

博士論文要録

宇宙及び惑星極限環境下での有機物質進化とアミノ酸
立体化学に関する研究

高野 淑 識

学位授与：横浜国立大学（2003年3月25日）

本研究の目的は、宇宙及び惑星環境下で生命誕生に必要な不可欠な絶対条件こそが生体光学活性の発現であり、地球内外の生命圏フロンティアを探る上でかぎとなる化学的特徴も分子不斉であることに着目し、アミノ酸立体化学の「進化、変遷、分布」を系統的に実証することである。種々の分析化学的手法を用いて、「過去—現在—未来」という時間軸と「地球外—地球表層—地球内部」という空間軸を総合的にとらえた。そして、有機地球化学と有機宇宙化学の観点から生命の起源へと議論を構築し、アミノ酸立体化学の統一シナリオを構築した。

本論文は、全8章から構成される。

第1章では、「有機宇宙化学と化学進化」について概観した。物質と生命を分ける決定的な境界がアミノ酸の立体化学であることに着目した。そこで宇宙物質及び地球物質の化学的解析と種々の室内模擬実験から得られた知見を基に地球圏内/地球圏外の化学進化をレビューし、自然界の対称性、生体分子の持つ光学活性、対称性を破る不斉の起源について系統的に考察した。

第2章では、「模擬星間塵環境下での有機物生成とその特徴」について調べた。室内模擬実験として、種々の照射実験（陽子線、 γ 線、紫外線）を行い、一次生成物としてのアミノ酸前駆体、物質相の違いによる有機物生成のエネルギー効率を見いだした。 γ 線照射、紫外線照射では、固相（77K）、液相（293K）、気相（353K）においてグリシンのG値（生成分子数/100 eV）が、 10^{-2} オーダーを示した。また、炭素数2のグリシンが最も収率が良く、炭素数3のアラニン、炭素数4の α -アミノ酪酸と炭素数が大きくなるにつれて生成量は、指数関数的に減少した。実験生成物は、酸加水分解することによりアミノ酸としてクロマトグラフ上で出現することから、一次生成物はアミノ酸そのものではなく、アミノ酸前駆体であると考えられる。ここで、生成したアミノ酸の立体的特徴は、D-体:L-体 = 50:50のラセミ体である。

第3章では、「アミノ酸前駆体と絶対不斉合成」について調べた。シンクロトロン放射光を用いたアミノ酸の絶対不斉合成プロセスについて検証を行った。ここでは、アミ

ノ酸及び有機物に吸収されやすい紫外線領域の連続円偏光を用いた。第2章での模擬星間塵型気体組成（CO: 350 torr, NH₃: 350 torr, H₂O: 20 torr）に陽子線照射した星間塵型複雑有機物中のアミノ酸前駆体へ円偏光照射を行った。左右それぞれの円偏光にさらして、改善された新規のグラジエント条件で逆相高速液体クロマトグラフィーによりエナンチオ過剰率（%D-%L）を調べた。各々の円偏光照射実験で統計的に有意な正（+0.44%）と負（-0.65%）のエナンチオ過剰が得られ、世界で初めてアミノ酸前駆体の絶対不斉合成を達成した。また、その複雑有機物の分子量分布は、ゲル透過カラムクロマトグラフィーで推定したところ数百～3000程度であり、シンクロトロン放射光での照射前後でその分子量分布に変化は見られなかった。既知の不斉分解反応プロセスとは本質的に異なる実験結果を得た。

第4章では、「生体有機物の光変成作用と安定性」について調べた。エネルギー源として、最も透過力の強い γ 線と透過力の弱い紫外線を用いた。代表的な有機物として、遊離アミノ酸とタンパク質を用い、両者の安定性について調べたところ、遊離アミノ酸よりも結合アミノ酸のほうが、 γ 線及び紫外線照射下で圧倒的に安定であること（例えば：セリンで10.6倍、トレオニンで9.0倍）が示された。星間に存在する有機物は、遊離態では紫外線や放射線に対して脆弱であることから、結合態の複雑有機物として存在する可能性が高いことを結論付けた。

第5章では、「有機地球化学と続成作用」についてまとめた。まず、現世の地球物質中（半永久凍土層）のアミノ酸、アミノ糖、酵素活性、酵素活性などの生物指標化合物と全菌数密度との相関関係と放射性炭素年代測定による時間変動の関係を明らかにした。約2200年を境界にして、アミノ酸のラセミ化反応速度定数と各々の分解速度定数に急激な変化が現れることが分かった。つまり、易分解性有機物（labile）、準難分解性有機物（semi-labile）、難分解性有機物（refractory）へと続成変化する有機物の遷移状態の出現を明らかにした。地球物質中のアミノ酸の初期続成作用とラセミ化反応速度論について解析し、放射性炭素年代測定により陸上堆積物からアスパラギン酸、グルタミン酸等の反応速度定数（ k_{ASP} , k_{GLU} ）の算出に成功した。

第6章では、陸上熱水系深部（北海道豊羽鉦山熱水系：地下深度550 m）における地下生命圏の検証を行った。熱

現連絡先の機関 独立行政法人産業技術総合研究所地質情報研究部門：305-8567 茨城県つくば市東1-1-1中央第7事業所

学会受付 2004年8月24日

水試料と岩石試料について、全加水分解アミノ酸量、アミノ酸の光学異性比から地下熱水系の微生物由来と考えられるアミノ酸の傾向が得られた。同一の熱水試料からは、新規の嫌気性好熱性微生物の単離報告もあり、生物起源の溶存有機物と符合する結果を得た。

第7章では、深海底熱水系掘削試料（太平洋伊豆小笠原弧水曜海山海底熱水系：APSK 01～10までの10サイト）の有機物からみた地下生命圏の分布を探った。石英安山岩質の海底カルデラの熱分布は、4～308℃の範囲である。全有機炭素量と全加水分解アミノ酸量の深度分布は正の相関が見られた。アミノ酸の光学異性体比（D/L）や非タンパク性アミノ酸のモル分率（ β -アラニンや γ -アミノ酪酸）は極めて小さく、現場での盛んな微生物活動を示唆する。このことは、掘削孔にケーシングパイプを入れて作製した人工チムニーの熱水試料から 10^{-4} ～ 10^{-5} cell/ml-siteの全菌数を示したことやホスファターゼ酵素活性の分布と調和的であり、海底表層とは独立した新しい海底熱水系地下生命圏の存在を明らかにした。

第8章では、本研究の総括と意義を述べた。

公表論文

- 1) Y. Takano, K. Ushio, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi, J. Takahashi, T. Saito: *Anal. Sci.*, **17**

(Suppl.), i1635 (2001).

- 2) Y. Takano, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi: *Chem. Lett.*, **10**, 986 (2002).
- 3) Y. Takano, R. Sato, T. Kaneko, K. Kobayashi, K. Marumo: *Org. Geochem.*, **34**, 1491 (2003).
- 4) Y. Takano, K. Ushio, T. Kaneko, K. Kobayashi, H. Hashimoto: *Chem. Lett.*, **32**, 612 (2003).
- 5) 工藤潤也, 高野淑識, 金子竹男, 小林憲正: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 35 (2003).
- 6) Y. Takano, T. Horiuchi, K. Kobayashi, T. Urabe, K. Marumo: *Chem. Lett.*, **32**, 970 (2003).
- 7) Y. Takano, K. Kobayashi, T. Yamanaka, K. Marumo, T. Urabe: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **219**, 147 (2004).
- 8) Y. Takano, J. Kudo, T. Kaneko, K. Kobayashi, K. Marumo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1029 (2004).
- 9) K. Kobayashi, Y. Takano, T. Kaneko, H. Hashimoto, T. Saito: *Adv. Space Res.*, **33**, 1277 (2004).
- 10) Y. Takano, J. Kudo, K. Takeo, K. Kobayashi, Y. Kawasaki, Y. Ishikawa: *Geochem. J.*, **38**, 153 (2004).
- 11) Y. Takano, T. Kaneko, K. Kobayashi, D. Hiroishi, H. Ikeda, K. Marumo: *Earth Planets Space*, **56**, 669 (2004).
- 12) Y. Takano, A. Ohashi, T. Kaneko, K. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1410 (2004).

☆

Digest of Doctoral Dissertation

Studies of the Organic Chemical Evolution and Stereo Chemistry of Amino Acids in Cosmic and Planetary Extreme Environments

Yoshinori TAKANO

Institute of Geology and Geoinformation (IGG), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), AIST Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567
(Awarded by Yokohama National University dated March 25, 2003)

Stereo chemical verifications of amino acids regarding organic cosmochemical and geochemical approaches were systematically performed. Representative results are as follows. At first, endo- and exogenous abiotic formations of bio-organic compounds were investigated. Among these, we clarified that the primary irradiation products were not free amino acid analogs, but were amino acid precursors having high molecular weight; both proteinous and non-proteinous amino acids were detected after acid-hydrolysis. Secondly, the emergence of an enantiomeric excess of chiral amino acids in meteorite was experimentally verified. The synthesized complex organics containing amino acid precursors from simple gas mixtures were irradiated with right (R-) or left (L-) continuous ultraviolet circularly polarized light (UV-CPL) obtained from synchrotron radiation (SR). Then, R-CPL preferentially photosynthesized D-alanine, and L-CPL yielded more L-alanine. Statistically significant enantiomeric excesses (%D-%L) of +0.44% and -0.65% were obtained by R-CPL and L-CPL, respectively. Thirdly, geological samples in terrestrial extreme environments, such as a semi-permafrost environment, subterranean hydrothermal systems, and deep-sea hydrothermal systems, were analyzed in terms of the concentration of amino acids, the chiral ratio and the enzymatic activities to search for new biospheres. The present findings are therefore strong evidence that those frontiers are previously unknown extreme environment biospheres extending the planetary habitable zone.

(Received August 24, 2004)

Keywords : organic geochemistry; organic cosmochemistry; biosphere; chirality.