

氏名	養田 太一
学位の種類	博 士 (環境学)
学位記番号	博 甲 第 7788 号
学位授与年月日	平成 28 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	生命環境科学研究科
学位論文題目	クロロフィルの続成変化の解明と古環境解析への応用

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	濱 健夫
副査	筑波大学教授	博士 (理学)	末木 啓介
副査	筑波大学准教授	博士 (理学)	廣田 充

論 文 の 要 旨

本論文では、光合成生物に固有の生体分子であるクロロフィルの分子化石である地層ポルフィリンの構造の変化の進行過程（続成変化）を、地球化学的手法及び化学的手法、即ち堆積岩の分析とモデル地層反応によって解明した上で、クロロフィル分子の堆積環境と堆積当時の古環境を明らかにすることを目的としたものである。

地層中におけるクロロフィル化石分子の存在形態は、不溶性不定形高分子であるケロジェンに結合した結合態ポルフィリン類とそれが地層中で地熱等の作用によって遊離した遊離態ポルフィリン類がある。後者は、地層試料から抽出して分析可能であるが、結合態ポルフィリン類をポルフィリンとして分析する手段は無い。この分析のために有機溶剤洗浄した堆積岩試料を酸化分解してマレイミド類・フタルイミド類として分析する手法が取られてきた。この酸化分解法では、得られるマレイミド類・フタルイミド類の起源物質がクロロフィル以外の生体分子であることが否定できなかった。本研究で、溶剤洗浄により可溶性有機物を取り除いた堆積岩をクロム酸酸化、次いで溶剤抽出して得られるマレイミド類・フタルイミド類が、クロロフィル由来物質であることを証明した。即ち、この目的のために、北海道留萌地域の堆積岩試料を用いて、その不溶性成分からクロム酸酸化によって得られるマレイミド類・フタルイミド類の分析を行った。また、クロロフィル類のモデル化合物として エチオポルフィリン-III を基質として加熱後、堆積岩分析同様にクロム酸酸化して分析を行った。堆積岩中及び加熱実験生成物中のマレイミド類・フタルイミド類の分子分布、深度或いは加熱時間に対して側鎖が直鎖に伸長する程度、脱メチル化する程度、芳香族化する程度を比較した。その結果、両者は比較した項目全てにおいてよく一致することを見いだしたことから、酸化分解法で得られるマレイミド類・フタルイミド類がクロロフィルを起源とすることを証明した。

次に、地層ポルフィリンに普遍的に存在するエチルメチル側鎖がジメチル側鎖に変化する程度である脱メチル化指標の熱熟成度指標としての有用性を 3 シリーズの堆積岩の分析によって明確にした。留萌地域、相馬沖地域、及び仁賀保地域基礎試錐の 3 地域の堆積岩試料中の結合態ポルフィリンの脱メチル化指標の測定と深度分布の解析を行った。その結果、各堆積岩データのビトリナイト反射率と脱メチル化指標の相関係数 (R^2) は、留萌地域試料が 0.86、相馬沖地域基試料が 0.94、仁賀保地域試料が 0.97 であり、全体的に高い値を示すことからこの指標の熱熟成度指標としての有効性が確認された。

さらに、地層ポルフィリン側鎖にベンゼン環が発生する割合が地層有機物の熱熟成度と相関があることを見だし、これを芳香族化指標として新たな熱熟成度指標を提案した。上述の堆積岩中の芳香族化指標の深度分布とビトリナイト反射率の相関(R2)を検討すると、留萌地域試料が 0.78、相馬沖地域試料が 0.79、仁賀保地域試料 0.92、そして全体の相関係数は 0.79 であった。この結果から、結合態地層ポルフィリンの芳香族化指標は地層有機物の熱熟成度を良く反映した指標と判定できる。またこの指標は、ビトリナイト反射率がおおよそ 0.2~1.0% の間で明瞭な相関関係が確認されたことから、地層中における石油生成帯を貫通する熱熟成度指標である。

また、海洋無酸素事変の発生時に優勢を占める光合成細菌の持つバクテリオクロロフィルの分析法を開発した上で、白亜紀の堆積岩試料を用いて海洋無酸素事変の発生を特定する方法論を提案した。即ち、留萌地域堆積岩試料において、後期白亜紀の 1 試料のみが芳香族化指標、メチルフタルイミドの異性体比及びメチルイソブチルマレイミド / メチル-*n*-ブチルマレイミド比において異常が見られた。この知見は、この地層の堆積した時代にバクテリオクロロフィルの寄与が大きいと仮定すると説明できる。これらの 3 指標を解析することで海洋無酸素事変が発生した時代を特定可能であることを提案した。

審 査 の 要 旨

本研究は、堆積岩などの地質学的試料中に存在するクロロフィル化石分子の分析と地層反応のモデル実験、即ち地球化学的手法と化学的手法によってクロロフィル分子の堆積環境と堆積当時の古環境の解析を行っている。

簡便な分析法によってクロロフィル由来の結合態ポルフィリン側鎖の分析が可能であることを実証した成果は、他の地層含有物の汚染の無いケロジェン結合態分子の新たな分析法を提供する点で地層有機物の地球化学の進展に寄与している。地層有機物の続成変化を利用する新たな熱熟成度指標の発見は地球化学における堆積環境解析の領域の進展に寄与する成果であると評価できる。また、バクテリオクロロフィルの堆積が多い地質時代の特定法の提案は、古環境解析の分野における意義ある発見であると評価できる。

これらの成果において、地層試料における新奇熱熟成度指標の確立及びバクテリオクロロフィルの分析法の確立は、古環境解析ひいては地球環境変動の解析の発展に大きく寄与したと見なすことができる。

平成 28 年 1 月 20 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）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。