

同時発表：
筑波研究学園都市記者会（レク）
文部科学記者会（資料配布）
科学記者会（資料配布）
宮城県政記者クラブ（資料配布）



平成 23 年 9 月 27 日

国立大学法人東北大学大学院理学研究科

独立行政法人 物質・材料研究機構

生命の起源：『化学進化』は海底地下でおこった！ —高温高压条件下におけるアミノ酸のペプチド化を解明—

国立大学法人東北大学大学院理学研究科の大竹 翼助教・掛川 武教授らは独立行政法人 物質・材料研究機構の谷口 尚グループリーダー・中沢 弘基名誉フェローらと共同で、高温高压条件下でのアミノ酸の重合実験をおこない、タンパク質の元となるペプチドが単純なアミノ酸（グリシン、アラニン）から作り出されることを明らかにしました。

これまで、生命の起源を探る有機物合成実験によってアミノ酸など単純な有機物の生成機構は少しずつ解明されてきましたが、それらが原始地球の環境の中でさらに進化する過程はほとんど未解明でした。今回の実験では、より複雑な高分子の生成に成功し、より高压で、より高濃度のアンモニアが存在することがアミノ酸やペプチドの安定性に重要であることを明らかにしました。

これは、タンパク質の元となる物質の生成が原始地球の海底地下で起きていたことを示唆しています。つまり初期地球に海が出現した後、海底地下に単純な有機物が濃集し、海底堆積物が圧密・脱水される過程でより複雑な有機物へと“進化”したとする説を支持しています。

本研究成果は、米国学術誌 *Astrobiology* のオンライン版で近日中に公開される予定です。

【研究の背景】

生命は複雑に高分子化された有機物で構成されている。単純な有機物が重合することによって複雑化し、生命の構成要素により近い高分子有機物が生成される「化学進化」という概念が一般的に考えられている。これまでの研究において初期地球環境や宇宙環境を模擬した有機物合成実験では、アミノ酸などの単純な有機物のみが生成されてきた^{(1), (2), (3)}。したがって、このような「化学進化」の場が初期地球のどこで起こったのかは未だ明らかになっていない。

生命活動には水が必要不可欠であることから、一般には、有機化合物は海水中で高分子に進化したと考えられてきた。また、アミノ酸の重合反応は吸熱反応であることから、高温条

件下で反応が促進されるため、海底熱水系が化学進化および生命誕生の場として適当な環境であるとして注目されてきた。しかし、高温の海水条件ではアミノ酸の分解も速やかに起こる。雷によるアミノ酸生成説で著名なミラーら (1998) (4)も、アミノ酸は 200°C 以上では数時間のうちに分解してしまうため、海底熱水系において生命が誕生したとは考えにくいと主張している。

一方、本研究グループの 1 人である中沢は、生命起源の地球史的考察から、海洋堆積物に吸着したアミノ酸などの有機化合物がその後の続成・変成環境の加圧・加熱によって脱水重合し、生命誕生に必要なより複雑な有機物へと進化したであろうとする“海底地下での分子進化説”を提案していた(5)(6)。同説に基づいた先行研究(7)では、グリシン粉末を加圧・加熱(100 MPa, 150°C、8 日間)して 10 量体のペプチド合成に成功したが、その一般性や圧力がアミノ酸の重合反応や安定性に影響を与える要因については未だ解明されていなかった。

- (1) Miller, S.L. (1953) A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science* 117: 528-529.
- (2) Marshall, W.L. (1994) Hydrothermal synthesis of amino acids. *Geochim Cosmochim Acta* 58: 2099-2106.
- (3) Furukawa, Y., Sekine, T., Oba, M., Kakegawa, T., and Nakazawa, H. (2009) Biomolecule formation by oceanic impacts on early Earth. *Nat Geosci* 2: 62-66.
- (4) Miller, S.L., and Bada, J.L. (1988) Submarine hot springs and the origin of life. *Nature* 334: 609-611.
- (5) 中沢弘基、山田裕久、橋爪秀夫「初期地球プレートテクトニクスに同期した化学進化」*Viva Origino* 21, 213-222 (1993)
- (6) 「生命の起源・地球が書いたシナリオ」 中沢弘基著、新日本出版社 (2006)
- (7) Ohara, S, Kakegawa, T. and Nakazawa, H., (2007) Pressure effects on the abiotic polymerization of glycine. *Orig. Life Evol. Biosph.* 37, 215-223.

【今回の研究成果】

本研究は、「海洋堆積物が圧密・脱水によって固結し、地層となる」過程である続成・変成作用を模擬し、幅広い温度 (180–400°C)・圧力 (1–5.5 GPa) 条件下でアミノ酸の安定性および重合反応の詳細を実験的に調べたものである。これらの温度・圧力条件は、天然で考えられる条件 (100–400°C, 0.2–1.5 GPa) と比較すると過剰であるが、地質学的時間スケールと比較して限られた時間内の室内実験において温度・圧力の効果を調べるために必要であった。高温高压実験には、物質・材料研究機構のベルト型プレス装置を用い、約 150 mg のアミノ酸粉末 (グリシンもしくはアラニン) を金カプセルに封入し、加圧後に昇温した。反応時間

は 1–24 時間であった。

実験生成物の分析は、主に東北大学で行い、水溶成分を液体クロマトグラフィー・質量分析計 (LC/MS) によって分析したところ、実験生成物にはグリシン、アラニン共に最大で 5 量体までのペプチドが含まれている事が明らかになった。特に、アラニンが触媒を用いずに単量体から 5 量体まで重合した例はこれまでにない。同じ温度条件では、グリシン、アラニン共に、より高圧下ではより長時間存在し、生成したペプチドの量もより高圧下で多くなることが明らかになった。これらの事より、出発物質であるアミノ酸の安定性およびペプチドの生成にとって圧力が重要である事が分かる。

また、実験生成物の元素分析及び赤外分光分析の結果より、アミノ酸やペプチドの熱分解時には、脱アミノ基反応と脱カルボキシル基反応の両方が起こっていることが示唆された。アミノ基とカルボキシル基はペプチド結合に重要な二つの官能基であり、高圧下におけるこれらの安定性がアミノ酸及びペプチドの安定性に寄与していると考えられる。出発物質と実験生成物の炭素及び窒素の安定同位体比測定より、脱カルボキシル基反応が不可逆的に起こっているのに対し、脱アミノ基反応は可逆的に起こっている可能性が考えられる。脱アミノ基反応が可逆的である場合には、環境中にアンモニアがあれば、アミノ酸およびペプチドがより安定して、より大きなペプチドやタンパク質が生成し得ることを示唆している。

本研究成果は、単純な有機分子の安定性と重合反応において、圧力が重要な要因となることを示し、有機物の「化学進化」が海底地下でおこった事を示唆するものである。また、高圧下におけるアミノ酸の安定性には周囲のアンモニア濃度が重要である事が示唆されたが、初期地球においては、隕石衝突や海底熱水からの高いアンモニアのフラックスによって、海水および海底堆積物中でも高濃度のアンモニアが期待される。したがって、高アンモニア濃度の海洋や海洋堆積物中にアミノ酸が安定に存在し、海洋堆積物が積層して圧密脱水する過程で、単純な有機分子が脱水重合して生命の誕生に必要な高分子さらには巨大分子になったと推定される。

【波及効果と今後の展開】

我々の「生命の起源」の謎へのアプローチは、海洋堆積物の続成・変成作用など地球のダイナミックな活動を考えることであり、その結果、単純な有機化合物がどのような機構で複雑な有機分子になったかという問題に大きく迫ることができた。次はそれらの巨大分子が、どこで、どのように遺伝や代謝機能を獲得したか？など生命の発生の最終段階の謎を解かねばならない。このような問題も生物・化学的な視点に加えて、地球科学的視点や研究が不可欠であると考えられる。

掲載論文: Stability of amino acids and their oligomerization under high-pressure

conditions: implications for prebiotic chemistry

著 者: Otake, T.¹⁾, Taniguchi, T.²⁾, Furukawa, Y.¹⁾, Kawamura, F.²⁾, Nakazawa, H.²⁾, and
Kakegawa, T.¹⁾

投 稿 誌: Astrobiology, 巻号、ページ数未定

<用語解説>

- 1) アミノ酸：分子内アミノ基 (-NH₂) とカルボキシル基 (-COOH) の両者を持つ化合物の総称。
- 2) グリシン: タンパク質を構成するアミノ酸(20種)のうち最も簡単な分子。NH₂CH₂COOH。
- 3) アラニン：タンパク質を構成するアミノ酸 (20 種) のうちグリシンの次に小さなアミノ酸。NH₂CH(CH₃)COOH。
- 4) ペプチド：アミノ酸のアミノ基とカルボキシル基が結合し、重合したもの。
- 5) 重合：1種類の分子が2個以上結合して、分子量の大きな新たな分子を生成すること。
- 6) 続成作用：定着した堆積物が、物理・化学的作用を受けて固結し、より固い地層（岩石）に変化していく現象。
- 7) 変成作用：堆積岩や火成岩が、形成時とは異なった温度・圧力その他の条件のもとで、鉱物組成や組織が変化する現象。
- 8) 液体クロマトグラフィー・質量分析計：液体に溶解した複数の分子を分離する機能を有するクロマトグラフィーと分子量を測定する質量分析器が連結された装置。
- 9) 赤外分光分析：赤外線吸収スペクトルから原子の結合状態や分子構造に関する情報を得ることができる。
- 10) 同位体：原子番号が等しく、質量数が異なる原子。同じ元素であるため同じ化学反応をおこすが、質量が異なるため反応速度が異なる。そのため、同位体比を質量分析計で測定することによって反応プロセスを明らかにすることができる。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立大学法人東北大学大学院理学研究科

地学専攻教授 掛川 武

E-mail: kakegawa@m.tohoku.ac.jp TEL: 022-795-6660

地学専攻助教 大竹 翼

E-mail: totake@m.tohoku.ac.jp, tsubasa283otake@gmail.com TEL: 022-795-3453

独立行政法人 物質・材料研究機構

先端的共通技術部門 先端材料プロセスユニット 超高压グループ

グループリーダー 谷口 尚

E-mail: TANIGUCHI.Takashi@nims.go.jp TEL: 029-860-4413

名誉フェロー 中沢 弘基

E-mail: NAKAZAWA.Hiromoto@nims.go.jp TEL: 029-860-4302

(報道担当)

国立大学法人東北大学大学院理学研究科 広報室

Tel : 022-795-6708 sci-koho@mail.sci.tohoku.ac.jp

独立行政法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室

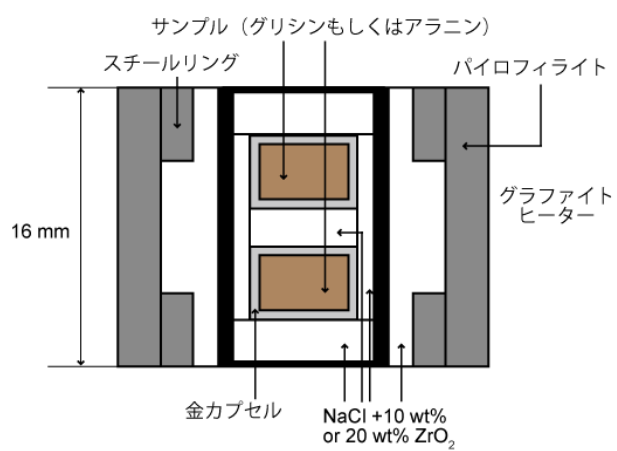
Tel : 029-859-2026 pr@nims.go.jp

実験装置



2000t ベルト型高温高圧プレス装置

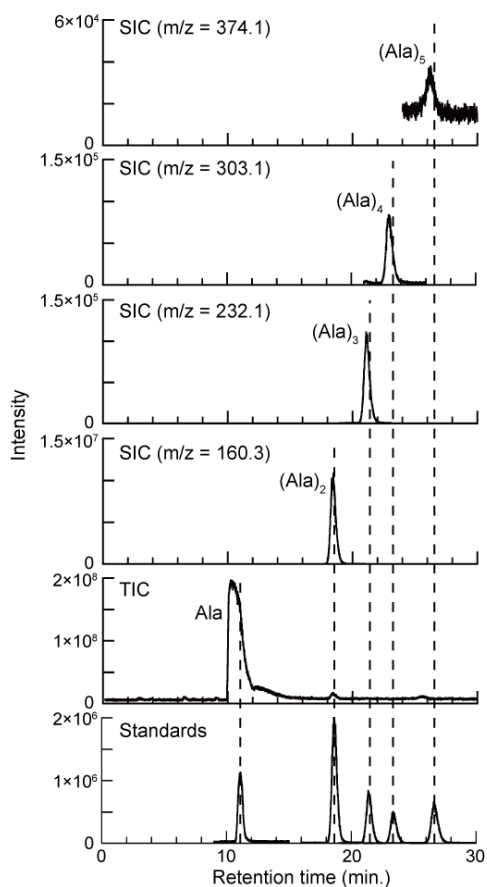
試料セル構成



実験条件

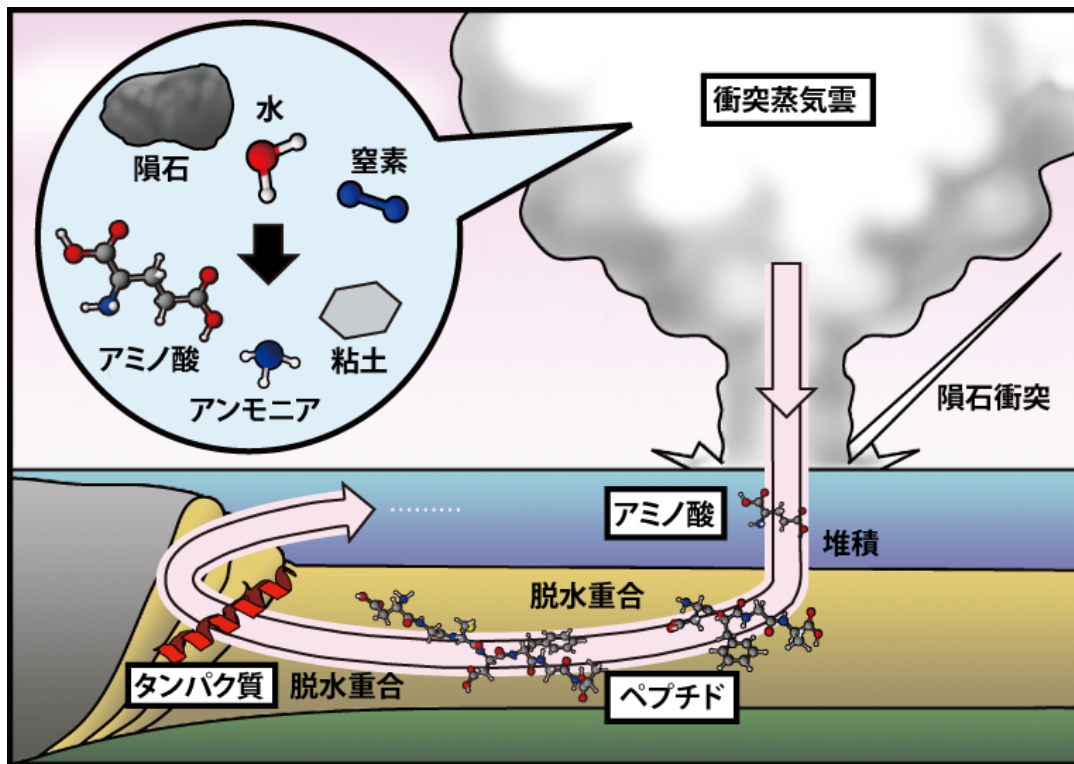
出発物質：アミノ酸粉末
(グリシンもしくはアラニン)
温度：180, 250, 300, 400°C
圧力：1, 2.5, 5.5GPa
反応時間：1, 2, 6, 12, 24 時間

実験生成物の LC-MS 分析結果 (ペプチド)



解説：実験生成物を水溶液に溶解させたものを液体クロマトグラフィー・質量分析計で分析を行い、出発物質であるアラニンが2量体から5量体まで重合していることが明らかになった。上から1段目から4段目までは、それぞれ5量体から2量体の質量に対応するピークであり、最下段の既知の標準物質と比較して同じ時間に検出されたことから、目的のペプチドである事が分かる。

本研究で実証した複雑有機物生成仮説



注：隕石衝突によるアンモニア生成および有機物生成はそれぞれ Nakazawa *et al.* (2005, *Earth and Planetary Science Letters*, 235, 356-360) および Furukawa *et al.* (2009, *Nature Geoscience*, 2, 62-66) による。