

1 - 6 . その他の有機化合物

1 - 6 - 1 . 脂肪酸

脂肪酸は、n-アルカンの前駆体と考えられており、一般に堆積岩中ではn-アルカンと同様の挙動をとる。そこで、1 - 2 . で述べた点を検証するために、K / T境界堆積岩の脂肪酸分析を行った。

1-6-1-1 実験方法

脂肪酸の抽出は、粉末試料約 1 gに0.5N KOH/MeOH 5ml を加え脱気後、封管して110 で3時間加熱し、けん化した。これを開封し、1500rpmで5分遠心分離し上澄み液を回収した。その残渣にメタノール3ml加え、5分間超音波処理後遠心分離し上澄み液を回収する操作を3回行った。これらの上澄み液を合わせ、6N HCl 1ml を加えてpH1に調整し、蒸留水を10ml加え、ベンゼン5mlで5回抽出を行った。こうして得られたベンゼン抽出液を1mlまで減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーでヘキサン10ml、ベンゼン10ml、メタノール17mlで順に溶出し、メタノール画分を1mlまで減圧濃縮した後、BF₃ /MeOH 0.5mlを加え、80 で15分間加熱しメチルエステル化した。その後、蒸留水1ml加え、ヘキサン1mlで4回抽出を行った。このヘキサン抽出液をN₂気流下で50ulまで濃縮し、GC/MSにより分析した。

1-6-1-2. 結果

粘土層試料K/T913と下部泥岩層K/T512のm/z74のマスフラグメントグラムを標準試料のものと合わせてFig. 1-6-1 に示す。また分析を行った全試料についての直鎖モノカルボン酸の定量結果を、Table 1-6-1に示した。ほぼ全試料において、C8 ~ 30までの直鎖飽和モノカルボン酸約4 ~ 18 nmol/gで検出した。特に検出量の多かったC16、C18、C26について、その深度分布をFig. 1-6-2, 1-6-3 に示す。いずれも同様な分布傾向を示しており、白亜紀層と第三紀層に比べ、境界粘土層で濃度が少なかった。これは、n-アルカン類に見られた深度分布に一致している。

次に、K/T913 (粘土層) K/T512 (下層) について、その分子量分布をFig.1-6-4に示す。全試料において炭素数が偶数の化合物に優位性がみられた。また特にC9、C16、C18のモノカルボン酸も多く検出された。粘土層ではC9のモノカルボン酸が極端に高い割合で検出された。(Fig. 1-6-1-2)

1-6-1-3. 考察

分析した全試料においてC₁₆とC₁₈の脂肪酸が全脂肪酸量の大部分を占めており、炭素数が偶数であるモノカルボン酸が優位の傾向がみられた。CPI値 (Carbon Preference Index) を次の式により求めたところ、KT502で1.46、KT913で1.37と、ともに1より大きな値であった。生体脂質を構成するモノカルボン酸の炭素数分布はC₁₆、

$$CPI = \frac{C_{18} + \sum_{i=10}^{14} C_{2i} + \frac{1}{2} C_{30}}{\sum_{i=9}^{14} C_{2i+1}}$$

C₁₈を最大として偶数優位性がみとめられており、現世堆積岩の平均的な15である。本試料中の脂肪酸は脂質由来であると考えられる。

本研究における堆積岩中の脂肪酸の分子分布は、C₁₆、C₁₈のものが大部分を占め

ているが、 C_{24} 、 C_{26} 等の陸棲高等植物由来の脂肪酸も割合は少ないながら検出された。この分布傾向は現生の海底堆積物にみられるそれと類似しており、このK/T境界層は、海洋で堆積したと考えられ、主な有機物の起源は海洋プランクトンなどによると推察される。ところで、少ないながら、陸棲高等植物由来の脂肪酸と考えられる C_{24} 、 C_{26} の深度分布について調べてみると、境界粘土層内部(特に、粘土層下部側2/3)において、粘土層の上側、下側の堆積岩に比べ、検出量が著しく少なくなっていることがわかる。このことは、n-アルカンの分析で、見出された結果と同様であり、白亜紀末の絶滅事変によって、陸上高等植物の荒廃が生じたことを示唆するものと考えている。

1-6-2. ホパン・ステラン

脂環式炭化水素であるホパンとステランは、生体中のホパノールやステロールに由来し、それらの炭素骨格を維持した構造をもつ。生体中のホパノールやステロールは、生物種によりその構造が異なるものが多く、堆積岩中のホパンとステランはより、生物種に依存したバイオマーカーとして有用である。また、それらのジアステレオマー存在比は、続成作用の指標としても広く用いられている。そこで、これらの化合物についての分析を行った。

1-6-2-1. 実験方法

n-アルカンと同様の分析を行った。同定は、 α -および β -コレスタンの溶出時間をもとに文献試料中の溶出順とマススペクトルの比較により行った。

1-6-2-2. 結果と考察

Fig. 1-6-5, 1-6-6に、ホパンとステランに特徴的な $m/z=191$, 217 のマスフラグメントグラムを示す。また、 α -および β -コレスタンの深度分布をFig. 1-6-7に示す。ホパン、ステランは、数十 $\mu\text{mol/g}$ の濃度で検出された。Fig. 1-6-7に加えてFig. 1-6-5, 1-6-6からもわかるが、いづれの濃度も境界粘土層内部においてその上下層よりもかった。白亜紀層に比べ、第三紀層が少ないことと合わせて、n-アルカン類に見られた深度分布と同じ傾向を示した。

続成作用の指標とされているホモホパンとコレスタンのS/R比とトリスノルホパンの異性対比(Ts/Tm)をFig. 1-6-8に示した。アルキルPAHsの位置異性体に基づく続成作用の結果と同様に、境界粘土層内部とその上下層の間に続成作用の効果について変化はほとんど見られないことがわかった。また、鈴木(1986)が提案したホモホパンとコレスタンのS/R異性化速度の差にもとづく最大古地温の推定を行ったところ、境界粘土層内部とその上下層ともに、およそ110-120°Cであったことが示された。

ステランはその炭素数により、どのような生物種に由来するかを推定できることが

知られている。そこで、Huang and Meinshein(1979)の提案した3角ダイアグラムにプロットした。(Fig. 1-6-9.) この結果、いずれの試料においても海洋性のステラン類が多いことがわかった。しかし、白亜紀層と第三紀層で境界粘土層に比べ、若干ながら高等植物由来のC₂₉が多い傾向が見られた。これは、脂肪酸の分析結果に類似した傾向である。

1-6-3. シクロヘキサン・シクロペンタン類

シクロヘキサン・シクロペンタン類は、ホパンとステランと同様に脂環式炭化水素であるが、それらの堆積岩中での挙動については不明な点が多い。新庄新第三系堆積岩について、これらの解析を行ったところn-アルカン類に類似した挙動をとることが明らかになった。時代は、新第三系試料より古いが、続成作用の程度は同程度と見られるK/T境界堆積岩中のこれらの化合物の挙動について調べた。

1-6-3-1. 実験方法

試料粉末2gにヘキサンを加え、超音波抽出を3回行った。これを、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、ヘキサンで溶離した分画を、GC-MSにより分析した。

1-6-3-2. 結果と考察

単環式のシクロヘキサンとシクロペンタンを44種、デカリンなどの二環式炭化水素8種、アダマンタンなどの三環式炭化水素6種に加えジアダマンタンなどの五環式炭化水素4種を検出した(Fig. 1-6-10)。これらには、多くのアルキル置換体が含まれている。主な脂環式炭化水素のマスプロットグラムとマススペクトルの例をFig. 1-6-10,1-6-11に示した。単環式化合物の濃度は、0.02-3.4 nmol/gで、環数が多くなると濃度は減少し、五環式では5-40 pmol/gであった。

シクロヘキサンとシクロペンタンの深度分布について調べてみると、白亜紀と第三紀層に比べ境界粘土層で、濃度が少ないことがわかった(Fig. 1-6-12)。これらは、n-アルカンに見られた傾向と同様であり、新第三系堆積岩の研究で示されたのと同様に、シクロヘキサンとシクロペンタンはn-アルカンと同様な起源、生成経路を有しているものと考えられた。また、これらの分子分布は、脂肪酸の分子分布に類似していた(Fig. 1-6-13)。

デカリンは、白亜紀層から境界粘土層にかけて著しい減少が見られた点は他の脂肪族炭化水素などと同様であるが、第三紀層での検出量の復帰が見られなかった。

アダマンタンとジアダマンタンは、過度に熱熟成した原油やガスコンデンセートに検出例があるが、これまでに調べた種々の続成指標からは、この堆積岩で非常に強い続成作用を受けたとする結果は得られていない。大規模森林火災のような状況で生成するのであれば、ピレンなどのようにどちらかといえば、境界粘土層で多く検出することが予想されるが、深度分布はn-アルカンなどと同様であった。さらに、これらの化合物のアルキル置換体も検出された。これらのことから、これらの化合物が必ずしも

強い熱作用により生成するのではないことが示された

1 - 6 - 4 . マレイミド類

新庄新第三系堆積岩中のマレイミド類の研究から、マレイミド類がクロロフィルのポルフィリン環の酸化分解性生物であることがわかった。クロロフィルは、植物界全体に分布しており、その存在量も多い。そこで、K / T境界堆積岩中のマレイミド類の分析を行い、生物界大量絶滅との関係を求めた。

1-6-4-1. 実験方法

遊離体マレイミド類は、堆積岩粉末 1 g を、10% アセトン-ジクロロメタン溶液で抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン、ジクロロメタン、10% アセトン-ジクロロメタン、アセトン、メタン-ルの順に溶出し、10% アセトン-ジクロロメタン分画をとり、濃縮後、GC-MSで分析した。

不溶性マレイミドは、溶媒抽出残さを、25% 硫酸に浸漬し、10% 酸化クロム(VI)水溶液を加え、氷浴下2時間、室温で2時間攪拌した。この操作により、不溶性有機物中に含まれるポルフィリン環などの前駆体より、酸化分解を受け、マレイミド類が遊離する。これらを、ベンゼンにより抽出し、濃縮後GC-MSで分析した。

GC-MSは、TC-FFAP(60m x 0.25 mmID)を用い、50 で2分放置後150 まで10 /min、230 まで3 /min昇温した。マレイミドとフタルイミドは市販試を、3-メチルマレイミド (Me-)、3,4-ジメチルマレイミド(MeMe)-、3-エチル-4-メチルマレイミド (MeEt-)、3,4,5,6,-テトラヒドロフタルイミドと4-メチルフタルイミドは合成したものをマレイミド標品として用い、保持時間とマススペクトルから同定した。これら以外のマレイミド類は、文献のガスクロマトグラフィーの溶出順序と標品のあるマレイミド類のマススペクトルから予想したマススペクトルにより、同定した。

1-6-4-2. 結果と考察

遊離体と不溶性マレイミドとして、Me-マレイミド、MeMe-マレイミド、MeEt-マレイミド、メチルプロピルマレイミド、メチリブチルマレイミド、フタルイミド、3-メチルフタルイミド、4-メチルフタルイミドを、検出した。GC-MSのトータルイオンクロマトグラムをFig. 1-6-14に示した。遊離体、不溶性マレイミドともに、MeEt-マレイミドが最も多く検出され、遊離体0-8 nmol/g 不溶性1-20 nmol/gであり、不溶性マレイミドのほうを遊離体より多く検出した。クロロフィルのポルフィリン環にメチルエチル基を含むために、ポルフィリンから生じたマレイミドの中ではMeEt-マレイミドが多いと考えられる (Fig. 1-6-15)。これら以外の多くの種類のメチルアルキルマレイミドが検出されるのは、ビニル基などを介してアルキル化を受け、それが続成作用で切り出されるときに種々の誘導体を得られたものと考えられる。アルキル化などを受けたときに、ポルフィリンは不溶性有機物ケロジェンに取り込まれると考えられる。

遊離体、不溶性マレイミドともに、白亜紀層と第三紀層に比べ、境界粘土層で著しく減少し、白亜紀層に比べ第三紀層が少ない、というn-アルカンなどに見られた深度

分布をとった (Fig. 1-6-15)。この減少は、境界粘土層の堆積した期間において、植物が減少したことを示しているものと考えられる。また、n-アルカンと同様に、ケロジェンに取り込まれた有機物が続成作用により遊離したものであることも示していると思われる。

1 - 6 - 5 . カルバゾール類

マレイミドと同様に含窒素化合物であり、アミノ酸に比べ構造的に安定と思われる、カルバゾール類について調べた。堆積岩中のカルバゾール類に関する研究は少なく、生物大量絶滅との関連について検討することに加え、堆積岩におけるカルバゾール類の挙動についても検討することを目的とした。

1-6-5-1. 実験方法

堆積岩粉末試料 2 g を、ジクロロメタン-メタノール混合溶液で超音波抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン、10% 酪酸エチル-ヘキサン溶液、15% 酪酸エチル-ヘキサン溶液で溶離し15% 酪酸エチル-ヘキサン溶液を濃縮後 GC - MS で分析した。

同定は、カルバゾールは市販試薬を標品として保持時間とマススペクトルの一致により、それら以外については文献に記載されたマススペクトルから同定を行った。定量は、カルバゾールのイオン化効率と他のカルバゾールのイオン化効率と同じと仮定し、既知濃度のカルバゾールのピーク面積とそれぞれのピークのピーク面積を比較することにより決定した。

1-6-5-2. 結果と考察

カルバゾール、メチルカルバゾール、ジメチルカルバゾール、ベンゾルカルバゾール、メチルベンゾカルバゾールを検出した (Fig. 1-6-16)。数十から数百 pmol/g で検出され、堆積岩中の濃度は低いものであることがわかる。カルバゾールやメチルカルバゾールの深度分布は、白亜紀層と第三紀層に比べると境界粘土層で少なく、第三紀層が白亜紀層よりも少ない n-アルカンなどに見られたパターンであった (Fig. 1-6-17)。一方、ベンゾカルバゾールの深度分布は、これらと異なり、若干境界粘土層で白亜紀層と第三紀層よりも少ない傾向があるものの、全試料を通してあまり濃度に違いがなかった (Fig. 1-6-18)。どちらかといえば、PAHs の深度分布に類似している。生成機構などが PAHs などに類似しているのではないかと考えられる。

Sample	nmol/g-rock				
	Total	C9	C16	C18	C26
K/T531	10.54	1.16	1.36	1.19	0.15
K/T529	7.77	1.09	1.13	0.70	0.09
K/T527	9.31	1.15	1.37	1.16	0.16
K/T525	8.69	0.51	1.40	0.68	0.18
K/T523	11.77	3.28	1.27	1.04	0.14
K/T913	16.24	3.44	2.52	1.68	0.22
K/T912	14.55	4.18	1.47	0.81	0.10
K/T911	13.11	3.79	1.30	1.33	0.13
K/T909	8.24	1.82	0.92	0.58	0.02
K/T908	6.72	0.36	2.05	2.08	0.00
K/T807	8.01	1.82	0.99	0.79	0.01
K/T905	6.40	0.86	1.53	1.22	0.01
K/T804	5.56	0.78	0.95	0.78	0.05
K/T903	5.87	0.87	1.32	1.10	0.01
K/T902	6.43	0.45	0.13	0.06	0.01
K/T801	9.17	2.72	0.98	0.51	0.03
K/T520	11.32	1.11	2.02	2.00	0.15
K/T518	9.45	1.89	1.13	0.92	0.19
K/T512	8.42	0.91	1.02	0.71	0.21
K/T508	13.33	1.22	1.81	1.81	0.40
K/T506	6.50	0.79	1.07	0.61	0.15
K/T502	6.72	0.83	1.00	0.65	0.12

Table 1-6-1. Amounts of normal carboxylic acids in the Kawaruppu K/T sedimentary rocks

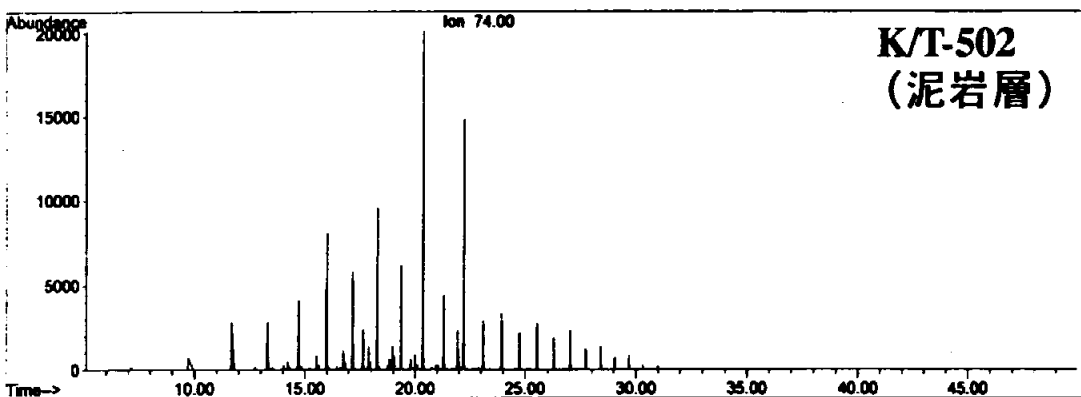
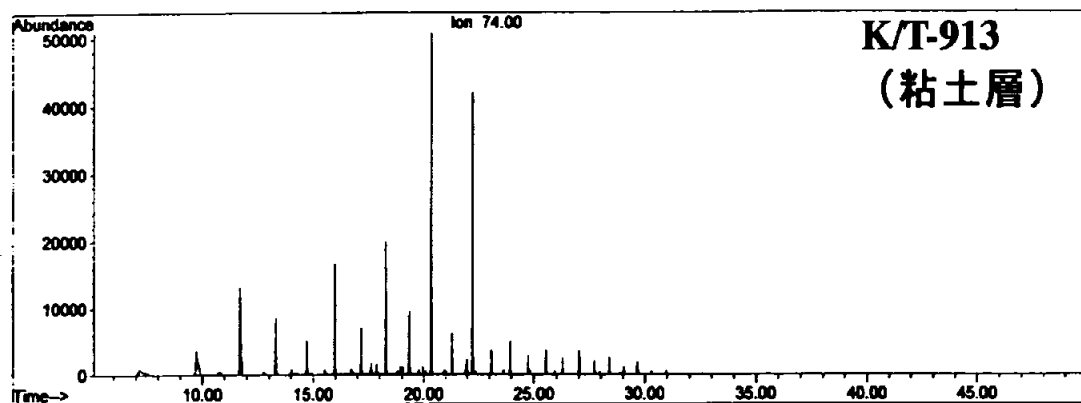
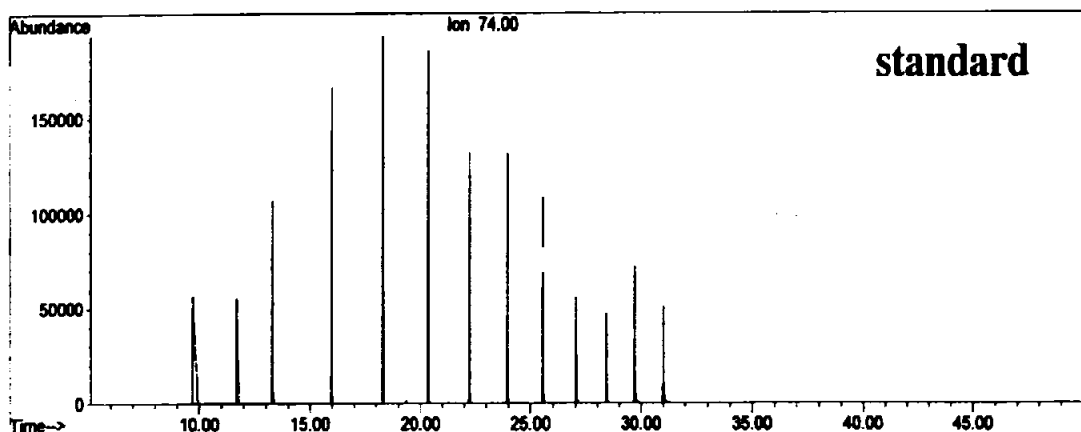


Fig. 1-6-1 $m/z74$ mass chromatograms of monocarboxylic acids in standard compounds , K/T 913 , and K/T 502

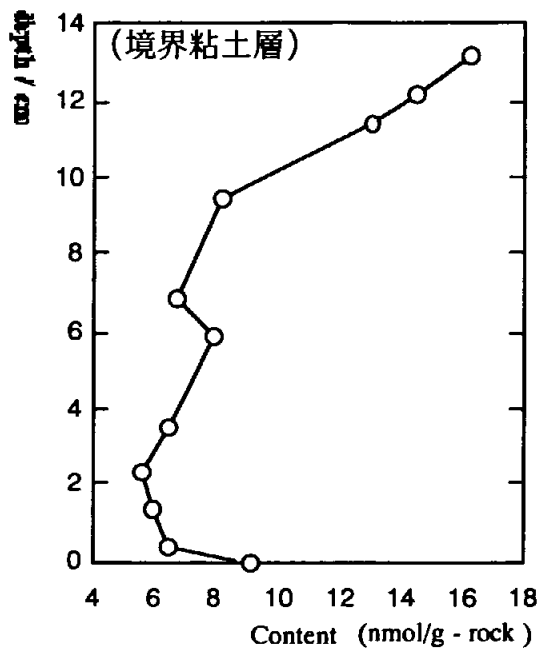
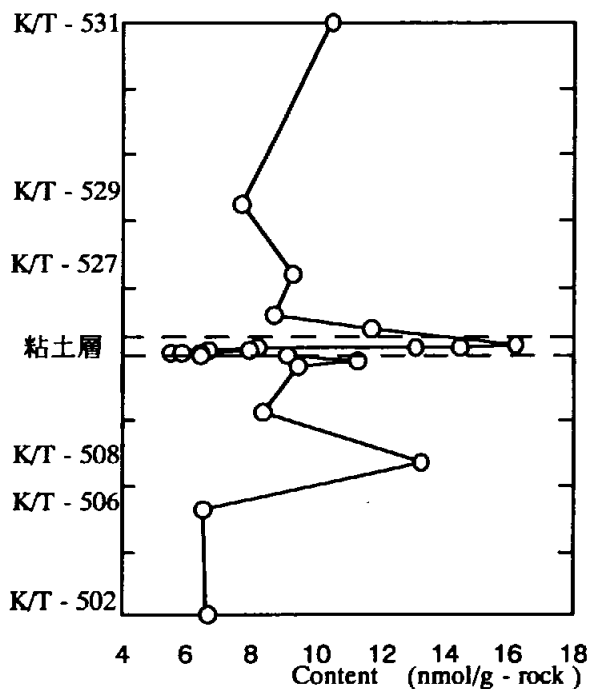


Fig. 1-6-2 Vertical distribution of total amounts of monocarboxylic acids in the K/T sedimentary rocks

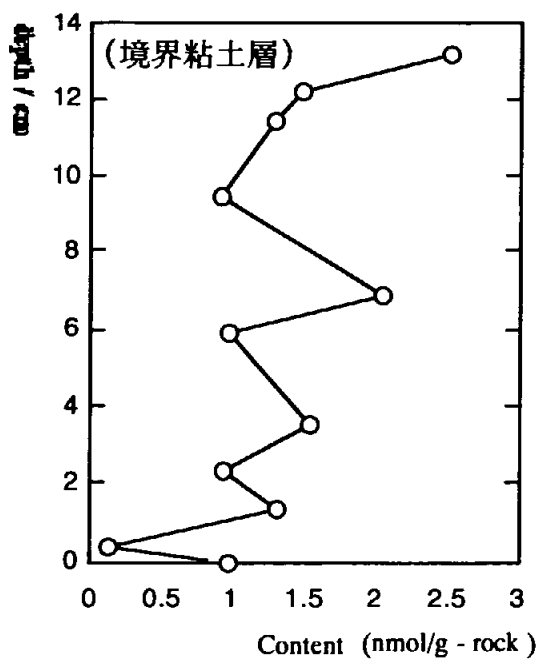
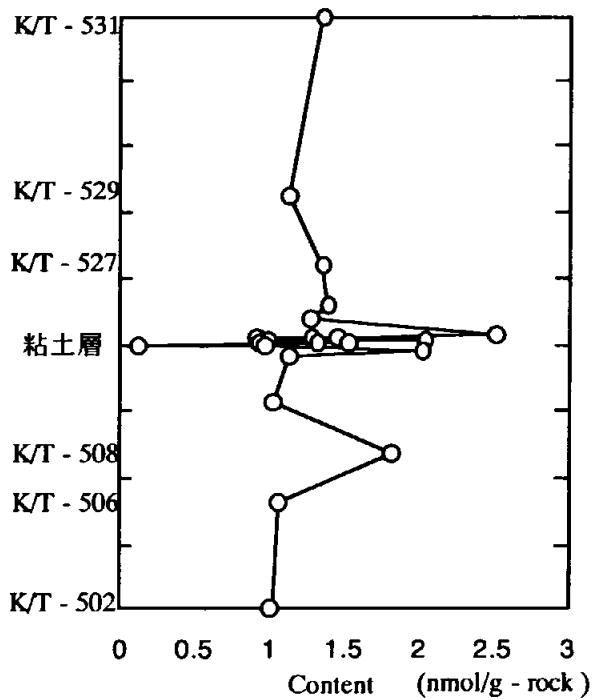


Fig. 1-6-3a Vertical distribution of C16 monocarboxylic acids in the K/T sedimentary rocks

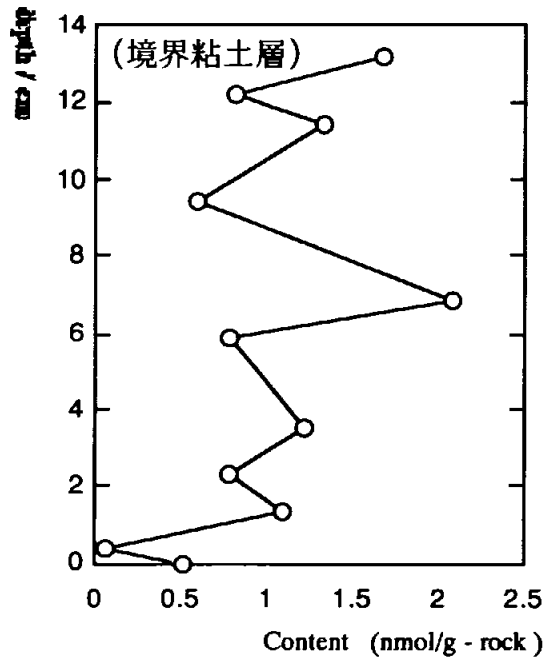
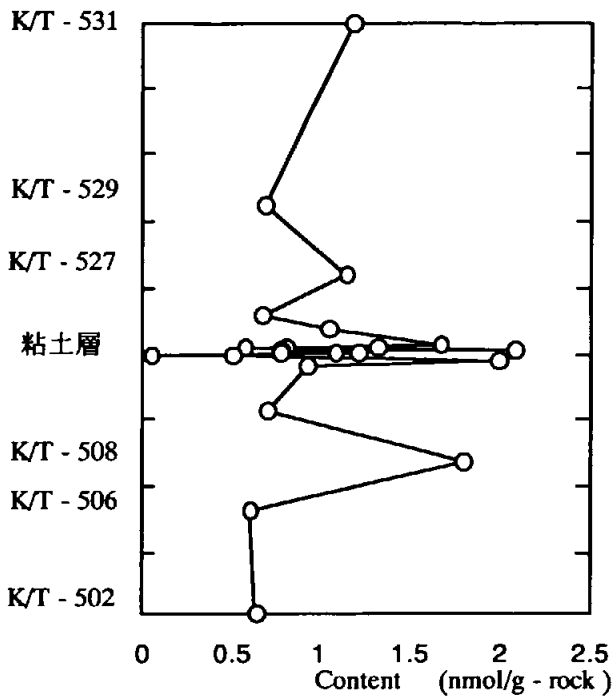


Fig. 1-6-3b Vertical distribution of C18 monocarboxylic acids in the K/T sedimentary rocks

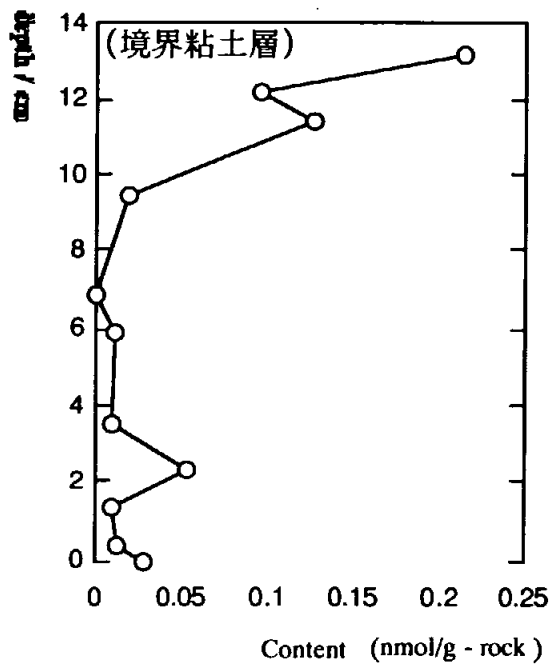
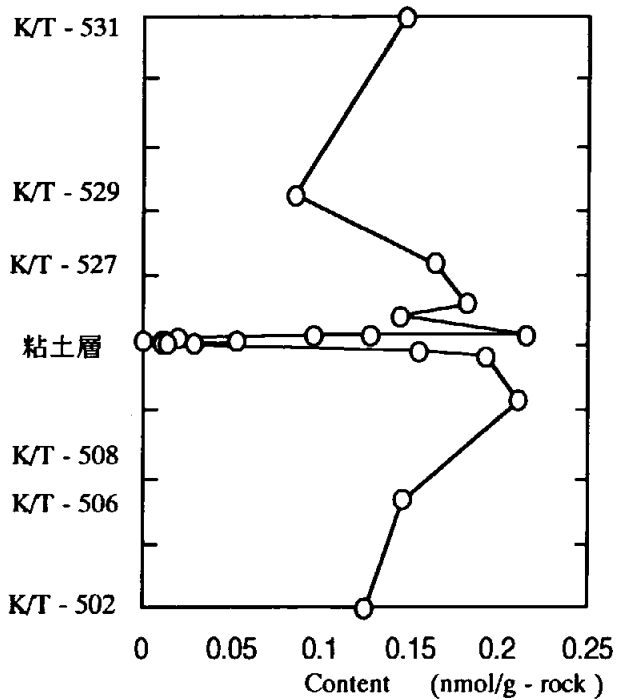


Fig. 1-6-3c Vertical distribution of C26 monocarboxylic acids in the K/T sedimentary rocks

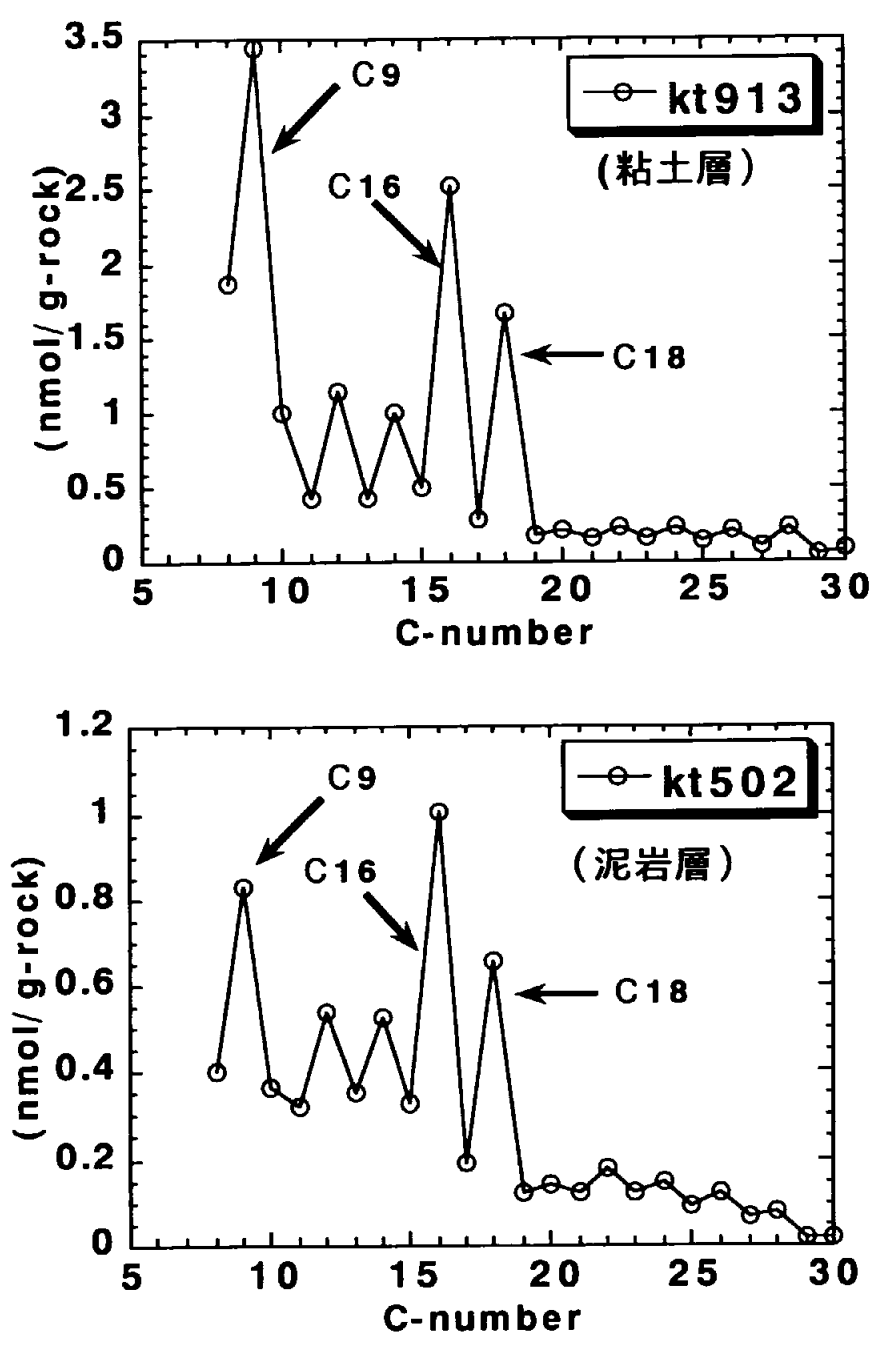


Fig. 1-6-4 Molecular distribution pattern of monocarboxylic acids in K/T- 913 and K/T- 502

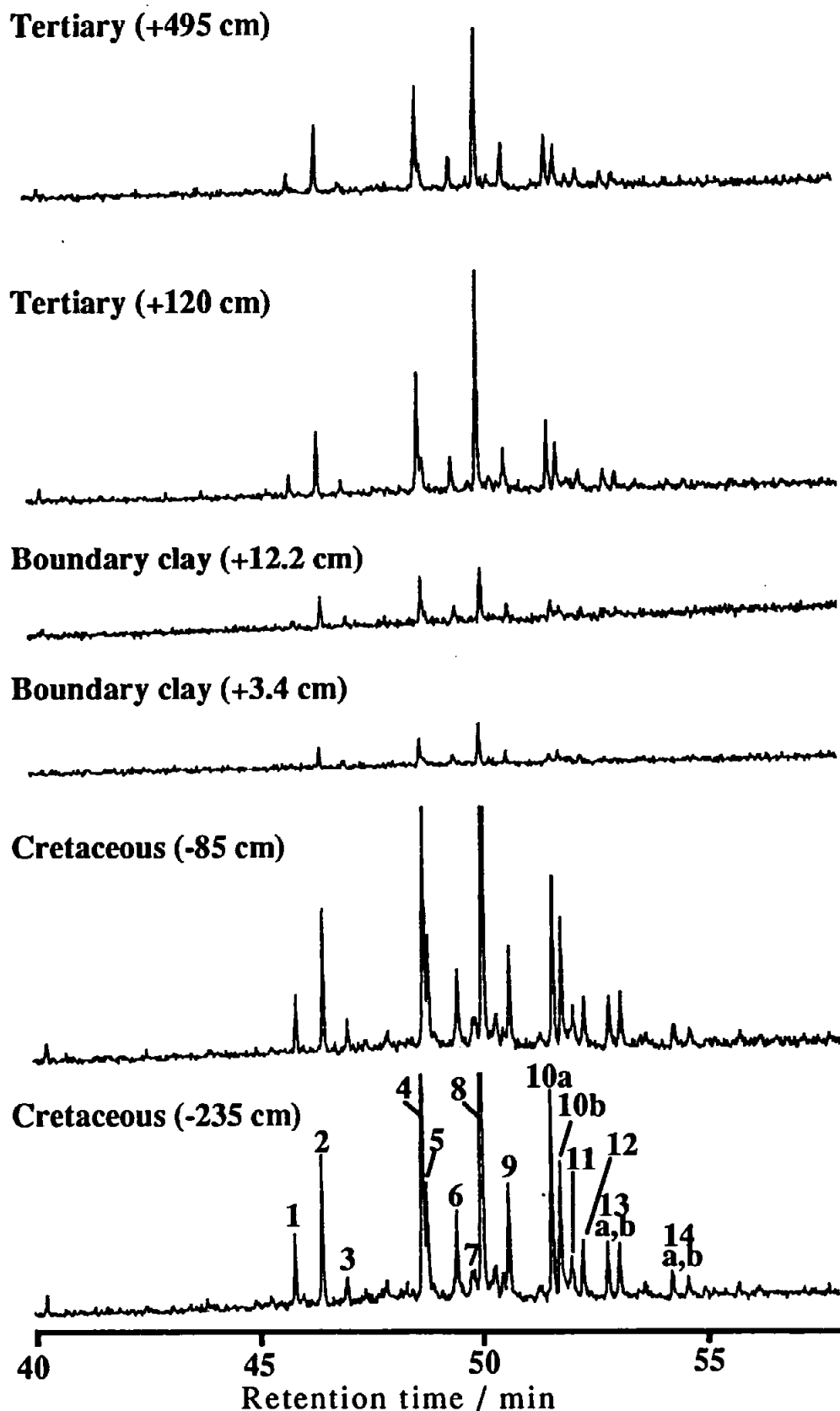


Fig. 1-6-5.

Mass fragmentograms of m/z 191 in the K/T boundary sedimentary rocks. Peaks are 1: 18α -trisorhopane, 2: 17α -trisorhopane, 3: bisnorhopane & dimethylated hopane, 4: norhopane, 5: methyl dinorhopane, 6: normoretane, 7: oleanane, 8: hopane, 9: moretane, 10: homohopane, 11: gammacerane, 12: homomoretane, 13: bishomohopane, 14: trishomohopane.

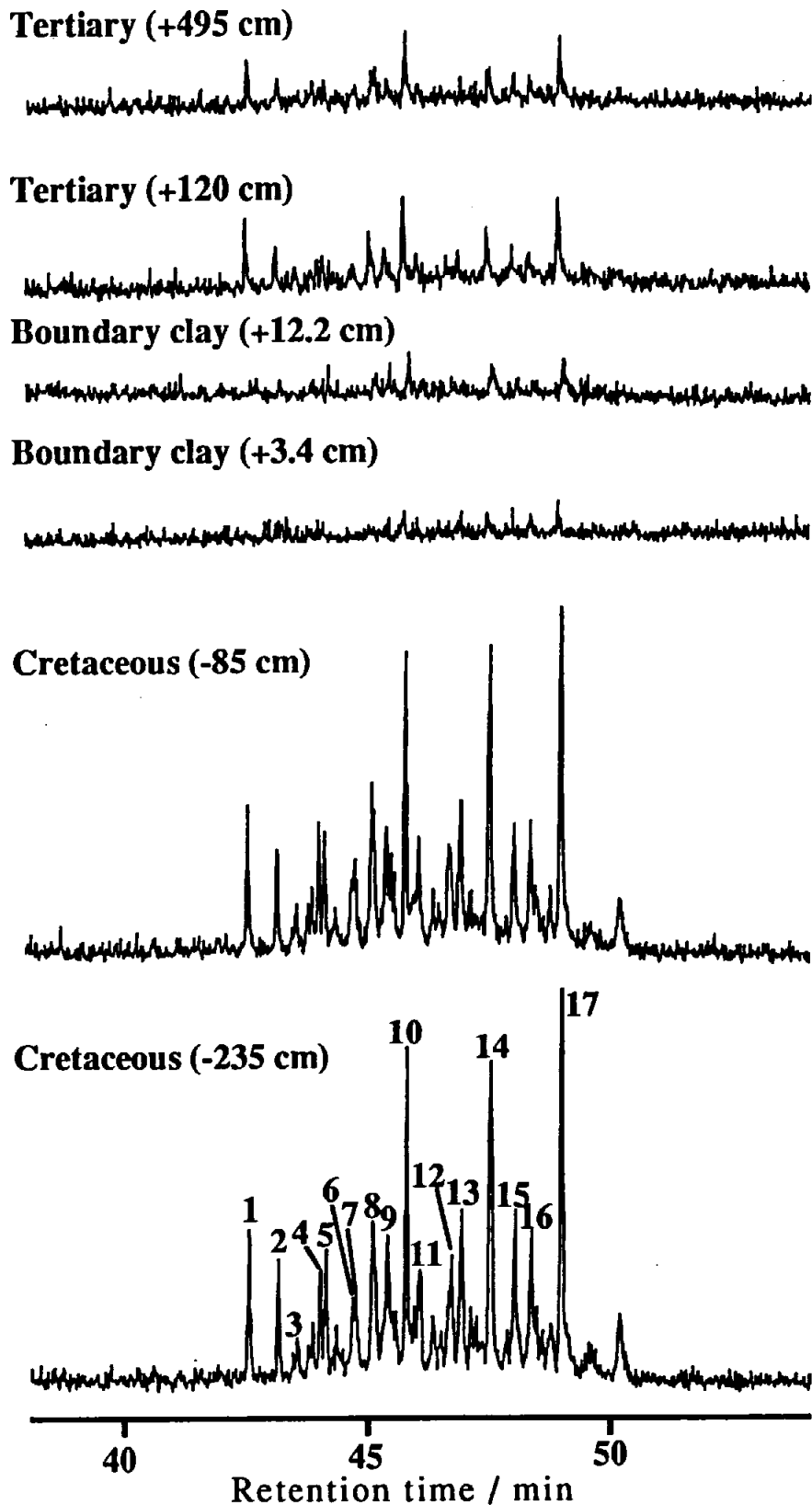


Fig. 1-6-6.

Mass fragmentograms of m/z 217 in the K/T boundary sedimentary rocks. Peaks are 1: 27D β -S, 2: 27D β -R, 3: 27D α -S, 4: 27D α -R & 28D β -S, 5,6: C₂₈ epimers 7: 28D β -R, 8: 27 $\alpha\alpha\alpha$ -S & 27 $\beta\alpha\alpha$ -R, 9: 27 $\alpha\beta\beta$ -R & 29 β D-S, 10: 27 $\alpha\alpha\alpha$ -R, 11:C₂₉ epimers, 12: 28 $\alpha\alpha\alpha$ -S, 13: 28 $\alpha\beta\beta$ -R, 14: 28 $\alpha\alpha\alpha$ -R, 15: 29 $\alpha\alpha\alpha$ -S, 16: 29 $\alpha\beta\beta$ -R, 17: 29 $\alpha\alpha\alpha$ -R

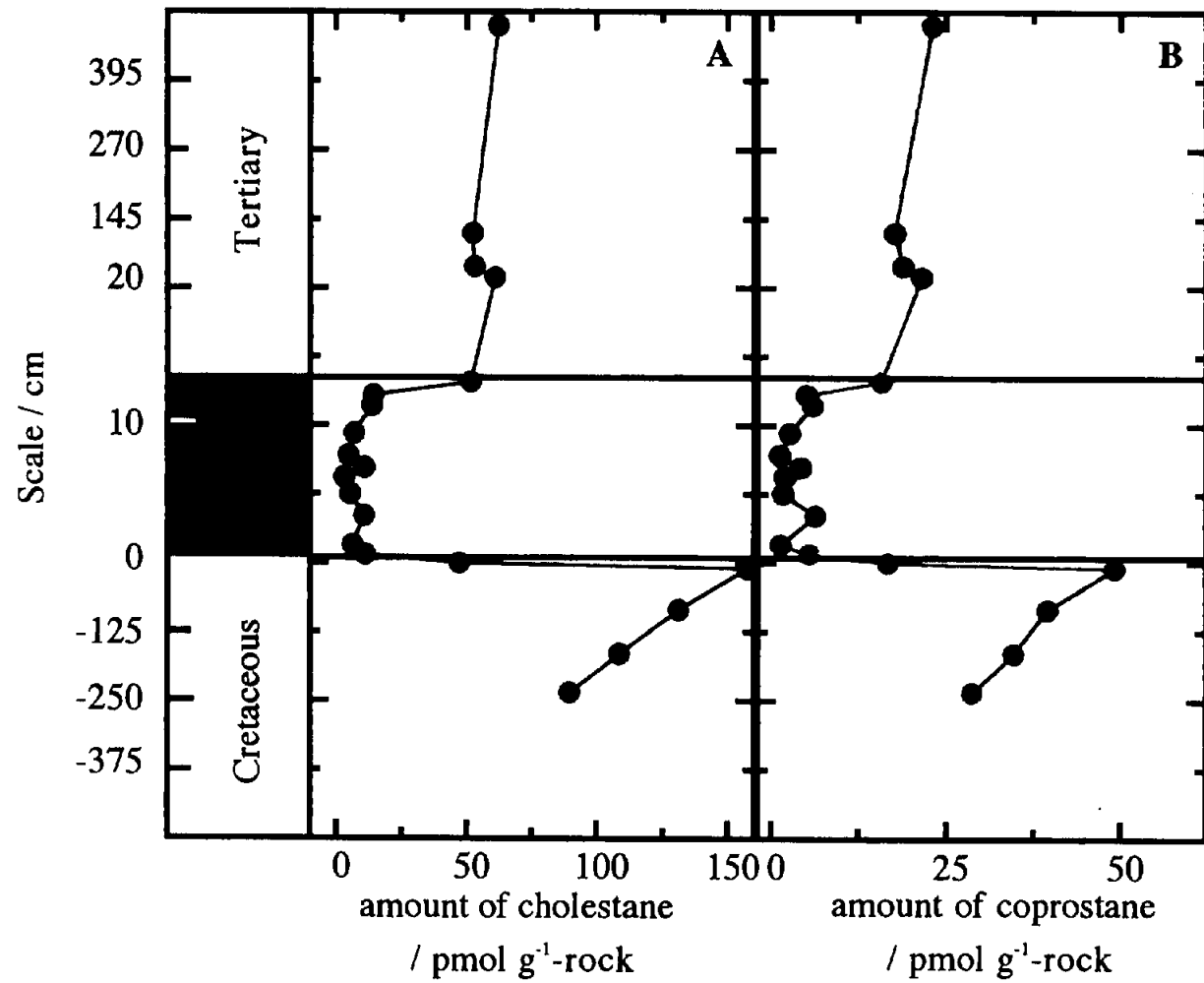


Fig. 1-6-7. Depth distributions of A: cholestane, and B: coprostanane in the K/T boundary sediments at Kwaruppu.

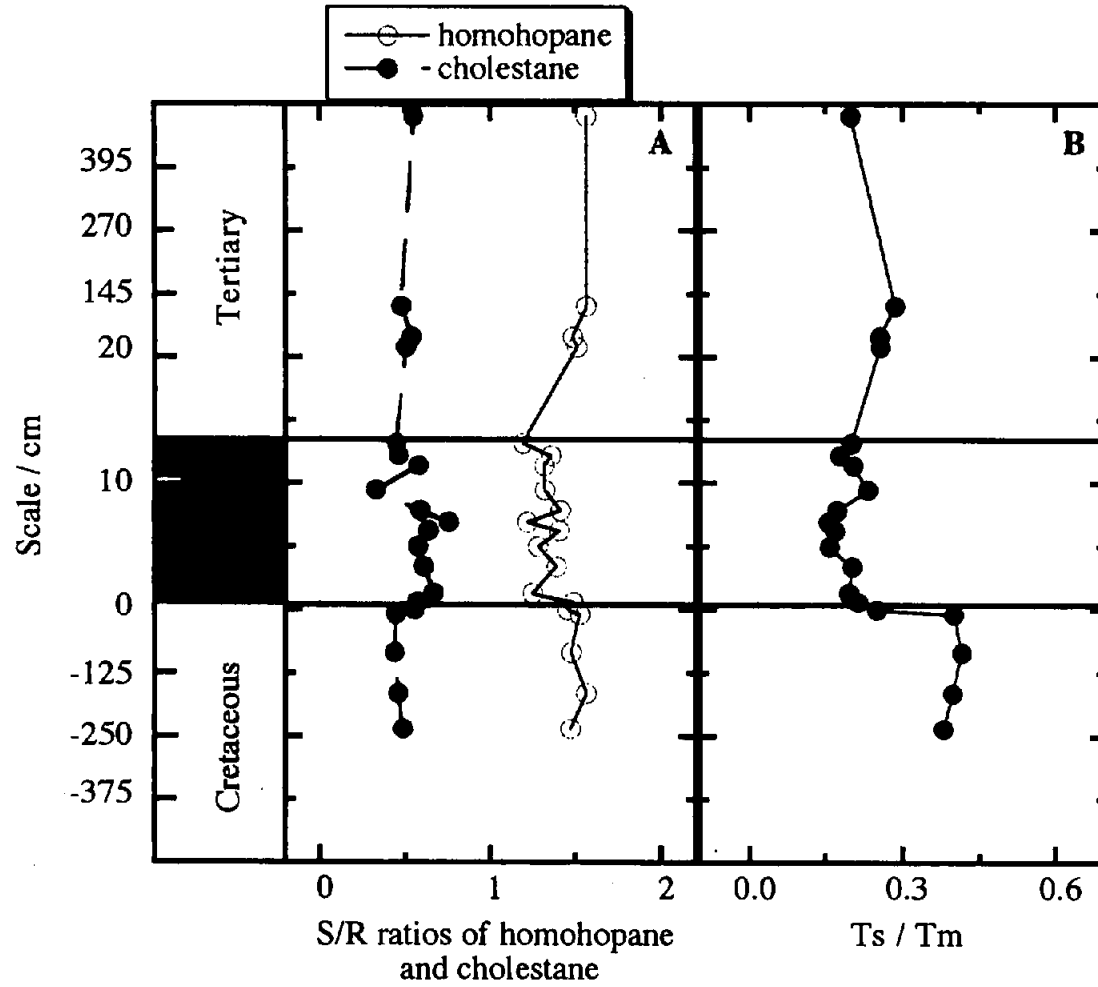


Fig. 1-6-8. Depth distributions of ratios of a) diastereomers of homohopane and cholestane, b) isomers of trisnorhopane in the K/T boundary sediments at at Kawarunnu

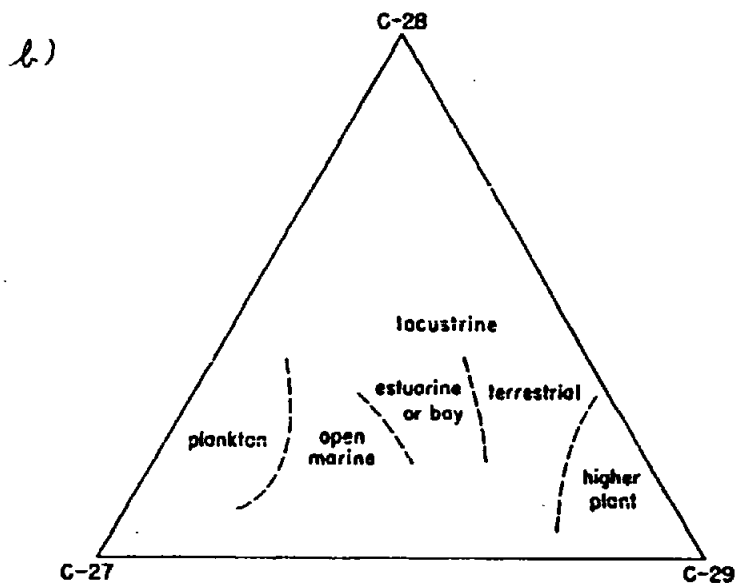
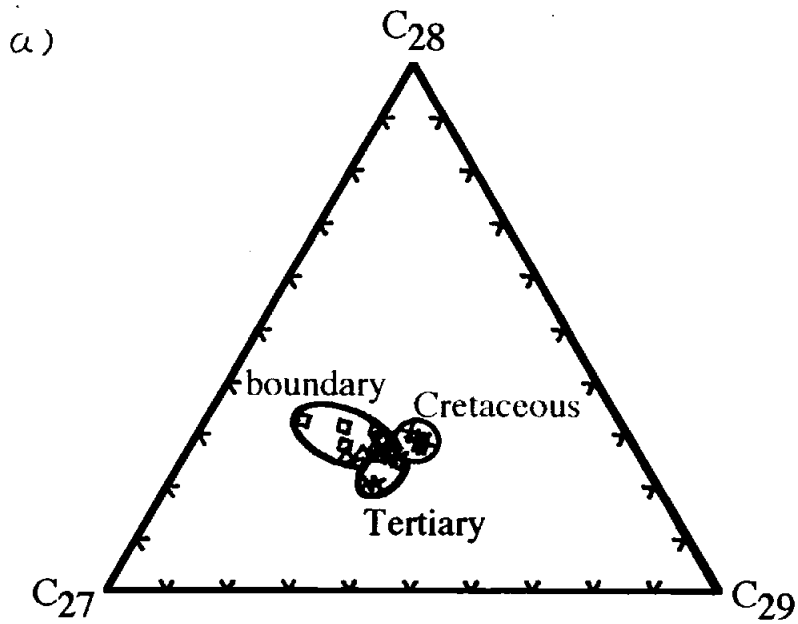


Fig. 1-6-9 a) Distribution of C₂₇, C₂₈ and C₂₉ steranes in the K/T boundary sediments and b) that from Huang, W.-Y. and Meinschein, W. G. (1979).

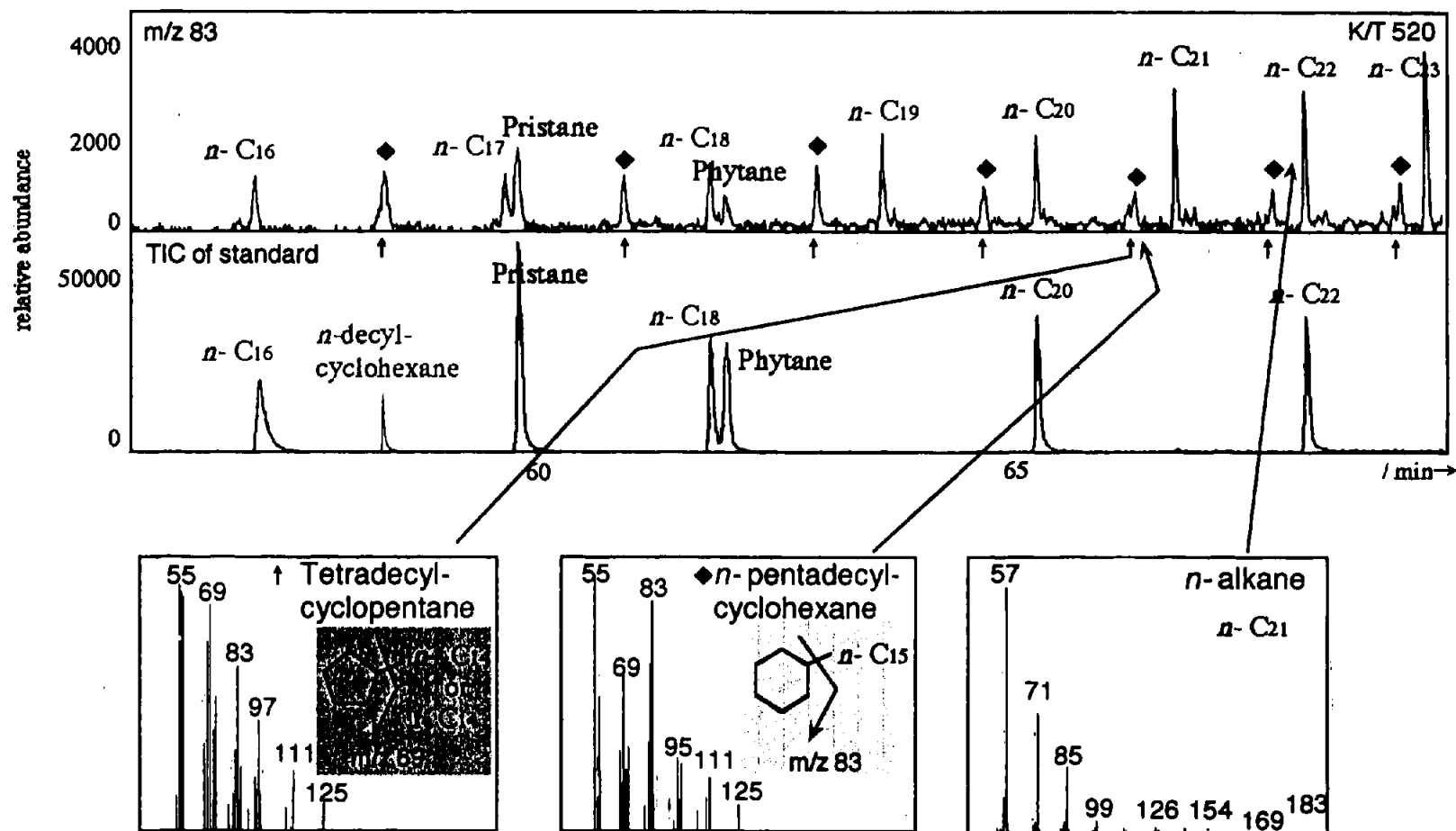


Fig. 1-6-10. Mass chromatogram (m/z 83) and mass spectra of aliphatic hydrocarbons analyzed from K/T boundary sediment No. 520.

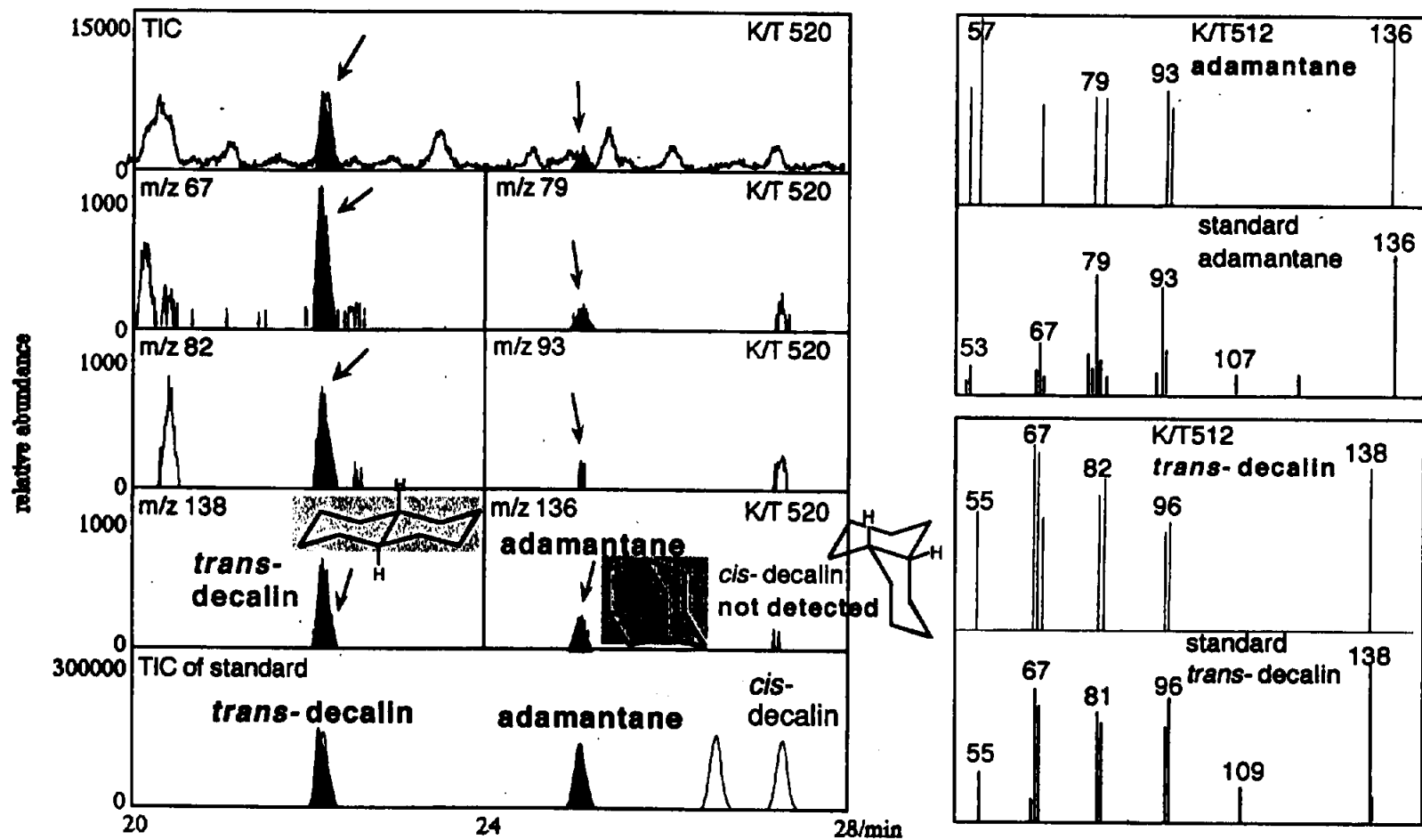


Fig. 1-6-11. Mass chromatograms (m/z 67, 79, 82, 93, 136, 138) and mass spectra of adamantane and *trans*-decalin in the K/T boundary sediment No. 520.

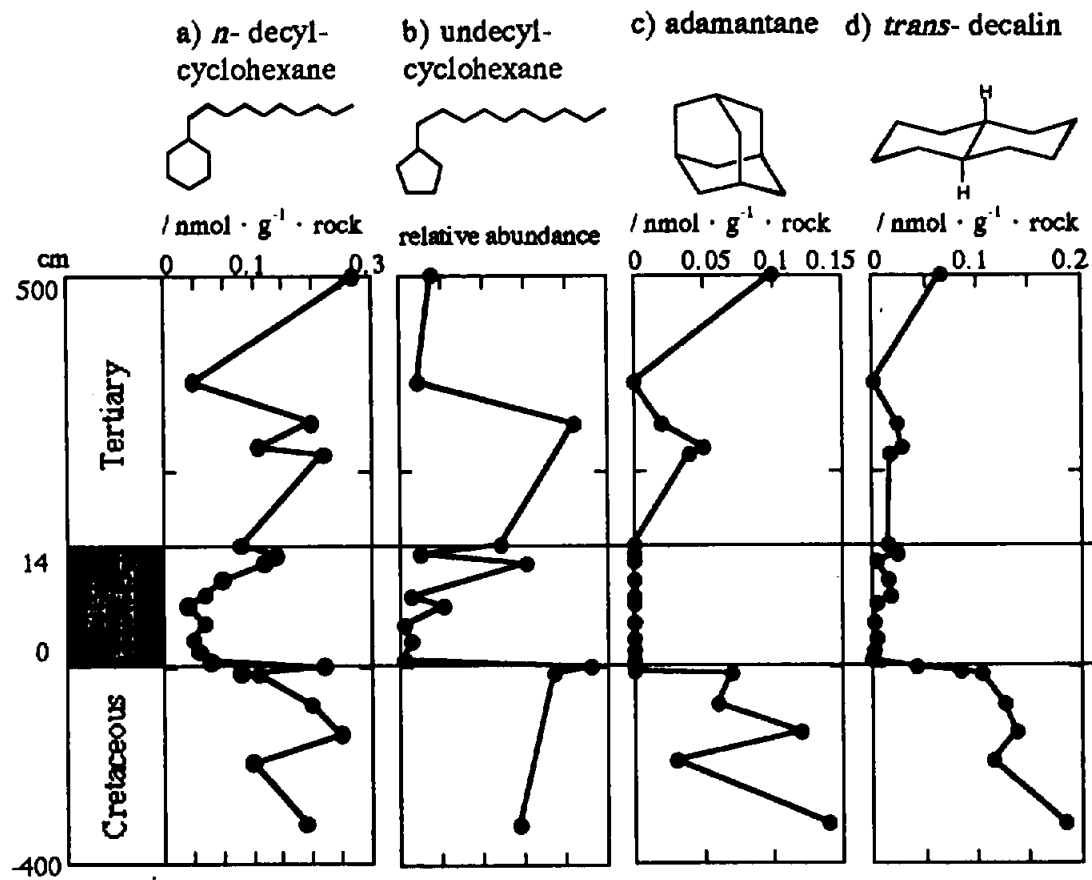


Fig. 1-6-12. Depth distributions of amounts of a) *n*-alkylcyclohexane, b) *n*-alkylcyclopentane, c) adamantane, and d) *trans*-decalin in the K/T boundary sediments.

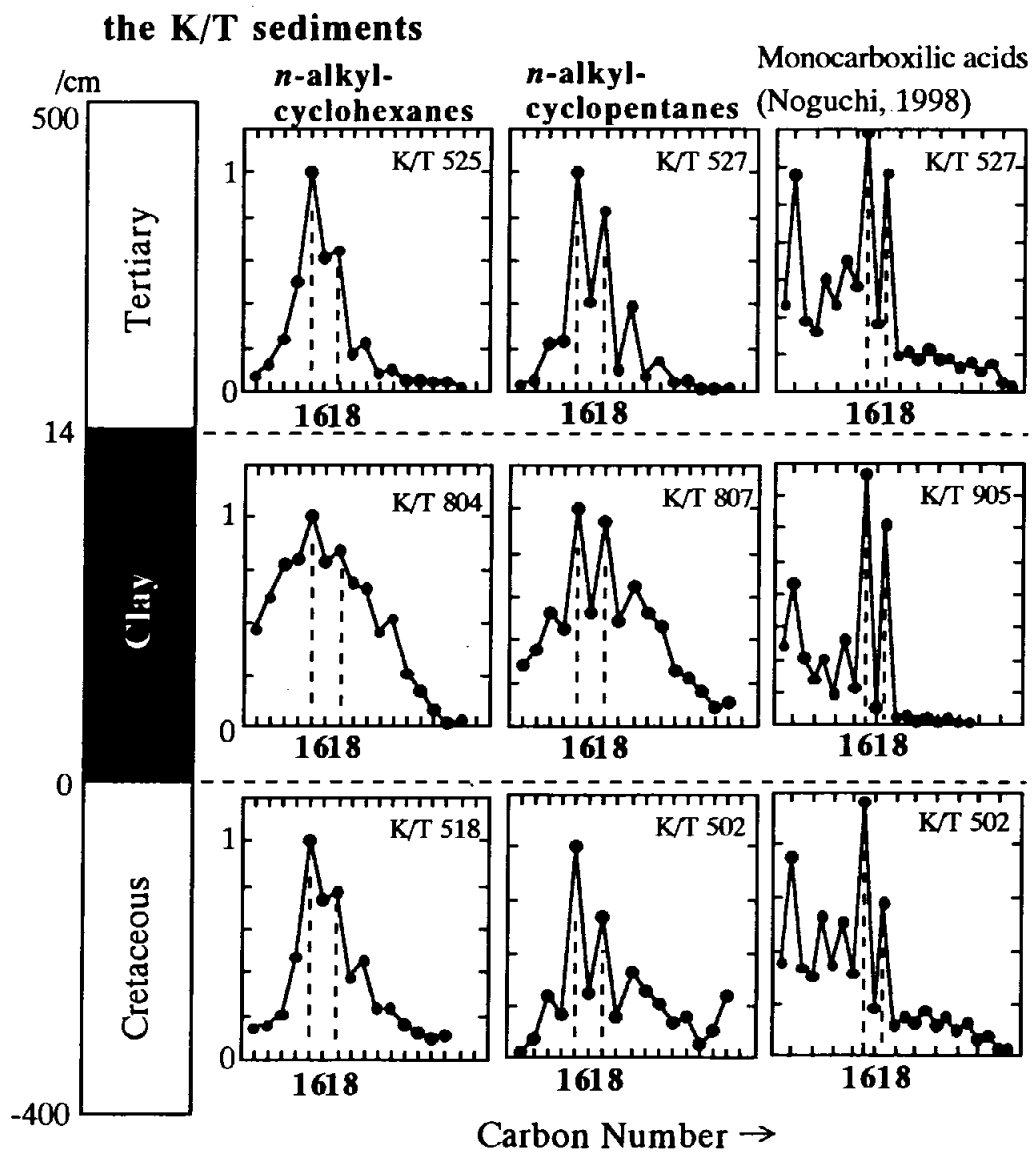
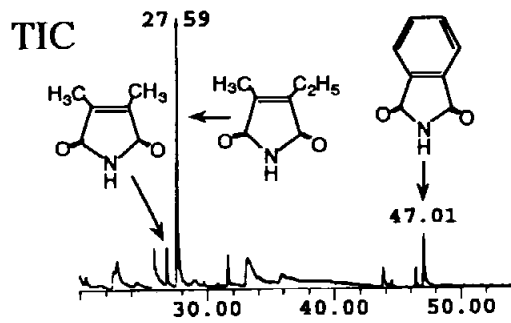
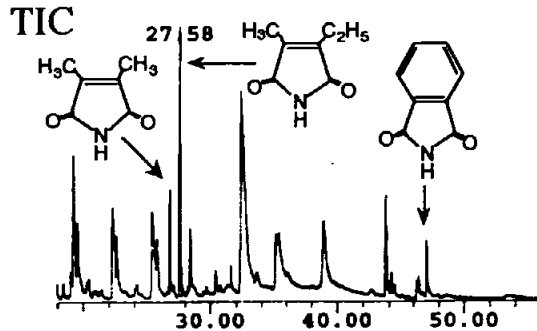


Fig. 1-6-13 *n*-アルキルシクロヘキサン、*n*-アルキルシクロペンタンと脂肪酸の分子分布

K/T 531
 第三紀堆積岩
 相对深度 495cm



K/T 912
 境界粘土層
 相对深度 12.2cm



K/T 502
 白亜紀堆積岩
 相对深度 -395cm

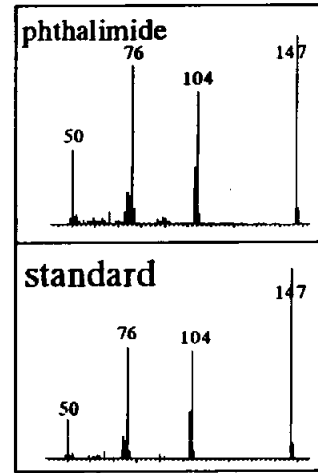
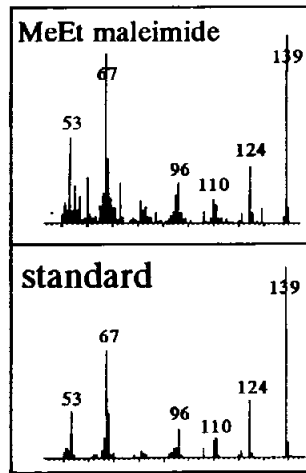
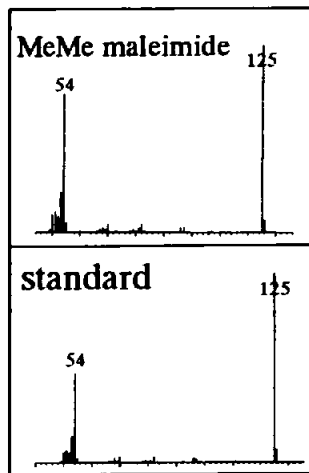
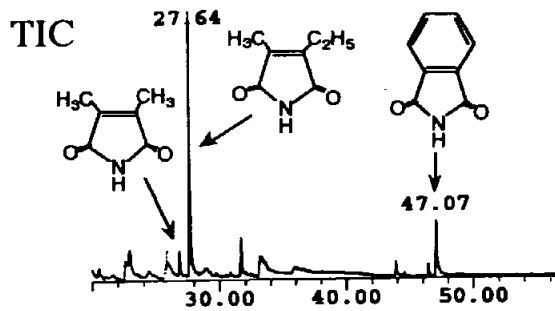


Fig. 1-6-14. K/T境界堆積岩中のマレイミド類のトータルイオンクロマトグラムとマレイミド類のマススペクトル

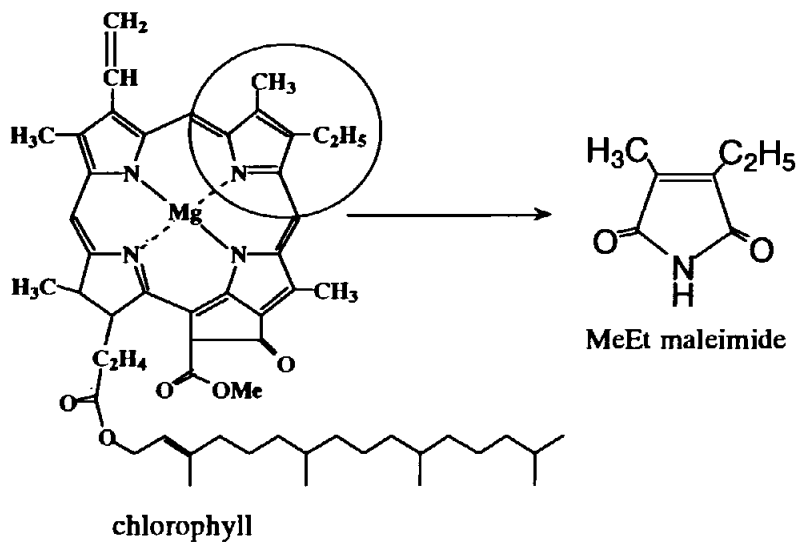
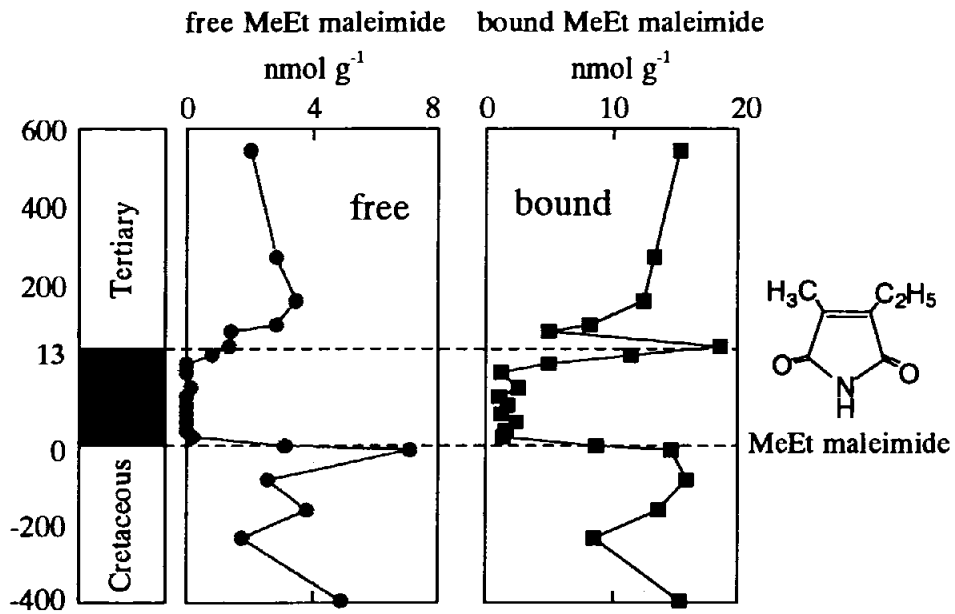


Fig. 1-6-15. K/T境界堆積岩中の遊離体メチルエチルマレイミドと不溶性メチルエチルマレイミドの深度分布とクロロフィルとメチルエチルマレイミドの構造

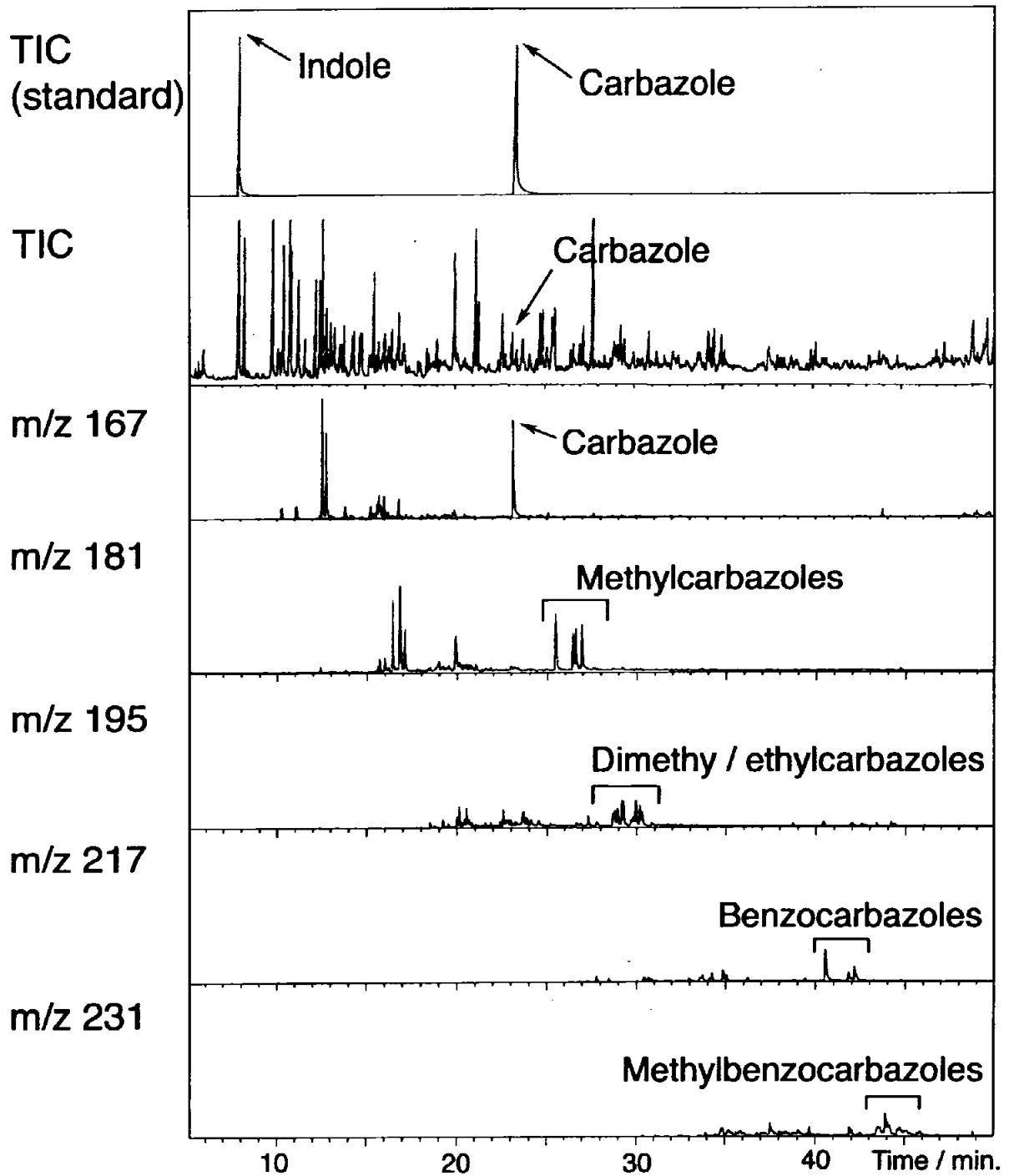


Fig. 1-6-16. Total ion chromatograms of standard and sample, and mass chromatograms (m/z 167, 181, 195, 217, 231) recovered from the K/T sediments (sample KT520) at Kawaruppu, Japan.

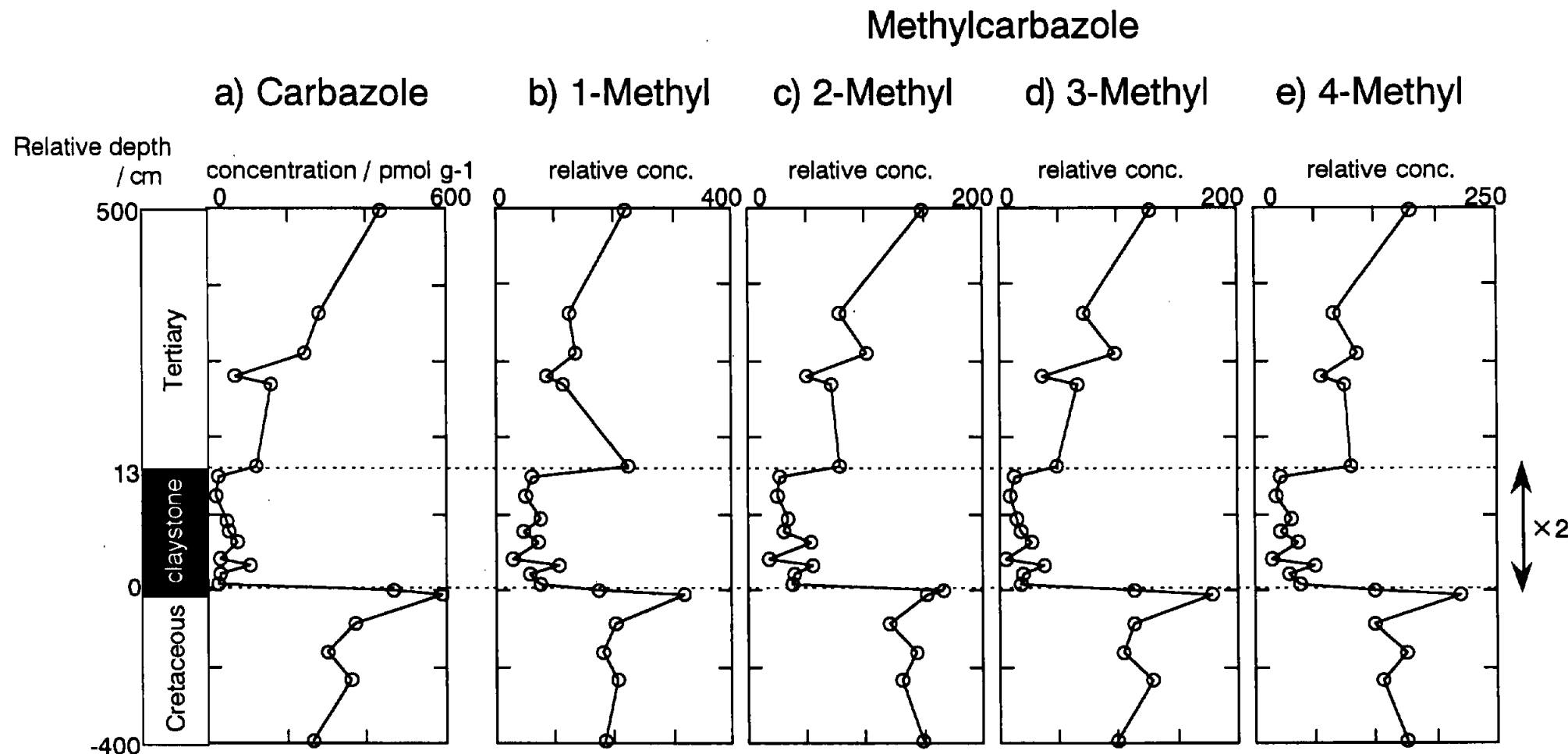


Fig. 1-6-17. Distributions of a) carbazole, b) 1-methylcarbazole, c) 2-methylcarbazole, d) 3-methylcarbazole and e) 4-methylcarbazole recovered from the K/T sediments at Kawaruppu, Japan.

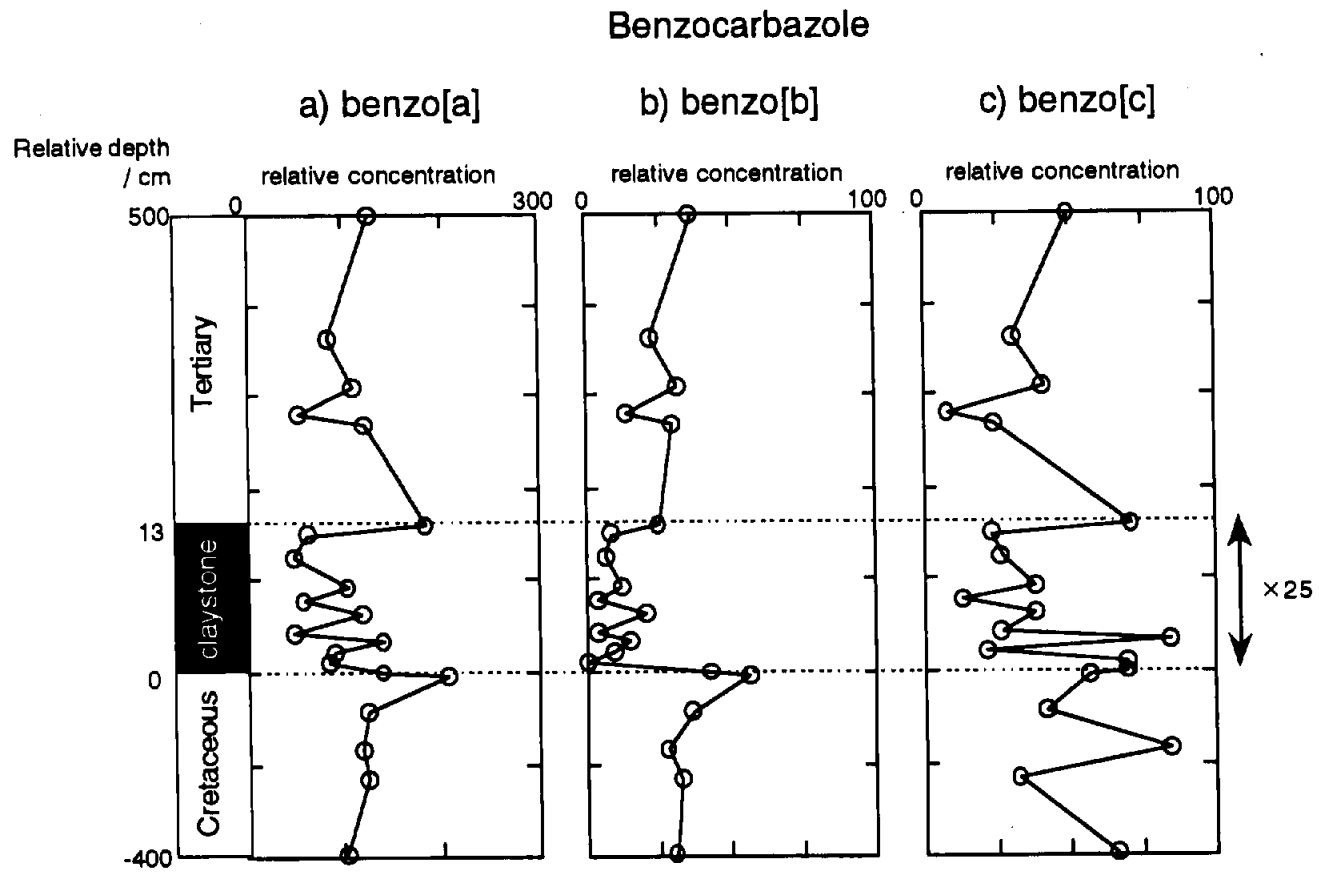


Fig. 1-6-18. Distributions of a) benzo[a]carbazole, b) benzo[b]carbazole and c) benzo[c]carbazole recovered from the K/T sediments at Kawaruppu, Japan.