

1. 氏名	多々良 涼一
2. 所属機関	東京理科大学 理学部第一部 応用化学科
3. 研究題目	デンプンの全酸化を目指した多酵素型バイオ電極の設計

4. 研究の目的:

酵素はタンパク質からなる生体触媒であり、通常条件では起こりえない特定の反応を触媒的に進行させることができる。ある酵素が触媒する反応は原則として 1 反応に限られ、これは基質特異性として知られている。このため生体内の代謝系では、多種の酵素が働くことで炭水化物を酸化しエネルギーを取り出している。一方で酵素を電極上に固定化し、この反応を利用することでエネルギーを取り出すデバイスがバイオ燃料電池として知られている。しかしながら酵素は 1 種類につき 1 反応しか触媒しないため、生体内代謝のように炭水化物を何段階も分解していく反応(究極的には、CO₂ までの全酸化)は模倣できていない。例えばグルコースの酸化をグルコースオキシダーゼで行う場合、グルコノラクトンで酸化は止まってしまう。この問題点を解決するためには生体内と同様に複数の酵素を電極上に固定化する必要があるが、①固定化方法によって失活する酵素があり、最適な固定化手法は酵素ごとに異なる、②多酵素型の電極は反応系が非常に複雑になる、といった問題点から実用に至っていない。本研究では酵素の固定化を工夫することにより、最もポピュラーな糖類であるデンプンを燃料とする多酵素型電極の最適化を行った。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

以下の図 1 のような構成の電極を作製した。ここではデンプン切断を担う α -アミラーゼとグルコアミラーゼ、異性化反応を担うムタローターゼ、異性化されたグルコースを酸化するグルコースデヒドロゲナーゼ (FAD-GDH) の 4 酵素を固定化し、フェナントレンキノン(PTCQ)を酸化還元反応の媒介体であるメディエータとして利用することでデンプンの効率的な分解を可能にしている。また、特定の酵素だけが強く作用しても上記のような多段階反応(カスケード反応)全体の反応速度を速くすることはできないが、各酵素の活性は固定化や溶液の pH、塩濃度などによって容易に変化してしまう。そこで電極に固定化する各酵素の活性(ユニット数)を調整し、特定の酵素反応が律速段階とならないよう定量的な設計を行うとともに、酵素を固定化する炭素担体の細孔サイズについても最適化を行った。

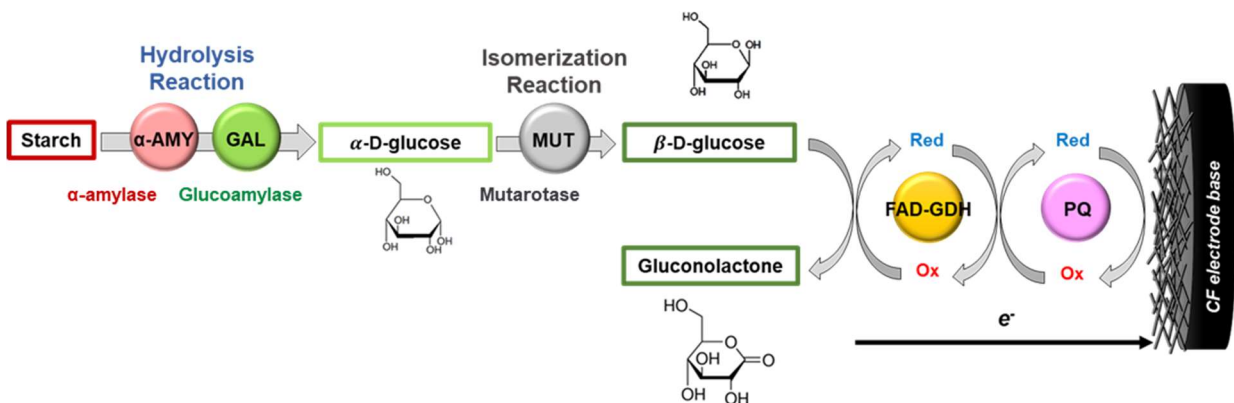


図 1 デンプンを燃料とした多酵素型電極の構造 (ChemElectroChem, 2021, 8, 4199)

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

究極の生態模擬反応である CO_2 までの全 24 電子酸化は叶わなかったが、デンプンを燃料とする多酵素型電極の高出力化を達成した。図 2 に示すように多酵素型電極に固定化する酵素の担持割合を、酵素活性を元に調整することで出力が 3 倍にも増大する結果が得られた。これは、従来型の電極では電極に固定されている多種類の酵素活性が不均一であり、最も活性の低い酵素反応によって律速されてしまっていた一方で、酵素担持バランスを最適化した電極では多酵素のカスケード反応から取り出せる最大電流が得られたためであると考えられる。

また酵素の担持に使用する多孔性炭素の細孔径の検討結果を図 3 に示す。10 nm や 150 nm の細孔径では基質の酸化に由来する電流がほとんど得られないのに対し、30 nm の細孔径を有する炭素材料を用いた場合には効率的な発電が確認された。これは 30 nm の細孔径が酵素を効率的に補足・固定化し、反応場を与えたことによると考えられる。以上の結果から、多酵素型電極の場合、酵素間の担持量・活性のバランスをとること、及び固定化・反応場としての炭素材料の細孔径最適化により出力が大幅に増大することが分かった。

【今後の課題】

図 4 に示すように、多酵素型電極には複数の酵素を使用することにより反応のデザインが出来るという大きなメリットがある一方で、固定化方法や反応メカニズムが複雑であるといった困難さがある。今後は 24 電子酸化を達成するための酵素探索や、それぞれの酵素に対する最適な固定化法の検討が必要になる。一方で、デンプンなどの糖類以外にも、二酸化炭素還元技術によって創り出されるギ酸をバイオ燃料として扱い、二酸化炭素に戻す過程で電気エネルギーを得ることで、二酸化炭素を主軸としたエネルギー循環技術に多酵素型電極が役立つことも見込まれる。ギ酸分解酵素(ギ酸デヒドロゲナーゼ)は数ある NAD 依存型酵素のひとつであり、多酵素型電極への組み込みも比較的容易であると予想されるため、今後の検討課題の一つとしたい。

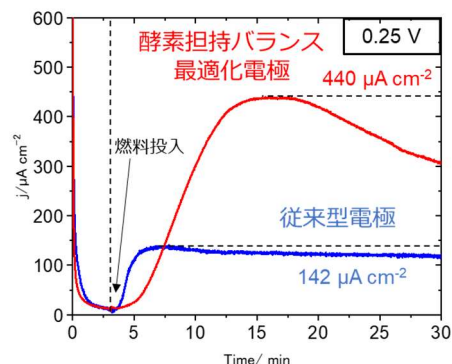


図 2 デンプンを燃料とした多酵素型電極の出力曲線

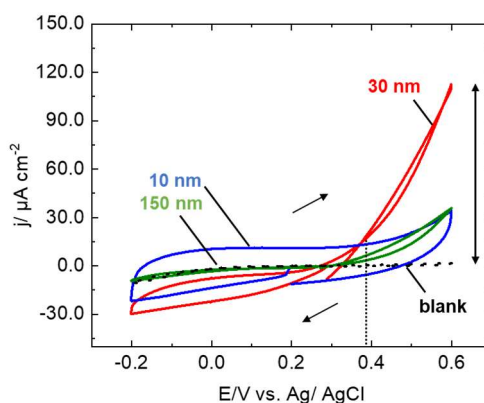
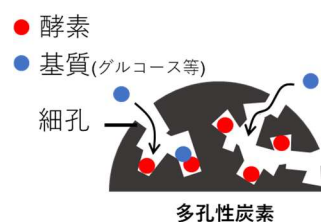


図 3 多酵素型電極に用いる炭素材料の細孔径の最適化検討

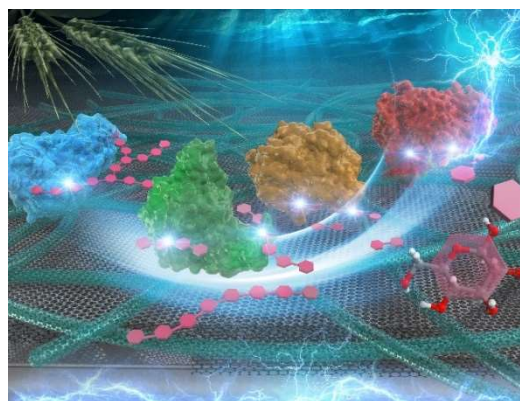


図 4 多酵素型電極のイメージ図
(ChemElectroChem, 2021, 8, 4199)

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

代謝系の完全再現ともいえる、有機物の全酸化を目指した酵素電極の作製はバイオ電池の分野において究極の達成目標とされてきた。しかしながら複数の酵素を固定化することの困難さ及び複雑さからこれまで実現に至っていなかった。1年間の研究では完全酸化を達成することは出来なかったが、酵素固定化法の知見を深められたことは今後の研究指針など学術的観点から重要であると考えている。

7.2_社会的価値:

バイオ燃料を利用したエネルギー変換デバイスは、エネルギー需要が拡大する現代社会において実用化が待たれる技術である。グルコースやアルコールを燃料としたバイオ燃料電池の報告例はあるものの、これらはある程度加工精製されたバイオ燃料を必要とする。一方でデンプンをそのまま燃料とすることができ、高出力が得られれば非常に有用なデバイスとなる。多酵素型のメリットとして、多糖類の混合物であっても複数の酵素によって問題なく利用できるため、燃料精製が不要という点も挙げられる。

7.3_研究成果:

・「国際会議発表」

Motohiro Kosugi, Yuki Fujii, Ryoichi Tatara, Shinichi Komaba, Enzyme Bioanode with Electropolymerized Thiazine for Formic Acid//O₂ Biofuel Cells, 2022 MRS Fall Meeting, SB04.07.04, Nov. 30, 2022.