

炭素安定同位体比測定によって 確認された隕石に含まれる糖の存在

古川 善博

Furukawa Yoshihiro

1. はじめに

大部分の隕石に含まれる鉱物や有機物は、太陽系形成初期の45億年以上前に生成したものである。したがって、それらの鉱物や有機物には太陽系の形成に関連した物理化学的な痕跡が記録されている。また、隕石は生命誕生前の地球にも落下しており、当時の地球に生命の材料である有機物を供給した物質としても注目されている。

隕石の大部分は火星と木星の間の軌道をとる小惑星を起源とするものと考えられている。小惑星の表面に衝突が起こり、弾き飛ばされた小惑星のカケラが隕石というわけである。隕石の中でも、数%の隕石だけが、数wt%の有機炭素を含んでおり、それ以外の隕石は有機物をほとんど含んでいない。このような炭素を比較的多く含む隕石は炭素質コンドライトと呼ばれ、小惑星集積後に高温での変質を受けておらず、太陽系の始原的な物質と認識されている。そのため、炭素質コンドライトは太陽系の起源に関する研究の格好の材料として、盛んに研究が行われてきた(図1)。更に2020年現在、JAXAの「はやぶさ2」とNASAの「OSIRIS-REx」という小惑星探査機が、炭素質コンドライトの飛来元と考えられる炭素を含む小惑星からのサンプルリターンを試みており、成功すれば太陽系の形成初期に関する理解の更なる発展が期待できる。

炭素質コンドライトに含まれる生命に関係する有機分子は、生命の起源に寄与した可能性があり、研究が続けられてきた。



図1 マーチソン隕石

炭素質コンドライトの1つで、1969年にオーストラリアのマーチソン村に落下した隕石。アミノ酸や核酸塩基に加え、最新の研究でリボース等の糖が含まれていることが明らかになった

2. 炭素質コンドライト中の生命関連有機物分析

炭素質コンドライトに含まれる生命に関連する有機物の研究は1960年代頃に始まっている。当時は、隕石からの抽出液について、ペーパークロマトグラフィを用いて分析して、アミノ酸や糖の存在を報告していた。しかし、この当時の報告では、検出されたアミノ酸や糖が本当に地球外のものなのか、それとも地球の物質による汚染なのかという証拠は得られていなかった。また、ペーパークロマトグラフィによる隕石中の有機分子の同定には限界があった。実際に、この時に糖やアミノ酸を多く含むと報告されている隕石の一部は、後にアミノ酸をほとんど含

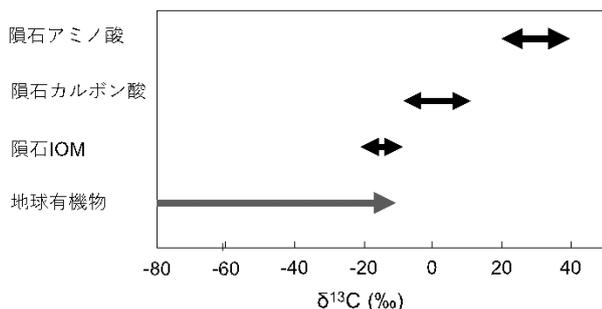


図2 マーチソン隕石中の有機物と地球有機物の炭素安定同位体比，地球有機物は-80‰以下まで分布 (Sephton and Botta, 2005 を改変)²⁾

まないタイプの物であることが明らかになっている。生命に関連する有機物は昔から注目されてきたが，そのような有機物は地球上にありふれているために，隕石のように地上に落下した物質を人間が分析する場合には，特別な注意をしない限りは容易に混入が起こってしまう。また，混入の有無を判断する指標も必要となる。その後，分析技術の発達と隕石有機物に対する知見の蓄積によって，注意深く処理された隕石の内部について，高速液体クロマトグラフィやガスクロマトグラフィと質量分析を組み合わせた分析が行われるようになり，アミノ酸や核酸塩基について，種々の炭素質コンドライト中の存在量が報告されてきた。一方で，糖についても最も単純な糖であって，3つの炭素原子を含むジヒドロキシアセトンの存在と，糖関連分子である糖酸及び糖アルコールの存在が報告されている¹⁾。しかし，DNA や RNA を構成する糖は見つかっていなかった。また，いくら注意深く分析しても，地球有機物の汚染の可能性を否定することはできていなかった。

3. 分子レベルでの安定同位体比の違い

2000年代以降には分子レベルでアミノ酸のC, N, Hの安定同位体比が測定されるようになり，地球生物が作り出すアミノ酸と，隕石中のアミノ酸では炭素同位体比や水素同位体比が大きく異なることが明らかになってきた (図2)。

例えば，地球の生物に含まれる典型的なアミノ酸の炭素同位体比は，炭素同位体比基準物質に比べて，数十%だけ¹²Cに富んでいる。一方で，隕石中のアミノ酸は逆に数十%だけ¹³Cに富んでいることが報告されている。このような隕石中の有機物が¹³Cに



図3 隕石中の糖を検出したガスクロマトグラフィ質量分析計 (GC/MS)

富む傾向はアミノ酸だけでなく，核酸塩基や糖関連物質 (糖酸，糖アルコール) 等の他の溶媒可溶性有機分子についても報告されている³⁾。一方で，隕石中の有機物の大部分を占める溶媒不溶性有機物に関してはむしろ地球の生命構成分子に近い¹²Cに富んだ同位体比組成を持っている。この違いを生んだ理由は今のところ明らかになっていない。

4. 隕石中から見つかった地球外由来の糖

筆者らのグループは，2013年頃から生命誕生前の地球で生成した可能性がある糖に関する研究を行ってきた。その一環として，ガスクロマトグラフィ質量分析計 (GC/MS) を用いた，複数の糖が存在する試料中の確実な糖の分析方法を検討してきた (図3)。

最近になって筆者らのグループは，この分析手法を隕石に適用して，隕石中に存在する可能性がある糖の検出を試みた。分析を行った隕石は図1で示したマーチソン隕石を含む3つの炭素質コンドライトで，隕石の内部のみを粉末にして，酸や水で抽出した液をイオン交換や誘導体化を行った後に，GC/MSで分析した。分析の結果，マーチソン隕石を含む2つの炭素質コンドライトからリボース，アラビノース，キシロース，リキソースの4種類の五炭糖を検出した (図4)⁴⁾。更にこれらの糖のうち，リボース，アラビノース，キシロースについて，北海道大学低温科学研究所の力石研究室で分子レベルでの炭素安定

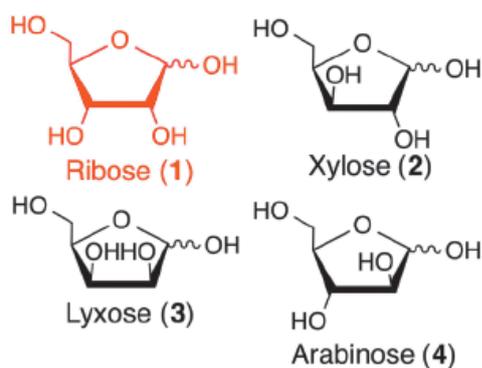


図4 アルドース型五炭糖の種類と構造

リボースのみがRNAに含まれている

同位体比測定を行った。その結果、検出された糖の炭素同位体比が、例えば、マーチソン隕石中のリボースでは+38%、アラビノースでは+43%と、地球の糖とは大きく異なり、地球外由来のものであることが明らかになった。

リボースはRNAを構成する重要な糖である。RNAの一種のリボザイムと呼ばれるRNAは、RNAでありながら酵素のような働きもすることから、生命の起源にとって非常に重要な分子であったと注目されている。既に炭素質コンドライトからは複数の核酸塩基とアミノ酸が見つかることから、リボースの検出は生命に不可欠なポリマーの構成分子のうち、最後のピースを埋めるような物であった(図5)。生命に不可欠な糖が小惑星由来の隕石から見つかったということは、生命誕生前の地球にも小惑星由来の糖を含む隕石が降り注いでいたことを示しており、それらの分子が地球生命の材料になった可能性さえある。

リボース等の糖やアミノ酸、核酸塩基が小惑星で形成したのか、その集積以前の宇宙空間で形成したのかということは分かっていない。それらの分子は材料さえあれば、両方の環境で生成し得る分子であるが、それらの起源については今後の研究で明らかになっていくと期待される。隕石には非常に多種多様な有機物が含まれており、それら1つ1つの分子の安定同位体比は、生成過程の情報を記録した重要な指標となるが、現在はその分析は限られた分子や条件でしか行うことができない。初期太陽系有機物の起源解明には、分子レベルでの軽元素安定同位体比測定技術が更に発展することが不可欠と思われる。

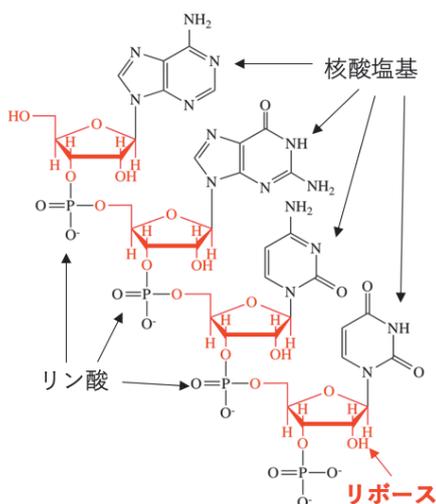


図5 RNAを構成する分子

核酸塩基とリン酸塩鉱物の存在は既に報告されていた

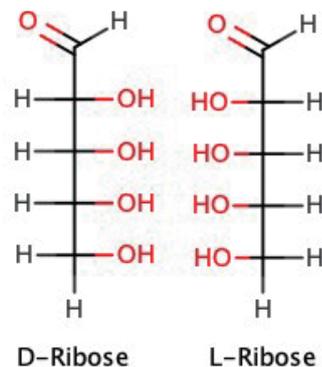


図6 リボースの光学異性体

構造と化学的性質は非常に似ているが、生命はD体のみを使っている

糖にはD体とL体の光学異性体があり、通常の過程で化学的に合成するとD体とL体は等量ずつ生成する(図6)。一方で、RNAやDNAに含まれる糖はすべてD体である。このホモキラリティは生命の重要な特徴であり、その起源は謎である。

一方で、以前に隕石から検出されていた糖の関連分子である糖酸はD体がL体の何倍も多く含まれていると報告されており⁴⁾、生命構成糖のホモキラリティとの関連も注目されている。隕石中の糖酸ではなく、リボース等の実際に生命を構成する糖のキラリティは、今後明らかになっていくであろう。

5. 太陽系の初期過程を記録する軽元素の同位体比

隕石中に含まれる有機分子の炭素安定同位体比

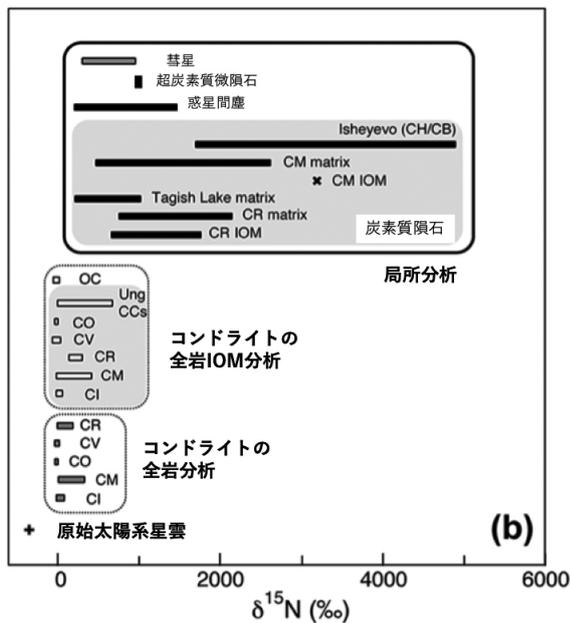


図7 様々な地球外物質から検出されるNの安定同位体比
(橋口著 地球科学 2016 を翻訳)⁹⁾

が、地球生命の分子か、地球外生成の分子かを見分ける手がかりとして使えるというのは、前述のとおりだが、隕石に含まれる有機物の窒素同位体比や水素同位体比も太陽系での分子生成の痕跡を記録している。炭素質コンドライトの中にはナノスケールで不均質な窒素同位体比と水素同位体比の分布が見つかっている。極端なものでは、窒素同位体比で数千%も ^{15}N に富む場合や (図7)、水素同位体比で数千%も D に富む場合もある。

これらの高い同位体比を示す領域はホットスポットと呼ばれ、NやHを持つ分子が、太陽系の外側に位置する極低温領域で生成した際に起こった同位体分別を記録していると説明されている。

6. まとめ

地球外有機物の地球への飛来は、地球生命の材料分子の供給源の1つと考えられており、盛んに研究が行われてきた。しかし、隕石から生命に関連する分子が検出される場合、その分子が地球生命分子の混入物なのか、地球外由来物質なのかを判定するのは非常に困難であった。近年の分析では、分子レベルでの炭素安定同位体比測定が、地球外由来の証拠を示す分析となっている。炭素安定同位体比分析によって、地球外由来と示されたアミノ酸や核酸塩基が見つかったが、近年の研究でリボース等の生命を構成する糖も見つかった。このことは、地球外由来の生命材料が、生命誕生前の地球に降り注いでいたことを示唆している。また、Cの他にもNやHの安定同位体比は地球外有機物の生成環境を推定する指標となっており、軽元素の安定同位体比は地球外有機物研究に欠かせない指標となっている。

参考文献

- 1) Sephton M. A., and Botta O., *Int. J. Astrobiol.*, **4**, 269-276 (2005)
- 2) Cooper, G., *et al.*, *Nature*, **414**, 879-883 (2001)
- 3) Cooper G., and Rios A. C., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **113**, E3322-E3331 (2016)
- 4) Furukawa, Y., *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **116**, 24440-24445 (2019)
- 5) 橋口未奈子, ホットスポット: 顕微鏡で観る先太陽系・原始太陽系化学, *地球化学*, **50**, 51-66 (2016)

(東北大学 理学研究科)