

# 微生物による水素生産とその回収方法に関する研究

環境技術部 惣田 晁夫

## 1 はじめに

有機性廃棄物等のバイオマスから微生物の生産するエネルギー物質はエタノール、メタン、水素が知られている。バイオマスからのエタノールは「バイオ燃料」として実用化が進んでいる。また下水汚泥等を利用したメタン発酵（嫌気性消化）プロセスによるメタンガスは実用化されている<sup>1)</sup>。

一方、新しいエネルギーとして注目されている水素は燃焼しても水を生成するだけで、地球温暖化を起こす二酸化炭素を排出しないばかりか、化石燃料に比べ、3倍もの熱エネルギーを持っているといわれている。ただ、バイオマスの水素発酵から得られる水素は、エタノールやメタンの生産に比べ生産効率が低いこともあり、実用化に至っていない。しかし、水素発酵で得られる水素は、利用する場合、メタンのように改質器で水素に変換する必要が無く、直接回収・利用できるという利点があり、生産方法の改良によりコスト的にも安くなる可能性を持っている。もし水素発酵により有機性廃棄物から水素を効率よく回収できるなら、多量に廃棄されている有機性廃棄物を資源として有効に活用できるし、廃棄物の減量化にもなる。

## 2 目的

水素発酵は1990年代はじめから精力的に研究され、微生物による水素生産過程が明らかとなりつつあるが、水素生産菌の発酵条件に関する基礎的な研究がまだ十分でないことから、生産効率が悪く実用化には至っていない<sup>1)</sup>。

そこで有望な水素生産菌を分離し、その菌の特徴を調べ、水素生産効率を上げるため、また生産コストを下げるための培養方法（未嫌気性発酵法）を検討した。さらに実用化を行うために必ず問題となる他の菌種との共生による阻害についても調べるとともに、管理しやすい混合菌による水素発酵についても検討した。併せて、水素生産菌の生産する低濃度の水素ガスが、非燃料型で環境に優しく、利用価値の高いと期待されている燃料電池の原料として直接利用できるかどうかについても検討した。

## 3 実験方法

### 3.1 新規水素生産菌の分離方法

新規水素生産菌の分離するため、県内5カ所の水田及び畑地土壌、野草類、枯れ草等20種類をランダムに採取し、水素生産菌の分離を試みた。分離にはHP培地（ペプトン 0.2%、イーストエキス 0.1%、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0.02%、食塩 0.1%、pH6.5-6.8）とグルコース 0.1Mを耐圧用培養瓶 1Lに入れ滅菌した後、窒素で嫌気状態にし

た培地を用いた。培養後定時的に培養瓶の上部のガスを採取し、水素の生産を観測し水素生産菌を検索した。

### 3.2 水素生産菌の特性と培養方法の検討

#### 3.2.1 発生した水素回収法の検討

これまでの研究から発生した水素による菌の生育阻害も指摘されており<sup>1)</sup>、菌の生育と効率的な水素回収を行うため、水素の回収法について検討した。

検討した方法は、1) 静置法、2) 攪拌法、3) 静置減圧法、4) 攪拌減圧法の4つである。実験には HP 培地に 0.01M のグルコースを加えた培地 (GHP 培地) を使用した。

各々の培養には耐圧用培養瓶 1L を用いた。培養温度条件は、菌の生育条件を検討し 30 ℃ とした。

#### 3.2.2 嫌気性の違いによる水素生産試験

窒素を用いて嫌気性にした培地 (嫌気性培地) と窒素置換しない培地 (未嫌気性培地) による水素生産の経時変化と生産量を調べた。図 1 に示した水素発生及び回収用試験装置 (水素回収装置) に、GHP 培地 1000ml を入れ各々の条件で作成し、30 ℃ で 96 時間減圧静置培養した。

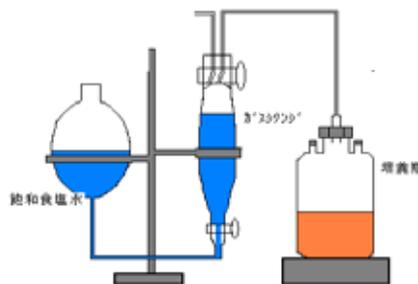


図 1 水素回収装置

#### 3.2.3 単一菌及び混合菌による水素生産試験

単一菌及び混合菌を用いて水素生産の比較を行った。水素回収装置に GHP 培地 1000ml を入れ水素生産の違いを調べた。それぞれの培地は窒素置換を行い、30 ℃、120 時間培養した。この間 24,48,72,96,120 の 5 回発生ガスを回収した。

#### 3.2.4 各種糖類による水素生産試験

混合菌及び単一菌による糖の種類による水素生産量の違いの試験を行った。1L 培養瓶 (内容積 1440ml) に嫌気性水素生産菌培養培地<sup>2)</sup>400ml とグルコース 5g それに菌を入れ窒素置換し培養した。糖の違いによる試験ではグルコース 5g、サッカロース 5g、また可溶性でんぷん 10g を入れ同実験を行った。

#### 3.2.5 各種雑草及び廃棄物による水素生産試験

有機性廃棄物 (生ごみ、汚泥)、食品等有機性廃棄物、雑草等各種の試料 100g (水分未調整) に水道水 900ml と混合菌を入れ水素回収装置を用いて、水素生産量を調べた。

### 3.3 水素の測定

生成した水素はガスクロマトグラフ (TCD 検出器付き HP4960) を使用して分析した。充填剤は Molecular Sieve 5A (メッシュ 60-80)、カラムは 2m × i.d 3.2mm、カラム温度は 50 ℃、気化室温度は 50 ℃、検出器温度は 50 ℃、キャリア - ガス流量は 50ml/min (He) とした。

### 3.4 水素濃度による燃料電池の発電条件

回収した水素を直接活用するため、2 種類の燃料電池を用いて、その発電可能な水素濃度を検討した。

## 4. 実験結果及び考察

### 4.1 新規水素発酵菌の分離

神奈川県内5カ所の水田及び畑地土壌、野草類、枯れ草、モクレン剪定枝等20種類のうちの2つから混合菌を分離した。このうち1つの混合菌を用いて水素発酵実験を行った。この混合菌をグルコースを添加した寒天培地に入れ嫌気培養した後、生育したコロニーから4種類の菌株を分離した。これらの中のどの菌が水素生産菌であるかを確認するため、再度グルコースの入った培養瓶にコロニー入れ水素生産を調べた。このうち2株の水素生産菌を分離した。中でも生育の早い1株

を試験に用いた。現在その分離菌株の菌種を調べている。

表1 各種培養法による水素発生及び水素濃度の違い

	静置法	撈拌法	静置減圧法	撈拌減圧法
水素発生量 (ml/g)	36.3	53.7	64.8	60.7
ガス中の水素濃度 (%)	9.3	11	14.4	14.8
発生ガス量 (ml)	390	490	450	410

### 4.2 新規分離菌による水素の発生

#### 4.2.1 各種培養法による水素発生及び水素濃度の違い

静置法等4つの方法で、水素発生量の違い及び水素濃度の違いを調べた。その結果を表1に示した。ガスの発生量では撈拌法、水素の発生量では静置減圧法、ガス中の水素濃度は撈拌減圧法が静置減圧法に比べやや高かった。

#### 4.2.2 嫌気性の違いによる水素生産の違い

嫌気性培地と未嫌気性培地による水素生産の違いを調べた。その結果を表2に示した。両培地とも水素の発生量は発酵初期に多かった。未嫌気性培地の全期間の水素回収量は嫌気性培地の73.4%であった。

表2 嫌気性の違いによる水素生産の経時変化

時間	嫌気性培地 (ml)	未嫌気性培地 (ml)
0 ~ 40	13.0	5.0
40 ~ 64	58.7	42.0
64 ~ 96	5.9	20.0
計	77.6	57.0

#### 4.2.3 単一菌種と混合菌による水素と発生ガス量の違い

単一菌と混合菌による水素生産量及び変化について調べた。その結果を表3に示した。単一菌は培養後から水素を生産し、短時間でピークを迎えるが、混合菌は比較的長時間に渡り水素を生産した。混合菌の水素量は単一菌の82%であった。水素以外の発生ガス量の多くは二酸化炭素であった。

表3 菌種による水素と発生ガス量の違い

時間	単一菌		混合菌	
	水素 (ml)	発生ガス量 (ml)	水素 (ml)	発生ガス量 (ml)
0 ~ 24	13.5	112	13.0	124
24 ~ 48	58.5	228	40.0	220
48 ~ 72	3.5	16	2.5	24
72 ~ 96	2.0	28	8.2	72
96 ~ 120	2.0	44	1.5	100
計	79.5	428	65.2	540

#### 4.2.4 各種糖類による水素生産

各種糖類による水素生産量及び最終pHを調べた。その結果を表4に示した。

中でも Starch の水素の濃度は 23%と高かった。各種糖類の最終 pH は 3.55 ~ 3.85 であった。

表 4 糖の種類による水素生成量と最終 pH

	グルコース	サッカロース*	澱粉
水素量 (ml)	287	200	154
最高水素濃度 (%)	16%	14.4%	23%
最終 pH	3.55	3.83	3.53

#### 4.4 各種雑草及び廃棄物による発酵試験

ごみ、おから等の有機性廃棄物、雑草等各種の試料の培養した。その結果を表 5 に示した。雑草の水素発生量は比較的高かった。生ごみ(1)(2)については混入する有機性廃棄物の種類により発生する水素量が異なると推測された。

表 5 各種有機性廃棄物等による水素生産 ( ml/乾燥 g )

#### 4.5 水素濃度と燃料電池の発電

時間	生ごみ(1)	生ごみ(2)	おから	雑草	剪定枝	よもぎ
生産量 (ml)	22	58.1	31.5	116.5	69.5	4.1
最終 pH	3.8	3.9	3.7	3.5	4.9	5.2

表 6 に純水素を空気で希釈し

た各水素濃度における燃料電池の発電を示した。1セル型(起電力0.8V)は水素濃度 10%、2セル型(起電力1.5V)では水素濃度は 25%程度で発電した。

表 6 各水素濃度による燃料電池の発電

水素濃度 (%)	燃料電池 (1セル型) 0.8V	燃料電池 (2セル型) 1.5V
35		
25		
15		×
10		×
5	×	×

#### 5. まとめ

有機性廃棄物から水素発酵により水素を回収するための基礎的試験を行い、以下のような結果を得た。

- 1) 分離した水素生産菌は、培地を嫌気性にしなくても水素を生産した。
- 2) 混合菌は単一菌とほぼ同等の水素生産量を示した。
- 3) 雑草では 116.5ml/g、剪定枝では 69.5ml/g、生ごみ(2)では 58.1ml/g の水素が生産された。
- 4) 1セル燃料電池は水素濃度 10%、3セル型では 25%程度で発電する。
- 5) 今後水素の高効率生産では培地の pH 低下防止法、高濃度の水素生産では、培養法の改良と混在する二酸化炭素等のガス除去法の開発が必要である。

#### 6. 文献

1. 新エネルギー・産業技術総合開発機構：食品系廃棄物(生ごみ等)の水素・メタン発酵プロセスの研究開発、NEDO 平成 13 年度委託業務報告書、平成 14 年
2. 片岡直明、宮晶子、桐山光市：微生物による水素生産システムに関する研究、エバラ時報、No183、1999