

2006年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

物質進化と極限環境の地下生物圏に関する 有機地球化学的研究

高野 淑 識^{*,†}

(2007年9月3日受付, 2007年11月15日受理)

Organic geochemical studies of chemical evolution related with molecular chirality and extreme sub-surface biosphere

Yoshinori TAKANO^{*,†}

* Department of Natural History Sciences,
Graduate School of Science, Hokkaido University,
N8W10 Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

† Present address: Institute for Research on Earth Evolution (IFREE)
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)
2-15 Natsushima, Yokosuka 237-0061, Japan

In this review article, stereo chemical investigation of biogenic and abiogenic organic compounds regarding organic cosmochemical and geochemical approaches were summarized. Representative results are as follows. At first, endo- and exogenous abiotic formation of bio-organic compounds were experimentally verified. Among these, high-molecular-weight complex organics synthesized from mixtures of simple inorganic gases similar to those found in the interstellar medium were irradiated with a particle beam. Molecular weight of complex organics were ranging from several hundred to 3,000 Da. A wide variety of organic compounds, not only a number of amide compounds, but also heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), were detected by Curie point pyrolysis combined with gas chromatograph and mass spectrometer (Pyr/GC/MS). Secondary, emergence of enantiomeric excess of chiral amino acids in meteorite were experimentally verified. Before acid-hydrolysis, the synthesized high-molecular-weight complex organics containing amino acid precursors were irradiated with right (R-) or left (L-) continuous ultraviolet circularly polarized light (UV-CPL) obtained from a synchrotron radiation (SR). Enantiomeric excesses (% D-% L) were obtained by UV-R-CPL and UV-L-CPL, respectively: R-CPL preferentially produced D-alanine, and L-CPL yielded more L-alanine. Thirdly, the author described molecular chirality in extreme environment and sub-surface biosphere. Deep-sea hydrothermal systems are natural laboratories for the study of organic geochemistry related to molecular chirality and microbial habitats on extreme environments. A high-temperature deep-sea hydrothermal system was drilled using the benthic multi-coring system (BMS) employed for direct sampling of microorganisms, rocks and fluids beneath hydrothermal vents as a part of the Archaean Park Project (International research project on interaction between sub-vent biosphere and geo-environment). Based on the distribution of organic compounds derived from this vigorous hydrothermal environment, a description of deep-sea subterranean chemistry and biology was investigated with optimal microbial activities.

Key words: Biomolecular chirality, high-molecular-weight complex organics, asymmetric synthesis, sub-surface biosphere

* 北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門地球
惑星システム科学講座

〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目

† 独立行政法人海洋研究開発機構地球内部変動研究
センター

〒237-0061 横須賀市夏島町2-15

1. 緒 言

私の研究の一つの契機になったのは、専門書「物質の進化」(日本化学会編, 1980)との出会いである。その章立ては、物質進化のタイムスケール、元素の生成、宇宙における分子、惑星系の形成、原始地球の形

成, 化学進化, 化学進化と生物進化のはざま, 生物進化などから構成されている。当時から現在に至るまでには, 各々の項目に新しい知見や説明が蓄積されていることは言うまでもない。当時の私は, とりわけ「化学進化と生物進化の境界」に興味を持った。それが一つの契機となり, この地球宇宙化学の分野に入ってきた。物質の化学的レベルが上がる方向に進む化学進化, そして生物活動の終焉とともに化学的レベルが下がる方向に進む続成変化の研究にあたって, 私は, 主に有機物を用いて研究を進めてきた。

有機物の起源は, 「生物起源と非生物起源」に分けられる。自然界の光合成や化学合成など生物活動に由来する有機物などは, 生物起源と言える。一方, 1953年の S. Miller に端を発する (Bada and Lazcano, 2003) 室内模擬実験として, 非生物的に生成される有機物 (e.g. Bernstein *et al.*, 2002; Munoz Caro *et al.*, 2002; Amend and Shock, 2000), あるいは地球上の汚染を受けていない炭素質隕石中から検出される有機物 (e.g. Kvenvolden *et al.*, 2000), サンプルリターンにより地球外環境で直接採取した彗星塵に含まれる有機物 (e.g. Brownlee *et al.*, 2006; Sandford *et al.*, 2006) などは, 非生物起源と言える。双方の起源を分ける特徴には, 光学異性体 (立体異性体)・構造異性体・安定同位体比などの差異が見られる。

例えば, 光学異性体としてアミノ酸を例に挙げる。自然界に存在するタンパク性アミノ酸には, 炭素数2のグリシンを除いてD-体とL-体の二つの光学異性体が存在する。立体的に重ね合わせられないことから, 立体異性体とも呼ばれる。また, 右手と左手の関係と同じことから鏡像体やエナンチオマー (Enantiomer) とも呼ばれることもある。無生物的な生成過程では, 不斉吸着, 不斉分解や不斉合成のような不斉反応でない限り, D:L=50:50のラセミ体として生成される。現在知られる地球生物のタンパク質を構成するのは, 基本的にL-体アミノ酸であり, 核酸を構成する糖は, D-体である。この生体分子のホモキラリティー (光学活性) の特質は, 地球化学の分野だけでなく, 私たちの生活にも身近な事象であることから, 生化学, 薬学, 医学, 食品学などでもよく引き合いに出される。

ラセミ体を各々の異性体ごとに分割 (光学分割) する方法には, 結晶化法, クロマトグラフ法, 酵素的分割法などがある (山中・田代, 1989)。一般にラセミ体の構成は, 異性体どうしの相互作用の様式によって

次の3種類に分類できる (千畑ほか, 1974)。

- [1] ラセミ混合物 (racemic mixture または conglomerate): 相互の鏡像体結晶の等モル量が単に混じり合っているもの。
- [2] ラセミ化合物 (racemic compounds または racemate): 等モル量の鏡像体どうしが結合してそれぞれの鏡像体とは異なる一種の分子化合物を形成するもの。
- [3] ラセミ固溶体 (racemic solid solution): 鏡像体どうしが任意の割合において均一固相を形成するもの。

D-体とL-体有機物の存在比率の表し方には, 異性体比 (D/L比もしくはR/S比), エナンチオ過剰率 (Enantiomeric excess, % D と % L の差) がある。この異性体比を指標とすることで, 環境中の生物の活動評価や年代学への応用を行なうこともできる。本稿は, 筆者がこれまで行なってきた研究のうち, 生物起源と非生物起源における有機物, 特に光学異性体の特徴について調べた研究を中心に構成した。Section 2では, 非生物起源の有機物と物質進化に関する研究について述べ, Section 3では, 極限環境での地下生物圏に関する研究について述べた。

2. 非生物起源の高分子量複雑有機物に関する地球化学的研究

2.1 炭素質隕石に含まれる有機物の化学進化

地球に飛来する隕石や微小隕石には, 地球外環境で経験してきた物質情報が保存されている。地球外環境での有機物の化学進化は, 南極で採取された炭素質隕石 (e.g. Shimoyama *et al.*, 1979) やいろいろな場所に飛来した炭素質隕石を用いて, この30余年間に様々な進展があった (e.g. Cronin and Chang, 1993; Kvenvolden *et al.*, 2000; Sephton, 2002)。

それらの研究のうち, 光学異性体を有する有機化合物の研究は, Murchison 隕石についてよく調べられている (e.g. Cronin and Pizzarello, 1997; Engel and Macko, 1997; Pizzarello and Cronin, 1998)。1997年に Murchison 隕石に含まれるアミノ酸を抽出し, 繰返し測定を行なったところ, 統計的に有意なレベルでエナンチオ過剰 (立体的に片一方に偏っており, 不斉である) が見出された (Cronin and Pizzarello, 1997)。その後, 同グループは, Murray 隕石についても同様に調べ, エナンチオ過剰が隕石本体の持つ内因的情報であることを再検証した (Pizzarello and

Cronin, 2000)。同グループは、最大で15.2% ($n = 8$, $\sigma = \pm 0.2$) のL-体アミノ酸のエナンチオ過剰を示した Murchison 隕石について、含有鉱物組成比として Serpentine/Olivine 比、光学異性体を持つ有機化合物の比率として Isovaline/Alanine 比を調べた。その結果、鉱物と有機物による水質変成とエナンチオ過剰率に相関が見られることを示した (Pizzarello *et al.*, 2003)。無生物的な化学進化でどのようなプロセスを経て、不斉が生じ、一方に偏って存在するようなエナンチオ過剰が発現したのだろうか。ホモキラリティー (光学活性) の起源に関しては、生物学的あるいは非生物的観点から多くの様々な仮説 (e.g. Mason, 1985; Mason, 1987; Bonner, 1991; Bailey *et al.*, 1998; Bargueno and Tudela, 2007) がこれまでに提唱されている。

Sephton *et al.* (2003) による炭素質隕石に含まれる有機物の分類では、(1)溶媒抽出性有機物である FOM (Free Organic Matter), (2)高分子量かつ Labile な (易分解性もしくは活性を有する) 有機物で含水熱分解を受けやすい LOM (Labile Organic Matter), (3)高分子量かつ含水熱分解にほとんど影響

を受けない ROM (Refractory Organic Matter) に分けられている (Fig. 1)。この他、不溶性の不定形高分子を Macromolecular あるいは IOM (Insoluble Organic Matter) として研究対象とされることもある (e.g. Wang *et al.*, 2005; Mimura *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2007)。最近になって、Murchison 隕石中の Macromolecular を含水熱分解したところ、巨大分子内に存在していたと考えられる低分子量の有機酸が検出されている (Oba and Naraoka, 2006)。地球物質として堆積物に含まれる不定形高分子については、Vandenbroucke and Largeau (2007) などをご参照されたい。

2.2 高分子量複雑有機物と光学異性体

本章では、単成分系の遊離態の有機物ではなく、多成分系の結合態として存在する高分子量複雑有機物 (High-Molecular-Weight Complex Organics) を対象として、化学進化モデルを意図した研究の一つを紹介する。その研究の焦点は、多成分系の複雑有機物に円偏光 (右回りと左回りの偏光, Fig. 2) が作用して生体関連分子の光学活性 (不斉) が発現するか否か、ということである。これまでの報告には、遊離態の単

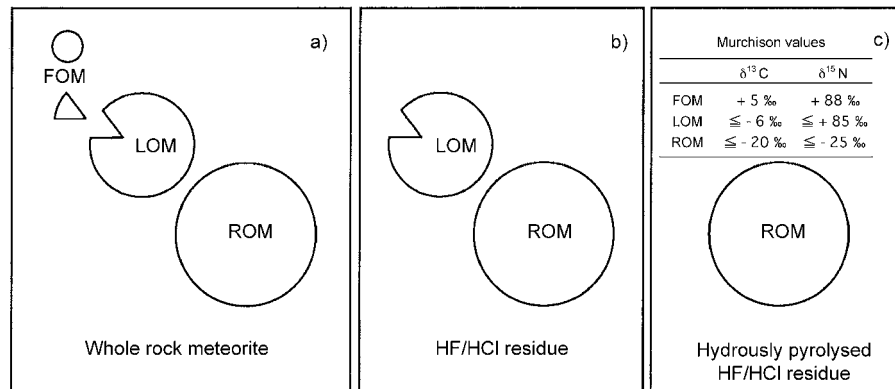


Fig. 1 Schematic representation of the main types of organic matter in a) whole rock carbonaceous chondrites, b) solvent-extracted HF/HCl residues, and c) hydrously pyrolysed HF/HCl residues by the reference Sephton *et al.* (2003). FOM is free organic matter, which is extractable with common organic solvents. The circle and segment shapes reflect how some FOM may be genetically related to part of the insoluble organic matter, but some may not. LOM is labile organic matter, which is macromolecular, insoluble in solvents and resistant to HF/HCl treatment but can be liberated by hydrous pyrolysis. ROM is refractory organic matter, which is macromolecular and relatively unaffected by solvents, HF/HCl treatment, and hydrous pyrolysis. The relative abundance of these components is not scaled. Typical $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values for FOM, LOM, and ROM in the Murchison meteorite are listed. Compiled from Cronin and Chang, 1993; Sephton *et al.*, 1998; 2003.

成分系アミノ酸に円偏光照射した時に、酸性水溶液 (Flores *et al.*, 1977), 様々な pH 変動条件 (Nishino *et al.*, 2002), 極低温の水 (Greenberg *et al.*, 1994; Nuevo *et al.*, 2006), 固相の結晶薄膜 (Meierhenrich *et al.*, 2005) などの実験条件で一方が光分解を受ける

ことによってもう一方のエナントマーが多く残存することになり、光学活性 (不斉) が発現するという不斉分解実験を行なった検証例がある。

そこで筆者らは、結合態として存在する多成分系の高分子量複雑有機物に円偏光が何らかの作用をもたら

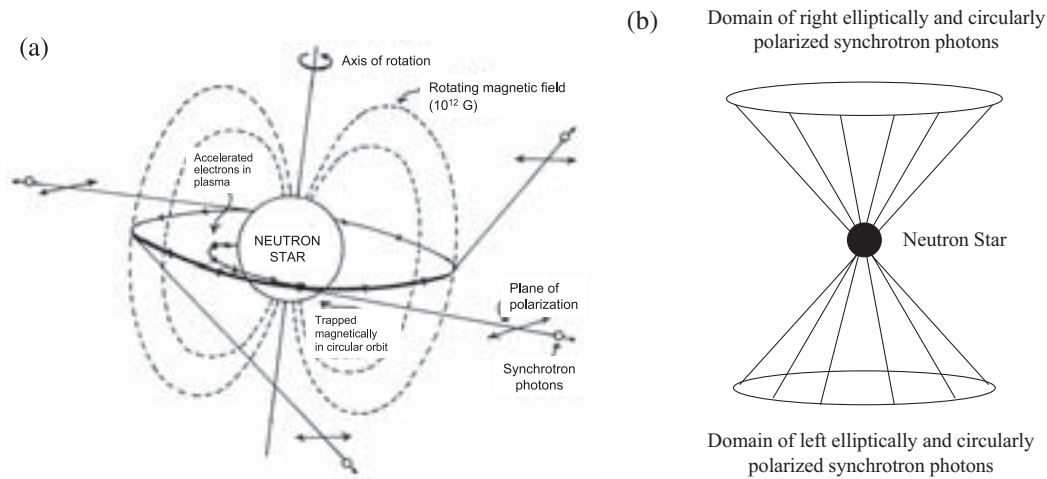
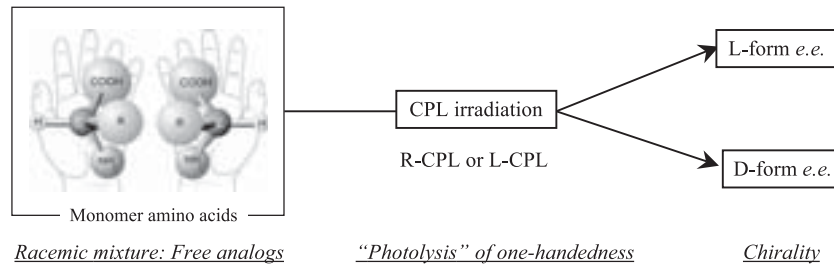


Fig. 2-1 (c) Production of synchrotron radiation from supernova remnant, (d) domains of polarization of synchrotron radiation around neutron star. Modified from Bonner and Rubenstein (1987).

(c) Scheme of asymmetric photolysis



(d) Scheme of asymmetric synthesis

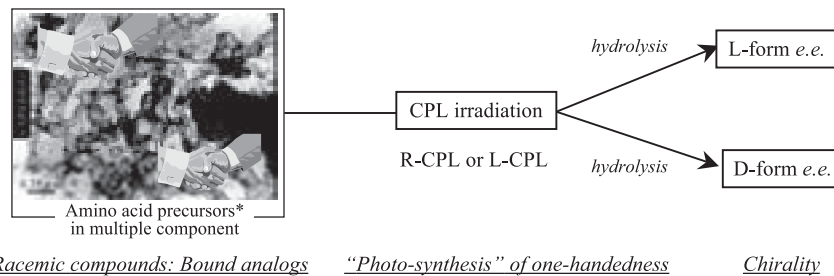


Fig. 2-2 Schematic relationship between (a) asymmetric photolysis and (b) asymmetric photo-synthesis regarding free- amino acid monomers and bound- amino acid precursors detected in complex organics, respectively (Takano *et al.*, 2004e). *precursor molecules that provide amino acids after hydrolysis. See the reference of Kobayashi *et al.*, 1995; 1997; 1998.

すかどうかを実験的に調べた (Fig. 2)。まず、星間型の無機混合ガス (CO; 350 torr, NH₃; 350 torr) と水 5 mL (ca. 20 torr) を予めハーバーホイルで密閉した 400 mL パイレックス製容器に封入し、ヴァンデグラフ加速器 (東京工業大学加速器センター) の陽子線ビーム (3 MeV) を気相中に常温・常圧で 4.4 kJ 照射した (Fig. 3)。陽子線は、宇宙線の主成分である。陽子線照射量とアンモニアを窒素源とした有機物生成量は、直線関係を示した (Fig. 4, Takano *et al.*, 2001)。窒素源を二原子窒素にしたとき、窒素の三重結合を解裂できる粒子線を用いた場合も同様の直線関係 (e.g. Kobayashi *et al.*, 2001) が得られ、紫外線 ($\lambda > 120$ nm) ではその解裂は進行しない (Takano *et al.*, 2003c)。

陽子線によって得られた実験生成物を水回収して、その一部を用いてゲル濾過クロマトグラフ法によって分子量分布を把握した (Takano *et al.*, 2004a)。紫外可視吸光度法により分光学的な極大吸収スペクトルを把握した (Takano *et al.*, 2004b)。数百から最大で 3,000 程度の分子量分布を示したため、水分を常温・常圧下でゆっくり蒸発させて残った高分子量複雑有機

物の二次元および三次元像を透過型および原子間力顕微鏡を用いて観察した (Fig. 5)。観察した不揮発性残渣成分は、約 100 nm ~ 数 μ m サイズの膜状、球状突起状、袋状、繊維状などの不定形な構造を示した。吸収スペクトルは、有機物に特有な 190 nm 付近に極大を示した他、250 ~ 260 nm 付近に若干ピークが認

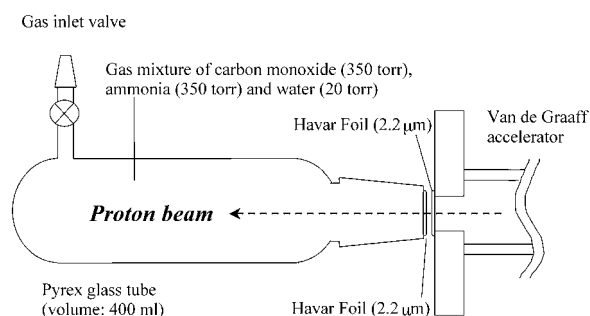


Fig. 3-1 Schematic diagram of the experimental setup for irradiating (3 MeV proton, after Havar foil penetration) the gas mixtures simulating interstellar media in the gas mixture. The irradiation was performed at ambient room temperature.

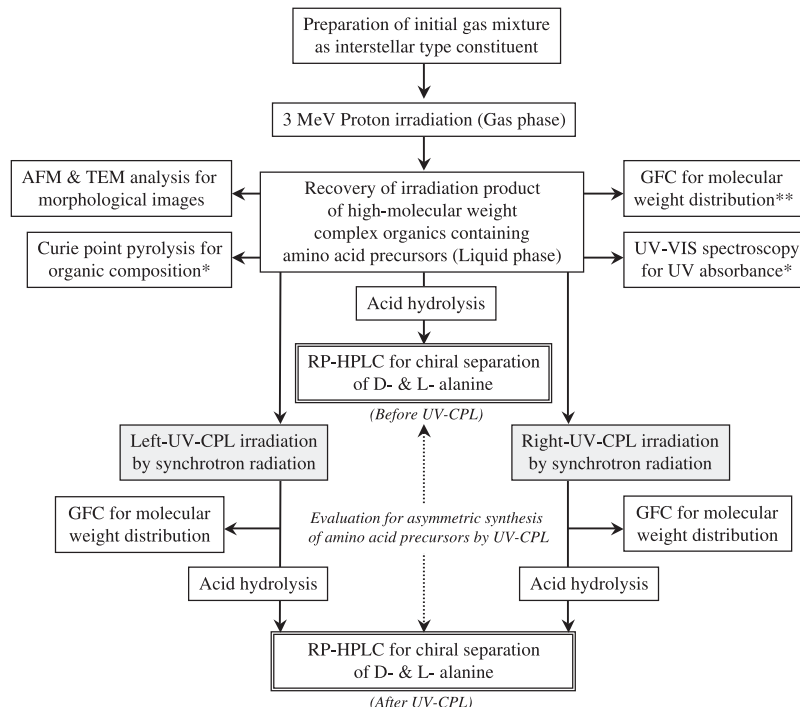


Fig. 3-2 Experimental procedures of asymmetric synthesis of amino acid precursors from interstellar type complex organics. The asterisk mark of single (*) and double (**) stands for our previous result of Takano *et al.*, 2004a and 2004b respectively.

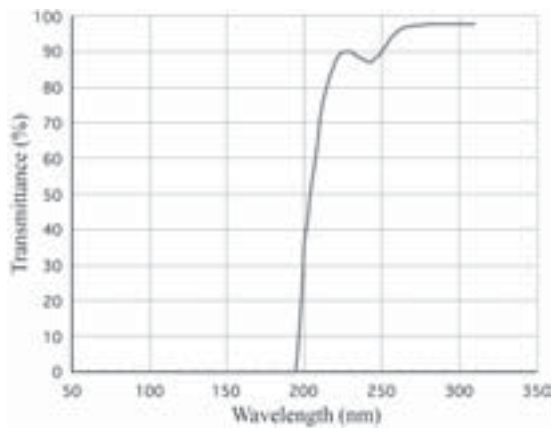


Fig. 3-3 Transmittance (%) curve of fused quartz window versus wavelength (nm) during right (R-) or left (L-) continuum ultraviolet circularly polarized light (UV-CPL) obtained from a synchrotron radiation (SR) of the ABL-6 A beam line of a normal conducting accelerator ring (NAR) at NTT's SR facility (Takahashi *et al.*, 1999; 2005).

められたため、芳香環や複素環構造を含有する化合物であることが示唆された。そこで、実験生成物の高分子量複雑有機物をキューリーポイント型熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (Pyrolysis/GC/MS) で計測したところ、直鎖式アルキルアミド、多環式芳香族化合物、複素環式化合物など多様な化合物が検出された (Table 1)。

次に、結合態として存在する多成分系の高分子量複雑有機物をターゲットに、連続波長を出力できるシンクロトロン放射光 (NTT マイクロシステム研究所) による円偏光照射を行なった (Takano *et al.*, 2007)。シンクロトロン放射光は、Fig. 3に示すような Fused quartz 製窓材を用いて約200 nm よりも長波長の右-紫外域円偏光 (Right-Ultra Violet-Circularly Polarized Light; R-UV-CPL), 左-紫外域円偏光 (L-UV-CPL) をそれぞれ照射した (Table 2)。約200 nm よりも長波長側の紫外線を積分した円偏光成分ということになる。施設の都合上、常温・常圧の照射実験であった。UV-CPL に照射しない試料を対照とするとともに、照射前後でのエナンチオマーを比較することで、照射前後でのエナンチオ過剰率 (% D-% L) の算出を行なった。あらかじめ繰返し測定などを行い、多成分系の有機化合物が混在していても蛍光検出法で良好な精度を確立できる液体クロマト

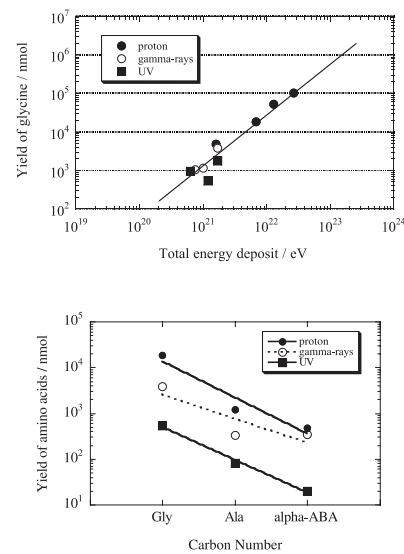


Fig. 4 Yields versus carbon number of amino acids synthesized from the gas mixture of carbon monoxide, ammonia and water irradiated with 3 MeV proton beam (◆), 1.2 KeV γ -rays (○) and 10 eV ultraviolet (UV) (■). Carbon numbers were 2 for glycine, 3 for alanine, and 4 for α -aminobutyric acid (Takano *et al.*, 2001; 2004a)

グラフ法 (Fig. 6) を導入した。UV-CPL 照射試料は、酸加水分解後に光学分割を行なった (Fig. 3)。高分子量複雑有機物に対して R-UV-CPL を照射すると、+0.44% ($n=7$, $\sigma = \pm 0.31$) のエナンチオ過剰が生じ、L-UV-CPL を照射すると、反対に -0.65% ($n=7$, $\sigma = \pm 0.23$) のエナンチオ過剰が生じた (Table 2)。UV-CPL 照射後の高分子量複雑有機物の分子量分布は、照射前と比較して分子量 2,800 Da と分子量 1,100 Da 相当のピークに若干のシグナル増大があるように見える (Fig. 7)。また、UV-CPL 照射後に酸加水分解を行なうと、UV-CPL 照射前に比べて約10%の全加水分解アミノ酸量が増大していた。遊離態アミノ酸とその結合態であるペプチドの光分解過程 (Takano *et al.*, 2004c) と異なる結果であるといえる。酸加水分解後の個々のアミノ酸モル分率には、変化はほとんど見られない (Table 3)。

これらの結果により、シンクロトロン放射光からの円偏光成分がアミノ酸前駆体を含む高分子量複雑有機物中に何らかの立体的な差異を生み出し、光学活性 (不斉) が導入されることを示唆する結果を得た。複雑有機物は、多成分の有機化合物を含むことから、現時点でエナンチオ過剰が起きる反応経路をトレースで

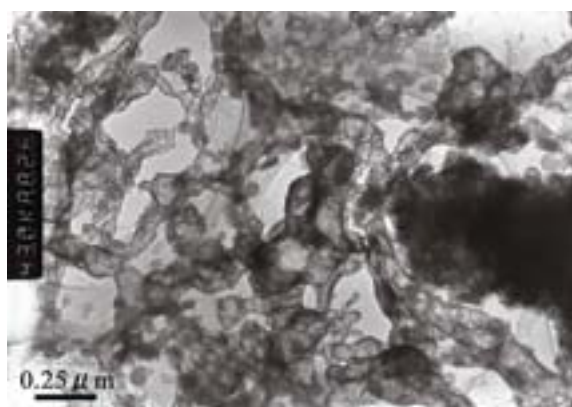


Fig. 5-1

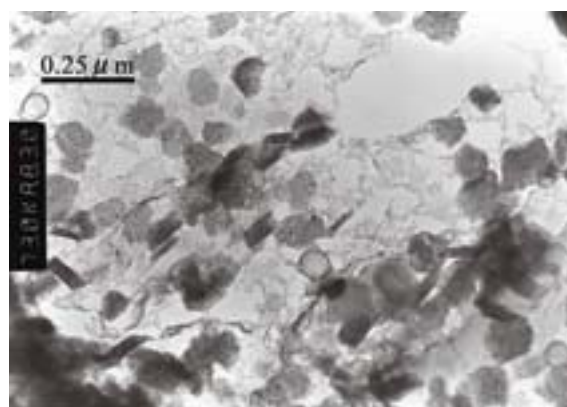


Fig. 5-2

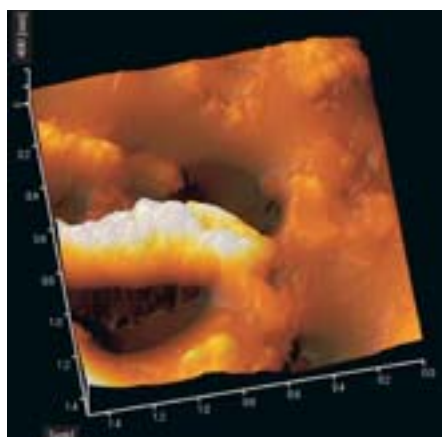


Fig. 5-3

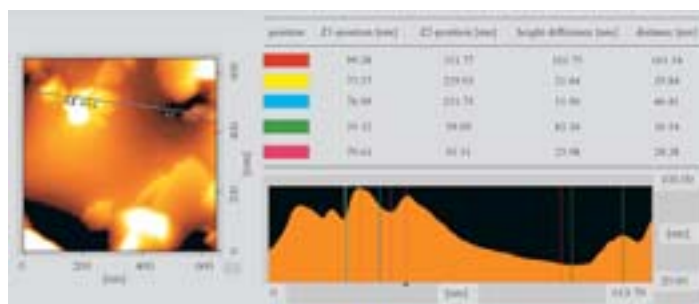
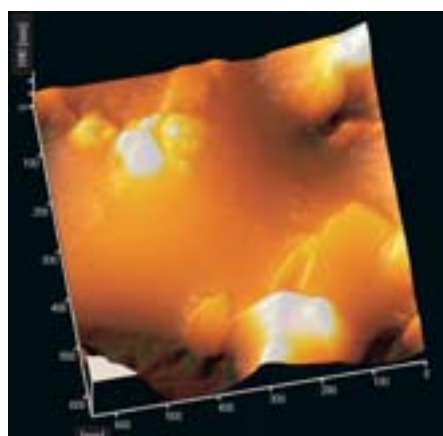


Fig. 5-4

Fig. 5 Two-dimensional transmission electron microscopy (TEM) images and three-dimensional atomic force microscopy (AFM) images of aggregated high-molecular-weight complex organic materials synthesized by proton irradiation. The elemental composition of the complex organics was also investigated using a Parkin Elmer Series II CHNS/O analyzer with the following results: C, 28.9%; H, 8.1%; N, 30.9%; O, 28.2%.

Table 1 Preliminary report for relative abundance of organic compounds released from pyrolysis experiment of the complex organics synthesized by proton irradiation with gas mixtures of carbon monoxide (350 torr), ammonia (350 torr), and water vapor (20 torr). Symbols: +, ++, +, +, + and - indicate very major, major, moderate, minor, and trace amounts of compounds (Takano *et al.*, 2004a).

Compounds	Chemical formula	Relative abundance
Formamide	HCONH ₂	+++
Urea	(NH ₂) ₂ CO	++
Guanidine	(NH ₂) ₂ C=NH	-
Acetamide	CH ₃ CONH ₂	++++
Oxamide	NH ₂ C(=O)CONH ₂	+
Glycolamide	HOCH ₂ CONH ₂	+
Imidazole & Pyrazole	C ₃ H ₄ N ₂	+++
2-Propenamide	CH ₂ =CHCONH ₂	+
Aminopyradine	C ₄ H ₅ N ₃	++
2-Butanamine	C ₂ H ₅ CH(NH ₂)CH ₃	+
Pyrazinecarboxamide	C ₄ H ₃ N ₂ CONH ₂	+
(2,6-Pyridinediamine ?)	C ₅ H ₇ N ₃	++
1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	-
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	+
Phenathrene	C ₁₄ H ₁₀	-
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	-
Methylantracene	C ₁₅ H ₁₂	-
Alkanenitrile analogs	C _n H _{2n-1} N	++

Table 2 Enantiomeric excess of D, L-alanine in the complex organics formed by ultra violet circularly polarized lights (UV-CPL) obtained from a synchrotron radiation (SR) source. "None" indicates the proton irradiation product (without UV-CPL) defined as the standard of racemic alanine. Enantiomer ratios were compared to a blank standard solution corrected to D- / L- to 50.00/50.00. Plus-minus (±) represents standard deviation (σ) of multiple analyses (7 times for each, and 21 times in total).

UV-CPL Beam	Energy deposit eV	Enantiomer ratio		Enantiomeric Excess	
		%D	%L	%D - %L	σ (n)
none	none	50.00	50.00	0.00	± 0.35 (7)
RCPL	1.57 × 10 ¹⁰	50.22	49.78	+ 0.44	± 0.31 (7)
LCPL	1.57 × 10 ¹⁰	49.68	50.34	- 0.65	± 0.23 (7)

きていない。本研究結果は、エナンチオ過剰率にすると1%未満の小さな偏りである。このような微小なエナンチオ過剰率の有機物から不斉増幅が進行する反応特性 (e.g. Soai *et al.*, 1995; Kawasaki *et al.*, 2006) について、実験的な検証が近年行われている。

2.3 光学異性体分子レベル安定同位体比

Murchison 隕石や Murray 隕石のアミノ酸には、有意なエナンチオ過剰が報告されていることは述べた。では、それら炭素質隕石中の光学異性体分子レベルでの親生元素安定同位体比は、どのようなものだろ

うか。Murchison 隕石の光学異性体分子レベル安定同位体比の研究は、ガスクロマトグラフ/燃焼/同位体質量分析法 (GC/C/IRMS) を用いて評価された例がいくつかある。安定炭素・水素同位体比について言えば、D-体と L-体で均質な同位体比組成になっていない分子種、均質に近い分子種があることが示されている (Table 4)。生物が全く関与しない「非生物圏」での化学進化において、光学異性体分子レベルの親生元素同位体比に前述のような差が生じるのは、興味深い化学現象といえる。

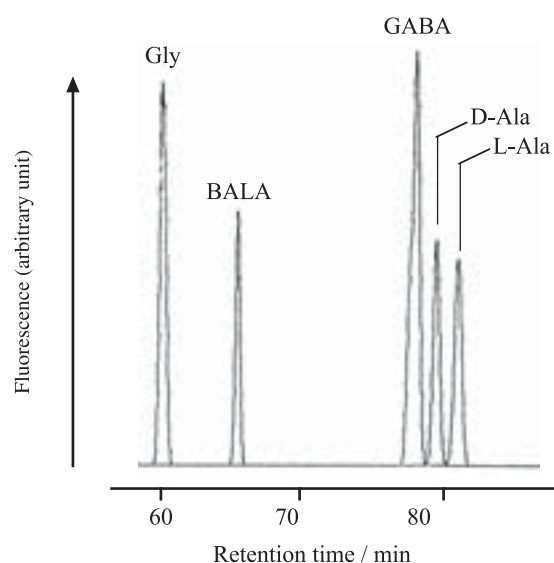


Fig. 6 Representative chromatogram of reversed phase (RP-) HPLC method by pre-column derivatization with o-phthalaldehyde and N-acetyl-L-cystein. Multi component standard mixtures of D-, L- amino acids were repeated in the same manner to separate each isomer. Abbreviations: Gly, Glycine; BALA, β -Alanine; GABA, γ -aminobutyric acid; D-Ala, D-Alanine; L-Ala, L-Alanine (Takano *et al.*, 2004e)

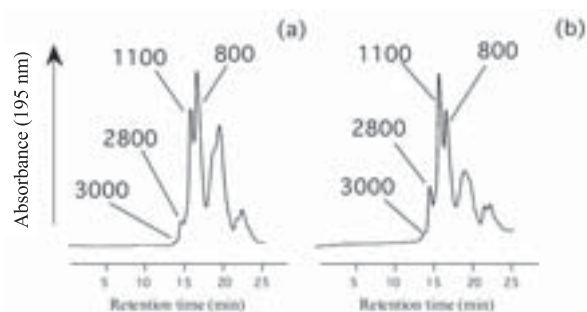


Fig. 7 Gel filtration chromatograms of proton irradiation products from the gas mixture consisting of carbon monoxide (350 Torr), ammonia (350 Torr) and water (20 Torr). Each peak is labeled with the molecular weight, which was estimated by calibration with polyethylene glycols and human serum albumin (Takano *et al.*, 2004b). (a) Proton irradiation product (without UV-CPL experiment), (b) Proton and UV-CPL irradiation product. The same analytical condition and injection volume were applied to (a) and (b).

Table 3 Molar ratio of hydrolyzed amino acids (mole%) versus total hydrolyzed amino acids by before and after UV-CPL irradiation. Abbreviations. Asp, aspartic acid; Thr, Threonine; Ser, serine; Glu, glutamic acid; α -AAA, α -aminoadipic acid; Gly, glycine; Ala, alanine; α -ABA, α -aminobutyric acid; Val, valine; β -Ala, β -alanine; γ -ABA, γ -aminobutyric acid. The same analytical conditions were quantitatively applied to the both portion of before and after UV-CPL irradiation.

Amino acid (%mole)	before UV-CPL		after UV-CPL	
	none	RCPL	LCPL	LCPL
Asp	1.13	1.43	1.10	1.10
Thr	0.02	0.04	tr.	tr.
Ser	1.14	1.04	1.13	1.13
Glu	0.06	0.15	0.07	0.07
α -AAA	0.10	0.41	0.07	0.07
Gly	88.88	88.25	89.55	89.55
Ala	4.73	3.79	4.76	4.76
α -ABA	3.16	2.98	2.71	2.71
Val	0.15	0.19	tr.	tr.
β -Ala	0.60	1.68	0.59	0.59
γ -ABA	0.03	0.03	0.03	0.03
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Table 4 Representative $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) and δD (‰, VSMOW) of individual D- and L- amino acids in the Murchison meteorite. Compiled from Pizzarello *et al.* (2004) and Pizzarello and Huang (2005).

Carbon number	Amino acid	Carbon		Hydrogen	
		$\delta^{13}\text{C}$	σ (n)	δD	σ (n)
2	Glycine	+ 40.5	± 2.3 (6)	-	-
	D- α -alanine	+ 51.7	± 1.9 (6)	+ 429	± 127 (3)
3	L- α -alanine	+ 38.5	± 2.2 (5)	+ 360	± 140 (3)
	Sarcosine	+ 52.8	± 3.2 (3)	+ 962	± 160 (2)
	β -alanine	+ 4.9	± 0.5 (3)	+ 461	± 121 (3)
4	D-2-aminobutyric acid	+ 28.6	± 0.8 (3)	+ 1338	± 2 (2)
	L-2-aminobutyric acid	+ 28.3	± 0.8 (3)	+ 1225	± 135 (3)
4	D-aspartic acid	+ 25.2	± 2.4 (4)	-	-
	L-aspartic acid	- 6.2	ave.2	-	-
5	D-glutamic acid	+ 28.9	± 2.1 (4)	+ 473	± 50 (2)
	L-glutamic acid	+ 6.8	ave.2	+ 292	± 73 (2)

2.4 まとめと課題

以上で述べた炭素質隕石の分析結果やシンクロトロン放射光を用いた絶対不斉合成の検証結果は、1) 地球に飛来する以前の無生物的な物質進化の過程でエナンチオ過剰が何らかの原因で発現していたこと、2) 結合態である多成分系の高分子量複雑有機物に円偏光によるアミノ酸前駆分子への不斉が誘起され、不斉合成プロセスが進む可能性がある、という示唆を与えてくれる。しかしながら、これらの検証結果は、地球外環境から地球に運び込まれること (e.g. Chyba and Sagan, 1992) によって、物質進化に影響を与えた可能性とその外因的プロセス (Exogenous process) の記述であり、地球での物質進化の内因的プロセス (Endogenous process) の説明を充たすものではない。このため、生体分子の光学活性の起源は、未解明のままと言わざるを得ない。

では、この問題の解決の糸口を与えてくれるような別のアプローチがないだろうか。あるいは、全く別の見方が出来ないだろうか。そのような経緯もあり、地質学的セッティングが重要な因子として作用している、実際の極限環境で起きている化学現象を検証する必要性から、次項に述べるような極限環境と地下生物圏に関する地球化学的記載を進めるに至った。

3. 海底熱水系における生物・地質相互作用の解明に関する研究

3.1 陸上および海底熱水系の直接掘削と地下生物圏

海底熱水系などの極限環境における有機物は、どのような情報を与えてくれるのか。海底熱水系の研究

は、ガラパゴス沖での発見 (Corliss *et al.*, 1979) に始まる。Deming and Baross (1993) は、「海底熱水噴出孔は熱水系地下生物圏に対して開かれた窓である」という概念を打ち出した。Amend and Shock (1998, 2000) は、高温高压条件下において単純な有機物の生成エネルギー論を述べた。海洋底において地球内部エネルギーを放散する場、特にプレート境界域に特異な生態系が存在することが明らかになり (e.g. Reysenbach and Cady, 2001)、次第にその海底面下である熱水系深部に注目が寄せられるようになった。

そのような背景があり、海底面下の熱水系を直接掘削して調べるために、アーキアン・パーク計画 (科学技術振興調整費研究課題：海底熱水系における生物・地質相互作用の解明に関する国際共同研究) が発足した (Urabe *et al.*, 2001; 浦辺ほか, 2005)。陸上深部地熱系の北海道豊羽鉱山、伊豆小笠原弧水曜海山、南マリアナ拡大軸が主な調査対象となった。その成果の一部は、地球物理グループ (島ほか, 2005)、地質グループ (丸茂ほか, 2005)、地球化学グループ (石橋ほか, 2005)、微生物グループ (丸山ほか, 2005) を軸として総説的にまとめられている。また、著者らは、原著論文 (Takano *et al.*, 2003a; 2003b; Takano *et al.*, 2004d; Horiuchi *et al.*, 2004; Takano *et al.*, 2005a; 2005b) や総説文献 (丸茂ほか, 2005; 山中ほか, 2005; 高野ほか, 2005c) でまとめている。紙面の都合上、すべてを紹介することはできないので、これらの既報や特集号をご参照して頂きたい。掘削調査に用いた海底設置型掘削機 (Benthic Multi-coring System) は、掘削箇所をピンポイントで掘削するこ

とができるため、これからの海洋底調査に有効なツールと期待されている (松本・皿田, 1996; Ishibashi *et al.*, 2007)。

第 I 期に行われた太平洋伊豆小笠原弧水曜海山における海底面下浅層の熱水系は、生物起源の有機物に支配されていた。高温の熱水域では、堆積物やデイサイトが強い熱水変質を受け、硬石膏からなるキャップロックを形成していることが分かった (e.g. 浦辺ほか, 2005)。このキャップロックの上面は、海底面付近から深さ 10 m 程度まで波打つように存在すると考えられている。キャップロック層以上では有機炭素は相対的に低く、キャップロック層以上の深度と熱水脈とみられる硫化物や石英脈付近で相対的に高い傾向があった (山中ほか, 2005)。高温環境下での室内実験では、タンパク質の熱的安定性評価 (e.g. Scandurra *et al.*, 1998) や微生物を用いた培養実験で 113°C (Blochl *et al.*, 1997) あるいは 121°C (Kashefi and Lovley, 2003) という成育限界温度が報告されている。水曜海山では、熱水が優勢な高温還元的な領域と循環海水が混合する低温酸化的な領域の境界部付近にリン脂質濃度、リン酸エステル分解酵素の活性、タンパク態有機物の濃度が高い傾向にあり、至適温度域で微生物活動のポテンシャルが高いと考えられる (Takano *et al.*, 2005a; 山中ほか, 2005; 高野ほか, 2005c)。実際の熱水系から検出されている「生物起源」の溶存態有機物や粒子態有機物 (e.g. Takano *et al.*, 2005b) は、周辺の熱水性微生物にとって基質の役割を担っている可能性がある (e.g. Hoaki *et al.*, 1994; Rogers and Amend, 2006)。

3.2 海底面下での鉱化作用と鉱物・有機物の不均質性

海底熱水系地下では、熱水循環により岩石と熱水が反応し、鉱化作用が進行している。現在の水曜海山で活動域に近い場所の熱流量は、10 w/m²を越えており、活動域から離れた場所では、0.3 w/m²程度である (Kinoshita *et al.*, 2006)。熱水循環は、100 m スケールの安定した循環系と 1 m スケールの比較的短い時間単位の循環系から構成される (Kinoshita *et al.*, 2006)。熱水系深部でのセメント化作用の進行 (掛川ほか, 2005, Fig. 8) とともに、熱水脈の発達方向が少しずつ変動すると考えられる。

熱水循環系のように海底面下方からの流体移動に伴う化学成分の拡散、それらの沈殿や鉱化作用が進行する環境では、層序の乱れが少なく均質性が保たれる通

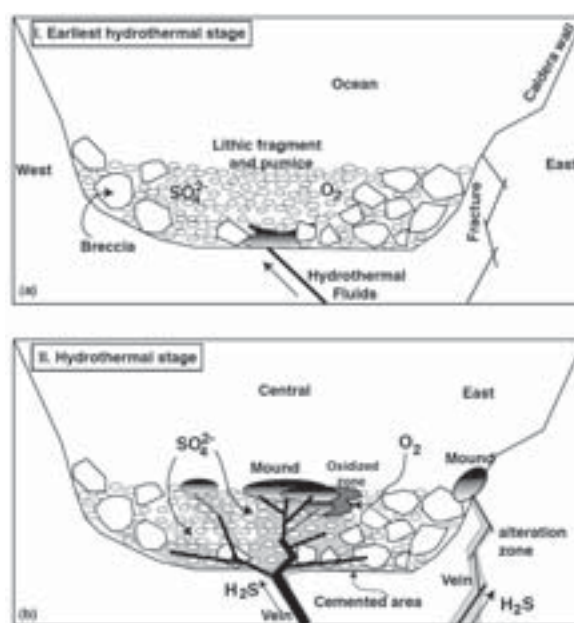


Fig. 8 Model of the development of sub-surface structures by recent hydrothermal processes at Suiyo Seamount (Kakegawa *et al.*, 2005).

常の堆積環境に比べて、時間軸、初期続成作用の度合いなどを把握するのが難しい。例えば、鉱化作用による熱水脈の近傍とそこから少し離れた部位では、有機物の濃度が桁で変動することもある。水熱的ラセミ化反応の形跡と思われる熱水脈近傍の試料 (Takano *et al.*, 2003b) もみられたが、有機物を用いた速度論的指標 (e.g. Takano *et al.*, 2006) を適用することができないケースもある。また、硫化物に富む部位には、最大で金 (42 mg/kg), 銀 (112 mg/kg), ヒ素 (1,440 mg/kg), 水銀 (55 mg/kg), 銅 (>2 wt%), 鉛 (5,890 mg/kg) の濃縮がある (丸茂ほか, 2005)。このように海底面下でのセメント化作用や鉱化作用の進行に伴って、流入・湧出境界 (recharge/discharge boundary), 酸化還元境界, 含有する有機物相, 着生する生物相も変動している可能性がある。

3.3 海底熱水系における鉱物、有機物、微生物が関わる化学現象

海底熱水孔から噴出する熱水は、海底面上で周辺海水に接触して急冷され、煙突状のチムニーやマウンド状の塊状硫化物、あるいは蜂の巣状 (beehive chimney) のチムニーが形成される (e.g. Turner and Campbell, 1987; Harmsen *et al.*, 1997)。チムニー内部の熱水流路は、時には 300°C を越える超高温に曝される。一方、チムニー外部は、周辺の冷たい海水 (2

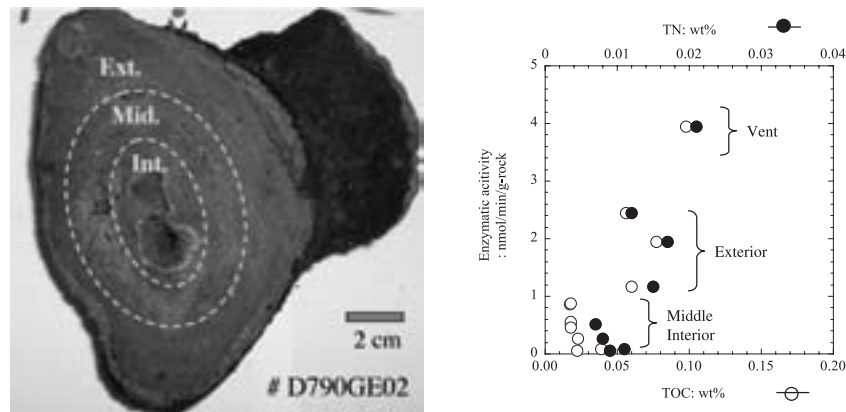


Fig. 9 Correlation examples between phosphatase activities (enzyme) and organic contents of carbon and nitrogen. These portions are interior, middle, exterior (showing in the picture) and vent. Inactive chimney samples were obtained from YK 03-09 cruise over southern Mariana (Takano *et al.*, unpublished data).

°C程度)と接触し、低温である。南マリアナで採取された活動の終焉期にあるデッドチムニーについて、各部位に分けて有機物の濃度を調べたところ、局所的に有機物の濃度が高くなることもあり、有機物の濃度と活性とは正の相関を示した (Fig. 9)。活動期のチムニーは、内部 (Interior)、中部 (Middle portion)、外部 (Exterior)、ベント部 (Vent) にかけての比較的狭い範囲で高温～中温～低温の温度勾配がある。このような構造物を棲息場所とする生物相 (e.g. Takai *et al.*, 2001; Suzuki *et al.*, 2004)、特異な地質学的セッティングのマウンド (e.g. Kelley *et al.*, 2005) に成育する生物相が知られている。

潜航調査や掘削調査による有機化合物の挙動が調べられている一方、様々な特殊条件下による熱水系を模した室内実験 (e.g. Holm and Andersson, 2005) も行われている。例えば、有機物の水熱反応による重合化反応 (e.g. Imai *et al.*, 1999)、亜臨界や超臨界状態での反応特性 (e.g. Alargov *et al.*, 2002; Islam *et al.*, 2003)、水熱的安定性のモデル計算 (e.g. Cox and Seward, 2007)、水熱反応とラセミ化反応の挙動 (e.g. Kawamura and Yukioka, 2001)、重合反応の逆プロセスとなる分解に対する安定性 (e.g. Ito *et al.*, 2006)、微生物の生存安定性 (e.g. Mitsuzawa *et al.*, 2005) などが挙げられる。これらの実験的取り組みとフィールド調査から得られる記述を併せて議論することで、地球の極限環境で起きている化学現象や生命活動に関する種々の制限要因の詳細、ホモキラリティー研究の本質が明らかになっていくものと期待さ

れる。

謝 辞

この度の日本地球化学会奨励賞受賞にあたり、選考にあたって下さった方々にこの場をお借りして謝意を付記したい。「海底熱水系における生物・地質相互作用の解明に関する国際共同研究」でお世話になった東京大学の浦辺徹郎教授、産業技術総合研究所・地質調査センターの丸茂克美博士からは、海洋調査・フィールド調査の重要性を教えて頂いた。東京大学海洋研究所の川幡穂高教授には、産業技術総合研究所に所属当時から有意義な助言を頂き、本賞への推薦を頂いた。北海道大学の鈴木德行教授、横浜国立大学の小林憲正教授、NTT マイクロシステム研究所の高橋淳一博士、筑波大学の下山晃教授 (現高知学園短期大学長) からは、地球宇宙化学分野における多角的な視点を議論させて頂いた。ここで、お名前をすべて挙げることはできないが、海洋調査・フィールド調査に参加された方々、さまざまな機会にご意見やご支援を頂いた方々、そして、家族の理解に感謝する次第である。本稿は、科学研究費補助金・特別研究員奨励費により行われた研究の一部をまとめた (2005年度、2006年度、2007年度日本地球化学会年会において発表)。

参考文献

Alargov, D. K., Deguchi, S., Tsujii, K. and Horikoshi, K. (2002) Reaction behaviors of glycine under super- and subcritical water condi-

- tions. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **32**, 1–12.
- Amend, J. P. and Shock, E. L. (1998) Energetics of amino acid synthesis in hydrothermal ecosystem. *Science* **281**, 1659–1662.
- Amend, J. P. and Shock, E. L. (2000) Thermodynamics of amino acid synthesis in hydrothermal systems on early Earth. In *Perspectives in Amino acid and protein geochemistry* (ed. By Goodfriend, G. A., Collins, M. J. *et al.*), *Oxford university press*, pp. 23–40.
- Bada, J. L. and Lazcano, A. (2003) Prebiotic soup - Revisiting the Miller experiment. *Science* **300**, 745–746.
- Bailey, J., Chrysostomou, A., Hough, J. H., Gledhill, T. M., McCall, A., Clark, S., Menard, F. and Tamura, M. (1998) Circular polarization in star-formation regions: Implications for biomolecular homochirality. *Science* **281**, 672–674.
- Bargueno, P. and de Tudela, R. P. (2007) The role of supernova neutrinos on molecular homochirality. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **37**, 253–257.
- Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Cooper, G. W. and Allamandola, L. J. (2002) Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature* **416**, 401–403.
- Bloch, E., Rachel, R., Burgraff, S., Hafenbradl, D., Jannash, H. W. and Stetter, K. O. (1997) *Pyrolobus fumarii*, gen. and sp. nov., represents a novel group of archaea, extending the upper temperature limit for life to 113°C. *Extremophiles* **1**, 14–21.
- Bonner, W. A., Rubinstein, E. (1987) Supernovae, neutron stars and biomolecular chirality. *BioSystems* **20**, 99–111.
- Bonner, W. A. (1991) The origin and amplification of biomolecular chirality. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **21**, 59–111.
- Brownlee, D., Tsou, P., Aleon, J., Alexander, C. M. O., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G. A., Bastien, R., Bland, P., Bleuet, P., Borg, J., Bradley, J. P., Brearley, A., Brenker, F., Brennan, S. *et al.* (2006) Research article - Comet 81 P/Wild 2 under a microscope. *Science* **314**, 1711–1716.
- 千畑一郎・戸井滋二・山田茂樹 (1974) 化学総説4 「不斉反応の化学」, 光学分割とラセミ化, 233–261.
- Chyba, F. C. and Sagan, C. (1992) Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature* **355**, 125–132.
- Corliss, B. J., Dymond, J., Gordon, I. L., Edmond, M. J., Von Herzen, P. R., Ballard, D. R., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K. and Van Andel, H. T. (1979) Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science* **203**, 1073–1083.
- Cox, J. S. and Seward, T. M. (2007) The reaction kinetics of alanine and glycine under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 2264–2284.
- Cronin, J. R. and Chang, S. (1993) Organic matter in meteorites: Molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite. In: Greenberg, J. M. and Pirronello, V., Editors, 1993. *Chemistry of Life's Origins*, Kluwer, Dordrecht, the Netherlands, pp. 209–258.
- Cronin, J. R. and Pizzarello, S. (1997) Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science* **275**, 951–955.
- Deming, J. W. and Baross, J. A. (1993) Deep-sea smokers: Windows to a subsurface biosphere? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **7**, 3219–3230.
- Engel, M. H. and Macko, S. A. (1997) Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **389**, 265–268.
- Flores, J. J., Bonner, W. A. and Massey, G. A. (1977) Asymmetric photolysis of (R, S)-leucine with circularly polarized light. *Journal of the American Chemical Society* **99**, 3622–3625.
- Greenberg, M. J., Kouchi, A., Niessen, W., Irth, H., Paradijs, J., van de Groot, M. and Hermsen, W. (1994) Interstellar dust, chirality, comets and the origins of life: Life from dead stars? *Journal of Biological Physics* **20**, 61–70.

- Harmsen, H. J. M., Prieur, D. and Jeanthon, C. (1997) Distribution of microorganisms in deep-sea hydrothermal vent chimneys investigated by whole-cell hybridization and enrichment culture of thermophilic subpopulations. *Applied and Environmental Microbiology* **63**, 2876–2883.
- Hoaki, T., Nishijima, M., Kato, M., Adachi, K., Mizobuchi, S., Hanzawa, N. and Maruyama, T. (1994) Growth requirements of hyperthermophilic sulfur-dependent heterotrophic archaea isolated from a shallow submarine geothermal system with reference to their essential amino acids. *Applied and Environmental Microbiology* **60**, 2898–2904.
- Holm, N. G. and Andersson, E. (2005) Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies of the origin of life on earth and other terrestrial planets: A review. *Astrobiology* **5**, 444–460.
- Horiuchi, T., Takano, Y., Ishibashi, J., Marumo, K., Urabe, T., Kobayashi, K. (2004) Amino acids in water samples from deep sea hydrothermal vents at Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. *Organic Geochemistry* **35**, 1121–1128.
- Huang, Y., Alexandre, M. R. and Wang, Y. (2007) Structure and isotopic ratios of aliphatic side chains in the insoluble organic matter of the Murchison carbonaceous chondrite. *Earth and Planetary Science Letters* **259**, 517–525.
- Imai, E., Honda, H., Hatori, K., Brack, A. and Matsuno, K. (1999) Elongation of oligopeptides in a simulated submarine hydrothermal system. *Science* **283**, 831–833.
- 石橋純一郎・中村光一・岡村慶・下島公紀・土岐知弘・角皆潤 (2005) 海底熱水活動地帯の化学環境を明らかにする試み. 海の研究 (*Oceanography in Japan*), **14**, 251–2666. (in Japanese with English abstract)
- Ishibashi, J., Marumo, K., Maruyama, A. and Urabe, T. (2007) Direct access to the sub-vent biosphere by shallow drilling. *Oceanography* **20**, 24–25.
- Islam, M. N., Kaneko, T. and Kobayashi, K. (2003) Reaction of amino acids in a Supercritical water-flow reactor simulating submarine hydrothermal systems. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **76**, 1171–1178.
- Ito, M., Gupta, L. P., Masuda, H. and Kawahata, H. (2006) Thermal stability of amino acids in seafloor sediment in aqueous solution at high temperature. *Organic Geochemistry* **37**, 177–188.
- 掛川武・野田雅一・丸茂克美 (2005) 水曜海山海底熱水活動の地下地質構造と硫化物硫黄同位体組成との関係. 海の研究 (*Oceanography in Japan*), **14**, 221–235. (in Japanese with English abstract)
- Kashefi, K. and Lovley, R. D. (2003) Extending the upper temperature limit for life. *Science* **301**, 934.
- Kawamura, K. and Yukioka, M. (2001) Kinetics of the racemization of amino acids at 225–275 degrees C using a real-time monitoring method of hydrothermal reactions. *Thermochimica Acta* **375**, 9–16.
- Kawasaki, T., Hatase, K., Fujii, Y., Jo, K., Soai, K. and Pizzarello, S. (2006) The distribution of chiral asymmetry in meteorites: An investigation using asymmetric autocatalytic chiral sensors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 5395–5402.
- Kelley, D. S., Karson, J. A., Fruh-Green, G. L., Yoerger, D. R., Shank, T. M., Butterfield, D. A., Hayes, J. M., Schrenk, M. O., Olson, E. J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A. S., Brazelton, W. J., Roe, K., Elend, M. J., Delacour, A., Bernasconi, S. M., Lilley, M. D., Baross, J. A., Summons, R. T. and Sylva, S. P. (2005) A serpentinite-hosted ecosystem: The lost city hydrothermal field. *Science* **307**, 1428–1434.
- Kinoshita, M., Kawada, Y., Tanaka, A. and Urabe, T. (2006) Recharge/discharge interface of a secondary hydrothermal circulation in the Suiyo Seamount of the Izu-Bonin arc, identified by submersible-operated heat flow measurements. *Earth and Planetary Science Letters* **245**, 498–

- 508.
- 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. *Advances in Space Research* **16**, 21–26.
- Kobayashi, K., Kaneko, T., Saito, T. and Oshima, T. (1998) Amino acid formation in gas mixtures by high energy particle irradiation. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **28**, 155–165.
- Kobayashi, K., Sato, T., Kajishima, S., Kaneko, T., Ishikawa, Y. and Saito, T. (1997) Possible complex organic compounds on Mars, Life Sciences: Complex Organics in Space. *Advances in Space Research* **19**, 1067–1076.
- Kobayashi, K., Masuda, H., Ushio, K., Ohashi, A., Yamanashi, H., Kaneko, T., Takahashi, J., Hosokawa, T., Hashimoto, H. and Saito, T. (2001) Formation of bioorganic compounds in simulated planetary atmospheres by high energy particles or photons. *Advances in Space Research* **27**, 207–215.
- Kvenvolden, K. A., Gavin, D. P. and Bada, J. L. (2000) Extraterrestrial amino acids in the Murchison meteorite: re-evaluation after thirty years. In *Perspectives in Amino acid and protein geochemistry* (ed. By Goodfriend, G. A., Collins, M. J. *et al.*). Oxford university press, pp. 7–15.
- 丸茂克美・浦辺徹郎・高野淑識・後藤晶子 (2005) 水曜海山海底熱水系に産する熱水鉱物の産状と化学組成. *海の研究 (Oceanography in Japan)*, **14**, 203–220. (in Japanese with English abstract)
- 丸山明彦・砂村倫成・福井学・久留主泰朗 (2005) 水曜海山における特異な微生物現象. *海の研究 (Oceanography in Japan)*, **14**, 309–318. (in Japanese with English abstract)
- Mason, S. (1985) Chemical evolution: Origin of biomolecular chirality. *Nature* **314**, 400–401.
- Mason, F. S. (1987) Universal dissymmetry and the origin of biomolecular chirality. *Biosystems* **20**, 27–35.
- 松本勝時・皿田滋 (1996) 深海用ポーリングマシンシステムの開発. *資源と素材*, **112**, 1015–1020.
- Meierhenrich, U. J., Nahon, L., Alcaraz, C., Bredehoft, J. H., Hoffmann, S. V., Barbier, B. and Brack, A. (2005) Asymmetric vacuum UV photolysis of the amino acid leucine in the solid state. *Angewandte Chemie-International Edition* **44**, 5630–5634.
- Mimura, K., Okamoto, M., Sugitani, K. and Hashimoto, S. (2007) Selective release of D and C-13 from insoluble organic matter of the Murchison meteorite by impact shock. *Meteoritics and Planetary Science* **42**, 347–355.
- Mitsuzawa, S., Deguchi, S., Takai, K., Tsujii, K. and Horikoshi, K. (2005) Flow-type apparatus for studying thermotolerance of hyperthermophiles under conditions simulating hydrothermal vent circulation. *Deep-Sea Research Part I* **52**, 1085–1092.
- Munoz, Caro, G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., Barbier, B., Segavia, A. A., Rosenbauer, H., Thiemann, W. H. P., Brack, A. and Greenberg, J. M. (2002) Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Nature* **416**, 403–406.
- 日本化学会編 (原田馨・大島泰郎・小沼直樹・長野敬・森本雅樹) (1980) 化学総説 No. 30 物質の進化, 学会出版センター.
- Nishino, H., Kosaka, A., Hembury, G. A., Aoki, F., Miyauchi, K., Shitomi, H., Onuki, H. and Inoue, Y. (2002) Absolute asymmetric photoreactions of aliphatic amino acids by circularly polarized synchrotron radiation: Critically pH-dependent photobehavior. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 11618–11627.
- Nuevo, M., Meierhenrich, U. J., Caro, G. M. M., Dartois, E., d'Hendecourt, L., Deboffle, D., Auger, G., Blanot, D., Bredehoft, J. H. and Nahon, L. (2006) The effects of circularly polarized light on amino acid enantiomers produced by the UV irradiation of interstellar ice analogs. *Astronomy and Astrophysics* **457**, 741–751.
- Oba, Y. and Naraoka, H. (2006) Carbon isotopic composition of acetic acid generated by hydrous

- pyrolysis of macromolecular organic matter from the Murchison meteorite. *Meteoritics and Planetary Science* **41**, 1175–1181.
- Pizzarello, S. and Cronin, J. R. (1998) Alanine enantiomers in the Murchison meteorite. *Nature* **394**, 236–236.
- Pizzarello, S. and Cronin, J. R. (2000) Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 329–338.
- Pizzarello, S., Zolensky, M. and Turk, K. A. (2003) Nonracemic isovaline in the Murchison meteorite: chiral distribution and mineral association. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1589–1595.
- Pizzarello, S., Huang, Y. and Fuller, M. (2004) The carbon isotopic distribution of Murchison amino acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4963–4969.
- Pizzarello, S. and Huang, Y. (2005) The deuterium enrichment of individual amino acids in carbonaceous meteorites: A case for the presolar distribution of biomolecule precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 599–605.
- Reysenbach, A.-L. and Cady, L. S. (2001) Microbiology of ancient and modern hydrothermal systems. *Trend in Microbiology* **9**, 79–86.
- Rogers, K. L. and Amend, J. P. (2006) Energetics of potential heterotrophic metabolisms in the marine hydrothermal system of Vulcano Island, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 6180–6200.
- Sandford, S. A., Aleon, J., Alexander, C. M. O., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G. A., Borg, J., Bradley, J. P., Brownlee, D. E., Brucato, J. R., Burchell, M. J., Busemann, H., Butterworth, A., Clemett, S. J., Cody, G. *et al.* (2006) Organics captured from comet 81 P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* **314**, 1720–1724.
- Scandurra, R., Consalvi, V., Chiaraluce, R., Politi, L. and Engel, P. C. (1998) Protein thermostability in extremophiles. *Biochimie* **80**, 933–941.
- 島伸和・西澤あずさ・川田佳史 (2005) 水曜海山の地球物理学的構造と海底熱水循環系. 海の研究 (*Oceanography in Japan*) **14**, 139–150. (in Japanese with English abstract)
- Sephton, M. A., Pillinger, C. T. and Gilmour, I. (1998) $\delta^{13}\text{C}$ of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1821–1828.
- Sephton, M. A. (2002) Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural Product Reports* **19**, 292–311.
- Sephton, M. A., Verchovsky, A. B., Bland, P. A., Gilmour, I., Grady, M. M. and Wright, I. P. (2003) Investigating the variations in carbon and nitrogen isotopes in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 2093–2108.
- Shimoyama, A., Ponnaperuma, C. and Yanai, K. (1979) Amino acids in the Yamato carbonaceous chondrite from Antarctica. *Nature* **282**, 394–396.
- Soai, K., Shibata, T., Morioka, H. and Choji, K. (1995) Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule. *Nature* **378**, 767–768.
- Suzuki, Y., Inagaki, F., Takai, K., Nealson, K. H. and Horikoshi, K. (2004) Microbial diversity in inactive chimney structures from deep-sea hydrothermal systems. *Microbial Ecology* **47**, 186–196.
- Takahashi, J., Masuda, H., Kaneko, T., Kobayashi, K., Saito, T. and Hosokawa, T. (2005) Photochemical abiotic synthesis of amino-acid precursors from simulated planetary atmospheres by vacuum ultraviolet light. *Journal of Applied Physics* **98**, 024907.
- Takahashi, J., Hosokawa, T., Masuda, H., Kaneko, T., Kobayashi, K., Saito, S. and Utsumi, Y. (1999) Abiotic synthesis of amino acids by x-ray irradiation of simple inorganic gases. *Applied Physics Letters* **74**, 877–879.
- Takai, K., Komatsu, T., Inagaki, F. and Horikoshi, K. (2001) Distribution of archaea in a black smoker chimney structure. *Applied and Environmental Microbiology* **67**, 3618–3629.

- Takano, Y., Ushio, K., Masuda, H., Kaneko, T., Kobayashi, K., Takahashi, J. and Saito, T. (2001) Determination of organic compounds formed in simulated interstellar dust environment. *Analytical Science* **17** Suppl, i1635–1638.
- Takano, Y., Sato, R., Kaneko, T., Kobayashi, K. and Marumo, K. (2003a) Biological origin for amino acids in a deep subterranean hydrothermal vent, Toyoha mine, Hokkaido, Japan. *Organic Geochemistry* **34**, 1491–1496.
- Takano, Y., Horiuchi, T., Kobayashi, K., Marumo, K. and Urabe, T. (2003b) Large enantiomeric excesses of L-form amino acids in deep-sea hydrothermal sub-vent of 156 degrees C fluids at the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. *Chemistry Letters* **32**, 970–971.
- Takano, Y., Ushio, K., Kaneko, T., Kobayashi, K. and Hashimoto, H. (2003c) Amino acid precursors from carbon monoxide in simulated interstellar dust ice mantle by UV irradiation at 10 K. *Chemistry Letters* **32**, 612–613.
- Takano, Y., Tsuboi, T., Kaneko, T., Kobayashi, K. and Marumo, K. (2004a) Pyrolysis of high-molecular-weight complex organics synthesized from a simulated interstellar gas mixture irradiated with 3 MeV proton beam. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **77**, 779–783.
- Takano, Y., Ohashi, A., Kaneko, T. and Kobayashi, K. (2004b) Abiotic synthesis of high-molecular-weight organics from an inorganic gas mixture of carbon monoxide, ammonia, and water by 3 MeV proton irradiation. *Applied Physics Letters* **84**, 1410–1412.
- Takano, Y., Kaneko, T., Kobayashi, K., Hiroishi, D., Ikeda, H. and Marumo, K. (2004c) Experimental verification of photostability for free- and bound-amino acids exposed to gamma-rays and UV irradiation. *Earth Planets and Space* **56**, 669–674.
- Takano, Y., Kobayashi, K., Yamanaka, T., Marumo, K. and Urabe, T. (2004d) Aminoacids in the 308 °C deep-sea hydrothermal system of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc. *Earth and Planetary Science Letters* **219**, 147–153.
- 高野淑識・丸茂克美・小林憲正・高橋淳一 (2004e) 分析化学的手法による多成分系 D-, L-アミノ酸の光学分割の精査とその限界. 分析化学 (Bunseki Kagaku), **53**, 1507–1514. (in Japanese with English abstract)
- Takano, Y., Edazawa, Y., Kobayashi, K., Urabe, T. and Marumo, K. (2005a) Evidence of sub-vent biosphere: enzymatic activities in 308°C deep-sea hydrothermal systems at Suiyo seamount, Izu-Bonin Arc, Western Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **229**, 193–203.
- Takano, Y., Marumo, K., Ebashi, T., Gupta, L. P., Kawahata, H., Kobayashi, K., Yamagishi, A., Kuwabara, T. (2005b) In situ ore formation experiment: Amino acids and amino sugars trapped in artificial chimneys on deep-sea hydrothermal systems at Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **78**, 638–651.
- 高野淑識・山中寿朗・枝澤野衣・小林憲正・浦辺徹郎・丸茂克美 (2005c) 海底熱水系の有機物からみた地下生命圏分布. 海の研究 (*Oceanography in Japan*), **14**, 237–249. (in Japanese with English abstract)
- Takano, Y., Kobayashi, K., Ishikawa, Y. and Marumo, K. (2006) Emergence of the inflection point on racemization rate constants for D- and L-amino acids in the early stages of terrestrial diagenesis. *Organic Geochemistry* **37**, 334–341.
- Takano, Y., Takahashi, J., Kaneko, T., Marumo, K. and Kobayashi, K. (2007) Asymmetric synthesis of amino acid precursors in interstellar complex organics by circularly polarized light. *Earth and Planetary Science Letters* **254**, 106–114.
- Turner, J. S. and Campbell, I. H. (1987) A laboratory and theoretical study of the growth of “black smoker” chimneys. *Earth and Planetary Science Letters* **82**, 36–48.
- Urabe, T., Maruyama, A., Marumo, K., Sheama, N. and Ishibashi, J. (2001) The Archaean Park project update. *Inter Ridge-Crest Research* **10**, 23–25.
- 浦辺徹郎・丸山明彦・丸茂克美・島伸和・石橋純一郎

- (2005) 「アーキアンパーク計画」が明らかにしたもの. 海の研究 (*Oceanography in Japan*), **14**, 129–137. (in Japanese with English abstract)
- 山中宏・田代泰久 (1989) 化学総説6「光学異性体の分離」, 光学活性体のプレパレーション, 2–14.
- 山中寿朗・奈良岡浩・鈴木彌生子・北島富美雄・難波謙二・高野淑識・小林憲正・堀内司 (2005) 海底熱水系における有機化合物および親生元素安定同位体組成の空間分布から地下生物圏を探る試み. 海の研究 (*Oceanography in Japan*), **14**, 267–277. (in Japanese with English abstract)
- Vandenbroucke, M. and Largeau, C. (2007) Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* **38**, 719–833.
- Wang, Y., Huang, Y., Alexander, C. M. O. D., Fogel, M. and Cody, G. (2005) Molecular and compound-specific hydrogen isotope analyses of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3711–3721.