

酸化的大気環境での生命起源物質の無機的合成

木原壮林*、石尾暢宏、真田充生、桑田信二、
白井 理、吉田裕美、鈴木みつ子、松井正和

炭酸アンモニウム水溶液あるいは二酸化炭素とアンモニアを吸収させた水溶液に 80 °C 以上で 280 nm より短波長の紫外線を照射すれば、アミノ酸および核酸塩基がかなり多量に生成することを見いだした。これは、炭素化合物として CH_4 を含むような還元的大気環境下だけでなく、 CO_2 を含むような酸化的大気環境下であっても生命起源物質の無機的合成が可能であることを示す。また、この水溶液内での合成反応が Mg^{2+} の共存によって著しく促進されることも分かったが、これは、無機塩を含む水溶液である海洋での生命の誕生を暗示する。一方、上記の照射済み溶液の分析の結果、高濃度のシュウ酸アンモニウムおよびオキサミン酸が検出され、これらが反応中間体であると推定された。さらに、合成条件と生成量の関係および反応中間体や Mg^{2+} の添加効果などについての詳細な研究を進め、アミノ酸と核酸塩基の生成反応機構を次のように推定した。(1) 炭酸アンモニウム水溶液あるいは二酸化炭素とアンモニアを吸収させた水溶液に紫外線を照射するとシュウ酸アンモニウムを生じる。(2) シュウ酸アンモニウムは熱分解によってオキサミン酸となるが、オキサミン酸は Mg^{2+} と強く錯形成するため、 Mg^{2+} 共存下ではこの熱分解反応が促進されるとともに生成したオキサミン酸のオキサミドへの分解が抑制され、オキサミン酸が高濃度に蓄積する。(3) オキサミン酸は 280 nm より短波長の紫外線を吸収してアミノ酸および核酸塩基となる。

1. 緒言

生命の起源の研究目的の一つは、原始生命誕生時の地球環境の推定にある。従来、原始大気に関しては、 CH_4 、 NH_3 、 H_2 、 H_2O が主成分であったとする還元大気説と CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2O が主成分であったとする酸化大気説があったが、1953年、S. L. Miller が還元大気組成の気体中での放電によって初めてアミノ酸や有機酸を無機的に合成して以来[1]、還元大気説が優勢となり、還元大気を想定した多くの研究が、紫外線、放射線、電気放電、衝撃波などを合成エネルギー源として進められてきた[2,3]。しかし、近年の地球大気中の希ガス濃度、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比および炭酸塩の緩衝作用を念頭においた大気組成の推定[4-9] 火山ガス組成[10] あるいは地球近辺の惑星大気組成[11] などに関する地球・宇宙科学的研究の

成果の多くは、地球誕生時に存在していた還元的大気は早い時期に失われ、生命発生時の大気は既に酸化的大気であったことを示唆している。ここで、もし酸化的大気環境での生命起源物質の無機的合成が確認されれば、酸化大気説は有力な支持を得ることとなる。

著者らはすでに、 CO_2 、 NH_3 、 O_2 を含む水溶液を紫外線照射することによって、アミノ酸、核酸塩基を含むかなり多量のポリマーが合成できることを報告した[12,13]。これは、 CO_2 を直接の炭素源としたアミノ酸および核酸塩基の無機的合成の最初の例である。また、反応水溶液中に Mg^{2+} を共存させたときアミノ酸と核酸塩基の生成量が目だって増加することを見いだしたが、これは、 Mg^{2+} に富んだ海洋水が生命起源の媒体となった可能性を示唆すると考えてよい。さらに、紫外線照

*京都大学化学研究所（〒611 京都府宇治市五ヶ庄）

射後の水溶液中にはシュウ酸およびオキサミン酸が高濃度に生成していることを確認し、これらが反応中間体であると推定している。

本報では、前報[12,13]およびその後の実験結果の詳細を述べるとともに、光合成機構を考察する。

なお、酸化性雰囲気での生命起源物質の合成に関連した研究には次のようなものがある。炭酸ガスを吸収した水溶液の光照射によるホルモースの合成[14]、また、炭酸アンモニウム固体の γ 線照射によるグリシンおよびアラニンの合成[15]、 CO_2 ほど酸化的ではないけれども CH_4 よりも酸化的な HCHO と NH_2OH を含む水溶液[16] あるいは修飾海水[17] からのアミノ酸の合成、 α -オキソ酸と NH_3 を含む修飾海水からのアミノ酸の合成[18]、 CO 、 H_2 および N_2 から生成する HCN を含む水溶液からのアミノ酸の合成 [19]、 CO の光照射によって生じる C_3O_2 と NH_2OH を含む修飾海水を 105°C に加熱あるいは紫外線照射することによるアミノ酸合成 [20]、 HCHO および NH_3 を含む水溶液に H_2S を作用させたアミノ酸合成[21] などが挙げられる。なお、修飾海水を用いる研究は、水中での生命起源物質の合成における金属イオンの役割の重要性を指摘している点で興味深い。

2. 実験

炭酸アンモニウム水溶液あるいは CO_2 および NH_3 を吸収させた水溶液 35 ml を内径 20 mm の石英管に封入し、400 W 高圧水銀灯に

よって紫外線照射した。この水銀灯は Fig. 1 に示すような波長分布を持っており、照射条件下での照射線量率をシュウ酸ウラニル線量計によって求めたところ 2.4×10^{18} photons/sec であった。照射温度は、反応容器の外側に設けた石英製のウオージャケットに流す水の温度を変えることによって調節した。

本実験においては、過マンガン酸処理したのち三回蒸留した水を用いた。実験に使用した試薬は全て試薬特級品であるが、各々の試薬についてアミノ酸および核酸塩基含量が検出限界以下であることを確認して用いた。

照射済み溶液中のアミノ酸と核酸塩基の分析にあたっては、同溶液に少量の NaOH を加え、減圧下で加温乾固後、6 M 塩酸酸性にして 110°C で 24 時間加温して加水分解した。得られた溶液を乾固後、残渣を蒸留水に溶解して分析試料とした。アミノ酸および核酸塩基の分析は、それぞれ陽イオン交換樹脂カラムおよび ODS 逆相カラムを用いる高速液体クロマトグラフィーで行った[22]。照射済み溶液中のシュウ酸、オキサミン酸、オキサミドの分析には照射済み溶液をそのまま（加水分解せずに）用いた。これらは ODS 逆相カラムを用いる高速液体クロマトグラフィーで定量したが、白金電極を用いるボルタンメトリーによる定量結果とよく一致した。

なお、特に断わらない限り以下の議論では、アミノ酸や核酸塩基の生成量は、紫外線照射後の試料溶液 35ml 中の濃度として示す。

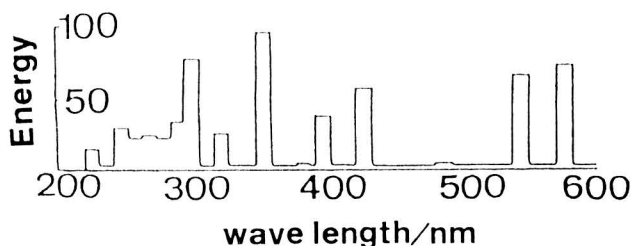


Fig. 1. Energy Distribution of 400 W high pressure mercury arc lamp.

3. 結果と考察

3.1 光照射条件とアミノ酸および核酸塩基の生成量

10%炭酸アンモニウム水溶液を90℃で100時間照射したとき、直径0.01~0.1mm程度の水に不溶な白色球状ポリマーが生成した。ポリマーを含む照射済み溶液を加水分解後、分析したところ 1.7×10^{-5} 、 7.8×10^{-6} 、 2.1×10^{-6} 、 7.4×10^{-6} M (M = mol/dm³) のグリシン、アラニン、セリン、アスパラギン酸が、また、 4×10^{-6} 、 1.8×10^{-6} M のシトシン、ウラシルが検出された。また、1 M NH₃ 水溶液に pH = 8.9 になるまで CO₂ を吸収させたものを同条件で照射したときにも同様なポリマーが生成し加水分解後に 1.48×10^{-5} 、 2.1×10^{-6} 、 8×10^{-7} M のグリシン、アラニン、アスパラギン酸が検出された。

一方、ポリマーを除いた水溶液を加水分解し、同様に分析したところ、上記と同様な濃度レベルのアミノ酸と核酸塩基が検出された。いずれの試料についても、加水分解せずに分析したときには、アミノ酸と核酸塩基の濃度は数nM程度の少量であった。これらの結果は、生成したアミノ酸と核酸塩基は白色ポリマー中には含まれず、むしろ水溶液に溶存していること、そして、溶存しているアミノ酸や核酸塩基は重合していることを示す。なお、白色ポリマーは、糖や有機酸あるいは後で述べるオキサミドのような有機炭素化合物の重合体である。

照射済み溶液から炭酸アンモニウムを除いた後、乾固したとき得られた白色残渣の量は、アミノ酸と核酸塩基の分析結果から予測される量に比べて極めて多かった。この残渣をフェノール—硫酸法および液体クロマトグラフ法によって分析した結果、多量の糖を検出した。しかし、これらは天然の糖とは異なっており、正確な同定と定量には至っていない。

種々の条件下でのアミノ酸および核酸塩基の生成量をそれぞれ Table 1 および Table 2

に、また、アミノ酸の生成におよぼす紫外線波長の影響を Table 3 に示す。すなわち Table 3 は、特定波長以下の波長の光を遮断できるフィルターを介して紫外線照射したときのアミノ酸生成量であって、フィルターガラス UV-22、UV-25、UV-28、UV-32 を用いてそれぞれ 220、250、280、320 nm より短波長の光を遮断して求めたものである。

アミノ酸および核酸塩基の生成量は炭酸アンモニウム濃度および照射時間にはほぼ比例した。

アミノ酸および核酸塩基の光合成には、照射温度および照射光の波長が大きく影響した。80℃以下での照射によるアミノ酸と核酸塩基の生成量は90℃でのそれらに比べて1/10以下であり、室温の場合の生成量とほぼ同程度であった。280 nm より長波長の光照射による生成量は少なく、暗所で反応液を90℃で100時間加温してもアミノ酸と核酸塩基の生成量は μ M以下にとどまっていた。反応液の水素イオン濃度を HCl および NaOH によって調整し、液性の効果を調べたところ、アミノ酸生成量は pH = 8 ~ 9 で最大となることが分かった。

Table 4 にアミノ酸の生成量におよぼす各種の無機塩の効果を示す。反応液に Mg²⁺ を共存させたとき生成量が増加したが、アルカリ金属イオン、Mn²⁺、ハロゲン化物イオン、硫酸イオンは影響しなかった。本実験においては、HPO₄²⁻ の共存によってもアミノ酸の生成量の増加が観測されたが、これについてはさらに精細な検討が必要である。

また、Mg²⁺ を共存させたとき核酸塩基の生成量も目だって増加した (Table 2 参照)。

Mg²⁺ に関するこれらの結果は、炭酸ガスおよびアンモニアガスを吸収した海水 (pH = 8.2 付近の塩溶液) あるいは熱海中での生命起源の可能性を暗示するものである。しかし、原始地球の海水に紫外線がエネルギー源として十分供給されえたか否かについては解決すべき問題が残っている。

Table 1. Amino Acids Formed by UV Irradiation of Aqueous Ammonium Carbonate(AC) Solution (pH = 8.9) at 90°C.

Conc. of AC (%)	Irradiation time (hr)	Conc. of Amino acids formed (x 10 ⁻⁷ M) ^a			
		Gly	Ala	Ser	Asp
10	100	170	28	6	14
20		650	175	22	51
5		83	19	3	8
10	440	575	78	21	74
	20	22	3	N.D.	2
10 ^b (dark)	1000	7	2	N.D.	N.D.
10 ^c (at 25 °C)	100	18	6	N.D.	N.D.
NH ₃ + CO ₂ ^d	100	148	21	N.D.	8

a; Results after hydrolysis of irradiation products in 6 M HCl.

b; Not irradiated.

c; Irradiated at 25 °C instead of 90 °C.

d; Aqueous solution prepared bubbling CO₂ into aqueous 1 M NH₃ until pH = 8.9.

N.D.; Not detected.

Results given are concentrations converted to those in irradiated solutions (35 ml).

Table 2. Nucleic Acid Bases Formed by UV Irradiation of Aqueous Ammonium Carbonate (AC) Solution of pH = 8.9 at 90 °C under Various Conditions

Conc. of AC (%)	Reagent coexisted	Irradiation time (hr)	Conc. of bases formed (x 10 ⁻⁷ M) ^a	
			Cytosine	Uracil
10	none	100	40	18
20			164	25
10	none	440	127	33
10 ^b (dark)	none	100	N.D.	N.D.
10 ^c (at 25 °C)	none	100	3	2
10	0.1 M MgCl ₂	100	68	26
	0.05 M oxalic acid		170	81
	0.05 M oxamic acid		265	178

a; Results after hydrolysis of irradiation products in 6 M HCl.

b; Not irradiated.

c; Irradiation at 25 °C instead of 90 °C. N.D.; not detected.

Results given are concentrations converted to those in irradiated solutions (35 ml).

3.2 紫外線照射によるシュウ酸およびオキサミン酸の生成量

10%炭酸アンモニウムと0.1 M $MgCl_2$ を含む水溶液を90℃で100時間紫外線照射して得られた溶液を高速液体クロマトグラフ法によって分析したところ、 $1.4 \times 10^{-4} M$ のシュウ酸および $1.3 \times 10^{-4} M$ のオキサミン酸が検出された。オキサミン酸類似体であるオキサミドは $10^{-6} M$ 以下であった。オキサミドは難溶であるので白色ポリマー中に取り込まれたとも考えられる。一方、同溶液にリン酸緩衝液を加えた後、白金電極によってボルタモグラムを記録したところ、+0.72 V vs Ag/AgCl (SSE)に半波電位を持つ陽極波が観察された。この陽極波はシュウ酸およびオキサミン酸によるものであって、その波高は高速液体クロマトグラフ法によるシュウ酸とオキサミン酸の定量値から予測されるものとよく一致した。ここで得られた結果から、シュウ酸（炭酸アンモニウム水溶液中ではシュウ酸アンモニウムとなっている）およびオキサミン酸（あるいはオキサミン酸アンモニウム）がアミノ酸、核酸塩基生成反応の主要な中間体であると考ええる。

3.3 シュウ酸およびオキサミン酸存在下でのアミノ酸と核酸塩基の生成量

10%炭酸アンモニウム水溶液を90℃で100時間紫外線照射して得られるアミノ酸の生成量におよぼす共存シュウ酸およびオキサミン酸の共存効果をTable 5に示した。この表に示すように、シュウ酸とオキサミン酸はアミノ酸生成量を増大させ、また、シュウ酸やオキサミン酸と共に $MgCl_2$ を加えておくと、生成量はさらに増大する。核酸塩基の生成量に対するシュウ酸およびオキサミン酸の共存効果は既にTable 2に記したが、両者を比べるとオキサミン酸の核酸塩基に対する効果はアミノ酸の場合よりも顕著であることが分かった。これらの結果は、シュウ酸やオキサミン酸あるいはそれらのアンモニウム塩が反応中間体として重要な働きをすることを窺わせる。

3.4 アミノ酸と核酸塩基の生成反応の機構と Mg^{2+} の効果

炭酸アンモニウム $[(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O]$ は、炭酸水素アンモニウム (NH_4HCO_3) とカルバミン酸アンモニウム $(NH_2CO_2NH_4)$ との2:1

Table 3. Effect of Wave-Length Irradiated on Amounts of Amino Acids Formed by UV Irradiation (100 hr) of Aqueous Ammonium Carbonate (AC) Solution at 90 °C.

Conc. of AC; 10%, $MgCl_2$; 0.1 M, pH = 8.9.

Filter glass	Conc. of Amino acids formed (X 10 ⁻⁷ M) ^a			
	Gly	Ala	Ser	Asp
none	270	120	21	29
UV-22	297	113	28	32
UV-25	428	156	39	28
UV-28	162	81	14	11
UV-32	26	6	3	3

^a; Results after hydrolysis of irradiation products in 6 M HCl.

Results given are cocentrations converted to those in irradiated solutions (35 ml).

Table 4. Effect of Coexisting Ions on Amounts of Amino Acids Formed by UV Irradiation (100 hr) of Aqueous 10 % Ammonium Carbonate Solution of pH=8.9 at 90 °C.

Reagent coexisted	Conc. of Amino acids formed (X 10 ⁻⁷ M) ^a			
	Gly	Ala	Ser	Asp
none	170	28	6	14
0.1 M MgCl ₂	270	120	21	29
0.1 M NaCl	177	25	7	15
2 M NaCl	187	27	9	19
0.1 M LiCl	163	29	6	15
0.1 M CsCl	159	31	9	15
0.1 M MnCl ₂	178	34	8	14
0.1 M MgSO ₄	293	131	24	32
0.1 M MgBr ₂	291	113	27	31
0.1 M Na ₂ HPO ₄	325	67	18	26

a; Results after hydrolysis of irradiation products in 6 M HCl.

Results given are cocentrations converted to those in irradiated solutions (35 ml).

Table 5. Amino Acids Formed by UV Irradiation of Aqueous 10 % Ammonium Carbonate Solution in the Presence of Oxalic Acid or Oxamic Acid (pH=8.9).

Irradiatin; at 90 °C for 100 hr.

Reagent coexisted	Conc. of Amino acids formed (X 10 ⁻⁷ M) ^a			
	Gly	Ala	Ser	Asp
none	170	28	6	14
0.1 M MgCl ₂	270	120	21	29
0.05 M oxalic acid	364	107	29	32
0.05 M oxamic acid	431	86	23	28
0.1 M MgCl ₂ + 0.05 M oxalic acid	1200	1230	83	186
0.1 M MgCl ₂ + 0.05 M oxamic acid	1430	1170	72	158

a; Results after hydrolysis of irradiation products in 6 M HCl.

Results given are cocentrations converted to those in irradiated solutions (35 ml).

混合物あるいは複塩である。

1 M 炭酸水素アンモニウム、1 M カルバミン酸アンモニウム、0.5 M シュウ酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ あるいは0.5 M オキサミン酸 $(\text{NH}_2\text{COCO}\text{OH})$ のみを含む pH=8.9 の水溶液を 90 °C で 100 時間照射した場合のアミノ酸生成量を測定し、Table 6 にまとめて示した。10 % 炭酸アンモニウムは約 0.6 M の炭酸水素アンモニウムおよび 0.3 M のカルバミン酸アンモニウムを含むことを念頭において、10 % 炭酸アンモニウムでの結果と比較すると、炭酸アンモニウム水溶液中の炭酸水素アンモニウムがアミノ酸生成の主たる原料となると考えられる。カルバミン酸アンモニウムからも少量のアミノ酸を生じたが、これはカルバミン酸アンモニウムの分解によって生成した炭酸水素アンモニウムを介した反応によるものであろう。

シュウ酸アンモニウム水溶液からは 100 μ

M 程度の、また、オキサミン酸水溶液からは 1 mM 程度のアミノ酸を生成した。この結果は、アミノ酸生成の直接の原料物質はオキサミン酸であることを示唆している。なお、シュウ酸アンモニウム固体は熱分解によってオキサミド $(\text{NH}_2\text{COCONH}_2)$ になることはよく知っているが、水溶液内でもこのような反応は効率よく進むので、中間生成物と目されるオキサミン酸 $(\text{NH}_2\text{COCO}\text{OH})$ の十分量を供給すると考えてよい。すなわち、シュウ酸アンモニウム水溶液からのアミノ酸の生成は、一部のシュウ酸アンモニウムの分解によって生じたオキサミン酸によるとするのが妥当であろう。

シュウ酸アンモニウムおよびオキサミン酸水溶液（とくにオキサミン酸水溶液）からの暗所でのアミノ酸生成量は、Table 6 に掲げたように、紫外線照射下に比較して、1/3 ~ 1/100 であった。

Table 6. Amino Acids Formed by UV Irradiation (100 hr) of Aqueous Ammonium Hydrogencarbonate, Ammonium Carbamate, Ammonium Oxalate or Oxamic Acid Solution (pH=8.9) at 90 °C.

	Reagent coexisted	Conc. of Amino acids formed (X 10 ⁻⁷ M) ^a			
		Gly	Ala	Ser	Asp
1.0 M Ammonium hydrogen-carbonate	none 0.1 M MgCl ₂ (not irradiated)	193 351 11	26 128 3	7 32 N.D.	12 22 N.D.)
1.0 M Ammonium carbamate	none 0.1 M MgCl ₂ (not irradiated)	40 105 16	8 66 2	1 13 N.D.	N.D. 8 N.D.)
0.5 M Ammonium oxalate	none 0.1 M MgCl ₂ (not irradiated)	803 43600 214	129 12500 30	58 2320 15	52 1600 8)
0.5 M Oxamic acid	none 0.1 M MgCl ₂ (not irradiated)	11500 41900 180	3080 12900 27	398 3120 16	325 996 14)

a; Results after hydrolysis of irradiation products in 6 M HCl.

N.D.; Not detected

Results given are concentrations converted to those in irradiated solutions (35 ml).

Table 6 には、 Mg^{2+} 共存下の生成量も併せて示した。 Mg^{2+} の共存は、炭酸水素アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウムおよびオキサミン酸のいずれの水溶液であっても、アミノ酸生成量を増加させたが、シュウ酸アンモニウムの場合にその効果はとくに顕著であった。 Mg^{2+} がアミノ酸生成の直接の原料であるオキサミン酸と強く錯生成してオキサミン酸を安定にし、シュウ酸アンモニウムのオキサミン酸への分解を促進するとともにオキサミン酸のさらなる分解を抑制すると考えれば、 Mg^{2+} の効果を理解できる。

以上の実験結果および考察に基づいて、炭酸アンモニウム水溶液からのアミノ酸、核酸塩基の生成反応機構 (Fig.2 参照) を次のように推定した。

II] 炭酸水素アンモニウムからのシュウ酸アンモニウムの生成

この反応機構は現在のところ明白でない。ただし、炭酸水素アンモニウム、カルバミン酸アンモニウムあるいはカルバミン酸アンモニウムの分解生成物 CO_2 の紫外線照射によって、極めて収率は低いにしても、 CO が生成するとすれば、塩基性溶液であるのでギ酸が合成され、高温であるのでギ酸はシュウ酸に変化すると考えられる (ここで生じたシュウ酸とギ酸は、アンモニア共存下であるのでアンモニウム塩として存在する)。なお、気体の CO_2 は 120~200 nm の光を吸収 (禁制遷移) し、 CO を生成すること [23,24]、アルカリハライドに吸着した CO_2 に 230~250 nm の紫外線を照射すれば CO を生じること [25] が報告されているので、 Mg^{2+} やアンモニアと相

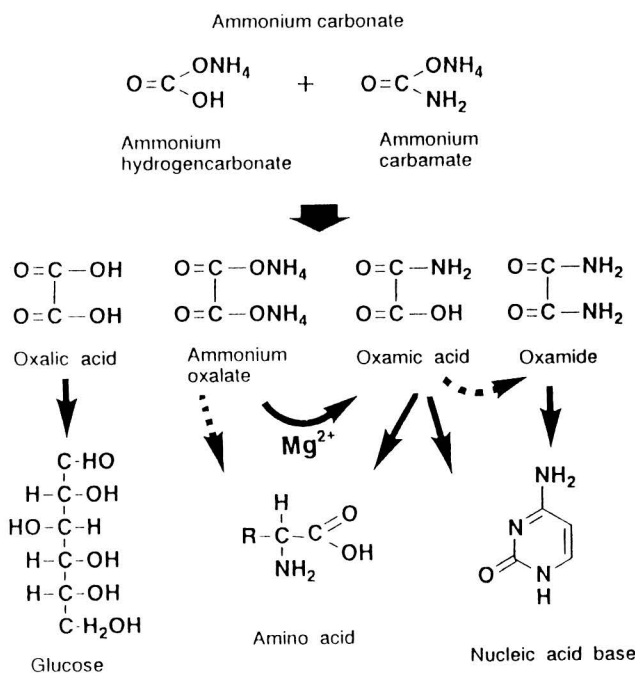


Fig. 2. Estimation for the synthesis process.

している CO_2 を紫外線照射したとき CO が発生する可能性は十分考えられる。

[III] シュウ酸アンモニウムからのオキサミン酸の生成

シュウ酸アンモニウムの熱分解反応による。したがって、高温（例えば、 90°C ）でのみ進行する。また、この反応は、 Mg^{2+} の共存によって促進される。

[III] オキサミン酸からのアミノ酸の生成

この反応は、紫外線照射によって進むと考えられる。このことは、3.5 節に述べるオキサミン酸の光吸収スペクトルおよびオキサミン酸の光照射によるアミノ酸生成量と暗所でのそれとの比較によって理解できる。

[IV] 核酸塩基の生成

この生成反応については、さらに詳細な検討を要するが、現在のところ、核酸塩基はオキサミン酸あるいはその分解生成物オキサミドから紫外線照射によって生成すると考えている。なお、シュウ酸は重合して糖および有機酸を生じる。

アミノ酸の有機合成法には、Strecher 法、Bucherer 法、 α -ハロゲノカルボン酸のアミノ化法など多数の方法[26]があり、とくに、Bucherer 法は炭酸アンモニウムを原料としている点で本実験系と類似している。しかし、Strecher 法や Bucherer 法に用いるシアンおよびアルデヒドが本実験での照射済み溶液中に

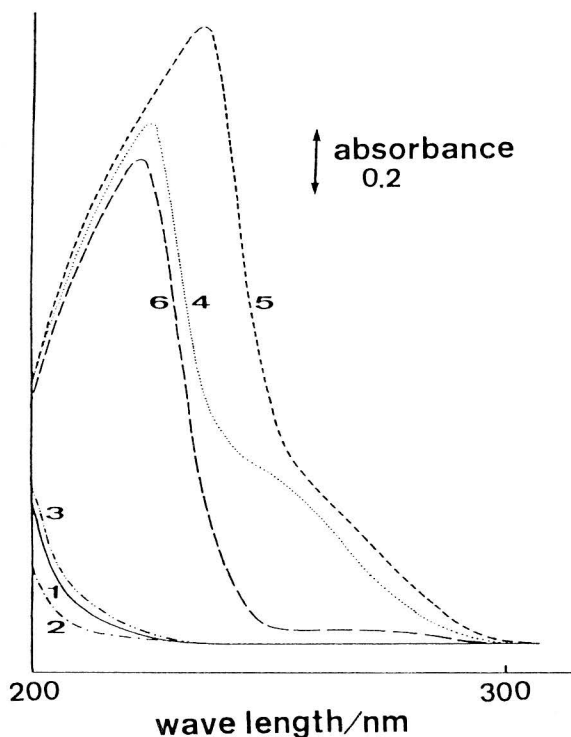


Fig. 3. Absorption spectra of (1) ammonium carbonate, (2) ammonium hydrogencarbonate, (3) ammonium carbamate, (4) ammonium oxalate, (5) oxamic acid and (6) oxamide in aqueous solution.

Concentration: (1) - (5); 10^{-2} M, (6); 10^{-3} .

検出されなかったこと、本実験条件はこれらの有機合成条件と有機溶媒、濃アンモニアあるいは高濃度試薬の使用などの点で大きく異なっている。このことから、本実験系ではこれらの有機合成法とは異なった上記のような反応機構が妥当であると考えられる。

3.5 原料物質および反応中間体の光吸収スペクトル

10 mM 炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、オキサミン酸水溶液および 1 mM オキサミド水溶液の室温での紫外線吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。

これらのスペクトルは、水溶液の温度を 90 °C にしても、また、0.1 M MgCl₂ を共存させても、ほとんど変化しなかった。

炭酸水素アンモニウム水溶液の場合、220 nm より長波長の紫外線吸収は観察されなかったが、炭酸アンモニウムおよびカルバミン酸アンモニウム水溶液の場合 220~230 nm に弱い吸収、シュウ酸アンモニウムおよびオキサミン酸水溶液の場合 240~300 nm にやや強い吸収がショルダーとして観察された。オキサミド水溶液の場合には 260~290 nm に極めて弱い吸収の存在の可能性はあるが、溶解度の制限によって詳細な検討はしていない。とくに、シュウ酸アンモニウム、オキサミン酸がアミノ酸、核酸塩基の合成に有効な波長領域である 280~250 nm に吸収を示すことは注目される。

4. おわりに

本研究では、CO₂、NH₃、O₂ を含む水溶液を高温で紫外線照射することによって、かなり多量のアミノ酸と核酸塩基の合成に成功した。この結果は、還元性の CH₄ の代わりに酸化性の CO₂ を含む原始大気の下でも生命起源物質の生成は可能であったとする考え方を支持する。なお、現在のところ窒素源として酸化性の N₂ を用いた合成には成功していないが、ここで用いた NH₃ は CO₂、O₂ を含む火山

ガス中にも存在しており、酸化性大気中でもある程度安定であると考えている。本研究成果の重要な点は、水に溶解しやすい CO₂ および NH₃ を原料物質としており、Mg²⁺ のようなイオンの共存によって合成反応が促進されることである。これは、海洋での生命の誕生を示唆している。また、高温での反応によってアミノ酸および核酸塩基を含む重合体が得られたことは、多種のアミノ酸を修飾海水なかで高温処理したとき細胞前駆体のような組織粒子が生成するという報告[3] と関連して興味深い。

なお、本研究は文部省科学研究費補助金 (04453037) をえて進められたものである。

文 献

1. S. L. Miller, Science, 117, 528 (1953).
2. S. L. Miller and L. E. Orgel, "The Origin of Life on the Earth", Prentice-Hall, New Jersey (1974).
3. 柳川弘志、吉田弘幸、"RNAワールド—生命の起源を解く鍵—", 海鳴社 (1988).
4. S. Matsuo, "Origin of Life", Japan Sci. Soc. Press, Tokyo, p. 21 (1978).
5. Y. Hamano and M. Ozima, "Origin of Life", Japan Sci. Soc. Press, Tokyo, p. 29 (1978).
6. H. D. Holland, "Petrologic Studies - A Volume to Honor A. F. Buddington", Geological Society of America, Colorado, p. 447 (1962).
7. 松尾禎士、化学総説、30、83 (1980).
8. 柳川弘志、"蛋白質 核酸 酵素" 別冊、23、86 (1980).
9. 北野 康、"炭酸塩堆積物の地球化学"、東海大学出版会、p.177, p.207 (1990).
10. "Data of Geochemistry, Volcanic Emanations, Geochemical Survey Professional Paper", U. S. Government Printing Office, Washington D. C. (1963).
11. W. D. Metz, Science, 194, 924 (1976).
12. S. Kihara, M. Sanada, S. Kuwada, Y. Sohrin, O. Shirai, M. Suzuki and M. Matsui, Bull.

- Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 68, 213 (1990).
13. S. Kihara, M. Sanada, S. Kuwada, Y. Sohrin, O. Shirai, H. Kokusen, M. Suzuki and M. Matsui, *Anal. Sci.*, 7 (Suppl.), 663 (1990).
 14. W. Groth and H. Suess, *Naturwiss.*, 26, 77 (1938).
 15. R. Paschke, R. W. H. Chang and D. Young, *Science*, 125, 881 (1957).
 16. J. Oro', A. Kimball, R. Fritz and F. Master, *Arch. Biochem. Biophys.*, 85, 115 (1959).
 17. H. Hatanaka and F. Egami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 1147 (1977).
 18. H. Yanagawa, Y. Makino, K. Sato, M. Nishizawa and F. Egami, *Origin of Life*, 14, 163 (1984).
 19. C. U. Lowe, M. W. Rees and R. Markham, *Nature*, 119, 219 (1963).
 20. H. Yanagawa and F. Egami, *Precambrian Research*, 14, 75 (1981).
 21. T. Kimoto and T. Fujinaga, *Marine Chemistry*, 30, 179 (1990).
 22. T. Hori and S. Kihara, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 330, 627 (1988).
 23. T. G. Slanger and G. Black, *J. Phys. Chem.*, 68(4), 1844 (1978).
 24. Y. Matsumi, N. Shafer, K. Tonokura, M. Kawasaki, Yu-Lin Huang and R. J. Gordon, *J. Phys. Chem.*, 95, 7311 (1991).
 25. V. K. Ryabchuk, L. L. Basov and Yu P. Solonitzyn, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 31, 119 (1988).
 26. 例えば、日本化学会編” 実験化学講座 2 2 ” 丸善、 p. 193 (1992).

Abiotic Synthesis of Substances Relative to the Origin of Life under the Oxidizing Atmosphere

Sorin Kihara, Nobuhiro Ishio, Mitsuo Sanada, Shinji Kuwada,
Osamu Shirai, Yumi Yoshida, Mitsuko Suzuki and Masakazu Matsui

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611, Japan.

It has been demonstrated that amino acids and nucleic acid bases can be synthesized from an aqueous solution containing both of CO_2 and NH_3 or ammonium carbonate by the irradiation of UV-light of wave length shorter than 280 nm at a temperature higher than 80 °C. This finding suggests that the abiotic synthesis of substances relative to the origin of life can be attained not only under the reducing atmosphere composed of CH_4 and H_2 but also under the oxidizing atmosphere composed of CO_2 and O_2 . Since the synthesis was found to be promoted remarkably by the addition of Mg^{2+} into the aqueous solution, the view can be drawn that the life was originated in the sea water, the aqueous salt solution. High concentrations of ammonium oxalate and oxamic acid were found in the UV-irradiated solution, and hence these compounds were considered to be the possible intermediates in the UV-photosynthesis. On the basis of the detailed investigation on the synthetic conditions and the effect of the coexistence of Mg^{2+} or the intermediates, the mechanism for the photosynthesis was estimated as follows; (1) The UV-irradiation of the aqueous ammonium carbonate solution produces ammonium oxalate. (2) Ammonium oxalate thus produced decomposes thermally resulting oxamic acid. Here, because of the strong complex formation between Mg^{2+} and oxamic acid, coexistence of Mg^{2+} promotes the thermal decomposition to oxamic acid and depresses the further decomposition of oxamic acid. (3) Oxamic acid produces amino acids and nucleic acid bases absorbing UV-light of wave length shorter than 280 nm.