〔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.9〕

堆積岩中の C27-C30 五環性トリテルペノイドの GC/MS 解析*

沢田 健**

(2005年4月30日受付, 2005年10月14日受理)

1. はじめに

ホパノイド (hopanoid) のような五環性トリ テルペノイドは、堆積物(岩)や原油などの地質 学試料に普通に含まれる一般的なバイオマーカー の1つである。ホパノイドは真正細菌(バクテリ ア)の膜脂質に由来し (Van Dorsselaer et al., 1974; Ourisson et al., 1979), ホパノイド炭化 水素, つまりホパンの異性体化は熟成度評価に広 く利用されている (Lewis, 1993)。17B(H), 21B (H) ホパンの 22R ジアステレオマーが, 現世お よび未熟成堆積物において卓越するが、古代堆積 物や原油においては、17a(H),21β(H)ホパンの 22Sと22Rのジアステレオマーが混合して見ら れるのが普通である。さらに、バイオホパンポリ オールがバクテリアの生産性や現場での現存量の 見積もりのために使われ始めている(Talbot et al., 2003)。一方, 五環性トリテルペノイドとして, ルペノイド(lupenoid)のような高等植物由来の テルペノイドも堆積物や原油でよくみられる。高 等植物由来トリテルペノイドは、沿岸・浅海堆積 物でホパノイドよりも豊富に含まれることが多い (ten Haven et al., 1992)。ルペノイドとともに よく知られる高等植物由来テルペノイドのオレア ノイドやウルサノイドは六環性化合物であり, ガ

スクロマトグラフィー (GC) / 質量分析計 (MS) による分析で保持時間の違いやマススペクトル情 報からルペノイドと判別することが容易である。 しかし,ホパノイドは構造においてルペノイドと よく似ているのでマススペクトルの類似性も高く、 判別が困難である。これら五環性トリテルペノイ ドの脱メチル化した化合物が堆積岩や原油にしば しば検出される。ホパノイドがバクテリアによる 強い酸化分解を受けて、A/B 環の C-10 が脱メチ ル化して 25-ノルホパン (C_{29}) に変化すること は古くから知られていたが (Seifert and Moldowan, 1979; Rullkötter and Wendisch, 1982), おもに生物分解を受けた原油からそれらが検出さ れることから、現在の環境での現場でのバクテリ ア酸 化分解を示す ものと考えられている

(Moldowan and McCaffrey, 1995; Peters et al., 1996)。しかし、近年のバクテリア酸化分解のシ ミュレーション実験において、25-ノルホパンが 生成するのではなく、むしろ分解を受けているこ とがわかり、単純に現在のバクテリア分解を示す ものでないことが指摘されている (Bost et al., 2001)。一方, ルペノイドにおいても, A環の C-4 が脱メチル化した24-ノルルパンが知られて いる。この24-ノルルパンは、暁新世から中新世 の堆積岩に限られて検出され、原油からはほとん ど見いだされない (Brooks, 1986; Curiale, 1995)。 おそらく,特殊な強いバクテリア活動の結果生じ る化合物であると推定されているが(Rullkötter et al., 1982), その生成経路は明らかにされてい ない。筆者の研究において、この24-ノルルパン シリーズの, さらに D/E 環の C-17 も脱メチル 化された24,28-ジノルルパンが、堆積時に強いバ クテリア酸化分解を受けて生成した,酸化的で極

*GC/MS analysis of C₂₇-C₃₀ pentacyclic triterpenoids in sedimentary rocks. * *北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻, 〒060-0810 札幌市北区北10条西 8 丁目 Ken Sawada: Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University, N8W10, Kita-ku, Sapporo 060-0810, JAPAN Tel: 011-706-2733 Fax: 011-746-0394 E-mail: sawadak@ep.sci.hokudai.ac.jp 端に微生物分解が活発な底層条件を記録した古環 境指標になりうるバイオマーカーであると提案し た(Sawada, 2004)。

本論文では、 C_{27} - C_{30} ホパンおよびルパン、またそれらのケトン化合物のGC/MS分析結果を報告する。

2. 試料

分析試料として、中部日本(長野県)高府向斜 地域に分布する中新統千見層の泥岩試料 Sm-2 (Sawada,投稿中)と、東北日本(山形県)新 庄盆地に分布する中新統草薙層の泥岩試料 No.83103 (Taguchi *et al.*, 1986; Sawada, 2003) を用いた。すべて露頭から採取した試料である。

3. 分析方法

粉末にした岩石試料3~5gを遠沈管に入れ, メタノール,メタノール/ジクロロメタン (3/1 $v/v), \forall g / - \nu / \because f \neg \neg v$ (1/1 v/v)の順にそれぞれ15分、3回ずつ超音波抽出した。 抽出した溶媒はロータリーエバポレーターで半乾 固し, ついで溶媒をヘキサンに変えた。そのヘキ サン溶液を5%純水添加で不活性化したシリカゲ ルカラム(径0.6 cm,長さ8 cm)に移し,液体 クロマトグラフィーによって4つのフラクション (F1~F4) に分離した。フラクションは、脂肪 族炭化水素フラクション(ヘキサン:F1). 芳香 族炭化水素フラクション (ヘキサン/トルエン 1/1 v/v; F2), ケトン・エステルフラクション (ヘキサン/酢酸エチル 9/1 v/v; F3) と極性 脂質フラクション(ヘキサン/酢酸エチル 1/1 v/v; F4) である。F1(試料によっては F2 にも) に還元銅(線状)を加えて元素硫黄を除去した。 F2とF3はロータリーエバポレーターで半乾固し た後、溶媒をヘキサンに変えて濃縮した。

F1~F3のガスクロマトグラフ/質量分析 (GC/MS) 測定は次のとおりである (Sawada, 2003)。使用した測定機は Hewlett-Packard (HP) 社製6890シリーズ GC が合体した HP 社製四重極 質量分析計 MSD である。GC カラムは熔融シリ カキャピラリーカラム DB-5HT (J&W Scientific 社製;0.32 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.25 µm) を使用した。GC 注入口温度は310°Cで,オーブ ン温度は80~150°Cで10°C/分で昇温し,150~ 300°Cで3°C/分で昇温した。300°Cに達した後は 17分間保持した。キャリアガスは高純度ヘリウム を用いた。質量分析計によるイオン化は電子衝撃 (EI)法であり、イオン化電圧750 eV で行った。 イオン検出は質量範囲 m/z 50-650 で、1.3/秒の スキャン間隔で行った。

保持指数(Kovats指数; I)はn-アルカンが混合している試料に、内部標準としてn- $C_{24}D_{50}$ とn- $C_{30}D_{62}$ を添加して、GC/MS測定により求めた。Iの計算のために、以下の式を用いた。

 $I = 100 \{ \log(t_{Sa}/t_A) / \log(t_{A+1}/t_A) + A \}$

 t_{Sa} :測定対象化合物の保持時間, t_A :対象化合物 の直前に検出されるn-アルカンの保持時間, t_{A+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。

4. 結果と考察

4.1. ノルホパンとノルルパン

Fig.1にホパンおよびルパンの構造式と五環性 トリテルパンを同定するためのスキームを示した。 脱メチル化したホパンやルパンは,分子イオンと 分子イオンから側鎖が脱離したフラグメント,C 環で切断されて生じた A/B 環フラグメントの組 み合わせでおよその同定ができる。本論では,新 庄堆積岩 No.83103 試料と高府堆積岩 Sm-2 試料 を例にとり,C27-C30 五環性トリテルパンの同定 について説明する。

新庄と高府試料ともに, F1 で飽和炭化水素で あるホパンやルパンが検出されるはずである。 F1 における m/z 191 および m/z 177 のマスフラ グメントグラム (Fig. 2) 上のピークのマススペ クトルを Fig. 3 に示した。また,それらの保持指 数と同定したレベルを Table 1 に示した。

ピーク No.1 は, 熟成度指標に使われる C_{27} ネ オホパンである18 α (H) -22,29,30-トリスノルホパ ン (trisnorneohopane; Tsと略記される) と同定 した。そのマススペクトルは Nytoft *et al.* (2000) で示されたものとほぼ一致し,かつ,保持時間に より同定した。ただし,本研究のマススペクトル では m/z 205, 239, 275, 329 にピークが現れて いるのに対して, Nytoft *et al.* (2000) ではそれ

らは存在しないので、これらのピークは他の異性 体あるいは化合物に由来する可能性が高い。GC ピーク No.2 と No.4 は、イソプロピル側鎖が脱 離した [M-43]⁺ フラグメントが m/z 341 である ことから環核で2つのメチル(-CH₃)が存在し ないことがわかる。かつ, A/B 環フラグメント が m/z 177 から A/B 環核でメチルが1つ少ない ことを示す。したがって、これらは24.28-ジノ ルルパンと同定した。ただし、環核で2つ脱メチ ル化した C₃₈ ジノルホパン(例えば、25、28-ジノ ルホパン)との区別が難しいが、24、28-ジノル ルパンはm/z 192がm/z 191よりも高いことが 特徴的であることから判別できる(Rullkötter et al., 1982; Brooks, 1986)。本論の試料では 25-ノルルパン類が有意に検出されていないので 直接比較できないが、その保持指数も24-ノルル パン類のそれと異なり区別ができる (Noble et al.,

1985)。GC ピーク No.3 は、 [M-側鎖]⁺ フラグ メントがm/z 355 であり、A/B 環フラグメント が m/z 191 であることから, D/E 環核と側鎖で それぞれ脱メチル化した化合物と判断した (Moldowan et al., 1984)。さらに, GC ピーク No.3 は m/z 217 と m/z 246 のスペクトル強度が 比較的高く,この特徴は Moldowan et al. (1984) に記載されている28,30-ジノルルパンのフラグ メントパタンとよく似ていることから、これを 28.30-ジノルルパンと同定した。GC ピーク No.6は, A/B 環核でのみメチルが脱離して, [M-側鎖]⁺フラグメントがm/z 355, A/B 環フ ラグメントがm/z 177 である。したがって、24-ノルルパンと同定した。この化合物も, A/B環 核で同様に脱メチル化された構造をもつ 25-ノル ホパンなどと区別が難しいが、基準ピークである m/z 177 が目立って高いことが 25-ノルホパンと

b) a) 20 30 191 E 20 177 21 12 D28 C 25 31 33 35 22 25 26 B 28 14 30 8 15 15 369, 355, 341 27 27 24 23 Hopane Lupane C-ring cleavage | M⁺-side chain M^+ Hopane Ref. Lupane Ref. 384 C₂₈ 30,28-dinorhopane a, b

101	355	398 412	C_{29} 28-norhopane C_{30} 28-norhopane	b	C ₂₉ 28-norlupane	e
191	369	384 398 412	C ₂₈ 29,30-dinorhopane C ₂₉ 30-norhopane C ₃₀ hopane	с #1	C ₃₀ lupane	#1
177	341	384 398 412	C ₂₈ 25,28-dinorhopane C ₂₉ 25,28-dinorhopane C ₃₀ 25,28-dinorhopane	b b b	C ₂₉ 24(or 23),28-dinorlupane	e, f
177	355	384 398 412	C ₂₈ 25,30-dinorhopane C ₂₉ 25-norhopane C ₃₀ 25-norhopane	d d b	C ₂₉ 24(or 23)-norlupane	g

Fig. 1. Scheme for identification of norhopane and norlupane. a) Structural formulae of hopane and lupane, b) schematic table indicating mass numbers of pentacyclic triterpanes on GC/MS-EI. References; a: Moldowan *et al.* (1984), b: Nytoft *et al.* (2000), c: Noble *et al.* (1985), d: Rullkotter & Wendisch (1982), e: Rullkötter *et al.* (1982), f: Brooks (1986), g: Curiale (1991), #1:Authentic standard.

異なることから (cf. Rullkötter and Wendisch, 1982のFig. 3) 区別できる。

GC ピーク No.7 と No.8 は, 側鎖のみで脱メ チル化していると考えられ, $[M-側鎖]^+$ フラグ メントが m/z 369, A/B 環フラグメントが m/z 191 であり, それぞれ 17 α (H),21 β (H)-30-ノルホ パンと 17 β (H),21 α (H)-30-ノルモレタンと同定し た。ノルモレタンは基準ピーク m/z 191 のほかに, C 環核で切断され生じた D/E 環と側鎖の脱離フ ラグメント m/z 177 が目立って高いのが特徴で ある (Philp, 1985)。

ルパン (No.10), 17 α (H),21 β (H)-ホパン

(No.11), 17 β (H),21 α (H)-モレタン (No.12) といった通常の C₃₀ トリテルパンのマススペクト ルも参考のために示した (Fig 3)。ルパンと17 α (H),21 β (H)-ホパンは標準物質 (ともに, Chiron 社製)を測定して得たマススペクトルと比較した。 これらはマススペクトルパターンがほとんど同じ なので,保持指数で判別される。ただし,ルパン については,m/z 231 とm/z 259 が比較的高く 見られることが特徴的である。

4.2. ノルホパノンとノルルパノン

高府試料において, F3 でホパノイドケトン (ホ



Fig. 2. Partial mass fragmentograms at m/z 177, 191 and 341 showing pentacyclic triterpanes in F1 of Sm-2 and Shinjo83103.



Fig. 3. EI mass spectra of pentacyclic triterpanes in F1 of Sm-2 and Shinjo83103. Numbers indicate GC peak numbers shown in Fig 2.

沢田 健



Fig. 3. (continued)



Fig. 3. (continued)

パノン)類とルペノイドケトン (ルペノン)類が 検出された(Fig. 4)。検出されたホパノン類、ル ペノン類のうち、構造が推定できた4種類の化合 物のマススペクトルを Fig. 5 に示した。また、そ れらの保持指数は、F1と同じGC昇温プログラ ムで測定したので, n-アルカンを基準に計算し た (Table 1)。また, 同定したレベルも Table 1 に示した。五環性トリテルペノイドケトン (Table 1のピークa~d) では、CH₂基がカル ボニル基 (CO) になるので対応するトリテルペ ノイド炭化水素よりも14ダルトン(Da)ずつ分 子量が増加する。これは炭素数が増えると14Da (-CH₂-) ずつ増える炭化水素と見かけは同じにな る。よって, 五環性トリテルペノイドケトンのマ ススペクトルも見かけは五環性トリテルペンとよ く似ている。本研究のように前処理として F1 と F3とに分けてから GC/MS 測定すると、テルペ ンとテルペノイドケトンの判別が容易になる。

Fig. 4のGCクロマトグラムでのピークaは, Budzikiewicz *et al.* (1969) を参考にして C_{29} ノルルペノンと推定した。基準ピークであるm/z 205 は C 環核が切断してできた A/B 環フラグメ ントで、この中にカルボニル基を1つ持つことが 推定できる。3 位の位置にカルボニル基をもつ環 状テルペノイドが一般的であるので 3-ルペノン と推定した。m/z 175 は D/E 環フラグメントで、 m/z 189 は D/E 環フラグメントにメチル基が残 って安定したフラグメント、m/z 381 は [M⁺-側 鎖] フラグメントであると考えた。M⁺が m/z 410 なので側鎖が脱メチルされていると考えて、 30-ノルルペン-3-オンと推定した。

ピークbとピークdは, Barakat and Yen (1990) で報告されているマススペクトルと比較 して, それぞれ17 α (H),21 β (H)-30-ノルホパン -22-オン(アジアントン)と17 β (H),21 α (H)-30-ノルモレタン-22-オンと推定した。17 α (H),21 β (H)-30-ノルホパン-22-オンは17 α (H),21 β (H)-ホ パンとフラグメントの種類はほとんど同じである (cf. Fig. 3 の No.11)。両者のマススペクトルパ ターンの間では,基準ピークであるm/z 191 の 全体のピーク強度に対する相対比が大きく異なる ことがわかる。17 α (H),21 β (H)-30-ノルホパン

		Meledia					Diagnost	ic fragmer	tions (m/z	(2			
Compound name	Formula	weight	Ketention index (I) #	base peak - (m/z)	M^+	M ⁺ -15	M ⁺ - side chain	A/B cleav.*1	D/E cleav.*2	other*3	other*3	Identificatio level ^{*4}	n References
$18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopane(Ts)	$C_{27}H_{46}$	370	2854	191	370	355	Ţ	191	149	95	329	2(1)	Nytoft et al.(2000)
17a(H)-24,28-bisnorlupane	$C_{28}H_{48}$	384	2937	177	384	369	341	177	177	231	192	2(1)	Rullkötter <i>et al.</i> (1982) Brooks(1986)
28,30-bisnorhopane	$C_{28}H_{48}$	384	2946	191	384	369	355	191	163	177	246	2(4)	Moldowan et al.(1984)
17β (H)-24,28-bisnorlupane	$C_{28}H_{48}$	384	2953	177	384	369	341	177	177	231	192	2(1)	Rullkötter <i>et al.</i> (1982) Brooks(1986)
25-norhopane	$C_{29}H_{50}$	398	2968	191	398	383	355	177	191	163	81	**	
$17\alpha(H)$ -24-norlupane	$C_{29}H_{50}$	398	2989	177	398	383	355	177	191	163	259	2(1)	Sawada(2004)
$17\alpha(H), 21\beta(H)$ -30-norhopane	$C_{29}H_{50}$	398	2993	191	398	383	369	191	177	95	245	2(1)	Philp(1985)
$17\beta(H), 21\alpha(H)-30$ -normoretane	$C_{29}H_{50}$	398	3042	191	398	383	369	191	177	123	287	2(1)	Philp(1985)
oleanane	$\mathrm{C}_{30}\mathrm{H}_{52}$	412	3061	191	412	397	Ī	191	191	163	231	**	I
lupane	$C_{30}H_{52}$	412	3063	191	412	397	369	191	191	231	95	3	1
$17\alpha(H), 21\beta(H)$ -hopane	$C_{30}H_{52}$	412	3078	191	412	397	369	191	191	95	231	3	I
$17\beta(H), 21\alpha(H)$ -moretane	$C_{30}H_{52}$	412	3116	191	412	397	369	191	191	95	245	2(1)	Philp(1985)
$(22S)-17\alpha(H), 21\beta(H)$ -homohopane	$C_{31}H_{54}$	426	3181	191	426	411	369	191	205	95	163	***	
(22R)-17 α (H),21 β (H)-homohopane	$C_{31}H_{54}$	426	3193	191	426	411	369	191	205	95	163	***	, L
$(22R)$ -17 β (H)-homomoretane	$C_{31}H_{54}$	426	3227	191	426	411	369	191	205	95	163	***	1
$(22S)-17\alpha(H), 21\beta(H)$ -bishomohopane	$C_{32}H_{56}$	440	3264	191	440	425	369	191	219	95	81	***	Ţ
$(22R)$ -17 α (H),21 β (H)-bishomohopane	$C_{32}H_{56}$	440	3282	191	440	425	369	191	219	95	163	***	1
$(22R)$ -17 β (H)-bishomomoretane	$C_{32}H_{56}$	440	3320	191	440	425	369	191	219	95	163	***	Ι
$(22S)-17\alpha(H), 21\beta(H)$ -trishomohopane	$C_{33}H_{58}$	454	3363	191	454	439	369	191	233	95	163	***	1
$(22R)$ -17 α (H),21 β (H)-trishomohopane	$C_{33}H_{58}$	454	3388	191	454	439	369	191	233	95	163	***	I
28-norlupen-3-one	C ₂₉ H ₄₆ O	410	3019	205	410	395	382	205	189	109	95	1, 2(1)	Budzikiewicz et al.(1963)
$17\alpha(H), 21\beta(H)-30$ -norhopan-22-one	$C_{29}H_{48}O$	412	3099	191	412	397	369	191	191	123	149	2(1)	Barakat and Yen(1990); Sawada(2004)
28,30-bisnorhomohopane-22-one	$C_{29}H_{48}O$	412	3196	191	412	397	356	191	191	95	149	2(1)	Sawada(2004)
$17\beta(H), 21\alpha(H)$ -30-normoretan-22-one	$C_{29}H_{48}O$	412	3239	191	412	397	369	191	191	193	95	2(1)	Sawada(2004)
Kovats index. See text. A/B-ring cleavage, *2: D/E-ring cleav Level of identification; 1: Interpretati	/age, *3 : . on of mas	other sig s spectra	nificant frag l data, 2 : '	gments The mass	spectru	m is ide	ntical to th	at reporte	d in refere	snces, 3 :	Identificatio	on by auth	tentic standard,
	Compound name $I g_{\alpha}(H) -22, 29, 30$ -trisnorneohopane(Ts) $17_{\alpha}(H) -24, 28$ -bisnorlupane 28, 30-bisnorhopane $17_{\beta}(H) -24, 28$ -bisnorlupane $17_{\beta}(H) -24, 28$ -bisnorlupane $17_{\alpha}(H), 21\beta(H) -30$ -norhopane $17_{\alpha}(H), 21\beta(H) -30$ -norhopane $17_{\alpha}(H), 21\beta(H) -100$ -norhopane $17_{\alpha}(H), 21\beta(H) -100$ -norhopane $17_{\beta}(H), 21\alpha(H) -100$ -norhopane $17\beta(H), 21\alpha(H) -100$ -norhopane $(228) -17\alpha(H), 21\beta(H) -1000$ -norhopane (228)	Compound nameFormula $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopane(Ts) $C_{23}H_{48}$ $17\alpha(H)$ -24,28-bisnorlupane $C_{23}H_{48}$ $17\alpha(H)$ -24,28-bisnorlupane $C_{23}H_{48}$ $17\beta(H)$ -24,00 $C_{23}H_{49}$ $17\beta(H)$ -21 $\beta(H)$ -30-nornoretane $C_{23}H_{49}$ $17\beta(H)$ -21 $\beta(H)$ -100 $C_{23}H_{49}$ $17\beta(H)$ -21 $\beta(H)$ -100 $C_{24}H_{49}$ $17\beta(H)$ -12 $\beta(H)$ -100 $C_{24}H_{49}$ $17\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -100 $C_{24}H_{49}$ $(22R)$ -17 $\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -100 $C_{34}H_{49}$ $(22R)$ -17 $\alpha(H)$ -21 $\beta(H)$ -100 $C_{34}H_{40}$	Compound name Formula Molecular 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopane(Ts) C γ H ₄₆ 370 17 α (H)-24,28-bisnorlupane C $_{38}$ H ₄₈ 384 17 α (H)-24-norlupane C $_{38}$ H ₄₈ 388 17 α (H)-24-norlupane C $_{38}$ H ₄₈ 398 17 α (H)-24-norlupane C $_{38}$ H ₄₈ 398 17 α (H),21 α (H)-30-normoretane C $_{38}$ H ₄₈ 412 17 α (H),21 α (H)-bishonohopane C $_{34}$ H ₅ 412 17 α (H),21 α (H)-bishonohopane C $_{34}$ H ₅ 412 17 α (H),21 α (H)-bishonohopane C $_{34}$ H ₅ 410 (228)-17 α (H),21 β (H)-bishonohopane C $_{34}$ H ₅ 410 (228)-17 α (H),21 β (H)-bishonohopane C $_{34}$ H ₅ 410 (228)-17 α (H),21 β (H)-bishonohopane C $_{34}$ H ₅ 410 (228)-17 α (H),21 β (H)-bishonohop	Compound name Formula Molecular Retention $18e(H)$ -22,29,30-trisnorneohopane(Ts) $c_{3}H_{4s}$ 370 2854 $17a(H)$ -24,28-bisnorhopane(Ts) $c_{3}H_{4s}$ 370 2854 $17a(H)$ -24,28-bisnorhopane $C_{3}H_{4s}$ 384 2946 $17a(H)$ -24,28-bisnorhopane $C_{3}H_{4s}$ 384 2953 25 -norhopane $C_{3}H_{4s}$ 384 2953 $17a(H)$ -24-norhopane $C_{3}H_{4s}$ 384 2953 $17a(H)$ -24-norhopane $C_{3}H_{4s}$ 384 2953 $17a(H)$ -24-norhopane $C_{3}H_{4s}$ 398 2993 $17a(H)$ -21 $a(H)$ -30-normoretane $C_{3}H_{4s}$ 398 3042 0 -canane $17a(H)$ -21 $a(H)$ -nonmoretane $C_{3}H_{4s}$ 412 3116 $17a(H)$, 21 $a(H)$ -homonoretane $C_{3}H_{4s}$ 412 3105 $17a(H)$, 21 $\beta(H)$ -homonoretane $C_{3}H_{4s}$ 426 3227 $17a(H)$, 21 $\beta(H)$ -homonoretane $C_{3}H_{4s}$ 426 3326 $17a(H)$, 21 $\beta(H$	Compound name Formula Molecular Retention Base peak. $18\sigma(H)$ -22,29,30-trisnorneohopane(Ts) C_mH_a 370 2854 191 $17\sigma(H)$ -24,28-bisnorlupane C_mH_a 384 2946 191 $17\sigma(H)$ -24,28-bisnorlupane C_mH_a 384 2953 177 $28,30$ -bisnorlupane C_mH_a 384 2953 177 $28,30$ -bisnorlupane C_mH_a 384 2953 177 $27\sigma(H)$ -24,28-bisnorlupane C_mH_a 384 2953 177 $17\sigma(H)$ -24,28-bisnorlupane C_mH_a 384 2953 191 $17\sigma(H)$ -24,28-bisnorlupane C_mH_a 384 2953 191 $17\sigma(H)$ -24,167(H)-30-normoretane C_mH_a 388 2993 191 $17\sigma(H)$ -21 $\beta(H)$ -hopane C_mH_a 412 3061 191 $17\sigma(H)$ -21 $\beta(H)$ -homonoretane C_mH_a 412 3063 191 $17\sigma(H)$ -21 $\beta(H)$ -homonoretane C_mH_a 426 318 191 $17\sigma(H)$ -21	Compound name Formula Molecular Retention Base park (m/z) M 18e(H)-22,29,30 trisnomeohopane(Ts) $C_{3}H_{48}$ 370 2854 191 370 17a(H)-24,28 bisnorlupane $C_{3}H_{48}$ 384 2935 177 384 28,30-bisnorlupane $C_{3}H_{48}$ 384 2946 191 370 28,30-bisnorlupane $C_{3}H_{48}$ 384 2946 191 384 28,30-bisnorlupane $C_{3}H_{48}$ 384 2946 191 384 28,30-bisnorlupane $C_{3}H_{48}$ 384 2946 191 384 276(H).21a(H)-30-nornorpane $C_{3}H_{48}$ 384 2935 191 398 176(H).21a(H)-bionopane $C_{3}H_{54}$ 398 2993 191 412 2525)-17a(H).21a(H)-homohopane $C_{3}H_{54}$ 412 3063 191 412 2228)-17a(H).21a(H)-homohopane $C_{3}H_{54}$ 426 3126 191 426 (2228)-17a(H).21a(H)-homohopane $C_{3}H_{54}$	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Compound name Formula Molecular Retation Base park weight index (1)# (m/2) Diagnostic fragment $Iac(H)$ -22,29,30-tristorneohopane(Ts) $C_{a}H_{a}$ 370 285 191 370 355 - 191 $Iac(H)$ -22,29,30-tristorneohopane(Ts) $C_{a}H_{a}$ 370 2854 191 370 355 - 191 $Iac(H)$ -24,28-bisnorhopane $C_{a}H_{a}$ 384 2953 177 384 369 341 177 $Iac(H)$ -24,28-bisnorhopane $C_{a}H_{a}$ 384 2953 177 384 369 341 177 $Iac(H)$ -24,28-bisnorhopane $C_{a}H_{a}$ 384 2953 177 384 369 341 177 $Iac(H)$ -24,24-bisnorhopane $C_{a}H_{a}$ 384 2953 177 384 369 341 177 $Iac(H)$ -24,35-bisnorhopane $C_{a}H_{a}$ 384 295 177 384 369 177 $Iac(H)$ -24,36-bisnorhopane $C_{a}H_{a}$ 384 369 341 177				

沢田 健

**: The compounds are identified by the retention indices because the mass spectra are incomplete due to too low abundances of the peaks.

*** : The detail mass spectra of these compounds refer to the other paper.

4: Identification was done by mass and NMR spectra. Numbers in () indicate the levels of references.

— 72 —

-22-オンは m/z 191 の相対比が小さいのは, カル ボニル基をもつ D/E 環フラグメント m/z 191 が比較的不安定であることが原因かもしれない。 しかし, Barakat and Yen (1990) での 17 α (H), 21 β (H)-30-ノルホパン-22-オンのマススペクト ルにおいては,基準ピーク m/z 191 の相対比は 高く,むしろ 17 α (H),21 β (H)-ホパンのスペクト ルパターンによく類似する。このことから,本研 究で推定したピーク b の化合物は,ホパンでは なくルパン,すなわち30-ノルルパン-22-オンで ある可能性もある。ピーク d については, m/z 177 のスペクトルが比較的高いのが特徴的である。 これは, D/E 環フラグメントから1つのメチル が脱離したフラグメントが安定するためであると 推定した。しかし,ピーク d の化合物もピーク b 同様に、ノルルパン類の可能性もある。

ピーク c の 化合物 は, M⁺ が m/z 412, A/B 環フラグメント m/z 191, [M⁺-側鎖] フラグメ ント m/z 356 のフラグメントパターンから, D/E 環で 1 つメチルの少なく,かつ側鎖にメチ ル 3 つとカルボニル基をもつ C₂₉ ノルホパノンで あると推定した。ただし,この場合は [M⁺-側鎖] フラグメントが m/z 355 となると考えられるが, +1Da 大きい m/z 356 となる。側鎖はイソブチ ルの30位メチルが脱離した骨格に C-22 でカルボ ニル基が結合した, C₃₁ ホモホパンを基本とした ホパノンと考えられる。ホパノイドの D/E 環で の脱メチル化は28位メチル基で起こることが知ら れているので, 28, 30-ジノルホモホパン-22-オン であると推定した。



Fig. 4. Mass fragmentograms at m/z 191, 177 and 205 showing pentacyclic triterpanoid ketones in F3 of Sm-2.



Fig. 5. EI mass spectra of GC peaks tentatively identified as triterpanoid ketones in F3 of Sm-2.

引用文献

- Barakat, A. O. and Yen, T. F. (1990) Distribution of pentacyclic triterpenoids in Green River oil shale kerogen. Org. Geochem. 15, 299-311.
- Bost, F. D., Frontera-Suau, R., McDonald, T. J., Peters, K. E. and Morris, P. J. (2001) Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils. *Org. Geochem.* 32, 105-114.
- Brooks, P. W. (1986) Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada. Org. Geochem. 10, 401-406.
- Budzikiewicz, H., Wilson, J. M. and Djerassi, C. (1963) Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII. Pentacyclic triterpenes. J. Am. Chem. Soc. 85, 3688-3699.
- Curiale, J. A. (1995) Saturated and olefinic terrigenous triterpenoid hydrocarbons in a biodegraded tertiary oil of northeast Alaska. Org. Geochem. 23, 177-182.
- ten Haven, H. L., Peakman, T. M. and Rullkotter, J. (1992) Early diagenesis transformation of higher-plant triterpenoids in deep-sea sediments from Baffin Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, 2001-2024.
- Lewis, C. A. (1993) The kinetics of biomarker reactions: Implications for the assessment of the thermal maturity of organic matter in sedimentary basin. In: Engel, M. H. & Macko, S. A. (Editors), Organic Geochemistry, Page 491-510, Plenum Press, New York.
- Moldowan, J. M. and McCaffrey, M. A. (1995) A novel microbial hydrocarbon degradation pathway revealed by hopane demethylation in a petroleum reservoir. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**, 1891-1894.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K., Arnold, E. and Clardy, J. (1984) Structure proof and significance of stereoisometric 28, 30-bisnorhopanes

in petroleum and petroleum source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **48**, 1651-1661.

- Noble, R., Alexander, R. and Kagi, R. I. (1985) The occurrence of bisnorhopane, trisnorhopane and 25-norhopanes as free hydrocarbons in some Australian shales. *Org. Geochem.* 8, 171-176.
- Nytoft, H. P., Bojesen-Koefoed, J. A. and Christiansen, F. G. (2000) C_{26} and C_{28} - C_{34} 28norhopanes in sediments and petroluem. *Org. Geochem.* **31**, 25-39.
- Ourisson, G., Albrecht, P. and Rohmer, M. (1979) The hopanoids : palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure & Applied Chemistry* **51**, 709-729.
- Peters, K. E., Moldowan, J. M., McCaffrey, M. A. and Fago, J. F. (1996) Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insight from molecular mechanics. Org. Geochem. 24, 765-783.
- Philp, R. P. (1985) Fossil fuel biomarkers- Application and spectra. Elsevier, Amsterdam.
- Rullkötter, J. and Wendisch, D. (1982) Microbial alteration of $17\alpha(H)$ -hopanes in Madagascar asphalts : removal of C-10 methyl group and ring opening. Geochim. *Cosmochim. Acta.* **46**, 1545-1553.
- Rullkötter, J., Leythaeuser, D. and Wendisch, D. (1982) Novel 23, 28-bisnorlupanes in Tertiary sediments. Widespread occurrence of nuclear demethylated triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46, 2501-2509.
- Sawada, K. Organic facies and geochemical aspects in Neogene neritic sediments of Takafu syncline area of central Japan : Paleoenvironmental and sedimentological reconstructions. *The Island Arc*, submitted.
- Sawada, K. (2004) Degraded pentacyclic triterpenoids in the geomacromolecule : sedimentary molecules or in situ microbial products ? Photo/ Electrochem. Photobiol. Environ. Ener. Fuel 2004 (Editors : Kaneco, S., Viswanathan, B. and Funasaka, K.), pp.149-164, Research

Signpost, India.

- Sawada, K. (2003) Ether-bound sterols and vitamins in geomacromolecule : Geochemical implications. *Photo/Electrochem. Photobiol. En*viron. Ener. Fuel 2003 (Editors : Kaneco, S., Funasaka, K. and Arachi Y.), pp.131-146. Research Signpost, India.
- Seifert, W. K. and Moldowan, J. M. (1979) The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43, 111-126.
- Taguchi, K., Shimoda, S., Itihara, Y., Imoto, N., Ishiwatari, R., Shimoyama, A., Akiyama, M. and Suzuki, N. (1986) Relationship of organic and inorganic diagenesis of Neogene Tertiary rocks, northeastern Japan. In: Role

of organic matter in sediment diagenesis vol.38 (Editor: Gatier, D. L.), pp.47-64. Soc. Econ. Paleon. Miner. Sp. Publ

- Talbot, H. M., Watson, D. F., Pearson, E. J. and Farrimond, P. (2003) Diverse biohopanoid compositions of non-marine sediments. *Org. Geochem.* 34, 1353-1371.
- Van Dorsselaer, A., Ensminger, A., Spyckerelle, C., Dastillung, M., Sieskind, O., Arpino, P., Albrecht, P., Ourisson, G., Brooks, P. W., Gaskell, S. J., Kimble, B. J., Philp, R. P., Maxwell, J. R. and Eglinton, G. (1974) Degraded and extended hopane derivatives (C₂₇ to C₃₅) as ubiquitous geochemical markers. *Tetrahedron Lett.* 14, 1349-1352.