

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22654063

研究課題名（和文）

難生成生体有機分子の合成を目指した高温高压鉍物有機物反応実験

研究課題名（英文）

High temperature and pressure experiments to synthesize rarely-formed organic molecules

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

研究成果の概要（和文）：

本研究で目的とするリボース生成はホルモース反応を介して行われる。ホルモース反応の生成物や中間物質に対する液体クロマトグラフ質量分析計を用いた分析手法が世界ではじめて確立された。新しい分析手法を用いて、リボース/ホウ酸錯体の安定性が格段に増し、今まで長時間保持できないとされたリボースが選択的に安定になる事が世界に先駆けて示せた。これはなぜ RNA がリボースを含むのかという根本的な問題の解を与える物である。

研究成果の概要（英文）：

Formose reactions are responsible for ribose formation. The unique technique was invented in the present study to identify intermediate products and final products through the formose reactions. Using this new technique, it is found that ribose-borate complex is more stabilized compared to other pentose-borate complex. This yields selectively survived ribose in the alkaline and slightly heated solutions. In addition, this study answers a question as to why RNA chosen ribose.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2010 年度 | 1,400,000 | 0 | 1,400,000 |
| 2011 年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,700,000 | 390,000 | 3,090,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：岩石・鉍物・鉍床学

キーワード：生体・環境鉍物、リボース、生命起源、有機分子、ホウ酸

1. 研究開始当初の背景

生命起源の問題で、いかにして生命の材料物質を用意するかが大問題であった。特に初期地球に（1）いかにアミノ酸を用意しタンパク質にしてゆくか、と（2）いかに核酸 (RNA) を作り出すかが重要な鍵を持っている。多く

の生命起源研究は（1）の問題にフォーカスされてきた。しかし（2）の問題に関しては、化学的工業的観点から幾つかの試みがあるのみで、地球科学に根ざした研究成功例は皆無と言って良かった。特に地球ではリボースを作る事は困難であるという考えが支配的で、地球でリボースを作る事が困難なことは

宇宙から生物材料を持ち込むとするパンスペルミア説を支える考えのもとでもあった。しかし、近年ホウ酸を加えた系でホルモース反応を行った場合、簡単にリボースが生成され、かつリボースが長時間にわたって安定に存在できる可能性が指摘されてきた (Richard et al., Science, 2002)。しかしホウ酸の役割や錯体の存在形態など具体的な粗過程は不明のままであった。また本研究の代表者は、38億年前の海洋堆積物がホウ酸塩鉱物に富んでいる事を見いだした。このことは、初期地球環境でもホウ酸に富んだ環境は存在でき、リボースも生成されておかしくないことを示す。地球でリボースが生成可能か不可能か 2009 年日本地質学会のシンポジウムでも議論され、本研究を進めるきっかけを作った。このシンポジウムでは本課題の代表者とアメリカのカーシュビング博士で論争が戦わされた。

2. 研究の目的

本研究課題では、「鉱物との反応を生かし、海底下を想定し核酸を構成する糖 (リボース) がホウ酸存在下で生成されうること、生成された後に長時間保持される」ことを実験的に検証することを目的とする。特に Na-ホウ酸塩鉱物が重要になる。Na-ホウ酸塩鉱物存在下で、ホルモース反応を行い、リボースが生成されるのかを確かめる。当初の計画ではホウ酸を含んだ電気石を用いる予定であったが、溶解度が著しく低く反応生が低いために Na-ホウ酸塩鉱物に変更した。さらにリボースと Na-ホウ酸塩鉱物を混合し、高アルカリ条件で加熱し、どれだけ安定的に存在できるか確かめる。このことにより、初期地球環境でも十分にリボースを生成できる事、生成されたりリボースが安定に存在できこと、さらに RNA も作る事ができることを示していく。これら実験結果を踏まえて、パンスペルミア説に対する反論材料を整え、国際雑誌に公表し、国際的論争を繰り広げる事を目的とする。

3. 研究の方法

上記目的を果たすために、実験は2つの異なるスターティング物質を用意して行われた。まずリボースとホウ酸塩の混合物を用意した。これを40度程度に加熱し、錯体生成とその後の安定性を確かめた。リボースの安定性は pH にも強く依存するので、pH が高アルカリ状態 (PH>12) に維持されるように水酸化ナトリウムでバッファーした。次に3単糖を出発物質とし疑似ホルモース反応を行った。これも強アルカリ環境下、40度前後の温度で行われた。この実験ではリボース生成に至る粗課程を明らかにした。目的達成に際

して、特に研究代表者が従来から取り組んできたオートクレーブを用いた高温高压実験を適用した。実験生成物は LC/MS を用いて分析した。分析手法の開発も本研究で行われ、世界で始めて5単糖混合物の定量分析手法を開発した。

4. 研究成果

本研究ではホウ酸を用いて3単糖からリボースやキシリトースを含んだ5単糖が形成されるプロセスを具体的に検討した。リボース生成はホルモース反応を介して行われる。まず実験に先立ちホルモース反応の生成物 (3単糖から5単糖) や中間物質 (ホウ酸錯体) に対する液体クロマトグラフ質量分析計を用いた分析手法を世界ではじめて確立した。分析の鍵は分離カラムであり、様々な分離カラム (30種類以上) を試し最適な分離カラムを見いだした。その結果、5単糖混合状態で、リボース、ペントース、キシリトースなど別々に、かつ同時に定量分析できるようになった。過去の研究では5単糖混在状態で、それぞれの糖を定量分析する手法は存在せず、本研究で始めた可能になった。新たに開発した分析手法を用いて、実験生成物を分析した結果、ホウ酸存在下でのリボースの卓越的安全性が確認された。ただしホウ酸意外のイオン (炭酸、リン酸など) の効果はほとんど見られず、リン酸に至っては分解効果の方が卓越していた。ケイ酸がホウ酸の代わりになるとする指摘もあるが、本実験では確認されなかった。また、疑似ホルモース反応において3単糖からリボースを含む5単糖生成に成功した。ここで生成される糖はホウ酸存在下とそうでない場合で顕著な違いが見いだされた。特にリボース/ホウ酸錯体の安定性が格段に増し、今まで強アルカリ環境で長時間保持できないとされたリボースが選択的に安定になる事が世界に先駆けて示せた。これはなぜ RNA がリボースを含むのかという根本的な問題の解を与える物である。また、パンスペルミア説に対して強い反論材料が整ったと言える。成果の一部は地球惑星連合大会国際セッション招待講演などで発表してきている。リボース生成の大御所であるアメリカジョージア工科大学バーナー博士からもすばらしい研究であるとお墨付きをいただいた。図書などの書籍にも成果の一部を公表した。また国際雑誌に論文として成果の公表準備中である。

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4件)

1. Otake T., Taniguchi T., Furukawa Y., Kawamura F., Nakazawa H. and Kakegawa T. (2011) Stability of amino acids and their oligomerization under high-pressure conditions: implications for prebiotic chemistry. *Astrobiology*, vol. 11., DOI: 10.1089/ast.2011.0637. 査読有り
2. Kakegawa T. and Ishida A. (2011) Gunflint Formation. In *“Encyclopedia of Astrobiology”* Springer-Verlag, Berlin. 697-700. 査読有り
3. Furukawa Y. Sekine T. Kakegawa T. and Nakazawa H. (2011) Impact-induced phyllosilicate formation from olivine and water. *Geochimica Cosmochimica Acta.* vol. 75, 6461-6472. 査読有り
4. Naraoka H., Uehara T., Hanada S. and T. Kakegawa (2010) d13C-dD distribution of lipid biomarkers in a bacterial mat from a hot spring in Miyagi Prefecture, NE Japan. *Organic Geochemistry.* Doi; 10.1016 /j. orggeochem. 2009. 11. 008 査読有り

[学会発表] (計 24 件)

1. 掛川武, 中畑良紹, 長谷川樹, 橋爪光, 花田智, 森浩二 (2012) 水曜海山海底熱水活動域における有機物窒素同位体と特異的形狀を有した硫化鉱物: YK11-06 速報. *ブルーアース 2012*, 東京, 2/23
2. 大竹翼, 谷口尚, 古川善博, 中沢弘基, 掛川武 (2011) 高温高压条件下における固体アミノ酸の安定性と重合反応. *地球化学会, 札幌*, 9/15
3. 石田章純, 橋爪光, 掛川武 (2011) 段階燃焼法によって明らかにされた初期原生代有機物窒素同位体比の 2 相性, 2011 年度日本地球化学会年会, 北海道大学, 北海道, 9/15
4. 坂本祐樹, 掛川武, 大竹翼 (2011) 南アフリカ・バーバートン地域の 32 億年前砕屑性及び化学性堆積岩中にみられる磁鉄鉱とクロム鉄鉱の起源. *地球化学会, 札幌*, 9/15
5. 堀内真愛, 古川善博, 掛川武 (2011) 初期地球環境下リボース生成反応におけるホウ酸の影響. *地球化学会, 札幌*, 9/15
6. 古川善博, 大竹翼, 中沢弘基, 掛川武 (2011) バリン重合反応に対する圧力の影響. *地球化学会, 札幌*, 9/14
7. 横田和也, 掛川武 (2011) カナダ・Lumby Lake 地域における 30 億年前堆積岩の地質学的地球化学的研究. *地球化学会, 札幌*, 9/14
8. T. Kakegawa (2011) New evidence of early

- life found in >3.74Ga meta-sedimentary rocks of Isua Supracrustal Belt, Greenland. *ISSOL and Bioastronomy, Joint International Conference, Montpellier, France, July 4th.*
9. Otake T., Taniguchi T., Furukawa Y., Nakazawa H. and T. Kakegawa (2011) Stability of amino acids and their oligomerization under high pressure conditions. *ISSOL and Bioastronomy, Joint International Conference, Montpellier, France, July 4th.*
 10. Y. Furukawa, Otake T., Ishiguro T., Nakazawa H., Kakegawa T. (2011) Oligomerization of valine under high temperature and high pressure conditions. *ISSOL and Bioastronomy, Joint International Conference, Montpellier, France, July 4th.*
 11. T. Kakegawa (2011) Experimental and geological link for prebiotic peptide and ribose formation. 日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/23 (招待講演)
 12. 福永 奈央, 関根 利守, 泉 俊輔, 古川 善博, 掛川 武, 小林敬道, 中沢弘基 (2011) 海洋衝突生成有機分子の衝突進化過程. 日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/23
 13. 古川 善博, 石黒 崇人, 大竹 翼, 中沢 弘基, 掛川 武 (2011) 高温高压環境におけるバリンペプチド生成. 日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/23
 14. 横田和也, 掛川武 (2011) カナダ・Lumby Lake 地域に産する 30 億年前堆積岩の地質学的・地質学的研究, 日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/23
 15. 坂本祐樹, 大竹翼, 掛川武 (2011) 32 億年前に存在した酸化的な海洋表層環境の痕跡, 日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/23
 16. 堀内 真愛, 古川善博, 大竹翼, 掛川武 (2011) 初期地球環境化ホルモース反応実験と中間生成物および糖の液体クロマトグラフ質量分析計による分析法の開発. 日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/23.
 17. 大竹 翼, 谷口 尚, 古川 善博, 中沢 弘基, 掛川 武 (2010) 初期地球における海洋堆積物中でのアミノ酸の安定性と重合反応. *高压討論会, 仙台*, 10/21
 18. 掛川武 (2010) 生命起源に関する化学進化の問題点、第 3 回日本アストロバイオロジーネットワーク会議、八王子 9/30 (招待講演)
 19. 高橋 拓人, 大竹 翼, 古川 善博, 掛川武 (2010) 海洋堆積物の続成環境模擬実験における混合アミノ酸の重合と安定性、地球化学会、熊谷、埼玉、9/8.

20. Otake, T., Taniguchi, T., Furukawa, Y., Nakazawa, H., and Kakegawa, T. (2010) Stability of amino acids and peptides during diagenesis on the early Earth. Goldschmidt Conference. Tennessee, USA, June 18.
21. 掛川武 (2010) ホウ素はバイオマーカーとなりうるか? : イスアからの報告、日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/25.
22. 古川善博、大庭雅寛、関根利守、掛川武、中沢弘基 (2010) 隕石の後期中爆撃による有機物の生成。日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/24
23. 大竹翼、古川善博、掛川武 (2010) 初期地球における続成作用中のアミノ酸およびペプチドの安定性。日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/24
24. 掛川武 (2010) 生命の起源・進化とディーブカーボンサイクルとの関係。日本地球惑星科学連合大会、幕張、千葉、5/24 (招待講演)

[図書] (計2件)

1. 掛川武・海保邦夫(2011)地球と生命-地球環境と生物圏進化-, 共立出版, pp. 1~125.
2. 掛川武 (2010) 古生物学辞典, 朝倉書店, pp. 109-111. , pp. 356-358. , pp. 880-882.

[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

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：