

令和 5 年 4 月 21 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00209

研究課題名(和文) 初期地球深海熱水環境での液体・超臨界二酸化炭素が導く新たな化学進化の検証

研究課題名(英文) Prebiotic chemical evolution processes with liquid- and/or supercritical CO<sub>2</sub> in the Hadean deep-sea hydrothermal systems

研究代表者

高井 研 (Takai, Ken)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門・部門長

研究者番号：80359166

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、実験室内再現実験と初期地球のモダンアナログである深海熱水域の現場調査の2つのアプローチから、初期地球の深海熱水域での化学進化プロセスに果たした液体・超臨界二酸化炭素(L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>)の役割解明を目指した。再現実験を通じて、L-CO<sub>2</sub>やSC-CO<sub>2</sub>が生体構成無機材料あるいは生体高分子材料の溶解・分配・高分子化に大きな影響を与える証拠を得た。また本研究で開発した装置を用いて深海熱水域での純粋液体・超臨界二酸化炭素の採取と溶存揮発成分や無機化合物の計測に成功した。「液体・超臨界二酸化炭素化学進化モデル」の提唱論文を発表し、本研究の重要性大きく喧伝することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「生命は地球のどこでどのように誕生したのか」という問いに対する学術的到達点は、約100年に及ぶ生命の起源研究を経て、現在2つの有力なシナリオ、「生命誕生の場＝深海熱水」説と「生命誕生の場＝陸上温泉」説に集約されようとしている。本研究は、この2つの対立仮説の優位性を決定づける大きな概念と科学的証拠を提示した。超1級の科学命題の最高到達解の提示に日本の研究者が大きな貢献を果たすことは我が国の学術の発展に大きく寄与することであり、その成果や足跡は次世代の研究者の進む方向性や目標となることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to investigate unknown roles of liquid- and/or supercritical-CO<sub>2</sub> (L-/SC-CO<sub>2</sub>) in prebiotic chemical evolution processes in the Hadean deep-sea hydrothermal systems via two approaches based on laboratory experiments and field observations. Laboratory experiments showed multiline evidence of significant impacts of L-/SC-CO<sub>2</sub> on extraction, condensation, reaction and polymerization of feedstock chemicals and building block molecules under the simulated Hadean deep-sea hydrothermal systems. Field observations showed that natural L-/SC-CO<sub>2</sub> pools and interface with seawater can serve as hatchery places for prebiotic chemical evolutions. Finally, a new scenario of prebiotic chemical evolution named as "liquid/supercritical CO<sub>2</sub> hypothesis" was proposed and published.

研究分野：地球微生物学

キーワード：生命の起源 化学進化 液体・超臨界二酸化炭素 深海熱水 相分配

## 1. 研究開始当初の背景

1920年代のオパーリンやホールデンの着想に始まる約100年に及ぶ生命の起源研究の到達点として、「約40億年前の地球のどこでどのように生命が誕生したか」に対する答えは、現在2つのシナリオへと集約されようとしている。一つは、約40億年前の地球の深海熱水環境において熱水中での多様な非生物学的有機物生成反応や熱水域での自然発電現象に伴う電気化学的原始的代謝の成立を通じて独立栄養的生命が誕生したとするシナリオ、もう一つは、約40億年前の地球の大気および陸環境において生成された様々なエネルギー源や生体材料が最終目的地である陸上温泉域に集積し、そこでの統合的な化学進化を通じて従属栄養的生命が誕生したとするシナリオ、である。「生命誕生の場=深海熱水」説は、「生命誕生の場=陸上温泉」説と比べ「初期地球における生命存続確率を高める圧倒的な存在頻度」という大きなアドバンテージがある一方で、海水に満ちた環境では「乾燥(脱水)」という物理・化学プロセスが起きないため有機物の高分子化(脱水縮合)が極めて困難、「RNAなどの高分子の加水分解が促進」および「疎水性および両親媒性有機物の濃縮・組織化が困難」といった生命誕生以前の化学進化プロセスにおける難点が指摘されてきた。

本研究グループは、この「生命誕生の場=深海熱水」説の弱点を克服しうる、深海熱水環境における海水や熱水とは物性・化学的性質が異なるもう一つの溶媒=液体もしくは超臨界二酸化炭素(以下L-CO<sub>2</sub>もしくはSC-CO<sub>2</sub>と表す)に着目した。L-CO<sub>2</sub>やSC-CO<sub>2</sub>は疎水性の溶媒(それぞれブタノールやベンゼンに近い疎水性指標値を示す)であり、海水や熱水中では混和せず相分離(境界形成)を示す。深海でのL-CO<sub>2</sub>やSC-CO<sub>2</sub>プールの存在は沖縄トラフの熱水域で初めて発見され、以降世界各地の深海熱水域でその存在が確認されてきた。また太古代における地殻内熱水循環系地質試料の流体包有物にも二酸化炭素を主成分とするものが見つかっており、冥王代・太古代の深海熱水域においても沸騰と相分離に伴うL-CO<sub>2</sub>およびSC-CO<sub>2</sub>のプールが遍在していた可能性が大きい。このような観点から本研究グループは、「初期地球の深海熱水環境では、熱水-海水境界における電気化学的原始的代謝の成立のようなプロセスに加えて、L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>プール中および海水との境界における疎水性および両親媒性の生体材料の安定化・濃縮・高分子化・組織化といったプロセスが進行し、二つのプロセスが協働することによって生命誕生を導く化学進化が成熟した」とする、従来の「生命誕生の場=深海熱水」説の弱点を克服する新しい化学進化シナリオ=作業仮説を着想した。

L-CO<sub>2</sub>やSC-CO<sub>2</sub>の有する物理化学的性質や反応特性については、新規な化学反応溶媒としての可能性や食品加工、化学工業や創薬分野といった応用面から研究が進められてきた背景がある。しかし、生命誕生を導く化学進化を支える溶媒としての可能性は本研究グループが世界で初めて着想したアイデアであり、L-CO<sub>2</sub>やSC-CO<sub>2</sub>中やL-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>と海水との共存状態での熱水揮発成分や金属塩・リン酸塩のような生体構成無機材料、あるいはアミノ酸やヌクレオシドのような生体高分子材料、に対する溶解・分配・反応特性といった極めて初歩的な実験データや理論的基盤は不明のままである。つまり上記の新しい化学進化シナリオを検証するためには、L-CO<sub>2</sub>やSC-CO<sub>2</sub>中やL-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>と海水との共存状態での溶解・分配・化学特性についての実験と観察を通じた理解が不可欠となる。これが本研究の目的となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、実験室内L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>再現実験と初期地球L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>環境のモダンアナログである沖縄トラフの深海熱水域のL-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>プールの現場調査の2つのアプローチから、初期地球の深海熱水域での化学進化プロセスに果たしたL-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>の役割解明を目指す。本研究では特に、再現実験とモダンアナログ現場調査を通じて、L-CO<sub>2</sub>やSC-CO<sub>2</sub>中やL-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>と海水との共存状態での、熱水揮発成分や金属塩・リン酸塩のような生体構成無機材料、あるいはアミノ酸やヌクレオシドのような生体高分子材料、に対する溶解・分配・高分子化や組織化に至る化学反応特性を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

実験室内L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>再現実験では、既に本研究グループで開発・構築済みのL-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>反応装置(図2)を増設することによって、「海水-L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>共存状態」における熱水揮発成分や金属塩・リン酸塩といった生体無機材料、あるいはアミノ酸やヌクレオシド、脂肪酸といった生体高分子材料、の溶解度や分配挙動を網羅的に検証する。特に、(1)L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>中、(2)海水-L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>共存状態、および(3)海水-L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub>共存状態での通電条件下、のそれぞれの条件での溶解・分配・化学反応を特定し、その量論を明らかにする。最終的に、(1)アミノ酸の重合によるペプチド生成、(2)チオ有機酸の高分子化による脂質前駆体生成、(3)両親媒性高分子の組織化、についての検証を行う。分析・定量はガスクロマトグラフ(GC)、SC-CO<sub>2</sub>液

体クロマトグラフ(SC-CO<sub>2</sub>-LC)、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)および液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS)を用いる

モダンアナログ現場調査では、海洋研究開発機構(以下 JAMSTEC)の航海において沖縄トラフ深海熱水域に分布する多様な L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> プールの調査を行い、本研究グループが開発した現場 L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> 採取・抽出装置を用いた天然 L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> プールに濃縮・分配された熱水揮発成分や金属塩・リン酸塩といった生体構成無機材料や生体高分子材料の分析・定量を行う。

#### 4. 研究成果

実験室内 L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> 再現実験では、既に本研究グループで開発・構築済みの液体・超臨界二酸化炭素を増設することによって、「海水-L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> 共存状態」における熱水揮発成分や金属塩・リン酸塩といった生体無機材料の溶解度や分配挙動を網羅的に検証した。様々な温度・圧力条件における海水塩の L-CO<sub>2</sub> に対する溶解度は極めて低いナトリウムやマグネシウムイオンの分配が明らかになった。またリン酸塩は L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> 側に溶解することはなかったものの、L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> と水の界面においてヌクレオシドのリン酸化反応が進行することが明らかとなった。また SC-CO<sub>2</sub> とモリブデン硫化物、H<sub>2</sub> ガス、硫化水素を含む NaCl 水溶液の反応系(200℃、数日間)において、大量のギ酸と収率数十%レベル(H<sub>2</sub>S 換算)でメタンチオールが生成が確認された。これらの生成物は、H<sub>2</sub> ガス或いはモリブデン硫化物を除いた条件では検出されなかったため、SC-CO<sub>2</sub> と海水あるいは熱水の反応により、生体エネルギー通貨かつタンパク質・脂質といった高分子有機物の材料となるメタンチオールが生成されることが明らかとなった。さらに、海水-堆積物-L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> 系の実験を構築し、堆積物中の鉱物の溶解が L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> によって促進され、L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> に分配されることはないものの接する海水側に多くの金属塩を溶出させる効果があることを明らかにした。加えて L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> と尿素の実験系において、グリシンの生成に加えてグリシン二量体の生成に成功し、ビルディングブロック分子の化学反応と生体ビルディングブロック分子の高分子化という前生物学的分子進化プロセスにおける二つの重要なステップに L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> が関与することを明らかにした。

一方、深海熱水域 L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> プールのモダンアナログ現場調査は、当初 2020 年度に沖縄トラフ深海熱水域を対象に行うことを計画していた。しかし新型コロナウイルス感染症の拡大を受けて調査が中止となった。予期せぬ事態に対応するため計画変更を行い、現場で L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> に溶存する揮発性成分や有機物を分析可能な現場ラマン分光分析装置と L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> 圧力保持採取装置の開発に着手し、装置の開発と改良を進めた。最終年度において、沖縄トラフ深海熱水域の代わりにマリアナ島弧域深海熱水域における L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> プールの調査を実施することができた。本研究で開発した現場ラマン分光分析装置と L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> 圧力保持採取装置を用いて純粋な液体・超臨界二酸化炭素の採取とリアルタイムでの溶存揮発成分や無機化合物の計測に成功した。この成果は現在早急に論文投稿を準備している。

本研究期間内に、「初期地球の深海熱水環境では、熱水-海水境界における電気化学的原始的代謝の成立のようなプロセスに加えて、L-CO<sub>2</sub>・SC-CO<sub>2</sub> プール中および海水との境界における疎水性および両親媒性の生体材料の安定化・濃縮・高分子化・組織化といったプロセスが進行し、二つのプロセスが協働することによって生命誕生を導く化学進化が成熟した」とする、従来の「生命誕生の場=深海熱水」説の弱点を克服する新しい化学進化シナリオ=作業仮説の提唱論文を発表したことも大きな成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shibuya Takazo, Takai Ken	4. 巻 9
2. 論文標題 Liquid and supercritical CO2 as an organic solvent in Hadean seafloor hydrothermal systems: implications for prebiotic chemical evolution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Progress in Earth and Planetary Science	6. 最初と最後の頁 60
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s40645-022-00510-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	渋谷 岳造 (Shibuya Takazo)  (00512906)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(超先鋭研究開発プログラム)・主任研究員  (82706)	
研究分担者	藤島 皓介 (Fujishima Kosuke)  (00776411)	東京工業大学・地球生命研究所・准教授  (12608)	
研究分担者	北台 紀夫 (Kitadai Norio)  (80625723)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(超先鋭研究開発プログラム)・副主任研究員  (82706)	

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
---------	---------