

水溶液中のペプチド生成・分解速度に及ぼす金属イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) および pH の影響

Effects of metal ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) and pH on the formation and decomposition rates of di- and tripeptides

坂田 霞^{1*}, 薮田 ひかる¹

SAKATA, Kasumi^{1*}, YABUTA, Hikaru¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

¹Osaka University, Department of Earth and Space Science

【序論】

近年、カンラン岩の蛇紋岩化で発生する塩基性の流体が噴出する大西洋中央海嶺のロストシティー熱水地域や南チャモロ海山の低温湧水系が発見され (Kelley et al. 2005; Hulme et al. 2010), 海底の塩基性流体環境が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). Sakata et al (2010) は, 150 の塩基性水溶液 (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, 初期地球での塩基性海底熱水系はジペプチドの非生物的合成に有利である可能性を示した. しかし, 塩基性水溶液中の Gly の重合反応に及ぼす金属イオンの影響については, ほとんど研究されていない. そこで, 本研究では, 様々な pH 条件下, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} をそれぞれ含む Gly 水溶液の加熱実験を行い, グリシルグリシン (GlyGly), グリシルグリシルグリシン (GlyGlyGly) およびジケトピペラジン (DKP) の生成・分解速度定数 (k_n) を決定した.

【実験】

100 mM Gly 水溶液, 金属イオン濃度が 5 mM になるよう CaCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 をそれぞれ加えた 100 mM Gly 水溶液, CaCl_2 の濃度を 200, 400mM に調製した 100 mM Gly 水溶液を作成した. 各水溶液の pH を酸性 (pH = 2.2 - 2.3), 中性 (pH = 4.5 - 6.0), 塩基性 (pH = 9.8 - 9.9) にそれぞれ調製した (CuCl_2 を加えたものは pH = 3.4, 9.8 の 2 種). 各試料を 0.5ml ずつパイレックス試験管に入れ, アルゴン置換, 脱気封管し, 140 °C で 1~74 日間加熱した. 加熱後の水溶液を 10 倍に希釈後, 100 μ l を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した. 本研究では, $2\text{Gly} \rightarrow \text{GlyGly}$ (k_1), $\text{GlyGly} \rightarrow \text{DKP}$ (k_2), $\text{GlyGly} + 2\text{Gly} \rightarrow \text{GlyGlyGly}$ (k_{-1}), $\text{DKP} + \text{GlyGly} \rightarrow \text{GlyGlyGly}$ (k_{-2}), $\text{Gly} + \text{GlyGly} \rightarrow \text{GlyGlyGly}$ (k_3), $\text{GlyGlyGly} \rightarrow \text{Gly} + \text{GlyGly}$ (k_{-3}) の反応速度式を用いた. 各実験から得られた Gly, GlyGly, DKP, GlyGlyGly の濃度の経時変化に, 上記 6 つを組み合わせた反応速度式で最小自乗フィッティングを行い, 各反応速度定数を求めた.

【結果と考察】

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} を含む水溶液における GlyGly の生成濃度は, 全ての pH 条件で, 金属イオンを含まない水溶液の場合に比べて低かった. Ca^{2+} の濃度が高くなるほど GlyGly 濃度は減少した. 一方, Cu^{2+} を含む塩基性水溶液における GlyGly の生成濃度は, 金属イオンを含まないものに比べて, 酸性の場合では低く, 塩基性の場合では高かった. また, Cu^{2+} を含む水溶液でのみ GlyGlyGly が生成し, 塩基性で最も高い濃度を示した. DKP 生成濃度は, いかなる金属イオンを含む塩基性水溶液でも減少した. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} を含む水溶液 (5 mM) では, 全ての pH 条件で, 金属イオンを含まないものよりも低い k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} を示した. このことから, これらの金属イオンは GlyGly や DKP の生成を抑制することが考えられる. Cu^{2+} を含む場合は, 金属イオンを含まないものよりも k_1 , k_{-1} が高く, k_2 , k_{-2} が低かった. これは, Cu^{2+} が Gly, GlyGly 間の反応を活性化し, GlyGly の環化反応を抑制することを示唆する. また, k_3 , k_{-3} は塩基性での値の方が酸性よりも高かった. 以上の結果から, Cu^{2+} は Gly の重合反応を促進し, その促進効果は塩基性でより顕著であることが明らかになった. このような, 金属イオンの種類によるペプチド生成・分解速度の違いは, 金属イオンと Gly の錯形成時の立体構造の違いに依存するためと考えられる.

【参考文献】

Hulme et al. (2010) *Geochim. Geophys. Geosyst.* 11, 2009GC002674.

Kelley et al. (2005) *Science* 307, 1428-1434

Russell (2003) *Science* 302, 580-581

Sakata et al. (2010) *Geochim Cosmochim. Acta* 74, 6841-6851.

キーワード: グリシン, 金属イオン, pH, 重合反応, 加水分解反応, 反応速度

Keywords: glycine, metal ions, pH, polymerization reaction, hydrolysis reaction, reaction rate