シリカ - 水 - 有機物相互作用

Silica-Water-Organics Interactions

中嶋 悟¹・伊藤由紀²・塩田 大¹ (Satoru NAKASHIMA, Yuki ITO and Dai SHIOTA)

At the earth's surface, divers organic-inorganic interactions are occurring and controlling the biogeochemical cycling. In this paper, we will review the experimental results on silica-organic interactions in aqueous solutions. The kinetics of dehydration-crystallization of hydrated amorphous silica into more crystalline forms during the diagenesis of siliceous marine sediments was studied and the influence of some biogenic organic compounds was evaluated. The transformation of amino acids on hydrous silica was also studied in order to test a new hypothesis on the origin of life: coupled dehydration-polymerization in silica-amino acid systems. The significance of organic-inorganic interactions in the fate of organic pollutants in the earth's surface will also be pointed out.

Keywords: Hydrous silica, Dehydration-polymerization, Biogenic organic compounds, Amino acids, Biogeochemical cycling, Origin of life, Chemical evolution, Kinetics, Thermodynamics

I. はじめに

地球表層には様々な有機物と無機物の相互作用があり、生物地球化学サイクルを規制している(中嶋・伊藤, 1995)。その中でも、シリカは、珪藻や放散虫といった珪質プランクトンの殻として水圏に普遍的に存在する。これら珪質プランクトンは海底に堆積して珪質堆積物となり、やがて埋没・続成(変成)作用を経て、オパールA、オパールCT、クリストバライト、石英へと結晶化していく(Mizutani, 1970)。従来この過程は、無機的水熱実験によって定量的に研究されてきたが(Carr and Fyfe, 1958; Ernst and Calvert, 1969; Mizutani, 1970)、本来はプランクトンの生体構成有機物あるいは海底堆積物中に存在する有機物との相互作用による影響を検討すべきである。そこで、我々はシリカゲルと様々な有機物との相互作用を実験的に検討し、特に顕微赤外分光法によって、Si-OH/Si-O-Si比を定量化し、含水シリカの脱水・結晶化における有機物の影響を調べた(Ito and Nakashima, 2001)。

一方、地球の生命は、有機低分子が生体構成有機高分子へと進化する化学進化の過程を経て生まれたと想像されるが、このようなポリマー化は熱力学的には自発的でなく外部からの自由エネルギーを要すると考えられる(Brack, 1998)。そこで、含水シリカ等の非晶質鉱物が低

温熱水中で脱水・結晶化し、自由エネルギーを放出する過程で、アミノ酸などがシリカ表面に吸着しポリマー化する可能性があるのではないかという作業仮説を考えた(Nakashima and Shiota, 2001)。そこで、この仮説を検証するために、我々はシリカ-アミノ酸相互作用の実験的検討を行い、シリカがアミノ酸のポリマー化を促進することを確認した(Shiota and Nakashima, 2001)。

II. 生物源シリカの続成作用

一非晶質含水シリカの脱水・結晶化指標

代表的な珪質プランクトンである珪藻を、現在の海水(神奈川県三浦半島油壺)、北大西洋深海底堆積物コア(約0.1Ma)、秋田県鷹巣珪藻土(約9-15Ma)から採取し、顕微赤外分光法(Nakashima et al., 1995; 伊藤ほか, 1996)で赤外スペクトルを測定した。その結果、古い(より続成過程を経た)珪藻ほど赤外ピーク955cm⁻¹/800cm⁻¹の比が小さくなっていることがわかった(伊藤, 2000)(Fig.1)。これらのピークはそれぞれSi-OHおよびSi-O-Siによるものと解釈されるので(Schmidt et al., 2001)、955cm⁻¹/800cm⁻¹赤外ピーク比は含水非晶質シリカの脱水・結晶化の定量的指標として用いることができる。

(平成13年10月30日受付、平成13年11月2日受理)

1: 東京工業大学 大学院理工学研究科 広域理学講座(理学研究流動機構), 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1
Interactive Research Center of Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology 2-12-1,
O-okayama, Meguro, Tokyo 152-8551, Japan E-mail: satoru@geo.titech.ac.jp; dshiota@geo.titech.ac.jp

2: (財)電力中央研究所 我孫子研究所 地圏環境部, 〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646
Geosphere Environmental Science Department, Central Research Institute of Electric Power Industry, 1646 Abiko, Abiko-shi, Chiba
270-1194, Japan E-mail: yuki@criepi.denken.or.jp

Fig.1 a) Infrared spectra of a silica gel, a present diatom, diatoms from deep sea sediments (0.1Ma) and diatomite rocks (9-15 Ma). b) The peak height ratios 955/800 cm⁻¹ (Si-OH/Si-O-Si) for the above diatoms and for silica minerals in thermally metamorphosed diatomites, indicating the decrease in these ratios during dehydration-crystallization of hydrous silica.

Fig.2 Dehydration rate constants for silica gels hydrothermally heated at 180°C for about 14 days in alkaline solutions showing a linear relation with pH. The rate is higher for the silica gel in threonine (Thr:OH-bearing amino acid) solutions.

III. シリカの脱水・結晶化における有機物の影響

1. 無機的水熱シリカ熟成実験

まず無機的水溶液環境でシリカゲルの水熱熟成実験を約180°Cで行い、合成したシリカゲルの脱水・結晶化速度を調べた(Ito and Nakashima, 2001)。シリカゲルとアルカリ水溶液をテフロン容器(ステンレス外筒)に入れ、恒温乾燥器内に180°Cで保持し、14日間まで加熱した。実験後のシリカをX線回折法と顕微赤外分光法で分析した。955cm⁻¹/800cm⁻¹赤外ピーク比の減少速度(片対数グラフで直線的、1次反応とみなせる)から求めたシリカの脱水速度定数は、アルカリ条件下(pH>9)ではpHが高い程大きく、速度定数の対数はpHと直線的な相関を持つ(Fig.2)。このことより、従来から言われているように(Carr and Fyfe, 1958)、シリカの脱水・結晶化は、いったん水酸イオンによるシリカの水和・溶解を経て行われていることがわかる。

2. 有機物水溶液中でのシリカ熟成実験

次に、様々な生物起源有機物(アミノ酸、グルコース、脂肪酸、アルコール)存在下での含水シリカの脱水・結晶化過程を上記と同様の実験で検討した(Ito and Nakashima, 2001)。シリカゲルの脱水速度は、トレオニン等のアミノ酸がシリカの脱水・結晶化を促進していることがわかる(Fig.2)。その他の有機物は、目立った影響を示さないか、逆にシリカの脱水を阻害するように見られた。これらは、シリカの溶解における有機物の影響(伊藤, 2000)とおおよそ調和的であるが、有機物の種類によっては溶解と脱水・結晶化に対して異なる効果を持つ可能性がある。

IV. シリカの生体鉱物化機構

珪藻や放散虫等の珪質プランクトンのシリカ殻が形成される過程は、いわゆる生体鉱物化作用であるが、例えば珪藻のシリカ殻(Fig.3)の形成機構は、タンパク質のテンプレート上のOH基と水溶液中のオルト珪酸(Si(OH)₄)のOH基からの脱水過程により、シリカがタ

Fig.3 A structural model of diatom frustule made of hydrous amorphous silica on the protein templates including OH-bearing amino acids such as threonine (Thr) and serine (Ser) after Hecky et al. (1973). A scanning electron micrograph of a diatom frustule is also shown (diameter: about 100 micrometers).

Fig.4 A dehydration-polymerization model after Hecky et al. (1973) for the formation of silica frustule on the protein templates with threonine (Thr) and serine (Ser).

ンパク質に沈着するというモデルがある(Hecky et al., 1973) (Fig.4)。上記のシリカゲルの熟成実験において、OH を持つアミノ酸がシリカの脱水結晶化を促進したことも、このモデルから説明し得る。また、このモデルを逆にすれば、含水シリカの上でアミノ酸が脱水縮重合してタンパク質になる可能性を示唆しているといえる。そこで、シリカ-アミノ酸相互作用の実験的検討を行った。

V. シリカ存在下でのアミノ酸のポリマー化実験

OH基を持つアミノ酸L-トレオニン(Thr)の0.1mol/l水溶液40mlとシリカゲル(Merck Silica gel 60)0.25gを、テフロン容器(ステンレス外筒)に入れ、恒温乾燥器内に117-145℃で保持し、14日間まで加熱した。実験後の水溶液のアミノ濃度を高速液体クロマトグラフ(HPLC)で定量し、Thrの減少速度定数を決定した。また水溶液上に膜状物質が生成したので、その出現した時間を半増期とみなし、膜の生成速度を求めた。これらのデータをアーレニウスプロットし、各反応の活性化エネルギーを求めた(Shiota and Nakashima, 2001) (Fig.5)。

Fig.5 An Arrhenius diagram for the dehydration-polymerization of silica and amino acids (threonine: Thr). The rates are comparable for the silica-Thr system indicating the co-evolution in this system.

その結果、温度精度等の要因により絶対値は誤差を含むものの、相対的には、Thrの減少速度はシリカの存在下で活性化エネルギーが増大し、一方膜の生成速度はシリカの存在下でより速く、活性化エネルギーが減少した。このように、シリカの存在が膜(ポリマー様物質)の生成を促進したことは、生命の化学進化における含水シリカの触媒的役割を示唆する。

VI. シリカ-有機物相互作用の速度論と熱力学

上記のようなシリカ-有機物相互作用を定量的に理解するため、速度論的・熱力学的考え方(Nakashima, 1992; Nakashima et al., 1999)を用いよう。まずこれらの系における速度定数を比較してみる(Fig.5)。文献値によれば、クリストバライト→石英の水熱条件での結晶化速度は遅く、活性化エネルギーも高い(95kJ/mol)(Ernst and Calbert, 1969)。非晶質シリカの結晶化速度はこれより数桁以上速く、活性化エネルギーは低くなる(70kJ/mol)(Mizutani, 1970)。上述のIto and Nakashima (2001)のアミノ酸存在下での結晶化速度は、さらに大きくなっている。まだ180℃でのデータしかなく活性化エネルギーも不明であるが、アミノ酸存在下でのシリカの脱水速度は、シリカゲル存在下でのアミノ酸の変化(ポリマー様物質生成)速度と同程度の速さになっている。従って、シリカゲル-アミノ酸の系では、シリカとアミノ酸の脱水縮重合が共に同程度起こり、「共進化」していることを示唆する。

一方、前に述べたように、アミノ酸のポリマー化は自発的ではなく、例えばグリシン(Gly)からグリシルグリシン(Gly-Gly)を作るには、約+10kJ/molのギブス自由エネルギーを要すると考えられる(Gly-Glyの加水分解反応

Fig.6 A linear free energy relationship (LFER) plot between the Gibbs free energy change and the activation energy values for dehydration-hydration reactions of silica and peptides. The ΔG for peptide formation is estimated to be about +10 kJ/mol, which can be compensated by the dehydration of hydrous silica ($\Delta G = -20$ kJ/mol) in the coupled reaction.

$\Delta G_r = -9.2$ kJ/mol から推定; Nelson and Cox, 2000) (Fig.6)。含水非晶質シリカが脱水する反応では $\Delta G_r = -20 \sim -25$ kJ/mol 程度 (Stumm and Morgan, 1996) と考えられるので、もしシリカの脱水とアミノ酸のペプチド化 (脱水縮重合) 反応を組み合わせで行えば、全体反応の ΔG_r は $-10 \sim -15$ kJ/mol 程度と期待され、反応が進行する。すなわち、有機分子のポリマー化のエネルギー障壁を、含水非晶質鉱物の脱水結晶化によって乗り越えることができるのである。

今後、同様の考え方で、生命の起源と進化における鉱物の役割を、シリカ、鉄鉱物 (特に硫化鉄)、リン酸塩、炭酸塩鉱物等とアミノ酸—タンパク質、アデノシン—ATP, RNA 等に注目して実験的・定量的に検討する。

VII. 有機無機相互作用と環境汚染

以上のような有機無機相互作用は地球表層では極めて普遍的で、生命の起源と進化、地球表層の物質循環において本質的な役割を演じていると考えられるが、近年問題になっている有機塩素化合物・環境ホルモン等の人工有機汚染物質の地層中での長期挙動を考える上でも重要となってくる。すなわち、例えば残留農薬等が土の中で土壌粒子と長期的に相互作用し、異なる有機化合物に変化する可能性があるからである (森泉ほか, 2001)。もしより有害な物質がゆっくりと生成するのであれば、上記のような加速加熱実験を行って、その変化機構と速度 (時間スケール) を調べる必要がある。

また、天然水・土壌圏に普遍的に存在する腐植物質は、化学形態の良く分かっていない高分子有機物であるが (藤原ほか, 2000)、シリカと複合体を形成する可能性がある (伊藤, 2000)。この腐植物質は、珪酸塩鉱物の溶解を促進したり (伊藤, 2000; 中嶋・伊藤, 2002)、重金属と錯体を形成したり (藤原ほか, 2000; 中嶋, 2002)、さらには熱分解して有害物質の発生源となったり (中嶋ほか, 2002) することが知られている。シリカ等の造岩鉱物—重金属—天然有機物という天然の複合系で実際に環境汚染物質がどのような挙動をするか、まだその研究は始まったに過ぎない。

今後ますます定量的な有機無機相互作用の研究の進展が求められる。このような分野を多くの若い研究者がめざしてくれる事を切に願っている。

引用文献

- Brack, A. (1998 Ed.): *The molecular Origin of Life—Assembling Pieces of the Puzzle*. Cambridge University Press. Cambridge, 417p.
- Carr, R.M. and Fyfe, W.S. (1958): Some observation on the crystallization of amorphous silica. *American Mineralogist*, **43**: 908-916.
- Ernst, W.G. and Calvert, S.E. (1969): An experimental study on the recrystallization of porcelanite and its bearing on the origin of some bedded cherts. *American J. of Science*, **267-A**: 114-133.
- 藤原真樹・伊藤由紀・長尾誠也・中嶋 悟 (2000): 水溶液中の腐植物質のキャラクレーション法, *月刊地球*, **22**, 444-448.
- Hecky, R.E., Mopper, K., Kilham, P. and Degens, E.T. (1973): The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. *Marine Biology*, **19**: 323-331.
- Ito, Y. and Nakashima, S. (2001 in press): Dehydration-condensation experiments of silica in the presence of biogenic organic substances. In: *The Geochemistry and the Origin of Life*, (Nakashima et al., Ed.) Universal Academy Press, Tokyo.
- 伊藤由紀 (2000): シリカ-有機物相互作用, *月刊地球*, **22**, 449-456.
- 伊藤由紀・山岸啓・斎藤典之・成田貴人 (1996): 顕微赤外分光法と地殻内の水の分布, *月刊地球*, **18**, 245-251.
- Mizutani, S. (1970): Silica minerals in the early stage of diagenesis. *Sedimentology*, **15**: 419-436.
- 森泉美穂子・土屋一成・西田端彦 (2001): 九州の水田土壌におけるケイ素類の垂直分布, *土壌肥科学会誌*, 投稿中.
- Nakashima, S. (1992): Kinetics and thermodynamics of uranium reduction by natural and simple organic matter. *Organic Geochemistry*, **19**, 421-430.
- Nakashima, S. and Shiota, D. (2001 in press): Organic-inorganic interactions and the origin and evolution of life. In: *The Geochemistry and the Origin of Life*, (Nakashima et al., Ed.) Universal Academy Press, Tokyo.
- Nakashima, S., Disnar, J.-R. and Perruchot, A. (1999): Precipitation kinetics of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic and hydrothermal conditions. *Economic Geology*, **94**, 993-1006.
- Nakashima, S., Matayoshi, H., Yuko, T., Michibayashi, K., Masuda, T., Kuroki, N., Yamagishi, H., Ito, Y. and Nakamura, A. (1995): Infrared microspectroscopy analysis of water distribution in deformed and metamorphosed rocks, *Tectonophysics*, **245**, 263-276.
- 中嶋 悟・伊藤由紀 (1995): 有機・無機相互作用と地球の進化・物質循環, *月刊地球*, **17**, 24-30.
- 中嶋 悟 (2002): 腐植は森の土壌浄化剤, 森に学ぶ 101 のヒント, 日本林業技術協会, 印刷中
- 中嶋 悟・伊藤由紀 (2002): 植物が石をとく, 同上.
- 中嶋 悟・藤原真樹・増田香理 (2002): 腐植の寿命, 同上.
- Nelson, D.L. and Cox, M.M. (2000): *Lehninger Principles of Biochemistry*, Worth Publishers, p.496.
- Schmidt, M., Botz, R., Rickert, D., Bohrmann, G., Hall, S.R. and Mann, S. (2001): Oxygen isotopes of marine diatoms and relations to opal-A maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**: 201-211.
- Shiota, D. and Nakashima, S. (2001 in press): Experimental interaction between silica and amino acids. In: *The Geochemistry and the Origin of Life*, (Nakashima et al., Ed.) Universal Academy Press, Tokyo.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996): *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p.