

令和2年8月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻831号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

AUGUST
2020
Vol.75

8

解説 • Research article

金属チタンが 生体軟組織と 瞬時に接着する!

解説 • Research article

リチウムで常圧の
アンモニア合成を実現

解説 • Topics

光起電力現象の発見者
Edmond Becquerel

深海底における電気化学的 CO₂ 固定

——生命誕生の謎に迫る

Nakamura Ryuhei
中村 龍平

Keyword

生命起源 (origin of life), CO₂ 固定 (CO₂ fixation), 電気化学 (electrochemistry), 代謝 (metabolism), システムケミストリー (systems chemistry)

本稿では、光の当たらない深海熱水噴出孔域で進行する非生物学的な CO₂ 固定を紹介する。それは、地球をエネルギー源とした天然の電気化学反応であり、38 億年前の生命の存在しない環境から生体分子が合成されていく過程を想像する試みである。同時に、近年研究が活発化している再生エネルギーを利用した CO₂ 資源化に関して新たなアイデアを与えるものである。

光の当たらない世界

化学的に CO₂ を固定することを考えたとき、まず思いつくのは天然の光合成反応、つまり葉緑体のなかで進行する超高効率な光エネルギー変換だろう。一方、太陽光の届かない環境においても CO₂ 固定が進行している。その一つに地球深部に蓄えられた還元力が少しずつ染みだしている深海熱水噴出孔があり、その存在は今から約 40 年前の海底調査によって確認された。そこでは高温の黒煙を放出する熱水噴出孔 (ブラックスモーカー) の周辺に、高密度に群がる生命体が生息していた。この新たな世界の発見により、生命には光合成による CO₂ 固定が必要であるという認識が一変した。さらに 2001 年にはアルカリ pH の熱水を放出する巨大な熱水噴出孔 (ホワイトスモーカー) が見つかり、そのわずか 4 年後には、類似の熱水活動が地球外天体 (厚い氷層に覆われた土星の衛星、エンセラダス) においても確認された。

このわずか 40 年における極限環境科学の目覚ましい進展は、生命に対する知のフロンティアを拡張しつづけている。しかし、光合成と並ぶ地球上の 2 大 CO₂ 固定システムであるにもかかわらず、光の届かない環境が物理化学の中心課題になったことはなく、熱水噴出孔における CO₂ 還元反応に関する触媒化学ならびに材料化学的な検討は未開の領域となっている。

チムニーと生命起源

深海熱水噴出孔の最大の特徴は、nm から cm スケールの鉱物膜が集積してできた構造体 (チムニー) が熱水と海水を隔てることで大きな化学ポテンシャル勾配を生み出す点にある (図 1 a)。たとえばブラックスモーカーにおいては、硫化水素を含む 350 °C 以上の熱水が鉱物の壁を介して海水と隔てられる。またホワイトスモーカーでは、水素を含む pH10 以上のアルカリ熱水が噴出している (図 1 b)。

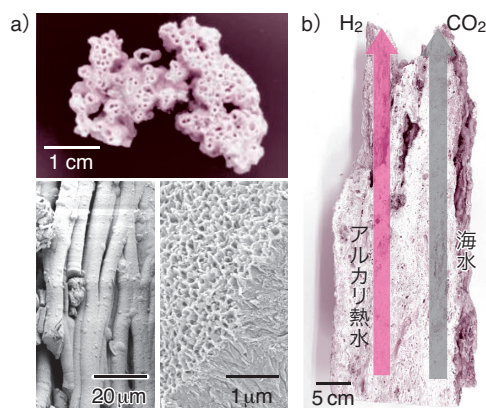


図 1 ホワイトスモーカーが作りだす構造体 (チムニー) a) 断面写真 (上), 側面の SEM 像 (左下), 断面の SEM 像 (右下), b) チムニーによる化学ポテンシャル (pH) 勾配。

膜を介した化学ポテンシャル勾配の形成は、ヒトを含めた全生物が普遍的にもつ化学エネルギー変換 (化学浸透共役機構) である。現存生物とチムニーの類似性、そして熱水活動が 40 億年以上前から断続的に続いていること、さらに系統学的に最も古い生物がチムニー周辺に生息していることなどの理由により深海熱水噴出孔は生命誕生の場、すなわち「生命のない環境から初期生命を創りだした合成場」として注目を集めている¹⁾。

光エネルギーがないと CO₂ が還元できない?

しかし、CO₂ は非常に安定な分子であるため、CO₂ から有機物を合成するには高いエネルギーをもつ電子が必要となる。植物などの光合成生物は、太陽エネルギーを利用した電子の 2 段階励起 (Z スキーム) により、高い還元力を獲得している。しかし、海底では光エネルギーを使えないし、さらにいえば生命が誕生する以前の地球では、当然、酵素や脂質膜を使うこともできない。では、生命のない深海底ではどのようにして CO₂ 還元が進行したのだろうか?

驚くことに、このきわめて単純な問いは今でも生命起源の研究分野に残された命題となっている。もちろん、これまでに幾度となく実験的な検討がなされてきた²⁾。しかし、初期地球の熱水噴出活動を再現した条件においては、CO₂ 還元は進行しなかった。そのため生命誕生のシナリオとしては、Urey と Miller の実験のように大気中の放電現象により生成する有機

物などを出発物質と仮定したものが多く、また、現存生物がもつ電子のエネルギーを高める分子デバイス (H^+ ポンプや電子対分岐など) が初期地球に存在していたと主張する生化学者もいる³⁾。しかし、その存在を確認した報告は今のところない。

チムニーは地球が作りだした発電システム？

筆者らはこの問題点を突破する一つの仮説として、深海発電現象に注目している⁴⁾。チムニーはその名のとおりの煙突状の構造をもつ (図 1 a)。煙突の内部は還元力の高い熱水で満たされ、煙突の外壁面は酸化的な海水と接している。これはまさに、化学ポテンシャルの差を利用して発電する燃料電池と同じ構造である。実際に、海底から採取したチムニー塊を調べてみると、非常によく電気を流した⁴⁾。そしてその岩石を用いて燃料電池を組み立てたところ、見事に発電した！ さらに深海 1000 m の熱水噴出孔での実験ではチムニーが燃料電池として電流を発生することを突き止め、暗闇の深海底に赤い LED が灯った⁵⁾。

ここで注目すべきは、工学応用を目的とした「人工の燃料電池」と、地球が創りだした「天然のチムニー燃料電池」の違いである。通常の燃料電池 (ここでは人工物) は、電子供与体 (水素) と電子受容体 (酸素) の酸化還元電位の差を利用して発電する。天然のチムニーも同様に、熱水に含まれる還元物質と海水に含まれる酸化物質の反応により電流が発生する。しかしここで面白いのは、天然の電池においては熱水と海水に生じる大きな pH 勾配と温度勾配までもが発電のためのエネルギーとなる点である。これにより高温の煙突の内部で作りだされる電子が鉱物を介して海水側へと移動し、低温の海水と接する外壁にまで染みだしてくる。その際、チムニー外壁に作りだされる還元力は、光合成生物が光エネルギーを利用して作りだすレベルにまで達した。すなわち、 CO_2 を還元するのに十分なエネルギーが作りだされるのである (図 2)⁶⁾。

化学・熱勾配を利用した CO_2 還元

この仮説を検証するために、筆者らは地球-電気化学シミュレーターを設計し、太古の熱水噴出孔を模した環境にて CO_2 還元が進行するか否かの検証に取り組んでいる。そして、熱水環境の一部 (残念ながららすべてではない) を模した環境において、鉄やニッケルを含む金属硫化物が電気化学触媒として働くことで CO_2 還元が進行し、CO などが生成することを突き止めた^{7,8)}。また、熱水噴出孔の化学ポテンシャル勾配をより正確に再現するために、マイクロ流路リアクターを利用した検証も

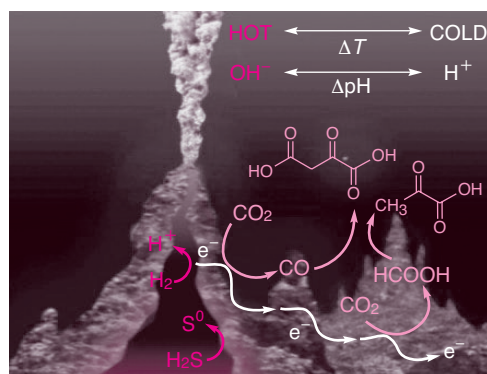


図 2 pH と温度勾配が作りだす電流が駆動する CO_2 還元

行った。Y 字型流路をもつマイクロリアクターに、 H_2 と硫化水素を含むアルカリ溶液、鉄とニッケルイオンそして CO_2 を含む中性の海水を流す。すると、天然のチムニーと同様に、二つの液体が接する界面において電気を通す金属硫化物の膜が形成され、その厚みは数十 μm ⁹⁾ であった。この膜を介して作りだされる pH 勾配が駆動力となり、 H_2 酸化反応と CO_2 還元反応が同時に進行した。つまり、光の届かない環境においても、pH や熱勾配を利用することで CO_2 還元が起こりうることをはじめて実証したのである¹⁰⁾。

触媒開発から反応ネットワークの設計へ

上記の CO_2 還元の成功を踏まえ、筆者らは最古の CO_2 固定経路と考えられている Wood-Ljungdahl 経路ならびに還元性のクエン酸回路の再現¹¹⁾、窒素代謝の人工的な再現¹²⁾ にも挑戦している。現存生物を見てもわかるように、代謝回路は複数の反応のつながりによって生みだされるネットワークである。そのような代謝回路の再現に向けては、「単に分子を合成するだけでは不十分」であり、「反応と反応のつながり方、そしてネットワーク構造から生まれてくる機能」を理解する必要がある¹³⁾。このような考えは、近年になりシステムケミストリーという名で注目を集めている。そこでは、自己修復や環境適応能など「生物学的な機能を非生物 (岩石など) から生みだす」ための刺激的・創造的な議論が日々なされている。それは生命起源の研究だけでなく、未来の持続可能社会のあり方を考えるうえでの大切な概念になると思える。この魅力的な化学研究の領域を開拓するには、これまで以上に触媒化学と代謝化学そして数理科学との融合が必要になる。ぜひ、挑戦したい課題である。

【東京工業大学地球生命研究所】

1) W. Martin, M. J. Russell, *Philos. Trans. R. Soc. Lond., B*, **358**, 59 (2003). 2) C. Huber, G. Wächtershäuser, *Science*, **276**, 245 (1997). 3) N. Lane, W. F. Martin, *Cell*, **151**, 1406 (2012). 4) R. Nakamura et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 7692 (2010). 5) M. Yamamoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10758 (2013). 6) H. Ooka et al., *ChemElectroChem*, **6**, 1316 (2019). 7) A. Yamaguchi et al., *Electrochim. Acta*, **141**, 311 (2014). 8) N. Kitada et al., *Sci. Adv.*, **4**, eaav7265 (2018). 9) V. Sojo et al., *Life*, **9**, 16 (2019). 10) R. Hudson et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, submitted. 11) N. Kitada et al., *Sci. Adv.*, **5**, eaav7848 (2019). 12) D. He et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 2012 (2018). 13) R. Braakman, E. Smith, *Phys. Biol.*, **10**, 011001 (2013).