

生体高分子試料を含む氷衛星プルーム模擬微粒子の超高速衝突捕集と分析(2): 軌道上分析手法の開発

矢野 創(JAXA/ISAS, JAMSTEC),
藤島 皓介(東工大/ELSI), 田端 誠(千葉大),
高萩 航, 斎藤 宏樹, 沼保 壮太, 瀬尾 海渡, 富田 勝(慶應大),
高野 淑識, 高井 研(JAMSTEC)

1. 研究背景と目標設定

2020-30 年代のアストロバイオロジー研究の中核として海洋天体 (Ocean World) 探査が実現に向けて進展しつつある現在、2011 年より筆者らは、土星衛星エンケラドスに代表される内部海を有する天体から放出されるプルーム微粒子を捕集し、その試料から生命の実体・痕跡・兆候等を調査するためのその場物質分析およびフライバイサンプルリターン探査のクリティカルパス技術を日本独自に獲得すべく、基礎研究を行っている。具体的には、捕集メディアとしてシリカエアロゲルを選び、生体関連分子・ペプチドを含浸させた固体微粒子の超高速衝突捕集実験を行うことを通じて、(1) 内部海由来の岩石や氷微粒子の非破壊捕集と(2) 軌道上での有機物・生体分子のその場分析、ないしは(3) 惑星保護対策を施した地球帰還カプセルを密閉したままで行う岩石・有機物微粒子の主要分析、の三つの新しい探査・分析戦略の実現を目指している(図1)。

本研究はその一環として、2015 年度から JAXA/ISAS 超高速衝突実験装置を利用し、プルーム微粒子に含まれる有機物含有鉱物の捕集・検出・分析に関する模擬実験を開始し、

- (1) 生体関連分子を含む内部海模擬試料の非破壊捕集の基盤技術の確立、
- (2) ポリマー配列を1分子レベルで解読する生体分子検出・分析方法の確立、
- (3) 試料採取及びその場分析が可能なミッションデザインの制約条件の抽出、

の三本柱の成果を創出することを目指している。

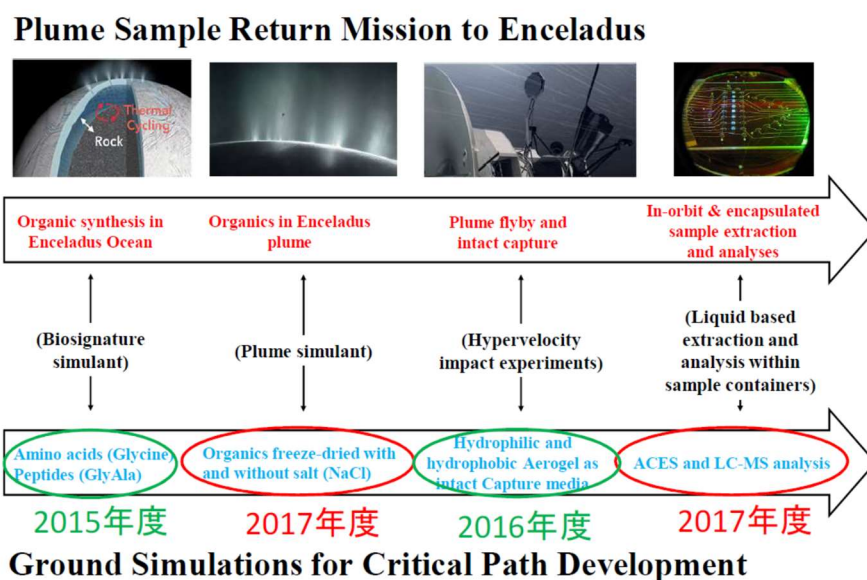


図1: エンケラドスプルームサンプルリターン探査のクリティカルパス技術と
過去3年間の本研究の重点課題の比較

初年度である 2015 年度には、疎水性エアロゲルで一部のペプチドの回収と検出に成功し、個々の疎水性、衝突エネルギー、含有量・抽出効率・検出限界等が関係する可能性を見出した。第二年度である 2016 年度には、新規に親水性シリカエアロゲルを製作し、電荷・疎水度等の化学的特性の異なる多数のペプチドを衝突させて、捕集後のペプチドの種類と濃度、回収効率に与える影響を評価した。

その結果、衝突痕の入口径と近似体積の分布から同一密度において、親水性及び疎水性エアロゲル間で衝突時の物理的な応答による違いは認められなかった。また、模擬エンケラドス・プルーム微粒子内有機物の捕集・抽出・HPLC

分析感度に現在必要なペプチド量と粒子数を同定した。

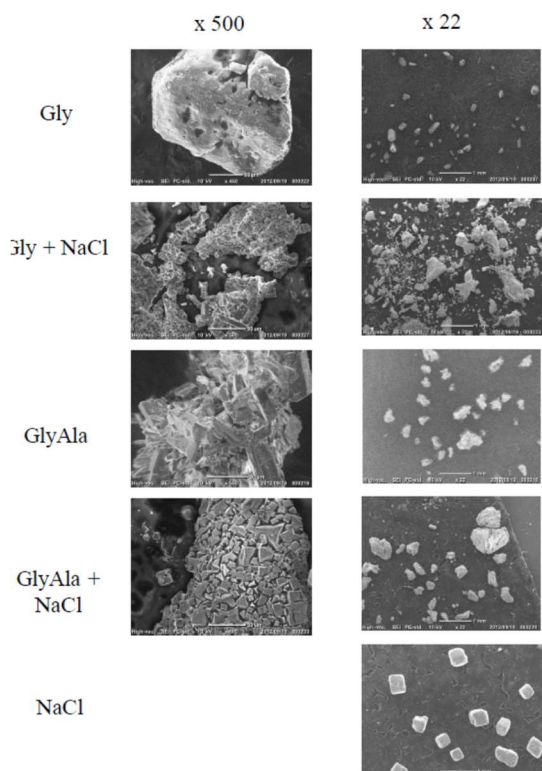


図2:海塩結晶に生体分子ペプチドがフリーズドライ状態で混合された模擬エンケラドスプリーム模擬微粒子(左)

一方、エンケラドス・プリーム物質は、内部海の海水由来の氷微粒子から成り、様々な有機物質を含むことが、カッシーニ探査機によるその場質量分析から知られている。エンケラドスは過去に過度の熱変性を受けていないことが示唆されていることから、集積時の氷粒子や微粒子に含まれていた有機物が内部海の海水に溶解し、場合によっては化学進化を経て複雑化している可能性がある。これらの有機物を含む海水がプリーム粒子として噴出する際には、急速な冷却・昇華により、氷あるいは塩結晶とともに析出すると予想される。

そこで第三年度である 2017 年度は、海塩結晶に生体分子ペプチドがフリーズドライ状態で混合された模擬エンケラドスプリーム模擬微粒子(図2)を親水性&疎水性両エアロゲルで捕集し、捕集容器(ACES)にエアロゲルを入れたままの状態、捕集試料中の有機物・ペプチドを試薬抽出し、LC-MS 分析などで分析することを通じて、「軌道上その場分析」のコンセプトがエンケラドス試料への有機物分析に有効であることを実証することを目指した。

2. 衝突実験条件・結果

今回の衝突実験はターゲットに親水性と疎水性を並列にならべたものを用意し、同一サンプルを同一の照射条件で衝突させ、2種類のエアロゲルで同時に捕集する工夫を行なった。計10回のショットを行い、うち8サンプルは約 6.1-6.3 km/sec、2つのサンプルは4.3-4.4 km/sec の速度でプロジェクトイルを打ち出した。プロジェクトイルとしては、塩のみ、グリシンのみ、グリシルアラニンのみ、グリシン+塩、グリシルアラニン+塩の5種類をそれぞれ2回ずつショットに用いた。

Feb 5-7, 2018

Enceladus Flyby and sample capture simulation

ID	Sample	particle weight (mg)	Speed (km/s)	Success	Target Aerogel (g/cc)	Aerogel	Vaccum (Pa)
180205-1	NaCl	7.9	6.235	Yes	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3
180205-2	Glycine	6.8	6.147	Yes	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3
180205-3	GlyAla (dipeptide)	5.7	6.281	Yes	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3
180206-1	Glycine + NaCl	5.0	6.354	Yes	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3
180206-2	GlyAla (dipeptide) + NaCl	7.0	6.251	Yes	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3
180206-3	GlyAla (dipeptide)	5.2	6.302	Nominal	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3
180206-4	GlyAla (dipeptide) + NaCl	7.6	6.216	Nominal	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3
180207-1	Glycine	7.2	6.204	Yes	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3
180207-2	Glycine + NaCl	5.6	4.306	Yes	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3
180207-3	NaCl	10	4.413	Yes	Hydrophobic (0.01) Hydrophilic (0.01)	Tanpopo NINS-2017	< 3

表 1: JAXA/ISAS 二段式軽ガス銃による超高速衝突実験結果: (2018/02/05-07 実施)

3. 捕集試料の分析結果

第二年度は複雑な有機物(ペプチド)をugオーダーで衝突実験用のサンプルとして用いたため、結果的に衝突後に得られたサンプル量が高速クロマトグラフィーの検出限界を下回ってしまった。そこで第三年度は、すでに隕石や彗星などからも検出されている単純なアミノ酸であるグリシン及びグリシンとアラニンが重合したペプチドのグリシルアラニンの2種類の有機物を模擬バイオシグネチャーとし、有機物のみ、あるいは有機物とNaClの重量比を1:9で混ぜて凍結乾燥したものをそれぞれ模擬プリューム微粒子として用意した。塩の有無によって、衝突が有機物に与える影響(熱変性等)や抽出後の分析与える影響を確認することを目指した。

また探査機のフライバイを模した超高速衝突実験に利用する捕集材料の基盤技術として、たんぼぼ計画で開発して、すでに宇宙にいた極軽量(0.01g/cc)のシリカエアロゲルを2種類(疎水性、親水性)用意した。疎水性のエアロゲルはシリカの表面をメチル基で化学修飾していることから、エアロゲル表面及び内部の化学的性質が異なる。昨年度までの衝突実験結果から、化学修飾による物理的な性質の差異はないことは確認済みである。本年度は2種類のエアロゲルから有機物抽出する際の条件検討をそれぞれ25%/50%/75%アセトニトリル水を用いて5分/1時間/20時間行なったところ、75%アセトニトリル水を用いて20時間浸透抽出を行った時に親水性、疎水性ともに高い効率でグリシンとグリシルアラニンを抽出できることが確認された。

さらに、微粒子捕集後のエアロゲルから効率的に有機物の液体抽出を効率的に行うにあたり、将来的に深宇宙探査機内部で使用することを考慮し、容器材料候補の有機溶液長期耐久試験を行った(図3)。その結果、宇宙での利用実績もあるPEEK樹脂(ポリエーテルエーテルケトン)を用いて、エアロゲル捕集・抽出容器(Aerogel Crusher & Extraction System (ACES)のBBMを、株式会社由紀精密の協力のもと、作成した(図4、5)。

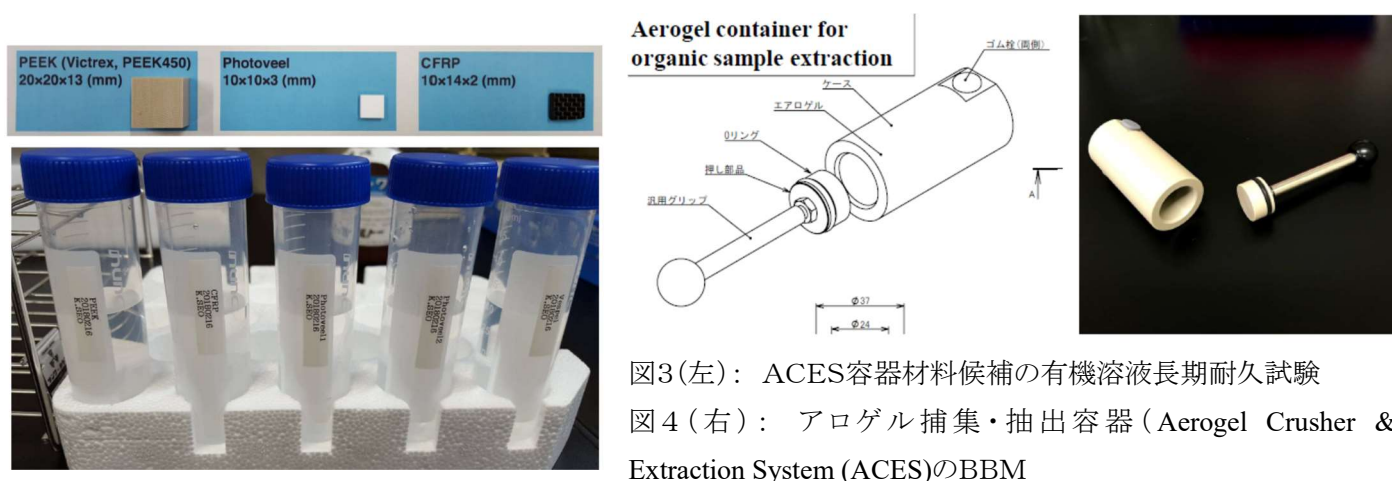


図3(左): ACES容器材料候補の有機溶液長期耐久試験

図4(右): アロゲル捕集・抽出容器(Aerogel Crusher & Extraction System (ACES)のBBM

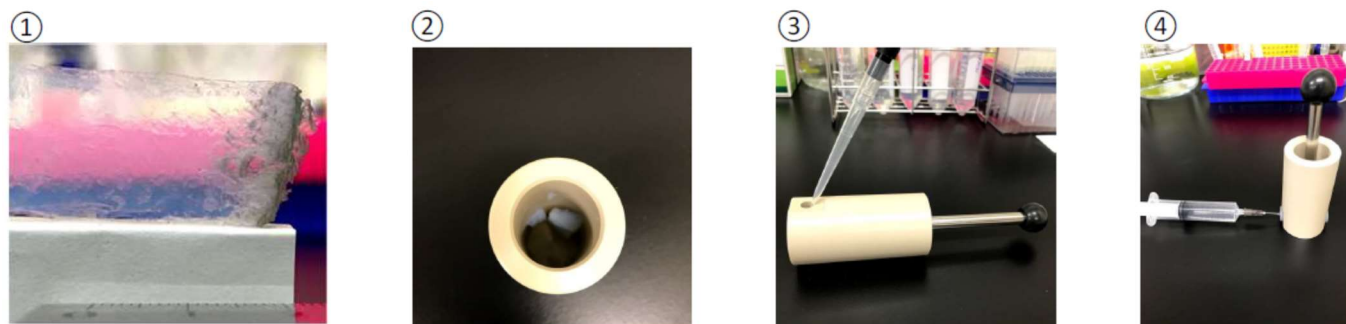


図5: ACES-BBMによる、エアロゲル捕集後微粒子の抽出分析作業の流れ

捕集・抽出容器に衝突後のエアロゲルを格納し、5 ml の75%アセトニトリル水を加え20時間室温で浸透抽出を行なったのち、注射針を用いて溶媒のみを抽出、凍結乾燥による濃縮を行なった。濃縮サンプルは最終的に100ulの超純水に再懸濁されLC-QTOF-MS(Waters社)による測定を行なった。その結果、グリシン及びグリシルアラニンともに、塩を含まないサンプルを衝突させた親水性・疎水性エアロゲルからの抽出液中にその存在が確認された。グリシルアラニンに関して

は濃度の定量まで行い、その結果エアロゲルの化学的な性質に依存することなく、これらの有機分子が同程度抽出されていることが確認された。またエアロゲルに打ち込まれたグリシルアラニンのうち、非破壊/非変性産物の回収効率はおおよそ 0.5 - 1%であることがわかった。

一方で、塩を混ぜたプロジェクトは海塩混合体における H⁺および Na⁺の付加によって、捕集微粒子中のグリシン試料複数イオン族を発見した。その結果、H⁺ベースとする限り、現時点では検出可能なサンプルのピークを得ることができなかった。

4. 結論と今後の課題

Ocean World 探査時代の土星衛星エンケラドスのプルーム微粒子から生命の実体・痕跡・兆候等を調査するためのサンプルリターンとその場物質分析を実現するクリティカルパス基盤技術の研究開発を進めている。初年度には超高速衝突後の微粒子中から生体分子(ペプチド)の検出に成功し、二年度には有機物の極性に対応した親水性エアロゲルを開発し、現在の地上分析装置における捕集微粒子中のペプチド同定に必要な捕集量を決定した。

そこで三年度にあたる本年度は、模擬エンケラドスプルーム模擬微粒子としてフリーズドライした海塩結晶と複数ペプチド種の混合粒子を製作し、それらを親水性&疎水性両エアロゲルで捕集することに成功した。地球帰還前に実施する「軌道上その場分析」コンセプトを実証するため、捕集容器(Aerogel Crusher & Extraction System)BBMを試作し、エアロゲルを入れたままの状態、捕集試料中の有機物・ペプチドを試薬抽出することに、親水性&疎水性エアロゲルともに成功した。抽出試料は LC-MS 分析などで質量分析したところ、グリシン、ペプチドは H⁺だけでなく、Na⁺とも結びついた状態で同定され、エンケラドスプルームに生体分子が含まれていた場合も同様な検出が起きることが予想される。ゆえに、塩が有機物に及ぼした影響を理解する上でも、今後はアミノ基特異的な誘導体化試薬を用いることで、アミノ酸/ペプチド由来の特異的なピーク検出を行い衝突に伴う有機物の化学変化を明らかにしたいと考えている。

5. 引用文献

- [1] 矢野創、藤島皓介、高野淑識：日本の技術を結集し、エンケラドスの海水を地球に持ち帰る、Blue Earth、150、p6-7、海洋研究開発機構、(2017)。
- [2] K. Fujishima, S. Numaho, W. Takahagi, T. Shibuya, K. Takai, Y. Takai and H. Yano: A Simulated Enceladus fly-through experiment using aerogel and peptides. JpGU-AGU Joint Meeting 2017, Makuhari, Chiba, Japan (May, 2017)
- [3] 矢野創：サイエンスアゴラ,(October, 2017)。
- [4] H. Yano: Vietnam (December, 2017)。
- [5] 矢野 創、藤島 皓介、田端誠、沼保壮太、高萩航、高野淑識、渋谷岳造、富田勝、高井研：氷天体内部海プルーム微粒子の試料捕集分析・惑星保護技術の研究(1)、第 6 回宇宙における生命ワークショップ、東京工業大学田町キャンパス、(February, 2018)。
- [6] 生命の起源と進化学会、(March, 2018)。
- [7] 矢野創：地球外海洋微粒子サンプルリターン～「第二の生命誕生」の痕跡を探す～（招待講演）、日本化学会第 98 回春季年会・アドバンスドテクノロジープログラム・生態系バイオミメティクスの新潮流～持続可能な社会に向けて～、日本大学理工学部船橋キャンパス、(March, 2018)。
- [8] 渋谷岳造、矢野創、藤島皓介、関根康人、高野淑識(分担執筆)、高井研(編)：第二章 地球生命はこうして生まれた、生命の起源はどこまでわかったか～深海と宇宙から迫る～(全 206 ページ)、岩波書店、p44-79、(2018)。
- [9] K. Fujishima, S. Dziomba, H. Yano, S.I. Kebe, M. Guerrouache, B. Carbonnier, and L.J. Rothschild: The non-destructive separation of diverse astrobiologically-relevant organic molecules by customizable capillary zone electrophoresis and monolithic capillary electrochromatography: a new capability for spaceflight missions, Submitted to *Icarus*.