

氏名(本籍)	あさひな けん た (山梨県) 朝比奈 健 太 (山梨県)
学位の種類	博士(環境学)
学位記番号	博甲第6150号
学位授与年月日	平成24年3月23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	生命環境科学研究科
学位論文題目	地球環境変動解析の基盤となるクロロフィルの続成変化の解明

主査	筑波大学教授	理学博士	野本信也
副査	筑波大学教授	理学博士	石井哲郎
副査	筑波大学教授	理学博士	濱健夫
副査	筑波大学准教授	工学博士	梶山幹夫
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	末木啓介

論文の内容の要旨

本論文は、光合成生物に固有の生体分子であるクロロフィルが地層中において化学変化(続成変化)を受けて地層ポルフィリンに変化する経過を化学的手法及び地球化学的手法を用いて解明することにより、古い地層中に存在するポルフィリンの起源クロロフィルを明らかにすることを目的としたものである。

地層中には、デオキソフィロエリトロエチオポルフィリン(DPEP)を代表とする様々なポルフィリン類が存在している。これらは過去に生息していた光合成生物由来のクロロフィルが地層中に埋没後、続成変化を受けたことにより生成したものと考えられている。地層ポルフィリンの起源クロロフィルを解明することで、それが堆積した時代に生息していた光合成生物を推定することが可能となり、古環境の解析をより精密に行うことができる。従来の地層ポルフィリンの研究では、地質学的試料からの抽出と分析が主体であり、起源クロロフィルとの関連を化学的に解明した事例は報告されていない。

本研究では、地層中に存在が確認されている伸長側鎖を持つアルキルポルフィリン、側鎖アルキル基を欠くノルポルフィリン及び側鎖にベンゼン環を持つベンゾポルフィリンの起源クロロフィルを解明するために、市販のポルフィリンと本研究において合成されたポルフィリンを用いて、地層反応のモデル実験を行った。さらに堆積岩中のポルフィリンを分析してモデル実験の結果と比較することによって、地層中で起こりうるポルフィリン側鎖の続成変化の解明を試みている。

まずビニル基を持つプロトポルフィリンIXジメチルエステル(Proto)と飽和アルキル基のみからなるエチオポルフィリンI(Etio)を基質としたモデル実験を行った。モデル実験は、ポルフィリンを脱気封管中で加熱した後、生成物をクロム酸で酸化してポルフィリンを構成するピロール環部分をマレイミド類に変換後、ガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー法で分析する手法で行っている。その結果、側鎖の増炭はメチルビニルピロール部分へはビニル基末端に起こり、メチルエチルピロール部分へはメチル基で起こることが示唆された。さらに2残基のメチルビニルピロール部分が環化付加した後、結合部分が開裂して、一方はモノメチルピロール残基を与え、他方は芳香族化を経てベンゾピロール残基を与える化学変化が起こることも示唆された。この結果を確認するために、次にメチルビニルピロール部分を1から4残基有する4

種類のポルフィリンを合成してモデル実験を行った。このモデル実験で、上述の知見が確実に確認され、ポルフィリン側鎖の増炭反応は位置選択的に進行すること示す実験的根拠を得た。またノルポルフィリンとベンゾポルフィリンはメチルビニルピロール部分から生成することが明らかにされた。一方、北海道留萌地域堆積岩の8試料を分析した結果は、伸長側鎖ポルフィリンの分子分布に関してProtoのモデル実験の結果と調和的であり、ベンゾポルフィリンのそれはEtioのモデル実験の結果により解釈できた。ノルポルフィリンの分布は、主としてメチルビニルピロール部分から生成すると考えて矛盾が無いという結果を得た。

これらの実験の他に、粘土鉱物がアルキル側鎖の脱離を促進すること、バクテリオクロロフィル*c, d*のB環の側鎖はベンゾポルフィリンを与えることなどを、本研究で合成した基質ポルフィリンを用いたモデル実験によって解明した。

以上の実験の結果をもとにして考察した結果、D環に*n*-プロピル基を持つ地層ポルフィリンはクロロフィル*c*由来であり、B環に*n*-プロピル基を持つポルフィリンはクロロフィル*c*などのジビニルクロロフィルが起源となり得ることが示唆された。また8位と17位に側鎖を欠くノルポルフィリンはクロロフィル*c*が起源物質であり、B環にベンゼン環を持つベンゾポルフィリンはクロロフィル*c*またはバクテリオクロロフィル*c, d*を起源とすることも指摘された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

堆積岩などの地質学的試料から見出される化石分子は元の生体分子の構造を留めていないことが、化石分子の分析に基づいて古生物や古環境を推定する上で大きい課題となっている。地層ポルフィリンの起源クロロフィルを解明することは、それが堆積した時代の光合成生物さらには当時の環境の情報を得る上で重要である。本研究では、地層中から見出された特殊な構造を持つポルフィリンの起源クロロフィルを明らかにしている。この研究の遂行においては、新たな地層反応のモデル実験の手法を取り入れているほか、基質として用いるために合成例のないポルフィリンの合成も行っており、研究手法の点でも本研究は優れていると評価できる。以上の観点から、本研究は、地球環境変動の解析法の発展に大きく寄与したと見なせる。

平成24年2月7日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（環境学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。