

令和元年6月10日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13906

研究課題名(和文) アルカリ熱水噴出孔が生み出す非平衡を利用し、アミノ酸の重合化を駆動する

研究課題名(英文) Amino acid synthesis and polymerization in early ocean alkaline hydrothermal systems

研究代表者

北台 紀夫 (Norio, Kitadai)

東京工業大学・地球生命研究所・研究員

研究者番号：80625723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：深海アルカリ熱水噴出孔環境は地球、そして宇宙における生命の起源に最も適した場として注目されている。噴出孔の内側と外側の間には温度・pH・酸化還元電位の大きなギャップが定常的に存在しており、このような非平衡な状況は、海水中の無機物(二酸化炭素など)から有機化合物が生じ、さらに高分化して生命システムの発生へと至る一連の化学プロセスを駆動した可能性がある。本研究では特にアミノ酸の生成・重合プロセスに焦点を当て、室内模擬実験と熱力学計算からこの仮説の実現性について検証を行った。生命の化学進化に適した熱水系を推定する上で重要な実験・理論データを得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生命起源を巡る議論は大変歴史が深く、古くは紀元前4世紀のアリストテレスによる「自然発生説」を一例として様々なアイデアが提唱されてきた。本研究では深海熱水噴出孔環境が生命誕生に果たした役割を室内実験・理論計算の両面から検証し、本環境が生命の構成分子(アミノ酸など)の生成や重合を促進するメカニズムや条件を評価した。得られた成果は、地球生命がどこでどのように生まれたのか、という根源的謎を解き明かす上で、大きな進展をもたらしたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Deep sea alkaline hydrothermal systems are among the most plausible environments for the origin of life on Earth, and probably so in Universe. Steep pH, temperature, and redox gaps between hydrothermal fluids and seawater generate huge and sustainable thermodynamic disequilibrium at the vent-seawater interface, where CO<sub>2</sub> fixation into organic molecules including building blocks of life, and subsequent condensation/polymerization of monomers into functional polymers may have occurred in the aid of catalytic and reductive minerals. Here, we examined this possibility by thermodynamic calculation and laboratory simulations particularly focusing on the amino acid synthesis and polymerization processes. Favorable environmental conditions for the chemical evolution of life in hydrothermal systems were discussed based on the obtained experimental and theoretical results.

研究分野：地球惑星科学

キーワード：生命の起源 アストロバイオロジー

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

深海アルカリ熱水噴出孔環境は地球、そして宇宙における生命の起源に最も適した場として注目されている (Martin et al. (2008) *Nature. Rev. Microbiol.* **6**, 805–814). 噴出孔の内側と外側の間には温度・pH・酸化還元電位の大きなギャップが定常的に存在しており、このような非平衡な状況は、海水中の無機物 (二酸化炭素, 硝酸, 亜硝酸など) から有機化合物が生じ、さらに高分化して生命システムの発生へと至る一連の化学プロセスを駆動した可能性がある (北台ほか (2016) *地球化学*, **50**, 155–176). この仮説を支持する先行研究例としては、今井 (連携研究者) らは 1999 年に、高温 (200–250 °C) と低温 (0 °C) の間を水溶液が循環するフローリアクターを作成し、この循環が生み出す温度の急激な変化がアミノ酸 (グリシン) の重合化を促進することを実証している (Imai et al. (1999) *Science* **283**, 831–833). この成果は水中ではアミノ酸の (脱水) 重合は起こりにくい、という常識を覆すものであり、多くの反響を呼んだ。一方、そのメカニズムは長年謎のままであった。

### 2. 研究の目的

本研究では熱水噴出孔環境で生じる温度・pH・酸化還元電位の非平衡が、無機物から有機化合物、そして高分子へと至る化学反応を促進するプロセスを室内模擬実験と熱力学計算から検証した。有機化合物としては特にアミノ酸に注目し、重合や生成に適した反応条件を探求すると共に、初期海洋底における実現可能性について考察を行った。

### 3. 研究の方法

まず、非平衡な状況を理解するための基礎情報として、平衡もしくはそれに向かう過程で見られるアミノ酸の反応挙動の理解を目的とした熱力学計算・室内実験を行った(下記 (1))(2)。

#### (1) 熱力学計算

アミノ酸の反応挙動についての熱力学計算に必要なパラメーターは、これまでの我々の取り組みにより整理が進められてきたが (Kitadai (2014) *J. Mol. Evol.* **78**, 171–187; Kitadai (2015) *Orig. Life. Evol. Biosph.* **45**, 377–409), ここでも数種のアミノ酸 ( $\beta$ -アラニン,  $\gamma$ -アミノ酪酸,  $\epsilon$ -アミノカプロン酸,  $\alpha$ -アミノ-n-ブチル酸: これらはタンパク質には利用されていないが生命の化学進化にはおそらく重要であった) について、地球科学で広く利用されている理論 (the revised Helgeson-Kirkham-Flowers equations of state; Shock et al. (1992) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 803–826) に基づき熱力学的性質を数値化した。得られた一連のデータセットを用いて、アミノ酸の生成・重合エネルギーや平衡に対する pH や温度、溶存無機イオンの効果を評価した。

#### (2) 室内実験

熱水噴出孔周辺を含む様々な環境で幅広く見られる酸化鉱物を対象に、アミノ酸の重合化への熱力学的・速度論的效果を評価した。鉱物表面の効果を際立たせるために乾燥条件下で行った実験では、グリシンを種々の鉱物 (非晶質シリカ, 石英, ヘマタイト, マグネタイト,  $\gamma$ -アルミナ,  $\beta$ -アルミナ, フォルステライト, アナターゼ, ルチル) と混合し、乾燥後の粉末を 80 °C で最大 10 日間維持する実験を行った。また、水中における鉱物の影響は、リシンと非晶質シリカのペアを事例として調査した。様々な pH・イオン強度・リシン/非晶質シリカ比の下で吸着実験を行い、得られた吸着定数から、非晶質シリカによって増幅されるリシンペプチド (2 量体) の平衡濃度を計算した。

近年、沖縄トラフ深海熱水領域で行われた電気化学調査から、噴出孔周囲に幅広く分布する電流の存在が確認された (Yamamoto et al. (2017) *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 5725–5728)。この熱水系で生じる発電現象 (熱水発電) は、海水中 CO<sub>2</sub> を非生物的に還元・固定し、生体分子 (アミノ酸など) を含む有機化合物が連続的に生成していくプロトメタボリズムを促進し、生命の発生を後押ししたかもしれない。この可能性を検証する以下の実験を行った。

#### (3) 電気化学実験

噴出孔環境に普遍的に見られる様々な硫化物 (Ag<sub>2</sub>S, CdS, CoS, CuS, FeS, MnS, MoS<sub>2</sub>, NiS, PbS, WS<sub>2</sub>, ZnS) を実験室で準備し、これらを触媒とした CO<sub>2</sub> の電気還元実験を行った (室温, 1 気圧, pH ~6)。硫化物は実験後に凍結乾燥し、X 線結晶構造解析を行うことで、負電位印加による酸化還元状態の変化を調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 熱力学計算

得られた非タンパク質アミノ酸の生成ギブスエネルギーを、同じ組成を持つタンパク質アミノ酸 (例えば  $\beta$ -アラニンとアラニンは同じ組成 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> を持つ) と比較したところ、中性付近の pH, 100 °C 以下では大きな差は見られなかったものの、酸性・アルカリ性条件では非タンパク質アミノ酸の方がより安定である、という結果が得られた (Kitadai (2016) *Orig. Life. Evol. Biosph.* **46**, 3–18)。この計算結果は、生成に係るエネルギーは、アミノ酸からタンパク

質が生じる際に決定的な要因にはならなかったことを意味している。

また、アミノ酸（特にグリシン）の重合平衡に対する pH や温度、溶存無機イオンの影響を調べた熱力学計算では、重金属イオン（例えば  $\text{Cu}^{2+}$ ）はアミノ酸と安定な錯体を作ることによって重合化を阻害し、その効果は特に中性～アルカリ性で大きいことが見出された。このことは溶存金属イオンが豊富に存在する水質条件は生命の化学進化に不利である可能性を示している（Kitadai (2017) *Orig. Life Evol. Biosph.* **47**, 13–37）。

## （２） 室内実験

グリシンとチタン酸化物（アナターゼ・ルチル）を混合し乾燥加熱（80°C, 10 日間）した実験では、最大で 20% を超えるグリシンが 2–5 量体へと変化した（Kitadai et al. (2017) *Orig. Life Evol. Biosph.* **47**, 123–143）。一方、シリカ（非晶質シリカ・石英）は重合促進効果をほとんど示さなかった。アミノ酸の重合は  $\alpha$  炭素に結合したカルボキシル基とアミノ基とが脱水縮合することで起こり、カルボキシル基の求電子性、アミノ基の求核性がそれぞれ増大することで進行しやすくなる。グリシンはチタン酸化物表面に、カルボキシル基を介して吸着し、炭素原子の電子がチタン原子へとわずかに引き抜かれることが知られている。一方、アミノ基はプロトンが解離し中性化する傾向にある。このような形態はペプチド化に適している。一方、吸着媒体がシリカの場合、グリシンはアミノ基を介して表面と結合するなど、重合に有利な状態を取れない。このように、グリシンの重合反応性と鉱物への吸着形態との関係性を明らかにすることができた。

ペプチド化を考える上でもう一つ注目すべき点は、重合体（ポリマー）は単体（モノマー）よりも鉱物により強く吸着する、という一般的な傾向である。このため鉱物表面では重合体により安定に存在でき、単体に対する量比が増大することとなる。リシンと非晶質シリカのペアを対象とした熱力学的な評価では、まず、吸着平衡定数を実験から決定した（Kitadai et al. (2018) *Orig. Life Evol. Biosph.* **48**, 23–34）。この値と、水中でのリシンやリシン 2 量体の熱力学パラメーターと組み合わせることで、弱アルカリ性（pH 9）、低イオン強度（1 mM NaCl）の条件で、2 量体濃度の最大 50 倍程度の増加が予想された。一方、中性以下の pH、高イオン強度では、促進効果はほとんど見込まれなかった。このような水質条件への大きな依存性は、アミノ酸のペプチド化が初期地球のある特定の環境で起こった可能性を示している。

## （３） 電気化学実験

様々な硫化物を触媒とした  $\text{CO}_2$  の電気還元実験では、 $\text{Ag}_2\text{S}$  と  $\text{CdS}$  が一酸化炭素の発生 ( $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) に対して特に高い触媒活性を持つことが見出された（Kitadai et al. (2018) *Sci. Adv.* **4**, eaao7265）。ファラデー効率（消費された電子量のうち CO 生成に係る割合）は  $-0.8\text{ V}$ （対標準水素電極）以下で増加し、 $-1\text{ V}$  以下では  $\text{CdS}$  存在下で約 40% に達した。CO は有機合成のための有用な炭素源として機能し、ヴェヒターズホイザーが提唱する「鉄 - 硫黄ワールド仮説」に欠かせない（Wachtershauser (2006) *Phil. Trans. R. Soc.* **361**, 1787–1808）。また CO は硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）との反応から硫化カルボニル（COS）を生じ、脱水 - 水和の共役からアミノ酸の重合化を促進する（Huber and Wachtershauser (1998) *Science* **281**, 670–672）実験で示された CO の高効率な発生は、本仮説が初期の深海底で実現していた可能性を示している。

負電位では  $\text{CO}_2$  や溶存成分のみならず、硫化物自体も次第に還元し金属化していく。我々は様々な硫化物を最大 1 週間、一定電位（ $-0.2\text{--}1.0\text{ V}$ ）に置き、 $\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{PbS}$  が数時間～数日のスケールでそれぞれの金属へと変化していくことを見出した（例えば  $\text{FeS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{S}$ ）（Kitadai et al. (2019) *Sci. Adv.* **5**, eaav7848）。金属化は硫化物 - 金属間の平衡電位を  $0.1\text{--}0.2\text{ V}$  以上下回る条件で進行し、より低電位ほど早く進む傾向にあった。一方、 $\text{FeS}$  は  $\text{Fe}^0$  へ完全に置き換わることはなく、 $\text{Fe}^0$  が生じた全条件で  $\text{FeS}$  の存在が確認された。

ここで生じた  $\text{FeS}$  と  $\text{Fe}^0$  の複合体（ $\text{FeS\_PERM}$ ;  $\text{FeS}$  partially electroreduced to metal）は特定の有機反応を選択的かつ強力に駆動する還元剤として機能する。 $-0.7\text{ V}$  に一週間置き準備された  $\text{FeS\_PERM}$  を、有機物を含む水溶液と混合し室温で 2 日間攪拌した実験では、複数の有機酸の逆クエン酸回路方向への還元（例えばオキサロ酢酸、リンゴ酸）や、有機酸のアンモニア付加によるアミノ酸化（例えばピルビン酸、アラニン）が高効率に進行した。これらの反応のほとんどは電気処理前の  $\text{FeS}$  では促進されない。また、 $\text{FeS\_PERM}$  による選択性は、いくつかの反応では純ナノ鉄粒子（市販品）をも上回った。 $\text{FeS\_PERM}$  表面には  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^0$  が混在し、その境界では各端成分上では起こらない新規の反応ルートが開通していると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)(全て査読有り)

1. **Kitadai N.**\*, Nakamura R., Yamamoto M., Takai K., and Oono Y. (2019) Metals likely promoted protometabolism in early ocean alkaline hydrothermal systems. *Science Advances* **5**, eaav7848.
2. **Kitadai N.**\*, Nakamura R., Yamamoto M., Takai K., Li Y., Yamaguchi A., Gilbert A., Ueno Y., Yoshida N., and Oono Y. (2018) Geoelectrochemical CO production:

- Implications for the autotrophic origin of life. *Science Advances* **4**, eaao7265.
3. **Kitadai N.\*** and Maruyama S. (2018) Origins of building blocks of life: A review. *Geoscience Frontiers* **9**, 1117–1153.
  4. Li Y.\*, **Kitadai N.**, and Nakamura R.\* (2018) Chemical diversity of metal sulfide minerals and its implications for the origin of life. *Life* **8**, 46.
  5. Nakashima S.\*, Kebukawa Y., **Kitadai N.**, Igisu M., and Matsuoka N. (2018) Geochemistry and the origin of life: from extraterrestrial processes, chemical evolution on Earth, fossilized life's records, to natures of the extant life. *Life* **8**, 39.
  6. **Kitadai N.\***, Nishiuchi K., Nishii A., and Fukushi K. (2018) Amorphous silica-promoted lysine dimerization: a thermodynamic prediction. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **48**, 23–34.
  7. **北台紀夫\***(2018)アミノ酸の鉱物表面での重合挙動から探る生命起源に有利な環境条件. *Viva Origino* **46**, 4.
  8. **Kitadai N.\***, Oonishi H., Umemoto K., Usui T., Fukushi K., and Nakashima S. (2017) Glycine polymerization on oxide minerals. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **47**, 123–143.
  9. **Kitadai N.\*** (2017) Dissolved divalent metal and pH effects on amino acid polymerization: A thermodynamic evaluation. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **47**, 13–37.
  10. **Kitadai N.\*** (2016) Predicting thermodynamic behaviors of non-protein amino acids as a function of temperature and pH. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **46**, 3–18.
  11. **北台紀夫\***, 青野真士, 大野克嗣 (2016) 代謝の起源: ひとつの展望. *地球化学* **50**, 155–176.

〔学会発表〕(計 8 件)

1. **Kitadai N.** (2019) Geoelectrochemistry: The drive to life on Earth-type planets. The 1st International Workshop for Aquaplanetology. Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. (Oral, English, Invited.)
2. **北台紀夫** (2019) 生命起源は地球が成し遂げた究極のグリーンケミストリーでもあるのです, 第4回 Keio Astrobiology Camp 2019, 慶応義塾大学, 山形県.(口頭, 日本語, 招待講演)
3. **北台紀夫** (2018) 生命発生, 特に代謝の起源に関する実験的・理論的研究(日本地球化学会 奨励賞 受賞記念講演), 2018年度 日本地球化学会第65回年会, 琉球大学, 沖縄.(口頭, 日本語, 招待講演)
4. **北台紀夫** (2018) アミノ酸の重合挙動から探る生命起源に有利な環境, 第43回 生命の起源及び進化学会学術講演会, 埼玉大学, 埼玉.(口頭, 日本語, 招待講演)
5. **Kitadai N.** (2017) Origin of Life – Driven by geo-electrochemical energy. Japanese–Canadian Frontiers of Science Symposium. Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University, Okinawa, Japan. (Oral, English, Invited)
6. **Kitadai N.** (2016) Electrochemical carbon fixation. 日本地球惑星科学連合2016年大会. 幕張メッセ, 千葉.(口頭, 英語, 招待講演)
7. **北台紀夫**, 他 (2016) 電気化学でもたらず生命の起源, 日本微生物生態学会 第31回大会, 横須賀市文化会館, 神奈川.(口頭, 日本語, 招待講演)
8. **Kitadai N.**, et al. (2016) CO<sub>2</sub> fixation in hydrothermal vent environments. Goldschmidt 2016, Yokohama Japan. (Oral, English)

〔図書〕(計 2 件)

- (取材協力) **北台紀夫** 生命の起源はどこまでわかったか - 宇宙と深海から迫る.(編者: 高井研). 2018年3月15日 第一刷発行, 岩波書店.
- (取材協力) **北台紀夫** 電気化学進化で生命の材料はどこまでつくられるか. 海と地球の情報誌 Blue Earth 149, 6–7, 2017年7月発行. 国立研究開発法人 海洋研究開発機構 広報部.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

**北台紀夫** 日本地球化学会 奨励賞 受賞 『生命発生, 特に代謝の起源に関する実験的・理論的研究』, 2018年10月.

ホームページ等

<http://www.jamstec.go.jp/sugar/j/members/personal/NorioKitadai.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：本郷 やよい

ローマ字氏名：Yayoi Hongo

所属研究機関名：東京工業大学

部局名：地球生命研究所

職名：研究員

研究者番号(8桁): 40435681

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：今井 栄一

ローマ字氏名：Ei-ich Imai

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。