

1. 基礎研究

生命の起原研究と放射線化学

神戸大学 名誉教授 中川 和道

1 はじめに

起源がひとつではないかも知れない場合に起原と表記するようで、「生命の起原と進化学会」の名称にならって本稿でも起原と表記する。

最初の生命が自然発生して以後の進化を生物進化と呼ぶのに対し、最初の生命が発生する前の化学物質としての進化の段階を化学進化と呼ぶ。化学進化は生命の起原研究の基盤課題として重要な位置を占める。化学進化の問題を実験研究として取り組んだ近代的な成果は Miller¹⁾ による地球原始大気中の雷放電を用いたアミノ酸の生成実験であろう。近年では、隕石からアミノ酸や核酸塩基が発見^{2,3)} されて大きな話題となった。さらに数個の隕石からはアミノ酸の L-体過剰が検出され⁴⁾、科学はその説明を要求されている。

宇宙時代の現在では地球外生命の発見が宇宙探査の科学的課題として掲げられるようになっており⁵⁾、生命の起原研究は今後急成長すると思われるので、放射線化学の分野の若い方々のこの分野への参入を期待したい。本稿では、放射線や真空紫外線が化学進化の過程で重要な役割を果たしてきたことを概説し、生命の起原研究と放射線化学との関連を考察する⁶⁾。

2 Miller の実験とその後の発展、とくに放射線の利用

Miller¹⁾ は、当時考えられていた地球原始大気 (メタン、アンモニア、水素、水蒸気) に雷放電を与え、アミノ酸の生成を確認した。無機物から有機物が生成するというこの実験は多方面に大きなインパクトを与え、いろいろなバリエーションに発展した。化学反応のエネルギーが何かという観点で整理すると、隕石衝突のさいの高温高圧状態⁷⁾、電子線・重イオン・真空紫外線⁸⁾ などの照射など実に多彩である。

隕石から検出されたアミノ酸²⁾ や核酸塩基³⁾ は、星間分子雲において生成された後、長い経路を搬送されて地球まで到達したと考えられている。すなわち、メタン、アンモニア、水、一酸化炭素などが星間塵の表面に低温吸着した物質系が、真空紫外線、X線、 γ 線、宇宙放射線 (主として陽子線) などの照射による放射線化学反応を経てアミノ酸を生じたというのである。カニ星雲からの光子放射スペクトル⁹⁾ を見ると、中性子星の強い磁場に巻きついて運動する電子からシンクロトロン放射機構によって生じる光子が電波領域から γ 線領域まで幅広い連続スペクトルをもって放射されている。カニ星雲付近の分子雲で起きる反応は放射線化学反応そのものであり、放射線化学の活躍の場として興味深い。

真空紫外線を用いた研究例では、水、メタノール、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素を 10 K のクライオチップ上に凝結させて水素放電管からライマン α 線 (波長 121 nm) を照射し加水分解後に分析して¹⁰⁾、グリシンを筆頭に簡単なアミノ酸 6 種類が量子効率 10^{-4} で生じたと報告されている。

これまでの研究から、生体アミノ酸の 20 種のうち 10 種程度は放電などの手法で比較的簡単に生成することがわかってきた¹¹⁾。残りの 10 種類のうち複雑なもの (例えばトリプトファン) は最初の生命が誕生して以降に生物進化の中で使われるようになったのではないかとの意見もあるが、その真偽は未確定である。

さらにアミノ酸だけでなく核酸塩基も放射線化学反応によって同様にその生成が確認されてきた。すなわち、既に 1963 年、メタン、アンモニア、水の混合物を 4.5 MeV 電子線で照射してアデニンの生成が確認された¹²⁾。横浜国立大学の小林憲正教授のグループは 2000 年に窒素、一酸化炭素、水の混合気体を高温プラズマ反応させ急冷する方法でグアニン、ウラシル、シトシンの生成を確認した¹³⁾。

このように、生命の材料である生体分子の少なからぬ部分が、個別にはあっても、自然条件下で合成され得ることがわかってきた。

Origins of Life and Radiation Chemistry
Kazumichi NAKAGAWA (Professor Emeritus Kobe University),
〒657-8501 兵庫県神戸市灘区鶴甲 3-11
E-mail: nakagawa@kobe-u.ac.jp

3 生命の起原研究：材料の生成から機能の生成へ

ここで次の課題を探るため生命の定義を考えてみる。我々は地球生命しか知らないのでもまずは地球生命を基礎にして考えると、「自己複製」あるいは「遺伝」、「代謝」、「進化」、「死」、「自律性」など、今後の研究のヒントに出会う。すなわち、生命の起原研究のうち材料の生成についてはある程度わかってきたので次の課題は機能の生成である。現代科学の知見からすれば、機能はそれを担う固有の構造あるいはハードウェアによって支えられる。遺伝情報はヌクレオチド（核酸 + 糖 + リン酸）というハードウェアをつないだものによって担われ、代謝はタンパク質というハードウェアによって担われる。最近では RNA や DNA が遺伝情報を担うのみではなく限定的ながら生体反応の触媒としての機能もあわせもつことがわかり、機能とそれを担うハードウェアの研究は多彩な広がりを見せている。放射線化学を含む物質科学の立場で言えば、そのハードウェアをどうやって作り出すかが問われてくる。

3.1 ラセミ体からホモカイラルなモノマー集合体へ； 偏光紫外線光学、偏極放射線化学の有用性

アミノ酸が数個つながったものをオリゴペプチドと呼ぶ。アミノ酸が 10 個つながると加水分解機能など弱い酵素機能をもつとされる。ならば放射線重合で 10 個つないでしまいたいのだが、話はそう単純ではない。先ほどは省略したが、隕石の多くから検出されたアミノ酸はカイラリティー（掌性）が L-体と D-体とが等量混じったラセミ体であった²⁾。ところが我々の体を形づくるタンパク質を構成する生体アミノ酸は L-体のみであり、これを生体アミノ酸のホモカイラリティーと呼ぶ。生体反応ではもし D-体が混じるとタンパク質の構造が維持できずしたがって酵素機能を発揮できない。すなわち、アミノ酸という部品をつなぎあわせてタンパク質をつくるさい、L-体のみからなるホモカイラルなペプチドをつくる必要がある。

ホモカイラルなペプチドをつくるには、Goldanskii ら¹⁴⁾によれば、重合の前に L-体が培地を支配する、すなわちホモカイラリティーが重合前に実現される必要がある。彼らはその実現を可能とする「外力」を検討し、最大の効率をもつ円偏光以外にもいくつかの可能性のあることを考察した。

円偏光による化学反応はアミノ酸の円二色性を活用して行われる。円二色性とは左右の円偏光に対して吸収断面積が異なる光学的性質のことである。分解作用

の強い紫外線領域ではより多くの光子を吸収することによってより多くの分子が分解する。ラセミ体のうち D-体を優先的に分解するには、D-体がよく吸収する向きの円偏光を照射してやればよい。これを不斉分解と呼ぶ。我々は産業技術総合研究所の円偏光アンジュレータを用いてラセミ体ロイシン薄膜に左右円偏光を照射し、約 1.5% のエナンチオ過剰を得た¹⁵⁾。同様の実験は横浜国立大学 小林 憲正教授のグループ¹⁶⁾ や大阪大学 井上 佳久教授のグループ¹⁷⁾ などによってなされた。

これらの研究の結果、円偏光によって導入できるエナンチオ過剰は数% であることが明らかとなった。また一部の隕石で発見されたアミノ酸のエナンチオ過剰も数% である⁴⁾。上記の Goldanskii ら¹⁴⁾の指摘にそって言えば、小さな偏りがフィードバックされた偏りを生じるような自己増殖反応などの増幅系の探索が今後の課題である。

3.2 真空を触媒とした光重合と放射線重合

アミノ酸モノマーを重合させペプチドやさらに大きなタンパク質をつくる多くの試みがなされてきた。アミノ酸 A とアミノ酸 B との重合過程は $A + B \rightarrow A-B + H_2O$ の式のとおり脱水縮合反応であるため水の中では起こりにくく、脱水触媒であるシアナミドを用いてやっと実現された¹⁸⁾。単純で効率がいいのは熱重合であるが、宇宙塵表面は低温環境の典型であるため我々は放射線重合や紫外線重合を固体状態で検討した。

我々はエキシマランプによる 172 nm 光（光子エネルギー 7.2 eV）および 146 nm 光（8.5 eV）、軟 X 線（860 eV）を用いて真空中で重合過程を調べてきた。照射中の光脱離種の質量スペクトルからは脱炭酸反応、脱アミノ反応が活発に起きる他、水分子の脱離も起きることがわかった^{19,20)}。照射後の蒸着膜を高速液体クロマトグラフィーで分析したところアラニン 2 量体の生成が観測され、その量子効率は約 0.001 であった^{19,20)}。真空は、縮合反応のさいに生じる水を除去する言わば触媒として作用していると考えた。軟 X 線照射でも同様にグリシン (Gly) 蒸着膜に 860 eV 光子を照射した場合の $Gly + Gly + h\nu \rightarrow Gly-Gly$ の化学進量子子効率は約 0.03 であった²¹⁾。さらにグリシン 2 量体 (Gly-Gly) 蒸着膜に 146 nm 真空紫外光を照射し、 $Gly-Gly + Gly-Gly + h\nu \rightarrow Gly-Gly-Gly-Gly$ の重合反応の量子効率は 0.0003 であることがわかった²²⁾。実験結果から、紫外光や軟 X 線光子はその大きな吸収断面積のために表面でのみ吸収され、反応は表面から進行

すること, すなわち化学進化には表面が大きな寄与をすることがわかった。

4 まとめ

化学進化の過程の研究には放射線化学のアプローチが有用であり, 偏極放射線化学(中川の造語)など新たな可能性も秘められている。若い皆様の参入を期待したい。関連する文献は中川研究室ホームページ⁶⁾からダウンロードしていただければ幸いである。

〈謝 辞〉

本研究では多くの皆さまの協力をいただきました。産総研での実験では小貫 英雄博士, 渡辺 一寿博士, 山田 亨博士などにお世話になりました。SPring-8の実験では, 原子力研究開発機構 安居院 あかね博士, 横谷 明德博士, 高輝度光科学研究センター 室隆 桂之博士にとくにお世話になりました。ここに感謝いたします。吸収スペクトル測定, 反応性の研究については, 中川研究室の歴代の大学院生たち, とくに田中 真人博士, 金子 房恵博士, 泉 雄大博士, 児玉 洋子さん, 蒲原 真澄さん, 松井 貴弘氏, 今津 亜季子さん, 三本 晶さん, 田邊 真依子さん他に心より感謝いたします。本研究の一部は, 分子科学研究所 UVSOR 共同研究(13-860, 14-855, 15-545, 18-515 など), SPring-8 共同利用(課題番号 2007B1498, 2008A1307 など)などによってなされました。

〈参 考 文 献〉

- 1) S. L. Miller, *Science*, 117 (1953) 528.
- 2) A. Shimoyama, C. Ponnampereuma, K. Yanai, *Nature*, 282 (1979) 394.
- 3) M. P. Callahan, K. E. Smith, H. J. Cleaves, J. Ruzicka, J. C. Stern, D. P. Glavin, C. H. House, J. P. Dworkin, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108 (2011) 13995.
- 4) J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Science*, 275 (1997) 951.
- 5) 大島泰郎, 地球外生命, 講談社, 1999.
- 6) 中川和道, *Viva Origino*, (印刷中), 中川和道, *Viva Origino*, 37 (2009) 24. 中川グループの論文一覧は <http://neweb.h.kobe-u.ac.jp/labo/nakagawa/paper.html> を参照.
- 7) Y. Furukawa, T. Sekine, M. Oba, T. Kakegawa, H. Nakazawa, *Nat. Geosci.*, 2 (2009) 62, and references therein.
- 8) K. Kobayashi, T. Kaneko, T. Saito, T. Oshima, *Origins Life Evol. Biosphe.*, 28 (1998) 155.
- 9) A. M. Atoyan, F. A. Aharonian, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 278 (1996) 525.
- 10) G. M. M. Caro, U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. A. Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack, J. M. Greenberg, *Nature*, 416 (2002) 403.
- 11) 藤井洋一郎, 石神正浩, 変動する地球と生命の起源, 新日本出版社, 1995, pp. 131-207.
- 12) C. Ponnampereuma, R. M. Lemmon, R. Mariner, M. Calvin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 49 (1963) 737.
- 13) S. Miyakawa, K. Murasawa, K. Kobayashi, A. B. Sawaoka, *Origins Life Evol. Biosphe.*, 30 (2000) 557.
- 14) V. A. Avetisov, V. I. Goldanskii, V. V. Kuzmin, *Phys. Today*, 44 (1991) 33.
- 15) Y. Kodama *et al.*, International Symposium on Origins of Life and Astrobiology, June 27-July 2 (2005), Japan, S7-6.
- 16) J. Takahashi, H. Shinojima, M. Seyama, Y. Ueno, T. Kaneko, K. Kobayashi, H. Mita, M. Adachi, M. Hosaka, M. Katoh, *Int. J. Mol. Sci.*, 10 (2009) 3044.
- 17) H. Nishino, A. Nakamura, H. Shitomi, H. Onuki, Y. Inoue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001) 1706.
- 18) C. Ponnampereuma, E. Peterson, *Science*, 147 (1965) 1572.
- 19) M. Tanaka, F. Kaneko, T. Koketsu, K. Nakagawa, T. Yamada, *Radiat. Phys. Chem.*, 77 (2008) 1164.
- 20) Y. Izumi, K. Nakagawa, *Origins Life Evol. Biosphe.*, 41 (2011) 385.
- 21) F. Kaneko, M. Tanaka, S. Narita, T. Kitada, T. Matsui, K. Nakagawa, A. Agui, K. Fujii, A. Yokoya, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 144-147 (2005) 291.
- 22) K. Nakagawa, T. Matsui, Y. Izumi, A. Agui, M. Tanaka, T. Muro, *Radiat. Phys. Chem.*, 78 (2009) 1198.