

光合成細菌による光水素発生に用いる フォトバイオリアクターの光透過性改善による高効率化

若山 樹, 三宅 淳

独立行政法人 産業技術総合研究所
ティッシュエンジニアリング研究センター
305-8562 茨城県つくば市東1丁目1-1

Improvement of Light Penetration in the Photobioreactor for Photohydrogen Production by *Rhodobacter sphaeroides*.

Tatsuki Wakayama, Jun Miyake

National Institute for Advanced Interdisciplinary Research (AIST)
Tissue Engineering Research Center (TERC)

Hydrogen is produced by photosynthetic bacteria in photobioreactor using sunlight as an energy source. The major technological barrier is the limited conversion efficiency from sunlight energy to hydrogen. To avoid this problem, we examined the two different approaches. First, we developed different types of efficient photobioreactor suitable for the characteristics of sunlight. With the inner irradiate type of photobioreactor, the conversion efficiency increased to 2.0 times as compared to that basic plane type of photobioreactor. Secondly, we examined the mutant of which has small amount of pigments for improvement of light penetration. With using the mutant, the conversion efficiency increased to 1.5 times as compared to that of wild type of photosynthetic bacteria. Improvement of the conversion efficiency was seen in the both approaches.

Key words: Photohydrogen production, Photobioreactor, *Rhodobacter sphaeroides*, Conversion efficiency

1. 緒言

21世紀のエネルギーとして使用されようとしているのが水素である。水素燃料自動車や燃料電池は、数年後に市場に投入される状況にあり、水素の利用は急速に拡大すると考えられる。水素の生産には環境と調和することが必要とされ、化石燃料に依存することは困難である。新エネルギーの開発には身近な未利用資源や再生可能な資源の活用が不可欠である。未利用資源には究極のエネルギー資源である太陽光が有望である。

僅か1時間に照射される太陽光エネルギーは、人類が1年間に消費する1次エネルギー量を供給できるほど莫大である。工業的な太陽光エネルギーの利用には、エネルギー密度が希薄・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性などの特性を技術的に解決する必要がある。

広く拡散した太陽光エネルギーの集約には、光合成微生物によるエネルギー変換技術の活用が有用である。光合成細菌は、増殖することでエネルギー変換組織を増幅し、自らの細胞内で光水素発生反応を進める。太陽光や有機廃水中の有機成分などの広く拡散したエネルギー資源を効率的に集約し利用することが可能となる。

光合成細菌を用いた光水素生産は、エネルギー源に再生可能なエネルギー資源である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環境に調和したシステムの構築が可能である(Fig. 1) [1]。

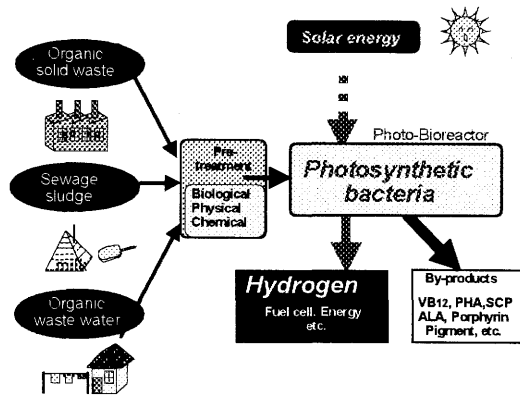


Fig. 1. 環調和型水素製造技術。

技術的な問題は、光から水素への光エネルギーの変換効率である。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、光エネルギー変換効率が低下する。

この種の問題を解決するため、我々は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を進めている。本研究では、フォトバイオリアクターの改変・菌体の色素量の改変による光透過性の改善による光エネルギー変換効率の向上効果について検討を行ったので報告する。

2. 実験条件

紅色非硫黄性の光合成細菌 *Rhodobacter sphaeroides* RV 株 (以下 RV 株と略す) と、RV 株を野生株とし紫外線変異法によって得られた色素減少株である P3 株を供試した。

光合成細菌の培養には、炭素源にコハク酸ナトリウム 50 mM、窒素源に硫酸アンモニウム 10 mM を含む aSy 培地を用いた [2]。光水素発生実験には、炭素源に乳酸ナトリウム 50 mM、窒素源にグルタミン酸ナトリウム 10 mM を含む gL 培地を用いた。

光水素発生用の光源には、太陽光スペクトルに比較的に類似したスペクトルを有するハロゲンランプ (M-26; Philips Japan) を用いた。光エネルギー量の測定は、エネルギーメーター (Radiometer Model-4090; Springfield Jarco Instruments, USA) を用いて行った。屋内実験に用いる照射エネルギー量は、実測した晴天時の太陽光を基準にした。照射条件は、1日の最大照射強度を 1.0 kW・m⁻²、1日の総照射エネルギー量を 7.0 kWh・m⁻²、明暗周期を 12 時間に設定した [3]。

屋内実験に使用するフォトバイオリアクターは、0.2l のルーフラスコ (受光面積 70 cm²) と、0.7l のルーフラスコ (受光面積 159 cm²) を用いた。二層型リアクターは、光源に対し前後に 2 つの 0.2l のルーフラスコを張り合わせた。異なる菌体スペクトルを有する RV 株、P3 株を各々のリアクターに充填し、光透過性の向上効果の検討に使用した。リアクターは、アクリル製の恒温水槽 (30°C) に浸漬し、実験に用いた。

屋外実験の基質には、模擬廃水 (乳酸、混合低級脂肪酸)、実廃水 (生ゴミ乳酸発酵処理液、汚泥熱処理脱離液) を使用した。フォトバイオリアクターには、容積 1l、10l の平板型 (受光面積 0.023, 0.3 m²)、400l の水中設置浮体型 (受光面積 8.0 m²)、42l のチューブ型 (受光面積 0.45 m²)、0.8l の光導入拡散型 (受光面積 0.002 m²)、10l の内部照射型 (受光面積 0.3 m²) などを用いた [4]。遮光体付きリアクターは、受光面積の 1/2 を様々な幅でボーダー状、ストライプ状に遮光した。

実験に使用したリアクター形状、基質、光源、光エネルギーなどがそれぞれ異なるため、発生した水素の燃焼エネルギーを照射した光エネルギー量で除し、光エネルギー変換効率 (%) として評価した。

3. 光合成細菌による光水素発生特性

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。

1 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下で飽和し、高光強度下では強光阻害によって減少する。高光強度下においては、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 (Fig. 2) [3, 5]。

1 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 (Fig. 3) [6]。光が透過しないため、リアクター深部における水素発生速度は急激に低下する。

光飽和点以下の光強度による照射では、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しない。リアクター深部において変換効率が向上

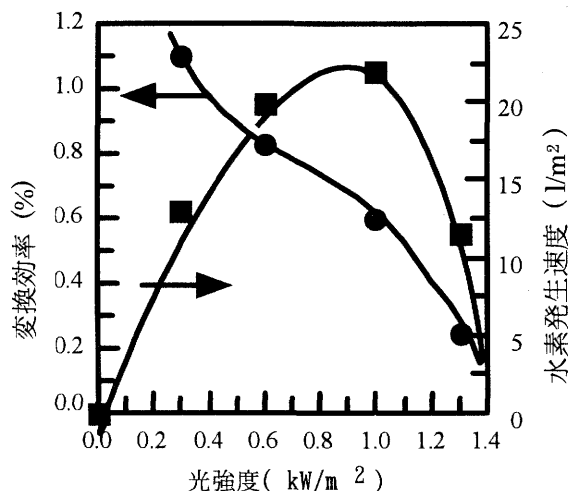


Fig. 2. 各光強度における変換効率.

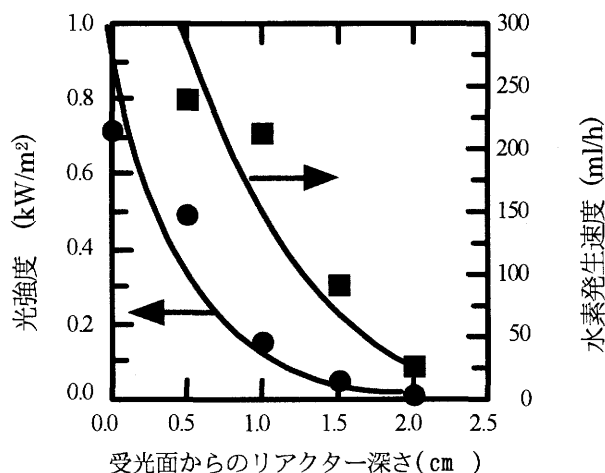


Fig. 3. 光の減衰による水素発生速度の減少.

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による照射では、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。

実験例で示されるように、太陽光照射下では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(Fig. 4)。

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。同時に、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。

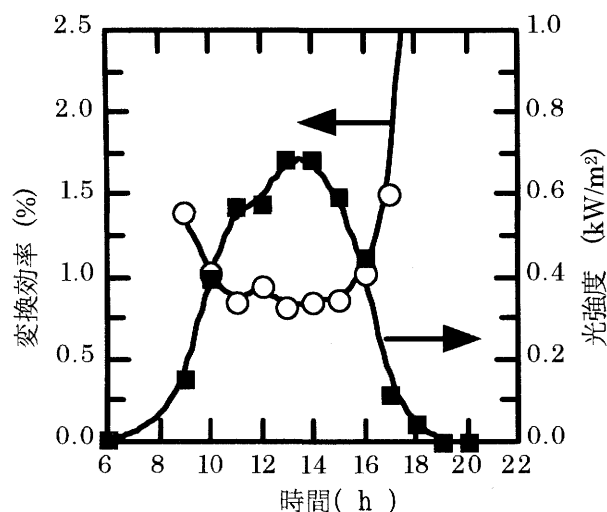


Fig. 4. 南中時における変換効率の低下.

4. フォトバイオリアクターの改変による変換効率の向上効果

太陽光は、照射角度・照射強度・スペクトルなどが時々刻々と変化している。太陽光を用いて光水素発生を行う場合、フォトバイオリアクター内の光環境は、太陽光の特性に応じて複雑に変化する。フォトバイオリアクターの開発には、上記条件においても変換効率の高いことが求められる。そこで、平板型、チューブ型、光導入拡散型、内部照射型などの様々な形状のリアクターを設計・作製し、太陽光を用いた光水素発生について検討を行った。各フォトバイオリアクターについて、光エネルギー変換効率を用いた評価を試み、人工光による太陽光のシミュレーション結果と比較した。

屋内において太陽光をシミュレーションした場合の変換効率は、約 1.0%であった。屋外実験では、リアクター受光面の 1/2 を縞状の遮光体で覆った 1l の平板型(乳酸、5 日間)において、1.4%の変換効率を得られた。10l の平板型(乳酸、7 日間)では、最大 1.1%の変換効率であった。海上に浮設した水中設置浮体型(混合低級脂肪酸、15 日間)では、最大 0.9%の変換効率を得られた。波による揺れの影響は少なかった。チューブ型(生ゴミ乳酸発酵処理液、33 日間)では、最大 0.8%の変換効率を得られた。太陽光を集光伝達装置(受光面積 0.3 m²)と光ファイバーによってリアクター内へ導入した内部照射型では、汚泥熱処理脱離液を用いて、最大 0.8%の変換効率を得られた。内部照射型の変換効率は、同条件で行った従来の平板型と比較して約 2 倍に増加した。受光面の一部を遮光した平板型の変換効率は、約 1.5 倍に増加した(Fig. 5)。

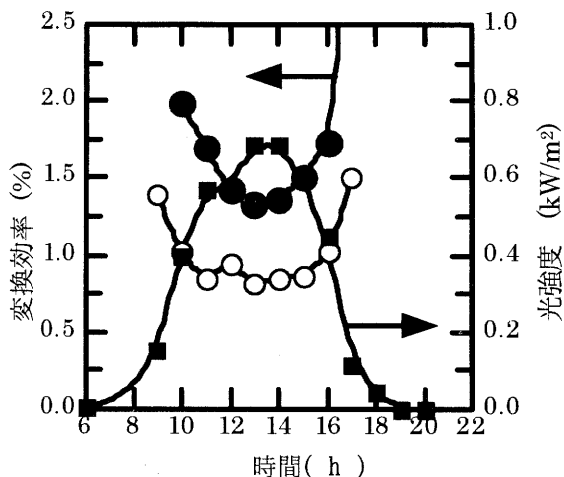


Fig. 5. 遮光体による強光阻害の回避.

太陽光と実廃水を用いた実用環境下においても、屋内におけるシミュレーション同等以上の変換効率を得られた。

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。同じ受光面積を持つリアクターを比較すると、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、光の分散利用が可能な平板型リアクターが有効であると考えられた (Table 1)。

5. 光合成細菌の色素量変化による変換効率の向上効果

フォトバイオリアクターに光照射すると、光は、光合成細菌の自己遮蔽効果や散乱などにより、リアクター深部まで浸透しない。リアクター深部の光合成細菌には、光エネルギーの供給が制限され、水素発生速度が低下する。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、光をリアクター深部まで浸透させることを検討した。色素量の減少により、菌体あたりの光エネルギー変換効率の低下が予想されるが、リアクター全体の変換効率の向上を試みた [7, 8]。

TABLE 1. 太陽光下における変換効率

リアクター形状	基質	実験期間	変換効率
平板型	乳酸	7	1.0
遮光体付き平板型	乳酸	7	1.5
平板型	人工廃水	384	0.4
内部照射型	人工廃水	456	0.8

色素変異株の取得を紫外線突然変異誘発法により試みた。菌体スペクトルにおいて、875 nm における吸収量が減少している P3 株が得られた。P3 株は、光を吸収するアンテナ色素複合体-1 (以下 LH-1 と記す) 量が *Rba. sphaeroides* RV 株の 35% に減少し、アンテナ色素複合体-2 (以下 LH-2 と記す) 量が 140% に増加している。色素変異株は、光水素発生時の波長依存特性が変化していることが予想されるため、アンテナ色素複合体が吸収する波長の単色光を使用して特性評価を行った。

リアクター深部への浸透が容易な 700 nm の単色光、浸透が困難な 800, 850, 875 nm の単色光をそれぞれ RV 株、P3 株に照射し、光水素発生速度を比較した。800, 850 nm の単色光下において、P3 株の光エネルギー変換効率が、RV 株の約 1.5 倍に増加した。P3 株の 800, 850 nm 照射下での水素発生速度の向上は、LH-1 の減少 LH-2 の増加によって、集光色素タンパク複合体の構造が変化し、その結果電子伝達の効率が向上したためと考えられる [8]。

光透過性の改善は、白色光下においてもリアクター全体の光水素発生速度の向上に有効であった。二層型リアクターの前後の槽に P3 株を用いた場合、照射される光エネルギー量は同じにも関わらず、水素発生速度は RV 株の約 1.3 倍に増加した (Fig. 6)。

光合成色素の減少方法によって、光の透過性が向上した。集光色素タンパク複合体の構造変化が、水素発生向上に寄与することを示唆する結果が得られたことは、今後、育種改良による水素発生時の増強方法を示唆するものである。また、白色光下においても光透過性の改善により変換効率の向上が確認された。

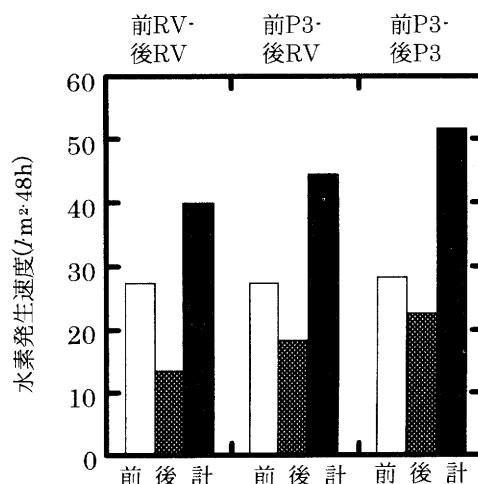


Fig.6 色素減少株による光透過性の改善効果

6. 結 言

太陽光下、フォトバイオリアクターを用いた光水素発生技術において、重要な問題は光から水素への変換効率である。光合成微生物の大量培養においては、リアクター深さを浅くし、光を多くリアクター内に取込むことが工夫されている。しかし、太陽光を光源とすると光強度が高いため、リアクター受光面近傍では、光合成細菌が利用可能なエネルギーを越えるエネルギーが供給され、変換効率を低下させていることが明らかになった。リアクター深さを浅くすると菌体には過剰な光が供給され、リアクター全体の変換効率が低下する。

本研究では、太陽光を効率的に利用するために、過剰な光を分散・減光してリアクターに供給させる新たな技術の開発について検討した。過剰光を時間的・空間的に分散することにより、光エネルギー変換効率が増加した。よって、他のエネルギー変換体などによって構成されたフォトバイオリアクターを設計することより、分散された過剰光の利用によってフォトバイオリアクター全体の光エネルギー変換効率を向上させることが可能になることがわかった。

光の分散照射や、散乱光の積極的な利用技術は、フォトバイオリアクターの研究において、未検討の分野である。これらの技術は、光合成細菌による光水素発生を実用化する際に重要であろう。

光合成細菌の育種改良の視点から見ると、集光色素量を減少させ、リアクター内の透過率を向上させることも試みられなければならない。集光色素を減少させることにより、菌体当たりの変換効率は低下するが、光がリアクター深部まで浸透することにより、リアクター全体の変換効率を向上させることが可能になると期待される。

参考文献

1. Asada, Y., and Miyake, J.; *J. Biosci. Bioeng.*, 88, 1-6(1999)
2. Mao, X., Miyake, J., and Kawamura, S.; *J. Ferment. Technol.*, 64, 245-249(1986)
3. Miyake, J., Wakayama, T., Schnackenberg, J., Arai, T., and Asada, Y.; *J. Biosci. Bioeng.*, 88, 659-663(1999)
4. Miyake, J., Miyake, M., Asada, Y.; *J. Biotechnol.*, 70, 89-101(1999)
5. Wakayama, T., Nakada, E., Asada, Y., and Miyake, J.; *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 84-86 431-440(2000).
6. Wakayama, T., Toriyama, A., Kawasugi, T., Asada, Y., and Miyake, J.; In *BioHydrogen*, Zaborsky, O. R., Benemann, J. R., Matsunaga, T., Miyake, J., Pietro, A. S., (eds.), Plenum Publishing Corp., New York, USA, p. 375-382 (1998)
7. Miyake, M., Sekine, M., Vasilyeva, L., Nakada, E., Wakayama, T., Asada, Y., and Miyake, J.; In *BioHydrogen*, Zaborsky, O. R., Benemann, J. R., Matsunaga, T., Miyake, J., Pietro, A. S., (eds.), Plenum Publishing Corp., New York, USA, p. 81-86 (1998)
8. Vasilyeva, L., Miyake, M., Khatipov, E., Wakayama, T., Sekine, M., Hara, M., Nakada, E., Asada, Y., and Miyake, J.; *J. Biosci. Bioeng.*, 87, 619-624(1999)