

初期の火星・地球大気における太陽高エネルギー粒子照射による複数種アミノ酸から構成されるペプチドの非生物合成

#櫻井 悠貴¹⁾, 木村 智樹¹⁾, 小林 憲正²⁾, 鳥越 秀峰¹⁾, 寺田 直樹³⁾

¹⁾ 東京理科大学, ²⁾ 横浜国立大学, ³⁾ 東北大学

Abiotic synthesis of peptides from amino acids driven by the SEPs in early Martian and terrestrial atmospheres

#Yuki Sakurai¹⁾, Tomoki Kimura¹⁾, Kensei Kobayashi²⁾, Hidetaka Torigoe¹⁾, Naoki Terada³⁾

¹⁾ Tokyo University of Science, ²⁾ Yokohama National University, ³⁾ Department of Geophysics, Graduate School of Science, Tohoku University

The origin of amino acids, peptides, proteins, and their precursors is the most important issue for elucidating the origin and evolution of life on planets with the atmosphere and ocean. It has been theoretically predicted that these prebiotic substances are synthesized abiotically from atmospheric molecules by any energy injections: e.g., lightning discharge, solar ultraviolet photon, and Solar Energetic Particles (SEPs). Many laboratory experiments have been conducted for the abiotic synthesis of prebiotic substances from the atmosphere by various energy injections [e.g., Miller, 1953]. Most of these laboratory experiments have used mildly reduced (CO or CO₂, H₂O, N₂) and strongly reduced (CH₄, H₂O, NH₃) atmospheres as early Mars and Earth atmospheres. Proton irradiation experiment simulated the solar energetic particle (SEP) injections produced amino acids and their bound macromolecules called tholins [Sagan and Khare, 1979] from both the mildly and strongly reduced atmospheric molecules [Kobayashi et al., 1989]. Although only the amino acids and tholins were synthesized in the previous studies, the creation of peptides through the amino acid joining and abiotic evolution to synthesize the protein have not been evaluated yet.

Here we focus on the sulfur dioxide gas, which is abundant around the volcanoes on ancient Mars and Earth and highly reactive for the chemical process in the atmosphere. With the assumption that the sulfur-containing amino acids as well as the non-sulfur-containing amino acids were abiotically synthesized from the volcanic atmosphere, we evaluated the abiotic synthesis of peptides from these mother substances based on the laboratory plasma irradiation experiment. We irradiated a powder sample of non-sulfur-containing amino acids composed of 74.6% glycine, 19.9% alanine, and 5.49% serine, and a sample with sulfur-containing amino acids (cysteine) composed of 73.3% glycine, 19.6% alanine, 5.39% serine, and 1.77% cysteine by hydrogen ions at 10 keV with a beam current of 7 μ A. By the high-performance liquid chromatographic analyses, we detected macromolecular organic compounds only from the sulfur-containing amino acid sample. The N-terminal amino acid sequence analyses of the macromolecular compounds showed that the detected macromolecules contained multiple peptide bonds, indicating that the peptide-like compound was synthesized in the sample. These results suggested that the peptides were abiotically synthesized in the atmosphere around the volcanoes on ancient Mars and Earth. We are just ongoing to extend the structural analyses of the peptide-like compounds and the abiotic syntheses of peptides and proteins by the plasma irradiation of atmospheric molecules containing sulfur.

Kobayashi, K, Tsuchiya, M., Oshima, T., and Yanagawa, H.: 1990, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 20, 99-109.

Miller, S. L.: 1953, *Science* 117, 528.

Sagan, C. and Khare, B. N.: 1971, *Science* 173, 417.

Sekine, Y.: 2012, *Jour. Geol. Soc. Japan*, Vol 118, No.10, 650-663.

大気や海洋を有する惑星において、生命の発生に必要なアミノ酸やタンパク質の起源は未解明である。タンパク質を構成するペプチド、アミノ酸や、その前駆体の起源を解明することは、生命の起源や発生条件の理解をする上で最重要の課題である。これらの生命前駆物質が、大気へのエネルギー入射により大気分子から非生物的に合成されたとする説があり、様々な初期惑星大気とエネルギーの組み合わせで非生物的合成実験が行われてきた [e.g., Miller, 1953]。初期の火星や地球の大気は主に弱還元型 (CO または CO \square , H \square O, N \square) と強還元型 (CH \square , H \square O, NH \square) の 2 種類が提案されているが、いずれの場合も太陽高エネルギー粒子 (Solar Energetic Particles, SEPs) を模した陽子照射により大気分子からアミノ酸や、構造が一定でないソリンと呼ばれる高分子の物質 [Sagan and Khare, 1979] が生成されることが分かっている [Kobayashi et al., 1989]。しかし、先行研究ではアミノ酸とソリンの合成までにとどまっており、アミノ酸結合によるペプチド形成や、タンパク質への非生物的進化は未検証である。

そこで本研究は、初期の火星・地球の火山周辺に豊富に存在し、反応性の高い含硫気体に注目した。元素として硫黄を含むアミノ酸が、他のアミノ酸と同様に SEPs により大気中で非生物的に合成されたと仮定し、それらを母物質としたペプチドの非生物的合成をプラズマ照射実験で検証した。実験室において初期の火星・地球大気から生成されるアミノ酸組成 (グリシン 74.6%、アラニン 19.9%、セリン 5.49%) を模した粉体サンプルと、含硫アミノ酸 (システイン) を含む粉体サンプル (グリシン 73.3%、アラニン 19.6%、セリン 5.39%、システイン 1.77%) へ、水素分子イオン (10 keV, 7 μ

A) を照射した。高速液体クロマトグラフィー分析の結果から、含硫アミノ酸を含む照射サンプルのみから、アミノ酸より高分子の物質が検出された。また、高分子物質の N 末端からのシーケンス解析結果より、生成した高分子はペプチド結合を複数持つことがわかった。このことから、含硫アミノ酸はアミノ酸同士の結合を促進し、ペプチドライクなポリマーを形成することが明らかになった。これらは、初期火星・地球の火山付近の大気中において、ペプチドが SEP により非生物合成されていることを示唆する。今後は、ペプチドライクなポリマーの構造分析や、硫黄を含む大気分子への照射実験により、ペプチドやタンパク質の非生物合成に取り組む予定である。