HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	炭素安定同位体組成で探る隕石有機物の生成反応と地球への運搬
Author(s)	古川, 善博
Citation	低温科学, 79, 59-67
Issue Date	2021-03-20
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.79.59
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81353
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_p059-067_LT79.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 79 （2021） 59–67
doi: 10.14943/lowtemsci. 79. 59

炭素安定同位体組成で探る 隕石有機物の生成反応と地球への運搬

古川　善博

2020 年 11 月 25 日受付，2021 年 1 月 28 日受理

近年，著者らのグループによって炭素質コンドライトからリボースなどの生命を構成する糖が見つかった．このことは，宇宙に生命を構成する糖が存在し，それが地球にもたらされていたことを示す事実で，地球生命の材料となる糖の起源を考える上で，隕石が考慮すべき供給源であることを示している．この糖の炭素同位体組成は地球生物によって作られる糖に比べて優位に ^{13}C に富んでいた．これは，アミノ酸やホルムアルデヒド，アミンなどの炭素質コンドライトに含まれる他の水溶性有機物と同様の特徴であり，炭素質コンドライトに含まれる ^{12}C に富む不溶性有機物の炭素同位体組成とは大きく異なる．地球外有機物の炭素安定同位体組成には，その生成反応や生成環境に応じた情報が記録されている．糖が生成する反応であるホルモース型反応に関連した複数の反応の速度には大きな差がある可能性があり，水溶性有機物と不溶性有機物の炭素同位体組成の特徴は，それら一連の反応の中での動的同位体分別によって説明できる可能性がある．その場合，ホルモース型反応は隕石有機物全体の生成に大きな影響を及ぼした可能性がある．隕石には地球有機物よりもはるかに多種多様な有機物が含まれており，それらの有機物生成と地球への運搬を理解するには，網羅的な測定とともに，特定の分子ごとに精密に同位体組成を測定することが不可欠であり，その精密化と隕石有機物のような多種多様な有機物を含む試料へのより良い応用が地球外有機物の全貌を理解するために大きく貢献するであろう．

Investigations on the formation and delivery of meteorite organic matter based on the carbon isotope compositions

Yoshihiro Furukawa

The recent finding of ribose and other bio-important sugars in carbonaceous chondrites indicates that meteorites were a potential source of sugars on the prebiotic Earth. The detected sugars were enriched in ^{13}C. This enrichment is similar to other solvent-soluble organic matter such as amino acids but distinct from terrestrial biota and meteoritic solvent-insoluble organic matter. Carbon isotope compositions record the type of formation reaction and the formation environment of the organic matter. The large difference in the carbon isotope compositions between soluble organic matter and insoluble organic matter may be formed by kinetic isotope effects through many steps of the formose reaction because a large difference in the reaction rate can be expected related to the formose reaction. In such a case, the formose reaction might significantly affect the bulk organic syntheses of the meteorite organic matter. Since meteorites contain a huge variety of organic compounds, coordinated analysis with non-target analyses and high precision target analyses such as compound-specific isotope analysis would be more important to understand the bulk organic syntheses in the early solar system and their delivery to the prebiotic Earth.

*連絡先
古川　善博
東北大学理学研究科　地学専攻
〒980–0833　仙台市青葉区荒巻字青葉 6–3
Tel. 022-795-3453
e-mail：furukawa@tohoku.ac.jp

東北大学理学研究院　地学専攻
Department of Earth Science, Tohoku University, Sendai, Japan

キーワード：隕石，糖，アミノ酸，動的同位体効果，
Meteorite, Sugar, Amino acid, Kinetic isotopic fractionation

1．はじめに

地球で回収された隕石の大部分は，その反射スペクトル（可視から近赤外領域）の類似性から火星と木星の間に軌道を持つ様々な小惑星に由来する岩石と考えられている（Zellner et al., 1985）．このことは，小惑星探査機はやぶさがイトカワから持ち帰った試料の分析により決定付けられた（Nakamura et al., 2011）．地球などの惑星はその成長過程で，より小さな天体が激しく合体成長し，高温で生成した岩石によって構成されている．一方，小惑星ではその程度が低く，地球のように金属の核とケイ酸塩鉱物のマントルのような分化した構造を持たない小惑星も多い．そのような小惑星から飛来した隕石は，コンドリュールと呼ばれる球粒状物質を含むことからコンドライトと呼ばれ，地球上で回収された隕石のうち，3%程度が有機物を含むコンドライト（炭素質コンドライト）である．このような隕石は熱による変質の程度が特に低いため，太陽系最初期の情報を記録している貴重な試料となっている．隕石に残される太陽系の始原的な情報は，主に鉱物に関する研究で明らかにされてきた．一方で，炭素質コンドライトに含まれる有機物に関しても，長年研究が行われてきた歴史がある．それは，炭素質コンドライトからアミノ酸や核酸塩基などの生命を構成する有機化合物（極性有機化合物）が見つかるため，小惑星からの隕石の飛来が，地球の生命の起源に繋がる可能性があると考えられているためである．しかし，そのような極性有機化合物の含有量は低く，それらを対象とした研究だけでは初期太陽系でどの様な有機化学反応が起こったのかを推定することはできない．また，隕石には5万種類以上の有機分子が含まれており未だに同定されていない有機分子も多いことが，さらに問題を複雑にしている（Schmitt-Kopplin et al., 2010）．初期太陽系での化学反応の条件や環境を推定するには，隕石中に数wt%含まれ主要な炭素質物質である溶媒不溶性有機物の含有量や化学的特徴と整合的な成因を検討していく必要がある．本総説では，著者らが近年行った隕石からの糖の検出と隕石有機物生成の模擬実験，および近年明らかになりつつある隕石有機物生成の主要な反応について紹介する．

2．コンドライトに含まれる有機物の量と性質

大部分のコンドライトは有機炭素を含んでおり，その含有量は，普通コンドライトでは典型的には0.1－0.3 wt%程度であるが，炭素質コンドライトではその割合が高く，典型的には0.1－2 wt%である（Alexander et al., 2007）．普通コンドライトではこの有機炭素のうち全てが，酸にも有機溶媒にも溶けない不溶性有機物と呼ばれる，複雑な分子構造を持つ有機物であると認識されている．炭素質コンドライトでも，熱変質を受けた炭素質コンドライトでは有機炭素の大部分が不溶性有機物として含まれる（Alexander et al., 2015）．一方で，水質変質を受けた炭素質コンドライトではその量はやや低く，70 wt%程度が不溶性有機物として含まれ，残りの30 wt%程度は水や有機溶媒に可溶な低分子有機物として含まれる場合がある（Pizzarello et al., 2006）．

3．炭素質コンドライトを構成する不溶性有機物とその安定同位体組成

炭素質コンドライト中の不溶性有機物は，主に，C, H, N, Oから構成されており，例えばマーチソン隕石の不溶性有機物の組成は$C_{100}H_{70}N_3O_{12}S_2$程度であると報告されている（Hayatsu et al., 1980）．この炭素は芳香族炭素が脂肪族炭素よりも多い化学状態となっており，実に複雑な炭素骨格を持っていると推定されている（Cody and Alexander, 2005; Cody et al., 2002）．不溶性有機物炭素の安定同位体組成は大部分の炭素質隕石で$\delta^{13}C = -30$‰から-10‰の値をとる（Alexander et al., 2007）．中でも，CIコンドライトでは$\delta^{13}C = -17$‰（Orgueil, Ivuna），CMコンドライトでは，二次加熱を受けた隕石とBells隕石を除いて，ほとんどが$\delta^{13}C = -19$‰から-17‰（n＝8），CR隕石では$\delta^{13}C = -27$‰から-20‰（n＝7）と，狭い範囲に分布している（Alexander et al., 2015; Alexander et al., 2007）．これらの値は地球生物が作り出す有機物の値に近いが，小惑星ではそのような生化学的な反応は考えられず，この値がどのような現象に由来するものかは不明である．一方で炭素質コンドライトの窒素同位体組成（$\delta^{15}N$）と水素同位体組成（δD）に関しては，CRコンドライトで$\delta^{15}N = +153$‰から$+309$‰，$\delta D = +2619$‰から$+3527$‰と極めて高く，それ以外の炭素質コンドライトでは，CMコンドライトの

Bells 隕石を例外として，概ね CR コンドライトよりもかなり低い値をとる（Alexander et al., 2007）．分子雲や太陽系の外側の極低温領域で生成する分子に含まれる窒素と水素は，^{15}N に富むことが知られているため，CR コンドライトの ^{15}N と D に富む有機物の由来の一つはそのような極低温環境とも考えられている（Aleon, 2010）．

4．炭素質コンドライトから検出された可溶性分子とその安定同位体組成

炭素質コンドライトに含まれる可溶性有機物については，古くは 1960 年代から研究が行われ，当時はアミノ酸や糖の存在が示唆されていた（Degens and Bajor, 1962; Kaplan et al., 1963）．しかし，このような生命に関係の深い有機分子の分析には，地球物質（地球上での生命活動に由来する有機分子）の混入が非常に大きな問題であった．実際にその当時出版された論文では炭素質コンドライト以上に普通コンドライトから多くのアミノ酸と糖が検出されたと報告しており，著者自身が論文中で混入物の可能性を指摘している（Degens and Bajor, 1962; Kaplan et al., 1963）．普通コンドライトにアミノ酸などの極性有機分子がほとんど含まれていないことは，現在ではよく知られた事実である（Chan et al., 2012）．

その後，NASA がアポロ計画で月から持ち帰った岩石の分析などを通して，サンプルの注意深い取り扱いや，分析過程での地球物質の混入を防ぐ工夫が行われ，混入物と思われる有機物の報告が激減し，炭素質コンドライトからは，アミノ酸，カルボン酸，アミン，炭化水素など多様な有機分子が改めて検出されるようになった．その頃には，初期地球でのアミノ酸の生成を模擬したミラーの実験の出発物質が，初期地球の大気組成とは大きく異なることが指摘され（Abelson, 1966），初期地球でアミノ酸は生成しないと考えられるようになっていたので，隕石から見つかる地球外有機物は，生命の起源という意味でも存在感を増していたと思われる．

一方で，大部分の隕石は地上に落下して，年月が経ってから回収されるため，隕石表面に関してはその間の地球物質による汚染が避けられない．実験室でサンプルの注意深い取り扱いや，分析過程での地球物質の混入を防ぐ工夫が行われたとしても，個々の隕石岩片ごとに汚染の頻度や程度は大きく異なり，検出した有機分子が地球外由来の有機分子である決定的な証拠を得ることは困難であった．しかし，1990 年にアミノ酸の分子ごとの安定炭素同位体組成が分析され，その問題は解決した（Engel et al., 1990）．地球の生物が持つ炭素同位体組成に近い

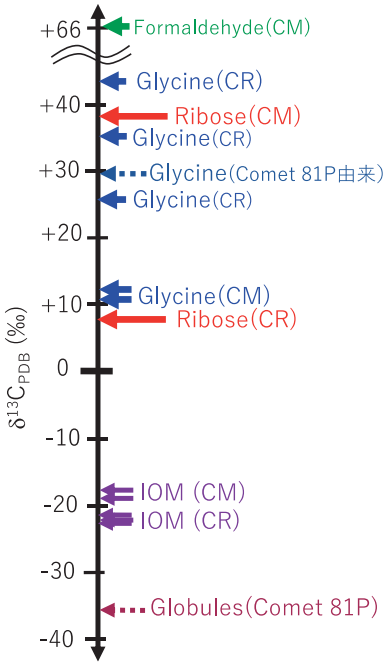

図 1：隕石・彗星有機物の炭素同位体組成．
Figure 1：[a]Elsila et al., 2012; [b]Furukawa et al., 2019; [c]Alexander et al, 2005; [d]De Gregorio et al., 2010; [e]Elsila et al., 2009; [f]Simkus et al., 2019.

組成をもつ不溶性有機分子とは異なり，幸いなことに地球外由来のアミノ酸はそれよりもかなり高い炭素同位体組成を持つことが明らかになった（Elsila et al., 2012; Engel et al., 1990; Pizzarello et al., 2004）．このことは同時に，炭素同位体組成が地球のアミノ酸と地球外のアミノ酸を区別するための有用な指標となることを意味している．その後，炭素質コンドライトに含まれる他の有機化合物の分子ごとの炭素や窒素，水素の安定同位体組成の測定が行われ，例えば，マーチソン隕石の炭化水素では，不溶性有機物（−19‰）よりやや高い−10‰から 0‰，カルボン酸はそれよりもやや高い 0 から＋10‰，アミノ酸はさらに高い＋10 から＋40‰であることが明らかになった（Alexander et al., 2007; Aponte et al., 2019; Elsila et al., 2012; Pizzarello et al., 2004）（図 1）．アルデヒド類も＋20‰から＋66‰と高い値を示し，特にホルムアルデヒドは＋66‰と極めて高い値を持つ（Simkus et al., 2019）（図 1）．また，核酸塩基についてはマーチソン隕石中のウラシルのみが測定されており，δ^{13}C＝＋44.5‰という炭素同位体組成が報告されている（Martins et al., 2008）（図 1）．

一方で，アミノ酸の窒素同位体組成は CR コンドライトが CM コンドライトよりもやや高いが，共に＋80‰から＋200‰程度に分布し，その差は小さい（Elsila et al., 2012）．アミノ酸の水素同位体組成は CM コンドライト

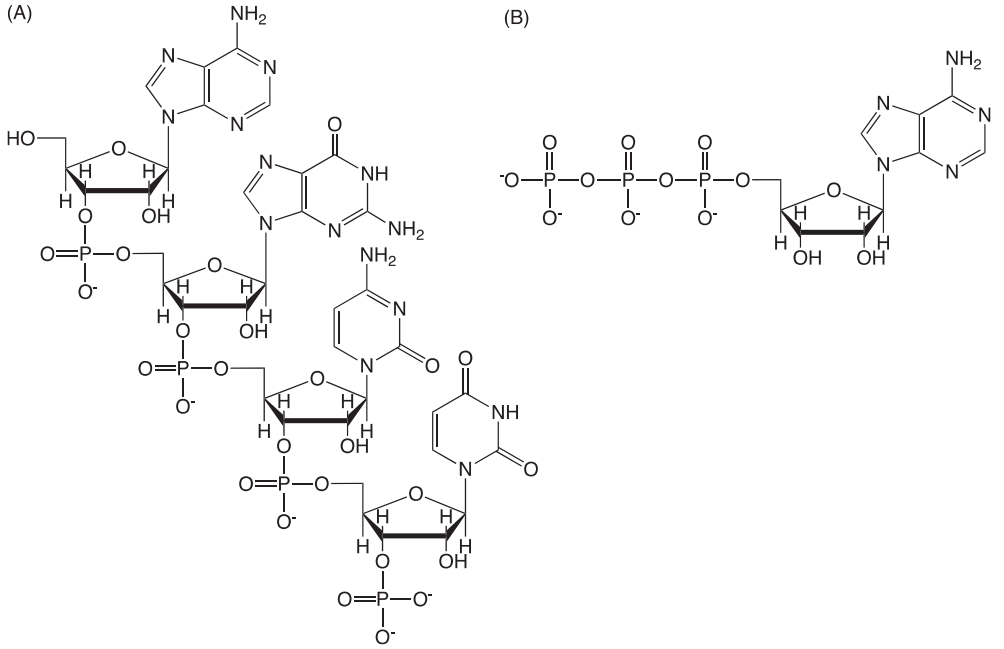

図 2：（A）RNA の構造．（B）ATP の構造．

のマーチソン隕石で分析が行われ，十分な精度で測定できていないデータのようだが，＋数百‰の高い値を持つと報告されている（Pizzarello et al., 1991）．

5．隕石からの糖の検出

糖は生体内で非常に重要な役割を担っている．例えば，リボースとデオキシリボースは生命の基本原理を支える RNA と DNA の構成分子であり，グルコースは呼吸のエネルギー源として使われる（図 2A）．リボースはさらに，生命のエネルギー通貨とみなされる ATP や ADP の構成分子でもある（図 2B）．植物の構造体であるセルロースやヘミセルロースも糖が主成分である．このように，糖は現在の生命にとって不可欠な有機分子である．

糖を含む分子の中でも，RNA は最初期の生命に非常に関連の深い分子として注目を集めている．現在の生命では DNA が遺伝情報を記録し，その記録に基づいて，RNA を介してタンパク質が合成される．そして，そのタンパク質が生体内の多くの反応を駆動する，DNA–RNA–タンパク質システムが生命の基本となっている．しかし，初期の生命ではこれらの働きを全て RNA が行なっていたとする RNA world 仮説が支持を集めていることから，RNA を構成する糖であるリボースは生命の起源にとって非常に重要な分子であると考えられている（Benner et al., 1989; Joyce, 1989; Joyce and Orgel, 1993）．

そのため，地球外で糖の存在を探す研究はこれまでに盛んに行われてきた．電波望遠鏡観測では，糖の前駆体であるグリセルアルデヒドが検出されている（Jes et al., 2012）．炭素質コンドライトからは，2000 年に Cooper らによって最小の糖であるジヒドロキシアセトンが検出されている（Cooper et al., 2001）．また，この研究では他に，糖のアルデヒド基がカルボキシル基になっている複数の糖酸，糖のアルデヒド基が水酸基になっている複数の糖アルコールが検出された（Cooper et al., 2001）．これらの糖アルコールは後に分子ごとの炭素同位体比が測定され，最高で 2-Methylglyceric acid の $\delta^{13}C = +82‰$，Glyceric acid は $\delta^{13}C = +60‰$ と高い値を示すことが明らかになった（Cooper and Rios, 2016）．

糖には D 体と L 体の鏡像異性体が存在する．糖酸，糖アルコールにも不斉炭素があるので，同様に鏡像異性体が存在する．化学的に糖を合成すると，特殊な場合を除いて D 体と L 体は 1：1 の量比で生成するが，生命を構成する糖は D 体であり（ただし，アラビノースは L 体），この性質はホモキラリティーと呼ばれ，生命を特徴付ける重要な性質となっている．Cooper らは，炭素質コンドライトに含まれる糖酸の光学異性体比を分析し，D 体が L 体の何倍も多いと報告している（Cooper and Rios, 2016）．隕石に含まれる糖酸が D 体を多く含んでいるという報告は，地球生命のホモキラリティーの起源という観点からも注目されている．

糖の生成に関しては，室内模擬実験による研究も進んでいる．分子雲中に存在するメタノールを含む氷に紫外線が照射される反応を模擬した室内実験において，リ

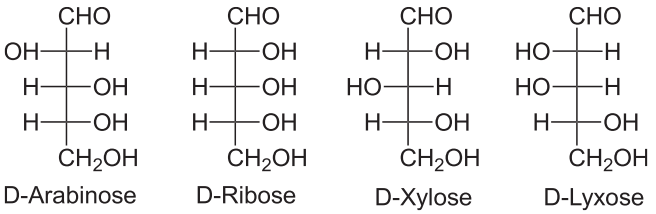

図 3：リボースと他の五炭糖の構造式.

ボースを含む複数の糖の生成が確認されている（Meinert et al., 2016）．また，同様の条件でデオキシロボースの生成も確認されている（Nuevo et al., 2018）．これらの実験結果は，宇宙に生命を構成する糖が存在してもおかしくないことを示している．

非生物的反応で生成される糖の研究は，有機化学的研究として古くから行われており，ホルムアルデヒドをアルカリ性溶液中で加熱すると，ホルモース反応と呼ばれる逐次的なアルドール縮合を基本とする反応によって，多様な糖が生成することが知られている（Breslow, 1959; Butlerow, 1860）．そのような研究では，液体クロマトグラフィー質量分析計（LC/MS）やガスクロマトグラフィー質量分析計（GC/MS）を用いた分析が行われている．一般的に，液体クロマトグラフィーよりもガスクロマトグラフィーの方が化合物の分離は良いが，糖は不揮発性の有機物なので，ガスクロマトグラフィーで分析するには誘導体化（揮発性を付与する化学修飾）が必要になる．しかし，糖の誘導体化で典型的に用いられているトリメチルシリル化などの方法では，一つの糖分子から 4 種類程度の誘導体化物を生成してしまう．さらに，ホルモース反応生成物が異性体を含むあまりに多様な糖を含むことから，誘導体化で検出される分子の種類が増えることと相まって，GC/MS を用いた分析は困難であった（Meinert et al., 2016）．一方で著者らは，1 つの糖分子から 1 つの誘導体化物を形成するアルドニトリルアセテート誘導体化を用いて，典型的な隕石有機物分析よりも多くの試料を用いて，隕石の糖分析を行った．測定した隕石は CM コンドライトであるマーチソン隕石と，CR コンドライトである NWA801 隕石および NWA7020 隕石である．その結果，マーチソン隕石と NWA801 隕石からリボース，キシロース，アラビノース，リキソースを検出した（図 3）．これらの糖のうち，リボース，アラビノース，キシロースの炭素同位体組成を測定することができ，その値はマーチソン隕石のリボースで $\delta^{13}C = +38‰$，アラビノースで $\delta^{13}C = +43‰$ という非常に高い値を持つことが明らかになった．地球の生物が作る糖の炭素同位体組成は，一般的に $\delta^{13}C < 0‰$ であり，また実際にマーチソン隕石が落下した地域の土壌に含まれる五炭糖の炭素同位体組成が $\delta^{13}C = -60$ から $-40‰$ であったことから，これらの隕石から検出した糖は，地球外由来であることが明らかになった（Furukawa et al., 2019）．

また，非生物的糖生成反応によって生成する糖の組成を，隕石から検出された糖と比較するために，ホルムアルデヒド，グリコールアルデヒド，アンモニア，水酸化カルシウムを含む水溶液を加熱して，アンモニアが関与するホルモース型反応実験を行った．その結果，生成物の五炭糖組成はマーチソン隕石と NWA801 隕石から検出された五炭糖組成と類似する傾向が見られた（Furukawa et al., 2019）．このことはアンモニアが関与するホルモース型反応によって炭素質コンドライト中の糖が生成したことを示唆している．しかし，ホルモース型反応は熱エネルギーだけではなく，光化学エネルギーでも促進されることが知られている（Shigemasa et al., 1977）．したかって，糖を生成したアンモニアが関与するホルモース型反応が，小惑星内部の水熱反応によって引き起こされたのか，それとも，小惑星集積前の分子雲や原始太陽系円盤内の低温環境での光化学反応によって引き起こされたのかは，この結果だけでは明らかではない．

測定した 3 つの隕石に含まれる珪酸塩鉱物の水質変質の程度，および不溶性有機物の炭素の化学状態を比較すると，糖が検出された CR コンドライトである NWA801 隕石は，糖が検出されなかった CR コンドライトである NWA7020 隕石よりも変質の程度が低かったが，糖が検出された CM コンドライトであるマーチソン隕石は NWA7020 隕石よりも変質の程度が高かった．従って，隕石母天体での鉱物や有機物の変質と糖の有無の関係については，明らかでなく，更なる研究が必要である．これには，南極から回収された保存状態の良い炭素質隕石やサンプルリターンで得られる試料など，地球の汚染が少ない多くの試料の分析が必要になるであろう．

6．隕石有機物の生成モデル

隕石に含まれる不溶性有機物と可溶性有機物の起源は，長らく議論が行われてきた．両者の炭素同位体組成が全く異なることから，それらは別々の起源であるとする説がある（Derenne and Robert, 2010; Remusat et al., 2005）．不溶性有機物の生成については，高温で金属や酸化物等を触媒とした一酸化炭素と水素からの生成であるフィッシャー・トロプッシュ型反応（FTT 反応）が議論されてきた（Lancet and Anders, 1970）．しかし，FTT 反応で生成する炭素質物質はほとんどが直鎖の炭化水素であるのに対し，隕石から検出される不溶性有機物は主に芳香族炭素から成るという違いがある（Cody and Alexander, 2005; Cody et al., 2002）．さらにこの反応では，反応残存物の CO は生成する炭化水素より高い炭素同位体組成を持つが，実際の炭素質コンドライトで検出される CO と炭化水素の同位体組成はこの逆になる（Lancet and Anders, 1970; Yuen et al., 1984）．このようなことは，不溶性有機物生成の主要な生成反応が FTT 反応であるとする考えとは整合的でない．

可溶性有機物，特にアミノ酸の生成反応は，ホルムアルデヒド，シアン化水素，アンモニアが水溶液中で反応し α-アミノ酸を生成するストレッカー反応が古くから議論されてきた（Peltzer and Bada, 1978; Pizzarello et al., 2006）．しかし，アミノ酸を生成するこの反応と，隕石中の主要有機物である不溶性有機物を作った反応または，多様な隕石有機物を作った様々な反応との関係はほとんど議論されてこなかった．また，不溶性有機物の変質によって水溶性の有機物が生成するという考えも報告され，カルボン酸の生成が確認されている（Oba and Naraoka, 2006）．

近年，小惑星内部でのアンモニアが関与するホルモース型反応によって，炭素質コンドライトの不溶性有機物や彗星から見つかっている炭素質物質に近い化学構造の炭素質物質が生成すると提案された（Cody and Alexander, 2005）．この反応の原料となるホルムアルデヒドとアンモニアは，分子雲の低温環境で生成しやすい分子であり，炭素質コンドライトからも検出されている（Pizzarello and Groy, 2011; Simkus et al., 2019; Watanabe and Kouchi, 2002）．ホルムアルデヒドとアンモニアからアミノ酸が生成することは古くから知られていたが（Yanagawa et al., 1980），癸生川ら（2017）と古賀，奈良岡（2017）ではさらに，アンモニアが関与するホルモース型反応で生成するアミノ酸の組成が，隕石アミノ酸の組成に似ていることも明らかにした（Kebukawa et al., 2017; Koga and Naraoka, 2017）．また，奈良岡らは，この反応で生成する種々のイミダゾールや種々のピリミジンを隕石から検出した（Naraoka and Hashiguchi, 2019; Naraoka et al., 2017）．さらに大場らは，ホルムアルデヒドとアンモニアの反応で生成するヘキサメチレンテトラミンの存在をマーチソン隕石などの炭素質コンドライトで明らかにした（Oba et al., 2020）．また，先述の通り著者らは，アンモニアが関与するホルモース型反応で生成する五炭糖の組成が，マーチソン隕石と NWA801 隕石に含まれる五炭糖の組成と類似していることを明らかにした（Furukawa et al., 2019）．これらの研究によって，アンモニアが関与するホルモース型反応によって，炭素質コンドライトに含まれるアミノ酸と糖および不溶性有機物が生成した可能性は示されたが，実際に起こった主要な反応が，アンモニアが関与するホルモース型反応であったのかどうかを判断するには，さらなる制約が必要である．

7．ホルモース型反応に伴う炭素同位体分別の可能性

隕石有機物のうち可溶性有機分子が不溶性有機物よりも ^{13}C に富むことは，それらの炭素源が異なるという可能性と，それらの生成の際の同位体分別がその差を生み出したという可能性が考えられる．ホルモース型反応の基本的な反応はアルドール縮合で，この反応で単素数 1 のホルムアルデヒドから巨大分子である不溶性有機物が形成されるとすると，その反応速度は極めて高いことになる．また，アルカリ溶液中でのホルモース型反応は，正反応の反応速度が逆反応の反応速度に比べて極めて高いため，ほとんど不可逆的に縮合反応が進む．もし，この反応で ^{12}C と ^{13}C の間に同位体分別が起こるに十分な反応速度の差が生じれば，^{12}C からなるホルムアルデヒドが優先的に消費され，不可逆的に系から取り除かれる．多段階反応の最終生成物である不溶性有機物は，反応初期では原料アルデヒドの炭素同位体組成より ^{12}C に富むが，反応が進むにつれ原料の炭素同位体組成に近づき，反応残渣のホルムアルデヒドは反応が進むにつれ，急激に ^{13}C に富むようになる可能性がある．この ^{13}C に富むホルムアルデヒドとやはり ^{13}C に富むグルコールアルデヒドからアミノ酸が生成されれば，その炭素同位体組成は ^{13}C に富むものとなるであろう．そうだとすれば，このことは炭素質コンドライトに含まれるホルモース反応の反応物であるホルムアルデヒドと，ホルモース反応の最初期の生成物の一つである五炭糖が ^{13}C に富むことの

理由となる可能性もある．

過去の研究では，隕石中に見つかるアミノ酸が ^{13}C に富む理由として，10 K 以下の環境でのイオン分子反応によって生成した有機物を材料にアミノ酸生成が起こったという解釈が行われてきた（Elsila et al., 2012; Epstein et al., 1987; Pizzarello et al., 2004）．極低温領域で生成する有機物は ^{15}N と D に富むと考えられ，CR コンドライトに含まれる有機物からはこの様な特徴が見つかっている（Aleon, 2010; Watanabe and Kouchi, 2008）．しかし，CR コンドライトに含まれるアミノ酸や IOM は ^{13}C に富む特徴は持っていない（Alexander et al., 2015; Elsila et al., 2012）．このことからも，隕石有機物の ^{13}C 濃集は必ずしも極低温環境と関連するとは限らないと推察できる．

アンモニアが関与するホルモース型反応が隕石有機物生成の主要生成反応だったとすると，それは小惑星内部の数十℃の水熱反応でも起こり得ることは，多くのホルモース反応の条件が示している（Furukawa et al., 2019）．一方で，ホルモース型反応は光化学エネルギーでも進行することから（Shigemasa et al., 1977），小惑星集積以前の極低温環境での光化学反応でもホルモース型反応が進行した可能性がある．NASA の Stardust 計画で回収された Comet 81P/Wild 2 のコマ物質からは，隕石の IOM にも含まれる様なグロビュール状の炭素質物質が見つかっており，その炭素同位体組成は，$\delta^{13}C = -35 \pm 3‰$ と ^{12}C に富むものであった（De Gregorio et al., 2010）．一方で，不確定性は高いが同じ彗星のコマ物質に暴露されたサンプラーから抽出されたグリシンは $\delta^{13}C = +29 \pm 6‰$ と ^{13}C に富む値を示した（Elsila et al., 2009）．これらの同位体組成の差は，小惑星集積前の分子雲や原始太陽系円盤の極低温環境において，光化学反応でホルモース型反応が進行し，同位体組成の差を生み出したと考えると，隕石有機物と統一的に解釈できるかもしれない．光化学反応でどの様なホルモース型反応が進行し，どの程度の炭素同位体組成の違いを生み出すのかは，極低温環境を模擬した今後の研究が期待される．

近年の隕石有機物分析および有機物合成実験を通して，初期太陽系での有機物生成反応に関する理解は着実に進んでいる．今後はどのような環境でどのような反応により有機物が生成しているのかの理解を追える段階になるであろう．これに向けては，鉱物分布と有機物分布を相補的に理解するための隕石分析や，彗星サンプルリターンによって初期太陽系の高温過程を経験していない有機物の入手がその理解を大きく前進させるであろう．

8．まとめ

始原的な隕石に含まれる極性の低分子有機物は，地球生命が作り出す有機分子に比べて ^{13}C に富んでいる．この炭素同位体組成の特徴は，地球外から地球への生命材料分子供給の強力な証拠となり，これまでにアミノ酸，核酸塩基，そして近年にはリボースを含む糖が地球外で非生物学的に作られた有機物として見出されている．その様な隕石に含まれる多様な有機物の同位体組成は，有機物生成反応での同位体分別を記録している可能性がある．炭素や窒素，水素などの軽元素同位体組成は地球外有機物の成因や生成環境を制約するために不可欠な特徴となっている．

謝辞

本稿の執筆機会を頂いた，北海道大学低温科学研究所の力石嘉人教授に深くお礼申し上げます．また，本稿で紹介した著者らの研究は，北海道大学低温科学研究所の力石嘉人教授，東北大学理学研究科の中村智樹教授，岩佐義也さん，阿部千晶さん，海洋研究開発機構の大河内直彦博士，小川奈々子博士，NASA Goddard Space Flight Center の Daniel P. Glavin 博士，Jason P. Dworkin 博士と共に，科研費（18H03728，19K21888 and 20H00185），NINS アストロバイオロジーセンター，北海道大学低温科学研究所（18G046，20G049）からの支援を受けて実施しました．

参考文献

Abelson, P. H. (1966) Chemical events on the primitive Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.,* **55**, 1365–1372.

Aleon, J. (2010) Multiple origins of nitrogen isotopic anomalies in meteorites and comets. *Astrophys. J.,* **722**, 1342–1351.

Alexander, C. M. O., Bowden, R., Fogel, M. L. and Howard, K. T. (2015) Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.,* **50**, 810–833.

Alexander, C. M. O., Fogel, M., Yabuta, H. and Cody, G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **71**, 4380–4403.

Aponte, J. C., Woodward, H. K., Abreu, N. M., Elsila, J. E. and Dworkin, J. P. (2019) Molecular distribution, ^{13}C-isotope, and enantiomeric compositions of carbonaceous chondrite monocarboxylic acids. *Meteorit. Planet. Sci.,* **54**, 415–430.

Benner, S. A., Ellington, A. D. and Tauer, A. (1989) Modern

metabolism as a palimpsest of the RNA world. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.,* **86**, 7054–7058.

Breslow, R. (1959) On the mechanism of the formose reaction. *Tetrahedron Lett.,* **1**, 22–26.

Butlerow, A. (1860) Ueber ein neues Methylenderivat. *Justus Liebigs Ann. Chem.,* **115**, 322–327.

Chan, H.-S., Martins, Z. and Sephton, M. A. (2012) Amino acid analyses of type 3 chondrites Colony, Ornans, Chainpur, and Bishunpur. *Meteorit. Planet. Sci.,* **47**, 1502–1516.

Cody, G. D. and Alexander, C. M. O. D. (2005) NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **69**, 1085–1097.

Cody, G. D., Alexander, C. M. O. D. and Tera, F. (2002) Solid-state (^{1}H and ^{13}C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite: a self-consistent quantitative analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **66**, 1851–1865.

Cooper, G., Kimmich, N., Belisle, 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.

Cooper, G. and Rios, A. C. (2016) Enantiomer excesses of rare and common sugar derivatives in carbonaceous meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.,* **113**, E3322–3331.

De Gregorio, B. T., Stroud, R. M., Nittler, L. R., Alexander, C. M. O. D., Kilcoyne, A. L. D. and Zega, T. J. (2010) Isotopic anomalies in organic nanoglobules from Comet 81P/Wild 2: Comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **74**, 4454–4470.

Degens, E. T. and Bajor, M. (1962) Amino acids and sugars in the bruderheim and Murray meteorite. *Naturwissenschaften,* **49**, 605–606.

Derenne, S. and Robert, F. (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.,* **45**, 1461–1475.

Elsila, J. E., Charnley, S. B., Burton, A. S., Glavin, D. P. and Dworkin, J. P. (2012) Compound-specific carbon, nitrogen, and hydrogen isotopic ratios for amino acids in CM and CR chondrites and their use in evaluating potential formation pathways. *Meteorit Planet Sci.,* **47**, 1517–1536.

Elsila, J. E., Glavin, D. P. and Dworkin, J. P. (2009) Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteorit. Planet. Sci.,* **44**, 1323–1330.

Engel, M. H., Macko, S. A. and Silfer, J. A. (1990) Carbon isotope composition of individual amino-acids in the Murchison meteorite. *Nature,* **348**, 47–49.

Epstein, S., Krishnamurthy, R. V., Cronin, J. R., Pizzarello, S. and Yuen, G. U. (1987) Unusual stable isotope ratios in amino acid and carboxylic acid extracts from the Murchison meteorite. *Nature,* **326**, 477–479.

Furukawa, Y., Chikaraishi, Y., Ohkouchi, N., Ogawa, N. O., Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Abe, C. and Nakamura, T. (2019) Extraterrestrial ribose and other sugars in primitive meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.,* **116**, 24440–24445.

Hayatsu, R., Winans, R. E., Scott, R. G., McBeth, R. L., Moore, L. P. and STudier, M. H. (1980) Phenolic ethers in the organic polymer of the Murchison meteorite. *Science,* **207**, 1202–1204.

Jes, K. J., Cécile, F., Suzanne, E. B., Tyler, L. B., Ewine, F. v. D. and Markus, S. (2012) Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with ALMA. *Astrophys. J. lett.,* **757**, L4.

Joyce, G. F. (1989) RNA evolution and the origins of life. *Nature,* **338**, 217–224.

Joyce, G. F. and Orgel, L. E. (1993) Prospects for understanding the origin of the RNA world. In The RNA world in: R.F., G., J. F., A. (Eds.), The RNA world. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY, pp. 1–25.

Kaplan, I. R., Degens, E. T. and Reuter, J. H. (1963) Organic compounds in stony meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **27**, 805–834.

Kebukawa, Y., Chan, Q. H. S., Tachibana, S., Kobayashi, K. and Zolensky, M. E. (2017) One-pot synthesis of amino acid precursors with insoluble organic matter in planetesimals with aqueous activity. *Sci. Adv.,* **3**, e1602093.

Koga, T. and Naraoka, H. (2017) A new family of extraterrestrial amino acids in the Murchison meteorite. *Sci. Rep.,* **7**, 636.

Lancet, M. S. and Anders, E. (1970) Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites. *Science,* **170**, 980–982.

Martins, Z., Botta, O., Fogel, M. L., Sephton, M. A., Glavin, D. P., Watson, J. S., Dworkin, J. P., Schwartz, A. W. and Ehrenfreund, P. (2008) Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.,* **270**, 130–136.

Meinert, C., Myrgorodska, I., de Marcellus, P., Buhse, T., Nahon, L., Hoffmann, S. V., d'Hendecourt, L. L. S. and Meierhenrich, U. J. (2016) Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science,* **352**, 208–212.

Nakamura, T., Noguchi, T., Tanaka, M., Zolensky, M. E., Kimura, M., Tsuchiyama, A., Nakato, A., Ogami, T., Ishida, H., Uesugi, M., Yada, T., Shirai, K., Fujimura, A., Okazaki, R., Sandford, S. A., Ishibashi, Y., Abe, M., Okada, T., Ueno, M., Mukai, T., Yoshikawa, M. and Kawaguchi, J. (2011) Itokawa dust particles: a direct link between S-type asteroids and ordinary chondrites. *Science,* **333**, 1113–1116.

Naraoka, H. and Hashiguchi, M. (2019) Distinct distribution of soluble N-heterocyclic compounds between CM and CR chondrites. *Geochem. J.,* **53**, 33–40.

Naraoka, H., Yamashita, Y., Yamaguchi, M. and Orthous-Daunay, F.-R. (2017) Molecular Evolution of N-Containing

Cyclic Compounds in the Parent Body of the Murchison Meteorite. *ACS Earth Space Chem.,* **1**, 540–550.

Nuevo, M., Cooper, G. and Sandford, S. A. (2018) Deoxyribose and deoxysugar derivatives from photoprocessed astrophysical ice analogues and comparison to meteorites. *Nat. Commun.,* **9**, 10.

Oba, Y. and Naraoka, H. (2006) Carbon isotopic composition of acetic acid generated by hydrous pyrolysis of macromolecular organic matter from the Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.,* **41**, 1175–1181.

Oba, Y., Takano, Y., Naraoka, H., Furukawa, Y., Glavin, D. P., Dworkin, J. P. and Tachibana, S. (2020) Extraterrestrial hexamethylenetetramine in meteorites—a precursor of prebiotic chemistry in the inner solar system. *Nat. Commun.,* **11**, 6243.

Peltzer, E. T. and Bada, J. L. (1978) α-Hydroxycarboxylic acids in the Murchison meteorite. *Nature,* **272**, 443–444.

Pizzarello, S., Cooper, G. W. and Flynn, G. J. (2006) The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles, in: Lauretta, D.S., McSween Jr., H.Y. (Eds.), Meteorites and the early solar system 2. The University of Arizona Press, Tucson, pp. 625–651.

Pizzarello, S. and Groy, T. L. (2011) Molecular asymmetry in extraterrestrial organic chemistry: An analytical perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **75**, 645–656.

Pizzarello, S., Huang, Y. S. and Fuller, M. (2004) The carbon isotopic distribution of Murchison amino acids. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **68**, 4963–4969.

Pizzarello, S., Krishnamurthy, R. V., Epstein, S. and Cronin, J. R. (1991) Isotopic analyses of amino acids from the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **55**, 905–910.

Remusat, L., Derenne, S., Robert, F. and Knicker, H. (2005) New pyrolytic and spectroscopic data on Orgueil and Murchison insoluble organic matter: A different origin than soluble? *Geochim. Cosmochim. Acta,* **69**, 3919–3932.

Schmitt-Kopplin, P., Gabelica, Z., Gougeon, R. D., Fekete, A., Kanawati, B., Harir, M., Gebefuegi, I., Eckel, G. and Hertkorn, N. (2010) High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proc. Natl. Acad Sci. U.S.A.,* **107**, 2763–2768.

Shigemasa, Y., Matsuda, Y., Sakazawa, C. and Matsuura, T. (1977) Formose Reactions. II. The Photochemical Formose Reaction. *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **50**, 222–226.

Simkus, D. N., Aponte, J. C., Hilts, R. W., Elsila, J. E. and Herd, C. D. K. (2019) Compound-specific carbon isotope compositions of aldehydes and ketones in the Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.,* **54**, 142–156.

Watanabe, N. and Kouchi, A. (2002) Efficient formation of formaldehyde and methanol by the addition of hydrogen atoms to co in H2O-CO Ice at 10 K. *Astrophys. J. lett.,* **571**, L173.

Watanabe, N. and Kouchi, A. (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.,* **83**, 439–489.

Yanagawa, H., Kobayashi, Y. and Egami, F. (1980) Genesis of amino acids in the primeval sea: formation of amino acids from sugars and ammonia in a modified sea medium. *J. Biochem.,* **87**, 359–362.

Yuen, G., Blair, N., Des Marais, D. J. and Chang, S. (1984) Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature,* **307**, 252–254.

Zellner, B., Tholen, D.J. and Tedesco, E. F. (1985) The eight-color asteroid survey: Results for 589 minor planets. *Icar,* **61**, 355–416.