

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分
平成30年3月15日現在

新世代の超微量惑星有機化合物研究：

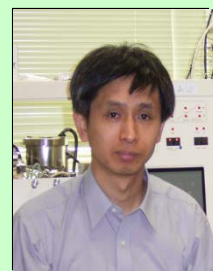
感度・分離と質量・空間分解の超高度化

Advanced Trace Organic Compound Study in Planetary Materials:
Development of High Sensitivity and High Resolution

課題番号：15H05749

奈良岡 浩 (NARAOKA HIROSHI)

九州大学・大学院理学研究院・教授



研究の概要

新世代の分析技術を駆使または開発して、惑星物質中の微量有機化合物の構造を明らかにし、地球外有機化合物の生成メカニズムと化学進化を解明する。分析の高感度化・高分離化を行うとともに高分解能質量分析・その場局所分析により、数年後に小惑星サンプルリターンによってもたらされる微小試料の有機化合物の分析技術を確立する。

研究分野：地球惑星科学, 有機宇宙地球化学

キーワード：惑星微量有機化合物, 炭素質隕石, 超高分解能質量分析, 高分離, 空間分布

1. 研究開始当初の背景

有機化合物は宇宙地球環境に広く存在し、炭素(C)を骨格として、水素(H)・窒素(N)・酸素(O)・イオウ(S)を結合することにより、多種多様な化学構造をとることが大きな特徴である。始原的な炭素質隕石には十万以上のCHNOSからなるイオン質量が検出され、複数の同位体からの寄与を考えると、構造異性体や立体異性体を含めて、数十万種以上の有機化合物が存在すると考えられる。今まで地球外物質に同定された化合物は全体の1%程度に過ぎない。また、小惑星リターン物質や深海掘削岩石の試料量は極めて限られており、惑星物質から有機化合物に関する多くの情報を引き出すためには分析の感度や分離、質量分解を超高度化することが必須である。

2. 研究の目的

惑星物質中に数多く存在する有機化合物を今まで到達し得なかった超高感度・超高分離・超高質量分解能・空間分布で研究する新世代の研究手法を確立し、化学構造の多様性を明らかにし、反応メカニズムを解析するとともに、微小惑星物質の有機化合物分析を成功させることである。

本研究によって、非常に多様な混合物である惑星有機物について、これまでの5~10倍の化合物を同定定量することができ、起源と反応過程の解明に大きな成果が期待できる。また、今までミリグラム単位の試料が必要だった研究をマイクログラム単位の試料量で遂

行できる。2020年帰還予定の「はやぶさ2」やその後のNASA・OSIRIS-RExなどのサンプルリターン計画でもたらされる微小惑星物質の有機物研究を成功させる技術の確立が期待できる。さらに、惑星試料のみならず、環境や生体などの様々な試料中に存在する極超微量有機化合物研究にも新たな展開をもたらす。

3. 研究の方法

研究目的を達成するため、以下の5項目の手法を開発している。1)分析バックグラウンドを極低減化する必要があるため、有機化合物分析専用のクリーンルームの設置と汚染防止技術を確立する。そのために、2)分析感度において、現在のフェムトモル(10^{-15} mol)から、アットモル(10^{-18} mol)まで高度化する。3)分離はシリカモノリスカラムやナノLCなどにより超高分離を通常化するほかに、カラムを複数用いることで分離を多次元化する。4)質量分析における分解能も超高度化(分解能 ~ 300,000)を計り、測定イオン質量から一義的に組成式を決定する方法を確立する。多段階イオン化質量分析(MSⁿ)も行って化学構造を推定する。さらに、5)惑星試料表面の有機化合物分布をマイクロスケールで非破壊局所分析する手法を確立する。

4. これまでの成果

1)有機物分析専用のステンレス製のクリーンルーム(クラス1000)を設置し、バックグラウンド低減はフェムトモルからサブピコモル程度の試料濃度に対応している。

2) マーチソン炭素質隕石を試料として、含まれている有機化合物のイオン化法をエレクトロスプレーイオン化(ESI)とナノエレクトロスプレーイオン化(nanoESI)、および大気圧化学イオン化(APCI)による感度を比較・検討した。主に正イオンを検出対象とし、隕石中に含まれるイオン化効率が比較的高い極性有機化合物(CHN化合物など)について、ESIを用いてフェムトモル(10^{-15})程度、nanoESIを用いてアットモル(10^{-18})程度までの化合物の組成式を決定することができた。

3) 性質の異なる2本の高分離カラムにより2次元クロマトグラフィーにより、フェムトモルの隕石アミノ酸のDL体を分離する手法を確立した。さらに、3次元クロマトグラフィーを用いてバックグラウンドを低減し、蛍光検出器を用いたより高感度でのアミノ酸やヒドロキシ酸のDL分離を検討し、マーチソン隕石中の α -水素アミノ酸がタンパク性のアラニン以外はラセミ体として存在することを明らかにした(図1)。

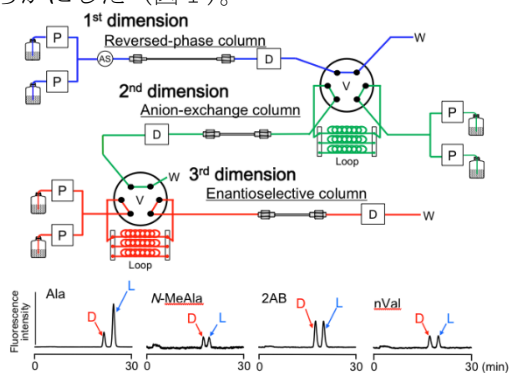


図1 三次元クロマトグラフィーの模式図と隕石アミノ酸のDL体分離

4) 分子量200付近で質量分解能($m/\Delta m$)約30万を実現しており、測定精密質量は多くの場合約1ppm程度の誤差で計算値と一致している(図2)。このような質量精度では電子質量までを考慮する必要があり、ほぼ一義的に化学組成式を決定できる。マーチソン隕石のメタノール抽出物について、約650個の C_nH_mN 、 $C_nH_mN_2$ からなる組成式を決定し、クロマトグラフィーによる保持時間とMS/MS解析により、これらは含窒素環状アルキル同族体化合物(アルキルピリジンやアルキルイミダゾール)であることを同定した。

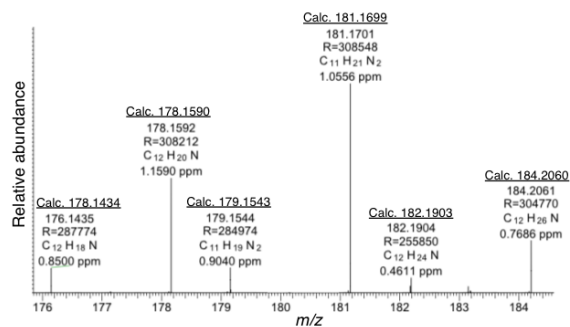


図2 超高質量分解分析による隕石中のCHN化合物のマススペクトル

これら一連のアルキル同族体化合物は炭素数1個のホルムアルデヒドとアンモニアから生成することが実験的にも示され、地球外有機化合物の重要な生成メカニズムの一つであることを示した。

5) 隕石表面にメタノールを用いて脱離エレクトロスプレーイオン化(DESI)することにより、世界で初めて極性有機化合物の隕石表面でのその場分析に成功した。クリーンルーム中で新鮮な隕石表面を調製し、荷電した100%メタノールのスプレーでDESI/超高分解能質量分析を行った結果、1mm程度のマレー炭素質隕石の内部において、CHN同族体化合物が不均一に分布していることが判明した(図3)。

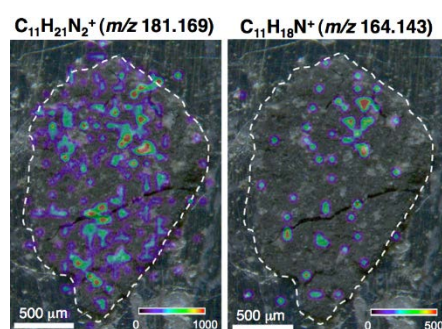


図3 脱離エレクトロスプレーイオン化を用いた超高分解質量その場分析によるCHN化合物の隕石表面での空間分布

5. 今後の計画

当初の研究計画・方法からほとんど変更はなく、残り2年間で研究目的に掲げた5つの項目について、ほとんどの部分を達成できる見込みである。地球外の未知有機化合物に対する標準試薬がほとんどないので、合成実験も必要となる。「はやぶさ2」試料を念頭においた分析準備も行う。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- 1) H. Naraoka, M. Hashiguchi, *In situ* organic compound analysis on a meteorite surface by desorption electrospray ionization coupled with an Orbitrap mass spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* in press, (2018).
- 2) H. Naraoka, Y. Yamashita, M. Yamaguchi, F. R. Orthous-Daunay, Molecular evolution of N-containing cyclic compounds in the parent body of the Murchison meteorite. *ACS Earth Space Chem.* **1**, 540-550 (2017)
- 3) T. Koga, H. Naraoka, A new family of extraterrestrial amino acids in the Murchison meteorite. *Sci. Rep.*, **7**, 636 (8pp) (2017).

ホームページ等

<http://www.planetaryorganics.jp/index.html>