

The 73rd Workshop of Ion-molecule Reaction Interest
Group, The Japanese Mass Spectrometry Society

Elements of Universe & Earth, Molecular Evolutions, and Origin of Life

【By】 Ion-molecule Reaction Interest Group,
The Japanese Mass Spectrometry Society


【When】 **November 1, 2019(Fri)**
13:10~18:30 (Opens 12:30)

【At】 **S/PARK Hall** (SHISEIDO Global Innovation Center)

1-2-11 Takashima, Nishi-ku, Yokohama-shi, 220-0011

<https://goo.gl/maps/qDgZXXyrrx12FT9>

【Language】 **Jp & En** (Slides in English)

【Registration】  ←Register by 10/18, 100 seats only

【Admission】 **Free** (for those eager to INSPIRE !)

Program

13:15~ Dr. Kosuke Fujishima (ELSI, Tokyo-Tech.) **En**
➢ Peptide selection using mineral surface and its application towards searching for extraterrestrial life

14:10~ Dr. Kenji Hamase (Kyushu Univ.)
➢ Enantioselective analysis of amino acids and hydroxy acids in extraterrestrial materials

16:05~ Break

16:15~ Dr. Mayuko Nakagawa (ELSI, Tokyo-Tech.)
➢ Multidimensional isotopologue analysis for understanding origin and environment of molecules ~ High-resolution Isotope ratio mass spectroscopy widen the view of isotopologue world~

17:10~ Dr. Alexis Gilbert (School of Science, Tokyo-Tech.) **En**
➢ Isotopologues of organic molecules: concepts, measurements and applications

17:50~ Dr. Noriyuki Kawasaki (Hokkaido Univ.)
➢ Research on the origin and evolution of Solar System using secondary ion mass spectrometry

18:45~ Mixer (Payment required at cost)



【Inquiry】 Use the form in the link, please →

(Akira Motoyama (Shiseido GIC), Takeshi Kasama (Former Prof, Tokyo Medical&Dental Univ), Rika Miyake (Osaka Univ), and friends)

第73回 イオン反応研究部会 講演会

宇宙・地球の元素と分子進化 そして生命起源

【主催】 (一社)日本質量分析学会・イオン反応研究部会

【日時】 2019年11月1日(金)


13:10~18:30 (開場12:30)


【会場】 S/PARKホール (資生堂グローバルイノベーションセンター 3F)

〒220-0011 神奈川県横浜市西区高島一丁目2番11号

<https://goo.gl/maps/qDgZXXyxrZ2H2FT9>

【言語】 日本語または英語 (スライドは英語)

【登録】  ← QRコード (10/18迄. 先着100名)

【参加費】  **無料** (INSPIREする・される意欲のある方のみ)

プログラム

(敬称略)

13:15~

藤島 皓介 (東京工業大学 地球生命研究所) **En**

➤ ペプチドの鉱物表面での選択及び生命探査への応用

14:10~

濱瀬 健司 (九州大学 薬学研究院)

➤ 宇宙試料におけるキララミノ酸およびヒドロキシ酸の分析

16:05~

休憩

16:15~

中川 麻悠子 (東京工業大学 地球生命研究所)

➤ 多次元アイソトポログ解析で分子の起源・環境を知る
~高分解能質量分析装置で広がるアイソトポログの世界~

17:10~

Alexis Gilbert (東京工業大学 理学院) **En**

➤ Isotopologues of organic molecules:
concepts, measurements and applications

17:50~

川崎 教行 (北海道大学 大学院理学研究院)

➤ 二次イオン質量分析法を用いた太陽系の起源と進化の研究

18:45~

懇親会 (実費精算となります)

【問い合わせ】

実行委員会宛フォームをご利用下さい →



(本山 晃(資生堂GIC)、笠間 健嗣(元東京医科歯科大)、三宅 里佳(大阪大)、他)

ペプチドの鉱物表面での選択及び生命探査への応用

Peptide selection using mineral surface and its application towards searching for extra-terrestrial life

藤島 皓介
Kosuke Fujishima

東京工業大学地球生命研究所, 東京都目黒区大岡山 2-12-1
Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550 Japan

Abstract: Understanding how complex organic molecules leading to biological system could have initially synthesized and selected through various environment, provides an important clue to construct plausible hypothesis for the origins of life on Earth and beyond. This fundamental question became one of the major topic of the interdisciplinary field coined as “Astrobiology” by NASA in 1995.

To tackle the process leading to selectivity of bio-related molecules, I have been focusing on polypeptide, a chain of amino acids known as an essential polymer to drive chemical reaction for biology. There have been reports on abiotic polymerization of amino acids in prebiotically relevant conditions, how specific geochemical condition contributes to the selectivity of polymer sequence is not yet systematically characterized.

We therefore prepared random octapeptide library with a combination of limited set of amino acids with various side chain properties (Gly, Ala, Ser, His, Asp, Cys) as a probe to explore the adsorption and selectivity of peptides against amorphous iron sulfide (FeS) surface, a simulant of early Earth geochemical setting. FeS nanoparticles and random peptides were mixed under moderate temperature/pH condition in aqueous solution to allow adsorption. After multiple rinsing, remaining peptides on the FeS surface were analyzed directly by Matrix Assisted Laser Desorp-

tion/Ionization tandem Mass Spectrometry (MALDI-MS/MS) to retrieve their mass distribution and sequence information. Latest results on the FeS effect on peptide selection will be discussed.

On the contrary, understanding the variety and the distribution of extraterrestrial building blocks of life is equally important towards searching for life within our Solar System. Especially Saturn’s moon Enceladus has been discovered to vent water and organic containing plumes from the south polar region. It is likely that organic compounds including amino acids could undergo water–rock induced chemical evolution near the hydrothermal sites in subsurface ocean. Indeed, we have previously shown that simulated Enceladus condition can lead to synthesis of short dipeptides.

Therefore an Enceladus plume fly-through simulation experiment was performed by accelerating peptides soaked in rock and salt particles up to a speed ~ 6 km/sec and capturing with silica aerogel. Direct peptide extraction with acetonitrile–water followed by LC-TOF-MS and CE led to the detection of peptide peaks that has survived the impact of capture, suggesting the possibility of future sample return mission from the icy moon.

宇宙試料におけるキラルアミノ酸およびヒドロキシ酸の分析 (九大院薬) 浜瀬 健司

Enantioselective analysis of amino acids and hydroxy acids in extraterrestrial materials

(Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University)

1. はじめに

地球上に存在するアミノ酸やヒドロキシ酸などの有機化合物の多くは不斉炭素を有しており、構造として *R* 体、*S* 体 (アミノ酸やヒドロキシ酸では *D* 体、*L* 体とも呼ばれる) の鏡像異性体が存在する。一般的な化学合成においては両鏡像異性体が等量で生成するが、ヒトを含む地球上の生命体内では片方の異性体のみが多量に存在するのが一般的である。例えば生体内のアミノ酸は大部分が *L* 体である。この状態は「ホモキラリティ」と呼ばれ、このホモキラリティの由来、また生命の起源化合物であるアミノ酸などの有機化合物の由来解明を目的として、様々な宇宙試料の分析が期待されている。しかし宇宙試料は微量しか採取出来ないことに加え、試料中には多種多様な有機化合物が存在する。従って宇宙試料中におけるアミノ酸、ヒドロキシ酸分析には高感度かつ高選択的な分析法の開発・利用が不可欠である。そこで本研究では、逆相カラムと光学分割カラムを連結した二次元 HPLC 分析法、更に陰イオン交換カラムを連結した三次元 HPLC 分析法を開発し、南極隕石を含む様々な宇宙試料の分析を行った。

2. 実験

宇宙試料は塩酸水溶液を用いて 105°C で 20 時間加水分解を行い、凍結乾燥した。残渣に水を加えて再溶解した後、ホウ酸塩緩衝液 (pH 8.0) および 4-Fluoro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole アセトニトリル溶液を加えて 60°C で 2 分間加熱した。トリフルオロ酢酸水溶液を加えて反応を停止した後、二次元または三次元 HPLC により分析した。ヒドロキシ酸は 4-Nitro-7-piperazino-2,1,3-benzoxadiazole (NBD-PZ) により誘導体化を行った。NBD-アミノ酸およびヒドロキシ酸の検出は、励起波長 470 nm における 530 nm の蛍光発光により行った。

3. 結果・考察

アミノ酸は炭素数 5 までの異性体を、ヒドロキシ酸は乳酸、3-ヒドロキシ酪酸を対象とし、分析法の構築を行った。二次元 HPLC 法は一次元目に逆相分離カラム、二次元目に光学分割カラムを利用し、三次元 HPLC 法は一次元目に逆相分離カラム、二次元目に陰イオン交換カラム、三次元目に光学分割カラムを利用した。三次元 HPLC で用いたカラムは一次元目が微粒子充填型の C18 カラム (KSAARP, 1.0 x 250 mm) であり、分析対象アミノ酸を *D* 体と *L* 体の混合物としてマルチループユニットに分取し、オンラインで二次元目に導入した。更にアミノプロピル基を有する陰イオン交換カラム (KSAAAX, 1.5 x 150 mm) により対象アミノ酸を再度 *D* 体と *L* 体の混合物として分取し、三次元目にオンライン導入した。三次元目では *L*-ロイシン誘導体をキラルセクターとする光学分割カラム (KSAACSP-001S, 1.5 x 500 mm) を用いて *D* 体と *L* 体を分離し、個別定量を行った。本三次元 HPLC システムは三種の異なる固定相を用いることで極めて高い選択性を有しており、複雑な宇宙有機物中において対象アミノ酸を良好に定量可能であった。本法を用いて各種隕石試料を分析した結果、非タンパク質構成アミノ酸である 2-アミノ酪酸、ノルバリン、イソバリンなどが認められ、それらの鏡像異性体比はほぼ 50/50 であった。ヒドロキシ酸についても乳酸、3-ヒドロキシ酪酸の双方が認められ、特に 3-ヒドロキシ酪酸の鏡像異性体比はほぼ 50/50 であった。現在、更に分析対象を拡大すると共に、様々な宇宙試料の分析を実施している。

多次元アイソトポログ解析で分子の起源・環境を知る

～高分解能質量分析装置で広がるアイソトポログの世界～

Multidimensional isotopologue analysis for understanding origin and environment of molecules

～ High-resolution Isotope ratio mass spectroscopy widen the view of isotopologue world～

地球や生命の起源・進化について、地球化学分野では環境物質の起源や生成・消滅反応場を化学的特徴やその変化を解析することで進められてきた。特に生体の主要構成元素である炭素・窒素・酸素・水素・硫黄などの軽元素の安定同位体組成は、生命活動に関わる分子が生物圏、地圏、大気圏間でどのように循環しているか把握するために利用される重要な化学的指標である。

近年、同位体を含む分子種 (isotopologue; アイソトポログ) を多次元的に解析するための手法開発が進んでいる。多次元的な解析とは、物質全体・分子種毎の安定同位体比だけでなく、分子内の位置毎の安定同位体比 (Position Specific Isotope Analysis) や、マイナーな同位体を複数含むアイソトポログ (Clumped Isotope Analysis) などの情報を加えることにより、物質の起源や生成・消滅反応場を構成する多くの変数へ制約を与えることである。これらの新しいアイソト

ポログ分析を行うための装置の一つとして、2010年代から利用されてきている高分解能同位体質量分析装置 (HR-IRMS)があり、自由度が高く、多様な分子種のアイソトポログ分析が可能である。

本発表では、2017年に地球生命研究所へ導入された HR-IRMS について、現在チームで進めている複数の分子種及びその応用可能性について、装置の特性とともに紹介する。

Isotopologues of organic molecules: concepts, measurements and applications

Alexis Gilbert (東京工業大学理学院 助教)

Stable isotopes of light elements (^{13}C , ^2H , ^{15}N , ...) are useful to trace the origin and fate of organic molecules in natural environments [1]. The measurement of isotope ratios in organic molecules is conventionally made by isotope ratio mass spectrometry (IRMS) after the molecule is converted to a simple gas: CO_2 for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ analysis, N_2 for $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ analysis, H_2 for D/H analysis, etc.

Organic molecules are made of isotopologues, namely molecules with different number of heavy isotope in their structure (e.g. $^{13}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ are two methane isotopologues). In principle, analyzing not only isotope ratios but also *isotopologue ratios* provide invaluable information on the origin of the molecule [2].

The conversion of organic molecules to simple gases, while necessary for isotope ratio determination, precludes any isotopologue ratio analysis. New methods must thus be developed in order to separate and quantify with sufficient precision the relative ratio of isotopologue in organic molecules.

In the past decade, there has been growing interest for the development of techniques allowing isotopologue ratio determination. These include new sequences in nuclear magnetic resonance [3], new mass spectrometers [4] and modified isotope ratio mass spectrometers [5].

In this talk, after introducing the concept and measurement techniques for isotopologue ratio analysis, I will give few examples of recent applications including (i) food authentication [6] (ii) determination of temperature formation of methane [7] (iii) detection of bacterial propane oxidation in natural gas reservoirs [8].

[1] Hayes **2001** "Fractionation of carbon and hydrogen isotopes in biosynthetic processes"

[2] Eiler **2013** *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* *41*, 411

[3] Jezequel *et al.* **2017** *Magn. Res. Chem.*, *55*, 77

[4] Eiler *et al.*, **2013** *Int. J. Mass Spec.* *335*, 45

[5] Gilbert *et al.* **2016** *GCA* *177*, 205

[6] Gilbert *et al.* **2011** *Plant Cell Environ.* *34*, 1104

[7] Stolper *et al.* **2014** *Science* *344*, 1500

[8] Gilbert *et al.* **2019** *PNAS* *116*, 6653

二次イオン質量分析法を用いた太陽系の起源と進化の研究

Research on the origin and evolution of Solar System using secondary ion mass spectrometry

川崎 教行 (北海道大学 大学院理学研究院)

地球に飛来する隕石の多くは、小惑星に起源をもつことが知られている。未分化の小惑星は、初期太陽系で形成して以来、融けてしまうことのなかった天体である。そのため、未分化の小惑星から飛来した、コンドライト隕石は、初期太陽系で形成した物質の集合体であり、その構成物から当時の情報を紐解くことができる。地球に落ちてくる隕石のみならず、宇宙航空研究開発機構の小惑星探査機「はやぶさ」などの、サンプルリターン探査により持ち帰られた地球外物質もまた、太陽系の進化履歴を保存する貴重な試料である。隕石および地球外物質については、さまざまな分析手法を用いた研究が行われているが、われわれのグ

ループでは主に、二次イオン質量分析法を用いた、微小領域の局所同位体分析により、太陽系の起源と進化を研究している。本講演では、いくつかの研究例を紹介するが、要旨にはその一例を示す。

コンドライト隕石に含まれる、Ca と Al に富む難揮発性包有物「CAI (Ca-Al-rich Inclusion)」と呼ばれる物質は、初期太陽系星雲において 1800 から 1400 K 程度の高温のガスから凝縮したダスト、もしくはそれらを材料とした岩石である。岩石をまるごとバルクで測定に使用した鉛-鉛絶対年代測定の結果により、CAI は、約 45.67 億年前に形成した、太陽系最古の物質であることがわかっている。そのため CAI は、太陽系物質進化における、年代の基準点としても利用されている。CAI を形成プロセスの観点で分類すると、高温のガスから凝縮したダストが、太陽系円盤内で再加熱され溶融・再固化したものと、再加熱による溶融を免れた結果、凝縮したままの状態を保持したものとに大別される。そのうち後者は、初期太陽系の高温のガスから直接凝縮した鉱物の集合体であるため、その形成年代を精密に測定することにより、高温のガスからの固体凝縮プロセスが起きていた年代を、直接求めることが可能である。しかし、そのような高温のガスから凝縮した鉱物は、そのほとんどが、約 10 マイクロメートル未満というきわめて微小な粒径をもつため、従来は年代の測定が困難であった。われわれは最近、北海道大学の同位体顕微鏡(二次イオン質量分析計 CAMECA ims-1280HR)を用いた、微小鉱物の局所アルミニウム-マグネシウム同位体測定により、その形成年代の高精度測定(誤差数万年)に成功した。それにより、初期太陽系における高温のガスからの固体凝縮プロセスが、太陽系誕生時から少なくとも約 40 万年間続いていたことが、初めて明らかとなった。従来 CAI などの高温形成物質の凝縮生成プロセスは、バルク放射性同位体年代測定の結果などから、太陽系最初期の約 2 万年以内に完了していたと信じられていたが、本研究結果は、それを完全に覆すものである。