

本来その研究室が力をいれるべき研究の進展に支障がでるであろう。自分たちの研究のベクトルと方向性が、だいたいにおいて整合している、そういった共同研究の実施が理想的である。我々の共同研究では学生をできるだけ参加させるようにしている。大学院生が複数の研究グループで研究に従事できることは教育効果が高いと考えている。ただ、いきなり多くのことをやれば地に足が着かなくなってしまうので、ある程度、こちらの研究が軌道に乗った学生を参加させるようにしている。齊

藤先生やグループの方に、懇切丁寧に理論、計算の指導を受けた学生、若手研究者はたくさんおり、この場を借りてお礼を申し上げたい。分子研の共同研究では学生を参加させることができるため、教育的な効果もはなはだ大きいと感じている。ただ、こういったことは、外部評価などのときになかなか数字となっておもてに現れてこない。



とみなが・けいすけ
平成2年 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了（理学博士）、平成元年 米国ミネソタ大学化学教室 Research Scholar、および博士研究員、平成4年 分子科学研究所助手、平成10年 神戸大学理学部化学科助教授、平成13年 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター教授（現在に至る）。平成20年4月から22年3月まで分子科学研究所客員教授。

共同利用研究ハイライト

宇宙におけるアミノ酸ホモキラリテイの起源 ——円偏光放射光を用いた実験的研究——

小林 憲正 横浜国立大学大学院工学研究院 教授

1. はじめに

生命の起源は宇宙の起源などと並ぶ、人類に遺された最大の謎である。生命は、一般に40億年前頃の地球の海で、物質の進化（化学進化）の末に誕生したのではないかとされている。生命の誕生のためにはアミノ酸などの生体分子が無生物的に生成し、原始の海に供給されなければならない。1953年の「ミラーの実験」^[1]などの結果から、当初は原始大気中で、放電などのエネル

ギーによりアミノ酸が生成したのではないかと推定されてきた。

しかし、原始大気中でのアミノ酸の生成に関して、2つの問題が生じてきた。ひとつは、原始大気がミラーの実験で使われたような、CH₄やNH₃を多く含むようなものではなく、CO₂やN₂を主とするようなものとするモデルが主流になってきたことである。このような大気からは、アミノ酸などの生体分子の生成が格段に難しくなる。

第二は、アミノ酸を無生物的に合成しようとする、生じるアミノ酸はラセミ体になってしまうことである。グリシンなどの一部を除き、アミノ酸には、鏡像異性体—いわゆる左手型（L体）と右手型（D体）—が存在する（図1）。両者の化学的性質はほとんど同じであるが、地球生命は基本的にL体のアミノ

酸を好んで用いている。どのようにして、L-アミノ酸が選択されたかというのは、生命の起源研究の中でも大きな謎であった。

2. ホモキラリテイ起源の諸説

いきなり、L-アミノ酸のみが生じたというのは考えにくい。そこで、ホモキラリティーが生じるには、まず、L-アミノ酸のD-アミノ酸に対する小さな偏り（過剰）が生じ、それが増幅されたという考え方が主流となる。この最初の偏りのでき方としては、偶然説から必然説まで様々なアイデアが提唱されてきた。完全な偶然説は、統計的なゆらぎに起因するものである。それに対し、偏りを生む、物理的な作用としては、まず、地球内説、地球外説に分類できる。地球内説は、非対称な鉱物表面への選択的な吸着によるとする説や、選択的結晶化説、地球の磁場に

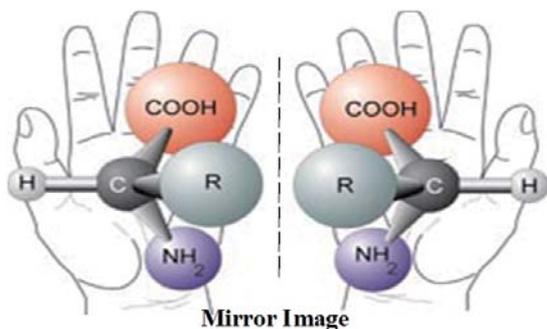


図1 L-アミノ酸（左）とD-アミノ酸（右）。

由来する磁気キラル二色性由来説などがある。一方、地球外に起因するものとしては、中性子星などからの円偏光紫外線や、超新星爆発時の大線量β線(左偏極電子線)による不斉分解が注目されてきた。さらに、パリティ非保存に基づく、光学異性体間の固有エネルギーの差により、L-アミノ酸がD-アミノ酸よりも絶対的に安定であることに基づく内因説も議論されてきた。

3. 宇宙にホモキラリティの種を求める

炭素質隕石に多種類のアミノ酸をはじめ、種々の生体関連有機物が存在することが20世紀後半より確認され、さらにStardust探査機により持ち帰られた彗星ダストにもアミノ酸が検出された。これらの有機物の生成機構には諸説があるが、有力なものとしては、分子雲中で星間塵のまわりに凍り付いた分子(H₂O、CO、NH₃、CH₃OHなど)に宇宙線や紫外線があたり、そこで生成したというものである。実際に、これらの分子の混合物を凍結したものに高エネルギー陽子線を照射すると、アミノ酸(前駆体)が生成することが確かめられた^[2]。これらの結果は、原始地球大気中での有機物生成が困難であった場合、宇宙からの有機物供給が重要であることを示唆する。ただし、隕石中のアミノ酸はラセミ体であり、ホモキラリティの起源の問題は残ってしまう。

1997年、Croninらは、炭素質隕石のひとつ、マーチソン隕石中のアミノ酸がL体優位であることを報告した^[3]。それ以前にも隕石中のアミノ酸のL体過剰は報告されていたが、それらは地球上での生物由来のアミノ酸の混入の結果とみなされていた。Croninらの報告では、アラニンやバリンなどのタンパク質アミノ酸が完全なラセミ体であるのに対し、イソバリンなどのα-水素を持たないアミノ酸(非タンパク質ア

ミノ酸なので、地上での混入はほとんど考えられない)に高いL-体の過剰が見られたところに特徴がある。

また、円偏光源に関しても新たな知見が得られた。2010年、国立天文台の福江らは、大質量星形成領域周辺において、赤外線円偏光領域が太陽系の400倍もの広さで広がっていることを観測した^[4]。中性子星モデルでは、太陽系が中性子の極方向に位置した場合に限って大量の円偏光を浴びることができるが、今回の結果は、原始太陽系がこのような円偏光領域にどっぷりとついていた可能性を示唆するものである。

以上の知見から、次のような生命の起源へのシナリオを描くことができる。分子雲でアミノ酸(前駆体)などの有機物が生成する。これに星間の円偏光の作用によりL-アミノ酸の過剰が生じる。これらは太陽系生成時に隕石母天体や彗星に取り込まれ、やがて地球に運び込まれる。原始海洋中で、このエナンチオ過剰は、“Soai反応”(エナンチオ過剰を増幅するような自己触媒反応)^[5]により増幅され、ほぼL体のみとなる。このようにしてできたホモキラリティなアミノ酸(や糖)を用いて生命が誕生した。

4. UVSORでの円偏光紫外線照射実験

上記のシナリオにも、まだまだ問題は多い。円偏光によるエナンチオ過剰創生は、アミノ酸エナンチオマーの一方が他方よりも円偏光を強く吸収して分解するためといわれている。しかし、アミノ酸のCDスペクトルは、全波長範囲で積分すると0になるため、どの波長領域の円偏光が当たるかが問題となる。また、光分解により十分なエナンチオ過剰を生むためには、大部分のアミノ酸を分解しなければならない。また、隕石中でのエナンチオ過剰を有

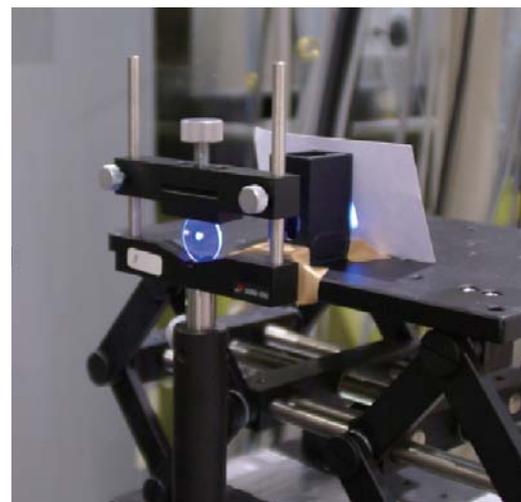


図2 アミノ酸薄膜への円偏光紫外線照射。(UVSOR II 自由電子レーザー使用)

しているのは、イソバリンのような非タンパク質アミノ酸である。

われわれは、これらの問題を検証するため、シンクロトロンからの円偏光を用いる研究を開始した。まず、UVSORで実験を行う前に、アミノ酸そのものではなく、模擬星間物質から陽子線照射により合成した「アミノ酸前駆体」にシンクロトロン(NTT)からの円偏光紫外線を照射することにより、アミノ酸のエナンチオ過剰が生じることを見いだしたが、この場合、照射によるアミノ酸(前駆体)の分解はほとんど起きておらず、前駆体の構造変成が起きたことが示唆された^[6]。

われわれは、強力な円偏光光源を求めて、分子科学研究所UVSOR IIの自由電子レーザー(FEL)を用いた、アミノ酸やアミノ酸前駆体への円偏光紫外線照射を開始した(図2)。試料としては、イソバリンなどの水溶液や薄膜を用いた。主として215 nmの単色円偏光を用いているが、水溶液への照射により、pHなどの条件によってはエナンチオ過剰が生じることを見出すことに成功した。また、薄膜への左右円偏光照射により、Cotton極大符号が逆転する対称なCDスペクトルが得られ、

分解のみではない、構造・状態変化による光学活性発現が示唆された(図3)。

5. 今後の課題

星間に存在するのは、遊離アミノ酸よりはむしろアミノ酸前駆体であると予想される^[8]。そこで、遊離アミノ酸の他に、アミノ酸前駆体をターゲットとした実験を行っていく予定である。例えば、5-エチル-5-メチルヒダントイン(図4; イソバリン前駆体)や、模擬星間物質や模擬惑星大気への粒子線

照射や紫外線照射により生じる複雑態アミノ酸前駆体をターゲットとした照射を行い、アミノ酸のエナンチオ過剰の定量や、CDスペクトル測定を試みていく予定である。

また、照射する円偏光の波長を様々な変えた実験、特に、UVSORでの円偏光軟X線の照射や、UVSORで現在開発中の円偏光γ線・偏極電子線の利用などにトライしたい。さらに、自己触媒反応を利用した、ごく微小なエナンチオ過剰の検出法にも挑戦していきたい

と考えている。

本研究(課題番号21-225, 22-225)を行うにあたり、BL-5Uご担当の加藤政博教授、阿達正浩博士、全炳俊博士、および保坂将人博士(名古屋大学)に多大なるお世話になった。また、本研究は、高橋淳一博士(NTT)、三田肇教授(福岡工業大)、金子竹男氏(横浜国立大学)、P. K. Sarker氏ほかの小林研究室の学生諸氏との共同によるものである。篤く感謝する。

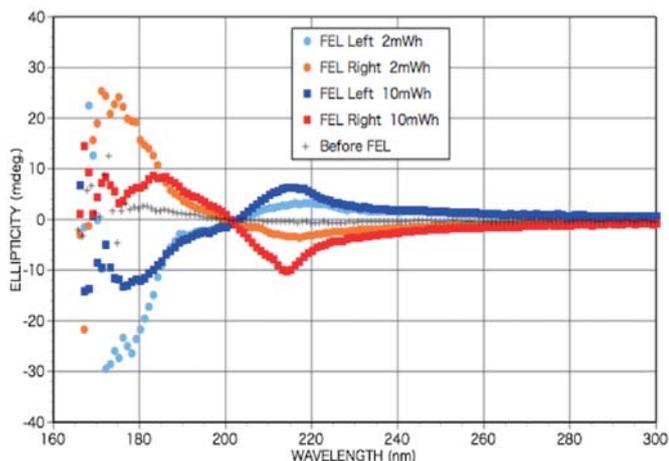


図3 DL-アラニン薄膜への左右円偏光紫外線(215 nm)照射後のCDスペクトル。

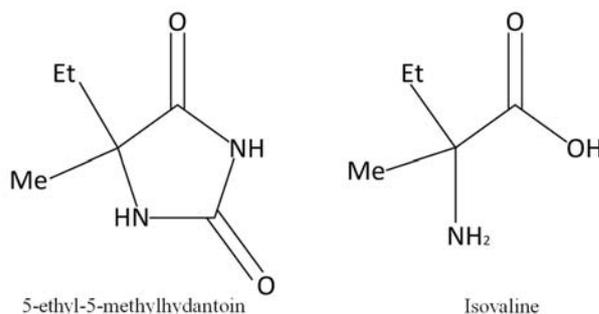


図4 イソバリン(右)とその前駆体、5-エチル-5-メチルヒダントイン(左)。

参考文献

- [1] S. L. Miller, *Science* **117**, 528 (1953).
- [2] K. Kasamatsu *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 1021 (1997).
- [3] J. R. Cronin and S. Pizzarello, *Science* **275**, 951 (1997).
- [4] T. Fukue *et al.*, *Origins Life Evol. Biosph.* **40**, 335 (2010).
- [5] K. Soai *et al.*, *Nature* **378**, 767 (1995).
- [6] Y. Takano *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **254**, 106 (2007).
- [7] J. Takahashi *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 3044 (2009).
- [8] K. Kobayashi *et al.*, *Astrobiology: from Simple Molecules to Primitive Life*, ed. by V. Basiuk, American Scientific Publishers, Valencia, CA (2010), pp. 175-186.



こばやし・けんせい

1954年岡崎生まれ。1982年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了、理学博士。1982-86年、米国メリーランド大学化学進化研究所研究員。横浜国立大学工学部講師などを経て、2003年より現職。専門は分析化学とアストロバイオロジーで、現在の研究テーマは生体関連有機物の前生物合成や極限環境の生命検出法など。著書は「アストロバイオロジー 宇宙が語る生命の起源」(岩波書店)など。