

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654181

研究課題名(和文)高エネルギー粒子線による模擬星間物質からのアミノ酸生成機構の解析

研究課題名(英文)Formation mechanisms of amino acids in simulated interstellar media by high-energy particles irradiation

研究代表者

小林 憲正 (Kobayashi, Kensei)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：20183808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：隕石中に検出されているアミノ酸などの有機物が分子雲中で生成する可能性を検証するため、模擬星間物質への高エネルギー粒子線照射実験を行った。一酸化炭素、メタノール、アンモニア、水などの混合物に陽子線(東工大タンデム加速器)や重粒子線(放医研HIMAC)を照射したところ、高分子態のアミノ酸前駆体の生成が確認され、それは照射により直接生成することが示唆された。また、核酸塩基やイミダゾールの生成も確認された。より実際の星間塵環境での有機物生成を確認するため、デジタル加速器(高エネ研)からの重粒子線を用いる実験の準備を行い、実験に必要な照射チャンバとガス混合器を作成し、デジタル加速器の調整も進めた。

研究成果の概要(英文)：In order to examine possible formation of complex organic compounds in dense cloud environments, we irradiate mixtures of carbon monoxide, methanol, methane, ammonia, and/or water with high-energy particles (protons from a Tandem accelerator, or heavy ions from HIMAC, NIRS) to simulate the action of cosmic rays. When the simulated interstellar media mixture, complex amino acid precursors with high molecular weights were directly formed. Purines and pyrimidines including the five nucleic acid bases were also detected among the products. In order to study the formation of biorganic compounds in ice mantles of interstellar dusts, a new irradiation system was designed and constructed. It was composed of a gas mixer, a cryostat chamber and analytical system including a quadrupole mass spectrometer. The ice will be irradiated with heavy ions from the Digital Accelerator in KEK, Japan.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：星間塵アイスマントル 宇宙線 アミノ酸前駆体 生命の起源 核酸塩基 デジタル加速器

1. 研究開始当初の背景

地球上の生命の誕生に、隕石や彗星に含まれる地球外有機物が重要な役割を果たしたことが強く示唆されている。最新の隕石や彗星ダスト分析から、これらが分子雲環境のような極めて低温環境で生成したことがわかった。分子雲中には多様な星間分子のほか、星間塵も多く含まれ、その表面に H₂O, CO, CH₃OH, NH₃ などが凍結してアISMントルを形成している。これに宇宙線や紫外線が当たることにより、複雑な有機物が生成することが期待される。模擬星間塵アISMントルに紫外線や、3 MeV 陽子線を照射後するとアミノ酸前駆体が生成することが報告された (K.Kobayashi *et al.*, *Adv. Space Res.* 16, 16, 1995 など)。しかし、分子雲内部での主要なエネルギーは、より高エネルギーの陽子・重粒子と考えられるが、それらを用いる実験は、装置の制約上、これまでほとんど行われていない。唯一、申請代表者らは、放医研の重粒子加速器 HIMAC を用いて H₂O, CH₃OH, NH₃ の混合水に炭素イオン (290 MeV/u) 等を照射すると、高分子態のアミノ酸前駆体が生成することを見いだしたが、その反応機構は不明であった。

一方、電波天文学では、分子雲や原始惑星円盤からの発光スペクトル観測を行ってきた。星間 (気相) に酢酸などの有機分子の存在が確認されているものの、アミノ酸 (グリシン) の存否は未だ明かできなく、2011 年から稼働を始めた ALMA 望遠鏡での解明が期待されている。また、上記の模擬実験結果と観測結果との対応はつけられていない。

高山らは、あらゆるイオンを多様なエネルギーで加速し、照射できるデジタル加速器を開発した (T. Iwashita, K. Takayama, *et al.*, *J. Appl. Phys.* 101, 063304 (2007))。この新規加速器を用いることにより、これまで設備の制約で行うことができなかった、模擬星間塵環境での宇宙線による有機物の生成の検証が可能となることが期待されている。

2. 研究の目的

模擬星間物質に陽子線や紫外線を照射することにより、アミノ酸前駆体 (加水分解によりアミノ酸となる化合物) が生成することは、すでに報告されているが、その生成機構についてはほとんどわかっていない。特に、分子雲中での主要なエネルギーと考えられる宇宙線 (高エネルギー粒子線) を用いた実験による生体関連有機物の生成実験は私たちの報告以外にほとんどない。

そこで本研究においては、種々の組成の模擬星間物質 (混合物) に高エネルギー粒子線を照射し、生成物の解析を行うことにより、アミノ酸前駆体の生成機構を解明することを目的とした。

(1) 照射条件による生成物の変化: 分子雲中の星間物質の多くは、ケイ酸塩のダスト

の表面に凍結していることが知られており、検出されている分子としては水のほか、一酸化炭素、メタノール、メタン、アンモニアなどがある。これらの混合物の組成や相 (気体・液体・固体)、照射するビーム種、吸収エネルギー量などを変化させ、生成物がどのように変わるかを調べるとともに、生成物のキャラクタリゼーションを行う。

(2) 実際の星間塵環境に近い実験条件での有機物生成実験: 本研究では、新規開発中のデジタル加速器を用いて、極低温の模擬星間塵に高エネルギーイオン線を照射することにより、分子雲中での有機物生成反応を模擬し、さらに、照射実験中の赤外発光スペクトルをその場観測することにより反応中間体を調べることにより、実際の星間塵環境でのアミノ酸前駆体生成の検証が可能となる。このための実験システムを構築する。

3. 研究の方法

(1) 模擬星間物質 (気体) への陽子線照射: Pyrex 製のガラス容器に模擬星間物質として、種々の混合比の一酸化炭素、アンモニア (各 87.5-350 Torr) を入れ、これに水を 5 mL を加えた後に、東京工業大学タンDEM加速器からの 2.5 MeV 陽子線を 1-4 mC 照射した。以後、この生成物を CAW と呼ぶ。水を加えない系での照射も行い、その生成物を CA とした。この他、メタン、一酸化炭素、アンモニア混合ガス (メタン、一酸化炭素各 175 Torr、アンモニア 350 Torr) に水を 5 mL (照射生成物を CMAW と略記)、メタン、窒素、一酸化炭素、アンモニア混合ガス (それぞれ 175 Torr、合計 700 Torr) に水を 5 mL (照射生成物を MNCAW と略記) およびメタン、窒素、アンモニア混合ガス (メタン、窒素 各 300 Torr、アンモニア 100 Torr) (照射生成物を MNA と略記) を用いた照射も行った。

(2) 模擬星間物質 (液体) への重粒子線照射: メタノール・アンモニア・水 (モル比 1:1:2.8) の混合溶液に、放射線医学総合研究所の HIMAC バイオ照射室において、炭素線 (290 MeV/u)、ヘリウム線 (150 MeV/u)、アルゴン線 (500 MeV/u)、ネオン線 (400 MeV/u) を照射した。

(3) アミノ酸関連分子の分析: 各生成物は 6 M HCl 中で 383 K、24 時間加水分解した後、陽イオン交換 HPLC (島津 LC-10A; o-フタルアルデヒド等によるポストカラム蛍光誘導体化) および GC/MS (JEOL JMS-600; カラム: Chirasil-Val; ヘプタフルオロブタノール/エチルクロロホルメートによる誘導体化) でアミノ酸分析を行った。また MALDI-MS (島津/Kratos AXMA-CFR) による生成物分析もおこなった。

(4) 核酸塩基類の分析： 照射生成物はそのまま、もしくは6 M HCl 110 で24時間、酸加水分解を行った後、移動相に10 mM リン酸緩衝液(pH 3.7)を用いた逆相 HPLC 法により、各核酸塩基類の画分を分取した。次に水/アセトニトリル=98/2 を用いた逆相 HPLC 法により脱塩・精製を行った後、LC/MS (装置：日立ハイテック Nano Frontier LD、カラム：PC HILIC 2.0 mm i.d. × 150 mm) により同定を行った。

(5) 模擬星間塵氷への重粒子線照射実験系の構築： 本実験系は、デジタル加速器、ガス混合器、照射チャンバ、測定系からなる。ガス混合器は、任意の組成の氷を作るため、任意の混合比の混合気体を作ることを目的としてデザインし、バルブ等の選定を行った。照射チャンバ(クライオスタット)は、真空容器内にヘリウム循環型冷凍機により10-20 Kに冷却した金属基板を置き、これにガス混合器からの混合ガスの導入部、加速器からの重粒子線の導入部、赤外分光計や質量分析計の取り付け部などを有するものをデザインした。測定系としては、本助成金により四重極質量分析計を購入した。

4. 研究成果

(1) アミノ酸前駆体の生成： 照射中、混合気体中にビームに沿って霧の生成が見られた。各照射生成物の加水分解物中に、Gly、Asp、Ser、 α -アミノ酪酸、 β -Ala 等の多量類のアミノ酸が検出された。Ala は HPLC 法では Gly のピークとの分離が困難であったが、GC/MS 法では同定でき、かつ D/L 比が1のラセミ体であることが確認できた。CAW 系でのアミノ酸の生成量は照射量に比例した(図1)。CA 系においても、CAW 系とほぼ同じアミノ酸が得られた。グリシンのエネルギー収率(G値)は CAW (CO = NH₃ = 350 Torr) の時、約0.4と極めて大きい値となった。また G 値は CO 分圧には依存したが、NH₃ 分圧にはあまり影響されなかった。MALDI-MS 法(高分解能モード)でイミダゾールの生成が確認された。

一方、炭素源としてメタンを加えた場合(CMAW)は、グリシンの G 値は CAW の約 1/10 に激減したが、アラニンがグリシンより多く生成するなど、側鎖にアルキル基を持つアミノ酸の収量が増加した。

従来、アミノ酸の無生物的生成は、HCN や HCHO などの活性小分子がまず生成し、それらの水溶液中での反応によると考えられてきた。しかし、今回の結果は、宇宙線により CO などの単純な星間物質からアミノ酸前駆体が擬一次反動的に生成することを示している。

(2) 核酸塩基類の生成： 混合気体の種類により生成する塩基は異なるが、加水分解後の LC/MS の測定により、アデニン(Ade)、グアニン(Gua)、ウラシル(Ura)、チミン(Thy)に加え、類似構造を有する 4-ヒドロキシピリミジ

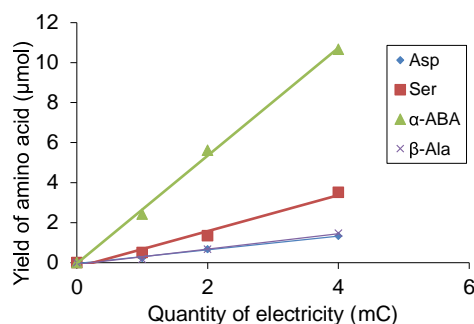


図1 CO, NH₃, H₂O からのアミノ酸生成量

ン(4-HPy)、2-ヒドロキシピリミジン(2-Hpy)、プリンが検出された。加水分解前の陽子線照射生成物から初めてプリン類を検出・同定することが出来た。CAW・MNCAWの結果から塩基の生成量は Gua < Ura, Ade < 2-HPy, 4-HPy となり、ピリミジン環、プリン環に対して置換基の少ない分子が合成されやすい傾向が示された。また、出発物質に CH₄ を用いると、Ala/Gly 比の増加やチミンの生成から、メチル基を持つ化合物の生成が増加した。核酸塩基類の生成量は、Gly と比較して 1/10⁴ ~ 1/10⁵ であり、極めて少なかったが、種々のプリン類・ピリミジン類が星間環境で生成しうることが示唆された。

(3) 星間での有機物生成機構に関する考察：分子雲中での有機物生成に関しては、気相中でのイオン分子反応、星間塵アイスマントル表面での原子反応、星間塵アイスマントルでの紫外線反応などが提案されている。しかし、前二者では比較的単純な分子(メタノールなど)の生成しか説明できない。紫外線照射では、高分子量の有機物が生成したという報告がある (Modica et al., 2012) が、反応機構は不明である。

極低温の分子雲内部での反応を考えた場合、恒星からの紫外線は進入できないため、高エネルギー宇宙線が重要なエネルギーと考えられる。本研究により、気相もしくは凝縮相で一酸化炭素、メタノールなどの炭素源とアンモニアなどの窒素源が存在すれば、高エネルギー粒子線の作用によりアミノ酸前駆体を含む複雑有機物が容易に生成することが示された。気相実験で、照射中にもやが生成することが観測されたが、これは、照射により高分子状有機物が直接気相中で生成することを示す。CAW の系で、照射エネルギーに比例してグリシン(前駆体)が生成したが、このことも、アミノ酸前駆体の生成が Strecker 反応のような多次反応ではなく、擬一次反応であることを示している。

高エネルギー粒子線は、分子と衝突することによりその分子を解離またはイオン化するとともに二次粒子を生成し、それらがさらに他の分子と衝突する。このようなカスケー

ド過程により、狭い領域に大量の活性種（イオン・ラジカル・励起分子など）が生成するが、直後に急冷される。この時、活性種どうしが結びつき、高分子状有機物が生成することが期待できる。

CAW ではグリシン（前駆体）の生成収率が極めて高いが、これは CO, NH₃, H₂O から生成する -NH-CH₂-CO- のような骨格が非常にできやすいことを意味している。一方、メタンを加えることにより、メチレン基やメチル基が多く加わり、-NH-CH₂-CO- のような骨格ができにくくなったと考えられる。なお、核酸塩基は、生成物を加水分解しなくても検出されることから、遊離形で多く生成したと結論した。核酸塩基は、芳香族性をもつヘテロ環を有し、この環は極めて安定であるので、急冷時に安定な環状化合物が生成し、その形で保存されたと考えられる。

(4) 模擬星間塵氷への重粒子線照射実験系の構築： デジタル加速器は、本実験への利用が可能になるように、ヘリウムからアルゴンまでのイオン種を安定に取り出せるようにイオン源の調整を行うとともに、加速器の加速プログラムの開発を行った。ビーム取り出しを容易にするために、取り出しキッカーの配置を変更し、これに伴う取り出し実験を行った。

ガス混合器（図 2）は組み立てが完了し、4 成分（例えば、水、メタノール、一酸化炭素、アンモニア）の種々の混合比の混合気体の作成が可能となった。ガス混合器に接続する照射チャンバのビーム窓を作成し、クライオスタットに取り付けるクオートプレートにマウントする銅製照射プレートを作成した。また、照射ボックス排気系の整備は完了した。

測定系では、四重極質量分析計は購入したため、照射生成物のその場観測をするための赤外分光システムの整備を今後行う予定である。

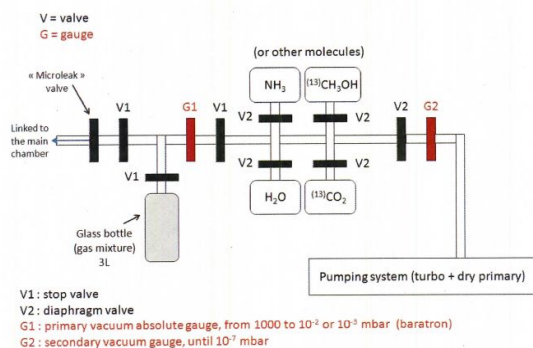


図 2 ガス混合装置

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. Space Exposure of Amino Acids and Their Precursors in the Tanpopo Mission Using the International Space Station, K. Kobayashi, H. Mita, H. Yabuta, K. Nakagawa, Y. Kawamoto, T. Kaneko, Y. Obayashi, K. Kanda, S. Yoshida, I. Narumi, E. Imai, H. Hashimoto, S. Yokobori, A. Yamagishi, and Tanpopo WG, *Trans. Jpn. Soc. Aeronaut. Space Sci.*, **12**, No. ists29 (2014) in press. (査読有)
2. 模擬星間物質への量子ビーム照射による生体分子・生体機能の創生, 小林憲正, 電気学会研究会資料, 光・量子デバイス研究会, **OQD-14**, 1-4 (2014). (査読無)
3. アストロバイオロジーとは何か, 小林憲正, *α-Synodos*, **141**, 52-77 (2014). (査読無)
4. 核酸の材料は宇宙から来たのか?, 小林憲正, *遺伝*, **66**(5), 474-477 (2012). (査読無)
5. 生命の起源を宇宙に求めて, 小林憲正, *ぶんせき*, **2012** (10), 576-580 (2012). (査読無)

〔学会発表〕(計 23 件)

1. Capture of cosmic dusts and exposure of organics on the International Space Station: Objectives of the Tanpopo Mission, K. Kobayashi, Tanpopo WG, *40th COSPAR Scientific Assembly*, Moscow, Russia, August 2-9, 2014.
2. Formation and Alteration of Extraterrestrial Amino Acid Precursors: Approaches by Laboratory and Space Experiments, K. Kobayashi, M. Eto, Y. Kawamoto, T. Matsuda, T. Kaneko, Y. Obayashi, H. Mita, K. Kanda, S. Yoshida, H. Fukuda, Y. Oguri, A. Yamagishi, Tanpopo WG, *Asia Oceania Geosciences Society (AOGS) 11th Annual Meeting*, Sapporo, July 28-August 1, 2014.
3. Formation of Nucleic Acid Bases from Simulated Interstellar Media and Their Stability in Space Environments, H. Tokimura, T. Okabe, T. Kaneko, Y. Obayashi, S. Yoshida, H. Fukuda, Y. Oguri, K. Kobayashi, *Origins 2014*, Nara, July 6-11, 2014.
4. Evolution of Extraterrestrial Complex Amino Acid Precursors: From Interstellar Organics to Cometary / Meteoritic Organics, K. Kobayashi, Y. Kawamoto, W. El-Masry, M. Eto, H. Kurihara, T. Kaneko, Y. Obayashi, H. Mita, H. Yabuta, K. Kanda, S. Yoshida, H. Fukuda, Y. Ouri, *Origins 2014*, Nara, July 6-11, 2014.
5. Formation, alteration and delivery of interstellar organics: Verification with experiments, K. Kobayashi, H. Shibata, M. Tamura, K. Takayama, T. Kaneko, H.

- Fukuda, Y. Oguri, S. Yoshida, K. Kanda, A. Yamagishi, Tanpopo WG, *Japan Geoscience Union Meeting 2014*, Yokohama, April 28, 2014.
6. 模擬星間物質への粒子線照射による複雑態アミノ酸前駆体と核酸塩基の生成, 江藤碧, 時村隼人, 荒武れいな, 伊勢絢一, 川本幸徳, 金子竹男, 大林由美子, 吉田聡, 福田一志, 小栗慶之, 小林憲正, 生命の起原および進化学会第39回学術講演会, 広島, 2014年3月15日.
 7. 実験・観測・計算のシナジーによる星間での生体分子・生体機能創生の解明, 小林憲正, 自然科学研究機構第2回宇宙における生命ワークショップ, 東京, 2014年3月5日.(招待)
 8. 化学進化研究から生命を考える, 小林憲正, 第36回日本分子生物学会年会, 神戸, 2013年12月5日.(招待)
 9. 宇宙に探る生命の起源, 小林憲正, 国立感染研究所文化祭シンポジウム, 東京, 2013年12月2日.(招待)
 10. Evolution of Interstellar Organics to Meteoritic and Cometary Organics: Approaches by Laboratory Simulations, K. Kobayashi, Y. Kawamoto, W. Elmasry, M. Eto, H. Tokimura, T. Kaneko, Y. Obayashi, H. Mita, K. Kanda, S. Yoshida, H. Fukuda, Y. Oguri, Internatioanl Astrobiology Workshop 2013, Sagamihara, November 28, 2013.
 11. 生命の「はじまり」—化学進化, 小林憲正, 「はじまり」シンポジウム, 東京, 2013年11月25日.(招待)
 12. 宇宙線による星間物質からの核酸塩基無生物的生成の検証, 時村隼人, 岡部拓人, 金子竹男, 大林由美子, 福田一志, 小栗慶之, 吉田聡, 小林憲正, 2013年度日本惑星科学会秋季講演会, 石垣, 2013年11月21日.
 13. 模擬星間環境中での宇宙線による複雑態アミノ酸前駆体の生成, 江藤碧, 伊勢絢一, 金子竹男, 大林由美子, 福田一志, 小栗慶之, 吉田聡, 小林憲正, 2013年度日本惑星科学会秋季講演会, 石垣, 2013年11月21日.
 14. 星間での複雑態アミノ酸前駆体とそのエナンチオ過剰の創生の実験的検証, 小林憲正, 生体分子キラリティ合同研究会, 岡崎, 2013年11月16日.
 15. 宇宙の有機物に生命の起源を探る, 小林憲正, 第15回自然科学研究機構シンポジウム, 東京, 2013年10月14日.(招待)
 16. Laboratory Simulation to Investigate Hydrocarbon Chemistry Related to Astrobiology, K. Kobayashi, *Methane Balance 2013*, ISSI, Bern, Switzerland, October 2, 2013.(招待)
 17. LC/MSによる模擬星間物質の陽子線照射生成物中の核酸塩基類の分析, 金子竹男, 岡部拓人, 時村隼人, 福田一志, 小栗慶之, 大林由美子, 小林憲正, 日本分析化学会第62年会, 大阪, 2013年9月12日.
 18. 模擬星間物質への陽子線照射によるアミノ酸生成機構の解析, 小林憲正, 江藤碧, 荒武れいな, 伊勢絢一, P. De Marcellus, 金子竹男, 大林由美子, 福田一志, 小栗慶之. 日本分析化学会第62年会, 大阪, 2013年9月12日.
 19. 宇宙線による星間での有機物生成の検証実験, 小林憲正, 第1回東京工業大学放射線総合センタータンデム加速器共同利用シンポジウム, 横浜, 2013年9月5日.(招待)
 20. 宇宙に生命のルーツを探る, 小林憲正, 生命の起原および進化・アストロバイオロジー夏の学校2013, 東京, 2013年8月24日.(招待)
 21. 化学進化—模擬実験からのアプローチ, 小林憲正, 惑星科学と生命科学の融合: 生命概念の普遍化第3回研究会, 清里, 2013年8月9日.(招待)
 22. Experimental studies on abiotic formation of amino acid precursors from interstellar media by cosmic rays, M. Eto, T. Okabe, T. Kaneko, Y. Obayashi, H. Fukuda, Y. Oguri, S. Yoshida, and K. Kobayashi, *JpGU International Symposium 2013*, Chiba, May 21, 2013.
 23. 宇宙に生命の起源を探る, 小林憲正, 第73回分析化学討論会, 函館, 2013年5月18日.(招待)
- 〔図書〕(計3件)
1. 生命の起源 宇宙・地球における化学進化, 小林憲正, 講談社, (2013), 195 pp.
 2. アストロバイオロジー, 山岸明彦編, 小林憲正, 田村元秀他 21名分担執筆, 化学同人, 京都 (2013), pp. 95-106, 236-242.
 3. 地球外生命 9の論点, 立花隆, 佐藤勝彦, 小林憲正, 田村元秀他 7名分担執筆, 講談社, 東京(2012), pp. 148-168.
- 〔産業財産権〕
出願状況(計0件)
取得状況(計0件)
- 〔その他〕
1. 報道関連情報: NHK BS-Premium, コズミックフロント「日本人研究者が挑む生命誕生の謎」(2013年4月4日)およびBSフジ ガリレオX「宇宙が語る生命・アストロバイオロジー最先端」(2012年9月9日)で本研究課題に関連する内容が紹介された。
 2. アウトリーチ関連: 中野区立第七中学校, かつ有明中学校, 神奈川県立座間高等学校, 鶴沼高等学校での出前授業, 日本科学未来館ボランティア研修会, 朝日カルチャーセンター(新宿および横浜)での講演などで, 本研究課題の内容をわかりやすく紹介した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 憲正 (KOBAYASHI, Kensei)
横浜国立大学大学院工学研究院・教授
研究者番号：20183808

(2) 研究分担者

高山 健 (TAKAYAMA, Ken)
大学共同利用機関法人
高エネルギー加速器研究機構・教授
研究者番号：20163321

(3) 連携研究者

田村 元秀 (TAMURA, Motohide)
東京大学大学院理学系研究科・教授
研究者番号：00260018

安達 利一 (ADACHI, Toshikazu)
大学共同利用機関法人
高エネルギー加速器研究機構・教授
研究者番号：80141977

柴田 裕実 (SHIBATA, Hiromi)
大阪大学産業科学研究所・特任研究員
(客員准教授)
研究者番号：30216014

金子 竹男 (KANEKO, Takeo)
横浜国立大学大学院工学研究院・特別研究
教員
研究者番号：50191987