

堆積岩中の芳香族チオフェンおよび芳香族フランの GC/MS 解析*

岡野和貴**・沢田 健**

(2006年6月13日受付, 2006年10月18日受理)

1. はじめに

チオフェンやフランのような複素環構造をもつ化合物は、様々な地質年代における堆積物、あるいは石油中から検出されている (Chakhmakhchev & Suzuki, 1995; Ramanampisoa & Radke, 1995; Watson et al., 2005 など)。とくに2つの芳香環がついたジベンゾチオフェン類やジベンゾフラン類は熟成が進むにつれてその異性体比が変化することから、熟成度の指標として利用されている (Chakhmakhchev et al., 1995, 1997; Santamaría-Orozco et al., 1998; Radke et al., 2000 など)。また好気環境におけるバクテリアによる分解ではジベンゾチオフェン、ジベンゾフランそれぞれの特定のアルキル置換体が選択的に分解されやすいことが報告されている (Budzinski et al., 1998)。一方、これら異性体比あるいは存在量が岩相 (堆積環境) によって差異があることが知られており (Hughes et al., 1995), 熱熟成だけがそれらを支配する要因ではないことも提案されている (Huang & Pearson, 1999)。ジベンゾチオフェンの生成経路はビフェニルへの硫黄の付加反応やチオフェンのアルキル側鎖の環化・芳香化などが提案されているが (Katsumata & Shimoyama, 2001), 現段階では解明されていない。有機分子への硫黄の付加反応は、初期続成段階における水柱内あるいは堆積物中での二重結合など

の反応性の高い分子構造に対して起こると考えられている (Adam et al., 1998)。一方、有機分子の芳香族化は高温下で起こるため (Fullana & Sidhu, 2005), 芳香環構造をもつジベンゾチオフェンは後期続成段階での生成物とも考えられ、それらは熟成度の高い白亜紀以前の堆積物に一般によく含まれている。また、チオフェン類の硫黄の供給源として硫化水素が考えられるが、それは海水中の溶存酸素によって硫酸イオンに酸化されるために、有機物への硫黄付加反応が進行しない。このことからチオフェン類は海洋中に硫化水素が存在し易い、酸素に乏しい (あるいは無酸素) 環境の指標となりうるだろう。ジベンゾフランの起源についてはジベンゾチオフェンよりは特定されており、高等植物の液材 (sapwood) に接種している真菌からジベンゾフラン類を同定した報告 (Kokubun et al., 1995) や、地衣類がジベンゾフラン構造を持つ代謝産物を持つことから地衣類のバイオマーカーと提案した報告がある (Radke et al., 2000)。また、Fullana & Sidhu (2005) では酸化銅触媒を用いた燃焼実験から、フルオレンやビフェニルなどからジベンゾフランが生成されることを報告している。さらに最近の研究ではジベンゾフランをペルム紀-三畳紀 (P-T) 境界層で熱分解生成物として同定し、それらが陸上土壌の多糖類に由来すると報告されている (Sephton et al., 2005)。ガスクロマトグラフ/

*GC/MS analysis of aromatic thiophenes and aromatic furans in sedimentary rock

**北海道大学大学院理学院自然史科学専攻地球惑星システム科学講座

〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目

Kazuki Okano & Ken Sawada

Department of Natural History Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University, N10W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, JAPAN

Tel : 011-706-3683 Fax : 011-706-3683 E-mail : kokano@ep.sci.hokudai.ac.jp

質量分析におけるジベンゾフラン類のマススペクトルは Sephton et al. (1999) でまとめられているが、ジベンゾフランとジベンゾチオフェンは構造が類似しており、その開裂パターンも同様であると考えられる。また Marynowski et al. (2002) での報告例のように硫黄と酸素の複素環化合物は検出される保持時間の違いはあるものの、それらの異性体の溶出順序が同様であることから、チオフェンとフランの異性体の同定は両者の比較により容易になる。

本論では中期白亜紀の黒色頁岩試料から抽出したジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ベンゾナフトチオフェン、ベンゾナフトフランおよびそれらのアルキル置換体の GC/MS 分析の結果を報告する。

2. 試料

分析試料はフランス南東部プロバンス地域の Sauzeries に分布する下部白亜系 (Aptian) ブルーマール層 (Marnes Bleues Formation) の露頭から採取した黒色頁岩である (試料 No. Go-002, Go-004)。この黒色頁岩層は中期白亜紀の1回目の海洋無酸素事変 (Oceanic Anoxic Event; OAE) 時に堆積した地層 (OAE1a; Goguel) である (Okano et al., 2005)。露頭から採取する際は表面の風化した岩石を除去した。採取した岩石は金属乳鉢内で粉碎し、細粒の粉末にした。

3. 分析方法

試料からの抽出および分離方法は Sawada et al. (1996) を一部変更して行った。粉末にした試料 2g にメタノール、メタノール/ジクロロメタン (1/1 v/v) の順にそれぞれ 20ml 加え、15分間の超音波抽出を各 2 回ずつ行った。抽出物はロータリーエバポレーターで乾固させた後、ヘキサンに溶解させ、シリカゲルカラム (内径 6mm, 長さ 8cm) によって4つのフラクション (F1~F4) に分離した。フラクションは脂肪族炭化水素フラクション (F1; ヘキサン, 7ml), 芳香族炭化水素フラクション (F2; ヘキサン/トルエン, 3/1 v/v, 4ml), ケトン・エステルフラクション (F3; ヘキサン/酢酸エチル, 9/1 v/v, 4ml), 極性脂質フラクション (F4; 酢酸エチル/メタノール, 1/1 v/v,

4ml) であり、本研究で解析した芳香族チオフェンおよび芳香族フランは F2 で検出される。

測定に使用したガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) は Hewlett-Packard (HP) 社製 6890 シリーズ GC に連結した HP 社製四重極質量分析計 MSD5973 である。キャピラリーカラムは DB-5HT (Agilent Technologies 社製; 内径 0.25mm, 長さ 30m, 膜厚 0.1 μ m) を用いた。GCの注入口温度は 320 $^{\circ}$ C とし、オープン温度は 50 $^{\circ}$ C で4分間保持し、その後 4 $^{\circ}$ C/分で 320 $^{\circ}$ C まで昇温した。320 $^{\circ}$ C に達した後は20分間保持した。キャリアガスは高純度ヘリウムを使用し 1.0ml/分の流量に調節した。質量分析計によるイオン化は電子衝撃法 (EI) であり、イオン化電圧 70 eV で行った。イオン検出は m/z 50~550 の範囲で 2.94/秒のスキャン間隔で行った。

芳香族チオフェンの保持指数 (I) は一般に対象化合物とその前後に検出される PAH 指標化合物 (ベンゼン, ナフタレン, フェナントレン, クリセン, ピセン) を用いて以下の式で求められる (Mössner et al., 1999, Schade and Andersson, 2006)。

$$I = (tR_x - tR_z) / (tR_{z+1} - tR_z) \times 100 + 100 \times z$$

tR_x ; 測定対象化合物の保持時間
 tR_z, tR_{z+1} ; 指標化合物の保持時間
 $z, z+1$; 指標化合物の芳香環数

本研究では検出された指標化合物がフェナントレンとクリセンのみであったため保持指数 (I) を以下の式を用いて求めた。

$$I = (tR_x - tR_{PHE}) / (tR_{CHR} - tR_{PHE}) \times 100 + 300$$

tR_{PHE} ; フェナントレンの保持時間
 tR_{CHR} ; クリセンの保持時間

4. 結果と考察

4-1. マススペクトルによる芳香族フラン類および芳香族チオフェン類の同定

芳香族炭化水素化合物は芳香環が陽電荷を安定させることにより、マススペクトル上で分子イオンが特徴的に強く検出されることが知られており (三田, 2005), ジベンゾチオフェンやジベンゾフランにおいても分子イオンが優位に検出される (Schade & Andersson, 2006, Sephton et al., 1999)。本項ではマススペクトルをもとに行った

Table 1. Identification of aromatic thiophenes and furans in black shale of Go-002 and Go-004 in South France.

Peak No.	Compound name	Formula	Molecular weight	Retention index*			Identification level***	Reference****
				EXP**	Ref[1]	Ref[2]		
1	dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	168	251.8			2(1)	Ref[4]
2	4-methylidibenzofuran	C ₁₃ H ₁₀ O	182	273.2			2(1)	Ref[4],[5]
3	2- and 3-methylidibenzofuran	C ₁₃ H ₁₀ O	182	275.6			2(1)	Ref[4],[5]
4	1-methylidibenzofuran	C ₁₃ H ₁₀ O	182	277.2			2(1)	Ref[4],[5]
5	4-ethylidibenzofuran	C ₁₄ H ₁₂ O	196	288.1			2(1)	Ref[4]
6	4,6-dimethylidibenzofuran	C ₁₄ H ₁₂ O	196	290.2			2(1)	Ref[4]
7	2,4-dimethylidibenzofuran	C ₁₄ H ₁₂ O	196	294.8			2(1)	Ref[4]
8	3,6-dimethylidibenzofuran	C ₁₄ H ₁₂ O	196	295.8			2(1)	Ref[4]
9	dibenzothiophene	C ₁₂ H ₈ S	184	296.6	293.59	295.35	1(3)	Ref[1],[2]
10	2,7-dimethylidibenzofuran	C ₁₄ H ₁₂ O	196	298.0			2(1)	Ref[4]
11	1,4- and 1,6-dimethylidibenzofuran	C ₁₄ H ₁₂ O	196	299.7			2(1)	Ref[4]
12	C ₃ -alkyldibenzofuran	C ₁₅ H ₁₄ O	210	310.8			1	
13	4-methylidibenzothiophene	C ₁₃ H ₁₀ S	198	311.4	310.76	309.24	1(3)	Ref[1],[2]
14	2- and 3-methylidibenzothiophene	C ₁₃ H ₁₀ S	198	314.6	313.71-98	312.94-313.13	1(3)	Ref[1],[2]
15	C ₃ -alkyldibenzofuran	C ₁₅ H ₁₄ O	210	316.1			1	
16	C ₃ -alkyldibenzofuran	C ₁₅ H ₁₄ O	210	317.0			1	
17	1-methylidibenzothiophene	C ₁₃ H ₁₀ S	198	318.2	317.10	317.00	1(3)	Ref[1],[2]
18	4-ethylidibenzothiophene	C ₁₄ H ₁₂ S	212	330.7	324.59	321.09	1(3)	Ref[1]
19	4,6-dimethylidibenzothiophene	C ₁₄ H ₁₂ S	212	331.9	325.75	323.34	3(3)	Ref[1],[3]
20	2,4-dimethylidibenzothiophene	C ₁₄ H ₁₂ S	212	334.5	328.05		1(3)	Ref[1]
21	3,6-dimethylidibenzothiophene	C ₁₄ H ₁₂ S	212	335.6	329.25	326.79	1(3)	Ref[1]
22	2,7-dimethylidibenzothiophene	C ₁₄ H ₁₂ S	212	339.2	332.02		1(3)	Ref[1]
23	1,4- and 1,6-dimethylidibenzothiophene	C ₁₄ H ₁₂ S	212	341.6	332.53-80		1(3)	Ref[1]
24	benzophthofuran	C ₁₆ H ₁₀ O	218	353.4			1(1)	
25	C ₃ -alkyldibenzothiophene	C ₁₅ H ₁₄ S	226	358.2			1(1)	Ref[1]
26	C ₃ -alkyldibenzothiophene	C ₁₄ H ₁₂ S	226	360.9			1(1)	Ref[1]
27	C ₃ -alkyldibenzothiophene	C ₁₄ H ₁₂ S	226	364.9			1(1)	Ref[1]
28	methylbenzophthofuran	C ₁₇ H ₁₂ O	232	381.7			1(1)	Ref[1]
29	methybenzophthofuran	C ₁₇ H ₁₂ O	232	383.3			1(1)	Ref[1]
30	benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophene	C ₁₆ H ₁₀ S	234	395.1	395.69	395.53	1(3)	Ref[1]
31	methylbenzophthothiophene	C ₁₇ H ₁₂ S	248	411.2			1(1)	Ref[1]
32	methylbenzophthothiophene	C ₁₇ H ₁₂ S	248	412.8			1(1)	Ref[1]
33	methylbenzophthothiophene	C ₁₇ H ₁₂ S	248	416.4			1(1)	Ref[1]
34	methylbenzophthothiophene	C ₁₇ H ₁₂ S	248	420.6			1(1)	Ref[1]

* Retention index ; $I = |RT(\text{sample}) - RT(\text{phenanthrene})| / |RT(\text{crysene}) - RT(\text{phenanthrene})| \times 100 + 300$

** EXP ; Experimental data in this study

*** Identification level ; 1 : Interpretation of mass spectral data, 2 : The mass spectrum is identical to that reported in reference, 3 : Identification by authentic standard. Numbers in () indicate the identification level of references.

**** Ref[1] ; Mössner et al. (1999), Ref[2] ; Andersson & Schmid (1995), Ref[3] ; Schade & Andersson (2006), Ref[4] ; Sephton et al. (1999), Ref[5] ; Watson et al. (2005).

ジベンゾチオフェン, ベンゾナフトチオフェン, ジベンゾフラン, ベンゾナフトフランおよびそれらのアルキル置換体の同定についての説明を行う。同定した化合物を Table. 1 に示す。また各化合物のクロマトグラム上でのピーク位置を Fig. 1 に, マススペクトルを Fig. 2 と Fig. 3 に示す。

4-1-1. 芳香族フラン

ピーク No.1 は m/z 168 のフラグメントイオンが基準ピークとして検出され, また m/z 139 のフラグメントイオンが弱い強度で検出され, Sephton et al. (1999) で報告されたマススペク

トルとの比較からジベンゾフランと同定した。 m/z 168 はジベンゾフラン (C₁₂H₈O) の分子イオンに相当する。 m/z 139 は Sephton et al. (1999) において HCO の脱離と記述されているが (反応機構は言及されていない), 電子衝撃の際に複素環中で C-O 結合が切れ, もう一方の隣接する炭素とともに脱離 (芳香環の開裂) が起こり, その反応中に分子内での水素転移が起こることによって HCO が脱離する反応機構が推測される。

ピーク No.2~4 は基準ピークの m/z 182 とともに m/z 181, m/z 152, m/z 167 のフラグメン

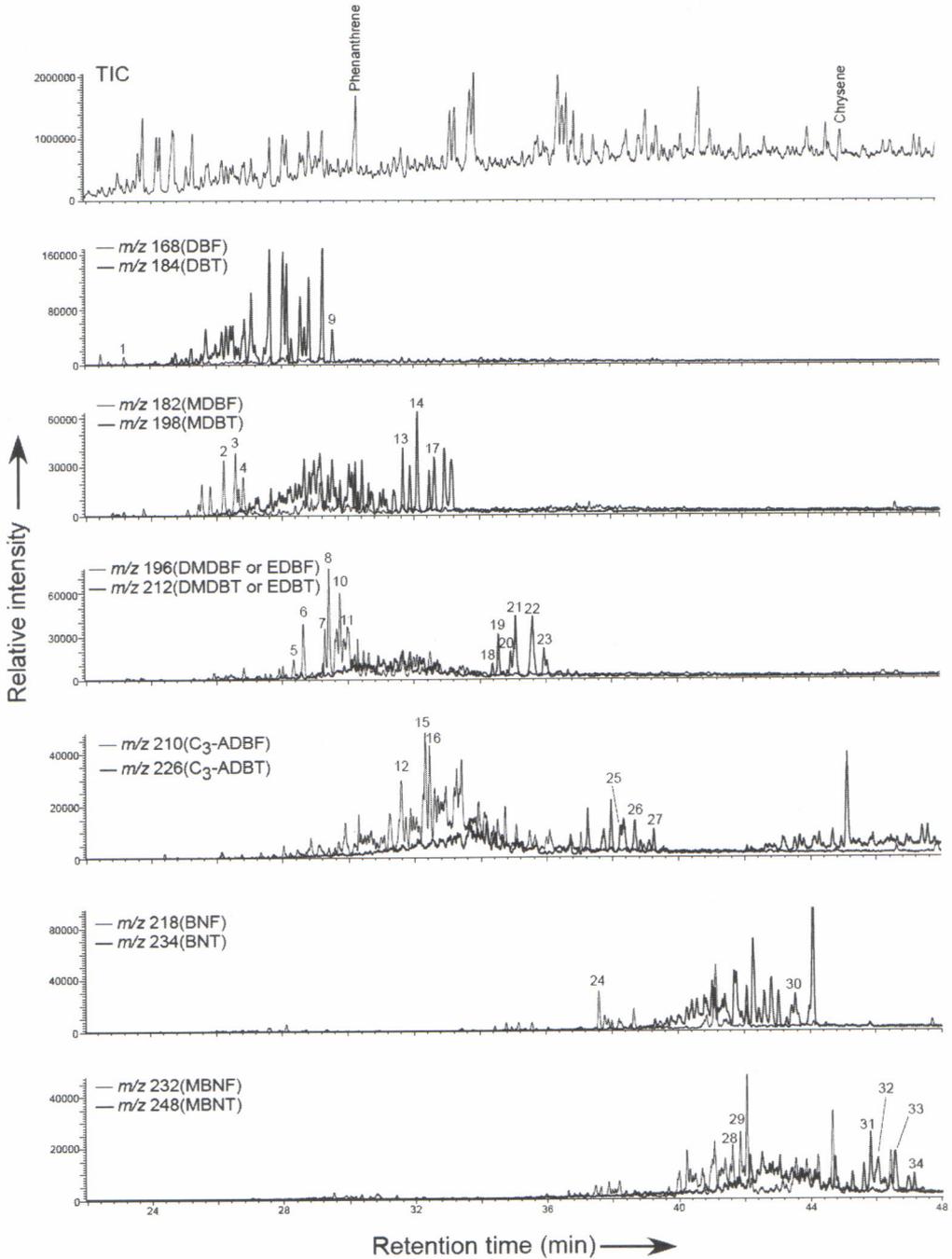


Fig. 1. Total ion chromatogram (TIC) and mass fragmentograms at m/z 168&184, 182&198, 196&212, 210&226, 218&234 and 232&248 in F2 of black shale of Go-004 in South France.

DBF : dibenzofuran, DBT : dibenzothiophene, MDBF : methyl dibenzofuran, MDBT : methyl dibenzothiophene, DMDBF : dimethyl dibenzofuran, EDBF : ethyl dibenzofuran, DMDBT : dimethyl dibenzothiophene, EDBT : ethyl dibenzothiophene, C₃-ADBF : C₃-alkyl dibenzofuran, C₃-ADBT : C₃-alkyl dibenzothiophene, BNF : benzonaphthofuran, BNT : benzonaphthothiophene, MBNF : methyl benzonaphthofuran, MBNT : methyl benzonaphthothiophene

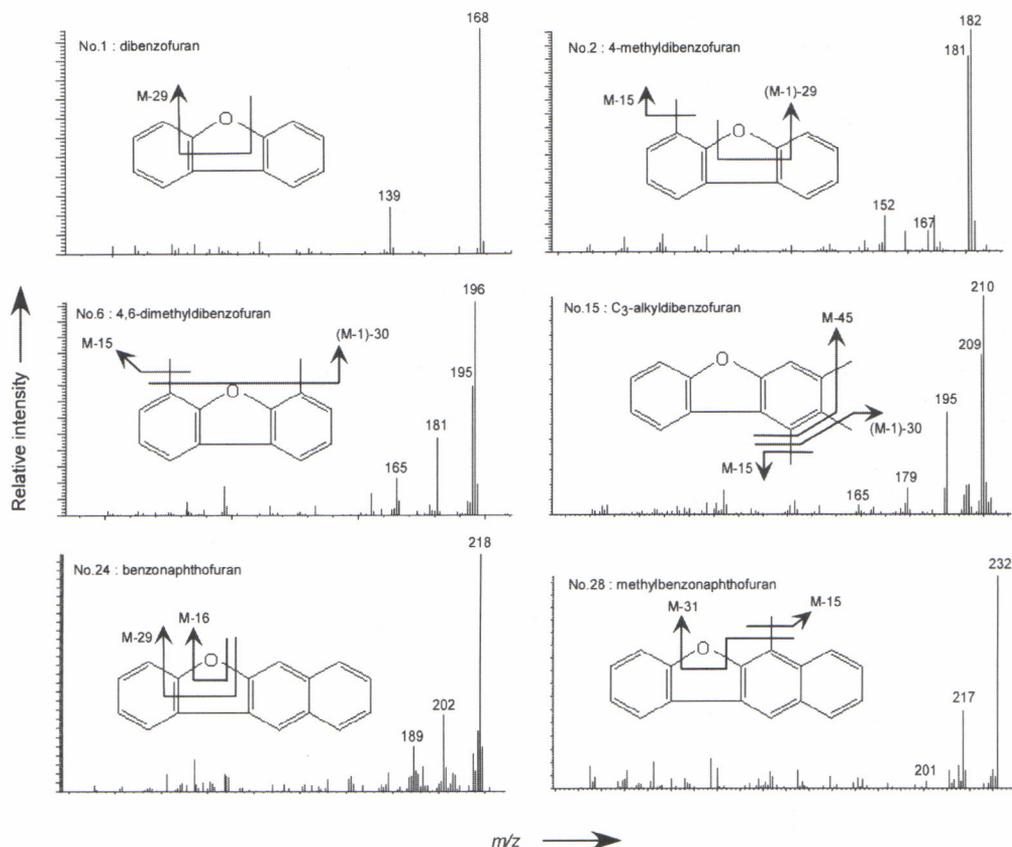


Fig. 2. Mass spectra of aromatic furans in F2 of black shale of Go-002 and Go-004 in South France. Numbers indicate GC peak number in Fig. 1.

トイオンが検出された。基準ピーク m/z 182 はメチルジベンゾフラン ($C_{13}H_{10}O$) の分子イオンに相当し、メチルジベンゾチオフェンの主なフラグメントイオンは m/z 182 と m/z 181 である (Watson et al., 2005)。 m/z 152 は HCO の脱離によって生じる [(M-1)-HCO] のフラグメントイオンである。また m/z 167 は Sephton et al. (1999) で報告されたマススペクトル上には表れていないが、メチル基の脱離によって生じる [M-CH₃] のフラグメントイオンであると考えられる。

ピーク No.5, 6, 7, 8, 10, 11 は基準ピークの m/z 196 とともに m/z 195, m/z 181, m/z 165 のフラグメントイオンが検出された。基準ピークの m/z 196 はジメチルジベンゾフラン ($C_{14}H_{12}O$) およびエチルジベンゾフラン ($C_{14}H_{12}O$) の分子イオンに相当する。 m/z 181 はメチル基の

脱離により生じる [M-CH₃] のフラグメントイオンである。 m/z 165 は Sephton et al. (1999) で報告されたマススペクトル上には表れていないが、これはメチル基2つの脱離によって生じる [(M-1)-C₂H₆] のフラグメントイオンとするのが妥当である。

ピーク No.12, 15, 16 は基準ピークが m/z 210 であり、その他に m/z 209, m/z 195, m/z 179, m/z 165 のフラグメントイオンが検出された。基準ピークの m/z 210 は C₃-アルキルジベンゾフラン ($C_{15}H_{14}O$) の分子イオンに相当する。 m/z 195 はメチル基の脱離で生じる [M-CH₃] のフラグメントイオン, m/z 179 はメチル基2つの脱離による [(M-1)-C₂H₆] のフラグメントイオン, m/z 165 はメチル基3つの脱離で生じる [M-C₃H₉] である。

ピーク No.24 は基準ピークが m/z 218 であり、

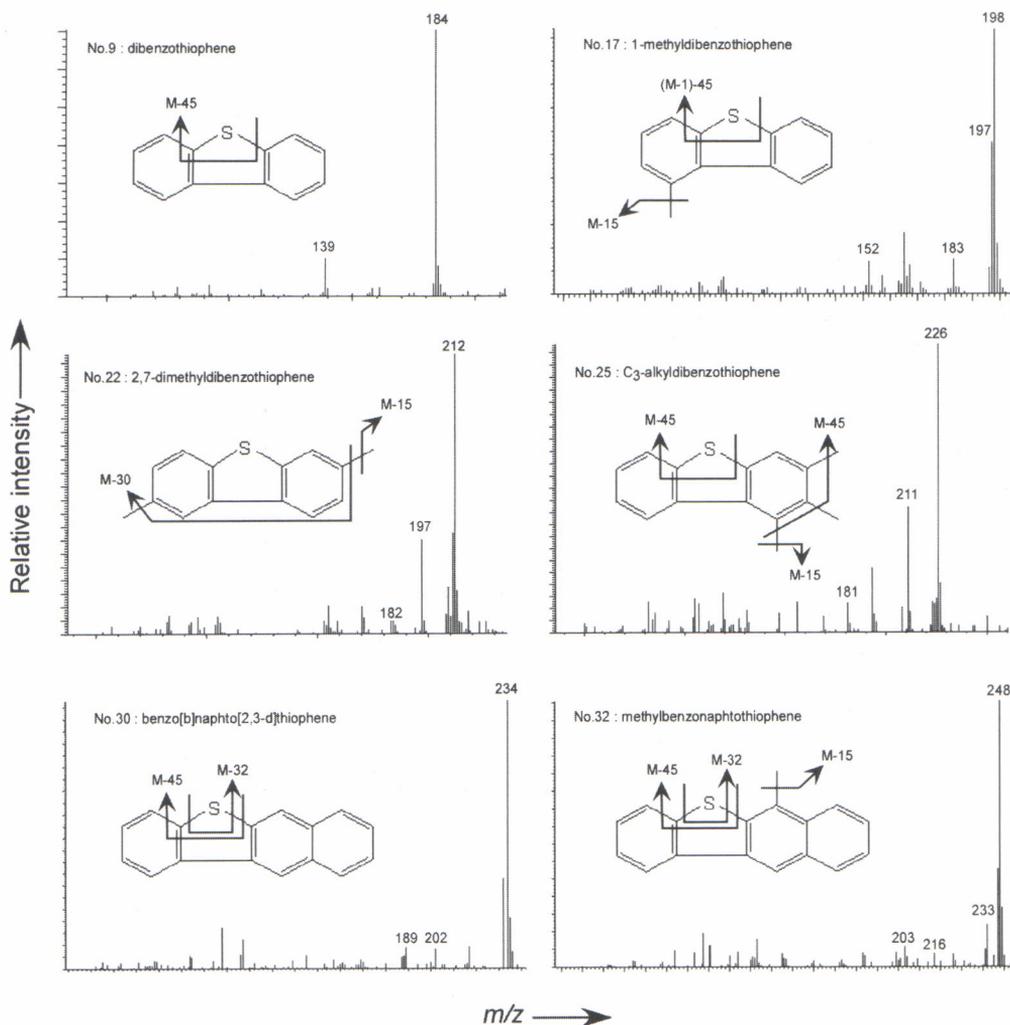


Fig. 3. Mass spectra of aromatic thiophenes in F2 of black shale of Go-002 and Go-004 in South France. Numbers indicate GC peak number in Fig. 1.

m/z 202, m/z 189 のフラグメントイオンが検出される。基準ピークの m/z 218 はベンゾナフトフラン ($C_{16}H_{10}O$) の分子イオンに相当する。 m/z 202 はベンゾナフトフランから酸素が脱離することによって生じる $[M-O]$ のフラグメントイオンであり、 m/z 189 はジベンゾフランと同様に HCO が脱離することで生じる $[M-HCO]$ のフラグメントイオンである。

ピーク No.28, 29 は基準ピークが m/z 232 であり、 m/z 217 と弱い強度ではあるが m/z 201 のフラグメントイオンが検出された。基準ピークの m/z 232 はメチルベンゾナフトフラン ($C_{17}H_{12}O$)

の分子イオンに相当する。 m/z 217 はメチル基の脱離によって生じる $[M-CH_3]$ のフラグメントイオンであり、 m/z 201 はメチル基とともに酸素の脱離が起こることによって生じる $[M-CH_3O]$ のフラグメントイオンである。ベンゾナフトフラン類はジベンゾフラン類のような HCO の脱離だけではなく、酸素のみの脱離によるフラグメントイオンが特徴的に検出された。

4-1-2. 芳香族チオフェン

ピーク No.9 は m/z 184 のフラグメントイオンが基準ピークとして検出され、これはジベンゾチ

オフエン ($C_{12}H_8S$) の分子イオンに相当する。また、 m/z 139 のフラグメントイオンが弱い強度で検出された。 m/z 139 はジベンゾフランにおける HCO の脱離と同様の反応機構によって生じる [M-HCS] のフラグメントイオンである。

ピーク No.13, 14, 17 は基準ピークが m/z 198 であり、 m/z 197, m/z 183, m/z 152 のフラグメントイオンが検出された。基準ピークの m/z 198 はメチルジベンゾチオフェン ($C_{13}H_{10}S$) の分子イオンであり、メチルジベンゾフランと同様に [M-1] の m/z 197 のフラグメントイオンが出てくる。 m/z 183 はメチル基の脱離によって生じる [M-CH₃] のフラグメントイオン、 m/z 152 は HCS 脱離によって生じる [(M-1)-HCS] のフラグメントイオンである。

ピーク No.18~23 は基準ピークが m/z 212 であり、 m/z 197 のフラグメントイオンと m/z 182 の弱い強度のフラグメントイオンが検出された。基準ピーク m/z 212 はジメチルジベンゾチオフェン ($C_{14}H_{12}S$) あるいはエチルジベンゾチオフェン ($C_{14}H_{12}S$) の分子イオンである。 m/z 197 はメチル基の脱離による [M-CH₃] のフラグメントイオンであり、 m/z 182 は2つのメチル基の脱離によって生じる [M-C₂H₆] のフラグメントイオンである。

ピーク No.25~27 は基準ピークが m/z 226 であり、 m/z 211, m/z 181 のフラグメントイオンがみられる。基準ピーク m/z 226 は C3-アルキルジベンゾチオフェン ($C_{15}H_{14}S$) の分子イオンである。 m/z 211 はメチル基の脱離による [M-CH₃] のフラグメントイオンであり、 m/z 181 は3つのメチル基の脱離によって生じる [M-C₃H₉]、あるいは HCS の脱離によって生じる [M-HCS] のフラグメントイオンである。

ピーク No.30 は基準ピークが m/z 234 であり、弱い強度で m/z 202, m/z 189 が検出される。基準ピーク m/z 234 はベンゾナフトチオフェン ($C_{16}H_{10}S$) の分子イオンである。 m/z 202 は硫黄の脱離によって生じる [M-S] のフラグメントイオンであり、 m/z 189 は HCS の脱離によって生じる [M-HCS] のフラグメントイオンである。

ピーク No.31~34 は基準ピークが m/z 248 であり、弱い強度で m/z 233, m/z 216, m/z 203

のフラグメントイオンが検出される。基準ピークの m/z 248 はメチルベンゾナフトチオフェン ($C_{17}H_{12}S$) の分子イオンに相当する。 m/z 233 はメチル基の脱離による [M-CH₃] のフラグメントイオン、 m/z 216 は硫黄の脱離による [M-S] のフラグメントイオン、 m/z 203 は HCS の脱離による [M-HCS] のフラグメントイオンである。ベンゾナフトフラン類と同様にベンゾナフトチオフェン類においてもジベンゾチオフェン類では表れなかった硫黄のみの脱離によるフラグメントイオンが特徴的にみられた。

4.2. 芳香族フラン類および芳香族チオフェン類の異性体の同定

4.2.1. 芳香族フランの異性体の同定

芳香族フラン類に関する保持指数の情報はないが、Watson et al. (2005) においてメチルジベンゾフランの異性体が 4-, 2- および 3-, 1-メチルの溶出順序で検出されることが報告されている。分析条件によって 2-メチルジベンゾフランと 3-メチルジベンゾフランのピークが分離して溶出する場合があるが、本研究の分析条件では分離されなかった。よって本研究でメチルジベンゾフランと同定したピークを 4-メチルジベンゾフラン (No.2), 2- および 3-メチルジベンゾフラン (No.3), 1-メチルジベンゾフラン (No.4) と同定した。

Radke et al. (2000) や Marynowski et al. (2002) よりジベンゾフランとジベンゾチオフェンのモノメチルおよびフェニル異性体の溶出順序が同じであることから、ジメチルジベンゾフラン・エチルジベンゾフランの異性体の溶出順序もジメチルジベンゾチオフェン・エチルジベンゾチオフェンと同様であると推測されることからジベンゾチオフェンとジベンゾフラン、メチルジベンゾチオフェンとメチルジベンゾフランの保持指数の関係性と Depauw & Froment (1997) で報告されたジメチルジベンゾチオフェン・エチルジベンゾチオフェンの溶出順序を参考にしてジメチルジベンゾフラン・エチルジベンゾフランの各異性体を 4-エチルジベンゾフラン (No.5), 4,6-ジメチルジベンゾフラン (No.6), 2,4-ジメチルジベンゾフラン (No.7), 3,6-ジメチルジベンゾフラン (No.8), 2,7-ジメチルジベンゾフラン (No.10),

1,4- および 1,6-ジメチルジベンゾフラン (No.11) と決定した。

C₃-アルキルジベンゾフラン, ベンゾナフトフラン, メチルベンゾナフトフランの異性体については標準物質を使用しておらず, 保持指数の文献との比較からの同定が困難なことから異性体の同定は行わなかった。

4-2-2. 芳香族チオフェンの異性体の同定

芳香族チオフェンの保持指数は Mössner et al. (1999) や Andersson & Schmid (1995) などで報告されているが, 分析条件の違いから保持指数に差異がある。本論では文献との相対的な保持指数の関係を用いて異性体の同定を行った。

Depauw & Froment (1997) よりメチルジベンゾチオフェンの異性体の溶出順序が 4-, 2- および 3-, 1- であることから, 本研究でメチルジベンゾチオフェンと同定された 3 つのピークをそれぞれ 4-メチルジベンゾチオフェン (No.13), 2- および 3-メチルジベンゾチオフェン (No.14), 1-メチルジベンゾチオフェン (No.17) と決定した。

ジメチルジベンゾチオフェンの各ピークの同定を行うために 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの標準物質 (Acros Organics 社製, 純度 95%) を用いた。標準物質混入前と後のピークの高さの変化から No.19 を 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンであると決定し (Fig. 4), Depauw & Froment (1997) におけるエチルジベンゾチオフェン・ジメチルジベンゾチオフェンの溶出順序および保持指数 (Mössner et al., 1999, Andersson & Schmid, 1995) から各異性体をそれぞれ 4-エチルジベンゾチオフェン (No.18), 2,4-ジメチルジベンゾチオフェン (No.20), 3,6-ジメチルジベンゾチオフェン (No.21), 2,7-ジメチルジベンゾチオフェン (No.22), 1,4- および 1,6-ジメチルジベンゾチオフェン (No.23) と決定した。

ベンゾナフトチオフェンの構造は文献の保持指数との比較によって No.30 のピークをベンゾ [b] ナフト [2,3-d] チオフェンと決定した。

C₃-アルキルジベンゾチオフェンとメチルベンゾナフトチオフェンについては標準物質を用いておらず, 異性体を保持指数の比較のみで決定することが困難なため同定しなかった。

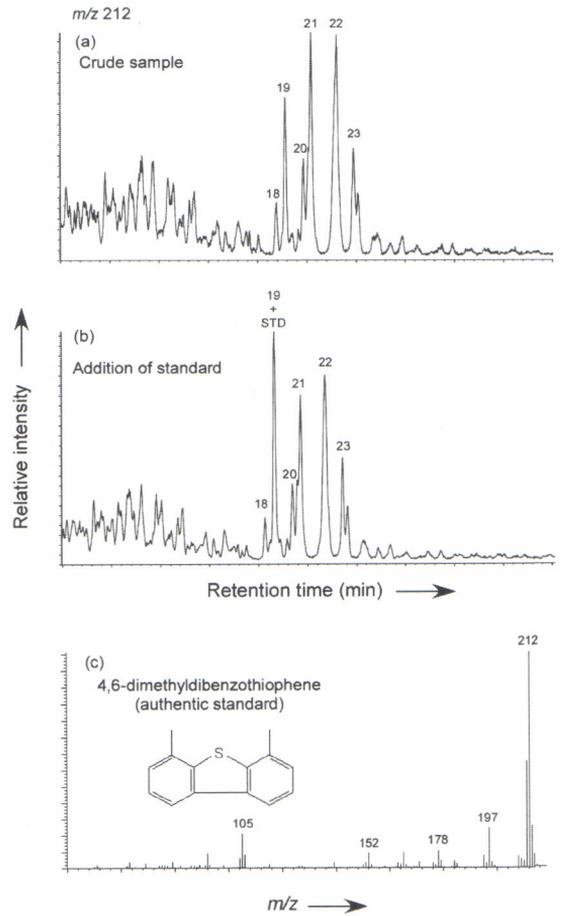


Fig. 4. Mass fragmentograms at m/z 212 of (a) crude sample, (b) sample with authentic standard (4,6-dimethyldibenzothiophene), and (c) mass spectrum of authentic standard. STD: authentic standard

謝 辞

フランス南東部の白亜系調査・堆積岩採取において, 北海道大学大学院理学研究院の岡田尚武教授, 西弘嗣助教授, 高嶋礼詩博士にお世話になった。北海道大学大学院理学研究院の鈴木德行教授には GC/MS 分析でお世話になった。海洋研究開発機構の力石嘉人博士および匿名の査読者には本論文の査読を通して貴重なご助言を頂いた。記して感謝いたします。本研究の一部は文部科学省 21 世紀 COE プログラム (北大 新・自然史科学創成: 自然界における多様性の起源と進化, プログラムリーダー 岡田尚武) の助成による。

引用文献

- Adam, P., Philippe, E. and Albrecht, P. (1998) Photochemical sulfurization of sedimentary organic matter: A widespread process occurring at early diagenesis in natural environment? *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**, 265-271.
- Andersson, J.T. and Schmid, B. (1995) Polycyclic aromatic sulfur heterocycles IV. Determination of polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the aromatic emission detector. *J. Chromatogr. A*, **693**, 325-338.
- Budzinski, H., Raymond, N., Nadalig, T., Gilewicz, M., Garrigues, P., Bertrand, J.C. and Caumette, P. (1998) Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community. *Org. Geochem.* **28**, 337-348.
- Chakhmakhchev, A. and Suzuki, N. (1995) Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleum from the Buzuluk depression, Russia. *Org. Geochem.* **23**, 617-625.
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, M. and Takayama, K. (1997) Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessment. *Org. Geochem.* **26**, 483-490.
- Depauw, G.A. and Froment, G.F. (1997) Molecular analysis of the sulfur components in a light cycle oil of a catalytic cracking unit by gas chromatography with mass spectrometric and atomic emission detection. *J. Chromatogr. A*, **761**, 231-247.
- Fullana, A. and Sidhu, S.S. (2005) Fate of PAHs in the post-combustion zone: Partial oxidation of PAHs to dibenzofuran over CuO. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **74**, 479-485.
- Huang, H. and Pearson, M.J. (1999) Source rock palaeoenvironments and controls on the distribution of dibenzothiophenes in lacustrine crude oils, Bohai Bay Basin, eastern China. *Org. Geochem.* **30**, 1455-1470.
- Hughes, W.B., Holba, A.G. and Dzou, L.I.P. (1995) The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rock. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**, 3581-3598.
- Katsumata, H. and Shimoyama, A. (2001) Alkyl and polynuclear aromatic thiophenes in Neogene sediments of the Shinjo basin, Japan. *Geochem. J.* **35**, 37-48.
- Kokubun, T., Harborne, J.B., Eagles, J. and Waterman, P.G. (1995) Dibenzofuran phytoalexins from the sapwood of *cotoneaster acutifolius* and five related species. *Phytochemistry*, **38**, 57-60.
- Marynoeski, L., Rospondek, M.J., zu Reckendorf, R.M. and Simoneit, B.R.T. (2002) Phenylidibenzofurans and phenylidibenzothiophenes in marine sedimentary rocks and hydrothermal petroleum. *Org. Geochem.* **33**, 701-714.
- 三田肇 (2005) 白亜紀-第三紀境界堆積岩中の多環式芳香族炭化水素の GC/MS による解析. *Res. Org. Geochem.* **20**, 49-64.
- Mössner, S.G., Lopez de Alda, M.J., Sander, L.C., Lee, M.L. and Wise, S.A. (1999) Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds, (dibenzothiophene, naphtho[b]thiophenes, benzo[b]naphthothiophenes and alkyl-substituted derivatives) on stationary phases of different selectivity. *J. Chromatogr. A*, **841**, 207-228.
- Okano, K., Sawada, K., Takashima, R., Okada, H., Nishi, H., Suzuki, N., Iijima K., Sakamoto, T., Kato, K. and Kimura, H. (2005) Organic geochemical characteristics of lower Cretaceous sediments from Southern France and Oyubari area in Hokkaido. *Abstract of international symposium on "Recent advances in research on terrestrial and*

- marine sequences from the mid-Cretaceous oceanic anoxic events (OAEs)*”; Okada, H. and Nishi, H., eds., p.30-31, Sapporo, Japan.
- Ramanampisoa, L.R. and Radke, M. (1995) Extractable aromatic hydrocarbons in a short-term organic cycle of the Kimmeridge Clay formation, Yorkshire (U.K.): relationship to primary production and thermal maturity. *Org. Geochem.* **23**, 803-817.
- Radke, M., Vriend, S.P. and Ramanampisoa, L.R. (2000) Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: Influence of organic facies and maturation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 275-286.
- Santamaria-Orozco, D., Horsfield, B., Di Primio, R. and Welte, D.H. (1998) Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico. *Org. Geochem.* **28**, 423-439.
- Sawada, K., Handa, N., Shiraiwa, Y., Danbara, A. and Montani, S. (1996) Long-chain alkenones and alkyl alkenoates in the coastal and pelagic sediments of the northwest North Pacific, with special reference to the reconstruction of *Emiliana huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica* ratios. *Org. Geochem.* **24**, 751-764.
- Schade, T. and Andersson, J.T. (2006) Speciation of alkylated dibenzothiophenes through correlation of structure and gas chromatographic retention indexes. *J. Chromatogr. A*, **1117**, 206-213.
- Sephton, M.A., Looy, C.V., Veeffkind, R.J., Visscher, H., Brinkhuis, H. and de Leeuw, J.W. (1999) Cyclic diaryl ether in a Late Permian sediment. *Org. Geochem.* **30**, 267-273.
- Sephton, M.A., Looy, C.V., Brinkhuis, H., Wingnall, P.B., de Leeuw, J.W., Visscher, H. (2005) Catastrophic soil erosion during the end-Permian biotic crisis. *Geology*, **33**, 941-944.
- Watson, J.S., Sephton, M.A., Looy, C.V. and Gilmour, I. (2005) Oxygen-containing aromatic compounds in a Late Permian sediment. *Org. Geochem.* **36**, 371-384.