Res. Org. Geochem. 19, 47-57 (2004) 〔有機地球化学会30周年記念事業 地球・環境有機分子検索マニュアルNo.3〕

現世堆積物のアルカリ酸化銅分解で生成する有機化合物の GC/MSによる解析 I:リグニンフェノール*

> 山本修一**・石渡良志*** (2004年10月19日受付,2004年11月15日受理)

1. はじめに

アルカリ酸化銅分解による有機物の分析法は有 機物中のエーテル結合を切断する方法であり,特 に陸上の維管束植物に由来するリグニンの分析に 有用であることが知られてきた(Hedges and Parker, 1976; Hedges and Mann, 1979a, 1979b; Leopold et al., 1982; Hamilton and Hedges, 1988; 鵜崎・石渡, 1983; Ishiwatari and Uzaki, 1987; Lehto et al., 1985)。さらに最近の研究の結果,

この分析方法では100種類以上の有機化合物の分 析が可能なこと,また陸起源有機物の中でもリグ ニン由来のフェノール2量体やクチン,スベリン および微生物由来の有機化合物(Goni and Hedges, 1990a, 1990b, 1990c;石渡ら, 1992;山本 ら,1992;山本・石渡, 1993;山本・石渡, 1994), さらに海洋生物にのみ由来するポリヒドロキシ酸 も分析できることがわかってきた(山本ら, 1992 ;山本・石渡, 1993;山本・石渡, 1994)。

本研究では、アルカリ酸化銅分解法によって得 られる有機化合物のトリメチルシリル(TMS) 誘導体のマススペクトルとその特徴およびフラグ メントの解釈について述べる。

2. 試料および分析方法

2.1. 試料 湖沼堆積物として榛名湖堆積物およびバイカル 湖堆積物, また海洋堆積物として大槌沖堆積物を 用いた。榛名湖は群馬県の榛名山頂上にあるカル デラ湖で,高度1084m,面積1.23km,水深13mで あり,堆積物試料は湖心から採取した(石渡ら, 1992)。バイカル湖堆積物試料は,バイカル湖の 北端(55°32′08″N, 109°31′28″E),水深710mの地 点でアメリカ地質調査所とロシア科学アカデミー によって1991年に採取された柱状堆積物試料 (323-PC1,全長461cm)の74.8-86.0cm(試料番 号4a)を用いた(山本・石渡,1995)。海洋堆積物 として,岩手県三陸沖約200km,水深2775mの地 点(SR68-1:38°29.9′N, 143°28.4′E)において, 東大海洋研究所の白鳳丸(KH88-4)により採取さ れた表層泥(試料番号KR2)の堆積物を用いた(山 本ら,1992)。

2.2. アルカリ酸化銅分解法およびガスクロマト グラフィー質量分析法 (GC/MS)

パイレックスガラス管(約25cm,15mm i.d.,2mm 厚)に8%水酸化ナトリウム水溶液を6ml入れ, 窒素ガスでバブリングし,溶液中の酸素を追い出 した後,乾燥堆積物試料50-700mg,酸化銅約500mg, 硫酸鉄(II)アンモニウム約50mgを加えた。これを 再度窒素ガスでバブリングした後,封管し,170℃, 3時間加熱して加熱分解した。加熱後ガラス管を 開管し,内容物を前もって6M塩酸3mlを入れた 50ml遠沈管に移し,分解生成物を20ml酢酸エチル

^{*} GC/MS analysis of organic compounds produced by alkaline CuO oxidation of recent sediments I: Lignin phenols **創価大学・教育学部・児童教育学科, 〒192-8577 東京都八王子市丹木町 1-236

Shuichi Yamamoto: Department of Child Education, Faculty of Education, Soka University, 1-236 Tangicho, Hachioji, Tokyo 192-8577 Japan.

 ^{***}Ryoshi Ishiwatari: Geotec Inc., 〒168-0071 東京都杉並区高井戸西3-16-11
3-16-11 Takaido-nishi, Suginami, Tokyo 168-0071, Japan.

で3回抽出した。抽出液を10ml蒸留水で3回水洗 した後、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、 1mlガラスアンプルに移した。内部標準として n-C₁₄ジカルボン酸あるいはエチルバニリンを一 定量加え、減圧乾燥後、トリメチルシリル化剤

 (Silyl-8 あるいは N, O-bis(trimethylsilyl) acetamide) を50µl 加え, 80℃, 3時間加熱にて誘 導体化し、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS)を行った(石渡ら, 1992;山本ら, 1992)。

GC/MSの測定には、バリアン社4300型 GC-フィニガン社 INCOS 50型 MS を直結したコン ピュータシステムおよび島津 QP2000A-GC/MS システム・MASPAC200QP データ解析システム を使用した。ガスクロマトグラフィー用カラムに は、0.32mm i.d. x 30m 溶融シリカキャピラリー

(Phenyl methyl silicon 化学結合型, 膜厚0.25µm, DB-5) を使用した。

ガスクロマトグラフの条件は、以下のとおりで ある。注入口温度300℃、カラム温度60℃、1分 恒温後,60-120℃まで30℃/分,120-235℃まで4℃ /分,235-310℃まで6℃/分で3段階昇温し,310℃ に20-30分間保持した。キャリアーガスにはヘリ ウムを用いた。

質量分析はイオン化を EI モード,イオン化電 圧70eV,イオン化室温度180℃(QP2000Aの場 合は250℃),測定の質量範囲は50または90a.m.u. から650a.m.u.,スキャン間隔は1.5秒で行った。 有機化合物の同定は,標準物質のマススペクトル との一致およびイオン開裂の規則性による解釈に よって行った。

3. 結果および考察

3.1. 堆積物のアルカリ酸化銅分解生成物のガス クロマトグラム

Fig. 1 に湖沼堆積物として(a) 榛名湖堆積物 および(b) バイカル湖堆積物, また海洋堆積物 として(c) 大槌沖堆積物のガスクロマトグラム (TIC) を示す。アルカリ酸化銅分解生成物には, 脂肪酸, 脂肪族ヒドロキシ酸, リグニンフェノー ルモノマーおよびダイマーなど多数含まれるが, ここではリグニンフェノールのモノマーのみ取り 上げるため, クロマトグラムの前半部のみ示して いる。Table 1 には, 今回取り上げた生成物のピー ク番号, 化学組成, 保持指標値 (retention index), 分子量, ベースピーク, 指標となるマスフラグメ ント, 起源などを示す。ピーク番号は, 石渡ら (1992) および山本ら (1992) に従っている。

Table 1 に示した化合物の内, バニリン類 (22: Vh, 30:Vo, 47:Va), シリンジル類 (40:Sh, 48: So, 65:Sa), シンナミル類(69:Pc, 91:Vc)は いずれも従来からリグニン由来の典型的な化合物 として知られているものである (Hedges and Parker, 1976; Hedges and Mann, 1979a, 1979b な ど)。ベンゼンa-オキソアセチル酸 (56:Pg, 76:Vg, 93:Sg) の内, 4-hydroxy-3-methoxy-a-oxobenzeneacetic acid(Vg)および4-hvdroxv-3. 5dimethoxy-*a*-oxo-benzeneacetic acid(Sg) lt Goni and Hedges (1992) によって見出されているが, 4-hydroxy-*a*-oxo-benzeneacetic acid(Pg)は今回 はじめて検出された化合物である。また、ベンゼ Sdop) の2種の化合物は、いずれも今回はじめ て見出されたものである。ベンゼンα-オキソア セチル酸およびベンゼンα,β-ジオキソプロピオ ン酸の骨格構造は、典型的なリグニン由来の構造 をしており、今後リグニンの指標化合物として有 用と考えられる。特に新たに検出されたベンゼン α,β -ジオキソプロピオン酸 (Vdop, Sdop) はフェ ニルプロパン (C6-C3) 構造 (Nimz, 1974) をもっ ており、これはリグニン構造の最も基本的な構造 単位と考えられる。

以下にマススペクトルおよびその解釈を示す。 マススペクトルは,開裂の解釈のし易さからメト キシ基の数による違いに注目して配置している。 またマススペクトル中にしばしば見られるm/z147 イオンは $(CH_3)_2Si=O^+Si(CH_3)_3$ に相当し,分 子内に2つ以上のトリメチルシリル (TMS) 化 された官能基をもつ化合物に見られるイオンであ る。m/z 147 の生成は立体的な構造に起因し,長 鎖脂肪族化合物の場合には強く現れるが,芳香族 化合物の場合には隣接あるいは立体的に接近しう る TMS 基が存在する場合には強く現れる (Budzikiewicz et al., 1967)。



Fig. 1. GC-MS traces (TIC) of (a) Lake Haruna, (b) Lake Baikal and (c) Offshore Sanriku sediments by alkaline CuO oxidation. Peak annotation, see Table 1.

3.2. アルカリ酸化銅分解生成物(リグニンフェ ノール類)のマススペクトルと解釈

4-ヒドロキシベンズアルデヒド類

4-ヒドロキシベンズアルデヒド類 (10: Ph, 22: Vh, 40: Sh) のマススペクトルおよびその解釈を

Fig. 2 および Fig. 3 に示す。4-ヒドロキシベンズ アルデヒド類の開裂には主に 2 つの経路がある。 一つは水酸基のトリメチルシリル基からメチル基 が脱離する経路(a)で,主要なイオン *m/z* 179(Ph), *m/z* 209(Vh), *m/z* 239(Sh)を生成する。これら

Peak Numª	Compound	Composition	MW	Composition (as TMS)	MW (TMS)	Retention Index⁵	Base Peak	Diagnostic fragmention (m/z)	Idetification ^c	Possible Source ^d
10	4-Hydroxybenzaldehyde (Ph)	C7H6O2	122	C10H14O2Si	194	1007	179	194,151	S	
17	4-Hydroxyacetophenone (Po)	C8H8O2	136	$C_{11}H_{16}O_2Si$	208	1136	193	208,151	S	
32	4-Hydroxybenzoic acid (Pa)	C7H6O3	138	C13H22O3Si2	282	1361	267	282, 223, 193	S	
22	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (Vanillin: Vh)	$C_8H_8O_3$	152	$C_{11}H_{16}O_3Si$	224	1231	194	224, 209, 193	S	G, A
30	4-Hydroxy-3-methoxyacetophenone (Acetovanillone: Vo)	C9H10O3	166	$C_{12}H_{18}O_3Si$	238	1350	193	238, 223, 208	S	G, A
47	4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid (Vanillic acid: Va)	$C_8H_8O_4$	168	C14H24O3Si2	312	1528	297	312, 282, 267, 253, 223, 193	S	G, A
40	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde (Syringaldehyde: Sh)	C9H10O4	182	$C_{12}H_{18}O_3Si$	254	1453	224	254, 239, 223	S	А
48	4-Hydroxy-3,5-dimethoxyacetophenone (Acetosyringone: So)	$C_{10}H_{12}O_4$	196	$C_{13}H_{20}O_4Si$	268	1532	238	268, 253, 223	S	А
65	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid (Syringic acid: Sa)	C9H10O5	198	C15H26O4Si2	342	1659	327	342, 312, 297, 283, 253, 223	S	А
69	3-(4-Hydroxyphenyl)-2- <i>trans</i> -propenoic acid (<i>trans</i> -p-Coumaric acid: Pc)	C9H8O3	164	C15H24O3Si2	308	1689	219	308, 293, 249, 147	S	Н
91	3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2- <i>trans</i> -propenoic acid (<i>trans</i> -p-Ferulic acid: Vc)	C10H10O4	194	C16H26O4Si2	338	1806	147	338, 323, 308, 293, 249	S	Н
56	4-Hydroxy-α-oxo-benzeneacetic acid (Pg)	$C_8H_6O_4$	166	$C_{14}H_{22}O_4Si_2$	310	1596	193	310, 295	Ι	
76	4-Hydroxy-3-methoxy-α-oxo- benzeneacetic acid (Vg)	C9H8O5	196	$C_{15}H_{24}O_5Si_2$	340	1719	223	340, 325	Ι	G, A
93	4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-α-oxo- benzeneacetic acid (Sg)	C10H10O6	226	$C_{16}H_{26}O_6Si_2$	370	1816	253	370, 355	Ι	А
105	4-Hydroxy-3-methoxy-α,β-dioxo- benzenepropionic acid (Vdop)	C10H8O6	224	$C_{16}H_{24}O_6Si_2$	368	1887	147	368, 353, 193	Ι	G, A
119a	4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-α,β- dioxo-benzenepropionic acid (Sdop)	C11H10O7	254	C17H26O7Si2	398	1958	253	398, 383, 223	Ι	А

Table 1. Lignin phenol derivatives from lacustrine and marine sediments by alkaline CuO oxidation.

^a Peak number is referred to Ishiwatari et al. (1992) and Yamamoto et al. (1992)

 $^{\rm b}$ Retention Index was measured by the programmed temperature GC-MS analysis same as in the text using the retention times of n-Cs and n-C20 fatty acids.

 $^\circ~S{=}standard,~I{=}interpretation$ of MS fragmentation pattern.

^d G=gymnosperm, A=angiosperm, H=herbaceous plant

のイオンはメトキシ基 (OCH₂) をそれぞれ失っ た (Vh, Shのみ)後, COおよびOを失ってm/z151, m/z 135 を生成する。m/z 151 イオンは, Phでは強く表れているが,他の場合には弱い。経 路 (b)は、メトキシ基 (OCH₂)を脱離して (Vh, Shのみ),強イオンm/z 194 (Vh),m/z 224 (Sh) を生成した後,Hを失ってm/z 193 (Vh),m/z 223 (Sh)を生じる経路である。メトキシ基をもたな い Phの場合には,Hを失いm/z 193 を生じる。 メトキシ基を失って生成するm/z 194 (Vh)お よびm/z 224 (Sh)は、それぞれ Phおよび Vh の分子イオンに相当し、安定である。またここで 生成するカルボアニオン (-CO⁺)は、他のフェ ノールの場合にも強いイオンとして検出される。 4-ヒドロキシアセトフェノン類

4-ヒドロキシアセトフェノン類(17:Po, 30:Vo, 48:So)のマススペクトルおよびその解釈をFig. 4 およびFig.5に示す。4-ヒドロキシアセトフェ ノン類の主要な開裂は、3つある。一つは水酸基 のトリメチルシリル基からメチル基が脱離する経 路(a)で、主要なイオンm/z193(Po),m/z223 (Vo),m/z253(So)を生成する。これらのイオン はメトキシ基(OCH₂)をそれぞれ失い(Vo, So のみ),強いイオンm/z193(Vo),m/z223,m/z193(So)を生成する。これらのイオンは、さらに アセチル基からのメチル基(CH₂)を失いm/z179 (Po, Vo, So)を生じ、さらに CO および Oをそ れぞれ失ってm/z151(Po, Vo, So),m/z135(Po, Vo, So)を生成する。m/z151は Po の場合のみ



Fig. 2. Mass spectra of 4-hydroxybenzaldehydes.



Fig. 3. The MS fragmentation pathways of 4-hydroxybenzaldehydes.

強いイオンである。経路(b)は、メトキシ基(OCH₂) を脱離して(Vo, Soのみ) m/z 208(Vo), m/z 238, m/z 208(So)を生成した後、COCH₃, COを順次 失って m/z 165 (Po, Vo, So), m/z 137 (Po, Vo, So) のイオンを生じる。メトキシ基を失っ て生成する m/z 208 および m/z 238 は、それぞれ Po および Vo の分子イオンに相当し、安定である。 さらに Po および Vo の分子イオンからメチル基 を失う経路も考えられる。一方,分子イオンのア セチル基からメチル基を失う経路(c)がある。 ここで生成するカルボアニオン m/z 193 (Po), m/z 223 (Vo), m/z 253 (So)は,既に述べたよう に強いイオンである。これらカルボアニオンは, さらにメトキシ基を失い(Vo, Soのみ), m/z 193 (Vo)および m/z 223, m/z 193 (So)を生成する。

4-ヒドロキシ安息香酸類

4-ヒドロキシ安息香酸類 (32:Pa, 47:Va, 65: Sa) のマススペクトルおよびその解釈を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。4-ヒドロキシ安息香酸類 の主要な開裂経路は3つある。一つはカルボキシ .ル基のトリメチルシリル基からメチル基が脱離す る経路 (a) で,主要なイオン m/z 267 (Pa), m/z 297 (Va), m/z 327 (Sa)を生成する。これら のイオンから脱炭酸して再配列が起こり, m/z 223 (Pa), m/z 253 (Va), m/z 283 (Sa)を生成した後, メトキシ基を失い (Va, Saのみ), m/z 223 (Va) 山本修一·石渡良志







および m/z 253, m/z 223(Sa)を生じる。経路(b) では、カルボキシル基のトリメチルシリル基から トリメチルシリルエーテル (OSi(CH₃)₃)を失い, カルボアニオン m/z 193 (Pa), m/z 223 (Va), m/z 253 (Sa)を生成する。これらのイオンは, さ らにメトキシ基をそれぞれ失い (Va, Saのみ), m/z 193 (Va)および m/z 223, m/z 193 (Sa)を生 成する。さらに COを失うとともに, H付加が起 こり m/z 165 (Pa, Va, Sa)を生成する。特にこ の反応は Va で強く現れている。経路 (c) は, Va および Sa の場合のみであるが, 分子イオン からメトキシ基を失い, m/z 282 (Va)および m/z312 (Sa)を生成する経路である。これらは分子イ オン Pa および Va に相当するイオンで, それぞ れに対応するイオンを生成する。Va の場合には, m/z 267, m/z 223, m/z 193 を, また Sa の場合 には m/z 297, m/z 253, m/z 223 などを生成する。

3-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペン酸類

3-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペン酸類 (69:Pc, 91:Vc)のマススペクトルおよびその 解釈を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。3-(4-ヒドロ キシフェニル)-2-プロペン酸類の主要な開裂経路 は3つある。一つはカルボキシル基のトリメチル







Fig. 7. The MS fragmentation pathways of 4hydroxybenzoic acids.

シリル基からメチル基が脱離する経路(a)で, 主要なイオン m/z 293 (Pc), m/z 323 (Vc)を生 成する。これらのイオンから脱炭酸して再配列が 起こり, m/z 249 (Pc), m/z 279 (Vc)を生成した後, アセチレン基を失い, m/2 223 (Pc) および m/2 253 (Vc)を生じる。経路(b) では, カルボキシル基 のトリメチルシリル基からトリメチルシリルエー テル(OSi(CH₃)₃)を失い, カルボアニオン m/2219(Pc), m/2 249(Vc)を生成する。このイオンは, さらに COをそれぞれ失い, m/2 191(Pc) および m/2 221(Vc)を生成する。経路(b)で生成するイ オンは, Fig. 9 に示したように, 経路(a)からの 分岐経路も考えられる。経路(c) は Vc の場合 のみであるが, 分子イオンからメトキシ基を失い, m/2 308(Vc)を生成する経路である。これは分子 イオン Pc に相当するイオンで, 対応するイオン を生成する。すなわち m/2 293, m/2 249, m/2 223, m/2 219, m/2 191 などを生成する。

ベンゼンα-オキソアセチル酸類

ベンゼン α -オキソアセチル酸 (56:Pg, 76:Vg, 93:Sg) のマススペクトルおよびその解釈を Fig. 10 および Fig. 11 に示す。ベンゼン α -オキソアセ チル酸の開裂経路は3つあるが,主要なものは(a) および (b) の2つである。経路 (a) は、カルボ



Fig. 8. Mass spectra of 3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acids.



69: Pc (M=308): R₁=H 91: Vc (M=338): R₁=OCH₃



キシル基のトリメチルシリル基からメチル基が脱 離する経路で,主要なイオン m/z 295 (Pg),m/z 325 (Vg),m/z 355 (Sg)を生成する。これらのイ オンから脱炭酸 (-CO₂)し,m/z 251 (Pg),m/z 281 (Vg),m/z 311 (Sg)を生成した後,COが脱 離して再配列が起こり,m/z 223 (Pg),m/z 253 (Vg),m/z 283 (Sg)を生じる。Vg および Sg の 場合には、さらにそれぞれメトキシ基を失い、 m/z 223(Vg)および m/z 253, m/z 223(Sg)を生 成する。経路(b)では、カルボキシル基のトリ メチルシリルエーテル (COOSi(CH₃)₃)を失い, カルボアニオン m/z 193 (Pg), m/z 223 (Vg), m/z 253(Sg)を生成する。これらのカルボアニオ ンを生成する経路は, Fig. 11 に示したように, (a) あるいは (c) の経路からも考えられる。そして カルボアニオンは、メトキシ基を失った (Vg, Sgのみ)後、それぞれ m/z 193(Vg)および m/z 223, m/z 193 (Sg)を生じ、さらに CO をそれぞ れ失い, m/z 165 を生成する。経路(c)では、 カルボキシル基のトリメチルシリルエーテルから カルボキシル基のみを失い. m/z 265(Pg), m/z295(Vg), m/z 325(Sg)を生成する。そしてさら にメトキシ基を失い (Vg, Sgのみ), m/z 265(Vg), m/z 295(Sg)を生じる。

ベンゼンα,β-ジオキソプロピオン酸類

ベンゼン α,β -ジオキソプロピオン酸(105:Vdop, 119a:Sdop)のマススペクトルおよびその解釈を Fig. 12 および Fig. 13 に示す。ベンゼン α,β -ジ オキソプロピオン酸の開裂経路は4つあるが,主 要なものは(a)(b)の2つである。経路(a)は、 カルボキシル基のトリメチルシリル基からメチル 基が脱離する経路で、主要なイオンm/z353 (Vdop),m/z383(Sdop)を生成する。脱炭酸と再



Fig. 10. Mass spectra of 4-hydroxy- α -oxo-benzeneacetic acids.





配列が起こり, m/z 309(Vdop), m/z 339(Sdop) を生じた後, Si(CH₃)₂を失い, m/z 251(Vdop), m/z 281(Sdop)を生成する。経路(b) では, α,

β-ジオキソプロピオン酸基から COCOOSi (CH₃)₃を脱離する経路で、カルボアニオンm/z 223(Vdop), m/z 253(Sdop)が生成する。これら のカルボアニオンを生成する経路は、さらに経路 (a)の m/z 251 (Vdop) および m/z 281 (Sdop)のカ ルボアニオンから CO を失って生成する経路も考 えられる。そしてさらにカルボアニオンm/z 223 (Vdop), m/z 253 (Sdop) はメトキシ基を失い. m/z 193 (Vdop) および m/z 223 (Sdop)を生じる。 続くメトキシ基および CO の脱離は、弱いイオン *m/z* 193(Sdop)と *m/z* 165 を生成する。経路(c) は、分子イオンから OSi(CH₃)3 を失い、m/z 279 (Vdop), m/z 309(Sdop)のカルボアニオンを生成 する経路であるが、生成するイオンは弱い。経路 (d)は、分子イオンからメトキシ基を失い、 m/z 338(Vdop)および m/z 368(Sdop)を生成する。こ れらは分子イオン Pdop (4-hydroxy-α,β -dioxo-benzenepropionic acid) および Vdop に相 当するイオンであるが、いずれも弱いイオンであ る。



Fig. 12. Mass spectra of 4-hydroxy- α , β -dioxo-benzenepropionic acids.





引用文献

- Budzikiewicz H., Djerassi C. and Williams D. H. (1967) Mass spectrometry of organic compounds, 邦訳:中川有造・池田正澄(1973), 有機化合物 のマススペクトル, pp699, 丸善株式会社.
- Goni M. A and J. I. Hedges (1990a) Cutin-derived CuO reaction products from purified cuticles and leaves. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 3065-3072.
- Goni M. A. and J. I. Hedges (1990b) Potential applications of cutin-derived CuO reaction products for discriminating vascular plant sources in natural environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3073-3081.
- Goni M. A. and J. I. Hedges (1990c) The diagenetic behavior of cutin acids in buried cnifer needles and sediments from a coastal marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3083-3093.
- Goni M. A. and J. I. Hedges (1992) Lignin dimers: structures, distribution and potential geochemical applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 4025-4043.

Hamilton S. E. and J. I. Hedges (1988) The com-

- 56 -

parative geochemistries of lignins and carbohydrates in an anoxic fjord. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 129-142.

- Hedges J. I. and P. L. Parker (1976) Landderived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1019-1029.
- Hedges J. I. and D. C. Mann (1979a) The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1803-1807.
- Hedges J. I. and D. C. Mann (1979b) The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washongton coast. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1809-1818.
- Ishiwatari R. and M. Uzaki (1987) Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediment (Lake Biwa, Japan). Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 321-328.
- 石渡良志・牛久保公平・鵜崎実(1992)化学分解 /ガスクロマトグラフィー質量分析法による堆 積物中の陸起源有機物の解析. 質量分析,40, 115-129.
- Lehto O., M. Tuhkanen, R. Ishiwatari and M. Uzaki (1985) Quantitative gas chromatographic

analysis of degradation and oxidation products from a finnish sphahnum peat. *Suo*, **36**, 101-106.

- Leopold E. B., R. Nickmann, J. I. Hedges and J. R. Ertel (1982) Pollen and lignin records of late quaternary vegetation, Lake Washington. *Science*, 218, 1305-1307.
- Nimz H. (1974) Beech lignin-proposal of a constitutional scheme. Angew. Chem. Internat. Edit. 13, 313-321.
- 鵜崎実・石渡良志(1983) 堆積物への陸起源有 機物の寄与の指標としてのリグニン成分および セルロース.海洋科学,16,111-116.
- 山本修一・谷本和彦・石渡良志・上村仁・近藤寛 (1992)アルカリ酸化銅分解/GC-MS分析か らみた海洋堆積物中有機物の特徴.海の研究, 1,329-342.
- 山本修一・石渡良志(1993) 有機物から見た東京 湾口沈降粒子の特徴,海洋,25,34-39.
- 山本修一・石渡良志(1994)東京湾口沈降粒子の アルカリ酸化銅分解法による解析:陸起源有機 物の湾口から湾外への輸送. Researches in Organic Geochemistry, 9, 21-24.
- 山本修一・石渡良志(1995) バイカル湖堆積物の アルカリ酸化銅分解法による解析. Researches in Organic Geochemistry, 10, 27-31.