

## 宇宙線によるタイタンソーリン生成に関する実験的研究

## Laboratory simulations of Titan tholins formed by cosmic rays

\*阿部 仁美<sup>1</sup>、福田 一志<sup>2</sup>、近藤 康太郎<sup>2</sup>、小栗 慶之<sup>2</sup>、三田 肇<sup>3</sup>、南部 啓太<sup>4</sup>、大内 貴仁<sup>4</sup>、村松 康司<sup>4</sup>、癸生 川 陽子<sup>1</sup>、小林 憲正<sup>1</sup>

\*Hitomi Abe<sup>1</sup>, Kazushi Fukuda<sup>2</sup>, Kotaro Kondo<sup>2</sup>, Yoshiyuki Oguri<sup>2</sup>, Hajime Mita<sup>3</sup>, Keita Nanbu<sup>4</sup>, Takahito Ouchi<sup>4</sup>, Yasuji Muramatsu<sup>4</sup>, Yoko Kebukawa<sup>1</sup>, Kensei Kobayashi<sup>1</sup>

1.横浜国立大学、2.東京工業大学、3.福岡工業大学、4.兵庫県立大学

1.Yokohama National University, 2.Tokyo Institute of Technology, 3.Fukuoka Institute of Technology, 4.University of Hyogo

Titan is the largest moon of Saturn, which has a dense atmosphere mostly consisted of nitrogen and methane. It has been suggested that Titan's atmosphere is an analogue of that of primitive Earth, which is no more remained. Thus the study of the chemical evolution in Titan's atmosphere could give us many important suggestions, and it draws our special attention from the point of view of astrobiology.

Organic materials were detected in Titan's atmosphere. It indicates that an active organic chemistry occurs due to irradiation by solar UV light, Saturnian magnetospheric electrons and cosmic rays as energy sources. Many simulated experiments have been performed by using these energies. Complex organic materials produced in laboratory simulations have often been called tholins, which contain hydrocarbon, nitrile and heterocyclic aromatic moieties. Tholins could give amino acids after interaction with water.

Most laboratory works have simulated reactions in the higher atmosphere of Titan, where solar UV and Saturnian magnetospheric electrons are considered major energies. In the lower atmosphere, however, cosmic rays could have larger contribution than UV [1]. However, there is not many laboratory simulations using cosmic rays. Taniuchi et al. (2013) studied tholins formed by proton irradiation and the produced tholins were analyzed by SEM, AFM, pyrolysis GC/MS and MALDI-TOF-MS [2]. The tholins yielded a wide variety of amino acid precursors after acid hydrolysis, but the structures of amino acid precursors were little known. In this study, we irradiated gas mixtures simulating Titan atmosphere with high energy protons to investigate possible structures and formation mechanisms of tholins.

We prepared a 700 Torr (93 kPa) of gas mixture of nitrogen (95%) and methane (5%) as a simulated Titan tropospheric atmosphere: The pressure corresponds to that of Titan at an altitude of 10 km. The gas mixture was introduced to a Pyrex tube with a Havar foil window. KBr substrates were also placed in the Pyrex tube to sample the products including insoluble fractions. The gas mixtures were irradiated with protons from a Tandem accelerator at Tokyo Institute of Technology. After proton irradiation, KBr substrates were taken out of the tube and were subjected to FT-IR and XANES analysis. XANES analyses were carried at NewSUBARU synchrotron facility at University of Hyogo. The products on the inside Pyrex tube were collected with several kinds of solvents which has different polar character, and were analyzed by ESI-MS. An Aliquot recovered with each solvent was hydrolyzed and subjected to amino acid analysis by ion exchange HPLC.

ESI-MS indicated that tholins made by proton irradiation contained amino acid precursors such as hexamethylenetetramine. XANES and FT-IR analyses showed that the tholins contained amine groups and aliphatic moieties. No clear evidences of aromatic groups were observed. Characteristics of water soluble fraction of the tholins were difference from those of the whole tholins. Spectroscopic results showed that some O-containing groups in the whole tholins, which suggested that trace amount of water could have contaminated to the gas mixture at room temperature. We are now

designing the experiments at low temperature to avoid water vapor contamination.

References:

[1] C. Sagan, W. R. Thompson, *Icarus*, 59, 133-161 (1984).

[2] T. Taniuchi, Y. Takano, K. Kobayashi, *Analytical Sciences*, 29, 777-785 (2013).

キーワード：アストロバイオロジー、タイタン、宇宙線、化学進化、ESI-MS、FT-IR

Keywords: Astrobiology, Titan, cosmic ray, chemical evolution, ESI-MS, FT-IR spectroscopy

火花放電・紫外線照射および陽子線照射による弱還元型模擬原始大気からのアミノ酸生成  
Amino acid formation from simulated mildly-reducing primitive atmospheres by spark discharges, UV irradiation and proton irradiation

\*青木 涼平<sup>1</sup>、伊勢 絢一<sup>1</sup>、福田 一志<sup>2</sup>、近藤 康太郎<sup>2</sup>、小栗 慶之<sup>2</sup>、癸生川 陽子<sup>1</sup>、小林 恵正<sup>1</sup>  
\*Ryohei Aoki<sup>1</sup>, Jun-ichi Ise<sup>1</sup>, Kazushi Fukuda<sup>2</sup>, Kotaro Kondo<sup>2</sup>, Yoshiyuki Oguri<sup>2</sup>, Yoko Kebukawa<sup>1</sup>, Kensei Kobayashi<sup>1</sup>

1.横浜国立大学、2.東京工業大学

1.Yokohama National University, 2.Tokyo Institute of Technology

生命の誕生に先立ち、アミノ酸などの有機物が無生物的に生成したと考えられる。1953年、ミラーは、原始地球大気を模擬したCH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oからなる強還元型混合気体に、雷を模擬した火花放電実験を行い、アミノ酸が無生物的に生成することを確認した[1]。しかし、現在では原始地球大気はこのような強還元型ではなく、N<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>などが主とし、これに少量の還元型ガス(CO、CH<sub>4</sub>など)が加わった弱還元型大気であったことが示唆されている[2]。そこで本研究では、様々な混合比のN<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>の混合気体に様々なエネルギーを与え、原始地球上でのアミノ酸生成の可能性について検討した。エネルギー源は、火花放電(雷を模擬)、陽子線(宇宙線を模擬)、紫外線の3種類を用いた。

出発物質として、N<sub>2</sub>(50%)、CH<sub>4</sub>(0-50%)、CO<sub>2</sub>(バランス)の混合気体(全圧700 Torr)と、超純水5 mLを用いた。以下、各混合気体はCH<sub>4</sub>比率で表す。

<火花放電実験> Pyrex製容器に混合気体700 Torrと超純水5 mLを入れ、テスラコイルを用いて1対のタングステン電極間で放電を12時間(1分間隔のON-OFFサイクルを24時間繰り返し)行った。全エネルギーは864 kJと試算された。

<陽子線照射実験> Pyrex製容器に混合気体700 Torrと超純水5 mLを入れ、タンデム加速器(東京工業大学)からの2.5 MeV陽子線を2 mC照射した。CH<sub>4</sub>比率の低い、CH<sub>4</sub> 1%、CH<sub>4</sub> 0.5%などの実験も行った。全エネルギーは3.16 kJであった。

<紫外線照射実験> 石英窓のついたPyrex製容器に混合気体700 Torrと超純水5 mLを入れ、紫外線ランプ(浜松ホトニクスL1835)を用いて紫外線を12時間照射した。全エネルギーは136 Jと推定される。

放電もしくは照射後に、容器内の生成物(水溶液)を回収し、その一部を酸加水分解(6 M HCl中で110°C、24時間加熱)した後、陽イオン交換HPLC法(o-フタルアルデヒドとN-アセチル-L-システインによるポストカラム誘導体化-蛍光検出)を用いてアミノ酸の定量を行った。

どの実験生成物も、酸加水分解前はアミノ酸がほとんど検出されなかったが、酸加水分解後には、出発物質の組成により種々のアミノ酸の生成が確認できた。その中でグリシン(Gly)の生成量が最も多かったため、以後、加水分解後のGlyの生成量を中心に議論する。

火花放電実験では、CH<sub>4</sub>比率10%以下ではGlyの生成は確認できなかったが、CH<sub>4</sub>比率15%では少量(12.0 nmol)のGlyの生成が確認され、CH<sub>4</sub>比率50%では最も多く(3.64×10<sup>4</sup> nmol)のGlyが生成した。CH<sub>4</sub>比率10%~15%間にアミノ酸生成の閾値があることが示唆された。

陽子線照射実験では、CH<sub>4</sub>比率0.5%でもGlyが生成し(6.83 nmol)、基本的にCH<sub>4</sub>比率が大きくなるほど生成量が増えた。CH<sub>4</sub>比率50%でのGly生成量は1.53×10<sup>4</sup> nmolであり、火花放電よりも低い、エネルギー収率は火花放電より高かった。火花放電とは異なり、CH<sub>4</sub>濃度の閾値がないことが示唆された。

紫外線照射実験では、CH<sub>4</sub>比率0%~30%ではアミノ酸の生成は確認できなかったが、CH<sub>4</sub>比率40%、50%では極少量の生成が確認できた。ただし、これがコンタミネーションでないことを確認する必要がある。

以上から、与えるエネルギーによってアミノ酸生成の傾向が異なり、その反応機構が異なる可能性が示唆された。

実際の原始地球大気は弱還元型でCH<sub>4</sub>比率は極めて低いと想定されるため、雷や紫外線をエネルギー源としたアミノ酸生成の可能性は低いと考えられるが、宇宙線であればアミノ酸前駆体が生成された可能性が高いと思われる。一方、紫外線単独では、弱還元型大気からのアミノ酸生成は困難であるが、原始地球に降り注いでいた紫外線のエネルギーフラックスは極めて高いため、紫外線と宇宙線や放電とのシナジー効果を検証する必要がある。

ある。

参考文献

- [1] Stanly L. Miller, *Science*, 117, 528-529, 1953.
- [2] J. F. Kasting, *Science*, 259, 920-926, 1993.
- [3] 伊勢絢一, 修士論文, 2015

キーワード：弱還元型原始大気、火花放電、陽子線照射、紫外線照射、アミノ酸

Keywords: mildly-reducing primitive atmospheres, spark discharge, proton irradiation, UV irradiation, amino acids

## たんぽぽミッション機械式宇宙温度計による温度測定

## Temperature Measurement with the Mechanical Space Thermometer for the Tanpopo Mission

\*橋本 博文<sup>1,2</sup>、今井 栄一<sup>3</sup>、矢野 創<sup>1,2</sup>、横堀 伸一<sup>4</sup>、山岸 明彦<sup>4</sup>

\*Hirofumi Hashimoto<sup>1,2</sup>, Eiichi Imai<sup>3</sup>, Hajime Yano<sup>1,2</sup>, Shin-ichi Yokobori<sup>4</sup>, Akihiko Yamagishi<sup>4</sup>

1.国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所、2.総合研究大学院大学、3.長岡技術科学大学、4.東京薬科大学

1.Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, 2.The Graduate University for Advanced Studies, 3.Nagaoka University of Technology, 4.Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences

Temperature in the space is very interesting as astrobiology because it control the life and death of the creature in space environment. The mechanical thermometer using a bimetallic strip coil was developed for the Tanpopo mission. The Tanpopo mission is a multi-year passive exposure experiment for astrobiology exposure and micrometeoroid capture onboard the Exposed Experiment Handrail Attachment Mechanism (ExHAM) at the Japanese Experiment Module 'Kibo' (JEM) Exposed Facility (EF) on the International Space Station (ISS). The Tanpopo mission apparatuses were launched by the SpaceX-6 Dragon CRS-6 on April 14 2015, from the Cape Canaveral Air Force Station in the U.S.A. Since its microbial exposure experiment requires recording the maximum temperature that the Tanpopo exposure panel experiences, we have developed a mechanical thermometer with no electric power supplied from the ExHAM. At a given time and orbital position of the ISS, the thermometer indicator was video-imaged by the extravehicular video camera attached to the Kibo-EF and controlled from the ground. With these images analyzed, we were able to derive the temperatures of the Tanpopo exposure panels on the space pointing face of the ExHAM as shown in Fig.1. Nine times of observation of the thermometer was carried out in 2015. The maximum temperature was  $26.4 \pm 5$  °C. Now this passive and mechanical thermometer is available to other space missions with no electric supplies required and thus highly expands the possibility of new extravehicular experiments and explorations for both human and robotic missions.

キーワード：国際宇宙ステーション、たんぽぽ、機械式宇宙温度計

Keywords: International Space Station, Tanpopo, Mechanical Space Thermometer

No.	Observation Time GMT (2015/D/T)	Sun Beta Angle (degree)	Max. Temp. (°C)	Min. Temp. (°C)
1	153/01:00 ~ 08:00	73.772 ~ 73.738	-8.8±5	-12.5±5
2	159/09:50 ~ 16:50	53.874 ~ 52.542	-11.1±5	-21.0±5
3	164/13:00 ~ 20:00	29.963 ~ 28.611	16.4±5	-0.6±5
4	170/21:00 ~ 171/06:00	1.747 ~ 0.179	17.5±5	-3.4±5
5	184/00:00 ~ 06:00	-28.325 ~ -28.170	23.9±5	-1.6±5
6	194/17:15 ~ 23:40	0.845 ~ -0.263	20.9±5	3.4±5
7	349/03:30 ~ 11:00	-15.081 ~ -16.486	26.4±5	6.9±5
8	355/11:40 ~ 18:00	-45.075 ~ -46.313	-8.9±5	-20.9±5
9	362/11:40 ~ 18:40	-73.652 ~ -74.172	-27.2±5	-35.3±5

Fig.1 Results of Temperature Measurement

模擬宇宙環境によって引き起こされる*Deinococcus radiodurans* R1内の*rpoB*遺伝子の解析  
Analysis of mutations of *rpoB* gene in *Deinococcus radiodurans* R1 induced by simulated space conditions

\*河口 優子<sup>1</sup>、富樫 油香<sup>1</sup>、村野 由佳<sup>1</sup>、鳴海 一成<sup>2</sup>、中川 和道<sup>3</sup>、横堀 伸一<sup>1</sup>、山岸 明彦<sup>1</sup>

\*Yuko Kawaguchi<sup>1</sup>, Yuka Togashi<sup>1</sup>, Yuka Murano<sup>1</sup>, Issay Narumi<sup>2</sup>, Kazumichi Nakagawa<sup>3</sup>, Shin-ichi Yokobori<sup>1</sup>, Akihiko Yamagishi<sup>1</sup>

1.東京薬科大学、2.東洋大学、3.神戸大学

1.Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences, 2.Toyo university, 3.Kobe university

To investigate the microbial viability and their DNA damage, the radioresistant bacteria *Deinococcus* spp. have been exposed at Exposure Facility of International Space Station (ISS) in Tanpopo mission since May 2015 [1]. The Exposure Panels (EPs) harboring dried-deinococcal cells will return to the ground after about one-, two- and three-year exposure. We are going to analyze the survival rate and DNA damage of dried deinococcal cells using pulsed-field gel electrophoresis, quantitative-PCR and mutation assay. The antibiotics rifampicin binds the RNA polymerase  $\beta$ -subunit, which is encoded by *rpoB* gene, and inhibits the initial step of the transcription activity. Certain mutations in the *rpoB* gene confer rifampicin resistance [2]. Based on the above understanding, we will determine mutant frequency and the mutation spectrum for the *D. radiodurans* *rpoB* gene. From these mutation data, we will estimate major DNA damage induced by space environment. For this purpose, the mutagenic specificity of the *D. radiodurans* *rpoB* gene in simulated space conditions was investigated in this study.

The *D. radiodurans* R1 cell-suspension was dropped in the wells of aluminum plates ( $\phi 20$  mm) and was dried under vacuum (vacuum-dried). The dried cells were exposed to vacuum ( $< 10^{-5}$  torr) or UVC<sub>254nm</sub> under the vacuum conditions. As a control, we analyzed the vacuum-dried cells without additional vacuum incubation. After exposure experiment, the cells were recovered from each well. inoculated to 10 ml of mTGE medium and cultured to show the OD<sub>590 nm</sub> to be about 4. The cell suspension was plated on mTGE agar containing 50 $\mu$ g/ml of rifampicin to determine the number of rifampicin resistant colonies (Rif<sup>R</sup>), and on mTGE agar without rifampicin to determine the total number of viable colonies.

The rifampicin-resistant mutant frequency of vacuum-dried cells was  $1.3 (\pm 0.5) \times 10^{-8}$ . The rifampicin-resistant mutant frequency of the *D. radiodurans* R1 wet cells has been shown to be about  $1.5 \times 10^{-8}$  [3]. The result suggests that the rifampicin-resistant mutant frequencies of vacuum-dried cells and wet cells are comparable for *D. radiodurans* R1. Further, we will report and discuss the rifampicin-resistant mutant frequency and mutation spectra in the *rpoB* gene of rifampicin-resistant cells following exposure to UVC<sub>254nm</sub> and vacuum ( $< 10^{-5}$  torr).

[1] Yamagishi, A. et al., (2007) *Bio. Sci. Space* 21: 67-75.

[2] Campbell, E. A. et al., (2001) *Cell* 104: 901-912

[3] Kim, M. et al., (2004) *Genetics* 166: 661-668.

キーワード：国際宇宙ステーション、たんぽぽ計画、突然変異

Keywords: ISS, Tanpopo mission, mutatuion

超好塩性アーキアが生産する脂質コア中の不飽和アーキオール誘導体の構造決定の試みと $C_{20}$ - $C_{25}$ ジエーテルの構造決定

Attempt to the structure determination of unsaturated archaeol derivatives characteristic for the halophilic archaea lipid-core produced at very high salt concentration

\*山内 敬明<sup>1</sup>

\*Noriaki YAMAUCHI<sup>1</sup>

1.九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門

1.Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Sciences, Kyushu University

アーキアは全て特徴的な脂質コアであるアーキオール ( $C_{20}$  イソプレノイドジエーテル) を持っている。さらに好塩性アーキアは5炭素長い $C_{25}$  イソプレノイドを一つ持つ $C_{25}$ - $C_{20}$  ジエーテル(1)を生産する。これは $C_{25}$  イソプレノイドがグリセロールの二級水酸基側 (C-2) に結合していることがすでに報告されている[1][2]。

アーキオールのイソプレノイドが二重結合を幾つか持つような誘導体の存在が、好熱性[3]および好冷性アーキア[4]で報告がされていた。近年Dawsonらは幾つかの超好塩性アーキアでは、アーキオールと $C_{25}$ - $C_{20}$  ジエーテルおよびその不飽和体 (例えば構造2が推定されている) が生産され、高塩分培養条件下で不飽和化合物の割合が増加することを報告した[5]。一方この文献では $C_{25}$ - $C_{20}$  ジエーテルでは構造3 ( $C_{25}$  イソプレノイドがグリセロールの一級水酸基側 (C-3) ) が示されていた。なおこの構造3は彼ら以外の幾つかの文献でも散見される。私はこれまでアーキアおよびバクテリアにおけるジエーテル脂質の構造解析法の検討の過程で、不均等なジエーテルを持つ脂質コアの合成法を開発した[6]。そこで比較的容易に合成可能な1と2を合成し、構造解析から1の構造を確認するとともに、不飽和ジエーテルの構造推定を行うこととした。

現在1と2について合成を完了し、1についてはDawsonの報告している $C_{25}$ - $C_{20}$  ジエーテルとTMS化体のマスペクトルが完全に一致することを確認した。ここでこれまで培養微生物由来試料で得られた $C_{25}$ - $C_{20}$  ジエーテルはすべて1に相当する異性体であることを検証できた。また合成品2のTMS化体とDawsonの報告している化合物のマスペクトルを比較することで、不飽和ジエーテルの正確な構造が推定できるものと考えており、報告を予定している。

[1] De Rosa *et al.*, *J. Gen. Microbiol.*, 128, 343 (1982).

[2] Morita *et al.* *Biosci. Biotech. Biochem.*, 62, 596 (1998).

[3] Franzmann, *System. Appl. Microbiol.*, 11, 20 (1988).

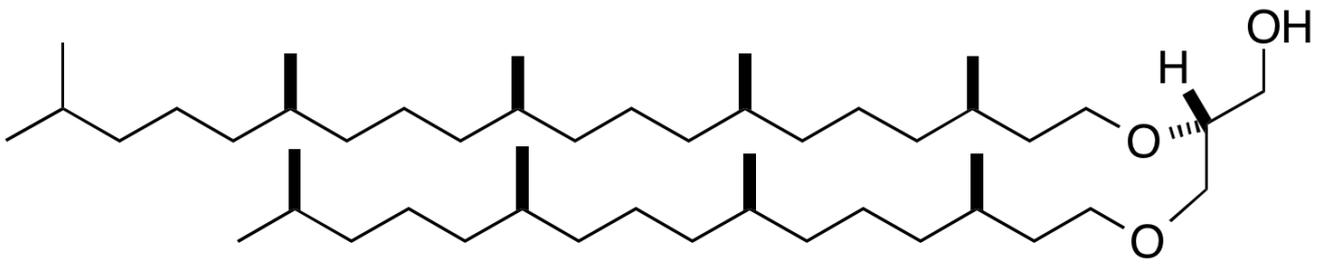
[4] Hafenbradl, *System. Appl. Microbiol.*, 16, 165 (1993).

[5] Dawson *et al.* *Org. Geochem.*, 48, 1 (2012).

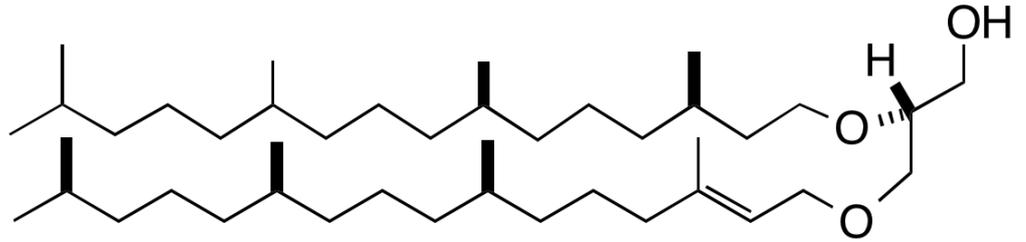
[6] Yamauchi *Res. Org. Geochem.*, 29, 71 (2013).

キーワード：好塩性アーキア、脂質コア、構造決定

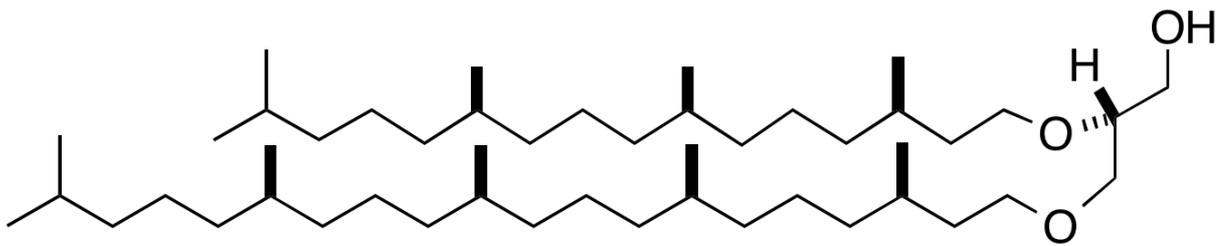
Keywords: halophilic archaea, lipid-core, structure determination



1



2



3