

# 白亜紀—第三紀境界堆積岩中の多環芳香族炭化水素の GC/MS による解析\*

三田 肇\*\*

(2005年5月6日受付, 2005年10月13日受理)

## 1. はじめに

芳香族炭化水素は、堆積岩試料から普遍的に検出される有機物の一つである。例えば、原油中の約15%以上が芳香族炭化水素であると報告されている (Hunt, 1995)。生体中には、トリプトファンなどの芳香族アミノ酸や、ホパンやステランの脂肪族性環構造の一部分が芳香環を形成した化合物が存在する。特に、脂環式炭化水素の一部が芳香環化した化合物は現世堆積物の解析において有用なバイオマーカーとして取り扱われている。これらのマススペクトルとバイオマーカーとしての特徴は、Philp (1985) によってまとめられている。本報では、白亜紀—第三紀境界 (K/T) 堆積岩中に見いだされたアルキル置換体を含む28種の多環芳香族炭化水素 (PAH) について報告する。これらは、生体中に存在するものはほとんどなく、大部分は生体中の有機物が続成作用で生成した有機物である。その多くは、脂環式炭化水素が Fig. 1 に示したような反応経路により芳香族化したものと考えられる (Killops and Killops, 1993)。このため、*n*-アルカン、ステラン、ホパンのように直接生物活動を考察することのできるバイオマーカーとは異なり、アルキル置換位置異性体の存在比を利用した続成作用の指標などとして広く利用されている (例えば、Alexander *et al.* 1985)。また、ペリ縮合環タイプの PAH の大部分は、有機物の燃焼により生成し、大気中に放出された PAH に由来するとも考えられている (Blumer, 1975; Killops and Massoud, 1992)。特に、現

世堆積物試料の PAH は、人間活動に基づく化石燃料の消費と環境汚染の指標として用いられている (Daisey *et al.*, 1986; Takada *et al.*, 1990; Benner, Jr. *et al.*, 1995; Khalili *et al.*, 1995)。さらに、炭素質隕石中にも PAH は豊富に存在し (Pering and Ponnampuruma, 1971; Naraoka *et al.*, 1988; Shimoyama *et al.*, 1989)、炭素質隕石の成因を考える上でも PAH の分析が重要な役割を占めている。例えば、火星に生物が存在し

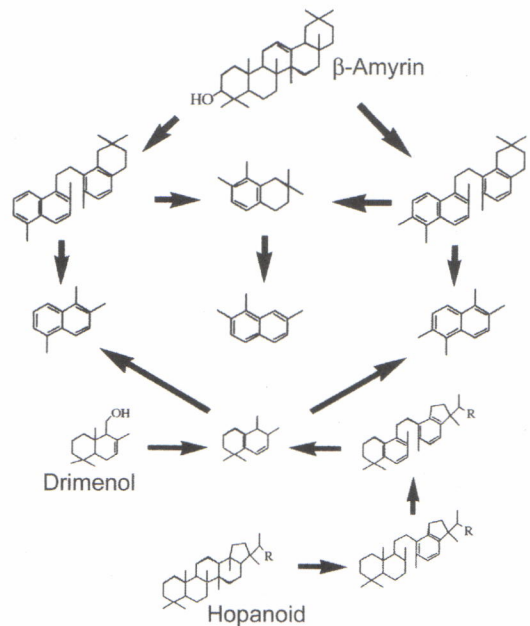


Fig. 1. Plausible formation routes of alkylnaphthalenes from isoprenoidal precursors (Killops and Killops, 1993).

\*GC/MS analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Cretaceous-Tertiary boundary sediments

\*\*筑波大学化学系, 〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

MITA Hajime, Department of Chemistry, University of Tsukuba, Tsukuba, IBARAKI 305-8571, Japan

たことの証拠の1つとして、火星隕石 ALH84001 中に検出された PAH には、置換基を持たない PAH 母核分子に比べアルキル置換 PAH が多数含まれていた (Mckay *et al.*, 1996)。

PAH の分析には蛍光検出器を利用した高速液体クロマトグラフィーの使用例 (Gratza *et al.*, 2000, Watson *et al.*, 2004) もあるが、アルキル置換体の分離定量が必要なことが多いため、分離能の高いキャピラリーガスクロマトグラフィーを使用した分析が一般的である。

本報では、北海道川流布の K/T 堆積岩に含まれる PAH のガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS) での解析結果について報告する。

## 2. 試料

Saitoら (1986) により同定された北海道十勝郡浦幌町川流布の K/T 境界堆積岩のうち、境界粘土層最下部 (0-0.8 cm) の試料を分析に用いた (Mita and Shimoyama, 1999b)。

## 3. 分析方法

### 3.1. PAH の抽出

乳鉢で粉末にした試料 1 g に 5 ml のベンゼン：メタノール 4：1 混合溶媒を加え、超音波洗浄機中で 30 min の抽出を 3 回行った。抽出液を集めて、減圧下、約 1 ml まで濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (130 mm × 10 mm I.D.; Kieselgel-60, Merck) にかけた。シリカゲルカラムは、ヘキサンで平衡化し、はじめにヘキサン 10 ml で脂肪族炭化水素成分を溶出した後、10 ml のベンゼンで PAH 成分を溶出した。ベンゼン画分は、窒素気流下で、50  $\mu$ l に濃縮した。

### 3.2. ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS)

GC/MS は、島津製作所製ガスクロマトグラフィー質量分析計 QP-5000 (四重極型質量分析計) を用いた。キャピラリーカラムは DB-5ht (30 m × 0.25 mm I.D.; Agilent J & W) を用い、試料は 1  $\mu$ l をスプリットレス法 (スプリットレス時間 1 min) により注入した。GC の注入口温度は 250°C とし、オープン温度は 60°C で平衡化し、試料注入後 1 min は 60°C を保ち、その後 100°C までは 10°C/min で、以後 130°C までは 3°C/min、

300°C までは 4°C/min で昇温した。キャリアーガスには He を用い、流速が 1.5 ml/min になるように入り口圧を制御した。イオン化は、イオン化電圧 70 eV の電子衝撃法 (EI) により行った。マススペクトルの測定は、m/z 40 から 510 の範囲で、データの取り込みは毎秒 2 回行った。本報で示した 28 種の PAH (Table 1) 全てについて、同一条件で測定して得られた標準物質の保持時間とマススペクトルとの一致により同定した。なお、定量分析時には、特定のイオンのみを検出するマスフラグメント法を使用し、毎秒 5 回データを取り込んだ。

## 4. 結果と考察

GC/MS 分析の結果得られたガスクロマトグラム (Total ion chromatogram) と PAH に特徴的なイオンについてのマスフラグメントグラム (Mass fragmentogram) を Fig. 2 に示す。このうち、同一条件で測定して得られた標準物質の保持時間とマススペクトルとの一致によりアルキル置換 PAH 13 種を含む合計 28 種の PAH を同定した。これら同定した PAH の主なイオンや保持時間などを Table 1 に、マススペクトルをその構造式とともに Fig. 3 に示す。また、マススペクトルと後述の保持指数値を参考に推定した 71 種の PAH の主なイオンや保持時間などを Table 2 に、マススペクトルを参考に利用した NIST ライブラリのマススペクトルとともに Fig. 4 に示す。

置換基を持たない PAH 母核分子のマススペクトルでは、芳香環が陽電荷を安定化させるため、分子量に相当する分子イオンが強く検出される。また、m/z が分子量の半分に相当する 2 価イオンも検出されることが PAH のマススペクトルの特徴である。

アルキル置換基がある場合には、フラグメントイオンも検出される。モノメチル置換体では (M-27) が得られる。トルエンを例にあげると、ベンジリウムイオン (A) は、安定なトロピリウムイオン (B) となり、さらにシクロペンタジエンイオン (C) として安定化し、m/z 65 (M-27) が観測される。しかし、5 員環を含む 2-メチルフルオレンの場合は、メチル基の脱離が起こり、(M-15) が観測される。ジメチル置換体やトリ

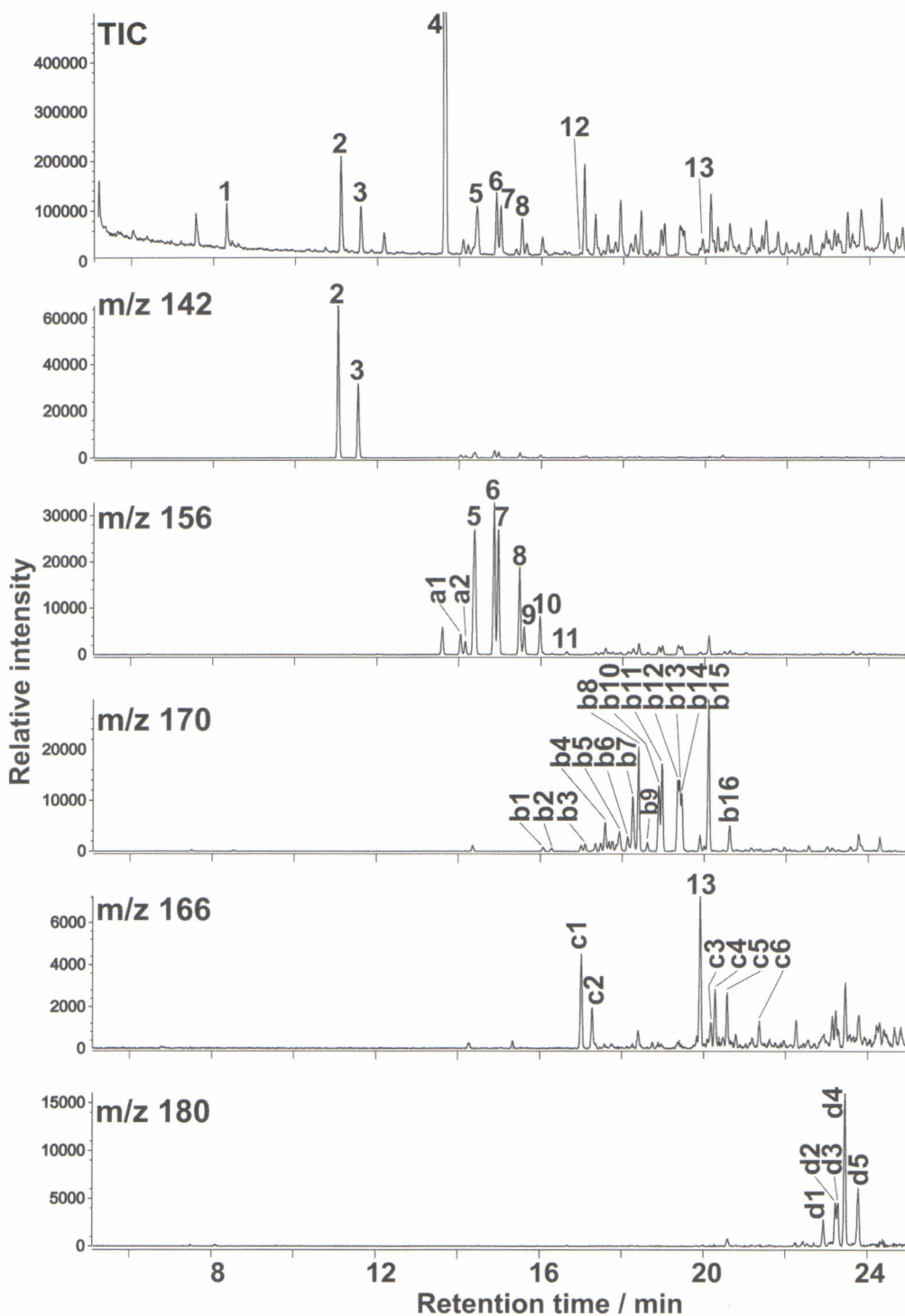


Fig. 2. Total ion chromatogram (TIC) and mass fragmentograms of m/z: 142, 156, 166, 170, 178, 180, 192, 202, 206, 216, 228, 242, 252, 276, 278, 300, and 302 of PAHs recovered from the lowest horizon (0-0.8 cm) of the K/T boundary claystone at Kawaruppu, Hokkaido, Japan. Numbers for peaks correspond to the compounds listed in Tables 1 and 2.



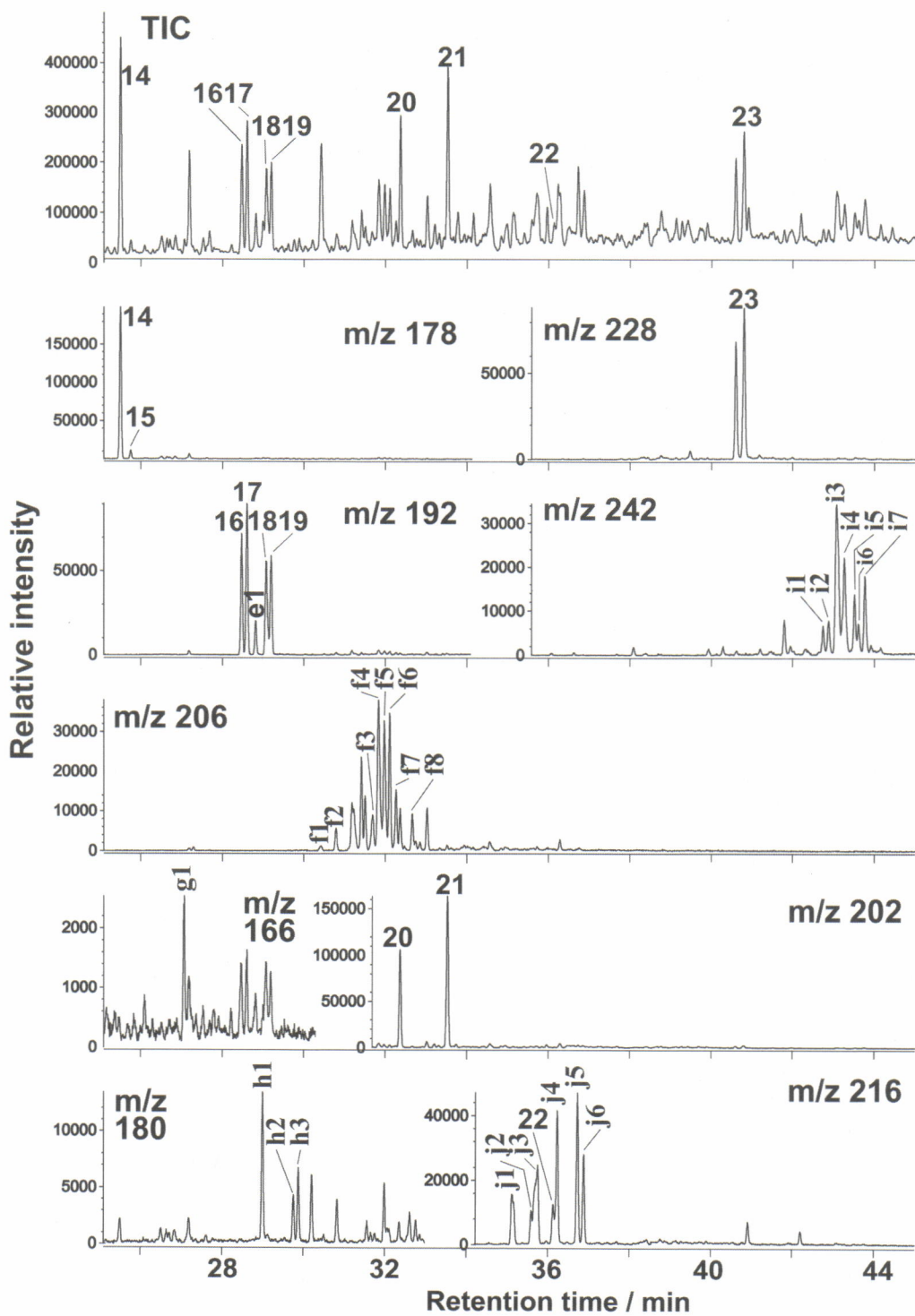


Fig. 2. (continued)

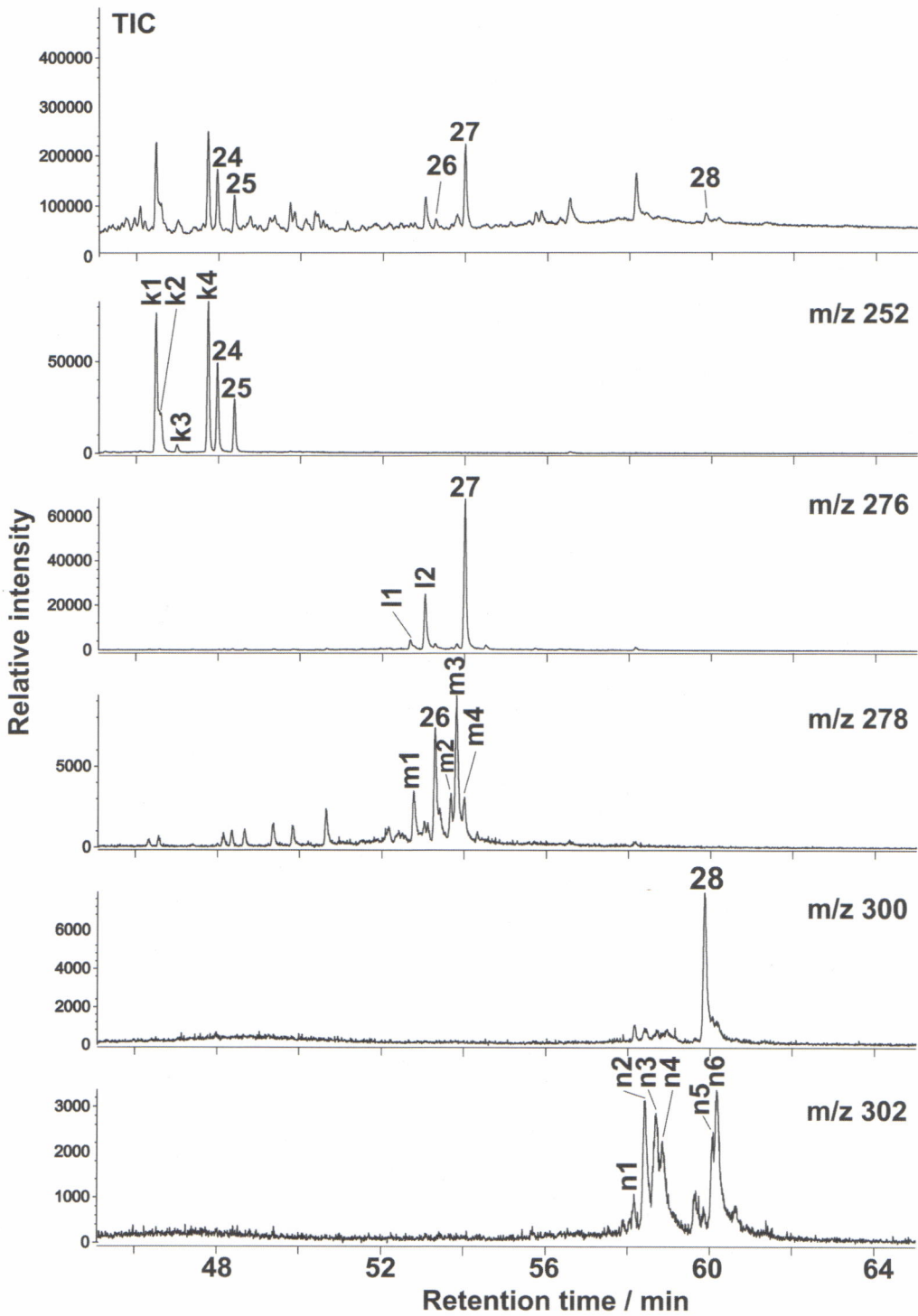


Fig. 2. (continued)

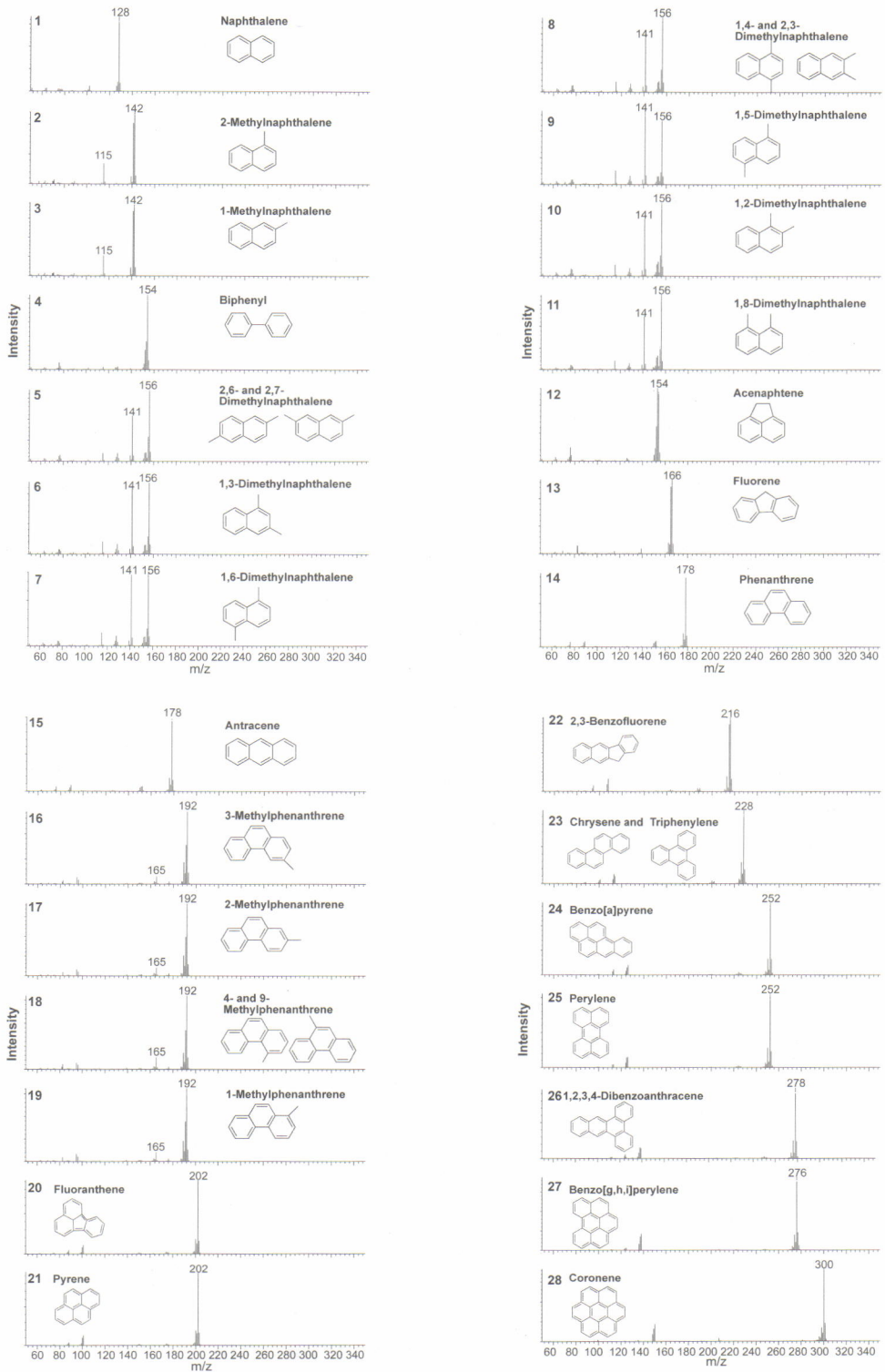


Fig. 3. Mass spectra of PAHs recovered from the lowest horizon (0-0.8 cm) of the K/T boundary claystone at Kawaruppu, Hokkaido, Japan and their chemical structures.

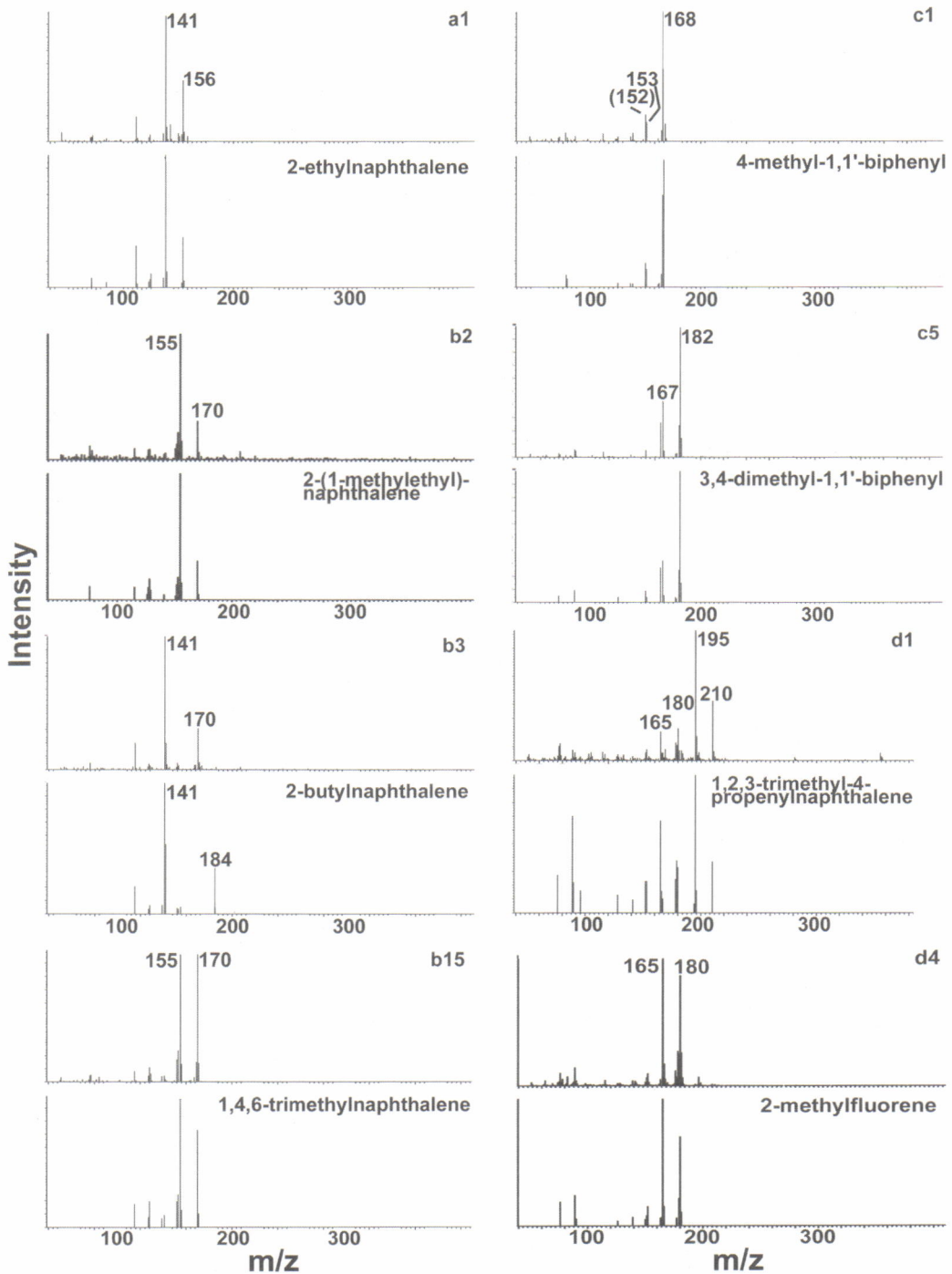


Fig. 4. Mass spectra of PAHs recovered from the lowest horizon (0-0.8 cm) of the K/T boundary claystone at Kawaruppu, Hokkaido, Japan (upper) and reference mass spectra of PAHs from NIST mass spectra database (lower).

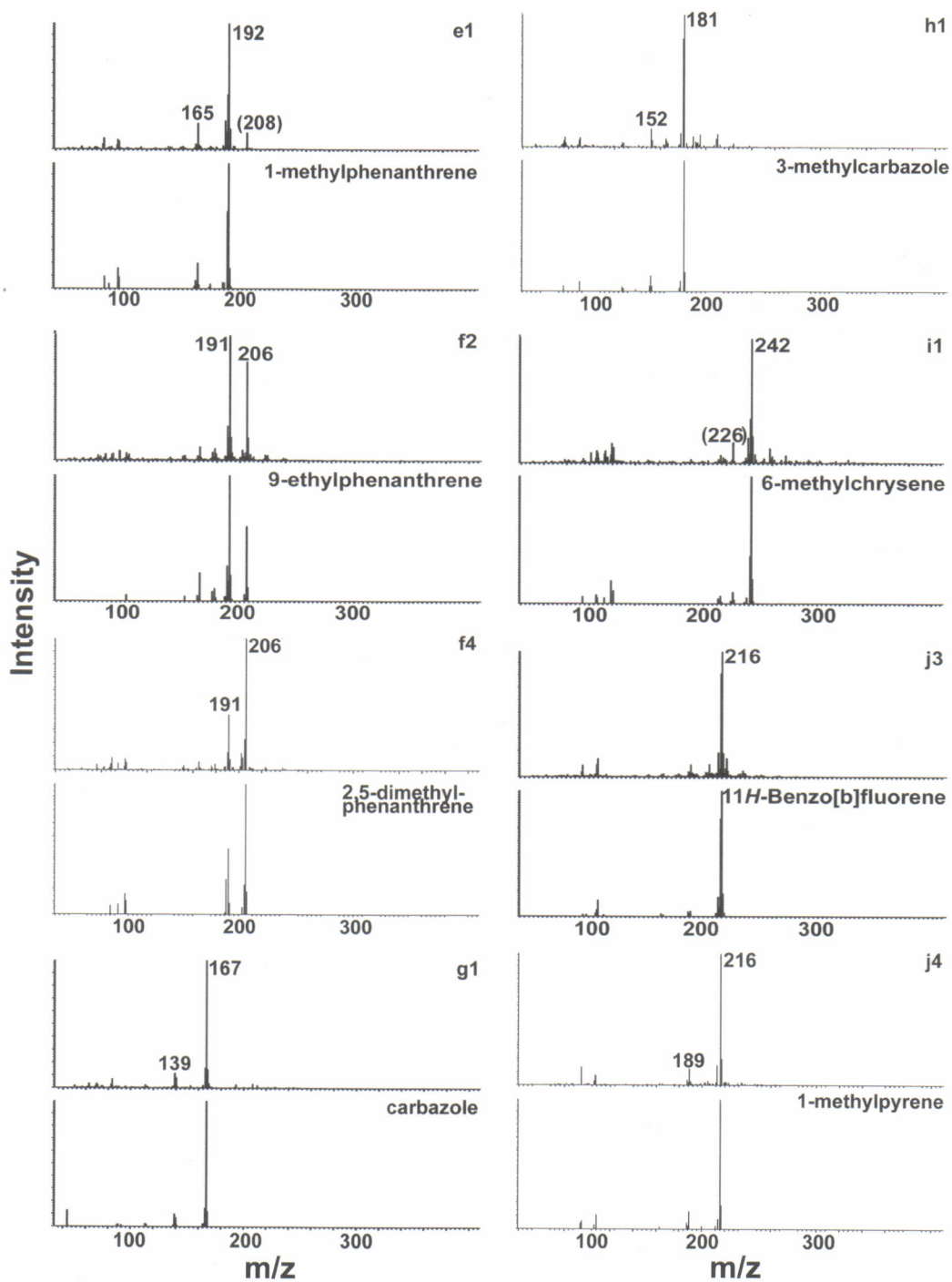


Fig. 4. (continued)



**Table 1.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the K/T boundary sediments at Kawaruppu, their formulae, molecular weights, retention times, retention indices and authentic chemicals.

Peak no.	Compound name	Formula	Molecular weight(m/z)	Retention time/min	Retention index <sup>b</sup>			Authentic chemical	
					EXP <sup>c</sup>	Ref <sup>d</sup>	Red <sup>e</sup>	Maker	Purity/%
1	naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	8.24	200.0		200.0	Wako	99
2	2-methylnaphthalene	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	11.05	216.4		215.6	TCI	96
3	1-methylnaphthalene	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	11.53	219.2		218.5	TCI	96
4	biphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	13.61	231.3			TCI	99
5 <sup>a</sup>	2,6-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	14.38	235.8		233.5	Aldrich	99
5 <sup>a</sup>	2,7-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	14.38	235.8		233.4	Aldrich	99
6	1,3-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	14.85	238.5		236.2	Aldrich	96
7	1,6-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	14.96	239.1		236.8	Aldrich	99
8 <sup>a</sup>	1,4-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	15.47	242.1		239.6	Aldrich	98
8 <sup>a</sup>	2,3-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	15.47	242.1		239.6	TCI	98
9	1,5-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	15.59	242.8		240.4	Aldrich	98
10	1,2-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	15.98	245.1		242.1	Aldrich	98
11	1,8-dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	16.63	248.9			Aldrich	95
12	acenaphthene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	16.91	250.5			TCI	99
13	fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	19.91	268.0			TCI	95
14	phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	25.40	300.0	300.0	300.0	TCI	97
15	anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	25.66	301.6	301.7		TCI	96
16	3-methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	28.40	319.5	318.3	318.4	Synth <sup>f</sup>	95
17	2-methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	28.52	320.3	319.1	319.1	Synth <sup>f</sup>	95
18 <sup>a</sup>	4-methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	29.01	323.4	321.6	322.5	Synth <sup>f</sup>	95
18 <sup>a</sup>	9-methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	29.01	323.4	322.0	322.5	Synth <sup>f</sup>	95
19	1-methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	29.13	324.3	322.9	323.4	Synth <sup>f</sup>	95
20	fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	32.32	345.0	343.6	343.5	TCI	98
21	pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	33.48	352.5	351.3	350.2	TCI	97
22	2,3-benzofluorene	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	35.65	366.7	368.5		TCI	95
23 <sup>a</sup>	chrysene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	40.76	400.0	400.0	400.0	TCI	97
23 <sup>a</sup>	triphenylene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	40.76	400.0	400.0		TCI	97
24	benzo[a]pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	47.89	456.0	453.8	454.8	Aldrich	98
25	perylene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	48.30	459.2	457.0	457.9	TCI	98
26	1,2,3,4-dibenzoanthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	53.23	498.0			Aldrich	97
27	benzo[g,h,i]perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	53.95	503.6	499.8		Aldrich	98
28	coronene	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	300	59.85	550.0	550.0		TCI	95

All compounds are identified with mass spectra and retention times of authentic compounds.

<sup>a</sup>Detected as a co-elution peak.

<sup>b</sup>Retention index

for naphthalene to phenanthrene  $I = \frac{|RT(\text{sample}) - RT(\text{naphthalene})|}{|RT(\text{phenanthrene}) - RT(\text{naphthalene})|} \times 100 + 200$

for phenanthrene to chrysene  $I = \frac{|RT(\text{sample}) - RT(\text{phenanthrene})|}{|RT(\text{chrysene}) - RT(\text{phenanthrene})|} \times 100 + 300$

for chrysene to coronene  $I = \frac{|RT(\text{sample}) - RT(\text{chrysene})|}{|RT(\text{coronene}) - RT(\text{chrysene})|} \times 150 + 400$

where RT(x) is the retention time of x.

<sup>c</sup>Experimental data in this study, GC condition: Column; DB-5ht (0.25 mm×25 m),

Oven temp.; 60°C-1 min-60°C-10°C/min-100°C-3°C/min-130°C-4°C/min-300°C

<sup>d</sup>Reference data from Takada *et al.*, 1984, GC condition: Column; SE-54 (0.3 mm×25 m),

Oven temp.; 50°C-2 min-50°C-30°C/min-140°C-8°C/min-280°C

<sup>e</sup>Reference data from Radke *et al.*, 1984, GC condition: Column; Ultra-2 (0.2 mm×50 m),

Oven temp.; 120°C-2 min-120°C-3°C/min-310°C

<sup>f</sup>Synthesized and offered by Dr. Nomoto (Department of Chemistry, University of Tsukuba).

**Table 2.** Estimated polycyclic aromatic hydrocarbons in the K/T boundary sediments at Kawaruppu, their formulae, molecular weights, retention times, and retention indices.

Peak no.	Compound name	Formula	Molecular weight(m/z)	Retention time/min	Retention index <sup>a</sup>		
					Exp <sup>b</sup>	Ref <sup>c</sup>	Ref <sup>d</sup>
a1	2-ethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	14.04	233.8		231.6
a2	1-ethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	14.17	234.5		232.3
b1	isopropylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	16.05	245.5		
b2	isopropylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	16.27	246.8		
b3	<i>n</i> -propylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	17.09	251.6		
b4	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	17.58	254.4		
b5	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	17.93	256.4		
b6	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	18.12	257.6		
b7	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	18.25	258.3		
b8	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	18.38	259.1		246.7
b9	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	18.61	260.4		~
b10	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	18.88	262.0		266.0
b11	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	18.95	262.4		
b12	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	19.34	264.7		
b13	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	19.40	265.0		
b14	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	19.44	265.3		
b15	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	20.10	269.1		
b16	trimethylnaphthalene	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170	20.62	272.1		
c1	methylbiphenyl	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168	17.00	251.1		
c2	methylbiphenyl	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168	17.27	252.6		
c3	dimethyl- or ethyl-biphenyl	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182	20.17	269.5		
c4	dimethyl- or ethyl-biphenyl	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182	20.27	270.1		
c5	dimethyl- or ethyl-biphenyl	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182	20.57	271.8		
c6	dimethyl- or ethyl-biphenyl	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182	21.34	276.3		
d1	trimethylpropenylnaphthalene	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	210	22.92	285.5		
d2	methylfluorene	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180	23.23	287.3		
d3	methylfluorene	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180	23.28	287.6		
d4	methylfluorene	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180	23.45	288.6		
d5	trimethylpropenylnaphthalene	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	210	23.78	290.5		
e1	methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	28.74	321.8		
f1	ethylphenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	30.72	334.7		
f2	ethylphenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	31.17	337.7		
f3	dimethyl- or ethyl-phenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	31.64	340.7		
f4	dimethylphenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	31.77	341.6	333.4	336.2
f5	dimethylphenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	31.91	342.5	~	~
f6	dimethylphenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	32.05	343.5	341.6	342.7
f7	dimethylphenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	32.20	344.4		
f8	dimethylphenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206	32.61	347.1		
g1	carbazole	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N	167	26.98	310.3		
h1	methylcarbazole	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N	181	28.92	323.0		
h2	methylcarbazole	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N	181	29.68	328.0		
h3	methylcarbazole	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N	181	29.80	328.8		
i1	methylchrysene or methylbenzanthracene	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	42.72	415.8		
i2	methylchrysene or methylbenzanthracene	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	42.85	416.8		
i3	methylchrysene or methylbenzanthracene	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	43.05	418.4	417.2	417.0
i4	methylchrysene or methylbenzanthracene	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	43.24	419.8	~	~
i5	methylchrysene or methylbenzanthracene	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	43.49	421.8	422.2	422.4
i6	methylchrysene or methylbenzanthracene	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	43.61	422.7		
i7	methylchrysene or methylbenzanthracene	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242	43.75	423.9		
j1	benzofluorene	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	35.08	363.2	366.0	
j2	benzofluorene	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	35.54	366.3		
j3	benzofluorene	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	35.73	367.5		
j4	2-methylpyrene	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	36.18	370.5	369.2	369.8
j5	4-methylpyrene	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	36.69	373.8	372.5	373.9
j6	1-methylpyrene	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	36.84	374.7	373.5	374.3
k1	benzo[j]fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	46.39	444.5	442.5	
k2	benzo[k]fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	46.50	445.4	443.1	
k3	benzopyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	46.90	448.5		
k4	benzo[e]pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	47.66	454.5	451.6	453.2

Table 2. (Continued)

Peak no.	Compound name	Formula	Molecular weight(m/z)	Retention time/min	Retention index <sup>a</sup>		
					Exp <sup>b</sup>	Ref <sup>c</sup>	Ref <sup>d</sup>
l1	benzoperylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	52.63	493.4		
l2	benzoperylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	52.99	496.2		
m1	dibenzoanthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	52.70	494.0		
m2	dibenzoanthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	53.63	501.2		
m3	dibenzoanthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	53.75	502.2		
m4	dibenzoanthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	53.95	503.8		
n1	dibenzopyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302	58.14	536.6		
n2	dibenzopyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302	58.37	538.4		
n3	dibenzopyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302	58.65	540.6		
n4	dibenzopyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302	58.82	542.0		
n5	dibenzopyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302	60.04	551.5		
n6	dibenzopyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302	60.14	552.3		

All compounds are identified with mass spectra and retention times of authentic compounds.

<sup>a</sup>Retention index

for naphthalene to phenanthrene  $I = \frac{|\text{RT}(\text{sample}) - \text{RT}(\text{naphthalene})|}{|\text{RT}(\text{phenanthrene}) - \text{RT}(\text{naphthalene})|} \times 100 + 200$

for phenanthrene to chrysene  $I = \frac{|\text{RT}(\text{sample}) - \text{RT}(\text{phenanthrene})|}{|\text{RT}(\text{chrysene}) - \text{RT}(\text{phenanthrene})|} \times 100 + 300$

for chrysene to coronene  $I = \frac{|\text{RT}(\text{sample}) - \text{RT}(\text{chrysene})|}{|\text{RT}(\text{coronene}) - \text{RT}(\text{chrysene})|} \times 150 + 400$

where RT(x) is the retention time of x.

<sup>b</sup>Experimental data in this study, GC condition: Column; DB-5ht (0.25 mm×25 m),

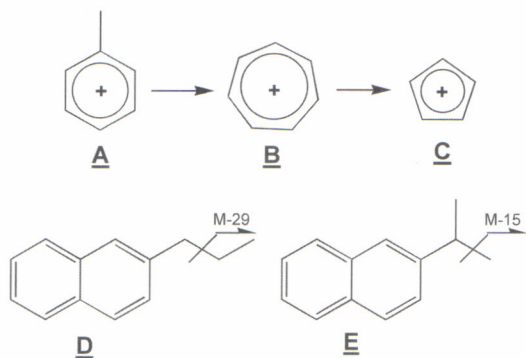
Oven temp.; 60°C-1 min-60°C-10°C/min-100°C-3°C/min-130°C-4°C/min-300°C

<sup>c</sup>Reference data from Takada *et al.*, 1984, GC condition: Column; SE-54 (0.3 mm×25 m),

Oven temp.; 50°C-2 min-50°C-30°C/min-140°C-8°C/min-280°C

<sup>d</sup>Reference data from Radke *et al.*, 1984, GC condition: Column; Ultra-2 (0.2 mm×50 m),

Oven temp.; 120°C-2 min-120°C-3°C/min-310°C



メチル置換体では、メチル基が一つ脱離したイオン (M-15) が観察される。また、メチル基より長いアルキル置換体の場合は、アルキル側鎖の  $\alpha$ -炭素と  $\beta$ -炭素の間で開裂し、ベンジリウムイオン (A) が生じる。ベンジリウムイオンは、安定なトロピリウムイオン (B) となる。このため、エチル置換体では (M-15) が、 $n$ -プロピル置換体では (M-29) (D)、 $n$ -ブチル置換体では (M-43) が観測される。一方、イソプロピル置換体ではアルキル側鎖の  $\alpha$ -炭素と  $\beta$ -炭素の間で開裂するとエチル基が残るので (M-15) (E) が観測される。芳香環の数が増加するにつれ、アルキル基の開裂

に伴うフラグメントイオンは小さくなり、分子イオンが優位になる傾向がみられる。

しかし、分子量が大きい PAH に存在する環の付加位置が異なる構造異性体の付加位置や、アルキル基置換異性体の置換位置をマススペクトルから区別することはできない。このため、NIST や Karcher ら (1985, 1988) などのマススペクトルライブラリ検索のみで、個々の PAH の同定を行うことは困難である。

そこで、PAH を同定するためには保持指数値が重要な同定情報として使用される。PAH の保持指数値は、ナフタレンを200、フェナントレンを300、クリセンを400、コロンを550と定め、ガスクロマトグラム上の保持時間を相対的に示したものである (Lee *et al.*, 1979)。例えば、ナフタレンとフェナントレンの間に溶出する PAH の場合、保持指数値は次式により求められる。

$$I_{(\text{substance})} = I_{(\text{naphthalene})} + \frac{T_{(\text{substance})} - T_{(\text{naphthalene})}}{T_{(\text{phenanthrene})} - T_{(\text{naphthalene})}} \times 100$$

ここで、 $I$  と  $T$  は目的化合物 (substance) と標準試料 (naphthalene と phenanthrene) の保持



指数値と保持時間である。本報でも参考のために、Table 1 に保持指数値を示したが、GC のカラムオープン温度を直線的に上昇させていないので比較には注意が必要である。なお、堆積岩中での続成変化の解析に使用されるアルキル置換 PAH の保持指数値は、Radke ら (1982b, 1984) によって報告されており、環境汚染物質として注目されている PAH など多数の PAH の保持指数値は Lee ら (1981) や Futoma (1981) によってまとめられているほか、高田ら (1984) によっても報告されている。

## 5. 謝 辞

K/T 境界堆積岩試料は、筑波大学地球科学系梶原良道教授のご好意により提供を受けました。標準物質の一部は、筑波大学化学系野本信也助教授のご好意により合成して頂きました。本研究の遂行に当たり筑波大学化学系下山晃教授のご指導を頂きました。本論文を査読頂きました石渡良志東京都立大学名誉教授と愛知医科大学医学部有信哲哉博士には大変貴重なご助言を頂きました。記して感謝いたします。

## 引用文献

- Alexander, R., Kagi, R. I., Rowland, S. J., Sheppard, P. N., and Chirila, T. V. (1985) The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancients sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 385-395.
- Arinobu, T., Ishiwatari, R., Kaiho, K., and Lamolda, M. A. (1999) Spike of pyrosynthetic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with an abrupt decrease in  $\delta^{13}\text{C}$  of a terrestrial biomarker at the Cretaceous-Tertiary boundary at Caravaca, Spain. *Geology* **27**, 723-726.
- Benner Jr, B. A., Wise, S. A., Currie, L. A., Klouda G. A., and Klinedinst, D. B. (1995) Distinguishing the contributions of residential wood combustion and mobile source emissions using relative concentration of dimethylnaphthalene isomers. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2382-2389.
- Blumer, M. (1975) Curtisite, Idrilite and Pendletonite, polycyclic aromatic hydrocarbon minerals: their composition and origin. *Chem. Geol.* **16**, 245-256.
- Budzinski, H., Garrigues, Ph., Radke, M., Connan, J., and Oudin, J.-L. (1993) Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons. *Org. Geochem.* **20**, 917-926.
- Daisey, J. M., Cheney, J. L. and Lioy, P. J. (1986) Profiles of organic particle emissions from air pollution sources: status and needs for receptor source apportionment. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **6**, 17-33.
- Futoma, D., J. (1981) Polycyclic aromatic hydrocarbons in water systems, CRC Press. Boca Raton, Florida, USA.
- Gratza, L. D., Bagley, S. T., Johnsona, vid G. L., Chiud, C., and Stommel, P. (2000) Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *J. Hazard. Mater.* **74**, 37-46.
- Herdon, W. C., Nowak, P. C., Connor, D. A., and Lin, P. (1992) Empirical model calculations for thermodynamic and structural properties of condensed polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 41-47.
- Hunt, J. M. (1995) Petroleum geochemistry and geology. W.H. Freeman Co., New York, USA.
- Karcher, W., Fordham, R. J., Dubois, J. J., Glaude, P. G. J. M., and Lighthart, J. A. M. Eds. (1985) Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds: including data on occurrence and biological activity. D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, Germany.
- Karcher, W., Ellison, S., Ewald, M., Garrigues, P., Gevers, E., and Jacob, J. Eds. (1988) Spectral atlas of polycyclic aromatic

- compounds Vol.2: including data on physico-chemical properties, occurrence and biological activity. Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Germany.
- Khalili, N. R., Scheff, P. A. and Holsen, T. M. (1995) PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atoms. Environ.* **29**, 533-542.
- Killops, S. D. and Massoud, M. S. (1992) Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetarian fires. *Org. Geochem.* **18**, 1-7.
- Killops S. D. and Killops, V. J. (1993) An introduction to organic geochemistry. Longman Scientific & Technol, Essex, GB.
- Lee, M. L. Vassilaros, D. L. White, C. M., and Novotny, M. (1979) Retention indices for programmed-temperature capillary column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.* **51**, 768-774.
- Lee, M., Novotny, M. V. and Bartle, K. D. (1981) Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. Academic Press New York, USA.
- McKay, D. S., Gibson, E. K., Thomas-Keppta, K. L., Vali, H., Romanek, C. S., Clemett, S. J., Chillier, X. D. F., Maechling, C. R., and Zare, R. N. (1996) Search for past life on Mars: possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001. *Science* **273**, 924-930.
- Mita, H. and Shimoyama, A. (1999a) Characterization of *n*-alkanes, pristane and phytane in the Cretaceous/Tertiary boundary sediments at Kawaruppu, Hokkaido, Japan. *Geochem. J.* **33**, 285-294.
- Mita, H. and Shimoyama, A. (1996b) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the K/T boundary sediments at Kawaruppu, Hokkaido, Japan. *Geochem. J.* **33**, 305-315.
- Naraoka, H., Shimoyama, A., Komiya, M., Yamamoto, H., and Harada, K. (1988) Hydrocarbons in the Yamato-791198 carbonaceous chondrite from Antarctica. *Chem. Lett.* 831-834.
- Naraoka, H., Shimoyama, A. and Harada, K. (2000) Isotope evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**, 1-7.
- Nomoto, S., Hagiwara, M., Nakano, Y., and Shimoyama, A. (2000) A new parameter for maturity determination of organic matter in sediments based on the clay-catalyzed thermal isomerization of monomethylnaphthalenes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1437-1443.
- Okuda, T., Takada, H. and Naraoka, H. (2003) Thermodynamic behavior of stable carbon isotopic compositions of individual polycyclic aromatic hydrocarbons derived from automobiles. *Polycyclic Arom. Hydrocarb., Polycyclic Arom. Comp.* **23**, 219-236.
- Pering, K. and Ponnampuruma, C. (1971) Aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Science* **173**, 237-239.
- Philp, R. R. (1985) Fossil fuel biomarkers. Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam, Netherlands.
- Pope, C. J., Peters, W. A. and Howard, J. B. (2000) Thermodynamic driving forces for PAH isomerization and growth during thermal treatment of polluted soils. *J. Hazard. Mater.* **B79**, 189-208.
- Radke, M., Welte, D. H. and Willsch, H. (1982a) Geochemical study on a well in the western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1-10.
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., and Teichmuller, M. (1982b) Aromatic compounds of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1831-1848.
- Radke, M., Willsch, H. and Welte, D. H.



(1984) Class separation of aromatic compounds in rock extracts and fossil fuels by liquid chromatography. *Anal. Chem.* **56**, 2538-2546.

Saito, T., Yamanoi, T. and Kaiho, K. (1986) End-Cretaceous devastation of terrestrial flora in the boreal Far East. *Nature* **323**, 253-255

Shimoyama, A., Naraoka, H., Komiya, M., and Harada, K. (1989) Analyses of carboxylic acids and hydrocarbons in Antarctic carbonaceous chondrites, Yamato-74662 and Yamato-793321. *Geochem. J.* **23**, 181-193.

Suld, G., and Stuart, A. P. (1964) Isomerization of dimethylnaphthalenes. *J. Org. Chem.* **29**, 939-2946.

高田秀重, 石渡良志, 尹 順子 (1984) 東京湾堆積物中の炭化水素類 水質汚濁研究 **7**, 172-181.

Takada, H., Onda, T. and Ogura, N. (1990) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatograph. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1179-1186.

Venkatesan, M. I. and Dahl, J. (1989) Organic geochemical evidence for global fires at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **338**, 57-60.

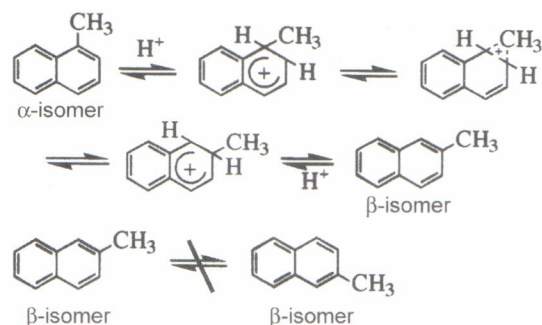
Watson, G. M., Andersen, O. -K., Galloway, T. S., and Depledge, M. H. (2004) Rapid assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure in decapod crustaceans by fluorimetric analysis of urine and haemolymph. *Aquatic Toxicol.* **67**, 127-142.

### 補足事項

#### 1. PAHの解析例

アルキル置換 PAH と続成指標

PAHのアルキル置換部位は $\alpha$ 位と $\beta$ 位に分けることができ、Fig. Appendix-1に示した反応機構により同一の環内において $\alpha$ -置換体と $\beta$ -置換体の交換が可能である (Suld and Stuart, 1964)。さらに、 $\alpha$ -置換体に比べ $\beta$ -置換体は熱力学的に



**Fig. Appendix-1.** A plausible isomerization mechanism between 1-methylnaphthalene ( $\alpha$ -isomer) and 2-methylnaphthalene ( $\beta$ -isomer). Isomerization between 2-methylnaphthalene and 3-methylnaphthalene is not occurred. (Suld and Stuart, 1964)

安定であるため (Budzinski *et al.*, 1993), 続成作用の進行とともにより安定な $\beta$ -置換体の割合が増加する。このため、PAHのアルキル置換位置異性体について $\beta$ -置換体に対する $\alpha$ -置換体の割合が続成作用の指標として使用されている (Radke *et al.*, 1982a, b)。その代表的な指標をTable Appendix-1に示す。なお、置換部位が異なるPAHのアルキル置換位置異性体の物質当りの信号強度はほぼ一致するので、それぞれの標準試料がなくても、ピーク面積比により位置異性体比を求めることが可能である。多置換体や環数が増えると異性体の数も増え、全ての位置異性体をGCで分離することが困難になる。このため、2種の異性体の和で評価しなければいけない場合がある (例えば、2,6-ジメチルナフタレンと2,7-ジメチルナフタレン)。さらに、立体障害の大きい1,8-ジメチルナフタレンはほとんど検出されないため、DNR-2などの続成指標は計算できない場合がある。

本K/T境界堆積岩について、脂肪族炭化水素の分析では、陸上高等植物起源と考えられる $n$ -アルカンが境界粘土層下部で著しく減少し、白亜紀末の環境変動により陸上高等植物の荒廃が示唆された (Mita and Shimoyama, 1999a)。しかし、境界粘土の触媒効果により、 $n$ -アルカンの分子分布に変化が生じた可能性も考えられた。そこで、種々のPAHのアルキル置換位置異性体比から続成指標を検討したところ、境界粘土層とその上下

Table Appendix-1. Maturity indices using isomers of alkyl-PAHs

Index	Definition	Reference
Methylnaphthalene ratio	$MNR = \frac{[2-MN]}{[1-MN]}$	Radke <i>et al.</i> , (1982a)
Dimethylnaphthalene ratio	$DNR = \frac{[2,6-DMN] + [2,7-DMN]}{[1,5-DMN]}$	Radke <i>et al.</i> , (1982b)
Dimethylnaphthalene ratio 2	$DNR\ 2 = \frac{[2,7-DMN]}{[1,8-DMN]}$	Alexander <i>et al.</i> , (1985)
Dimethylnaphthalene ratio 3	$DNR\ 3 = \frac{[2,6-DMN]}{[1,8-DMN]}$	Alexander <i>et al.</i> , (1985)
Methylphenanthrene ratio	$MPR = \frac{[2-MP]}{[1-MP]}$	Radke <i>et al.</i> , (1982b)
Methylphenanthrene ratio 1	$MPR\ 1 = \frac{[1-MP]}{[P]}$	Radke <i>et al.</i> , (1982a)
Methylphenanthrene ratio 2	$MPR\ 2 = \frac{[2-MP]}{[P]}$	Radke <i>et al.</i> , (1982a)
Methylphenanthrene index 1	$MPI\ 1 = \frac{1.5 \times ([2-MP] + [3-MP])}{[P] + [1MP] + [9MP]}$	Radke <i>et al.</i> , (1982a)
Methylphenanthrene index 2	$MPI\ 2 = \frac{3 \times [2-MP]}{[P] + [1-MP] + [9MP]}$	Radke <i>et al.</i> , (1982a)
Methylphenanthrene ratios	$R_{xy} = \frac{[x-MP]}{[y-MP]}$ , where x and y=1, 2, 3 or 9	Nomoto <i>et al.</i> , (2000)

Abbreviations represent as follows; MN: Methylnaphthalene, DMN: Dimethylnaphthalene, P: Phenanthrene, MP: Methylphenanthrene

それぞれ 5 m の全試料で変化が見られなかった。このことから、境界粘土層での *n*-アルカンの分子分布の変化は続成作用の変化を反映したのではなく原料有機物の供給量の変化によることが裏づけられた (Mita and Shimoyama, 1999b)。

#### ペリ縮合環型 PAH

よりコンパクトな構造を持つペリ縮合環型 PAH は、一般に有機物の燃焼が起源とされており、現世堆積物中では人間活動による化石燃料の使用 (Daisey *et al.*, 1986; Takada *et al.*, 1990; Benner, Jr. *et al.*, 1995; Khalili *et al.*, 1995) や、古い堆積岩試料では大規模森林火災の指標 (Blumer, 1975; Killops and Massoud, 1992) として使われている。

Caravaca (スペイン) の K/T 堆積岩試料では、K/T 境界粘土層の最下部にベンゾ [e] ピレン、ベンゾ [g,h,i] ペリレン、コロネンが濃縮していることが、安定炭素同位体比の低下とともに検出され、大規模森林火災を裏付ける結果であると考察している (Arinobu *et al.*, 1999)。しかし、川流布の K/T 境界堆積岩試料では境界粘土層とその上下それぞれ 5 m の全試料で、コロネンなど

の燃焼起源とされるペリ縮合環型 PAH が検出され、それらの検出量に顕著な変化は検出されなかった (Mita and Shimoyama, 1999b)。このことから、この地域では白亜紀末の大量絶滅に伴う森林火災が起きたとしてもその影響は小さかったと考えられた。ところで、モノメチルフェナントレンを粘土触媒とともに加熱すると、メチル基が転位したモノメチルフェナントレンに加え、メチル基がとれたフェナントレンやジメチルフェナントレンなどの炭素数が増加した PAH が検出された (Nomoto *et al.*, 2000) ことから、堆積物中で不均化反応が進行することが示唆されている。そして、ペリ縮合環型 PAH のようにコンパクトな PAH は直鎖状に伸びた PAH よりも安定であることから (Herndon *et al.*, 1992; Pope *et al.*, 2000)、ペリ縮合環型 PAH は、燃焼によってのみ生成するのではなく、不均化や芳香環化などの続成作用によっても生成する可能性がある。

5 員環構造を含む PAH と 6 員環構造のみからなる PAH

PAH には、フルオランテンのように 5 員環構造を含むものと、ピレンのように 6 員環構造のみ

からなるものが検出されている。両者の起源物質や生成機構については十分な解明がなされていないが、炭素質隕石中のPAHについて、個々のPAH分子についての安定炭素同位体の測定(GC/C/IR/MS)から、ピレン系列とフルオランテン系列の2つに分けることが可能であることを指摘され、PAHを構成する環の数が2から3へ増加する時に、両系列が分岐すると提案されている(Naraoka *et al.*, 2000)。人間活動によって排出されるPAHについても同様の試み(Okuda *et al.*, 2003)がなされており、今後発展していく分野であると思われる。

#### PAH母核分子とアルキル置換PAH

PAHの多くは、Fig. 1に示したような反応経路を経て生成するので、生物体の脂環式炭化水素などより縮成作用の結果生成したPAHの大部分は、アルキル側鎖を持つ。一方、燃焼により短時間の高温過程で生成したPAHは、アルキル基などの置換基を有しないPAH母核分子が大部分を占めることが知られている。VenkatesanとDahl(1989)は、Stevns KlintのK/T境界粘土層中にアルキル置換PAHがほとんど含まれずPAH母核分子が優位に検出されたことから、白亜紀末に地球外物質が落下し大規模な森林火災が生じた結果であると考察している。

## 2. 分析上の注意

### 抽出

ベンゼンの有害性のため使用に制約があり、最近では、本報告で用いたベンゼンの代わりにトルエンやジクロロメタンを用いることが多い。

ナフタレンとそのアルキル置換誘導体などは、揮発性が高いので、高真空度の濃縮で揮発によるロスが増加する。真空度を上げず、乾固させないように注意する必要がある。

### GC/MS

コロネンなどの分子量の大きなPAHは、溶出時間が遅いことによるピークのブロードニングのほか、注入口で気化しにくいいため、注入した物質当りの信号強度が減少する。注入口温度、セプタム流量、スプリット流量、ガラスインサートのメンテナンスは、使用する装置に応じた対応が必要である。

### カラムと分離について

PAH母核分子のほとんどは、DB-5ht, Ultra-2, SE-54などの微極性の汎用キャピラリーカラムによって良く分離する。Fig. 2では、2,6-, 2,7-ジメチルナフタレン、1,4-, 2,3-ジメチルナフタレン、4-, 9-メチルフェナントレンが分離していない。しかし、カラムオープンの昇温速度を変えることにより、全ての異性体を同時に分離できないが、異なる分離パターンが得られる。一方、Fig 2で分離していないクリセンとトリフェニレンは、構造が著しく異なるものの、汎用キャピラリーカラムを使用しての分離は困難である。