

# エネルギー生産としての微生物を利用した水素製造

Biological hydrogen-energy production

服 部 達 雄

Tatsuo Hattori

東京ガス（株）技術企画部 東京都港区海岸 1-5-20

## 1. はじめに

21世紀半ばには世界の総人口は100億人に達するものと予想されているが、これだけの人口を擁する世界が今後とも持続的発展をしてゆく上での基本的課題であるエネルギー確保の問題と地球環境の保全の問題とを同時解決するための現実的アプローチの一つは、化石燃料の使用を抑制し、その代わりに自然エネルギーの使用を拡大してゆくことである。

種々の自然エネルギーがエネルギー資源の対象として検討・調査されているが、そのうちの地熱と潮汐力を除いて、残りの太陽熱、太陽光、風力、水力、波力、海洋温度差、バイオマスなどは全て太陽から地球への入射エネルギーを起源としている。自然エネルギーの利用においては、太陽エネルギーを何らかの手段・媒体を用いて捕捉・濃縮し、我々の利用に好都合な形態へ変換するまでの過程をどのように構築するかが問題であるが、この過程のどこが、どこからどこまでが自然現象として行われるか、どの段階に人為的手段を取り入れるかによって、上記のような多くの自然エネルギー資源とその利用形態が考えられることになる。

バイオマスにおいても、その資源をどこに求めるか、人工的に生産するのか、どのような形にして利用するのかなどによって、対象とする資源、生産方式・利用システムが異なってくる。その一つが本稿の主題である微生物を利用した水素生産であるが、ここでもどこにどんな微生物を関与させるかによって多数のプロセス構成が考えられる。そのなかで光合成微生物を用いた水素製造においては、太陽エネルギーの集光と水素への変換が一つの微生物の中で一度に行われるところに特徴がある。

本稿においては、このような自然エネルギー（太陽エネルギー）の利用の観点から微生物を利用した水素製造を捉え、そのエネルギー生産技術としての評価・展望を試みる。

## 2. 微生物を用いた水素製造の原理

### 2. 1 水素生産微生物の種類

水素発生能力を持った微生物のうち、水素製造プロセスの開発のために現在研究対象となっているのは、非光合成微生物の嫌気性細菌と光合成微生物の光合成細菌、藍藻、緑藻である。これらの微生物による水素生産の概要を表1に示す。

一方、現在広く実用されている工業的水素製造方法は、炭化水素の水蒸気分解と水の電気分解である。炭化水素としては天然ガスや石油系ガスが使われ、低コストな水素製造を実現している。水電解の電力を太陽電池発電によって供給することも提案されているが、現在の大規模水電解は水力発電からの安価な電力によって実施されている。

これらの方法の反応熱力学を表2に示すが、水素生成反応を進めるのに必要なエンタルピー変化、Gibbs自由エネルギー変化を、炭化水素の水蒸気分解においては、原料炭化水素の一部を燃焼させることによって、水電解においては、外部から供給する電力によって賄っている。これに対し、嫌気性細菌による水素生産においては、原料有機物自身の持つエネルギーの一部が反応の進行のために消費されるが、光合成微生物を用いた水素生産においては、光エネルギーによって反応に必要なエンタルピー、自由エネルギーが供給される。なお、藍藻による水の直接分解よりも光合成細菌による有機酸の分解の方が熱力学的に有利である。

藍藻は、光エネルギーを駆動力として水を直接分解するので、原料資源の取得や立地場所に制約を受けず、また環境調和性の観点からも魅力的であるが、天然に得られるものでは水素発生能力が低く、水素製造に用いるには水素発生能力を抜本的に向上させることが必要である。

光合成細菌は、光エネルギーを駆動力として有機酸を分解し、水素を発生するので、この有機酸を

廃水や廃棄物の中の有機物を変換（基質化）することによって供給することにより、通常では利用できない未利用有機資源からの水素製造が可能となる。

嫌気性細菌では、培養条件を調節することによって、比較的容易に高い転換効率で水素が発生する。しかし、嫌気性細菌のみでは有機物を完全に分解しきれないので、その残存有機物（副生有機酸）を後段の光合成細菌の基質として利用するなどの対応が必要である。嫌気性細菌による水素発生には光エネルギーを必要としないが、これは既に光合成によって光エネルギーを蓄えた有機物を水素へエネルギー変換しているからである。

なお、緑藻も水を直接分解する能力を持っているとも云われるが、現在研究さ

表1 微生物を利用した水素生産の概要

利用する微生物	藍藻	光合成細菌	嫌気性細菌
微生物の例 <sup>1)</sup>	Anabaena cylindrica	紅色非硫黄細菌 Rhodobacter sphaeroides	偏性嫌気性菌 Clostridium butyricum
反応モデル	$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$	$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$	$C_4H_8O_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2 + 2CH_3COOH$
エネルギー源	太陽光	太陽光	糖類などの有機物
水素へのエネルギー転換効率 <sup>2)</sup>	【対太陽エネルギー】 5% (0.1~0.5%)	【対太陽エネルギー】 10% (1~3%)	【対基質有機物】 40% (15~20%)
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>光エネルギーによって水を分解する。</li> <li>天然のものでは水素発生能力が低く、実用不可。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>光エネルギーを駆動力として有機酸を分解する。(有機酸を供給する有機質原料が必要)</li> <li>反応しは水素生成が容易で、藍藻より高い水素発生能力を示す。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>嫌気性培養条件を調節することによって比較的高い水素生産が可能。</li> <li>副生する有機酸は光合成細菌の基質として利用する。(光合成細菌の前処理工程に利用)</li> </ul>
技術課題	<ul style="list-style-type: none"> <li>水素発生能力の抜本的向上</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>菌の水素発生能力の向上</li> <li>前処理(有機酸化)方法</li> <li>実用条件での高効率・大量水素発生の持続</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>高効率、高負荷培養方法の確立</li> </ul>

(注) 1) 浅田泰男:サイエンスジャーナル, Vol. 11, No. 2, P. 19 (1990)  
2) 筆者の推定値で、理論的上限の目安値と現在の実現値(カッコ内)

表2 水素製造反応の熱力学

水素製造方法	反応式	標準エンタルピー変化 $\Delta H^\circ$	標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ$
炭化水素の水蒸気分解	$CH_4 + 2H_2O(g) \rightarrow 4H_2 + CO_2$	$kJ/mol \cdot H_2$ 41	$kJ/mol \cdot H_2$ 28
水の電気分解	$H_2O(l) \rightarrow H_2 + 1/2O_2$	286	237
藻類による水の分解	$H_2O(l) \rightarrow H_2 + 1/2O_2$	286	237
光合成細菌による有機酸の分解	$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$	67	19
嫌気性細菌による有機物の分解	$C_4H_8O_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CH_3COOH + 2CO_2$	22	-46

れている緑藻を用いた水素生産は、光化学的に生成した内部貯蔵物質を介する明暗サイクル方式あるいは緑藻の光合成によって得た有機物を光合成細菌による水素発生の基質原料として利用する方式である。

## 2. 2 光合成微生物の水素生産能力

藍藻あるいは光合成細菌による水素発生反応は光エネルギーによって駆動されるので、その反応を実用的に行わせるには太陽エネルギーを利用することになる。藍藻も光合成細菌も、太陽エネルギーを濃縮して、そのエネルギーを水素へ変換している。したがって、これらの水素生産反応に実用性を与えるためには、単位水素製造量当たり必要とする太陽エネルギー量を抜本的に減らす（逆に表現すれば、太陽エネルギーの水素エネルギーへの変換効率を飛躍的に高める）ことが必要であり、それには菌体自体の水素発生能力を向上させることが必須である。

藍藻および光合成細菌についての変換効率の理論的上限の試算を表3に示す。

ニトロゲナーゼ酵素系においては、藍藻で5%程度が変換効率の上限とみられるが、光合成細菌での上限は10%程度となる。したがって、ニトロゲナーゼ酵素系により水素発生を行う現有の光合成細菌においても、その菌体能力を十分に引き出すことができれば、実的に有意な変換効率となる。一方、ヒドロゲナーゼ酵素系の導入が実現できれば、藍藻においても10%以上の理論的上限值となり、極めて高い変換効率が達成される可能性がある。したがって、光合成微生物を用いる水素生産にはかなり高いエネルギー効率となる力が潜在されているとみられる。

表3 光合成微生物による水素生産の太陽エネルギー変換効率

光合成微生物	光合成細菌による方法		藍藻類による方法	
	現状酵素系 (ニトロゲナーゼ系)	育種改良酵素系 (ヒドロゲナーゼ系)	現状酵素系 (ニトロゲナーゼ系)	育種改良酵素系 (ヒドロゲナーゼ系)
水素発生反応式	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{光}} 4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$		$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{光}} \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	
光1μmol-必要量 (光子数/μmol)	8以上	2以上	10以上	4以上
吸収最大波長	900nm	900nm	700nm	700nm
水素生成反応への 日射1μmol-の有効率	35%	35%	30%	30%
必要太陽1μmol-量 (kJ/H <sub>2</sub> -mol)	3,040kJ	760kJ	5,700kJ	2,280kJ
太陽1μmol-変換効率 (高位/低位)	9.4% / 8.0%	38% / 3.2%	5.0% / 4.2%	12.5% / 10.5%

注) 1) 日射1μmol-有効率は、有効波長範囲と水素への反応割合から推定した。  
2) 太陽1μmol-変換効率は、得られた水素の燃焼熱量を照射した太陽1μmol-量で除した値。  
(高位発熱量基準値/低位発熱量基準値)を記す。

## 2. 3 光合成細菌による水素生産

光合成リアクタにおける光合成細菌による水素生産量は次式で与えられる。

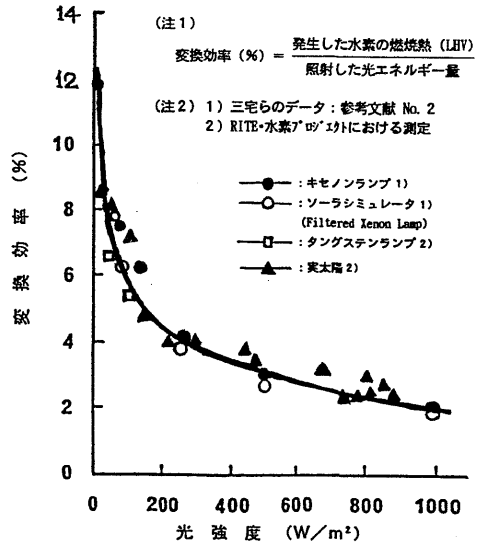
$$\langle \text{光合成リアクタの水素生産量} \rangle = A \times B \times C$$

ここに、Aは、光合成細菌自体が本来持っている水素発生能力の項で、通常照射される光強度によって大きく変化する。Bは、リアクタの培養効率の項で、実用の基質、実太陽下での連続運転あるいはスケールアップに伴う微生物的、化学工学的要因などによる水素発生の低下率である。水素発生に最適な培養条件を追求し、副反応を抑え、水素への転換を最大にすることが光合成細菌による水素製造を実用化する上でのポイントの一つである。Cは、年間水素生産量を算出するための換算係数で、装置の立地条件と稼働率で決まってくる。

光合成細菌の水素発生能力の1例を図1に示す。光合成細菌による水素発生反応が、光を吸収したところから始まる逐次反応であることから、このような光飽和型のカーブとなる。光強度ゼロへ外挿した変換効率が理論的上限值となる。こ

のカーブを決める要因は、菌自身の中での酵素反応特性とリアクタ内の菌体濃度であり、リアクタの形式、形状は関係しない。したがって、第一義には菌そのものの能力向上があるが、次に菌種が決まると、実プラントの水素生産量は、そのプラント規模、運転条件においてBがいくつになるか、すなわち菌自身の能力がどこまで引き出せるかによって決まることになる。しかもエネルギー生産として意味のある水素生産規模においては、水素生産量は光合成リアクタへの光エネルギーの吸収量によって支配されるので、工学的意味においては光合成リアクタの受光面積が水素生産規模と生産量を決定することになる。

図1 光合成細菌の水素発生能力  
(*Rhodobacter sphaeroides* RV)



### 3. 微生物を用いた水素製造プロセス

#### 3. 1 プロセスイメージ

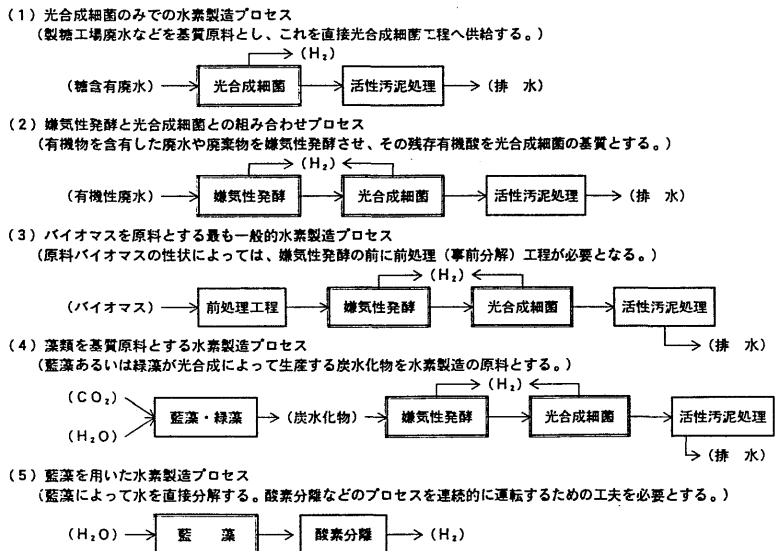
光合成細菌、嫌気性細菌、藍藻の3つを単独、あるいは組み合わせて構成した水素製造プロセスの一覧を図2に示す。

光合成細菌による水素製造には基質として有機酸が必要であるので、その原料をどこに求めるかによってプロセス構成、特徴が変わってくる。他の方法によってはエネルギー資源とならない廃水や廃棄物などからエネルギー生産ができるところにこの菌の大きな働きがある。通常、廃水や廃棄物の中の有機物を有機酸に転化する前処理工程が必要であるが、光合成細菌へ直接供給できる廃水もある。

嫌気性細菌は光エネルギーを必要とせず水素を発生するが、これ単独では有機物を有機酸までしか分解しないので、その後段に光合成細菌を組み合わせたプロセス構成が採用される。

藍藻による水の直接分解を工業的水素製造として実現するためには、水素発生酵素系へヒドロゲナーゼを導入し、藍藻の水素発生能力(太陽エネルギー変換効率)を抜本的に高めるとともに、生成する酸素によるヒドロ

図2 微生物を用いた水素製造のプロセスコンセプト



ゲナーゼの被毒防止策、生成ガスからの水素分離方法などのプロセス開発が必要である。しかも、ヒドロゲナーゼ酵素系の導入・発現には遺伝子操作による育種技術の完成が前提であるので、藍藻を用いた水素製造は長期的取り組みとならざるをえない。

これらのプロセスはいずれも水を媒体として（水溶液の形で）反応を行わせるので、他の方法ではエネルギー回収のできない廃水や高含水廃棄物を原料として利用できる特徴を持つ反面、プロセスから排出される排水の処理が必要である。現実には光合成細菌工程に続いて活性汚泥処理工程を付設する。

なお、光合成微生物を用いた水素製造プロセスの特長を表4に示す。

表4 光合成微生物を用いた水素製造プロセスの特徴

特 徴	内 容
①「再生可能エネルギーシステム」	化石燃料に依存しない水素、エネルギーの生産である。太陽エネルギーを水素の形へエネルギー変換する。
②「未利用資源活用システム」	廃水、廃棄物の処理と水素、エネルギーの生産を同時に行う。廃水、廃棄物から水素としてエネルギーを回収する。
③「省資源プロセス」	プロセスの構築に特別の材料・資源を必要としない。
④「エネルギー自立プロセス」	プロセスを運転するのに外部からのエネルギー供給をほとんど必要としない。
⑤「付加価値生産プロセス」	有用物質を副生することができる。余剰菌体も付加価値を持った副産物となる。

### 3. 2 バイオマス利用との関係

地球へ降り注ぐ太陽エネルギーの全量は確かに膨大であるが、地表面で受ける太陽エネルギー密度はいかんとせん希薄である。この希薄さをいかに低コストで克服するかが太陽エネルギー利用のポイントであり、太陽エネルギーを捕集するために必要とする土地面積からプラント規模が規制されることになる。

光合成微生物を用いた水素生産においても、太陽エネルギー変換効率をできるかぎり高めるのは勿論のこと、プロセス全体として太陽光受光面積の削減を図ることが実用性を高める上で重要である。光合成細菌へ供給する基質をバイオマスから製造するとすると、そのバイオマスが蓄積した太陽エネルギーが水素へ変換されることになり、その分だけ少ない太陽エネルギー量で水素を生産することができることになり、所要の受光面積が小さくなる。ここに、光合成細菌への基質製造に嫌気性細菌を用いる、光合成細菌と嫌気性細菌との組み合わせプロセスが当面の実用化のターゲットとして考える理由がある。

現在嫌気性細菌への供給原料として考えられているものは比較的分解のしやすい廃水類であるが、将来木質系などの難分解性バイオマスの前処理技術が開発されるならば、原料範囲が格段に拡大され、光合成細菌の利用が有力なエネルギー生産手段になるものと期待される。また、藻類の光合成能力を高め、その生産物を光合成細菌への基質原料とすることも有力なオプションである。

## 4. 考 察

### 4. 1 環境調和性の評価

光合成細菌を用いた水素生産は、水素生産と同時に廃水・廃棄物を処理できることから地域環境対策となりうることで、原理的には化石燃料を必要としないことから地球温暖化対策に結びつくこととの両面から環境調和性があるものとみられる。そこで、プラントの建設から運転までの化石燃料由来の二酸化炭素発生量を指標

表5 水素製造プロセスのCO<sub>2</sub>排出量の試算例

	(kg・CO <sub>2</sub> / m <sup>3</sup> ・水素)		
	生物的 水素製造	水蒸気改質 による方法	太陽電池 + 電気分解
建設時	0.10	0.07	0.35
運転時	0.17	0.99	-
計	0.27	1.06	0.35

とした環境調和性の評価（ $LC CO_2$ による評価）を試み、いくつかの仮定を入れた、予備的試算ではあるが、表5に示すように、炭化水素の水蒸気分解に比べ、はるかに $CO_2$ 排出量が少なく、地球温暖化対策としての地球環境調和性の備わる可能性が十分にあることが確かめられた。

#### 4. 2 他のエネルギー回収方法との比較

光合成細菌による水素製造の特徴の一つは、廃水や汚泥などの、燃焼によってエネルギー回収のできない、高含水有機質資源からエネルギーを回収・濃縮できることである。このような高含水廃棄物からガス体エネルギーを回収する、同類の方法であるメタン発酵に比較して、光合成細菌による水素生産においては、表6にみられるように、有機酸から水素への反応において光エネルギーが取り込まれる分だけ、バイオマスからのエネルギー回収率が理論的に高くなる。さらに、得られたガスを燃料電池の燃料に利用するとすると、メタンよりも水素の方が発電効率が高いので、本方式の水素製造の方が全体のエネルギー効率に優れることになる。

表6 微生物による有機物からのエネルギー生産の比較

(高位発熱量基準での比較)

方式	反応式	1モルの有機物から得られるエネルギー量
有機物の直接燃焼	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	2,803kJ (670kcal)
メタン発酵	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CO_2 + 3CH_4$ $3CH_4 + 6O_2 \rightarrow 3CO_2 + 6H_2O$	2,672kJ (638kcal)
アルコール発酵	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ $2C_2H_5OH + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$	2,735kJ (653kcal)
嫌気性発酵による水素生産	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CH_3COOH + 2CO_2$ $4H_2 + 6O_2 \rightarrow 4H_2O$	1,143kJ (273kcal)
嫌気性発酵 + 光合成細菌	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CH_3COOH + 2CO_2$ $2CH_3COOH + 4H_2O \rightarrow 8H_2 + 4CO_2$ $12H_2 + 6O_2 \rightarrow 12H_2O$	3,430kJ (819kcal)

#### 4. 3 光合成細菌による水素生産の実用性の見通し

環境調和性を備えるだけでなく、水素製造コストにおいても実用性を具現するためには、光合成細菌の光エネルギー変換効率が大幅に高まること、前処理から光合成リアクタまでの設備コストが相当に低下すること、廃水処理や副産物・余剰菌体からのペイバックがあること、などが必要である。これらの解決も最終的には技術に帰せられるので、今後の研究開発の進展が待たれる。

コストとともにエネルギー技術として重要なことは、その技術が提供できるプラント規模と全エネルギー生産量である。光合成細菌による水素生産には有機物を含んだ廃水や廃棄物を光合成細菌の基質原料として必要とすることから、それら原料の発生場所にプラントの立地が制約され、それらの原料の発生量によってプラント規模が規制される。したがって、廃水・廃棄物の処理との複合目的を持った、個別・分散立地型水素製造技術としての普及が当面見込まれる。将来的には、基質化技術の進展に伴い、適用できる原料範囲が拡大し、エネルギー技術としての地位が高まってゆくものと期待される。

## 5. 結 言

バイオテクノロジーを水素/エネルギー生産に応用し、それを最終的には産業技術として実現するには、微生物そのものの水素発生能力を向上させる基礎的研究とその能力を実用条件下において十分に引き出す生物化学工学技術の開発が必要である。

前者においては、遺伝子操作による育種・改良が有力なアプローチ方法であり、後者においては、副反応を抑え、水素を選択的に発生させる培養技術とそれを行う光合成リアクタの工学が鍵である。この両者の研究開発が単独ではなく、互いに連携して進展してこそ、水素／エネルギーの分野でバイオテクノロジーが花開くことができる。この両分野に関連する世界の専門家が結集し、水素という、魅力あるエネルギーを現実のものとされることを期待するものである。

なお、本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究「環境調和型水素製造技術研究開発」の一部として実施したものである。

#### 参 考 文 献

1. Kazuhisa Miyamoto: Hydrogen Production by Photosynthetic Bacteria and Microalgae, RECOMBINANT MICROBES FOR INDUSTRIAL AND AGRICULTURAL APPLICATIONS, edited by Yoshikatsu Murooka and Tadayuki Imanaka, Marcel Dekker, Inc., New York, (1994), p. 771 - 786
2. J. Miyake and S. Kawamura: EFFICIENCY OF LIGHT ENERGY CONVERSION TO HYDROGEN BY THE PHOTOSYNTHETIC BACTERIUM RHODOBACTER SHAEROIDES, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 12, No. 3, p. 147 - 149 (1987)
3. 三宅淳: 水素発酵: バイオマスから水素生産、微生物、Vol. 3, No. 6, p. 42 - 49 (1987)
4. 宮本和久、三浦喜温: 微細藻類によるエネルギーおよび化学物質の生産、PETROTECH, Vol. 12, No. 11, p. 910 - 915 (1989)
5. 三宅淳: 光合成細菌を用いた水素生産、サイエンスジャーナル、Vol. 11, No. 1, p. 20 - 24 (1990)
6. 浅田泰男: 微細藻類による水素生産、サイエンスジャーナル、Vol. 11, No. 2, p. 19 - 25 (1990)
7. 三宅淳: 光合成独立栄養微生物、化学と生物、Vol. 30, No. 9, p. 597 - 603 (1992)
8. 宮坂均他: 微細藻類等を用いた水素発生技術、第4回地球環境保全関係産業技術開発促進事業に係る研究交流会要旨集、(財)地球環境産業技術研究機構(平成6年10月)、P. 29 - 32
9. 服部達雄: 環境調和型水素製造技術研究開発、本部研究室・プロジェクト室研究成果報告会要旨集、(財)地球環境産業技術研究機構(平成7年11月)、P. 33 - 36
10. 平成6年度地球環境産業技術研究開発事業 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託 環境調和型水素製造技術研究開発 成果報告書 (財)地球環境産業技術研究機構(平成7年3月)