
原 著

陸上温泉における生命の起源の可能性： シアナイド非存在下でのアミノ酸の生成

小玉直子¹⁾, 駒場京花¹⁾, 後藤博正^{1)*}

(令和3年8月1日受付, 令和3年8月30日受理)

A possibility of origin of life in hot spring water on land : formation of amino acids under no cyanides

Naoko KODAMA¹⁾, Kyoka KOMABA¹⁾ and Hiromasa GOTO^{1)*}

Abstract

Protein consists of amino acids, which are essential substances for organisms. Amino acids are important materials for origin and chemical evolution of life. Extremophiles live in hot spring water. In this research, we attempt synthesis of amino acids in natural hot spring water. Hot spring water was obtained from Onogawa hot spring (Yamagata prefecture) and Owani hot spring (Aomori prefecture). Formaldehyde and inorganic salts were added to the hot spring water. Then, the bubbling treatment was carried out with hydrogen sulfide against the water. Although amino acids have been prepared from cyanides by the Strecker reaction in the presence of acid catalysts, amino acids were synthesized in the neutral hot spring water under no cyanides in this study. Further, we discuss function of iridium as a catalyst for chemical reactions in the hot spring water. A set of reactions in hot spring water may be occurred from primitive earth to the present.

Key words : Hot spring water, amino acid, hydrogen sulfide, iridium, chemical reaction, origin of life

要 旨

タンパク質は生命体に不可欠な物質であり、アミノ酸を高分子化（ペプチド結合）することで得られる。そのため、生命体はアミノ酸の存在下で誕生するものと考えられる。本研究では、山形県小野川温泉と青森県大鱈温泉からの天然温泉水にホルムアルデヒドと無機塩類を添加し、アミノ酸分析を行った。合成化学的なアミノ酸の合成は酸触媒存在下でのシアニ化物を用いるストレッカー反応が基本である。しかし、本研究ではシアニ化物の非存在下、中性温泉水

¹⁾筑波大学理工情報生命学術院数理工学物質科学研究群応用理工学学位プログラム物性・分子サブプログラム 〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1. ¹⁾Subprogram in Materials Science, Master's/Doctoral Program in Engineering Sciences, Degree Programs in Pure and Applied Sciences, Graduate School of Science and Technology. *Corresponding author : E-mail gotoh@ims.tsukuba.ac.jp.

中でアミノ酸が合成されることが分かった。さらに、硫化水素のバブリングによる添加、あるいはイリジウム存在下では生成するアミノ酸の種類が増加することが示された。一連の反応は原始地球から現在までも生じている可能性がある。

キーワード：温泉水、アミノ酸、硫化水素、イリジウム、化学反応、生命の起源

1. はじめに

オーバーリンによるコアセルベートの形成、そしてミラーによる火花放電を用いたアミノ酸の合成をはじめとする、生命の起源に関する興味深い研究が今も新しいアイデアと斬新な方法を駆使して行われている。現在、陸上での生命誕生が有力な候補となっている (Weiss *et al.*, 2016)。陸上の火山地帯における熱水環境では、水分の蒸発と濃縮、そして水分の天然供給による希釈の繰り返しが早いサイクルで行われるために非常に速い速度で化学反応が進行する。さらに太陽光からの紫外線 (Ebisuzaki and Maruyama, 2017) および赤外線により分子レベルでの化学反応が促進される。

深海では、高温・高圧での海水中、ブラックスモーカーとともに地中からの重金属が噴き出す熱水噴出孔付近に生命の起源を見る研究が注目されている。ここで特にブラックスモーカーを噴出するチムニーと呼ばれる突起の上部と下部では電位の差が生じていることが報告されている (Yamamoto *et al.*, 2017)。また、この起電力の存在は実験的にも確認されている (Nakamura *et al.*, 2011)。これは、重金属の吹き出すチムニーに電位差が生じることで、深海中で電気化学反応が起こる可能性を示す画期的な発見である。深海は化学反応に必要な重金属触媒と電気化学的反応に必要な電位発生の両方を兼ね備えており、熱水噴出孔のチムニー付近は生命の起源のための絶好な化学-電気化学的反応場となることが考えられる。つまり、ここでは触媒による化学反応と電気化学的な反応が同時に行われることで、有機分子の合成が急速に進行していると考えられる。

我々は現在までに、液晶中で電位を印加して電気化学的反応により高分子を合成することを行ってきた。この反応系では電位の勾配が酸化還元反応を引き起こし、直鎖状の有機ポリマーを生成する。さらに電気化学的反応と触媒を用いた化学反応の同時進行により、導電性高分子を合成している。この実験を行うための方法を Fig. 1 に模式的に示した。基本的には二本の電極を溶液中に浸し、電解液には触媒を溶解させる。触媒のみでも反応は進むが、電位を印加することにより効率的に反応が進行する。この方法を、ダブルステップ法と呼んでいる。

化学反応と電気化学反応の同時進行が今まででは難しかった反応を進行させる感触を得ている。熱水噴出孔付近ではこの反応が天然で行われていると考えられる。温泉はこの深海と同様の条件にある。地中深くより地表に湧き出る温泉水は有機反応の触媒となる金属 (Isozaki *et al.*, 2007, 2012) を微量含んでいる上、有機反応で最も重要な酸触媒 (H^+ = プロトン) を多量に含む。また、化学反応を促進させる高い温度をもつ。さらに温泉水が湧き出す付近では、深海のチムニー同様の電位的勾配がみられる可能性がある。また地表では、太陽光を利用した光エネルギー反応の進行も可能となる好条件が重なる。深海の熱水噴出孔では高温・高圧とともに重金属の存在下で平然と息息する生物群がある。これらは極限環境生物と呼ばれている。この極限

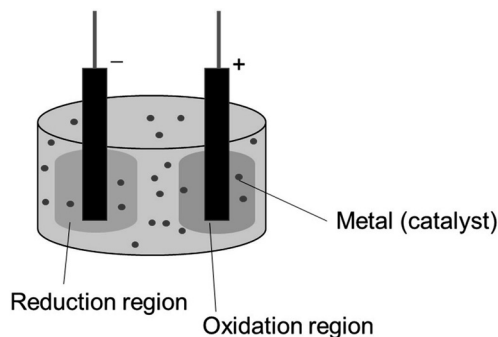


Fig. 1 Chemical-electrochemical double step method.

環境生物群が我々の身近に存在する場所が温泉である。

温泉水に生息する植物の中には、葉緑素の中心金属が Mg でなく Zn である桃色を示す異種のクロロフィルが発見されている (Wakao *et al.*, 1996)。高温水中では、通常の酵素は熱変性を起こし、生命活動の基盤である生体反応が進行しなくなるために、生命を維持することが困難となる。また酸性温泉では pH が低く、通常の微生物は生命活動を維持できない。しかし、温泉地帯で熱水の流出する河川中には、微生物群が自在に生息している。これらを育む環境は、生命の起源となる有機合成反応場の有力な候補であると考えられる。つまり、温泉は深海の熱水噴出孔に比類する、「生命の起源の鍵」となる環境である (杉森, 2016)。生命の起源については現在までに膨大な研究がなされている。例えば、宇宙からの生命起源物質の飛来、深海熱水噴出孔における生命の発生、海岸の波打ち際での生命の発生、そして隕石の海面への激突の衝撃による生命起源物質の合成などが提唱されている。

アミノ酸は生命体の原材料の一つである。これが高分子化することによりタンパク質が生合成され、集合し、そして生体細胞が形成される。さらにマクロに組織化し、特定の器官となる。生成物が機能を発揮するのに重要なことが「自己組織化」である。種々のアミノ酸を高圧下で反応させることにより球状の集合体も合成されている (柳川, 1995; 立花, 1991)。これらの階層構造の原点がアミノ酸の合成である。現在までに無機物質からのアミノ酸の合成が生命の起源に関する大きなテーマの一つとなっている。我々は高分子合成や液晶の研究を現在までに行ってきた。これら合成系の化合物において電子機能を発揮するのに重要なことが「自己組織化」である。分子同士が集合し、これが一定の秩序をもつことにより、液晶性や発光性、磁性などの物理的な特性を示す。液晶の形成や光学的な模様を観察しているうちに、生命の発生の謎に疑問を感じるようになった。

本研究では、山形県小野川温泉と青森県大鰐温泉の天然温泉水中にホルムアルデヒドと無機塩類を添加し、これに硫化水素をバブリングした後に、アミノ酸分析を行った。温泉水中には予想しのごく極限環境生物群が存在することにより、すでに数種のアミノ酸やポリペプチドが溶解している。これらをコントロールとし、本反応後のアミノ酸の分析を行った。一般的にアミノ酸の合成には酸触媒存在下でのシアン化物からのストレッカー反応が用いられている。天然で生じるアミノ酸合成もこの反応が大きな鍵を握っていると思われるが、本研究ではシアン化物を用いなくても中性温泉水中でアミノ酸が合成されることを明らかにした。

2. 材料と方法

2.1 温泉水試料

小野川温泉水 (塩化物温泉, 硫黄泉 協組 4 号源泉: 80.3°C, 組合 5 号源泉: 35.6°C) (金, 川澄, 2015) は小野川温泉共同浴場飲泉所より 2014 年 8 月 10 日に採取した。小野川温泉 (協組 4 号源泉, 協組 5 号源泉) 温泉分析書 (ネクスト環境コンサルタント, 2009) によると, 泉温 41.6°C, pH7.1 の中性泉, 蒸発残留物 3,676 mg/kg, 泉質は含硫黄—ナトリウム・カルシウム—塩化物温泉 (低張性中性温泉), 主成分は Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- である。また Rn が微量含まれていることが特徴である (杉山 *et al.*, 1958)。

大鰐温泉水は 2008 年 10 月 1 日に大鰐温泉 (NaCl , CaCl_2 , 硫酸塩泉 60~80°C) (大鰐町, 1997) より採取した。大鰐・蔵館温泉の特徴は、 Cl^- および SO_4^{2-} 含量が比較的高いと報告されている (中村, 前田 1959)。大鰐統合源泉温泉分析書 (環境保全株式会社, 2016) によると, 泉温 68.8°C, pH6.8 の中性泉, 蒸発残留物 2,452 mg/kg, 泉質はナトリウム・カルシウム—塩化物。硫酸塩泉, 主成分は Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} である。

2.2 試薬

試薬の添加量は文献に従った (Kimoto and Fujinaga, 1990). また反応は室温で行った (ca. 25 °C).

2.2.1 ホルムアルデヒド

スタンレー=ミラーの実験では反応の第一段階としてシアン化水素とホルムアルデヒドが生成し、次にアミノアセトニトリルが生成する。ここでメタン/水系、一酸化炭素/水系、二酸化炭素/水系の紫外線照射や、メタン/水系、一酸化炭素/水/窒素系に放電することによって、ホルムアルデヒドがつくられることが示されている (Miller, 1953, 1957; 古川ら 2009). 本研究ではこのホルムアルデヒドを生命の起源にかかわる重要な材料として温泉水中での化学反応に用いた。ホルムアルデヒド (分子式: HCHO, 30.03 g/mol, 38% ホルムアルデヒド水溶液) は富士フィルム和光純薬製を使用した。

2.2.2 塩化マグネシウム, ギ酸アンモニウム

これまでに塩化マグネシウムが自然界でのアミノ酸合成に関与する可能性のあることが報告されている (Kimoto and Fujinaga, 1990). 本研究ではこれらの存在下、温泉水中でのアミノ酸合成を試みた。アミノ酸の材料の候補となるギ酸アンモニウム (Ammonium formate, HCOONH₄, 63.06 g/mol), 塩化マグネシウム六水和物 (Magnesium chloride hexahydrate, MgCl₂ · 6H₂O) は関東化学製を使用した。

2.2.3 イリジウム

恐竜をはじめとした白亜紀末の大量絶滅は、メキシコ・ユカタン半島付近に巨大隕石 (小惑星) が衝突したためと考えられている (Alvarez and Asaro, 1990; Goto, 2011). 世界各地の白亜紀—古第三紀 (K-P) 境界から特徴的な黒色粘土層が見いだされており (Smit and Hertogen, 1980; Alvarez *et al.*, 1980, 1982), 小惑星衝突を証拠づけるものとされている。日本からもこの K-P 層は見つかっている (Kaiho and Saito, 1986). イリジウムは地上にはほとんどなく、宇宙あるいは地中奥深くに存在している。したがって地表にあるイリジウムあるいはイリジウム化合物は外宇宙から飛来したものが含まれると考えられている。イリジウムは化学反応が生じる際の触媒として機能する可能性が議論されている。イリジウムは周期表でロジウムの下に位置しており、水素添加のウィルキンソン型触媒として働く可能性がある (Crabtree, 1979). また C≡C を開裂させて、ポリエンを合成する際の触媒としても機能する。本研究では化学的アミノ酸合成を行う際に、塩化イリジウム (IrCl₃) を添加し、その影響を調べることも行った (Ir 塩化物として実験・考察を行った)。Iridium (III) chloride hydrate は東京化成製を使用した。

3. 実験方法

ホルムアルデヒド (ホルマリン水溶液), 無機塩類を温泉水に溶解し IrCl₃ をこれに添加した。次に、この溶液のアミノ酸分析を行った。硫化水素を用いる場合は、キャピラリーを用いて反応溶液内にバブリングし (Fig. 2), その後アミノ酸分析を行った。アミノ酸分析はポストカラムニンヒドリン誘導体化法を用いた液体クロマトグラフィー JEOL JLC-500/V2 Automatic Amino Acid Analyzer により行った。この分析で Urea の存在比も同時にわかる。

4. 結 果

4.1 生成したアミノ酸

本実験で生成したアミノ酸の分子構造を Fig. 3 に示す。



Fig. 2 Bubbling of H₂S for the hot spring water solution containing inorganic salts and formaldehyde.

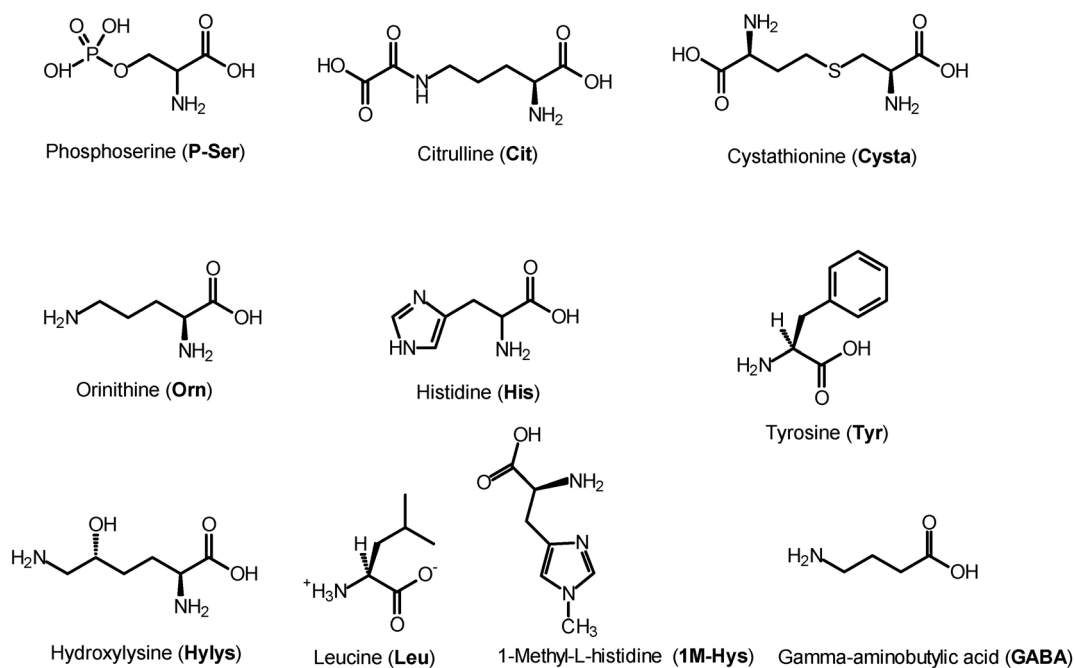


Fig. 3 Molecular structures of the amino acids found in reaction products of this research. Abbreviations in parentheses are used in the text and figures.

4.2 小野川温泉水での反応

4.2.1 小野川温泉水

小野川温泉水のアミノ酸分析を行った (Fig. 4, Pure-Onogawa). P-Ser が微量検出されたが他のアミノ酸は見られなかった。

4.2.2 イリジウム無添加の反応後のアミノ酸分析

ギ酸アンモニウム (0.317 g), 38% ホルムアルデヒド水溶液 (0.812 mL), 塩化マグネシウム六水

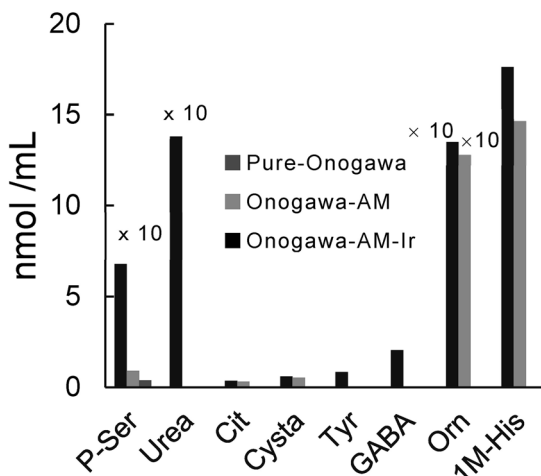


Fig. 4 Amino acids found in reaction products of chemical agents with Onogawa hot spring water.

和物 (1.03 g), 温泉水 (小野川温泉) (50.0 mL) を丸底フラスコに加えて 20 時間攪拌した。反応後に遠心分離し, 上澄み液のアミノ酸分析を行った。サンプルを Onogawa-AM とする。P-Ser, Cit, Cysta, Orn, His が検出された (Fig. 4)。

4.2.3 イリジウム添加の反応

ギ酸アンモニウム (0.318 g), 38% ホルムアルデヒド水溶液 (0.812 mL), 塩化マグネシウム六水和物 (1.04 g), 塩化イリジウム水和物 (0.125 g), 温泉水 (小野川温泉, 50.0 mL) を丸底フラスコに加えて 20 時間攪拌した。反応後に遠心分離し, 上澄み液のアミノ酸分析を行った。沈殿物は生じなかった。サンプルを Onogawa-AM-Ir とする。P-Ser, Urea, Cit, Cysta, Tyr, GABA, Orn, 1M-His が検出された。特に P-Ser, Orn が IrCl_3 添加前より多く検出された (Fig. 4)。また, Urea, Tyr, GABA が新たに検出された。

4.3 大鱈温泉水での反応

4.3.1 大鱈温泉水のアミノ酸分析

大鱈温泉水のアミノ酸分析を行った (Fig. 5, Pure-Owani)。Cit が微量検出されたが他のアミノ酸は見られなかった。

4.3.2 イリジウム無添加の反応後のアミノ酸分析

ギ酸アンモニウム (0.326 g), 38% ホルムアルデヒド水溶液 (0.812 mL), 塩化マグネシウム六水和物 (1.04 g), 塩化イリジウム水和物 (0.122 g), 温泉水 (大鱈温泉, 50.0 mL) を丸底フラスコに加えて 20 時間攪拌した。反応後に遠心分離し, 上澄み液のアミノ酸分析を行った。サンプルを Owani-AM とする。P-Ser, Cit, Cysta, Hylys, Orn, 1M-His が検出された (Fig. 5)。

4.3.3 イリジウム添加の反応後のアミノ酸分析

塩化イリジウム水和物 (0.126 g), ギ酸アンモニウム (0.315 g), ホルムアルデヒド (0.812 mL), 塩化マグネシウム六水和物 (1.09 g), 温泉水 (大鱈温泉, 50.0 mL) を丸底フラスコに加えて 20 時間攪拌した。サンプルを Owani-AM-Ir とする。P-Ser, Urea, Cit, Cysta, Leu, Tyr, Hylys, Orn, 1M-His が検出された (Fig. 5)。

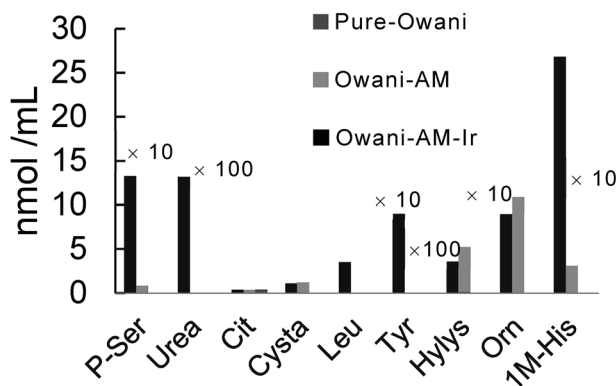


Fig. 5 Amino acid found in reaction products of chemical agents with Owani hot spring water.

4.4 硫化水素とイリジウム

ギ酸アンモニウム (0.319 g), 38% ホルムアルデヒド水溶液 (0.812 mL), 塩化マグネシウム六水和物 (1.03 g), 温泉水 (小野川温泉水または大鰐温泉水, 50.0 mL) を丸底フラスコに加え, そこに塩化イリジウム水和物 (0.125 g) を添加, あるいは硫化水素 (H_2S) をバブリングし, 3時間攪拌した. 溶液が白濁し, ポリマー状の物質がフラスコの底面に付着していた. 小野川温泉水中および大鰐温泉水中での反応後の溶液からは, いずれも 10 nmol/L 未満のみの P-Ser, Ser, Cit, Cyst, 1M-His, Car が検出された. 一方で, 小野川温泉水中で $IrCl_3$ 非存在下のみの反応を除き, Hylys と Orn の生成が多く見られた. 従って本実験では, この2種のアミノ酸の分析結果について比較する.

Fig. 6 に Hylys と Orn のアミノ酸分析結果を示す. 小野川温泉水中では $IrCl_3$ 存在のみでは Hylys は生成しなかった (Fig. 6a). 大鰐温泉水中では H_2S のバブリングおよび $IrCl_3$ の存在下ではいずれも Hylys と Orn が新たに生成した (Fig. 6b). H_2S は反応中間体に関与しながらアミノ酸の生成に寄与したと思われる一方で $IrCl_3$ はアミノ酸の合成にかかわる金属触媒として機能した可能性がある. H_2S または Ir 存在下ではこれらがない場合と比較して一桁多くの Hylys と Orn が生成した.

5. 考 察

小野川温泉および大鰐温泉水中での反応においては, いずれも Orn, 1M-His が生成した. 大鰐温泉では 1M-His が小野川温泉水中比べて多く生成した. 小野川温泉水では特に P-Ser, Orn が大きな割合で得られた (Fig 4, P-Ser, Orn の棒グラフの高さはこの10倍 ($\times 10$)). 一般に, 有機合成反応を用いて無機塩類とアルデヒドからアミノ酸を得ることは極めて難しい. しかし本反応後には微量ではあるが反応前にはなかった Cit, Cysta, Tyr, GABA が検出された. アミノ酸分析によって上記全ての存在は確認されたが, 存在比は微量である. 従って, 核磁気共鳴スペクトル測定を行って分子構造から断定することは困難である. また温泉水中にはすでに極限環境生物が生息しているために, 計測の難しい程度の微量のアミノ酸が存在していることも考えられる. 温泉水にはすでにアミノ酸そのものやアミノ酸の合成に必要な物質が含まれていて, 有機反応によって様々なアミノ酸が得られたと考えられる.

シアン化合物を用いないアミノ酸合成法も先行研究により行われている (赤堀, 泉, 1956; 土田,

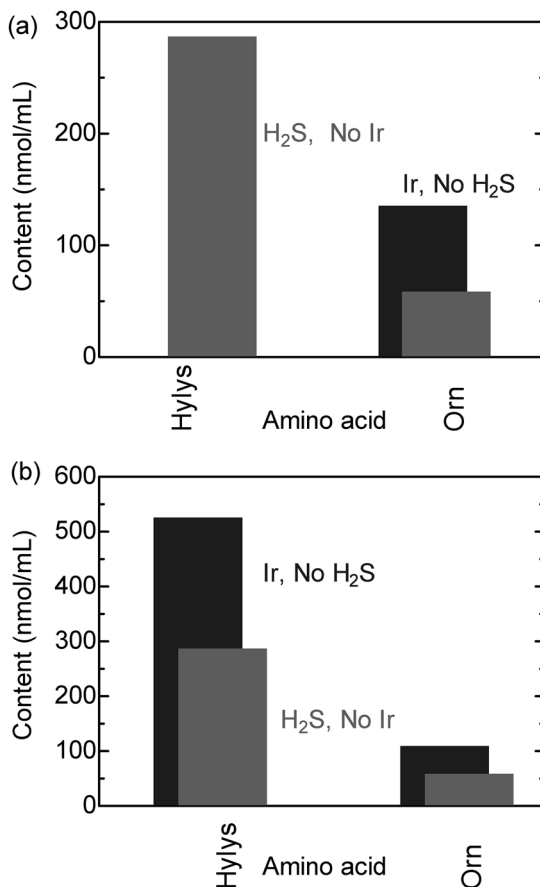


Fig. 6 Amino acid analysis results of Hylys and Orn for reactions in hot spring water of Onogawa (a), and Owani (b).

小方, 1956). 最近では, 窒素と水素から直接ニトリルを合成する反応が報告された (Guru, *et al.*, 2016). さらに人工的に電気エネルギーとバイオマスを用いるイミンまたはオキシムからのアミノ酸合成法が注目を集めている (Fukushima and Yamauchi, 2019). これらのような近年見出された反応系が自然界では, ごく普通にそして微量スケールで行われている可能性がある. 特に温泉水中には微量の金属が存在しており, これが触媒となる. Ir が温泉中に存在した場合, 特定のアミノ酸が生成することが分かった. Ir は希土類金属であり, 地表の存在量は微量であるが, これが存在した場合はアミノ酸の天然合成が促進されると考えられる. 本実験においては, このようなシアン非存在下での合成によってアミノ酸が合成されたと考えられる.

小野川温泉水, 大鱈温泉水でのどちらの反応系においても, イリジウムが存在している場合にのみ Urea (尿素) が多くみられた. Urea はアミノ酸ではないが, 生命の維持には必要不可欠なものである. Urea は合成化学的にはシアン酸アンモニウムを尿素に変換するウェラー合成法により作られる. これは無機物から有機物を初めて合成されたとする有名な反応である. この反応においてはシアン化物が重要な役割を担っている. しかし, 本反応系ではシアン化物を用いていない. また温泉水中にもシアン化物は含まれていない. そのため, シアン化物を用いないイリジウムを用いた反応系によって尿素が得られた可能性がある. その場合, 現在までに発見されていない尿素の合成

法が存在し, それが温泉中などの自然界ではごく普通に行われていると考えられる。

天然系では複雑な反応が同時に進行する。また, 温泉療養に効果のあるとされる微量の²²²Rnに代表されるような短寿命の同位体 (Deetjen, 1991) が化学反応に寄与する可能性もある。この場合, 有機ラジカル反応も考慮する必要がある。したがって, 温泉水を媒体とした化学反応では, 生じた反応をそれぞれ特定することや, 各反応の反応機構を単独で議論することは困難である。本稿ではこれを踏まえた上で温泉水中での試行反応を行い, その分析を行った。なお, 本研究はほぼ中性泉での結果であり, 酸性やアルカリ性温泉での実験を行った場合, これとは異なる結果になると考えられる。温泉にはそれぞれの特徴があり (日本温泉科学会, 2020), その場所ごとに特徴的な天然合成がなされている可能性がある。

本実験から得られたアミノ酸はいずれも微量である。通常の有機合成反応を行ない, カラムクロマトグラフィーおよび再結晶あるいは蒸留の後, 精製品として得られる数 g の固体あるいは液体の純粋な化合物ではなく, スペクトル的に検知可能な範囲での水中に分散した微量アミノ酸生成物である。しかし, 生命の起源の研究においては, この微量な物質の合成が鍵となる。天然の陸上では濃縮と分子増殖がこれに続くと考えられる。これが分子集合につながる可能性がある。時間はかかるかもしれないが, 様々な種類の温泉水を用いた有機反応を調べ, その違いを知ることも学術的な意義があると考えられる。進展する先端の有機合成化学の結果と合わせて, 温泉水中での化学反応の可能性を議論して行くべきである。

生命物質材料の天然合成と化学進化の経過は人類には手の届かない膨大な時間の流れの中で行われてきた (井上, 2004)。進化の過程を実際に見ることは不可能であるが, 現存する材料と先行研究の蓄積を活用すれば過去へのアプローチができるはずである。この取り組みがこれからの役に立つと考えられる。

6. 結 論

中性温泉水を溶媒にしてシアン化合物を用いずにアミノ酸の合成ができることが分かった。また H₂S またはイリジウム存在下で, より多くの Hyls と Orn が生成することが分かった。同様の反応が原始地球, そして現在でも生じている可能性がある。天然における化学合成反応は多種の複雑な反応系が同時進行するために, 特定の反応をその中から抽出することは困難である。したがって, 有機化学の研究結果を基盤にした上で天然に生じる反応の組み合わせを推測して行く形が望ましいと考えられる。

今も続く自然界での反応により生命の存在がある。温泉からの生命材料の合成はあくまでも生命の起源に関する候補の一つではあるものの, 温泉から得ることは大きい。得られる知見が新しい人工的な反応系や機能性物質の創成につながる可能性もある。

謝 辞

菊池亮介氏 (筑波大学数理物質科学研究科物性・分子工学専攻) の硫化水素中での反応実験の継続に感謝します。小野川温泉尼湯共同浴場 (小野川温泉共同浴場飲泉所) と大鱈温泉旅館組合に感謝いたします。

引用文献

赤堀四郎, 泉 美治 (1956): 必須アミノ酸の合成, 有機合成化学協会誌, 14 (6), 367-378.
Alvarez, W., Alvarez, L.W., Asaro, F., Michel, H.V. (1982): Current status of the impact theory for

- the terminal Cretaceous extinction. Geological Implications of Impacts of Large Asteroids and Comets on the Earth. (eds. Silver, L.T., Schultz, P.H.) , 305-315, Special Paper. Vol. 190, Geological Society of America, Boulder.
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V. (1980) : Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction, *Science*, **208**, 1095-1108.
- Alvarez, W., Asaro, F. (1990) : What caused the mass extinction An extraterrestrial impact., *Scientific American*, **263** (4), 76-84.
- Deetjen, P. (1991) : Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Gasteiner Kur, Ausgabe in japanischer Sprache (ガスタイン療養の科学的基礎資料：日本語版). ISSN 0256-4173.
- Ebisuzaki, T. and Maruyama, S. (2017) : Nuclear geyser model of the origin of life : Driving force to promote the synthesis of building blocks of life. *Geosci. Front.*, **8** (2), 275-298.
- Fukushima, T., Yamauchi, M. (2019) : Electrosynthesis of amino acids from biomass-derivable acids on titanium dioxide. *Chem. Commun.* **55** (98), 14721-14724.
- 古川善博, 関根利守, 大庭雅寛, 掛川 武, 中沢弘基 (2009) : 隕石の海洋衝突による初期地球の有機物生成, 日本惑星科学会誌, **18** (4), 226-236.
- Goto, A., Tajika, E. (2011) : Mass extinction caused by extraterrestrial impact : Why did it occur only at the Cretaceous/Paleogene boundary? *J. Geo. Soc. Jpn.* **117** (4), 193-203.
- 井上源喜 (2004) : 宇宙・生命・社会—137億年のサイエンス, 開成出版, 東京.
- Isozaki, K., Ogata, K., Haga, Y., Sasano, D., Ogawa, T., Kurata, H., Nakamura, M., Naota, T., Takaya, H. (2012) : Metal array fabrication through self-assembly of Pt-complex-bound amino acids. *Chem. Commun.*, **48** (33), 3936-3938.
- Isozaki, K., Takaya, H., Naota, N. (2007) : Ultrasound-induced gelation of organic fluids with metalated peptides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (16), 2855-2857.
- Kaiho, K., Saito, T. (1986) : Terminal Cretaceous sedimentary sequence recognized in the Northernmost Japan based on planktonic foraminiferal evidence. *Proc. Japan Acad., Ser. B*, **62** (5), 145-148.
- 環境保全株式会社 (2016) 大鰐統合源泉温泉分析書. URL : <https://sticknumber31.hatenablog.com/entry/2018/03/19/202455>
- Kimoto, T., Fujinaga, T. (1990) : Non-biotic synthesis of organic polymers on H₂S rich sea-floor : a possible reaction in the origin of life. *Marine Chem.*, **30**, 179-192.
- 金承珠, 川澄厚志 (2015) : 米沢八湯における源泉管理及び泉質からみる温泉地の特徴—地域資源の有機的連鎖性の観点から—, 日本国際観光学会論文集 **22**, 187-193.
- 杉山 尚, 萱場倫夫, 石神勇太郎, 佐川孝介, 宇野嘉一郎, 大橋 昭, 鈴木広平 (1958) : 東北地方温泉地に於ける湯治概況調査成績 VI 小野川温泉に於ける湯治概況と 2, 3 の医学的調査, 日本温泉気候学会雑誌, **22** (1), 23-35.
- Maruyama, S., Ebisuzaki, T., Kurokawa, K. (2019) : Review of the nine requirements for the birthplace of life and the nuclear geyser model : the only possible site for the birthplace of life on Hadean earth, *J. Geograph.* **128** (4), 513-548.
- Miller, S.L. (1953) : A production of amino acids under possible primitive earth condition. *Science*, **117** (3046), 528-529.
- Miller, S.L. (1957) : The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges, *Biochim. Biophys. Acta*, **23**, 480-489.

- 中村久由, 前田憲二郎 (1959) : 青森県大鰐・碓ヶ関温泉について, 地質調査所月報, **10** (4), 63-70.
- Nakamura, R., Takashima, T., Kato, S., Takai, K., Yamamoto, M., Hashimoto, K. (2010) : Electrical current generation across a black smoker chimney. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (42), 7692-7694.
- ネクスト環境コンサルタント (2009) 小野川温泉 (協組4号源泉, 協組5号源泉) 温泉分析書. URL : <https://www.onsen-k.com/data/yamagata/onokajikasou/>
- 日本温泉科学会 (2020) : 図説 日本の温泉—170 温泉のサイエンス—, 朝倉書店, 東京.
- 大鰐町 (2011) : 大鰐町温泉熱利用ポテンシャル調査事業業務報告書—総務省「緑の分権改革」推進事業, 1-90.
- Smit, J. (1982) : Extinction and evolution of planktonic foraminifera after a major impact at the Cretaceous/Tertiary boundary. Geological Implications of Impacts of Large Asteroids and Comets on the Earth. (eds. Silver, L.T., Schultz, P.H.) , pp. 329-352, pls. 1-4, Special Paper. Vol. 190, Geological Society of America, Boulder.
- 杉森賢司 (2016) : 温泉を科学する「生命の起源としての温泉」, 温泉科学, **66** (3), 188-193.
- 立花 隆 (1991) : サイエンスナウ, 朝日新聞社, 東京.
- 土田 卓, 小方芳郎 (1956) : ニトリルの反応とその製造, 有機合成化学協会誌, **14** (6), 378-393.
- Wakao, N., Yokoi, N., Isoyama, N., Hiraishi, A., Shimada, K., Kobayashi, M., Kise, H., Iwaki, M., Itoh, S., Takaichi, S., Sakurai, Y. (1996) : Discovery of Natural Photosynthesis using Zn-Containing Bacteriochlorophyll in an Aerobic Bacterium *Acidiphilium rubrum*. *Plant Cell Physiol.* **37** (6), 889-893.
- Weiss, M.C., Sousa, F.L., Mrnjavac, N., Neukirchen, S., Roettger, M., Nelson-Sathi, S., Martin, W.F. T. (2016) : The physiology and habitat of the last universal common ancestor. *Nature Microbio.* **1** (9), 16116.
- Yamamoto, M., Nakamura, R., Kasaya, T., Kumagai, H., Suzuki, K., Takai K. (2017) : Spontaneous and widespread electricity generation in natural deep-sea hydrothermal fields. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **129** (21), 5819-5822.
- 柳川弘志 (1995) : 熱水環境と生命の起源, 温泉科学, **45** (3), 168-172.

参 考

本稿は2019年11月に行われた日本温泉科学会第72回大会創立80周年記念台湾大会で発表した「地上温泉水における生命の起源に関する実験的考察」と2020年11月に城西国際大学(千葉県鴨川)で行われた日本温泉科学会第73回大会で発表した「生命の起源と温泉水II」の内容を発展させたものである。