

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K13913

研究課題名（和文）冥王代の地球からエンケラドスまでの多様な熱水環境をハイパーフローリアクターで造る

研究課題名（英文）Construction of Hyper Flow Reactor Simulated Various Hydrothermal Environments in the Hadean Earth and Saturn II Enceladus

研究代表者

今井 栄一（Imai, Eiichi）

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：30134977

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：冥王代の地球で生命誕生に至る化学進化過程の検証実験のために多様な熱水環境を模擬できるハイパーフローリアクターを設計・製作した。ハイパーフローリアクターは高温チャンバーと低温チャンバーで構成され、非平衡開放系で400℃、30MPaの高温高圧環境を実現した。海底熱水噴出孔から陸上温泉までのさまざまな熱水環境を模擬できる性能を有することを確認した。熱水の温度と高温滞在時間がアミノ酸の重合反応に対して支配的であることが判明した。

研究成果の概要（英文）：I have proposed a designed hyper flow reactor intended for simulating various hydrothermal environments for experimental verification of the chemical evolution process leading to the origin of life in the Hadean Earth. The hyper flow reactor consists of a high temperature chamber and a low temperature chamber, was realized high temperature and high pressure environment of 400 degree and 30 MPa in a non-equilibrium open system. It had been confirmed that it has the ability to simulate various hydrothermal environments from submarine hydrothermal vents to onshore hot springs. It was found that the temperature of hot water and the high temperature residence time are dominant the polymerization reaction of amino acids.

研究分野：アストロバイオロジー

キーワード：冥王代の地球 海底熱水噴出孔 化学進化過程 生命の起源 フローリアクター 非平衡開放系

### 1. 研究開始当初の背景

1977年に発見された海底熱水噴出孔の熱水環境が冥王代の地球上で生命誕生に至る化学進化過程が進行した場所として注目されてきた。近年はアストロバイオロジーの分野で地球以外に、内部海をもつ土星の衛星エンケラドスにも関心が寄せられている。研究代表者は海底熱水噴出孔の熱水環境を模擬した非平衡開放系のフローリアクターを製作し、グリシンの重合を確認した。一方、太陽からもたらされる豊富なエネルギーとリン酸塩に富み、反応生成物の濃縮が容易な陸上温泉が最近注目されている。冥王代の地球の多様な熱水環境が模擬できるハイパーフローリアクターを製作し、深海温泉から陸上温泉までの多様な熱水環境下で進行する化学進化過程の比較検証実験を行う必要があるとの認識に至った。

### 2. 研究の目的

冥王代の地球上で生命誕生の舞台として最適な熱水環境がどこかという命題に対して、その判断材料を得るために深海温泉から陸上温泉までの熱水環境を模擬できる反応装置が不可欠である。従来のフローリアクターでは多様な熱水環境下における検証実験において、実験パラメータの設定に関する自由度に制約があった。ハイパーフローリアクターは実験パラメータの設定の自由度の拡大と高温での耐久性の向上を目指して改良を行った。ハイパーフローリアクターは海水の臨界点以上の高温高压環境の実現を基本とする。検証実験を遂行するために必要な性能が確保されているかを確認し、その上でハイパーフローリアクターの動作特性を明らかにした。ハイパーフローリアクターは地球だけでなく内部海が期待される木星の衛星エウロパ、土星の衛星エンケラドスなどの熱水環境を視野に入れた化学進化過程検証のためのツールとして位置づけられる。

### 3. 研究の方法

#### (1) フローリアクターの改良

既存のフローリアクターでは反応溶液の流量が実験パラメータの多くの部分に影響を及ぼし、それが実験条件の自由度を制限していた。そこで各種実験パラメータの単独での設定を可能とし、多様な熱水環境を模擬できるハイパーフローリアクターを設計・製作した。

本研究では既存のフローリアクターに以下に示す改良を加えた。

#### 内容積可変の高温チャンバーの採用

チタン合金製内筒を介して高温チャンバーの内容積を可変とするチタン合金製高温チャンバーを導入した。

#### 熱水の温度測定

低温チャンバーの反応溶液の出口に熱電対を挿入し、低温チャンバー内に噴出される熱水の温度を直接測定できるようにした。

#### 陸上温泉対応の冷却槽

低温チャンバーを浸す冷却槽に高温対応型ステンレス製の冷却層を導入した。

#### 反応溶液の冷却器

低温チャンバー下流に反応溶液の冷却器を導入した。

ハイパーフローリアクターの構成を図1に示す。反応溶液は主ポンプと副ポンプで高温チャンバーに送られる。一方、高温環境を通過せずに直接低温チャンバーに溶液を送る第三ポンプを設けた。最下流部に設けた背圧調整弁で35 MPaの高圧を実現する。非平衡開放系を特徴とし、エネルギーと反応物質が不断に供給される。高温チャンバー内の熱水は低温チャンバー内に噴出して急冷され、海底熱水噴出孔だけでなく、浅海温泉、陸上温泉の熱水環境の実現も可能となった。

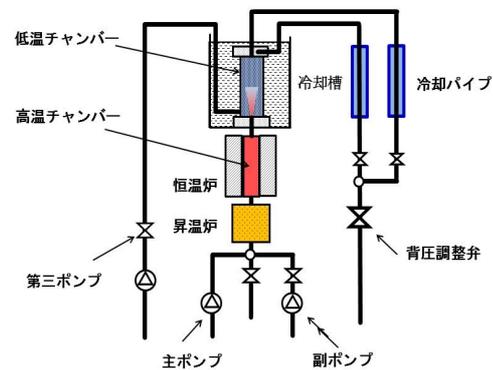


図1 ハイパーフローリアクターの構成

#### (2) ハイパーフローリアクターの仕様

完成したハイパーフローリアクターの仕様を以下に示す。

#### 高温チャンバー

チタン合金製高温チャンバー（内寸法：12 mm×160 mm）の導入により、塩濃度、金属イオンを含む高温の反応溶液に対する耐性を向上させた。さらにチャンバーの容積を内径6.0mm、8.4mmの内筒を併用することで、流量一定で高温滞在時間をのみを変えられる仕様にした。これによりチャンバーの内容積は18 ml、9.0 ml、4.5 mlから選択できる。チャンバーは海水の臨界点をカバーする、温度450℃、圧力35 MPaを常用温度圧力とする。

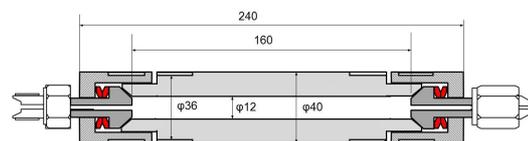


図2 高温チャンバーの設計

### 低温チャンバー

低温チャンバーはステンレス製で内径 20 mm、長さ 250 mm、内容積は 78.5 ml である。温度 200 ℃、圧力は 30 MPa に対応する。低温チャンバー内に任意の反応場から反応溶液の採水が出来るよう採水口を 2 カ所設けた。中央部の採水口にパイプを伸長し、低温環境内の熱水が噴出し冷水と接触する場所のどこで反応が進行するかを特定できる。

### 多様な送液システム

高温を通過することなく低温チャンバーに溶液を供給し、熱に耐性のない反応物の供給を可能とした。低温チャンバー内の溶液供給位置は高さを熱水の噴出部と一致させた。これは低温チャンバー内の反応溶液を低温チャンバー内の熱水の噴出口近傍に噴き出し、熱水の冷却の効率を上げる効果もある。

### 熱水の温度測定

低温チャンバー中央の採水口に熱電対を挿入できるようにした。熱電対は直径 1.6 mm、長さ 500 mm の K 型熱電対を採用した。35 MPa の高圧でも使用可能である。

### 陸上温泉対応型冷却槽

陸上温泉では高温の湯だまりに熱水が噴出する環境であるため、低温チャンバーの冷却槽の温度を 95 ℃まで耐える仕様とした。ステンレス製で直径 250 mm、高さ 265 mm の円筒で、深海温泉では冷却槽の水温を 0 ℃に、陸上温泉では 95 ℃までの熱水に対応できる。陸上温泉では低温チャンバーから出る溶液の温度が高温のため、背圧調整弁直前の流路に冷却器を導入し、反応溶液の温度を 60 ℃以下に下げようとした。

ハイパーフローリアクターは深海温泉だけでなく陸上温泉の熱水環境にも対応可能な多機能型非平衡開放系の反応装置であり、アストロバイオロジーの観点から、内部海を有する木星の衛星エウロパや土星の衛星エンケラドスまでの熱水環境にも対応可能である。完成した全体像を図 3 に示す。



図 3 完成したハイパーフローリアクター

### (3) ハイパーフローリアクターの動作特性

先行研究との整合性、連続性を確保するため、グリシンを反応出発物質としてハイパーフローリアクターを運転し、グリシン 2 量体の生成量を指針として動作特性を明らかにした。

ハイパーフローリアクターの運転条件は温度を 150 ℃から 400 ℃、圧力は 24MPa 一定とした。溶液の流量は 5 ml/min、10 ml/min、20 ml/min、40 ml/min を採用した。深海温泉では海底の温度と同じ 0 ℃付近の氷浴槽に低温チャンバーを浸し、チャンバー全体を冷却した。

グリシン、グリシン 2 量体、ジケトピペラジンの定量は HPLC のピーク面積から算出した。逆相カラムにワイエムシー社の Hydrosphere C18 (4.6 mm × 250 mm) を用い、溶出液は表 1 に示す組成のものを使用した。検出は UV (200 nm) で行った。

表 1 HPLC の溶出液組成

50 mM	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
7.2 mM	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> Na
pH 2.5	

## 4. 研究成果

### (1) ハイパーフローリアクターの動作特性

#### 恒温炉の加熱性能

海水の臨界点 (302 気圧, 407 ℃) を実現するために、高温チャンバー用の密着式恒温炉の加熱性能を図 4 に示す。先行研究から熱水の温度は高温チャンバー内に熱電対を挿入したときの温度と密着式電気炉の温度に大きな差がなかったことを確認している。ハイパーフローリアクターにおいても、最初、恒温炉の温度を 150 ℃に設定し、その後 30 分ごとに設定温度を 50 ℃ずつ引き上げ、恒温炉の温度を測定した。温度のオーバーシュートは +10 ℃以内に収まっていた。400 ℃まで応答性も良く、450 ℃まで昇温できることを確認した。

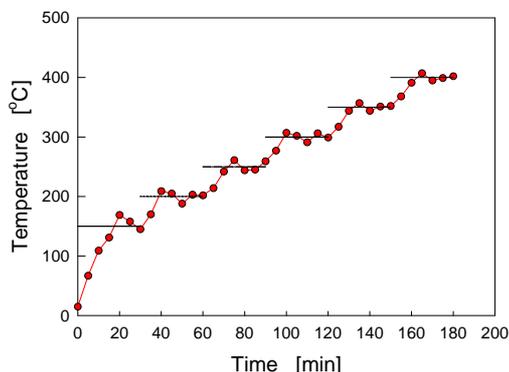


図 4 ハイパーフローリアクターの加熱性能

次に恒温炉の温度を 300 に固定した場合の恒温炉の温度の経時変化を図 5 に示す．運転開始後 30 分で所定の温度に達し，その後の温度分布は 300 +9 -6 であった．

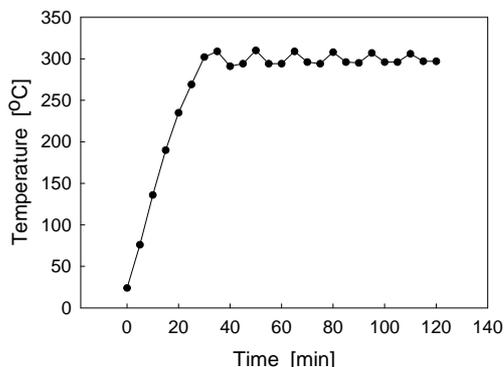


図 5 恒温炉の温度特性

#### 反応溶液の送液性能

高温・低温チャンバーに送られる溶液の流量は送液ポンプの性能に依存する．主ポンプは最大 40 ml/min，副ポンプ，第三ポンプの流量は最大 15 ml/min である．無負荷状態と 24 MPa の圧力下での送液能力を検証し，高圧下での流量を確認した．

#### チャンバー内の溶液交換

ハイパーフローリアクター内の溶液が交換されるまでの時間を測定した．最初 100 mM グリシン溶液を満たしたハイパーフローリアクターに 40 ml/min，10 ml/min の流量で純水を送液し，グリシンの濃度変化を測定した．最初の溶質が 80% 流出されるまでの時間は流量 40 ml/min で約 10 分，10 ml/min で約 30 分の時間を要することが判明した．グリシン濃度の経時変化を図 6 に示す．

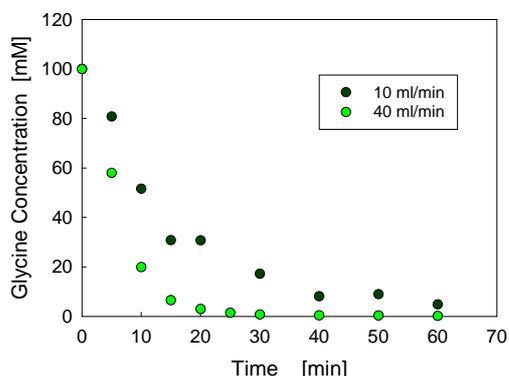


図 6 溶液交換までの時間

#### (2) アミノ酸の重合反応

##### アミノ酸重合反応の温度依存性

アミノ酸重合反応の温度依存性を明らかにするため，反応出発溶液に 100 mM のグリ

シン溶液を用い，熱水の温度を最初 150 に設定後，150 に達してから 50 間隔で 400 まで 30 分ごとに上昇させた．グリシン 2 量体の生成量を図 7 に示す．グリシン 2 量体の生成量のピークは 350 付近にあるものと思われる．

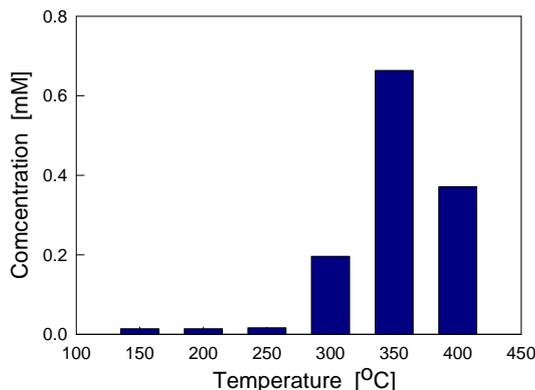


図 7 グリシン 2 量体の温度依存性

さらにグリシンの熱的安定性ならびにグリシンの脱水縮合物である，ジケトピペラジン(DKP)の温度依存性について図 8 に示す．グリシンは 300 を超え，350 付近からは明らかに濃度が低下しており，分解が進行していることが分かった．ジケトピペラジンは 350 から 400 付近に生成量のピークがあるものと思われる．

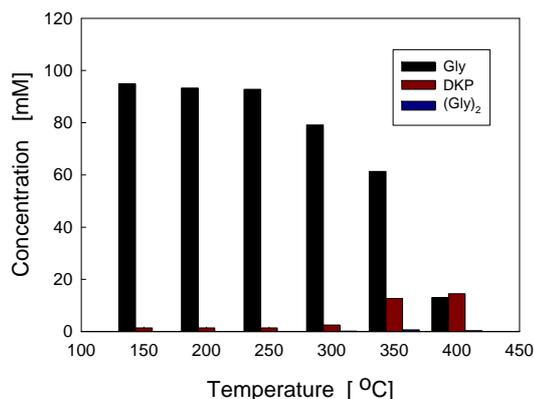


図 8 ジケトピペラジン生成量の温度依存性とグリシンの熱的安定性

#### 高温 - 低温チャンバー間の熱水の冷却

熱水は高温チャンバー内を所定の滞在時間で通過したのちに低温チャンバー内に噴出される．高温チャンバーと低温チャンバーは耐熱耐圧の継手で接続されている．この間は室温中に晒されるため，熱水の温度が避けられない．温度低下は流量の小さいものほど大きいことが判明した．低温チャンバーに噴出する熱水の温度を表 2 に示す．

表2 低温チャンバーに噴出する熱水の温度

流量 \ 温度	250	300	350
5 ml/min	69	72	78
10 ml/min	80	98	110
20 ml/min	125	132	158
40 ml/min	147	156	202

#### アミノ酸重合反応の高温滞在時間依存性

グリシン 2 量体の生成量は高温滞在時間に依存することが予備実験から明らかになっている。従来のフローリアクターでは流量のみを変化させて高温滞在時間を変えたが、その場合、熱水の噴出速度や反応物質の供給量も変わらざるを得なかった。チャンバーの内容積を変化させ、流量一定でグリシン 2 量体の生成量を比較した。流量 20 ml/min の場合、内容積 18 ml, 9.0 ml, 4.5 ml の高温滞在時間は 54 秒, 27 秒, 14 秒であった。本実験では反応溶液はハイパーフローリアクターの出口から溶液溜めに戻り、再び送液ポンプで送られる循環式を採用した。出発反応溶液に 100mM グリシン溶液を用い、300 °C, 24MPa の条件でハイパーフローリアクターを運転し、120 分間経過した後の反応溶液中のグリシン 2 量体の濃度を図 9 に示す。

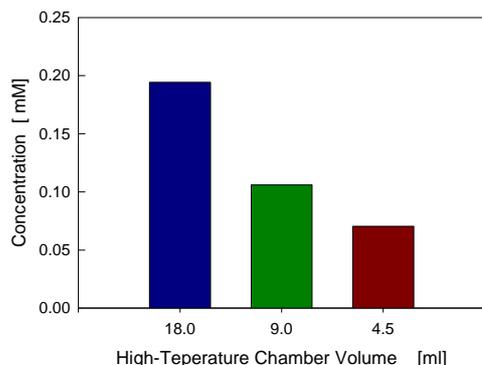


図 9 グリシン 2 量体の高温滞在時間依存性

#### 熱水の噴出速度依存性

5 種のアミノ酸を用いた先行研究では熱水の噴出速度によってアミノ酸重合反応の生成物群に変化があることが分かっているが、グリシンのみを用いた実験ではグリシン 2 量体の生成量を比較したところ大きな差は認められなかった。フローリアクターによる先行実験から 5 種類のアミノ酸からなる出発反応溶液では、多様な熱水環境に応じた多種多様な反応物が生成された。このことから熱水環境は重合反応に対して生起的かつ選択的であるといえる。グリシンのみの単純な組成では選択的生成が認められなかったと推察される。

### (3) まとめ

ハイパーフローリアクターは海底熱水噴出孔から陸上温泉までの多様な熱水環境を模擬できる性能を有することが確認できた。アミノ酸重合反応の検証実験においては、熱水の温度と高温滞在時間がアミノ酸の重合反応に支配的であることが判明した。

今後は出発反応溶液を金属イオンなどを含む模擬原始海水へと移行する予定である。また玄武岩、カンラン岩をチャンバー内に封入し、有機物 - 鉱物 - 熱水の相互作用に着目した実験を進める。さらに脂肪酸などが造るミセルを低温チャンバーに供給し、原始細胞膜としての機能にも留意しながら原始地球の熱水環境により近づけた実験系を採用する。

ハイパーフローリアクターは、金属イオン、鉱物、脂肪酸ミセルなど、従来のフローリアクターでは実験が困難であった対象へ拡大していくことが容易になった。またアストロバイオロジーの分野においては、地球だけに留まらず内部海を持つと期待される木星の衛星エウロパや土星の衛星エンケラドスにおいても、化学進化過程の模擬実験のツールとしての使用を積極的に進めていきたい。

### 5. 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 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

発表者：今井栄一  
 発表表題：原始地球の多様な熱水環境をハイパーフローリアクターで造る  
 学会等名：2016 年日本アストロバイオロジー・ネットワーク  
 発表年月日：平成 28 年 9 月 22 日  
 発表場所：東北大学（宮城県仙台市）

発表者：今井栄一  
 発表表題：土星の衛星エンケラドスの内部海の熱水環境をハイパーフローリアクターで造る  
 学会等名：日本宇宙生物科学会第 60 回大会  
 発表年月日：平成 28 年 10 月 15 日  
 発表場所：愛知医科大学（愛知県長久手市）

発表者：今井栄一  
 発表表題：原始地球の多様な熱水環境を模擬するハイパーフローリアクターの製作  
 学会等名：生命の起原および進化学会第 42 回学術講演会  
 発表年月日：平成 29 年 3 月 29 日  
 発表場所：九州工業大学（福岡県飯塚市）

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

今井 栄一 (Imai Eiichi)

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号： 30134977

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

小林 憲正 (Kobayashi Kensei)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20183808

三田 肇 (Mita Hajime)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：00282301

北台 紀夫 (Kitadai Norio)

東京工業大学・地球生命研究所・研究員

研究者番号：80625723

### (4) 研究協力者

松野 孝一郎 (Matsuno Koichiro)