

HOW WE CAN FIND ALIENS IN THE UNIVERSE?

Jun Kawai^{1,2}, Yoko Kebukawa¹, Kensei Kobayashi¹

¹Department of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501, Japan

²High Energy Accelerator Research Organization, Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

Email: jun.kawai@kek.jp

(Received: September 20, 2017 Acceted: February 27, 2018)

Abstract

How to find life on extraterrestrial bodies? Firstly, we need to define what life is. Although there are a large number of definitions proposed by individual scientists, there are no definition that everyone agrees. If we would describe the characteristics that all the terrestrial organisms have, they would include the followings: 1) metabolisms, 2) reproductions, 3) boundaries and 4) Darwinian evolutions. The Earth-type life consist of DNA using 4 nucleic acid bases, proteins composed of basically 20 kinds of amino acids, and cell membrane mainly composed of phospholipids. However, it is not well known that how Earth-type life select these organic compounds. In this paper, first we will explain the organic compounds used by terrestrial organisms. We will then introduce the analytical methods of organic compounds used in the past planetary explorations, as well as in the ground laboratories. Finally we would like to introduce future astrobiology missions considered in Japan, together with analytical techniques that could be used in them.

(Keywords) Astrobiology, life detection, chemical analyses, organic compounds

地球外生命体の探し方

河合 純^{1,2}, 癸生川陽子¹, 小林憲正¹

¹横浜国立大学大学院工学研究院

²高エネルギー加速器研究機構

jun.kawai@kek.jp

はじめに

宇宙は限りなく広く、我々の太陽系が属する銀河系には 2000 億個の恒星があり、そのまわりを廻る惑星はその数倍存在するといわれている。それらの中に生命を育む惑星も存在すると考えられる。では、そのような惑星上の生命をどのように探すのか？そのためにはまず生命とは何かを定義する必要がある。科学者によってさまざまな定義が提案されているが、定説はまだない。ただ、地球生命の特徴を述べることは可能で、これには 1) 代謝を行う、2) 複製する、3) 外界との境界を有する、4) ダーウィン進化を行うなどが含まれるため、ここではこれらの特徴を有する物質系と定義しておく。

あくまでも、この定義は地球上の生物、われわれ人類が出会ったことのある生命体をもとにして

いる。われわれは地球外生命にはまだ出会ったことはないため、地球以外の生命形態を想像することが難しい。このため、この定義が地球外生命を対象とした場合に正しいかどうかはわからない。地球上の生物は 4 種類の核酸塩基を元にした DNA、20 種類のアミノ酸を元にしたたんぱく質、主にリン脂質を元にした細胞膜の 3 次元的構造やそれらの相互作用で成り立っている。しかしながら、地球上の生命は、どのようにこれらの有機物を選択してきたのかは、あまり分かっていない。

本論文では、生命探査法として主に地球上の生物を構成している有機物の分析に基づく方法について記載した。他の惑星で、異なった有機物(または無機物等)を選んで組み立てられていた場合は、この方法は役に立たないであろう。しかしながら地球生命と類似した生命体ならば見つけることができる。まずは、我々地球上の生物が利用している有機物に関して説明する。次にこれまで行われてきた太陽系惑星探査の中で生命探査に用いられてきた手法に関して述べる。加えて、天体観測等による地球から遠く離れた系外惑星の生命探査法についても述べた。最後に、現在日本で考えられているアストロバイオロジー探査を紹介し、その中で用いられる生命探査方法に対して提言を行う。

1. 地球上の生命が用いている有機物について

表 1 に地球上の生物が使っている主要な有機物をまとめた。もし、地球外の生物が地球生物と類似したものであるとすれば、これらは生命探査時に探すべき有機物のターゲットとなりうる。ただ、これらの有機物の少なくとも一部は無生物にも形成されるので、これらの有機物が検出されたとしても必ずしも生命の痕跡と断定することはできない。次に、われわれ地球上の生命が用いている生体分子(アミノ酸・核酸塩基・脂質など)がどのように原始地球で生成されたかについても述べる。

1.1 アミノ酸 (amino acids)

アミノ酸(図 1)は、地球生物中にもっとも豊富に含まれている生体分子であるタンパク質を構成する分子である。地球上の生物は主に 20 種類のアミノ酸(これらはタンパク質アミノ酸とよばれる)を用い、遺伝情報をもとにタンパク質を合成している。アミノ酸は分析が比較的容易であることから、生命探査の対象として注目されている生体分子である。隕石の中のアミノ酸には、タンパク質アミノ酸のうち、グリシン、アラニン、初めアスパラギン酸、グルタミン酸、バリン等が見つかり、それ以外にも β -アラニン、 α -アミノ酪酸、 α -

表1 地球上の生命に使われている有機物 (Pamell et al., 2007)

和名	英名	分類	使用用途
生物			
ATP(アデノシン三リン酸)	adenosine triphosphate	リン酸塩	エネルギー
ホスホエノールピルビン酸	phosphoenolpyruvate	リン酸塩	エネルギー
アセチルリン酸	acetyl phosphate	リン酸塩	エネルギー
環状アデノシンリン酸	cyclic adenosine	リン酸塩	シグナル伝達
ピリミジン塩基	pyrimidines	核酸塩基	情報
プリン塩基	purines	核酸塩基	情報
DNA	deoxyribonucleic acid	核酸塩基	情報
NAD、NADP	nicotinamide adenine dinucleotide	ビタミン	電子移動
フラビン	flavin	ビタミン	電子移動
Fe-S タンパク質	Fe-S proteins	酸化還元	電子移動
キノン	quinones	電子輸送	電子移動
カロテノイド	carotenoids	色素	光合成
フィコシアニン	phycocyanin	色素	光合成
チオエステル	thioesters	エステル	エネルギー
シャペロン	chaperones	タンパク質	ストレスタンパク
ATP シンターゼ	ATP synthetase	タンパク質	酵素
フィタン	phytane	炭化水素 アルカン	脂質 (古細菌)
脂肪酸	fatty acids	カルボン酸	脂質
タイコ酸	teichoic acid	アミノ酸	細胞壁(グラム陽性菌)
リポ多糖	lipopolysaccharides	マクロ分子	細胞壁 (グラム陰性菌)
エクトイン	ectoine	適合溶剤	浸透圧調節物質
トレハロース	trehalose	適合溶剤	浸透圧調節物質
スクアレン	squalene	炭化水素	イソプレノイドの前駆体
ディプロプテン	diplotene	ホパノイド	細胞膜
メラノイド	melanoidins	マクロ分子	糖 分解物質
化石			
プリスタン	pristane	炭化水素、アルカン	膜(古細菌)
フィタン	phytane	炭化水素、アルカン	膜(古細菌)
β カロチン	β-carotene	炭化水素 カロテノイド	
テトラメチルベンゼン	tetramethyl benzene	炭化水素 カロテノイド	
テトラメチルシクロヘキサン	tetramethyl cyclohexane	炭化水素 カロテノイド	
スクアレン	squalane	炭化水素 トリテルペン	膜 (原核生物)
ホパン	hopane	炭化水素 トリテルペン	膜 (原核生物)
ガンマセラン	gammacerane	炭化水素 トリテルペン	膜 (原核生物)
ジェネスタチン	diasterane	炭化水素 ステロイド	膜(真核生物と原核生物)
ステラン	sterane	炭化水素 ステロイド	膜(真核生物と原核生物)
クロロフィル	chlorophyll	炭化水素 ポルフィリン	
ヘム	heme	炭化水素 ポルフィリン	
脂肪酸	straight-chain fatty acids	カルボン酸	膜
アミノ酸	amino acids	アミノ酸	

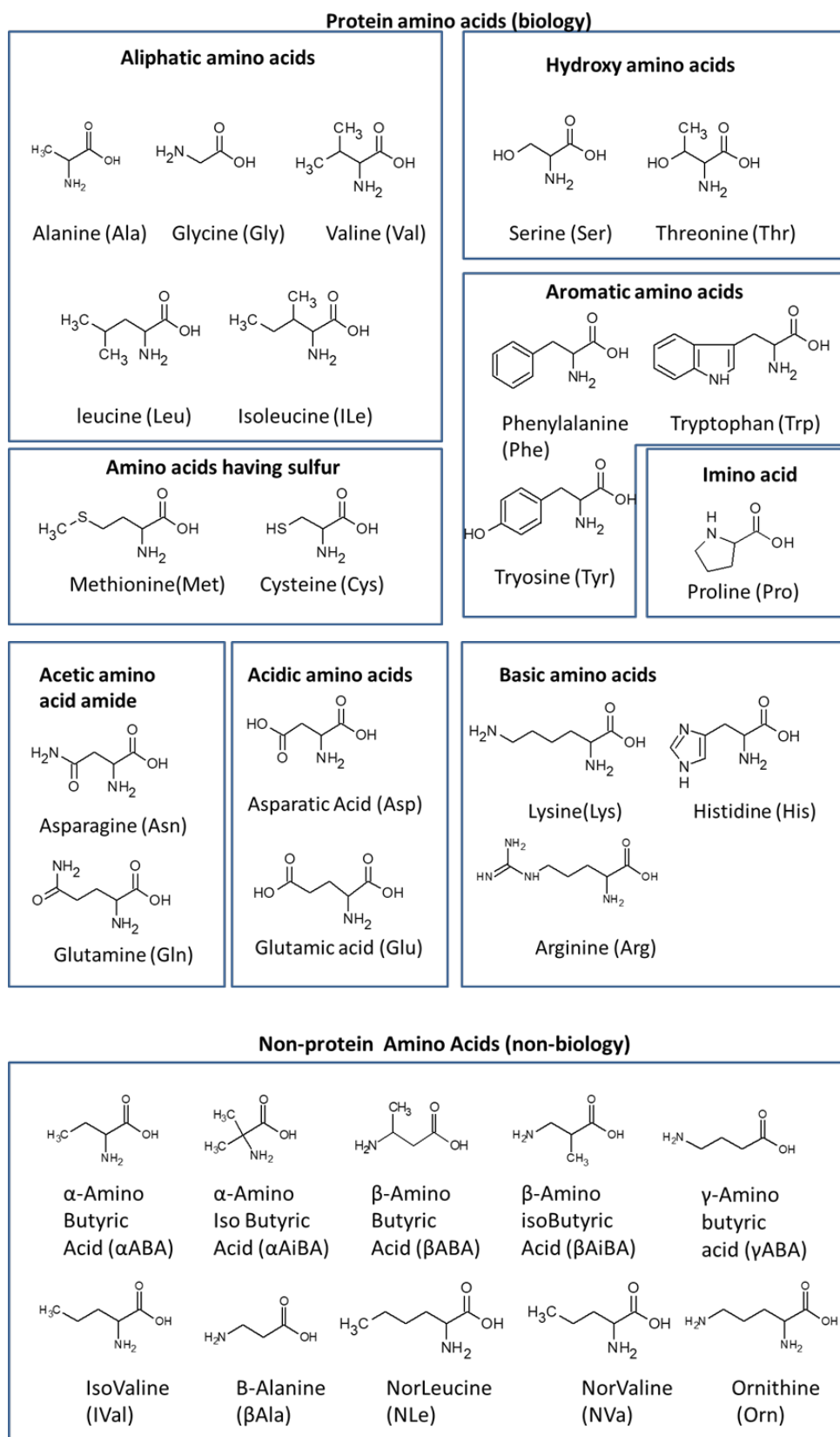


図1 地球生物が用いているタンパク質アミノ酸及び非生物的环境下で生成される非タンパク質アミノ酸。

アミノイソ酪酸、イソバリン、サルコシン等の非タンパク質アミノ酸が数十種類見つかった (Kvenvolden et al., 1970)。原始地球環境を模擬した実験でもアミノ酸が生成されることが分かっている。例えば、ミラーは、原始地球の大気を想定した混合気体(メタン、アンモニア、水素、水)をフラスコに入れ、雷を模擬した火花放電を行い、その生成物中にグリシン、アラニン、アスパラギン酸、 β -アラニン、 α -アミノ酪酸といったアミノ酸を検出した (Miller, 1953)。

非生物的環境で生成されるアミノ酸と地球上の生物が用いているアミノ酸の種類や濃度比には違いがあるため、この違いは生命探査時に検出されたアミノ酸が生物由来かどうかの判別基準となる。

1.2 核酸塩基 (pyrimidines, purines)

地球上の生物の遺伝情報システムは DNA と RNA が担っている。これらはヌクレオチドの重合物であり、ヌクレオチドは核酸塩基、糖、リン酸が縮合してできる。地球上の生物は核酸塩基としてアデニン、グアニン、チミン (DNA の場合；RNA ではウラシル)、シトシンを用いている(図2)。隕石中にも核酸塩基類が見つかり、アデニン、グアニン、ウラシルに加え、類似の複素環塩基としてヒポキサンやキサンチン、2, 6-ジアミノプリン、6, 8-ジアミノプリンなども検出されている (Martins et al., 2008; Callahan et al., 2011)。非生物的にも、シアン化水素水溶液の加熱によるアデニンの生成(Oro, 1960)や模擬原始大気への陽子線照射によるウラシルの生成(Kobayashi and Tsuji, 1997)などが報告されており、最近では模擬タイタン大気中での放電実験生成物からアデニン、グアニン、チミン、ウラシル、シトシン等が検出されている

ほか(Horst et al., 2013)、地球上の生命体がい用いていない核酸塩基類も生成されており、プリン塩基では2, 6-ジアミノプリンや8-ヒドロキシメチルアデニンが、ピリミジン塩基ではイソシトシンや2, 4-ジアミノピリミジンなども見つかった (Ruiz-Bermejo et al., 2013)。

1.3 糖(sugars, carbohydrates)

糖にはアルデヒド基をもつアルドースとケトン基をもつケトースがある。図3に炭素数5個までの主要なアルドース、ケトースをまとめた。グリコールアルデヒドは正確には糖ではないが、天文学者等の間では糖として扱われることもある。ここに示したのはグリコールアルデヒドを除き、すべてD体であり、これらの中でRNAの骨格を形成する糖としてD-リボースが用いられているが、DNAの場合は、D-リボースの2位の酸素がとれたD-2-デオキシリボースが替わりに用いられている。

隕石中には糖類の中では、ジヒドロキシアセトンが見つかったほか、種々の糖の誘導体が見つかったが、リボースはまだ見つからない (Cooper et al 2001)。

糖の非生物的生成としてホルモース反応が知られており、ホルムアルデヒドを塩基性の溶媒とともに加熱することで糖が生成することが知られているが、非常に種類の糖が生成し、特定の糖のみを合成するのは容易ではない (Butlerow 1861)。最近ホウ素を含む鉱物を触媒に使うことにより、特定の糖のみを合成しうることが報告されている (Ricardo et al., 2004; Kim et al., 2011)。

1.4 脂質(lipids)

地球の生命の生体膜は主にリン脂質で形成されており、炭素数16および18の脂肪酸(パルミチン

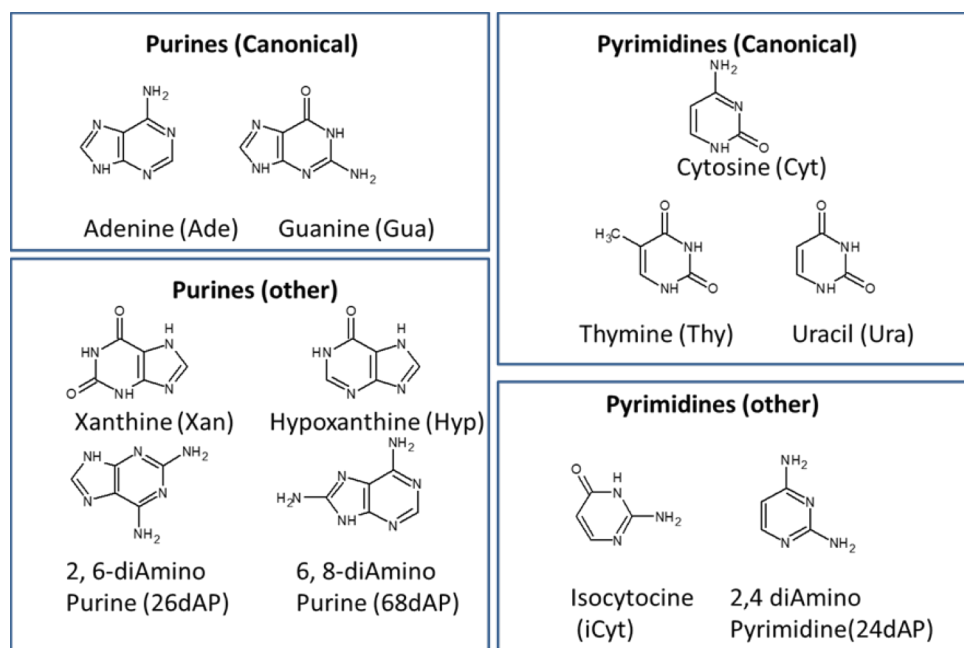


図2 地球の生命が用いている核酸塩基、および非生物的に生成される核酸塩基類。

酸、オレイン酸、リノール酸、ステアリン酸)とグリセリン酸がエステル結合をしているものが多く用いられている。代表的なグリセリン酸のひとつである、ホスファチジルコリンの構造を図4に示す。リン脂質は、大きく分けてグリセリンを骨格とするグリセリン脂質と、スフィンゴシンを骨格とするスフィンゴリン脂質の2つが存在する。

非生物的生成として、Fischer-Tropsch 反応による生成が考えられている。気相中での Fischer-Tropsch 反応例として、一酸化炭素(CO)と水素(H₂)をコバルトの存在下で 400°C に熱したところ炭化水素ができることが報告されている(Lancet and Anders,

1970)。同様な条件で触媒を炭酸カリウムや炭酸ルビジウムを用いたところ脂肪酸が生成されたことが報告されている(Nooner and Oro, 1979)。水溶液中での Fischer-Tropsch 反応として、シュウ酸(HOOC-COOH)を 150°C から 250°C で水熱したところ C₁₂ から C₃₃ の炭化水素が生成されたことが報告されている(Rushdi and Simoneit, 1999)。

1.5 ポルフィリン (porphyrins)

ピロールが4つ組み合わさった環状構造をもつ有機物で金属分子(鉄やマグネシウムなど)と簡単に錯体を生成することができる(図5)。地球上の生物では光合成で用いられているクロロフィルや

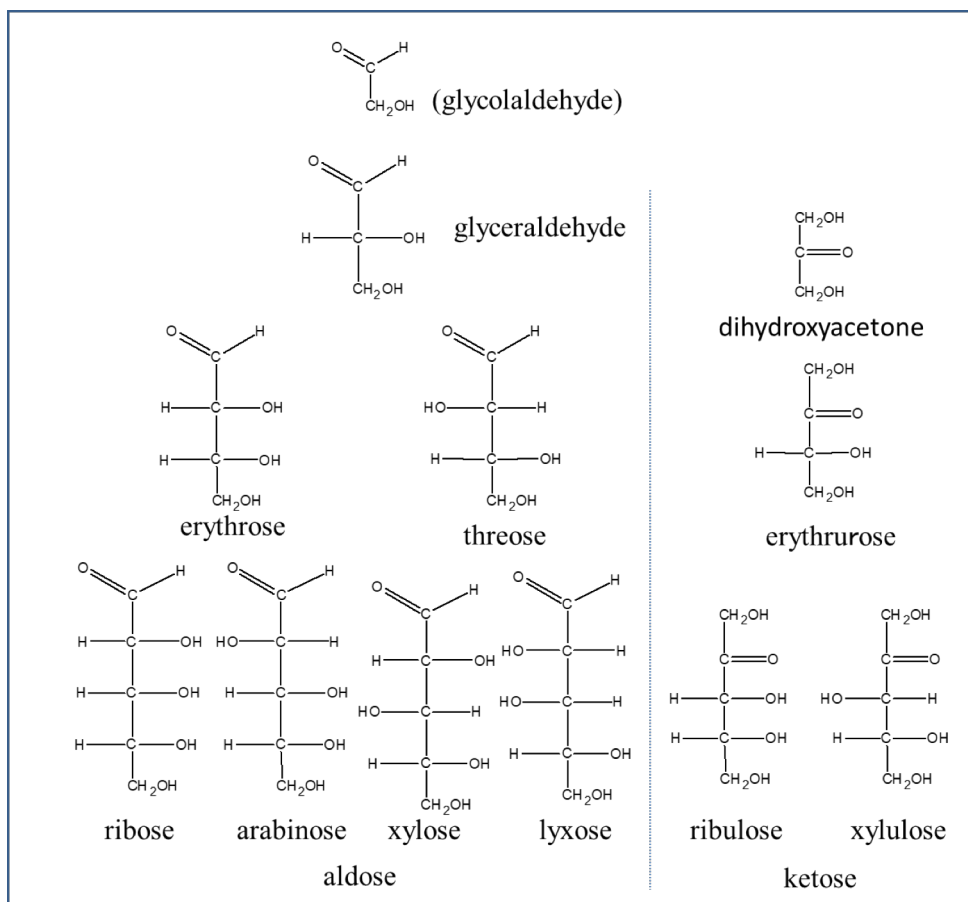


図3 地球上の生命が用いている糖類(アルドース・ケトース)。RNA はリボース(ribose)と核酸塩基やリン酸で構成されている。

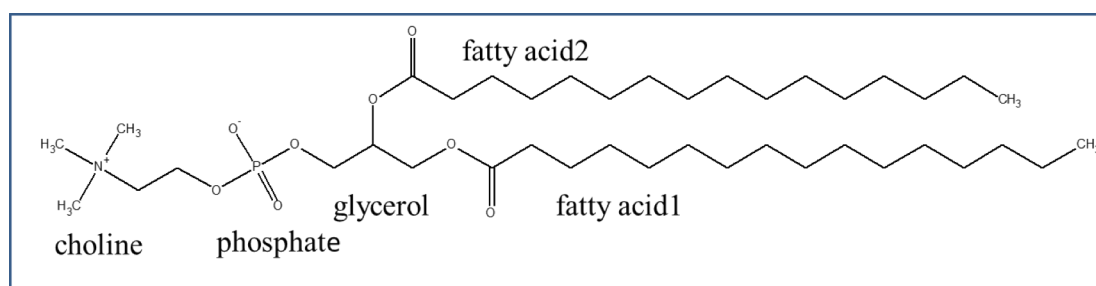


図4 ホスファチジルコリンの構造式。グリセリン、リン酸および脂肪酸で形成されており、生体膜に用いられている。

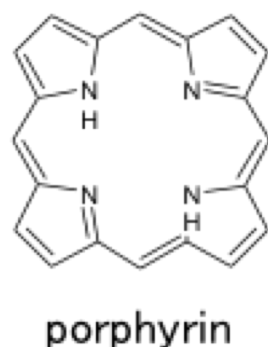


図5 地球上の生命が用いているポルフィリン類。類似化合物の金属錯体はヘムやクロロフィル、ビタミンB₁₂として用いられている。

ミトコンドリアの電子伝達系(シトクロム)、代謝酵素のヘム等に用いられている。初期の非生物的合成法として Fischer-Tropsch 型のポルフィリンの生成方法が提案され(Hayatsu et al., 1972)、Neumer (1998)らによってHCNをスタート物質とした合成経路が提案された。

1.6 その他の生体有機物

地球生命は、これまでに述べたアミノ酸、核酸、糖、脂質、クロロフィル以外にも様々な有機物を用いている。また、それらが生物の死後に変成して生じる有機物も知られている(表1)。

2. 有機物の生命起源・非生命起源を判定する分析法

前の章では、地球生物が用いている有機物に関して述べた。この章では地球上の生命が用いている異性体や同位体や種類の偏りなどの特徴から、有機物の生物起源もしくは非生物起源を判別する原理と分析法について述べる。

2.1 光学異性体(D/L)分析

グリシンなどの一部のアミノ酸を除く多くのアミノ酸は光学異性体として D-アミノ酸と L-アミノ酸を持っている(図6)が、地球上の生物は、遺伝情報をもとにしたタンパク質の合成にはL体のアミノ酸のみを用いている。代謝に用いている酵素はほぼL体のアミノ酸のみで形成されたタンパク質で組み立てられており、その酵素反応の基質となるアミノ酸の多くも、L体のアミノ酸である。また、L体とD体のアミノ酸を混ぜて重合を行うと α -ヘリックスなどの2次構造や酵素活性発現に必要な3次構造を形成することができない。マーチソン隕石などの炭素質コンドライトから抽出されたアミノ酸や化学進化模擬実験により生成したアミノ酸はD体とL体が概ね同量含まれたラセミ体であり、このことから生物由来でないことがわかる。なお、マーチソン隕石に含まれる非生物起源のアミノ酸の一部からはわずかなL体過剰が見つかっており、L体過剰が地球外で無生物的に生じる可能性が議論されている(Cronin and Pizzarello,

1997)。

アミノ酸のL体とD体を分離するためには、アミノ酸の誘導体化によりジアステレオマーとして液体クロマトグラフィーにより分離するか、キラルなカラムを用いて液体もしくはガスクロマトグラフィーで分離することが多い。探査機によるその場分析の手法としては、キャピラリー電気泳動を用いたD体とL体の分離が検討されている。Huttら(1999)は、フルオレセインイソチオシアナート(fluorescein isothiocyanate, FITC)で誘導体化を行いドデシル硫酸ナトリウム(sodium dodecyl sulfate, SDS)と炭酸塩緩衝液(pH10)を用いて電位550 V/cm、温度10°Cの条件で分離を行い、小型化可能なキャピラリー電気泳動でもD/L分離ができることを示した。最近では彗星探査機のロゼッタの着陸機フィアエや火星探査機にキラルカラムを含むガスクロマトグラフィー質量分析装置(gas chromatograph mass spectrometry, GC-MS)が搭載されている(Myrgorodska et al., 2016)。

一般に生体中および自然界に存在するアミノ酸には結合体(タンパク質など)や前駆体(ヒダントインなど)が多く、これらのアミノ酸を分析するには、通常、塩酸を用いて加水分解することが必要である。特に、隕石などの地球外物質中には遊離のアミノ酸は少ないため、加水分解をせずにアミノ酸を検出することは難しい。しかしながら宇宙環境で塩酸などの液体を使用することには制限がある。そこで、固体酸を用いた加水分解が検討されている。例えば、スルホン酸基を含んだ固体酸触媒によるタンパク質の加水分解法が報告されている(Masuda et al., 2010)。

一方で、テラヘルツのレーザーを用いた遠赤外円偏光二色性分光の吸収の違いを用いたキラル分析法が検討されている(Xu et al., 2003)。この探査法は鉱物等の光学活性も検出されてしまうが、サンプルの前処理を行わずにエナンチオ過剰の検出を行うことができる。

サンプルリターンを行うことができれば、低濃度な有機物でもより精密な分析ができる。例えば、高速液体クロマトグラフィー(high performance liquid chromatography, HPLC)による分析法では光学活性のある固定相を用いて試料とその固定相の相互作用の違いにより分離する方法が用いられている。酸加水分解の後、 α -フタルアルデヒド(α -phthal aldehyde, OPA)とN-アセチルシステイン(N-acetyl cysteine, NAC)で誘導体化し、C18カラムやキラルカラムを用いたHPLCによる分析方法が用いられている(Takano et al., 2007)。また、ethylchloroform (ECF)/ heptafluoro-1-butanol (HFB)やheptafuluo

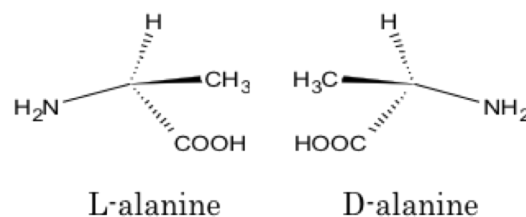


図6 アミノ酸(アラニン)の光学異性体。

ro-1-butanol (HFB)/ heptafluorobutyric anhydride (H FBA)で誘導体化しGC で分離する方法が行われている(Taniuchi et al., 2013)。糖(リボースやグルコース)のD 体やL 体の分析方法としては、O-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ヒドロキシルアミン(O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine, PF BHA)による誘導体化の後、トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド(N,O-bis-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, BSTFA)でシリル化を行った上で、C P-Chirasil-DEX CB (光学異性体分析用カラム)とDB-WAX(高極性用カラム)の二つを用いた 2 次元ガスクロマトグラフィー質量分析(GC×GC-MS)を行う手法が報告されている (de Marcellus et al., 2015)。

2.2 同位体分析

安定同位体組成は生物由来か非生物由来なのかの識別に利用することができる。なぜなら、分子の生成過程によって、水素($^2\text{H}/^1\text{H}$)、炭素($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)、窒素($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)、硫黄($^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$)の同位体比に違いがみられるためである。非生物由来で生成された有機物は、様々な生成経路を経ている。一般に、隕石などの地球外物質に含まれる有機物は D/H 比や $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比が高い。これは、星間物質などの極低温(10-100K 程度)におけるイオン-分子反応に由来すると考えられている。一方、生物の場合、重い同位体は活性化エネルギーが高く反応速度が遅いため、軽い同位体が選択的に反応生成物に濃縮する。したがって、非生物的に生成される有機物に比べて重い同位体(D, ^{13}C など)の比率が低い。

探査では、高分解能質量分析 (HRMS)を用いた着陸その場分析による木星トロヤ群小惑星の有機物や揮発性成分の分析が計画されている。熱分解

機構を搭載した、マルチターン飛行時間型質量分析計(multi-turn time of flight mass spectrometer, MULTUM) (Shimma et al., 2010, 2012) や CosmOrbitrap (Briois et al., 2016)を用いて、揮発性分子(CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2 等)や有機物の分析及びこれらの同位体分析が検討されている(Okada et al., 2017)。

地上分析で使用できる方法の例として、ガスクロマトグラフ同位体比質量分析計(GC/ IRMS)による分析が行われており、個々の化合物の安定同位体比を単離することなく一度の分析で連続的に測定することができる。マーチソン隕石に含まれている有機物と地球の生命に含まれている有機物の炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$)と水素同位体比(δD)の分析例を図7に示す(Sephton and Botta, 2005)。

高空間分解能の同位体分析法として、二次イオン質量分析法(secondary ion mass spectrometry, SIMS)がある。イオンビームを試料表面に照射して放出される二次イオンを質量と電荷比により分離、検出し、化学組成や同位体比を検出する方法である。NanoSIMS は、比較的非破壊で有機物の化学組成や同位体比の高空間分解能分析ができる。Oehler ら(2006)は NanoSIMS を用いて、化石に含まれる炭素、窒素、硫黄、ケイ素、酸素の分布から生物の痕跡を調べた。また、Lin ら (2014)は NanoSIMS による火星隕石の炭素質物質の同位体測定を行い $\delta^{13}\text{C}$ 値が-12.8 から -33.1‰であることを示した。これらの値は火星の大気に含まれる二酸化炭素のものより低いため、生物由来である可能性が指摘されているが、非生物由来の隕石有機物でも同様な値が報告されており、結論は出ていない。

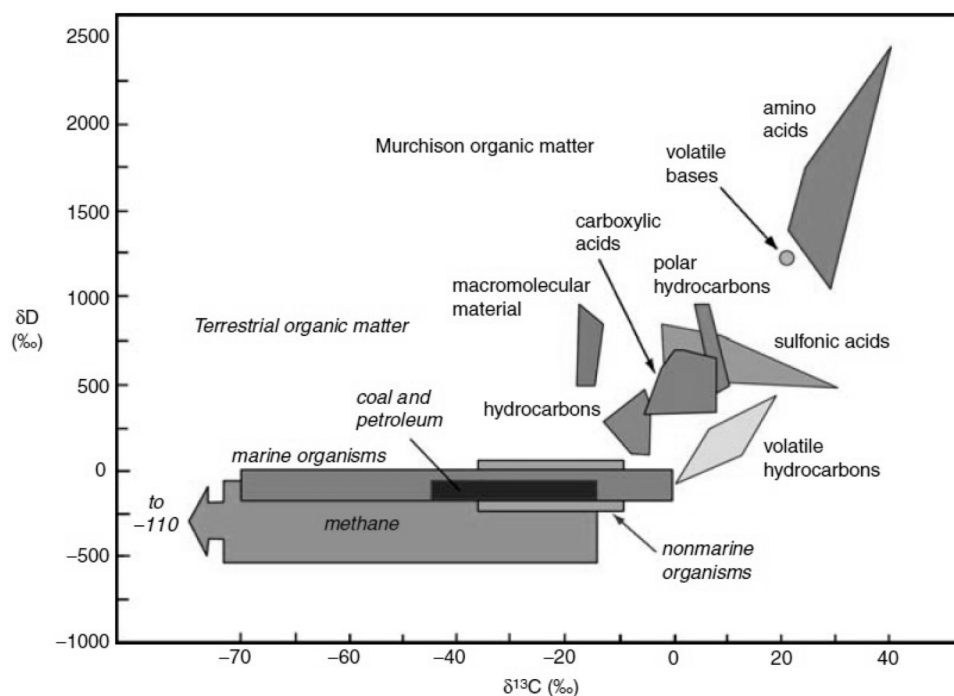


図7 マーチソン隕石に含まれる有機物と地球の有機物の炭素・水素の同位体比 (Sephton and Botta, 2005)。地球上の有機物は隕石の有機物と比べて炭素・水素同位体比が低い。

2.3 分光分析法

分光分析法は、一般に前処理をあまり必要とせず、有機物の官能基分析にも応用できることから注目されている方法である。フーリエ変換ラマン分光法 Fourier Transform (FT)-Raman を用いてホバノイド (Ellery and Wynn-Williams, 2003)、色素である β カロチン (Edward et al., 2005; Marshall et al., 2010) や、クロロフィル (Vitek et al., 2010) の分析が行われている。ラマンスペクトルは、色素などを含む有機物を検出できることに加え、鉱物の種類を分析することも可能なことから生命探査法として検討されており、近く打ち上げが予定されている ExoMars の着陸機に搭載される予定である (Courreges-Lacoste et al., 2007)。

赤外分光を用いて生命の痕跡を探す方法として、Dalton ら (2003) はエウロパの氷をターゲットとし、近赤外領域でタンパク質に含まれるアミド結合の計測が可能かどうかを検討している。

リターンサンプルを地上で行なう分光分析法としては、シンクロトロン放射光を用いた微小領域分析法の一つである走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning Transmission X-ray Microscopy, STXM) を組み合わせた X 線吸収端近傍構造 (X-ray Near Edge Structure, XANES) 分析法が、隕石や彗星塵中の有機物分析に用いられている (Cody et al., 2008)。赤外分光やラマン分光と比べてより空間分解能の高い分析が可能である。

2.4 有機物のパターン解析

生物の介在によって各有機化合物の存在量比に特徴がみられることが分かっている。例えば、図 8a は非生物的に生成されるアミノ酸と生物由来で見つかる各アミノ酸の量比が大きく異なることを示している。炭化水素の長さも生命由来と非生物由来では異なることがわかる (図 8b・c)。

堆積物 (生物由来の有機物) では β -アラニン (非タンパク質アミノ酸) はほとんど検出されていない。放電実験生成物 (Synthesis) ではグリシン、アラニン、 β -アラニンなどの炭素の分子量が小さいものが生成されやすく、アミノ酸の分布に偏りがあることが分かる (図 8a)。

放電実験生成物 (Synthesis) や隕石 (Murchison, Chondrite) での非生物的な環境ではカルボン酸の炭素数 (Carbon Chain Length) が長いほど存在量が低く、生成しにくいことが分かる (図 8b)。堆積物中の炭化水素では、炭素数が 12、14、16 で特異的に高く、また偶数の数で周期を持っていることが分かる (図 8c)。これらは、非生物由来では説明しにくく、生物由来であることが推測できる。まず 14 付近の炭素は生物で使われている膜から由来していることがわかる。そして偶数の周期は、脂肪 (パルミチン酸) の代謝によって生成される有機物由来であると推測される。一方、堆積物中の炭素数の多い有機物が非生物的に生成された可能性として、Fischer-Tropsch 型反応によって特定のバイアスを持たない様々な炭素数を持った有機物が生成されることが報告されている (McCollom et al., 1999; Rushdi and Simoneit, 2001)。

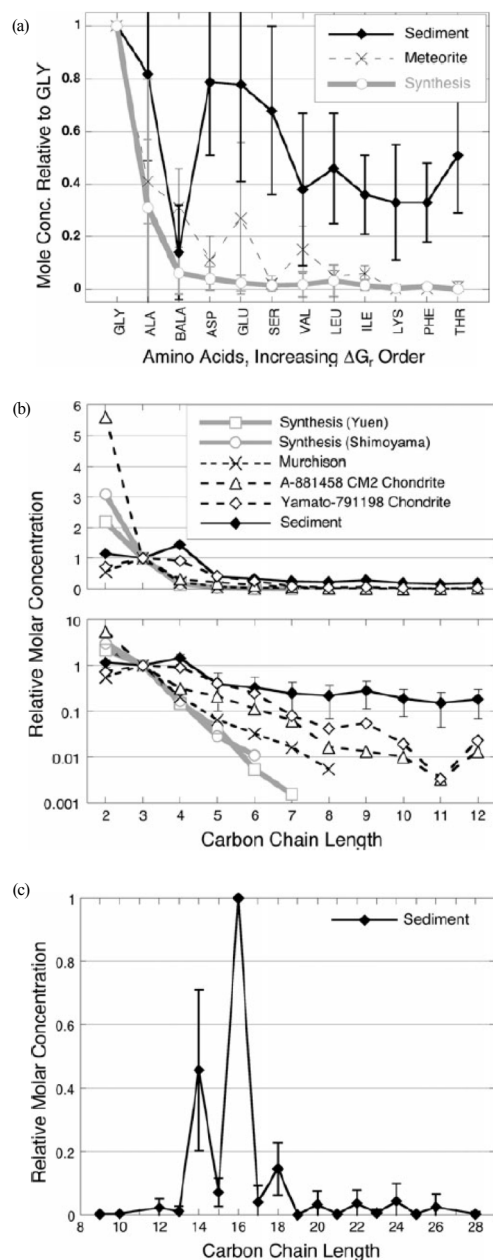


図8 堆積物(sediment)、隕石(meteorite)、放電実験生成物(synthesis)に含まれる有機物の種類と存在量。(a)それぞれアミノ酸とグリシンとの相対モル濃度 (b)カルボン酸の炭素数(Carbon Chain Length)と相対的モル濃度 (c)炭化水素の炭素数(Carbon Chain Length)と相対モル濃度 (Dom et al., 2011)。堆積物は生物由来の有機物が含まれるため、偏りが見られる。

3. 他の探査法について

前章では、主に有機物の分析方法について述べた。本章では物理特性を用いた検出法、生物特性を用いた方法、地質学的な検出法や遠距離の探査法(望遠鏡等を用いた方法)について簡単に述べたい。

3.1 物理特性を用いた検出法

(1) 分子間力特性

表面プラズモン共鳴(surface plasmon resonance, SPR)は生体分子の二分子間の相互作用をリアルタイムに測定する方法である。タンパク質・DNA や抗原・抗体の反応を高感度の検出が可能である。センサーチップ表面に光を照射し、二分子間に結合反応があると屈折率に変化が見られることから結合の速度や解離の速度を求めることができる。Sims (2005)らは、火星の探査ミッションのために、マイクロ流体デバイスとマイクロアレイを組み合わせた装置に表面プラズモン共鳴を用いた分析装置の開発をしている。

(2) 電気化学的特性

Abrevaya (2010)らは電気化学的特性を用いて生命を検出する方法を提案している。微生物は代謝活動をしており、呼吸や光合成などは酸化還元電位の異なる生体分子の中を電子が通過して放出される。したがって、陽極に微生物を入れ、代謝により電子が放出されることにより流れる電流を検出することにより生命の痕跡を探すことが可能である。彼らのグループは生物が含まれている試料と含まれていない試料の間における電位変化の違いを示した。

(3) 熱力学的特性

生命システムは、生きていく上で生化学的反応は必要であり、熱力学第2法則に従い、熱が生成される。生物や生物の群体が作りだす熱により生命の痕跡を見つける方法が検討されている。例えば、等温滴定型熱量測定 (Isothermal Titration Calorimetry, ITC) は結合成分を標的分子に滴下した際に起こる化学反応もしくは結合反応を観測する熱力学的方法である。物質同士が結合するときには熱の発生もしくは吸収が起こるため、この熱量を測定することにより、生物のエネルギー代謝を測定することができる(Youngbull et al., 2012)。

(4) 磁性的特性

電子常磁性共鳴(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)は、有機物に含まれるラジカルや遷移金属など物質の電子状態を検出する方法で、非溶解な有機物も検出することができ、年代測定も行うことができる。パルス ESR を用いて、地球上の堆積物の不溶性有機物(Insoluble Organic Matter, IOM)を分析したところ、リンや窒素のシグナルが検出されており生物由来が指摘されていることから、生命探査法にも検討されている(Gourier et al., 2004)。

(5) 数学的パターン認識

前の章ではアミノ酸や炭化水素の数学的パターンを説明した。それ以外にも数学的な手法として、培地の上でコロニーは栄養の濃度や寒天の硬さを変えることによって広がり方に特徴的なパターンがみられることを利用する方法が考えられる。Schubert (2012)は、極限環境下での藻の広がりについてシュミレーションモデルを作成した。このような拡散モデルは広範囲な地域においてどこに生

物が密集しているか示唆することができる。

3.2 生物学的な検出法

(1) 培養法

特定の栄養培地にて増殖させて検出する方法であり、直接生きた生物を検出することができ、微生物の集合体を目視することができる。しかしながら、全菌数に対して寒天培地で培養が可能な微生物は0.1%未満である (Amann et al, 1995)。

(2) 蛍光顕微鏡

蛍光顕微鏡を用いて生物を直接観察する方法が検討されている(河崎ら 1994, 山岸ら 2012)。微生物を染色して発光性にし、蛍光顕微鏡を用いて画像として検出する。微生物が本来持っている蛍光を利用することもできる。微生物の直接検出に近いので微生物数、分布、生態を知ることができる。微生物を1個単位で検出できるので感度が高い。生物を染色する方法として 1)膜を染色する方法 2) 触媒活性を検出する方法 3) タンパク分子を染色する方法 4) DNA や RNA を染色する方法等がある。また、生物が持つ自己蛍光(クロロフィル・フラビン・ニコチンアミドアデニンヌクレオチド(nicotinamide adenine dinucleotide, NADH)・トリプトファンを検出する方法がある。

(3) 代謝活性測定法

Viking 計画では生物の代謝を調べる実験が行われた。培地に放射性同位体 ^{14}C を含んだ

有機物を加え、生物が存在していれば、分解が起き、放射性同位体 ^{14}C を含んだガスが発生するはずであった。その他にも、生命活動として光合成や呼吸を調べる実験が行われたが、いずれの実験も生命の痕跡をみつけることが出来なかった。

より簡便な代謝活性測定法としては、酵素活性を測定する方法が考えられる。地球上の生命はなんらかの酵素を用いているおり、酵素による基質の変化を間接的に捉える方法である。例えば、アルカリフォスファターゼは、リン酸エステルを加水分解する酵素で、地球上のすべての生物が有するものである。この活性は、リン酸 p-ニトロフェノールなどを基質として用い、試料を混合した時に、リン酸エステル結合の加水分解により生じた生成物(p-ニトロフェノールなど)の吸光度もしくは蛍光吸光度を計測することにより生物の代謝を調べる方法である(Takano et al., 2004)。微生物を直接検出するわけではないが、微生物密度などとの相関は高いことがわかっており、簡便に環境中の生物活動の有無を評価できる方法として注目される。

(4) マイクロアレイ解析法

多数のプローブをガラスやプラスチックの基盤上に高密度に配置させた分析方法である。DNA マイクロアレイでは相互性のある DNA や RNA を検出する方法、タンパク質マイクロアレイとして抗原を抗体に特異的に結合させる方法が用いられている (Parro et al., 2008)。高感度ではあるが、DNA や RNA を用いていないタイプの生物に

は全く用いることはできない。

(5) 遺伝子解析

DNA を解析する方法も行われている。また、DNA を直接検出する方法として、ポリメラーゼ連鎖反応(polymerase chain reaction, PCR)法により増幅してシーケンサーで解析する方法が検討されている(Isenbarger et al., 2008)。従来の DNA シーケンスは、細胞を培養することが必要であったが、メタゲノミクスにより、培養をしなくても微生物の存在を調べることが可能になった。当然ながら、地球生物以外に適用できるかどうかは全く不明である。

3.3 岩石中の生命探査方法 (表2 参照)

生物によって代謝活性により影響を与え岩石の中に含まれる生体分子が高濃度・同位体(N, S, P など)異常で検出され、重金属(マンガン、コバルト、モリブデン、セリン、バナジウム)や希土類元素(rare earth elements, REE) の濃度が高く検出される。形態学(morphology)は生命の痕跡を見つける方法として重要な方法である。細胞、コロニー、生物膜(biofilm)、バイオマットや細胞外高分子物質(Extracellular polymeric substances, EPS)が岩石のなかに含まれており、X 線マイクロトモグラフィを用いれば不透明な岩石中に含まれる形状を観察することができる(Lak et al., 2008)。ただし、非生物由来でも生物と似たような構造体が形成されることがあるので、形状だけでは判断するのは難しい。

3.4 遠距離的な方法

(1) 大気中の生物由来分子

生命の活動を表す指標として、大気組成が考えられる。もし酸素発生型光合成生物が存在しているとすれば、通常より高い酸素(O₂)や、それから生じたオゾン(O₃)が検出されるであろう。また、

酸化的な環境中でメタン(CH₄)が存在すれば、生物由来の可能性が考えられる。また植物特有なものとして、塩化メチル(CH₃Cl)や亜酸化窒素(N₂O)の変化が考えられる。地球の観測から、赤色矮星を回る惑星の大気組成が観測されており、これらが生命活動の指標になる可能性が示唆される(Segura et al., 2005)。

(2) 惑星表面の鉱物・岩石

地形学特徴に生命による活動をみることができる。独立栄養細菌の活動により初期地球では石灰岩や鉄鉱石が形成されていたと考えられる。縞状鉄鉱床(banded iron formation, BIF) は生物の沈殿にて生成された。サンゴ礁のような生物化学的に生成された地形学の特徴によって遠く離れた場所からでも、生命活動を特定することができる。また、時間スケールでの岩石の風化や浸食等を調べることで生物による影響を理解できることが指摘されている(Schulze-Makuch and Irwin, 2008)

(3) 生物活動等で生成された有機物

特定の色を持った色素が惑星を覆っていれば手がかりになりえる。例えば、地球上の植物の光合成には特殊な色素(クロロフィル・カロテノイド・フィコエリトリン・フィコシアニン)等が用いられている。O'Malley-James (2011)は、2つの恒星近くに存在する惑星は、2種類の星の光を使うように進化するので、黒っぽい色をしていると推測している。

(4) その他

知的生物が存在している場合には、自然界では考えられない人工構造物によるパターンとして幾何学的な建築物(道路や運河)や集中的な凝集物(コロニーや都市)やエネルギーとして異常に高い電磁波や生命体によって形成されたパターンの認識等が考えられる。

表2 形態学、化学、同位体を用いた岩石に含まれる生物の痕跡 (Westall et al., 2011)

Biosignatures in Rocks			
微生物成分	生命の痕跡	成分や構造	
細胞の成分	有機物 (バイオマーカー・ケロジェン)	化学成分	炭素数 (奇数・偶数)
細胞の代謝活性	バイオミネラル	直接的(磁鉄鉱)・間接的(微晶質方解石・アラレ石・アルゴナイト・ドロマイト)	
	化学元素	濃度	例) ニッケル・銅・マンガン・コバルト・モリブデン・セレン・バナジウム・鉄
	微生物の影響	同位体比率	例) 炭素・酸素・硫黄・窒素
細胞のコロニー・バイオフィーム・マット・EPS	化石	鉱物の組成・性質・分解・サイズ	
		生物の凝集体・隆起物・積層物	ストロマトライト・微生物による堆積構造物(Microbially-Induced Sedimentary Structures: MISS)

4. 現在日本で進行中及び計画中の生命探査ミッション

たんぽぽ計画は国際宇宙ステーション(ISS)の暴露部を利用して、超低密度シリカエアロゲルを用いた宇宙塵や微粒子の採取や、有機物・微生物の宇宙空間暴露実験を行うプロジェクトである(Yamagishi et al., 2008)。2016年に初期試料が帰還し2018年まで毎年試料が回収される予定である。初期分析として、光学顕微鏡を用いてエアロゲルの微粒子の衝突痕の位置、数、形状、入射方向、捕集された試料の個数・サイズ等を記録したのち、エアロゲルを切り出し、分析担当機関に分配された。詳細分析として微生物班は蛍光顕微鏡にて観察を行いPCRでDNAを増幅させ、微生物の種類を調べる。また有機物の分析班は、非破壊分析として赤外分光、ラマン分光、XANES、NanoSIMS等の分析を行い、破壊分析としてアミノ酸分析を行う。

火星における生命探査の手法として、蛍光顕微鏡と蛍光色素を用いて地球型生物の生細胞、死細胞を識別する方法が検討されている(山岸ら, 2012)。

Cassini 探査機により、エンケラドスから噴出されたプルームに水、窒素、二酸化炭素、メタンアンモニアや低分子の有機物(C₂–C₅)や塩などが含まれていることが報告されて以来(Waite et al., 2006)、注目されるようになった。それ以降、氷惑星エンケラドスから噴出されるプルームの探査が計画されており(関根ら, 2012)、MULTUM やキャピラリー電気泳動を用いたその場分析やサンプルリターンが検討されている(矢野ら, 2015)。

5. 宇宙にはどのような生命体が存在するのであろうか？

新規の提案として、『地球型生命』、『亜種型生命』、『エーリアン生命』と3つの生命体に分類し、ここでは地球型生命、亜種型生命の探査法について考察したい。

(1) 地球型生命

地球型生命とは、L 体のアミノ酸によるタンパク質やアデニン、グアニン、チミン、シトシン、ウラシルの核酸塩基とリン酸エステルを骨格としたDNAやRNAを持った、地球の生命とほぼ同じ性質をもつ生命である。地球外で発見された場合は、地球から移動し、他の天体で生存しているか、他の天体で地球とほぼ同じ化学進化を遂げた生命体である。

タンパク質とDNAやRNAで構成される地球生命でも、多種多様に存在している。地球上に生息する生物の生体膜のほとんどはグリセロール骨格やスフィンゴシン骨格を持つリン脂質である。地球上の生命でも真核生物と古細菌では利用している膜が異なる。

植物プランクトンはクロロフィルを持ち、太陽の光を用いて光合成を行うことでエネルギー源にしているが、地球上にはメタンと酸化鉄をエネルギーとしている生命体も見つかっている(Beal et al., 2009)。このような生物は、光が届かず、酸素がなくても生存することができる。

(2) 亜種型生命

亜種とは、我々生命体と似た有機物を用いており、アミノ酸や核酸塩基を元にして生命体と定義する。

アミノ酸では地球の生命はL体のアミノ酸を用いているが、他の惑星ではD体のアミノ酸のみを用いている生物がいてもおかしくはない。また、アミノ酸は20種類が選ばれたのか？他の種類を用いていても不思議ではない。Cleavesらのグループは計算科学の手法を用いて、地球の生物が用いている20種のアミノ酸の組み合わせは、ランダムに組み合わせた存在可能な約2000種のアミノ酸の組み合わせと比較して、ファンデルワールス力・分配係数・酸解離定数の3つの物理化学的パラメータで作成した3次元マップ上に広く分布していることを明らかにした(Illardo et al., 2015)。

核酸塩基に関してはそもそもなぜ4文字系なのか？なぜ、アデニン、グアニン、シトシン、チミン、ウラシルが選ばれたのか？また骨格としてなぜD型のリボースがえらばれたのか？他の骨格を用いていても不思議ではない。Romesbergのグループは遺伝暗号6個の生命として人工塩基対dSSI CS-dNaMを含むDNAを大腸菌の中で複製に成功させた(Malyshev et al., 2014)。様々な核酸塩基の組み合わせによる塩基対が報告されている(Hirao et al., 2011)。有機合成の手法を用いて様々な骨格を用いた人工核酸が報告されており(Benner et al., 2002)、ペプチド核酸(PNA)は生命の起源との関連が議論されている(Nielson et al., 1991)。

生体膜に関して、人工細胞の研究も進んでおり、例えばSzostakのグループは自己増殖、分裂できる膜を作成し、脂肪酸で作ったプロトセルにてRNAやマグネシウムイオンやクエン酸が含まれる単純なもので酵素なしにRNAの複製が起こることを示した(Mansy et al., 2007)。菅原らのグループにより、リン脂質と異なる両親媒性の有機物を用いて細胞分裂できる人工細胞の開発に成功している(Kurihara et al., 2015)。つまり、リン脂質を使わずに膜の機能「境界」「複製」を持った生物がいる可能性がある。

光合成に関して、もし他の惑星で進化を遂げた生物が光をエネルギー源にしているとしたら、恒星から降り注ぐ波長に影響を受ける。恒星は温度が高い順からF型、G型、M型と区分されており、我々の住んでいる太陽はG型である。前章(1.4)で説明したクロロフィルは可視光の領域(約400~700nm)を吸収できるように進化してきた。F型領域は、紫外線の光が強いためアントシアニンに似た青色の色素を利用している可能性がある。M型は、主に近赤外光(800nm~)が強いため、独自の進化を遂げた色素が使われている可能性がある。例えば、有機太陽電池として近赤外領域(~950nm)まで光電流応答が可能な超分子が発表されている(Hasobe et al., 2007)。これらを構成しているペプチドオリゴマー、ポルフィリン及びフラーレンは非生物下の環境でも生成されることが知られている。

地球の植物は光合成にて可視光(400~700nm)を吸収し、利用しない長い波長として近赤外線を反射するために700nmあたりにレッドエッジが見

られる。恒星の影響によって植物の吸収線が異なれば、波長が異なるスペクトルにレッドエッジが見られる可能性がある (Takizawa et al., 2017)

以上は、人工的に作り出した例を紹介したが、地球とは異なる環境下の惑星では亜種型としての進化を遂げた可能性がある。

(3) エーリアン生命(Alien 1.0)

エーリアン生命として『地球型の生命とは異なり、アミノ酸や核酸塩基を元にしていない生命体』と独自に定義したい。有機物が非生物的環境下で生成されたのは科学的手法によって証明されたが、必然的に生命体がなぜアミノ酸や核酸塩基を選んだのか証明することができない。ただ、我々はエーリアンに遭遇したことがないので具体的にどのようなものなのかは、想像することが難しい。ケイ素(シラン)生命や粘土(結晶)生命等が提案されているが (Bains 2004; Benner et al 2004; Cairns-Smith 1987)、存在が証明された訳ではない。

生体関連分子(例えばタンパク質や DNA)を対象とした探査法は地球型生命では、とても有効的なツールである。しかしながら、亜種型の生命は検出できない場合がある。アミノ酸は宇宙で比較的簡単に生成する分子なので、アミノ酸重合物(タンパク質)を用いている生命は多いと考えられるが、DNA, RNA が宇宙で普遍的な分子であるかどうかは未知である。一方、生物的特性(触媒分子を用いる)を用いた探査は、亜種型生命も代謝を行っているはずなので有効と考えられる。ただし、ホスファターゼ活性はリン酸エステルを加水分解する活性で、地球型生命は必ず有するが、リン酸エステルを全く使っていない生命の酵素活性は検出できない。タンパク質や DNA などを元にしていないエーリアン生命は、酵素活性では検出することができないであろう。同様に、蛍光顕微鏡による手法は、生体物質に特異的に結合する蛍光色素を用いて検出を行っているため、エーリアン生命の検出には役に立たないと考えられる。

化学的分析法は最後に述べたエーリアン型生命以外のどのタイプの生命にも有効的な検出方法である。なぜなら 2.4 章で述べた通り、生命体のもつ化合物種の存在パターンは、非生物的に生成されたものとは異なると考えられる。また、D 体あるいは L 体のみを用いているといった偏りや、同位体の偏りが見られる可能性が高い。直接観察が有効な場合もあるので、様々な方法を検討しておく必要がある。

宇宙には、我々の想像を超える生命体が存在しているかもしれない。その時は、我々の生命として考えていた定義は大きく覆されるであろう。

Reference

1. Abrevaya X. C., Mauas P. J. D. and Cortón E., Microbial fuel cells applied to the metabolically based detection of extraterrestrial life, *Astrobiology* 10, 965–71 (2010).
2. Amann, R. I., Ludwig W. and Schleifer K. H., Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation, *Microbiol. Rev.* 59, 143–169 (1995).
3. Bains W., Many Chemistries Could Be Used to Build Living Systems, *Astrobiology* 4, 137–167 (2004).
4. Beal E. J., House C. H. and Orphan V. J., Manganese- and

- iron-dependent marine methane oxidation, *Science* 325, 184–187 (2009).
5. Benner S. A. and Hutter D., Phosphates, DNA, and the Search for Nonterrestrial Life: A Second Generation Model for Genetic Molecules, *Bioorg. Chem.* 30, 62–80 (2002).
6. Benner S. A., Ricardo A. and Carrigan M. A., Is there a common chemical model for life in the universe? *Curr. Opin. Chem. Bio.* 8, 672–689 (2004).
7. Briois C., Thissen R., Thirkell L., Aradj K., Bouabdellah A., Boukrara A., Carrasco N., Chalumeau G., Chapelon O., Colin F., Coll P., Cottin H., Engrand C., Grand N., Lebreton J.-P., Régis Orthous-Daunay F., Pennanech C., Szopa C., Vuitton V., Zap P. and Makarov A., Orbitrap mass analyser for in situ characterization of planetary environments: Performance evaluation of a laboratory prototype, *Planet. Space Sci.* 13, 133–145 (2016).
8. Butlerow, A. C. R., Formation synthétique d'une substance sucrée, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 53, 145–147 (1861).
9. Cairns-Smith, A. G., Genetic Takeover and the Mineral Origins of Life, Cambridge University Press London, New York (1982).
10. Callahan M. P., Smith K. E., Cleaves K. E., Ruzick J., Stern J. C., Glavin D. P., House C. H. and Dworkin J. P., Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 108, 13995–13998 (2011).
11. Cody, G. D., Ade, H., Alexander, C. M. O'D., Araki, T., Butterworth, A., Fleckenstein, H., Flynn, G. J., Gilles, M. K., Jacobsen, C., Kilcoyne, A. L. D., Messenger, K., Sandford, S. A., Tylliszczak, T., Westphal, A. J., Wirick, S. and Yabuta, H., Quantitative organic and light element analysis of comet Wild 2 particles using C-, N-, and O-μ-XANES, *Meteor. Planet. Sci.* 43, 353–365 (2008).
12. Cooper G., Kimmich N., Belisle W., Sarinana J., Brabham K. and Garrel L., Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth, *Nature* 414, 879–883 (2001).
13. Courreges-Lacoste G. B., Ahlers B. and Pérez F. R., Combined Raman spectrometer/ laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 68, 1023–1028 (2007).
14. Cronin J. R. and Pizzarello S., Enantiomeric Excesses in Meteoritic Amino Acids, *Science* 275, 951–955 (1997).
15. Dalton, J. B., Mogul, R., Kagawa, H. K., Chan, S. L. and Jamieson, C. S., Near-infrared detection of potential evidence for microscopic organisms on Europa, *Astrobiology* 3, 505–529 (2003).
16. de Marcellus P., Meinert C., Myrgorodska I., Nahon L., Buhse T., d'Hendecourt L. L. S., and Meierhenrich U. J., Aldehydes and Sugars from evolved precometary ice analogs: Importance of ices in astrochemical and prebiotic evolution, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 112, 965–970 (2015).
17. Dorn E. D., Nealson K. H. and Adami C., Monomer Abundance Distribution Patterns as a Universal Biosignature: Examples from Terrestrial and Digital Life, *J. of Mol. Evol.* 72, 283–295 (2011).
18. Edward H. G. M., Moody C. D., Villar S. E. J. and Wynn-Williams D. D., Raman spectroscopic detection of key biomarkers of cyanobacteria and lichen symbiosis in extreme Antarctic habitats: Evaluation for Mars Lander missions, *Icarus* 174, 560–571 (2005).
19. Ellery A. and Wynn-Williams D., Methodologies and techniques for detecting extraterrestrial (microbial) life, *Astrobiology* 3, 565–579 (2003).
20. Gourier, D., Binet, L., Sczypczak, A., Derenne, S. and Robert, F., Search for EPR markers of the history and origin of the insoluble organic matter in extraterrestrial and terrestrial rocks. *Spectrochim. acta. Part A, Mol. Biomol. Spectrosc.* 60, 1349–57 (2004).
21. Gourier D., Binet L. and Vezin H., EPR of Primitive Organic Matter: A Tool for Astrobiology, *Applications of EPR in Radiation Research* (ed. Lund A. and Shiotani M.) Springer Nature, Berlin, 541–577 (2014).
22. Hasobe T., Saito K., Kamat P. V., Troiani V., Qiu H., Nathalie S., Kim K. S., Park J. K., Kim D., D'Souza F. and Fukuzumi S.,

- Organic solar cells. Supramolecular composites of porphyrins and fullerenes organized by polypeptide structures as light harvesters, *J. of Mater. Chem.* 17, 4160-4170 (2007).
23. Hayatsu R., Studier M.H., Matsuoka S. and Ander E., Origin of organic matter in early solar system—VI. Catalytic synthesis of nitriles, nitrogen bases and porphyrin-like pigments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 555-571 (1972).
 24. Hirao I., Kimoto M. and Yamashige R Natural versus Artificial Creation of Base Pairs in DNA: Origin of Nucleobases from the Perspectives of Unnatural Base Pair Studies, *Acc. of Chem. Res.* 45, 2055 (2011).
 25. Horst S. M., Yelle R. V., Buch A., Carrasco N., Gemogora G., Dutuit O., Quirico E., Sciamma -O'Brien, Smith M. A., Somogyi A., Szopa C., Thissen, T. and Vuitton V., Formation of Amino Acids and Nucleotide Bases in a Titan Atmosphere Simulation Experiment, *Astrobiology* 12 1-9, (2012).
 26. Hutt L. D., Glavin D. P., Bada J. L. and Mathies R. A., Microfabricated Capillary Electrophoresis Amino Acid Chirality Analyzer for Extraterrestrial Exploration, *Anal. Chem.* 71, 4000-4006 (1999).
 27. Ilardo M., Meringer M., Freeland S., Rasulev B. and Cleaves H. J., Extraordinarily Adaptive Properties of the Genetically Encoded Amino Acids, *Sci. Rep.* 5, 9414 (2015).
 28. Isenbarger, T. A., Carr C. E., Johnson S. S., Finney M., Church G. M., Gilbert W., Zuber M. T. and Ruvkun G., The most conserved genome segments for life detection on Earth and other planets, *Orig. Life Evol. Biosph.* 38, 517-33 (2008).
 29. Kim H. J., Ricardo A., Illangkoon H. I., Kim M. J., Carrigan M. A., Frye F. and Benner S. A., Synthesis of carbohydrates in mineral-guided prebiotic cycles, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 9457-9468 (2011).
 30. Kobayashi K. and Tsuji T., Abiotic Synthesis of Uracil from Carbon Monoxide, Nitrogen and Water by Proton Irradiation, *Chem. Lett.* 26, 903-904 (1997).
 31. Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnampuruma, C., Kaplan, I. R., and Moore, C., Evidence for extraterrestrial amino acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite, *Nature* 228, 923-926 (1970).
 32. Kurihara K., Tamura M., Shohda K., Toyota T., Suzuki K. and Sugawara T., Self-reproduction of supramolecular giant vesicles combined with the amplification of encapsulated DNA, *Nat. Commun.* 6, 8352 (2015).
 33. Lak M., Néraudeau D., Nel A. and Cloetens P., Phase Contrast X-Ray Synchrotron Imaging: Opening Access to Fossil Inclusions in Opaque Amber, *Microsc. Microanal.* 14, 251-259 (2008).
 34. Lancet M. S. and Anders E., Carbon Isotope Fractionation in the Fischer-Tropsch Synthesis and in Meteorites, *Science* 170, 980-982 (1970).
 35. Lin Y., Elgorey A., Hu S., Zhang J., Gillet P., Xu Y., Hao J., Miyahara M., Yang A. Z., Ohtani E., Xu L., Yang W., Feng L., Zhao X., Yang J. and Ozawa S., Nano SIMS analysis of organic carbon from the Tissint Martian meteorite: Evidence for the past existence of subsurface organic-bearing fluids on Mars, *Meteor. Planet. Sci.* 49, 12, 2201-2218 (2014).
 36. Malyshev D. A., Dhami K., Laverne T., Chen T., Dai N., Foster J. M., Corrêa I. R. and Romesberg F. E., A Semi-Synthetic Organism with an Expanded Genetic Alphabet, *Nature* 509, 385-388 (2014).
 37. McCollom T. M., Ritter G. and Simoneit B. R. T., Lipid synthesis under hydrothermal conditions by fischer-tropsch-type reactions, *Orig. Life Evol. Biosph.* 29, 153-166 (1999).
 38. Mansy S. S., Schrum J. P., Krishnamurthy M., Tobe S., Treco D. A. and Szostak J. W., Template-directed synthesis of a genetic polymer in a model protocell, *Nature* 454, 122-125 (2007).
 39. Martins Z., Botta O., Fogel M.L., Sephton M. A., Glavin D. P., Watson J. S., Dworkin J. P., Schwartz A. W. and Ehrenfreund P., Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite, *Earth Planet Sci Lett.*, 270, 130-136 (2008).
 40. Masuda A. and Dohmae N., Automated Protein Hydrolysis Delivering Sample to a Solid Acid Catalyst for Amino Acid Analysis, *Anal. Chem.* 82, 8939-8945 (2010).
 41. Miller, S. L., Production of amino acids under possible primitive earth conditions, *Science* 117, 528-629 (1953).
 42. Myrgorodska I., Javelle T., Meinert C., and Meierhenrich U. J., Enantioselective Gas Chromatography in Search of the Origin of Biomolecular Asymmetry in Outer Space, *Isr. J. Chem.* 56, 1016-1026 (2016).
 43. Neumer J. F., Gordon M. D., McEwen C. N., Peacock P. M., Hill S. A., McKay R. G., Lazar J., Valentine J. R., Lenten F. J. V. and Foris A., New Polyazaporphine Chemistry for the Origin of Life. A Porphine Solar Energy Transducer for Origin of Life Chemistry: A Possible Synthetic Patj from HCN to an Octaazaporphine via 4H-Imidazol-4-Imine [(HCN)₅] Related Chemistry, *Orig. Life Evol. Biosph* 28, 27-45 (1998).
 44. Noonan D. W. and Oro J. Synthesis of fatty-acids by a closed system Fischer-Tropsch process, In: *Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen* (ed. by Kugler L and Steffen F. W.), American Chemical Society, Washington D.C., pp. 159-171.
 45. Oehler, D. Z., Robert F., Mostefaoui S., Meibom A., Selo M. and McKay D. S., Chemical mapping of proterozoic organic matter at submicron spatial resolution, *Astrobiology* 6, 838-50 (2006).
 46. Okada, T., Iwata, T., Matsumoto, J., Bibring, J.-P., Ullamec, S., Jaumann, R., Nakamura, R., Yano, H., Kebukawa, Y., Aoki, J., Kawai, Y., Terada, K., Toyoda, M., Ito, M., Yabuta, H., Yurimoto, H., Saito, Y., Yokota, S., Okamoto, C., Matsuura, S., Tsumura, K., Yonetoku, D., Mihara, T., Matsuoka, A., Nomura, R., Hirai, T., Grand, N., Cottin, H., Thirkell, L., Briois, C., Saiki, T., Kato, H., Mori, O. and Kawaguchi, J., Science and Exploration of a Jupiter Trojan Asteroid in the Solar Power Sail Mission, *Lunar and Planetary Science Conference XLVIII*, abstract # 1828 (2017).
 47. O'Malley-James J., Raven J. A., Cockell C. S. and Greaves J. S., Life and Light: Exotic Photosynthesis in Binary and Multiple-Star Systems, *Astrobiology* 12, 115-124 (2012).
 48. Parnell J., Cullen D., Sims M. R., Bowden S., Cockell C. S., Court R., Ehrenfreund P., Gaubert F., Grant W., Parro V., Rohmer M., Sephton M., Stan-Lotter H., Steele A., Toporski J. and Vago J., Searching for Life on Mars: Selection of Molecular Targets for ESA's Aurora ExoMars Mission, *Astrobiology* 7, 578-604 (2007).
 49. Parro V., Rivas L. A. and Gómez-Elvira J., Protein Microarrays-Based Strategies for Life Detection in Astrobiology, *Space Sci. Rev.* 135, 293-311 (2008).
 50. Ricardo A., Carrigan M. A., Olcott A. N. and Benner S. A., Borate Minerals Stabilize Ribose, *Science* 303, 196 (2004).
 51. Ruiz-Bermejo M., Zorzano M.-P. and Osuna-Esteban S., Simple Organics and Biomonomers Identified in HCN Polymers: An Overview, *Life* 3, 421-448 (2013).
 52. Rushdi A. I. and Simoneit B. R. T., Lipid formation by aqueous Fischer tropesch-type synthesis over a temperature range of 100 to 400°C, *Orig. Life Evol. Biosph.* 31, 103-118 (2001).
 53. Schubert, K. E., Gomez E., Cumutt J. and Boston P. J., Conference on Life Detection Using Biopatterning, Life Detection in Extraterrestrial Samples, February 13-15, 2012, San Diego, California, USA, Abstr. #6048 (2012).
 54. Schulze-Makuch D. and Irwin L. N. and Neal L., Signatures of Life, in the universe: expectations and constraints, *Advances in Astrobiology and Biogeophysics*, Springer Nature, Berlin, 165-182 (2008).
 55. Segura A., Kasting J. F., Meadows V., Cohen M., Scalzo J., Crisp D., Butler R. A. H. and Tinetti G., Biosignatures from Earth-Like Planets Around M Dwarfs, *Astrobiology* 5, 706-725 (2005).
 56. Sephton M. A. and Botta O., Recognizing life in the Solar System: guidance from meteoritic organic matter, *Int. J. Astrobiology*, 4, 269-276 (2005).
 57. Shimma S., Nagao H., Aoki J., Takahashi K., Miki S. and Toyoda M., Miniaturized high-resolution time-of-flight mass spectrometer MULTUM-S II with an infinite flight path, *Anal. Chem.* 82, 8456-8463 (2010).
 58. Shimma S., Miki S. and Toyoda M., Polychlorinated biphenyls (PCBs) analysis using a miniaturized high-resolution time-of-flight mass spectrometer "MULTUM-S II", *J. Environ.*

- Monit.* 14, 1664–1670 (2012).
59. Sims M. R., Cullen D. C., Bannister N. P., Grant W. D., Henry O., Jones R., McKnight D., Thompson D. P. and Wilson P. K., The specific molecular identification of life experiment (SMILE), *Planet. Space Sci.* 53, 781–791 (2005).
60. Studier M. H., Origin of organic matter in early solar system—V Further studies of meteoritic hydrocarbons and a discussion of their origin, *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 189–215 (1972).
61. Takano Y., Kobayashi K., Yamanaka T., Marumo K. and Urabe T., Amino acids in the 308 °C deep-sea hydrothermal system of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 147–153 (2004).
62. Takano Y., Takahashi J., Kaneko T., Murumo K. and Kobayashi K., Asymmetric synthesis of amino acid precursors in interstellar complex organics by circularly polarized light, *Earth Planet. Sci. Lett.* 254, 106–114 (2007).
63. Takizawa K., Minagawa J., Tamura M., Kusakabe N. and Narita N., Red-edge position of habitable exoplanets around M-dwarfs, *Sci. Rep.* 7, 7561 (2017).
64. Taniuchi T., Takano Y. and Kobayashi K., Amino Acid Precursors from a Simulated Lower Atmosphere of Titan: Experiments of Cosmic Ray Energy Source with ¹³C- and ¹⁸O-Stable Isotope Probing Mass Spectrometry, *Anal. Sci.* 29, 777–785 (2013).
65. Vitek, P., Edwards H. G. M., Jehicka J., Ascaso C., Delos Rios A., Valea S., Jorge-Villar S. E., Davila A. F. and Wierzechos J., Microbial colonization of halite from the hyper-arid Atacama Desert studied by Raman spectroscopy, *Phil. Trans. R. Soc. A* 368, 3205–3221 (2010).
66. Waite J. H., Combi M. R., Ip W.-H., Cravens T. E., McNutt R. L. and Kasprzak W., Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer: Enceladus Plume Composition and Structure, *Science* 311, 1419–1422 (2006).
67. Westall F. and Cavalazzi B., Biosignatures in Rocks, *Encyclopedia of Geobiology, Encyclopedia of Earth Sciences Series*, (Eds. Reimer J., Thiel V.), Springer Nature, Berlin, 189–201 (2011).
68. Xu, J., Ramian G. J., Galan J. F., Savvidis P. G., Scopatz A. M., Birge R. R., Allen S. J. and Plaxco K. W., Terahertz circular dichroism spectroscopy: a potential approach to the in situ detection of life's metabolic and genetic machinery, *Astrobiology* 3, 489–504 (2003).
69. Yamagishi A., Yano H., Okudaira K., Kobayashi K., Yokobori S., Tabata M., Kawai H., Yamashita M., Hashimoto H., Naraoka H. and Mita H., TANPOPO: Astrobiology Exposure and Micrometeoroid Capture Experiments, 26th International Symposium on Space Technology and Science, June 1–8, 2008, Hamamatsu, Japan, k-05 (2008).
70. Youngbull C., Shkolyar, S., Hatch, A. C., Shock, E. L. and Anbar, A. D., Isothermal Heat Conduction Calorimetry for In Situ Detection of Extant Life, *Concepts and Approaches for Mars Exploration, LPI Contribution*, June 12–14, Houston, Texas, USA, No. 1679, id. 4250 (2012).
71. 河崎行繁, 地球外微生物の探査, 宇宙生物科学 8(2), 103–113 (1994).
72. 関根康人, 高野淑識, 矢野創, 船瀬龍, 高井研, 石原盛男, 渋谷岳造, 橋省吾, 倉本圭, 藪田ひかる, 木村淳, 古川善博, 土星衛星エンセラダスのブリューム物質の化学・生命探査, 日本惑星科学会誌 21(3), 229–238 (2012).
73. 矢野創, 藤島皓介, 田畑誠, 河口優子, 高野 淑識, 渋谷岳造, 高井研, 平井隆之, 関根康人, Carbomier B., Guerrouahe M., Rothschild L. J., 生体高分子試料を含む氷衛星ブリューム模擬微粒子の超高速衝突捕集と分析 (1): ペプチド回収と検出の成功, 平成 27 年度宇宙科学に関する室内実験シンポジウム, SA6000055004 (2016).
74. 山岸 明彦, 吉村 義隆, 長沼 毅, 宮川 厚夫, 出村 裕英, 豊田 岐聡, 本多 元, 小林 憲正, 三田 肇, 大野 宗祐, 石丸 亮, 小林 喬郎, 戸野倉 賢一, 石上 玄也, 佐々木 晶, 宮本 英昭, 火星生命探査機器群提案, 日本惑星科学会誌 21(3), 276–282 (2012).