

海底熱水系における生物活動の指標としてのアミノ酸

伊藤 美穂*

(2007年11月16日受付, 2008年2月29日受理)

Amino acids as indicator of bioactivity at hydrothermal system

Miho ITO*

* Department of Geosciences, Osaka City University,
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan

Geochemical studies on amino acids (AAs) in hydrothermal system and laboratory are reviewed to examine the reliability and applicability of AAs as indicator of bioactivity under sub-seafloor extreme environment. AA analyses of the sediment cores revealed the presence of AAs and the change of AA compositions by microbial mediated decarboxylation in sub-seafloor around the hydrothermal vents. Isomer (D/L) ratios indicated the AAs were biologically formed in the hydrothermal fluids and sediments, although the allochthonous AAs are possibly supplied from ambient sediment through pore water. The AAs were decomposed in water solution and sediment with increasing temperature higher than 100°C. However, laboratory experiment showed that the AAs could be inorganically synthesized under present hydrothermal condition, and were continuously dehydrated to form peptide at temperatures between 100 and 200°C. The AAs were well preserved in the conditions containing silica and clay minerals, presumably due to restriction for dissolution and decomposition of AAs at high temperature, although its mechanism is not clear.

Key words: sub-seafloor, hydrothermal condition, hydrothermal experiment, decomposition, synthesis, dehydration

1. はじめに

1970年代にガラパゴスリフトで初めて海底熱水噴出孔が発見され (Weiss *et al.*, 1977; Corliss *et al.*, 1979), その後世界中で次々と海底熱水噴出孔が発見されてきた (e.g., ワイマス海盆: Lonsdale and Becker, 1985; ファンデフカ海嶺: Normark *et al.*, 1983; TAG サイト: Thompson *et al.*, 1985; 水曜海山: Tsunogai *et al.*, 1994)。それらの噴出孔からは非常に高温 (~350°C) の熱水が噴出している。その熱水には、還元的気体 (メタン・硫化水素・水素) や還元的金属イオン (Fe^{2+} ・ Mn^{2+}) が多く含まれ、それらの還元物質を利用したバクテリアや生物が熱水噴出

孔付近に多く生息している (Lilley *et al.*, 1995)。ファンデフカ海嶺の噴出孔周辺における核酸や脂肪酸などの有機物の分布を調べた結果から、熱水噴出孔付近ほど有機物の濃度が高くなることから、それらの有機物が噴出孔地下に広がる微生物圏から熱水によって運ばれてきた可能性が示唆された (Deming and Baross, 1993)。一方で、国際深海掘削計画 (ODP) によって熱水噴出孔の地下に広がる微生物圏の探索を目的とした掘削が行われてきたが (e.g., TAG サイト: Reysenbach *et al.*, 1998; ファンデフカ海嶺: Cragg *et al.*, 2000; マヌス海盆: Kimura *et al.*, 2003), 生きている微生物はマヌス海盆のコアからしか検出されなかった。しかし、それらが本当に熱水系に依存した微生物なのかについては未だ明らかになっていない (高井・稲垣, 2003)。

実際に海底熱水系に行き、海面下数千 m の場所に

* 大阪市立大学大学院理学研究科
〒558-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138

ある熱水噴出孔を探し当て、数百気圧という高压下で汚染のないボーリングコアを採取し、微生物を培養・単離・検出することは難しい(高井・稲垣, 2003; 高野ほか, 2004)。そのため、有機物の種類や含有量を分析することによって、間接的に微生物の活動度を評価する方法が模索されてきた。アミノ酸は続成作用による有機物の熟成指標となり、微生物がどのくらい活動しているのかという見積りに利用できることから、堆積物中のアミノ酸について多くの研究が行われてきた(Haberstroh and Karl, 1989; Silfer *et al.*, 1990; Andersson *et al.*, 2000; Takano *et al.*, 2004)。

海底熱水系から得られた試料に含まれる有機物の分析と平行して、海底熱水系を模擬した室内実験も多く行われてきた。その中でも生体を構成する有機物(タンパク質, 脂質, 核酸, 糖)の熱的安定性や合成に関する研究は数多く存在し、総説論文もまとめられている(e.g., Holm and Andersson, 1995; Holm and Andersson, 2005; Holm *et al.*, 2006)。これらの研究は、続成作用による熟成指標や微生物活動度の見積もりなどだけでなく、生命の起源を解明する研究にも深く関わっている。熱水噴出孔周辺から極めて原始的な微生物が多く発見されていることから、海底熱水系で最初の生命が誕生したという仮説が提案されている(e.g., Baross and Hoffman, 1985; Lake, 1988; Pace, 1991; Holm, 1992)。しかし、今のところ海底熱水系地下生物圏を把握できるような研究結果や生命起源につながる決定的な証拠は報告されていない。

本稿の前半では海底熱水系でアミノ酸を分析した研究を紹介し、海底熱水系地下生物圏の可能性について考察する。後半では模擬実験による海底熱水環境下でのアミノ酸の熱的な安定性や合成に関するこれまでの研究結果について紹介し、アミノ酸の安定性から見た熱水系での生物存在条件、海底熱水系直下の地下生物圏の可能性について検討する。

2. 海底熱水系におけるアミノ酸

アミノ酸は地球上の全ての生物に共通の構成要素であり、堆積物や間隙水中に見つかる主要な含窒素有機化合物である(Henrichs and Farrington, 1979)。1960年代から、堆積物中及び間隙水中のアミノ酸分析は盛んに行われてきた(e.g., Degens *et al.*, 1964; Whelan, 1977; Terashima, 1984; Henrichs and Farrington, 1987)。海底熱水系周辺でも、生物の活動度と有機物の熟成指標という観点からアミノ酸の分

析が行われてきた(e.g., Haberstroh and Karl, 1989; Andersson *et al.*, 2000; Takano *et al.*, 2004)。東太平洋海膨のワイマス海盆では、約500 mの厚さの生物起源を多く含む堆積物層を貫く熱水噴出が発見された(Lonsdale and Becker, 1985)。Haberstroh and Karl (1989)は、ワイマス海盆の堆積物中の間隙水に含まれる遊離アミノ酸を分析した。その結果、噴出孔周辺の堆積物中の間隙水(5~100°C)からは豊富な遊離アミノ酸(海底面付近で最大400 $\mu\text{mol/L}$)が検出され、噴出孔から離れた堆積物中の間隙水(海底面付近で最大30 $\mu\text{mol/L}$)に比べ2~10倍多かった。このことから、熱水噴出孔付近の地下では堆積物中のアミノ酸が積極的に間隙水に溶出していることが明らかになった。ワイマス海盆における319°Cの熱水を液体クロマトグラフで分析すると、 α -アミノ酪酸と数種の未確認物質のピークが検出されたが、タンパク質を構成するアミノ酸は検出されなかった。その当時の室内実験において、海底熱水環境下における水溶液中のアミノ酸は不安定であるとされていたので(Vallentyne, 1964; White, 1984; Bernhardt *et al.*, 1984)、300°Cを超える熱水からタンパク質を構成するアミノ酸が検出されなかったことは、室内実験による理論的な裏付けを確かなものにした(Haberstroh and Karl, 1989)。

Andersson *et al.* (2000)は、北東太平洋に位置するファンデフカ海嶺で、熱水噴出孔周辺の熱水変質を受けた堆積物から成るコアサンプル中の加水分解したアミノ酸の量を報告している。ファンデフカ海嶺は大陸起源の堆積物に覆われ、熱水噴出孔付近のコア表層部のアミノ酸量(1,370 nmol/g)は、噴出孔から80 km離れたコア表層部のアミノ酸量(1,610 nmol/g)と同様に豊富であった。ただし、熱水噴出孔付近のコアは熱勾配が大きく、噴出孔から離れたコアに比べると深さ方向にアミノ酸総量が大きく減少していた。熱水噴出孔から離れたコアでは、初期続成作用で見られる酵素によるアミノ酸の変化が観察された。これは、グルタミン酸とアスパラギン酸が脱炭酸化により、それぞれ γ -アミノ酪酸と β -アラニンに変化する反応である。深くなるほど(最深166 mbsf)グルタミン酸とアスパラギン酸の占める割合が減り、 γ -アミノ酪酸と β -アラニンの占める割合が増えるという傾向が観察された。しかし、熱水噴出孔付近の熱勾配の大きいコアではこのような傾向が見られず、 γ -アミノ酪酸と β -アラニンは深さ(最深256 mbsf)と共に急激に

減少していた。これは熱水噴出孔から離れたコアよりも高温のため、熱水噴出孔付近のコアでは微生物による脱炭酸化がより起こりにくいためだと考えられる。いずれのコアでも高温による加水分解でアルギニンから生じるオルニチンの増加が見られ、熱勾配の大きいコアほど深さによるオルニチンの増加が顕著であった。

太平洋伊豆小笠原弧の水曜海山よりも北部に位置する明神海丘からは、陸源有機物（陸上高等植物）由来の長鎖の *n*-脂肪酸が検出された (Yamanaka and Sakata, 2004)。一方で、水曜海山からは長鎖脂肪酸は検出されず、陸源有機物の堆積が進行していないことが分かった (山中ほか, 2001)。水曜海山付近はカルクアルカリ系列のデイサイトと低カリウム安山岩で覆われており (Watanabe and Kajimura, 1993)、表層付近のアミノ酸量（最大で約130 nmol/g: Takano *et al.*, 2004）はファンデフカ海嶺のもの（熱水変質したコア表層で1,370 nmol/g: Andersson *et al.*, 2000）に比べ一桁少ない。Takano *et al.* (2004) により報告された水曜海山の熱水噴出孔付近のコアでは、グルタミン酸、アスパラギン酸が深さと共に減少し、それぞれのアミノ酸の脱炭酸化化合物である γ -アミノ酪酸、 β -アラニンが増加するという傾向は見られなかった。しかし、Takano *et al.* (2004) はコア最深部 (9 mbsf) にもわずかながら γ -アミノ酪酸及び β -アラニンが存在していることから、海底下10 m 付近での地下微生物活動を示唆している。加水分解したアミノ酸の総量は表面付近で最大ではなく、コア中部 (5~6 mbsf) の固結していない火山砂—軽石層で最大であった。このことは、上昇する熱水が下部から上部の火山砂—軽石層へ有機物を供給していることを示唆している。アミノ酸の異性体である D 型と L 型の比は無機的に合成された場合、1:1になることが実験的に証明されている (Yanagawa and Kobayashi, 1992)。タンパク質を構成するアミノ酸は全て L 型であるが、続成作用時の温度、pH、圧力、時間など様々な因子により L 型から D 型に変化することが知られている (原田, 2003)。水曜海山コア中のアスパラギン酸、グルタミン酸、アラニンの D/L 比は、D 型がわずかに見られるだけであった (Table 1)。このことから、熱水孔付近のコアから検出されたアミノ酸の大部分は無機的に生成されたものではなく、地下生物圏起源のものではないかと考えられた (Takano *et al.*, 2004)。

水曜海山では、300°C の熱水からもアミノ酸が検出

Table 1 D/L ratio of aspartic acid (Asp), glutamic acid (Glu) and alanine (Ala) in the site of APSK 09 at Suiyo Seamount (Takano *et al.*, 2004).

Core	D/L ratio		
	Asp	Glu	Ala
1-01	0.00	0.01	0.02
2-02	0.08	0.02	0.02
2-03	0.04	0.04	0.02
3-01	0.00	0.00	0.03
3-02	0.04	0.04	0.05
3-03	0.07	0.03	0.05
4-02	0.02	0.00	0.11
4-03	0.01	0.00	0.02
5-01	0.01	0.01	0.00
5-02	0.05	0.01	0.11
5-03	0.00	0.01	0.03

された (Horiuchi *et al.*, 2004)。加水分解したアミノ酸の総量は240~1,160 nmol/L で、アミノ酸組成として非タンパク性アミノ酸 (β -アラニン、 γ -アミノ酪酸) よりもグリシンやセリンのようなタンパク質を構成するアミノ酸が豊富であった。しかし、アミノ酸総量は同じ伊豆小笠原弧から採取されたコアの間隙水から検出されたアミノ酸量よりも一桁少なかった (Kawahata and Ishizuka, 1992)。水曜海山のコア中 (Takano *et al.*, 2004) と同様に、熱水中のアミノ酸は D 型よりも L 型の方が圧倒的に多く、わずかに見られる D 型は無機的に合成されたものではなく、L 型から変化したものであると考えられた。

自然の海底熱水噴出孔付近におけるアミノ酸分析によって、以下のことが明らかになっている。

- 1) 表層付近のアミノ酸量は大陸起源の堆積物で覆われたファンデフカ海嶺で多く、火山性の岩石で覆われた水曜海山で一桁少ない。
- 2) 世界中の熱水噴出孔付近の海底下 (最深400 mbsf) にアミノ酸が存在する。
- 3) 熱水噴出孔付近の海底下において、細菌の酵素分解作用によるアミノ酸の脱炭酸化が見られる場所があり、地下生物圏の存在が示唆される。
- 4) 熱水や熱水変質したコアから検出されるアミノ酸はその D/L 比から生物起源であると考えられるが、地下に棲む生物を起源としたものなのか、堆積物中のアミノ酸が間隙水に溶出し移動してきたものなのかは不明である。

3. アミノ酸の合成実験

海底熱水噴出孔付近は、生命が発生した可能性の高

い場所としても注目されるようになった (Baross and Hoffman, 1985; Holm, 1992)。その理由として、海底熱水系は生命誕生において障害となったと考えられる強力な紫外線や隕石衝突による衝撃、水分の蒸発から保護される場所であったこと、生物にとって重要な微量元素 (例えば、モリブデン) が存在していたことが挙げられる。さらに海底から噴出した熱水から極めて原始的な古細菌が見つかった。この古細菌の特徴として、極めて起源の古い分岐鎖を形成しており、その rDNA 配列から始原的超好熱菌に由来すると考えられている (加藤・高井, 2000)。

Table 2に、熱水系を模擬した環境下で行われたアミノ酸の合成実験の条件と生成したアミノ酸を示した。Yanagawa and Kobayashi (1992) は、海底から噴出した熱水に似た組成の溶液 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, MnCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , NH_4Cl) を実験室で人工的に調製した。この溶液をオートクレーブ内でメタンと窒素と共に200 atm, 325°Cで加圧・加熱すると、1.5時間後にはグリシンやアラニンが生成した。この実験により高温の海底熱水環境下では、アミノ酸の無機的合成が容易に行われることが明らかになった。Hennet *et al.* (1992) は、シアン化カリウム、ホルムアルデヒド、塩酸、硫化水素ナトリウムを含む溶液に、海底熱水系に多く存在する黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、磁鉄鉱を加えた。それらをオートクレーブの中に入れて嫌気的環境で加熱した。その結果、150°Cにおいてグリシンやアスパラギン酸など8種類のアミノ酸が生成した。さらに Islam *et al.* (2001) はフローリアクターを使用し、熱水が海底に噴出する際の温度、圧力を再現した。その結果、400°C, 250 atmという高温・高圧下で2分間という短い時間ではあるが、シアン化カリウム、ホルムアルデヒド、炭酸水素アンモニウムを含む溶液中でグリシンや γ -アミノ酪

酸など4種類のアミノ酸が生成した。以上の実験結果は、現在の海底熱水環境でアミノ酸の合成が無機的に容易に行われることを示唆している。

さらに、複数のアミノ酸を結合させる実験も行われてきた。アミノ酸どうしの結合は縮合反応であるので、水を除けば容易に反応が進むことが知られている。Huber and Wächtershäuser (1998) は、フェニルアラニン、チロシン、グリシンをそれぞれ別々に加えた溶液に、縮合剤として硫化鉄、硫化ニッケルを加え、一酸化炭素ガスと共に100°Cで1~4日間加熱した。その結果、3つのアミノ酸すべてで二量体が生成した。Shiota and Nakashima (2001) は、トレオニンを溶解させた溶液に縮合剤として石英を加え、70~150°Cで16日間加熱した。トレオニンは温度上昇と共に減少傾向を示すが、120~150°Cの温度で溶液表面に膜状の物質が確認された。この膜状物質は、トレオニンがポリペプチド化したものだと考えられている。Imai *et al.* (1999) は、フローリアクターを使用しグリシンを加えた溶液を110~350°C・230 atmで加熱・加圧した。250°Cでは数分後にグリシンの二、三量体が検出されるものの、30分以上放置するとペプチドは分解された。一方で、225°Cでは数分後に生成されたグリシンのペプチドは、50分以上経っても維持された。以上の結果から、海底熱水環境下においてアミノ酸が存在するとき、適当な縮合剤が存在し、かつ100~200°Cの温度範囲であればアミノ酸のペプチド化さらにポリペプチドの形成が連続的に起こる可能性が示された。

4. アミノ酸の熱的安定性

4.1 水溶液中でのアミノ酸の安定性

アミノ酸の熱的安定性を見積もる実験は海底熱水系が発見される以前から行われてきた。Vallentyne (1964) は、化石に含まれるアミノ酸が時間と温度の影響でどのように変化するかを明らかにし、堆積物の年代決定の指標に応用しようとした。アミノ酸を加えた水溶液をガラスアンプルに封入し、113~295°Cで加熱した。このとき熱水中では、全てのアミノ酸が温度上昇と共に分解したが、アミノ酸種によって分解速度は異なった。二回の実験から熱的安定性の高さは、グルタミン酸>アラニン>グリシン>ロイシン>アスパラギン酸と、 γ -アミノ酪酸>アラニン>フェニルアラニン>アスパラギン酸>セリン=トレオニンであることが分かった。いくつかのアミノ酸 (アラニ

Table 2 Hydrothermal synthesis of amino acids (Yanagawa and Kobayashi, 1992; Hennet *et al.*, 1992; Islam *et al.*, 2001).

	Yanagawa (1992)	Hennet (1992)	Islam (2001)
Temp. (°C)	325	150	50-400
Pressure (atm)	200	10	250
Gas	CH_4 and N_2	CO_2 and H_2 (3:1)	H_2
Aqueous	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ MnCl_2 , ZnCl_2 CuCl_2 , CaCl_2 BaCl_2 , NH_4Cl	KCN NH_4Cl HCHO (with methanol) HCl	KCN NH_4HCO_3 HCHO
Mineral	HCl	NaHS Pyrite Pyrrhotite Magnetite	
Reactant	Glycine Alanine Glutamic acid etc.	Glycine Aspartic acid Glutamic acid etc.	Glycine Alanine

ン、フェニルアラニン、トレオニン、セリン) については熱分解速度定数を決定し、10~100°Cの温度条件におけるアミノ酸の分解量の時系列変化(10万~50億年)を求めた。例えば50°Cでは、1,000 molのアラニンは100万年後には998 mol、5億年後には461 molに減る。しかし、自然の堆積物中では、細菌による分解や間隙水への溶出などさまざまな因子でアミノ酸が減少するため、年代測定にアミノ酸の熱分解速度を利用することは難しい。アミノ酸を使った環境復元(年代推定、気温・水温推定)としては、ラセミ化反応を利用した方法が確立している(原田, 2003)。

海底熱水系が発見されてからは、海底熱水環境においてアミノ酸が安定に存在できるのかどうかを実験的に検討されてきた。Qian *et al.* (1993) は、ガラスシリンジ中でグリシン、アラニン、グルタミン酸それぞれの水溶液の加熱実験(100~220°C)を行い、それらアミノ酸の分解速度を見積もった。蒸気圧下と265 atm 両方でアミノ酸の分解量は時間ともなって増加し、温度上昇と共に分解速度は指数関数的に増加した。

White (1984) は、リン酸カリウム緩衝溶液(pH 7.00)に種々のアミノ酸を溶解し、ガラスチューブに封入して250°Cで加熱した。リゾチーム(タンパク質)起源のアミノ酸の半減期は、アラニン(380分) > バリン(230分) > プロリン(120分) > リジン(105分) > ロイシン(100分) = チロシン(100分) > イソロイシン(65分)であり、どれも短時間で分解された。Miller and Bada (1988) は、HEPES緩衝溶液(N-2-hydroxyethylpiperazine N-2 ethane sulphonic acid: pH 7.0)にアスパラギン酸、セリン、アラニン、ロイシンを添加して250°C、265 atmで加熱したところ、半減期はロイシン(15~20分) > セリン(数分) > アスパラギン酸(1分以下)であることを確認した。アラニンは時間と共に増加し、さらに初期溶液に添加していないグリシンが生成した。これは加水分解及びアルドール開裂(Fig. 1: セリンの分解に関する模式図)によりセリンからアラニンとグリシンが生成されたからである。

還元的な環境条件下の海底熱水環境において、水溶液中のアミノ酸の分解過程を定量的に評価する実験も行われてきた。Andersson and Holm (2000) は、200°Cで還元的な環境下で実験を行った。彼らは、塩化カリウム溶液にアスパラギン酸、セリン、ロイシ

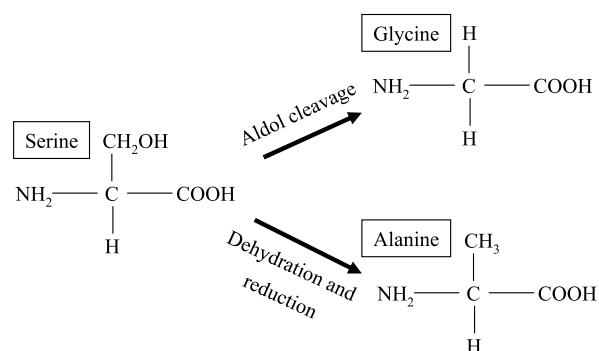


Fig. 1 Producing process of glycine and alanine from serine.

ン、アラニンを溶解し、還元緩衝剤として黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、磁鉄鉱を、カリウムイオンと水素イオンの活動度の比を調整するためにカリ長石、白雲母、石英を加えた。それらをオートクレーブに入れ200°C、50 atmで加熱した。アスパラギン酸、ロイシン、アラニンは鉄物が共存すると熱分解速度が小さくなるが、セリンでは大きくなる。鉄物が共存してもしなくてもグリシンが生成したが、鉄物を加えた実験の方がよりグリシンの生成量が多かった。グリシンはセリンの熱分解に伴って生成され、鉄物が共存するとセリンの分解が速くなるためにグリシンの生成も多くなった。セリンは水酸基を二つ持つアミノ酸である。鉄物が共存する還元的な環境下で水酸基がより脱水もしくはアルドール開裂されやすく(Fig. 1)、セリンがより分解されやすい状態であった可能性が考えられる(Bada *et al.*, 1978; Andersson and Holm, 2000)。海底熱水系における還元的な環境が溶液中のアミノ酸に及ぼす影響はアミノ酸の種類によって異なり、タンパク質を構成するアミノ酸すべてに対しての影響を見積もることは課題として残されている。

4.2 堆積物中のアミノ酸の安定性

Terashima (1991) は、堆積物の鉄物組成とアミノ酸(アスパラギン酸、グルタミン酸)の続成変化の関係を検討するために、石灰質鉄物(貝殻)と泥質堆積物をガラスアンプルに封入し、無水で180°Cと220°Cで加熱した。いずれの鉄物とでも、アミノ酸は時間に比例して分解量が多くなった。また、220°Cの熱分解速度定数は180°Cの約3倍であった(Table 3)。いずれの温度でも、泥質堆積物中のアミノ酸の熱分解速度は貝殻中よりも速かった(Table 3)。このようにアミノ酸を保持する鉄物が異なると、アミノ酸の熱的な安定性も異なることがわかった。

Table 3 Decomposition rate constant, k (h^{-1}) for aspartic and glutamic acid in shells and muddy sediments (Treashima, 1991).

Samples	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Aspartic acid	Glutamic acid
Muddy sediments	180	0.034	0.027
Muddy sediments	220	0.115	0.080
<i>Tapes japonica</i>	180	0.016	0.005
<i>Meretric lusoria</i>	220	0.035	0.022

これまで紹介してきた研究は、溶液または堆積物だけを使った系においてアミノ酸の安定性を評価した実験であった。海底堆積物を模擬海水と熱することにより、天然の系により近い条件で海底熱水環境下におけるアミノ酸の挙動を検討することができる。Ito *et al.* (2006) では、石灰質軟泥と海水の塩濃度に等しい NaCl 溶液を用い100~300 $^{\circ}\text{C}$ で加熱実験を行った。堆積物中のアミノ酸は、温度上昇と共に減少量も増し (Fig. 2), いずれの温度でも時間と共に減少した。120 $^{\circ}\text{C}$ までの温度であれば、溶液中のアミノ酸濃度は時間と共に増加した (Fig. 3)。しかしながら、150 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度では短時間で溶液中のアミノ酸濃度は増加したが、その後時間と共に減少した。堆積物から溶出したアミノ酸は120~150 $^{\circ}\text{C}$ の温度条件でもっとも長時間、安定して溶液中に存在することがわかった。溶液中のアミノ酸は250 $^{\circ}\text{C}$ 以上になると全て分解したが、堆積物中のアミノ酸は250 $^{\circ}\text{C}$ 以上でもわずかに残存していた。これは堆積物中の粘土鉱物がアミノ酸を吸着し、アミノ酸の溶出や分解を一時的に抑制している可能性が考えられる。粘土鉱物とアミノ酸の安定性については4.4で詳しく述べる。

世界の海底を広く覆っている生物起源の海底堆積物には、石灰質軟泥の他にケイ質軟泥がある (Kawahata and Ishizuka, 1993)。シリカはアミノ酸のペプチド化を促進させることが知られている (Shiota and Nakashima, 2001; 中嶋ほか, 2002)。ケイ質軟泥と溶液と一緒に加熱すると、温度上昇と共に溶存シリカの濃度が増加する (Walther and Helgeson, 1977)。よって、ケイ質軟泥から溶出したシリカが、溶液中のアミノ酸の安定性を維持することに寄与する可能性は十分考えられる。Yamaoka *et al.* (2007) は、溶液をアルカリ性 (NaCl と Na_2CO_3 の混合溶液) にして、ケイ質軟泥中のアミノ酸の溶出・分解に及ぼす溶液の影響を評価した。それによると NaCl と Na_2CO_3 の混合溶液の方が NaCl 溶液に比べて、低い温度でもアミノ酸の溶出量が多く、さらに高い温度でも溶液中にアミノ酸が残存しやすかった。彼

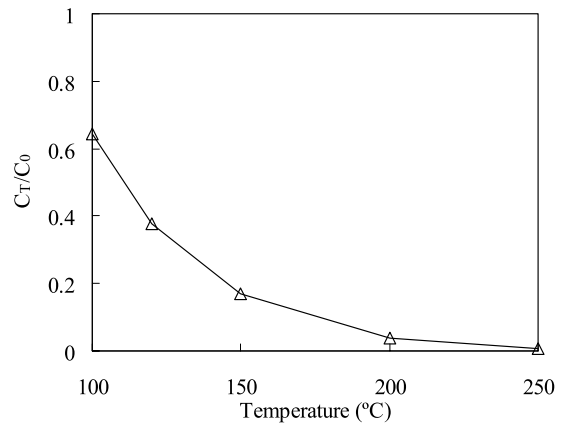


Fig. 2 Degradation rate of amino acids in the oozes after heating for 240 hours. C_0 and C_T are the concentrations (nmol/mg) before and after heating at T , respectively (Ito *et al.*, 2006).

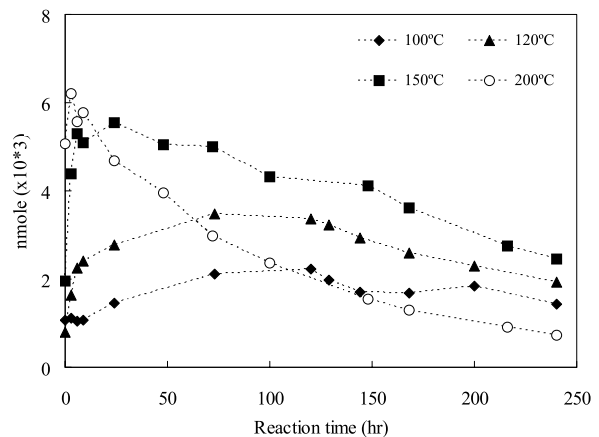


Fig. 3 The amount of amino acids dissolved in the water solution heated at 100-200 $^{\circ}\text{C}$ (Ito *et al.*, 2006).

女らはこの結果に基づいて、大陸地殻に存在するアルカリ性熱水系がアミノ酸の安定性にとって好条件であり、初期地球の大陸に存在したアルカリ性熱水系において生命が誕生したのではないかと提案している。

堆積物中のアミノ酸の安定性をまとめると、水溶液が存在しない系での堆積物の加熱実験では、堆積物中のアミノ酸は時間とともに分解される。水溶液が共存する環境で堆積物を加熱した場合も、堆積物中のアミノ酸は時間と共に減少するが、溶液中のアミノ酸は250 $^{\circ}\text{C}$ 以上になると全て分解されたのに対して、堆積物中のアミノ酸は250 $^{\circ}\text{C}$ 以上でもわずかに残存する。これは堆積物中の粘土鉱物やシリカ的作用によ

て、アミノ酸の安定性が維持されていることが考えられるが、今後検証が必要である。また、溶液を中性からアルカリ性になると、溶液中のアミノ酸が高温下で残存しやすい結果となった。

4.3 圧力とアミノ酸の安定性

Qian *et al.* (1993) は、アミノ酸の熱分解過程における圧力の影響を見積もるために、アミノ酸の中で最も簡単な構造を持つグリシン溶液をガラスシリンジに入れ、100~220°Cで蒸気圧(1~25 atm)・265 atmで加圧・加熱した。グリシンの熱分解速度は、いずれの温度でも水蒸気圧に比べ265 atm下で非常に速いことが明らかになった。最近 Ohara *et al.* (2007) は、グリシンを無水で金チューブに密封して150°Cで加熱し、グリシンのペプチド形成過程における圧力の影響を見積もった。これによると、250 atmまでは圧力上昇と共にペプチドの濃度も増加するが、それ以上の圧力(~1,000 atm)になると圧力上昇と共にペプチド濃度がわずかに減少する。このように、水溶液中のアミノ酸はより高圧下(265 atm)で熱分解速度が大きくなり、無水の状態でアミノ酸はより高圧下(~250 atm)でペプチド生成量が増加するという結果となった。しかし、海底熱水環境下における堆積物中のアミノ酸の挙動に与える圧力の影響については検証されておらず、今後の課題の一つである。

4.4 粘土鉱物とアミノ酸の安定性

粘土鉱物は、アミノ酸を安定化させることが知られている。Naidja and Huang (1994) は、25°Cでアスパラギン酸溶液とCa-モンモリロナイトを振とうさせると、2時間ではじめに含まれていたアスパラギン酸の78%が吸着したことを報告した。彼らはアスパラギン酸とCa-モンモリロナイトが複合体を生成し、170°Cで2時間放置しても構造が維持されることをX線解析で確認した。pH 7.0でモンモリロナイトは陰性に帯電しており、陽性に帯電したアミノ基がモンモリロナイトの表面もしくは層間に弱く吸着する。陰性に帯電したモンモリロナイトに、グルタミン酸(酸性アミノ酸)、アラニン(中性アミノ酸)、リジン(塩基性アミノ酸)を吸着させたところ、2つのアミノ基を持ったリジンがより多く吸着することが確認されている(Wang and Lee, 1993)。

アミノ酸が脱水縮合してペプチドやその他の高分子を形成する過程で、粘土鉱物が触媒となることが知られている(White and Erickson, 1981; White *et al.*, 1984; Bujdák and Rode, 1996; Bujdák and Rode,

1997)。White and Erickson (1981) は、カオリナイトを触媒としてグリシンやヒスチジンの二量体からオリゴグリシンを生成した。彼らはアミノ酸の入った溶液と粘土鉱物を混ぜ合わせ、40°Cで水を蒸発させ、残留物を80~94°Cで2日以上加熱した。この過程を2~3回繰り返したところ(drying-wetting法)、グリシンの3~5量体が生成した。Bujdák and Rode (1996) は、スメクタイトを触媒にしてWhite and Erickson (1981)と同様の方法で、グリシンからグリシンの二量体を生成した。さらにBujdák and Rode (1997)では同じ方法でシリカ、アルミナ、粘土鉱物(ヘクトライト、モンモリロナイト)を触媒にしてアラニンやグリシンからそれらの多量体を生成した。このようにして、100°C以下の低い温度環境では、粘土鉱物を触媒としてアミノ酸からペプチドを生成できる。ここに紹介したいずれの実験もdrying-wetting法を使っていることから、干潟で化学進化が進んだ可能性を示唆する「干潟モデル」と呼ばれている(沢井・石神, 1991; 大原, 2007)。高温高圧下で水が十分ある海底熱水環境でも粘土鉱物が触媒となる可能性が十分に考えられるが、これらの可能性を検証することは今後の課題であると考えられる。

5. おわりに

海底熱水噴出孔付近の地下にはアミノ酸が存在し、細菌の酵素分解作用によるアミノ酸の脱炭酸化が見られる場所もあった。熱水や熱水変質したコアから検出されるアミノ酸は、そのD/L比から生物起源であると考えられているが、地下に棲む生物を起源としたものなのか、堆積物中のアミノ酸が間隙水に溶出し移動してきたものなのかは、今のところはっきり分かっていない。海底熱水系の現場における培養による生物活動の確認は遅れているものの、海底熱水系直下の地下生物圏が期待できる。

アミノ酸を使った水熱実験は、熱水条件下での生物存在の可能性を見積もる手段として行われてきた。その結果、200°C以上の溶液中ではアミノ酸が合成される一方で、分解が卓越するという矛盾した結果が得られている。海底熱水環境下において堆積物から溶出したアミノ酸が、溶液中に長時間滞留しうる温度上限は150°C付近である。しかし、200°C以上でも堆積物中に一部のアミノ酸が残存していることから、堆積物中で鉱物が保護剤として機能している可能性が高い。シリカや粘土鉱物がアミノ酸と複合物をつくり、分解や

溶出に対する保護剤として働くことが示唆された。しかし、これらの物質がどのような過程でアミノ酸の安定性に寄与しているかは十分に理解されておらず、今後さらに検証が必要である。さらに、海底熱水環境下におけるアミノ酸の挙動に与える圧力の影響についても検証が必要である。

最近、地球深部探査船「ちきゅう」を使った統合国際掘削計画 (IODP) が始動した。「ちきゅう」は海底下から7,000 m を掘りぬき、マントルへ到達できる能力に加え、採取したコアを船上で分析する技術も整えられている。今後、海底熱水系における掘削が進めば、地下生物圏や生命の起源について急速に研究が進むことが期待できる。

謝 辞

本稿を作成するにあたり、大阪市立大学の益田晴恵教授にご協力頂き感謝いたします。大阪市立大学の篠田圭司博士ならびに東京大学の山岡香子氏には貴重な助言を頂いたので感謝いたします。東京大学の川幡穂高教授および海洋研究開発機構の高野淑識博士には丁寧な査読および貴重なご意見をいただき御礼申し上げます。

引用文献

- Andersson, E. N. and Holm, G. (2000) The stability of some selected amino acids under attempted redox constrained hydrothermal conditions. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **30**, 9–23.
- Andersson, E., Simoneit, B. R. T. and Holm, N. G. (2000) Amino acid abundances and stereochemistry in hydrothermally altered sediments from the Juan de Fuca Ridge, northeastern Pacific Ocean. *Applied Geochemistry* **15**, 1169–1190.
- Bada, J. L., Shou, M. Y., Man, E. H. and Schroeder, R. A. (1978) Decomposition of hydroxy amino acids in foraminiferal tests; kinetics, mechanism and geochronological implications. *Earth and Planetary Science Letters* **41**, 67–76.
- Baross, J. A. and Hoffman, S. E. (1985) Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **15**, 327–345.
- Bernhardt, G., Lüdemann, H. D., Jaenicke, R., König, H. and Stetter, K. O. (1984) Biomolecules are unstable under black smoker conditions. *Naturwissenschaften* **71**, 583–586.
- Bujdák, J. and Rode, M. (1996) The effect of smectite composition on the catalysis of peptide bond formation. *Journal of Molecular Evolution* **43**, 326–333.
- Bujdák, J. and Rode, M. (1997) Silica, alumina, and clay-catalyzed alanine peptide bond formation. *Journal of Molecular Evolution* **45**, 457–466.
- Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmond, J. M., Herzen, R. P., Ballard, R. D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K. and Andel, T. H. (1979) Submarine thermal springs on the Galápagos Rift. *Science* **203**, 1073–1083.
- Cragg, B. A., Summit, M. and Parkes, R. J. (2000) Bacterial profiles in a sulfide mound (site 1035) and an area of active fluid venting (site 1036) in hot hydrothermal sediments from Middle Valley (Northeast Pacific). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **169**, 1–18.
- Degens, E. T., Reuter, J. H. and Shaw, K. N. F. (1964) Biochemical compounds in offshore California sediments and sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **28**, 45–66.
- Deming, J. W. and Baross, J. A. (1993) Deep-sea smokers: windows to a subsurface biosphere? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3219–3230.
- Haberstroh, P. R. and Karl, D. M. (1989) Dissolved free amino acids in hydrothermal vent habitats of the Guaymas Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2937–2945.
- 原田尚美 (2003) アミノ酸のラセミ化反応年代測定法. 地質ニュース, **586**, 8–23.
- Hennet, R. J. C., Holm, N. G. and Engel, M. H. (1992) Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: a perpetual phenomenon? *Naturwissenschaften* **79**, 361–365.
- Henrichs, S. M. and Farrington, J. W. (1979) Amino acids in interstitial waters of marine sediments. *Nature* **279**, 319–322.

- Henrichs, S. M. and Farrington, J. W. (1987) Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1–15.
- Holm, N. G. (1992) Why are hydrothermal systems proposed as plausible environments for the origin of life? *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **22**, 5–14.
- Holm, N. G. and Andersson, E. M. (1995) Abiotic synthesis of organic compounds under the conditions of submarine hydrothermal systems: a perspective. *Planetary and Space Science* **43**, 153–159.
- Holm, N. G. and Andersson, E. M. (2005) Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies of the origin of life on earth and other terrestrial planets: a review. *Astrobiology* **5**, 444–460.
- Holm, N. J., Dumont, M., Ivarsson, M. and Konn, C. (2006) Alkaline fluid circulation in ultramafic rocks and formation of nucleotide constituents: a hypothesis. *Geochemical Transactions* **7**, 1–7.
- Horiuchi, T., Takano, Y., Ishibashi, J., Marumo, K., Urabe, T. and Kobayashi, K. (2004) Amino acids in water samples from deep-sea hydrothermal vents at Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. *Organic Geochemistry* **35**, 1121–1128.
- Huber, C. and Wachtershauser, G. (1998) Peptides by activation of amino acids with CO on (Ni, Fe) S surfaces: Implications for the origin of life. *Science* **281**, 670–672.
- Imai, E., Honda, H., Hatori, K. and Matsuno, K. (1999) Autocatalytic synthesis of oligoglycine in a simulated submarine hydrothermal system. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **29**, 249–259.
- Islam, M. N., Kaneko, T. and Kobayashi, K. (2001) Determination of amino acids formed in a supercritical water flow reactor simulating submarine hydrothermal systems. *Analytical Sciences* **17** (Suppl.), i 1631–i 1634.
- Ito, M., Gupta, L. P., Masuda, H. and Kawahata, H. (2006) Thermal stability of amino acids in seafloor sediment in aqueous solution at high temperature. *Organic Geochemistry* **37**, 177–188.
- 加藤千明・高井研 (2000) 深海極限世界の微生物—好圧菌・超好熱菌から海底下地殻内微生物へ—。宇宙生物科学, **14**, 341–352.
- Kawahata, H. and Ishizuka, T. (1992) Amino acids in interstitial waters from sites 790 and 791 in the Izu-Bonin Island Arc. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **126**, 531–540.
- Kawahata, H. and Ishizuka, T. (1993) Amino acids in the sediments and interstitial waters from ODP holes 677 B and 678 B in the Panama basin. *Oceanologica Acta* **16**, 373–379.
- Kimura, H., Asada, R., Masta, A. and Naganuma, T. (2003) Distribution of microorganisms in the subsurface of the Manus Basin hydrothermal vent field in Papua New Guinea. *Applied and Environmental Microbiology* **69**, 644–648.
- Lake, J. A. (1988) Origin of the eukaryotic nucleus determined by rate-invariant analysis of rRNA sequences. *Nature* **331**, 184–186.
- Lilley, M. D., Feely, R. A. and Trefry, J. H. (1995) Chemical and biochemical transformations in hydrothermal plumes. In: *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* (ed. S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux and R. E. Thomson). American Geophysical Union, 369–391.
- Lonsdale, P. and Becker, K. (1985) Hydrothermal plumes, hot springs, and conductive heat flow in the Southern Trough of Guaymas Basin. *Earth and Planetary Science Letters* **73**, 211–225.
- Miller, S. L. and Bada, J. L. (1988) Submarine hot springs and the origin of life. *Nature* **334**, 609–611.
- Naidja, A. and Huang, P. M. (1994) Aspartic acid interaction with Ca-montmorillonite: adsorption, desorption and thermal stability. *Applied Clay Science* **9**, 265–281.
- 中嶋悟・伊藤由紀・塩田大 (2002) シリカー水—有機物相互作用。岩石鉱物科学, **31**, 58–61.

- Normark, W. R., Morton, J. L., Koski, R. A., Clague, D. A. and Delaney, J. R. (1983) Active hydrothermal vents and sulfide deposits on the southern Juan de Fuca Ridge. *Geology* **11**, 158–163.
- Ohara, S., Kakegawa, T. and Nakazawa, H. (2007) Pressure effects on the abiotic polymerization of glycine. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **37**, 215–223.
- 大原祥平 (2007) 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. *Viva Origino* **35**, 101–103.
- Pace, N. R. (1991) Origin of life - Facing up to the physical setting. *Cell* **65**, 531–533.
- Qian, Y., Engel, M. H., Macko, S. A., Carpenter, S. and Deming, J. W. (1993) Kinetics of peptide hydrolysis and amino acid decomposition at high temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3281–3293.
- Reysenbach, A. L., Holm, N. G., Hershberger, K., Prieur, D. and Jeanthon, C. (1998) In search of a subsurface biosphere at a slow-spreading ridge. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **158**, 355–360.
- 沢井宏明・石神正浩 (1991) 一次高分子の生成. 柴谷篤弘, 長野敬, 養老孟司編, 講座進化5. 生命の起源, 東京大学出版会, 93–122.
- Shiota, D. and Nakashima, S. (2001) The kinetic effects of silica on the transformation of amino acids. *11th Annual Goldschmidt Conference* (abstract).
- Silfer, J. A., Engel, M. H. and Macko, S. A. (1990) The effect of hydrothermal processes on the distribution and stereochemistry of amino acids in Recent Antarctic sediments. *Applied Geochemistry* **5**, 159–167.
- 高井研・稲垣史生 (2003) 地殻内微生物圏と熱水活動—地球と生命の共進化における接点—. *地学雑誌*, **112**, 234–249.
- Takano, Y., Horiuchi, T., Marumo, K., Nakashima, M., Urabe, T. and Kobayashi, K. (2004) Vertical distribution of amino acids and chiral ratios in deep sea hydrothermal sub-vents of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. *Organic Geochemistry* **35**, 1105–1120.
- 高野淑識・石井浩介・中島美和子・丸茂克美 (2004) 熱水系における微生物の多様性と地質への影響. *地質ニュース*, **598**, 16–23.
- Terashima, M. (1984) The distribution of amino acids and monosaccharides in deep sea sediments from the Japan Trench and slope area. *Bulletin of the Geological Survey of Japan* **35**, 315–330.
- Terashima, M. (1991) Abundance of acidic amino acids and non-protein amino acids in carbonates and muddy sediments, and their relationship to diagenetic decomposition. *Chemical Geology* **90**, 123–131.
- Thompson, G., Mottl, M. J. and Rona, P. A. (1985) Morphology, mineralogy and chemistry of hydrothermal deposits from the TAG area, 26° N Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology* **49**, 243–257.
- Tsunogai, U., Ishibashi, J., Wakita, H., Gamo, T., Watanabe, K., Kajimura, T., Kanayama, S. and Sakai, H. (1994) Peculiar features of Suiyo Seamount hydrothermal fluids, Izu-Bonin Arc: Differences from subaerial volcanism. *Earth and Planetary Science Letters* **126**, 289–301.
- Vallentyne, J. R. (1964) Biogeochemistry of organic matter- II Thermal reaction kinetics and transformation products of amino acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **28**, 157–188.
- Walther, J. V. and Helgeson, H. C. (1977) Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *American Journal of Science* **277**, 1315–1351.
- Wang, X. C. and Lee, C. (1993) Adsorption and desorption of aliphatic amines, amino acids and acetate by clay minerals and marine sediments. *Marine Chemistry* **44**, 1–23.
- Watanabe, K. and Kajimura, T. (1993) Topography, geology and hydrothermal deposits at Suiyo Seamount. *Proceedings of the JAMSTEC Symposium on Deep-Sea Research. Special Issue* **9**, 77–89.
- Weiss, R. F., Lonsdale, P., Lupton, J. E., Bainbridge, A. E. and Craig, H. (1977) Hydrothermal

- plumes in the Galapagos Rift. *Nature* **267**, 600–603.
- Whelan, J. K. (1977) Amino acids in a surface sediment core of the Atlantic abyssal plain. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 803–810.
- White, D. H. and Erickson, J. C. (1981) Enhancement of peptide bond formation by polyribonucleotides on clay surfaces in fluctuating environments. *Journal of Molecular Evolution* **17**, 19–26.
- White, R. H. (1984) Hydrolytic stability of biomolecules at high temperatures and its implication for life at 250°C. *Nature* **310**, 430–432.
- White, D. H., Kennedy, R. M. and Macklin, J. (1984) Acyl silicates and acyl aluminates as activated intermediates in peptide formation on clays. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **14**, 273–278.
- 山中寿朗・横尾頼子・浦辺徹郎 (2001) 水曜海山熱水系の表層堆積物中全脂肪酸組成からみた生物地球化学環境. 地球惑星科学関連学会2001年合同大会要旨, Cm-002.
- Yamanaka, T. and Sakata, S. (2004) Abundance and distribution of fatty acids in hydrothermal vent sediments of the western Pacific Ocean. *Organic Geochemistry* **35**, 573–582.
- Yamaoka, K., Kawahata, H., Gupta, L. P., Ito, M. and Masuda, H. (2007) Thermal stabilities of amino acids in siliceous ooze under alkaline hydrothermal conditions. *Organic Geochemistry* **38**, 1897–1909.
- Yanagawa, H. and Kobayashi, K. (1992) An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **22**, 147–159.