

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654176

研究課題名(和文) 隕石の海洋衝突条件下でのキラル化学に基づく生物有機分子進化

研究課題名(英文) Biomolecular evolution based on chiral chemistry under oceanic impact of meteorite

研究代表者

関根 利守 (Sekine, Toshimori)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70343829

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：最近の研究により、約40億年前の地球には既に海が存在し激しい隕石衝突が起っていたと考えられている。そのような環境では地球上の生命起源物質が生成されることを示す実験結果もあり、実際にその頃の地層に含まれる炭素の中には非生物的起源の炭素も見つかっている。生命起源物質ではアミノ酸は基本的な物質で、タンパク質を作るアミノ酸はL体のみである。このことに注目して、衝撃回収実験で得られた試料の分析から衝突でキラル反応がどうなるかを実験的に検討した。

研究成果の概要(英文)：Recent studies suggest that there were oceans about 4 Gya and that the Earth might be subject to violent meteorite impacts (called LHB). Experimental study confirms the formation of biomolecules under such environments and prebiotic carbons in the sedimentary rocks have been found. Amino acid is a basic biomolecule for the origin of life and protein consists of L-amino acids. We investigated the chiral changes experimentally. The present experimental results on valine imply that impact effects on the chiral chemistry lead to an increase of D-enantiomer only in calcite and that L-enantiomer enrichment will occur little by impact.

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：衝撃実験 生命起源物質 アミノ酸キラル

1. 研究開始当初の背景

初期地球約38-40億年前の後期重爆期には既にCO₂とN₂を主体とする初期大気及び冷えた地球を代表する初期海洋が存在したとする現代的地球観が広く認められている。このような初期地球で激しい衝突が起きた時に、生命の誕生に不可欠な生物有機分子の進化がどう進展できるかを、特に生命起源有機分子であるアミノ酸のキラリティー変換に関する実験的検討が必要である。従来のキラル化学は、光反応や触媒や酵素を介する熱反応で行われているが、衝撃エネルギーでの変換を検討する必要がある。

2. 研究の目的

本研究は頻度の高い隕石衝突が海水中の有機分子に及ぼす影響を理解し、生命起源物質の進化にキラル化学的立場から迫る目的で実験的検討を行なう。

3. 研究の方法

生体必須アミノ酸の中で比較的単純な分子のバリンを中心に、鏡像関係にあるL体及びD体のそれぞれの有機分子を含む水溶液を作成して、ステンレス製金属容器に封入し、衝撃実験の標的とする。衝撃試料回収実験は、一段式火薬銃での高速平面衝突で得られる衝撃波を試料に伝搬することで、隕石衝突時の状態を再現する。これまでの予備的実験から衝撃条件が強過ぎると水溶液の回収が困難になるため、金属容器に入れる溶液量はほぼ決まっている。また、この装置では衝撃銃の飛翔体が水平に飛んでくるため、金属容器内の水溶液を衝突前には垂直な層にして置く必要があるため、水溶液は鉱物粉にしみ込ませて保持する。衝撃条件は、これまでの水を含む系での実験条件を考慮して衝突速度1 km/s位までを想定する。この条件で水は衝撃圧縮時から圧力開放過程の中で超臨界ないし亜臨界状態に達すると考えられる。衝撃実験で得ら

れた反応生成物は、試料を金属容器から取り出し、分析はアミノ酸分析に経験豊富な東北大学大学院理学研究科掛川研究室で行う。採取試料は誘導体化後に液体クロマトグラフ法で分析を行い、各衝撃前試料中のD体、L体の量がどう変化したかを決定し、衝撃でのキラル変化を調べる。

4. 研究成果

最近の研究により、約40億年前の地球には既に海が存在し激しい隕石衝突が起っていたと考えられている。そのような環境では地球上の生命起源物質が生成されることを示す実験結果もあり、実際にその頃の地層に含まれる炭素の中には非生物的起源の炭素も見つかっている。生命起源物質ではアミノ酸は基本的な物質で、タンパク質を作るアミノ酸はL体のみである。このことに注目して、衝突でキラル反応がどうなるかを実験的に検討した。

衝撃条件はこれまでの水を含む系での実験条件を考慮して衝突速度1 km/s位までを条件とした。この条件下での水は、衝撃圧縮時から圧力開放過程の中で超臨界ないし亜臨界状態に達する。選ばれたアミノ酸バリンの水溶液を使い、衝撃回収実験で得られた試料の分析からバリンの残存率やキラル反応(D体/L体変換率)が共存する固体物質や衝撃条件の変化で受ける影響を調べた。種々の鉱物(橄欖石、カルサイト、ヘマタイト)や化学物質(炭酸水素アンモニウム)と共存させて検討した結果、バリンの安定性への影響とともに、共存する化学種や酸素フガシチーの影響が認められた。

鏡像体過剰率(試料中の(L-D)/(L+D))で見ると、L-体及びD-体からの変換を比較することが出来、特にカルサイトが共存するとD体への変換速度がL体への反応に比べて速く、D体が増加することが明らかになった。鏡像体過剰率への酸素フガシチーの影響は、橄

攪石とヘマタイトでの実験結果の比較から、少ないものと考えられる。カルサイト以外では、鏡像体過剰率に大きな変化は認められなかった。このような結果は世界で初めての結果である。単純な熱的反応ではないことを示唆している。

この実験結果から隕石衝突では、検討したような実験条件下でカルサイトが共存するような海洋環境ではD体の増加は見込めるが、少なくともバリリンに関してはタンパク質中の場合のようなL体へのかたよりは困難である示唆となる。従って、タンパク質中のL-体アミノ酸の起源を理解するには今後、更なる研究が必要であることは明らかになった。

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 5件)

S. Ohno, K. Ishibashi, T. Sekine, K. Kurosawa, T. Kobayashi, S. Sugita, and T. Matsui (*in press*) Gas recovery experiments to determine the degree of shock-induced devolatilization of calcite. *Proc. AIRAPT &SCCM* (査読あり)

Y. Zhang, T. Sekine, Y. Yu, H. He, C. Meng, F. Liu, M. Zhang (2014) Hugoniot and sound velocity of antigorite and evidence for sluggish decomposition. *Phys. Chem. Mineral.*, **41**, 313-322. (査読あり)

D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato, and T. Sekine (2014) Equation of state for silicate melts: A comparison between static and shock compression. *Geophys. Res. Lett.*, **41**, 1-5. Doi:10.1002/2013GL058328 (査読あり)

X. Liu, T. Mashimo, K. Ogata, T. Kinoshita, T. Sekine, X. Zhou, W. J. Nellis (2013) Anomalous elastic-plastic transition of MgO

under shock compression. *J. Appl. Phys.*, **114**, 243511. (査読あり)

Y. Yamamoto, H. Yokota, N. Kojima, S. Hayashi, T. Kobayashi, T. Sekine, and Y. Sugahara (2013) Effect of structural differences in starting materials on the formation behavior of cubic silicon nitride by shock compression. *J. Ceram. Soc. Jap.*, **121** [8], 741-744. (査読あり)

[学会発表](計 16件)

M. Kayama, N. Tomioka, T. Sekine, J. Gotze, H. Nishido, E. Ohtani, M. Miyahara, and S. Ozawa, Formation processes of silica polymorphs in lunar meteorites. 地球惑星科学連合 2014 大会, 2014.5.1, 横浜

T. Sekine, Y. Katsuki, K. Sugimura, and T. Kobayashi, Impact-induced products from glycine polymers in early Earth's oceans. 地球惑星科学連合 2014 大会, 2014.4.30, 横浜

T. Sekine, A. Takase, Y. Furukawa, T. Kakegawa, and T. Kobayashi, Impact-induced D/L chiral changes of valine in early Earth's oceans. 地球惑星科学連合2014大会, 2014.4.30, 横浜

梅田悠平、関根利守、古川善博、掛川武、小林敬道, 隕石海洋衝突下でのアミノ酸の安定性:生物有機分子の化学進化への応用. 地球惑星科学連合 2014 大会, 2014.4.29, 横浜

Y. Umeda, T. Sekine, Y. Furukawa, T. Kakegawa, and T. Kobayashi, Formation of simple biomolecules from alanine in ocean by impacts. AGU 2013 Fall Meeting, 2013.12.10, San Francisco, USA

Y. Furukawa, C. Suzuki, T. Kobayashi, T. Sekine, H. Nakazawa, and T. Kakegawa,

Formation of amino acids from carboxylic acid and ammonia by shock wave: implication to chemical evolution in primitive oceans. International Biogeoscience Conference 2013 Nagoya, 2013.12.3, Nagoya

T. Sekine, Shock syntheses of novel nitrides and biomolecules. Joint AIRAPT/APS SCCM 2013 Conference, 2013.7.8, Seattle, USA

鹿山 雅裕、大谷 栄治、宮原 正明、金子 詳平、西戸 裕嗣、関根 利守、小澤 信、蜷川 清隆、平尾 直久、Identification of high-pressure silica polymorphs using Raman and cathodoluminescence spectroscopy. 地球惑星科学連合2013大会, 2013.5.23. 幕張 鈴木 千月香、古川 善博、小林 敬道、関根 利守、掛川 武、Synthesis of an amino acid from carboxylic acid and ammonia with shock wave. 地球惑星科学連合2013大会, 2013.5.22, 幕張

梅田悠平、関根利守、古川善博、掛川武、小林敬道、隕石海洋衝突によるアラニンの化学進化と酸素分圧の影響. 地球惑星科学連合2013大会, 2013.5.22, 幕張

T. Sekine, Heterogeneous impact processes and shock scale problem. 地球惑星科学連合2013大会, 2013.5.21, 幕張

T. Sekine, Exotic behavior of forsterite along extreme Hugoniot state. (invited) Optics & Photonics International Congress 2013, International Conference on High Energy Density Science, Pacifico Yokohama. 2013.4.23 横浜

T.Takase, T. Sekine, Y. Furukawa, and T.akegawa, Chiral changes of simple amino acids in early Earth' ocean by meteorite impacts: Experimental

simulations. AGU 2012 Fall Meeting, 2012.12. 4, San Francisco, USA

T. Sekine, Y. Asami, N. Ozaki, K. Miyanishi, N.Yokoyama, H. Uranishi, R. Kodama, T. Sano, and Y. Sakawa, Incongruent crystallization of forsterite melt along the Hugoniot at extreme conditions. Argonne Nat Lab. HPCAT Workshop, 2012.4.12, Chicago, USA

高瀬篤志、関根利守、古川善博、掛川武、中沢弘基、小林敬道、隕石海洋衝突によるバリンのキラリティ - 変換. 日本地球惑星科学連合2012年大会, 2012.5.22, 幕張

梅田悠平、福永奈央、関根利守、古川善博、掛川武、中沢弘基、小林敬道、海洋衝突生成単純アミノ酸（グリシン，アラニン）に対する衝突進化過程. 日本地球惑星科学連合2012年大会, 2012.5.22, 幕張

〔図書〕(計 1件)

1 関根利守，共立出版、衝撃工学の基礎と応用 2014 p143-156.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻

<http://www/geol.sci.hiroshima-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

関根 利守 (SEKINE, Toshimori)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70343829

(2)研究分担者

古川 善博 (FURUKAWA, Yoshihiro)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：00544107

(3)研究分担者

小林 敬道 (KOBAYASHI, Takamichi)
物質・材料研究機構・先端材料プロセスユ
ニット・主幹研究員
研究者番号：50343835

(4)研究分担者

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