

北海道幌延地区の地下水中の有機酸濃度

ーメタン細菌の基質としての可能性ー

幌延 RISE 玉村修司、遠藤亮、大味泰

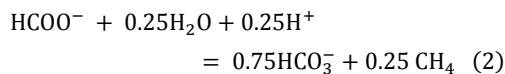
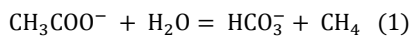
日本原子力研究開発機構 岩月輝希、天野由記、北大 五十嵐敏文

1. はじめに

北海道幌延地区周辺は比較的有機物に富んだ地層が分布し、石炭や石油、メタンガスを産する地域として知られている¹⁾。メタンガスは微生物活動に由来するものも確認されているが、メタン細菌の基質は明らかにされていない。その解明は、例えばメタン細菌を利用した道北域における小規模メタン鉱床の開発に応用できる可能性がある。

地下水中の有機酸は、地層中の有機物の発酵やケロジェンの熱分解 (60–100°C) などに由来し、微生物代謝における電子供与体となる。一方で微生物代謝における電子受容体は、還元的な環境に向かって $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$ (メタン生成) の順番で変化し、これに応じて有機酸濃度も規制されると報告されている²⁾。例えば HCO_3^- を電子受容体としたメタン生成反応では、その基質となる酢酸の濃度は $5 \mu\text{M}$ 前後に保たれるとされる²⁾。

酢酸やギ酸から微生物によりメタンが生成される反応は、以下のように表記できる。



上記反応の進行は、有機酸濃度が反応平衡時 ($\Delta G_r = 0$) よりも一定量過剰にある必要がある。具体的には、(3)、(4)式で表される反応の非平衡度の尺度となる反応ギブス自由エネルギー (ΔG_r) が、約 -5 kJ mol^{-1} よりも低い環境にあることが求められる⁴⁾。

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \left\{ \frac{(\text{HCO}_3^-)[\text{CH}_4]}{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \right\} \quad (3)$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \left\{ \frac{(\text{HCO}_3^-)^{0.75}[\text{CH}_4]^{0.25}}{(\text{HCOO}^-)(\text{H}^+)^{0.25}} \right\} \quad (4)$$

上式の ΔG_r° は各反応の標準ギブス自由エネルギー (kJ mol^{-1})、 R は気体定数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、 T は絶対温度 (K)、()内は溶解種の活量、[]内はメタンのフガシティーである。

本研究では、本地区の新第三系声間層と第四系を帯水層とする地下水中の酢酸、ギ酸濃度と計算された ΔG_r から、これら有機酸のメタン細菌の基質としての可能性を検証した。

2. 試料と方法

2・1 採水地点

Fig. 1 に採水地点周辺の地質図を示す。地下水採水地点は、東側 (丘陵側) から西側 (海側) に向かって、幌延深地層センター (J)、下沼 (S)、中之島 (N)、浜里 (H) の、直線上に分布する 4 地点である。Table 1 に、各地点の採水深度と対応する地質を示す。幌延深地層センターでは、深度 250 m および 140 m 地点で、調査坑道に沿った異なるポイントの地下水を採水し、略号の違いに反映させた (Table 1)。

Table 1 Aquifer geology and depths of the sampling points.

採水地点	深度 (m)	略号	地質
幌延深地層センター	140	J1,J2,J3	声間層 (珪藻質泥岩)
	250	J4,J5	声間層 (珪藻質泥岩)
下沼	25	S1	砂シルト互層
	37	S2	沖積層 (基底砂礫層)
	45	S3	勇知層 (微細粒砂岩)
	75	S4	勇知層 (微細粒砂岩)
中之島	13	N1	沖積層 (礫混じり粗粒砂層)
	55	N2	沖積層 (礫混じり砂層)
	70	N3	沖積層 (基底砂礫層)
	82	N4	更別層 (砂礫シルト互層)
浜里	20	H1	沖積層 (シルト混じり細砂層)
	75	H2	沖積層 (礫混じり砂層)

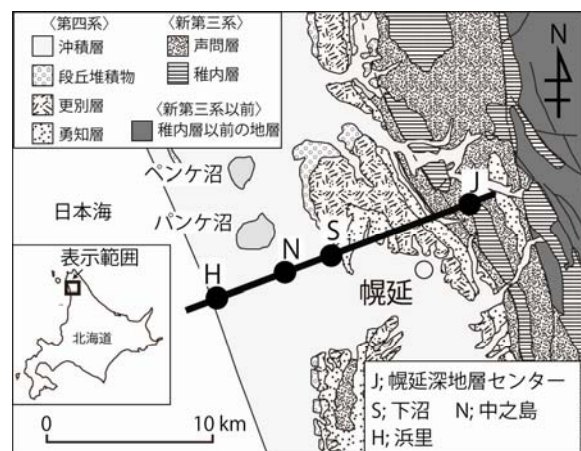


Fig. 1 Geological map around the sampling points.

2・2 地下水の採水と分析

幌延深地層センターでは、調査坑道壁面内で掘削されたボーリング孔から採水した。それら以外の地点では、観測孔からおよそ 1 well volume 分を排水した後に採水した。現地では pH メーター(HM-20P, DKK-TOA)により pH と地下水温を測定した。

有機酸や各種主要イオンは、0.45 μm のフィルター (ADVANTEC DISMIC-25As) で濾過された地下水を、1 日以内にイオンクロマトグラフィー (DIONEX ICS-1000 と Metrohm 761 Compact IC) で分析した。未濾過の地下水も 125 mL 採水し、プチルゴムセプタムとアルミシールにより密閉した。これらにヘッドスペースガス(Ar)を 5 mL 注入し、一晚放置した。その後、ヘッドスペース中のメタン濃度をガスクロマトグラフィー (Ar キャリアガス, Shimadzu GC-14B) で分析した。

2・3 ΔG_r の算出

ΔG_r° は、15°Cにおける値を地球化学コード The Geochemist's Workbench 8.0 (GWB) により計算し、酢酸の反応式で $-29.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、ギ酸の反応式で $-45.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ を得た。これに際し、既存の文献⁵⁾からギ酸の熱力学データを GWB に導入した。各溶存種の活量やメタンのフガシティーは、それら濃度測定値を GWB に代入して計算した。上記 ΔG_r° と計算された活量、フガシティーを式(3)、(4)に代入し、 ΔG_r を算出した。

3. 結果と議論

溶存ガス中のメタンの割合 (%) と有機酸濃度との関係を Fig. 2 に、 ΔG_r との関係を Fig. 3 に示す。幌延深地層センターでは、酢酸濃度が 5~7 μM の範囲にあり、酢酸を基質としたメタン生成が示唆された²⁾。その他採水地点の酢酸濃度や、すべての採水地点のギ酸濃度からは、それらを基質としたメタン生成反応は示唆されなかった^{2,3)}。

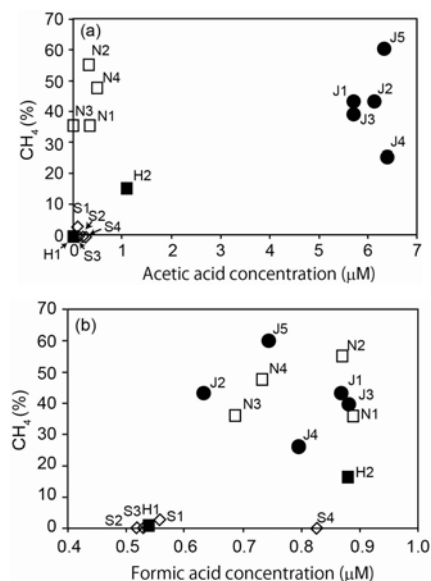


Fig. 2 CH₄ ratio (%) in dissolved gas with (a) acetic and (b) formic acid concentrations.

一方、酢酸生成反応の ΔG_r は、メタンの割合が 20 %以上の J1~J5, N1~N4, H2 で -10 kJ mol^{-1} 前後に分布し、酢酸を基質としたメタン生成により、定常状態として値が保たれている可能性が示された。

ギ酸生成反応の ΔG_r は、幌延深地層センターや N1 で -5 kJ mol^{-1} よりも高く、ここでギ酸はメタン細菌の基質となっていないと判断された。一方 N2~N4 では、メタンの割合が 30 %以上の地点で -8 kJ mol^{-1} 前後に分布し、酢酸の場合と同様の理由で、ギ酸を基質としたメタン生成が示唆された。これらの結果は、井岡ら^{6,7)}による下沼、中之島、浜里孔における研究の結果と概ね整合した。

本発表では、調査地点の有機酸が氷素などとともにメタン細菌の基質となっている可能性⁸⁾について、その他データも参照しながら、さらに詳細に議論する。

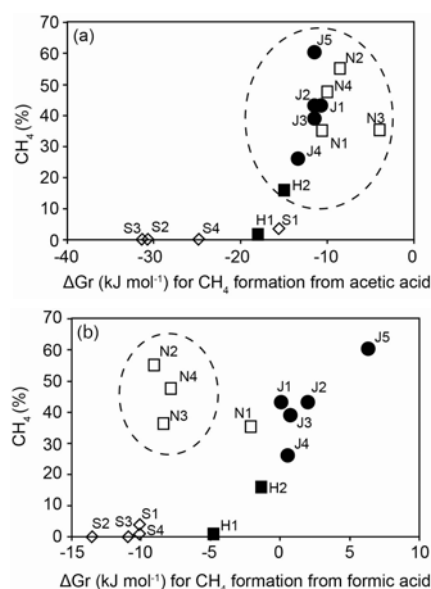


Fig. 3 CH₄ ratio (%) in dissolved gas with ΔG_r for CH₄ formation from (a) acetic and (b) formic acids.

4. 引用文献

- 1) 加藤誠 他編：「日本の地質 1 北海道地方」、共立出版株式会社 (1990)。
- 2) D.R. Lovley, E.J.P. Phillips: Appl. Environ. Microbiol., **53** (1987), 2636-2641.
- 3) T.H. Christensen, P.L. Bjerg, S.A. Banwart, R. Jakobsen, G. Heron, H.J. Albrechtsen: J. Contam. Hydrol., **45** (2000), 165-241.
- 4) R. Jakobsen, H.J. Albrechtsen, M. Rasmussen, H. Bay, P.L. Bjerg, T.H. Christensen: Environ. Sci. Technol., **32** (1998), 2142-2148.
- 5) G.M. Barrow (野田春彦 訳)：「生命科学のための物理化学」、東京化学同人 (1975)。
- 6) 井岡聖一郎、酒井利彰、石島洋二、五十嵐敏文：資源素材学会 北海道支部 平成 22 年度春季講演会 講演要旨集、pp.33-34.
- 7) 井岡聖一郎、酒井利彰、石島洋二、五十嵐敏文：2010 年度日本水文科学会学術大会 発表要旨集、25 pp.54-55.
- 8) S. Shimizu, M. Akiyama, Y. Ishijima, K. Hama, T. Kunimaru, T. Naganuma: Geobiology **4**(2006), 203-213.