

論文審査の結果の要旨

氏名 柏山祐一郎

本論文は、6章から構成されている。

第1章は、全体を通じた序論である。古環境を考える上で生物地球化学的プロセスの理解が重要であること、光合成生物のクロロフィル色素を起源とする化石ポルフィリンの分子レベルでの安定同位体組成が過去の生物地球化学的プロセスの指標として有望であるが、有効な分析手法が未だ確立されていないこと、などの研究背景が述べられている。

第2章では、本論文の研究の背景及びそこで展開される議論に関係して、(1) 化石ポルフィリンの起源、(2) 光合成生物の窒素同位体組成と窒素同化プロセス及び窒素循環との関係、炭素同位体組成と光合成生物の炭素同化にまつわる細胞生理との関係、(3) 化石ポルフィリンの安定同位体組成から起源である光合成生物の安定同位体組成を復元するための理論的背景と実際的な方法、などに関するレビューが行われている。

第3章では、新しく開発された化石ポルフィリンの分子レベルの安定同位体組成を分析するための手法全般について解説されている。(1) 試料の抽出法、抽出物から各種金属を錯体した化石ポルフィリンごとの画分の精製法、高速液体クロマトグラフィーを二段階に用いて化石ポルフィリンを分子ごとに分取・精製するメソッド、(2) 元素分析計／オンライン／質量分析計を用いて、単離・精製された化石ポルフィリンの安定同位体組成を求める方法・分析条件、(3) 単離した化石ポルフィリンをクロム酸分解しマレイミド化し、ガスクロマトグラフ／燃焼／同位体質量分析計を用いてその窒素同位体組成を求める手法、(4) 化石ポルフィリンのバナジル錯体の構造を決定するための、X線結晶構造解析、などが記述されている。このような分析は、これまで世界中で模索されながら誰も成功しなかったものであり、きわめて高く評価できる。

第4章では、実際に地質サンプルから抽出された各種化石ポルフィリンの安定同位体組成を分析し、分子の構造的な特徴と併せて、各分子の起源についての推定がなされている。すなわち、藻類のみを起源とする Chlorophyll *c* 群を起源とする化石ポルフィリン (C₃₀ 17-nor-DPEP)、特殊なシアノバクテリア (*Prochlorococcus*) の Divinylchlorophyll 群あるいは紅色細菌の Bacteriochlorophyll *a* を起源とする化石ポルフィリン (C₃₀ 8-nor-DPEP)、Heme を起源とする化石ポルフィリンなどが認定されている。一方、植食者に

よる分解を示すとされる化石ポルフィリン (C_{33} cycloheptanoDPEP) については、そのユニークな安定同位体組成から、従来理解されてきたよりも複雑な形成過程を経ている可能性が指摘されている。また、異なる金属（銅とニッケル）を錯体した同じ分子構造を持つ化石ポルフィリンの間で、安定同位体組成に有意な差が見受けられることが確認され、化石ポルフィリンの形成過程に関する従来の仮説の見直しの必要が指摘されている。最後に、起源の推定された各種化石ポルフィリンの同位体組成を測定することで、過去の海洋の光合成システムを生物群レベルで複層的に解析できることが指摘されている。こうした指摘は、今回の分析によってはじめて可能になったものであり、化石ポルフィリンに関する理解を大きく進展させるものである。

第5章は開発した手法の応用について述べられている。有機物に富んだ堆積物形成時の海洋環境の一般性と多様性を明らかにすることを目的として、東北日本の中部中新統女川層及びイタリア中部の白亜系セノマニアン/チュロニアン境界の黒色頁岩の化石ポルフィリンの分析が行われた。各分子の窒素・炭素同位体組成の分析結果が示され、両地層から見出された化石ポルフィリンは、特徴的に ^{15}N に乏しく、 ^{13}C に富むことが述べられている。また、測定された窒素同位体組成および有意に小さな炭素同位体分別効果についての解釈が議論され、二つの堆積物の形成時には、ともに窒素固定シアノバクテリアが主要な一次生産者であったことが推定されている。また、女川層試料については、藻類が窒素固定シアノバクテリアの供給する窒素に依存していたことを示し、シアノバクテリアを共生させた珪藻が、女川層の珪藻質堆積物形成の一次生産の主体であった可能性を示した。また、絶対嫌気性の緑色硫黄細菌を起源とする化石ポルフィリンを認定し、これら還元的堆積物形成時には、海洋の有光層内部まで貧酸素環境になり、また、海洋表層が窒素に枯渇していた可能性を示した。これらは、全く新しい事実で、大きな発見といえる。

最後に第6章では、全体のまとめがなされている。

本論文で開発された、堆積物試料中からポルフィリンを抽出・分離する方法、および炭素・窒素同位体比を測定する方法は、世界的に長らく待ち望まれた分析法であり、画期的な成果といえる。また、この新しい手法を用いて明らかになった事実は、古環境・小海洋学分野に大きな衝撃を与えるものであり、きわめて高く評価できる。

なお、本論文は、多田隆治、大河内直彦、小川奈々子、力石嘉人、城始勇との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析および検証を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。