

平成 21 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18204049

研究課題名（和文） 微惑星・隕石の初期海洋衝突による生体有機分子生成の可能性

研究課題名（英文） Bio-molecule formation by oceanic impact events on the early Earth

研究代表者

掛川 武 (Kakegawa Takeshi)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60250669

研究成果の概要：

本研究は、初期地球の海洋に隕石が衝突し、そこでアミノ酸が生成され、そのアミノ酸が地球内部で重合し、やがて生命に進化したことを実験的に検証する課題である。隕石の海への落下実験に成功し、世界で初めて衝撃環境でのアミノ酸生成に成功した。地殻内部での高温高压条件下でアミノ酸重合にも世界で初めて成功し、タンパク質前駆体のペプチドを生成した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	32,600,000	9,780,000	42,380,000
2007 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	38,300,000	11,490,000	49,790,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：衝撃波、ポストインパクト、微惑星、アミノ酸、ペプチド、煙微粒子

1. 研究開始当初の背景

生命起源(化学進化)の問題は第一級の研究課題であり、化学・生物・地球科学の専門領域の枠を超えて国際的に取り組まれている。その一方で未解決な問題が数多く残されている。(1)「地球上でのタンパク質構成アミノ酸(20種類)生成」や(2)「アミノ酸の重合からタンパク質形成」などである。(1)の問題ではユーレー・ミラーの実験が有名であるが、彼らが想定した初期地球大気は非現実的とされた。逆に CO₂-N₂ を主成分とする初期大気の中でアミノ酸は生成しないことが過去

の研究から実証されてきた。ドイツ研究者を主体にした海底熱水環境を模擬した実験では、アミノ酸生成に成功したとする報告はある(Huber and Wächtershäuser, Science, 2006)が、海底熱水からかけ離れた条件での合成であり、現実性が問われている。逆にこのことから、地球上ではアミノ酸は生成されず、宇宙からもたらされたとする説が国際的に支持を得る事になった。しかし、タンパク質を構成するアミノ酸 20 種類のうち隕石中には 7 種類しか存在しない。すなわち宇宙飛来説にも無理があり、地球上に生命を誕生させるた

めには、地球上でアミノ酸などの生体有機分子を作る必要がある。

アミノ酸は重合したタンパク質とならなければ化学進化は次の段階に進まない。欧米を中心としたアミノ酸重合実験は化学・地学研究者によって盛んになされているが、アミノ酸自身を誘導体化（重合しやすい人工的操作）するなど天然では起こりえない条件で実験が行われており、初期地球のどのような環境でアミノ酸重合が行われたか明確な回答を得られないでいる。アミノ酸重合プロセスは脱水反応であり、なおかつ吸熱反応である。海洋堆積物深部は継続的に脱水を促進する環境にあり、地熱も存在する。初期地球で生成された有機分子が海洋を經由して海洋堆積物の一部に取り込まれ、そこで脱水重合することは、十分ありがち現象である。また圧力の効果なども外国の研究者からは無視されている。アミノ酸は熱に弱いことが知られている。しかし、熱による分解効果は圧力によって制御され「分解」よりも「重合」が促進される。これらの基本的な考えは研究協力者の中沢弘基博士によって著書としてまとめられた。

2. 研究の目的

上記の背景をふまえて本研究では「初期地球における隕石-海洋衝突がアミノ酸などの生体有機分子を作った」という仮説と「生成されたアミノ酸が海洋に蓄えられ粘土鉱物などとともに海底に沈殿し堆積物深部で重合しペプチドを生成した」とする説を実験的に確かめることとした。同時に世界に先駆けて新しい生命起源説を提唱する。

3. 研究の方法

まず東北大学を中心にした研究組織を整備した。東北大学と物質材料研究機構の間には研究協力協定が結ばれており、相互の連携は強いものであった。アミノ酸などの生体有機分子生成のために、物質材料研究機構の一段式火薬銃実験装置を用いて隕石海洋衝突模擬実験を行った。本実験を開始する前には水を含めた系での衝撃回収実験は不可能であった。ステンレス製の容器の閉め口に金のシールディングをすることによって初めて実験が可能になった。まず、隕石物質と水との反応を調べる実験を行った。およそ 1 km/s の速度で飛翔体を試料容器に衝突さ

せた。容器内部は最大で 6 GPa, 1000°C くらいの条件になった。実験後、試料容器を回収し生成物を TEM, SEM で観察した。

次に同様の衝撃実験装置での有機分子生成をめざした実験を行った。その際に生成物の同定を行いやすいように、 C^{13} でラベルされた炭素を炭素源とした。窒素ガスを試料容器に入れた実験や、アンモニアを入れた実験などを行った。これら窒素含有分子が窒素源となり有機分子生成が行われることを期待した。炭素同位体ラベルされた試料は LC-MS, GC-MS を用いて生成分子の同定を行った。この LC-MS (Waters 社製) は本科研費で新規に購入し整備した。GC-MS は既存の機器を用いた。

また既存の高温高圧オートクレーブを用いてアミノ酸の高圧重合実験を行った。およそ 100 mg のグリシンを金のカプセルに封入し、テストチューブ型オートクレーブに密閉した。ここでは水は混入せず、固体-固体反応を目指した。最大で 200°C、150 MPa、32 日間の条件で実験を行った。オートクレーブから回収された生成物は HPLC, LC-MS を用いて分析を行った。特に重合度の高いペプチドは LC-MS でのみ分析可能であり新規に購入した LC-MS が大きな力を発揮した。複生成物（とくにメラノイジンなどの炭化水素）は分光光度計を用いて同定した。

4. 研究成果

まず水を用いた隕石-海洋衝突模擬実験を行った。世界ではじめて水を失うことなく回収する実験に成功した。ヒュゴニオや熱力学の計算の結果、水は超臨界状態にまで達していること、超臨界状態は数ナノ秒継続後一気に圧力を解放したことなどが分かった。この超臨界状態のときに隕石物質(特にカンラン石)は超臨界水にいったん溶解、その後新しい鉱物相として再沈殿することが分かった。金属鉄も積極的に溶解、赤鉄鉱に変わり、新たにクロムスピネルなども形成された。この再沈殿物は煙粒子としての性質も有している (EPSL 誌に成果公表)。煙微粒子は大気中に長時間漂うことが可能であり、初期地球の気候変動に対する制約を与えた可能性も示した。それと同時にカンラン石の一部は蛇紋石化することが見いだされた。蛇紋石をナノ秒の時間範囲で生成させることは常識から外れる。この成果も現在 ISI 誌に投稿中であ

る。

有機物生成実験では、衝突環境でアミノ酸生成に世界ではじめて成功した。アミノ酸のみならず、アミンやカルボン酸なども生成された。これら有機分子の炭素源はグラファイトで、窒素源は窒素ガスもしくはアンモニア、水素源は水である。おそらく、炭素、窒素系分子はいったん超臨界水に溶在し、その後、圧力降下に伴い溶在できなくなり、有機分子として析出したと考えている。逆にこのことは、既存有機分子（コンタミネーション由来）は一旦分解されてしまう可能性を示している。天然にはほとんど存在しない C^{13} で生成物はラベリングされているので生成物が本当に実験による生成物であることは間違いない。その成果は既に Nature (geoscience) に出版された。その後、国際的メディアからの反響が大きく、アメリカの全国紙、国際学会のニュースレター、国際的科学番組などでも紹介された。また、この成果から特許も得た。これら成果により、40 億年前後に起きた隕石—海洋衝突（特に後期隕石重爆撃）が大気二酸化炭素や窒素、隕石中炭素それに海水を使って多量の有機分子を作っていたとする説を世界に広めることができた。

また地殻内温度圧力条件(主に 150°C, 150 MPa)での無水アミノ酸重合実験では 10 分子のグリシンが重合し、ペプチドを形成することを実証した。グリシンを誘導体化することなく 10 分子連結に成功したのは本研究が初めてである。今まで高温状態にするとペプチドは分解すると思われていたので本実験の成果は画期的なものであった。ペプチド自身も 32 日間安定に存在できた。ペプチド生成には温度上昇に伴う熱膨張を圧力が制御し重合を促進させたと考えている。ペプチド生成に関して阻害要因になるのが環状ペプチド (DKP) とメラノイジン生成である。本研究では DKP とメラノイジンの生成が高圧力下では制御されることを見いだした。その成果は国際雑誌 (Origin of Life and Evolution of early Biosphere) に出版された。また国際学会、国内学会などの招待講演でも成果を発表してきている。その他にもバリンやアスパラギン酸、メチオニンを用いた同様の実験も展開した。いずれの実験でもペプチド化に体する圧力の効果は明白である。さらに、(1) 初期地球上で生成されたアミノ酸は一旦海洋にたまり、(2) その後、粘土などとともに堆積物にもたらせ、(3) 埋没する課程で脱水が促進され、(4) 地殻深部の温度圧力条件に応じて重合が促進しペプチ

ドが生成され、(5) やがてタンパク質が形成されたとする仮説の有効性を示す結果を得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- (1) Watanabe T., Nakamura T., Nara F., Kakegawa T., Horiuchi K., Senda R., Oda T., Nishimura M., Matsumoto G.I., and Kawai T.: High-time resolution AMS 14C data sets for lake Baikal and Lake Hovsgol sediment cores: Changes in radiocarbon age and sedimentation rates during the transition from the last glacial to the Holocene. Quaternary International. On line., DOI:10.1016, 1-9, 2009、査読有
- (2) Kato S., Kobayashi C., Kakegawa T., Yamagishi A.: Microbial communities in iron-silica rich microbial mats at deep-sea hydrothermal fields of the Southern Mariana Trough. Environmental Microbiology, on line, DOI: 10.1111/J.1462-2920, 1-14, 2009、査読有
- (3) Mizota, C., Doi, H., Kikuchi E., Shikano S., Kakegawa T., Yurlova N. and Yurlov A.K.: Stable isotope characterization of fluids from the Lake Chany complex, western Siberia, Russian Federation. Applied Geochemistry. Vol.24., 319-327, 2009、査読有
- (4) Furukawa Y., Sekine T., Oba M., Kakegawa T. and Nakazawa H. : Biomolecule formation by oceanic impacts on early Earth, Nature geoscience, vol. 2, 62-66, 2009、査読有
- (5) Kakegawa T., Utsumi M., Marumo K. : Geochemistry of Sulfide Chimneys and Basement Pillow Lavas at the Southern Mariana Trough (12.55⁰N–12.58⁰N) Resource Geology, vol.58, 249-266, 2008、査読有
- (6) Ando A., Kaiho K., Kawahata H., Kakegawa T. : Timing and magnitude of early Aptian extreme warming: Unraveling primary d18O variation in indurated pelagic carbonates at Deep Sea Drilling Project Site 463, Central Pacific Ocean. Paleogeol..Paleoclim. Paleoecol., vol. 260. 463-476, 2008、査読有
- (7) Yamanaka T., Mizota C. Matsuyama-Serisawa K., Kakegawa T., Miyazaki J.I., Manpuku M., Tsutsumi H., Fujiwara Y.: Stable isotopic characterization of carbon, nitrogen and sulfur uptake of Acharax japonica from central Japan. Plankton Benthos Res. vol.3, 36-41, 2008、査読有
- (8) Ando A. and Kakegawa T. : Carbon isotope records of terrestrial organic matter and

- occurrence of planktonic foraminifera from the Albian stage of Hokkaido, Japan: Ocean-atmosphere $\delta^{13}C$ trends and chronostratigraphic implications. *Palaios*, vol. 22, 417-432, 2008、査読有
- (9) Ohara S., Kakegawa T. and Nakazawa H.: Pressure effects on the abiotic polymerization of glycine. *Origin of Life and Evolution of Biosphere*, vol. 37., 215-223, 2007、査読有
- (10) Gorjan P., Kaiho K., Kakegawa T., Niitsuma S., Chen Z.Q., Kajiwaraya Y. and Nicora A.: Paleoredox, biotic and sulfur-isotopic changes associated with the end-Permian mass extinction in the western Tethys. *Chemical Geology*, vol. 244, 483-492, 2007、査読有
- (11) 掛川武: 初期地球環境と微生物活動の痕跡, *遺伝* vol. 20, 180-183, 2006、査読無
- (12) Coetzee L.L., Beukes N.J., Gutzmer J. Kakegawa T.: Links of organic carbon cycling and burial to depositional depth gradients and establishment of a snowball Earth at 2.3 Ga. Evidence from the Timeball Hill Formation, Transvaal Supergroup, S. Africa. , *South Africa J. of Geology*, vol. 109, 109-122, 2006、査読有
- (13) Ohmoto H., Watanabe Y., Yamaguchi K., Naraoka, H., Haruna M., Kakegawa T., Hayashi K., and Kato Y. : Chemical and biological evolution of early Earth: Constraints from banded iron-formations. *Geological Soc. of America Special Paper*, vol.198. 291-331, 2006、査読有
- (14) Ando A., Kawahata H. and Kakegawa T.: Sr/Ca ratios as indicators of varying modes of pelagic carbonate diagenesis in the ooze, chalk and limestone realms. *Sedimentary Geology*, vol.191, 37-53, 2006、査読有
- (15) Kakegawa T. and Nanri H. : Sulfur and carbon isotope analyses of 2.7 Ga stromatolites, cherts and sandstones in the Jeerinah Formation, Western Australia. *Precambrian Research*, Vol.148, 115-124, 2006、査読有
- [学会発表] (計 18 件)
- (1) Furukawa Y., Sekine T., Oba M. Kakegawa T., Nakazawa H.: Synthesis of bio molecules by meteorite impact, American Geophysical Union, San Francisco, U.S.A., 12/16/2008.
- (2) Kakegawa T., Ishiguro T., Ohara S., Abiko H., Nakazawa H. : Prebiotic polymerization of amino acids on the early Earth: chemical evolution in the Hadean oceanic crusts, Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada , 7/17/2008.
- (3) 石黒崇人, 大原祥平, 掛川武: 初期地球地殻内条件下でのバリンの高温高圧実験、地球惑星関連学会連合大会、千葉、幕張メッセ、5/30/2008.
- (4) 掛川武: 初期地球環境でのアミノ酸重合: 堆積物深部条件は生命起源に重要か? 地球惑星関連学会連合大会、千葉、幕張メッセ、5/28/2008.
- (5) 古川善博, 関根利守, 掛川武, 中沢弘基: Experimental evidence of impact-induced serpentine formation from olivine and water, 地球惑星関連学会連合大会、千葉、幕張メッセ、5/28/2008.
- (6) 古川善博, 掛川武, 関根利守, 中沢弘基: 衝撃によるオリビンと水からのサーペンティン生成実験: 初期地球への水運搬媒体生成の可能性, 日本惑星科学会秋季講演会, 高知, 9/26/2007.
- (7) 古川善博, 掛川武, 関根利守, 中沢弘基: 衝撃によるオリビンと水からのサーペンティン生成実験: 初期地球への水運搬媒体生成の可能性, 日本鉱物科会年会, 東京, 9/23/2007.
- (8) Kakegawa T. : Scaling past geological events: implications to origin and evolution of life. COE symposium, Sendai, Japan, 9/21/2007.
- (9) Kakegawa T.: Chemical Evolution on the early Earth: New Perspective. COE symposium, Sendai, Japan. 9/19/2007.
- (10) Furukawa Y, Kakegawa T., Sekine T., Nakazawa H. : Impact-generated ultrafine particles of olivine and serpentine suggesting a source of aerosols in the air of the early Earth. Goldschmidt Conference, Colon, Germany, 8/16/2007.
- (11) Ohara S, Kakegawa T., Nakazawa H. : Catalytic potential of silicate, oxide and sulfide minerals for the abiotic polymerization of glycine under high pressure and temperature conditions. Goldschmidt Conference, Colon, Germany, 8/16/2007.
- (12) 掛川武: 30億年前の海底熱水活動の影響を受けた含ストロマトライト炭酸塩岩、地球惑星関連学会連合大会、幕張メッセ、千葉、5/23/2007.
- (13) 大原祥平, 掛川武, 中沢弘基: グリシンのペプチド化に及ぼす圧力の影響、地球惑星関連学会連合大会、幕張メッセ、千葉、5/22/2007.
- (14) 石黒崇人, 掛川武: 初期地球地殻内条件下でのバリンの高温高圧実験、地球惑星関連学会連合大会、幕張メッセ、千葉、5/22/2007.
- (15) 大原祥平, 掛川武, 中沢弘基: 乾燥条件下でのグリシンのペプチド化に及ぼす圧力の影響、生命の起源と進化学会、神戸、3/25/2007.
- (16) 掛川武: 初期地球環境と微生物活動の痕

跡：百花争乱. 日本進化学会大会, 東京, 9/30/2006.

- (17) Furukawa Y, Nakazawa H, Sekine T, Takegawa T : Impact vaporization of extraterrestrial objects: importance of liquid water and implication to the early Earth. 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, 7/26/2006.
- (18) Ohara S, Takegawa T, Nakazawa H : Pressure dependence of peptide formation in solid-state: Implications for the chemical evolution under the deep crust. 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, 7/26/2006.

[図書] (計 2 件)

- (1) 伊藤絹子・掛川武 :河川汽水域を利用する魚類の食物源 ”安定同位体スコープで覗く海洋生物の生態” 恒星社厚生、東京、pp.165 (担当頁数pp. 70-84). 2008.
- (2) 中沢弘基 : 生命の起源 地球が書いたシナリオ、新日本出版、pp.221, 2006.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○ 取得状況 (計 1 件)

名称 : アミノ酸の合成方法
発明者 : 関根利守、中沢弘基、中澤暁、掛川武、古川善博、大原祥平
権利者 : 独立行政法人物質・材料研究機構、独立行政法人科学技術振興機構
特許登録日 : 2009年4月10日
特許番号 : 4 2 8 8 3 3 2

[その他]

NHK、NHK スペシャル「月と地球 46 億年の物語」(10/13/2008)に掛川出演、本研究の実験が放映

朝日新聞 (12/8/2008) 発表論文に関する新聞報道

読売新聞 (12/8/2008) 発表論文に関する新聞報道

毎日新聞 (12/8/2008) 発表論文に関する新聞報道

日経新聞 (12/8/2008) 発表論文に関する新聞報道

河北新報 (12/8/2008) 発表論文に関する新聞報道

アメリカ USA Today(12/8/2008) 発表論文に関する新聞報道

アメリカ Science News (12/8/2008) 発表論文に関する web 報道

アメリカ Discovery Channel(12/8/2008) 発表論文に関する web 報道

アメリカ Scientific America(12/8/2008) 発表論文に関する web 報道

アメリカ Wired Science (12/8/2008) 発表論文に関する web 報道

イギリス Chemistry World(12/8/2008) 発表論文に関する web 報道

6. 研究組織

(1) 研究代表者

掛川 武 (Takegawa Takeshi)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号 : 60250669

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

長瀬敏郎 (Nagase Toshirou)
東北大学・学術資源公開センター・准教授
研究者番号 : 10237521

中沢弘基 (Nakazawa Hiromoto)
(独)物質・材料研究機構・量子ビームセンター・名誉フェロー
研究者番号 : 80333780

関根利守 (Sekine Toshimori)
(独)物質・材料研究機構・ナノ物質ラボ・主席研究員
研究者番号 : 70343829