

令和元年6月9日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18800

研究課題名（和文）炭素質隕石の有機分子分布イメージングへの挑戦

研究課題名（英文）Investigation on imaging of distribution of organic molecules in meteorites

研究代表者

古川 善博（Furukawa, Yoshihiro）

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：00544107

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では隕石中に含まれる有機分子の分布をマイクロメーターの空間分解能で明らかにすることに挑戦した。有機分子の空間分布を明らかにするために、隕石を成形し、MALDIベースのイオン化によるイメージング質量分析計で隕石を測定を行なった。その結果、いくつかの有機物を示す質量についての分布図を得ることができた。数マイクロメートルスケールの有機物分布はこれまでの隕石研究では明らかになっておらず、隕石中の有機物が太陽系のどこでいつできたのかを明らかにするために役立つはずである。現在は得られた質量情報から分子の特定に向けて分析を継続している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

隕石からは多数の有機物が見つかり、生命の起源と隕石との関係が議論されてきた。本研究では隕石中に含まれる有機分子の分布をマイクロメーターの空間分解能で明らかにすることに挑戦した。有機分子の空間分布を明らかにするために、隕石を成形し、MALDIベースのイオン化によるイメージング質量分析計で隕石を測定を行なった。その結果、いくつかの有機物についての分布図を得ることができた。数マイクロメートルスケールの有機物分布はこれまでの隕石研究では明らかになっておらず、隕石有機物の誕生を理解するために役立つ。

研究成果の概要（英文）：Distribution of organic molecules in meteorite was investigated in this study using mass spectrometers with MALDI-based ionization. Micrometer-scale distribution of mass signals have been found. Search distribution has not been found in meteorites. This distribution will help understand when and how organics in meteorites were formed. Now, further investigations are conducted to identify molecules from the mass signals.

研究分野：アストロバイオロジー

キーワード：隕石 有機分子 質量分析計 イメージング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

隕石には多数の有機分子が含まれており、それらの中にはアミノ酸や核酸塩基などの生命に関係の深い有機分子もある。一方で、これらの有機分子が太陽系の歴史の中のどこで、どのように生成したのかは明らかでない。その解明の障壁となっているのが、隕石中の有機分子の分布が明らかになっていないことである。隕石中の鉱物の分布は電子顕微鏡観察で何十年も前から理解されており、近年ではそれらの同位体比もナノメートルスケールで測定されている。

2. 研究の目的

本研究は近年医学や工学分野で使われるようになってきたイメージング質量分析計を隕石に応用して隕石中に含まれる有機分子の分布を可視化することに挑戦する。隕石中の有機分子分布が鉱物分布と共に可視化できれば、太陽系での有機分子の成因の理解に繋がることが期待できる。

3. 研究の方法

東北大学メディカルメガバンクに設置されているイメージング質量分析計と東北大学薬学部設置されているイメージング質量分析計を用いて、隕石中に含まれる有機分子の分布を可視化することを目指す。この過程では、イメージング質量分析を実現するために、イメージング分析に最適な試料成形方法の検討や、MALDI 分析と鉱物分布分析に最適なマトリクスを選択などの基礎技術の確立と、得られる質量情報から分子を推定するための隕石の抽出分析、鉱物情報と有機物情報を組み合わせるための鉱物の電子顕微鏡分析やシンクロトロン X 線分析を行った。

4. 研究成果

市販のイメージング質量分析計は、DESI イオン化と MALDI イオン化の 2 種類があるが、本研究でははじめにこれら方法で隕石を測定して、その特性を評価した。その結果、DESI イメージングは極性有機物のイオン化には向いているが、イメージングの空間分解能が非常に悪く(数百マイクロメートルスケール)、隕石の鉱物分布から期待される有機分子分布を捉えることができないことがわかった。一方で、MALDI イオン化はターゲットとなる物質のイオン化効率は低いものの、高い空間分解能(数マイクロメートルスケール)で鉱物分布に対応した有機分子分布が得られる可能性があることがわかった。したがって、それ以降の検討は MALDI ベースのイメージング質量分析計を用いた。

質量イメージング分析は試料の表面凹凸がイメージングに与える影響がある、しかし、このことがどれほど深刻なものかわかっていなかった、本研究でははじめに、隕石イメージングに最適な試料成形方法の確立に取り組んだ。焼いたガラスを用いたハンドプレスや種々の方法を試した結果、熱処理した金に挟んだ隕石片を 1 マイクロメートル以下の凹凸まで研磨したタングステンカーバイドのブロックと油圧プレスでプレスする方法で、非常に凹凸の少ない成形ができるということがわかった。この方法では表面凹凸が 10 μm 以下になり、医学分野でイメージング質量分析計を用いて測定されてきたマウスの脳の切片と同等の凹凸を持つ試料成形に成功した。

MALDI イオン化のマトリクスはレーザーイオン化の際に分子のイオン化を助けるもので、通常は有機物が用いられる。本研究でははじめに MALDI で用いられる通常有機物マトリクスを検討したが、隕石中の有機物が微量であることから有機物マトリクスに含まれる微量で不明な有機物がコンタミ源となることがわかった。また、有機物マトリクスは鉱物分析とは相容れない表面処理で、鉱物分析を有機物分析の前に行う必要があるが、その場合は有機物が電子顕微鏡の電子線で破壊されてしまう可能性が高い。これを改良するために、本研究では金属マトリクスを用いることによって、質量イメージング後に電子顕微鏡分析が可能となった。

質量イメージング分析は 2 つの異なるメーカーとスペックを持つ機器を用いて行った。質量イメージング装置は現在も技術発達中で、異なるメーカーが異なる思想の元に装置を作っており、装置ごとに特性の違いが大きい。また、測定した隕石片は電子顕微鏡やシンクロトロン X 線などによって鉱物分析も行い、有機分子分布と鉱物分布の相関性を検討した。測定した片方の質量分析計では一部の隕石に関して鉱物分布に対応した複数の有機物シグナルの分布を得ることができた。隕石に関して、鉱物分布と対応する有機分子分布のイメージングに成功した例はこれまでなく、本研究で挑戦してきた分析方法は隕石分析に大きな可能性を持っていることが明らかになった。質量分析で得られたシグナル分布は、質量の分布であるので、この情報だけから分子を特定することはできない。そのために、従来隕石有機物に対しておこなわれてきた隕石の抽出分析なども並行して行い、質量情報を分子情報にするための分析と検討を続けている。正確な分子

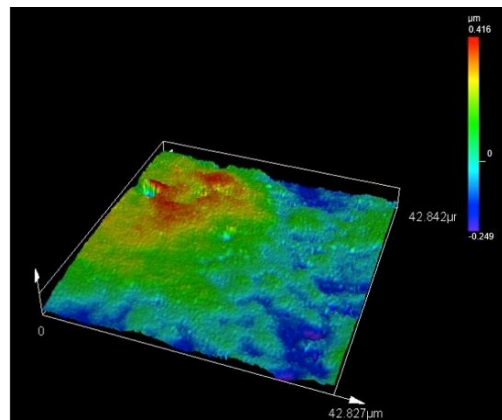


図 1 : 隕石成形後にレーザー顕微鏡で測定した表面の凹凸

の特定には至っていないが、隕石中の有機分子の分布が鉄を含む層状ケイ酸塩鉱物の分布と一致していることが明らかになった。このことは、隕石中の可溶性の小さな有機分子の分布が隕石母天体の水質変質に支配されていることを示している。また、有機分子の分布はグロビュールと呼ばれる球状マクロ有機物の分布とは一致しないことも明らかになった。本手法を多くの炭素質隕石に適用することによって、さらに隕石有機物の成因に迫れる可能性がある。

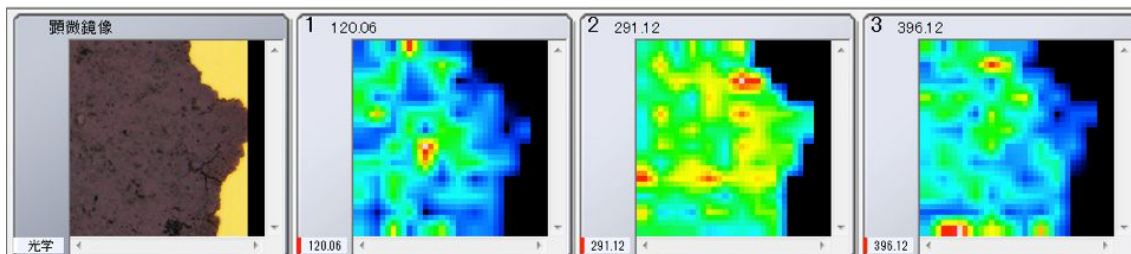


図2：質量イメージングの例

また、生命関連有機物であるアミノ酸に特化した分析も行ったが、アミノ酸のシグナルは検出限界以下であった。この理由はアミノ酸の含有量が極めて低いということと、本研究で用いたイオン化ではアミノ酸のイオン化効率が高くないということであろう。

本研究は、隕石にはこれまでに用いられていない全く異なる情報が得られる分析装置を隕石に応用することに挑戦した。結果として、この分析手法を隕石分析に用いる際に障壁となるいくつかの技術課題を解決し、実際に分析することができた。鉱物分布に対応した有機分子の分布を得たことはこの分析手法が隕石に対応することができるものであることを示すよい例である。しかし、当初思っていた以上にこれらの障壁が大きく、その対応に時間を要した。また、隕石に含まれる個々の有機分子の量が極めて少ないことから、得られる質量情報のうち確実に隕石由来というものがまだ限られていることや、質量情報から分子の特定ができていないことが現状での技術的な課題として残っており、これらを解決すると、本手法が本格的に多くの隕石に応用できることになるはずである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 1件)

古川善博、三枝大輔、宇留野晃、齋藤律水、中村智樹「炭素質コンドライトの有機分子-鉱物イメージングによる地球外有機物の生成過程研究」宇宙における生命ワークショップ、東京、2018年

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：宇留野 晃

ローマ字氏名： Akira Uruno

所属研究機関名：東北大学

部局名：医学系研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：90396474

研究分担者氏名：三枝 大輔

ローマ字氏名： Daisuke Saigusa

所属研究機関名：東北大学

部局名：東北メディカル・メガバンク機構

職名：講師

研究者番号（8桁）：90545237

研究分担者氏名：中村 智樹

ローマ字氏名： Tomoki Nakamura

所属研究機関名：東北大学

部局名：理学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：20260721

(2)研究協力者

研究協力者氏名：齋藤 律水

ローマ字氏名： Ritsumi Saito

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。