

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24244084

研究課題名(和文) 初期地球環境が作り出した前生物的有機圏

研究課題名(英文) Prebiotic organic world produced by early Earth environments

研究代表者

掛川 武 (Kakegawa, Takeshi)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60250669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,700,000円

研究成果の概要(和文)：生命起源に関する前生物的有機分子生成実験を初期地球の情報を生かしながら取り組むことが本研究課題の目的である。具体的には初期地球環境で最も頻繁に起った鉱物・水反応(隕石衝突、海洋堆積物続成作用など)に着目し最新鋭の分析機器を導入し、本組織でしか行えない実験を行う。一段式火薬銃を用いた衝撃圧縮実験、ガスフローラインによる衝突蒸気雲再現実験、高圧炉によるペプチド生成実験、高アルカリ条件でのリボース生成実験を行った。その結果、多種アミノ酸、ペプチド、核酸塩基生成に成功した。リボースの選択的安定化にも成功した。生命起源研究の進展に寄与する重要な成果であった。

研究成果の概要(英文)：The purposes of the present study are to perform various experiments for formations of prebiotic organic molecules. We consider that water-rock interaction on the early Earth (including meteorite impact, diagenesis of marine sediments etc.) had played important roles for the prebiotic organic formations. We performed simulating experiments for those water-rock interactions, besides installing state-of-art analytical instruments. We were successful to synthesize various amino acids, nucleic acids, and peptides under high P and T conditions. In addition, selective stabilization of ribose was successful in highly alkaline conditions. Those new data are valuable to promote our knowledge for origin of life.

研究分野：地球化学

キーワード：前生物 初期地球 アミノ酸 核酸塩基 リボース

## 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問題である。それと同時に生命起源研究は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「材料の生成」とその「組み立て」である。「材料の生成」に関して、有機分子宇宙飛来説が圧倒的な支持を得ている一方で、申請者は「生命起源に重要な有機分子のほとんどは地球上で作られ、それが初期地球のダイナミックを用いて生命へと進化した」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。申請者のグループが行った初期海洋-隕石衝突模擬実験でアミノ酸が生成されることを世界で初めて示した。しかし、アミノ酸以外の生体必須有機分子、特にRNAの構成成分である核酸塩基が隕石海洋衝突環境で生成されるか定かではなかった。アミノ酸生成時以上に窒素・炭素源を過剰にし、高温高压環境を作り、そこからの急激な解放系を実現できれば核酸塩基生成が可能と考える。それが起こる理想的環境は衝突蒸気雲内部である。また申請者は、高温高压オートクレーブ実験を展開し、アミノ酸のペプチド(タンパク質)化にも成功してきている。これは生命の材料を「組み立て」る課題で、宇宙飛来説では一切無視している課題である。申請者は前生物的アミノ酸のタンパク質化は初期地球海底堆積物内部で起こったとする説を提唱してきている。異種アミノ酸混合物を、徐々に加熱・加圧した場合、スタート物質は同じ組成であっても、異なった温度履歴に応じて生成されるペプチドが異なるという問題につながっていく。また粘土鉱物のペプチド化効果は古くから知られているが、高温高压環境では特定アミノ酸のみに顕著に作用することを申請者のグループは具体化しつつある。すなわち複数アミノ酸と粘土鉱物が共存する系では、粘土鉱物がアミノ酸を選び、そのアミノ酸のみをペプチドに変換する選択的生成が起こる可能性が存在する。温度や鉱物によるアミノ酸の選別、それに伴うペプチドの選択生成は全く未知の課題である。

RNA生成上、未解決の問題がRNAの構成成分であるリボース(糖)の生成である。過去にホウ酸を用いたリボース生成の成功例は1例があるのみであるが、化学的研究に終わっている。初期地球環境下で、粘土鉱物に吸着したホウ酸と前駆体有機分子が、続成作用時に間隙水に放出されれば、ホウ酸イオンと前駆体有機分子両方に富んだ環境が実現する。ここに地熱エネルギーを与えれば難生成リボースの地質学的生成が可能なる。熱に弱いリボースも加圧条件で安定性を増大させることが予想される。しかし加圧・加熱条件でのリボース生成実験は皆無である。リボースが地質環境で安定に存在できること

が分かり、第一の目的で生成される核酸塩基、さらにリン酸と重合すれば初期地球環境でRNA生成も可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究では3つの目的を設定し、研究を押し進める。第一の目的とし隕石海洋衝突模擬実験を展開し、多様なアミノ酸のみならず核酸塩基や有機合成に重要な成分も生成されること示す。第二の目的として異なった温度耐性や粘土鉱物によって選択生成されるペプチドにフォーカスした高温高压実験を展開する。単独のアミノ酸が高温高压下でも、適切な条件を与えればペプチド化、タンパク質化することを証明する。第三の目的として、ホウ酸塩鉱物と前駆体有機分子を混合し、続成作用模擬実験を行い、リボース生成が起こりうることを示す。第一と第三の目的は生命の「材料の生成」に関する課題であり、第二の目的は材料を「組み立て」る課題である。

## 3. 研究の方法

隕石海洋衝突を模擬した核酸塩基とアミノ酸生成実験(第一の目的)は広島大学の協力のもと、物質材料研究機構の一段式火薬銃を用いて行われた。東北大学でもガス反応システムで同様の実験が行われた。生成物同定のために、LC-MSシステム(島津製作所)を新たに購入し東北大学に分析システムを構築する。特にアミノ酸、ペプチド、糖、核酸塩基などの制度良い分析法は確立されていない。そこで新規購入したLC-MSを用いた分析手法開発も24、25年度の主要課題になった。多くの試料を同時処理できるオートクレーブも整備した。第二の目的は東北大学の高温高压オートクレーブを用いて行われた。150~200、150MPa程度の高温高压でアミノ酸や粘土鉱物混合物を用いて実験は行われた。更に、ホウ酸塩鉱物を用いた高温高压リボース生成実験(第三の目的)を行った。高濃度ホウ酸溶液にCa(OH)<sub>2</sub>緩衝剤とリボースを混入し、加熱した。生成物は新規購入したLC-MSで分析したのと同時にNMR分析で錯体の有無なども検討した。

## 4. 研究成果

この課題は、初期地球における様々な現象を再現し、生命の起源につながるシアン化水素、アミノ酸、ペプチド生成を目指した課題である。この課題で行った隕石衝突模擬実験では、衝突時に起こりうる固体-水反応を解明し、シアン化水素生成に成功した。現在投稿査読中であるがグリシン以外のアミノ酸生成にも成功した。アミノ酸の高温高压重合実験において反応性の低いヴァリンの重合に成功した。またRNAに

使われるリボースをホウ酸を用いて安定化する事に成功した。更にリボースを他の糖から分離できる事も見いだした。以上の成果は、生命起源の従来型の研究では行えなかった成果である。その結果、東北大における生命起源研究は、主流の研究とは異なるが、世界的に注目を集めるようになった。例えば、地球惑星連合大会で国際的に卓越した研究者が行うスペシャルレクチャーの平成24年度講演者に申請者は選ばれた。分担者である古川善博はリボースの研究成果により平成24年1月開催のゴードン会議(Origin of Life)での招待講演に選出された。さらに東北大の成果を招待論文にした、国際雑誌 Elements の発行が企画されている。平成25年6月の Goldschmidt 会議で研究成果発表に関してアメリカの Web ニュースにも注目論文として取り上げられた。これらは、本研究課題の成果が世界的に注目を浴びている証拠である。更に、本課題で開発した高温高压ペプチド合成法は民間企業からも注目を集めた。特に本課題で生成したアラニンの5量体は、実際の生物が必要とするだけでなく、次世代炭素繊維の重要な硬質材料と位置づけられている。スパイバーなどのベンチャー企業に興味を持たれた、スパイバーにおいて講演も行った。学術的な意味だけでなく、工業的にも応用可能な成果を得た証拠である。

#### 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12件)

1. Ohtomo Y., Kakegawa T., Ishida A., Nagase T., Rosing M.T. (2014) Evidence for biogenic graphite in early Archaean Isua metasedimentary rocks. *Nature Geo.* Vol.7, 25-28 査読有, DOI: 10.1038/NGE02025
2. Furukawa Y., Samejima T., Nakazawa H., Kakegawa T. (2014) Experimental investigation of reduced volatile formation by high-temperature interactions among meteorite constituent materials, water, and nitrogen. *ICARUS* vol. 231, 77-82, 査読有, DOI: 10.1016/j.icarus.2013.11.033
3. Zhang Y.J., Sekine T., He H.L., Yu Y., Liu F.S., Zhang M.J. (2014) Shock compression of Fe-Ni-Si system to 280 GPa: Implications for the composition of the Earth's outer core. *Geophy. Res. Lett.* Vol. 41. 4554-4559. 査読有 DOI:10.1002/2014GL060670
4. Zhang Y.J., Sekine T., Yu Y., He H.L., Meng C.M., Liu F.S. Zhang M.J. (2014) Hugoniot and sound velocity of antigorite and evidence for sluggish decomposition. *Phys. Chem. Miner.* Vol. 41., 313-322. 査読有 DOI:10.1007/s00269-013-0650-0
5. Wakabayashi D., Funamori N., Sato T. and Sekine T. (2014) Equation of state for silicate melts: A comparison between static and shock compression. *Geophy. Res. Lett.* Vol. 41. 50-54. 査読有 DOI:10.1002/2013GL058328
6. 掛川 武(2014)グリーンランドで最古の生命の痕跡を発見! 化学 vol. 69, No2,73-75 査読無 <http://www.kagakudojin.co.jp/book/b199775.html>
7. 掛川 武 (2014) グリーンランドで発見された最古の生物活動の痕跡. *Isotope News.* vol. 723, 12-15. 査読無 <http://www.jrias.or.jp/books/cat3/406.html>
8. Furukawa Y., Horiuchi M., Kakegawa T. (2013) Selective Stabilization of ribose by borate, *Origin of Life and Evolution of Biospheres.* Vol. 43., 353-361. 査読有 DOI:10.1007/s11084-013-9350-5
9. 掛川 武 (2013) 隕石海洋衝突と有機物合成: 生命起源のきっかけ、噴流工学、 vol. 30., No.1. 1-3 査読無 <http://www.wdc-jp.com/wjtsj/publication.html>
10. Y. Furukawa, T. Ishiguro, T. Kakegawa and H. Nakazawa (2012) Abiotic Formation of Valine Peptides Under Conditions of High Temperature and High Pressure, *ORIGINS OF LIFE AND EVOLUTION OF BIOSPHERES*, vol.42, 519-531, 査読有, DOI: 10.1007/s11084-012-9295-0
11. Ishida A., Hashizume K., T. Kakegawa (2012) Stepwise combustion analyses of distinct nitrogen isotopic compositions on Paleoproterozoic organic matter, *Geochemical J.*, vol. 46, 249-253. 査読有 [https://www.jstage.jst.go.jp/article/geochemj/46/3/46\\_1.0165/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/geochemj/46/3/46_1.0165/_article)
12. 掛川 武 (2012) 水と岩石が支えた太古の生命、化学と工業、vol. 65-10, 767-769 査読無 <http://www.chemistry.or.jp/journal/chemical-industry/>

[学会発表](計21件)

- (1) Kakegawa T. (2014) Biogenic and abiogenic graphite in banded iron formations of Isua Supracrustal Belt, *Origin 2014*, Nara (7月9日)
- (2) Mishima S., Kakegawa T. (2014) Discovery of boron-rich metasediments

- in Isua Supracrustal Belt: RNA genesis in Hadean marine sediments? Origin 2014, Nara (7月9日)
- (3) Takegawa T. (2014) Discovery of Boron-Rich Metasediments in Isua Supracrustal Belt: Window to RNA Genesis? Goldschmidt Conference, Sacramento, USA (6月10日)
- (4) Takegawa T. (2014) Polymerization of methionine: Ignition of sulfur metabolism? JGU annual meeting, Yokohama (4月28日)
- (5) 関根利守, 高瀬篤志, 古川善博, 掛川武, 小林敬道 (2014) 隕石衝突での初期海洋中カルサイトと共存するバリンの D/L 変換日本地球惑星連合大会年会、横浜 (4月30日)
- (6) 梅田悠平, 関根利守, 古川善博, 掛川武, 小林敬道 (2014) 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 日本地球惑星連合大会年会、横浜 (4月29日)
- (7) Furukawa Y. (2014) "Boron" Gordon Research Conference (Origin of Life), Huston, USA (招待講演) (1月16日)
- (8) Furukawa Y., Horiuchi M., Nitta S., Takegawa T. (2013) Effects of oxide ions on the stabilization of pentoses, Goldschmidt Conference, Florence, Italy (8月29日)
- (9) C. Suzuki, Y. Furukawa, T. Kobayashi, T. Sekine, T. Takegawa (2013) Formation of glycine from carboxylic acid and ammonia by shock conditions: implication to chemical evolution in primitive oceans, Poster, Goldschmidt Conference, Florence, Italy (8月29日)
- (10) R. Huang, Y. Furukawa, and T. Takegawa (2013) Effects of glycine on oligomerization of methionine under high temperature and high pressure, Poster, Goldschmidt Conference, Florence, Italy (8月29日)
- (11) 古川善博, 堀内真愛, 新田祥子, 掛川武 (2013) リボースの安定性に対するホウ酸およびケイ酸の影響、口頭、地球化学会年会、東京 (9月13日)
- (12) 古川善博, 堀内真愛, 掛川武 (2013) リボースの安定性に対するホウ酸の影響、口頭、地球惑星連合大会、幕張 (5月21日)
- (13) 鈴木千月香, 古川善博, 小林敬道, 関根利守, 掛川武 (2013) 衝撃波を用いたカルボン酸およびアンモニアからのアミノ酸合成、ポスター、地球惑星連合大会、幕張 (5月21日)
- (14) 黄叡, 古川善博, 掛川武 (2013) 高温高圧下でのメチオニン重合に対するグリシン及びその分解物の影響: 海洋

- 堆積物内における化学進化の可能性、地球惑星連合大会、幕張 (5月21日)
- (15) 小口健太郎, 古川善博, 掛川武 (2013) モンモリロナイト-グリシン-水混合物を用いた開放系における加圧加熱実験、地球惑星連合大会、幕張 (5月21日)
- (16) 梅田悠平, 関根利守, 古川善博, 掛川武, 小林敬道 (2013) 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、地球惑星連合大会、幕張 (5月21日)
- (17) 新田祥子, 古川善博, 掛川武 (2013) 五炭糖の分解速度に対するケイ酸の影響、ポスター、地球惑星連合大会、幕張 (5月21日)
- (18) 掛川武 (2013) 地球が生き、地球が育てた生命 (招待講演) 地球惑星連合大会、幕張 (5月21日)
- (19) 掛川武 (2013) 隕石海洋衝突と有機物合成: 生命起源のきっかけ (招待講演) ウォータージェット学会年会、仙台 (1月25日)
- (20) Takegawa T. (2012) Dynamics of the Earth and life's origin: fate of life to face geo-hazards (Invited) Global COE symposium, Sendai, (9月28日)
- (21) 古川善博, 鮫島太郎, 中沢弘基, 掛川武 (2012) 隕石衝突と還元ガス生成に対する水蒸気量の影響、地球化学会年会、福岡 (9月13日)

〔図書〕(計1件)

1. 掛川武 (2013) 生命の痕跡を記録した太古の岩石 化学同人. 132-144

〔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:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

<http://epms.es.tohoku.ac.jp/nreg/intro.html>

## 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・助教  
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