

## 特集「地球外有機物」

## 模擬惑星実験による有機物生成

小林 憲正<sup>1</sup>

## 1. はじめに

地球圏外にも種々の有機物が存在することが知られ、地球上での生命の起源や、他の天体上の生命の存在の可能性との関連から興味を持たれている。赤外線やマイクロ波による観測から発見された星間分子の中にはニトリル類やアルデヒド類をはじめとする数十の有機物が含まれている。また、地上からの、あるいは探査機による観測から、木星・土星などの外惑星やその衛星、それに彗星中に多彩な有機物が存在することが知られるようになった。生命との関連からはアミノ酸などのいわゆる生体有機物がこれらの惑星・彗星環境に存在するかどうかに興味の中心となる。しかし、これまでの写真や分光測定を中心とする観測からは、複雑な構造の有機物の同定や、微量有機物の検出は困難であった。そこで、既知の惑星物質主成分を原料とした「模擬惑星実験」による未知物質の同定や微量成分の検出が試みられてきた。本稿では、隕石母天体、木星、タイタン、火星、彗星などの環境を模した実験の一端を紹介する。なお、原始地球環境を模した実験については割愛するので、既稿[1]を参照いただきたい。

## 2. 「隕石母天体」上での有機物の生成

隕石の中で最も始原始的と考えられる炭素質コンドライトからの抽出物中にはアミノ酸、核酸塩基、有機酸をはじめとする種々の有機物が確認されて

おり、これらは隕石「母天体」中で生成したと考えられている。その生成機構として、母天体上で原始地球と同様に放電、紫外線などによるものが考えられる(Urey-Miller型反応)。例えば、Ringらはメタン、窒素、水、アンモニアの混合気体中での火花放電により、マーチソン隕石中に見られる18種のアミノ酸の生成を確認した[2]。このほか、メタンを炭素源として用いることができるならば、紫外線、放射線、衝撃波などによってもアミノ酸の生成は容易である。

一方、Anders, Hayatsuらは金属触媒共存下での熱反応による生成機構を提案している[3]。鉄鉱石、アルミナなどの金属触媒共存下、一酸化炭素、水素、アンモニアの混合気体を150～250℃に加熱すると、種々のアミノ酸をはじめ、数種の核酸塩基、炭化水素などが検出された。このような反応は、従来の金属触媒を用いた一酸化炭素と水素からの炭化水素の合成反応(Fischer-Tropsch反応)との類似からFischer-Tropsch型反応と呼ばれている。

Fischer-Tropsch型反応はUrey-Miller反応と比べて、宇宙における存在度の高い一酸化炭素を炭素源として用いることができること、核酸塩基や芳香族・塩基性アミノ酸の生成が容易であること、などの長所がある反面、宇宙に普遍的に存在するイオウ化合物が触媒毒として働く、などの短所もある。さらに、隕石の起源にいたっては、まだまだわからない点が多いので、その有機物の起源についても当分論争が続くであろう。

<sup>1</sup>横浜国立大学工学部物質工学科物性化学

### 3. 木星中の有機物

「ミラーの実験」などによりメタン・アンモニア・水素・水の混合大気中での放電によりアミノ酸などの有機物が容易に生成することがわかった。しかし、今日では原始地球大気は二酸化炭素・一酸化炭素・窒素・水を主とする、還元性の弱いものであることが定説化している。そこで、このような「ミラー型反応」の起こりうる環境として木星・土星などの外惑星や、その衛星(タイタンなど)が着目されている。

木星の大気の主成分は水素(89%), ヘリウム(11%)であるが、微量成分としてメタン(0.2%), アンモニア(0.02%), 水(1ppm), ホスフィン(1ppm)などが含まれている。このような分子に、次のようなエネルギーが与えられる: 太陽からの紫外線, 雷(放電および雷鳴), 磁気圏からの高エネルギー荷電粒子(陽子・電子・重イオン)。その結果, 種々の有機物が生成し, 木星大気中の様々な色彩を生んでいると考えられる[4]。どのような有機分子が存在するかは, 現在飛行中のガリレオ探査機に登載された質量分析計による分析結果を待たねばならないが, これまでにすでに数々の模擬実験が行われ, 存在しうる有機物が提案されている。

メタン・アンモニア・水型の混合気体中での放電実験, 紫外線照射実験は模擬原始地球大気実験として多数行われているが, 木星大気をターゲットとした実験としては, コーネル大学グループのものなどがある[5]。等モルのメタン・アンモニアおよび微量の水の混合気体中でテスラコイルを用いて火花放電(～50 kV)を起こすと, 褐色の固形物が得られた。また, より木星大気組成に近い, 水素・ヘリウム・メタン・アンモニアの混合気体中でプラズマ放電を行った場合も, 収量はかなり低くなるが, 同様な褐色の固形物が得られた。

Khareらはこの固形物に tholin と命名し, 紫外, 可視, 赤外吸収, HPLC法などで分析を行った。Tholinをそのままゲルろ過法で分画したところ, 分子量600-700および200-300にピークが得られたが, このようなポリマーはシアン化水素重合物を核とするものと思われる。これを加水分解するとグリシンなどのアミノ酸類やピルビン酸などの有機酸類が検出された。

なお, 筆者らは, メタン・アンモニア, あるいはメタン・アンモニア・水の混合気体に加速器からの陽子線を照射し, その生成物を加水分解するとグリシン, アラニンなどの多種類のアミノ酸が高収率で得られることを見いだしている[1]。水がなくてもアミノ酸が生成しうることは, 水蒸気分圧の極めて低い木星上層大気に宇宙線や磁気圏からの荷電粒子が入射した時にいわゆる「アミノ酸前駆体」が生成可能なことを示唆している。1994年7月, Schoemaker-Levi第9彗星が木星と衝突するが, 木星大気と水との相互作用により多量のアミノ酸が生成する可能性が考えられる。

Rabinowitzらは木星大気中に発見されたホスフィンの役割に着目し, メタン・アンモニア・ホスフィン・水の混合気体中での火花放電を行ったところ, アミノ酸に加え, オルトリン酸, ピロリン酸, トリポリリン酸なども生成した[6]。リン酸類は(地球型)生命の誕生に不可欠のものであるにもかかわらず, その起源が未だ不確かである。木星中のホスフィンの存在は原始地球上でのリン酸の起源のひとつの可能性を示唆している。

### 4. タイタン上の有機物

土星最大の衛星であるタイタンは, 水星よりも大きく, また地球よりも濃厚な大気を有する, 特異的な衛星である。地上からの, さらに1980年のヴォイジャー探査機による観測により, その大気

の主成分については多くのことがわかってきた。地表の温度は94 K, 気圧は約1500 hPaであり, その主成分は窒素とメタン (およびアルゴン?) であることがわかった。この窒素・メタン型大気に関しては, メタン・アンモニア型大気と同様, 原始地球上での化学進化模擬実験でおなじみのものである。そして, この大気に紫外線, 放電, さらに土星の磁気圏からの荷電粒子や銀河宇宙線のエネルギーが加わり, 多彩な有機反応が起きているものと想像されている。これがタイタンが宇宙における化学進化の実験室と呼ばれる由縁である。ヴォイジャーの赤外線分光器による観測から, アセチレン, エチレンをはじめとする多種類の炭化水素, シアン化水素などのニトリル類が検出されている。そしてこれらの有機物を溶かし込んだ炭化水素の海の存在も想定されている[7]。さらに詳細な分析は将来の探査 (カッシーニ計画) が待たれるが, これまでの観測データの解釈や未発見の分子種の推定のためには, 模擬実験が有効である。

メタン・窒素の混合気体中で火花放電もしくはコロナ放電を行うと, 種々の炭化水素およびニトリル類が生成することが報告されている。一方,

同様の混合気体に紫外線(123.6 ~ 184.9 nm)を照射した場合, 炭化水素類の生成は認められるが, ニトリルなどの窒素含有有機物の生成は困難であるとみられている[8]。これは窒素の解離にはより短波長(110 nm 以下)の紫外線, あるいは高エネルギーの粒子線が必要であるからであろう。実際にタイタンの大気中にシアン化水素, アセトニトリルを初めとする多種類のニトリル類が観測されていることは, タイタン大気中での反応は紫外線のみではなく, 放電や粒子線の寄与が重要であることを示している。

タイタン大気のもうひとつの特色として, 成層圏のエロゾルの存在があげられる。このエロゾルと地表の炭化水素の「海」が大気中での反応の生成物を分解から保護する役割を担っていると考えられる。Khareら[9]は, 窒素・メタンの混合気体のプラズマ放電による高エネルギー電子を照射した (図1参照) ところ, 暗赤色の固体の生成がみとめられた。この生成物もメタン・アンモニアから生成した固体と同様, tholinと呼ばれるが, その熱分解ガスクロマトグラムからは芳香族炭化水素, ニトリル類, 窒素含有複素環塩基を含む100以上の有機物のピークが得られた。さらにその加水分解物からは種々のアミノ酸類や尿素が検出された。

筆者らは宇宙線の効果を調べるため, ガラス容器に入れたメタンと窒素の混合気体にヴァンデグラフ加速器からの約3 MeVの陽子線を照射した。照射に従い, 器壁に細かい油滴が付着した。これは色, 形状などから tholin とはことなる機構で生成したものと思われるが, エロゾルのモデルとなりうるものである。この油滴を水で回収し (一部は水に不溶), 酸加水分

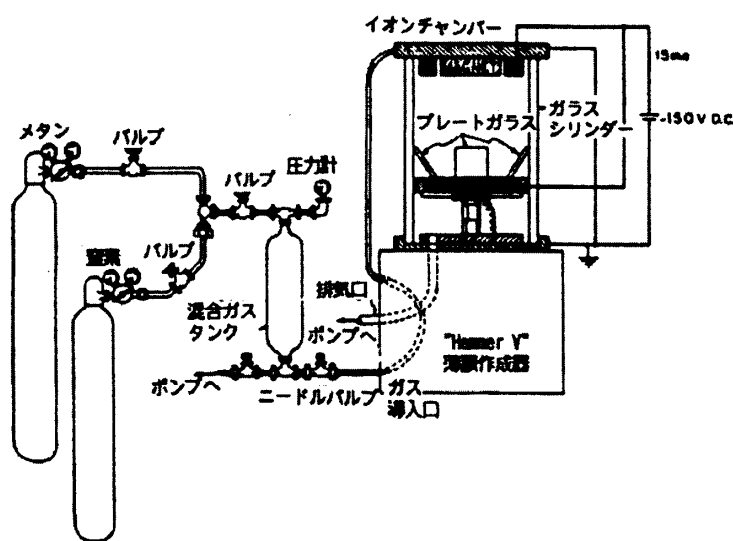


図1. タイタン "tholin" 薄膜作成装置[9]

解することにより、グリシン、アラニンなどの多数のアミノ酸が生じた[1].

このように、種々の模擬実験からタイタン大気中で光・放電・放射線などにより多彩な有機反応が起きており、その生成物が成層圏エーロゾル中、あるいはメタン（またはエタン）の海中に蓄積されていることが示唆されている。化学進化の実験室としてのタイタンの評価のためには、今後、タイタンでの種々の有機反応の定量的解析が望まれる。

## 5. 火星上の有機物

太陽系で地球以外に生命の存在する天体としては、今でも火星が最有力であろう。現在の惑星生成論からは、約40億年前の火星は濃厚な大気と海洋を持っていたことが推定されている。そのような環境では、原始地球と同様な化学進化過程が起き、様々な有機物の生成から、ついには生命の誕生をみた可能性は無視しえない。

1976年の、NASAはヴァイキング1号をクリュセ平原に、ヴァイキング2号をユートピア平原に着陸させ、着陸地点の土壌（レゴリス）を試料として炭酸同化実験、ラベル放出実験、ガス交換実験という3種の生命探査実験、それに有機物の質量分析を行った。生命探査実験からは当初の予想とは異なったレスポンスが得られたが、いずれの結果も生命の検出という意味からは決してポジティブなものではなかった。また、質量分析法によっては有意量の有機物は検出されなかった。この結果を解釈するための模擬実験が後に行われた結果、着陸地点付近の土壌中には鉱物・大気が紫外線照射を受けることにより生じた過酸化物質、超酸化物質が含まれ、これが有機物を容易に分解してしまったことが示唆された[10].

ヴァイキング探査の結果は必ずしも現在の火星

上に有機物や生命が存在しえないことを意味しない。探査された地点がいわゆる砂漠地帯のみだったからである。有機物や生物が存在するとすれば、それは水の存在する地下の凍土層が第1の候補となる。

現在の火星に生命が存在しないとして、それでは火星表層には木星やタイタンのように無生物的に生成した有機物は存在しえないのだろうか？現在の火星の大気は二酸化炭素を中心とする、かなり希薄なものである。筆者らは、この大気中に微量ながら一酸化炭素、窒素、水が存在することに着目した。これらの成分は模擬原始地球大気として用いたものであり、高エネルギー陽子線を照射すればアミノ酸などが容易に生成することがわかっているからである。そこで、火星の大気中の微量成分、一酸化炭素、窒素、アルゴン、酸素を実際よりも10倍含む「修飾火星大気」にヴァンデグラーフ加速器からの陽子線を照射した。この生成物の加水分解物を分析したところ、微量ながら、グリシン、セリンなどのアミノ酸が生成することがわかった。このようにして生成したアミノ酸（正確には「アミノ酸前駆体」）は砂漠地帯ではすぐに過酸化物質により分解されてしまうであろう。このような有機物が検出しうる場所は火星両極の極冠の氷中であろう。大気中で生成した有機物は冷たい極冠中にトラップされ、紫外線や宇宙線、それに過酸化物質による分解から免れうるということが考えられる。火星の有機物探査のターゲットとしては極冠が第一候補である。

## 6. 惑星間塵および彗星中の有機物

地球上での生命の誕生との関連からは彗星、あるいはその素材である星間塵中の有機物が着目される。これは、地球生成後の「後期隕石重爆撃」により彗星中の有機物が地球に送りこまれ、生命

の素材となった、とする説が根強いのである。彗星中の有機物に関しては、Halley 彗星接近時、数機の探査機による探査が行われ、炭素を多く含むいわゆるCHON粒子が確認されたほか、ホルムアルデヒド、シアン化水素などの存在がほぼ確実となった。また、高分子有機物の存在が強く示唆された。特に Kissel と Krueger は探査機ヴェガに搭載された質量分析計による観測結果から、彗星ダスト中に核酸塩基などを含む多様な有機物の存在が示唆されたと発表した[11]が、この結果については問題も多い。そこで、将来の彗星ダスト・彗星核のリターンなどが可能となるまでは、彗星核中にどのような分子が存在しているかを推定するには室内模擬実験によるしかない。

表1にHalley 彗星のコマの組成の推定値[12]を示す。この値を参考に核の組成を推定すると、揮発性成分の主成分は水であり、これに炭素化合物として一酸化炭素、二酸化炭素、メタンが、窒素化合物としてはアンモニアが、そしてホルムアルデヒド、シアン化水素といった分子種が共存していると考えられる。そこで、これらの分子を出発材料とした「氷」を作成し、これに宇宙空間で最も重要なエネルギーである紫外線もしくは宇宙線成分を照射する、という実験が多々なされている。

表1. Halley 彗星コマ中の分子の存在度[12]

分子種	X/H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	1
CO	0.15 - 0.2 <sup>a</sup> , < 0.07 <sup>b</sup> , ~ 0.05
CO <sub>2</sub>	0.02 - 0.04
CH <sub>4</sub>	0.005 - 0.02
NH <sub>3</sub>	0.01 - 0.02
N <sub>2</sub>	< 0.02
HCN	0.001
H <sub>2</sub> CO	(0.04)
POM	(0.1)

<sup>a</sup> 核より 15,000km 以遠

<sup>b</sup> 核より 10,000km 以内

エネルギー源としては紫外線と宇宙線が主要と考えられるが、彗星核中に<sup>26</sup>Alが含まれることから、 $\gamma$ 線を用いた実験もなされている。

Oortの雲領域では太陽からの紫外線はほぼ無視できるので、ここでいう紫外線は宇宙線と物質との相互作用により二次的に生じるものである。紫外線の物質への透過力は弱いので、彗星形成前の星間塵段階での反応を考えることになる。例えば、Greenbergらは水・一酸化炭素・アンモニア・メタンの混合気体をクライオスタット中の10 Kコールドフィンガー上に吹き付け、「模擬星間塵」を作り、これに高出力水素ランプからの紫外線を照射する実験を続けている。照射後、この氷の赤外線吸収スペクトルを測定し、さらに温度を室温に戻した後にコールドフィンガー上の残さをHPLC、GC/MS、熱分解質量分析法などで分析し、グリシンを含む多様な有機物の生成を報告している[13]。

宇宙線の作用による有機物の生成に関しては、これまでにPirronelloやMooreらによる報告がある。これらの研究では種々の模擬彗星核（あるいは模擬星間塵アイスマントル）に宇宙線主成分の高エネルギー陽子線を照射し、その生成物を赤外分光法で解析して、素反応を解析したり、炭化水素などの生成を確認したりしている。筆者らは、このような環境でアミノ酸などの生体関連有機物が生成しうるかどうかを調べた。図2にわれわれが用いている実験装置の模式図を示す。一酸化炭素（またはメタン）、アンモニア、水の混合気体を10 Kのクライオスタット（ヘリウム循環冷却式）中の銅基板に吹き付けて「氷」を作り、これに加速器からの陽子線を照射した。生成物を室温まで昇温しながら、発生した揮発性成分は装着した四重極質量分析計で分析したところ、エタンなどの炭化水素類や酸素含有の有機物の生成が確認され

た。さらに、基板に残った残さを水で回収し、加水分解後、HPLCで分析したところ、グリシン、アラニン、 $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸の生成が認められた。加水分解前の試料中にはアミノ酸がほとんど検出されず、彗星（あるいは星間塵アイスマントル）中には「遊離の」アミノ酸よりはむしろアミノ酸「前駆体」が存在することを示唆している。今後の探査のターゲット選定のためには、このような「前駆体」のキャラクタリゼーションが必要であろう。

## 7. おわりに

本稿では太陽系のさまざまな環境での有機物の生成を調べるための模擬実験の一部を紹介した。この他、イオ、エウロパ、トリトンなどの衛星も有機惑星科学的に興味深い対象である。

模擬惑星実験は、これまでの地上観測や惑星探査の結果をもとに行われたものであり、探査の結果を説明するもの、探査では検出できなかった微量有機物（特に生体関連有機物）の存在の可能性を示すものなどがある。これらの結果をもとに今後の惑星有機物探査が計画され、また、得られた探査結果は次の模擬実験の条件設定に用いられる、

というように探査と室内模擬実験が太陽系有機物研究の両輪となって発展することが望ましい。

これまでの研究の問題点としては、種々の模擬実験の結果の多くが定性的なもので、定量的な議論に欠けることである。特に彗星中の有機物と地球上での生命の誕生との関連を調べるためには、原始地球上での有機物生成量、彗星から供給する有機物の量、彗星落下時の衝撃による生成量の定量的議論が必要である。今後はより厳密な実験系の設定と、各惑星および宇宙空間環境でのエネルギーの評価が望まれる。

## 参考文献

- [1] 小林憲正, 1992: 生体有機物の無生物的生成 遊星人, 1, 98 - 104.
- [2] Ring, D., Wolman, Y., Friedmann, N. and Miller, S.L., 1972: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 69, 765-768.
- [3] 早津了一, 1976: 太陽系における有機物の起源, *新実験化学講座 Vol.10 宇宙地球化学*, 丸善, 東京, pp.133 - 166.
- [4] Pollack, J.B. and Atreya, S.K., 1992: *Giant Planets: Clues on Current and Past Organic*

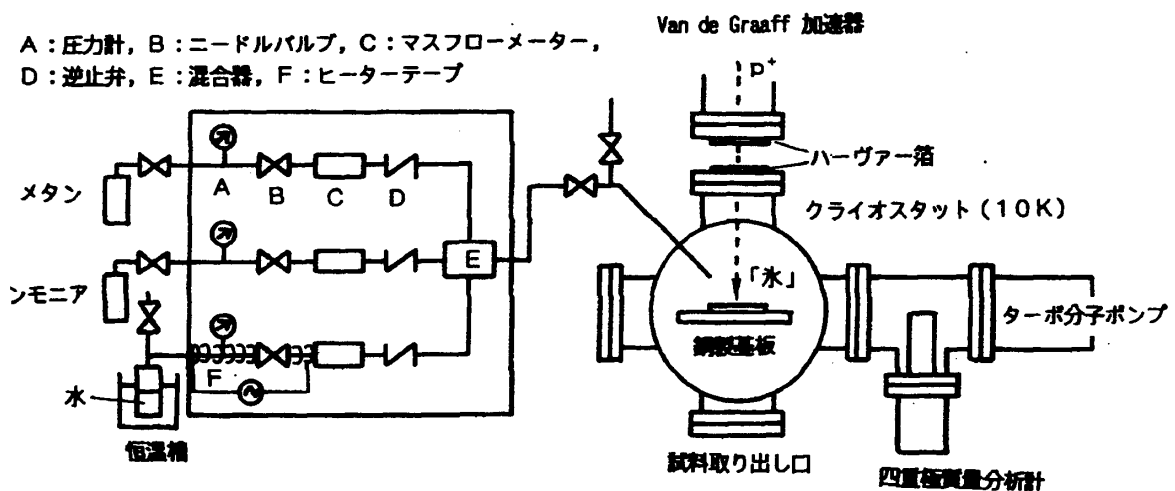


図2. 模擬彗星環境下での陽子線照射実験装置

- Chemistry in the Outer Solar Systems, in *Exobiology in Solar System Exploration*, eds. by Carle, G., Schwartz, D. and Huntington, J. (NASA SP 512), pp.82 – 101.
- [5] McDonald, G.D., Khare, B.N., Thompson, W. R. and Sagan, C., 1991 : CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O Spark Tholin: Chemical Analysis and Interaction with Jovian Aqueous Clouds, *Icarus*, **94**, 354 – 367.
- [6] Rabinowitz, J., Woeller, F., Flores, J. and Krebsbach, R., 1969 : Electric Discharge Reactions in Mixtures of Phosphine, Methane, Ammonia and Water, *Nature*, **224**, 796 – 798.
- [7] Owen, T., Gautier, D., Raulin, F. and Scattergood, T., 1992 : Titan, in *Exobiology in Solar System Exploration*, eds. by Carle, G., Schwartz, D. and Huntington, J. (NASA SP 512), pp.126 – 143.
- [8] Bossard, A., Raulin, F., Mourey, D. and Toupance, G., 1981 : Organic Chemical Evolution of Reducing Model of the Atmosphere of the Primitive Earth. Role of UV light and Electric Discharges, in *Origins of Life*, ed. by Wolman, Y., D. Reidel, Dordrecht, pp.83 – 92.
- [9] Khare, B.N., Sagan, C., Thompson, W.R., Arakawa, E.T., Suits, F., Callcott, T.A., Williams, M.W., Shrader, S., Ogino, H., Willingham, T.O. and Nagy, B., 1984 : The Organic Aerosols of Titan, *Adv. Space Res.*, **4**, 59 – 68.
- [10] Ponnampertuma, C., Shimoyama, A., Yamada, M., Hobo, T. and Pal, R., 1977 : Possible Surface Reactions on Mars: Implications for Viking Biology Results, *Science*, **197**, 455 – 457.
- [11] Kissel, J. and Krueger, F.R., 1987 : The Organic Component in Dust from Comet Halley as Measured by the PUMA Mass Spectrometer on Board Vega 1, *Nature*, **326**, 755 – 760.
- [12] Yamamoto, T., 1991 : Chemical Theories on the Origin of Comets, in *Comets in the Post-Halley Era, Vol.1*, ed. by Newburn, R.L.Jr., Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 361 – 376.
- [13] Greenberg, J.M. and Mendoza-Gomez, C.X., 1993 : Interstellar Dust Evolution: A Reservoir of Prebiotic Molecules, in *The Chemistry of Life's Origin*, eds. by Greenberg, J.M., Mendoza-Gomez, C.X. and Pirronello, V., Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 1 – 32.