

初期の火星・地球大気における太陽高エネルギー荷電粒子照射によるペプチドの非生物合成

#櫻井 悠貴¹⁾, 木村 智樹¹⁾, 鳥越 秀峰¹⁾, 小林 憲正²⁾, 奥村 宣明³⁾, 福井 康祐¹⁾, 小木 菜々夏¹⁾, 吉村 弥生¹⁾, 寺田 直樹⁴⁾
(¹⁾ 東京理科大学, (²⁾ 横浜国立大学大学院工学研究院, 東京工業大学理学院, (³⁾ 大阪大学蛋白質研究所, (⁴⁾ 東北大学大学院理学研究科地球物理学専攻

Abiotic synthesis of peptides driven by the solar energetic particles in early Martian and terrestrial atmospheres

#Yuki Sakurai¹⁾, Tomoki Kimura¹⁾, Hidetaka Torigoe¹⁾, Kensei Kobayashi²⁾, Nobuaki Okumura³⁾, Kosuke Fukui¹⁾, Nanaka Kogi¹⁾, Yayoi Yoshimura¹⁾, Naoki Terada⁴⁾

(¹⁾Tokyo University of Science, (²Faculty of Engineering, Yokohama National Univ., Tokyo Institute of Technology, School of Science, (³Institute for Protein Research, Osaka University, (⁴Department of Geophysics, Graduate School of Science, Tohoku University

The origin of amino acids, peptides, proteins, and their precursors is the most important issue for elucidating the origin and evolution of life on planets with the atmosphere and ocean. It has been theoretically predicted that these prebiotic substances were synthesized abiotically from atmospheric molecules by any energy injections: e.g., lightning discharge, solar ultraviolet photon, and Solar Energetic Particles (SEP). Many laboratory experiments have been conducted for the abiotic synthesis of prebiotic substances from the atmosphere by various energy injections [e.g., Miller, 1953]. Most of these laboratory experiments modeled the early Martian and terrestrial environments with mildly reduced (CO or CO₂, H₂O, N₂) and strongly reduced (CH₄, H₂O, NH₃) atmospheres. Proton irradiation experiment for modeling the solar energetic particle (SEP) injections most effectively produced amino acids and their bound macromolecules called tholins [Sagan and Khare, 1979] from both the mildly and strongly reduced atmospheric molecules [Kobayashi et al., 1990, 2023]. However, because only the amino acids and tholins were found in the previous studies, the formation of peptides from amino acids bonding and abiotic evolution to the protein have been not evaluated yet.

Here we focused on the sulfur dioxide, which is abundant around the volcanoes on early Mars and Earth and highly reactive for the chemical process in the atmosphere. With the assumption that the sulfur-containing amino acid was abiotically synthesized from the volcanic atmosphere as well as the non-sulfuric amino acids, we evaluated the abiotic synthesis of peptides from these starting substances based on the laboratory plasma irradiation experiment. We irradiated a powder sample of non-sulfuric amino acids composed of 74.6% glycine, 19.9% alanine, and 5.49% serine, and a sample with sulfur-containing amino acid (cysteine) composed of 73.3% glycine, 19.6% alanine, 5.39% serine, and 1.77% cysteine with hydrogen ions at 10 keV with a beam current of 7 μ A for an hour. Based on the high-performance liquid chromatographic analysis, we detected peaks only in irradiated samples containing sulfur-containing amino acids. The N-terminal amino acid sequence analysis of the detected peaks showed that the product substance have multiple peptide bonds, suggesting that it may contain alanine as one of the constituents. The mass spectrometry analysis of peptide constituents other than alanine showed no values consistent with proteinogenic amino acids. The peptides formed are considered to consist of alanine and non-proteinogenic amino acids. This demonstrated that sulfur-containing amino acids promote the bonding of amino acids to form peptides under hydrogen irradiation.

These results suggested that the peptides were abiotically synthesized in the atmosphere around the volcanoes on early Mars and Earth. We are going to address the structural analysis of the peptide, and abiotic synthesis of peptide and protein from gases based on energetic proton irradiation of atmospheric molecules containing sulfur.

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

Kobayashi, K., Ise, J., Aoki, R., Kinoshita, M., Naito, K., Udo, T., Kunwar, B., Takahashi, J., Shibata, H., Mita, H., Fukuda, H., Oguri, Y., Kawamura, K., Kebukawa, Y. and Vladimirov, S. A.: 2023, *Life* 2023, 13, 1103. Miller, S. L.: 1953, *Science* 117, 528.

Sagan, C. and Khare, B. N.: 1979, *Nature* 277, 102-107.

大気や海洋を有する惑星において、生命の発生に必要なアミノ酸やタンパク質の起源は未解明である。タンパク質の基礎となるペプチド、アミノ酸や、その前駆体の起源を解明することは、生命の起源や発生条件の理解をする上で最重要の課題である。これらの生命前駆物質が、大気へのエネルギー入射により大気分子から非生物的に合成されたとする説があり、様々な初期惑星大気とエネルギーの組み合わせで非生物的合成実験が行われてきた [e.g. Miller, 1953]。初期の火星や地球の大気は主に弱還元型 (CO または CO₂, H₂O, N₂) と強還元型 (CH₄, H₂O, NH₃) の 2 種類が提案されているが、いずれの場合も太陽高エネルギー粒子 (Solar Energetic Particles, SEP) を模した陽子照射室内実験により大気分子からアミノ酸や、構造が一定でないソリンと呼ばれる高分子の物質 [Sagan and Khare, 1979] が生成されることが分かっている

[Kobayashi et al., 1990, 2023]。しかし、先行研究はアミノ酸とソリンの合成までにとどまっており、アミノ酸の重合によるペプチド形成や、タンパク質への非生物的進化は未検証である。

そこで本研究は、初期の火星・地球の火山周辺に豊富に存在し、反応性の高い硫黄ガスに注目した。硫黄を含むアミノ酸が、他のアミノ酸と同様に SEP により大気中で非生物的に合成されたと仮定し、それらを母物質としたペプチドの非生物的合成をプラズマ照射実験で検証した。実験室において初期の火星・地球大気から生成されるアミノ酸組成（グリシン 74.6%、アラニン 19.9%、セリン 5.49%, Kobayashi et al., 1989) を模した粉体サンプルと、含硫アミノ酸（システイン）を含む粉体サンプル（グリシン 73.3%、アラニン 19.6%、セリン 5.39%、システイン 1.77%）へ、水素分子イオン（10keV, 7 μ A）を 1 時間照射した。高速液体クロマトグラフィー分析の結果から、含硫アミノ酸を含む照射サンプルのみから検出されるピークが確認された。検出されたピークを分取し、N 末端シーケンス解析をした結果、生成物質はペプチド結合を複数持ち、構成物質としてアラニンが含まれている可能性が示唆された。アラニン以外のペプチドの構成物質について精密質量分析した結果、タンパク質合成アミノ酸に合致する値は観測されなかった。このことから、含硫アミノ酸はアミノ酸同士からのペプチド形成を促進することが明らかになった。また、生成したペプチドは、アラニンと非タンパク質構成アミノ酸から成ると考えられる。これらは、初期火星・地球の火山付近の大気中において、ペプチドが SEP により非生物合成されていることを示唆する。今後は、ペプチドのさらなる構造分析や、硫黄を含む大気分子への高エネルギープロトン照射実験により、気体からペプチドやタンパク質の非生物合成に取り組む予定である。