## Synthesis of amino acids by asteroid's impacts onto planets and satellites (Simulation experiment by using a light-gas gun)

静岡大学・創造科学技術大学院 三重野 哲 (Grad. School Science & Technology, Shizuoka Univ., T. Mieno, <u>mieno.tetsu@shizuoka.ac.jp</u>) 静岡大学・理学部 関口俊介、中村悟之 (Dept. Physics, Shizuoka Univ., S. Sekiguchi, S. Nakamura)

JAXA・宇宙研 長谷川 直 (ISAS/JAXA, S. Hasegawa)

大阪大学 柴田裕実 (Osaka Univ., H. Shibata)

横浜国立大学・大学院工学研究科 癸生川陽子、小林憲正

(Yokohama National Univ., Y. Kebukawa, K. Kobayashi)

**アブストラクト** 小惑星衝突による有機物合成の模擬実験として、2段式軽ガス銃を用いて、窒素ガス中 で衝突反応を起こした。理論で予測する衝撃圧と高温ガスプルームが発生し、CNなどのラジカル分子が確 認された。炭素微粒子を多く含む合成試料を液体クロマト分析することにより12種類のアミノ酸合成を確認 した。この合成過程を検討した。

1 序論 宇宙核融合で合成される炭素がどのような形で存在するか興味を持っている。ここでは、「タイタンなどの衛星/惑星に小惑星が衝突し、発生する高温ガスプルーム内の化学反応で有機物が合成され、星表面に蓄積・拡散してきた。」という仮説を基に、2段式軽ガス銃を用いた模擬実験を行った。ここでは特に、どのような高温ガスプルーが発生しているか解明することと、アミノ酸合成の特徴解明を目的とした。

これまで、雷放電によるアミノ酸合成、紫外線・粒子線によるアミノ酸合成研究が報告されている[1,2]。 また、彗星衝突による高圧反応によるアミノ酸合成研究が報告されている。[3-5] 一方、地球飛来の隕石に はアミノ酸が含まれている場合があり、その鏡像異性体異常が報告されている。[6,7]

2 実験装置と実験方法 衝突実験は、JAXA・宇宙研の水素を用いた2段式軽ガス銃で行われた。[8] 直 径 7.2 mmのポリカーボネイト弾(あるいは直径 3.0 mmのSUS弾)を加速し、ターゲット室内で衝突させ る装置である。今回、このターゲット室内に与圧室を設置した。[9] 図1に与圧室の模式図が示されている。

真空中を右寄り飛来した弾は、アルミ箔窓 を突き破り、1気圧の窒素ガス中を飛行 し、左側の鉄製ターゲット(直径 76 mm、 厚さ15 mm)に衝突する。この鉄ター ゲットには窪みが有り、氷(ヘキサン+ 氷)を置いてアルミ箔で覆うことがで きる構造となっている。また、ター ゲット自身は、液体窒素の冷熱で - 70 ℃ 程度まで冷やすことができる。与圧 室内の内壁には、厚さ 0.1 mmのアルミ シートが置かれ、この上に堆積する合成 試料を回収することができる。

衝突現象は、与圧室側面のガラス窓を 使い、高速度カメラ、分光器、ストリー クカメラなどで観察することができる。

試料の分析には超純水による環流抽出、 塩酸を用いた加水分解、ダブシル誘導体化 反応、[10] 液体クロマト法を用いた分子分



Fig.1 Schematic of the pressurized chamber in the target chamber.

析、FT-IRによる化学結合分析、TEM-EDS法を用いた元素マッピングを行った。試料分析中、周囲から不純物が入らないように注意を払った。分析用ガラス器具は、新品を使い、電気炉で 500 ℃、3 時間の熱処理 を行ってから使用した。

## 3 実験結果

3-1) 衝突現象の観察 図2は、与圧室内で、衝突後発生する高温ガスプルームの様子を側面から高速カ メラで記録した結果である(氷+鉄ターゲットを使用)。 $t=80 \mu s$ で衝突が起こり、高温ガスプルームが発 生し、周囲の窒素ガスと衝突しながら消滅している様子が分かる。プルームの生存時間は、約 50  $\mu s$  であ る。この時の発光を分光器で測定すると、C<sub>2</sub>, CN, CH のラジカル分子からの強い発光が記録される。CN 分子の回転温度は約 5000 K であった。[11] この高温ガスプルームに存在するC<sub>2</sub> 分子が、C<sub>2</sub> +N<sub>2</sub>→2CN の 反応を起こし、大量のCN分子を作っていると考えられる。[12]

ポリカーボネイト弾が鉄ターゲットに衝突した時に発生する衝撃圧力と衝撃温度は、ランキン・ユゴニオの関係式で見積もることができる。速さ 7.0 km/s の衝突で、ターゲットに直径 13 mm、深さ 4.0 mmの クレーターができる時、衝撃圧力  $p_s \sim 75$  Gpa, 衝撃温度  $T_s \sim 3600$  K、ガス飛散速さ  $v_s \sim 1.5$  km/sとなる。 [13] 図2のカメラ画像から微粒子の飛散速さは、約2 km/sであり、この計算と良い一致が見らる。図3 に は、3次元流体計算コードを用いた、衝突後の与圧室内の温度分布を計算した結果である(プロファイル)。 [13] ターゲットと垂直方向へ、高温ガスが吹き出している様子が得られている。

3-2) 合成試料のアミノ酸分析 衝突後注意深く、与圧室内壁のアルミシートを回収し、2プロパノール 液を使って、堆積試料をサンプル瓶に回収した。試料液 5 mLに超純水 50 mLを加え、6 時間環流してから、 濃縮させた。この液をダブシルクロライドと反応させ、ダブシル化した。液体クロマトグラフ(日本分光社 ガリバーシリーズ、移動相:アセトニトリル+酢酸ナトリウム緩衝液、検出波長:465 nm)を用いて、各 アミノ酸を同定した。一方、試料を塩酸を用いて加水分解し、液体クロマトグラフで分析した。図4 がその 結果である。12 種類のアミノ酸が合成されている結果を得た。概して、分子量が小さいアミノ酸ほど多く 合成されている。合成の特徴として、ターゲットに氷(氷+ヘキサン)を加えることにより、合成すすの量 を増やすことができた。このすすが多いほど、アミノ酸抽出量も多いので、アミノ酸は炭素すす表面に付着



ターゲット

Fig. 2 Time variation of the profile image of the impact on the target measured by a high-speed camera.

していると考えられる。一方、窒素ガスにメタンガスを 加えた実験では、窒素ガス:メタンガスの体積比を 4:1 にした時、アミノ酸(グリシン)の合成量が約 2.5 倍 増える結果が得られた。アミノ酸は、CH<sub>3</sub> やOHの官能 基を持っているので、その原料として水やメタンが使 われていると考えられる。

**3-3)** FT-IR分析 純水環流した試料を濃縮し、FT-IR で赤外分析を行った。試料にはアミノ酸やニトリル、炭化水素が混じっていると考えられる。CH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, N-H, CO 二重結合の信号が得られ、予測を支持する結果であった。

すす試料をTEM-EDS法で測定し、元素マッピングを 行ってみた。その結果、合成される試料の主要部分は 炭素微粒子であり、炭素存在部分と重なるように窒素原 子が分布している結果が得られた。つまり、炭素微粒子 の表面にニトリル型分子が存在すると考えられる。



Fig. 3 A gas-temperature profile in the pressurized chamber by a fluid simulation (t= 15 µs after the impact,  $p(N_2)$ = 100 kPa.

3-4) アミノ酸鏡像異性体の分析 生物アミノ酸の大部分はL型アミノ酸である。また、マーチソン隕石 などの飛来隕石には、アミノ酸異性体の異常が見られている。[7,14] この衝突実験での異性体含有量を調 べるため、アラニンの異性体を2次元液体クロマト法で分析した。その結果、3種類の試料の分析において、 D型/L型比が 0.4 程度と、アンバランスであった。この原因を調べるため、比較実験を行い、不純物混入 の確率が十分低い結果を得た。現在、微粒子表面での選択的反応の可能性について、検討を行っている。

3-5) 高温ガスプルーム内での合成反応 この衝突実験で合成されるアミノ酸の合成過程については、図 5の様なモデルが考えられる。高温プルーム内で発生するCNなどのラジカル分子が重要と考えられる。こ れらの活性分子は、冷却過程で種々の前駆体分子を作る。さらなる冷却で、前駆体分子が結合してアミノ酸 などの有機分子が合成せれると考えられる。一方、アミノ酸は 300 ℃以上では不安定になるため、この温 度付近が合成温度となる。300 ℃では、大部分

の活性分子が炭素微粒子上に付着しているの で、微粒子上の表面反応でアミノ酸が合成さ れると考えられる。アミノ酸以外にもニトリ ルや他の有機分子も同時に合成されている。 今後、それらの分子の分析が必要である。

4 まとめ 宇宙において小惑星が惑星/衛 Met Val 星に衝突して種々の有機物を合成して来たと考  $\alpha$ -ABA えられる。タイタンはその代表例と考える。こ の衝突合成の模擬実験として、2段式軽ガス銃 Gly を用いた、1気圧の窒素ガス中で、ポリカーボ  $\alpha$ -AAA マーケットに打ち込み衝突実験を行った。衝突後、 Thy 高温ガスプルームが発生し、CNなどのラジカル Asp 分子が大量に発生した。衝突後堆積した炭素す すを液体クロマト分析することにより、グリシ ン、アラニンなどのアミノ酸が合成されことを 確認した。アミノ酸光学異性体分析により、L型 アミノ酸の過剰が確認され、その理由を調査する



Fig. 4 A liquid-chromatograph chart of the hydrolyzed sample (An ice + iron target).

必要がある。アミノ酸は、種々の前駆体分 子が炭素微粒子に付着し、その上で合成さ れていると考えられる。この合成過程やア ミノ酸以外の有機分子の合成について、今 後、研究を計画している。

謝辞 この研究は、JAXA共同研究に より行われた。また、研究の一部は、 MEXT科学研究費(基盤(C))により行 われた。加水分解測定には、横浜国立 大学・修士課程学生の阿部仁美さんの 協力を得た。



Fig. 5 A model figure of the reaction process in the hot gas plume.

## 参考文献

[1] S. L. Miller, "A production of amino acids under primitive Earth conditions", Science 117 (1953)528.

[2] K. Kobayashi, T. Kaneko, T. Saito, T. Oshima, "Amino acid formation in gas mixtures by high energy partial irradiation", Org. Life Evol. Biosphere **28** (1998) 155.

[3] Z. Martins, M. C. Price, N. Goldman, M. A. Sephton, M. J. Burchell, "Shock synthesis of amino acids from impacting cometary and icy planet surface analogues", Nature Geoscience 6 (2013) 1045.

[4] Y. Furukawa, H. Nakazawa, T. Sekine, T. Kobayashi, T. Kakegawa, "Nucleobase and amino acid formation through impacts of meteorites on the early ocean", Earth Planetary Sci. Lett. **429** (2015) 216.

[5] N. Goldman, E. J. Reed, L. E. Fried, I.-F. W. Kuo, A. Maiti, "Synthesis of glycine-containing complexes in impacts of comets on early Earth", Nature Chemistry, **2** (2010) 949.

[6] M. H. Engel, B. Nagy, "Distribution and enantiomeric composition of amino acids in the Murchison meteorite", Nature **296** (1982) 837.

[7] M. H. Engel, S. A. Macko, "Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite", Nature **389** (1997) 265.

[8] N. Kawai, K. Tourui, H. asegawa, E. Sato, "Single microparticle launching method using two-stage light-gas gun for imulating hypervelocity impacts of micrometeoroids and space debris", Rev. Sci. Instrum. **81** (2010) 115105.

[9] T. Mieno, S. Hasegawa, "Production of carbon clusters by impact reaction using light-gas gun in experiment modeling asteroid collision", Appl. Phys. Express 1 (2008) 067006-1-3.

[10] K. Okochi, T. Mieno, K. Kondo, S. Hasegawa, K. Kurosawa, "Possibility of Production of Amino Acids by Impact reaction Using a Light-Gas Gun as a Simulation of Asteroid Impacts", Orig. Life Evol. Biosph. **45** (2015) 195-205.

[11] T. Mieno, K. Okochi, K, Kondo, S. Hasegawa, K. Kuroasawa, "Production of carbonaceous molecules by the impact reaction in nitrogen gas by use of a gas-gun", Advanced Materials Res. **1117** (2015) 31-34.

[12] S. Sugita, P. H. Schultz, "Efficient cyanide formation due to impacts of carbonaceous bodies on a planet with a nitrogen-rich atmosphere", Geophys. Res. Lett. **36** (2009) L20204.

[13] 中村悟之、修士学位論文、「二段式軽ガス銃を用いた衝突実験に置ける分子発光と高温ガスプルームの 運動に関する研究」、2018年3月(静岡大学)。

[14] D. P. Glavin *et al.*, "Unusual nonterrestrial L-proteinogenic amino acid excesses in the Tagish Lake meteorite", Meteoritics & Planetary Sci., **47** (2012) 1347.