

# バイオ水素とキャリア開発の最前線

Frontier of Production of Bio-Hydrogen and  
Development of Carriers of Hydrogen

監修：植田充美

Supervisor : Mitsuyoshi Ueda

シーエムシー出版

## 5 海藻バイオマスを使用した水素生産とCO<sub>2</sub>排出量削減評価

谷生重晴\*

### 5.1 はじめに

近年、日本各地から集中豪雨の報道が頻繁に流れるようになり地球温暖化が心配されるが、1時間に50mm以上の集中豪雨の発生回数が明瞭な増加傾向にあることを気象庁はアメダスデータで解析している。地球規模の変化はIPCC（気候変動に関する政府間パネル）が解析しており、2013年から2014年に掛けて、第5次評価報告書を発表した。それによると、第5次評価は第4次評価（2007年）に比べ断定的な記述で地球の温暖化を論じ、1880年から2012年の間に世界の地上平均温度は0.85℃上昇したと結論した。また3℃上昇すると、グリーンランドの氷床が消失し、7mの海面上昇など不可逆的な変化が生じるリスクが高まるなどと予測している。2℃以下の上昇に抑えるにはCO<sub>2</sub>累積排出量を約800 GtCに制限する必要があるが、現時点で約500 GtCが累積、毎年約10 GtC排出しているため、このまま排出が続けば約30年でその800 GtCに達するとして、再生可能エネルギー、原子力の使用拡大とCO<sub>2</sub>を捕集・貯蔵するCCS（Carbon Capture and Storage）技術などの開発促進を呼び掛けている（環境省資料）。しかし、図1に見られるように、今やCO<sub>2</sub>の主要排出国はBRICs各国であり、これらの国々がコストの嵩む再生可能エネルギーの使用に資力を注いで安価な化石燃料の使用量を減らすことを期待することは非常に難しい。なかでも中国の排出量の増加は著しく、2012年でアメリカの1.6倍、日本の7倍にもなる量を排出しているにもかかわらず、一人当たりで比較すれば未だ日本人の2/3、アメリカ人の1/3しか排出していないから、今後も化石燃料を多量に必要として、早晚、日本が化石燃料を必要量入手することは困

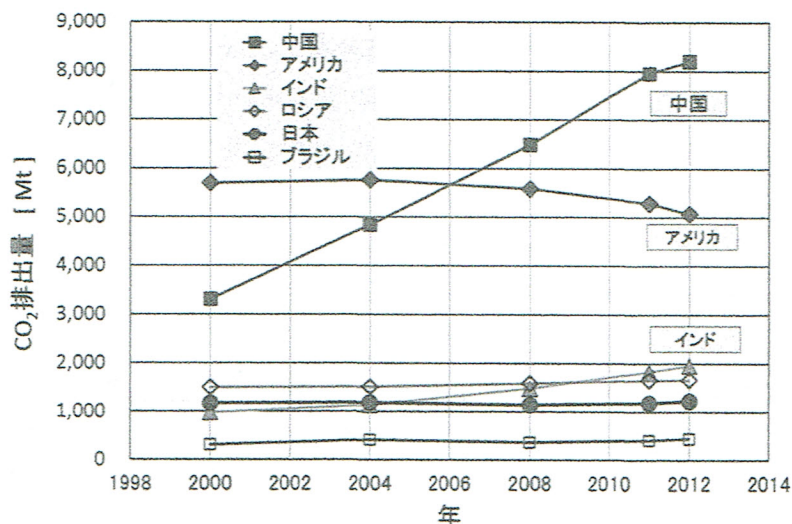


図1 二酸化炭素排出量の多い世界の国々  
(IEA統計から作成)

\* Shigeharu Tanisho バイオ水素(株) バイオ水素技術研究所；横浜国立大学名誉教授

難になるであろう。原発事故を起こした我々は、そのために、再生可能エネルギー、とりわけCCS技術と組み合わせたバイオマスエネルギーを、自前で獲得するための技術開発を強力に推し進める必要がある。

### 5.2 海藻バイオマスを使用した水素エネルギー生産

バイオマスは空気中のCO<sub>2</sub>を取り込んで作られるから、バイオマス燃料は、CCS技術と組み合わせば空気中のCO<sub>2</sub>量を減らすこともできる最も開発の必要な再生可能エネルギーである。これを日本の主要なエネルギーとして利用するには、現今のように未利用バイオマスと廃棄物を原料とする技術開発では量が全く足らず、西洋やアメリカと異なり山地が多く農地の少ない日本では、陸上バイオマスを栽培して賄うことも不可能である。しかし、日本には国土の約12倍にもなる広大な海洋領域があることを考えれば、海洋バイオマスを栽培して利用することが最も適したエネルギー生産方法になる。

2014年末、トヨタは究極のエコカーである燃料電池自動車の販売を世界に先駆けて開始し、2015年にはホンダも続くことになっている。この自動車の燃料はCO<sub>2</sub>を全く排出しない水素であるから、今後、バイオマスから水素を生産する技術開発が盛んになるであろう。我々は既に「海藻を基質に利用した発酵法による水素生産」について実験・研究成果を水素エネルギー協会誌に発表しており<sup>1-3)</sup>、詳細はそちらを参照していただくことにして、コンブは図2に示すように水素発酵の基質としてのマンニトール (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>) という糖質を収穫期には約8%含んでいる<sup>4)</sup>。Enterobacter aerogenesは、グルコース (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) から1.0 mol-H<sub>2</sub>/mol-glucoseの収率で水素を発生するのに対し、H原子が2 mol多いこの基質からは1.6 mol-H<sub>2</sub>/mol-mannitolの収率で水素を発生するので<sup>5)</sup>、コンブは水素生産には非常に良好なバイオマス原料といえる。

また、2010年には図3に示すように水素収率が2.5 mol-H<sub>2</sub>/mol-man.で、水素発生速度が1.1 L-H<sub>2</sub>/L・hと高収率、高速で水素発生する細菌叢（マイクロフローラ）を発見しており<sup>3)</sup>、この菌叢

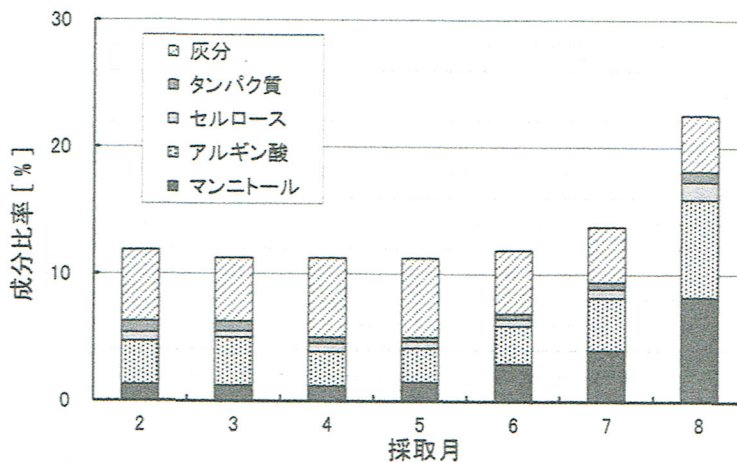


図2 オニコンブの成長とマンニトール含有率の変化<sup>4)</sup>

## 第1章 バイオ水素の研究の現状

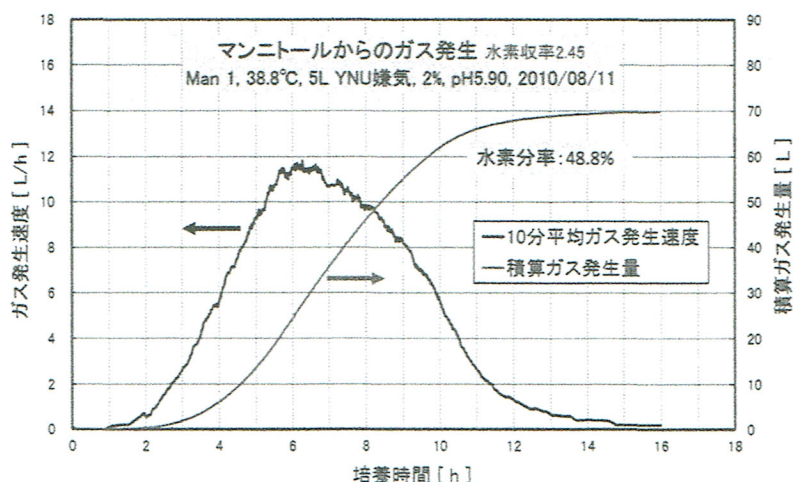


図3 マンニトールから高速、高収率で水素発生する新規細菌叢の実験結果<sup>3)</sup>

を使用すれば、マンニトール1トンから水素が300Nm<sup>3</sup>生産できるので、実用化に向けた技術開発を島根県隠岐郡海士町で進めている。マンニトールからは、総括反応式(2)で示したように、理論的には最大5 mol-H<sub>2</sub>/mol-manの収率が期待できるので、生産性を上げるためには今後も新規バクテリアの探索を精力的に進める必要がある。

グルコースからの理論最大水素発生反応：



マンニトールからの理論最大水素発生反応：



さらに、海藻を使用した発酵では、海藻に貝殻や砂が付着しているので水洗の必要があり、真水で水洗するか海水で水洗するかで残留塩分量が異なってくる。塩分濃度が発酵に対してどのように影響するか、*E. aerogenes*を用いて調べた結果では、図4のように、濃度が1%程度なら影響は少ないが、濃くなると発生量が減り水素収率が悪くなった<sup>1)</sup>。したがって、真水を使うことによるコスト高と、海水を使って原料の利用率が悪くなるコスト高とを考慮して、海藻の洗浄方法と洗浄の程度を決めることになるだろう。

### 5.3 各種海藻の成長時期とマンニトール含有率

多くのバイオマスは、化石燃料や他の再生可能エネルギーと異なり収穫に適した時期があるので、一年を通してバイオマスエネルギーを生産するためには、採集した原料を保管するかまたは収穫時期の異なる別の種類のバイオマスを原料にする必要がある。例えばワカメとコンブでは、ワカメは鳴門では1月から3月、三陸では3月から5月に収穫作業をし、コンブは北海道で7月から9月、島根県海士町では6月から7月と、収穫時期が重ならない好都合な海藻である。しかし、収穫期間が2~3カ月と短いので、これらとは重ならないさらに別の有効な海藻を探索する

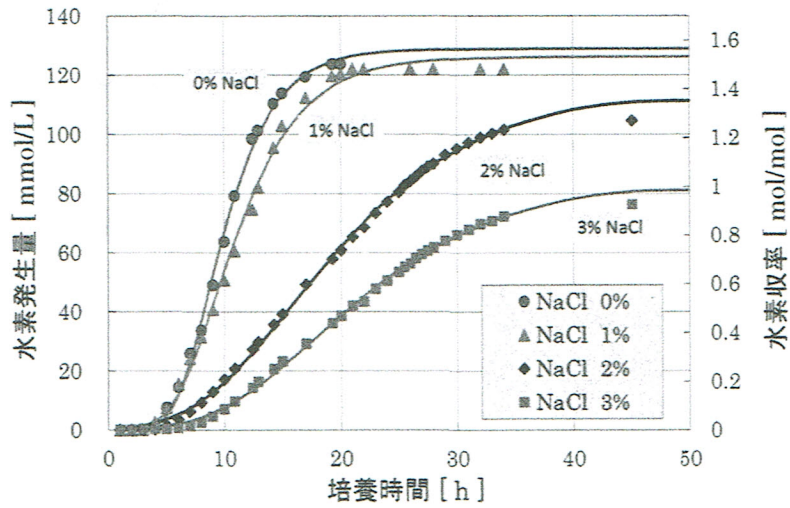


図4 塩分濃度が水素発生量に及ぼす影響<sup>1)</sup>

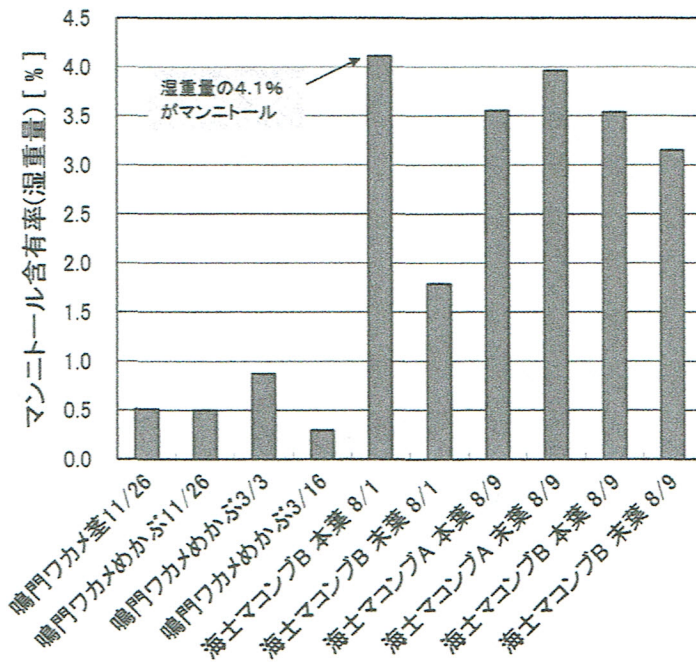


図5 湿海藻のマンニトール含有率

と同時に、栽培が重なる間は間作（リビングマルチ）法など効果的な栽培法を開発していくことも必要である。

また、図5、6に示すように、ワカメのマンニトール含有率はわずか0.5%程度で、北海道のコンブに比べると1/16程度しか含まれておらず、コンブでも海士町のマコンブは4%と半分しか含んでいない。他の海藻の中で多いものとしてグラフ中のアラメ、グラフには載っていないがホンダワラ属のヤナギモクがあり2%強含んでいる。とりわけヤナギモクは、春から初夏に成熟する

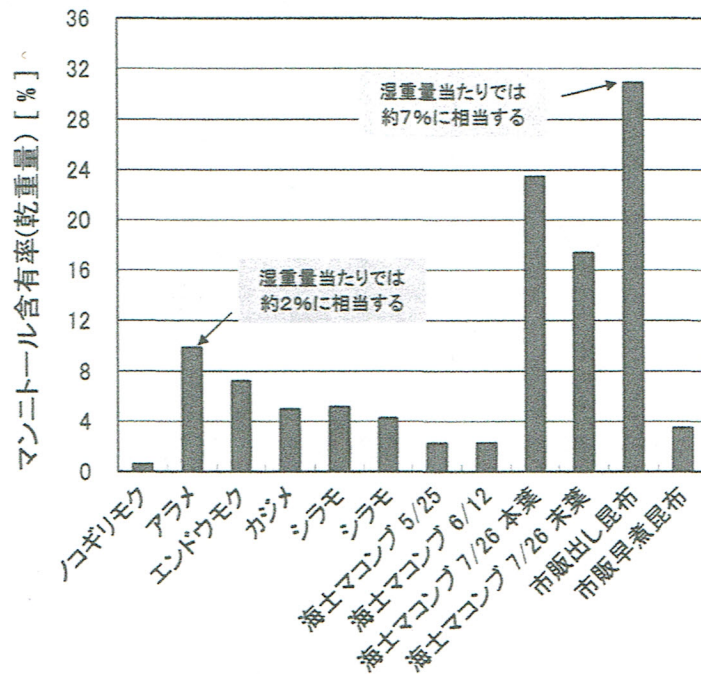


図6 乾海藻のマンニトール含有率

ものが多いホンダワラ類の中で秋に成熟するので、間作の大事な品種といえる。このように、コンブに比べると他の海藻はマンニトールの含有率が少ないので、品種の改良も重要な課題である。

#### 5.4 海藻の収穫量と水素生産可能量

島根県隠岐郡海士町では、清澄な海と海藻を町の活性化に資するため、藻類学研究所建設に助力するなど町を挙げて海藻の利用研究に力を注いでいる。東京海洋大学能登谷正浩名誉教授は海中多層利用栽培技術を開発して、海藻の多収穫栽培を研究しており、成果を上げている。ワカメ栽培では、太い幹綱にワカメの胞子を植え付けた細糸を絡めて発芽したワカメを大きく育てるので、海を陸地と同じように一平面として利用しているが、海中多層利用栽培法では、幹綱に等間隔で数メートルの枝綱を垂らし、その枝綱に、種付けした細糸を絡めるので、海を多層的に利用することができ、同じ栽培面積でも数倍の収穫が期待できる。マコンブを多層利用法で栽培した成果報告<sup>6)</sup>を基に筆者が計算したところでは、マコンブが1 ha当たり600トンから1000トン収穫できそうであった。図7は北海道水産試験所の羅臼でのオニコンブの研究報告をグラフ化したもので、8月初めには145.4 t/ha収穫が可能であるが<sup>7)</sup>、それよりも4倍から7倍の収穫が多層栽培法なら期待できる。サトウキビにおけるブラジルの収穫量100 t/ha、沖縄は52 t/ha (平成24年期)と比較しても数倍のバイオマス生産が可能であることを示している。水素発酵の基質になるシヨ糖とマンニトールの純生産量で比較しても、シヨ糖は15 t/haから8 t/haの生産量であるのに対し、マンニトールは北海道羅臼のオニコンブで12 t/ha、海士町のマコンブで24~40 t/haの生産量にな

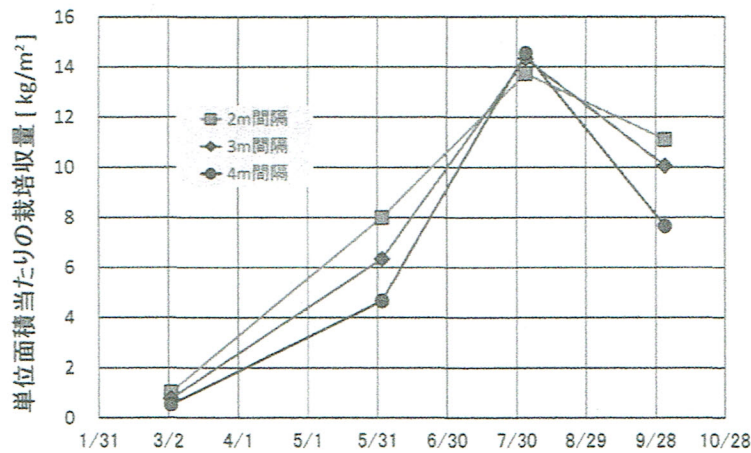


図7 コンプの養成網間隔と単位面積当たり栽培収量の関係<sup>7)</sup>

表1 栽培バイオマスから生産できる水素量

バイオマス	収穫量	グルコースまたはマンニトール含有量		水素収率	水素生産量
	[t/ha]	[%]	[t/ha]	[mol/mol]	[Nm³/ha]
ブラジルサトウキビ	100	15	15	2.5	4.670
沖縄サトウキビ <sup>*1)</sup>	52	14	7.3	2.5	2.270
北海道オニコンブ	145	8	11.6	2.5	3.570
海士町マコンブ	600 <sup>*2)</sup>	4	24	2.5	7.380

\*<sup>1)</sup> 平成24/25年期の収穫データから。

\*<sup>2)</sup> 多層栽培法の仮定収穫量。

る。したがって、陸上と同等かまたはそれ以上のエネルギー生産性が海藻栽培で得られる。表1にはバイオマスから発酵で生産できる水素量を示したが、北海道で多層栽培法を行えば収穫量もマンニトール含有率も増えるので、水素生産量も数倍に増えるだろう。

このように海藻栽培によるバイオマス生産は多収穫であるだけでなく、水素収率が大きい基質を生産するので、水素エネルギー生産の観点からも非常に日本に適した生産方法であるといえる。

### 5.5 海藻バイオマスエネルギーのCO<sub>2</sub>削減量計算と評価

環境省は、CO<sub>2</sub>排出削減対策のための技術開発補助事業の公募に当たり、バイオマスのエネルギー利用に関しては、バイオマスの製造から廃棄に至るライフサイクル全体として温室効果ガス削減率が50%以上の提案を要求している。筆者はにわか仕込みで発酵水素生産のLCA評価を試みたところ、これまで筆者の発酵水素生産では考慮していなかった重要な見落とし点に気付くに至った。筆者の評価計算には海藻栽培過程のCO<sub>2</sub>排出量計算が欠けていたり理解不足で間違っているところがあると思われるが、参考のために計算方法を以下に示す。

# 第1章 バイオ水素の研究の現状

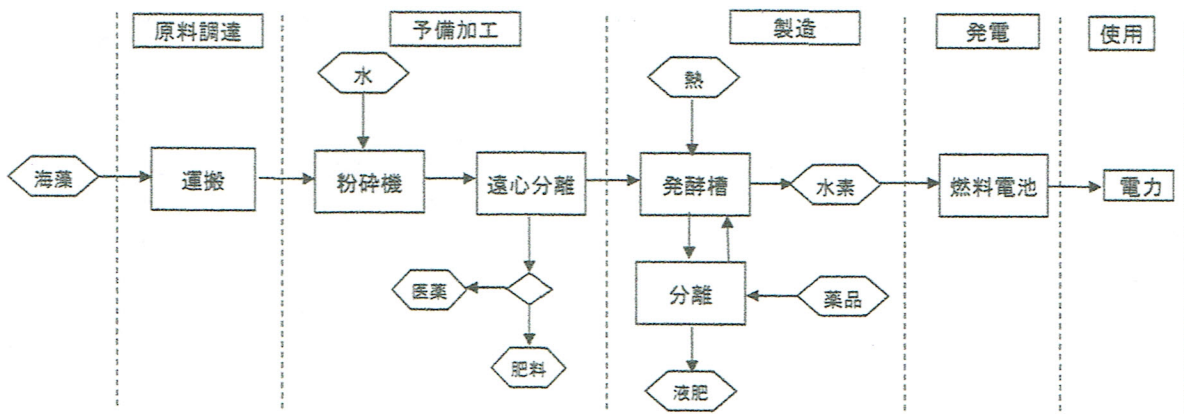


図8 海藻から水素生産するLCAのシステム境界

GHG削減量の評価では、環境省のバイオ燃料に関するLCAガイドラインでは、CO<sub>2</sub>削減量を燃焼熱（LHV）で計算しているが、水素のように燃料電池で化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するエネルギー利用では、燃焼熱で比較するのは正しい評価方法にはならない。このような場合には、比較の土俵を同じにするためエネルギーの最終利用方法を同じにして比較するのが正しい評価方法である。また、バイオ燃料に関するLCAガイドラインでは、資源作物由来のエネルギーの場合には、作物の生産過程も含めてCO<sub>2</sub>排出量を計算することを求めている。海藻の生産プロセスは、採種、育苗、圃場設営、沖出し、収穫が考えられるが、情報が揃っていないのでここでは計算には含まなかった。そのあとのプロセスとシステム境界は図8のようになる。

原料調達での運搬と陸揚げにかかわるエネルギーは次のように考える。鳴門のワカメ栽培に関して2010年に収集したデータでは、50m×200mの栽培面積にはほぼ1m間隔で50mの栽培網を200～220本伸張り、メカブ、基茎などの廃棄部位も含めて約80tのワカメを25日ほどで収穫していた。収穫初期と終期では一本当たりの成長量はかなり異なるが、平均して一日8～9本、等重量の栽培網を収穫すると仮定する。収穫に際して、資材・燃料費に凡そ69,000円支出しているのので、当時の軽油価格を100円/Lと仮定して、期間中に690Lの軽油を使用したとする。輸送に関するCO<sub>2</sub>排出原単位はkg-CO<sub>2</sub>/t・kmで表しているのので、海洋圃場まで2kmを毎日往復、圃場で1km移動すると仮定し、往きは無積載で燃料使用量は少ないがそれを考慮すると計算が複雑になるので距離のみを参考にし、輸送単位としては以下のように設定した。

輸送原単位 = 690 L-軽油 / 80 t / (((2 km/d) × 2 + (1 km/d)) × 25 d) = 0.069 L-軽油 / t・km  
 また予備加工、製造のシステム境界中で、粉碎、分離に使用する電力は、少なめに見積もって、トン当たり1～2 kWhで済ませられると仮定した。水素発酵では培養液のpHを弱酸性に保つためにNaOHを制御に使用している。アルカリの使用量は、代謝生産された酸が、設定したpH下で解離している酸の濃度と等量になるので、代謝酸濃度*a*、解離酸濃度*x*としてヘンダーソン-ハッセルバルハの式から次のように計算した。

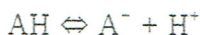




表2 使用原単位および物性値

天然ガス	65.4	g-CO <sub>2</sub> /MJ
軽油	2.623	kg-CO <sub>2</sub> /L
電力	0.635	kg-CO <sub>2</sub> /kWh
水	0.05	kg-CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> -水
NaOH	1.4605	kg-CO <sub>2</sub> /kg-NaOH
水素LHV	10.8	MJ/m <sup>3</sup> -H <sub>2</sub>

表3 計算に用いた仮定物性値

水素収率	2.5	mol-H <sub>2</sub> /mol-man.
Man.含有率	8	% (北海道)
正味昇温	5	℃
燃料電池	1.7	kWh/m <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> (57%LHV)
海藻輸送	5	km-往復
漁船	0.06	L-軽油/t·km
薬品	0.728	kg-NaOH/m <sup>3</sup> -H <sub>2</sub>

$$Ka = [A^-][H^+] / [AH] = (x)(10^{-pH}) / (a-x)$$

$$\therefore x = a \cdot Ka / (Ka + 10^{-pH})$$

筆者らが発見した水素生産性の非常に高い細菌 *Clostridium* st. HN001は、pH6.0の下でグルコース濃度1.5%の培養液から約90 mMの酢酸を代謝する。酢酸のpKaは4.76だから、解離している酢酸の濃度  $x$  は、

$$x = (0.09)(10^{-4.76}) / (10^{-4.76} + 10^{-6}) = 0.0851 \text{ mol/L}$$

となり、これと等量のNaOH3.4 g/Lが培地pH維持のために使用される。この時、水素は0.208 mol/L発生するので(収率2.5 mol/mol)、1 Lの水素発生量当たりでは0.728 g消費する。実験室では全く気にならない量であるが、0.728 kg-NaOH/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>が薬品の使用量原単位になる。その結果、表2、表3の値を用いて、一日当たり100トンの海藻バイオマスから生産されるエネルギー量とその生産の過程で排出されるCO<sub>2</sub>量を計算すると、表4のようになった。

表4によれば、現状のマニトール含有率(8%)で100トンのコンブから発酵で水素を生産すると、水素は2,462 m<sup>3</sup>生産でき、電力を4,185 kWh得る。電力10社の2013年度平均排出係数は0.635 kg-CO<sub>2</sub>/kWhであるから、この電力量を電力会社が発電するとCO<sub>2</sub>排出量は2,657 kgになり、水素生産の過程で排出するCO<sub>2</sub>量3,286 kgより少ない排出量で発電が可能になる。筆者らはCO<sub>2</sub>排出量を削減するためにバイオマスエネルギー変換技術を研究してきたので、この結果は予想に反する驚きであり、取り組みの見直しを迫られることになった。ただ、排出のほとんどはpH調節に使用する苛性ソーダ製造に起因するものであるから、pH調節がいらぬバクテリアを新規に探索するか、酸の代謝が少ない既知のバクテリアを利用するなど、改善は難しいことではない。例えば、*Clostridium acetobutylicum*は100 mMのグルコースから14.2 mMの酢酸と4.3 mMの酪酸それに135 mmolの水素を代謝生産する<sup>8)</sup>ので、pHを6.0に保つには、上記の計算方法で0.23 kg-NaOH/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>になり、原単位は1/3以下になるからである。まだ詳細な特性は得ていないが、筆者らは既にpHを自己調節する優良な新規細菌群を発見しており、水素エネルギー協会大会でその概要を発表した<sup>3)</sup>。

第1章 バイオ水素の研究の現状

表4 海藻バイオマスから生産されるエネルギー量と生産にかかわるCO<sub>2</sub>排出量計算

段階	小プロセス	入出	品名	数値	単位	数量	単位	CO <sub>2</sub> 排出量	単位
原料調達	原料調達	入力	海藻			100.0	t/d	—	
	運搬	入力	軽油	0.06	L/t・km	5.0	km/d	78.7	kg-CO <sub>2</sub> /d
予備加工	粉碎	入力	水	2.0	m <sup>3</sup> /t	200.0	m <sup>3</sup> -水/d	10.0	kg-CO <sub>2</sub> /d
		入力	電力	2.0	kWh/t	200.0	kWh/d	127.0	kg-CO <sub>2</sub> /d
	遠心分離	入力	電力	1.0	kWh/t	100.0	kWh/d	63.5	kg-CO <sub>2</sub> /d
		出力	機能製品	0.1	kg/t	10.0	kg/d	—	
		出力	堆肥	0.1	t/t	10.0	t/d	—	
製造	発酵	入力	薬品	0.728	kg/m <sup>3</sup> -H <sub>2</sub>	1,792.0	kg-NaOH/d	2,617.2	kg-CO <sub>2</sub> /d
		出力	水素	24.6	m <sup>3</sup> /t	2,461.5	m <sup>3</sup> /d	—	
		入力	動力	2.5	kWh/t	250.0	kWh/d	158.8	kg-CO <sub>2</sub> /d
		入力	熱	20.9	MJ/t	2,090.0	MJ/d	136.7	kg-CO <sub>2</sub> /d
	分離	入力	水	2.9	kg/t	291.2	kg/d	14.6	kg-CO <sub>2</sub> /d
		入力	電力	1.0	kWh/t	100.0	kWh/d	63.5	kg-CO <sub>2</sub> /d
		出力	液肥	1.8	m <sup>3</sup> /t	180.0	m <sup>3</sup> /d	—	
発電	ブローア	入力	電力	0.3	kWh/t	25.0	kWh/d	15.9	kg-CO <sub>2</sub> /d
使用	燃料電池	出力	電力	41.8	kWh/t	4,184.6	kWh/d	0.0	
排出量合計								3,285.8	kg-CO <sub>2</sub> /d

5.6 おわりに

CO<sub>2</sub>削減量計算から、今後の水素発酵に関する研究開発は、薬品の製造段階でのCO<sub>2</sub>排出量が多大であるから、苛性ソーダなど薬品を極力使用しないことを考えなければならないことが分かった。エネルギー生産コストの観点からは、これまで考慮していなかった薬品コストが加わるので、苛性ソーダの輸出入価格（変動が非常に激しいがトン40,000円前後とする）で計算すれば、1 m<sup>3</sup>の水素生産当たり30円程度コストが上昇する。したがって、筆者が発表してきた廃糖蜜で30円/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>前後<sup>9~11)</sup>、海藻からは55円/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>前後のコスト<sup>11)</sup>は、それぞれ60円/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>程度、85円/m<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>程度に変更しなければならない。また、海藻の栽培段階でのCO<sub>2</sub>発生量も評価・算入しなければならないし、堆肥・液肥だけでなく副産物生産の評価も必要であるから、今後検討を進めれば研究開発に新しい方針が示される可能性がある。とりあえず苛性ソーダ使用量を減らす開発方針が、海藻バイオマス使用だけでなく、バイオマス燃料開発の大きな指針になるだろう。

上述した海藻バイオマスに特異的な開発指針をまとめると、

- ① 水素収率が高く培養にpH調節がいらぬ新規バクテリアまたは菌叢の探索
- ② 真水使用量が少なく効果的な海藻洗浄技術の研究開発
- ③ 年間を通して収穫が可能な海藻の組み合わせと間作技術の研究開発
- ④ マンニトール含有率を高める品種改良技術の研究開発

⑤ 海中多層栽培技術など多収穫技術の研究開発

などが日本が十分な量の自前エネルギーを生産するための研究開発指針である。

文 献

- 1) 谷生重晴, 菅沼剛, 水素エネルギーシステム, **24**, 19-24 (1999)
- 2) 谷生重晴, 能登谷正浩, 水素エネルギーシステム, **35**, 22-27 (2010)
- 3) 谷生重晴, 第30回水素エネルギー協会大会予稿集 (2010)
- 4) Y. Sanbonsuga, *Bull. Hokkaido Reg. Fish. Res. Lab.*, **49**, 10-13 (1984)
- 5) 谷生重晴, 涂慧萍, 若尾法昭, 発酵工学会誌, **67**, 29-34 (1989)
- 6) 依田欣文ほか, 第10回日本応用藻類学会予稿集 (2011)
- 7) 農水省農林水産技術会議事務局編, バイオマス変換計画, 326, 光琳 (1991)
- 8) W. A. Wood, "The Bacteria", Vol.2, Gunsalus & Stanier eds., 59-150, Academic Press, New York (1961)
- 9) 谷生重晴ほか, 第32回水素エネルギー協会大会予稿集 (2012)
- 10) 谷生重晴, 第33回水素エネルギー協会大会予稿集 (2013)
- 11) 谷生重晴, 第140回水素エネルギー協会定例研究会予稿集 (2013)