

炭素質小惑星「リュウグウ」の 可溶性有機分子

奈良岡 浩
Naraoka Hiroshi

1. 理学ミッションとしての「はやぶさ2」計画

初代「はやぶさ」探査機は2003年5月9日に打ち上げられ、S型小惑星イトカワの表面試料を採取し、多くの困難を経て2010年6月13日に地球に帰還した。小惑星イトカワの物質は普通コンドライト隕石に相当し、2013年2月15日にロシア・チェリャビンスクに落下した小天体物質と同じタイプ(LL5)に分類される。「はやぶさ」計画はサンプルリターン技術確立のための工学ミッションであった。

興味あるサイエンスを遂行するために、2014年12月3日に打ち上げられた「はやぶさ2」探査機はC型小惑星リュウグウからのサンプルリターンを目指す理学ミッションである。C型小惑星の表面はほとんどの光を反射しない平坦なスペクトルを示す黒い物質からなり、有機物や水に富む天体と考えられてきた。C型小惑星は火星と木星の間の小惑星帯(メインベルト)には比較的多く存在するが、地球近傍天体としては多くない。太陽系で最も始原的な有機物や水を含む炭素質隕石も黒い物質でその反射スペクトルはC型小惑星のそれに近い。地球への落下数では全落下隕石の2~3%程度であるが、炭素質隕石は原始地球上に水や前生命有機分子を運んだ可能性がある。有機物や水を構成する元素C, H, O, Nは希ガスのHeを除くと、宇宙及び太陽系において最も多く存在する元素群である。一見、地球上に水・生命はあふれているが、太陽系全体から見ると極めて限られたCHON量からなる。例えば、炭素及び水をそれぞれ重量で1.3%及び10%を含むような平均的な炭素質隕石の重量が全地球重量のわずか0.4%ほど降り注げば、現在の地球表層の炭素や水

の量に相当する。地球上での汚染を受けていない炭素質小惑星物質に存在する有機物の分析は地球上での生命誕生のみならず、太陽系の他の惑星や太陽系外の惑星における有機分子の分布・生成メカニズムについても重要な情報を提供する。

2. はやぶさ2試料の有機分子の初期分析

「はやぶさ2」探査機は2019年の2月と7月に2回のタッチダウン試料採取を行い¹⁾、2020年12月6日に地球に帰還し、そのサンプル容器には合計約5.4gのリュウグウ粒子が入っていた。はやぶさ2初期分析における可溶性有機物(Soluble Organic Molecules, SOM)チームは日米欧の約60名の研究者からなり、2021年6月から約1年間、リュウグウ試料から主に溶媒に溶ける有機分子を様々な先端的手法を駆使して分析した²⁾。本研究でSOMチームが用いた試料は粒径1mm以下からなる集合体粒子約35mgで、クリーンルーム内のクリーンベンチ上において溶媒抽出作業を行った(図1)。

3. 有機元素及び同位体比分析

まず、有機物・水の特徴づける揮発性元素であるC, H, N, Sと熱分解性酸素Oの量と同位体比を測定した。全炭素が 3.76 ± 0.14 wt%, 全水素が 1.14 ± 0.09 wt%, 全窒素が 0.16 ± 0.01 wt%, 全イオウが 3.3 ± 0.7 wt%, そして無水珪酸塩鉱物を除く熱分解性酸素は 12.9 ± 0.42 wt%であった。CHNSO総量は約21.3 wt%であり、含水鉱物、炭酸塩、硫化物、及び高分子不溶性有機物やSOMを含む有機物等と



図1 抽出作業 (右下: 分析した試料, 白いバー 1 mm)

して存在している。図2 A-D にリュウグウの C-H-N 含量をいろいろな種類 (CI, CM, CV, CO, CR タイプ) の炭素質隕石の含量と比較して示した。その関係はリュウグウ物質が炭素質隕石と比較して C, N, H に若干富むことを示唆している。また, C, H, S の化学的特徴は, リュウグウ試料 ~20 mg を用いた化学チームの分析結果と一致し³⁾, イヴナ (Ivuna) タイプ (CI) の炭素質コンドライトと同様の特徴を示した。これらの元素の安定同位体比は $\delta^{13}\text{C} = -0.58 \pm 2.0 \%$, $\delta\text{D} = +252 \pm 13 \%$, $\delta^{15}\text{N} = +43.0 \pm 9.0 \%$, $\delta^{34}\text{S} = -3.0 \pm 2.3\%$, $\delta^{18}\text{O} = +12.6 \pm 2.0\%$ であった。同位体的に重い水素 (~+250%) と窒素 (~+40%) の特徴は地球上の物質と異なり, これまでの CI コンドライト隕石の報告値に近い (図2 E, F)。

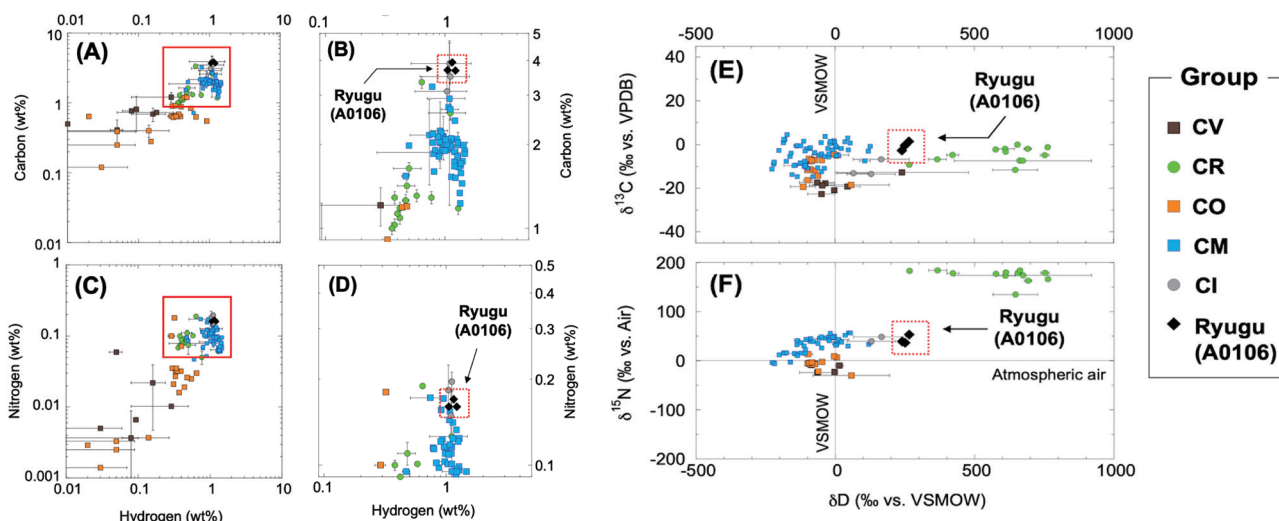


図2 C-H-N の元素量 (A-D) と同位体比の分布 (E, F)²⁾

4. 超高分解能質量分析

リュウグウ試料のメタノール抽出液を, エレクトロスプレーイオン化 (ESI) と大気圧光イオン化 (APPI) を用いて, フーリエ変換型イオンサイクロトロン質量分析 (FT-ICR/MS) によって, 溶液中に存在する正イオンと負イオンの超高感度・超高質量分解能での一斉分析を行った。質量電荷比 m/z 100 ~700 の間に数十万のイオン質量シグナルが検出され (図3), 小数点以下5桁の精密質量によって, C, H, N, O 及び S からなる約2万種の分子の化学組成に帰属された。これら分子の多様性は, 様々な炭素質隕石における先行研究と同様であり⁴⁾, 地球外分子の化学的多様性は, 地球上の生物有機分子と比較してはるかに大きい。

それらは規則的かつ連続的な同族体として存在し, 低分子から高分子, また無極性 (CH, 多環芳香族炭化水素及び分岐脂肪酸) から官能基を持ったヘテロ原子の含有量が増加する極性分子 (CHO, CHN, CHS, CHNO, CHOS) までの炭素の酸化状態にも連続的な規則性がある。マススペクトルで最も強いシグナルは多イオウ分子に見られ, 硫化物との水-岩石反応による酸化還元に伴うイオウ化学が特徴である (図3 A)。これらの分子の存在状態はメチル化, 水和化, ヒドロキシル化, 及びイオウ化における体系的な反応ネットワークを形成している (図3 C-F)。おそらく母天体での低温熱水反応を反映している⁵⁾。

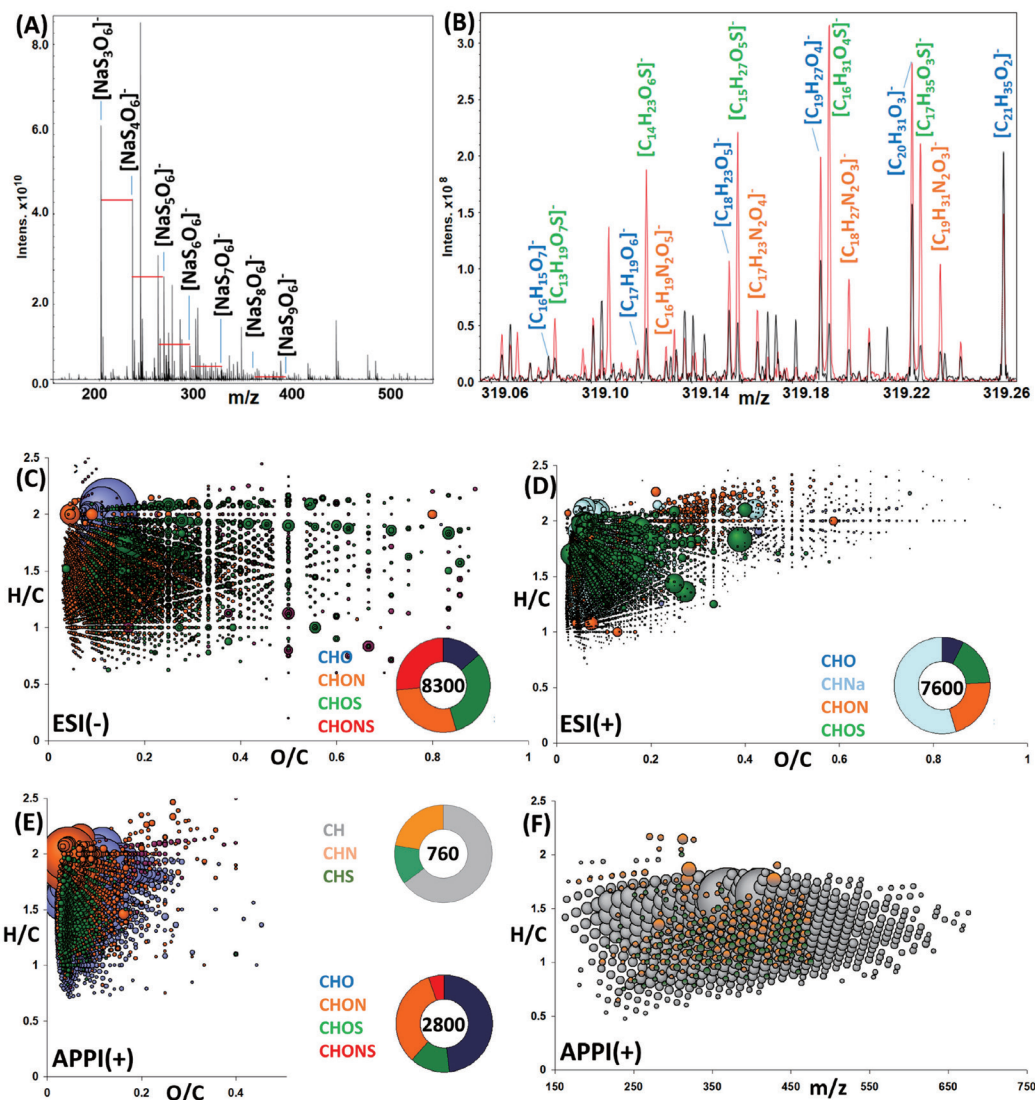


図3 FT-ICR/MSによってリュウグウ抽出物に帰属された約2万種の分子イオン。円グラフ内の数字は帰属された分子数の数
 (A)強いシグナルを持つイオウ数3~9までのポリイオウ酸化物, (B)m/z319付近のリュウグウ試料とマーチソン隕石のマススペクトルの比較, (C-E)帰属された分子化学組成のO/C-H/C原子数比²⁾, 1つの丸点が1つの化学組成に相当し, 丸点の大きさが相対存在度を示す。(F) APPIでの正イオン化学組成のm/z150-700におけるH/C原子数比

5. アミノ酸や揮発性のアミンやカルボン酸

リュウグウ試料の熱水抽出液の酸加水分解物から, 液体クロマトグラフィーを用いて, 約20種のアミノ酸が検出された²⁾。グリシン, アラニン, バリン等のタンパク性アミノ酸と, ベータアラニン, 2-アミノ酪酸, ノルバリン, イソバリン等の非タンパク性アミノ酸の両方が検出された。最も単純なアミノ酸であるグリシンが約5 nmol/gで最も多く, これまでのCM2炭素質隕石中のグリシンより少ないが, CI1炭素質隕石中のグリシンに匹敵する。不

斉炭素を持つアミノ酸は, 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。地球生命がL型アミノ酸を用いているのに対して, バリン以外のアミノ酸はDL型ほぼ1対1のラセミ混合物として存在した(図4)。ピコモル程度の超微量なバリンは, 分析に用いた溶媒や試薬中の地球上のL-バリンが寄与した可能性がある。今後, 分子レベルでの同位体比測定が望まれる。

熱水抽出物から脂肪族アミンとして, メチルアミンが最も多く, 次いでエチルアミン, プロピルアミンが検出された。遊離アミンは揮発性が高く, 反応

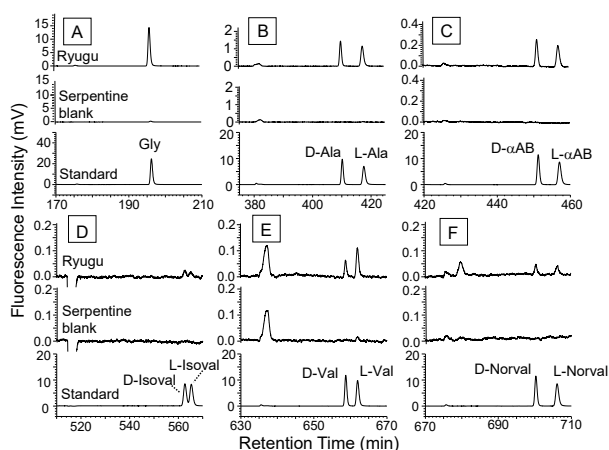


図4 三次元液体クロマトグラフィー蛍光検出によるリュウグウ試料のアミノ酸のDL体分析²⁾

上段がリュウグウ試料、中段が分析ブランク、下段が標準アミノ酸 (A) グリシン、(B) アラニン、(C) α -アミノ酪酸、(D) イソバリン、(E) バリン、(F) ノルバリン

性が高いため (1 気圧下での遊離メチルアミンの沸点 -6.3°C に対し、メチルアミン塩酸塩の沸点 $\sim 230^{\circ}\text{C}$)、これらのアミンはリュウグウ表面では塩として存在している可能性が高い。分岐鎖のイソプロピルアミンの存在量は直鎖のプロピルアミンよりも多く、分岐鎖分子の優位性は、分子生成に炭素ラジカル種の付加によるランダムな合成過程を示唆しているか、あるいは分岐鎖炭素化合物は直鎖炭素化合物に比べて熱力学的に安定であるため、熱水変質時の熱的過程を示しているのかもしれない。揮発性の高い酢酸等も検出され、リュウグウ表面ではやはり塩として存在したと考えられる。

6. 多環芳香族炭化水素や含窒素環状化合物

多環芳香族炭化水素 (PAH) は、有機溶媒抽出液にサブ ppm レベルで存在した。主な PAH は 4 環式のフルオランテンとピレン、それらがメチル化された化合物であった。3 環式のフェナントレンやアントラセン等は、かなり少ないか検出レベル以下であった。フルオランテンとピレンは互いに構造異性体 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, m/z 202) であり、一般の炭素質隕石にはほぼ同量存在する⁶⁾。しかし、リュウグウ試料では、フルオランテンはピレンよりも量が少なかった。CI 隕石であるイヴナでは、フェナントレンとアントラセンが豊富であるにもかかわらず、フルオランテンとピレンは共に検出レベル以下であった。そのため、

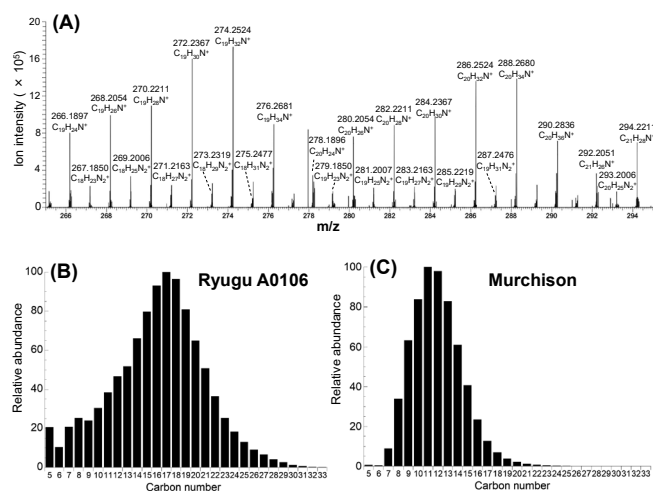


図5 リュウグウ試料から検出された様々な含窒素環状化合物のマススペクトル (A) とアルキルピリジン ($\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{N}^+$) の炭素数による存在量分布のリュウグウ (B) とマーチソン隕石 (C) との違い²⁾

イヴナ隕石母天体の水質変質過程における水溶性の違いにより、3 環 PAH と 4 環 PAH を分離したと考えられた (小惑星内でのクロマトグラフィー)⁷⁾。アルキルベンゼンも検出された。地球環境下では、ピレンやアルキルベンゼンに対するフルオランテンの減少が熱水石油でしばしば見られることから⁸⁾、リュウグウ母天体内での水質変成の影響を示唆している。

ナノ液体クロマトグラフィー/高分解能質量分析により、リュウグウ試料のメタノール抽出物から様々なアルキル化含窒素環状化合物が同定された (図 5 A)。これらには、ピリジン、ピペリジン、ピリミジン、イミダゾール、ピロールがコア構造として含まれる。CM 隕石ではアルキルピリジンとアルキルイミダゾールが優勢であったが、CR 隕石ではアルキルピペリジンが優勢であった⁹⁾。この相対量の違いは、隕石母天体の酸化還元状態を反映している可能性がある。リュウグウ試料のアルキルピリジンの同族体 ($\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{N}^+$) は CM タイプのマーチソン隕石とは異なる分布パターンを示した (図 5 B-C)。リュウグウ試料の炭素数は主に 11~22 範囲に分布し、17 に極大があるのに対し、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 に極大がある。この相対分布の違いは、リュウグウとマーチソン隕石の母天体との間に、異なる供給源、異なる熱水活動、あるいは異なる太陽放射や宇宙線照射の歴史があったことに起因すると考えられる。特に、

含窒素環状化合物はアンモニアとホルムアルデヒド等の単純なアルデヒドから共通の反応経路で合成されるため¹⁰⁾、CHN化合物の優勢な出現は、過去にリュウグウ天体でアルデヒドとアンモニアの活動が活発であったことを示唆している。

7. まとめとこれから

C型小惑星の表面が高真空条件下での高エネルギー宇宙線照射だけでなく、太陽放射による加熱や紫外線照射による過酷な環境にかかわらず、リュウグウ試料から検出された一連の有機分子は、炭素質小惑星の表面が生物関連分子を宿していることを証明した。リュウグウ試料の有機分子は、より多様な複雑な分子構造を持ち、太陽系の最も原始的な特徴を示唆していた。リュウグウの可溶性有機化合物の濃度は、多くの有機分子が報告されたマーチソン炭素質隕石よりも低かったが、通常のCIタイプの炭素質隕石と比較すると同程度であった。

はやぶさ2探査機のリモートセンシングによって、リュウグウ母天体について300~400℃の熱変成が推定された¹¹⁾。しかし、そのような高温をリュウグウ試料は経験したことはなく、加熱された炭素質隕石では微量かほとんど検出されないアミノ酸やPAHも含まれていた。これらの有機分子は鉱物中に保護されていて、実際の有効加熱温度は<~150℃と推定された。鉱物と共に存在する有機化合物は、衝突によって小惑星表面から放出され、惑星間塵粒子として太陽系内の天体に運搬されると考えられる。

炭素質小惑星には様々なタイプが知られており、アメリカNASAのOSIRIS-REx探査機はB型炭素

質小惑星ベンヌから2023年9月24日に地球へのサンプルリターンを予定している。(本稿執筆は9月4日)ベンヌの表面はリュウグウよりも含水鉱物の深い吸収を持ち¹²⁾、有機化合物の存在が期待される。また、JAXAは火星の衛星フォボスからのサンプルリターンを目指し2024年にMMX探査機の打上げを計画している。フォボスも炭素質な天体であるが、リュウグウやベンヌとは異なるスペクトルを持つので、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

本研究を可能にしてくれた「はやぶさ2」計画のみなさん、及び初期分析SOMチームのメンバーに心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Tachibana, S., *et al.*, *Science*, **375**, 1011-1016 (2022)
- 2) Naraoka, H., *et al.*, *Science*, **379**, eabn9033 (2023)
- 3) Yokoyama, T., *et al.*, *Science*, **379**, eabn7850 (2023)
- 4) Schmitt-Kopplin, P., *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **107**, 2763-2768 (2010)
- 5) Matzka, M., *et al.*, *Astrophys. J. Lett.*, **915**, L7 (2021)
- 6) Naraoka, H., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 1-7 (2000)
- 7) Wing, M. R., *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2937-2942 (1991)
- 8) Simoneit, B. R. T., *et al.*, *Nature*, **295**, 198-202 (1982)
- 9) Naraoka, H., *et al.*, *Geochem. J.*, **53**, 33-40 (2019)
- 10) Naraoka, H., *et al.*, *ACS Earth Space Chem.*, **1**, 540-550 (2017)
- 11) Tatsumi, E., *et al.*, *Nature Commun.* **12**, 5837 (2021)
- 12) Hamilton, V. E., *et al.*, *Nature Astron.*, **3**, 332-340 (2019)

(九州大学大学院理学研究院)