

# 深部地下油層環境のメタン生成

眞弓 大介

## はじめに

地球の深部地下には広大な微生物生態系が存在する。深部地下環境では酸素は勿論の事、生物が利用可能な硝酸塩、硫酸塩などの電子受容体は完全に枯渇しているため、一般的に微生物の主な生命活動はメタン生成である。油ガス田や炭田（コールベッドメタン）、海底地下（メタンハイドレート）に分布する天然ガスの大部分は、地下圏の微生物活動によって生成された微生物起源のメタンであるため、このような地下圏の微生物生態系を理解する事はエネルギー資源の探査および開発において重要である。

本稿では、深部地下生物圏の一つである油層環境におけるメタン生成を題材に、「地球上にあり得ない特異環境」という視点から高濃度CO<sub>2</sub>環境が及ぼす微生物生態系への影響とその知見から得られるエネルギー資源開発への展望について紹介する。

## 深部地下油層環境と枯渇油田

ここで扱う深部地下油層環境とは、深度1000 m付近の高温高圧環境（50～65°C, 50～100気圧）を意味する。油層環境はcap rockと呼ばれる浸透率が低い地層によって、物理的に外部と遮断された閉鎖空間である。数百万年もの間、炭素源となる有機物が供給されない状況で利用しやすい有機物はすでに枯渇しているため、残るは難分解性の原油のみである。このような深部地下油層環境に棲息する微生物はメタン生成を伴う原油分解反応によってエネルギーを獲得し、地質学的なタイムスケールをひっそりと生き延びている。

近年、深部地下油層環境で起こる原油分解メタン生成活動が枯渇油田の再生化の観点で注目を集めている。枯渇油田とは、現代の採油技術では原油を回収できなくなった油田を指す。しかし、既存の採油技術で油田から回収可能な原油は、一般的に全資源量の50%程度であり、残りの50%の原油は回収されないまま枯渇油田に残存している。そのため、原油を効率的に回収するための原油増進回収（enhanced oil recovery: EOR）技術の開発はエネルギー枯渇問題を抱える現代社会にとって重要な課題である。その観点から油層微生物による原油分解メ

タン生成活動の存在は、これまでの油層工学的EOR技術とはまったく視点が異なる新しいエネルギー資源回収技術の可能性を示すものであり<sup>1)</sup>、枯渇油田に残存する大量の原油を、油層微生物を活用してメタンに変換し天然ガスとして回収する枯渇油田再生化技術の開発が現在、世界中の多くの研究者によって進められている。

## CO<sub>2</sub>回収・貯留技術

枯渇油田はCO<sub>2</sub>回収・貯留（carbon capture and storage: CCS）技術に適したサイトとしても知られている。CCS技術とは工場や発電所から排出されるCO<sub>2</sub>を大気に放出する前に回収し、地下に貯留する技術で、排出CO<sub>2</sub>の削減策の一つとして近年注目されている。この技術によって人為的に排出されるCO<sub>2</sub>の20%を削減可能だと見積もられている<sup>2)</sup>。枯渇油田を対象としたCCS技術は、EOR技術の一貫として行われ（CO<sub>2</sub>-EOR）、地質学や油層工学の研究分野で開発が進められており、現在は米国を中心にすでに本格的な実証試験段階にある。枯渇油田がCCS技術に適したサイトである理由は、1) 冒頭で述べた圧入したCO<sub>2</sub>を半永久的に油層に閉じ込めることができる閉鎖的な地層構造を持つこと、2) CO<sub>2</sub>の貯留目的だけでなく、CO<sub>2</sub>を油層に圧入する事で残存原油を回収するEORが見込まれる点でCCS技術運用のコスト面での制約が少ないことがあげられる。このようにCO<sub>2</sub>の地層処分だけでなく、エネルギー資源の回収という付加価値は今後のCCS技術の普及を後押しするものと思われる。

## CCS技術と生物的EOR技術の両立

上記のように枯渇油田は原油を基質としたメタン生成活動が存在する地下生物圏である一方で、排出CO<sub>2</sub>削減対策としてのCCS技術サイトでもある。枯渇油田における油層微生物を活用した生物的EOR技術の開発を研究する筆者らは、ある一つの疑問を持った。それは、CCSサイトとして枯渇油田に大量のCO<sub>2</sub>が圧入された場合、油層微生物によるメタン生成活動は存続するのか、というものである。CO<sub>2</sub>地中貯留が実施された枯渇油田は、当然の如く地球上ではあり得ないほどの高濃度CO<sub>2</sub>環境へと変貌する。それは油層微生物のメタン生成活動

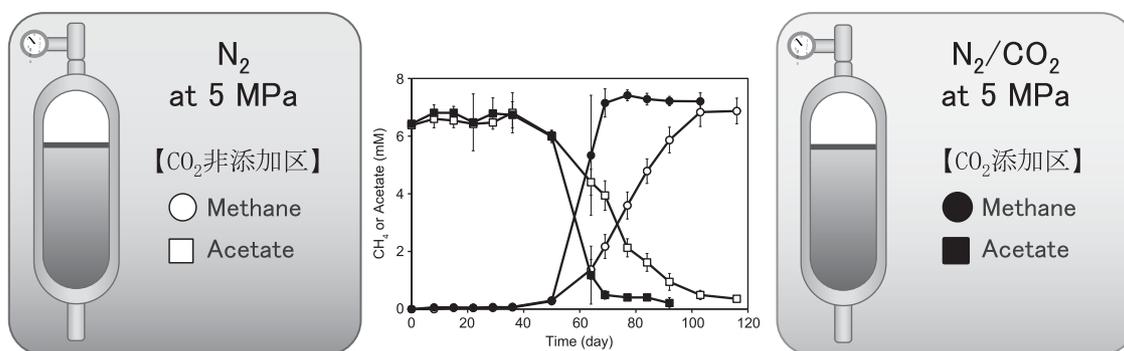


図1. 現場油層環境を模擬する高温高压培養実験

に悪影響を及ぼしかねないと危惧するのはごく自然な発想である。筆者らは枯渇油田を対象としたCO<sub>2</sub>地中貯留が油層微生物のメタン生成活動にどのような影響を及ぼし得るかを調査するために、国内油田の試料を用いて実験室内での影響評価試験を行った。用いた油層試料は深度約1000 mの地層（油層温度：55°C，油層圧力：5 MPa）から油層水と原油を採取し、次のような現場油層環境を模擬する2系列の高温高压培養実験を行った。それは、(1) 窒素ガスで5 MPa（50気圧）に加圧した、現場の油層環境そのものを模擬する「CO<sub>2</sub>非添加区」と、(2) 窒素ガスとCO<sub>2</sub>ガスの混合ガスで5 MPa（CO<sub>2</sub>分圧：5気圧）に加圧した、CO<sub>2</sub>地中貯留後の油層環境を模擬した「CO<sub>2</sub>添加区」を構築した（図1）。

今回用いた油層水にはもともと6–8 mM程度の酢酸が含まれていた。現場油層環境を模擬するCO<sub>2</sub>非添加区では、その酢酸の減少とともにメタンの生成が観察された（図1）。メタンの生成量は酢酸の減少量と化学量論的に等しく（1モルの酢酸消費に対して、1モルのメタンが生成）、このことは生成したメタンが酢酸に由来することを示唆した。一方で、CO<sub>2</sub>地中貯留後の油層環境を模擬するCO<sub>2</sub>非添加区においても同様に酢酸からのメタン生成が観察され、筆者らが当初危惧したCO<sub>2</sub>圧入によるメタン生成反応の阻害効果は観察されなかった。むしろ興味深い事に、CO<sub>2</sub>添加区のメタン生成速度はCO<sub>2</sub>非添加区のそれに比べて2倍以上に高まり、CO<sub>2</sub>圧入は油層微生物によるメタン生成を加速した。

### メタン生成経路の変化

酢酸からのメタン生成反応には2種類の反応経路が存在する。一つは酢酸から直接メタンが生成する酢酸資化性メタン生成経路であり、もう一つは酢酸が水素とCO<sub>2</sub>に酸化された後、水素資化性メタン生成経路によってメタンが生成する酢酸酸化–水素資化性メタン生成経路で

ある。筆者らは酢酸からのメタン生成経路を特定するため、今回の高温高压培養実験を構築する際に、現場油層環境を破壊しないきわめて微量の<sup>13</sup>C酢酸（<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>COOH）と<sup>13</sup>C重炭酸（H<sup>13</sup>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>）をそれぞれCO<sub>2</sub>非添加区とCO<sub>2</sub>添加区の別々の培養系に添加した。その結果、CO<sub>2</sub>非添加区における酢酸からのメタン生成経路は、まず<sup>13</sup>C酢酸を添加した培養系ではメタン生成に伴いCO<sub>2</sub>の同位体比が増加した。これは酢酸のメチル基の炭素がCO<sub>2</sub>に酸化されたことを示す（<sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>12</sup>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> + 2 H<sub>2</sub>O → 4 H<sub>2</sub> + <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> + <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>）。さらに、<sup>13</sup>C重炭酸を添加した培養系ではCH<sub>4</sub>の同位体比が増加し、CO<sub>2</sub>がCH<sub>4</sub>に変換されたことが判明した（4 H<sub>2</sub> + <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> → <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O）。したがって、CO<sub>2</sub>非添加区における酢酸からのメタン生成経路は酢酸酸化–水素資化性メタン生成経路であることが明らかになった。

一方で、CO<sub>2</sub>添加区で起こったメタン生成経路については、<sup>13</sup>C酢酸を添加した培養系でCH<sub>4</sub>の同位体比が増加した。このことは酢酸のメチル基が直接メタンに変換されたことを示しており（<sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>12</sup>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> + <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>）、CO<sub>2</sub>添加区では酢酸資化性メタン生成経路によってメタンが生成した。つまり、高温高压培養実験で観察されたCO<sub>2</sub>圧入によるメタン生成反応の加速化は、2段階の反応で進行する酢酸酸化–水素資化性メタン生成経路が、酢酸から直接メタンが生成する酢酸資化性メタン生成経路へと劇的にシフトしたためであることが判明した。

CO<sub>2</sub>圧入によって引き起こされたメタン生成経路の変化は、その微生物群集構造も劇的に変化させた。図2は現場油層環境、CO<sub>2</sub>非添加区およびCO<sub>2</sub>添加区における各種メタン生成菌の16S rRNA遺伝子量を示している。現場油層環境を模擬するCO<sub>2</sub>非添加区の古細菌群集構造は好熱性の水素資化性メタン生成古細菌として知られる *Methanothermobacter* 属が優占しており、現場油層

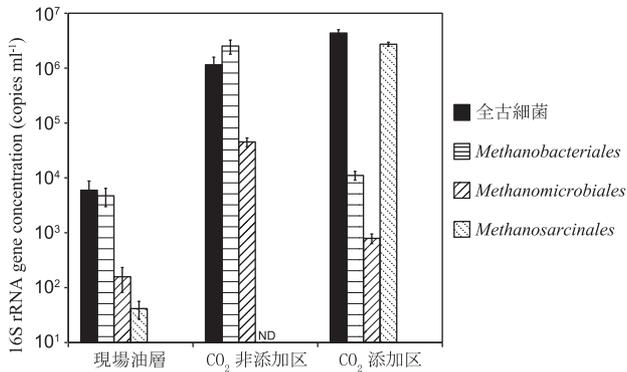


図2. 古細菌群集中の各種メタン生成菌の定量解析

環境とほぼ同様の古細菌群集構造を示した。一方で、CO<sub>2</sub>添加区では好熱性の酢酸資化性メタン生成古細菌として知られる *Methanosaeta thermophila* がその古細菌群集を独占した。また興味深いことに、このような微生物群集構造の変化は、CO<sub>2</sub>濃度条件を元の現場油層環境条件に戻すことで復元された。このことは、油層の微生物生態系はCO<sub>2</sub>濃度に対して頑健性を保ちつつも、そのときのCO<sub>2</sub>濃度に依存してその構造を劇的に変化させることを意味している。

### 次世代CCS技術の可能性

今回の研究は油層に存在する酢酸からのメタン生成反応におけるCCS技術の影響であり、枯渇油田へのCO<sub>2</sub>

の圧入はメタン生成を促進させることが明らかになった。さらに筆者らは、熱力学的なシミュレーションによって、CO<sub>2</sub>圧入は油層環境における原油分解反応も誘発する可能性を見いだしている<sup>3)</sup>。この仮説が実験的に実証されれば、生物的EOR技術とCCS技術を融合させた次世代CCS技術によって、地球温暖化の緩和とエネルギー資源の枯渇問題を同時に解決できるかもしれない。しかし、このような次世代CCS技術の開発にはさまざまな技術的ハードルが存在することは言うまでもない。それらをクリアして行くためには、多様な学際的研究戦略が必要とされるだろう。

### おわりに

本稿では、あり得ない環境における微生物の挙動の一例として、人工的に作り出された深部地下の高濃度CO<sub>2</sub>環境におけるメタン生成反応を紹介した。本研究以外にも深部地下環境には地上では見られない特殊な環境条件が数多く存在する。これをきっかけに読者が地下圏の微生物生態学に少しでも興味を持って頂けると本望である。

### 文 献

- 1) Jones, D. M. *et al.*: *Nature*, **451**, 176 (2008).
- 2) Schrag, D. P.: *Science*, **315**, 812 (2007).
- 3) Mayumi, D. *et al.*: *Nat. Commun.*, **4**, 1998 (2013).