

生体有機物の無生物的生成

小林 憲正¹

1. はじめに

生命はどのようにしてこの地球上に生まれたのか？ 宇宙には地球以外に生命を育む惑星があるのだろうか。これらは人類に残された最大の謎のひとつであろう。生命の起源に関しては、「化学反応により、物質は単純なものから複雑なものへと組織化されてゆき、ついには生命の誕生を見た」とする観点から研究が進められている。太陽系および地球が誕生したのが今から約46億年前とされているが、35億年前の岩石中にはすでにより進化した微生物の痕跡が見いだされ、38億年前の地球最古の岩石中に生命の痕跡があるかどうかも議論されている。一方、地球生成後7～8億年間は地球は隕石や彗星による激しい爆撃（後期隕石重爆撃）にさらされていたことが知られ、この間の生命の誕生・進化はきわめて難しいと考えられる。結局、地球上での生命の誕生はその後、おそらく今から38億年前頃ではないかと考えられる。地球の歴史において最初の数億年が化学進化の時代ということになるが、安定な原始海洋が生成してから生命の誕生までに要した時間は従来考えられていたよりもかなり短かく、1億年前後だったのではないだろうか。

「化学進化」の痕跡を宇宙や地球上に求め、同時に化学進化の過程を実験室で再現しようとする試みが多々なされてきた。本稿では原始地球および地球圏外環境を想定したシミュレーション実験によるアミノ酸・核酸塩基・糖などの生体分子モノマーの合成例についてわれわれの結果を中心に紹介させていただく。

2. 模擬原始地球環境下での生体物質の合成

現在の地球生命はタンパク質と核酸という2種の高分子の特異的な機能の上に成り立っている。そこで、地球上での生命の誕生の前にこれらの生体分子が存在したはずである。タンパク質や核酸の構成分子（アミノ酸・核酸塩基・糖）は原始地球上で生物の助けを借りずに（無生物的に）生成しえたのだろうか？それをどのようにして確かめればよいのだろうか？

化学進化に関しては、1920年代になって Oparin と Haldane が独立に科学的な論考を発表した。しかし、そのような化学進化の過程は実験室で確かめるにはあまりに時間がかかりすぎると考えられていた。ところが、1950年代になると Calvin らのグループや Miller により、化学進化の過程が実験室で確認できることが示され、以後、前生物的合成実験が盛んに行われるようになった。

このような模擬実験のためには、惑星科学の成果に裏付けられた適切な出発材料やエネルギー源の選択、それに複雑な組成をもつ生成物の分析・同定法が必要である。

2.1. 出発物質

出発物質、すなわち原始地球大気は何であったのだろうか。Miller の実験(1953)の頃は Urey の原始地球生成理論から、原始地球大気は地球生成時に地球に捕捉されたもの（一次大気）で、メタン、アンモニア、水素などを主とする、極めて還元的なものであったとする説が主流であった。系が還元的であるほど、有機物の生成に有利であることから、このような極めて還元的な大気を用い

¹横浜国立大学工学部物質工学科物性化学

た実験が1950-1970年代に数多く行われた。その後、原始地球大気は地球表面が固まり、一次大気が吹き払われた後に地球内部から比較的短時間に脱ガスしたものであるとする説が有力となった。この説によれば原始大気は火山ガスのように、二酸化炭素、窒素、水蒸気を主とするものとなるが、このような出発物質からの生体分子の合成は困難である。しかし最近では、微惑星の衝突による原始惑星生成モデルから、原始地球大気は一酸化炭素、窒素、水蒸気を主成分であるとする説が次第に支持を集めつつある。大気中の一酸化炭素は次第に酸化されて二酸化炭素、窒素、水蒸気型の大気に変化していったと思われるが、後期隕石重爆撃による還元性物質の供給や紫外線による光化学などを考慮すると、海洋生成後も一酸化炭素／二酸化炭素比はかなり高かった可能性がKasting [1] によって指摘されている。また1970年代末の海底熱水噴出孔の発見は、局所的な還元的環境の存在を示唆しており、このような場において前生物合成が行われた可能性も考えられる [2]。

2.2. エネルギー源

反応のエネルギー源としては、雷を模した放電のほかに、太陽からの紫外線、火山などの熱、地殻中の放射性元素由来の放射線、隕石衝突時の衝

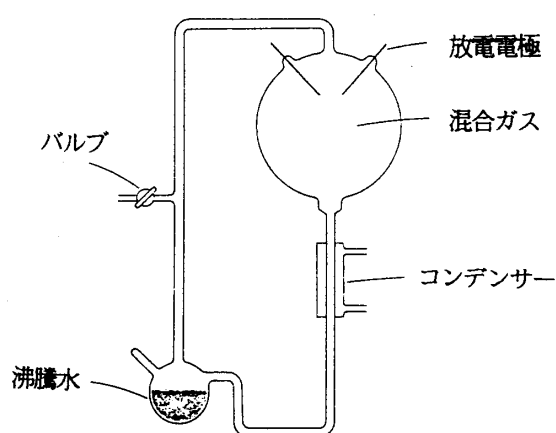


図1 Millerの放電実験装置。C.E.Folsome, "The Origin of Life," W.H. Freeman, San Francisco (1979) より引用。

撃波、それに宇宙線や太陽フレア粒子などの高エネルギー粒子線などが考えられ、それぞれについて実験室での模擬実験がなされてきた。例えばMiller [3] はフラスコに原始の海を模した水と、原始大気を模した混合気体（メタン+アンモニア+水素）を封入し、混合気体中に挿入された一対のタングステン電極間にテスラコイルを用いて火花放電をさせた(図1)。この場合、気相中での放電反応で生成したシアン化水素など、反応性の高い分子が水に溶解込み、さらに反応してアミノ酸などの種々の分子が生成したのである。

メタン、アンモニア、水蒸気といった、極めて還元的なガスを出発材料とした場合には、上記のいずれのエネルギーを用いても溶液中にアミノ酸が検出された。しかし、エネルギーの種類によって、結果が異なる場合もある。例えば、一酸化炭素、窒素、水蒸気という新しく提案された模擬原始地球大気からは放電ではアミノ酸はできにくい。後述するように、宇宙線を模した陽子線照射によれば、非常に高収率でアミノ酸が生じる。つまり、無生物合成実験において、エネルギーの選択も非常に重要である。

2.3. アミノ酸の合成

1950-1970年代を中心にメタン・アンモニア(または窒素)・水を中心とする混合物を出発材料とする原始大気模擬実験が数多くなされた。これらの実験では放電、紫外線照射、放射線照射、加熱など種々のエネルギーが用いられているが、いずれの場合にも多種類のアミノ酸の生成が確認されている。タンパク質アミノ酸の中では、グリシン・アラニン・バリン・ロイシン・イソロイシン・プロリン・セリン・トレオニン・アスパラギン酸・グルタミン酸の10種は繰り返し同定されている。しかし、ヒスチジン・リジンなどの塩基性アミノ酸に関しては確実な同定はなされていない [4]。生成物中には β -アラニン・ α -アミノ酪酸などの「非タンパク質アミノ酸」も多数同定されている。また、これらのアミノ酸の生成機構に関しては、

Millerらは放電による一次生成物であるニトリル、アルデヒドとアンモニアとの反応によりアミノニトリルができ、これが加水分解されてアミノ酸となるという説(Strecker反応説)を唱えているが、これに対してシアン化水素重合物の加水分解説もあり、まだ結論がでていない。

その後、原始地球大気の主成分が二酸化炭素・一酸化炭素・窒素・水であったと信じられるようになり、このようなモデル大気からのアミノ酸合成も試みられるようになった。これまで最も広く行われてきた火花放電などによれば、このようなモデル大気からは高濃度の水素を添加しない限り、生成するアミノ酸の量・種類は極めてわずかであった。われわれはこのようなモデル大気に宇宙線の主成分である陽子線などを照射し、アミノ酸の生成について検討を行った[5]。

一酸化炭素・窒素などを含む模擬惑星大気を液体の水とともにガラス製容器に入れ、東工大のVan de Graaff加速器からの陽子線、東大核研のSFサイクロトロンからの陽子線・ α 粒子線、あるいは東大核研の電子シンクロトロンからの電子線を照射した(図2参照)。照射後、生成物(水溶液)を取り出し、アミノ酸、核酸塩基などの分析を行った。種々の混合比の一酸化炭素・二酸化炭素・窒素・水蒸気の混合気体に陽子線を照射した場合、

グリシンをはじめとする種々のアミノ酸が生成した。これらのアミノ酸はD/L比が1のラセミ体である。塩基性アミノ酸はまだこの生成物中には同定されていない。しかし、ヒスチジンの構成成分である、イミダゾールが高収率で得られた。

この系において二酸化炭素は生成反応に関与しない。一酸化炭素・窒素の(1:1)混合気体と水蒸気を用いた場合、グリシンの収率はG値にして約0.02と、きわめて高い値を示した。陽子線のエネルギーを2.8-40MeVに変化させてもG値には影響を与えず、粒子の制動時のみならず透過時にも同様に、系に与えられたエネルギー量に応じてアミノ酸が生成することがわかった。

なお、これとは別に、われわれは海底熱水噴出孔(図3参照)をモデルとした高温・高圧反応を行っているが、種々の金属イオンを含む水溶液中でメタン・アンモニアからグリシンなどのアミノ酸が生成することが見いだされた[2]。

2.4. 核酸塩基の合成

核酸(DNA・RNA)のモノマーであるヌクレオチドは核酸塩基・糖・リン酸からなる。このうち、核酸塩基に関しては、種々の無生物合成例が報告されている。例えば、Oro[6]はシアン化水素の濃アンモニア溶液を加熱することにより、プリン塩基のひとつであるアデニンが高収率で得られる

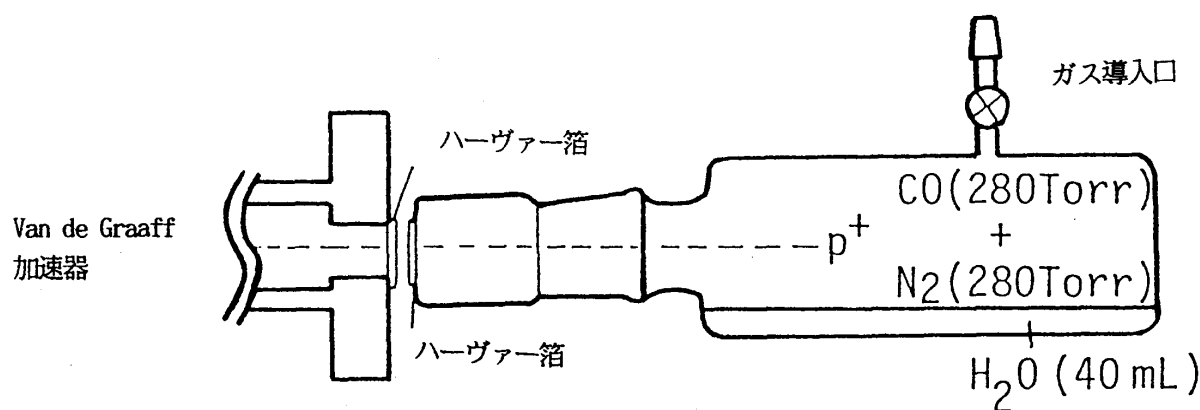


図2 模擬惑星大気への陽子線照射装置。

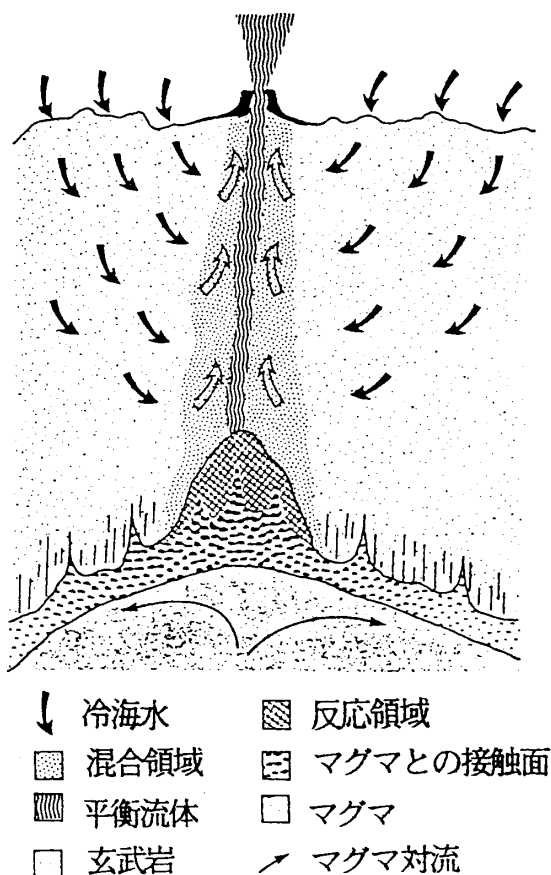


図3 海底熱水噴出孔の模式図。

ことを報告している。また、ピリミジン類に関してはシアノアセチレンが重要な中間体であることが認められている。

模擬原始大気からの核酸塩基類の合成例はそれほど多くない。古いメタン・アンモニア・水型の模擬大気からは電子線照射、あるいは放電によってアデニンが生成することが報告されている。また、タイタン型のメタン・窒素・水の混合気体を用いれば、放電によりプリン類・ピリミジン類の両者が同時に生成する [7]。

最近、われわれは、一酸化炭素・窒素・水の混合物を用いても、陽子線照射によりウラシルが生成しうることを見いだした [8]。この条件下ではジヒドロウラシルも生成するが、シトシン・アデニン・グアニンなどは検出されていない。現在、

これらの塩基の生成条件についても検討中である。

2.5. 糖およびヌクレオチドの合成

核酸塩基に関しては、隕石からの抽出物中にも検出されており、今後の研究によって原始地球上での生成機構が解明される可能性が高い。一方、もうひとつのヌクレオシド構成分子である糖に関しては問題点が多い。糖はホルムアルデヒドの重合により得られる（ホルモース反応）が、異性体が多いため、ヌクレオシド生成に必要なリボースを収率よく得る方法がわかっていない。また、この糖と核酸塩基を結合させてヌクレオシドを合成する試みもされているが、多種類の構造異性体・光学異性体の生成など、多くの問題が残されている。

メタン・窒素・水の混合気体中での放電生成物中にジヒドロウリジンの存在することが強く示唆された。一方、メタン・水の混合気体中での放電により五炭糖・六炭糖類が微量ながら生成するが、系に窒素を加えると、これらは検出されなくなる。これは生成した糖が窒素化合物との反応により色素化するためである。このことは、糖を経由せずに直接ヌクレオシドが合成される経路の可能性を示唆している [7]。

3. 地球圏外環境下での生体分子の無生物的合成と生命の起源

3.1. 地球圏外の有機物と惑星探査

地球以外にも種々の有機物が存在することは、以前から知られていた。例えば、電波望遠鏡による星間分子の観測により、ニトリル類やアルデヒドのような有機物が検出されているが、これらはアミノ酸などの前駆体として重要な化合物である。また、われわれが手にとって調べられる地球圏外物質、隕石の中で最も始原的といわれる炭素質コンドライト中からは、アミノ酸・核酸塩基を含む種々の有機物が抽出されている。また、KisselとKrueger [9]は宇宙探査機によるハレー彗星の塵の質量分析結果から、彗星ダスト中に種々の有機

物の存在が示唆されたことを報告している。これらの地球圏外有機物、特に彗星、隕石中の有機物は、今から38億年くらい前まで、これらが頻りに地球を爆撃したことから、地球上の生命の素となった可能性も示唆されている。

地球圏外に種々の有機物が存在していることが示唆されたが、これらの有機物はどのようにして生成したのだろうか。また、星間分子や彗星中にはアミノ酸などの生命の誕生に不可欠な分子はまだ検出されていないが、実際に存在しているのだろうか。これらの問いに答えるためには室内模擬実験が不可欠である。地球圏外模擬実験としては、木星、タイタンなどの他の惑星・衛星の模擬大気を用いた実験や彗星（あるいは星間塵）環境の模擬実験が行われている。

3.2. 惑星大気模擬実験

太陽系の9つの惑星やそれらの衛星のなかで、化学進化の観点から興味深いのは火星や、木星・土星などの外惑星、それに土星の衛星のタイタン、木星の衛星のエウロパ・イオなどである。

木星などの外惑星の主成分は水素・ヘリウムであるが、副成分として炭素はメタン、窒素はアンモニアとして存在しており、化学反応の観点からはメタン・アンモニア型大気と考えられる。これはまさに Urey らが当初想定した「極めて還元的な原始地球大気」に相当する。またタイタンは濃厚な大気を持つ唯一の衛星で、大気はメタン・窒素型である。火星は40億年前くらいまでは地球とほぼ同様な惑星進化を経てきたことが推測されるが、現在は二酸化炭素を主とし、微量成分として一酸化炭素・窒素・水蒸気などを含む希薄な大気を持つ。エウロパは固体の水を持つことが推測されており、イオは活発な火山活動とイオウ化合物の存在が知られている。

これまで、木星やタイタン型の模擬大気を用いた放電や紫外線照射実験が行われ、さまざまな複雑な有機物の生成が報告されてきた。われわれは種々の惑星大気（および彗星コマ）を模した混合

気体に宇宙線主成分の陽子線を照射し、その生成物中にアミノ酸（またはその前駆体）が存在するかどうかを調べた。メタン・アンモニア（木星）、メタン・窒素（タイタン）、二酸化炭素・一酸化炭素・窒素（火星）、一酸化炭素・アンモニア（彗星コマ）などの混合気体の陽子線照射生成物を加水分解すると、いずれからもアミノ酸が高い収率で生成しているのがわかった。特に一酸化炭素・アンモニアの1:1混合物からの収率（G値）は0.3というきわめて高い値となった（表1）[10]。これらの結果は太陽系のいろいろな環境でもアミノ酸（前駆体）が存在していることを示唆するものである。加水分解前のアミノ酸「前駆体」は、近い将来の惑星探査時の検出ターゲットとなるものなので、現在、そのキャラクタリゼーションを検討中である。

3.3. 彗星模擬実験

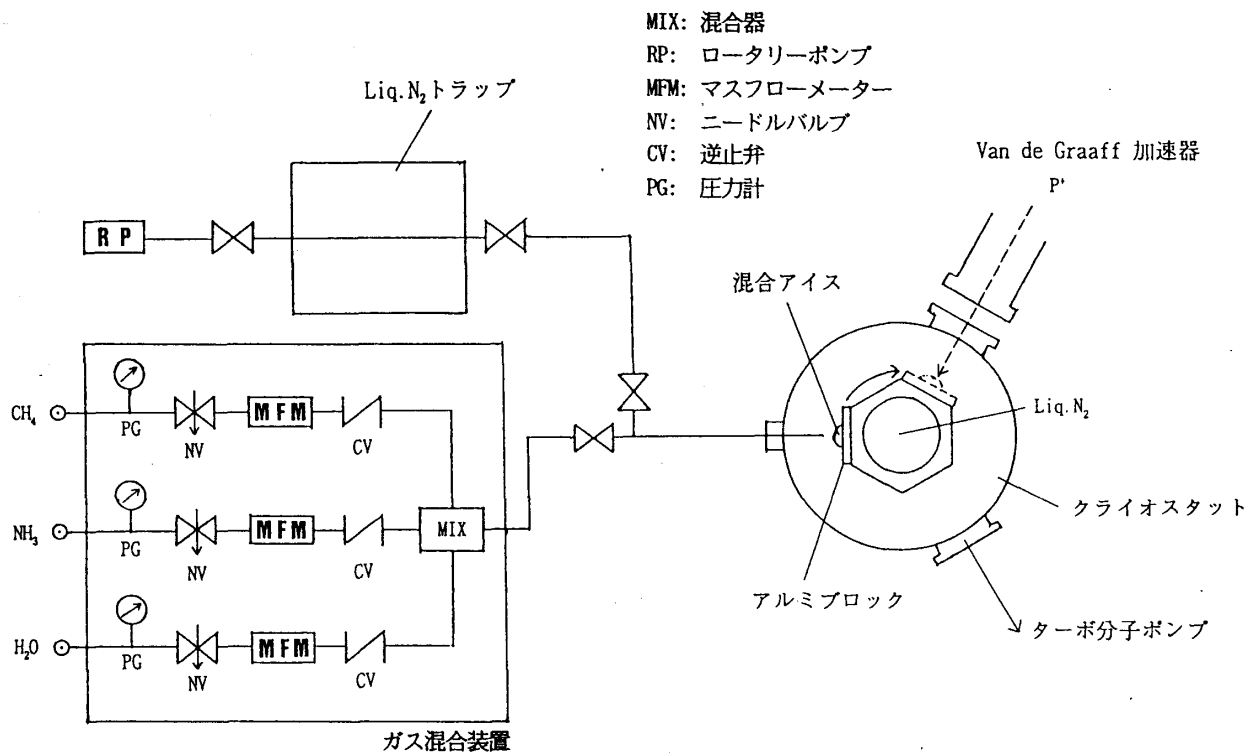
彗星の核の特色としては、水・一酸化炭素・二酸化炭素・アンモニア・窒素などからなる揮発性固体（以後、「氷」と呼ぶ）成分と岩石質成分の混合物であること、高真空かつ極低温（ $\sim 10\text{K}$ ）であることなどがあげられる。宇宙空間での化学反応のエネルギー源としては宇宙線と紫外線が重要と考えられる。これまで、一酸化炭素・アンモニア・水などの混合気体をクライオスタット中で凍結させ、これに紫外線、もしくは陽子線を照射し、生成物を赤外分光法で観測する実験が行われた。このような実験からニトリルなどの有機物の生成が確認されたが、微量成分の同定はほとんどなされていない。Greenberg らは紫外線照射生成物中の難揮発性成分を質量分析法で分析し、これが非常に複雑な組成の有機物であることを示し、また、いくつかのアミノ酸の生成も報告している [11]。しかし、アミノ酸などの生体関連分子の生成に関してはさらに確認が必要とされている。

われわれは彗星中での生体有機物の生成の確認のため、彗星核を模した「氷」に加速器からの陽子線を照射する実験を始めた。現段階では、メタ

表1 種々の模擬惑星大気の陽子線照射によって生じるアミノ酸の収率 (G値)*

模擬惑星大気	気体 (400 mL)				液体	アミノ酸のG値 × 100				
	CO /Torr	CH ₄ /Torr	N ₂ /Torr	NH ₃ /Torr	H ₂ O /mL	グリシン	アラニン	アスパラ ギン酸	セリン	バリン
原始地球 (湿)	280	0	280	0	40	2.12	0.326	0.053	0.039	tr.
(乾)	280	0	280	0	0	2.23	0.309	0.249	0.003	tr.
彗星 (湿)	350	0	0	350**	1	23.1	2.62	0.654	1.00	0.065
(乾)	350	0	0	350	0	29.9	2.29	0.640	0.876	0.028
タイタン (湿)	0	350	350	0	1	1.55	0.311	0.005	0.023	tr.
(乾)	0	350	350	0	0	1.25	0.859	0.003	0.002	0.023
木星 (湿)	0	350	0	350**	1	1.99	0.447	tr.	0.002	0.011
(乾)	0	350	0	350	0	4.55	2.08	0.002	0.005	0.028

* 試料は加水分解後、分析。 ** 水を添加する前の分圧。



ン(またはプロパン), アンモニア, 水蒸気の混合気体を液体窒素温度の基盤に吹き付けて作成した「氷」に約3MeVの陽子線を照射し(図4), その生成物を加水分解してグリシン, β -アラニンなどのアミノ酸の生成を確認したところである。今後, 20Kのクライオスタット中で一酸化炭素, 窒素, 水からなる「氷」を作成し, これに陽子線を照射する実験を計画中である。

4. おわりに

これまでの模擬惑星大気実験により, メタン, 一酸化炭素などの原料と宇宙線エネルギーが得られるならば, 原始地球をはじめ種々の惑星大気中で多種類のアミノ酸が生成すること, また, 核酸塩基も条件を選べば無生物的に生成しうることがわかった。このことは, アミノ酸などの生体分子モノマーの生成は原始地球上でも地球圏外環境でも起こり得たこと, つまり宇宙進化における必然的過程であることを示唆している。残された大きな問題としては(i)ヌクレオシドの前生物的生成過程の確認, (ii)光学活性の起源(なぜ地球上の生物はL-アミノ酸, D-糖のみを用いているのか)などがあげられる。また, 地球生命の素となった生体物質は地球起源のものと地球圏外起源のものとの両者があったであろうが, その寄与がどちらが多いかは, 原始地球大気中の一酸化炭素の分圧が大きな要因となるので, 惑星科学からのこの点の解明が待たれる。いずれにしろ, まだ未解決の問題が多く, さらに多くの地上での模擬実験や惑星探査が必要である。

参考文献

- [1] Kasting, J.F., 1990: Bolide Impacts and the Oxidation State of Carbon in the Earth's Early Atmosphere, *Origins of Life* 20, 199-231.
- [2] Yanagawa, H. and K.Kobayashi, 1992: An Experimental Approach to Chemical Evolution in Submarine Hydrothermal Systems, *Origins of Life*, in press.
- [3] Miller, S.L., 1953: The Formation of Amino Acids on the Primitive Earth, *Science* 173, 528-529.
- [4] 小林憲正, C.Ponnamperuma, 1986: 模擬原始大気中での放電による生体関連分子の合成, *Viva Origino*, 14, 42-54 (1986).
- [5] Kobayashi, K., M.Tsuchiya, T.Oshima and H.Yanagawa, 1990: Abiotic Synthesis of Amino Acids and Imidazole by Proton Irradiation of Simulated Primitive Earth Atmospheres, *Origins of Life* 20, 99-109.
- [6] Oro, J., 1960: Synthesis of Adenine from Ammonium Cyanide, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2, 407-412.
- [7] 小林憲正, 古田弘幸, 柳川弘志, 1988: 蛋白質核酸酵素, 34, 124.
- [8] Kobayashi, K., R.Hasegawa, K.Yanagi, T.Kobayashi, T.Kaneko, M.Tsuchiya and T.Oshima, 1991: Analysis of Products Synthesized from Simulated Primitive Planetary Atmospheres. II. Nucleic Acid Bases and Related Compounds, *Anal. Sci.* 7 suppl.,
- [9] Krueger, F.R. and J.Kissel, 1987: The Chemical Composition of the Dust of Comet P/Halley as Measured by "PUMA" on Board VEGA-1, *Naturwissenschaften* 74, 312-316.
- [10] Kobayashi, K., 1993: Formation of Bioorganic Compounds in Planetary Atmospheres by Cosmic Radiation, *Adv. Space Res.*, in press.
- [11] Mendoza-Gomez, C.X., 1992: Ph. D. Thesis, University of Leiden, Netherlands.