

地球外有機物の研究

-現状と将来-

古宮正利¹⁾

1. はじめに

地球上には、時々隕石が落下する。隕石は、その落下の様子を撮影した写真の情報をもとにして計算すると、火星と木星の間に広がる小惑星帯からやってくるのがわかった。小惑星は、太陽系形成時に大きな惑星になりそこねたものであり、これが衝突などによって軌道をそれて地球に飛来して落下したものが隕石となる。

隕石の中でも炭素質コンドライトと呼ばれるグループは数が少なく珍しいもので、水や有機化合物等の揮発性物質を含んでいることから、最も始原的な隕石であると考えられている。炭素質コンドライトに含まれる有機化合物は、生命の起源の問題を解明する上で、ひとつの重要な鍵になると考えられた。生命の誕生に至るまでの期間には、メタン、アンモニア、水等の無機物から、単純な有機化合物が生成し、それらが次第に複雑化して生命の材料となる物質が作られていく、化学進化の過程が進行すると考えられている。生命誕生以前に存在していた有機物を、変質を受けることなしに含む物質が地球上には存在しないので、原始地球で化学進化が実際にどのように進化したかを知る手がかりは、地球上には残されていない。しかし炭素質コンドライト中の有機物は、太陽系形成時に生成した有機物が凍結保存されたものと考えられるので、これを調べることによって、原始地球上で進化した化学進化についての貴重な情報を得ることができる。さらに炭素質コンドライトに含まれる有機物の起源や生成過程、母天体上での変化を調べることにより、太陽系における有機物の進化・変遷の過程を明らかにすることも目標として、研究が進められている。

隕石は、(月試料と宇宙塵を除けば)現時点でわれわれが手にすることができる唯一の地球外物質であるので、炭素質コンドライトに含まれる有機物は、われわれが実際に分析研究可能な唯一の地球外有機物といえる。

本稿では、炭素質コンドライトに含まれる有機物(以降、隕石有機物と呼ぶ)についての分析研究の結果判明した隕石有機物の特徴、およびそれら有機物の生成機構について概観し、隕石有機物を分析する実際の手法を若干詳しく紹介した後、今後の研究の展望を述べる。

2. 隕石有機物の特徴

隕石有機物の研究で現在信頼しうる確実な報告は、Murchison隕石に含まれるアミノ酸の研究報告(Kvenvolden *et al.*, 1970)以降のものである。これ以前の研究では、地球起源有機物による汚染についての認識や注意が欠けていたため、現在のレベルから見ると、隕石から検出が報告された化合物の多くは本当にそこに含まれていた固有のものであるかどうか疑わしく、汚染に由来する可能性が高い。

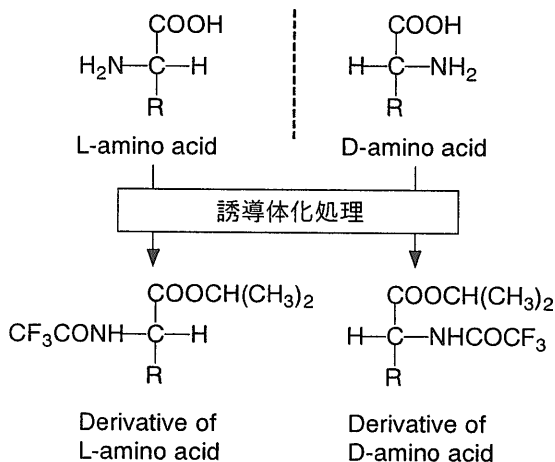
Murchison隕石は、1969年にオーストラリアのマーチソンに落下した炭素質コンドライト(第1表)で、研究用の試料が落下後迅速に回収された。Murchison隕石中のアミノ酸の研究がそれ以前のものとは異なる点は、抽出したアミノ酸を分析する際に特別な工夫を施し、個々のアミノ酸の光学異性体(D体とL体、第1図参照)を初めて分離して調べたことである。詳しくは第4節で触れるが、地球上の生物に含まれるタンパク質構成アミノ酸は、全てL体であるのに対し、Murchison隕石から検出され

1) 地質調査所 資源エネルギー地質部

キーワード: 地球外有機物, 隕石有機物, 地球外起源, 隕石, 炭素質コンドライト, 生命の起源, 化学進化

第1表 本文中に現れる主な炭素質コンドライトの炭素、窒素含有量と、アミノ酸量(検出総量)。

隕石	タイプ	C (%)	N (%)	アミノ酸 (nmol/g)
Murchison	CM2	2.03	0.16	600
Y-791198	CM2	2.32	0.13	670
Y-74662	CM2	1.94	0.13	109
Y-793321	CM2	1.65	0.12	0.97
B-7904	CM2	1.13	0.064	0.77

第1図 アミノ酸の光学異性体およびその誘導体の構造式。R=H; グリシン(光学異性体はない), R=CH₃; アラニン, R=CH(CH₃)₂; バリン。

第2表 Yamato-791198隕石から検出されたアミノ酸。

アミノ酸	検出量 (nmol/g)	
	加水分解前	加水分解後
* アスパラギン酸	0.05	4.9
* スレオニン	0.7	1.5
* セリン	1.3	2.7
* グルタミン酸	0.9	7.0
サルコシン	5.3	8.0
α-アミノアジピン酸	2.3	12
* プロリン	4.6	13
* グリシン	79	98
* アラニン	39	50
α-アミノ-i-酪酸	340	360
α-アミノ-n-酪酸	36	47
* バリン	11	14
ノルバリン	10	14
* イソロイシン	2.0	5.0
* ロイシン	1.5	2.3
β-アミノ-n-酪酸	n.d.	n.d.
β-アラニン	9.0	15
β-アミノ-i-酪酸	5.2	8.8
γ-アミノ酪酸	2.4	8.6

n.d.: 定量せず。*を付けたアミノ酸はタンパク質構成アミノ酸で、それ以外は非タンパク質構成アミノ酸。

(Shimoyama *et al.*, 1985).

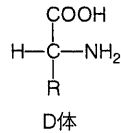
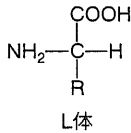
た種々のアミノ酸は全てD体とL体を等量含む混合物(ラセミ体という)であった(Kvenvolden *et al.*, 1970)。この研究により、炭素質コンドライト中に、汚染ではない固有の非生物起源有機化合物が含まれていることが初めて明確に示された。Murchison隕石のアミノ酸はさらに詳しく調べられ、1~100nmol/gの濃度の70種類以上のアミノ酸が含まれており、それらの全てがラセミ体であること、そのほとんどが非タンパク質構成アミノ酸であることがわかっている(Cronin *et al.*, 1988)。

一方Murchison隕石の落下と同じ年の1969年に、日本の南極観測隊が南極大陸で隕石を発見してから、組織的な探査が行われ、多数の南極産隕石を発見して回収することに成功した。これらの中には少数ながら炭素質コンドライトも含まれていたが、南極産隕石は落下後低温な環境にあったので、生物による地球起源有機物の汚染が少ないことが期待され、有機物の分析が試みられた。南極産炭

素質コンドライト、Yamato-74662(以降YamatoをYと略す)とY-791198から検出されたアミノ酸は期待通りラセミ体であり、Murchison隕石と同様、非生物起源のものであることがわかった。Y-791198から検出されたアミノ酸の量を第2表に示した(Shimoyama *et al.*, 1985)。検出されたアミノ酸のうち10種がタンパク質構成アミノ酸で、9種が非タンパク質構成アミノ酸であった。これらのアミノ酸は加水分解をすると検出量が増加するので、一部は何らかの前駆体の形で存在していると考えられるが、ペプチド(アミノ酸が何個かつながったもの)は検出されていない。このことから、少なくとも母天体上で進行した化学進化の段階まででは、アミノ酸はモノマーの生成にまでしか至らなかったといえる。

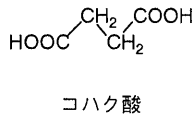
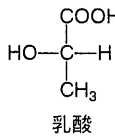
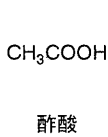
これらMurchison隕石と南極産炭素質コンドライトY-74662等に含まれる、他の可溶性有機物(水や有機溶媒で抽出される有機化合物)の分析も行

アミノ酸

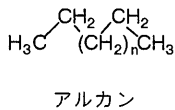


R = H; グリシン (光学異性体はなし)
 R = CH₃; アラニン
 R = (CH₂)₂COOH; グルタミン酸
 R = CH₂CH₃; α-アミノ-n-酪酸

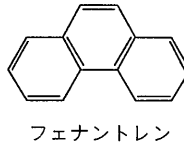
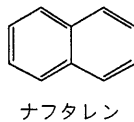
カルボン酸類



脂肪族炭化水素



芳香族炭化水素



第2図
 炭素質コンドライトから
 検出された主な可溶性
 有機化合物の構造式。

われ、炭素質コンドライトはアミノ酸以外にも、モノカルボン酸、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等の各種の化合物を含んでいることがわかった (eg. Lawless and Yuen, 1979; Pering and Ponnamperuma, 1971; Naraoka et al., 1988). これらの主要な化合物の構造を第2図に示す。

ところで隕石有機物の大部分は、水や有機溶媒で抽出されない不溶性有機物として存在している。Murchison隕石の不溶性有機物の構造を明らかにするため、熱分解や化学分解によって不溶性有機物を部分的に分解し、放出された成分を質量分析計等で調べる研究が行われ (eg. Bandurski and Nagy, 1976; Hayatsu et al., 1977), その構造はベンゼン環複数個のユニットが相互に結合して、一部に酸素や窒素、イオウ等を含む複雑な骨格から成るのではないかと推定されている。

なお隕石有機物のより詳細なことについては、誌面の都合上ここでは触れないので、他の総説を参考にされたい (下山, 1987; Cronin et al., 1988)。

3. 隕石有機物の生成機構

このような隕石有機物は、いつ、どこで、どのようにして生成したのであろうか。これについてはいくつかのモデルが考案されている。

ひとつはメタン、アンモニア、水素、水等の気体に放電や紫外線エネルギーが加わることにより、有機物が生成したというMiller-Urey反応 (MU反応) で、これはMillerの放電実験を地球外に適用したものである。二つめは冷えつつある原始太陽系星雲中で、一酸化炭素、アンモニア、水素などの気体が、鉱物粒子の表面を触媒として熱エネルギーにより反応し、有機物が生成したというFischer-Tropsch Type反応 (FTT反応) である。他にも、星間空間の低温・高真空の環境で、活性化エネルギーをほとんど必要としないイオン分子反応により生成した有機物が隕石有機物に取り込まれたという、イオン分子反応説などが提唱されている。

Murchison隕石から検出された主要なアミノ酸の種類と相対的存在量は、Millerの放電実験で生成したアミノ酸 (Miller, 1974) とよく一致しており、このことから、隕石中のアミノ酸の生成にMU反応が関与した可能性が示唆される。一方Murchison隕石から抽出した有機物を分画し、各化合物グループごとの安定同位体比を測定したところ、特にアミノ酸のδD値 (vs. SMOW) は、+1000~+2500%という非常に重い値を示すことが報告された (Krishnamurthy et al., 1992)。このように重い同位体の濃縮は、原始太陽系星雲中での同位体分別では説明できないが、星間空間でイオン分子反応

により生成した化合物は、重いD-richなものになると考えられていることから、この結果はアミノ酸等の隕石有機物に対して、先太陽系においてイオン分子反応で生成した化合物の寄与があったことを示唆している。またアミノ酸以外の隕石有機物の生成には、MU反応とともにFTT反応が関与した可能性が高い。

一方南極産炭素質コンドライトの研究から、Y-793321やBelgica-7904(以降BelgicaをBと略す)のように、炭素含有量はそれほど低くないが、アミノ酸等の可溶性有機物をごく少量しか含んでいないものがあり(第1表)(Shimoyama and Harada, 1984)、またそれら隕石の不溶性有機物は、加熱をしてもほとんど有機物を分解放出しないことがわかった(Komiyama et al., 1993)。こうした特徴は、これらの隕石が母天体上で500℃程度という他と比較してやや強い熱作用を受けたことと関連していると考えられた。

このように、隕石有機物の生成モデルに基づく合成実験の結果と、現在までに得られている実際の隕石有機物の分析結果を合わせて考えると、一見お互いに矛盾して見える結果もあり、隕石有機物の起源や生成過程は決して単一の単純なものではないといえる。異なる起源と、前述した複数の生成機構のどれかが関与した可能性が示唆され、実際の隕石有機物はそれら複数の過程で生成したものが混合したものと推測される。さらに、生成後に母天体に一旦取り込まれた、可溶性有機物を比較的多く含むような有機物混合体も、母天体上でやや強い加熱を受けると、揮発性の高い可溶性有機物は分解・蒸発して失われ、不溶性有機物も熱的に弱い結合が切れて部分的に分解し、残された不溶性有機物はよりグラファイト的に近くなるという変化が起こったと推測される。これら一連の過程の詳細は未だに明らかではなく、その解明を進めるためには、さらに隕石有機物に関する情報を得ることが必要といえるだろう。

4. 隕石有機物の分析手法

4.1 「湿式分析」法の利点

炭素質コンドライトに含まれる可溶性有機物を分析研究するためには従来、主としていわゆる「湿式

分析」の手法が使用されてきた。これは大まかにいうと、粉末にした隕石試料を水や有機溶媒で抽出し、必要に応じそれらを性質の異なるいくつかの化合物グループに分画し、誘導体化等の処理を行った後、ガスクロマトグラフ(GC)やガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)等の機器によって分析するものである。「湿式分析」は破壊分析であり、通常0.5gから場合によっては数十gの試料を消費する。隕石有機物を調べるためには、赤外線スペクトル測定等の分光学的方法や、最近では5.1項で触れる二段階レーザー質量分析計による分析も試みられているが、十分な試料の量がある場合は、地球外有機物の分析には今後も「湿式分析」の手法が使用されるだろう。

隕石有機物の分析に「湿式分析」法を使用する主な利点は、三つ挙げられる。

ひとつは、この方法が多数の有機化合物の混合体である試料に含まれる、微量の個々の有機化合物を確実に同定・定量できる、最も優れた方法だからである。隕石有機物の研究では、分析に供することのできる試料の絶対量は限られており、特に新たな試料の場合、少ない試料からできるだけ多数の有機化合物を確実に検出して定量し、多くの情報を得るといことが第一の目標となり、このために最適な、「湿式分析」の手法が利用される。キャピラリーカラムを使用したGCやGC/MSによる分析手法の進歩により、試料中に含まれるより微量の化合物を分離して同定・定量することが可能となってきた。

二つ目は、「湿式分析」の手法により、他の方法では不可能な、アミノ酸の光学異性体の分離を行うことができるという点である。アミノ酸(α -アミノ酸)は第1図に示すような構造をしており、タンパク質の構成ユニットとして地球上の生物に広く存在している。図の中央の炭素から横に伸びる2本の結合は紙面より手前側にあり、上下の2本の結合は紙面の奥側にあつて、実際には4つの基は炭素を中心とする四面体構造を取っている。R = H(グリシン)以外の場合は、互いに鏡像となる(D体とL体)の一对の光学異性体が存在しうる。しかしながら(グリシンを除く)生物中に存在するタンパク質を構成するアミノ酸(これらをタンパク質構成アミノ酸といい、それ以外のアミノ酸を非タンパク質構成アミ

ノ酸という)は、全てL体であり、かつその種類は20種類に限られている。隕石試料から検出されたアミノ酸の一对の光学異性体のうち、L体の量が明らかにD体よりも多い場合には、地球の生物に由来する汚染が混入したことを意味する。D体とL体がほぼ等量(ラセミ体)であった場合は、検出されたアミノ酸は非生物起源のものである。アミノ酸の光学異性体を区別して検出することにより、それらが非生物的に生成した地球外起源のものであるという明確な証拠を得ることができる。

三つ目は、試料溶液をガスクロマトグラフ燃焼質量分析計(GC/C/IRMS)で分析し、化合物個々の安定同位体組成を測定しようという点であるが、この手法の詳細は、第5節で述べる。

一方炭素質コンドライト中の不溶性有機物を調べるためには従来主として、隕石粉末を「湿式分析」の手法で可溶性有機物を抽出した残渣を酸処理し、不溶性有機物を濃縮したものを試料として、それらを加熱したり強い酸化力を持つ試薬等で処理して部分的に分解させて、放出された成分をGC/MS等で分析する手法が使用されてきており、今後もこの方法が有効であり使用されるであろう。

なお、本節で説明する手法は隕石有機物に関するものであるが、この手法は第5節で触れるサンプルリターン計画で採取される試料等、他の試料に含まれる地球外有機物を分析する際にも使用可能なものである。

4.2 操作手順の実際

炭素質コンドライト等に含まれる、地球外有機物を「湿式分析」の手法で分析する場合の、実際の具体的操作の概略を説明する。これらの一連の操作は、過去の研究例をもとにして筆者らが実際に南極産炭素質コンドライト中の有機化合物を分析した際の手順を基本としている。

研究用に供せられる試料は通常、炭素質コンドライト内部から取り出して得た、ひとつないしは複数個の破片である。地球起源の汚染が混入しないよう、隕石外部を被うフュージョンクラスト(地球の大気圏突入の際に隕石外部が焼けてできた部分)が入らないように注意する。まずこれをメノウ乳鉢で碎いて粉末化する。粉末化した試料は、適切な量(通常0.5g~1.0g程度)を試験管に取って秤量した

後、水を加えてから内部を脱気し、管上部を封じて閉じる。この後100℃で20時間程度加熱して熱水による抽出を行い、アミノ酸、カルボン酸等の水に可溶性成分を得る。熱水抽出液は目的に応じ、塩酸を加えた後再び脱気、封じて110℃で20時間程度加熱して酸加水分解を行う。

アミノ酸の分析のためには、熱水抽出液またはそれを加水分解した液を通常二分割し、減圧乾固する。一方は適量の水に溶解してアミノ酸分析計で測定するための試料とし、もう一方はGC/MS等で分析するために揮発性を高める目的で、アミノ酸のアミノ基をTFA化し、カルボキシ基をイソプロピルエステル化する誘導体化処理を行う。この処理により、アミノ酸の一对の光学異性体から、第1図のようにジアステレオマー誘導体が生成する。

一方隕石粉末を熱水抽出した残渣は、ベンゼン/メタノール等の混合有機溶媒で抽出を行い、炭化水素等の有機溶媒に可溶性成分を得る。有機溶媒抽出液は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの手法によって成分を分画し、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等のフラクションを得る。それぞれのフラクションは適宜濃縮して、GCやGC/MSで分析するための試料とする。

この他にも可溶性有機物のフラクションには、カルボン酸等が含まれている可能性があり、それらの分析には適切な分離・分画操作が必要となるが、紙面の都合によりここではその説明は省略する。

さらに水、有機溶媒で抽出を終えた残渣は、テフロンボトル中で塩酸およびフッ酸を加えて加温震盪する処理を繰り返し、無機成分を溶解させた後、乾燥させて不溶性有機物を濃縮した試料を得る。

4.3 機器による分析

前項のようにして隕石試料から抽出し、適切な処理を施して得られた各化合物グループを含む試料溶液は、化合物に応じて適切な分析機器により分析を行う。

アミノ酸の分析法のひとつは、従来から用いられている汎用のアミノ酸分析計による測定である。アミノ酸分析計は、試料水溶液中に含まれるアミノ酸を、イオン交換樹脂を用いたクロマトグラフィーで分離し、ニンヒドリンを添加して発色させ比色定

量するものである。この方法による個々のアミノ酸の検出限界は 10^{-9} mol程度である。

一方、アミノ酸のTFA-イソプロピルエステル化誘導体試料や、炭化水素フラクション等は、キャピラリーカラムを用いたGCおよびGC/MSによって分析を行う。各化合物の同定は、GCによる保持時間、およびGC/MSによる開裂パターンの標準物質との一致を確認することにより行う。GC、GC/MSによる個々の化合物の検出限界は、 10^{-12} mol程度である。またこの際、特に微量の化合物の分析には、GC/MSで化学イオン化法によりマスフラグメントグラフィー(SIM)を行う手法が有効であり、この場合の検出限界は 10^{-13} mol以下となる。

誘導体化したアミノ酸は、光学活性な固定相をコーティングしたキャピラリーカラムを使用したGC/MSで分析し、個々のアミノ酸の光学異性体を分離して同定・定量する。

また不溶性有機物試料は、熱分解装置とGC/MSを接続した装置により分析を行う。

4.4 汚染を避けるための注意

炭素質コンドライト等に含まれる地球外起源有機物を分析・研究する場合には、地球起源の汚染物質が混入しないように、十分な注意を払う必要がある。隕石が汚染を受ける可能性のある期間は、次の3つの段階に分けることができる。すなわち、(1)隕石が地球上に落下してから発見・回収されるまで、(2)回収されてから試料の分割が行われるまでの保存期間、(3)分割試料を分析する段階である。このうち(1)の段階での汚染は、Murchison隕石の時のように、落下してからできるだけ迅速に回収を行うか、落下から回収まで低温で凍結保存されていて、生物による汚染が少ない南極産炭素質隕石を試料として選ぶことで、低く抑えることができる。(2)の段階での汚染も、南極産隕石は回収後速やかにテフロンバッグに入れて密閉され、保管・分割もクリーンルームで行われるので可能な限り抑えられている。最後の(3)の段階の、隕石試料を粉末化し、「湿式分析」の手法で抽出、分画、誘導体化等の処理をして機器による分析を行う作業時における汚染を避けるには、高純度の溶媒・試薬を用い、清潔な器具を使用し、作業を行う人間からの汚染混入に注意し、空気中の塵や気体状の

第3表 指紋1個から検出されたアミノ酸。

アミノ酸	検出量(nmol)
アスパラギン酸	23
スレオニン	18
セリン	106
グルタミン酸	9
プロリン	11
シトルリン	4
グリシン	71
アラニン	29
α -アミノ-n-酪酸	<0.1
バリン	13
シスチン	<0.1
メチオニン	2
イソロイシン	8
ロイシン	11
チロシン	6
フェニルアラニン	7
オルニチン	34
リジン	11
ヒスチジン	18
アルギニン	5

(Hamilton, 1965).

有機汚染物質の混入を避けなければならない。そのためには、少なくとも機器分析直前までのこれら一連の操作を、クリーンルーム内の清浄な環境で行うことが必要である。

市販の高純度溶媒も、隕石有機物の分析には汚染が多くて全く使えないことが多々あるので、これらはクリーンルーム内でさらに蒸留等を行って純度を高める。同様に高純度をうたう誘導体化試薬も、汚染のために使用できないことが多いので、その場合は誘導体化試薬自体を、特別に工夫して自ら調製する。

また人間からは常に汗や脂が分泌され、それらは高濃度のアミノ酸や脂肪酸等の有機汚染物質となりうる。試料を扱う器具に直接人体が触れれば、もちろん多量の汚染が混入する。第3表に、清潔なガラスに付着させた人間の指紋一個から検出されたアミノ酸の量を示す(Hamilton, 1965)。アミノ酸の総量は386nmolにもなり、これは仮に指紋一個が試料に汚染として混入したならば、そのアミノ酸の総量は、炭素質コンドライト0.5gに含まれる量と同程度であることを意味する。ちなみにこのデータ

は、Murchison隕石中のアミノ酸の研究以前に行われた隕石有機物の研究結果が、地球起源有機物の汚染を受けているという決定的な証拠となったものである。人体から蒸発・拡散する汗等に伴い、アンモニア等揮発性の高い低分子有機化合物が周囲を汚染する。人間が通常着用する衣類からは、多量の塵・ほこりが放出される。そこでクリーンルーム中では、作業者は専用スーツを着用して人間や衣類からの汚染を避けるようにする。

分析に使用する器具は、できる限りガラスまたは石英製のものを用いる。これら以外では、アルミニウム、ステンレス等の金属や、テフロンも使用することが可能である。使用するガラス・石英製器具は、実験の前に400～500℃程度の電気炉で3時間以上加熱して、付着している微量の有機汚染物質を燃焼除去する。加熱処理ができない器具は、精製した溶媒で繰り返しすすぐ。シリコン樹脂や塩化ビニル等のプラスチックは、炭化水素や、可塑剤として添加されているフタル酸エステルを溶出して汚染を起こす恐れがあるので、使用を避ける。

一連の試料の取り扱い、処理の操作は、できるだけクリーンルーム中に設置したクリーンベンチ内で行うようにする。クリーンベンチは、クリーンルーム内の空気をさらにフィルターで濾過供給して、内部をさらに清浄な環境に保っている。クリーンベンチでは気流は内部から作業側へ流れるようになっていて、作業側からの汚染を避けることができる。

クリーンルーム内には、汚染源となるようなものは原則として置かないように注意するが、現実的には天秤や電気炉等の必要な装置を設置せざるを得ないことがある。このような装置には、ほとんどの場合何らかのプラスチックが使用されており、それらの一部は可塑剤として添加されているフタル酸エステル等を、常にわずかながら放出している。そのため、試料に直接接触しなくても、気体となって拡散したこれらの物質が汚染として混入する可能性がある。フタル酸エステルは、最近では内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）のひとつとしても注目されている物質であるが、揮発性が高く日常われわれが過ごしているあらゆる場所の空气中に少量ながら存在している。このフタル酸エステルによる汚染を隕石レベルの量以下に抑えることは経

験的に言って難しい。フタル酸エステルは建材として使用されている合板や、断熱材などにも含まれており、さらにはクリーンルーム中で一般に使用されることの多い、手袋にも多量に添加されている。こうしたフタル酸エステルを発生する恐れのあるものは、クリーンルーム内でも試料を扱う場所からできるだけ遠ざけておくようにする。

また地球外有機物を扱うクリーンルーム設備自体も、地球起源有機物による汚染を避けるための独自の工夫が必要である。一般のクリーンルームの壁面は塗装鋼板、床面は塩化ビニルでできているが、これらは汚染物質を放出するので、壁面・床・天井を全てステンレス製にする必要がある。さらに通常のクリーンルームでは、フィルターにより空気を濾過し、塵やほこりを除去しているが、空気中に気体状で存在するフタル酸エステル等の化学物質は、通常のフィルターでは除去できない。こうした気体状の有機汚染物質を除去するには、通常のフィルターに加えて活性炭フィルターやケミカルエアフィルター等を使用して、空気を濾過する必要がある。

このような汚染に対する注意や対策を行った上で、まず抽出から分析に至る一連の操作について、ブランク実験を行う。ブランク実験の結果、汚染物質の混入が無視しうる程度であるということが確認できてから、実際の試料の抽出・分析を行う。

なお、有機物の微量分析というと、農薬等の環境汚染物質の分析が思い浮かぶかもしれない。隕石有機物の分析手法は、このような環境汚染物質の分析手法と似通っている部分もあるが、異なっているところも多い。たとえば、水や土壤に含まれる農薬を対象とした分析では、目的とする化合物グループがはっきりして限られていることが多い。そのため、目的化合物に特化した抽出・分画・誘導体化等の処理、分析法が考案されて確立されている。このような場合、目的成分以外の化合物は検出する必要がないので、そのような物質が仮に混入したとしても、分析自体に大きな影響はない。一方地球外有機物を対象とした分析では、4.1項で述べたように、試料に含まれる様々な有機化合物をできるだけ多く検出したい。そのため、どのようなものであれ地球起源の有機化合物が混入すると、それは汚染となって分析に支障をきたすことになる。

5. 今後の展望

今後、地球外有機物の研究をさらに発展させて進めていくためには、新しい分析手法による従来にはないデータの取得と、新たな地球外試料の採取と分析が必要である。

5.1 新しい分析法

隕石有機物の研究で最近試みられたり、適用の可能性のある新たな分析手法を二つ紹介する。

ひとつは、試料にレーザー光を照射し、放出された成分を質量分析計で測定するという、二段階レーザー質量分析計による分析である。

この方法では、真空中で試料表面に短時間CO₂レーザーを照射して加熱し、50 μm²~1mm²程度の表面から、有機化合物分子を放出させる。放出された分子は、ただちにNd-YAGレーザーを照射することによりイオン化させて、飛行時間型(TOF)質量分析計に導入してその質量を測定する。この方法の特徴は、局所的にレーザーを照射することから、ごく少量の試料でも抽出などをせずにそこに含まれる微量の有機化合物を直接分析することが可能であることと、検出した有機分子が含まれている場所を特定できることである。

Zenobi *et al.* (1989)は、この方法により炭素質コンドライト中の芳香族炭化水素(PAH)が、コンドリュールには存在せず、マトリックス部分に存在していることを確認した。またNASAを中心とするグループが、火星起源の隕石ALH-84001から生命の痕跡を発見したという報告を行い(McKay *et al.*, 1996)議論の対象となったが、この研究でも二段階レーザー質量分析計により、隕石中の炭酸塩粒子にPAHが濃集していることが調べられた。

一方この方法の短所は、手法の性質上、検出できる化合物が主にPAHに限られる点である。PAHは湿式分析の手法でも隕石有機物中に多く見だされており、それらは非生物起源のものである。またGCによる分離を行わないため、同じ分子量を持つ構造異性体(たとえばフェナントレンとアントラセン等)の区別ができない。

もう一つの手法は、最近急速に発展しつつある分子レベル同位体比測定(CSIA)の、地球外有機物研究への適用である。

隕石有機物の安定同位体比を測定する研究は、従来主としてバルク、あるいは抽出した有機物を分析した、化合物グループの単位でしか測定することができなかった。しかし近年、GC/C/IRMSが実用化されたことにより、試料抽出液に含まれる個々の有機化合物を分離して、それぞれの同位体比を測定すること(CSIA)が可能になりつつあり、すでに堆積岩中の有機物等の地球試料については、この手法での研究報告が活発に行われるようになってきている。この方法では、有機化合物の混合体である試料をGCで各化合物に分離した後、それぞれの化合物を燃焼させ、生成したCO₂ガスを安定同位体比測定用質量分析計で測定する(坂田・金子, 1995; 奈良岡ほか, 1997)。

CSIAの手法を用いれば、アミノ酸でもアラニン、ロイシン、アスパラギン酸等個々の化合物(のさらに光学異性体)の同位体比を測定することが理論的には可能である。ただしそのためには、誘導体化によって加えられた基による、もとの化合物の同位体比への影響を差し引き補正する必要があるので、あらかじめ標準化合物を用いて補正式を求めておくなどの作業が必要である。このような補正を含め、実際の試料に含まれる微量の化合物を精度よく測定するための、条件の検討が現在行われているところである。

炭素質コンドライトに含まれる、個々の有機化合物の同位体組成が精度よく明らかになれば、その情報から隕石有機物の起源や生成機構について、従来にはない厳密な議論ができるようになると期待できる。

5.2 新たな地球外試料の採取

現在までに行われた隕石有機物の研究で、信頼のおけるデータが得られているものは、事実上Murchison隕石と、いくつかの南極産炭素質コンドライトに関する研究に限られている。地球外起源有機物の研究では得られたデータ自体がまだ不足しているので、分析対象となる新たな試料を入手して研究を進め、さらに情報を蓄積することが必要である。

ところで従来は、新しい炭素質コンドライトを入手するには、南極産隕石を探索するか、地球の陸上に運よく隕石が落下するのを待つしか方法がな

かった。しかし今後は、探査機を打ち上げて小惑星等の天体に接近し、その破片を採取して地球上に持ち帰る、サンプルリターン計画が我が国でも複数予定されており、このうちMUSES-C計画がすでに開始されている。MUSES-C計画では、2002年に探査機を搭載したロケットを打ち上げ、2005年に小惑星1988SF36に到達、表面の観測を行って試料を採取し、2007年に試料の入ったカプセルが地球に帰還して回収される予定である。我が国のサンプルリターン計画は、宇宙科学研究所が中心となって進めているが、回収されたサンプルの実際の分析は、それをなし得る大学・研究機関のグループに委ねられている。現在、この計画で回収した試料の初期分析を担当するグループが募集されて、選考が行われているところである。

サンプルリターン計画によって、地球起源の汚染を全く受けていない、新しい地球外試料が得られることの意義は大きい。このような試料中の有機物を研究することにより、地球外有機物についての理解がさらに深まり、さらには生命の起源を解明する上でも重要な情報が得られるものと期待される。21世紀には、我が国のサンプルリターン計画をはじめとして、米国NASAによる火星サンプルリターン計画等、多くのサンプルリターン計画が進められる予定である。

このような研究プロジェクトを支えていく上で、地球外有機物を分析するために必要なクリーンルーム設備を整備し、我が国が豊富に持つ南極産炭素質コンドライト中の有機物の研究を行いつつ、近い将来宇宙からもたらされる、新たな地球外試料中の有機物研究に備えることが急務であるといえよう。

謝辞：草稿に目を通していただき貴重なコメントを下さった、木多紀子博士に感謝いたします。

文 献

Bandurski, E.L. and Nagy, B. (1976) : The polymer-like organic material in the Orgueil meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, p.1,397-1,406.

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. ed. p.819-857. The university of Arizona Press.

Hamilton, P.B. (1965) : Amino-acids on hands. *Nature*, 205, p.284-285.

Hayatsu, R., Matsuoka, S., Scott, R.G., Studier, M.H. and Anders, E. (1977) : Origin of organic matter in early solar system-VII. The organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, p.1,325-1,339.

Komiya, M., Shimoyama, A. and Harada, K. (1993) : Examination of organic compounds from insoluble organic matter isolated from some Antarctic carbonaceous chondrites by heating experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, p.907-914.

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, p.4,045-4,058.

Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnampuruma, C., Kaplan, I.R. and Moore, C.B. (1970) : Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature*, 228, p.923-926.

Lawless, J.G. and Yuen, G.U. (1979) : Quantification of monocarboxylic acids in the Murchison carbonaceous meteorite. *Nature*, 282, p.396-398.

McKay, D.S., Gibson Jr., E.K., Thomas-Keprta, K.L., Vali, H., Romanek, C.S., Clemett, S.J., Chilliier, 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, p.924-930.

Miller, S.L. (1974) : The atmosphere of the primitive earth and the prebiotic synthesis of amino acids. *Origins Life*, 5, p.139-151.

Naraoka, H., Shimoyama, A., Komiya, M., Yamamoto, H. and Harada, K. (1988) : Hydrocarbons in the Yamato-791198 carbonaceous chondrite from Antarctica. *Chem. Lett.*, p.831-834.

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, p.193-210.

Pering, K. and Ponnampuruma, C. (1971) : Aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Science*, 173, p.237-239.

坂田 将・金子信行 (1995) : ガスクロマトグラフ燃焼質量分析計 (GC/C/MS) による有機化合物の炭素同位体比の測定と地球化学的応用. *地質ニュース*, no.487, p.45-51.

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, p.243-275.

Shimoyama, A. and Harada, K. (1984) : Amino acid depleted carbonaceous chondrites (C2) from Antarctica. *Geochem. J.*, 18, p.281-286.

Shimoyama, A., Harada, K. and Yanai, K. (1985) : Amino acids from the Yamato-791198 carbonaceous chondrite from Antarctica. *Chem. Lett.*, p.1,183-1,186.

Zenobi, R., Philippoz, J.-M., Buseck, P.R. and Zare, R.N. (1989) : Spatially resolved organic analysis of the Allende meteorite. *Science*, 246, p.1,026-1,029.

KOMIYA Masatoshi (2000) : Studies on extraterrestrial organic compounds in carbonaceous chondrites.

< 受付 : 2000年10月14日 >