

日本物理学会第59年次大会シンポジウム「宇宙と生命」
化学進化と生命の起源への実験的アプローチ

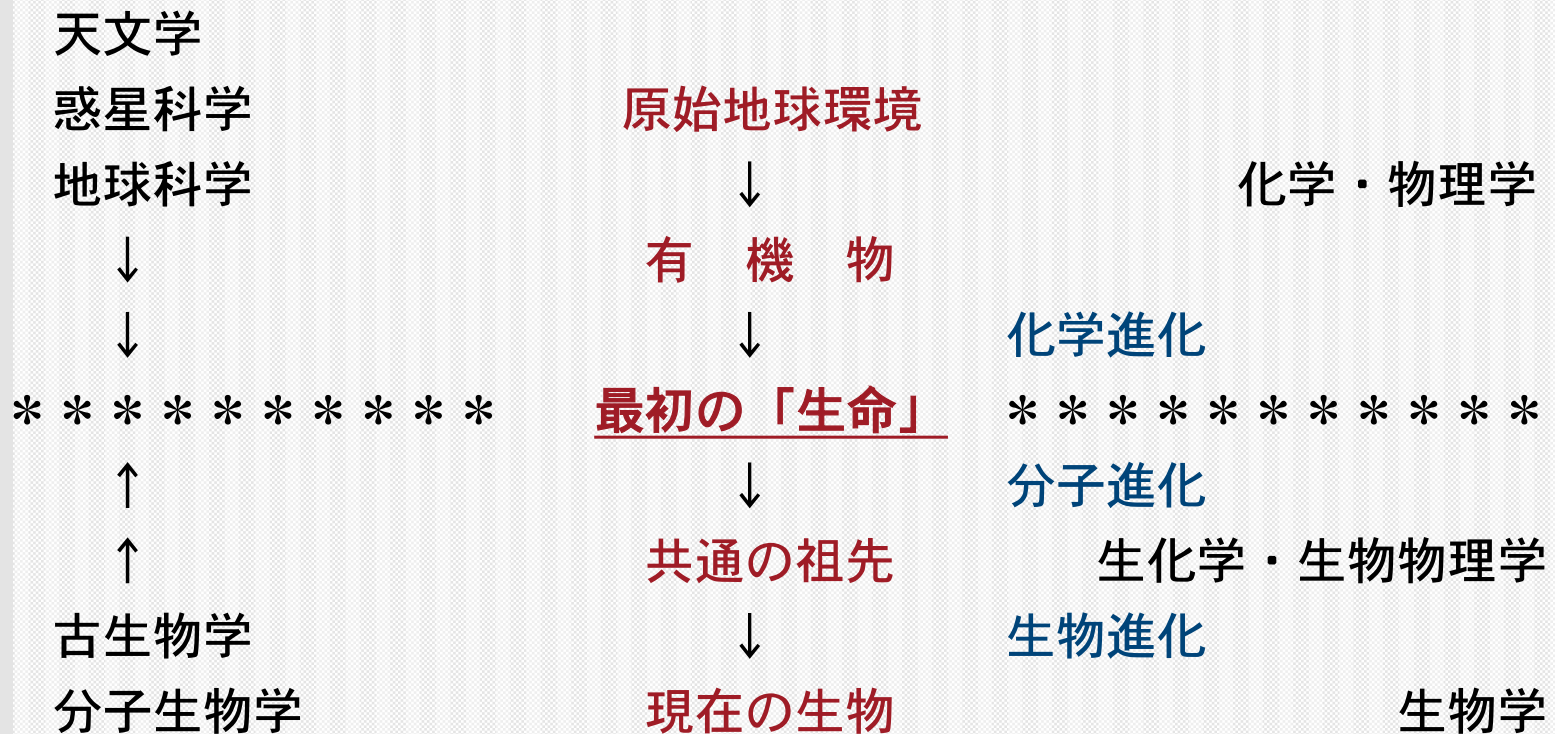
横浜国立大学大学院工学研究院

小林 憲正

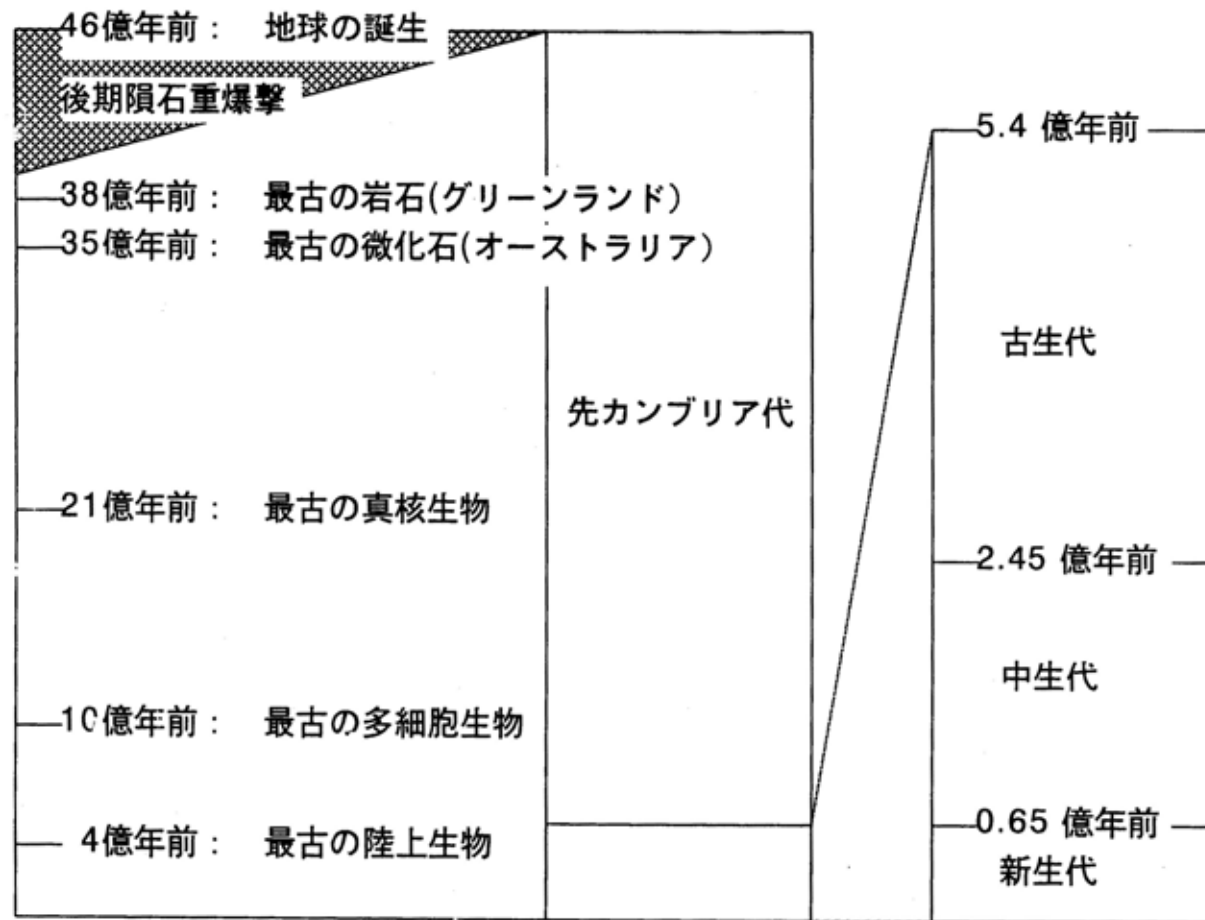
1. 生命の起源へのアプローチ
2. 原始地球での物質の進化
3. 宇宙空間での物質の進化
4. 原始海洋での物質の進化
5. 生命誕生のシナリオ

—RNAワールド vs. がらくたワールド

生命の起源へのアプローチ



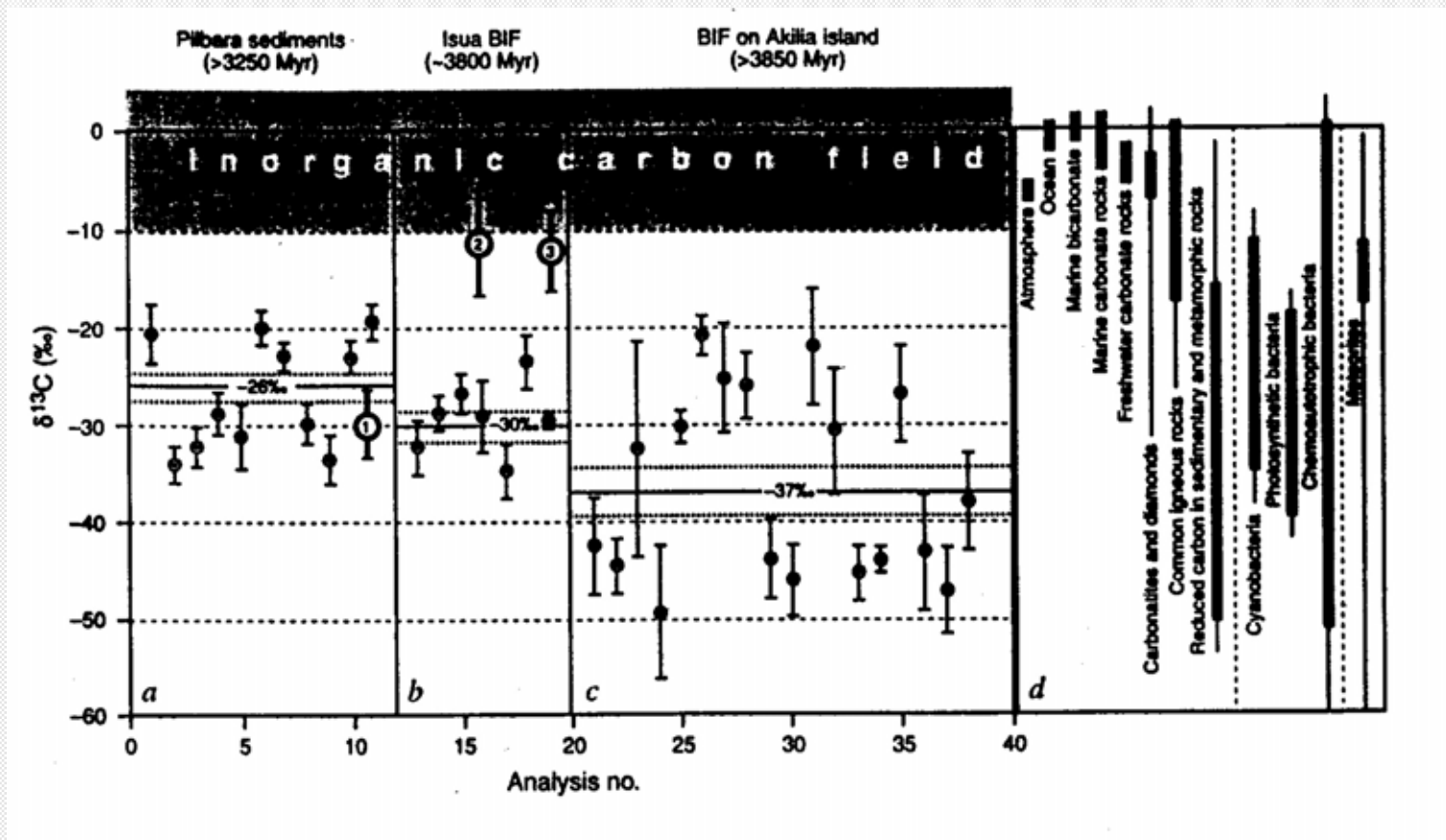
地球と生命の歴史



Evidence for life on Earth before 3800 million years ago

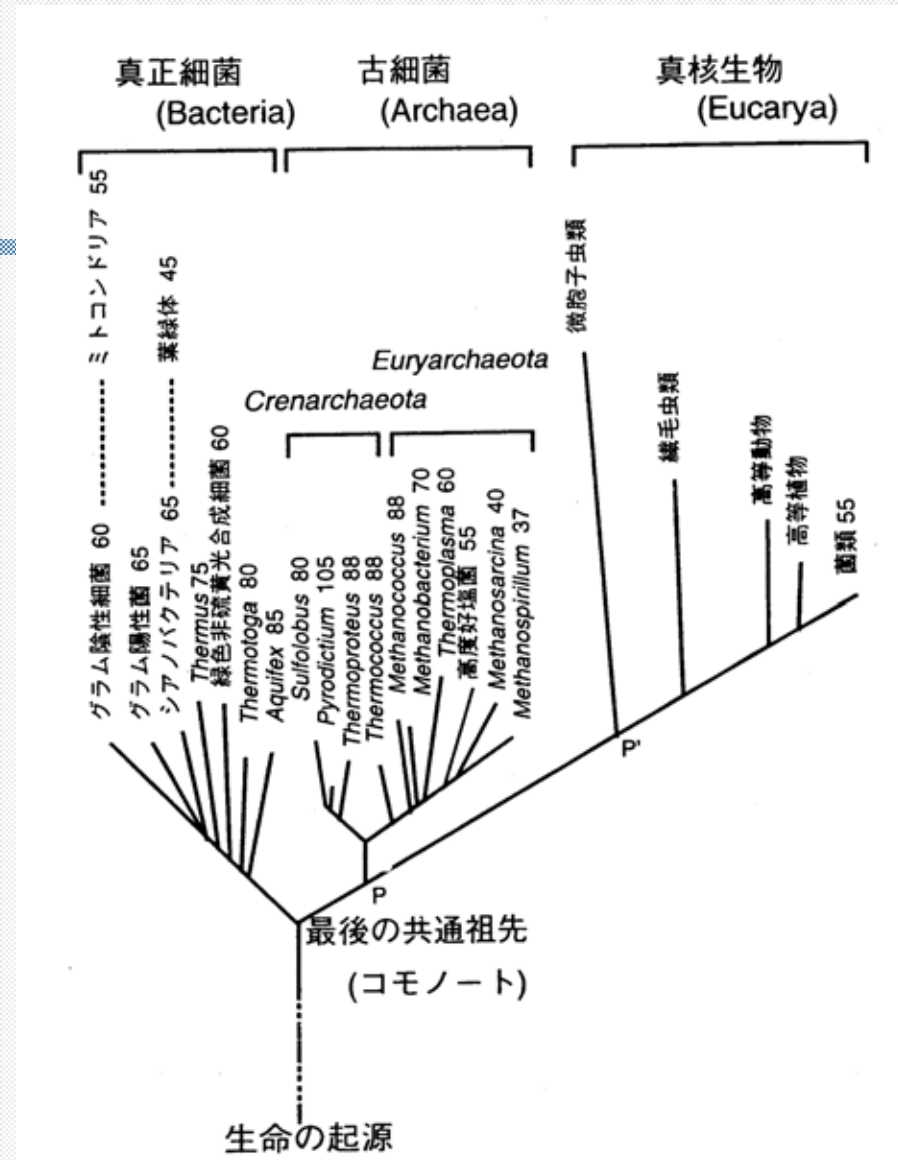
S. J. Mojzsis et al. (1996)

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}} - 1 \right] \times 1000 \text{ ‰}$$

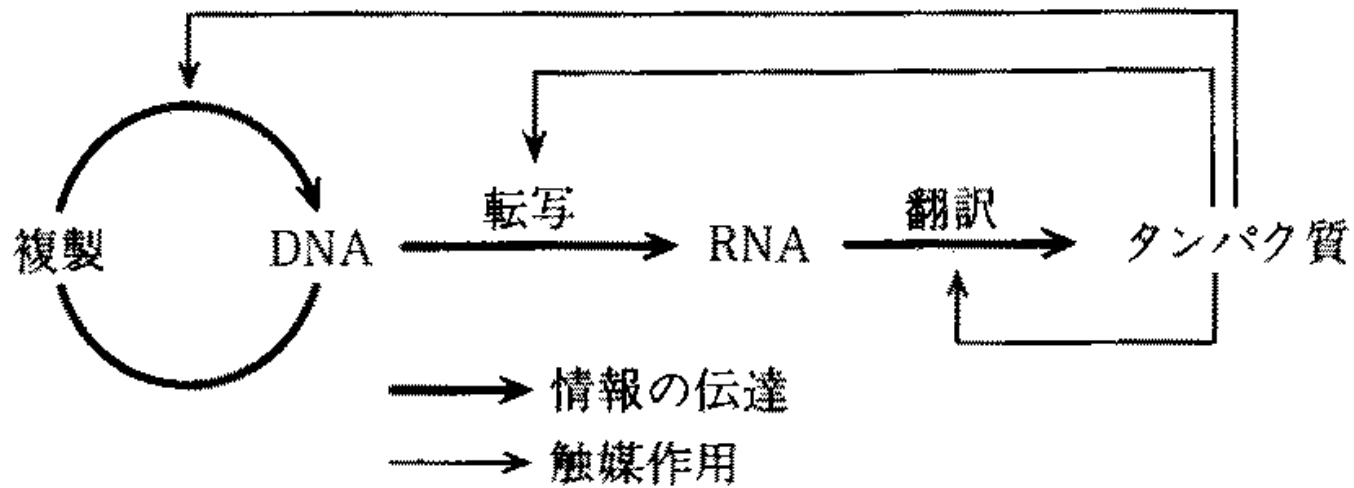


rRNA塩基配列に基づく分子系統樹

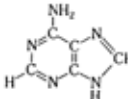
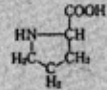
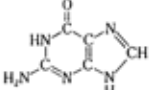
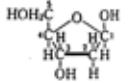
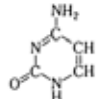
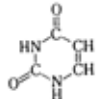
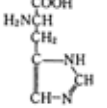
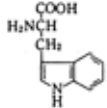
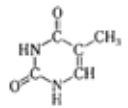
- n 最後の共通祖先(LUCA, コモノート) からすべての生物が進化した。
- n 数字は各生物の生育至適温度



セントラル・ドグマ



生命の アルファベット

タンパク質構成分子				核酸構成分子	
アミノ酸				核酸塩基	糖
グリシン G $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$	アラニン A $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	バリン V $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	ロイシン L $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	アデニン A 	リボース R $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
イソロイシン I $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	プロリン P 	セリン S $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	トレオニン T $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	グアニン G 	デオキシリボース dR 
アスパラギン酸 D $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	グルタミン酸 E $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	システイン C $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	メチオニン M $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	シトシン C 	
アスパラギン N $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	グルタミン Q $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	フェニルアラニン F $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	チロシン Y $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	ウラシル U 	
リジン K $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	アルギニン R $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{NCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C=NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	ヒスチジン W 	トリプトファン H 	チミン T 	

生体内でもっとも重要な役割を担っているのは核酸とタンパク質だが、これらはその基本となる分子、いわば生命素材のアルファベットである。核酸は糖と核酸塩基のセットが連なったもの、またタンパク質はアミノ酸の長い鎖である。これら生命の材料はどのようにして生成したのか？

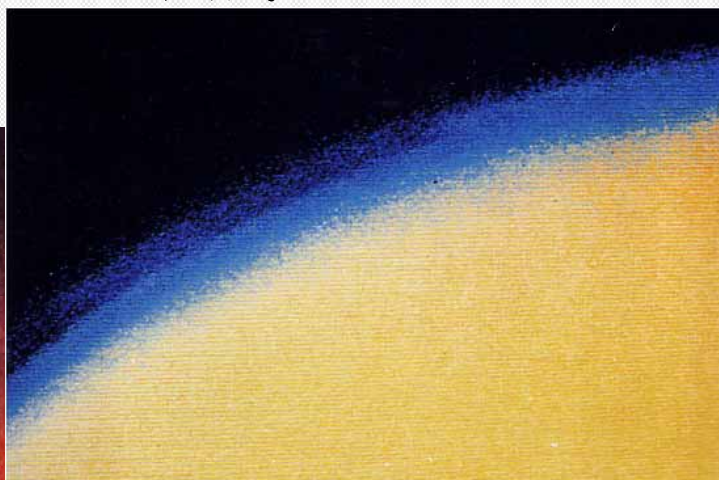
■ : 種々の条件下で無生物的生成が確認
□ : 特殊な条件下で無生物的生成が確認

有機物の無生物的生成の場

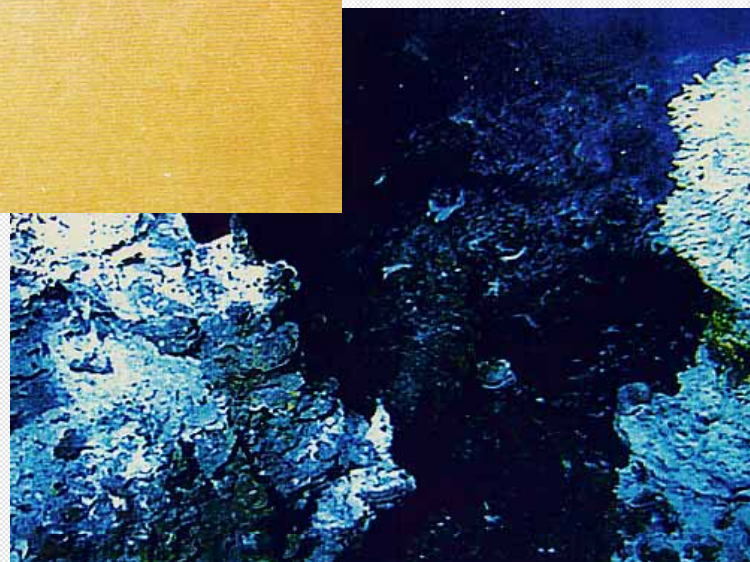
星間塵



惑星大気

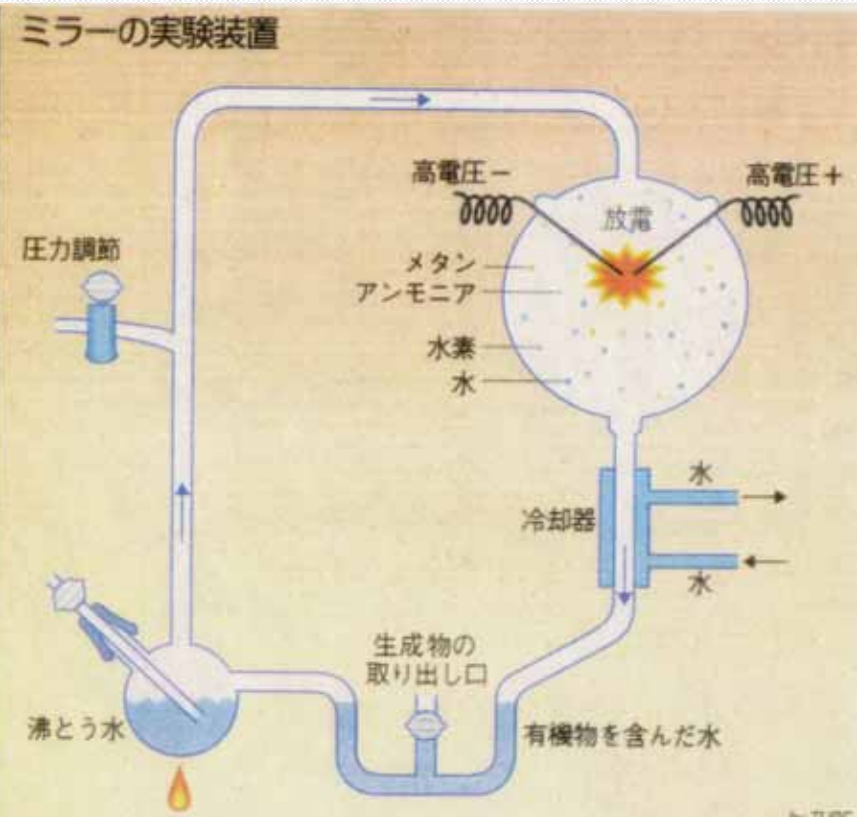


海底熱水系

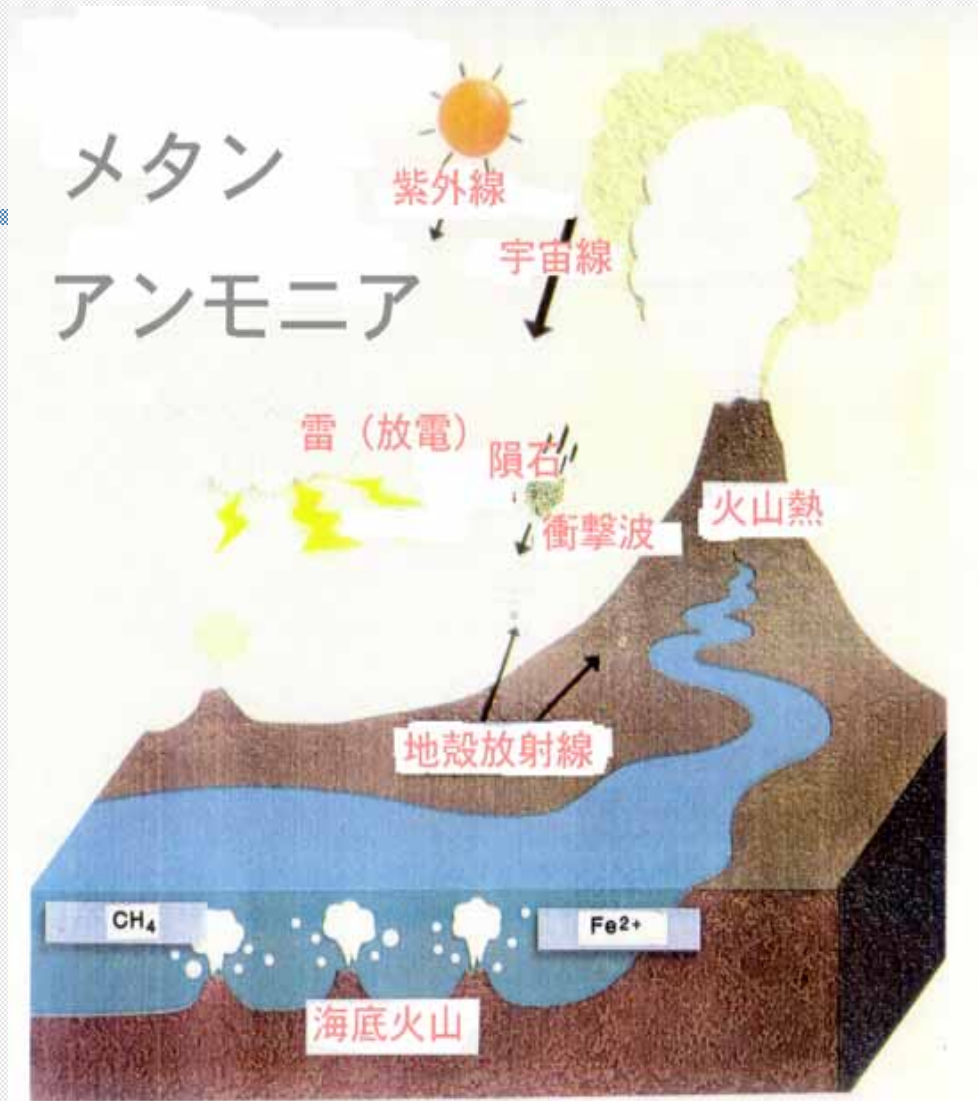


ミラーの実験

S. L. Miller, *Science*, 117, 528 (1953).



原始地球上での
化学進化の
エネルギー
(従来の考え方)

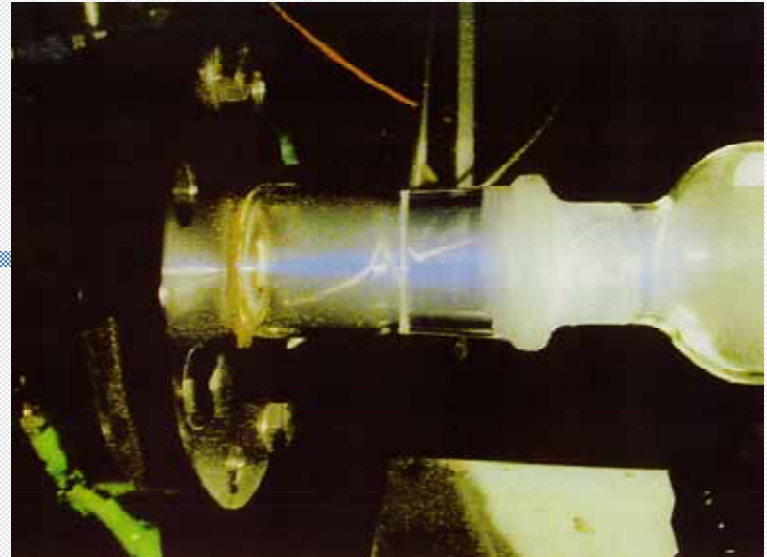


原始地球大気中での 有機物の生成

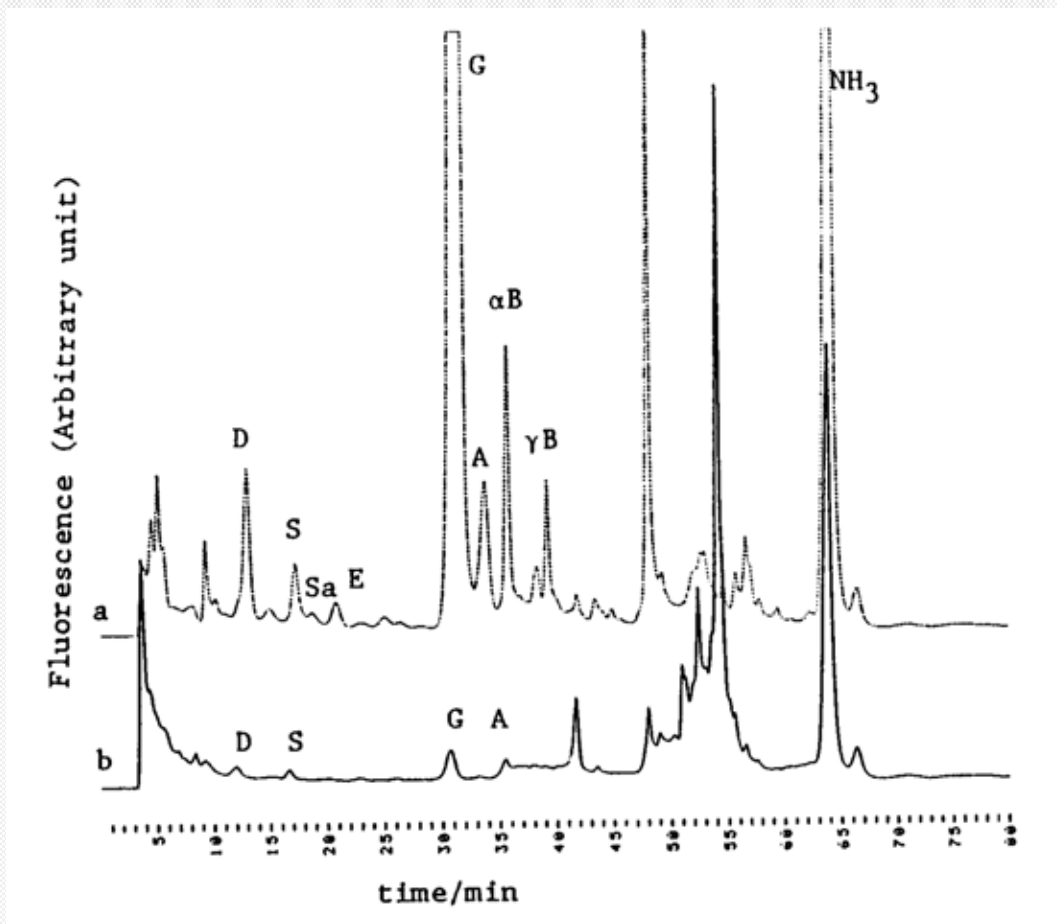
原料：模擬原始地球大気(CO_2 , CO , N_2 ,
 H_2O)

エネルギー：

- a) 陽子線照射（宇宙線；
右図上）
- b) 放射光（太陽紫外線/X線：
右図下）
- c) 放電（雷）
- d) MPDアークジェット・
レールガン（隕石衝突）



CO, N₂, H₂O混合気体への陽子線照射によって生成したアミノ酸

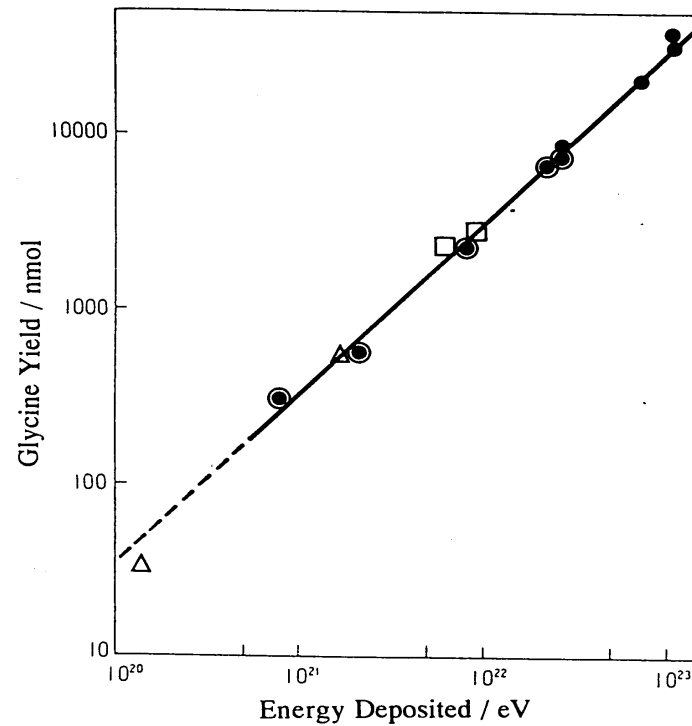


- D: アスパラギン酸
- S: セリン
- E: グルタミン酸
- G: グリシン
- A: アラニン
- Sa: サルコシン
- B: アミノ酪酸

←加水分解後

←加水分解前

Glycine yield vs. Total energy deposit



Energy dependence of glycine formation on the total energies deposited in the gases, where a mixture of CO (280 Torr), N₂ (280 Torr) and H₂O (20—50 Torr) was irradiated with: protons of 2.8—4.0 MeV (●), protons of 40 MeV (●), helium nuclei of 65 MeV (□), and electrons of 400 MeV (△).

G-Value of Glycine vs. Energy per particle or photon
Starting material: CO 350 Torr + N₂ 350 Torr + H₂O 20 Torr

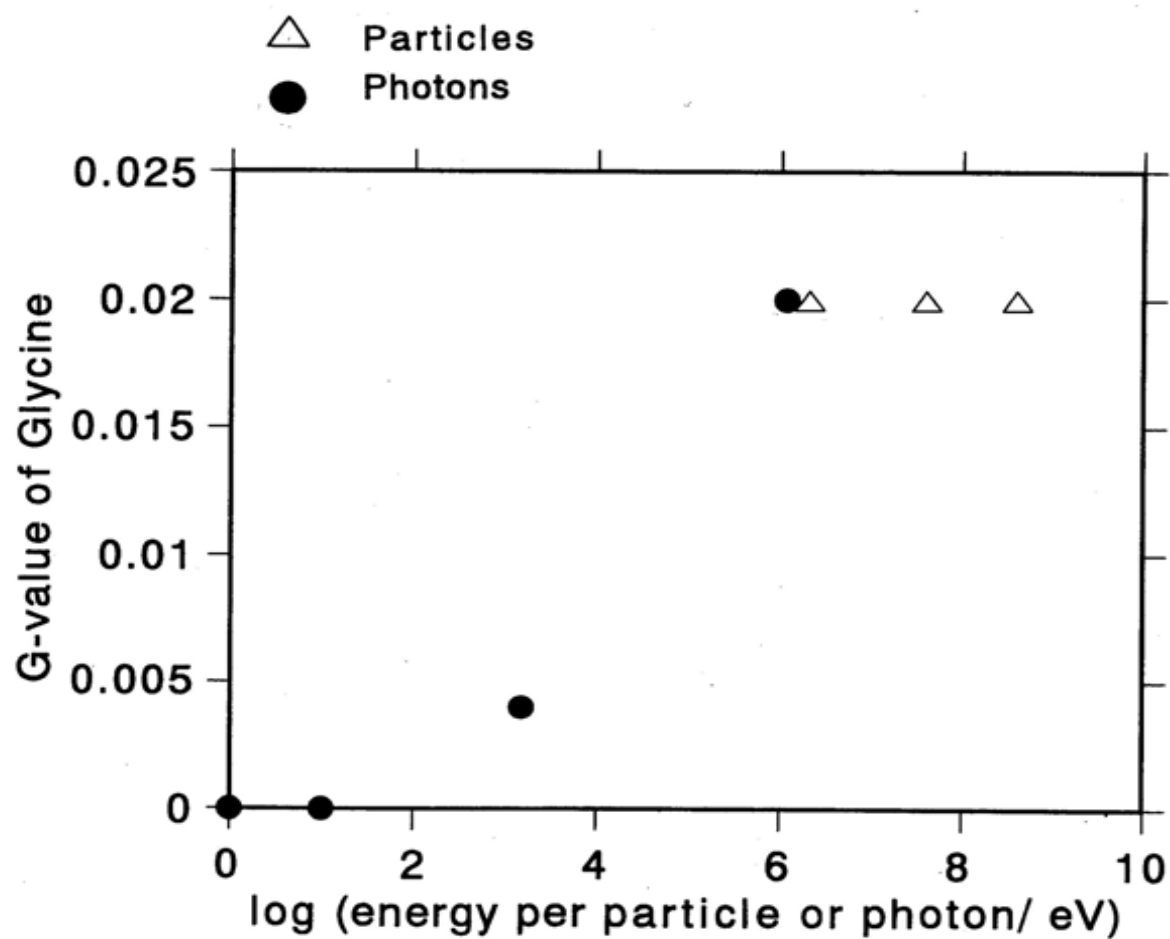
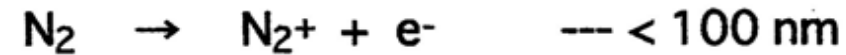
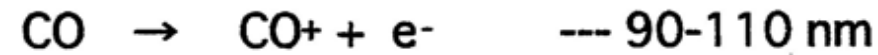
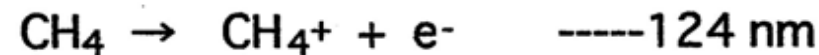
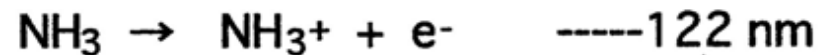
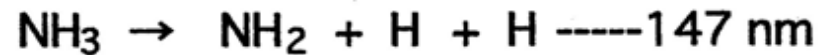
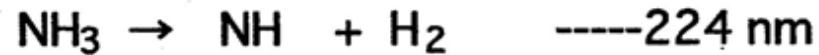
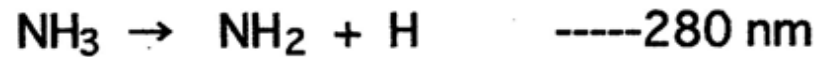


Photo-Dissociation and Ionization of Molecules



マーチソン隕石中の有機物

- n アミノ酸
- n 核酸塩基
- n 糖 (ジヒドロキシアセトン)
- n カルボン酸
- n アミン
- n 炭化水素
- n 「複雑な有機物」

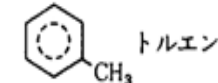
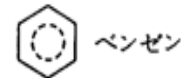
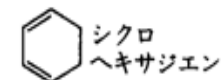
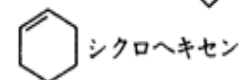
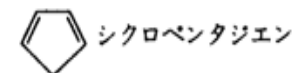
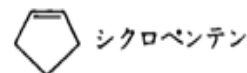
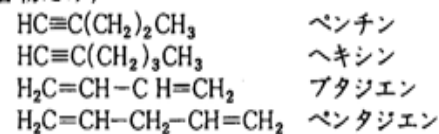


ハレー彗星ダスト中の有機物

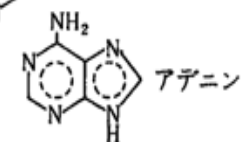
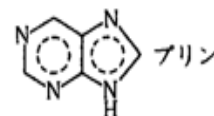
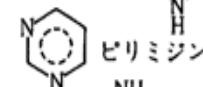
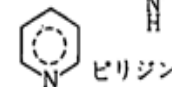
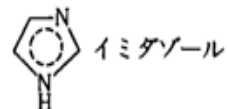
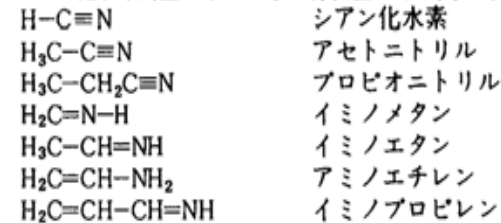


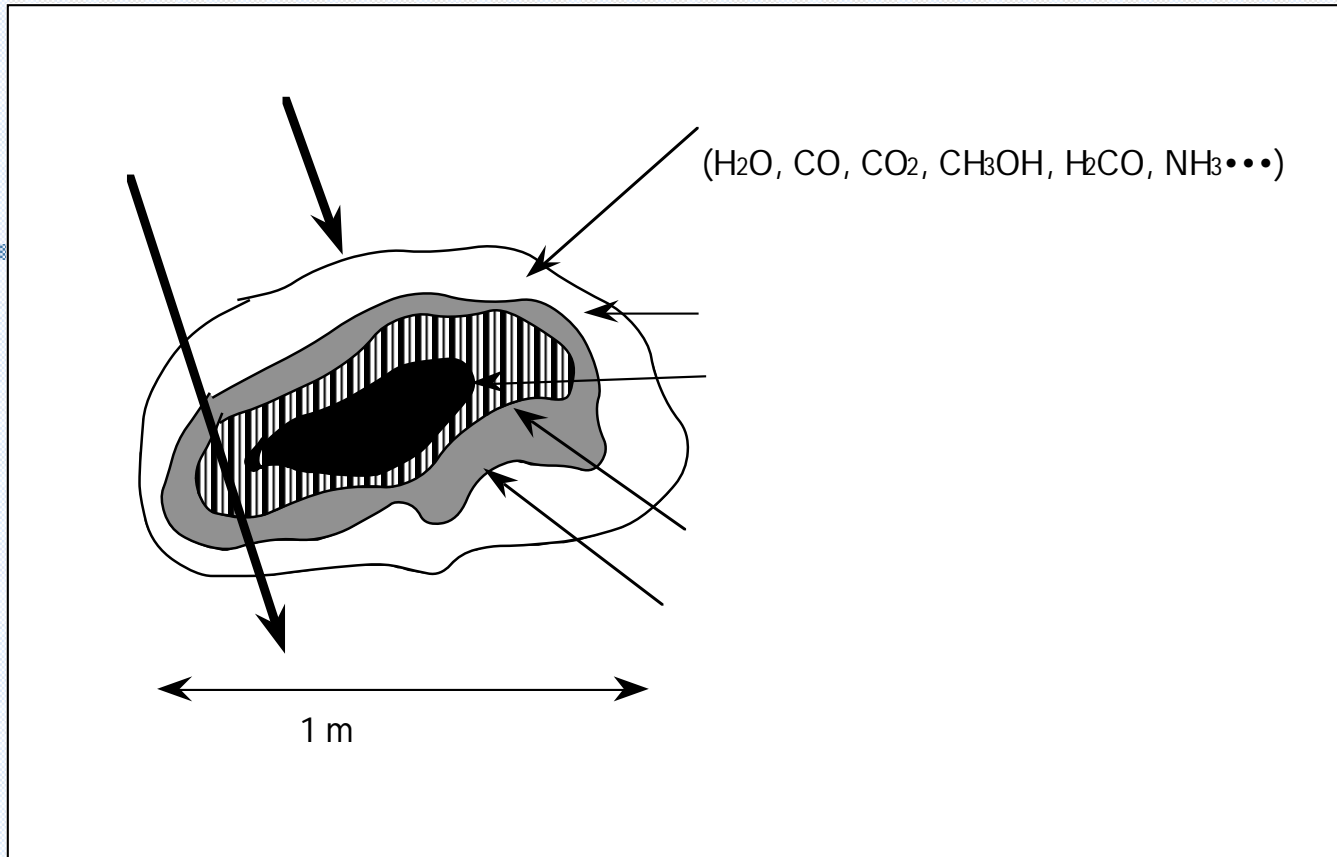
Vega 1 に搭載された PUMA MS 測定結果より (Kissel and Krueger, 1987)

C-H 化合物(小さい分子は昇華してなくなり、分子量の大きい不飽和化合物だけ)



C-N-H 化合物(主として分子に伸長性があり、より高級の同族体の存在も可能)

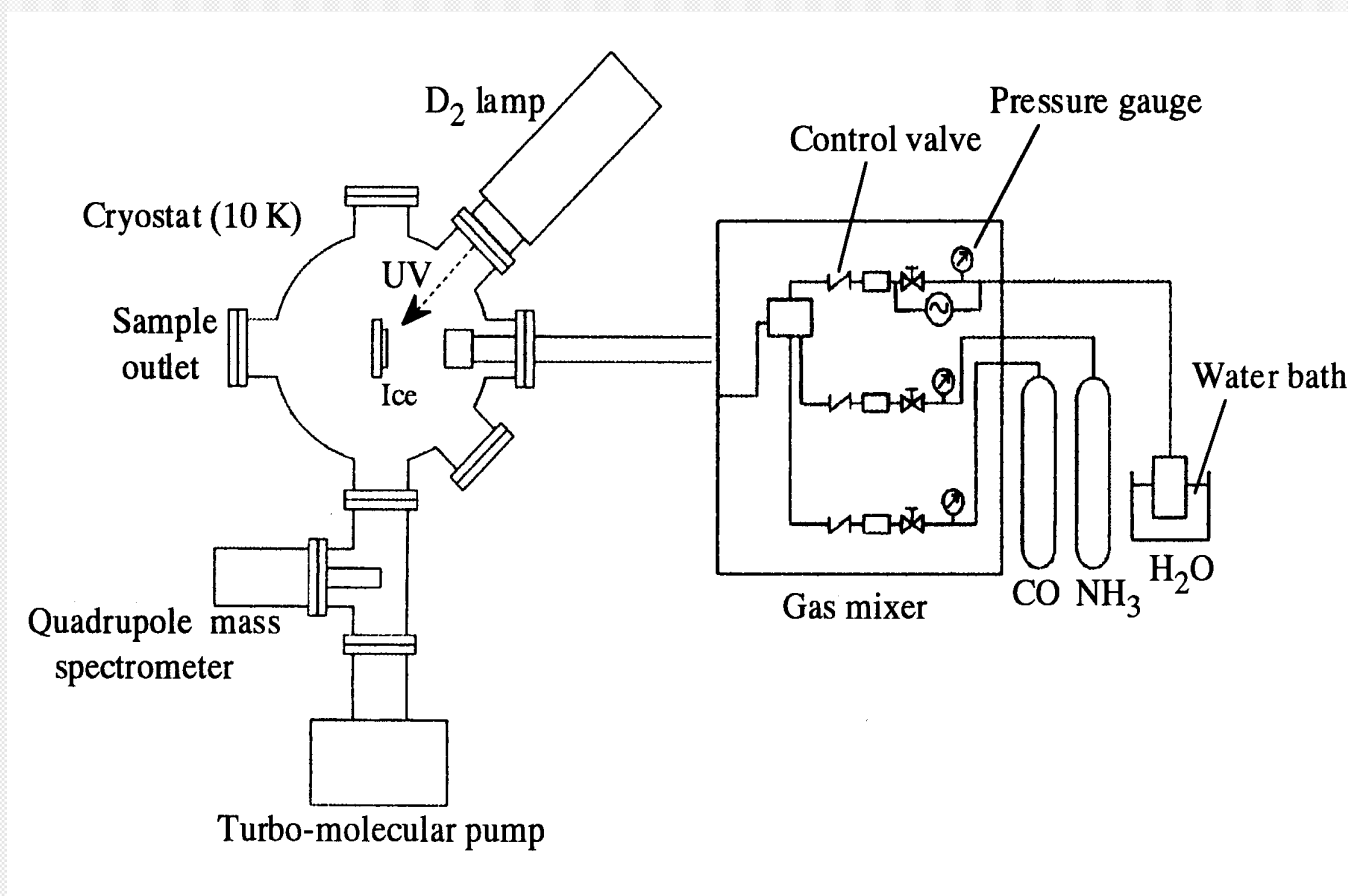




(2001)

模擬星間塵実験装置

10Kの「氷」に紫外線（または放射線）を照射する



Formation of Amino Acid Precursors from Simulated ISD Ices by Proton or UV Irradiation

Proton Irradiation

Kobayashi *et al.*, 1995

Kasamatsu *et al.*, 1997

UV Irradiation

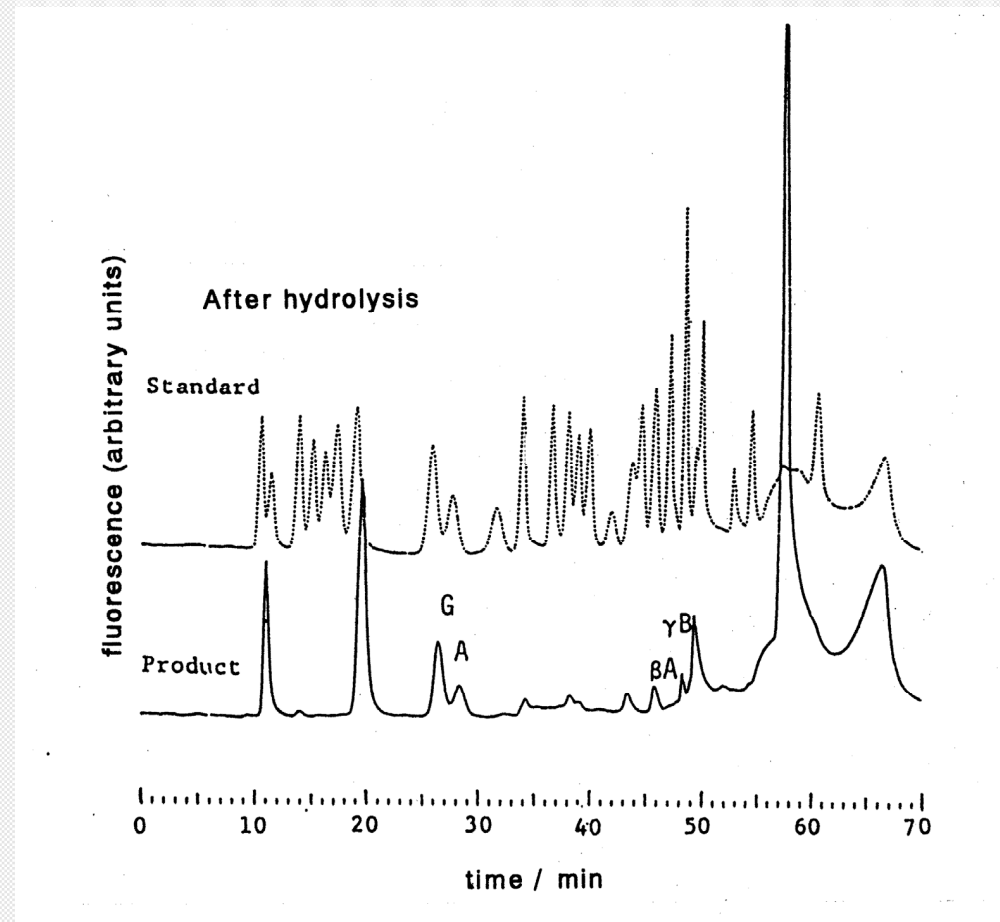
Briggs *et al.*, 1992

Kobayashi *et al.*, 1999

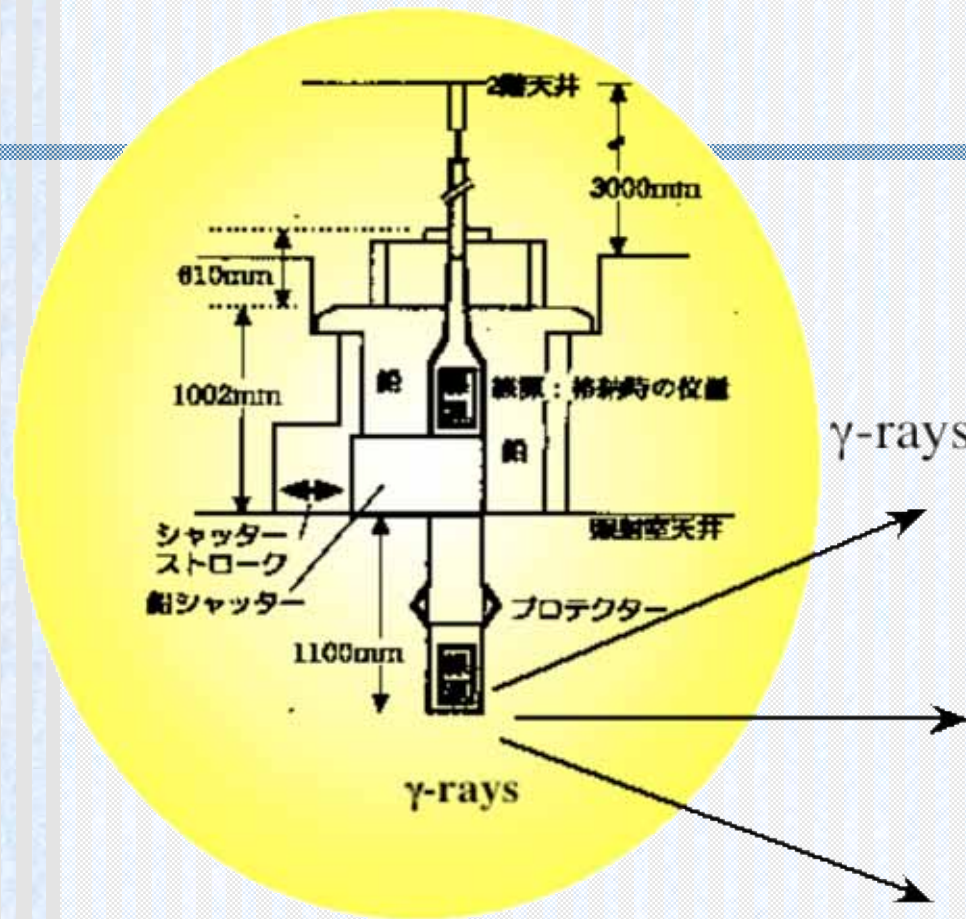
Bernstein *et al.*, 2002

Caro *et al.*, 2002

Takano *et al.*, 2003



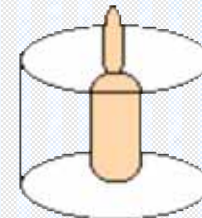
Irradiation experiments



MeOH-NH₃-H₂O
(1:1:2.8)

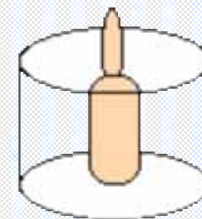


liquid (293K)



gas (353K)

(hot water)

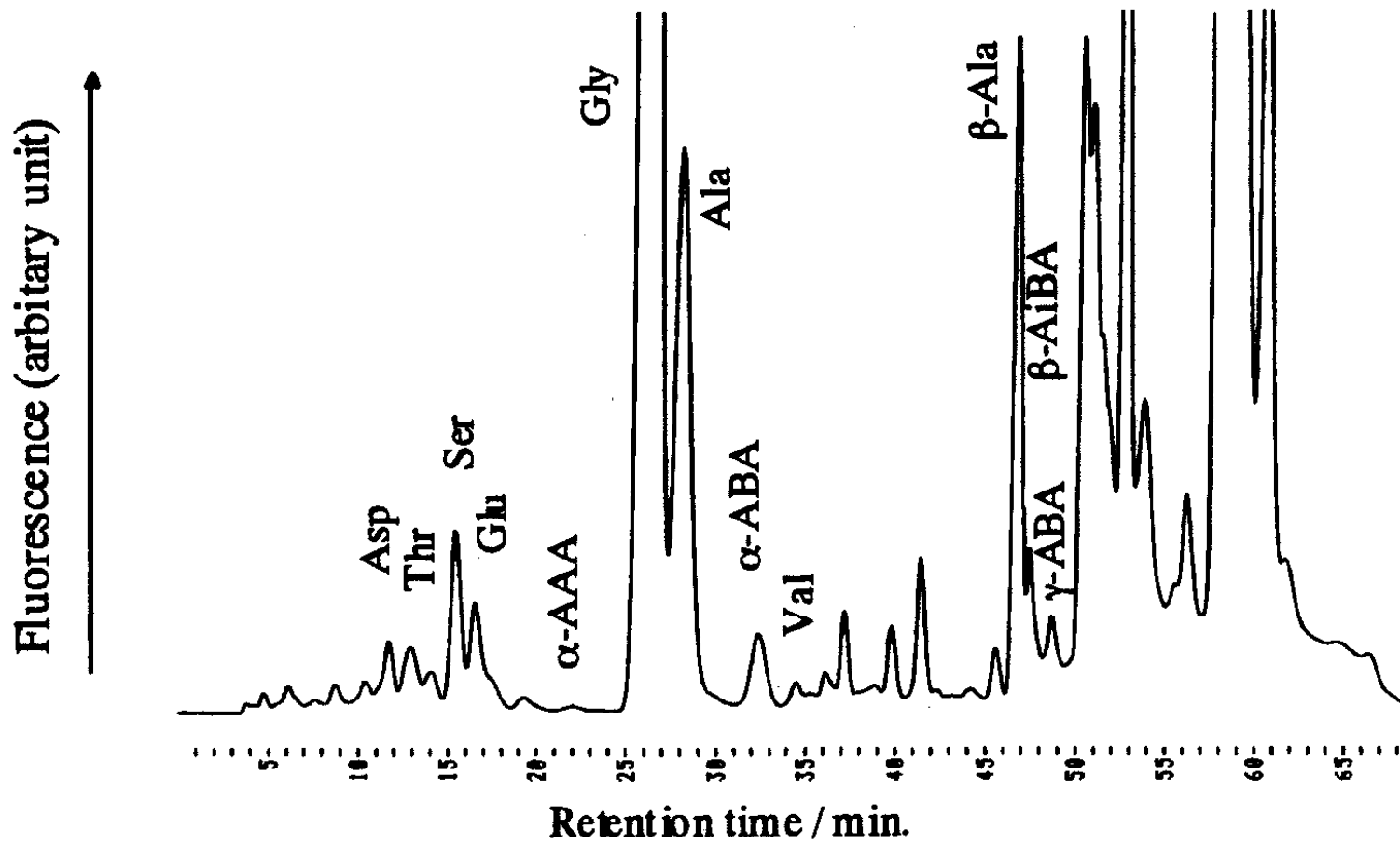


solid (77K)

(liquid N₂)

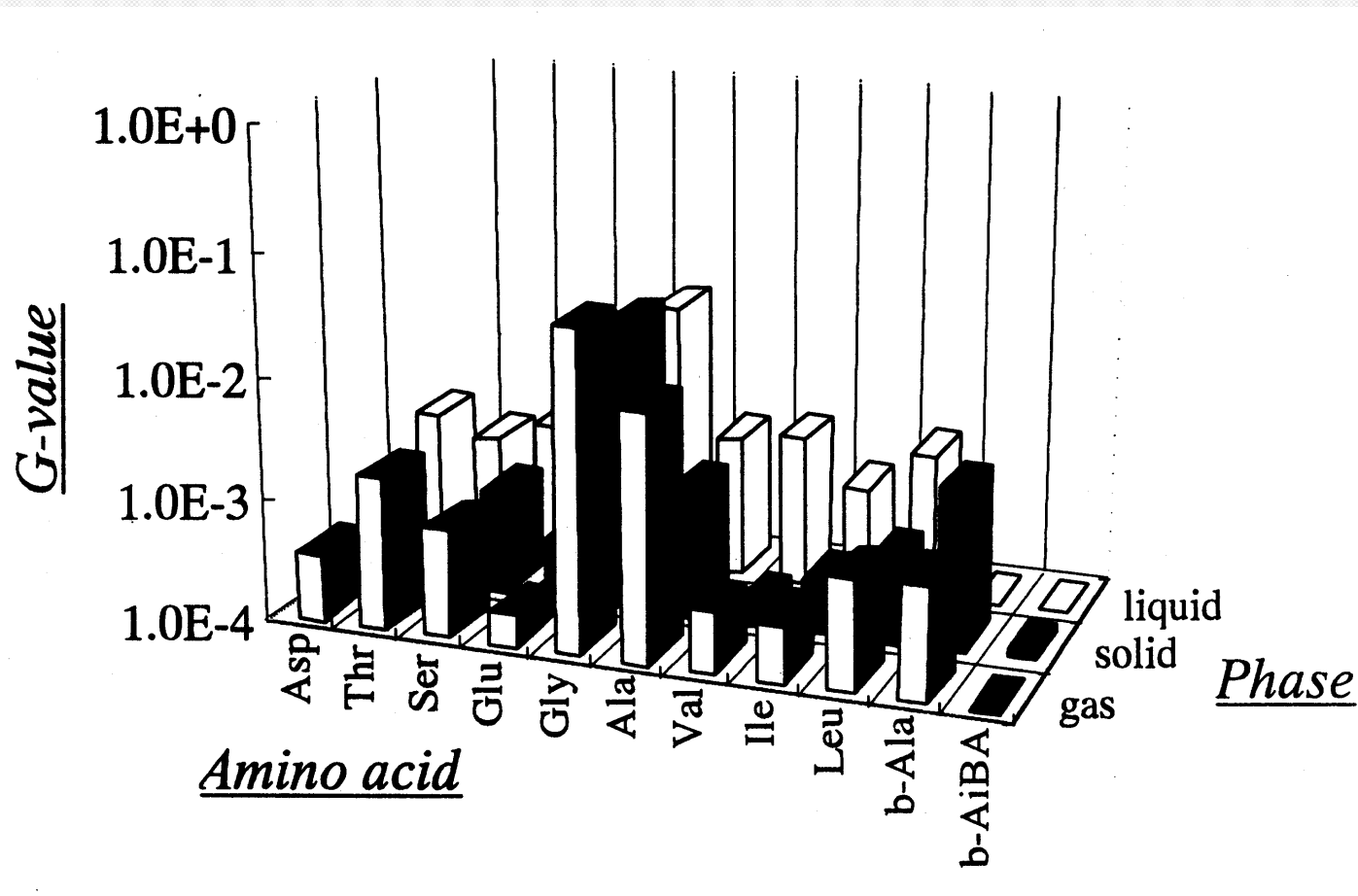
⁶⁰Co (線源容量 854Ci)
東京大学原子力総合センター

メタノール・アンモニア・水の混合物への γ 線照射により生じたアミノ酸のクロマトグラム (加水分解後)

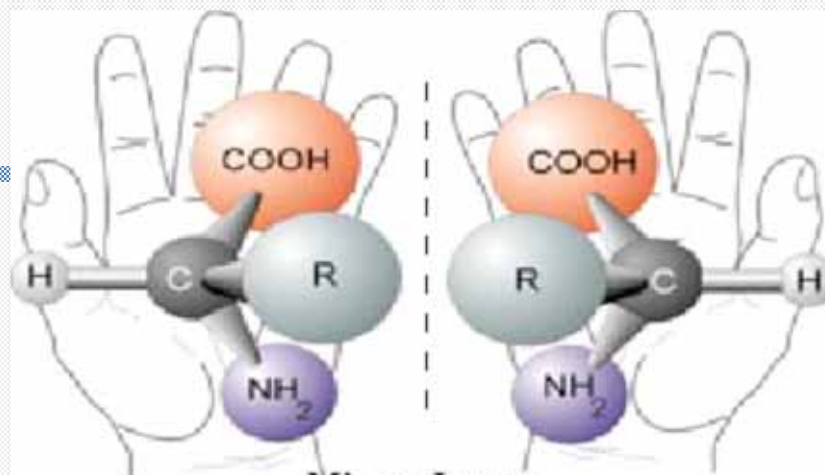


G-Values of Amino Acids from a Mixture of CH_3OH , NH_3 and H_2O by UV Irradiation (After acid hydrolysis).

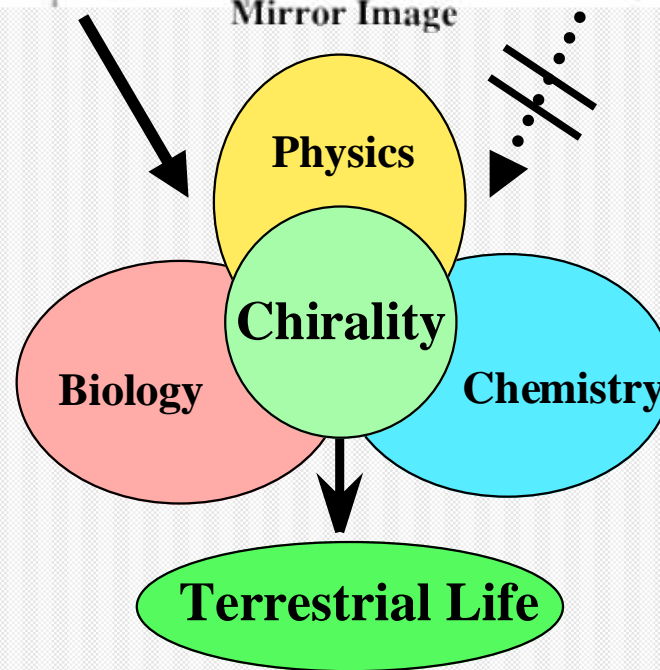
Gas: 353 K, liquid: 293 K, solid: 77K



Biomolecular Chirality and Terrestrial Life



Mirror Image



Meteoritic amino acids

(Murchison Meteorite)

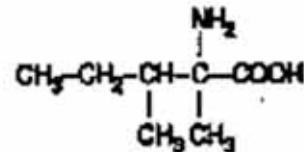


Fig. 1. Structure of 2-a-2,3-dmpa. This amino acid has two chiral centers and, consequently, four stereoisomers: the D and L forms of α -methylisoleucine and α -methylalloisoleucine.

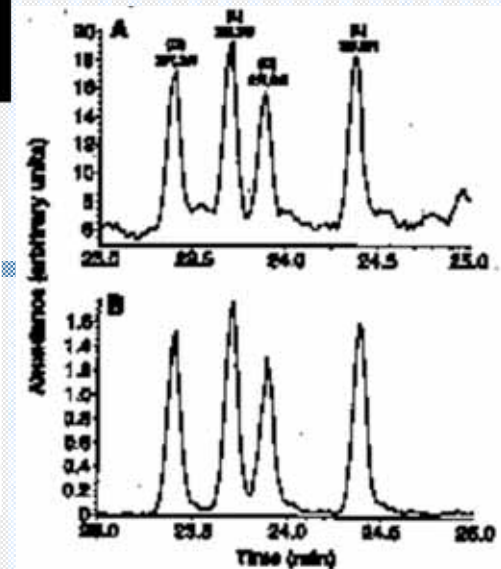


Fig. 3. (A) Total-ion chromatogram of 2-a-2,3-dmpa stereoisomers

マーチソン隕石のL-体アミノ酸過剰(%D-%L)

2-amino-2,3-dimethyl-pentanoic acid: +9.2 %

Isovaline: +8.4 %, α -methylnorleucine: +4.4%

α -methylvaline: +2.8%, α -methylnorvaline: +2.8%

Cited from Cronin and Pizzarello, *Science*, 1997.

Neutron Star



Crab nebula, supernova in 1054

Star evolution and its last destiny

M / M	last formation
7	white dwarf
7 8	gas diffusion
8 30	"Neutron star"
30	Black hole

Synchrotron →

Asymmetry

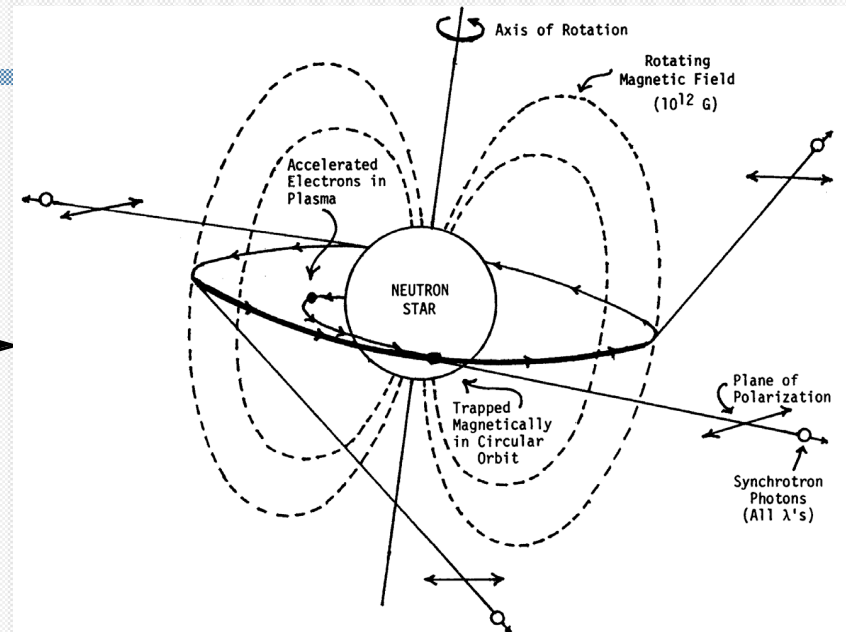
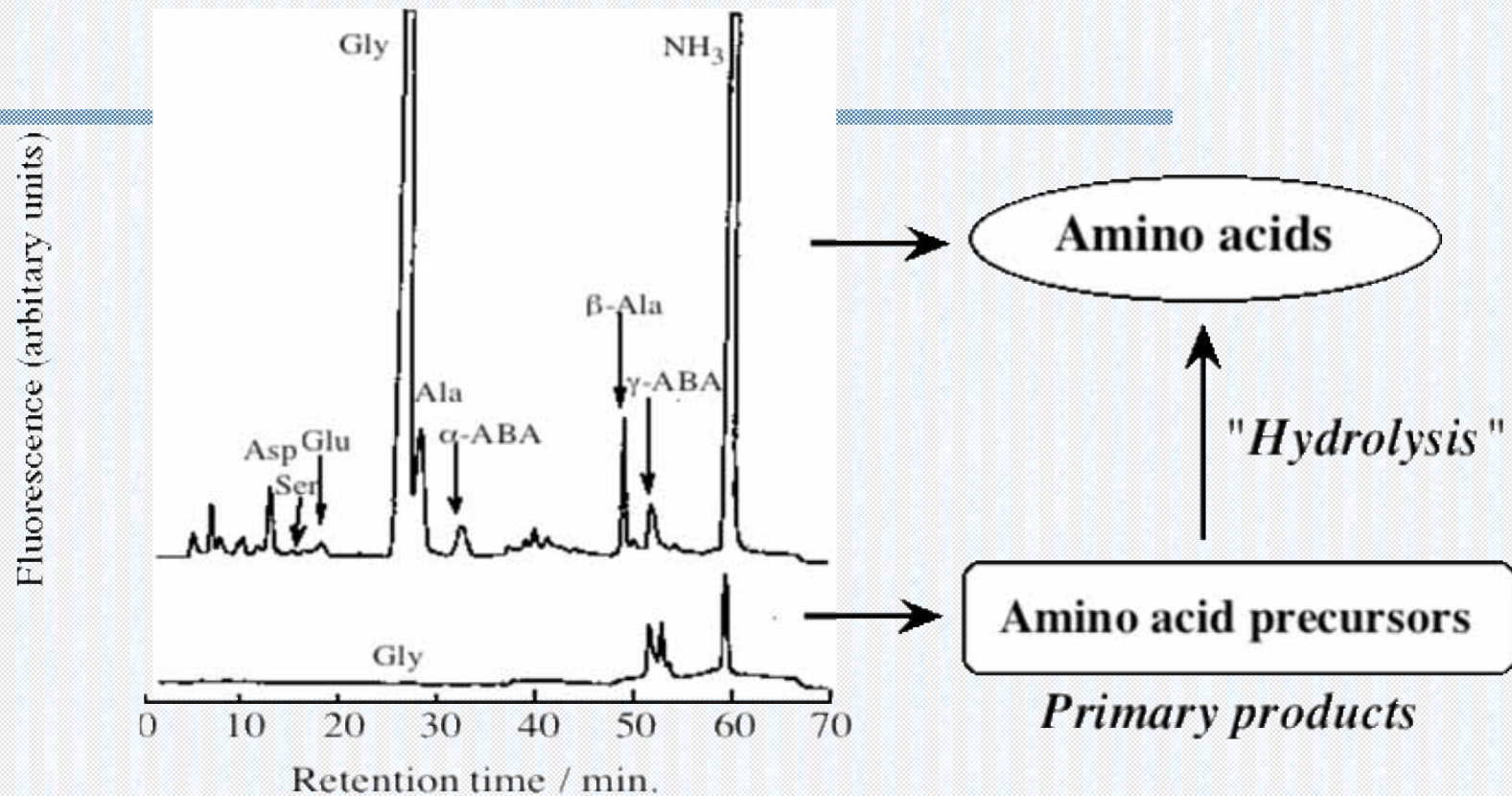


Fig. 1. Production of synchrotron radiation from supernova remnant.

Amino acid precursors



Ion-exchange chromatograms of amino acids in the product of UV irradiation after acid hydrolysis. A gas mixture of CO (350 Torr), NH_3 (350 Torr) and H_2O (20 Torr) was irradiated with 1.2×10^{21} eV.

Table Enantiomeric excess of D,L-alanine in the complex organics formed by ultra violet circularly polarized lights derived from synchrotron radiation.

CPL Beam	Energy deposit	Enantiomer ratio		Enantiomeric Excess*		Sample analysis		Confidence
	eV	%D	%L	%D - %L	corrected	s	number of runs	level
none	none	51.32	48.68	2.64	0.00	0.34	7	-
RCPL	1.57×10^{10}	51.54	48.46	3.07	+ 0.44	0.30	7	> 95 %
LCPL	1.57×10^{10}	50.99	49.01	1.98	- 0.65	0.22	7	> 99.8 %

* The enantiomeric excesses were calculated as $(|L - D|)/(|L + D|) \times 100 = |\%L - \%D|$.

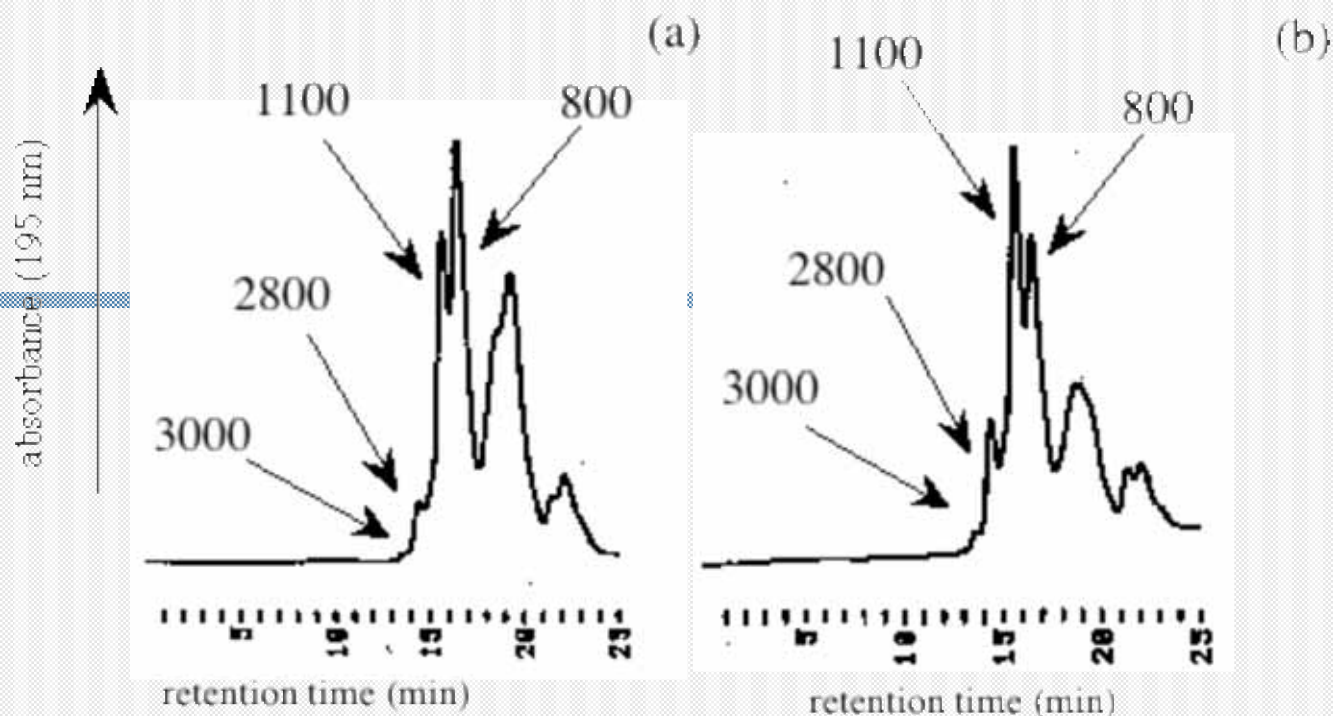
Then, the corrected enantiomeric excesses were substrated from enantiomeric excesses of CPL-irradiated samples to that of none of CPL-irradiated ones. Hence the value of 2.64 % means characteristic value in chiral separation with RP-HPLC column.

Confidence of the corrected enantiomeric excesses are based on Student's *t*-test¹⁹.

$$*N_{\text{photon}} = N_{\text{SR}}(E) R_{\text{mir}}(E) T_{\text{win}}(E) [1 - \exp\{-k(E) pL\}] dE$$

$$**E_{\text{photon}} = N_{\text{SR}}(E) R_{\text{mir}}(E) T_{\text{win}}(E) [1 - \exp\{-k(E) pL\}] E dE$$

$$(E_{\text{abs}} \quad E \quad E_{\text{cutoff}})$$



Gel filtration chromatograms of proton irradiation samples from the gas mixtures of CO-NH₃-H₂O. (a) proton irradiation sample, (b) proton-LCPL-irradiation sample.

Analytical conditions:

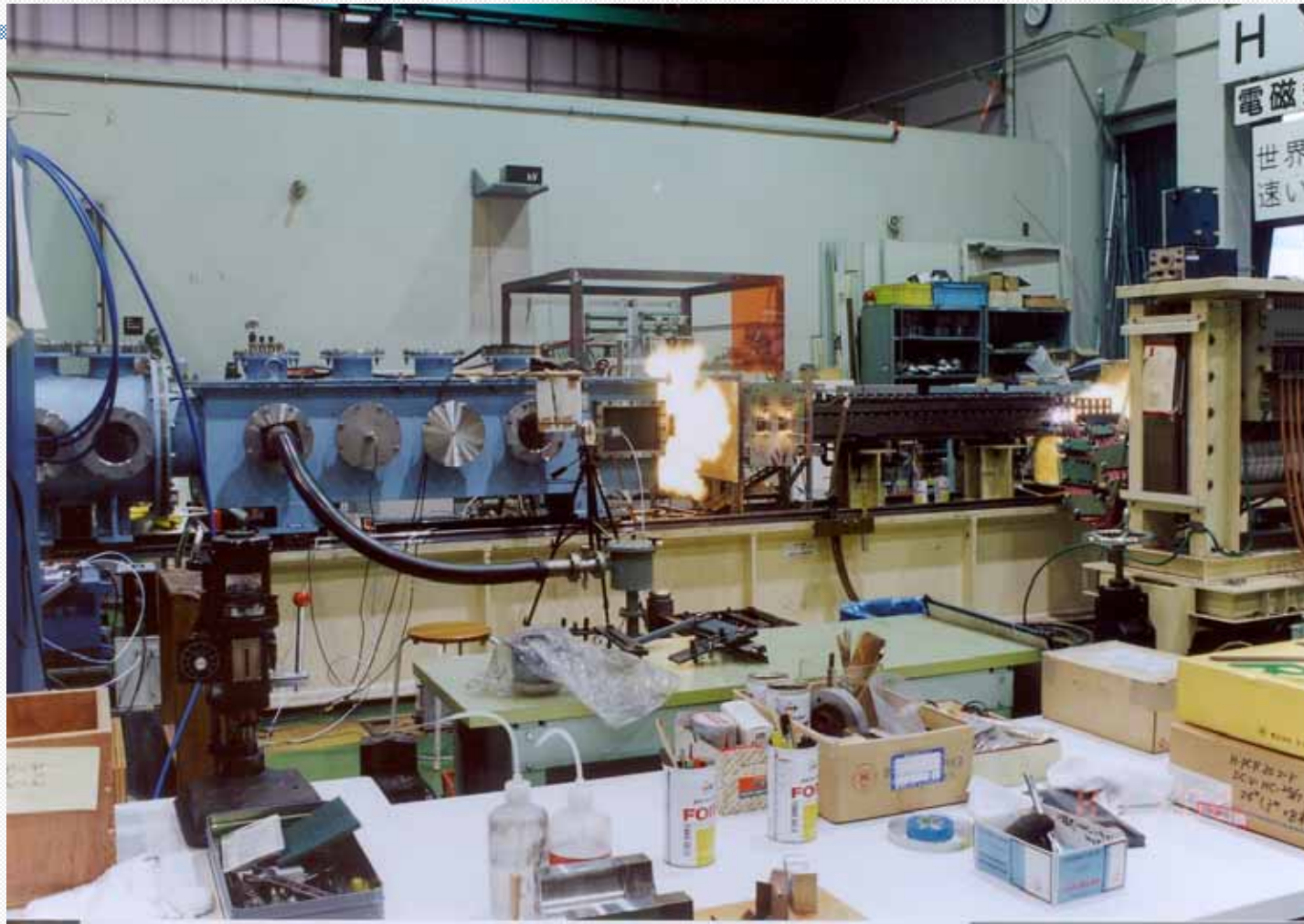
Pump: TOSOH DP-8020
 Detector: TOSOH UV-8020
 Eluent: Phosphate buffer (pH 7.5) 75% + Acetonitrile 25% (25 mM)
 Column: TOSOH TSK-Gel
 Flow rate: 0.7 ml/min
 Wavelength: 195 nm

Advantages of Extraterrestrial Organics as Sources for the First Terrestrial Life

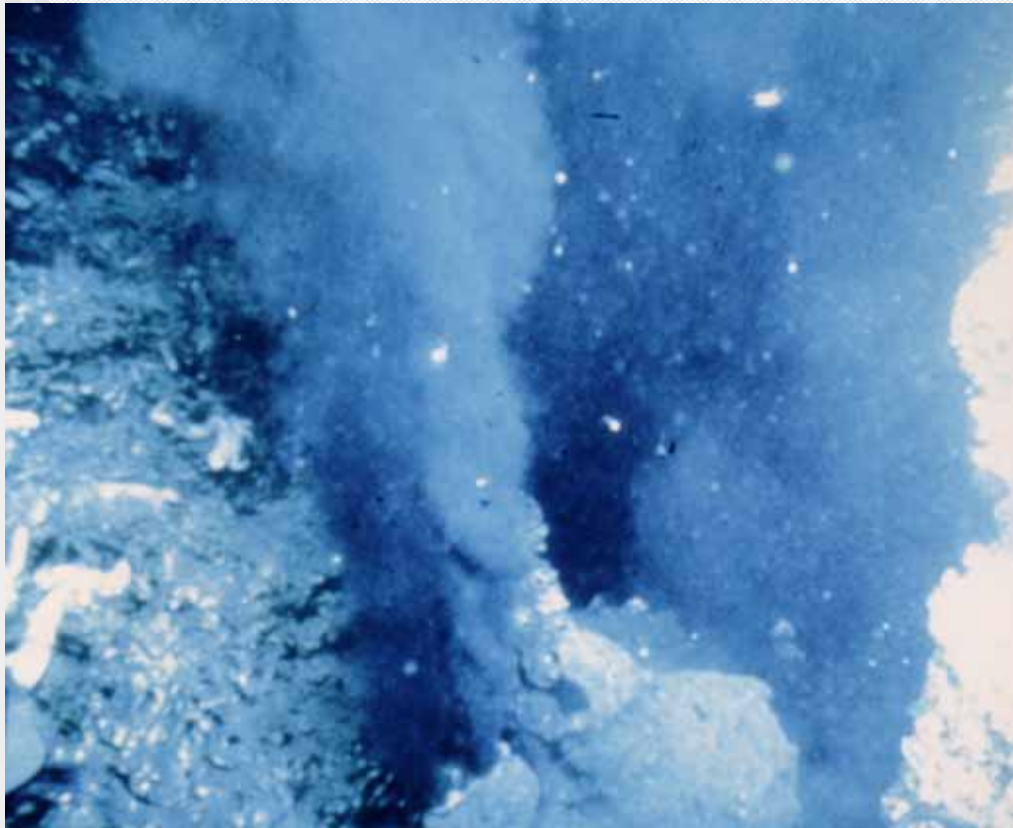
- 1) Terrestrial formation greatly depended on molar ratio of CO in the primitive atmosphere, while considerable amount of CO, CH₄ or CH₃OH can be expected in interstellar media.
- 2) Enantiomeric excess of amino acids in meteorites suggests that Biochilarity may have been generated in cosmic events.
- 3) Interstellar media is a complex mixture of reducing and non-reducing materials, which causes the formation of a wider variety of bioorganic compounds, including nucleic acid components.

隕石衝突を模した高速衝突実験

宇宙科学研究所のレールガンで6km/sで飛行体を
模擬彗星物質に衝突させる



Submarine Hydrothermal Vents and the Origin of life



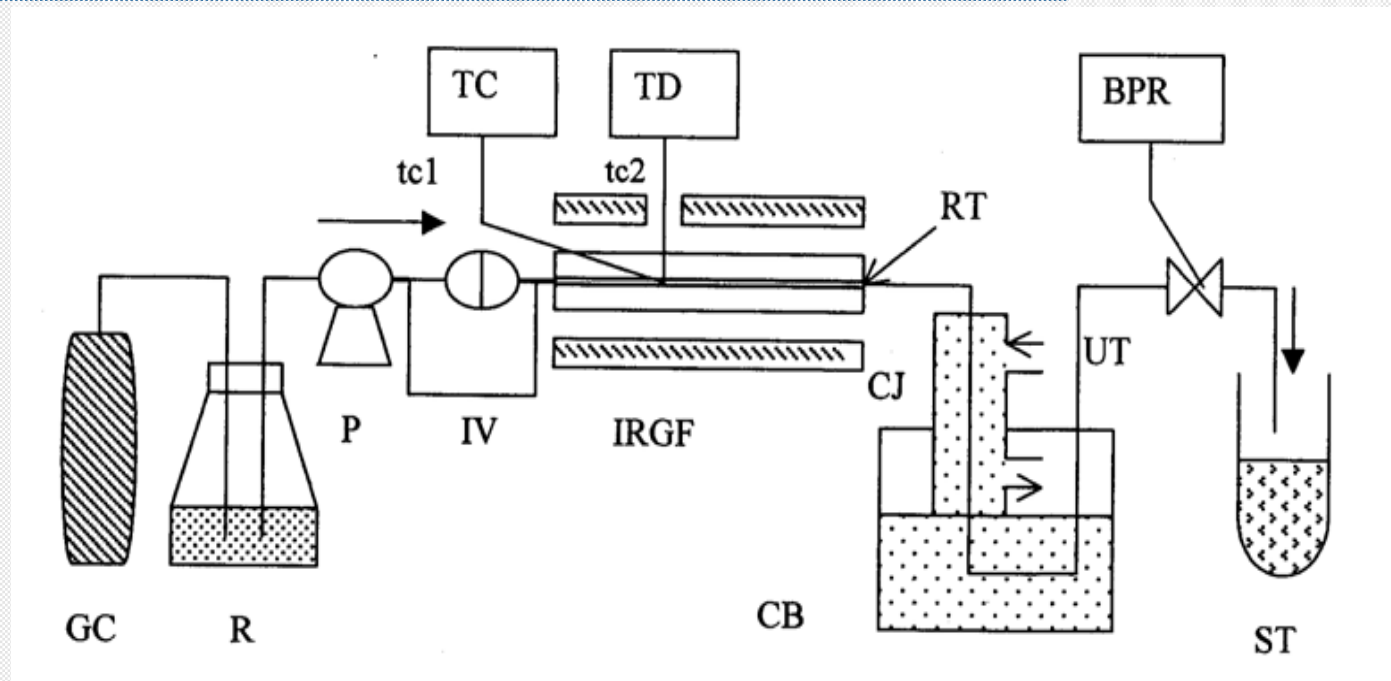
Chemical

1. Thermal energy from magma and quenching by cold seawater
2. Reducing environment (H_2 , H_2S , CH_4 , NH_3 ,...)
3. High concentration of metal ions (catalysts)

Biological

1. Hyperthermophiles locate near the root of the phylogenetic tree

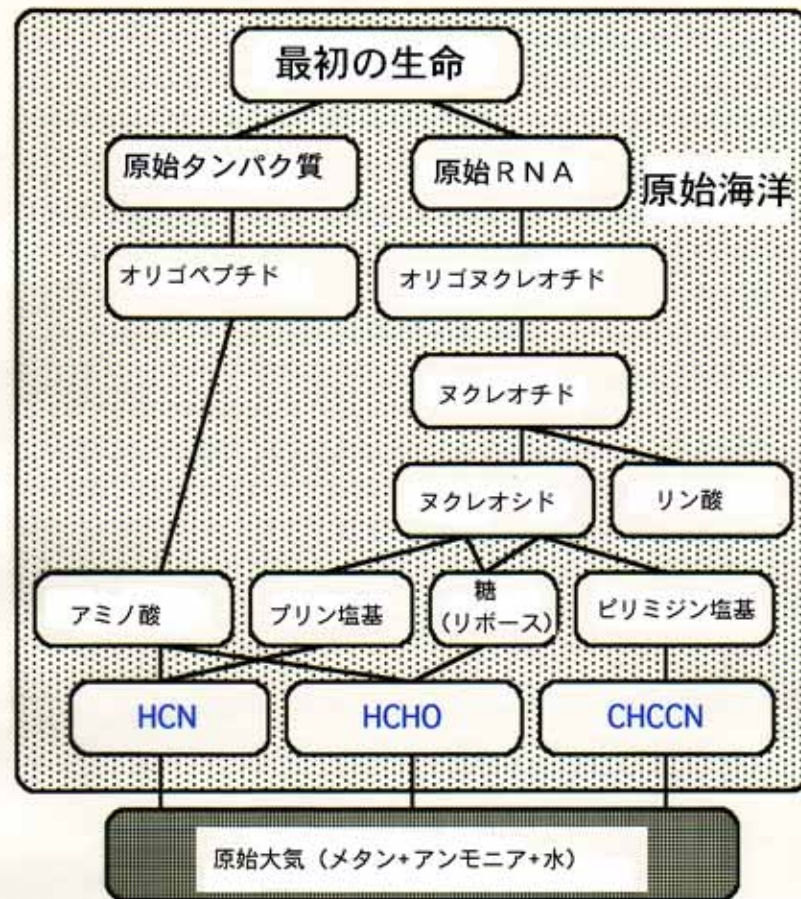
Apparatus simulating submarine hydrothermal systems



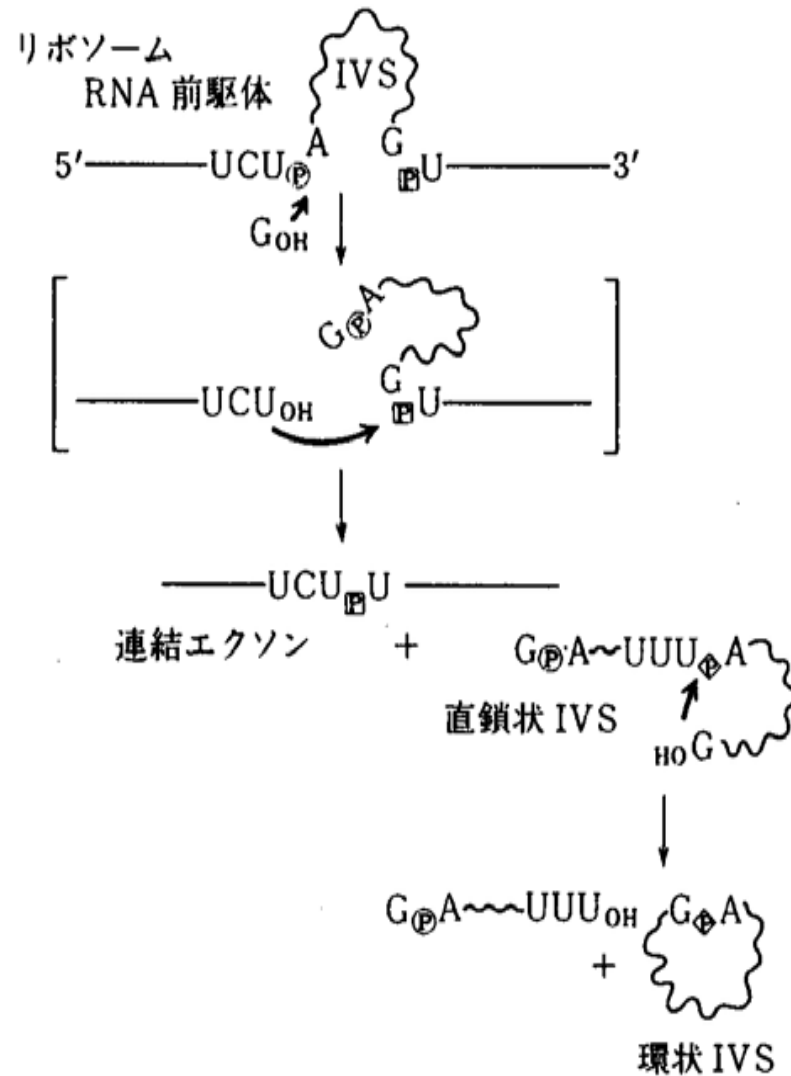
GC: gas cylinder, R: reservoir, P: HPLC pump, IV: Injection valve, IRGF: Infrared gold image furnace, RT: reaction tube, TC: temp. controller, TD: temp. display, tc: thermocouples, CB: cold bath, CJ: cooling jacket, UT: outlet tubing, ST: sampling tube

化学進化の古典的シナリオ

- n 原始海洋中でHCNなどの反応によりアミノ酸・核酸塩基などのモノマーが生成.
- n モノマーが重縮合してペプチドなどのポリマーが生成.
- n 原始RNAまたは原始ペプチド中に触媒活性を有するものが誕生.
- n 原始RNAと原始タンパクの相互作用により最初の生命が誕生.
- n 原始RNAのみで最初の生命となった, とするのが**RNAワールド説**.



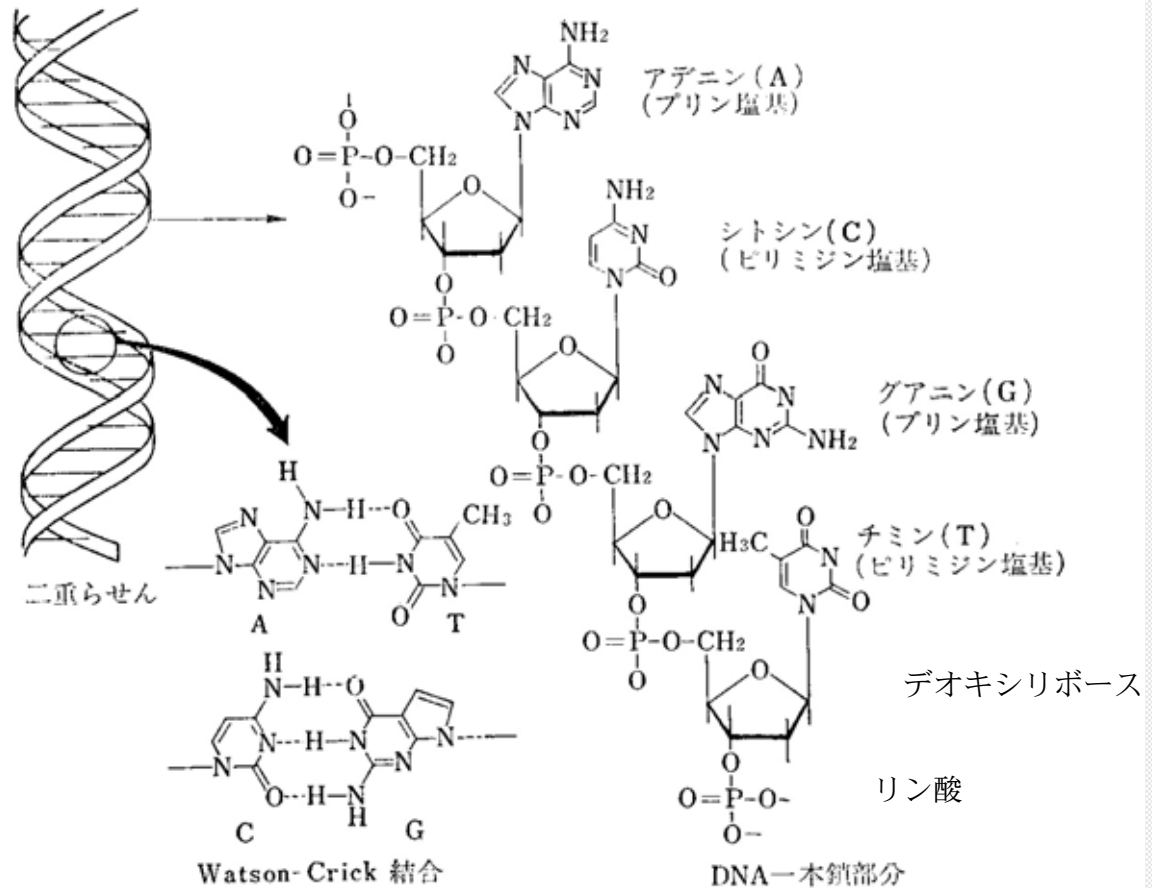
リボザイム *Ribozyme* の発見



- n テトラヒメナの
リボソームRNA
前駆体の自己ス
プライシング
- n IVS:イントロン
- n Zaug et al.,
1983より

DNAの構造

- n 核酸塩基・糖・リン酸が縮合した「ヌクレオチド」が重縮合したもの。
- n RNAではチミン(T)のかわりにウラシル(U)が、糖はデオキシリボースのかわりにリボースが用いられる。



Abiotic Synthesis of RNA

- 1) HCN → Adenine or Other Bases
- 2) HCHO → Ribose or Other Sugars
(trace!)
- 3) Adenine + Ribose → α -Adenosine, β -Adenosine, or pseudo-Adenosine
- 4) Volcanic gas, Clay (apatite) or PH₃ → Phosphate?
- 5) β -Adenosine + Phosphate → Adenosine-2'-phosphate, 3'-phosphate,
2',3'-phosphate, or 5'-phosphate
(AMP; pA)
- 6) pA + pA → (2'-5')pApA or (3'-5')pApA

Natural isomers

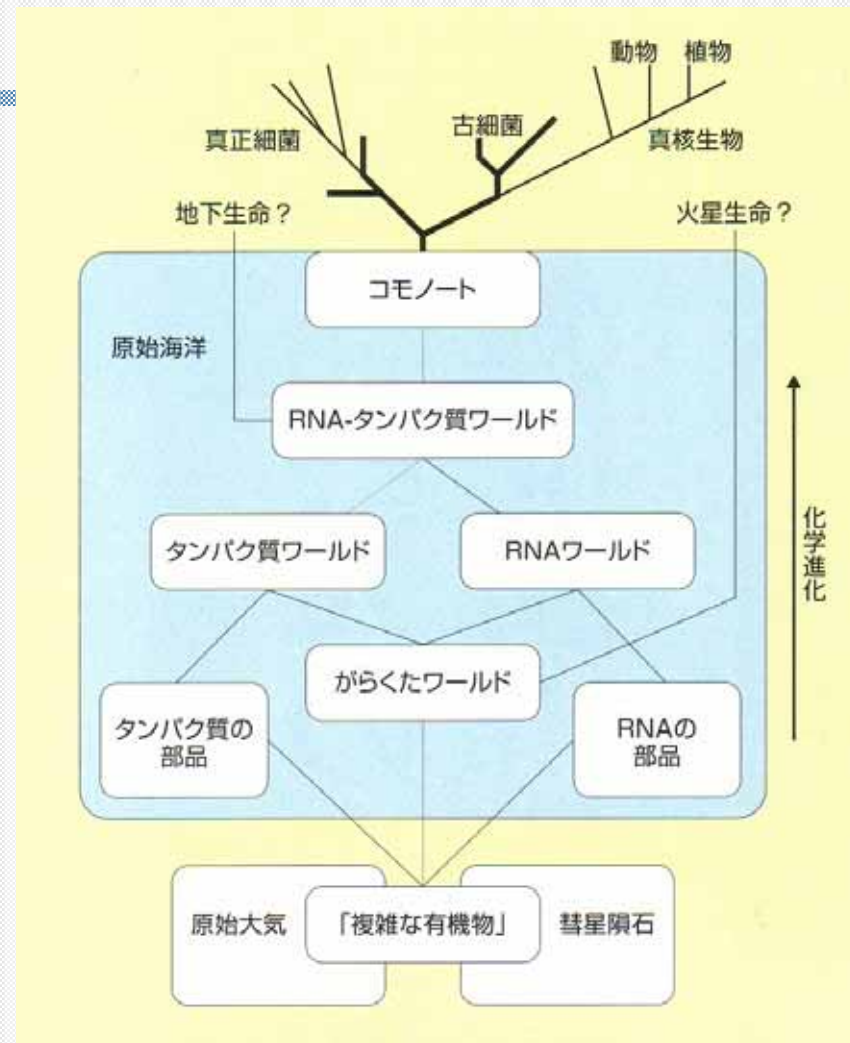
陽子線照射によりCO, N₂, H₂Oから 生成した有機物の特徴

1. 分子量数千の複雑有機物.
(右図は推定構造)
2. 加水分解することにより, 種々のアミノ酸, ウラシル (核酸塩基) などを生じる.
3. エステラーゼ活性・ホスファターゼ活性を有する.
4. 水を加えなくても, 同様の複雑有機物 (アミノ酸前駆体) が生じる.



がらくたワールド仮説

- n 高エネルギー放射線などにより「複雑な有機物（がらくた分子）」が生成し，原始海洋に供給。
- n がらくた分子は自己触媒作用などの機能をつ分子や，アミノ酸などの生体有機物を供給。
- n がらくたワールドはアミノ酸や核酸構成分子を用いて機能を改良し，RNAワールドなどに進化。



化学進化のシナリオ

星間での
有機物の変成・不斉創生
(円偏光・偏極電子) →



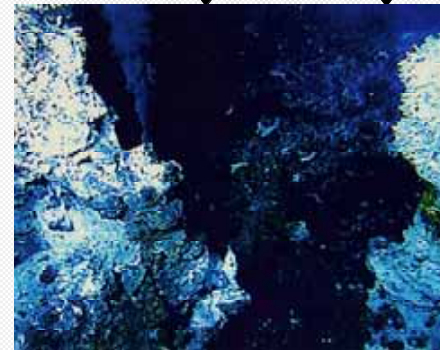
→
衝突
(レールガン)



↑
星間での有機物の生成 (陽子線・重粒子線・紫外線)



↓
↓ 原始大気中での
↓ 生成
↓



海底熱水系での自己組織化
(フローリアクター)