

バイオミディア

水素で車が走る未来へ —新しいヒドロゲナーゼの発見—

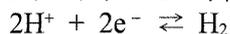
田村 隆

燃料電池とは、負極の燃料（水素）から電子を抜き取り正極の酸素を還元することで電力を取り出す発電方法である。いわゆる水の電気分解の逆反応であり、燃料である水素が供給される限り継続的に発電ができる。化石燃料の燃焼では全燃焼熱の25%程度しか利用できないが、水素電池では45%を電気エネルギーとして、40%を熱エネルギーとして利用できる。排出ガスは水蒸気のみで二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物などを一切出さない。燃料電池は21世紀のエネルギー戦略を描く上でバイオエタノールと並んで大きな選択肢の一つと位置づけられている。

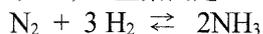
燃料電池の原型はすでに1839年英国で試作されていたが、熱機関による大規模発電の登場によって開発の舞台から姿を消してしまった。その後1955年に米国GE社の化学者が再び実用化研究に取り組み、アメリカ航空宇宙局がジェミニ5号にその燃料電池を搭載させて長期間の有人飛行に初めて成功したことで、世界の注目を集めた。それ以降、アポロ計画からスペースシャトルに至るまで、宇宙船の電力と水の供給に燃料電池が採用されている。

一方、地上でも地球温暖化に伴う地球規模での異常気象、石油価格の高騰などを背景として燃料電池が注目され始めた。20世紀末には、水素で走る自動車の試作が発表され官庁や自治体に納品された水素自動車が試用されている。燃料電池の自動車が普及するには、水素の生産と供給を支える社会インフラが必要である。すでに経産省は「燃料電池自動車等の実証研究」と共に「水素インフラ等実証研究」に着手しており、ガソリンスタンドに相当する水素ステーション運用の実証研究を進めている。ところが、肝心の水素の供給スキームを未来に向けてどのように描くか、決め手となる戦略が描かれておらず、世界で消費される水素の大部分が石炭、重油、天然ガスなどの化石燃料の燃焼に依存しているという現実がある。

温暖化ガスを増やさない水素製造法としては、光合成細菌や嫌気性細菌などのヒドロゲナーゼの利用が考えられる。ヒドロゲナーゼは下記の反応を触媒する酵素である。



光合成細菌は、エネルギー源として太陽光を利用できる。しかし78%の高い窒素含量を持つ大気下では、次式に示すように窒素固定によって水素を自己消費する。



そこで光合成細菌を利用するには、波の穏やかな海洋または広大な平原の表面に透明プラスチックケースを多数並べて、大気に触れさせず密閉して培養する必要がある。一方、従属栄養型の嫌気性細菌の生育にはエネルギー源として有機物が要求されるが、生ゴミや生活排水などを利用できれば、水素の地産地消ともいべき需給システムの構築が可能である。もしも日本全国の地方自治体

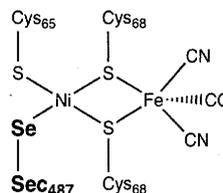


図1. *D. baculatum*の[NiFeSe]型ヒドロゲナーゼの活性中心構造

の下水処理施設で水素を製造できれば、個々の製造規模は小さくとも網の目のように張り巡らされた水素製造ネットワークを作り、それを最寄りの水素ステーションに集約する水素供給インフラが可能になる。問題は、水処理施設のような好気的な微生物処理槽で、果たしてヒドロゲナーゼが水素を製造できるかである。

ヒドロゲナーゼには酸素に弱いという弱点がある。ヒドロゲナーゼは活性中心を構成する金属によって[Fe-Fe]型と[Ni-Fe]型に大別できる。[Fe-Fe]型ヒドロゲナーゼは水素製造能力が高いがわずかな酸素で不可逆的に失活する。[Ni-Fe]型酵素は、NiとFeの間に酸素が割り込んだNi³⁺-(OH)-Fe²⁺の酸化状態になって活性を失うが、水素で還元されると活性型を再生するので、より有望視されている。しかし、酸素に対する感受性が高いことには変わりなく、大規模な水素製造への応用にはネックになっている。

近年、石油掘削機を激しく損傷させる有害微生物として知られていた硫酸還元菌*Desulfovibrio vulgaris*と*Desulfomicrobium baculatum*の全塩基配列が解説された結果、第三のタイプとも呼べる新型のヒドロゲナーゼが発見された。このヒドロゲナーゼは、酸素による失活からの回復速度が早く水素生産能も高い。そして低濃度の酸素（1%）存在下でも水素生産能を失わない酸素に耐性を持つヒドロゲナーゼであった²⁾。結晶構造解析が行われた結果、活性中心Ni-Feに配位するCysの一つがセレノシステイン（Sec）残基に置換されていた（図1）^{3,4)}。Secの存在によりNi-FeクラスターへのO₂の接近が効果的にブロックされ、たとえNiに酸素が結合してもこれを追い出す役割も担うとされている。この発見により、ヒドロゲナーゼに避けられない弱点とされていた高い酸素感受性が、意外にもSec残基により酸素の接近を化学的に阻止して解決できる可能性が示された。カーボンニュートラルな水素社会を可能にするヒドロゲナーゼの分子設計にあつた展望が開けたと言えるだろう。

- 1) 市川：水素エネルギーがわかる本、オーム社（2007）。
- 2) Parkin, A. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13410 (2008)。
- 3) Garcin, E. *et al.*: *Structure*, **7**, 557 (1999)。
- 4) Marques, M. C. *et al.*: *J. Mol. Biol.*, **396**, 893 (2010)。