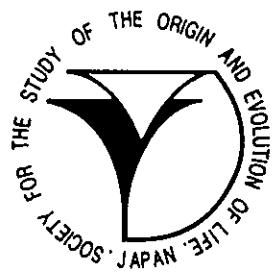


Viva Origino

VOL.30 (No.1)

March 2002

第27回学術講演会 講演要旨集



The Society for the Study of the Origin
and Evolution of Life
JAPAN

生命の起原および進化学会学会会則

目的

地球上における生命の起原を科学的に解明することと、生物進化の研究により、生命体の本質を明らかにしようとする。本会は、関係諸分野の英知を集め、互いの連携によって新しい型の総合科学を確立・発展させることにより、上記の目的達成を期するものである。

第1条 本学会は、生命の起原および進化学会 (The Society for the Study of the Origin and Evolution of Life-Japan, SSOEL-Japan) という。

第2条 本学会は、会員の生命の起原および進化の研究の発展と、日本における当該研究の開発・推進をはかり、関連学（協）会および、多くの人々の当該研究に対する理解を深め、もって学術・文化的な発展に寄与するものとする。

第3条 本学会は、前条の目的達成のため次の事業をおこなう。

1. 研究発表会・学術講演会の開催
2. 学会誌等の出版物の刊行
3. 其の他前条の目的達成のため必要な事業

第4条 本学会は前条の事業をおこなうため事務局をおく。

第5条 本学会の会員は、正会員と賛助会員とし、入会手続きは別途定める。

第5条の2 正会員は、第2条に示す研究に従事する個人で、学会が承認したものとする。

第5条の3 賛助会員は、本学会の目的に賛同し、その事業を援助する個人または団体で学会が承認したものとする。

第6条 会員は、別途定められた会費等の費用を前納しなければならない。定められた期間以上これらを滞納した場合は、会員の資格は消失するものとする。

第7条 会員は、本学会のおこなう事業に参加し、本学会発刊の学会誌 Viva Origino その他の印刷物の配布を受けることができる。

第8条 本学会は、会長1名、副会長1～2名および学会運営委員（以下委員と略す）を若干名、会計監査2名おくものとする。

第9条 委員および会計監査は、正会員の互選による。選出された委員は学会運営委員会（以下委員会と略す）を構成し、学会運営の任にあたる。

第10条 会長・副会長は委員会が正会員の中から選出する。

第11条 会長・副会長・委員・会計監査の任期は2年とする。

第12条 委員会は、学会運営および学会事業をおこなうため、委員長1名、常任委員若干名を選出し、

学会常任委員会（以下常任委員会と略す）を構成し、その任にあたらせるものとする。

第13条 会長は学会を代表し、学会運営は委員長が総括の任にあたる。

第14条 常任委員会は、必要なとき委員会を招集し、本学会に関する諸事項を審議・決定する。

第15条 常任委員会は、正会員の中から専門委員を委嘱し、本学会に関する諸事項を諮問することができる。

第16条 委員会において、本学会員として不適当と決議されたものは、会員の資格を消失するものとする。

第17条 会員の退会届け者および会員資格消失者については、常任委員会は退会手続きをとるものとする。

第18条 本学会は、年1回定期総会を開き、必要なときは臨時総会を開くものとする。

第19条 本学会会則の改正は、会員の2／3以上の出席の総会において2／3以上の同意を要する。

学会入会手続きに関する付則

1. 入会申し込み書に必要事項を記入し、常任委員会へ提出のうえ会員資格の承認をうける。
2. 会員としての資格を承認されたものは、すみやかに所定の入会金、会費（1年分）、学会誌購読料（1年分）を事務局へ納入する。
3. 上記費用の納入されたものについて、常任委員会は入会手続きをとり、会員として登録する。
4. 本学会の入会は推薦によりおこない、委員会で承認する。

会費その他に関する付則

- | | |
|---|----------|
| 1. 入会金（正会員のみ） | 1,000 円 |
| 2. 会費 正会員 年額 | 5,000 円 |
| 賛助会員 年額（1口） | 10,000 円 |
| 3. 学生のための入会金・会費正会員で、大学または大学院あるいはこれに準じる学校に在学する学生は、在学証明書の添付により、次の特典を与えるものとする。 | |
| 入会金 500 円、会費（年額）2,500 円 | |
| 4. 学会誌 Viva Origino 購読料 年額 5,000 円。但し、会員には無料配布とする。 | |
| 5. 会費その他の費用の納入の猶予期限は1年以内とする。 | |
| 6. 会費払込振替口座
(加入者名) 生命の起原および進化学会
(口座番号) 00980-8-3673 | |

Viva Origino

VOL. 30 (No. 1)

March 2002

The Society for the Study of the Origin
and Evolution of Life
JAPAN

第 27 回学術講演会講演要旨集

目 次

◎生命の起原および進化学会第 27 回学術講演会案内及び講演要旨集	
島田 秋彦	(1)

生命の起源および進化学会 第27回学術講演会

期日 : 2002年3月13日(水) ~ 15日(金)

会場 : 〒305-0006 茨城県つくば市天王台1-1-1 筑波大学大学会館国際会議室

大会事務局 : 〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1 筑波大学応用生物
島田秋彦 (Tel: 0298-53-4367, email: shimada@ipe.tsukuba.ac.jp)

大会参加費 : 参加登録費 (講演要旨代を含む)

一般会員: 4000円 (未会員: 5000円)

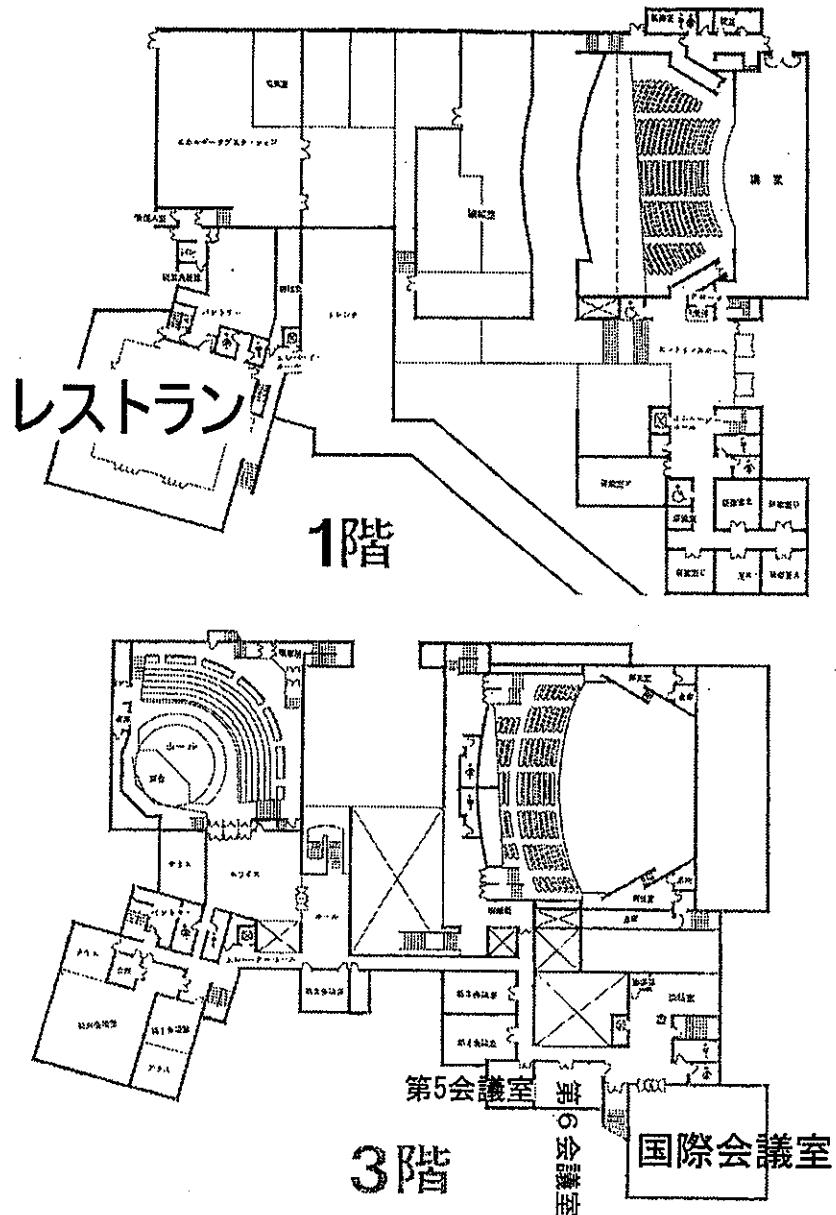
学生会員: 2000円 (未会員: 3000円)

懇親会費

一般: 5000円, 学生: 3000円

生命の起源および進化学会第27回学術講演会 会場案内

大学会館国際会議室・レストラン



生命の起原および進化学会第27回学術講演会 日程表

9:00		
10:00	受付	シンポジウム1 S 1 - S 5
11:00	一般講演 1 - 6	一般講演 25 - 30
12:00	昼食 編集委員会	昼食 運営委員会
13:00	特別講演 S L 1	総会
14:00	一般講演 7 - 9	一般講演 31 - 37
15:00		休憩
16:00	一般講演 10 - 16	シンポジウム2 S 6 - S 8
17:00		
18:00		懇親会
19:00		
20:00		

第27回学術講演会プログラム

発表はOHPで御願いします。

<一般講演の講演時間は討論を含めて20分、○は演者>

3月13日(水)

<9:30-> 受付

<10:00-11:00 座長：本多元>

1. 模擬原始大気からの高分子量有機物の生成

○大橋暁弘、金子竹男、小林憲正（横浜国立大学大学院工学研究院）

2. 模擬原始大気からの核酸構成分子の無生物的生成

○山梨洋人、竹田周平、宮川伸、小林憲正（横浜国大大学院工学研究院）

3. 豊羽鉱山及び水曜海山の熱水系深部のフォスファターゼ活性

○枝澤野衣、高野淑識、小林憲正、¹丸茂克美、²浦辺徹郎（横浜国大院工、¹産総研、²東大院理）

<11:00-12:00 座長：川村邦男>

4. 海底熱水噴出孔を模した超臨界フローリアクターにおけるアミノ酸の反応

○村田全宏、Md. Nazrul Islam、金子竹男、小林憲正（横浜国立大学大学院工学研究科）

5. 水曜海山における海底熱水系深部のアミノ酸について

○高野淑識、堀内司、小林憲正、丸茂克美、浦辺徹郎（横浜国大院工）

6. グリシン、アラニン、バリン、アスパラギン酸の熱水環境での重合反応

○横山進之介、今井栄一、羽鳥晋由、本多元、松野孝一郎（長岡技術科学大学・生物系）

<12:00-12:50 昼食>

<編集員会（第五会議室）>

<12:50-14:00 座長：原田 馨>

特別講演

有機化合物の結晶化におけるキラリティーの自然発生

—光学活性の起源の一モデルとして—

松浦輝男（京都大学名誉教授）・ 小島秀子（愛媛大工学部）

<14:00-15:00 座長：飯田一浩>

7. 热水化学反応系でのアミノ酸の重合とラセミ化

○根本淳史，今井栄一，本多元，羽鳥晋由，松野孝一郎（長岡技術科学大学・生物系）

8. 脂質あるいはリポソームが存在する热水環境におけるアミノ酸の重合

○塚原 英明，今井 栄一，羽鳥 晋由，本多 元，松野 孝一郎（長岡技術科学大学・生物系）

9. 热水環境におけるリン酸エステル化反応

○小澤慶太，今井栄一，本多元，羽鳥晋之，松野孝一郎（長岡技术科学大学生物系）

<15:00-15:10>

休憩（休憩室は第六会議室）

<15:10-16:10 座長：今井栄一>

10. 热水中における核酸およびタンパク質の化学進化-分解速度と生成速度の比較

○川村 邦男（大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻）

11. 溶融尿素中におけるアラニンの重合とその化学進化的考察

○寺崎正紀，野本信也，三田肇，下山晃（筑波大化）

12. 紫外線と熱による尿素-マレイン酸水溶液からのアスパラギン酸の新生成経路

○寺崎正紀，野本信也，三田肇，下山晃（筑波大化）

<16:10-17:30 座長：胸組虎胤>

13. グラファイト-水系への紫外線により生成するヒドロキシ酸

○新濱史親，三田肇，下山晃（筑波大化）

14. 物質の進化系統樹を決定するための時間ロジック

○飯田一浩（NEC 基礎研究所）

15. 階層的自然選択に基づく自己創成的能動進化

○大西耕二，古市尚高（新潟大・理）

16. アイヌ語，ソケ語（中米），およびオーストロネシア語族の系統関係：子韻対法

則の確立とスワデシュの基礎 100 語彙の進化様式

○大西耕二（新潟大学理学部生物学教室）

3月14日（木）

<9:25-12:00 オーガナイザー：藤井紀子>
シンポジウム1：キラリティーの起源と生物界のD-アミノ酸

- S1. 不齊自己触媒反応と生体関連化合物ホモキラリティー
　　そ合憲三（東京理科大学理学部応用化学科）
- S2. 古細菌に存在するD-アミノ酸とD-アミノ酸脱水素酵素
　　長田洋子（日本大学理工学部物質応用化学科）
- S3. 哺乳類体内のD型アスパラギン酸
　　本間浩（北里大学薬学部薬品分析学教室）
- S4. D-アミノ酸酸化酵素の生理的機能は何か？
　　金野柳一（獨協医科大学微生物学教室）
- S5. 水生無脊椎動物における遊離D-アラニンの生理機能
　　阿部宏喜（東京大学大学院農学生命科学研究科）

<12:00-13:00 昼食>
<運営委員会（第五会議室）>

- <13:00-14:00 座長：池原健二>
- 17. カオリナイト微粒子へのアミノ酸光学異性体の吸着
　　○橋爪秀夫（物質材料研究機構・物質研究所）
 - 18. 円偏光紫外線照射によるアミノ酸固体の不齊分解の検出
　　○児玉洋子、田中真人、古結俊行、中川和道、¹山田亨、¹小貫英雄（神戸大学総合人間科学研究科、¹産業技術総合研究所）
 - 19. アミノ酸とペプチドの立体特異的縮合反応について
　　○胸組虎胤（小山工業高等専門学校）

- <14:00-15:00 座長：橋爪秀夫>
- 20. 27-25億年前堆積岩中の窒素同位体比と当時の海洋における窒素サイクル
　　○奈良岡浩（都立大・理）
 - 21. 中程度の分子量を持つ生体構成物質（オリゴペプチドと蛋白質の中間）及びオリゴ糖と

高分子多糖の中間) の性質

○平岡厚, 横尾広光 (杏林大学保健学部)

22. 生体分子におけるキラリティーの起原に関する考察

○池原健二 (奈良女子大学理学部化学科)

<15:00-15:40 座長: 奈良岡浩>

23. 星間物質中のビニルアルコールの単純なラジカル反応生成経路 (Simple radical pathways for the formation of vinyl alcohol in the interstellar medium)

○ウラジミル・バシウク, 小林憲正 (横浜国立大学大学院工学研究院)

24. アミノ酸の星間化学: ギ酸とメチレンイミンおよび関連化合物との反応 (Interstellar chemistry of amino acids: Reactions of formic acid with methylenimine and related species)

○ウラジミル・バシウク, 小林憲正 (横浜国立大学大学院工学研究院)

<15:40-15:50> 休憩 (休憩室は第六会議室)

<15:50-17:25 オーガナイザー: 三田肇>

シンポジウム 2: 日本の宇宙探査の現状と将来計画

S6. 月探査 “セレーネ計画”

春山純一 (宇宙開発事業団)

S7. 太陽系始原天体探査と宇宙生物学

矢野創 (文部科学省宇宙科学研究所惑星研究系)

S8. 系外惑星探索用観測ミッション

田村元秀 (国立天文台)

<17:40-19:40> 懇親会 (大学会館 1階レストラン)

3月15日 (金)

<10:00-11:00 座長: 齋藤剛>

25. ブタアルブミンのmRNA発現を活性化するアスコルビック2リン酸 (Ascorbic acid-2 phosphate enhancing the porcine albumin mRNA expression)
○楊大為, 小山寿恵, 岡村愛, 芝良昭, 児玉亮 (産業技術総合研究所組織工学)
26. 超好熱好気性古細菌 *Aeropyrum pernix K1* のプロリル tRNA 合成酵素によるプロリン tRNA の分子認識
横澤潤二, 岡本幸司, 長岡好之, 楠原琢哉, 岩城隼, 久野敦, ○長谷川典巳 (山形大・理)
27. キラル分子のパリティ非保存相互作用エネルギーに関する理論的研究
○北山 健, 清水 公, 菊池 修 (筑波大化)

<11:00-12:00 座長:長谷川典巳>

28. 蒸発乾固によって作成した[GADV]-蛋白質の触媒活性
○大羽孝枝, 岩本涼子, 池原健二 (奈良女子大学理学部化学科)
29. 翻訳後修飾による水晶体タンパク質の凝集とシャペロン機能の低下
○栗倉顧謙, 藤井紀子, Larry Takemoto (京都大学原子炉実験所)
30. 水晶体培養細胞中のD-β-Asp含有タンパク質の発現について
○高田匠, 藤井紀子 (京都大学原子炉実験所), 楊大為 (産業技術総合研究所組織工学), 下岡正志(旭テクノグラスライフサイエンスセンター)

<12:00-13:00> 昼食

<13:00-13:30> 総会

<13:30-14:30 座長:後藤公彦>

31. MAPキナーゼカスケードの多重安定性に対する非線形動力学解析
○相場秀太郎, 朝倉浩一, 小山内州一, 井本正哉, 富田豊 (慶應義塾大学理工学部)
32. GNC-SNS 原始遺伝暗号仮説から見た代謝経路の起源
○長谷川雄子, 池原健二 (奈良女子大学理学部化学科)
33. 生物の共通の祖先超好熱菌説の実験的検証
渡辺敬子, 岩端寿子, 大栗誉敏, 横堀伸一, 大島泰郎, ○山岸明彦 (東薬大・生命)

<14:30-15:50 座長:山岸明彦>

34. 古細菌の細胞内環境と蛋白質の機能構造特性

○大宅（川嶋）芳枝，皆広潔美，山崎智子，佐久間道代，小池英明，鈴木理（産業技術総合研究所脳神経情報研究部門 DNA 情報科学研究グループ）

35. 極限環境微生物に由来する生体高分子の耐熱性と構造・配列との相関

○小池英明，大宅（川嶋）芳枝，井原道子，佐久間道代，山崎智子，鈴木理（産業技術総合研究所・脳神経情報・DNA 情報科学）

36. 放射線耐性細菌の赤色色素

○齊藤剛（京都大学原子炉実験所）

37. 逆進化実験

○光澤茂信，湯川哲之（総合研究大学院大学教育研究交流センター）

一般講演

1

模擬原始大気からの高分子量有機物の生成

Formation of High Molecular Weight Organics from Simulated Primitive Atmosphere

○大橋 曜弘、金子竹男、小林憲正(横浜国大院工)

○Akihiro Ohashi, Takeo Kaneko and Kensei Kobayashi

(Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama national University)

【緒言】 原始地球上での生命的誕生に先駆けて、種々の生体有機物が無生物的に生成されたと考えられている。従来の化学進化シナリオにおいては、原始大気中で生じたシアン、アルデヒドなどの小分子が原始海洋中で反応し、徐々に大きい分子が生成した、とされてきた。我々は先に、CO-CO₂-N₂-H₂O からなる弱還元的な原始大気に、宇宙線の主成分である陽子線を照射することにより、「複雑な有機物」が効率よく生成し、また、これを加水分解することにより、アミノ酸や核酸塩基、触媒活性を有する分子などが生成することが確認した。しかし、この「複雑な有機物」そのものの構造に関してはほとんどわかっていない。そこで本研究では、照射生成物中の「複雑な有機物」を種々のクロマトグラフィーやスペクトロスコピーによりキャラクタリゼーションを行い、原始地球上での生命誕生のシナリオを探ることを目的とした。

【実験】 試料は容量約 400ml の Pyrex 製の容器に、模擬原始大気として、CO-N₂-H₂O (以下 CNW と略記)、または CO-N₂ (以下 CN と略記)を封入したものに、Van de Graaff 粒子加速器からの約 3MeV の高エネルギー陽子線を 2 mC 照射した。生成物は水溶液として容器から取り出した。

生成物水溶液は、ゲルfiltration(GFC: Pump: Tosoh DP8020, Column: Tosoh TSKgel G2000SW_{XL})および MALDI-TOF-MS(Shimadzu/Kratos Model AXIMA-CFR) により分子量の測定を行なった。また凍結乾燥後、元素組成を元素分析計(Perkin Elmer Series II)により、構造情報は FT-IR(Perkin Elmer SPECTRUM 2000)により調べた。また生成物を 6M HCl で加水分解後、アミノ酸をアミノ酸分析システム(島津 LC-6A)により同定、定量した。

【結果と考察】 GFC の結果から CNW では分子量約 2500、1300 のピークが見られた。MALDI-TOF-MS でも分子量 1500 以上の分子の存在が示された。CN でも同様に分子量 1500 前後の分子の生成が認められた。以上の結果より、原始大気成分から直接、分子量 1500 前後の分子が生成しうることが確認された。

元素分析の結果は、CNW (C 26%, H 45%, O 20%, N 9%)、CN (C 29%, H 31%, O 28%, N 12%) となり、出発材料と比して N が少なく、C が多くなっている。これは、一酸化炭素に比べ、窒素の反応性が低いため、選択的に一酸化炭素が「複雑な有機物」に取り込まれるからであると考えられる。また、不飽和度のインデックスとなる(H-N)/C は、CNW で 1.4、CN では 0.64 と非常に低く、多重結合や環を多く有する分子であることが示唆された。芳香環の存在は UV スペクトルでの 260nm 付近に吸収があることや、FT-IR で 800cm⁻¹に吸収があることからも裏付けられる。また、FT-IR の結果より CNW では、アミド結合、アミノ基、エステル、カルボン酸、アルキル、オレフィンなどの存在が示された一方で、CN ではアミノ基やアミド結合由来のピークは見られなかった。

アミノ酸分析の結果、CNW、CN の両系から Asp、Ser、Gly、Ala、β-Ala、α-アミノ酪酸などが検出された。また出発物質に水素が含まれていない CN の系での生成物からも、加水分解することによって、Asp、Gly、Ala などのアミノ酸が生成する事がわかった。この結果は、原始大気からのアミノ酸の生成が HCN、HCHO などの原始海洋中での反応によるものではなく、原始大気中で高分子量の「アミノ酸前駆体」が直接生成することを強く示唆するものである。

今後、さらに様々な方法でこの「複雑な有機物」のキャラクタリゼーションを進めるとともに、その加水分解物中のアミノ酸・核酸塩基・糖などの分析、気相中の反応活性種の同定、その機能(触媒活性など)の測定などを行い、原始地球上での化学進化のシナリオを構築していく予定である。

2

模擬原始大気からの核酸構成分子の無生物的生成

*Abiotic syntheses of nucleic acid constituents
in simulated previous atmospheres*

山梨 洋人、竹田 周平、宮川 伸*、小林 憲正

(横浜国立大学大学院工学研究院, *Rensselaer Polytechnic Institute)

Hiroto Yamanashi, Shuhei Takeda, Shin Miyakawa*, Kensei Kobayashi

Dept. Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University

**Dept. Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute*

【緒言】原始地球上での生命の誕生に先立ち、種々の生体有機物が無生物的に生成したと考えられる。しかし、タンパク質構成分子であるアミノ酸と較べ、核酸(RNA,DNA)構成分子である核酸塩基、糖などの無生物的生成過程についてはほとんどわかっていない。

これまでの研究で、核酸塩基は原始地球、地球圏外両者の模擬実験での生成が報告されている。隕石中からも核酸塩基が検出されているが、研究者によって発見された種類が異なる。糖に関しては、最近、マーチソン隕石とマレー隕石中に固有の多様なポリオール類の存在が報告¹⁾されている。また、ホルモース反応による生成も報告されている。しかし、核酸構成分子のリボースの同定例はない。本実験では、初期の地球上にどのような条件で核酸関連分子が生成し、最初の生物へ利用されたかを知る為に、原始惑星大気中での核酸構成分子の無生物的合成を試みた。

【実験】様々な原始大気を模した混合気体(700 Torr)と水(5 ml)を Pyrex 反応器(400 ml)に入れ、これに東工大 van de Graff 加速器からの 3MeV 陽子線を 2mC 照射した。

核酸塩基の測定 陽子線照射サンプルは 6M HCl 110°Cで 24 時間、酸加水分解した。その後、AG-50 陽イオン交換樹脂にサンプルを通し、まず、水で溶出したものを A 画分、次に NH₃ で溶出したものを B 画分とした。A 画分(Ura,Thy 画分)を p H3 リン酸 buffer、次に硝酸溶離液による逆相 HPLC を行い、脱塩、精製を行った。B 画分(Cyt,Gua,Ade 画分)は陽イオン交換 HPLC 後、逆相 HPLC により精製した。これを TMS 誘導体化後、GC/MS により同定を試みた。また確認のため混合気体に同位体ガスを用いた実験も行なった。

糖の分析²⁾ 陽子線照射サンプルを 0.1M HC 1 80°Cで 3 時間、酸加水分解を行い、TSK-gel Amide-80 による順相 HPLC により粗分離した。その後、糖相当画分をアルドノニトリル酢酸エステル誘導体化³⁾を行い GC/MS にて測定した。また、Park-Johnson 法により還元糖の有無も調べた。

【結果と考察】種々の模擬原始大気(CO または CH₄ - N₂ または NH₃ - H₂O)への陽子線照射生成物中より Ura,Thy,Cyt が生成することが示されたが、どの塩基が生成するかは出発物質に大きく影響した。CH₄-NH₃-H₂O の系では Ade の生成が示唆されたので、GC/MS での同定を検討中である。

一方、CO-H₂O 系(窒素を含まない)の陽子線生成物の Park-Johnson 法により約 20 μ mol のグルコースに相当する還元性物質が検出された。しかし、GC/MS 測定において特定の糖のピークは同定できなかった。これは糖関連分子には非常に多数の異性体が存在し、個々の糖が存在していてもその生成量は極めて少ないためと考えられる。また、糖は加水分解に対して不安定であり、より適切な加水分解条件を検討する必要がある。先に報告された隕石中に検出された糖は 3 炭糖のジヒドロキシアセトンのみである。今後リボースのような RNA 構成分子、もしくはグリセルアルデヒド誘導体のような「RNA 前駆体」構成分子の同定が RNA ワールド説の検証のため、不可欠と考えられる。

1)G. Cooper, N. Kimmich, W. Belisle, J. Sarinana, *Nature*, **414**, 879-882 (2001).

2)小林憲正, P. E. Hare, C. Ponnamperuma, *分析化学*, **38**, 608-612 (1989).

3)G. O. Guerrant, C. W. Moss, *Anal. Chem.*, **56**, 633-638 (1984).

3

豊羽鉱山及び水曜海山の熱水系深部のホスファターゼ活性 Phosphatase activity in hydrothermal systems in the Toyoha Mines and the Suiyo seamount

○枝澤野衣, 高野 淑識, 金子 竹男, 小林 憲正(横浜国大院工)

丸茂 克美(産総研), 浦辺徹郎(東大院理地惑)

Yae Edasawa, Yoshinori Takano, Takeo Kaneko, Kensei Kobayashi

Katsumi Marumo* and Tetsuro Urabe**

Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University

*National Institute for Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

**Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo

【緒言】

近年、深海熱水噴出孔などの極限環境から盛んな生命活動が報告され、地球生物圏の範囲が広がりつつある。それゆえ、海底熱水孔及びその深部は、新たな生命フロンティアとして注目されている。地球型生物にとってリンは必須であり、リン酸エステルを加水分解する酵素、すなわちホスファターゼも同様に生命に普遍的なものであると考えられる。そこで、微生物活動を評価する化学指標としてホスファターゼ活性に注目した。本研究では極限環境試料中のホスファターゼ活性を測定することにより地球生物圏の広がりについて考察することを目的とした。

【実験】

試料として北海道豊羽鉱山で採取した岩石試料、太平洋水曜海山で採取した岩石試料を用いた。前者は、マグマ由来の地下熱水供給が見られる鉱山で地下550mのボーリングコア試料(熱水脈及び石英脈)を用いた。後者は、海底設置型BMS(Boring Machine Systems)掘削航海で得られたコア試料である。高温湧水サイトであるAPSK07(～272°C)の及びAPSK03(～112°C)についてホスファターゼ活性を測定した。ホスファターゼ活性は、p-ニトロフェニルリン酸を基質として、以下のように測定した。粉碎試料0.50 gにトルエン0.1 mL、修飾ユニバーサル緩衝液(pH 8.0またはpH 6.5)溶液2 mL、25 mM p-ニトロフェニルリン酸0.5 mLを加え、37°Cで1時間反応後CaCl₂-NaOHを加えて反応を停止させた。この後、遠心分離にかけ0.2 μmフィルター濾過後、吸収波長410 nmの吸光度の変化を測定することにより、生成物p-ニトロフェノールの生成率を求め、活性値とした。

【結果・考察】

豊羽鉱山熱水脈試料中からは、1.8 nmol/min/g-rockの活性が示された。これまでの陸上凍土堆積物ではホスファターゼ活性は全菌数密度、アミノ酸濃度などと相関があることが示されていたが¹⁾、同様な傾向は豊羽鉱山岩石試料にも認められた。次に、深海熱水孔深部APSK07のホスファターゼ活性の深度分布をFig. 1に示す。特に酸性ホスファターゼについては、全加水分解アミノ酸量と似た傾向が得られた。コア試料の中間の深さで他の深さで酵素活性値が2.4 nmol/min/g-rockの最高を示した。この付近は熱水貫入帯と考えられており、その熱水帶やその周辺に微生物群集が存在することが示唆される。生命生存臨界温度(113°C)²⁾を考慮すると深部熱水帶の温度勾配に微生物密度も相関を持つ可能性がある。さらに、水曜海山付近は、熱水変成により粘土帶に富む。その粘土鉱物自身もホスファターゼ活性を若干示すことから、今後、微生物-粘土相互作用の検証とともに測定の高感度化を図る予定である。

本研究は、科学技術振興調整費・アーキアンパーク計画「海底熱水系における生物・地質相互作用の解明に関する国際共同研究」地質グループ研究の一環として行われた。

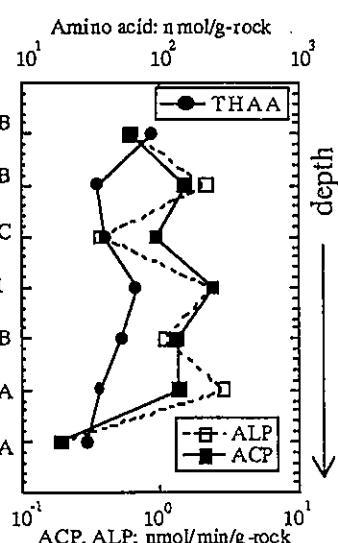


Fig. 1 Vertical distribution of ACP and ALP in BMS core sample APSK07 at the Suiyo sea mount.

Abbreviations; ACP: Acid phosphatase activity, ALP: Alkali phosphatase activity, THAA: Total hydrolyzed amino acid

【参考文献】

- 1) H. Kakiuchi *et al.*, Viva Origino, 28, 40 (2000)
- 2) E. Bloch *et al.*, Extremophiles, 1, 14 (1997)

4

海底熱水噴出孔を模した超臨界フローリアクターにおける アミノ酸の反応

Reactions of Amino Acid in a Supercritical Water Flow Reactor
Simulating Submarine Hydrothermal Systems

○村田全宏, Md. Nazrul Islam, 金子竹男, 小林憲正 (横浜国大院工)

Masahiro Murata, Md. Nazrul Islam, Takeo Kaneko, Kensei Kobayashi

Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University

【緒言】

1970 年代末に発見された海底熱水噴出孔は、生命誕生の場として注目されている。海底熱水系は、マグマによる急熱と冷海水による急冷という過程を含む、フローリアクターとみなすことができる。これまで、海底熱水系を模したフローリアクターがいくつか提案されており。フローリクターを用いた比較的低い温度 ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) においてのグリシンの重合反応は報告してきた¹⁾。実際の海底熱水系においては海水温度はより高温で、超臨界状態になっている可能性も考えられる。しかし、亜臨界および超臨界条件下での化学進化についてはほとんど調べられていない。我々はシアノ化合物、アルデヒド、アンモニアを出発物質としたフローリアクター実験を行なったところ、アラニンは 250°C 以下で、サルコシンは $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ で、 β -アラニンは 300°C 以上で生成することが分かった²⁾。そこで、本研究では「超臨界フローリアクター」を用い、海底熱水系を模擬した高温高圧化（超臨界状態を含む）でのアミノ酸の挙動を調べることを目的とした。

【実験】

①超臨界フローリアクターは既報³⁾のものを改良して用いた。グリシンの高温高圧化でのオリゴマーの生成を見るため、100mM のグリシン溶液を出発物質とし、 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、25MPa で 2 分間反応させた。生成物中のオリゴマーの分析はイオンペア HPLC 法を用いた。用いたカラムは Inertsil ODS-80A、溶離液には 7.2mM $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na}$ を用いた。

②本フローリアクターを用いたアミノ酸の高温高圧下での安定性を調べた。試料は 10mM アラニン及び β -アラニン水溶液を用い、これを $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、25MPa で 2 分間反応させた。生成物はアミノ酸分析システムで同定、定量を行なった。

【結果と考察】

①の実験結果を Table 1 に示した。 350°C という高温条件下でもテトラグリシンなどのオリゴマーが確認できた。また、 400°C ではオリゴマーは同定できなかったが、加水分解を行なう事によってグリシンの量が増えたことから、グリシン重合物が生成していると考えられる。このように、本フローリアクターにおいては超臨界状態で生成した生成物が急冷されることにより分解を免れる事が分かった。

実験②の結果、 300°C 加熱時にアラニンは 0.003% 残ったのに対し、同じ条件下では β -アラニンは 1 % の残存がみられた。このことよりアラニンよりも β -アラニンの方が高温下での安定性が高いと考えられる。現在、 γ -アミノ酪酸などの他の ω -アミノ酸の安定性を調べ、これらが高温環境下で生成したアミノ酸の指標となるかどうか検討中である。

Table 1: Products obtained when 100 mM glycine solution was heated hydrothermally

Temp./ $^{\circ}\text{C}$	Before hydrolysis						Product/mM	
	glycine (A)	DKP	diglycine	triglycine	tetraglycine	Σ Gly	glycine (B)	(B)-(A)
200	1.9E+01	3.3E+00	8.9E-01	5.2E-02	4.0E-05	4.2E+00	2.4E+01	5.4E+00
250	2.0E-01	2.0E+00	1.5E-01	5.1E-03	9.9E-06	2.2E+00	9.7E-01	7.8E-01
300	5.0E-02	7.0E-01	4.1E-02	1.1E-03	1.8E-03	7.4E-01	1.1E-01	6.0E-02
350	4.1E-03	9.8E-01	1.6E-02	6.4E-04	2.4E-04	1.2E-01	2.5E-02	2.1E-02
400	3.0E-04	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	3.0E-04	8.4E-03	8.1E-03

n.d.: not detected, DKP: diketopiperazine, Σ Gly=2DKP+2(Gly)₂+3(Gly)₃+4(Gly)₄

1) E. Imai *et al.*, *Science*, 283, 831-833(1999).

2) Md. N. Islam *et al.*, *Viva Origino*, 29, 12(2001).

3) Md. N. Islam *et al.*, *Viva Origino*, 28, 9(2000).

5

水曜海山における海底熱水系深部のアミノ酸について Amino acids in submarine hydrothermal systems at the Suiyo seamount

○高野 淑識, 堀内 司, 金子 竹男, 小林 憲正 (横浜国大院工)
 丸茂 克美 (産総研), 浦辺 徹郎 (東大院理地惑)
 Yoshinori Takano, Tsukasa Horiuchi, Takeo Kaneko, Kensei Kobayashi,
 Katsumi Marumo* and Tetsuro Urabe**

Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University

**National Institute for Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*

***Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo*

【緒言】

1991年に行われた「しんかい2000」の潜航調査によって太平洋小笠原弧水曜海山のカルデラ縁に230°Cの熱水を噴出するチムニー群が発見された。その後、南北300m・東西150mの広い範囲に渡って熱水活動が分布することがわかり、中央海嶺のそれに匹敵するものであることが示された。海底熱水噴出孔は、有機物の無生物的生成の可能性から生命の起源の場として注目されてきた。深海底の掘削の報告はいくつか行われているが、熱水孔及びその深部の有機物評価はこれまでに研究例がない。そこで本研究では、熱水孔深部の生物・岩石圈調査の一環及び深海極限環境の有機物の検証として、コア試料のアミノ酸深度分布とその立体化学について考察した。

【実験】

試料は、2001年6月に海底設置型BMS(Boring Machine Systems)掘削航海で得られたコア試料7本(APSK01~07)を用いた。湧水の熱分布は、最高305°Cの熱水湧水サイト(APSK05)から約4°Cの低温湧水サイト(APSK02)に及ぶ。得られたコア内部を粉碎し、試料0.50gをHF分解法(5M HF-0.1M HCl, 110°C, 16h)によりケイ酸塩を除去した。その後、6M HCl酸加水分解(2h)、陽イオン交換樹脂(AG-50W-X8: BIO-RAD 200-400 mesh)で脱塩した。アミノ酸の定量は、アミノ酸分析計システム(Shimadzu LC-6A)を用いて行った(ポストカラム誘導体化)。アミノ酸の光学異性体比(D/L比)の測定には脱塩した試料をO-フタルアルdehyド(OPA)及びN-アセチル-L-システィンで誘導体化を行い(プレカラム誘導体化)、さらに固相抽出で疎水性物質を取り除き、そのフラクションを逆相-HPLCに供した。

【結果・考察】

高温サイトのAPSK05-1-02のクロマトグラムをFig. 1に示す。05-1-02の全加水分解アミノ酸は、こ79nmol/g-rockであった。この掘削サイトは、亜臨界状態(約120 atm, 304°C)と考えられるが、非タンパク性アミノ酸(ω -アミノ酸)の優越などの特異的なパターン¹⁾は見られなかった。また、D/L比はAsp=0.26, Glu=0.17, Ala=0.09であり、L-アミノ酸の過剰は、アミノ酸の無生物的生成というよりはむしろ熱水孔深部の生命活動を示唆する。これは、掘削孔にケーシングパイプを入れてから採取したAPSK05熱水中の全菌数密度が10⁴ cell/ml-siteを示したこと²⁾と整合する。しかし、生命臨界温度を考えると細胞組織や有機物の安定性から300°C以上の超高温・超高压の熱水溜まり中に微生物活動があるとは考えにくく、むしろそこからのエネルギー供給を基に好熱性嫌気的水素酸化細菌など³⁾が一次生産者となっていると考えられる。AspやGluなどは、陸上堆積物では α -位の脱炭酸によって β -alanineや γ -aminobutyric acidへ変成することが知られるが、本試料から両者の相関は見られず、深部熱水帯からの有機物供給が示唆された。

本研究は、科学技術振興調整費・アーキアンパーク計画「海底熱水系における生物・地質相互作用の解明に関する国際共同研究」地質グループ研究の一環として行われた。

【参考文献】

- 1) Md. N. Isrum *et al.*, *Anal.Sci.*, in press. (2001)
- 2) 丸山ら, しんかいシンポジウム予稿, P.44 (2001)
- 3) 中川ら, 同書, P.45 (2001)

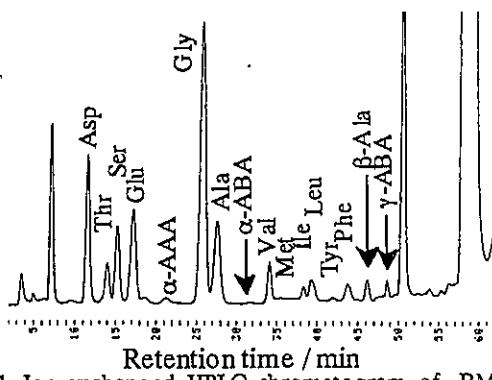


Fig. 1 Ion-exchanged HPLC chromatogram of BMS core sample APSK05-1-02 at the Suiyo sea mount.

6

グリシン、アラニン、バリン、アスパラギン酸の熱水環境での重合反応
 Oligomerization of Glycine, Alanine, Valine and Aspartic Acid in
 Hydrothermal Environments

○ 横山 進之介、今井 栄一、本多 元、羽鳥 晋由、松野 孝一郎
 (長岡技術科学大学・生物系)

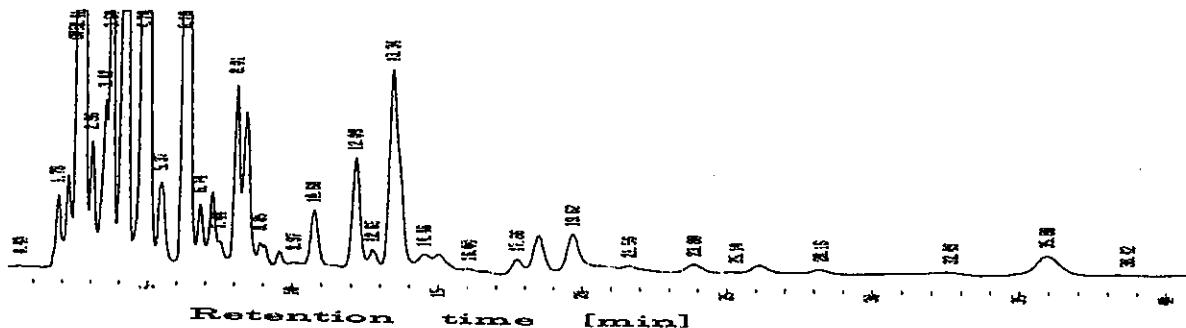
S. Yokoyama, E. Imai, H. Honda, K. Hatori and K. Matsuno
 (Department of Bioengineering, Nagaoka University of Technology)

我々は原始地球上においてアミノ酸の多量体生成の場として海底熱水噴出孔近傍の熱水環境に着目してきた。その環境を模倣した進化フローリアクターによって Gly または Ala のオリゴマーの生成を確認してきた。原始地球上で容易に合成されたと考えられるアミノ酸には、Gly, Ala, Asp, Val の 4 種類がある。この 4 種類のアミノ酸は GNC のコドンによってエンコードされるもので、それらのアミノ酸からなるタンパク質で現存のタンパク質と同等の水溶性で球状の構造を取りうると考えられている。そこで本研究ではこれら 4 種類のアミノ酸を出発物質に選び実験を行った。

高温環境を 200°C、低温環境を 0°C としてノズルを介し直接接触した非平衡循環反応系で 120 分間の重合実験を行った。出発反応溶液のアミノ酸の濃度はそれぞれ 20 mM とし、反応生成物の同定は HPLC に依った。

分析結果から多種の反応生成物が認められた。(下図参照) HPLC プロファイルを精査すると同じ実験条件にも関わらずいくつかのパターンに分けられることが判明した。そこで、出来るだけ同一の運転条件で独立に行った実験から得られた HPLC プロファイルについて相互に溶出時間とピーク面積の相関を求めた。その結果、相関の強いもの($\rho = 0.9$)、弱いもの($\rho = 0.3$)、相関の無いもの($\rho = 0.0$)に大別された。リアクター運転中に pH の変動を監視したところ、3 種類のパターンは pH 変化の小さいグループに 2 種類、変化の大きい物に 1 種類存在することが判明した。

同一の運転条件で実験を行っているにも関わらず 120 分後の生成物に違いが生じている。これは、熱水環境下では反応環境のわずかな違いによって多岐にわたった反応生成物が生じる可能性を示唆する。



特 別 講 演

SL1

有機化合物の結晶化におけるキラリティーの自然発生

— 光学活性の起源の一モデルとして —

Spontaneous Generation of Chirality in Crystallization of
Organic Compounds.

— A Model for the Origin of Optical Activity —

○松浦輝男（京都大学名誉教授）・小島秀子（愛媛大学工学部）

Teruo Matsuura (Emer. Prof., Kyoto Univ.), Hideko Koshima (Dept. Appl. Chem., Ehime Univ.)

化学進化における光学活性の起源には、いくつかの説、(1) 統計的起源論、(2) パスツール型自然分晶、(3) 水晶への不斉吸着、(4) 円偏光による不斉合成・分解、(5) パリティ非保存による分子の不斉、などがあるが、本講演の主題である (6) アキラル（光学不活性）な有機化合物の結晶化におけるキラリティーの自然発生と言う説、は一般化されていない。それは、もともとアキラル SiO_2 の結晶化で右旋性と左旋性の水晶ができるることは知られているが、例えばフェノール、ベンゾフェノン、フェナントレンの様な普通の光学不活性な有機分子の結晶がキラル（不斉、光学活性）であるという事実は、有機化学の世界では殆ど知られていなかったからである。

我々のグループでは数年前に、ともに光学不活性であるジフェニル酢酸とアクリジンから得られる 1:1 分子化合物の結晶に紫外線照射をすると、光学活性な生成物が生成すること、即ち絶対不斉合成が達成できる事を見出した。それ以来この不斉の場無しでの不斉の出現という現象に興味をもってきた。どうかは結晶が不斉であるかは X 結晶解析で得られる空間群がキラルであるかどうかで判る。20 万件以上ある有機化合物と有機金属化合物の Crystal Structure Database で調べると、統計的に約 10% の確率でアキラルな化合物がキラルな結晶になることがわかった。化合物の種類によってはさらに高い確率でキラルな結晶が出現する。

このような視点で我々は異種の有機化合物からなる二成分系の分子化合物について不斉結晶化を支配する因子を実験的に追及した。本講演ではその結果を紹介するとともに、化学進化における光学活性の起源について私見を述べる。

参考文献：小島、松浦、有機合成化学協会誌、56, 268 ; 466 (1998).

H. Koshima, et al., J. Org. Chem., 64, 3913 (1999) 及び引用文献.

一般講演

熱水化学反応系でのアミノ酸の重合とラセミ化

Oligomerization and Racemization of Alanine under Hydrothermal Conditions

○根本淳史、今井栄一、本多元、羽鳥晋由、松野孝一郎(長岡技術科学大学)

Atsushi Nemoto, Ei-ichi Imai, Hajime Honda, Kuniyuki Hatori and Koichiro Matsuno

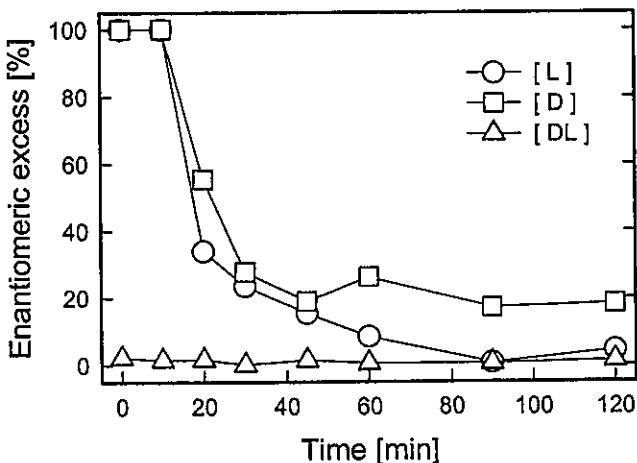
(Department of BioEngineering, Nagaoka University of Technology)

本研究では、海底熱水噴出孔の熱水環境を模倣した進化フローリアクターにおけるアラニンの重合とラセミ化を定量的に測定した。ラセミ化の指標としてエナンチオマー過剰率(以下 $ee[\%]$)を用いた。定量的に測定した結果、 $pH=5.8$ で反応させた時、L-Alanine から出発した場合と D-Alanine から出発した場合とで反応 120 分後の $ee[\%]$ に 20% の差が生じることが分かった。

原始地球上の化学進化におけるアミノ酸の光学活性の起原および発展は興味深い問題である。我々は海底熱水環境下でのラセミ化反応に注目しアラニンのラセミ化反応と重合反応を取り上げた。

本実験は初濃度 50mM で、出発時 L-Alanine のみ、D-Alanine のみ、L-Alanine と D-Alanine の等量混合物について行った。溶液条件は $pH=4.0$ 、 $pH=5.8$ (溶解した時の pH)、 $pH=8.0$ 、そして 0.5M NaCl の塩存在下($pH=5.8$)である。なお反応条件は、高温部 230°C、低温部 0°C で、圧力 23MPa、反応時間 120 分である。

実験すべてにおいて反応生成物であるアラニン無水物と 2 量体を確認した。 $pH=5.8$ の時、L-Alanine から出発した場合と D-Alanine から出発した場合とで反応 120 分後の $ee[\%]$ に 20% の差が生じた。(図 1) また溶液の pH を調整した場合やイオン強度を高めた場合、差が消失した。



参考文献 : A. Nemoto et al., (2001)

Viva Origino29(4), 168-173

Fig1. Change of the enantiomeric excess

8

脂質あるいはリポソームが存在する熱水環境におけるアミノ酸の重合
 Oligomerization of Amino Acid and Lipid Vesicles in
 Hydrothermal Environments

塙原 英明、今井 栄一、羽鳥 晋由、本多 元、松野 孝一郎
 (長岡技術科学大学・生物系)

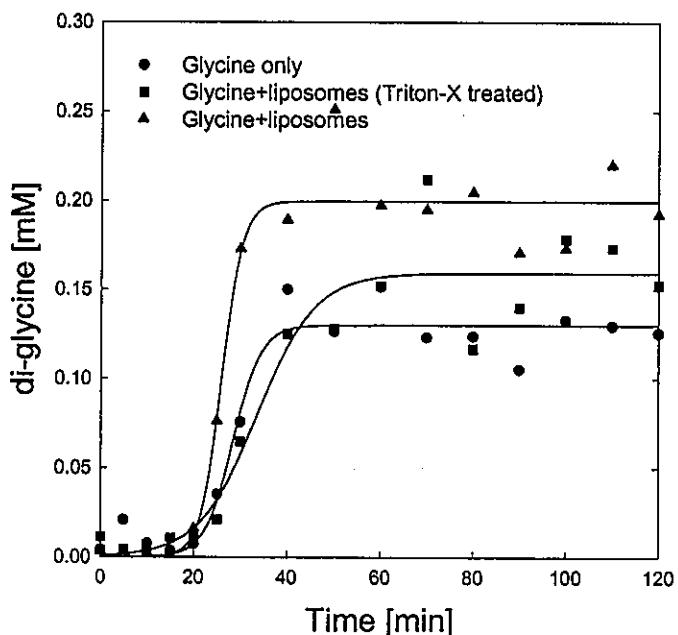
H. Tsukahara, E. Imai, H. Honda, K. Hatori, K. Matsuno
 (Department of BioEngineering, Nagaoka University of Technology)

海底熱水噴出孔付近の熱水環境を模倣したフローリアクターを用いて、グリシン 8 量体までのオリゴマーの生成が確認されている。また、リン脂質の一種である DPPC (Dipalmitoyl Phosphatidylcholine) から形成されるリポソームを用いてグリシンの重合反応実験を行ったところ、グリシンのみで重合を行ったときに較べて 2 量体で約 2 倍、3 量体で約 6 倍生成量が増加することを見出した。

グリシンの重合促進が DPPC そのものによるものか、リポソーム状の構造によるものかは不明である。そこで本実験では、リポソームのグリシンの重合に与える影響を調べるために、グリシン溶液中に調製したリポソームを界面活性剤 Triton-X100 で分解したものを出発反応溶液とし、リポソーム存在下と非存在下でグリシンオリゴマー生成実験を行い、生成量を比較した。反応出発溶液のグリシン濃度は 100mM、DPPC は 0.5mM であり、DPPC が形成するリポソーム

の大きさは最大 $10 \mu\text{m}$ である。実験条件は高温部 180°C 、低温部 0°C 、圧力 26MP で行った。また、グリシンオリゴマーは HPLC により同定・定量を行った。

その結果、リポソーム存在下では重合の促進が見られたが、リポソーム非存在下では生成量に差が見られなかった。これはリポソーム状の構造物がアミノ酸重合の促進に影響を与えていることを示す。



9

热水環境における核酸のリン酸エステル化反応

Phosphorylation of Nucleoside and Nucleotide
in Hydrothermal Environments

○小澤 慶太、今井 栄一、本多 元、羽鳥 晋由、松野 孝一郎

K.Ozawa, E.Imai, H.Honda, K.Hatori and K.Matsuno

(Department of BioEngineering, Nagaoka University of Technology)

ATP のような高エネルギー化合物は、原始地球上では、火山活動由来のリン酸塩や気相放電による種々の結合剤形成をとおして、有機物の化学反応によって合成されたと推測される。我々は、海底熱水噴出孔の環境に着目し、その環境を進化フローリアクターとして実験室に再現した。これまでに、20mM AMP、1mM ZnCl₂、pH3.0·PPi を出発物質として重合反応を行ったところ、3量体までの生成を確認している。本研究では、アデノシン及びAMP のリン酸エステル化反応が起こっていることがわかつたので、その生成物について調査した。

20mM AMP に 200mM Na·Phosphate バッファー (pH 7.0) を加えたものを出発物質とし、高温 110°C、低温 0°C、圧力 13MPa の条件で反応させた。HPLC の分析では、AMP の他にアデニン、アデノシン、ADP 及び ATP に相当するピークが検出された (図 1)。反応時間の経過に伴い、AMP の熱分解によるアデノシンとアデニンの生成量が増加した。一方、リン酸エステル化された ADP 及び ATP の生成量は、ほぼ一定の値となった (図 2)。これは、合成と分解が拮抗状態にあることを示す。以上のことから、原始地球上には活性化ヌクレオチドが存在したことを示唆する。

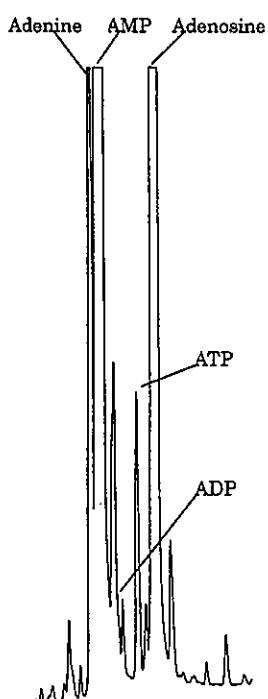


図 1. A HPLC profile of the products after 3hr operation

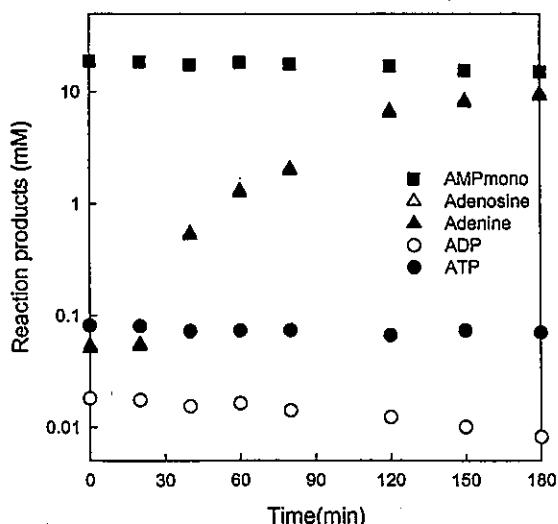


図 2. Time courses of the yields of the reaction products

10

熱水中における核酸およびタンパク質の化学進化 －分解速度と生成速度の比較

Chemical evolution of nucleic acids and proteins under hydrothermal conditions - Comparison of the rates of degradation and formation -

川村邦男（大阪府立大学大学院・工学研究科）

KAWAMURA Kunio (Osaka Prefecture University)

緒言：深海底の熱水噴出孔を模擬した環境ではタンパク質のような物質が比較的簡単に生成するため、生命はこのような超高温の海中で誕生したと考えられている（熱水起原説）。一方このような環境ではRNAは速やかに分解されるので、RNAワールド仮説は熱水起原説とは矛盾し、RNAワールド仮説を指示する立場からはRNAは熱水環境にさらされずに化学進化したなどと考えられている。著者らはRNAワールドを熱水起原説から検証する研究を行ってきたが、ここではRNAおよびアミノ酸の高温下での分解反応と、リン酸ジエステル結合およびペプチド結合の生成反応の速度とを比べて、RNAとタンパク質の化学進化の場として熱水環境について考察する。

結果および考察：RNAについてはモノマー、オリゴマーなどの加水分解速度、アミノ酸についてラセミ化速度を高温下で調べた。その結果、水の臨界温度付近ではこれらの分子の寿命はミリ秒～秒程度であり、我々の感覚の時間スケールや地質学的な時間スケールと比べて非常に速い。しかしこの事実を根拠にして、例えばRNAワールドは高温下では不可能であったと結論することはできない。我々は分解速度の意味を考察するために、分解速度が大きいか小さいかを評価する2つの考え方を提案した。第1は分解速度と生成速度との比較で、第2は原始生化学反応の酵素によらない速度と原始酵素による速度との比較である。ここでは主に第1の視点から考察する。RNAの原始的ポリメラーゼモデルとして鑄型指示反応を利用してリン酸ジエ斯特結合の生成速度を調べた結果[1]、80℃ではRNAの生成速度は分解速度より50倍大きく、309℃で生成速度と分解速度が匹敵することが推定された。従って、高温下でも鑄型ポリヌクレオチドとモノマーとがある程度安定な2重らせん構造を形成すれば鑄型指示反応が進行し得ることを示唆している。一方、アミノ酸のラセミ化速度を調べた結果[2]、ラセミ化速度はアミノ酸からペプチド結合が生成する速度と比べて速い。従って高温水中でタンパク質のような物質は比較的簡単に生成するが、原料となるアミノ酸の集団は熱水中ではラセミ体であったと推定される。またペプチドが2量化する過程ではジケトビペラジンが生成し伸長反応の障害となる。

以上の結果から、高温下でRNAやペプチドの蓄積が可能であったかどうかを判断するためには、分解過程だけなく伸長反応を阻害する様々な要因を抑制する条件下で化学進化実験を行い、考察しなおさなければならない。

- [1] K. Kawamura and M. Umehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 927-935 (2001).
[2] K. Kawamura and M. Yukioka, *Thermochim. Acta*, **375**, 9-16 (2001).

11

溶融尿素中におけるアラニンの重合とその化学進化的考察

Chemical evolutionary study on thermal polymerization of alanine in the molten urea.

○寺崎 正紀・野本 信也・三田 肇・下山 晃（筑波大化）

Masanori Terasaki, Shinya Nomoto, Hajime Mita, Akira Shimoyama

(Department of Chemistry, University of Tsukuba)

[序論] アミノ酸の熱重合に関しては、原始地球上における生体高分子の非生物的生成反応として注目されているが、重縮合可能なアミノ酸はアスパラギン酸、グルタミン酸およびリジンの3種しか知られていない。尿素は融点（約135 °C）付近では穏やかな溶融状態となり、種々の有機・無機物を溶解させる程の高極性溶媒としての性質をもつ。そこで本研究では溶融尿素中におけるアラニンの熱重縮合を試みた。尿素は隕石中において検出されており、放電実験による生成物としても知られている。

[実験] 尿素とアラニンの等モル（16.7 mmol）混合物をオートクレーブ中、140 °Cで加熱した。生成物に水を加え、LC-MSで分析した。また、熱重量分析（TG）により、溶融尿素中におけるアラニンの重縮合反応を追跡した。

[結果と考察] LC-MS分析では $[M+1]^+$ イオンピークに基づき3種類のオリゴアラニンを同定した（Chart 1）。熱重合物の高分子量分画はDNP化を受けないことからポリマーN端が修飾されていることが示された。透析したポリマーはビウレット反応に陽性で

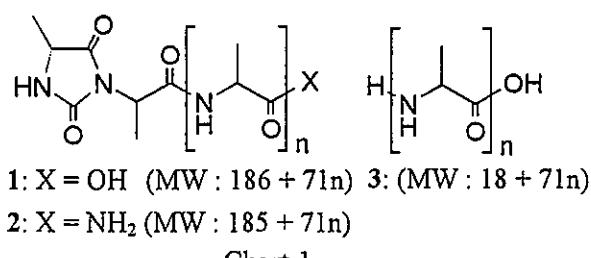
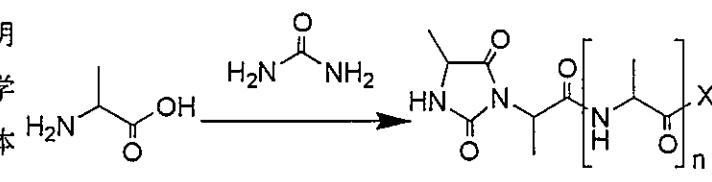


Chart 1

1500–1750 cm⁻¹にアミド吸収帯が見られた。1と10時間の反応では、分子量分布はいずれも8000（重合度約110）までの範囲にあり、より長い反応で鎖長が増加することを明らかにした。TG分析では熱反応において尿素からイソシアン酸の放出が示された。また尿素–アラニン混合物の熱反応ではアラニンの縮合時に生ずる水の放出が見られたことから尿素の脱水剤としての働きが示された。ポリアラニンのN端にあるヒダントイン環の存在はイソシアン酸が重合反応に縮合剤として寄与したことを示している。アミノ基とカルボキシル基の両方に反応することで、C末端とN末端の両方向へのペプチド鎖の伸長が示唆された。

以上より、溶融尿素の高極性溶媒や脱水剤としての特性を用いることでアラニンの熱縮重合を見出した（Scheme 1）。この反応は熱重合性のない他のアミノ酸にも応用できると考えられる。また、得られたポリマーのN

末端にヒダントイン環をもつことを明らかにした。これらより本研究は化学進化における脱水剤ならびに縮合媒体に関する新しい可能性を提供した。



Scheme 1

 $X = \text{OH}$ or NH_2

12

紫外線と熱による尿素-マレイン酸水溶液からのアスパラギン酸の新生成経路
A novel formation pathway of aspartic acid from mixture of urea and maleic acid in aqueous solution effected by ultraviolet lights and heat.

○寺崎 正紀・野本 信也・三田 肇・下山 晃（筑波大化）

Masanori Terasaki, Shinya Nomoto, Hajime Mita, Akira Shimoyama

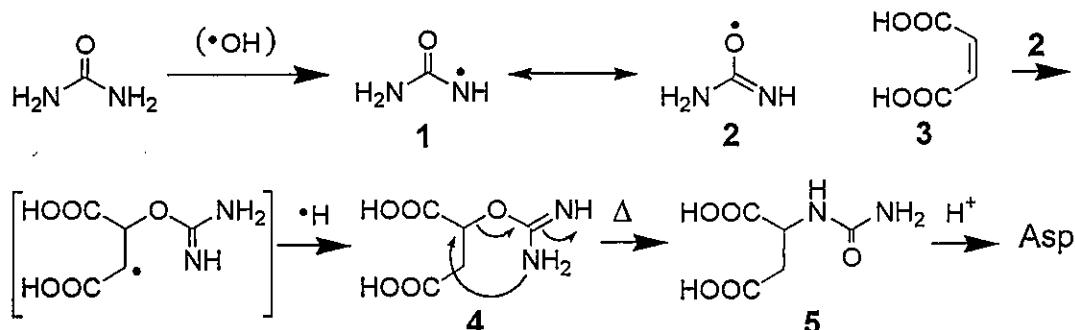
(Department of Chemistry, University of Tsukuba)

[序論] 原始地球上における生体分子の非生物的生成に関して、我々は熱重合でポリアスパラギン酸を生ずる不飽和ジカルボン酸への窒素導入剤ならびに反応媒体として尿素の優れた特性を明らかにした。アスパラギン酸は熱重合性をもつ為、その非生物的生成は化学進化的観点から重要であり、窒素源としてアンモニアを用いた放電や紫外線照射による生成が研究されてきた。我々は水溶液中における尿素のラジカル反応による窒素源としての可能性を調べるためにマレイン酸との光化学反応を行った。

[実験] 尿素 (0.005 M) とマレイン酸 (0.05 M) の水溶液 (200 ml) へ紫外線 (172 nm) を照射した。生成物を LC-MS で分析した。

[結果と考察] 172 nm の紫外線は H_2O 、尿素の NH の解離或いは C=C の活性化に十分なエネルギーをもつと考えられるため、N-カルバモイルアスパラギン酸 (CM-Asp, 5, Scheme 1) の生成を予期した。しかし、LC-MS 分析からは CM-Asp は検出されなかった。一方、CM-Asp と同じ分子量をもつ化合物 (4) が検出された。この化合物は初期生成物であり熱転移により CM-Asp が生成することが明らかになった。その確認の為に、6 時間照射したサンプルを 1 時間還流下で加熱したところ CM-Asp が生成し、初期生成物は消失した。これらの結果から、光化学反応の予想される機構を Scheme 1 に示す。

本研究では原始地球上に普遍的に存在した紫外線によって尿素とオレフィンからのラジカル的アミノ酸生成反応を明らかにした。これまでに隕石中などにおけるアミノ酸生成に関してはストレッカーレ作用による機構が提案されている。尿素とマレイン酸水溶液の光反応も隕石母天体や原始地球上において進行した可能性があり、ここで見出した反応はアスパラギン酸の新たな生成経路を提供するものである。



Scheme 1

13

グラファイトー水系への紫外線照射により生成するヒドロキシ酸
 Prebiotic formation of hydroxy acids from graphite and water by UV irradiation
 ○新濱史親、三田肇、下山晃 (筑波大化)
 Fumichika Shinhama, Hajime Mita and Akira Shimoyama

序論：これまでの多くの物質の進化に関する研究は、気相反応や固相反応が主で、水圈を考慮した液相反応の報告は少ない。また、ヒドロキシ酸は生体内で代謝中間体や、植物においては光合成の光呼吸に関連するなど重要な生体関連有機化合物であるが、これまでの化学進化の研究ではヒドロキシ酸の生成の報告はほとんどなかった。また、炭素源としてもこれまでメタンや一酸化炭素などすでに分子となつた物質を用いることが多い。そこで本研究では炭素源として最も単純なグラファイトと水に紫外線を照射し、ヒドロキシ酸の生成を試みることを目的とした。

実験：水圈を模した293 K、彗星環境を模した77 Kにおいてグラファイト5 gと水50 mlに紫外線(172 nm)を最大24時間照射し、照射溶液を凍結乾燥後、BSA(N,O-ビストリメチルシリルアセトアミド)でTMS化し、GC-MSで測定を行った。また、ヒドロキシ酸のS/Rを調べるために試料を凍結乾燥後、(S)-2-ブタノールでCOOH基をエステル化してヒドロキシ酸の光学異性体をジアステロマーとした後、OH基をTFAAでエステル化し、GC-MSで測定をした。また、グラファイトー水にアンモニアを加えて293 Kで照射を行い、グラファイトー水への293 Kの照射と比較した。

結果と考察：293 Kにおけるグラファイトー水への24時間の照射で、炭素数2から5まで計11種のヒドロキシ酸の生成を確認した。また、77 Kにおける24時間の照射では炭素数2から4まで計5種のヒドロキシ酸の生成を確認した。主生成物は293 Kでの照射では炭素数3の乳酸であり、77 Kでの照射では炭素数2のグリコール酸だった。各炭素数のヒドロキシ酸では直鎖ヒドロキシ酸よりも分岐鎖ヒドロキシ酸の方がより多く生成した。生成した各ヒドロキシ酸の生成量は照射時間と共に増加した。生成したヒドロキシ酸はS/Rがほぼ1であり、ラセミ体として生成したことが判明した。24時間の照射で生成したヒドロキシ酸の炭素収率は293 Kの液相反応では0.7 ppm、77 Kの固相反応では0.03 ppmであった。また、グラファイトー水にアンモニアを加えた反応系に紫外線を照射した結果、ヒドロキシ酸の生成量の増加がみられ、これはアンモニア濃度が高くなるとより健著となった。グラファイトー水、グラファイトーアンモニア水溶液への12時間の照射で生成したヒドロキシ酸の生成量をTableに示す。

アンモニアを加えることによるヒドロキシ酸の生成量增加は、アンモニアを加えることによる水酸化物イオンの増加によることも判明した。

結論：グラファイトという最も単純な炭素源からヒドロキシ酸を生成したことから、原始海洋や星間水圈、彗星中にヒドロキシ酸が生成した可能性を示した。

Table. Concentrations of hydroxy acids produced by UV irradiation of graphite-H₂O-(NH₃) for 12 hr. (nmol/g-carbon)

solution	H ₂ O (293 K)	5 % NH ₃ aq.	10 % NH ₃ aq.	20 % NH ₃ aq.	H ₂ O (77 K)
glycolic acid	4.78	1.97	5.91	33.46	0.55
lactic acid	5.72	6.59	11.32	53.81	0.06
3-OH-propionic acid	0.07	0.09	0.03	0.64	-
2-OH-butyric acid	-	0.04	0.06	0.12	-
3-OH-butyric acid	trace	0.06	0.25	0.70	trace
4-OH-butyric acid	0.01	0.19	0.02	0.17	-
2-OH-isobutyric acid	0.52	0.95	1.04	2.17	0.04
2-OH-valeric acid	-	-	0.02	0.02	-
2-OH-isovaleric acid	-	0.02	0.05	0.06	-
2-OH-2-Mebutyric acid	-	0.03	0.02	0.27	-
OH-pivalic acid	-	-	-	0.05	-
total hydroxy acids	11.10	9.95	19.25	91.47	0.65

OH: hydroxy. - : not detected

14

物質の進化系統樹を決定するための時間ロジック
Logics for determining the phylogenetic tree of materials

飯田一浩(NEC 基礎研究所)

Kazuhiro Iida (Fundamental Research Laboratories, NEC)

[緒言] 生物の進化系統樹が描かれているように、生命前の物質系にも進化の道筋があるにちがいない。筆者は、この物質系の進化順序をロジカルに決定できるケースがあることを報告した^{1),2),3)}。ここでは、その決定方法を生体膜関連の性質群に適用する。

[方法] 生体膜に関する性質として、「物理的境界が存在する」、「量子的に振舞う傾向がある」、「自己修復現象が見られる」、「分布が離散化する傾向がある」、「恒常性を維持するように見える」、「自己組織現象が見られる」、「系の遷移が自己完結的である」、「特異的な分布を生じ、それが維持する」を挙げた。それぞれを成分に分解して条件式に変換したのち、性質どうしの重なり方（包含関係等）を総当たりで調べた。得られた重なり方に基づいて生起順序を決定し、Fig.1 の樹状図を得た。

[結果と考察] Fig.1 の個々の矢印は、否定不可能な順序 (Inclusion Order)¹⁾である。これは、生命への進化過程をつぶさに観察し上記の性質群で記述したとすると、その進化過程は必ず Fig.1 に描かれた経路をたどることを意味する。この事実をふまえて Fig.1 を見ると、膜に特徴的な性質「物理的境界」が現れる以前に、少なくとも 6 つの性質がすでに獲得されているべきことがわかる。従って、境界としての膜さえ生じれば残りの性質は後から進化で付け足せるといった説は排除できる。さらに、膜の起原を実験で再現しようとする時も、系統樹を調べることで膜の出現に不可欠な条件が絞り込めるだろう。なぜなら実験系は、系統樹上で「物理的境界」の前に来る 6 つの性質を、全て満たす必要があるからである。

- 〔文献〕 1) Iida,K. (2000) VivaOrigino 28:22.
- 2) 飯田一浩 (2000) パリティ 15:27-29.
- 3) 飯田一浩 (2001) 膜 26:237-243.

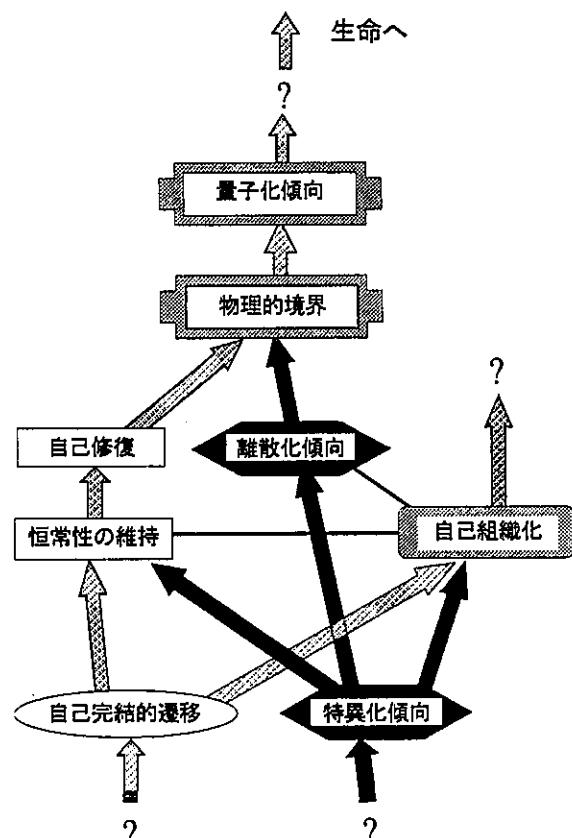


Fig.1 The phylogenetic tree of materials in the vicinity of attribute ‘physical border,’ which represents a membrane. Arrows indicate the inclusion order¹⁾.

15

階層的自然選択に基く自己創成的能動進化 Autopoietic Active Evolution achieved by Hierarchical Natural Selection

¹大西耕二・²古市尚高 (新潟大・¹理、²農)

(¹Dept.of Science,²Dept.of Agriculture,Niigata Univ.)

20世紀生物学の要素還元主義的研究は生物機械の部品機能の多くを解明したが、生物の生物らしさとしての能動性、主体性、(認知的)創発性などの、非生命とは異なる本質に関する研究は「(観念論的)非科学」として放置されてきた(大西,'93)。主な理由は以下の(1),(2)であろう。(1)能動性、主体性の厳密科学的定義が与えられず、故に観念論と見なされ、要素還元主義の方が生物機械のメカニズム解明学として効率良く思えた。(2)Lamarckの用不用説と彼の形質の獲得・遺伝に関する解釈(八杉,'65,『進化論序説』参照)は、Barthelemy=Madoule ('79)『ラマルクと進化論』が正しく指摘したように、Weizmannにより「体細胞突然変異の遺伝」を意味する新解釈に「定義変更」された。その結果、(i)体細胞が、(上位個体=多細胞個体の生存を助ける結果としての)生殖系列細胞に対する利他行動によって、前世代の生殖系列細胞から受け継いだ遺伝子や遺伝子セット(をもつ生殖系列細胞)を選択する機能と、(ii)選択された生殖系列細胞がその遺伝子(セット)を配偶子を介して次世代へ遺伝する機能との、2機能への分業が、『個体内の下位個体(=体細胞)の行動による選択』という能動選択を創出することが見逃されてきた。即ち、体細胞=選択屋(gene-selector)、生殖系列細胞=遺伝屋としての本質的分業が見逃され、遺伝屋でない体細胞が遺伝に直接関わらないことをもって、用不用説の意味する「体細胞の選択屋としての行動(=器官の使用)の遺伝と進化に及ぼす分業的役割」を否定できたかのごとき錯覚が20世紀進化遺伝学を支配した。能動進化は更に次の(3)-(6)で支持される。(3)生物が(自己)学習 neuralnet 機械=自己改良型認知機械であることが強く示唆された(Ohnishi et al., '99, '00)。(4)生物記号系(=生物社会記号文化)の社会機械(=上位個体)形成機能が示された(Ohnishi et al., '00, '01)。(5) haploid 単細胞生物,diploid 単細胞生物,多細胞生物,ミツバチ超生物(=eusociety), (同)種社会、生態系等の各階層の個体が認知的学習機械として夫々の適応度をもち得て、選択が環境による場合もその環境が上位個体である場合が多く、上位個体によって階層的に自然選択され、それは「上位個体にとっての自己創成進化」を齎す(例:シカの角の形態が種社会(=上位個体)の儀式的行動文化により定向選択される)。(5) 単細胞真核生物における細胞膜隣接空間のER腔等への囲い込み、胞胎型動物の陷入や神経管形成による隣接空間の体内への囲い込み、隣接生物の家畜化・栽培化(mitochondria,葉緑体,アリ社会のキノコ栽培や奴隸性,有用腸内細菌 etc.)による取り込み、蓑虫の蓑形成、動物の道具使用、等は、生物による隣接環境(情報)の内在化・自己化現象であり、認知的能動的行動の結果である。(6) 隣接環境情報の自己情報化が、環境情報依存型から自己情報依存型(=能動型)への変換を齎し、環境による受身的選択が自己による能動選択へ変換する。特に neuralnet 学習機械が上位個体や環境からの教師情報を採用している時は、隣接環境情報の内在化は内在教師情報による自己改良型の「自己創成的能動進化機械」を創る。

16 ソケ語(中米)、アイヌ語およびオーストロネシア語族の系統関係：子韻対応法則の確立と Swadesh の基礎 100 語彙の進化様式

Phylogenetic relationship among the Zoque (Mexico), the Ainu, and Austronesian language family : Sound-corresponding rules and the mode of evolution of Swadesh' basic 100 words 大西耕二 (新潟大・理) : [Koji Ohnishi, Fac.Sci., Niigata Univ., Niigata, Japan; ohnishi@sc.niigata-u.ac.jp]

Ainu 語(=AI)は Austronesia 語族(AN)由来(村山'95; Ohnishi '99)。AI, ソケ語(Zoque = Zq ; 中米; Mixe-Zoque 語族(=MxZq)), AN の間の子韻対応法則の発見と系統の推定を試みた。

[方法] AI と Swadesh('55)の Zq の基礎 100 語彙に類似性が見えたので Wichman ('95)の MxZq 祖語も参照し Zq の基礎 113 語彙を AI 語彙 (田村, Bachelor, 服部)や AN 80 言語の基礎(ca.700)語彙(Tryon.'95)と比較し、Zq 語彙の最酷似語彙(most similar cognate, MSC)の AI, AN での分布を解析。AN 祖語(pAN)や p-Malayo-Polynesian (pMP), p-Phillipines (pPHIL), p-Oceanic(pOC)とも比較(pX = proto-X)。[結果] (1) Zq 基礎 113 語彙中 25 で MSC が AI に見られ、その内(AI のみ, AI & one AN-Language, AI & 2 ANL, AI & 3 ANL)に見られたのは (13, 6, 3, 3)。対応語(cognate)が AI&AN 両方にあったのは 12/113, AN のみは 65 で、計 77 (68%)に AN 対応語が見られた。AN にも AI にも対応語の見えないのは 10 item. (2) これらから Zq と pAN (or pMP)との (語頭)子韻対応法則をほぼ全ての子韻に関し発見し、Zq と AI の AN 由来は明白。Zq との最酷似 score は AI が特に高く Sundic, Buang, PHIL 等が次いで高い。(3) 原日本・琉球語(pJR), p-Paiwan (pPW), p-Oceanic (pOC) も含めると、(pAN, Zq, AI ; pJR; (pPW,pMP ;pOC) : others) の (語頭)子韻対応は [d., l., k., s. は retroflex ; ' = glottal stop] 、(*p-, p-, p-; *p- ; (*p-, *p-)), (*b-, p-, h- ; *b- ; (*β-, *b-)), (*m-, m-, m- ; *m- ; (*m-, *m ; *m-)), (*w-, w-, *w- ; *w- ; (*β-, *w- ; *w-)), (*n-, n-, n- ; *n- ; (*n-, *n- ; *n-)), (*t-, t-, t- ; t- ; (*t-, *t- ; *t-)), (*C, c, t- ; t ; (c, t ; *t-)), (*s (= t'-), s- s- ; s(h)-, (*t-, *s- ; *s-)), (*S-, s-, s- ; s- ; (*s-, *s- ~ *s- ; *○-)), (*si- (= t'i-), cu-, ? ; tsV- ; (*tu-, *su- ;)), (*d-/*D-, c-, s- ; (*s- ? , ? ;)), (*k-, k-, k- ; k- ; (*k-, *k-)), (*q-, h-, ' ; *' ; (*k-, *q- ; *q-)) : [pPHIL] *h-, [pEskimo] [Hopi] *q-, [pTungus] *' -, (*h-, h-, *h- ; *' - ; (*○- , *' - ; *○-)), (*r- (= *l.-) , ' - , r- ; *○- ~ *' - ? ; (*r- , *(l.)- ; *r- ?)), (*l- , ' - , r- ; ? ; (*l- , *l- ; l-)), (y-, y-, y- ; (*y-, *y- ; *y)) であり、Zq は MP 由来で Western MP-like。特に[Zq] n- < *(a)N-t- < *maN-t ~ *mang-t- ([Zq] niy “name”, [AI] nuye “to write”, [pJR] *nu:r- “to paint” < *mang-tulis ; [pAN] *tulis /[Javanese] nulis (< *(a)N-tulis) / [Da'a] man-tulis / [Minangkabau] manulis “to write”)では Sundic との親近性が伺える。更に[p-Mixe] -n- < [pAN] *-ng-, [Zq] -ng < *-ng ; [Zq] c- < [pMP] *c- (= *k') [pMxZq] *ci:nu “honey”, [Atayal] t-in-inuk. “beehive”, [Tahiti] hinu “beewax” < *sinu < *cinu ; [Zq] wi- < *pi- ~ *b- ; wa- < *uRa- ([Zq] waci “root” < uRaci < [pAN] uRat “sinew, root”)を得た。また [pAN] *d-/*D-, d₁-, d₂, d₃- に対し、[Zq] t- < *-nD- ~ *-d₂- < [pBantu] *-nd- ([pMX] *hutuk “live (adj.)” < [pAN] *qu(n)Dip, *qud₂ip “to live” < [pBantu] *kundu ~ *gundu “to live” ; t- < [pAN] *tT- ; c- < d-/D- ([pMxZq] *ci:w “to bathe” < [pAN] *diRus (Dyen) ~ *ZiRus ?/[pHN] *Di:Rus (Zorc) / [Yami] z.ios. / [Ngada] zio “to bathe”), c- < *d₂ ~ *d₃- ([Zq] ciks “small” < [pAN] *Dikiq (Lopez), dikiq (Zorc) “small”, [Paiwan] d.ikic “short”, [Jp] dziki “soon”)。[結論] Zq は Sundic に近縁で AI ともかなり近縁。基礎語彙進化は意味や語要素組み合せの変換により DNA-genome 記号系進化様式と酷似する。

シンポジウム 1

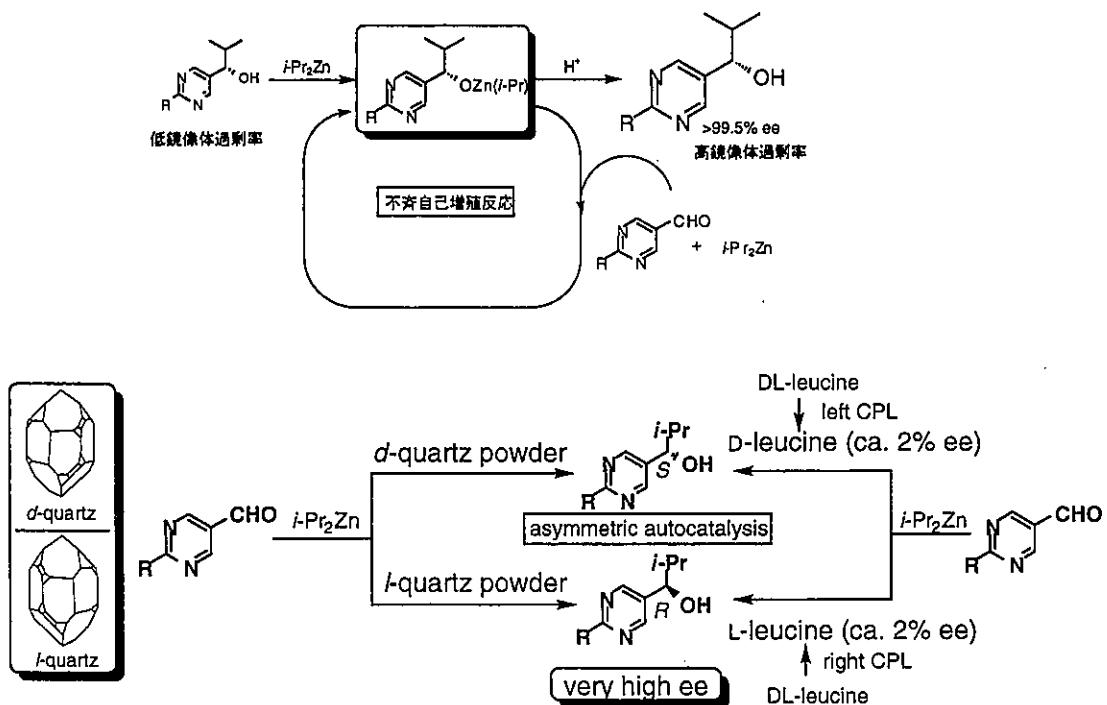
S 1 不斉自己触媒反応と生体関連化合物のホモキラリティー

Asymmetric Autocatalysis and Homochirality of Biomolecules

糸合 憲三 (東京理科大学理学部) (E-mail: ksoai@ch.kagu.sut.ac.jp)
Kenso Soai (Department of Applied Chemistry, Science University of Tokyo)

[緒言] 生体関連化合物の多くは、可能な2つの鏡像異性体のうち一方のみに大きく偏って存在することが知られている。円偏光、水晶等、不斎の起源として提唱されている要因により有機化合物に誘起される不斎(鏡像体過剰率)は極めて微小である。極微小不斎からいかに一方の鏡像異性体のみに至ったのか、その過程の解明が長年にわたる問題とされている。我々は、生成物が自己を合成する触媒として作用し、鏡像体過剰率が著しく向上する「不斎自己触媒反応」を創製し、さらに低鏡像体過剰率の有機化合物または水晶等の不斎無機結晶存在下で高い鏡像体過剰率の有機化合物が生成するシステムの開発を行い、不斎の起源により生じる極微小不斎からほぼ一方のみの鏡像異性体が生成する不斎自己増殖反応を実現する事に成功した。

[実験、結果と考察] 極微小不斎(約0.0005% ee)のピリミジルアルカノールを不斎自己触媒として用い、鏡像体過剰率が>99.5% eeへ向上する不斎自己増殖反応を見出した。



さらに、円偏光による不斎光分解で得られるロイシン (ca. 2% ee) および不斎無機結晶である水晶を不斎開始剤として用いると、対応する絶対配置のピリミジルアルカノールが高い鏡像体過剰率で生成した。以上のように、極微小不斎化合物が不斎自己増殖しながらほぼ一方の鏡像体に至る不斎自己触媒反応の創製と、不斎の起源としての要因を初めて高鏡像体過剰率の不斎化合物に関連付けることに成功した。

S2

古細菌に存在する D-アミノ酸と D-アミノ酸脱水素酵素
D-Amino acids and D-amino acid dehydrogenase in Archaea

長田 洋子（日本大学理理工学部物質応用化学科）

Yoko Nagata (Department of Applied Chemistry and Materials, Faculty of
Science and Technology, Nihon University)

演者は生物のホモキラリティーが進化のどの時点で成立したのかについて興味を持ち、系統樹において互いに異なった位置にあるいくつかの生物について D-アミノ酸含有量を調べてきた。その結果、D-アミノ酸、特に D-アラニン・D-グルタミン酸は真正細菌に高濃度に存在するが、多細胞生物（真核生物）である高等動物では特定の器官または組織を除いてほとんど検出されないことが示された。そこで生物界の残るもうひとつのグループである古細菌についても測定した。

メタン産生菌である *Methanosaerina barkeri* における D-アミノ酸濃度は低かったが、高度好塩菌 *Halobacterium salinarium*・超好熱性の *Pyrobaculum islandicum* では D-セリンと D-アスパラギン酸の濃度が他の D-アミノ酸より高く検出された。この結果は高等動物の特定の器官・組織においても高濃度の D-セリンと D-アスパラギン酸の存在が知られていることを考え合わせると興味深い。

演者らは *Pyrobaculum islandicum* に D-アミノ酸の存在することを確認する目的で、D-アミノ酸を基質とする酵素の存在を検索した。その結果、嫌気性条件下ではたちく（この微生物は 95°C、嫌気的に培養されている）脱水素酵素が発見された。菌体を破碎すると一部分は可溶性画分に回収され、残りも低濃度の界面活性剤で可溶化されることから膜構造にゆるく結合した状態で存在すると考えられる。この酵素は D-アラニン、D-バリン、D-フェニルアラニン、D-プロリン、D-セリン、D-スレオニン、D-アスパラギン酸、D-グルタミン酸などを基質として相当する 2-オキソ酸に分解するが、L-リシン、グリシン、L-セリン、L-アラニン、L-バリンには作用しない。補酵素は FAD である可能性があるが未確認である。以上の性質は大腸菌について報告されている D-アミノ酸脱水素酵素と類似している。なお真核生物においてはこの酵素の存在は知られていない。現在この酵素の精製を進めているが、界面活性剤 SDS 非存在下での電気泳動パターンでバンドが 2 本にまで精製されたサンプルは、D-アミノ酸脱水素酵素活性を有し、その吸収曲線は b 型シトクロムであることを示した。D-アミノ酸脱水素酵素活性とシトクロムが同一のタンパク質に属するのかどうか検討中である。

S3

哺乳類体内の D 型アスパラギン酸
D-Aspartate in the mammalian body
本間 浩 (北里大学・薬学部)

Hiroshi HOMMA (Kitasato Univ. Sch. Pharmaceut. Sci)

従来哺乳類体内に存在するアミノ酸は L 型のみであると考えられてきたが、近年の光学分割技術の進歩によって、ヒトを含めた哺乳類体内に高濃度の D 型アミノ酸が存在することが明らかになってきた。なかでも D-アスパラギン酸 (D-Asp) は、主に内分泌器官や神経内分泌器官に存在している。ラットの松果体や精巣では D-Asp は全 Asp の約 30~40%にも達する。この D-Asp について、我々はこれまでに組織内の局在性、生合成、分泌、生理活性などについて解析を続けてきたが、得られた結果は D-Asp が哺乳類体内で新規な伝達物質として機能していることを示唆している。

哺乳類由来の培養細胞を用いた解析からは、D-Asp が哺乳類細胞で生合成されることが証明された。しかし、その合成経路はまだはつきりしていない。細胞内では、細胞質の顆粒状構造に存在しており、細胞外 Ca^{2+} イオンに依存して分泌される。細胞はまた、D-Asp を効率よく取り込む輸送体を持っている。

D-Asp に対する抗体を調製して免疫組織染色を行うと、特異的な局在性が明らかになった。例えば、松果体ではメラトニンを合成する実質細胞に局在しており、下垂体前葉ではプロラクチン産生細胞に、精巣では成熟が進んだ後期精子細胞に局在している。成長過程で局在性が変化する組織も認められた。

D-Asp は、これらの組織で様々な生理活性を有することが示された。松果体実質細胞の初代培養系では、メラトニンの分泌が抑制される。下垂体由来のプロラクチン産生性の培養細胞では、D-Asp が合成され、それによってプロラクチン分泌が促進される。精巣では Leydig 細胞の初代培養系で、男性ホルモンであるテストステロンの合成・分泌が促進される。この促進作用は、ステロイド合成に必須であるタンパク質 (Steroidogenic Acute Regulatory protein) の遺伝子発現の亢進を介している。したがって、精巣内では精子細胞の D-Asp がパラクリン因子として Leydig 細胞のテストステロン合成を調節していると考えられる。

S4

D-アミノ酸酸化酵素の生理的機能は何か?
What is the physiological function of D-amino-acid oxidase?

金野柳一（獨協医大微生物）

Ryuichi Konno (Department of Microbiology, Dokkyo University
School of Medicine)

D-アミノ酸酸化酵素は自然界に存在するL-アミノ酸の光学異性体であるD型のアミノ酸を選択的に酸化し、オキソ酸、過酸化水素、アンモニアを生成する酵素である。この酵素は種々の生物に存在し、高等動物では主に腎臓、肝臓、脳に存在している。この酵素は1935年頃、クレブス回路に名を残すKrebsによって発見された。しかしながら、この酵素の基質となるD-アミノ酸は高等動物にはほとんど存在しないと言われてきたので、この酵素の生理的役割は長い間、不明であった。私たちは高等動物がなぜこのような不思議な酵素を持っているかに興味をもって研究を行ってきた。

酵素の生理的役割を解明するにはミュータントを用いる方法が有効と考え、D-アミノ酸酸化酵素に関する変異体をスクリーニングする方法を考案し、マウスにおいて酵素活性を欠損したミュータントを分離し、その系統を樹立した。交雑実験とFISH法によりマウスのD-アミノ酸酸化酵素をコードする遺伝子を第5染色体上にマップした。また交雑実験により腎臓と脳に存在する酵素は一つの遺伝子によりコードされていること、酵素活性に遺伝子量効果があることを明らかにした。このD-アミノ酸酸化酵素欠損マウスではD-アミノ酸酸化酵素遺伝子に1塩基の置換があり、181番目のグリシン残基がアルギニンに置換されたため酵素活性が無くなつたことがわかった。

D-アミノ酸酸化酵素欠損マウスと正常マウスを用いた栄養学的実験から、D-アミノ酸酸化酵素は生体におけるD-アミノ酸の代謝に必要不可欠の酵素であることがわかった。

D-アミノ酸酸化酵素欠損マウスの尿には多量のアミノ酸が存在していた。多量に存在するメチオニンはほとんどがD体で、それはマウスの飼料に添加されているDL-メチオニン由来であった。アラニンもほとんどがD体で、それは腸内に存在する細菌の細胞壁由来であることがわかった。セリンも大部分がD体で、その一部は生体内で合成されているものと考えられた。その間、内外の研究者により高等動物の脳内には多量のD-セリンが存在し、神経伝達の調節に関係しているという説が提唱された。調べてみると、D-アミノ酸酸化酵素欠損マウスは慢性疼痛刺激に強く反応し、NMDA受容体を介する反応が強いことがわかった。これはD-アミノ酸酸化酵素欠損によりD-セリンの濃度が高くなつたために神経伝達が高まつたためと考えられる。

これらの研究により、D-アミノ酸酸化酵素遺伝子や遺伝の機構が明らかになるとともに、D-アミノ酸酸化酵素の生理的役割の一つは外因性と内因性のD-アミノ酸を代謝することにあることが明らかになった。中枢神経系ではその代謝を介して神経伝達の調節をしている可能性が示唆されている。

S5

水生無脊椎動物における遊離 D-アラニンの生理機能
Physiological functions of free D-alanine in aquatic invertebrates

阿部 宏喜 (東京大学大学院農学生命科学研究科)

Hiroki Abe (Graduate School of Agricultural and Life Sciences,
The University of Tokyo)

細菌以外には存在しないと考えられていた遊離 D-アミノ酸が、近年多くの無脊椎動物組織に検出されている。特に、D-アラニン(Ala)は甲殻類および数種二枚貝に多量に存在し(3~50 μmol/g), 全 Ala に占める D-Ala の割合も 30~85%に達する。淡水から 75%海水までの海水順応過程でアメリカザリガニ *Procambarus clarkii* は L-グルタミン、グリシン(Gly), L-プロリンと共に筋肉中の D-, L-Ala をそれぞれ 6.8 および 4.5 倍に増加させ、D-Ala の割合も 38 から 48%に上昇する。クルマエビ *Penaeus japonicus* およびチョウセンハマグリ *Meretrix lamarcki* でも 50 から 150%海水順応で Gly と D-, L-Ala を多量に蓄積する。このような結果から、D-Ala はこれら無脊椎動物の細胞内等浸透調節に利用される最も有効なオスモライトであることが明らかになった。

強力な浸透調節動物であるモクズガニ *Eriocheir japonicus* は河川における成熟過程で無機イオンと D-, L-Ala のみを細胞内に蓄積して産卵降河回遊に備え、回遊中の河口域でさらにこれらを増加させ、海に降ると D-, L-Ala 以外に、無機イオンに代えて Gly 含量を大きく増加させて細胞内浸透圧を高めることができることが判明した。

一方、50 および 75%海水に順応したアメリカザリガニを無酸素状態に 12 時間保つと、乳酸以外に D-, L-Ala を筋肉および肝臓に蓄積し、D-, L-Ala は嫌気代謝の最終産物の一つであることが示唆された。このことはハマグリでも確認されている。このように、D-Ala は水生無脊椎動物において多彩な生理機能を果たしていることが予測される。

これら無脊椎動物組織には D-, L-Ala 間の相互変換を触媒する Ala ラセマーゼ [EC 5.1.1.1] が存在し、ザリガニ筋肉、ウシエビ筋肉および肝臓およびヤマトシジミ外套筋から単離されている。ウシエビ筋肉の Ala ラセマーゼは分子質量が 90kDa の二量体で、D-, L-Ala に特異的であるが、Km 値は両方向の反応に対して 160mM 以上と異常に高い値を示す。細菌類の酵素と同様にピリドキサール 5'-リン酸を補酵素とするが、結合様式等が異なることが予測された。ウシエビ筋肉の精製酵素を断片化し、幾つかのペプチド鎖のアミノ酸配列を細菌のものと比較すると、いずれも 31~45% 程度の低い相同性であった。このような Ala ラセマーゼの細菌から無脊椎動物に至る分子進化過程には多大な興味がもたられるところである。

一 般 講 演

17

カオリナイト微粒子へのアミノ酸光学異性体の吸着

Adsorption of optical isomers of amino acids

by fine particles of kaolinite

橋爪秀夫 (物質・材料研究機構 物質研究所)

Hideo Hashizume (AML, NIMS)

はじめに：粘土鉱物の一種カオリナイトには結晶構造の乱れがあり、特にエッジ部にはキラルな場の存在が示唆されている。エッジ部の光学異性体分離の可能性を調べるためにカオリナイトを $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下と以上の粒子に分け、カオリナイト微粒子に 10 種類の DL-アミノ酸の吸着を行った。またそれらのアミノ酸の中で L 体が選択的に吸着される可能性の高かった Pro について D-, L-, DL-Pro の吸着等温線を作成し、選択的吸着の可能性を調べたので報告する。

実験：天然のカオリナイトはアメリカジョージア産とニュージーランド産を用いた。これらのカオリナイトを水に分散し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を水ひすることにより、カオリナイトを粗粒子と微粒子に分けた。水ひ後のカオリナイトを 10% 過酸化水素水に加え、100°Cで処理し、天然有機物の除去を行った。またアルミニウム酸塩ゲルを 100MPa, 300°Cで 3 日間処理しカオリナイトを合成した。合成カオリナイトも天然物と同様に水ひを行い、粗粒子と微粒子に分けた。吸着実験について、用いた DL-アミノ酸は Tyr, Leu, Ile, Ser, Val, Pro, Met, Thr, His, Glu の 10 種類である。5mmol/l (Tyr のみ 1mmol/l) のアミノ酸 7ml と天然の微粒子カオリナイト 150mg を 15ml の試料瓶に加え 3 日間攪拌した。その後に遠心分離により固液を分離し、上澄み液と出発溶液を HPLC(溶離液: 1mM 酢酸銅, 2mM N,N-Dimethyl-L-phenylalanine, pH4.5. カラム: LiChroCART 250-4 LiChrosorb RP-18) で分析した。D-, L-, DL-Pro の吸着について、それぞれ 1~10mmol/l の溶液を用意し、15ml の試料瓶に溶液 7ml と微粒子または粗粒子、分離前のカオリナイトを 150mg 加え 60~100 時間攪拌し、その後 pH を測定し、遠心分離により固液を分離した。上澄み液と出発溶液を TOC、HPLC により分析し、吸着量を求めた。

結果と考察：微粒子カオリナイトによる 10 種類のアミノ酸光学異性体分離を調べた結果、L-Pro はジョージア産カオリナイトに非常に良く吸着した。また His や Glu はカオリナイトに良く吸着した。しかし D, L 体の選択性は顕著には見られなかった。他のアミノ酸は殆どカオリナイトに吸着しなかった。次にジョージア産カオリナイト微粒子に対する D-, L-, DL-Pro の吸着では D 体は殆ど吸着しないのに対して、L 体は平衡濃度 6mmol/l まで最大約 0.2mmol/g 吸着するが、平衡濃度が 6mmol/l 以上では吸着量は減少した。ニュージーランド産や合成カオリナイト微粒子では D-, L-, DL-Pro は殆ど吸着せず、またジョージア産のような L-Pro 選択性は見られなかった。ジョージア産カオリナイトの L-Pro 選択性について、このカオリナイトを透過型電子顕微鏡で表面を調べたところ、カオリナイト表面にはあまり見られない凹みが観察された。この凹部が L-Pro 選択性に関係していると考えている。酸またはアルカリにより鉱物が溶解する場合にこのような凹部ができることが知られており、実験的に凹部をカオリナイト表面に作り同様の結果を得るか現在検討中である。

18

円偏光紫外線照射によるアミノ酸固体の不斉分解の検出

The Detection of Asymmetric Photodecomposition on Amino Acid
in Solid State Irradiated with Circular Polarized VUV Light

児玉洋子・田中真人¹・古結俊行・中川和道¹・山田亨²・小貫英雄²

(神戸大総合人間科学・神戸大自然科学¹・産業技術総合研究所²)

Yoko Kodama, Masahito Tanaka¹, Toshiyuki Koketsu, Kazumichi Nakagawa¹, Toru Yamada², Hideo Onuki²

(Graduated school of Cultural Studies and Human Sci., Kobe Univ., Graduated school of Sci. and Tec..

Kobe Univ.², National Institute of Advanced Industrial Science and Technology³)

アミノ酸など生体関連物質のホモキラリティーの起源解明は重要な課題の一つである。その候補として円偏光紫外線仮説があり、これまで水相での実験は行われ、成功を収められてきた^[1]。しかし、隕石から検出されるアミノ酸の場合には固相での不斉反応が起きるかが焦点となる。我々は円偏光アンジュレータを用いて、固体アミノ酸の不斉反応の検証実験を行った。

サンプルには DL-ロイシンを選択し、真空蒸着法により膜厚約 130 nm の蒸着膜を作成した。光源には産業技術総合研究所の電子蓄積リング NIJL-II に挿入された偏光可変アンジュレーター^[2]からの左右円偏光、直線偏光を用いた。照射波長はカルボキシル基の $\pi-\pi^*$ 遷移を励起する 170 nm とし、照射によりサンプルを約 60~80 % 分解させた。照射サンプルの円二色性(CD)、線二色性(LD)スペクトルを円二色性分散計(JASCO J720-WI)を用いて 180 < λ < 200 nm の範囲で測定した。このとき、光に対して垂直な平面内でサンプルを回転させ、CD サンプル回転角度依存性を測定した。

左円偏光(LCPL)照射サンプル(10^{17} photons 照射)の CD スペクトルの一例を Fig.1(a) に示す。図中の数字はサンプルの回転角を示す。照射後のサンプル全てで CD シグナル角度依存性を持つこと、特に直線偏光(LPL)照射サンプルにおいて強い角度依存性を持つことがわかった。また、未照射サンプル、非偏光紫外線照射サンプルでは顕著な角度依存性は検出されなかった。

偏光変調法により測定された CD シグナル強度は次式に従うことが Shindo ら^[4]によって報告されている。

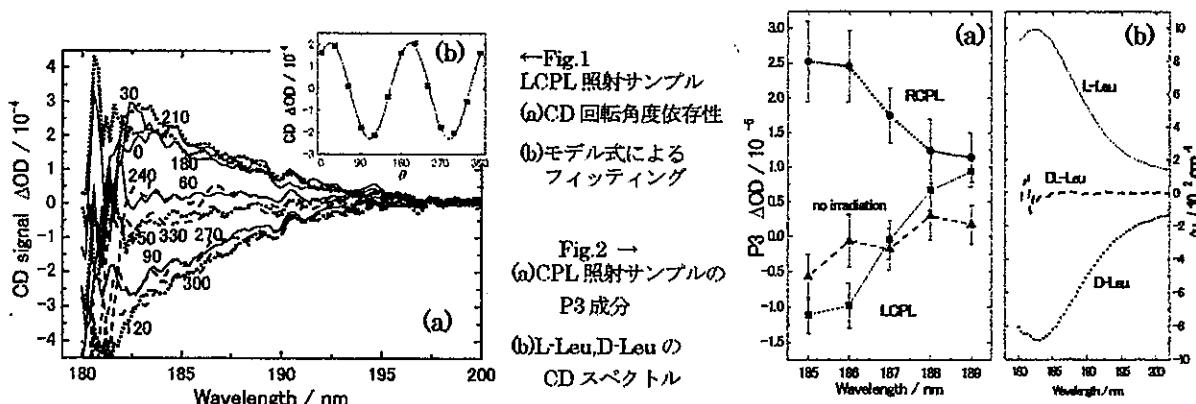
$$CD_s(\theta) = G_0 \{ CD + 1/2(LD'LB - LDLB') + (LD'\sin 2\theta - LD\cos 2\theta)\sin \alpha \} \quad \cdots (1)$$

ここで LD は線二色性、LB は線復屈折、 θ はサンプルの回転角度を示す。Fig.1(a)のスペクトルの 185 nm における CD シグナル強度を縦軸に、サンプルの回転角度を横軸にプロットし、モデル式($CD_s(\theta) = P1\sin 2\theta + P2\cos 2\theta + P3$)によりフィッティングした結果を Fig.1(b) に示す。図より式(1)は我々の結果を非常によく再現し、照射により LD が生じたことがわかった。

左右円偏光照射サンプル(10^{17} photons)の CD シグナルを同様にモデル式にフィッティングさせ、CD を反映する成分($P3 = CD + 1/2(LD'LB - LDLB')$)を取り出して比較した結果を Fig.2(a) に示す。左円偏光照射では D-Leu 型、右円偏光照射では L-Leu 型となった。これは円偏光による不斉分解を固体アミノ酸で初めて検出した可能性が高いことを意味する。

文献: [1] J.J.Flores et al., J.Am.Chem.Soc.99(1977)3622 [2] H.Nishino et al., Org.Lett., 3, 6(2001)921

[3] 小貫英雄. 分光研究, 42, 5(1993)325 [4] Y.Shindo et al., Biopolymers, 30(1990)405



19

アミノ酸とペプチドの立体特異的縮合反応について Stereo-specific Condensation Reactions of Amino Acids and Peptides

胸組虎胤（小山工業高等専門学校）

Toratane Munegumi (Oyama National College of Technology)

生命体を構成するタンパク質がL型と言う片手構造で構成されるようになった化学進化的道筋はまだ十分には明らかにされていない。このホモキラリティーの問題について多くの研究がなされてきたが、そのほとんどはアミノ酸に代表される光学活性なモノマー、あるいはポリペプチドのようなポリマーの生成や反応に関するものであった。アミノ酸がポリペプチドになる中間段階のオリゴペプチドに関する研究はあまりなされていない。しかし、オリゴペプチドはジアステレオマー間の水溶性、疎水性の違いがあるなど、ホモキラリティーの濃縮には重要な役割を果たした可能性が考えられる。

前回（第26回）の学術講演会において、オリゴペプチドからのホモキラリティーの濃縮に関して、アラニンのジペプチドの分子内縮合反応と鎖状ペプチドの縮合反応において、原料物質 (L-Ala-L-Ala-OMe) から生成物 (Cyclo(L-Ala-L-Ala), および(L-Ala)₄-OMe) 生成する前に、2種類のジアステレオマー中間体が生成する可能性について指摘した。D-Ala-L-Ala-OMeを原料とする場合にも同様に2種類のジアステレオマーが可能と考えられる。

量子化学計算ソフトCAcheを用いた計算の結果、L-Ala-L-Ala-OMeから生成する中間体の方が、D-Ala-L-Ala-OMeから生成する中間体よりも安定（約5Kcal/mol）であることが明かとなった。これは、L-Ala-L-Ala-OMeの環化生成物の方が、D-Ala-L-Ala-OMeからの環化生成物よりも収率が高いという実験結果と一致した。しかし、中間体を生じる遷移状態について考察がなされていなかった。今回、上記の反応の解析を詳しく行い、遷移状態の構造について考察した。その結果、遷移状態の生成熱は両者の反応とも-82Kcal/molでほとんど差がないことが明かとなつた。これ以外にも、鎖状ペプチドの反応について発表する。

27-25 億年前堆積岩中の窒素同位体比と当時の海洋における窒素サイクル

20

Nitrogen isotope variations in the 2.7-2.5 Ga sedimentary rocks
with relevance to their marine nitrogen cycles

奈良岡 浩 (東京都立大学理学部)

Hiroshi Naraoka (Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University)

【はじめに】 地球史における大気中の O_2 濃度増加などの地球表層環境の進化は生物進化と密接に結びついている。無機元素の地球化学からは大気中 O_2 の大きな蓄積は約 22 億年前というのが現在の通説であるが⁽¹⁾、化石および有機炭素の同位体研究からは約 35 億年前からずっと O_2 発生型光合成生物が活発に活動していたと考えられている。また、27 億年前堆積岩から真核生物バイオマーカー (ステラン) の存在が報告され⁽²⁾、当時の海洋がすでに酸化的であった可能性も示す。一方で堆積岩有機物 (ケロジエン) の窒素同位体比から当時の海洋が NH_4^+ , N_2 に富んだ還元的環境であったという報告もなされている⁽³⁾。本研究では約 27-25 億年前の非常に変成度の低い有機質頁岩ボーリングコア試料 2 本 (西オーストラリア・ハマースレイ地域 Jeerinah と Mount McRae Shale Formation) の窒素同位体組成を詳細に検討し、当時の海洋での生物活動・窒素サイクルを考察する。

【結果と考察】 全窒素同位体比 ($\delta^{15}N$) は約 27 億年前 Jeerinah Fm. では+0 から+10‰ (vs. AIR)、約 25 億年前 Mount McRae Shale Fm. では+1 から+6‰ すべて正の値をとった。これら $\delta^{15}N$ 値の範囲は現在の海洋堆積物の範囲と同じである。有機物窒素は続成作用の過程で NH_4^+ イオンとなり、岩石中の K^+ を置換して存在する。低い変成度ではその同位体比は変化しない⁽⁴⁾ことから、これらの $\delta^{15}N$ 値は当時の海洋における窒素サイクルが現在と同じように酸化的である NO_3^- を基本としていることを示唆している。

Beamont & Robert⁽³⁾によって還元的環境の証拠として報告された-6‰までの負の値は今回の試料の全窒素同位体比には見い出されなかった。しかし、試料を HCl/HF 処理を行い、不溶性ケロジエンを精製して窒素同位体比を測定したところ、いずれの試料においても全窒素同位体比より数‰軽く、負の値をとる場合もあった。酸処理したケロジエンの窒素が全窒素よりも同位体的に軽いことは現世および頭生代堆積物試料でも見られた。試料の形態によって同位体組成が異なることを考慮に入れなければならない。

- 【Refs.】 (1) Holland, In *Early Life on Earth* (ed. Bengston) p. 220, Columbia Univ. Press (1994).
(2) Brocks et al. *Science* **285**, 1033 (1999). (3) Beamont & Robert, *Precamb. Res.* **96**, 63 (1999).
(4) Boyd, *Chem. Geol.* **176**, 1 (2001).

21

中程度の分子量を持つ生体構成物質（オリゴペプチドと蛋白質の中間及びオリゴ糖と高分子多糖の中間）の性質

Properties of Middle-Sized Biomolecules

平岡 厚, 横尾広光（杏林大学保健学部）

Atsushi Hiraoka and Hiromitsu Yokoo (Kyorin University School of Health Sciences, Hachioji, Tokyo 192-8508, Japan)

我々は、地球上の生物を構成する物質の分子量(MW)と分子種数の間に双峰性の関係があること、すなわち低分子（糖、アミノ酸、他）及び高分子（蛋白質、核酸、多糖類等）と比較してその中間の分子量（ 10^3 台）を持つものの数が非常に少ないことを、生化学データブック（東京化学同人）に記載されているアミノ酸、蛋白質系列及び糖系列の全生体物質を分子量別に数えて確認した。この現象の原因は、それら中分子量生体物質の立体構造の成立条件にあると予想されるので、電気泳動における移動度を指標にしてその検出を目指した。

分析系には、内径 $75\mu\text{m}$ 、全長 57cm（注入口から検出器まで 50cm）の溶融石英のキャピラリーを装着した Beckman PACE2000 型を用い、buffer 系 I (20mM ホウ酸 buffer, pH 8.0) 及び II (20mM CAPS buffer, pH 10.0) の各々で、温度を 25°C から 40°C に変化させながら、MW が 10^2 台から 10^6 台までの多数のアミノ酸、ペプチド、蛋白質及び重合度 (n) が各々 1,2,6 (MW 1,400), 19(5,000), 30(8,000), 150(40,000), 1900(500,000), 6000(1,400,000) の大小硫酸化糖の水溶液を陽極側より注入し 20kV で分析した。これらの塩基性条件下では、いずれの試料物質も anion として陽極側に引きつけられるが、その力を上回る電気浸透流に押されて検出器 (214nm の吸収による) のある陰極に向かうことになる。試料物質のピーク及び試料溶液に 5% (v/v) になるよう添加したエタノール（電気浸透流測定用中性物質）のシグナルの検出時間より、各試料物質の各条件における実効移動度を求めた。両 buffer 系において、アミノ酸、小ペプチド及び蛋白質の多くは、温度が上昇すると実効移動度が低下したが、Substance P (MW 1,348), β -Endorphine (MW 3,466), Insulin-like Human Growth Factor (MW 7,000 余) 等の中分子ペプチドは、温度の上昇と共に実効移動度が増加した。又、n=1 及び n=2 の硫酸化糖の実効移動度は、温度が上昇すると buffer 系 I では顕著に低下、II では顕著に増加したが、n の平均値が 6 から 19 へ、さらに 30 へと増加するにつれてそれらの傾向が鈍り、150 以上では、温度上昇と共に、実効移動度が buffer 系 I では増加、II では減少した。実効移動度の値及び各温度における溶媒の粘性率等から、各試料物質のストークス半径を推算し、中分子量生体物質の特異な挙動を明らかにする。

生体分子におけるキラリティーの起原に関する考察

Consideration on Chirality of Biomolecules

○ 池原 健二 (奈良女大・理・化学)

Kenji Ikebara (Dept. Chem., Fac. Sci., Nara Women's Univ.)

序論： 酵素を構成するアミノ酸や核酸を構成する糖など生命活動にとって重要な多くの生体分子がキラリティーを持つことは良く知られた事実である。しかし、なぜ、どのような経過を経て、それらの生体分子がキラリティーを持つにいたったかについてはほとんど分かっていない。それに対して、我々はこれまでに遺伝子の起原 (GC-NSF(a)仮説 (1)) から考察を始め、遺伝暗号の起原 (GC-SNS 原始遺伝暗号仮説 (2, 3))、生命の起原 ([GADV]-タンパク質ワールド仮説 (2, 4, 5)) に関する独自の考えを提案している。今回は、我々のような考えが正しいのかどうかを探る目的で、アミノ酸や糖などの生体分子がキラリティーを持つに至った過程についても我々の提唱する仮説に基づいて矛盾無く説明できるかを考えてみることとした。

考察： (1) アミノ酸と糖のキラリティー出現に至る過程に関する考察

生体内に存在するアミノ酸のキラリティーは、L 体であり、糖のキラリティーは D 体である。しかし、どちらのキラリティーが先に出現したかについてはほとんど分かっていない。しかし、我々はアミノ酸のキラリティーが先に出現したはずであると考えている。その根拠は、触媒機能をほとんど持たない糖のキラリティーを基礎にアミノ酸のキラリティーが生み出されたと考えるのが困難であるのに対して、触媒機能の高いタンパク質を構成するアミノ酸にキラリティーが出現し、そのキラルな場を利用することによってグリセルアルデヒドを始めとする糖のキラリティーが出現したと考える方がより合理的であるからである。

(2) [GADV]-タンパク質ワールドの形成過程に関する考察

次に、アミノ酸のキラリティーを基に、[GADV]-タンパク質ワールドが形成され、生命の起原に至った過程を合理的に説明できるかどうかを考察した。その過程は次のように説明することが可能であろう。まず最初に、円偏光の作用を受けるか再結晶過程で偶然生じた過剰な 4 種の L-アミノ酸からなる[GADV]を基礎に、蒸発乾涸などの過程を経て[GADV]-ペプチドや[GADV]-タンパク質が生成したこと。その過程で、さらに L-アミノ酸への過剰度が増大し、最終的には L-アミノ酸のみからなる[GADV]-タンパク質が形成されたと考えられる。次に、これらの[GADV]-ペプチドや[GADV]-タンパク質の触媒機能を利用し、グリセルアルデヒドやグルコース、リボースなどの糖にキラリティーが生み出されたのであろう。その後、オリゴヌクレオチドや RNA の生成を経て、GNC 原初遺伝暗号の成立、[GADV]-タンパク質の効率的な形成、それによるキラリティーを持った生体分子の効果的な生成を通じて、生命の誕生への道が切り開かれたと考えることができる。以上の考えは、これまで我々が主張してきた生命の起原に関する[GADV]-タンパク質ワールド仮説と矛盾しない。

参考文献：

- (1) K. Ikebara, F. Amada, S. Yoshida, Y. Mikata, A. Tanaka, *Nucl. Acids Res.*, 24, 4249-4255 (1996)
- (2) 池原 健二, *Viva Origino*, 29, 66-85 (2001).
- (3) K. Ikebara, Y. Omori, R. Arai, A. Hirose, *J. Mol. Evol.*, (2002) in press.
- (4) 池原 健二, 生物科学, 51, 43-53 (1999).
- (5) 池原 健二, 化学 (化学同人) 55, 14-19 (2000).

23

**Simple radical pathways for the formation of vinyl alcohol in
the interstellar medium**

Vladimir A. Basiuk, Kensei Kobayashi (Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501; fax/phone: +81-45-339-3938;
e-mail: basiuk@ynu.ac.jp and kkensei@ynu.ac.jp)

Vinyl alcohol (VA), recently discovered in emission toward Sagittarius B2N, can be considered an important intermediate in interstellar organic reactions. Understanding the chemical reactions leading to its formation would enrich our knowledge of general principles governing chemical evolution in the interstellar medium, in particular, of the roles of gas-phase and grain-surface processes in astrochemical processes. Although it is generally accepted that quiescent gas-phase processes cannot account for relatively complex species, the insufficient knowledge on chemical nature of the grains, adsorption and desorption processes, etc., does not allow the development of detailed solid-phase models; this is true for the particular case of VA. On the other hand, there are no reasons to deny that the formation of VA can occur due to gas-phase reactions of simple, commonly found and most abundant species. In the present work, density functional theory calculations at the B3LYP/6-31++G(d,p) level of theory were employed to verify whether the formation of vinyl alcohol in the interstellar medium can be explained by purely gas-phase reactions of common and abundant interstellar species such as acetylene, radicals C₂, HC≡C·, OH and H·. According to our results, several reaction sequences are possible. They mainly include radical combinations, which proceed smoothly, without activation barriers, and are highly exothermic. The reactions of closed-shell species acetylene and HC≡C-OH with hydrogen atoms, as well as H-transfer and OH-rotation processes, might require activation energy. Nevertheless, either the corresponding transition states lay below the reactant level, or there are alternative routes that involve no transition states at all. One example of the latter is the reaction sequence C₂ → HC≡C · → HC≡CH → *trans-syn*-HC(·)=CH-OH → *syn*-VA.

24

**Interstellar chemistry of amino acids: Reactions of formic acid
with methylenimine and related species**

Vladimir A. Basiuk, Kensei Kobayashi (Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501; fax/phone: +81-45-339-3938;
e-mail: basiuk@ynu.ac.jp and kkensei@ynu.ac.jp)

A discovery of amino acids in the interstellar medium would be of great importance for our understanding of possible pathways of the chemical evolution and the origins of Life in the Universe. Nevertheless, even after more than two decades of systematic efforts of radioastronomers, no convincing detection of even the simplest representative, glycine, has been reported. Among more than 120 interstellar species (neutral molecules, as well as ions and radicals) identified in the interstellar clouds and circumstellar envelopes, various closed and open-shell species can be envisioned as possible building blocks for amino acids. One of the best candidates is methylenimine $\text{HN}=\text{CH}_2$, since its molecule has a C—N bond and a high degree of hydrogenation, having much in common with amino acids. The earliest suggestion by Hoyle and Wickramasinghe (1976) was that the complementary building block to form glycine from methylenimine is formic acid, according to the following reaction: $\text{HN}=\text{CH}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—COOH}$ (1). Indeed, the compounds were found together in different circumstellar objects with comparable (although rather low, ca. 10^{-10} relative to H_2) abundances. Our goal was to verify whether the reaction 1 is energetically feasible in the gas phase, by means of quantum chemical calculations. Since it is known, that the protonation of nitrogen-containing interstellar species can increase their reactivity in condensation reactions, we additionally considered two other reactions with the participation of methylenimine-related cations HN^+CH_2 and $\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$, namely: $\text{HN}^+\text{CH}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow \text{HN}^+\text{—CH}_2\text{—COOH}$ (2); and $\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—COOH}$ (3). Main stationary points for the reactions 1-3 have been computed at the B3LYP/6-31++G(d,p) level of theory. It was found that, although all the reactions are exothermic, they are prohibited due to the presence of transition states with positive relative energies of >40 kcal mol⁻¹ and the possibility of competitive formation of side products.

シンボジウム 2



S6

月探査の現状と将来 – 再び月を目指しませんか？ – Exploration programs to the Moon – Why don't you return to the Moon ? –

春山 純一(Jun'ichi HARUYAMA), 宇宙開発事業団 月利用研究センター(Lunar Mission Research Center, National Space Development Agency of Japan), Haruyama.Junichi@NASDA.GOV.JP

1. はじめに

アポロ計画で人が月に降りたってから、すでに30年以上が経過した。30年前のその頃、2001年には、宇宙に多くの人が旅立ち、21世紀という時代は、誰でも気軽に安全に宇宙へ出、更には宇宙の大平原を探検する者にも望めば成れる時代になると信じていた。しかしながら、21世紀に入つた今でも、宇宙開発は遅々として進まず、アポロ計画から30年余りもたつても、惑星に人がいくことはおろか、月にさえ人は再び訪れることが出来ないでいる。こんな状況ではあるが、実のところ、日本は着実に再び月を目指している。本講演では日本、そして世界の月探査の現状と将来を紹介する。また、月探査が生命の起源と進化の研究において、どのような役割を担えうかも議論する。

2. 日本の月計画

日本が最初に月を目指したのは、宇宙科学研究所(宇宙研)の工学試験衛星「ひてん」(打上1990年)である。「ひてん」は、地球の重力をを利用して加速するスイングバイ技術の確立に成功し、月へと到達した。その後、宇宙研が開発した地球磁気圏を調査するための Geotail衛星(打上1992年)も月軌道にまで達している。現在は、宇宙研が、月に地震計を打ち込んで月の内部構造を地震波を使って調べようという Lunar-A衛星を2003年の打上を目指し開発に取り組んでいる。また、2005年には、宇宙研と宇宙開発事業団が協力して、2トンクラスの大型月探査衛星 SELENE(※)を打ち上げる予定である。

海外では、アポロ以後には、月の地質や地形高度情報などを取得したクレメンタイン衛星(1994年打上)と月の磁場の観測や月からのガンマ線や中性子線の観測を行ったルナープロスペクター衛星(1998年打上)がある。それに対し、SELENEは、これらの衛星に比較して非常に多角的な調査を行うことが可能な、アポロ以来の本格的な月探査計画である。SELENEには15のミッション機器が搭載され、月の科学、そして利用の可能性の調査を行う予定である。

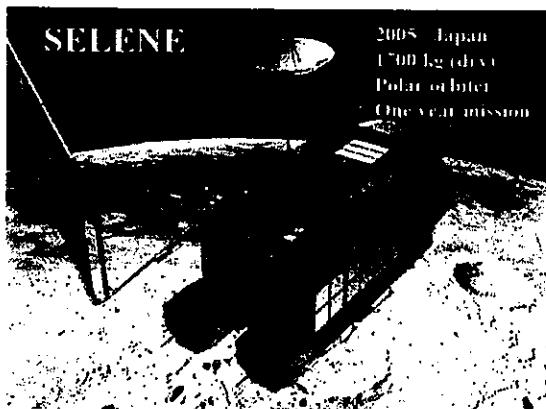


図 SELENE 飛翔図(イメージ)。

(日本の月探査については、日本の宇宙機関と筑波大学とで共催している「月探査情報ステーション」などに情報を掲載しているので、ご参照ください:
(<http://moon.nasda.go.jp/ja/index.shtml>))

3. 将来の月計画

今年(2002年)の10月には、ヨーロッパ宇宙機関(ESA)が、小型機器の宇宙利用の実証を目指して Smart-1衛星を月に打ち上げる予定だ。Smart-1は、小型カメラによる観測や、10ヶ月から15ヶ月もかかるが電気推進によって月に向かうなど、本格的な科学ミッションというよりはむしろ今後の惑星探査に向けた技術の習得を狙う要素が高い。

アメリカでは、月探査ミッションは今のところ具体化していないが、「より早く、より安く、より良く」をモットーとするディスクバリー・プログラムにサンプルリターンミッションが提案されている。インドでも、月周回探査機の開発を目指そうという機運がある。

日本では、SELENE 以後に向けても研究が行われている。宇宙開発事業団、宇宙科学研究所、航空宇宙技術研究所が協力しあって、月(無人)軟着陸実験を目指した研究がその最先鋒である。着陸探査機は、SELENE-Bと名付けられている。月軟着陸実験は、本来は SELENE に組み込まれていたが、開発の最適化などを勘案して、周回探査機(SELENE)と別途打上されたものである。月軟着陸実験では、着陸のみならず、月の科学や将来の月利用の可能性調査もミッションに加えられる予定である。

4. 月探査と、生命の起源と進化

月は、地球にもっとも近い天体である。しかしながら、地球上には大気があり、海洋があり、そして生命に満ちあふれている。一方、月はすでに内部の活動を終え、クレーターに覆われた「死んだ」星である。なぜ、このような違いが生じているのか。こうした観点からも、月は、地球を知る上で最も重要な探査対象である。また、月に残された地形は地球-月系が過去に受けた隕石衝突の履歴そのものである。すなわち、太陽系がその昔どのような状況であったかということを知る上で、月は重要な情報を持っている。月探査は、生命の起源と進化を論ずる上でも調査すべき最も重要な天体なのである。

そして—

近い将来、月は探査の対象から、人類の活動の拠点へと変貌するであろう。それは、人類、もっといえば生命の新たな「進化」につながる。21世紀はそんな時代となるはずである。

* SELENE : SELenological and ENgineering Explorer
(月学と工学の探査機) SELENE とは、月の女神の意味。

○矢野創（宇宙科学研究所惑星研究系）

Hajime YANO (Planetary Science Division, Institute of Space and Astronautical Science)

約 10 年前に NASA 前長官が、今後 NASA の宇宙科学ミッションは全て、唯一のキーワード”Origin”的追求を目的とする宣言して以来、宇宙、銀河、太陽系、地球、生命それぞれの起源と現在の姿への進化するための条件を研究する潮流が、世界各地で台頭してきた。その好例が「宇宙生物学（Astrobiology ないし Exobiology）」である。それは、いわゆる「ドレーク・セーガン方程式」の fp (恒星が惑星系を持つ確率), ne (生命が生存可能な環境を持つ惑星が誕生する確率), fL (そこに生命が誕生する確率) の三つのパラメータに関する学際領域だと定義できよう。天文学が、太陽系外惑星系の発見とガスないし固体惑星の探索を担う一方、惑星科学では、ナノバクテリアが生存できた火星古環境の条件、木星のガリレオ衛星内部の水マントル、土星衛星タイタンの大気などの探査が計画されている。

また近年、短周期彗星に CHON 粒子が大量に含まれることが判明し、「近地球型小天体（NEO）」から地球に運ばれたと見られるコンドライト隕石中から、水や塩や糖、そしてアミノ酸を含む数十種類の有機物が発見された。現在でも地球には毎年 2-6 万トンの宇宙物質が降っており、その 99%以上は 1mm 未満の「宇宙塵」である。低軌道、成層圏、南極氷床などで採集される宇宙塵の地上分析や、しし座流星群などの紫外分光から、有機物が検出されれば、広義の「生命前駆物質」が今も宇宙から地表に到達していることになる。これはパンスペルミア説と原始地球での生命発生説共に、少なからぬ制約を与えるだろう。

NEO や彗星などの始原天体は、地球生命の萌芽への関わりだけでなく、約 6500 万年前に生物種の大量絶滅を招いた全球規模の環境激変についても（あるいはそれ以外の大量絶滅についても？）、K-T 境界層での微量元素濃縮など一連の状況証拠から、その地球衝突が関与していたと示唆される。つまり始原天体は過去、地球生命の Origin と Fate の両方に関わってきた可能性がある。そのため始原天体探査は、原始太陽系の物質的化石というだけでなく、「宇宙生物学」の中でも、火星やエウロバと並んで重要な位置を占めている。

しかし、現在発見されている 10 万個以上もの小惑星全てに探査機を送ることはできない。人類は、すでに数万個の隕石・宇宙塵試料を収集している。また小惑星の分類は、地上観測による反射スペクトル型に基く。つまり、小惑星の分類と統計は本来、豊富なデータベースを持つ「物質分析」と「地上観測」によって達成される。ところが、母天体が明らかな隕石試料は、月、火星、ベスター起源のものしかない。また、小惑星の分光パターンは、天体表面の組成、地形、サイズ分布、粒形、宇宙風化などに影響される。そこで起源の明らかな試料を持ち帰り、分析データと観測データの間に橋を渡すことこそが、小惑星探査のユニークな貢献である。今後の探査では、1 ダースほどの主要なスペクトル型の小惑星各々から一つずつ試料を持ち帰り、隕石・宇宙塵試料や地上観測と対応をつけければ、「小惑星の博物学」を決着できる。宇宙科学研究所が今年末に打ち上げ、2007 年夏に NEO, 1998 SF36 の表面試料を地球に持ち帰る MUSES-C は、世界初の小惑星サンプルリターン計画として、この先陣を切る。

本講演では、以上のように惑星探査と宇宙生物学の係わりを整理した上で、その一例として、回収試料の初期分析まで含めた MUSES-C 計画の概要を紹介する。さらに同時期の海外の始原天体探査計画、および MUSES-C に続く、日本の次世代始原天体探査案についてもご紹介する。



太陽系外惑星探査計画

Extrasolar Planet Detection Projects

田村元秀(国立天文台), JTPF ワーキンググループ(宇宙研、国立天文台、東大、名大ほか)

Motohide Tamura (National Astronomical Observatory of Japan),

JTPF Working Group (ISAS, NAOJ, Univ. of Tokyo, Nagoya Univ. et al.)

我々の太陽系は、恒星である太陽の周りに 9 個の惑星とそれらの衛星、無数の小惑星、彗星、隕石、そして、最近解明されつつある太陽系外縁部の多数の小天体(カイバーベルト天体)などからなる「システム」である。この太陽系はどのようにして生まれてきたのだろうか？ そして、地球や木星のような惑星は太陽系外にも存在するのだろうか？ そこでは生命が育まれているのであろうか？ この長年にわたり人々の心をとらえてきた問いに対し、太陽系外の地球型惑星の系統的探査に基づき答えようとするプロジェクトが TPF (Terrestrial Planet Finder) をはじめとする太陽系外惑星探査計画である。具体的には太陽系近傍の恒星(F, G, K 型星)のまわりの habitable zone にある地球に似た系外惑星からの光を直接に検出し、惑星の軌道や物理的性質(特に、惑星大気)を調べ、生命の兆候となる証拠を集めることを目的とする。太陽系外における木星のような巨大惑星の存在については、1995 年の、惑星の存在による主星の速度ふらつきの検出(ドップラー法)に基づく間接的な発見[1]以降、約 80 例が報告されている。さらに、最近では、独立な間接的検出である掩蔽法(惑星が恒星の前面を通り過ぎることによる光度変化の検出)の成功[2]や、明るい恒星に紛れ込んだ微弱な惑星大気のスペクトルの検出などにより、太陽系外巨大惑星の存在はより疑いの無い事実となった。これらの成功をきっかけに、より確実な直接的観測(撮像)に向かって、地上・スペースにおいて様々なプロジェクトが計画されている。しかし、系外惑星の直接検出は容易なことではなく、高感度・高解像度・高ダイナミックレンジの3者を同時に実現することが必要とされる。例えば、我々から 10 パーセク(約 33 光年)離れたところにある「太陽系」を見た場合、地球の明るさは可視光波長の V バンド ($0.55 \mu\text{m}$) で約 29 等、中間赤外波長の N バンド ($10 \mu\text{m}$) で約 20 等になる。地球・太陽間の角距離は 0.1 秒角しかない。TPF 計画自体は NASA が進める Origin 計画の一環であり、現在、上記の観測条件を達成するために最適なアーキテクチャーの最終検討の段階にある。最も有力なアイデアは、中間赤外線におけるスペース干渉計と可視・近赤外におけるスペースコロナグラフ(コロナグラフについては[3]参照、中間赤外線における系外惑星のスペース観測については[4]参照)と考えられている。本講演では、TPF の紹介を行うとともに、TPF への参加・寄与や独自ミッションの検討の場とする目的として準備された Japanese-TPF (JTPF) Working Group について紹介する。

[1] Mayor, M. & Queloz, D. 1995, *Nature*, 378, 355, [2] Charbonneau, D. et al. 2000, *ApJ*, 529, L45,

[3] Tamura, M. et al. 2000, *Proc. SPIE*, 4008, 1153, [4] Tamura, M. 2000, *ISAS Report*, SP-14, 1

一般講演

25 Ascorbic acid-2 phosphate enhances the porcine albumin mRNA expression

Dawei Yang, Toshie Koyama, Ai Okamura, Yoshiaki Shiba,
Takayuki Akimoto and Makoto Kodama*

Tissue Engineering Research Center, National Institute
of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-4
Higashi, Tsukuba 305-8562, Japan.

Introduction: Primary porcine hepatocytes are currently used as the biological component of extracorporeal liver assist devices. We have previously reported that the proliferation of porcine hepatocytes was observed for an extended period using the special Williams E medium, which contains fetal bovine serum, epidermal growth factor, insulin, dexamethasone and ascorbic acid-2 phosphate. We further noticed the enhancing effect of ascorbic acid-2 phosphate on the porcine albumin mRNA expression.

Materials and methods: Porcine hepatocytes and rat hepatocytes as well as Hep G2 cells were used in this study. The albumin production released into the culture medium was determined by enzyme-linked immunosorbent sandwich assay (ELISA) using the rabbit anti-pig or anti-rat albumin antibody. Total RNAs from the cells were isolated by a method using the ISOGEN System. Specific mRNA of porcine albumin was analysed by RT-PCR.

Results and conclusion: The albumin production from the porcine hepatocytes was enhanced by the ascorbic acid-2 phosphate. The albumin production from the rat hepatocytes was not affected by the same chemicals. The ascorbic acid-2 phosphate also increased the expression of porcine albumin mRNA level. Furthermore, similar enhancing effects were also observed using Hep G2 cells. These findings showed that the ascorbic acid-2 phosphate enhanced the albumin mRNA expression.

26

超好熱好気性古細菌 *Aeropyrum pernix* K1 の プロリル-tRNA 合成酵素によるプロリン tRNA の分子認識 Molecular recognition of proline tRNA by prolyl-tRNA synthetase from hyperthermophilic and aerobic archaeon, *Aeropyrum pernix* K1

横澤 潤二、岡本 幸司、長岡 好之、榎原 琢哉、岩城 隼、久野 敦、
○長谷川 典巳（山形大・理）

Junji Yokozawa, Koji Okamoto, Yoshiyuki Nagaoka, Takuya Umehara, Jun Iwaki,
Atsushi Kuno and Tsunemi Hasegawa (Faculty of Science, Yamagata University)

tRNA はアミノアシル-tRNA 合成酵素 (ARS) により対応するアミノ酸と特異的に結合するが、各アミノ酸種 ARS が対応する tRNA のみを正しく認識してアミノアシル化すると同時に、他のアミノ酸種 tRNA を厳密に識別することが正確な翻訳のために重要である。この ARS による tRNA の認識と識別の分子機構は、真正細菌である大腸菌の系でその全体像がほぼ解明されており、真核生物においてもある程度研究が進んでいるが、古細菌についての情報は極めて少ない。古細菌のプロリン tRNA は、真正細菌である大腸菌のプロリン tRNA の認識部位と真核生物のプロリン tRNA に保存されている構造を併せ持つておらず、各生物界のプロリル-tRNA 合成酵素 (ProRS) によるプロリン tRNA の認識の差異と進化との関係に興味がもたれる。我々は 1999 年に日本で全ゲノム配列が解明された超好熱好気性古細菌 *Aeropyrum pernix* K1 のプロリン tRNA の ProRS (ProRSAP) による認識の分子機構について検討し、大腸菌の認識部位との差異と進化の関係を明らかにすることを目的に研究を行った。

プロリン tRNA のアイデンティティーの研究を行うにあたり、初めに *A. pernix* K1 のゲノムライブラリーから ProRSAP をクローニングし、大腸菌中で大量発現させることを試み、活性をもつ ProRSAP を精製することができた。ProRSAP によるプロリン tRNA の認識部位を調べるために、オーバーラップ PCR 及びミュテーションプライマーを用いた PCR による tDNA 鑄型を作成し、T7 RNA ポリメラーゼの系による tRNA 変異体転写物を作成し、精製した ProRSAP を用いて活性を測定することで、プロリン tRNA の認識部位の同定を行った。その結果、アンチコドン G35, G36 の認識は大腸菌の結果と一致し、強い認識部位である事が解った。識別位塩基 A73 は、大腸菌同様認識しているものの、大腸菌よりも認識の程度は弱かった。アクセプターステム領域については G1-C72 の認識が強く、大腸菌の ProRS による認識とは決定的に違っており、生物界によりプロリン tRNA の ProRS による認識が異なることを明らかにした。

キラル分子のパリティ非保存相互作用エネルギーに関する理論的研究

(Theoretical Study of Parity-violating Energy of Chiral Molecules)

○北山 健、清永 公、菊池 修(筑波大化)

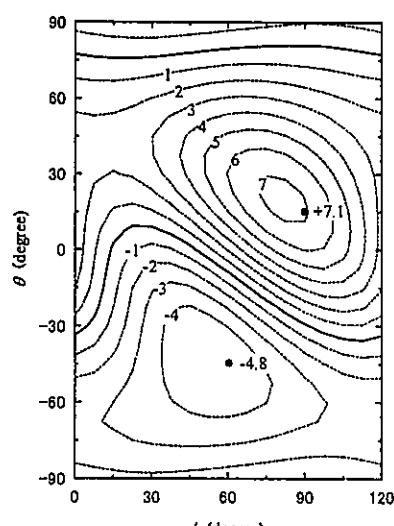
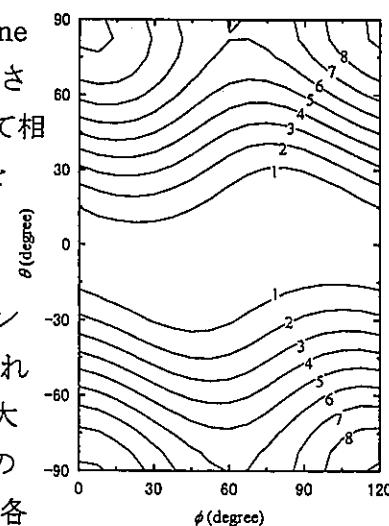
○Takeshi Kitayama, Hiroshi Kiyonaga, Osamu Kikuchi

(Department of Chemistry, University of Tsukuba)

1. 序論 中性カレントによって電子と原子核の間に働くパリティ非保存の弱い相互作用 H_{pv} は、鏡像関係にある分子(Ψ^L , Ψ^R)間にエネルギー分裂を引き起こす事が知られている。この分裂幅 E_{pv} は極めて小さい($\sim 10^{-19}$ Hartree)が、生体中のアミノ酸の L-選択性と糖の D-選択性の問題を解く鍵として注目されている。 E_{pv} の絶対値は極端に小さな値であるにもかかわらず、近年の測定方法の進歩に伴なって実験的な検証が行われ始めており、理論計算による E_{pv} の予測は近年ますますその意義を増してきている。本研究では、変分法に基づく Spin-Orbit-Coupling SCF (SOC-SCF) 法により波動関数を決定し、それを用いて E_{pv} を計算する方法を新たに開発した。また、SOC-SCF 法によって alanine, glyceraldehyde の E_{pv} を計算し、Tranter らによる結果との比較検討を行なった。

2. 水溶液中での L-alanine の E_{pv} による安定化

水溶液中での平均構造の下で L-alanine zwitterion の $\text{NH}_3(\phi)$ 、 $\text{CO}_2(\theta)$ 基を回転させ、HFGB-SOC-SCF/[5s2p/3s] を用いて相対エネルギーと E_{pv} の 2 次元マップを描いた。相対エネルギーは NH_3 の回転に対してあまり変化せず、水溶液中では alanine は CO_2 が 0° 前後のコンフォメーションを取っていると考えられる。一方 E_{pv} は CO_2 基の回転に対して大きく変化してその符号を変え、正負の E_{pv} の領域はほぼ同じ大きさとなった。各

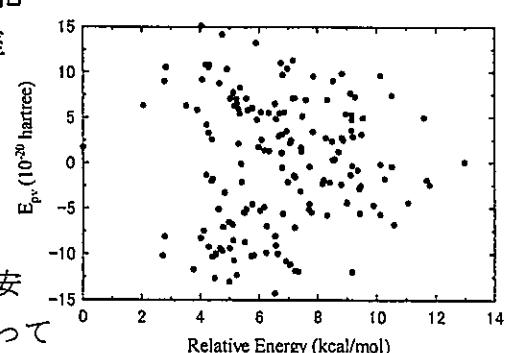


構造でのポピュレーションをボルツマン分布を仮定して求め、水溶液中 300K の平衡状態での平均的な E_{pv} による安定化を計算すると $+2.1 \times 10^{-20}$ hartree という値が得られた。最安定のコンフォメーションで E_{pv} 値が正である事も考えると、L-alanine が D-alanine よりも安定であると言う Mason らによる結論は否定された。

L-alanine 相対エネルギー(左図:kcal/mol) E_{pv} (右図: 10^{-20} hartree)

3. 水溶液中での D-glyceraldehyde hydrate の E_{pv} による安定化

D-glyceraldehyde hydrate について、HFGB/STO-3G で配座空間約 18 万点を探索し 164 個の局所安定構造を得た。右図に、各構造の相対エネルギーと HFGB-SOC-SCF/[5s2p/3s] による E_{pv} を示す。全エネルギーと E_{pv} の間には相関が無いために E_{pv} による安定化は全体としては打ち消し合い、平均的な安定化は最安定な構造での E_{pv} の値に大きく依存する事がわかった。最安定構造での E_{pv} は -1.63×10^{-20} hartree となり、D 体が E_{pv} によって安定化されている事がわかった。



D-glyceraldehyde hydrate 安定配座の相対エネルギーと E_{pv}

28

蒸発乾涸によって作成した[GADV]-蛋白質の触媒活性

Catalytic activity of [GADV]-protein obtained with heat-drying cycles

○大羽孝枝¹, 岩本涼子², 池原健二² (奈良女大院・化¹, 奈良女大・理・化²)

Takae Oba¹, Ryoko Iwamoto², Kenji Ikebara² (Chem.Course, Grad.Sch. Human Culture, Nara Women's Univ.¹, Dept. Chem., Fac. Sci., Nara Women's Univ.²)

序論 現在、RNA が情報機能と触媒機能を合わせ持つことから、生命は RNA から生まれたとする “RNA ワールド仮説” が生命の起源に関する主な考え方となっている。しかし、RNA は化学進化的に合成が困難であるなどの問題点がある。それに対し、本研究室では、いくつかの解析結果に基づいて、遺伝暗号の進化経路を以下のように推定している(1,2)。

GNC → SNS → 普遍遺伝暗号 (但し、N=A,T,G,C; S=G,C を示す)

GNC がコードする 4 種の[GADV]-アミノ酸 (但し、G=Gly、A=Ala、D=Asp、V=Val) から成るタンパク質 ([GADV]-タンパク質) が最も初期の遺伝暗号によってコードされた原始タンパク質であり、これがペプチド結合形成を触媒できたとすれば、遺伝子のはたらきを必要としない擬似複製が可能となる。これらのこと考慮し、私たちは[GADV]-アミノ酸から成る[GADV]-タンパク質が生命の起源につながったと考えた (“[GADV]-タンパク質ワールド仮説”) (1,3,4)。

実験 本研究では、まず、90°Cで蒸発乾涸を繰り返すことによって、4 種の[GADV]-アミノ酸を結合させることを試みた。次に、Lowry 法やアミノ酸分析によりペプチド結合の形成を調べた。また、ゲルfiltration や TOF-MS の結果から、得られたペプチドのサイズを推定した。さらに、得られたペプチドが触媒活性を持つかどうかを調べた。

結果と考察 今回の研究によって、以下のようなことが分かった。

- ① [GADV]-アミノ酸を用いて蒸発乾涸を繰り返すことにより、ペプチド ([GADV]-ペプチド) の形成が見られたこと
 - ② 形成されたペプチドの分子量は主に 500~600 であり、且つ、これらが分子量 1500 以上の会合体を形成していたこと
 - ③ [GADV]-ペプチドは、蛍光を発する側鎖を含んだものであったこと
 - ④ [GADV]-ペプチドは、多様な触媒活性 (プロテアーゼ活性や RNase 活性など) を持っていたこと
- これらの結果は、4 種類のアミノ酸 ($[G]=\beta$ -ターン、 $[A]=\alpha$ -ヘリックス、 $[V]=\beta$ -シート、 $[D]$ =触媒機能) から構成される[GADV]-ペプチドにも高度な触媒機能が存在することを意味しており、我々の[GADV]-タンパク質仮説を支持する結果であると考えている。今後は、[GADV]-ペプチドの機能をさらに追究していくと共に、この[GADV]-ペプチドを用いて擬似複製の可能性を探っていく予定である。

参考文献

1. 池原 健二「遺伝子、遺伝暗号、蛋白質および生命の起源(GNS-SNS 原始遺伝暗号仮説から見た生命の基本システム)」*Viva Origino*, 29, 66-85 (2001).
2. K. Ikebara, Y. Omori, R. Arai, A. Hirose, A Novel Theory on the Origin of the Genetic Code:A GNC-SNS Hypothesis. *J.Mol.Evol.*, (2002) in press.
3. 池原 健二「生命の起源についての RNA ワールド仮説は正しいか?」 生物科学 51, 43-53 (1999).
4. 池原 健二「生命はタンパク質ワールドから生まれた!…[GADV]-タンパク質ワールド仮説」化学 (化学同人) 55,

放射線や加齢によって生じるヒト水晶体 α A-クリスタリンの翻訳後修飾と不溶化及び機能変化
栗倉顧謙 藤井紀子 齊藤剛 Larry Takemoto*
京都大学原子炉実験所 *Kansas State Univ

目的:水晶体の主要構成成分である α -クリスタリンは分子量約 20KDa の α A-, α B-クリスタリンからなる 40-50 量体の会合体(LMW,800KDa)を形成しているが、加齢に伴い更に凝集し高分子凝集体(HMW)を形成する。HMW はさらに高分子化すると不溶性画分へと移行するため、HMW 画分中の α -クリスタリンの研究は不溶化機構-白内障の機構解明に有用であると考えられている。本研究では HMW、LMW 中から得た α A-クリスタリンの翻訳後修飾及び高次構造の差異と、シャペロン機能の変化との関連について比較検討する事を目的とする。

結果:HMW 画分は幼齢時には存在しないが、50 歳代の試料で可溶性画分全体の数%検出された。また、HMW 画分中では LMW 画分中と比較すると α A-クリスタリン/ α B-クリスタリンの存在比は大きかった。HMW 画分から得た α A-クリスタリンは LMW 画分から得た α A-クリスタリンと比較して疎水性が高いことが分かった。また HMW 画分中の Asp-58 残基、Asp-151 残基は LMW 画分に比べて、異性化し β 結合をとっているものが多く見られた。HMW 画分中の Asp-58 残基の D 体の Asp の量は LMW 画分中と変わらないが、HMW 画分中の Asp-151 残基の D 体の Asp の量は LMW 画分中に比べ減少していた。HMW 画分と LMW 画分の α -クリスタリンのシャペロン機能を、 β L-クリスタリンの熱ショックに対する凝集阻止能から検討した結果、HMW 画分中の α -クリスタリンのシャペロン機能は LMW 画分のものに比べて低かった。以上の事から HMW では LMW に比べて機能と立体構造の保持が失われ、その原因として α A-クリスタリンの翻訳後修飾が考えられた。

また、 γ 線照射により、LMW のシャペロン活性は低下したが、HMW のシャペロン活性は上昇した。疎水性については、 γ 線照射により、LMW の疎水性は低下したが、HMW の疎水性は上昇した。このことから、 γ 線照射後の疎水性の上昇はシャペロン活性の上昇に寄与する事が示唆された。

30

培養細胞中の D- β -Asp 含有タンパク質の発現について
EXPRESSION OF D-BETA-ASPARTATE CONTAINING
PROTEIN IN LENS-DERIVED CELL LINE

高田匠, 藤井紀子 (京大原子炉), 楊大為 (産業技術総合研究所組織工学),

下岡正志(旭テクノグラスライフサイエンスセンター)

Takata Takumi (Research Reactor Institute, Kyoto University)

【緒言】 α -クリスタリンは分子量約 20KDa の α A-、 α B-クリスタリンにより構成されている。我々は老人の眼の水晶体の主要成分である α A-クリスタリン中の Asp-151 が反転、異性化を生じることを報告してきた。さらに最近、ヒト α A-クリスタリンの D- β -Asp-151 周辺と同一配列のペプチドを合成し、これに対する抗体を調製した。本講演ではこの特異的な抗体を用いて α A-クリスタリンを発現している水晶体由来の培養細胞が D- β -アスパラギン酸を含むタンパク質を発現していることを見出したので発表する。

【実験】 D- β -Asp 含有タンパク質に対する特異的抗原の反応性については ELISA 法で検討した。水晶体の培養細胞は α -クリスタリンを発現しているマウス由来の培養細胞 α TN4-1、ウサギ由来の N/N1003A を用いた。細胞を 1 日培養し、ホモジナイズ後、遠心分離し、上清を電気泳動用サンプルバッファーに溶解させた後、15%のゲル濃度において SDS-PAGE を行った。ついで、下記の一次抗体により、ウェスタンブロッティングを行った。1) anti-D- β -アスパラギン酸含有タンパク質、2) anti- α A-クリスタリン、3) anti- α B-クリスタリン、4) anti-Hsp70 を用いた。

【結果・考察】 ウェスタンブロッティング法により N/N1003A が 50Kda の D- β -アスパラギン酸を含むタンパク質を発現していることがわかった。この 50KDa のタンパク質は anti-Hsp70、anti- α A-クリスタリン、anti- α B-クリスタリンとも交叉反応することが確認された。この結果は Hsp70、 α A-クリスタリン、 α B-クリスタリンの一部と共にアミノ酸配列を有していることを示唆している。現在、このタンパク質をマススペクトルやアミノ酸シーケンサーを用いて同定中である。

MAP キナーゼカスケードの多重安定性に対する 非線形動力学解析

Non-linear Dynamics Analysis of Multi-stability of MAP Kinase Cascade

相場秀太郎, 朝倉浩一, 小山内州一, 井本正哉, 富田豊(慶應義塾大学理工学部)

Shutaro Aiba, Kouichi Asakura, Shuichi Osanai, Masaya Imoto, Yutaka Tomita

(Faculty of Science & Technology, Keio University)

外部環境とのエネルギー及び物質の交換を行なわない孤立系においては、化学反応及び拡散といった散逸過程は、秩序の破壊者として機能する。ところが生命という化学系においては、これら散逸過程により、振動現象、定常的空間不均一状態、及び多重安定性といった「生き生きとした秩序」が創発されている。すなわち生命のように、外部環境とのエネルギー及び物質の交換を行なう開放系においては、散逸過程は秩序の創造者として機能することが可能であり、このような非平衡開放系における秩序を散逸構造と呼ぶ [1]。

我々は、生命におけるホモキラリティーの起源を、開放化学系における対称性の破れとして、これまでに実験的及び理論的研究を行なってきた [2]。ただ生命においては、この様な対称性の破れは普遍的な現象である。本研究では、細胞分裂促進ホルモン Progesterone による MAP(Mitogen Activated Protein)キナーゼカスケードの活性化における双安定性について、非線形動力学的手法により検討を行なった。

MAP キナーゼカスケードは、一連のキナーゼのリン酸化によりシグナルを下流へと伝えるシグナル伝達カスケードであり、活性化された MAP キナーゼキナーゼキナーゼが MAP キナーゼキナーゼをリン酸化して活性化させ、さらに活性化 MAP キナーゼキナーゼが MAP キナーゼをリン酸化することで活性化させる。近年、アフリカツメガエルの卵母細胞に対し、MAP キナーゼキナーゼキナーゼ(Mos)を活性化させて成熟を促すホルモンである Progesterone を投与すると、カスケードの最下流に位置する MAP キナーゼが、各細胞毎に全く活性化されないか、或いはほぼ全てが活性化されるかのどちらかの状態になるという、双安定性の応答を示す領域が存在することが報告された [3]。また、MAP キナーゼカスケードを開放化学系として捉え、そこに出現する定常状態の安定性を解析するという、非線形動力学による考察も行われている [4]。

しかし、これまでの報告における動力学モデルでは、ホルモン投与に対する活性化の履歴性は説明できるものの、双安定状態の再現は困難である。またカスケード中で、マルトース結合タンパク-Mos-融合タンパク(MalE-Mos)により MAP キナーゼキナーゼを活性化させた場合は、実験的に双安定性を示す領域が観察されないが、この両方式の活性化による応答性の差異を説明することもできない。本研究において、細胞内に存在する Progesterone レセプターが Progesterone と結合し、これが二量化することにより MAP キナーゼキナーゼキナーゼの活性化が誘発されることに着目した動力学モデルを作成した。その結果、MAP キナーゼが活性化されていない状態を示す分岐枝が、ゆらぎに対して安定であるか否かが曖昧となる状態を可能とする Progesterone の濃度領域は、MalE-Mos のそれと比較して広範囲であることが認められた。

1. I. プリゴジン, D. コンデピュディ著, 妹尾学・岩元和敏訳, 現代熱力学 -熱機関から散逸構造-, 朝倉書店, 第 19 章 散逸構造, p.317 (2001).
2. D. Kondepudi, K. Asakura, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 946 (2001).
3. J. E. Ferrell Jr., E. M. Machleider, *Science*, **280**, 895 (1998).
4. J. E. Ferrell Jr., W. Xiong, *Chaos*, **11**, 227 (1998).

32

GNC-SNS 原始遺伝暗号仮説から見た代謝経路の起原

Origin of Metabolic pathway on GNC-SNS Hypothesis

○長谷川雄子¹, 池原健二² (奈良女大院・化¹, 奈良女大・理・化²)Yuko Hasegawa¹, Kenji Ikebara² (Chem. Course, Grad. Sch. Human Culture, Nara Women's Univ.¹, Dept. Chem., Fac. Sci., Nara Women's Univ.²)

【序論】本研究室では、生命の起原を考える最も重要なポイントとなる、遺伝子の起原、遺伝暗号の起原、蛋白質の起原および代謝経路の起原について研究を行っている。それら起原についてこれまで、独立に考える傾向が強かったが、現在の生命の営みを考えるうえで、それらが密接に関係していることは明らかな事実である。そこで、我々は、それら生命の基本システムに関する起原問題を GNC-SNS 原始遺伝暗号仮説（ただし、S=G, C, N=A, T, G, C とする。）によって統一的に理解することをめざしている。

GNC-SNS 原始遺伝暗号仮説とは、遺伝暗号の進化過程について 4 種のアミノ酸 (Gly, Ala, Asp, Val) をコードする GNC 原初遺伝暗号から、アミノ酸 10 種をコードする SNS 原始遺伝暗号を経て現在の普遍遺伝暗号に至ったというものである。(図 1) (1, 2)

GNC-SNS 原始遺伝暗号仮説に基づく遺伝暗号がコードするアミノ酸から構成される蛋白質は、現存の蛋白質が持つ 4 つ (疎水性/親水性度、 α -Helix、 β -Sheet、 β -Turn 形成能) 又は、6 つ (酸性アミノ酸含量、塩基性アミノ酸含量、疎水性/親水性度、 α -Helix、 β -Sheet、 β -Turn 形成能) の構造因子を満たし、酵素活性を示すのに必須条件であると考えられる三次構造 (球状構造) をとりうる可能性の大きいことがわかつている。そこで、今回は GNC-SNS 原始遺伝暗号仮説の観点からみた代謝経路の起原を考察する。

GNC 原初遺伝暗号					
	U	C	A	G	
G	Val	Ala	Asp	Gly	C

□

SNS 原始遺伝暗号					
	U	C	A	G	
C	Leu	Pro	His	Arg	C
C	Leu	Pro	Gln	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	C
G	Val	Ala	Glu	Gly	G

□

普遍遺伝暗号					
	U	C	A	G	
C	Leu	Pro	His	Arg	C
C	Leu	Pro	Gln	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	C
G	Val	Ala	Glu	Gly	G

図 1 遺伝暗号の進化経路

の生成経路へと広がっていったと考えられる。このことは、RNA ワールドよりも[GADV]-タンパク質ワールドの方が先に出現したという我々の考え (1, 3, 4) と矛盾しない。

【参考文献】

- 池原 健二「遺伝子、遺伝暗号、蛋白質および生命の起原 (GNS-SNS 原始遺伝暗号仮説から見た生命の基本システム)」 *Viva Origino*, 29, 66-85 (2001).
- K. Ikebara, Y. Omori, R. Arai, A. Hirose, A Novel Theory on the Origin of the Genetic Code: A GNC-SNS Hypothesis. *J. Mol. Evol.*, (2002) in press.
- 池原 健二「生命の起源についての RNA ワールド仮説は正しいか?」 *生物科学* 51, 43-53 (1999).
- 池原 健二「生命はタンパク質ワールドから生まれた!…[GADV]-タンパク質ワールド仮説」 *化学 (化学同人)* 55, 14-19 (2000).

33

生物の共通の祖先超好熱菌説の実験的検証 Experimental test of the hypothesis that the common ancestor of the living organisms was a hyperthermophile

渡辺敬子、岩端寿子、大栗薗敏、横堀伸一、大島泰郎、

山岸明彦（東薬大・生命）

K. Watanabe, H. Iwabata, T. Ohkuri, S. Yokobori, T. Oshima and
A. Yamagishi (Dep. Mol. Biol., Tokyo Univ. Pharm. Life Scie.)

系統樹を 16S rRNA 遺伝子で作製し、それに双子の酵素の系統樹から推定した根をつける事から、全生物の進化系統樹が作製され提案されている。この、系統樹の根本付近に超好熱菌が多いことから、全生物の共通の祖先は超好熱菌なのではないかという仮説がいくつかの研究グループから提案されている(1-4)。しかし、この仮説に関して様々な立場から反論が提出されている(5-7)。生体物質の不安定性から生命の起源は高温ではあり得ないとする意見。超好熱菌が進化の過程で選択されたと考えればよく、共通の祖先が超好熱菌であるとは推論できないとする意見。また、rRNA の GC 含量を推定する事から、共通の祖先は超好熱菌とは考えられないという説。また、そもそも 1 種の共通の祖先というのは存在しなかったという説などである。

我々は、この「共通の祖先、超好熱菌」仮説の実験的検証法を考案した(8)。それは、系統樹を元に祖先型酵素の持っていたと考えられる祖先型のアミノ酸配列を推定し、現存する酵素遺伝子にその祖先型配列を変異導入して、その祖先型化酵素の安定性を調べるという方法である。すでに超好熱性古細菌 *Sulfolobus* のイソプロピルリンゴ酸脱水素酵素(IPMDH)の遺伝子をもとに、祖先型変異を持つ祖先型化酵素を作製してその耐熱性を調べたところ、7つの祖先型酵素のうちの5つが元の超好熱菌酵素よりも耐熱性を上昇させていた(8)。今回我々は、高度好熱性の真正細菌 *Thermus thermophilus* の IPMDH をもとに7つの祖先型変異酵素を作製したところ、5つが耐熱性を上昇させていた。また、超好熱性古細菌 *Caldococcus noboribetorum* のイソクエン酸脱水素酵素 (ICDH) の祖先型変異酵素4つのうちの3つが耐熱性を上昇させていた。これらの実験結果は、「共通の祖先、超好熱菌」仮説を支持している。
(1) Woese, C. R. (1987) *Microbiol. Rev.* 51, 221-271. (2) Pace, N. R. (1991) *Cell* 65, 531-533. (3) Nisbet, E. G. and Fowler, C. M. R. (1996) *Nature* 382, 404-405.
(4) Yamagishi, A. et al. (1998) in *Thermophiles*: (Wiegel, J. & Adams, M. W. W. eds.), pp. 287-295, Taylor & Francis Ltd., London. (5) Miller, S. L. & Lazcano, A. (1995) *J. Mol. Evol.* 41, 689-692. (6) Forterre, P. (1996) *Cell* 85, 789-792. (7) Galtier, N., Taurasse, N. & Gouy, M. (1999) *Science* 283, 220-221. (8) Miyazaki, J. et al (2001) *J. Biochem.* 129, 777-782

34

古細菌の細胞内環境と蛋白質の熱安定性との関係 Intracellular environment and protein stability/functionability in archaea

大宅（川嶋）芳枝、皆広潔美、山崎智子、佐久間道代、
小池英明、鈴木理

(産業技術総合研究所脳神経情報研究部門 DNA 情報科学研究グループ)

Yoshie Ohya(Kawashima), Kiyomi Minahiro, Tomoko Yamasaki, Michiyo Sakuma,
Hideaki Koike, Masashi Suzuki (Information Biology Group, Neuroscience
Research Institute, AIST)

【目的】最適生育温度が80°C以上である超好熱性古細菌由来の蛋白質は、極めて熱安定性であることが示されており、蛋白質立体構造の理解の観点から非常に興味ある対象である。中でもTATAボックス結合蛋白質(TBP)は、基本転写因子として古細菌と真核生物で保存されており、蛋白質の耐熱性、運動性の比較のみにとどまらず、古細菌と真核生物の進化的関係を理解する上でも重要な蛋白質である。本研究では、生育環境が大きく異なる古細菌の細胞内金属濃度を測定し、TBPの構造、機能と細胞内環境との関係を明らかにすることを目的とした。

【実験】1) 古細菌細胞抽出物の金属濃度を、原子吸光分析およびICP発光分析を用いて測定した。2) *Pyrococcus* sp.OT3由来TBPとDNAの結合を、表面プラズモン共鳴システム、ゲルろ過法等を用いて測定した。3) 数種の古細菌由来TBPの変性中点(Tm)を、CDおよびDSCを用いて測定した。

【結果と考察】1) *Pyrococcus* sp.OT3の細胞内金属濃度は、*Thermoplasma volcanium*, *Sulfolobus solfataricus*と比較して非常に高い値を示した。
2) *Pyrococcus*由来TBPとDNAとの結合定数は、DNAの配列や塩濃度により大きく変動した。このことは、TBPとDNAの結合においてDNAの柔軟性、運動性が重要であることを示している。
3) 各種古細菌および真核生物由来TBPのTm測定を行った結果、それぞれの蛋白質は、その種の最適生育温度に対応した熱安定性を持っていた。また、*Pyrococcus*由来TBPは、KCl濃度依存的にTmが大きく変動したが、*Thermoplasma*由来TBPのTmはKCl依存性が低かった。これは*Pyrococcus*由来TBP内部の疎水性相互作用が、*Thermoplasma*よりも強く、それにより高い熱安定性を保っていることを示唆している。

35

極限環境微生物に由来する生体高分子の耐熱性と構造・配列との相関

Correlation between thermo-stability and structure/sequence of biomolecules from extremophiles

○小池英明、大宅（川嶋）芳枝、井原道子、佐久間道代、山崎智子、鈴木理

（産業技術総合研究所・脳神経情報・DNA情報科学）

Koike Hideaki, Ohya (Kawashima) Yoshie, Ihara michiko, Sakuma michiyo, Yamasaki Tomoko, Suzuki Masashi

(Information biology research group, Neuroscience research institute, AIST)

目的

本研究では、異なる生育温度を持つ生物種に由来する蛋白質の立体構造・ゲノム配列の比較から、生物が生育温度へ適応するために生体高分子に課される要因を明らかにすることを目指した。有意に異なる3種以上を比較することにより、生育温度と相関して変化する要因を明らかにできると考えられる。

ゲノムから見た生体高分子の耐熱化要因

中程度の好熱性古細菌（生育温度 60 度）、超好熱性古細菌（生育温度 105 度）および大腸菌（生育温度 37 度）に由来する蛋白質配列を解析した結果、等電点は弱酸性と塩基性の2カ所に分布し、生育温度の高いもの程、塩基性の蛋白質の割合が増えることが判明した。さらに詳細に解析するため、生育温度の異なる古細菌から等価な蛋白質約 170 種を選び、各古細菌での等電点の平均を計算し比較した結果、等電点は、生育温度の上昇と相関して上昇する（塩基性にずれる）ことが判明した。おそらくは、生育温度の上昇に伴う細胞内環境の変化や、細胞内環境下での蛋白質の会合や沈殿と関係した相関でないかと思われる。この他にも、生育温度と良く相關する因子が得られ、生物のゲノムは、生育温度に適応するように全体として設計されていることが示唆された。

構造から見た蛋白質の耐熱化要因

好熱性古細菌（生育温度 75 度）由来の基本転写因子 TATA 配列結合蛋白質（TBP）の立体構造を決定し、超好熱性（105 度）および常温性（25~37 度）の生物由来の TBP 立体構造と系統的に比較することで、生育温度と相關する構造要因を議論することができた。また、構造から得られる知見を基に、配列のみ既知の TBP のアミノ酸配列と比較することで、生育温度が 10~105 度の範囲で解析することができた。

生育温度が異なる生物由来の TBP の熱変性温度を測定した結果、概して変性温度は生育温度と良く相關し、蛋白質は生育温度に適応していることが判明した。立体構造から、ドメイン内部および蛋白質表面を構成する残基の位置を区別し、それぞれを構成するアミノ酸配列を解析した。その結果、耐熱性の高いものほど内部のコアの疎水性が高くなる一方で、表面の親水性が高くなることが判明した。内部を構成する各位置にあるアミノ酸の種類の比較から、耐熱性の高い蛋白質の内部では、疎水性の最も高い 3 種類のアミノ酸（Ile, Leu, Val）が占める位置が増え、それらの間に、密接なネットワークを形成することが判明した。

36

放射線耐性細菌の赤色色素 Pigments of Radioresistant Bacteria

齊藤 剛（京大・原子炉）

Takeshi Saito (Research Reactor Institute, Kyoto University)

【緒言】自然界には極めて過酷な環境下でも生存可能な生物種が存在するが、そのうち放射線耐性を示す細菌の共通の特徴として赤色色素を含有していることが知られている。このことより、これら赤色色素が放射性耐性細菌の放射線耐性能に寄与している可能性が考えられる。しかし、これら放射線耐性細菌含有赤色色素の構造はこれまで報告されてこなかった。そこで、発表者はいくつかの放射線耐性細菌の主成分赤色色素の構造解析を行った。本講演会においては、既知の放射線耐性細菌の中で最も高い耐性度を有する *Rubrobacter radiotolerans* の主成分赤色色素の構造について報告する。また、*R. radiotolerans* と同様にこの赤色色素を主成分色素として含有している好塩性古細菌 *Halobacterium salinarium* の放射線耐性能の解析を行った。そして、*H. salinarium* の色素欠損突然変異株を作成し、その放射線耐性能の解析を行い、野生株と比較検討した。さらに、この赤色色素の生体防御活性について DNA 鎮切断を指標に解析を行った。

【方法】1：まず、一般的な細菌からの色素抽出法では *R. radiotolerans* から色素を抽出することができなかつたため、10 N KOH による加水分解後に色素抽出を行った。さらに、この抽出色素より主成分色素をカラムクロマトグラフィーにより分離し、再結晶法により精製を行った。そして、この精製色素に対し各種化学テストおよび可視吸収、Mass スペクトルによる構造解析を行った。2：*H. salinarium* を γ 線照射し、その耐性度を *Escherichia coli* B/r 株と比較した。3：*H. salinarium* に対し N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine (MNNG) 処理を行い、色素欠損突然変異株を作成した。そして、その突然変異株に γ 線照射を行い野生株との比較を行った。4：プラスミド pDEL19 DNA に対し、この色素存在下で γ 線照射を行い、Form I (閉環型) から Form II (開環型) への変化を定量化することにより、放射線による DNA 鎮切断に対するこの色素の影響を検討した。

【結果と考察】1：化学テストにより *R. radiotolerans* の 2 つの主成分色素はカロテノイド系色素であることが明らかとなった。また、その可視吸収スペクトルの主吸収極大波長はそれぞれ 493 nm および 490 nm であった。そして、Mass スペクトルよりそれぞれの分子量は 740 および 722 と決定された。さらに、Mass スペクトルおよび化学テストの結果より、その分子内に 3 級のハイドロキシル基がそれぞれ 4 個および 3 個存在することが明らかとなつた。これらの結果、および Mass スペクトルのフラグメンテーションピークの解析より、*R. radiotolerans* の 2 つの主成分色素は、これまで好塩性古細菌に特徴的とされてきた C₅₀-カロテノイドである bacterioruberin および monoanhydrobacterioruberin と同定された。2：*E. coli* の標準的な株の 2 倍以上の放射線耐性を有している *E. coli* B/r 株と比較して、*H. salinarium* は γ 線に対しさらに 4.3 倍の耐性を有することが明らかとなった。3：*H. salinarium* 色素欠損突然変異株の γ 線に対する耐性度は、野生株の耐性度の 45% であった。4：本研究の解析系において bacterioruberin は、色素非存在状態と比較して 2.3 倍の DNA 鎮切断抑制活性を示した。

以上の結果より、これら色素が放射線耐性細菌の放射線耐性能に寄与していることが示唆された。

37

逆進化実験

Reverse Evolution

光澤茂信・湯川哲之

(総合研究大学院大学教育研究交流センター)

Shigenobu Mitsuzawa and Tetsuyuki Yukawa

(Coordination Center for Research and Education,
The Graduate University For Advanced Studies)

[緒言] 最近の地球惑星科学の進展により、誕生間もない初期地球は高温（約200°C）の海に覆われていたことが明らかになった。従って、生命誕生の素になった最初の有機分子はこのような環境で形成されたと考えるのが自然である。アミノ酸はヌクレオチドに比べて熱的に安定である。従って、アミノ酸やその重合物であるペプチドが生命誕生に関わる最初の分子であったと推測される。その頃のペプチドのなかに、代謝機能や自己複製能を持つものがあり、それらが“ペプチドワールド”を形成していたかもしれない。これらの推定上の機能性ペプチドを、ここでは“原始タンパク質”と呼ぶ。本研究は、原始タンパク質を探索することを目的とする。

[探索方法のアイデア] もし、“ペプチドワールド”仮説が正しいのであれば、現在地球上にいる生物は“ペプチドワールド”的子孫なので、現在の生体タンパク質に原始タンパク質の痕跡が残っているかもしれない。つまり、現存生物のタンパク質のアミノ酸配列中に原始タンパク質がうまっている可能性がある。ならば、現存タンパク質を高温水溶液（太古の海の環境）中で加水分解すれば、原始タンパク質が再び出現しないだろうか。現存タンパク質を高温水溶液中で分解して短いペプチドにする過程は、進化の方向を遡っていくことになる。そこで、我々はこの実験を“逆進化実験”と呼ぶ。

[実験] 今回の講演では、リボヌクレアーゼ A（ウシ由来、124 残基、分子量 13682）を加水分解した結果について報告する。加水分解の前に、リボヌクレアーゼ A が持つジスルフィド結合（1 分子中 4 つ）を過ギ酸酸化法により切断し、タンパク質を 1 本鎖にする。その後、1 本鎖リボヌクレアーゼ A 水溶液 (4.9×10^{-5} M, 74ml) を、高温高圧層 (205°C, 25MPa, 24ml) と常温常圧リザバー (50ml) をつないだ循環型フローリアクタ内を 8ml/min で流す。実験は 24 時間行った。1 時間ごとに常温常圧リザバーから水溶液を 0.2ml サンプリングし、質量分析測定 (MALDI-TOF/MS) を行った。

[結果] 1 時間以内にリボヌクレアーゼ A は分解し、分子量 1800 以下の幾つかのペプチドが出現した。それらのなかには、特異的に長時間にわたり (10 時間以上) 安定に存在するものがあることを確認した。講演では、これらのペプチドの構造・性質について発表する予定である。

学会誌 Viva Origino 投稿規定

Viva Originoは2001年より電子ジャーナルとしても刊行されています。(http://www.origin-life.gr.jp) それに伴い、投稿規定が下記のように改正されました。

I. 論文の種類

使用言語は英語または日本語とする。

投稿は、以下の区分 1～3 のいずれかに分類する。

1. Review : 解説または総説
2. Article : オリジナルな研究結果の報告
3. News and Views :
 - a) 研究報告、解説、総説に対するコメント
 - b) 研究に対するプリンシプルなアイデア、意見
 - c) 国内外の関係学会報告
 - d) 教育・研究体制に関する意見
 - e) その他

II. 英文原稿作成の手引き

1. 本文は Microsoft Word (Windows, Macintosh Versions)を標準使用とする。ただし、Microsoft Word が不可の場合のみ、text file を受け付ける。本文は single space で作成し、フォントは Times or Times New Roman の 10 ポイントを標準使用とする。
2. 論文冒頭にはタイトル（全てを大文字とする）、著者名、所属機関、所在地、郵便番号をこの順で明記する。代表著者は所属機関の名称、所在地、郵便番号、FAX 番号、E-mail address を付記する。
3. タイトル、著者名に続けて、キーワード（10 語まで）、ランニングタイト

- トル、要旨（300 語以下）を付記する。
4. 論文は緒論、方法、結果、討論、謝辞、引用文献の順に構成する。
5. 引用文献は引用順に、本文中に通し番号で[1], [2]……のように表示し、本文末尾に引用文献表を付して次のように記す。
 1. Kawamura, K., Kameyama, N. and Matsumoto, O. Kinetics of hydrolysis of ribonuclease polymers, in aqueous solution at elevated temperatures, *Viva Origino* 27, 107-118 (1999)
 2. Bock, g. R. and Goode Ed., *Evolution of hydrothermal ecosystems on Earth*, Ciba foundation symposium; pp. 202, John Wiley & Sons Ltd., England, 1996
6. ファイルの保存形式については、Word で作成した本文の文末に図表（次項で詳説）を挿入し保存する。
7. 図表は下記の基準によって準備する。
 - a) 図および写真には Fig.1, Fig.2 等、また表には Table 1, Table2 等の通し番号をつけ、本文の後に付記する。
 - b) 図の番号、表題、説明は図の下に、表の番号、表題、説明は表の上、又は下に記し、本文を読まなくても、図表のみで独立して意味が分かるように記す。
 - c) 図および写真は GIF, JPEG 形式で保存、表は Excel 98 を標準仕様とする。
8. 単位と記号は、国際的に慣用されているものを用いる。単位は CGS(MKS)

- 系または SI 系を原則とし、両者を混用しない。
9. 術語および略語は、 IUPAC-IUB の勧告を基準とする。化合物名等で英語表記がよいと判断されるものは、英語表示とする。その他は一般に関係学会誌等で使用されているものにならう。
 10. 標準使用とされているアプリケーションの使用が困難な場合には、個別、柔軟な対応が可能である。

II. 和文原稿作成の手引き

1. 本文は Microsoft Word (Windows 又は Macintosh Versions)を使用。どうしても Microsoft Word が不可の場合のみ、テキストファイルを受け付ける。フォントは Windows user は MS 明朝、Macintosh user は平成明朝 10 ポイントを使用する。
2. 和文原稿の場合には初めに英文要旨をつける。（和文要旨は不要。）英文要旨冒頭には、タイトル（大文字とする）、著者名、所属機関、所在地、郵便番号を明記する。代表著者は所属機関の名称、所在地、郵便番号、FAX 番号、E-mail address を付記する。タイトル、著者名に続けて、キーワード（10 語まで）、ランニングタイトル、要旨（300 語以下）を付記する。英文要旨のフォントは Times or Times New Roman の 10 ポイントを使用する。
3. 論文は緒論、方法、結果、討論、謝辞、引用文献の順に構成する。
4. 引用文献は引用順に、本文中に通し

番号で[1], [2]……のように表示し、本文末尾に引用文献表を付して次のように記す。

1. Kawamura, K., Kameyama, N. and Matusmoto, O. Kinetics of hydrolysis of ribonuclease polymers, in aqueous solution at elevated temperatures, *Viva Origino* 27, 107-118 (1999)
2. Bock, g. R. and Goode Ed., *Evolution of hydrothermatl ecosystems on Earth*, Ciba foundation symposium; pp. 202, John Wiley & sons Ltd., England, 1996
5. ファイルの保存形式については、Word で作成した本文の文末に図表（次項で詳説）を挿入し保存する。
6. 図表は英語で作成する。
 - a) 図および写真には Fig.1, Fig.2 等、また表には Table 1, Table2 等の通り番号をつける。
 - b) 図の番号、表題、説明は図の下に、表の番号、表題、説明は表の上、又は下に記し、本文を読まなくてても、図表のみで独立して意味が分かるように記す。
 - c) 図および写真は GIF, JPEG 形式で保存、表は Excel 98 を標準仕様とする。
7. 単位と記号は、国際的に慣用されているものを用いる。単位は CGS(MKS) 系または SI 系を原則とし、両者を混用しない。
8. 術語および略語は、 IUPAC-IUB の勧告を基準とする。化合物名等で英語表記がよいと判断されるものは、英

- 語表示とする。その他は一般に関係学会誌等で使用されているものにならう。
9. 標準使用とされているアプリケーションの使用が困難な場合には、個別、柔軟な対応が可能である。

III. 論文の提出と受理

1. 原稿は E-mail で、添付書類により、下記の Viva Origin編集委員長宛に提出する。その際に、必要事項を入力した投稿規定添付ファイル（別紙または学会ホームページからダウンロード可能）も一緒に送付すること。ただし、E-mail で送付不可能な場合は原稿原本、コピー 1 部、3.5 インチのフロッピーディスクと共に下記に郵送する。

〒590-0494

大阪府泉南郡熊取町野田 1010

京都大学原子炉実験所

藤井 紀子

Tel : 0724-51-2496

Fax : 0724-51-2630

E-mail:

nfujii@HL.rri.kyoto-u.ac.jp

2. 投稿受理日は、原稿が事務局に到着した日とする。ただしレフェリーの指摘による訂正などで、再提出が著しく遅れる場合には、再提出日を受理日とすることがある。
3. 採否は、事務局が依頼したレフェリーの審査を経て決定する。
4. 投稿区分はレフェリーの意見を参照の上、事務局が承諾を得て決定する。

IV. 投稿の資格

1. 著者は、生命の起原および進化学会の会員であるか、あるいは会員の紹介を経ることが望ましい。
2. 会員以外の著者に原稿を依頼することができる。

V. 校正

校正は、事務局が形式の統一等に関して校正した後、著者の責任において行う。校正段階での新たな変更等は原則として認めない。

VI. 掲載経費の負担

なし。

VII. 別刷

著者は、校正に同封した申込用紙により別刷を有料で申し込むことができる。

学会ホームページ :

<http://www.origin-life.gr.jp>

投稿規定添付書類

表中に必要事項をご記入の上、投稿の際にいっしょにお送りください。

論文名	
著者名	
所属	
E-mail address	
TEL	
FAX	
論文作成に使用した OS とそのバージョン	例 Windows 98 for Mac
本文作成に使用したアプリケーション名	例 マイクロソフトワード 98
図表作成に使用したアプリケーション名とそのバージョン	例 図1 マイクロソフトワード 98
	表1 マイクロソフトエクセル 98
画像作成に使用したアプリケーション名	例 図3 フォトショップ 5.0
図表の save 形式	.jpg または .gif

生命の起原および進化学会

<2000、2001年度役員>

名 誉 会 長 野田 春彦
会 長 原田 錠
副 会 長 長野 敬、中村 運、大島 泰郎

[運営委員会]

委 員 長：松野孝一郎

会 計 責 任 者：小林 憲正

編 集 責 任 者：藤井 紀子

委 員：赤星光彦、秋山雅彦、石神正浩、大西耕二、川村邦男、川本圭造、澤井宏明、島田秋彦、長田洋子、長谷川典己、原田和雄、伏見 譲、三田 肇、胸組虎胤、山中 健生、柳川 弘志、湯淺 精二

会 計 監 査：山中 健生、後藤 公彦

学会本部事務局 〒940-2137 長岡市上富岡町

長岡技術科学大学生物系内

Tel : 0258-46-6000 (Ex.4518) , Fax: 0258-47-9420

E-mail : kmatsuno@vos.nagaokaut.ac.jp

責任者 松野孝一郎

経理部事務局 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

横浜国立大学工学部物質工学科

Tel・Fax : 045-339-3938

E-mail : kkensei@ynu.ac.jp

責任者 小林憲生

編集事務局 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町野田 1010

京都大学原子炉実験所

Tel : 0724-51-2496, Fax : 0724-51-2630

E-mail: nfujii@HL.rri.kyoto-u.ac.jp

責任者 藤井紀子

編集顧問：秋山 雅彦 石神 正浩 大島 泰郎 下山 晃
長野 敬 柳川 弘志 山中 健生 湯浅 精二

編集委員：浦田 秀仁 大西 耕二 川村 邦男 川本 圭造
後藤 公彦 小林 憲生 島田 秋彦 長田 洋子
長谷川典己 原田 和雄 本多 元 三田 肇
胸組 虎胤

Special Reporter Rafael Navarro-Gonzalez (National University of Mexico)

学会ホームページ：<http://www.origin-life.gr.jp>

Viva Origino 30巻1号

2002年 2月 28日 印刷

2002年 3月 1日 発行

編集者	〒590-0494	大阪府泉南郡熊取町野田 1010 京都大学原子炉実験所内 生命の起原および進化学会編集部
発行者	〒940-2137	長岡市上富岡町 長岡技術科学大学生物系内 生命の起原および進化学会事務局
及び		責任者 松野 孝一郎
出版社		
印刷所	〒596-0821	大阪府岸和田市小松里2557 (株)泉文社 TEL 0724-44-9761 FAX 0724-45-8900 E-mail : senbun@sensyu.ne.jp

in the interstellar medium -----	(29)
Vladimir, B. and K. Kobayashi: Interstellar chemistry of amino acids: Reactions of formic acid with methylenimine and related species -----	(30)

<Symposium 2: Extraterrestrial exploration in Japan >

Haruyama, J.: Exploration programs to the Moon – Why don't you return to the Moon? – -----	(31)
Yano, H.: Primitive body exploration in the solar system and astrobiology -----	(32)
Tamura, M. and JTPF Working Group: Extrasolar planet detection projects -----	(33)

<General Contributions>

Yang, D., T. Koyama, A. Okamura, Y. Shiba and M. Kodama: Ascorbic acid-2 phosphate enhancing the porcine albumin mRNA expression -----	(34)
Yokozawa, J., K. Okamoto, Y. Nagaoka, T. Umehara, J. Iwaki, A. Kuno and T. Hasegawa: Molecular recognition of proline tRNA by prolyl-tRNA synthetase from hyperthermophilic and aerobic archaeon, <i>Aeropyrum pernix</i> K1-----	(35)
Kitayama, K., H. Kiyonaga and O. Kikuchi: Theoretical study of parity-violating energy of chiral molecules -----	(36)
Oba, T., R. Iwamoto and K. Ikehara: Catalytic activities of [GADV]-protein prepared by heat-drying -----	(37)
Awakura, M., N. Fujii and L. Takemoto: Increased aggregation and decreased chaperone activity of alpha-crystallin due to post translational modification -----	(38)
Takata, T., N. Fujii and D. Yang: Expression of D-beta-Asp containing protein in lens derived cell lines -----	(39)
Aiba, S., K. Asakura, S. Osanai, M. Imoto and Y. Tomita: Non-linear dynamic analysis of multi-stability of mitogen activated protein kinase cascade -----	(40)
Hasegawa, Y. and K. Ikehara: Origin of metabolic pathway viewed from GNC-SNS primitive genetic code hypothesis -----	(41)
Watanabe, K., T. Iwabata, T. Ohkuri, S. Yokobori, T. Oshima and A. Yamagishi: Experimental test of the hyper-thermophilic common ancestor hypothesis -----	(42)
Ohya(Kawashima), Y., K. Minahiro, T. Yamasaki, M. Sakuma, H. Koike and M. Suzuki: Intracellular environment and protein thermostability in archaea -----	(43)
Koike, H., Y. Ohya (Kawashima) , M. Ihara, M. Sakuma, T. Yamasaki and M. Suzuki: Correlation between thermo-stability and structure/sequence of biomolecules from extremophiles -----	(44)
Saito, T.: Pigments of the radioresistant bacteria -----	(45)
Mitsuzawa, S. and T. Yukawa: Reverse evolution -----	(46)

- Kawamura, K.: Chemical evolution of nucleic acids and proteins under hydrothermal conditions - Comparison of the rates of degradation and formation ----- (11)
- Terasaki, M., S. Nomoto, H. Mita, A. Shimoyama: Chemical evolutionary study on thermal polymerization of alanine in the molten urea ----- (12)
- Terasaki, M., S. Nomoto, H. Mita, A. Shimoyama: A novel formation pathway of aspartic acid from mixture of urea and maleic acid in aqueous solution effected by ultraviolet lights and heat ----- (13)
- Shinhamada, F., H. Mita and A. Shimoyama: Prebiotic formation of hydroxy acids from graphite and water by UV irradiation ----- (14)
- Iida, K.: Temporal logics for determining the phylogenetic tree of materials ----- (15)
- Ohnishi, K. and N. Huruichi: Autopoietic active evolution achieved by hierarchical natural selection ----- (16)
- Ohnishi, K.: Phylogenetic relationship among the Ainu, the Zoque(Central America), and the Austronesian language family : Towards finding sound-corresponding rules and the mode of evolution of Swadesh' basic 100 words ----- (17)

<Symposium 1: The origin of chirality and D-amino acids in biological world>

- Soai, K.: Asymmetric autocatalysis and chiral homogeneity of biomolecules ----- (18)
- Nagata, Y.: D-amino acids and D-amino acid dehydrogenase in Archaea ----- (19)
- Honma, H.: D-Aspartate in mammals ----- (20)
- Konno, R.: What is the physiological function of D-amino-acid oxidase? ----- (21)
- Abe, H.: Physiological functions of free D-alanine in aquatic invertebrates ----- (22)

<General Contributions>

- Hashizume, H.: Adsorption of optical isomers of amino acids by fine particles of kaolinites ---- (23)
- Kodama ,Y., M. Tanaka, T. Koketsu, K. Nakagawa, T. Yamada and H. Konuki: The detection of asymmetric photodecomposition on amino acids in solid state irradiated with ultraviolet circularly polarized light ----- (24)
- Munegumi, T.: Stereo-specific condensation of amino acids or peptides ----- (25)
- Naraoka, H.: Nitrogen isotope variations in the 2.7-2.5 Ga sedimentary rocks with relevance to marine nitrogen cycles ----- (26)
- Hiraoka, A. and Yokoo H.: Properties of middle-sized biomolecules-compounds with MW between oligopeptides and proteins and between oligosaccharides and macromolecular polysaccharides ----- (27)
- Ikehara, K.: Proposition on the origin of chirality of biomolecules ----- (28)
- Vladimir, B and K. Kobayashi: Simple radical pathways for the formation of vinyl alcohol

*The 27th Annual Meeting of the SSOEL-Japan
(University of Tsukuba, University Hall: March 13-15, 2002)*

Contents

<General Contributions>

- Ohashi, A., T. Kaneko and K. Kobayashi: Characterization of complex organics formed by proton irradiation of simulated primitive atmospheres ----- (01)
- Yamanashi, H., S. Takeda, S. Miyakawa and K. Kobayashi: Abiotic formation of nucleic acid constituents from simulated primitive atmospheres ----- (02)
- Edazawa, Y., Yoshinori T., K. Kobayashi, K. Marumo, T. Urabe: Phosphatase activity in hydrothermal systems at the Toyoha Mines and the Suiyo seamount ----- (03)
- Murata, M., M.N. Islam, T. Kaneko, K. Kobayashi: Reactions of amino acids in a supercritical water flow reactor simulating submarine hydrothermal systems ----- (04)
- Takano, Y., T. Horiuchi, K. Kobayashi, K. Marumo and T. Urabe: Amino acids in submarine hydrothermal systems at the Suiyo seamount ----- (05)
- Yokoyama, S., E. Imai, K. Hatori, H. Honda, K. Matsuno: Oligomerization of glycine, alanine, valine and aspartic acid in hydrothermal environments ----- (06)

<Special Lecture>

- Matsuura, T. and H. Koshima: Spontaneous generation of chirality in crystallization of organic compounds as a model for the origin of optical activity ----- (07)

<General Contributions>

- Nemoto, A., E. Imai, H. Honda, K. Hatori and K. Matsuno: Oligomerization and racemization of amino acids in the context of hydrothermal chemistry ----- (08)
- Tsukahara, H., E. Imai, K. Hatori, H. Honda and K. Matsuno: Prebiotic oligomerization in lipid vesicles in hydrothermal environments ----- (09)
(Department of BioEngineering, Nagaoka University of Technology)
- Ozawa, K., E. Imai, H. Honda, K. Hatori and K. Matsuno: Phosphorylation of nucleoside and nucleotide in hydrothermal environments ----- (10)

Viva Origino VOL. 30 (No. 1) March 2002

Contents

- ◎The 27th annual meeting of the SSOEL - JAPAN (Abstracts)
A. Shimada (1)