

特集「地球外有機物」(2)

隕石中の有機化合物 —その起源と生成機構

奈良岡 浩¹

1. 隕石中の有機化合物研究の 重要性と歴史

種々の隕石の中で、より始原的と考えられている炭素質コンドライトは揮発性元素を比較的多く含む。揮発性元素のうち、元素の宇宙存在度で上位にある炭素、水素、窒素、酸素などは有機化合物を形成する。また、主な星間分子もこれらの元素より構成されている有機化合物である。炭素質コンドライト中には約2%程度の有機炭素が存在し、そのうちの大部分は溶媒に不溶な高分子有機化合物(Murchison 隕石の場合は約80%前後)であるが、アミノ酸、カルボン酸(脂肪族および芳香

族モノカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ヒドロキシカルボン酸)、炭化水素(脂肪族、芳香族)などの低分子有機化合物(水、有機溶媒などで抽出可能)を含むものがある(図1)。これらは宇宙または太陽系における化学反応過程だけの問題でなく、地球上における生命の起源の問題ともあわせて非常に興味をもたれている。これらの有機化合物の個々の詳細な存在様式については紙面の都合もあるので他の文献を参考にしていただきたい[1][2]。この総説ではこれら有機化合物の起源および生成機構、さらに変質過程について、最近の結果もあわせてまとめてみたい。

隕石中の有機化合物の研究は、18世紀もの古く

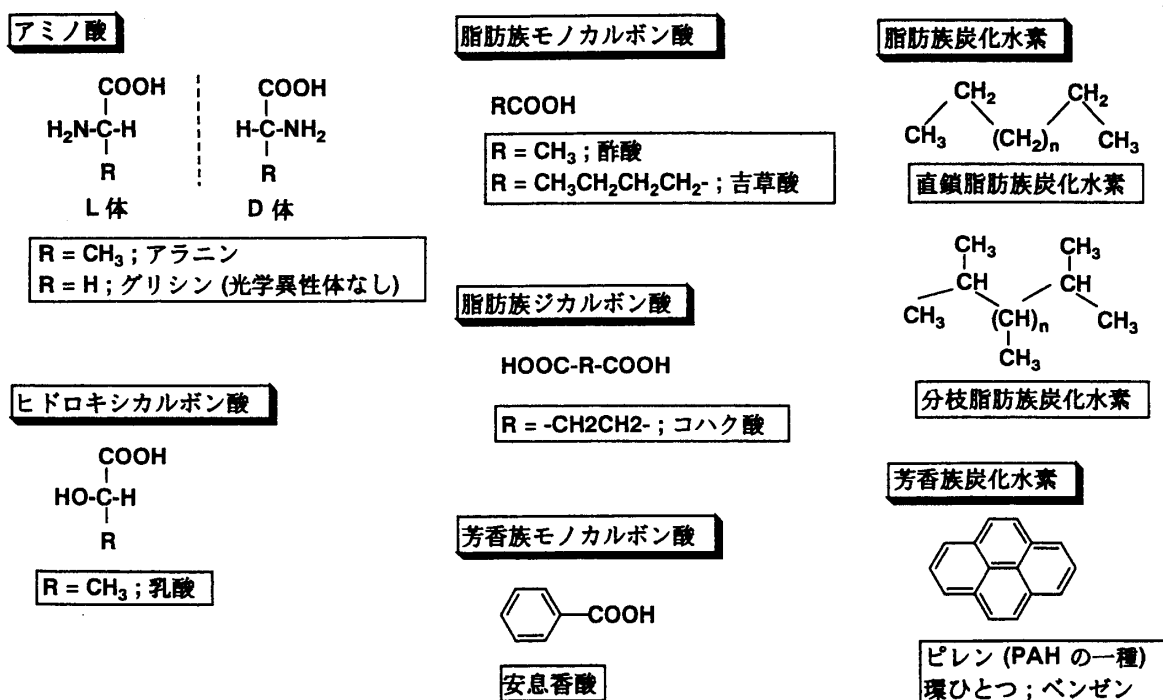


図1. 隕石に見出される代表的な有機化合物の化学構造式

¹ 東京都立大学理学部

から非常な関心を持って行われてきた。しかし、炭素質コンドライトの地球上への落下はまれで、隕石が採取されたとしても特に有機物の汚染を避けることもされず、採取後何年後かに分析されることが多かったから、隕石中の有機化合物の存在は常に地球上での汚染を考慮されて論じられてきた。これらが非生物的に地球外で生成したとはつきり認識されるようになったのは比較的最近のことである。その契機を与えたのは 1969 年にオーストラリアに全体で 100 kg 以上落下した Murchison 隕石 (CM2) であり、当時、アポロ計画の準備段階にあったアメリカの科学者によって素早く回収、分析された。現在においても隕石中の有機化合物の研究のほとんどはこの隕石が用いられている。1970 年に Murchison 隕石から抽出されたアミノ酸について光学異性体の分離がなされ、D 体と L 体 (図 1) が等量存在するラセミ体で存在することが明らかにされ、地球上での汚染ではなく地球外起源であることが報告された [3]。(地球上の生命は一方の光学異性体からのみなり、アミノ酸の場合には L 体である)。また、最近では個々の有機分子や分子種画分の元素の安定同位体比 (水素、炭素、窒素など) が測定され、地球上の値とは異なることが明らかになってきている。

2. 生成機構モデル

現在まで有機化合物の生成機構のモデルとして、(a) Miller-Urey 反応 (MU 反応)、(b) Fischer-Tropsch Type 反応 (FTT 反応)、(c) イオン分子反応、(d) 熱力学的平衡反応などが挙げられている。(a) MU 反応とは CH_4 , NH_3 , H_2O , H_2 などの還元性気体に対する放電や紫外線の作用によってアミノ酸などが生じるラジカル反応である。実際にはラジカル反応によって生成したシアン化水素 (HCN) やアルデヒド (RCHO) を反応中間体としてアミノ酸などが生成する (後述)。地球上での化学進化のモデル実

験の一つとして行われた Miller の放電実験と同じことが隕石中の有機化合物の合成時にも起こったとするモデルである。(b) FTT 反応は人工石油の製造に使われた Fischer-Tropsch 反応をモデルとしたもので CO , NH_3 , H_2 などを反応ガスとし、含水鉱物やマグネタイトなどを触媒として、原始太陽系星雲が冷却していく過程で熱をエネルギー源として有機化合物が生成するという考えである。主に E.Anders を中心としたシカゴグループによって主張された。(c) イオン分子反応とは星間分子の生成機構として考えられている超真空、超低温環境下で起こる活性化エネルギーのほとんどいらない反応である。星間空間で生成した有機分子が隕石中の有機化合物の存在に寄与するというモデルである。(d) 高温熱水環境下で、炭素を含んだ有機または無機化合物を用いて熱力学的に準安定状態として、アミノ酸やカルボン酸が生成するモデルで、地球上の海底熱水孔などで非生物的に有機化合物が合成されるという可能性を、地球外に適用した。

3. アミノ酸

Murchison 隕石から炭素数 7 までからなるアミノ酸が 70 種類以上検出されている [1]。そのうち 8 種類のみが地球上の生命のタンパク質構成アミノ酸であり、残りは地球上にあまり存在しないか、全く見出されないものである。また、光学異性体を持つものは前述のようにラセミ体として存在している。また水抽出のみでもアミノ酸は検出されるが、酸加水分解反応によってその含量が増加することから、前駆体として含まれているアミノ酸も存在する。アミノ酸の生成機構としては Strecker 反応が重要である (図 2)。これはシアン化水素 (HCN)、アルデヒド (RCHO)、 NH_3 、を原料として加水分解反応を通してアミノ酸を生成する反応である。隕石中に検出されるアミノ酸のほとんどが α -アミノ酸 (アミノ基とカルボキシル基が同じ炭素

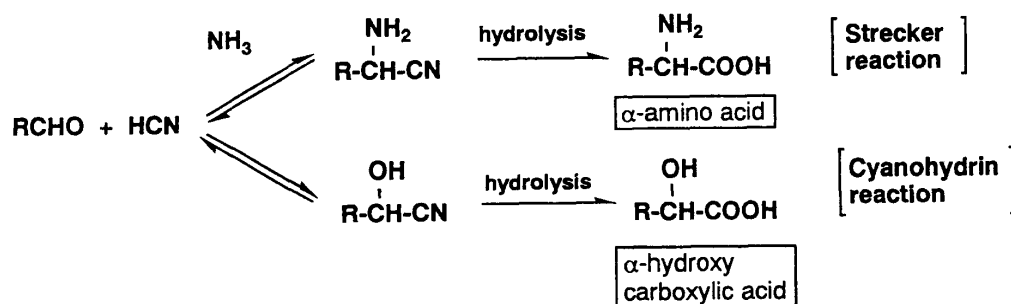


図2. 隕石中のアミノ酸およびヒドロキシカル酸の生成過程として重要と考えられる Strecker 反応と Cyanohydrin 反応

原子についている) であること, α -ヒドロキシカルボン酸もアミノ酸と同程度検出されること, および酸加水分解反応によってその含量が増加することから, この機構でアミノ酸が生成したことは確実であろう. NH_3 と H_2O , 反応中間体としての HCN , RCHO などの分子種は MU 反応および FTT 反応のどちらでも形成され, 星間分子としても主要な分子種である.

クロマトグラフで分画されたアミノ酸の水素, 炭素, 窒素の安定同位体比が測定され, 地球上のものと比較して極端に重い同位体に富んでいることが明らかになった [4][5]. 重い同位体の濃縮は地球上では見出されず, 原始太陽系星雲中での同位体分別でも説明されない. このような重い同位体の濃縮は星間分子が超低温で生成するときには生じると考えられることから [6], 隕石中の有機化合物に対する太陽系外の星間分子の寄与が示唆されている. しかし, (1) アミノ酸そのものが宇宙空間で生成し, 原始太陽系に取り込まれたのか, (2) Strecker 反応の原料となる宇宙空間で生成した HCN , NH_3 , RCHO , H_2O などの分子が原始太陽系に取り込まれ, 同位体比を保持したまま母天体上で合成反応が進行したのかははっきりしていない. 隕石中に検出されるアミノ酸の一部は前駆体として存在すること, 隕石中に含まれる含水鉱物の量とアミノ酸含量の間に正の相関が示唆されることなどから, (2) の説が有力だと考えられるが, 宇宙空間に最も簡単なアミノ酸であるグリシンが発見されたという報告も最近あった (1994 年 6 月 2 日

新聞紙上).

星間空間にオリジナルに存在していた多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) (後述) を炭素源として, NH_3 , CO_2 との反応によって熱力学的な準安定状態でアミノ酸やカルボン酸が生成するという可能性が示唆されたが [7], 隕石中に見出される PAH とアミノ酸の炭素の同位体分別が説明できるかどうかの問題がある.

4. カルボン酸

脂肪族モノカルボン酸は Murchison 隕石中に炭素数 2 から 8 まで存在し, 種々の分枝構造を持った構造異性体が検出されているが, 同じ炭素数の中では直鎖型のものが優位に存在する [1]. これらは何らかの触媒表面上の反応か, 星間分子に特徴的に見出される直線分子であるシアノポリイン化合物の成因と関連を持つかもしれない. 直鎖型のもとの含有量は炭素数が増すにつれて指数的に減少する. さらに二酸化炭素と炭素数 2 から 5 のモノカルボン酸の個々の分子の炭素同位体比が測定され, 直鎖型のものについて二酸化炭素 (+29 ‰) から吉草酸 (C_5 , +4.5 ‰) まで炭素数が増すにつれて同位体比が直線的に軽くなることが明らかとなった (図 3) [8]. これらの特徴は脂肪族モノカルボン酸は炭素鎖の一つ少ないものから生成し, 平衡過程で生成したというよりは反応速度論的な過程で生成した結果を今だ保持していることを示している. またモノカルボン酸の重い水素と炭素の同位体比はこれらの分子がイオン分子反応で生成

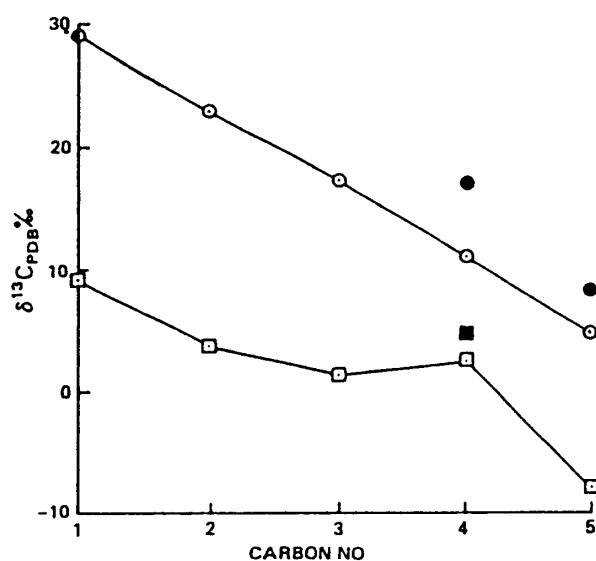


図 3. Murchison 隕石中に含まれる低分子脂肪族炭化水素および脂肪族モノカルボン酸の個々の分子の炭素同位体比の炭素数に対する値. ○: 直鎖モノカルボン酸, ●: 分枝モノカルボン酸, □: 直鎖飽和炭化水素, ■: 分枝飽和炭化水素 (文献 [8] より)

した可能性を示している。

ヒドロキシカルボン酸に関してはその構造のアミノ酸との類似性から生成機構が途中まで同じであったことが示唆されている (図 2) [1]. Cyanohydrin 反応では NH_3 が反応に関与しない以外は Strecker 反応と同じである。しかし、分子種画分の炭素と水素の同位体比では両者は異なる値を持つので (図 4), アミノ酸と共通の前駆体から生成したとするにはまだ問題が残るが、個々の分子の成因を比較するためには分子ごとの同位体比を明らかにする必要がある。

5. 炭化水素

同じ Murchison 隕石を用いた研究で、長鎖脂肪族炭化水素 ($> \text{C}_{15}$) の存在状態の結果だけは研究者間によって異なっている。シカゴグループは直鎖型の優位性を示し、隕石中の脂肪族炭化水素は触媒表面上で制御された分子鎖の延長が起こる

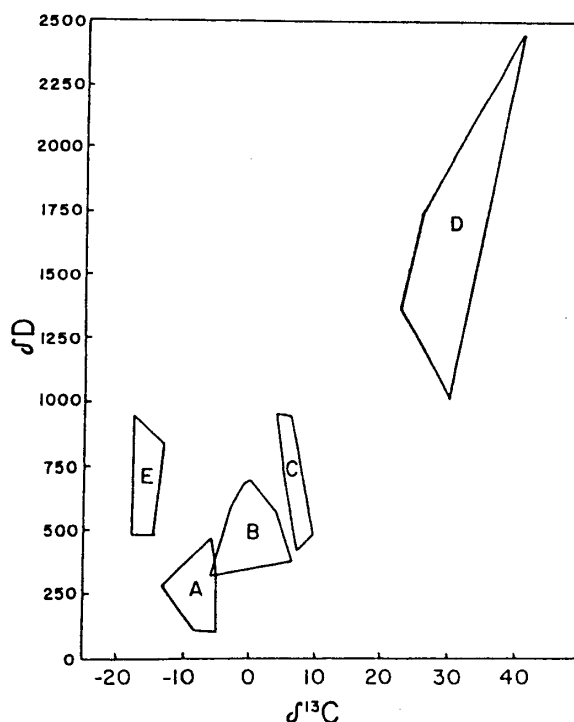


図 4. Murchison 隕石中に含まれる炭化水素 (A), カルボン酸 (モノ、ジおよびヒドロキシカルボン酸) (B), 極性炭化水素 (ヘテロ環化合物など) (C), アミノ酸 (D), 不溶性有機物 (E) の各画分の水素および炭素の同位体比の関係 (文献 [5] より)

FTT 反応によって生成したと主張した。しかし、最近の同位体比もあわせた研究ではアルキル基を持った環状脂肪族炭化水素が優位であり、直鎖型のは地球上での汚染の可能性があるという報告もある [5]。もし、環状構造が優位であれば、長鎖脂肪族炭化水素の起源として芳香族炭化水素を含む炭素骨格への水素化が示唆される [5]。反対に芳香族炭化水素は脂肪族炭化水素の加熱による熱分解によって二次的に生成したのではないかと考えられてきた。多環芳香族炭化水素 (PAH) の個々の炭素同位体比は約 -25 から約 -10 ‰ に存在し、アミノ酸、カルボン酸などの同位体比と比較して非常に軽く、不溶性高分子有機化合物の同位体比に近い [5][8][9]。不溶性高分子有機化合物の H/C 比が低く、その構造の中に芳香族炭化水素骨格をもつこと、炭素同位体比が似ていることを考えると遊離芳香族炭化水素と不溶性高分子有機化合物の成因は同じかもしれないが、水素同位体

比に関しては若干の違いがある。また、吸収スペクトルの研究から星間空間にPAHの存在が示唆されている[10]が、隕石中のPAHと直接起源が結びついているかは明らかでない。

6. 南極産隕石中の有機化合物と母天体上における変質過程

隕石中の有機化合物の存在状態および同位体比について Murchison 隕石を用いて研究が行われてきた。しかし、一つの炭素質コンドライトだけでは同じ種類の隕石間の有機化合物の比較を行うことはできなかった。筆者らは試料として主に南極産炭素質コンドライトを用いて、その中の有機化合物の分子種を明らかにした。南極産隕石は多種多様な隕石を含んでおり、その代表的な特徴はその落下年代が今から～100 万年前くらいのもまで存在することである。現在まで南極産 CM2 炭素質コンドライト7 種について分析を行ったところ、3 種についてはアミノ酸、モノカルボン酸、芳香族炭化水素の含量は異なるが、存在パターンは Murchison 隕石と良く似ていることが明らかとなった。このことはこれら抽出性有機化合物が同じような生成機構で生じた可能性を示唆する。しかし、残りの4種については通常の有機炭素量(2%)を持つにもかかわらず、これらの抽出性有機化合物が含まれていなかった(検出限界以下)。同じ CM2 と分類される炭素質コンドライトについても必ずしも低分子有機化合物を含むものではないことが明らかとなった[11,12]。この原因としては南極氷中でこれら有機化合物が溶脱されたのではなく、母天体上での2次的な変成により抽出性有機化合物が失われたことが示唆された。鉱物学的研究からもこれらの隕石中には含水鉱物含量が少なく、2次的な変成作用が明らかとなり、有機化合物の研究と一致する。

7. まとめと展望

炭素質コンドライトが原始太陽系の形成以前のいろいろな時間および空間で生成した成分を持っていることが明らかになり、含まれる有機化合物についてもその同位体比から、すべてが太陽系星雲の凝縮過程で生成したのではなくて、イオン分子反応を主とした太陽系外の成分を持つことが明らかになりつつある。存在する有機化合物の成因をすべて説明する生成機構はまだ明らかでないが、より詳細な生成機構解明のためには個々の分子の同位体比を比較する必要がある。そのためには多量の試料が必要となろう。また、炭素質コンドライトの母天体上でも変質作用や熱の作用により、有機化合物の存在量および同位体比などは変化する。このことをさらに明らかにするためには種々の炭素質コンドライトの分析やシミュレーション実験なども必要であろう。

炭素質コンドライトはまれに天から降ってくる贈り物なのかもしれないが、地球上での生命誕生に地球外有機化合物がどれだけ貢献したか明らかにするためには、南極大陸での隕石探査や氷床中の宇宙塵や地球外有機化合物の検出、炭素質コンドライトよりさらに揮発性物質に富んでいる彗星物質、および火星、小惑星や木星の衛星からのサンプル採取などに積極的に取り組むことも必要であろう。

参考文献

- [1] Cronin, J.R., Pizzarello, S., and Cruikshank, D.P., 1988: Organic Matter in Carbonaceous Chondrites, Planetary Satellites, Asteroids and Comets, In "Meteorites and the Early Solar System", Kerridge, J.F. and Matthews, M.S. Editors, The University of Arizona Press, 819-857.

- [2] 下山晃, 1987: 南極隕石の有機化合物, "南極の科学 6 南極隕石" 国立極地研究所編, 古今書院, 東京, 243-275.
- [3] Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnamperna, C., Kaplan, I.R. and Moore, C., 1970: Evidence for Extraterrestrial Amino Acids and Hydrocarbons in the Murchison Meteorite, *Nature* **228**, 923-926.
- [4] Epstein, S., Krishnamurthy, R.V., Cronin, J.R., Pizzarello, S. and Yuen, G.U., 1987: Unusual Stable Isotope Ratios in Amino Acid and Carboxylic Acid Extracts from the Murchison Meteorite, *Nature* **326**, 477-479.
- [5] Krishnamurthy, R.V., Epstein, S., Cronin, J.R., Pizzarello, S. and Yuen, G.U., 1992: Isotopic and Molecular Analyses of Hydrocarbons and Monocarboxylic Acids of the Murchison Meteorite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4045-4058.
- [6] Geiss, J. and Reeves, H., 1981: Deuterium in the Solar System, *Astron. Astrophys.* **93**, 189-199.
- [7] Shock, E.L. and Schulte, M.D., 1990: Amino Acid Synthesis in Carbonaceous Meteorites by Aqueous Alteration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Nature*, 343, 728-731.
- [8] Yuen, G., Blair, N., Des Marais, D.J. and Chang, S., 1984: Carbon Isotope Composition of Low Molecular Weight Hydrocarbons and Monocarboxylic Acids from Murchison Meteorite, *Nature* **307**, 252-254.
- [9] Gilmour, I. and Pillinger, C.T., 1992: Compound Specific Isotope Analysis of Hydrocarbons in the Murchison Carbonaceous Chondrite, Abstr. 17th Symp. Antarct. Meteor., National Inst. Polar Res. Tokyo.
- [10] Allamandola, L.J., Sandford, S.A. and Wopenka, B., 1987: Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Carbon in Interplanetary Dust Particles and Meteorites, *Science* **237**, 56-59.
- [11] Shimoyama, A. and Harada, K., 1984: Amino Acid Depleted Carbonaceous Chondrites (C2) from Antarctica, *Geochem. J.* **18**, 281-286.
- [12] Naraoka, H., Shimoyama, A. and Harada, K., 1991: Organic Compounds in Asuka Carbonaceous Chondrites - II., Abstr. 16th Symp. Antarct. Meteor., National Inst. Polar Res. Tokyo.