

# CRADLE OF LIFE INFERRED FROM AMINO ACID POLYMERIZATION THERMODYNAMICS ON MINERAL SURFACES

Norio Kitadai

Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology  
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan  
nkitadai@elsi.jp

(Received: July, 15, 2018, Accepted: August, 30, 2018)

## Abstract

Amino acids are life's essential building blocks on Earth, and possibly are in Universe. However, what environmental conditions favor their abiotic polymerization remains poorly understood. Here I introduce a thermodynamic predictive model for amino acid polymerization on mineral surfaces using L-lysine-silica combination [1] as an example. This methodology enables calculation of the monomer-polymer equilibria of amino acids in the presence of minerals as a function of various environmental parameters (e.g., pH, ionic strength, amino acid concentration, and solid/water ratio). Future experimental characterizations of amino acid-mineral interactions and thermodynamic prediction using thereby obtained datasets will provide a quantitative insight into geochemical settings favorable for the generation and elongation of peptides and their sustained life's origin on Earth and other Earth-type planets.

**Keywords:** adsorption, astrobiology, chemical evolution, peptide, origin of life

## アミノ酸の鉱物表面での重合挙動から探る 生命起源に有利な環境条件

北台紀夫

東京工業大学地球生命研究所

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1  
nkitadai@elsi.jp

## 1. はじめに

1990年代半ばに太陽系外惑星が初めて観測されて以来[2], 数千に上る惑星系が発見され[3], うち2つは液体の水を纏う地球サイズの岩石惑星を宿している可能性が指摘された[4,5]. この「ハビタブル惑星」の同定は現在進行中の, または近い将来始動予定の天体観測[6]によって飛躍的に増えと期待される. では, これらの惑星には実際に生命が存在するのか, またもし存在するのであれば, どのような生体システムを有しているのだろうか. これらの問いに答えるにはまず, 生命を構成する有機分子の反応挙動を, 惑星表層のあり得る環境条件において正しく理解しておく必要がある.

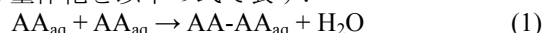
アミノ酸は地球上生物に必須の有機分子であり, 他の有機単量体(ヌクレオチド, リン脂質など)に比べて単純な構造を持つ. 初期地球環境を模した様々な非生物反応によって合成され, また炭素質隕石や彗星からも検出されている([7]にまとめられている). さらに単体や短鎖ペプチドの状態でも様々な有機・無機反応を触媒できる(例えば[8,9]). これらのことから, アミノ酸は宇宙において普遍

的に存在し, 触媒として, または構成単位として生命発生に寄与した(している)可能性がある.

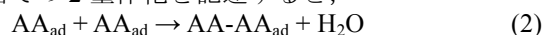
筆者はこれまで, 様々な環境条件におけるアミノ酸の生成・重合挙動を熱力学的または速度論的に評価してきた[10-13]. 本総説では鉱物表面でのアミノ酸の重合挙動を熱力学に基づき平衡計算した近年の取り組みを紹介する[1]. 本現象は古くから多くの実験で扱われてきたテーマであるが([14]にまとめられている), ほとんどの報告は定性的な結果の記載に留まり, 実際の地球(または地球型惑星)環境においてどの鉱物種がどのような水質条件でどのアミノ酸の重合をどの程度促進できるのか, について定量的に答えられるものではなかった. 重合挙動の熱力学的平衡計算はこれらの問いに予測を与え, アミノ酸からタンパク質への化学進化, さらに生命の発生に有利な惑星環境を推定する重要な手掛かりとなる.

## 2. 方法

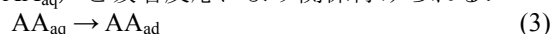
方法論は単純である. まず, 水中でのアミノ酸(AA)の2量体化を以下の式で表す.



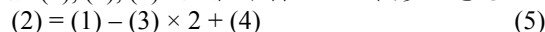
ここで, aq は溶存した状態を示す. 同様に, 鉱物表面での2量体化を記述すると,



となる(adは吸着状態を示す). (1)式については, 溶存状態のアミノ酸・ペプチドの熱力学パラメータが充実しており[15-17], 幅広い水質条件で平衡を計算できる. 一方, (2)式は様々な競合反応(アミノ酸の分解や分解生成物の吸着など)が起こることから実験で直接評価することは難しい. ここで,  $AA_{ad}$ ,  $AA-AA_{ad}$ はそれぞれの溶存成分( $AA_{aq}$ ,  $AA-AA_{aq}$ )と吸着反応により関係付けられる.



(2)式は(1), (3), (4)式の組み合わせで表現できる.



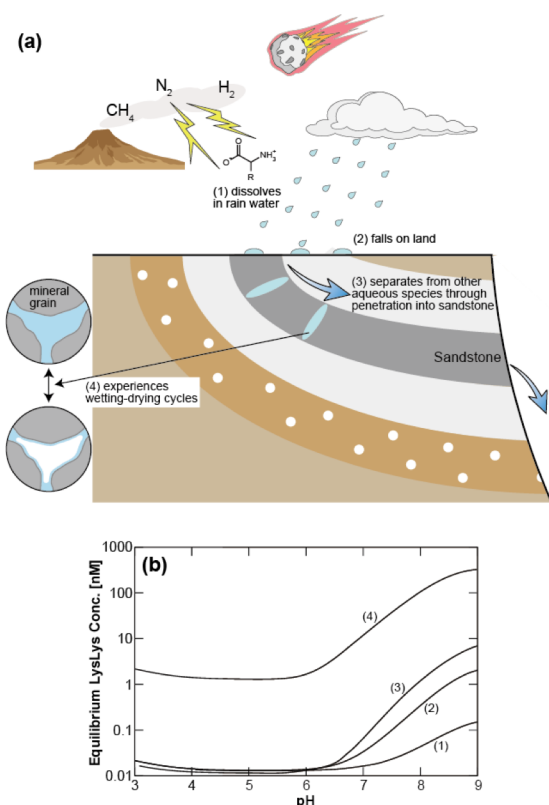
このため, (3), (4)式の吸着定数を実験から得てしまえば, そこから(5)式によりアミノ酸重合化に対する鉱物の効果を熱力学的に予測できる. Kitadai et al. [1]はこの方法論をL-リシン(アミノ酸)とアモルファスシリカ(鉱物)の組合せに適用し, リシンの2量体化挙動を様々な水質条件で計算した. 吸着反応はExtended Triple Layer Model (ETLM) [18,19]を用いて表現された. 次章ではこの取り組みから得られたパラメータを用い, 環境の様々な変化の中で, 熱力学的に許容される2量体化濃度がどのように変わりゆくかをシミュレーションする.

## 3. 重合挙動予測

ここでは, 落雷[20,21]や熱水作用[22]など様々な自然現象から生じたリシンが降雨により陸上の砂

岩層へと沈着した状況を考える (Fig. 1a). 初期のリシン濃度を  $0.1 \text{ mmol kg}^{-1}$ , また支持電解質として  $10 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ NaCl}$  を仮定する. pH は様々な要因で変わり得るため[23,24], 弱酸性から弱アルカリまでの範囲 (pH 3–9) を想定する. 砂岩層は, 一般的な平均空隙径 ( $4 \mu\text{m}$ ; [25]) を持つとすると, 空隙中比表面積は  $1000 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  と計算される.

まず, 雨水中と, 雨水が砂岩層にしみ込んだ状態それぞれについて 2 量体化を平衡計算すると (Fig. 1b(1), (2)), 後者の, 特にアルカリ pH において平衡濃度が大きいことが見て取れる. これは 2 量体のリシン単体に比べ, 特にアルカリ pH でシリカへと強く吸着し, 表面でより安定に存在するためである[1]. リシンが砂岩層内部へと浸透する過程で支持電解質と化学的に分離されたとすると ( $10 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ NaCl} \rightarrow 1 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ NaCl}$ ), 吸着による重合促進効果はより強く表れる (Fig. 1b(3)).



**Figure 1.** Thermodynamically predicted lysine dimerization behaviors in a simulated planetary surface environment. (a) Lysine synthesized through various geochemical processes was dissolved in a rain water (1), was deposited onto a sandstone layer with an average pore diameter of  $4 \mu\text{m}$  or the pore surface-to-volume ratio of  $1000 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$  (2), was separated from other aqueous species in the course of water penetration into the layer (3), and was concentrated by drying (4). (b) Equilibrium lysine dimer concentrations as a function of pH were calculated assuming the four situations depicted in (a). The reaction conditions are; (1)  $0.1 \text{ mmol kg}^{-1}$  Lys in  $10 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ NaCl}$  aqueous solution, (2)  $0.1 \text{ mmol kg}^{-1}$  Lys in  $10 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ NaCl}$  in the presence of  $1,000 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1} \text{ SiO}_2$ , (3)  $0.1 \text{ mmol kg}^{-1}$  Lys in  $1 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ NaCl}$  in the presence of  $1,000 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1} \text{ SiO}_2$ , (4)  $1 \text{ mmol kg}^{-1}$  Lys in  $10 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ NaCl}$  in the presence  $10,000 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1} \text{ SiO}_2$ . All calculations were performed using a modeling program Visual MINTEQ version 3.1 with thermodynamic parameters reported by Kitadai et al. [1].

Na イオンによる表面サイトの被覆が低減するためである[1]. さらに, 乾燥により溶存イオンが 10 倍に濃集されたと仮定すると, 幅広い pH 範囲で 2 量体濃度の 100 倍程度の増加が算出される (Fig. 1b(4)). この計算では砂岩中間隙表面と水溶液との接触は表面張力により維持されるとした[25]. 初期状態の結果 (Fig. 1b(1)) と比べると, 最大で 1,000 倍以上の重合の進行が予想された. より現実的なシミュレーションには, 空隙表面の触媒効果などを加味した速度論的考察[10,14]を組み合わせる必要がある. しかしながら, 平衡計算による反応進行可能範囲の見積は, アミノ酸重合化に有利な環境条件を一次的に選別し, さらに詳細な検討に進むべきか否かについての定量的な判断材料を与えることができる.

#### 4. まとめと今後の課題

前章で示したモデル計算は, 現時点ではリシンとシリカの組合せでのみ可能である. 実験によって検証できる事象を増やし, 生命を生み育みうる惑星環境の特定へと繋げていくことが今後の課題である. 計算に必要なパラメータの決定には吸着実験結果の ETLM によるフィット[1, 26]と分光観測[27-29]が必要になり, これらを全ての鉱物-アミノ酸組合せに適用すると膨大な作業量になる. しかし, 鉱物表面の吸着特性は理論により予測可能である[30]. また吸着の主な要因は静電的相互作用であるため, 中性, 酸性, 塩基性それぞれに代表的なアミノ酸 (例えばアラニン, リシン, アスパラギン酸) の吸着挙動を評価すれば, 環境中の全アミノ酸の重合化を大枠には議論できるようになる.

深海アルカリ熱水噴出孔環境は生命発生の場として注目されている[31-33]. この場での化学進化には有機分子を海側へ逃がさず噴出孔内部に保持するメカニズムがなくてはならない[34]. 鉱物への吸着はこの過程に重要な役割を果たした可能性があり, 本稿で紹介した方法論はこの効果を評価する上でも大きく役立つと考えられる.

#### 謝辞

本総説執筆の機会をいただいた赤沼哲史博士 (早稲田大), 田村浩二博士 (東京理科大) には深くお礼申し上げます. 本稿で紹介した方法論の確立と進展は, 以下の研究助成により実現しました. 記して感謝致します. JSPS 科研費 (26800276, 16H04074, 16K13906, 18H04456), NINS アストロバイオロジーセンター (AB292004).

#### 引用文献

1. Kitadai, N., Nishiuchi, K., Nishii, A. and Fukushi, K. Amorphous silica-promoted lysine dimerization: a thermodynamic prediction. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 48, 23–34 (2018)
2. Mayor, M. and Queloz, D. A Jupiter-mass companion to a solar-type star. *Nature* 378, 355–359 (1995)
3. Winn, J. N. and Fabrycky, D. C. The occurrence and architecture of exoplanetary systems. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 53, 409–447 (2015)
4. Anglada-Escude, G., Amado, P. J., Barnes, J., Berdinas, Z. M., Butler, R. P., Coleman, G. A. L., de la Cueva, I., Dreizler, S., Endl, M., Giesers, B., Jeffers, S. V., Jenkins,

- J. S., Jones, H. R. A., Kiraga, M., Kurster, M., Lopez-Gonzalez, M. J., Marvin, C. J., Morales, N., Morin, J., Nelson, R. P., Ortiz, J. L., Ofir, A., Paardekooper, S. J., Reiners, A., Rodriguez, E., Rodriguez-Lopez, C., Sarmiento, L. F., Strachan, J. P., Tsapras, Y., Tuomi, M. and Zechmeister, M. A terrestrial planet candidate in a temperate orbit around Proxima Centauri. *Nature* 536, 437–440 (2016)
5. Gillon, M., Triaud, A. H. M. J., Demory, B. O., Jehin, E., Agol, E., Deck, K. M., Lederer, S. M., de Wit, J., Burdakov, A., Ingalls, J. G., Bolmont, E., Leconte, J., Raymond, S. N., Selsis, F., Turbet, M., Barkaoui, K., Burgasser, A., Burleigh, M. R., Carey, S. J., Chaushev, A., Copperwheat, C. M., Delrez, L., Fernandes, C. S., Holdsworth, D. L., Kotze, E. J., Grootel, V. V., Almléaky, Y., Benkhaldoun, Z., Magain, P. and Queloz, D. Seven temperate terrestrial planets around the nearby ultracool dwarf star TRAPPIST-1. *Nature* 542, 456–460 (2017)
  6. Fujii, Y., Angerhausen, D., Deitrick, R., Domagal-Goldman, S., Grenfell, J. L., Hori, Y., Kane, S. R., Palle, E., Rauer, H., Siegler, N., Stapelfeldt, K. and Stevenson, K. B. Exoplanet biosignatures: observational prospects. *Astrobiology* 18, 739–778 (2018)
  7. Kitadai, N. and Maruyama, S. Origins of building blocks of life: A review. *Geoscience Frontiers* 9, 1117–1153 (2018)
  8. Pizzarello, S. and Weber, A. L. Prebiotic amino acids as asymmetric catalysts. *Science* 303, 1151 (2004)
  9. Zhang, M. T., Chen, Z., Kang, P., Meyer, T. J. Electrocatalytic water oxidation with a copper(II) polypeptide complex. *Journal of American Chemical Society* 135 2048–2051 (2013)
  10. Sakata, K., Kitadai, N. and Yokoyama, T. Effects of pH on dimerization rate of glycine: Evaluation of favorable environmental conditions for chemical evolution of life. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6841–6851 (2010)
  11. Kitadai, N., Yokoyama, T. and Nakashima, S. Hydration-dehydration interactions between glycine and anhydrous salts: Implications for chemical evolution of life. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 6285–6299 (2011)
  12. Kimura, J. and Kitadai, N. Polymerization of building blocks of life on Europa and other icy moons. *Astrobiology* 15, 430–441 (2015)
  13. Kitadai, N. Dissolved divalent metal and pH effects on amino acid polymerization: A thermodynamic evaluation. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 47, 13–37 (2017)
  14. Kitadai, N., Oonishi, H., Umemoto, K., Usui, T., Fukushi, K. and Nakashima, S. Glycine polymerization on oxide minerals. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 47, 123–143 (2017)
  15. Kitadai, N. Thermodynamic prediction of glycine polymerization as a function of temperature and pH consistent with experimentally obtained results. *Journal of Molecular Evolution* 78, 171–187 (2014)
  16. Kitadai, N. Energetics of amino acid synthesis in alkaline hydrothermal environments. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 45, 377–409 (2015)
  17. Kitadai, N. Predicting thermodynamic behaviors of non-protein amino acids as a function of temperature and pH. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 46, 3–18 (2016)
  18. Sverjensky, D. A. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 ( $M^+L^-$ ) electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 225–257 (2005)
  19. Sverjensky, D. A. and Fukushi, K. Anion adsorption on oxide surfaces: Inclusion of the water dipole in modeling the electrostatics of ligand exchange. *Environmental Science & Technology* 40, 263–271 (2006)
  20. Plankensteiner, K., Reiner, H. and Rode, B. M. Amino acids on the rampant primordial earth: electric discharges and the hot salty ocean. *Molecular Diversity* 10, 3–7 (2006)
  21. Singh, A., Nisha and Singh. P. Formation of amino acids from  $NH_3/NO_2$ ,  $CO_2$  and  $H_2O$ : implications for the origin of biomolecules. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 29, 2090–2094 (2015)
  22. Marshall, W. L. Hydrothermal synthesis of amino acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2099–2106 (1994)
  23. Maruyama, S., Ikoma, M., Genda, H., Hirose, K., Yokoyama, T. and Santosh, M. The naked planet Earth: Most essential pre-requisite for the origin and evolution of life. *Geoscience Frontiers* 4, 141–165 (2013)
  24. Mulkidjanian, A. Y., Bychkov, A. Y., Dibrova, D. V., Galperin, M. Y. and Koonin, E. V. Origin of first cells at terrestrial, anoxic geothermal fields. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 13, E821–E830 (2012)
  25. 西山直毅, 横山正 岩石内部の水の分布—露頭スケールからナノスケールまで— *地学雑誌* 126, 311–323 (2017)
  26. Fukushi, K., Aoyama, K., Yang, C., Kitadai, N. and Nakashima, S. Surface complexation modeling for sulfate adsorption on ferrihydrite consistent with in situ infrared spectroscopic observations. *Applied Geochemistry* 36, 92–103 (2013)
  27. 北台紀夫 鉱物表面におけるアミノ酸重合反応機構について *Viva Origino* 36, 69–71 (2008)
  28. Kitadai, N., Yokoyama, T. and Nakashima, S. ATR-IR spectroscopic study of L-lysine adsorption on amorphous silica. *Journal of Colloid and Interface Science* 329, 31–37 (2009)
  29. Kitadai, N., Yokoyama, T. and Nakashima, S. In situ ATR-IR investigation of L-lysine adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 338, 395–401 (2009)
  30. Kitadai, N., Nishiuchi K. and Tanaka M. A comprehensive predictive model for sulfate adsorption on oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* DOI: 10.1016/j.gca.2018.06.032 (2018)
  31. 北台紀夫, 青野真士, 大野克嗣 代謝の起源: ひとつの展望 *地球化学* 50, 155–176 (2016)
  32. Kitadai, N., Kameya, M. and Fujishima, K. Origin of the reductive tricarboxylic acid (rTCA) cycle-type  $CO_2$  fixation: A perspective. *Life* 7, 39 (2017)
  33. Kitadai, N., Nakamura, R., Yamamoto, M., Takai K., Li Y., Yamaguchi, A., Gilbert, A., Ueno, Y., Yoshida, N. and Oono Y. Geoelectrochemical CO production: Implications for the autotrophic origin of life. *Science Advances* 4, eaao7265 (2018)
  34. Aono, M., Kitadai N. and Oono Y. A principal approach to the origin problem. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 45, 327–338 (2015)