

特集記事・5

鉄～宇宙・地球・生命・文化・未来～

生命の発生にも寄与した鉄

Iron Contribution to the Origin of Life

関根利守

Toshimori Sekine

大阪大学大学院工学研究科 招へい教授
Center of High Pressure Science and
Technology Advanced Research (Shanghai)
Visiting Professor

1 はじめに

鉄を話題にした本特集企画で宇宙・地球・生命・文化などの全領域にまたがる話題提供の中で、本論では生命と鉄との関係について、特に生命起源物質の発生時の鉄の役割を中心に解説したいと思います。

鉄は自然界で、金属、酸化物、硫化物、炭酸塩、炭化物、窒化物、ケイ化物、水酸化物などとして多種多様な無機物として存在していることはよく知られている。最近の研究によれば、地下深く高压下では過酸化物 FeO_2 の存在も示唆されている¹⁾。宇宙に存在する元素は、水素とヘリウムの2つの元素で約99%を占める。鉄の存在度は生物を構成する元素(C, N, O, Sなど)と同程度に多く、岩石の主要成分であるケイ素とマグネシウムと同じくらいの量として鉄も存在する²⁾。生物を構成する元素の循環は、地球の生命を育む重要なシステムになっている。

ここでは生命起源物質の生成に関与する鉄の役割についてまとめてみたい。鉄の酸化状態は0価、2価と3価であり、環境の酸化状態を反映して変化する。鉄-酸素の2成分系でも金属Fe、ウスタイト FeO 、マグネタイト Fe_3O_4 、ヘマタイト Fe_2O_3 などが存在し、比較的僅かなエネルギーで各化合物間の変化が起きる。また、水溶液中では有機物との錯体を作り、酸化状態変化に伴う鉄錯体の立体構造変化が僅かなエネルギー差で起きることから、鉄イオンは酸化還元を行い生体内での酸素運搬や電子伝達などに重要な役割を担う。例えば血液の中で酸素運搬や筋肉中での酸素貯蔵の担い手である、それぞれよく知られたヘモグロビンやミオグロビンというタンパク質の構成元素に、鉄がなっている。鉄タンパク質(酵素)には、過酸化水素を分解するカタラーゼや、空気中の窒素を固定したりする触媒になるニトロゲナーゼや、シトクロムのような電子伝達系として働くものもある。酸素呼吸しない原

始的細菌にも鉄イオウタンパク質を使っているものがある。このように鉄は生体を構成する主要な元素ではないが、重要な機能を有する鉄タンパク質を作る必須元素である。

このように生物中の鉄の存在度は多くはない。生命の誕生は単純な有機分子を含む生命物質の化学進化でできたと考えられている。種々の議論はあるが、現在のところ地球以外の天体には生命はまだ知られていない。地球が誕生してから約46億年が経つが、地球上での最古の生物がいつ誕生したかについては現在のところ生物学的にも地質学的にも未確定である^{3,4)}。地質学的研究によれば、現在発見されている最古(約38億年前)の地球表層でできた岩石(変成作用を受けた堆積岩)であるグリーンランド・イスア地区の変成堆積岩中に生物由来だとする炭素同位体比をもつグラファイトが見つまっている⁵⁾。しかし、この化学的根拠に対して様々な議論⁶⁾があった。最近の研究で明らかになった古いストロマトライトがつくったコニカルな形状で微細な層状構造を示す特徴や、これらが化学的にもTiやK元素に富むことから、生物起源を強く示唆する解釈⁷⁾が加わった。またオーストロラリア・ピルバラ地区の堆積岩(約35億年前)中の炭素同位体比もメタン菌の存在⁸⁾を示すことから、生命の誕生は約38億年前以前で⁹⁾、地球上での生物分子の多種多量状態はそれ以前であろうと考えられる。図1には、地質年代の中で地球の誕生から現在までの流れの中で、生物に関係する重大事件がまとめられている。生物の大量絶滅時には、それまでの70%以上の生物が絶滅するというリセットが起きている。

地球誕生時の地球は激しい天体衝突を受け高温のマグマで覆われ、飛来した隕石中の有機物の多くは分解され、その後の化学進化に必要な量や種類は十分あったとは考え難い。地球の材料物質であると考えられる隕石中の揮発性成分である H_2 、 H_2O や CO_2 などは分解・脱ガス化し、地球の冷却に伴い始原地球大気・海洋を形成する¹⁰⁾。その結果として約40億

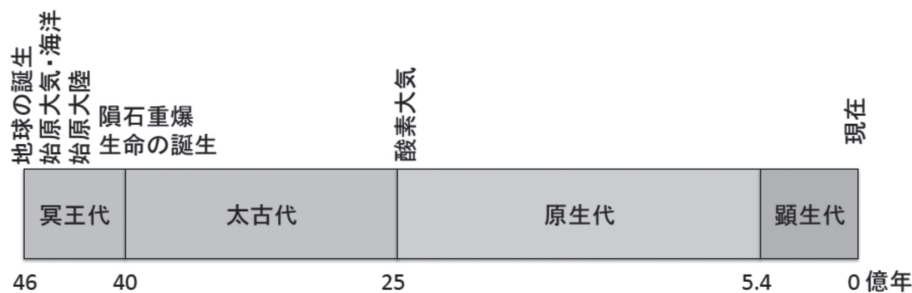


図1 4つに大別される地質年代と地球の誕生から冥王代に起きた重大事件、その後の大気酸素の爆発的増加、顕生代の5大生物大量絶滅(4.4億年, 3.7億年, 2.5億年, 2億年, 及び6500万年)が知られている。特に、6500万年前の原因は、隕石のユカタン半島先端付近への衝突であると考えられている。

年前には既に始原大気・海洋があったと考えられている。また始原海洋ができた頃になると、それまでは地球誕生時に比べたら急激に頻度が減少していた隕石衝突が、惑星科学的に小惑星帯の軌道変動¹¹⁾に伴い、再び頻繁に起きたと考えられる¹²⁾。その証拠は、大気の無い月面上に、よく保存されたクレーターに関する研究成果として認められている。従って、生物分子の主要構成元素である、水素と酸素は始原海洋から、炭素は炭酸塩、始原大気中の CO_2 や飛来隕石中の炭素源から、窒素は始原大気中からそれぞれ主として供給されたと考えることができる(図2参照)。有機分子の合成反応に必要なエネルギーは隕石の衝突エネルギーを想定することが地質学的に可能となる。その際、窒素ガスは反応し難いので、予めアンモニアやシアンイオンになって海洋中に溶解していると、単純生物分子は容易に生成するのではとのモデルがなり立つ³⁾。本解説では以上のモデルの検証実験の結果を紹介し、生命起源物質の生成に関する鉄の役割について解説したい。地球の歴史の中で海中に存在していた鉄の推定濃度は、始原大気組成を大きく変えた酸素の爆発的増加があった約25億年前及び酸素のわずかな増加があった約5億年前で、それぞれ2桁程度の減少に相当すると見積もられている⁹⁾。これらの出来事は、酸素呼吸する生物の出現や陸上の高等動物の出現に少なからず影響しているものと考えられる。

生命体の系統樹を辿って行くとそのゲノム解析からはその先祖は一つになるかもしれないという⁴⁾。生物進化学では、新しい原生微生物の遺伝子解析はその枝別れの順序から生命の進化を議論する方法になっている。惑星科学的には生命体を構成するタンパク質の基本要素であるアミノ酸の起源を遡ると、炭素質コンドライトと呼ばれる熱変成を受けていない隕石は種々のアミノ酸を含むことからこれらの隕石が注目されている。しかし、それらの隕石中に見出される生体分子が地球上の生命の元になっているのか、それとも46億年間の地球誕生から現在までの地球環境の変遷に伴う生体分子の生成・化学進化なのかについても様々な議論がある。その中

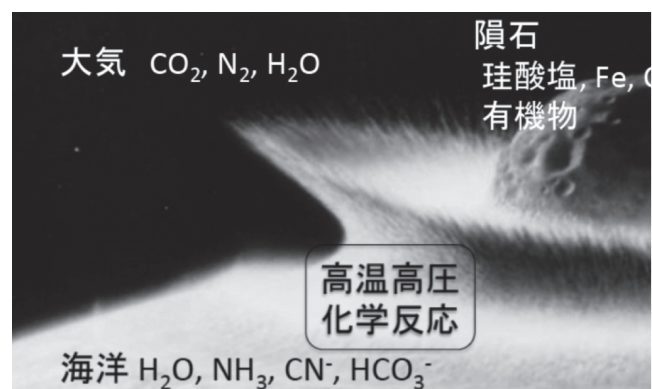


図2 始原地球における大気、海洋、隕石衝突を示す概念図。約38-40億年くらい前に後期重爆期と呼ばれる高頻度の隕石衝突が起きていたと考えられている。衝突により放出されるエネルギーで化学反応が起き、無機物から単純有機物が生成する。

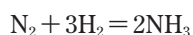
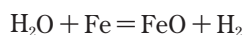
でMillerのフラスコ内での水、水素、メタン、アンモニアから放電実験で多数のアミノ酸が生成した実験結果¹³⁾は、当時の始原地球大気モデルにも合致し、長い間大きな反響を呼んだ^{14,15)}。しかしながら、現在の始原大気モデル¹⁶⁾では、水素やメタンはなく、二酸化炭素や窒素が主体であり、このような大気組成ではMillerと同様な実験条件では生物分子は生成しないこと¹⁷⁾が明らかになった。その結果、生物関連分子は宇宙空間で光反応により生成し、彗星や隕石内部に取り込まれて運搬され地球にもたらされたと考えられるようになっていた。そのため地球以外にも生命活動ないしその痕跡を探す探索がアストロバイオロジーとして進んでいる。特に、太陽系内の惑星の衛星中で海や水で覆われているもの(木星のユーロパ、土星のエンセラダスやタイタンなど)や最近発見されてきた地球に近い性質を持つ太陽系外惑星(スーパーアースと呼ばれる)も生命の発生・存在可能性から注目されている。しかしながら宇宙空間には、有機分子は多種確認されているものの、生命は確認されていないので、有機分子が生命までに化学進化するには地球環境変遷の役割が必要のようである。地球と生命の共進化¹⁸⁾と呼ばれる所以である。

2 衝突反応での有機生物分子の生成

構成元素からの有機物合成にはエネルギーが必要であるが、高エネルギー状態では有機物は分解する。従って、適当な条件で有機合成を実現するには反応性の高い原料物質の事前準備が必要である。地球上の生命起源物質の発生における鉄の役割としては、還元剤と触媒としての2つの役割が考えられる。自然界では、生物の構成元素のH、C、O、Nの多くはH₂O（あるいは含水鉱物）、CO₂（あるいは炭酸塩）、N₂として存在する。特にN₂は不活性ガスとして知られ、有機反応に関与するには、事前に還元されたアンモニアやシアンイオンなど反応性の高い化学種になる必要があると思われる（図2）。

2.1 衝突反応によるアンモニアの生成

Nakazawaらの実証実験¹⁹⁾では、隕石の海洋衝突を模擬するために、一段式火薬銃で加速された飛翔体を衝突させ²⁰⁾、衝突後の水溶液を回収・分析した。試料の鉄粉末、水、窒化銅（Cu₃N）粉末をステンレス容器に封入しターゲットとして、この容器に高速衝突をさせた。窒化銅は衝撃圧縮で発生する際の熱で容易に分解するので、窒素ガスの供給源として使われた。実験後に水溶液を採取しアンモニアを定量分析したところ、次の一連の反応が起きたことが観察された。



これらの反応は、鉄、水、窒素ガスの混合物から衝突反応でアンモニアが生成することを示し、実験で回収された水溶液中のアンモニアの定量分析から確認された（図3参照）。実際に反応後の鉄はウスタイト、Cu₃Nは銅として回収された。その反応機構は鉄が触媒となり鉄表面に、H₂Oの酸素やN₂のNがFe原子に結合し始めるとFeに結合していない近接するNとHとの結合ができ、ほぼ同時にNH₃分子やNH₄⁺イオンが生成する²¹⁾ことが、第一原理分子動力学計算で示された。図3に示すように実験結果から、窒化銅粉を添加しなかった実験でも封入された空気中の窒素も反応に関与し、アンモニアを生成することも確認できた。よく知られたHaber-Bosch反応は、鉄や酸化鉄を触媒とする高压反応により水素と窒素からアンモニアが生成するが、衝突反応でも十分な量のアンモニアが生成し、海中に貯蔵されることが可能であることが示された。また、同様な実験からシアンイオンも衝突反応で生成でき、海洋中に存在が予想されている。始原海洋中のアンモニア濃度の推定によれば、現在の海洋中のその十分の一以下²²⁾のようである。

2.2 衝突反応でのアミノ酸の生成と多様化

タンパク質をつくるアミノ酸は、20種でしかもL-型アミノ酸であることが知られている。隕石中のアミノ酸はタンパク質をつくる20種類に限られず、またL-型に偏りはあるがD-型も存在する。従って、隕石中のアミノ酸が直接的に生命起源に繋がるわけでは無さそうである。上記のように、隕石

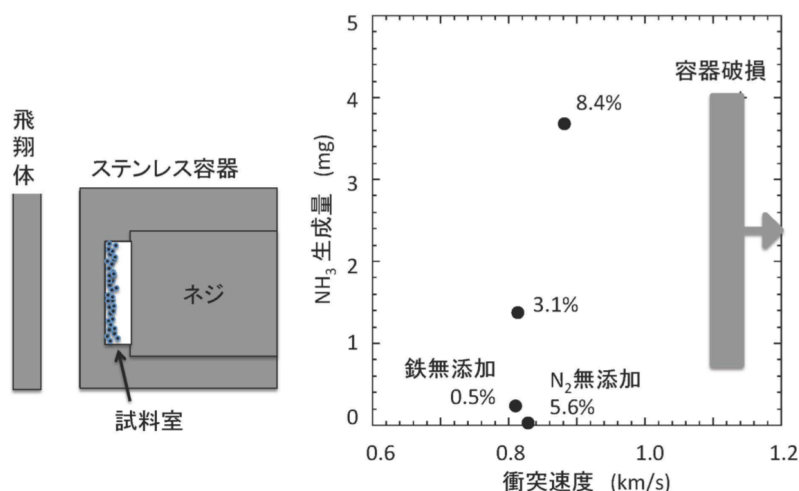


図3 鉄粉200mg、水130mg、窒化銅Cu₃Nをステンレス容器に封入したターゲットに高速加速飛翔体の衝突実験で得られた水溶液中に生成したアンモニアの量と衝突速度の関係。火薬銃で加速された飛翔体が容器に平面衝突することで衝撃波を発生させる。試料室には鉄粉と窒化銅粉の混合物に浸み込んだ水の層（約1mm）と空気（約1mm）がある。鉄無添加実験は鉄を加えなかった出発試料で、窒素無添加実験は窒化銅を加えなかった出発試料に関する分析結果で、それぞれ鉄粉があると反応が約一桁速くなること、空気中の窒素もほぼ同様の収率で反応に関与することを示す。衝突速度が約1 km/sを超えると、ステンレス容器が破裂し、水溶液の回収が困難であった。図中の数字は窒素のアンモニアへの転換率である。同様な実験で試料に炭素を加えるとグリシン、アミン、カルボン酸など単純な生物有機分子が生成する（本文参照）。

の海洋衝突でアンモニアが生成し海洋中に保存されるとくり返しの隕石衝突で、隕石中に含まれる炭素が反応に関与しアミノ酸が生成するプロセスが可能となる。そこでFurukawaら²³⁾は、アンモニア合成実験と同様な実験を行い、炭素を追加した系で実証実験を行った。隕石の海洋衝突を模擬するために、一段式火薬銃で加速された飛翔体を衝突させ、衝突後の水溶液を回収・分析した。試料の鉄、炭素(安定同位体で自然界に約1%存在する ^{13}C を使用)、アンモニア水をステンレス容器に封入しターゲットとして、この容器に高速飛翔体を衝突させ、試料を衝突反応させた。

その結果、衝突反応後の水溶液中には最も単純で熱的にも強いアミノ酸であるグリシンが確認された。同時に、アミンやカルボン酸も炭素数4くらいまで確認できた²³⁾。これらの生成物の確認は全ての炭素が ^{13}C でできた分子の同定を液体クロマトグラフと質量分析で行ったので、試料回収時や濃縮・分析時の汚染の可能性を確実に排除できている。更に、より複雑なアミノ酸の生成を調べるために、 ^{13}C からなるグリシンを水溶液に溶かして試料とし、同様の衝突条件で得られた回収試料に関しても分析を行い、炭素数の増えたアミノ酸であるアラニンが確認された²⁴⁾。このように繰り返しの隕石衝突でアミノ酸分子が海中に生成することが明らかになった。実験的には高速衝突で実現可能な衝突条件は限りがあり、強い衝撃時の反応は直接実験では確認できないが、計算機シミュレーションで結果等との検討²⁵⁾から種々の生命起源物質となる分子の生成は可能であることが知られている。一方で強い衝突が起きると発生する温度上昇の結果で有機物は分解されることが予想される。その分解反応で生じる活性化されたクラスターや前駆体は短時間の高温に耐え、引き続き起きる急速急冷プロセスで種々の有機物が生成する機会は残る。その際には共存する鉄の化学種は、酸化剤や還元剤として機能し、生じる有機分子の種類や量を決めることも実証されている²⁴⁾。数値シミュレーションによれば、隕石だけでなく彗星の衝突でも、局所的には鉄などの金属触媒で彗星構成物中の水素と地球大気中の一酸化炭素(炭素や酸素)から、メタンが生じるということから生物有機分子の発生に寄与した可能性²⁶⁾がある。

始原地球の海に存在していたと考えられるホルムアミド、ギ酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、重炭酸などの水溶液からなる試料を、鉄、酸化鉄、ニッケル、カンラン石粉末などと一緒に調べた研究結果²⁷⁻²⁹⁾によれば、単純なアミン類と一緒にグリシン、アラニン以外のアミノ酸としてセリン、アスパラギン酸、サルコシンなどやRNAやDNAの構成する5つの核酸塩基の内シトシンとウラシルが衝撃実験で確認された。また、高分子類の分析結果からは種々の重合体や糖類を含む分子が見つかった。

より複雑な構造を有するアミノ酸やリンやイオウを含むアミノ酸もあり、タンパク質の必須アミノ酸の生成メカニズムは今後の課題となっている。また、アミノ酸(バリン)のDL変換に関する衝撃実験³⁰⁾で、衝撃の熱によってD体L体が等量混合物になるラセミ化が顕著になることが明らかになった。これらの研究結果は、隕石の海洋衝突が単純な有機分子の生成に寄与したとしても、生命の起源に直接結びつく高分子が生成する過程の詳細は今後の研究に委ねられる。

2014年に打ち上げられ2018年小惑星“リュウグウ”に到着予定の“はやぶさ2”が、有機物を含むと期待されるその小惑星から試料を持ち帰ることが出来れば、地球外生命に関する重要な情報が得られるであろうと期待されている。

3 まとめ

アミノ酸を含む生物有機分子の生成について、特に地球という極めて特異的な変遷過程を持ち唯一の生命の存在が知られた環境という条件の下で、隕石の海洋衝突という惑星科学的に説得力があるメカニズムに関する解説を試みた。この生命起源物質の誕生に、多量に存在する鉄の役割は還元剤として水や酸素と反応すること、触媒としての窒素の還元に関わりアンモニア、シアンイオンなど高速生成を担うこと、Streckerアミノ酸合成、Fisher-Tropsch反応有機分子合成などの触媒になることなどが考えられる。生物体内部には鉄タンパク質の構成元素として量的には少ないが、必須元素として不可欠な存在となっている。今後も自然界での鉄の重要性を示す研究が、生命の誕生への寄与だけでなく多義にわたり進展することを願う。

謝辞

本解説をまとめる機会を戴きました編集委員会に感謝いたします。共同研究を進めるにあたり筆者が物質・材料研究機構、広島大学と在職し、長年お世話になりました東北大学の掛川研究室の皆様、物質・材料研究機構の衝撃関係の皆様、及び広島大学での指導学生諸氏に感謝いたします。研究の一部は、科研費(No.24654176, 15H02144, 15H03752)及び日本学術振興会の先端拠点研究事業プログラム「X線自由電子レーザーとパワーレーザーによる極限物質科学国際アライアンス」からの支援を受けました。

参考文献

- 1) Q.Hu, D.Y.Kim, W.Yang, L.Yang, Y.Meng, L.Zhang and H.K.Mao: Nature, 534 (2016), 241.
- 2) 海老沢充: 太陽系の化学, 裳華房, (2006)
- 3) 中沢弘基: 生命の起源 地球が書いたシナリオ, 新日本出

- 版社, (2006)
- 4) A.H.Knoll : Life on a young planet, The first three billion years of evolution on Earth. 斎藤隆央訳 : 生命最初の30億年 地球に刻まれた進化の足跡, 紀伊国屋書店, (2005)
- 5) M.T.Rosing : Science, 283 (1999), 674.
- 6) M.Schidtowski, P.W.U.Appel, R.Eichmenn and C.E.Junge : Geochim. Cosmochim. Acta, 43 (1979), 189.
- 7) A.P.Nutman, V.C.Bennett, C.R.L.Friend, M.J.Van Kranendonk and A.R.Chivas : Nature, 537 (2016), 535.
- 8) Y.Ueno, K.Yamada, N.Yoshida, S.Maruyama and Y.Isozaki : Nature, 440 (2006), 516.
- 9) A.H.Knoll and H.A.Nowak : Science Adv., 3 (2017), e1603076.
- 10) T.Matsui and Y.Abe : Nature, 319 (1986), 303.
- 11) W.F.Bottke, D.Vokrouhlicky, D.Minton, D.Nesvorny, A.Morbidelli, B.Simonson and H.F.Levison : Nature, 485 (2012), 78.
- 12) J.W.Valley, W.H.Peck, E.M.King and S.A.Wilde : Geology, 30 (2002), 351.
- 13) S.M.Miller : Science, 117 (1953), 528.
- 14) J.L.Bada : Chem. Soc. Rev., 42 (2013), 2186.
- 15) J.L.Bada and H.J.Cleaves II : Proc. National Academy of Science USA, 112 (2015), E342.
- 16) J.F.Kasting : Science, 259 (1993), 920.
- 17) S.L.Miller and G.Schlesinger : Advances in Space Research, 3 (1998), 47.
- 18) 丸山茂徳, 磯崎行雄 : 生命と地球の歴史 岩波新書, (1998), 543.
- 19) H.Nakazawa, T.Sekine, T.Kakegawa and S.Nakazawa : Earth Planet. Sci. Lett., 235 (2005), 356.
- 20) T.Sekine : Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 34 (1997), 823.
- 21) K.Shimamura, F.Shimojo, A.Nakano and S.Tanaka : Science Report, 6 (2016), 38952.
- 22) A.D.Aubrey, H.J.Cleaves and J.L.Bada : Origin Life Evol. Biosph., 39 (2009), 91.
- 23) Y.Furukawa, T.Sekine, M.Oba, T.Kakegawa and H.Nakazawa : Nature Geoscience, 2 (2009), 62.
- 24) U.Umeda, N.Fukunaga, T.Sekine, Y.Furukawa, T.Kakegawa, T.Kobayashi and H.Nakazawa : J. Phys. Biol., 42 (2016), 177.
- 25) N.Goldman, E.J.Reed, L.E.Fried, I.F.W.Kuo and A.Maiti : Nature Chemistry, 2 (2010), 949.
- 26) M.E.Kress and C.P.McKay : Icarus, 68 (2004), 475.
- 27) C.Suzuki, Y.Furukawa, T.Kobayashi, T.Sekine, H.Nakazawa and T.Kakegawa : Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 15 (2015), 2382.
- 28) Y.Furukawa, H.Nakazawa, T.Sekine, T.Kobayashi and T.Kakegawa : Earth Planet. Sci. Lett., 429 (2015), 216.
- 29) 梅田悠平 : 博士論文, 広島大学大学院理学研究科, (2017)
- 30) Y.Furukawa, A.Takase, T.Sekine, T.Kakegawa and T.Kobayashi : Origin Life Evol. Biosph., 47 (2017), doi 10.1007/s11084-017-9539-0.

(2017年8月4日受付)