

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23681007

研究課題名(和文) 海底堆積物中二酸化炭素の微生物変換の検証～二酸化炭素貯留の基礎研究

研究課題名(英文) Investigation of microbial conversion process of CO₂ in marine sediment-a basic study for carbon dioxide capture and storage-

研究代表者

井尻 暁 (IJIRI, Akira)

独立行政法人海洋研究開発機構・高知コア研究所・研究員

研究者番号：70374212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円、(間接経費) 6,180,000円

研究成果の概要(和文)：研究期間中に二度の掘削航海に参加し、採取された堆積物試料について化学分析、培養実験を行い、海底下での微生物による二酸化炭素の変換過程を調べた。また、海底下の環境を再現可能な高圧リアクターを用いて、石炭試料に高濃度二酸化炭素を添加することで、培微生物の代謝活動の変化を調べた。これらの結果、海底下では二酸化炭素からメタンへ変換される代謝活動だけではなく、酢酸に変換される代謝経路が無視できないことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Microbial conversion processes of CO₂ in marine sediments were investigated by using the sediment samples obtained by the two drilling cruises. The impact of the CO₂ injection to a bituminous coal was also examined by simulating in-situ pressure and temperature using a high-pressure reactor system. The results from these studies suggest that the contribution of homo-acetogenesis from H₂/CO₂ cannot be ignored as a CO₂ conversion process.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境影響評価・環境政策

キーワード：二酸化炭素貯留 微生物 海底堆積物

1. 研究開始当初の背景

近年、温室効果ガスである二酸化炭素の人為的な放出により大気中の二酸化炭素濃度が増加し、地球温暖化を促進することが懸念されている。この大気中の二酸化炭素濃度を下げするために、様々な方法が提案されている。そのうちのひとつに、二酸化炭素を海底堆積物中に貯留し、微生物によってメタンに変換しエネルギーとして再利用する方法がある。この手法は二酸化炭素を特定の場所に閉じ込めるだけである他の貯留法に比べてリサイクルが可能という点で優れている。しかし技術的には未だ研究段階にある。この手法を用いるにあたって最も重要なことは、海底堆積物中の二酸化炭素を効率的にメタンに変換させ、回収することである。しかしながら、海底堆積物中の二酸化炭素が微生物によってどの程度メタンに変換され、変換されたメタンがどのような形で堆積物中に存在しているかは実際のところ定量的な解釈がなされていない。

2. 研究の目的

本研究は二酸化炭素の貯留・変換方法の一つである、「海底堆積物中の微生物によって二酸化炭素をメタンに変換し再利用する手法」の実現のための基礎研究として、未だ明らかでない堆積物中での微生物による二酸化炭素変換過程と、生成されたメタンの存在状態について定量的なモデルを作ることとする。

3. 研究の方法

本研究の遂行のために、2つの掘削航海(熊野海盆海底泥火山掘削、下北八戸沖石炭層掘削)に参加し、持ち帰った海底堆積物試料中の化学成分の分析、および堆積物試料のインキュベーション実験を行い、微生物による二酸化炭素の変換経路について検証を行った。また、海底下の環境を再現した高温・高圧リアクターシステムを用いて高濃度二酸化炭素環境下における微生物の二酸化炭素変換過程について調べた。

(1)熊野海盆海底泥火山掘削

海底泥火山は海底下深部の堆積物がダイアピルとして上昇し海底に噴出した地形であり、このような泥火山の成因・地理的条件は海底下の微生物のエネルギー代謝活動と密接な関係があると予想される。紀伊半島沖熊野海盆の海底泥火山では、2009年に地球深部探査船「ちきゅう」の慣熟航海が行われ海底下20mまでの泥火山堆積物が掘削されたが、2012年に、さらに深部の微生物活動と泥火山の地理的条件との関係を調べることを目的として、「ちきゅう」による掘削航海が行わ

れ、海底下約130mまでの泥火山堆積物が採取された。この試料を用いて生物地球化学的な研究を行い、深部起源物質の供給と微生物のエネルギー代謝経路の関係について考察した。

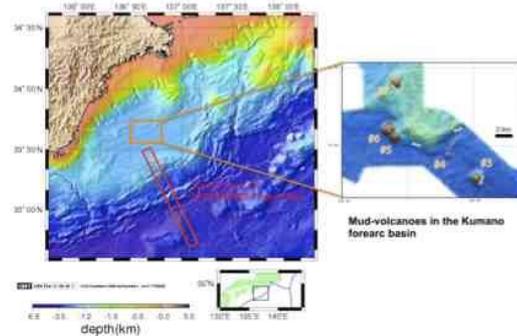


図1 熊野海盆泥火山位置図

(2)下北八戸沖石炭層掘削

下北八戸沖の海底下約2000mに埋没した未熟性の石炭層(褐炭層)に関連する炭化水素循環システムと微生物学的・地球化学的過程を調査することを目的として行われた、2013年の地球深部探査船「ちきゅう」による国際統合掘削計画(IODP)第337次航海「下北八戸沖石炭層生命圏調査」に参加。本航海では、主にガス分析を担当し、特に、圧力を保ったまま採水が行うことができる保圧採水器を、掘削孔に下ろして得られた水試料中のガス成分を測定し、海底下の現場のメタン濃度の測定に成功した。

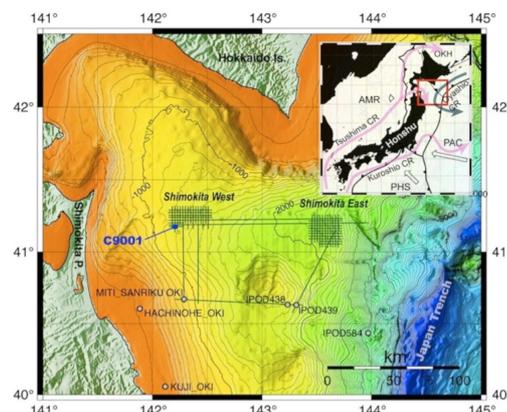


図2 下北八戸沖掘削地点位置図

(3)高圧リアクターシステムを用いた微生物による二酸化炭素変換過程の検証

海底下に二酸化炭素(CO₂)を貯留し、「海底堆積物中の微生物によって二酸化炭素をメタンに変換し再利用する手法」を実現するための基礎実験として、海底下の高圧条件を再現し、実際に微生物の培養を行い、二酸化

炭素を注入して微生物の代謝活性を調べることが有効である。そこで、独立行政法人海洋研究開発機構高知コア研究所に構築された、高圧リアクターシステムを利用し、釧路コールマイン産の垂瀝青炭試料に、高濃度CO₂を混合させた培養液を添加した培養実験を行った。このリアクターシステムは海底環境の温度・圧力条件を再現可能な4つの独立した高圧反応チャンバーを、直列または並列で連結し、液体・超臨界CO₂を微細なマイクロエマルジョンとして混合した流体をコア試料に連続的に添加することが可能である。高圧反応チャンバーをつなぐ流路にはバイパスをとおして流体を採取するサンプリングセルを備え、実験中にCO₂との反応で生成するガスやその他の化学組成の変化をモニタリングすることができる(図3)。

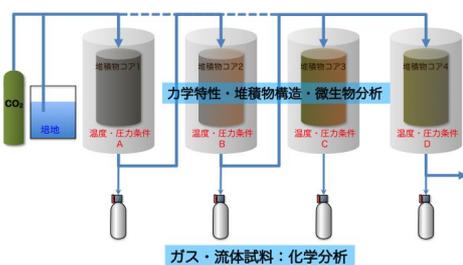


図3 高圧リアクターシステム模式図

4. 研究成果

(1) 熊野海盆海底泥火山掘削

堆積物から抽出した間隙水中の溶存無機炭酸(二酸化炭素)の炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)はコアの深度とともに重くなり(^{13}C に富み)、3 mbsf で+40‰であった。この重い炭素同位体比は、微生物による二酸化炭素の還元により選択的に ^{12}C が使われたことによると考えられる。メタン/エタン濃度比は100~1000であり熱分解起源メタンに微生物起源のメタンが混合していることを示唆する。メタンの水素同位体比($-180\pm 2\text{‰}$)と、DICとメタンの炭素同位体比の差($76\pm 3\text{‰}$)は、メタンの大部分が微生物による水素酸化型(二酸化炭素還元型)メタン生成代謝によって生成されたことを示唆する。酢酸の炭素同位体比は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ に同調してコアの深度とともに高くなった。DICと酢酸の炭素同位体比の大きな差($54\pm 7\text{‰}$)は、還元的アセチルCoA経路を経て二酸化炭素から酢酸が生成されるホモ型酢酸生成の寄与が大きいことを示唆する。 ^{14}C トレーサーによる活性測定の結果、水素酸化型メタン生成活性($0.6\text{--}128\text{ pmol/cm}^3/\text{day}$)、ホモ型酢酸生成活性($14\text{--}34,900\text{ pmol/cm}^3/\text{day}$)はともに高い値を示した。一般の海底堆積物中では、ホモ型酢酸生成はメタン生成と水素について競合関

係にあり、メタン生成によって水素濃度が低く抑えられるとホモ型酢酸生成は抑制される傾向にある。しかし、泥火山堆積物中の水素濃度は通常の堆積物中の水素濃度(数nM以下)よりも2桁以上高く、ホモ型酢酸生成にとってエネルギー的に好ましい条件を満たしていた。以上の結果は、泥火山頂部堆積物内は二酸化炭素と水素から酢酸を生成するホモ型酢酸生成が優勢であり、二酸化炭素と水素からメタンを生成する水素酸化型メタン生成場が深部に独立して存在する可能性を示唆している。泥火山の流体の起源が付加体堆積物中であることを考慮すると、高濃度の水素は断層で生成した可能性が高い(投稿中、学会発表②~④)。

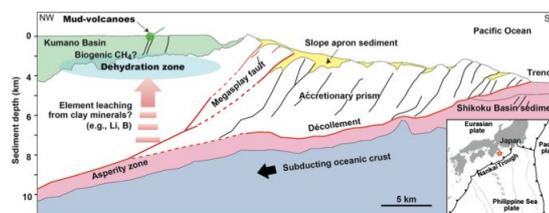


図4 熊野海盆泥火山の生物地球化学過程概念図

(2) 下北八戸沖石炭層掘削

掘削の際に循環させる泥水中のメタンの炭素同位体比とメタン/エタン濃度比を連続的に測定し、掘削地点におけるメタンの起源を調べたところ、掘削を行った深度2500mまでの区間では、ほぼ微生物による二酸化炭素還元によって生成されたメタンが分布していることが明らかとなった。

また掘削された褐炭層(海底下2km)を含む、堆積物コア試料(~海底下2466m)に、 ^{14}C トレーサー(sodium [^{14}C]-bicarbonate、[2- ^{14}C]-acetate)を添加し、メタン生成活性と酢酸活性を測定した。

酢酸開裂型メタン生成活性は、海底下約2kmの褐炭層より浅部で $0.2\text{--}1.2\text{ pmol cm}^{-3}\text{ d}^{-1}$ であり、最も高い活性は海底下1990mの褐炭層試料で検出された。褐炭層以深では、 $0.1\text{--}0.2\text{ pmol cm}^{-3}\text{ d}^{-1}$ 程度とより低い活性を示した。一方、二酸化炭素と水素からメタンを生成する、水素酸化型メタン生成活性は非常に低く、全ての層準で検出限界($0.05\text{ pmol cm}^{-3}\text{ d}^{-1}$)以下であった。酢酸のメチル基に ^{14}C でラベルした[2- ^{14}C]-acetateを添加した試料中の $^{14}\text{C}\text{-CO}_2$ の生成量から見積もられた酢酸酸化活性は、1800 mbsfで最も高く($33\text{ pmol cm}^{-3}\text{ d}^{-1}$)、深度の増加と共に低くなり、夾

炭層以深では検出限界以下となった。1800 mbsf 付近では緑泥石が多産することから、この深度での高い酢酸酸化活性には、緑泥石に含まれる酸化態の鉄(Fe(III))が電子受容体として寄与している可能性が示唆される(学会発表)。

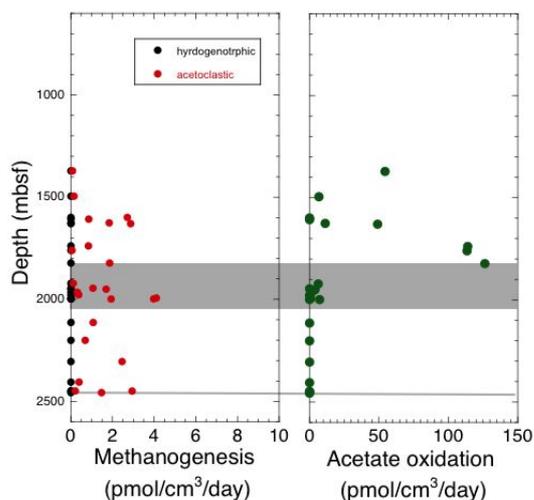


図5 下北八戸沖のメタン生成活性と酢酸酸化活性

(3)高圧リアクターシステムを用いた亜瀝青炭試料の培養実験

釧路コールマイン産の亜瀝青炭試料に、超臨界CO₂を混合させた培養液を添加した培養実験により、高濃度CO₂環境下においても、コア堆積物中の微生物群集は完全に死滅することなく、一部の微生物は代謝活性を維持・継続できていること、また石炭へのCO₂の吸着などの作用により砂岩中に石炭層中の吸着メタンや微生物が物理的に拡散しうることが示唆された。さらに添加された二酸化炭素の一部は、ホモ型酢酸生成菌により酢酸に変換されていることを明らかにした(論文)。

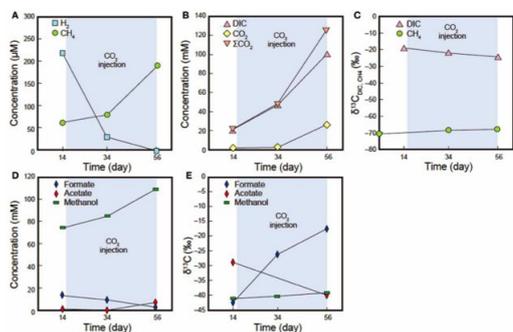


図6 亜瀝青炭の培養実験中の二酸化炭素、メタン、酢酸の濃度・炭素同位体比の変化 (Ohtomo et al., 2013)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 6件)

Ijiri, A., Ohtomo, Y., Morono, Y., Ikehara, M., and Inagaki, F. (2013) Increase in acetate concentrations during sediment sample onboard storage: a caution for pore-water geochemical analyses. *Geochemical Journal*, 47, 567-571. doi:10.2343/geochemj.2.0272 査読有

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. (2013) Biological CO₂ conversion to acetate in subsurface coal-sand formation using a high-pressure reactor system. *Frontiers in Microbiology*, 4, Article no. 361. doi: 10.3389/fmicb.2013.00361 査読有

Ijiri, A., Harada, N., Hirota, A., Tsunogai, U., Ogawa, N.O., Itaki, T., Khim, B-K., Uchida, M. (2012) Biogeochemical processes involving acetate in sub-seafloor sediments from the Bering Sea shelf break. *Organic Geochemistry*, 48, 47-55. doi: 10.1016/j.orggeochem.2012.04.004 査読有

Toki, T., Uehara, Y., Kinjo, K., Ijiri, A., Tsunogai, U., Tomaru, H., Ashi, J. (2012) Methane production and accumulation in the Nankai accretionary prism: Results from IODP Expeditions 315 and 316. *Geochemical Journal*, 46, 89-106. 査読有

(学会発表)(計 9件)

井尻暁, 稲垣史生, IODP 第337次乗船研究者「下北八戸沖の褐炭層を含む海底深部堆積物中の酢酸酸化活性」微生物生態学会2013, 鹿児島大学 2013.11.23

Ijiri, A., Inagaki, F., Kubo, Y., Expeditions CK09-1 and 906 Scientists “Biogeochemistry of the deep mud-volcano biosphere in the Kumano forearc basin of the Nankai Trough” Goldschmidt 2013, Firenze, Italy 2013.8.26

井尻暁, 土岐知弘, 山口保彦, 川口慎介, 服部祥平, 諸野祐樹, 寺田武志, 吉田尚弘, 角皆潤, 中村光一, 高井研, 芦寿一郎, 稲垣史生「熊野海盆火山噴出堆積物中のメタンハイドレートと生物地球化学過程」地球惑星科学連合連合大会 2012, 幕張メッセ, 2012.5.21

Ijiri, A., Toki, T., Yamaguchi, Y.T., Kawagucci, S., Hattori, S., Morono, Y., Lever, M.A., Yoshida, N., Tsunogai, U., Nakamura, K., Takai, K., Ashi, J., Inagaki, F. “Biogeochemical study on mud-volcano sediments from the Kumano forearc basin,

Japan” AGU Fall Meeting 2011, San Francisco, U.S.A., 2011. 12.9

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：二酸化炭素の再資源化方法

発明者：稲垣史生、井尻暁

権利者：独立行政法人海洋研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2013-116581

出願年月日：2013 年 6 月 3 日

国内外の別：国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

井尻 暁 (IJIRI, Akira)

独立行政法人海洋研究開発機構・高知コア

研究所・研究員

研究者番号：70374212