

総 説

二酸化炭素回収貯留（CCS）における 微生物技術活用の可能性

中村 孝道

公益財団法人 地球環境産業技術研究機構
地球環境産業技術研究所 CO₂貯留研究グループ

(2014年8月28日受付 2014年11月12日受理)

The potential application of microbial technology in CCS sites

Takamichi Nakamura (*Research Institute of Innovative Technology for the Earth CO₂ Storage Research Group, 9-2 Kizugawadai, Kizugawa, Kyoto 619-0292*) *Seibutsu-kogaku* **93**: 82-90, 2015.

It is an established fact that greenhouse gas emissions contribute to global warming. Hence, global reduction in emission levels of these gases, especially, atmospheric carbon dioxide (CO₂) is essential. Carbon dioxide capture and storage (CCS) is the primary technological option to achieve immediate reduction of CO₂ emission into the atmosphere. Deep subsurface environments, such as, saline aquifers, depleted oil and gas reservoirs, and coal beds, are considered as suitable reservoirs for CCS. It is a well-known fact that there are many microbes in subsurface environments. CCS sites have extreme environmental conditions; however, the application of some microbial technologies in CCS sites has been studied in the past decade. It is expected that the application of microbial technology involving biological monitoring, biomineralization, and geo-bioreactors is potentially feasible in CCS sites. In this report, I review developing microbial technologies and prospects for their potential application in CCS sites. In particular, basic studies by Japanese researchers greatly contribute to the development of geo-bioreactor technologies. Further development of these technologies may bring us a step closer to realizing a sustainable low-carbon society.

[Key words: carbon dioxide capture and storage (CCS), application of microbes, biological monitoring, biomineralization, geo-bioreactor]

はじめに

二酸化炭素回収貯留 (carbon dioxide capture and storage, 以下CCS) とは, エネルギー消費に伴い排出されるCO₂を, 大気に放出せずに回収し帯水層などの深部地下環境に隔離することで長期間貯留する技術である。原発事故に起因した火力発電需要の高まりによってCO₂排出量が増加している現況や, 第15回気候変動枠組条約締約国会議 (COP15) において掲げられた, 産業革命以降の平均気温上昇を2°C以内に抑えるという

“2°C目標”の達成がきわめて困難な情勢であることから, 我が国のみならず世界的に早急な大規模CO₂削減が求められている。この問題に迅速対応が可能な技術としてCCSが期待されている。

CCSの実施には帯水層や枯渇油ガス田が適当なサイトとされており, 世界各地でCO₂の深部地下環境への圧入が実施されている (代表例として, 帯水層: In Salah (アルジェリア), 枯渇油田: Weyburn (カナダ), 天然ガス田: Lacq Rousse (フランス) など)。日本においては, 新潟県長岡でのガス田を対象とした実証試験

を経て、苫小牧沖における帯水層を対象とした大規模実証試験が2016年より予定されている。深部地下環境には地下生命圏が存在している事はすでに周知のことであるが、地下に生息する微生物の活用を考慮したCCS関連の技術開発は、数こそ少ないが長年にわたって検討されてきている。CCSの現場においては、特に以下にあげる微生物技術の活用が期待されている。

1. 生物影響評価手法
2. CO₂ 鉱物化技術
3. ジオバイオリアクター

本報では、地下深く高圧環境下である上、高濃度のCO₂にさらされる極限環境の一種（たとえば、長岡におけるCO₂圧入対象層の環境は、深度：-1000 m、圧力：10.8 MPa、温度：48°Cである¹⁾。油ガス田ではより高温環境である場合がある。）であるCCSの現場における微生物技術の活用の可能性に関して、開発の検討が進められている微生物技術例を中心に紹介しつつ、これらの分野の将来を展望したい。

生物影響評価手法

CO₂圧入のフィールド実証試験サイトから得られた地下水の微生物叢解析がいくつか報告されている。帯水層へのCO₂圧入後に*Halomonas sulfidaeris*がほぼ単一の優占微生物として存在する例が報告されている²⁾。*H. sulfidaeris*の代謝経路解析データと地層中の地球化学データから、鉄および窒素代謝を利用して生き残り圧入後の環境に適応したと予想されている。また、著しく微生物数が減少する例が報告されている³⁾。帯水層への圧入前には地下水1 mLあたり10⁶ cells/台であった微生物細胞数が、圧入直後には10³ cells/台に減少したことが観察されている。高濃度のCO₂が存在する貯留層においては、微生物叢への影響は大きいといえる。一方で、圧入前後における微生物量が地下水1 mLあたり10⁶ cells/台が微減であったように大きな変化が見られない場合（ただし、室内再現実験によるデータである）⁴⁾や、圧入終了後の1～3か月後には地下水1 mLあたり10³ cells/台に減少した微生物量が10⁶ cells/台に回復する例が報告されている³⁾。また、高濃度のCO₂に耐性を持つと考えられる*Comamonadaceae*科および*Sphingomonadaceae*科に属する微生物群が支配的な微生物叢への変化⁵⁾が観察されており、深部地下環境に生息する微生物の底力に感心を覚える。

貯留層の劇的な微生物叢変化とその変遷には微生物生態学的大変興味惹かれるところではあるが、社会的に求められるのは環境影響のモニタリングである。現時点においては関連する法令整備が十分でなく、環境影響モニタリングを、どこで、どの手段で実施すべきか明確

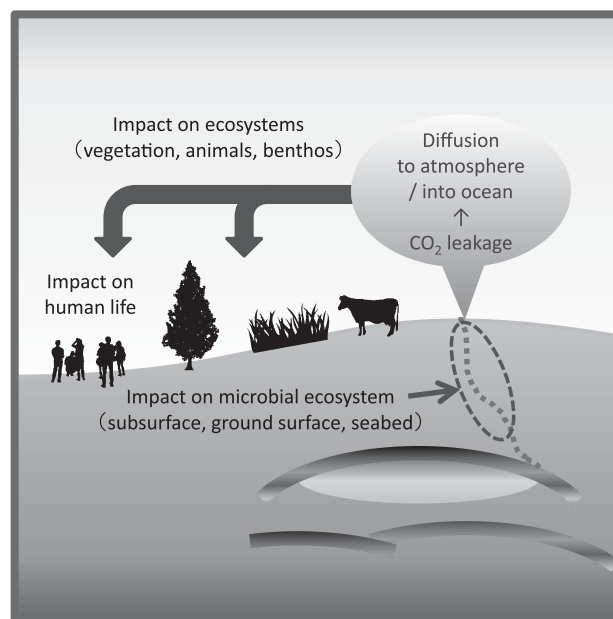


Fig. 1. Schematic representation of the environmental impacts due to CO₂ leakage

な定義はないのが現状であるが、貯留したCO₂が万が一漏出した際の環境インパクトには注視する必要がある（Fig. 1）。日本においてはCO₂貯留層の多くは沿岸域海底下が想定されている。したがって、環境影響のモニタリングは海底面が対象となる可能性が高い。たとえば、大規模実証試験が予定されている苫小牧沖であると、水深50 m以浅程度の海底面である。CO₂濃度の測定にはpCO₂センサーが利用されるが、海水中の酸素濃度、pH、アルカリ度および海流などに大きく影響を受けるため、そもそも正確な値を測定する事自体が困難である。また、海底面における水压の問題により耐圧製の特殊なセンサーが必要な場合も想定される。このように、直接CO₂を測定することが困難なケースが想定されることから、CCSに関連した環境影響のモニタリングの手法として生物学的モニタリングが考えられている⁶⁾。CO₂漏洩の高精度早期警戒の手段としての機能が期待されている。ただし、モニタリング対象が水深数百m以深の深海底域の場合、サンプリングコストの問題から生物学的モニタリングは現実的ではないと考えられる。生物学的モニタリングの初期手段としては植生や小型生物の観察があるが、影響を受ける閾値が大気圧下において数%以上と比較的高いことと、影響が表現されるまでに時間がかかりタイムラグが生じることに欠点がある。より低濃度のCO₂に早期に応答すると考えられる微生物群は、感度の面において非常に優れていると思われる。微生物の挙動を高精度に観察する方法として、マイクロアレイ（Phylochip[®]やGeochip[®]など）の利用や、次世代シーケ

ンサー (NGS) を利用したメタゲノム解析やメタボローム解析が有効であると考えられている⁶⁾。しかし、高精度に微生物叢を観察しただけでは現象を捉えただけに過ぎず、CO₂漏出が与える影響の程度を把握する事はできない。炭素および窒素代謝に関連する機能遺伝子に着目し土壌を対象とした定量PCRによる微生物挙動を観察するという先行例においては、CO₂漏出に影響を受ける可能性が高いと予想した6遺伝子 (*nifH*, *nirS*, *nosZ*, *mcrA*, *rbcL*, *mxoA*) を対象に、CO₂漏出実験中の定量解析を行っている⁷⁾。各遺伝子の発現量の変化を見いだしているが、他の環境影響とCO₂影響を区別することができず、対象とすべき微生物群や代謝経路を絞り込むことはできなかった。また、CO₂分圧 (0.04%, 1%, 5%, 20%, 50%で実験を実施) の変化による硝化反応の観察では、反応阻害は認められるものの原因となる微生物種にまでは踏み込めていない⁸⁾。そこで、漏出箇所と想定される地表面付近の土壌や海底堆積物などを用いて人為的なCO₂暴露試験 (室内模擬または原位置試験) の実施が求められる。1%以上のCO₂分圧下においては、微生物活性に明らかな影響が観察されている⁸⁾。しかし、CO₂分圧 1000 ppm (0.1%) 以下のレベルにおいてすでに微生物叢に影響を及ぼしているものと予想される。たとえば、CO₂分圧 100 ppm (0.01%) ~ 10,000 ppm (1%) の範囲におけるCO₂暴露実験を実施し、微生物叢の変化を詳細に解析するとともに環境影響を詳細に観察し、これらの相関関係を見極めることがまず必要と考えられる。加えて、超高解像度二次イオン質量分析計 (NanoSIMS) を利用した手法⁹⁾や安定同位体標識といった手法によりCO₂を代謝する微生物の観察も大変興味深い結果をもたらすだろう。これらの研究によって影響を受ける微生物種の特定と影響の程度を把握できると考えられる。これらの成果を活用することにより影響微生物種の検出系の構築が可能となり、簡便かつ迅速な微生物影響評価キットの開発につながると考えられる。実現には精力的な仕事が必要になるが、ここ最近のバイオインフォマティクス技術の進歩を見るに実現の可能性はあるものと期待する。

CO₂ 鉱物化技術

CO₂貯留層の適地としては、十分なシール層を有した帯水層などが好ましく、地層的に安定な構造が求められる。CO₂貯留効果は物理学的、地球化学的メカニズムの組み合わせに依存している (Fig. 2, Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (IPCC 編, 2005) を基に作成)。第1に構造的なメカニズムによってCO₂がしっかりと捕捉される (構造トラップ: structural and stratigraphic trapping) が必要であるが、貯留され

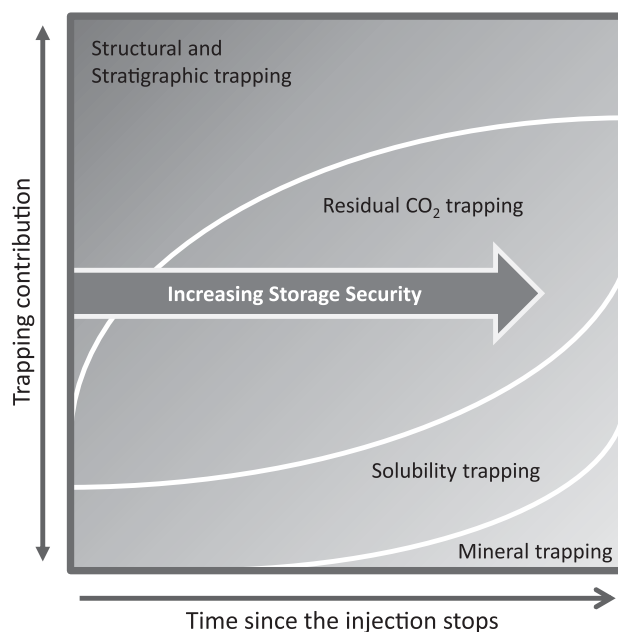


Fig. 2. Storage security in terms of physical and geochemical trapping. Source of the figure: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (2005).

る時間が経過するにしたがい、地球化学的にCO₂の形態が変化すると予想されている。一部のCO₂は地層空隙中に気泡として残留する (残留ガストラップ: residual CO₂ trapping)。地層水に溶解したCO₂は浮力をなくし移行リスクが下がり捕捉効果は高くなる (溶解トラップ: solubility trapping)。さらに、地層中に存在する2価カチオンと反応し鉱物化され、炭酸塩として固定されることで永久的に捕捉される (鉱物トラップ: mineral trapping) と考えられている。しかし、鉱物トラップには1000年以上のいわゆる地球時間を要する上に、部分的な反応に過ぎず捕捉効果の寄与率は低い。

微生物反応による鉱物化反応は、主に地盤改良の分野において開発がなされている。ウレアーゼ活性の高い *Sporosarcina pasteurii* を利用した尿素分解起源CO₂による炭酸カルシウムの析出¹⁰⁾ (式1-2) や酵母を利用した発酵起源CO₂による炭酸カルシウムの析出¹¹⁾ などのメカニズムを利用した、地盤強化に用いるバイオグラウト技術として研究開発がなされている¹²⁻¹⁵⁾。



この反応は、本来微生物反応由来のCO₂の鉱物化であるが、微生物による鉱物化反応が進行することで、地球化学的鉱物化反応が進行しやすい弱アルカリ性の環境が整うことが期待されている。近年、このような微生物

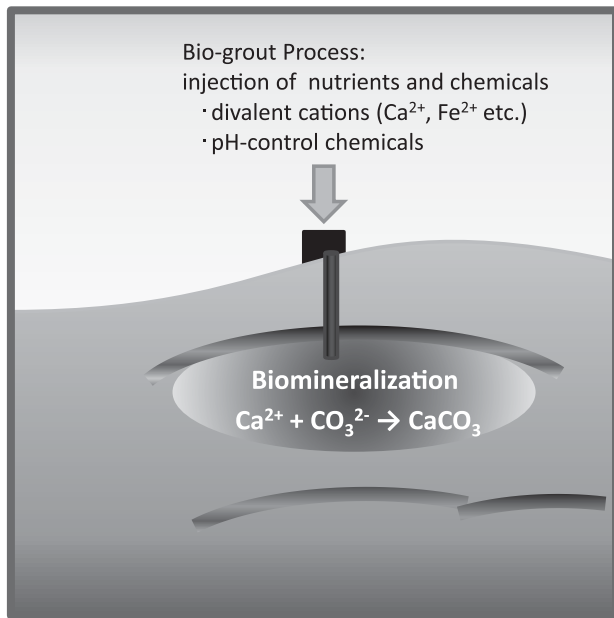


Fig. 3. Schematic representation of microbial enhanced CO₂ mineralization in the CCS site. Extensive security system of CCS is due to microbial induced carbonate precipitation (MICP).

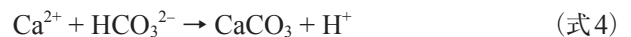
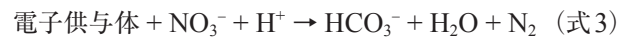
による鉱物化促進技術を活用したCO₂貯留の安定性・安全性を高める技術開発が検討されている (Fig. 3). CCSの現場における鉱物化の効果は、以下にあげる事項が期待されている。

- ・ CO₂自体を固定化し、鉱物トラップによるCO₂捕捉安定性上昇
- ・ 地層内の孔隙を閉塞することでキャップロック層を補強し、構造トラップによるCO₂捕捉安定性上昇
- ・ 鉱物化反応に伴いCO₂を溶解しやすくし、溶解トラップによるCO₂捕捉安定性上昇

これらの効果を活用しCCSにおけるCO₂漏出リスクを低減する安全対策として、CCSの現場を模擬した環境下において、微生物反応による鉱物化反応についての検討がなされている。

CO₂圧入のパイロット試験が実施されている Powder River Basin (Wyoming, USA) の地下水を模擬した人口地下水を作製し、バイアルビン内模擬実験系において尿素分解を起源とした炭酸塩の形成を確認し、CCSの現場において溶解トラップと鉱物トラップの効果を増強する可能性が示されている¹⁶⁾。さらに、よりCCS現場環境に近い実験が実施されている。*S. pasteurii*とカルシウムイオンを含む栄養溶液を圧入することで、貯留層に相当する地層を模擬した砂層カラムや人工的に割れ目を入れた直径74 cmの砂岩コアに対してシーリング効果を発揮することに成功している¹⁷⁾。*S. pasteurii*はバイオフィルムを形成した上で、尿素分解反応による炭酸カル

シウム生成を行っている。その結果、割れ目のある砂岩コアの浸透率 (23,000 mDarcyや2400 mDarcy) を4桁以上のレベルで (100 μDarcy以下) 減少させている。一般に、浸透率がμDarcy以下の泥質岩層が遮蔽層として機能するとされており、この結果でも十分に割れ目のシーリングおよび補強効果があるものと期待される。地盤改良の施工方法としては、*S. pasteurii*を大量培養して対象工区に適用する、バイオオーグメンテーションの活用が想定されている。しかし、尿素分解による鉱物化反応はアンモニアを副産物として生成してしまう (式1)。この技術の普及にはアンモニア態窒素汚染、悪臭の課題を解決する必要がある。そこで、尿素分解に依存しない鉱物化反応の研究がなされており、脱窒反応の利用が検討されている¹⁸⁾ (式3-4)。



硝酸を還元すること起因する脱窒反応は、嫌気的な地下環境での反応に適していると考えられることと、脱窒反応によりH⁺が消費されることでpHの低下を防ぎ、鉱物化に有利なアルカリ環境条件が保たれる点で、CCS現場において高い有効性が期待される。そこで、モデル微生物として好塩性の通性嫌気性細菌*Halomonas halodenitrificans*を用いて地下環境条件下における脱窒反応による鉱物化反応の可能性について検討されている¹⁸⁾。まず高圧環境下の培養実験により、20 MPaまでの高圧条件下において*H. halodenitrificans*の高い増殖能が確認された。さらに、少なくとも8 MPaの高圧下において炭酸カルシウムの生成が観察されたばかりでなく、常圧下に比べ炭酸カルシウムの生成速度が速いことが確認された。また本実験は、嫌気条件およびNaCl濃度7.5%条件下で実施されている。CCSの実施される深部地下環境は、高圧 (10 MPa程度)、高温 (50℃以上)、嫌気 (高CO₂分圧) 条件に加え、地下水利用の観点から淡水帯水層は利用せず、塩水帯水層を対象にするため高塩濃度であることが想定される。このように好塩性細菌を用いた実験により、CCS現場に近い地下環境条件において鉱物トラップの効果を増強する反応が起こることが示された。別の研究例では貯留層から採取された砂岩コアを用いた室内実験によって、溶解トラップと鉱物トラップの効果が高まることが確認されている¹⁹⁾。この室内実験は、バイオオーグメンテーションの活用を想定して実施していると考えられる。貯留層由来の地下水から単離された微生物株 (*Klebsiella* sp., *Clostridium* sp.および*Plesiomonas* sp.の近縁種株) と貯留層の地下1600 mから得られた砂岩コアを用いて、貯留層環境を模した室内

実験がなされている。CCSの現場は高CO₂分圧であるため低pH条件であると考えられるが、pH 5以下、温度50°C以上、塩濃度1.0 mol/L以上、圧力10 MPaという極限状態において、微生物活性は高く保たれCO₂の溶解化および鉱物化反応を促進することが示された。60日間という比較的短期間のうちにカルサイト (CaCO₃) やシデライト (FeCO₃) といった鉱物の形成が確認されている。

ジオバイオリアクター

帯水層や枯渇油ガス田といった巨大な深部地下環境が、CCSの適地としてあげられるが、その地下圏に常在する微生物を利用した資源開発の研究が進められている。油田開発においては、油層常在微生物の代謝活動を利用して石油増進回収 (EOR; enhanced oil recovery) を図る方法であるMEOR (微生物攻法) が1926年に提案されている²⁰⁾。以来、油層における微生物利用技術の検討は数多くある²¹⁾にも関わらず、増油メカニズムや増油効果が不明確であることが影響し、確固たる実用技術として昇華されていないのが現状である²²⁾。一方で、バイオスティミュレーションやバイオオーグメンテーションといった技術を活用し、微生物を深部地下環境という巨大なリアクター内で積極的に利用する技術、ジオバイオリアクターが概念化されつつある²³⁾ (Fig. 4)。アメリカのLuca Technologies社による深部石炭層における微生物利用石炭ガス化回収技術 (JOGMEC-TRC ウィーク2012フォーラム2においてAustgenらにより紹介された) が、商用ベースでは初めての例としてジオバイオリアクターの大きな可能性を示していたが、諸事情 (Luca Technologies社は2013年に破産手続、知財をTransworld Oil社に売却) により現在事業は停止している。

CCS現場へのジオバイオリアクター技術の適用性についてはどうであろうか。上述したように、CCSの現場においては超臨界状態と想定される高濃度のCO₂によって、微生物叢や微生物数に影響があると報告されている²⁻⁵⁾。さらに、超臨界CO₂は細胞に悪影響を与え微生物を不活性化すること²⁴⁾が知られ、殺菌技術としての活用例もあることから、CCSの現場は微生物活動において不利な環境であると考えられる。その一方で、CO₂圧入終了後に微生物の量が回復する例³⁾や高濃度のCO₂に耐性をもつと考えられる微生物群が支配的な微生物叢への変化が観察⁴⁾されており、また、CCSの現場とは異なるが、液状・ハイドレート態・超臨界態が混在した高濃度のCO₂が含まれる海底堆積物中においては、高濃度CO₂および低pHに適応した微生物活性が確認されている例²⁵⁾もあり、CCSの現場が微生物活動に不適合な環境とは言い切れない。CO₂圧入の影響については、

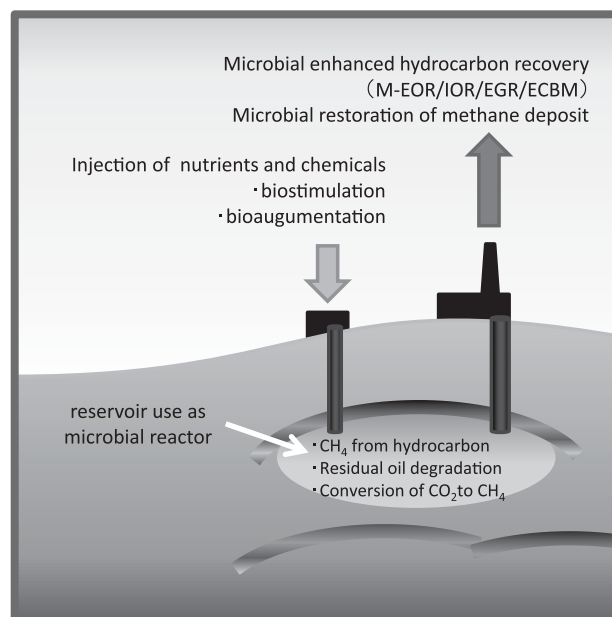


Fig. 4. Schematic representation of geo-bioreactor system. The reservoir acts as a microbial reactor, and it is expected to be a new system of energy production. EOR: enhanced oil recovery. IOE: improved oil recovery. EGR: enhanced gas recovery. ECBM: enhanced coal bed methane recovery.

上記の微生物叢解析以外の検討もなされており、微生物反応の変化について、予測および実験的検証がなされている。たとえば、帯水層へのCO₂圧入のフィールド試験で得られたデータを基に、地下嫌気環境下における自由エネルギーを計算し利用できる微生物反応エネルギーの変化が予測されており、鉄および硫酸還元、メタン生成についての自由エネルギーを算出した結果、最も鉄還元反応が起こりやすく、硫酸還元およびメタン生成反応はほぼ起こりえないことが示されている²⁶⁾。一方で、油田を想定したCO₂圧入実験においては、メタン生成反応の可能性が示されている²⁷⁾。この場合では酢酸分解を経た水素資化性メタン生成反応が主反応であったものが、CO₂圧入の影響により酢酸資化性メタン生成反応に反応経路がシフトすることが確認されている。このときの55°C、50気圧、CO₂圧入という実験条件下における自由エネルギーを算出しており、熱力学的にも反応経路のシフトが起こりうることを支持されている。さらに、メタン生成速度が速まることが確認されており、CO₂圧入によって微生物活動によるEOR効果が高まる可能性が示唆された。これらの結果は、CCSの現場となる深部地下環境において、CO₂圧入の影響により、一切の微生物活動が阻害されるようなことはなく、微生物反応が可能であることを示している。その一方で、CO₂圧入の影響により、起こりうる反応が限定される課題が残る。そもそも、深部地下環境における微生物存在量は少なく、

たとえば地下水1 mLあたり 10^4 cells以下である場合が多い。深部地下環境において、微生物量をたとえば地下水1 mLあたり 10^7 cells以上のレベルに増やすことができれば、微生物活動が活発になると考えられる。また、目的の反応を担う微生物群を増やすことも必要である。したがって、深部地下環境におけるバイオスティミュレーション・バイオオーグメンテーション技術の適用を目指した開発が必要である。実例として、Luca technologies社では、地下水中の微生物を濃縮する方法、微生物を濃縮した地下水を圧入する方法について特許²⁸⁾を取得していた。この特許には、地下水1 mLあたり 10^2 cells以下であった微生物量を 10^8 cells以上に濃縮することができること記載されている。ジオバイオリアクター開発の展望を開くには、深部地下環境において目的とする微生物を増加させ微生物活動を活性化させることが絶対条件といえる。

上記課題はありつつも、CCSに連動した圧入CO₂をメタンに変換し再資源化を目的としたジオバイオリアクター技術の基礎的研究が、油田、石炭層、帯水層を対象として進められている。主な研究状況を以下に解説する。

油田におけるメタン変換 油田における原油回収率は、自然採油による1次回収および水攻法などによる2次回収によるもので多くて50%程度であるといわれている。さらに熱・ガス・ケミカル攻法といった3次回収により10%程度の増進回収(EOR)がなされているのが現状である。つまり、生産性が低くなった枯渇油田と呼ばれる油層中には、未だ膨大な原油が残存している状況にある。より効率的な3次回収によるEORを図るために、CO₂の圧入によるEOR(CO₂-EOR)が北米を中心に進められてきた²⁹⁾。CO₂を原油の増産に有効利用することができることから枯渇油田はCCSの適地として考えられている。

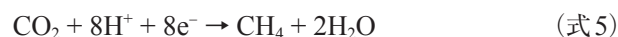
CCSでは圧入されたCO₂はいわば最終処分されたことになるが、このCO₂をリサイクルする試みが考えられている。油層に圧入され貯留したCO₂を油層内にて微生物によってメタンに変換することで、枯渇油田を天然ガス鉱床化する概念が考えられ、基礎的研究が進められてきている。油層水ベースの培地を用いた培養実験により、好熱性水素資化性メタン生成菌である *Methanothermobacter thermautotrophicus* によって圧入CO₂のメタン変換の可能性が示されている³⁰⁾。また、油層に残存する原油から生成した水素を用いてメタン変換を図る検討がなされている^{31,32)}。常在微生物を含む油層水を用いた高圧培養実験によって圧入CO₂のメタン変換が確認されたが、大量のCO₂のメタン変換に必要な安定的水素供給が大きな課題として残った。油層水から得られた原油分解水素生成菌 (*Thermoanaerobacter*

sp.および *Thermotoga* sp.) の活性化を検討した例^{33,34)}もあるが、CCSによって圧入されるCO₂量に見合う水素量を確保することは、きわめて困難な状況である。そもそも油層環境内においての原油分解水素生成反応は熱力学的に不利な反応であり³⁵⁾、原油から生成される水素の利用を前提とした圧入CO₂のメタン変換経路は成立し得ないと考えられる。油田におけるCO₂のメタン変換技術の実現には、生物学的アプローチにこだわらず化学的アプローチによる水素生成との組合せを視野に入れ、研究開発の方向性の転換が必要である。

石炭層におけるメタン生成 石炭層もCCSの適地として考えられている。地下深部に位置する石炭層にはメタンガス(炭層メタン, coal-bed methane; CBM)が多く含まれている。石炭層へのCO₂の圧入によってCBMを置換することによるCBMの増進回収(CO₂-ECBM)が各国で取り組まれており²⁹⁾、CO₂の炭層固定を同時に実施できる資源開発として、CO₂-EOR同様に注目されている。

先にあげた微生物利用石炭ガス化回収技術の商用化が目前であったように、石炭層における石炭のメタンガス化の研究³⁶⁻⁴⁰⁾は先行している印象があるが、まだ研究例が乏しいのが現状である(詳しくは清水らの総説⁴¹⁾を参照されたい)。CCSに関連した検討としては、炭層微生物への影響評価として超臨界CO₂処理実験が実施されている⁴¹⁾。超臨界CO₂処理によって微生物の不活性化あるいは死滅が推測されており、石炭層における微生物を利用したメタン変換はどちらかといえば否定的に考えられている。一方で、より原位置環境を再現した実験系での連続培養実験が実施され、夾炭層へのCO₂圧入の影響を、地球物理学、地球化学、微生物学的観点から観察している⁴²⁾。この原位置環境再現実験では、瀝青炭と砂層で形成される夾炭層において、CO₂から酢酸が生成される反応が活性化されることが示された。CO₂を生物学的に還元化合物(メタン)に変換する炭素循環型反応システムを実現させるには、電子と水素の供給が必要であるとしており、油田における検討同様、大きな課題となっている。

電気化学的微生物メタン変換 CO₂のメタン変換には相応の水素が必要であり、その供給が大きな障壁となっている。そこで、電気化学的に電子およびプロトン(式5)または水素(式6-7)を供給することによるCO₂からのメタン変換が試みられている⁴³⁻⁴⁵⁾



これらの反応プロセスは、電気化学的微生物メタン生成 (electro-methanogenesis) と呼ばれ、水分子の電気分解により陰極で生じる電子およびプロトンをもタン生成に利用する。水素資化性メタン生成菌が直接電子/プロトンを利用する場合、電子供給微生物を介在して水素資化性メタン生成菌が間接的に電子/プロトンを利用する場合、陰極付近で発生した水素を利用する場合の、3つのメカニズムが考えられている。これらのプロセスでは、炭化水素の熱分解や有機物の微生物分解を起源とした水素を必要としないことから、油ガス層といった有機物が豊富である地下環境だけでなく、帯水層全般に適用が可能である。また、帯水層や油層に存在する地下水を利用するので安定的な電子/プロトンまたは水素供給が可能となり、持続的炭素循環型エネルギー供給システムの構築が期待できる。電気化学的なメタン変換効率は、ほぼ100%とされている点もこの技術の大きな魅力である⁴⁶⁾。しかし、深部地下環境に印加する必要があることがデメリットとして考えられる。風力発電といった再生可能エネルギーを利用した設備が提案されており^{47,48)}、この場合維持管理費 (OPEX; operation expense) をかけずに運営できる利点はあるが、CCS関連設備に追加インフラの整備が必要となり、初期設備投資 (CAPEX; capital expenditure) でのコスト面においては不利である。また、メタン変換反応は陰極近傍という限定した空間でしか起こらないという課題がある。実験室で用いられる二槽型電気化学的培養セルを再現した、陽極、陰極およびセパレータを含む二槽構造を有した電極井⁴⁸⁾が考案されているが、効率的な反応を進めるためには、広大な深部地下環境に電極井を張り巡らせるように敷設しなければならない。敷設自体はシェールガス開発で発展した水平坑井掘削技術を活用すれば解決できると考えられるが、さらにCAPEXコストを押し上げてしまう懸念がある。

微生物技術の将来的活用について

CCSの現場において活用が期待される微生物技術について、3つの分野に着目し研究開発事例を紹介した。生物影響評価手法の開発については、近年における、次世代シーケンサー (NGS) を活用した16S rRNA deep sequencing技術やメタゲノム解析技術の格段の進歩により、ほぼ定量的な微生物生態解析が可能になりつつある現状から、生態系への影響という不確実性の高い事象を定量的に評価できる可能性がある。CCS事業の社会的受容性 (public acceptance; PA) の向上を図るためにも、的確な環境評価手法として早期の開発が求められる。最近、微量 (1000 ppm程度) かつ短期的 (37日間の試験期間) なCO₂漏出に対し、微生物叢への影響はほと

んどなく環境へ悪影響を及ぼすリスクはきわめて低いことが報告された⁴⁹⁾。しかし、この成果は、微生物叢を簡易的に分析するT-RFLP法によるものであり、微生物特性、網羅性、定量性という点において不足があるといえ、データの高精度化が必要と考えられる。NGSを活用し取得した高精度な微生物叢データを基に、CO₂漏洩に対する影響微生物種の定量的な検出系を構築することで、簡便かつ迅速な微生物影響評価手法の開発につながると考えられる。たとえば、すでに実用されている食中毒原因菌を検出する検査キットなどに落とし込むことで、分析単価1000円以下の環境影響評価手法の提案を想定している。評価結果をCO₂漏洩リスク指標として利用し、警戒レベルを設定する判断材料になると考えられる。特に、汎用センサーなどでは容易な測定ができない海底などの環境において威力を発揮すると思われる。この手法確立にはまだまだ相当な仕事が必要であるが、確実に検討を進めなくてはならないと考える。CO₂鉱物化技術の開発は、CO₂貯留の安定性を向上させるだけでなく、CCS事業の安全性を担保する技術として大変有望であると考えられる。基礎検討によって、原位置条件下における鉱物化反応が促進可能であることがわかっており、小規模原位置試験へ進む段階であると考えられる。地盤改良におけるパイロット試験では100 m³スケールでの実証が行われている⁵⁰⁾。今後、100 m³以上のスケールアップが段階的に展開されていくと考えられるが、微生物反応シミュレーションを適用し、km³オーダー以上が想定される巨大な貯留層に対しどこまで反応が進むのかを解析することで、効率的な鉱物化技術の開発が求められる。また、鉱物化技術は、CCS現場における割れ目のシーリングおよび補強効果による安全性確保のためのみならず、油ガス田の廃坑井やシェールガス開発などの現場におけるガス漏洩対策技術として適用性があり、活用が見込まれている¹⁸⁾。ジオバイオリアクターの実現により、CO₂を再資源化する炭素循環型巨大エネルギー生産システムの構築の可能性が広がる。持続的低炭素社会創出のコア技術になり得ると考えられる。さらには、CO₂を有効利用したエネルギー生産によって収益をもたらす可能性がある。したがって、経済的インセンティブを与えることによりCCS事業の普及促進技術としての効果も期待される。近年、国際的なCO₂再資源化技術の適用性評価事業⁵¹⁾も進行しており、我が国発の技術の国際的な活用が期待されている。CO₂のメタン化には、水素または還元力の供給という大きな課題は残っているが、電気化学的なメタン変換という革新的な検討も進められており、個々の技術レベルとしては実現可能性が高まってきていると期待する。現時点では、微生物反応の場が限定的であることや機能する微生物の量的な問題により、

巨大なリアクターとしての特徴をまったく生かすことができないことが懸念される。たとえば、室内実験を基にした試算結果では油田におけるCO₂のメタン変換時間は数10年と算出されている⁵¹⁾。しかし、油層環境と比較し微生物量が100倍程度多い実験条件で得られたデータを基にしており、現実的な試算結果とは言えない。つまり、深部地下環境において少なくとも100倍程度微生物量を増やす必要がある。そこで、微生物活動に必要な栄養素や活性化剤などを深部地下環境全体に拡散浸透させ、微生物数を増やすことで飛躍的に反応速度を上昇させる方法を考える必要がある。ジオバイオリアクター技術の実現にブレークスルーをもたらすには、貯留層工学などを理解したうえでの微生物の反応場を考慮した検討が必要であると考えている。CO₂鉱物化技術およびジオバイオリアクター技術は、CO₂貯留層という地上とは隔離された環境を対象としており閉鎖系と拡大解釈することもできるが、環境を対象とした微生物利用であることに相違はなく広義的には開放系での微生物利用技術である。当該技術に有効な微生物の挙動およびそれに影響を受ける環境微生物群の変動を正確に把握しモニタリングする技術を保有することで、CCS事業のみならず微生物技術の社会的受容性の向上が図られると考える。CO₂鉱物化技術およびジオバイオリアクター技術の確立および普及には、先に述べた生物影響評価手法の充実が不可欠といえる。

以上のように、CCSの現場において活用が期待される微生物技術には大きなポテンシャルが存在する。いずれの分野もまだ将来技術として検討されている段階であるが、CCSがまさに実施されようとしている今こそ、技術として確立していかななくてはならないと考える。これらの実現には、難培養微生物利用技術、分子生物学的手法やバイオフィーマティクス技術といった分野の役割が重要であると考えられる。しかし、CCSの現場はkm³オーダーの巨大な深部地下環境にあるにも関わらず、微生物を扱う研究者はミクロな視点で捉えてしまいがちである。貯留層工学、資源工学や土木工学といった分野と微生物工学、微生物生態学との融合により、マクロ的視点を補強すること、複雑な地下環境の仕組みを理解した上での現実的な現場操業を考慮した技術開発が求められる。

多くの微生物を専門とする研究者にCCS分野における微生物技術を認知してもらい興味を持ってもらうことで、将来技術を実用技術と導く画期的なアイデアが提案され議論される土壤が形成されることを願う。

要 約

CCSとはエネルギー消費に伴い排出されるCO₂を回

収し、帯水層などの深部地下環境に隔離し長期間貯留する技術である。我が国のみならず世界的に早急な大規模CO₂削減が求められているなか、迅速な対応策の切り札としてCCSは期待されている。CCSの実施には帯水層や枯渇油ガス田、石炭層などが適当なサイトとされている。深部地下環境においても地下生命圏が存在することが知られている。なかでもCCSの現場は地下深く高圧環境下である上に高濃度のCO₂にさらされる極限環境の一種であると考えられているが、地下に生息する微生物の活用を考慮したCCS関連の技術開発は、数こそ少ないが長年にわたり検討されている。CCSの現場においては、生物影響評価手法、CO₂固定化技術、ジオバイオリアクターの3つの分野において微生物技術の活用が期待され、開発の検討が進められている。本報ではこれらの微生物技術例を紹介し、当該分野の将来を展望した。特にジオバイオリアクター技術の基礎研究は我が国が世界を牽引しているといえ、持続的低炭素社会の創出への貢献が期待される。

謝 辞

本稿の作成にあたり、NEDO委託事業「中国での石炭起源のCO₂のCCS-EOR適応に関する調査研究」および「中国におけるCCS-EOR候補地点の抽出及びCO₂挙動モニタリング技術適用プロジェクト案件発掘調査」の成果ならびに収集情報の一部を活用させていただいた。NEDOに謝意を表すとともに同事業関係各位に深謝する。

文 献

- 1) Xue, Z. and Matsuoka, T.: *J. Geog.*, **117**, 734–752 (2008).
- 2) Dong, Y., Kumar, C. G., Chia, N., Kim, P. J., Miller, P. A., Price, N. D., Cann, A. K. O., Flynn, T. M., Sanford, R. A., Krapac, I. G., Locke, R. A. II, Hong, P. Y., Tamaki, H., Liu, W. T., Mackie, R. I., Hernandez, A. G., Wright, C. L., Mikel, M. A., Walker, J. L., Sivaguru, M., Fried, G., Yannarell, A. C., and Fouke, B. W.: *Environ. Microbiol.*, **16**, 1695–1708 (2013).
- 3) Morozova, D., Zettlitz, M., Let, D., Würdemann, H., and the CO₂SINK group.: *Energy Procedia*, **4**, 4362–4370 (2011).
- 4) Frerichs, J., Rakoczy, J., Ostertag-Henning, C., and Krüger, M.: *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 1306–1314 (2014).
- 5) Mu, A., Boreham, C., Leong, H. X., Haese, R. R., and Moreau, J. W.: *Front. Microbiol.*, **5**, 209 (2014).
- 6) Noble, R. R. P., Stalker, L., Wakelin, S. A., Pejicic, B., Leybourne, M. I., Hortle, A. L., and Michael, K.: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **10**, 520–535 (2012).
- 7) Morales, S. E. and Holben, W. E.: *PLoS ONE*, **8**, e81742 (2013).
- 8) Hayashi, M., Kita, J., Watanabe, Y., and Shimamoto, A.: *Energy Procedia*, **37**, 3424–3431 (2013).

- 9) Morono, Y., Terada, T., Nishizawa, M., Ito, M., Hilliond, F., Takahata, N., Sanoe, Y., and Inagaki, F.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**, 18295–18300 (2011).
- 10) Stocks-Fischer, S., Galinat, J. K., and Bang, S. S.: *Soil Biol. Biochem.*, **31**, 1563–1571 (1999).
- 11) 川崎 了, 村尾彰了, 広吉直樹, 恒川昌美, 金子勝比古: *応用地質*, **47**, 2–12 (2006).
- 12) Whiffin, V. S., Van Passen, L. A., and Harkes, M. P.: *Geomicrobiol. J.*, **24**, 417–423 (2007).
- 13) Harkes, M. P., Van Passen, L. A., Booster, J. L., Whiffin, V. S., and Van Loosdrecht, M. C. M.: *Ecol. Eng.*, **36**, 112–117 (2010).
- 14) 椋木俊文, 吉永智昭, 川崎 了: *地盤工学ジャーナル*, **5**, 69–80 (2010).
- 15) Akiyama, M. and Kawasaki, S.: *Eng. Geol.*, **137–138**, 29–39 (2012).
- 16) Michell, A. C., Dideriksen, K., Spangler, L. H., Cunningham, A. B., and Gerlach, R.: *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 5270–5276 (2010).
- 17) Phillips, A. J., Lauchnor, E., Eldring, J., Esposito, R., Mitchell, A. C., Gerlach, R., Cunningham, A. B., and Spangler, L. H.: *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 142–149 (2013).
- 18) Martin, D., Dodds, K., Butler, I. B., and Ngwenya, B. T.: *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 8692–8699 (2013).
- 19) Zhao, J., Lu, W., Zhang, F., Lu, C., Du, J., Zhu, R., and Sun, L.: *Mar. Pollut. Bull.*, **85**, 78–85 (2014).
- 20) Beckman, J. W.: *Ind. Eng. Chem. News.*, **4**, 3 (1926).
- 21) Maudgalya, S., Knapp, R. M., and McInerney, M. J.: *Society of Petroleum Engineers Production and Operations Symposium*, SPE-106978-MS (2007).
- 22) 菅井祐一: *石油技術協会誌*, **78**, 455–462 (2013).
- 23) 若山 樹, 小林 肇, 前田治男: *光合成のエネルギー利用と環境応用* (三宅 淳, 佐々木健編), p. 118–130, シーエムシー出版 (2014).
- 24) Dillow, A. K., Dehghani, F., Hrkach, J. S., Foster, N. R., and Langer, R.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 10344–10348 (1999).
- 25) Yanagawa, K., Morono, Y., de Beer, D., Haeckel, M., Sunamura, M., Futagami, T., Hoshino, T., Terada, T., Nakamura, K., Urabe, T., Rehder, G., Boetius, A., and Inagaki, F.: *ISME J.*, **7**, 555–567 (2013).
- 26) Kirk, M. F.: *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 6676–6682 (2011).
- 27) Mayumi, D., Dolfing, J., Sakata, S., Maeda, H., Miyagawa, Y., Ikarashi, M., Tamaki, H., Takeuchi, M., Nakatsu, C. H., and Kamagata, Y.: *Nat. Commun.*, **4**, 1998 (2013).
- 28) Pfeiffer, R. S., Ulrich, G., Vanzin, G., Dannar, V., DeBruyn, R. P., and Dodson, J. B.: *United States Patent*, US 8,051,908 B2 (2011).
- 29) Damen, K., Faaij, A., van Bergen, F., Gale, J., and Lysen, E.: *Energy*, **30**, 1931–1952 (2005).
- 30) Kawaguchi, H., Sakuma, T., Nakata, Y., Kobayashi, H., Endo, K., and Sato, K.: *J. Biosci. Bioeng.*, **110**, 106–108 (2010).
- 31) 前田治男, 宮川喜洋, 高林克百, 藤原和弘, 向谷 司, 服部嘉行, 鹿野早苗: *石油技術協会誌*, **73**, 496–505 (2008).
- 32) 藤原和弘, 中村孝道, 菅井祐一, 岡津弘明: *環境バイオテクノロジー学会誌*, **12**, 25–31 (2012).
- 33) 中村孝道, 服部嘉行, 太田垣寛, 浅野貴博, 藤原和弘, 菅井祐一, 岡津弘明: *平成23年度石油技術協会特別講演会・春季講演会要旨集*, p. 137 (2011).
- 34) Nakamura, T., Kawamura, T., Sato, T., Fujiwara, K., and Sugai, Y.: *Asia Biohydrogen and Bioenergy 2013(ABHL2013)*, **Abstracts**, O.S.1-2-3 (2013).
- 35) Dolfing, J., Larter, S. R., and Head, I. M.: *ISME J.*, **2**, 442–452 (2008).
- 36) Ulrich, G. and Bower, S.: *Int. J. Coal Geol.*, **76**, 25–33 (2008).
- 37) Green, M. S., Flanagan, K. C., and Gilcrease.: *Int. J. Coal Geol.*, **76**, 34–45 (2008).
- 38) Harris, S. H., Smith, R. L., and Barker, C. E.: *Int. J. Coal Geol.*, **76**, 46–51 (2008).
- 39) Jones, E. J., Voytek, M. A., Warwick, P. D., Corum, M. D., Cohn, A., Bunnell, J. E., Clark, A. C., and Orem, W. H.: *Int. J. Coal Geol.*, **76**, 138–150 (2008).
- 40) Jones, E. J., Voytek, M. A., Corum, M. D., and Orem, W. H.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **76**, 7013–7022 (2010).
- 41) 清水 了, 上野晃生, 玉村修司, 長沼 毅, 石島洋二, 大味 泰, 金子勝比古: *環境バイオテクノロジー学会誌*, **12**, 15–24 (2012).
- 42) Ohtomo, Y., Ijiri, A., Ikegawa, Y., Tsutsumi, M., Imachi, H., Uramoto, G., Hoshino, T., Morono, Y., Sakai, S., Saito, Y., Tanikawa, W., Hirose, T., and Inagaki, F.: *Front. Microbiol.*, **4**, 361 (2013).
- 43) Cheng, S., Xing, D., Call, D. F., and Logan, B. E.: *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3953–3958 (2009).
- 44) Kobayashi, H., Saito, N., Fu, Q., Kawaguchi, H., Vilcaes, J., Wakayama, T., Maeda, H., and Sato, K.: *J. Biosci. Bioeng.*, **116**, 114–117 (2013).
- 45) Kuramochi, Y., Fu, Q., Kobayashi, H., Ikarashi, M., Wakayama, T., Kawaguchi, H., Vilcaez, J., Maeda, H., and Sato, K.: *Energy Procedia*, **37**, 7014–7020 (2013).
- 46) 前田治男, 五十嵐雅之, 宮川喜洋, 小林 肇, 福島直哉, 佐藤光三: *平成26年度石油技術協会特別講演会・春季講演会要旨集*, p. 123 (2014).
- 47) 前田治男, 五十嵐雅之, 宮川喜洋, 小林 肇, 佐藤光三, 真弓大介, 坂田 将: *石油技術協会誌*, **76**, 530–537 (2011).
- 48) Sato, K., Kawaguchi, H., and Kobayashi, H.: *Energy Convers. Manage.*, **66**, 343–350 (2013).
- 49) Blackford, J., Stahl, H., Bull, J. M., Bergès, B. J. P., Cevatoglu, M., Lichtschlag, A., Connolly, D., James, R. H., Kita, J., Long, D., Naylor, M., Shitashima, K., Smith, D., Taylor, P., Wright, I., Akhurst, M., Chen, B., Gernon, T. M., Hauton, C., Hayashi, M., Kaieda, H., Leighton, T. G., Sato, T., Sayer, M. D. J., Suzumura, M., Tait, K., Vardy, M. E., Paul, R. White, P. R., and Widdicombe, S.: *Nat. Clim. Chang.*, **4**, 1011–1016 (2014).
- 50) Van Paassen, L., Ghose, R., van Der Linden, T., Van der Star, W., and Van Loosdrecht, M.: *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, **136**, 1721–1728 (2010).
- 51) http://www.nedo.go.jp/library/seika/shosai_201311/20130000000883.html