

技術論文

セコイアデンドロン属ギガンテウム (通称セコイアオスギ, ヒノキ科セコイア亜科) の葉のワックス成分の GC-MS 分析*

山本修一**・Angelica Otto***・Bernd R.T. Simoneit***

(2008 年 9 月 4 日受付, 2008 年 9 月 20 日受理)

1. はじめに

陸上生物のほとんどは複雑な重合構造をもつ化合物で覆われており, それらは多くの場合長鎖の脂肪族化合物の混合物からなることが知られている。この脂質化合物の性質が“wax”と呼ばれた蜂の巣構成物質と類似していることから“wax”と呼ばれるようになった (Kollattukudy, 1976)。Kollattukudy (1976) および Kollattukudy and Espelie (1989) によれば, これまでバクテリア, 菌類, 藻類, 植物, 昆虫, 動物など様々な生物のワックスが分析されている。なかでも高等植物では, アルカン, アルケン, モノおよびジケトン, 1 級および 2 級アルコール, ジオール, 飽和および不飽和脂肪酸, アルデヒド, テルペノイド, α -あるいは ω -ヒドロキシ酸, 1 級アルコールあるいはトリグリセリンと脂肪酸からなるワックスエステルなどが知られている。ワックスに由来する有機物は, 堆積物など地球化学における試料中にも検出され, バイオマーカーとして重要な位置を占めている。

本研究では, 巨木の一つとして知られているヒノキ科, セコイア亜科, セイコイアデンドロン属ギガンテウム, 通称セコイアオスギ (*Sequoiadendron giganteum*) の葉のワックス成分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マス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

米国, オレゴン州, コーバリスにおいてセコイアオスギの葉, 樹脂, 球果, 小枝に分けて採取した。本研究では葉のワックス成分についてのみ述べる。

ワックス成分は, 100 mL のヘキサンに葉を 3–5 秒間浸け, 抽出した。抽出物は, ガラスファイバーフィルター (GF/C) を用いてろ過したのち, ロータリーエバポレータを用いて濃縮し, 1 mL に定容した。トリメチルシリル (TMS) 誘導体化を行うために, 抽出物をマイクロピペットで 50 μ L ガラスバイアルにとり, 窒素気流で乾燥したのち, BSTFA (1 % TMCS (trimethylchlorosilane) を含む BSTFA (N,O-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide), Pierce 社) を 50 μ L とピリジン 10 μ L を入れ, 80°C にて 3 時間加熱反応させ, TMS (Trimethylsilyl) 化した。その後, 窒素気流にて乾燥したのち, *n*-ヘキサン 100 μ L で定容し, GC-MS 分析用試料とした。

GC-MS の測定には, Hewlett-Packard 社 (現・Agilent 社) 製, HP 6890 ガスクロマトグラフ/HP 5973 MSD 質量分析計を用いた。ガスクロマトグラフは, 分析カラム: Agilent DB-5 (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m), 注入口温度: 300°C,

*GC-MS analysis of wax in leaf of *Sequoiadendron giganteum*, Sequoioideae, Cupressaceae

**創価大学・工学部・環境共生工学科 〒192-8577 東京都八王子市丹木町 1-236
e-mail: syama@soka.ac.jp

***Environmental and Petroleum Geochemistry Group, College of Oceanic and Atmospheric Sciences, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, USA

Shuichi Yamamoto: Department of Environmental Engineering for symbiosis, Faculty of Engineering, Soka University, 1-236 Tangicho, Hachioji, Tokyo, 192-8577 Japan

カラム温度:65℃ 2分恒温後, 65-300℃ (6℃/分), 300℃に20分間恒温, 質量範囲:50-650ダルトンの条件を用いた。

化合物の同定レベルは, Table 1に示すように, 1: マスフラグメントの解釈, 2: 文献およびライブラリー (Nist02, Wiley7n) との照合, 3: 炭素数が異なる一連の化合物の場合には, マスクロマトグラムと保持時間の規則性から解釈, 4: 標準物質との照合, である。

3. 結果および考察

3.1. ワックス成分の組成

Fig. 1 および Table 1 にセコイアオスギの葉のワックス成分のガスクロマトグラム (TIC) の後半部分と同定された化合物のリストを示す。Fig. 1 および Table 1 に示したように, ワックス成分として同定された脂質化合物は, 脂肪酸 ($n\text{-C}_{20}\sim\text{C}_{34}$ monoacid), アルデヒド ($n\text{-C}_{24}\text{-al}$, $n\text{-C}_{26}\text{-al}$), ケトン ($n\text{-C}_{25}\text{-2-one}$, $n\text{-C}_{27}\text{-2-one}$, $n\text{-C}_{29}\text{-10-one}$, $n\text{-C}_{29}\text{-2-one}$), 1級モノアルコール ($n\text{-C}_{23}$, $n\text{-C}_{24}$, $n\text{-C}_{25}$), 2級モノアルコール ($n\text{-C}_{25}\text{-10-ol}$, $n\text{-C}_{27}\text{-10-ol}$, $n\text{-C}_{28}\text{-9-ol}$, $n\text{-C}_{28}\text{-10-ol}$, $n\text{-C}_{29}\text{-10-ol}$, $n\text{-C}_{31}\text{-12-ol}$, $n\text{-C}_{31}\text{-10-ol}$), 2級ジアルコール ($n\text{-C}_{29}\text{-10,13-diol}$, $n\text{-C}_{29}\text{-7,10-diol}$, $n\text{-C}_{29}\text{-10,16-diol}$, $n\text{-C}_{29}\text{-5,10-diol}$, $n\text{-C}_{29}\text{-4,10-diol}$, $n\text{-C}_{29}\text{-3,10-diol}$), ワックスエステル (アルコール/脂肪酸を表す) ($n\text{-C}_8/n\text{-C}_{22}$, $n\text{-C}_6/n\text{-C}_{24}$, $n\text{-C}_{16}/n\text{-C}_{16}$, $n\text{-C}_8/n\text{-C}_{24}$, $n\text{-C}_6/n\text{-C}_{26}$, $n\text{-C}_{18}/n\text{-C}_{16}$, $n\text{-C}_8/n\text{-C}_{26}$, $n\text{-C}_6/n\text{-C}_{28}$, $n\text{-C}_8/n\text{-C}_{28}$, $n\text{-C}_6/n\text{-C}_{30}$, $n\text{-C}_8/n\text{-C}_{30}$, $n\text{-C}_6/n\text{-C}_{32}$) などと多様である。特に $n\text{-C}_{29}\text{-10-ol}$ など C_{29} 化合物が多い特徴をもっている。

Kolattukudy et al. (1976) および Kolattukudy and Espelie (1989) によれば, 高等植物のワックス成分の特徴は, ほとんどは結合態ではなく遊離体として存在していること, また種類もきわめて多様なところにある。これまでに分析されている脂質化合物は, アルカン ($n\text{-C}_{21}\sim\text{C}_{35}$), アルケン ($n\text{-C}_{17}\sim\text{C}_{33}$), 分枝アルカン ($iso\text{-C}_{25}\sim\text{C}_{35}$, $anteiso\text{-C}_{24}\sim\text{C}_{36}$), 脂肪酸 ($n\text{-C}_{12}\sim\text{C}_{36}$), ジカルボン酸 ($n\text{-C}_{16}\sim\text{C}_{30}$), ω -ヒドロキシ酸 ($n\text{-C}_{20}\sim\text{C}_{34}$), アルデヒド ($n\text{-C}_{14}\sim\text{C}_{34}$), 2-ケトン ($n\text{-C}_{25}\sim\text{C}_{33}$, 2位以外では $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$ が主要でカルボニル基は 9-, 10-, 15-, 16-位), β -ジケトン ($n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$, $n\text{-C}_{33}$ で 12,14-, 14,16-, 16,18-位), 1級アルコール ($n\text{-C}_{12}\sim\text{C}_{34}$), 2

級アルコール ($n\text{-C}_9\sim\text{C}_{33}$, $n\text{-C}_{29}$ および $n\text{-C}_{31}$ が主要で, ヒドロキシ基は 9-, 10-, 15-, 16-位), α , ω -1級ジオール ($n\text{-C}_{20}\sim\text{C}_{32}$), α , β -1級2級ジオール ($n\text{-C}_{14}\sim\text{C}_{34}$), 2級ジオール ($n\text{-C}_{29}\text{-5,8-diol}$), ワックスエステル ($\text{C}_{30}\sim\text{C}_{64}$) などである。したがって, 本研究で同定された脂質化合物のうち $n\text{-C}_{29}\text{-diol}$ 以外は, よく知られた脂質化合物であることを示している。

また, これまでに地球化学的試料でも高等植物に由来するワックス成分が分析されている。たとえば, 沿岸堆積物 (アルデヒド: $n\text{-C}_{20}\text{-C}_{32}$; Prah and Pinto, 1987), 湾の軟泥 (ワックスエステル: $\text{C}_{32}\sim\text{C}_{44}$; Boon and de Leeuw, 1979), セジメントトラップ試料 (ワックスエステル: $\text{C}_{28}\text{-C}_{44}$; Wakeham 1982), 湖堆積物 (1級2級ジオール: $n\text{-C}_{32}\text{-C}_{36}$ (1,15-, 1,16-, 1,17-, 1,18-, 1,19-位); ケトオール: $n\text{-C}_{30}\text{-C}_{33}$ (1,15-, 1,16-, 1,17-, 1,18-位); Xu et al., 2007), 河川堆積物 (2-ケトン: $n\text{-C}_{23}\text{-C}_{31}$; Jaffe et al., 2006), エアロゾル ($n\text{-C}_{29}\text{-10-ol}$, $n\text{-C}_{29}\text{-5,10-diol}$; Simoneit et al., 2004) などである。

3.2. アルデヒドのマスペクトルと解釈

Fig. 2 にアルデヒドの $n\text{-C}_{24}\text{-al}$ (I) および $n\text{-C}_{26}\text{-al}$ (II) のマスペクトルを示す。 $n\text{-C}_{24}\text{-al}$ (I) では m/z 82, m/z 96, m/z 306 (M-46), m/z 308 (M-44), m/z 334 (M-18), m/z 352 (分子イオン, M^+) に, また $n\text{-C}_{26}\text{-al}$ (II) では m/z 82, m/z 96, m/z 334 (M-46), m/z 362 (M-18), m/z 380 (分子イオン, M^+) に特徴的なイオンが現れる。特に m/z 82, m/z 96 および M-18 イオンはアルデヒドを検出する上で重要なイオンである (Prah and Pinto, 1987)。

M-18 イオンは分子イオンから水分子が脱離したものである。その他のイオンの開裂様式を Fig. 3 に示す。(a) の β -開裂は McLafferty 転位 (i) によるもので, それぞれ (ii) - (v) のイオンを生成する。 m/z 44 (ii) および m/z 46 (iv) のイオンは検出質量範囲 (50-650ダルトン) 外のため Fig. 2 のマスペクトルには現われていない。(iv) は McLafferty 転位のときアルキル鎖 (iii) から m/z 44 (ii) のイオンが2水素引き抜いて生成したものと考えられ, $n\text{-C}_{24}$, $n\text{-C}_{26}$ のいずれのアルデヒドでも検出されている。M-44 (iii) イオンは $n\text{-C}_{26}\text{-al}$ (II) では検出されるが, $n\text{-C}_{24}\text{-al}$ (I) では見られ

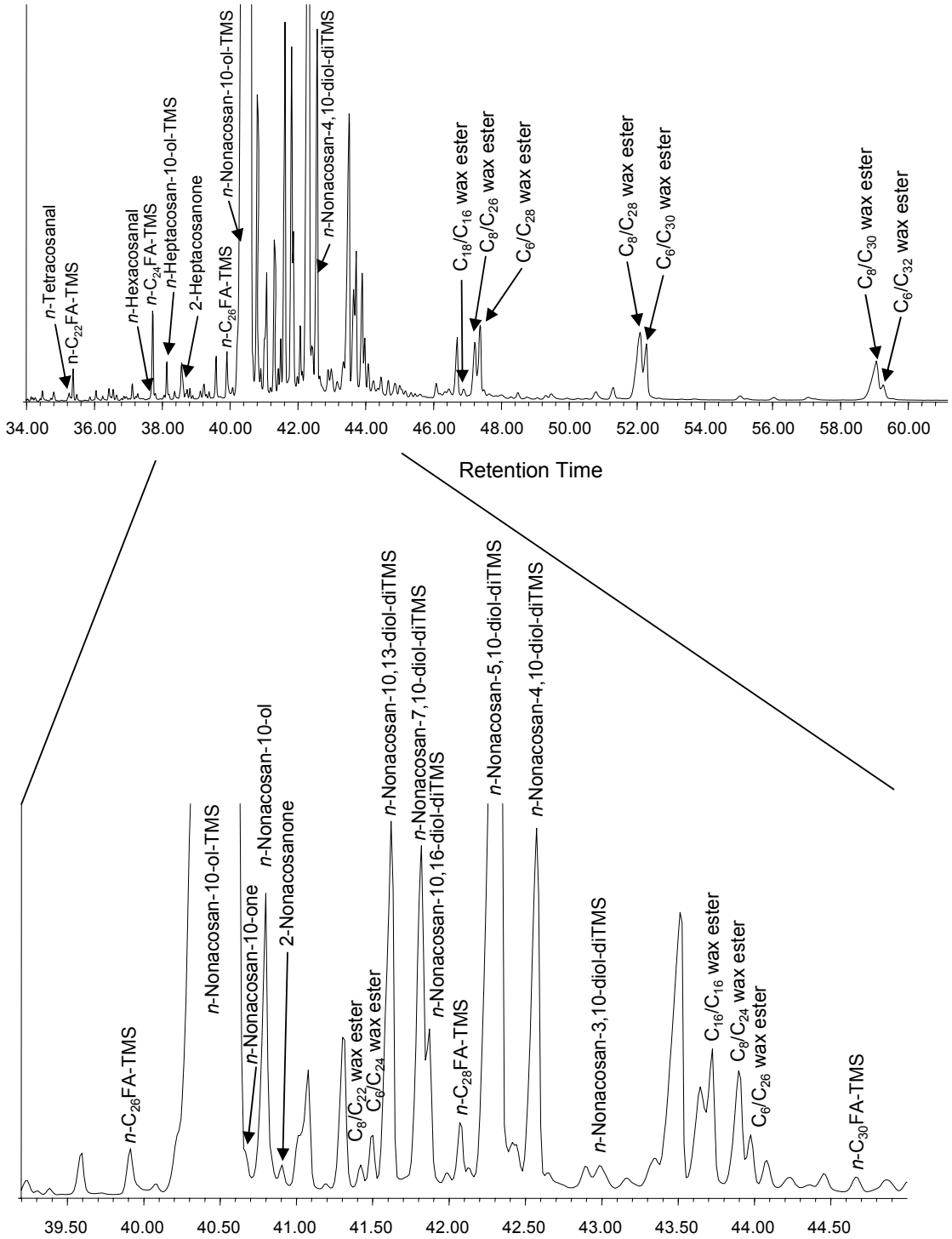


Fig. 1. Total ion chromatogram (TIC) of wax components in leaf of *Sequoiadendron giganteum*, Sequoioideae, Cupressaceae.

Table 1. Leaf wax compounds identified in *Sequoiadendron giganteum*, Sequoioideae, Cupressaceae.

RT (min.)	Compound	Formula	MW	Retention Index ^a	Diagnostic Ion (<i>m/z</i>)	Identification Label ^b
32.862	<i>n</i> -Eicosanoic acid-TMS (<i>n</i> -C ₂₀ FA-TMS)	C ₂₃ H ₄₈ O ₂ Si	384	2000	117, 132, 369(M-15), 384(M ⁺)	3
33.577	<i>n</i> -Pentacosane (<i>n</i> -C ₂₅)	C ₂₅ H ₅₂	352	2058	57, 71, 85, 352(M ⁺)	3
35.257	<i>n</i> -Tetracosanal (<i>n</i> -C ₂₄ -al)	C ₂₄ H ₄₈ O	352	2191	82, 96, 306(M-46), 334(M-18), 352(M ⁺)	2
35.376	<i>n</i> -Docosanoic acid-TMS (<i>n</i> -C ₂₂ FA-TMS)	C ₂₅ H ₅₂ O ₂ Si	412	2200	117, 132, 397(M-15), 412(M ⁺)	3
35.482	<i>n</i> -Tricosanol-TMS (<i>n</i> -C ₂₃ -ol-TMS)	C ₂₆ H ₅₆ O ₂ Si	412	2209	75, 103, 397(M-15)	3
35.865	<i>n</i> -Pentacosan-10-ol-TMS (<i>n</i> -C ₂₅ -10-ol-TMS)	C ₂₈ H ₆₀ O ₂ Si	440	2243	73, 229, 313, 425(M-15), 440(M ⁺)	1
36.249	2-pentacosanone (2-C ₂₅ -one)	C ₂₅ H ₅₀ O	366	2276	58, 59, 366(M ⁺)	3
36.434	<i>n</i> -Tetracosanoic acid methyl ester (<i>n</i> -C ₂₄ FAME)	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382	2292	74, 87, 143, 382(M ⁺)	3
36.553	<i>n</i> -Tricosanoic acid-TMS (<i>n</i> -C ₂₃ FA-TMS)	C ₂₆ H ₅₄ O ₂ Si	426	2302	117, 132, 411(M-15), 426(M ⁺)	3
36.659	<i>n</i> -Tetracosanol-TMS (<i>n</i> -C ₂₄ -ol-TMS)	C ₂₇ H ₅₈ O ₂ Si	426	2311	75, 103, 415(M-15)	3
37.665	<i>n</i> -Hexacosanal (<i>n</i> -C ₂₆ -al)	C ₂₆ H ₅₂ O	380	2396	82, 96, 334(M-46), 362(M-18), 380(M ⁺)	2
37.718	<i>n</i> -Tetracosanoic acid-TMS (<i>n</i> -C ₂₄ FA-TMS)	C ₂₇ H ₅₆ O ₂ Si	440	2400	117, 132, 425(M-15), 440(M ⁺)	3
37.797	<i>n</i> -Pentacosanol-TMS (<i>n</i> -C ₂₅ -ol-TMS)	C ₂₈ H ₆₀ O ₂ Si	440	2407	75, 103, 425(M-15)	3
38.141	<i>n</i> -Heptacosan-10-ol-TMS (<i>n</i> -C ₂₇ -10-ol-TMS)	C ₃₀ H ₆₄ O ₂ Si	468	2439	73, 229, 341, 453(M-15), 468(M ⁺)	1
38.591	2-heptacosanone (2-C ₂₇ -one)	C ₂₇ H ₅₄ O	394	2481	58, 59, 394(M ⁺)	2
39.213	<i>n</i> -Octacosan-9-ol-TMS (<i>n</i> -C ₂₈ -9-ol-TMS)	C ₃₁ H ₆₆ O ₂ Si	482	2537	73, 215, 369, 467(M-15), 482(M ⁺)	1
39.213	<i>n</i> -Octacosan-10-ol-TMS (<i>n</i> -C ₂₈ -10-ol-TMS)	C ₃₁ H ₆₆ O ₂ Si	482	2537	73, 229, 355, 467(M-15), 482(M ⁺)	1
39.914	<i>n</i> -Hexacosanoic acid-TMS (<i>n</i> -C ₂₆ FA-TMS)	C ₂₉ H ₆₀ O ₂ Si	468	2600	117, 132, 453(M-15), 468(M ⁺)	3
40.377	<i>n</i> -Nonacosan-10-ol-TMS (<i>n</i> -C ₂₉ -10-ol-TMS)	C ₃₂ H ₆₈ O ₂ Si	482	2644	73, 229, 369, 481(M-15), 496(M ⁺)	1
40.668	<i>n</i> -Nonacosan-10-one (<i>n</i> -C ₂₉ -10-one)	C ₂₉ H ₅₈ O	422	2671	58, 155, 171, 295, 311, 422(M ⁺)	1
40.800	<i>n</i> -Nonacosan-10-ol (<i>n</i> -C ₂₉ -ol)	C ₂₉ H ₆₀ O	424	2683	88, 97, 157, 297, 406(M-18), 423(M-1), 424(M ⁺)	1
40.906	2-nonacosanone (2-C ₂₉ -one)	C ₂₉ H ₅₈ O	422	2693	58, 59, 422(M ⁺)	2
41.422	<i>n</i> -Octyl- <i>n</i> -docosanoate (<i>n</i> -C ₈ / <i>n</i> -C ₂₂ wax ester)	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	452	2741	112, 129, 157, 323, 341(M-111), 452(M ⁺)	2
41.488	<i>n</i> -Hexyl- <i>n</i> -tetracosanoate (<i>n</i> -C ₆ / <i>n</i> -C ₂₄ wax ester)	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	452	2747	84, 101, 129, 351, 369(M-83), 452(M ⁺)	2
41.621	<i>n</i> -Nonacosan-10,13-diol-diTMS (<i>n</i> -C ₂₉ -10,13-diol-diTMS)	C ₃₅ H ₇₆ O ₂ Si ₂	584	2759	73, 129, 229, 269, 327, 367, 569(M-15)	1
41.819	<i>n</i> -Nonacosan-7,10-diol-diTMS (<i>n</i> -C ₂₉ -7,10-diol-diTMS)	C ₃₅ H ₇₆ O ₂ Si ₂	584	2777	73, 129, 187, 227(317-90), 317, 369, 409(499-90), 499, 569(M-15)	1
41.872	<i>n</i> -Nonacosan-10,16-diol-diTMS (<i>n</i> -C ₂₉ -10,16-diol-diTMS)	C ₃₅ H ₇₆ O ₂ Si ₂	584	2782	73, 129, 229, 285, 311(401-90), 367(457-90), 401, 457, 569(M-15)	1
42.070	<i>n</i> -Octacosanoic acid-TMS (<i>n</i> -C ₂₈ FA-TMS)	C ₃₁ H ₆₄ O ₂ Si	496	2800	117, 132, 481(M-15), 496(M ⁺)	3
42.322	<i>n</i> -Nonacosan-5,10-diol-diTMS (<i>n</i> -C ₂₉ -5,10-diol-diTMS)	C ₃₅ H ₇₆ O ₂ Si ₂	584	2820	73, 129, 159, 227(317-90), 317, 369, 437(527-90), 527, 569(M-15)	1
42.414	<i>n</i> -Hentriacontan-12-ol-TMS (<i>n</i> -C ₃₁ -12-ol-TMS)	C ₃₄ H ₇₂ O ₂ Si	524	2827	73, 257, 369, 509(M-15), 524(M ⁺)	1
42.441	<i>n</i> -Hentriacontan-10-ol-TMS (<i>n</i> -C ₃₁ -10-ol-TMS)	C ₃₄ H ₇₂ O ₂ Si	524	2829	73, 229, 397, 509(M-15), 524(M ⁺)	1
42.586	<i>n</i> -Nonacosan-4,10-diol-diTMS (<i>n</i> -C ₂₉ -4,10-diol-diTMS)	C ₃₅ H ₇₆ O ₂ Si ₂	584	2841	73, 129, 145, 227(317-90), 317, 369, 451(541-90), 541, 569(M-15)	1
43.023	<i>n</i> -Nonacosan-3,10-diol-diTMS (<i>n</i> -C ₂₉ -3,10-diol-diTMS)	C ₃₅ H ₇₆ O ₂ Si ₂	584	2875	73, 129, 131, 227(317-90), 369, 465(555-90), 555, 569(M-15)	1
43.724	<i>n</i> -Hexadecyl- <i>n</i> -hexadecanoate (<i>n</i> -C ₁₆ / <i>n</i> -C ₁₆ wax ester)	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	480	2928	224, 239, 241, 257(M-223), 269, 480(M ⁺)	2
43.896	<i>n</i> -Octyl- <i>n</i> -tetracosanoate (<i>n</i> -C ₈ / <i>n</i> -C ₂₄ wax ester)	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	480	2941	112, 129, 157, 351, 369(M-111), 480(M ⁺)	2
43.976	<i>n</i> -Hexyl- <i>n</i> -hexadecanoate (<i>n</i> -C ₆ / <i>n</i> -C ₂₆ wax ester)	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	480	2947	84, 101, 129, 379, 397(M-83), 480(M ⁺)	2

44.677	<i>n</i> -Triacontanoic acid-TMS (<i>n</i> -C ₃₀ FA-TMS)	C ₃₃ H ₆₈ O ₂ Si	524	3000	117, 132, 509(M-15), 524(M ⁺)	3
46.886	<i>n</i> -Octadecyl- <i>n</i> -hexadecanoate (<i>n</i> -C ₁₈ / <i>n</i> -C ₁₆ wax ester)	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	508	3075	239, 252, 257(M-251), 269, 297, 508(M ⁺)	1
47.217	<i>n</i> -Octyl- <i>n</i> -hexacosanoate (<i>n</i> -C ₈ / <i>n</i> -C ₂₆ wax ester)	C ₃₆ H ₇₂ O ₂	508	3086	112, 129, 157, 379, 397(M-111), 508(M ⁺)	2
47.376	<i>n</i> -Hexyl- <i>n</i> -octacosanoate (<i>n</i> -C ₆ / <i>n</i> -C ₂₈ wax ester)	C ₃₄ H ₆₈ O ₂	508	3092	84, 101, 129, 407, 425(M-83), 508(M ⁺)	2
50.776	<i>n</i> -Dotriacontanoic acid-TMS (<i>n</i> -C ₃₂ FA-TMS)	C ₃₅ H ₇₂ O ₂ Si	552	3200	117, 132, 537(M-15), 552(M ⁺)	3
52.099	<i>n</i> -Octyl- <i>n</i> -octacosanoate (<i>n</i> -C ₈ / <i>n</i> -C ₂₈ wax ester)	C ₃₆ H ₇₂ O ₂	536	3244	112, 129, 157, 407, 425(M-111), 536(M ⁺)	2
52.284	<i>n</i> -Hexyl- <i>n</i> -triacontanoate (<i>n</i> -C ₆ / <i>n</i> -C ₃₀ wax ester)	C ₃₆ H ₇₂ O ₂	536	3250	84, 101, 129, 435, 453(M-83), 536(M ⁺)	2
55.049	<i>n</i> -Octyl- <i>n</i> -nonacosanoate (<i>n</i> -C ₈ / <i>n</i> -C ₂₉ wax ester)	C ₃₇ H ₇₄ O ₂	550	3338	112, 129, 157, 421, 439(M-111), 550(M ⁺)	2
55.248	<i>n</i> -Hexyl- <i>n</i> -hentriacontanoate (<i>n</i> -C ₆ / <i>n</i> -C ₃₁ wax ester)	C ₃₇ H ₇₄ O ₂	550	3345	84, 101, 129, 449, 467(M-83), 550(M ⁺)	2
57.060	<i>n</i> -Tetratriacontanoic acid-TMS (<i>n</i> -C ₃₄ FA-TMS)	C ₃₇ H ₇₆ O ₂ Si	580	3400	117, 132, 565(M-15), 580(M ⁺)	3
59.071	<i>n</i> -Octyl- <i>n</i> -triacontanoate (<i>n</i> -C ₈ / <i>n</i> -C ₃₀ wax ester)	C ₃₈ H ₇₆ O ₂	564	-	112, 129, 157, 435, 453(M-111), 564(M ⁺)	2
59.270	<i>n</i> -Hexyl- <i>n</i> -dotriacontanoate (<i>n</i> -C ₆ / <i>n</i> -C ₃₂ wax ester)	C ₃₈ H ₇₆ O ₂	564	-	84, 101, 129, 463, 481(M-83), 564(M ⁺)	2

Abbreviation: n:carbon number; FA: monoacid; alkanolic acid; FAME: monoacid methyl ester; TMS: trimethylsilyl derivative

^a Retention Index was measured by the programmed temperature GC-MS analysis same as in the text using the retention times of *n*-C₂₀ - *n*-C₃₄ fatty acid TMS.

^b 1: interpretation of mass fragmentation pattern, 2: comparison with mass spectrum from library (Nist02 and Wiley7n) or literature (Budzikiewicz et al., 1967; Ana and del Rio, 2003; Bauer et al., 2004; Santos et al., 2007), 3: interpretation of mass chromatogram/retention time, 4: identification by authentic standard.

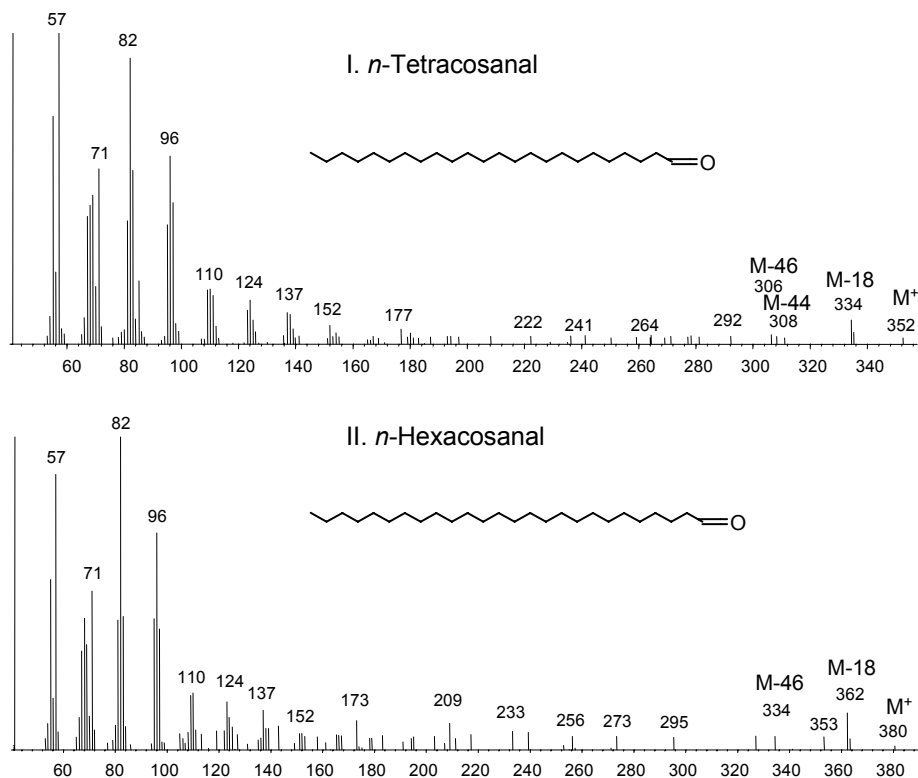


Fig. 2. Mass Spectra of *n*-tetracosanal (I) and *n*-hexacosanal (II).

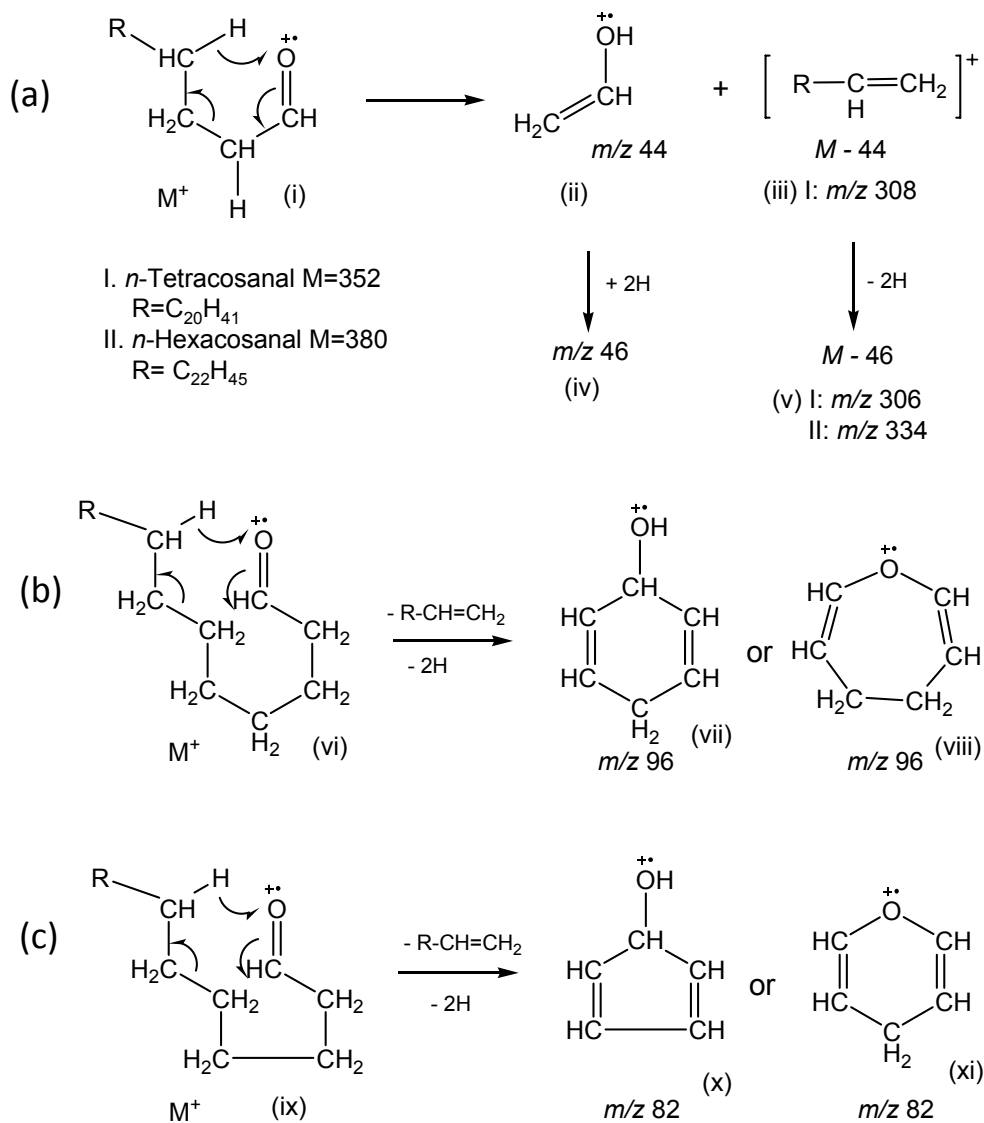


Fig. 3. Mass fragmentations of aldehydes.

ない。これはアルキル鎖が長くなるにつれて (ii) (iii) より (iv) (v) のイオンの方が生成しやすいことを示唆している。 m/z 82 および m/z 96 は炭素鎖が7 以上の場合に起こる大環状の McLafferty 転位 (vi) (ix) によって生成すると考えられる (Fig.3 の (b) および (c))。 m/z 96 および m/z 82 のイオンは、それぞれ (vii) (viii), (ix) (x) に示したような環状イオンの構造をもつと考えられる。

3.3. ケトンのマススペクトルと解釈

Fig. 4 にケトンの *n*-C₂₅-2-one (III) および *n*-C₂₉-

10-one (IV) のマススペクトルを示す。カルボニル基が炭素鎖の2 位にある *n*-C₂₅-2-one (III) では、 m/z 58, m/z 59, m/z 306 ($M-60$), m/z 308 ($M-58$), m/z 351 ($M-15$), m/z 366 (分子イオン, M^+) に特徴的なイオンが現れる。*n*-C₂₉-10-one (IV) のようにアルキル鎖の中ほどにカルボニル基がある場合には、 m/z 155, m/z 171, m/z 295, m/z 311 の強いイオンと m/z 58, m/z 59 および m/z 422 (分子イオン, M^+) が現れる。両者に共通の m/z 58, m/z 59 イオンがケトンと同定する上で重要なイオンである Budzikiewicz et al. 1967)。マススペクトルを見て

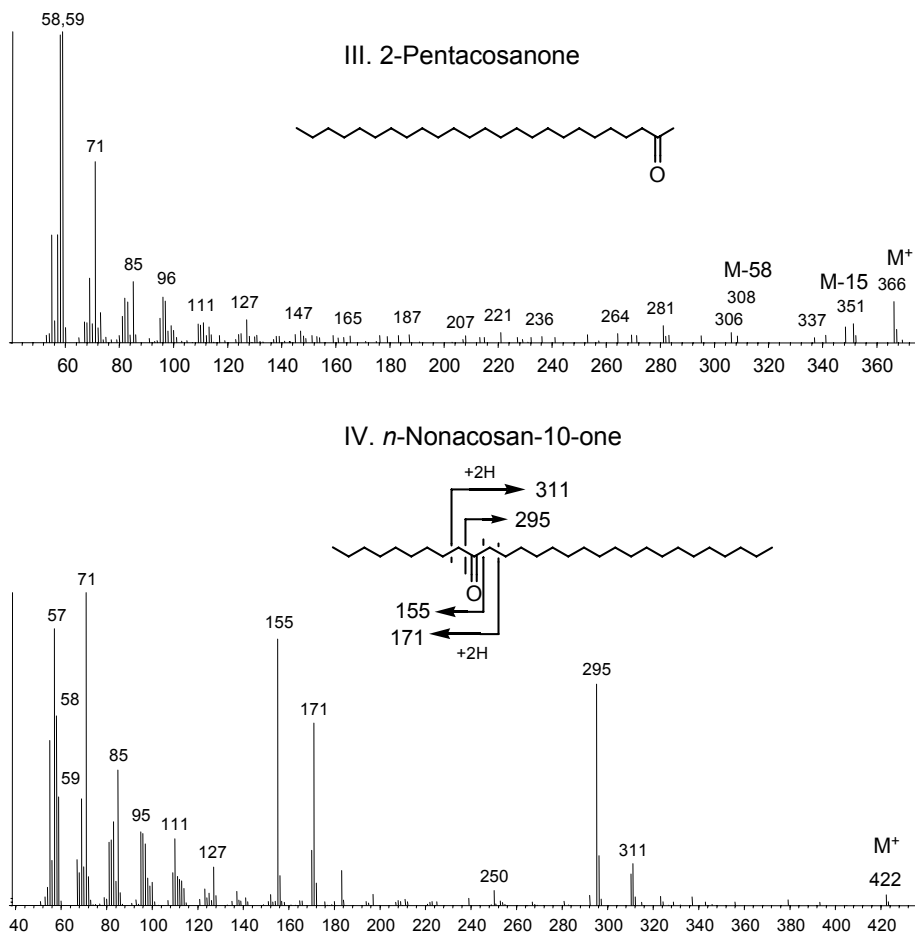


Fig. 4. Mass spectra of 2-pentacosanone (III) and *n*-nonacosan-10-one (IV).

明らかなように、カルボニル基の位置によって見かけ上開裂様式が異なっているように見えるが、開裂様式は同様に説明できる。

Fig. 5 に 2-ケトンの開裂様式を示す。(a) の開裂様式は α -開裂で、カルボニル基の α 位で開裂が起こる。*n*-C₂₅-2-one (III) では、メチル基 (R₁) が脱離して m/z 351 (M-15) (ii) イオンが生成する。もう一方の α 位でも同様に開裂が起こり C₂₃H₄₇ (R₂) が脱離し m/z 43 (iii) が生成すると考えられるが、 m/z 50 以下なので検出されない。*n*-C₂₉-10-one (IV) の場合には、C₁₉H₃₉ (R₁) および C₉H₁₉ (R₂) がそれぞれ脱離し、 m/z 155 (ii) および m/z 295 (iii) の強いイオンが生成する。これらのイオンはカルボニル基の位置を知る上で重要なイオンになる。(b) の開裂様式は β -開裂で、McLafferty 転位 (iv) による開裂である。*n*-C₂₅-2-one (III) の場合、

[C₂₁H₄₃-CH=CH₂] (R₃-CH=CH₂) が脱離し、 m/z 58 の (v) あるいは (vi) のイオンが生成する。(v) および (vi) のイオンは、ラジカルの移動によって起こる異性化による。(v) および (vi) イオンはさらに水素付加が起こることによって、 m/z 59 イオンを生成すると考えられる。2-ケトンの場合には、これら m/z 58, m/z 59 が特徴的なイオンになる。*n*-C₂₉-10-one (IV) では、R₁ および R₃ は 2 つの場合がある。R₁ = C₁₉H₃₉ の場合には、[C₇H₁₅-CH=CH₂] (R₃-CH=CH₂) が脱離し m/z 310 の (v) あるいは (vi) のイオンと、さらに水素付加による m/z 311 のイオンが生成すると考えられる。R₁ = C₉H₁₉ の場合にも、同様にして、 m/z 170 イオンおよび m/z 171 イオンが生成する。これらのイオンはいずれも強いイオンとして現れている (Fig. 4 (b))。10-ケトンのようにアルキル鎖の中ほどにカルボ

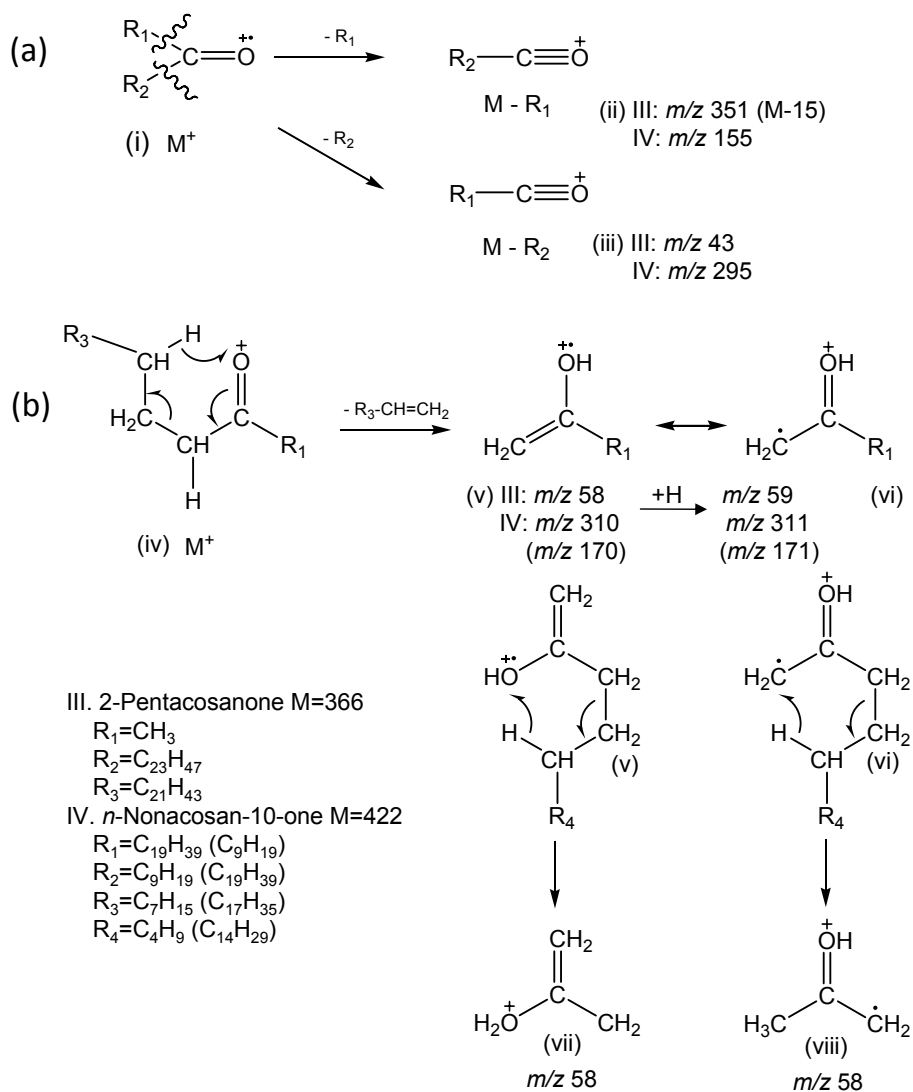


Fig. 5. Mass fragmentations of ketones.

ニル基がある場合にも、 m/z 58 および m/z 59 イオンが検出される (Fig. 4 (b))。これらは、(v) あるいは (vi) イオンの二次的な McLafferty 転位によって m/z 58 (vii) あるいは (viii) イオンが生成し (Budzikiewicz et al. 1967), さらに水素付加が起ることで説明される。

3.4. 2級モノアルコールおよび2級ジアルコールのマススペクトルと解釈

Fig. 6 に2級モノアルコールの *n*-C₂₇-10-ol (V) と *n*-C₂₉-10-ol (VI), 2級ジアルコールの *n*-C₂₉-10,13-diol (VII) と *n*-C₂₉-5,10-diol (VIII) の TMS 誘

導体のマススペクトル, およびそれらの開裂様式を示す。1級アルコールの TMS 誘導体のマススペクトルについては, 既に報告した (山本・石渡, 2004)。

2級アルコールの *n*-C₂₇-10-ol-TMS (V) では m/z 73, m/z 103, m/z 453 (M-15), m/z 468 (分子イオン, M^+) と m/z 229 および m/z 341 に特徴的あるいは強いイオンが現れる。また *n*-C₂₉-10-ol-TMS (VI) では m/z 73, m/z 103, m/z 481 (M-15), m/z 496 (分子イオン, M^+) と m/z 229 および m/z 369 に, 特徴的あるいは強いイオンが現れる。 m/z 73, m/z 103 および M-15 のイオンは, TMS 化された

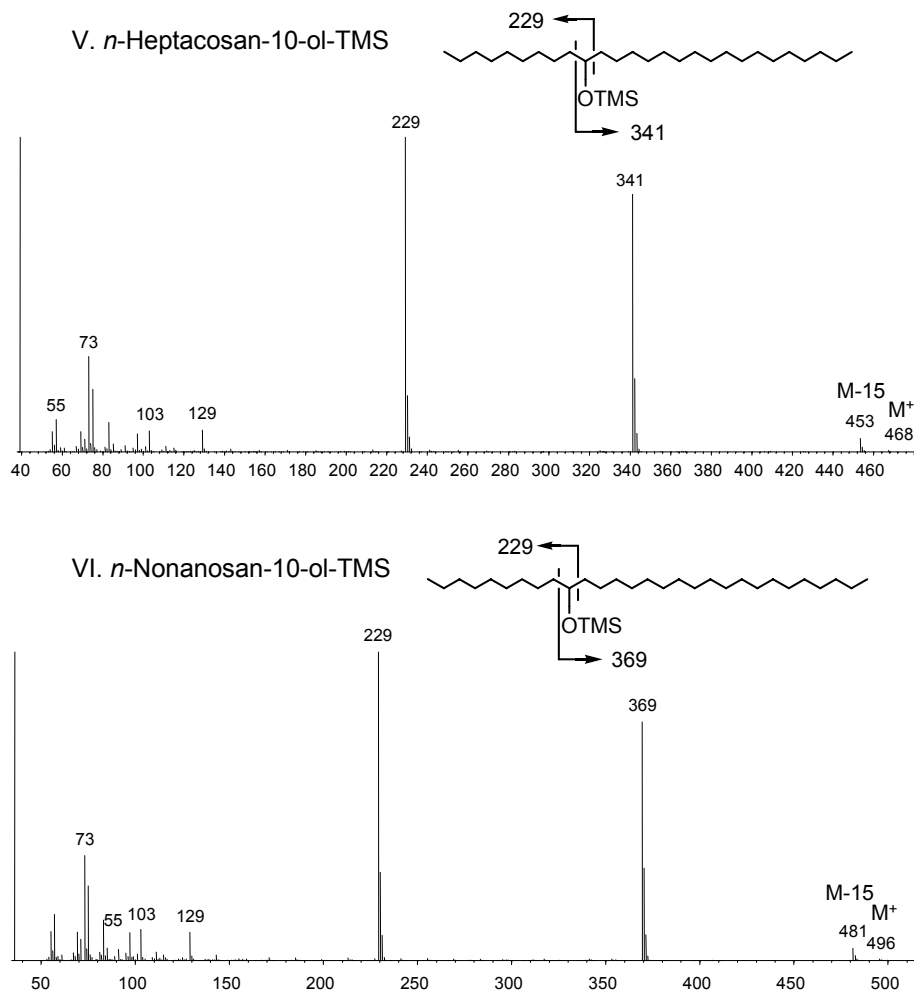


Fig. 6. Mass spectra of *n*-heptacosan-10-ol-TMS (V), *n*-nonacosan-10-ol-TMS (VI), *n*-nonacosan-10,13-diol-diTMS (VII) and *n*-nonacosan-5,10-diol-diTMS (VIII).

ヒドロキシ基をもつ化合物によく現れるイオンであり、それぞれ $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, $[\text{CH}_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3]$ および TMS 誘導体の分子から CH_3 基が脱離したものに由来する。

2級アルコール TMS 誘導体に現われている2つの強いイオンは、Fig. 6に示したように、ヒドロキシ基の α 位での開裂による。 α -開裂によって TMS 基を含むイオンが高い強度をもって現れ、一方のアルキル基はイオンとして現れない。分子イオンが現れない場合でも、 $[\text{CH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}]$ の強いイオンの解釈から炭素鎖 n を決めることができる。たとえば *n*-C₂₇-10-ol-TMS (V) の場合、 m/z 229 から $n=9$ 、また m/z 341 から $n=17$ が求ま

り、10位にヒドロキシ基があることが分かる。上述したように、本試料ではこれら以外に *n*-C₂₅-10-ol、*n*-C₂₈-9-ol、*n*-C₂₈-10-ol、*n*-C₃₁-10-ol、*n*-C₃₁-12-ol の2級モノアルコールが同定されたが、いずれも α -開裂による特徴的なイオン (Table 1) の解釈から同定した。

2級ジアルコールの *n*-C₂₉-10,13-diol-diTMS (VII) では、 m/z 73, m/z 103, m/z 359, m/z 457, m/z 569 (M-15) と m/z 229, m/z 269, m/z 327, m/z 367 に特徴的あるいは強いイオンが、また *n*-C₂₉-5,10-diol-diTMS (VIII) では m/z 73, m/z 103, m/z 227, m/z 437, m/z 569 (M-15) と m/z 159, m/z 317, m/z 369, m/z 527 に特徴的あるいは強いイオンが現れ

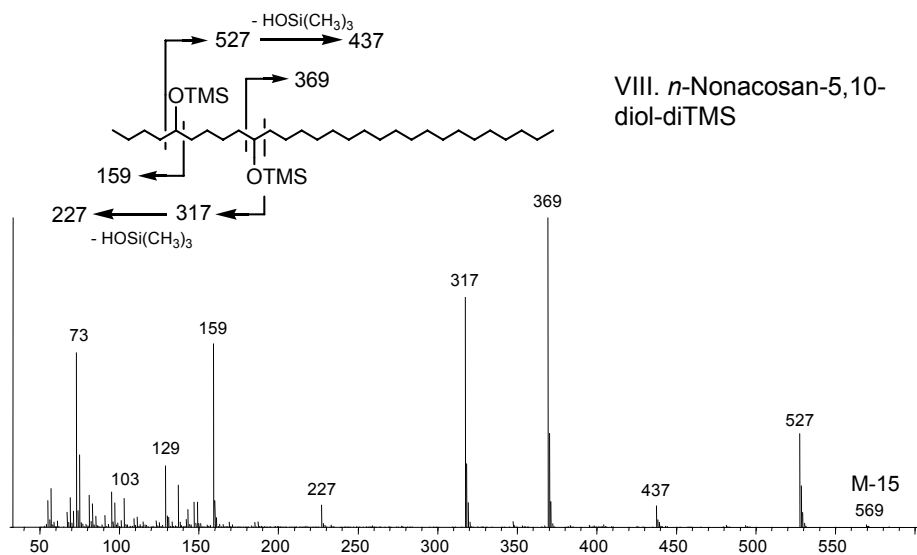
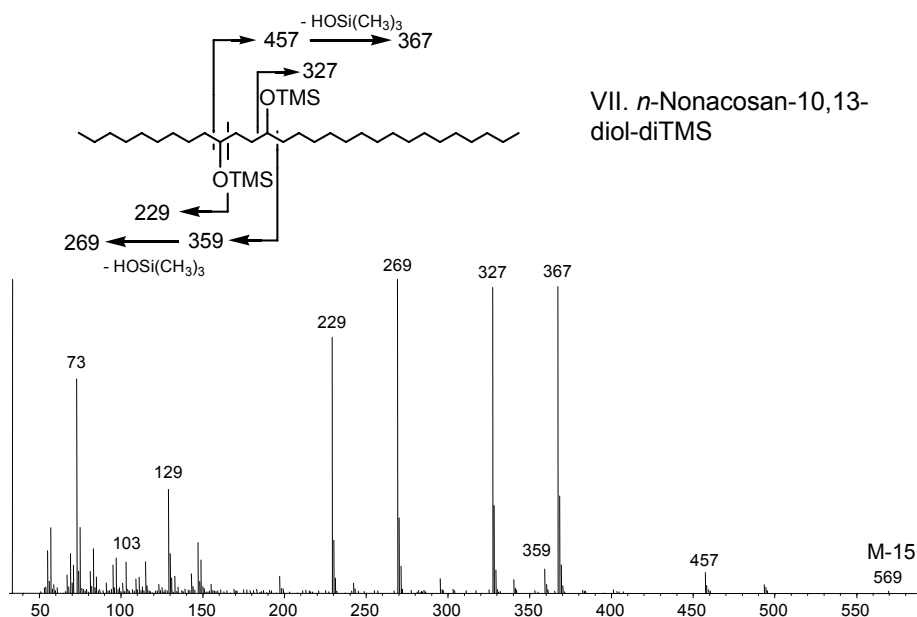


Fig. 6. (continued)

る。 m/z 73, m/z 103, M-15 はモノアルコールと同様に TMS 化されたヒドロキシ基をもつ化合物に特徴的なイオンである。しかし分子イオンが現れていないことから、ヒドロキシ基の位置や炭素長は生成するイオンの解釈によって求めることになる。

ヒドロキシ基が2つあるため α -開裂によって生成するイオンは、Fig. 6 に示したように、ヒドロキシ基を1つ含むイオンと、2つ含むイオンの4

つのイオンが生成することになる。ヒドロキシ基を1つ含むイオンは、2級モノアルコールと同様に $[\text{CH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}]$ のイオンになる。ヒドロキシ基を2つ含むイオンは、 $[\text{CH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{-C}_x\text{H}_{2x}\text{-CH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}]$ のイオンであるが、このイオンはさらに末端にあるヒドロキシ基 m/z 90 の $[\text{HO-Si}(\text{CH}_3)_3]$ を1つ失い、 $[\text{C-C}_x\text{H}_{2x}\text{-CH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}]$ のイオンになる。以上のことから、 n , x を求めることによって構造を決め

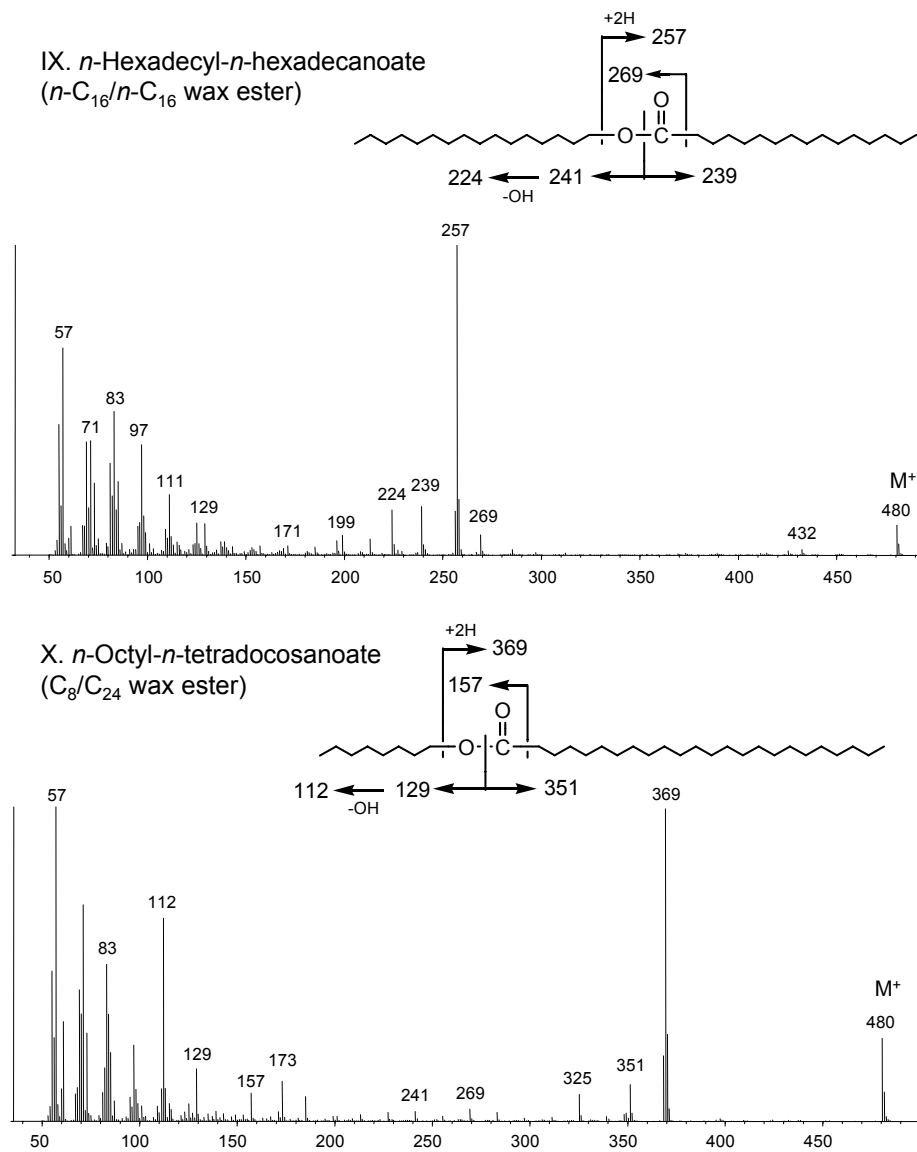


Fig. 7. Mass spectra of *n*-hexadecyl-*n*-hexadecanoate (IX) and *n*-octyl-*n*-tetradocosanoate (X).

ることが可能になる。たとえば, *n*-C₂₉-10,13- diol-*di*TMS (VII) の場合, *m/z* 229 から *n*=9 と *m/z* 327 から *n*=16 が求まる。次に, *m/z* 457 と *m/z* 367, *m/z* 359 と *m/z* 269 のように質量が 90 異なるイオンが, 2 つヒドロキシ基をもつイオンと 1 つヒドロキシ基を失ったイオンであることを示している。これより *x*=2 となり, *n*-C₂₉-10,13-diol-*di*TMS (VII) であることが分かる。上述したように, 本試料ではこれら以外に *n*-C₂₉-7,10-diol, *n*-C₂₉-10,16-diol, *n*-C₂₉-4,10-diol, *n*-C₂₉-3,10-diol の 2 級ジアル

コールが同定されたが, いずれも同様の特徴的なイオン (Table 1) の解釈によって同定した。

3.5. ワックスエステルのマススペクトルおよび解釈

Fig. 7 にワックスエステルの *n*-C₁₆/*n*-C₁₆ wax ester (IX) と *n*-C₈/*n*-C₂₄ wax ester (X) のマススペクトルおよびそれらの開裂様式を示す。*n*-C₁₆/*n*-C₁₆ wax ester (IX) では *m/z* 224, *m/z* 239, *m/z* 269, *m/z* 480 (分子イオン, M⁺) および *m/z* 257 に特

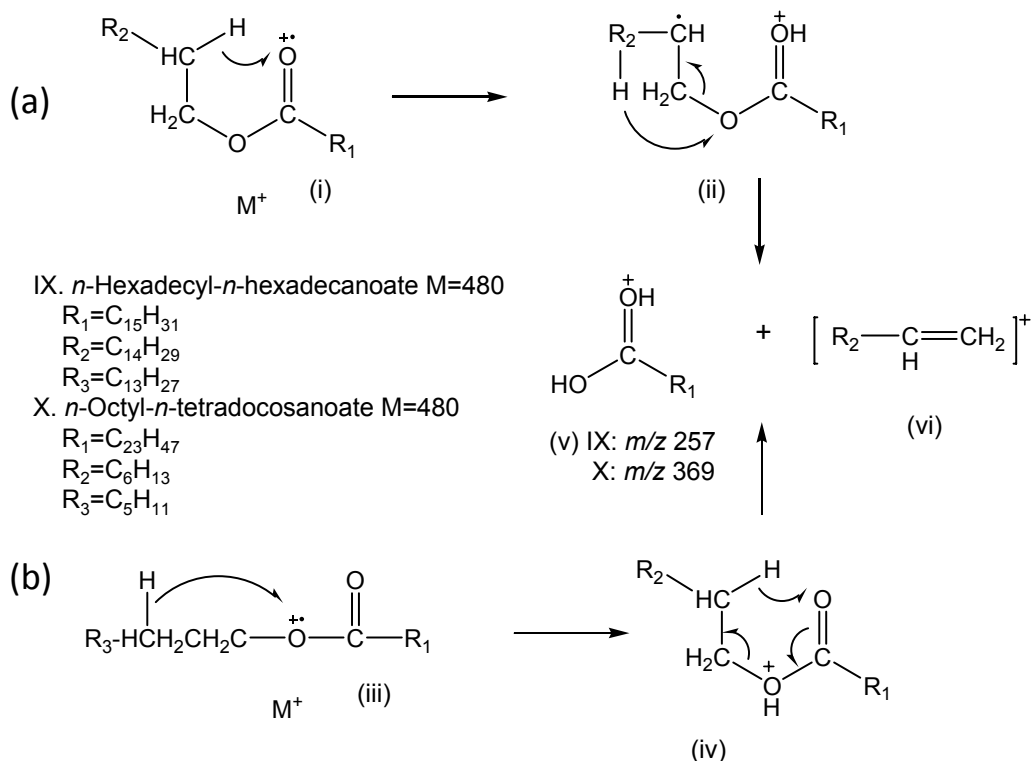


Fig. 8. Mass fragmentations of wax esters.

微的あるいは強いイオンが、また n -C₆/ n -C₂₄ wax ester (X) では m/z 112, m/z 157, m/z 351, m/z 480 (分子イオン, M^+) および m/z 369 に特徴的あるいは強いイオンが現れる。

ワックスエステルの開裂の一つは、カルボニル基の α 位における開裂である。脂肪酸側の α 位で開裂が起こった場合、 n -C₁₆/ n -C₁₆ wax ester (IX) では m/z 269 のイオンが生成する。この質量数から m/z 44 [O-C=O] を指し引いた部分がアルコール側の炭素鎖を示すことになる。これよりアルコールの炭素長は 16 であることになる。一方、カルボニル基のアルコール側の α 位で開裂が起こった場合、 n -C₁₆/ n -C₁₆ wax ester (IX) では m/z 239 イオンと m/z 241 イオンが生成するが、 m/z 241 イオンはさらに m/z 17 [OH] が脱離し、 m/z 224 イオンになる。 m/z 239 イオンは脂肪酸側の炭素鎖を示すので、これより炭素鎖は 15 であることが分かる。これらのことから n -C₁₆/ n -C₁₆ wax ester (IX) であると解釈される。また、最も強いイオンはカルボニル基のアルコール側の β 位における開裂であ

る。これは Fig. 8 に示したように (a) および (b) の 2 つの解釈がある (Budzikiewicz et al. 1967)。 n -C₁₆/ n -C₁₆ wax ester (IX) では、カルボニル基の γ 位の炭素に結合している水素の転位が起こり (i), (ii) に示したような C-O 結合の開裂と水素の転位により、 m/z 257 のイオン (v) が生成する。一方、陽電荷が (iii) のようにエーテル酸素にあるとき、 γ 位の炭素に結合している水素の転位が起こる (iii)。(iii) はさらに McLafferty 転移 (iv) により m/z 257 (v) イオンを生成する。 n -C₆/ n -C₂₄ wax ester (X) の場合にも Fig. 7 の (b) および Fig. 8 に示したように同様に解釈できる。また、本試料では、これら他に n -C₈/ n -C₂₂, n -C₈/ n -C₂₄, n -C₆/ n -C₂₆, n -C₁₈/ n -C₁₆, n -C₈/ n -C₂₆, n -C₆/ n -C₂₈, n -C₈/ n -C₂₈, n -C₆/ n -C₃₀, n -C₈/ n -C₃₀, n -C₆/ n -C₃₂ のワックスエステルが同定されたが、いずれも同様の解釈によるものである。

引用文献

Ana G. and del Rio J.C. (2003) lipids from flax fibers

- and their fate in alkaline pulping, *J. Agric. Food Chem.* **51**, 4965-4971.
- Bauer S., Schulte E. and Their H.-P. (2004) Composition of the surface wax from tomatoes I. identification of the components by GC/MS, *Eur. Food Res. Technol.* **219**, 223-228.
- Boon J.J. and de Leeuw J.W. (1979) The analysis of wax esters, very long mid-chain ketones and sterol ethers isolated from Walvis Bay diatomaceous ooze. *Marine Chemistry* **7**, 117-132.
- Budzikiewicz H., Djerassi C. and Williams D.H. (1967) *Mass spectrometry of organic compounds*, 邦訳: 中川有造・池田正澄 訳 (1973) *有機化合物のマスマスペクトル*, pp699, 丸善株式会社
- Jaffe R., Rushidi A.I., Medeiros P.M. and Simoneit B.R.T. (2006) Natural product biomarkers as indicators of sources and transport of sedimentary organic matter in a subtropical river. *Chemosphere* **64**, 1870-1884.
- Kolattukudy P.E. (1976) Chapter 1 Introduction of natural waxes, in "*Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes* (ed. Kolattukudy, P.E.)", Elsevier, pp 1-15.
- Kolattukudy P.E., Croteau R. and Buckner J.S. (1976) Chapter 7 Biochemistry of plant waxes, in "*Chemistry and biochemistry of natural waxes* (ed. Kolattukudy, P.E.)", Elsevier, pp 236-287.
- Kolattukudy P.E. and Espelie K.E. (1989) Chemistry, biochemistry, and function of suberin and associated waxes, in "*Natural Products of Woody Plants I* (ed. Rowe, J.W.)", Springer-Verlag, pp 304-367.
- Prahl F.G. and Pinto L.A. (1987) A geochemical study of long-chain *n*-aldehydes in Washington coastal sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* **51**, 1573-1582.
- Santos S., Schreiber L. and Graca J. (2007) Cuticular eaxes from Ivy Leaves (*Hedera helix* L.): Analysis of high-molecular-weight esters, *Phytochemical Analysis* **18**, 60-69.
- Simoneit B.R.T., Kobayashi M., Mochida M., Kawamura K., Tsubonuma T., Lee M. and Komazaki Y. (2004) Composition and major-sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign. *J. Geophys. Res. (Atmospheres)* **109**, D19S10/1-10/22.
- Wakeham S.G. (1982) Organic matter from a sediment trap experiment in the equatorial north Atlantic: wax esters, steryl esters, triacylglycerols and alkyldiacylglycerols. *Geochimica Cosmochimica Acta* **46**, 2239-2257.
- Xu Y., Simoneit, B.R.T. and Jaffe R. (2007) Occurrence of long-chain *n*-alkenols, diols, keto-ols and sec-alkanols in a sediment core from a hypereutrophic, fresh water lake. *Organic Geochemistry* **38**, 870-883.
- 山本修一・石渡良志 (2004) 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 II: 脂肪族化合物, *Res. Org. Geochem.* **21**, 35-48.