

環境資源科学研究センター生体機能触媒研究チームの中村龍平チームリーダー（TL）は、これまで知られている光エネルギーでも化学物質のエネルギーでもなく、電気エネルギーを使って有機物をつくり増殖する微生物がいることを突き止めた。中村TLは、「深海の熱水噴出孔周辺では、地球内部の化学エネルギーと熱エネルギーが、電気エネルギーに変換されます。その電気エネルギーに支えられた第三の生態系である“電気合成生態系”が存在する可能性もあります」と言う。また、植物の光合成の仕組みに学び、雨水や海水から次世代のクリーンエネルギーとして注目されている水素をつくることのできる人工マンガン触媒の研究にも取り組んでいる。一見無関係のように思える二つの研究を結び付けるキーワードは、電子の流れと生命進化だ。物理化学を基礎とした材料科学、生物学、地球科学、工学にわたる幅広い知見と、高度な計測技術に支えられた革新的な研究を紹介しよう。

電子の流れから探る生命進化

■ 熱水噴出孔は燃料電池

中村TLは2009年ごろのある日、論文雑誌を読んでいて1枚の写真に目をとめた。「深海底にある熱水噴出孔の写真でした。その構造を見たとき、地球をエネルギー源とした巨大な燃料電池ではないか、と思ったのです」と振り返る。

熱水噴出孔とは、海底の断層などか

ら染み込んだ海水が地球内部で熱せられ、数百度の熱水となって海底から噴き出している場所をいう。熱水は地球内部の岩石と反応し、銅や鉄、硫黄、水素などさまざまな成分が溶け込んでいる。噴出した熱水は海水で急激に冷やされ、析出した金属成分が柱状に堆積する。巨大なものは高さ50m以上にも達する。

一方、燃料電池とは、負極に電子を渡す燃料（負極剤）と正極から電子を受け取る燃料（正極剤）を供給することで、継続的に電力を取り出せる装置をいう。現在の燃料電池の多くは、負極剤に水素、正極剤に酸素が使われている。

「熱水噴出孔の内壁面は熱水で満たされ、熱水には電子を放出しやすい硫化



図1 生命進化と電子の流れ

中村龍平（なかむら・りゅうへい）環境資源科学研究センター
生体機能触媒研究チーム
チームリーダー

1976年、北海道生まれ。博士（理学）。大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了。米国ローレンス・バークレー国立研究所博士研究員、東京大学大学院工学系研究科助教などを経て、2013年より現職。



水素や酸素がたくさん含まれています。外壁面は海水に接し、海水には電子を受け取りやすい酸素や硝酸イオンが含まれています。そして、熱水と海水の間にある堆積物は電気を通す物質に富んでいます。堆積物に、硫化水素から電子を受け取り酸素に電子を渡す触媒の機能もあれば、熱水側から海水側へ電子が移動し、電気が流れます。これは、まさに天然の燃料電池です」(図1)

中村TLは、すぐに海洋研究開発機構(JAMSTEC)の山本正浩 研究員に連絡を取った。山本研究員は、深海の熱水による物質・エネルギー循環や熱水噴出孔周辺の生態系について研究している。「熱水噴出孔の堆積物は電気を流し、かつ触媒としての機能を持っているに違いない。この仮説を確かめるために、深海から採取してきた鉱物を解析させてほしいとお願いしました」

山本研究員はその仮説に興味を持ち、共同研究がスタート。JAMSTECが以前採取し保管していた熱水噴出孔の鉱物を入手できた(図1、表紙)。「電気化学的な解析をすると、予想以上に鉱物は電気を通しました。しかも、電子を受け渡しする触媒の機能もあることが分かりました。熱水噴出孔における新たなエネルギー輸送メカニズムだと、山本さんと共に興奮しました」。その後、鉱物は、温度差によって電位差が生じて電気が流れる熱電変換の性質もあることが分かった。熱水噴出孔周辺では、地球内部の化学エネルギーと熱エネルギーが、電気エネルギーに変換されているのだ。

■ 熱水—海水燃料電池の発電に成功

熱水噴出孔は天然の燃料電池であるという発見は、思わぬ展開を見せた。「熱水噴出孔の堆積物を介さなくても、熱水側と海水側に電極を置いて電線で結べば、原理的には発電が可能なはずです。そこで2012年、沖縄トラフの人工熱水噴出孔で発電実験を行いました。山本さんがプロジェクトリーダーとなり、その共同研究者として私も研究船に乗って実験に参加しました」

負極として熱水側にイリジウムを塗布したチタン網を、正極として海水側に白金を塗布したチタン網を配置し、電線でつないで間にLEDライトを入れて発電実験を行った(図2)。「水深1,000mでの実験のため、電極の設置や配線のトラブルが続きました。そして実験に使える時間が尽きる寸前に、赤色のライトが深海底にともったのです。無人探査機から送られてくる映像を見つめていた人たちから大きな拍手が起きました」

このシステムを、熱水と海水を燃料とすることから「熱水—海水燃料電池」と

呼んでいる。使用したLEDライトの消費電力は21mWと微小だが、電極の素材や大きさなどを工夫することで、この人工熱水噴出孔では2.6kW、一般家庭5〜6軒分の電力を取り出せると試算されている。海底地震計など深海における長期の定点観測は重要だが、電源の確保が難しかった。熱水—海水燃料電池ならば、燃料は無尽蔵にある。負極に硫化鉱物が付着しても、それが燃料となり、また電極としても機能するため、長期間電力供給が可能だ。熱水—海水燃料電池は深海での研究や開発の進展に大きく貢献すると期待されている。

■ 電気合成生態系が存在？

「熱水—海水燃料電池は注目を集めています。しかし、私の興味は実は別なところにありました。熱水噴出孔で電気がつくられているのならば、その電気エネルギーを利用して生きる生物がいるのではないかと考えていたのです」

地球上の生物はすべて、太陽の光エネルギーを利用して有機物をつくる植物

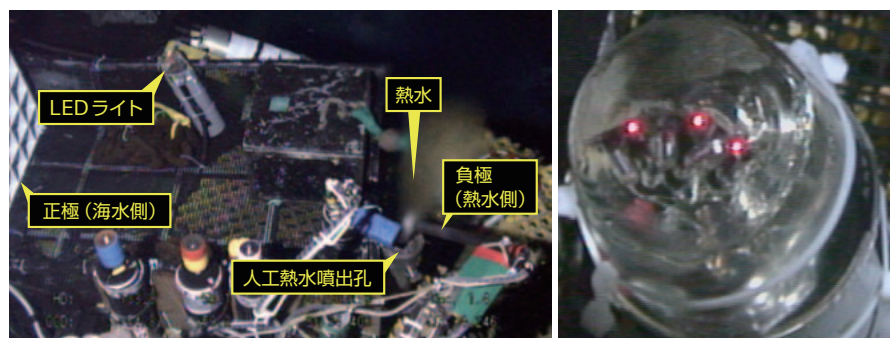


図2 人工熱水噴出孔における熱水—海水燃料電池の発電実験

左は熱水—海水燃料電池の全体写真。熱水側と海水側に電極を設置して電線でつなぎ、その間にLEDライトを入れてある。右は3個の赤色のLEDが点灯した様子。人工熱水噴出孔とは、海底下の熱水だまりから海底面までパイプを通し、パイプの先端から熱水が噴き出すようにしたもの。(提供：海洋研究開発機構)

関連情報

- 2015年9月25日プレスリリース
電気で生きる微生物を初めて特定
- 2014年6月30日プレスリリース
中性の水から電子を取り出す「人工マンガン触媒」を開発

を一次生産者とする光合成生態系に属していると、考えられていた。ところが1977年、地球内部から湧き出す海水に含まれる硫化水素などの化学物質のエネルギーを利用して有機物をつくる微生物が深海で発見され、研究者たちを驚かせた。その微生物を一次生産者とするのが化学合成生態系である。もし、電気エネルギーを利用して有機物をつくる微生物を一次生産者とする第三の生態系“電気合成生態系”が見つければ、生物学の常識を覆す発見となる。

中村TLらはまず、熱水噴出孔周辺から採取した微生物の中から電気エネルギーを利用している微生物を発見しようとした。しかし、深海の微生物のほとんどは地上で培養することができず、その性質を調べることは困難だ。そこで、考え方を変えた。「生物共通祖先は熱水噴出孔の周辺で生まれたという説が有力です。であれば、身近な微生物の中にも、電気エネルギーを利用しているものがあるかもしれません。そこで、アシディチオバチルス フェロオキシダンス
*Acidithiobacillus ferrooxidans*という微生

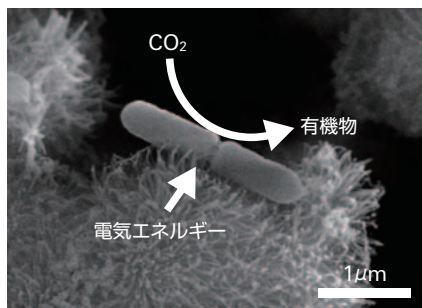


図3 *Acidithiobacillus ferrooxidans*の電子顕微鏡写真

鉄イオンをエネルギー源としている化学合成生物の一種。鉄イオンがなくても電気エネルギーを利用して二酸化炭素から有機物をつくり出し、増殖もする。

物に注目しました」(図3)

それは、鉄イオンを酸化したときに発生する化学エネルギーを利用して有機物をつくり出す化学合成生物の一種である。「銅鉱石の精製過程で使われるなど工業的にも有用な微生物で、ゲノムが解読されています。培養も比較的簡単で、性質を調べやすいと考えたのです。電気エネルギーを利用するには、細胞の外で電子を受け取り、それを細胞の中に運び込まなければならず、細胞膜の外側に電子の伝達を担うタンパク質が不可欠です。ゲノムと生化学研究から電子伝達タンパク質を持つことが分かっていたことも、この微生物を選んだ理由です」

化学エネルギー源となる鉄イオンが存在せず、電気が流れる環境で実験を行った。微生物を電極に付着させると、微弱な電流が流れた。時間が経過すると電流は増大した。「電流が流れるのは、微生物が電極から電子を取り込んでいる証拠です」と中村TL。電極から電子を取り込んだ微生物は、その電子を利用して二酸化炭素から有機物をつくり出していた。さらに、微生物は増殖することも確かめられた。電気のエネルギーで生きる微生物を特定したのだ。

中村TLらの研究グループは、代謝経路も明らかにした。微生物はわずか0.3Vの小さな電位差を、外膜から内膜の間で1V以上にまで高めていることも分かった。熱水噴出孔でつくられる電気は微弱だが、この昇圧の機能があれば、その電気を利用して生きていくことができるだろう。「私たちは、小さな電流の変化を長期間にわたって計測することが

できます。ほかのグループにはない、非常に高度な技術を持っていることで、初めて得られた成果です」

■ 深海に電気で生きる微生物を探す

「次は熱水噴出孔に電気で生きる微生物がいるかどうかを調べたい」と中村TLは意気込む。2015年1月、JAMSTECの山本研究員らと共同で、熱水噴出孔から堆積物を通してどこまで電気が伝わっているかを調べた。3週間にわたる研究航海だった。「熱水噴出孔から数m以上離れた場所でも電気が伝わっていたことから、電気エネルギーを利用する微生物は広範囲に生息している可能性があります。人工熱水噴出孔で微生物の培養実験も始まっています。電気を流した場所と流さない場所で微生物の種類や数に違いがあれば、電気で生きる微生物の存在証明になるでしょう」

生命の起源をめぐる謎を解き明かそうと、多くの研究者が取り組んできたが、その答えはいまだ得られていない。「地球最初の生命は水素のエネルギーを利用する化学合成生物だ」という説が有力です。私は、地球最初の生命は電気合成生物だった可能性もあると考えています。少なくとも、電気エネルギーを使って生命に必要な物質が合成されたりして、電気が生命誕生に大きく関わったのは間違いのないでしょう」

■ 植物に学ぶ人工マンガン触媒

地球上に生命が出現したのは約38億年前といわれている。「生命進化における大きなイベントの一つが、約27億年

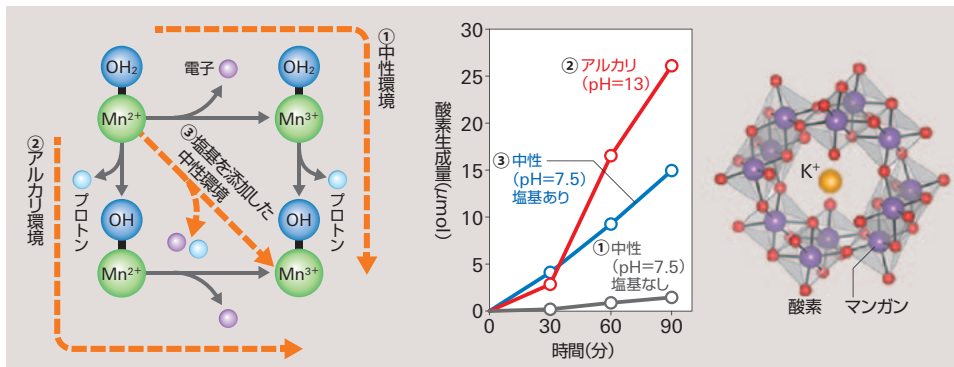


図4 人工マンガン触媒の水分解反応における電子とプロトンの輸送と酸素生産量

水分解過程において、生体マンガン酵素では電子とプロトンが同時に移動する。人工マンガン触媒の場合、中性環境では電子が先に移動し (①)、アルカリ環境ではプロトンが先に移動する (②)。プロトン受容力の大きな塩基を添加すると、中性環境でも電子とプロトンが同時に移動するようになる (③)。プロトン受容力が高いγ-コリジンを添加すると、中性環境でも水分解により生成される酸素の量が増加したことから、水分解活性が増大したことが分かる。右は、人工マンガン触媒に用いている酸化マンガンの構造。

前の酸素を発生させる光合成生物の誕生です。私は、この酸素発生型光合成生物にも興味があります。熱水噴出孔に生きる生物とはまったく異なる方法で環境から電子を獲得し、生命活動を営んでいるからです」

植物など酸素発生型光合成生物は、光エネルギーを使って水を分解して電子を獲得し、その電子を用いて二酸化炭素から炭水化物をつくっているのだ (図1)。この光合成反応は近年、生物学だけでなく工学の研究者からも非常に注目されている。「水分解反応では、電子と一緒に酸素と水素イオン (プロトン) ができます。水素は燃料電池の燃料にもなるなど次世代のクリーンなエネルギー源として注目されています。そこで、この水分解反応を人工的に効率よく行って水素を製造しようという人工光合成の研究が盛んに進められているのです」

植物の水分解反応は、マンガンを含む酵素によって進む。そこで、生体マンガン酵素と構造が似ている酸化マンガンを使った人工マンガン触媒が開発されてきた (図4右)。しかし、「まだ植物のように水分解反応ができる段階にはない」と中村TL。植物は雨水など中性の水を分解できる。それに対して人工マンガン触媒は、強酸性や強アルカリ性の水では反応が進むが、中性の水では活性が大きく低下してしまうのだ。「中性の水でも効率的に反応させたい。そうすれば、雨水や海水からでも水素をつくれるようになります。そのためには、触媒の構造だけでなく、植物の水分解反応の仕組みをもっと学ぶ必要があります」

■ 電子とプロトンの移動のタイミングが鍵

中村TLは、なぜ人工マンガン触媒が中性環境では活性が低くなるのかを探った。その結果、問題は電子とプロトンの移動のタイミングであることが分かった。生体マンガン酵素では、水が分解されるとき、電子とプロトンが同時に移動する。一方、人工マンガン触媒の場合、中性環境では電子が先に移動し、プロトンが遅れて移動する (図4左)。「電子はマイナス、プロトンはプラスの電荷を帯びています。別々に移動することで電気的なバランスが崩れてしまい、反応が進まないのです」と中村TLは解説する。「電子とプロトンの移動のタイミングを整えることができれば、中性環境でも反応がスムーズに進むはずです」

生体マンガン酵素を詳しく調べてみると、その周りにアミノ酸がたくさんあり、それらがプロトンを受け取ることで電子とプロトンの同時移動を可能にしていることが分かった。ということは、プロトンを受け取る力が大きい塩基を添加すれば、人工マンガン触媒でも電子とプロトンが同時に移動するのではないかと。中村TLは、そうひらめいた。

そこでプロトン受容力が大きい塩基を5種類選び、それぞれを中性の水に添加して人工マンガン触媒の活性を測定した。すると予測どおり、プロトン受容力が大きい塩基の方が、活性が高くなった。最もプロトン受容力が大きいγ-コリジンという塩基を添加すると、活性は15倍になり、水が分解されて発生する酸素の量は増加し、強アルカリ環境での

発生量の60%に達した (図4中)。「強アルカリ環境にするなど力づくで活性を上げていく方法では、いずれ限界に達します。自然の摂理に反しているからです。生物に学び活性を上げる新しい戦略を示したという点で、この成果は多くの人に注目していただいています」

しかし中村TLは、「まだまだ植物にはかなわない」と言う。植物は持続的に水分解反応を行うことができるが、人工マンガン触媒は次第に活性が落ちてしまう。「持続性や安定性の実現が今後の課題です。植物はつくり出したエネルギーの一部を自分の修復に使っています。私は、その修復に注目しています」。中村TLは、光合成の始まりにも興味がある。「光合成は酸素をつくり出す強力な酸化作用なので、生物にとっては非常に危険な反応です。生物は自分がダメージを受けるというリスクを取ることで、無尽蔵な水の利用を可能にしたのです。その仕組みを生物がどのようにつくり上げてきたかを知りたいのです」

中村TLは、「生物に学び、その仕組みを人の支えになることに使いたい」と言う。「生物の光合成と電気合成の仕組みとその進化の過程を理解することは、現代社会にとって重要な技術である太陽電池や燃料電池などの開発にもつながると考えています。光の当たる生態系と光の当たらない生態系の両方を、しかも電子の流れという視点で研究している研究者は、ほとんどいません。その特性を活かして革新的な研究をしていきたいですね」

(取材・執筆：鈴木志乃/フォトンクリエイト)