

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24684040

研究課題名(和文) 始原天体物質に含まれる固体有機物の立体化学：反応熱分解キラルGCMS分析法の開発

研究課題名(英文) Stereochemistry of organic solids in solar system primitive materials: Development of thermochemolysis chiral-GCMS

研究代表者

藪田 ひかる (Yabuta, Hikaru)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30530844

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では初期太陽系における不斉の発生・増幅機構の普遍性と多様性を解明するため、隕石有機物の主要成分である固体高分子有機物に含まれる光学異性体を探索し、その分子構造の同定と光学異性体過剰率の決定を行う新手法の開発を試みた。マーチソン隕石粉末から分離した酸不溶性有機物のアルカリ酸化銅分解を行い、分解生成物をガスクロマトグラフィー質量分析装置で分析した結果、7種のジカルボン酸、7種のヒドロキシ酸の光学異性体が含まれることが明らかになった。また各分子の光学異性体比を決定できていないが、以上の結果から不斉の起源は隕石中のアミノ酸のみならず、固体有機物にも求めることができる可能性が本研究より示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we attempted a new method to determine the molecular structures and enantiomeric excesses (ee) of enantiomers in organic macromolecular solids in meteorites, in order to understand the diversity and universality in homochirality emergence and amplification mechanisms in the early Solar System.

Insoluble organic matter (IOM) isolated from Murchison meteorite powder was chemically degraded by alkaline CuO degradation, and the degradation products were analyzed by a gas chromatograph-mass spectrometry (GCMS). As a result, 7 kinds of dicarboxylic acids and 7 kinds of hydroxy acids, which have enantiomers, were identified. This result indicates that extraterrestrial homochirality could have existed not only in meteoritic amino acids but also in organic macromolecular solids. Further experiment to estimate ee values for the individual molecules will be necessary.

研究分野：宇宙化学、有機地球化学、アストロバイオロジー

キーワード：光学分割 隕石 固体有機物 反応熱分解GCMS

1. 研究開始当初の背景

多くの地球生命はどのようにして片方の光学異性体(L体)のアミノ酸のみを選択的に用いるようになったのか、という問いに代表される「不斉の起源と増幅機構」は、自然科学における最も根源的な課題の1つであり、その手がかりを宇宙での物質進化に見出すことが注目されている。Cronin and Pizzarello (1997) は、炭素質コンドライト隕石中に含まれる一部の非タンパク性アミノ酸(例えばイソバリン)がL体の光学異性体過剰(e.e.)(最大e.e. = 9.1%)を持つことを最初に発見した。天文学では、星形成領域で観測された円偏光が有機分子のe.e.に影響を与えた可能性が報告され(Bailey et al. 1998; Fukue et al. 2010)、室内実験研究では紫外円偏光照射によるアミノ酸の不斉分解・合成に焦点が置かれてきた(e.g., Flores et al. 1977; Nuevo et al. 2006; Takano et al. 2007)。さらに、母天体水質作用を経験した炭素質コンドライトでL体イソバリンのe.e.が大きいことが判明した(最大e.e. = 18.5%)(Glavin and Dworkin, 2009; Glavin et al. 2011)。このように、宇宙有機物の不斉の起源に関する研究はアミノ酸によって発展してきたが、隕石中のアミノ酸濃度は極微量で、初期太陽系におけるアミノ酸そのものの起源や化学進化についてさえも不明点が残っているため、その不斉の発生や増幅機構については未解明である。

最近では、隕石中の有機炭素の大部分を占める酸不溶性の固体高分子有機物(Kawasaki et al. 2006)や、乳酸(Pizzarello and Wang 2010)にも、L体の過剰が検出され、宇宙ではアミノ酸以外の有機分子にも不斉が発生したことが理解され始めている。Kawasaki et al. (2006) は、隕石中の固体有機物がL体過剰を持つことを明らかにした。様々な化学結合から構成される隕石中の固体有機物には、おそらく複数の不斉炭素が存在するはずであるが、それらは必ずしも同じ反応機構由来のものではなく、初期太陽系の異なる物理化学的環境下で起こった諸反応の結果、別々に生じたものであると考えられる。つまり、宇宙における不斉の化学進化を、分子の種類毎に、系統的に明らかにすることが非常に重要といえる。しかし、複雑な構造を持った固体高分子の光学分割は容易でなく、その技術は未だ確立されていない。そのため、Kawasaki et al. (2006)の手法では、固体有機物中の不斉炭素を持つ分子構造、およびe.e.の割合は決定されていない。

2. 研究の目的

この課題をアミノ酸に限定せず、宇宙有機物に普遍的な事象として捉え、分子不斉をツールとした、初期太陽系の有機物の化学進化研究を新展開する。本研究では、隕石有機物の主要成分である固体高分子有機物に含まれる光学異性体を探索し、その分子構造の同定

と光学異性体過剰率の決定を行うための新しい分析手法を提案する。これにより、初期太陽系における不斉の発生・増幅機構の普遍性と多様性を解明する。

3. 研究の方法

マーチソン隕石粉末をフッ化セシウムとフッ酸の混合溶液(CsF/HF)で化学処理し、酸不溶性有機物(Insoluble Organic Matter, IOM)を精製した。次に、IOM(2 mg)、酸化銅CuO 10 mg、硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O、2M水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液 2.5 mLをテフロン容器(25mL)の中に入れ、170℃で3時間、アルカリ酸化銅分解を施した。その後、分解生成物を酢酸エチルで抽出し、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)でトリメチルシリル化した(80℃、3時間)ものをガスクロマトグラフ質量分析装置(GCMS)で分析した。

4. 研究成果

H24年度11月にGCMSとパイロライザーを納品した。以降、H25年度いっぱいまで、世界的なヘリウム不足の影響を受け、高圧超高純度ヘリウムの調達に長期を要したために研究進捗が緩やかであった。そのため、実際に装置を使用して研究ができるようになったのはH26年度からである。

成果としては、マーチソン隕石IOMのアルカリ酸化銅分解の結果、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、ジメチルコハク酸、メチルグルタル酸、アジピン酸、メチルアジピン酸、乳酸、2-ヒドロキシ酸、3-ヒドロキシ酸、2-ヒドロキシペンタン酸、メチルヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシカプロン酸、リンゴ酸、といった多種の光学異性体が分解生成物として含まれることが明らかとなった(図1)。まだ各分子の光学異性体比を決定できていないが、以上の結果から不斉の起源は隕石中のアミノ酸のみならず、固体有機物にも求めることができる可能性が本研究より示唆された。

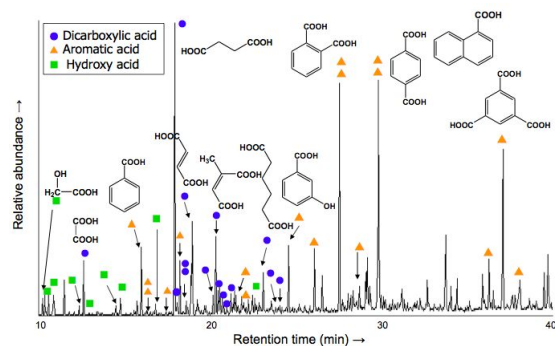


図1. マーチソン隕石中の酸不溶性有機物のアルカリ酸化銅分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

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 16 件)

- 1) Scharf C., Virgo N., Cleaves H. J., Aono M., Aubert-Kato N., Aydinoglu A., Barahona A., Barge L. M., Benner S. A., Biehl M., Brasser R., Butch C. J., Chandru K., Cronin L., Danielache S., Fischer J., Hernlund J., Hut P., Ikegami T., Kimura J., Kobayashi K., Mariscal C., McGlynn S., Menard B., Packard N., Pascal R., Pereto J., Rajamani S., Sinapayen L., Smith E., Switzer C., Takai K., Tian F., Ueno Y., Voytek M., Witkowski O. and Yabuta H. A Strategy for Origins of Life Research. *Astrobiology* 15, 1031-1042. doi:10.1089/ast.2015.1113.
- 2) Okazaki, R., Noguchi, T., Tsujimoto, S., Tobimatsu, Y., Nakamura, T., Ebihara, M., Itoh, S., Nagahara, H., Tachibana, S., Terada, K. and Yabuta, H. 2015. Mineralogy and noble-gas isotopes of micrometeorites collected from Antarctic snow. *Earth, Planets and Space*, in press.
- 3) Naraoka, H., Aoki, D., Fukushima, K., Uesugi, M., Ito, M., Kitajima, F., Mita, H., Yabuta, H., Takano, Y., Yada, T., Ishibashi, Y., Karouji, Y., Okada, T. and Abe, M. 2015. ToF-SIMS analysis of carbonaceous particles in the sample catcher of the Hayabusa spacecraft. *Earth, Planets and Space* 67, in press.
- 4) Hirono, T., Maekawa, Y. and Yabuta, H. 2015. Investigation of the records of earthquake slip in carbonaceous materials from the Taiwan Chelungpu fault by means of infrared and Raman spectroscopies. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16, doi: 10.1002/2014GC005622.
- 5) 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 the several Hayabusa category 3 (organic) particles. *Earth, Planets and Space*, 67:20.
- 6) Yabuta, H., Uesugi, M., Naraoka, H., Ito, M., Kilcoyne, A. L. D., Sandford, S. A., Kitajima, F., Mita, H., Takano, Y., Yada, T., Karouji, Y., Ishibashi, Y., Okada, T. and Abe, M. X-ray absorption near edge structure spectroscopic study of Hayabusa Category 3 carbonaceous particles. *Earth, Planets and Space*, 66:156.
- 7) Uesugi, M., Naraoka, H., Ito, M., Yabuta, H., Kitajima, F., Takano, Y., Mita, H., Ohnishi, I., Kebukawa, Y., Yada, T., Karouji, Y., Ishibashi, Y., Okada, T. and Abe, M. 2014. Sequential analysis of carbonaceous materials in Hayabusa-returned samples for the determination of their origin. *Earth, Planets and Space*, 66:102.
- 8) Hirono, T., Ishikawa, T., Masumoto, H., Kameda, J., Yabuta, H., Mukoyoshi, H. 2014. Re-evaluation of frictional heat recorded in the dark gouge of the shallow part of a megasplay fault at the Nankai Trough. *Tectonophysics*, 626, 157-169.
- 9) Tabata, M., Imai, E., Yano, H., Hashimoto, H., Kawai, H., Kawaguchi, Y., Kobayashi, K., Mita, H., Okudaira, K., Sasaki S., Yabuta, H., Yokobori, S., Yamagishi, A. 2014. Design of a silica-aerogel-based cosmic dust collector for the Tanpopo mission aboard the International Space Station. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*. Vol. 12, No. ists29, p.Pk_21-PI_27.
- 10) Kobayashi, K., Mita, H., Yabuta, H., Nakagawa, K., Kawamoto, T., Kaneko, T., Obayashi, Y., Kanda, K., Yoshida, S., Narumi, I., Imai, E., Hashimoto, H., Yokobori, S., Yamagishi, A. and Tanpopo WG. 2014. Space Exposure of Amino Acids and Their Precursors in the Tanpopo Mission Using the International Space Station. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*. Vol. 12, No. ists29, p.Pp_1-Pp_6.
- 11) Ito, M., Uesugi, M., Naraoka, H., Yabuta, H., Kitajima, F., Mita, H., Takano, Y., Karouji, Y., Yada, T., Ishibashi, Y., Okada, T. and Abe, M. 2014. H, C, and N isotopic compositions of Hayabusa category 3 organic samples. *Earth, Planets and Space*, 66:91.
- 12) Sekine, Y., Takano, Y., Yano, H., Funase, R., Takai, K., Ishihara, M., Shibuya, T., Tachibana, S., Kuramoto, K., Yabuta, H., Kimura, J. and Furukawa, Y. 2014. Exploration of Enceladus' water-rich plumes toward understanding of chemistry and biology of the interior ocean. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*. Vol. 12, No. ists29, p. Tk7-

- Tk11.
- 13) Maekawa, Y., Hirono, T., Yabuta, H., Mukoyoshi, H., Kitamura, M., Ikehara, M., Tanikawa, W. and Ishikawa, T. 2014. Estimation of slip parameters associated with frictional heating during the 1999 Taiwan Chi-Chi earthquake by vitrinite reflectance geothermometry. *Earth, Planets and Space*, 66:28.
 - 14) Sakata, K., Yabuta, H., Kondo, T. 2014. Effects of metal ions and pH on the formation and decomposition rates of di- and tri-peptides in aqueous solution. *Geochemical Journal* 48, 219-230.
 - 15) Kurihara, H., Yabuta, H., Kaneko, T., Obayashi, Y., Takano, Y. and Kobayashi, K. 2012. Characterization of organic aggregates formed by heating products of simulated primitive Earth atmosphere experiments, *Chemistry Letters* 41, 441-443.
 - 16) Naraoka, H., Mita, H., Hamase, K., Mita, M., Yabuta, H., Saito, K., Fukushima, K., Kitajima, F., Sandford, S. A., Nakamura, T., Noguchi, T., Okazaki, R., Nagao, K., Ebihara, M., Yurimoto, H., Tsuchiyama, A., Abe, M., Shirai, K., Ueno, M., Yada, T., Ishibashi, Y., Okada, T., Fujimura, A., Mukai, T., Yoshikawa, M., Kawaguchi, J. 2012. Preliminary organic compound analysis of microparticles returned from Asteroid 25143 Itokawa by the Hayabusa mission. *Geochemical Journal* 46, 61-72.

〔学会発表〕(主要なもの計 20 件)

- 1) 藪田ひかる . 宇宙に存在する有機物 : 高分子分析から解明される初期太陽系物質進化 . 日本腐植物質学会第 31 回講演会 , 2015 年 11 月 19 日 ~ 2015 年 11 月 20 日 . 名古屋大学 . 招待講演 .
- 2) Yabuta H., Noguchi T., Itoh S., Nakamura T., Mitsunari T., Okubo A., Okazaki R., Tachibana S., Terada K., Ebihara M. and Nagahara H. Variation in Organic Functional Groups between Hydrous and Anhydrous Antarctic Micrometeorites. 78th Annual Meeting of the Meteoritical Society. 2015 年 7 月 27 日 ~ 2015 年 7 月 31 日 . Berkeley, California, USA. 口頭発表
- 3) Yabuta H., Noguchi T., Itoh S., Nakamura T., Mitsunari T., Okubo A., Okazaki R., Tachibana S., Terada K., Ebihara M. and Nagahara H. Organic Chemical Variation between Hydrous and Anhydrous Antarctic Micrometeorites.

- 第 6 回極域科学シンポジウム . 2015 年 11 月 16 日 ~ 2015 年 11 月 19 日 . 極地研究所 .
- 4) Yabuta H., Sakaiya T., Kondo T., Ohno S., Kurosawa K., Kadono T., Shigemori K., Hironaka Y. and Yamanaka T. High power laser-shock experiment of chondritic meteorites: Contributions of hydrocarbons and sulfur-bearing compounds to the early Earth atmosphere. The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) . 2015 年 12 月 15 日 ~ 2015 年 12 月 20 日 . ホノルル, ハワイ .
 - 5) Yabuta H., Noguchi T., Itoh S., Nakamura T., Mitsunari T., Okubo A., Okazaki R., Tachibana S., Terada K., Ebihara M. and Nagahara H. Association of organics-water-minerals in the early Solar System: Molecular comparison between hydrous and anhydrous Antarctic micrometeorites. The 2nd China-Japan Joint Forum on Geochemistry and Cosmochemistry. 2015 年 9 月 24 日 ~ 2015 年 9 月 24 日 . 北京, 中国. 招待講演
 - 6) Yabuta H., Uesugi M., Naraoka H., Ito M., Kilcoyne D., Sandford S. A., Kitajima F., Mita H., Takano Y., Yada T., Karouji Y., Ishibashi Y., Okada T. and Abe M. X-ray absorption spectroscopic study of carbonaceous materials from Hayabusa-returned samples. 2014 年 12 月 4 日 ~ 2014 年 12 月 5 日 . 宇宙科学研究所, 相模原.
 - 7) Yabuta H. Expansion of Organic Cosmochemistry in the New Era of Small Body Missions. The 3rd ELSI International Symposium. 2015 年 1 月 13 日 ~ 2015 年 1 月 13 日 . 東京工業大学地球生命研究所. 招待講演
 - 8) 藪田ひかる . 太陽系有機物の分析化学は惑星科学に何をもたらすことができるか . 2014 年日本地球惑星科学連合大会 . 2014 年 4 月 28 日 ~ 2014 年 5 月 2 日 . パシフィコ横浜. 横浜 . 招待講演
 - 9) Yabuta, H., Sakaiya, T., Kondo, T., Ohno, S., Nakabayashi, M., Kadono, T., Shigemori, K., Hironaka, Y. and Yamanaka, T. High power laser-shock experiment of carbonaceous chondrite at 400 GPa: Contribution of impacts to early Earth atmospheric chemistry. Astrobiology Science Conference (AbScicon). 2012 年 4 月 17 日 . アトランタ, アメリカ合衆国.
 - 10) Ogata, Y., Yabuta, H., Nakashima, S., Okudaira, K., Moriwaki, T., Ikemoto, Y., Hasegawa, S., Tabata, M., Yokobori, S., Mita, H., Kobayashi, K., Imai, E.,

- Hashimoto, H., Kawaguchi, Y., Sugino, T., Yano, H., Yamashita, M. Yamagishi, A. and TANPOPO Working group. Organic analysis of terminal particles obtained from aerogel capture experiment of Murchison meteorite at 4 km/s. Asteroids, Comets, Meteors (ACM). 2012年5月16日. 朱鷺メッセ, 新潟.
- 11) 藪田ひかる. 走査型透過軟X線顕微鏡を用いた地球惑星試料の微小領域有機化学. 日本地球惑星科学連合 2012年度連合大会. 2012年5月21日, 幕張メッセ, 千葉. 招待講演
- 12) Yabuta, H. Organic chemistry of cosmic dusts for understanding an intra-relationship between meteorites and comets: Toward a new frontier of astromaterial science. 39th COSPAR (Committee on Space Research) Scientific Assembly. 2012年7月20日, マイソール, インド. 依頼講演.
- 13) Yabuta, H., Itoh, S., Noguchi, T., Sakamoto, N., Hashiguchi, M., Abe, K., Tsujimoto, S., Kilcoyne, A.L.D., Okubo, A., Okazaki, R., Tachibana, S., Terada, K., Nakamura, T. and Nagahara, H. Coexisting nitrogen-rich and poor organic Materials in ultracarbonaceous Antarctic micrometeorite. The 75th Meteoritical Society Meeting. 2012年8月14日 ケアンズ, オーストラリア.
- 14) 藪田ひかる. 走査型透過軟X線顕微鏡を用いた地球惑星物質の微小領域有機化学. PF研究会: 顕微分光研究の新展開. 2012年9月13日. 高エネルギー加速器研究機構, 茨城. 依頼講演.
- 15) Yabuta, H. Organic chemistry of cosmic dusts for understanding an intra-relationship between meteorites and comets: Toward a new frontier of astromaterial science. Workshop for Interstellar Matter 2012. 2012年10月18日. 北海道大学, 北海道. 招待講演.
- 16) 藪田ひかる. 宇宙塵有機物研究の新展開. 複合的アプローチで探る宇宙の化学進化研究会. 2012年10月28日. 伊豆高原, 静岡. 依頼講演
- 17) 藪田ひかる. 太陽系始原小天体の水質変成と有機物の化学進化. 第30回 Grain Formation Workshop / 平成24年度銀河のダスト研究会. 2012年11月28日. 惑星科学研究センター(CPS), 兵庫, 依頼講演.
- 18) 藪田ひかる. 宇宙における有機物: 太陽系と生命の原材料物質. 第35回分子生物学会. 2012年12月12日. マリンメッセ福岡, 福岡. 依頼講演.
- 19) Yabuta, H., Noguchi, T., Itoh, S., Tsujimoto, S., Sakamoto, N.,

- Hashiguchi, M., Abe, K., Kilcoyne, A. L. D., Okubo, A., Okazaki, R., Tachibana, S., Terada, K., Nakamura, T., Ebihara, M. and Nagahara, H. Evidence of minimum aqueous alteration of rock-ice body: Update of organic chemistry and mineralogy of Antarctic ultracarbonaceous micrometeorite. 44th Lunar and Planetary Science Conference. 2013年3月20日. ヒューストン, アメリカ合衆国.
- 20) Yabuta, H. Organic Compounds in Meteorites, Comets, and Cosmic Dusts: Building Blocks of Planets and Life. 第1回地球生命研究所(ELSI)キックオフミーティング. 2013年3月29日. 東京工業大学. 招待講演.

〔図書〕(計 3件)

- 1) 日本放射光学会(編), 藪田ひかる, ほか共著者 53名. 「放射光で見る物質のしくみ~ナノテクから、生命、地球の起源まで~」, 講談社. 2011.
- 2) 日本地球化学会(編), 藪田ひかる, ほか共著者 206名. 「地球と宇宙の化学事典」, 朝倉書店. 2012.
- 3) 山岸明彦(編), 藪田ひかる, ほか共著者 23名. 「アストロバイオロジー 宇宙に生命の起源を求めて (Dojin Biocience 06)」, 化学同人. 2013.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藪田ひかる (YABUTA, Hikaru)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号: 30530844

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし