

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610188

研究課題名(和文) 生命誕生の謎を深海底熱水電流で説明する：電気パイライト表面代謝説の提案と実証

研究課題名(英文) Deep-sea hydrothermal electricity elucidates origin of life: Proposal of Electro-Iron-Sulfur World theory

研究代表者

山本 正浩 (YAMAMOTO, Masahiro)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・深海・地殻内生物圏研究分野・研究員

研究者番号：60435849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：私は、深海熱水噴出孔に形成される硫化鉱物について現場電位測定を行うことで、深海熱水噴出孔の熱水と海水を境界する硫化鉱物中に電流が発生することを発見した。このことは、実験室における電気化学セル内の硫化鉱物の酸化還元電位計測によっても確かめられた。さらに、実験室において硫化鉱物表面の電位を操作することで原始的な有機代謝経路の一部は駆動することを確かめた。これらの発見は生命が深海熱水噴出孔周辺で誕生したとする仮説を強く支持するものである。

研究成果の概要(英文)：I performed on-site measurement of redox potential on the surfaces of minerals around deep-sea hydrothermal vents, and proved that electricity generated in vent wall between hydrothermal fluid and seawater. It was also supported by laboratory experiment of measurement of redox potential on sulfide minerals in electrochemical cell. In addition, we observed that parts of primitive organic metabolic pathways were driven by controlled potential on the surface of sulfide minerals in electrochemical cells. These findings support the hypothesis that origin of life occurred on deep-sea hydrothermal vent.

研究分野：アストロバイオロジー

キーワード：アストロバイオロジー 生命の起源 化学進化 熱水噴出孔 電気化学

1. 研究開始当初の背景

深海熱水噴出孔は生命の起源の候補地の一つである。黄鉄鉱(パイライト、 FeS_2)の表面が様々な有機物の重合反応の足場や触媒として作用したとする「パイライト表面代謝説」が化学進化の一仮説として知られるが、熱水噴出孔周辺では黄鉄鉱などの硫化鉱物が多量に沈殿することがその根拠となっている。また、化合物に富んだ熱水が豊富に供給されることが物質とエネルギーの連続的供給を説明でき、鉱物の沈殿によって形成されるチムニーと呼ばれる煙突状の構造物が熱水と海水の境界として原始的な膜として機能したと説明できることもこの仮説を支持する。しかし、この有機物の重合反応に必要なエネルギーがどのような機構で供給されるかは説明できていない。最近、本研究提案者は深海熱水噴出孔で発電を起こせる事を実証した。電気エネルギーと化学反応の相性は良く、炭酸固定反応などの還元的な吸エネルギー化学反応を電気で促進させる技術は工学分野で既に知られており、同様の現象が熱水噴出孔で自然に発生する可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では「深海熱水噴出孔で自然発生した電気が硫化鉱物を流れ化学進化における炭酸固定反応や重合反応を促進させ生命の誕生をもたらした」という「電気パイライト表面代謝」仮説を提案し、その現実性を検証する。すなわち、(1) 熱水噴出孔で自然現象として発電が起き得ることを実証し、(2) 生命誕生以前の熱水で発生し得る酸化還元電位を推定し、(3) その電界環境が鉱物表面に与える変化を観察し、(4) 変化した鉱物表面が有機化学反応の触媒や反応場として有利に機能するかを検証する。

3. 研究の方法

(1) 熱水噴出孔で自然現象として発電が起き得ることの実証

作業仮説として、深海熱水噴出孔を形成する硫化鉱物が導電性を有するのであれば、硫化鉱物表面の酸化還元電位は接触している流体の酸化還元電位の影響を強く受ける筈である。特に、熱水に含まれる硫化水素の酸化反応速度は海水に含まれる酸素などの酸化材の還元速度よりも十分に速いため、硫化鉱物の酸化還元電位は熱水の影響を強く受けると予想できる。

本研究では、深海用無人探査機に深海用電気化学測定装置を装備し、深海熱水噴出孔を形成する硫化鉱物表面の酸化還元電位を現場で直接計測することを試みた。

(2) 生命誕生以前の熱水で発生し得る酸化還元電位の推定

現在と始生代では、地球の環境は大きく異なり、必然、熱水の化学組成も大きく異なっ

ていたと考えられている。すなわち、始生代においては大気や海洋中に二酸化炭素が大量に含まれていた。結果として、当時の海水はpHが中性から弱酸性であったと考えられ、現在の中性から弱アルカリ性とは異なる。さらに、始生代においては海底堆積物中に炭酸塩が多く含まれ、炭酸塩が溶出した熱水は強アルカリ性であったと考えられ、現在の熱水が酸性であることと反対になる。これら予想される当時の物理量を使って熱力学的な計算をすることで当時の熱水の電気化学的な条件を予測する。

(3) 電界環境が鉱物表面に与える変化の観察

電解環境が鉱物表面に与える変化を知るために、実験室内で熱水環境を構築し、電気化学計測を行う。具体的にはH型の電気化学セルの2個のセルにそれぞれ擬似的な熱水と海水を注ぎ、両者を硫化鉱物で連絡した時の硫化鉱物の表面の酸化還元電位の変化を計測する。

(4) 変化した鉱物表面が有機化学反応の触媒や反応場として有利に機能するかの検証

鉱物を電界制御下におき、その表面での有機物との相互作用を観察する。具体的には、吸エネルギー的な生合成鍵反応(炭酸固定反応による2-オキソ酸の生成、アンモニア・アミノ基の生成、チオエステル生成、アミノ酸の整列、アミノ酸の重合、脂肪酸の吸着など)を観察する。解析には、電気化学解析、HPLC等を用いた定性定量を用いる。

4. 研究成果

(1) 熱水噴出孔で自然現象として発電が起き得ることの実証

沖縄トラフの調査航海 NT15-02(研究船「なつしま」/「ハイパードルフィン」、2015年1月11日~1月27日)において、海底熱水噴出孔周囲の鉱物の酸化還元電位の計測を行った。計測は、伊平屋北フィールド Natsu サイト、および Aki サイトで行った。無人探査機ハイパードルフィンに深海用電気化学測定システム D-Pote を装備し、対電極と山椒電極を D-Pote の傍に固定し、作用電極をマニピュレーターで操作した。作用電極を熱水噴出孔の鉱物表面に接触させたところ、酸化還元電位は周囲の海水よりも低い値を示した。この酸化還元電位の下降は熱水噴出孔に近いほど顕著に起こる傾向が観察された。この結果は、熱水噴出孔の近傍において鉱物表面が熱水の影響を強く受けて酸化還元電位が低下するとする仮説と一致した。熱水噴出孔から数十メートル離れた場所においても酸化還元電位の低下が観察されることもあった。このことは海底下熱水脈の影響が海底面に現れていることを示唆している。

(2) 生命誕生以前の熱水で発生し得る酸化還元電位の推定

現在の熱水の物理量（温度、pH、硫化水素濃度、圧力）から熱力学的に計算される酸化還元電位と現場で実測した酸化還元電位の値は概ね一致した。このことは、必要な物理量が与えられれば流体の酸化還元電位をかなり正確に予測できることを意味している。想定される物理量から、当時の熱水の3日間電位を推定したところ、現在の熱水よりもかなり負の値を示し、強い還元力を有したと考えられた。この電位が熱水噴出孔の鉱物表面に現れていたとすると、有機化学反応の還元力を提供できたと考えられる。

(3) 先の実験で、熱水噴出孔の硫化鉱物熱水噴出孔に近づくほど鉱物表面の電位が負になり熱水の酸化還元電位に近づくことを示した。この電位において海水中の酸素が還元されることは判明しているため、現生の熱水噴出孔で発電現象が起きていることは明らかである。しかしながら、熱水噴出孔の硫化鉱物表面に現れた負の電位が何に起因しているかは、主に二つの候補が考えられ、曖昧さが残った。すなわち、硫化鉱物が電気伝導体として振舞うなら、熱水の酸化還元電位が鉱物の海水側表面に伝えられたと考えられ、硫化鉱物が酸化還元物質として振舞うなら、鉱物の海水側表面での酸化還元反応が計測されていたと考えられる。実際には、我々が計測した酸化還元電位の値は上述のと混成電位であるが、どちらが優勢であるかが問題になる。が優勢であれば、熱水噴出孔を天然の熱水-海水燃料電池とみなすことができ、熱水の酸化反応速度は十分に大きいため、鉱物の海水側表面には常に十分な電子が供給されることになる。一方、が優勢であれば、鉱物の海水側表面が酸化されてしまえば電子の流れは止まってしまう、持続的な発電現象は期待できない。とのどちらが優勢であるかを明らかにするために、実験室において硫化鉱物の電気特性解析を行った。熱水噴出孔から採取した硫化鉱物を海水と熱水の両方に同時にさらしたところ、その表面電位は熱水の酸化還元電位に近い値を示した。硫化鉱物を熱水のみ、または、海水のみにさらした場合は、鉱物の表面電位はそれぞれ、熱水、海水の酸化還元電位に近い値を示した。これらの結果は、が優勢しており、の影響は小さいことを示している。このことから、深海熱水噴出孔では、硫化鉱物の熱水側表面で還元剤（e.g. 硫化水素）が速やかに酸化され、電子が海水側表面まで流れているという、我々が提唱してきた熱水噴出孔発電モデルが確かめられた。

(4) 変化した鉱物表面が有機化学反応の触媒や反応場として有利に機能するかの検証

上述の研究成果により、原始の熱水噴出孔の鉱物表面には強い負の電位が現れていたと考えられる。電流が流れるためには海水中に適当な酸化剤があれば良い。しかし、原始

の地球には酸素がほとんど存在しないので酸化剤には別の化合物が要求される。当時の海洋中には二酸化炭素が大量に溶け込んでいたと考えられる。そこで、この当時の電位によって二酸化炭素の還元が可能かを確かめる実験を行った。気液二層式の電気化学セル内で二酸化炭素の還元を試みた。作用極にはカーボンペーパーを用い、人工合成した硫化鉄（Greigite）を作用電極に添加した。硫化鉄を添加しない場合は一酸化炭素とメタンの発生は観測できなかったが、硫化鉄を添加した場合には一酸化炭素とメタンの発生を観測することができた。さらに Ni 含有 Greigite を添加することで一酸化炭素とメタンの発生効率は上昇した。これにより原始の熱水噴出孔で発生し得る電気で二酸化炭素の還元が可能であることを示すことができた。

本研究では様々な代謝反応を電氣的に再現することを目指しているが、まずは基本的な炭素同化経路である還元的 TCA サイクルを再現することを目指した。その一環としてオキサロ酢酸の電氣的還元を試みた。オキサロ酢酸を基質として加えた反応液の入った電位化学セルに一定電位をかけ生成物質の定量を行った。作用極には IT0（酸化錫インジウム）と硫化鉄を用いた。その結果、オキサロ酢酸は電氣的にリンゴ酸、フマル酸、コハク酸に還元された。特にリンゴ酸から脱水してフマル酸を生成する反応においては IT0 電極よりも硫化鉄電極を用いた時の方が効率が高かった。硫化鉄表面において効率的に還元的 TCA 回路の一部を回転させられることを証明した。

さらに我々は、4種の2-オキソ酸、すなわち、グリオキシル酸・ピルビン酸・オキサロ酢酸・2-オキソグルタル酸を基質に用いて、電氣的な還元的アミノ化によるアミノ酸合成を試みた。アミノ基の基質には亜硝酸を用いた。電極はカーボンフェルトに硫化鉄粉末を添加したものをを用いた。アミノ酸生成物は、HPLC で分離し、ポストカラム修飾により定量を行った。その結果、それぞれ、還元的アミノ化反応による産物、グリシン・アラニン・アスパラギン酸・グルタミン酸の生成が確認された。前述の結果と合わせると、還元的 TCA サイクルの一部とそこから派生するアミノ酸の合成が電氣的に進行することが確認できた。様々な条件でのアミノ酸合成が報告されているが、本研究では、熱水環境で初めてアミノ酸を合成できた点、および、水溶液中で生化学的な代謝経路とほぼ等しい経路で合成できた点、で非常に意義深い。

(5) 研究成果の総括

本課題の研究の成果によって、「深海熱水噴出孔で自然発生した電気が硫化鉱物を流れ化学進化における炭酸固定反応や重合反応を促進させ生命の誕生をもたらした」という「電気パイライト表面代謝」仮説を提案し、

その現実性を検証することは、かなりの達成度で成功したと言える。この仮説の現実性が確かめられたことは、世界の生命の起源の研究に絶大なインパクトを与えるものであり、かつ、地球外生命探査においても非常に重要な基準を与えるものである。

これらの結果をいち早くまとめて学術雑誌に公表することが喫緊の課題である。

ただし、炭酸固定・チオエステル合成・リン酸エステル合成のような極めて重要な反応を電気化学セル内で再現できておらず、今後の課題として残された。将来的には、これら未観察の反応を成功させ、代謝経路を電気化学セル内で一つなぎにすることが求められる。

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)

Yamamoto, M., Kodamatani, H., Kono, Y., Takeuchi, A., Takai, K., Tomiyasu, T., Marumo, K. Development of a deep-sea mercury sensor using in situ anodic stripping voltammetry. *Geochemical Journal* 査読あり 49, 2015, 613-620. doi:10.2343/geochemj.2.0368

小栗一将, 山本正浩, 豊福高志, 北里洋. エポキシ樹脂固定法を用いた深海用光源とチャージポンプの開発. *JAMSTEC Report of Research and Development* 査読あり 21, 2015, 7-15. doi: 10.5918/jamstecr.21.7

Yamaguchi, A., Yamamoto, M., Takai, K., Ishii, T., Hashimoto, Nakamura, R. Electrochemical CO₂ Reduction by Ni-containing iron sulfides: how is CO₂ electrochemically reduced at bisulfide-bearing deep-sea hydrothermal precipitates? *Electrochimica Acta* 査読あり 141, 2014, 311-318. doi:10.1016/j.electacta.2014.07.078

山本正浩. 海底から噴出する熱水を利用した燃料電池型発電に成功～発電のメカニズム, 化学業界参入の可能性～. *マテリアルステージ* 査読なし 14, 2014, 1-5.

[学会発表](計 6 件)

山本正浩, 中村龍平, 川市智史, 笠谷貴史, 谷崎明子, 阿部真理子, 津田美和子, 高木善弘, 熊谷英恵, 鈴木勝彦, 高井研. 深海熱水噴出孔における自然発電の実証と電気生態系の調査. *ブルーアース* 2016, 東京海洋大学品川キャンパス(東京都港区), 2016年3月8日.

山本正浩. 深海熱水噴出孔表面における

電気的化学進化の検証. 第4回 宇宙における生命ワークショップ ABC プロジェクト成果発表会, 一橋大学一橋講堂(東京都千代田区), 2016年3月7日.

山本正浩. 代謝が重要. 代謝の進化. 深海熱水噴出孔における発電現象は生命の起源を説明できるか? NINS/IURIC Colloquium 2015, ヤマハリゾートつま恋(静岡県掛川市), 2015年12月1日.

Yamamoto, M., Nakamura, R., Takai, K. Electrochemical evolution of primordial metabolic core on deep-sea hydrothermal vent. 8th Astrobiology Workshop, 東京工業大学地球生命研究所(東京都目黒区), 2015年11月27日.

Yamamoto, M., Nakamura, R., Tanizaki, A., Takai, K., Toriumi, M. Reproduction of primitive metabolic pathways on the iron sulfide surface with electricity. *Goldschmidt* 2015, 2015年8月15日, Prague, the Czech Republic.

山本正浩. 深海熱水噴出孔表面における電気的化学進化の検証～還元的 TCA 回路の再現実験～. 第3回 宇宙における生命ワークショップ ABC プロジェクト成果発表会, 一橋大学一橋講堂(東京都千代田区), 2015年3月9日.

[産業財産権]
取得状況(計1件)

名称: 発電システム
発明者: 山本正浩, 高井研, 猿橋具和, 澤田郁郎, 宮崎淳一, 渋谷岳造, 中村謙太郎, 中村龍平, 橋本和仁
権利者: 国立研究開発法人海洋研究開発機構, 国立大学法人東京大学
種類: 特許
番号: 第5842703号
取得年月日: 2015年11月27日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 正浩 (YAMAMOTO, Masahiro)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・深海・地殻内生物圏研究分野・研究員
研究者番号: 60435849