平成23年度
大阪市立大学　複合先端研究機構
年次総会

平成24年3月5・6日

大阪市立大学　学術情報総合センター

10階　会議室

ご挨拶

複合先端研究機構（以下 OCARINA）では、平成２０年度以降定期的に年次総会を開催しております。平成２３年度年次総会は、具体的な設備が完成してから１年あまりが経過したという意味で、将来のアクティビティを占う総会になると思います。

今年度のハイライトは『梅名・川上・神谷・沈』による PSII の酸素活性中心の解明で、学術雑誌サイエンスの２０１１年１０大ブレークスルーにあげられたということであります。この出来事は大阪市大・大阪市にとっても大きな出来事であり、これを契機として人工光合成産学連携拠点への機運がいよいよ高まってまいりました。OCARINA がモットーとしている「地域、そして人類への貢献」を考える上で、今後のエネルギー開発はきわめて重要なテーマとなると思います。今回の総会では人工光合成への期待を込め、全国有数の研究者を一堂に会し、討議を尽くしたいと考えております。更に発展的に産学連携を行い、実効性のある人工光合成研究を進めていきたいと考えております。

また今年度は戦略的研究経費・重点研究「都市環境の再生に向けた戦略的新展開」の一貫として開催するもので、最終年度の報告会ともなっております。OCARINA では今年度以降さらに研究を発展させ、事業を発展させることになっております。この件についても広くご意見をいただきたく存じます。

大阪市立大学　複合先端研究機構

機構長　木下 勇

平成２３年度　大阪市立大学　複合先端研究機構

年次総会

日時：　平成２４年３月５日　09:10~17:30
３月６日　09:15~12:30
会場：大阪市立大学　学術総合情報センター１０階　大会議室

プログラム

３月５日（月）

09:10~　開場・受付

09:25~09:30　開会の辞
複合先端研究機構 機構長　木下 勇（大阪市立大学大学院理学研究科）

09:30~09:40　副学長　挨拶
宮野　道雄（大阪市立大学　理事 兼 副学長）

09:40~10:40　＜基調講演１＞
井上　晴夫（首都大学東京　戦略研究センター・教授／JST 戦略的創造研究推進事業個人型研究さきがけ「光エネルギーと物質変換」研究領域研究総括）
「人工光合成への期待と課題」

10:40~11:10　沈　建仁（岡山大学　大学院自然科学研究科・教授）
「光合成水分解を可能にする光化学系IIの原子構造」

11:10~11:20　休憩

11:20~11:50　神谷　信夫（大阪市立大学・複合先端研究機構／大学院理学研究科・教授）
「X線結晶解析でPSII酸素発生クラスターの動態を追跡できるか？」

11:50~12:20　杉浦　美羽（愛媛大学　無細胞生命科学工学研究センター・准教授）
「Thermosynechococcus elongatusの部分構造の異なったD1タンパク質で構成される光化学系IIの機能と構造の比較」

12:20~13:40　昼休憩

13:40~14:30　＜基調講演２＞
石谷　治（東京工業大学　大学院理工学研究科・教授）
「太陽エネルギーによる CO_2 資源化技術開発の重要性と現状」

14:30~15:00　緒方　英明（マックスプランク研究所・グループリーダー）
「ヒドロゲナーゼ：構造と機能」

15:00~15:30　樋口　芳樹（兵庫県立大学 大学院生命理学研究科・教授）
「酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼの構造化学」

15:30~15:45　休憩

15:45~16:15　加藤　昌子（北海道大学　大学院理学研究院・教授）
「元素戦略に基づく 3d金属錯体光水素発生系の構築」

16:15~16:45　正岡　重行　（自然科学研究機構 分子科学研究所・准教授）
「金属錯体を触媒とする酸素発生反応」

16:45~17:15　橋本　秀樹（大阪市立大学　複合先端研究機構／大学院理学研究科・教授）
「光合成アンテナの現状理解と人工光合成系に向けた将来展望」

17:30~19:30　学術総合情報センター 1階　ウィステリア　にて懇親会

３月６日（火）

09:15~09:45　星野　幹雄（理研技術相談機関 REC R&D・代表取締役）
「畜産廃棄物からのNH_3とCH_4のエネルギー利用」

09:45~10:15　荒井　重義（元 京都工芸繊維大学・教授、元 ヒルリサーチ　代表取締役）
「赤外多光子解離法による同位体分離」

10:15~10:45　天尾　豊　（大分大学工学部応用化学科・准教授）
「光増感分子と酵素機能による二酸化炭素の活性化・
メタノールへの分子変換」

10:45~11:00　休憩

11:00~11:25　戦略的研究経費重点研究　最終年度報告会
A グループ　木下　勇（大阪市立大学　大学院理学研究科・教授）
テーマ「次世代エネルギーの開拓と産業応用」
「人工光合成産学連携拠点形成にむけて」

11:25~11:50　B グループ　大島　昭彦（大阪市立大学　大学院工学研究科・教授）
テーマ「都市圏の環境保全と地盤防災のための地下水資源の健全な活用法の構築」
「大阪平野の地下水環境保全と浅層地下水利用の提言」

11:50~12:15　C グループ　鍋島　美奈子（大阪市立大学　大学院工学研究科・講師）
テーマ「都市圏における環境・生態系の時空間変動」
「各課題の研究成果の紹介」

12:15~　閉会の辞　複合先端研究機構　機構長　木下　勇

３月５日（月）

人工光合成への期待と課題

井上晴夫
首都大学東京・戦略研究センター
さきがけ「光エネルギーと物質変換」研究総括

地球のエネルギー事情と次世代エネルギーとしての太陽光

東日本大震災は社会の「日常感覚」に極めて大きいショックを与えた。特に福島第一原子力発電所の事故とその甚大な影響は現代社会が抱えるエネルギー問題を極めて鮮明に浮き彫りにした。社会の眼は、特に安全性の視点に注がれているが、実はエネルギー資源の量的な危うさは同じく非常に深刻である。化石燃料がなくなると発電もできなければ化学製品をつくる炭素資源も不足してしまう。石油はエネルギー源として燃やしてしまうのではなく有用な炭素資源として大事に使う必要がある。文明社会を持続するには化石資源が枯渇する前に新エネルギーを開発しなければならない。現在、人類が消費するエネルギーを１とすると、化石燃料はウランを除けば、約２００倍、植物、藻類の全地球上の光合成量、バイオマスは約１０倍であるのに対し、地球に降り注ぐ太陽光エネルギーは約１万倍もある。石油に代わる新エネルギーは太陽光しかないことは自明であろう。

太陽光を電力にするのか燃料にするのか

太陽光エネルギーを利用するには熱エネルギーとして利用する以外の方法として大きく分類すると三つの方法があり得る。１）太陽電池により直接電気エネルギーに変換する。２）光合成産物を燃料にする(バイオマス)。３）人工光合成により水素や二酸化炭素を還元固定化して貯蔵可能な燃料にする。総合的に考えると、砂漠や海面を利用した人工光合成に新エネルギー獲得法として大きい期待がかかる。幸いなことに人工光合成で我が国は世界を先導してきた実績がある。

人工光合成へのアプローチと解決すべき課題：我が国が先導する人工光合成

a) 光合成を利用し、超えるアプローチ：

天然の光合成では可視光のエネルギーで水から電子を取りだす過程(明反応)は極めて効率が高い。昨年、我が国で素晴らしい成果がでた。葉緑体の中の酸素発生中心の微細構造を沈（岡山大)、梅名、川上、神谷（大阪市大）等がＸ線構造解析で明らかにしたのだ。天然の光合成を理解し、学び（真似る)、そして超える（人工）挑戦に大きく寄与する成果と言える。一方、取り出した電子を二酸化炭素まで段階的に移動させる過程(暗反応)の効率は低い。そこで明反応部分はそのまま利用して、暗反応部分を高効率な人工系として全体の高効率化を図ろうとするアプローチがある。この方法での最大の課題のひとつは、植物体から外に取りだした明反応部分の活性をいかにして持続させることができるかであろう。

b) 光合成を真似て、超えるアプローチ（その１）：

天然光合成のクロロフィルにヒントを得て、可視光照射により電荷分離状態を引き起こすことができる色素類、金属錯体類(増感剤と呼ぶ)を用いて、水を酸化し、水素の発生や、二酸化炭素の還元を図るアプローチがある。可視光を自由に利用できる強みがある。水の酸化については、米国の T. J. Meyer 等のルテニウム二核錯体の化学酸化による酸素発生（1982 年）の報告が大きいインパクトを与えた。その後、可視光による水からの酸素発生に多くの期待が集まったが、残念ながら大きく成功しているとは言い難い。このアプローチでの最大の課題のひとつは、いかにして水分子から電子を有効に取り出すことができるかであろう。水から酸素を発生するには４つの電子を取る必要があるが、段階的に１電子ずつ酸化していくことの困難さがある。太陽光照射条件では光子束密度が小さいので特に困難となる。[1] これに対し、井上（首都大）等は１光子で一度に水を２電子酸化できることを見出した。４つの光子を待つ必要がないので希薄な太陽光に適している。二酸化炭素の光還元では石谷（東工大）が量子収率５０％を超える世界記録を有しており更なる高効率化が期待されている。

c) 光合成を真似て、超えるアプローチ（その２）：

半導体の二酸化チタンに紫外光照射すると水が分解され水素と酸素を発生する画期的な発見により近年の人工光合成研究が始まったと言っても過言ではない（ホンダーフジシマ効果)。二酸化チタンと白金電極を電線で結び、水中二酸化チタンに紫外光を当てると二酸化チタンから酸素が発生し、対極の白金極から水素が発生する。(1969 年、工化誌、1972 年、Nature 誌) 二酸化チタンは紫外光しか利用できないが、最近では堂免（東大)、工藤（東京理科大）等はそれぞれ独立に可視光を用いて水を水素と酸素に分解することにも成功している。まさに日本の独壇場と言える分野である。このアプローチでの最大の課題は、紫外光ではなく可視光、さらには赤外光をいかにして有効に利用できるかであろう。

どの太陽光エネルギー技術か？：まだ決め打ちはできない

新エネルギーとしての太陽光をいかにしてエネルギー変換するか？何が最適の方法か？その答えは、実はもう少し先になる。太陽電池、人工光合成のそれぞれの方法で、日進月歩の状況を考えると、思わぬブレークスルー、発見が出てくる予感がある。基礎研究、目的基礎研究での発見、展開研究におけるブレークスルー、事例研究、技術展開研究、実証実験でのブレークスルー技術など段階を踏んだ上でのみ実用化への大きな飛躍があり得る。原子力発電の不足分を補おうと浮足立って、現状技術のコスト計算のみで社会がその方策をいま決めるのは拙速ともいえる。少なくとも 2020 年代までには多くの基礎研究事例から実証化事例への提案がなされ、2030 年代には複数の実証事例から社会が徹底した議論の土俵の上で複数の選択をし、遅くとも 2040 年代には新しいインフラ整備に入るものと予想される。人工光合成の各アプローチで我が国は世界を先導している。今後の大きいブレークスルーが予感される。

1) The bottle-neck of water oxidation in artificial photosynthesis: How can we get through it? Another route of two-electron conversion process, Haruo Inoue, Tetsuya Shimada, Youki Kou, Yu Nabetani, Dai Masui, Shinsuke Takagi, and Hiroshi Tachibana, *ChemSusChem.*, **2011**, 4, 173-179. DOI: 10.1002/cssc.201000385

光合成水分解を可能にする光化学系 II の原子構造

沈　建仁[1]・梅名泰史[2]・川上恵典[2]・神谷信夫[2,3]
[1]岡山大学大学院自然科学研究科、[2]大阪市立大学複合先端複合先端研究機構、[3]大阪市立大学大学院理学研究科

太陽の光エネルギーを利用して水を酸素、水素イオン、及び電子に分解する反応を触媒しているのは、自然界では光化学系 II(PSII)が唯一のものである。水の分解によって生成される酸素は大気中酸素の源であり、地球上好気的生物の生存に不可欠である。また、水素イオンと電子は光合成において ATP 合成酵素と一連の電子伝達系によって生物が利用可能な化学エネルギーに変換されることになる。PSII はこのような「酸素発生」と「光エネルギーの変換」という２つの重要な機能を持つ意味で極めて重要なタンパク質複合体であると言える。この触媒の機構を解明するには、PSII の構造を解明することが不可欠である。しかし、ラン藻由来の PSII は 17 種類の膜貫通サブユニットと３種類の膜表在性サブユニットにより構成され、ポリペプチド以外にクロロフィルやカロテノイド、プラストキノン、Mn、Ca、Cl など 70 以上の補欠分子族を含んでおり、総分子量が 350 kDa にも及ぶ巨大な複合体であり、精製した状態で二量体として存在している。このような巨大膜タンパク質複合体の構造を解明するには、高品質の結晶を作成することが必要であるが、容易ではない。

演者らは長期間好熱性ラン藻 *Thermosynechococcus vulcanus* を用いて PSII の精製・結晶化に取り組み、その高分解能の結晶化に成功した。その結果、1.9 Å 分解能で PSII の構造を解析することに成功した(1)。得られた構造から、水分解反応を直接触媒している酸素発生中心の構造を原子レベルで明らかにした。この触媒中心は４個の Mn と１個の Ca が５個の酸素原子により結びつけられて、「歪んだ椅子」の形をした Mn_4CaO_5 クラスターであった。また、Mn_4CaO_5 クラスターに配位しているすべての配位子、特に４つの水分子を初めて同定し、水分解反応の機構に関する重要な知見を得た。さらにクラスターの両側に存在する２つの塩素イオン結合部位を詳細に解明し、それらが持つ役割について重要な情報を得た。講演では、解析された Mn_4CaO_5 クラスターの結晶構造と、それに関する最近の理論計算の結果について紹介する。

【参考文献】

[1] Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R., Kamiya N. *Nature* **2011,** 473, 55.

X 線結晶解析で PSII 酸素発生クラスターの動態を追跡できるか？

神谷　信夫
大阪市大・複合先端研／大学院理

我々は本年度 4 月，岡山大学の沈建仁教授のグループと共同で，光合成において水を分解し酸素を発生させる光化学系 II（PSII）膜タンパク質複合体の結晶構造を 1.9 Å 分解能で *Nature* 誌に発表し[1]，世界の研究者から絶賛された．200 年以上にもわたる光合成研究の中で，PSII の酸素発生クラスターの詳細な化学構造の解明は最後に残された最大の課題とされてきたためである．また 12 月には，その「歪んだ椅子」の構造こそ今後の人工光合成を可能にする鍵となるものとして，*Science* 誌により 2011 年の 10 大ブレイクスルーに選ばれた．光栄の至りであるが，今回の成果は見方を変えれば,PSII の Kok サイクルでもっとも安定とされる S1 状態の構造を提示したのみで，これだけで酸素発生機構の全体を論じることは困難である．人工光合成で必要とされる水分解・酸素発生触媒の開発に有効な指針を提供するためには，Kok サイクルの各状態に関する構造情報を得て，酸素発生機構に関する知見をさらに豊富なものにしなければならない．

X 線結晶解析は，結晶からの回折強度の情報に基づいて，結晶を構成する膨大な数の分子の空間的・時間的な平均構造を提示する手法である．空間的平均は回折に関与したすべての単位胞にわたり，各単位胞における分子構造が異なれば回折分解能の著しい低下をまねく．時間的平均については，回折強度の測定に有限の時間を要するため，その時間内では結晶は不変であると「仮定」していることになる．しかしながら，PSII の酸素発生クラスターでは X 線照射に伴う還元により Mn 原子の酸化数は短時間の内に減少するため，通常の回折強度測定法では S1 状態における Mn 原子のインタクトな酸化数を確定させることはできない．酸素発生機構の解明に向けて，より酸化数の高い S 状態の構造解析を開始する前に我々がまず達成すべき目標は，同型とみなせる複数の結晶を準備し，X 線照射領域を最大限に分散させる螺旋回転法をそれぞれの結晶に適用し,酸素発生クラスターを構成する 4 個の Mn 原子についてそれぞれの酸化数を確定させることである.（ただしこの X 線還元のために，今回我々が報告した構造が S1 状態に対応していないと即断してはならない．回折強度測定は 100 K 以下のクライオ温度で行われており,たとえ X 線により Mn 原子が還元されても酸素発生クラスターの立体構造に大きな変化は起こらないと期待されるためである.）

時間分割X線結晶解析の手法を駆使してPSII結晶内で進行する酸素発生反応を追跡することは，我々が ADPRase を対象として実証してきているように原理的に可能である．しかしながら，それには自由電子レーザーの利用を含め，PSII の Kok サイクルに即した相応の工夫が必要となるであろう．

[1] Umena, Y.; Kawakami, K.; Shen, J.-R.; Kamiya, N. *Nature* **2011**, 473, 55.

Thermosynechococcus elongatus の部分構造の異なった D1 タンパク質で構成される光化学系 II の機能と構造の比較

杉浦　美羽
愛媛大学・無細胞生命科学工学研究センター
JST-さきがけ

＜要旨＞

光化学系 II は 20 サブユニットタンパク質にコファクター類が結合した複合体で、光合成電子伝達と水の酸化反応に関わるコファクターの殆どは D1 タンパク質に結合している。詳細な分子構造は 1.9 Å の解像度で 2011 年に梅名らによって明らかにされた[1]。好熱性ラン藻 *Thermosynecococcus elongatus* のゲノムには D1 をコードする遺伝子 *psbA* が 3 つ存在し、通常の条件では PsbA1 が PSII の D1 であるが、光ストレスを受けると部分構造の異なる PsbA3（PsbA1 と 21 アミノ酸が異なる）に置換される[2]。PsbA1 と 31 アミノ酸が異なる PsbA2 の遺伝子発現は、低酸素条件下でその誘導が認められているものの、転写量は微量であり、どのような環境条件下で PsbA2 を D1 とする PSII が作られるのかは不明である[3]。本研究では、これらの D1 の部分構造の違いが PSII の機能と構造にどのような影響を与えるのかを調べるために、*T. elongatus* ゲノムから *psb*A 遺伝子を欠損させて PsbA1-PSII、PsbA2-PSII、PsbA3-PSII を作る 3 つの組換え体 WT*1、WT*2、WT*3 を作製した。

これらの細胞にタンパク質合成阻害剤を添加し、強光を照射して水の酸化活性を測定したところ、いずれも照射 4 時間後には失活したが、WT*3 は WT*1 および WT*2 に比べて照射 1 時間後の失活の低下が小さかった。抗 D1 抗体を用いてイムノブロット分析したところ、3 つの組換え体間で D1 の分解速度に違いは認められなかった。しかし、暗順応させた後に 1 フラッシュを与えて EPR を測定すると、$Mn^{III}Mn^{IV}{}_3$ 由来の S_2 multiline signal は強光照射 1 時間後の WT*3 で認められたが、WT*1 では消失していた。これらの結果から、強光ストレスにさらされると、PsbA1-PSII および PsbA2-PSII は、まず、水の酸化触媒である Mn_4CaO_5 クラスターが不活性化・分解され、続いて PSII タンパク質が分解されるのに対し、PsbA3-PSII は Mn_4CaO_5 クラスターの不活性化なしに、ゆっくりとタンパク質が分解されることが分かった[4]。

更に D1 の部分構造の違いによる PSII の機能への影響を詳細に調べるために、それぞれの組換え細胞から PSII 複合体を精製した。PsbA1-PSII、PsbA2-PSII および PsbA3-PSII の水の酸化活性は表 1 に示した通りで、PsbA3-PSII が最も高く、PsbA2-PSII の約 2 倍の活性を示した。いずれの PSII も Mn_4CaO_5 クラスターのリガンドアミノ酸は同一であるため、活性の違いが水の酸化触媒に直接起因するとは考えられない。そこで、水の酸化で生じた電子を受容・伝達するコファクターの酸化還元電位について調べた。その結果、PsbA3-PSII では Pheo と水素結合するアミノ酸が Gln が

表 1　D1 の異なる PSII を作る組換え体、転写条件および水の酸化活性

Strain	D1 protein	転写条件	水の酸化活性 μmols O_2 (mg Chl)$^{-1}$ h^{-1}
WT*1	PsbA1	恒常的	≈ 3000
WT*2	PsbA2	微好気条件	≈ 2000
WT*3	PsbA3	光ストレス条件	≈ 5000

Glu に置換されているために Pheo/Pheo$^-$の酸化還元電位が約 20 mV 高く[5, 6]、また、Q_B 近傍の 2 つのアミノ酸が置換されているために Q_A/Q_A^-および Q_B/Q_B^-の酸化還元電位が高くなっていた。これらの結果から、PsbA3-PSII は PsbA1-PSII に比べて電子伝達の律速段階である $Q_A \rightarrow Q_B$ への電子伝達速度が速いために、水の酸化活性が高くなっていることが明らかになった。

一方、PsbA2-PSII では Pheo 以降の電子受容コファクター周辺の構造が PsbA3-PSII に類似しているにもかかわらず、水の酸化活性は PsbA1-PSII の 70%程度であった。そこで、水の酸化で放出された電子を直接受け取る Tyr_Z のフェニル基の配向を 285 GHz の HF-EPR で調べた。その結果、PsbA2-PSII の Tyr_Z の水酸基方向の g_x 値が PsbA1-PSII に比べて大きくなっており、Tyr_Z と水素結合する D1-His190 との距離が長くなっていることが示唆された。これは、PsbA2 では膜を貫通する Tyr_Z のある C ヘリックスと His190 のある D ヘリックスをつなぐループ部分の Pro が Met に置換されているためであると考えられる（図１）。更に、水の酸化過程について調べたところ、H^+放出を伴う $S_1 \rightarrow S_2$、および、$S_3 \rightarrow S_0$ の遷移速度が遅くなっていた。また、Tyr_Z から P_{680} への電子移動も遅くなっていた[7]。以上のことから、PsbA2-PSII では他の PSII に比べて Tyr_Z と D1-His190 との水素結合距離が長くなっているためにプロトン移動が遅くなり、それに伴う電子移動が遅くなり、結果として水の酸化機能が低下したことを示唆している。

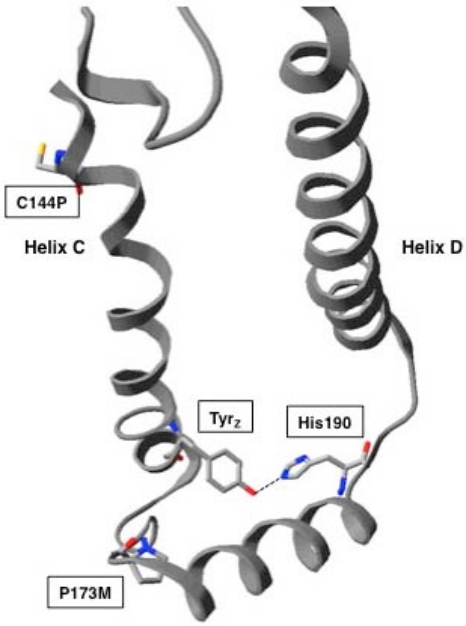


図 1　TyrZ (D1-Tyr161)および D1-His190 周辺の構造。

＜文献＞

[1] Umena, Y.; Kawakami, K.; Shen, J.-R.; Kamiya, N. *Nature* **2011,** 473, 55.

[2] Kos, P. B.; Deak, Z.; Cheregi, O.; Vass, I. *Biochim. Biophys. Acta* **2008**, 1777, 74.

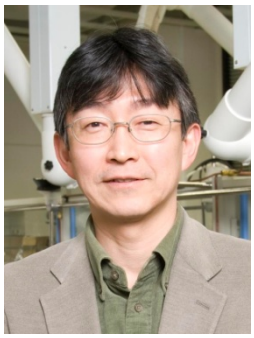
[3] Sicora, C. I.; Appleton, S. E.; Brown, C. M.; Chung, J.; Chandler, J.; Cockshutt, A. M.; Vass, I.; Campbell, D. A. *Biochim. Biophys. Acta* **2006,** 1757, 47.

[4] Ogami, S.; Boussac, A.; Sugiura, M. *Biochim. Biophys. Acta* **2012,** *in press*

[5] Sugiura, M.; Kato, Y.; Takahashi, R.; Suzuki, H.; Watanabe, T.; Noguchi, T.; Rappaport, F.; Boussac, A. *Biochimica et Biophysica Acta* **2010**, 1797, 1491.

[6] Kato, Y.; Sugiura, M.; Oda, A.; Watanabe, T. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, 106, 17365.

[7] Sugiura, M.; Ogami, S.; Kusumi, M.; Un, S.; Rappaport, F.; Boussac, A. *J. Biol. Chem.* **2012,** *in press*



太陽エネルギーによる CO_2 資源化技術開発の重要性と現状

石谷　治
東京工業大学　大学院理工学研究科　化学専攻

エネルギー資源の不足、地球温暖化そして炭素資源の枯渇の問題は、人類の将来に暗い影を落としている。これら３つの深刻な問題は相互に深く関係しているため、個別の対策で解決することは難しい。人類を除く生物圏では、光合成において、CO_2 が太陽光エネルギーのリザーバーとして働くことで、生命活動に必要な全エネルギーと炭素資源が供給されている。一方、人類は、このような炭素循環サイクルを持たず、光合成によって長い時間をかけて合成・蓄積された炭素資源を産業活動等においてエネルギー源、化学原料として消費し、最終的には大気中へ CO_2 として放出してしまうため、これらの問題が起こることは議論の余地がない。もし、緑色植物の行っている光合成のように、CO_2 を太陽光エネルギーのリザーバーとして用い、炭素資源となる生成物を効率よく与える人工的なシステム（人工光合成）を構築できるならば、これら深刻な問題を一挙に解決できる可能性がある（図１）。

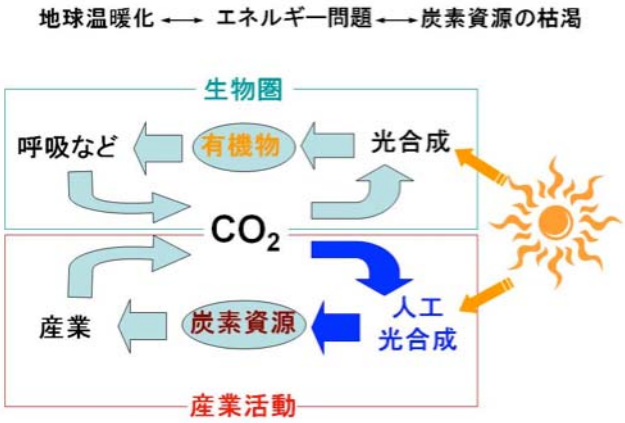


図１．人工光合成の重要性

最も酸化された炭素含有分子である CO_2 は大変安定であるため、それを活性化し有用な資源に変換することは容易ではない。生成物としては、炭素資源およびエネルギー資源であることが望まれているので、光エネルギーを用いて、最終的には CO_2 を還元することが必要である。しかし、CO_2 に１電子を注入するには、-1.9 V vs. NHE という高い電位が必要で、もう一つの要件である可視光の利用を考慮すると有効な手法ではない。この問題を解決するためには、多電子還元と化学反応の同時もしくは順次的な適用が有効である。例えば CO_2 を２電子還元すれば、CO もしくはギ酸を１V 以上正側の電位で得ることが可能となる。光電子移動反応は、１光子で１電子しか移動できない特性があるので、CO_2 還元光触媒は、光電子移動を駆動する光増感剤と CO_2 の活性化と多電子還元を行う触媒の組み合わせが必用とされる[1)]。

本講演では、「太陽エネルギーによる CO_2 資源化技術開発」の重要性をもう少し定量

的に議論した後、その要素技術の一つである CO_2 光還元触媒の開発に関して、我々の最近の研究成果を報告する。特に、可視光を有効に利用でき、また高い耐久性を有する超分子錯体光触媒（図２）の開発、この超分子錯体光触媒を半導体光触媒と複合化した人工Ｚスキーム型光触媒の創製を中心に紹介する。最後に、この重要な分野の研究分野における今後の課題について議論したい。

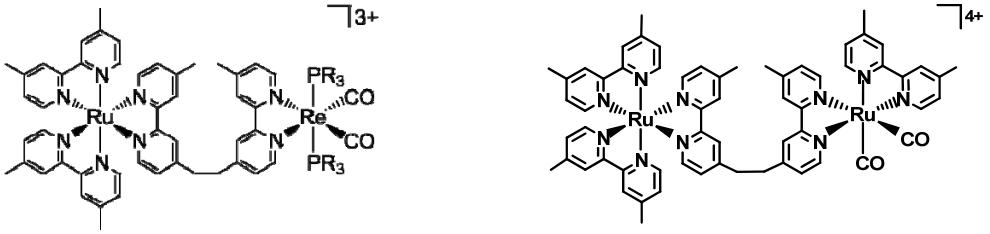


図２．超分子錯体光触媒の例

参考文献

[1] B. Gholamkhass, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326-2336.
[2] S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 454-461.
[3] K. Koike, S. Naito, S. Sato, Y. Tamaki, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *207*, 109-114.
[4] Y. Tamaki, K. Watanabe, K. Koike, H. Inoue, T. Morimoto, O. Ishitani, *Faraday Disc.* **2012,** *155*, 115-127.
[5] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Che. Soc.* **2008**, *130*, 2023-2031.
[6] H. Takeda, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 346-354.
[7] T. Yui, Y. Tamaki, K. Sekizawa, O. Ishitani, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *303*, 151-184.
[8] H. Takeda, K. Koike, T. Morimoto, H. Inumaru, O. Ishitani, *Adv. Inorg. Chem.* **2011**, *63*, 137-186.

ヒドロゲナーゼ：構造と機能

緒方　英明
マックスプランク生物無機化学研究所

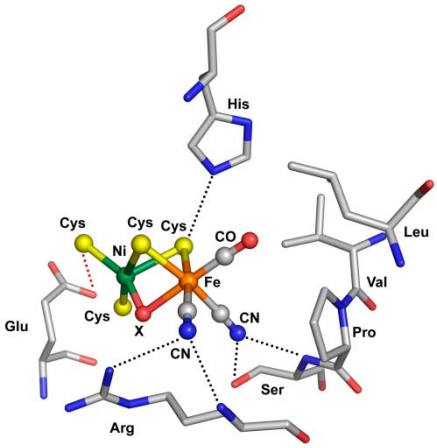
ヒドロゲナーゼは，水素分子を分解・合成する反応を触媒する酵素である。水素の分解反応はバイオ燃料電池などに，合成する反応は光合成系と組み合わせたバイオ水素生産システムなどの応用が期待されている。

ヒドロゲナーゼは大きく分けて活性部位の構成により３種類のヒドロゲナーゼに分類される[1]：(1) [NiFe]ヒドロゲナーゼ，(2) [FeFe]ヒドロゲナーゼ，(3) [Fe]ヒドロゲナーゼ。本講演では，主に水素分解反応を触媒する[NiFe]ヒドロゲナーゼを紹介する。

ヒドロゲナーゼは，硫酸還元菌や紅色硫黄細菌などの嫌気性細菌に多く見つかっている。好気性細菌からも僅かではあるがヒドロゲナーゼが見つかっている。酸素耐性をもつヒドロゲナーゼ[2]は，バイオエネルギーへの応用という点から重要である。

[NiFe]活性中心は，Fe 原子に非アミノ酸由来の２原子配位(CO, CN^-)が配位しており，Ni 原子は４つのシステインのイオウ原子が配位している。そのうち２つは Fe 原子とブリッジ配位している。さらに，Ni の酸化還元状態により Ni と Fe をブリッジしている配位子(X)が変化する(下図参照)。

本講演では，この１５年間に構造解析された硫酸還元菌(*Desulfovibrio vulgaris*)[3]と紅色硫黄細菌(*Allochromatium vinosum*)[4]の[NiFe]ヒドロゲナーゼの活性化・触媒反応における[NiFe]活性中心の構造変化と反応機構について概説する。



[1] Lubitz, W.; Ogata, H.; Reijerse, E.; Higuchi, Y. *RSC Energy and Environment Series No. 5, T. J. Wydrzynski, W. Hillier (eds.), Molecular Solar Fuels*, *The Royal Society of Chemistry*, **2011**, Chapter 11, pp 288-325.
[2] Shomura, Y.; Yoon, KS,; Nishihara, H.; Higuchi, Y. *Nature* **2011**, 479, 5079-5090.
[3] Ogata, H.; Lubitz, W.; Higuchi, Y. *Dalton Trans*. **2009**, 7577-7587.
[4] Ogata, H.; Kellers, P.; Lubitz, W. *J. Mol. Biol*. **2010**, 402, 428-444.

酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼの構造化学

樋口芳樹
兵庫県立大学　大学院生命理学研究科

水素は，エネルギーとして利用しても，最終的には水のみを生成するだけで二酸化炭素やその他の有害物質を発生しない．従って水素はクリーンエネルギーの代表としてその研究・開発が期待されてきた．水素などの化学物質を分解して電力をとりだす燃料電池は，既に 19 世紀半ばにはその原型が考案されていた．地球の酸素濃度が低くてまだ還元状態であった頃，水素をエネルギー源として生育する微生物が反映していたと考えられている．これらの微生物は，水素酸化還元酵素（ヒドロゲナーゼ）とよばれる酵素を利用して生命活動に必要なエネルギーを得ており，また，細胞内の余ったエネルギーを水素として放出するなどしていた．このようにヒドロゲナーゼは下記の単純な化学反応触媒する．

$$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

ヒドロゲナーゼは，1930 年代に発見されて以来，さまざまな視点から研究が進められてきており，燃料電池の陰電極側の触媒や，水素合成触媒としての応用研究が試されてきた．しかし，ヒドロゲナーゼをもつ微生物は，一般的に嫌気的条件下で成育するものが多く，これまで最もよく研究されてきた「標準型」ヒドロゲナーゼとよばれるものは，微量の酸素によっても簡単に不活性化されるという大きな欠点があった．しかし，最近，多くの好気性微生物に見出されている「膜結合型」と呼ばれるヒドロゲナーゼは，大気中あるいはそれ以上の高濃度の酸素存在下でも触媒能を失わない「酸素耐性型」であるということが分かってきた．そこで，その酸素耐性機構を模倣して新規の合成化学触媒の開発に大きな期待が寄せられるようになってきた．

我々は，海洋表層で生育する *Hydrogenovibrio marinus* と呼ばれる独立栄養好気性細菌のもつ膜結合型酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼのＸ線結晶構造解析を行った．構造解析の結果，本ヒドロゲナーゼ分子がもつ 3 個の鉄－硫黄クラスターのうち，Ni-Fe 活性部位（触媒反応中心）の一番近くに位置する鉄－硫黄クラスターが，従来までに知られていた[4Fe-4S]-4Cys 型ではなく，新規の構造 をもつ[4Fe-3S]-6Cys 型であることがわかった．これまでに研究されていた標準型 [NiFe]ヒドロゲナーゼは酸素条件下においては酸素が活性部位に結合し，その酵素活性が失われることが知られていた．構造解析の結果，本酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼは，酸素にさらされた時に[4Fe-3S]-6Cys クラスター が特徴的な構造変化を起こすことを突きとめた．さらに，この構造変化により，クラスターは Ni-Fe 活性部位に電子を余分に与え，結合した酸素を分解して不活性化を免れることを見出した．今回の研究成果は，ヒドロゲナーゼの酸素による機能の損失を克服するために重要な知見であり，酸素に安定な新たな水素合成化学触媒や新規の燃料電池の開発研究へ道を拓くと期待される．

元素戦略に基づく 3d 金属錯体光水素発生系の構築

加藤　昌子
北海道大学大学院理学研究院

社会の持続的発展に不可欠な再生可能エネルギーシステム構築のために、太陽光エネルギーの利用は重要かつ魅力的なテーマであると同時に、大いに困難な課題でもある。課題解決のためには、多角的なアプローチによる概念的、物質的ブレイクスルーが必須である。エネルギー変換系や関連の化学反応系では貴金属触媒や稀少金属材料、超高純度材料が必要である現状も考慮すべき点である。演者の研究グループでは、これらの課題に対して、元素の有効活用を目指した元素戦略的な観点から新しい光触媒系の開発に取組んでいる。本発表では最近の試みと成果を紹介する。

o-フェニレンジアミン（opda）およびその誘導体は、窒素原子上のプロトン／脱プロトン化を伴いながら様々な酸化還元状態を取り得る、プロトン共役電子移動(PCET)型ノンイノセント配位子として知られている。[1] 我々は、opda 類を含む 3d 金属錯体を用いることにより、貴金属を必要としない光水素発生触媒反応が進行することを見出した。

3d 金属過塩素酸塩($[M(H_2O)_6](ClO_4)_2$, M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+})に三当量の opda 類配位子を作用させて得られた懸濁液に Xe ランプを用いて光照射したところ、水素の気泡が発生した。図１に、水素発生に関するガスクロマトグラフィー(GC)分析結果を示す。興味深いことに、光照射による水素発生量は、中心金属や opda 配位子上の置換基の影響を強く受けることが示された。また、opda 鉄錯体系において、$2e^-/2H^+$源として知られるヒドロキノンを添加したところ、水素発生量の大幅な向上が認められた。反応は、鉄イオン、opda 配位子、ヒドロキノンのいずれが欠けても水素発生が促進されないことから、ヒドロキノンが犠牲試薬として作用して opda 鉄錯体の光水素発生触媒反応が進行することが明らかとなった。本系は、光増感剤と触媒を別個に必要としないシンプルな完全貴金属フリー光水素発生系である点が特筆される。

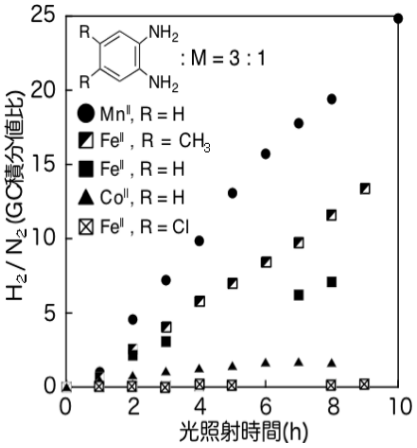


図１． M/opda 誘導体/THF 系における水素発生.

[1] (a) Warren, L. F. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2814-2819. (b) Peng, S. M.; Chen, C. T.; Liaw, D. S.; Chen, C. I.; Wang, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *101*, L31-L33.

金属錯体を触媒とする酸素発生反応

正岡　重行
分子科学研究所，JST さきがけ

太陽光エネルギーを用いて水を直接分解し、水素と酸素を製造する人工光合成技術が高い注目を集めている。なかでも、生体機能の中心的な役割を担う“金属錯体”を対象とした研究は、天然の光合成に匹敵する機能を備えた太陽光エネルギー変換システムの構築に向けて、極めて重要な研究対象であると言える。我々は、水の酸化[1,2]および還元反応[3]を促進する金属錯体触媒の開発を目的とし、研究を行っている。

水の酸化による酸素発生反応は４電子の移動を伴う多電子過程であるため、単核ではなく、二核以上の多核錯体が触媒として格段に効果的であると考えられてきた[1]。ところが、最近の研究により、$[Ru(terpy)(bpy)(OH_2)]^{2+}$及びその誘導体が、ルテニウム単核錯体であるにも関わらず特異的に高活性であることが判明した[2]。触媒回転数は最高で 300 以上、酸化剤の酸素変換効率は 95%以上であり、ほぼ定量的な酸素発生反応が進行する。触媒反応前後の吸収スペクトルから、錯体触媒が酸素発生反応後もほとんど分解していないことも明らかとなった。耐久性に乏しい点が課題であった酸素発生触媒開発の領域において、このような高い耐久性を有する錯体触媒が見つかったこと、また、それらが単核錯体であったことは、大変驚くべき事実である。

本講演では、金属錯体を触媒とする酸素発生反応に関する研究を中心に、最近の研究成果について述べる[3,4]。

[1]S. Masaoka, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **2008**, *51*, 66-67.

[2](a) S. Masaoka and K. Sakai, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 182-183. (b) M. Yoshida, S. Masaoka and K. Sakai, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 702-703. (c) M. Yoshida, S. Masaoka, J. Abe and K. Sakai, *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 2369-2378. (d) J. Kiyota, J. Yokoyama, M. Yoshida, S. Masaoka and K. Sakai, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 1146-1148. (e) A. Kimoto, K. Yamauchi, M. Yoshida, S. Masaoka, and K. Sakai, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 239-241.

[3](a) T. Yamaguchi, S. Masaoka and K. Sakai, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 434-435. (b) K. Yamauchi, S. Masaoka and K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8404. (c) S. Masaoka, Y. Mukawa and K. Sakai, *Dalton Trans. (Selected as a Hot Article)*, **2010**, 5868.

[4]K. Kuroiwa, M Yoshida, S. Masaoka, K. Kaneko, K. Sakai, and N. Kimizuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 656–659.

光合成アンテナの現状理解と

人工光合成系に向けた将来展望

橋本 秀樹
大阪市立大学・複合先端研究機構／大学院理学研究科

光合成反応は地球上に降り注ぐ太陽光を有効利用する，自然が創造した最高の光エネルギー変換機構である。この初期過程を担うのは，光合成膜中に存在する 5～10 ナノメートルサイズの色素蛋白超分子複合体という天然のナノデバイスである。その機能発現には近年世界中で注目されているナノテクノロジーの基盤要素技術のほぼ全てが含まれており，その摂理を理解することこそが，新しい科学技術の展開へと繋がる。我々は，色素の構造を人為的に改変した人工の色素蛋白超分子複合体の創成[1]と単結晶X線構造解析による原子スケールでの構造決定[2]を達成してきた。更に 20 フェムト秒を切る世界最速クラス，かつ物性研究に耐えうるレベルの安定性を有する超高速時間分解レーザー分光計測の確立と適用により，色素蛋白超分子複合体内における光合成反応の極初期過程の実時間計測を達成してきた[3,4]。その結果，生命が 38 億年の進化の過程において獲得したバイオナノデバイスのみならず，それを二次元的に配列させることにより，光合成膜そのものを自在に操作し，光機能の実時間観測を行いながら，より有用な形に制御していくことが可能となった[5,6]。地球に降り注ぐ太陽光エネルギーの総量は莫大であり，そのたった 1 時間分が，世界人類が一年間に消費する総エネルギー量に匹敵する。化石燃料の枯渇が叫ばれる中，我々科学者は，このほぼ無尽蔵とも思えるクリーンなエネルギー源を活用し，化石燃料の代替となる次世代燃料（太陽光燃料；Solar Fuels）の生成を，今後 30 年以内に実用化せねばならない。その基盤要素技術として必要不可欠である，太陽光エネルギーを効率良く集める仕組みを理解することこそが，真に太陽光エネルギーの有効利用に繋がることは必須である。何故なら，太陽光エネルギーの総量は莫大であっても，輻射密度は希薄であり，自然が創造した光合成アンテナは，その希薄な太陽光フォトンを極めて効率良く反応サイト（生体光触媒系）に導く術を我々に教えてくれているからである。本講演では，光合成アンテナの現状理解を総括した後に，人工光合成系への応用に向けた将来展望について注視する。我々が提唱する「人工光合成による太陽光燃料の生成」は，正に **21 世紀におけるアポロ計画**である。人類が結集すれば，必ずや困難な課題の克服に向けた方策が見いだせると確信する。

[1] Nakagawa, K.; Suzuki, S.; Fujii, R.; Gardiner, A.T.; Cogdell, R.J.; Nango, M.; Hashimoto, H. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9467.
[2] Roszak, A.W.; McKendrick, K.; Gardiner, A.T.; Mitchell, I.; Isaacs, N.W.; Cogdell, R.J.; Hashimoto, H.; Frank, H.A. *Structure* **2004**, 12, 765.
[3] Sugisaki, M.; Fujiwara, M.; Kosumi, D.; Fujii, R.; Nango, M.; Cogdell, R.J.; Hashimoto, H. *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 245112.
[4] Kosumi, D.; Maruta, S.; Horibe, T.; Fujii, R.; Sugisaki, M.; Cogdell, R.J.; Hashimoto, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1097.
[5] Fujii, R.; Shimonaka, S.; Uchida, N.; Gardiner, A.T.; Cogdell, R.J.; Sugisaki, M.; Hashimoto, H. *Photosynth. Res.* **2008**, 95, 327.
[6] Sumino, A.; Dewa, T.; Kondo, M.; Morii, T.; Hashimoto, H.; Gardiner, A.T.; Cogdell, R.J.; Nango, M. *Langmuir* **2011**, 27, 1092.

3月6日（火）

畜産廃棄物からの NH_3 と CH_4 のエネルギー利用

星野　幹雄
理研技術相談機関 REC R&D

現在、および近未来において最も重要な解決すべき人類の課題は（１）食料、（２）エネルギー、（３）環境である。しかも、この３課題は相互に関連しており、人類の将来を左右しかねない重要課題であることは言を待たない。そのうち、エネルギーに関しては現在、化石エネルギーと原子力エネルギーが主力となっている。資源面からみると、日本には化石エネルギー資源もウランの資源も乏しい。また、前者は地球規模の環境に対して負荷が大きく、後者は放射性廃棄物の効果的な処理法が確立されていないなど環境問題として解決すべき課題が 40 年以上経た今でも残されている。その点、太陽エネルギーをエネルギー源として利用する場合、環境への負荷は最小限に抑制できると考えられる。太陽エネルギーは、太陽光発電、太陽熱利用、風力、水力、波力など直接利用法とバイオマスエネルギーのような間接利用法がある。将来的には人口光合成系の構築も大きな課題となると予想されるが、ここでは畜産廃棄物をバイオマスエネルギー源とした研究結果について述べる。

日本における畜産廃棄物は、総量で年間 9000 万トンと言われている。そのうち水分量を 80％とすると、1800 万トンが固形分である。一般に C/N 比は 10:1 であるから窒素量は 180 万トンである。さらにその 10％がアンモニアとして回収できたとすれば年間 18 万トンのアンモニアが生産できることになる。畜産廃棄物は家畜の飼育方法にもよるが、一般に養豚で」用いられている簀子方式の場合、固形分と液分に分離して収集され、固形分は密閉型あるいは開放型の堆肥化装置を用いて処理し、3－6 ヶ月かけて堆肥としている。関東以北では高速堆肥化装置が普及しており、約一週間で堆肥化している。また、液分は曝気処理で、COD や BOD を減少させ、処理後、河川に放流している。

養豚場からの廃棄物処理で問題となるのが、アンモニアの臭気である。固形分の堆肥化および液処理で発生したアンモニア臭気が周辺住民の苦情の原因となっている。さて、畜産廃棄物のエネルギー利用で最も優れた方法の一つがメタン発酵法である。この方法の欠点の一つは、発酵が進行するにつれアンモニアにより液のｐH が上昇する結果、メタン発酵菌の発酵能力が減少してしまうことである。これを避ける方法として、我々は畜産廃棄物をメタン発酵槽に導入前に液中のアンモニアを除去する方法を提案した。まず、簀子方式の養豚場からの液処理前の畜産排水の成分分析を行った。

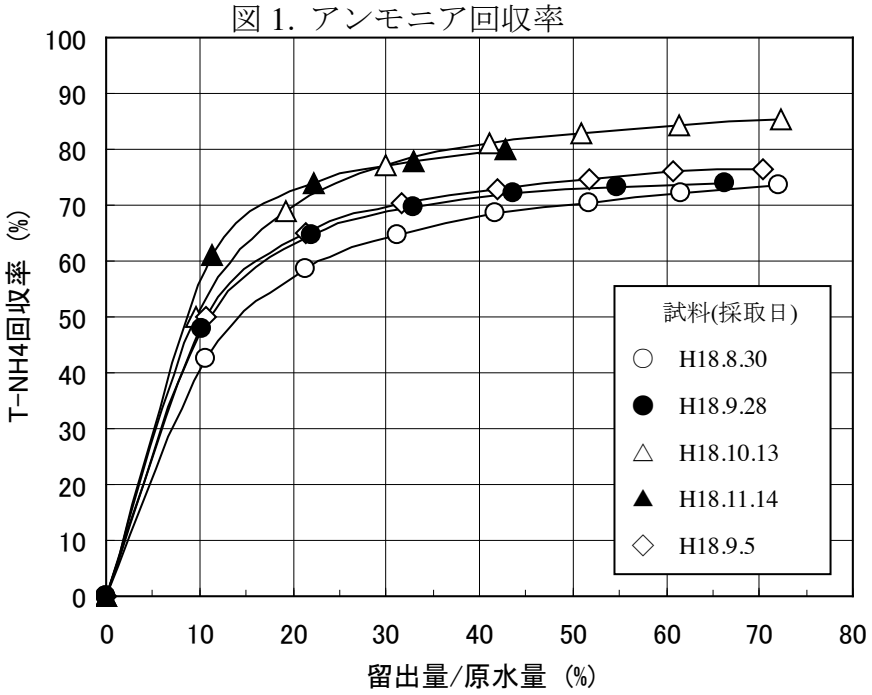
表１．　K 畜産農家の豚舎の未処理排水成分（H18.　9 月　28 日）

ｐH	$S\text{-}COD_{Cr}$	BOD	T-N	NH4-N	有機酸
8.2	12700　ppm	6920　ppm	3080　ppm	2620　ppm	5400　ppm

畜産排水中成分の特徴は、高い濃度の COD、BOD、T-N、NH4-N、さらに高濃度の有

機酸を含有している点である。本研究の目的の一つは、アンモニアの回収技術開発であり、これらのサンプルで、pH、圧力を変えてアンモニア回収の研究をおこなった。まず、原水液に 100℃の水蒸気を吹き込み、流出するアンモニア量を求めた。図 1 にその結果を示した。

図 1. アンモニア回収率



この結果、T-N の回収率は７－８割で、残りの２－３割は回収されることなく、液中に存在している。もちろん原水液に水酸化ナトリウムを加え、100℃水蒸気を吹き込むと全てのアンモニアが回収される。

アンモニアは微生物に対し、毒性が強いので、加熱回収することで、メタン発酵の効率を上げることができた。また、その消化ガスの成分は、アンモニア除去しない場合はメタンの比率が約 60%であるのに比し、80%がメタンとなる。それゆえ炭酸ガスを除去してメタンの濃度を上げることなく、消化ガスをそのままガスタービンエンジンの燃料として用いることができる。また、得られたアンモニアは触媒を用いた熱分解で、水素と窒素に分解させ、水素燃料源として用いることも可能である。さらに、アンモニア水を光分解し、電流を得ることも可能である。超多孔質 TiO_2 薄膜光アノード電極と，酸素還元カソード(Pt 極)を用い、アンモニア水中に両電極を浸す。TiO2 電極に紫外光を照射すると、アンモニアは水素イオンと窒素（N_2）に分解する。対極カソ-ド電極)では酸素と電子及び水素イオンの反応で水が生成し、同時に光電流が Pt 極から TiO_2 極に流れる。TiO2 極では光照射でアンモニアから電子を得、同時に N2 が発生する。Pt 極では溶存酸素、電子、プロトンの反応で、最終的には水が生成する。この反応を用いて、水溶液中のアンモニアセンサーを作成した。

本研究はJST群馬県地域結集型産業開発プログラムのもと、(株)三菱化工機の東條、中畑氏および東京理科大安原昭夫博士の協力による成果であり、アンモニアの光分解は元茨城大金子正夫教授との共同研究の成果である。

赤外多光子解離法による同位体分離

荒井　重義
元京都工芸繊維大、元ヒルリサーチ

炭酸ガスレーザーならびに自由電子レーザーで発振される強い赤外領域のパルス光を $CHClF_2$、$C_3H_4O_2$（β-propiolactone)、Si_2F_6 などに照射して同位体選択的な赤外多光子解離を誘起し、^{13}C、^{28}Si、^{30}Si などの同位体の分離・濃縮を試みた。その結果とレーザー同位体分離の実用化における問題点を述べる。

Ⅰ　赤外多光子解離[1]

赤外領域に光吸収を持つ気体の分子に、その吸収付近の波長の強いレーザー光を照射すると、分子が数十個にも及ぶ光子を吸収して分解することがある[1]。この様な分解を赤外多光子解離(infrared multiple photon dissociation)という。ただし分子は 4 原子分子あるいはそれ以上の多原子分子であり、気体の圧力は数十トル以下の低圧という条件が付く。またレーザーは分子の赤外吸収が存在する波長の付近で強いパルス光を発振するものでなければならない。多く研究では大気圧横励起型の炭酸ガスレーザーが使用されている。赤外領域の吸収は分子の振動に対応し、同位体間の差は比較的大きい。最初に本研究で取り扱われる同位体の自然界における存在度を示す。ホウ素　$^{10}B : ^{11}B = 19.6 : 80.4$、炭素　$^{12}C : ^{13}C = 98.9 : 1.1$、酸素　$^{16}O : ^{17}O : ^{18}O = 99.766 : 0.034 : 0.200$、ケイ素　$^{28}Si : ^{29}Si : ^{30}Si = 92.23 : 4.67 : 3.10$。

Ⅱ　同位体の濃縮

[ホウ素]　BCl_3 と酸素の混合気体に $^{10}BCl_3$ の赤外吸収の波数に近い炭酸ガスレーザーのパルス光(978.5 cm^{-1})を照射すると、気体から ^{10}BO の強い発光が観測される。一方、$^{11}BCl_3$ の赤外吸収の波数に近い炭酸ガスレーザーのパルス光(938.7 cm^{-1})を照射すると,^{11}BO の強い発光が観測される。この大きな同位体効果は BCl_3 がレーザー光を吸収して気体の温度が上昇した結果とする熱作用では説明できない。一般に熱分解では同位体効果は見いだされていない。それぞれの同位体分子が 978.5 cm^{-1} もしくはよび 938.7 cm^{-1} の波数の炭酸ガスレーザーの光を吸収して分解し、その後、酸素との反応で発光に至ったと考えざるを得ない。BCl_3 が分解したことから、各同位体分子が炭酸ガスレーザーの光子を数十個以上吸収して分解し、その後、共存する酸素との反応を経て発光したと解釈される。Letokhov らのこの研究[2]は、強いレーザーのパルスの光を気相の分子に照射すると、個々の分子が数十個以上にも及ぶ多数の赤外光子を吸収して分解を起こし、しかもその分解には大きな同位体効果が認められることを光化学の世界で初めて明らかにした。

[炭素]　$CHClF_2$ の炭酸ガスレーザーによる赤外多光子解離では CH_2 と HCl を生成す

るが、適切な照射条件ではCH_2中の^{13}Cの濃度が50%以上に達する。$^{12}CHClF_2$の^{12}C-F結合の伸縮振動に基づく赤外吸収は1100 cm^{-1}の波数に、また^{13}C-F結合の伸縮振動に基づく赤外吸収は1075 cm^{-1}の波数にピークがある。$CHClF_2$に炭酸ガスレーザーの1050 cm^{-1}の波数のパルス光を照射すると$^{13}CHClF_2$が選択的に解離し$^{13}CF_2$が効率良く生成する。$CHClF_2$中にBr_2が共存すると高濃度の$^{13}CF_2Br_2$が得られるが、生成物のCF_2Br_2を分離して第二段階の同位体選択的な赤外多光子分解を行うことにより、^{13}Cの濃度を90%近くまで濃縮した研究が報告[3]されている。

ベータプロピオラクトン(β-propiolactone、$C_3H_4O_2$、BPL)は分子内にカルボニル結合(=C=O)を持ち、その伸縮振動に基づく赤外吸収は1882 cm^{-1}付近にある。低圧のBPLに自由電子レーザーの1800 cm^{-1}付近のパルス光を照射するとBPLは赤外多光子解離を起こし、CO_2とC_2F_4に分解する。カルボニルの二重結合に対する炭素同位体の効果は極めて大きく、1760 cm^{-1}の波数の自由電子レーザーパルス光による解離では生成物CO_2中に90%を超える濃度の$^{13}CO_2$が生成する[4]。もともとカルボニル結合に基づく赤外吸収に対しては=^{12}C=O と=^{13}C=O間の同位体シフトが大きく、約50 cm^{-1}と予想される。従ってBPLの多光子解離において高い選択性で高濃度の$^{13}CO_2$が生成したものと推測される。

[その他の同位体]　イソプロピルエーテル（diisopropyl ether、$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$ ）またはジヒドロピラン（dihydropyran、C_5H_8O）などの炭酸ガスレーザーによる赤外多光子解離においては、生成物中に^{18}Oが高濃縮される。Si_2F_6の炭酸ガスレーザーによる赤外多光子解離においては、その最終生成物はSiF_4と白色の粉状の物質である。950 cm^{-1}付近のレーザーのパルス光の照射により生成物中に^{30}Siが高い濃度と収量で得られた。また照射後に残存するSi_2F_6中には^{28}Siが濃縮[5]されていた。

Ⅲ　実用化における問題点

赤外多光子分解法によるレーザー同位体分離の実用化には課題が残されている。それらを列挙すると、① 同位体の選択性が少しでも高く、収量も大きい赤外多光子解離反応を見いだすこと、② 赤外多光子解離反応の原料は安価であるか、容易に合成可能なこと、また劣化した原料の有効利用も原料のコストの低廉化に繋がる、③ 利用するレーザーの開発、④ 同位体の利用の拡大を図ること、などである。

[1] 荒井重義、第4版実験化学講座11、反応と速度、274頁、平成5年、丸善。

[2] Ambartsumyan, R. V.; Letokhov, V. S.; Ryabov, E. A.;Chekalin　N. V. JETP Lett. **1974,** 20, 273.

[3] Arai, S.; Sugita K.; Ma P.; Ishikawa Y.; Kaetsu, H.; Isomura, S. Chem. Phys. Lett. **1988,** 151, 516.　並びに　Arai, S.; Sugita, K. ; Ma, P.; Ishikawa, Y.; Kaetsu, S.; Isomura, S. Appl. Phys. **1989**, B48, 427.

[4]　Miyamoto Y.; Majima T.; Arai S.; Katsumata S.; Akagi H.; Maeda, A.; Hata H.; Kuramochi K.; Kato Y.; Tsukiyama K. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. **2011**, B 269, 180.

[5]　Kamioka, M.; Ishikawa, Y.; Kaetsu, H.; Isomura, S.; Arai, S.　J. Phys. Chem., **1986**, 90, 5727.

光増感分子と酵素機能による二酸化炭素の活性化・メタノールへの分子変換

天尾 豊
大分大学工学部・科学技術振興機構さきがけ

本研究では二酸化炭素の有効利用法の開発として太陽光の分布強度が強い可視光領域の光を利用した二酸化炭素からの有用物質生産系の構築を目的として，光増感剤と脱水素酵素を用いた二酸化炭素からメタノールへの変換反応に関する研究を行った．具体的には電子供与体としてトリエタノールアミン(TEOA)，光増感剤としてクロロフィル類似体である亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルフォナート(ZnTPPS)，電子伝達体としてメチルビオローゲン (MV^{2+})，触媒としてギ酸脱水素酵素 (FDH)，アルデヒド脱水素酵素（AldDH)，アルコール脱水素酵素（ADH）および $NaHCO_3$ を含む反応系に光を照射することによってメタノールの生成を試みた．

メタノール生成反応は以下のように行なった. ZnTPPS (0.1 μM), TEOA (0.3M)，MV^{2+} (0.1mM)を含む pH7.0 の溶液を調製し，溶存酸素を除くため凍結脱気を行った後，気相をアルゴン置換し，FDH，AldDH，ADH をそれぞれ 12.5 units および 1mM $NaHCO_3$ を加え，光照射を行い，反応溶液を採取しガスクロマトグラフによりメタノールの生成量を定量した（Sorbitol 25%-Gasport B column (2 m × 3 mm i.d., GL Sciences)，oven temperature：100°C; carrier gas, N_2; flow rate, 21.8 mL min^{-1}).

最初に，メタノール生成反応の鍵となる TEOA，ZnTPPS，MV^{2+}系による MV^{2+}の光還元反応について検討した．その結果，MV^{2+}濃度 0.1mM の時に最も MV^{2+}から還元型 MV^{2+}へ変換されることが分かった. 以後の実験では, MV^{2+}濃度を 0.1mM とした．さらに，MV^{2+} の光還元反応に対する $NaHCO_3$ の添加効果を調べた結果，$NaHCO_3$ は反応系に対して大きな影響を与えないことが分かった．

最後に TEOA，ZnTPPS，MV^{2+}，FDH，AldDH，ADH および $NaHCO_3$ を含む反応溶液に光照射したときの，メタノール生成の経時変化を図 1 に示す．光照射時間とともにメタノールが生成していることが分かる．光照射 240 分後のメタノール生成量は 0.55 μM であった．尚講演では光増感分子・電子伝達分子及びギ酸脱水素酵素を同一基板上に集積した二酸化炭素を光り還元するための Artificial Leaf デバイスについても紹介する．

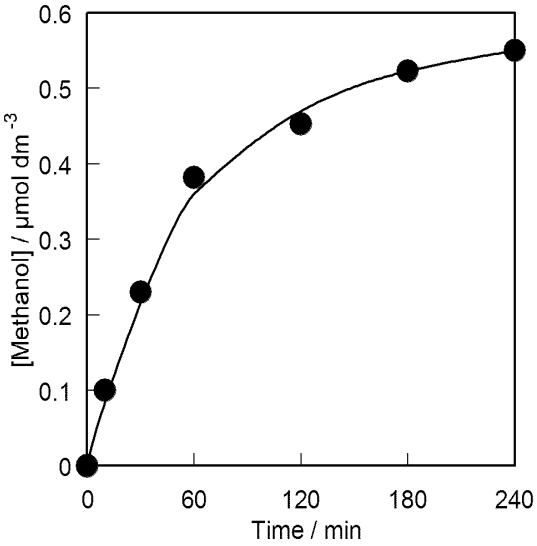


Figure 1. Time dependence of methanol production with the system consisting of TEOA，ZnTPPS，MV^{2+}，$NaHCO_3$，FDH，AldDH and ADH in potassium phosphate buffer (pH 8.0) under steady state irradiation at 30°C.

人工光合成産学連携拠点形成にむけて

木下　勇
大阪市立大学　大学院理学研究科／複合先端研究機構

複合先端研究機構は大阪市立大学 2 号館に施設を開設して以来 1 年と半年近くが経過いたしました。 この間、神谷グループによる PSII タンパクの酸素発生中心を解明するという大きな成果と、橋本グループによる光合成アンテナに対する高い理解が成し遂げられ、光合成研究は世界レベルでも最先端に到達いたしました。 現在この成果を基に具体的な実用化を目指して進むべき段階に到達しました。 昨今の発電情勢、原発問題、そして根本的な化石燃料問題は人工光合成をして我々研究者が真剣に取り組むべき課題におしあげています。 エネルギー源として電力依存度の高い先進国にとってすら、電力は使用総エネルギーの 20%にようやく達したというのが現状です。エネルギー供給の過半が化石燃料に頼っている現状と、更にこれを基とした多くの原料の代替をどこに求めるかという問題もございます。複合先端研究機構内で我々は従来からこの問題を Solar-to-Fuel という標語の基で解決していくべき、と考えていました。 今や世界の趨勢としては SOLAR FUEL『太陽光燃料』という言葉が一般的になり、これを開発していこうという動きが加速して参りました。われわれもこれに向かって計画を加速する必要がございます。今や「人工光合成産学連携拠点形成」が複合先端研究機構の重要な課題として提起されるに至っています。この為には、実用化可能で、現実的な案を提起しなくてはなりません。課題として二酸化炭素からメタノールをという長期計画を立てながら、３−５年単位での段階的な成果を目指す事となります。

本研究機構の構成上、ハイブリッド光合成として、天然の系と、触媒系を組み合わせる事によって、光エネルギー変換の中期的な目標を立てていきます。解決しなくてはならない最大の課題はやはり水からのプロトン、電子の供給でありますが、この問題もハイブリッド型モジュール化を行う事によって解決する予定であります。この研究はもちろん分野横断型で、生物、化学、物理の融合によってのみ成し遂げられると確信しています。

研究上の課題のみならず、産学の連携をどのように組み立てていくかというより複雑な課題もございます。現在 2013 年度に産学連携拠点の整備を修了し産業界からの多くの参加、共同研究を呼びかける事によって、実用化のステップを進んでいく事を計画しています。ここでは 1500 m^2 の面積と最新分析機器を備えた拠点で産学の強い連携の基に計画を遂行します。この点についての現在の状況を鑑み、２０３０年には完全な実用化を目指すという『アポロ計画』ならぬ『太陽光燃料計画』を立案実行いたします。

大阪平野の地下水環境保全と浅層地下水利用の提言

大島　昭彦
大阪市立大学　大学院工学研究科　都市系専攻

大阪平野の地下水は，地表面下 40m 程度までの浅層地下水，50～300m 程度の中層地下水，500m 以深の深層地下水の３つに分けられるが，以下のようにそれぞれが抱えている問題や活用方法も異なる。まず，最も浅い浅層地下水は表層の沖積砂層の不圧(自由)帯水層と第１洪積砂礫層の被圧帯水層に相当する。この地下水はかつての過剰な揚水が原因で地盤沈下を引き起こしたため，法規制（工業用水法，ビル用水法）によって揚水が規制されている。しかし，現在も法規制が有効なため，地下水位が過大に回復し，浮力増加による地下構造物の不安定化と漏水，掘削工事の難航，地震時の液状化危険度の上昇，土壌･地下水汚染の拡散などの「地下水位高位化問題」を引き起こしている。

次に，中層地下水は第２洪積砂礫層以深 300m までの中部帯水層に相当する。この地下水で問題となっているのは，水道料金を節約するために，法規制対象外の井戸を掘って地下水を利用する「専用水道」の布設が急増していることである。現在も法規制や条例によって揚水機の吐出口の面積が 6cm^2 以上の井戸を対象に揚水規制がなされているが，6cm^2 未満であれば対象外である。この法律の抜け道を利用して，大口の水道利用者が深度 100～200m の小規模井戸を多数設置した専用水道に切り替えている。この専用水道の無制限な利用は再び地盤沈下を起こす恐れがあり，また水道利用量の減少は一般利用者への水道料金値上げにつながることが懸念される。大阪府では 2008 年度から揚水機の吐出口の総面積が 6cm^2 を超える井戸でも揚水量の届け出を義務づけたが，現状では地下水取水量の監視を強める程度である。

最後に，深層地下水は 500m 以深の下部帯水層に相当する。この地下水で問題となっているのは「温泉井戸」である。大阪平野には多くの温泉井戸（大阪市内で 40 程度）が存在し，2007 年には 13,000m^3/day 程度揚水されている。温泉井戸の設置も厳しくは規制されていないようであり，このまま利用を続けると地盤沈下および枯渇する可能性がある。この層の地下水は基本的に供給源がないため，一旦水量が減るとなかなか元に戻らないと考えられる。

複合先端研究機構 B グループでは，地下水環境保全のための政策の現状，大阪平野を例とした地下水の涵養量・賦存量と適正使用量の見積り，地下水環境保全の問題点の整理および地盤防災のための浅層地下水の有効利用を目的に，以下の５つの課題を挙げて研究した。本講演では，まずそれらの概要を説明する。

課題１：深層地下水の使用実態と水質

課題２：中層地下水の構造と比湧出量分布
課題３：浅層地下水の水位高位化問題の解決
課題４：浅層地下水の浄化方法
課題５：地下水有効利用の環境教育への取組み

次に，上記課題の内，課題３の詳細を報告する。浅層地下水の水位高位化問題を解決するためには，地下水位を適正なレベルに下げる方策が必要である。しかし，無計画に水位を下げると再び地盤沈下が生じるため，最小限の沈下量に留まる水位低下可能量を予測する必要がある。そこで，大阪地域の沖積粘土層の土質特性を 250m メッシュごとにモデル化し，浅層帯水層の地下水位を低下させた場合の沖積粘土層の沈下量を算定し，それが最小限（5cm）に留まることを条件にして，浅層帯水層の地下水位低下可能量を予測した。その結果，沖積砂層単独で 2～3m，第 1 洪積砂礫層単独で 3～4m の水位低下が可能であること，両層同時に下げる場合には 1～2m に制限されることがわかった。さらに，大阪地域の沖積砂層の液状化危険度の予測を行い，現況地下水位から 3m 水位を低下させると，液状化危険度は全体的に低くなり，地下水位低下が液状化対策として非常に有効であることがわかった。

最後に，揚水した地下水の有効利用方策として以下を提案した。１）平常時の「中水」として利用（冷却用水，洗浄用水，環境用水など），２）緊急時の非常用水として利用（災害時飲料水，防火用水など），３）ヒートアイランド現象の緩和として利用（打ち水として気化熱効果，道路の保水性舗装への水供給，およびヒートポンプによる地下熱利用など）。このためには，地下水を「公水」化し，国や自治体による適正な管理（地下水コントロールセンターなどの設置）が必要と考えられる。

以上の B グループの研究成果は，2010 年 1 月 9 日に開催した日本生命財団総合研究助成ワークショップにおいて一般市民向けに報告した。また，大阪市立大学オープンラボラトリー第 44 回（2010 年 12 月 15 日，テーマ：大阪平野の地盤・地下水環境）と第 45 回（2011 年 1 月 12 日，テーマ：地下水の浄化と有効利用）において産・官・学の関係者向けに講演した。

さらに，日本生命財団による出版助成を受けて 2011 年 8 月に京都大学学術出版会から「都市の水資源と地下水の未来」という単行本を出版した。この本では，B グループが行った大阪平野の地下水に関する研究で得られた知見をもとに，地下水の性質，大阪平野の水資源，地下水の抱える問題，地下水を用いた環境教育，法律と条例などから見た地下水を取り巻く社会認識の変化と地下水管理の理念，および行政に対する将来の水資源管理に関する提言についてまとめている。

[1] 益田晴恵編：都市の水資源と地下水の未来，京都大学学術出版会，249p，2011.

各課題の研究成果の紹介

鍋島美奈子
大阪市立大学　大学院工学研究科

C グループでは，都市圏の生態系や環境に関わる調査研究の成果を共有し，対策提案に向けて研究成果の積極的な活用促進を目指している．本報告では，各課題の成果を紹介する．「課題 C-2：太陽熱高反射材の反射指向性計測及ひ改良」「課題 C-3：都市生態系データベースの構築と都市生態系の動態評価」「課題 C-4：都市排熱の海域排熱による海域環境の影響評価と，ヒートアイランド緩和効果の検討」とこれらの研究成果を集約する「課題 C-1：環境性能向上にかかわる対策支援システムの運用に向けて」の 4 種類である．

「課題 C-2：太陽熱高反射材の反射指向性計測及ひ改良」（井川憲男，酒井英樹，永村一雄）

天空放射輝度分布のモデル開発においては，あらゆる天候状態における天空輝度分布・放射輝度分布を推定する新たな包括的天空輝度分布の数式モデル All Sky Model を提案し，大阪市立大学（34°36’ N, 135°30’ E）の IDMP 測定所で測定されたデータを基に推定精度検証を行った（図 1 参照）．その結果，既往のモデルより高い推定精度を確認した．

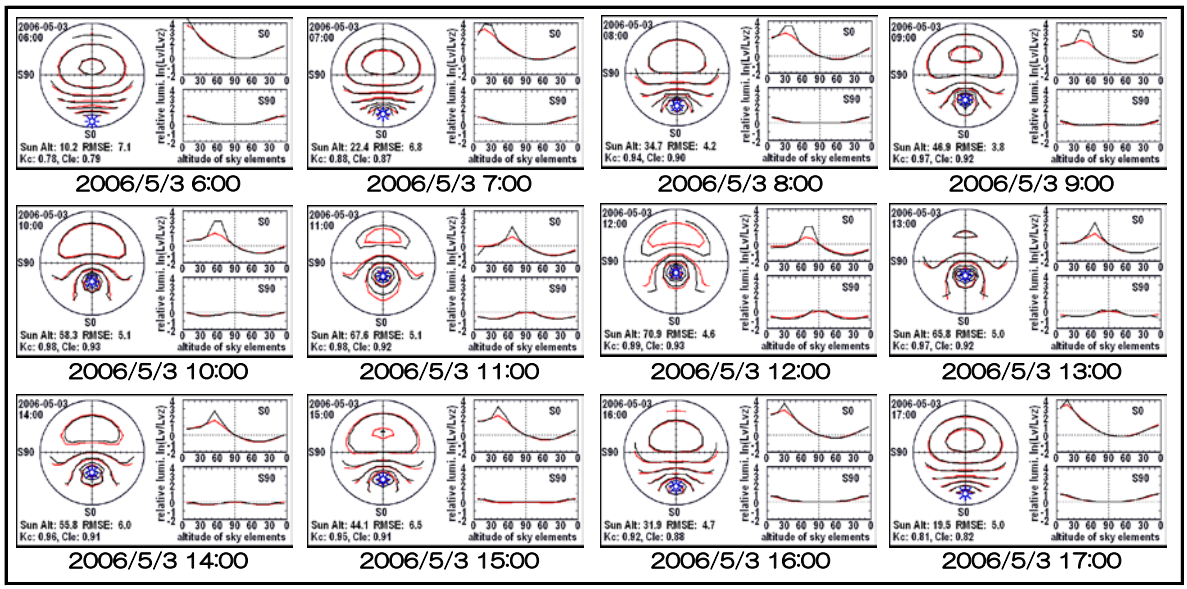


図 1　天空輝度分布の実測値（黒線）と New All Sky Model による推定値（赤線）

また，All Sky Model を活用して，ヒートアイランド対策技術の一つである太陽熱高

反射材の性能評価手法について検討を行った．日射の放射輝度分布を考慮した分析により，太陽熱高反射材の反射指向特性を導出する方法を検討し（図 2 参照），実際に強い指向性を有する反射材を使って，その有効性を確認した．

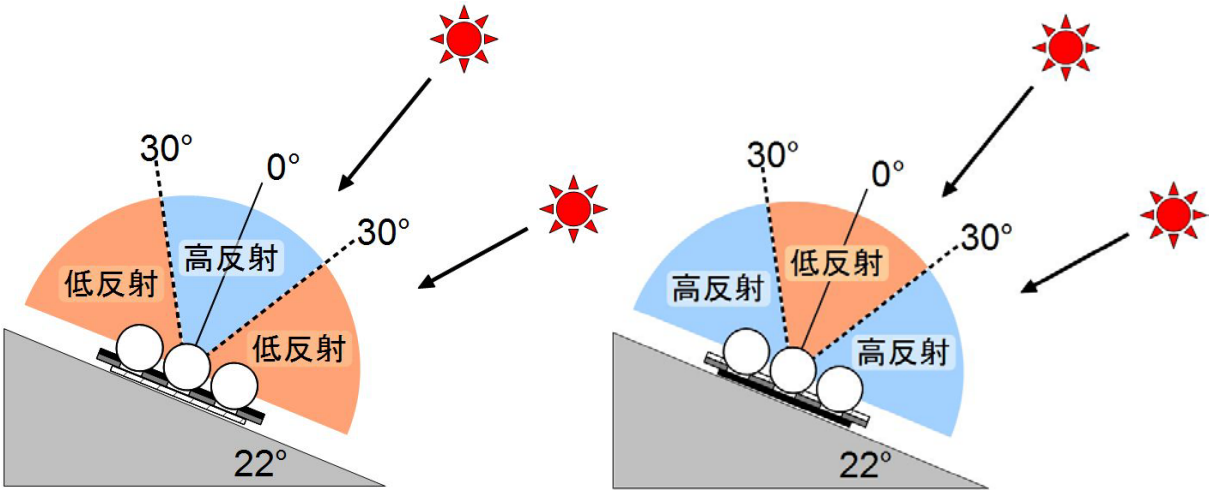


図 2　太陽熱高反射材の試作試料

「課題 C-3：都市生態系データベースの構築と都市生態系の動態評価」（伊東明）

地球規模の気候変動とヒートアイランド現象等の都市化の影響を強く受ける「生物季節」に関する地理データベースを作成した．大阪周辺で街路樹の全天写真を撮影し（図 3 参照），Google Map を利用してデータベース化した．イチョウ黄葉の年変動と空間変動を解析した結果，大阪内陸部と大阪市街中心部で黄葉が早いことが示唆された．また，都市部における外来植物の移入，拡大の例として，身近な植物であるタンポポの地理データベースを作成した．西日本全域で市民参加型の調査を実施し，Google earth を利用して，種ごとの分布地点と解析結果をデータベース化した（図 4 参照）．タンポポ分布の詳細がはじめて明らかになり，外来タンポポの比率が拡大していること，雑種タンポポが卓越する地域があることがわかった．

図 3　イチョウ黄葉の空間変動データベース化

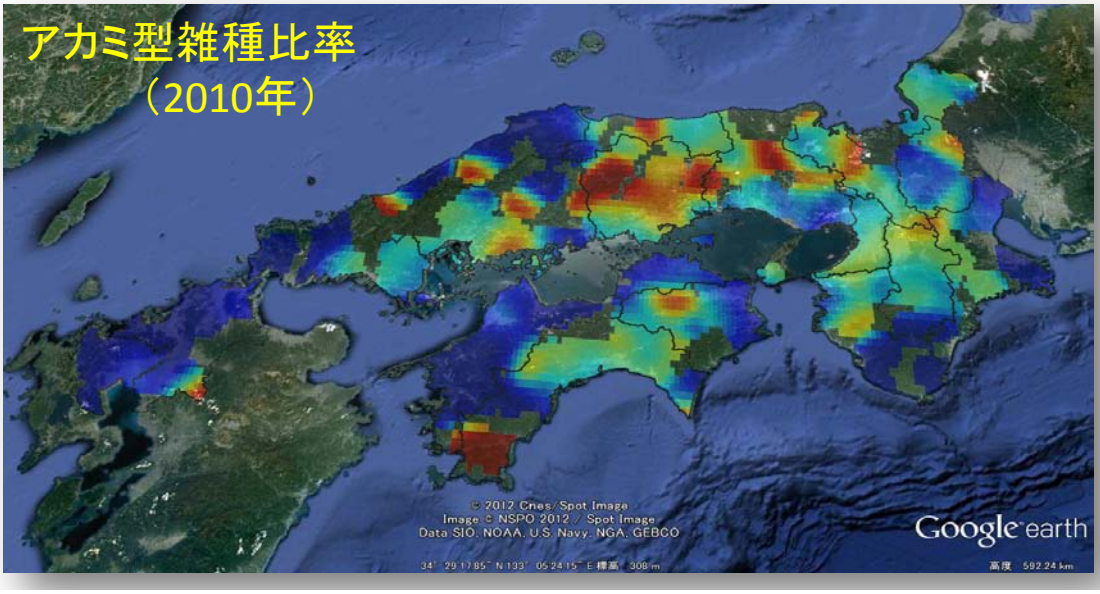


図 4　市民参加型タンポポ調査の結果

「課題 C-4：都市排熱の海域排熱による海域環境の影響評価と，ヒートアイランド緩和効果の検討」（重松孝昌，矢持進）

ヒートアイランド現象，貧酸素化の対策として，温排水を媒体に都市排熱を海域の底層から放出することが考えられている．本研究では，双方向ネスティング計算法（図 5 参照）を用いて，閉鎖性海域への都市排熱が水温に及ぼす影響について検討した．その結果，放水口周辺 1km2 における平均海面温度は，都市排熱の放出がある場合もない場合もほぼ同様の変動をしているが，± 1 ℃程度変化する時間帯があることがわかった．また，検討対象期間の平均海面温度の変化は，放水口付近で 0.2 ℃程度の上昇傾向，温排水が中層を流れていく放水点より北西海域で同程度の低下傾向を示すことがわかった．また，大阪湾スケールの平均海面温度にも，0.2 ℃程度変化している場所が見られることから，港湾スケールの水温変化が湾スケールの水温にも影響を及ぼすことが示唆された（図 6 参照）．

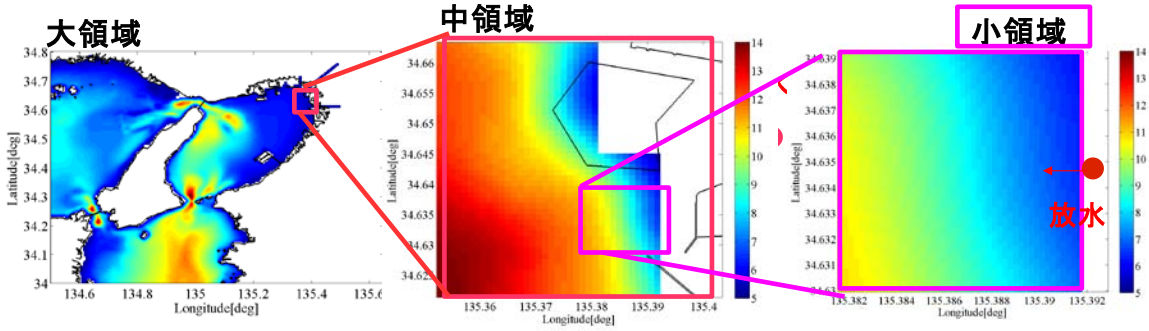


図 5　双方向ネスティング計算領域

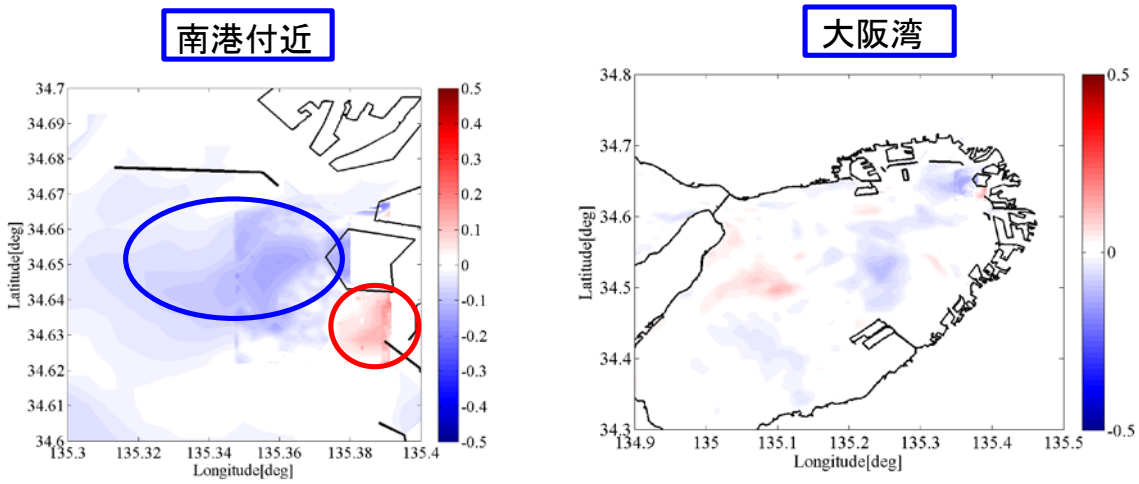


図 6　温排水を放水したことによる平均海面温度変化

「課題 C-1：環境性能向上にかかわる対策支援システムの運用に向けて」（鍋島美奈子，永村一雄）

C グループの実測調査や統計データの分析などにより「人間活動データベース群」として空調負荷，排熱データベースの整備などをおこなった．「気候資源・既存インフラのデータベース群」として気象データベース，海水温データベース，イチョウやタンポポなど生態系のデータベースが整いつつあり，いまだ不完全ではあるが年々充実してきている．「対策技術・都市計画手法等のデータベース群」の一例として，高反射技術評価方法や海水利用空調システムの影響評価などの知見が得られた．

また，今年度は対策支援システム活用事例として，沿岸部における人工排熱対策メニュー「底層低温水を利用した空調システム導入」（図 7 参照）を検討した．データベース群から冷房負荷（図 8 参照）や海水温度情報を抽出し，底層低温水を冷熱源として活用する空調システムシミュレーションをおこなった結果，大阪市沿岸部の冷房負荷が最大時で 100MW 規模の商業地区 C では，現状と比較して 63%の省エネルギー効果が見込め，日積算値で 900MWh（3.24×10^3GJ）の顕熱排熱が海洋排熱に転換できると試算した（図 9 参照）．

今後は，対策支援システムの運用（公開）に向けて環境を整備する必要がある．

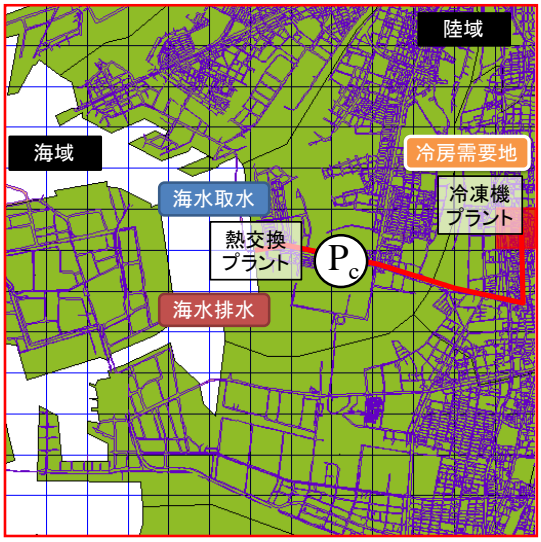


図 7　底層低温水を利用した空調システム

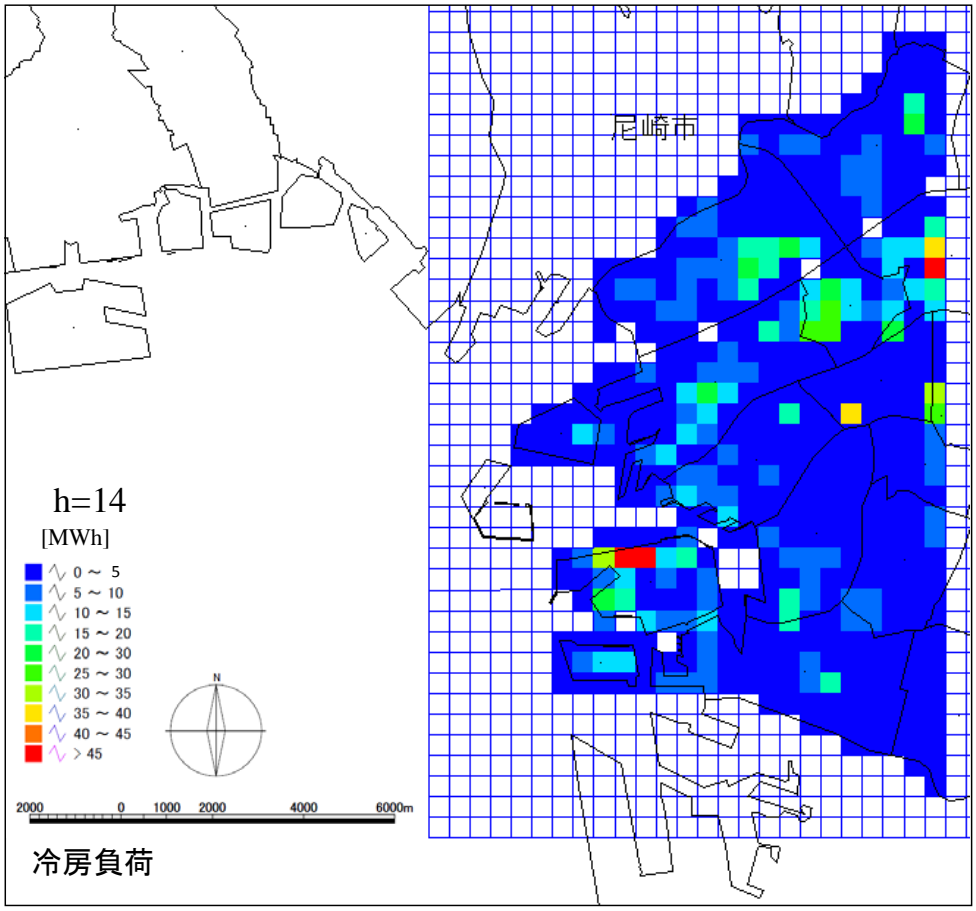
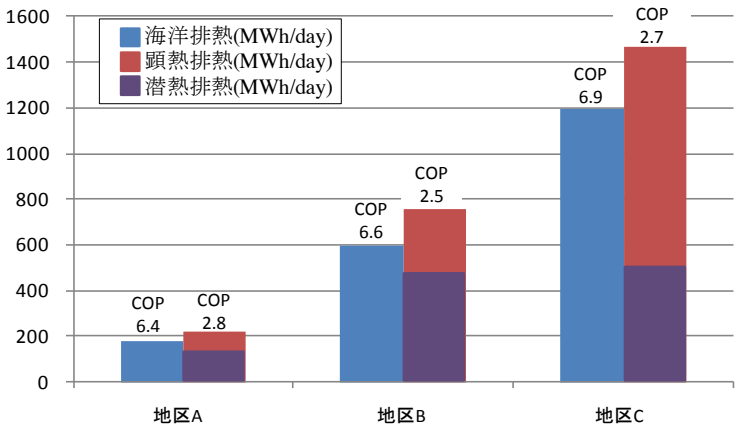


図 8　大阪市沿岸部の冷房負荷分布図（夏季 14～15 時）



(左　海水利用システム　右　現行システム)
図 9　削減効果と成績係数