

Stereo chemical verification of amino acids regarding organic cosmochemical and geochemical approaches were systematically performed. Representative results are as follows. At first, endo- and exogenous prebiotic formation of bio-organic compounds were investigated. Among these, we clarified that the primary irradiation products were not free amino acid analogs but were amino acid precursors having high molecular weight: both proteinous and non-proteinous amino acids were detected after acid-hydrolysis. Secondary, emergence of enantiomeric excess of chiral amino acids in meteorite were experimentally verified. The synthesized complex organics containing amino acid precursors from simple gas mixtures were irradiated with right (R-) or left (L-) continuous ultraviolet circularly polarized light (UV-CPL) obtained from a synchrotron radiation (SR). Then, R-CPL preferentially photosynthesized D-alanine, and L-CPL yielded more L-alanine. Statistically significant enantiomeric excesses (% D – % L) of + 0.44 % and – 0.65 % were obtained by R-CPL and L-CPL, respectively. Thirdly, geological samples in terrestrial extreme environments such as semi-permafrost environment, subterranean hydrothermal systems, and deep-sea hydrothermal systems were analyzed in terms of concentration of amino acids, chiral ratio and enzymatic activities to search for new biosphere. The present findings are therefore strong evidence that those frontiers are previously unknown extreme environment biospheres extending planetary habitable zone.

Publication list:

- 1) Y. Takano, K. Ushio, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi, J. Takahashi, T. Saito: *Anal. Sci.*, **17 Suppl**, i1635-1638 (2001).
- 2) Y. Takano, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi: *Chem. Lett.*, **10**, 986-987 (2002).
- 3) Y. Takano, R. Sato, T. Kaneko, K. Kobayashi, K. Marumo: *Org. Geochem.*, **34**, 1491-1496 (2003).
- 4) Y. Takano, K. Ushio, T. Kaneko, K. Kobayashi, H. Hashimoto: *Chem. Lett.*, **32**, 612-613 (2003).

- 40 5) J. Kudo, Y. Takano, T. Kaneko, K. Kobayashi: *Bunseki Kagaku*, **52**, 35-40 (2003).
- 6) Y. Takano, T. Horiuchi, K. Kobayashi, T. Urabe, K. Marumo: *Chem. Lett.*, **32**, 970-971 (2003).
- 7) Y. Takano, K. Kobayashi, T. Yamanaka, K. Marumo, T. Urabe: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **219**, 147-153 (2004).
- 8) Y. Takano, J. Kudo, T. Kaneko, K. Kobayashi, K. Marumo: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **77**, 1029-1030 (2004).
- 45 9) K. Kobayashi, Y. Takano, T. Kaneko, H. Hashimoto, T. Saito: *Adv. Space Res.*, **33**, 1277-1281 (2004).
- 10) Y. Takano, J. Kudo, K. Takeo, K. Kobayashi, Y. Kawasaki, Y. Ishikawa: *Geochem. J.*, **38**, 153-161 (2004).
- 11) Y. Takano, T. Kaneko, K. Kobayashi, D. Hiroishi, H. Ikeda, K. Marumo: *Earth Planets Space*, **56**, 669-674 (2004).
- 50 12) Y. Takano, A. Ohashi, T. Kaneko and K. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1410-1412 (2004).

【博士論文抄録】

55 宇宙及び惑星極限環境下での有機物質進化とアミノ酸立体化学に関する研究

高野 淑識

独立行政法人 産業技術総合研究所

60 〒305-8567 つくば市東 1-1-1 中央第 7 事業所

(学位授与：横浜国立大学 2003 年 3 月 25 日)

65 1. はじめに

本研究の目的は、宇宙及び惑星環境下で生命誕生に必要な不可欠な絶対条件こそが生体光学活性の発現であり、地球内外の生命圏フロンティアを探る上で鍵となる化学的特徴も分子不斉であることに着目し、アミノ酸立体化学の「進化、変遷、分布」を系統的に実証することである。種々の分析化学的手法を用いて、「過去—現在—未来」という時間軸と「地球外—地球表層—地球内部」とい

70 う空間軸を総合的に捉えた。そして、有機地球化学と有機宇宙化学の観点から物質進化の議論を行い、アミノ酸立体化学の統一シナリオを構築した。

2. 論文の構成

本論文は、全 8 章から構成される。

75 第1章では、「有機宇宙化学と化学進化」について概観した。物質と生命を分ける決定的な境界がアミノ酸の立体化学であることに着目した。そこで宇宙物質及び地球物質の化学的解析と種々の室内模擬実験から得られた知見を基に地球圏内／地球圏外の化学進化をレビューし、自然界の対称性、生体分子の持つ光学活性、対称性を破る不斉の起源について系統的に考察した。また惑星極限環境下での生命圏存在を検証するために必要なアプローチと地球外環境における生命存在領域の可能性を議論し、明らかにすべき課題を示した。

80 第2章では、「模擬星間塵環境下での有機物生成とその特徴」について調べた。室内模擬実験として、種々の照射実験（陽子線、 γ 線、紫外線）を行い、一次生成物としてのアミノ酸前駆体、物質相の違いによる有機物生成のエネルギー効率を見出した。 γ 線照射、紫外線照射では、固相(77 K)、液相(293 K)、気相(353 K)においてグリシンのG値（生成分子数／100 eV）が、 10^2 オーダーを示した。

85 また、炭素数2のグリシンが最も収率が良く、炭素数3のアラニン、炭素数4の α -アミノ酪酸と炭素数が大きくなるにつれて生成量は、指数関数的に減少した。これは、隕石中から検出されるアミノ酸の傾向と類似する。実験生成物は、酸加水分解することによりアミノ酸としてクロマトグラフ上で出現することから、一次生成物はアミノ酸そのものではなくアミノ酸前駆体であると考えられる。ここで、生成したアミノ酸の立体的特徴は、D-体：L-体=50：50のラセミ体である。

90 第3章では、「アミノ酸前駆体と絶対不斉合成」について調べた。シンクロトロン放射光を用いたアミノ酸の絶対不斉合成プロセスについて検証を行った。高速電子加速器から得られるシンクロトロン放射光は、強い指向性を持つ連続光であり、左右それぞれの円偏光を有する。ここでは、アミノ酸及び有機物により影響を及ぼす紫外線領域の連続円偏光を用いた。第2章での模擬星間塵型気体組成（CO: 350 torr, NH₃: 350 torr, H₂O: 20 torr）に陽子線照射した星間塵型複雑有機物中のアミノ酸前駆体へ円偏光照射を行った。左右それぞれの円偏光に曝して、グラジエント条件を改善して

95 から逆相高速液体クロマトグラフィーにより調べた。各々の円偏光照射実験で正(+0.44 %)と負

(-0.65%)のエナンチオ過剰が得られ、初めてアミノ酸前駆体の絶対不斉合成を達成した。また、その複雑有機物の分子量分布は、ゲルろ過カラムクロマトグラフィーで推定したところ数百~3,000程度であり、シンクロトロン放射光での照射前後でその分子量分布に変化は観られなかった。照射前後で加水分解フラクションのアミノ酸組成モル分率の変化はほとんどなく、既知の不斉分解反応プロセスとは本質的に異なる実験結果を得た。

第4章では、「生体有機物の光変成作用と安定性」について調べた。エネルギー源として、最も透過力の強い γ 線と透過力の弱い紫外線を用いた。代表的な有機物として、遊離アミノ酸とタンパク質を用い、両者の安定性について調べたところ、遊離態アミノ酸よりも結合態アミノ酸の方が、 γ 線及び紫外線照射下で圧倒的な安定性（例えば：セリンで10.6倍、トレオニンで9.0倍）を持つことが示された。分子構造がかさ高い分岐鎖を持つロイシンやイソロイシン、芳香環を持つフェニルアラニンなどは、遊離の状態では非常に不安定であるのに対し、結合した状態では安定に存在できることは興味深い。また、アスパラギン酸やグルタミン酸などの分子内に2つのカルボキシル基を持つタンパク性アミノ酸は、熱分解と同様に α -位の脱炭酸過程を経て、それぞれ β -アラニンや γ -アミノ酪酸といった非タンパク性アミノ酸へと二次的に変成することが分かった。星間に存在する有機物は、遊離態では紫外線や放射線に対して脆弱であることから結合態の複雑有機物として存在することを結論付けた。

第5章では、「有機地球化学と続成作用」についてまとめた。まず、現世の地球物質中（半永久凍土層）のアミノ酸、アミノ糖、酵素活性、酵素活性などの生物指標化合物と全菌数密度との関係と放射性炭素年代測定による時間変動の関係を明らかにした。約2,200年を境界にして、アミノ酸のラセミ化反応速度定数と各々の分解速度定数に急激な変化が現れることが分かった。つまり、易分解性有機物 (Labile)、準難分解性有機物(Semi-labile)、難分解性有機物(Refractory)へと続成変化する有機物の遷移状態の出現を明らかにした。地球物質中のアミノ酸の初期続成作用とラセミ化反

応速度論について解析し、放射性炭素年代測定により陸上堆積物からアスパラギン酸、グルタミン
120 酸等の反応速度定数 (k_{ASP} , k_{GLU}) の算出に成功した。

第6章では、陸上熱水系深部（北海道豊羽鉦山熱水系：地下深度 550 m）における地下生命圏の
検証を行った。熱水試料と岩石試料について、全加水分解アミノ酸量、アミノ酸の光学異性比から
地下微生物由来と考えられるアミノ酸の傾向が得られた。酸性アミノ酸であるセリンやトレオニン
125 く検出したモル分率が小さくなることを示した。同一の熱水試料からは、新規の嫌気性好熱性微生物
の単離報告もあり、生物起源の溶存有機物と符合する結果を得た。

第7章では、深海底熱水系掘削試料（太平洋伊豆小笠原弧水曜海山海底熱水系：APSK 01～10
までの 10 サイト）の有機物からみた地下生命圏の分布を探った。石英安山岩質の海底カルデラの
熱分布は、4～308℃の勾配がある。全有機炭素量と全加水分解アミノ酸量の深度分布は正の相関が
130 みられた。アミノ酸の光学異性比 (D/L) や非タンパク性アミノ酸のモル分率 (β -アラニンや γ -ア
ミノ酪酸) は極めて小さく、現場でのさかんな微生物活動を示唆する。このことは、掘削孔にケー
シングパイプを入れて作成した人工チムニーの熱水試料から $10^4 \sim 10^5 \text{ cell/ml-site}$ の全菌数を示した
ことと調和的であり、新規の地下生命圏オアシスの存在を明らかにした。熱水噴出孔下の化学圏・
生物圏を明らかにしたのは本研究が初めてとなる。近年、地球外天体でも海洋や海底火山の存在が
135 指摘されており、火星地下にも地下水の存在が明らかになっていることから、化学進化と生命圏の
場として海底熱水系の果たす役割を惑星科学的に考察した。

第8章では、本研究の総括と意義を述べた。非生物的に生成した鏡像異性有機物からの不斉創成
こそが、生命誕生の決定的な段階である。また、新しい生命圏の探査指標として現場の立体的特徴
を見出すことが、化学的に有効なアプローチであることを示した。

140

公表論文

- 1) Y. Takano, K. Ushio, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi, J. Takahashi, T. Saito: *Anal. Sci.*, **17 Suppl**, i1635-1638 (2001).
- 2) Y. Takano, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi: *Chem. Lett.*, **10**, 986-987 (2002).
- 145 3) Y. Takano, R. Sato, T. Kaneko, K. Kobayashi, K. Marumo: *Org. Geochem.*, **34**, 1491-1496 (2003).
- 4) Y. Takano, K. Ushio, T. Kaneko, K. Kobayashi, H. Hashimoto: *Chem. Lett.*, **32**, 612-613 (2003).
- 5) J. Kudo, Y. Takano, T. Kaneko, K. Kobayashi: *Bunseki Kagaku*, **52**, 35-40 (2003).
- 6) Y. Takano, T. Horiuchi, K. Kobayashi, T. Urabe, K. Marumo: *Chem. Lett.*, **32**, 970-971 (2003).
- 7) Y. Takano, K. Kobayashi, T. Yamanaka, K. Marumo, T. Urabe: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **219**, 147-153
150 (2004).
- 8) Y. Takano, J. Kudo, T. Kaneko, K. Kobayashi, K. Marumo: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **77**, 1029-1030 (2004).
- 9) K. Kobayashi, Y. Takano, T. Kaneko, H. Hashimoto, T. Saito: *Adv. Space Res.*, **33**, 1277-1281 (2004).
- 10) Y. Takano, J. Kudo, K. Takeo, K. Kobayashi, Y. Kawasaki, Y. Ishikawa: *Geochem. J.*, **38**, 153-161
(2004).
- 155 11) Y. Takano, T. Kaneko, K. Kobayashi, D. Hiroishi, H. Ikeda, K. Marumo: *Earth Planets Space*, **56**,
669-674 (2004).
- 12) Y. Takano, A. Ohashi, T. Kaneko and K. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1410-1412 (2004).

高野 淑識 (2005) 宇宙及び惑星極限環境下での有機物質進化とアミノ酸立体化学に関する研究.
分析化学, **54**, 101-102.

<http://ci.nii.ac.jp/naid/110002910031>