

## 地球外物質中の有機物の分析

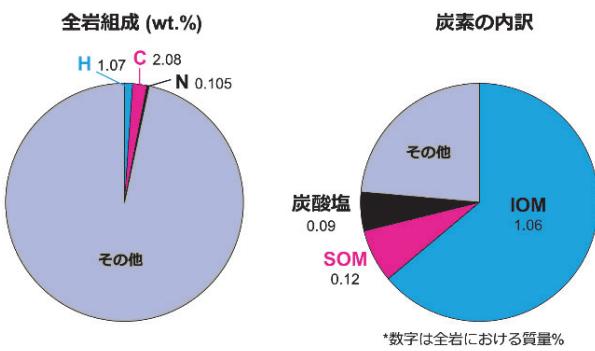
本解説では、隕石や小惑星サンプルといった地球外物質に含まれる有機物の分析手法を紹介する。地球外有機物は、太陽系の形成過程や生命起源の手がかりを秘めており、溶媒抽出される可溶性有機物（SOM）と、鉱物の溶解の後に得られる不溶性有機物（IOM）に大別される。これらの抽出によらないその場分析も盛んである。各種分光法、質量分析法、これらとクロマトグラフィーや顕微鏡の組み合わせなど、様々な手法が活用されており、今後のサンプルリターンミッションなども合わせてさらなる発展が期待される。

発生川 陽子

## 1 はじめに

近年、はやぶさ2による小惑星からのリターンサンプルの分析も話題になったため、地球外物質に関心を持った読者もいらっしゃるかもしれない。これまで、地球外物質分析と言えば主に隕石であった。小惑星は隕石のふるさとであり、地球上での汚染などの影響を受けていない地球外物質をダイレクトに取りに行けるとはい時代になったものである。このような地球外物質は、超新星爆発、星間分子雲、原始惑星系円盤、小天体・惑星形成など、太陽系の形成過程の情報をとどめているいわば「太陽系の化石」である。これらの分析を通して太陽系を形作る物質の情報や、太陽系形成史、物質進化の過程が紐解かれてきた。さらに、一部の隕石には有機物が含まれており、これらが原始地球にもたらされ、最初の生命の原材料となった可能性からも着目されている。量が限られており、貴重なサンプルである地球外物質は常に最先端の分析手法の活躍の場であった。本解説では、このような地球外物質における有機物分析に利用される手法や注意点について解説する。

地球外物質の有機物分析を大きく分類すると、(1) 溶媒で抽出する方法、(2) 無機成分を HF/HCl などで溶解し、溶媒で抽出不可能な有機物成分を残差として抽出する方法、(3) 抽出操作をせずにその場分析する手法、の三つに分けられる。(1) で抽出された成分を可溶性有機物 (soluble organic matter, SOM)、(2) で回収された成分を不溶性有機物 (insoluble organic matter, IOM) と呼ぶ。有機物を含む隕石は主に炭素質コンドライトと呼ばれる種類の隕石である。中でも代表的な Murchison 隕石は、およそ 2 wt.% の炭素を含んでいる。その内訳は図 1 に示す通り、多くを IOM が占めている

図 1 Murchison 隕石の有機物関連成分（文献<sup>3)~6)</sup>による）

が、無機物である炭酸塩鉱物を除いても、IOM や SOM として回収できない成分も多くあることがわかる。IOM は不定形の複雑な高分子有機物であり（分子構造のモデル図は Glavin らの総説<sup>1)</sup>を参照されたい）、SOM は 100 万種類を超えると言われている<sup>2)</sup>。このように、まだ明らかになっていないことも多く、チャレンジしがいのある分野だと言える。

## 2 可溶性有機物 (SOM) の分析

## 2・1 GC/MS や LC/MS によるターゲット分析

アミノ酸、カルボン酸、アミンなど、溶媒抽出可能な化合物のターゲット分析には、主にガスクロマトグラフィー質量分析法 (gas chromatography mass spectrometry, GC/MS) や液体クロマトグラフィー質量分析法 (liquid chromatography mass spectrometry, LC/MS) が使われる。通常、GC/MS または LC/MS 分析の前には複雑な前処理が必要となる。

アミノ酸分析の際には、まず粉末化した試料に対して熱水による抽出を行う。溶出液は、抽出液中の金属イオン等を除去するためにイオン交換樹脂を用いて脱塩し、誘導体化を行って GC/MS または LC/MS により分析を

行う<sup>7)</sup>。また、熱水抽出の後には、酸加水分解を行う手順を挟むことも常套である。これは、より高分子のアミノ酸前駆体からアミノ酸を遊離させることを目的としている。酸加水分解は 6 M の塩酸を用い、110 °C で 24 時間加熱、あるいは 150 °C で 3 時間加熱 (vapor-hydrolysis 法) によって行われる<sup>7)</sup>。酸加水分解の後に得られたアミノ酸は遊離のアミノ酸と前駆体のアミノ酸を含んでおり、酸加水分解せずに分析した試料は遊離のアミノ酸のみ検出されることになる。誘導体化は GC/MS と LC/MS のいずれにおいても必要である。GC/MS では、例えば、トリフルオロ酢酸 (TFA) またはトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) 誘導体化法により、キラルカラムを使用してエナンチオマー (D-アミノ酸と L-アミノ酸) を分離することができる<sup>7)</sup>。LC/MS では、キラルカラムを使用せずに逆相カラムでエナンチオマーの分離を可能にする、o-フタルアルデヒドおよび N-アセチル-L-システイン (OPA/NAC) 誘導体化法がよく用いられる。OPA/NAC 誘導体化は、質量分析と組み合わせた UV 蛍光検出にも適しており、精密な分子識別による高感度な定量分析が可能となる。さらに、GC/MS と同位体比質量分析法 (isotope ratio mass spectrometry, IRMS) を組み合わせると、各化合物の安定同位体比の測定が可能である。<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C などの安定同位体は、その化合物の形成過程の推定や汚染でないことの確認のために使われる。

アミノ酸の他、アミン、カルボン酸、アルデヒド、ケトンなどの極性有機化合物は、主に熱水による抽出、炭化水素やヘテロ環化合物などの極性の低い化合物はメタノール、ジクロロメタン、ベンゼン、あるいはその混合溶媒を用いて抽出される。必要に応じて適切な誘導体化などの前処理を行った後に GC/MS や LC/MS で分析する。例えば、安定にガス化できるカルボン酸等は GC/MS 分析の際に誘導体化不要である。

## 2・2 高質量分解能質量分析法を用いたノンターゲット分析

GC/MS や LC/MS を用いたターゲット分析は古くから行われてきた一方で、近年は 900000 以上に上る高い質量分解能を持つフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析 (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FT-ICR MS) などの活躍により、ノンターゲット (網羅) 分析も行われている。フラグメントーションを起こさないソフトイオン化法であるエレクトロスプレーイオン化 (electrospray ionization, ESI) を用いた ESI-FT-ICR MS により、Murchison 領石の SOM 成分について分析した結果、数万種類の異なる分子組成が検出された<sup>2)</sup>。このようなマススペクトルは複雑であるため、mass-defect 解析や H/C, O/C, N/C 比などに変換して解析し、検出された化合物間の分子多様

性を明らかにする目的で使用される。様々な試料間の関係性を調べることによって、隕石母天体における変質の程度などを読み解くことができる。

## 3 不溶性有機物 (IOM) の分析

### 3・1 IOM の抽出

溶媒で抽出できない高分子有機物は、フッ化水素酸等を用いてケイ酸塩や各種鉱物を溶解し、残渣として回収する<sup>8)</sup>。これは従来、地球の天然有機物であるケロジエンなどの回収に用いられてきた方法である。一般的には、まず隕石粉末から SOM 成分をジクロロメタンやメタノール等で抽出する。次に、炭酸塩と金属を溶解除去するために、6 M 塩酸を加えて 48 時間程度攪拌した後、遠心分離し、上澄みを除去する。さらに、ケイ酸塩を溶解除去するため、9 M フッ化水素酸と 1 M 塩酸の混合物を用い、同様に処理する。これらの 6 M 塩酸と 9 M フッ化水素酸/1 M 塩酸での処理を 3 回ほど繰り返す。最後に、沈殿物を 1 M 塩酸、純水、メタノールで洗浄し、乾燥させると IOM が回収できる。ただし、金属硫化物 (CrS, NiS) など、溶け残るものもある。また、試料中に Mg が多いと不溶性のフッ化物作りやすく、注意が必要である。高純度の IOM を抽出するには CsF/HF 溶液を用いる手法もある<sup>9)</sup>。

### 3・2 元素分析

IOM の主要元素は水素、炭素、窒素、酸素、硫黄である。これらの元素存在度および安定同位体比は、熱分解や燃焼とガスクロマトグラフによる分離を組み合わせた質量分析を用いて実施される。窒素と炭素の分析は、IOM 試料を高温 (約 1000 °C) のオーブンに導入し、酸素と触媒を用いて燃焼させ、CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> ガスとして分析する (ガスクロマトグラフィー/燃焼/同位体比質量分析 : gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry, GC/C/IRMS)。標準ガスとの比較により、<sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N を定量する。IOM 試料中の水素と酸素は、高温熱分解 (約 1500 °C) により H<sub>2</sub> と CO ガスとして同様に、<sup>1</sup>H, <sup>2</sup>H (D), <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O を定量する (ガスクロマトグラフィー/同位体比質量分析 : gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry, GC/IRMS)。一般に、これらの安定同位体比は以下 (水素の場合) のように δ 値で表されることが多い。

$$\delta D = \left[ \frac{(D/{\superscript{1}H})_{\text{Sample}}}{(D/{\superscript{1}H})_{\text{Standard}}} \right] \times 1000$$

例えば、Murchison 領石から抽出された IOM の組成は炭素を 100 とすると C<sub>100</sub>H<sub>58.8</sub>N<sub>3.27</sub>O<sub>18.3</sub>S<sub>1.8</sub> であり (S の存在量は H, C, N, 灰分の重量分率から推定), δ<sup>13</sup>C は -18.91 ± 0.01 ‰, δ<sup>15</sup>N は -1.0 ± 0.4 ‰, δD は 777 ± 27 ‰, δ<sup>18</sup>O は 13.6 ± 0.6 ‰ である<sup>10)</sup>。始原的な隕石は

$\delta D$  や H/C 比が高いが、隕石母天体における変成過程を経ると、H/C 比や  $\delta D$  値が下がることが知られており、変質過程の指標となる<sup>10)</sup>。

### 3・3 熱分解 GC/MS

固体有機物の分析手法として熱分解 GC/MS がある。800 °C 程度に瞬時に加熱してガス化した分子を GC カラムで分離し、各成分の質量スペクトルから成分を同定する。ポリマーなどによく使われる手法である。

カラムは汎用性のある無極性のものが使われることが多い。カラムは 70 °C から 300 °C 程度まで 2~4 °C/min 程度で徐々に昇温させる。保持時間と質量スペクトルの 2 次元的なデータが得られる。クロマトグラムの各ピークが各化合物に対応している。それぞれの質量スペクトルは電子イオン化によりフラグメント化されているため、フラグメント化パターンを用いて、National Institute of Standards and Technology (NIST) のライブラリー検索で分子種を推定することができる。各化合物を確実に同定したい場合はスタンダードを用いる。

芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、フェノール類、窒素や硫黄を含む複素環式化合物など多様な成分が隕石 IOM の熱分解生成物として検出される<sup>11)</sup>。このような分析によって、始原的な隕石の IOM は芳香族コアが脂肪族およびエーテル結合で架橋され、さまざまな機能基が結合した構造をもつと考えられてきた<sup>12)</sup>。

### 3・4 固体核磁気共鳴

固体核磁気共鳴 (solid state nuclear magnetic resonance, NMR) は、固体中の原子核の磁気的性質を利用して分子構造や化学環境を解析する分光法である<sup>13)</sup>。基本原理は液体 NMR と同様で、強い外部磁場中に置かれたスピニをもつ原子核 (例: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N など) に高周波パルスを与え、核スピニが磁場に対して歳差運動 (ラモア歳差) することによって生じる共鳴信号を検出する。ただし、固体中では分子が自由に回転できないため、化学シフト異方性や双極子相互作用、四極子相互作用といった固体特有の広がったスペクトルが得られる。このため、以下のような技術が用いられる：

(1) マジック角試料回転 (magic angle spinning, MAS)：試料を約 54.74° の角度で高速回転させ、異方性相互作用を平均化して液体のように鋭いピークを得る手法。

(2) クロスポーラリゼーション (cross polarization, CP)：感度の低い核 (例: <sup>13</sup>C) の信号を高感度な核 (例: <sup>1</sup>H) から移して増強する技術。

他の分光法と比較すると、実験にはより大量の試料 (数十 mg の IOM) が必要であるが、定量性には優れている。隕石には鉄のような常磁性の物質が多く含まれており、測定の妨げになるため、NMR 測定は抽出された

有機物に対して行う必要がある。様々な隕石 IOM の固体 <sup>13</sup>C-NMR 分析から、水質変質が進むにしたがって脂肪族が減少し、芳香族の割合が増えることが知られている<sup>14)</sup>。

### 3・5 電子スピン共鳴

電子スピン共鳴 (electron Spin Resonance, ESR) は、不対電子を対象とした分光法である。強い外部磁場中で、電子スピンの状態はエネルギー的に分裂する。この状態にマイクロ波 (通常は 9~10 GHz 帯) を照射し、電子が低エネルギー準位から高エネルギー準位にスピン反転する際に共鳴が起こる。この現象を検出して、物質中の不対電子の存在やその化学環境を調べる。

原理的には NMR と多くの点で類似しているが、NMR が主に分子構造の情報を得るために使われるのに対し、ESR は主にラジカルを対象としている。ESR により、Murchison 隕石と Orgueil 隕石から分離された IOM には、局在性の高いラジカルが豊富 (IOM の 5~20 % に相当) に含まれていることが知られている<sup>15)</sup>。

### 3・6 赤外分光

フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) は、赤外光の吸収、透過、反射による、特徴的な分子振動を通じて有機官能基を検出することができる。一般的に、双極子モーメントの変化を引き起こす分子振動は、赤外分光では活性があり、ラマン分光 (後述) では不活性となる。双極子モーメントの変化を引き起こさない分子振動はその逆である。したがって、赤外分光法とラマン分光法は互いに補完的な関係にある。例えば C-O, C=O, C-N は赤外吸収が強いが、N≡N, O=O は赤外吸収を持たない。

赤外の波長領域は、近赤外線 (14000~4000 cm<sup>-1</sup>, 0.7~2.5 μm)、中間赤外 (4000~400 cm<sup>-1</sup>, 2.5~25 μm)、遠赤外線 (400~10 cm<sup>-1</sup>, 25~1000 μm) に分ける。IOM の分析では中間赤外領域での透過法が用いられることが多い。例として Murchison 隕石 IOM の赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。透過 IR スペクトル

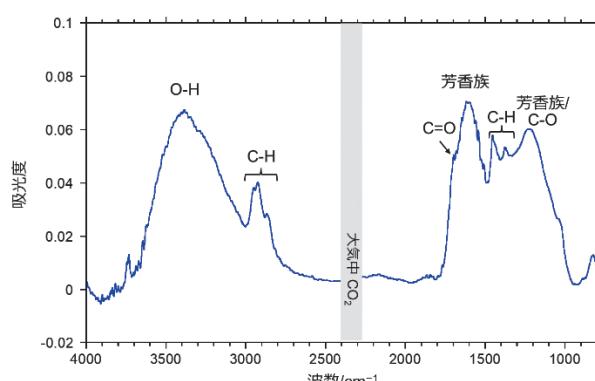


図 2 Murchison 隕石 IOM の赤外吸収スペクトル

は、ランベルトベールの法則により、定量的な議論が可能である。理想的には KBr 錠剤法を用いると最も定量性が良いが、微量な IOM を測定する場合は、KBr やダイヤモンドなどの板に粉末試料を圧着して顕微赤外測定を行うことが多い。この場合、厚さを一定にすることが難しいため、ピーク強度比などを用いることが多い。簡便に、 $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  や  $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$  などのピーク強度比の相対的な強度で IOM の分子構造の傾向を議論することもできる。既知の吸光係数を用いれば、各官能基（例えば、 $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  など）の存在量を見積もることができるが、不確定性も高い。減衰全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 法を用いれば、厚みのある試料に対して透過と同様のスペクトルを得ることができる。

赤外スペクトルから得られる、 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$  や  $(\text{CH}_2 + \text{CH}_3)/\text{C}=\text{C}$  ピーク強度比は、隕石母天体における変成により減少することが知られている<sup>16)</sup>。なお、赤外分光法の場合は、IOM だけでなく未処理の隕石の透過測定あるいは反射測定に用いることもできる。その場合は有機物の情報は限られるが、鉱物の情報を得ることができ、特に含水鉱物の特徴を調べたり、天体表面の赤外分光観測との比較に利用される<sup>17)18)</sup>。

### 3・7 ラマン分光

ラマン分光法は、光の非弾性散乱（ラマン散乱）を利用して分子や結晶の状態を調べる分析手法である。試料にレーザー光（通常は可視または近赤外）を照射すると、ほとんどの光はそのまま散乱される（レイリー散乱）が、わずかにエネルギーが変化した光も散乱される。これがラマン散乱であり、光子のエネルギー差は分子内の振動・回転エネルギーに対応している。

隕石 IOM のラマンスペクトルは、 $1350 \text{ cm}^{-1}$  付近と  $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近に特徴的なピークを持つ（図 3）。後者は Graphite (G) バンドと呼ばれ、グラファイト的な構造に由来する。前者は、Disorder (D) バンドと呼ばれ、グラファイト的な構造の無秩序性や欠陥によって生じる。これらのピークに対してスペクトルのフィッティング

を行うことによりピーク位置、半値幅、強度比を求め、これらを指標として取り扱うことが一般的である。例えば、D バンドの半値幅  $\Gamma_D$  の値を用いて以下の式：

$$\text{PMT} (\text{C}) = 931 - 5.10\Gamma_D + 9.1 \times 10 - 3\Gamma_D^2$$

により隕石母天体が経験したピーク温度 (peak metamorphic temperature, PMT) の推定が可能である<sup>19)</sup>。ただし、低温ではあまり精度が良くない。また、フィッティングの方法もいくつか提案されている。おそらく一般的かつシンプルで実用的なのは D バンドを Lorentzian 関数、G バンドを Breit-Wigner-Fano 関数によりそれぞれフィッティングする L-BWF モデルである<sup>20)</sup>。その他、四つの pseudo-Void 関数でフィッティングする方法などが考案されている<sup>21)</sup>。

ラマン分光法は熱処理による炭素質物質のわずかな構造変化にも高い感度を示し、簡便な試料処理（平坦な面があることが望ましいが、隕石粒子そのものでも測定可能である）で測定できるという利点がある。一方で、装置や測定条件の違いにもセンシティブなため、異なる装置や測定条件で得られたデータ間の比較には注意を要する。

## 4 その場分析

このセクションでは、SOM や IOM を抽出せずに、直接分析する手法を紹介する。したがって、これらの手法で検出される有機物には、SOM と IOM、さらにそれ以外の成分（図 1 の「その他」に相当）が含まれている可能性がある。

### 4・1 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) は、高エネルギー電子線 (200 kV 程度) を十分に薄い試料に透過させて、原子レベルの構造を観測することができる。電子線と原子の相互作用による特性 X 線を検出することにより、元素組成の情報を得ることができる。また、電子エネルギー損失分光 (electron energy-loss spectroscopy, EELS) を組み合わせることにより、分子構造の情報を取得することができる。EELS では X 線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near edge structure, XANES, 次項参照) と同様のスペクトルを得ることができる。

隕石の有機物分析においては、炭素や窒素をターゲットとした EELS により、ナノスケールでの局所的な有機物、例えばナノグロビュールと呼ばれる球状の有機物の分子構造の情報を得ることができる<sup>22)</sup>。このような分析では 3 章で説明した IOM のバルク的な情報では失われる、局所的な情報を得ることができる。そのため、おそらく複数の起源をもつものの混合である、隕石中の有機物の複雑な形成過程の解明に有用なツールである。一方

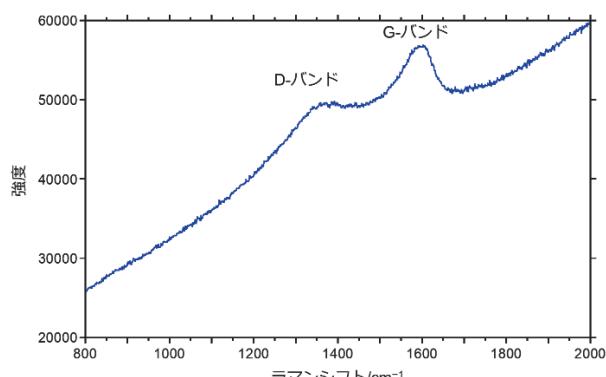


図 3 Murchison 隕石 IOM のラマンスペクトル

で、電子線により試料にダメージを受けやすいため、エネルギーを落としたり短時間で測定するなど、注意を要する。また、電子線を透過するために試料を厚さ 70 nm 程度まで薄くする必要がある。集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) で加工する方法やウルトラマイクロトームで薄片を切り出す必要がある。通常ウルトラマイクロトームを使用する際は、樹脂に試料を埋めたうえで薄片を切り出すのであるが、有機物を分析対象とする場合は試料を直接樹脂に埋めると樹脂の影響を免れない。そのため樹脂の代わりに溶かした硫黄の液滴に埋める手法が用いられる<sup>23)</sup>。

#### 4・2 走査型透過 X 線顕微鏡

走査型透過 X 線顕微鏡 (scanning transmission X-ray microscopy, STXM) は、軟 X 線（通常は 100~2000 eV 程度）を用いて試料の元素分布や化学状態をナノ~ミクロメートルスケールで可視化する分析手法である。有機物分析では主に炭素 K 端領域（およそ 280~340 eV）及び窒素 K 端領域（およそ 380~420 eV）が用いられる。エネルギー間隔 0.1 eV 程度でエネルギーごとに試料画像をスキャンすることにより、X 線吸収スペクトル情報を含む画像スタックを得る。これにより、30 nm 程度の空間分解能で分子/元素の存在量および分布マップを得ることができる。X 線吸収スペクトル中の XANES と呼ばれる領域では各官能基構造に由来するピークが見られるため、有機物の分子構造の局所的な分布の違いなどを詳細に明らかにすることができます。例として Murchison 隕石 IOM の C-XANES スペクトルを図 4 に示す。上述の電子線ほどではないが、軟 X 線によっても試料ダメージは起こるため<sup>24)</sup>、あまり測定時間 (dwell time) を長くしない、同じエリアを複数回測定しないなど、注意が必要である。軟 X 線を透過するためには、試料は 100 nm 程度の厚さの薄片にする必要がある。試料の作成方法は前述の TEM と同様である。

#### 4・3 ナノ赤外分光

赤外分光法は非破壊で有機官能基や鉱物の情報を取得できる優れた手法であるが、空間分解能については回折限界のためおよそ赤外光の波長と同等であるため、地球外物質に見られる微細な構造を直接分析するには不向きであった。そこで、原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) と組み合わせることにより、nm スケールの分解能で分光データを取得することができるようになった。

AFM は、カンチレバーと呼ばれる柔軟な板の先端に取り付けられた先端のシャープなプローブ（先端径数 nm）を試料表面に近づけ、探針と表面の間に働く原子間力を検出することで、表面の凹凸や物性を可視化する顕微鏡である。AFM と赤外分光との組み合わせは 2 通りある。一つは、AFM を波長可変赤外レーザーと組み合わせ、AFM 探針の光機械応答を介して試料の光熱膨張 (photothermal induced resonance, PTIR) を検出するものである<sup>25)</sup>。二つめは、散乱型走査近接場光学顕微鏡 (scattering-type scanning near-field optical microscopy, s-SNOM) を用いるものである。s-SNOM では、入射光（レーザー）を AFM プローブの先端に集光し、散乱光から赤外スペクトルを取得する。前者 (PTIR 型) はやや空間分解能は劣る (数十 nm) が、通常の赤外吸収スペクトルと同等のスペクトルを得やすく、後者は空間分解能ではやや勝っているが (10 nm 程度) 通常の赤外吸収スペクトルに対してピークのシフトが見られる場合がある。したがって現状では、標準物質を用意しにくい地球外有機物分析では前者のほうが向いていそうである。

#### 4・4 質量分析イメージング

質量分析法は、イオン化法や質量分離法が多岐にわたっており、これらの特性を活かして様々な応用がなされている。ここでは、地球外物質の有機物分析に利用される質量分析イメージング法をいくつか紹介する。

最も普及している方法は、ナノスケール二次イオン質量分析法 (nanoscale secondary ion mass spectrometry, NanoSIMS) であろう。NanoSIMS は、試料表面に一次イオン ( $\text{Cs}^+$  など) を照射し、放出される二次イオンを分析する手法であり、数十 nm の空間分解能で安定同位体の測定に使用される。地球外物質中のナノグロビュール（有機球状粒子）の多くは重水素 (D) や  $^{15}\text{N}$  の濃縮がみられる<sup>26)</sup>。D や  $^{15}\text{N}$  は宇宙の分子雲や原始惑星系円盤外縁部など極低温環境で濃縮することが知られており、これらの有機物あるいはその前駆物質の起源のヒントとなる。

マイクロプローブ 2 ステップレーザー質量分析法 (microprobe laser-desorption laser-ionization mass spectrometry,  $\mu\text{L}^2\text{MS}$ ) は、レーザー脱離とレーザーイオン化を組み合わせた高空間分解能の質量分析法で、固

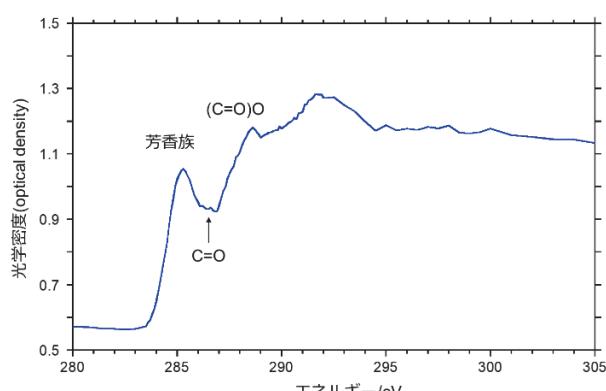


図 4 Murchison 隕石 IOM の C-XANES スペクトル

体試料中の有機分子の分析に適している。約40 μmの空間分解能で、PAHおよび関連化合物のその場分析に使用される<sup>27)</sup>。

脱離エレクトロスプレーイオン化質量分析法(desorption electrospray ionization mass spectrometry, DESI-MS)は、溶媒(メタノールなど)を微細なエレクトロスプレーとして試料表面に噴霧し、表面の分子を溶媒に溶かしつつ脱離、イオン化する。高分解能の質量分析と組み合わせることで、精密質量から各成分の組成を推定し、これらの50~100 μmでのイメージングができる<sup>28)</sup>。溶媒抽出を伴うため、SOM成分に特化したイメージング法である。

## 5 汚染

隕石など、地球外物質に含まれる有機物は微量であるため、汚染の管理は欠かせない。アミノ酸などの微量成分の分析は通常はクリーンルーム内で行われる。また、500 °Cで焼いて有機物を除去した蛇紋石粉末などをコントロールとして、実試料と同様に分析し、分析の過程における汚染がないことを確認するのが一般的である。さらに、化合物ごとの<sup>13</sup>Cなどの安定同位体の分析を行い、地球の物質と異なる値であることを確認する場合もある。アミノ酸の場合は、およそラセミ体であることも地球外物質由来の証拠といえる。地球上のアミノ酸はほとんどがL体であるのに対し、地球外で非生物的に作られたアミノ酸はD体とL体の比がおよそ1:1になるからである。しかし、非生物由来でもD/L比にやや偏りができる場合があり、実際に隕石でも生物汚染ではないL体過剰が報告されている<sup>29)</sup>。このような分析の場合は特に汚染ではないことを的確に示す必要があり、地球上でほとんど見つからないアミノ酸に対してL体過剰がみつかったことなどが汚染でない証拠とされる。

環境中の揮発性有機化合物(volatile organic compound, VOC)も汚染源になりえる。VOCはクリーンルームでも完全に除去することは難しく、注意が必要である。例えば、顕微赤外分光分析用に基板上に圧着された試料にはVOCが吸着されやすく、汚染とみられる赤外吸収ピークがみられることがある<sup>30)</sup>。特に周囲にシリコーン製品があると、メチルシロキサン由来の赤外吸収ピークが1265 cm<sup>-1</sup>付近に見られるのがわかりやすい。他にも粘着物質などからVOCが発生しやすいようで、これらのそばにクラッシュしたサンプルをおくと短時間(<1時間)で2960や2930 cm<sup>-1</sup>付近の脂肪族CHのピークの増加がみられる。このような現象は、表面積が大きくOH基を持つといった吸着しやすい特徴を持つフィロケイ酸塩が多く含まれている隕石に見られる。試料調整のためにクラッシュされ、新鮮な表面が露出して生じた吸着サイトにVOCが吸着すると考えられる。実験環境中のVOCの完全除去は困難だが、VOCが発生し

やすい素材の使用を避ける、試料を調整したらすぐに測定するといった対策により、汚染を最小限にとどめることができる。有機物を除去した蛇紋石粉末をコントロールとして、実試料と同様に分析することも有効である。

## 6 今後の展望

近年宇宙探査技術が向上し、太陽系の様々な天体からのサンプルリターンが実行・計画されている。日本(JAXA)の「はやぶさ」ミッションはその先駆的な存在であった。はやぶさ初号機のターゲットの小惑星イトカワは、高温を経験しており、ほとんど有機物を含まない天体のため、有機物分析の観点からすると、あまり着目されていない。続く「はやぶさ2」のターゲットの小惑星リュウグウは有機物を豊富に含んでおり、今回紹介した有機物の分析手法が活躍した<sup>31)32)</sup>。また、NASAのOSIRIS-RExミッションでも有機物を多く含む小惑星Bennuをターゲットとしており、試料の分析が行われている<sup>33)</sup>。日本では引き続き火星の衛星であるフォボスからのサンプルリターンを行うMMX(Martian moons exploration)ミッション<sup>34)</sup>が計画されており2026年度の打上げが予定されている。中国の探査機が月の試料を持ち帰るなど(月はあまり有機物は期待できないが)、国内外で太陽系の天体からのサンプルリターンが計画されており、今後は隕石として落ちてくる試料をただ待つだけではなく、試料を取りに行く時代になったといえよう。

地球の環境に曝されていない試料を手に入れることができるようになったことに伴い、酸化や汚染を防ぐため地球大気に曝さずに試料を管理したり分析する手法も確立されてきている。例えば、JAXAの地球外物質研究グループでは、帰還した試料を大気に曝すことなく、真空あるいは窒素雰囲気下での試料のハンドリングや簡易分析が可能な設備が整っている<sup>35)</sup>。また、将来の分析手法の向上を見据え、リュウグウ試料の一部は大気に曝されることなく高純度の窒素雰囲気下で保管されている。

最後に、歴史的にみても、地球外物質の研究は、分析装置の高度化と密接に関係してきた。筆者は新しい分析手法があると聞くと飛びつくタイプのユーザーであり、自身で装置開発ができないことに引け目を感じているところであるが、「ぶんせき」読者には最先端の装置開発に携わっておられる方も多いと思う。ぜひとも自慢の装置を地球外試料分析に適用してみていただきたい。

## 文 献

- 1) D. P. Glavin, C. M. O. D. Alexander, J. C. Aponte, J. P. Dworkin, J. E. Elsila, H. Yabuta : "Primitive Meteorites and Asteroids", Edited by N. Abreu, p. 205 (2018), (Elsevier).
- 2) P. Schmitt-Kopplin, Z. Gabelica, R. D. Gougeon, A. Fekete, B. Kanawati, M. Harir, I. Gebefuegi, G. Eckel, N. Hertkorn : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United*

*States of America*, **107**, 2763 (2010).

- 3) C. M. O. D. Alexander, S. D. Newsome, M. L. Fogel, L. R. Nittler, H. Busemann, G. D. Cody : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 4417 (2010).
- 4) C. M. O. D. Alexander, R. Bowden, M. L. Fogel, K. T. Howard, C. D. Herd, L. R. Nittler : *Science*, **337**, 721 (2012).
- 5) C. M. O. D. Alexander, R. Bowden, M. L. Fogel, K. T. Howard : *Meteorit. Planet. Sci.*, **50**, 810 (2015).
- 6) R. H. Becker, S. Epstein : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 97 (1982).
- 7) D. N. Simkus, J. C. Aponte, J. E. Elsila, E. T. Parker, D. P. Glavin, J. P. Dworkin : *Life*, **9**, 47 (2019).
- 8) A. Gardinier, S. Derenne, F. Robert, F. Behar, C. Largeau, J. Maquet : *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **184**, 9 (2000).
- 9) G. D. Cody, C. M. O. D. Alexander, F. Tera : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 1851 (2002).
- 10) C. M. O. D. Alexander, M. Fogel, H. Yabuta, G. D. Cody : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 4380 (2007).
- 11) F. Okumura, K. Mimura : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 7063 (2011).
- 12) M. A. Sephton : *Nat. Prod. Rep.*, **19**, 292 (2002).
- 13) G. D. Cody : “*Treatise on Geochemistry (Third edition)*”, Edited by A. Anbar, D. Weis, p. 883 (2025), (Elsevier, Oxford).
- 14) G. D. Cody, C. M. O. D. Alexander : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 1085 (2005).
- 15) L. Binet, D. Gourier, S. Derenne, F. Robert : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 4177 (2002).
- 16) Y. Kebukawa, C. M. O. D. Alexander, G. D. Cody : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 3530 (2011).
- 17) P. Beck, E. Quirico, G. Montes-Hernandez, L. Bonal, J. Bolland, F. R. Orthous-Daunay, K. T. Howard, B. Schmitt, O. Brissaud, F. Deschamps, B. Wunder, S. Guillot : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 4881 (2010).
- 18) F. E. DeMeo, B. J. Burt, M. Marsset, D. Polishook, T. H. Burbine, B. Carry, R. P. Binzel, P. Vernazza, V. Reddy, M. Tang, C. A. Thomas, A. S. Rivkin, N. A. Moskovitz, S. M. Slivan, S. J. Bus : *Icarus*, **380**, 114971 (2022).
- 19) H. Busemann, C. M. O. D. Alexander, L. R. Nittler : *Meteorit. Planet. Sci.*, **42**, 1387 (2007).
- 20) A. C. Ferrari, J. Robertson : *Physical Review B*, **61**, 14095 (2000).
- 21) Y. Homma, Y. Kouketsu, H. Kagi, T. Mikouchi, H. Yabuta : *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **110**, 276 (2015).
- 22) L. A. J. Garvie, P. R. Buseck : *Meteorit. Planet. Sci.*, **42**, 2111 (2007).
- 23) T. Noguchi, M. Takase, R. Matsumoto, Y. Kebukawa, H. Suga, M. Kondo, Y. Takahashi, Y. Takeichi, H. Yabuta : *Life*, **10**, 135 (2020).
- 24) J. Wang, C. Morin, L. Li, A. P. Hitchcock, A. Scholl, A. Doran : *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **170**, 25 (2009).
- 25) A. Dazzi, D. Glotin, R. Carminati : *J. Appl. Phys.*, **107**, 124519 (2010).
- 26) K. Nakamura-Messenger, S. Messenger, L. P. Keller, S. J. Clemett, M. E. Zolensky : *Science*, **314**, 1439 (2006).
- 27) F. L. Plows, J. E. Elsila, R. N. Zare, P. R. Buseck : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 1429 (2003).
- 28) H. Naraoka, M. Hashiguchi : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **32**, 959 (2018).
- 29) J. R. Cronin, S. Pizzarello : *Science*, **275**, 951 (1997).
- 30) Y. Kebukawa, S. Nakashima, T. Otsuka, K. Nakamura-Messenger, M. E. Zolensky : *Meteorit. Planet. Sci.*, **44**, 545 (2009).
- 31) H. Naraoka, Y. Takano, J. P. Dworkin, Y. Oba, K. Hamase, A. Furusho, N. O. Ogawa, M. Hashiguchi, K. Fukushima, D. Aoki, P. Schmitt-Kopplin, J. C. Aponte, E. T. Parker, D. P. Glavin, H. L. McLain, J. E. Elsila, H. V. Graham, J. M. Eiler, F.-R. Orthous-Daunay, C. Wolters, J. Isa, V. Vuitton, R. Thissen, S. Sakai, T. Yoshimura, T. Koga, N. Ohkouchi, Y. Chikaraishi, H. Sugahara, H. Mita, Y. Furukawa, N. Hertkorn, A. Ruf, H. Yurimoto, T. Nakamura, T. Noguchi, R. Okazaki, H. Yabuta, K. Sakamoto, S. Tachibana, H. C. Connolly, D. S. Lauretta, M. Abe, T. Yada, M. Nishimura, K. Yogata, A. Nakato, M. Yoshitake, A. Suzuki, A. Miyazaki, S. Furuya, K. Hatakeda, H. Soejima, Y. Hitomi, K. Kumagai, T. Usui, T. Hayashi, D. Yamamoto, R. Fukai, K. Kitazato, S. Sugita, N. Namiki, M. Arakawa, H. Ikeda, M. Ishiguro, N. Hirata, K. Wada, Y. Ishihara, R. Noguchi, T. Morota, N. Sakatani, K. Matsumoto, H. Senshu, R. Honda, E. Tatsumi, Y. Yokota, C. Honda, T. Michikami, M. Matsuoka, A. Miura, H. Noda, T. Yamada, K. Yoshihara, K. Kawahara, M. Ozaki, Y.-i. Iijima, H. Yano, M. Hayakawa, T. Iwata, R. Tsukizaki, H. Sawada, S. Hosoda, K. Ogawa, C. Okamoto, N. Hirata, K. Shirai, Y. Shimaki, M. Yamada, T. Okada, Y. Yamamoto, H. Takeuchi, A. Fujii, Y. Takei, K. Yoshikawa, Y. Mimasu, G. Ono, N. Ogawa, S. Kikuchi, S. Nakazawa, F. Terui, S. Tanaka, T. Saiki, M. Yoshikawa, S.-i. Watanabe, Y. Tsuda : *Science*, **379**, eabn9033 (2023).
- 32) H. Yabuta, G. D. Cody, C. Engrand, Y. Kebukawa, B. De Gregorio, L. Bonal, L. Remusat, R. Stroud, E. Quirico, L. Nittler, M. Hashiguchi, M. Komatsu, T. Okumura, J. Mathurin, E. Dartois, J. Duprat, Y. Takahashi, Y. Takeichi, D. Kilcoyne, S. Yamashita, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, S. Sandford, Z. Martins, Y. Tamenori, T. Ohigashi, H. Suga, D. Wakabayashi, M. Verdier-Paoletti, S. Mostefaoui, G. Montagnac, J. Barosch, K. Kamide, M. Shigenaka, L. Bejach, M. Matsumoto, Y. Enokido, T. Noguchi, H. Yurimoto, T. Nakamura, R. Okazaki, H. Naraoka, K. Sakamoto, H. C. Connolly, D. S. Lauretta, M. Abe, T. Okada, T. Yada, M. Nishimura, K. Yogata, A. Nakato, M. Yoshitake, A. Iwamae, S. Furuya, K. Hatakeda, A. Miyazaki, H. Soejima, Y. Hitomi, K. Kumagai, T. Usui, T. Hayashi, D. Yamamoto, R. Fukai, S. Sugita, K. Kitazato, N. Hirata, R. Honda, T. Morota, E. Tatsumi, N. Sakatani, N. Namiki, K. Matsumoto, R. Noguchi, K. Wada, H. Senshu, K. Ogawa, Y. Yokota, Y. Ishihara, Y. Shimaki, M. Yamada, C. Honda, T. Michikami, M. Matsuoka, N. Hirata, M. Arakawa, C. Okamoto, M. Ishiguro, R. Jaumann, J.-P. Bibring, M. Grott, S. Schröder, K. Otto, C. Pilorget, N. Schmitz, J. Biele, T.-M. Ho, A. Moussi-Soffys, A. Miura, H. Noda, T. Yamada, K. Yoshihara, K. Kawahara, H. Ikeda, Y. Yamamoto, K. Shirai, S. Kikuchi, N. Ogawa, H. Takeuchi, G. Ono, Y. Mimasu, K. Yoshikawa, Y. Takei, A. Fujii, Y.-i. Iijima, S. Nakazawa, S. Hosoda, T. Iwata, M. Hayakawa, H. Sawada, H. Yano, R. Tsukizaki, M. Ozaki, F. Terui, S. Tanaka, M. Fujimoto, M. Yoshikawa, T. Saiki, S. Tachibana, S.-i. Watanabe, Y. Tsuda : *Science*, **379a**, eabn9057 (2023).
- 33) D. S. Lauretta, H. C. Connolly Jr, J. E. Aebersold, C. M. O. D. Alexander, R.-L. Ballouz, J. J. Barnes, H. C. Bates, C. A. Bennett, L. Blanche, E. H. Blumenfeld, S. J. Clemett, G. D. Cody, D. N. DellaGiustina, J. P. Dworkin, S. A. Eckley, D. I. Foustoukos, I. A. Franchi, D. P. Glavin, R. C. Greenwood, P. Haenecour, V. E. Hamilton, D. H. Hill, T. Hiroi, K. Ishimaru, F. Jourdan, H. H. Kaplan, L. P. Keller, A. J. King, P. Koefoed, M. K. Kontogiannis, L. Le, R. J. Macke, T. J. McCoy, R. E. Milliken, J. Najorka, A. N. Nguyen, M. Pajola,

A. T. Polit, K. Righter, H. L. Roper, S. S. Russell, A. J. Ryan, S. A. Sandford, P. F. Schofield, C. D. Schultz, L. B. Seifert, S. Tachibana, K. L. Thomas-Keprrta, M. S. Thompson, V. Tu, F. Tusberti, K. Wang, T. J. Zega, C. W. V. Wolner, t. O.-R. S. A. Team : *Meteorit. Planet. Sci.*, **59**, 2453 (2024).

34) T. Usui, K.-i. Bajo, W. Fujiya, Y. Furukawa, M. Koike, Y. N. Miura, H. Sugahara, S. Tachibana, Y. Takano, K. Kuramoto : *Space Sci. Rev.*, **216**, 49 (2020).

35) T. Yada, M. Abe, M. Nishimura, H. Sawada, R. Okazaki, Y. Takano, K. Sakamoto, T. Okada, A. Nakato, M. Yoshitake, Y. Nakano, K. Yogata, A. Miyazaki, S. Furuya, A. S. Iwamae, S. Nakatsubo, K. Hatakeda, Y. Hitomi, K. Kumagai, S. Suzuki, Y. N. Miura, M. Ito, N. Tomioka, M. Uesugi, Y. Karouji, K. Uesugi, N. Shirai, A. Yamaguchi, N. Imae, H. Naraoka, Y.

Yamamoto, S. Tachibana, H. Yurimoto, T. Usui : *Earth, Planets and Space*, **75**, 170 (2023).



発生川 陽子 (KEBUKAWA Yoko)

東京科学大学理学院地球惑星科学系  
(〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1). 大阪大学大学院理学研究科博士課程修了, 博士(理学). 『現在の研究テーマ』太陽系小天体の環境を模擬した有機物形成実験や, 順石など地球外物質の有機物分析を中心とした研究を行っている. 『趣味』多肉植物, 息子(4歳)と公園に行く.

E-mail : kebukawa.yaa@m.titech.ac.jp

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 2 が出版されました！ 初学者必見！ 正しく分析するための 241 ページです。

本書は書籍化の第二弾として、「入門講座」から分析試料の取り扱いや前処理に関する記事、合計 36 本を再録しました。『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

本書は下記の二章だけとなっています。

## 〈1章 分析における試料前処理の基礎知識〉

1. 土壌中重金属分析のための前処理法
2. 岩石試料の分析のための前処理法
3. プラスチック試料の分析のための前処理法
4. 金属試料分析のための前処理
5. 分析試料としての水産生物の特徴と取り扱い
6. 食品分析のための前処理法
7. Dried blood spot 法による血液試料の前処理
8. 生体試料のための前処理法(液-液抽出)
9. 生体試料のための前処理法(固相抽出)
10. 環境水試料の分析のための前処理法
11. 大気中揮発性有機化合物分析のための前処理
12. 放射性核種分析のための前処理法
13. 脂質分析のための前処理法
14. 糖鎖分析のための試料前処理
15. イムノアッセイのための前処理法
16. 加速器質量分析における超高感度核種分析のための試料前処理法
17. 生元素安定同位体比分析のための試料前処理法
18. セラミックス試料分析のための前処理法

## 〈2章 分析試料の正しい取り扱いかた〉

1. 生体(血液)
2. 生体(毛髪)
3. 金属(非鉄金属)
4. 金属(鉄鋼)
5. 食品(酒類)
6. 医薬品(原薬・中間体・原料)
7. 海水(微量元素)
8. 考古資料
9. 海底下の試料(地球深部の堆積物および岩石)
10. 岩石
11. 食品(農産物の残留農薬)
12. ガラス
13. 環境(陸水)
14. 温泉付随ガス
15. 透過電子顕微鏡観察の試料調整
16. 環境(ダイオキシン類)
17. 高分子材料
18. 沈降粒子

なお、『ぶんせき』掲載時から数年が経過しているため、記事の中には執筆者の所属も含め、部分的に現在の状況とは異なる内容を含むものがあるかもしれません。本書では、各記事の『ぶんせき』掲載年を明記することで、再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご了承いただきたく、お願い申し上げます。本シリーズが化学分析の虎の巻として多くの方に活用されることを願ってやみません。