

隕石中有機化合物のナノ液体クロマトグラフィー質量分析

Meteoritic organic compound analysis by nano-liquid chromatography/mass spectrometry

*小池 総司¹、奈良岡 浩¹

*Soshi Koike¹, Hiroshi Naraoka¹

1. 九州大学

1. Kyushu University

【序論】

太陽系における始原的な化学組成をもつ炭素質隕石の揮発性成分には有機物や水が含まれている。隕石有機物にはアミノ酸や核酸塩基などの生体関連分子が含まれており(e.g. Burton et al., 2012)、生命の起源の観点から研究されてきた。従来の手法では、一般的に、隕石粉末試料をクロマトグラフィーを用いて順次溶媒抽出をして分析されてきた。しかし、始原的な隕石は化学組成・鉱物組成において不均一であるが、粉末化した試料では鉱物組織などの局所的な情報は失われてしまう。ほとんどの隕石は母天体上で水質変成を経験しているため、有機物と鉱物との関連を理解することは、地球外での有機物の化学進化を解明するために必要である。さらに、非破壊の有機物分析は貴重なサンプルにも応用されうる。本研究では、高感度なナノ液体クロマトグラフィー(nanoLC)と高分解能質量分析(HRMS)を用いて、地球外物質微粒子の有機物分析の開発を目的としている。

【試料と分析手法】

炭素質隕石 2 種(Murchison, Murray:CM2)の微粒子(約300~900 μm , 0.168mg~2.392mg)をメタノール 5 μL に浸し、超音波抽出、または、攪拌による抽出を行った。その抽出液1 μL をnanoLC/HRMS($m/\Delta m = \sim 140,000$ at m/z 200)で分析した。イオン源にはESI(electro spray)を用い、分離にはC18逆相カラムおよびAmideカラムを用い、溶離液にはアセトニトリル/水/ギ酸系を用いた。抽出・分析はすべてクリーンルーム内で行った。

【結果と考察】

使用した隕石微粒子表面に目立った変化は分析の前後で見られなかった。CHNやCHNOの組成をもつ化合物が多く検出され、イオン質量が14.0156 (m/z ; $-\text{CH}_2-$) ずつ異なることやマスキロマトグラムの保持時間のずれから、これらはアルキル同族体であると考えられる。同族体の検出は先行研究とも一致しており(Schmitt-Kopplin et al., 2010; Yamashita and Naraoka, 2014)、アルキル鎖が順次増加する炭素伸長反応が起こっていることを示唆している。Murray隕石からは $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N}$ ($n=5\sim 26$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{N}$ ($n=9\sim 28$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}_2$ ($n=5\sim 23$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NO}$ ($n=3\sim 20$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{NO}$ ($n=9\sim 12$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{NO}$ ($n=6\sim 26$)の同族体を検出することができた。また、Murchison隕石からは $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N}$ ($n=5\sim 24$), $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{N}$ ($n=10\sim 26$)の同族体を検出することができた。それぞれの同族体の炭素数範囲は隕石試料毎に異なり、隕石中有機物の不均一性を示している。また、不均一な分布は鉱物との関連があると考えられる。隕石母天体上の流動がクロマトグラフィーのような効果により有機物分布にも影響しているかもしれない。隕石組織と有機物分布との関係を解明するためにはさらなる分析が必要である。

キーワード：有機化合物、炭素質コンドライト、nanoLC/MS、不均一性

Keywords: organic compound, carbonaceous chondrite, nanoLC/HRMS, heterogeneity