

06

海底熱水の多様性と SIPF 反応速度

Diversity of deep sea hydrothermal chemistry and
Salt-induced peptide formation (SIPF) reaction rates

○坂田 霞, 薮田 ひかる, 近藤 忠 (阪大理)

Kasumi Sakata, Hikaru Yabuta and Tadashi Kondo

(Department of Earth and Space Science, Osaka University)

【序論】典型的な現在の海底熱水噴出孔は、重金属に富み、酸性 (pH ~2), 高温 (<400°C) の熱水を噴出する[1]. 一方で近年, カンラン岩の蛇紋岩化で発生する塩基性 (pH = 9-11) の流体が噴出するロストシティー熱水 (<90 °C) 地域や南チャモロ海山低温湧水 (4-10 °C) 系が発見された[2, 3]. これらに基づけば, 初期地球の海底熱水環境もまた多様な化学組成 (pH, 温度, 金属イオン) を呈し, それぞれの環境で異なる化学進化が起こっていた可能性が考えられる. 本研究では, Salt-induced peptide formation (SIPF)[4]に着目し, 様々な pH 条件下で種々の金属イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) をそれぞれ含む場合のグリシルグリシン (GlyGly), グリシルグリシルグリシン (GlyGlyGly) およびジケトピペラジン (DKP) の生成・分解速度定数 (k_n) を決定した.

【実験】100 mM Gly 水溶液, および金属イオン濃度が 5 mM になるよう CaCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 をそれぞれ加えた 100 mM Gly 水溶液を調製した. 各水溶液の pH を酸性 (pH = 2.2 - 2.3), 中性 (pH = 4.5 - 6.0), 塩基性 (pH = 9.8 - 9.9) に調製した. 各試料溶液 (0.5ml) をパイレックス試験管に入れ, アルゴン置換, 脱気封管し, 140°C で 1~74 日間加熱した. 加熱後の水溶液を希釈後, 100 μ l を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した. 本研究では, $2\text{Gly} \rightarrow \text{GlyGly}$ (k_1), $\text{GlyGly} \rightarrow 2\text{Gly}$ (k_{-1}), $\text{GlyGly} \rightarrow \text{DKP}$ (k_2), $\text{DKP} \rightarrow \text{GlyGly}$ (k_{-2}), $\text{Gly} + \text{GlyGly} \rightarrow \text{GlyGlyGly}$ (k_3), $\text{GlyGlyGly} \rightarrow \text{Gly} + \text{GlyGly}$ (k_{-3}) の反応速度式を用いた. Gly, GlyGly, DKP, GlyGlyGly の濃度の経時変化に, 上記 6 つを組み合わせた反応速度式で最小自乗フィッティングを行い, 各反応速度定数を求めた.

【結果と考察】GlyGly の生成濃度は, 金属イオンを含まない場合と比べ, 塩基性下で Cu^{2+} を, 中性下で Fe^{2+} を含む場合で増加したが, 他の条件下では減少した. DKP の生成濃度は, 酸性下では Fe^{2+} を含む場合は同程度であったが, 他の金属イオンでは増加し, 中性, 塩基性では全ての金属イオンで減少した. Cu^{2+} を含む水溶液でのみ GlyGlyGly が生成し, 塩基性で最も高い濃度を示した. 反応速度は, Ca^{2+} と Mg^{2+} では, 塩基性下での k_2 を除く全ての反応速度が減少した. Zn^{2+} では, 酸性, 中性下で全ての反応速度が減少し, 塩基性下では k_2 を除く反応速度が増加した. Cu^{2+} では, 酸性下で k_1, k_{-1} が増加, k_2, k_{-2} が減少し, 塩基性下で k_2 を除く反応速度が増加した. Mn^{2+} と Fe^{2+} では酸性, 中性下で k_1 が増加し, 他の反応速度は減少した. これらの結果は, 錯体を形成しにくい Ca^{2+} , Mg^{2+} と Zn^{2+} , 平面構造の錯体を形成する Cu^{2+} , 八面体構造の錯体を形成する Fe^{2+} , Mn^{2+} , の場合で特徴付けられ, Gly, GlyGly と金属イオンの錯体の立体構造の違いが, 生成物の収量と反応速度に影響を与えられとされる. 塩基性で Cu^{2+} が, 中性で Fe^{2+} がペプチド結合の形成を促進する可能性が考えられる.

【参考文献】 [1] Tivey (2007) *Oceanography* 20, 50-65. [2] Kelley et al. (2005) *Science* 307, 1428-1434. [3] Hulme et al. (2010) *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11, 2009GC002674. [4] Eder and Rode (1994) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1125-1130.