環システムを形成する。エネルギー安全の観点からも、地域・国に於いて独立したエネルギーサイクルが重要であることは論を待たない。

微生物は希薄な資源（高エントロピー状態）を集積し、使いやすい燃料（低エントロピー状態）に変換することができる。しかも微生物は自ら増殖するため、システムの製造コストを小さくできる可能性がある。

2. 光合成細菌の水素発生

光合成細菌は植物の光合成に比べると簡単な光合成系を有する。水分解ができないが、代わりに有機物を電子供与体として利用し、水素を発生する。光合成系で作られた高エネルギー化合物（ATP）と高い還元力（フェレドキシン）が水素発生酵素であるニトロゲナーゼに供給されて水素イオンを還元して水素分子（ガス）が生成される（図3）。有機物を完全に分解して水素を発生することが実用上は有用な機能であり、有機性廃液の処理と水素発生を組み合わせる利用ができる。

この種の技術の最も重要な要素は、水素発生速度である。我々が探索分離した光合成細菌、*Rhodobacter sphaerodes* の光エネルギーの変換効率は、ソーラーシミュレーターを用いた実験で7%（発生した水素の燃焼エネルギー／照射光エネルギー）に達している。

光合成細菌の水素発生には多くの反応が関与している。これらのうち、1つだけを改良することで、水素発生能力を向上させることは難しい。抗生物質の生産

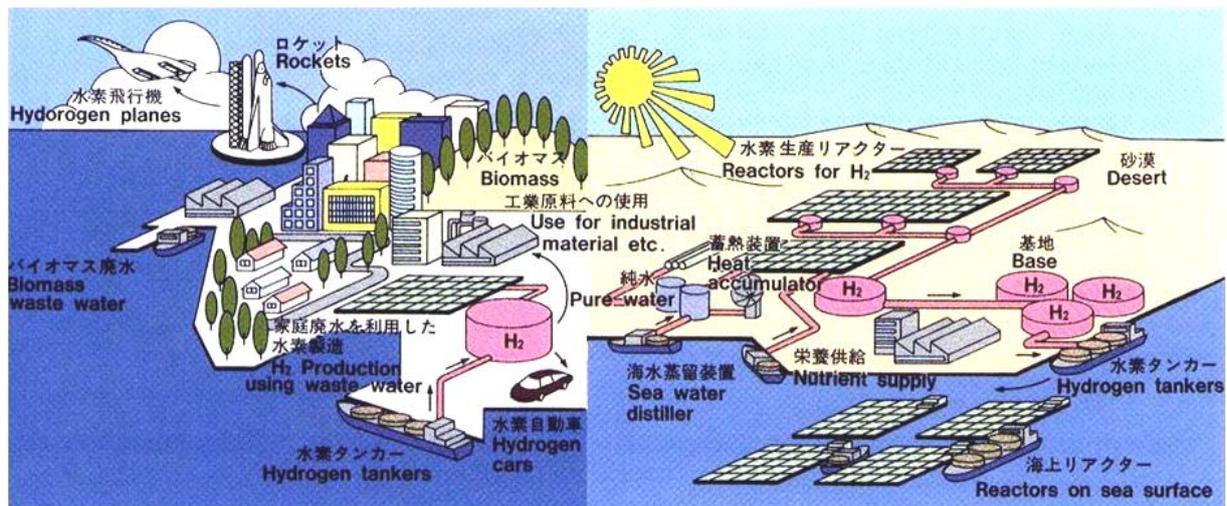


図2. バイオ水素生産の概念図

のように、遺伝子改変で特定の酵素の能力を増強する方法では改良は望めない。むしろ細菌の機能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、水素発生能の向上につながる。

3. フォトバイオリアクターの構造と水素発生

太陽光を用いてフォトバイオリアクターによる光水素発生を行う場合、南中時の高光強度下において光水素発生が飽和し、光から水素への光エネルギー変換効率が大幅に低下する。そこで、光を空間的に分散し、太陽エネルギーを効率的に有効利用する要素技術の開発が重要である。図4にフォトバイオリアクターの例を示す。

フォトバイオリアクターによる光水素発生を、太陽光下において高い変換効率で行うには、光合成細菌の光水素発生特性に由来する解決されなければならない2つの技術課題が存在する。

一つは、フォトバイオリアクター内に入射した光が光合成細菌によって吸収・散乱されることによって生じる自己遮蔽効果である。光は光合成細菌の懸濁液中において受光面から急速に減衰し、フォトバイオリアクター内の光強度分布は極めて不均一になる。

一つは、光合成細菌による光水素発生が光強度に依存することである。光水素発生はある一定光強度で飽

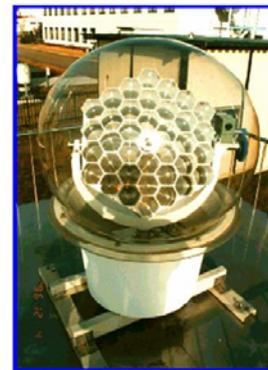


図4. 光水素発生用リアクター

和し、高光強度下においては強光阻害によって減少する。よって、高光強度下では、光から水素への光エネルギー変換効率は大幅に低下する。

光飽和点以下の光強度での照射では、光は光合成細菌の自己遮蔽効果によりフォトバイオリアクター深部まで浸透せず、リアクター深部において変換効率が向上するが、光エネルギーの絶対量が不足するため、フォトバイオリアクター全体の変換効率が低下する。逆に、水素発生量を増大させるため光飽和点を超える光強度での照射では、光はリアクター深部まで浸透するが、受光面近傍の光合成細菌は、過剰な光エネルギーの供給により光合成系のオーバーフローを起こし、リアクター全体の変換効率は低下する。

太陽エネルギーを利用した光水素発生を行った場合においても、朝夕時の弱光強度において高い変換効率を示すが、南中時近傍の高光強度において変換効率が著しく低下し、太陽エネルギーを有効に利用することが出来ない。よって、光飽和点を超える過剰光を有効に光水素発生に利用するための要素技術の開発が必要である。また、リアクター深部への光の供給が重要であることから、光の透過性を向上させ、リアクター全体の変換効率を高める問題も解決する必要がある。

上述のように、太陽光を用いた光水素発生に適したフォトバイオリアクターは、光強度が大きく変化する条件下においても、過剰光による光飽和の回避・過剰光の分散利用を可能とすることが求められるため、内部照射型や受光面の一部をエネルギー変換体で遮光した平板型リアクターが有効である。

光合成細菌の育種改良による技術課題の改善は水素発生酵素の改良 (N₂aseからH₂aseへの交換)、有機酸代謝の効率向上、光合成色素を減少させることによる光

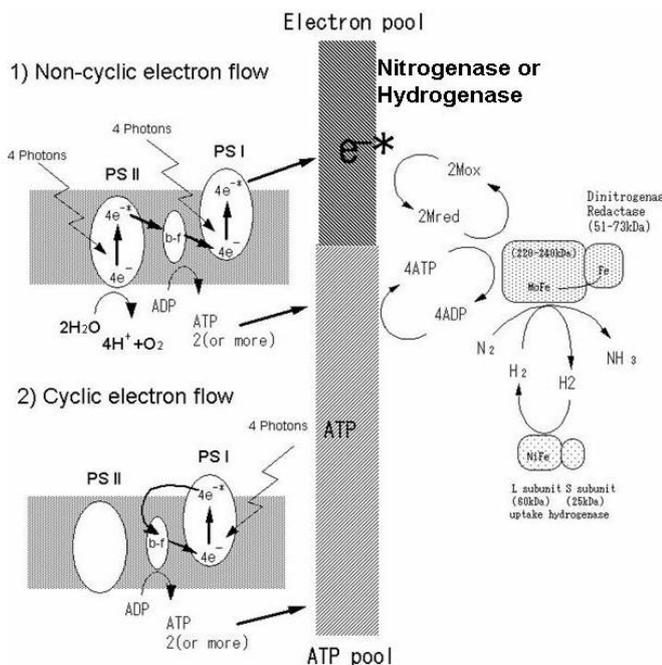


図3. 水素発生メカニズム

合成効率の向上などの代謝工学的検討が進められている。特に、光合成細菌の色素量を減少させることで自己遮蔽効果を軽減させ、光をフォトバイオリアクター深部まで浸透させることは検討されなければならない。光合成色素量の減少により、個々の菌体の水素製造能力は低下するが、全体の光エネルギー変換効率を向上できると考えられる。

4. 嫌気性細菌と光合成細菌を用いたバイオ水素生産

バイオ水素生産方法には大別して光合成による水や有機物の分解と、光合成によらない有機物分解の2つの方法がある。水分解は究極の技術として期待されるが、現状では、光エネルギー変換効率が太陽電池などと比較すると低く、受光施設の設置面積が大きくなるために、実用的には応用が困難である。一方、光合成ではない生物的方法である嫌気発酵は、有機物を分解することで水素を発生させるために、設置場所を問わず、夜間でも運転可能などの利点を有する。問題は、有機物を必要とする上に、有機物の完全分解ができないことにある。

嫌気性発酵の効率は水素価格の重要な要因である。嫌気発酵ではヘキソース換算で1モル当たり2モル程度しか得られない。高温性の嫌気性細菌ではより効率が上がるが、最大4モルが限界である。現在では3.8モル程度の水素発生が可能であるが、この値を得るためにバブリングや攪拌などによって反応を促進することも行われている。これらのエネルギーコストを低減させるとともに、より多くの水素を発生させ、かつ廃棄物の価値も高める方法を開発できれば、双方の持つ能力が相補的に働く。光合成細菌との組

み合わせによって、高効率の水素生産を工場敷地面積程度の限定された光受光面積で可能とし、また、廃棄物が動物飼育に有用である培養条件を明らかにし、最も安価に水素を製造することが可能である。

嫌気発酵は、有機物を分解することで水素を発生させるために、設置場所を問わず、夜間でも運転可能などの利点を有する。この点で、光合成細菌のようなリアクターコストは大きくならない。しかし、有機物の完全分解ができず、エネルギー資源の有効利用という点で問題がある。嫌気性細菌の反応は自由エネルギーが負の反応でなければ進まないため、酪酸や酢酸が生成し、それ以上の水素発生は起こらない。理論上の水素発生量である2モルもしくは4モルにとどまる。しかも、生成した有機酸や水素ガスが逆反応を起こすために、理論値には通常達しない。

効率を向上させる方法について、各国の研究者が競って研究を進めている。エタノール発酵経路とのカップリング、ペントースリン酸回路を用いる方法が検討されているが、実際にはこの種の反応が起こった例は報告されていない。

効率向上に最も有効であると考えられるのが、光合成微生物との組み合わせである。光合成細菌は光エネルギーを利用することができるために、自由エネルギーが正の反応も行うことができる。嫌気性細菌と光合成細菌の組み合わせによって効率の良い水素発生を行う方法は我々が世界で初めて提示したものであり、世界的にも多くの研究者によって研究が続けられている。本方法では、嫌気性細菌も水素生産を分担するため、光合成細菌単独の場合よりも面積当たりの水素発生能力も向上する。下記に反応のエネルギー収支とエネルギー図5を示す。

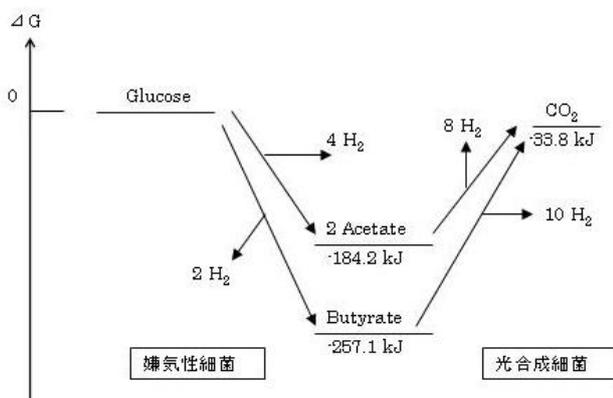
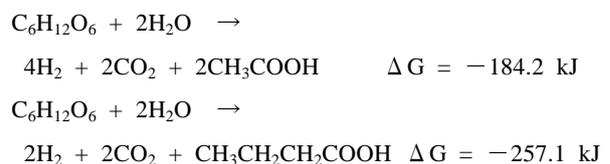
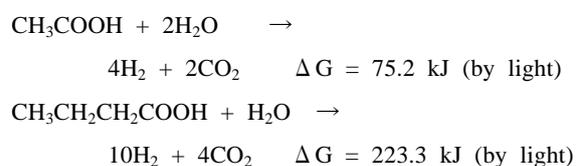


図5. 嫌気性細菌と光合成細菌の水素発生反応のエネルギー図(Miyake 1985)

嫌気性細菌による反応



光合成細菌による反応



5. ヒドロゲナーゼを用いた人工電極

エネルギー変換にかかわるタンパク質などの分子を用いれば、再生可能な資源を用いた太陽電池や太陽光からの直接的な水素発生システムを形成できる可能性がある。そこで、生物学的水素生産技術の新たな方向となるタンパク質-人工物ハイブリッド技術によるエネルギー変換デバイスを創成し、光分解によるエネルギー変換方法の開発も期待される(図6)。ヒドロゲナーゼは工業的利用の観点からも物理的環境に安定なものが見出されており、バイオ分子デバイスの素材としてさらなる応用が可能と考えられる。またその構造解析が進みつつある状況にあり、その立体構造と作用機構について詳細な解明が進めば高効率な分子デバイスの設計が可能となる。電子授受部位の特定や、電子供与分子、受容分子の電子授受部位を正確に配向し、

三次元的に組織化する分子ハンドリング技術の開発が今後進めよう。

我々は光合成細菌*Thiocapsa*のH₂aseを用い、世界に先駆けてヒドロゲナーゼ単分子膜を用いた水素発生電極を開発し、通電によって水素発生が可能であることを見出している(図7)。また、光合成の初期反応を行う光化学系タンパク質複合体についても、分子膜形成や電極反応などについて基礎的検討を行い、応用の可能性を見出している。

6. 実用化の可能性

当該技術は基盤が確立されれば、直ちに適応可能と考えている。問題は、環境負荷に関する社会的な考え方や石油価格とのバランスにある。

バイオ水素技術は、農畜産廃棄物の処理が重要な課

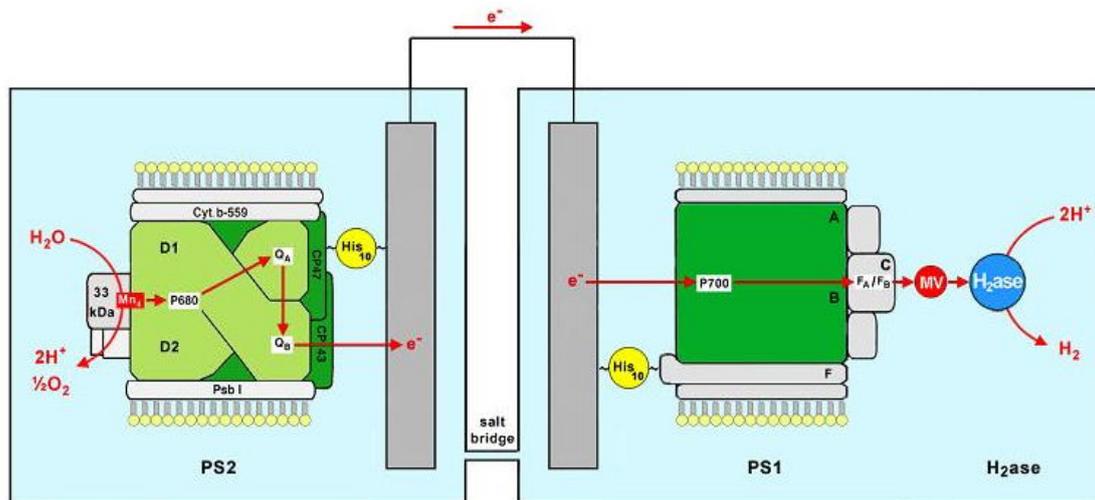


図6. 光合成タンパク質とヒドロゲナーゼを用いた光変換デバイスの模式図

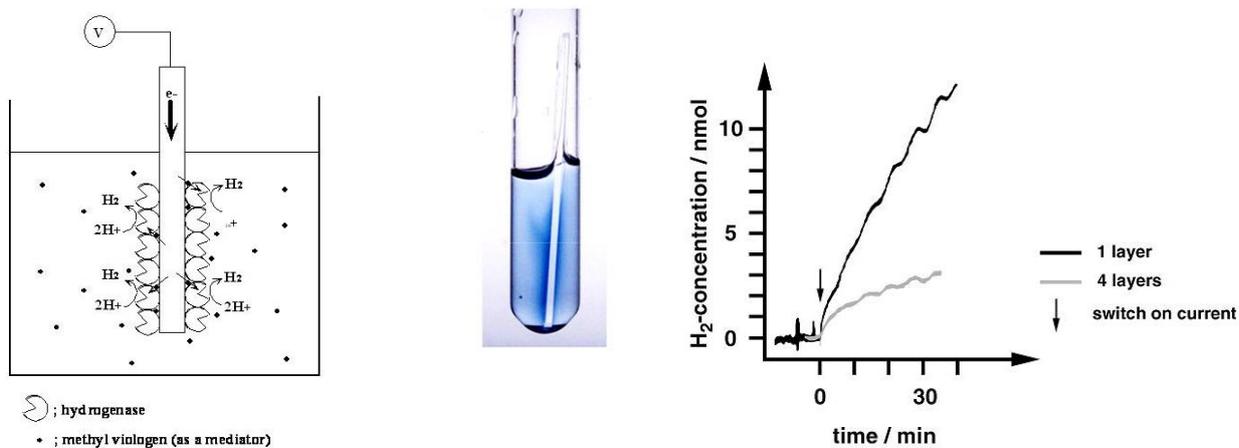


図7. 薄膜状に形成されたヒドロゲナーゼ電極(横から見た図)

左: 概念図、中央: ヒドロゲナーゼ薄膜の反応、右: 通電による水素発生

題となっていることもあり、少なくとも一部の技術が利用される可能性が高いと考えている。日本においては、原油価格がこれ以上に高騰した場合には、農畜産廃棄物、ホテル・レストランや家庭生ゴミなどの処理として用いられると考えられる。すでに一部ホテルでは、メタン発酵技術が取り入れられており、エネルギー回収が実用化されているが、水素発酵はメタン発酵以上にエネルギー回収率が高いので、実用的な観点からいつでも実施されうる状態にある。

さらに、水素燃料の時代になった場合、この種の技術の応用可能性は高い。アジア諸国でのスタンダード形成につながれば、我が国の立場の強化になりうる。

文献

総説

1. 若山 樹, 中村 史, 三宅 淳 (2005) 光合成微生物を用いた水素発生用バイオ分子デバイスの開発, 生物工学会誌 83, 345-347.
2. Qian, D.-J., Wakayama, T., Nakamura, C., Wenk, S.-O., and Miyake, J. (2004) Monolayers and Langmuir-Blodgett films of photosystem I on various subphase surfaces, in *BIOHYDROGEN III* (Miyake, J., Igarashi, Y., and Rögner, M., Eds.), pp.161-169, Elsevier Science Ltd, London.
3. Miyake, J. (Editor) (2003) *BIOHYDROGEN III* (Miyake, J., Igarashi, Y., and Rögner, M., Eds.), Elsevier Science Ltd, London.
4. 若山 樹, 三宅 淳 (2003) 光合成細菌を利用したバイオ水素の製造、実用化に向けた水素利用技術, 水素利用技術集成 (エヌ・ティー・エス編), pp.162-199, エヌ・ティー・エス, 東京.
5. 若山 樹, 三宅 淳 (2002) 微生物による水素生産, 新エネルギー大事典 (茅 陽一監修) pp.348-354, 工業調査会.
6. 若山 樹, 三宅 淳 (2002) 光合成による水素生産, バイオマスハンドブック (日本バイオマス学会編), pp.189-197, オーム社.

論文

水素発生効率

7. Wakayama, T., and Miyake, J. (2002) Light shade bands for the improvement of solar hydrogen production efficiency by *Rhodobacter sphaeroides* RV, *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 1495-1500.
8. Kondo, T., Arakawa, M., Hirai, T., Wakayama, T., Hara, M., and Miyake J. (2002) Enhancement of hydrogen production by a photosynthetic bacterium

mutant with reduced pigment, *J. Biosci. Bioeng.* 93, 145-150.

9. Miyake, J., and Kawamura, S. (1987) Efficiency of light energy conversion to hydrogen by the photosynthetic bacterium *Rhodobacter sphaeroides*, *Int. J. Hydrogen Energy* 12, 147-149.

光合成細菌と嫌気性細菌の混合培養

10. Asada, Y., Tokumoto, M., Aihara, Y., Oku, M., Ishimi, K., Wakayama, T., Miyake, J., Tomiyama, M., and Kohno, H. (2006) Hydrogen production by co-cultures of *Lactobacillus* and a photosynthetic bacterium, *Rhodobacter sphaeroides* RV, *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 1509-1513.
11. Miyake, J., Mao, X.-Y., and Kawamura, S. (1984) Photoproduction of hydrogen from glucose by a co-culture of a photosynthetic bacteria and *Clostridium butyricum*, *J. Ferment. Technol.* 62, 531-535.

ヒドロゲナーゼ水素電極

12. Liu, A.-R., Qian, D.-J., Wakayama, T., Nakamura, C., and Miyake, J. (2006) Monolayers, Langmuir-Blodgett films of carbon nanotubes-cytochrome c conjugates and electrochemistry, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 284-285, 485-489.
13. Qian, D.-J., Nakamura, C., Wenk, S., Ishida, T., Wakayama, T., and Miyake, J. (2002) Palladium-mediated stepwise assembly of three-dimensional organized multiporphyrin arrays directly on solid substrates, *Langmuir* 18, 10237-10242.
14. Wenk, S.-O., Qian, D.-J., Wakayama, T., Nakamura, C., Zorin, N., Rögner, M., and Miyake, J. (2002) Biomolecular device for photoinduced hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 1489-1493.
15. Nakamura, C., Noda, K., Zorin, N. A., Akutsu, H., and Miyake, J. (2001) Cytochrome c3-Langmuir-Blodgett film for hydrogen evolving device, *Synthetic Metals* 117, 285-288.
16. Noda, K., Zorin, N. A., Nakamura, C., Miyake, M., Gogotov, I. N., Asada, Y., Akutsu, H., and Miyake, J. (1998) Langmuir-Blodgett film of hydrogenase for electrochemical hydrogen production, *Thin Solid Films* 327/329, 639-642.