

氏 名 (本 籍)	こ　　その　　まさ　　き 小　　園　　正　　樹 (鹿児島県)
学 位 の 種 類	博　　士 (理　　学)
学 位 記 番 号	博　甲　第　2849　号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学 位 論 文 題 目	Organic Geochemical Study on Maleimides in the Sedimentary Rocks (堆積岩中のマレイミド類に関する有機地球化学的研究)
主　査	筑波大学教授　P h . D .　　下　山　　晃
副　査	筑波大学教授　理学博士　　関　口　　章
副　査	筑波大学教授　理学博士　　木　越　英　夫
副　査	筑波大学教授　P h . D .　　山　本　泰　彦

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

生体分子が地層中で受ける地球化学的变化の解明は堆積時の生物量や生物種、堆積岩の熱史、さらには石油の成因に関する重要な情報を提供する。近年、マレイミド類が堆積岩中に発見され、地層中で速やかに分解するクロロフィルのバイオマーカーとして見なされ、有機地球化学の分野で注目を集めてきた。

本論文は、第一章では、これまでのマレイミド研究は堆積岩からの検出とその前駆物質の推定に止まり、地層中での深度分布など詳細な報告がないことを紹介し、堆積岩中でのマレイミドについては遊離体マレイミドおよび酸化分解して得られる結合体マレイミドとして区別し、深度分布を明らかにする必要性を指摘している。さらに、結合体マレイミドは堆積岩中に多く存在する不溶性有機物の酸化分解により得られることから、堆積岩に固有な情報が得られることを力説している。

第二章では、山形県新庄盆地の第三紀堆積岩を試料としたマレイミドの分析結果を報告している。ここでは、遊離体、結合体のマレイミドを各10種検出し、それらの濃度はそれぞれ0.10–21と1.5–75nmol/gであることを明らかにした。マレイミドでは2-エチル-3-メチルマレイミドが最も多く存在し、この構造ユニットがクロロフィルに普遍的に存在することから、マレイミドはクロロフィル由来であることを明らかにした。さらに、遊離体、結合体のマレイミドはどちらも石油生成帯とされている深度では濃度が減少し、石油を生成する続成作用の段階ではマレイミドが安定に存在できず分解することが判明した。

第三章では、北海道川流布に産する白亜紀・第三紀境界堆積岩を調べ、マレイミドと生物変動との関連を明らかにした。検出したマレイミドは遊離体で2種、結合体で8種であり、濃度はそれぞれ0–10と4–50nmol/gであり、どちらのマレイミドでも2-エチル-3-メチルマレイミドが最も多く存在しクロロフィル由来であることを示した。また、これらの濃度は白亜紀・第三紀境界で最も低く、生物界での大量絶滅を反映していることを見いだした。さらに、同境界ではクロロフィル由来である炭化水素のプリスタンとファイタンも存在量が最も少なく、これらの類似性からマレイミドの解明が、堆積時のクロロフィルの存在量と関連することを明らかにした。

第四章では、現世堆積物である東京湾堆積物を調べ2-エチル-3-メチルマレイミドの存在を明らかにし、堆積初期段階でクロロフィルが酸化されることを初めて見だし、堆積岩の続成作用ではポルフィリンからマレイミド生成が起きないことを指摘し、地質時代の堆積岩中のマレイミドは堆積初期に生成されたものである可能性を提案した。

第五章では、ポルフィリンの続成変化について調べ、結合体のマレイミドの起源を検討した。その結果、ポルフィリンはクロロフィルに由来するが、そのアルキル側鎖は続成作用により変化することを見いだした。つまり、クロロフィル中の3-エチル-4-メチルピロール骨格が2-エチル-3-メチルマレイミドの前駆体であり、2番目に多く存在するジメチルマレイミドはクロロフィル自身には含まれず、続成変化での産物であることが判明した。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、新庄堆積岩を使用し、初めて堆積岩中の遊離体と結合体のマレイミドの種類、さらにはそれらの深度分布を明らかにし、マレイミドが堆積初期にクロロフィルから変化したものであることを指摘した。さらに、白亜紀・第三紀境界堆積岩を調べ、生物界大量絶滅を記録する白亜紀・第三紀境界ではその量が極めて少ないことを見いだした。マレイミドの深度分布から熟成度の進んでいない堆積岩では堆積時のクロロフィル量を反映すること明らかにした。これらの研究成果は、続成変化の解明が進んでいないクロロフィル-ポルフィリン-マレイミドの有機地球化学の分野に新しい知見と解釈を提供し、博士論文として高く評価できるものである。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。