



研究ノート

光合成細菌による水素燃料

山下 仁 平*

2年程前にこの研究ノートに「光のエネルギーを捕える——光合成」という題で記した事がある。光合成細菌のバクテリオクロロフィルが光により励起されて電子を放出し光合成循環電子伝達系のユビキノン、チトクロムを酸化還元する反応に共役して ATP が合成される、いわゆる光リン酸化反応のメカニズムについての私共の研究の一部であった。

最近の国際情勢や、世界、特に我国のエネルギー消費量の増大と石油の供給量の不均衡、価格の高騰それに加えて地球の環境保全等、多数の問題点をかかえて急激に石油に替るエネルギーの開発が喧しくなった。核分裂物質を多量に出す原子炉、膨大な ^3H を使用する核融合施設等、環境悪化が心配されている。そこで目をつけられたのが休む事なく地球に注ぎ続けられる太陽エネルギーを利用すればとの発想である。生物界は起源以来、太陽エネルギーを利用しており現在我々が用いている食糧、飼料は言うに及ばず、化石燃料も又太陽エネルギーによって創り出された。この太陽エネルギーを無駄にしておく手はない。地球にやって来る太陽エネルギーの0.001%でも利用出来たら OPEC の連中も目を剝く事は間違いない。ただ残念な事に太陽エネルギーははなはだ密度が低く化石燃料の様に使い勝手がよくない。しかし太陽エネルギーの利用はその化学的作用、熱作用等いろいろの分野で研究開発されており、その進歩、情報量は目ざましい。私共、生物屋がこの時考えるのは言うまでもなく植物が行う光合成のメカニズムを利用することである。地球上に注がれる太陽エネルギーの中で光合成に利用されているのは僅か0.1%、 7×10^{17} Kcal/年でこの量を増加させることはとりもなおさず食糧、飼料

の増産でありこれは植物の光合成能力を高めてゆけば達成できるだろう。

私共の研究室で培養している光合成細菌はこの地球上に広く分布して硫黄代謝を行うと同時に体内の光化学色素、バクテリオクロロフィルが光を捕えて前述の様に ATP を合成し、炭素代謝を行っている。ATP の合成は条件により変るがおよそ500moles ATP/mole Bchl/hr の値を示す。勿論、合成される ATP を利用する方法もあるが菌体そのまま利用されて飼料、肥料に、又、代謝系を利用して廃水処理等に利用されている。この光合成細菌を培養していると水素ガスの発生が盛んに見られる。光合成の一般的な反応では光によって還元力と ATP を合成するが、もし還元力が過剰に生産されると当然の事ながら何らかの形で消費されなければならない。光合成細菌で観察される水素ガスの発生はこの余剰の還元力である。緑色植物の光合成では水の光分解によって生じた還元力が最終的に NADPH_2 を生産している。この際、中間酸化還元物質の一つとしてフェレドキシンがある。したがってこの還元力（プロトン或いは電子）を適当な方法で NADPH_2 とは異った形にすれば良い事になり、幸いな事にフェレドキシンと反応する化合物、あるいは酵素類は知られているのでその中の一つ、ヒドロゲナーゼを用いれば水の光分解によって生じた還元力は分子状水素として得られる事が出来る。

実際の生物界、緑藻や光合成細菌で観察される明条件での水素ガス発生はこの反応で起こっていると考えられている。生物界でのヒドロゲナーゼの存在は *Escherichia coli*, *Clostridium pasteurianum*, *Micrococcus lactilyticus*, *Aerobacter aerogenes*, *Hydrogenomonas facilis*, *Azotobacter vinelandii*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Chomatium vinosum*, *Rhodospiri-*

*山下仁平 (Jinpei YAMASHITA), 大阪大学蛋白質研究所, 酵素反応学部門, 助教授

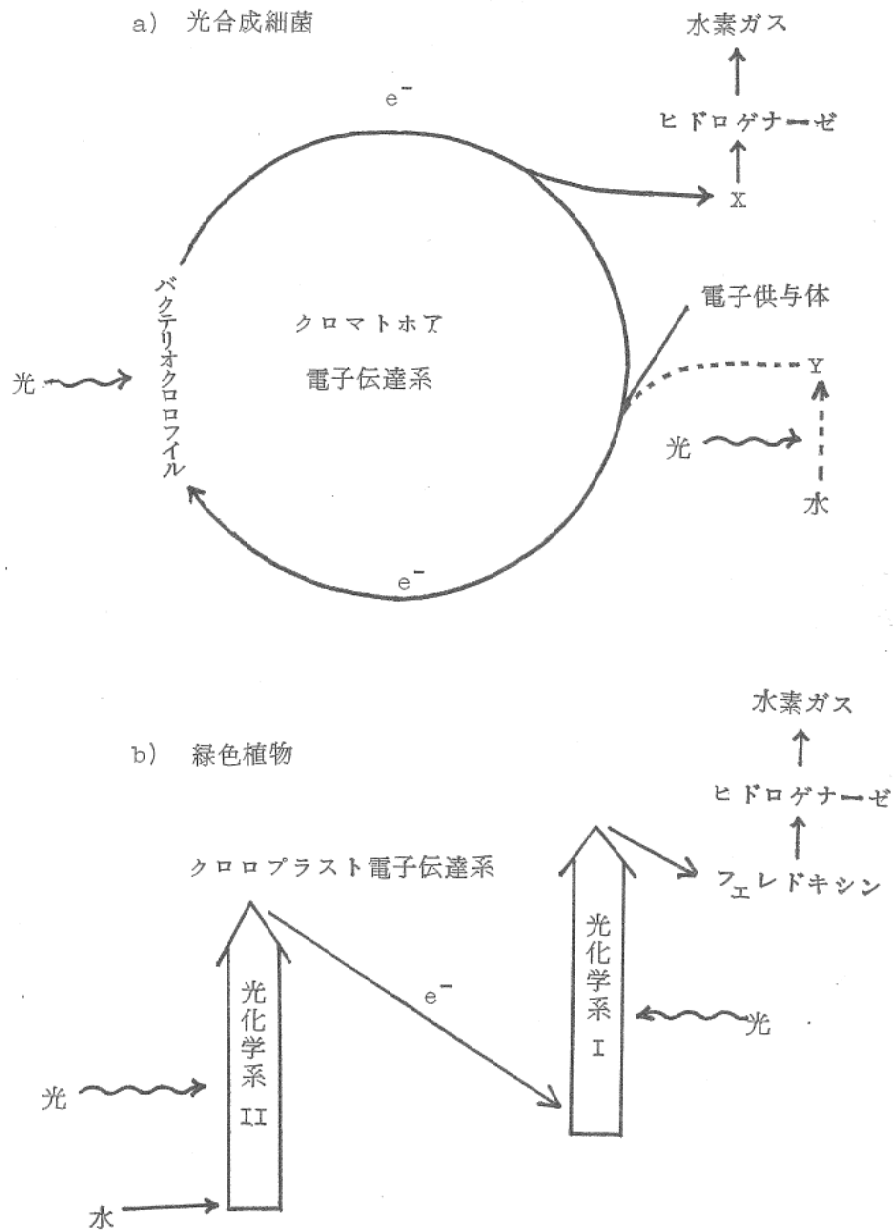


図 光生物による水素発生系

illum rubrum 等の多数の細菌，ラン藻，緑藻，褐藻，紅藻等，非常に多くの種類で見つけられており，これらを材料としてヒドロゲナーゼの単離精製が試みられ，そのいくらかは精製標品として得られている。

最近の様に環境悪化をもたらさないエネルギー源（燃料）として水素ガスの利用が喧しく言われるとこのヒドロゲナーゼ反応を利用して水素燃料を得られたらという希望が高くなって来た。生物が前述の様に水素ガスを発生する事は古くから知られているので，藻類なり，細菌を

培養して生細胞そのものを使う方法もある。もちろんその場合，水素発生能促進剤を，或いは発生能の高い株を用いれば良い。しかし，生細胞そのものは経費の点で一番簡便であっても何しろ効率が悪くておまけに生物は老化するので適当ではない。幸いな事に太陽エネルギーを利用する場合の，光合成系は緑色植物であれば葉緑体，光合成細菌であればクロマトホアと呼ばれる光合成器官に集約されているのでこれを用いて水素発生を行える。クロマトホアは光合成細菌を光の照射下で培養すると細胞内に形成され

る直径約 $60\text{m}\mu$ の小胞でこれが細胞内に一杯つまっている。ちなみに緑色植物の葉緑体の大きさはおよそ 5μ 程度である。クロマトホアにはバクテリオクロロフィル等の色素と、チトクロム、ユビキノン等の電子伝達体が膜上に存在していると考えられている。このクロマトホアに光を照射すると電子の流れが起こり、これが還元力となって、時には分子状水素となり、時には ATP 合成反応となることは前述の通りである。この電子流をクロマトホアの酸化還元反応として電極と反応させて電気エネルギーとして利用できる。これとは別に生細胞が行っている水素ガス発生をクロマトホアとヒドロゲナーゼを組合わせて水素ガスを取り出す。光合成細菌の水素発生系はヒドロゲナーゼ系とニトロゲナーゼ系があって後者は窒素代謝と関係している。水素発生の際には ATP を消費している。したがって効率から考えれば前者に比べて悪い。クロマトホアはいろいろの蛋白質より組立てられているので当然の事ながら生体に近い条件を保つ必要があるが葉緑体に比べて安定性が良く、アクリルアミド等の重合体に包埋したり、あるいは薄い乾燥フィルムにしても光化学活性を充分保つ事ができるので、光による電子放出系は或程度使いやすく改良されている。

一方のヒドロゲナーゼは一般に酸素に対して不安定でそのため精製も困難でいろいろの点で水素ガス発生系を組立てる時の一つの隘路となっているが、光合成細菌 *Chomatium* や *Rhodospirillum rubrum* のヒドロゲナーゼは安定で、特に私共の研究室では 1M の NaCl を共存させてやれば非常に安定化されることがわかった。その他、ヒドロゲナーゼを安定化させるためにガラスビーズ等の担体に結合させることも成功している。

元来、ヒドロゲナーゼは電子運搬体の種類によって3種類に大別されているが、私共が扱っている光合成細菌のヒドロゲナーゼはその範疇にも入らず今の所メチルピオローゲンに対して活性が最も高い(同じ光合成細菌から抽出精製したフェレドキシンに対する活性はメチルピオローゲンの約3%程度である)。光合成細菌のヒドロゲナーゼはクロマトホア結合性であると

考えられて来たが *Rhodospirillum rubrum* を光合成的に培養すると培養液中に多量のヒドロゲナーゼが溶出されてくることがわかり、大量のヒドロゲナーゼ標品を簡単に手に入れる事が出来、光水素発生系を組立てる時の材料不足も心配がなくなった。

この様にしてクロマトホアのバクテリオクロロフィル光化学反応系を利用して低エネルギー準位の電子を高準位の電子(還元力)に変えて溶液中のプロトンから分子状水素は得られるがこの時もメチルピオローゲンの様な電子運搬体を共存させてやれば水素ガス発生活性は増加する。しかし、クロマトホアを用いた場合は葉緑体と異って水を光分解する光化学系Ⅱが無いので外部から電子供与体を加えておく必要がある。電子供与体としてアスコルビン酸、有機酸の様な物質を日常の研究に用いているが、実際には矢張り無限に存在する水を供与体として利用できる光化学系Ⅱに換り得る様な系が理想的である。勿論、クロマトホアにこだわらず、葉緑体が安定化されて水からの還元力を安定に供給できるならば、今、私共が得ているヒドロゲナーゼと共役させて光水素発生は行える。

生体を用いた光水素発生系は頭の中では充分描かれており、系の部分部分も何とか手に入りつつある。光水素発生系は私共が進めている系の他にいろいろの系がありどれが最適かは不明であるし、系を一つに限っても問題は山積して前途遠遠の感がある。理想を言うならば水の光分解系もクロマトホアの光化学反応系も、ヒドロゲナーゼも全て人工産物に変えることができたなら、すれば安定性も効率も高くなるだろう。今の所、光の捕集率から言えばクロマトホアの方が高くて生体の絶妙さを思い知らされるだけである。しかし日頃、推し進めている仕事、光合成細菌がクロマトホア膜の上にどの様に、いろいろの物質を組上げてエネルギー代謝を行っているかを明らかにすることができるなら充分その可能性は達成できると思う。将来のエネルギー供給問題を論じる時私共が夢を持っている水素燃料がどの位の重要性と可能性を持っているかは残念ながら不確実である。それが確実になるまではやはり化石燃料、原子力、核融合に席を譲らねばならないかも知れない。