

EMS 30314
Hydrogenproduksjon - integrert element i
utvikling av norsk algekulturteknologi

ÅRSRAPPORT 1994



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.: EMS 30314	Undernr.:
Løpenr.: 3231	Begr. distrib.:

Hovedkontor Postboks 173, Kjelsås 0411 Oslo Telefon (47) 22 18 51 00 Telefax (47) 22 18 52 00	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47) 37 04 30 33 Telefax (47) 37 04 45 13	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47) 62 57 64 00 Telefax (47) 62 57 66 53	Vestlandsavdelingen Thormøhlensgt 55 5008 Bergen Telefon (47) 55 32 56 40 Telefax (47) 55 32 88 33	Akvaplan-NIVA A/S Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47) 77 68 52 80 Telefax (47) 77 68 05 09
--	---	--	---	--

Rapportens tittel: Hydrogenproduksjon - integrert element i utvikling av norsk algekulturteknologi	Dato: 15.1.1995	Trykket: NIVA 1995
	Faggruppe: Algekulturteknologi	
Forfatter(e): Olav Skulberg	Geografisk område: Globalt	
	Antall sider: 64	Opplag: 50

Oppdragsgiver: Industri og energi (IE), Norges forskningsråd	Oppdragsg. ref.:
---	------------------

Ekstrakt: Blågrønnalger (Oxyphotobacteriae) og fotosyntetiske bakterier (Anoxyphotobacteriae) er vurdert for anvendelse til biofotolytisk produksjon av hydrogen. I et praktisk system for fremstilling av hydrogen gass vil det være hensiktsmessig å benytte en kombinasjon av reaktorer med utvalgte kloner av disse mikroorganismer. Oppgaven å nyttiggjøre solenergi via mikroalger til hydrogenproduksjon er en interessant bruk av algekulturteknologi. En oversikt over foreliggende kunnskap er utarbeidet.

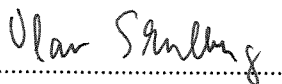
4 emneord, norske

1. Biofotolyse
2. Hydrogen
3. Fotosyntetiske prokaryoter
4. Algekulturteknologi

4 emneord, engelske

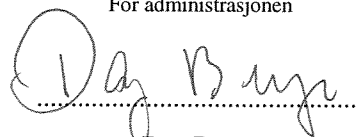
1. Biophotolysis
2. Hydrogen
3. Photosynthetic prokaryotes
4. Algal culture technology

Prosjektleder



Olav Skulberg

For administrasjonen



Dag Berge

ISBN-82-577-2729-6

Norsk institutt for vannforskning

EMS 30314

**Hydrogenproduksjon - integrert element i
utvikling av norsk algekulturateknologi**

Årsrapport 1994

Norsk institutt for vannforskning

15. januar 1995

Olav Skulberg

Forord

Prosjektarbeidet med EMS 30314 har i 1994 vært en fortsettelse av forskningsvirksomheten ved NIVA knyttet til biofotolytisk produksjon av hydrogen. Programmet UTNYTTELSE AV SOLENERGI har gitt den faglige og økonomiske forankring av prosjektet. Det rettes takk til Industri og energi (IE) ved Norges forskningsråd for positiv støtte til fremdrift av oppgaven.

Som i foregående år har forskningsprosjektet vært gjort i nær kontakt med Institutt for energiteknikk og Fysisk institutt, Universitetet i Oslo. Forskergruppen ved IFE-NIVA-UiO har gitt faglig bistand og fruktbar stimulans. Det takkes med dette for all interesse og velvilje.

Arbeidet med EMS 30314 i 1994 har nå ført frem til en avslutning av det planlagte forberedende stadium til forskning om biofotolytisk produksjon av hydrogen. Videreføringen vil bli gjort i praktisk- og eksperimentell virksomhet knyttet til utvikling av norsk algekulturteknologi.

Oslo, 15. januar 1995

Olav Skulberg

INNHALDSFORTEGNELSE

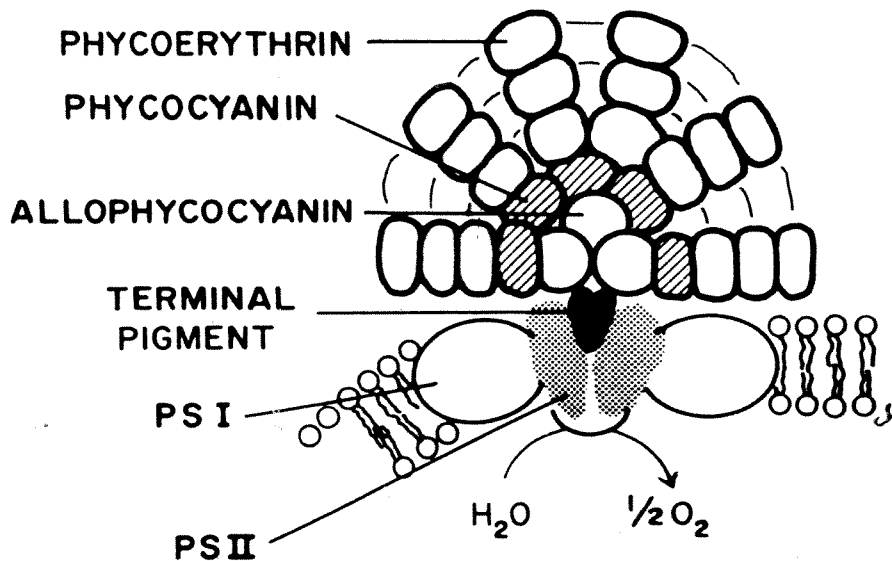
Forord	2
1. Innledning.....	4
2. Prosjektbasis og problemstillinger	4
3. Virksomhet i 1994.....	5
3.1 Organismestudier/oversikt	5
3.2 Alternative biofotolytiske systemer for hydrogengassproduksjon	7
3.3 Studiereiser og forskningssamarbeid	7
3.4 Forberedelser til algekulturteknologi.....	8
4. Skrifter og publikasjoner	10
4.1 Norwegian activities in the task area photobiological hydrogen production	12
4.2 Oscillatorialean cyanoprokaryotes and their application for algal culture technology	15
4.3 Hydrogenenergisystemet - morgendagens løsning av menneskehetens energiproblemer	30
4.4 Naturen som veiviser mot morgendagens energisamfunn	38
4.5 Biophotolysis, hydrogen production and algal culture technology	45
5. Sammenfattende vurdering.....	62
6. Henvisninger	63

"To supply man's current power demands would require an area of the Earth's surface only one thirtieth of that already under cultivation. Even to supply projected future energy needs of the increased population with a "developed" standard of living would need less land than we already use for agriculture. It is possible that desert or arid land could be used; the amount of water needed stoichiometrically for photosynthesis is far less than a plant normally demands."

Sir George Porter (1989)

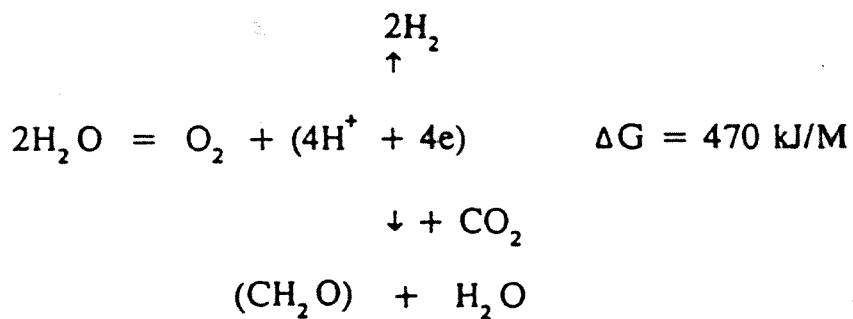
Biofotolyse/fotosyntese.

Fykobilisom med reaksjonsentra:



Modell av prosessens cellebiologiske forankring.

Fotodissosiasjon av vann:



Den energiskapende reaksjon i fotosyntesen.

1. Innledning

Gjennom arbeidet med prosjektet i 1993 fremsto behovet for å bedømme bruken av blågrønnalger alene, eller i kombinasjon med andre bakterier med fotosynteseaktivitet, til hydrogenproduksjon. Forskningsresultater fremlagt på Second Nordic Congress on Photosynthesis (Oslo 4.-6. november 1993) i regi av Nordic Energy Research Programme understreket bl.a. nødvendigheten av en slik faglig/praktisk analyse i aktuell projektsammenheng.

Det ble bestemt å gjøre en utdypende studie av blågrønnalger (Oxyphotobacteriae) og fotosyntetiserende bakterier (Anoxyphotobacteriae) anvendt for biofotolytisk produksjon av hydrogen.

Forespørsel om midler til arbeidet ble sendt til Norges forskningsråd (NIVA 1994a) som innvilget søknaden.

2. Prosjektbasis og problemstillinger

Biofotolyse av vann består i en simultan utskillelse av hydrogen og oksygen ved organismeaktivitet betinget av lysenergi. Prosessen inngår i vanlig fotosyntese, hvor vann tjener som elektron donor, og molekylært hydrogen dannes som energirikt produkt. Organismene spalter vannet ved hjelp av lysenergi til oksygen, elektroner og protoner.

I et NIVA-skrift (Skulberg 1992) ble den biofotolytiske produksjon av hydrogen med bruk av blågrønnalger/alger behandlet.

Praktiske systemer for hydrogenproduksjon basert på biofotolyse omfatter hovedsakelig tre fremgangsmåter:

- Bruk av intakte celler av blågrønnalger eller grønnalger i aktive kulturer med vann som hydrogenkilde.
- Bruk av det isolerte fotosynteseapparat i *in vitro* oppstillinger.
- Bruk av anoksyfotobakterier med organisk stoff eller hydrogensulfid som hydrogenkilde.

Biofotolytisk dannelse av hydrogen er ett eksempel på en mulig praktisk anvendelse av mikroalger.

For mikroalgene har en rekke bruksområder knyttet til stoffproduksjon. I norsk forskningssammenheng vil det være formålstjenlig å tilrettelegge eksperimentell virksomhet i et integrert opplegg for utvikling av algekulturteknologi.

Blågrønnalgene - oksyofotobakterier - har egnede egenskaper for teknologisk anvendelse til hydrogengassproduksjon (Skulberg 1992). Biofotolytisk kan aktive kulturer danne hydrogen og oksygen ved spalting av vann. Blågrønnalgene er netto energiprodusenter via utnyttelse av solenergi til hydrogenproduksjon.

Anoksyfotobakteriene derimot har heterotroft stoffskifte (Ormerod 1992) - de lever av energirike stoffer - og er ikke i stand til å spalte vann. Med organisk stoff eller hydrogensulfid som hydrogenkilde kan de utvikle hydrogengass i reaktorer under anaerobe betingelser.

Når det spesielt gjelder interessefeltet knyttet til området Industri og energi (IE), er det verdiskapning relatert til utnyttelse av nye fornybare energikilder som er hovedsak. Oppgaven å nyttiggjøre solenergi til biofotolyse og hydrogenproduksjon inngår i slik sammenheng (NIVA 1994b). Forskningsoppgaven er ikke rettet mot produksjon av biomasse som deretter kan benyttes til fremstilling av hydrogengass. Det er den enzymatiske reduksjon av protoner til molekylært hydrogen som utnyttes ved den teknologiske produksjon av hydrogengass basert på blågrønnalger/alger. Dannelsen av hydrogen er derfor på sin måte spesiell ved at biomasse ikke blir forbrukt ved energiproduksjonen. I denne sammenheng er prosessen en parallell til den fotokjemiske spaltningen av vannmolekylet (Skulberg 1992).

3. Virksomhet i 1994

Prosjektarbeidet knyttet til EMS 30314 i 1994 ble en videreføring av NIVAs forskningsvirksomhet om biofotolyse (NIVA 1994c). Det har omfattet praktiske og teoretiske studier, internasjonalt samarbeid, publisering og forberedelser til utnyttelse av algekulturteknologi.

3.1 Organismestudier/oversikt

For en industriell produksjon av hydrogengass er det nødvendig å bedømme utbytte i aktuelle reaktorsystemer med ulike organismetyper. En sammenlikning mellom hva som kan oppnås med bruk av blågrønnalger henholdsvis anoksyfotobakterier gir f.eks. et viktig grunnlag for valg av innsatsstrategi. Samtidig tegner forskjellige løsninger med blandkultur av mikroorganismer seg som lovende. Spesielt er en kombinert bruk av blågrønnalger og anoksyfotobakterier interessant i en utvikling av algekulturteknologi (Skulberg 1994). Resultater og erfaringer fra studiearbeidet er sammenstilt i noen publikasjoner (se avsnitt 4). For en konkretisering og faglige holdepunkter

vises det til skriftene. Enkelte hovedtrekk vil bli gjennomgått i det følgende.

Den solenergi som kan benyttes til en praktisk hydrogenproduksjon vil variere med mange faktorer, bl.a. lokalisering og årstid. Det er også selvklaart at det er behov for et relativt stort areal for å kunne fange opp den aktuelle solenergi til formålet. Et hypotetisk eksempel kan illustrere forholdet (Bergene & Skulberg 1994). Med en fotobiologisk hydrogenreaktor som arbeider med 10% effektivitet, og en lokalitet som gir et månedlig gjennomsnitt på $300 \cdot 10^6$ Joule/m² med solinnstråling, vil f.eks. et areal på ca 30 m² være nødvendig for å produsere 1 giga Joule (10^9 Joule). Tilsvarende som for alle former for direkte utnyttelse av solenergi, vil altså store overflateareal inngå i forutsetningene for en relevant teknisk løsning.

Det er flere fremgangsmåter for en praktisk biologisk anvendelse av solenergi til energiformål. Bl.a. har biomasse, biofotoelektriske batterier og biofotolytisk hydrogenproduksjon oppmerksomhet i internasjonal forskning.

Biomasse vil alltid inngå som en viktig del av menneskenes energiforsyning. Imidlertid kreves det lang tid for å bygge opp de nødvendige kvanta brensel, og det fordres store arealer til formålet. Biomasse vil derfor ikke kunne dekke alle behov for fornybar energi (Hall et al. 1993). Biologiske systemer for biomasseproduksjon med alger vil i første rekke bli anvendt til rensetekniske innretninger (f.eks. behandling av avløpsvann, CO₂-fjerning).

Biofotoelektriske batterier. I prinsipp er det mulig å benytte reaksjonscentrene i prokaryote organismer til omdannelse av absorbert lysenergi til elektrisitet (lysdrevne batterier). Effekten til ladningsseparasjonen *in vivo* er høy - 100% på kvantebasis, og inntil 70% på energibasis. Samtidig er det et forholdsvis godt kunnskapsgrunnlag om de molekylarbiologiske prosesser og strukturer som er involvert (Ormerod 1992). Imidlertid er de isolerte pigment-protein-kompleksene ustabile, og i naturen opererer reaksjonscentrene i mikroskala. Det er derfor trolig at inntil videre vil først og fremst forskningen på dette området - som internasjonalt er av stor dimensjon - tjene som modellstudier for nye generasjoner av solceller (Bergene & Skulberg 1994).

Biofotolytisk hydrogenproduksjon. Hydrogen kan betraktes som en tilnærmet ideell energibærer (se avsnitt 4, Skulberg 1995a). En teknisk og økonomisk realiserbar produksjon av hydrogengass basert på direkte bruk av solenergi via biofotolyse ville være et vesentlig fremskritt innenfor fornybare energikilder. Det er nettopp denne løsning som i forskerkretser samtidig bedømmes som mest realistisk for fremtidig storstilt anvendelse av solenergi til energiformål gjennom biologiske metoder (Greenbaum 1991).

3.2 Alternative biofotolytiske systemer for hydrogengassproduksjon

Enzymkompleksene hydrogenase og nitrogenase kan *in vivo* danne hydrogen med basis i lysenergi. Mange mikroorganismer besitter disse enzymene, så vel prokaryote som eukaryote former. Det er likevel et lite antall organismetyper som i praksis er lovende kandidater til formålet. Disse omfatter representanter for grønnalger, blågrønnalger og fotosyntetiske bakterier (se avsnitt 4, Skulberg 1995b).

Blant grønnalgene er det de encellede artene som har fysiologisk mulighet til å katalysere prosessene knyttet til hydrogendannelse. Det er inngående kjennskap til de biokjemiske reaksjoner det dreier seg om (Cammack et al. 1985).

Hos blågrønnalgene er hydrogen-stoffskiftet forholdsvis komplisert. Så vel nitrogenase som hydrogenase er involvert i de aktuelle reaksjoner. Flere arter er interessante eksperimentobjekter for hydrogenproduksjon.

Når det gjelder de fotosyntetiske bakterier skiller de seg ut ved bl.a. ikke å kunne benytte vann som elektrondonor, og at de har behov for organisk stoff som energikilde til sine livsprosesser. Fotoproduksjon av hydrogen med disse organismene finner sted under anaerobe miljøbetingelser.

I et praktisk system for biofotolytisk produksjon av hydrogengass vil det være hensiktsmessig å kunne anvende en kombinasjon med reaktorer for anoksyfotobakterier og blågrønnalger. Den anaerobt opererte fotobioreaktor produserer da hydrogen med utgangspunkt i organisk materiale (f.eks. karbohydrater). Karbondioksyd som utvikles samtidig med hydrogen kan benyttes til produksjon av blågrønnalger. Den lysdrevne reaktor med blågrønnalger renser effektivt hydrogengassen, og det blir produsert høstbar biomasse. Et slikt resonnement med flerbruk av organismer og produkter er vesentlig for praktisk algekulturteknologi (Skulberg 1994b).

3.3 Studiereiser og forskningssamarbeid

Forskningsvirksomhet knyttet til biofotolytisk hydrogenproduksjon har stor oppmerksomhet i mange land. Spesielt avanserte forskningsmiljøer er f.eks. i arbeid i Japan, USA, England og Tyskland.

Gjennom hele 1994 har det vært et nært samarbeid med Institutt for energiteknikk og Fysisk institutt, Universitetet i Oslo. Det legges spesiell vekt på å fremme kontakt mellom norsk forskning

og internasjonale kompetansesentra. Av særlig stor betydning for prosjektet er samarbeidet med fagmiljøene knyttet til OECD-forskningsprogrammet Advanced Hydrogen Production. Dette programmet gjennomføres i regi av International Energy Agency (Collaborative Projects). NIVA deltok på planleggingsmøtet i Oslo 10.-11. mars 1994 i forbindelse med Second Planning Workshop - IEA Hydrogen Programme, Annex 10: Photoproduction of Hydrogen (Gaudernack 1994). Det tegner til å bli en positiv fremdrift av dette internasjonale forskningsprogrammet i 1995.

Det ble foretatt to studiereiser til prosjektformålet i 1994, henholdsvis til Tyrkia og England. I Tyrkia ble Hacettepe University besøkt i forbindelse med NATO Advanced Study Institute on Hydrogen Energy. Dette fant sted 21.8.-3.9. 1994. Det ble gitt to presentasjoner på denne forskersamlingen basert på prosjektets resultater:

- Utilization of biophotolysis for hydrogen production and future aspects
- Photoproduction of hydrogen by use of cyanophytes

I England var det King's College London som fikk oppmerksomhet. I samtaler med bl.a. forskerne D.O. Hall og K.K. Rao ble hydrogenproduksjon via biofotolyse belyst med utveksling av resultater fra eksperimentelle undersøkelser. Studieoppholdet i England var 23.-27.9. 1994.

Forskingskontakten med Japan har blitt utdypet. To forskningsmiljøer er sentrale i prosjektsammenhengen. Det gjelder National Institute of Environmental Studies (NIES) og Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE).

3.4 Forberedelser til algekulturteknologi

Algekulturteknologi (AKT) er en praktisk utnyttelse av alger og blågrønnalger til økonomiske formål, direkte eller gjennom fremstilling av spesielle stoffer i samme hensikt. Forskningsfeltet er knyttet til en ny næringsutvikling i Norge basert på mikroalgenes potensiale for fremstilling av produkter og nyttiggjøring av prosesser (NIVA 1990). NIVAs forskningsvirksomhet vil bidra til å utvikle AKT for bl.a.:

- fremstilling av produkter med økonomisk interesse (f.eks. farmasøytika, probiotika)
- anvending i prosesser til tekniske formål (f.eks. biofotolyse, renseinnretninger)

- utnyttning av avfallsprodukter som forurensningsbegrensende tiltak (f.eks. CO₂, organisk stoff, kloakkvann, varme).

Med den bredde i faglig og praktisk sammenheng virksomhetsområdet utgjør, vil AKT nødvendigvis ha forankring i flere av de seks formulerte fagområder til Norges forskningsråd. I hovedsak vil AKT høre inn under interessefeltene for områdestyrene som prioriterer innsats under Industri og energi (IE), Miljø og utvikling (MU) og Bioproduksjon og foredling (BF). Det er også en klar komponent i problemløsningen mot Naturvitenskap og teknologi (NT). Dette har bl.a. sammenheng med behovet for å fremme de aktuelle grunnforskningsoppgavene som AKT er avhengig av (f.eks. molekylærbiologi, fysiologi).

I henhold til dette har NIVA derfor i 1994 gjort flere fremstøt mot Norges forskningsråd om bevilgninger innenfor helheten av innsats for AKT ved instituttet og de samarbeidende institusjoner (Institutt for energiteknikk, SINTEF, Universitetet i Oslo, Universitetet i Bergen, Universitetet i Trondheim, Norges landbrukshøgskole, Norges veterinærhøgskole og Statens institutt for folkehelse).

I forbindelse med søknadsarbeidet om midler fra Norges forskningsråd har det vært foretatt oppsøkende kontakter med aktuelle industripartnere. Noen utvalgte eksempler på slike bedrifter kan nevnes.

Konsern	Relevant interesse
Kværner Engineering A/S	Utnyttelse av CO ₂
Hafslund Nycomed	Farmasøytika etc.
Felleskjøpet A/S	Probiotika etc.
Norske Potetindustrier A/S	Utnyttelse av avfallsstoffer

Gjennom denne innledende kontaktsvirksomhet er det etablert verdifulle forbindelser av betydning så vel faglig som når det gjelder praktisk realisering av algekulturateknologi i Norge.

4. Skrifter og publikasjoner

Det ble ferdigstilt følgende skriftlige fremstillinger i prosjektsammenheng i 1994:

- **Norwegian activities in the task area photobiological hydrogen production.**

- **Oscillatorialean cyanoprokaryotes and their application for algal culture technology.**

- **Hydrogenenergisystemet - morgendagens løsning av menneskehetens energiproblemer.**

- **Naturen som veiviser mot morgendagens energisamfunn.**

- **Biophotolysis, hydrogen production and algal culture technology.**

4.1 Norwegian activities in the task area photobiological hydrogen production.

Presentert på Second Planning Workshop -
IEA Hydrogen Programme,
Oslo 10.-11. mars 1994.

IEA HYDROGEN IMPLEMENTING AGREEMENT

SUBTASK 10.3:

NORWEGIAN ACTIVITIES IN THE TASK AREA PHOTOBIOLOGICAL HYDROGEN PRODUCTION

Over the last decade interest for alternative energy sources has received considerable attention in Europe. One important challenge is the conversion of solar energy into chemical energy.

A variety of microorganisms can evolve hydrogen. The biocatalytic hydrogen production is a special promising biotechnological application of cyanobacteria and anoxyphotobacteria.

The basic features of photosynthesis have been important research objectives in Norway. Especially the physiology of the photosynthetic prokaryota has been fruitfully advanced by scientists at the University of Oslo. During recent years variations of the photosynthetic processes involving PS II-type reaction centers, and the strictly anaerobic kind of anoxygenic photosynthesis which is driven by PS I-type reaction centers, have attracted considerable basic research effort.

Thermophilic green bacteria are used as research objects for the experimental-orientated physiological investigations. An important result has among others been the purification and characterization of malate dehydrogenase from species of Chlorobium and Heliobacterium.

On the applied research side algal culture technology is being developed for the purpose of hydrogen production using photoautotrophic microorganisms.

Microalgae are sources of many useful products. Extensive research has taken place during the past two decades in the relevant field of algal biotechnology. Recently NIVA has initiated experimental work on the use of clones from the algal culture collection for purposes of this kind. Properties and products of

selected strains have been investigated. The algae may be used for food or fodder, and some strains are very high in proteins, vitamins and essential growth substances. Many pigments are produced, and especially carotenoids having provitamin A-activity and astaxanthin, are of current interest.

Some cyanophyte strains produce substances of potentially pharmaceutical concern (e.g. antibiotics). These examples are only a few of the potential applications of algal cultures for economic development.

In selecting the best organisms for hydrogen production several questions must be answered. Especially important are the regulatory/inhibitory factors and how these can be controlled. I will give one example.

Hydrogen formed as an obligatory by-product during nitrogen fixation by nitrogenase is reutilized in heterocysts by an uptake hydrogenase. The occurrence of the latter enzyme is correlated with the heterocyst formation. This hydrogen-consuming enzyme, however, is absent in some filamentous non-heterocystous cyanophytes. Nevertheless they are able to induce nitrogenase, fix atmospheric nitrogen and produce excess of hydrogen under anaerobic conditions in ordinary vegetative cells.

Selection of such strains for maximum hydrogen production is a research which shows considerable potential. This is one key factor to substantial, future optimization of the process.

In conclusion:

The Norwegian concept is to develop an integrated system using algal culture technology in a combined production of biomass by nitrogen fixing microorganisms, utilizing their hydrogen photoproduction and other properties for biosynthesising different useful metabolites.

4.2 Oscillatorialean cyanoprokaryotes and their application for algal culture technology.

Publikasjon:
Arch. Hydrobiol./Suppl. 105,
Algological Studies 75: 279-289.

Oscillatorialean cyanoprokaryotes and their application for algal culture technology

By OLAV M. SKULBERG

Norwegian Institute for Water Research, Oslo, Norway

With 10 figures in the text

Abstract: The results gained from international phycological research on oscillatorias may hereafter promote their application for economic purposes. The specific properties making them nuisance organisms simultaneously involve possibilities for their positive utilization in algal culture technology. Results of experimental investigations in Norway on two selected strains of oscillatorias are reported. The biomass produced in a laboratory reactor was used for characterizing the contents of some nutritious substances (carbohydrates, proteins, fat etc.) and fine chemicals (secondary metabolites). Compared with the commercially grown *Arthrospira (Spirulina)*, the investigated strains of oscillatorias were partly superior in desired qualities. Some alternatives of exploitation for bioprocessing purposes are considered (pigments, bioactive substances, energy crop). The oscillatorias constitute a promising natural resource for useful products and benefits. They satisfy demands as suitable objects for mass cultivation and should be a challenge for the next generation of algal culture technology.

Key words: Oscillatorias, algal culture technology, mass cultivation, nutritious substances, secondary metabolites, biochemicals, pigments, fatty acids, pharmaceuticals, toxins, energy crop, bioprocessing perspective.

Introduction

Among the cyanoprokaryotes the oscillatorialean group (oscillatorias) deserve earnest attention in the emerging age of biotechnology. During earlier symposia of the IAC, I have presented results of research carried out on some taxonomical and physiological features of these organisms (SKULBERG & SKULBERG 1985, 1991). This time attention will be directed to how the knowledge gained from extensive research work on oscillatorias may promote their application for economic purposes.

Detrimental and beneficial properties

Extensive growth of oscillatorias can create considerable nuisance for the appropriate maintenance of inland waters (water supply, recreation, fisheries etc.). They release also substances in the water which may be harmful or toxic. An

extremely powerful poison was for example recently isolated from *Oscillatoria formosa* (SKULBERG et al. 1992). This secondary metabolite kills mice upon intraperitoneal injection within 5–7 minutes; death is preceded by symptoms of paralysis, tremor and convulsions.

The water quality problems caused by dense populations of oscillatorias are intricate and manifold. In consequence their negative characteristics have usually gained primary research attention, as well as the practical means how to control their growth where they are undesirable (REYNOLDS 1991).

However the same specific properties making the oscillatorias of general undesirable practical significance, may be just the qualifications involving possibilities for their positive economic utilization.

Algal culture technology

Algal culture technology (ACT) is here defined as the practical utilization of prokaryotic and eukaryotic algae for the harvesting of biomass or production of special substances with economic importance.

Microalgae have so far scarcely been commercially exploited, in contrast to macroalgae (LEMBI & WAALAND 1988). Still the several advantages of culturing microalgae for economic purposes are readily recognizable, e.g.:

- cultivation of microalgae represents an efficient biological system for utilizing solar energy to produce organic matter (ZABORSKY 1982).
- population density of the culture may be readily adjusted for optimal utilization of intense light irradiance (GROBBELAAR 1982).
- the life cycle of relevant microalgae is completed within twentyfour hours. This makes selection and improvements (genetic recombination) in the species relatively easy. This property is particularly at hand for the cyanophytes, a feature which will in time become of cardinal importance in ACT (RICHMOND 1990).
- the microalgae provide a range of primary and secondary metabolites of vital interest for mankind (BENEMANN 1989).

Although commercial microalgal production was introduced more than twenty years ago, only a restricted selection of strains have so far been used for industrial application (e.g. *Spirulina*, *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Haematococcus*, *Dunaliella* – BOROWITZKA & BOROWITZKA 1988). Up to date the production has been on a small industrial scale only, manufacturing exclusive items of rather limited demand (GUDIN & THEPENIER 1986). Substantial expansion of ACT will depend on success in achieving new products, isolating the relevant strains and developing effective systems for cultivation and harvest. In this perspective attention will be directed towards the innovative uses of the oscillatorias for a multipurpose generating of important market commodities.

Experimental investigations

Results and experience of laboratory ACT investigations on some selected strains of oscillatorias will be reported. The research work was carried out at the Norwegian Institute for Water Research (SKULBERG 1988).

Experimental design and mass cultivation

Two strains of oscillatorias (clone designations NIVA-KC1 and NIVA-KC4) were grown in an experimental laboratory reactor. The equipment, media and physical conditions for the biomass production followed the conventional procedure at the laboratory (SKULBERG & SKULBERG 1990).

The biomass was grown in a semicontinuous operation with 30-L, transparent Plexiglas cylinders illuminated by daylight-type fluorescent tubes (Fig. 1). The light intensity was adjusted to approximately $60 \mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ at the surface of the cylinders. To ensure optimal growth, a mixture of air and carbon dioxide was supplied through diffusers at the bottoms of the cylinders. To keep the pH at 7.5 (avoiding CO_2 limitation), the supply of carbon dioxide was automatically controlled by electromagnetic valves connected to pH meters. The temperature was kept in the range of 20 to 25°C .

The culture cylinders were filled with 25 L of half-strength Z8 medium and inoculated from a stock culture. The increase of biomass followed the regular batch culture growth curve. When the biomass concentration in the growth cylin-

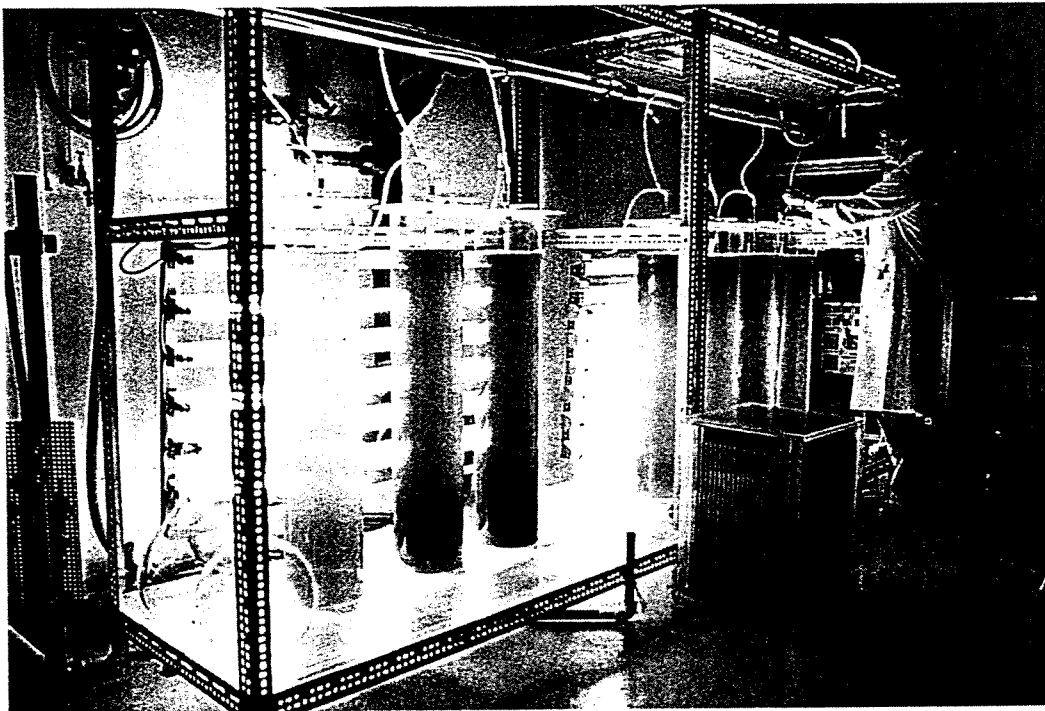


Fig. 1. The laboratory experimental reactor.

ders reached 300 mg (dry weight) per liter, half of the culture volume was redrawn for harvest and replaced by fresh growth medium. This procedure was repeated at intervals until sufficient biomass for the purpose had been obtained. The harvestable yield of this process was approximately 400 mg per culture unit per day.

Results and observations

Specific growth rate, biomass doubling time and growth yield were observed. The organic matter harvested were utilized for biological and chemical analysis of nutritious substances (carbohydrates, proteins, fat, pigments, minerals, trace elements etc.) and fine chemicals (secondary metabolites). The results obtained were used for a qualitative evaluation of the potential of the strains for algal culture technology. A comparison with the commercially grown strain of *Arthrospira* (*Spirulina maxima*, Soso Texcoco – RICHMOND 1988) was made.

Results of the investigations on growth requirements and production concerning the strain NIVA-KC1 is graphically shown in Figure 2. Effect of light and temperature on the growth rate is expressed. A semi-continuous culture technique was used. The growth development during the production of biomass in the laboratory is illustrated on the diagram.

Selected results describing the qualities of the produced biomass of the strains NIVA-KC1 and NIVA-KC4 are summarized in some histograms (Figs 3–8). The commercially grown strain of *Arthrospira* is designated KPS. Content of carbohydrates, lipids and proteins are presented in Figure 3. The amino acid pattern and fatty acid pattern are shown on the Figures 4 and 5 respectively. Figures 6 and 7 describe the composition of major and minor elements. The content of total carotenoids is depicted in Figure 8.

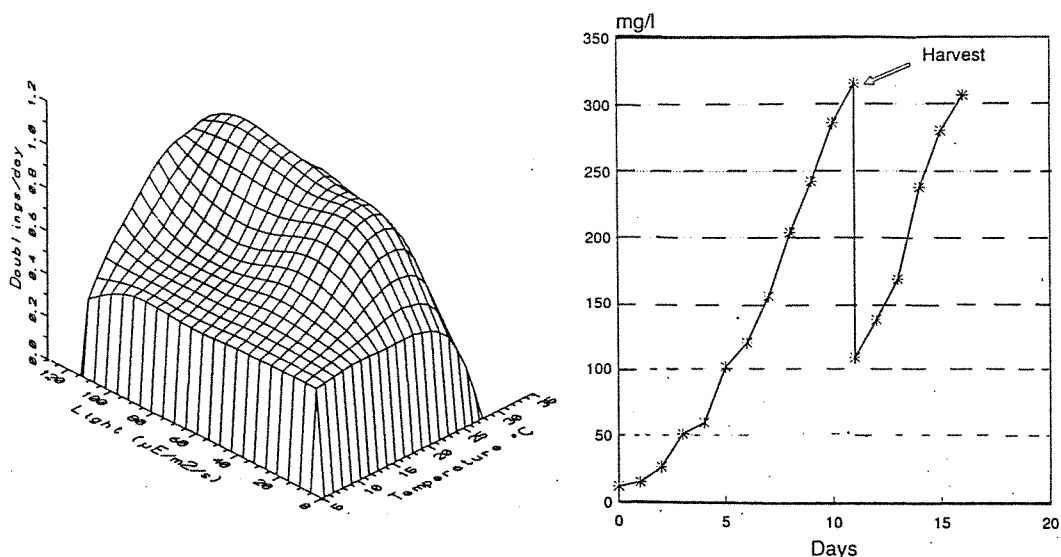


Fig. 2. Growth requirements and production. (Strain, NIVA-KC1)

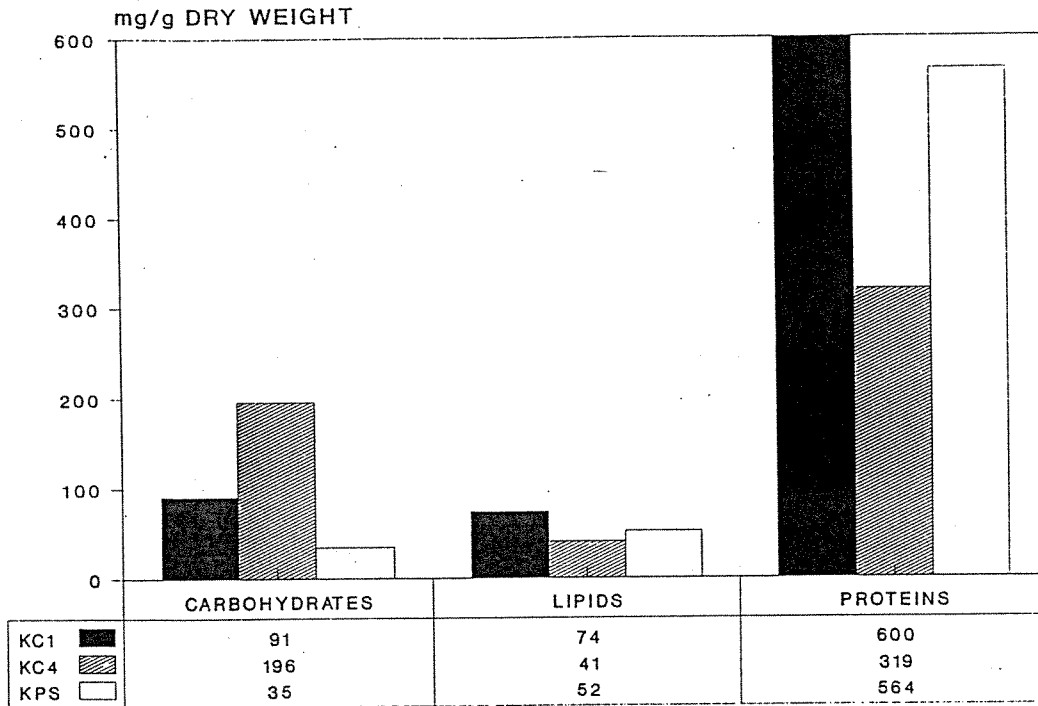


Fig. 3. Content of carbohydrates, lipids and proteins. (Strain symbols, see text)

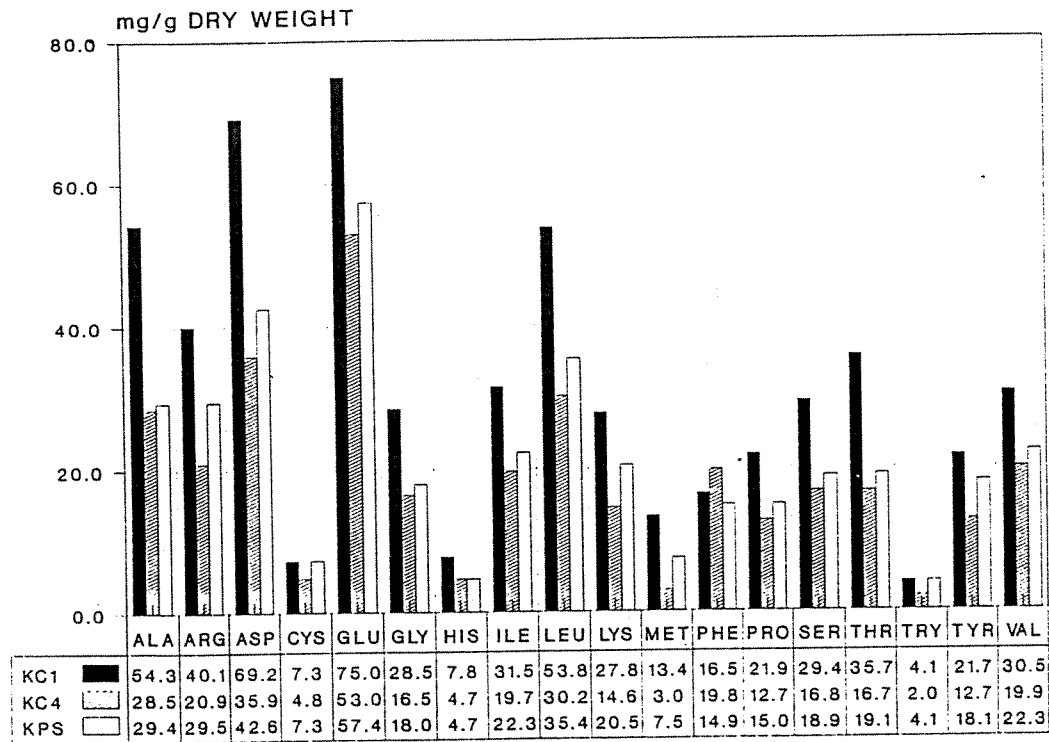


Fig. 4. Amino acid patterns. (Strain symbols, see text)

Amino acids: **ALA** - Alanine, **ARG** - Arginine, **ASP** - Aspart, **CYS** - Cystine, **GLU** - Glutamate, **GLY** - Glycine, **HIS** - Histidine, **ILE** - Isoleucine, **LEU** - Leucine, **LYS** - Lysine, **MET** - Methionine, **PHE** - Phenylalanine, **PRO** - Proline, **SER** - Serine, **THR** - Threonine, **TRY** - Tryptophan, **TYR** - Tyrosine, **VAL** - Valine.

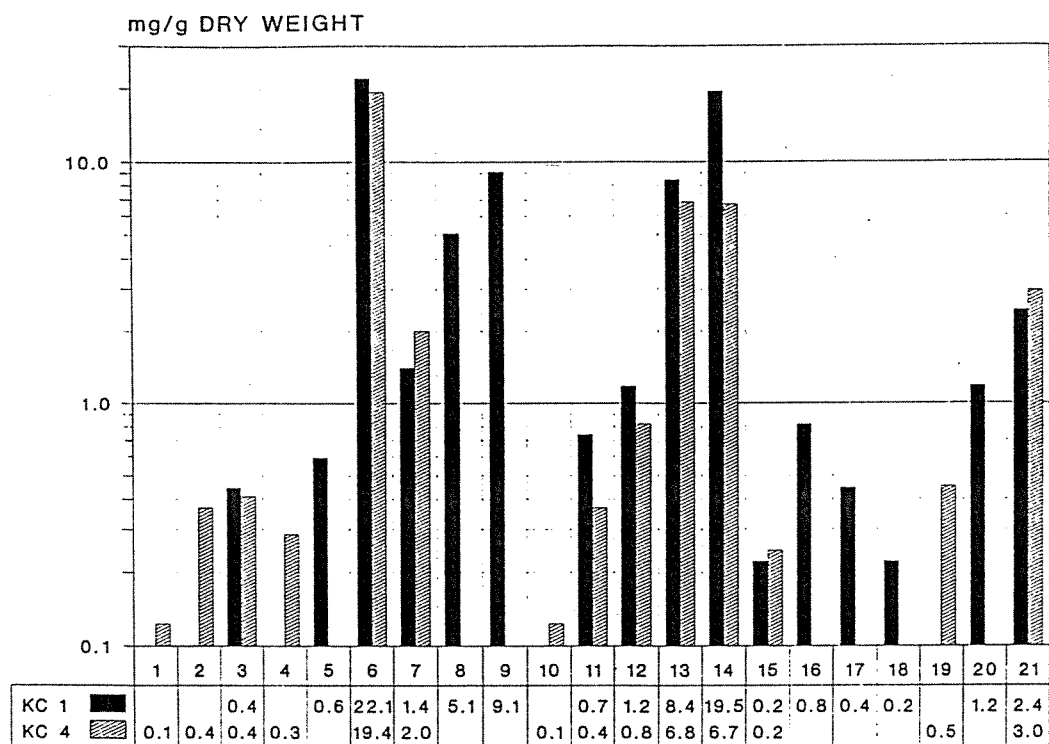


Fig. 5. Fatty acid patterns. (Strain symbols, see text)

The numbers indicate the analysed fatty acids: 1 – C 8:0 Caprylic, 2 – C 10:0 Capric, 3 – C 14:0 Myristic, 4 – C 14:1 Myristelaidic, 5 – C 15:1 Pentadecylic, 6 – C 16:0 Palmitic, 7 – C 16:1 Palmitoleic, 8 – C 16:2 Hexadecadieonic, 9 – C 17:1 Margaric, 10 – C 17:2 Margaric, 11 – C 18:0 Stearic, 12 – C 18:1 Oleic, 13 – C 18:2 Linoleic, 14 – C 18:3 α -Linolenic, 15 – C 18:4 Steraridonic, 16 – C 20:0 Arachidic, 17 – C 20:1 Eicosaenoic, 18 – C 20:3 Linolenic, 19 – C 22:0 Behenic, 20 – C 22:2 Docosadienoic, 21 – Remaining acids.

Secondary metabolites with possible toxic properties (CARMICHAEL 1988) were investigated using biotests (SKULBERG et al. 1992) and chemical analysis (HAUGEN et al. 1993). The toxicological safety of the harvested material was verified.

Evaluation

It is evident that the strain NIVA-KC1 has promising properties for mass cultivation purposes. The strain can grow rapidly, reaching high filament densities under defined culture conditions. Optimized harvesting technique results in suitable yield of algal biomass. The chemical composition of NIVA-KC1 reflects its potential as human food, animal feed and as a source of natural products.

Compared with the commercially grown *Arthrospira* (*Spirulina*) it is partly superior concerning several nutritional and sensoric properties (e.g. proteins, lipids, carotenoids). The strain NIVA-KC1 may be regarded as a boreal counterpart to the tropical oscillatorialien strains used in microalgal biotechnology with advantages in northern climates.

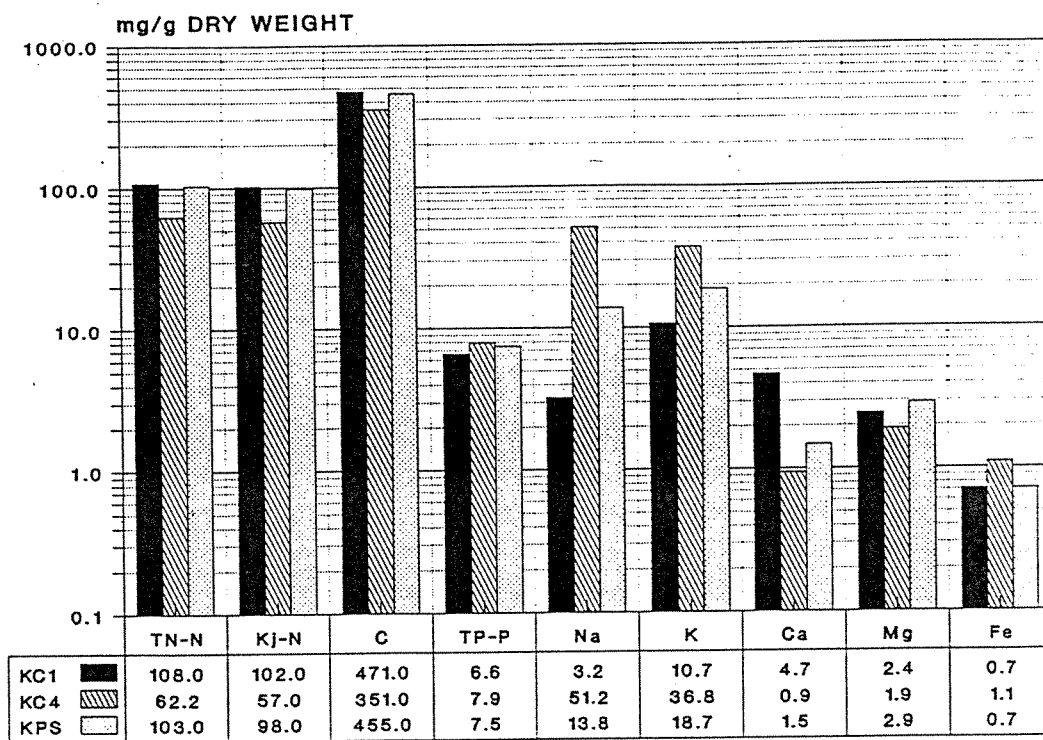


Fig. 6. Content of major elements. (Strain symbols, see text)

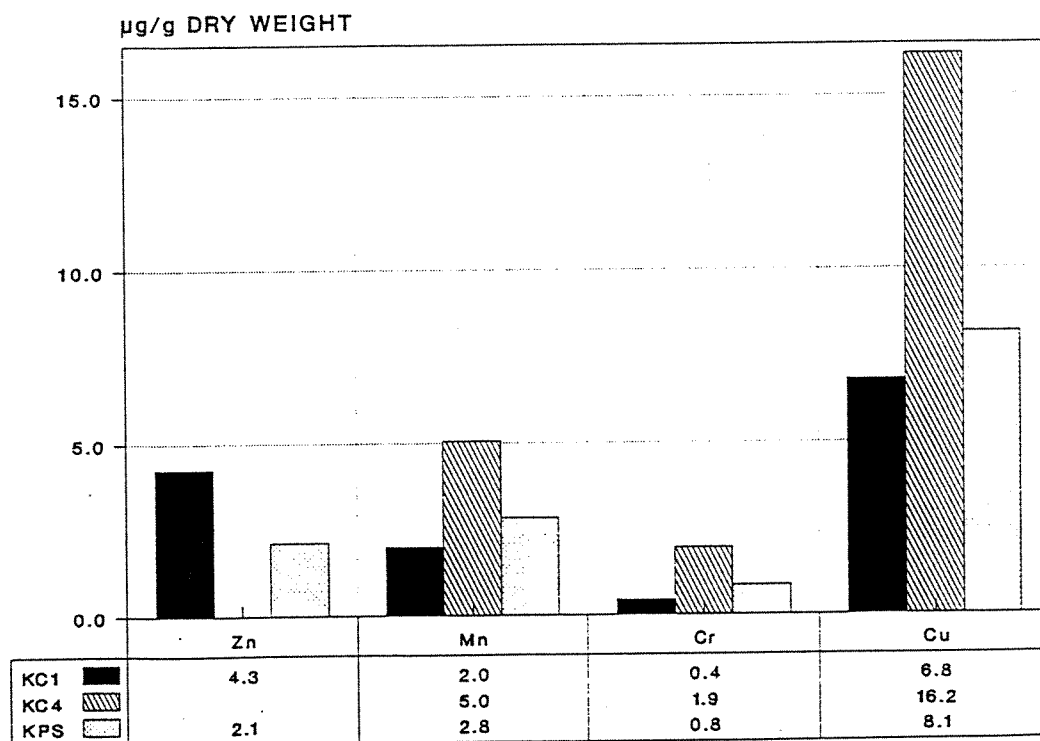
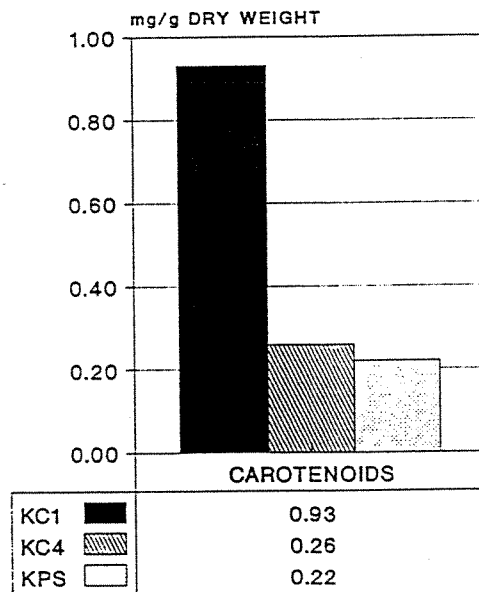
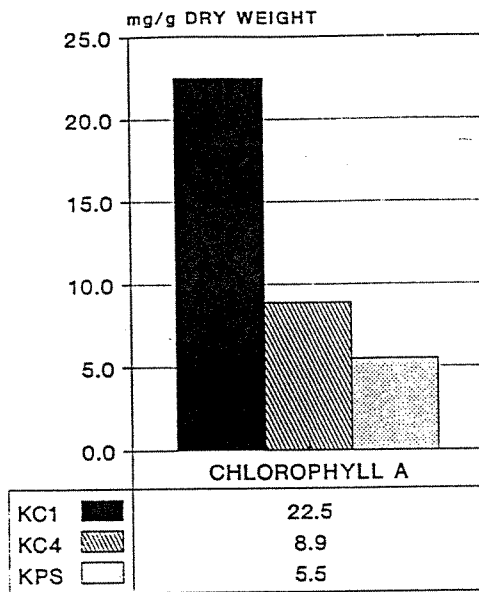
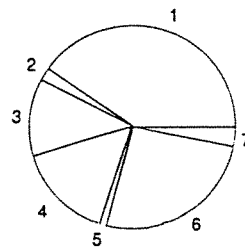


Fig. 7. Content of minor elements. (Strain symbols, see text)



Strain NIVA-KC1.
% of total carotenoids



- 1 β -Carotene
- 2 Cryptoxanthin
- 3 Zeaxanthin
- 4 Echinenone
- 5 Canthaxanthin
- 6 Myxol-2'-O-methyl-methylpentoside
- 7 Oscillol-2,2'-di(O-methyl)-methylpentoside

Fig. 8. Content of pigments. (Strain symbols, see text)

Special benefits and features of oscillatorias in ACT

The experience from the mass cultivation of strains of oscillatorias here reported clearly indicates some superior qualities of these organism for controlled reactor production. This is also in accordance with information from scientific literature (AHLGREEN 1985). In reality, some of the investigated strains of oscillatorias belong to the best studied cyanophytes. Detailed understanding of their physio-

logical and biochemical properties have been achieved (FAY & VAN BAALEN 1987, PACKER & GLAZER 1988). The extensive scientific knowledge on the oscillatorias makes them suitable for application in algal culture technology.

Let us consider some of the exploitation possibilities for bioprocessing purposes connected to the metabolic diversity of the oscillatorias.

Biochemicals for food and feeding

The qualities of relevant cyanophytes as raw material for foodstuff are well documented (BOROWITZKA & BOROWITZKA 1988). The new experience gained using oscillatorias is supporting this assessment. With regard to biochemicals in demand, only two examples – pigments and fatty acids – will be commented upon.

Pigments

Strains of oscillatorias contain accessory pigments which under certain physiological conditions may accumulate in the cell, reaching substantial quantities (FOSS 1985). Among the more useful pigments are phycobiliproteins (e.g. phycocyanin, phycoerythrin) as well as a large variety of carotenoids (FOSS et al. 1986). The colour of the relevant carotenoids – which at present have the widest commercial application – ranges from yellow to red.

Oscillatorias are effective synthesizers of several interesting carotenoids (Fig. 8). The practical use of carotenoids is extensive, e.g. food colouring, feed additives to enhance flesh colour of salmonid fish, as well as the colour of egg yolks. The health and fertility of lot-fed cattle and fish are improved by application of selected carotenoids in their feeding (BOROWITZKA & BOROWITZKA 1988).

Fatty acids

The fatty acid constituents of lipids are high on the list concerning natural substances inherent in oscillatorias for the production of biochemicals. Commercially important are e.g. the polyunsaturated fatty acids (PUFA) in general, included the essential fatty acids (EFA) in particular. In human nutrition linoleic-, arachidonic-, α -linolenic- and eicosapentaenoic acid are vital. At the same time – except for linoleic acid – they are usually rare in the common plant and animal diet sources, but are present in relatively rich amounts in oscillatorias. The content of α -linolenic acid C 18:3 in the NIVA-KC1 strain is for example an interesting nutritional property (Fig. 9).

It may also be mentioned that arachidonic and the longer fatty acids are among the base substances for the production of the different autacoids. These potent hormonlike signal substances take part in the regulation of the cell processes in the human body (SKJERVOLD 1992). Oscillatorias are relatively rich in content of the essential fatty acids necessary for the synthesis of autacoids.

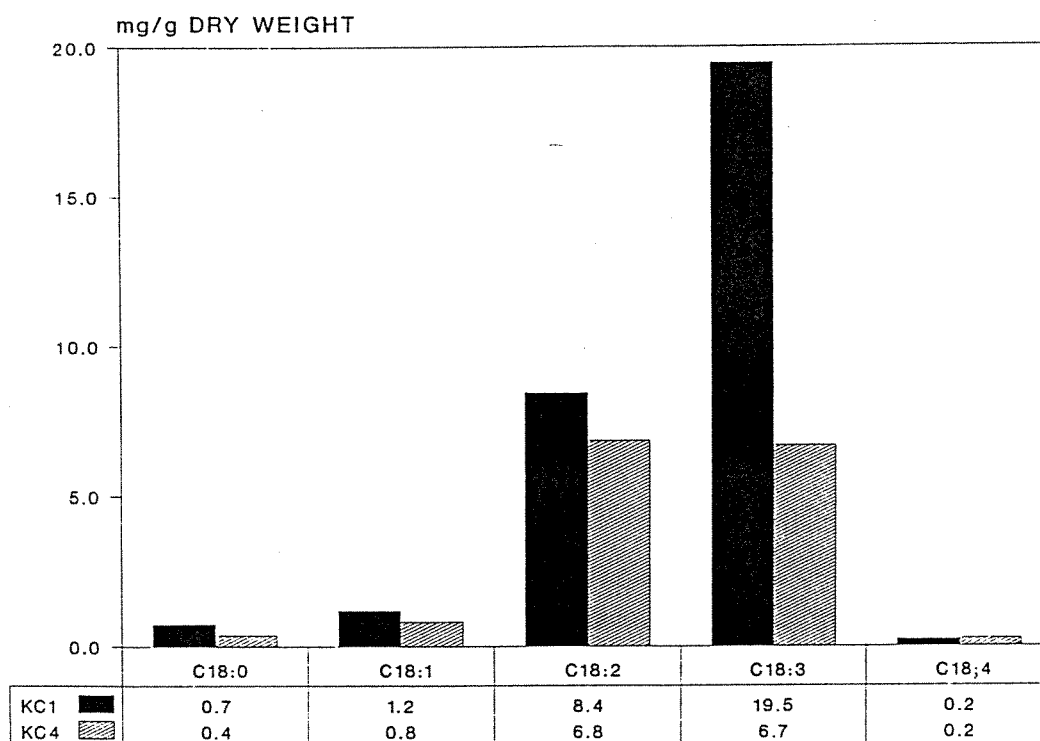


Fig. 9. Composition of C18 fatty acids. (Strain symbols, see text)

Secondary metabolites and pharmaceutical potential

The search for bioactive substances from oscillatorias has resulted in a range of substances with possible pharmaceutical potentials.

Antibiotics

Several species of oscillatorias have been known to produce substances with antibiotic activity (CRESSWELL et al. 1989). The chemicals involved are mostly unidentified, but comprise fatty acids, other organic acids, bromphenols, polysaccharides and alcohols. The activities are described including e.g. antibacterial, algicidal, antifungal effects. Many of the substances are secreted extracellularly, others can be released from the cells by influence from cultivation factors.

Toxins

Toxin production by freshwater and marine oscillatorias has long been recognized (ØSTENSVIK et al. 1981, MOORE 1984). The bioactive compounds include among others alkaloids and low-molecular weight peptides (SKULBERG et al. 1984). The alkaloid toxins – neurotoxins – target the neuromuscular system. They paralyze the skeletal and respiratory muscles and cause death from respiratory arrest within minutes. The peptide toxins – hepatotoxins – target the liver. They cause extensive

necrosis of this organ, resulting in death by hemorrhagic shock after a few hours (CARMICHAEL 1988).

The potential of pharmaceuticals from toxins of cyanophytes is under investigation (CRESSWELL et al. 1989). The oscillatorias are promising candidates for the bioprocessing of required substances. Fortunately they are by nature given the superior ability to synthesize the stereospecific compounds with the relevant bioactivity (AMATO 1992). The increased understanding of the basic metabolic processes of oscillatorias combined with the development of instrumentation for purification and separation of the biomolecules concerned, has recently led to an ability to undertake a biorational approach to screening and selection of interesting products.

The newly detected homoanatoxin-*a* (SKULBERG et al. 1992) may serve as an example. This potent neurotoxin is produced by a strain of *Oscillatoria formosa* BORY ex GOMONT. The familiar alkaloid anatoxin-*a* is a nicotinic agonist that is valuable for the study of nicotinic receptors. Homoanatoxin-*a* is the homologue in which the sidechain is extended by one methylene unit from methyl to an ethyl ketone. Homoanatoxin-*a* allows the generation of a tritiated product (WONNACOTT et al. 1992). Homoanatoxin-*a* has the necessary characteristics that enable it to be exploited in the investigations of high affinity nicotinic sites in the human brain.

Oscillatorias as energy crop

Certain species of cyanophytes can produce molecular hydrogen presupposed special conditions of growth (GREENBAUM 1988, SKULBERG 1992). The relevant biophotolytic system is based on nitrogen-limited cultures of species containing the enzyme complex nitrogenase (Fig. 10). But nitrogenase activity has also been

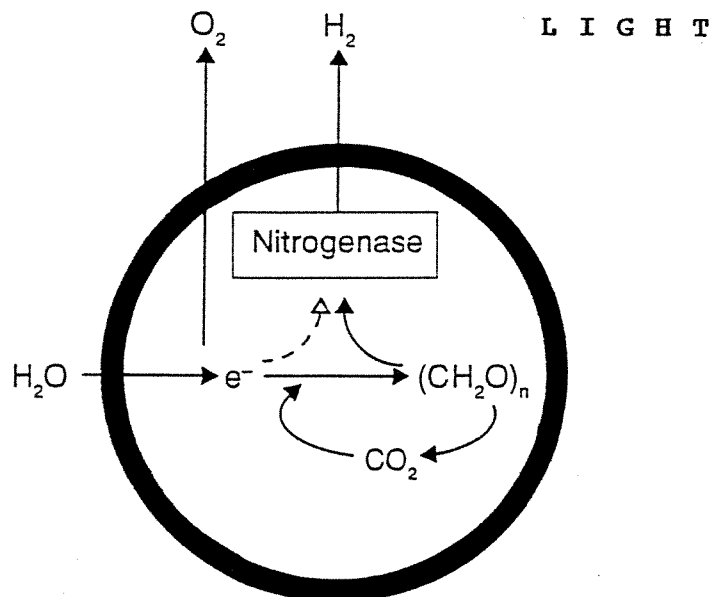


Fig. 10. The nitrogenase catalysed production of hydrogen.

reported in some oscillatorias (MITSUI 1978). The enzyme normally catalyses the ATP-driven reduction of molecular nitrogen to ammonia, but will also catalyse the production of hydrogen gas (CAMMACK et al. 1985).

A possible application of hydrogen formation by oscillatorias seems obtainable in a potential comprehensive ACT-program of multiple product utilization. The bioprocessing system should then ideally include the production of food for human and animal consumption, generating hydrogen and other commercially usable chemicals as byproducts.

Perspectives

The cyanoprokaryotes are capable producers in algal culture technology for a wide spectrum of natural products of vital human need and commercial interest (CRESSWELL et al. 1989). The oscillatorias are in many respects a miniature kingdom of the cyanophytes, containing almost the whole range in diversity of physiological and biochemical properties and metabolic processes of the prokaryotic cell. With more than a hundred species – involving huge genetic complexity – equipped with the formula which ensures the synthesis of a wide selection of needed organic substances, the oscillatorias constitute a promising resource. So far this access to useful products and benefits is almost unexploited for human purposes.

One strategy emerging for a next advance and expansion in algal culture technology is perhaps obvious. By concentrating on the utilization of oscillatorias, an uniformity of reactor equipment and methods for culturing and harvesting can be adapted. By deciding on such a procedure a considerable cost/benefit gain will be obtained. The culture processes will function at low temperature, will consume little energy and mainly rely on inexpensive substrates for biosynthesis.

The suitability of strains for algal culture technology depends among others on their nutritional value, high growth rates, harvestability, tolerance to environmental conditions and resistance to infections (VAN VUREN & GROBBELAAR 1982). The oscillatorias satisfy these demands to a large extent. At the same time they offer economic advantages due to product versatility, quality and yield. In consequence strains of oscillatorias with features closely matching bioprocessing design should be a challenge for the next generation of algal culture technology.

However simultaneously the proper practical questions must be posed, and the human needs must be understood.

Acknowledgements

The author thanks the Norwegian Institute for Water Research for the laboratory assistance throughout this project work. I sincerely appreciate TORSTEN KÄLLQVIST's expertise in helping with the experimental part. Gratitude is extended to RANDI SKULBERG, JOZSEF KOTAI and LIDA MARIE HENRIKSEN for their contributions.

Funding of the study was provided by The Royal Norwegian Council for Scientific and Industrial Research and The Regional Development Fund.

References

- AHLGREN, G. (1985): Growth of *Oscillatoria agardhii* in chemostat culture. 3. Simultaneous limitation of nitrogen and phosphorus. – Br. phycol. J. 20: 249–261.
- AMATO, J. (1992): Looking glass chemistry. – Science 256: 964–966.
- BENEMANN, J. R. (1989): The future of microalgal biotechnology. – In: CRESSWELL, R. C.; REES, T. A. V. & SHAH, N. (eds.): Algal and Cyanobacterial Biotechnology: 317–337. – Longman Scientific & Technical, Harlow.
- BOROWITZKA, M. A. & BOROWITZKA, L. J. (1988): Micro-algal biotechnology. – 477 pp., Cambridge University Press, Cambridge.
- CAMMACK, R.; HALL, D. O. & RAO, K. K. (1985): Hydrogenases. Structure and applications in hydrogen production. – In: POOLE, R. K. & DOW, C. S. (eds.): Microbial Gas Metabolism: 75–106. – Academic Press, London.
- CARMICHAEL, W. W. (1988): Toxins of freshwater algae. – In: TU, A. T. (ed.): Marine toxins and venoms. Handbook of natural toxins. Vol. 3, p. 121–147. – Marcel Dekker, Inc., New York.
- CRESSWELL, R. C.; REES, T. A. V. & SHAH, N. (eds.) (1989): Algal and Cyanobacterial Biotechnology. – 341 pp., Longman Scientific & Technical, Harlow.
- FAY, P. & VAN BAALEN, C. (eds.) (1987): The Cyanobacteria. – 543 pp., Elsevier, Amsterdam.
- FOSS, P. A. (1985): Anvendt carotenoidkjemi – Algekjemosystematikk og næringskjedestudier. [Applied carotenoid chemistry – Algal chemosystematics and food chain studies.] – 327 pp., Institutt for organisk kjemi, Universitetet i Trondheim, NTH. [English summary.]
- FOSS, P.; SKULBERG, O. M.; KILAAS, L. & LIAAEN-JENSEN, S. (1986): The carbohydrate moieties bound to the carotenoids myxol and oscillol and their chemosystematic applications. – Phytochemistry 25 (5): 1127–1132.
- GREENBAUM, E. (1988): Hydrogen production by algal water splitting. – In: LEMBI, C. A. & WAALAND, J. E. (eds.): Algae and Human Affairs, p. 283–304. – Cambridge University Press, Cambridge.
- GROBBELAAR, J. U. (1982): Potentials of algal production. – Water SA 8 (2): 79–85.
- GUDIN, C. & THEPENIER, C. (1986): Bioconversion of solar energy into organic chemicals by microalgae. – Advances in Biotechnological Processes 6: 73–110.
- HAUGEN, J.-E.; SKULBERG, O. M.; ANDERSEN, R.; ALEXANDER, J.; LILLEHEIL, G. & GALLAGHER, T. (1994): Rapid analysis of cyanophyte neurotoxins: An improved sensitive method for quantitative analysis of anatoxin-a and homoanatoxin-a in the sub-ppb to ppb range. – Arch. Hydrobiol./Algological Studies 75: 111–121.
- LEMBI, C. A. & WAALAND, J. R. (eds.) (1988): Algae and Human Affairs. – 590 pp., Cambridge University Press, Cambridge.
- MITSUI, A. (1978): Bio-solar hydrogen production. – In: VEZIROGLER, T. N. & SEIFRITZ, W. (eds.): Hydrogen Energy System, Vol. 3: 1267–1291. – Pergamon Press, Oxford.
- MOORE, R. E. (1984): Public health and toxins from marine blue-green algae. – In: RAGELIS, E. P. (ed.): Seafood toxins: 369–376. – American Chemical Societies Symposium Series 262. Washington D. C.
- PACKER, L. & GLAZER, A. N. (eds.) (1988): Cyanobacteria. – Methods in Enzymology. Volume 167, 915 pp. – Academic Press, London.
- REYNOLDS, C. S. (1991): Toxic blue-green algae, the “problem” in perspective. – Freshwater Forum. 1 (1): 29–38.
- RICHMOND, A. (1988): *Spirulina*. – In: BOROWITZKA, M. A. & BOROWITZKA, L. J. (eds.): Micro-algal biotechnology, p. 85–121. – Cambridge University Press, Cambridge.
- (1990): Large scale microalgal culture and applications. – Progress in Phycological Research 7: 269–330.
- SKJERVOLD, H. (1992): How should the new discoveries influence future food production. – Lifestyle diseases and the human diet, 45 pp., Ås-Trykk.
- SKULBERG, O. (1988): Produksjon av blågrønnalger til praktisk utnyttelse. [Production of blue-green algae for practical purposes.] – NIVA årsberetning 1987: 14–18. Norsk institutt for vannforskning, Oslo.

- SKULBERG, O. (1992): Hydrogen som energibærer. Biofotolytisk produksjon av hydrogen med bruk av blågrønnalger/alger. [Hydrogen as energy carrier. Biophotolytic production of hydrogen by means of blue-green algae.] – Rapport O-90212, – Norsk institutt for vannforskning, Oslo.
- SKULBERG, O. M.; CARMICHAEL, W. W.; ANDERSEN, R. A.; MATSUNAGA, S.; MOORE, R. E. & SKULBERG, R. (1992): Investigations of a neurotoxic oscillatoriallean strain (Cyanophyceae) and its toxin. Isolation and characterization of homoanatoxin-a. – *Environmental Toxicology and Chemistry* **11**: 321–329.
- SKULBERG, O. M.; CODD, G. A. & CARMICHAEL, W. W. (1984): Toxic blue-green algal blooms in Europe: a growing problem. – *Ambio* **13** (4): 244–247.
- SKULBERG, O. M. & SKULBERG, R. (1985): Planktic species of *Oscillatoria* (Cyanophyceae) from Norway – characterization and classification. – *Arch. Hydrobiol./Suppl.* **71**, *Algalogical Studies* **38/39**: 157–174.
- (1991): A comparative investigation and taxonomic relationships of *Tychonema tenuis* and *Tychonema bourrellyi*. – *Arch. Hydrobiol./Suppl.* **92**, *Algalogical Studies* **64**: 271–279.
- SKULBERG, R. & SKULBERG, O. M. (1990): Research with algal cultures – NIVA's Culture Collection of Algae. – 32 pp., Norwegian Institute for Water Research, Oslo.
- VAN VUREN, M. M. J. & GROBBELAAR, J. U. (1982): Selection of algal species for use in open outdoor mass culture. – *Water SA* **8** (2): 86–91.
- WONNACOTT, S.; SWANSON, K. L.; ALBUQUERQUE, E. X.; HUBY, N. J. S.; THOMPSON, P. & GALLAGHER, T. (1992): Homoanatoxin: a potent analogue of anatoxin-a. – *Biochemical Pharmacology* **43**: 419–423.
- ZABORSKY, O. R. (1982): CRC handbook of biosolar resources. Volume 1. Part 1. – Basic Principles. – 480 pp., CRC Press, Inc. Boca Raton.

The author's address:

Senior scientist O. M. SKULBERG,
Norwegian Institute for Water Research,
P.O. Box 173 Kjelsås,
N-0411 Oslo, Norway.

**4.3 Hydrogenenergisystemet - morgendagens løsning
på menneskehetens energiproblemer.**

Kronikk i "Aftenposten",
6. februar 1995.

HYDROGENENERGISYSTEMET - MORGENDAGENS LØSNING AV MENNESKEHETENS ENERGIPROBLEMER

Olav M. Skulberg

I Norge er vi vant til å forbinde vann med energi. Gjennom hele vår historie har vi brukt fosser og strømmende vann til å gjøre arbeid og til å hjelpe med transport. Nå står en ny anvendelse av vann til energiformål foran sin realisering. Det gjelder bruken av vannets bestanddel av hydrogen i hydrogenenergisystemet.

Hydrogenets historie er knyttet til dramatiske hendelser. Tre navngjette forskere stod i sentrum for stoffets oppdagelse. Det var Henry Cavendish (1731-1810) som var den første til å påvise gassen (1766). En annen engelsk forsker - Joseph Priestly (1733-1804) - bidro med eksperimenter til å forklare forbrenningsprosessen. Sammen med forskningsresultatene til den franske vitenskapsmannen Antonie Lavoisier (1743-1794) førte den nye erkjennelse til at det ble åpnet for hydrogenets teknologiske æra. Og det kan være riktig å bruke 1994 til å minnes denne begivenhetsrike tid for omlag 200 år siden. Samtiden var hard mot de to sistnevnte forskere. I 1794 ble Lavoisier halshogd, og Priestly tvunget til å emigrere til Amerika.

Menneskesamfunnets energibehov - i år 2000 anslått til $325 \cdot 10^{18}$ Joule - er raskt tiltakende. Dette gjør seg gjeldende selv om omfattende bestrebelser med energieffektivisering og energisparing blir forsøkt gjennomført i industrilandene. Spesielt merkes nå energietterspørselen i alle landene som er blitt liggende etter når det dreier seg om

økonomisk utvikling. For levekår og velstand i et samfunn er nær knyttet til den energien som står til menneskenes rådighet. Men samtidig er vi stilt ansikt til ansikt med at menneskenes store energibruk både direkte og indirekte setter livsgrunnlaget på kloden vår i fare for skade og ødeleggelse. Daglig kommer myndigheter og miljøorganisasjoner med varsel om at de ikke fornybare energiresursene minsker (f.eks. olje og gass), at forurensning medfører sykdom og mistrivsel (f.eks. kreft og allergiske plager), at det biologiske mangfold trues (f.eks. sur nedbørproblematikk og drivhuseffekt), eller at kriger om oljefelter utkjempes (f.eks. Irak-krigen).

Hvordan kan da energiforsyningen sikres for fremtiden, og menneskehetens aktivitet på dette feltet finne en brukbar ordning? Her er det aktuell internasjonal forskning tilveiebringer en mulig permanent løsning gjennom det som betegnes hydrogenenergisystemet (HES - Hydrogen Energy System). Og denne løsning burde realiseres innen nye to dekadere er gått. For det haster utvilsomt med beskyttelsen av livsgrunnlaget på jordkloden. Men hva går så hydrogenenergisystemet ut på?

Utgangspunktet for en fornuftig og permanent energiforsyning er de fornybare energikilder. Til disse hører f.eks. vannkraft, biomasse, vind, soltermisk- og fotovoltaisk elektrisitet. Det er altså solenergi som vil bli benyttet. Og solenergien er en enorm ressurs å høste av. I løpet av 30 minutter stråler f.eks. solen kontinuerlig inn til jordoverflaten en energimengde som tilsvarer det årlige energiforbruk til hele menneskesamfunnet.

Men det er betydelige tekniske og praktiske vanskeligheter forbundet med utnyttelsen av solenergien. Det gjelder bl.a. hvordan energien kan bli

fanget opp, lagret og transportert på hensiktsmessig måte. Her er det hydrogenets muligheter åpner et interessant perspektiv. Hydrogen vil kunne bli den ledende energibæreren for menneskeheten. Råstoffet til å skaffe hydrogen blir vann, og solen vår viktigste energikilde. Og vann kan betraktes som en ubegrenset ressurs for hydrogenproduksjon.

Hydrogen er et karbonfritt drivstoff som, når det oksyderes, gir vann som forbrenningsprodukt. Vann i kombinasjon med solenergi til å spalte vannmolekylene, er en rikelig energikilde som inngår i et karbonfritt, naturlig kretsløp. Hydrogenteknologien vil primært være lite negativ i økologisk sammenheng. Det blir f.eks. ingen utslipp av CO_2 , SO_2 , VOC, og små bidrag med NO_x . De indirekte økologiske konsekvenser av energiutnyttelse vil selvsagt hovedsakelig være de samme uansett form for energikilde.

Hydrogen kan bli transportert og lagret som gass eller i flytende form og kan benyttes i husholdninger, kraftstasjoner, industri, biler, fly, båter etc. Hydrogenet vil få en rolle som er komplementær til elektrisiteten. Elektrisitet er i de fleste tilfeller når det gjelder direkte bruk, praktisk overlegen sammenliknet med hydrogen. Men hydrogen kan lagres hensiktsmessig og kan transporteres over lange avstander (f.eks. mellom kontinenter). Hydrogen vil bli en epokegjørende ny energibærer for menneskeheten, med mulighet til en gradvis overgang fra bestående energiteknologi til et fullstendig fornybart energisystem. Innføring av hydrogen som energibærer krever dessuten ingen prinsipielt nye tekniske løsninger eller oppfinnelser. Alle nødvendige komponenter i hydrogenenergisystemet finnes allerede. Hydrogen vil imidlertid trenge tilpasning til sine nye anvendelser innenfor den bestående infrastrukturen i industrilandene.

Hydrogen har allerede i dag en meget stor anvendelse i verdenssamfunnet. Det gjelder i første rekke bruken til industriformål, men også som drivstoff f.eks. til romfart. Hydrogendrevne biler er kommet langt i sin tekniske utvikling. Flere store bilprodusenter prioriterer denne teknologien høyt (f.eks. BMW, Crysler, Daimler Benz, Ford, Honda, Mazda). Deutsche Airbus vil være på vingene i år 2000 med hydrogen som drivstoff til flyene (flytende hydrogen - "cryoplane"). I skipsfart er hydrogen tatt i bruk som drivstoff i undervannsbåter.

Det er utviklingen av brenselceller (FC - fuel cell) som vil bety gjennombruddet for hydrogen til drift av maskiner. Kjemisk energi kan ved denne metoden konverteres direkte til elektrisitet. Dette skjer ved oksydering av hydrogen ved en anode og samtidig reduksjon av oksygen ved en katode ("kald forbrenning"). En rekke avanserte brenselceller er allerede utviklet, og noen er tatt i bruk i praktisk målestokk.

Fremgangsmåtene for bruk og håndtering av hydrogen er vel etablert teknologisk praksis. De er bl.a. forankret i internasjonale standarder. Med hensyn til sikkerhet, miljø og helse er hydrogen et stoff med tiltalende egenskaper. Stoffet er ikke giftig, det forbrenner til vann, og er som gass meget flyktig. Eksplosjonsfaren forbundet med bruk av hydrogen er velkjent, men er i praksis kontrollerbar på samme måte som for andre energirike drivstoff. I USA er National Aeronautics and Space Administration (NASA) den største forbrukeren av hydrogen til drivstoff. NASA klassifiserer hydrogen som det tryggeste blant drivstoffene som de benytter. Krav til sikkerhet, helse og miljø er da inkludert i vurderingen. Ut fra et medisinsk synspunkt kan det ikke finnes et renere og helsemessig mer gunstig drivstoff.

Hydrogen er det mest utbredte og rikelig forekommende stoff i verdensrommet. Men det foreligger sjeldent i gassform på jordkloden. Oftest er det bundet til oksygen (f.eks. i vann), eller det forekommer i organisk stoff (f.eks. biomasse) og geologiske dannelser (f.eks. i mineraler). Hydrogen fremstilles i stor målestokk i mange industrisammenhenger, og etterspørselen etter hydrogen til industriformål er raskt stigende. Verdensproduksjonen av hydrogengass er i størrelsesorden $5 \cdot 10^{11} \text{ m}^3$ årlig.

Hydrokarboner er i dag det viktigste utgangspunktet for industriell produksjon av hydrogen. Ved hjelp av en endoterm reduksjon kan hydrogen dannes av fossile brennstoff og vann (damp-reformering) eller ved partiell oksydasjon. De største kvanta av hydrogen blir fremstilt ved damp-reformering av naturgass. Elektrolyse står for en beskjeden andel - < 5 % - av verdensproduksjonen av hydrogen. Termiske, termokjemiske, biokjemiske og fotokjemiske fremstillingsmåter har fremdeles ikke nevneverdig praktisk betydning i verdensmålestokk når det gjelder hydrogenproduksjon.

Det uheldige og negative ved de dominerende metoder for hydrogenproduksjon er først og fremst avhengigheten av fossilt brensel og frigjøringen av CO_2 ved produksjonen. Dermed er disse fremstillingsprosessene økologisk vurdert ikke tilfredsstillende. I et hydrogenenergisystem er det avgjørende behov for andre fremgangsmåter til å skaffe hydrogen via fornybare ressurser. Flere alternativer er under intensiv bearbeiding innenfor anvendt forskning.

Et eksempel som kan nevnes, er bruken av biomasse (organisk materiale) i termokjemiske prosesser med gassifisering. En totrinns katalytisk

fremgangsmåte kan benyttes. I det første trinnet gjennomgår biomassen en delvis forbrenning med dannelse av gass og trekull. I det andre trinnet benyttes trekullet til reduksjon av gassproduktet med konvertering av karbonmonoksyd og metan til hydrogen. Karbondioksyd fjernes renseteknisk.

En elektrolyseprosess for dannelse av hydrogen er basert på fotovoltaisk elektrisitet. Solenergi blir fanget opp i et solcellepanel, den elektriske strømmen som dannes blir benyttet til spalting av vann i hydrogen og oksygen. Teknologien er fremdeles på forsøksstadiet. Det er ennå for tidlig å kunne vurdere det praktiske potensialet til denne fremgangsmåten, som teoretisk er meget lovende.

En annen metode til produksjon av hydrogen gass fra vann er gjenstand for aktuell forskningsinnsats. Det gjelder prosessen biofotolyse, som utvalgte mikroorganismer kan gjennomføre. Ved hjelp av bestemte pigmenter i disse organismene kan energi i den synlige delen av lysspekteret utnytted til spalting av vann i elementære deler med utskillelse av hydrogen og oksygen. For Norge er dette en interessant mulighet, da hydrogen gass kan bli et biprodukt ved praktisk anvendelse av mikroalger i en fremtidig industrivirksomhet (algekulturteknologi). På dette felt er det innledet forskningsarbeid bl.a. ved Norsk institutt for vannforskning (NIVA).

Et internasjonalt forskningsprogram - Advanced Hydrogen Production - for perioden 1995-1997 er under etablering i regi av International Energy Agency (IEA). Her vil biofotolyse inngå som en sentral forskningsoppgave. Norge - ved Institutt for energiteknikk (IFE) - vil være ankersted for dette IEA-programfeltet.

Norge har gode tradisjoner på elektrokjemiens område. Dette går tilbake til elektrisitetens barndom her i landet. Norsk industri som anvender elektrokjemiske prosesser til fremstilling av produkter er fortsatt i verdensklasse. Så vel i teoretisk som praktisk sammenheng står landet vårt godt rustet for aktiv fremhjelp av hydrogenenergisystemet.

Norge er fremfor alt vannlandet i Europa. Vann gir råstoff, mat og energi. Vi må utvikle dette naturgitte fortrinnet landet vårt har på en gjennomtenkt måte. Olje- og gassressursene har en praktisk varighet av størrelsesorden kanskje 50-100 år. Hydrogen via solenergi og vann i hydrogenenergisystemet tegner seg som den viktigste arvtakeren i verdens energiforsyning. Skal Norge beholde en sentral plass i internasjonal energivirksomhet fremover, må det tilrettelegges bevisst for dette. Det vil bl.a. være forutseende å forankre utviklingen i aktiv forskningsinnsats til det formålet.

4.4 Naturen som veiviser mot morgendagens energisamfunn.

Publikasjon:

Bergene, T. & Skulberg, O.M.

Naturen 118(1): 14-19.

NATUREN SOM VEIVISER MOT MORGENDAGENS ENERGISAMFUNN

TROND BERGENE OG OLAV M. SKULBERG

Olje, kull og gass er fossilt brensel, det vil si at de ved forbrenning frigjør energi som ble lagret ved hjelp av fotosynteseprosessen for flere millioner år siden. Denne forbrenningen skaper store forurensningsproblemer, blant annet ved utslipp av karbondioksid (CO₂). Men når naturen så effektivt kan lagre solenergien, burde ikke også menneskene kunne være istand til dette og lære av naturens egne metoder?

Produksjon av elektrisitet fra vanlige solceller er velkjent. Men elektrisitet er vanskelig å lagre (batterier er lite effektive). Et alternativ som ser ut til å vinne fram er å bruke hydrogen som energilager, fordi hydrogen

Trond Bergene. Cand. Scient fra Fysisk Institutt, Universitetet i Oslo, 1991, innenfor grunnlagsproblemer i fysikk. Stipendiat (Norges Forskningsråd) fra 1991 innenfor feltet energifysikk. Arbeider for tiden med fysiske problemstillinger knyttet til fotoelektrokjemi, fotosyntese og solcelledrevet elektrolyse.

Olav M. Skulberg. Seniorforsker ved Norsk Institutt for vannforskning (NIVA). Studerte fysiologi hos professor Trygve Braarud ved Universitetet i Oslo. Spesialiserte seg innenfor blågrønnalger og eksperimentelle studier med algekulturer. Har publisert omlag 150 skrifter i faglig sammenheng.

er en bedre egnet energibærer enn vanlige batterier.

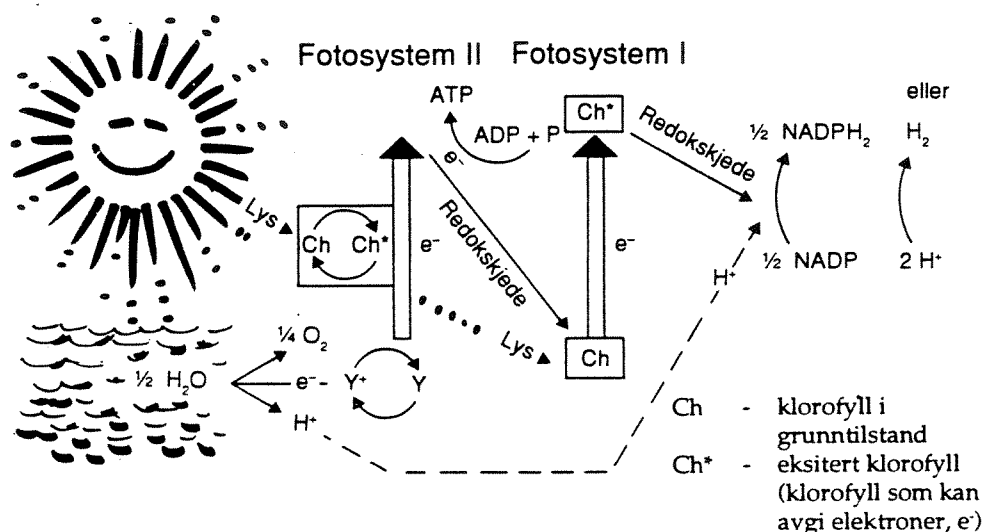
Energiteknologi basert på hydrogen er i de siste årene kommet svært langt. Det er i dag ingen egentlige hindringer i veien for å benytte hydrogen som et drivstoff. En vanskelighet synes å være selve lagringen. Å komprimere og kjøle ned gassen til flytende form er både kostbart og energikrevende. Løsningen kan ligge i at visse metaller og legeringer kan ta opp og lagre hydrogen (f.eks. palladium og noen legeringer av magnesium og andre metaller). Utviklingen av metallhydridbatterier er i rivende utvikling.

Ved siden av den direkte fremstillingen av hydrogengass er også elektrolyse av vann av interesse, fordi det er en prosess som kan gjøres 80–90 % effektiv¹.

FOTOSYNTESEN

Denne velkjente biologiske prosess er den mest omfattende biokjemiske prosess på jorden. Den består av en serie koordinerte biofysiske og biokjemiske prosesser i celler med spesielle pigmenter som kalles klorofyll. Fotosyntesen innebærer absorpsjon av fotoner fra sollyset, utvikling av oksygen fra vann (H₂O) og fører frem til innebygging av

¹ Med effektivitet i denne artikkelen menes forholdet mellom lagret energi i produktet og energien som går inn i prosessen.



Prinsippskisse for elektrontransport i fotosynten.

Figur 1. Prinsippskisse for elektrontransport i fotosynteseprosessen. I fotosystem I og II eksiteres klorofyllmolekyler. Utviklingen av oksyngengass fra vann skjer i forbindelse med fotosystem II. I fotosystem I dannes ATP som benyttes i oppbyggingen av organisk materiale. NADPH₂ som energirikt sluttprodukt er viktig for produksjonen av hydrogengass.

karbon i organisk materiale fra karbondioksid (CO₂).

Fotosynteseprosessen er skjematisk vist i figur 1; et foton absorberes av et klorofyllmolekyl i fotosystem II hvor oksyngengass utvikles. Her inngår et hittil ukjent stoff som kalles Y i figuren. Dette etterfølges av en serie med kjemiske reaksjoner i en såkalt redokskjede. I fotosystem I absorberes også et foton og det dannes ATP (adenosintrifosfat) som er viktig for oppbyggingen av organisk materiale i cellene. Legg merke til hvordan elektroner transporteres i prosessen: det er de kjemiske reaksjonene (redokskjedene) som transporterer elektroner. Til slutt dannes NADPH₂ (nikotinamidnukleotidfosfat) som energirikt produkt. Opptaket og omsetningen av CO₂ er knyttet til dette.

Selve fotosynteseprosessen er lokalisert til membransystemer som kalles thylakoider. For alle typer planter (også for alger) gjelder det at en effektiv absorpsjon oppnås ved en

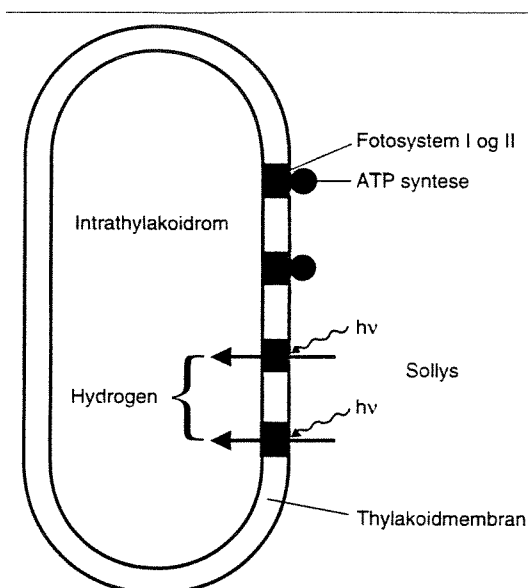
lagdelt struktur av thylakoider. Denne lagdelingen øker sannsynligheten for at et passerende foton skal bli absorbert. Figur 2 viser skjematisk funksjoner lokalisert til thylakoidene.

Det er viktig å fremheve at systemene for lysabsorpsjon og ladningstransport er fysisk adskilte i thylakoidene. Og nesten 100 % av fotonene som absorberes frigjør elektroner som kommer til nytte i de kjemiske reaksjonene. Thylakoidene er plantenes «fabrikker» for omdannelse av solenergi til kjemisk energi.

Fotosynteseprosessen er nå faktisk blitt en veiviser i solenergiforskningen, og thylakoidene har på flere måter stått som modell for en ny generasjon solceller til produksjon av elektrisk strøm.

BIOFOTOLYSE AV VANN

Spalting av vann til oksygen og hydrogen ved hjelp av lysenergi kalles fotolyse. Under



Figur 2. Skjematiske skisse av en thylakoidstruktur. Merk at hydrogen skilles ut i det intrathylakoidrom.

påvirkning av UV-stråler vil vann til en viss grad spaltes til sine enkelte bestanddeler, noe det synlige sollys ikke kan gjøre. Men ved hjelp av klorofyllmolekylene kan også energien i den synlige del av lysspekteret utnyttes til spaltning av vann ved biofotolyse.

Fotolytisk spaltning av vann er egentlig det første trinn i plantenes fotosyntese. Det er denne egenskapen som nå blir utforsket og som gir en mulighet for produksjon av hydrogen-gass.

Hvordan biofotolytisk spaltning av vann finner sted, er ennå ikke forstått i alle enkeltheter. Det er imidlertid kjent at lysenergien ikke direkte påvirker vannmolekylene, men absorberes i klorofyllet. Sammenfattende kan biofotolyse av vann via fotosynteseprosessen betraktes som å ha to funksjoner:

- fremskaffe kjemisk energi (lagret i form av ATP) i organiske forbindelser
- fremskaffe hydrogen (via NADPH_2).

Begge disse funksjonene benyttes ved produksjonen av hydrogen-gass. Blågrønn-

alger/ alger utgjør fabrikken, sollys energi-grunnlaget og vann er råstoffet. På grunn av sine fysiologiske forutsetninger er blågrønn-algene fordelaktige når det gjelder hydrogen-gassproduksjon basert på hele celler.

Dannelsen av hydrogen- og oksygen-gass ved fotosyntese er spesiell ved at biomasse ikke blir forbrukt ved omdannelsen av energi. I denne sammenheng er prosessen en parallell til den fotoelektrokjemiske spaltningen av vannmolekylet (se nedenfor).

Funksjonelle bioreaktorer for hydrogen-gassproduksjon består av dyrknings-systemer for aktuelle mikroalger ved siden av opp-samlingsenheter for hydrogen-gassen. Avhengig av organismetype og tekniske løsninger, kan produksjonen gjennomføres som en ett-trinns eller to-trinns operasjon.

Størrelsesorden av hydrogen-gassproduksjonen er f.eks. rapportert å kunne være 1 ml hydrogen-gass per ml organismekultur (tett løsning) per døgn. I praktiske forsøk – laboratorium og utendørs anlegg – er det opp-nådd en produksjon tilsvarende 40 μl per mg tørrvekt organismer per time kontinuerlig over en periode på 18 døgn. Dette er mengder som er av praktisk interesse.

Internasjonalt satses det på forskning for å kunne utnytte solenergi ved biofotolyse. Men noe praktisk system for gassproduksjon er ennå ikke utviklet. Aktuell forskning konsentrerer seg om å finne egnede kloner av organismer, foreta genetisk manipulering av enzymprosessene og å utvikle metoder der man tar ut selve thylakoidene (immobiliserte celler).

TRADISJONELLE SOLCELLER

Dagens solcelleteknologi er basert på såkalte halvledere, vanligvis silisium. En halvleder kjennetegnes ved at den har elektriske egenskaper som ligger midt mellom ledere og isolatorer. En vanlig solcelle lages ved å koble sammen to stykker silisium med for-

NATUREN SOM VEIVISER

skjellige egenskaper (såkalt p-n kobling). Utsetter man denne koblingen for sollys oppstår en elektrisk spenning i grenseområdet, og man får en elektrisk strøm.

I denne prosessen vil et elektron bli frigjort i halvledermaterialet, og samtidig dannes det et positivt ladet hull («fravær av elektron») som teoretisk betraktes som en positivt ladet partikkel. De sterke elektriske feltene i koblingen skiller nå elektroner og hull slik at en strøm er mulig.

Et svakt punkt – praktisk vurdert – er at elektronene har lett for å falle tilbake i hullene. Problemet kan imidlertid reduseres ved å benytte svært rene materialer. Slike materialer er kostbare og er en vesentlig grunn til de høye prisene på dagens solceller.

Ved en hensiktsmessig sammenkobling av solceller som er forbundet med to elektroder, kan man oppnå en strøm og en spenning som er velegnet for elektrolyse av vann. Hydrogen vil utvikles ved den ene elektroden og oksygen ved den andre (i gassform).

FOTOELEKTROLYSE AV VANN

En variant av solcelledrevet elektrolyse er å benytte en halvleder i direkte kontakt med en vandig løsning av en elektrolytt. Sollyset som treffer halvlederoverflaten resulterer i

par av elektroner og hull som skilles ved sterke elektriske felter i grenseområdet. Utviklingen av hydrogen- eller oksyngengass skjer på selve halvlederoverflaten. Benyttes en p-type halvleder utvikles hydrogengass på halvlederelektroden og oksyngengass på en metallelektrode koblet til halvlederelektroden. Benytter man en n-type halvleder er det motsatte tilfelle.

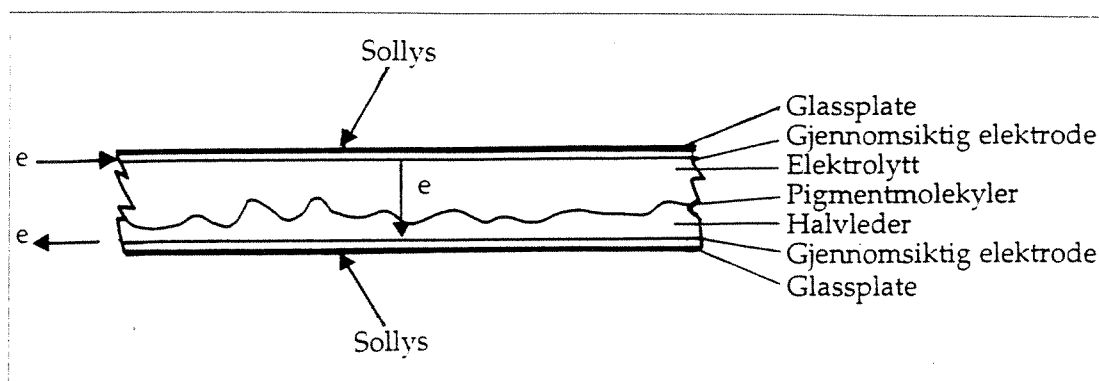
Som for vanlige solceller skjer selve absorpsjonen av sollyset og transport av ladning i det samme medium, nemlig halvlederen. For å hindre elektronene i å falle tilbake i hullene, trengs igjen svært rene (og dyre) materialer. Den direkte kontakten mellom halvleder og elektrolytt fører også til problemer, blant annet knyttet til forvitring av selve elektroden. Men disse vanskelighetene er i prinsippet løsbare. I en del eksperimenter er det oppnådd høy effektivitet i omdannelsen av vann til hydrogen- og oksyngengass (se tabell 1). Det må imidlertid bemerkes at dette er i liten skala, og ved bruk av dyre materialer.

EN NY GENERASJON SOLCELLER

Vi ser at de forskjellige metodene for utnyttelse av solenergi har visse likhetstrekk med fotosynteseprosessen. Dette er mest åpenbart for biofotolysen. Prosessene som involverer halvledere skiller seg fra fotosyntesen

Tabell 1. Teoretisk effektivitet og resultater oppnådd i eksperimenter. For hydrogen og oksygen fra vanlige solceller og «nye» solceller er det regnet med en effektivitet i elektrolyseprosessen på 80–90 %.

Prosess	Fotosyntese	Biofotolyse	Vanlige solceller	Fotoelektrolyse	«Nye» solceller
Teoretisk	26 %	38 %	30 %	30 %	30 %
Eksperimentelt ved produksjon av					
– organisk materiale	< 5 %	< 5 %	–	–	–
– hydrogen og oksygen	–	12 %	8–13 %	10–15 %	8–13 %
– elektrisitet	–	–	10–15 %	–	10–15 %



Figur 3. Prinsippkisse for en ny generasjon av solceller som viser hvordan elektroner transporteres. Legg merke til at konstruksjonen kan høste lys fra begge sider.

ved at lyset absorberes og ladning transporteres på samme sted. Dette er ufordelaktig som vi har sett.

En ny type solceller til å produsere strøm er nå under utvikling internasjonalt, ledet av sveitsiske forskere. Man bruker her et pigmentmolekyl som lysabsorbator. Dette molekylet er organisk, men inneholder metallatomer (ruthenium) som bidrar til å stabilisere det når et elektron avgis på grunn av det absorberte sollyset. Pigmentmolekylene er festet på et halvledermateriale, titandioksid. Halvlederen fungerer kun som en ladningstransportør, og hull er ikke involvert i prosessen. Dette gjør at man ikke har noe krav om spesielt rene materialer, og titandioksid er i seg selv et billig materiale.

Halvlederen er i kontakt med et tynt, gjennomsiktig elektrisk ledende lag som er festet på en glassplate. Over pigmentmolekylene er det en elektrolytt (vandig løsning) som sørger for å fylle på med elektroner fra en mot-elektrode ettersom pigmentmolekylene avgir elektroner. Dette skjer ved hjelp av en syklisk kjemisk reaksjon i elektrolytten. Mot-elektroden er også laget av et tynt gjennomsiktig elektrisk ledende materiale festet på en glassplate. Prinsippene for denne cellen og for ladningstransporten er vist i figur 3.

Et problem man har stått overfor i utvik-

lingen av disse cellene er at pigmentmolekylene absorberer svært lite av solstrålingen. Naturen har løst dette blant annet med lagdelingen av thylakoidene. På samme måte løser man problemet her. Istedenfor et lag med pigmentmolekyler kan man effektivt sett få opptil 1 000 lag ved å plassere molekylene på halvlederpartikler. Disse partiklene er i kontakt med hverandre og leder elektronene ned mot den ledende filmen. Disse partiklene er meget små, og laget med halvlederpartikler er totalt sett svært tynt. På denne måten kan man høste nesten alt sollyset, og i eksperimenter har man oppnådd effektiviteter som er tilnærmet like høye som for vanlige solceller (se tabell 1).

De nye solcellene vil – i likhet med fotosynteseprosessen – dessuten fungere godt også i diffust sollyst (overskyet vær). Dette er imidlertid ikke tilfelle for tradisjonelle solceller.

Mye tyder på at disse cellene vil bli tilgjengelige om ikke altfor mange år. Interesserte industrikonsern antyder at prisen kan komme ned i en femdel av prisen på dagens solceller. Dette medfører i så fall at store anlegg med solceller kan levere strøm til en konkurransedyktig pris. En slik løsning ville være å foretrekke fremfor elektrisk strøm fra kullkraftverk og kjernekraftverk.

NATUREN SOM VEIVISER

VIDERE LESNING:

Grätzel, M. (1993). Low-Cost Solar Cells. *The World & I*, February.

Skulberg, O.M. (1992). Hydrogen som energibærer. Biotfotolytisk produksjon av hydrogen med bruk av blågrønnalger / alger. Norsk institutt for vannforskning, Oslo, ISBN 82-577-2198-0.

Skulberg, R. og Skulberg, O.M. (1990). Forskning med algekulturer. NIVAs kultursamling av alger. Norsk institutt for vannforskning, Oslo, ISBN 82-577-1743-6.

Bergene, T. (1992). Hydrogen production

from Solar Energy; A Review of Photolysis. University of Oslo Report, UiO/PHYS/92-17/1992.

Bergene, T. (1993). Sollyset som hydrogenprodusent. *Teknisk Ukeblad*, 2, 17-18.

Ormerod, J. G. (1992). Physiology of the photosynthetic procaryotes. «Photosynthetic procaryotes» Mann, J. G. og Carr, N. G. (red.), Plenum Press, New York, 93-120.

Serpone, N. og Pelizzetti, E. (1989). Photocatalysis. John Wiley & Sons, New York.

4.5 Biophotolysis, hydrogen production and algal culture technology.

Publikasjon:
NATO ASI Series,
Kluwer Academic Publishers.
Dordrecht, in press (1995).

BIOPHOTOLYSIS, HYDROGEN PRODUCTION AND ALGAL CULTURE TECHNOLOGY

OLAV M. SKULBERG

Norwegian Institute for Water Research

P.O. Box 173 Kjelsås

N-0411 Oslo, Norway.

KEYWORDS/ABSTRACT: Hydrogen / biophotolysis / organisms / processes / algal culture technology / research needs.

In this essay the importance and place of biophotolysis in the hydrogen energy system is described. The biophotolysis of water is achieved by two biochemical processes carried out by the activity of chlorophyll containing reaction centres coupled to hydrogenase and nitrogenase. Microalgae belonging to the classes Chlorophyceae and Cyanophyceae can produce molecular hydrogen by the decomposition of water using solar energy. Among Anoxyphotobacteria organisms of the families *Chromatiaceae* and *Chlorobiaceae* are also used for the bioengineering development of biophotolysis. A review is presented of the organisms and the processes involved in the context of their applications for algal culture technology.

1. Introduction

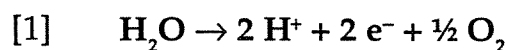
Supply of energy from the sun offers fascinating perspectives for the future of mankind. The sun radiates to the earth in half an hour that quantity of energy, which is annually used in the form of primary energy throughout the world. The solar hydrogen cycle (Johansson et al. 1993) opens the biggest theoretical range of possibilities for the direct exploitation of insolation. Hydrogen is close to being the ideal energy carrier for the purpose, and is potentially the least polluting fuel (Ogden & Nitsch 1993). Biophotolysis of water provides a means for the capture and utilization of solar energy on a global scale. The practical and economical technology for converting the

absorbed and hydrogen-stored energy into electricity or fuel will in the proximate future have a profound impact on world energy availability and economics.

2. Biophotolysis - the Process

Photochemical reactions are initiated by the absorption of energy in the form of radiation (infrared, visible or ultraviolet). The process by which a photochemical reaction is carried on is designated photolysis. Photochemical processes are sometimes extremely efficient in the conversion of light energy into chemical energy.

In photosynthesis in green plants, light energy is converted into stored chemical energy by the production of cellular constituents from carbon dioxide and water. The process is initiated with the breaking of the stable bond between hydrogen and oxygen in the water molecule by radiant energy in the primary photochemical reaction (Brody & Brody 1962):



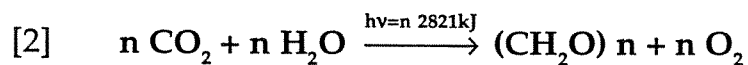
The water molecule can not - under usual conditions - be cleaved directly into H- and OH-radicals by the action of sunlight. A photodissociation of this type requires a high-energy radiation of at least 114 kcal per Einstein. (1 Einstein = 1 mole of quanta, i.e. 6×10^{23} quanta; Giesel & Schilling 1982). This corresponds to a wavelength of 260 nm. Photodissociation requires this or even shorter wavelengths if no suitable sensitizer is present. Radiation of these wavelengths are, because of their high energy content fatal for living cells (Hurlbut 1976).

Light energy is a flow of photons whose energy content is inversely related to the wavelength of the radiation. Photosynthetically active organisms (Ormerod 1992) have acquired appropriate pigments to enable them to use the biologically less dangerous part of the solar spectrum for the cleavage of water. The energy of effective red quanta amounts to about 40 kcal per Einstein. In this case, more than one quantum is required to split one molecule of water, in contrast to the photodissociation of water by ultraviolet radiation.

The various kinds of photosynthesis among higher plants and microorganisms show common fundamental features. The structural and functional basis of the physiological process has been intensively studied (Richter 1978). The series of events takes place in a lipid bilayer membrane - the thylakoid. Special pigment - protein complexes known as antennae, are situated on the surface of or in the membrane and capture light energy. By resonance the energy is transferred to reaction centres (Reed & Clayton 1968) where the energetically decisive photochemical reactions take place. By combining photochemically passive light-harvesting chlorophylls with

more active reaction centre chlorophylls, the phototrophic organisms have achieved an efficiency of the initial reactions of photosynthesis of 50-70% over a large range of intensities of incident solar radiation.

Chlorophyll molecules inside the reaction centres become activated by the transferred energy from the antennae. They form powerful reducing agents. High-energy electrons are donated to a series of electron and hydrogen carriers in the thylakoid. A charge separation across the membrane is thus established. In accordance with the vectorial nature of oxygenic photosynthesis, the lumen side (inside) of the thylakoid becomes positive charged relatively to the stroma side (outside). This energy-rich state is the chemical energy source for the overall reactions of photosynthesis.



Photosynthesis is interpreted as a two stage process. The first stage produces a potential or voltage, while the second stage is a result of chemical reactions driven by this potential, and resulting in the formation of high energy molecules such as adenosintriphosphate (ATP) and nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADPH₂).

In the reaction sequence of photosynthesis there are three cardinal sites from which energy might be obtained for technological purposes:

- The initial harvesting of the solar radiation with the converting of light energy into a voltage.
This process is very efficient on a per photon basis. But the scale of this process is in the microdimension, and the pigment protein complexes involved are only stable *in vivo* (Richter 1978).
- The harvesting of plant material and the organic substances synthesized by phototrophic organisms.
This source of energy is widely used (Hall et al. 1993). But when burned as fuel the material produces carbon dioxide and other polluting substances.
- The harvesting of by-products of photosynthesis.
Some microorganisms can use light energy to form hydrogen (Mitsui et al. 1983). This process is the most promising for the future development of energy production on a

practical scale. However large surface areas will be required to produce useful quantities of energy.

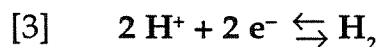
When considering the question of possible photobiological systems for producing energy on a commercial scale, two options are therefore in forefront.

The first is to develop a system that mimicks the charge separation reaction of photosynthesis for use in a more efficient new generation solar cells (Porter 1989, Bergene & Skulberg 1994). Cyanophytes can be suitable mediators in the conversion of solar energy into electricity in fuel cells. For example intact living films of *Phormidium* sp. and *Mastigocladus laminosus* immobilized on SnO₂ semiconductor electrodes are capable of light-dependent electron transfer to the electrode (Ochiai et al. 1983). Other fuel cells using cyanophytes have been developed in which the electrical current is dependent on endogenous glycogen reserves and light (Tanaka et al. 1988).

The second option is to harness the ability of photosynthetic microorganisms to support light-driven hydrogen production (Greenbaum 1991, Markov et al. 1993). This solution is definitely the most promising as a technology to generate energy on a global, viable scale. This will be discussed in the following pages.

3. Photobiological Hydrogen Production

A variety of microorganisms can evolve molecular hydrogen according to the reaction:



Two types of enzymes form the basis for the production of hydrogen at the expense of light energy. They are respectively hydrogenase and nitrogenase (Cammack et al. 1985, Schlegel 1985). Hydrogenase activity is present in most prokaryotic and eukaryotic microalgae and anoxyphotobacteria. Nitrogenase activity is present in e.g. prokaryotic microalgae (cyanophytes) and photosynthetic bacteria.

The hydrogen-producing systems accept electrons from electron donors which are thereby oxidized in the process. For any commercial application a cheap electron donor is essential. Water is ideal, but also various industrial waste products with negative cost are suitable (e.g. organic wastes, sodium sulphide).

3.1. HYDROGEN PRODUCED BY THE ACTIVITY OF HYDROGENASE.

Solar energy drives the light-harvesting, photochemical and electron transport systems of the photosynthetic reaction in green algae (e.g. species of *Chlamydomonas* and *Scenedesmus*). Under normal, aerobic conditions, NADPH₂ transports reducing equivalents into the Calvin cycle for the enzymatic reduction of atmospheric carbon dioxide. But in a carbon dioxide-free anaerobic atmosphere, green algae are capable of synthesizing hydrogenase and evolving molecular hydrogen (Gaffron & Rubin 1942). In this case the water molecule is split into H⁺ and O₂, and the electrons are carried through the two photosystems involved. The reduced electron carriers are then reoxidised by hydrogenase, and hydrogen gas is formed.

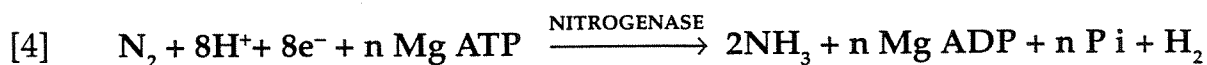
There are different types of hydrogenase present in the relevant microorganisms (Cammack et al. 1985, Serebriakova et al. 1994). They can be categorized into three groups:

- uptake-hydrogenase. This enzyme catalyses the consumption of hydrogen in the cells
- reversible hydrogenases. These evolve or consume hydrogen depending on the presence of specific electron donors or acceptors
- nitrogenase-associated hydrogenase. The irreversible evolution of hydrogen is made possible by the acting of this enzyme group.

Most hydrogenases are intrinsic membrane proteins. They can be isolated and purified from many bacteria. They are iron-sulphur proteins (FeS), with molecular weights in the range of 65-67, 000 . Regulation of the synthesis of hydrogenase has been studied in a few cases (e.g. *Rhodobacter capsulatus*). The genetics of hydrogenases in photosynthetic bacteria are at present being only marginally studied (Tandeau de Marsac & Houmard 1987, Saunders 1992).

3.2. HYDROGEN PRODUCED BY THE ACTIVITY OF NITROGENASE.

Nitrogenase is the key enzyme for the ATP-dependent reduction of molecular nitrogen to ammonia (nitrogen-fixation):



Identification and isolation of nitrogenase have been achieved from several prokaryotic organisms, both among chemoheterotrophic bacteria (Scotobacteria, e.g. *Azotobacter*), phototrophic bacteria (Anoxyphotobacteriae, e.g. *Rhodospirillum*) and cyanophytes (Oxyphotobacteriae, e.g. *Anabaena*). The enzyme is structurally composed of a larger protein moiety and a smaller one (Schlegel 1985, Van Baalen 1987), both of which are essential for the activity. An electron donor, ATP and Mg^{2+} are required for the reduction of N_2 or other appropriate substrate under anaerobic conditions. Nitrogenase is particularly sensitive to oxygen. Preparations of nitrogenase are inactivated in the presence of oxygen even though they originate from aerobic organisms (e.g. *Azotobacter*).

The production of hydrogen occurs through the action of nitrogenase (Ormerod et al. 1961). In the absence of nitrogen can the enzyme reduce several compounds including protons. In the latter case hydrogen gas is produced:



The physiological mechanism of action is still under scientific investigation (Stal 1988).

Although the regulation of nitrogenase is associated with end-product inhibition, which causes repression of enzyme activity, it is important to note that the reaction is not affected by the accumulation of hydrogen gas. The availability of fixed nitrogen, reductants and light intensity all influence the regulation of nitrogenase, and the activity is therefore modulated by several environmental factors.

The genetics of nitrogenase have been intensively studied (Saunders 1992).

3.3. COMPARISON OF HYDROGENASE AND NITROGENASE FOR PHOTOBIOLOGICAL HYDROGEN PRODUCTION

The lysis of water via hydrogenase using cyanophytes for example, is an attractive process, provided that solar energy could be used. But hydrogenases and their electron donors are particularly unstable. The catalytic activity of hydrogenase is blocked by molecular oxygen which is an unavoidable end-product of the water photolysis reaction itself. In addition the enzyme is inhibited by hydrogen, such that as little as one atmosphere pressure of molecular hydrogen completely stops further hydrogen evolution (Lambert & Smith 1981). These problems are at present setting limitations for photobiological systems employing hydrogenase. There is a need to investigate more the structure and catalytic mechanisms of hydrogenase (Smith et al. 1992).

The use of nitrogenase for hydrogen production has been investigated for applied purposes. Relevant photosynthetic prokaryotes can utilize solar energy over a wide spectral range to produce the energy for nitrogenase activity. Fortunately the nitrogenase reaction is not subject to end-product repression by molecular hydrogen. Thus hydrogen gas evolution can continue even at one atmosphere hydrogen or more. However some sources of fixed nitrogen (e.g. NH_3) severely inhibit nitrogenase and so hydrogen production.

The cost effectiveness of using nitrogenase for commercial production of hydrogen will depend above all on the selection of suitable mutants of relevant organisms, and the construction of genetic modifications, based on new insights into prokaryotic gene organization and expression (Hunter & Mann 1992, Smith et al. 1992).

4. Organisms for Experimentation on Practical Hydrogen Production

Miroorganisms with the ability to evolve molecular hydrogen (Table 1) are physiological specialists with potential for industrial applications (Mann & Carr 1992). Their exploitation for biotechnology made possible through recent progress in molecular biology and genetics. Such organisms are in the forefront of microbiological and biochemical research because of their intrinsic interest.

Hydrogenase activity has been detected in a variety of eukaryotic algae (Kessler 1974, Harris 1989) and prokaryotes (Schlegel & Schneider 1978, Cammack et al. 1985). Among eukaryotic algae both unicellular and multicellular types possess hydrogenase. But only unicellular algae are capable of catalyzing the hydrogen-related reactions connected with evolution and consumption of molecular hydrogen. The photoevolution of hydrogen has not been demonstrated experimentally in macroscopic algae. Important examples of chlorophytes used for experimental purposes in research on photoproduction of hydrogen are listed in Table 2.

In cyanophytes, hydrogen metabolism is rather complex (Lambert & Smith 1981). Cultures of N_2 -fixing cyanophytes can under appropriate conditions evolve molecular hydrogen catalyzed by nitrogenase. Enzymes with hydrogenase activity participate simultaneously (Cammack et al. 1985, Rao & Hall 1988):

- nitrogenase, which catalyzes H_2 evolution
- uptake-hydrogenase, which provides reductant for electron transport in the membrane

Table 1. Taxonomy and properties of photosynthetic microorganisms used in hydrogen production studies.

Common names	Systematic designation	Photosystem type ¹⁾	Nature of metabolism	Substrate or electron donor
Green algae / chlorophytes	Eukaryotae: Chlorophyceae Mattox and Stewart 1984	PS I and PS II	Photolithotrophic Aerobic	Water
Blue green algae / cyanophytes / cyanobacteria	Prokaryotae: Oxyphotobacteria Gibbons and Murray 1978	PS I and PS II	Photolithotrophic Aerobic Facultatively anaerobic	Water
Purple and green bacteria / photosynthetic bacteria	Prokaryotae: Anoxyphotobacteria Gibbons and Murray 1978	PS I or PS II	Photoorganotrophic Anaerobic Facultatively aerobic	Organic substrate Hydrogen sulphide

¹⁾ PS I, i.e. photosystem I, reaction centres operating in a strongly electronegative redox range

PS II, i.e. photosystem II, reaction centres operating in a less strongly electronegative redox range.

Table 2. Major microorganisms being used for biotechnological research on hydrogen production.

Chlorophytes ¹⁾	Cyanophytes ¹⁾	Photosynthetic bacteria ²⁾
<p><i>Chlamydomonas reinhardtii</i> Dang.</p> <p><i>Chlorella vulgaris</i> Beij.</p> <p><i>Scenedesmus obliquus</i> (Turp.) Kütz.</p>	<p><i>Anabaena cylindrica</i> Lemm.</p> <p><i>Anabaena flos-aquae</i> Bréb. ex Born. et Flah.</p> <p><i>Anabaena variabilis</i> Kütz. ex Born. et Flah.</p> <p><i>Chlorogloea fritschii</i> de Mitra</p> <p><i>Fischerella muscicola</i> (Thuret) Gom.</p> <p><i>Leptolyngbya laminosa</i> (Gom.) Anagn. & Kom.</p> <p><i>Mastigocladus laminosus</i> Cohn</p> <p><i>Nostoc muscorum</i> Ag. ex Born. et Flah.</p> <p><i>Pseudanabaena limnetica</i> (Lemm.) Kom.</p> <p><i>Synechococcus elongatus</i> Näg.</p>	<p><i>Rhodobacter capsulatus</i> (Molisch) Imhoff, Trüper & Pfennig</p> <p><i>Rhodobacter sphaeroides</i> (van Niel) Imhoff, Trüper & Pfennig</p> <p><i>Rhodospirillum rubrum</i> (Esmarch) Molisch</p> <p><i>Thiocapsa roseopersicina</i> Winogradsky</p>

¹⁾ Süßwasserflora von Mitteleuropa (Ettl et al. 1994).

²⁾ Bergey's Manual of Systematic Bacteriology (Staley et al. 1989).

- a soluble hydrogenase, which catalyzes H_2 evolution or H_2 consumption when provided with relevant electron donors or acceptors.

The cyanophytes include many species that carry out the reduction of the dinitrogen molecule to ammonia (Stewart 1980, Van Baalen 1987). Selected physiological strains of laboratory cultured cyanophytes have been preferred for experiments with photoevolution of hydrogen (Skulberg & Skulberg 1990). Examples are listed in Table 2.

The N_2 -fixing photosynthetic bacteria carry out H_2 evolution utilizing a wide spectrum of soluble organic substrates. In these organisms nitrogenase is not protected in specialized cells (e.g. heterocysts), and the photoproduction of molecular hydrogen must be performed under anaerobic conditions. They are unable to use water as an electron donor. Only a minority of species in this extremely heterogeneous eubacterial group (Pfennig 1977) have been experimented on as candidates for practical hydrogen production. However, the results so far indicate their many advantages for the purpose. Examples of relevant organisms are listed in Table 2.

5. Algal Culture Technology and Hydrogen Production

The basic knowledge about photosynthetic microorganisms make possible the functional operation of bioreactors for algal culture (Pirt et al. 1983).

Microalgae have so far scarcely been commercially exploited, in contrast to macroalgae (Lembi & Waaland 1988). Several advantages of culturing microalgae for economic purposes are readily recognizable, e.g.:

- cultivation of microalgae represents an efficient biological system for utilizing solar energy to produce organic matter (Zaborsky 1982)
- population density of the culture may be readily adjusted for optimal utilization of intense light irradiance (Grobbelaar 1982)
- the life cycle of relevant microalgae is completed within hours, making selection and improvements (genetic recombination) in the species relatively easy. This property is particularly at hand for the prokaryotes, a feature which will in time become of cardinal importance (Richmond 1988)

- the microalgae provide a range of primary and secondary metabolites of vital interest for mankind (Benemann 1989)
- the possibility of harvesting hydrogen as a by-product of photosynthesis is promising (Mitsui et al. 1983).

Microalgae are sources of many useful products, including hydrogen. Extensive research has taken place during the past two decades in the relevant fields of biotechnology. Many laboratories have initiated experimental work on the use of clones from algal culture collections for purposes of this kind (Kumazawa & Shimamura 1993). Properties and products of selected strains have been investigated. The algae may be used for food or fodder. Some strains have very high contents of proteins, vitamins and other essential growth factors. Vital pigments of current interest are produced, in particular carotenoids with provitamin-A activity, and astaxanthin (Borowitzka & Borowitzka 1988). Some cyanophyte strains produce substances of potential pharmaceutical interest (e.g. antibiotics). These examples are only a few of the possible applications of algal cultures for economic development (Gudin & Thepenier 1986, Kerby & Rowell 1992).

The basic concept is the development of an integrated system using algal culture technology for the combined production of biomass by nitrogen fixing microorganisms, utilizing their photobiological hydrogen production and properties for the biosynthesis of various useful metabolites (Skulberg 1994).

6. Prospects and Perspectives

Light-induced hydrogen evolution in species of green algae and cyanophytes has been investigated in several laboratories (Skulberg 1992). Relatively high rates of hydrogen production for sustained periods of time have been obtained using both indoor and outdoor photobioreactors (Mitsui et al. 1983, Richmond 1992). The quantity of hydrogen obtained is in the order of 25 ml H₂ m⁻² day⁻¹. This is still too low for commercial exploitation.

The results of continuous photoproduction of hydrogen by free-living cells of the anoxyphotobacterium *Rhodospirillum rubrum* indicate better rates. In experiments lasting up to 80 days, with lactic acid-containing waste, the rate of hydrogen production was 65 ml H₂ hour⁻¹ litre culture⁻¹ (Solar Energy Research Institute, Colorado, U.S.A.; pers. comm.). By optimizing

growth conditions, rates up to twice that much could be obtained. For comparison, the minimal rate necessary for large scale production of hydrogen based on a reactor process is stated to be 130 ml H₂ hour⁻¹ litre culture⁻¹ (Zürcher & Bachofen 1979).

A combined use - in separate photobioreactors - of anoxyphotobacteria and oxyphotobacteria should be tried out as a convenient practical solution to produce commercially significant quantities of hydrogen gas. The anaerobically operated photobioreactor produces hydrogen at the expense of a reduced organic carbon source. The carbon dioxide released simultaneously during the production of hydrogen gas, can be removed by growing cyanophytes. The second light-driven reactor with cyanophytes is used for the purpose of effectively cleaning the hydrogen of the accompanying carbon dioxide by converting it into harvestable biomass. The research required to overcome the engineering problems involved may be the most difficult to achieve.

The commercial use of biophotolysis for hydrogen production is today only at the conceptual stage of development, but promising results of fundamental and applied research strongly indicate that the basic requirements of a practical process can be achieved. Considerable costs may be involved in the construction of reactor systems adapted to maintain the producer organisms under optimum conditions. By fruitful combination of scientific research (e.g. genetic and metabolic manipulations of the relevant microbes) and engineering skill (e.g. light concentration and process coupling), resolution of the problems and constraints is getting closer.

The photobiological system implies obvious advantages compared to the conventional chemical or physical technologies (except electrolysis of water based on hydropower) used for hydrogen production. The biological system can be operated at low temperatures (e.g. 10-40°C), the only major input is solar energy and a hydrogen donor (e.g. water), and the process will not produce offending pollutants.

In further development of algal culture technology (Skulberg 1994) a potentially beneficial and economic program of multiple utilization may be realised. Uniformity of reactor equipment and methods for culturing and harvesting can be adopted. Access to a wide spectrum of products of vital human and commercial interest offers economic advantages for the total industrial operation of the photobiological hydrogen production system.

One strategy emerges for future research: Well established experimental plants should be built and operated as forerunners for commercial plants that will be economically attractive and environmentally sound.

7. References

- Benemann, J.R. (1989) 'The future of microalgal biotechnology', in R.C. Cresswell, T.A.V. Rees & N. Shah (eds.), *Algal and Cyanobacterial Biotechnology*, Longman Scientific & Technical, Harlow, pp. 317-337.
- Bergene, T. & Skulberg, O.M. (1994) 'Naturen som veiviser mot morgendagens energisamfunn', *Naturen* 118, 14-19.
- Borowitzka, M.A. & Borowitzka, L.J. (1988) 'Micro-algal Biotechnology', Cambridge University Press, Cambridge, 477 pp.
- Brody, M. & Brody, S.S. (1962) 'Light reactions in photosynthesis', in R.A. Lewin (ed.), *Physiology and Biochemistry of Algae*, Academic Press, New York, pp. 3-23.
- Cammack, R., Hall, D.O. & Rao, K.K. (1985) 'Hydrogenases. Structure and applications in hydrogen production', in R.K. Poole & C.S. Dow (eds.), *Microbial Gas Metabolism*, Academic Press, London, pp. 75-102.
- Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H. & Mollenhauer, D. (1994) 'Süßwasserflora von Mitteleuropa. Cyanophyceae', Band 19, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, (in press).
- Gaffron, H. & Rubin, J. (1942) 'Fermentative and photochemical production of hydrogen in algae', *J. gen. Physiol.* 26, 219-240.
- Giesel, H.B. & Schilling, H.-D. (1982) 'Das kleine Energilexikon', Verlag Glück auf GMBH, Essen, 222 pp.
- Greenbaum, E. (1991) 'Hydrogen production by photosynthetic water splitting', in T.N. Veziroglu & P.K. Takahashi (eds.), *Hydrogen Energy Progress VIII*, Proceedings of the 8th World Hydrogen Energy Conference, Honolulu and Waikoloa, Hawaii, USA, Pergamon Press, New York, pp. 743-754.
- Grobbelaar, J.U. (1982) 'Potentials of algal production', *Water SA* 8(2), 79-85.
- Gudin, C. & Thepenier, C. (1986) 'Bioconversion of solar energy into organic chemicals by microalgae', *Advances in Biotechnological Processes* 6, 73-110.
- Hall, D.O., Rosillo-Calle, F., Williams, R.H. & Woods, J. (1993) 'Biomass for energy: Supply prospects', in T.B. Johansson, H. Kelly, A.K.N. Reddy & R.H. Williams (eds.), *Renewable Energy. Sources for Fuels and Electricity*, Earthscan Publications Ltd, London, pp. 593-651.
- Harris, E.H. (1989) 'The *Chlamydomonas* Sourcebook. A Comprehensive Guide to Biology and Laboratory Use', Academic Press, London, 780 pp.
- Hunter, C.N. & Mann, N.H. (1992). 'Genetic manipulation of photosynthetic prokaryotes', in N.H. Mann & N.G. Carr (eds.), *Photosynthetic Prokaryotes*, Plenum Press, New York, pp. 153-179.

- Hurlbut, J. (1976) 'The Planet we Live on', Harry N. Abrams, Inc., New York, 527 pp.
- Johansson, T.B., Kelly, H., Reddy, A.K.N & Williams, R.H. (1993) 'Renewable Energy. Sources for Fuels and Electricity', Earthscan Publications Ltd, London, 1160 pp.
- Kerby, N.W. & Rowell, P.O. (1992) 'Potential and commercial applications for photosynthetic prokaryotes', in N.H. Mann & N.G. Carr (eds.), *Photosynthetic Prokaryotes*, Plenum Press, London, pp. 233-265.
- Kessler, E. (1974) 'Hydrogenase, photoreduction and anaerobic growth', in W.D.P. Stewart (ed.), *Algal Physiology and Biochemistry*, University of California Press, Berkeley, pp. 456-473.
- Kumazawa, S. & Shimamura, K. (1993). Photosynthesis-dependent production of H₂ by marine N₂-fixing cyanobacterium, *Anabaena* sp. TU37-1', *J. Mar. Biotechnol.* 1, 159-162.
- Lambert, G.R. & Smith, G.D. (1981) 'The hydrogen metabolism of cyanobacteria (blue-green algae)', *Biol. Rev.* 56, 589-660.
- Lembi, C.A. & Waaland, J.R. (1988) 'Algae and Human Affairs', Cambridge University Press, Cambridge, 590 pp.
- Mann, N.H. & Carr, N.G. (1992) 'Photosynthetic Prokaryotes', Plenum Press, London, 275 pp.
- Markov, S.A., Lichtl, R., Rao, K.K. & Hall D.O. (1993) 'A hollow fibre photobioreactor for continuous production of hydrogen by immobilized cyanobacteria under partial vacuum', *Int. J. Hydrogen Energy* 18(11), 901-906.
- Mitsui, A., Philips, E.J., Kumazawa, S., Reddy, K.J., Ramachandran, S., Matsunaga, T., Haynes, L. & Ikemoto, H. (1983) 'Progress in research toward outdoor biological hydrogen production using solar energy, sea water, and marine photosynthetic microorganisms', *Annals N.Y. Acad. Sci.* 413, 514-530.
- Ochiai, H., Shibata, H., Sawa, Y., Shoga, M. & Ohta, S. (1983) 'Properties of semiconductor electrodes coated with living films of cyanobacteria', *Appl. Biochem. Biotechnol.* 8, 289-303.
- Ogden, J.M. & Nitsch, J. (1993). 'Solar hydrogen', in T.B. Johansson, H. Kelly, A.K.N. Reddy & R.H. Williams (eds.), *Renewable Energy. Sources for Fuels and Electricity*, Earthscan Publications Ltd, London, 1160 pp.
- Ormerod, J.G. (1992) 'Physiology of the photosynthetic prokaryotes', in N.H. Mann & N.G. Carr (eds.), *Photosynthetic Prokaryotes*, Plenum Press, New York, pp. 93-120.
- Ormerod, J.G., Ormerod, K.S. & Gest, H. (1961). 'Light dependent utilization of organic compounds and photoproduction of molecular hydrogen by photosynthetic bacteria, relationship with nitrogen metabolism', *Arch. Biochem. Biophys.* 94, 449-463.

- Pfennig, N. (1977) 'Phototrophic green and purple bacteria: A comparative systematic survey', *Ann., Rev. Microbiol.*, 31, 275-290.
- Pirt, S.J., Lee, Y.K., Walach, M.R., Pirt, M.W., Balyuzi, H.H.M., & Bazin, M.J. (1983) 'A tubular bioreactor for photosynthetic production of biomass from carbon dioxide. Design and performance', *J.Chem. Technol. Biotechnol.* 33B, 33-50.
- Porter, G. (1989) 'Solar energy from photochemistry', in J. Barber & R. Malkin (eds.), *Techniques and New Developments in Photosynthesis Research*, Plenum Press, New York, pp. 3-7.
- Rao, K.K. & Hall, D.O. (1988) 'Hydrogenases: Isolation and assay, in L. Packer & A.N. Glazer (eds.), *Cyanobacteria, Methods in Enzymology*, Volume 167, Academic Press, London, pp. 501-509.
- Reed, D.W. & Clayton, R.K. (1968) 'Isolation of a reaction center fraction from *Rhodospseudomonas sphaeroides*', *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 30, 471-475.
- Richmond, A. (1988) '*Spirulina*', in M.A. Borowitzka & L.J. Borowitzka (eds.), *Micro-algal Biotechnology*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 85-21.
- Richmond, A. (1992) 'Mass culture of cyanobacteria', in N.H. Mann & N.G. Carr (eds.), *Photosynthetic Prokaryotes*, Plenum Press, New York, pp. 181-210.
- Richter, G. (1978) 'Plant metabolism. Physiology and Biochemistry of Primary Metabolism', Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 475 pp.
- Saunders, V.A. (1992): 'Genetics of the photosynthetic prokaryotes', in N.H.Mann & N.G. Carr (eds.), *Photosynthetic Prokaryotes*, Plenum Press, New York, pp. 121-152.
- Schlegel, H.G. (1985) '*Allgemeine Microbiologie*', Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 571 pp.
- Schlegel, H.G. & Schneider, K. (1978). 'Hydrogenases: Their Catalytic Activity Structure, and Function', Erich Goltze KG, Göttingen.
- Serebriakova, L., Zorin, N.A. & Lindblad, P. (1994) 'Reversible hydrogenase in *Anabaena variabilis* ATCC 29413', *Arch. Microbiol.* 161, 140-144.
- Skulberg, O.M. (1992) 'Hydrogen som energibærer. Biofotolytisk produksjon av hydrogen med bruk av blågrønnalger/alger', Norsk institutt for vannforskning, Oslo, 27 pp.
- Skulberg, O.M. (1994) 'Oscillatoriale cyanoprokaryotes and their application for algal culture technology', *Arch. Hydrobiol./Suppl., Algological Studies* 75, (in press).
- Skulberg, R. & Skulberg, O.M. (1990) 'Forskning med algekulturer - NIVAs kultursamling av alger. Research with algal cultures. NIVA's Culture Collection of Algae', Norsk institutt for vannforskning, Oslo, 32 pp.

- Smith, G.D., Ewart, G.D. & Tucker, W. (1992) 'Hydrogen production by cyanobacteria', *J. Hydrogen Energy* 17(9), 695-698.
- Stal, L.J. (1988) 'Nitrogen fixation in cyanobacterial mats', in L. Packer & A.N. Glazer (eds.), *Cyanobacteria, Methods in Enzymology, Volume 167*, Academic Press, London, pp. 474-484.
- Staley, J.T., Bryant, M.P., Pfennig, N. & Holt, J.G. (1989) 'Bergey's Manual of Systematic Bacteriology', Vol. 3, Williams & Wilkins, Baltimore.
- Stewart, W.P. (1980) 'Some aspects of structure and function in N₂-fixing cyanobacteria', *Ann. Rev. Microbiol* 34, 497-536.
- Tanaka, K., Kashiwagi, N. & Ogawa, T. (1988) 'Effects of light on the electrical output of bioelectrochemical fuel cells containing *Anabaena variabilis* M-2: mechanisms of the postillumination burst', *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 42, 235-240.
- Tandeau de Marsac, N. & Houmand, J. (1987) 'Advances in cyanobacterial molecular genetics', in P. Fay & C. Van Baalen (eds.), *The Cyanobacteria*, Elsevier, Amsterdam, pp. 251-303.
- Van Baalen, C. (1987) 'Nitrogen fixation', in P. Fay & C. Van Baalen (eds.), *The Cyanobacteria*, Elsevier, Amsterdam, pp. 187-198.
- Zaborsky, O.R. (1982) 'CRC Handbook of Biosolar Resources', Volume 1, Part 1, Basic principles, CRC Press Inc., Boca Rator, 480 pp.
- Zürrer, H. & Bachofen, R. (1979) 'Hydrogen production by the photosynthetic bacterium *Rhodospirillum rubrum*', *Appl. Environ. Microbiol.* 37, 789-793.

5. Sammenfattende vurdering

- **Det ble utført en utdypende studie av blågrønnalger (Oxyphotobacteriae) og fotosyntetiserende bakterier (Anoxyphotobacteriae) anvendt for biofotolytisk produksjon av hydrogen.**
- **Produksjon av hydrogen gass via biofotolyse er den mest realistiske løsning for fremtidig storstilt anvendelse av solenergi til energiformål basert på biologiske systemer.**
- **I et praktisk system for biofotolytisk hydrogenproduksjon vil det være hensiktsmessig å anvende en kombinasjon av reaktorer med anoksyfotobakterier og blågrønnalger.**
- **Forskningssamarbeidet mellom Institutt for energiteknikk, Fysisk institutt - Universitetet i Oslo og NIVA har blitt utviklet positivt videre på dette fagfeltet.**
- **Forberedelser til deltakelse i internasjonale forskningsprosjekter er gjennomført.**
- **Prosjektarbeidet med EMS 30314 er med dette slutført. Videreføring av forskningen med biofotolytisk hydrogenproduksjon vil bli gjort i praktisk og eksperimentell virksomhet knyttet til utvikling av norsk algekulturteknologi.**

6. Henvisninger

- Bergene, T. & Skulberg, O.M. (1994a): Naturen som veiviser mot morgendagens energisamfunn. *Naturen* 118(1):14-19.
- Cammack, R., Hall, D.O. & Rao, K.K. (1985): "Hydrogenases. Structure and applications in hydrogen production", in R.K. Poole & C.S. Dow (eds.), *Microbial Gas Metabolism*, Academic Press, London, pp. 75-102.
- Gaudernack, B. (1994): Minutes from Second Planning Workshop - IEA Hydrogen Programme, Annex 10: Photoproduction of Hydrogen. Institutt for energiteknikk (IFE). Kjeller, 25.3. 1994. 14 pp.
- Greenbaum, E. (1991): "Hydrogen production by photosynthetic water splitting", in T.N. Veziroglu & P.K. Takahashi (eds.), *Hydrogen Energy Progress VII, Proceedings of the 8th World Hydrogen Energy Conference*, Honolulu and Waikoloa, Hawaii, USA, Pergamon Press, New York, pp. 743-754.
- Hall, D.O., Rosillo-Calle, F., Williams, R.H. & Woods, J. (1993): "Biomass for energy: Supply prospects", in T.B. Johansson, H. Kelly, A.K.N. Reddy & R.H. Williams (eds.), *Renewable Energy. Sources for Fuels and Electricity*, Earthscan Publications, Ltd, London, pp. 593-651.
- Norsk institutt for vannforskning (1990): *Forskning med algekulturer*. ISBN 82-577-1743-6. 32 pp.
- Norsk institutt for vannforskning (1994a): *Prosjektsøknad. EMS 30314 Hydrogenproduksjon - Integrrert element i utvikling av norsk algekulturteknologi*. Oslo, 8. januar 1994. 6 pp.
- Norsk institutt for vannforskning (1994b): *NIVAs forskningsvirksomhet innenfor programmet nye fornybare energikilder - algekulturteknologi. Brev til Norges forskningsråd*. Oslo, 9. november 1994. 2 pp.
- Norsk institutt for vannforskning (1994c): *Hydrogenproduksjon - integrrert element i utvikling av norsk algekulturteknologi. EMS 30314*. Oslo, 29.1. 1994. 20 pp.

- Ormerod, J.G. (1992): Physiology of the photosynthetic prokaryotes. In: "Photosynthetic prokaryotes". N.H. Mann and N.G. Carr (eds.), pp. 93-120. Plenum Press, New York.
- Porter, G. (1989): Solar energy and photochemistry. In: J. Barber & R. Malkin (eds.), "Techniques and new developments in photosynthesis research". Plenum Press, New York, pp. 3-7.
- Skulberg, O.M. (1992): Hydrogen som energibærer. Biofotolytisk produksjon av hydrogen med bruk av blågrønnalger/alger. Norsk institutt for vannforskning, Oslo. ISBN 82-577-2198-0. 27 pp.
- Skulberg, O.M. (1994a): Norwegian activities in the task area photobiological hydrogen production. Second Planning Workshop - IEA Hydrogen Programme. Oslo 10.-11. March 1994 - 2 pp.
- Skulberg, O.M. (1994b): Oscillatoriale cyanoprocaryotes and their application for algal culture technology. Arch. Hydrobiol./Suppl. 105, Algological Studies 75:265-278.
- Skulberg, O.M. (1995a): Hydrogenenergisystemet - morgendagens løsning av menneskehetens energiproblemer. Kronikk i "Aftenposten", 6. februar 1995.
- Skulberg, O.M. (1995b): Biophotolysis, hydrogen production and algal culture technology. NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. In press.

NIVA



Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås, 0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00 Fax: 22 18 52 00

ISBN 82-577-2729-6