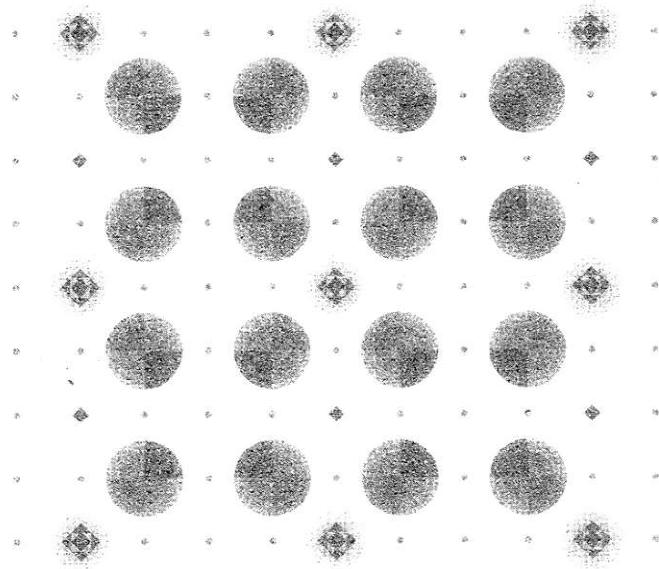


水素の事典

水素エネルギー協会
【編】



朝倉書店

6

水素と生物

6.1 水素結合と遺伝子

a. 水素結合 (hydrogen bond)

生物を構成する元素は、Fe や Mo など特殊な元素も種々あるが、わずか4種類 (H, C, O, N) の元素で全重量の99%以上を占めている。なかでもHは、mass%ではO, Cに劣るが、個数では50%近い割合を占め、きわめて重要な構成物質になっている。これは、1つには炭素と安定した炭素-水素化合物をつくるからであり、また1つには酸素との化合物の水が細胞の重量の60~80%を占めているからである。このように水が細胞構成の大部分を占めていることから、細胞や生体物質は、水がもつ特殊な化学的、物理的性質を積極的に利用した構造と機能をもっている。

その水の性質は、図6.1に示す分子構造に起因している。2個のHはOを中心とする四面体構造の2頂点に位置し、Oと104.5°の開角で結びついているが、そのため、

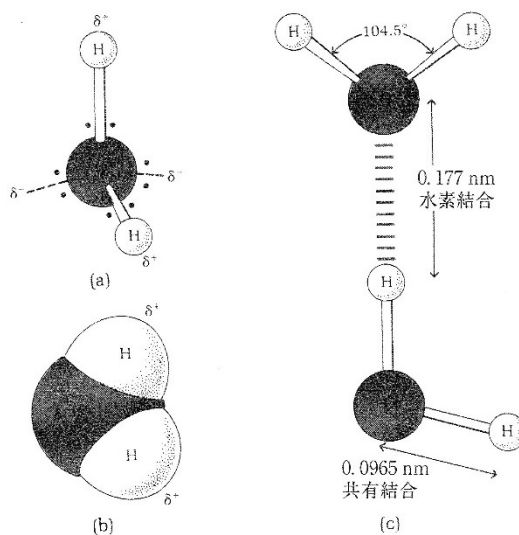


図6.1 水の分子構造

表 6.1 いろいろな結合のエネルギー量

形態	種類	エネルギー量	
燃焼熱	C	94.05 kcal/mol	393.7 kJ/mol
	H ₂ (g)	57.8 kcal/mol	242 kJ/mol
	H ₂ (l)	68.3 kcal/mol	286 kJ/mol
	石油	約 10,000 kcal/kg	約 40 MJ/kg
	石炭	約 7,000 kcal/kg	約 30 MJ/kg
共有結合	H-H	104 kcal/mol	435 kJ/mol
	H-O	111	465
	Cl-Cl	58	243
	C-H	99	414
	N-H	93	389
	C=O	173	724
イオン結合	NaCl	約 120 kcal/mol	約 500 kJ/mol
水素結合	H...O	約 5 kcal/mol	約 20 kJ/mol
	H...F		
	H...N		
原子核結合	² D	2.22 MeV	214 GJ/mol

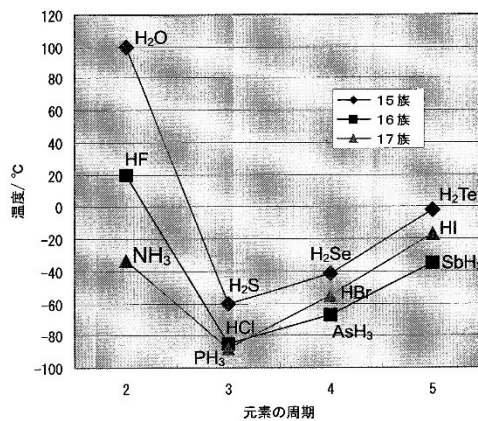


図 6.2 15, 16, 17 族の水素化物の沸点と周期

残りの 2 頂点方向に負の電荷が偏り、水素原子側が+に、酸素側が-に電荷を帯びた電氣的双極子構造になる。また、水素原子は、N, F など電氣陰性度が大きい原子と共有結合で結びついたときも、電子の分布が偏って電氣的に弱い陽性 (δ^+) を帯びるようになり、反対に N, Fなどは陰性 (δ^-) を帯びるようになる。そのため、陽性を帯びた水素原子の近傍に陰性を帯びた他の原子が位置すると、電氣的引力により 2 つの原子は引き合うことになる。このような、電氣的に弱い陽性を帯びた水素が関係する結合力が水素結合 (hydrogen bond) である。その力は、表 6.1 に見られるよう

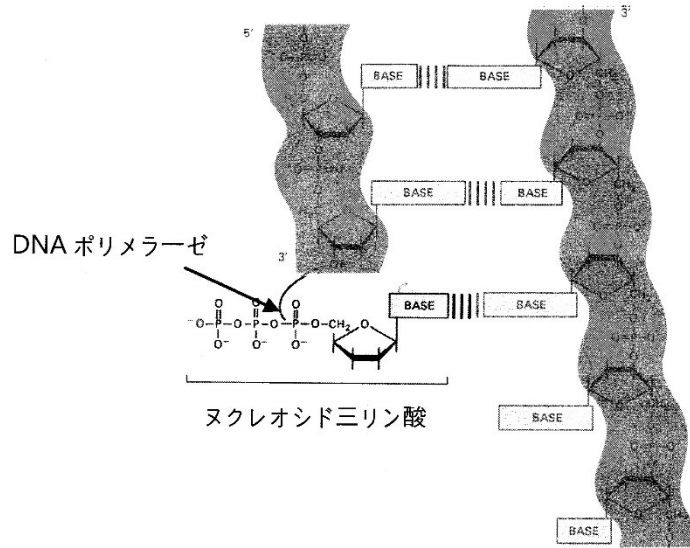


図 6.3(a) DNA の伸延反応

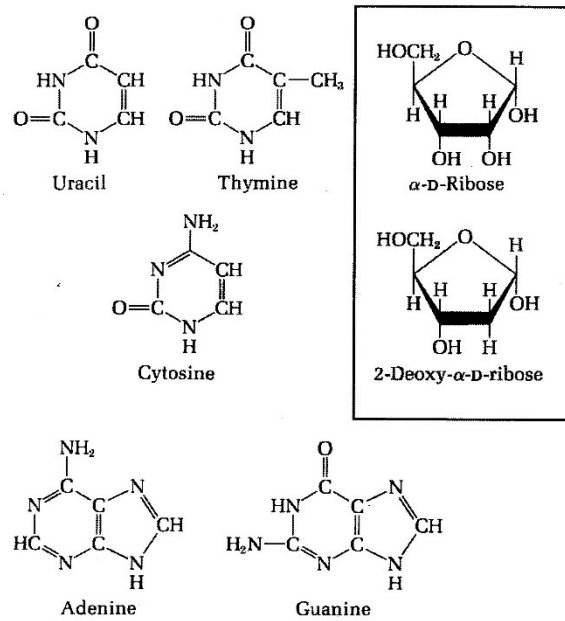


図 6.3(b) DNA を構成する塩基 (base) と五炭糖
ただし、ウラシルは RNA でチミンの代わりにする塩基。

に、共有結合やイオン結合に比べると1/20程度とかなり小さいが、ファンデルワールス力に比べると数倍以上の大きさになるので、この力は、水が固体から液体に、また液体から気体に相変化するのを妨げる力として強く作用する。図6.2は、元素周期表の15, 16, 17族について、第2, 3, 4, 5周期の水素化物と沸点の関係を示したもので、水素結合をする第2周期の化合物が、小さい分子にもかかわらず非常に高い沸点をもつことを示している。融点についても同様の傾向を示し、非常に大きい蒸発潜熱や融解熱をもつ水の物理的性質の原因となっている。また、DNAの二重らせんや細胞内のタンパク質が立体構造を形作る際にも構造を決める重要な役割を演じている。

b. 水素結合と遺伝子の二重らせん

ワトソンとクリックが1953年に、遺伝子が2本のDNA (deoxyribonucleic acid) 鎖によるらせん構造であることを発見して以来、分子生物学は飛躍的に発展し、現在では遺伝子操作は日常茶飯事にまでなっている。DNA鎖は、デオキシリボース (deoxyribose) とよぶ五炭糖に、三リン酸と1つの塩基が付いた図6.3(a)のような構造のヌクレオシド三リン酸 (nucleoside tri-phosphate) が、DNAポリメラーゼの作用で鎖状に結合したもので、結合には、三リン酸から二リン酸 (ピロリン酸, pyrophosphate) を切り離すときに解放される高い結合エネルギーを利用する。DNAを構成する塩基は、アデニン (adenine)、チミン (thymine)、シトシン (cytosine)、グアニン (guanine) のわずか4種類 (図6.3(b)) で、二重らせんは一方の鎖のA

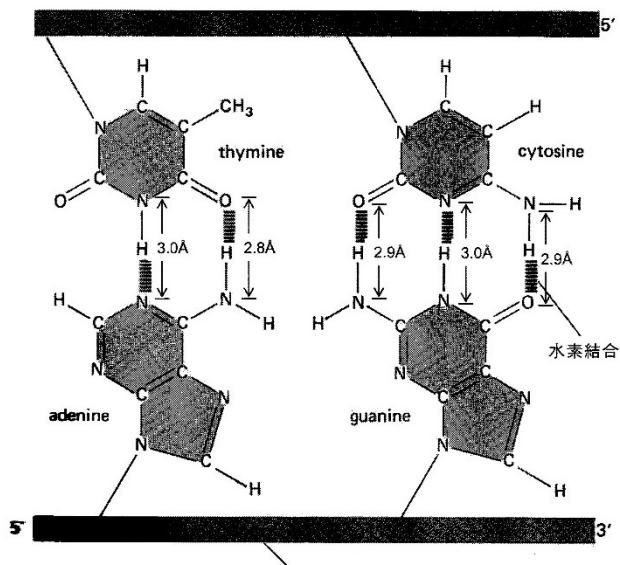


図6.4 2本のDNA鎖の水素結合

デニンは他方の鎖のチミンと、シトシンはグアニンとそれぞれ手を結んで構成する。DNAが複製伸延していくときに4種のヌクレオシドが順序を間違えずに結合するのは、2本の鎖の一方の鎖の塩基が鋳型になって、鋳型に流し込むように他方の鎖の塩基が結合していくからで、その鋳型の形を決めているのが塩基と塩基の水素結合である。

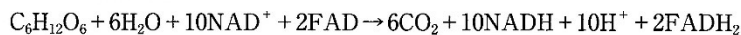
図6.4のように、アデニン塩基とチミン塩基は位置的には2カ所で水素結合が可能であり、グアニン塩基とシトシン塩基は3カ所で水素結合が可能であるから、この手の数によってこれらの塩基は間違わずに相補的に結合する。この結合相手の選択性は非常に厳密で、 10^9 回の反応に1回以下のエラーしか発生しない。

6.2 水素と生物のエネルギー生産

a. プロトンポンプ

水素結合が遺伝子の複製で重要な力になっているが、生物が生命を維持するエネルギーや増殖するエネルギーの生産には、プロトン (proton, 水素原子) が非常に重要な役割を果たしている。

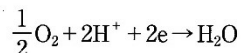
エネルギー生産の源として取り込まれたグルコースは、解糖系を経てTCAサイクルで次の化学反応が進む。



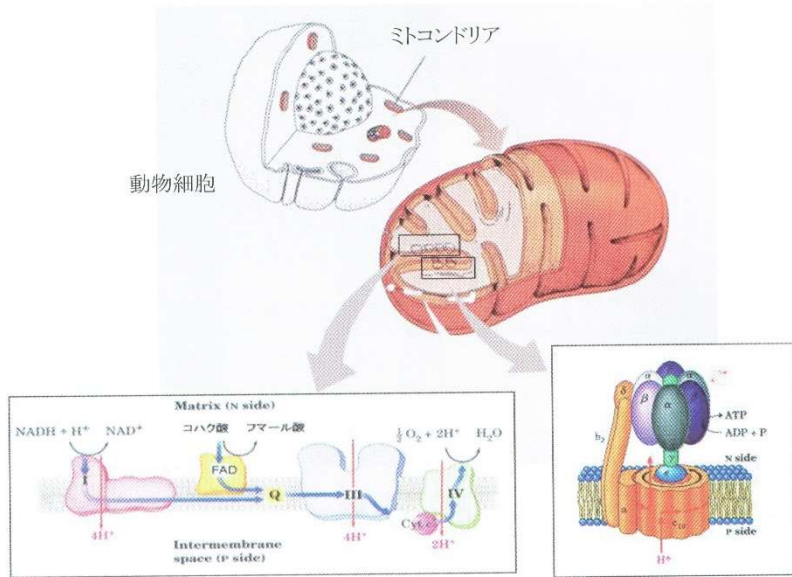
補酵素の NAD^+ (nicotinamide adenine dinucleotide の酸化体) と FAD (flavin adenine dinucleotide) は、還元されて NADH と FADH_2 になり、図6.5(a)に示すようなミトコンドリアの内膜に構築された電子伝達鎖 (electron-transport chain) の酵素複合体 (NADH は複合体I, FADH_2 は複合体II) で電子を渡して酸化される。



電子は電子伝達鎖を流れて酵素複合体IVで酸素に渡り、プロトンと結合して水ができる。酸素が電子を受け取るので、この酵素系を呼吸鎖 (respirotry chain) とよぶ。



この電子伝達鎖を電子が流れるとき、プロトンがミトコンドリアのマトリックス側 (matrix) から膜間空間 (intermembrane space) に多量に汲み出される。その量は、1 mol のグルコースあたり 112 mol にもなり、マトリックス側と膜間空間の間に大きなプロトン濃度差が発生する。この信じられないような汲み出し現象は、図6.6に示すような簡単な実験で証明されている。実験は、pHセンサーを備えた密閉容器の溶存酸素を取り除いた液にミトコンドリアを分散し、pHが安定した後、酸素が溶存する液を容器に加えてpHの変化を見るものである。図6.6の右は、溶存酸素に直ちに応答してミトコンドリアがマトリックス側からプロトンを汲み出し、分散液のpHが



(a) ミトコンドリアの電子伝達鎖における電子の流れとプロトン汲み出し (b) F_0F_1 ATP アーゼの構造

図 6.5 ミトコンドリアの内膜に構築された電子伝達鎖（呼吸システム）と ATP 合成酵素（口絵参照）

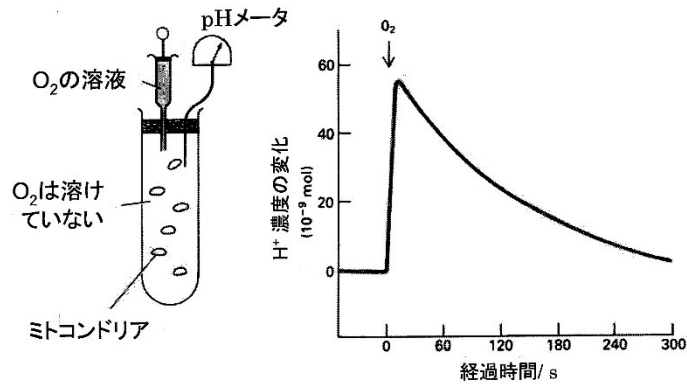


図 6.6 ミトコンドリアのプロトン汲み出し検証実験

変化した様子を示している。

このように、ミトコンドリアはプロトンを汲み出すポンプ機能をもっている。

b. プロトン駆動力と生物のエネルギー生産

大量に汲み出されたプロトンは pH 差を発生させるだけでなく、膜の内側と外側で電荷の偏りによる電位差も発生させる。このような化学的、電気的勾配は、プロトンをマトリックス側に押し込む強い力（プロトン駆動力 proton motive force）となり、式 (6.1) で表されるギブズエネルギー変化を生む。生物はこのエネルギーを利用して増殖や生命の維持に使う高エネルギー物質の ATP (adenosine triphosphate) を合成している。

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right) + ZF \Delta \psi \\ &= 5.70 \Delta \text{pH} + 96.5 \Delta \psi \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\text{ADP} + \text{P}_i \rightarrow \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta G = +30.5 \text{ kJ/mol}$$

図 6.5(b) はその合成酵素の概略図で F_0F_1 ATP 合成酵素とよばれ、膜に結合した F_0 の導管から流入する 3 mol のプロトンあたり、1 mol の ATP が F_1 で合成される仕組みになっている (Lehninger Principles of Biochemistry, 5th ed. 2008 では 4 mol あたり 1 mol の ATP 生成と改訂されている)。

プロトンの汲み出しやプロトン駆動力による ATP 合成は葉緑体やバクテリアにもある。葉緑体では、光のエネルギーで励起されて高エネルギー状態になった電子が、チラコイド膜上のミトコンドリアとよく似た電子移動経路を流れて低エネルギー状態に移るとき、プロトンが汲み出されてプロトン駆動力が発生し、ATP 合成の推進力になる。図 6.7 はミトコンドリア、葉緑体、バクテリア (*E. coli*) における ATP 合成酵素の存在場所とプロトンの動きを比較したもので、いずれの場合も ATP 合成に関わるプロトン勾配の方向はまったく同じであることがわかる。

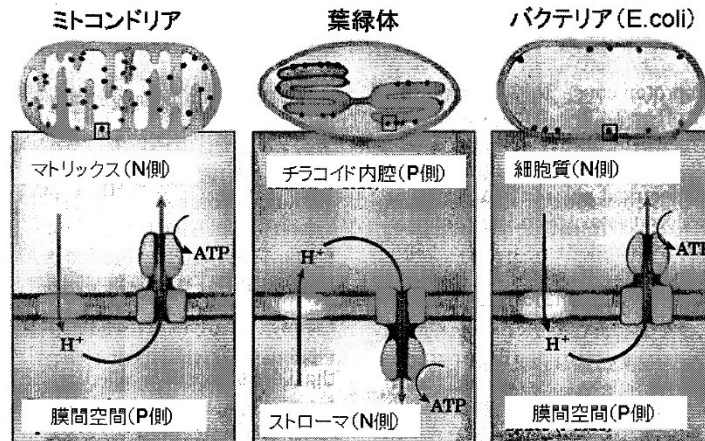


図 6.7 ミトコンドリア、葉緑体、バクテリアの細胞にある ATP 合成酵素の配置とプロトンの動きの類似性

ているものと推定されている。

(C) 単細胞：淡水産または海産の *Cyanothece* などは、昼間は光合成により糖質を蓄積し、夜間は後者を分解して活発な呼吸により細胞内酸素濃度を下げ、同時に ATP を合成し窒素固定を行う。窒素固定遺伝子の発現リズムは体内時計に依存するが、一部の細胞は昼間でも窒素固定を行う。これは、培養液内の多数は通常の光合成を行うが、一部のものが光化学系 II 活性を失うことによって、 O_2 発生を一時的に停止して窒素固定をしているためだと説明される。

窒素固定シアノバクテリアは、ほとんど例外なく取込み型ヒドロゲナーゼ Hup をもつが、これは、ニトロゲナーゼにより生じた水素の回収に働く。

(3) 緑色硫黄細菌の水素代謝

Chlorobium に代表される緑色硫黄細菌は、硫化物や硫黄（一部のものはチオ硫酸）を、またヒドロゲナーゼ Hup により H_2 を電子供与体として利用し、光合成的に生長する。また、ニトロゲナーゼにより窒素固定を行い、 H_2 を発生する。

(4) 紅色細菌の水素代謝

Rhodobacter などの紅色非硫黄細菌は有機酸などを利用し、*Chromatium* などの紅色硫黄細菌は各種の硫黄化合物を利用して、光合成的に生長する。またヒドロゲナーゼ Hup により H_2 を電子供与体として利用する。ニトロゲナーゼをもち、窒素固定と H_2 発生を行うが、それに必要な還元型フェレドキシンは光化学反応で直接的には得られず、エネルギー依存性の電子逆行により得られる。*Clostridium* などの発酵細菌との協同により、グルコース 1 mol あたり最高で 7 mol 以上の H_2 生産が報告されている (図 6.9) (櫻井英博)

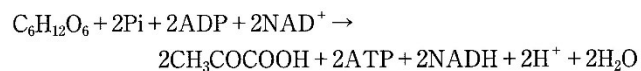
参考文献

- 1) P. M. Vignais, A. Colbeau : Molecular biology of microbial hydrogenases. *Curr. Issues Mol. Biol.* 6 : 159-188, 2004.
- 2) R. Cammack, *et al.* eds. : Hydrogen as Fuel—Learning from Nature (Taylor & Francis), 2001.
- 3) 櫻井英博ほか：植物生理学概論，培風館，2008.
- 4) 東京大学光合成教育研究会編：光合成の科学，東京大学出版会，2007.
- 5) 井上勲：藻類 30 億年の自然史＝藻類から見る生物進化，東海大学出版会，2006.

6.4 発酵と水素発生

a. 発酵水素発生の経路

生物は自然界に最も豊富にあるグルコースを食べて活動のエネルギーになる ATP を得ている。図 6.10 に示すように、まず解糖系でグルコースを酸化して 2 mol のピルビン酸に分解する。



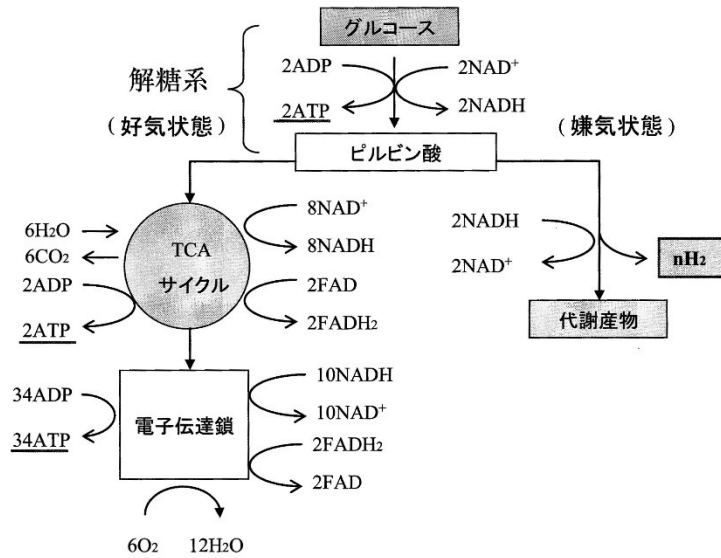
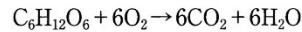


図 6.10 酸素があるときとないときのグルコースの分解経路と NADH の再酸化

この一連の反応で 2 mol の ATP と 2 mol の NADH を得るが、解糖を繰り返すためには、NADH を酸化して元の NAD⁺ に戻さなければならない。そのため、酸素が利用できる時（好気状態）にはピルビン酸を TCA サイクルで分解し、呼吸鎖で NADH を酸化すると同時にさらに 36 mol の ATP を得て、グルコースを水と二酸化炭素に分解する。したがって、好気状態では水素を発生しない。



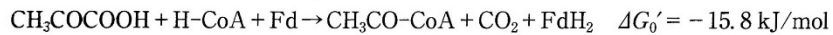
一方、酸素がないとき（嫌気状態）には、ピルビン酸と NADH でさまざまな代謝産物を生成して NADH を酸化体に戻す。

図 6.11 に代表的な代謝産物の反応経路を示す。多くの NADH を再酸化する反応経路の中で、水素発生を併発する反応はおもにピルビン酸からアセチル-CoA を生成する過程にあって、それらは下記の 3 反応経路になる。

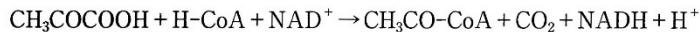
(a) ギ酸生成経路



(b) フェレドキン (ferredoxin) 還元経路



(c) NADH 生成経路



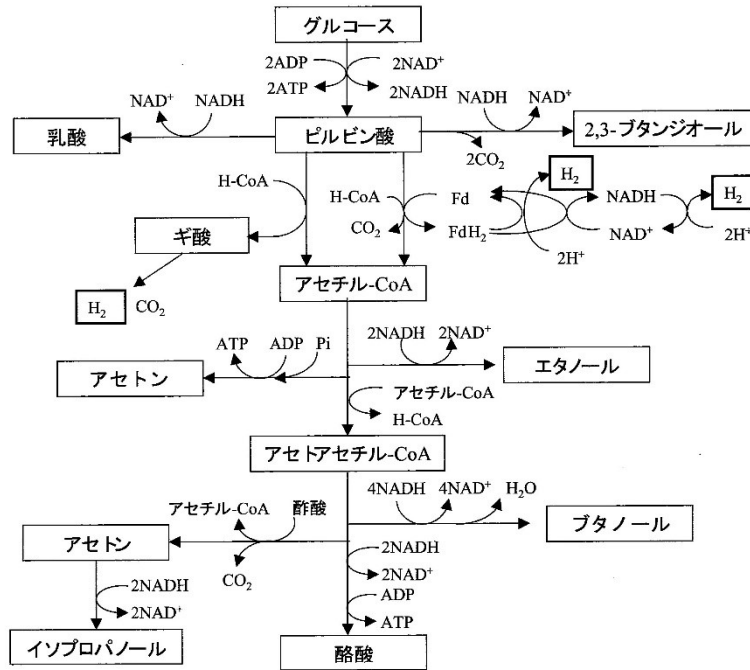


図 6.11 酸素がないときの NADH の代表的な再酸化経路

表 6.2 代謝経路の半反応式と標準酸化還元電位

E_0' (V)	半反応式
-0.480*	pyruvate + HCoA \rightleftharpoons CH ₃ CO-CoA + CO ₂ + 2H ⁺ + 2e
-0.398	FdH ₂ \rightleftharpoons Fd + 2H ⁺ + 2e
-0.432	HCOOH \rightleftharpoons CO ₂ + 2H ⁺ + 2e
-0.320	NADH + H ⁺ \rightleftharpoons NAD ⁺ + 2H ⁺ + 2e
-0.414	H ₂ \rightleftharpoons 2H ⁺ + 2e

Thauer *et al.*: *Bacteriol. Rev.*, 41, p.109, 1977 による。ただし、*は Lehninger: Principles of Biochemistry, 4th ed., p.474 から。

$$\text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NAD}^+ + \text{H}_2 \quad \Delta G_0' = -30.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_0' = 18.1 \text{ kJ/mol}$$

ただし、これらの自由エネルギー変化は表 6.2 の標準酸化還元電位を用いて計算した。どの経路で水素発生しているかは酵素抽出でも検討されているが、代謝産物から *Escherichia coli* (大腸菌) などギ酸を生成する細菌はギ酸経路で、酪酸を生成する *Clostridium butyricum* などはフェレドキシン経路で、ブタノールを生成する *Clostridium acetobutylicum* などは NADH 経路で水素を発生していると考えられている。

表 6.3 各種バクテリアの代謝産物と生産量の例

products	100 mmol のグルコースを発酵して生産される産物量 (mmol)							
	酪酸発酵				ブタノール発酵		混合酸発酵	
	<i>Clostridium C. butyricum</i>		<i>C. lactoacetophilum</i>		<i>C. perfringens</i>		<i>Escherichia coli</i>	
						pH=6.0	pH=7.8	
酪酸	76	73	9	34	4.3	17.2		7.1
酢酸	42	28	15	60	14.2	17.2	36.5	38.7
乳酸			160	33			79.5	70.0
コハク酸							10.7	14.8
ギ酸							2.4	86.0
二酸化炭素	188	190	24	176	221.0	203.5	88.0	1.8
水素	235	182	21	214	135.0	77.6	75.0	0.3
エタノール			10	26	7.2		49.8	50.5
ブタノール					56.0	58.6		
アセトン					22.4			
アセトイン					6.4		0.1	0.2
ブタンジオール							0.3	0.3
イソプロパノール						12.1		
炭素回収率	96.0	91.0	98.3	97.1	99.6	96.2	91.0	94.3
水素回収率	103.8	88.3	99.5	107.8	91.6	87.0	89.1	100.0
O/R 収支	0.97	1.16	0.81	1.05	1.01	1.06	1.06	0.91
FdH ₂ /H ₂ 収支	194	174	43	154	187	193	86	103
NADH/H ₂ 収支	236	202	38	162	132	81	23	41
H ₂ 実測量	235	182	21	214	135.0	77.6	75	0.3

b. 理論最大水素収率

多くの発酵バクテリアは、表 6.3 にみられるように、単一の代謝産物を生成して NADH を酸化することはまれで、普通はいろいろな代謝産物をいろいろな割合で生成する。しかし、中には代謝産物の 93% が乳酸というホモ乳酸菌のようなバクテリアもあり、酢酸だけを代謝生成するバクテリアなら、下記のように、4 mol-H₂/mol-glucose の収率で水素を生成できる。これが、発酵水素生成の理論最大収率である。90℃でも生存できる高温バクテリアの *Thermotoga maritima* はそのようなバクテリアで、80℃で収率 4.0 の報告がある。



グルコースからのエネルギー回収率は、グルコースの高位発熱量 (HHV: higher heating value) が 2817 kJ/mol、水素のそれが 285.9 kJ/mol であるから、収率の 10 倍値がエネルギー回収率に相当し、理論最大収率における回収率は 40.6% になる。

$$\begin{aligned} \text{エネルギー回収率} &= \frac{(\text{水素収率}) \times (\text{水素の HHV})}{(\text{グルコースの HHV})} \times 100 \\ &= \frac{4 \times 285.9}{2817} \times 100 = 40.6\% \end{aligned}$$

(谷生重晴)

NREL. NREL/TP-581-40605, September 2006.

9.8 バイオマス

a. 発酵による水素生産

i) 水素生産の原料 発酵による水素生産では、水素の元になる有機物が必要である。どのような有機物を利用するかはバクテリアごとに差異があるが、植物バイオマスに豊富に含まれているアラビノース、キシロースなどのペントース（五炭糖）類、グルコース、フラクトース、マンノースなどのヘキソース（六炭糖）類とマンニトール、グルコン酸などヘキソースの類似物、スクロース、モルトースなどの二糖類、デンプンなどの多糖類やギ酸など一部の有機酸などである。ヘキソース、二糖類は多くのバクテリアが利用し、かなり速い速度で水素発生するが、多糖類のセルロースはご

表 9.13 代表的バクテリアの水素収率と水素発生速度

	培養法 ^{a)}	pH [-]	温度 [°C]	基質	収率 ^{b)} [mol/mol]	発生速度 [NL/L·h]		文献
絶対嫌気性細菌								
mesophilic bacterium HN001	B	6	47	グルコース	2.5	3.58	0.99	1)
<i>C. pasteurianum</i>	C	6.6	40	スクロース	1.6	13.71	0.38	2)
通性嫌気性細菌								
<i>Enterobacter aerogenes</i>	B	6	38	グルコース	1.0	0.47	0.38	3)
E82005	C	6	38	糖蜜	0.7	0.81	0.38	4)
高温細菌								
<i>Thermotoga maritima</i>	B	-	80	グルコース	4.0	0.22	-	5)
<i>Thermotoga elfii</i>	B	7.4	65	グルコース	3.3	0.07	0.11	6)
<i>Caldicellulosiruptor saccharolyticus</i>	B	7	70	スクロース	3.3	0.18	0.27	6)
<i>Clostridium thermocellum</i>	B	-	60	セロビオース	1.0	0.16	0.31	7)
<i>Thermococcus kodakaraensis</i> KOD1	C	6.8	85	ピルビン酸	2.2	0.20	1.32	8)

a) B: 回分培養, C: 連続培養 b) [mol-H₂/mol-monosaccharide]

1) H. Nishiyama, S. Tanisho: Proc.16th World Hydrogen Energy Conf., Lyon, 265.pdf in CD-ROM, 2006.

2) Shu-Yü Wu, et al.: *Biotechnol. Bioeng.*, **93**: 934-946, 2006.3) S. Tanisho, et al.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **12**: 623-627, 1987.4) S. Tanisho, Y. Ishiwata: *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**: 807-812, 1994.5) C. Schröder, et al.: *Arch Microbiol*, **161**: 460-470, 1994.6) E. van Niel, et al.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**: 1391-1398, 2002.7) R. Islam, et al.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **72**: 576-583, 2006.8) T. Kanai, et al.: *J. Biotechnol.*, **116**: 271-282, 2005.

くわずかのバクテリアが資化して水素発生するだけで、発生速度はかなり遅い。これらの有機物が水溶液として溶けている培地で水素を発生するので、生原料としては含水率の高いバイオマスが適しており、細胞構造をしているバイオマスは、粉碎するなど前処理して細胞から浸出させる必要がある。

ii) 発酵バクテリアの水素発生速度と水素収率 発酵により水素発生するバクテリアは多数知られている。現在も新属、新種が発見され分類されているので、どれくらいの数のバクテリアが水素を発生しているかわからないが、少なくとも30%前後の属数のバクテリアが水素を発生していると思われる。それらのバクテリアにはさまざまな特性をもったものがおり、表9.13に見られるように、人間の体温よりわずかに高い38℃前後から50℃の中温度でもっとも活発に水素発生するもの、さらに高温の60~80℃で活性の高いもののほかに、酸素があると酸素を利用し、ないと発酵でエネルギーをつくる通性嫌気性バクテリアや、酸素を嫌う偏性嫌気性のバクテリアがいる。

中温バクテリアは高温バクテリアより一般的に水素発生速度が速く、1gの乾燥菌体重量あたりで最も速いもの(mesophilic bacterium HN001)は約1L/hの速さでグルコースから水素を発生している。さらに、多量のバクテリアを担体に固定して、基質の平均滞留時間(HRT:hydraulic retention time)が30分というきわめて速い流量で連続培養することで、1Lの培養体積あたり15L/hという高速水素発生(*C. pasteurianum*)を行ったという報告も現れている。一方、高温バクテリアは水素発生速度は非常に遅いが、一般的に基質からの水素収率が高く、中には理論最大収率の4 mol-H₂/mol-glucoseで発生するもの(*Thermotoga maritima*)もいる。中温バクテリアは嫌気性バクテリアが理論収率の60~70%程度、通性嫌気性バクテリアが25~30%程度と非常に低いから、高温バクテリアの利用は、ゆっくりと水素を生産して基質のエネルギー回収率を高めることに向いているといえる。また、高温に耐えられるバクテリアは少ないので、雑菌に汚染される恐れが少ないことも利点である。

iii) 水素発生速度と平均滞留時間(HRT)の関係 図9.26は mesophilic bacterium HN001による可溶性デンプンからの水素発生速度とHRTの関係を示したものである。水素発酵では、発酵槽からのバクテリア流出がないように培養液を供給できる構造であれば、HRTに反比例して水素発生速度を速めることができる。台湾のShu-Yii Wuらが達成した15 L-H₂ L⁻¹ h⁻¹という高速水素発生では、シリコンゲルに固定化したスラッジを充填し、自己凝縮スラッジを成長させてバクテリアの流出を止め、30分という短いHRTで達成している。

このように連続培養でHRTが30分と非常に短い時間で運転できることは、数日から数十日のHRTというメタン発酵ときわめて異なることで、発酵槽が1/50から1/1000にも小型化できることを意味している。ただ、水素発酵の発酵廃液には有機酸が残っており、その処理と有効利用にメタン発酵をつなぐ方法も行われている。

iv) プロセスフローシート 水素発酵のプロセスは、発酵という生物反応であ

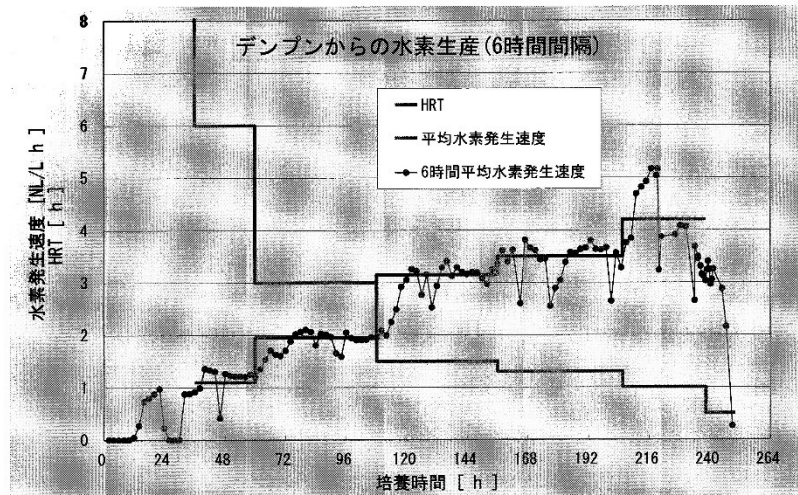


図 9.26 連続水素発生における水素発生速度への HRT の影響

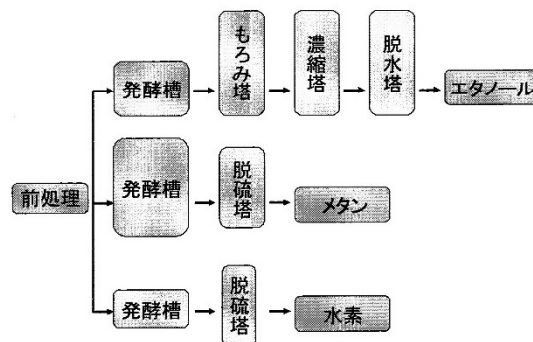


図 9.27 発酵エネルギー生産のプロセス比較

るから、発酵槽までのプロセスはメタン発酵、エタノール発酵とほぼ同じである。気体が生産物であるから、メタン発酵とは発酵槽の大きさが1/50から1/1000になることを除くと非常に類似しているといえる。しかし、図9.27に示すように、液体が生産物であるエタノール発酵とは発酵後の処理が大きく異なる。エタノール発酵では、発酵産物のエタノール濃度は8~10%程度であるから、エネルギーとして利用するために99.6%まで濃縮しなければならず、そのために多段の濃縮装置が必要になる。一方、水素発酵では、水素を燃料電池に供給するために、数ppmから数十ppmの硫化水素を除くための小さな脱硫装置と必要に応じて二酸化炭素除去装置を設置するだけで済む。

v) 経済性 発酵水素生産はエネルギー回収率が小さい(6.4「発酵と水素発生」参照)ので、安いエネルギー価格で経済性を持たせるのは大変難しいものがある。従来、装置の小型化に寄与する生産速度の高速化が最大の改良目標であったが、HRTを調整することで発生速度を速められるようになり、現在では、速度以外にも水素収率と燃料電池の発電効率の改良が経済性に大きな効果を持つファクターとして注目されている。表9.14は、清涼飲料廃棄物を1日100トン処理して水素生産したときの経済性について、燃料電池の出力、水素収率、売電価格を、現状の性能およびそれらの改良が行われたと仮定して計算したものである。現状の列は、筆者が所有する高速水素発生バクテリア HN001 株を使って生産した水素を、1 kWh の発電に 0.6 m³ の水素を必要とする燃料電池(これはエネルギー変換効率が47%または出力が1.67 kWh/m³と同じ)で電力に変換し、自家利用量を除いた余剰電力を20円/kWh(水素価格で表すと33.3円/m³になる)で売ったときの経済性を示している。現在でも、年間2500万円の収入を得ることができるが、プラント操作の人件費や10年間均等の建設費減価償却費を差し引くと、廃棄物を使用しても利益はわずか80万円/年にしかないことがわかる。収入を増やすにはまず収率を高めて水素生産量を増やすことが考えられ、収率が0.5高い新規バクテリアをスクリーニングで得たとして計算すれば、減価償却費を差し引いても初年度から約700万円/年の利益を得ることができる。さらに、燃料電池の改良でエネルギー変換効率が56%(2.0 kWh/m³)に向上し、売電価格も25円/kWh(水素価格50円/m³)が受け入れられるなら、減価償却期間中でも2400万円/年、償却後は4200万円/年の利益が発生する。このように、発酵水素生産の経済性は、水素収率の改善、燃料電池の効率改善、売電価格の高値受入などを行

表9.14 清涼飲料を原料としたときの発酵水素生産の経済性試算

清涼飲料	現状	収率改善	諸改善後	単位
処理量	100	100	100	ton/d
スクロース含率	10	10	10	%-sucrose
燃料電池出力	1.67	1.67	2.0	kWh/m ³ -H ₂
自家消費動力	10	10	10	kWh/ton
操業日数	300	300	300	day/yr
水素収率	2.5	3.0	3.0	mol/mol
売電価格	20	20	25	¥/kWh
水素生産量	933,333	1,120,000	1,120,000	m ³ /yr
発電量	1,556	1,867	2,240	MWh/yr
消費動力	300	300	300	MWh/yr
売電可能量	1,256	1,567	1,940	MWh/yr
売電収入	25,111	31,333	48,500	k¥/yr
プラント人件費	6,000	6,000	6,000	k¥/yr
建設費減価償却	18,313	18,313	18,313	k¥/yr
売上利益	798	7,020	24,187	k¥/yr

うことによって初めて可能になる。

(谷生重晴)

b. 光合成による水素生産

本項は、微細光合成生物を利用した水素生産の応用的研究について述べる。(光合成生物水素代謝の基礎的側面については6.3参照)

H₂生産に利用されるおもな光合成生物は、電子供与体の面から、水を用いる緑藻(1)およびシアノバクテリア(2)、硫黄化合物を用いる緑色硫黄細菌(3)、および紅色硫黄細菌(4)、有機酸などを用いる紅色細菌(5)である(6.3参照)。

地表が受ける太陽光エネルギーは、化石燃料消費の6000倍を超えるほど莫大であり、とくに(1)、(2)は水を電子供与体として用いるので、潜在的資源量がきわめて大きい^{1,2)}。将来、太陽光からエネルギー変換効率1.2%でH₂が生産でき、エネルギー収率(正味のエネルギー回収率)0.5で精製された水素が得られれば、地球表面の約1.3%(ほぼオーストラリア大陸の85%の面積)の海域を利用することにより、世界の化石燃料消費の50%を賄えるという試算もある³⁾。

この分野ではさまざまな研究が行われているが、(5)が食品廃液、し尿を含む下水処理に実用化された例を除けば、ほとんどは実験室段階の研究にとどまっている。^{4a, b)}

i) 緑藻の水素生産(基礎的側面については6.3.b.i)参照) 緑藻 *Chlamydomonas* を、硫酸が欠乏した培養液に移して嫌気下で光照射を続けると、O₂発生型光合成活性が次第に低下し、数日後からH₂生産を始め、活性が数日間持続する⁵⁾(図9.28)。この現象は、以下のように説明される。(1)光化学系IIは光照射下では常にゆっくりと光失活を受けるが、通常は修復により光合成活性が維持されている。ところが、硫酸欠乏培地では修復活性が低下するので、O₂発生型光合成の活性も次第に低下する。(2)光化学系Iの活性は失活しないので、フェレドキシンの還元活性も維持される。(3)低下した光化学系IIから供給される電子はフェレドキシンの還元と、それにつながるFeFe型ヒドロゲナーゼによるH₂生産に使われ、発生する少量のO₂は、蓄積していた糖質(デンプンなど)を消費して、呼吸により除かれる。また、糖質の分解産物は、光化学系Iにも電子を供給することにより、H₂生産に利用される。(4)蓄積していた糖質を使い切ると、H₂生産も停止する。

[特色] 上記の方法は、H₂がO₂を含まない形で得られるという利点がある。他方、O₂発生型光合成とは時間的に両立できず、2段階の培養が必要であり、また、藻類の培養に窒素栄養源をはじめとするコストがかかる。

ii) シアノバクテリアの水素生産^{1,2)} シアノバクテリア(別名:ラン色細菌、藍藻)はヒドロゲナーゼをもち、一部はニトロゲナーゼをもつので、H₂生産に利用できる。

1) ニトロゲナーゼによるH₂生産(基礎的側面については6.3.b.ii)参照): ニトロゲナーゼは窒素固定の酵素であるが、酵素反応に使われる電子の少なくとも1/4