

2. 有機性廃水利用バイオ水素エネルギー生産

奈良 松範^{1*}

¹ 諏訪東京理科大学大学院工学・マネジメント研究科（〒391-0292茅野市豊平5000-1）

* E-mail: nara@rs.suwa.tus.ac.jp

昨今の原子発電所の問題を契機に、石油や石炭などの枯渇性資源を用いたエネルギー供給を代替するための新しいエネルギー源の技術開発が様々な分野で急速に進められている。現在、新しいエネルギー源は環境負荷低減型であることと同時に社会システムの中に抵抗感なく受け入れられることが望まれている。このような現状において、太陽光、風力、バイオマスなどの自然エネルギーは市民にとって受け入れやすいクリーンエネルギーとして期待されている。特に、バイオマスエネルギー利用上の制約条件として、食料生産に係わる材料ではなく、未利用木材、生体からの排泄物、植物残渣、生ごみ、有機性廃水等、これまでに廃棄されていた物質が利用されることが望まれている。バイオマスエネルギーの源は、元を辿れば植物によって取り込まれた太陽エネルギーであり、カーボンニュートラルであるという点も特徴である。われわれはバイオマスエネルギーとして、太陽光と光合成細菌（紅色非硫黄微生物）の作用により有機性廃液から水素ガスを生産する方法を対象とした。得られた水素ガスを燃料電池に導入することにより発電を行う方式である。21世紀に入り、光合成細菌のほかに藻類等の光合成生物による水素生産のための実大規模実験が行われてきたが、いずれにしても実用化レベルの水素生産効率が達成されていない。すなわち、実用化のためのコストパフォーマンスが得られていないのが現状である。われわれは効率向上のための方法として太陽光波長変換材料（ネット状）及びアルミ箔の光反射材を用いた方法を提案し、実験的な検討を行った。その結果、本研究で提案した方法の有効性に関する知見を得ると同時に、本システムにおける設計パラメータの決定を行うことができた。すなわち、基質（製糖廃液：モラセス）投与の最低必要量は0.02mg/100kcells*dayであり、最も高い水素発生率を得た投与量は0.4mg/100kcells*dayであった。また、光波長変換ネットを用いることにより最大で約15%の水素生産効率の向上が得られることを示した。以上の結果より、製糖廃液を基質とした場合のバイオマス水素エネルギー生産システムの設計パラメータおよび波長変換ネットの利用に関する基礎的データを得ることができたと考える。

Key Words : Forest environment, Gas analysis, Landscape analysis, Psychological stress

1. 目 的

石油や石炭などの化石燃料を代替することができる、将来の有力なエネルギー源の技術開発が様々な分野で進められている。枯渇性資源を利用しない場合にあっても、大地震時の原子力発電所の状態を見ると、枯渇性資源以外にも問題点はある。今後、新エネルギーの開発にあたり市民の同意が必要とされる傾向が強くなるであろう。すなわち、環境負荷が小さくて市民に受け入れられやすいエネルギー源が必要とされている。このような現状において、太陽光、風力、バイオマスなどの自然エネルギーは市民にとって受け入れやすいクリーンエネルギーとして期待されている。特に、バイオマスにはさまざまな種類があり、トウモロコシやサトウキビなどの食料生産と競合する材料にはじまり、未利用木材、生体からの排泄物、植物残渣、生ごみ、有機性廃水等、これまでに廃棄されていた物質にまで及ぶ。いずれにしても太陽エネルギーを利用した光合成によって生物の体内に蓄えられた有機物質をエネルギー源として活用する点は共通です。

バイオマスエネルギーの源は、元を辿れば光合成等によって取り込まれた太陽エネルギーである。また、バイオマスは有機物であるので、燃焼させてエネルギーを取り出した場合、これに含まれる炭素成分がCO₂として排出されるが、他方で植物が生長する段階でCO₂を吸収しているので、全体で見ると二酸化炭素の量は増加しない。「カーボンニュートラル」であるという点が評価されている。従って、このバイオマスを枯渇型の化石燃料に代替させることによって二酸化炭素の排出量を抑制することができることから、地球温暖化防止対策の有効な手段の一つであるといえる。資源エネルギー庁によれば、EU諸国におけるバイオマス・エネルギー供給（薪、木質系廃棄物、都市廃棄物、混焼等）は同地域の一次エネルギー総供給量の約3.3%を占めている。バイオマス・エネルギーの利用は従来型利用の薪が圧倒的に多く、次いで製紙工場の黒液や木工工場の木材廃棄物、都市ごみ、発電用の化石燃料との混焼利用も行われている。近時、デンマーク・ドイツ等で増加傾向にあるガス化・液化によ

る利用は今後の課題である。1999 年に EC は、EU の全エネルギーに占める再生可能エネルギーの割合を 6%から 12%まで倍増させる導入目標を設定し、その増分のほとんどをエネルギー作物、農業作物等のバイオマスによるとしている。

本研究ではバイオマスの一種である有機性廃水から光合成細菌を用いて水素ガスを生産する方法について注目した。この有機性廃水も太陽エネルギーを用いた光合成により生成された有機物を使用するとい点では、他のバイオマス資源と同様である。Hans Gawron は、1930 年代にシカゴ大学で微小な緑藻 (*Chlamydomonas reinhardtii*) と呼ばれる微生物を一定の条件下に置くことにより水素を生成するという現象を報告した。その後、カリフォルニア大学バークレー校の微生物学者 Anastasios Melis は、国立再生可能エネルギー研究所の研究者たちとともに、硫黄のない環境において、藻が一定時間継続して水素を生成することを報告した。そして、緑藻類や細菌などの光合成生物を生体触媒として使い、光合成反応によって、太陽エネルギーを燃料として使用できる形態のエネルギーである水素燃料に変換するプロセスの研究が行われた。将来は、大規模な面積で藻類を繁殖させて水素を製造すれば、供給面でも石油や石炭の代替燃料として利用することが十分可能になると期待されている。ただし、現時点では、その実用化のための十分な知見が得られているわけではない。化石燃料代替の有力候補である水素ガスの最大の課題はコストであり、コストを抑えて再生可能エネルギーから水素ガスの生成が可能となれば、水素需要は飛躍的に増大すると予測されている。そこで、本研究ではバイオ水素生成のボトルネックであるバイオマスからの水素収率の向上を図るための新しい方法を開発し、その効果検証にかかる実験的研究を行うものである。

2. 方 法

光合成細菌は、水圏微生物の一種である。水中の嫌気層に分布し、そこで酸素非発生型光合成 (anoxygenic photosynthesis) を行って生育する。その意味でこの細菌は、藻類や藍藻などとは異なる。光合成細菌は、次の 4 科で構成されており、それらは互いに生理生態学的特長が異なっている。本研究で用いた光合成微生物は、Rhodospirillaceae 科の微生物であり Purple nonsulfur bacteria (紅色非硫黄細菌) とよばれるものである。この科の菌は、各種有機物を炭素源および光合成反応の水素供与体として利用して、光合成従属栄養的生育 (photoheterotrophic growth) をする。したがって、有機物を多く含む嫌気的水層に生育しているが、その水層が色づくほど多数増殖してくる事は稀である。そのような

水層中には、硫酸還元菌も生育している事が多く、硫黄還元菌が生成した高濃度 H_2S により、その生育が阻害されるためである。なお、一部の紅色非硫黄細菌は好気的水層中でも呼吸により生育する。光合成細菌の電子伝達系では、高等植物の場合とは異なり、水の光分解系がないために水を分解して還元力を得る事ができない。このため光合成細菌が光合成によって生育する場合には嫌気的条件下で硫化水素やチオ硝酸塩などの硫黄化合物の酸化、水素ガスの酸化、さらには有機化合物の酸化により、還元力を得て生育する。どの物質を酸化して生育するかは、生育条件や菌の種類により異なっている。一般に、緑色硫黄細菌は硫黄化合物の酸化と CO_2 の固定により、独立栄養型の生育をするのに対し、紅色非硫黄細菌は有機物を酸化し、炭素源として利用することもできる。この科の菌のもうひとつの特色は有機物質を利用して好気的に従属栄養的に生育することである。また、紅色非硫黄細菌のあるものは硝酸呼吸 (脱窒) や発酵によっても生育することが知られている。

光合成に利用した光源は人工光源白熱灯 (東芝ライテック: 散乱形、150WCRF110V135WL) と太陽光の両方であった。人工光源は図 1 に示した波長分布を持つ、太陽光の波長についての一般的なプロフィール、IEC(International Electro technical Commission: 国際電気標準会議)で用いられている基準太陽光スペクトル分布、を図 2 に示した。

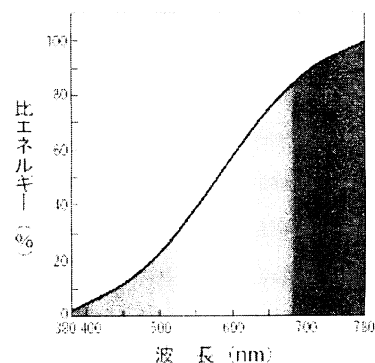


図 1. 白熱灯の波長-比エネルギー分布

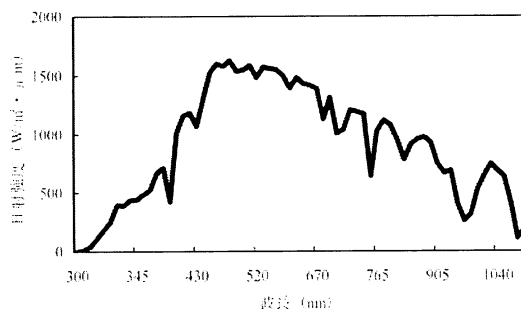


図 2. 太陽光の波長-日射強度分布

また、本研究では、図 3 に示したような、太陽光の波長成分の近赤外線を増加させる材料を使用して光合成効率の向上を図った。同時に、アルミ箔を加工

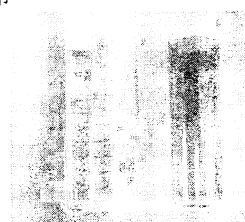


図 3. 光波長変換ネット

してガラス反応槽内の光利用率を向上させる方法も実験した。光合成細菌（菌体）数の測定にはビルケルチュルク血球計算盤を使用した。図4は人工光源を使用した屋内実験装置の概要を示したものである。恒温状態とした暗室内で実験を行った。図5は太陽光による屋外実験の概要を示した。

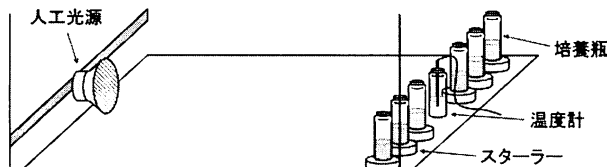


図4. 人工光源、屋内暗室実験装置



図5. 自然光源、屋外実験装置

光エネルギー変換効率は、生成された水素を完全燃焼させた場合に得られる熱エネルギー量に対する発生エネルギー量の比として算出した。1mol の水素の燃焼エネルギーに目的に応じて低位発熱量 242kJ/mol もしくは高位発熱量 268kJ/mol がもちいられるが、本研究では高位発熱量を採用し、以下の式で計算した。

光エネルギー変換効率＝

得られた熱エネルギー／吸収した光エネルギー… (1)

また、水素発生率は以下の式で計算した。

水素発生率＝水素発生量／理論水素発生量…(2)

また、水素発生量は以下の式で計算した。

水素発生量＝水素発生量／(培養液量×運転) …

(3)

光合成細菌は純粋培養および混合培養の両方の培養方法について検討した。純粋培養した菌は理化学研究所から入手した *Rhodospseudomonas Palustris* を使用した。混合培養菌はさとう研究所から入手した紅色非硫黄細菌中心（優先種）であった。これらの菌はDL-リンゴ酸・L-グルタミン酸培地で基礎的な馴致を行った。なお、純粋培養系は生物処理に関するカイネティクスを調べるため、恒温槽の暗室にて実験を行った。混合培養系に対しては、

純粋培養系の実験結果で得られた運転条件における水素ガス産生効率向上を目的として、屋外で太陽光による実験を行った。

3. 結果および考察

純粋培養された光合成微生物を用いて水素生産に関するメカニズムを解明するための基礎的な実験を行った。実験は照射する光エネルギー量を一定とするために暗室内で人工光源を用いて行った。図2は投与した基質（製糖廃液）量と光合成微生物量との関係を示した。投与基質量が少ない領域では微生物量の増加はほとんどなく、投与基質量が 0.004 (mg/100million Cells) を超えると増殖量が急増した。この基質量を超えると光合成微生物は対数増殖期となることがわかる。

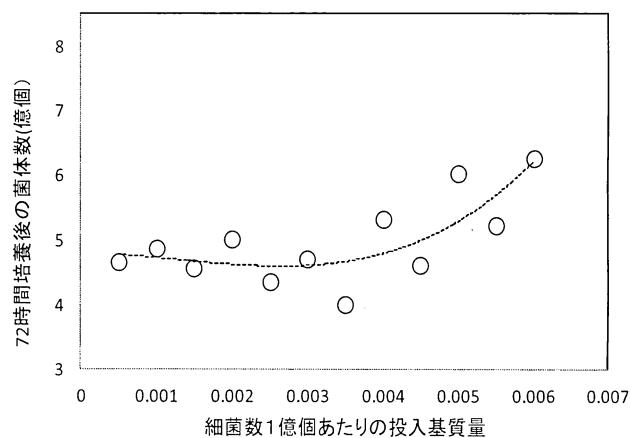


図2 投入基質量と光合成細菌数との関係

図3は投与基質量と累積した水素ガスとの関係を示した。投与基質量が 0.0055 mg/100kcells・day のときに累積水素発生量が最大値を示した。投与基質量の増加にしたがい累積水素発生量が増加する傾向は飽和曲線を示すことがわかる。水素発生率の最大値は 44.4%であった。水素生産システムの設計を行うために、まず、光合成微生物 (*Rhodospseudomonas Palustris*) を純粋培養して生態学的特性を明らかにするためにその kinetics を解析した。

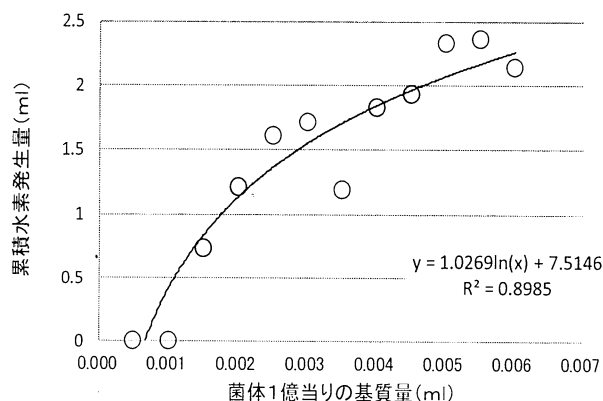


図3. 投与基質量と累積水素発生量[mL]との関係

生体内のける多くの化学反応は enzyme というタンパク質によって触媒作用を受ける。酵素と結びつき変化を受ける物質を substrate という。基質は酵素分子の表面の特定の部位、の active site に結合し、酵素タンパク質が作りだす特殊な環境により、いったんエネルギーの高い状態の酵素-基質複合体を形成する。ただし、触媒がない場合よりは低いエネルギーで済む。この状態から、基質は Product へと化学形態を変え、酵素から離れる。それと同時に、酵素は元の分子状態に戻り、再び次の基質と結合する。光合成微生物を用いて廃液から水素を生産システムは酵素反応で駆動されているので、その酵素反応の kinetics に関するパラメータを決定することは重要である。

図4は投与した基質量に対する光合成微生物の比増殖速度を示したものである。基質量が増加するにしたがい微生物が増加する傾向が認められるが、その後、増加量は飽和した。これらの関係は飽和曲線を表しており、酵素反応が進行していることがわかる。そこで、光合成微生物による水素生産にかかる動力学を調べるために、Hanes-Woolf プロットを行った。若干のデータのバラツキが認められるが、基質量の増加に従い比増殖速度が増大したが、増加は頭打ちになった。ここで得られた飽和曲線を対数曲線で近似した場合、0.74 の相関係数が得られた。

光合成微生物による水素生産反応も酵素反応であることを考えれば、基質量と比増殖速度の間には Michaelis-Menten kinetics が成り立つ。Michaelis-Menten の関係は(1)式のように表わされる。

$$V = V_{\max} \cdot [S] / (K_m + [S]) \quad (1)$$

ここで、 v は比増殖速度、 $V_{\max}$ は最大比増殖速度、 K_m はミカエリス定数である。 K_m は最大速度の 1/2 の速度を与える基質濃度であり、 $[S]$ は基質濃度である。

図5に示したように Hanes-Woolf-Burk plot を用いて K_m 及び $V_{\max}$ を決定した。ここで得られた回帰曲線の相関係数は約 0.66 であり、これらの変数間には相関性があるといえる。計算により得られた結果は、 $V_{\max}$ は約 31、 K_m は約 0.18 であった。酵素反応の動力学的定数が得られたことにより、光合成細菌による水素生産システムの酵素反応としての基本的な機構が明らかになった。

さて、理想としては、純粋培養された光合成微生物を使用して水素生産を行うことが望ましいが、その維持管理はかなり難しい。特に、専門家以外のオペレータが高い水素生産効率を確保することは困難である。そこで、われわれは純粋培養よりも維持管理が容易な混合培養システムの実験を行った。混合培養された菌体群は特定の菌種の生存に適合しない環境にあっても他の菌種が生存することができるので、生態系としてのロバストネス性

が高いといえる。

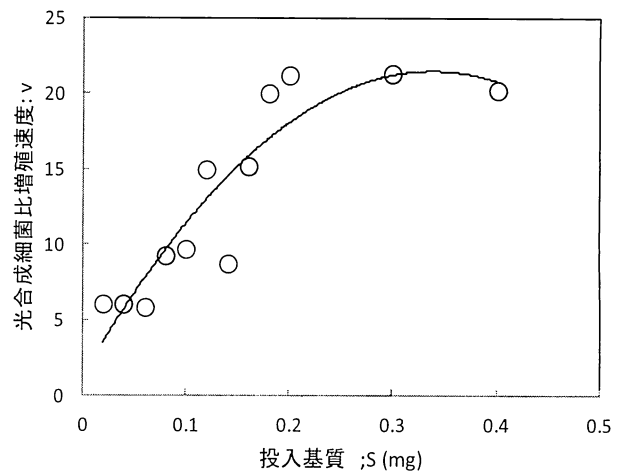


図4 投入基質と光合成細菌の比増殖速度との関係

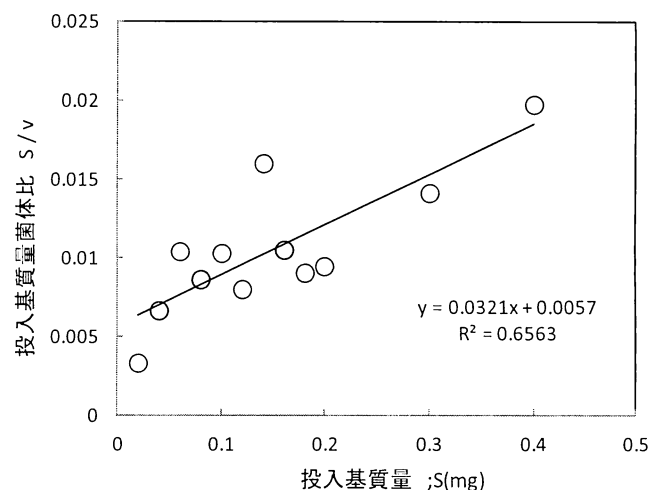


図5 光合成細菌による水素生産酵素反応にかかる Hanes-Woolf プロット

図6は供給された基質量（炭水化物量換算）に対して生産された水素ガス量を示したものである。反応槽の容積は 200ml とした。基質量が増加するにしたがい生産される水素ガス量が増加した。しかし、供給基質量 10 グラムのあたりでガス産生量は最大値を示し、その後は漸減した。このことから光合成微生物に対して供給する基質量に最適値が存在することがわかった。また、人工光源を使用した場合、太陽光よりも水素生産量が半分以下であった。

図7は反応槽に生息する光合成微生物の数と生産された水素ガス量との間の関係を示した。菌体量が増加するにしたがい生産される水素ガス量は増加したが、菌体数が3億を超えるあたりから生産されるガス量は減少した。このことから本実験条件における菌体数の上限は約3億個であることが推定された。なお、この場合に投与した基質量は反応槽 200 ミリリットルあたり 6.7 グラムであ

った。また、人工光源を使用した場合、太陽光よりも水素生産量が半分以下であった。

ここで光合成細菌と太陽光による水素エネルギー生産にかかるコスト試算を行う。ただし、検討に用いた数値は予測値であるので、現状に合わせて再計算する必要がある。光合成微生物によって水素 1 kg を生産させるためのラフコストを試算する。前提条件として、次のような項目を仮定した。(1) 水素 1 モルは 22.4 L で 2 g であるので、水素 1 kg は 11.2 kL となる。(2) 水素を作る原材料として廃液を用いるので、1kg で 10 円の収入があるとする。(3) 水素生産に必要な設備は 1.2 トン容器が 60 万円とする。また、使用エネルギーは太陽光であるのでコスト無しとする。(4) 本研究で用いた光合成微生物は、グルコース 1 g から約 20ml (0.02L) の水素を生産し、毎時 0.01g/L の割合でグルコースを利用する。水素 1 kg を作るには約 560kg のグルコースが必要となる。廃液の 50%がグルコースだとすれば、廃液は 1,120kg (1.12 ton) 必要である。ここで、廃水処理費用として 11,200 円の収入がある。また、家庭に設置する燃料電池で 1 kW の発電する場合、平均的に毎分 18L の水素ガスが必要であると仮定する。燃料電池の価格は 100 万円とする。水素 1 kg で 1 kW の発電が何時間継続できるかを計算してみれば、水素 1 kg は 11.2 kL であるから 10.3 時間となる。すなわち、3 日間の処理で 10.3 kWh の発電量になる。年間発電量は 1253 kWh となり、1 kWh あたり 40 円で売電した場合、年間 50,120 円の収入が期待される。以上の結果を用いた単純な収支計算から、廃液利用水素ガス発電システムは初期の設備投資を廃水処理収入と売電収入により約 26 年で償還可能となる。ただし、既述したようにこの値は仮定条件により異なる。

4. 結論

有機性廃液と光合成微生物から水素ガスを生産する技術を実用化することを目的として、その水素生産効率の向上に関する実験的研究を行った。まず、紅色非硫黄光合成細菌の純粋培養を行い、その基質依存性を明らかにし、最適な基質投与量の決定を行った。また、水素ガス生産効率向上のために光波長変換ネットが有効であることを示した。他方、強い光強度は光合成細菌の生育阻害になることを示した。自然光環境下において光波長変換ネットは光強度が不足した場合に光合成をサポートする一方、光強度が過剰である場合には光による障害を緩和する効果があることを示した。

以上、光合成微生物を用いた廃液からの水素エネルギー生産の効率向上に関する基礎的な知見を得ることができた。今後、光波長変換材料の形状の最適デザイン並びにその使用方法の選択による改善が可能であると考えている。

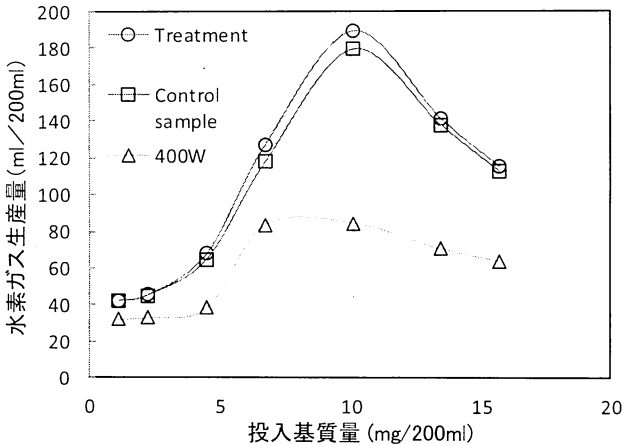


図6 混合培養系における投入基質量と水素ガス生産量との関係

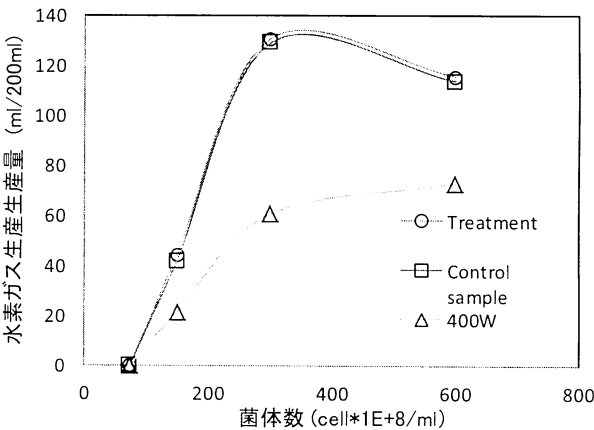


図7 菌体数と生産された水素ガスとの関係

[参考文献]

1) 湯川英明他、“統合型水素生産システムによるバイオマスからの高収率水素変換のための基盤技術の開発” 報告書、pp29-31, 2009
2) A. Asaravala, “Fill’ er up, with Microbes”, Wired.com, 2010
3) 北村博他、“光合成細菌”、学会出版センター、2000

Organic wastewater use biotechnology hydrogen energy production

Matsunori NARA¹

¹Graduate School of Engineering and Management, Tokyo University of Science, Suwa

It is a technology that produces the hydrogen gases by using only the microorganism and sunlight from the wastewater to be at a loss because of processing. And, the produced hydrogen uses the fuel cell and is used to generate electricity. Because this technology doesn't use the organic matter that becomes food, and use the organic matter included in waste, clean power generation is possible. We researched the improvement of the hydrogen gas production efficiency. The purple non-sulfur photosynthesis bacillus was purely cultured, the substrate dependency was clarified, and the best substrate dosage was decided. Moreover, it was shown that the light wave length conversion net was effective for the hydrogen gas production efficiency improvement. On the other hand, a too strong light intensity showed becoming the growth obstruction of phototropic bacteria. When the light intensity for the photosynthesis is insufficient, the light wave length conversion net can support this. On the other hand, there was an effect of easing the trouble by light when the light intensity was excessive. Michaelis-Menten constant K , $m=31$, and maximum specific growth rate $V_{max}=0.18$ were clarified by using Hanes-Woolf plot from a kinetic analysis concerning the hydrogen production system by the photosynthesis. As a result, a basic mechanism as the enzyme reaction of the hydrogen production system by phototropic bacteria was clarified. We were able to offer the design parameter to produce the hydrogen gases with the wastewater efficiently.