Res. Org. Geochem. **35**, 55 − 72 (2019)

技術論文

イベント堆積物中の環構造が減成されたトリテルペノイドのGC-MS解析*

朝日 啓泰**・沢田 健***

（2019年11月13日受付，2019年12月19日受理）

Abstract

Ring degraded triterpenoids, in which cyclic structure is opened and/or cleaved, were commonly identified in sediments and peats. These degraded triterpenoids such as *des*-A, *des*-E, and C ring-cleaved triterpenoids are considered to be formed by microbial and/or photochemical processes during transport and deposition. In the present study, we analyzed the ring degraded triterpenoids using GC-MS in the event deposits such as turbiditic sediments of the Miocene Kawabata Formation from Yubari, central Hokkaido, and a tsunami deposit in the Holocene peat core from Kiritappu area, eastern Hokkaido. We identified various *des*-A and *des*-E triterpenoids and C-ring cleaved triterpenoids including aliphatic and aromatic hydrocarbons as well as ketones. In addition, mass spectra of unidentified *des*-A triterpenoids were reported.

1. はじめに

五環性トリテルペノイドはおもに被子植物が合成するオレアノイド（oleanoid），ウルサノイド（ursanoid），ルペノイド（lupenoid）と，おもにバクテリアが合成するホパノイド（hopanoid），繊毛虫や一部の嫌気性原生生物が合成するガンマセラン（gammacerane）タイプの骨格を持つテトラヒマノール（tetrahymanol）などがある。五環性トリテルペノイドの続成過程における変化はよく知られており，初期続成段階からカタジェネシスにかけて，炭素骨格の特徴を保持したまま官能基の消失や芳香族化反応が進行するため，古い地質時代の堆積岩や化石試料でも比較的同定しやすいバイオマーカーとして広く使われている。一方で，五環性の炭素骨格が壊れた減成（degraded）トリテルペノイドが多数報告されており，その形成にはおもに初期続成段階における微生物作用や光分解作用が重要であると考えられている。特に減成トリテルペノイドの中でもシクロアルカン構造が開裂した化合物は堆積岩において主要な有機成分として検出されることが知られている。植物由来トリテルペノイドによくみられる化合物として，シクロアルカン構造の中でA環が開裂したトリテルペノイド（*des*-Aトリテルペノイド）とC環が開環したトリテルペノイドが挙げられる。一方，バクテリア由来トリテルペノイドのホパノイドはE環が開裂した化合物（*des*-Eトリテルペノイド）が報告されている（Hauke et al., 1993）。A環開裂トリテルペノイドは，A環を構成する1 - 4位の炭素が消失した四環性の炭素骨格を持ち，五環性トリテルペノイドよりも分子量が80-90ほど小さくなる（Trendel et al., 1989; Logan and Eglinton, 1994）。A環開裂後の熟成過程は五環性トリテルペノイドと同様であり，

*GC-MS analyses of ring degraded triterpenoids in event deposits

**北海道大学 大学院理学院 自然史科学専攻，〒060-0810 札幌市北区北10条西 8 丁目
Department of Natural History Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University, N10W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan
***北海道大学 大学院理学研究院 地球惑星科学部門，〒060-0810 札幌市北区北10条西 8 丁目
Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University, N10W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan
Corresponding author : asahi-air-25@eis.hokudai.ac.jp（朝日啓泰）

脱水素，脱メチル基による芳香族化が進行し，最終的に2 (3)-メチルクリセン（methychrysene）となる（Freeman et al., 1994; Simoneit, 2005; Fig. 1）。C環開環トリテルペノイドは，8位と14位間の安定性の低い炭素結合が開環した構造をもち，開環したC環以外は芳香環となっている（Chaffee et al., 1984）。C環の開環はトリテルペノイドの熟成過程の一つと考えられているが，C環の開環した*des*-Aトリテルペノイドも報告されている（de las Heras et al., 1991）。これらのシクロアルカン構造の減成したトリテルペノイドは検出例自体は多数あるものの，その有機地球化学的挙動はほとんど明らかになっていないミステリアスな化合物である。

des-Aトリテルペノイドの成因として，光化学分解や微生物による作用が想定されている。特に光化学分解反応に関しては，フリーデリン（friedelin）やルペノン（lupenone）への紫外線曝露実験によって，五環性トリテルペノイドの3 - 4位の炭素結合の開裂した3 , 4 - セコトリテルペノイド（3, 4-*seco*-triterpenoids）が生成することが確認されており，*des*-Aトリテルペノイド形成の合成経路であると提案されている（Simoneit et al., 2009; Fig. 1）。一方，*des*-Aトリテルペノイドが現世堆積物において検出されることから初期続成過程での微生物分解によっても生成されると考えられている（Corbet et al., 1980; Huang et al., 2013; van Bree et al., 2016）。一部の植物は生体内で3 , 4 - セコトリテルペノイドを合成することも知られているが（Baas, 1985），その寄与は少ないと考えられている。*des*-Aトリテルペノイドは，嫌気的な泥炭地や水底環境下でおもに生成されると考えられている（Del Rio et al., 1992; Jaffé et al., 1996; Huang et al., 2008; Zheng, 2010; He et al., 2018）。泥炭地や土壌のリター層などの嫌気的環境下での微生物分解反応（Jaffé et al., 1996）や，土壌における日光による光化学分解反応が複合的に作用して減成化合物が生成すると解釈されている（Del Rio et al., 1992; He et al., 2018）。また，*des*-Aトリテルペノイドは湖底堆積物での検出例も多く，やはり貧酸素的環境での微生物分解の影響が強いことを支持している（Trendel et al., 1989; Logan and Eglinton, 1994; Jacob et al., 2007; van Bree et al., 2016）。東アフリカChalla湖の湖底堆積物における過去25,000年間の古環境復元の研究では，アルボレン（arborene）を前駆物質とする*des*-Aアルボレンの濃度が乾湿データと同調しており，特に湿潤期により多くの*des*-Aアルボレンが生成されたことが報告されている（van Bree et al., 2018）。アルボレンはホパノイドによく似た骨格を持ち，おもに藻類やバクテリアを由来とすると考えられており（Volkman, 2005），湖

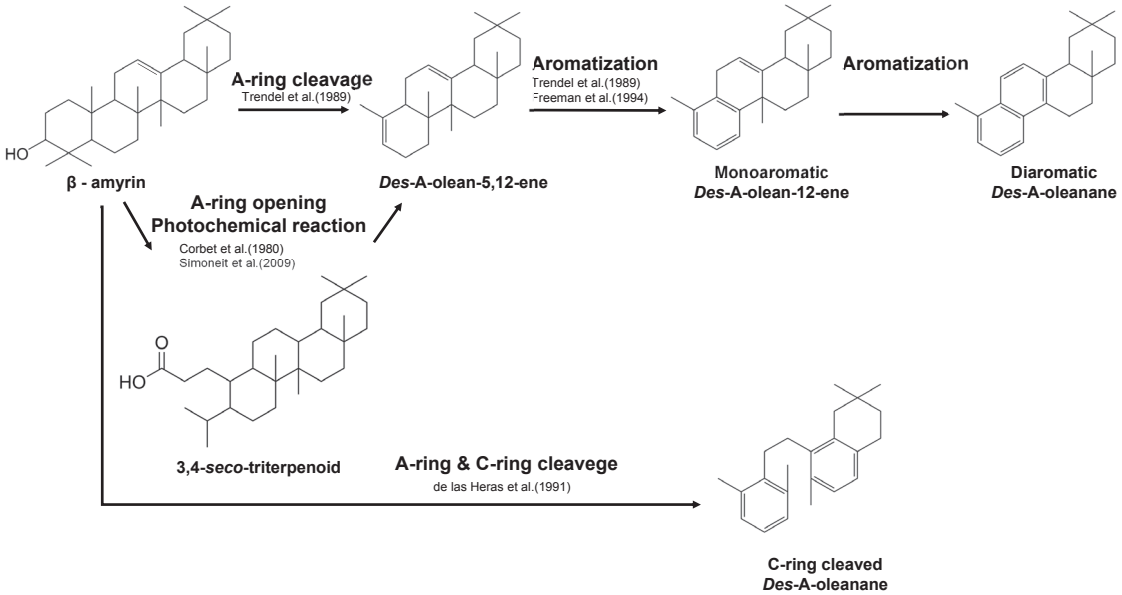


Fig. 1. Proposed reaction pathways of ring degraded triterpenoids

水の貧酸素化などの環境の変化が*des*-Aアルボレンの生産量に強く影響したことを示すとされている。また，北東ブラジルCaćo湖の堆積物コアの過去20000年間の古環境復元に関する研究では，*des*-Aルパン（lupane）の起源をカヤツリグサ科*Elecharis*属などの水生植物と推察し，それらが繁茂した貧酸素的環境において*des*-Aルパンが効率的に生成され，水辺環境の拡大縮小に合わせてその量が増減したことを報告している（Jacob et al., 2007）。Caćo湖の貧酸素的な底層環境ではその他の*des*-Aトリテルペノイドと*des*-Aルパンの挙動が顕著に異なることも見出している。一方，同じ*des*-Aルパンでも，その前駆物質であるルペオールがカバノキ科（Betulaceae）のような広葉樹を起源とすると推測している研究例（Regnery et al., 2013）もある。つまり，これらの研究では，*des*-Aトリテルペノイドの起源となる植物種についてはまだ検討が必要であるが，それらの生成に関しては共通して貧酸素的な環境下での微生物分解が重要であることが論じられている。

陸上植物に由来する*des*-Aトリテルペノイドが深海堆積物から主要成分として多量に含まれていることが報告されている（Furota et al., 2014）。これは深海底で堆積した混濁流堆積物（タービダイト）においてよく見出され，洪水流などの混濁流（タービディティカレント）によって大量に運搬され堆積したことが推察されている。このようなイベント堆積物における*des*-Aトリテルペノイドの多量の検出から，環構造が減成される過程が貧酸素条件などの特殊な環境下での初期続成作用だけでなく，混濁流などの運搬・堆積作用も密接に関わることが推測され，それらが洪水や津波，海底地すべりなどのイベントにより生じた堆積物の後背地や発生要因，堆積システムなどを解析するための有用な情報を持つ可能性がある。さらに，津波と洪水の区別が難しい沿岸・湿原地域のイベント堆積物などで，減成トリテルペノイドの挙動や検出量を周囲の地形と比較・検討することで，イベントを識別できるポテンシャルを持つとも考えられる。

本稿では，タービダイトや津波堆積物といったイベント堆積物から検出された環構造の減成したトリテルペノイドのGC-MS分析結果を報告する。

2. 試　　料

分析試料として，北海道夕張地域草木舞沢に露出する新第三系川端層で採取した堆積岩試料と，北海道浜中町霧多布湿原から採取した泥炭コア中の津波堆積物を用いた。川端層は混濁流により形成されたタービダイト砂泥互層で構成される（川上ほか，1999）。Okano et al.（2008）により，タービダイト泥岩と遠洋性泥岩が識別されている。本研究では同一の混濁流により形成されたタービダイトシーケンスの泥岩部（Turbidite mud）と砂岩部（Turbidite sand）を用いた。一方，津波堆積物を含む泥炭コアは2016年に北海道浜中町霧多布湿原（43.1°N, 145.0°E）にて採取された試料であり，狭在する火山テフラより泥炭コア最下部は約2000年前の年代が推定されている（加瀬ほか，未公表データ）。これまで霧多布湿原域では泥炭コアに狭在する津波堆積層が複数確認されている。泥炭コアには3枚の砂層があり，それらは津波堆積物と推定されているが，本論文では3層の内の最下層の中粒－細粒砂層を分析試料として用いた。

3. 分析手法

脂質分析はSawada et al.（2013）にしたがった。堆積岩試料の表面を削剥・粉砕し，メタノール，メタノール/ジクロロメタン（1/1 v/v），ジクロロメタンで抽出した。それらをシリカゲルカラムによって，脂肪族炭化水素画分（F1），芳香族炭化水素画分（F2），ケトン・エステル画分（F3），極性画分（F4）に分離した。測定機器はAgilent technologies社製7890B GCと接続されたAgilent technologies社製質量分析計5977A MSを用いて測定した。GCカラムはAgilent technologies社製DB5-HT（30m × 0.25mm × 0.1μm）を使用した。GC注入口温度は310℃でsplitless modeで注入を行った。オーブン温度は50℃～310℃まで4℃/minで昇温し，310℃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流量2 ml/minで流した。質量分析計のイオン化は電子衝撃（EI）法であり，イオン化電圧70eVで行った。また，イオン検出については*m/z* 50-650で，5分～40分の間は1.9（スキャン/秒），40分～89分の間は1.3（スキャン/秒）のスキャン間隔で行った。

保持指数（Kovats Index）は*n*-アルカンが混合している試料に，内部標準として*n*-$C_{24}D_{50}$を添加し，GC/MS測定で求めた。Iの計算のために以下の式を用いた。

$$I = 100 \{\log(tsa / tA) / \log(tA+1 / tA) + A\}$$

tsa：測定対象化合物の保持時間，tA：対象化合物の直前に検出される*n*-アルカンの保持時間，tA+1：対象化合物の直後に検出される*n*-アルカンの保持時間，A：対象化合物の直前に検出される*n*-アルカンの炭素数である。*n*-アルカンを含まない芳香族炭化水素画分（F2），ケトン・エステル画分（F3）では，脂肪族炭化水素画分（F1）に含まれる*n*-アルカンの保持時間を基に算出した。定量のために内部標準物質としてテトラコサン-d_{50}（*n*-$C_{24}D_{50}$）を添加した。

4. 結果と考察

タービダイト泥岩および砂岩試料の脂肪族炭化水素画分（F1），芳香族炭化水素画分（F2），ケトン・エステル画分（F3）から，環構造が減成されたトリテルペノイドが検出された。また，津波堆積物試料からはF 2からおもに検出された。これらのトリテルペノイドの保持時間は，ジテルペノイドと通常のトリテルペノイドの保持時間の間になる（Fig. 2）。検出されたすべての環構造が

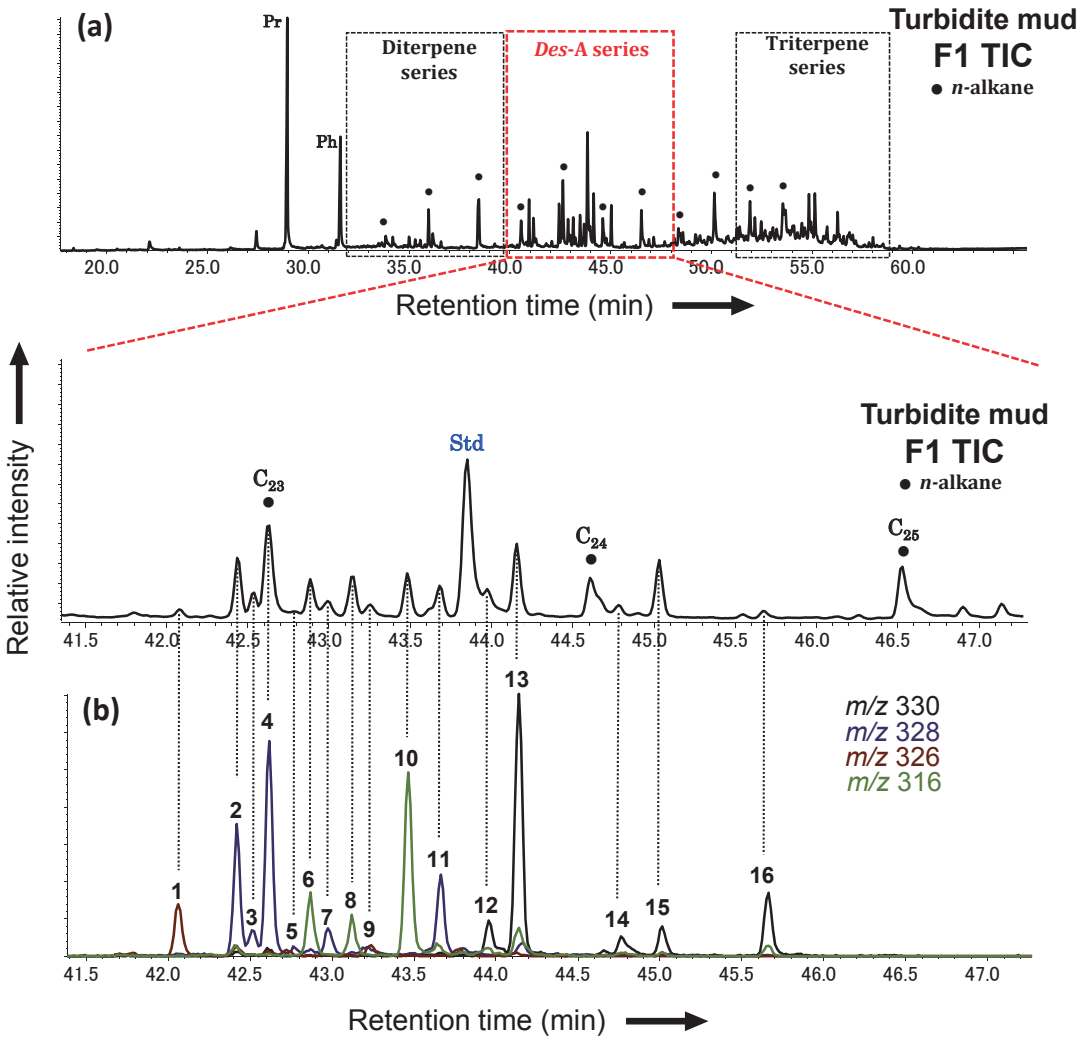


Fig. 2. (a) Total ion chromatogram (TIC) and (b) mass fragmentograms (*m/z* 330, *m/z* 328, *m/z* 326, and *m/z* 316) of aliphatic fraction (F1) of turbidite mudstone in the Kawabata Formation from Yubari, central Hokkaido, Japan.

減成されたトリテルペノイドはTable 1にまとめた。一方，極性画分（F4）からは*des*-Aトリテルペノイドをはじめとした環構造の開裂したトリテルペノイドは確認されなかった。

4.1. 脂肪族炭化水素成分

タービダイト泥岩の総イオンクロマトグラフ（TIC）とマスフラグメントグラムをFig. 2に示した。検出された環構造が減成されたトリテルペノイドのマスフラグメントグラムを保持時間（Kovats Index）の順序でまとめ，Fig. 3に示す。基本的な*des*-Aトリテルパンは分子量が330であり，不飽和度により分子量が328，326となる。*des*-Aトリテルパジエン（triterpadiene）は2つのピークが検出された（Nos. 1, 9）。フラグメントパターンによる二重結合の位置決定はできなかった。先行研究（Trendel et al., 1989; Huang et al., 2008）よりβ-アミリン（amyrin）が持つ12位，A環開裂時にできる5位に二重結合を持つ化合物の可能性がある。F1にみられる*des*-Aトリテルパジエンは相対量が少なく，芳香環*des*-Aトリテルペノイドの中間体であること（Fig. 1）に起因すると思われる。

Table 1. Identification of ring degraded triterpenoids in Figs. 3 and 6. Levels of the identification are also shown.

	Trivial name	Formula	Molecular weight	Base peak (*m/z*)	Diagnostic fragment ions(*m/z*)			Retention Index #	Identification level	References
					M^+	M^+-15	second peak			
	Aliphatic fraction									
1	*Des*-A-oleanadiene	$C_{24}H_{38}$	326	326	326	311	173	2273	1	1
2	*Des*-E-D:C-friedohop-22(29)-ene	$C_{24}H_{40}$	328	313	328	313	231	2291	2	2
3	*Des*-E-D:C-friedohop-22(29)-ene	$C_{24}H_{40}$	328	313	328	313	231	2295	2	2
4	*Des*-A-olean-13(18)-ene	$C_{24}H_{40}$	328	109	328	313	313	2300	2	3, 4
5	*Des*-A-olean-12-ene	$C_{24}H_{40}$	328	218	328	313	205	2307	2	3, 4
6	*Des*-A-nortriterpane	$C_{23}H_{40}$	316	177	316	301	109	2312	1	
7	*Des*-A-urs-13(18)-ene	$C_{24}H_{40}$	328	313	328	313	177	2331	2	4, 5
8	*Des*-A-norlupane	$C_{23}H_{40}$	316	109	316	301	135	2325	1	
9	*Des*-A-oleanadiene	$C_{24}H_{38}$	326	313	326	311	326	2318	1	1
10	*Des*-A-norlupane	$C_{23}H_{40}$	316	109	316	301	122	2344	1	
11	*Des*-A-urs-12-ene	$C_{24}H_{40}$	328	313	328	313	95	2354	2	4
12	*Des*-A-oleanane	$C_{24}H_{42}$	330	191	330	315	109	2369	2	4, 6
13	*Des*-A-lupane	$C_{24}H_{42}$	330	123	330	315	109	2381	2	4, 5
14	*Des*-A-ursane	$C_{24}H_{42}$	330	109	330	315	191	2410	2	4, 6
15	*Des*-A-lupane?	$C_{24}H_{42}$	330	123	330	315	109	2423	1	
16	*Des*-A-triterpane?	$C_{24}H_{42}$	330	109	330	315	95	2456	1	
	Aromatic fraction									
a1	Monoaromatic *des*-A-olean(urs)-12-ene	$C_{23}H_{32}$	308	169	308	293	308	2295	1	7
a2	C-ring cleaved diaromatic *des*-A-oleanane	$C_{23}H_{30}$	306	187	306	291	308	2319	2	8, 9
a3	Monoaromatic *des*-A-ursane / oleanane	$C_{23}H_{34}$	310	145	310	295	157	2354	1	
a4	Monoaromatic *des*-A-lupane	$C_{23}H_{34}$	310	295	310	295	157	2374	2	7
a5	*Des*-E-D:C-friedo-25-norhopa-5,7,9-triene	$C_{23}H_{34}$	310	213	310	295	225	2391	2	2
a6	Diaromatic *des*-A-oleanane	$C_{22}H_{28}$	292	292	292	277	207	2410	2	7, 9
a7	Diaromatic *des*-A-ursane	$C_{22}H_{28}$	292	207	292	277	292	2424	2	7, 9
a8	Diaromatic *des*-A-lupane	$C_{22}H_{28}$	292	292	292	277	207	2438	2	7, 9
a9	Diaromatic *des*-A-triterpane ?	$C_{22}H_{28}$	292	292	292	277	181	2493	1	
a10	Triaromatic *des*-A-lupane	$C_{21}H_{22}$	274	231	274	259	215	2528	2	7, 9
a11	Triaromatic *des*-A-ursane	$C_{21}H_{22}$	274	259	274	259	274	2570	2	7, 9
a12	Triaromatic *des*-A-oleanane	$C_{21}H_{22}$	274	218	274	259	274	2594	2	7, 9
a13	C-ring cleaved triaromatic oleanane	$C_{27}H_{32}$	356	169	356	341	187	2852	2	8, 9
	Ketone fraction									
k1	*Des*-A-olean(urs)-12-ene-11-one	$C_{24}H_{38}O$	342	273	342	327	189	2602	2	10
k2	24-norolean(norurs)-12-ene-11-one	$C_{29}H_{46}O$	410	273	410	395	135	3208	2	10

: Retention index. See text.

*1: Level of identification; 1: Interpretation of mass spectral data, 2: The mass spectrum is identical to that was reported in references.
References for identification ; 1: Huang et al. (2008), 2: Hauke et al. (1993), 3: Logan and Eglington (1994), 4: Jacob et al. (2007), 5: van Bree et al. (2016), 6: Woolhouse et al. (1992), 7: Freeman et al. (1994), 8: de las Heras (1991), 9: Huang et al. (2013), 10: ten Haven et al. (1992)

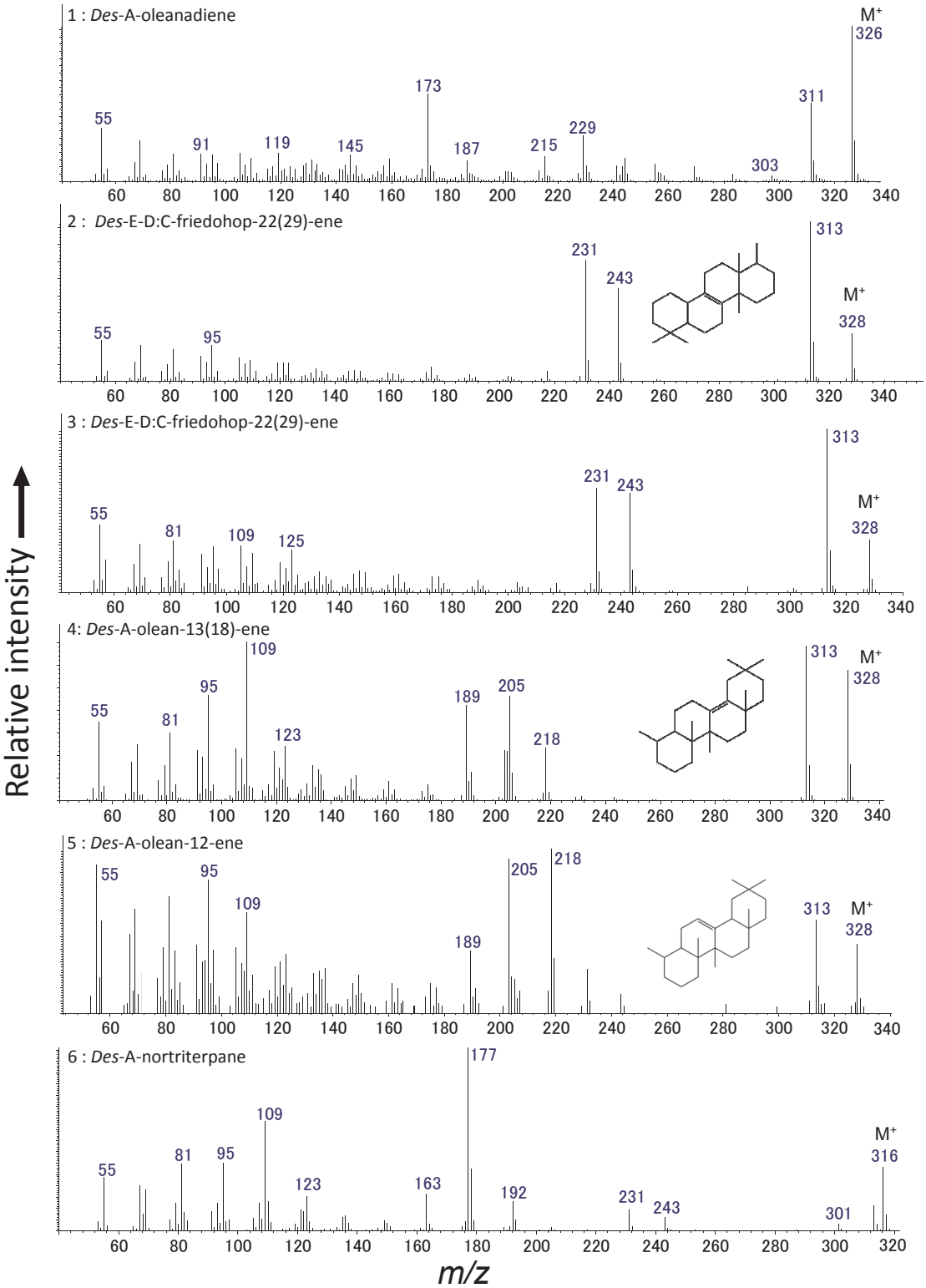


Fig. 3. EI mass spectra of aliphatic ring degraded triterpenoids in F1 of a turbidite mudstone in the Kawabata Formation.

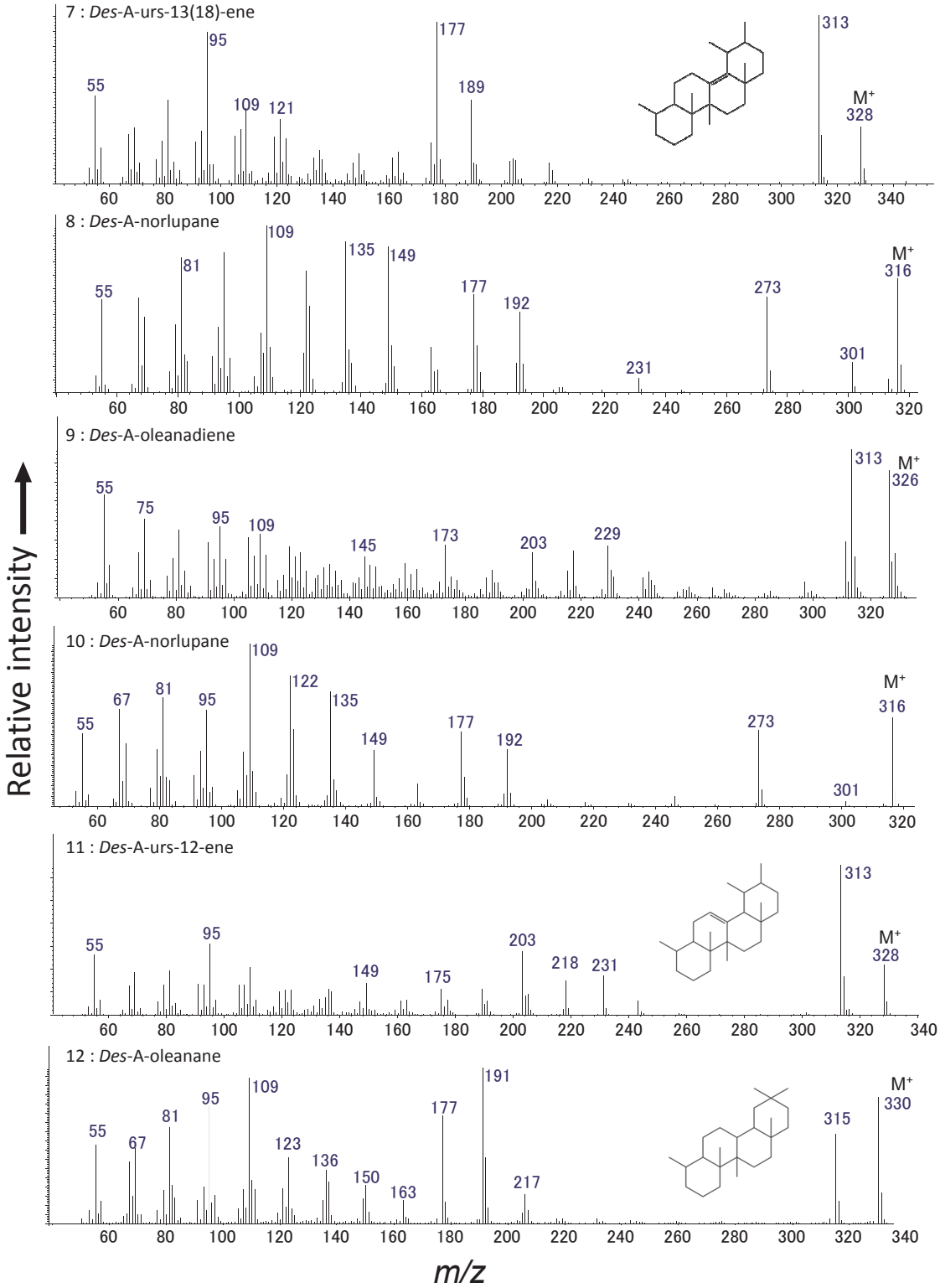


Fig. 3. (continued)

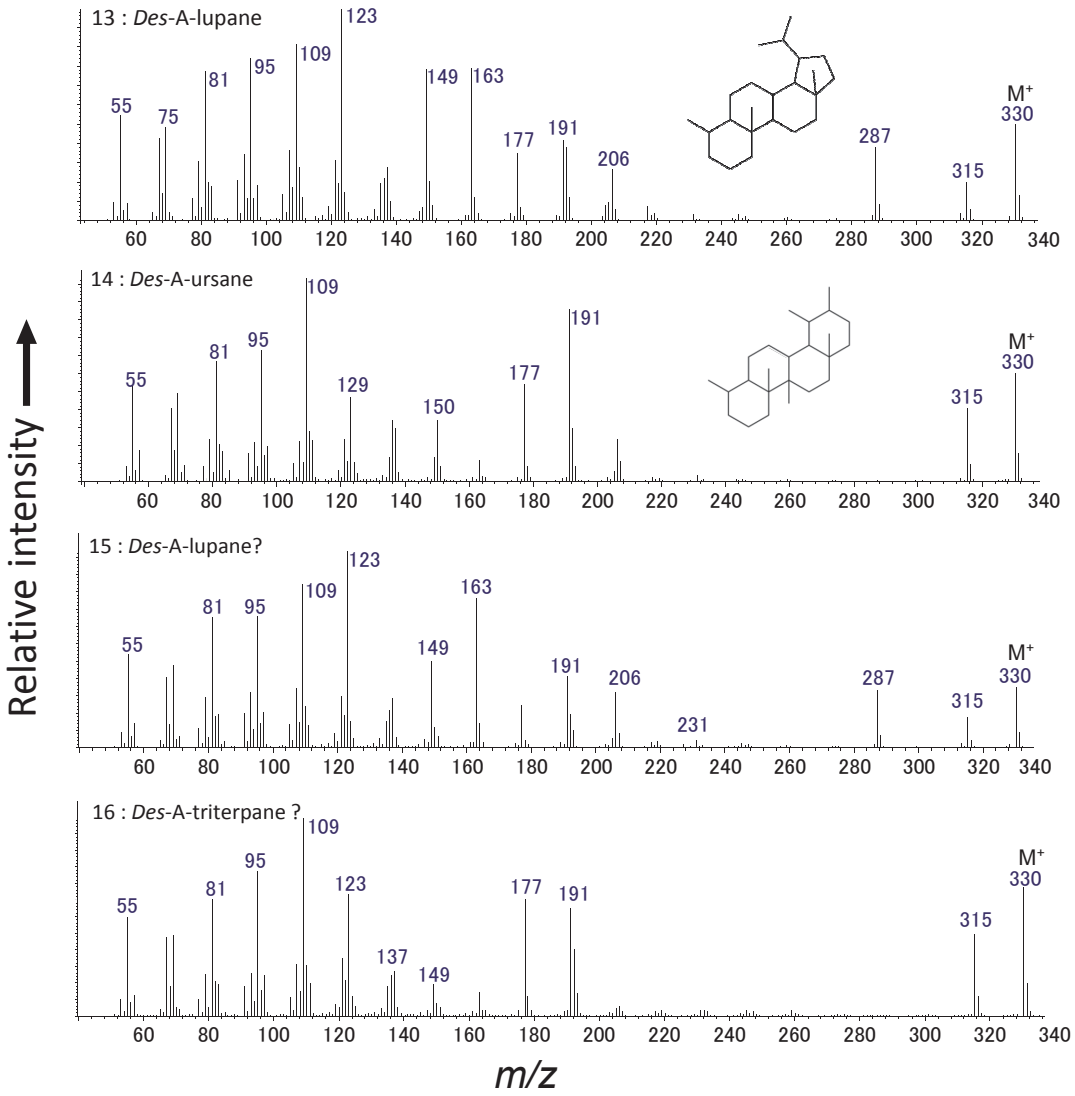


Fig. 3. (continued)

二重結合を1つ持つ*des*-Aトリテルペンは4つのピークが検出された（Nos. 4 , 5 , 7 ,11）。*des*-Aウルセン（ursene; Nos. 7 ,11），*des*-Aオレアネン（oleanene; Nos. 4 , 5）が検出された。これらはフラグメントイオンと保持時間により二重結合を12位に持つ化合物と13(18)位に持つ化合物に区別できる。*des*-Aウルセンの場合，12位に二重結合がある場合，C環が開環しやすくなり，*m/z* 203, *m/z* 218のフラグメントイオンを形成する。一方，13(18)位に二重結合がある場合，C-D環にまたいで開裂するため，*m/z* 177のより小さな分子量のフラグメントイオンを形成する。*des*-Aオレアネンの場合は，どちらもC環で開裂するが，13位に二重結合がある場合は9-11位，11-12位の炭素結合間で開裂するため，*m/z* 218（9-11位間）と*m/z* 205（11-12間）および脱メチル基による*m/z* 189のフラグメントが等量形成される。12位の二重結合は11位に転移しやすく，*m/z* 218のフラグメントイオンがより多く形成するとされている（Logan et al.,1994）。また保持時間も12位に二重結合がある場合，保持時間がより遅い時間になるため，これらを用いて二重結合の位置を決定することがで

きる。*des*-Aトリテルパン（triterpane）は5つのピークが見られた（Nos.12, 13, 14, 15, 16）。最も高いピーク（No. 13）はイソプロピル側鎖の脱離によるM^+-43の*m/z* 287のピーク強度が高い点や他の*des*-Aトリテルペノイドの検出順などから*des*-Aルパンと同定した。また*des*-Aルパンのマススペクトルとよく一致するピークがもう1つ認められ（No.15），暫定的に*des*-Aルパンの異性体と推定した。*Des*-Aオレアナン（No.12），*des*-Aウルサン（No.14）はWoolhouse et al.（1992）での保持時間の順序から識別した。しかし，*des*-Aウルサンと*des*-Aオレアナンはフラグメントパターンがよく似ているため，マススペクトルでは識別できない。ピークNo.16は最も後の保持時間になる*des*-Aトリテルパンであるが，同定できなかった。これらの*des*-Aトリテルペノイドの保持時間の順序はFurota et al.（2014）による川端層タービダイトでの結果とほとんど同じであった。また*des*-Aトリテルパンとフラグメントパターンの類似した分子量316のピークが3つ検出された（Nos. 6 , 8 , 10）。これらの化合物は*des*-Aトリテルパンからメチル基が一つ外れた*des*-Aノルトリテルパン（nortriterpane）と暫定的に同定した。*des*-Aノルトリテルパンシリーズは，*des*-Aノルトリテルパン（No. 6），2つの*des*-Aノルルパン（Nos. 8, 10）の合計3つのピークが見られた。*des*-Aノルトリテルパンのフラグメントパターンは通常の*des*-Aトリテルパンより，メチル基の消失分の分子量の小さいフラグメントが見られた。M^+-43の*m/z* 273のフラグメントイオンがみられることから，*des*-Aノルルパンと同定した。また，*des*-Aオレアナ-13(18)-ネンの直前に分子量328の化合物が検出された（Nos. 2 , 3）。これらは*m/z* 243, *m/z* 231のフラグメントイオンのピーク強度が高い特徴がある。これらの化合物はHauke et al.（1993）で報告されたホパンのE環が開裂した*des*-E-D:C-フリードホパ-22(29)-エン（friedohop-22(29)-ene）と類似するフラグメントパターンを持つ。*Des*-E-D:C-フリードホパ-22(29)-エンはイタリアの三畳系黒色頁岩から報告されており，バクテリア成分のホパノイドに由来すると考えられている（Hauke et al., 1993）。

4.2. 芳香族炭化水素成分

タービダイト泥岩と津波堆積物の芳香族炭化水素画分（F2）のTICとマスフラグメントグラムをそれぞれFig. 4，Fig. 5に示した。マスフラグメントグラムは保持時間（Kovats Index）の順にFig. 6に示す。タービダイト泥岩では，F1で多く含まれたルパンシリーズがほとんど見られなかった。一方，津波堆積物では，タービダイト泥岩とは異なり，*des*-Aルパンシリーズが F2にて有意に検出された。予察的ではあるが，両者の芳香環*des*-Aルパンの違いは，後背地の植生などの違いが影響していると考えられる。

F2の*des*-Aトリテルペノイドは芳香族化の進行により分子量が変化する（Fig. 1）。一芳香環*des*-Aトリテルペノイドは分子量310，二芳香環の場合で分子量292，三芳香環で分子量274となる。一芳香環*des*-Aトリテルパンはタービダイト泥岩でのみ見られ，2種類の化合物が検出された（Nos. a3, a4）。No. a4はFreeman et al（1994）のCompound Kと同様のフラグメントの*m/z* 131, *m/z* 157, *m/z* 171を持ち，よく似たフラグメントパターンを持つことから，一芳香環*des*-Aルパンと同定した。No.a3はNo.a4と同様の*m/z* 157, *m/z* 171を持ち，特に*m/z* 145のピークが高い特徴を持つ。この化合物についてはこれまで記載された研究例がなく，本研究ではじめて一芳香環*des*-Aオレアナンまたはウルサンと推定した。その理由は，No. a4とフラグメントパターンが似ており，一芳香環ルパン以外の一芳香環*des*-Aトリテルペノイドであると考えたからである。*m/z* 308を持つNo. a1は，二重結合を持つ一芳香環化合物でかつ，イソプロピル鎖の外れたフラグメントイオンを持たないため，一芳香環*des*-Aオレアナ-12-エンまたはウルサ-12-エンと推定した。二重結合の位置はD環の開裂による*m/z* 169のフラグメントイオンを持つことから，C環の12位と推定した。二芳香環*des*-Aトリテルパンは，タービダイト泥岩試料では二芳香環*des*-Aオレアナン（No. a6），二芳香環*des*-Aウルサン（No. a7），構造不明の二芳香環*des*-Aトリテルパン（No. a9）が検出された。津波堆積物試料では二芳香環*des*-Aオレアナン（No. a6），二芳香環*des*-Aウルサン（No. a7），二芳香環*des*-Aルパン（No. a8）が確認された。二芳香環*des*-A

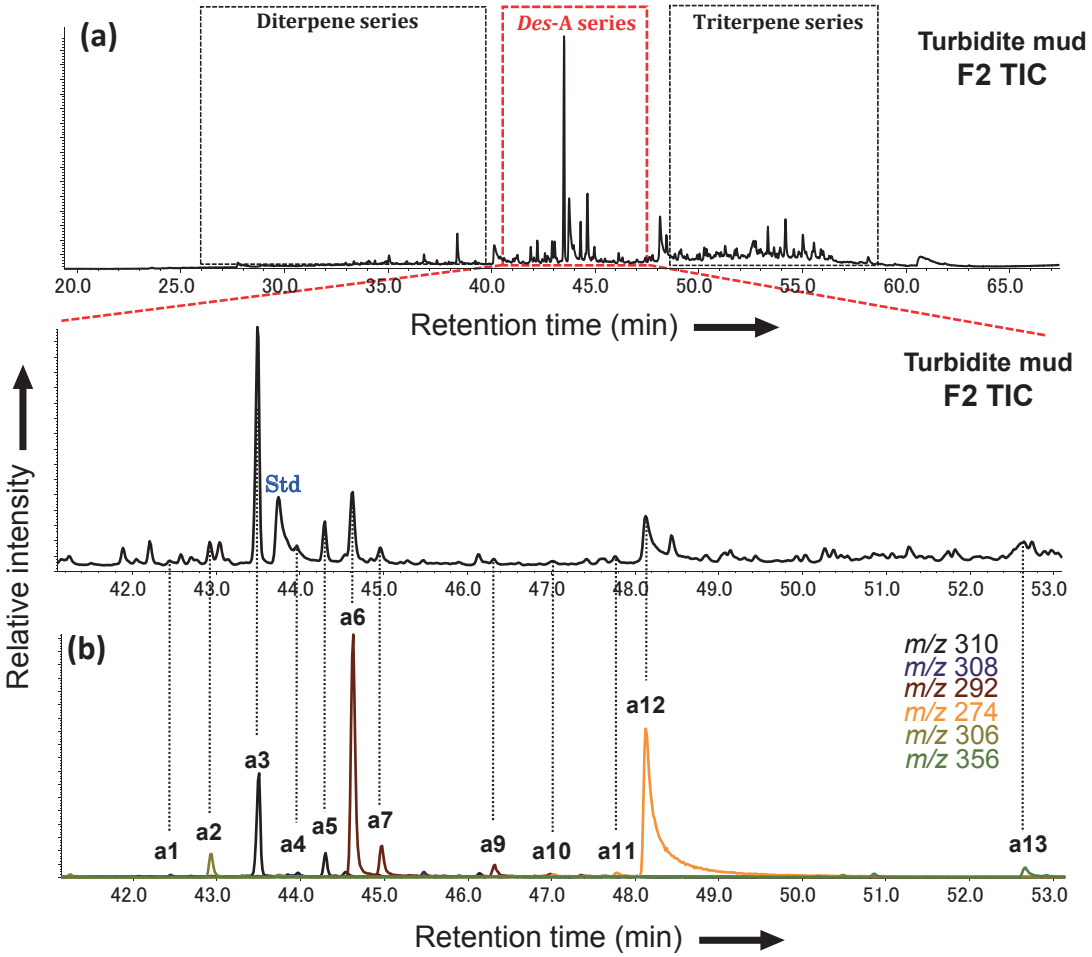


Fig. 4. (a) TIC and (b) mass fragmentograms (*m/z* 310, *m/z* 308, *m/z* 292, *m/z* 274, *m/z* 306, and *m/z* 356) of aromatic fraction (F2) of turbidite mudstone in the Kawabata Formation.

オレアナンは*m/z* 292のピーク強度が高い一方，フラグメントイオンがほとんど検出されない。これはE環開裂を示す*m/z* 207が*m/z* 292と同等のピーク強度を持つ二芳香環*des*-Aウルサンと大きく異なり，両者を識別する特徴である（Freeman et al., 1994）。二芳香環*des*-Aルパンは，E環開裂の*m/z* 207に加え，M^+-43の*m/z* 249のフラグメントが確認できることから識別される。構造不明の二芳香環*des*-Aトリテルパンはフラグメントイオンがほとんど検出されない点から，二芳香環*des*-Aオレアナンと類似した構造が予想される。三芳香環*des*-Aトリテルパンはタービダイト泥岩，津波堆積物ともに3つの化合物が検出された。三芳香環*des*-Aルパン（No. a10）が最も早くに検出され，ルパンシリーズにみられる側鎖の脱離したM^+-43のピーク強度が高い特徴がある。三芳香環*des*-Aウルサン（No. a11）は，メチル基の外れたM^+-15の*m/z* 259が主要なフラグメントとしてみられる。一方，E環開裂のフラグメントはほとんどみられない。三芳香環*des*-Aオレアナン（No. a12）はE環開裂による*m/z* 218のフラグメントピーク強度が高い特徴を持つ。一方，脱メチル基を示す*m/z* 259のピーク強度は小さく，ウルサンと逆の傾向を示す。

C環開環トリテルペノイドはタービダイト泥岩で2種類の化合物が検出された（Nos. a2, a13）。これまで報告されたマススペクトルからそれぞれ，分子量306のC環開環の二芳香環*des*-Aトリテルパン（No. a2），分子量356のC環開環の二芳香環トリテルパン（No. a13）を同定した（de las Heras

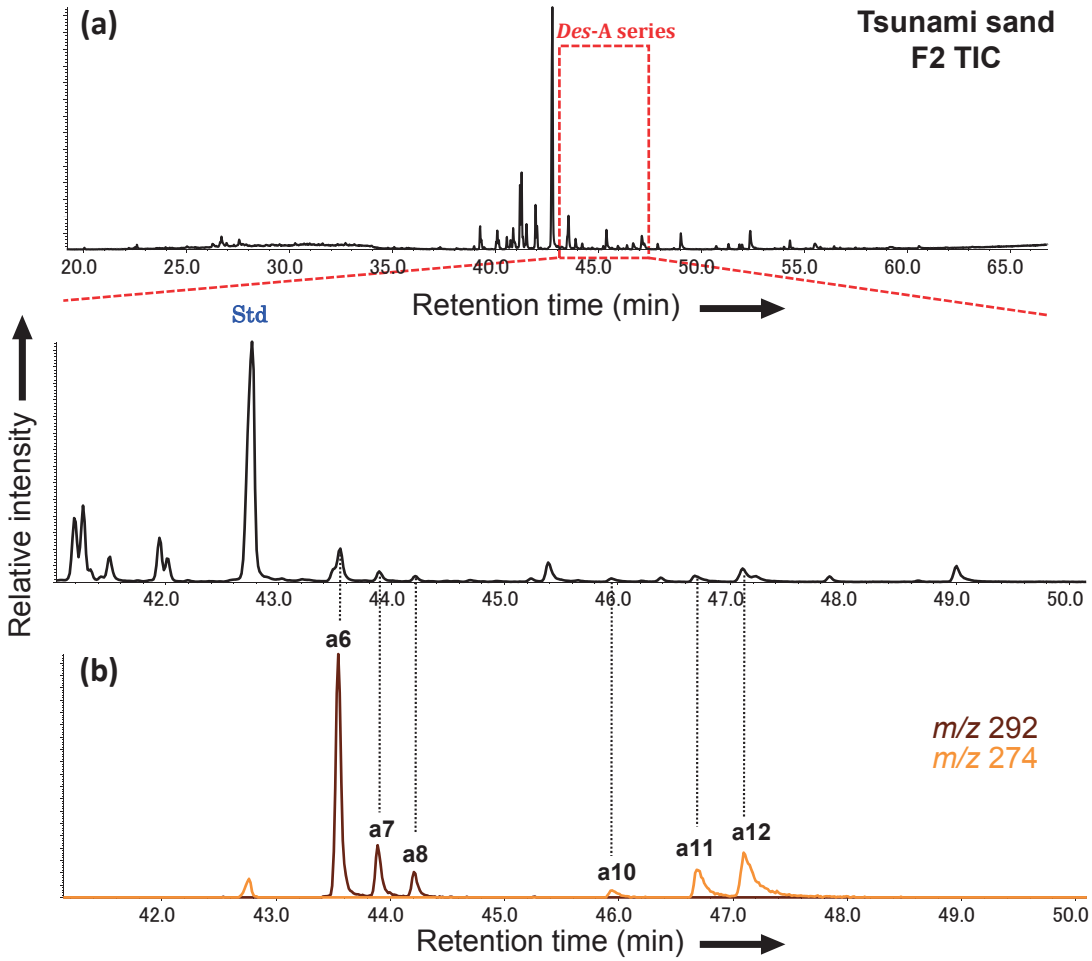


Fig. 5. (a) TIC and (b) mass fragmentograms (*m/z* 310, *m/z* 308, *m/z* 292, *m/z* 274, *m/z* 306, and *m/z* 356) of aromatic fraction (F2) of tsunami sand layer in the peat core from Kiritappu area, eastern Hokkaido, Japan.

et al., 1991; Huang et al., 2013)。C環開環トリテルペノイドでは11位と12位間の炭素結合で開環しやすく，*m/z* 187と*m/z* 169のフラグメントイオンが形成される。*des*-E-D:C-フリード-25-ノルホパ-5,7,9-トリエン（*Des*-E-D:C-friedo-25-norhopa-5, 7, 9-triene）がタービダイト泥岩より検出された（No. a5）。これはF1で検出された*des*-E-D:C-5,7,9-フリードホパ-22(29)-ン（Fig. 3 ; Nos. 2, 3）のC環が芳香環である化合物となる。分子イオンピークの*m/z* 310の他，C環開環により形成される*m/z* 213が特徴的なフラグメントパターンを示す。*des*-E-D:C-5,7,9-フリードホパ-22(29)-ンは，これまでイタリアの三畳系黒色頁岩（Hauke et al., 1993）や南イギリスの前期白亜系堆積岩（Riboulleau et al., 2007）などで報告されている。

4.3. ケトン・エステル成分

タービダイト砂岩のケトン・エステル画分（F3）のTICとマスフラグメントグラムをFig. 7に示した。ケトン・エステル画分では保持時間40分以降にケトン基を持つトリテルペノイドが検出される。検出された2つのピークはten Haven et al.（1992）のマススペクトルとの比較によりNo.k1を*des*-Aウルサ-12-エン-11-オン（urs-12-ene-11-one）または*des*-Aオレアナ-12-エン-11-オン（olean-12-ene-11-one）と推定し，No.k2は24-ノルウルサ-12-エン-11-オン（24-norurs-12-ene-11-one）または24-ノルオレアナ-12-エン-11-オン（24-norolean-12-ene-11-one）と推定した（Fig. 7）。この2つの化合物はタービダイト砂岩で検出され，タービダイト泥岩ではNo.k2のみ検出され（ただし低濃度），

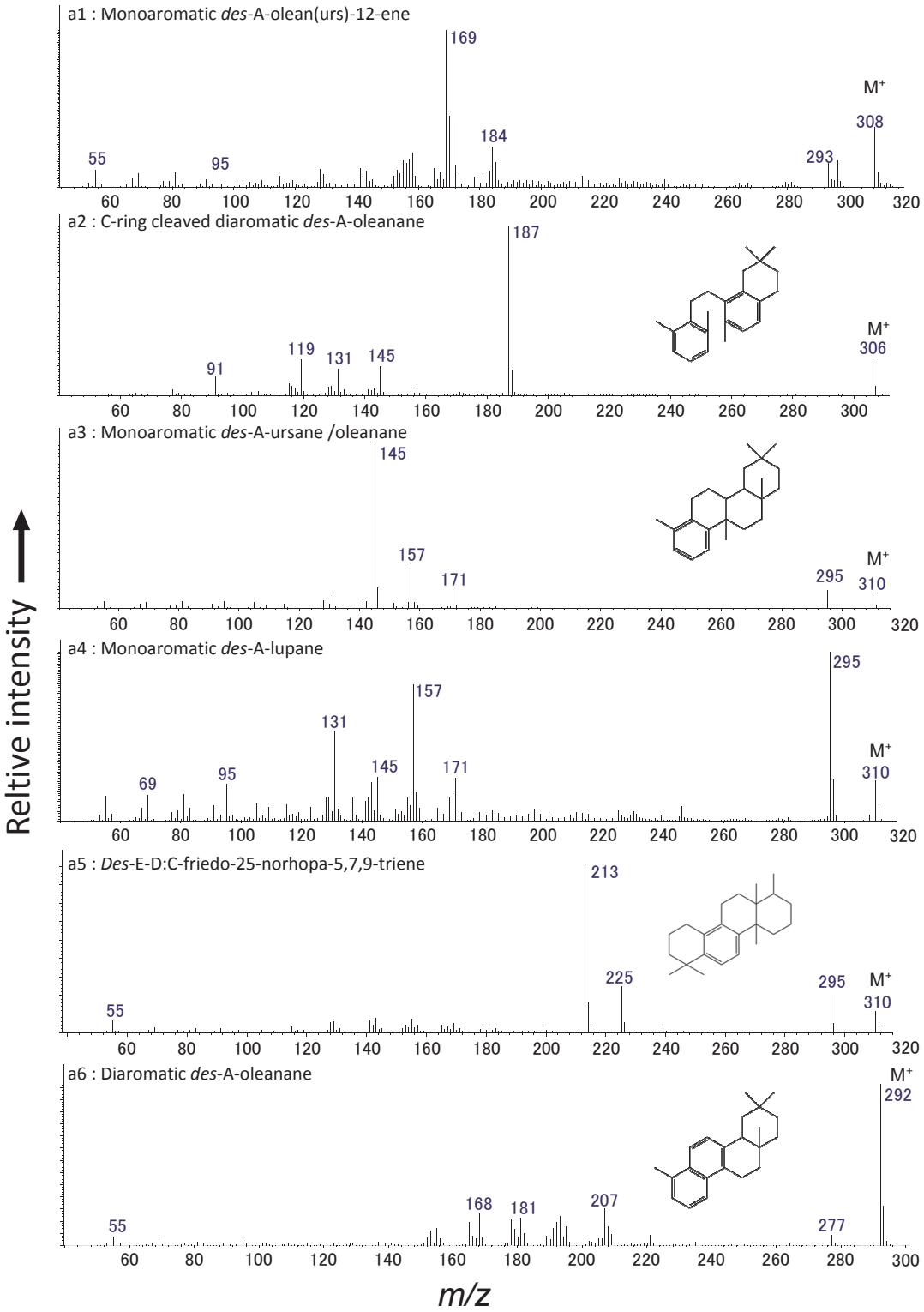


Fig. 6. EI mass spectra of aliphatic ring degraded triterpenoids in F2 of turbidite mudstone in the Kawabata Formation and tsunami sand layer from the Kiritappu area.

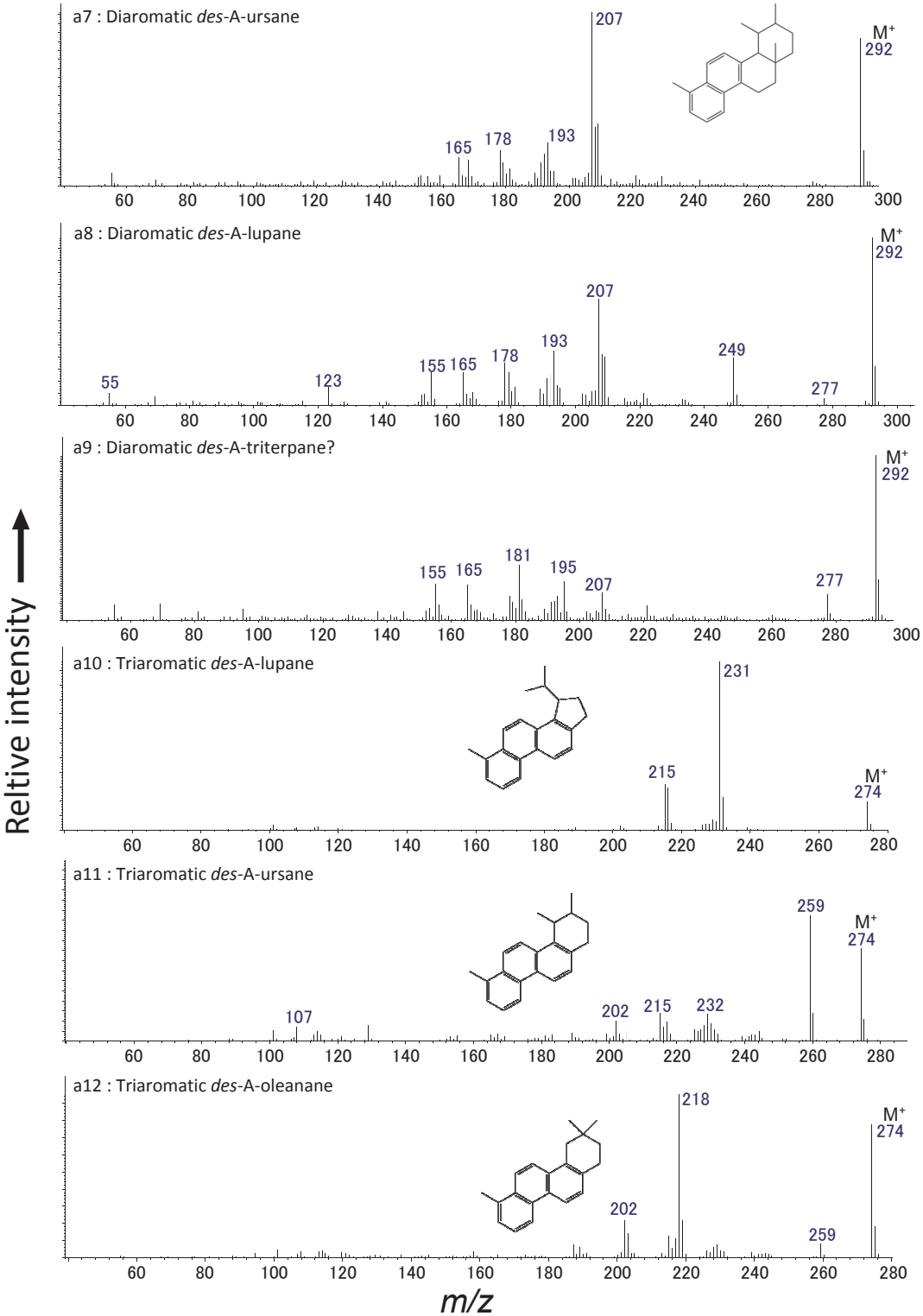


Fig. 6. (continued)

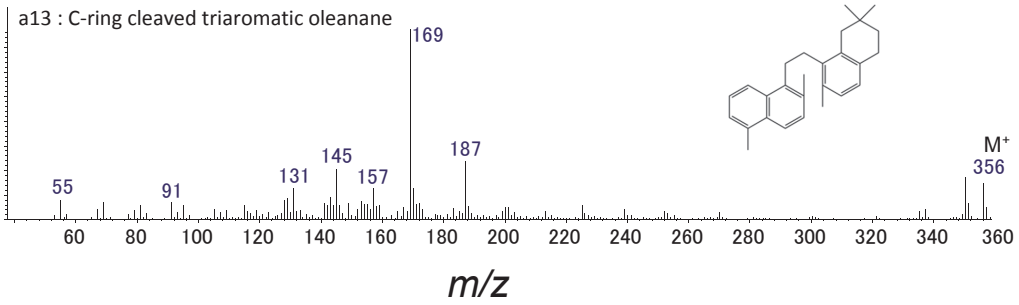


Fig.6. (continued)

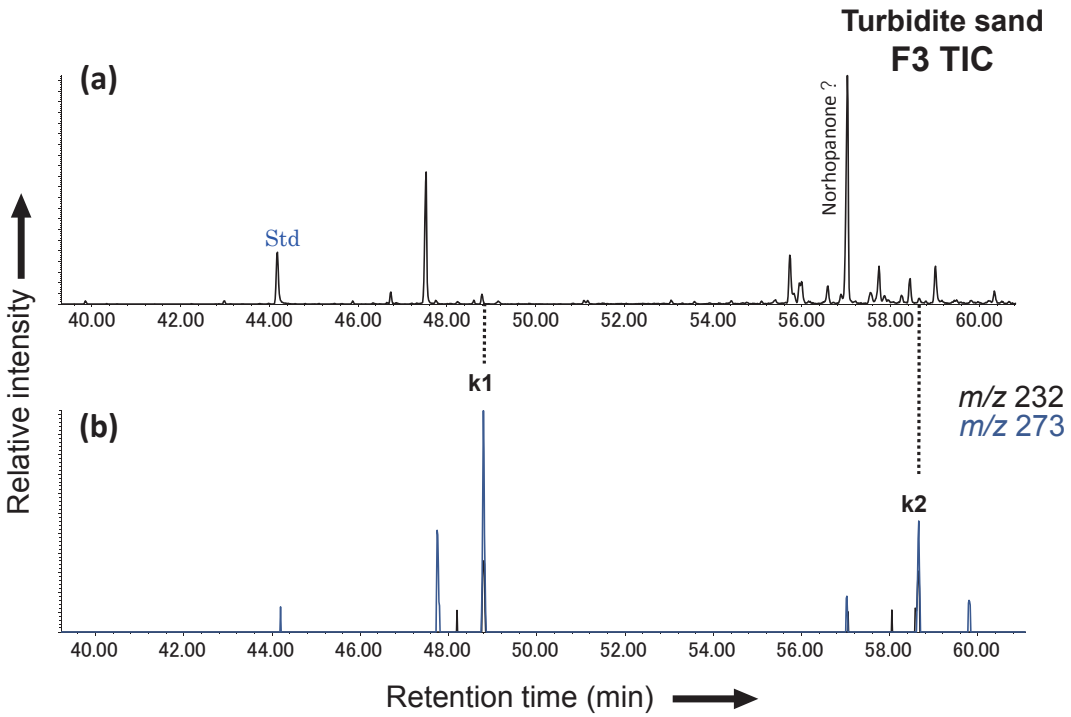


Fig. 7. (a) TIC and (b) Mass fragmentograms (*m/z* 273 and *m/z* 232) of ketone & ester fraction (F3) of turbidite sandstone in the Kawabata Formation from Yubari, central Hokkaido, Japan.

津波堆積物では減成テルペノイドケトン・エステル成分はまったく検出されなかった。ウルサ-12-エン-11-オン骨格を持つ化合物ではB環開裂による*m/z* 273，C環開裂の*m/z* 232，D環開裂の*m/z* 135のフラグメントイオンが生じる（Fig. 8）。特に*m/z* 273，*m/z* 232は11位や17位にケトン基を持つトリテルペノイドでのみ見られるフラグメントのため，これらの特徴から識別できる。No.k2のフラグメントパターンはten Haven et al.（1992）の化合物7のマスフラグメントと比較し，強度の比率が明らかに異なる。しかし，同様の骨格を持つ11-オキソオレアノール酸（11-oxooleanolic acid）のマスフラグメントパターンでは18αの場合は*m/z* 317, 18βの場合は*m/z* 276のフラグメントがベースピークとなることが知られており（Wyrzykiewicz et al., 1989），カルボキシル基を持たない24-norurs-12-ene-11-oneの場合には，これらの－44のフラグメントである*m/z* 273, *m/z* 232で同様の現象が起こるとしている（ten Haven et al., 1992）。よって，ten Haven et al.（1992）で示されたマススペクトルとの違いはこれらが原因である可能性がある。No.k1は*m/z* 273，*m/z* 232，*m/z* 135，そしてD環開裂を

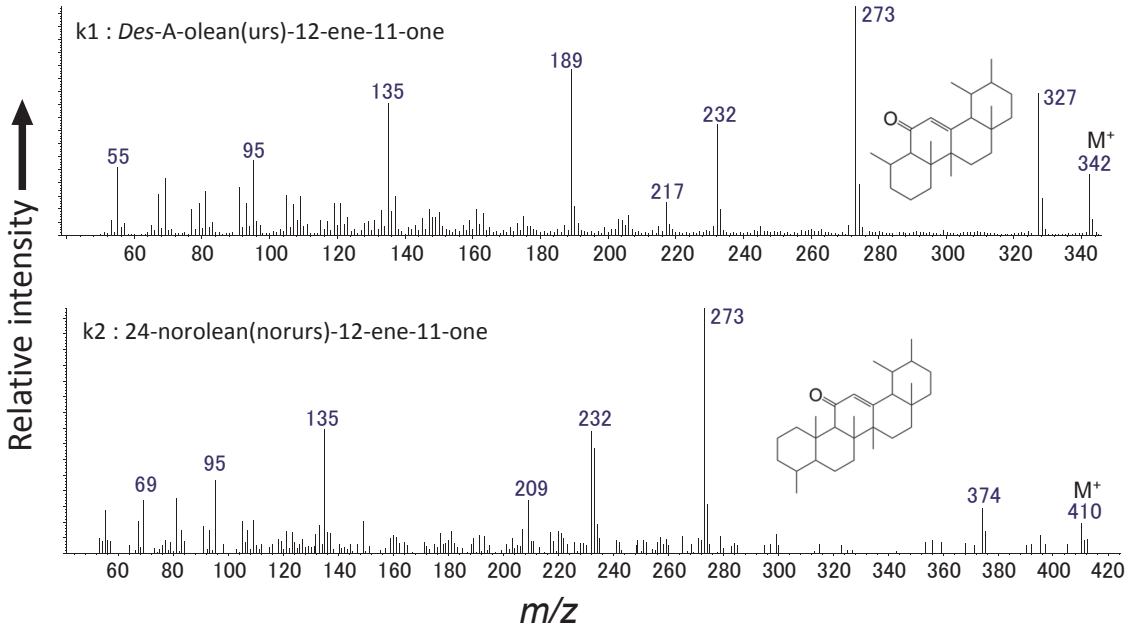


Fig. 8. EI mass spectra of aliphatic ring degraded triterpenoids in F3 of a turbidite sandstone in the Kawabata Formation.

示す*m/z* 189のフラグメントイオンがみられる（Fig. 8）。*des*-Aトリテルペノイドケトンはこれまでの Baffine Bay の ODP site 645の堆積物コアから検出されている（ten Haven et al., 1992）。A環開裂反応とケトン基の付加反応の関係性はほとんど明らかになっておらず，これらの化合物はA環開裂反応が起こる堆積場や運搬過程に関して新しい知見を与える可能性があり，興味深い。

謝　辞

本研究において，産業技術総合研究所地質調査総合センターの風呂田郷史博士には川端層タービダイト泥岩および霧多布湿原の泥炭コアの調査・サンプリングから分析などにおいて多くのご協力を頂いた。また，霧多布湿原の泥炭コア試料では北海道総合研究機構地質研究所の川上源太郎博士，林圭一博士，加瀬善洋研究主任には津波層および火山テフラ層の同定などに関して協力を頂いた。北海道大学北極域研究センターの安藤卓人博士，北海道大学理学院の舘下雄輝氏（現：地熱エンジニアリング株式会社）にはデータ解析などでお世話になった。また，北海道大学低温科学研究所の関宰准教授（編集委員）および大阪市立大学の中村英人特任講師，産業技術総合研究所地質調査総合センターの朝比奈健太博士には，本稿の査読をとおして有益なご指摘をいただいた。記して感謝の意を表する。本研究を進めるにあたり，沢田に交付された文部科学省科学研究費（課題番号：26287130および18H01322）の一部を使用した。

引用文献

Baas W.J. (1985) Naturally occurring seco-ring-A-triterpenoids and their possible biological significance. *Phytochemistry* **24**, 1875-1889.

Chaffee A.L., Strachan G. and Johns R.B. (1984) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals II. Novel tetracyclic components from Victorian brown coal. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2037-2043.

Corbet B., Albrecht P. and Oqrisson G. (1980) Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. *J. Am. Chem. Soc*. **102**, 1171-1173.

de las Heras, Grimalt J. and Albaiges J. (1991) Novel C-ring cleaved triterpenoid-derived aromatic hydrocarbons in Tertiary brown coals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3379-3385.

Del Rio J.C., Gonzalez-Vila F.J. and Martin F. (1992) Variation in the content and distribution of biomarkers in two closely situated peat and lignite deposits. *Org. Geochem*. **18**, 67-78.

Freeman K.H., Boreham C.J., Summons R.E. and Hayes J.M. (1994) The effect of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis. *Org. Geochem*. **21**, 1037-1049.

Furota S., Sawada K. and Kawakami G. (2014) Evaluation of sedimentary processes of plant particles by gravity flow using biomarkers in plant fragment-concentrated sediments of a turbiditic sequence in the Miocene Kawabata Formation distributed along the Higashiyama-gawa River, Yubari, Hokkaido, Japan. *Res. Org. Geochem*. **30**, 9-21.

Hauke V., Graff R., Wehrung P., Hussler G., Trendel J.M., Albrecht P., Riva A. and Connan J. (1993) Rearranged *des*-E-hopanoid hydrocarbons in sediments and petroleum. *Org. Geochem*. **20**, 415-423.

He D., Simoneit B.R.T., Cloutier J.B. and Jaffé R. (2018) Early diagenesis of triterpenoids derived from mangroves in a subtropical estuary. *Org. Geochem*. **125**, 196-211.

Huang X., Xie S., Zhang C.L., Jiao D., Huang J., Yu J., Jin F. and Gu Y. (2008) Organic geochemistry distribution of aliphatic *des*-A-triterpenoids in the Dajiuhu peat deposit, southern China. *Org. Geochem*. **39**, 1763-1769.

Huang X., Xue J., Wang X. and Meyers P.A. (2013) Paleoclimate influence on early diagenesis of plant triterpenes in the Dajiuhu peatland, central China. *Geochim. Cosmochim. Acta* **123**, 106-119.

Jacob J., Disnar J., Boussafir M Albuquerque, ALS Sifeddine, A. and Turcq, B. (2007) Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caco reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. *Org. Geochem*. **38**, 180-197.

Jaffé R., Elismé T. and Cabrera A.C. (1996) Organic geochemistry of seasonally flooded rain forest soils: Molecular composition and early diagenesis of lipid components. *Org. Geochem*. **25**, 9-17.

川上源太郎, 吉田孝紀, 臼杵直（1999）北海道中央部穂別地域の中部中新統川端層－堆積システムと供給源に関する予察的検討－. 地質学雑誌 **105**, 673-686.

Logan G.A. and Eglinton G. (1994) Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, Clarkia, northern Idaho, U.S.A. *Org. Geochem*. **21**, 857-870.

Okano K. and Sawada K. (2008) Heterogeneities of hydrocarbon compositions in mudstones of a turbiditic sequence of the Miocene Kawabata Formation in Yubari, central Hokkaido, Japan. *Geochem. J*. **42**, 151-162.

Regnery J., Püttmann W., Koutsodendris A., Mulch A. and Pross J. (2013) Comparison of the paleoclimatic significance of higher land plant biomarker concentrations and pollen data: A case study of lake sediments from the Holsteinian interglacial. *Org. Geochem*. **61**, 73-84.

Riboulleau A., Schnyder J., Riquier L. and Lefebvre V. (2007) Environmental change during the Early Cretaceous in the Purbeck-type Durlston Bay section (Dorset, Southern England) : A biomarker approach.*Org. Geochem*. **38**, 1804-1823.

Sawada K., Nakamura H., Arai T. and Tsukagoshi M. (2013) Evaluation of paleoenvironment using terpenoid biomarkers in lignites and plant fossil from the Miocene Tokiguchi Porcelain Clay Formation at the Onada mine, Tajimi, central Japan. *Int. J. Coal Geol*. **107**, 78-89.

Simoneit B.R.T. (2005) A review of current applications of mass spectrometry for biomarker / molecular. *Mass Spectr. Rev*. **24**, 719-765.

Simoneit B.R.T., Xu Y., Neto R.R., Cloutier J.B. and Jaffé R. (2009) Chemosphere Photochemical alteration of 3-oxygenated triterpenoids : Implications for the origin of 3, 4-seco-triterpenoids in sediments. *Chemosphere* **74**, 543-550.

ten Haven H.L., Peakman T.M. and Tter J.R. (1992) Early diagenetic transformation of higher-plant triterpenoids in deep-sea sediments from Baffin Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2001-2024.

Trendel J.M., Lohmann F., Kintzinger J.P., Albrecht P., Chiarone A., Riche C., Cesario M., Guilhem J. and

Pascard, C. (1989) Identification of *des*-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron* **45**, 4457-4470.

van Bree L.G.J., Islam M.M., Rijpstra W.I.C., Verschuren D., van Duin A.C.T., Sinninghe Damsté J.S. and de Leeuw J.W. (2018) Origin, formation and environmental significance of *des*-A-arborenes in the sediments of an East African crater lake. *Org. Geochem*. **125**, 95-108.

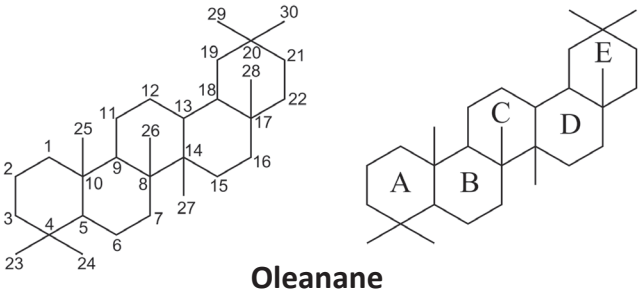
van Bree L.G.J. Rijpstra W.I.C., Al-Dhabi N.A., Verschuren D., Sinninghe Damsté J.S. and de Leeuw J.W. (2016) *Des*-A-lupane in an East African lake sedimentary record as a new proxy for the stable carbon isotopic composition of C_3 plants. *Org. Geochem*. **101**, 132-139.

Volkman J.K. (2005) Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Org. Geochem*. **36**, 139-159.

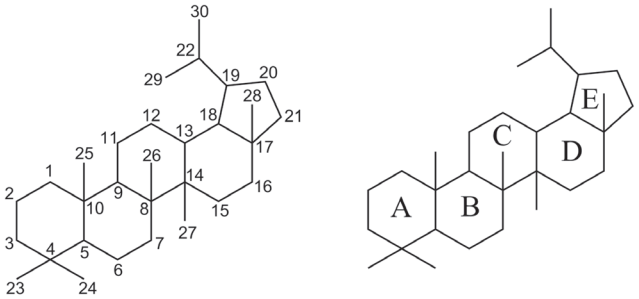
Woolhouse A.D., Oung J.-N., Philp R.P. and Weston, R.J. (1992) Triterpanes and ring-A degraded triterpanes as biomarkers characteristic of Tertiary oils derived from predominantly higher plant sources. *Org. Geochem*. **18**, 23-31.

Wyrzykiewicz E., Wrzeciono U., and Zaprutko L. (1989) Tri- terpenoids, Part IV. Mass spectrome.try of pentacyclic triterpenoids: 18β- and 18α-11-oxooleanolic acid derivatives. *Org. Mass Spec*. **24**, 105-108.

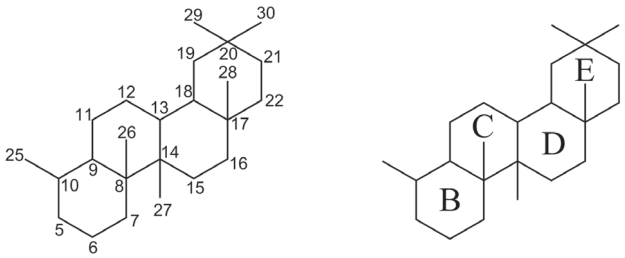
Zheng Y., Zhou W., Liu Z., Chen Q., Yu X. and Liu X. (2010) Compositions of aliphatic *des*-A-triterpenes in the Hani peat deposit, Northeast China and its biological significance. *Chinese Sci. Bull*. **55**, 2275-2281.



Oleanane

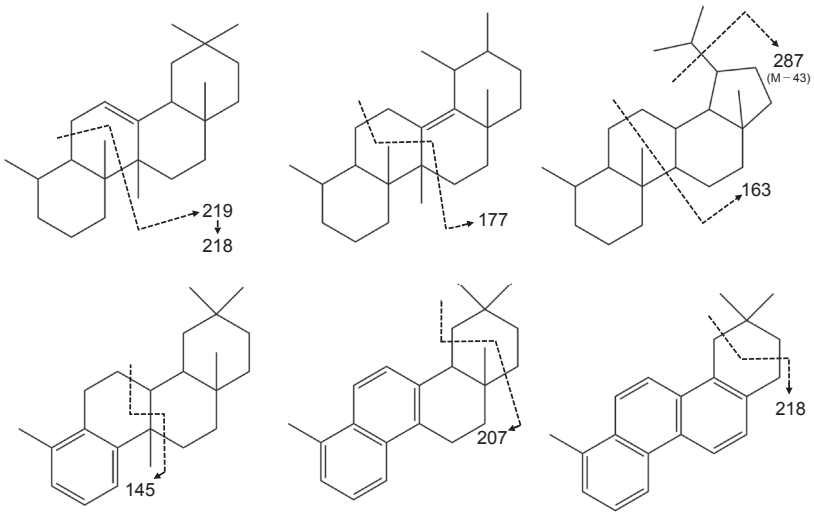


Lupane



***Des*-A Oleanane**

Appendix 1



Appendix 2