

特集 「火星生命存在の可能性」

原始および現火星上での有機物生成

小林 憲正¹

1. はじめに

1976年のNASAのViking計画においては、火星の表層試料中には微生物はおろか、有意な量の有機物さえも検出されなかった[1]。一方、1996年、McKayらは、火星隕石ALH 84001の分析結果より、約36億年前の火星上に微生物が存在したとの報告を行った[2]。これらの相反する結果の評価・確認のためには、新たな火星の生命および有機物探査が必要である。火星の有機物探査を行うためには、そのターゲットとなる有機物の種類および探査地点が極めて重要になる。本稿では火星上での有機物の生成の可能性とその検出法について、室内模擬実験などの結果をもとに議論する。

2. 火星上の有機物

地球および火星は46億年前の誕生以来、約40億年前までの後期隕石重爆撃期を経た。その後、火星は三十数億年前くらい前までは地球と類似した進化をたどり、濃厚な大気と液体の水を有していたと考えられる[3]。この間、原始地球上では38億年前にはすでに生命が誕生していたことがグリーンランドの古岩石中の安定同位体比分析結果より示されている。隕石重爆撃期以降に生命が誕生したとすると、生命は高々1億年、あるいはそれ以下の期間で発生したことになる。この生命誕生に

用いられた有機物は原始惑星大気中で生成したものと、彗星などにより惑星圏外から供給されたものの両者が考えられる。ここではその両者について模擬実験結果をもとに検証する。

2.1 原始火星大気中での有機物の生成

原始地球・火星大気は微惑星の衝突脱ガスにより生じたものとする、一酸化炭素・窒素・水蒸気を主とするものとなる。一酸化炭素は紫外線照射により徐々に二酸化炭素に変化し、やがて二酸化炭素・窒素・水蒸気型に変化するが、惑星圏外からの還元性物質(隕石・彗星)の供給の影響により一酸化炭素も併存したと考えられる[4]。ここでは原始大気として二酸化炭素・一酸化炭素・窒素・水蒸気からなる弱還元型モデルを採用する。ただし、一酸化炭素／二酸化炭素比は年代とともに変動したと考えられるため、特定はできない。

もし惑星大気がメタンやアンモニアを含む木星型、あるいはメタン・窒素からなるタイタン型の場合、放電・紫外線照射・熱などによりアミノ酸や核酸塩基などの生成は容易であることが種々の模擬実験結果より明らかとなった[5, 6]。しかし、弱還元型の模擬大気からはこれらのエネルギーでは有機物の生成は不可能か、あるいは極めて低収率になってしまう[7, 8]。Kobayashiらは、エネルギー源に高エネルギー粒子線を用いた場合の弱還元型混合気体からの有機物の生成について調べた。種々の混合比の二酸化炭素・一酸化炭素・窒素・

¹横浜国立大学工学部物質工学科物性化学

水蒸気の混合気体に加速器からの粒子線を照射した後、生成物を酸加水分解し、アミノ酸の分析を行ったところ、以下のような知見が得られた。

- i) 混合気体が一酸化炭素と窒素を含む場合、照射生成物を加水分解することによりグリシンなど種々のアミノ酸が得られた[9].
- ii) 混合気体の組成が一定の場合、アミノ酸生成量は粒子線の種類・粒子のエネルギー・フルエンスなどにはよらず、系に与えられた全エネルギーに比例した[10].
- iii) アミノ酸生成量は混合気体中の一酸化炭素および窒素のモル分率に依存し、水蒸気のモル分率には依存しなかった。一酸化炭素・窒素の1:1混合物を用いた場合に生成量は最大となり、グリシンのG値(エネルギー100eV当たりの生成分子数)は0.02であった[10].
- iv) 加水分解前の生成物中には遊離アミノ酸はほとんど存在しない。分子量数百程度の分子が存在

し、これを加水分解するとアミノニトリルを経て、アミノ酸に変化する[11].

これらの結果は、原始火星においてある程度の一酸化炭素・窒素があったならば、宇宙線などの作用によりアミノ酸前駆体が生成しうること示唆する。

表1に49:7:14:2の二酸化炭素・一酸化炭素・窒素・水蒸気の混合気体に陽子線を照射した場合の生成物の分析結果を示す[12]. 酸加水分解後のアミノ酸は全難揮発性有機物の数%を占めている。このことは、無生物起源の有機物を探査する場合も、アミノ酸関連分子は重要なターゲットとなりうることを示している。

2.2 地球(火星)圏外有機物の供給

彗星中には多様な有機物の存在が示唆されており、彗星によって地球(火星)に供給された有機物は生命の起源に重要な役割を果たした可能性が考え

表1 模擬原始火星大気*への陽子線照射による生成物

全吸収エネルギー	1.4 x 10 ²² eV	
揮発性化合物	HCN	4.20 μmol
	HCHO	4.76 μmol
難揮発性化合物	全有機炭素(TOC)	197 μmol
	アミノ酸 (加水分解後)	
	グリシン	1.97 μmol (2.0 % to TOC)
	アラニン	0.12 μmol (0.2 % to TOC)
	α-アミノ酪酸	0.40 μmol (0.8 % to TOC)
	アスパラギン酸	0.20 μmol (0.4 % to TOC)
	セリン	0.12 μmol (0.2 % to TOC)
	β-アラニン	0.07 μmol (0.1 % to TOC)
	小計	2.76 μmol (3.7 % to TOC)

* 二酸化炭素(490 Torr)・一酸化炭素(70 Torr)・窒素(140 Torr)・水蒸気(20 Torr)の混合気体に3 MeV 陽子線を照射した。

られる。1986年のHalley彗星接近時、探査機VegaおよびGiottoによる彗星ダストの質量分析が行われ、複雑な有機物の存在が示唆されたが、アミノ酸類は検出されなかった[13]。一方、彗星やその前駆体である星間塵を模した有機物生成実験も行われてきた[14]。例えば、Briggsらは一酸化炭素・アンモニア・水などからなる模擬星間塵に紫外線を照射することにより、グリシンや有機酸などの生成を報告している[15]。

笠松ら[16]は代表的な生体有機物であるアミノ酸の星間塵環境における生成についての定量的な検討を試みた。一酸化炭素(またはメタン、メタノール)・アンモニア・水の混合物に10 K(固相)~353K(気相)で加速器からの陽子線・電子線を照射した。生成物は酸加水分解後、イオン交換HPLC法によりアミノ酸分析を行ったところ、グリシンなどが検出され、星間塵環境下で宇宙線の作用により「アミノ酸前駆体」が生成することが示唆された。実際の星間塵アイスマントル組成をHalley彗星コマの分析結果[17]をもとに100:10:1の水・一酸化炭素・アンモニアの混合物とし、10⁷年間に分子雲中の星間塵アイスマントルが宇宙線に被爆して生成したアミノ酸前駆体が彗星中に集められたとする[18]と、彗星1 cm²あたり20 nmolのグリシンを与える前駆体が生成していることになる。この結果から、液体の水のない星間塵あるいは彗星環境下ではアミノ酸前駆体が生成し、これが惑星海洋に供給された後、加水分解されてアミノ酸に変化すると考えられ、Halley彗星ダスト中に遊離アミノ酸が検出されなかったという報告とは矛盾しない。もし、原始地球(火星)大気が酸化的な場合は、彗星もしくは彗星から生じた惑星間塵により原始地球(火星)に供給される有機物の寄与が大きいことが考えられる。

2.3 「火星生物」由来の有機物

火星大気中で生成した有機物や、彗星などの火

星圏外起源の有機物が原始火星海洋に溶け込んで「原始スープ」を作った可能性は極めて高い。この原始スープから生命が誕生したかどうかはまだ確証はないが、可能性は十分にある。もし火星上で生命が誕生した場合、火星生物由来の有機物が探査のターゲットとなる。火星生物が現在の地球生物と同様、火星全土を覆い、火星生物圏を形成した場合、2.1, 2.2 で述べた無生物起源の有機物の現火星上での検出は極めて困難になる。

生物由来の有機物探査を考える上で問題となるのが、火星生物が現在も生息しているかどうか、もし死滅した場合、その遺骸の置かれた環境はどうであったか、ということである。火星生物が現在も生存しているとすれば、生体関連分子やその代謝物が存在するはずである。それらが地球生物由来のものと全く同一であるとは限らないが、少なくとも宇宙におけるアミノ酸生成の普遍性を考えれば、タンパク質関連分子の存在は十分に期待される。その分析法は地球の土壌分析法に準じたものとなろう。

火星生物がすでに死滅している場合、その遺骸や代謝物が地球の地下や隕石環境中と同様な変成を受けた場合、生物体自体は化石化し、代謝物も極めて安定な多環芳香族炭化水素(PAH)のような分子しか検出されない可能性がある。しかし、三十数億年前に火星の地表から水が消失した後も、水の一部は地下凍土として遺っていると考えられている。地下凍土中に有機物が低温保存されているとすると、PAHよりも生体分子の骨格を保持した有機物の存在が期待できる。生体分子の低温環境下での安定性の研究が必要といえよう。

2.4 現火星大気中での有機物の生成

現在の火星大気は二酸化炭素を主とする希薄なものであるが、一酸化炭素・窒素・水蒸気を微量ながら含むため、原理的には宇宙線の作用による

シアン化物・アルデヒドやアミノ酸前駆体の生成は可能である。ただし、一酸化炭素や窒素のモル分率が低いこと、エネルギー当たりのアミノ酸生成量(G値)は低いことが予想される[19]。また、海洋が存在しないため、生成したアミノ酸前駆体は加水分解されることなく、そのままの形態で、火星表面に集められるが、超酸化物・過酸化物を含む表土上に接触した有機物はすぐに分解してしまうはずである。しかし、水や二酸化炭素の水からなる極冠部分には、分解を免れたアミノ酸前駆体・シアン化物・アルデヒドなどの有機物が蓄積・濃縮されていると考えられる。

3. 火星の有機物検出法

Viking計画後、しばらく火星の生命・有機物探査の公式計画はなかったが、McKayらの報告を踏まえ、国際協力による新たな火星の有機物・生命探査に向けた動きが始まった。これまでの火星上の有機物の検出の試みとしてはViking計画での熱分解ガスクロマトグラフ質量分析(PY-GC/MS)法による火星表土の分析[1]とMcKayらによる L^2 MS法[2]による火星隕石の分析がある。

PY-GC/MS法は試料オープンで数百度に加熱し、発生した有機物(フラグメント)をGC/MS法で分析しようとするものであったが、結局、有意な量の有機物は検出されなかった。これは火星表土中に含まれる超酸化物などにより火星表土中に有機物が安定に存在しえないためと考えられている。予備実験では本法でMurchison隕石からナフタレンなどが検出され、このような試料や目的化合物に対しては本装置が有用であることが示された[20]。しかし、生体分子そのものには不適であり、地球の土壌を本装置で分析して何も検出されなかったともいわれているので、地下凍土などへの適用には再検討を要する。

L^2 MS法は、赤外線および紫外線レーザーを用いるソフトイオン化質量分析法である(図1)[21]。この方法では紫外線レーザーによりイオン化される分子のみが検出されるため、PAHは極めて高感度に検出できた。しかし、アミノ酸関連分子などの一般の生体分子の分析には不向きである。火星上の有機物が高度に熱変成を受けている場合のみ、適用が検討されるであろう。

火星地下凍土中に生体分子、あるいはその類似物があり変成を受けることなく保存されている

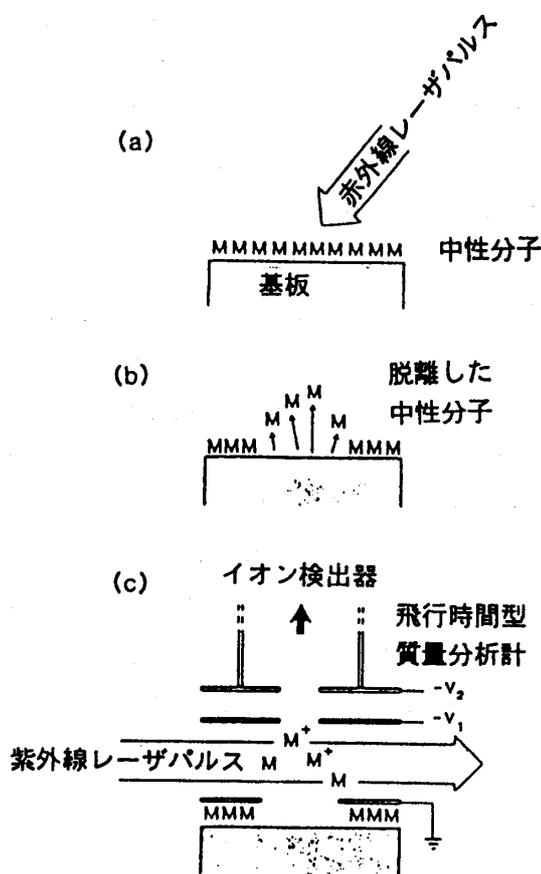


図1 L^2 MS法におけるイオン化過程。

(a) 基板上的の分子に CO_2 レーザー・パルスを照射する。(b) 基板上的の中性分子が脱離する。(c) 一定時間後、脱離した分子にNd:YAGレーザー(266 nm)を照射し、イオン化する。イオンは飛行時間型質量分析計で分析する。

ならば、有機物を水で抽出し、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI法)などのソフトなイオン化法による質量分析法で分析する方法などが考えられる[12]。また、生物起源・非生物起源を問わず、あまり変成を受けていない有機物は、加水分解によりアミノ酸を生じる可能性が高い。アミノ酸分析には種々の高感度分析法が存在するので、試料から有機物を抽出した後、高感度アミノ酸分析を行う方法も有望と考えられる。極冠の水も最近の火星大気から生成した有機物を含む可能性のあるため、アミノ酸分析の対象にあげられる。

いずれにせよ、方法の選択には模擬実験生成物や地球土壌試料、あるいは隕石などの地球圏外試料を用いて評価を行うことが重要である。

4. まとめ

火星上で生命が誕生したかどうか、あるいは現在生存しているかどうかについてはまだ不確かである。しかし、有機物に関しては、Vikingのネガティブな結果にもかかわらず、かつて生成したこと、外部から供給を受けていることは間違いない。問題はどのような有機物がどこに存在するか、そしてそれをどのように検出するかである。

火星上に有機物が検出された場合、それが火星生物由来のものであれば、地球生物由来のものとの比較から、生物学を単なる地球生物学からより普遍的なものへの拡張が可能となろう。また、非生物起源のものであれば、それは地球上では得られない、生命の誕生にいたる化学進化の化石と考えられる。いずれにせよ、火星の有機物探査は圏外生物学の立場から、最も興味深いものといえよう。

参考文献

- [1] Soffen, G. A., 1976: Scientific Results of the Viking Missions. *Science* **194**, 1274-1276.
- [2] McKay, D. S., Gibson, E. K. Jr., Thomas-Keppta, 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.
- [3] McKay, C. P., 1996: Life on Mars: Present, past and future, *Viva Origino* **24**, 257-266.
- [4] Kasting, J. M., 1990: Bolide Impacts and the Oxidation State of Carbon in the Earth's Early Atmosphere. *Origins Life Evol. Biosphere* **20**, 199-231.
- [5] Miller, S.L., 1953: A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* **117**, 528-529.
- [6] 小林憲正, Ponnampuruma, C., 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.
- [7] Schlesinger, G. and Miller, S. L., 1983: Prebiotic Synthesis in Atmosphere Containing CH₄, CO, and CO₂. I. Amino Acids. *J. Mol. Evol.* **19**, 376-382.
- [8] Bar-Nun, A., and Chang, S., 1983: Photochemical Reactions of Water and Carbon Monoxide in Earth's Primitive Atmosphere. *J. Geophys. Res.* **88**, 6662-6672.
- [9] Kobayashi, K., Tsuchiya, M., Oshima, T., and Yanagawa, H., 1990: Abiotic Synthesis of Amino Acids and Imidazole by Proton Irradiation of Simulated Primitive Earth

- Atmospheres. *Origins Life Evol. Biosphere* **20**, 99-109.
- [10] Kobayashi, K., Kaneko, T., Saito, T., and Oshima, T., 1997: Amino Acid Formation in Gas Mixtures by Particle Irradiation. *Origins Life Evol. Biosphere*, in press.
- [11] Kobayashi, K., Sato, T., Kajishima, S., Kaneko, T., Saito, T., and Oshima, T., 1997: Possible Complex Organic Compounds on Mars. *Adv. Space Res.*, in press.
- [12] Kobayashi, K., Kasamatsu, T., Sato, T., Kaneko, T. and Saito, T., 1996: Strategy for Detection of Bioorganic Compounds on Mars. in *Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life*, (Chela-Flores, J. and Raulin, F., Eds.), Kluwer Academic, Dordrecht, 381-388.
- [13] 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.
- [14] 香内晃, 1994: 有機質星間塵. 遊星人 **3**, 94-102.
- [15] Briggs, R., Ertem, G., Ferris, J. P., Greenberg, J. M., McCain, P. J., Mendoza-Gomez, C. X., and Schutte, W., 1992: Comet Halley as an Aggregate of Interstellar Dust and Further Evidence for the Photochemical Formation of Organics in the Interstellar Medium. *Origins Life Evol. Biosphere* **22**, 287-307.
- [16] 笠松隆志, 金子竹男, 斉藤威, 小林憲正, 1997: 星間塵環境における有機物生成の定量的検討, 地球化学, 印刷中.
- [17] Yamamoto, T., 1991: Chemical Theories on the Origin of Comets. in *Comets in the Post-Halley Era, Vol. 1*. (Newburn, R. L. Jr., Neugebauer, M. and Rahe, J., Eds.), Kluwer Academic, Dordrecht, 361-376.
- [18] Kobayashi, K., Kasamatsu, T., Kaneko, T., Koike, J., Oshima, T., Saito, T., Yamamoto, T., and Yanagawa, H., 1995: Formation of Amino Acid Precursors in Cometary Ice Environments by Cosmic Radiation. *Adv. Space Res.* **16**, 21-26.
- [19] Kobayashi, K., Koike, J., and Saito, T., 1993: Amino Acid Precursors on Planets and Comets. *1st Workshop on Planetary Exploration Programs: A Collection of Papers*, Kusatsu, January 1993, pp. 111-114.
- [20] Biemann, K., 1974: Test Results on the Viking Gas Chromatograph Mass Spectrometer Experiments. *Origins Life* **5**, 417-430.
- [21] Zare, R. N., Hahn, J. H., and Zenori, R., 1988: Mass Spectrometry of Molecular Adsorbates Using Laser Desorption/Laser Multiphoton Ionization, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 87-92.