

特集 「火星生命存在の可能性」

隕石の有機化合物分析

村江 達士¹

1. はじめに

地球上での生命の歴史は、38億年前まで遡れるとする主張が最近なされた[1]。現在我々の手に入る地球上の最も古い堆積試料にも生命活動の痕跡が見出されたことになるわけで、地球史でこれ以上遡って生命体の存在を論ずる試料を、現在我々は持っていない。ところで、上記の論文の生命体の活動の痕跡とは、炭素の安定同位体元素の存在比の偏り($\delta^{13}\text{C}$)である。これは、現世の生物が含む炭素の殆ど全てが、空気中の二酸化炭素から光合成を経て合成される有機物に依存しており、その光合成に際して、炭素の同位体分別が行われることが原因となっている。しかし、今回提出された38億年前の試料に関する議論にも曖昧さが指摘されている[2]。またこの方法では、光合成に関与しない生命活動には論及できない。

同位体の議論の他に、地球上の生物の活動記録を遡るには、形態化石による方法と有機化合物による方法がある。形態化石による方法は、保存条件に大幅に左右され、かつある程度古くまで遡ると化石の形が単純化したり崩れたりして、議論が非常に曖昧になる。有機化合物を用いる方法は、摘要範囲が形態化石に比べてはるかに広い。堆積岩の中の生物の活動の記録を議論する論拠になり得る有機化合物を化学化石(biomarker)とも呼んでいる。ある有機化合物が、生物由来であることを証

明するには、分子構造の特異性を利用する。しかし、古くて熱変成度の高い堆積物中の有機化合物は、往々にして分子構造が変化し、構造的な特異性を減少させているため、確実な論拠となり難いこともある。

隕石中の有機化合物の分析の目的は、最初の頃は、地球外生物の活動記録を探し出すことが、主目的であったと思われる。しかし、ある時から、隕石中の有機化合物は、地球外や太陽系外で非生物的に合成されたものであるとの考えが定着してきた。そこで、隕石中の有機化合物に関する近年の議論は、地球外での炭素質化合物の挙動を探ったり、生命誕生以前の生命の起源物質を探索することに主眼が置かれる様になった。今回の特集の発端となった火星由来の隕石に関する報告[3]は、隕石中の有機化合物の分析の目的を、当初のものに戻そうとするものである。ところで、先に触れたように、有機化合物を生命活動の記録の論拠に使用するには分子の構造的な特異性を利用するため、変成度が高い岩石中の有機物を対象とする場合には、特に様々な制約があり、確実な論拠とするには困難な場合が多い。今回の火星由来の隕石中の生物の痕跡に関する論文[3]の中の有機化合物「PAH」も、構造的な特徴から見て、それらを検出しただけでは、生物がかつて存在したことの確実な論拠とはなし難いものである。本稿では、隕石中の有機化合物の研究の歴史と問題点を紹介し、今後の、地球外生命の探査の指針をたてる一助にしたい。

¹九州大学理学部地球惑星科学教室

2. 隕石中の有機化合物の分析の歴史

隕石の有機化合物の分析の報文として最初のものは、1806年3月15日にフランスのAlaisに落下した炭素質コンドライトに関するものと考えられるが、落下のその年に早くも三つの研究グループによって分析が行われている[4]。それ以後も1800年代にはBerzeliusによるAlaisの分析[5]やWöhlerによるKabaとCold Bokkeveld隕石の分析[6]やその他の研究者によるものが幾つか有り、そこには、炭化水素の検出が報告されている。炭化水素とは、文字どおり炭素と水素のみからなる有機化合物であり、通常の議論では、低分子化合物として扱われる化合物を意味する場合が多い。一方、炭素質コンドライトにはアモルファス炭素と呼ばれる、黒色の非結晶性の炭素に富んだポリマー(高分子化合物)が存在することも、BerzeliusやWöhlerによって示され、隕石の中の石炭と呼ばれた。当時この化合物は、前述の炭化水素が分解する過程で形成されたのであろうと推定され、地球上の石炭と対比して議論された。

隕石中の有機化合物に関する研究は、19世紀の一連のものが一段落すると、20世紀中頃まで、しばらく報告が絶えている。この間、有機化学は飛躍的に進歩し、有機化合物に関する根本的な概念の変化があった。また、有機化合物の分析手法は、各種クロマトグラフィーによる分離手段と分光学的同定手段の導入で劇的に進歩し、微量かつ非常に複雑な有機化合物の混合物の議論が可能となった。現在得られている結果と当時の技術的レベルを考慮すると、隕石中の有機化合物に関する19世紀に行われた研究の大半は、殆ど無意味なものと考えられる。

隕石中の有機化合物に関する近代的分析手法に基づいた議論を再燃させたのは、Nagyによる1961

年のOrgueil隕石中の炭化水素に関する報告[7]である。彼はこの報告の中で、検出された炭化水素のn-アルカン[8]のうち、炭素の数が奇数であるものが優位性を示し、この現象が堆積物中に存在する生物由来のn-アルカンに特異的に見られることを根拠に、地球外生命の存在を主張した。この報告と前後してNagyは、炭素質コンドライト中に隕石固有の微化石が電子顕微鏡的に検出できたことも報告している[9]。

このNagyの報告に対して、翌年Andersは10ヶ条の批判をした[10]。その主な点は、(1)生物由来の炭化水素のデータは、必ずしも相互に一致するものではないので、隕石のデータの評価の基準に出来ない、(2)混入物の可能性がある、(3)非生物的な合成の産物である可能性がある、などである。その後、それぞれの批判項目に関して、後になってから1960年代の論争と称される、激しい議論が繰り返された。今日では、当時議論した炭化水素は、隕石の保存や分析過程で混入した地球上での汚染有機化合物を検出したものであるとする見方が大半を占めている。従って、隕石の有機化合物に関する当時の議論は、あまり意味のあるものではなかったことになるが、微量に含まれる有機化合物を、地球上での汚染と区別して議論することの難しさを認識させた。

その後、米国のアポロ計画に際して、月から持ち帰る試料に含まれる有機化合物の分析に備えて、試料を地球上の有機化合物による汚染から如何に守るかが、設備と分析手法の両面で綿密に検討された。人間の指紋一つに含まれるレベルの量の有機化合物を分析することになるので、分析に当たる人間が、最大の汚染源となり得ることも指摘された。月の試料が持ち帰られ、この設備を使用して分析した結果、生物活動を示唆する有機化合物は検出されなかった。月の全地点の試料を分析したわけではないが、今日では、月には生命体が存

をしなかったであろうと推定されている。

月試料に関する上記の分析の後、1969年9月28日にオーストラリア、VictoriaのMurchisonの近郊に大きな隕石の落下があった。この隕石は、C2(CM2)炭素質コンドライトに分類され、炭素の含有量が比較的高く、かつ熱変成が殆ど見られないものであった。この隕石が落下後短期間に回収され、かつ月試料を扱った施設で処理できたこともあって、地上に落下した後の地球上の有機物による汚染が少ないことから、Murchison隕石の落下は、隕石中の有機化合物の分析に関して、新しい時代を画することになった。Murchison隕石は、現在でも隕石の含有有機化合物の分析に世界中で使用され、貴重な情報を与えている。この隕石は、回収された量が多いため、種々の有機化合物を対象として分析された。その結果、多様な有機化合物が検出され、それらが、隕石固有のものであることも示されはしたものの、地球外生命体の存在を示すよりは、地球外で非生命的な経路によって様々な有機化合物が形成されていることを立証することになった。その後、南極隕石の発見により、我が国でも隕石中の有機物の分析が行われたが、分析結果の解釈に関して本質的な変更は無い[11]。

隕石中の有機化合物は、総量が少ないうえに種類が多岐にわたっているため、個々の化合物にす

ると含有量が極端に少ない。極微量の含有有機物を分析する時には、特定の種類の化合物に的を絞って分析をせざるを得ない。なぜなら、化合物の種類によって、最適の分離手段や検出方法が異なるからである。表1に地球上の生物を形作っている組織の主な構成分子を示した。これまでに行われた隕石中の有機化合物の分析は、地球生命に類似した生命体の存在または地球上生命の起源物質を強く意識して行われている。

3. 隕石中の有機化合物

隕石中の有機化合物の最近の分析結果に関しては、下山の総説[11]を参照して頂くことにして、この項では、炭化水素について多少詳しく延べ、他の種類の化合物に関しては、生物活動の根拠にする際の注意点を簡単に述べるにとどめる。

3.1 炭化水素

炭化水素は有機化合物の中では最も安定で、様々な条件下で分子構造を維持しつつ保存される。また分析が比較的容易であることから、未知試料に関しては、最初に分析されることが多い。しかし、通常地球上で得られる炭化水素は、石油に見られるように地球化学的作用によって二次的に形

表1. 地球上の生物の含む主な有機化合物の種類とそれらの生体での形態と機能

化合物の種類	地球の生体での主な形態	地球の生体での主な機能
炭化水素	ワックス	組織表面の保護
アミノ酸	蛋白質	触媒物質や膜物質
糖類	炭水化物	エネルギー貯蔵や細胞壁の形成
脂肪酸	脂肪	細胞膜の形成
脂質(脂肪酸以外)	遊離又は結合	細胞膜の機能維持
核酸塩基	磷酸と単糖とで核酸を形成	遺伝子

成されたものが圧倒的に多い。地球上の試料で、炭化水素を生物活動の証拠として使用する場合は、二次的な形成過程を考慮しながら、生物が生産する時の構造的な特異性が存在するか否かで判定する。例えば、直鎖状の脂肪族炭化水素(図1.a)については、炭素数が奇数のものの量が偶数のものの量より卓越していれば、生物が関与していると考えられる。これは、生物の生産する脂肪酸が2個の炭素からなる酢酸を単位として合成され、脂肪族鎖状炭化水素はこの脂肪酸から1個の炭素と2個の酸素からなる二酸化炭素を放出することで形成されることに起因する。生命活動が介在しなければ、偶数炭素数と奇数炭素数との間の選択性は生じない。この議論は、Nagyの地球外生命の存在の主張の論拠になったことは既に紹介した。

炭化水素には、脂肪族化合物以外に芳香族化合物も存在する。脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素との関係は、石油に対する石炭に例えられることが多い。芳香族炭化水素は、通常ベンゼン環(図1.b)を構成単位としている。芳香族炭化水素には、ベンゼン環の結合様式によって異なった分子構造のものが無数に存在し得る。今回、火星隕石から検出され、生物活動の論拠の一つに挙げられたPAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon: 多環芳香族炭化水素)(図2)[3]は、まさしく芳香族炭化水素の一部をなすものである。

芳香族炭化水素は、分子内に炭素の不飽和結合(炭素と炭素がお互いに二本以上の共有結合で結ばれている)が多いため、脂肪族炭化水素に比べて水素の結合量が少なく、二重結合が環状に隣り合っ

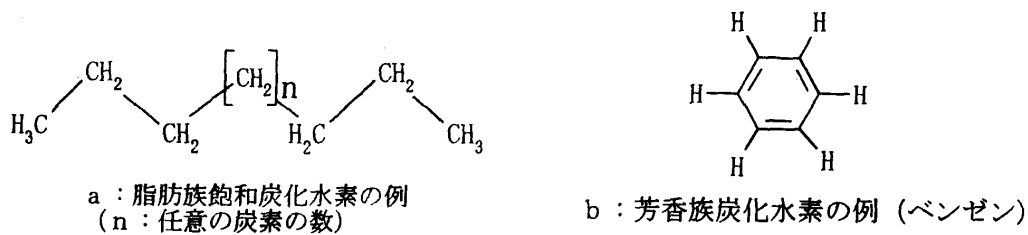


図1. 炭化水素の例(角毎に炭素とそれに結合する水素が存在するが、通常は元素記号を省略する場合は多い)。

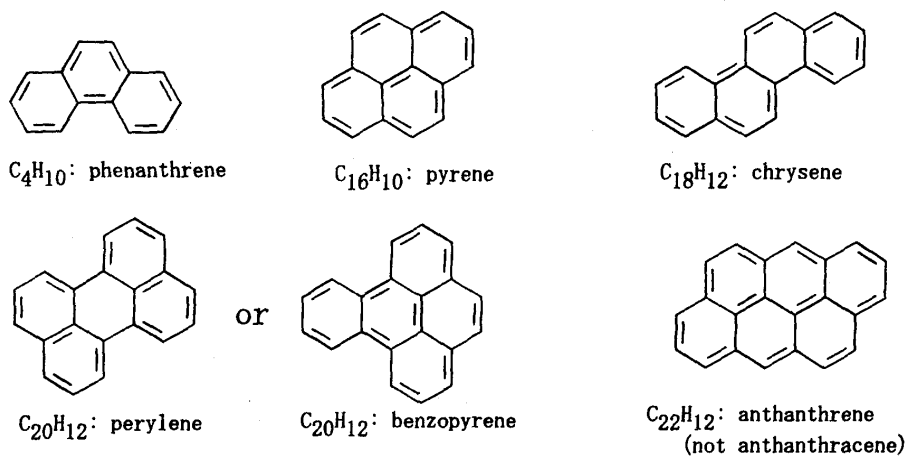


図2. McKayらによってALH84001からの検出が報告されたPAH(多環芳香族炭化水素)。

て存在することで、分子の中を電子が自由に動きまわることによって由来する特別な性質(芳香族性)を持つ。このことによって、芳香族炭化水素は他の有機化合物に比べて圧倒的に安定になっている。従って、有機化合物の燃焼時にはしばしば芳香族炭化水素が形成される。また、地球上の生物には、芳香族炭化水素そのものを直接生産する種類も知られている[12]。しかし、堆積岩中の芳香族炭化水素は、何等かの二次的の反応を経て形成されている場合が多い[13]。従って、芳香族炭化水素を生物活動と結び付ける時には、注意が必要となる。

さらに、芳香族炭化水素は、地球外環境での存在が観測から主張されており[14]、Murchison隕石から検出された類似のPAH(図3)は非生物的に合成されたものと考えられており[15]、また太陽系外での非生物的な合成経路も提案されている[16]。芳香族炭化水素は地球外でも、非生物的に容易に形成さ

れる化合物である。従って、隕石中の有機化合物で、芳香族炭化水素を生物活動と結び付ける時には、地球上の試料以上に慎重な議論が必要となる。

有機化合物が非生物的に形成される場合、反応条件に依存しながら、熱力学的な安定性に従った分布をもった一群の構造異性体の集団となる。ところが、生物は、同じ炭素と水素の組み合わせで何万もの種類の構造異性体が形成され得る場合でも、その中の一つで、しかも、エネルギー的にも不利な構造の化合物を選択的に作り出すことが出来る。生物由来の有機化合物は、堆積環境下で、ケロジェンと呼ばれる高分子化合物を経て、グラファイトへと変換される。グラファイトは、巨大な縮合多環芳香族炭化水素分子の集合体と考えることができる。堆積岩中の有機化合物は、この過程で安定な構造へ向った一連の変換を受ける。芳香族炭化水素は、安定化が進行しており、生物

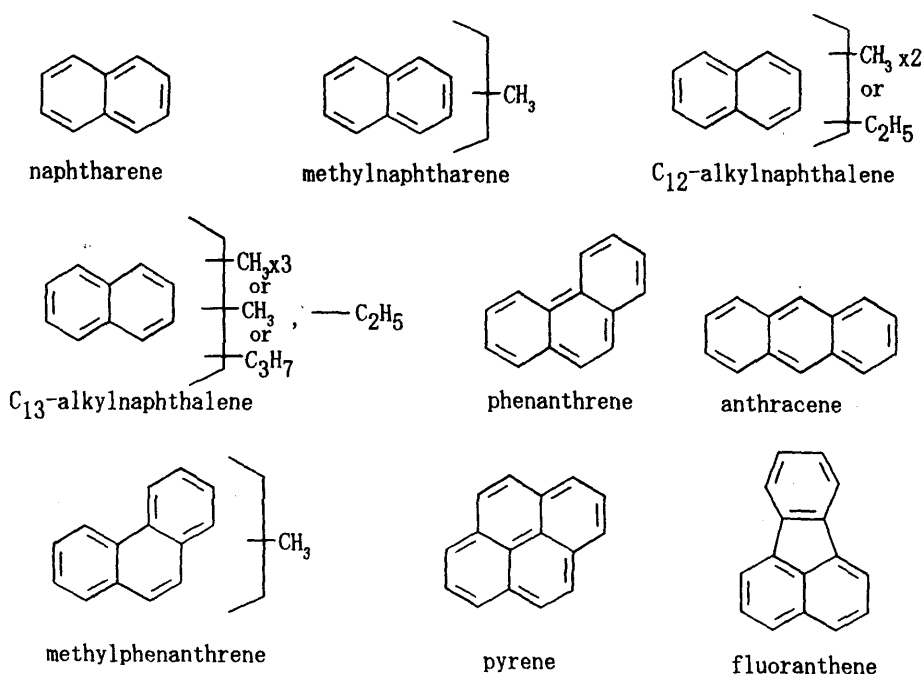


図3. Murchison隕石から検出されたPAH.

生産有機物の構造的特徴がかなり薄い。しかし、もとの有機化合物の構造が非常に特異的であったり、変換が中間的な場合、中には生物が作り出す特有の構造の形跡を留めたものがある(例:図4)。この様な、化合物が見つければ、例え芳香族炭化水素といえども、生物が関与したことを示唆する有力な証拠となり得る。

3.2 アミノ酸

アミノ酸は、炭素鎖にアミノ基とカルボキシル基が結合したものの総称であり、原理的には、異なった構造をもつ化合物が無数に存在し得る。しかし、地球上の生物の蛋白質は、たった20種類の非常に限られたアミノ酸で構成されている。それらは、アミノ基とカルボキシル基が同じ炭素に結合した、 α -アミノ酸で、しかもグリシン以外、全て光学活性体(L-体)として存在している[17]。光学異性体どうしの間には、生成エネルギーの差が無く、非生物的にはラセミ体と呼ばれる光学異性体の1:1の混合物ができ、光学不活性となる。地球の堆積岩では、変成度が高くなると、そこから検

出されるアミノ酸にはD-体も含まれるようになる(ラセミ化)。今まで隕石から検出されたアミノ酸は全てラセミ体(D-体とL-体の1:1の混合物)で、かつ、20種類の蛋白質アミノ酸以外に多数のアミノ酸(非蛋白質アミノ酸)が存在する。このことが隕石中のアミノ酸が非生物的に形成されたとする根拠となっている。逆に、光学活性なアミノ酸を検出出来れば取り敢えず、生物活動の存在の論拠となり得る。ただし、1996年のCOSPARで、CroninとPizzarelloは隕石中の非蛋白質アミノ酸に光学的に偏った(活性な)ものが存在し、それらが非生物的に形成され得るとする報告をしており、単に分子不斉だけでは生命活動の証しとはなり難い様相を呈してきた。

3.3 糖類

糖類は、炭素と水素と酸素で構成された分子である。主として生物による光合成で二酸化炭素から作られ、また種々の条件下で比較的簡単に分解される。このことで、糖類の重合体である炭水化物は、地球生物体内のエネルギーの循環の担い手

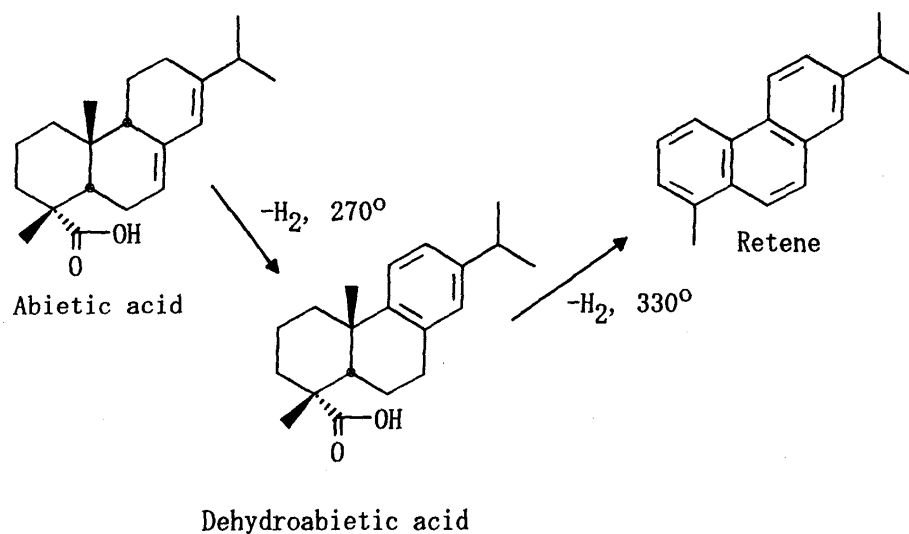


図4. 堆積物中での生物生産有機化合物の芳香族化の例。

として重要な役割をはたしている。簡単な糖類は、ホルムアルデヒド(星間分子として豊富に存在)を材料に、非生物的にも形成されるが、今のところ糖類が隕石から検出された報告は無い。生物起源の糖類は、光学活性であり、不斉中心(光学異性体を形成する分子の構造的因子)となる炭素原子を同一分子内に多く含んでいるので、糖類が検出された場合、光学活性が生物起源の決め手となる。

3.4 脂肪酸

脂肪酸は鎖状の炭化水素にカルボキシル基が結合したものである。隕石からは種々の大きさと枝分かれを持った炭素鎖を有するものが検出されており、カルボキシル基が二個結合したジカルボン酸も何種類か検出されている。地球生物における脂肪酸の果たす重要な役割に、グリセリンや磷酸と結合して作る細胞膜の構成がある。この目的で使用される脂肪酸は、炭化水素鎖の長さが炭素数で10~30の間に限定されており、しかも生物種によって更に狭い幅に限定される。また、一般的には直鎖状で、炭素数は偶数優位である。炭化水素

鎖部分の枝分かれは、二次的な生物作用で付加され、その構造は大幅に限定されている。隕石から検出された脂肪酸は炭素数が10以下で、分子構造的な選択性が無いのが特徴で、この事から非生物起源と考えられている。脂肪酸が検出された場合に、生物起源と結び付けるには、鎖状部分の構造的選択性に関する注意深い吟味が必要である。鎖状部分に水酸基が結合したヒドロキシカルボン酸には、不正中心を形成している場合があるので、その場合には、光学活性体であることも吟味の対象となる。

3.5 脂質(脂肪酸以外)

脂質は、地球上の生物活動の調整に種々の形で機能している一群の化合物である。基本的にイソプレンと呼ばれる5個の炭素からなる単位を基本にしつつ生体内で分子構造を種々変化させるイソプレノイド(ステロイドもこの変形の一つである)や、ベンゼン環を基本単位に持つフラボノイドなど様々な基本単位を有するものが有り、生命活動のどの段階に寄与しているかで分子構造に非常な

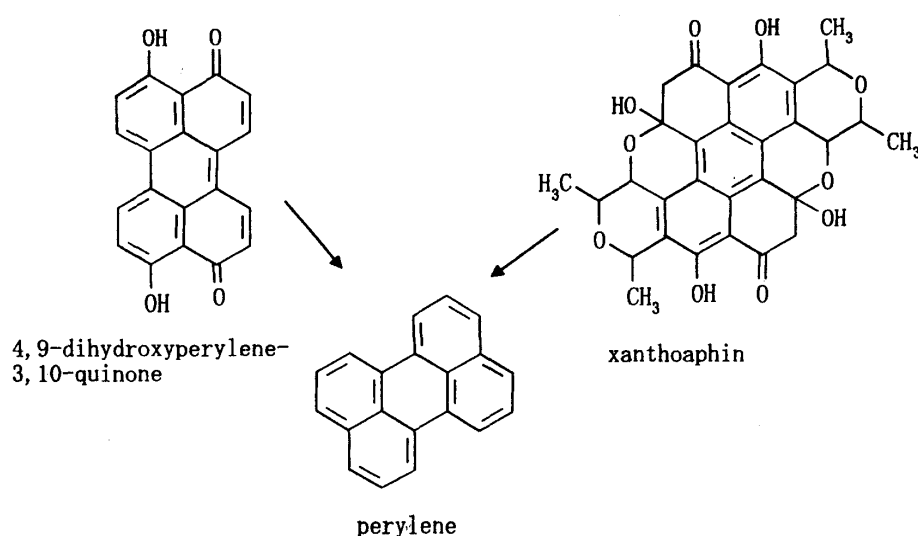


図5. 堆積物中のperyleneの前駆体となり得る生体有機化合物の例(キノン色素)。

多様性を示す。その中には、生命活動が関与しなければ形成が不可能なエネルギー的に不利な分子構造をもった化合物が多く存在する。石油探査などでの地球上の堆積岩の続成レベルの判定には、その堆積岩に含まれるこれらの化合物がどの程度安定な構造へ変化しているかが目安の一つに用いられる。堆積物中の有機化合物は、続成が進行すると、分子構造の安定化が起こり、殆どの場合で芳香族炭化水素へ向かった変化が見られる。炭化水素の項で述べたように、ある程度以上安定化(芳香族化)が進行すると、もとの化合物の生物活動に由来した構造的特徴が失われてしまう。今回、火星隕石から検出されたPAH(図3)は、生物由来であるとするならば、図5に示されたような経路に類似の経路で形成されたと考えられるが、安定化が進行しすぎて、生物由来の構造的特徴を殆ど失ってしまっている。また、これらの化合物は、非生物的な起源の有機物に二次的な変成過程が加わることによって、形成され得る。従って、これらのPAHを生命活動に直結させるのは困難である。

3.6 核酸塩基

核酸塩基は、地球上の全生物の遺伝子を構成するための不可欠分子である。ただし、核酸塩基のみでは、なんら遺伝子としての働きをせず、磷酸および糖(リボースまたはデオキシリボース)と規則正しく重合した場合にだけ遺伝子としての能力を発揮する。核酸塩基を構成する元素は炭素、窒素、水素、酸素(含まないものもある)で、ベンゼン環の炭素の幾つかが窒素に置き変わっている構造が基本単位である。構造的には多くの類似体が存在し得て、これらの構造類似分子は、シアン化水素(宇宙空間に豊富に存在する)を原料として、非生物的に容易に形成される。ところが、生物の遺伝子に使われるものは、極く限られた構造のもの(全部で5種類)に厳密に限定されている。この限られた分

子が個々に存在しても、生命活動の証拠にはならないが、これらの限定された核酸塩基の4種または全てが検出され、かつそれ以外の類似体が検出されない場合には、地球上の生命体と類似の生命活動の存在の可能性がでてくる(断定は出来ない)。

4. おわりに

現在までに、隕石から検出された有機化合物は、生命につながる化合物であっても、生命が生産した化合物ではないと判断されている。従って、地球外に地球生命体に類似した生命が誕生する可能性を示唆はするものの、生命体が存在するか否かに関しては何等情報を与えていない。火星の生命体に関しては、地球上の生命体と類似したものを想定して議論しても、そう大きな間違いは犯さないであろう。その前提をもってしても、今回報告されているようにPAHを火星生命の存在に結び付けることには困難が感じられる。もし、地球上の生命とまるで異なる性質の生命体が存在し得るとしたら、地球外におけるその存否の結論は、推定の拠り所が無いので、その生命体を我々が直接目の当たりにするまで見送られそうである。

参考文献・注

- [1] Mojzsis, S. J., Arrhenius, G., McKeegan, K. D., Harrison, T. M., Nutman, A. P., and Friend, C. R. L. 1996: Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. *Nature* **384**, 55-59.
- [2] Holland, H. D. 1997: Evidence for Life on Earth More than 3850 Million Years Ago. *Science* **275**, 38-39.
- [3] McKay, D. S., Gibson, E. K. Jr., Thomas-Keprta, K. L., Vali, H., Romanek, C. S., Clemett, S. J., Chilliier, X. D. F., Maechling, C.

- R., and Zare, R. N., 1996: Search for Past Life on Mars: Possible Relic Biogenic Activity in Martian Meteorite ALH84001. *Science* **273**, 924-930.
- [4] 例:Pagés, L. A. and Dhombres-Firmas, 1806: Relation de la chute de deux aérolithes. *J. Phys. Chim. d'hist. Nat.* **62**, 440-442.
- [5] Berzelius, J. J. 1834: Ueber Meteorsteine. *Ann. Phys. Chem.* **33**, 113-148.
- [6] Wöhler, F. 1859: Die organische Substanz im Meteorsteine von Kaba. *Sitzber. Akad. Wiss. Kl. Math.-naturwiss. Wein.* **35**, 5-12.
- [7] Nagy, B., Meinschein, W. G., and Hennessy, D. J. 1961: Mass spectroscopic analysis of the Orgueil meteorite: Evidence for biogenic hydrocarbons. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **93**, 27-35.
- [8] 炭素が直鎖状に並び、かつそれぞれの炭素と炭素は互いに一本の結合[単結合]で結ばれ、炭素-炭素結合以外の他の全ての結合手に水素が結合している化合物。
- [9] Claus, G. and Nagy, B. 1961: A microbiological examination of some carbonaceous chondrites. *Nature* **192**, 594-596.
- [10] Anders, E. 1962: Meteoritic hydrocarbons and extraterrestrial life. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **93**, 651-657.
- [11] 下山晃, 1987: 南極隕石の有機化合物. 『南極の科学 6 南極隕石』, (国立極地研究所編) 古今書院, 東京, 243-275
- [12] 例:Mallet, L. and Tissier, M. 1969: Biosynthesis of polycyclic hydrocarbons of the benzo[a]pyrene type in forest soil. *C. R. Soc. Biol.* **163**, 62-65.
- [13] Laflamme, R. E. and Hites, R. A. 1978: The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 289-303.
- [14] 例:Snow, T. P. and Witt, N. A. 1995: The Interstellar Carbon Budget and the Role of Carbon in Dust and Large Molecules, *Science* **270**, 1455-1460.
- [15] Hahn, J. H., Zenobi, R., Bada, J. L., and Zare, R. N. 1988: Application of Two-step Laser Mass Spectrometry to Cosmogeochimistry: Direct Analysis of Meteorites. *Science* **239**, 1523-1525.
- [16] Murae, T., Kagi, H., and Masuda, A. 1993: Structure and Chemistry of Carbon in Meteorites. in *Primitive Solar Nebula and Origin of Planets.* (Oya, H., Ed.), Terra Sci. Pub. Co., Tokyo, 479-501
- [17] 有機化合物における光学活性は、お互いの分子構造が鏡に映した関係(鏡像関係)にあつて、なおかつお互いを重ね合わせることが出来ない関係(右手と左手の関係に例えられる)に由来しており、その様な構造を持った炭素を不斉炭素(不斉中心)と呼ぶ。