

技術情報協会 2022 年出版 水素の製造,輸送,貯蔵と利用技術

第 2 章 水素の製造技術とその設備、材料技術 pp.189-200

第 14 節 バクテリアを用いた海藻バイオマスを原料とする水素製造技術と総合システム

谷生重晴

バイオ水素株式会社、横浜国立大学名誉教授

e-mail: tanisho@biohydrogen.co.jp

はじめに

温暖化の急激な進行により、2020 年 10 月、欧州連合 EU は温室効果ガス排出量を 2050 年までにゼロとすることに合意した。この決定を受け、菅義偉首相は日本も 2050 年には排出ゼロを達成することを宣言し、さらに、2030 年までに 46%削減という想像を絶する CO2 排出量削減目標を宣言した。なぜなら、この目標を達成するには、化石燃料の代わりに原子力エネルギーと再生可能エネルギーで全エネルギーを供給しなければならないからで、図 1 に見られるように、2020 年度の我国の一次エネルギー供給は化石燃料が 85%と大多数を占め、原子力はわずか 1.8%、再エネ・水力は合わせて 13.4%と少量を供給するのみだからである¹⁾。したがって、今後原子力と再エネの供給率を高めなければならないが、仮に 2011 年の東日本大震災前の原子力エネルギー供給能力をもってしても 15%に満たないので、再エネの供給率をとりわけ急速に高めることになる。EU では、冷暖房、発電、輸送用燃料として造林材、エネルギー植物など燃焼バイオマスを多用しており、また広大な農地で菜の花などを栽培し農産物を原料とする気体・液体バイオ燃料も再エネ源として多量に製造している。その再エネ源におけるバイオマスの供給率は、燃焼バイオマスで 47%、バイオ燃料で 9%、合わせて 56%にも達する(2014 年のデータ)²⁾が、日本では国土の 7 割が山地で多量の木材があるにもかかわらず、搬出に難があるので木材のエネルギー利用は少ない。発電に供される再エネ源の中でも、表 1 に示すようにバイオマスは 20%にも満たない寄与率である¹⁾。

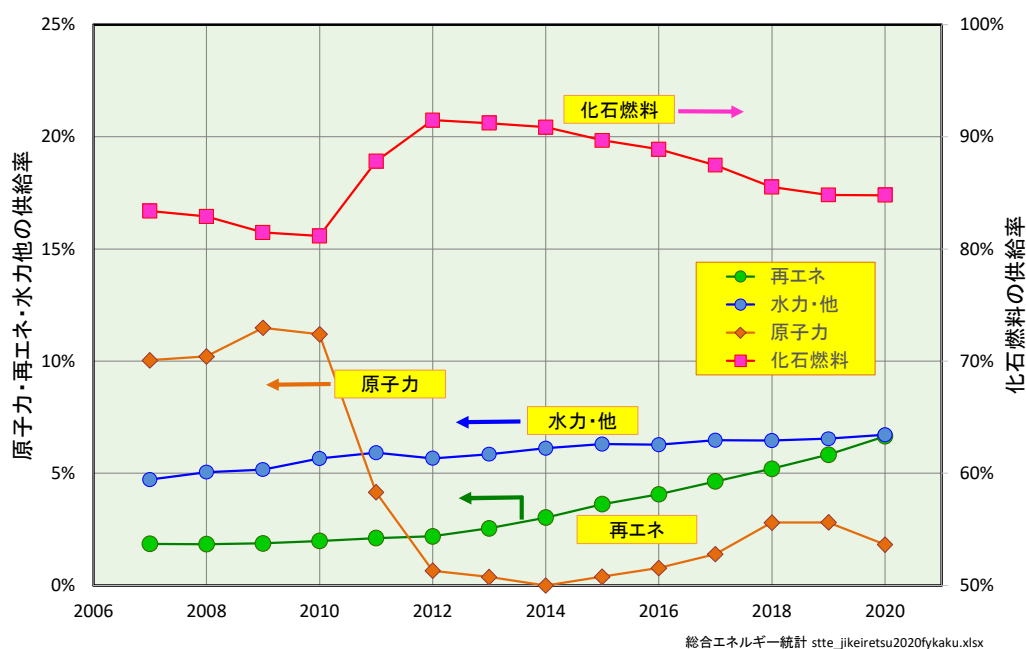


図 1. 日本の一次エネルギー供給源の推移¹⁾ (資源エネルギー庁の総合エネルギー統計による)

表 1. 発電に提供される再エネ源の供与割合¹⁾

	PJ	寄与率
水力	666	37.2%
太陽光	668	37.4%
風力	76	4.2%
地熱	25	1.4%
バイオマス	354	19.8%
合計	1,789	100.0%

筆者はバイオマスの糖質をバクテリアによる発酵法で水素に変換する研究を 1982 年以來行っており、発酵法という同様の変換手法でエネルギーを生産するエタノール生産より安価に水素生産できることを発表してきた³⁾。この発表を実証するために、2013 年から 2016 年まで、サトウキビから砂糖を生産した後に残る廃糖蜜を原料に水素生産の検証実験を沖縄県で行い、多くの問題点、改良点などを明らかにし、成果を水素エネルギー協会大会などで報告した⁴⁾。またコンブを原料に使用する研究では、選別した新規バクテリアの水素発生の性能から水素生産コストを検討し⁵⁾、政府の 2030 年、2050 年価格目標を達成する開発方針を明示した⁶⁾。さらに、LCA 評価を試みて発酵水素生産の現状における CO₂ 排出量とさらなる削減のための研究方向について検討を加え⁷⁾、同時に、本稿では生産したエネルギーの内、生産に使用したエネルギーを差引いた正味生産エネルギー量の計算、また、採算性を持たせるために高価値産物を生産することで、他に供給可能なエネルギーがどれ程残るかを計算し、日本の自給エネルギー生産として海藻を原料とした発酵水素生産の寄与の可能性を明らかにした。

本稿は、これらの経験を基にその後行った改良実験やバイオマスによるエネルギー生産が抱える根本問題の検討成果を集大成するものである。

1. 水素生成バクテリアの現状性能と利用基質

多くの生物は生存、増殖のために糖質などを酸化分解してエネルギー物質 ATP (adenosine triphosphate)を生産している。酸化反応の進行では、同時に、NAD (nicotinamide adenine dinucleotide) や Fd (ferredoxin)などの還元反応が並進しており、ATP をさらに生産するには、これら還元された物質を何らかの酸化還元反応で再酸化し、あらたな酸化分解に振り戻す必要がある。その酸化還元反応の一つに水素生成反応があり、バクテリアの多くは水素を発生する。この反応のメカニズムは「バクテリアはなぜ水素を発酵で発生するのか、またエネルギー生産利用における問題点はなにか」と題して参考文献 8 に詳しく記載している⁸⁾。また、利用できるバイオマス (炭水化物) について、*Enterobacter aerogenes* が利用する単糖類、二糖類、多糖類、糖類似化合物の例とそれらのバイオマスの利用良否を表 2 にまとめて表示した⁹⁾。この研究で、筆者はグルコースより水素収率の大きかったスクロースとマンニトールを水素生産の原料基質に選び、反当収量の大きいサトウキビと栽培もされているコンブをそれぞれの原料バイオマスに定めて、自給エネルギー生産の実現を目指した¹⁰⁾。ただ、その後単離選別したバクテリアの Mesophilic bacterium HN001 = *Clostridium perfringens* st. HN001 はデンプンを容易に分解して *E. aerogenes* より 7 倍も高速で水素発生することが分かったので、食品残渣に注目した研究も行った^{11,12)}。

バクテリアの水素発生速度については、代表的なバクテリアを選んで表 3 に示した。筆者らが発見した *C. perfringens* st. HN001 は、回分培養ではグルコースから発酵液 1L 当り 147mmol/L・h = 3.29 NL-H₂/L・h の速度で水素発生でき¹¹⁾、デンプンからも 1.2 NL-H₂/L・h と非常に速い速度で水素発生

表 2. *Enterobacter aerogenes* が利用できる炭水化物と水素収率⁹⁾

Material	Formula	mol-weight	Cell mass	Hydrogen	Specific	Yield	
			Production [mg]	evolved [mmol]	rate ^{a)} [-]	Y _{H2/S} [mol/mol]	Y _{H2/S} [mmol/g]
Trioses							
Glyceraldehyde	C ₃ H ₆ O ₃	90.1	*	0.5	*	0.1	1.2
Dihydroxyacetone			*	0.72	*	0.2	1.9
Pentoses							
D-Arabinose	C ₅ H ₁₀ O ₅	150.1	8.7	0.31	0.2	0.1	0.5
L-Arabinose			16.1	1.54	0.6	0.7	4.7
D-Xylose			15.9	0.95	0.4	0.4	2.7
D-Ribose			*	0.55	*	0.2	1.3
Hexoses and related compounds							
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.2	24.5 (7.0)	1.88	1	1	5.7
Galactose			12.3 (9.3)	1.8	0.8	1	5.6
D-Fructose			26.7 (8.0)	2.15	0.9	1.2	6.8
D-Mannose			25.3 (7.8)	2.19	1	1.2	6.9
L-Sorbose			7.9	0.06	—	—	—
Mannitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	182.2	43.8 (7.0)	2.79	1.2	1.6	8.9
D-Sorbitol			22.5 (7.0)	2.78	1.2	1.6	8.9
Gluconic acid	C ₆ H ₁₂ O ₇	196.2	33.2 (8.5)	1.38	1.4	0.9	4.6
Saccharides							
Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.3	22.7 (9.9)	2.33	1	2.5	7.4
Maltose			23.3 (8.5)	2.56	0.9	2.9	8.6
Lactose			9.2	0.4	0.1	0.3	0.9
Polysaccharides and structural polysaccharide							
Amylose	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	—	*	0.19	—	—	0.1
Glycogen			*	0.22	—	—	0.4
Starch			12.1	0.19	—	—	0.1

a) Estimated as the specific rate to the rate of glucose fermentation (11mmol-H₂/L h)

表 3. 代表的バクテリアの水素発生速度

	培養法 ¹⁾	pH [-]	温度 [°C]	基質	収率 ²⁾ [mol/mol]	発生速度 [mmol/L·h]	著者
絶対嫌気性細菌							
<i>Clostridium</i> sp. No 2	B	6.0	36	glucose	2.0	24	1994 Taguchi et al.
<i>C. paraputrificum</i> M-21	B	-	37	GlcNAc	2.5	31	2000 Evvyernie et al.
Mesophilic bacterium HN001	B	6.0	47	glucose	2.3	147	2004 Nishiyama et al.
Mesophilic bacterium HN001	C	6.0	37	starch	2.2	143	2004 Yasuda et al.
高温細菌							
<i>Thermotoga maritima</i>	B	-	80	glucose	4.0	10	1994 Schroder et al.
<i>Thermotoga elfii</i>	B	7.4	65	glucose	3.3	3	2002 van Niel et al.
<i>Caldicellulosiruptor saccharolyticus</i>	B	7.0	70	sucrose	3.3	8	ibid.
通性嫌気性細菌							
<i>Enterobacter aerogene</i> E.82005	B	6.0	38	glucose	1.0	21	1987 Tanisho et al.
<i>E. cloacae</i> IIT-BT 08 wt	B	-	36	sucrose	3.0	35	2000 Kumar et al.
<i>E. aerogenes</i> HU-101 m AY-2	C	-	37	glucose	1.1	58	1998 Rachman et al.
複合培養							
<i>C. butyricum</i> IFO13949 + <i>E. aerogenes</i> HO-39	C	5.2	36	starch	2.6	53	1998 Yokoi et al.
-sewage sludge	C	5.7	35	glucose	1.7	30	1999 Lin et al.
-fermented soybean meal	C	6.0	35	glucose	1.4	8	2000 Mizuno et al.

1) B: batch, C:continuous 2)[mol/mol·monosacch.] 古い表1. 文献に見られる微生物による水素収率と水素発生速度.xlsx

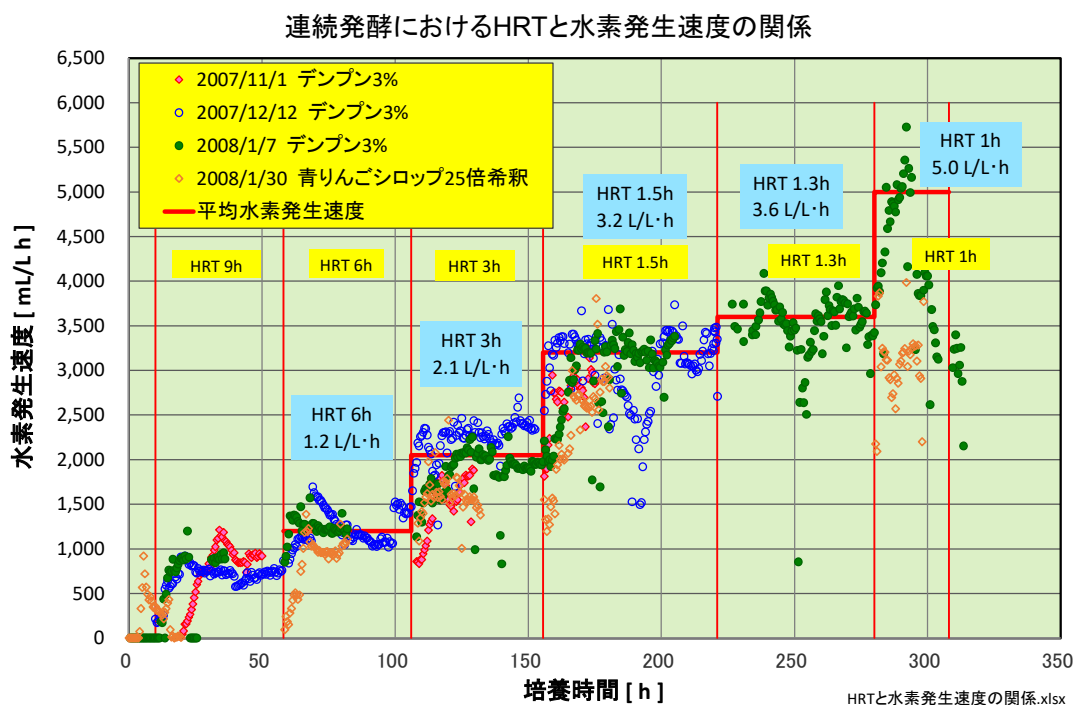


図 2. HN001 株による連続水素発酵の原料供給速度と水素発生速度の再現性実験結果

できる¹²⁾。図 2 に見られるように、連続培養なら、発酵液の平均滞留時間 HRT (hydraulic retention time) が 1.5 時間と非常に短い時間でも、このバクテリアのデンプン加水分解酵素が十分応答して、平均水素発生速度 3.2 NL・H₂/L・h とグルコース原料にほぼ等しい速度で水素発生する。水素発酵はこのように非常に高速で進行可能であるから、数日～数十日かかるメタン発酵と比べて、発酵槽は数 10 分の 1 から数 100 分の 1 と極めて小型で済むという利点を持っている。

また、発酵水素と発酵エタノールを自動車燃料として使用する場合についてエネルギー変換効率を検討し、同じ原料で生産した発酵エタノールを自動車燃料に利用するより、発酵水素を燃料電池車で利用する方が総合変換効率が高いことを示した¹³⁾。さらに、廃糖蜜を原料とした水素生産のコストを計算し¹⁴⁾、離島でのエネルギー利用に適していることを示した。しかし、廃糖蜜の日本における発生地は沖縄県と鹿児島県だけで、発生量も原料サトウキビ搬入量の約 3%と少ない¹⁵⁾ので、国土の 12 倍にもなる専管水域で栽培可能なコブについて、経済性の検討¹⁶⁾や LCA 評価¹⁷⁾を行い、開発指針を示してきた。

2. 水素発酵法の利点とバイオマス原料の問題点

バイオマスの発酵法によるエネルギー変換について、エタノール発酵、メタン発酵、水素発酵それぞれのグルコースからの理論変換効率はエタノールとメタンでは 90%以上にもなるのに対し水素はわずか 40%と非常に少ない。しかし、発酵産物を発電に利用した時のエネルギー変換効率で比較すると、三方法ともほぼ等しい総合エネルギー変換効率になる¹⁷⁾。このようにそれぞれに適した変換方法で利用するなら効率はほぼ同じであるが、蒸留が必要で設備が複雑なエタノール、HRT が長時間で発酵槽が巨大になるメタンに比べ、非常に小型で簡便な設備で済む水素生産は、設備・建設費が最も少ないバイオマスエネルギー変換法になる¹⁷⁾。また、沖縄の島々で発生する糖蜜は、発生島外で利用するには貨物船による長距離輸送が必要になるので、高濃度の糖質を含むにもかかわらず、引取価格は非常に安い。



発酵槽：200L、発酵液：160L

図 3. 糖蜜を原料とする水素発酵パイロットプラント。

そのため、もし製糖所で発酵水素生産に利用するならば、30 円/Nm³以下のコストで生産できることを示した¹⁴⁾

このような検討を基に、沖縄県で 1 日最大 200kg の糖蜜処理能力を持つ図 3 のパイロットプラントを建設し、実証試験を行ったが、H₂ 収量は計算値の 65～80%しか得られず、多くの課題が明らかになった。特に、この実証試験では、実験室では問題にしていなかった HN001 菌株の発酵制御用薬品 NaOH の使用量 0.85g-NaOH/L-H₂ が、大きな問題になることが判明した^{7,18)}。なぜなら、糖蜜処理量 1t/d の実証プラント規模になれば、使用量は 100kg-NaOH/d 以上にもなり、使用量の多さによるコストアップ(35 円に上る)だけでなく、薬品製造過程で排出される CO₂ 量によって、バイオマス利用であるにもかかわらず CO₂ 削減効果を著しく低めるからである。計算では、沖縄のディーゼル発電で排出する CO₂ 量に比べ 41%ほどを削減するに過ぎなかった¹⁸⁾。ただこの問題は、実証プラント運転中に雑菌汚染によって現れた培地 pH 上昇現象を解明したことにより、新しい菌叢発酵法を開発して 0.185g-NaOH/L-H₂ までの減量化に成功した¹⁹⁾。この使用率なら、糖蜜発酵からの発電は CO₂ 排出量を 80%削減できる(未発表)。

化石燃料に代わるほどのエネルギーを自給生産するには極めて多量のバイオマスが必要になるが、陸上のバイオマスを確保することは難しい。しかし、四方を海に囲まれた日本には広大な専管水域がある。だから中国のように大量のコブを栽培するならば、自給再エネ源としての寄与はきわめて大きなものになる⁶⁾。2019 年の中国のコブ生産量は湿重量で 1,097 万トン(FAO data²⁰⁾)であるが、現状の発酵技術でもこの量からは 2 億 7 千万 Nm³ の水素を生産できる。年間燃料消費量 100kg/台の FCV なら 24 万台に供給可能な量である⁶⁾。ちなみに、日本の同年のコブ生産量は 4.65 万トンであった(e-Stat²¹⁾)。

このような成果、情報を踏まえて、改めてコブを原料とする水素生産のコストについて検討を加えたところ、原料費が無料になるならば、現状の発酵性能、コブのマニトール含有率でも、政府目標の水素価格に近い 36 円/Nm³ 程度のコストで生産できる。2030 年までに、コブのマニトール含有

率を現状の 8%から 15%ほどに高め、水素収率が 3.0mol-H₂/mol-mannitol 程度の新規バクテリアを探索獲得するなら、20ha ほどの栽培面積からの収穫量で毎日 550Nm³ 程度の水素が生産でき、政府目標価格に近い 31 円/Nm³ で水素を提供できるという計算結果を得た⁶⁾。

3. 水素製造の原料コストを無料にする総合システム

マコンブは収穫期にはマンニトールを 8%強、アルギン酸を 8%弱蓄蔵する²²⁾。マンニトールは発酵水素生産の良い原料で、アルギン酸は付加価値の非常に高いアルギン酸ソーダ(AlgNa)製造の原料に成る。1ton の湿コンブから現有のバクテリアは水素を 24.5Nm³ 生産するが、2030 年政府希望価格 30 円/Nm³-H₂ で売却すると、わずか 735 円/ton-wet kelp の収入にしかならない。この収入では、とても栽培者が満足する価格でコンブを購入することは不可能である。一方、アルギン酸ソーダは 80kg 弱生産でき、ネット価格は 11 万円/20kg (2022 年) と非常に高価である。つまり、1ton の湿コンブから 40 万円以上の市場価値を持つ製品を生産できる。そこで、図 4 のように水素生産とアルギン酸ソーダ製造を一つの工程に組み、原料購入費はアルギン酸ソーダ製造経費に組み込むことで、水素製造の原料費を無料にするシステムを考えた。マンニトールは可溶性成分であり、アルギン酸ソーダは固形成分として分離できるから、アルギン酸ソーダ製造廃液を水素発酵の原料とする廃棄物の少ない統合プロセスである。その詳細なフロー図は文献 6 に掲載している。バイオ水素社では、考案したアルギン酸ソーダ製造プロセスで実験を行いコストを推算したところ、栽培者が満足すると思われる 1ton あたり 2 万円で湿コンブを購入しても、採算が取れそうであるとの結果を得た(未発表)。ちなみにコンブの養殖は、水槽で受精卵を細い紐に付着発芽させ、成長した苗が付いた紐を陸地で太いロープに絡めてから沖出しし、数メートル間隔で田の畝をつくるようにロープを張って生長させる方法か、やはり数メートル間隔に張った太いロープに、苗が付いた細いロープを暖簾のように垂らして自由に成長させて収穫する方法がある。養殖コンブの収穫量は、北海道羅臼のオニコンブで 14.5kg/m²²³⁾、長崎県五島のコンブで 5t/100m、島根県海士町のマコンブで 6t/100m などの報告がある。食用の場合は間引き作業で単体を大きくするが、エネルギー用ではそのような作業は不要だから、収穫量は 300t-wet kelp/ha 以上が期待できるだろう。そのため、栽培者は 2 万円/t でも 600 万円/ha 以上と米作よりはるかに多い収入が期待できる。さらに、エネルギー用の栽培は粗放栽培で良いことから、食用栽培に比べて自由時間が多く取れるメリットもあるので、副業などで有意な時間を過ごすことも可能である。

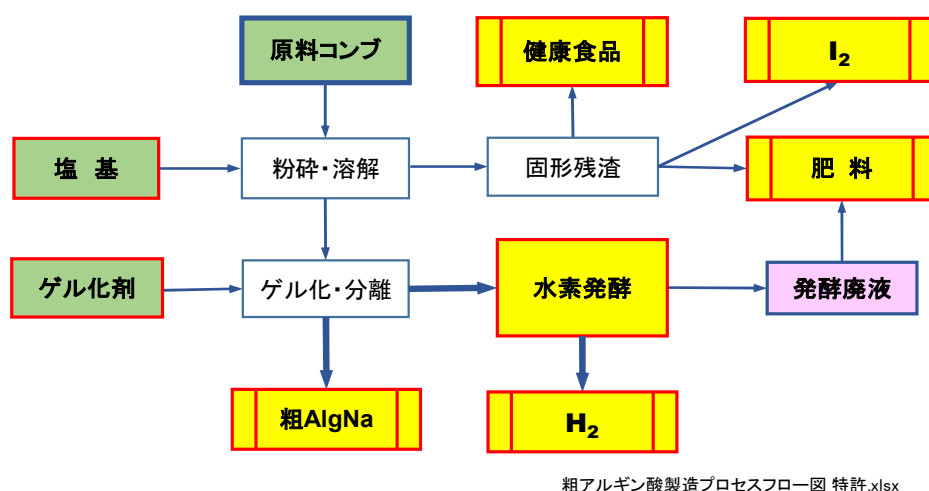


図 4. 水素-アルギン酸ソーダ製造統合プロセス図 (詳細フロー図は文献 6 に掲載)

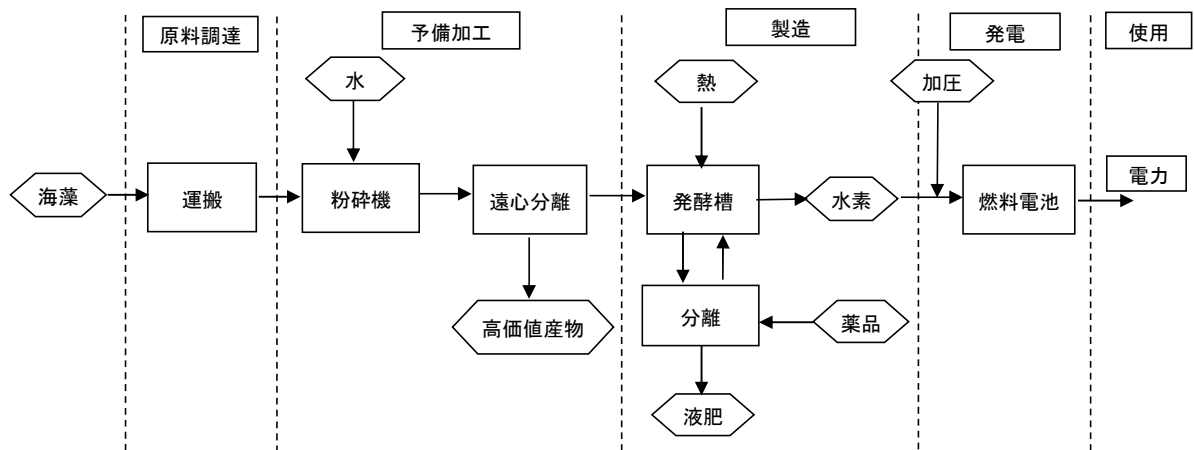


図 5. コンブバイオマスからエネルギー生産するシステムフロー図

4. 発酵水素生産の正味エネルギー利用可能率

発酵水素生産を高価値産物と並産してコスト削減を図ると、水素生産に必要なエネルギーと共に、価値産物生産で必要とするエネルギーの両方を生産した水素エネルギーで賄うことになり、正味利用可能なエネルギーはどれほど残るかが、大きな問題になる。

まず水素発酵で生産されるエネルギー量と水素生産で消費するエネルギー量を図 5 のようなシステムフローで考察した。表 4、5 に示す原単位やエネルギー単位を使用して各工程目録（インベントリ）を計算すると、表 6 に見られるように、生産に関わるエネルギー消費は非常に多量であることが分かる。ただし、製造工程の熱エネルギーはアルギン酸ソーダ製造工程の廃熱水を使用するので、消費エネルギーには含めていない。表中の生産エネルギーから全消費エネルギーを差引いた利用可能エネルギー量は、表 7 「現状」列、(8) 行に見られるように、わずか 42.2%しか残らない。これは、現状では含糖率が小さく水素収率も大きくないため、生産される水素量が多くないことに主因がある。そこで、第 2 項で述べたように、2030 年までにコンブの品種改良によってマンニトール含有率を 8%から 15%に高め、水素収率が 3.0 mol-H₂/mol-man.以上であるようなバクテリアを新規採取したとき、利用可能エネルギー量がどれほどになるか表 6 を利用して同様に計算した。ただし、NaOH 使用量は現在も行っている菌叢発酵技術の確立により、0.148kg-NaOH/m³-H₂ 程度まで減ると仮定している。その結果は、表 7 の「2030 年目標」列、(5) 行に示すように、生産エネルギー量は 2 倍以上に増加する。一方、(6) 行の自家消費エネルギー量はわずか増加するだけだから、利用可能エネルギー量は 70%を越えるほどに増大する。さらに、後節で述べるヒドロゲナーゼ遺伝子操作仮説が 2050 年までに成功すれば、(2) 行の水素収率が限界まで大きくなるから、水素生産量は現状の 7 倍以上に増える。酸代謝がほとんどなくなるので薬品使用量も非常にわずかになり、利用可能エネルギー量は 90%まで増えると計算された。この結果から、近未来、“コンブ水素生産”が自給エネルギー生産に大きく寄与するであろうと期待できる。

上述のようにコンブの糖含有率やバクテリアの水素収率を高めると同時に、発酵制御用の薬品使用量を少なくする技術開発によって、利用可能エネルギー量を増やすことができることが明らかになったが、高価値産物のアルギン酸ソーダ (AlgNa) 製造にこのエネルギーを使用したとき、本当の意味で正味利用可能エネルギーがどれくらい残るのかは非常に重要な問題である。しかし、アルギン酸ソーダ製造に関わる薬品製造、薬品の循環利用などに必要なエネルギー量については情報やデータが少ないので、正確には計算することができない。そこで、概算ではあるが弊社での AlgNa 製造実験データを基に推算

表 4. 使用原単位および物性値

天然ガス	4.21	kWh/Nm3
軽油 ^{*1}	4.13	kWh/L-LO
電力	3.60	MJ/kWh
水素HHV	12.80	MJ/Nm3
水素LHV	10.80	MJ/Nm3
水 ^{*1}	0.0787	kWh/m3-水
NaOH	2.30	kWh/kg-NaOH(旭硝子)
	0.77	kWh/kg-NaOH ^{*2}
*1 CO2発生量データから推算		
*2 電力をNaOH、Cl2、H2が均等に1/3使用と仮定した場合		

表 5. 計算に用いた仮定物性値

水素収率	2.5	mol-H2/mol-Man.
Man.含有率	8	% (北海道)
正味昇温	5	°C
燃料電池	1.7	kWh/m3-H2(57%LHV)
海藻輸送 ^{*1}	5	km-往復
漁船 ^{*1}	0.060	L-軽油/t·km
薬品 ^{*2}	0.185	kg-NaOH/m3-H2
*1 鳴門ワカメ栽培情報から設定, *2 和久井らの論文 文献19		
*2 和久井らの論文 文献19		

表 6. 現在の含糖率と水素収率でコンブから生産されるエネルギー量と生産にかかわるエネルギー量

段階	小プロセス	出入	品名	数値	単位	数量	単位	エネルギー量	単位
原料調達	原料調達	入力	海藻			100	t/d	-	
	運搬	入力	軽油	0.06	L/t·km	5	km/d	124	kWh/d
予備加工	粉碎	入力	水	2.00	m3/t	200	m3-水/d	16	kWh/d
		入力	電力	2.00	kWh/t	200	kWh/d	200	kWh/d
	遠心分離	入力	電力	1.00	kWh/t	100	kWh/d	100	kWh/d
		出力	機能製品	80	kg/t	8,000	kg/d	-	
製造	発酵	入力	薬品	0.185	kg/m3-H2	455	kg-NaOH/d	349	kWh/d
		出力	水素	24.62	m3/t	2,462	m3/d	4,185	kWh/d
		入力	動力	5.00	kWh/t	1,500	kWh/d	1,500	kWh/d
		入力	熱 ^{*1}	20.90	MJ/t	2,090	MJ/d	581	kWh/d
	分離	入力	水	0.74	kg/t	74	kg/d	6	kWh/d
		入力	電力	1.00	kWh/t	100	kWh/d	100	kWh/d
		出力	液肥	1.80	m3/t	180	m3/d	-	
発電	ブローアー	入力	電力	0.25	kWh/t	25	kWh/d	25	kWh/d
使用	燃料電池	出力	電力	41.85	kWh/t	4,185	kWh/d	4,185	kWh/d
*1 発酵槽の加熱にはAlgNa製造の廃熱水を使用するので含まない						消費エネルギー量合計		2,420	kWh/d
LCA 2015 CMC 海藻水素生産プラントLCAフロー図.xls						利用可能エネルギー量		1,765	kWh/d
2022 0802 コンブを原料にした水素生産の正味エネルギー生産量.xlsx						利用可能率		42.2	%

表 7. 2030年、2050年目標の改良で100t-wet kelp/dのコンブを発酵処理して得られる利用可能エネルギー量およびアルギン酸ソーダを1t/d生産したあとに残る正味利用可能エネルギー量一覧

		現状	2030年目標	2050年目標	単位
改良	(1) マンニトール含有率	8	15	15	%
	(2) 水素収率	2.5	3.0	10.0	mol-H2/mol-Man
改良値による推算	(3) 薬品使用量 ^{*1)}	0.185	0.148	0.060	kg-NaOH/m3-H2
	(4) 水素生産量	2,462	5,538	18,461	m3/(100t-wet/d)
	(5) 生産エネルギー量	4,185	9,415	31,385	kWh/d
	(6) 自家消費エネルギー量 ^{*2)}	2,420	2,698	2,774	kWh/d
	(7) 利用可能エネルギー量	1,765	6,718	28,611	kWh/d
	(8) 水素生産後の利用可能率	42.2	71.3	91.2	%
	(9) 1t/d-AlgNa 製造エネルギー	5,660	5,660	5,660	kWh/d
	(10) 正味利用可エネルギー	-3,895	1,058	22,951	kWh/d
	(11) 正味利用可能率	-93.1	11.2	73.1	%

*1) 2030年の薬品使用量減量は菌叢発酵の効果による。2050年推定値は酸代謝が無くなるため。

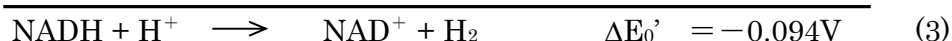
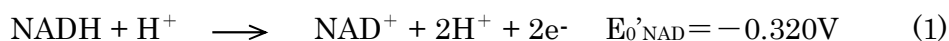
*2) NaOH使用量が著しく減るため、自家消費エネルギー量が大きく減じる。

2022 0802 改 コンブを原料にした水素生産の正味エネルギー生産量.xlsx

したところ、粉碎処理した 100t/d のコンブ全量を AlgNa 製造に使用するのではなく、その内の 16ton 程度を使用して 1t/d の AlgNa を製造するなら、この製品の売却益でコンブの購入費を賄うことができるという結果を得た。また、弊社が考案した AlgNa 製造システムで使用する薬品類、その他の製造エネルギー量は、開発段階の実験値で 5,660kWh/d と計算されたので、表 7 の(9)行にはその値を示している。したがって、このエネルギー量は今後開発が進めば少なくなると思われるが、この値を使用して(10)行の正味利用可能エネルギー量を推算すると、現在の含糖率と水素収率では全くエネルギー不足になることが分かった。しかし、2030 年目標の改良を達成すれば、11%とわずかではあるが他に供給できるエネルギーが製造でき、さらに 2050 年目標の水素収率まで高められるならば、70%以上が正味利用エネルギーとして提供可能との結果を得た。このように、エネルギー生産としては水素収率を高めることが最も重要な技術開発課題であることが明らかになった。この課題については、現在の開発状況と方法について次項で述べる。

5. 2050 年達成目標の開発課題

筆者は、発酵水素発生について化学熱力学の観点から考察を深め、バクテリアの細胞膜に結合する NADH デヒドロゲナーゼ酵素により、細胞の内側(cytoplasm side)で(1)式の NADH の酸化反応が起こり、細胞の外側(periplasm side)で(2)式の H⁺の還元が起こって H₂ が生成する、というメカニズムを 1989 年に提案した^{8,24)}。なぜなら、この反応が pH7.0 の細胞液の中で進行したとすると、ΔE₀'は-0.094V と負になり、ΔG₀'=-nFΔE₀'=-RT ln K'の関係式から、平衡定数 K'=[NAD⁺](P_{H₂)/[NADH]は 6.7x10⁻⁴ と求まる。すなわち、[NAD⁺]と[NADH]の濃度がほぼ等しいとすれば、H₂分圧は約 10⁻³気圧で平衡に達することになる。しかし、現実には分圧が 0.5 気圧でも活発に水素発生することの理由が付かないからである。}



その後、水素収率改善についても考察を進め、発酵は「嫌気状態の代謝反応」であるが、細胞内で NADH を最も多量に生産する「好気状態の代謝反応」を利用することを考え、1992 年ごろから収率 10mol·H₂/mol·glucose を得る方策の提案を行ってきた^{25,26)}。

図 6 は好気状態でグルコースが酸素で酸化される解糖経路を示している。酸素が利用できると、1mol のグルコースから 10mol の NADH が生産され、電子伝達鎖(electron transport chain)で(1)式の反応の電子を酸素に渡し H⁺は 10mol の H₂O になる。そして NADH は NAD⁺に戻って新たな解糖に使用される。電子伝達鎖を詳しく見ると、図 7 のように、NADH は Complex I で電子を渡し、Complex III、IV と渡って酸素に電子を渡す。このことから、Complex I を機能阻害しても、Complex II からの電子の流れは妨げられることなく酸素に渡されるので、H₂ を生成する通性嫌気性バクテリアなら、(3)式の反応をヒドロゲナーゼ酵素で行って NADH は NAD⁺にもどり、新たな解糖を滞りなく続けることができると考えた。この思考実験を確かめるために行った実験が、通性嫌気性菌の Complex I を阻害剤で一部機能不全にし、好気条件下で H₂ を発生させるというものであった。図 8 に示すように、KNO₃ で擬好気状況をつくり *E. aerogenes* の Complex I を Lauril Gallate で阻害した実験では、収率を 1mol/mol から 3mol/mol に増やすことに成功した²⁷⁾。ただ、このような阻害剤の使用では工業的手法

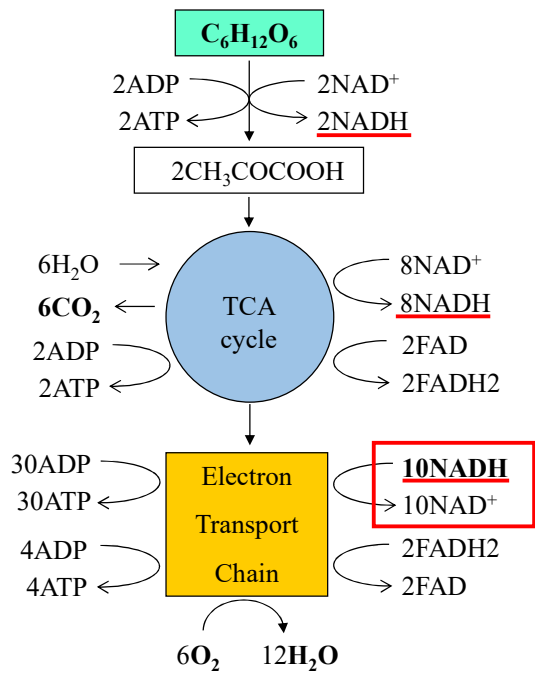


図 6. グルコースの好氣的酸化経路

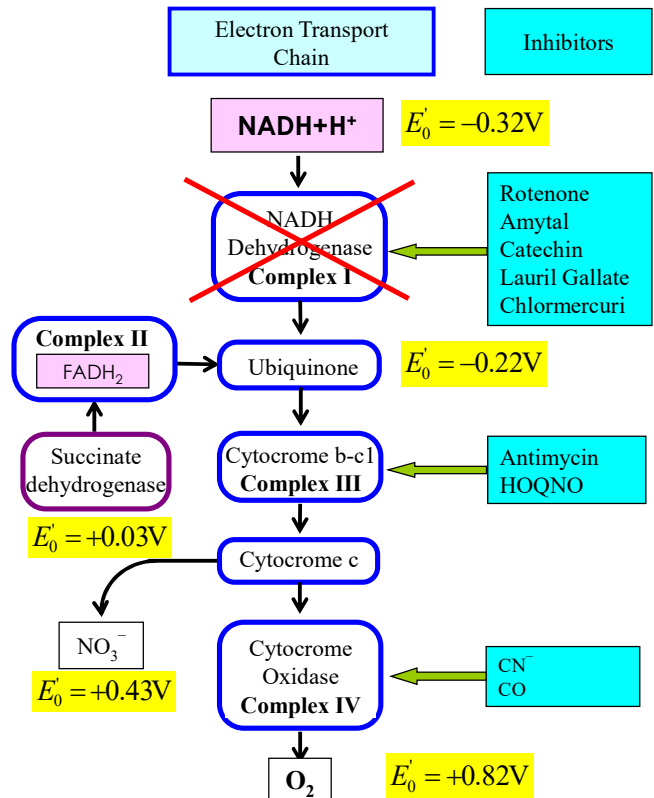


図 7. 電子伝達鎖の電子の流れと阻害剤

にはならないので、遺伝子破壊で機能喪失したバクテリアをつくることを考え、2006 年、公益信託 ENEOS 水素基金を得て遺伝子操作をこころみた。図 9 に示すように Complex I (NADH-ubiquinone oxidoreductase, Nuo) は 14 個のサブユニットで構成されているので、我々は NuoG サブユニットを遺伝子破壊したが、この試みは成功しなかった。しかし、2017 年に発表された Yan Wu ら清華大学グループの研究²⁸⁾では、サブユニットの NuoC, D, E を破壊することで 2.28mol/mol まで収率改善することに成功している。

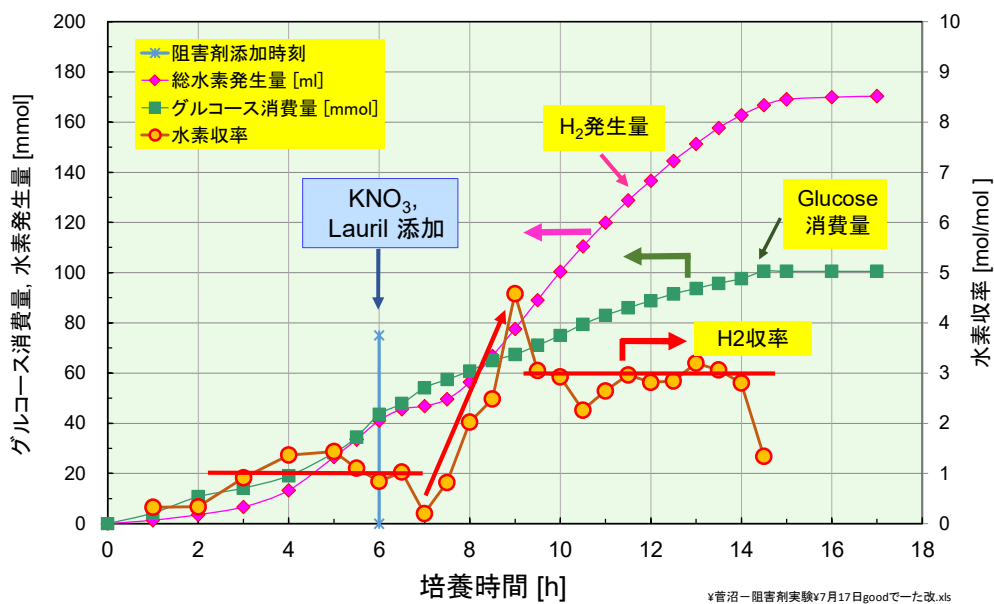


図 8. Complex I を阻害する水素収率改善成功例

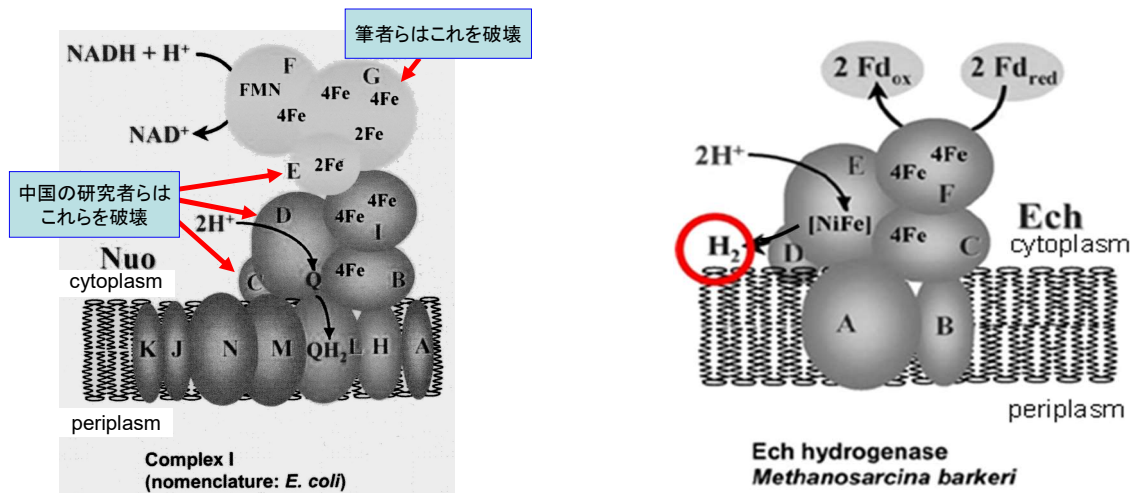


図 9. Complex I を構成するサブユニット 図 10. Ech を構成するサブユニットと H₂ 発生部位

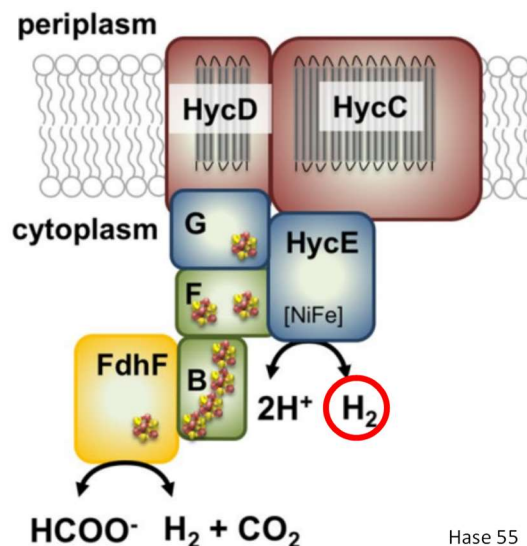


図 11. ギ酸デヒドロゲナーゼ Fdh の H₂ 発生部位

近年の研究では、Complex I のサブユニット B, C, D, H, I, L は、図 10 に示すヒドロゲナーゼ酵素 Ech (energy-converting hydrogenase) のサブユニット C, D, E, B, F, A とそれぞれ機能、塩基配列にきわめて相同性、類似性があり、EchE サブユニットは電子を H⁺ に渡して H₂ を生成するとの報告が多数報告されている。この相同性は、Complex I の NuoD が、条件によってはヒドロゲナーゼ機能を働かせる可能性があることを示唆していると考えられる。したがって、Yan Wu らの NuoD 破壊はもしかしたら適切でなかったかもしれない。また、彼らは嫌気状態で実験を行ったため、NADH を過剰に供給する NadE 酵素(NAD synthetase)を遺伝子挿入しているが、好気状態で行えば、TCA 回路でできる多量の NADH を水素発生に利用できるから、さらに良い結果が得られたかもしれない、と筆者は想像する。もう一つ重要な注意点は、(1)式の反応で細胞内に残る 20mol の H⁺ を、細胞外に汲み出す機能を残す必要があるだろうということである。このようなことを念頭に置いて、破壊すべきサブユニットを決めると成功するのではなかろうか。

おわりに

2050年目標の改良は、ヒドロゲナーゼの研究を進めてH₂発生メカニズムを明らかにし、そのメカニズムを利用して水素収率を極限まで高めることである。近年のヒドロゲナーゼ研究は酵素分子の立体構成と電子の流れを詳しく図示することに力を入れていて、図10、図11のように、H₂を細胞内(cytoplasm side)で発生するとして揺るぎがなさそうである。しかし、第5項で説明したように、

- (1) NADH/H₂反応のH₂が細胞内発生であれば、H₂分圧は1/1000気圧で平衡状態になること
- (2) 細胞内発生なら何故、培地のpHが5.5~6.0辺りでH₂発生が最も活発になるのかということ
- (3) 細胞内に残る20molのH⁺を細胞外に汲み出す機能をのこすこと

を念頭においたヒドロゲナーゼ研究が行われるなら、いまは手探りの収率改良研究も方向が定まるのではないかと考えている。

また、コンブの品種改良でマンニトール含有率を大きくすることと収穫量を多くすることも重要である。なぜなら、含糖率が大きくなれば水素をたくさん生産でき、収穫量が多くなれば原料コストを切り下げることができるから、正味利用可能エネルギー量が増加するからである。

最後に、このような遺伝子操作や品種改良は、多くの分野の研究者の協力によって達成されるものだから、国家プロジェクトを立ち上げる必要がある。賛同できる方々は、筆者のe-mail²⁹⁾にその意思などを送信くだされば、国プロ提案の機会にはご連絡差し上げます。

参考文献

1. 資源エネルギー庁, 総合エネルギー統計, [enecho.met.go.jp, stte_jikeiretsu2020fykaku.xlsx](http://enecho.met.go.jp/stte_jikeiretsu2020fykaku.xlsx).
2. EU MAG, 駐日 EU 代表部公式ウェブマガジン, <https://eumag.jp/feature/b0915/>.
3. 谷生重晴ら, 水素エネルギー協会大会予稿集, 2012, p65-66. 水素エネルギーシステム, vol.38, No.1, p48-49 (2013).
4. 谷生重晴ら, 水素エネルギー協会大会予稿集, 2013, 14, 15, 16 年. 沖縄報告.
5. 谷生重晴, 水素エネルギーシステム, Vol.35, No.1, p.22-27 (2010).
6. 谷生重晴, 発想転換で2050年目標コストをクリアする栽培海藻による発酵水素生産技法, 渡辺一哉監修, 微生物を用いた発電および水素生産, シーエムシー出版, p.225-236 (2021).
7. 谷生重晴, 海藻バイオマスを使用した水素生産とCO₂排出量削減評価, 植田充美監修, バイオ水素とキャリア開発の最前線, シーエムシー出版, p.33-42 (2015).
8. 谷生重晴, 水素エネルギーシステム, Vol.29, No.1, p.2-6 (2004). バクテリアはなぜ水素を, 植田・近藤監修, エコバイオエネルギーの最前線, シーエムシー出版, p.154-162 (2005).
9. 谷生重晴ら, 発酵工学会誌, Vol.67, No.1, p.29-34 (1989).
10. 谷生重晴, 廃糖蜜や海藻を原料にしたバイオ水素生産, 三宅・佐々木監修, 光合成のエネルギー利用と環境応用, シーエムシー出版, p.112-117 (2014).
11. Hiroki Nishiyama & Tanisho, S., Proceed. 16th world Hydrogen Energy Conf., 2006, Lyon, CD-265, p.1-5.
12. 安田圭吾, 谷生, 水素エネルギーシステム, Vol.31, No.1, p.33-37 (2006). Yasuda & Tanisho, Proceed. 16th world Hydrogen Energy Conf., 2006, Lyon, CD-266, p.1-4.
13. 谷生重晴, 燃料電池, Vol.7, No.4, p.6-12 (2008).

14. 谷生ら, 水素エネルギー協会大会予稿集, 第 32 回, p.65-66 (2012).
15. 沖縄県農林水産部, ” さとうきび及び甘しゅ糖生産実績” から計算,
www.pref.okinawa.jp/site/norin/togyo/index.html
16. 谷生重晴, 能登谷正浩, 水素エネルギーシステム, Vol.35, No1, p.22-27 (2010).
17. 谷生重晴, 水素エネルギーシステム, Vol.38, No.1, p48-49 (2013).
18. 谷生重晴, 粉体技術, Vol.6, p.840-844 (2014).
19. 和久井健司ら, CO₂ 削減率を効果的に増大する菌叢水素発酵, 渡辺一哉監修, 微生物を用いた発電および水素生産, シーエムシー出版, p.127-133 (2021).
20. FAO. 2021. Fishery and Aquaculture Statistics. (FishstatJ).
21. 海面漁業生産統計調査, 農林水産省, e-Stat, c001-r2-004 (2020).
22. Sanbonsuga, Y., Bull. Hokkaido Reg. Fish. Res. Lab., 49, Aug., p.1-78 (1984).
23. 農水省農林水産技術会議事務局編、バイオマス変換計画、光琳、p.326 (1991).
24. Tanisho et al., Biochim. Biophys. Acta, **973**, p.1-6 (1989).
25. Tanisho, S., Proceed. 9th world Hydrogen Energy Conf., Paris, p.583-590 (1992).
26. 谷生重晴, 水素エネルギーシステム, Vol.22, No.1, p.2-7 (1997).
27. Tanisho & Sukanuma, Proceed. 14th world Hydrogen Energy Conf., Montreal, CD#1802 (2002).
28. Yan Wu et al., Biotechnol Biofuels (2017) 10:248.
29. tanisho@biohydrogen.co.jp, <http://www.biohydrogen.co.jp>