

特集 「地球外物質の分析」

有機宇宙化学における
分子・同位体分析とサンプルリターン奈良岡 浩¹

1. はじめに

宇宙地球史における物質進化のひとつの結果として我々生命が生まれた。地球上でどのように生命が発生したか、という問題に具体的な答えを得るにはまだ遠い状況にある。しかし、地球外生命の可能性を考慮するにしても、炭素・水素・窒素・酸素などを含むガス分子から簡単な有機化合物が生成し、複雑な有機化合物から細胞様物質を経て原始細胞にいたるといふ化学進化仮説は魅力的である。1953年に発表されたミラーの放電実験以来、原始地球上でのアミノ酸などの生体構成有機化合物が比較的簡単に生成する可能性は示された。

しかし、原始海洋に溶け込んだ有機物の供給源として隕石などの地球外物質中に含まれる有機物も重要である。とくに比較的多量の水を含む炭素質コンドライトは原始海洋の形成に重要な役割を果たしたであろうし、炭素質コンドライト中に含まれる約2%までの炭素はそのほとんどが有機物として存在していることから、有機物の供給および還元的环境を作り出すことなど化学進化仮説上重要である。また、元素の宇宙存在度からもわかるように、炭素・水素・窒素・酸素などは宇宙のいたるところに存在し、隕石中の有機物と星間分子との関連も示唆されている。さらに宇宙における化学物質の進化および諸過程を知る上でも地球外物質の有機化学的研究は必要である。

現在まで地球外物質中の有機化合物の研究は1969年にオーストラリアに落下したMurchison隕石または南極産炭素質隕石に限られている[1, 2, 3]。それも地球上に落下した隕石の研究では常に落下後の地球上での汚染が問題とされる。また、揮発性有機化合物の研究では隕石の種類としてCM2コンドライトのみである。例えば、炭素質隕石より水・有機物などの揮発性物質に富むと考えられる彗星物質などはサンプルリターン以外では直接分析することはできないであろう。

近年発展した種々の分析技術は隕石中の有機化合物の分子的・同位体的・空間的多様性を明らかにしつつある。本稿では最近の有機宇宙地球化学に用いられる従来なかった分析技術を概観し、サンプルリターン計画などによってもたらされる地球外物質試料への適用および生命の起源・化学進化を研究する上での意義を述べる。

2. 高感度局所有機分子分析

隕石中、特に炭素質コンドライト中には大部分を占める不溶性アモルファス炭素(地球上の堆積物中の不溶性有機物にたとえてケロジェン様物質とも呼ばれる)のほかにアミノ酸、カルボン酸、炭化水素などの様々な抽出性有機化合物が含まれる。これらの分析には隕石数gから数十gを種々の溶媒で抽出し、種々の操作を経て、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフおよび質量分析計などの

¹ 東京都立大学大学院理学研究科

分析機器によって同定定量するのが一般的である。それら有機化合物は隕石のマトリックス部分やコンドリュールのリム部分に存在すると考えられてきたが、溶媒抽出法では微小局所での有機分子分析は抽出法・感度の問題からできなかった。

Zareらは二段階レーザー質量分析計(L²MS)を開発し、隕石中の芳香族炭化水素(PAH)の局所分析に応用した[4, 5]。NASAなどのチームにより96年に発表された南極産火星起源隕石(ALH-84001)にかつての生命の痕跡が発見されたという論文[6]は記憶に新しいが、生命活動の証拠のひとつとしてALH-84001に含まれる炭酸塩球粒物質にPAHが濃集していることがあげられた。その際の分析にこの手法が用いられた。

図1に二段階レーザー励起質量分析計の概念図を示す。真空中での一段階目として弱いCO₂レーザー照射によって50μm²から1mm²程度の試料表面から局所的にPAHを脱着させる。その直上において二段階目のNd-YAGレーザーによってPAHのイオン化を行い、飛行時間型(TOF)質量分析計によってイオン質量を測定する。この方法では0.05 ppmくらいの検出限界でPAHの測定が可能である。この方法によって炭素質コンドライト中でPAHはマトリックス部分に存在し、コンドリュールには存在しないことが確かめられた[5]。この方法は試料が宇宙塵のように小さかったり、試料の量が限られていて溶媒抽出などが不可能な場合非常に有効であろう。

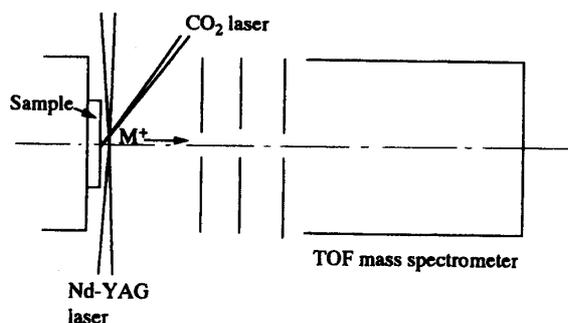


図1. 二段階レーザー質量分析計(L²MS)の概念図

火星起源隕石中PAHの話題はPAHという化合物群名を一般の人にまで広く知らしめた。PAHそのものは有機物の不完全燃焼やメタンなどのガスの熱分解によって容易に生成し、堆積物・大気中など地球環境中に広く存在する。また、炭素質隕石にも比較的多量に存在する他、宇宙空間にも存在するのではと考えられている。そのためPAHがとくに良いバイオマーカー(生物の活動を示す分子)であるわけではない。火星隕石中のPAHが生物由来とする根拠としてアルキル側鎖をもったPAHが地球のものと比較して極端に少ないことが挙げられたがメタンの熱分解で得られるPAHや炭素質隕石中のPAHもアルキル側鎖が少ない。PAHにのみ限って言えば、生命存在の証拠としては充分ではないと筆者は思っている。L²MS法では試料から容易に揮発する化合物についてのみ分析が可能であり、現在のところ隕石試料ではPAHに限られている。また、ガスクロマトグラフなどを用いないために分子量が同じものは分離できない。隕石中のPAHでは同じ分子量をもった構造異性体(例えば、phenanthreneとanthracene, fluorantheneとpyreneなど)が成因メカニズムに重要な情報を与えるために、改良が必要である。また、Murchison隕石などで行われたこの分析法で得られたPAHの分子分布は有機溶媒抽出法でのそれと異なっている。一段階目のレーザーによる蒸発の際にケロジェン様物質内の結合の切断が起これ、PAHが放出されている可能性がある。

3. 高感度局所同位体分析

二次イオン質量分析計(SIMS)は隕石中の種々の核種の同位体比測定に用いられている。炭素に関してはSiC, diamond, グラファイトなどの同位体比が測定され、原始太陽系以前の物質、元素の核合成のもととなった星などの推定に非常に大きな情

報をもたらしている[7, 8].

隕石中の有機炭素の同位体比は構成成分によって+40から-20‰の幅で変動することが知られているが[9], SIMSを用いて有機炭素の同位体比を測定した例はほとんどない. それはSIMS分析では有機物から炭化水素フラグメントイオンが生成する可能性があるためである. 最近, SIMSを用いて地球最古の堆積岩(〜3.8 Ga, グリーンランド産変成岩)中のアパタイトに含まれるグラファイト状炭素の同位体比を測定し, 地球最古の生命の証拠であるという研究が報告された[10]. その際, 炭化水素フラグメントイオン($^{13}\text{CH}^+$)による ^{13}C に対する同位体的干渉を防ぐために, 特に高い分解能が必要であった.

我々のグループではレーザー蒸発法を O_2 存在下で行い, 蒸発した炭素を CO_2 として同位体比を測定することを始生代堆積岩で行った[11]. この方法の概念図を図2に示す. 試料を含んだ真空チャンバー内に数Torrの O_2 を導入し, 外部からNd-YAGレーザーによって数百 μm 径の領域を蒸発燃焼させる. 生成したガス類は白金触媒を含んだ燃焼炉を通し完全に酸化して CO_2 とし, ガス同位体質量分析計で測定する. ケロジェンを含んだ始生代頁岩試料で得られた同位体比は同じ試料領域からマイクロドリリングで得たものを従来法で測定した結果と一致した. 今後, 隕石をはじめとする種々の試料中の

有機物の局所同位体分析に応用可能ではないかと考えている.

4. 分子レベル同位体比

隕石中の有機化合物の分子毎の同位体比は有機分子の起源および生成メカニズムを考える上で重要である. 最近, 数十ナノグラム程度の個々の有機化合物を構成する炭素同位体比の測定がガスクロマトグラフ燃焼同位体比質量分析計(GC/C/IRMS)によって可能になりつつある[12, 13].

GC/C/IRMS装置の概略を図3に示した. ヘリウムをキャリアーガスとしたガスクロマトグラフのオープン内でキャピラリーカラムの溶出部分をマイクロボリュウム燃焼炉(酸化銅と白金触媒)に直結し, 燃焼炉内で分離溶出した個々の有機化合物を二酸化炭素と水などに酸化する. 選択的水透過膜で水のみを除去し, CO_2 を質量分析計のイオンソース部に導入する. 毎秒何回かイオン強度をコンピューターに取り込む. 分析中に同位体標準として CO_2 ガスを外部からスパイクするか, 同位体比既知の有機化合物を同時注入することによって試料中の有機化合物の同位体比を計算する. また, 燃焼炉の後の還元炉(還元銅)および CO_2 トラップによって, 有機化合物に含まれる窒素を N_2 とし, 分子レベル窒素同位体比の測定も可能である[14].

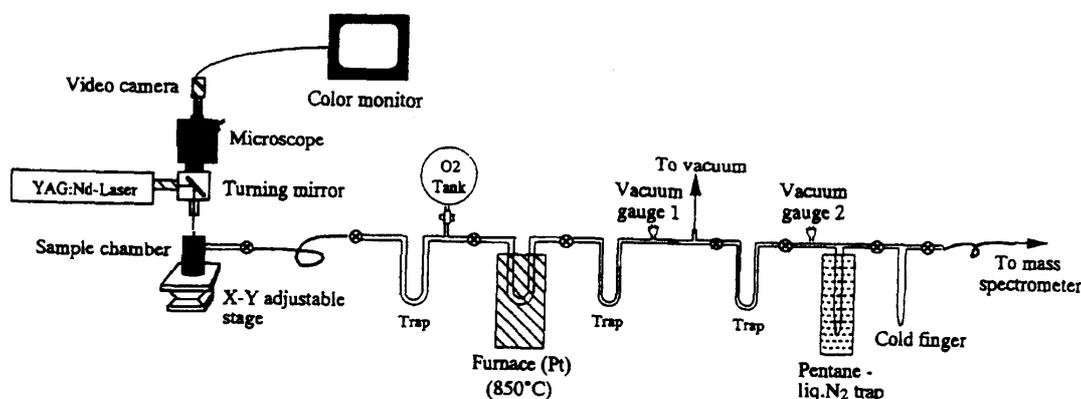


図2. レーザー蒸発-同位体比質量分析法の概念図

GC/C/IRMS法以前にもMurchison炭素質隕石中から低分子モノカルボン酸と炭化水素を単離し、分子レベルで $\delta^{13}\text{C}$ 測定が行われた[15]。それによると酢酸などでは+35‰と大きな値を示し、炭素鎖が長くなるにつれて同位体的に軽くなった。この傾向は炭素鎖伸長反応における速度論的同位体効果と考えられた。また、GC/C/IRMS法によってEngelらのグループはMurchison隕石中のアミノ酸(アラニン, グリシン)の炭素および窒素同位体比を測定し、それぞれ地球上では観測されない重い値($\delta^{13}\text{C}=+35\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N}=+60\text{‰}$)を得た[14, 16]。これら論文中ではDL分割されたアラニンについてL体の存在量が優位であり、DとL体それぞれの $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ 値が同じであることから、地球外アミノ酸において光学対称性が破れているという主張もされた。しかし、落下直後に分析されたMurchison隕石ではアラニンはDLがほぼ1対1のラセミ体であったので[17]、この主張には疑問が残る。

また、GilmourとPillingerはMurchison隕石中のPAH、8種について $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、-10‰から-20‰

の値を得、PAHの環数が多くなるにつれて同位体的に軽くなるとして、環化反応時の速度論的同位体効果で同位体分布が説明できるのではないかと考察している[18]。最近、筆者らも南極産炭素質隕石A-881458中に含まれるPAHの炭素同位体比を測定し、地球環境試料でみられる同位体比より10‰から15‰重い値を得た[19]。特に同じ分子式($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$)で表されるfluorantheneとpyreneの同位体比が8‰ほど異なっており、速度論的同位体効果が示唆される。

宇宙空間では極低温下でイオン-分子反応など地球上では起こらない反応の進行が考えられ、大きな同位体分別が期待される。特に水素同位体比は隕石中の有機化合物と星間分子との関連を考慮する上で重要である。それは水素と重水素では質量が2倍違うために超低温・超真空における反応の際の同位体効果が大きいためである。炭素質コンドライト中のケロジェン様物質からアミノ酸画分について δD 値が+500‰から+2500‰までの大きな値が得られており[9]、星間分子との関連性が示

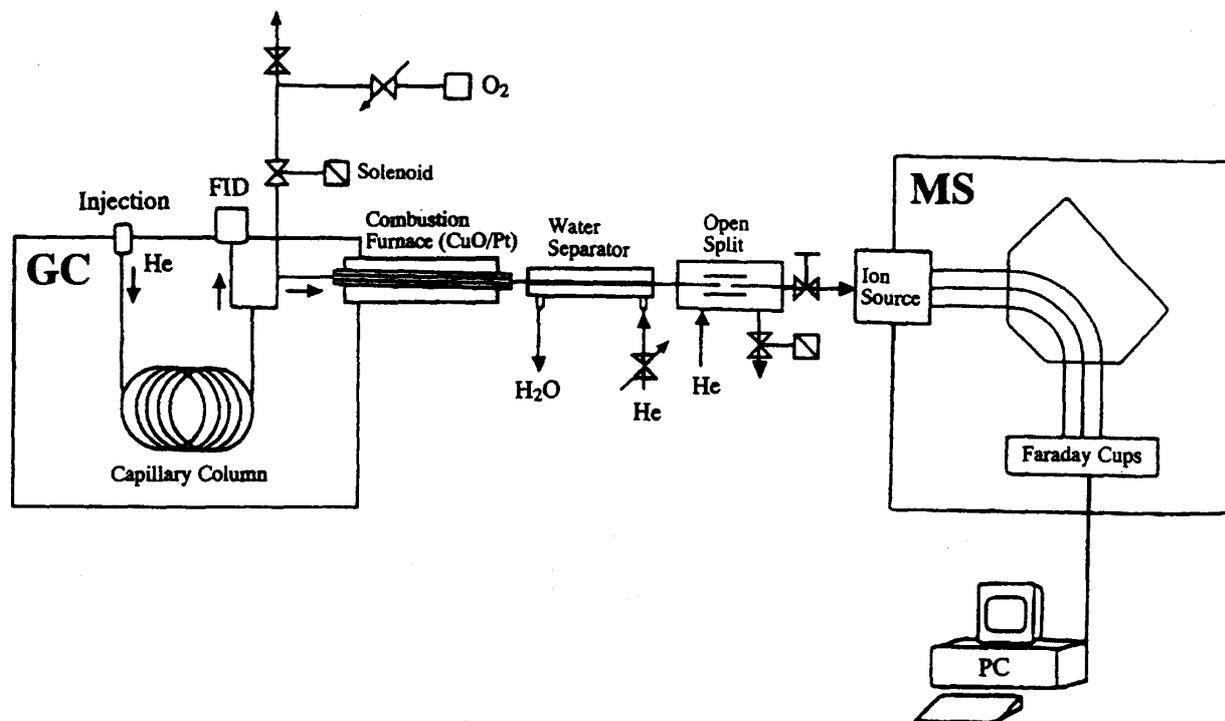


図3. ガスクロマトグラフ燃焼同位体比質量分析計 (GC/C/IRMS)の概念図

唆されているが、分子レベルの測定は現在までなされていない。分子レベルで同位体比を測定できれば、同族化合物間の分子生成メカニズムの情報を得ることができ、さらに電波望遠鏡などによる星間分子の観測[20, 21]と同位体比を比較することができる。GC/C/IRMS法においてニッケル線などを挿入した高温燃焼炉で有機物を直接熱分解して水素分子を発生させ、分子レベル水素同位体比測定法の開発も可能ではないか、と筆者は考えている。

5. サンプルリターン計画による試料の有機物分析の意義

現在、地球外物質の有機物の研究があまり行われない最大の原因は試料が非常に限られているためである。水や有機炭素を比較的多く含んでいるCIやCMコンドライトは隕石全体のうち1%未満であり、最も新しく落下したものが1969年のMurchison隕石である。宇宙塵についても成層圏や南極氷床から回収され、炭素を含んだ種が存在することが明らかとなっているが有機物の研究は試料量の制約上まだなされていない。またこれら利用できる地球外物質についての有機物の研究では常に地球上での汚染が問題となる。サンプルリターン計画によって地球上の汚染を受けていないしかも起源のわかった試料中の有機物研究からもたらされる有機化合物の情報は大きい。サンプルリターンにあたっては、地上でのサンプル汚染を最小限にするために地球大気に触れさせないで試料を処理・分析できるシステムが必要と思われる。万が一、汚染してしまった場合には試料内部の分析が有効であろう。

種々の南極産炭素質隕石を用いた我々の研究によって、2%前後の炭素を含むCMコンドライトでもアミノ酸、カルボン酸、PAHなどの抽出性有機化合物を含むものと含まないものがあることが明

らかとされた[22]。含まないものは母天体上で変質・変成を受けたものと考えられる。アミノ酸、カルボン酸などの生体にとって重要な化合物が彗星物質に由来するのか、小惑星物質に由来するのかを知ることは、地球外有機化合物の熱史とも関連して興味をもたれる。また、現在考えられている炭素質コンドライト中の有機物中の星間分子の影響がみられるとすれば、原始太陽系生成のどのようなプロセスで入ってきたかを明らかにすることも重要である。また有機分子生成メカニズムの解明は太陽系と宇宙における有機分子の普遍性と生命誕生の可能性に関して多くの情報をもたらす。

かつて月探査におけるアポロ計画でアメリカはサンプルリターンされた月の土壤中に含まれるアミノ酸分析を複数のグループによる立ち会い実験をクリーンルーム中で実施した。当時、マイアミ大学にいた原田馨教授(筑波大学名誉教授)らは開発されて間もないアミノ酸分析計を使って少量のアミノ酸を検出した。最近、その結果はレーザー励起蛍光検出器による高感度液体クロマトグラフィーによりD, L-アミノ酸の分離まで含めて再確認された[23]。過去20年の技術進歩からもわかるように、新しい分析技術の開発・感度の向上が研究の新しい展開をもたらす。現在、地球外試料中の有機化合物を分析するためのクリーンルームは日本にはあまりないし、長期間にわたってそのような試料を保存・管理する施設も必要であろう。

一昨年のNASAグループによる火星隕石中の生命活動の痕跡に関する発表はその真偽について今も議論が続いているが、太陽系そして宇宙における生命に関する研究をますます盛んにしつつある。NASAは2005年をめどとして火星からのサンプルリターンを予定している。火星以外にもサンプルリターン計画によってもたらされる試料の有機化合物研究が生命の起源の研究に与えるインパクトは大きい。

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. Eds), Univ. Arizona Press, 819-857.
- [2] 下山晃, 1987: 南極隕石に有機化合物, 『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] 奈良岡浩, 1994: 隕石中の有機化合物—その起源と生成機構, 遊星人 3, 170-175.
- [4] Hahn, J. H., Zenobi, R., Bada, J. L., and Zare, R. N., 1988: Application of two-step laser mass spectrometry to cosmochemistry: Direct analysis of meteorites. *Science* **239**, 1523-1525.
- [5] Zenobi, R., Philippoz, J.-M., Buseck, P.R. and Zare, R.N., 1989: Spatially resolved organic analysis of the Allende meteorite. *Science* **246**, 1026-1029.
- [6] McKay, D. S., Gibson Jr, E. K., Thomas-Keprta, K. L., Vali, H., Romanek, C. S., Clemett, S. J., Chillier, X. D. F., Maechling, C. R. and Zare, R. N., 1996: Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001. *Science* **273**, 924-930.
- [7] Zinner, E., Ming, T., and Anders, E., 1989: Interstellar SiC in the Murchison and Murray meteorites: Isotopic composition of Ne, Xe, Si, C and N. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3273-3290.
- [8] Amari, S., Hoppe, P., Zinner, E. and Lewis, R.S., 1993: The isotopic compositions and stellar sources of meteoritic graphite grains. *Nature* **365**, 806-809.
- [9] Krishnamurthy, R. V., Epstein, S., Cronin, J. R., Pizzarello, S., Yuen, G. U., 1992: Isotopic and molecular analyses of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchison meteorite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4045-4058.
- [10] Mojzsis, S. J., Arrhenius, G., McKeegan, K. D., Harrison, T. M., Nutman, A. P. and Friend, C. R. L., 1996: Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. *Nature* **384**, 55-59.
- [11] Liu, Y., Naraoka, H., Hayashi, K. and Ohmoto, H. (in prep.) Laser-microprobe isotope analysis of organic carbon in sedimentary rocks.
- [12] Hayes, J. M., Freeman, K. H., Popp, B. N. and Hoham, C. H., 1990: Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org. Geochem.* **16**, 1115-1128.
- [13] 奈良岡浩, 山田桂太, 松本公平, 石渡良志, 1997: ガスクロマトグラフ燃焼同位体比質量分析計を用いた有機分子レベルの軽元素同位体比測定と地球化学への応用. 地球化学 **31**, 193-210.
- [14] Engel, M. H. and Macko, S. A., 1997: Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **389**, 265-268.
- [15] 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.
- [16] Engel, M. H., Macko, S. A. and Silfer, J. A., 1990: Carbon isotope composition of individual amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **348**, 47-49.
- [17] Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson,

- E., Flores, J., Ponnampereuma, C., Kaplan, I.R., and Moore, C., 1970: Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite, *Nature* **228**, 923-926.
- [18] Gilmour, I. and Pillinger, C. T., 1992: Compound specific isotope analysis of hydrocarbons in the Murchison carbonaceous chondrite. *Papers presented to the 17th symposium on Antarctic meteorites National Inst. Polar Res.*, Tokyo, pp. 248-250.
- [19] 奈良岡浩, 1997: 炭素質隕石中のPAHの分子レベル炭素同位体比, 1997年度日本地球化学会講演要旨集, 228.
- [20] Geiss, J. and Reeves, H., 1981: Deuterium in the Solar System. *Astron. Astrophys.* **93**, 189-199.
- [21] 平原靖大, 川口建太郎, 1994: 地球外有機分子の観測, *遊星人* **3**, 176-182.
- [22] Naraoka, H., Shimoyama, A., Matsubaya, O. and Harada, K., 1997: Carbon isotopic compositions of Antarctic carbonaceous chondrites with relevance to the alteration and existence of organic matter. *Geochem. J.* **31**, 155-168.
- [23] Brinton, K. L. F. and Bada, J. L., 1996: A reexamination of amino acids in lunar soils: Implications for the survival of exogenous organic material during impact delivery. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 349-354.