

博士論文

タイタン液相圏における化学進化に関する研究  
Study on Chemical Evolution in Titan's Liquidosphere

横浜国立大学大学院工学府機能発現工学専攻先端物質化学コース

Department of Material Science and Engineering,  
Graduate School of Engineering, Yokohama National University

河合 純

Jun Kawai  
Student ID # 09SA504  
June 2013

## Acknowledgement

本研究を遂行するにあたり、本過程を通してご指導をして頂きました横浜国立大学大学院工学院小林憲正教授ならびに金子竹男先生、大林由美子先生に心より深く感謝いたします。本論文を審査して頂き貴重なご意見を承り賜りました横浜国立大学大学院工学研究院内藤晶教授、同 窪田好浩教授 同 大山俊幸准教授 同 湊盟准教授に厚く御礼を申し上げます。

実験において一緒に協力しながら行った横浜国立大学小林研究室の **Pierre de Marcelles** 博士、**Palash Kumar Saker** 氏、ならびに **Kuhan Chandru** 氏、そして苦楽を共にした仲間達に心から感謝いたします。また、分析実験を進める上でご助言及び分析方法を指導して下さった横浜国立大学機器分析センターの石原晋次先生、脇原徹先生、吉原美知子先生、近藤正志先生、高梨基治先生に深く感謝いたします。そして小林研究室から指導及び分析を手伝って下さった栗原広成博士に感謝いたします。

アメリカ留学において **NASA Ames Research Center** にて指導教員として受け入れて下さった **Bishun Khare** 博士、適切な助言を下さった **Chris McKay** 博士、研究を一緒に遂行し苦楽を共にした **Seema Jagota** 博士そして **Malica Cartar** 氏および **Lauren Schurmeier** 氏に深く感謝いたします。また、研究スペース及び施設を提供して下さった **Jonathan Trent** 博士、**Chad Paavola** 博士 **Susan Chen** 博士、**Marlowe Primack** 博士、**Mohiuddin Kabir** 博士、**Kevin Howard** 博士、研究及びアメリカでの生活での助言をして下さった **Hiromi Kagawa** 博士、**Kousuke Fujishima** 博士および **Nobu Kanzaki** 氏に感謝いたします。また、実験において **SEM, TEM** においてアドバイスを下さった **Joseph Varelas** 博士、**Michael Oye** 博士、ラマンスペクトルメータにて、助言を下された **Bin Chen** 博士、分析を一緒に行った **Zuki Tanaka** 博士、赤外スペクトルメータにて助言をして頂いた **Delphine Nna Mvondo** 博士 **Patrick Wilhite** 博士、オープンを貸して頂き親切にして下さった **Michael Kubo** 博士、プラズマ放電に関して助言をして下さった **Imanaka Hiroshi** 博士に感謝を申し上げます。そして、ソーリンの自己集合に関してアドバイス及び論文の添削をして下さった **UC of California, Santa Cruz** 大学の **David Deamer** 博士に感謝の意を申し上げます。

エアロゲルの実験にてお世話になりましたタンポポグループの東京薬科大学山岸明彦先生、横堀伸一先生、河口優子氏、JAXA の山下雅道先生、矢野創先生、橋本博文先生、長谷川直先生、田端誠氏、千葉大学の河合秀幸先生、会津大学の奥平恭子氏、大阪大学の藪田ひかる先生、福岡工業大学の三田肇先生、神戸大学 中川和道先生に感謝いたします。

VBL 博士学生研究員にて助言をくださった横浜国立大学ベンチャービジネスラボラトリーの船場ひさお先生、大島昭浩先生に感謝いたします。

蛍光顕微鏡の実験にて助言及び観察方法を指導してくださった吉村義隆先生。

海の実験において、NT09-10 leg2 航海のなつしまにて山中寿郎先生（岡山大学）はじめ、乗船メンバー及び助言を下された先生方（敬省略）前藤晃太郎（岡山大学）・陣内彩子（岡山大学）・布浦拓郎（JAMSTIC）・牧田寛子（JAMSTIC）・阿部真理子（JAMSTIC）・渡部裕美（JAMSTIC）・中村謙太郎（JAMSTIC）・高井研（JAMSTIC）・平尾真吾（九州大）・大嶋将吾（九州大）・石橋純一郎（九州大）・岩田大吾（琉球大）・井上一大（東工大）・上野雄一郎（東工大）・吉田尚弘（東工大）・野村直子（東京大）・徐美恵（東京大）・砂村倫成（東京大）・豊田新（岡山理科）・佐藤文寛（岡山理科）。

また、第2白嶺丸/BMS 南部マリアナ航海にて浦辺先生（東京大学）はじめ乗船メンバーおよび先生方（敬称略）フライヤー（ハワイ大）・宮崎淳一（JAMSTIC）・中村謙太郎（JAMSTIC）・望月伸竜（宮崎大）・加藤真悟（東薬大）・柏原輝彦（広島大）・菊池 早希子（広島大）・高橋嘉夫（広島大）・佐藤文寛（岡山理科大）・豊田 新（岡山理科大）・淵田茂司（大阪市大）・益田晴恵（大阪市大）・西内隆人（岡山大学）・山中寿朗（岡山大学）方々及び乗船員の皆さまに感謝の意を申し上げます。

最後に、自由に研究をさせてくれ、生活を支えてくれた家族、アメリカ生活で一緒に遊んだ友人、研究生活に関わった全ての方に感謝いたします。

2013年6月 河合 純

## Abstract

タイタンは、表面上に液体と気体を持ち、もっとも大きな衛星で直径は 5150 km である。主な気体は窒素とメタンである。表面の大気圧は約 1500 hPa で温度は約 94 K である。ボイジャーの赤外干渉計スペクトルメータにより、エタン、アセチレン、プロパン、シアン化水素、アセトニトリルや様々な有機物が検出されている。そしてカッシーニに搭載された熱分解 GC/MS によりタイタン上空にてサンプルが集められ分析された結果、ニトリルやアミンなどを含む揮発性有機物が含まれていることが報告されている。

タイタンの大気を模擬した地上実験も数々行われている。タイタンの大気を模擬したガスに紫外線や放電などのエネルギーを照射し、褐色な有機物を生成した。泥のようなという意味で、ギリシャ語でソーリンと名付けられた。その生成物は、熱分解 GC/MS によって分析され、脂肪族、芳香族、ニトリルそしてピロールやピリジンを含む含窒素化合物が確認された。またソーリンはポリマーではなく、ケロジェンのような構造体をもつ複雑な構造物であることが報告されている。

炭化水素を有する湖がタイタン表面上にあることは光化学のモデルにより予測されていた。カッシーニのレーダーにより高緯度地域にエタンやメタンから成る湖があることがわかり、川が流れたような地形や海岸線のように見える地形がみられた。また、角のとれた岩のような物体が見られた。これは水の氷であり、川に流され角がとれて丸くなったと考えられる。最近の研究により低緯度付近にも炭化水素で形成される湖があることが分かった。タイタン表面上の氷は隕石の衝突によって  $10^2 \sim 10^4$  年液体でいられる試算されている。また、タイタンの地下にはアンモニア水が存在することが示唆されており、15 wt% で PH が 11.4 以下であることが推測されている。

生命の存在には水が必要不可欠であり、地球においては水が液体として存在でき、表面上に海や川を形成している。水は蒸発して水蒸気となり、上空で冷やされて雲になり、そして雨が地表に降り注ぐ。このサイクルが地球での生命維持に必要なため、惑星での液体の存在が必要不可欠とされていた。一方、タイタンでは表面温度が平均 94 K のため、水が液体として存在することができない。そこで、この温度で液体として存在できるメタン（融点 91 K、沸点 112 K）、エタン（融点 90 K、沸点 184 K）が地表面の水の役割を担っていたと考えられる。では、もしタイタンで存在する液相圏、つまり地表では液体エタンやメタン、地下ではアンモニア水、で生命が存在するとしたらどのようなタイプが存在するであろうか？おそらく、地球、火星・エウロパで存在する生物とは全く異なるタイプであろう。

本研究は、タイタンの上空大気をシミュレーションするため、プラズマ放電装置 (NASA Ames 研究所) を利用した。大気圧を 26 Pa と 133 Pa でメタン(10%) 窒素 (90%) の混合気体を用いてプラズマ放電を行った。生成物ソーリンは基盤上にスライドガラスを置き、付着したものを回収した。これらのサンプルを用い、タイタンの液体の相互作用が考えられる液体圏を模擬した実験を行い、タイタンでの液体圏での化学進化及び生命の可能性を検証した。また、これらのデータを用いてタイタンの生命探査法について検討した。本論文は全 5 章で構成されていて、それぞれの概要は以下の通りである。

第 1 章では諸論である。タイタンについて今までの地上波の観測、ボイジャーミッションそしてホイヘンス・カッシーニミッションにて明らかになった物理的特性・化学的特性を述べ、そしてタイタン環境を模擬して生成された有機物ソーリンに関して今まで行われてきた研究に関して述べた。また、分析に使用した分析機器の詳細について記載した。

第 2 章ではタイタンソーリンの自己集合体に注目した。なぜなら、地球上ではあらゆる生物が膜をもっているからである。原始膜を考える上で自己集合体は必要不可欠である。本実験では、液体エタン・メタンの代わりに室温でも存在する非極性溶媒であるヘキサンと微極性であるクロロホルムを用いた。ソーリン自体は、非極性溶媒である液体エタン・メタンにはほとんど溶けなく、極性溶媒であるアンモニア水に溶解する。少しでも極性を持っている溶媒には溶解することができる。また、ソーリンは両親媒性の性質をもっており、親水基であるアミノ基 (-NH<sub>2</sub>)、疎水基である炭化水素をもっていることが分かった。蛍光スペクトルメータを用いてソーリンが励起波長 350 nm 蛍光波長 427 nm あたりにピークをもつことが分かった。そこで、ソーリンをクロロホルムに溶かしスライドガラスに加え、アンモニア水を加えたところ、ソーリンの自己集合体が蛍光顕微鏡にて確認できた。また、ソーリンをヘキサンに溶かしてスライドガラスに加え、アンモニアを加えたところ、凝集体を生成した。この実験結果はタイタンにて地上に存在する液体エタン・メタンの非極性が地下に存在するであろう極性溶媒のアンモニアと相互作用を起し、原始膜ができる可能性を示唆した。

第 3 章では、低圧ソーリン (26 hPa) ・高圧ソーリン (133 hPa) を用いてアミノ酸を分析した。ソーリンの各溶媒に対するアミノ酸の回収率に注目した。なぜなら、タイタンの表面に非極性溶媒として液体エタン・メタンそして地下には極性溶媒のアンモニアの存在が示唆されているからである。そしてアミノ酸は地球上のすべての生物に用いられている。本実験では室温でも存在するヘキサン、アセトニトリル、エタノール、メタノール、水そしてアンモニア水を用いて低圧ソーリン (26 hPa) ・高圧ソーリン (133 hPa) を溶解させた。そして、

アミノ酸分析及び紫外線吸収スペクトルを用いて溶解度について評価した。高圧ソーリンは低圧ソーリンに比べ、多様なアミノ酸を検出できた。なぜなら C/N の割合が高く CH 基が多く含まれているからである。タイタン地表では、液体メタン・エタンにて微極性溶媒が溶ければソーリンが溶解することが確認できた。また地下に存在するであろうアンモニアには十分な溶解が確認できる。タイタンの環境化において液相圏において化学進化が可能であることを示唆した。

第 4 章では熱水噴出孔のサンプルを用いた生命探査法の検討をおこなった。なぜなら、熱水噴出孔は地球上での生命の起源の場所と考えられており、熱水噴出孔周辺または地下にて地球上とは異なる生物が見つまっている。そこで、沖縄トラフの多良間海丘周辺のサンプルを採取した。また、生命の存在を評価する方法としてアミノ酸分析、フォスファターゼ活性、蛍光顕微鏡等を用いて評価した。また、同サンプルのメタン同位体とのデータとの比較を行った。HD1034N1 と HD1034N2 のサンプルは高いフォスファターゼ活性及びメタン濃度を示した。この結果は海水に含まれる高いメタン濃度により微生物が増えフォスファターゼ活性が高い値を示した。また、どれくらいのサンプルの量において生物が検出できるか検討した。この結果を惑星探査、エウロパ、エンケラダスそしてタイタンの生命探査法に応用について考察した。

第 5 章では本研究の統括と意義及び今後の課題について述べた。また、現在検討されているタイタンミッション及び今回得られた実験結果を考察し、さらに今後の展望や応用について述べた。

## **Table Contents**

### **General Introduction**

1. Titan
  - 1.1 Titan's atmosphere
  - 1.2 Energy deposition in the atmosphere
  - 1.3 Organic Haze
  
2. The surface and Interior of Titan
  - 2.1 Surface
  - 2.2 Subsurface
  
3. Titan exploration
  - 3.1 Ground Observation
  - 3.2 Voyager Missions to Titan
  - 3.3 Cassini-Huygens Mission to Titan
  
4. Tholins
  - 4.1 History
  - 4.2 Method of synthesis
  
5. Titan's astrobiology
  
6. Research proposal

**Part 1:** Self-assembly of Titan tholins in environments simulating Titan liquidospheres and its implication to formation of primitive membrane in Titan

1. Introduction
  
2. Materials and Methods
  - 2.1. Tholins
  - 2.2. FT-IR

2.3. Fluorescence Spectrometer

2.4. Fluorescence Microscopy

3. Results

3.1 Samples

3.2. FT-IR

3.3. Fluorescence Spectrometer

3.4. Fluorescence Microscopy Observation

4. Discussion

4.1 Mechanism of self-assembly

4.2 Solvents

4.3 Primitive membrane

4.4 The significance of this research for Titan

5. Conclusions

**Part2:** Titan tholins as amino acid precursors and their solubility in possible Titan liquidospheres

1. Introduction

2. Experiments

2.1 Materials

2.2 Analysis of amino acids

2.3 UV absorption spectrometer

3. Results and Discussion

3.1 Relative abundances of amino acids of HP and LP tholins

3.2 Solubility of tholins in various solvents

4. Conclusion

**Part3:** Examination of biosignature using seawater near Tarama Knoll

1. Introduction



## 2. Experiments

2.1 Analysis of amino acids

2.2 Phosphatase Activity

2.3 Fluorescence microscopy

## 3. Results

3.1 Analysis of amino acids

3.2 Phosphatase activity

3.3 Concentration and isotope ration of methane

## 4. Discussion

4.1 Relevance between the concentration of methane and phosphatase activity

4.2 Effectiveness of phosphatase activity and fluorescence spectrometer

4.3 Examination for the analysis of amino acid

4.4 Investigation of isotope ratio of methane

4.5 Comparison for the quantity of samples

4.6 Techniques apply for Titan

## **Summary**

## **List of Publication**

## **References**

# **1. General Introduction**

*What is Titan?*

# 1 Titan

## 1.1 Titan's atmosphere

タイタンの大気の温度は、探査機 Voyager によって明らかになり、搭載された RSS や IRIS によって測定された(Samuels et al., Lindal et al. 1983)。表面の気温は  $94 \pm 0.7$  K と見積もられ、他に気圧は  $1.469 \pm 0.02$  bar で平均直径が  $2575 \pm 0.5$  km であると分かった。(Table 1)

圏界面 (40 km) の温度は最小で 70 K、300 km あたりでは温度が上昇して 180 K になることが分かった(Lellouch et al. 1989)。また、UVS の Solar occultation measurements で 1265 km 周辺の温度が  $186 \pm 20$  K であることを確かめられた (Smith et al. 1982)。300 km 上空の温度は放射収支モデルにより見積もられ(Yelle et al.1991)、そのモデルは熱均衡を説明しており、中間層の 600 km 周辺にも明らかにしている。(FIG. 1)

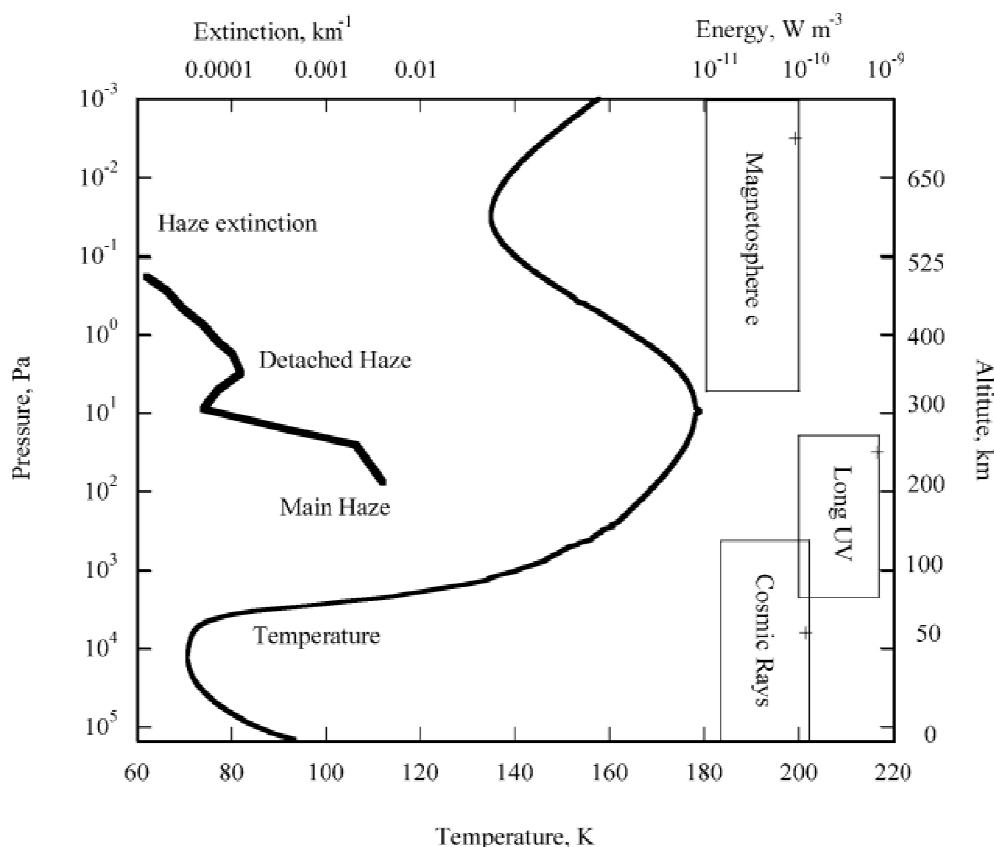
Voyager の搭載機器はタイタンの気体成分に関しても明らかにおり、UVS は窒素がタイタンの大気の大部分を占め、そしてメタンが存在していて、アルゴンや一酸化炭素が含まれてことを示した。Voyager の IRIS スペクトルによってメタン( $\text{CH}_4$ )、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、アセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、メチルアセチレン( $\text{C}_3\text{H}_4$ )、ジアセチレン( $\text{C}_4\text{H}_2$ )と3つのニトリルシアン化水素 (HCN)、アセトニトリル( $\text{HC}_3\text{N}$ )、シアンゲン( $\text{C}_2\text{N}_2$ ) がタイタン大気圏で検出された(Hanel et al. 1981; Maguire et al. 1981)。

下層大気でのメタンの量は、1.5 -3.4 % (Lellouch et al. 1989) や 4.4 % (Courtin et al. 1995)と見積もられており、1125 km では、~8 %と上昇傾向にある (smith et al.1982)。また、水素分子は IRIS の吸収スペクトルにて確認され(Samuels et al. 1981)、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ ) は IRIS の放射スペクトルにて発見され(Samuels et al. 1983)、一酸化炭素 (CO) は地球上からの近赤外観測にて検出された (Lutz et al., 1983)。さらに Coustenis et al. (1989, 1991, 1995) による IRIS のデータ解析により、成層圏の分子の量、経度・緯度における分布が明らかになった。いくらかの不飽和分子 (HCN,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ) はボイジャー1号が通った春における北極圏では豊富に存在していたことが確認されている (Coustenis et al., 1995)。

Voyager のデータ解析を地上観測と組み合わせることにより改善された。一酸化炭素 (CO) は地球上からの近赤外観測にて検出された (Lutz et al. 1983)。また、HCN,  $\text{CH}_3\text{CN}$  や CO の垂直分布が測定されている (Tanguy et al. 1990, Bezaud et al. 1993; Gurwell and Muhleman 1995; Hidayat et al. 1997, 1998; Marten et al., 2002)。Infrared Space Observatory (ISO) はベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ )やアリレン( $\text{C}_3\text{H}_4$ )の存在をタイタン大気中で検出している(Coustenis et al. 2003)。

Huygens によりタイタンのイオン層にてベンゼンと重粒子の陽・陰イオンの存在が確認された(Waite et al. 2007)。エチニルラジカル ( $C_2H$ ) やベンゼンラジカル( $C_6H_5$ )は PAHs を生成する上で重要である(Goulay and Leone, 2006)。Cassini の INMS にてアセチレン(Waite et al., 2005)及びベンゼンが検出されている(Waite et al., 2007; Vuitton et al, 2009a)。そしてエチニルラジカルおよびベンゼンラジカルを検出されている(Vuitton et al., 2009)。また、一酸化炭素( $CO$ )、二酸化炭素( $CO_2$ )、水( $H_2O$ )も見つかっている(De Kok et al., 2007)。

Vuitton et al. (2007) は、Cassini の INMS により炭化水素としてポリイン( $C_4H_2, C_6H_2, C_8H_2$ )、メチルポリイン( $CH_3C_4H, CH_3C_6H$ )、ベンゼン( $C_6H_6$ )、窒素を含む分子としてシアノポリイン( $HC_3N, HC_5N$ )、アンモニア( $NH_3$ )、メチルアミン( $CH_2NH$ )、ニトリル( $C_2H_3CN, C_2H_5CN$ )とメチルシアノポリイン( $CH_3C_3N, CH_3C_5N$ )の存在を報告している。これら重粒子の陽・陰イオンの存在 Vuitton et al. (2007, 2009)の存在も報告されている。



**FIG. 1** Altitude, pressure, temperature and energies of Titan's atmosphere (Imanaka et al., 2004)

**Table 1** Titan's physical characteristics of Titan from Voyager 1 (Taylor et al. 2008)

---

Mass	$1.346 \times 10^{23}$ kg (0.0226 of Earth)
Equatorial radius	2,575 km (0.202 of Earth)
Mean density	$1.88 \text{ gm cm}^{-3}$ (1.88 of water)
Mean distance from Saturn	1,221,850 km (20.32 Saturn radii)
Mean distance from Sun	$1.422 \times 10^9$ km (9.546 times Earth's)
Sunfall	1.1% of Earth's
Orbital period	15.945 Earth days
Rotational period	Same as above
Titan day (period of rotation)	15.945 Earth days
Titan month (period around planet)	0.584 Earth months
Titan year (period around Sun)	29.46 Earth years
Mean orbital velocity	$5.58 \text{ km s}^{-1}$
Orbital eccentricity	0.0292
Orbital inclination	$0.33^\circ$
Escape velocity	$2.65 \text{ km s}^{-1}$
Visual geometric albedo	0.21
Magnitude ( $V_o$ )	8.28
Mean surface temperature	94 K ( $-179^\circ\text{C}$ )
Atmospheric pressure	$1496 \pm 20$ mbar (1.5 of Earth's)

---

**Table 2** Gas in Titan’s atmosphere and first detection. Abbreviation V1: Voyager1, IRIS: Infrared Radiometer Interferometer Spectrometr, GCMS: Huygens GC/MS and ISO/SWS: the Infrared Space Observatory short wavelength spectrometer. (Brown et al., 2009)

Constituent	First detection/range/means	Refs. of first detection
<i>Major</i>		
Molecular nitrogen, N <sub>2</sub>	Voyager radio occultation; UV	1,2
Nitrogen, N	Voyager, 1134 Å multiplet	2
Methane, CH <sub>4</sub>	Ground-based, UV and IR: 6190 & 7250 Å, 1.1 & 7.7 μm	3, 4, 5
	Ionosphere with Cassini/INMS	6
Monodeuterated methane, CH <sub>3</sub> D	Ground-based at 1.65 and 8.6 μm	7, 8
Hydrogen, H	V1, 1216 Å	2
Hydrogen, H <sub>2</sub>	Ground-based, 3–0 S(1)	4
	Ionosphere, Cassini/INMS	6
Argon (Ar <sup>36</sup> , Ar <sup>40</sup> )	Cassini–Huygens/GCMS	9
<i>Minor</i>		
Ethane, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ground-based, 822 cm <sup>-1</sup>	10, 11
Acetylene, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ground-based, 729 cm <sup>-1</sup>	7, 12
	Ionosphere, Cassini/INMS	6
Monodeuterated acetylene, C <sub>2</sub> HD	Cassini/CIRS, 678 cm <sup>-1</sup>	13
Propane, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	V1/IRIS, 748 cm <sup>-1</sup>	5, 14
Ethylene, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ground-based, 950 cm <sup>-1</sup>	7
Methylacetylene, CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	V1/IRIS, 328, 633 cm <sup>-1</sup>	5, 14
Diacetylene, C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	V1/IRIS, 220, 628 cm <sup>-1</sup>	15
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ISO and Cassini/CIRS, 674 cm <sup>-1</sup>	9, 13, 16
	Huygens/GCMS	
Hydrogen cyanide, HCN	V1/IRIS, 712 cm <sup>-1</sup>	5
Cyanoacetylene, HC <sub>3</sub> N	V1/IRIS, 500, 663 cm <sup>-1</sup>	15
Cyanogen, C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	V1/IRIS, 233 cm <sup>-1</sup>	15
Dicyanogen, C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	V1/IRIS, solid form at 474 cm <sup>-1</sup>	17
Acetonitrile, CH <sub>3</sub> CN	220.7 GHz multiplet	18
Carbon monoxide, CO	Ground-based, mm, submm, microwave, infrared	19
Carbon dioxide, CO <sub>2</sub>	V1, 667 cm <sup>-1</sup>	20
Water, H <sub>2</sub> O	ISO/SWS, 237, 243 cm <sup>-1</sup>	21
Ammonia, NH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN, CH <sub>2</sub> NH	Suggested indirectly by modelling Cassini/INMS ionospheric data	22

<sup>1</sup>Lindal et al. (1983); <sup>2</sup>Broadfoot et al. (1981a); <sup>3</sup>Kuiper (1944); <sup>4</sup>Trafton (1972); <sup>5</sup>Hanel et al. (1981); <sup>6</sup>Waite et al. (2005); <sup>7</sup>Gillett (1975); <sup>8</sup>Lutz et al. (1981); <sup>9</sup>Niemann et al. (2005); <sup>10</sup>Gillett et al. (1973); <sup>11</sup>Danielson et al. (1973); <sup>12</sup>Caldwell et al. (1977); <sup>13</sup>Coustenis et al. (2007); <sup>14</sup>Maguire et al. (1981); <sup>15</sup>Kunde et al. (1981); <sup>16</sup>Coustenis et al. (2003); <sup>17</sup>Samuelson et al. (1997); <sup>18</sup>Bézar et al. (1993); <sup>19</sup>Lutz et al. (1983); <sup>20</sup>Samuelson et al. (1983); <sup>21</sup>Coustenis et al. (1998); <sup>22</sup>Vuitton et al. (2006).

**Table 3** Gas composition of Titan's atmosphere detected by ground-based observation or with Cassini-Huygens instruments. (Brown et al., 2009)

Gas		Mole fraction		Comments (Refs.)
<i>Major components</i>				
Nitrogen	N <sub>2</sub>	0.97		Inferred indirectly
Methane	CH <sub>4</sub>	$1.4 \times 10^{-2}$		Stratosphere (1,2)
		$4.9 \times 10^{-2}$		Surface (2,3)
<i>Monodeuterated</i>				
methane	CH <sub>3</sub> D	$8 \times 10^{-6}$		(4)
Hydrogen	H <sub>2</sub>	0.0011		(5)
Argon	<sup>36</sup> Ar	$2.8 \times 10^{-7}$		(2)
	<sup>40</sup> Ar	$4.32 \times 10^{-5}$		(2)
		Equator	North pole	
<i>Hydrocarbons</i>				
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$7 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$	(4)
Acetylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$	(4)
<i>Monodeuterated</i>				
acetylene	C <sub>2</sub> HD	$6 \times 10^{-10}$	$2 \times 10^{-9}$	(4)
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$3.5 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-7}$	(4)
Ethylene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$1.5 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$	(4)
Methylacetylene	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	$5.2 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-8}$	(4)
Diacetylene	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-8}$	(4)
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$2.0 \times 10^{-10}$	$3.8 \times 10^{-9}$	(4)
<i>Nitriles</i>				
Hydrogen cyanide	HCN	$7.7 \times 10^{-8}$	$7.8 \times 10^{-7}$	(4, 6)
Cyanoacetylene	HC <sub>3</sub> N	$3.0 \times 10^{-10}$	$4.4 \times 10^{-8}$	(4)
Cyanogen	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	$5 \times 10^{-10}$	$9 \times 10^{-10}$	(6)
Dicyanogen	C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>			Solid form only (7)
Acetonitrile	CH <sub>3</sub> CN	$1.5 \times 10^{-9}$		(8)

Gas			Mole fraction	Comments (Refs.)
<i>Oxygen compounds</i>				
Water vapour	H <sub>2</sub> O	$8 \times 10^{-9}$		(9) at 400 km
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-8}$	(4)
Carbon monoxide	CO	$(2-4) \times 10^{-5}$ $(2-6) \times 10^{-5}$		Troposphere (10, 11) Stratosphere (1, 12, 13)
<i>Isotopic ratios</i>				
<sup>13</sup> C/ <sup>14</sup> C		$82.3 \pm 1$		(2)
<sup>14</sup> N/ <sup>15</sup> N in HCN		67		(11)
in N <sub>2</sub>		$183 \pm 5$		(2)
D/H in CH <sub>3</sub> D		$1.2 \times 10^{-4}$		(4)
in HD		$2.3 \times 10^{-4}$		(2)
in C <sub>2</sub> HD		$1-3 \times 10^{-4}$		(4)

1. Flasar *et al.* (2005) from Cassini/CIRS data.
2. Niemann *et al.* 2005 from Huygens/GCMS data.
3. Tomasko *et al.* (2005) from Huygens/DISR data.
4. Coustenis *et al.* (2007, 2008a) from Cassini/CIRS data.
5. Samuelson *et al.* (1997a) from V1/IRIS data.
6. Teanby *et al.* (2006) from Cassini/CIRS data.
7. Samuelson *et al.* (1997b) from V1/IRIS data.
8. Bézard *et al.* (1993) from disk-averaged ground-based heterodyne mm observations.
9. Coustenis *et al.* (1998) from ISO/SWS data.
10. Lellouch *et al.* (2003) from ground-based VLT data at 5 micron.
11. Marten *et al.* (2002) from disk-averaged ground-based heterodyne mm observations.
12. Gurwell and Muhleman (2000) from disk-averaged mm heterodyne data.
13. Baines *et al.* (2006) from Cassini/VIMS data.



## 1.2 Energy deposition in the atmosphere

タイタン大気のほとんどが窒素で数パーセントがメタンで構成されている。有機物の存在はタイタン大気上で有機物生成が行われていることを表しており、メタンや窒素にさまざまなエネルギー紫外線や帯電した粒子が曝されている。しかしながら太陽放射幅は地球の約1%で、太陽からの紫外線放射はタイタン大気では有意的なエネルギーである。タイタンは土星から20 Rs（土星の半径）に位置し、土星の磁気圏と太陽風の間位置する。タイタン固有の磁場には明らかな形跡はなく(Ness et al. 1981)、土星の磁気圏を通った高エネルギーの電子や陽子が大気を通過する。一方でメタンの光分解はタイタン大気中の有機物生成に大きな影響を与え(Strobel et al. 1974; Yung et al. 1984; Toubanc et al. Lara et al. 1996)、ニトリルは帯電した粒子が窒素に照射により生成されている(Chang et al. 1979; Raulin et al. 1982; Thompson et al. 1991)。

ボイジャーのデータを用いて、Sagan and Thompson (1984)はタイタン大気の高さによる、太陽からの紫外線放射、土星大気圏を通過した陽子や電子そして宇宙線によるエネルギー等が見積もられた。(Table 4)

一番上の大気(800 km以上)、80 nm以下の紫外線と155 nm短紫外線が窒素分子やメタン分子を分解し、窒素原子やメチルラジカルを形成し、これらの分子はシアン化水素(HCN)やアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を形成する。これらより下の高度(300~800 km)では、主に土星大気圏からのエネルギー粒子が窒素やメタン分子を分解する。成層圏(300 km以上)では、155 nmよりも長紫外線が不飽和化合物、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)やジアセチレン(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)によって吸収され、メタンを分離しエタンの生成が行われる(Allen et al. 1980; Yung et al. 1984)。低成層圏では、宇宙線が主なエネルギー源であり、窒素を分解し、イオン分子反応が起きている(Capone et al. 1980; 1981; 1983; Molina-Cuberos et al. 1999)。

Cassini-Huygens ミッションにてタイタンの上空(イオン層)のエネルギーに関して調べられた。太陽光からの紫外線、軟X線(Cravens et al. 2005)、磁気圏によるプラズマイオン、電子(Cravens et al. 2008; Hartle et al. 2006; Coates et al. 2007) エネルギーを帯びた粒子のイオン(Cravens et al. 2008; Garnier et al. 2007)が確認できた。

また、Cassini 探査機のINMSにより大気圏(Waite et al. 2005)とイオン層が調べられた。(Cravens et al. 2006)。そして負の電荷を帯びた重粒子(Coates et al. 2007)がイオン層で見つかった。その他にもGalactic Cosmic Rays (GCR) 宇宙線は高度約100km付近まで貫き(Fulchignoni et al. 2005)、Interplanetary Dust (IP) は高度740kmまで到達する(Molina-Cuberos 2001)。(FIG. 2)

**Table 4** Several energies on Titan atmosphere (Sagan et al. 1984) before Cassini mission

Energy source	Energy flux (erg cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> )	Synthesis rate [(C + N) cm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ]	Column density (g cm <sup>-2</sup> over 4.5 AE)
UV, secondary (λ > 1550 Å)	9.0 × 10 <sup>0</sup>	1.8 × 10 <sup>11</sup>	5.0 × 10 <sup>5</sup>
UV, primary (λ < 1550 Å)	7.3 × 10 <sup>-2</sup>	4.6 × 10 <sup>9</sup>	1.3 × 10 <sup>4</sup>
CH <sub>4</sub>	5.0 × 10 <sup>-2</sup>	3.1 × 10 <sup>9</sup>	8.9 × 10 <sup>3</sup>
N <sub>2</sub>	2.1 × 10 <sup>-2</sup>	1.3 × 10 <sup>9</sup>	3.7 × 10 <sup>3</sup>
Ar	1.8 × 10 <sup>-3</sup>	1.1 × 10 <sup>8</sup>	3.1 × 10 <sup>2</sup>
Saturn magnetosphere, energetic electrons	2.4 × 10 <sup>-2</sup>	4.7 × 10 <sup>8</sup>	1.3 × 10 <sup>3</sup>
Cosmic rays	9.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.8 × 10 <sup>8</sup>	5.0 × 10 <sup>2</sup>
Interplanetary electrons	3.2 × 10 <sup>-3</sup>	6.3 × 10 <sup>7</sup>	1.8 × 10 <sup>2</sup>
Saturn magnetosphere, energetic protons	2.2 × 10 <sup>-3</sup>	4.4 × 10 <sup>7</sup>	1.3 × 10 <sup>2</sup>
Energy deposited above 3900 km:			
Solar wind protons	4.8 × 10 <sup>-2</sup>	9.4 × 10 <sup>8</sup>	2.7 × 10 <sup>3</sup>
Saturn magnetospheric plasma	1.9 × 10 <sup>-2</sup>	3.8 × 10 <sup>8</sup>	1.1 × 10 <sup>3</sup>
Low-Energy interplanetary electrons	1.4 × 10 <sup>-2</sup>	2.7 × 10 <sup>8</sup>	7.6 × 10 <sup>2</sup>

**Table 5** Titan upper atmosphere (Ionsphere) energy sources (Siltter et al. 2009)

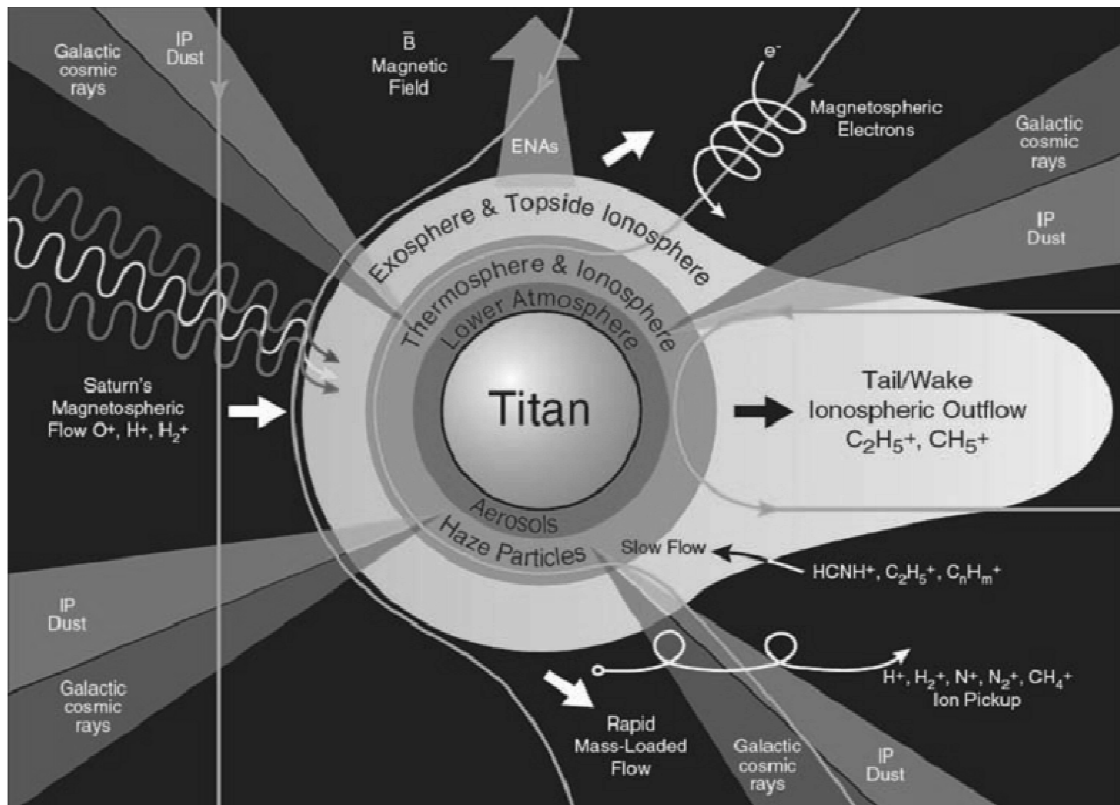
Energy source	Energy flux (erg/cm <sup>2</sup> /s)	Global input (Watts) <sup>d</sup>	Comments
Plasma protons	1.6e-4	3.4e7	Magnetized
Plasma electrons	1.6e-4	3.4e7	Magnetized
Plasma heavy ions	1.5e-3	3.2e8	Unmagnetized
Energetic ions	5.0e-4 to 1.0e-2	1.05e8 to 2.0e9	27 < E <sub>p</sub> < 255 keV <sup>a</sup>
energetic electrons	2.0e-4	4.0e7	28 < E <sub>e</sub> < 533 keV <sup>b,b</sup>
UV airglow	1.6e-3	3.5e8	Altitude ~ 1,300 km <sup>c</sup>
UV ionization	1.6e-4	3.4e7	Altitude ~ 1,300 km <sup>c</sup>
Ohmic heating			Not yet known
GCR	1.6e-4 to 2.7e-3	3.2e7 to 5.4e8	Integrated flux
Dust	1.8e-3	1.8e8	Interplanetary dust

<sup>a</sup> Model by Ledvina et al. (2005) show some magnetic channeling of 50 keV protons. If heavy ions (O<sup>+</sup>) unmagnetized. Expect energetic electrons to be more magnetized than protons.

<sup>b</sup> Energetic electron energy flux derived from Krupp et al. (2005).

<sup>c</sup> For T0 at 90° phase angle UV absorption peaked at 1,325 km, while for TB at 0° phase angle absorption peaked at 1,095 km altitude

<sup>d</sup> Exobase at r ~ 4,000 km and 4π area ~ 2 × 10<sup>18</sup> cm<sup>2</sup>.



**FIG. 2** Energy flux in there main layer of Exosphere & Ionosphere, Thermosphere & Ionosphere and lower atmosphere (Waite et al. 2004)

### 1.3 Organic Haze

リモートセンシングにてタイタンの成層圏でもやの分布、粒子のサイズ、光学的特性に関して明らかになった (Hunten et al. 1984 and McKay et al. 2001)。Voyager 1 号に搭載されたカメラは南北に明暗の非対称を明らかにし (Sromovsky et al. 1981)、その映像はタイタン上のもやが作り出した季節によるものだと考えられた (Pollack et al., 1980; Allen et al. 1980)。

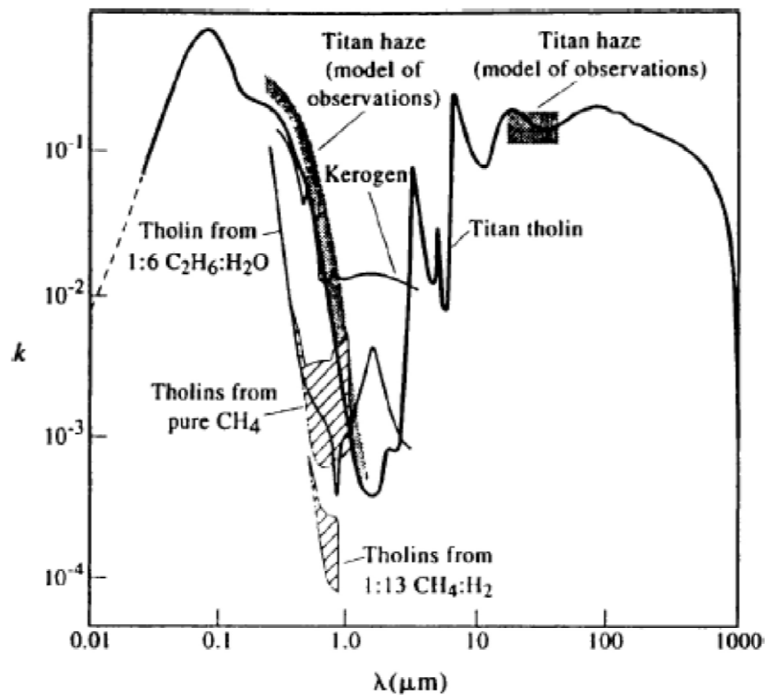
Voyager のカメラにて粒子の半径が 0.2 - 0.5  $\mu\text{m}$  であることを明らかにし (Rages et al. 1983)、もやによる散乱光の偏光により粒子の半径が 0.1  $\mu\text{m}$  であることが分かった (Tomasko and Smith 1982; West et al. 1983)。また、凝集していない粒子は  $\sim 0.06 \mu\text{m}$  であることが分かった (West 1991; West and Smith 1991; Cabane et al. 1992, 1993; Rannou et al. 1993)。

もやの組成に関してはよくわかっていない。しかしながら、もやは主に高層大気中で生成されたと考えられている。タイタンの有機物の色によると、そのもやはソーリンと呼ばれる複雑有機物によって形成されている。その有機物は研究室のシミュレーション実験、窒素やメタンの還元ガスに紫外線放射や荷電粒子によって生成されている (Khare and Sagan, 1973; Sagan and Khare, 1979)。この考えは後に物理モデル (粒子の沈殿や凝固) や放射伝熱モデルによって支持されている (McKay et al. 1989; Toon et al. 1992; Rannou et al. 1995)。そしてソーリンの光学特性を使ったタイタンのアルベドに関しても説明されている (Khare et al. 1984)。これらのモデルは 400 - 600 km の高度のもやによってタイタンで観測されるアルベドを示していることが分かった (Neff et al. 1984)。 (FIG. 3)

2004 年以降 Huygens-Cassini ミッションにていろんなことが明らかになってきている。Huygens に搭載されていた GC/MS で、地上への降下中 ( $\sim 150 - 0 \text{ km}$ ) に分子量の大きい有機物を検出することができなかった。低・中成層圏、対流圏では、メタンを除いて揮発性の有機物は乏しかった (Niemann et al., 2005)。おそらくエアロゲルが濃縮されていることによるものだと考えられる。Cassini による重要なアストロバイオロジー的な発見は、高度 (1,100 - 1,300 km) にも関わらずイオン中性分子質量分析計 (INMS) によりイオン層で有機物を検出したことである (Waite et al. 2007)。様々な種類の炭化水素、ニトリルが検出された。 (Vuitton et al. 2007)。INMS の限界は 100 Da なのでそれ以上の分子量をもった有機物がイオン層に存在していると考えられる。CAPS (Cassini Plasma Spectrometer) は 350Da までの複雑な有機物を検出することができ、Electron Spectrometer は約 8000Da までの重粒子のイオンを検出できる。イオン層にナフタレンやアントラセンの存在および陽・陰重粒子の存在を示唆し、ベンゼンや PAH が高度で重要な役割をしていることがわかった。また、陽と陰イオンの衝突のほうが電荷を帯びていない粒子同士の衝突より早く質量をもった粒子を形成する (Waite et al.,

2007)。

今後、成層圏とイオン層で有機物がどのような関わりをもっているか理解する必要がある。また、Huygens 探査機にはエアロゲル捕集熱分解装置 (ACP) が搭載されており、大気圏にてエアロゲルが採取され、熱分解をし、GC/MS にて分析され、その結果、難溶性の有機物を含むエアロゲルから HCN や NH<sub>3</sub> が放出された。さらに成層圏と対流圏で採取したサンプルを比較したところほとんど似ていることがわかった(Israël et al. 2005)。



**FIG. 3** Optical constants of Titan tholins and Titan haze model with Voyager's observation (Sagan et al. 1992)

## 2. The surface and Interior of Titan

### 2.1 Surface

メタンの光化学による分解がとても早く、不可逆なため（大気中の水素が逃げてしまうため）、メタンは $10^7$ 年で枯渇してしまうことが推測される(Lunine et al. 1983; Yung et al. 1984; Lara et al. 1994)。Voyager 1号の Radio Occultation のデータにより、タイタン表面に海を形成するのに十分なメタンが存在していることが分かった (Eshelman et al. 1983; Flasar 1983; Lunine et al. 1983)。Flasar (1983) は液体メタンが光化学されたエタンやプロパンと混ざっているのではないかと指摘した。Lunine et al. (1983) はさらにエタンからなる湖は 1 km またはそれより深いのではないかと推測し、Voyager のデータから湖の組成比 75 % がエタン 20 % がメタン、5 % が窒素であると見積もった。さらに、Raulin(1987)は表面上に存在する気体から湖の組成を見積もった。(Table 5)

Lunine (1993) と Lorenz and Lunine (1997) は地球からの観測により湖の組成を調査した。Radar reflectivity (Muhleman et al. 1990, 1995), radiometry (Grossman and Muhleman 1992), や near-infrared spectroscopy (Griffith et al. 1991) により水の氷が含まれていることが分かった。2005年、Huygens に搭載された Surface Science Package (SSP)のデータにより氷のアイスの存在を示唆し(Zarnecki et al. 2005)。Descent Imager and Spectral Radiometer (DISR)の赤外のデータにより氷のアイスの存在を確認された (Tomasko et al. 2005)。

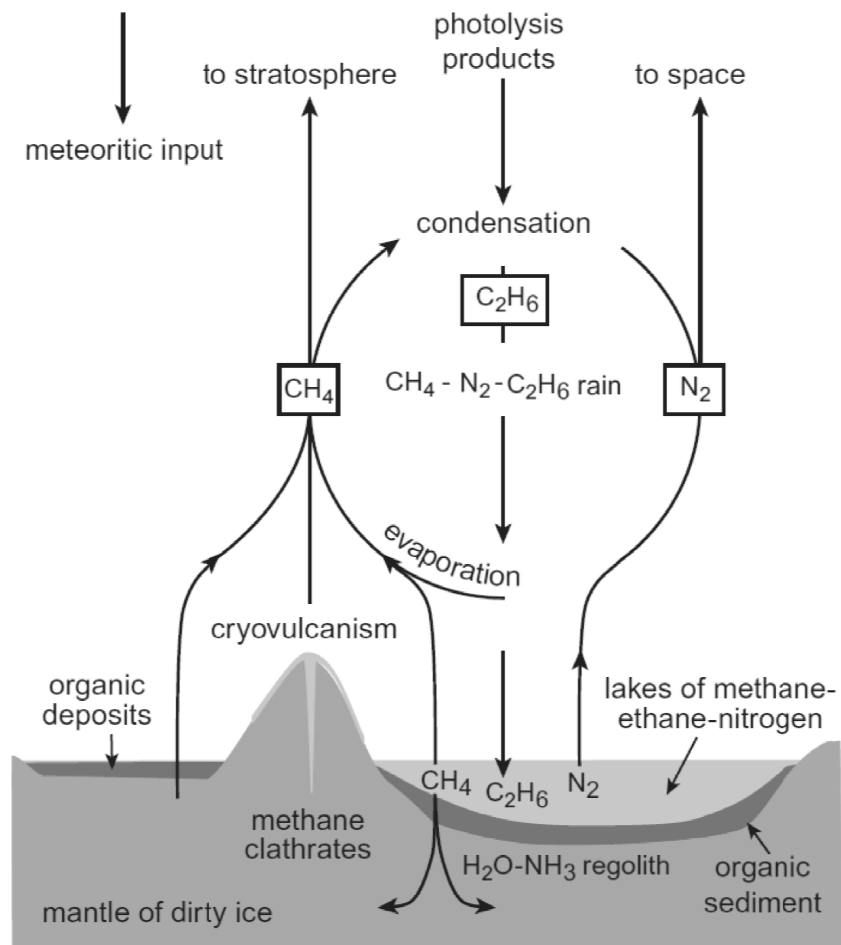
GC/MS は表面付近の大気を分析し、シアノゲンやベンゼンを含む有機物を検知した。その結果、表面のほう成層圏や対流圏に比べ豊富に含まれていることがわかった。(Niemann et al. 2005)。これらの観測によりほとんどの有機物は低層圏に凝縮されていることが理解できる。これらの大気圏で生成されたエアロゲルは表面に降り注ぎ、難溶性の有機物、凍結した揮発性物質として蓄積される。これで有機物の化学進化は終わりではない。タイタン表面に宇宙線が降り注いでいて、さらなる有機物合成を引き起こす。さらに、タイタン表面に存在する液体と氷の堆積物では触媒反応が起きる。そして、火山活動や隕石の衝突によって存在する水との反応が起きていたかもしれない。隕石の衝突モデルにより水が数千年もの間存在していた報告されている (Artemevia and Lunine 2003, 2005 ; O'Brien et al. 2005)。

タイタンの対流圏には、メタンの雲が存在し、メタンの雨を降らせることや、メタンの川の存在が示唆され、(FIG. 4) また、液体メタン・エタンからなる湖沼の存在が確認された Cassini 本体はタイタン上空から写真を撮り続け、北極近くに液体エタンを含む湖を発見した(FIG. 5) (Brown et al. 2008)。以上の結果、タイタンにおいて液体メタン・エタンの湖の存在が確認できた。

**Table 6**

Concentration of minor constituents in Titan's lake at 92.5K (Raulin, 1987, 2008)

Solutes	Concentration (ppm if not %)		Solutes	Concentration (ppm if not %)	
	Lake	Atmosphere		Lake	Atmosphere
<b>[Hydrocarbons]</b>			<b>[Nitriles]</b>		
<b>Alkanes</b>			<b>Alkanitriles</b>		
Ethane C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	65%	10	Methanenitrile HCN	3 s	0.1
Propane C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2%	0.5	Ethanenitrile CH <sub>3</sub> CN	30 s	0.02
Butane C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4000		Ethanedinitrile (cyanogen) C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	0.6 s	1 × 10 <sup>-3</sup>
2-Methylpropane (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH	4000		Propanenitrile C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN	50 s	
Pentane C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	400		Butanenitrile C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	1	
2-Methylbutane (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	400		2-Methylpropanenitrile (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN	1 s	
Dimethylpropane (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C	400		2-Methylbutanenitrile (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CN	1	
Hexane C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	40		<b>Alkenenitriles</b>		
2-Methylpentane (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	40		Propenenitrile (acrylonitrile) CH <sub>2</sub> CHCN	10 s	
2,2-Dimethylbutane (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	40		2-Butenenitrile CH <sub>3</sub> CHCHCN	1 s	
2,3-Dimethylbutane (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	40		2-Methylpropenenitrile CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CN	1 s	
3-Methylhexane C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	4		2-Butenenitrile CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CN	1 s	
<b>Alkenes, Benzene</b>			<b>Alkynenitriles</b>		
Ethene (ethylene) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4%	0.4	Propynenitriles (cyanoacetylene) HC <sub>3</sub> N	3 s	1 × 10 <sup>-3</sup>
Propene C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	x		2-Butynenitrile CH <sub>3</sub> CCCN	2 s	
2-Methylpropene CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5		<b>[Other compounds]</b>		
1-Butene CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5		<b>N-heterocycles</b>		
2-Butene (cis and trans) CH <sub>3</sub> CHCHCH <sub>3</sub>	5		Pyrimidine C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	2 ?	
1,3-Butadiene CH <sub>2</sub> CHCHCH <sub>2</sub>	5		Adenine C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>	0.01 ?	
Benzene C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5 s	3 × 10 <sup>-4</sup>	<b>Inorganics</b>		
<b>Alkynes, Allene</b>			Carbon dioxide CO <sub>2</sub>	10 s	1.6 × 10 <sup>-3</sup>
Ethyne (acetylene) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	400 s	2	Carbon monoxide CO	4 s	45
Propyne (methylacetylene) CH <sub>3</sub> CCH	30 s	8 × 10 <sup>-3</sup>	Water H <sub>2</sub> O	2 × 10 <sup>-7</sup> s	4 × 10 <sup>-4</sup>
1-Butyne CHCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	400 s		Ammonia NH <sub>3</sub>	5 ?	
1,3-Butadiyne (diacetylene) C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	0.5 s	1 × 10 <sup>-3</sup>			
Allene CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	100 s				



**FIG. 4** Schematic of the relationship between the atmosphere and liquid on the surface of Titan (Costein and Taylor 2008)





**FIG. 5** Titan Lake on the surface seen directly by the Cassini radar in July 2006 (NASA/JPL)

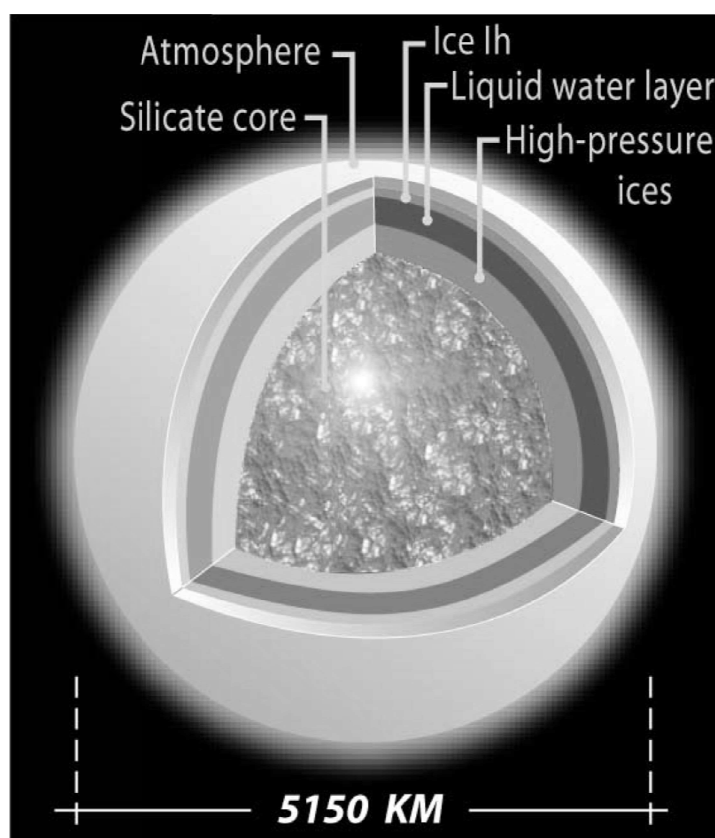
## 2.2 Subsurface

タイタン内部に関しては直接的に知り得ることができない。衛星の密度の平均はタイタンの半径と質量から導き出された。平均密度が $1.88 \text{ g/cm}^3$ はシリカが、おおよそ50%~70%含まれていることを意味する(Tobie et al. 2005)。炭素質コンドライトの成分も含まれており、これらの中には複雑な有機物が含まれている。低温の場合化学反応は遅くなるが、濃度が濃縮されることにより、反応が起きやすくなる。加えて、地下に存在する海の場合、高圧な環境下にて凝縮反応が引き起こされ、高分子が生成される(Raulin et al. 2009)。

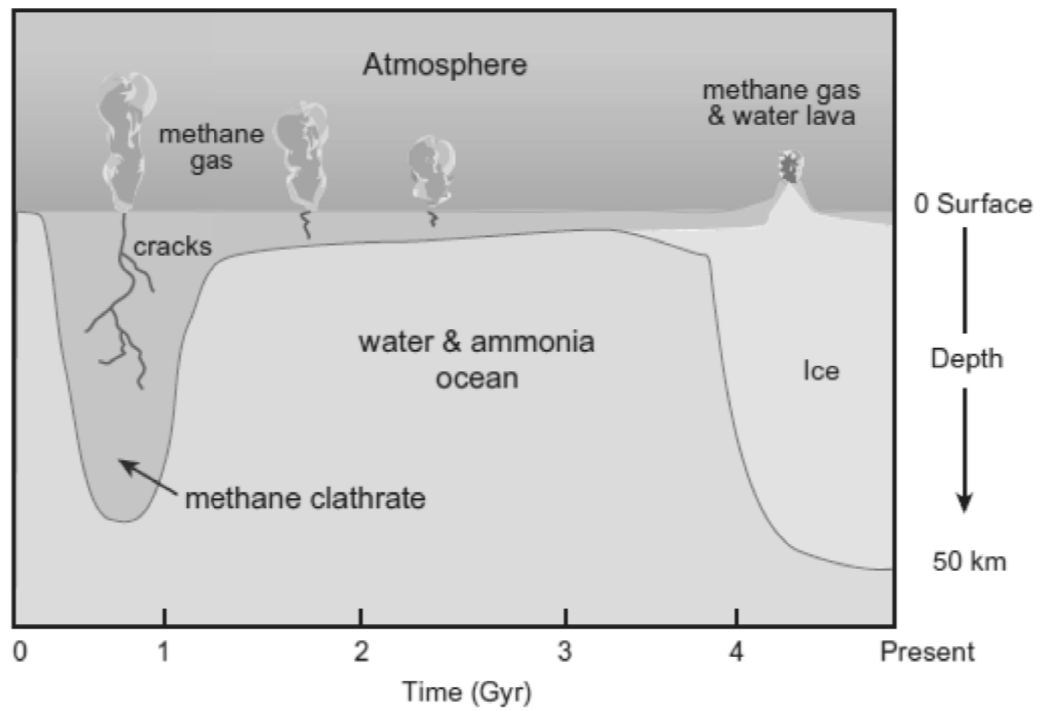
炭化水素に含まれる $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の値は、ほとんど地球の同じ値を示す(Niemann et al. 2005)。このことは、炭化水素は最近タイタンから放出されたことを意味するTobie et al (2006)。つまり、メタンは地球の水と同様な役割を果たす。メタンはアンモニア水の上にあるメタンクラスレートに蓄積され、熱が加わるとメタンが放出する。(FIG.7)

Cassiniに搭載されているカメラによってタイタン表面上の特徴から地下に火山があることを示唆した(Sotin et al. 2005; Lopes et al. 2007)。

Owen(1982) はタイタン大気のアムモニアが窒素の供給源となっていることを示唆した。タイタンの土星に対する離心率により、アムモニアが含まれていることを示唆した (Tobie et al. 2005)。また、Huygens に搭載された GC/MS のデータよりタイタン大気圏の  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  の値(Niemann et al. 2005)と地球の値を比較して、窒素は宇宙に放出しているを示唆している。このことから、地下からの供給源があることがわかる。地下に含まれているアムモニアの割合は直接には分からないが様々な方法で見積もられている。Grasset and Sotin (1996)や Lunine and Stevenson (1987)は深さや圧力によりアムモニア水が液体でいられる濃度を異なった方法で見積もり、15 wt%以下であると推定した。アムモニア水は水に比べ、凝固点が低く密度が低いいため、噴出しやすい(Lopes et al., 2007)。水の氷は水の中で浮力を持ち、33 wt%のアムモニア水は浮力と重力が釣り合う(Croft et al., 1988)。しかしながら地下に存在するアムモニア水の濃度は詳しくはわかっていない。



**FIG. 6** Possible structure of Titan's interior. (Tobie 2005)



**FIG. 7** Model of interior and the methane outgassing (Tobie et al., 2006).

### 3. Exploration

タイタンは土星の衛星の中で最も巨大で 1655 年に発見された。1944 年 Kuiper による地上観測によりメタンが検出された。1980 年 Voyager 1 号がタイタンに到着し地上観測と合わせて観測されたことにより、窒素とメタンがガス組成の大部分であり 1.5 bar であることが分かった。さらにオレンジ色の霧が大気圏上に存在することが確認された。2004 年 Cassini-Huygens がタイタンに到着し、様々な調査が行われ、タイタンの表面には湖が存在し、川が流れた跡が見つかった。現在も探査機は調査中である。

#### 3.1 Ground observation

1655 年、Huygens によって望遠鏡にて観測した土星から衛星であると推測した。Kuiper (1944) は初めて地上からの望遠鏡にてタイタンの大気に含まれるメタンの吸収スペクトルを観測した。Danielson et al. (1973) は、紫外線吸収のアルベドの値から霧による吸収を示唆し、Sagan (1971) によってこの霧が有機物で構成されているのではないかと推測された。Gillet et al (1973, 1975) は熱放射スペクトルにてメタンだけではなく、エタン、エチレン、アセチレン等を検出している。Jaffe et al. (1980) はラジオ波望遠鏡によって、表面温度が  $87+9$  K であることが分かった。しかしながらこの論文は Voyager の到着によってあまり注目されなかった。

Infrared Space Observatory (ISO)は 1997 年に地球軌道上に打ち上げられた人工衛星であった。Voyager1 号の場合タイタンに接近しているために地域のデータしか観測できない。Cassini ミッション以前は地上観測と探査機のデータによって補ってきた。また、一番初めにタイタン大気圏の水蒸気の存在を明らかにした。(Coustein et al. 1998)

#### 3.2 Voyager Mission to Titan

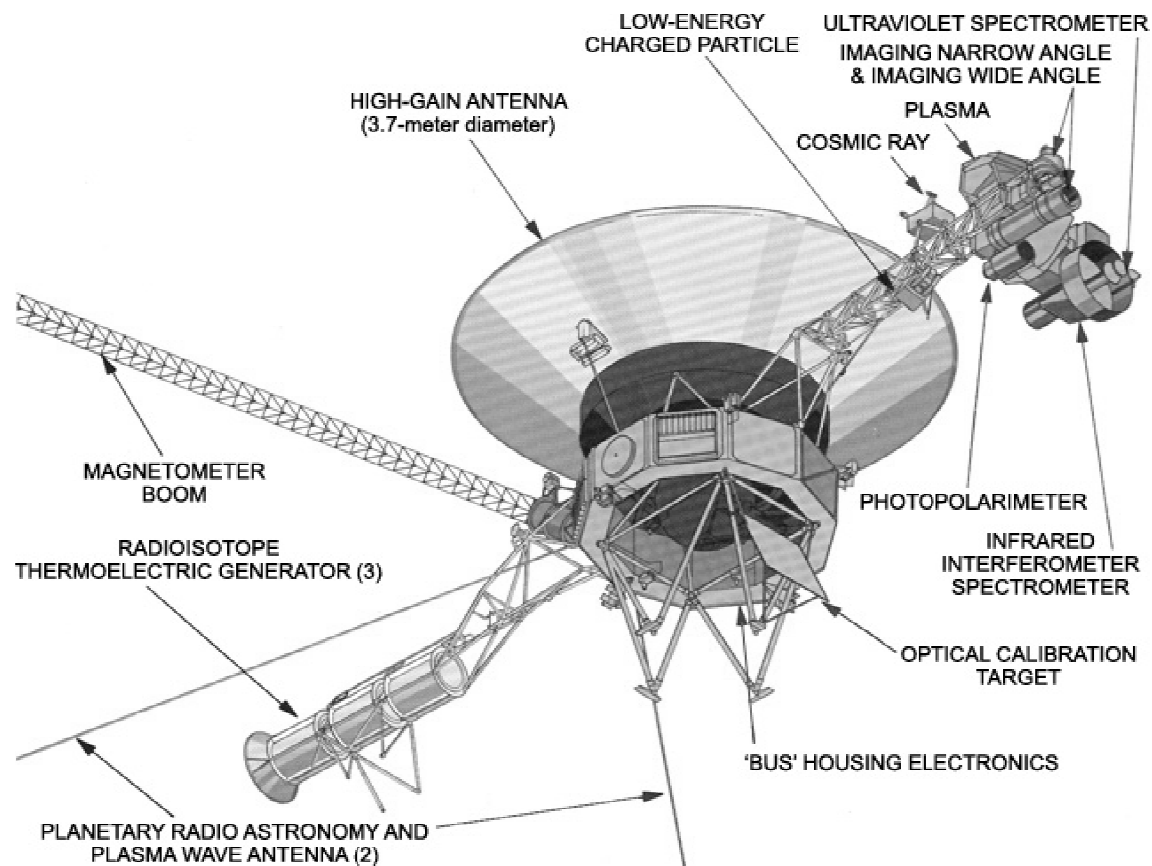
(Stone and Miner 1981; <http://voyager.jpl.nasa.gov/index.html>)

Voyager1 号機、2 号機は 1977 年発射され、Voyager1 号は土星およびタイタンに 1980 年に Voyager2 号は土星及びその衛星に 1981 年 8 月に到着した。Voyager2 号は Voyager1 号が通過した場所に比べタイタンから距離が 100 倍以上離れていた。

Voyager 探査機には科学的ミッションを達成するために次の 11 個の計測機器が搭載されている。

Imaging Science System (ISS), Radio Science System (RSS), Infrared Interferometer Spectrometer (IRIS), Ultraviolet Spectrometer (UVS), Magnetometer (MAG), Plasma Spectrometer (PLS), Low Energy Charged Particle Instrument (LECP), Cosmic Ray

System (CRS), Planetary Radio Astronomy Investigation (PRA), Photopolarimeter System (PPS), Plasma Wave System (PWS)



**FIG. 8** Voyager spacecraft with instruments and subsystems (NASA/JPL)

### 3.1 Cassini-Huygens Mission to Titan

Cassini-Huygens 探査機は 1997 年打ち上げられ、2004 年に土星の軌道に到着した。Cassini は土星軌道に周回している探査機で Huygens は 2005 年パラシュートにより、タイタンに降下した。Cassini-Huygens の科学的な研究目的は、NASA(米航空宇宙局)と ESA (ヨーロッパ宇宙機構) にて考案された (Matson et al. 2002)。

主な調査目的は以下の通りである。

- 1) 大気圏に含まれるガスの組成を測定する
- 2) 同位体を測定し、タイタンの生成及び進化のシナリオを導く
- 3) 垂直および水平のガスの分布を調べる
- 4) 複雑有機物を調べる
- 5) 大気圏のエネルギーを調べる
- 6) 成層圏の光化学モデルを考える
- 7) エアロゲルの形成、組成、分布を調査する
- 8) 風や温度を調べる事により、雲の物理的特性、季節的な循環の影響を調べる
- 9) 雷による放電の調査
- 10) 異なった地域の物理的特性、地形学、表面の組成を調査する
- 11) 衛星により内面の構造を示唆する。
- 12) 大気圏上部のイオン化および土星の磁気圏から物資を調査する

#### 3.1.1 Cassini

探査機カッシーニは、2004 年 7 月に土星に到着した。土星に到着するために、木星探査機ガリレオと同じような惑星のスウィングバイを利用した。つまり、金星—金星—地球—木星の順にスウィングバイを行って土星に到着した。探査機 Cassini が土星の周回軌道に乗ると直ぐ、搭載された衛星タイタンの探査機 Huygens が切り離された。Cassini は、オービター(軌道周回機)となって楕円軌道を描きながら、少なくとも 30 回土星を周回し土星系の観測を行う予定である。

探査機 Cassini 搭載される科学機器は、

Imaging Science Subsystem (ISS), Composite Infrared Spectrometer (CIRS), Ultraviolet Imaging Spectrograph (UVIS), Visible-IR Mapping Spectrometer (VIMS), Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS), Cassini Plasma Spectrometer (CAPS), Cosmic Dust Analyser (CDA), Magnetometer (MAG), Magnetospheric Imaging (MIMI), Radar (RADAR), Radio Science (RSS), Radio and Plasma Wave (RPWS) などが搭載されている。

### 1) Imaging Science Subsystem (ISS)

紫外線、赤外線、可視光とさまざまな領域で観察することができる。タイタン大気圏の雲やもやの物理的特性、組成や分布を調査し、タイタン表面の地質学及び表面の組成を調査する。

### 2) Composite Infrared Spectrometer (CIRS)

赤外線放出により、タイタンの大気圏及び表面の温度、もや・雲、化学組成に関して、垂直方向・水平方向にマッピングを行うことができる。

### 3) Ultraviolet Imaging Spectrograph (UVIS)

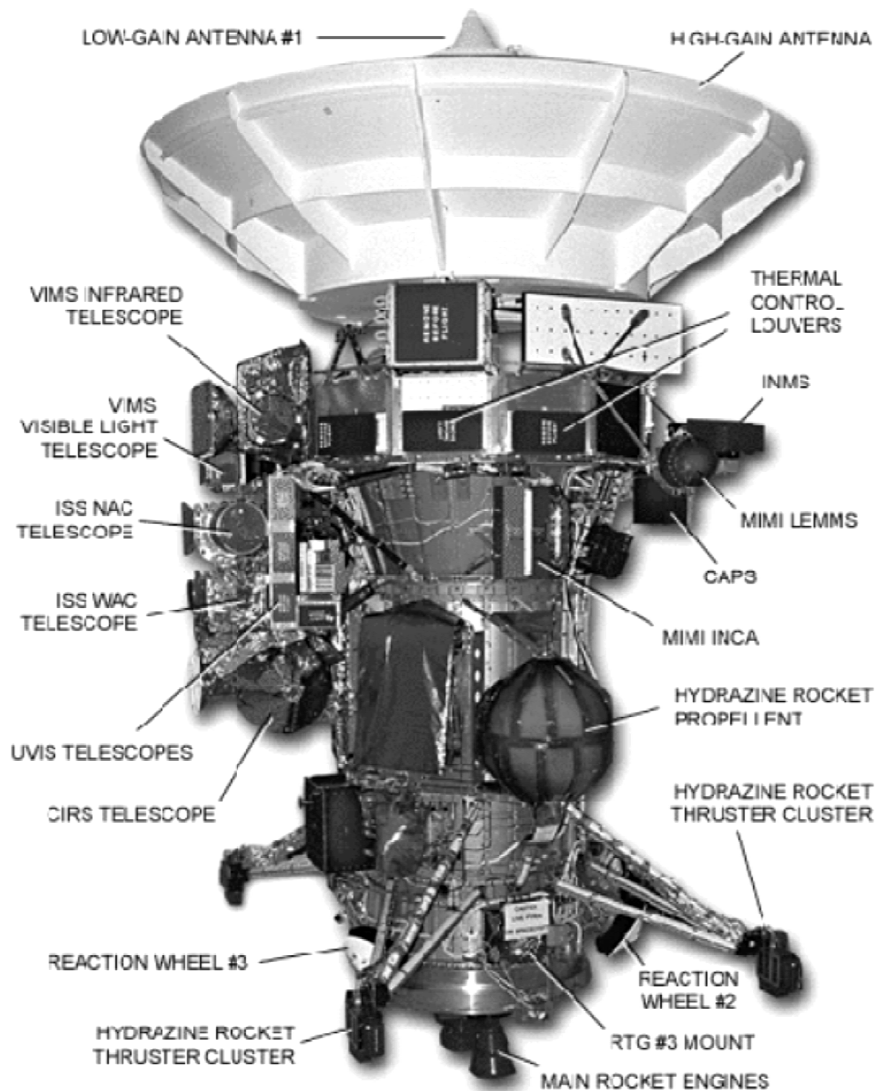
紫外線 (55–190 nm) の反射により、タイタン大気圏の組成、エアロゾルの量、温度を調査する。CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、H、H<sub>2</sub>、N、N<sub>2</sub>、Ar、CO、C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>、D/H の同位体比を調べることができ、垂直方向、水平方向、経度緯度での時間変化を調査することができる。

### 4) Visible-IR Mapping Spectrometer (VIMS)

大気や雲の分布や組成や温度を調べることができる。タイタンの雷や火山活動や、表面上の風や渦の動きをしらべることができる。

### 5) Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS)

直接サンプリングすることができ、タイタン上空大気の陽イオン及び中性粒子の分布をしらべることができる。



**FIG. 9** Cassini spacecraft with instruments and subsystems (NASA/JPL)

### 3.1.2 Huygens probe

Huygens 探査機は 6 つの器具が搭載されており、タイタン大気圏を通過して表面に到達した。降下中に低成層圏及び対流圏が調べられた。

これまでのボイジャーなどによる観測からも様々なデータが得られたが、大気中にある霧 (haze) によって地表付近などの詳細な観測は不十分であった。地表には炭化水素の湖があるなどと予想され化学進化の観点からも今回のホイヘンスの調査は注目すべきものである。



## Huygens Instrument

### 1) ACP (Aerosol Collector Pyrolyser)

150 - 45 km (成層圏と対流圏との圏界面)と 30 - 15 km (雲の層のあたり) の二つの場所からサンプリングし熱分解装置 (GC/MS と連結) によりその大気組成の調査を行った。20 °C、250 °C、650 °C と温度調整を行い、サンプルを熱分解し GC/MS にて分析を行った。

### 2) DISR (Descent Imager and Spectral Radiometer)

太陽からの紫外光がタイタン大気と光化学反応によってその組成の変化やエアロゾル形成に関与していると考えられている。目的は高度によってどれだけ太陽光線が吸収されているかを調べることである。また、逆に放射冷却についても他の DISR 装置によるエアロゾルや雲の粒子のサイズや形、光学的性質を調査が行われた。

### 3) GCMS

170 kn (約 1 mbar) から地表 (約 1.5 bar) までのタイタン大気中の化学成分 (2 - 141 amu) を計測し、その主要ガス成分の同位体比の測定をおこなった。また ACP からのガス成分や分析可能な地表の物質についても分析できる。

### 4) HASI (Huygens Atmospheric Structure Instrument)

降下中に大気中の物理的特性を直接測定することができ、大気の温度、圧力、密度及び伝導率を調べた。また、表面にて物質の伝導率についても調査を行った。

### 5) SSP (Surface Science Package)

現在いる場所の音や誘電率、熱伝導率、温度を知ることができ、表面の特性を調べることができ、粒子の大きさや粘度を見積もることができる。

## 4 Tholins

### 4.1 History

Voyager 1号によって観測されたタイタンの大気はオレンジ色のもや (Haze) がかかっており、それは有機物 (ソーリン) によるものであると考えられている。シミュレーション実験として紫外線や放電のエネルギーにより有機物を生成した。

(Khare and Sagan, 1973; Sagan and Khare, 1979)。そして、タイタンで観測されたアルベドとシミュレーションで生成されたソーリンの光学的特性が比較された。

(Khare et al., 1984) タイタンのもや(Haze)の化学的特性を調べるシミュレーション実験はたくさん行われている(Scattergood et al., 1974 1975; Toupance et al. 1975; Scattergood and Owen 1977; Chang et al. 1979; Podolack et al., 1979; Gupta et al., 1981; Raulin et al., 1982; Khare et al 1984a, 1984b; Sagan et al. 1984; Borucki et al., 1988; Bar-Num et al., 1988; Scattergood et al., 1989; Thompson et al., 1991;

Scattergood et al., 1992; Sagan et al. 1993; McDonald et al., 1994; de Vanssy et al., 1995; Ehrenfreund et al., 1995; Coll et al., 1995; McKay et al., 1996; Clark and Ferris, 1995, 1996, 1997; Fujii et al., 1999; Coll et al., 1999; Navarro-Gonzalez et al., 2001, 2002; Khare et al., 2002; Bernard et al. 2002, 2003; Tran et al., 2003a, 2003b, Sarker et al. 2003; Fodyss et al., 2004, Imanaka et al., 2004)。

それから Huygens 探査機の調査が始まってからもシミュレーション実験は行われた(Cruickshank et al. 2005; Smogyi et al, 2005; Szopa et al., 2006; McGuigan et al., 2006; Nguyen et al., 2008; Carrasco et al., 2009; Tran et al 2008; Neishi et al., 2008, 2009, 2010; Sergio et al., 2009, Horst et al., 2012; He a et al., 2012; He b et al., 2012)。現在、主にアメリカの NASA Ames Research Center の Chris McKay 博士と Bishun Khare 博士を中心としたグループ、フランスの Latmos にある PAMPRE (Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma Radio Fréquence)グループ、そして米国アリゾナ大学の Mark Smith の研究室にてシミュレーション実験が行われている。

### 4.2 Method of synthesis

最初に、タイタン上空大気圏を模擬したシミュレーション実験は Khare and Sagan (1973) が行った実験は紫外線や放電実験をエネルギーとして用いたものであった。大気組成、大気圧による違いによるもの、ガスによるエネルギーの違い、フロー及び閉鎖状態であるかなど、タイタン上空大気を模擬した様々な実験が行われている。本研究におけるパラメータ (ガス組成・圧力・エネルギー) は次の理由による。

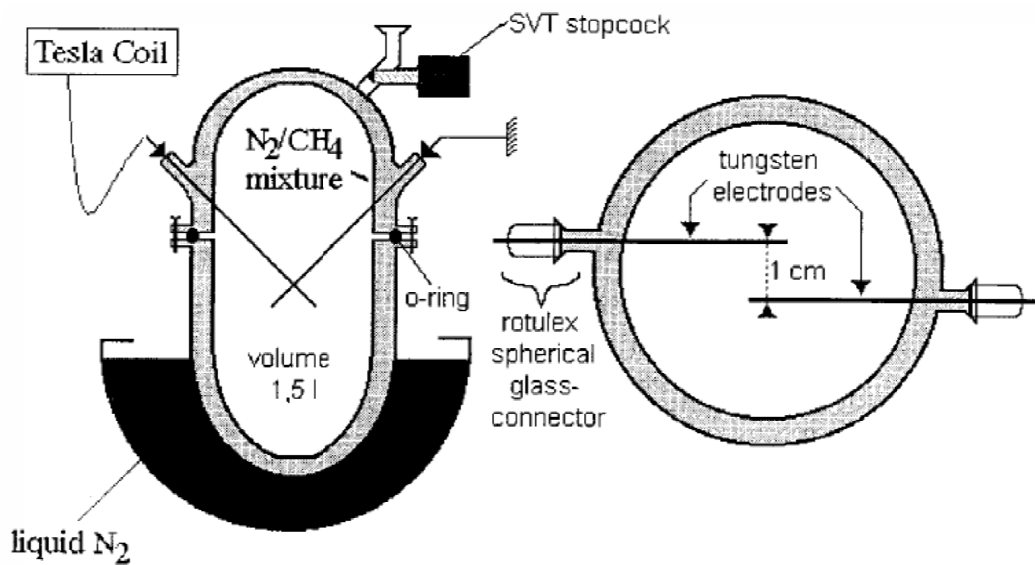
タイタンの成層圏のメタン濃度は 1.5 - 3.4 % (Lellouch et al. 1989)または 4.4 % 以上(Courtin et al. 1995)であり 1125 km 地点では 8 %以下である (Smith et al.

1982)。よってメタンの濃度を限定することは難しい。本研究では 10 % のメタン、90 % の窒素の混合ガスを用いた。タイタン上空大気と比べるとすこしメタンの量が多い。上空大気(300-1000 km)では、土星の磁気圏の電子は 1 MeV 以上である(Krimigis et al. 1981, 1982; Vogt et al. 1981, 1982)、エネルギーの幅は高度 300 km- 1000 km である (Sagan and Thompson 1984; Thompson et al. 1994)。

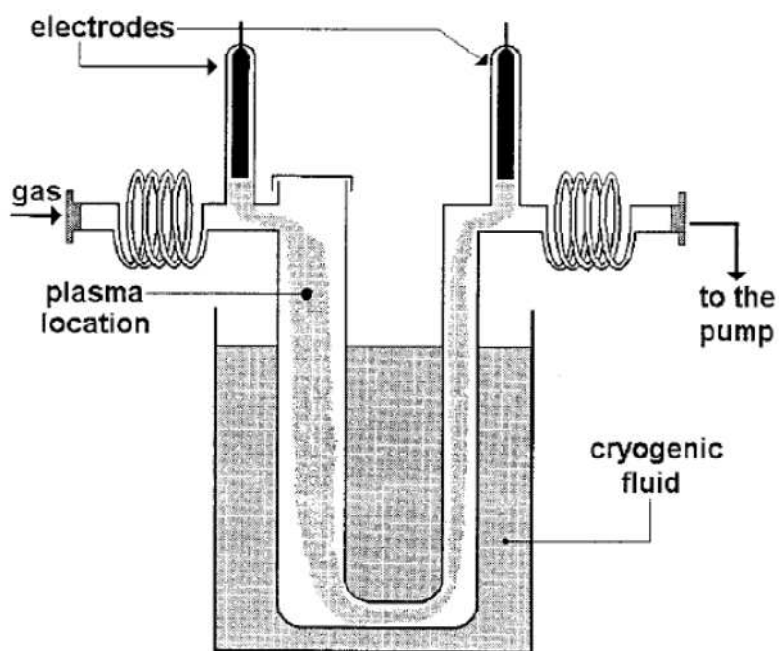
これらの高エネルギーの粒子はタイタン大気を通過するとき、多くの分子やイオン化された粒子はエネルギーをもった二次電子になる (Spinks and Woods 1964)。結局、70 % - 80 % のエネルギーがイオン化され、1MeV のエネルギーが 30eV になる(O'Donnell and Sangster 1970)。直径 10 cm のプレートから作り出されるプラズマは一様な形を作り出し、密度は  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  になる(Roth 1995)。イオン化され励起された分子はプラズマを作り出し、エネルギーは 1eV - 10eV になる (Lieberman and Lightenberg 1994)。プラズマのパラメータは気圧、電圧そしてリアクターの形状に由来する。ICP システムはプラズマとして 20 - 30% のエネルギーが利用される(Roth, 1995)。もし 25 % のエネルギー(25W)がプラズマとして使われれば、メタンや窒素の分子あたり  $9\text{-}16 \text{ eV mol}^{-1}$  のエネルギーがかかっている試算となる(Imanaka, 2004)。

他のエネルギーを用いた実験も行われている。小林研究室では低層大気(about 75 km)では宇宙線による放射線化学反応がおこる。95 % の窒素、5 % のメタンの混合ガス(950 Pa)に Van de Graaff (東工大) により 3 MeV のプロトンを照射し、有機物を生成した(Taniuchi et al 2008)。これらの生成物をテトラヒドロフランに溶解し、ゲル浸透クロマトグラフにて分析したところ 1000 以上の分子量を測定した。また、Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometer (MALDI-TOFMS) にて分析したところ、-CH<sub>2</sub>-分子の結合をもった構造体であることがわかった。熱分解 GC/MS にて分析したところ含窒素複素環化合物やトリル、芳香族などをもった複雑な有機物であることがわかった。

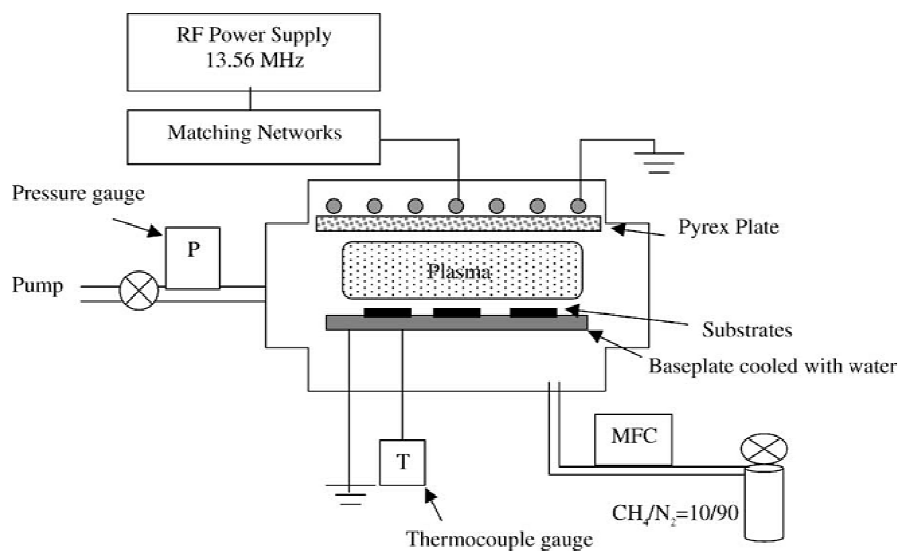
Fujii et al (1999)は(MW)のプラズマにて有機物を生成し、リチウムイオン付着質量分析法 (Li<sup>+</sup> Ion Attachment Mass Spectrometry、IAMS) にて分析している。Ramirez et al. (2002) は様々なエネルギー (ガンマ線、コロナ放電、アーク放電等) を用いて有機物を生成している。Sergio et al. (2009) は Soft X-ray を用いて有機物を生成し、核酸を検出している。



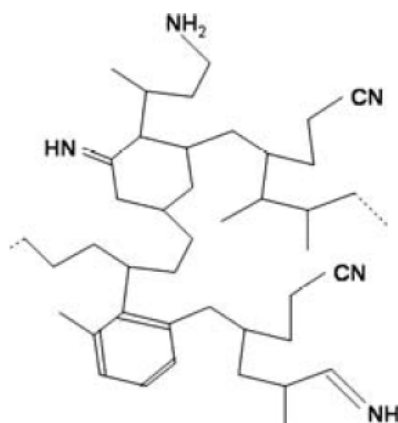
**FIG. 10** Initial model of synthesis of tholins with the tesla coil referred to Coll et al. (1995)



**FIG. 11** Plasma discharge (DC glow) for experimental simulations of Titan's atmosphere referred to Coll et al. (1999)



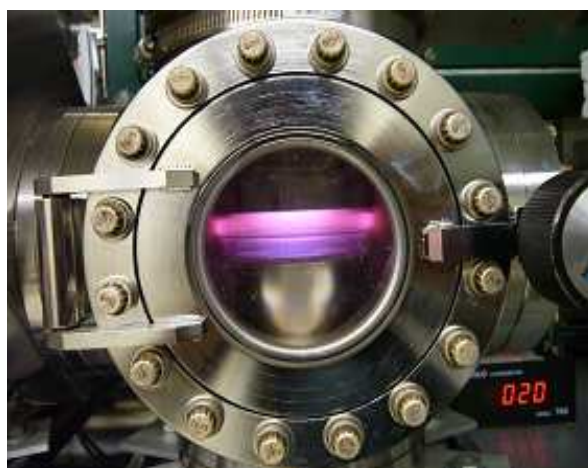
**FIG. 12** Schematic of inductively coupled plasma reactor referred to Imanaka et al. (2004)



**FIG. 13** Model example of the chemical composition of Titan tholins (Raulin, 2007)



**FIG. 14** Left: Low Pressure (LP) tholins, Right; High Pressure (HP) tholins



**FIG. 15** Plasma Discharge  
(the simulated of synthesis of organic matters in the upper atmosphere)

Tholin synthesized by an electrical discharge

Reference	Pressure	Initial gasmixture	Discharge	Temperature	System	k-value at 0.5 μm	C/N	C/H	Chemical properties
Khare et al. (1984a)	20 Pa	10% CH <sub>4</sub> , 90% N <sub>2</sub>	DC glow	300 K	Flow	0.04	1.94 <sup>a</sup>	0.6 <sup>a</sup>	Less aliphatic C-H, amines, nitriles (IR) Aromatics and N heteroaromatics (Py-GC/MS) <sup>b</sup> 2-4 rings PAHs (L <sup>2</sup> MS) <sup>c</sup>
Khare et al. (1987)	13 Pa	100% CH <sub>4</sub>	RF glow	300 K	Flow	0.00108-0.00375		0.71 <sup>d</sup>	Aliphatic C-H, (N-H or O-H due to leak?) (IR)
	13 Pa	7% CH <sub>4</sub> , 93% H <sub>2</sub>	RF glow	300 K	Flow	0.0014-0.0027		0.66 <sup>d</sup>	
	13 Pa	3% CH <sub>4</sub> , 25% He, 72% H <sub>2</sub>	RF glow	300 K	Flow	0.0044-0.035		0.57 <sup>d</sup>	No CH, 1050 cm <sup>-1</sup> (Si-O, glass contamination?) (IR)
McDonald et al. (1994)	200 Pa	10% CH <sub>4</sub> , 90% N <sub>2</sub>	RF glow	300 K	Flow		1.5 <sup>e</sup>	0.6 <sup>e</sup>	Aliphatic C-H, amines, nitriles, double bonds (IR)
	100 Pa	0.1% CH <sub>4</sub> , 99.9% N <sub>2</sub>	RF glow	300 K	Flow		0.75	0.6	No nitriles, weak C-H, amines, double bonds (IR)
Coll et al. (1995)	90000 Pa	11% CH <sub>4</sub> , 89% N <sub>2</sub>	Spark	~100 K	Closed <sup>f</sup>		11	1	
McKay (1996)	10 <sup>5</sup> Pa	10% CH <sub>4</sub> , 90% N <sub>2</sub>	Spark	300 K	Flow		5.5	1	Aliphatic C-H, amines, nitriles (IR)
Coll et al. (1999)	~200 Pa	2% CH <sub>4</sub> , 98% N <sub>2</sub>	DC glow	100-150 K	Flow		2.8	0.8	No aromatic except benzene (Py-GC/MS)
Ramirez et al. (2002)	~100 Pa	2% CH <sub>4</sub> , 98% N <sub>2</sub>	DC glow	300 K	Flow	0.0034			Aliphatic C-H, amines, nitrile double bonds, rings (IR)
Khare et al. (2002)	7100 Pa	10% CH <sub>4</sub> , 90% N <sub>2</sub>	RF discharge	300 K	Closed <sup>g</sup>				No aliphatic C-H, amines, nitriles (IR), abundant aromatics <sup>h</sup>
This study	13 Pa	10% CH <sub>4</sub> , 90% N <sub>2</sub>	RF glow	300 K	Flow	0.031	1.45	0.75	Less aliphatic C-H, amines, nitriles (IR), abundant aromatics <sup>h</sup>
	26 Pa	10% CH <sub>4</sub> , 90% N <sub>2</sub>	RF glow	300 K	Flow	0.032	1.78	0.80	Aliphatic C-H, amines, nitriles (IR), abundant aromatics <sup>h</sup>
	67 Pa	10% CH <sub>4</sub> , 90% N <sub>2</sub>	RF glow	300 K	Flow	0.014	1.85	0.80	Aliphatic C-H, amines, nitriles (IR), abundant aromatics <sup>h</sup>
	160 Pa	10% CH <sub>4</sub> , 90% N <sub>2</sub>	RF glow	300 K	Flow	0.0047	1.97	0.79	Aliphatic C-H, amines, nitriles (IR), less aromatics <sup>h</sup>
	2300 Pa	10% CH <sub>4</sub> , 90% N <sub>2</sub>	RF glow	310 K	Flow	0.0018	2.76	0.73	Aliphatic C-H, amines, nitriles (IR), much less aromatics <sup>h</sup>

<sup>a</sup> Sagan et al. (1984).

<sup>b</sup> Khare et al. (1984b), Ehrenfreund et al. (1995).

<sup>c</sup> Sagan et al. (1993).

<sup>d</sup> Elemental analysis (Khare, unpublished data).

<sup>e</sup> Data from Sagan et al. (1984).

<sup>f</sup> CH<sub>4</sub> partial pressure maintained as 1300 Pa.

<sup>g</sup> Periodic supply of N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> for every 2 hr.

<sup>h</sup> Abundance and size of aromatics are inferred from IR and UV/VIS spectroscopy, Raman spectroscopy, μL<sup>2</sup>MS.

Imanaka et al. (2004)

## 5. Titan's astrobiology

タイタンはアストロバイオロジーを研究する科学者により注目されている惑星である。

なぜなら、タイタンは原始地球の環境に似ており、タイタンに含まれる分子、水、窒素、メタン、水などは初期地球に存在していた。特に窒素は地球の起源とかなり似ている。また、興味が注ぐ点として有機物ではないだろうか？タイタン上空で光分解が起き、生成されたエアロゾルがタイタン表面に沈殿していく。初期地球でも同様に生成された有機物が初期の地球の海に降り注いでいたことが予測されている(Miller et al. 1998)。よってタイタンの環境を調べることは初期地球を理解する上で役に立つ。

タイタンは活動が起こっており、大気圏ではエネルギーが降り注いでおり有機物が生成され、また、地下では火山活動が起こっていることが示唆されている。また、タイタンには地表面には液体エタン・メタン、地下にはアンモニア水が存在することが示唆されている点から生物が存在する可能性が示唆されている。タイタンはもし生物が存在していれば独自の進化を遂げている可能性がある点から、将来の地球や生命体を理解する上での一つのモデルとして考えられる。

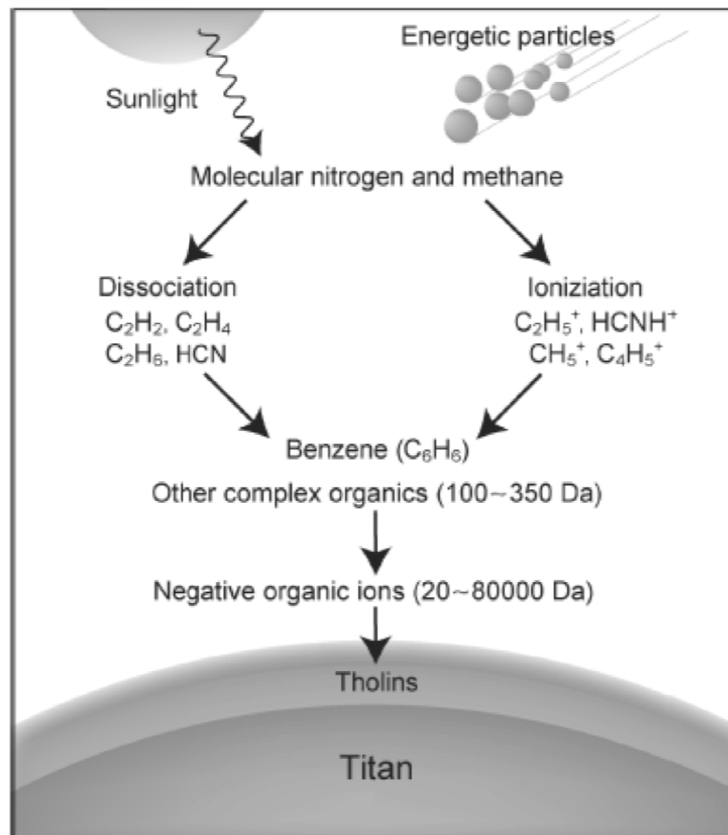


## 6. Research propose

タイタンの環境下では複雑な化学反応が起こっている。大気圏（電離層から表面）は探査機にて明らかになってきており、光化学を用いたモデリング実験やタイタン大気中での反応を模擬した地上実験も数々行われてきた。大気圏に降り注がれたエネルギーにより様々な過程を通り、化学反応を得て複雑な有機物（ソーリン）が生成される。特に、アストロバイジーで注目されているのは液相圏である。Huygens ミッション以降、表面に液体メタン・エタンからなる湖が発見され、地下にアンモニア水からなる地下海の存在も示唆された。

大気圏で生成された有機物は湖に蓄積され、高濃度になる。また、高エネルギーをもった宇宙線がタイタン表面に降り注ぎ、多くの隕石が衝突し、地下では火山活動も示唆されており、様々な化学進化が起こる可能性を秘めている。しかしながら、Huygens 探査機により情報が持たされるまで、液相圏での有機物の化学進化に関する実験はほとんど行われてこなかった。

本研究は、タイタンの上空大気をシミュレーションするため、プラズマ放電装置（NASA Ames 研究所）を利用した。大気圧を26 Paと133 Paでメタン(10%)窒素(90%)の混合気体を用いてプラズマ放電を行った。模擬タイタン大気中で生成した高分子態有機物（タイタンソーリン）と種々の溶媒との相互作用を調べることにより、タイタン液体圏（湖および地下海）での化学進化（有機物自己集合体の形成）及び生命の可能性を検証した。



**FIG. 16** Organic material synthesized in Titan's ionsphere and upper atmosphere and its product go down on the surface (Waite et al. 2007)

## **Chapter 1**

*Self-assembly of Titan tholins in environments simulating Titan liquidospheres and its implication to formation of primitive membrane in Titan*

## Abstract

タイタンは土星の中で最も大きな衛星であり、窒素やメタンを含む分厚い大気を有している。大気中にはさまざまな有機物が検出されており、紫外線や土星の磁気圏に捉えられた電子、宇宙線がエネルギーをして考えられている。カッシーニやホイヘンスの調査によりタイタンの表面温度が 93.7 K であり、液体エタン、メタンの存在を示した。また、地下にアンモニア水があることが示唆されている。タイタン環境を模擬し、複雑な有機物を生成されている。ギリシャ語で泥のようなの意味でソーリンと名づけられている。我々は、ソーリンをプラズマ放電にて生成し、タイタンの液体の相互作用が考えられる液層圏を模擬した実験を行い、化学進化について検討した。特にタイタンソーリンの自己集合体に注目した。本実験では、液体エタン・メタンの代わりに室温でも存在する非極性溶媒であるクロロホルム、ヘキサンを用いた。ソーリンをそれぞれの有機溶媒に溶かしスライドガラスに垂らし、アンモニア水を加えた。ソーリンをクロロホルムに溶かした場合、ソーリンの自己集合体が蛍光顕微鏡にて確認できた。この実験結果はタイタンにて原始膜ができる可能性を示唆した。

## 1. Introduction

タイタンは太陽系で地球以外に唯一液体と気体を持つ衛星である(Lunine and Atreya, 2008)。タイタンは大きな衛星で直径が 5150 km である。主な大気は窒素で二番目にメタンを含む。表面の大気圧は 1500 hPa で温度は 94 K である (Samuelson et al., 1981; Lindal et al., 1983)。ボイジャーの赤外干渉計スペクトルメータにてタイタンの大気を分析したところ、エタン、アセチレン、プロパン、シアン化水素、アセトニトリル、アセチレンそして様々な有機物が検出された (Hanel et al., 1981; Kunde et al., 1981; Maguire et al., 1981)。1995 年、カッシーニの探査機が NASA と ESA によって打ち上げられた。2005 年ホイヘンス探査機に搭載された熱分解 GC/MS によりサンプルが回収された。揮発性有機物にはニトリルやアミンの構造体がふくまれていることが分かった (Israel et al., 2005)。

続いて、タイタンの大気圏を模擬した有機物のシミュレーション実験が行われてきた。Sagan and Khare (1979) はタイタンを模擬した混合ガスに紫外線照射や放電を行った。茶色の粘性のある有機物は、ギリシャ語で泥のようなという意味でソーリンと名付けられた。放電によって合成された有機物は熱分解 GC/MS により分析された。900 °C の温度で熱分解され、そのデータは脂肪族、芳香族、ニトリル、ピロールやピリジンのような含窒素複素環式化合物が含まれていることを示唆した。また、ソーリンはポリマーではなくケロジェンのような構造体をもつことを示した。電子顕微鏡や赤外分光法などの他の分析法なども行われた。その後、様々なエネルギーで様々なガス組成を照射し、様々な方法で分析された (Khare et al., 1986; Sagan et al., 1992; Thompson et al., 1994; Ehrenfreund et al., 1995; Imanaka et al., 2004)。

タイタン環境下の有機物合成において紫外線、帯電した電子そして宇宙線をエネルギー源と考えられている。今までの研究において上空大気を模擬し、メタン・窒素の混合ガスに紫外線照射およびプラズマ放電が行われてきた。

Trainer et al. (2006) は、窒素とメタンの混合ガスに照射をし、透過型電子顕微鏡 (TEM) にて数 nm の球状の粒子が観測された。多環式芳香族炭化水素 (PAH) はソーリン形成において重要な役割を果たすことが報告されている (Wilson and Atreya, 2003)。しかしながら、紫外線照射でのソーリン生成は難しい。なぜなら窒素分子の分解が紫外線では難しいからであり、窒素を含む有機物の合成は高エネルギーの照射が必要である (Yung et al., 1984; Sarker et al., 2003)。

Ehrenfreund et al. (1995) は熱分解 GC/MS で、全気圧 0.2 hPa で窒素 90 % メタン 10 % の混合ガスを放電して生成したソーリン分析したところ、シアン化水素、アセトニトリルや長鎖や不飽和のニトリル、ベンゼンやトルエンの芳香族、ピ

リジンやピロールの含窒素複素環化合物で構成されていることが分かった。また、ホイヘンスに搭載された Aerosol Collector and Pyrolyser (ACP) によってこれらのデータが役立つことを示した。

Coll et al. (1998) は熱分解装置、照射装置と分析機器が接続された装置を用いた。この装置を用いて、900 hPa で 90 % の窒素と 10 % のメタンの混合ガスに電子を照射し、そして生成物を 600 °C で熱分解したところ不飽和炭化水素、芳香族炭化水素、複素環化合物そしてニトリルが含まれていることが分かった。

Somogyi et al. (2005) は 95 % 窒素 5 % メタンの混合ガスに放電を行い生成したソーリンをフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (FT-ICR-MS) で分析した。その結果、ソーリンメチルグループで構成されていないことが明らかになり、数百の分子量を持つ複雑なポリマーによって構成されていることが分かった。Szopa et al. (2006) は光学発光分光法 (OES) でプラズマ内の反応物 (原子やラジカル) の存在が調べられ、また走査電子顕微鏡 (SEM) で観察された。McGuigan et al. (2008) は熱分解したソーリンを二次元 GC/MS と飛行時間型質量分析法 (TOF-MS) で分析を行い、ニトリルやピロール、炭化水素、ベンゼン、PAH が含まれていることが分かった。

Imanaka et al. (2004) は 13 – 2300 Pa で生成したソーリンを分析したところ、低圧の方が含窒素複素環式化合物が生成しやすいことが分かった。

ホイヘンス探査機は表面温度が 93.7 K であることを明らかにした (Fulchignoni et al., 2005)。タイタンには液体エタン・メタンのような非極性溶媒でできている (Brown et al., 2008)。また、地下に火山が存在することが強く示唆されている (Sotin et al., 2005; Lopes et al., 2007)。

タイタンの表面に隕石が衝突すれば氷が解け  $10^2 \sim 10^4$  年間水として存在できることが見積もられている (O'Brien, et al., 2005)。タイタンの地下にはアンモニアの存在が示唆されている (Nelson et al. 2009; Coustenis et al. 2011)。15 wt% のアンモニア水の pH は 11.4 以下と見積もられている (Engel et al., 1994, Fortes, 2000)。また高圧の環境下では 10.5 以下になるという報告もされている (Krauskopf and Bird 1995)。 $10^8$  年間のタイタンの歴史において 1022 Kg の炭素質コロイドがタイタンの湖に落ちていることになり (Jones and Lewis 1987)、P, S, K や Na などが降り注いでいる。

本実験の目的はタイタン環境下において原始膜の生成の可能性を検討することである。星間塵を模擬した環境下で生成した有機物や隕石から抽出した有機物等を用いて膜構造体を生成する実験が行われてきた。

Deamer et al (1985) はマーチソン隕石の粉末からクロロホルムとメタノールの混合溶液で有機物を抽出し、pH を調整し自己集合体を確認した。自己集合は分

子雲 (H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CO, CO<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub>) を模擬し紫外線を照射して生成した有機物でも確認できた(Dworkin, et al., 2001)。

地球上の生物はリポゾームのような二重の膜が必要で外界の隔離することができる。もしタイタンで生物が存在するとしたらリバースミセルを持ったものかそれとも外側が疎水性の膜を持たない集合体が液体メタンの中を漂っているかもしれない。

本実験では液体メタンやエタンの代わりにヘキサンやクロロホルムのような室温でも存在する非極性溶媒を用いて実験を行った。サンプルは FT-IR や蛍光スペクトルメータを用いて分析された。また、蛍光顕微鏡によりサンプルを観測した。次のセッションではタイタンの環境下で原始膜の生成の可能性を示唆した。

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Tholins

タイタンソーリンは 10 % のメタンと 90 % の窒素を含む混合気体(MTG Aeris)、1 Torr (133 Pa) を 72 時間プラズマ放電し生成した。スライドガラスは下の電極に置いた。Milli-Q 水 (Easy pure UF compact bio research water system) を蒸留水として用いた。なお、すべてのガラス容器は有機物を取り除くため、500 °C のオーブンで焼いた。さらに、混合ガスを流す前に酸素を流しチャンバー内を放電することにより有機物を除去した。72 時間放電した後、金属棒によりサンプルを刷り落とした。収集したサンプルを非極性溶媒であるヘキサンとクロロホルムに溶かし極性溶媒であるアンモニア水 (10 mM) を用い、実験を行った。

### 2.2. FT-IR

FT-IR スペクトルメータ (Nicolet, Nexus 670) を用いて 4000 to 500 cm<sup>-1</sup> の範囲を 1 cm<sup>-1</sup> の分解能でスキャンし構造基の特定を行った。3 mg のソーリンを 3 ml のクロロホルムに溶かし、ろ過 (Varian Inc. PTFE 2 μm) を行った。

50 μl のサンプルを加えて十分に乾燥させ KBr (PIKE Technologies) の上で濃縮させた。FT-IR は水分を取り除くために乾燥させた空気を流しつづけた。

### 2.3. Fluorescence Spectrometer

蛍光スペクトルメータ (JASCO FP-6300) により 3 次元蛍光スペクトルを作成した。励起スリットを 20 nm にし励起波長、蛍光波長を 220 nm から 600 nm の範囲を 10000 nm/min の早さでスキャンをした。2 mg のソーリンを 3 ml のアンモニア水 (10 mM) に溶かした。格子サイズが 0.20 μm のセルロースアセテートのフィルターでろ過した後、石英セル (Scientific Ltd.) にサンプルを入れた。

## 2.4. Fluorescence Microscopy

自己集合体を調べるために蛍光顕微鏡 (Zeiss Axiovert 135M) にて観察を行った。スライドガラスは Milli-Q 水 (Japan Millipore Ltd)、メタノール、ヘキサンの順で洗浄を行った。2 mg のソーリンをクロロホルムとヘキサンに溶解した後、10  $\mu$ l のサンプルをスライドガラスにおき、ほどよく乾燥させた後、アンモニア水(10 mM)を加えた。微分干渉(DIC)顕微鏡にて観察をおこない、同じ領域をソーリンの自家蛍光を捉えるためにフィルターを(Excitation; 365BP25, Dichroic mirror; 370)を用いて蛍光モードにて観察した。イメージは Canon EOS kiss X3 にて撮られた。

## 3. Results

### 3.1 Samples

サンプルとして高圧ソーリン(133 Pa)と低圧ソーリン(26 Pa)を合成した。高圧ソーリンは茶色しており、一方低圧ソーリンは黒色をしている。ソーリンをクロロホルムに溶かしたところ溶液は黄色—オレンジの色をしていたが、ヘキサンに溶解させたところ、溶解が確認できず、透明であった。

McKay (1996) が 10 %のメタンと 90 %の窒素の混合ガスにテスラコイルにて放電したサンプルをいくつかの溶媒に溶解させた。メタノールやエタノールでは溶解が確認できたが、非極性溶媒では確認ができなかった。Coll (1997) は窒素・メタン(98:2)の混合ガスを直流電流 (DC) グローで放電して生成した有機物をアセトニトリル、イソブチロニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルに溶解させた。また窒素とメタンの混合ガスを交流電流 (AC) グローで放電し 195 K の温度で生成したサンプルをメタノール・アセトニトリルの混合溶液 (1:1) に溶解させ、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) や、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計(FT-ICR)で分析を行った。(Sarker et al., 2003; Smogyi et al., 2005)。He (2012a, b)らは同様な方法でソーリンを合成し、<sup>13</sup>C や <sup>15</sup>N の同位体をラベリングさせ、DMSO に溶かし NMR にてソーリンの構造を調べた。

ソーリンから地球上で用いられている生体分子が検出されており、同様にアミノ酸を分析するために、10 %のメタンと 90 %の窒素の 0.2 mbar の混合ガスにテスラコイルにて直流電流 (DC) で放電したサンプルを 6M の塩酸で加水分解した後、N-trifluoroacetyl isopropyl esters で誘導体化した後、GC/MS にて分析を行い、16 のアミノ酸を同定した(Khare and Sagan, 1986)。混合ガス (N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (98:2)) を高周波 (RF) 放電し塩酸にて加水分解した後、N-tert-butyl-dimethyl-silyl-N-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA) にて誘導体化をした。有機物、アミノ酸やカルボンを同定した(Nguyen et al., 2008)。



Neish et al. (2010) は、Sarker et al. (2003) や Smogyi et al. (2005) と同様な方法で生成した有機物を 253 K、293 K のアンモニア水に溶かし、分析を行ったところ、硫黄分子を含むシステインやメチオニン以外の全てのアミノ酸、アデニン、グアニン、チミン、シトシン、ウラシルといった核酸を検出した。Horst(2012)は、Szopa (2005), Nguyen (2008) and Carrasco et al. (2009)と同様な方法でソーリンを合成し、加水分解なしでアミノ酸や核酸が検出されている。

### 3.2. FT-IR

133 Pa で生成したソーリンをクロロホルムに溶かし、FT-IR で測定したスペクトルを FIG.1 に表記した。特徴的なバンドとして 3324-3366  $\text{cm}^{-1}$  周辺に見られる N-H の伸縮振動である。他のバンドとして 3019, 2959, 2918 と 2849  $\text{cm}^{-1}$ 、C-H の伸縮振動が見られる。26Pa で生成した低圧ソーリンの赤外スペクトルを FIG. 2 に表記した。3355  $\text{cm}^{-1}$  に N-H の伸縮振動が見られ、3019, 2962, 2918 and 2849 に C-H の伸縮振動が見られた。高圧ソーリンに比べ低圧ソーリンの方が N-H スペクトルが強い。タイタンソーリンは炭素、窒素、水素で構成されていて酸素元素は含まれていない。おそらくアミン(NH) グループが親水基として重要な役割をはたしていると考えられる。他に考えられる親水基として水酸基 (-OH) やカルボキシル基 (-COOH) が考えられる。

他の両親媒性の物質として炭素質コンドライトからメタノールやクロロホルムで抽出して 膜をもった構造体を作り出すことに成功した (Deamer, 1985)。FT-IR のスペクトルにより疎水基の炭化水素と親水基のカルボキシル基と水酸基からできていることが分かった。

### 3.3. Fluorescence Spectrometer

3 mg の高圧ソーリンを 3 ml のアンモニア水に溶かし 3次元蛍光スペクトルをとり FIG. 3 に示した。これらのスペクトルから励起波長 346 nm、蛍光波長 428 nm のところにピークがあることを示した。同様に低圧ソーリンの 3次元蛍光スペクトルを FIG. 4 に示した。励起波長 345 nm、蛍光波長 428 nm のところにピークがあることが分かった。

加えて、ソーリンの蛍光スペクトルをアセトニトリルに溶かした時、励起波長 410 nm、蛍光波長 471 nm に蛍光波長があることを示した。水の場合は複雑なピークを示し、複数のピークが検出された。加えて、ソーリンの蛍光スペクトルをアセトニトリルに溶かした時、励起波長 410 nm、蛍光波長 471 nm に蛍光波長があることを示した。水の場合は複雑なピークを示し、複数のピークが検出された。(Hodyss et al. 2004)

熱分解 GC/MS によりソーリンはベンゼンやトルエンの芳香族ピロールやピリ

ジンの含窒素複素環式化合物の蛍光物質が含まれていることが分かっている (Ehrenfreund et al., 1995)。

ソーリンが Two-Step Laser Mass Spectrometry (L<sup>2</sup>MS) により分析され、2 - 4 個の多環芳香族炭化水素(PAHs)が含まれていることが分かった(Sagan, 1993)。

#### 3.4. Fluorescence Microscopy Observation

ソーリンの自己集合体を調べるために少量のソーリンを 0.2 ml のクロロホルムに溶解させ、液滴を水の表面に垂らしたとき、表面で広がることが観察できた。この現象はソーリンが両親媒性の性質を持っていることを示唆している (Volkov et al., 1998)。つまり、数滴表面に垂らしたとき水側に親水基が向き、空気側に疎水性が向く。両親媒性物質が水と空気の境界面にモノレイヤーが形成された。

微分干渉・蛍光顕微鏡によりソーリンの様子を調べた。ソーリンをクロロホルムに溶解させ、アンモニア水(10 mM) を加えたところ自己集合体を確認された。(FIG.5) その直径はだいたい 1~15 $\mu\text{m}$  であった。一方、ヘキサンを加え同様な方法でアンモニアを加えたところ凝集体が観測され (FIG.6) サイズは 1~25  $\mu\text{m}$  であった。また、ソーリンの自家蛍光化を調べるためにフィルターを付け観察を行った。(FIG.7)

## 4. Discussion

### 4.1 Mechanism of self-assembly

Self-assembled の構造体を形成するには両親媒性物質をもつ必要がある。親水性物質が外側で、疎水性物質が内側に向くとする。なぜなら、親水基は水と接触しようと、また疎水基は水との接触をできるだけ最小限にしようとするからである。

両親媒性物質にカーボン数が 6 個以上あるとミセルが形成され、8 個以上あるとダブルレイヤーを持った膜が形成される。それ以上長いカーボン数があれば、膜は安定する。小胞は疎水基のカーボンの長さ、pH、親水性のグループの濃度、温度によって安定する(Apar et al., 2002)。そしてソーリンの自己集合体に関して焦点を当てたい。

本研究では、ソーリンをクロロホルムに溶かし親水基としてアミン(-NH<sub>2</sub>) 基、疎水基として炭化水素が FT-IR によって検出された。ソーリンは分子量を測定が行われており、メタン・窒素の混合ガス (98%/2%, 90%/10%) 1mbar を高周波放電(RF)で生成し、そのサンプルをメタノールとトルエンに溶かし大気圧イオン化 Atmospheric pressure photoionization (APPI) を行い四重極飛行時間型質量分析計 quadrupole time-of-flight mass spectrometry (APPI) で分析し衝突誘起解離(collision induced dissociation,CID) 法を用いた。そのスペクトルは 50 -800 m/z の間に 13~14 のクラスターが見られた(Carrasco et al., 2009)。

加えて、13-2300 Pa で生成されたソーリンは元素分析にて C/N 比が 1.45~2.76 ぐらいであることが分かっている。この結果と分子量から考察して、疎水基として十分な分子量をもつだけに十分な有機分子が有機溶媒にとけていると考えられる。よって、ソーリンが両親媒性をもっており、自己集合体が起きたと考えられる。

他の例としてマーチソン隕石をメタノールとクロロホルム溶液で抽出した有機物で自己集合体を確認している (Deamer and Pashely, 1989)。多環芳香族炭化水素(PAHs) PAH derivatives は炭素質コンドライトから検出されているその両親媒性物質は膜を作ることを示唆している(Deamer, 1997)。その炭化質コンドライトには 13-23 の炭素を含む炭化水素が含まれていることが GC/MS によって同定された (Studier et al. 1968; Smith and Kaplan, 1970; Ander et al. 1973)。親水基として FT-IR のスペクトルにより疎水基の炭化水素と親水基のカルボキシル基と水酸基からできていることが分かった。

### 4.2 Solvents

ソーリンをヘキサンに溶解させたところ、ソーリンの凝集体が観察された。小さな蛍光物質が小胞付近に集まっており、明らかにソーリンをクロロホルム

に溶かした時の自己集合体とは異なる(FIG.8)。

これは、ソーリンを溶かした溶媒の極性が強く関連があると考えられる。ヘキサン( $\epsilon = 1.9$ )、トルエン( $\epsilon = 2.4$ )、ベンゼン( $\epsilon = 2.3$ )のような非極性溶媒にソーリンを溶かしたとき溶解が確認できなかった。一方でエタノール( $\epsilon = 24$ )に溶媒が確認できる。その間に位置するクロロホルム( $\epsilon = 4.8$ )にもすこし溶解したと考えられる(McKay 1996; Carrasco et al., 2009)。

本実験では用いられた非極性溶媒としてヘキサン( $\epsilon = 1.9$ )、クロロホルム( $\epsilon = 4.8$ ) が用いられた。タイタンに存在する溶媒は液体エタン( $\epsilon = 1.9$ ) メタン( $\epsilon = 1.7$ )である。もし、自己集合体を生成するとしたら極性が高くなくてはならない。タイタンに存在するかどうかは別としてタイタンの温度領域存在するであろう溶媒に関して記載をした(TABLE.1)

加えて、ニトリルや酸素原子を含む分子もタイタンには存在している(TABLE.2)。もしかしてタイタン湖にはわずかな極性をもった分子が存在しているかもしれない。

非極性溶媒としてヘキサンとクロロホルムを用いた。タイタンの表面上には液体メタン (Bp. 161.6 °C, Mp.-182.5 °C) とエタン (Bp. -89 °C, Mp. -172 °C) が存在している。液体エタンとメタンの場合ではどのような挙動を示すのか調べる必要がある( $\epsilon$ : Dielectric Constant, Bp: Boiling Point, Mp: Melting Point)。

#### 4.3 Primitive membrane

Self-assembly は micelle や bilayers を持った膜につながるものだと考えられている。地球上の生物は pH の違いによってプロトンが膜を通過しカチオンをエネルギーとして捕まえることができ (Hamilton 1998; Kamp and Hamilton 1992)、疎水基にカーボン数が 14 から 18 の間のとき 3 桁オーダで浸透性が低下する (Paula et al., 1996)。原始膜として、選択的に分子を通す膜になると考えられている。

一方でいくらかの実験で microscopic gel structures に関する実験が行われている。オパーリンは生命の起源と凝集体の関連について述べている。コアセルベートは大きな分子であり、膜の様な構造体を形成しており、外界とは孤立している。凝集体は外から物質を吸収することができ、特定アミノ酸だけ吸収し 100 倍以上の濃度にする事ができる。また、培地から酵素を吸収し、合成、加水分解、電子の転移などが報告されている(Oparin, 1957, 1976)。

Fox and Harada (1962) はプロテロイドを生成した。分裂や発芽などが観察された。海水に含まれる遷移元素は化学進化の上で触媒としての重要な役割を果たすことが知られている。マリグラヌールは海水 (遷移元素多め、塩少なめ) の中にアミノ酸を 105°C、4 週間煮込み生成された (Yanagawa,1980)。この実験で

は異なった極性で異なったソーリンの集合体が確認できた。

#### 4.4 The significance of this research for Titan

この研究は、タイタンの上空大気をシミュレーションし、アンモニア水の中で自己集合体を確認した。タイタン上では、ソーリンが液体メタン・エタンに溶解し、滴が地下に存在するアンモニア水にしたたり落ちる。

Fortes (2000)はアンモニア水が15 %wからpHの濃度が11.5ぐらいであると見積もった。地球上に存在するバクテリアでアルカリ性を好む微生物はみつかっており、サウスアフリカのCarletonvilleの水から採取された微生物は地球上に存在するバクテリアでアルカリ性を好む微生物はpHが12.5でも育つことが確認されている(Takai et al., 2001)。

本実験ではソーリンが非極性溶媒に溶解、その液体が極性溶媒であるアンモニアに混ざり、自己集合体が作成できることを示した。逆の現象も考えられる。つまり、リバースミセルが生成される可能性である。氷を含む隕石が液体エタンとメタンの湖にあたり、その氷が溶ける現象や地下にある火山からアンモニア水が噴出して混ざり合う場合である。

本当に炭化水素の液体の中に生命は存在するのであろうか？トニリーダトバコの Pitch Lake 湖で微生物が見つかっており、その成分はほとんど炭化水であるアスファルトによってできている(Dirk Schulze-Makuch et al., 2011)。生命・化学反応は有機溶媒の中でもよく起きる。逆に、水は有機分子に対して自分自身の問題を作り出してしまう。エネルギーとして分解して使うことのできる結合の1つは水素結合である。水素結合を作ることでエネルギーを作ることによってエネルギーを保存することができ、それを壊すことによりエネルギーを利用できる。水素結合によって化合物をつくることは有機溶媒の中で行うよりも、水の中で行う方が難しい。炭化水素生命は、地球生命体のように核酸を使うならいくかのはっきりとした利点がある。水が分子をばらばらにする傾向があるので水中ではRNAやDNAを合成するのが難しいことが分かっている。核酸はむしろ有機溶媒の方の中にいる方が好むかもしれない(Benner et al., 2004)。

## 5. Conclusions

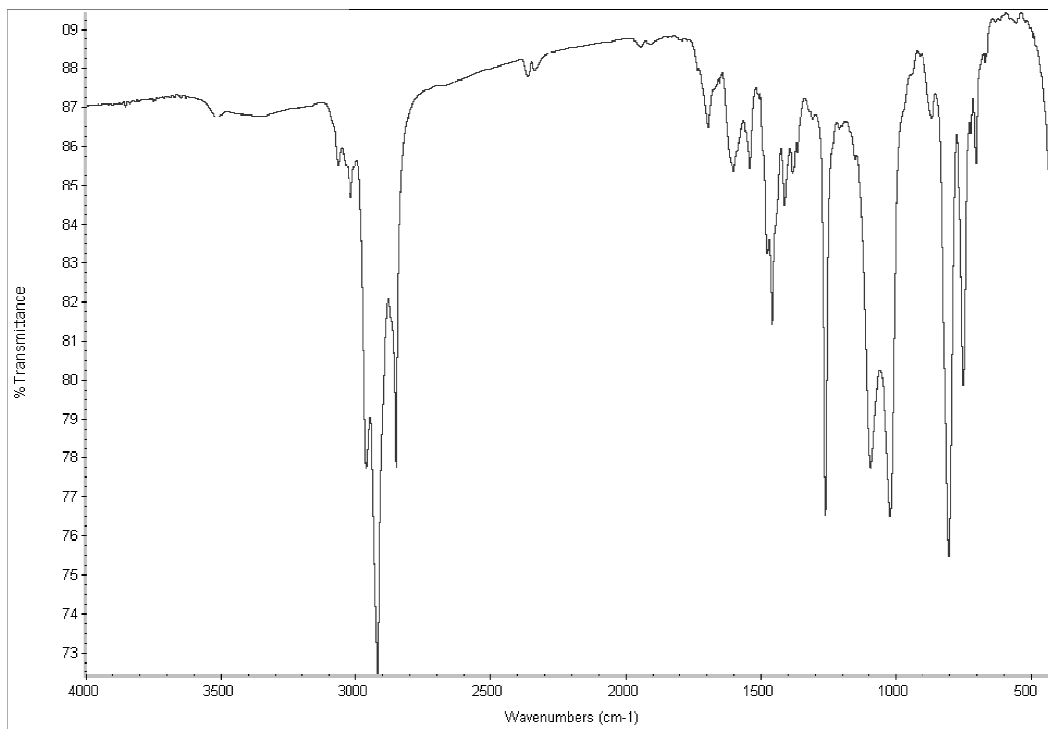
我々は今回をおこなった実験を通してソーリンのいくつかの結果が分かった。

1. クロロホルムにソーリンを溶かし、水と空気の境界面に水滴を落としたり、表面で広がりを確認できた。その現象はソーリンが両親媒性物質であり表面

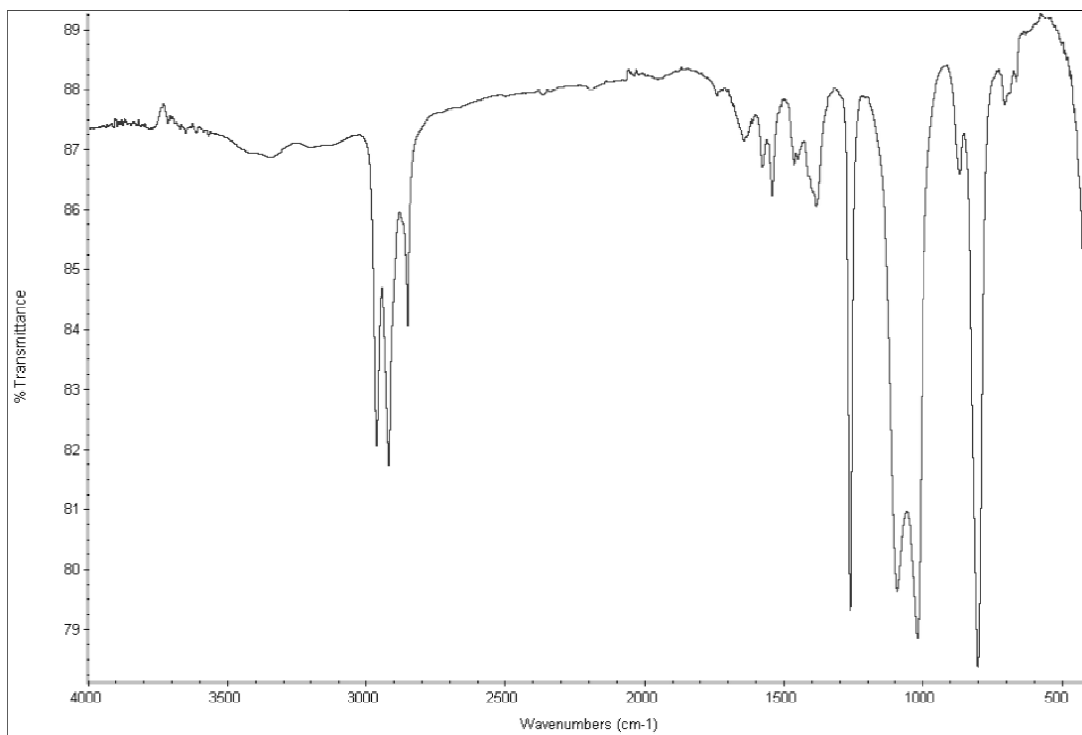
上にシングルレイヤーが形成されたことを意味する。

2. クロロホルムでソーリンを抽出したとき、そのサンプルの FT-IR のスペクトルは、親水基としてアミングループ(NH<sub>2</sub>)と疎水基として炭化水素を検出した。
3. タイタンソーリンをアンモニア水に溶かした時、励起波長 350 nm、蛍光波長 427 nm 周辺で最も高い強度を確認した。
4. タイタンソーリンをクロロホルムに溶かし、10 mM のアンモニア水を加えたところ、自己集合体を確認した。
5. タイタンソーリンをヘキサンに溶かし、10 mM アンモニア水を加えたところ、凝集体を確認した。
6. これらの結果からタイタン環境下で原子膜生成の可能性を示唆した。

地球では自己集合体が原子膜につながる道筋であると考えている。集合した分子が地球とは異なった方法で化学進化を遂げ、タイタンとは異なった生物が存在するかもしれない。私は、次のミッションでクロロホルムのような溶媒が存在する可能性を探索することを提案する。

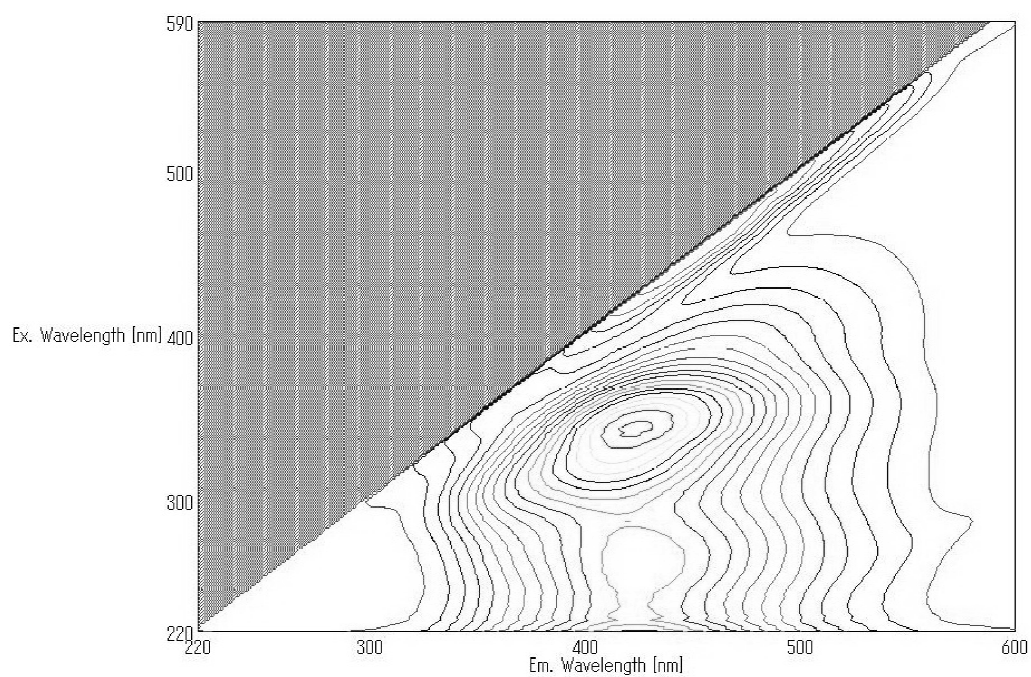


**FIG.1** FT-IR Spectrum of Tholin (133 hPa) (Chloroform fraction) on KBr  
The band of 3324-3366  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to stretching of  $\text{-NH}$  group.

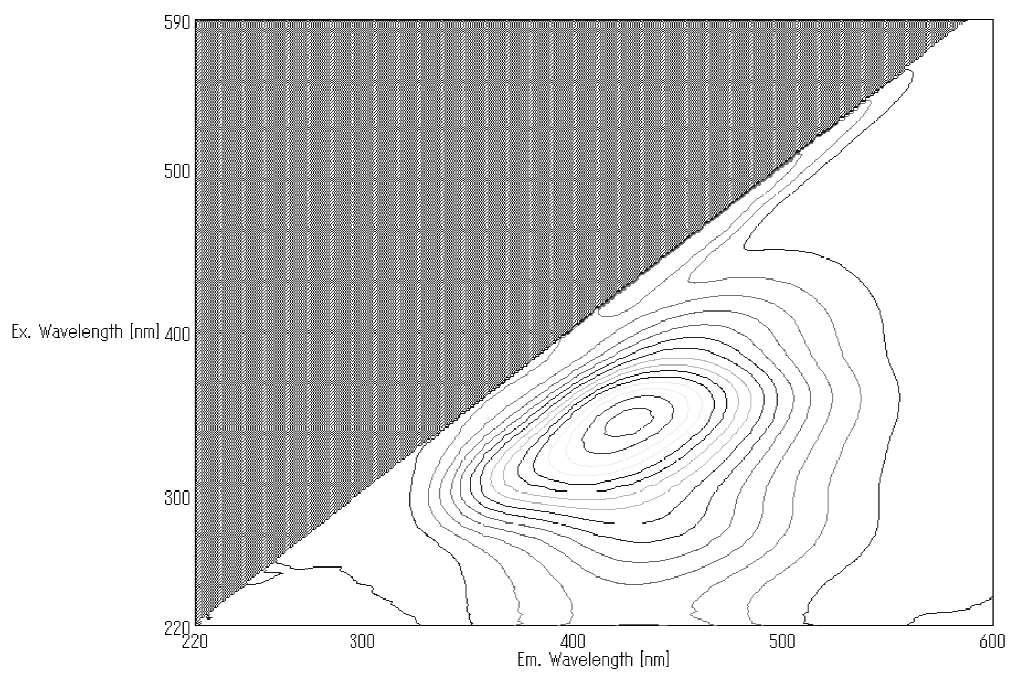


**FIG. 2** FT-IR Spectrum of Tholin (26 hPa) (Chloroform fraction) on KBr  
The band of 3355 cm<sup>-1</sup> is assigned to stretching of -NH group.

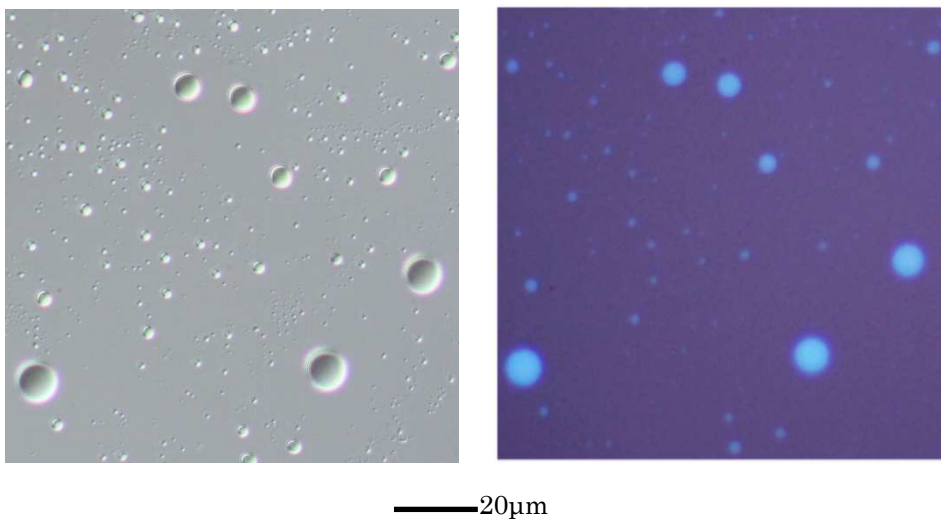




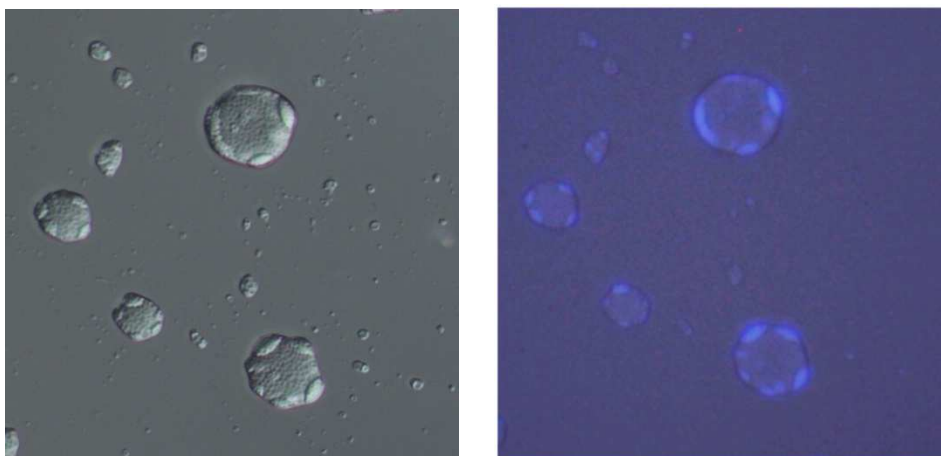
**FIG. 3** Fluorescence Spectra of tholins (133 Pa) (ammonia-water fraction) Tholins has auto-fluorescence: Max Excitation Wavelength 346 nm Max Emission Wavelength 426 nm



**FIG. 4** Fluorescence Spectra of tholins (26 Pa) (ammonia-water fraction) Tholins has auto-fluorescence: Max Excitation Wavelength 345 nm Max Emission Wavelength 428 nm

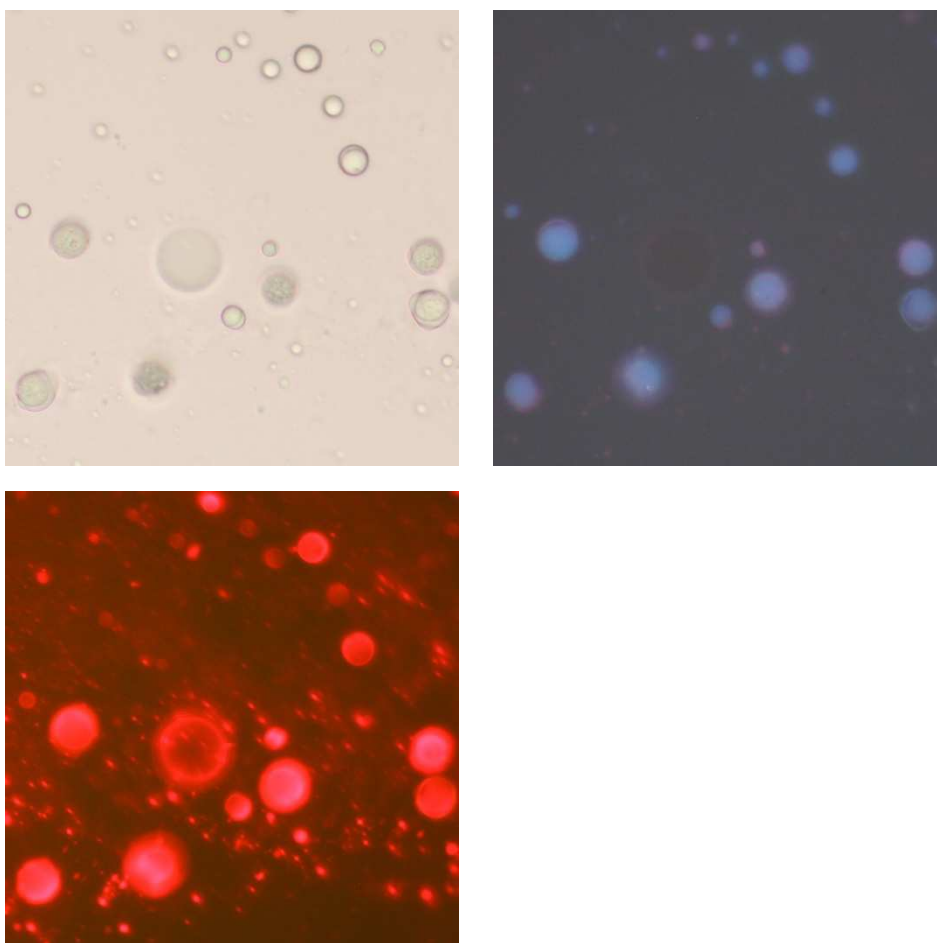


**FIG. 5** Left image: the droplets which chloroform solution of tholins put on the slide glasses and added Ammonia solution (10 mM, pH 11.09) viewed DIC phase microscopy ( $\times 400$ ). Right image: the same field of image with fluorescence



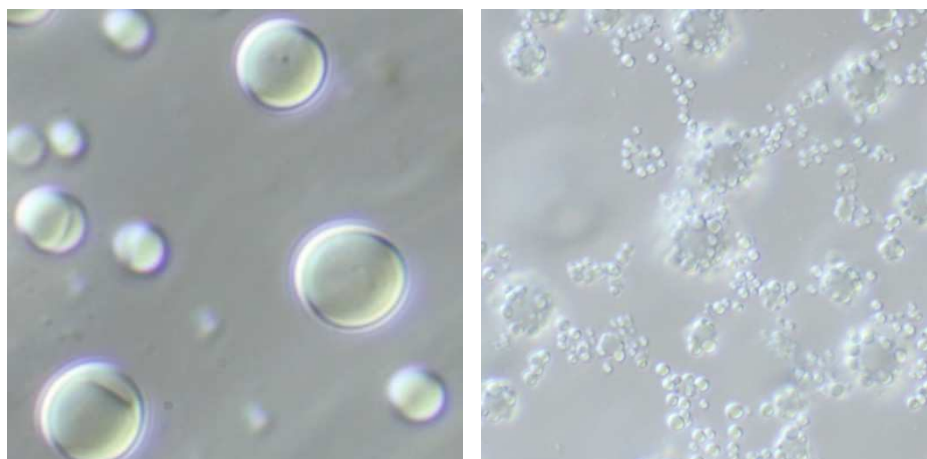
— 20 $\mu$ m

**FIG. 6** Left image: the droplets which hexane solution of tholins put on the slide glasses and added Ammonia solution (10 mM, pH 11.09) viewed DIC phase microscopy ( $\times 400$ ). Right image: the same field of image with fluorescence



— 20 $\mu$ m

**FIG. 7** Upper image: the droplets which chloroform solution of tholins put on the slide glasses and added Ammonia solution (10 mM, pH 11.09) viewed bright field by microscopy ( $\times 400$ ). Middle image: the same field of image with fluorescence Lower image: the same field of image with fluorescence stained with SYPRO Red (Ex Peak 550 nm, Em Peak 630 nm)



10 $\mu$ m

**FIG. 8** Left image: the droplets which chloroform solution of tholins put on the slide glasses and added Ammonia solution (10 mM, pH 11.09) viewed DIC phase microscopy ( $\times 1000$ ). Right image: the droplets which hexane solution of tholins put on the slide glasses and added Ammonia solution (10 mM, pH 11.09) viewed DIC phase microscopy ( $\times 1000$ )

**Table 1**

Boiling point, melting point and dielectric constant in organic solvents

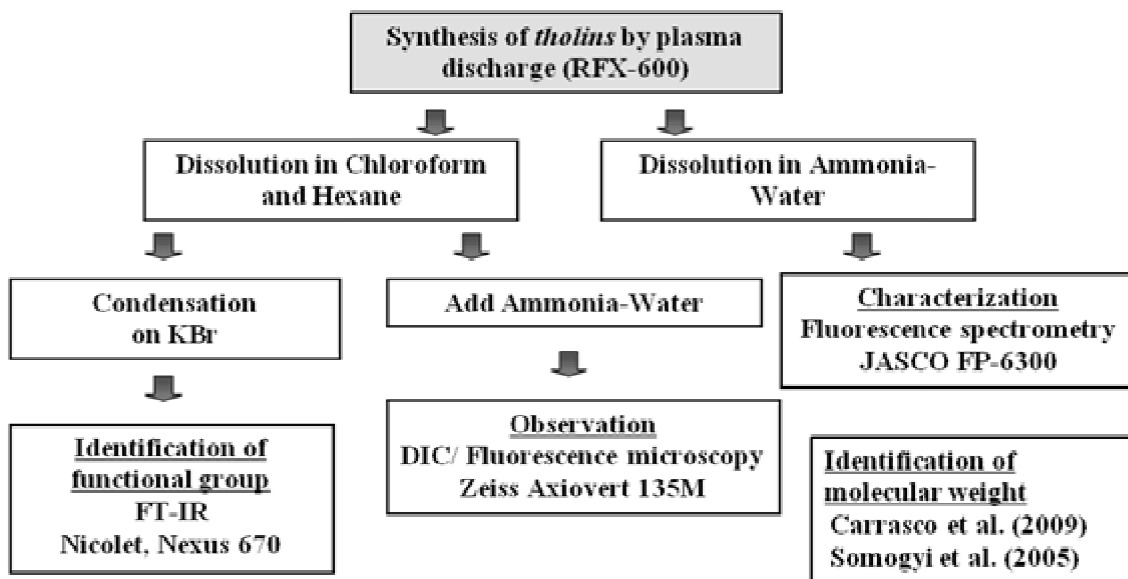
Compound	Formula	Freezing Point (K)	Boiling Point(K)	Dielectric Constant( $\epsilon$ )
<b>Alkanes</b>				
1-Pentene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	107.95	303.12	2.02
Isopentane	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	113.25	301	1.84
Isohexane	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	119.45	333.42	1.88
1-Hexene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	133.35	336.64	2.05
<b>Organohalogen compound</b>				
2-Chlorobutane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	132.65	341.4	7.09
Chloroethane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	136.75	285.42	9.45
3-Chloropropene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	138.65	318.25	8.2
1-Chloro-2-methylpropane	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$	142.85	342	6.49
1-Chlorobutane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	150.05	351.59	7.39
1-Chloropropane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	150.35	319.75	9.45
2-Chloropropane	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$	155.97	308.89	9.82
<b>Alcohol</b>				
1-Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	146.95	370.35	20.33
<b>Ether</b>				
Ethyl ether	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	149.35	307.7	4.34
Propyl ether	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	149.95	362.79	3.39
Isobutyl formate	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	178.65	371.55	6.41
Propyl formate	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	180.25	354	7.72
Propyl acetate	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	180.65	374.7	6
<b>Sulfur Compounds</b>				
Ethyl Sulfide	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	169.22	365.25	5.72
Methyl sulfide	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	174.88	310.49	6.2

Riddick, J. A. and Bunger, W. B. (1970)

**Table 2 Composition of Titan Atmosphere and their Boiling point and Freezing point** (<http://sci.esa.int/science-e/www/object/index.cfm?fobjectid=31187>)

	<b>Symbol</b>	<b>Amount</b>	<b>Freezing Point</b>	<b>Boiling Point</b>
<b>Major Constitute</b>		(%)	(K)	(K)
Nitrogen	N2	87-99	63.1	77.3
Argon	Ar	0-6	83.8	87.3
Methane	CH4	1-6	90.6	111
<b>Minor Constitute</b>		(ppm)	(K)	(K)
Hydrogen	H2	2000	14.0	20.3
<b>Hydrocarbons</b>				
Ethane	C2H6	20	89.2	185
Acetylene	C2H2	4	190	191
Ethylene	C2H4	1	104	169
Propane	C3H8	1	85.5	231
Methylacetylene	C3H4	0.03	170	250
Diacetylene	C4H2	0.02	268	284
<b>Nitrogen Compounds</b>				
Hydrogen Cyanide	HCN	1	260	299
Cyanogen	C2N2	0.02	245	252
Cyanoacetylene	HC3N	0.03	278	316
Acetonitrile	CH3CN	0.003	228	355
<b>Oxygen Compounds</b>				
Carbon Monoxide	CO	50	68.1	81.6
Carbon Dioxide	CO2	0.01	195	217





**FIG. 9** Schematic of experiment procedure for self-assembly of tholins

## **Chapter2**

*Titan tholins as amino acid precursors and their solubility in possible Titan liquidospheres*

## Abstract

シミュレーション実験によりタイタンソーリンを生成し、酸加水分解するとアミノ酸が検出された。本研究においてタイタンの液相圏の可能性を低圧ソーリン (LP, 26 Pa) と高圧ソーリン (HP, 133 Pa) をプラズマ放電にて生成し確認をした。我々は高圧ソーリンと低圧ソーリンを様々な溶媒 (ヘキサン、アセトニトリル、エタノール、メタノール、水、アンモニア水) に溶かしたときの回収率に注目をし、アミノ酸分析のグリシン量、紫外線吸収スペクトルを確認した。低圧ソーリン、高圧ソーリンとも側鎖に炭素を含む様々なアミノ酸が検出され、異なった分量が検出されている。ソーリンを非極性溶媒に溶かしたときはほとんど溶解が確認できなかった。アンモニア水はタイタンの地下に存在していることが示唆されており、十分にソーリンを溶解することができる。この結果はタイタン環境下で生物への化学進化を示した。

## 1. Introduction

タイタンの大気組成が主に窒素とメタンでできていることはよく知られている。タイタンの大気は様々なエネルギー（紫外線、土星の磁気圏に捉えられた電子、宇宙線）により反応が起きている(Sagan et al, 1992)。この現象を模擬した様々な実験が行われており、特にプラズマ放電や紫外線照射の実験をよく行われている。茶色有機物はソーリンと呼ばれている(Sagan and Khare, 1979; Thompson et al., 1994; Ehrenfreund et al., 1995)。ソーリンは異なった気圧 (from 13 to 2300 Pa) により生成され、異なった組成を示す(C/N ratio) (Imanaka et al., 2004)。

タイタンの表面温度 (94 K) は水を液体で存在することができないが、アンモニア水は地下で存在することができる(Nelson et al., 2009; Coustenis et al., 2011)。一方、メタンやエタンは表面で液体にて存在することができ、カッシーニ探査機によって、極地に存在しているのを確認した。それ故に液体メタンは地球の水同様に重要な役割を果たすことができる (Stofan et al., 2007)。

異なったタイプの溶媒に関する溶解はソーリンの液相圏の化学進化の理解をもたらす。前の実験にてソーリンは極性有機溶媒（エタノール、エチレングリコール、DMSO）、ニトリル（アセトニトリル、イソブチルニトリル）に溶解することが分かっている (McKay, 1996; Coll et al, 1997)。

## 2. Experiments

### 2.1 Materials

ソーリンはタイタン大気を模擬したメタン/窒素(10/90)の混合ガス 26 Pa と 133 Pa に照射をし、生成をした。ガスは Mass Flow Controller (MFC) によりコントロールし、Inductively Coupled Plasma (ICP) をエネルギー源として利用した。NASA Ames 研究所の RFX-600 を利用した。

生成物はスライドガラスから焼いた金属棒により削り落とした。それぞれの容器は 500°C のオーブンで 2 時間焼き有機物の除去を行った。1 mg のソーリンは 4 ml のヘキサン(Wako 96 % purity)、アセトニトリル(Sigma-Aldrich 99.9% purity)、メタノール (Kanto Chemical, 99.8 % purity)、エタノール(Wako, 99.5% purity)、Milli-Q 水、アンモニア水 (Wako, 25% Ammonia solution) に溶かした。

### 2.2 Analysis of amino acids

その溶液は 6M の塩酸で 110 °C で 24 時間酸加水分解を行い、アミノ酸分析を行った。高速液体クロマトグラフィ(Shimadzu LC-10A) に陽イオンカラム (Shimadzu Shim-Pack ISC-07/1504Na)をポストカラム法にて o-phthalaldehyde (OPA) と N-acetyl-L-cysteine (N-AcCys)にて誘導体化をし、蛍光検出器 Shimadzu

RF-535 fluorescence detector にてアミノ酸を分析した (excited wavelength: 358 nm and emission wavelength: 450 nm) (Takano 2004)。

### 2.3 UV absorption spectrometer

JASCO V-660 UV-VIS スペクトルメータを用いた。2.0 nm のバンド幅にて 300 nm の波長の吸収スペクトルを調べた。0.45  $\mu\text{m}$  の PTFE フィルター(ADVANTEC) でろ過した後、0.3 ml のサンプルと 0.7 ml のアンモニア水を石英セル(Scientific Ltd.) に入れた。

## 3. Results and discussion

### 3.1 Relative abundances of amino acids of HP and LP tholins

HP ソーリンと LP ソーリンのアミノ酸の絶対的量はほとんど同じである、しかし相対的なアミノ酸の種類はかなり異なる。Figure1 は HP ソーリンと LP ソーリンの組成比を表しており、両サンプルとも、グリシンがほとんど大部分を占める。HP ソーリンの場合、Gly、Asp、Ala、 $\beta$ -Ala、n-Val の順に多い。 $\gamma$ -ABA、 $\alpha$ -ABA、 $\beta$ -ABA、 $\beta$ -AiBA、Val、Leu、Ilu、Glu も少量検出されている。

LP ソーリンの場合、Gly、Ala、 $\beta$ -Ala が大部分を占め、少量に  $\gamma$ -ABA、 $\alpha$ -ABA、 $\beta$ -ABA、 $\beta$ -AiBA、n-Val、Glu が検出されている。

LP ソーリンを加水分解し、アミノ酸分解した後 2 つの炭素分子を含むグリシンが 80 % を占めており、HP ソーリンは 60 % を占めている。4~6 個炭素分子含まれているアミノ酸の方が顕著に表れており、HP ソーリンは約 25 % を占めていて、LP ソーリンの方は 10 % のみである。この違いは LP ソーリンと HP ソーリンの C/N 比によるものである。なぜなら低圧環境下ではプラズマに  $\text{N}_2^+$  の存在が確認されている。これにより HP ソーリンのアミノ酸は側鎖に CH を含む分子が付きやすい (Imanaka et al, 2004)。

### 3.2 Solubility of tholins in various solvents

次にソーリンの異なった溶媒に対する溶解度を調査し、その結果をタイタンの状況と比べ議論した。実際、我々はソーリンの溶解度について調べるため、ソーリンを溶解させた溶液を加水分解し、IE-HPLC にてグリシンの濃度を調べた。なぜならグリシンはアミノ酸の中で一番高濃度に存在するからである。

ソーリンのメタノールに対する溶解は他の有機溶媒に比べ高いことがわかる。極性が高いほど溶解度は増加し、非極性溶媒の溶解は限られており、ヘキサンでは溶解は確認できなかった。液体メタンの存在はタイタンでは確認されていないが、Tang et al (2006) は初期火星においてメタノールの液体が存在していた可能性を示した。温度やタイタンガスの組成から判断してメタノールはタ

イタン上を液体で存在しているかもしれない。

タイタン湖では主に液体エタン、メタンで構成されている。わずかに極性をもった溶媒が存在していれば非極性溶媒と混ざりソーリンが効率良く溶けるかもしれない。そこで、我々はソーリンのヘキサンとエタノールの溶解度について調べた。当然ながら、エタノールの比率が高い程、溶解度が高かった。

FIG.5 はアンモニア水の濃度が増加するにつれ、ソーリンの溶解度が上がることを示している。地下に存在するであろうアンモニア水の濃度はあまり知られていなく、様々な方法で見積もられている。たくさんの実験結果から 15 wt% 以下であるということが分かった (Tobie et al., 2005; Grasset & Sotin, 1996; Lunine & Stevenson, 1987)。ソーリンがアンモニア水に十分溶けることは重要なことであり、おそらくアンモニア水の中でアルカリ加水分解されアミノ酸が生成されるであろう (Neish et al., 2010)。

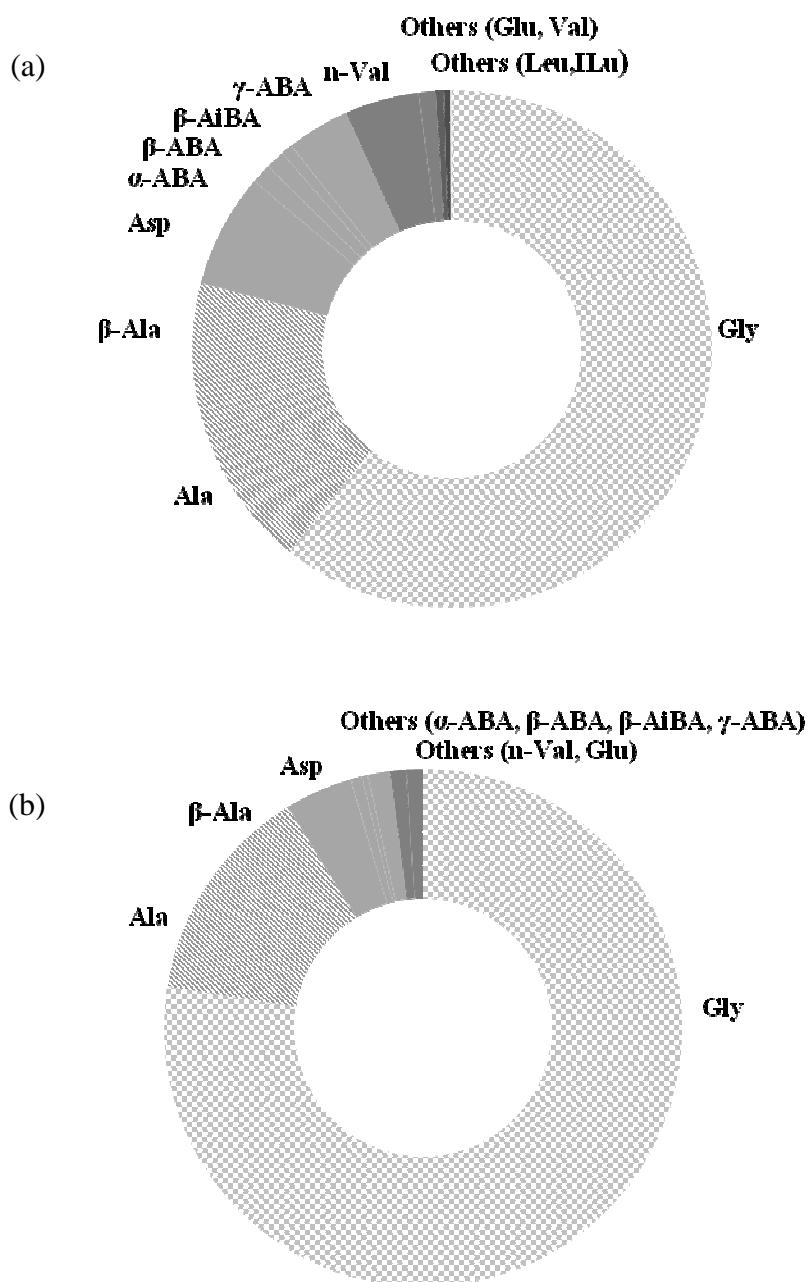
#### 4. Conclusion

本実験において様々な溶液に対してソーリンの溶解度とソーリンの酸加水分解のアミノ酸について注目した。

HP ソーリンを加水分解して分析したところ LP ソーリンに比べ、側鎖に-CH グループをもつアミノ酸が生成されることがわかった。これは、HP ソーリンの方が C/N 比が高くなりソーリン自体に炭素が含まれる量が多くなるためである。タイタン大気は低層・高層により異なった種類・量のアミノ酸前駆体およびアミノ酸を供給している。

ソーリンは特にメタノールとアンモニア水に高い溶解度を示した。一般的に極性が高い溶媒に対して溶解度が高い特性がある。非極性溶媒のヘキサンに対してはほとんど溶解がないが、エタノールを加えると溶解を示した。これは、タイタン表面の液体エタン・メタンにすこしでも極性のもった溶媒が存在すれば、ソーリンに対して溶解をもつことがわかる。アンモニア水に対しては濃度が上がれば上がるほど溶解度が上がる。地下に存在するアンモニア水にはソーリンに対して十分な溶解度をもつことがわかった。これらの結果はタイタンにて化学進化が起こり、生命が存在する可能性を示唆した。

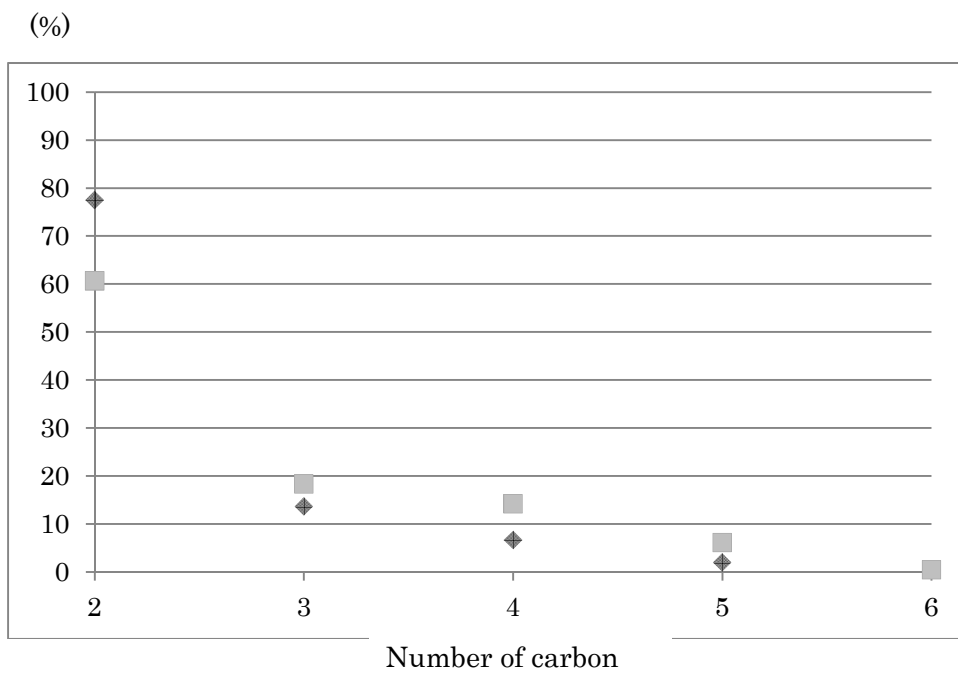
タイタンと原始地球はいくつかの共通点がある。大気は還元的であり、タイタンは主に窒素とメタン、原始地球は一酸化炭素が含まれており、海にはアンモニア水が含まれている。タイタンでの化学進化は地球での生命の起源を考える上で重要な場所である。



**FIG. 1** Relative abundances of amino acids after acids hydrolysis of (a) HP tholins and (b) LP tholins The difference of color relates to the number of carbon atoms for each amino acid (the darker the higher number).

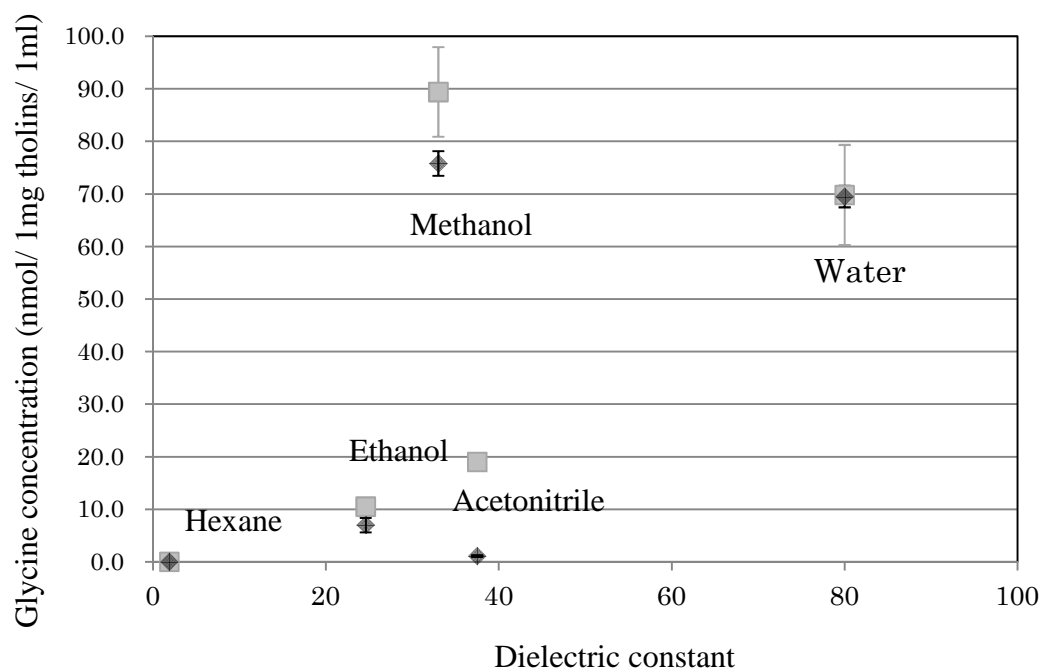
Abbreviations

Gly, Glycine; Ala, Alanine;  $\beta$ -Ala,  $\beta$ -Alanine; n-Val, norvaline; Asp, aspartic acid;  $\alpha$ -ABA,  $\alpha$ -Aminobutyric acid;  $\beta$ -ABA,  $\beta$ -Amino butyric acid;  $\beta$ -AiBA,  $\beta$ -Amino isobutyric acid;  $\gamma$ -ABA,  $\gamma$ -Amino butyric acid; Val, Valine; Leu, Leucine; ILeu, Isoleucine; Glu, Glutamic acid

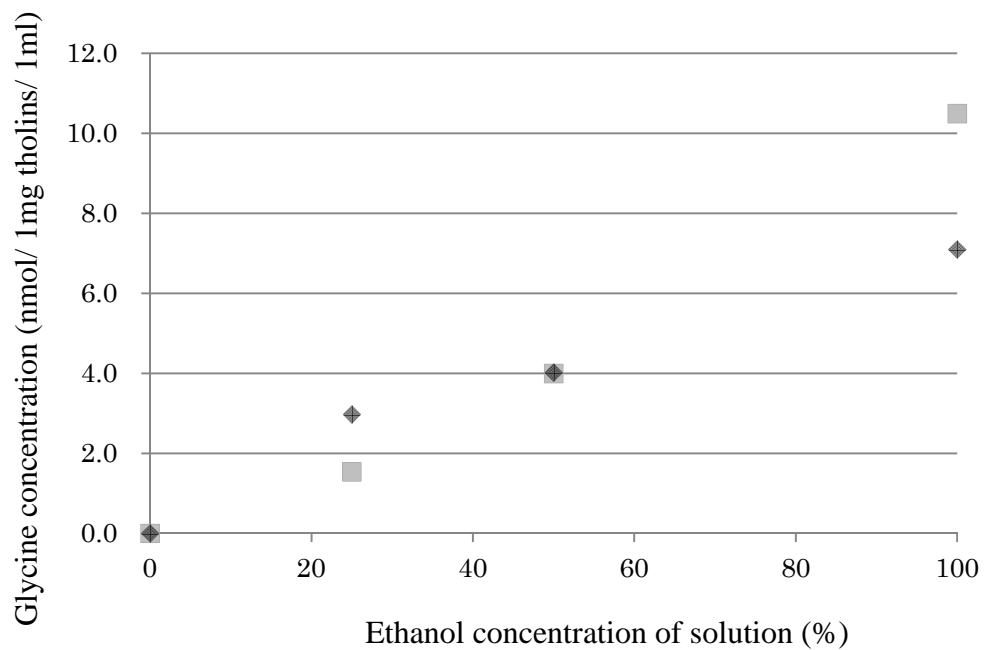


**FIG. 2** Relative abundances of amino acids per number of carbon atoms from the acid hydrolysis of HP tholins (light) and LP tholins (dark)

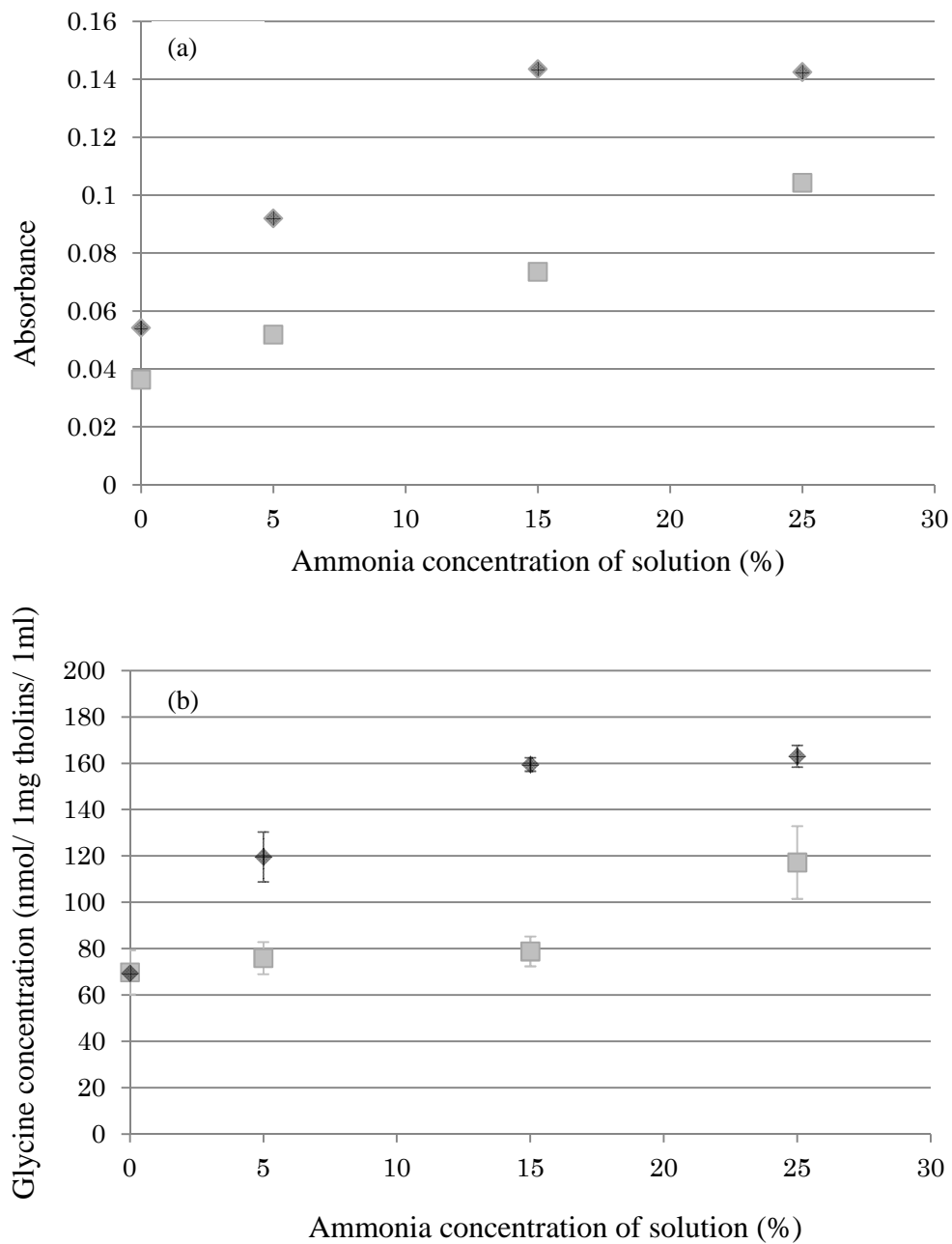




**FIG. 3** Solubility of Glycine from the acid hydrolysis of HP tholins (light) and LP tholins (dark) dissolved in various solvents.



**FIG. 4** Solubility of Glycine from the acid hydrolysis of HP tholins (light) and LP tholins (dark) dissolved in a mixture of hexane and ethanol with different relative proportions.



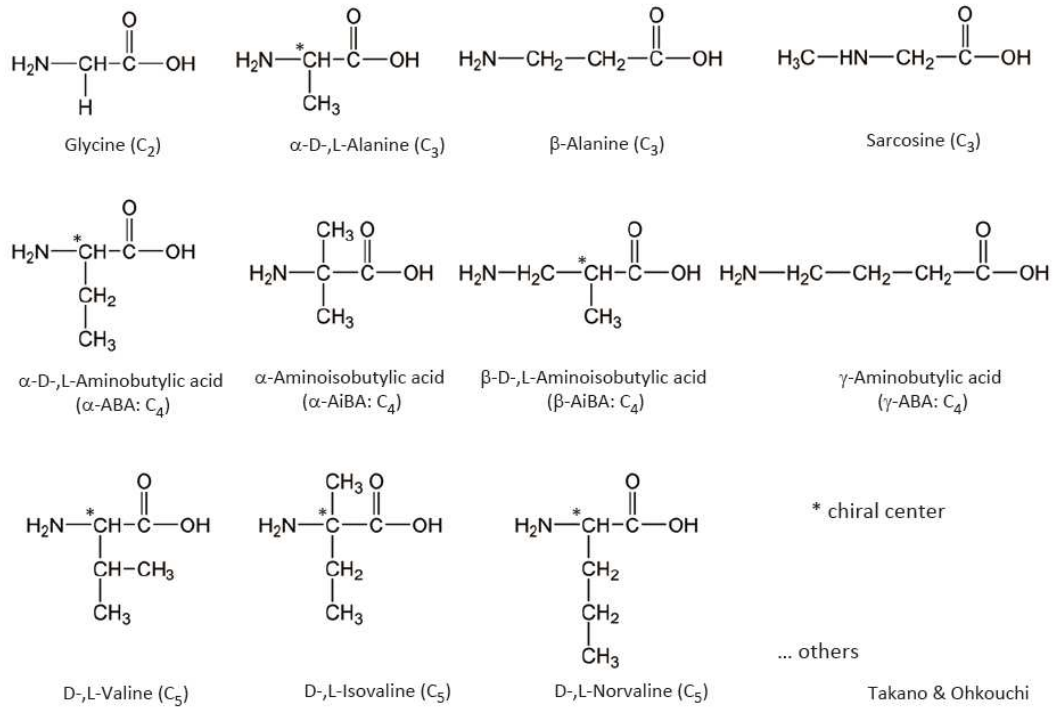
**FIG. 5** (a) UV absorption spectra and (b) Solubility of Glycine from the acid hydrolysis of HP tholins (light) and LP (dark) tholins dissolved in ammonia water (0 %-25 %).

**Table 1** Binary Interaction parameters  $I_{ji}$  for solutes (j) in cyanogenic solvents (i) (Coetzee and Ritchie, 1969)

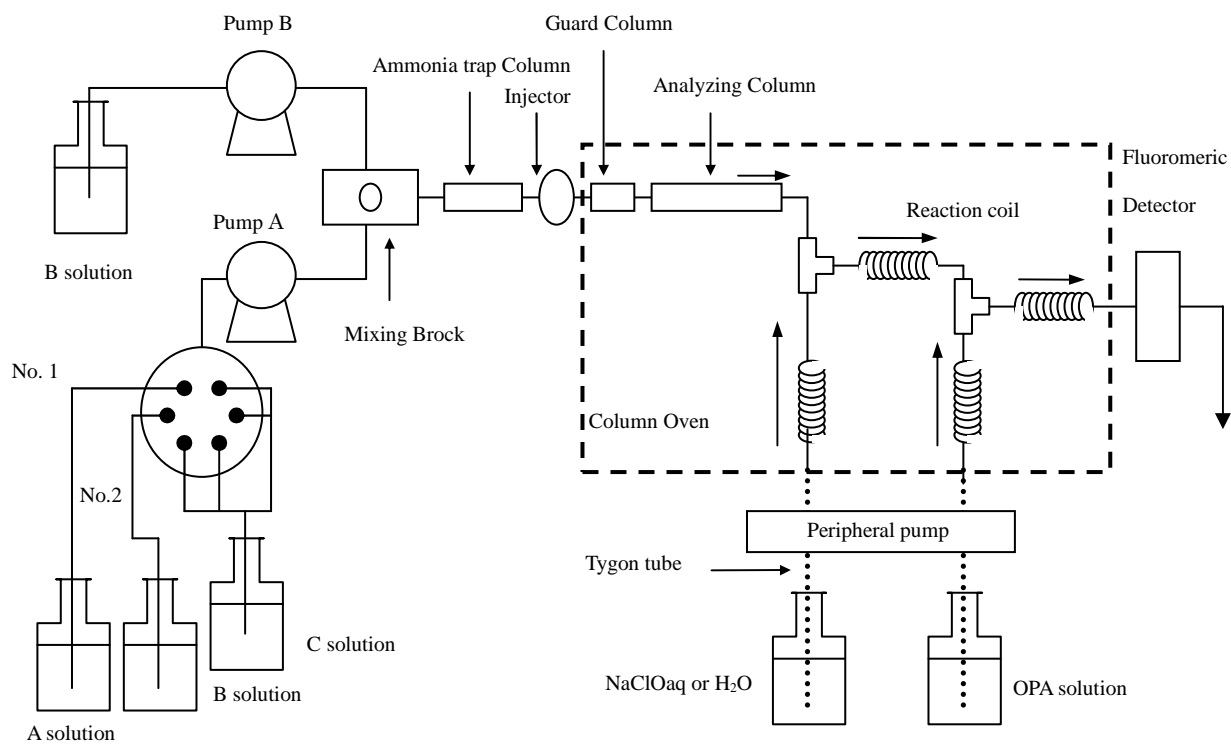
<b>Solute (j) - solvent (i)</b>	<b><math>I_{ji}</math></b>	<b>Recommended range for use of given</b>
Acetylene - carbon dioxide	0.04	170-188
Acetylene - ethane	0.11	150-177
Acetylene - ethylene	0.02	100-160
Acetylene - methane	0.10	105-135
Acetylene - nitrogen	0.07	77
Acetylene - oxygen	0.18	90
Argon - methane	0.00	72-83
Argon - nitrogen	0.00	70-83
Argon - oxygen	0.06	63-83
Carbon dioxide - acetylene	-0.02	175-190
Carbon dioxide - ethane	0.08	110-170
Carbon dioxide - ethylene	0.00	140-170
Carbon dioxide - methane	-0.02	110-140
Carbon dioxide - nitrogen	-0.18	77
Carbon dioxide - oxygen	0.03	90
Carbon dioxide - propane	0.08	120-200
Ethane - ethylene	0.01	—
Ethane - oxygen	0.03	60-75
Ethane - nitrogen	0.06	70-85
Ethane - oxygen	0.06	75-90
Hydrogen sulfide - ethane	0.07	120-160
Hydrogen sulfide - ethylene	-0.01	120-185
Hydrogen sulfide - methane	0.04	120-150
Hydrogen sulfide - propane	0.06	140-170
Methane - ethane	0.01	—
Methane - ethylene	0.01	—
Methane - nitrogen	-0.02	70-90
Methane - oxygen	0.05	70-90
Nitrogen - hydrogen	0.00	26-33
Nitrogen - oxygen	0.00	—

**Amino acids**

Appendix



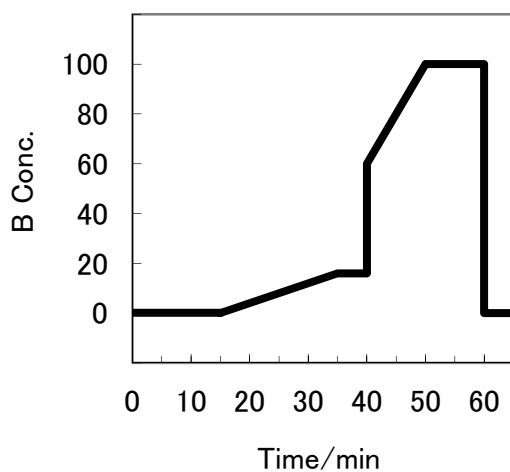
**FIG. 6** Amino acids (a number of carbon 2-5) (Takano and Ohkouchi 2010)



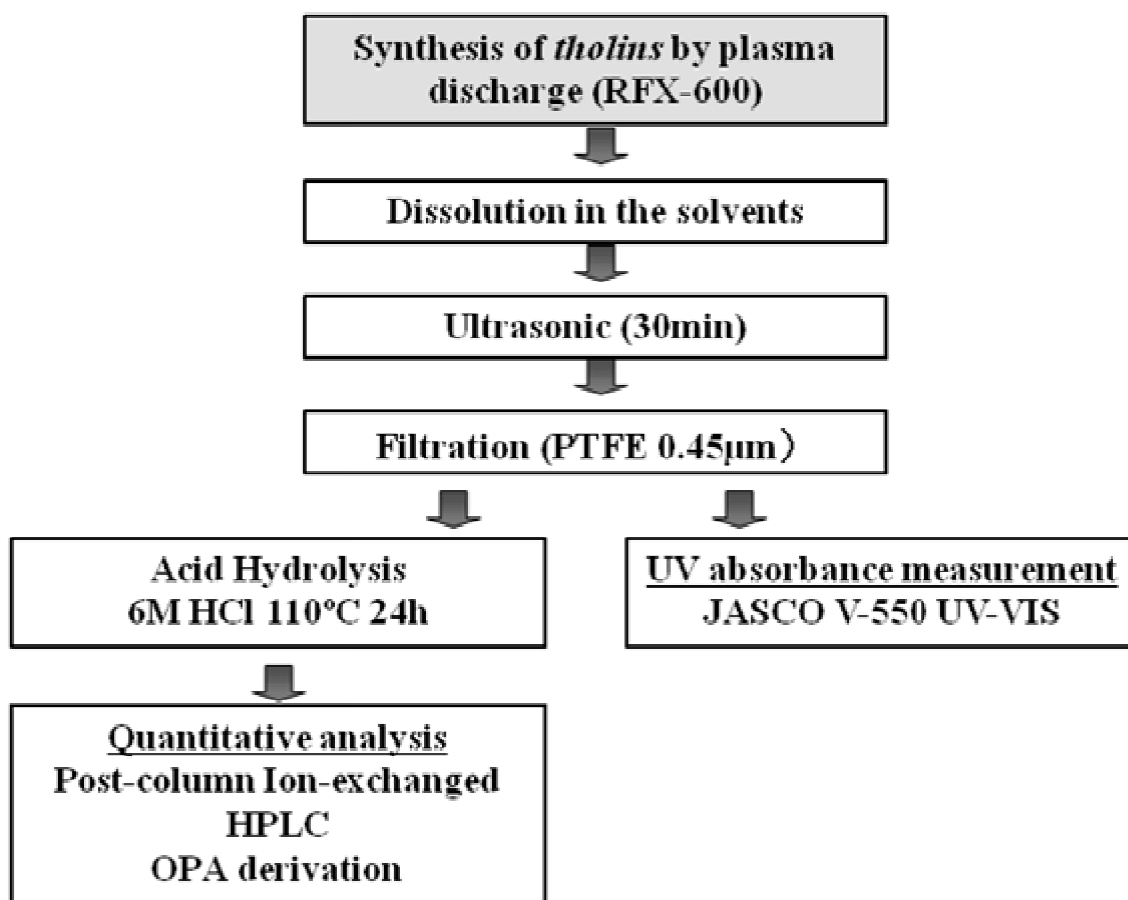
**FIG. 7** Schematic of analysis for amino acids (Simadzu LC-10A) (Kurihara 2012)

**Table 2** Parameter of analysis for amino acids (Shimadzu LC-10A)

Detector: RF-535 (excitation: 358 nm, emission: 450 nm)  
Column: Shim-Pack ISC-071S1504 (cation ezchanged)  
Column temp: 55.0°C  
Eluent A: Sodium citric acid/ethanol/hydrochroric peroxide (pH 3.2)  
Eluent B: Sodium citric acid/boric acid/sodium oxide (pH 10.0)  
Flow rate: 0.3 mL/min.  
Gradient: 7 min. (B 0%) ~ 35 min. (B 15%) ~ 40 min. (B 15%)  
41 min. (B 75%) ~ 50 min. (B 100%) ~ 60 min.(B 0%)



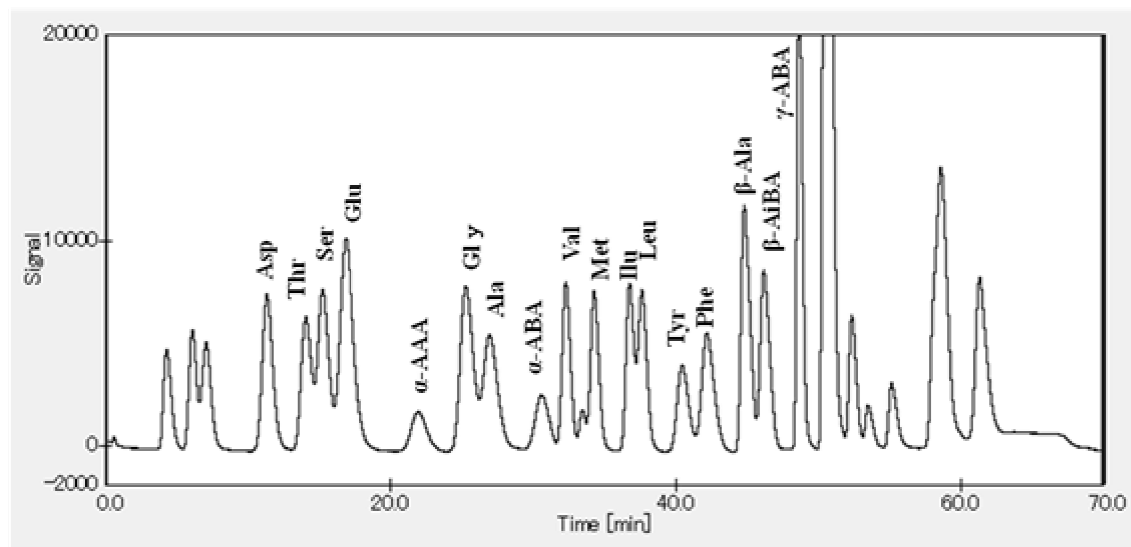
**FIG. 8** Gradient pattern



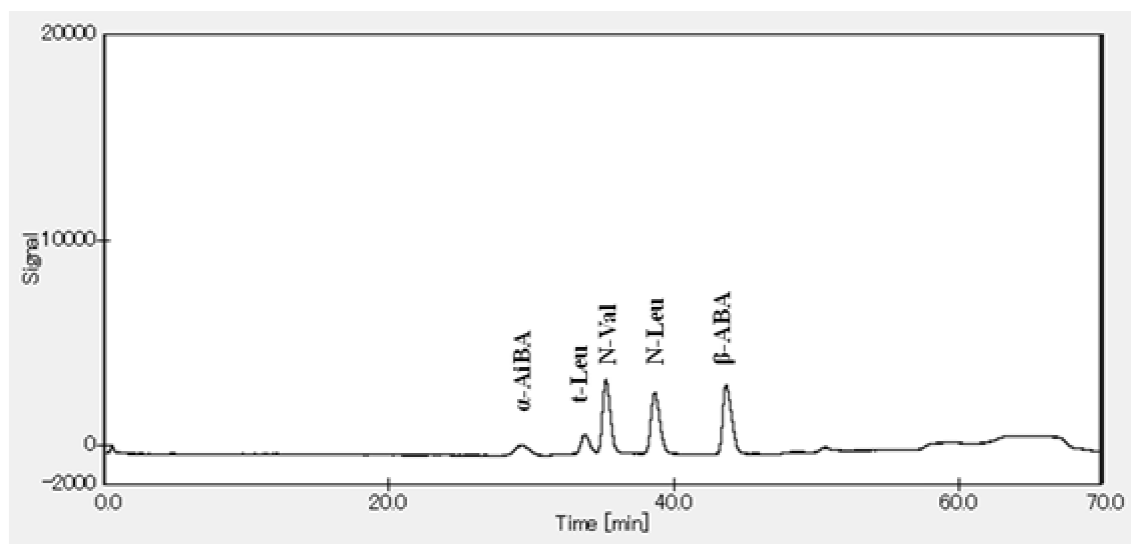
**FIG. 9** Schematic of experiment procedure for analysis of precursors and their amino acids in Titan tholins

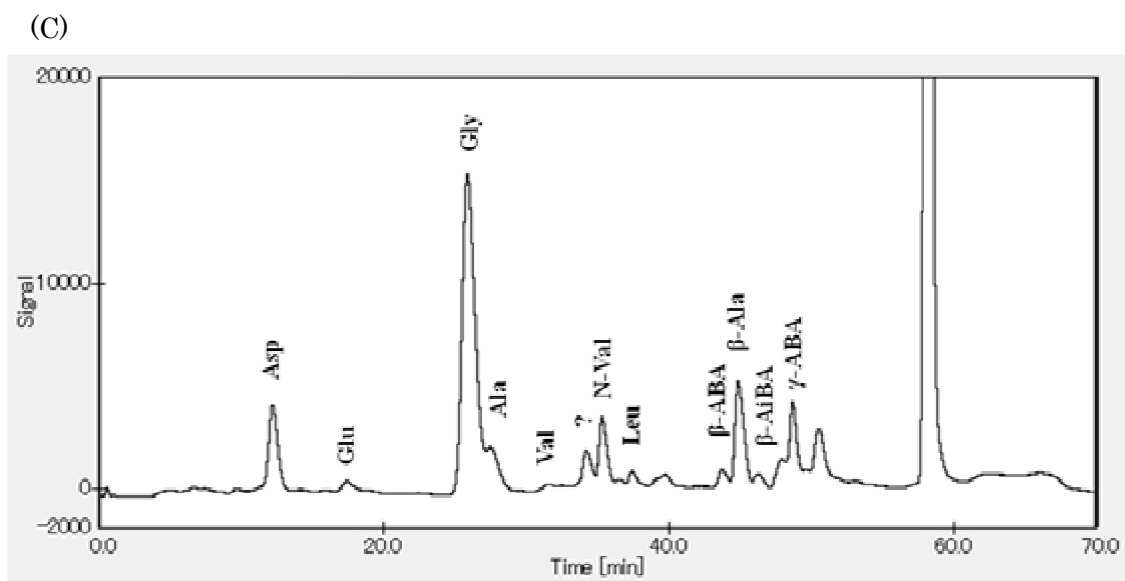


(a)



(b)





**FIG. 10** (a) Standard of Amino Acids (WAKO, AN-II/ B), (b) Amino acids;  $\alpha$ -AiBA (Tokyo Kasei), T-Leu (TGI), N-val (WAKO), N-Leu (Aldrich),  $\beta$ -ABA(Tokyo Kasei), (c) HP Tholins in ammonia-water

## **Part 3**

### *Examination of Biosignature using Seawater near Tarama Knoll*

## Abstract

熱水噴出孔はアストロバイオロジーにとって重要な場所であると考えられている。なぜなら、(1)熱水噴出孔は地球で生命が生まれた場所であると考えられている (2) 新しい生命圏が熱水噴出孔周辺で発見されている。極限環境下での生命活動を評価するためにアミノ酸分析、フォスファターゼ活性、蛍光顕微鏡等を用いて評価した。アミノ酸は地球上の生命で使われている生体分子であり、フォスファターゼ活性は生命の活動を評価する指標として用いられている。

我々は多良間海峡周辺のサンプルを2009年7月NT09-10leg2 航海にて海水サンプルを採取した。HD1034N1 と HD1034N2 の海水サンプルは高いフォスファターゼ活性と高いメタン濃度を示した。この結果フォスファターゼ活性は極限環境下にてバイオマーカーとして使えることを示した。

## 1. Introduction

ガラパゴス諸島周辺で熱水噴出孔が見つかって以降 (Corliss et al., 1979)、熱水噴出孔周辺は、生命の起源の場所であると考えられてきた。一般に熱水活動はいたるところにある現象であると考えられ、浅いところでもマグマが存在する、大洋中央海嶺、背弧海盆などでも見られる(C. L. Van Dover, 1997)。

深さや大きさ、マグマの温度の物理的環境にも依存するが、割れ目から噴き出す熱水の温度は最大で 400 °C に達する (Haymon et al., 1993)。熱水は還元物質からなっており、硫化水素、水素、メタン、重金属として鉄、マグネシウム、銅、亜鉛などが含まれている (Reysenbach and Cady, 2001)。

冷たい海水から噴き出したブルームは浮力をもった水となることが知られており、冷水と熱水の混合が起こる。浮力を持たないブルームは水平に広がり、ある深さに到着すると広がりを見せる。周りの海水に比べ、高い温度、低い pH をもち、マグネシウムや水素、メタンの濃度が極端に高い(Cowen, 1986; Sunamura, 2009)。

アミノ酸は生命にとって必須有機物である。プロテインは生命にとって重要な生体高分子であり 20 種類の異なったアミノ酸によりできている。Miller (1953) は、非生物的な環境からアミノ酸を生成し、メタン、アンモニア、水素、水の環境で火花放電により有機物を生成した。その時以来、このような実験は行われるようになったが、熱水噴出孔を模擬した実験はあまり行われていない (Yanagawa and Kobayashi, 1992; Imai et al., 1999; Islam et al., 2001; Kurihara. et al, 2012)。

アルカリフォスファターゼは、モノリン酸エステル化合物を加水分解する酵素である (Trowsdale, 1990)。多くのフォスファターゼは1960年以降からキャラクターションが行われ、有名なE. coli なども含まれ、生命合成などの研究 (Derman et al, 1991; Karamyshev et al, 1998; Kim et al, 1989)、構造や触媒の特性 (Coleman et al, 1992) などの研究が行われてきた。

アルカリフォスファターゼは自然界ではバクテリアから哺乳類まであらゆる所に見られ、生化学の過程において重要な役割を果たす (Posen et al, 1997)。酵素の活動は有機物を分解し利用しやすいものにする(Mayer et al, 1992)。酵素の熱による安定性に関する研究も行われており、極限環境下における生命の理解を深めることができる。最近、高い温度で生命が育つことが示され、122 °C で育つことが分かった(Takai, 2008)。その結果は地下深くの熱い環境下にも微生物が育つことを意味する。

沖縄トラフは東シナ海の沖縄周辺に位置しフィリピンプレートとユーラシアプレートにより形成された背弧海盆である。大きさは1200 kmであり、北部、中央部、南部と深さや割れ目によって分けられている(Letouzey and Kimura, 1986;

Glasby and Notsu 2003)。多良間海峡 (25°06'N, 124°33'E) は南部に位置し石垣島から南西方向に60 km のところにある。多良間海峡は2005年KT05-26 R/V丹青丸によって探索された。その航海によって海水から高濃度のメタンが検出され、そのメタンは熱水噴出孔由来だと指摘された (Tsunogai, 2006)。

大河プロジェクトの一つとして2009年7月、多良間海峡周辺の海水が調査船『なつしま』によって回収された。サンプルはニスキンによって回収され、サンプルの回収位置はTable.1に示した。サンプルを回収した後アミノ酸分析用のサンプルは冷凍庫に入れ保存し、酵素活性用のサンプルは冷蔵庫に入れ4 °Cに温度を保った。サンプルの地球化学的な特徴や簡単な生物学的特徴はYamanaka (2009)らによって報告されている。

## 2. Experiments

### 2.1 Analysis of amino acids

脱塩を行い(Bio-Rad AG-50W-X8)、海水サンプルは 6M の塩酸にて 110 °C、24 時間酸加水分解を行った後、高速液体クロマトグラフィ(Shimadzu LC-10A) に陽イオンカラム(Shimadzu Shim-Pack ISC-07/1504Na)をポストカラム法にて o-phthalaldehyde (OPA) と N-acetyl-L-cysteine (N-AcCys)にて誘導体化をし、蛍光検出器 Shimadzu RF-535 fluorescence detector にてアミノ酸を分析した (励起波長 358 nm、蛍光波長 450 nm) (Takano et al. 2004)。

### 2.2 Phosphatase Activity

アルカリフォスファターゼ(ALP)の酵素活性を検出するために基質として 4-メチルウンベリフェロンリン酸を用いた。海水 0.4 ml をバッファー(MUB, pH 8.0)で希釈し 3 mL とし、その溶液を 37 °C の恒温槽で反応させた。基質酵素と基質を反応させることにより、基質のリン酸エステル結合が切断される。この反応により生成される 4-メチルウンベリフェロン(励起波長 358 nm、蛍光波長 451 nm)の蛍光強度を蛍光スペクトルメータ(JASCO FP-6300)にて計測した (Takano et al. 2006)。

### 2.3 Fluorescence microscopy

サンプルを観察するために蛍光顕微鏡 (Zeiss Axiovert 135M) を利用した。スライドガラスは Milli-Q (Japan Millipore Ltd) 及びメタノールを利用した。

230  $\mu$ l の人工海水に 20  $\mu$ l のサンプルを加えた。フィルター (Whatman Anodisk 25) をろ過装置 ( $\Phi$  4 mm) に取り付け、希釈したサンプルを流した。サンプルをフィルターに固定するために 20 %ホルムアルデヒドを用いた。SYBER green (励起波長 498 nm; 蛍光波長 522 nm) を蛍光色素として用いた。この蛍

光色素は核酸を染色する。0.4  $\mu$ l の蛍光色素を PBS バッファー (2mM, pH7.0) にて 1 ml に希釈した。フィルターは PBS バッファー (2mM, pH7.0) で 3 回洗浄し、余分な蛍光色素を流した。

SYBER green の蛍光を捉えるためにフィルター (Excitation filter BP450-490, Dichroic mirror FF01-500, Emission mirror LP-25) を取り付け、Canon EOS kiss X3 にて撮影をした。

### 3. Results & discussion

#### 3.1 Analysis of amino acids

熱水のアミノ酸の濃度は Table 2 にまとめた。グリシンがもともと豊富に存在しており 15.2 から 31.4 nmol/l で存在している。海水に含まれるアミノ酸はグリシンがほとんどを占め、そのほかにセリン、セリン、グルタミン酸などたんぱく質由来のアミノ酸が含まれている。また熱水噴出孔を模擬したときに生成される  $\beta$ アラニン、 $\gamma$ アミノ酪酸など非たんぱく質由来のアミノ酸が含まれていた (Islam et al., 2001)。Ingmanson and Dowler (1980) 紅海周辺の熱水噴出孔周辺で海水中から高いグリシンの濃度を観測している。これらの結果はアミノ酸が非生物学的に生成したことを示唆している。

熱水噴出孔周辺の微生物からの有機物の起源として Particulate Organic Matter (POM) (Margaret et al., 2003) と Dissolved Organic Matter (DOM) (Burdige, 2001) がある。熱変性によってポリペプチドやオリゴペプチドからアミノ酸に分解されると考えられている (Ogasawara et al., 2001)。よって、アミノ酸の組成によってどの種のバクテリアや古細菌の起源であることを決めるのは難しい。多良間海峡周辺でも生物学的な活動によってアミノ酸を含む有機物の生成に貢献したと考えられる。

#### 3.2 Phosphatase activity

Table3は海水におけるフォスファターゼ活性を示した。特にHD1034N1 と HD1034N2は他のサンプルにくらべ100倍–1000倍以上の活性を示した。この値は生物由来だと考えられる (Takano, 2006)。

フォスファターゼの値は無機物のイオンの値と関連している。 $\text{NH}_4^+$ イオンはフォスファターゼ活性と正の関連性を示す。生物学的活動は有機物から $\text{NH}_4^+$ イオンを生成し、最終的には酸化され $\text{NO}_3^-$ イオンを生成する。一方、 $\text{PO}_4^{3-}$ イオンはフォスファターゼと負の関連性を示す。なぜなら、フォスファターゼはモノリン酸エステル化合物を加水分解する酵素であり、生物が多く存在すると $\text{PO}_4^{3-}$ イオンが減少する。また、フォスファターゼは特に $\text{Zn}^{2+}$ の2価イオンは必須イオンである。おそらく、熱水噴出孔から金属イオンの供給はフォスファターゼ活性

にとって重要な役割を果たすであろう。

Table4で示したように炭素同位体の値は-43.1~ -33.4 ‰で水素同位体の値は132~ -90‰であった。HD1034N1のメタン濃度の値は他に比べ著しく大きかった。

### 3.3 Concentration and isotope ration of methane

熱水系でメタンは無機的な生成、有機物の熱分解、生物由来により供給される。無機的な生成の場合、マグマからメタンガスが放出される。メタンはFischer-Tropsch反応により300-400 °Cで生成される (Proskurowski et al., 2008)。Fischer-Tropsch反応は熱水の蛇紋石で起きる。水素はかんらん岩が海水と反応するとき発生し、その反応はFischer-Tropsch反応を引き起こす (Charlow et al., 2002)。非生物由来のメタンに含まれる炭素同位体の値は-10~0 ‰ で水素同位体の値は-150~ -100 ‰である (Whiticar, 1999)。

海底に蓄積された有機物の熱分解はメタンと二酸化炭素を発生させる。熱分解由来のメタンに含まれる炭素同位体の値は-50~-20 ‰ で水素同位体の値は-275~ -100 ‰である (Whiticar, 1999)。

生物由来のメタンはメタン生成細菌により放出される。メタンは酢酸の発酵や二酸化炭素の還元によりつくられる。微生物由来のメタンに含まれる炭素同位体の値は-110~-50 ‰ で水素同位体の値は-400~-150 ‰である (Whiticar, 1999)。

これらの値から推測して海水に含まれていたメタンは熱分解由来だと考えられる。

## 4. Conclusion

### 4.1 Relevance between the concentration of methane and phosphatase activity

熱水プルームには還元物質としてメタン、水素、硫化水素や鉄、マグネシウムなどが含まれていて微生物の成長としては欠かせない要素である。DeAngelis (1993) はプルーム水を培養しメタンの還元を見積もった。今回の研究では熱水噴出孔周辺の海水にメタンが含まれていた。そのメタンが微生物の成長を助け、繁殖させたため、フォスファターゼの値が大きくなったと考えられる。

### 4.2 Effectiveness of phosphatase activity and fluorescence spectrometer

フォスファターゼ活性は南極土壌の低温(Baneerjee, 2000)、熱水噴出孔周辺の高温でも高い活性を示す。フォスファターゼは低い温度から高い温度まで極性を示すことがわかる。蛍光顕微鏡観察も同様、極限環境地帯で採取したサンプルに関わらず観察することができた。

### 4.3 Examination for the analysis of amino acid



アミノ酸分析を分析したところ D/L 比は生命の痕跡を表すことができる。グリシンは海水中に最も含まれているに関わらず D 体、L 体が存在しない。アスパラギン酸、グルタミン酸、アラニンは量が少なかったため、D/L 比を測定することができなかった。アミノ酸を分析するとき加水分解を行う。なぜなら Dissolved Free Amino Acid (DFAA) は極端に低く、塩酸で加水分解した Dissolved Combined Amino Acid (DCAA) の分析を行う。しかしながら塩酸での加水分解は宇宙ミッションには向かない。マイクロウェーブを使った加水分解やスイッチングハブを用いたアミノ酸の D/L 比分析(Hamase et al. 2007)は有効だと考えられている。

#### 4. 4 Investigation of isotope ratio of methane

メタンは無機的な生成、有機物の熱分解、微生物の代謝過程から生じていると考えられている。この研究の海水に含まれているメタンは同位体比から推測して熱分解由来だと考えられる。少しの量のメタンが微生物から発せられたとしても大部分のメタンは熱分解由来である。フォスファターゼ活性や核酸染色の色素により染まったことから考えて微生物が存在していたことを示唆している。

#### 4. 5 Comparison for the quantity of samples

生命探査法の観点から考えて使用するサンプルは少量の方がよい。アミノ酸分析、メタンの同位体分析は 20 ml の海水を分析に用いた。一方、フォスファターゼ活性は 40  $\mu$ l の海水、蛍光顕微鏡は 1 ml の海水を用いた。

土壌サンプルの場合はアミノ酸分析、フォスファターゼ活性、蛍光顕微鏡にそれぞれ 1.00 g, 0.25 g, 0.10 g 利用している。その結果からフォスファターゼ活性、蛍光顕微鏡による観察のように直接生物に近い指標を調べる方が、分量が少なくいいことがわかる。

#### 4. 6 Techniques apply for Titan

アミノ酸やアミノ酸前駆体はソーリンを加水分解することによって生成される。しかしながら、地球上の生物同様、L アミノ酸だけが利用されるかは今後の課題である。酵素活性は pH に依存する場合が多い。タイタンの地下のアンモニア水の pH は 10.5 と推定されている。この pH で生きることのできる微生物は見つかっており、酵素活性も作用している。地球上の生物と同じ酵素活性を利用しているかは、疑問である。蛍光顕微鏡での蛍光色素を用いての観測は、今回使用した蛍光色素(SYBR-Green)の励起波長 490 nm、蛍光波長 520 nm とソーリン自体の励起波長 350 nm、蛍光波長 450 nm のところで最も高いピークを示す。

SYBR-Green の場合、エステラーゼ活性がない場合蛍光を示さず、また、たんぱく質や核酸等を染色する蛍光色素では、地球上の生物同様に確認できるかは今後の課題である。

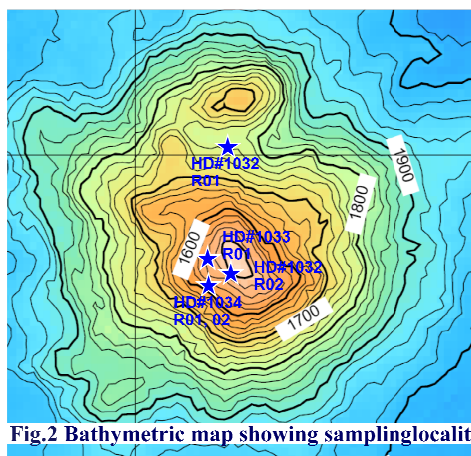
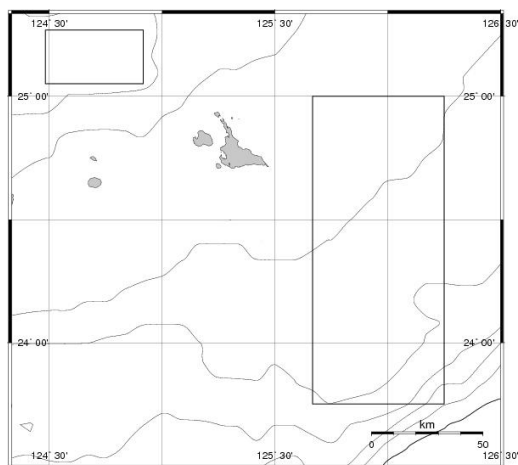


Fig.2 Bathymetric map showing samplinglocalities

REFER TO NATSUSHIMA CRUISE REPORT NT09-10 LEG.2 JAMSTIC

FIG. 1 THE MAP AROUND TARAMA SEAMOUNT

FIG. 2 BATHYMETRIC MAP SHOWING SAMPLINGLOCALITIES

**Table 1**

Date, Position and Depth in the seawater samples at Tarama Knoll, Okinawa, Japan

	DATE	POSITION		DEPTH
HD1032N1	JULY20.2009	25°05.611'N	124°32.422'E	1475M
HD1032N2	JULY20.2009	25°06.042'N	124°32.380'E	1475M
HD1033N1	JULY21.2009	25°05.499'N	124°32.371'E	1486m
HD1033N2	JULY21.2009	25°05.610'N	124°32.408'E	1492m
HD1034N1	JULY22.2009	25°05.535'N	124°32.329'E	1539m
HD1034N2	JULY22.2009	25°05.545'N	124°32.346'E	1460m

**TABLE 2**

THE CONCENTRATION OF AMINO ACID IN THE SEA WATER SAMPLES IN TARAMA KNOLL, Okinawa, Japan (nmol//L)

	HD1032N1	HD1033N1	HD1033N2	HD1034N1	HD1034N2
<b>Acidic</b>					
Aspartic acid	1.6	n.d	1.0	N.D	N.D
Glutamic acid	0.6	0.7	0.8	1.8	0.7
<b>Neutral</b>					
Threonine	0.5	n.d	n.d	N.D	N.D
Serine	0.4	2.6	1.7	4.6	1.7
Glycine	4.7	16.6	10.8	16.1	8.6
Varine	n.d	3.4	3.4	0.8	0.9
Leucine	n.d	n.d	3.7	0.9	2.6
<b>Other</b>					
β-alanine	6.1	7.9	7.8	6.8	6.2
γ-ABA ※	1.2	n.d	1.8	0.8	N.D
TOTAL	15.2	31.4	31.1	31.7	20.7

**TABLE 3**

ALKALI PHOSPHATASE ACTIVITY IN THE SEA WATER SAMPLES IN TARAMA KNOLL,  
Okinawa, Japan (nmol/min/L)

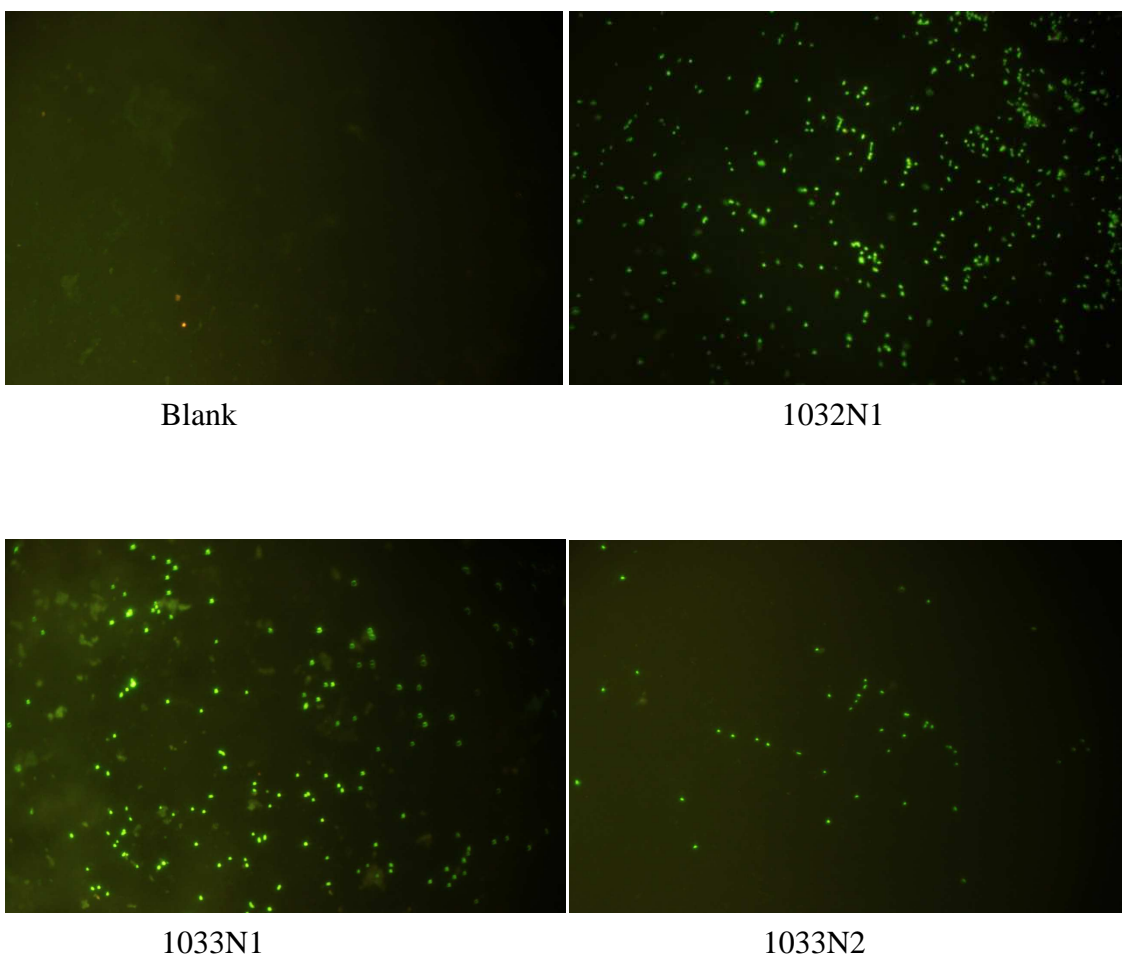
HD1032N1	HD1033N1	HD1033N2	HD1034N1	HD1034N2
3.4E-04	1.2E-03	4.3E-04	1.2E-02	3.7E-02

**TABLE 4**

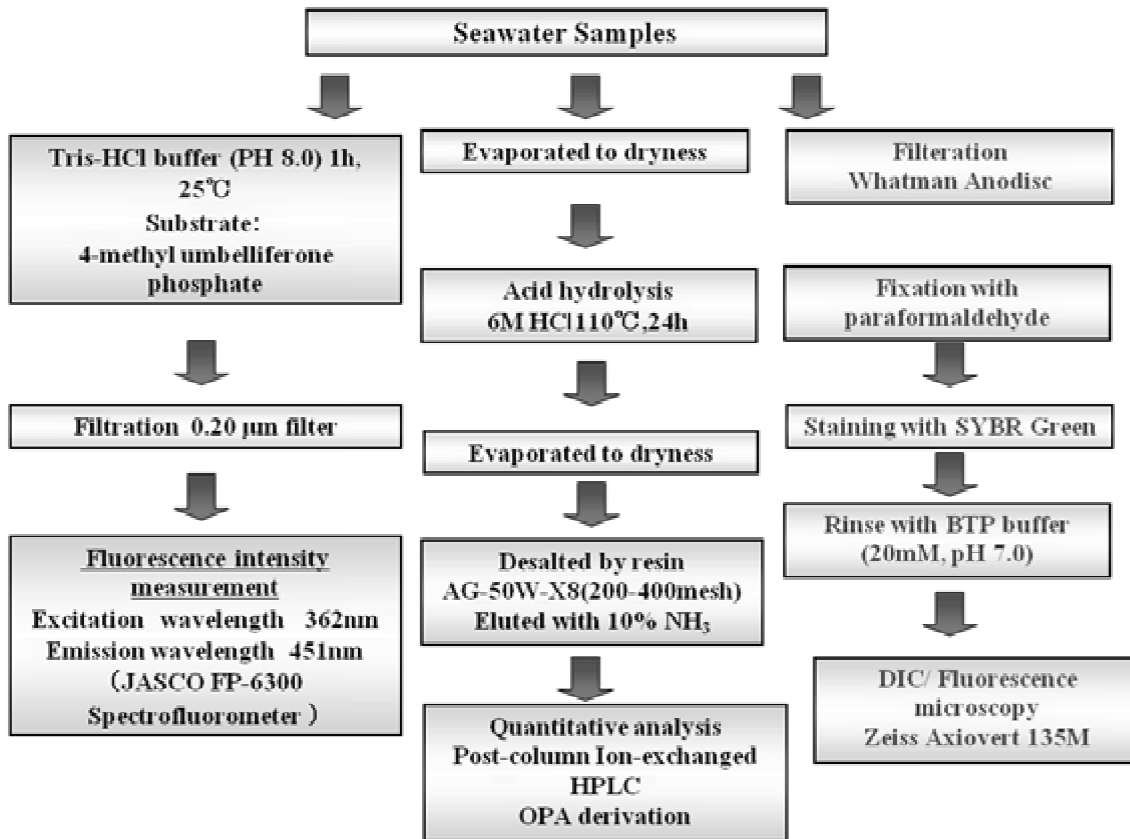
PH, INORGANIC AND ISOTOPE IN THE SEA WATER SAMPLES IN TARAMA KNOLL, Okinawa,  
Japan

	PH	Si (MM)	NH <sub>3</sub> (MM)	ALK. (MM)	CH <sub>4</sub> (NM)	$\Delta^{13}\text{C-CH}_4$ ‰VSVPDP	$\Delta\text{D-CH}_4$ ‰VSMOW
HD1032N1	7.7	124	3	2.56	30.3	-35.4	-
HD1032N2	7.8	124	2	2.34	16.4	-34.9	-
HD1033N1	7.7	123	N.D	2.50	2.07	-43.1	-
HD1033N2	7.6	123	1	2.35	45.2	-33.4	-90
HD1034N1	7.8	127	7	2.37	654	-39.1	-105
HD1034N2	7.8	124	8	2.42	52.7	-36.5	-132

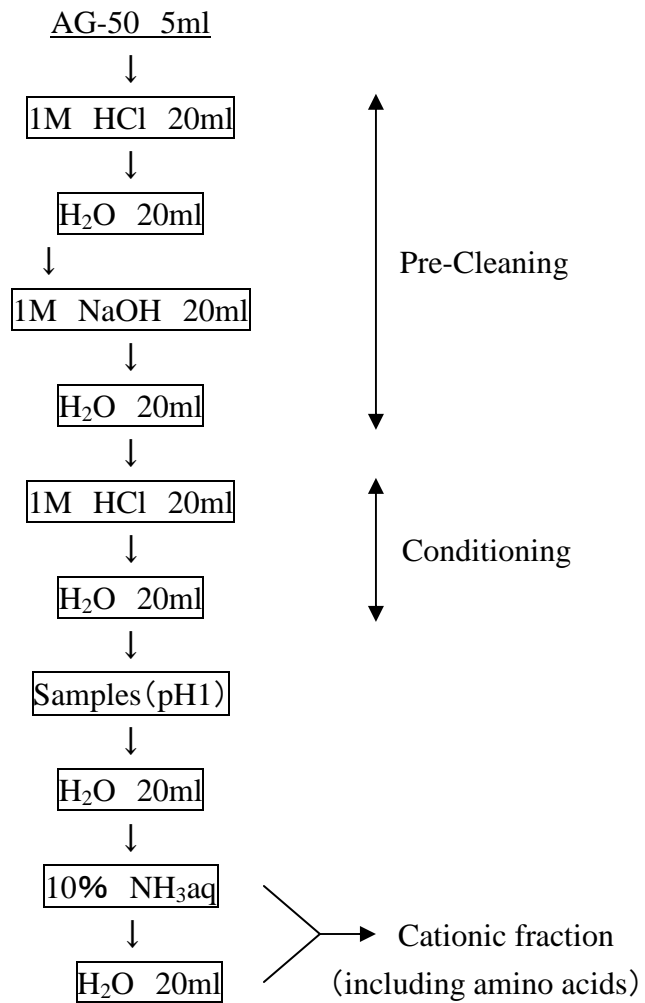
Alk. is an abbreviation of alkalinity. The data is refer to Inoue (2010).



**FIG. 3** Images of each samples observed with fluorescence microscopy

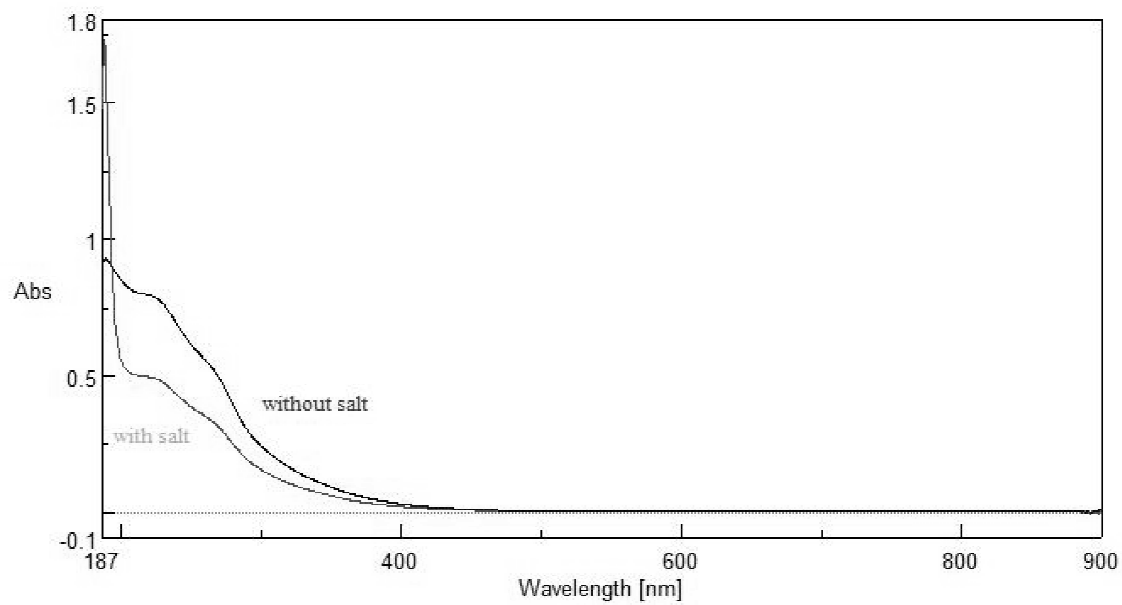


**FIG. 4** A schematic of experiment procedure for examinations of life detection of seawater at Tarama Knoll



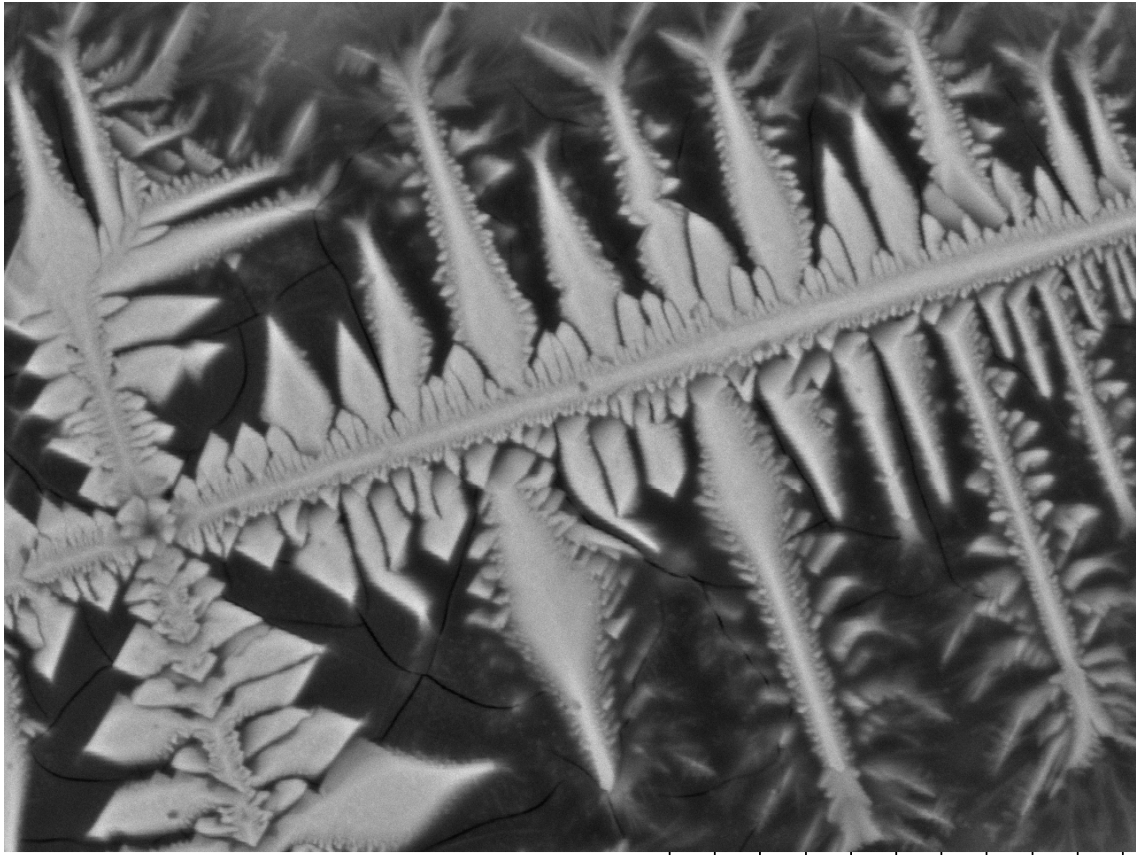
**FIG. 5** Desalination method of seawater samples by using AG-50 WX8 (200-400 mesh) (Kurihara, 2012)

## Appendix



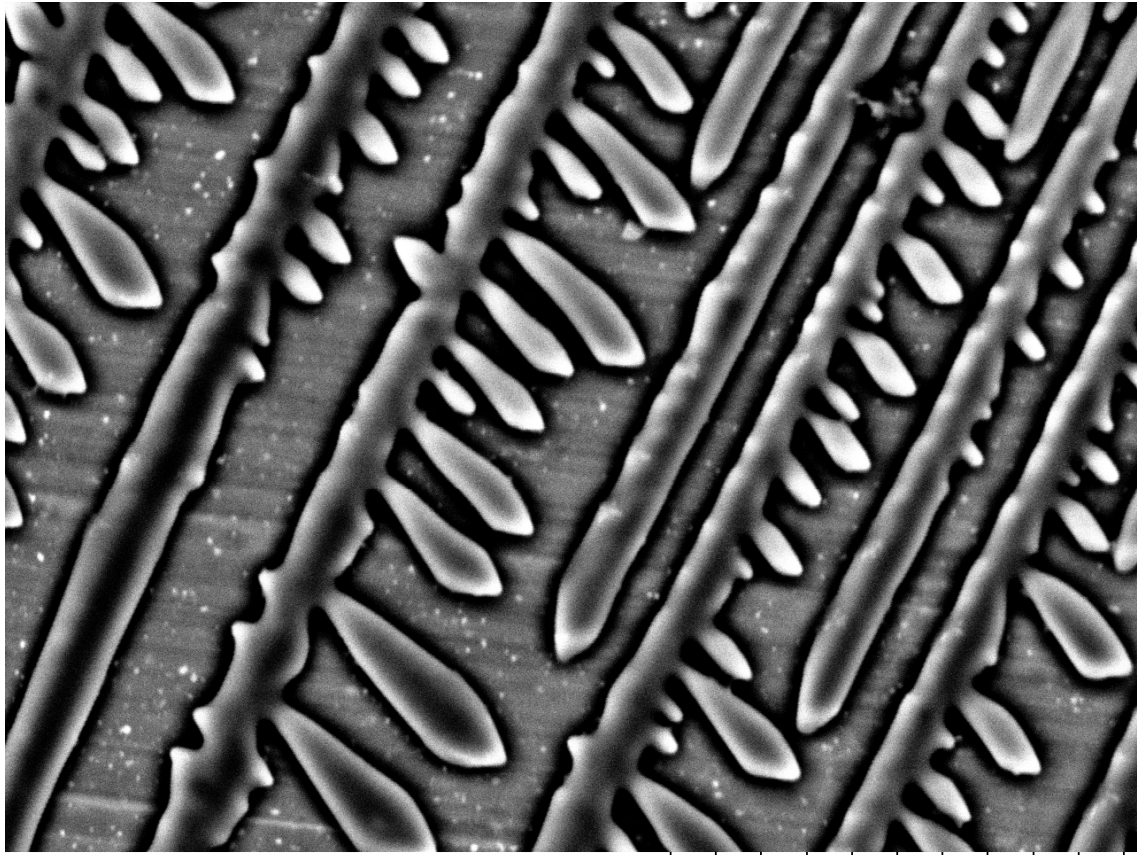
**FIG. 1** UV-Spectrum (JASCO V-660) of the samples that 0.2mg of tholins dissolved in water with and without the salt (NaCl). (187-600nm)





InP1797 2011/08/03 13:49 D3.1 x2.0k 30 um

**FIG. 2** The image that tholins dissolved in salt water (NaCl) by 3D Scanning Electron Microscope (KEYENCE VE-8800) ( $\times 2000$ )

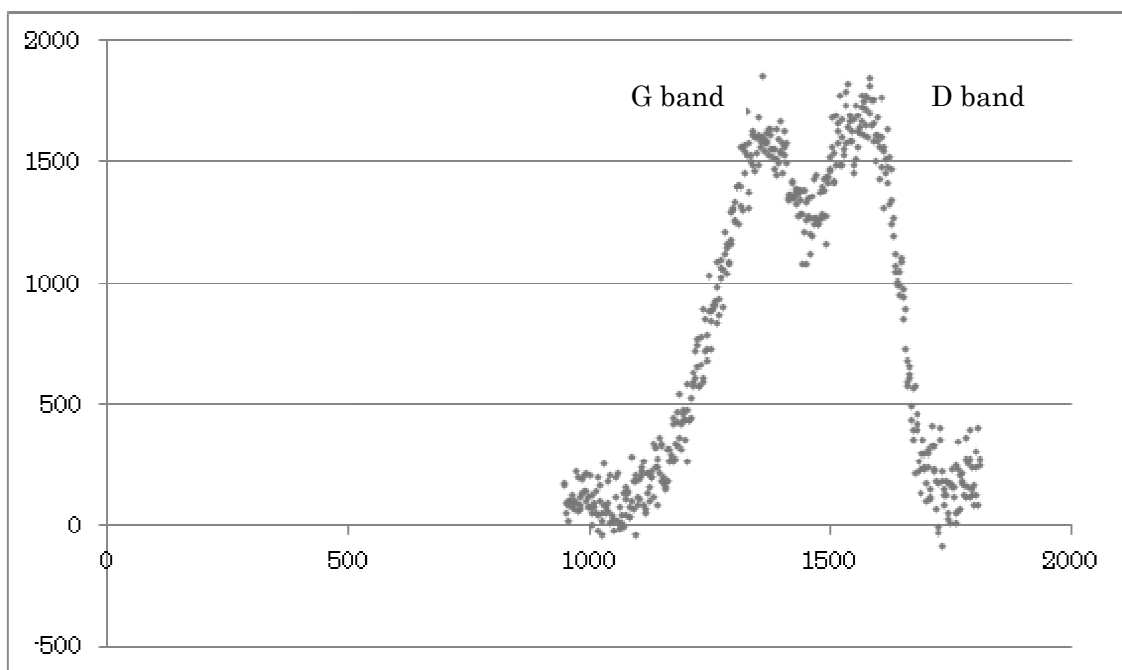
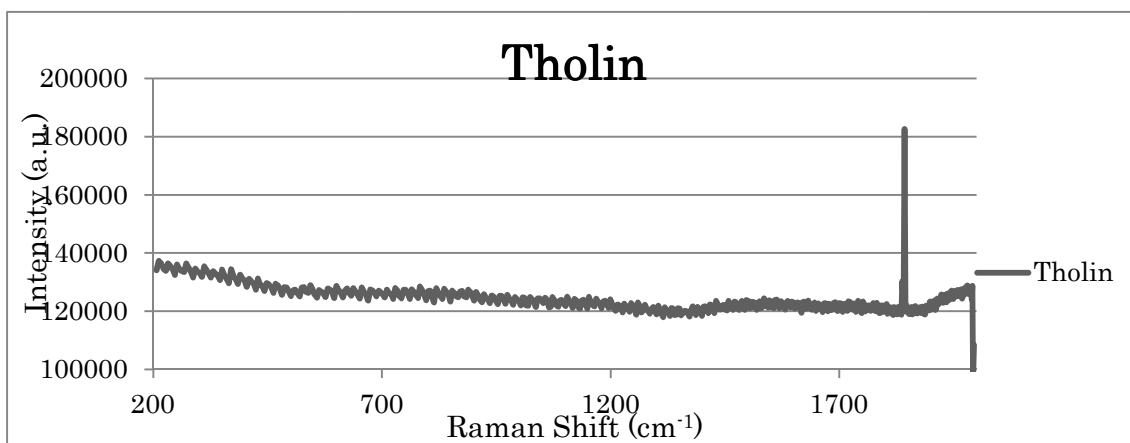


1721

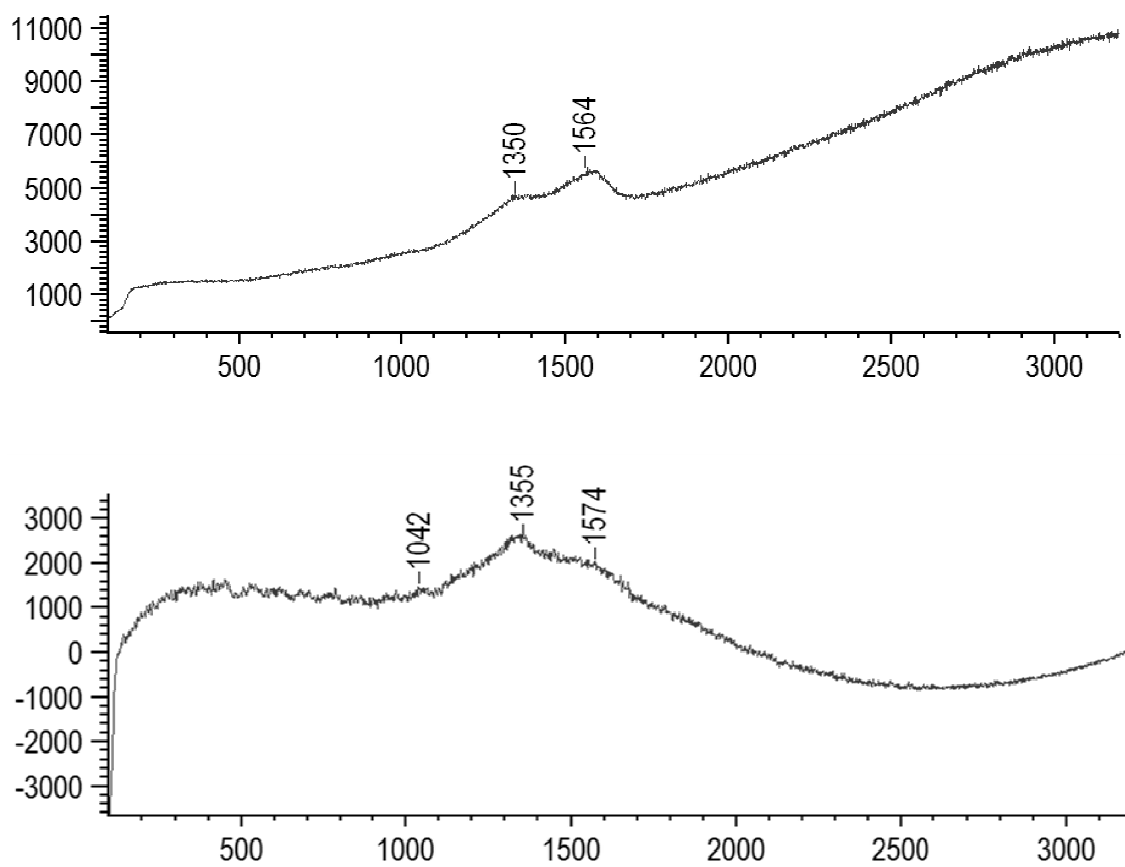
2011/07/28

L D3.8 x2.0k 30 um

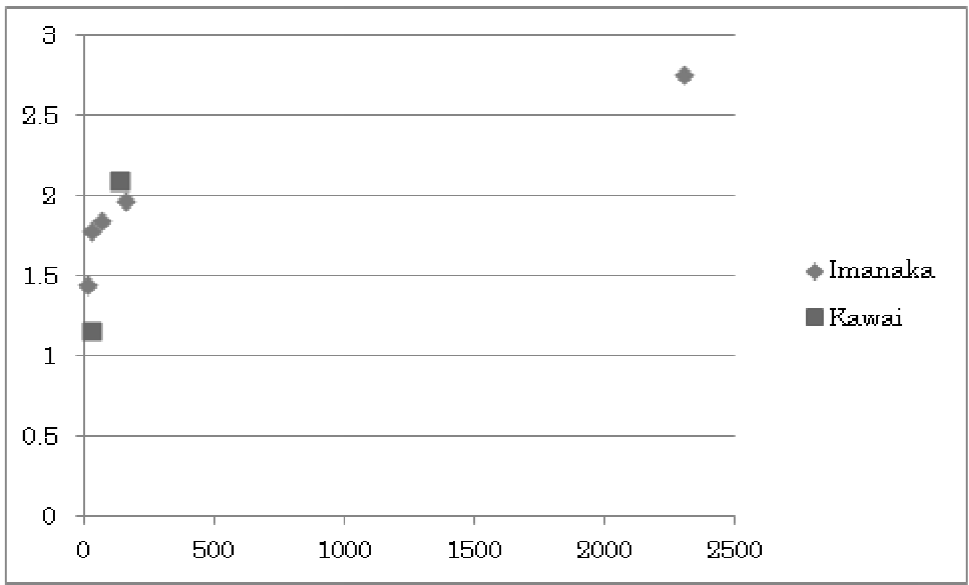
**FIG. 3** The image that tholins dissolved in salt water ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) by SEM (Hitachi S4800) ( $\times 2000$ )



**FIG. 4** Upper image Raman Spectra of 1064nm for tholins with a Near-Infrared Raman microscopy, lower image: Raman Spectra of 532nm for tholins with inVia Reflex Raman microscopy (Renishaw)

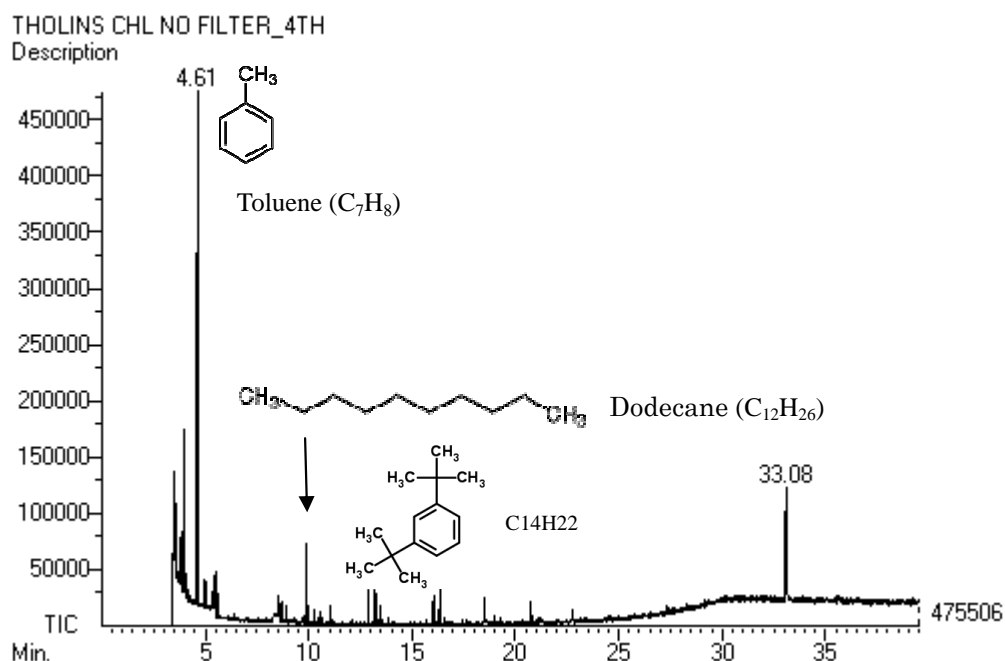


**FIG. 5** Upper image Raman Spectra of 514 nm for HP tholins, lower image: Raman Spectra of 785 nm for HP tholins (Renishaw)



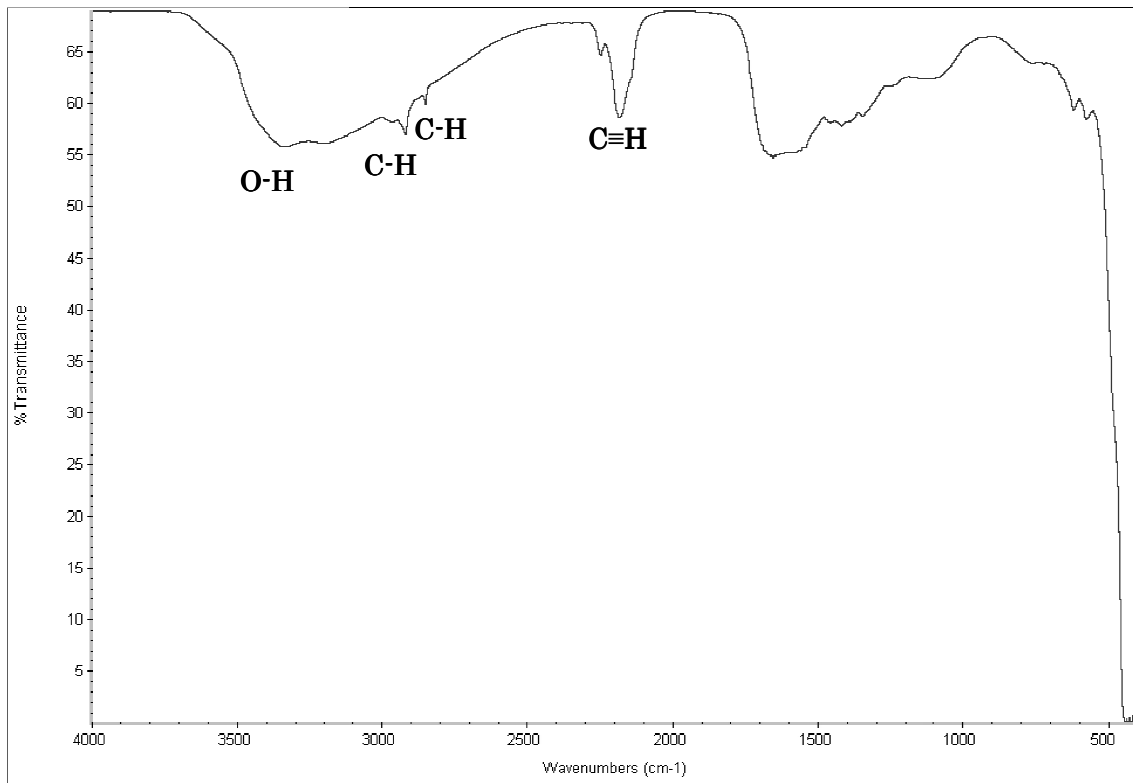
**FIG. 6** Elementary Analyses

C/N ratio of tholins with elementary analysis. (Thermo Quest 1100 NA and Vario EL III) X axis: synthesis pressure (hPa), Y axis: C/N ratio of tholins.

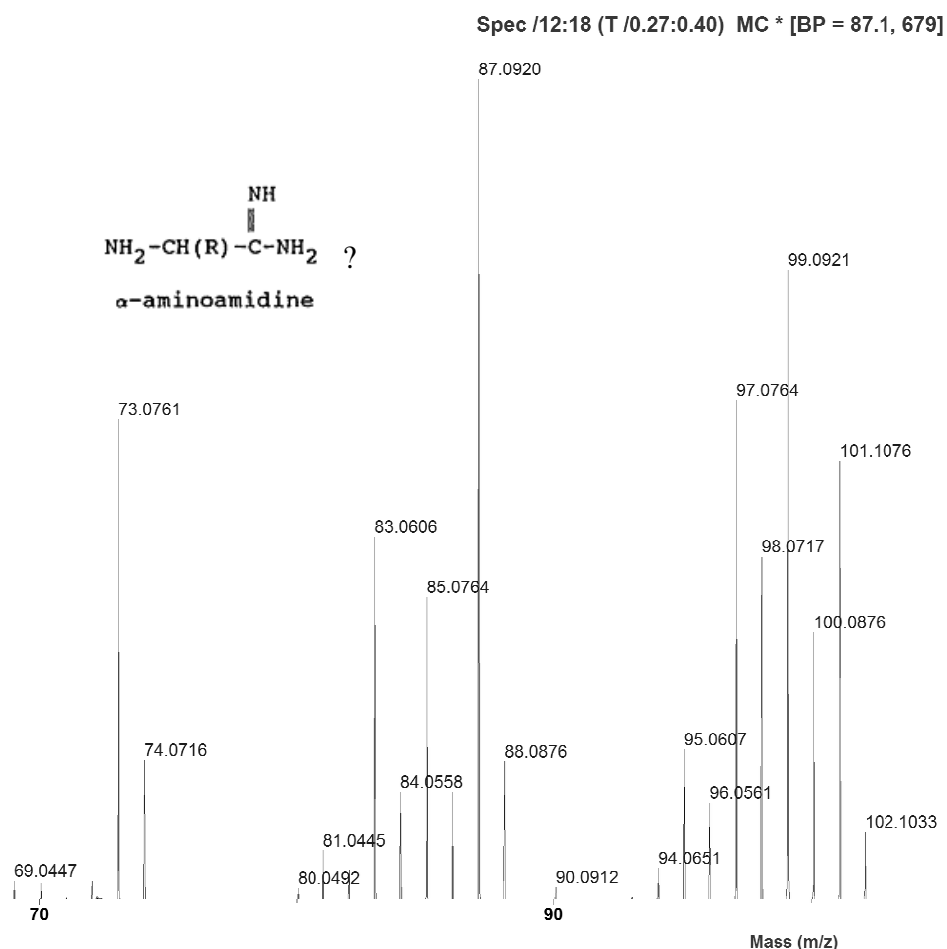


**FIG. 7** Spectra of GC-MS

3mg of tholins dissolved in 1ml of Chloroform (Wako 99%). The samples were condensed and 1 $\mu$ l of samples were injected. We used the Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (JEOL JMS-600, 6890N) Chromatographic separation was conducted with a Varian VF-5ms (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m, 5% phenyl based on dimethyl polysiloxane) heated from 35 $^{\circ}$ C(10minutes hold) to 300 $^{\circ}$ C(10minutes hold) at 5 $^{\circ}$ C/minute after being held at the initial temperature for 10 minutes. Helium Gas was used as career. Each spectrum fraction was transferred to double-focusing mass spectrometer equipped with an Electron Ionization (EI). The mass spectra of each fraction refer to mass spectral database by National Institute of Standard (NIST). Splitless, Injection Temperature 250  $^{\circ}$ C



**FIG. 8** FT-IR Spectra on ZnSe for tholins dissolved in ammonia-water



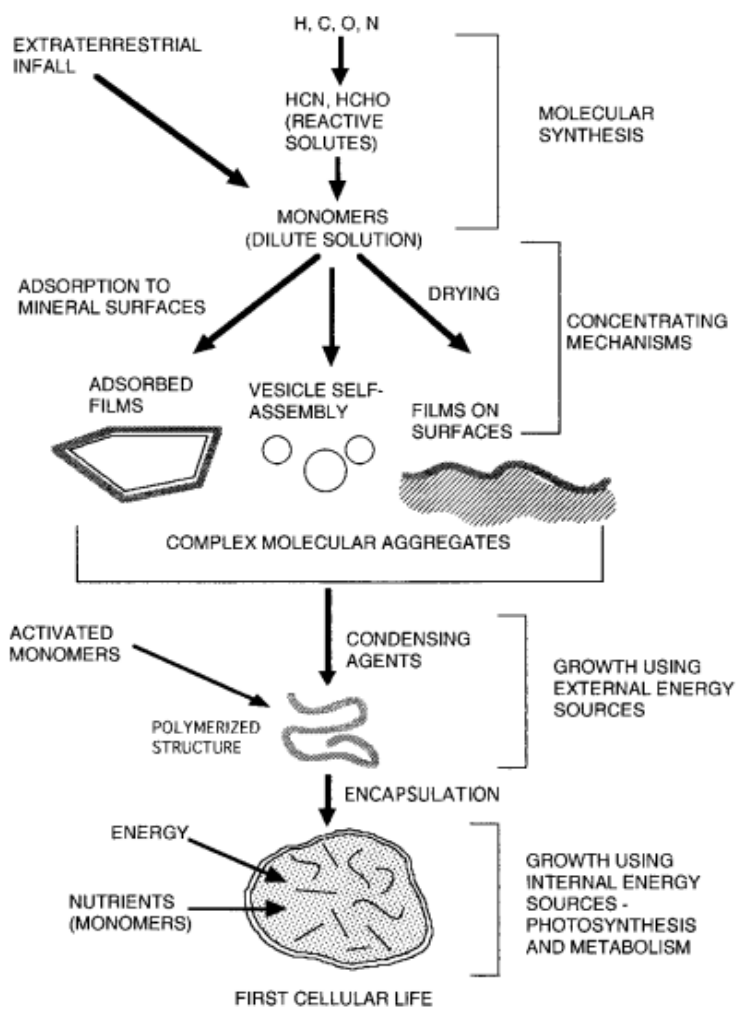
Index	Input m/z	Calc. Mass	Mass Error (mDa)	Error (ppm)	DBE	Formula	Isotope
1	73.07609	73.07603	0.0632	0.8650	0.5	C3 H9 N2	0.933344
2	74.07156	74.07127	0.2812	3.7968	0.50	C2 H8 N3	0.966122

**FIG. 9** LC/MS spectra of HP tholin dissolved in acetonitrile

The samples were ionized by Electro Spray Ionization (ESI) technique with a positive mode and analyzed by a LIT-q-TOF tandem mass spectrometer (Nano Frontier LD.) in the full mass range (from 50 to 2000 u)

The extraction procedure was carried out on HP samples. About 3 mg of tholins was dissolved in 3 mL of solvent (acetonitrile). Each sample was dissolved with an ultrasonic for 30 minutes at room temperature and then filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  PTFE membrane.





**FIG. 10** Prebiotic process to cellular life (Deamer, 1997)

<b>ALKANES</b>		<b>NITROGENOUS RINGS</b>	
Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Dimethylaziridine	
Isobutane	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	Azetidone	
Heptane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	Pyrrrole	
<b>ALKENES</b>		Imidazole	
Propene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Methylpyrrole (1,2,3)	
1-Butene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3-Methylpyrrolidine	
Pentene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Dimethylpyrrole	
Hexene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ethylpyrrole	
Hexadiene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Trimethylpyrrole	
Heptene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pyridine	
<b>ALKYNES</b>		Methylpyridine	
2-Butyne	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	2-Aminopyridine	
<b>AROMATIC HYDROCARBONS:</b>		2-Cyanopyridine	
Cyclopentene		2-Ethylpyridine	
Benzene		Dimethylpyridine	
Toluene		Aminomethylpyridine	
Xylene		Trimethylpyridine	
Styrene		Dimethylamino pyridine	
Methyl Styrene		Pyridazine	
Divinyl Benzene		Pyrazine	
Indene		2-Methylpyrazine	
Methyl Indene		Dimethylpyrazine	
Methyl Naphthalene		2,5-Dimethyl-3-ethylpyrazine	
<b>ALIPHATIC NITRILES:</b>		Methylpyrimidine	
Hydrogen Cyanide	$\text{HC}\equiv\text{N}$	2-Aminopyrimidine	
Acetonitrile	$\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{N}$	Dimethylpyrimidine	
Propionitrile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	Aminomethylpyrimidine	
Methacrylonitrile	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{N}$	Triazine	
Isobutyronitrile	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{N}$	Benzimidazole	
Crotonitrile	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{N}$	Methylbenzimidazole	
3-Butenenitrile	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	Indazole	
1-Cyano-1-Butene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{N}$	Ethylindole	
2-Cyano-1-Butene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})=\text{CH}_2$	Adenine	
Cyanopentene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$		
<b>AROMATIC NITRILES:</b>			
Benzonitrile			
Tolunitrile			
Dicyanobenzene			

FIG. 11 organic compounds detected with py-GC/MS (Khare et al. 1984)

## Summary

本研究では、本研究では、模擬タイタン大気中で生成した高分子態有機物（タイタンソーリン）と種々の溶媒との相互作用を調べることにより、タイタン液体圏（湖および地下海）での化学進化（有機物自己集合体の形成）及び生命の可能性を検証した。ソーリンが液相圏で自己集合体を形成する可能性を調べた結果、次の事が分かった。

- 1) クロロホルムにソーリンを溶かし、水と空気の境界面に水滴を落とすとき、表面で広がりを確認できた。その現象はソーリンが両親媒性物質であり表面上にシングルレイヤーが形成されたことを意味する。
- 2) クロロホルムでソーリンを抽出したとき、そのサンプルの FT-IR のスペクトルは、親水基としてアミン基(NH<sub>2</sub>)と疎水基として炭化水素を検出した。
- 3) タイタンソーリンをアンモニア水に溶かした時、励起波長 350 nm、蛍光波長 427 nm 周辺で最高ピークを確認した。
- 4) タイタンソーリンをクロロホルムに溶かし、10 mM のアンモニア水を加えたところ、自己集合体を確認した。
- 5) タイタンソーリンをヘキサンに溶かし、10 mM アンモニア水を加えたところ、凝集体を確認した。

これらの結果からタイタン環境下で原子膜生成の可能性を示唆した。

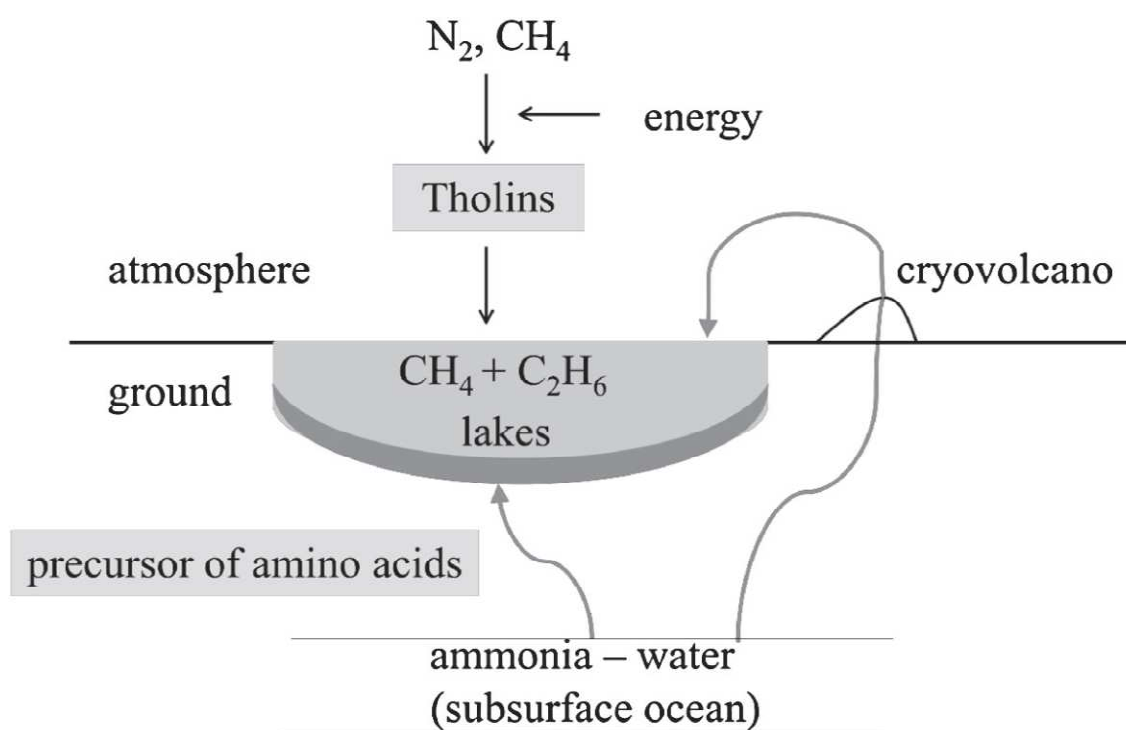
重要な生体分子であるアミノ酸がタイタンの液相圏に溶解可能かを検証した結果以下のことが明らかになった。

- 1) 高圧ソーリンは低圧ソーリンに比べ、多様なアミノ酸を検出できた。これは、高圧ソーリンの方が C/N の割合が高く -CH 基が多く含まれているためと考えられる。
- 2) 高圧ソーリンは生成量が多く、低圧ソーリンは生成量が少ない。
- 3) メタノールはソーリンの溶解度が高い、アセトニトリルは高圧ソーリンの溶解度は高いが低圧ソーリンの溶解度は低い。一般的に極性が高い程溶解度が高い。
- 3) タイタン地表の湖では、主成分の液体メタン・エタンに他の微極性溶媒が存在すればアミノ酸前駆体を含むソーリンが溶解することが示唆された。
- 4) 地下に存在すると考えられるアンモニア水の地下海にはより多くのソーリン（アミノ酸前駆体を含む）が溶解できることが期待できる。

これらの結果からタイタンの表面の湖およびアミノ酸前駆体が溶解できることが理解できた。

Neishi et al. (2010)、Horst et al (2012)によって、核酸がソーリンの中に含まれていることが示唆された。これらの結果から地球上の生物で使われている生体分子はタイタン上ですべてできることが分かった。これらの結果からタイタン上で生物いる可能性を示唆した。

タイタン上では、地球と違った化学進化した生物が見つかるかもしれない。



**FIG. 1** Schematic of Titan atmosphere, surface and subsurface

## List of Publication

### A. 本論文を構成する報文

- 1) Jun Kawai, Seema Jagota, Takeo Kaneko, Yumiko Obayashi, Yoshitaka Yoshimura, Bishun N. Khare, David W. Deamer, Christopher P. McKay, Kensei Kobayashi, “Self-assembly of Titan tholins in environments simulating Titan liquidospheres and its implication to formation of primitive membrane in Titan” , *International Journal of Astrobiology*, (2013) doi:10.1017/S1473550413000116
- 2) Jun Kawai, Seema Jagota, Takeo Kaneko, Yumiko Obayashi, Bishun N. Khare, Christopher P. McKay, Kensei Kobayashi “Amino acids from Titan tholins made at different pressure” *Chemical Letters*, Vol.42, No. 6 (2013) doi: 10. 1246 /cl.130101
- 3) Bishun N. Khare, Christopher P. McKay, Patrick Wilhite, D. Beeler, Malika Carter, Lauren schurmeir, Seema Jagota, Jun Kawai, Delphine Nna-Mvondo, Dale Cruikshank, Tsege Embaye, Organic Matter in the Titan Lakes, and Comparison with Primitive Earth, proceeding, AstroChem in Bose Institute, Calcutta, India, 10-13 July, 2012.

### B. 国際学会発表

- 1) Jun Kawai, Seema Jagota, Kensei Kobayashi, Takeo Kaneko, Yumiko Obayashi, Yoshitaka Yoshimura, Bishun N. Khare, David W. Deamer, Christopher P. McKay, “Self-assembly of Titan tholins in environments simulating Titan liquidospheres and its implication to formation of primitive membrane in Titan”, EANA, Stockholm, Sweden, 15-17 October 2012 (Poster Award)
- 2) Seema Jagota , Jun kawai, David Deamer, Bishun N. Khare, Christopher P. McKay, David Beeler, Laboratory investigation of Titan tholin to find amphiphilic molecules and to explore their self-assembly behavior in the formation of Vesicles and Membrane Bilayers, AbGradCon, Pasadena, California, USA, 27-30 August 2012.
- 3) Seema Jagota, Jun Kawai, David Deamer, Chris McKay, Bishun Khare, “Self-assembled monolayers (SAMs) formation at the air-water interfaces by the amphiphilic like organic molecules present in the Titan tholin”, COSPAR, Mysore, India , July14-22, 2012.
- 4) Bishun Khare, Chris McKay, Malika Carter, Lauren Schurmeier, Seema Jagota, Jun Kawai, Delphine Nna Mvondo, Dale Cruikshank, “Organic matter in the Titan lakes, and comparison with primitive Earth”, COSPAR, Mysore, India , July14-22,

2012.

- 5) Jun Kawai, Seema Jagota, David Deamer, Kensei Kobayashi, Bishun N. Khare, Christopher P. McKay, “The possibility of synthesizing primitive membranes on Titan environment”, AbSciCon, Atlanta, Georgia, 16-20 April 2012
- 6) Bishun Khare, Christopher McKay, Scott McPherson, Malika Carter, Seema Jagota, Patrick Wilhite, Delphine Nna-Mvondo, Yasuhito Sekine, Jun Kawai, “An Investigation of the Chemistry in Methane-Ethane Lakes of Titan: Possible Astrobiological Implications? “, AOGS, Taipei, Taiwan, 8-12 August, 2011.
- 7) Bishun Khare, Christopher McKay, Scott McPherson, Malika Carter, Seema Jagota, Patrick Wilhite, Dale Cruikshank, Lauren schurmeir, Jun Kawai, “Solubility of Titan Tholin in Liquid Methane & Ethane” , Titan Science Meeting, Brittany, France, 19-23 June, 2011.
- 8) Jun Kawai, Nakamoto Saki, Hara Masashi, Obayashi Yumiko , Kaneko Takeo, Mita Hajime, Yoshimura Yoshitaka, Takano Yoshinori, Kobayashi Kensei, “Phosphatase activity as biosignatures in terrestrial extreme environments”, F35-0021,COSPER, Bremen, Germany, 18-25 July 2010.
- 9) Jun Kawai, Yumiko Obayashi, Takeo Kaneko, Toshirou Yamanaka, Kensei Kobayashi, ”Analysis and Astrobiological Significance of Amino Acid and Enzymes in Seawater near Tarama Knoll ”, Japan Geoscience Union Meeting ,Chiba, Japan28-28 May 2010.
- 10)Kensei Kobayashi, Hidehiko Fushimi, Tomoaki Hirako, Jun Kawai, Yumiko Obayashi, Takeo Kaneko, Hajime Mita, Hikaru Yabuta, Eiichi Imai, Kazumichi Nakagawa, Junichi Takahashi, Shinichi Yokobori, Satoshi Yoshida, Sunao Hasegawa, Hirofumi Hashimoto, Hideyuki. Kawai, Katsumi Marumo, Kyoko Okudaira, Makoto Tabata, Masamichi. Yamashita, Hajime Yano, Akihiko Yamagishi and TANPOPO WG, The tanpopo: An Astrobiology mission on the international space station to test panspermia and quasi-panspermia hypothesis, Astrobiology Science Conference, April 26-20, Texas, USA, 2010.

## References

- Allen M, Pinto JP, Yung YL (1980) Titan: aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle. *Astrophys J* 242:L125–L128
- Anders E, Grevesse N (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197–214.
- Anders E, Hayatsu R, Studier MH (1973) Organic Compounds in Meteorites They may have formed in the solar nebula, by catalytic reactions of carbon monoxide, hydrogen, and ammonia. *Science*, 182, 781-790
- Apel CL, Deamer DW, Mautner MN (2002) Self-assembled vesicles of monocarboxylic acids and alcohols: conditions for stability and for the encapsulation of biopolymers. *Biochimica et Biophysica Acta* 1559:1-9
- Artemevia N, Lunine JI (2003) Cratering on Titan: impact melt, ejecta, and the fate of surface organics. *Icarus* 164:471–480
- Artemevia N, Lunine JI (2005) Impact cratering on Titan. II. Global melt, escaping ejecta, and aqueous alteration of surface organics. *Icarus* 175:522–533
- Banerjee M, Whitton BA and Wynn-Williams DD (2000), Phosphatase activities of endolithic communities in rocks of the Antarctic Dry Valleys. *Microbial Ecology* 39: 80-91
- Bar-Num A, Kleinfeld I, Ganor E (1988) Sharp and Optical Properties of Aerosols Formed by photolysis Acetylene, Ethylene, and Hydrogen Cyanide, *J Geophys Res* 93:8383-8387
- Bernard JM, Coll P, and Raulin F (2002) Variation of C/N and C/H ratios of Titan's aerosols analogues. *Proceedings of the 2nd European Workshop on Exo-Astro-Biology, ESA SP 518:623–625*
- Bernard JM, Coll P, Coustenis A, Raulin F (2003) Experimental simulation of Titan's atmosphere detection of ammonia and ethylene oxide. *Planet Space Sci* 51:1003–1011
- Benner SA, Ricardo A, Carrigan MA, (2004) Is there a common chemical model for life in the universe? *Current Opinion in Chemical Biology* 8:672–689.
- Bézard B, Marten A, Paubert G (1993) Detection of acetonitrile on Titan. *Bull Am Astron Soc* 25(3):1100
- Borucki WJ, Levin Z, Whitten RC, Keesee RG, Capone A, Summer AL, Toon OB, Dubach J (1987) Prediction of the Electric Conductivity and Charging of the Aerosols in Titan's Atmosphere, *Icarus* 72: 604-622
- Brown RH, Lebreton J-P, Waite J H (2009), *Titan from Cassini - Huygens*, Springer.
- Brown RH, Soderblom L A, Soderblom JM, Clark RN, Jaumann R. Barnes JW, Sotin C, Buratti B, Baines K H, Nicholson PD (2008) The identification of liquid ethane in

- Titan's Ontario Lacus, *Nature* 454: 607-610
- Burdige DJ (2001) Dissolved organic matter in Chesapeake Bay sediment pore waters. *Organic Geochemistry*, 32: 487–505
- Cabane M, Chassefi ere E, Israel G (1992) Formation and growth of photochemical aerosols in Titan's atmosphere. *Icarus* 96:176–189
- Cabane M, Rannou P, Chassefi ere E, Israel G (1993) Fractal aggregates in Titan's atmosphere. *Planet Space Sci* 41:257–267
- Capone LA, Dubach J, Whitten RC, Prasad SS, Santhanam K (1980) Cosmic ray synthesis of organic molecules in Titan's atmosphere. *Icarus* 44:72–84
- Capone LA, Prasad SS, Huntress WT, Whitten RC, Dubach J, Santhanam K (1981) Formation of organic molecules on Titan, *Nature* 293:45-46
- Capone LA, Dubach J, Prasad SS, Whitten RC (1983) Galactic cosmic rays and N<sub>2</sub> dissociation on Titan. *Icarus* 55:73–82
- Carrasco N, Schmitz-Afonso I, Bonnet J-Y, Quirico E, Thissen R, Dutuit O, Bagag A, Laprevote O, Buch A, Giuliani A, Adande G, Ouni F, Hadamcik E, Szopa C, Cernogora G (2009) Chemical Characterization of Titan's Tholins: Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited, *J. Phys. Chem. A* 113: 11195–11203
- Chang S, Scattergood T, Aronowitz S, Flores J (1979) Organic chemistry of Titan, *Rev Geophys space science* 17:1923-1933
- Charlou JL, Donval JP, Fouquet Y, Jean-Baptiste P, Holm N (2002) Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field. *Chemical Geology* 191: 345-359
- Clarke D, Ferris J (1997) Titan haze: structure and properties of cyanoacetylene and cyanoacetylene–acetylene photopolymers. *Icarus* 127:158–172
- Coetzee JF, Ritchie CD (1969) *Solute – solvent interactions*, New York, Marcel Dekker
- Coleman JE (1992) Structure and mechanism of alkaline phosphatase. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct* 21: 441–483
- Coll P, Coscia D, Smith N, Gazeau MC, Ramórez SI, Cernogor G, Israel G, Raulin F (1999) Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase. *Planetary and Space Science* 47:1331-1340
- Corliss JB, Dymond J, Gordon LI, Edmond JM, Von Herzen RP, Ballard RD, Green K, Williams D, Bainbridge A, Crane K, Van Andel TH (1979) Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science*, 203, 1073 – 1083
- Courtin R, Gautier D, McKay CP (1995) Titan's thermal emission spectrum: re-analysis of the Voyager infrared measurements. *Icarus* 114:144–163
- Coustenis A, Bézard B, Gautier D (1989a) Titan's atmosphere from Voyager infrared



- observations: I The gas composition of Titan's equatorial region. *Icarus* 80:54–76
- Coustenis A, Bézard B, Gautier D (1989b) Titan's atmosphere from Voyager infrared observations: II. The CH<sub>3</sub>D abundance and D/H ratio from the 900–1200 cm<sup>-1</sup> spectral region. *Icarus* 82:67–80
- Coustenis A, Bézard B, Gautier D, Marten A, Samuelson RE (1991) Titan's atmosphere from Voyager infrared observations III. Vertical distributions of hydrocarbons and nitriles near Titan's north pole. *Icarus* 89:152–167
- Coustenis A, Lellouch E, Maillard J-P, McKay CP (1995a) Titan's surface: composition and variability from the near-infrared albedo. *Icarus* 118:87–104
- Coustenis A, Bézard B (1995b) Titan's atmosphere from Voyager infrared observations. IV. Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus* 115, 126–140
- Coustenis A, Salama A, Lellouch E, Encrenaz Th, Bjoraker G, Samuelson RE, de Graauw Th, Feuchtgruber H, Kessler MF (1998) Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from ISO/SWS data. *Astron Astrophys* 336, L85–L89
- Cousteins A, Taylor F (2008) *Titan- Exploring an earthlike world* 2nd edition, World science
- Coustenis, A. and Raulin F. (2011) Titan, in *Encyclopedia of Astrobiology*, ed by Gargaud. M, Springer, in press
- Cowen JP, Massoth GJ, and Baker ET (1986) Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid-to far-field hydrothermal particle plume, *Nature*, 322, 169-171
- Cravens TE, Robertson IP, Clark J, Wahlund J-E, Waite Jr JH, Ledvina SA, Niemann HB, Yelle RV, Kasprzak WT, Luhmann JG, McNutt RL, Ip W-H, De La Haye V, Muller-Wodarg I, Young DT, Coates AJ (2005) Titan's ionosphere: model comparison with Cassini Ta data. *Geophys Res Lett* 32:L12108.
- Cravens TE, Robertson IP, Ledvina SA, Michell D, Krimigis SM, Waite Jr JH (2008) Energetic ion precipitation at Titan. *Geophys Res Lett* 35:L03103
- Croft SK, Lunine JJ, Kargel J (1988) Equation of state of ammonia-water liquid: Derivation and planetological applications *Icarus*, 73, 279–293
- Cruikshank DP, Imanaka H, Dalle Ore CM (2005) Tholins as coloring agents on outer Solar System bodies. *Adv Space Res* 36(2): 178–183
- Danielson RE, Caldwell JJ, Larach DR (1973) An inversion in the atmosphere of Titan. *Icarus* 20:437–443
- de Vanssy E, Gazeau MG, Guillemin JC, Raulin F (1995) Experimental simulation of Titan's organic chemistry at low temperature, *planet space science* 43: 25-31
- Deamer DW, Pashley PM (1989) Amphiphilic components of the Murchison carbonaceous chondrite: Surface properties and membrane formation. *Origins of Life*

- and Evolution of the Biosphere 19: 21-38
- Deamer, DW (1985) Boundary structures are formed by organic components of the Murchison carbonaceous chondrite. *Nature* 317: 792 - 794
- Deamer, DW (1997) The first living systems: a bioenergetic perspective *Microbiology and molecular biology reviews*, 61, 2, 239-261
- DeAngelis MA, Lilley MD, Olsen EJ, Baross JA (1993) Methane oxidation in deep-sea hydrothermal plumes of the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge. *Deep-Sea Res. I*, 40, 1169–1186
- De Kok R, Irwin PG, Teanby, NA, Lellouch, E, Bézard, B, Vinatier, S, Nixon, CA, Fletcher, L, Howett, C, Calcutt, SB, Bowles, NE, Flasar, FM, Taylor, FW (2007) Oxygen compounds in Titan's stratosphere as observed by Cassini CIRS. *Icarus* 186: 354–363.
- Derman AI, Beckwith J (1991) *Escherichia coli* alkaline phosphatase fails to acquire disulfide bonds when retained in the cytoplasm. *J. Bacteriol.*, 173, 7719 – 7722
- Dworkin JP., Deamer DW, Sandford S A, and Allamandola L J (2001) Self-assembling amphiphilic molecules: Synthesis in simulated interstellar / precometary ices. *PNAS* 98.3:815–819
- Egami F (1974) Minor elements and evolution. *Journal of Molecular Evolution* 4: 113-120
- Ehrenfreund P, Boon J J, Commandeur J, Sagan C, Thompson WR, Khare BN (1995) Analytical pyrolysis experiments of titan aerosol analogue in preparation for the Cassini Huygens mission. *Atfv. Space Res.* 15.3:335-342
- Engel S, Lunine J I, Norton DL (1994) Silicate interactions with ammonia-water fluids on early Titan. *J. Geophys.* 99:3745–3752
- Eshelman VR, Lindal GF, Tyler GL (1983) Is Titan wet or dry? *Science* 221:53–55
- Faeder J, and Ladanyi BM, (2000) Molecular Dynamics Simulations of the Interior of Aqueous Reverse Micelles, *J. Phys. Chem. B*, 104 (5), 1033–1046
- Flasar FM (1983) Oceans on Titan? *Science* 221:55–57
- Fortes AD (2000) Exobiological Implications of a Possible Ammonia–Water Ocean inside Titan. *Icarus* 146:444–452
- Fox SW, Harada K, Woods KR, Windsor CR (1963) Amino acid compositions of proteinoids. *Archives of biochemistry* 102, 3:439–445
- Fujii T, Arai N (1999) Analysis of N-containing hydrocarbon species produced by a CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> microwave discharge: simulation of Titan's atmosphere, the *Astrophysical Journal*, 519:858-863
- Fulchignoni M, Ferri F, Angrilli F, Ball A J, Bar-Nun A, Barucci MA, Bettanini C,

- Bianchini G, Borucki, W, Colombatti G, Coradini M, Coustenis A, Debei S, Falkner P, Fanti G, Flamini E, Gaborit V, Grard R, Hamelin M, Harri AM, Hathi B, Jernej I, Leese M., Lehto A, Lion PF, López-Moreno J. J., Mäkinen T., McDonnell JA. M, McKay CP, Molina-Cuberos G, Neubauer FM, Pirronello V, Rodrigo R, Saggin B, Schwingenschuh K, Seiff A, Simões F, Svedhem H, Tokano T, Towner MC, Trautner R, Withers P, Zarnecki JC (2005) In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment, *Nature* 438: 785-791
- Garnier P, Dandouras I, Toubanc D, Brandt PC, Roelof EC, Mitchell DG, Krimigis SM, Krupp N, Hamilton DC, Waite H (2007) The exosphere of Titan and its interaction with the kronian magnetosphere : MIMI observations and modeling. *Planet Space Sci* 55:165
- Gillett FC, Forrest WJ, Merrill KM (1973) 8–13  $\mu\text{m}$  observations of Titan. *Astrophys J* 184:L93–L95
- Gillett FC (1975) Further observations of the 8–13  $\mu\text{m}$  spectrum of Titan. *Astrophys J* 201:L41–L43
- Gottschalk G, *Bacterial Metabolism*, Springer-Verlag, 1986
- Grasset, Q., and C. Sotin (1996) The cooling rate of a liquid shell in Titan's interior. *Icarus* 123, 101–123
- Grasset O, Sotin C, Deschamps F (2000) On the internal structure and dynamics of Titan. *Planet. Space Sci.* 48: 617–636
- Griffith CA, Lora JM, Turner J, Penteado P F, Brown RH, Tomasko MG, Doose L, See C (2012) Possible tropical lakes on Titan from observations of dark terrain. *Nature*, 237: 486
- Griffith CA, Owen T, Wagener R (1991) Titans surface and troposphere, investigated with ground-based, near-infrared observations. *Icarus* 93:362–378
- Grossman AW, Muhleman DO (1992) Observations of Titan's radio light-curve at 3.5 cm, *Bull Amer Astron Soc* 24:954
- Gupta S, Ochiai E, Ponnampereuma C (1981) Organic synthesis in the atmosphere of Titan, *Nature* 293, 725-727
- Gurwell MA, Muhleman DO (1995) CO on Titan: evidence for a wellmixed vertical profile. *Icarus* 117:375–382
- Hamase K, Morikawa A, Ohgusu T, Lindner W and Zaitso K (2007) Comprehensive analysis of branched aliphatic D-amino acids in mammals using an integrated multi-loop two-dimensional column-switching high-performance liquid chromatographic system combining reversed-phase and enantioselective columns, *Journal of Chromatography A*1143: 105-111

- Hanel R, Conrath B, Flasar FM, Kunde V, Maguire W, Pearl J, Pirraglia J, Samuelson R, Herath L, Allison M, Cruikshank D, Gautier D, Gierasch P, Horn L, Koppany R, Ponnampereuma C (1981) Infrared observations of the saturnian system from Voyager 1. *Science* 212:192–200
- Hanel R, Conrath B, Flasar FM, Kunde V, Maguire W, Pearl J, Pirraglia J, Samuelson, R, Herath L, Allison M, Cruikshank D, Gautier D, Gierasch P, Horn L, Koppany R, Ponnampereuma C (1981) Infrared observations of the saturnian system from Voyager 1. *Science* 212:192–200
- Hartle RE, Sittler EC Jr, Neubauer FM, Johnson RE, Smith HT, Crary F, McComas DJ, Young DT, Coates AJ, Simpson D, Bolton S, Reisenfeld D, Szego K, Berthelier JJ, Rymer A, Vilppola J, Steinberg JT, Andre N (2006a) Preliminary interpretation of Titan plasma interaction as observed by the Cassini plasma spectrometer: comparisons with Voyager 1. *Geophys Res Lett* 33:L08201.
- Hartle RE, Sittler EC Jr, Neubauer FM, Johnson RE, Smith HT, Crary F, McComas DJ, Young DT, Coates AJ, Simpson D, Bolton S, Reisenfeld D, Szego K, Berthelier JJ, Rymer A, Vilppola J, Steinberg JT, Andre N (2006b) Initial interpretation of Titan plasma interaction as observed by the Cassini plasma spectrometer: comparisons with Voyager 1. *Planet Space Sci* 54:1211
- Hayes A, Aharonson O, Callahan P, Elachi C, Gim Y, Kirk R, Lewis K, Lopes R, Lorenz R, Lunine J, Mitchell K, Mitri G, Stofan E, Wall S (2008) Hydrocarbon lakes on Titan: Distribution and interaction with a porous regolith. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L09204,
- Haymon RM, Fornari DJ, Vondamm KL, Lilley MD, Perfit MR, Edmond JM, Shanks WC, Lutz RA, Grebmeier JM, Carbotte S, Wright D, McLaughlin E, Smith M, Beedle N, and Olson E (1993) Volcanic eruption of the mid-ocean ridge along the East Pacific Rise crest at 9°45–52'N: Direct submersible observations of seafloor phenomena associated with an eruption event in April, 1991. *Earth and Planetary Science Letters*, 119: 85-101
- He C, Lin G, Upton KT, Imanaka H, Mark A, Smith MA (2012) Structural Investigation of Titan Tholins by Solution-State <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>15</sup>N NMR: One-Dimensional and Decoupling Experiments. *J. Physical Chemistry* 116: 4760–4767
- He C, Lin G, Upton KT, Imanaka H, Mark A, Smith, MA (2012) Structural Investigation of HCN Polymer Isotopomers by Solution-State Multidimensional NMR. *J. Physical Chemistry*, 116: 4751–4759
- Hidayat T, Marten A, Bézard B, Gautier D, Owen T, Matthews HE, Paubert G (1997) Millimetre and submillimetre heterodyne observations of Titan: retrieval of the vertical profile of HCN and the <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C ratio. *Icarus* 126:170–182

- Hidayat T, Marten A, Bézard B, Gautier D, Owen T, Matthews HE, Paubert G (1998) Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan: the vertical profile of carbon monoxide in its stratosphere. *Icarus* 133(1):109–133
- Hodyss R, McDonald, G, Sarker N, Smith MA, Beauchamp PM, Beauchamp JL (2004) Fluorescence spectra of Titan tholins: in-situ detection of astrobiologically interesting areas on Titan's surface. *Icarus* 171: 525–530
- Hoppe HG, *Microbial Enzymes in Aquatic Environments*, Springer-Verlag (1991) 60– 80
- Horst SM, Yelle RV, Buch A, Carrasco N, Cernogora G, Dutuit O, Quirico E, Sciamma-O'Brein E, Smith MA, Somogyi A, Szopa C, Thissen R, Vuitton V (2012) Formation of Amino Acids and Nucleotide Bases in a Titan Atmosphere Simulation Experiment, *Astrobiology*, 12: 9
- Hunten DM, Tomasko MG, Flasar FM, Samuelson RE, Strobel DF, Stevenson DJ (1984) Titan. In: Saturn T, Gehrels & Matthews M (eds), University of Arizona Press, pp 671–759
- Imai E, Honda H, Hattori K, Brack A, Matsumoto K (1997) Elongation of oligopeptides in a simulated submarine hydrothermal system, *Science* 283: 831
- Imanaka H, Khare, BN, Elsila JE, Bakes, ELO, McKay, C P, Cruikshank DP, Sugita S, Matsui T, and Zare RN (2004) Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze, *Icarus* 168:344–366
- Ingmanson DE, Dowler MJ (1980) Unique amino acid composition of Red Sea brine. *Nature* 286: 51–52
- Islam MN, Kaneko T, Kobayashi K (2001), Determination of amino acids formed in a supercritical water flow reactor simulating submarine hydrothermal systems. *Analytical Sciences* 17: 1631–1634
- Israel G, Szopa, C Raulin, F, Cabane M., Niemann HB, Atreya SK, Bauer S. J, Brun JF, Chassefière E, Coll P, Condé E, Coscia D, Hauchecorne A, Millian P , Nguyen MJ, Owen T, Riedler W, Siguier RE Samuelson JM, Steller M, Sternberg R, Vidal-Madjar C (2005) Complex Organic Matter in Titan's atmospheric Aerosol's from in situ Pyrolysis and Analysis. *Nature* 438:796-799
- Israelachvili JN, Marcelja SS and Hom RG (1980) Physical principal of membrane organization. *Quart. Rev. Biophys.* 13: 121-200
- Israelachvili JN, Mitchell DJ and Ninham BW (1976) Theory of Self-assembly of Hydrocarbon amphilies into Micells and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 72: 1525-1568
- Jaffe W, Caldwell J, Owen T (1980) Radius and brightness temperature observations of

- Titan at centimetre wavelengths by the very large array. *Astrophys J* 242:806–811
- Jones TD, Lewis JS (1987) Estimated impact shock production of N<sub>2</sub> and organic compounds on early Titan. *Icarus* 72:381–398
- Karamyshev AL, Karamysheva ZN, Kajava AV, Ksenzenko VN, Nesmeyanova MA (1998) Processing of *Escherichia coli* alkaline phosphatase: role of the primary structure of the signal peptide cleavage region. *J. Mol. Biol.* 277: 859–870
- Khare BN, Sagan C, Ogino H, Nagy B, Er C, Schram KH, Arakawa ET (1986) Amino acids derived from Titan Tholins, *ICARUS* 68:176-184
- Kim EE, Wyckoff HW (1989), *Clin. Chim. Acta* 186: 175–188
- Krauskopf KB, Bird DK (1995) *Introduction to Geochemistry*, 3rd ed. McGraw-Hill, New York
- Krimigis SM, Armstrong TP, Axford WI, Bostrom CO, Gloeckler G, Keath EP, Lanzerotti LJ, Carbary JF, Hamilton DC, Roelof EC (1981) Low-energy charged particles in Saturn's magnetosphere: results from Voyager 1. *Science* 212: 225–231
- Krimigis, SM, Armstrong TP, Axford WI, Bostrom CO, Gloeckler G, Keath EP, Lanzerotti LJ, Carbary JF, Hamilton DC, Roelof EC. (1982) Low-energy hot plasma and particles in Saturn's magnetosphere. *Science* 215: 571–577
- Kuiper GP (1944) Titan: a satellite with an atmosphere. *Astrophys J* 100:378–383
- Kunde VG, Aikin AC, Hanel RA, Jennings DE, Maguire WC, Samuelson RE (1981) CH, HCN and CN in Titan's atmosphere. *Nature* 292: 686–688
- Kurihara H (2012) Doctoral thesis, Formation, alteration and self-aggregation of amino acid precursor in simulated Submarine hydrothermal systems
- Kurihara H, Yabuta H, Takano Y, Kaneko T, Obayashi Y, Takano Y, Kobayashi K (2012) Characterization of Organic Aggregates Formed by Heating Products of Simulated Primitive Earth Atmosphere Experiments. *Chemistry Letters*, 41: 441-443
- Lara LM, Lellouch E, López-Moreno JJ, Rodrigo R (1996) Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J Geophys Res* 101:23262–23283
- Lara LM, Lorenz RD, Rodrigo R (1994) Liquids and solids on the surface of Titan, results of a new photochemical model. *Planet Space Sci* 42:5–14
- Lellouch E, Coustenis A, Gauthier D, Raulin F, Dubouloz N, Frere C (1989) Titan's atmosphere and hypothesized ocean: a reanalysis of the Voyager 1 radio-occultation and IRIS 7.7  $\mu\text{m}$  Data, *Icarus*, 79:328–349
- Lellouch E, Coustenis A, Gauthier D, Raulin F, Dubouloz N, Frere C (1989) Titan's atmosphere and hypothesized ocean: a reanalysis of the Voyager 1 radio-occultation and IRIS 7.7  $\mu\text{m}$  Data, *Icarus*, 79:328–349
- Lellouch E, Coustenis A, Gautier D, Raulin F, Dubouloz N, Frere C (1989) Titan's

- atmosphere and hypothesized ocean: a reanalysis of the Voyager 1 radio-occultation and IRIS 7.7- $\mu\text{m}$  data. *Icarus* 79: 328–349
- Lieberman MA, Lightenberg AJ (1994) *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, New York. 572 p
- Lindal GF, Wood GE, Hotz HB, Sweetnam DN, Eshelman VR, G.L. Tyler (1983) The atmosphere of Titan: an analysis of the Voyager 1 radio-occultation measurements. *Icarus* 32:413–430
- Lindal GF, Wood GE, Hotz HB, Sweetnam DN, Eshleman VR, Tyler GL (1983) The *Icarus* 53:348–363
- Lopes RMC, Mitchell KL, Stofan ER, Lunine JI, Lorenz R, Paganelli F, Kirk RL, Wood CA, Wall SD, Robshaw LE, Fortes AD, Neish CD, Radebaugh J, Reffet E, Ostro SJ, Elachi C, Allison MD, Anderson Y, Boehmer R, Boubin G, Callahan P, Encrenaz P, Flamini E, Francescetti G, Gim Y, Hamilton G, Hensley S, Janssen MA, Johnson WTK, Kellehera K, Muhleman DO, Ori G, Orosei R, Picardi G, Posa F, Roth LE, Seu R, Shaffer S, Soderblom LA, Stiles B, Vetrella S, West RD, Wye L, Zebker HA (2007) Cryovolcanic features on Titan's surface as revealed by the Cassini Titan Radar Mapper. *Icarus* 186:395–412
- Lopes, RMC, Mitchell, K.L., Stofan, E.R., Lunine, J.I., Lorenz, R., Paganelli, F., Kirk, R.L., Wood, C.A., Wall, S.D., Robshaw, L.E., A.D. Fortes, C.D. Neish, J. Radebaugh, E. Reffet, S.J. Ostro, C. Elachi, M.D. Allison, Y. Anderson, R. Boehmer, G. Boubin, P. Callahan, P. Encrenaz, E. Flamini, G. Francescetti, Y. Gim, G. Hamilton, S. Hensley, M.A. Janssen, W.T.K. Johnson, K. Kelleher, D.O. Muhleman, G. Ori, R. Orosei, G. Picardi, F. Posa, L.E. Roth, R. Seu, S. Shaffer, L.A. Soderblom, B. Stiles, S. Vetrella, R.D. West, L. Wye, H.A. Zebker (2007) Cryovolcanic features on Titan's surface as revealed by the Cassini Titan Radar Mapper. *Icarus* 186 (2), 395–412
- Lorenz RD(1994) Crater lakes on Titan: rings, horseshoes and bullseyes, *Plunrt. Space Sci.*, 42: 1-4
- Lorenz RD, Lunine JI (1997) Titan's surface reviewed: the nature of bright and dark terrain. *Planet Space Sci* 45:981–992
- Lorenz, RD and 15 colleagues (2008) the Cassini RADAR Team, Fluvial channels on Titan: initial Cassini RADAR observations, *Planetary and Space Science*, 56: 1132–114
- Lunine JI, Stevenson DJ, Yung YL (1983) Ethane ocean on Titan. *Science* 222: 1229–1230
- Lunine JI, Stevenson DJ (1987) Clathrate and ammonia hydrates at high pressure: application to the origin of methane on Titan. *Icarus* 70: 61–77

- Lunine JJ, Atreya SK (2008) The methane cycle on Titan. *Nature Geoscience* 1:159-164
- Lutz BL, de Bergh C, Owen T (1983) Titan—Discovery of carbon monoxide in its atmosphere. *Science* 220:1374–1376
- Maguire WC, Hanel RA, Jennings DE, Kunde VG, Samuelson RE (1981) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> in Titan's Atmosphere. *Nature* 292:683–686
- Margaret GB, Kurt RB, Francisco PC, Simon CB (2003), *Organic Geochemistry* 34: 837–855
- Marten A, Hidayat T, Biraud Y, Moreno R (2002) New millimeter heterodyne observations of Titan: vertical distributions of nitriles HCN, HC<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN, and the isotopic ratio <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N in its atmosphere. *Icarus* 158:532–544
- Mayer LM (1989) Extracellular proteolytic enzyme activity in sediments of an intertidal mudflat. *Limnol. Oceanogr* 34: 973–981
- McCollom, TM, Ritter, G, and Simoneit, BRT (1999) Lipid synthesis under hydrothermal conditions by Fischer-Tropsch-type reactions. *Orig. Life Evol. Biosph.* 29: 153–166
- McGuigan M, Waite JH, Imanaka H, Sacks RD (2006) Analysis of Titan tholin pyrolysis products by comprehensive two-dimensional gas chromatography time of flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1132: 280–288
- McKay CP, Coustenis A, Samuelson RE, Lemmon MT, Lorenz RD, Cabane M, Rannou P, Drossart P (2001) Physical properties of the organic aerosols and clouds on Titan. *Plan Space Sci* 49:79–99
- McKay CP, Pollack JB, Courtin R (1989) The thermal structure of Titan's atmosphere. *Icarus* 80:23–53
- McKay CP (1996) Elemental composition, solubility, and optical properties of Titan's organic haze. *Space Sci.* 44: 741-747.
- Meyer-Reil LA, *Microbial Enzymes in Aquatic Environments*, Springer-Verlag, (1991) 84 – 95
- Miller SL (1953) A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science* 117: 528
- Molina-Cuberos GJ, López-Moreno JJ, Rodrigo R, Lara LM, O'Brien K (1999) Ionization by cosmic rays of the atmosphere of Titan. *Planet Space Sci* 47:1347–1354
- Molina-Cuberos GJ, Lammer H, Stumptner W, Schwingenschuh K, Rucker HO, López-Moreno JJ, Rodrigo R, Tokano T (2001) Ionospheric layer induced by meteoric ionization in Titan's atmosphere. *Planet Space Sci* 49:143–153
- Muhleman DO, Grossman AO, Butler BJ, Slade MA (1990) Radar reflectivity of Titan. *Science* 248:975–980



- Muhleman DO, Grossman AO, Butler BJ (1995) Radar investigation of Mars, Mercury, and Titan. *Annu Rev Earth Planet Sci* 23:337–374
- Naganuma, T. and Sekine Y., Hydrocarbon Lakes and Watery Matrices/Habitats for Life on Titan (2010) *Journal of Cosmology* 5: 905-911
- Navarro-Gonzalez R, Ramirez SI, de la Rosa JG, Coll P, Raulin P (2001) Production of Hydrocarbons and Nitriles by Electrical Processes in Titan's atmosphere, *Adv space Res* 2001:271-282
- Neff JS, Humm DC, Bergstralh JT, Cochran AL, Cochran WD, Barker ES, Tull RG (1984) Absolute spectrophotometry of Titan, Uranus, and Neptune: 3500–10, 500 angstroms. *Icarus* 60:221–235
- Neish CD, Somogyi A, Lunine JI, and Smith, MA (2009) Low temperature hydrolysis of laboratory tholins in ammonia-water solutions: Implications for prebiotic chemistry on Titan. *Icarus* 201: 412-421
- Neish CD, Somogyi A, Lunine JI, Smith, MA (2010) Titan's Primordial Soup: Formation of Amino Acids via Low-Temperature Hydrolysis of Tholins. *Astrobiology* 10: 337-347
- Neish CD, Somogyi A, Imanaka H, Lunine JI, Smith MA (2008) Rate Measurements of the Hydrolysis of Complex Organic Macromolecules in Cold Aqueous Solutions: Implications for Prebiotic Chemistry on the Early Earth and Titan, *Astrobiology* 8, 2: 273-287
- Nelson RM, Kampa LW, Matson DL, Irwin PGJ., Baines KH, Borytac MD, Leader FE, Jaumann R, Smythe WD, Sotinel C, Clark RN, Cruikshank DP, Drossarth P, Pearl JC, Hapke BW, Lunine J, Combes M, Bellucci G, Bibring JP, Capaccioni F, Cerroni P, Coradini A, Formisano V, Filacchioni G, Langevin RY, McCord TB, Mennell V, Nicholson PD, Sicardy B (2009) Saturn's Titan: Surface change, ammonia, and implications for atmospheric and tectonic activity. *Icarus* 199: 429, E41.
- Ness NF, Acuna MH, Behannon KW (1982) The induced magnetosphere of Titan. *J Geophys Res* 87:1369
- Nguyen M-J, Raulin F, Coll, P, Derenne S, Szopa C, Cernogora G, Israel G, Bernard J-M (2008) From Titan's tholins to Titan's aerosols: Isotopic study and chemical evolution at Titan's surface *Advances in Space Research* 42: 48–53
- Niemann HB, Atreya SK, Bauer SJ, Carignan GR, Demick JE, Frost RL, Gautier D, Haberman JA, Harpold DN, Hunten DM, Israël G, Lunine JI, Kasprzak WT, Owen TC, Paulkovich M, Raulin F, Raaen E, Way SH (2005) The composition of Titan's atmosphere from the GCMS on the Huygens probe, and implications for the origin of

- nitrogen and methane. *Nature* 438:779–784
- Nna-Mvondo D, Khare BN, McKay CP (2009) Laboratory study of Titan's surface chemistry induced by meteoritic impact processing: Laser-simulated hypervelocity impact on ices, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 39: 254-255
- O'Brien DP, Lorenz RD, Lunine JJ (2005) Numerical calculations of the longevity of impact oases on Titan. *Icarus* 173:243–253
- O'Donnell JH, Sangster DF (1970) *Principles of Radiation Chemistry*. Edward Arnold, London. 176 p
- Ogasawara O, Ishiwatari R, Shimoyama A (2001) Detection of water extractable dipeptides and their characteristics in recent sediments of Tokyo Bay. *Geochemical Journal*, 35: 439–450
- Oparin, AI, *Origins of life on Earth*. Edinburgh: Oliver and Boyd, (1957), 495 pp
- Oparin, AI, Orlovskii AF, Bukhlaeva VYa, Gladilin KL (1976) Influence of the enzymatic synthesis of polyadenylic acid on a coacervate system. *Dokl. Akad.Nauk SSSR* 226:972–974
- Owen T (2000) On the origin of Titan's atmosphere *Planet. Space Sci.* 48: 747-752
- Paula S, Volkov AG, Van Hoek, AN, Haines TH, Deamer, DW (1996) Permeation of protons, potassium ions, and small polar molecules through phospholipid bilayers as a function of membrane thickness. *Biophys. J.* 70: 339–348
- Podolack M, Noy N, Bar-Nun A (1979) Photochemical Aerosols in Titan's Atmosphere, *Icarus* 40: 193-198
- Pollack JB, Rages K, Toon OB, Yung YL (1980) On the relationship between secular brightness changes of Titan and solar variability, *Geophys Res Lett* 7:829-832
- Posen S (1967), *Alkaline phosphatase*. *Ann. Intern. Med.* 67: 183–203
- Proskurowski G, Lilley MD, Seewald JS, Fruh-Green GL, Olson EJ, Lupton JE, Sylva SP, Kelley DS (2008) Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field. *Science* 319: 604-607
- Rages K, Pollack JB (1983) Vertical distribution of scattering hazes in Titan's upper atmosphere. *Icarus* 55:50–62
- Rannou P, Cabane M, Chassefiere E, Botet R, McKay CP, Courtin R (1995) Titan geometric albedo : role of the fractal structure of the aerosols, *Icarus* 118: 335-372
- Raulin F, Mourey D, Toupan G (1982) Organic syntheses from CH<sub>4</sub>–N<sub>2</sub> atmospheres: implications for Titan. *Origin Life* 12:267–279
- Raulin F (1987) Organic chemistry in the oceans of Titan. *Adv Space Res* 7:71–81
- Raulin F, Bruston P, Paillous P and Sternberg R (1995) The low temperature organic chemistry of Titan's geofluid *Adv. Space Res.*, 15:321-333

- Reichardt W (1988) Impact of the Antarctic benthic fauna on the enrichment of biopolymer degrading psychrophilic bacteria. *Microb. Ecol*, 15: 311 – 321
- Reysenbach AL, Cady SL (2001) Microbiology of ancient and modern hydrothermal systems. *TRENDS in Microbiology*, 9: 79-86
- Riddick, J. A. and Bunger, W. B. (1970) *Techniques of Chemistry Volume II, Organic solvents physical properties and method of purification* third edition
- Roth JR (1995) *Industrial Plasma Engineering, vol. 1. Principles.* Institute of Physics Publishing, Bristol. 538
- Rushdi, AI, Simoneit B (2001) Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch type synthesis over a temperature range of 100 to 400°C. *Orig. Life Evol. Biosph.* 31: 103–118
- Sagan C (1971) The solar system beyond Mars: an exobiological survey. *Space Sci Rev* 11:827–866
- Sagan C, Khare BN (1979) Tholins-Organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature* 277: 102-107
- Sagan C, Thompson WR (1984) Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan. *Icarus* 59:133–161
- Sagan C, Khare, B. N., Thompson, W. R., McDonald, G. D., Wing, M. R., Bada, J. L. (1992) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Titan and Jupiter. *The astrophysical Journal* 414:399-405
- Sagan C, Khare BN, Thompson WR, McDonald GD, Wing MR, Bada JL, Vo-Dihn T, Rakawa ET (1993) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Astrophys. J.* 414: 399–405
- Samuelson RE, Hanel RA, Kunde VG, Maguire WC (1981) Mean molecular weight and hydrogen abundance of Titan's atmosphere. *Nature* 292:688–693
- Samuelson RF, Maguire WC, Hand RA, Kunde VG, Jennings DF, Yung YL, Aikin AC (1983) CO<sub>2</sub> on Titan. *J Geophys Res* 88:8709–8715
- Samuelson RE (1983) Radiative equilibrium model of Titan's atmosphere. *Icarus* 53:364–387
- Sato S, Itoh Y, Takano Y, Fukui M, Kaneko T, Kobayashi K, 37th COSPAR Scientific Assembly, 2008
- Scattergood T, Lesser P, Owen T (1974) Production of Organic Molecules by Proton Irradiation, *Nature* 247:100-101
- Scattergood T, Owen T (1977) On the sources of ultraviolet absorption in spectra of Titan and the outer planets. *Icarus* 30:780–788
- Scattergood TW, McKay CP, Borucki WJ, Giver LP, Ghyseghem HV, Parris JE, Miller

- SL (1989) production of Organic Compounds in Plasmas: A comparison among Electric sparks, Laser-Induced Plasma, and UV light, *Icarus* 81: 413 - 428
- Scattergood TW, Lau EY, Stone BM (1992) Titan's aerosols I – Laboratory Investigations of shapes, size distributions, and aggregation of particles produced by UV photolysis of model Titan atmospheres. *Icarus* 99:98–105
- Sergio P, Andrade DPP, Neto AC, Rittner R, de Brito AN (2009) DNA nucleobase synthesis at Titan atmosphere analog by soft X-rays, *Journal of Physical Chemistry A* 113 :11161–11166
- Smith JK. and Kaplan JR (1970) Endogenous Carbon in Carbonaceous Meteorites. *Science* 167 (3923) 1367-1370
- Smith GR, Strobel DF, Broadfoot AL, Sandel BR, Shemansky DF, Holberg JB (1982) Titan's upper atmosphere: composition and temperature from the EUV solar occultation results. *J Geophys Res* 87:1351–1359
- Somogyi A, Oh C, Smith MA, Lunine JI (2005) Organic environments on Saturn's moon Titan: simulating chemical reactions and analyzing products by FT-ICR and ion-trap mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 16:850–859
- Sotin C, Jaumann R, Buratti BJ, Brown RH, Clark RN, Soderblom LA, Baines KH, Bellucci G, Bibring JP, Capaccioni F, Cerroni P, Combes M, Coradini A, Cruikshank DP, Drossart P, Formisano V, Langevin Y, Matson DL, McCord TB, Nelson RM, Nicholson PD, Sicardy B, LeMouélic S, Rodriguez S, Stephan K, Scholz CK (2005) Release of volatiles from a possible cryovolcano from near-infrared imaging of Titan. *Nature* 435: 786–789
- Spinks JWT, Woods RJ (1964) *An introduction to Radiation Chemistry*. Wiley, New York
- Sromovsky LA, Suomi VE, Pollack JB, Krauss RJ, Limaye SS, Owen T, Revercomb HE, Sagan C (1981) Implications of Titan's north south brightness asymmetry. *Nature* 292:698–702
- Stofan ER, Elachi C, Lunine JI, Lorenz R D, Stiles B, Mitchell K, Ostro LS, Soderblom L, Wood C, Zebker H, Wall S, Janssen M, Kirk R, Lopes R, Paganelli F, Radebaugh J, Wye L, Anderson Y, Allison M, Boehmer R, Callahan P, Encrenaz P, Flamini E, Francescetti G, Gim Y, Hamilton G, Hensley S, Johnson WT K, Kelleher K, Muhleman D, Paillou P, Picardi G, Posa F, Roth L, Seu R, Shaffer S, Vetrella S, West R (2007) The lakes of Titan. *Nature* 445: 61–64
- Stone EC, Miner ED (1981) Voyager 1 encounter with the Saturnian system. *Science* 212:159–162
- Strobel DF (1974) The photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Titan,

- Icarus 21: 466- 470
- Studier MH, Hayatsu R, Anders E (1968) Origin of organic matter in early solar system—I. Hydrocarbons *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32: 151–173
- Sunamura M, Noguchi T, Yamamoto H, Okamura K (2009), *Journal of Geography*, 118: 1160 – 1173
- Szopa C, Cernogora G, Boufendi L, Correia, J.-J, Coll P (2006) PAMPRE, a dusty plasma experiment for Titan’s tholins production and study, *Planetary and Space Science* 54 (4) 394–404
- Takai K, Moser, DP, Onstott T C, Spoelstra N, Pfiffner SM, Dohnalkova A, Fredrickson K (2001) *Alkaliphilus transvaalensis* gen. nov., sp. nov., an extremely alkaliphilic bacterium isolated from a deep South African gold mine. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 51: 1245–1256
- Takai K, Nakamura K, Toki T, Tsunogai U, Miyazaki M, Miyazaki J, Hirayama H, Nakagawa S, Nunoura T, Horikoshi K (2008) Cell proliferation at 122 C and isotopically heavy CH<sub>4</sub> production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation. *PNAS* 105: 10949–109
- Takano Y, Kobayashi K, Yamanaka T, Marumo K, Urabe T (2004) Amino acids in the 308 C deep-sea hydrothermal system of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean *Earth And Planetary Science Letters*, 219: 147-153
- Takano Y, Mori H, Kaneko T, Ishikawa Y, Marumo K, Kobayashi K (2006) Amino acids in the 308 °C deep-sea hydrothermal system of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. *Applied Geochemistry*, 21: 48–57
- Takano Y, Ohkouchi N (2010) *Wakuseikagaku* 19: 254-267
- Tang Y, Q Chen, and Huang Y (2006) Early Mars may have had a methanol ocean *Icarus*, 180: 88-92
- Taniuchi T, Hosogai T, Kaneko T, Khare B. N, McKay C P, Kobayashi K (2009) Amino Acid Precursors Formed in Upper and Lower Titan Atmosphere and Their Relevance to Origins of Life *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 39: 367-368
- Thompson WR, Todd H, Schwartz J, Khare BN, Sagan C (1991) Plasma discharge in N<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> at low pressures: experimental results and applications to Titan. *Icarus* 90:57–73
- Thompson W R, McDonald GD and Sagan C (1994) The Titan haze revisited: magnetospheric energy sources and quantitative tholin yields. *Icarus* 112:376–381
- Tobie G, Grasset O, Lunine JI, Mocquet A, Sotin C (2005) Titan’s internal structure inferred from a coupled thermal-orbital model. *Icarus*, 175:496–502
- Tomasko MG, Smith PH (1982) Photometry and polarimetry of Titan Pioneer 11 observations and their implications for aerosol properties. *Icarus* 51:65–95

- Tomasko MG, Archinal B, Becker T, Bézard B, Bushroë M, Combes M, Cook D, Coustenis A, de Bergh C, Dafoe LE, Doose L, Douté S, Eibl A, Engel S, Gliem F, Grieger B, Holso K, Howington-Kraus E, Karkoschka E, Keller HU, Kirk R, Kramm R, Küppers M, Lanagan P, Lellouch E, Lemmon M, Lunine J, McFarlane E, Moores J, Prout GM, Rizk B, Rosiek M, Rueffer P, Schröder SE, Schmitt B, See C, Smith P, Soderblom L, Thomas N, West R (2005) Rain, winds and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface. *Nature* 438:765–778
- Toon OB, McKay CP, Griffith CA, Turco RP (1992) A physical model of Titan's aerosols. *Icarus* 95:24–53
- Toublanc D, Parisot JP, Gautier D, Raulin F, McKay CP (1995) Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus* 113:2
- Toupance G, Raulin F, Buvet R (1975) Formation of prebiological compounds in models of the primitive Earth's atmosphere. I: CH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> atmospheres. *Origin of Life* 6:83–90
- Trainer MG, Pavlov AA, DeWitt H L, Jimenez JL, McKay CP, Toon OB, Tolbert MA (2006) Organic Haze on Titan and the Early Earth, *PNAS*, 103: 18035-18042
- Tran BN, Joseph JC, Ferris JP et al (2003a) Simulation of Titan haze formation using a photochemical flow reactor. The optical constants of the polymer. *Icarus* 165:379–390
- Tran BU, Ferris JP, Chera JJ (2003b) The photochemical formation of a Titan haze analog. Structural analysis by X-ray photoelectron and infrared spectroscopy. *Icarus* 162:114–124
- Trowsdale J, Martin D, Bicknell D, Campbell I (1990) *Biochem. Soc. Trans.*, 18: 178–180
- Van Dover CL, In: *The ecology of deep-sea hydrothermal vents*, Princeton university Press, 1997
- Vogt RE, Chenette DL, Cummings AC, Garrard TL, Stone EC, Schardt AW, Trainor JH, Lal N, McDonald FB (1981) Energetic charged particles in Saturn's magnetosphere: Voyager 1 results. *Science* 212: 231–234.
- Vogt RE, Chenette DL, Cummings AC, Garrard TL, Stone EC, Schardt AW, Trainor JH, Lal N, McDonald FB (1982) Energetic charged particles in Saturn's magnetosphere: Voyager 2 results. *Science* 215: 577–582.
- Volkov AG, Deamer DW, Tanelian DL and Markin VS (1998) In *Liquid Interfaces in Chemistry and Biology* (Wiley, New York), 76–77
- Vuitton V, Yelle RV, McEwan MJ (2007) Ion chemistry and N-containing molecules in Titan's upper atmosphere. *Icarus* 191: 722–742.
- Vuitton V, Lavvas P, Yelle R, Galand M, Wellbrock A et al (2009) Negative ion

- chemistry in Titan's upper atmosphere. *Planet Space Sci.* 57:1558-1572
- Waite JH, Niemann H, Yelle RV, Kasprzak WT, Cravens TE, Luhman JG, McNutt RL, Ip W-H, Gell D, De La Haye V, Müller-Wordag I, Magee B, Borggren N, Ledvina S, Fletcher G, Walter E, Miller R, Scherer S, Thorpe R, Xu J, Block B, Arnett K (2005) Ion neutral mass spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science* 308:982–986
- Waite JH, Young DT, Cravens TE, Coates AJ, Crary FJ, Magee B, Westlake J (2007) The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere. *Science* 316:870–872
- West RA, Lane AL, Hart H, Simmons KE, Hord CW, Coffeen DL, Esposito LW, Sato M, Pomphrey RB (1983) Voyager 2 photo polarimeter observations of Titan, *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 88: 8699-8708
- West RA, Smith P-H- (1991) Evidence for aggregate particles in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Icarus* 90:330–333
- Whiticar MJ (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 16: 291-314
- Wilson EH, Atreya SK (2003) Chemical Source of Haze Formation in Titan's Atmosphere, *Planet Space Sci.* 51: 1017-1033
- Yamanaka T, NATSUSHIMA Cruise Report NT09-10 Leg. 2, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2009
- Yanagawa H, and Kobayashi Y (1980) Characterization of Marigranules and Marisomes, Organized Particles with Elastin-like Structures, *the Journal of Biochemistry*, 87, 3:855-869
- Yanagawa H, Kobayashi K (1992) An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 22: 147–159
- Yelle RV (1991) Non-LTE models of Titan's upper atmosphere. *Astrophys J* 383:380–400
- Yung YL, Allen M, Pinto J P (1984) Photochemistry of the Atmosphere of Titan: Comparison between Model and Observations. *Astrophys. J. Suppl.*, 292: 683-686
- Zarnecki JC, Leese MR, Hathi B, Ball AJ, Hagermann A, Towner MC, Lorenz RD, McDonnell JAM, Green SF, Patel MR, Ringrose TJ, Rosenberg PD, Atkinson KR, Paton MD, Banaszkiwicz M, Clark BC, Ferri F, Fulchignoni M, Ghafoor NAL, Kargl G, Svedhem H, Delderfield J, Grande M, Parker DJ, Challenor PG, Geake JE (2005) A soft solid surface on Titan as revealed by the Huygens Surface Science Package. *Nature* 438:792–795