



Title	液体クロマトグラフ/質量分析 (LC/MS) による 模擬星間有機物の分析
Author(s)	三田, 肇
Citation	低温科学, 78, 277-286
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.277
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77794
Type	departmental bulletin paper
File Information	31_p277-286.LT78.pdf



液体クロマトグラフ/質量分析 (LC/MS) による 模擬星間有機物の分析

三田 肇^{1*)}

2019 年 11 月 8 日受付, 2019 年 11 月 19 日受理

星間分子雲内の氷星間塵で紫外線照射により生成される有機物が, 原始太陽系星雲に取り込まれ, さらには小天体上で変成される過程を明らかにするために, 模擬星間有機物の網羅的分析が必要である. 模擬星間有機物実験室内で作製し, それを液体クロマトグラフィー-高分解能質量分析法を用いて解析を行った. トータルイオンクロマトグラム上では, 優位な生成物のイオンを検出することができなかったため, フローインジェクション法で生成物中に含まれる主なイオンを求めた. 検出されたイオンのほとんどが CHN, および CHNO で構成される多様な化合物であり, とくにメチレン基が繋がった同族体が多く形成されていた.

LC-MS analysis of organic compounds in simulated molecular cloud

Hajime Mita¹

Organic compounds formed by UV irradiation on the dust in an interstellar molecular cloud were analyzed using an LC-MS high-resolution mass spectrometer. Mass spectra were mainly analyzed using flow injection analysis. Most of the detected ions were derived from various CHN and CHNO compounds with multiple methylene groups in their structures.

キーワード: 模擬星間有機物, 質量分析, LC-MS

Simulated organic compounds in the interstellar molecular cloud, mass spectrometry, LC-MS

1. 宇宙環境の有機物

有機物は, もともとは生物活動によってのみ合成される炭素骨格をもつ化合物の総称であった. そして, 生物活動に依らず自然界に存在する無機化合物と区別されてきた. しかし, Wohler (1828) によって, 尿素が人間の力で合成されたことから, 非生物的にも合成することが可能であることが明らかとなり, 有機化学という学問分野が生まれた. 一方で, Oparin (1924) や Haldane (1929) により提案された化学進化の仮説では, 地球上の生命の誕生の前に簡単な有機物が誕生し, 複雑で機能をもった有機物へと進化していくことになる. すなわち, 人工的

な有機化学反応とは別な意味での非生物的な有機物合成が自然界で進行することになる. Miller (1953) によって, 原始地球環境を模擬した環境でアミノ酸などの有機物が生成されることが実験的に示され, 化学進化の実験的検証に関する多くの研究が開始された. 現在までに, 多くの研究者らにより, 様々な原始地球環境や宇宙環境の模擬実験において非生物的に多様な有機物が合成されることが実証されている. 地球環境で検出される多くの有機物はいずれも現在あるいは過去に生きていた生物が合成したものであり, 明らかに非生物的に合成されたと見なされる有機物は見出されない. しかし, 実際に自然環境中でも非生物的な有機物合成が起きていること

*連絡先

三田 肇

福岡工業大学工学部生命環境化学科

〒811-0295 福岡県福岡市東区和白東 3-30-1

e-mail: mita@fit.ac.jp

1) 福岡工業大学工学部生命環境化学科

Fukuoka Institute of Technology, Faculty of Engineering,
Department of Life, Environment and Applied Chemistry,
Fukuoka, Japan

は、宇宙起原物質である炭素質隕石中に有機物が同定されていることや、電波天文学の成果として宇宙空間中で見出された有機物の存在によって明らかになっている。

星間分子雲から、シアン化水素、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、メチルアミンなどのごく簡単な有機物に加えて、ベンゼンのような環状有機物、 C_7H ラジカル、 C_8H ラジカルのような地球上では存在しない有機物まで約 150 種の有機物が検出されている（国立天文台, 2019）。これら星間分子雲環境で生成した有機物を含む塵やガスが集まって原始太陽系星雲が形成されたと考えられている。さらに、原始太陽系星雲中において高温で凝集した鉱物などを触媒として合成された有機物や、凝集・集積が進み誕生した小天体上における水熱反応で生成した有機物と混じり合い、その後の進化を止めて保存され、地球にもたらされたと考えられているのが始原的な炭素質隕石である。炭素質隕石中には、アミノ酸・カルボン酸・炭化水素など多様な有機物が検出されている（Kvenvolden et al., 1971; Oro et al., 1971; Folsome et al., 1971; Hayatsu et al., 1975; Shimoyama et al., 1986; Cooper et al., 2001 ほか）。また、小惑星よりも低温環境で形成したと考えられている彗星にも、彗星から放出された塵を集めた Stardust 計画での分析などから、有機物が含まれていることが明らかにされている（Snodford et al., 2006; Elisia et al., 2009 ほか）。

原始地球が形成された時には、原始太陽系を形成した星間分子雲由来の有機物、原始太陽系星雲中で合成された有機物、その後の原始地球形成後に隕石や彗星として供給された有機物、さらに原始地球上の火山活動や放電現象などによって生成した有機物が共存し、それらが組み合わさり生命の誕生に結びついていったものと考えられる。炭素質隕石に含まれる有機物に関しては、化学分析により多くの知見が得られている。一方で、星間分子雲中の有機物については、電波望遠鏡観測による知見が得られている。しかし、電波天文学での観測は、気相中に存在する物質についての情報である。星間分子雲内の有機物は、主に塵上に吸着した氷・有機分子が紫外線により反応したと考えられている（Greenberg, 1986; Brack, 1999; Gibb et al., 2001 ほか）。塵表面で生成した有機物は容易に揮発しないので、電波天文学的な観測は困難になる。そこで、実験室内で極低温の星間分子雲を模擬した環境を作り出し、紫外線照射により生成する有機物を分析することにした。さらに、炭素質隕石に検出される有機物と比較を行うことで、星間分子雲から原始太陽系円盤、隕石母天体上での変性過程を考えることになった。

星間分子雲を想定した模擬実験はいくつか行われているが、多くはアミノ酸など特定の化学種に注目した研究となっていた（Bernstein et al., 2002; Muñoz et al., 2002; Hama and Watanabe, 2013; Meinert et al., 2016）。最近では、高分解能質量分析計が容易に使用できるようになってきており、網羅的な質量分析も行われるようになってきている（Danger et al., 2013, 2016; Gautier et al., 2016）。しかし、実際に存在する化学種の同定はほとんど行われていない。そこで本研究では、星間分子雲環境を模擬した氷への紫外線により生成する模擬星間有機物の網羅的な特定を目指した。

2. 高分解能質量分析計

2.1. 質量分離

質量分解能の高い質量分析計で、質量電荷比 (m/z) が小数点 4 桁程度まで測定可能になると、単に分子量の情報が得られるだけでなく、分子組成に関する情報も得ることができるようになる。例えば、整数値で示す分子量がともに 44 のプロパンと二酸化炭素の精密質量は、43.9898 と 44.0626 と異なった値となるため、区別可能になる。逆にみれば、精密質量の測定から、分子の化学組成を推定することが可能になる。質量分解能の高い質量分析計には、二重収束（磁場偏向）型、飛行時間型、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型、電場型フーリエ変換型などがある。以前は二重収束（磁場偏向）型がもっとも一般的な高分解能質量分離手法であったが、 m/z 範囲が広くないことなどもあり、他の質量分離法が多く利用されるようになってきた。飛行時間型の質量分離法は、飛行距離を伸ばすことで質量分解能を上げることが可能になり、8 の字型の飛行管を用いた多重周回型飛行時間型質量分析計では質量分解能 350,000 を達成している（Toyoda et al., 2000）。市販品でも質量分解能数万のものがあるが、その質量分離原理から m/z が大きい分子の場合により質量分解能が高くなる。フーリエ変換型質量分離法は、強磁場中や電場中でのイオンの回転運動に起因する誘導電流を測定するものであり、 m/z が回転周波数に反映されるというものである。複数のイオンが存在するとき、それぞれのイオンに対応する正弦波が重ね合わさった信号が検出される。それらの信号をフーリエ変換することにより、個々の周波数成分に分解し m/z の情報が得ることができるものである。この方法では、他の質量分離手法と比べて広い m/z 範囲で高い質量分解能が得られることが特長である。強磁場に置くフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型の方が非常

表 1: 分子量校正液の組成と校正 m/z 値. 装置の標準的な校正液 (Calmix) と, Calmix を元に新たに調製した分子量校正液の組成と校正に用いた m/z 値

Compounds	Calmix calibrant*		New calibrant	
	Positive	Negative	Positive	Negative
n-Butylamine	74.0964		74.0964	
Glycine			76.0393	74.0246
Alanine				88.0404
Valine			118.0863	116.0717
Diglycine				131.0462
Caffeine fragment	138.0662		138.0662	
Cafefine	195.0876		195.0876	
Tetraglycine			247.1037	245.0891
Sodium dodecylsulfate		265.1479		265.1479
Hexaglycine			361.1466	359.1321
Sodium taurocholate		514.2844		514.2844
MRFA	523.2577		523.2577	
UltrMark1621	1279.9920	1221.9906	1279.9920	1221.9906

*Manufacturer recommended calibrant

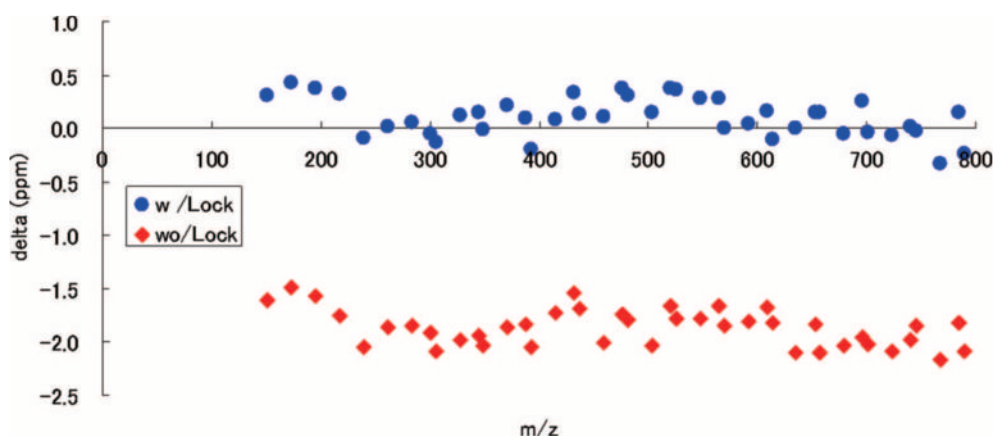


図 1: 装置の標準的な質量校正手法に基づいて校正した時の測定値と計算値の偏差 (ppm). 青字は内部標準としてフタル酸ジオクチル (391.2843) を用いて補正した時. 赤字は内部標準による補正をしない時.

に高い数百万というような質量分解能を得られるが, 装置が大型になることや, 超電導磁石を使用することから運転コストも高くなる. 一方で, 電場型フーリエ変換型の場合, 質量分解能が多く, 飛行時間型より高い 10 万超が得られるほか, 卓上に設置できるように小型で簡便な扱いが可能である. そこで, 本研究では電場型フーリエ変換型質量分析計 (Orbitrap Q Exactive, Thermo Fisher Scientific) を導入し用いることにした.

2.2. 分子量校正

高分解能質量分析においては, 小数点以下 4 桁以上の m/z を議論することになる. 分子量が大きくなるにつれ, 多くの化学組成が推定構造として示されるため, 実験で求められ m/z が正確でなく誤差があると化学組成の推定が難しくなる. そこで, ポリエチレングリコール (PEG) を使い分子量の精度を評価することにした. 当

初は, 装置の自動校正プログラムに対応する標準校正液 (表 1) を用いた. 図 1 に, 内部標準として溶液液中に含まれる不純物であるフタル酸ジオクチル (391.2843) を用いて補正した時と内部標準を用いた補正を行わなかった時の PEG を測定した m/z の偏差を示した. 内部標準を用いない時は, -2 ppm 程度の誤差であったが, 内部標準を使用することで, 装置のカタログスペックである 1 ppm 以内の 0.5 ppm の誤差での測定が可能になった. しかし, いくつかの有機物を分析し測定値と計算値の差を求めたところ, 分子量が 150 程度以下の場合, 系統的に誤差が大きくなることが判明した (図 2). そこで, 低分子量側の質量精度を高めるために, 低分子量成分を付加した分子量校正液を新規に調製した (表 1). この新たな校正液を使用し校正した結果, 図 3 に示すように測定値と計算値の差が分子量 500 程度までは ± 0.1 mmu に収めることができるようになった. 小数点 4 桁までで計

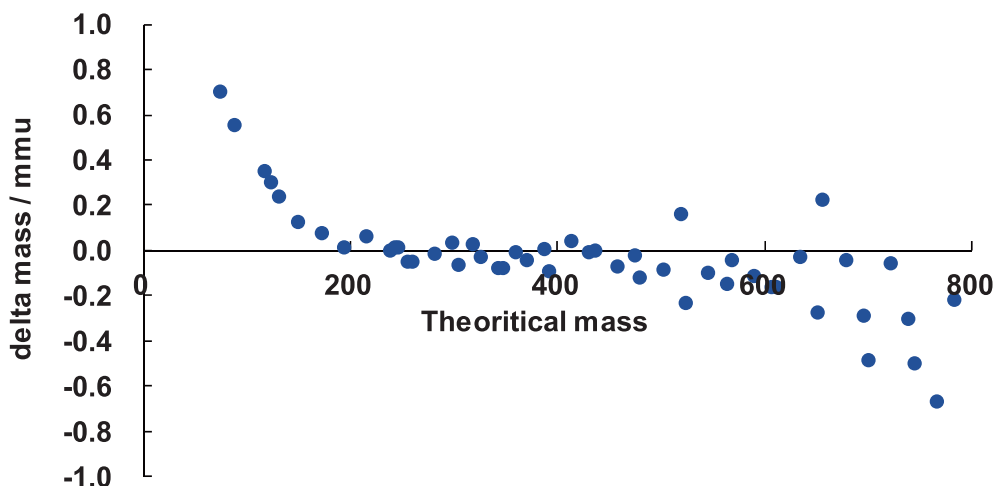


図2：装置の標準的な質量校正手法に基づいて校正した時の測定値と計算値の差 (mmu)。

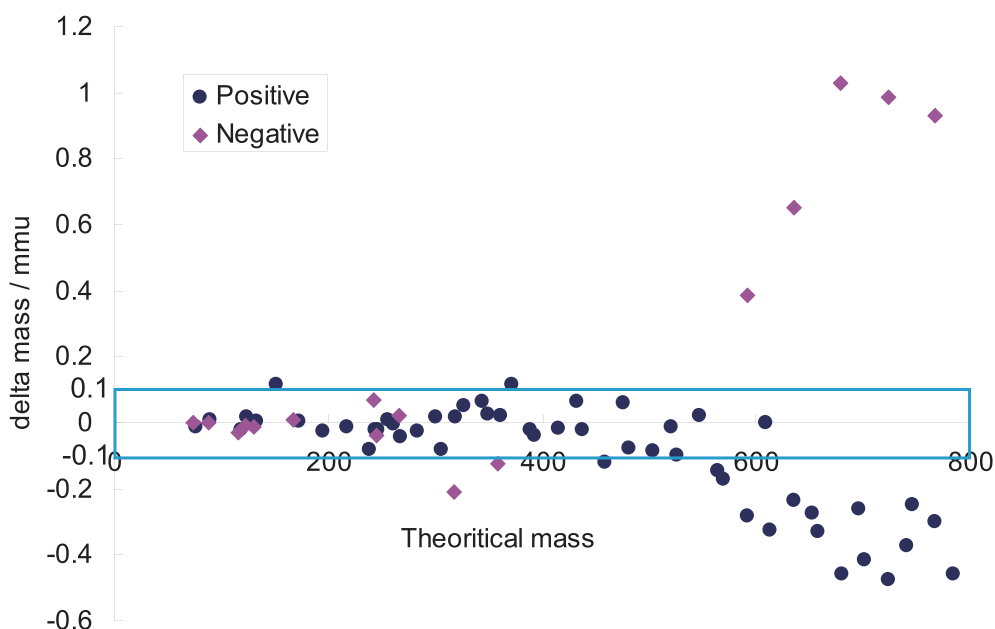


図3：新たに調製した分子量校正液を用いて質量校正を行った時の測定値と計算値の差 (mmu)。
●は陽イオン検出。◆は陰イオン検出。水色枠は、 ± 0.1 mmu の誤差範囲を示している。

算値と測定値がほぼ一致すると、多くの場合で分子量から求まる推定組成が一意に求まることになる。なお、分子量数百以上になると偏差は小さな値を維持しているが、分子量の計算値と測定値の誤差が大きくなり化学組成の推定が困難になった。しかし、後述するように本実験では大部分のイオンは m/z 400 以下であったので、影響はほとんどないと判断した。また、陰イオン検出の場合でも、新たに用意した分子量校正液を使うことで、 m/z 300 以下の場合、 ± 0.1 mmu の分子量精度が得られた (図3)。

3. 模擬星間有機物の抽出

北海道大学に設置された PICACHU (Photochemistry in Interstellar Cloud for Astro-Chronicle in Hokkaido University; Tachibana et al., 2017; Piani et al., 2017) を用いて、約 10 K に冷却された金基板上に原料ガスを蒸着させ、重水素ランプによる真空紫外線を照射した。原料ガスには、メタン：アンモニア：水 = 4 : 1 : 10、メタノール：アンモニア：水 = 4 : 1 : 6 を中心に使用した。紫外線照射後に、基板を室温に昇温させると、氷が蒸発し基板上には有機物が残った。超高真空槽から金基板を取り出し、それをアルゴン雰囲気移送容器に入れて分析の場に運んだ。生成した模擬星間有機物は、金基板上に同心

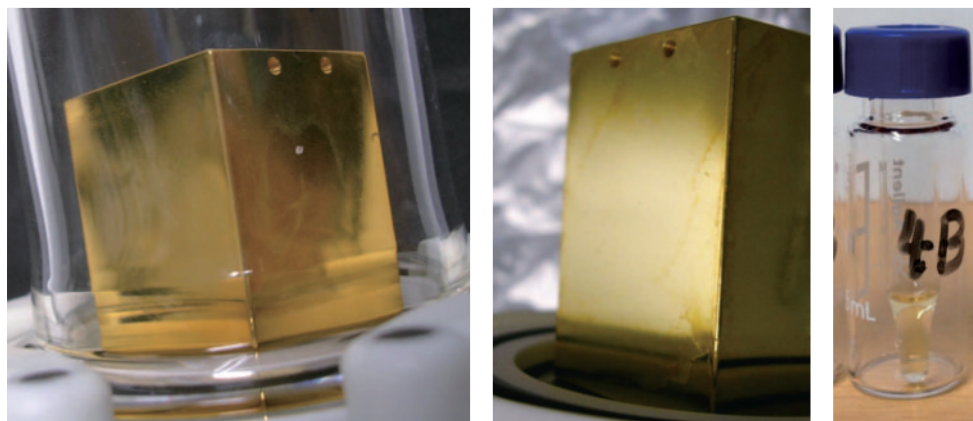


図4：PICACHU (Photochemistry in Interstellar Cloud for Astro-Chronicle in Hokkaido University) で作製された模擬星間有機物。有機物が付着している金基板 (左) とメタノールで生成した有機物を抽出後の金基板 (中)。メタノール抽出液 (右)。

円上に付着物していた (図4左)。この金基板上に付着した有機物をメタノールで抽出した (図4中)。図4右に示したように、抽出液は黄味がかかった色をしたものが多く、金基板上の有機物の大部分が流出していることが視認できたので、メタノールで模擬星間有機物の大部分を抽出できたと考えた。また、ジクロロメタン、ヘキサンでの抽出も行ったが着色などは見られなかった。なお、メタノール抽出液は約 50 μL を得たが、抽出作業中に蒸発していくので抽出に用いたメタノールの総量は約 200 μL であった。メタノール抽出液をターゲットとすることになったので、イオン化はエレクトロスプレーイオン化 (ESI) を用い、陽イオンを主なターゲットした。校正に用いた PEG ではナトリウムイオン (Na^+) が付加したイオンが多く検出されたが、100 種以上の標準物質を試料と同じ条件で分析した時に陽イオン検出で検出されたイオンは、プロトン (H^+) が付加したもののみであった。そこで、化学組成の推定には H^+ が付加した構造のみを考えた。

4. 質量分析

4.1. 解析の流れ

研究の当初は、模擬星間有機物のメタノール抽出液を HPLC カラムで分離し、検出されたピークの一つずつのマススペクトルを求め、化学組成を得ること計画していた。これは、それまでに行われている環境試料中に含まれている多数の有機物を網羅的に解析する研究では、試料を HPLC カラムでの分離を行わないフローインジェクション分析であり、混合物のマススペクトルを解析していたためである。しかしこの場合、同じ化学組成でも異なる化学構造をもつ異性体に関する情報が得られな

い。そこで、HPLC カラムを使用し、個々の有機物を分離し、MS/MS 解析と、購入や合成した標品との保持時間の比較から、化学構造の特定も目指すことにした。

図5に、メタン：アンモニア：水=4：1：10を原料とし、紫外線を 160 h 照射し得られた模擬星間有機物のメタノール抽出液のトータルイオンクロマトグラム (TIC) と、同じガスを金基板上に蒸着させ紫外線照射を行わなかった対照試料の TIC を示す。紫外線照射産物が含まれるはずの試料の TIC と、非照射対照実験の TIC にはほとんど差が見られなかった。このため、TIC 上で紫外線照射産物のピークを見出し、それらを解析することはできないことが分かった。これは、質量分解能が高くなると、ノイズ信号の積算量が試料中のイオンの信号に比べて増加し TIC 上ではノイズ (バックグラウンド) の中に埋没するためと考えた。さらに、フーリエ変換型質量分離法では、ある電流値になるまでイオンを蓄積した後に、マススペクトルを取得することになる。したがって、試料に由来するイオン量が少ないと、相対的に溶離液に由来するイオンを多く貯めることになる。そこで、本研究の模擬星間有機物は、生成量が少なく解析が難しい試料になった。

そこで他の報告と同様に最初にフローインジェクション分析を行い、得られたマススペクトル上の主要なイオンの特徴を記述することにした。ついで、HPLC カラムを通した分析を行い、フローインジェクション法で得られた信号強度の強いイオンや特徴的なイオンの m/z に注目した選択イオンクロマトグラム (SIC) を求め、それらのイオンの溶出位置を調べることにした。さらに、それらのイオンについて、MS/MS 解析と、購入や合成した標品との保持時間の比較から、化学構造の特定を行うことにした。

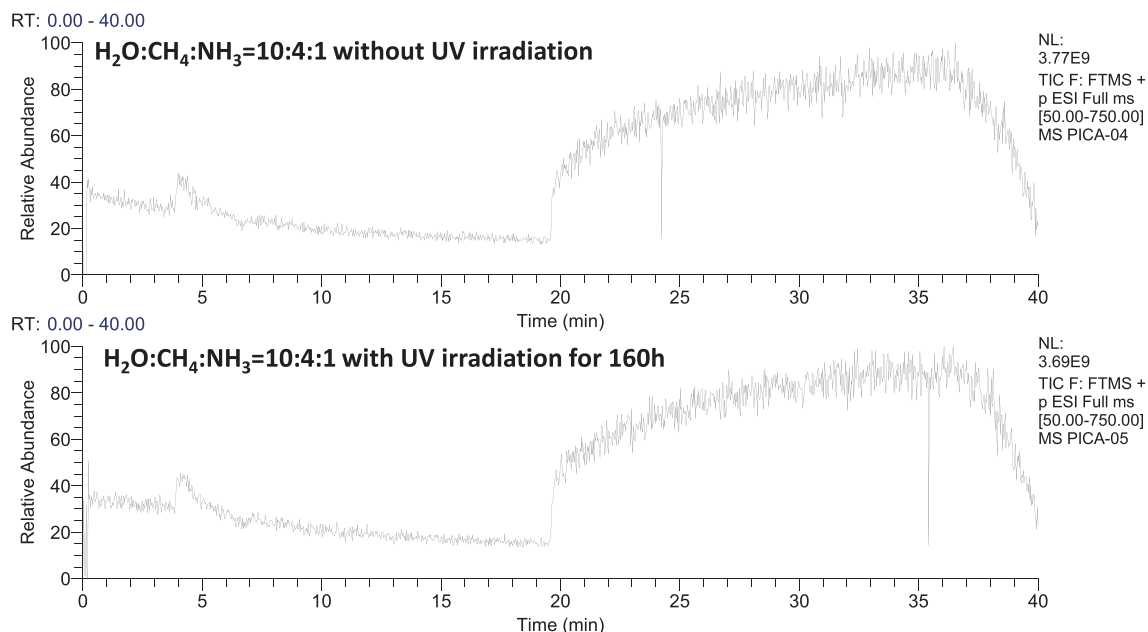


図5：PICACHUで作製された模擬星間有機物のメタノール抽出液のトータルイオンクロマトグラム。メタン：アンモニア：水を冷却した基板上に蒸着し、紫外線照射を行っていない対照（上）と160 hの紫外線照射を行った試料（下）。

4.2. フローインジェクション解析

メタン：アンモニア：水＝4：1：10を原料として作製した模擬星間有機物のメタノール抽出液を、フローインジェクション法で分析して得られたマススペクトルを図6に示す。ほとんどのイオンは、 m/z 400までであり、それ以上大きなイオンはほとんど検出されなかった。いくつかの突出したイオンと、ほぼ等間隔に繰り返して出現している山状のイオン群が存在することを見いだした。これらの繰り返し出現している部分を拡大してみたところ、1分子量14おきのメチレン同族体を構成していることが分かった。このようなメチレン同族体の存在は、Dangerらによる網羅的解析（2013, 2016）や、Yamashita and Naraoka（2014）によるマーチソン隕石の分析でも見いだされており、メチレン（ CH_2 ）基が逐次的に付加しながら、有機物生成が進行していることを示唆している。さらに、1つのイオンに見える部分をさらに拡大すると、1つの化学組成だけでなく、様々な組成の有機物が存在していることが明らかになった。

なお、紫外線を照射せず、原料ガスのみを冷却した金基板上に吹き付け、同様の操作で回収したサンプルの分析でも様々なイオンが検出されたが、それらはバックグラウンドにも存在するイオンとして評価の対象から除去した。但し、バックグラウンドよりもイオン強度が2桁以上大きなものは評価対象に残した。また、マススペクトル上で多くの m/z にも表れるノイズと考えられる信号の大きさから信号強度が 10^5 以下のものも評価の対象

から除去した。

原料ガスとしてメタン：アンモニア：水＝4：1：10から作製した模擬星間有機物のメタノール抽出液をフローインジェクション法で分析して得られたイオンについて推定された化学組成を求めたところ、元素組成がCHNとCHNOである化合物から構成されており、CHO化合物やCH化合物は検出されなかった。検出された化合物中の酸素原子数は0個から4個であり、窒素原子数は1個から7個であり、様々なCHNO原子を組み合わせた組成からなっていることがわかった。一方、原料ガスとしてメタノール：アンモニア：水＝4：1：6から作製した場合は、CH化合物はほとんど検出されず、CHO化合物はイオン強度は小さいもののいくつかの種類が検出された。抽出溶媒が極性のメタノールを用いたこととESIイオン化を行っていることから極性の低いCH化合物は生成していたとしても検出できなかったと考えられる。今回分析対象にした陽イオン検出ではCHO化合物の検出が難しいので、メタン：アンモニア：水でCHO化合物が生成しないとは言えないが、CHO化合物はメタン：アンモニア：水に比べメタノール：アンモニア：水を原料とした時の方が生成しやすかったと判断できる。メタノール：アンモニア：水を原料とした時に検出された化合物中の酸素原子数は0個から6個であり、メタンを原料とした時に比べ酸素が多く取り込まれるようであった。環構造と二重結合の数を反映した不飽和度を表すDBE値（Ring & double bond equivalent）を m/z に対す

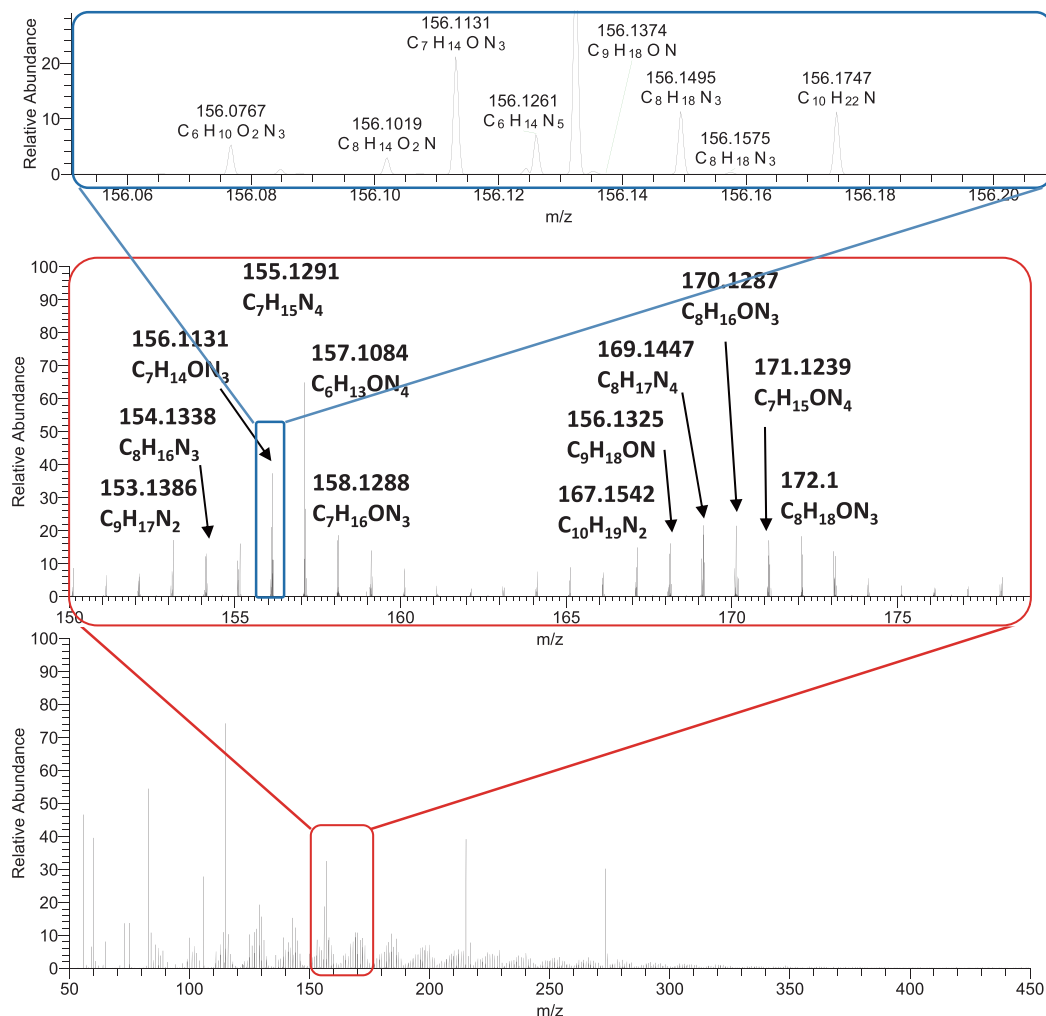


図 6：PICACHU で作製された模擬星間有機物のメタノール抽出液をフローインジェクション法で測定したマスペクトル。表示している m/z の範囲を拡大している。

るプロットを図 7 に示す。メタン：アンモニア：水を原料とした時に、 m/z が大きくなるにつれ不飽和度が大きな化合物になる傾向が見られた。 m/z が大きな化合物で酸素や窒素の数が限られると極性が低下するために抽出溶媒への溶解性やイオン化による制限を受けることが要因として考えられる。メタノール：アンモニア：水を原料とした場合は、メタン：アンモニア：水を原料とした場合に比べ、生成した化合物の種類が少ないことがわかる。但し、バックグラウンドとノイズとして除去し評価対象にしたイオンの数が、メタン：アンモニア：水では 719 個であったが、メタノール：アンモニア：水では 111 個と少なかった。また、特徴的に大きな化合物が両者で同じであったことから、生成する化合物の種類が異なるというより、メタノール：アンモニア：水を原料とした場合に生成量が少なかったため検出できなかったと考えた。

4.3. LC-MS 解析

フローインジェクション法で検出された特徴的なイオンである m/z 141.1133 について、LC-MS 解析の結果を説明する (図 8)。TIC 上には、このイオンに由来するピークを見出すことができなかった (図 8A)。そこで、 m/z 141.1130-141.1140 に限定した SIC を求めてみると、非常にきれいなピークを観察することができた (図 8B)。 m/z 141.1133 の化学組成は $C_6H_{13}N_4$ に相当し、これまでに報告された模擬星間有機物の研究の中で注目されているヘキサメチレンテトラミン (HMT) に由来すると思われる (Bernstein et al., 1995; Muñoz et al., 2003; Oba et al., 2017)。そこで、HMT の標準物質を同一条件で分析したところ、保持時間が一致した。なお、この保持時間の位置でマスペクトルを測定すると、HMT 以外にもいくつかの化合物が同じ保持時間の位置に溶出していることがわかる (図 8C)。次に、 m/z 141.11 について MS/MS スペクトルを測定したものが図 8D になる。

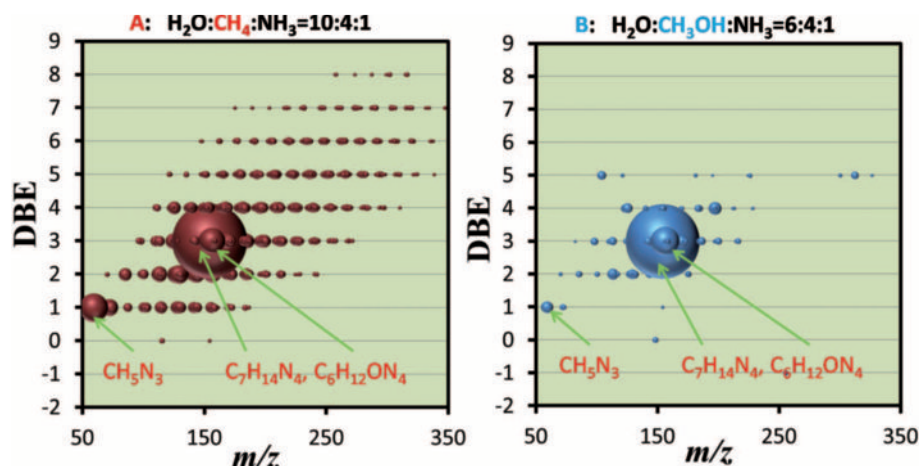


図7：PICACHU で作製された模擬星間有機物のメタノール抽出液をフローインジェクション法で測定して得られたイオンの m/z に対する環構造と二重結合の数を反映した不飽和度を表す DBE 値 (Ring & double bond equivalent) のプロット。メタン：アンモニア：水 (左) とメタノール：アンモニア：水 (右) を原料ガスとしたもの。

HMT の標準物質と同じ 3 つのイオン 85.0760, 112.0868, 141.1133 が、標準物質の MS/MS とほぼ同じ強度比で観察されたことから、本実験でも HMT が生成したと判断した。

HMT の場合は、HPLC での保持時間、 m/z 値、MS/MS スペクトルのいずれもが標準物質と一致した。一方、存在量が少なくなると、きれいな試料由来の MS/MS スペクトルが得られなくなる。また、側鎖官能基の付加する位置が異なる位置異性体、 m/z 値から推定される化学組成は同じだが官能基の種類と位置が異なる官能基異性体や連鎖異性体では、多くの場合保持時間が少し標準物質とずれることになる。ただ、考えられる構造異性体の種類が多い場合には保持時間が一致していても、標準物質と同じであるとは判断できない場合もある。さらには、信号強度が弱く、ピークが存在するのかわからないかの判断が難しいものもある。そこで、個々の物質については、次の 5 段階に分けて判断した。

- (1) HPLC での保持時間、 m/z 値、MS/MS スペクトルのいずれもが標準物質と一致
- (2) HPLC での保持時間、 m/z 値が一致
- (3) HPLC での m/z 値より、化学組成が同じいずれかの異性体が存在すると判断できるもの
- (4) ピークの大きさが小さいために、化学組成が同じいずれかの異性体が存在すると推測できるもの
- (5) 存在が確認できないもの

これらの判断基準により、メタン：アンモニア：水を原料とした時に、(1) として検出を確認したものはイミダゾール ($C_3H_4N_2$)、2-ピロリドン (C_4H_7NO)、ピペラジン ($C_4H_{10}N_2$) と HMT であった。これらのうち、イミダ

ゾールはメタノール：アンモニア：水を原料とした場合にも (1) として検出されたが、HMT は (2) となり、2-ピロリドンは (4)、ピペラジンは (5) となった。これらの結果からも、メタン：アンモニア：水を原料とした時と比べて、メタノール：アンモニア：水を原料とした時では、生成する化合物の種類が異なるというより、生成量が少なかったものと考えられた。

5. まとめ

PICACHU で作製された模擬星間有機物の網羅的分析を目指して、高分解能質量分析計を用いた解析を行った。最適な質量校正方法を用いることで、この実験系で生成した分子量 50-400 の領域で誤差 0.1 ppm での質量分析を行うことができ、多くの場合で分子量から推定組成を一意的に求めることができた。TIC では、優れた生成物のイオンを検出することができなかったため、フローインジェクション法で生成物中に含まれる主なイオンを求めた。ついで、SIC により、それぞれのイオンの溶出時間を調べ、標品との比較や MS/MS により同定を行った。メタノール：アンモニア：水を原料とした場合に比べ、メタン：アンモニア：水を原料にした時の方が、生成する有機物の量が多かった。メタン：アンモニア：水を原料にした時には m/z 400 以下で、酸素原子数は 0 個から 4 個、窒素原子数は 1 個から 7 個の範囲の様々な組み合わせの化合物が検出された。さらに、HPLC での保持時間、 m/z 値、MS/MS スペクトルのいずれもが標準物質と一致した生成物は、イミダゾール、2-ピロリドン、ピペラジンと HMT であった。

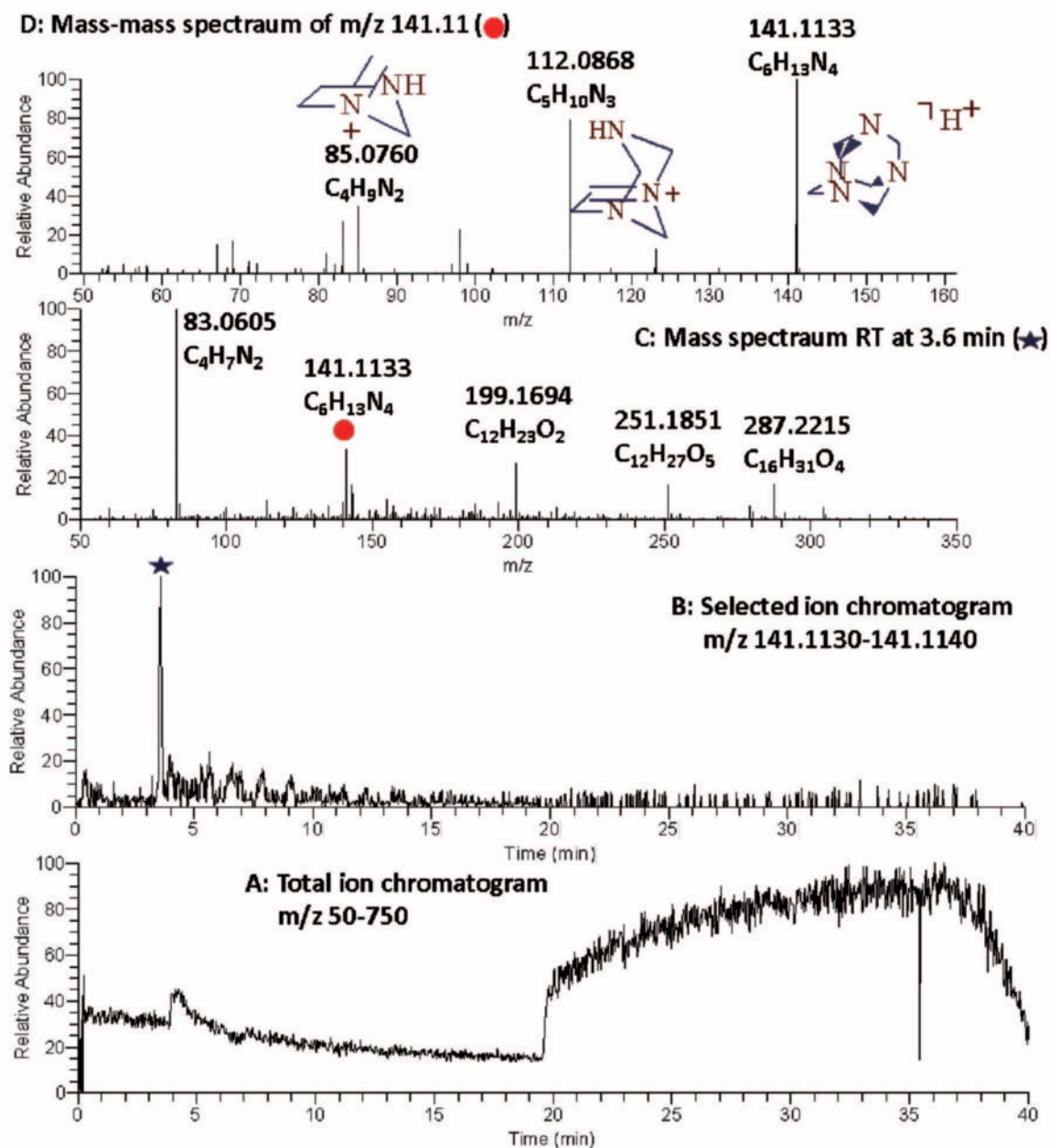


図 8：フローインジェクション法で検出された特徴的なイオンの LC-MS 解析の手順を示した図。A：PICACHU で作製された模擬星間有機物のメタノール抽出液のトータルイオンクロマトグラム。B：m/z 141.1130-141.1140 に対する選択イオンクロマトグラム (SIC)。C：SIC でピークの見られた保持時間 3.6 min 位置でのマススペクトル。D：保持時間 3.6 min 位置での m/z 141.113 のイオンに対する MS/MS スペクトルと、フラグメントイオンの帰属 (ヘキサメチレンテトラミン)。

謝辞

本研究を進めるにあたり科学研究費補助金新学術研究 25108006 の助成を受けましたことに感謝いたします。また、模擬星間有機物の作成には東京大学橘省吾教授、Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques の Pilani, L. 博士、北海道大学羽馬哲也博士、香内晃教授、質量分析には九州大学奈良岡浩教授、石橋之宏博士、福

岡工業大学中山美紀氏の協力を得ましたことに感謝申し上げます。

参考文献

Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S., and Scharberg, M. A. (1995) Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice

- analogs containing methanol. *Astrophys. J.*, **454**, 327–344.
- Bernstein, M., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Cooper, G. W., and Allamandola, L. J. (2002) Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 401–403.
- Brack, A. (1999) Life in the Solar System. *Adv. Space. Res.*, **24**, 417–433.
- Cooper, G., Kimmaich, N. K., Belsle, W., Sarinana, J., Brabham, K., and Garrel, L. (2001) Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth. *Nature*, **414**, 879–883.
- Danger, G., Orthous-Daunay, F.-R., de Marcellus, P., Modica, P., Vuitton, V., Duvernay, F., Flandinet, L., Sergeant d'Hendecourt, L. Le., Thissen, R., and Chiavassa, T. (2013) Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **118**, 184–201.
- Danger, G., Fresneau, A., Abou Mrada, N., de Marcellus, P., Orthous-Daunay, F. R., Duvernay, F., Vuitton, V., Le Sergeant, d'Hendecourt, L. Le., Thissen, R., and Chiavassa, T. (2016) Insight into the molecular composition of laboratory organic residues produced from interstellar/pre-cometary ice analogues using very high resolution mass spectrometry. *Cosmochem. Geochim. Acta*, **189**, 184–196.
- Elisia, J. E., Glavine, D. P. and Dworkin, J. P. (2009) Cometary glycine in returned by Stardust. *Meteoritics Planet. Sci.*, **44**, 1323–1330.
- Folsome, C. E., Lawless, J. G., Romiez, M., and Ponnampuruma, C. (1971) Heterocyclic compounds indigenous to the Murchison meteorite. *Nature*, **232**, 477–479.
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., and Chiar, J. E. (2001) Searching for ammonia in grain mantles toward massive young stellar objects. *Astrophys. J.*, **558**, 702–716.
- Greenberg, J. M. (1986) in *The Galaxy and the Solar System* pp. 103–115 (Univ. Arizona Press, Tucson).
- Gautier, T., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., Szopa, C., Buch, A. and Carrasco, N. (2016) Development of HPLC-Orbitrap method for identification of N-bearing molecules in complex organic material relevant to planetary environments. *Icarus*, **275**, 259–266.
- Hama, T. and Watanabe, N. (2013) Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Haldane, J. B. S. (1929) The origin of life. *Rationalist Annual* **148**, 3–10.
- Hayatsu, R., Studier, M. H., Moore, L. P., and Anders, E. (1975) Purines and triazines in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1325–1339.
- 国立天文台編 (2019) 理科年表 平成 31 年度版. 丸善.
- Kvenvolden, K., Lawless, J., and Ponnampuruma, C. (1971) Nonprotein amino acids in the Murchison meteorite. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **68**, 486–490.
- Meinert, C., Myrgorodska, I., de Marcellus, P., et al. (2016) Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science*, **652**, 208–212.
- Miller, S. L. (1953) Production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, **117**, 528–529.
- Muñoz Caro, G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., Barbier, B., Arcones Segovia, A., Rosenbauer, H., Thiemann, W. H.-P., Brack, A., and Greenberg, J. M. (2002) Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 403–406.
- Muñoz Caro, G. M. and Schutte, W. A. (2003) UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: New infrared spectroscopic results. *Astro. Astrophys.*, **412**, 121–132.
- Oba, Y., Takano, Y., Naraoka, H., Kouchi, A., and Watanabe, N. (2017) Deuterium Fractionation upon the Formation of Hexamethylenetetramines through Photochemical Reactions of Interstellar Ice Analogs Containing Deuterated Methanol Isotopologues. *Astrophys. J.*, **849**, 122–131.
- Oparin A. I. (1924) *The Origin of Life*. Moscow Worker Publisher, Moscow.
- Piani, L., Tachibana, S., Hama, T., Tanaka, H., Endo, Y., Sugawara, I., Dessimouliel, L., Kimura, Y., Miyake, A., Matsuno, J., Tsuchiyama, A., Fujita, K., Nakatsubo, S., Fukushima, H., Mori, S., Chigai, T., Yurimoto, H., and Kouchi, A. (2017) Evolution of Morphological and Physical Properties of Laboratory Interstellar Organic Residues with Ultraviolet Irradiation. *Astrophys. J.*, **837**, 35–45.
- Sandford, S. A., et al., (2006) Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science*, **314**, 1720–1724.
- Shimoyama, A., Naraoka, H., Yamamoto, H., and Harada, K. (1986) Carboxylic acids in the Yamato-791198 carbonaceous chondrite from Antarctica. *Chem. Lett.*, 1561–1564.
- Yamashita, Y. and Naraoka, H. (2014) Two homologous series of alkylpyridines in the Murchison meteorite. *Geochem. J.*, **48**, 519–525.
- Tachibana, S., Kouchi, A., Hama, T., Oba, Y., Piani, L., Sugawara, I., Endo, Y., Hidaka, H., Kimura, Y., Murata, K., Yurimoto, H., and Watanabe, N., (2017) Liquid-like behavior of UV-irradiated interstellar ice analog at low temperatures. *Sci. Adv.*, **3**, 1–6.
- Toyoda, M., Ishihara, M., Yamaguchi, S., Ito, H., Matsuo, T., Roll, R., Rosenbauer, H. (2000) Construction of a new multi-turn time-of-flight mass spectrometer. *J. Mass Spectrom.*, **35**, 163–167.
- Wohler, F. (1828) Ueber kunstliche Bildung des Harnstoffs. *Ann. Phys. Chem.*, **37**, 330–333.