

## ニトロゲナーゼが次世代農業の救世主？

笠井 拓哉

現代の農業は爆発的に増加する地球人口を支えるため、化学合成窒素肥料を使用して高い生産性を確保しているが、その窒素肥料の大部分はハーバー・ボッシュ法によって工業的に合成されたアンモニアから生産されている。ハーバー・ボッシュ法は20世紀初頭に開発された工業的窒素固定法であり、現在までの人間社会の発展を支えた技術といっても過言ではない。一方で、本手法による窒素固定反応には多大なエネルギー(500 °C, 200 MPa)を必要とする。これらのエネルギーは化石燃料などを利用して生産・供給されるが、それに伴って地球温暖化の原因物質である二酸化炭素が排出される。これは、環境負荷の少ない持続的省エネルギー型社会を築いていくうえで大きな課題であり、ハーバー・ボッシュ法に代わる次世代型の窒素固定化技術の開発が急務である。その技術の一つとして、窒素固定反応を触媒する酵素(ニトロゲナーゼ)を利用した生物学的窒素固定技術が注目されている。

ニトロゲナーゼとは、標準条件下で大気中の窒素からアンモニアへの還元反応を触媒する酵素であり、酸素感受性であるため、生物学的窒素固定反応は嫌気条件で行われる。本酵素は*Azotobacter*属細菌や*Rhizobium*属細菌(根粒菌)などの窒素固定微生物が有している。

ニトロゲナーゼは複合体として機能し、その構造は4Fe-4Sクラスターと二つのATP結合領域を含むニトロゲナーゼ還元酵素と、電子伝達を担うP-クラスターと活性中心に金属元素(モリブデン、バナジウムまたは鉄)を含むニトロゲナーゼ2量体から成る(図1)<sup>1)</sup>。フェレドキシンやフラボドキシンによって還元されたニトロゲナーゼ還元酵素は、ニトロゲナーゼと結合し、1分子の電子をニトロゲナーゼへ伝達する。その後、2分子のATPの加水分解により、ニトロゲナーゼとニトロゲナーゼ還元酵素が乖離する。このサイクルを繰り返して、ニトロゲナーゼは窒素固定反応に必要な還元力(8分子の電子)を獲得する。この時、16分子ものATPを失う<sup>1)</sup>。このように、生物学的窒素固定

もまた多くのエネルギーを必要とする。一方で、ニトロゲナーゼのような酸化還元反応の触媒を担う酵素の活性を電気化学的に制御する技術が報告されている<sup>2)</sup>。このような電気化学システムを応用することによって、電気化学的にニトロゲナーゼへ還元力(電子)を供給し、窒素固定反応が促進されることが期待され、研究が進められている。

Miltonらは、*Azotobacter*属細菌由来のニトロゲナーゼを電極表面に固定化させることで、ニトロゲナーゼへの電子供給を可能とし、電極からの伝達した還元力を使用してアジ化物( $N_3^-$ )と亜硝酸( $NO_2^-$ )がアンモニアへ還元されることを報告している<sup>3)</sup>。電極からニトロゲナーゼへの電子伝達には、コバルトセンを電子メディエーターとして使用するため、ニトロゲナーゼ還元酵素およびニトロゲナーゼへの電子伝達の際に必要であるATPが不要となるメリットがある。しかし、酵素の安定性という弱点も理解し、克服しなければならない。

一方で、窒素固定微生物へ電子伝達を行い窒素固定の促進を行う研究も報告されている。Ortiz-Medinaらは電気化学培養システムにおいて微生物による窒素固定が電極電位依存的に活性化したことを示している<sup>4)</sup>。電気化学培養システムを用いた窒素固定微生物の培養を行うことにより、微生物の増殖に伴い酵素が生産されるメリットがある一方で、微生物を使用しているため、本システムによる窒素固定の正確な活性化機構が不明である。さらに、窒素固定活性は合成した窒素化合物によるフィードバック阻害によって厳密に制御されているため、そのフィードバック阻害の制御も課題となる。

このようなニトロゲナーゼ活性の電気化学的制御による窒素固定化技術の開発が進んでいる。ハーバー・ボッシュ法に代わる工業的な窒素固定化技術は未だ確立されていないが、ここで紹介したようにニトロゲナーゼや電気化学システムを利用した生物学的窒素固定の制御技術に関する基礎的な知見・技術が固まりつつあり、今後の発展が期待される。

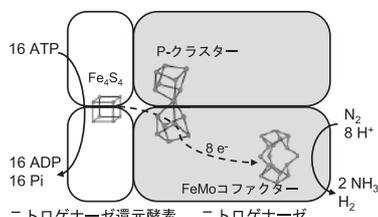


図1. ニトロゲナーゼの複合体構造

- 1) Seefeldt, L. C. *et al.*: *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **47**, 54 (2018).
- 2) 辻村清也, 加納健司: GS Yuasa Technical Report, **5(2)**, 1 (2008).
- 3) Milton, R. D. *et al.*: *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2550 (2016).
- 4) Ortiz-Medina, J. F. *et al.*: *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 3511 (2019).