

模擬海底熱水環境でのアミノ酸関連分子の安定性

Stability of amino acids and related compounds in simulated submarine hydrothermal systems.

栗原 広成[1]; 堀内 司[2]; 小林 憲正[2]; 金子 竹男[3]

Hironari Kurihara[1]; tsukasa horiuchi[2]; Kensei Kobayashi[2]; Takeo Kaneko[3]

[1] 横浜国大・院工・機能発現工学; [2] 横浜国大院工; [3] 横浜国大院工

[1] Dept. of Chem. and Biochem., Yokohama National Univ.; [2] Dept. Chem. Biotech., Yokohama Natl. Univ.; [3] Dep. Chem. Biot., Yokohama Natl. Univ.

緒言 1970年代末に発見された海底熱水噴出孔は、反応に必要なエネルギーが恒久的に供給されること、有機物の無生物的生成に有利な還元的な環境を有すること、生化学的触媒作用を示す遷移金属イオンの濃度が非常に高いこと、等の理由から化学進化に有利な環境として注目されている。40億年前の原始地球においては、このような海底熱水活動は現在よりも活発と考えられ、また、地球生物の共通の祖先(コモノート)が高度好熱菌と考えられることから、海底熱水系が地球生命の場であるとの仮説は広く認められている。この場合、原始地球大気で生成された、もしくは地球圏外から供給された有機物が、海底熱水系での化学進化を経て、生体構築分子へと進化したというシナリオを検証する必要がある。一方、近年、アーキアンパーク計画により、海底熱水噴出孔地下の熱水だまりに新奇な生物圏の存在が示唆された。海底熱水系をこの両者の観点から考察する場合、生物的及び無生物的に生成した有機物の高温高圧下での挙動を調べる必要がある。これまで代表的な生体有機物であるアミノ酸の高温高圧下での熱安定性が調べられてきた。しかし、多くの場合、試料として遊離アミノ酸が用いられ、あるいはオートクレーブ等を用いた閉鎖系での安定性が議論されてきた。しかし、実際の海底熱水系は閉鎖系ではなく、また環境中のアミノ酸の多くは結合体と考えられる。我々は、模擬原始地球大気実験、あるいは模擬星間環境実験でのアミノ酸の無生物的生成を報告してきた。ここで生成するのは遊離アミノ酸ではなく、加水分解によりアミノ酸を生じる「アミノ酸前駆体」、すなわち結合型アミノ酸であり、その分子量は約数千と推定されている。そこで、本研究においては、海底熱水噴出孔を模した超臨界水フローリアクター(SCWFR)を用いて、遊離アミノ酸および結合型アミノ酸(タンパク質・模擬原始大気への陽子線照射生成物)の高温高圧下での安定性を評価した。

実験 試料としては遊離のアミノ酸、タンパク質(ヒト血清アルブミン; HSA)、一酸化炭素・窒素・水混合気体の陽子線照射生成物(CNW)を用いた。これらを、海底熱水噴出孔環境を模擬したSCWFR中で反応させた。圧力は25MPa、温度は200~400℃、pHは4.0~10.0、反応時間1~4分とした。試料は回収後、酸加水分解(6MHCl, 110℃, 24h)及びAG50W-X8陽イオン交換樹脂により脱塩分画処理し、島津LC-10Aアミノ酸分析システムによりアミノ酸の同定・定量を行った。また、ゲルろ過クロマトグラフィー(GFC)により分子量の推定も行った。

結果と考察 各アミノ酸関連分子を300℃で2分間反応させ、加水分解をした後のアラニンの回収率は、CNWで41.7%、HSAは29.5%であり、モノマーを用いた実験での回収率(0.02%)を大きく上回った。これは、高次構造を有するポリマーの方が、モノマーに比べアミノ酸残基の熱安定性が高いと考えられる。また、HSAの分解実験においてHSA中には本来含まれないOrn、-Ala、-ABA、-AVAが見つかった。-AlaはAspから、-ABAはGluからの脱炭酸により、Ornは、Argの熱変性により生成したと推定される。-AVAはProの五員環の開裂か、Lysからの生成の可能性が考えられる。

SCWFRによるHSAの加圧加熱生成物をGFCにより分析した。いずれの温度においてもHSA由来のピークが消失し、より分子量の小さいフラグメントが生じることがわかった。このようなフラグメント化は、反応温度を上げる、または反応時間を長くすることにより促進された。これに対し、無生物的に生成したCNWは、若干の分子量の減少傾向はみられるものの、分子量分布パターンに基本的には変化は見られなかった。

結論 高温高圧下での反応により、遊離アミノ酸は容易に分解するのに対し、結合型アミノ酸は遊離型アミノ酸よりもはるかに高い熱安定性を示した。同じ結合型アミノ酸でもタンパク質ではフラグメント化が容易に起こるのに対し、無生物的に生成した複雑な「アミノ酸前駆体」の分子量はあまり変化しなかった。以上の結果は、原始環境下で生成した複雑な「アミノ酸前駆体」は遊離アミノ酸やタンパク質よりも原始熱水系において高い熱安定性を示したことを示す。そのような分子が熱水環境下での化学進化により新たな機能を獲得した可能性を検証していきたい。

また、生物的、および無生物的に生成した結合型アミノ酸の高温高圧下での反応についてさらに解析を進め、海底熱水系で採取された試料中のアミノ酸が生物起源か無生物起源かを推定する為の指標を探す予定である。