

令和 元年 6月 27日

若手研究者海外挑戦プログラム報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

受付番号 201880018

氏名 古賀 俊貴

(氏名は必ず自署すること)

若手研究者海外挑戦プログラムによる派遣を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。
なお、下記記載の内容については相違ありません。

記

1. 派遣先: 都市名 Greenbelt (国名 アメリカ合衆国)
2. 研究課題名 (和文) : 地球外アミノ酸の生成過程の再評価
3. 派遣期間: 平成 30年 4月 9日 ~ 平成 31年 4月 8日 (365日間)
4. 受入機関名・部局名: NASA Goddard Space Flight Center・Astrochemistry Laboratory

5. 派遣先で従事した研究内容と研究状況 (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

米国 NASA Goddard Space Flight Center において計 11 種の炭素質隕石中のヒドロキシアミノ酸の分布を調査した。研究目的のために必要な構造異性体・光学異性体の分離を実現しつつ、可能な限り検出限界濃度を小さくするためにガスクロマトグラフ四重極質量分析 (GC/MS) の改良を行った。ヒドロキシアミノ酸を GC/MS で分析するために必要な誘導体化の試薬、反応温度・時間を最適化し、GC/MS の設定も高感度に検出することができるように最適化した。これにより、炭素数 4 までのヒドロキシアミノ酸の全ての構造異性体の分離、全 13 種中 8 種の鏡像異性体の分離が可能となり、検出限界濃度も先行研究よりも 10 倍以上改善することができた。この手法を用いて、異なる化学グループ・岩石学的タイプに属する計 11 種の隕石、Murchison (CM2), Yamato 791198 (CM2), Asuka 881458 (CM2), LEW 90500 (CM2), LON 94141 (CM2), ALH 83100 (CM1/2), MET 00426 (CR3), MIL 07525 (CR2), GRO 95577 (CR2), LAP 02342 (CR1), Tagish Lake (C2)中のヒドロキシアミノ酸の分布を調査した。

分析の結果、CM・CR コンドライト (以下、CM・CR と表記) の間でヒドロキシアミノ酸分布は大きく異なっており、CR_{2,3} における存在量が圧倒的に豊富であった (後述の α -メチルセリンのみが卓越、**図 1**)。CM・CR それぞれのグループ間においては隕石中の鉱物から観察される水質変成の度合いが大きくなるとヒドロキシアミノ酸の存在量が顕著に減少する傾向が見られた (タイプ 3 が最小でタイプ 1 が最大)。CM₂, CR_{2,3} において炭素数 4 のヒドロキシアミノ酸では α -メチルセリンが最も豊富であり、CM₂ では次に豊富な α -メチルイソセリンに対して 1.0~2.0 倍の存在比であったのに対して、CR_{2,3} では約 21~42 倍も豊富であった (**図 2**)。その一方で、 α -メチルセリンを除くヒドロキシアミノ酸の構造異性体の存在比には α -メチルセリンで観察されたような顕著な違いは観察されなかった。また、それぞれの隕石で上澄みと残渣中のヒドロキシアミノ酸分布を比較すると、主に β -、 γ -構造異性体が残渣から上澄みと等量あるいは上澄みよりも豊富に存在する傾向が見られた。ヒドロキシアミノ酸の光学異性体分布はいくつかの例外を除いて分析した全隕石においていずれのヒドロキシアミノ酸もラセミ体 (D:L=1:1) として検出された。

上記の結果から、隕石中のヒドロキシアミノ酸の生成機構には① α -メチルセリンのみを生成するメカニズム、と②ヒドロキシアミノ酸の構造異性体全てを網羅的に生成するメカニズムが存在すると考察した。

前者の生成機構は隕石母天体環境において α -アミノ酸を生成することができるストレッカー反応にあたり、これは古くから隕石 α -アミノ酸の生成を説明するために提案されてきた。CR 中には CM と比べて、アミノ酸の α 位にメチル基をもつ α -メチルアミノ酸が豊富に存在していることが先行研究で報告されており [2]、本研究で豊富に検出された α -メチルセリンも α -メチルアミノ酸の一種であることから、これらの α -メチルアミノ酸は共通した生成機構つまりストレッカー反応によって生成されたと考えられる。この生成機構では出発物質としてそれぞれの構造に対応したケトンが必要であることから、CR コンドライト母天体が形成された環境においては CM のものよりもケトンに富んでいたと推察される。また、隕石有機物・鉱物学的な先行研究 [3] から CR は CM よりも還元的な環境で形成されたことが示唆されており、そのような酸化還元状態の違いが CR 中のケトンの存在量に影響し、その結果、 α -メチルアミノ酸の存在量に大きな違いをもたらしたのかもしれない。

後者の生成機構は古賀の先行研究によって提案されたアンモニア存在下におけるホルモース反応

にあたる。アルデヒド・アンモニアを含む水溶液を加熱反応させることで α -、 β -、 γ -ヒドロキシアミノ酸を含む計 20 種のアミノ酸が生成されることが古賀の先行研究[1]において報告されており、CM・CR 中におけるヒドロキシアミノ酸の多様な構造異性体はこのメカニズムによって生成された可能性が高い。特に CM においては CR のような豊富な α -メチルセリンが確認されず、他のヒドロキシアミノ酸の構造異性体の存在量との相対比に大きな差がなかったことから、CM 中の α -メチルセリンは主にこの生成機構によって生成されたものだと考えられる。逆に、CR_{2,3} で他の構造異性体との存在比から後者の生成機構によって生成された α -メチルセリンの寄与率を見積もると 4.2~9.3%となり、CR 中の α -メチルセリンの 90%以上はストレッカー反応によって生成されたと推察される。このように、CM・CR 間のヒドロキシアミノ酸の分布を比較したことで隕石アミノ酸の生成過程をより詳細に明らかにすることができた。

[1] Koga, T.; Naraoka, H. *Sci. Rep.* 2017, 1–8. [2] Glavin, D. P. *et al. Meteorit. Planet. Sci.* 2011, 45, 1948–1972. [3] Naraoka, H.; Hashiguchi, M. *Geochem. J.* 2019, 53, 33–40.

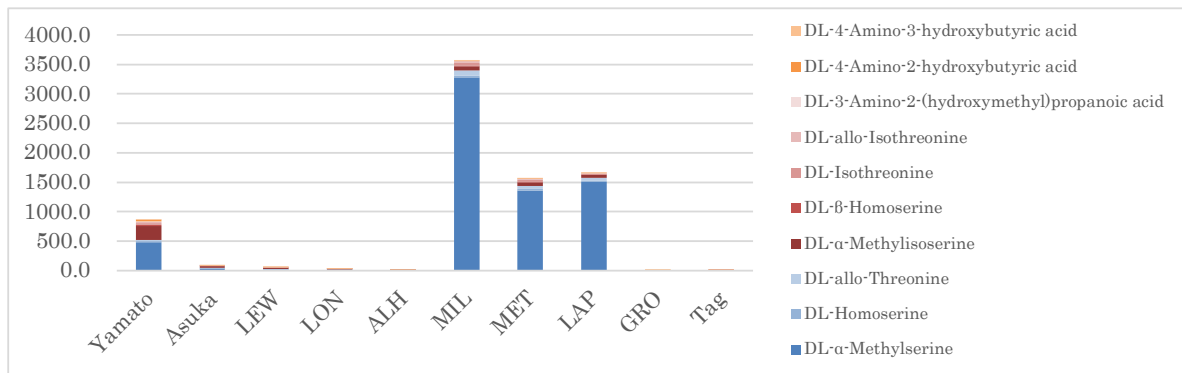


図1 炭素質隕石中の炭素数4のヒドロキシアミノ酸の存在量 (単位は ng/g)

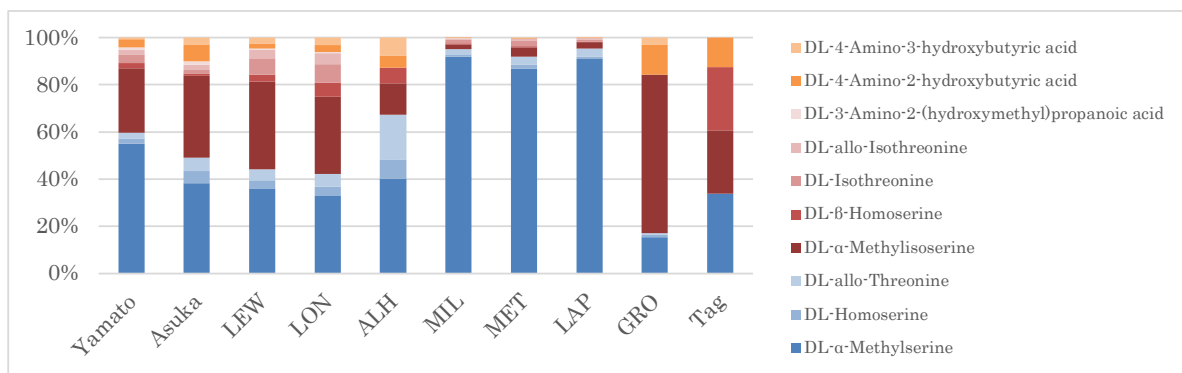


図2 炭素質隕石中の炭素数4のヒドロキシアミノ酸の相対存在量

6. 研究成果発表等の見通し及び今後の研究計画の方向性（1/2 ページ程度を目安に記入すること）

令和元年7月7日から12日に行われる The 82nd Annual Meeting of the Meteoritical Society において本プログラムの研究成果のポスター発表を行う予定である。この国際学会は世界規模のものであるため世界中から隕石を研究する科学者と交流する機会を持つことができ、本プログラムの成果を報告する上で非常に適したものである。その学会での意見交換を通して自身の研究に対してさらなる考察を深めることができると考えている。その後、派遣先機関であった NASA Goddard Space Flight Center において引き続き行われている、今回分析した隕石試料中の超高速液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析による一般的なアミノ酸分布の分析結果と自身の結果をまとめる予定である。これにより、従来分析されてきた種類のアミノ酸の分布と今回私によって新たに分析されたヒドロキシアミノ酸の分布を比較することで、より網羅的な隕石アミノ酸分布の解析を行うことが可能となり、隕石アミノ酸の生成過程についてさらなる知見が得られることが大いに期待される。その後、以上の研究成果を海外の学術雑誌に投稿することを計画している。

本プログラムの研究活動によって実際に炭素質隕石中に含まれるアミノ酸の分布を調査することができたため、今後の研究の方向性としては、それらの隕石アミノ酸がより具体的にどのようなプロセス・メカニズムを経て生成されたのかを調査したいと考えている。上記の通り、CM・CR 中のヒドロキシアミノ酸はストレッカー反応とアンモニア存在下におけるホルモース反応によって生成されたと考察しているが、後者の生成機構によって生成されるヒドロキシアミノ酸構造異性体の相対比については詳細な調査をまだ行っていない。そこで、出発物質や条件を変化させたときに構造異性体分布や相対比がどのように変化するのかを観察することで、CM・CR 中におけるヒドロキシアミノ酸の生成過程をより詳細に明らかにしたい。また、アンモニア存在下におけるホルモース反応によるアミノ酸合成については、実験生成物中のアミノ酸がどのような生成経路を経て生成されているのかまだ明らかにできていない。そこで、実験室での加水分解によってアミノ酸を生成するアミノ酸前駆体とその前駆体が生成される過程で生じる反応中間体の同定することで生成経路を特定することを計画している。

さらに、本プログラムの研究成果から、炭素質隕石から熱水抽出した上澄みと抽出後の隕石粉末残渣中のヒドロキシアミノ酸の分布を比較したときに、 β -、 γ -アミノ酸は上澄みよりも残渣において豊富に検出される傾向にあり、より活発な水質変成を経験した隕石では α -アミノ酸の存在量が大きく減少する一方で β -、 γ -アミノ酸の存在量は比較的減少していないことが観察された。これらの結果から、 β -、 γ -アミノ酸は α -アミノ酸よりも隕石中の鉱物と相互作用することで水質変成過程における分解を免れている可能性が推察される。このように、隕石中の有機物が鉱物と共存することでどのように挙動を変化させるのかを調査することは、太陽系形成過程における「水-鉱物-有機物の共進化」を理解する上で重要であると考えられる。

7. 本プログラムに採用されたことで得られたこと (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

本プログラムに採用され、NASA Goddard Space Flight Center に約1年滞在したことで私は非常に様々な経験を得ることができた。

第一に、自身の研究分野において最先端の研究を行なっている研究室の手法を実体験として学ぶことができたことである。私が滞在した NASA Goddard Space Flight Center の Astrobiology Analytical Laboratory は隕石中の極微量のアミノ酸を分析することができる堅牢な分析方法を確立している。そのような分析手法を自分でも行うことができるように指導していただき、今回の隕石試料の分析にも活かすことができた。自分が所属する大学院の手法だけでなく、別の研究機関の手法を学べたことは研究者として非常に大きな財産となると感じている。今後、両者から学んだことを組み合わせることでさらに優れた実験・分析手法を確立したいと考えている。

第二に、立ちは大抵の問題に対してどのように対処して乗り越えてゆくのかという問題解決能力の向上である。今回、派遣先機関での実験活動中には、予期せぬ分析機器の不調、部品の劣化・破損、アミノ酸誘導体化の再現性がなくなるといった数々の問題に直面することになった。研究を遂行するためにはそれらの問題を解決せずには進めなかったため、地道にトライアンドエラーを繰り返しながら、得られた結果を注意深く観察し、どのような点を改善すれば問題を解決することができるのかを常に考えて行動してきた。その結果、ある目的を達成するためには何が重要であり、そのためには何を行う必要があるのかといった、研究者として重要な素質である問題解決のための論理的な思考力を格段に成長させることができたと感じている。

第三に、世界のレベルの観点から自分の存在を見つめ直すことができたことである。派遣中に参加した国際学会において、自分と同様に博士課程に在籍する世界中の学生と議論することができた。そのとき、研究内容を思い通りに伝えることができる英語力と自身の研究分野に関する知識が世界のレベルには及んでいないことを痛感させられた。この体験によって、世界のレベルの研究者となっていくためには一層の努力が必要だということをはっきりと理解することができた。

第四に、ホームステイ先の家族と多くの時間を過ごしたことで、英語力だけではなく米国の文化について学ぶことができたことである。最初の渡米直後は現地の本物の英語になかなかついていくことができず大変な思いを感じるが多々あったが、滞在先のご家族と何度も会話を重ねる中で少しずつ成長することができた。特に、その家族には5歳と3歳のお子様がおおり、子供たちが日々の生活の中でどのように英語を習得していくのかを感じることができ、貴重な体験であったと感じている。それだけではなく、米国において家族がどのように時間を共に過ごすのか、子供たちをどのように教育し、その成長を見守っていくのかを実体験から知ることができた。実験室での研究活動からだけでは得られなかったことを数え切れないほど学ぶことができ、滞在先のご家族にはこの場をお借りして心からの感謝の念を表したい。

このように、私は本プログラムに採用されたことで、研究者としての素質を磨くことができたことはもちろん、国際人としての意識を身につけることができたと考えている。これらの経験を糧にして、国際社会に通用する一人の研究者となるべく精進を重ねてゆきたいと私は強く思っている。