

令和元年6月21日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05625

研究課題名(和文) 深海熱水電流による原始代謝経路の進化の再現

研究課題名(英文) Reproduction of prebiotic metabolic pathways with deep-sea hydrothermal electricity

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) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：深海や浅海の熱水噴出域で現場電気化学計測を用いた調査を行なった。特にアルカリ熱水域で実測データを得られたことは意義深い。一方で深海熱水噴出域での調査も行い熱水噴出域の電場形成と放電と鉱物の関連性に関して理解が深まった。実験室では電気化学セルを用いた再現実験が繰り返され、その結果、硫化鉱物の種類によって化学反応の触媒効率が変化的こと、電気によって鉱物そのものが変化を受けて化学反応の触媒効率が変化することなどが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球上の生命がどこで誕生したかを明らかにするための研究を推し進めた。深海熱水噴出域では確実に電気が発生しており、その電気によって鉱物が変化を受け、この変化を受けた鉱物と電気の作用によって有機物合成反応が進むことが今回の研究で確かめられた。このことから深海熱水電流が原始代謝経路を進化させて生命が誕生したとする仮説がより強力に支持された。本研究の成果をさらに進展させることで生命の起源の謎が解明されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In-situ electrochemical measurements were carried out on hydrothermal fields in deep-sea and shallow sea. Especially, successful in survey of in-situ electrochemical measurement in alkaline hydrothermal vents was significant to consider about chemical evolution of metabolic pathways. Survey of deep-sea hydrothermal field also sufficiently achieved and understanding was deepened about relationship between electric field, electricity discharge, and minerals. Experiments for reproduction of metabolic pathways in electrochemical cells were carried out in laboratory. The results revealed that catalytic efficiencies of chemical reactions were influenced by types of sulfide minerals and exchange of minerals with electricity.

研究分野：アストロバイオロジー

キーワード：電気化学 化学進化 深海熱水噴出域 硫化鉱物 生命の起源

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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。深海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。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から、深海熱水噴出孔は生命誕生の有力候補地と考えられている。しかし、これまでの仮説では、有機物の重合反応等に必要なエネルギーの供給については、硫化鉄が黄鉄鉱に還元される際の発エネルギーとの共役によるとの説明が成されているが、非効率で反応が進行しにくいという点でメカニズムとしてかなり無理がある。

近年、本研究代表者は深海熱水噴出孔において硫化鉱物チムニーを介した熱水-海水の酸化還元反応によって硫化鉱物中に電流が発生していることを実証した。実際には熱水の酸化反応が卓越しているため、熱水から放出された電子が硫化鉱物中に蓄積され、鉱物の海水側表面が負に帯電していることも観察によって確認された。さらに、太古の環境は現在と異なり熱水がアルカリ性、海水が酸性であったことから、生命誕生時は現在よりもっと負に帯電しており、鉱物表面で強い電気エネルギーが得られたと推測できる。

研究代表者らは熱水孔で形成された硫化鉱物の導電性が高いことも明らかにしている。さらに、この硫化鉱物を電極に用いた場合、熱水と海水の酸化還元反応がエネルギーロスをほとんど伴わないで(熱力学的理論値と同じ電圧で)起こり、電極触媒として優れた材質であることも確認した^[5]。熱水孔の硫化鉱物にはニッケルやコバルトなどの遷移金属が大量に含まれているが、これらの金属のドーピングによって二酸化炭素の還元反応の効率が上昇することも明らかにしている。すなわち、熱水噴出孔の硫化鉱物は電極として優れた触媒活性を持つ。このことは、深海熱水孔の電気が熱力学のみならず、速度論的にも有利に機能することを示している。

2. 研究の目的

以上のことから、「深海熱水噴出孔の硫化鉱物表面に発生した電気が本来は起こりにくい有機化学反応を促進させ、その連続が原始的な代謝経路となり生命誕生をもたらした」とする仮説が成立する。研究代表者らはこれを「電気パイライト表面代謝説」と名付けた。本研究では、この仮説を実証するために、電気化学セルの内部に生命誕生以前の古代の深海熱水孔の発電状態を再構築し、そこで幾つかの鍵となる生物代謝反応を進行させることで原始的な代謝経路を再現する。本研究代表者は平成27年度までの科研費(挑戦的萌芽研究:課題番号26610188)課題において、最も基礎的な炭素同化経路の一つである還元的TCA回路を部分的にはあるが電気化学セル内で再現することに成功している。本研究ではこれを更に発展させて、炭酸固定反応、アミノ化反応、リン酸エステルやチオエステルの合成反応といった、還元的TCAサイクルを核とした代謝の基礎となる反応を標的とする。諸反応を進行させる鉱物電極触媒の効率化も行う。最終的に一定の代謝経路として電気化学セル内で連続的な諸反応を再現することを目指す。

3. 研究の方法

深海や浅海の熱水噴出域の調査を行い現場環境と放電現象の関連性を明らかにする。すなわち現場での電気化学解析を行うと同時に流体サンプルや岩石サンプルを採取して実験室においてこれらの分析を行う。また、電気化学セルを用いて生物誕生以前の深海熱水系の化学的・電氣的環境を再現し、様々な遷移金属をドーブした硫化鉱物電極の表面での有機合成反応を観察する。観察対象とする反応は生化学的に基本的かつ重要な反応を選抜する。すなわち、炭酸固定、アミノ化、リン酸エステルやチオエステルの合成の反応である。これらの反応が硫化鉱物や電気がない状態に比べて桁違いの速さで進行すれば、化学進化が深海熱水域で起こった可能性を示唆することができる。初めは素反応毎に実験を行い、段階的に連続反応に挑戦する。最終的には一個の電気化学セル内でひとまとまりの連続的な反応を進行させ、一つの代謝経路を再現する。電極となる鉱物やドーブ金属の組成を検討して反応産物の収率を向上させることで経路の進化に必要な条件を探る。

4. 研究成果

平成28年度は海中電気化学計測技術を用いて深海熱水噴出孔周辺の電気特性の解析を行うとともに、現場の物理・化学特性の解析を現場計測および回収した試料を用いた実験室計測を行った。これらと比較することで、物理・化学条件から熱力学計算によって導かれる電気特性が、実測で得られた電気特性と近い値をとることが示された。すなわち、生命誕生以前の古代の環境中の電気特性を当時の物理・化学条件から予測可能であることを裏付けることができた。また、電気化学セルを用いて、古代の熱水噴出孔周囲の環境に近いと推察される電気条件を構築し、各種の電気化学反応を行った。生成物を計測することにより、それぞれの反応の進行を計測した。その結果、生体内に不可欠である、ある種の有機酸の還元反応、およびアミノ基付加反応が生体触媒なしに効率的に進むことが確認された。これにより、有機化合物の前生物的な原始代謝の一部が電氣的に進行し、生物のビルディングブロックが供給され得ることが強く示唆された。一方で、炭酸固定反応やチオエステル生成反応などを電氣的に効率的に進行させ

ることは現在までに明確には確認できておらず、さらなる条件検討、あるいは異なるメカニズムの共存の可能性を探る必要性が生じている。電極に関して複数の材料で検討を行った。ある種の反応において硫化鉄が進行に有利に作用することが確かめられたので、その結晶構造や組成比の分析を行った。しかしながら、なぜその素材が反応を有利に進行させるかのメカニズムについては不明であり、今後の検討課題としたい。また、ニッケルやモリブデンの添加の効果を確認する実験を行ったが、今回行った反応系においては明確な有意差を確認することができなかった。

平成 29 年度に入ってから前年度の知見を生かして深海熱水噴出域を模した電気化学リアクターを用いて電気化学反応試験を行った。作用電極素材として様々なものを試行した。合成した硫化鉱物（硫化鉄、硫化ニッケル、硫化銅、硫化亜鉛、硫化コバルト、硫化マンガン、硫化モリブデンなど）、天然の鉱物（熱水噴出域由来の硫化鉱物、陸上鉱山由来の硫化鉄など）、人工的な電極素材（酸化インジウムスズ、チタン、グラファイトなど）を検討した。化学反応は、2-オキソ酸の還元的アミノ化反応や、有機酸の炭酸固定反応を主な標的として試行する一方で、微生物や生体有機分子と電極との相互作用についても検討した。これらの結果、同じ硫化鉄であっても、陸上鉱山由来のものと深海熱水域由来の硫化鉄で電気化学反応における電極の電気特性に大きな差が生じることに代表されるように、硫化鉱物の結晶構造で生成物に差が現れることが明らかになった。このことは、生命誕生以前の地球環境においてどのような鉱物が深海熱水鉱床で形成されていたかで、鉱物表面の電気化学反応の進行に強く影響が出ることを証明している。また、アルカリ熱水噴出域の野外調査の中で、アルカリ熱水の電気化学計測を行った。その結果、酸化還元電位において、理論計算から導かれる予想値と実測値の間に大きな隔たりが生ずることが明らかとなり、理論計算のために必要な因子は不足していることが判明した。このことは、古代の熱水域における電気条件の予測が現時点で不十分であることを示唆しており、原因を明らかにすることが求められた。

最終年度にあたる平成 30 年度には深海熱水噴出域の電気化学的な調査を行った。まず、深海熱水噴出域周辺の海底熱水鉱床の電場の計測を行った。その結果、熱水噴出を伴わない場所でも強電場が形成されており、海底下の熱水と鉱床によりジオバッテリー現象が生じて電場が形成されていることが示唆された。特に強い電場の海域では導電性の高い鉱物が発見された。この鉱物を分析したところ銅藍皮膜が形成されており、これが高い導電性の原因となっていると考えられた。電場の強度と導電性が関係していることが強く示唆されると共に、硫化銅鉱物の存在が強電場の形成につながるという新しい知見を得た。これらの結果は深海熱水電流が原始生命代謝に与えた影響を考察する上で非常に重要である。と言うのも、高い導電体のネットワークの形成は電気的なエネルギーロスを抑えて効率的な電子運搬を広域範囲で可能にするため、様々な物理・化学条件で電気エネルギーの利用の機会が増え前生物的な代謝反応の誕生の確率が向上するためである。実験室では電気化学セルを用いて硫化鉱物を電極に用いての実験を行った。まずは無機的に鉱物が電気によって与えられる影響について調査した。硫化鉱物の一種である黄銅鉱に正の電位を印加すると酸化電流を伴いながら鉄酸化物または銅イオンへと変化するが、負の電位を与えると酸化は抑制され表面には銅藍が形成された。さらに負に印加すると純銅や純鉄のような純金属に変化した。これらの鉱物は電極触媒として優れていることは多数の文献からも明らかであるし、我々の実験においても炭酸固定反応の効率的な触媒として機能することが観察された。これらの結果は、熱水発電現象が代謝に直接的に影響を与えるということ以外に電気が鉱物に対して変化を促しその鉱物が代謝反応に影響するという形式もあり得ることを示している。熱水-鉱物-電気-化学反応について高次的な相互作用について考察する段階に至ったと言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1) Masahiro Yamamoto, Ryuhei Nakamura, Ken Takai. Deep Sea Hydrothermal Fields as Natural Power Plants. ChemElectroChem. 5 (2018) 2162-2166. 査読あり.
DOI: 10.1002/celec.201800394

2) Norio Kitadai, Ryuhei Nakamura, Masahiro Yamamoto, Ken Takai, Yamei Li, Akira Yamaguchi, Alexis Gilbert, Yuichiro Ueno, Naohiro Yoshida, Yoshi Oono. Geoelectrochemical CO production: Implications for the autotrophic origin of life. Science Advances. 4 (2018) eaao7265. 査読あり.
DOI: 10.1126/sciadv.aao7265

3) 山本 正浩. 深海熱水噴出域に見出された発電現象は世界を変えるか? 現代化学. 559 (2017) 47-51. 査読なし.

4) 山本 正浩. 深海熱水噴出域における自然発生的な発電現象を実証! 化学. 72 (2017) 72-72. 査読なし.

5) Masahiro Yamamoto, Ryuhei Nakamura, Takafumi Kasaya, Hidenori Kumagai, Katsuhiko

Suzuki, Ken Takai. Spontaneous and Widespread Electricity Generation in Natural Deep-Sea Hydrothermal Fields. *Angewandte Chemie International Edition*. 56 (2017) 5725-5728. 査読あり.

DOI: 10.1002/anie.201701768

〔学会発表〕(計 14 件)

1) 山本 正浩. 電気エネルギー生態系の探査. 宇宙生命探査シンポジウム (招待講演). 2019 年 3 月 25 日. JAXA 宇宙科学研究所, 神奈川県相模原市.

2) 山本 正浩. 海底熱水環境での生命や生命の進化と地球史. アストロバイオロジーセンターシンポジウム 2019. 2019 年 2 月 1 日. 東京工業大学, 東京都目黒区.

3) 山本 正浩, 川田 佳史, 笠谷 貴史, 鹿島 裕之, 設楽 真莉子, 谷崎 明子, 高木 善弘, 高谷 雄太郎, 山口 晃, 北台 紀夫, 中村 龍平, 野崎 達生, 高井 研. 深海熱水域における電気生態系の探査. 第 44 回生命の起源および進化学会学術講演会. 2019 年 3 月 20 日. 国立天文台, 東京都三鷹市.

4) 山本 正浩. 深海熱水噴出域に見出された発電現象と生命の起源の新シナリオ. 国立感染研究所学友会シンポジウム (招待講演). 2018 年 12 月 3 日. 国立感染研究所, 東京都新宿区.

5) 山本 正浩, 谷崎 明子, 津田 美和子, 高木 善弘, 高井 研. 深海熱水発電を利用した電気合成微生物の培養. 微生物生態学会 2018 年大会. 2018 年 7 月 11 日. 沖縄県宜野湾市.

6) 山本 正浩. 深海熱水系に育まれる電気生態系がもたらすイノベーション. 日本化学会第 98 春季年会 (招待講演). 2018 年 3 月 21 日. 日本大学, 千葉県船橋市.

7) 山本 正浩, 中村 龍平, 谷崎 明子, 笠谷 貴史, 熊谷 英憲, 鈴木 勝彦, 高井 研. 深海熱水噴出域における放電現象が生命の起源・進化に与える影響. 第 43 回生命の起源および進化学会学術講演会. 2018 年 3 月 15 日. 埼玉大学, 埼玉県さいたま市.

8) 山本 正浩. 深海熱水噴出域における発電現象とその利用可能性. 新化学技術推進協会エネルギー・資源技術部会・エネルギー分科会講演会 (招待講演). 2018 年 3 月 13 日. 新化学技術推進協会, 東京都千代田区.

9) 山本 正浩. 宇宙における電気合成生態系の活動限界領域の提示. 第 6 回宇宙における生命ワークショップ. 2018 年 2 月 19 日. 東京工業大学キャンパスイノベーションセンター, 東京都港区.

10) 山本 正浩. 深海の海底温泉の世界: 「地球を食べる生態系」と「生命の起源」. 第 6 回公開シンポジウム 深海の科学 (招待講演). 2018 年 2 月 10 日. 帝京大学, 栃木県宇都宮市.

11) 山本 正浩. 深海熱水噴出域における発電現象とその利用可能性. 新化学技術推進協会 エネルギー・資源技術部会 (招待講演). 2017 年 9 月 19 日. 京都大学, 京都府京都市.

12) 山本 正浩, 中村 龍平, 笠谷 貴史, 熊谷 英憲, 鈴木 勝彦, 高井 研. 深海熱水域における放電現象を利用した発電技術の開発. 2017 年度日本地球化学会年会 (招待講演). 2017 年 9 月 14 日. 東京工業大学, 東京都目黒区.

13) Masahiro Yamamoto. Reducing power on surface of hydrothermal vent as a driving force for early anabolic pathways. EON Workshop: “ Electrochemistry at the Origin of Life ” (国際学会). 2016 年 11 月 09 日. Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

14) Masahiro Yamamoto. Electrochemical evolution on deep-sea hydrothermal vent: Electricity can drive metabolic pathways on hydrothermal vent minerals. The drive to life in submarine hydrothermal systems (招待講演)(国際学会). 2016 年 06 月 28 日. Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

6. 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名: 中村 龍平

ローマ字氏名: (NAKAMURA, Ryuhei)

研究協力者氏名：北台 紀夫
ローマ字氏名：(KITADAI, Norio)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。