

海底热液系统氨基酸合成的探索

The investigation of a biotic formation of amino acids in the submarine hydrothermal systems

蒋春跃¹, 沈燕方¹, 叶树明², 蒋凯², 杨俊毅³, 潘勤敏⁴

(1. 浙江工业大学 化学工程与材料科学学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江大学 生物医学工程及仪器科学学院, 浙江 杭州 310027; 3. 国家海洋局 第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012; 4. Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1)

中图分类号: P73

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)02-0096-06

热水生物与地球生命起源的关系是当前引人注目的热点之一。由于缺乏食物来源, 深海环境一直被认为是生命的“禁区”。然而目前的研究发现, 热液活动为海底生物提供了食物和能源, 从而在生命的“禁区”里形成了特殊的生物群^[1,2]。据不完全统计, 在海底黑烟囱喷口周围已经建立了一个新门和至少 25 个新科, 50 多个新属以及 100 多个新种^[3]。其中, 黑烟囱周围高温环境广泛存在的古菌尤其引人注目, 它们极端嗜热, 可以生存于高温 (80 ~ 120 °C)、高压、有毒 (H₂S) 的环境中 (2 000 ~ 3 000 m)^[4]。基因组测序表明, 它们可能是靠近生命源头的共同祖先。这极大地拓展了对生命现象的认识。

地球早期由于缺乏富氧大气圈的保护, 许多恶劣的条件——温室效应、地表火山以及强烈的紫外线辐射使得地球表面不适合生物生存, 而深海则可能是最安全与适合的生存环境。海底广泛的热水活动, 非常类似现今大洋底部黑烟囱周围的物理化学环境。因此人们有理由怀疑: 现代海底活动区就是当初地球早期环境的真实写照, 同时 Corliss 等^[5]也提出了海底热液生命起源的假说。所以, 模拟海底热液系统, 探索生命物质的合成可以更多地了解原始地球生命起源的一些过程。

1 海底热液系统

海底热液系统是一个复杂而又精细的地质系统, 海底热水循环与地壳表面热能传导与转化、海洋成矿、海洋生命和生命起源等现象都有着密切的成因联系, 被认为是“生命反应器”(图 1)。该系统具有相应的温度和压力梯度、pH、各种各样的化学组分, 以及许多矿物催化剂(如高岭石黏土, 铁矿物等)。循

环在系统中的水溶解了许多物质, 从高温区 (350 ~ 400 °C) 到中温区, 然后到低温区 (0 ~ 2 °C), 非常类似于化学反应器。

海底黑烟囱是热液系统的主体, 见图 2。黑烟囱喷出的热水温度高达 350 °C, 在海底因高压保持液态。它们与周围海水交换后, 形成 350 ~ 0 °C 变化的温度梯度。喷出物质的浓度也从喷口附近向外渐变, 并有非生物有机合成原料(各种气体, 如 CO₂、CH₄、HCN、H₂S), 如此环境可以满足各类生物化学反应, 有利于原始生命的生存^[4]。

同时, 海底热液系统主要分为两个子系统——轴心热液系统和离轴热液系统(图 3)。轴心热液系统: 因岩浆区的高温梯度, 产生了使水发生对流的推动力, 温度范围约在 350 ~ 400 °C; 离轴热液系统: 因海洋地壳表面与热液间的温差, 产生了使水发生对流的推动力, 其温度范围约在 150 ~ 200 °C。目前已有研究表明^[6,7], 离轴系统的热液环境比轴心系统更有利于生命物质的合成。

此外, 海底热液系统中控制氧化还原条件的矿物分布也不同, 在海底 300 ~ 1 300 m 热液系统的表层, 主要是 PPM 矿物集合 (FeS₂-FeS-Fe₃O₄), 而在循环系统的更深处, 主要是 FMQ 矿物集合 (FeSiO₄-Fe₃O₄-SiO₂)。矿物集合对热液系统下的化学反应起着催化作用, 是热液系统的重要组成部分。

收稿日期: 2005-12-14; 修回日期: 2006-03-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40327001)

作者简介: 蒋春跃 (1958-), 男, 浙江诸暨人, 博士后, 主要从事极端环境过程研究; 沈燕方, 通讯作者, 电话: 0571-88326601, E-mail: sff0813@yahoo.com.cn

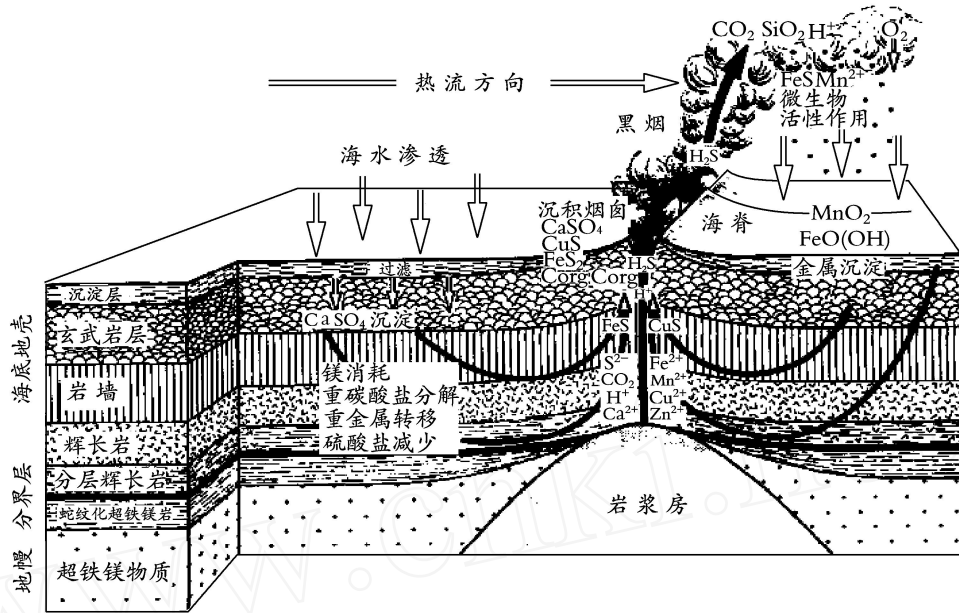


图1 海底热液系统

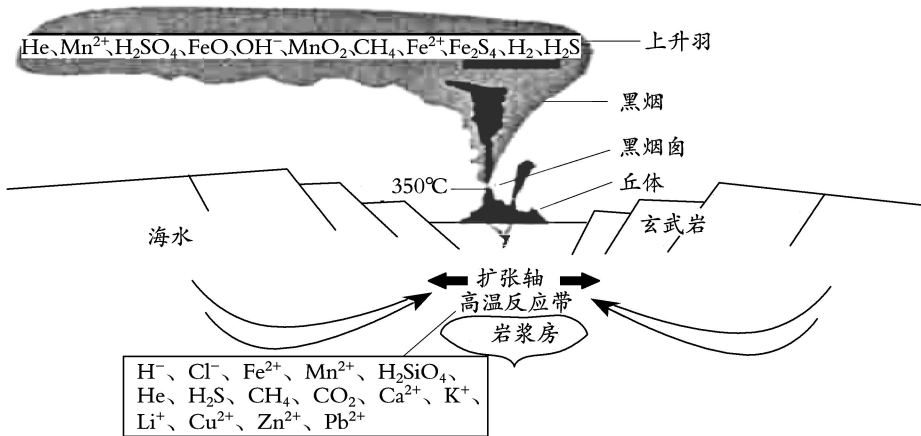


图2 黑烟囱模型

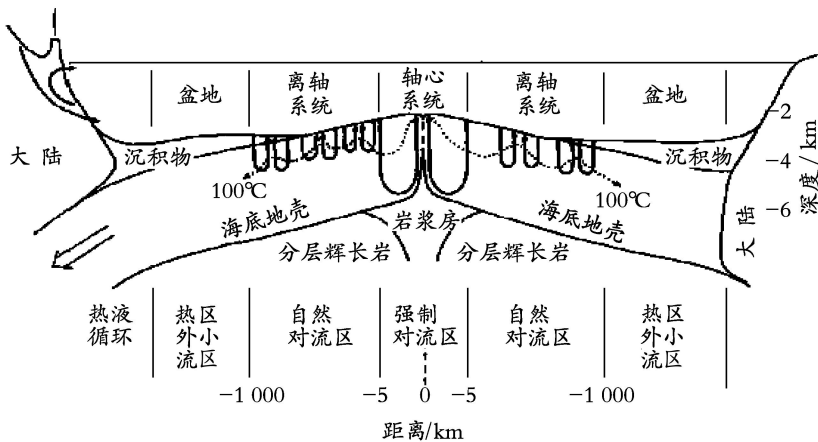


图3 热液系统的组成部分

2 超临界水

水是海底热液系统的流动主体,也是各种化学组分的载体。就合成反应而言,当各种化学组分进行化学反应时,水作为反应介质,对反应起着媒介和促进作用。热液系统中,温度和压力都达到了水的

表 1 SCF 与其他流体的传递性质比较^[10]

物性	气体 (常温、常压)	SCF		液体 (常温、常压)
		T_c, P_c	$\sim T_c, 4 P_c^*$	
密度(g/cm ³)	0.000 6~0.002	0.2~0.5	0.4~0.9	0.6~1.6
黏度(mPa/s)	0.01~0.03	0.01~0.03	0.03~0.09	0.2~3.0
自扩散系数(cm ² /s)	0.1~0.4	0.7×10^{-3}	0.2×10^{-3}	$(0.2 \sim 2) \times 10^{-5}$

*: $\sim T_c$ 表示近似超临界温度

与常态水相比,超临界水环境更有利于生命物质的合成,可从水的分子空间结构、黏度以及介电常数等方面认识这一问题。

Marie 等^[11]研究表明,在高压或超临界条件下,水分子二聚物为了保持其平衡状态下结构和能量的最优化,氧-氧分子间的距离与常态下相比将会缩小,原常态下平衡时的线性二聚物,变为反转二聚物(图 4)。在该状态下,水分子二聚物呈现出对称性,零偶极矩性。因此,具有了这些二聚物分子的水,对于离子和极性分子的溶解度将有所降低,而对于非极性分子的溶解度将会提高。这使得 CO₂、CH₄、N₂、H₂、H₂S(非极性, $T_c = 99$, $P_c = 9$ MPa) 这些原始大气中的非极性分子可以高浓度地溶解在超临界水中,在矿物的作用下(即催化作用)发生化学反应,产生有机小分子。

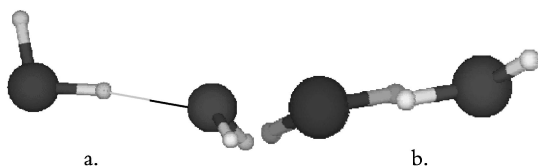


图 4 水分子二聚物模型

a. 线性二聚物平衡状态氧-氧分子间距(0.291 nm);

b. 反转二聚物平衡状态氧-氧分子间距(0.28 nm)

超临界水是一种特殊的溶剂。在超临界水溶液中,溶质分子周围聚集了比其他地方更多的溶剂分子(超临界水分子),使局部密度增加。这种现象被称为分子超凡力^[12],这种特性将对超临界水溶液中的化学反应速率产生较大的影响。

静态介电常数是预测溶解性的最重要热力学性质之一^[13]。常态下(25)水的介电常数为 78.3,而

超临界值($T_c = 374$ 、 $P_c = 22.1$ MPa, T_c 为临界温度, P_c 为临界压力),在热力学上,将处于该状态下的水定义为超临界水。实验研究发现^[8,9],超临界流体(Super Critical Fluid,简称 SCF)的物理特性与其他状态下的物理特性有很大的不同,见表 1。

在临界点时介电常数变为 5 左右。这使得许多小分子有机物(如甲醛等)能够非常容易地溶解于水中,以利于进一步合成反应。

溶质在水中的扩散速度会影响化学反应的速率,其扩散系数可以通过水的自扩散系数和水的黏度进行估算^[14]。由表 1 可见,超临界流体除了密度与液体密度相近外,黏度却与气体接近,而自扩散系数却要比液体大近 100 倍^[10]。所以,低黏度下超临界水分子和溶质分子具有较高的分子迁移率,溶质分子很容易在超临界水中扩散,加快分子间的碰撞,促进反应。因此,超临界水是一种很好的反应媒介。

3 研究现状

生命起源过程包括了以下 3 个重要环节^[15]:

(1) 从无机物(如 CO₂、H₂、N₂、H₂S 等)到有机小分子(如氨基酸、嘌呤等);(2) 有机小分子到有机大分子(如蛋白质、核酸等);(3) 这些生物的大分子,演化到原始单细胞的生命。

热液条件下氨基酸的合成研究是生命起源第一个环节的内容之一。经典生命起源化学指出^[16],甲醛、氨、氰化氢是合成氨基酸的关键组分,所以该环节又可以分为两部分:甲醛、氨、氰化氢等物质的合成和由此合成氨基酸。Arrhenius^[17]和 Brandes 等^[18]已实验说明了第一部分。因此,有必要对第二部分进行研究,来真正了解生命起源的第一个环节。

目前国内在模拟海底热液系统或超临界水环境条件下,将一些无机小分子物质(如 CO₂、H₂、N₂、H₂S 等),或者是比较简单的有机小分子物质(如甲醛等)合成氨基酸的研究尚未见报道。在国外,一些

研究者研究了在模拟海底热液系统下氨基酸缩合的反应特性^[19,20],也从一些无机小分子物质合成了大分子碳氢化合物^[21]。这些研究既解释了生命起源的第2个重要环节,同时也说明了超临界水环境对生命物质的合成反应是有利的。

3.1 甲醛和氨水合成氨基酸

Alargov 等^[19]研究在模拟海底热液条件下,温度和压力对甘氨酸聚合作用的影响。经过温度梯度和压力梯度实验,找出最佳的反应温度和压力。同时指出,向模拟海底热液系统注入甲醛和氨水,就可以获得各种各样的氨基酸,如甘氨酸、丙氨酸、天冬氨酸等。

模拟海底热液系统的主要设备包括两部分,超临界水系统和进样系统(图5)。原料是甲醛和氨水,按体积比1:1进料。采用液相色谱 HPLC 分析产物中的氨基酸组分,实验结果见表2。

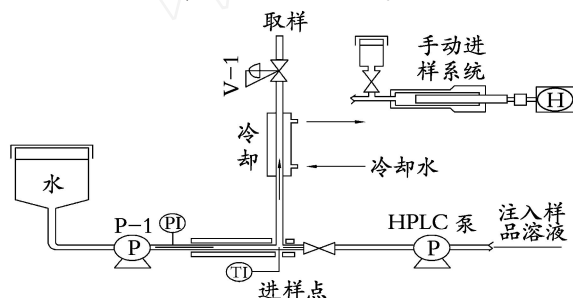


图5 实验设备

P-1. 增压泵;PI. 压力表;TI. 温度计;V-1. 取样阀;

V-2. 进样阀;H. 手动进样泵;P. 自动进样泵

表2 不同温度下的氨基酸组分

氨基酸	样品浓度 (mmol/L)			
	300	350	374	400
天冬氨酸	-	0.017 6	0.007 3	0.007 1
苏氨酸	-	0.003 8	0.014 5	0.025 9
丝氨酸	-	0.043 1	0.095 6	0.060 7
谷氨酸	0.074 6	0.212 5	0.004 1	0.004 1
甘氨酸	0.323 0	0.454 0	0.810 5	1.133 5
丙氨酸	-	0.063 0	0.189 4	0.346 9
异亮氨酸	-	0.034 6	0.142 1	0.334 6
亮氨酸	-	0.017 7	0.006 3	-

注:“-”表示没有实验结果

从表2可见,温度是影响氨基酸合成的重要因素。该实验的优点在于实验过程及方法都比较简单、方便。但该实验也存在一些问题和局限,其中最主要的是合成原理不明确。实际上,醛或酮与氨(NH₃)作用,将会得到极不稳定的亚胺,产物容易分解为原料^[22],见反应式1。通常若以醛作为原料合成氨基酸,需要引入一个氨基和一个羧基,该原理将在讨论中进一步说明。



3.2 离轴热液系统氨基酸的合成

Hennet 等^[23]通过模拟海底离轴热液系统中的温度、压力以及矿物集合 FeS₂-FeS-Fe₃O₄ (PPM)等,将一些小分子物质 HCN、CH₂O 和 NH₃ 反应合成氨基酸,与模拟原始大气放电反应生成的氨基酸做比较,实验结果见表3。

表3 两种实验方法生成氨基酸的比较

氨基酸	放电实验		热液实验	
	产量(μmol)	(%)	产量(μmol)	(%)
甘氨酸	630	2.1	9 275	6.9
丙氨酸	340	1.7	847	0.94
丝氨酸	-	-	26	0.029
天冬氨酸	4	0.024	281	0.42
谷氨酸	6	0.051	81	0.15
异亮氨酸	-	-	52	0.12

注:“-”表示没有实验结果

实验结果说明,与模拟原始大气环境进行放电实验相比,模拟海底热液环境实验氨基酸生成的量相对比较多,从而证明海底热液环境更有利于氨基酸的合成,对生命起源的研究更有意义。

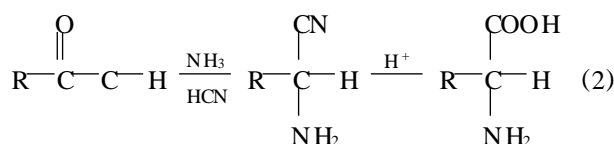
4 讨论

近几十年来,研究者从多种角度对热液系统下氨基酸的合成进行了探索,积累了一些资料,为人们了解生命起源现象打开了一道窗口。为了更进一步的研究,作者认为以下几点是值得认真考虑的。

4.1 原料与氨基酸合成关系的研究

根据传统的氨基酸合成理论,若以醛作为原料合成氨基酸,需要同时导入氨基和羧基^[22],这个过程包括了亲核加成反应、亲核取代反应以及水解反应,见反应式2。比较 Alargov^[19]、Fox^[24]和 Hennet^[23]实验,可以发现前两者所选用的原料(甲醛和氨水)

相对比较简单,但缺乏反应原理基础;而后者所选用的原料(甲醛、氨水和氰化氢)则可以从氨基酸合成原理得到解释。



4.2 温度与氨基酸合成关系的研究

温度的变化将会影响化学反应速率、反应平衡^[25]、以及生成产物的量,见表2。同时,高温也是氨基酸分解的重要因素^[6]。据报道,2.5 mmol/L的天冬氨酸、谷氨酸、丝氨酸、苏氨酸溶液在250和260 ×10⁵ Pa的条件下,6 h后几乎完全分解^[26]。在250和39.2 ×10⁵ Pa条件下,氨基酸(丙氨酸、酪氨酸、丝氨酸、苏氨酸、赖氨酸)的半衰期小于7.5 h^[27]。因此,反应存在最佳温度。可通过温度梯度实验来选择最优反应温度,同时,结合优化反应温度和海底热液系统温度梯度,以推算具体的反应系统——轴心系统或离轴系统。

4.3 流动介质与氨基酸合成关系的研究

流动介质是氨基酸合成反应的媒介,对反应有着重要的影响。目前研究所采用的流动介质是淡水,将淡水升温升压模拟热液条件。而真正的海底热液系统中的流动介质是海水,成分相对复杂。同时,海底热液系统的高温高压条件又使海水的酸性增加,pH降低^[28,29],而pH是所有水溶液化学反应的一个重要参数。因此,为了更真实地了解生命起源现象,应采用海水来模拟热液进一步研究氨基酸的合成。

4.4 矿物集合与氨基酸合成关系的研究

矿物集合是海底热液系统的重要组成部分,同时对反应也有催化作用的影响。因此添加矿物集合不仅可以真实模拟热液系统的组成,而且可以促进化学反应速率、降低反应条件。

参考文献:

- [1] 庞艳春,林丽,朱利东,等. 热液喷口生物群的研究现状[J]. 成都理工学院学报,2002,29(4):448-452.
- [2] 高爱国. 海底热液活动研究综述[J]. 海洋地质与第四纪地质,1996,16(1):103-110.
- [3] Grassle J F. A plethora of unexpected life[J]. *Oceanus*, 1988/89, 27(4):41-46.
- [4] 李江海,牛向龙,冯军. 海底黑烟囱的识别研究及其科学意义[J]. 地球科学进展,19(1):17-25.
- [5] Corliss J B, Baross J A, Hoffman S E. A hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on earth[J]. *Oceanol Acta*, 1981, 4(suppl):59-69.
- [6] Holm N G, Andersson E M. Abiotic synthesis of organic compounds under the conditions of submarine hydrothermal systems: a perspective [J]. *Planet Space Sci*, 1995, 43(12):153-159.
- [7] Deborah S K, Jeffrey A K, Donna K B, et al. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N[J]. *Nature*, 2001, 412(6843):145-149.
- [8] Chialvo A A, Gummings P T. Molecular-based modeling of water and aqueous solutions at supercritical conditions[J]. *Advances in Chemical Physics*, 1999, 109:115-205.
- [9] Kalinichev A G. Molecular simulations of liquid and supercritical water: Thermodynamics, structure, and hydrogen bonding[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2001, 42:83-129.
- [10] 朱自强. 超临界流体技术:原理和应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000.19-20.
- [11] Paule M B. Is high-pressure water the cradle of life? [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, 15(24):353-361.
- [12] 徐有生,侯渭,郑海飞,等. 超临界水的特性及其对地球深部物质研究的意义[J]. 地球科学进展,1995,10(5):445-449.
- [13] 田宜灵,冯季军,秦颖,等. 超临界水的性质及其在化学反应中的应用[J]. 化学通报,2002,65(6):396-402.
- [14] 张丽莉,陈丽,赵雪峰,等. 超临界水的特性及应用[J]. 化学工业与工程,2003,20(1):33-38,54.
- [15] 袁训来. 神秘的生命起源[EB/OL]. <http://www.cs-fls.com/bumen/biology/Xueketaisuo/shengmingqiyan.htm>, 2003-06-23.
- [16] Zubay G. Origins of life on the earth and in the cosmos (San Diego, CA: Academic) [J]. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 2001, 31(3):305-307.
- [17] Arrhenius T, Arrhenius G, Paplawsky W J. Archean geochemistry of formaldehyde and cyanide and the oligomerization of cyanohydrin[J]. *Orig Life Evol Biosphere*, DK, 1994, 24(1):1-17.
- [18] Brandes J A, Boctor N Z, Cody G D, et al. Abiotic nitrogen reduction on the early earth [J]. *Nature*, 1998, 395(6700):365-367.
- [19] Alargov D K, Deguchi S, Tsujii K, et al. Reaction behaviors of glycine under super- and subcritical water conditions[J]. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 2002, 32(1):1-12.
- [20] Nazrul I, Taleo K, Kensei K. Reaction of amino acids in a supercritical water-flow reactor simulating submarine hydrothermal systems[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2003, 76(6):1171-1178.

- [21] Nils G H, Jean L C. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge[J]. **Earth and Planetary Science Letters**, 2001, **191**(1-2): 1-8.
- [22] 钱旭红, 高建宝, 焦家俊, 等. 有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 284, 401.
- [23] Hennemert R J, Holm N G, Engel M H. Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: a perpetual phenomenon? [J]. **Naturwissenschaften**, 1992, **79**(8): 361-365.
- [24] Fox S W, Windsor C R. Synthesis of amino acids by the heating of formaldehyde and ammonia[J]. **Science**, 1970, **170**: 984-986.
- [25] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering[M]. 3rd ed. Peking: Chemical Industry Press, 2002. 210-213.
- [26] Bernhardt G, L. Uleman H D, Jaenicke R, et al. Biomolecules are unstable under "black smoker" conditions[J]. **Naturwissenschaften**, 1984, **71**: 583-586.
- [27] White R H. Hydrolytic stability of biomolecules at high temperatures and its implication for life at 250 [J]. **Nature**, 1984, **310**: 430-432.
- [28] Kang Ding, William E, Seyfried J. Direct pH measurement of NaCl-bearing fluid with an in situ sensor at 400 and 40 megapascals [J]. **Science**, 1996, **272**: 1634-1636.
- [29] James B L, William S E. Hydrothermal chemistry of seawater from 25 degree to 350 degree C[J]. **American Journal of Science**, 1978, **278**(6): 838-860.

(本文编辑: 谭雪静)