

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02144

研究課題名(和文) 初期地球が作り組み立てた生体分子

研究課題名(英文) Early Earth made and build essential biomolecules

研究代表者

掛川 武 (Takeshi, Kakegawa)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：60250669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,400,000円

研究成果の概要(和文)：以下の3つの課題に焦点をあてて生命起源に関する鍵となる研究を行った。反応系1：初期地球における隕石海洋衝突模擬実験を行い、アミノ酸、核酸塩基など生体構成主要有機分子が生成されつつあることを実証した。反応系2：初期地球海底および蒸発堆積物内部を想定したリボースの生成、さらにリボースのヌクレオチド化を試みた。その結果リボースの選択的安定化やヌクレオチド生成に成功した。反応系3：海底堆積物内部を想定したアミノ酸高温高圧脱水重合実験を行い、メチオニンやアスパラギン酸を用いてタンパク質の「骨格」ペプチドの生成に成功した。これら成果は初期地球のダイナミックスが「組み立て」のに重要な役割を果たしたことを示す。

研究成果の概要(英文)：We performed following series of experiments to approach essential problems for origin of life: (1) Simulation experiment for meteorite impact on the early oceans, (2) experiments for ribose and nucleotide formations assuming early oceanic and evaporitic environments, and (3) biotic-like peptide formation assuming inside of Hadean marine sediments. We were successful to form various amino acids and pyrimidine nucleobases by experiment (1). Ribose was selectively stabilized and nucleotide was formed using Lunenburgite by experiment (2). We were also able to form aspartic acid peptides and methionine peptides under high P and T conditions, which were the same range of deep marine sediments. In particular, prebiotic sulfur cycle, which is identical biotic sulfur cycle, was realized during the methionine peptide formation. All results suggest how dynamics of the early Earth were important to promote chemical evolution for origin of life.

研究分野：生命起源地球科学

キーワード：生命起源 アミノ酸 核酸塩基 初期地球 隕石衝突 ペプチド リボース

1. 研究開始当初の背景

生命起源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問題であり、地球惑星科学分野において次世代の主要テーマとなりつつある。生命起源問題で鍵を握るのが生体有機分子の「材料の生成」とそれらを「組み立てる」ことである。「材料の生成」の中でアミノ酸と核酸塩基に関して、宇宙飛来説が圧倒的な支持を得ている。しかし隕石中で見つかっている有機分子に関して生命を作るのに十分な種類はそろっていない。さらにRNAを作る上で欠かせないリボース(糖)は宇宙空間で生成するのは困難とされている。この矛盾を解決するために申請者は「生命起源に重要な有機分子は地球上で作られた」という仮説(地球説)のもと、様々な実験を展開してきている。その結果、初期地球環境を再現することで、生命に必要なアミノ酸などの生成に成功した。

生体分子の中でリボースの無機的生成が世界的に困難を極めている。生成過程でリボースを安定化できず、即座に他の分子に変わってしまうからである。現在の海底堆積物は海水中に2ppmしかないホウ酸を100倍にまで濃集させている。こうした濃集プロセスは冥王代海底で起こっても不思議でない。申請者グループはこの点に着目し、初期地球の堆積物に濃集したホウ酸がリボースを安定化させることを世界で初めて証明した。この研究の延長線で、ホウ酸、リン酸などに富んだ堆積物内部での続成作用を模擬し、リボース生成および次の段階の重合(ヌクレオチド)を作ることができると考える。そこで本研究ではさまざまな系での鉱物-水相互作用を模擬した実験を展開し、多種アミノ酸(含硫黄アミノ酸)、核酸塩基、リボース、ヌクレオチドも初期地球環境の中で生成されること示す。

生命を作るのに必要な分子が宇宙から飛来したとしても、「地球」で「組み立てる」必要がある。生体分子を「組み立てる」ためには、エネルギー添加と脱水反応を促進させる必要がある。海底堆積物中では、時間とともに水が失われ「脱水」反応が促進され、熱エネルギーも豊富にあるので、「組み立てる」場に適していると東北大グループは仮説付けている。多くの有機分子は常圧では熱分解され重合できないが、加圧状態では熱分解は妨げられる。それと同時に熱エネルギーを有効活用し個々の分子は重合できる。こうした点に着目し東北大では高温高圧環境でアミノ酸の「組み立てる」ことにも成功し、他の研究室で実現できなかったアミノ酸重合度(例えばグリシンでは10分子)に到達している。

2. 研究の目的

こうした学術的背景や東北大での研究成果を踏まえて本研究では以下の3つの課題に焦点をあてて各種実験を展開する。それによって生命起源に関する本質的な問題にアプローチし、生命起源問題に対して解を見いだす。

反応系1：初期地球における隕石海洋衝突模擬実験を行う。そこでの隕石-海水-大気相互作用を実現し、タンパク質構成アミノ酸、核酸塩基など生体構成主要有機分子やアルコール(リボース生成に必要)などが生成されることを実証していく。

反応系2：初期地球海底堆積物内部を想定したリボースの生成、さらにリボースと核酸塩基、リン酸との重合実験を行う。この実験では続成作用時の温度圧力環境で粘土鉱物や他の鉱物が触媒、pH調整剤およびテンプレートとして機能することも示しながらヌクレオチドの生成を実現させる。

反応系3：海底堆積物内部を想定したアミノ酸高温高圧脱水重合実験を行う。生物固有の「骨格」ペプチドの生成を実現する。

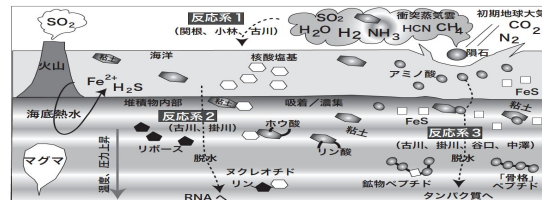


図1：反応系1～3が想定する地球環境と相互の関連

3. 研究の方法

反応系1では、2種類の実験を行う。(a)隕石海洋衝突を模擬した衝突回収実験と、(b)衝突蒸発雲内再現実験である。これら実験により、初期海洋への隕石衝突、そこでの水-鉱物-大気反応を再現し、どのような有機物が生成されるか確かめる。特に実験条件(構成成分、温度圧力など)を変化させることで、核酸塩基やアルコールなども高い収率で生成されることを証明していく。アルコールは生体構成分子ではないがリボースなどの糖の材料にもなりえる。

反応系1の実験は物質材料研究機構の一段式火薬銃を用いて行われた。隕石中鉱物(カンラン石、輝石、硫化鉱物など)と模擬海水成分(水、塩、炭酸など)、模擬大気成分(窒素、二酸化炭素など)を試料箱に封じ込み、衝撃回収実験を行った。生体有機分子生成実験で問題になるのが、外部からの生物由来分子の混染である。炭素源として天然存在量が

著しく低い¹³CでラベリングされたCO₂または炭酸のみを用いる

(b)の実験では蒸発雲内部を模擬したガス固体反応実験を行い、多様な生体有機分子が生成されることを実証する。ガス・固体反応実験には、石英管に還元的なガスを流入し続け、途中に反応炉を設置し固体反応を起こす装置を用いる。固体成分として鉱物混合物（カンラン石、磁硫鉄鉱、金属鉄など）を用いる。生成される有機分子は反応ラインの末端に取り付けられる水槽にトラップされる。

反応系 2の実験では (a)リボースの生成実験および(b)リボースと核酸塩基とリン酸との重合実験を行った。リボースはRNAを構成する唯一の糖で難生成分子として知られている。申請者のグループは、ホウ酸を用いることでリボースが安定化するだけでなく、リボースを他の糖と分離できることを見いだしている。まず、アルコールやホルムアルデヒドを材料として用意する。それらを粘土鉱物とホウ酸溶液の混合物を用意する。現在の海底堆積物も粘土鉱物やホウ酸などに富んでいるので、仮想堆積物を用いるとする実験モデルの設定に無理は無い。ただし生成速度を早めるために、極端なホウ酸、アルコール濃度設定をする。これらに対して40～90度でインキュベーションを行いリボースの生成、分解を確認する。分析はLC-MS/MSで行われた。

更に(b)リボース、核酸塩基とリン酸との重合実験では、スタート物質にリボース、核酸塩基とリン酸、ホウ酸および各種鉱物（ルーネバガイトなど）の混合物を用意する。それらを40～90度でインキュベーションを行いLC-MS/MSで生成物の分析を行った。

反応系 3の実験では高温高压発生装置を用いて、アミノ酸からペプチド(2つのターゲット物質)を生成する実験を行う。第一のターゲットである「骨格」ペプチド生成実験は、タンパク質の構造を決めるアスパラギン酸やメチオニン为主要成分として用いる。混合物を金カプセルに封入し、200MPa、100、数日の実験を行う。脱水を促進するために水を加えず、無水の状態で実験は行われる。その後、生成物を回収しLC-MS/MSで分析した。

4. 研究成果

本研究では以下の3つを重点課題に設置している。(1)反応系1：初期地球における隕石海洋衝突模擬実験。(2)反応系2：初期地球海底堆積物内部を想定したリボースの生成、さらにリボースと核酸塩基、リン酸との重合実験。(3)反応系3：海底堆積物内部を想定した骨格ペプチド生成実験。

反応系1に関しては物質材料研究機構と広島大学共同で衝撃圧縮実験を行った。この実験では隕石海洋衝突を模擬した。その結果、生体構成主要アミノ酸(グリシン、アラニン、セリン、ヴァリン、アスパラギンなど)や非生物アミノ酸、各種アミン(図2)だけでなく、世界で初めて核酸塩基(ピリミジン塩基であるシステインやウラシル、図2)生成に成功した。各種メディアがこの成果を大々的に取り上げただけでなく、2016年パンパシフィック化学会での招待講演なども行った。さらに同様の実験を展開し出発物質の組成を変化させる中で、アミノ酸の種類が変わること、アルデヒドなどが生成されることが分かった。アルデヒドはリボースなどの糖の生成に関わる重要な物質である。アルデヒド生成の成功は衝突環境でもリボースなどの糖が生成されることを示した重要な成果と言える。この成果は2018年Gordon Conferenceにおいて招待講演で紹介した。

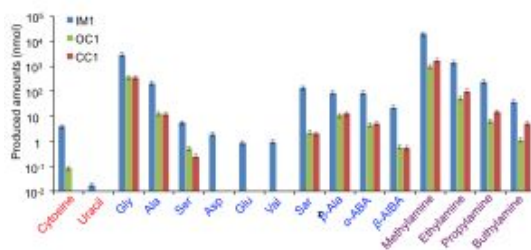


図2：衝撃圧縮実験での生成物一覧

さらにガスフローラインの実験において各種アミンやアミノ酸の生成にも成功した。

(2)に関してはホウ酸、ケイ酸、リン酸を用いた実験を展開しリボースに対するホウ酸の優位性を示すことができた。粘土鉱物とホウ酸の存在下で、ホルモース反応を行うと、RNA主要構成成分である、リボースが高収率で選択的に生成されることも分かった。さらにホウ酸リン酸複合鉱物であるルーネバガイトを用いてリボヌクレオシド/ホウ酸複合体の生成に成功した。さらにルーネバガイトから放出されるリン酸によってリン酸化が促進され、ヌクレオチドになることを世界で初めて明らかにした。リボヌクレオチド生成の成功例はケンブリッジ大学サザーランド博士のグループの例しかなく、それに変わる新たなモデルを提唱するに至った。この成果に対する国際的評価は高く、国際的に権威のあるAngewandte ChemieのVIP論文に選ばれただけでなく、表紙にも掲載された。

ヌクレオチド生成にホウ素が重要であることは分かったが、初期地球環境でホウ素に富む環境が存在できたかという疑問が新たに出てきた。本研究の一環として初期地球の岩石の分析も行った。その結果、ホウ素に富んだ38億年前の海底堆積物を新たに見いだすこと

ができた。さらに38億年前にもホウ素やリン酸を蓄えうる蒸発環境が存在したことも示した(図3)。これら成果は2017年にElements誌に招待論文として掲載され東北大モデルを世界に提示できた。さらにAstrobiology Workshopでも招待講演を行った。NHKは考えに基づいた番組を編集し、番組の中で東北大モデルを紹介した(2017年コズミックフロントNeo)。

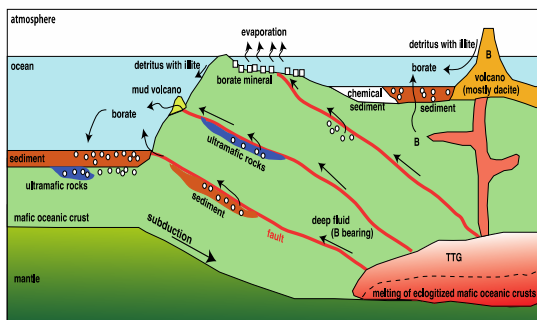


図3：初期地球でホウ素を富ませるメカニズム(東北大モデル)

反応系3に関しては生体タンパク質の骨格形成に重要なアスパラギン酸、メチオニンの重合に成功し国際学会で発表し、国際論文として公表した。特にすべての生物がたんぱく質を体内で作る時、含硫黄アミノ酸(メチオニン)を出発物質にする。すなわちメチオニンなくしてペプチド、たんぱく質合成はできない。しかしメチオニンは単分子としての安定性が高く、ペプチド化されにくいことが知られていた。高圧、高温状態でメチオニンの重合実験を行ったところ、メチオニン3量体が生成された。無機世界での最初のペプチド生成を考える上で極めて重要な成果が得られた。さらにメチオニンペプチド生成と同時に、オートクレーブ内で硫黄の元素サイクルが起こったことが確認された(図4)。この元素サイクルは生物が行う硫黄代謝と酷似しており、「なぜ生物は硫黄代謝を行うのか」という疑問にも答える成果が得られた。

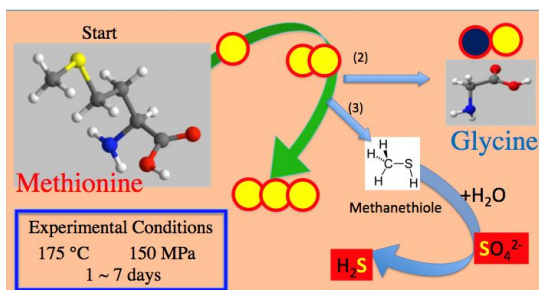


図4：メチオニンをスタート物質にしたペプチド生成と無機的硫黄サイクル

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16件)

1. Furukawa Y., Takase A., Sekine T., Kakegawa T., Kobayashi T. (2018) Racemization of Valine by Impact-Induced Heating, *Orig. Life Evol. Bios.* Vol.48 131-139. 10.1007/s11084-017-9539-0 (査読有).
2. Furukawa Y. and Kakegawa T. (2017) Borate and the origin of RNA: A model for the precursors to life, *Elements*, vol.13, 261-265 (査読有). 10.2138/gselements.13.4.261
3. Huang R., Furukawa Y., Otake T., Kakegawa T. (2017) Effects of glycine, water, ammonia, and ammonium bicarbonate on the oligomerization of methionine. *Orig. Life and Evol. Bios.*, 47, 145-160 (査読有). 10.1007/s11084-016-9518-x
4. Biondi E., Furukawa Y., Kawai J., Benner S.A. (2017) Adsorption of RNA on mineral surfaces and mineral precipitates, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* (査読有), 13, 383-404. 10.3762/bjoc.13.42
5. Umeda Y., Takase A., Fukunaga N., Sekine T., Kobayashi T., Furukawa Y., Kakegawa T. (2017) Morphological changes of olivine grains reacted with amino acid solutions by impact process. *Physics and Chemistry of Minerals*. Vol.44, 203-212 (査読有) 10.1007/s00269-016-0849-y
6. 掛川 武 (2017) 太古の岩石が語る地球最古の微生物活動-38~37億年前の海で生息していたことが明らかに、*生物の科学 遺伝* vol.71, 133-138 (査読無)
7. 掛川 武 (2017) 鉄が生み、鉄と共に育った地球生命日本鉄鋼協会会報ふえらむ vol.22, 25-28 (査読無)
8. 掛川 武 (2017) 隕石衝突がもたらした奇跡「生命誕生」のメカニズム、ヘルシスト vol.244, 2-7 (査読無)
9. Umeda Y., Fukunaga N., Sekine T., Furukawa Y., Kakegawa T., Kobayashi T., Nakazawa H. (2016) Survivability and reactivity of glycine and alanine in early oceans: effects of meteorite impacts. *Journal of Biological Physics* 42, 177-198. (査読有) 10.1007/s00269-016-0849-y
10. Kim, H. J., Furukawa Y., Kakegawa T., Bita A., Scorei R., Benner S. A. (2016) Evaporite borate-containing mineral ensembles make phosphate available and regiospecifically phosphorylate ribonucleosides. Borate as a problem solver in prebiotic chemistry. *Angew. Chem. Inter. Ed.*, vol.55, 15816-15820. (査読有) 10.1002/anie.201608001
11. Mishima S., Ohtomo Y., Kakegawa T. (2016) Occurrence of tourmaline in metasedimentary rocks of the Isua Supracrustal Belt, Greenland: implications

- for ribose stability in hadean marine sediments. *Orig. Life and Evol. Bios*, 46, 247-271. (査読有)
10.1007/s11084-015-9474-x
12. Nitta S., Furukawa Y., Takegawa T. (2016) Effects of silicate, phosphate, and calcium on the stability of aldopentoses. *Orig. Life and Evol. Bios.*, 46, 189-202. (査読有)
10.1007/s11084-015-9472-z
 13. 掛川 武「地球が生命をつくった」仮説の検証ー地球化学と化学の接点, *化学* 71, 68-69, 2016 (査読無)
 14. Furukawa Y., Nakazawa H., Sekine T., Kobayashi T., Takegawa T. (2015) Nucleobase and amino acid formation through impacts of meteorites on the early ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 429, 216-222. (査読有)
10.1016/j.epsl.2015.07.049
 15. Suzuki C., Furukawa Y., Kobayashi T., Sekine T., Nakazawa H., Takegawa T. (2015) Shock wave synthesis of amino acids from solutions of ammonium formate and ammonium bicarbonate. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16 (査読有)
10.1002/2015GC005783
 16. Furukawa Y., Kim H., Hutter D., Benner S. A. (2015) Abiotic regioselective phosphorylation of adenosine with borate in formamide, *Astrobiology*, 15, 259-267. (査読有)
- 〔学会発表〕(計 28 件)
1. 掛川 武 (2018) 初期地球表層生態系の解明：Moodies Group Drilling Project (招待講演)、J-DESC 科学掘削の未来ワークショップ、横浜、3月29日
 2. Takegawa T. (2018) Formations of prebiotic nucleotide and peptide around Hadean juvenile crusts F Water Dynamics Workshop (招待講演) 仙台、3月15日
 3. 掛川 武 (2018) アミノ酸から細胞分裂まで：東北大の強みを生かした生命起源研究の新展開 東北大 FRIST Annual Meeting, 2月28日
 4. Furukawa Y. (2018) Prebiotic sugars on the early Earth, Gordon Research Conference (招待講演) 米国ヒューストン、1月22日
 5. 新田あゆみ、古川善博、掛川武 (2017) リボースの安定性に対するカオリナイトの影響、日本地球化学会、東京、9月18日
 6. 古川善博、阿部千晶、掛川武 (2017) ホルモース反応におけるホウ酸の影響の定量的評価、日本地球化学会、東京、9月18日
 7. 竹内悠人、古川善博、関根利守、小林敬道、掛川武 (2017) 初期海洋への隕石衝突を模擬した有機合成実験におけるアンモニアの影響、日本地球化学会、東京、9月18日
 8. Furukawa Y., Takeuchi Y., Kobayashi T. Sekine T. Takegawa T. (2017) Amino acid formation by asteroid impacts on ammonia-free oceans, XVIIIth international conference on the origin of life, 米国サンディエゴ、6月18日
 9. Takegawa T. (2017) High abundance of borate in Hadean proto-arc environments to form prebiotic ribose and nucleotide: Geological constraints from Isua Supracrustal Belt, XVIIIth international conference on the origin of life, 米国サンディエゴ、6月19日
 10. Y. Furukawa A. Nitta, T. Takegawa, S. A. Benner (2017) Clay mineral assists borate to stabilize ribose AbSciCon (国際学会) 米国 サンタフェ、4月26日
 11. Takegawa T. (2017) The Earth made the first life Japan Geoscience Union-American Geophysical Union Joint Meeting (招待講演) 幕張、5月21日
 12. Takegawa T. (2017) Proto-arc model for ribose and nucleotide genesis: information from Isua Supracrustal Belt Japan Geoscience Union-American Geophysical Union Joint Meeting, 幕張、5月24日
 13. Takegawa T. (2017) Early oxygenic photosynthesis in 3.2 Ga Fig Tree Group, Barberton Greenstone Belt? 幕張、5月23日
 14. Takegawa T. (2016) The tectonic evolution of Isua Supracrustal Belt and its implication to origin of life. Astrobiology workshop "Search for life: from early earth to exoplanets" Quy Nhon, Vietnam (招待講演) 12月14日.
 15. Furukawa Y. (2016) Organic synthesis by meteorite impact, Pre-Forum Meeting on Future Cosmochemistry for the JSPS "Science in Japan Forum 2016", Washington DC, USA. 6月9日
 16. Takegawa T. (2016) Proto-arc model for chemical evolution: Constraints from geological information of Isua Supracrustal Belt. Goldschmidt Conference, Yokohama, Japan, June 29.
 17. Okada Y., Furukawa Y. and Takegawa T., (2016) Effect pH on aspartic acid peptide formations under high temperature and pressure. Goldschmidt Conference, Yokohama, Japan, June 29.
 18. Takeuchi, Y., Furukawa, Y., Kobayashi, T., Nakazawa, H., Sekine, T., and Takegawa, T. (2016) Effects of serpentine on the organic synthesis in impacts of meteorites on the early ocean. Goldschmidt Conference, Yokohama, Japan, June 29.
 19. Furukawa, Y., Nakazawa, H., Sekine, T.,

- Kobayashi, T., and Kakegawa, T., (2016) Formation of life's building blocks by meteorite impacts. Goldschmidt Conference, Yokohama, Japan, June 30.
20. 掛川 武 (2016) 地球における生物の痕跡の探査、アストロバイオロジーネットワーク年会、仙台、9月22日。
 21. 竹内悠人・古川善博・掛川武 (2016) 初期海洋への隕石衝突を模擬した有機物合成実験における蛇紋石の影響、アストロバイオロジーネットワーク年会、仙台、9月22日。
 22. 古川善博 (2016) 初期地球におけるオリゴヌクレオチドの生成に関する最近の研究と問題点、アストロバイオロジーネットワーク年会、仙台、9月22日。
 23. 岡田陽介・古川善博・掛川武 (2016) 高温高圧におけるアスパラギン酸のペプチド化実験、アストロバイオロジーネットワーク年会、仙台、2016年9月22日
 24. Y. Furukawa (2016) Nucleobase and amino acid formation by ocean impact on the Hadean Earth, Pacificchem Congress (招待講演) 12月18日 Hawaii, U.S.A
 25. 掛川 武(2016)初期地球が作ったアミノ酸、新アミノ酸研究会(招待講演)東京、12月07日
 26. Kakegawa T. (2015) Evidence of the earliest life. 招待講演 Astrobiology Conference, 12th Japan-Germany Science Colloquium, , Kiel, Germany (12月9日)
 27. Kakegawa T. (2015) Traces of the earliest life in 3.8 Ga Isua rocks, University of Quebec, Montreal, Canada, Geoscience Seminar (9月24日) 招待講演, Montreal, Canada
 28. 三嶋慎平、大友陽子、掛川武 (2015) グリーンランドイスア表成岩帯での変成堆積岩中の電気石の産状、地球化学会年会(横浜)9月16日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：

種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

〔その他〕
 ホームページ等
<http://www.es.tohoku.ac.jp/JP/>

6. 研究組織
- (1) 研究代表者
 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
 - (2) 研究分担者
 古川 善博 (FURUKAWA YOSHIHIRO)
 東北大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号：00544107
 小林 隆道 (KOBAYASHI TAKAMICHI)
 国立研究開発法人物質・材料研究機構・
 機能性材料研究拠点・主幹研究員
 研究者番号：00544107
 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

(3) 連携研究者
 ()

研究者番号：

- (4) 研究協力者
 谷口 尚 (TANIGUCHI TAKSHI)
 国立研究開発法人物質・材料研究機構・
 機能性材料研究拠点・グループリーダー
 研究者番号：80354413