

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800276

研究課題名(和文) 鉱物表面におけるアミノ酸重合挙動の定量的評価

研究課題名(英文) Quantitative evaluation of amino acid polymerization on oxide minerals

研究代表者

北台 紀夫 (Kitadai, Norio)

東京工業大学・地球生命研究所・WPI研究員

研究者番号：80625723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では様々な環境下におけるアミノ酸の生成・重合挙動についての評価を行った。まず熱力学的評価においては、20種のタンパク質アミノ酸・3種の単鎖ペプチド・4種の非タンパク質アミノ酸の熱力学パラメータを導出した。このパラメータを用いた計算により、冥王代のアルカリ熱水噴出孔環境、すなわち低温で弱酸性の海水と高温でアルカリの熱水との混合が生じるpH・温度の急勾配はタンパク質アミノ酸の生成と重合に有利であると推定された。実験による評価では、9種の酸化鉱物上でのグリシンの重合化を調査した。鉱物表面による重合活性はアミノ基の酸解離と、カルボキシル基中炭素の電子密度の低下によってもたらされると推測された。

研究成果の概要(英文)：In this study, I have examined the synthetic and polymerization behaviors of amino acids under various conditions. I determined a complete set of thermodynamic parameters for the 20 protein amino acids, three short peptides, and four non-protein amino acids. Calculations using the dataset suggested that Hadean alkaline hydrothermal settings, where steep pH and temperature gradients may have existed between cool, slightly acidic Hadean ocean water and hot, alkaline hydrothermal fluids at the vent-ocean interface, is energetically the most suitable environment for the synthesis and polymerization of protein-amino acids. As an experimental approach, I have examined the polymerization of glycine on nine oxide minerals. Polymerization activation was inferred to have arisen from deprotonation of the NH₃⁺ group of adsorbed Gly to the nucleophilic NH₂ group, and from withdrawal of electron density from the carboxyl carbon to the surface metal ions.

研究分野：地球生命科学

キーワード：生命の起源 アストロバイオロジー 化学進化 ペプチド

1. 研究開始当初の背景

地球上の生命はいつ、どこで、どのように誕生したのか？これら根源的な問いに答えるためにはまず、生命を構成する分子の反応性や、その環境条件への応答を把握する必要がある。アミノ酸はタンパク質の構成要素であり、その重合化は生命の発生に欠かせない。しかしながら、アミノ酸やその重合物(ペプチド)の熱力学的パラメータは未だ十分に与えられておらず、この過程を定量的に評価するには限界があった。さらに、地球表面には多様な鉱物が普遍的に存在しているが、これらの表面におけるアミノ酸の重合挙動はよく理解されているとは言い難い状況であった。

2. 研究の目的

本研究ではアミノ酸重合化に対する環境条件(温度・圧力・pH・溶存イオン種・鉱物表面など)の影響を、主に熱力学的観点から評価した。幅広い条件下における重合反応性を定量的に理解することで、この過程が進展しえた原始地球上の場を大きく制約することが可能となる。

3. 研究の方法

3 - 1. 温度・圧力・pHの影響

まず、熱力学的理論の一つである Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) 状態方程式を利用し、タンパク質を構成する 20 種類のアミノ酸と、3 種のグリシンペプチド(GlyGly, GlyGlyGly, DKP)、さらには 4 種の非タンパク質アミノ酸(β -アラニン、 α -アミノ酪酸、 γ -アミノ酪酸、 ϵ -アミノカプロン酸)の溶存状態についての熱力学パラメータを導出した。この導出には、過去に報告された関連する標準モル比熱や標準モル体積などの実験値とそれらの温度依存性を基準として用いた。

3 - 2. 溶存イオン種

水中に溶存種する 2 価金属イオン(Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+})の影響を、Gly の 2 量体化・3 量体化を対象に評価した。これら金属イオンと、Gly, GlyGly, GlyGlyGly との錯体定数を文献から収集し、Gly-Gly 重合物間の平衡を、金属イオンの有り無しでそれぞれ計算した。

3 - 3. 鉱物

アミノ酸重合化に対する鉱物の影響を調べるため、様々な酸化鉱物表面(非晶質シリカ、石英、 α -アルミナ、 γ -アルミナ、ヘマタイト、マグネタイト、アナターゼ、ルチル、フォルステライト)における Gly の重合挙動を実験により評価した。Gly と鉱物は『Gly 10 分子が表面 1 nm^2 上に存在する』という比率で混合し、乾燥後、80 で最大 10 日間の加熱を行った。Gly 重合物は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で同定・定量した。

水存在下における鉱物の影響は、先端的表

面錯体モデル(Extended Triple Layer Model; ETLM)により評価した。まず、アミノ酸としてリシンを、鉱物として非晶質シリカを対象とした実験を計画し、リシンとリシン 2 量体の非晶質シリカの吸着量を pH 3-9 の範囲で調べた。得られた結果を ETLM 理論で再現することで吸着パラメータを決定した。

4. 研究成果

4 - 1. 温度・圧力・pHの影響

HKF 状態方程式のパラメータを獲得したことで、幅広い温度・圧力・pH 条件におけるアミノ酸・ペプチドの熱力学的挙動を評価可能となった。重要な発見の一つとしては、タンパク質アミノ酸は全て α -アミノ酸であるが、これらは pH に大きく依存した重合反応性を示し、弱アルカリ性(pH 9-10)において重合物平衡濃度の大きな極大を持つことが計算された(図 1a)。一方で、それ以外のアミノ酸(β -アラニンなど)ではこのような極大は予想されなかった(図 1b)。このため弱アルカリ性環境は α -アミノ酸が重合し、タンパク質へと高分子化する過程に有利であると考えられる。以上の成果は該当分野の国際誌に投稿し、すでに掲載されている(雑誌論文 3, 6, 7, 8)。

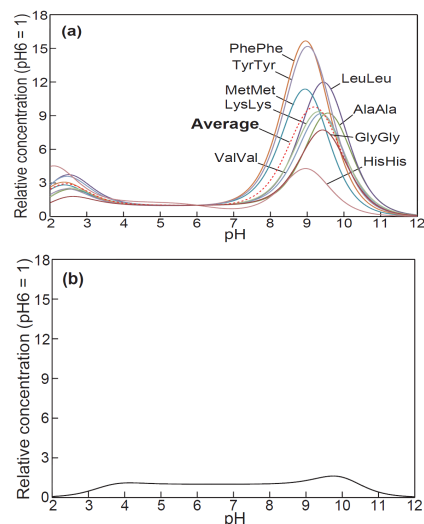


図 1. (a) 様々なタンパク質アミノ酸、又は (b) β -アラニンの 2 量体の平衡濃度。単量体の濃度は全て 1 mM として計算し、pH 6 における 2 量体濃度を基準 (= 1) としている(雑誌論文 8 より)。

4 - 2. 溶存イオン種

調査した全ての Gly-金属イオンの組み合わせにおいて、金属イオンの存在は Gly 重合化を抑制するという結果になった。抑制効果は Gly と強く錯形成する金属イオンほど大きい傾向があり、中性~アルカリ性にかけてより顕著となった(図 2)。これらの効果は他の中性アミノ酸(アラニンなど)についても同様に見られると予想された。これらのことから、重金属イオンが溶存する中性~アルカリ水溶液はアミノ酸の重合化に不利であると結論される。この成果は該当分野の国際誌に

投稿し、すでに掲載されている(雑誌論文 8)。

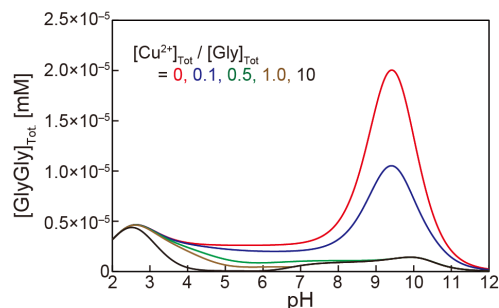


図 2. Gly-GlyGly 間の平衡に対する Cu²⁺ の効果. Gly の初期濃度は 1 mM として計算した (雑誌論文 8 より).

4 - 3 . 鉱物

様々な酸化鉱物との Gly の加熱実験を行った結果、ルチルが最も重合促進効果が大きく、続いてルチル > アナターゼ > γ-アルミナ > フォルステライト > α-アルミナ > マグネタイト > ヘマタイト > 石英 > 非晶質シリカの順となった (図 3). これらの鉱物への Gly の吸着挙動を調べた先行研究を考慮すると、この促進効果は(1)アミノ基の脱プロトン化 (-NH₃⁺ → -NH₂) による求核性の増加と、(2) 表面金属イオンとの相互作用によるカルボキシル基中炭素原子の電子密度の低下、によって主に引き起こされていると推測された. この成果は論文にまとめ、国際誌に投稿中である. また、観測された鉱物ごとに異なる重合促進効果 (図 3) を、第一原理計算を用いて解析し、この違いをもたらすメカニズムの解明を現在試みているところである.

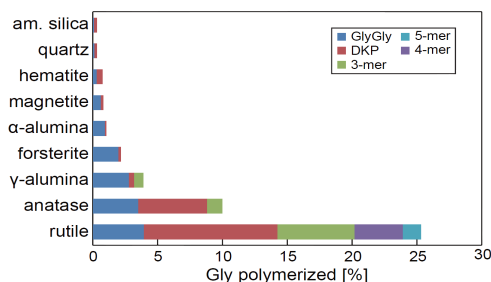


図 3. 9 種の酸化鉱物表面で生成した Gly の重合物量 .80 で 10 日間加熱した後の結果を示している.

リシン - 非晶質シリカ系を対象とした吸着実験については、リシン 2 量体はリシン単体に比べて大きな吸着量を示し、中性 pH 以上では pH の増加と共に増大する傾向が見られた. この結果は ETLM により解析し、吸着定数が導出された. 得られた値を水中でのリシンの重合平衡定数と組み合わせることで、任意のシリカ濃度・pH におけるリシンの重合挙動を熱力学的に予測することが可能となった. この成果は論文にまとめ、国際誌に投稿中である.

以上の本研究の成果によって、アミノ酸の重合化に適した原始地球環境を定量的に評価

する基礎データと、これを導く方法論が示され、生命起源の化学的解決に向けた重要な一歩が踏み出された.

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 8 件)

1. Yusuke Aoi, Keisuke Fukushi, Taeko Itano, Norio Kitadai, Kenji Kashiwaya, Hirohisa Yamada, Tamao Hatta and Yuzo Manpuku (2014) Distribution and mineralogy of radioactive Cs in reservoir sediment contaminated by the Fukushima nuclear accident. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 109, 23-27. DOI: 10.2465/jmps.130620c. (査読有)
2. Norio Kitadai, Takashi Sawai, Ryota Tonoue, Satoru Nakashima, Makoto Katsura and Keisuke Fukushi (2014) Effects of ions on the OH stretching band of water as revealed by ATR-IR spectroscopy. *Journal of Solution Chemistry* 43, 1055-1077. DOI: 10.1007/s10953-014-0193-0. (査読有)
3. Norio Kitadai (2014) Thermodynamic prediction of glycine polymerization as a function of temperature and pH consistent with experimentally obtained results. *Journal of Molecular Evolution* 78, 171-187. DOI: 10.1007/s00239-014-9616-1. (査読有)
4. Masashi Aono, Norio Kitadai and Yoshi Oono (2015) A principled approach to the origin problem. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 45, 327-338. DOI: 10.1007/s11084-015-9444-3. (査読有)
5. Jun Kimura and Norio Kitadai (2015) Polymerization of building blocks of life on Europa and other icy moons. *Astrobiology* 15, 430-441. DOI: 10.1089/ast.2015.1306. (査読有)
6. Norio Kitadai (2015) Energetics of amino acid synthesis in alkaline hydrothermal environments. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 45, 377-409. DOI: 10.1007/s11084-015-9428-3. (査読有)
7. Norio Kitadai (2016) Predicting thermodynamic behaviors of non-protein amino acids as a function of temperature and pH. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 46, 3-18. DOI: 10.1007/s11084-015-9457-y. (査読有)
8. Norio Kitadai (2016) Dissolved divalent metal and pH effects on amino acid polymerization: A thermodynamic evaluation. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, DOI: 10.1007/s11084-016-9510-5. (査読有)

〔学会発表〕(計 11 件)

1. 大西浩之, **北台紀夫**, 福士圭介, “グリシン重合化に及ぼす鋳物種の影響”, **地球惑星科学連合 2014 年大会**, 神奈川, 2014 年 4 月 28-5 月 2 日。(ポスター)
2. **北台紀夫**, 大野克嗣, “代謝の起源”, **日本進化学会第 16 回大阪大会**, 大阪, 2014 年 8 月 21-24 日。(口頭)
3. **北台紀夫**, “Proto-metabolism ~ 代謝の起源 ~”, **生命の起源および進化学会 夏の学校**, 東京, 2014 年 8 月 29-30 日。(口頭, 招待)
4. 大西浩之, **北台紀夫**, 福士圭介, “グリシン重合化に及ぼす鋳物種の影響”, **2014 年度 日本地球化学会年会**, 富山, 2014 年 9 月 16-18 日。(ポスター)
5. **北台紀夫**, “エネルギーから探る生命の起源”, **生命の起源と宇宙の生命, 朝日カルチャーセンター 横浜教室**, 2015 年 8 月 1 日。(口頭, 招待)
6. 西井明梨, **北台紀夫**, 時盛ひとみ, 黒川顕, “アルカリ熱水噴気孔条件における硫化鉄鋳物への有機酸の吸着”, **2015 年度 日本地球化学会年会**, 横浜国立大学, 2015 年 9 月 16-18 日。(ポスター)
7. **Norio Kitadai**, “Why life uses only α -amino acids as building blocks of proteins? *A thermodynamic evaluation*”, **Origins 2014, 2nd ISSOL – The international astrobiology society and bioastronomy (IAU C51) joint international conference**, Nara, July 6-11, 2014. (poster)
8. Jun Kimura and **Norio Kitadai**, “Polymerization of building blocks of life on Europa and other icy moons”, **Origins 2014, 2nd ISSOL – The international astrobiology society and bioastronomy (IAU C51) joint international conference**, Nara, July 6-11, 2014. (poster)
9. Jun Kimura and **Norio Kitadai**, “Polymerization of building blocks of life on Europa and other icy moons”, **European Planetary Science Congress 2014**, Centro de Congressos do Estoril, Cascais, Portugal, September 7-12, 2014. (poster)
10. **Norio Kitadai**, Hongo Yayoi, Yamei Li, Akira Yamagushi, Ryuhei Nakamura, Masahiro Yamamoto and Ken Takai, “Electrochemically-driven carbon fixation”, **The 8th Astrobiology Workshop**, Tokyo Tech, November 27-28, 2015. (poster)
11. **Norio Kitadai**, “Electrochemistry and the origin of life”, **Workshop without walls: Upstairs Downstairs**, Arizona State University, Arizona, USA, February 17-19, 2016. (oral, invited)

〔その他〕

学会運営活動

1. 国内学会 2015 年度 日本地球化学会年会, 横浜国立大学, 2015 年 9 月 16-18 日: 運営委員
 2. 国内学会 The 8th Astrobiology Workshop, Tokyo Tech, November 27-28, 2015: 運営委員
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
北台 紀夫 (Norio Kitadai)
東京工業大学・地球生命研究所・WPI 研究員
研究者番号: 80625723