

計算化学が紐解く放射性 Cs を長期間保持する地衣類の謎 —地衣類代謝物のアルカリイオン錯体形成力と地衣類のアルカリイオン捕集機構—



数納 広哉*¹
Suno Hiroya



町田 昌彦*¹
Machida Masahiko



土肥 輝美*²
Dohi Terumi



大村 嘉人*³
Ohmura Yoshihito

1 はじめに

福島第一原子力発電所事故により、福島県を中心に放射性 Cs が地上に降下しました。福島県のおよそ 7 割は森林であることから、森林生態系での放射性 Cs の環境動態が重要な研究対象となる中、筆者らを始めとする一部の研究者は、森林内で見られる地衣類の特異な能力（放射性 Cs を長期間保持する）に注目してきました¹⁾。地衣類とは、藻類と共生する菌類の総称で、森林では樹木の幹（**図 1** 左参照）や岩石等の表面の他、市街地でも家屋の壁やコンクリートの表面等、比較的安定した場所で、ゆっくりと生育するユニークな生物です。なお、地衣類は、福島事故以前から放射性 Cs を長期にわたり保持する性質が知られ、その保持機構の解明が環境放射能研究の重要な 1 つの課題となっていました²⁾。また、地衣類は工場等から排出される重金属も保持することが知られ、大気汚染のバイオモニターとしての機能を有するとして、その機構解明は、環境科学の重要な課題の 1 つとして盛んに研究が行われてきました³⁾。

こうした背景の下、筆者らは、地衣類が示すユニークな特徴である体内の菌類が生成するバラエティ豊かな代謝物が、Cs 保持に関与すると考え、計算化学手法を用いて、代謝物と Cs の錯体形成力を計算する研究に着手しました⁴⁾。

まず、福島で実際に放射性 Cs を保持していると確認された地衣類（ウメノキゴケとキウメノキゴケ）¹⁾

が産生する主要な代謝物を定め、それらと Cs 及び同族のアルカリ金属イオンとの錯体形成力を計算化学手法により計算します⁴⁾。

以上、本稿では、**図 1** 右側に示すような、5 種の代表的代謝物である、シュウ酸 (oxalic acid)、アトラノリン (atranorin)、ウスニン酸 (usnic acid)、レカノール酸 (lecanoric acid)、プロトセトラール酸 (protocetraric acid) を対象に、これらの代謝物のアルカリ金属イオンとの錯体形成力の計算方法及び計算結果を示し、その結果から推定される地衣類のアルカリ金属イオン (Cs 含む) の保持機構について議論します。

図 1 は地衣類が生育している様子とその内部構造の模式図です。地衣類では、体を構成する各層で様々な代謝物を分泌しますが、本稿では、前記の代表的な代謝物のみを計算対象としました。なお、計算では、これらの代謝物の中性状態及び脱プロトン状態に対し、アルカリ金属イオンとの錯体構造を計算し、その錯体形成力を調べます。脱プロトン状態を計算する目的は、代謝物がアルカリ性となった水溶液中でプロトンを放出し、代わりにアルカリ金属イオンと錯体形成すると考えられるからです。

生体内の環境において、前記代謝物とアルカリ金属イオンの錯体形成力を計算するには、代謝物のアルカリ金属イオン錯体形成自由エネルギーを計算することが必要となります。本研究では、その計算手法として、太田ら⁵⁾ によって開発された方法を利

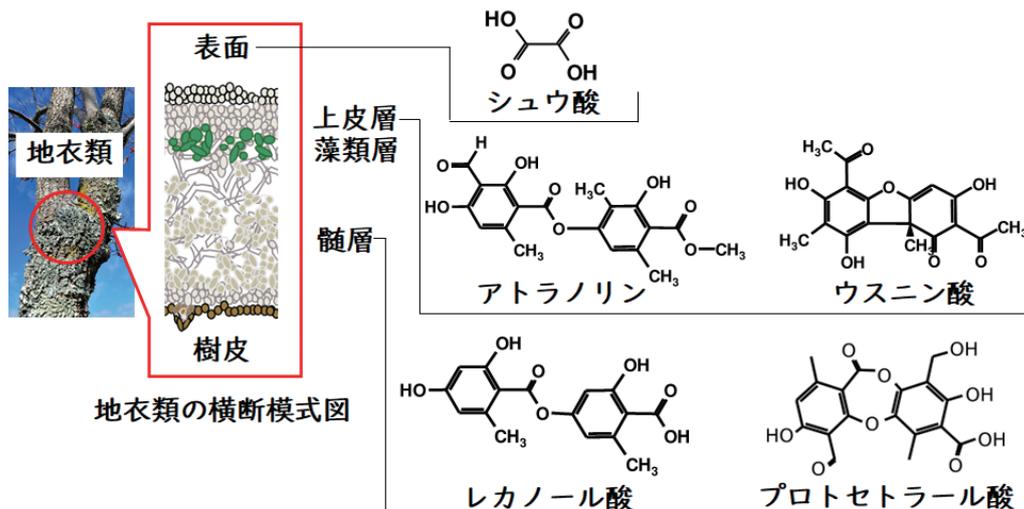


図1 地衣類とその内部構造の模式図
地衣類は図右に示した代謝物を各層にて分泌します

用しました。その方法は巧妙に設計された段階的計算手法であり、効率良く錯体形成自由エネルギーが計算可能です。

2 計算手法 (構造のスクリーニングと最適化計算)

計算手法⁵⁾の概略を説明します。まず、MOPAC2016 (半経験的量子化学ソフトウェア) と GRRM14 (化学反応経路自動探索プログラム) に実装されている MC-AFIR 法を組み合わせ、安定及び多数の準安定錯体構造を選び出します。その際、太田らによって開発された GRRM14-MOPAC2016 間のインターフェースプログラム gr2moc を用います⁵⁾。これは MOPAC からの標準出力データを GRRM へ読み込み可能なデータに変換する一方、その逆への変換も行ってくれるプログラムです。使用する GRRM の MC-AFIR 法は、ランダムに生成された反応物原子配置から、複数の結合反応経路を見つけ出してくれる方法であり、反応物内部及び反応物間には複数の人工力が加えられ、様々な反応経路が追跡可能となります。なお、錯体形成前の単体のリガンドの構造は、B3LYP/6-31G(d,p) レベルの密度汎関数理論により計算されます。本研究で与える人工力は、アルカリ金属イオンと代謝物分子の酸素原子間に適用しました。これは、酸素原子の電気陰性度が分子内で最も大きく、アルカリ金属イオンと最も強く引き合うと考えられるからです。なお、

MC-AFIR 法でのイオンと酸素間のモデル衝突エネルギーは 100 kJ/mol と設定しました。こうして、系のポテンシャルエネルギー曲面上にあるアルカリ金属イオンと代謝物の錯体安定構造や準安定構造が見つかります。得られた分子構造は、エネルギーの低い方から高い順にラベル付けされ、Gaussian16 を用いた B3LYP/LANL2DZ レベルの密度汎関数理論 (DFT) を用いた計算により最適化され、最も低いエネルギーから再ラベル付けされることとなります。これは、DFT 計算により、安定性の順序が変わることもあるからです。以上より、分子構造の相対的な安定性が最安定分子構造 ($s=1$) のエネルギーとの差 $E^{(s)} - E^{(s=1)}$ により評価することが可能となります。ここで、 s は構造のラベル、 $E^{(s)}$ はその構造が有するエネルギーです。次に代謝物とアルカリ金属イオンの錯体形成が水中で起こることを想定し、分子-イオン結合に対する溶媒効果を考慮するため、連続誘電体モデル (PCM) を採用します。こうして、溶液中の安定・準安定分子構造は、PCM を用いた B3LYP/LANL2DZ レベルの DFT 計算により最適化され、更に温度 T における溶液中の統計力学的性質も考慮するため、安定構造から準安定構造も含めて、次式で与えられる分配関数が計算されます。

$$Z_{PCM} = \sum_s e^{-\frac{E_{PCM}^{(s)}}{k_B T}} \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、和のインデックス s はすべての異なる構造にわたって取られます。なお、分子中のすべての原子間距離が 0.1 \AA 以下の差で同じ場合、同一構造と判定され、そうでない場合には異なる構造とし、各々の構造を見出す確率、特に最安定構造を見出す確率

$$(p_1 = Z_{PCM}^{-1} e^{-E_{PCM}^{(1)}/k_B T})$$

等が計算可能となります。そして、その分配関数を用いると自由エネルギーが

$$A_{PCM} = -k_B T \ln Z_{PCM}$$

と表され、室温 $T (= 300\text{K})$ での錯体形成自由エネルギーが求められます。以上の計算化学手法により、気相での代謝物-カチオン錯体 (LM^+) の錯体形成エネルギー:

$$\Delta E_{\text{gas}}^{\text{cmplx}} = E(LM^+) - E(L) - E(M^+)$$

と水中での錯体形成自由エネルギー:

$$\Delta G_{\text{aq}}^{\text{cmplx}} = A_{PCM}(LM^+) - A_{PCM}(L) - A_{PCM}(M^+)$$

が定量的に計算可能となります。なお、これらの定義式により、気相中の錯体形成エネルギー及び水中の錯体形成自由エネルギーは、負で絶対値が大きいほど錯体形成力が高いことが分かります。

本計算手法の利点は、他の量子化学計算手法と異なり、GRRMを用いることで自動的にポテンシャルエネルギー曲面上の安定構造や準安定構造が得られることにあります。これにより、複雑な代謝物分子であっても、錯体形成の自由エネルギーが計算可能となり、アルカリ金属間のイオン交換自由エネルギー等のイオン交換に関する量も容易に計算可能となります。なお、本計算手法は、キノコの色素分子とCsの錯体形成機構解明にも用いられ、筆者ら2人(数納・町田)により、Cs選択性を示す色素分子が複数発見されています^{6,7)}。

3 計算結果と議論

代謝物のアルカリ金属イオン錯体形成機構は、中性及び脱プロトン条件下で異なるため、以下では、中性分子及び脱プロトン分子に分けて結果を示します。これは、水のpHを考えた際、各々、中性条件(中

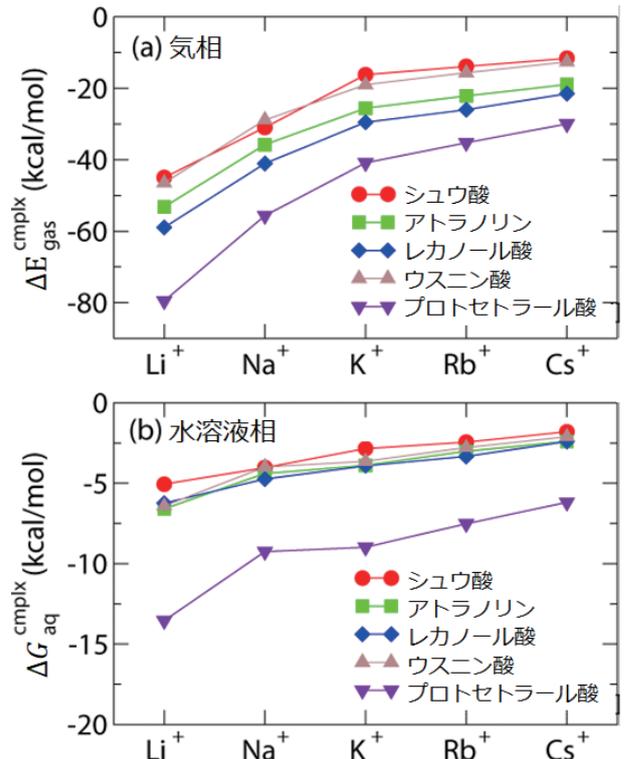


図2 地衣類中性代謝物のアルカリ金属カチオンとの (a) 気相中の錯体形成エネルギー (b) 水溶液中の錯体形成自由エネルギー

性分子) 及びアルカリ性条件(脱プロトン分子) 下での推定に相当します。

計算結果を示します。最初は、中性条件で代謝物とアルカリ金属イオンの錯体形成に係る気相での錯体化エネルギー $\Delta E_{\text{gas}}^{\text{cmplx}}$ と水溶液中での錯体化自由エネルギー $\Delta G_{\text{aq}}^{\text{cmplx}}$ を各々、図2(a), (b) に示します。この結果から、すべての気相での錯体形成エネルギーは負で、特に軽いアルカリ金属イオンに対してその値が大きくなることが分かります。これは軽いイオンとの錯体形成が優位であることを意味しています。この傾向は水溶液中での錯体形成自由エネルギーにおいても見られ、軽いアルカリイオンとの錯体形成が水溶液中でも優位にあることを意味しています。次に、代謝物間で錯体形成力を比較すると、気相及び水溶液中の両方において、プロトセトラール酸の錯体形成エネルギーが、負で最も大きいことが分かります。これは、中性条件でプロトセトラール酸が極めて効果的にアルカリ金属イオンと錯体形成することを意味しています。また、髓層に含まれるもう1つの代謝物であるレカノール酸も他と比較し、アルカリ金属イオンと強く錯体形成可能(差

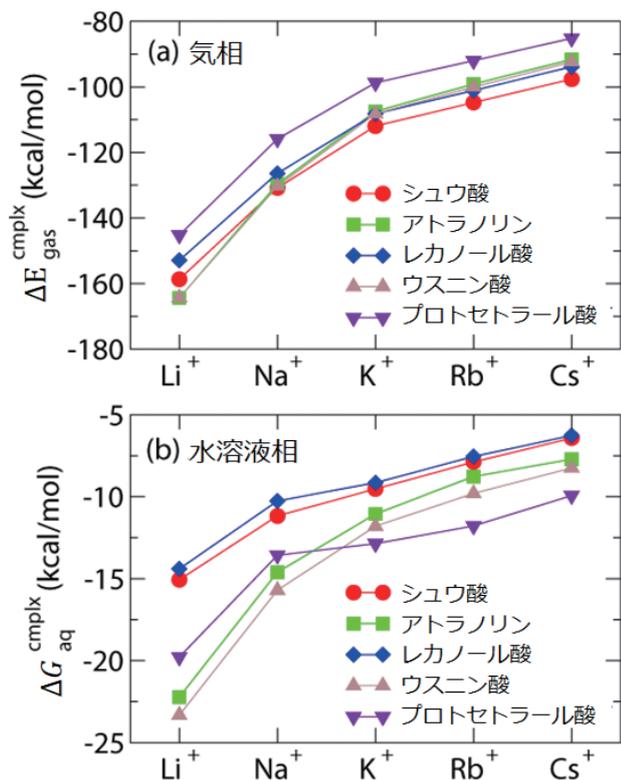


図3 地衣類脱プロトン代謝物のアルカリ金属カチオンとの (a) 気相中の錯体形成エネルギー (b) 水溶液中の錯体形成自由エネルギー

はわずかですが) であることが分かります。

次にアルカリ性条件下での結果 (図3 参照) を示します。その条件下では、代謝物分子が持つ -OH 基のプロトン H^+ が放出され、アルカリ金属イオンと置き換わった「アルカリ金属塩」となる場合の錯体形成力が推定されます。アルカリ金属塩とは、脱プロトンした代謝物とアルカリ金属イオンの錯体とみなすことができます。なお、本研究で対象としたすべての地衣類代謝物は多塩基酸 (図1 参照) であり、脱プロトン状態は複数共存できることが分かりますが、それらの安定性の度合いは計算により求められるため、最も安定な脱プロトン状態に対して、水溶液中でのアルカリ金属カチオン錯体形成に係る計算を行いました。図3(a) 及び (b) に、脱プロトン代謝物とアルカリ金属イオンの錯体に関する気相での錯体形成エネルギー ΔE_{gas}^{cplx} 、水溶液中での錯体形成自由エネルギー ΔG_{aq}^{cplx} を各々、示します。図3(a) (b) から中性条件と同様に、より軽いイオンに対して大きく、軽いイオンとの錯体形成が優位にあると分かります。次に代謝物分子間の違いを見ると、図3(b) の水溶液中の錯体化自由エネルギー

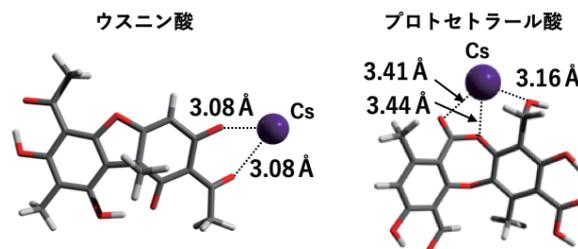


図4 地衣類代謝物 (ウスニン酸とプロトセトラール酸) と Cs カチオンの最安定な錯体構造

から、中性条件とは異なり、上皮層にて分泌されるアトラノリン、ウスニン酸がより強くアルカリイオンと錯体形成できることが分かりました。ただし、プロトセトラール酸は、他の代謝物分子より、重アルカリイオンに対してのみ、強く錯体形成できることが分かります。

以上の結果をまとめますと、水溶液がアルカリ性の際は、上皮層の代謝物がアルカリ金属イオンと強く錯体形成する一方、中性条件になると、髓層にある代謝物が強く錯体形成可能になるという結果が得られました。なお、図4 はウスニン酸の脱プロトン状態とプロトセトラール酸の中性状態での Cs カチオンの最安定な錯体構造を示しています。

これらの計算結果が示唆することは、アルカリ金属イオンが水中に溶解し、アルカリ性に近い状態の水と触れ合う地衣体の上皮層では、そこで産生されるウスニン酸やアトラノリンが Cs を含むアルカリ金属イオンとの錯体形成に対し有利に働く一方、アルカリ金属イオンを上皮層で十分に捕集した後、中性へと調整された髓層内では、プロトセトラール酸が2段目の吸着体として、アルカリ金属イオンと強く錯体形成可能なことが分かります。これらの結果から、地衣類は各層において異なる代謝物を分泌させていますが、この戦略を取ることで、効果的にアルカリ金属イオンを捕集できることが分かります。地衣類は長い進化の過程で、生体にとって必要なアルカリ金属イオンを効率的に捕集するための前記の戦略を獲得したのではないかと考えられます。地衣類にとって、外界からやってくるアルカリ金属イオンを含む必要な栄養分は極めて貴重であり、生体活動に利用するには、効率的にアルカリ金属イオンを捕集する機構が必要だったと考えられます。この機構が働けば、地衣類は、外界からやってきた放射性

Csも効率的に捕集した上、一定期間、保持できると考えられます。以上、地衣類がなぜ、放射性Csを長期に保持するのかという謎に対し、筆者らは、1つの仮説を用意できたと考えています⁴⁾。

4 まとめ

本研究により、地衣類は産生する代謝物を活用することで、Csを含むアルカリ金属イオンと錯体を形成し、体内で安定に保持できることが分かりました。しかも、異なる層毎に適切な代謝物を分泌することで、捕集能力を最大としている可能性も示唆されました。地衣類は、外界からもたらされる貴重なアルカリ金属イオンを捕集し利用するため、このような能力を獲得したとも考えられます。今後は、生体試料での観察や実験により、この結果が検証されることを私たちは期待しています。以上、生態系内での放射性物質の動態を解明し、放射線による健康影響を研究する分野では、生物の放射性物質の保持

機構解明が重要と考えられてきましたが、地衣類での理解の進展は、その歩みを進めるための重要な一歩になると考えられます。

参考文献

- 1) Y. Ohmura, *et al.*, *J. Env. Rad.*, **141**, 38-43 (2015) ; T. Dohi, *et al.*, *J. Env. Rad.*, **146**, 125-133 (2015)
- 2) J. Anderson, *et al.*, *J. Env. Rad.*, **243**, 106797 (2022)
- 3) A. Abas, *Ecol. Indic.*, **121**, 107197 (2021)
- 4) H. Suno, *et al.*, *Sci. Rep.*, **11**, 1-13 (2021)
- 5) Y. Ota, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **648**, 119-123 (2016)
- 6) H. Suno, M. Machida, *Chem. Phys. Lett.*, **730**, 26-31 (2019)
- 7) H. Suno, M. Machida, *ACS Food Sci. Technol.*, **1**, 1381-1391 (2021)

(*¹(国研)日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター, *²(国研)日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 廃炉環境国際共同研究センター, *³(独)国立科学博物館 植物研究部 菌類・藻類研究グループ)