

火の鳥「はやぶさ」未来編 その33 ～はやぶさ2試料の有機分子分析～

奈良岡 浩¹

(要旨) はやぶさ2探査機によってC型炭素質小惑星リュウグウから持ち帰られた試料中に非常に多くの有機分子を検出した。アミノ酸やアミン、カルボン酸、核酸塩基を含む含窒素環状化合物など地球生命になじみの深い化合物から多環芳香族炭化水素、含イオウ有機分子なども含まれる。小惑星表面が超高真空にある環境下で高エネルギーの宇宙線や紫外線を受けながらも多種多様な有機分子が存在することは驚きであった。これらの存在は地球外物質中の有機分子の起源や化学反応プロセス、および保存過程を解明するために役立つ。本稿ではリュウグウ試料の有機分子の初期分析を振り返り、計画の経緯や戦略などを個人的な立場から記したい。

1. はじめに

初代はやぶさ探査機が多くの困難を経て、小惑星イトカワの物質と共に地球に帰還したのは2010年6月13日だった。小惑星イトカワの初期分析チームの一員として参加した分析ではバックグラウンドを超えるレベルで有機化合物を検出することができなかった[1]。10年後の2020年12月6日に地球帰還したはやぶさ2計画の初号機との大きな違いは理学(サイエンス)ミッションであったことだ。炭素質な表面をもつ小天体からサンプルリターンをし、有機化合物の存在の有無を明らかにすることはサイエンスの大きな目標の1つである。現在の地球に存在する炭素や水の量は太陽系全体の元素存在度からみればほんのわずかであり[2]、地球生命の誕生にいたる材料物質は何を起源とするのだろうか。また、地球外ではどのような化学進化が進んでいるのだろうか。地球に落下した隕石の分析では常に地球上での汚染・変質の問題が付きまとう。地球大気に触れないリターン試料のサイエンスにおける重要性は大きい。

当初、はやぶさ2試料の初期分析は若い世代に任せるべきと思ったが、イトカワ試料で分析成果を上げられなかった思いが残り、初期分析に応募することにした。初代はやぶさ初期分析では加熱を受けた普通コンドライトLL5-6に相当するイトカワ試料の特徴および分析に使用可能な量の問題もあった。一方で、この10年間における分析技術の進歩は著しく、より高感度・高分解能な分析法を利用できるようになった。また、個人的な研究環境を言えば、九州大学理学部が2015年10月に箱崎キャンパスから伊都キャンパスに移転し、有機物分析専用のクリーンルームを使用できたことも大きい。これらの分析機器やクリーンルームの設置は科研費・基盤研究S「新世代の超微量惑星有機化合物研究：感度・分離と質量・空間分解の超高度化」(2015~2019年度)の採択がなければ不可能だった。当時の審査員には感謝しかない。2016年度一年間はサバティカルを取得して(授業だけは行ったが、会議や各種委員がないのは助かった)、新しい分析法のテストを繰り返した。結果として、数十マイクログラムのマーチソン隕石1粒あれば最低限の有機分子分析が可能となった[3]。

1.九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門
naraoka@geo.kyushu-u.ac.jp

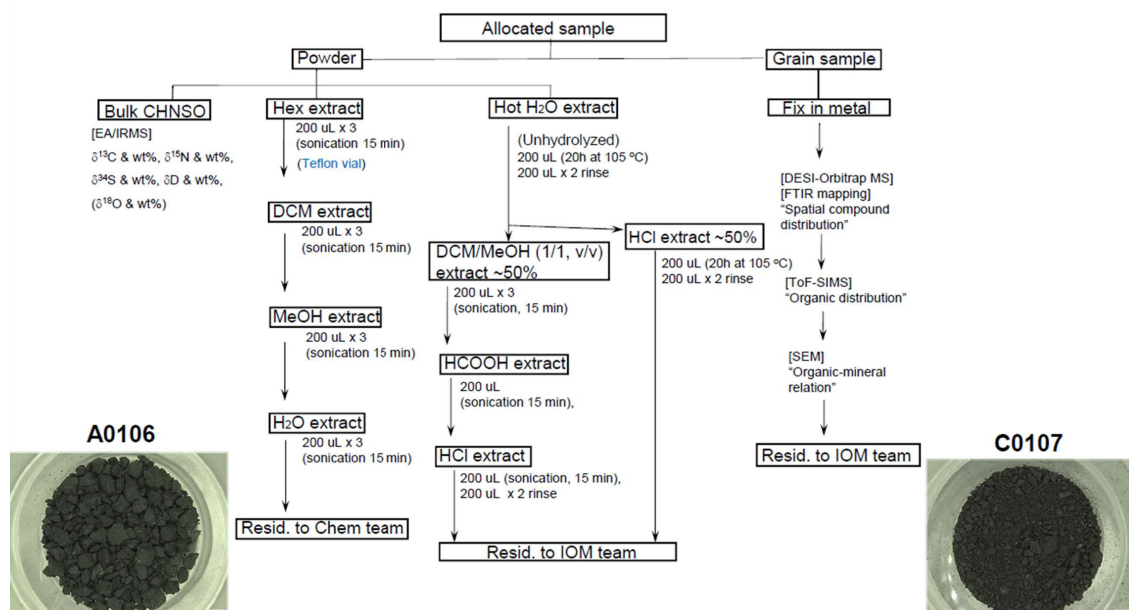


図1: SOMチームによるリュウグウ試料の分析フロー(文献6から改変)。

2. 分析計画と準備

できるだけ少量の試料で最大限の結果を出すにはどうしたらよいか。存在する有機分子全体の特徴を網羅的に知りたい一方で、アミノ酸の存在およびそのDL体の存在比も明らかにしたい。アミノ酸は熱水で抽出することで多く検出されるが、熱水抽出ではオリジナルな有機物の形を変えてしまう場合もある。網羅的分析では無極性のヘキサンから、ジクロロメタン、メタノール、極性の水への連続抽出を用い、分子に特化した分析では熱水から抽出を行うことにした(図1)。多くの分析項目を計画する中で、使用可能な試料量は非常に重要である。有機分子分析は試料を溶媒で抽出(洗浄)した溶液を用いるので、溶媒抽出前後の固体部分を他の分析に用いることにより、試料量を確保できたことは非常に大きかった。試料使用を認めていただいた初期分析の他のチームメンバーには改めてお礼申し上げる。

リュウグウ試料の初期分析には国際共同研究としてアメリカ、ドイツ、フランスが推奨されていた。それぞれの研究機関が得意とする分析を共同で行いたいと思い、NASAゴダード宇宙飛行センター(GSFC)

とドイツ・ヘルムホルツ協会ミュンヘン(HZM)、およびフランス・グルノーブル・アルプ大学で宇宙有機物の分析している研究者に参加を依頼した。2016年ベルリンでの国際隕石学会、2017年パリでのゴールドシュミット会議、2018年ワシントンD.C.でのAGUミーティングなどに出向いて、直接会って研究計画を話し合った。サブチームリーダーは高野淑識氏(海洋研究開発機構、JAMSTEC)とJason Dworkin氏(GSFC)にお願いした。できるだけ多くの研究者に分析してもらいたかったが、試料量は限られていた。初期分析の可溶性有機物(Soluble Organic Matter, SOM)チームは日米欧の約60名の研究者からなった。

本番の分析前に炭素質隕石試料を用いてリハーサルを行った。リュウグウからの帰還1年前の2019年にGSFCからEric Parker氏とHannah McLain氏が九州大に来て、クリーンルーム内で抽出を共同作業で行った。また、抽出試料の送付を行って、一連の手順を確認した。また、LPSCやはやぶさシンポジウムなどでメンバーが集まって進行状況を報告し合うことを確認した。しかし、コロナ禍が始まったことにより、2020年3月のLPSCが直前でキャ



図2: 初期分析時の作業の様子(写真はJAMSTEC高野氏, 筆者らによる)。

ンセルになり、対面での打ち合わせもできなくなった。4月に入って大学も在宅勤務になり、装置類もすべてシャットダウンせざるを得なかった。その後、大学での授業のほとんどがオンラインになるのに合わせて、ほとんどの学会もオンラインとなり、対面で会うことはなくなった。SOMチームのオンライン会合を一度行ったが、アメリカ西部時間午前9時、東部時間正午、ドイツ・フランス時間午後6時、日本時間午前1時では体力的にも難しさを感じ、その後は電子メールが基本の連絡体制となった。コロナ禍はしばらく続いたので、結局ほとんどチーム内の会合を持てなかったのは反省点である。

3. 分析の実際

SOMチームが用いた主な試料は粒径1 mm以下からなる集合体粒子A0106, C0107それぞれ約35 mgであった。2021年6月上旬、東北大学で初期分

析・石チームの鉱物研究後に、高野氏と一緒に新幹線を2本乗り継いで仙台から博多まで輸送した。その他に、その場分析用の試料として、A0080粒子1.4 mgを宇宙研から橘省吾氏と6月中旬に輸送した。

6月上旬から九州大のクリーンルームでリュウグウ試料と加熱して有機物を除去した蛇紋石粉末をブランク試料として、溶媒抽出作業を開始した(図2)。リハーサルとは異なり、実際の分析作業は日本チーム数人で行うことになった。ハンドリングにおける炭素質隕石との違いはリュウグウ試料の静電気が非常に大きいことであった。試料輸送容器からバイアル管に移そうとすると、管の中で粉体が舞い上がって非常に苦勞した。また、どの程度の有機分子が含まれているか全く検討がつかなかった。その頃にはJAXAキュレーション施設の初期記載でリュウグウ物質はCIタイプの炭素質隕石に近いことが報告されていたが[4]、CIタイプの炭素質隕石は稀で、CI隕石を自身で有機分子分析を行ったことはなかった。特

に、リュウグウ表面はかなりの温度を経験している[5]、生々しい有機物は存在しないのでは、と何度かサイエンスリーダーの渡邊誠一郎氏から言われていた。どのくらい含まれているかで分析戦略が変わってくるので、最初に2粒を使ってアミノ酸の予備分析を行った。Murchison隕石を用いた過去の分析では十分にアミノ酸が検出できる量であった。しかし、この予備分析ではアミノ酸は検出限界以下で、入っていても極微量であることがわかった。加熱を受けたCI隕石相当かと思った一方で、メタノール抽出液1マイクロリットルのnanoLC質量分析では多くのCHN分子を一連の質量スペクトルとして検出できた。固有の有機分子がリュウグウ試料に間違いなく入っていることを確認でき、分析を遂行する自信と期待感をもった。その後、6月中に試料の抽出作業をほぼ終了し、残った固体部分は化学チームとマクロ有機物チームに渡した。手元に残った数百マイクロリットルの溶液が我々の主な分析対象であった。計画通りに溶液を分画して、GSFCとHZMへ航空便で送った。SOMチームの主な研究成果はすでに10編の論文として発表されているが、以下に主要な点を紹介する。

4. バルク元素分析—同位体組成

有機分子は炭素を骨格として、水素や窒素、酸素、イオウを結合することによって、さまざまな構造をとって機能をもつ。また、水も水素と酸素の結合からなる。これらCHNOS軽元素の含有量と同位体比は隕石の分類にも用いられる他に、どのくらいの有機物・水が含まれているかの指標にもなる。JAMSTECグループは従来の元素分析—同位体比分析計(EA-IRMS)を大幅に改良して、普通のEA-IRMSに用いられる百分の一から十分の一の試料量で測定可能なnanoEA化していた。世界で最も少量の試料量でバルク同位体比分析ができるので、SOMチームの初期分析としてCHNOS測定ができるようお願いした。A0106とC0107試料の含有量はイオウを除いて大差はなく、3.3-4.3 wt% C ($\delta^{13}\text{C} = -7.4$ to $+15.7\%$), 1.1-1.2 wt% H ($\delta\text{D} = +240$ to $+281\%$), 0.12-0.17 wt% N ($\delta^{15}\text{N} = +32.6$ to $+53.2\%$), 2.6-3.9 wt% S (A0106; $\delta^{34}\text{S} = -5.6$ to -1.1%), 4.8-6.5

wt% S (C0107; $\delta^{34}\text{S} = -2.5$ to $+1.7\%$))と無水ケイ酸塩酸素を除いた熱分解性酸素12.3-14.1 wt% O ($\delta^{18}\text{O} = +10.5$ to $+14.4\%$)で、CHNOS合計で21.3-23.7 wt%であった[6, 7]。また、それらの量および同位体比はCIタイプの炭素質隕石に一番近い。

5. 網羅的な分子組成および化学構造

リュウグウ試料の抽出液の超高質量分解能フーリエ変換型イオンサイクロトロン共鳴質量分析(FT-ICR/MS)による正イオンおよび負イオンの一斉分析、および核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance)分析をHZMで行った。極少試料量の長時間にわたる測定はHZM以外では不可能だったであろう。FT-ICR/MS分析では電子質量も考慮した小数点以下5桁の精密質量を用いると、分子の化学組成を一義的に決めることができる。イオン化には電子スプレーイオン化(ESI)および大気圧光イオン化(APPI)を用いた。質量電荷比 m/z 100から700の間に20万以上のイオン質量が検出され、C, H, N, OまたはSからなる約2万種の分子組成に帰属された(図3)。図3中の一つ一つの点が同定された分子組成に相当する。これらの中には CH_2 , CH_2O , OH, CO_2 などのユニットでネットワークを形成する同族体系列が存在し、分子の成長または分解過程を反映していると考えられる。一般に、1つの分子組成には複数の構造異性体が存在するので、リュウグウの溶存有機物には十万にも及ぶ有機分子が存在している。特に、リュウグウではマーチソン隕石に比較して、イオウと酸素を含むCHOSの分子組成が多く[8]、ポリ硫黄化合物の存在量が多い特徴もある[6]。イオンクロマトグラフィー質量分析でも一連のアルキルスルホン酸やヒドロキシスルホン酸などの硫黄化合物が検出された[9]。また、NMR分析では有機分子の炭素骨格の構造について情報が得られるが、プロトンNMRの特徴はリュウグウの可溶性炭素が高度な分岐鎖や環状構造として存在していることを示している[8]。

6. アミノ酸

初期分析ではアミノ酸分析を異なる手法で九州大とGSFCの2ヶ所で行った。光学異性体のDL体の

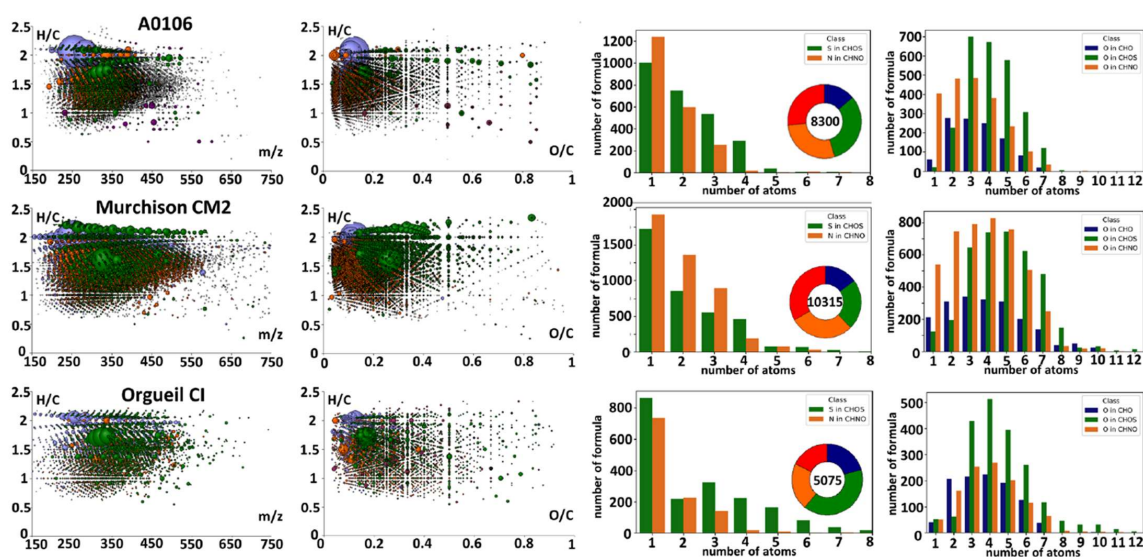


図3: リュウグウ試料, マーチソン隕石, およびオルゲイユ隕石の抽出物のFT-ICR/MSの解析結果(文献8より)。

定量を含めて, 多数存在するアミノ酸分析を間違いないで行うためである。地球生命を構成するタンパク性L-アミノ酸は試薬を含めて地球由来の汚染の可能性があり, DL体分離は必須だった。隕石アミノ酸の従来の分析と同じようにグリシン, アラニン, バリンなどのタンパク性アミノ酸と, β -アラニン, α -, β -, γ -アミノ酪酸, ノルバリン, イソバリンなどの非タンパク性アミノ酸の両方が合計約20種類検出された[10]。これらのうち, 最も単純なアミノ酸であるグリシンが約5 nmol/gであった。多くのアミノ酸が検出されているCMタイプのマーチソン隕石のグリシンよりはるかに少ないが, CI隕石のグリシン量に匹敵し, 加熱を受けた炭素質コンドライト隕石より多い。 β -アラニンや γ -アミノ酪酸のようなアミノ基が末端についた直鎖アミノ酸が多いことはCI隕石の特徴に一致していた。特に, γ -アミノ酪酸の存在量は酸加水分解によって増加したので, 前駆体として存在していることを示す。

リュウグウ試料の光学異性体を持つアミノ酸は, サブナノモルからピコモルレベルの濃度で含まれていた。3次元液体クロマトグラフィーでは異なる3種類の分離カラムを用いるので, きれいなバックグラウンドでDL比を決定できる。セリンとバリンを除いてすべてほぼ1対1のラセミ混合物として存在した(図4)

[11]。一方, バリンには若干のL体過剰が見られたが, タンパク性アミノ酸であるセリンとバリンは地球環境中に広く存在していて汚染を受けやすいアミノ酸である。実際, バックグラウンドでも若干のL-セリン, L-バリンが検出されている。今までの炭素質隕石中のアミノ酸分析において, 隕石の水質変成度が増加するほど, イソバリンなどについてL体アミノ酸の過剰率が大きいと報告されていた[12]。しかし, リュウグウ試料が水質変成度の高い物質であったにもかかわらず, L型アミノ酸の過剰は見られなかった。

7. 低分子アミンおよび有機酸

水抽出物には短鎖の脂肪族アミンやカルボン酸がリュウグウ試料に検出された。これらは非常に揮発性が高く, 遊離メチルアミンの沸点は -6.3°C (1 bar)なので, 太陽光のあたる真空中では存在し得ない。一方, メチルアミン塩酸塩の沸点は約 230°C (1 bar)であることから, これらの揮発性の高いアミンやカルボン酸はリュウグウ表面では塩として存在したに違いない[6]。脂肪族アミンではメチルアミンが最も多く, 次いでエチルアミン, イソプロピルアミン, プロピルアミンであった[10]。一般に炭素鎖は直鎖構造よりも分岐構造の方が熱力学的に安定であり, 分岐鎖のイ

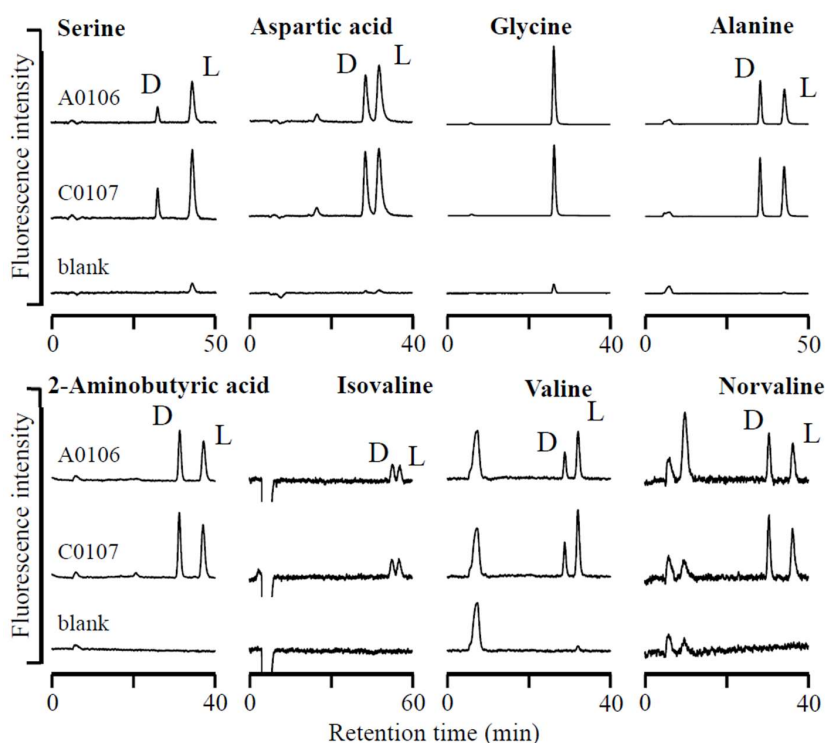


図4: リュウグウ試料A0106, C0107の3次元液体クロマトグラフィーによるアミノ酸のDL体分離のクロマトグラム(文献11から改変)。

ソプロピルアミンが直鎖プロピルアミンよりも多いことは熱水変質時の過程を示唆しているのかもしれない[6]。また、乳酸などのヒドロキシ酸、ピルビン酸などのケト酸、コハク酸などの有機酸が多種類検出された[13]。これらの有機酸分布とアミノ酸やアミン分布との関係、および母天体の酸化還元状態と水作用がどのように影響するかは今後の課題である。

8. 含窒素環状化合物

メタノール抽出物の正イオンとして窒素を含む多くの環状化合物が検出された。これらはピリジンやイミダゾールなどの含窒素ヘテロ環が広範囲にアルキル化された同族体として存在する(アルキルピリジン $C_nH_{2n-4}N^+$; アルキルイミダゾール $C_nH_{2n-1}N_2^+$)。これら含窒素環状化合物はアンモニア存在下でのホルムアルデヒドの反応で生成し[14]、母天体の環境によって特徴的な分子分布を示す[15]。リュウグウの

アルキルピリジン同族体が炭素数11~22の範囲に分布して17に存在量の極大を持つのに対し、マーチソン隕石の炭素数は主に8~16の範囲に分布して11に存在量の極大がある。この炭素数分布の違いは、両者の母天体間で炭素伸長過程の違いを示し、反応時の水作用の違いを反映しているのかもしれない。

検出された含窒素環状化合物にはピリジン骨格にカルボン酸が結合したニコチン酸(ナイアシン)なども含まれる[7]。ニコチン酸はビタミンB₃としても知られ、地球生命の酸化還元補酵素として必須な化合物である。また、ピリミジン骨格を持った核酸塩基の1つであるウラシルなども検出された。これらは種々の構造異性体や同族体を伴うことが特徴である。

9. 多環芳香族炭化水素

多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)は、アルキルベンゼンのような簡単なものから、2環のナフタレン、3環のフェナントレンやアントラセン、4環のフルオランテンとピレン、およびそれらのメチル化体などが検出された[6, 16]。これらのPAHの種類は今まで炭素質隕石に存在が確認されたものと大きな差異はない。最も多く検出されたPAHはフルオランテンとピレンであり、これらは互いに構造異性体($C_{10}H_{16}$)である。一般に、CM隕石にはフルオランテンとピレンはほぼ同量存在するが、リュウグウ試料ではピレンよりもフルオランテンは少なかった[6]。フルオランテンの水への溶解度(1.85 mg/L)はピレンの溶解度(0.135 mg/L)よりも10倍以上大きく、分布の違いは母天体上での水活動の影響と考えられる。

近年の赤外天文観測によると、星間空間の炭素の20%程度をPAHが占めると考えられている[17]。しかし、炭素質隕石中に普遍的に存在するPAHの起源についてはよくわかっていない。今回、リュウグウ試料PAHのアイソトポログ分析を行ったところ、ナフタレンとフルオランテンとピレンの ^{13}C の2置換体は確率論的に予想される分布よりも多く存在し、極低温での生成過程を示した[18]。そうだとすると、分子雲由来である可能性が高い。しかし、3環のフェナントレンでは ^{13}C 2置換体の濃縮は見られず、芳香環の数の違いでPAHの起源が異なる可能性がある。また、重水素に富んだ隕石有機物は分子雲起源が示唆されてきたが、リュウグウのPAHには重水素濃縮は検出されておらず、生成後に太陽系の水素と交換したか、水質変成作用で生成したPAHとの混合を考える必要があるかもしれない。

10. リュウグウ試料表面のその場分析

これまで述べてきた有機分子分析では、リュウグウ試料を溶媒に浸して超音波などで抽出した、溶液として分析するため、試料内の有機分子の空間分布を知ることはできない。直径約1 mmのリュウグウ粒子A0080の表面を荷電メタノールスプレーで抽出するその場分子質量分析を行い、多くのCHN, CHO

などの組成からなる分子が検出された[19]。これらは集合体粒子の溶媒抽出試料でも同定されており、化合物の炭素骨格の種類や炭素数の違いで異なる空間分布を持つ(図5)。かんらん石などは水流中でCHN化合物を分離するので[20]、母天体内での水質変成時の分子のクロマトグラフィー効果も考えられる。

11. 有機分子の保存と起源・生成メカニズム

リュウグウ表面にはアミンやカルボン酸のような高揮発性の低分子が存在していた、これらの存在には塩錯体や鉱物との作用による安定化が必要である。一方で、有機分子は流体水中で溶解や鉱物との相互作用により、移動・分離なども起きている。また、分子量700くらいまでの非常に多くの可溶性分子は種々の同族体系列を形成しており、単位分子の炭素鎖の成長(重合化)過程を示している。従来、そのような過程には原始惑星系円盤におけるCOとH₂の触媒反応による直鎖炭化水素鎖化合物の生成(フィッシャー・トロプッシュ型反応)が提案されてきた。しかし、リュウグウ試料には直鎖炭化水素の存在はほとんど見出されておらず、むしろ炭素鎖は高度に枝分かれし環状構造も多い。そのような合成プロセスの一つとして、CHN化合物生成で述べたようなホルムアルデヒドのアルカリ条件下での反応(ホルモース型反応)が考えられる。原始母天体上でのホルムアルデヒドやアンモニアを含む水氷が溶ける過程で、ケイ酸塩鉱物などを触媒として、反応が起こるメカニズムを想定しているが、SOMチーム内で合意が得られているわけではない。宇宙線や紫外線などの照射によるラジカル反応も重要と考えられている。その場合は母天体が大きくなる前の分子雲または原始惑星系円盤でのダスト上のプロセスが重要であろう。今後、リュウグウ分子の起源と生成過程をさらに解明するためには分子レベルの同位体組成が必須である。残念ながら今回の初期分析では試料量の関係から分子同位体比分析はほとんどできなかった。唯一、PAHの ^{13}C 2置換体のアイソトポログ分析では、2環式と4環式のPAHが分子雲で形成された可能性を示したが、他のPAHとの関係や重水素に富んでい

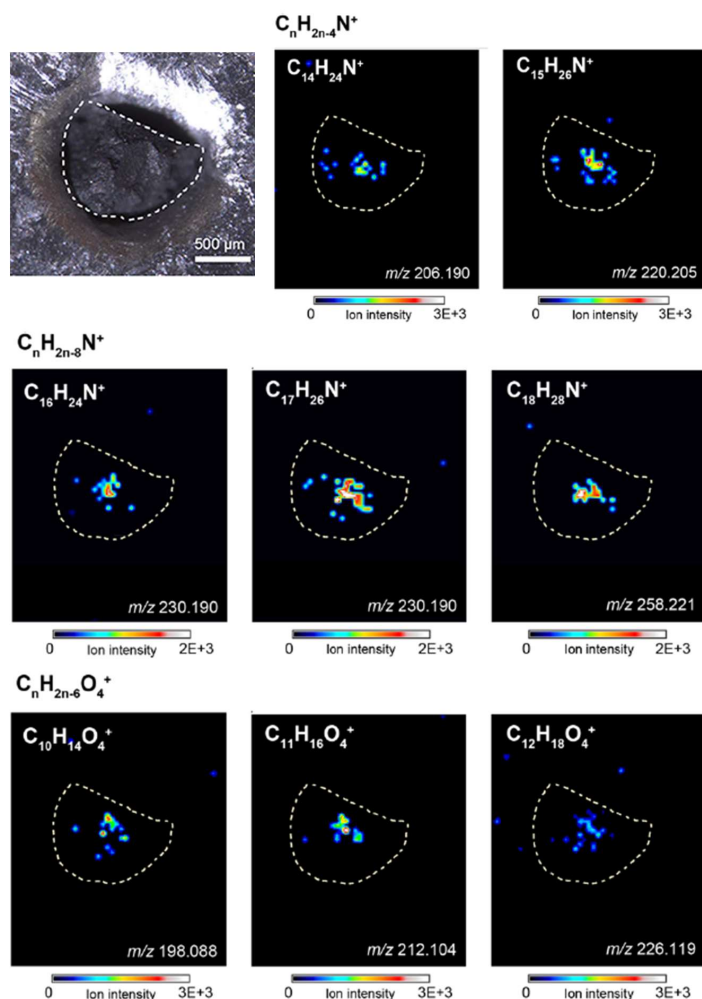


図5: リュウグウ試料A0080の脱離エレクトロスプレーイオン化質量分析によるその場分析(文献19から改変)。

ないなどの問題点も多い。その他、化学構造がわからない分子も多く存在する。今後、シミュレーション実験なども含めて更なる研究が必要である。

12. 終わりに

炭素質小惑星の表面に多くの有機分子が検出されたことは様々な意味を持つ。太陽紫外線や高エネルギー宇宙線が照射する真空の環境下で、長期間にわたって有機分子は安定なことを示す。小惑星表面に長期間存在することは資源として利用できることも示している。また、これらの前生命有機分子は衝

突や摂動などによって、小惑星表面から放出されて惑星空間を旅することを示す。

米国NASAのOSIRIS-REx探査機はB型炭素質小惑星ベヌスからサンプルリターンを行い、2023年9月24日に地球に帰還した。現在、リュウグウプロトコルと呼ばれるリュウグウ試料と同じ分析法でベヌス試料の有機分子の研究を遂行中である。さらにJAXAは炭素質な表面をもつ火星の衛星フォボスからのサンプルリターンを目指し、2026年にMMX探査機の打ち上げを予定している。これからの異なる炭素質小天体における有機分子の比較研究が楽しみである。

謝辞

分析に参加していただいたSOMチームの皆さんにお礼申し上げます。大場康弘氏(北大), 高野淑識氏(JAMSTEC)は作業を一緒に行い, 本稿も読んでコメントをいただきました。また, 本稿の執筆機会とコメントをいただいた渡邊誠一郎氏(名大)に感謝いたします。さらに, 初期分析コアチームメンバー, および, はやぶさ2計画を成功に導いたすべての方々に感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] Naraoka, H. et al., 2012, *Geochem. J.* 46, 61.
- [2] 奈良岡浩, 2013, *日本惑星科学会誌* 22, 94.
- [3] Naraoka, H. et al., 2019, *Life* 9, 62.
- [4] Yada, T. et al., 2022, *Nature Astron.* 6, 214.
- [5] Tatsumi, E. et al., 2021, *Nature Commun.* 12, 5837.
- [6] Naraoka, H. et al., 2023, *Science* 379, eabn9033.
- [7] Oba, Y. et al., 2023, *Nature Commun.* 14, 1292.
- [8] Schmitt-Kopplin, P. et al., 2023, *Nature Commun.* 14, 6525.
- [9] Yoshimura, T. et al., 2023, *Nature Commun.* 14, 5284.
- [10] Parker, E.T. et al., 2023, *Geochim. Cosmochim. Acta* 347, 42.
- [11] Furusho, A. et al., 2024, *J. Chromatogr. Open* 5, 100134.
- [12] Herd, C. D. K. et al., 2011, *Science* 332, 1304.
- [13] Takano, Y. et al., 2024, *Nature Commun.* 15, 5708.
- [14] Naraoka, H. et al., 2017, *ACS Earth Space Chem.* 1, 540.
- [15] Naraoka, H. and Hashiguchi, M., 2019, *Geochim. J.* 53, 33.
- [16] Aponte, J.C. et al., 2023, *Earth, Planets and Space* 75, 28.
- [17] Tielens, A.G.G.M., 2013, *Rev. Modern Phys.* 85, 1021.
- [18] Zeichner, S.S. et al., 2023, *Science* 382, 1411.
- [19] Hashiguchi, M. et al., 2023, *Earth, Planets and Space* 75, 73.
- [20] Muneishi, K. and Naraoka, H., 2021, *Meteor. Planet. Sci.* 56, 195.

著者紹介

奈良岡 浩

(現職)九州大学大学院理学研究院教授, (最終学歴)筑波大学大学院, (学位)理学博士, (職歴)東北大学助手, 東京都立大学助手・助教授, 岡山大学教授, (専門分野)有機宇宙地球化学。