

光合成微生物・光合成細菌による光水素製造技術 ～りん酸形燃料電池への適用可能性～

若山 樹・久我 幸史

(株) KRI, 環境・エネルギー技術コンサルティング部
102-0085東京都千代田区六番町3, 六番町SKビル5F

Photo Production of Hydrogen by Photosynthetic Microorganisms and Photosynthetic Bacteria for Combined System with PAFC

Tatsuki WAKAYAMA and Takafumi KUGA

KRI Inc., Environment and Energy Technology Consulting Department
Rokuban-cho SK Bldg. 5F, 3, Rokuban-cho, Chiyoda, Tokyo 102-0085

‘BioHydrogen’, the photo production of H₂ by Photosynthetic microorganisms and Photosynthetic Bacteria, has been an massive stage of basic and applied R&D in the world. Even NEDO has begun to funding to this research area again from end of this fiscal year. Realization of practical processes for photo production of H₂ from water and organic wastewater using solar energy would result in a major, novel source of sustainable and renewable energy, without greenhouse gas emissions or environmental pollution. Furthermore, BioHydrogen by in vitro systems and construction of biological fuel cells, BioHydrogen in nano-technology and molecular handling technology are to be involved in this technological field. Also, the combined system with FC, especially PAFC and BioHydrogen should be put on emphasis as a new R&D field. As the rise of energy prices, new energy like BioHydrogen came up to the stage of realistic method.

Key words: BioHydrogen, Photosynthetic bacteria, Photosynthetic microorganisms, Biomass, Phosphoric fuel cell, Bio fuel cell

1. 緒言

BioHydrogen (バイオ水素) と総称される生物学的手法 (バイオテクノロジー) による水素製造技術は、実用段階に到達しようとしている[1]。嫌気性細菌を使用したシステムは、世界各地で実用規模のプラント (数t～数十t) を用いた実証研究が進んでおり、市場への導入が待たれている。一方、光合成微生物や光合成細菌を利用しても水素を製造することが可能であり、太陽光エネルギーを活用できることが最大の利点となる。一方、光エネルギーの供給が必要、太陽電池などの既存技術が存在するためコストや効率などで競合しなくてはならないことが技術課題となる。しかし、発生する水素は電力に比べ貯蔵が容易なため需要

変動に対応が可能、二酸化炭素の効率的固定が可能、有機性廃水などのバイオマスを原料に使用することが可能、新エネ技術でありながら非変動電源とすることが可能、エネルギー生産と環境浄化が同時に図ることが可能などから、光生物学的な水素製造技術は、今後の研究に期待が持たれている。また、当該技術を開発が著しく一部市場に登場している燃料電池と組合せることで、導入サイトにおけるエネルギーの地産地消システムの構築が可能となる[2]。本論では、当該技術全般について概説する。

2. 光生物学的な水素製造技術の位置付け

BioHydrogenは、様々な技術分野を包含しているが、バ

バイオマスなどの原料を生物によるエネルギー変換機能によって水素を製造する技術分野であり、バイオマスのガス化による水素製造技術は範疇ではない(図1)。中でも、光生物学的な水素製造技術(光水素製造技術)は、水を原料(電子供与体)として利用できる藻類などの光合成微生物とバイオマスなどの有機物を原料として利用できる光合成細菌に分類される(表1)。また、光合成を司る光エネルギー変換器官や酵素などのタンパク質を用いたバイオ(微生物)燃料電池も、BioHydrogenを構成する技術分野の一つである。筆者(若山)らも、光合成器官と水素発生を触媒するタンパク質を電極上に配向・固定化した水素発生用のバイオ分子デバイスの開発を行っている[3]。しかし、本論では、燃料電池への適用を考える観点から、その説明は割愛した。

図1. 光生物学的な水素製造技術の技術領域。

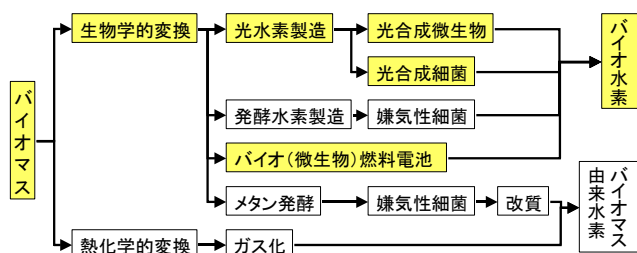


表1. 光生物学的な水素生産が可能となる主な光合成微生物の分類

光合成微生物の分類	主な微生物の属名	水素発生酵素	水素発生の原料
緑藻	<i>Chlamydomonas</i>	H ₂ ase	水
藍色細菌	ヘテロシスト無 <i>Spirulina</i>	↑	↑
	ヘテロシスト有 <i>Anabaena</i>	N ₂ ase	↑
光合成細菌	紅色非硫黄細菌 <i>Rhodobacter</i>	↑	有機物
	紅色硫黄細菌 <i>Chromatium</i>	↑	硫化物

3. 光水素製造技術の国際的な取り組み

国際エネルギー機関(International Energy Agency, IEA)の水素実施協定(Hydrogen Implementing Agreement, HIA)では、21番目となるアネックス(Annex 21, BioHydrogen)において、生物学的な水素製造技術に関する研究開発・情報収集を国際的に支援している(委員長:産総研三宅淳、委員・事務局:若山樹)。Annex 21では、上述の生物学的な水素製造に関する技術分野を網羅し、各IEA-HIA加盟国の委員や非加盟国のオブザーバーから成る委員会を2回/年開催し、技術開発動向、技術情報の交換、人的交流や国際

共同研究の提案などを行っている。各国の技術情報などは、IEA-HIAのHP(整備中)や年次報告書で入手可能である[4]。

アジア地域においては、日本・台湾を中心として、Asia Bio Hydrogenという組織が発足しており、バイオマスや太陽光などの再生可能資源が豊富なアジア各国への普及を推進しており、シンガポールで開催されるBioenergy 2007においても推進委員会が開催される予定である[5-6]。

また、NEDOの「水素安全利用等基盤技術開発—国際共同研究」事業では、日本(産総研、三重大)とオランダ(ワグeningen大)による「微生物を用いた有機性廃水からの実用的・高効率水素生産方法の研究開発」が始まっている[7]。オランダは、BioHydrogenに関して活発な技術開発を行っている国の一つであり、EU-FP6などの国際プロジェクトを推進すると共に国内企業・大学関係者からなるネットワークも構築されている[8]。

4. 光合成微生物による光水素製造技術

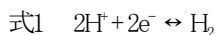
光合成微生物の中でも光水素製造技術の開発が進んでいるのは、*Chlamydomonas*などの緑藻と、*Anabaena*などの藍色細菌(ラン藻)である(表1)。両者とも、水を分解し二酸化炭素を固定するいわゆる植物型の光合成を行い、水や体内に貯蔵したグリコーゲンからの光水素製造が可能である。しかし、水素を製造する酵素は各々異なり、緑藻ではヒドロゲナーゼ(式1)、藍色細菌ではニトロゲナーゼ(式2)が水素製造反応を触媒している。

緑藻や一部の藍色細菌(*Spirulina*など)は、嫌気明条件下では光合成を用いて光エネルギーと水から水素を製造し、嫌気暗条件下では発酵(嫌気分解)を用いて貯蔵されたデンプンから水素を製造する2通りの活用が可能である。しかし、嫌気明条件下での光水素製造は、光合成に伴って発生する酸素の影響でヒドロゲナーゼが失活するため、酸素濃度の上昇に伴って停止してしまう。そこで、光エネルギーが得られる昼間には、光合成によるデンプン蓄積だけを行い、夜間に貯蔵デンプンからの水素製造技術が開発されている。また、緑藻は、菌体外に有機物を分泌することも知られており、後述の光合成細菌の光水素製造技術と組合せた多段培養系の構築も容易である[9]。

藍色細菌(*Anabaena*など)は、嫌気明条件下(窒素固定条件)で光合成を用いて光エネルギーと水から水素を製造することが可能である。しかし、不活性ガスの通気が必要であるため、

取り込み型のヒドロゲナーゼを持たない(自然、人為的な欠損)株での検討が進められている。

また、光合成微生物は、クロレラなどの錠剤が人間の健康維持に市販されているのと同様に、家畜飼料、海産物の餌料、農産物肥料(土壌改良)として様々な効果が確認されており、市販もされていることから、余剰の菌体の利用も可能である。



5. 光合成細菌による光水素製造技術

光合成細菌の中でも光水素製造技術の開発が進んでいるのは、主に *Rhodobacter* などの紅色非硫黄細菌であるが、*Chromatium* などの紅色硫黄細菌も供されている(表1)。両者とも、有機物あるいは硫黄化合物を分解するいわゆる細菌型の光合成を行い、有機物あるいは硫黄化合物からの光水素製造が可能である。水素を製造する酵素はニトロゲナーゼである(式2)。光合成細菌による光水素製造では、有機物を原料に用いることが可能であることから、有機性廃水などの未利用バイオマスの利活用技術であり、光合成からエネルギーを得られるので原理的には有機物を水素と二酸化炭素に完全に分解出来る。よって、廃水処理と同時にエネルギー生産システムの構築が可能となる。

光合成細菌の光水素製造技術では、RITE/NEDO事業の「環境調和型水素製造技術開発」によって、大量培養技術、屋外実験技術などの技術培われ、WE-NET構想も併せて国内外に与える影響が大きかったと考える。光合成細菌の光水素製造を効率的に行わせるフォトバイリアクターの開発も進み、太陽光や光合成細菌の特性に合致した様々な形状のフ

ォトバイリアクターが開発された(図2)。

また、太陽光エネルギーが得られない夜間には、人工光の照射でもしない限り水素は得られないことが光水素製造技術の課題として言われる事が多い。しかし、前述の光合成微生物とのハイブリッドにより、システム全体として水素の昼夜製造が可能となる(表2)。つまり昼間は、光合成微生物が光合成により水と二酸化炭素からデンプンを蓄積する一方、光合成細菌は有機物を原料に水素製造する。夜間は、光合成微生物が蓄積したデンプンから水素を製造し、光合成細菌は、菌体活性の維持(酵素活性の回復など)を行う。光合成微生物が分泌する有機物を光合成細菌が光水素製造に用いるシステムも構築が出来ることから、民間企業が市場化に向けた検討を行っている。

表2. 光合成物微生物と光合成細菌の組合せによる光水素製造技術

微生物	原料	生成物	
		昼間	夜間
光合成微生物	水	デンプン	水素
光合成細菌	有機物	水素	酵素

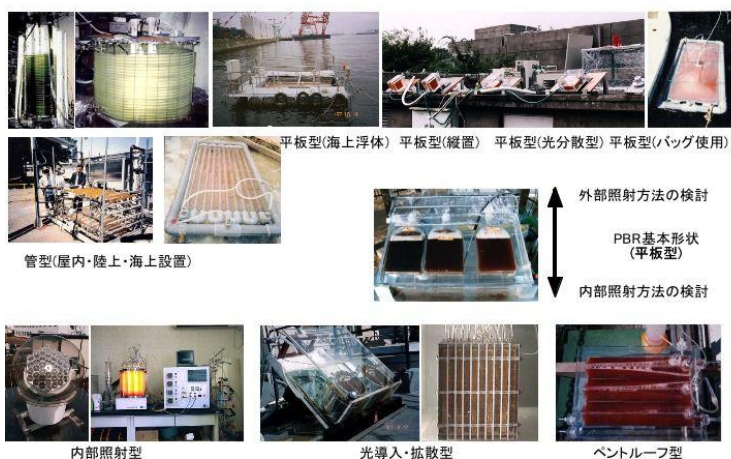
6. 様々な技術を組合せた光水素製造技術

光水素製造技術は、各々の長・短所を補完することが可能な微生物と、混合もしくは多段階に利用することが可能である(図3)。光合成微生物と光合成細菌の例は、前述したが、メタン発酵や発酵水素製造技術を前段に組合せることで、廃水処理プロセスの負荷を下がると同時により原料となる対象バイオマスの幅を広げる事が可能となる[10]。

前述したNEDO事業の「微生物を用いた有機性廃水からの実用的・高効率水素生産方法の研究開発」では、オランダワーゲンゲン大の発酵水素製造技術と日本の光水素製造技術を組合せ、総合効率の向上を目指している。ジャガイモを原料とする食品工場廃水をモデル廃水として、高温・高速な発酵水素製造技術と産総研・三重大が有する高効率フォトバイリアクターを組合せ、余剰汚泥の活用も含めて検討する。

また、既に終了しているが、NEDOの「高効率バイオマスエネルギー転換技術開発」事業の「水素・メタン2段階発酵技術の開発」では、生ゴミ残飯と紙ゴミを原料として、天然のマイクロフ

図2.RITE PJで開発された光水素製造用PBR.

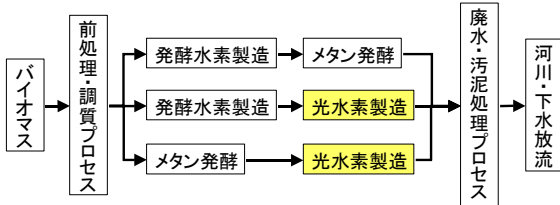


ローラ（複合微生物群）による水素・メタン2段発酵のパイロットスケールの実証研究を行った。

農林水産省の「農林水産バイオリサイクル研究」事業の「微生物によるバイオ燃料電池交換技術の開発」でも、廃棄パン、余剰パン生地を原料として、水素・メタン2段発酵のパイロットプラント規模の実験が進行中である。

水素とメタンが得られる2段発酵技術は、得られる水素とメタンの利用方法に課題（個別利用もしくは混合利用）は有るものの、実用に供し得る生物学的な水素製造技術であると思われる。

図3. 多段階BioHydrogenシステム.



7. りん酸形燃料電池への適用可能性

BioHydrogenやメタン発酵などのバイオマスのエネルギー変換技術は、開発が進んでいる燃料電池システムへの適用が容易であり（図4）、得られるバイオガスが低熱量である事などから、既に多くの燃料電池がメタン発酵と併せて導入されている（表3）。

筆者らは、NEDO事業である「燃料電池を用いたシステムの適用拡大に向けた基礎調査」、「燃料電池を用いたシステムの適用拡大に向けた調査」、「沖縄島嶼部における再生可能エネルギーと燃料電池を組み合わせたシステムに関する調査」などを通して、バイオマスのエネルギー変換技術と燃料電池を組合せたシステムの適用拡大についての国内外の導入サイト選定やプレFS、事業評価を行っている。調査では、既に各地で導入が進んでいるメタン発酵技術と、国産技術として唯一商用化されている100 kWりん酸形燃料電池を現状の対象技術として、既存のエネルギーシステム、新エネ発電、ガスエンジンなどと様々な比較を行った結果、ある沖縄の島では、島内で発生するバイオマスを総合的に活用して燃料電池を運用する

と島内電力需要の約半分を賄えるポテンシャルが確認され、島に設置されている内燃力発電が消費するA重油を約900 kL/y、二酸化炭素を約2,500 t/y削減効果があるとの試算を得た。

また、BioHydrogen特に光生物学的水素製造技術をシステムに組み入れる事で、燃料電池から排出される二酸化炭素（メタンガスを原料とした国産商用PAFCの場合）も固定化、循環の利用が可能となり（図5）、導入サイトにおけるエネルギー・資源の地産地消システムの構築が可能となる。

図4. BioHydrogenが適用可能な燃料電池.

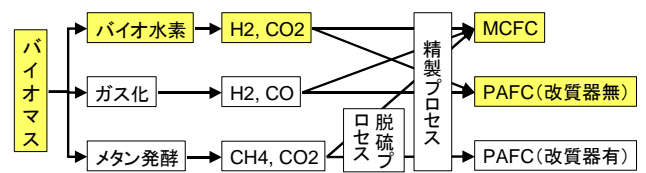
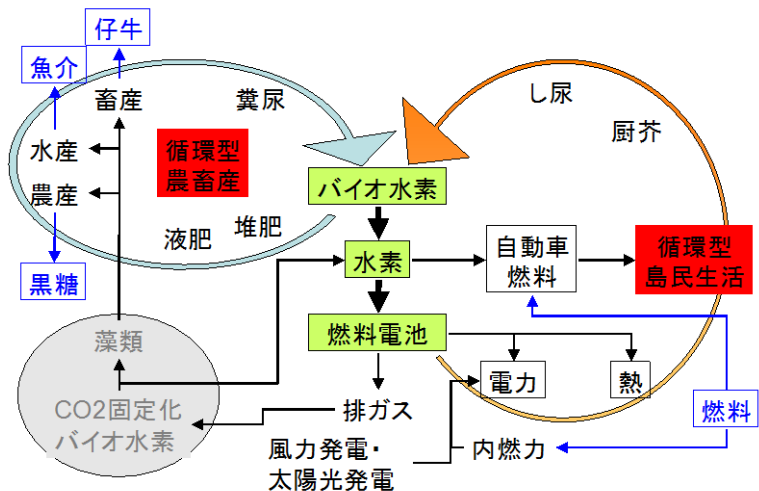


表3. 日本におけるバイオマス利用システムへの燃料電池の導入実

バイオマスの種類	実施組織	発電規模	燃料電池の種類
家畜糞尿	帯広畜産大学	250 W	PEFC
	京都エコエネルギー	250 kW	MCFC
下水汚泥	横浜市北部汚泥処理センター	200 kW	PAFC
	山形市山形浄化センター	200 kW(2基)	PAFC
	苫小牧市西町下水処理センター	212 kW	PEFC
	福岡市西部水処理センター	250 kW	MCFC
食品系	熊本市北部浄化センター	400 kW(4基)	PAFC
	神戸市ポートアイランド	100 kW	PAFC
廃棄物	東京スーパーエコタウン	250 kW	MCFC
	有機系工場	サッポロビール千葉工場	200 kW
排水（ビール工場）	アサヒビール四国工場	200 kW	PAFC
	麒麟ビール栃木工場	200 kW	PAFC
の排水	麒麟ビール取手工場	250 kW	MCFC
	廃メタノール	セイコーエプソン	400 kW(2基)
	セイコーエプソン	250 kW	MCFC

図5. BioHydrogenと燃料電池システム.



8. 結 言

光合成微生物、光合成細菌や嫌気性微生物による生物学的な水素製造技術は、環境調和型且つ効率的なバイオマスに代表される再生可能資源のエネルギー変換技術である。しかし、発生した水素の用途が少ない、現時点のコストなどから、実証・導入が進んでいない。

一方、国内では、CO₂排出量削減やNO_x等環境汚染物質低減などの環境問題の重要な解決手段として、PAFCをはじめ、MCFC、SOFC、PEFCの各種タイプの燃料電池が既に実証や商用に供されている。しかし、国産技術として商用化されたPAFCにおいても、高額な導入コストから円滑な普及には至っていない。

よって、両技術領域においては、水素製造速度・効率など本来の技術課題を克服するとともに、コスト低減を可能とする新たな技術課題を克服することで、生物学的な水素製造技術と燃料電池の各々が相補的に市場を拡大し、システムの導入が進捗すれば、バイオマスを原料とした高効率で小規模な分散型且つ化石燃料に依存しないエネルギーシステムを構築することが可能となると思われる。

参考文献

1. 若山 樹, 三宅 淳; “光合成微生物による水素製造技術”, (株)シーエムシー出版、2005, “光合成微生物による水素製造技術”
2. 若山 樹, 中村 史, 三宅 淳, 燃料電池, **6**, 53-60 (2006)
3. A-R. Liu, T. Wakayama, C. Nakamura, J. Miyake, N. A. Zorin and D.J. Qian; *Electrochimica Acta*, in press.
4. <http://www.ieahia.org/>
5. <http://www.rcer.fcu.edu.tw/>
6. <http://www.bioenergy2007.com/>
7. http://www.nedo.go.jp/informations/koubu/190119_1/190119_1.html
8. www.biohydrogen.nl
9. H. Kawaguchi, H. Nagase, K. Hashimoto, S. Kimata, M. Doi, K. Hirata, K. Miyamoto; *J. Biosci. Bioeng.*, **94**, 62-69(2002).
10. Y. Asada, M. Tokumoto, Y. Aihara, M. Oku, K. Ishimi, T. Wakayama, J. Miyake, M. Tomiyama and H. Kohno; *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1509-1513(2006)