

作動する  $\text{TiO}_2$  光触媒を開発した研究は、ドーピングによって光触媒反応を可視光化した数少ない成功例である。この光触媒は注入イオンによるバンド構造への摂動によってバンドギャップエネルギーが減少するため 550 nm 程度までの可視光を吸収し、NO を  $\text{N}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_2$  に分解することができるが、水を可視光で分解できるかどうかは確認されていない。

(堂免一成)

## 5 | 生物反応水素製造 (biological hydrogen production)

微生物は太陽光や有機物を巧みに利用して成長に必要なエネルギー物質 ATP を獲得し、酵素、補酵素を効果的に使って生体物質を作っている。このような合成過程では、補酵素 NAD と生体物質の酸化還元反応が絶えず起きており、水素またはプロトンを電子の供与体または受容体として極めて頻繁に利用している。水素はそのような反応の状況産物として生成される。したがって、多くの光合成微生物が光合成水素発生を行い、光合成をしないバクテリアは発酵水素発生をする。バクテリアでは、これまでの代謝研究の過程で、全体のおよそ 1/3 の属で水素発生が観察されているが、今後、水素生産への利用が盛んになれば、さらに多くの属でも観察されると思われる。代表的な微生物として、光合成水素発生ではアナバエナやロードバクター、発酵水素発生ではクロストリディウムやエンテロバクターが挙げられる。このように水素発生がありふれた反応であることから、クロストリディウムの中には  $25 \text{ mmol}/(\text{g-dry cell}\cdot\text{h})$  とエタノール発酵の数倍という非常に速い速度で水素発生するものがある。

光合成水素生産の研究では、1991 年から 1998 年にかけて RITE (地球環境産業技術研究機構) のプロジェクトの 1 つとして精力的に行われ、海棲微生物による連続発生、有機酸基質の代謝特性など多くの知見が得られている。バクテリアによる水素発生では、光合成、発酵いずれの場合も、グルコースのような単糖類やスクロースのような二糖類など有機基質が必要で、さらに、増殖のためにタンパク質を必要とする。生ゴミや農林産業廃棄物などのバイオマスはセルロースやデンプンなど多糖類を含み、魚類のはらわたなどが良好なタンパク源になるので、生ゴミを利用した発酵水素生産の研究計画が検討されている。発酵では、1 モルのグルコースから約 3 モルの収率で水素を発生するものがあり、日本の年間生ゴミ発生量 2,000 万トンから約 20 億  $\text{Nm}^3$ 、ガソリン換算 90 万 kL 相当の水素生産が期待できる。今後、バクテリアの高濃度培



質と比べて、傾きが1/2になる（発酵水素発生の項参照）。

$$\begin{aligned} E &= E_0 + (RT/2F) \ln([\text{NAD}^+][\text{H}^+]/[\text{NADH}]) \\ &= E_0' - (2.303RT/2F) (\text{pH} - 7.0) \\ &\quad + (2.303RT/2F) \log([\text{NAD}^+]/[\text{NADH}]) \\ &= -0.320 - 0.0296(\text{pH} - 7.0) \\ &\quad + 0.0296 \log([\text{NAD}^+]/[\text{NADH}]) \end{aligned}$$

$\text{NAD}^+$  は 260 nm に吸光のピークをもち、 $\text{NADH}$  は 340 nm に吸光のピークをもつので、反応の進行状態を分光光度計で容易に観測することができる。

$\text{NADP}$  は  $\text{NAD}$  のアデノシン残基の 2' 位置にリン酸が結合したものをいい、性質は  $\text{NAD}$  に非常によく似ている。

## 2) |エー・ティ・ピー (ATP adenosine triphosphate)

生体反応における極めて重要なエネルギー媒体。 $-\text{PO}(\text{OH})_2$  で示される高エネルギーリン酸結合を 1 分子中に 2 個もち、細胞内の反応でエネルギーが必要な反応と共役反応してエネルギーを供給する役目をもつ。グルコースをピルビン酸に分解する解糖系では、1 モルのグルコースから 2 モルの  $\text{ATP}$  が生成される。好気状態では、トリカルボン酸回路で生成される  $\text{NADH}$  や  $\text{FADH}_2$  が電子伝達鎖を介して酸化されるときに多量に生成され、1 モルのグルコースから 38 モル生成される（図 16）。

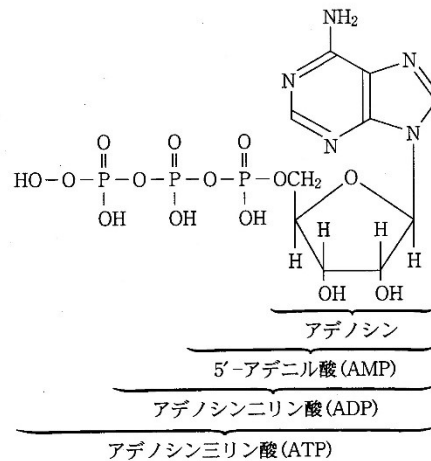


図 16 ATP の図

$$\Delta G_0' = -30.5 \text{ kJ/mol}$$

### 3) |イー・コリ (*E. coli*, *Escherichia coli*)

エンテロバクテリア科の一種で、いわゆる大腸菌のこと。直径1.1~1.5 μm 長さ2.0~6.0 μmのグラム陰性桿菌。通性嫌気性で周毛性の鞭毛を使って動き回る。発育至適温度は37°C。乳酸、酢酸、コハク酸、エタノールなどを代謝産生するので混合酸発酵という。培地pHが中性付近ではギ酸を産生するが、酸性に移るとギ酸を分解して水素を発生する ( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )。pH 6.0における水素収率は0.75 mol-H<sub>2</sub>/mol-glucoseと小さい。

### 4) |エンテロバクター (*Enterobacter*)

エンテロバクテリア科の一属で、水、土壌、動物、人の腸管など広く生息する。直径0.6~1.0 μm 長さ1.2~3.0 μmのグラム陰性桿菌。通性嫌気性で周毛性の鞭毛を使って活発に動き回る。発育至適温度は30°Cだが、37°Cでも生育する。倍加時間は25分程度で非常に増殖速度が速い。大腸菌と異なり、2,3-ブタンジオール発酵をして培地のpHを自ら調整する。水素と二酸化炭素を普通1:2の割合で発生するが、44.5°Cではガス発生が止まる。*E. aerogenes*はグルコースからの水素収率が1 mol-H<sub>2</sub>/mol-glucoseであり大きくない。しかし、水素発生速度は17 mmol/(g-dry cell·h)と非常に速い。廃糖蜜からの連続水素発生では、36 mmol/(l-culture·h)で発生したことが報告されている。

### 5) |クロストリディウム (*Clostridium*)

内生孢子ができるグラム陽性の桿菌の一群につけられた属名。楕円形または円形の内生孢子により細胞が膨れ、紡錘のような形状を示すことから名付けられた。多くが偏性嫌気性であるが、酸素の許容性の幅は広く、酸素存在下で増殖できる種もいる。ほとんどの種が活発に水素を発生する。水素発生がよく研究されている種に *C. butyricum*, *C. beijerinckii*, *C. acetobutylicum*, *C. perfringens* などがあり、グルコースからの水素収率が2~3 mol-H<sub>2</sub>/mol-glucoseと大きいことだけでなく、デンプンを基質に利用できることなどから、バイオマスからの水素生産に期待されるバクテリアである。水素発生速度も *C. beijerinckii* AM 21 B 株は25 mmol/(g-dry cell·h)の速さで発生したことが報告されている。古くから発酵工業で利用されており、*C. butyricum*は酪酸の生産に、*C. acetobutylicum*はアセトンとブタノールの生産に利用される菌

である。一方, *C. perfringens* はガス壊疽, 食中毒を引き起こす危険な菌でもある。

#### 6) | 光合成水素発生 (photohydrogen production)

緑藻, 紅藻, 藍藻, 光合成バクテリアの中には, 光のエネルギーを利用して水素を生成するものがある。緑藻と紅藻は真核生物, 藍藻は原核生物であるが, これらの微生物は光化学反応システムを I と II の2つもち, 水を分解して水素を発生できる。原核生物の光合成バクテリアは I のみをもち, 酢酸, 乳酸, グルコースなど有機物を分解して水素発生する。代表的な微生物として, 緑藻では *Chlorella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* などがあげられるが, 緑藻類は成長速度が遅く, 水素発生速度も遅い。藍藻では *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Spirulina* などがよく研究されている。バクテリアでは *Rhodobacter* など紅色非硫黄細菌類が非常に活発に水素発生する (図 17)。

#### 7) | 発酵 (fermentation)

普通生物がグルコースまたは他の有機物質を種々の有機物質に嫌氣的に分解し, エネルギー物質の ATP を得る反応をいう。この分解反応では, 基質からできた最終産物のあるものは基質より還元された状態にあり, あるものは酸化された状態にあつて, 酸化と還元とのバランスが厳密にとれている。たとえば, エタノール発酵 ( $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$ ) において, 水素の酸化数は +1, 酸素のそれは -2 であるから, グルコースの炭素の酸化数は  $(1 \times 12 - 2 \times 6) / 6 = 0$ , 総酸化数は 0 であり, 発酵産物の炭素の酸化数は  $CO_2$  が  $-2 \times 2 = -4$  エタノールが  $(1 \times 6 - 2 \times 1) / 2 = 2$  で, 酸化数の和は  $2 \times (-4) + 2 \times 2 \times 2 = 0$  となって酸化と還元とのバランスがとれている。

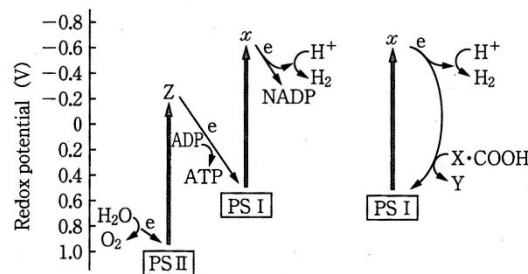


図 17 光合成水素発生の電子移動図

## 8) 発酵水素発生 (fermentative hydrogen production)

多くのバクテリアは発酵によって水素を発生する。*Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes* など大腸菌類は、代謝生成したギ酸を分解して水素を発生し ( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ : ギ酸経路), *Clostridium kluyveri* などは NADH を酸化するために水素を生成する ( $\text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{NAD}^+$ : NADH 経路)。 *C. butyricum*, *C. acetobutylicum* などは、解糖反応で生成したピルビン酸からアセチルコエンザイム A を生成する過程で、Fd (フェレドキシン) を介して発生 ( $\text{FdH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{Fd}$ : 直接経路) するといわれている。これらの反応は、いずれも、培地の pH によって反応の進行が左右され、酸性であるほど水素は出しやすくなる。しかし、pH が低くなるにつれバクテリアの生息には好ましくなくなるので、水素発生の活性には至適 pH が存在する。

酸性側で水素が出しやすくなる理由は、 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$  で表される水素発生反応が細胞膜の外側 (培地側) で進行し、水素の酸化還元電位が酸性であるほど高くなるので、電子供与体から電子を受け取りやすくなるためである。ちなみに、電子供与体になる  $\text{CO}_2$ /ギ酸の pH 7 における標準酸化還元電位  $E_0'$  は  $-0.432\text{ V}$ , NAD/NADH の  $E_0'$  は  $-0.320\text{ V}$ , Fd/FdH<sub>2</sub> の  $E_0'$  は  $-0.398\text{ V}$ , 電子受容体になる  $\text{H}^+/\text{H}_2$  のそれは pH 7 で  $-0.414\text{ V}$ , pH 6 では  $-0.355\text{ V}$ , pH 5 では  $-0.296\text{ V}$  であるから、培地の pH が酸性に移ると、水素の電位が電子供与体の電位

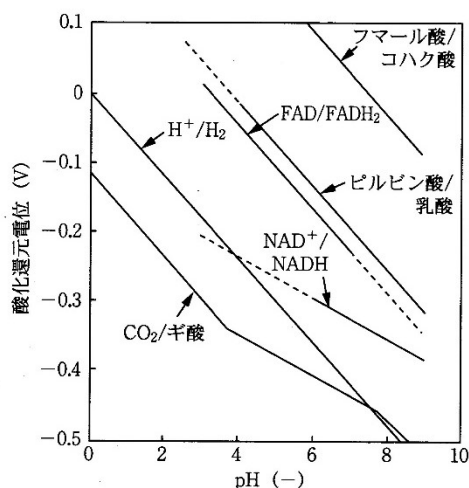


図 18 生体物質の酸化還元電位と pH の関係

より高くなり  $H^+$  が電子を受け取りやすくなることがわかる (図 18)。

### 9) |酸化還元反応 (oxidation-reduction reaction)

「標準酸化還元電位」の項を参照

### 10) |標準酸化還元電位 (standard oxidation-reduction potential)

**酸化還元電位**は、溶液の酸化力または還元力の強さを表す量で、標準水素電極に対する溶液の電位として定義される。還元体 (電子供与体) と酸化体 (電子受容体) が電極上で  $R \leftrightarrow O + ne$  の反応をしているとき、活量をそれぞれ  $a_r$ ,  $a_o$  で表すと、平衡状態では、 $E_h = E_0 + (RT/nF) \ln(a_o/a_r)$  で表される電位をこの溶液は示す。 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $F$  はファラデー定数、 $E_0$  は  $a_r = a_o = 1$  のときの平衡電極電位で、標準電極電位または標準酸化還元電位という。 $H^+$  (または  $OH^-$ ) が関与する反応の酸化還元電位は pH の影響を受けることと、生体における**酸化還元反応**は中性付近の pH で進むことから、生化学では pH 7.0 における標準酸化還元電位を  $E_0'$  と表して区別している。

酸化還元反応は、電子を供与する系と電子を受容する系の2つの系が必ず対になって進み、2つの系の酸化還元電位差は、反応の自由エネルギー変化と  $\Delta G = -nF\Delta E$  の関係をもつので、この反応の平衡状態を予測する便利な指標になる。たとえば、 $NADH + H^+ \leftrightarrow NAD^+ + H_2$  の反応では  $\Delta E_0'$  は  $-0.094 V$  になるので、生体内で両系の反応が進行しているなら平衡定数は  $6.6 \times 10^{-4}$  となり、水素発生はほんのわずかの水素分圧で停止すると予測されることになる。しかし、実際には  $0.5$  気圧以上の水素分圧でも水素発生するので、発生メカニズムが推定できる。

### 11) |通性嫌気性 (facultatively anaerobic)

酸素があれば呼吸で、酸素が無ければ発酵でエネルギーを生産し、増殖できる性質をいう。大腸菌やエンテロバクターなど腸内細菌、その他の多くの病原性細菌が通性嫌気性である。呼吸によるエネルギー生産は、発酵によるそれより約 20 倍エネルギー生産効率が高いので、酸素存在下では、基質の消費速度が遅くなる。

### 12) |嫌気性 (anaerobic)

酸素存在下で発育が阻害される性質を嫌気性といい、増殖において特に酸素が存在しないことを必要とする性質を偏性嫌気性 (obligately

anaerobic) という。窒素密封した食品で食中毒が発生するのは、嫌気性細菌や通性嫌気性細菌が増殖したためである。水素を活発に発生する *Clostridium* 属のバクテリアは、多くが偏性嫌気性である。

### 13) シアノバクテリア (cyanobacteria)

「藍藻」の項を参照

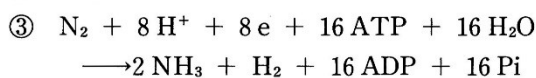
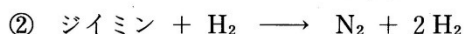
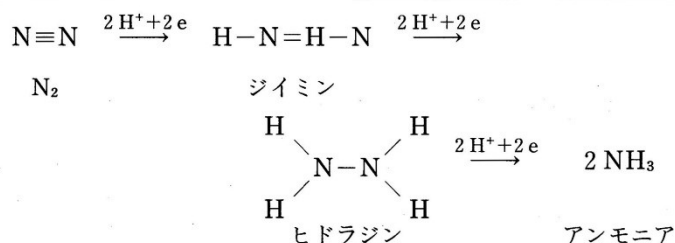
### 14) 藍藻 (blue green algae, cyanobacteria)

原核生物であるが、真核生物の藻類や植物類のように、光化学反応システムをIとIIの2つもっている光合成微生物。N<sub>2</sub>を活発に固定しH<sub>2</sub>を発生する。そのあるものは細胞の役割分化によりN<sub>2</sub>固定とO<sub>2</sub>発生が同時にできる特殊なシステムをもつ。役割分化をしてできたN<sub>2</sub>固定細胞をヘテロシストという。ヘテロシストの形成は硝酸塩やアンモニアのようなチッ素化合物がない状況下で進行し、Ar雰囲気下に置いても進む。成熟したヘテロシストは光化学反応システムIのアンテナ色素クロロフィルaを通常濃度でもつが、光化学反応システムIIのアンテナ色素であるフィコビリナンパクやカルビン-ベンソン回路の重要酵素を欠いている。そのためCO<sub>2</sub>の固定ができないだけでなく、この細胞の中ではO<sub>2</sub>が発生しない。N<sub>2</sub>固定の酵素ニトロゲナーゼは、非常に低い分圧のO<sub>2</sub>にさらされても速やかにかつ不可逆的に不活性化するので、このような細胞分化で細胞内のO<sub>2</sub>分圧を低くし、ニトロゲナーゼの失活を防いでいる。フィラメント状に連鎖した細胞の5~10%の割合で発生したヘテロシストは、隣接する成長細胞との間で糖類などの電子運搬物質やN<sub>2</sub>固定で生成したNH<sub>3</sub>を運ぶアミノ酸の授受を行い、相互補完している。

藍藻のH<sub>2</sub>はおもにニトロゲナーゼによりチッ素固定するときに発生する。アンモニアの生成には6e, 12ATPあれば十分であるが、ATPが足りないときやニトロゲナーゼ構成酵素の反応準備が遅滞したときなどにジイミンをN<sub>2</sub>に再変換して進行を調節するため、余分に2eが使われる。このときH<sub>2</sub>Oを分解してH<sub>2</sub>が発生するが、ATPが潤沢にあっても1molのN<sub>2</sub>固定あたり1molのH<sub>2</sub>発生より少なくなることはない。結局、N<sub>2</sub>還元で最低で8eの移動と16ATPの消費が必要になる。したがって、N<sub>2</sub>固定およびそれによるH<sub>2</sub>発生は非常にエネルギーを消費するプロセスである。

#### ① チッ素固定電子移動図





水素発生の研究がよくなされているものに、Oscillatoria 目の Oscillatoria や Spirulina, Nostoc 目の Anabaena などがある。ヘテロシストを形成するのは Nostoc 目と Stigonema 目に属するものである。

#### 15) | 紅色非硫黄細菌 (purple nonsulfur bacteria)

**Rhodobacter**, **Rhodospirillum**, **Rhodopseudomonas** など, 光化学反応システム I をもつグラム陰性バクテリアの一群。懸濁液の色は黄色っぽい緑から茶色, 赤, 深紅色まで幅広い色相を呈し, ほとんどのバクテリアは硫酸塩を S 源として利用できるが, 硫化物は阻害的に作用する。光化学反応色素はバクテリオクロフィル a または b とカロチノイドで, 色素の形成は好気条件下では抑制される。しかし, 酸素濃度が適当なレベルまで下がると抑制は解除される。光照射下, 嫌気状態で有機基質を与えると, すべての種で増殖がみられる。一方, 微好気から好気状態で暗条件に置くと, 多くの種が有機基質から化学合成で増殖する。倍加時間は 2~20 時間とあまり速くないが, *Rhodobacter sphaeroides* 8703 は 10.4 mmol/(g-dry cell·h) という光合成水素発生としてはかなり速い速度で水素発生した。乳酸, 酢酸, 酪酸, リンゴ酸, コハク酸, フマル酸など種々の発酵代謝産物を電子供与体を利用し炭素源とすることができるので, 発酵水素発生バクテリアと組み合わせて, 効果的な水素生産方法が考えられている。

#### 16) | ヘテロシスト (heterocyst)

「藍藻」の項を参照

## 17) | ロードバクター (Rhodobacter)

「紅色非硫黄細菌」の項を参照

(谷生重晴)

## 9.2 水素輸送技術 (hydrogea transport thehnology)

水力、太陽エネルギー、風力、地熱などの再生可能エネルギーは、エネルギー賦存地で電力ないしは熱の形で採取されるのが一般的である。したがって、再生可能エネルギーのグローバルな利用のためには、電力や熱をいかにしてエネルギー需要地まで輸送するかが課題となる。

電力に関する限りでは、エネルギー賦存地が需要地近傍である場合には送電線による輸送が可能であるが、大陸間のような長距離については、送電線による輸送には限界がある。熱輸送は電力輸送以上に困難である。

したがって、再生可能エネルギーを地球規模で効率的に利用するためには、世界各地のさまざまな種類・形態の再生可能エネルギーを何らかのエネルギーキャリア (2次エネルギー) に変換して、消費地に輸送する方法が必要であり、その生産から輸送・貯蔵・消費段階まで一貫して取り扱える2次エネルギー体系の確立が不可欠となる。

ここで、2次エネルギーとして水素を用いれば、水素は燃料電池などで容易に電力に変換でき、電力は水電解により容易に水素に変換できるので、電力と水素間の相互変換を介して、水素と電力を2次エネルギーの2本柱とする合理的な再生可能エネルギー供給・輸送・貯蔵・利用システムを構築できる。この考え方は、今日世界的に広く受け入れられている。このシステムを「水素エネルギーシステム」という。

地球規模での水素エネルギーシステムを構築する上で鍵となる技術は水素の輸送技術である。水素の輸送自体は、現在でも高圧シリンダ、高圧ローダ、パイプライン、あるいは液体水素コンテナによる工業用水素輸送が行われており、また水素吸蔵合金を用いる水素輸送も技術的には実用可能な状況にある。

しかし、水素エネルギーシステム構築のための水素輸送技術を考えた場合、状況は一変する。エネルギーキャリアとしての水素の輸送である以上、輸送に伴うエネルギー損失ができるだけ小さく、また経済性の観点からはできるだけエネルギー密度の高い状態で輸送することが重要である。さらに、わが国へのエネルギー輸送を想定したシステム構築の場