

Previous studies on peptide formation and a new hypothesis on the chemical evolution in the Earth's crust

Shohei Ohara

Department of Earth and Planetary Materials Science
Graduate School of Science, Tohoku University
Aramaki-aza-aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8952, Japan
e-mail: ohara@ganko.tohoku.ac.jp

(Received August 19, 2007 Accepted September 10, 2007)

Abstract

Peptide formation is an essential process in chemical evolution. It is still an open question as to what event in the early history of the Earth might have caused polymerization of the organic molecules. Several experiments which simulate oceanic environments (e.g. lagoon or hydrothermal vent) have been attempted. However, in principle, such environments are chemically and thermodynamically inadequate for the formation of peptides, i.e. the dehydration reaction.

The grain-boundary spaces in deep sediments, during diagenesis in the early history of the Earth, have been recently proposed as a chemically and geologically viable place for prebiotic polymerization.

Herein, I review previous studies concerning peptide formation and introduce a new hypothesis on the chemical evolution in the Earth's crust.

Keywords

peptide formation, protenoid, wet and dry method, hydrothermal synthesis, high pressure, chemical evolution proceeded in the Earth's crust

これまでの非生物的ペプチド生成実験と「地殻内化学進化仮説」について

大原 祥平

東北大学大学院理学研究科地学専攻 地球惑星物質科学科
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉
e-mail: ohara@ganko.tohoku.ac.jp

1. はじめに

生命を構成する有機化合物のうち生物の多様な機能を発現させているのは、炭水化物、タンパク質、あるいは核酸などのポリマーに他ならない。これらのどのポリマーも生体中では原料となるモノマーの脱水縮合反応によって形成される。しかし、生命が誕生したとこれまでに考えられてきた海洋環境下でこの種の脱水反応を進行させるのは、平衡論的にみると本来は非常に難しい。従って、どのように原始地球上でこれらの生体ポリマーが生成したのかは、生命の起源の研究の初期の頃からの課題であった。ここではこの経過と代表的な生体ポリマーであるペプチドが海洋環境で誕生したとするこれまでの説の問題点を短くまとめるとともに、我々が提案してきた地殻内でのアミノ酸からペプチドへの化学進化プロセスについて紹介する。

2. これまでの非生物的ペプチド生成実験

これまでに行われてきた非生物的ペプチド生成実験をまとめると、以下のような4つに分けられるであろう。

(A) アミノ酸の乾燥した混合物を加熱する (火山中生成説)

アミノ酸の乾燥した混合物を 150–180°C で加熱する実験により、タール状の褐色物質と少量のタンパク質状物質 (プロテノイド)

の生成が報告されている[1–3]。アミノ酸の溶液が火山の溶岩と接触して熱せられ乾かされる過程を模擬した実験であるが、火山の溶岩の温度は約 1200°C でありアミノ酸は完全に分解されてしまうのではないかという批判もある[4]。

(B) 縮合剤を加えたアミノ酸水溶液に紫外線を照射する (海洋中生成説)

初期地球上に存在したと考えられている縮合剤 (シアナミド, ポリリン酸など) を加えたアミノ酸水溶液に紫外線を照射する実験によりペプチドの生成が報告されている[5]。アミノ酸が溶け込んだ海洋中に紫外線が降り注ぐ過程を模擬した実験であるが、アミノ酸や縮合剤を作り出すためのシアン化水素やリン酸の溶液濃度が初期海洋中において反応に必要な濃度にまで高まったとするのは非現実的であるという批判もある[6]。

(C) 粘土鉱物を加えたアミノ酸水溶液の乾燥と湿潤を繰り返す (干潟中生成説)

粘土鉱物を加えたアミノ酸水溶液を 60–95°C で乾燥加熱した後に水を加える作業を数回繰り返す実験によりペプチドの生成が確認されている[7–10]。浅い干潟の縁のような場所でアミノ酸が濃縮され、粘土鉱物などを触媒としてペプチドが生成する過程を模擬した実験である。

(D) アミノ酸水溶液を高温、高圧で加熱する(熱水中生成説)

1977年に東太平洋中央海嶺やガラパゴス拡大軸などの深海底で熱水噴出孔が発見され、これを契機に1980年代から生命は熱水で誕生したとする熱水起源説が注目され、常温だけでなく高温、高圧の熱水中で生体ポリマーを合成する研究が行われてきた。

アミノ酸水溶液を高温(200-350°C)、高圧(12-25 MPa)で加熱することにより、バッチ法[11, 12]およびフローリアクターを用いた急冷法[13]のいずれの実験においてもペプチドの生成が報告されている。

これらのうち(B)~(D)は反応系に多量の水が存在しており、一旦生成した生体ポリマーも加水分解し最終的にはモノマーへ分解することが熱力学的に予想される。つまり、一時的にペプチドが生成することはあっても短時間あるいは長時間の後に加水分解する運命にある。従って、これらの一時的に生成したポリマーはその重合速度が分解速度よりも大きくない限り巨大なポリマーにはなり得ない。私は学部生のとき「生命の起源」に関する様々な入門書を手にとり読んでみたが、この点についてはどうしても納得がいかなかった。そんなときに出会ったのが「化学進化は海洋中ではなく、地殻深部において進行した」とする全く新しい仮説「地殻内化学進化仮説」であった[14, 15]。

3. 地殻内化学進化仮説

以来、私はこの仮説をもとに地殻深部を模擬したアミノ酸の脱水重合実験を行ってきた。この仮説の内容を簡単に説明すると以下のようになる。

- (1) 海洋中に溶解しているアミノ酸分子が、海洋中に浮遊している粘土鉱物に吸着される。
- (2) アミノ酸を吸着した粘土鉱物が海洋底に降り積もり、堆積物中でアミノ酸の濃度が増加する。
- (3) 堆積物中では時間の経過とともに温度・圧力が増加し、水が抜け、粘土鉱物も脱水していく。
- (4) 脱水反応が進行することによって、アミノ酸が重合しペプチドが生成する。
- (5) 海洋堆積物の多くはプレートの動きに乗ってあるものは沈み込み、あるものは既存の陸地に付加する。
- (6) 海洋堆積物が陸地に付加する過程で地中深くから浅所を動く水の流れができ、堆積物の中で形成されたペプチドはこの水によって地表に運ばれる。

この仮説は海洋中で脱水重合反応を進行させポリマーを形成しなければならなかった問題点を解決すると共に、プレートがベルトコンベアのように機能し地球のダイナミクスが

化学進化を進行させる駆動力になるという新しいアイデアを盛り込んでいる。これまでこの仮説の実験的な裏付けはされてこなかったが、最近我々はこの仮説を支持する結果を報告した[16]。無水状態のグリシンを150°C・5-100 MPaのさまざまな圧力下で最大32日間処理したところ、触媒を用いることなく10量体までのオリゴマーが生成された。またこのときの生成物としてペプチドの他に褐色の複雑高分子であるメラノイジンが検出されたが、合成時の圧力が増加するに従いメラノイジンの生成量が減少しペプチドの生成量が増加する傾向が見られた。これまでの非生物的ペプチド生成実験(A)で紹介したように、アミノ酸の乾燥した混合物を加熱することによりタンパク質様物質(プロテノイド)が生成することが報告されているが、常圧下で行われたその実験での生成物の大部分は褐色のタール状物質であった。これらのことから、高圧下ではアミノ酸がペプチド以外の褐色物質に変化する反応が妨げられていると言えるのである。

また現在、世界最小のタンパク質としてはアミノ酸の10量体からなるシニョリンが報告されており[17]、高温・高圧・無水の条件下でアミノ酸の10量体が生成したことおよび、生成するペプチドの生成量が高圧になるほど増加するという結果は、地殻深部で最初のタンパク質が生成した可能性を示唆するものであると考えている。

4. 最後に

以上に、これまでの非生物的ペプチド生成実験のレビューと、神戸大学にて行われた第32回生命の起原および進化学会学術講演会で私が発表した内容の基となった仮説「地殻内化学進化仮説」の解説をいたしました。学会会場では、多くの先生方や学生の方からご意見、ご感想をいただき、大きな自信へとつながりました。今後も日本における生命の起原研究およびこの学会が発展していくことを願うと共に、微力ながらも私で役に立つことがあればお手伝いさせていただきたいと思っております。最後になりましたが、本学術講演会の運営にご尽力くださった中川和道先生をはじめ運営委員の方々、および神戸大学のスタッフの皆さまに厚くお礼申し上げます。また今回の学会への参加にあたりましては、生命の起原および進化学会から旅費の援助をいただきました。重ねて感謝いたします。ありがとうございました。

引用文献

1. Fox, S. W. Evolution of protein molecules and thermal synthesis of biochemical substances, *American Scientist* 44, 347-359 (1956).
2. Fox, S. W. Self-ordered polymers and propagative cell-like systems, *Naturwissenschaften* 56, 1-9 (1969).
3. Fox, S. W. and Harada, K. The thermal copolymerization of amino acids common to protein, *J. Am. Chem. Soc.* 82,

3745-3751 (1960).

4. Miller, S. L. and Orgel, L. E. The origin of life on the Earth, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A. (1974).

5. Ponnampereuma, C. and Peterson, E. Peptide synthesis from amino acids in aqueous solution, *Science* 147, 1572-1574 (1965).

6. Cairns-Smith, A. G. Genetic takeover and the mineral origins of life, Cambridge University Press (1982).

7. Lahav, N., White, D. and Chang, S. Peptide formation in prebiotic era: Thermal condensation of glycine in fluctuation clay environments, *Science* 201, 67-69 (1978).

8. Bujdak, J., Faybikova, K., Eder, A., Yongyai, Y. and Rode, B. M. Peptide chain elongation: a possible role of montmorillonite in prebiotic synthesis of protein precursors, *Origin Life Evol. Biospheres* 25, 431-441 (1995).

9. Ferris, J. P., Hill, A. J., Liu, R. and Orgel, L. E. Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces, *Nature* 381, 59-61 (1996).

10. Rode, B. M., Son, H. L., Suwannachot, Y. and Bujdak, J. The combination of salt induced peptide formation reaction and clay catalysis: A way to higher peptides under primitive Earth conditions, *Origins Life Evol. Biospheres* 29, 273-286 (1999).

11. Yanagawa, H., Kojima, K. Thermophilic microspheres of peptide-like polymer and silicates formed at 250°C. *J. Biochem.* 97, 1521-1524 (1985).

12. Kawamura, K., Nishi, T., and Sakiyama, T. Consecutive elongation of alanine oligopeptides at the second time range under hydrothermal condition using a micro flow reactor system. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 522-523 (2005).

13. Imai, E., Honda, H., Hatori, K. and Matsuno, K. Auto catalytic synthesis of oligoglycine in a simulated submarine hydrothermal system, *Origins Life Evol. Biospheres* 29, 249-259 (1999).

14. Nakazawa, H., Yamada, H. and Hashizume, H. Origin of life in Earth's crust, a hypothesis: probable chemical evolution synchronized with the plate tectonics of early Earth, *Viva Origino* 21, 213-222 (1993). (in Japanese)

15. 中沢弘基, 生命の起源・地球が書いたシナリオ, 新日本出版 (2006)

16. Ohara, S., Kakegawa, T. and Hiromono, N. Pressure effects on the abiotic polymerization of glycine, *Origins Life Evol. Biospheres* 37, 215-223 (2007).

17. Honda, S., Yamasaki, K., Sawada, Y. and Morii, H. 10-residue folded peptide designed by segment statistics, *Structure* 12, 1507-1518 (2004).