



Title	Effects of metal ions, pressure, temperature, and basalt on the polymerization reactions of amino acids in hydrothermal systems and Organic geochemical investigation for subseafloor biosphere
Author(s)	坂田, 霞
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34031
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (坂 田 霞)

論文題名

Effects of metal ions, pressure, temperature, and basalt on the polymerization reactions of amino acids in hydrothermal systems and Organic geochemical investigation for subseafloor biosphere
(海底熱水中の溶存イオン、圧力、温度、玄武岩がアミノ酸重合反応に及ぼす影響及び海底地下生命圏に対する有機地球化学的考察)

論文内容の要旨

生命誕生以前の初期地球では、生命の原材料物質となる有機物が化学反応によって合成されるという、生命前駆物質の化学進化が起こったと考えられている。様々な初期地球環境の中で、海底熱水系は、生命前駆物質の化学進化の場、さらには化学進化の結果発生した初期生態系の生息環境を提供するという点で、化学進化が生じた可能性が高い環境である。一般的な海底熱水系は、酸性 (pH 2-4)、高温 (400℃未満) の熱水を噴出するが、近年、低温・塩基性の熱水を噴出するロストシティー海底熱水系 (pH 9-11, 90℃未満)、南チャモロ海山 (pH 12未満, 約4℃) が発見された。太古代の海底熱水系は塩基性の熱水を噴出していた説も提唱され、塩基性の海底熱水系が新たな生命起源の場として注目されている。海底熱水系を模擬した有機物の非生物的合成に関する研究では、アミノ酸重合反応が最も盛んであるが、その実験条件は酸性から中性が主であり、熱水の物理化学的条件 (pH、温度、溶存イオン、圧力) を系統的に研究した例はなく、生命前駆物質の化学進化に最適な熱水条件は明らかでない。また、アミノ酸重合反応は粘土鉱物によって促進されることが知られているが、海洋地殻を構成する玄武岩の効果は全く調べられていない。

本研究では、アミノ酸重合反応に最適な熱水条件を特定するために、最も単純なアミノ酸であるグリシンの重合反応に及ぼす (1) pHおよび温度、(2) pHおよび溶存イオン、(3) 玄武岩、圧力および温度、の影響を反応速度論的に評価した。

(1) では、様々なpH (pH 3.1-10.9)、温度 (120-180℃) 条件でグリシン水溶液の加熱実験を行った。その結果、グリシルグリシン (グリシン二量体) の生成量およびグリシンの重合速度は約pH 9.8で最大値を示すことが明らかとなった。これは、グリシンの水溶液中での解離状態がpHに依存することで説明できる。得られた重合速度のpH、温度依存性から天然の海底熱水噴出孔におけるグリシンの重合速度を評価した。その結果、アミノ酸重合反応に適したpH、温度条件は、約pH 9.8、150℃であることが明らかとなった。

(2) では、様々なpH (pH 2.1-9.8)、金属イオン (Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Mn) を含むグリシン水溶液を140℃の下で加熱実験を行った。その結果、銅、亜鉛のみがグリシンの重合反応を促進し、その効果はpH 9.8で最大であった。また、銅を含む場合でのみグリシンの三量体が生成した。他の金属イオンはグリシルグリシンの加水分解反応を促進した。全ての金属イオンは、グリシルグリシンの環化速度を減少させた。このような金属イオンによる生成物の収率および反応速度の違いは、アミノ酸と金属との錯形成によって結論づけられた。

(3) では、pH 6.0のグリシン水溶液に粉末状の中央海嶺玄武岩を加え、様々な圧力 (10-35MPa)、温度 (100-200℃) で加熱実験を行った。その結果、グリシンの反応系への圧力の影響は小さく、グリシルグリシンの収率は温度に比例して増加した。玄武岩を含む場合では、グリシルグリシンの生成量は玄武岩を含まない場合に比べて約2.6倍に増加し、重合速度も約13倍に増加した。玄武岩によるグリシン重合の促進効果は、玄武岩中のアルミナ、シリカがグリシンを吸着し、グリシンのアミノ基による求核反応を促進するためであると結論づけられた。

以上の結果より、アミノ酸重合反応に最適な条件は、塩基性で比較的低温 (pH 9.8, 150-200℃) かつ銅イオンに富む熱水が流れる海底熱水系の地下流路やチムニーの間隙であると結論づけた。現在の海底熱水系では、南チャモロ海山の地下深部がこの条件を満たす最適な環境であることが分かった。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (坂 田 霞)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	近藤 忠
	副 査	教授	佐々木 晶
	副 査	教授	寺田 健太郎
	副 査	准教授	山中 千博
	副 査	准教授	寺崎 英紀

論文審査の結果の要旨

生命の原材料物質となる有機物が合成され生命前駆物質の化学進化が起こったと考えられている様々な初期地球環境の中でも、海底熱水系は発生した初期生態系の生息環境を提供するという点で、化学進化が生じた可能性が高い環境である。一般的な海底熱水系は、酸性 (pH 2-4)、高温 (400℃未満) の熱水を噴出するが、近年、低温・塩基性の熱水を噴出する海底熱水系も発見されている。太古代の海底熱水系は塩基性の熱水を噴出していた説もあり、塩基性の海底熱水系は新たな生命起源の場として注目されている。海底熱水系を模擬した有機物の非生物的合成に関する研究では、アミノ酸重合反応が最も盛んであるが、熱水の物理化学的条件 (pH、温度、溶存イオン、圧力、岩石の共存) を系統的に研究した例はなく、生命前駆物質の化学進化に最適な熱水条件は明らかではない。本研究では、アミノ酸重合反応に最適な熱水系の条件を特定するために、最も単純なアミノ酸であるグリシンの重合反応に及ぼす (1) pH および温度、(2) pH および溶存イオン、(3) 玄武岩、圧力および温度、の影響を反応速度論的に評価した。

その結果、pH および温度の依存性では、様々な pH (pH 3.1-10.9)、温度 (120-180℃) 条件でのグリシン水溶液加熱実験より、グリシルグリシンの生成量およびグリシンの重合速度は、約 pH 9.8 で最大値を示すことを明らかにした。また、得られた重合速度の pH、温度依存性から天然の海底熱水噴出孔におけるグリシンの重合速度を評価し、アミノ酸重合反応に適した pH、温度条件は、約 pH 9.8、150℃であることを明らかにした。pH および溶存イオンに関しては、様々な pH (pH 2.1-9.8)、金属イオン (Ca、Mg、Zn、Cu、Fe、Mn) を含むグリシン水溶液を 140℃の下で加熱実験を行い、銅、亜鉛のみがグリシンの重合反応を促進し、その効果は pH 9.8 で最大であること、銅を含む場合でのみグリシンの三量体が生成すること、他の金属イオンはグリシルグリシンの加水分解反応を促進させること、全ての金属イオンはグリシルグリシンの環化速度を減少させることなどを明らかにした。この金属イオンによる生成物の収率および反応速度の違いは、アミノ酸と金属との錯形成によって解釈した。圧力効果に関しては、玄武岩の有無も考慮し、様々な圧力 (10-35MPa) と温度 (100-200℃) で加熱実験を行ったところ、グリシンの反応系への圧力の影響は小さく、グリシルグリシンの収率は温度に比例して増加すること、玄武岩を含む場合ではグリシルグリシンの生成量は玄武岩を含まない場合に比べて約 2.6 倍に増加すること、重合速度も約 13 倍に増加することを示し、玄武岩の重合促進効果は、玄武岩中のアルミナ、シリカがグリシンを吸着し、グリシンのアミノ基による求核反応を促進するためであると解釈した。

以上から、アミノ酸重合反応に最適な条件は、塩基性で比較的低温 (pH 9.8、150-200℃) かつ銅イオンに富む熱水が流れる海底熱水系の地下流路やチムニーの間隙であると結論した。現在の海底熱水系では、南チャモロ海山の地下深部がこの条件を満たす最適な環境であることが明らかになった。以上のように、本論文は多くのパラメーターを持つ有機物合成環境に対して、系統的な実験を行うと共に速度論的な解釈を行い、初期地球における生命前駆物質の合成と進化の場を考える上で、多数の重要な知見を示した。拠って、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分な価値を有するものと認める。