

海底熱水条件下におけるアミノ酸の安定性とpHおよびシリカの関係

The relationships pH and silica between stability of amino acids under seafloor hydrothermal condition.

淵田 茂司^{1*}, 益田 晴恵¹

Shigeshi Fuchida^{1*}, Harue Masuda¹

¹大阪市立大学理学研究科

¹Faculty of Science, Osaka City University

熱水条件下におけるアミノ酸の熱安定性に与えるpHとシリカの影響を見積もるため、グリシン、リシン、グルタミン酸、セリン、システイン、プロリンを、pHを強酸性(初期pH:1.0)、強アルカリ性(初期pH:11.0)、コントロールしていない塩化ナトリウム水溶液(3.5%,初期pH:3.5)にそれぞれ約2.0nmol/mgの濃度で混合し、140°Cで3~168時間加熱した。加熱後の溶液は、高速液体クロマトグラフィーを用いて分析し、各アミノ酸濃度の経時変化を観察した。ここでは、システインとプロリンを除く4つのアミノ酸の変化に着目して報告する。

pHをコントロールしていない溶液は、168時間反応後のpHは3.3であった。この溶液中では、セリンは一次反応速度式に従って分解し、168時間後には加熱前の約71%が分解していた。セリンのような極性中性アミノ酸は、特に水酸基(OH-)を持つアミノ酸は不安定であると推測される。リシンは約31%が分解し、セリンに次いで不安定であった。非極性アミノ酸であるグリシンと、グルタミン酸の分解率はそれぞれ14%および18%で、比較的安定であった。熱水中ではグルタミン酸はラクタムを形成し、ピログルタミン酸として存在することで安定化した可能性がある。また、加熱前の試料に混合させていなかったアラニンは、セリンの分解に対応して時間の経過とともに生成し、168時間後には濃度が0.7nmol/mgまで上昇した。アラニンはセリンの分解によって生成したと考えられることから、アラニンは比較的熱安定性の高い物質であると言える。アルカリ性溶液中では、セリンはpHをコントロールしていない溶液と同様に分解し、168時間後には約67%が消失した。しかし、リシン、グルタミン酸の分解率はそれぞれ約26%、15%で、pHをコントロールしていない場合と比べてより多くの溶液中に残存していた。グリシンは加熱後、濃度はやや上昇し、168時間後の分解率は約10%とあまり分解しなかった。また、アラニンは生成したが、168時間後の濃度は0.1nmol/mgとわずかであった。これは、分解したセリンの大部分がアラニンではなくグリシンに変化したためだと考えられる。その結果、溶液中のグリシンの見かけの分解率が低下したのであろう。

また、酸性溶液中では、セリンは一次反応速度式に従って急速に分解し、120時間後には検出されなかった。それに対応するように、急速にアラニンが生成(1.4nmol/mg)した。セリンの大部分はアラニンに変化したのであろう。pHが高い場合はセリンからアラニンよりもグリシンがより優勢に生成することから、セリンの分解経路の選択は溶液のpHに依存している可能性がある。グリシン、リシン、グルタミン酸は一次反応速度式に従って徐々に分解した。すべてのアミノ酸の分解速度は酸性溶液中で最も速く、一次反応速度式に従ってよく分解している。これらのことから、アミノ酸は酸性溶液中よりもアルカリ性溶液中でより熱的に安定であると言える。また、これらのことはアミノ酸は陽イオンとして存在するよりも、陰イオンとして存在したほうが安定的であることを示唆している。

溶存シリカがアミノ酸の安定性に与える影響を評価するために、シリカ(粉末状石英)を上述の3種の溶液中に混合し、同様な実験を行った。溶液中のシリカ濃度はpHがアルカリ性および酸

性の場合、加熱とともに急速に上昇し、168時間後の濃度はそれぞれ1908.4mg/L、292.6mg/Lとなり、アルカリ性溶液で最も高くなった。シリカ濃度は酸性溶液ではクリストラバイト（140℃における飽和濃度228.86mg/L）に飽和していた。一方、pHをコントロールしなかった溶液中では、168時間後の溶存シリカ濃度は28.6mg/Lであり、シリカの濃度はシリカ鉱物に飽和しなかった。168時間加熱後、酸性およびアルカリ性溶液ではグリシン、リシン、グルタミン酸の分解率は、シリカを添加していない場合と比べて約5~10%低下した。しかし、pHをコントロールしていない溶液では分解率は低下しなかった。この結果から、溶存シリカはアミノ酸を保護し、分解率を低下させる原因となるらしい。アルカリ性溶液で酸性溶液より多くのアミノ酸が残存していたが、これは酸性溶液と比べて6倍以上も溶存するシリカがより多くのアミノ酸を保護しているためであろう。

以上のことから、溶存シリカに富む海底熱水系は、より高温でアミノ酸を保持するのに適当な環境であると言える。また、アルカリ性の熱水が期待される熱水系、たとえばカンラン岩の蛇紋岩化作用に伴う熱水系は、通常の酸性熱水の噴出する海底熱水系よりも多くのアミノ酸を保持できる化学環境であると言える。

キーワード:海底熱水系,溶存シリカ,アミノ酸,生命の起源,アルカリ性熱水

Keywords: seafloor hydrothermal system, dissolved silica, amino acids, origin of life, alkaline hydrothermal solution