

平成 30 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2013～2017

課題番号：25108006

研究課題名（和文）宇宙有機物の構造と同位体

研究課題名（英文）Analyses of organic astromaterials: Isotopes and structures

研究代表者

垆本 尚義（YURIMOTO, HISAYOSHI）

北海道大学・理学研究院・教授

研究者番号：80191485

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 155,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究は、分子雲と原始惑星系の宇宙有機物の生成過程と分子構造との関係を解明することを目的とした。超高質量分解能液体クロマトグラフ質量分析計を導入し、合成模擬分子雲有機物と隕石より抽出した可溶性有機物に対し網羅的に高分解能質量スペクトルを取得した。その精密質量とスペクトルパターンから宇宙有機物はいくつかの同族体有機化合物として分類することが有効であることが判明した。この解析により、アルデヒドとアンモニアが分子雲分子から隕石有機物分子の進化をリンクする新しい鍵となるマーカー分子・マーカー官能基であることを突き止めた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is analysis between molecular structures and their formation processes for organic astromaterials from molecular clouds to protoplanetary system. A novel liquid chromatography-mass spectrometer system with ultra-high mass resolution has been developed. Mass spectra with ultra-high mass resolution of solved organic matter from carbonaceous meteorites and analog organics synthesized under molecular cloud conditions were obtained. These organic astromaterials were classified into several organic homologues from the spectrum patterns of their high precision molecular mass. These results show that aldehyde and ammonium are candidates of novel molecular marker and functional group linking between molecular cloud molecules and organic molecules in meteorites.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：惑星起源・進化 有機物 同位体 構造 宇宙化学 地球化学

1. 研究開始当初の背景

宇宙において卓越した存在度を持つ、炭素・水素・窒素・酸素は低温環境で「有機物」および「氷」を形成し、始原的隕石などの地球外物質にも多く存在する。隕石中の有機物・氷の起源とその生成プロセスの解明は宇宙分子進化を解く鍵である。

星間分子雲で微粒子として存在した有機物・氷・鉱物などは原始太陽系円盤を経て、惑星系物質となる。始原的な炭素質隕石などには様々な有機物や水が含まれており、分子組成および同位体比($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ など)は非常に不均一である(Schmitt-Kopplin et al., 2010; Zega et al., 2010 など)。隕石有機物の起源として、1) 分子雲に存在したものがそのまま隕石中に取り込まれた、2) 原始太陽系円盤形成時に生成された、3) 隕石母天体上で生成・変質した、等が考えられる。また、“不均一”は上記プロセスの違いに起因することが考えられるが、詳細は未だに謎である。

特に、重い同位体の濃集が分子雲でどのようなプロセスでできたかは明らかになっていない。また、分子雲を模擬した有機物生成実験はおこなわれているが、生成過程と分子構造との関係についての研究は少ない。分子雲に続く原始惑星系での有機物形成過程についても同様にほとんど理解が進んでいない。

2. 研究の目的

本研究では、難燃性有機物から可溶性有機物まで極微量有機物に対して、網羅的に分子構造を同定し、同位体を含め世界最高感度で分析する手法を開発し、実験班と協力して行う濃縮同位体をトレーサーとした分子雲有機物・原始惑星系有機物生成実験での生成有機物の定性定量分析、有機化合物単位の構造解析・同位体分析により、分子雲、原始惑星系での有機物生成過程と分子構造との関係を解明する。地球外物質中の極微量有機化合物に同様の分析方法を適用し、隕石有機物分子と分子雲分子・原始惑星系分子をリンクする新しいマーカー分子・マーカー官能基を探索する。例えば、隕石の加水分解生成物であるアミノ酸や糖の前駆有機分子や、分子雲分子として広く存在するメタノールの隕石中での状態を決定し、分子雲から原始惑星系までの有機分子進化の解読をめざす。

3. 研究の方法

分子雲有機物・原始惑星系有機物の存在状態、および有機化合物の分子構造と同位体配置の関係を明らかにするために、分子雲有機物・原始惑星系有機物模擬物質と隕石有機物の分子構造と同位体組成($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$)を有機化合物単位で高感度・高空間分解能で測定する。

(1) 合成実験生成有機物と隕石有機物の直接比較を可能とするため、極微量試料に対して、特にこれまで隕石有機物中で分子構造が

未特定の化合物を含め、網羅的に分子構造を同定し、同位体を含め世界最高感度で分析する手法を開発する。

(2) 分子雲・原始惑星系を模擬した環境で反応機構を制御しつつ、濃縮同位体をトレーサーとして合成した有機物における同位体濃縮の官能基選択性を分子内部位レベルで解明し、有機物生成条件や生成メカニズム特定の鍵となるマーカー分子・マーカー官能基を見つける。

(3) 隕石有機物の同位体組成の多様性をクロマトグラフ同位体比質量分析計によって測定する。特に、これまで研究例のない難分解性有機物や分子内部位レベルでの同位体分布や、3種以上の安定同位体を持つ酸素などの有機分子レベルでの同位体比分析を行う。

これらの結果および他班との密な連携に基づき、分子雲、原始惑星系での反応機構における同位体濃縮過程と隕石有機物との関係を明らかにし、分子雲から原始惑星系にいたる有機分子進化を解明する。

4. 研究成果

(1) 網羅的に分子構造を同定するために超高質量分解能液体クロマトグラフ質量分析計を導入し、合成模擬分子雲有機物と隕石より抽出した可溶性有機物に対し分子量決定精度 1ppm の高分解能質量スペクトルを取得する手法を開発した。その結果、どの試料からも分子量 700 に至る全ての質量数を持つ多種の有機分子が存在することが認められ、その精密質量とスペクトルパターンからいくつもの同族体有機化合物として分類することが有効であることが判明した(図1)。この分類は分子雲有機物の生成経路と対応すると考えられる。このスペクトルパターンの解析により、アルデヒドとアンモニアが分子雲分子から隕石有機物分子をリンクする新しい鍵となるマーカー分子・マーカー官能基であることが判明した。また、生成有機物の一つであるアミノ酸に注目して、アミノ酸分子部位レベルの同位体分析とアミノ酸キラル分析が達成された。

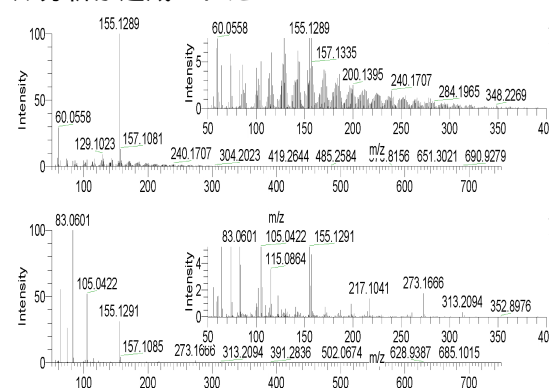


図1. 超高質量分解能液体クロマトグラフ質量分析計による分子雲有機物の合成実験試料の分析結果。(上図)メタン、水蒸気、アンモニアの混合ガスから合成された試料の質量スペクトル。(下図)メタノール、水蒸気、アンモニアの混合ガスから合成された試料の質量スペクトル。

ル・生成する有機化合物の種類はあまり変わらないが、生成分子の量比は出発ガスの種類に強く依存することがわかる。

(2) マーチソン炭素質隕石中に 600 個以上の含窒素環状化合物アルキル同族体(C_nH_mN, C_nH_mN₂; n,m:自然数)を新たに発見し、それらがアルデヒドとアンモニアから合成される反応過程を示した(図2)。同じく、マーチソン炭素質隕石中からヒドロキシ基を有する地球外アミノ酸を新発見し、今まで主張されてきた過程と異なるアルデヒドとアンモニアからの合成経路を発見した。これらの結果は、原始惑星系の有機物の化学進化にアルデヒドとアンモニアが重要であることを示している。

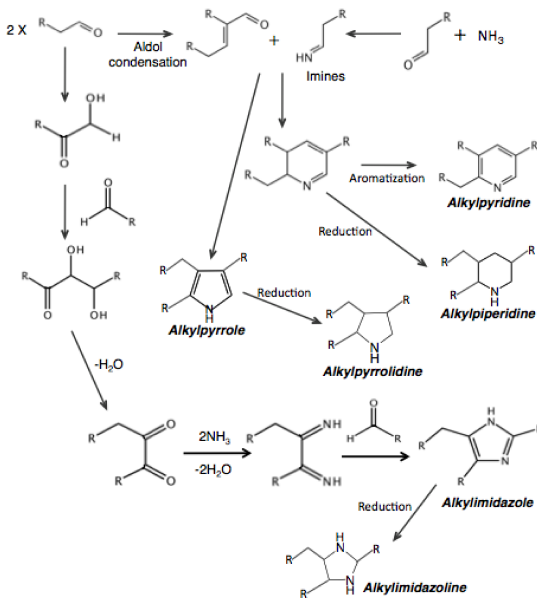


図2. マーチソン隕石中から新たに発見された含窒素環状化合物のアルキル同族体の主な種類と推定される生成経路。

(3) 隕石アミノ酸のキラル分析のために新規に3次元HPLC分析システムを開発することに成功し、マーチソン隕石中のアミノ酸においてエナンチオ過剰が検出されるものは一部の生物アミノ酸だけに限ることを明らかにした(図3)。これは従来の定説を覆す発見で、地球の生物アミノ酸が持つエナンチオ過剰の原因は宇宙起源ではないことを強く示唆する。

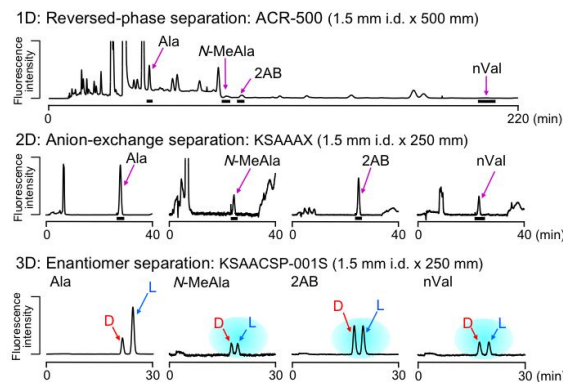


図3. 3次元 HPLC によるマーチソン隕石中アミノ酸の

キラル性分析結果。

(4) 同位体顕微鏡を用いて炭素質隕石 NWA 801 (CR2)のマトリックスを観察することにより、重水素 D に濃縮した有機物ナノ粒子の形状・分布・重水素濃縮度を決定し、成因推定をおこなった。普通隕石中に保存されている小惑星表面の H₂O 液体の同位体分析に成功した(図4)。この小惑星 H₂O の同位体分析により分子進化に彗星起源の水が重要な役割をするかもしれないことが導かれた。

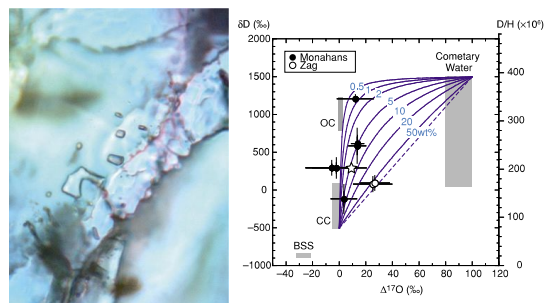


図4. 普通隕石中の岩塩結晶中にトラップされた 45 億年前の水溶液とその水素・酸素同位体組成。同位体組成は、彗星起源の水が小惑星鉱物の水和水と小惑星上で化学反応を起こしていることを示す。

(5) 分子雲模擬有機物の精密質量スペクトル解析を進めた。分子雲に普遍的に存在すると考えられるメタン・メタノール・水・アンモニアの混合氷への紫外線照射により生成する可溶性有機物は、C_xH_yN_zO_w と C_xH_yN_z(x,y,z,w:自然数)の全ての組み合わせが存在するが出発ガスの種類によりその量比が異なることが判明した。一方、分子雲模擬有機物のアミノ酸は分子部位ごとに重水素濃縮度が異なることを明らかにし、分子雲におけるアミノ酸の重水素濃集プロセスを解明した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 83 件)

Sugahara, H., Meinert, C., Nahon, L., Jones, N.C., Hoffmann, S.V., Hamase, K., Takano, Y., Meierhenrich, U. (2018) The fate of D-amino acids in molecular evolution in space: Absolute asymmetric photolysis and synthesis of amino acids by circularly polarized light. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) Proteins and Proteomics*, DOI: 10.1016/j.bbapap.2018.01.004. 査読有
Kawasaki, N., Simon, S. B., Grossman, L., Sakamoto, N. and Yurimoto, H. (2018) Crystal growth and disequilibrium distribution of oxygen isotopes in an igneous Ca-Al-rich inclusion from the Allende carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 221, 318-341,

DOI:10.1016/j.gca.2017.05.035. 査読有
Naraoka, H., Yamashita, Y., Yamaguchi, M. and Orthous-Daunay F. R. (2017) Molecular evolution of N-containing cyclic compounds in the parent body of the Murchison meteorite. *ACS Earth Space Chem.* 1, 540-550. DOI:10.1021/acsearthspacechem.7b00058. 査読有
Piani, L., Tachibana, S., Hama, T., Tanaka, H., Endo, Y., Sugawara, I., Dessimoulie, L., Kimura, Y., Miyake, A., Matsuno, J., Tsuchiyama, A., Fujita, K., Nakatsubo, S., Fukushi, H., Mori, S., Chigai, T., Yurimoto, H. and Kouchi, A. (2017) Evolution of morphological and physical properties of laboratory interstellar organic residues with ultraviolet irradiation. *Astrophys. J.* 837, 35. DOI:10.3847/1538-4357/aa5ca6. 査読有
Oba, Y., Takano, Y., Naraoka, H., Kouchi, A. and Watanabe, N. (2017) Deuterium fractionation upon the formation of hexamethylenetetramines through photochemical reactions of interstellar ice analogs containing deuterated methanol isotopologues. *Astrophys. J.* 849, 122(9pp). DOI:10.3847/1538-4357/aa8ea5. 査読有
Sugahara, H., Takano, Y., Ogawa, N. O., Chikaraishi, Y. and Ohkouchi, N. (2017) Nitrogen isotopic fractionation in ammonia during adsorption on silicate surface. *ACS Earth and Space Chemistry*, 1, 24-29. DOI:10.1021/acsearthspacechem.6b00006. 査読有
Sawada, H., Okazaki, R., Tachibana, S., Sakamoto, K., Takano, Y., Okamoto, C., Yano, H., Miura, Y., Abe, M., Hasegawa, S., Noguchi, T. and Hayabusa2 sampler team. (2017) Hayabusa2 Sampler: Collection of asteroidal surface material. *Space Science Reviews*, 208, 81-106. DOI: 10.1007/s11214-017-0338-8. 査読有
Fuchida, S., Naraoka, H. and Masuda, H. (2017) Formation of diastereoisomeric piperazine-2,5-dione from DL-alanine in the presence of olivine and water. *Origin Life Evol. Biosphe.* 47, 83-92. DOI:10.1007/s11084-016-9500-7. 査読有
Koga, T. and Naraoka, H. (2017) A new family of extraterrestrial amino acids in the Murchison meteorite. *Scientific Reports*, 7, 636 (8pp). DOI:10.1038/s41598-017-00693-9. 査読有
Oba, Y., Takano, Y., Watabane, N. and Kouchi, A. (2016) Deuterium fractionation on the formation of amino acids by photolysis of interstellar ice analogues containing deuterated methanol. *The Astrophysical Journal Letters*, 827, L18. DOI:10.3847/2041-8205/827/1/L18. 査読

有
Chan, H.S., Chikaraishi, Y., Takano, Y., Ogawa, N.O. and Ohkouchi, N. (2016) Amino acid compositions in heated carbonaceous chondrites and their compound-specific nitrogen isotopic ratios. *Earth, Planets and Space*, 68: 7. DOI:10.1186/s40623-016-0382-8. 査読有
Takano, Y., Chikaraishi, Y. and Ohkouchi, N. (2015) Isolation of underivatized amino acids by ion-pair high performance liquid chromatography for precise measurement of nitrogen isotopic composition of amino acids: development of comprehensive LC x GC/C/IRMS method. *International Journal of Mass Spectrometry*, 379, 16-25. DOI: 10.1016/j.ijms.2014.1011.1012. 査読有
Kitajima, F., Uesugi, M., Karouji, Y., Ishibashi, Y., Yada, T., Naraoka, H., Abe, M., Fujimura, A., Ito, M., Yabuta, H., Mita, H., Takano, Y. and Okada, T. (2015) A micro-Raman and infrared study of several Hayabusa category 3 (organic) particles. *Earth, Planets and Space*, 67:20. DOI: 10.1186/s40623-015-0182-6. 査読有
Oyama, T., Negishi., Onigahara, H., Kusano, N., Miyoshi, Y., Mita, M., Nakazono, M., Ohtsuki, S., Ojida, A., Lindner, W., Hamase, K. (2015) Design and synthesis of a novel pre-column derivatization reagent with a 6-methoxy-4-quinolone moiety for fluorescence and tandem mass spectrometric detection and its application to chiral amino acid analysis, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 116,71-79. DOI:10.1016/j.jpba.2015.05.039 査読有
Ishigo, S., Negishi, E., Miyoshi, Y., Onigahara, H., Mita, M., Miyamoto, T., Masaki, H., Homma, H., Ueda, T., Hamase, K. (2015) Establishment of a two-dimensional HPLC-MS/MS method combined with DCI/D₂O hydrolysis for the determination of trace amounts of D-amino acid residues in proteins, *Chromatography*, 36, 45-50. DOI:10.15583/jpchrom.2015.017. 査読有
Bajo, K., Olinger, C. T., Jurewicz, A. J. G., Burnett, D. S., Sakaguchi, I., Suzuki, T., Itose, S., Ishihara, M., Uchino, K., Wieler, R. and Yurimoto, H. (2015) Depth profiling analysis of solar wind helium collected in diamond-like carbon film from Genesis. *Geochem. J.* 49, 559-566, DOI:10.2343/geochemj.2.0385. 1601. 査読有
Hashiguchi, M., Kobayashi, S. and Yurimoto, H. (2015) Deuterium- and ¹⁵N-signatures of organic globules in

Murchison and Northwest Africa 801 meteorites. *Geochem. J.* 49, 377-391. DOI:10.2343/geochemj.2.0363. 査読有
Hamase, K., Nakauchi, Y., Miyoshi, Y., Koga, R., Kusano, N., Onigahara, H., Naraoka, H., Mita, H., Kadota, Y., Nishio, Y., Mita, M., Lindner, W. (2014) Enantioselective determination of extraterrestrial amino acids using a two-dimensional chiral high-performance liquid chromatographic system, *Chromatography*, 35, 103-110. DOI:10.15583/jpchom.2014.014. 査読有
Yamashita, Y. and Naraoka, H. (2014) Two homologous series of alkylpyridines in the Murchison meteorite. *Geochem. J.* 48, 519-525. DOI:10.2343/geochemj.2.0340. 査読有
Yurimoto, H., Itoh, S., Zolensky, M., Kusakabe, M., Karen, A. and Bodnar, R. (2014) Isotopic compositions of asteroidal liquid water trapped in fluid inclusions of chondrites. *Geochem. J.* 48, 549-560. DOI:10.2343/geochemj.2.0335. 査読有

〔学会発表〕(計 22 件)(国際学会の招待講演のみ)

Hamase, K., Koga, R., Miyoshi, Y., Mita, M., Lee, J., Lindner, W., Multi-dimensional HPLC analysis of D-amino acids and related compounds in complicated biological matrices and its clinical applications, The 3rd International Conference of D-Amino Acid Research, 2017.

Naraoka, H., Recent technical advances in organic geochemistry: High-resolution mass spectral, chromatographic and spatial analyses. International Workshop of Organic Geochemistry “Biomarkers and Molecular Isotopes”, 2016.

Yurimoto, H., Evolution of planet-forming components in the first one million year of the protoplanetary disk. ELSI Workshop Before the Moon, 2016.

Mita, H. and Nagasawa, E., Prebiotic formation of polyamino acids under molten states. The International Seminar on the Origin of Life and Chemical Evolution of RNA, 2015.

Hamase, K., Miyoshi, Y., Sasabe, J., Kimura, T., Mita, M., Yamamoto, R., Isaka, Y., Aiso, S., Lindner, W., Chiral amino acid metabolomics using two-dimensional HPLC for novel biomarker screening, 30th International Symposium on Chromatography, 2014.

Yurimoto, H., Origin of the solar system shed light on by secondary ion mass spectrometry. 05PL01. 9th International

Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13 (ALC'13), 2013.

〔その他〕
ホームページ等
<https://www.astromolecules.org>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

塚本 尚義 (YURIMOTO, Hisayoshi)
北海道大学・理学研究院・教授
研究者番号：80191485

(2)研究分担者

三田 肇 (MITA, Hajime)
福岡工業大学・工学部・教授
研究者番号：00282301

濱瀬 健司 (HAMASE, Kenji)
九州大学・薬学研究院・教授
研究者番号：10284522

奈良岡 浩 (NARAOKA, Hiroshi)
九州大学・理学研究院・教授
研究者番号：20198386

伊藤 正一 (ITOH, Shoichi)
京都大学・理学研究科・准教授
研究者番号：60397023

高野 淑識 (TAKANO, Yoshinori)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・生物
地球化学研究分野・主任研究員
研究者番号：80399815