

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18791

研究課題名(和文) THz分光診断とタンデム型高分解質量分析による星間核酸塩基の生成過程・起源の探求

研究課題名(英文) Formation processes of interstellar nucleobases studied by mass spectrometer and THz heterodyne spectroscopy

研究代表者

前澤 裕之(Maezawa, Hiroyuki)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00377780

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)：地球の生命の設計図DNA/RNAの構成要素である核酸塩基が宇宙起源なのかどうかや、核酸塩基の宇宙における形成過程はまだ良く分かっていない。本研究では、原始惑星系円盤や彗星などの環境を模したプラズマ放電を行い、堆積した多種多様かつ大量の有機分子群に対して前処理・移動相の溶媒の最適化をして質量分析を実施し、核酸塩基とその構造異性体が多く含まれていることを明らかにした。また、形成されたアグリゲート状の有機物が大量に舞うプラズマガスに対してTHzヘテロダイン分光を実施し、ダストプラズマ中で核酸塩基を含む有機分子の形成の鍵を握る短寿命微量分子などの直接の同定や定量化(プラズマ診断)に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通して、核酸塩基などの星間有機分子とその形成過程の多様性の起源にアプローチすることで、星間核酸塩基と地球上の生命との繋がり可能性について探求できると期待される。また、高出力のレーザーやキャビティ/ミラーなどを用いずに、ダストプラズマに含まれるラジカルなどの微量分子ガス種を、THzヘテロダイン分光によりプラズマ診断・直接同定できるようにした。これは半導体産業などのプラズマプロセスのモニタリングなどにも波及・応用が可能である。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated the diagnosis by THz heterodyne spectroscopy of the plasma gas with the aggregate state organic dust formed by the plasma discharge with the gaseous species as included in protoplanetary disks and comets. Furthermore, the identifications of nucleic acid bases and their structural isomers in the deposited organic substance were carried out without isolation purification method by using a liquid chromatography-mass spectrometry system.

研究分野：宇宙物理学

キーワード：天文学 核酸塩基 テラヘルツ分光 質量分析 原始惑星系円盤 暗黒星雲 星間化学 プラズマプロセス

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。

1. 研究開始当初の背景

アミノ酸は、地球上の生物で見られるホモキラリティが隕石でも検出されることから、アミノ酸の起原を宇宙に探る研究が活発に展開されている。一方、地球上生物のセントラルドグマを担うリボ核酸(RNA)やデオキシリボ核酸(DNA)内のヌクレオチドを構成する、アデニン(A)やグアニン(G)などのプリン塩基や、シトシン(C)、チミン(T)、ウラシル(U)などのピリミジン塩基の起原については、まだ観測・実験研究に限られている。HCN 溶液にアンモニアを混ぜて高温に熱すれば核酸塩基を容易に生成できることや、生物はアミノ酸を用いて核酸塩基を合成できることもあり、核酸塩基は地上で生成されたと考えることもできる。一方で、隕石からも核酸塩基は検出されているため、生物が利用する核酸塩基が地球外からもたらされた可能性を究明することは重要である。ただし、星間空間のどこで核酸塩基が形成されるかは、まだ良く分かっていない。申請者のプラズマ放電では大量の有機物を生成することができ、その有機物の近赤外スペクトルは、タイタンのソリンのスペクトルとも酷似する。これを液体クロマトグラフィー質量分析(LC/MS)にかけると、質量数 135、組成式が $H_5C_5N_5$ の分子が含まれることも分かっている。このプラズマプロセスにおいて酸素を排除しておく、その生成速度は弱還元的大気 (N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O など) を模して放電を行った時と比べて2桁以上速いことも分かった。このことは原始惑星系円盤や彗星などにおいて適度な温度・組成環境があればアデニンなどの核酸塩基やアミノ酸前駆体を効率的に合成できる可能性を示唆する。

2. 研究の目的

本研究では、申請者がプラズマ合成により堆積した有機物に含まれる $H_5C_5N_5$ が核酸塩基のアデニンやその構造異性体であるかどうかを検証する。ただし、この堆積物には、様々な未同定の有機物が大量に混ざっているため $H_5C_5N_5$ の単離が困難であり、核磁気共鳴装置などによる直接の構造解析/分子の同定手法が適用できない。このため質量分析などを駆使した同定手法を検証する。さらに、プラズマの条件を変えて堆積した有機物の性質・組成の多様性を調査すると共に、これら有機分子の形成に関わるプラズマの気相反応素過程に迫る。通常、大量の有機物が舞うダストプラズマの環境では、吸収・散乱の影響や観察窓がダストで覆われるなどして光・赤外による分光診断が困難となるため、THz 波のリモートセンシングにより、プラズマプロセス中の短寿命微量分子を直接同定する手法を開拓する。

3. 研究の方法

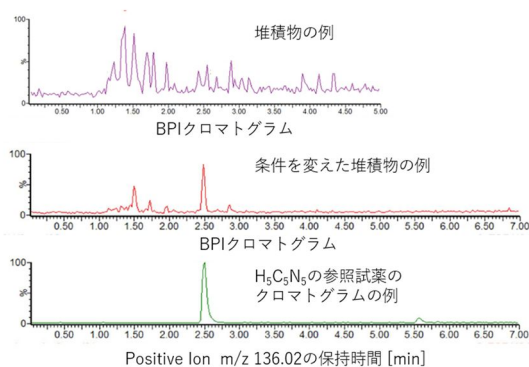
(1)ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドなどを用いた核酸塩基の単離方法を検証する。また、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)装置を用いた Selected Ion Monitoring (SIM)計測や、LC/MS を用いた Retention time (保持時間)を用いて、核酸塩基とその構造異性体の分別を行う。また、そのための堆積物の前処理や移動相の溶媒の調査・最適化を行う。

(2)本実験で用いるプラズマ装置に、四重極型質量分析装置(QMS)を実装して、プロセス中のガスの分子の質量を広くモニタできるようにする。さらに、プラズマ装置にテラヘルツ波・ミリ波帯の超伝導ヘテロダイン分光システムを融合し、プラズマ内の環境やプロセスに影響を与えることなく、ダストプラズマ中のガスを直接スペクトル分光できるようにする。これらにより、プラズマプロセス中の短寿命ラジカルやイオンなど、核酸塩基や構造異性体を含め、多様な有機分子の形成の鍵となるガス種を直接同定する手法を検討する。

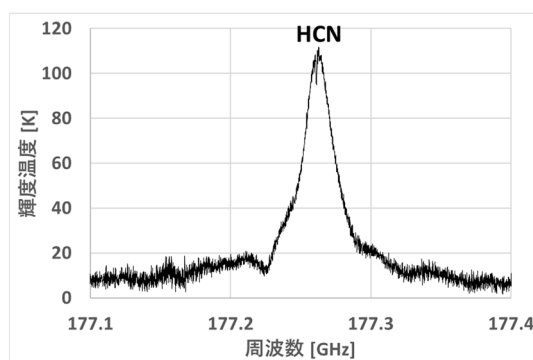
4. 研究成果

(1)原始惑星系円盤や彗星などの環境を模したプラズマ放電により堆積したアグリゲート状の有機物に対してビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドなどを用いた H₅C₅N₅ などの分子の単離精製を試みたが、含まれる有機分子種が非常に多いことから、単離は困難であることが分かった。そこで、LC/MS の Water 社製 ACQUITY UPLC/QToF システムを用いて、堆積有機物に対して、前処理や移動相の溶媒の調査・最適化を行い、GC/MS のライブラリから予測されるリファレンス資料と保持時間を比較して同定する手法をとった。これにより、例えばマススペクトルにおいて例えば m/z 136 の Positive Ion (H₅C₅N₅) に対して、核酸塩基のアデニンだけでなく、その他の構造異性体が多く含まれることが分かった。また、放電環境を変えることで、H₅C₅N₅ をはじめ有機分子の成分や構造異性体の相対的な量が変化することも明らかにした。

(2)核酸塩基、アミノ酸前駆体を含めた有機分子の形成過程にアプローチするため、QMS を用いて、プラズマ放電中のガスの成分の質量数を同定した。ただし、この方法では質量が同じ分子や構造異性体の区別がつかないものがある。また可視分光計での診断によるクロスチェックを行うが、有機分子が観察窓に堆積して減光していくため、プラズマガス内の組成環境の時間変化を追いつながりながら定量することが難しい。そこで、THz 帯の 4K 冷却の超伝導ミキサ検出素子を実装したヘテロダイン分光システムをプラズマ放電システムに結合し、液体窒素温度に冷却した黒体放射を背景光源としたプラズマガスの分光診断を実施した。ここでは電波天文学の観測で用いるスペクトルの標準的な強度校正手法である Chopper Wheel 法を改良し、プラズマやヘテロダイン分光のシステムの長時間観測に伴うドリフトなどに起因する変動・誤差を高精度に校正する手法を確立した。これによりダストプラズマにおける HCN や短寿命ラジカル種、これらの構造異性体などの分子の直接の同定と変動の追尾が実現した。これら分子のスペクトルを放射輸送モデルにより解析することで、プラズマガス内の微量分子の定量化にも成功した。



プラズマ放電により堆積した有機物の LC/MS 分析における Positive Ion の BPI クロマトグラムと、比較検証/参照用の H₅C₅N₅ 試薬のクロマトグラム。



放電時のダストプラズマにおいて、超伝導ミキサ受信機を用いたヘテロダイン分光により検出した、HCN 分子の 0.17THz 帯スペクトル線。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

| |
|--------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 前澤裕之 |
| 2. 発表標題 プラズマプロセスによる星間環境変異原/核酸塩基アナログ/Tholinの形成 |
| 3. 学会等名 日本天文学会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 前澤裕之 |
| 2. 発表標題 テラヘルツ超伝導ヘテロダイン検出素子を用いたSMILES2の天文観測応用 |
| 3. 学会等名 SMILES-2サイエンスワークショップ（招待講演） |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---------------------------------------------|
| 1. 発表者名 前澤裕之 |
| 2. 発表標題 超伝導検出素子を用いた宇宙・地球惑星科学の展開 |
| 3. 学会等名 2017年度低温工学・超伝導学会関西支部第4回講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 前澤裕之 |
| 2. 発表標題 電波天文学におけるヘテロダイン分光 -星間物質に探る有機分子と質量分析- |
| 3. 学会等名 日本質量分析学会 イオン反応研究部会、イオン移動度研究会（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-----------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------|----|
| 研究 分担者 | 松原 浩 (Matsubara Hiroshi) (20239073) | 大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授 (24403) | |
| 研究 協力者 | 小林 憲正 (Kobayashi Kensei) (20183808) | 横浜国立大学・大学院工学研究院・名誉教授 (12701) | |
| 研究 協力者 | 野村 英子 (Nomura Hideko) (20397821) | 国立天文台・科学研究部・教授 (62616) | |