

令和 3 年 5 月 7 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15502

研究課題名(和文)生命活動におよぼす圧力の影響の解明：超高压実験で解き明かす極限環境生物の電気化学

研究課題名(英文)Elucidation of effects of the pressure on life: A high pressure electrochemical study

研究代表者

石井 陽祐 (Ishii, Yosuke)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80752914

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧～400 MPaまでの静水圧下で3電極式の電気化学測定を行うための装置を開発し、フェロシアン化カリウム/フェリシアン化カリウム水溶液など、水中の鉄錯体を対象に圧力可変サイクリックボルタメトリ測定を実施した。サイクリックボルタメトリのピーク位置からFe(II)/Fe(III)の酸化還元平衡電位を調べたところ、圧力が高くなるほど酸化還元電位が高電位側にシフトすることを明らかにした。また、圧力シフトの程度は、錯体の分子構造に応じて変化することを明らかにした。酸化還元反応時の体積変化に必要な仕事量が圧力の影響を受けたことに起因すると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

深海の化学合成生物は、生命の起源や進化を探るカギとなる存在である。このような生物は100気圧以上の超高压環境に生息しており、その生命活動に与える圧力の影響は無視できない。鉄錯体はすべての生物の生命活動に必須の元素である。本研究では、そのような鉄錯体の酸化還元反応におよぼす圧力の影響を明らかにしたものである。本研究で得られた知見は、今後、極限環境生物の生命活動について、エネルギー的な側面からの理解を進めるために役立てられると考えている。

研究成果の概要(英文)：High pressure electrochemical measurement system (atmospheric pressure to 400 MPa) was developed. It was found by pressure variable cyclic voltammetry that redox potential of potassium ferrocyanide/potassium ferricyanide was shifted to high-potential side by applying pressure. It was also clarified that the degree of pressure shift changes depending on the molecular structure of the iron complex. It is considered that the amount of energy required for the volume change during the redox reaction was affected by the pressure.

研究分野：電気化学

キーワード：高圧力 酸化還元電位

1. 研究開始当初の背景

深海の熱水噴出孔には、地球内部から放出される化学エネルギーを利用して生活する生物(化学合成生物)が多数生息している。このような光合成に依存しない特異な生態環境は、生命の起源や進化を探るためのカギとなるフィールドとして注目されている。

近年の宇宙探査により、熱水噴出孔は地球外の天体にも存在することが明らかになってきた。たとえば土星の衛星「エンケラドス(Enceladus)」には、水や塩化ナトリウムを含む海が存在することがわかっている(Postberg et al. Nature 2011)。2017年4月には、エンケラドスの海底に大規模な熱水活動があるとする観測結果が発表され、話題となった(Waite et al. Science 2017)。このような環境は地球の熱水噴出孔と類似していることから、地球外生命体の発見に向けた期待も高まっている。

生物が獲得するエネルギーは、電子供与体の酸化反応電位と電子受容体の還元反応電位の差から定量的に評価できる。つまり、化学合成生物のエネルギー収支を議論するためには、熱水噴出孔から放出される無機分子と生体分子の相互作用について、酸化還元電位をベースとした理解が不可欠である。このため、生物のエネルギー生産活動の電気化学的な検討(酸化還元電位の測定)が、様々な温度・pHで行われている。しかし、酸化還元電位に与える「圧力」の影響については、これまで全く議論されていない。

地球の熱水噴出孔の多くは20~60 MPaの超高压環境(水深2~6 km)に存在する。また、エンケラドス(推定水深65 km)の場合には、より高い圧力環境の熱水噴出孔が存在することが予想される。このような高压環境では、分子・イオンの水和構造・配位構造が常温・常圧とは著しく異なるため、酸化還元電位の値が常圧の値から大きく変化しているはずである。「圧力というパラメータが、生物のエネルギー生産活動(酸化還元反応)にどのような影響を及ぼすか(図1)」という問いについて、電気化学の視点から読み解くのが本研究のねらいである。

2. 研究の目的

すべての生物に普遍的に存在する「鉄」という元素を対象に、水溶液中における酸化還元反応の起こりやすさが圧力によってどのように、どの程度の影響を受けるのかを、酸化還元電位という指標から評価するのを目的とする。

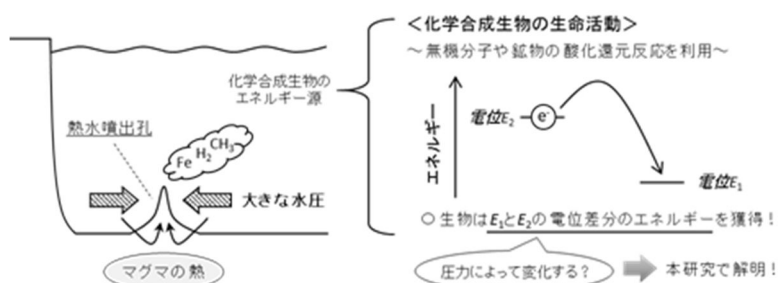


図1 本研究の目的：深海熱水噴出孔の化学平衡や生物の代謝反応に与える圧力の影響を酸化還元電位という指標から説明する。

3. 研究の方法

サイクリックボルタメトリは溶液中の分子の酸化還元電位を決定するのに有用な測定法であるが、10 MPaを超える高压環境下でこのような電気化学測定を行うための装置は市販されていない。そこで本研究では、大気圧~400 MPaの圧力範囲で、静水圧を印加しながら電気化学測定を行う装置(図2)を新たに開発した。図2・右に示す構造の3電極式の気密セル(作用電極:白金板、対電極:白金線、参照電極:銀線、気密セル内に測定対象となる鉄錯体を溶解させた水溶液を満たす)を、絶縁性の流体(灯油)を圧媒体とした耐压容器内に設置した。高压ハンドポンプで圧媒体を圧縮することで高压容器内の圧力が上昇する。気密セルのフリーピストンを介して、気密セル外の圧力が、気密セル内に伝達される構造となっている。また、耐压容器の外表面には、恒温水を流すことのできる温調ジャケットが設置されており、±0.2°Cの精度で温度制御できる構造となっている。本研究では測定温度を25°Cに固定した検討を行った。水中に溶解した鉄錯体のFe(II)/Fe(III)の酸化波と還元波のピーク位置から酸化還元電位を算出し、この値が圧力によってどのように変化するか調べた。



図2 (左) 本研究で開発した超高压電気化学測定装置の全体像。(右) 耐圧容器に設置した3電極式気密セルの構造模式図。

4. 研究成果

本研究ではまず、大気圧下での酸化還元反応について詳しい研究がなされているフェロシアン化カリウム/フェリシアン化カリウムを対象に、図2の装置を用いて圧力可変サイクリックボルタメトリ測定を行った。測定結果を図3(左)に示す。Fe(II)/Fe(III)の酸化還元反応に由来する明瞭なピークが観測された。この酸化還元波の位置は圧力が高くなるにしたがって、高電位側にシフトすることがわかった。フェロシアン化カリウム/フェリシアン化カリウムと同様にCNを配位子とする鉄錯体であるプルシアンブルーについても同様の測定を行った。プルシアンブルーもフェロシアン化カリウム/フェリシアン化カリウムと同様、酸化還元電位は圧力が高くなるほど高電位側にシフトしたが、プルシアンブルーの圧力シフトの程度(約1 mV/MPa)は、フェロシアン化カリウム/フェリシアン化カリウムの約半分程度であった(図4)。この違いは、酸化還元前後の分子体積の変化の程度が両者で異なることに由来すると考えられる。

どちらも酸化体の方が、還元体よりも大きな分子体積をとる分子であり、この体積差はフェロシアン化カリウム/フェリシアン化カリウムの方が大きい。体積変化を起こすのに必要な仕事量が圧力の影響を受けたと考えれば実験結果をうまく説明できるからである。プルシアンブルー以外の試料として、ピピリジン配位子とした鉄錯体などの測定も行ったが、酸化体-還元体間の体積変化が大きな試料ほど顕著な圧力シフトが観測され、分子体積変化と酸化還元電位に相関があるとする仮説を支持するデータが得られた。

鉄錯体はすべての生物の生命活動に必須の元素であるが、生体内の鉄錯体の多くはタンパク質に囲まれた状態で存在する。このような鉄含有タンパク質の酸化還元電位が圧力の影響をどの程度受けるのか調査することは、生命の起源の解明や地球外生命圏の推定に有用であると考えられる。本研究では鉄含有タンパク質の代表例としてヘモグロビンの測定を試みたが、サイクリックボルタメトリによるピーク検出は困難であった。今後、分光電気化学的な測定による調査を行ってゆく予定である。

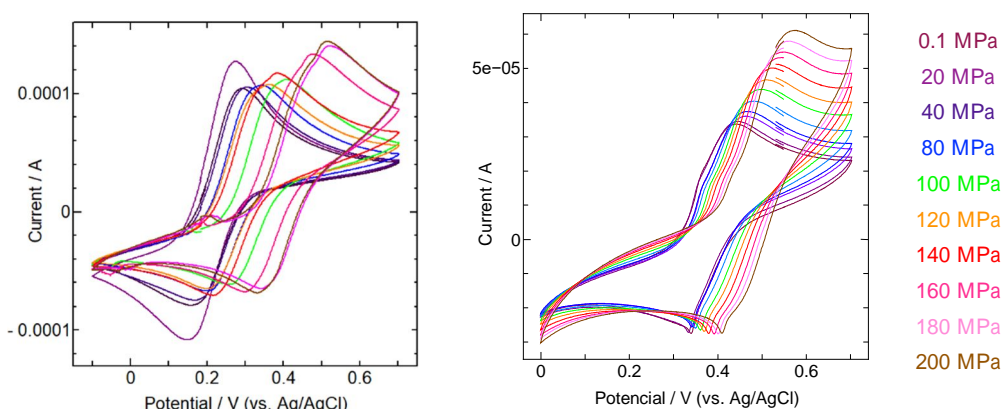


図3 圧力可変サイクリックボルタメトリの測定結果。(左) 0.1 mol/L KCl 水溶液にフェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムをそれぞれ 1 mmol/L 溶解させたもの、(右) プルシアンブルー懸濁液。

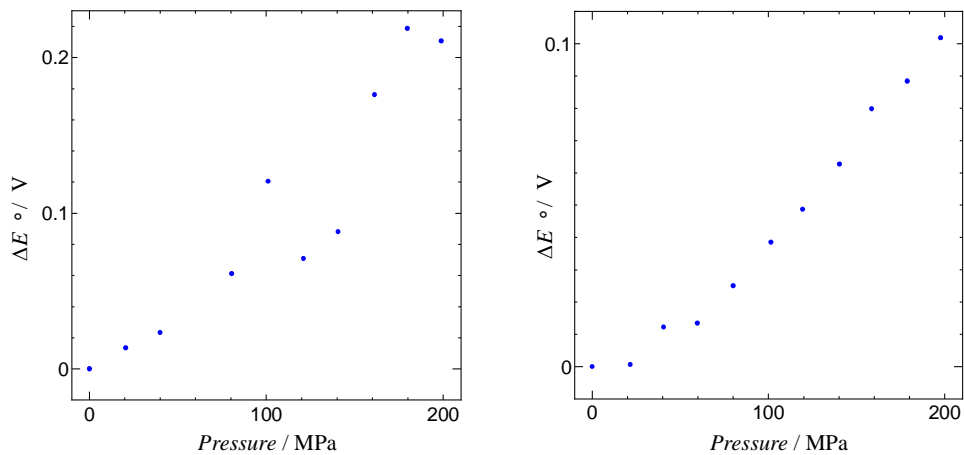


図4 図3のピーク位置から算出した酸化還元電位の圧力シフト。(左) 0.1 mol/L KCl 水溶液にフェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムをそれぞれ 1 mmol/L 溶かした水溶液、(右) プルシアンブルー。どちらの試料も圧力が高くなるほど酸化還元電位が高電位側にシフトしているが、その勾配には違いがあることが読み取れる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 吉谷駿, 亀岡真祐子, 川崎晋司, 石井陽祐
2. 発表標題 リチウムイオン電池電解液の高圧力下での挙動
3. 学会等名 2019年度電気化学会関西支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 リチウムイオン電池電極反応に与える圧力の効果
2. 発表標題 石井陽祐, 亀岡真祐子, 吉谷駿, 川崎晋司
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yosuke Ishii, Mayuko Kameoka, Shun Yoshitani, Shinji Kawasaki
2. 発表標題 Electrochemical Properties of LiMn2O4 under High Pressure
3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村 一希, 横井 和真, 堀之内 理紗, 石井 陽祐, 川崎 晋司
2. 発表標題 リチウムイオン電池有機電解液の高圧力下での挙動
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

名古屋工業大学川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	川崎 晋司 (Shinji Kawasaki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------