分析化学総説

化学進化と分析化学

小林 憲正*

Analytical chemistry in the studies of chemical evolution

Kensei KOBAYASHI*

*Department of Physical Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

(Received 1 December 1995)

Studies on analyses of bioorganic compounds which were abiotically synthesized in possible primitive planetary environments are reviewed. Life on earth is thought to have its origin about 3.8 billion years ago in primordial sea, using organic compounds dissolved in seawater. Various kinds of experiments have been performed to examine how these organic compounds were abiotically synthesized in simulated primitive terrestrial and/or extraterrestrial environments. Since reaction products of such experiments usually had quite complex matrices, the identification and/or determination of bioorganic compounds in them requires good separation methods and mass spectrometric techniques. Discrimination of the real products from contaminants from laboratory environments is another essential factor in these experiments.

Analyses of extraterrestrial organic compounds are necessary for learning about not only the chemical evolution on other planetary bodies but also the chemical evolution and origin of life on our planet earth, because we have very few chemical fossils before the origin of life here on earth. New techniques and instruments for missions in search of organic compounds on outer planets, comets and Mars are now required.

Keywords : Chemical evolution; origin of life; analytical chemistry; abiotic synthesis; extraterrestrial materials.

1 はじめに

地球上の生命はどのようにして誕生したのだろうか。地球以外にも生命を宿す天体はあるのだろうか。このような生命の起源に関する疑問は物質や宇宙の起源などと並ぶ、人類に遺された最大のなぞと言えるだろう。

地球上の生命の起源に関して、1920年代に Oparin 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

する化学進化仮説を発表し¹⁾、又同時期、イギリスの Haldane も同様な考えをそれぞれ独立に発表した。当初このような化学進化は何万年何億年もかけて起こったことであり、実験的な検証は不可能と思われていた。しかし、1950年代になるといわゆる“ミラーの実験”¹⁾などにより、これらの過程は実験的に検証可能であることが分かり、以来、今日まで多くの科学者がこの仮説の実験的検証に取り組んできた。化学進化研究には様々なアプローチがあるが、主要なものとして次の二つが挙げられる。

第一は、原始地球や地球圏外環境を模した室内実験に

* 横浜国立大学工学部: 240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

より生命の誕生に必要と考えられるアミノ酸などの生体有機物の合成を試みるものである。これは“前生物合成実験”と呼ばれるが、通常の有機合成実験とは方針が全く異なる。一般の合成実験はターゲットとする分子を合成するのに適すると思われる出発材料や反応条件を選び、高収率で生成物を得ようとするのに対し、前生物合成実験では、用いられる出発材料や反応条件が惑星科学などの知見から決められており、結果として得られる生成物中に目的とするものが含まれるかどうかを調べようとするものである。このため、生成物中の目的分子の割合は極めて少ない場合が多い。

第二は生命活動によらないで生成した“無生物的に”生成した有機物を探す試みである。現在、地球表面は多様な生物種に満ちている。そのような環境に存在する有機物はほとんどが生物起源、もしくはヒト起源（産業生成物など）である。その結果、地球生物に汚染されていない試料は主として地球外に求めることになる。

以上、二つのアプローチにおいては、分析化学、とりわけ、有機微量分析技術が不可欠である。言い換えれば、微量分析技術の開発などの分析化学の進歩があって、初めて化学進化研究が可能になったとも言える。本稿においては分析化学の進歩がどのように化学進化研究を推し進めたかについて総説する。なお、化学進化一般の総説として、日本語で書かれたものでは、日本化学会編のもの²⁾、柴谷篤弘ら編のもの³⁾を挙げておく。又、1986年までの化学進化関連の文献は年ごとにまとめられている^{4)~22)}。

2 生命の起源に関する諸説

地球上の生命はいつ、どこで誕生したのだろうか。Table 1に、生命の誕生に関する諸説を簡単にまとめた。生命の誕生場所に関しては、“地球起源説”と“地球外起源説”がある。後者に関しては、20世紀初頭のArrheniusによるはい（胚）種（Panspermia）説や、CrickとOrgelによる“Induced Panspermia”説²³⁾などがある。これらは「地球上では生命は誕生しえなかった」という前提のもとでの議論であるが、現在では小数派であり、一般的には地球起源説のもとに種々の研究がなされているので、以後の議論は地球起源説に限ることにする。

地球上での生命の誕生はいつごろだったのだろうか。地球起源説太陽系及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既に生物のこん跡が見いだされている²⁴⁾。又、新しい惑星起源説によれば、今から38~39億年前くらいまで、地球

Table 1 Theories of origins of life and organic compounds

Extraterrestrial origins of life
Panspermia theory [Arrhenius]
Induced panspermia [Crick, Orgel]
Terrestrial origins of life
Inorganic origins [Cairns-Smith]
Organic origins
Exogenesis of organic compounds
Cometary origins [Greenberg]
Endogenesis of organic compounds
Paleoatmospheric origins [Miller]
Hydrothermal vent origins [Corliss]

は微惑星やすい（彗）星による激しい爆撃があり²⁵⁾、それ以前に誕生した生命があったとしてもこの爆撃の時代を生き延びるのは容易ではなかったとされる。これらから、地球上での生命の誕生はその間、おそらく38億年前前後ではないかと考えられる。

地球上で誕生した最初の生命形態はCairns-Smithによる無機物（粘土鉱物説）²⁶⁾もあるが、一般的には有機物説が信じられている。では、その有機分子はどこで生成したのだろうか。これにも地球説と地球外説がある。地球外説は、彗星などの地球以外の環境で生成した有機物が地球に送り届けられたとする説であり、地球説には原始地球大気中での放電などにより生成したとする説（原始地球大気起源説）に加え、海底熱水噴出孔説も注目を集めるようになった。これらの諸説に関しては現在もなお、激しい議論が続いている。本稿では原始地球大気起源説、海底熱水噴出孔説、地球圏外説について、次章以降で詳しく取り扱う。

3 模擬原始地球大気実験と分析化学

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？ これを実験的に調べるために、原始地球環境を模した様々な合成実験が行われてきた。このような実験においては出発材料とエネルギーの選択がきざとなる。

3・1 強還元型大気からのアミノ酸の無生物的合成と分析

1950年代には、原始地球大気は地球生成時に地球に

Fig. 1 Apparatus for spark discharge experiments used by S. L. Miller in 1953

A gas mixture of methane, ammonia, hydrogen and water were subjected to a spark discharge, and a wide variety of organic compounds including some amino acids were detected in the product by paper chromatography. Cited from Ref. 118.

捕そくされたもので、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有力であった。Miller は、メタン-アンモニア-水素-水蒸気の混合気体中で雷を模した火花放電を行った。気相中で生じた化合物はフラスコ中の水に溶け込む。これをペーパークロマトグラフィーで分析したところ、グリシン、アラニンなどのアミノ酸を始めとする多種類の有機物の生成が認められた²⁷⁾。

この実験を契機として、1950～1970 年代を中心にメタン-アンモニア（又は窒素）-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。これらの実験ではエネルギー源として、この放電（Fig. 1）以外に、紫外線照射²⁸⁾、加熱²⁹⁾、衝撃波³⁰⁾なども用いられたが、いずれの場合にも、出発材料（混合ガス）中にメタン、アンモニア（又は窒素）、水が含まれていれば、多種類のアミノ酸の生成することが確認されている。多くの実験においては、生成物を酸加水分解後、アミノ酸分析を行っているが、これは放電によって直接生成するのは加水分解によってアミノ酸となる、“アミノ酸前駆体”が多いためである。分析法としては、Miller はペーパークロマトグラフィーを用いたが、その後、イオン交換クロマトグラフィーやニンヒドリンによるポストカラム誘導体化法によるアミノ酸分析計が主として用いられてきた。そして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 種は多くの研究者により種々の方法により繰り返し報告されている³¹⁾ので、その生成に関しては問題は少ないと思われる。又、アスパラギン、グルタミンは加水分解によりアスパラギン酸、グルタミン酸となるため検出されにくい。問題となるのは残りの 8 種、フェニルアラニン、チロシン、ヒスチジン、リジン、アルギニン、トリプトファンといった塩基性・芳香族アミノ酸とシステイン、メチオニンという含硫黄アミノ酸である。メチオニンに関しては、 H_2S 又は CH_3SH を硫黄源に用いた放電実験においてその生成が GC/MS により確認されている³²⁾が、他のものに関しては、HPLC などによる報告例が少数あるのみで、確実な同定はなされていない。今後、これらのアミノ酸の同定のためには GC/MS もしくは LC/MS など、質量スペクトルによる定性が不可欠である。

3・2 非・弱酸化型大気からのアミノ酸の無生物的合成と分析

原始地球大気モデルとしては Urey らのいわゆる“還元型大気説”以外に“酸化型（非還元型）大気説”も並立していた。これは、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脱ガスしたもので、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する説である。

Garrison らは、Miller の実験より前の 1951 年に、 $^{14}\text{CO}_2$ と Fe(II) を溶かした水に α 線を照射する実験を行った。生成物を分画してその放射能を測定することにより、ホルムアルデヒドとギ酸を同定・定量したが、窒素化合物を用いなかったため、アミノ酸などは生成しえなかった³³⁾。窒素を加えたとしても、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。例えば、Schlesinger ら³⁴⁾は炭素源として CH_4 、 CO 、 CO_2 を用い、 N_2 、 H_2 、 NH_3 、 H_2O との様々な混合比の混合気体中で 48 時間放電を行った、生成物中のアミノ酸をアミノ酸分析計で定量したところ、 H_2 、 NH_3 を用いない場合、 CH_4 からのグリシンのモル収率が 1.77% であるのに対し、 CO の場合は 0.05%、 CO_2 の場合は 0.0006% と 2～4 けた減少した。又、紫外線をエネルギー源とした場合、 CO 、 N_2 、 H_2O 型の混合気体からはアミノ酸や他の含窒素有機物は生成しない³⁵⁾。

近年の惑星科学の進展により、原始太陽系惑星は微惑星の衝突により生成したとみなされている。このシナリオでは、原始地球大気は微惑星衝突時に脱ガスしてきたもので、地球表面が融けた場合には、原始大気は CO 、 N_2 、 H_2O 主成分となる³⁶⁾。この原始大気は地表温度の

Table 2 Energies for chemical evolution on primitive earth

Energy source	Estimated energy flux/ cal cm ⁻² yr ⁻¹		Notes
	Miller et al. ⁴⁰⁾	Latest (Ref)	
Solar radiation	260000		
UV $\lambda < 250$ nm	570		A
$\lambda < 200$ nm	85		A
$\lambda < 150$ nm	3.5		B
$\lambda < 110$ nm		0.16 [41]	C
Discharges: Spark	0.9	0.05 [43]	D
Corona	3	0.02 [43]	
Cosmic rays	0.0015	0.011 [42]	E
Radioactivity (to 1.0 km depth)	0.8		F
Volcanoes	0.13		
Shock waves	0.05		

Notes

A: Not effective for synthesis of *N*-containing organic compounds. B: Ionization of CO is possible. C: Ionization of N₂ is possible. D: G-value of glycine from a mixture of CO, N₂ and H₂O is ca. 10⁻⁶. E: G-value of glycine from a mixture of CO, N₂ and H₂O is ca. 10⁻². F: Not effective for synthesis of organic compounds in atmosphere.

低下とともに、CO₂, N₂, H₂O 型に移行していくとみられている。ただし、39 億年くらい前までの“後期イン(隕)石重爆撃”により持ち込まれた還元性物質の効果により、一酸化炭素分圧もかなり高いレベルに保たれた可能性が高い³⁷⁾。よって、今日、生命誕生前の原始大気は CO, CO₂, N₂, H₂O 型の“弱還元型”だったとする説が有力である。

Kobayashi らは、従来無視されてきた宇宙線や太陽フレア粒子などの高エネルギー粒子線の効果に着目し、CO, CO₂, N₂, H₂O の混合気体に高エネルギー陽子線を照射した。照射生成物を加水分解後、オルトフタルアルデヒド及びメルカプトエタノール（もしくは *N*-アセチル-L-システイン）でポストカラム誘導体-蛍光検出法によるイオン交換 HPLC 法で分析することにより、多種類のアミノ酸が高収率で得られることが分かった³⁸⁾。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、イミダゾールはイオン交換 HPLC 及び液体イオン化質量分析法で同定された³⁸⁾。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、極めて高い値を示した。陽子線のエネルギーを変化させても *G* 値には影響を与えず、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分かった³⁹⁾。

これまで、原始地球上での化学進化のエネルギー源に関しては、Miller らによる値⁴⁰⁾が批判されることなく引用されてきた。この値を見ると、エネルギーフラックスとしては太陽からのふく射エネルギーが最も大きく、宇宙線エネルギーは無視できるように見える。斉藤らは、この表を再検討したところ、Miller らの値には訂正すべき点があることが分かった (Table 2)⁴¹⁾⁴²⁾。例えば、Miller らの文献には宇宙線エネルギーの出典がないが、新しいデータを用いて計算すると約 1 けた大きくなる。又、放電エネルギーの見積もりも大きすぎるという指摘もある⁴³⁾。更に、原始大気が弱還元型だったならば、エネルギーの“効率”も考慮しなければならない。例えば、一酸化炭素-窒素型の混合気体からのアミノ酸生成には近紫外線は全く役に立たない³⁵⁾し、放電も極めて効率が悪いのに対し、宇宙線（粒子線）は効率のよいエネルギー源である。真空紫外線も有効である可能性があるので、今後、検証の必要がある。

3・3 アミノ酸生成の中間体の分析とアミノ酸の生成機構

模擬原始大気実験でのアミノ酸の生成機構に関しては、Strecker 反応説とシアン化水素重合物の加水分解説がある。前者は放電などによる一次生成物であるシアン化水素、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である⁴⁴⁾。これは、前述の放電実験生成物中のシアン化物イオンとアルデヒドの分析を行い、両者の濃度は反応直後、上昇するが、やがて減少し、代わってアミノ酸濃度が上昇する、という観察結果に基づいている。

シアン化水素は溶液を塩基性にしてイオン電極法で容易に定量できるが、ホルムアルデヒドに関しては、Miller ら⁴⁵⁾は、クロモトロブ酸を用いた比色法を用いているが、この方法はあまり特異性が高くない。より特異性の高い方法としては、共にジニトロフェニルヒドラジンを誘導体化試薬として用いた GC 法及び HPLC 法がある。Honda らは、メタン-窒素-水の混合気体中での放電生成物中のアルデヒド分析に本 GC 法を用い、ホルムアルデヒドはほとんど検出されないことを報告している⁴⁶⁾。佐藤らは、種々の混合気体の陽子線照射生成物のアルデヒド分析にクロモトロブ法とジニトロフェニル

ヒドラジンをを用いる HPLC 法を用い、前者のほうが高い値を示すことを示した⁴⁷⁾。小林らは、メタン-窒素-水の混合気体の放電生成物をダンシル化後、HPLC 分析し、Strecker 反応中間体のアミノアセトニトリル、グリシンアミドの分析を行い、これらの中間体が存在すること、しかし、加水分解してグリシンを与える“グリシン前駆体”のごく一部に過ぎないことを示した⁴⁸⁾。つまり、アミノ酸のうち、Strecker 反応により生成するのは一部のみと考えられる。

シアン化水素重合物説は Matthews⁴⁹⁾らにより主張されている。多くの系でシアン化水素のほうがアルデヒドよりもはるかに生成しやすいこと、放電や照射実験生成物中に分子量の大きなアミノ酸前駆体が見られること、などからこの経路によるアミノ酸生成の可能性は高い。ただ、この前駆体の構造が複雑であり、キャラクターゼーションが困難なため、詳細な反応経路がほとんど分かっていないのが問題である。このような高分子の分析法の開発が望まれる。

シアン化水素、ホルムアルデヒドといった活性分子はアミノ酸のみならず、後で述べるように核酸塩基や糖などの生体分子生成の中間体としても重要である。これ以外にも、尿素やカルボン酸類も放電などで生成することが、これまでに報告されてきた。例えば Miller は、古典的なメタン-アンモニア-水素-水の混合気体中での放電の際、アミノ酸のほか、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸をペーパークロマトグラフィーで確認している⁵⁰⁾。Zeitman ら⁵¹⁾は、メタン-窒素-水型の混合気体中での火花放電生成物を GC 法及び質量分析法で分析し、シュウ酸を始めとする多種類のジカルボン酸類を検出している。ただ、多くの研究において、アルデヒド類や尿素は比色法やペーパークロマトグラフィーのみで同定されており⁴⁵⁾、複雑な組成を有する試料への適用には問題がある。これらの結果は現在の HPLC 法、GC/MS 法など、より特異性の高い方法で再検討される必要があると思われる。

3・4 核酸塩基の無生物的合成と分析

1980 年代、Cech らによるリボザイムの発見⁵²⁾は、RNA という 1 種類の分子が“自己複製能”のみではなく、“触媒能”も有すること、換言すれば RNA 分子が代謝と複製という生命の二大特色を有することを示した。では、生体分子が単純な物質から生成し、やがて RNA となり、代謝能と複製能を得て生命が誕生した、というシナリオで生命の起源の問題は解決してしまったのだろうか？

Fig. 2 Mass spectrum of cytosine, which is formed by spark discharge in a gas mixture of methane, nitrogen and water. M^+ peak of cytosine ($m/z=111$) can be seen in the spectrum

Instrument: A Kratos MS25 mass spectrometer with a DS55 data system; Ionizing voltage: 70 V. The sample was pretreated with charcoal-celite, a silica gel column, and by reversed-phase HPLC (twice) before mass spectrometric analysis⁶⁴⁾.

タンパク質構成分子であるアミノ酸と比べて、核酸 (DNA・RNA) 構成分子の前生物的生成過程については不明な点が多い⁵³⁾⁵⁴⁾。核酸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。

アデニンはその組成式が $H_5C_5N_5$ であり、シアン化水素 (HCN) の五量体である。Oro は、HCN の濃アンモニア溶液を加熱し、その生成物をペーパークロマトグラフィーで分析することにより、プリン塩基の一つであるアデニンが高収率で得られることを報告した⁵⁵⁾⁵⁶⁾。この反応機構についての研究も、主として反応中間体をペーパークロマトグラフィーにより同定する、という方法で行われ、HCN の四量体である、4-アミノイミダゾール-5-カルボニトリルなどが同定されている^{57)~60)}。もう一つのプリン塩基であるグアニンは、HCN 溶液の紫外線照射生成物中に検出されている⁶¹⁾。

一方、ピリミジン類に関してはシアノアセチレン (CHCCN) が重要な中間体とされている。例えば Ferris らは、シアノアセチレンとシアン酸の加熱生成物をペーパークロマトグラフィーで分析することによりシトシンを検出した⁶²⁾。又、尿素とシアノアセトアルデヒ

ドを水溶液中で加熱することによっても高収率で生成する⁶³⁾。ウラシルはシトシンの加水分解により得られる⁶³⁾⁶⁴⁾。このような高濃度の前駆物質からの核酸塩基の合成例は多く⁵⁴⁾、生成機構についてのヒントを与えるが、そのような系が実際にそのまま原始地球上にあったとは考えにくい。そこで模擬原始惑星大気からの生成を確認する必要がある。

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。しかし、メタン-アンモニア-水型の模擬大気(古典的な“極めて還元的大気”)から電子線照射⁶⁵⁾や放電⁶⁶⁾によってアデニンが生成することが報告されている。Kobayashi らは、メタン-窒素-水の混合気体の放電生成物中を逆相 HPLC で分画した後、質量分析法で分析することによりシトシンを始めとする種々の核酸塩基を同定した (Fig. 2)⁶⁷⁾。又、長谷川らは、弱還元型大気モデルを用い、一酸化炭素-窒素-水の混合気体に陽子線を照射した。生成物を逆相 HPLC で分画した後、液体イオン化 (LI) 質量分析法で分析し、ピリミジン塩基の一つ、ウラシルを同定した⁶⁸⁾⁶⁹⁾。

以上に紹介した結果から、個々の核酸塩基が無生物的に生成された可能性は極めて高い。しかし、核酸塩基の前生物合成にはまだ多くの問題が残っている。まず、これまでの分析の多くがペーパークロマトグラフィーなどのみで行われていた点である。特に、模擬原始大気からの合成の場合、核酸塩基の収量はアミノ酸よりも少なく、高感度分析が必要である。又、汚染の問題もある。アミノ酸の場合は、前生物的に合成されたアミノ酸 (D/L 比が 1) がラセミ体であることから、環境中のアミノ酸 (D/L 比がほぼ 0) との区別が GC 法³⁸⁾、逆相 HPLC 法⁷⁰⁾などにより容易であった。一方、核酸塩基は光学不活性のため、実際の生成混入物との区別がつかない。現在考えられる唯一の方法はアイソトープでラベルする方法である。特に、¹³CO など、安定同位体でラベルした原料を用い、生成物を質量分析法で分析する方法 (生成物中のイミダゾールを同定した例³⁸⁾を Fig. 3 に示す) が、今後の研究や、これまでの実験の追試には不可欠となる。

次の問題点としては、核酸塩基の種類により生成条件が異なることである。強還元型混合気体 (メタン-アンモニア-水) からはアデニンが多くできるが、ピリミジン類は検出されていない。一方、弱還元型気体 (一酸化炭素-窒素-水) からはウラシルが検出されるが、プリン類は検出されない。遺伝情報の誕生のためには少なくとも A-U, C-G といった塩基対が必要なため、プリン類、ピリミジン類がともに得られる系が必要である。

Fig. 3 LI-mass spectra of imidazole, which is formed by proton irradiation of a gas mixture of carbon monoxide, nitrogen and water³⁸⁾

(a) ¹³CO was used as a carbon source. $m/z=72$: MH^+ peak of ¹³C₃-imidazole. (b) ¹²CO was used as a carbon source. $m/z=69$: MH^+ peak of ¹²C₃-imidazole.

Instrument: A Shimadzu QP-300 with a liquid ionization ion source. The sample was separated with cation exchange resin (AG-50W) and by cation-exchange HPLC before mass spectrometric analysis.

3・5 糖・ヌクレオシドの無生物的合成と分析

核酸塩基と糖の縮合物であるヌクレオシドの起源についてはまだほとんど分かっていない。まず第一に、糖 (リボース・デオキシリボース) の前生物的生成過程に関して問題点が多い。しかし、ホルムアルデヒド水溶液に塩基触媒を加えればホルモース反応により種々のアルデヒド重合物が得られることが知られている。Gabel らは、ホルムアルデヒド水溶液を粘土鉱物 (カオリナイト) を加えて煮沸し、生成物中に五炭糖類・六炭糖類を検出しているが、分析方法がペーパークロマトグラフィーのみなので、リボースの生成は確認されていない⁷¹⁾。Kobayashi らは、メタン-窒素-水、もしくはメタン-水の混合気体中で火花放電を行い、生成物をアルドノニトリル-酢酸エステル誘導体として GC/MS 法で分析した⁷²⁾。後者からはリボースを含む種々の五炭糖類・六炭糖類を検出したが、それぞれの糖の収率は極めて低かった。又、前者からは既知の糖類は全く検出できなかった。これは、系に窒素化合物が含まれると、糖類がそれと速やかに反応してしまう (Maillard 反応) ためと考えられる⁷³⁾。

このように、糖類は異性体が多いため、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分かっていない。又、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⁵³⁾。又、ヌクレオシドの分離分析には逆相 HPLC 法が最適であるが、逆相カラムのエンドキャップ技術の進歩で、高分離能の分析が可能となった。但し、ヌクレオシドの前生物的合成の証明のためには安定同位体ラベル-LC/MS 法の適用が望まれる。生命は RNA から始まったとする“RNA ワールド説”の最大の弱点はヌクレオシドの無生物的生成経路が不明であることである。

4 海底熱水噴出孔環境下での化学進化と分析化学

1970 年代末、ガラパゴス拡大軸や東太平洋海膨などで海底から 300°C 以上の熱水がわきだしているのが発見された。このような“海底熱水噴出孔”(Fig. 4)はその後、世界各地で続々と発見され、海洋化学、地球物理学、生態学、資源科学など種々の観点から関心を集めているが、以下に述べる理由から、生命の起源の立場からも極めて興味深い存在である⁷⁴⁾。

(1) 還元的な環境：海底熱水噴出孔海水のメタン、水素、硫化水素、アンモニアなどのいわゆる還元性ガスの濃度は一般の海水中濃度よりもはるかに高い。このような“還元的な環境”は、有機物を無生物的に生成する際に非常に有利である。

(2) エネルギーの供給と quench 効果：メタン、アンモニアなどの単純な化合物からアミノ酸などの生体分子の生成にはエネルギーが必要である。海底熱水噴出孔においては、マグマを熱源に用いることが可能である。地核の裂け目からしみこんだ海水はマグマの熱により急激に約 600°C に加熱されるが、軽くなって上昇し、接触面を離れ、冷海水中に噴き出され、急冷 (quench) される。つまり、海底熱水噴出孔の場合、いったん生成した有機物が quench 効果により熱分解を免れることが期待される。この場合、海底熱水噴出孔は熱こう配のついたフローリアクターとみなすことができる。

(3) 重金属イオンによる触媒効果：海底熱水噴出孔海水中は弱酸性であり、又通常の海水と比べて種々の金属イオン濃度が異常に高い。特に、鉄、マンガン、亜鉛といった遷移金属は通常の海水の十万倍以上の高濃度であることが報告されている。これら遷移金属イオンは生化学的触媒作用を示すことが知られている。

Ingmanson らは、紅海海底熱水噴出孔の Atlantis II

Fig. 4 A model of a submarine hydrothermal vent (smoker-type)

付近の海水中のアミノ酸濃度を測定した。Atlantis II 海水中には、その周辺海水の 10 倍の濃度のグリシン (1090 nmol/l) が観測されたが、ほかにはセリンが 10 nmol/l 検出されただけであった⁷⁵⁾。このような特異的なグリシン濃度異常は、グリシン (最も単純なアミノ酸) が海底熱水噴出孔において無生物的に生成している可能性を示唆している。ただし、この分析においてはキレート樹脂 (Chelex-100) を用いて濃縮した後、アミノ酸分析計 (ニンヒドリン発色-吸光度検出法) で分析しているため、汚染の可能性も指摘されている。Kobayashi らは、沖縄トラフで採取した熱水試料中のアミノ酸濃度を濃縮せずに直接、イオン交換 HPLC 法 (o-フタルアルデヒドによるポストカラム誘導体化-蛍光検出法) で分析したが、グリシン、セリン、グルタミン酸といった熱に強いアミノ酸が他のアミノ酸よりも多い

などの特徴があったが、周りの海水と比べて濃度異常は見られなかった⁷⁶⁾。これは紅海ではプレートがわき上がっているのに対し、沖縄トラフではプレートが沈み込んでいるなどの差があるためかもしれない。より多くの熱水試料中の有機物分析が望まれる。

海底熱水噴出孔環境下でのアミノ酸の生成の可能性は、幾つかの模擬実験によっても確認されている。

Strecker 反応中間体を含む水溶液を加圧・加熱するとアミノ酸が得られる。Henett らは、KCN, NaHS, NH_4Cl などを含む水溶液 (pH 8.8) を CO_2 , H_2 混合ガスで加圧後、 150°C に加熱した。生成物を酸加水分解後、HPLC 法及び GC 法 (Chirasil-Val カラム及び窒素リン検出器使用) により分析し、多種類のアミノ酸 (ラセミ体) を検出した⁷⁷⁾。このような実験で気をつけなければならないのは、ホルムアルデヒドとアンモニアからは特にエネルギーを与えなくてもアミノ酸が生成するため、空試験値の見極めが重要であることである⁷⁸⁾。

Yanagawa ら⁷⁹⁾は、海底熱水噴出孔海水を模した溶液 {アンモニウム、鉄(II)、亜鉛、マンガン(II)、銅(II)などのイオンを加えた水溶液、pH 3.6} をパイレックス製のチューブに入れ、オートクレーブ内で窒素-メタン-二酸化炭素の混合ガスで加圧した後、約 300°C に 1.5~13 時間加熱 (加熱時の圧力は約 200 気圧) した。これを冷却後、酸加水分解し、イオン交換 HPLC 法 (o-フタルアルデヒドによるポストカラム誘導体化-蛍光検出法) でアミノ酸分析を行い、グリシン、アラニン、セリン、 β -アラニンなどのアミノ酸を生成物中に検出した。この反応には、ガラス器壁から溶出したシリカが必須であることも示唆された。ただ、アミノ酸の収率は極めて低い。これは生成したアミノ酸のかなりの部分が更に加熱されることにより分解してしまうためと思われる。

Miller ら⁸⁰⁾は、アミノ酸水溶液を加圧後、 250°C に加熱し、数時間のうちにほとんどが分解してしまうことを報告し、海底熱水噴出孔は生命の起源の場としてふさわしくないと主張した。これに対し Shock は、Miller は溶液中の酸素・水素フガシティーを考慮していない点を批判している⁸¹⁾。Kobayashi らは、アミノ酸水溶液を窒素のみではなく、実際の海底熱水環境に近い条件を考え、加圧ガスに水素を 1% 添加することにより、 300°C に加熱時のアミノ酸の安定性が増すことを報告している⁷⁶⁾。又、Yanagawa らは、アミノ酸水溶液を加熱することによりペプチド様の物質が生成し、更に球状の細胞様構造体を形成することを見いだした⁸²⁾。

海底熱水噴出孔と生命の起源との関連については、高

温環境下での有機物の分解過程とのからみで種々の議論がなされているが、実証のための実験データがまだまだ不足している。今後、更に多くの熱水試料の分析と室内模擬実験が必要である。

5 地球圏外環境下での有機物

生体有機物の起源を地球圏外に求める議論もますます盛んになっている。この理由としては、(i)地球以外にも種々の有機物が存在すること、そして(ii)原始地球大気がもし“非還元型”であった (つまり一酸化炭素やメタンがほとんど存在しない) とするなら、原始地球上で十分な量の生体有機物の生成が望めないこと、などが挙げられる。

5・1 星間分子の同定

地球圏外の有機物としては、まず星間分子が挙げられる。暗黒星雲の赤外スペクトルやマイクロ波スペクトルから、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である。星間分子に関しては、川口らによる解説⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾や山本による総説⁽⁸⁵⁾に詳しいので、参照されたい。

最近のトピックスとしては、星間分子中にアミノ酸の一つであるグリシンの発光線の検出が報告されたことである⁸⁶⁾。しかし、この報告では観測されたマイクロ波スペクトルラインのうちの 1 本がグリシンのラインの一つ (107514 MHz) と一致しただけであり、同定されたとは言にくい。現在ではこれはグリシンのものではなく $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ のものと考えられている⁸⁷⁾。化学進化模擬実験から分かるように、グリシンは通常、その前駆体が加水分解を受けて生じる。星間分子中にグリシンそのものではなく、その前駆体が存在する可能性のほうが高いと思われる。ただし、代表的なグリシン前駆体のアミノアセトニトリルはその対称性のためマイクロ波不活性であり、従来法では検出できない。新たな原理の星間分子検出法が待たれる。

5・2 隕石中の有機物

隕石は我々が手にとって調べられる地球圏外物質として重要である。特に、隕石の中で炭素含量の多いものを炭素質コンドライトと呼ぶが、この中には、種々の有機物が存在することが知られてきた。それらの中にはアミノ酸、核酸塩基、カルボン酸などの生体関連有機物も含まれ、生命の起源との関連から注目されている。詳細は総説⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾や解説書⁽⁹⁰⁾を参照いただくとし、ここでは分析化学の観点から、幾つかのトピックスを取り上げ

Fig. 5 Mass spectra of pseudoleucine extracted from Murchison meteorite after derivatization with trifluoroacetic anhydride and 2-pentanol⁹³⁾

(a) gas chromatogram of the extract; (b) gas chromatogram of mixtures of authentic amino acid derivatives; (c) mass spectrum of the GC peak No. 6; (d) mass spectrum of pseudoleucine derivative (authentic standard).

る。

炭素質コンドライト中にアミノ酸などの有機物が含まれていることは早くから知られていたが、それが隕石固有のものかどうかの議論があった。特に 1965 年、Hamilton は人の指紋中のアミノ酸分析を行い、そのパターンとそれまでに報告されていた隕石中のアミノ酸のパターンが一致することを報告した⁹¹⁾。この結果は隕石分析における汚染対策の重要性を認識させた。アメリカのアポロ計画で採取した月の岩石の分析のためのクリーンルーム技術を始めとする分析中の汚染対策が進められていた 1969 年、オーストラリアに落下した新しい炭素質コンドライト (Murchison 隕石) は汚染を受けないように極めて注意深く扱われ、種々の有機物の分析がなされた。その結果、アミノ酸に関しては、その D/L 比が 1 であること (汚染由来のアミノ酸はほぼ L のみ) などから隕石固有のものと信じられるようになった⁹²⁾。

次の問題点は、隕石中の有機物組成が極めて複雑であ

ることである。タンパク質中のアミノ酸はすべて L 体の α -アミノ酸であり、20 種類しかないのに、隕石中のアミノ酸は構造的に可能なあらゆるアミノ酸の存在する可能性がある。Murchison 隕石中のアミノ酸分析に長く取り組んでいる Cronin は、次のような方法であらゆる可能なアミノ酸の検出を試みた^{93)~95)}。まず、Murchison 隕石粉末の熱水抽出物を酸加水分解する。アミノ酸の中でも炭素数の少ないグリシンなどは炭素数の多いものより量が多く、分析の妨げとなるため、ニンヒドリン反応液を用いずにアミノ酸分析計に注入して分取することにより、おおそ脂肪族アミノ酸は炭素数ごとに分けられる。この各画分を 2-ペンタノールでエステル化、無水トリフルオロ酢酸でアシル化して GC/MS で同定を行った (Fig. 5)。この結果、炭素数 5 個以下のすべての可能なモノアミノアルカン酸 (すべてのグリシン、アラニン、アミノ酪酸、バリンの異性体)、炭素数 6 個のモノアミノアルカン酸 (ロイシンの異性体) のうち、

Table 3 Nucleic acid bases found in Murchison meteorite

Authors (Year)[ref.]	Bases							
	A	G	H	X	C	T	U	Py*
Folsome et al. (1973) ¹¹⁹⁾	—	—	—	—	—	—	—	+
Hayatsu et al. (1975) ¹²⁰⁾	+	+	—	—	—	—	—	—
Van der Velden et al. (1977) ¹²¹⁾	+	+	+	+	+	±	+	—
Stoks et al. (1979) ¹²²⁾							+	
Stoks et al. (1981) ¹²³⁾	+	+	+	+				—
Hua et al. (1986) ¹²⁴⁾	+	+		+	+	+	+	

Abbreviations: +, detected; —, undetected; ±, uncertain; A, adenine; G, guanine; H, hypoxanthine; X, xanthine; C, cytosine; T, thymine; U, uracil; Py*, other pyrimidines

α -アミノ酸すべてなどが同定された。

隕石中に幾つかの核酸塩基が含まれることが知られているが、どの核酸塩基が含まれるかは、報告者によって異なり、定説がない。核酸塩基の分析における問題点は (i) 隕石からどのように抽出するか、(ii) 他の多量成分からどのように分離するか、(iii) どのように分析 (同定) するか、などである。Table 3 に Murchison 隕石中の核酸塩基の報告例を記す。同定には、トリメチルシリル化して GC/MS で行う例が多い。最大の問題点は、核酸塩基はアミノ酸と異なり光学活性でないので、污染かどうかの判断が難しいことである。判断の基準としては炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) が考えられるので、化合物ごとに $\delta^{13}\text{C}$ の測定が可能な GC/C/MS 法⁹⁶⁾の微量試料への適用が可能になることが期待される。

日本隊による大量の南極隕石の発見により日本人による隕石研究が容易となった。Shimoyama らは、Yamato-791198 などの炭素質南極隕石中の有機物分析を行い、炭化水素⁹⁷⁾、アミノ酸⁹⁸⁾、核酸塩基⁹⁹⁾、カルボン酸¹⁰⁰⁾などの分析結果を発表している。

隕石中の有機物分析で最大の問題は、現在行われている分析の多くが抽出物を対象としているため、隕石中での実際の存在形態が不明な点である。隕石中には高分子有機化合物の存在が知られており、その構造については様々な仮説が立てられている段階である¹⁰¹⁾。 ^{13}C -NMR や FT-IR での分析も試みられているが、さらなる分析法の確立が待たれる。

5.3 惑星上の有機物の検出

宇宙探査機による諸惑星や彗星の観測により、木星大

気や彗星ダスト中に種々の有機物の存在が示唆された¹⁰²⁾。では、地球圏外に存在する種々の有機物はどのようにして生成したのだろうか。又、他の惑星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が存在するのだろうか。これらの問いに答えるためにはさらなる惑星探査と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、まず木星、タイタンなどのほかの惑星・衛星の模擬大気を用いた実験が挙げられる。木星にはメタン-アンモニア型の、タイタンにはメタン-窒素型の濃厚な大気があるが、このような還元性の強い大気はまさに Miller の実験の出発材料に近いものであり、実際に放電や紫外線照射による有機物の合成が多々報告されてきた。Kobayashi らは、メタン-窒素 (又はアンモニア) の混合気体に宇宙線を模した陽子線を照射し、その生成物を加水分解すると、種々のアミノ酸が高収率で得られることを見いだした。つまり、このような惑星・衛星上には水に溶かすことによりアミノ酸を生じるような“インスタントアミノ酸”が大量に存在する可能性があるのである¹⁰³⁾。

なお、アメリカの Galileo 探査機は 1995 年末に木星に到着し、質量分析計を搭載したプローブを木星大気に突入させ、その分析を行った。又、タイタン大気を質量分析計により分析しようとする Cassini-Huygens 計画も進行中である¹⁰²⁾。

5.4 彗星中の有機物

地球上の生命との関連からは彗星核 {又は星間じん(塵)} の環境を模した実験がより興味深い。彗星の核の特色としては、水—酸化炭素-メタン-アンモニアなどの混合アイスからなる揮発性成分と岩石質成分の混合物であること、高真空かつ極低温であることなどが挙げられる。1986 年のハレー彗星接近の折、ヨーロッパとロシアのグループは探査機 Vega と Giotto に飛行時間型質量分析計を搭載し (Fig. 6)、彗星コマ中の塵の分析を行った。この装置では試料 (ダスト) は極めて高速 (78 km/s) で質量分析計内に進入、銀製のターゲットと衝突し、イオン化される。この結果多様な有機物の存在が示唆された^{104)~106)}。但し、アミノ酸のような生体有機物の存在はまだ確認されていない。Mahaffy ら¹⁰⁷⁾は、よりソフトに彗星ダストをイオン化するための新たな質量分析計を開発した。この装置では試料ダストは二次イオン質量分析法 (SIMS) でイオン化された後、四重極質量分析計で分析される。アメリカが中心となって計画されていた CRAF 計画で本装置が用いられるはずであったが、計画が中止されてしまった。

Fig. 6 The time-of-flight mass spectrometer named “PUMA” (dust impact mass spectrometer) on board Vega 1 spacecraft to analyze the ions released during the impact of cometary dust particles¹⁰⁴⁾

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。宇宙空間、特に暗黒星雲中では直径 $0.1 \mu\text{m}$ 程度の塵（星間塵）の周りを一酸化炭素・アンモニア・水などの揮発性分子が覆い“アイスマントル”を形成している。このような星間塵アイスマントルに宇宙線や紫外線があたると、様々な有機物が生成する。そして太陽系の生成時にこのような星間塵が集まって彗星ができたと考えられている¹⁰⁸⁾。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て“模擬星間塵”を作成し、これに紫外線又は陽子線を照射し、生成物を赤外分光法で観測する実験が行われ、ニトリルなどの有機物の生成が確認された¹⁰⁹⁾¹¹⁰⁾。しかし、微量成分の同定は難しく、アミノ酸などの生体関連分子の生成はあまり確認されていなかった。

Kobayashi らは、一酸化炭素-アンモニア-水からなる氷（模擬星間塵）を作り、これに陽子線を照射した。生成物を室温に戻した後、酸加水分解したところ、種々のアミノ酸が生成していることが分かった¹¹¹⁾。つまり、彗星核中でもアミノ酸前駆体が十分に生成可能であることが示唆されたわけである。Greenberg らは、同様な氷に紫外線を照射することによりグリシンなどの低分子のほか、高分子化合物の生成を報告している¹¹²⁾。

彗星中にアミノ酸前駆体が存在すれば、彗星の地球への衝突の際に地球の海洋に溶け込み、アミノ酸となり、生命の誕生の材料の一部になったであろう。又、彗星や小惑星の衝突時の衝撃波エネルギー¹¹³⁾などにより有機物が生成する可能性も考えられる。

5・5 火星上の有機物

一方、火星のような“地球型惑星”の中には有機物はあるのだろうか？ NASA の Viking 計画では、火星には生命や有意量の有機物は検出されなかった¹¹⁴⁾。但し、この結果は、現在の火星の低緯度地域の表層にのみあてはまるものである。今日では 40 億年前くらいまでの火星は原始地球に似た“水惑星”だったとみられている。そのような環境では“模擬原始地球大気実験”の結果がそのままあてはまり、アミノ酸を始めとする有機物の生成や、原始的な生命の誕生の可能性も考えられる。

今日の火星は二酸化炭素を主とする薄い大気を有しているが、微量ながらも一酸化炭素・窒素・水蒸気も火星大気中に存在しており、そこに宇宙線や紫外線が降り注いでいる。小林らは火星大気をモデルとした“修飾火星大気”に陽子線を照射し、生成物を加水分解後、分析したところ、数種のアミノ酸が検出された。このことは火星大気中では現在も“アミノ酸前駆体”が生成する可能性を示唆するものである¹¹⁵⁾。実際には、Viking 探査機が降りたあたりは紫外線的作用により生じた超酸化化物に覆われているため、生成した有機物も分解されてしまうと考えられる¹¹⁶⁾。水で覆われた極冠部分ではこのようなアミノ酸前駆体などの有機物が検出される可能性がある。又、かつて存在した水の一部は火星の地下に凍土として存在していることが予想される。このような凍土中には Viking 計画で見落とした原始火星上で生成した有機物、あるいは微生物が存在する可能性も考えられる。現在、このような有機物や微生物を探索する国際協力プロジェクトが日・米・欧・露間で準備中であり、この計画に必要な火星上の有機物・微生物分析法が検討されている¹¹⁷⁾。

6 おわりに

1950 年代以来、数々の模擬原始地球大気実験が行われてきた。メタン、一酸化炭素などの原料（炭素源）と放電・宇宙線・紫外線などのエネルギーの組み合わせにより種々の有機物が生成することが確認されている。これらの実験生成物は、極めて複雑な組成を有し、検出の対象となるような分子（アミノ酸・核酸塩基など）の収率は極めて低いことも多いため、研究の遂行のためには優れた分離分析法と、高感度な検出法が必要である。化学進化実験の始まった 1950～60 年代には分離分析は主としてペーパークロマトグラフィーで行われていたが、今日では高速液体クロマトグラフ法・ガスクロマトグラフ法の進歩したこと、微量生成物の同定に質量分析法が適用しやすくなったこと、などにより、より精密な実験

が可能になりつつある。

しかし、今日では模擬実験生成物が単純なモノマーではなく、複雑な構造を有するものである場合が多く報告されるようになってきた。加水分解によってアミノ酸を生じる“アミノ酸前駆体”などがその一例である。このような分子の分析は、標準物質もなく、既存の手法のみでは不可能であるため、新たな手法の開発が望まれる。

原始地球上において、原始大気から、あるいは彗星などの落下により、アミノ酸・核酸塩基が原始海洋中に供給されたのはまず間違いないであろう。しかし、現在の地球上にはそのような原始環境は残されていない。そこで原始地球での化学進化の痕跡を探すためにも、化学進化の“化石”を有すると考えられる彗星、木星、タイタン、それに火星といった天体の探査は不可欠である。そのような地球圏外試料の無人探査のための分析機器の開発は、これまで欧米の研究者により行われてきた。日本も独自の惑星探査が可能となった今日、日本独自の探査用分析機器（質量分析計など）の開発が望まれている。

文 献

- 1) A. I. Oparin: “生命の起源”, 石本 真訳, (1969), (岩波書店).
- 2) 日本化学会編: “化学総説 30 物質の進化”, (1980), (学会出版センター).
- 3) 柴谷篤弘, 長野 敬, 養老孟司編: “講座進化 5 生命の誕生”, (1991), (東京大学出版会).
- 4) M. W. West, C. Ponnampuruma: *Space Life Sci.*, **2**, 225 (1970).
- 5) M. W. West, E. D. Gill, C. Ponnampuruma: *Space Life Sci.*, **3**, 293 (1971).
- 6) M. W. West, E. D. Gill, B. R. Sherwood: *Space Life Sci.*, **4**, 309 (1973).
- 7) M. W. West, E. D. Gill, B. Sherwood, K. A. Kvenvolden: *Origins Life*, **5**, 507 (1974).
- 8) M. W. West, E. D. Gill, K. A. Kvenvolden: *Origins Life*, **6**, 285 (1975).
- 9) M. W. West, R. A. Koch, S. Chang: *Origins Life*, **7**, 75 (1976).
- 10) M. W. West, R. A. Koch, S. Chang: *Origins Life*, **8**, 59 (1977).
- 11) M. W. West, R. A. Koch, S. Chang: *Origins Life*, **9**, 67 (1978).
- 12) L. G. Pleasant, C. Ponnampuruma: *Origins Life*, **10**, 69 (1980).
- 13) L. G. Pleasant, C. Ponnampuruma: *Origins Life*, **10**, 379 (1980).
- 14) L. G. Pleasant, C. Ponnampuruma: *Origins Life*, **11**, 273 (1981).
- 15) L. G. Pleasant, C. Ponnampuruma: *Origins Life*, **12**, 93 (1982).
- 16) L. G. Pleasant, C. Ponnampuruma: *Origins Life*, **13**, 61 (1983).
- 17) L. G. Pleasant, C. Ponnampuruma: *Origins Life*, **15**, 55 (1984).
- 18) L. G. Pleasant, R. C. Wade, C. Ponnampuruma: *Origins Life*, **17**, 171 (1987).
- 19) L. G. Pleasant, R. C. Wade, C. Ponnampuruma: *Origins Life*, **17**, 185 (1987).
- 20) R. C. Wade, J. V. Powers, C. Ponnampuruma: *Origins Life Evol. Biosphere*, **19**, 199 (1989).
- 21) J. V. Powers, C. Ponnampuruma: *Origins Life Evol. Biosphere*, **20**, 55 (1990).
- 22) A. C. Roy, J. V. Powers: *Origins Life Evol. Biosphere*, **20**, 425 (1990).
- 23) F. H. C. Crick, L. E. Orgel: *Icarus*, **19**, 341 (1973).
- 24) J. W. Schopf, B. M. Packer: *Science* (Washington, D.C.), **260**, 640 (1987).
- 25) 杉田精司: 日本惑星科学会誌, **1**, 117 (1992).
- 26) A. G. Cairns-Smith: “*Genetic Takeover and the Mineral Origins of Life*”, (1982), (Cambridge University Press, Cambridge).
- 27) S. L. Miller: *Science* (Washington, D.C.), **117**, 528 (1953).
- 28) C. Sagan, B. N. Khare: *Science* (Washington, D.C.), **173**, 417 (1971).
- 29) K. Harada, S. W. Fox: *Nature* (London), **201**, 335 (1964).
- 30) A. Bar-Nun, N. Bar-Nun, S. H. Bauer, C. Sagan: *Science* (Washington, D.C.), **168**, 470 (1970).
- 31) 小林憲正, C. Ponnampuruma: *Viva Origino*, **14**, 42 (1986).
- 32) J. E. Van Tramp, S. L. Miller: *Science* (Washington, D.C.), **178**, 859 (1972).
- 33) M. W. Garrison, D. C. Morrison, H. R. Haymond, J. G. Hamilton: *Science* (Washington, D.C.), **114**, 416 (1951).
- 34) G. Schlesinger, S. L. Miller: *J. Mol. Evol.*, **19**, 376 (1983).
- 35) A. Bar-Nun, S. Chang: *J. Geophys. Res.*, **88**, 6662 (1983).
- 36) 阿部 豊: 日本惑星科学会誌, **1**, 111 (1992).
- 37) J. M. Kasting: *Origins Life Evol. Biosphere*, **20**, 199 (1990).
- 38) K. Kobayashi, M. Tsuchiya, T. Oshima, H. Yanagawa: *Origins Life Evol. Biosphere*, **20**, 99 (1990).
- 39) K. Kobayashi, T. Kaneko, T. Kobayashi, L. Hui, M. Tsuchiya, T. Saito, T. Oshima: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 921 (1991).
- 40) S. Miller, H. C. Urey: *Science* (Washington, D.C.), **130**, 245 (1959).
- 41) 齊藤 威, 小林憲正: *Viva Origino*, **22**, 28 (1994).
- 42) 小林憲正: 放射線化学, **57**, 34 (1994).
- 43) C. Chyba, C. Sagan: *Origins Life Evol. Biosphere*, **21**, 3 (1991).
- 44) S. L. Miller: *Biochim. Biophys. Acta*, **23**, 480 (1957).
- 45) G. Schlesinger, S. L. Miller: *J. Mol. Evol.*, **19**, 383 (1983).

- 46) Y. Honda, R. Navarro-Gonzalez, C. Ponnampereuma: *Adv. Space Res.*, **9**, 63 (1989).
- 47) 佐藤 忠, 梶嶋 茂, 金子竹男, 小林憲正: *Viva Origino*, **23**, 6 (1995).
- 48) 小林憲正, 柳川弘志, C. Ponnampereuma: : 第48回分析化学討論会講演要旨集, p. 77 (1987).
- 49) C. N. Matthews: *Origins Life Evol. Biosphere*, **21**, 421 (1992).
- 50) S. L. Miller: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2351 (1955).
- 51) B. Zeitman, S. Chang, J. G. Lawles: *Nature* (London), **251**, 42 (1974).
- 52) T. R. Cech, A. G. Zaig, P. J. Grabowski: *Cell*, **27**, 487 (1981).
- 53) 小林憲正, 古田弘幸, 柳川弘志: 蛋白質 核酸 酵素, **34**, 28 (1989).
- 54) 小林憲正: *Viva Origino*, **16**, 88 (1988).
- 55) J. Oro: *Biochim. Biophys. Res. Commun.*, **2**, 407 (1960).
- 56) J. Oro, A. P. Kimball: *Arch. Biochem. Biophys.*, **96**, 293 (1962).
- 57) J. P. Ferris, L. E. Orgel: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4976 (1965).
- 58) J. P. Ferris, L. E. Orgel: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3829 (1966).
- 59) R. A. Sanchez, J. P. Ferris, L. E. Orgel: *J. Mol. Biol.*, **30**, 223 (1967).
- 60) R. A. Sanchez, J. P. Ferris, L. E. Orgel: *J. Mol. Biol.*, **38**, 121 (1968).
- 61) C. Ponnampereuma: "The Origins of Prebiological Systems and of their Molecular Matrices", Edited by S. W. Fox, pp. 221-236 (1965), (Academic Press, New York).
- 62) J. P. Ferris, R. A. Sanchez, L. E. Orgel: *J. Mol. Biol.*, **33**, 693 (1968).
- 63) M. P. Robertson, S. L. Miller: *Nature* (London), **375**, 772 (1995).
- 64) S. L. Miller, L. E. Orgel: "The Origin of Life on the Earth", (1974), (Prentice-Hall, Englewood Cliffs).
- 65) C. Ponnampereuma, R. M. Lemmon, R. Mariner, M. Calvin: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **49**, 737 (1963).
- 66) S. Yuasa, D. Flory, B. Basile, J. Oro: *J. Mol. Evol.*, **21**, 76 (1984).
- 67) K. Kobayashi, L. Hua, C. W. Gehrke, K. O. Gerhardt, C. Ponnampereuma: *Origins Life*, **16**, 299 (1986).
- 68) 長谷川 励, 小林憲正, 金子竹男, 土屋正彦: 質量分析, **40**, 107 (1992).
- 69) K. Kobayashi, R. Hasegawa, K. Yanagi, T. Kobayashi, T. Kaneko, M. Tsuchiya, T. Oshima: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 925 (1991).
- 70) H. Brückner, R. Wittner: *J. Chromatogr.*, **476**, 73 (1989).
- 71) N. W. Gabel, C. Ponnampereuma: *Nature* (London), **216**, 936 (1967).
- 72) 小林憲正, P. E. Hare, C. Ponnampereuma: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 608 (1989).
- 73) G. R. Waller (ed.): "The Maillard Reaction in Foods and Nutrition", (1983), (American Chemical Society, Washington, D.C.).
- 74) 柳川弘志, 小林憲正: 地球化学, **22**, 96 (1988).
- 75) D. E. Ingmanson, M. J. Dowler: *Nature* (London), **286**, 51 (1980).
- 76) K. Kobayashi, M. Kohara, T. Gamo, H. Yanagawa: "Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific", Edited by H. Sakai, Y. Nozaki, pp. 523-535 (1995), (Terra Scientific Publishing, Tokyo).
- 77) R. J.-C. Henett, N. G. Holm, M. H. Engel: *Naturwissenschaften*, **79**, 361 (1992).
- 78) 齋藤 進, 笠松隆志, 青木暢宏, 小原雅典, 金子竹男, 土屋正彦, 小林憲正: 第54回分析化学討論会講演要旨集, p. 661 (1993).
- 79) H. Yanagawa, K. Kobayashi: *Origins Life Evol. Biosphere*, **22**, 147 (1992).
- 80) S. L. Miller, J. L. Bada: *Nature* (London), **334**, 609 (1988).
- 81) E. L. Shock: *Origins Life Evol. Biosphere*, **22**, 67 (1992).
- 82) H. Yanagawa, K. Kojima: *J. Biochemistry*, **97**, 1521 (1985).
- 83) 川口建太郎: ぶんせき (*Bunseki*), **1990**, 786.
- 84) 平原靖大, 川口建太郎: 日本惑星科学会誌, **3**, 176 (1994).
- 85) 山本 智, ぶんせき (*Bunseki*), **1995**, 381.
- 86) Y. Miao, L. E. Snyder, Y.-J. Kuan, F. J. Lovas: *Bull. Am. Astron. Soc.*, **June 1994**, 906.
- 87) 大石雅寿: personal communications.
- 88) 下山 晃: ぶんせき (*Bunseki*), **1991**, 983.
- 89) 奈良岡 浩: 日本惑星科学会誌, **3**, 170 (1994).
- 90) 下山 晃: "講座進化. 5. 生命の誕生", 柴谷篤弘, 長野 敬, 養老孟司編, p. 29 (1991), (東京大学出版会).
- 91) P. B. Hamilton: *Nature* (London), **205**, 284 (1965).
- 92) K. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampereuma, I. R. Kaplan, C. Moore: *Nature* (London), **228**, 923 (1970).
- 93) J. R. Cronin, W. E. Gandy, S. Pizzarello: *J. Mol. Evol.*, **17**, 265 (1981).
- 94) J. R. Cronin, S. Pizzarello, G. U. Yuen: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2259 (1985).
- 95) J. R. Cronin, S. Pizzarello: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2419 (1986).
- 96) 山田佳裕, 和田栄太郎: ぶんせき (*Bunseki*), **1995**, 625.
- 97) A. Shimoyama, H. Naraoka, M. Komiya, K. Harada: *Geochem. J.*, **23**, 181 (1989).
- 98) A. Shimoyama, K. Harada, K. Yanai: *Chem. Lett.*, **1985**, 1183.
- 99) A. Shimoyama, S. Hagishita, K. Harada: *Geochem. J.*, **24**, 343 (1990).
- 100) A. Shimoyama, H. Naraoka, H. Yamamoto, K. Harada: *Chem. Lett.*, **1986**, 1561.
- 101) 村江達士: 日本惑星科学会誌, **3**, 85 (1994).
- 102) G. Carle, D. Schwartz, J. Huntington (eds.):

- “*Exobiology in Solar System Exploration*”, (NASA SP, **512**), (1992).
- 103) K. Kobayashi, T. Kaneko, M. Tsuchiya, T. Saito, T. Yamamoto, J. Koike, T. Oshima: *Adv. Space Res.*, **15**, 127 (1995).
- 104) J. Kissel, F. R. Krueger: *Nature* (London), **326**, 755 (1987).
- 105) F. R. Krueger, J. Kissel: *Naturwissenschaften*, **74**, 312 (1987).
- 106) 西 伸之: 質量分析, **40**, 87 (1992).
- 107) P. R. Mahaffy, D. N. Harpold, H. B. Niemann: Proceedings of 36th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Francisco, No. MPB 63 (1988).
- 108) 香内 晃: 日本惑星科学会誌, **3**, 94 (1994).
- 109) M. H. Moore, B. Donn, R. Khanna, M. F. A'Hearn: *Icarus*, **54**, 388 (1983).
- 110) L. J. Allamandola, S. A. Sandford, G. J. Valero: *Icarus*, **76**, 225 (1988).
- 111) K. Kobayashi, T. Kasamatsu, T. Kaneko, J. Koike, T. Oshima, T. Saito, T. Yamamoto, H. Yanagawa: *Adv. Space Res.*, **16**, 21 (1995).
- 112) J. M. Greenberg, C. X. Mendoza-Gomez: “*The Chemistry of Life's Origins*”, Edited by J. M. Greenberg, C. X. Mendoza-Gomez, V. Pirronello, p. 1 (1993), (Kluwer Academic, Dordrecht).
- 113) S. Shirono, K. Kobayashi, A. Fujiwara: Proceedings of the 27th ISAS Lunar and Planetary Symposium, p. 188 (1994), (ISAS, Tokyo).
- 114) G. A. Soffen: *Science* (Washington, D.C.), **194**, 1274 (1976).
- 115) 小林憲正: 日本惑星科学会誌, **3**, 103 (1994).
- 116) C. Ponnampерuma, A. Shimoyama, M. Yamada, T. Hobo: *Science* (Washington, D.C.), **197**, 455 (1977).
- 117) D. Chervanskii, A. Glianenko, Y. Ishikawa, T. Kaneko, Y. Kawasaki, K. Kobayashi, J. Koike, Y. Kotov, E. Kuzitcheva, A. Martynov, T. Oshima, T. Saito, V. Tsarev, T. Yamamoto, H. Yanagawa: *J. Phys. Biol.*, **20**, 55 (1994).
- 118) C. E. Folsome: “*The Origin of Life*”, p. 60 (1979), (W. H. Freeman, San Francisco).
- 119) C. E. Folsome, J. G. Lawles, M. Romiez, C. Ponnampерuma: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 455 (1973).
- 120) R. Hayatsu, M. H. Studier, L. P. Moore, E. Anders: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 471 (1975).
- 121) W. Van der Velden, A. W. Schwartz: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 563 (1977).
- 122) P. G. Stoks, A. W. Schwartz: *Nature* (London), **282**, 709 (1979).
- 123) P. G. Stoks, A. W. Schwartz: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 563 (1981).
- 124) L. Hua, K. Kobayashi, E. Ochiai, C. W. Gehrke, K. O. Gerhardt, C. Ponnampерuma: *Origins Life*, **16**, 226 (1986).

要 旨

地球上の生命の起源は、原始地球もしくは地球圏外において単純な分子が複雑な分子へと“進化”して、やがては生命の特徴である代謝能、自己複製能を有する分子集団が誕生したとする“化学進化仮説”により説明されようとしている。この仮説の検証のために、原始地球や地球圏外環境を模した室内実験や、地球化学的試料や地球圏外物質の分析が1950年代以降行われてきた。これらの研究においては、反応生成物や宇宙地球化学試料中に含まれる有機物、特にアミノ酸や核酸関連分子などの生体有機物の極微量分析が必要な場合が多く、その発展のためには分析化学の進歩が不可欠であった。本総説においては、これまでの化学進化研究とそこで用いられた分析化学に関して文献を紹介し、今後の分析化学の役割についても展望する。