

BAO001-P05

会場:コンベンションホール

時間: 5月24日17:15-18:45

## アルカリ性海底熱水噴気孔Lost Cityのイオン組成を模擬したグリシン二量化反応の速度論的研究

### Kinetic study of GlyGly formation under condition simulating the ion composition of Lost City alkaline hydrothermal vent

坂田 霞<sup>1\*</sup>, 藪田 ひかる<sup>1</sup>

Kasumi Sakata<sup>1\*</sup>, Hikaru Yabuta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

<sup>1</sup>Earth and Space, Osaka Univ.

【序論】我々の最近の研究では、水溶液中でのアミノ酸分子の解離状態が溶液のpHにより変化することに注目し、アルカリ水溶液 (pH 9.8) 中でグリシン (Gly) の重合速度が極大になることを明らかにした (Sakata et al. submitted)。近年、大西洋中央海嶺のLost City熱水地域でアルカリ性の熱水系が発見され (Kelly et al., 2001; 2005)、初期地球での生命の誕生及び進化の場の1つとして注目されている (Russell 2003)。そこで本研究では、アルカリ性の熱水噴気孔が生命前駆物質の生成に適した環境であるかを検証するため、Lost Cityの熱水に含まれるイオン組成を模擬した条件でGly水溶液の加熱実験を行い、グリシン二量体 (GlyGly) の生成・分解の反応速度定数を決定した。

【実験】MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, NaOHをそれぞれ9.4, 4.6, 23, 35, 470mM加えpH 9.3に調整した100mM Gly水溶液 (A) を8.0 mlずつテフロン容器に入れ、1~5日間120, 140, 160, 180°Cで加熱し、加熱後の溶液を10倍に希釈後100 μlを高速液体クロマトグラフィーで分析した。比較の為、NaOHのみを加えpH 9.3に調整した100mM Gly水溶液 (B)、pH 7.1に調整した100mM Gly水溶液 (C) を140°Cで同様に加熱した。この実験では、Gly + Gly → GlyGly (2次反応)、Gly + Gly → ジケトピペラジン (DKP) (1次反応)、GlyGly → Gly + Gly (1次反応)、DKP → GlyGly (1次反応)の4種の反応を組み合わせた反応速度式を用いて、Gly水溶液の加熱実験結果にフィッティングし、それぞれの反応速度定数を求めた。

【結果と考察】GlyからGlyGlyへの重合速度定数は、水溶液 (A) で $1.25 \times 10^{-9} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、水溶液 (B) で $0.93 \times 10^{-9} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、両条件の間に大きな変化は見られなかった。GlyGlyからGlyへの分解速度定数は、水溶液 (A) で $2.49 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、水溶液 (B) で $1.33 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、同様に大きな変化は見られなかった。しかし、水溶液 (A) のGlyGlyの生成量は水溶液 (B) に比べて約25%低かった。これらの結果は、アルカリ性水溶液中にMg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>といった金属イオンが存在するとGly重合反応は抑制されると考えられる。また、水溶液 (C) の重合速度定数は $4.61 \times 10^{-11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で、Glyの重合速度定数、生成量共に水溶液 (A) の方が大きかった。よって、金属イオン存在下でGlyGlyの生成量が低下しても、アルカリ水溶液条件によるGlyGly重合反応の促進は効果的であることが分かった。一方、水溶液 (A) のDKP生成量は水溶液 (B) に比べて約18%低かった。DKPの生成速度定数は、水溶液 (A) で $5.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、水溶液 (B) で $0.649 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となり、水溶液 (A) の方が (B) より約8倍高かった。またDKPの分解速度定数は、水溶液 (A) で $5.22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、水溶液 (B) で $0.71 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ となり、水溶液 (A) の方が (B) より約7倍高かった。以上の結果から、Lost Cityのようなアルカリ性海底熱水噴気孔では海水中の金属イオンの存在によりGlyの重合が阻害されるものの、pH効果により重合反応の進行が上回る可能性が示唆された。

【参考文献】

Kelley D. S. et al. (2001) Nature 412:145-149  
Kelley D. S. et al. (2005) Science 307:1428-1434  
Russell M. J. (2003) Science 302:580-581

キーワード: アミノ酸, アルカリ, 海底熱水噴気孔, Lost City, 生命起源

Keywords: amino acid, alkaline, hydrothermal vent, Lost City, origin of life