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*

> 山本修一**・石渡良志*** (2006年7月6日受付,2006年9月12日受理)

1. はじめに

アルカリ酸化銅による有機物の分析法は、有機 物中のエステル結合やエーテル結合を切断する方 法であり,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 (Hedges and Parker, 1976; Hedges and Mann, 1979; Leopold et al., 1982; Hamilton and Hedges, 1988; 鵜崎 · 石渡, 1984; Ishiwatari and Uzaki, 1987; Lehto et al., 1985)。この分析方法はリグニンフェノール以外 に脂肪酸, アルコール, ω-ヒドロキシ酸, β-ヒ ドロキシ酸などの脂肪族化合物、また高等植物の 葉のクチン組織に由来するクチン酸など100種類 以上の有機化合物の分析が可能なことが知られて いる (Gõni and Hedges, 1990a, 1990b, 1990c; 石渡ら、1992:山本ら、1992:山本・石渡、1995)。 また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いる(山本ら, 1992)。

本研究では、アルカリ酸化銅分解法によって得 られる前報のリグニンフェノールに続いて脂肪族 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

研究に用いた堆積物試料として, 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, および比 較試料として陸起源有機物を多く含む例の一つと して大槌川 (OR2 地点: 大槌川河口より約5km) の堆積物を用いた。これらの試料は凍結乾燥後, 乳鉢にてすり潰して均一 (100メッシュ以下) に したものを分析に用いた (山本ら, 1992)。

アルカリ酸化銅分解法の操作は、以下のように 行った。2mm 厚のパイレックスガラス管に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。再度 窒素ガスでバブリングした後,封管し,170°C, 3時間、加熱分解した。加熱後、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 酢酸エチルで3回抽出した。抽 出液を蒸留水で3回水洗した後濃縮し、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. トリメチルシリル誘導体化し、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;山本・石渡、2004)。

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

- * GC/MS analysis of organic compounds produced by alkaline CuO oxidation of recent sediments II: Aliphatic compounds
- **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
- Shuichi Yamamoto: Department of Environmental Engineering for symbiosis, Faculty of Engineering, Soka University, 1-236 Tangicho, Hachioji, Tokyo, 192-8577 Japan.
- ***Geotec Inc., 〒168-0071 東京都杉並区高井戸西3-16-11

Ryoshi Ishiwatari: Geotec Inc., 3-16-11 Takaido-nishi, Suginami, Tokyo 168-0071, Japan.

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は,カラム:DB-5 (0.32 mm i.d. x 30 m, 膜厚0.25µm),注入 口温度:300°C,カラム温度:60°C 1分恒温後, 60-120°C (30°C/分), 120-235°C (4°C/分), 235-310°C (6°C/分), 310°C に20-30分間保持の 条件をもちいた。

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 (Eglinton et. a. 1968; Gōni and Hedges, 1990a; 石渡ら, 1992; 山本ら, 1992) 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. 脂肪族化合物の起源

Fig. 1 に三陸沖の海洋堆積物のガスクロマトグ ラム (TIC) を示す。Fig. 1 に示したように,ク ロマトグラムには230以上のピークが認められる。 Table 1 には,今回取り上げた脂肪族化合物の ピーク番号,化学組成,分子量,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。

アルカリ酸化銅による酸化分解生成物は,堆積 物中有機物の加水分解およびエーテル結合の開裂 によって生成すると考えられる。Table 1 に示す ように,生成物のうち脂肪族化合物には,モノカ ルボン酸(飽和: $n-C_8 \sim n-C_{30}$;不飽和: $n-C_{16:1}$, $n-C_{18:1}$, $n-C_{24:1}$),アルコール($n-C_{16} \sim n-C_{28}$), α , ω -ジカルボン酸($n-C_4 \sim n-C_{22}$), α -ヒドロキシモ



Fig. 1. Total ion chromatogram of alkaline CuO degradation products (TMS- derivatives) of a marine sediment (Off Sanriku, Pacific Ocean). The peak numbers refer to compounds listed in Table 1.

Peak Num ^a	Compound	Composition	MW	Composition (as TMS)	MW (TMS)	Retention Index ^b	Diagnostic ion (m/z)	Idetificatio n level ^c	Possible source ^d
2	n-C8 monoacid	$C_8H_{16}O_2$	144	$C_{11}H_{24}O_2Si$	216	800	117, 132, 201(M-15), 216(M ⁺)	3	M
3	α -OH <i>n</i> -C6 monoacid	$C_6H_{12}O_3$	132	$C_{12}H_{28}O_3Si_2$	276	857	147, 159(M-117), 485(M-15)	2	M
4a 5	$n_{-}C4$ 1 4-diacid	$C_4H_4O_4$	110	$C_{10}H_{20}O_4SI_2$	260	910	73, 147, 245(M -15) 73, 147, 247(M -15), 262(M ⁺)	3	M
7	br-C5 1.5-diacid	$C_4H_6O_4$	132	$C_{10}H_{22}O_4Si_2$ $C_{11}H_{24}O_4Si_2$	276	968	73, 147, 261(M-15), 202(M-)	3	M
8	trans-n-C4:1-1,4-diacid	$C_4H_4O_4$	116	$C_{10}H_{20}O_4Si_2$	260	1021	73, 147, 245(M-15)	3	М
9b	α-OH n-C7 monoacid	$C_7 H_{14} O_3$	146	$C_{13}H_{30}O_{3}Si_{2}$	290	1064	147, 173(M-117), 275(M-15)	2	Μ
13	n-C5-1,5-diacid	$C_5H_8O_4$	132	$C_{11}H_{24}O_4Si_2$	276	1146	73, 147, 261(M-15)	3	M
15	n-C10 monoacid	$C_{10}H_{20}O_2$	172	$C_{13}H_{28}O_2Si$	244	1262	117, 132, 229(M-15), 244(M ⁺)	3	Μ
16	α-OH n-C8 monoacid	$C_8H_{16}O_3$	160	$C_{14}H_{32}O_3Si_2$	304	1268	147, 187(M-117), 289(M-15)	2	M
17a	β-OH n-C8 monoacid	$C_8H_{16}O_3$	160	$C_{14}H_{32}O_3Si_2$	304	1309	147, 233, 173(M-131), 289(M-15)	3	В
18c	α -OH <i>n</i> -C4-1,4-diacid	$C_4H_6O_5$	134	$C_{13}H_{30}O_5S_{13}$	350	1357	117, 147, 233(M-117), 335(M-15) 111, 147, 159(M-131), 275(M-15)	3	M
240	n-Co-1,o-diacid	$C_6H_{10}O_4$	174	$C_{12}H_{26}O_4SI_2$	318	1465	147, 201(M-117), 303(M-15)	2	M
244	a-OH n-C5-1 5-diacid	$C_{18}O_{3}$	148	$C_{15}T_{34}O_{3}S_{12}$	364	1538	117. 147. 247(M-117), 349(M-15)	1	M
29	n-C7-1,7-diacid	C7H12O4	160	$C_{13}H_{28}O_4Si_2$	304	1577	125, 147, 173(M-131), 289(M-15)	3	M
34	α-OH n-C10 monoacid	$C_{10}H_{20}O_3$	188	$C_{16}H_{36}O_3Si_2$	332	1643	147, 215(M-117), 317(M-15)	2	M
35	n-C12 monoacid	$C_{12}H_{24}O_2$	200	$C_{15}H_{32}O_2Si$	272	1659	117, 132, 257(M-15), 272(M ⁺)	3	M
37	β-OH n-C10 monoacid	$C_{10}H_{20}O_3$	188	$C_{16}H_{36}O_3Si_2$	332	1677	147, 233, 201(M-131), 317(M-15)	3	В
38	α-OH n-C6-1,6-diacid	$C_6H_{10}O_5$	162	$C_{15}H_{34}O_5Si_3$	378	1719	117, 147, 261(M-117), 363(M-15)	1	Μ
40a	n-C8-1,8-diacid	$C_8H_{14}O_4$	174	$C_{14}H_{30}O_4Si_2$	318	1748	139, 147, 187(M-131), 303(M-15)	3	M
43a	α-OH n-C11 monoacid	$C_{11}H_{22}O_3$	202	$C_{17}H_{38}O_3Si_2$	346	1805	147, 229(M-117), 331(M-15)	2	M
456	n-C13 monoacid	$C_{13}H_{26}O_2$	214	$C_{16}H_{34}O_2S_1$	286	1825	117, 132, 271(M-15), 280(M)	3	M
52	n-C9-1,9-diacid	$C_9H_{16}O_4$	228	$C_{15}H_{32}O_4SI_2$	300	1904	117, 147, 201(M-151), 517(M-15) $117, 132, 285(M-15), 309(M^+)$	3	M
539	w-OH n-C10 monoacid	$C_{14}H_{28}O_2$	188	$C_{17}H_{36}O_2SI$	332	1924	103, 117, 227(M-105), 337(M-15)	3	M
57	n-C14 monoacid	$C_{10}H_{20}O_3$	228	$C_{17}H_{36}O_3SI_2$	300	1969	117, 132, 285(M-15), 399(M ⁺)	3	P(M)
57a	β-OH C12 monoacid	$C_{12}H_{24}O_3$	216	$C_{18}H_{40}O_3Si_2$	360	1969	147, 233, 229(M-131), 345(M-15)	3	В
61a	α-OH n-C8-1,8-diacid	$C_8H_{14}O_5$	190	C17H38O5Si3	406	2004	117, 147, 289(M-117), 391(M-15)	2	M
64	n-C10-1,10-diacid	$C_{10}H_{18}O_4$	202	$C_{16}H_{34}O_4Si_2$	346	2036	117, 147, 215(M-131), 331(M-15)	3	Μ
65a	β-OH br-C13 monoacid	$C_{13}H_{26}O_{3}$	230	$C_{19}H_{42}O_3Si_2$	374	2045	147, 233, 243(M-131), 359(M-15)	3	В
66	br-C15 monoacid	$C_{15}H_{30}O_2$	242	$C_{18}H_{38}O_2Si$	314	2050	117, 132, 299(M-15), 314(M ⁺)	3	В
67	br-C15 monoacid	$C_{15}H_{30}O_2$	242	$C_{18}H_{38}O_2Si$	314	2061	117, 132, 299(M-15), 314(M ⁺)	3	В
68a	α -OH <i>n</i> -C13 monoacid	$C_{13}H_{26}O_3$	230	$C_{19}H_{42}O_3S_{12}$	3/4	2070	147, 257(M-117), 359(M-15)	2	M
70	n-C15 monoacid	$C_{15}H_{30}O_2$	242	$C_{18}H_{38}O_2S_1$	314	2093	117, 132, 299(M-15), 514(M)	3	P(M)
74h	a-OH n-C9-1 9-diacid	$C_{16}H_{14}O_{16}$	204	$C_{19}H_{42}Osi$	420	2124	117, 147, 303(M-117), 405(M-15)	2	M
77a	β-OH <i>br</i> -C14 monoacid	CuH20	244	$C_{20}H_{44}O_3Si_2$	388	2158	147, 233, 257(M-131), 373(M-15)	3	В
79a	br-C16 monoacid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	$C_{19}H_{40}O_2Si$	328	2166	117, 132, 313(M-15), 328(M ⁺)	3	M
81	n-C16:1 monoacid	$C_{16}H_{30}O_2$	254	$C_{19}H_{38}O_2Si$	326	2182	117, 129, 311(M-15), 326(M ⁺)	4	P(M)
83	β-OH n-C14 monoacid	$C_{14}H_{28}O_3$	244	$C_{20}H_{44}O_3Si_2$	388	2196	147, 233, 257(M-131), 373(M-15)	4	В
84	n-C16 monoacid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	$C_{19}H_{40}O_2Si$	328	2206	117, 132, 313(M-15), 328(M ⁺)	4	P(M)
87	α-OH <i>n</i> -C10-1,10-diacid	$C_{10}H_{18}O_5$	218	$C_{19}H_{42}O_5Si_3$	434	2226	117, 147, 317(M-117), 419(M-15)	2	M
90a	<i>n</i> -C12-1,12-diacid	$C_{12}H_{22}O_4$	230	$C_{18}H_{38}O_4Si_2$	374	2253	117, 147, 243(M-131), 359(M-15)	3	R
91a	β-OH br-CIS monoacid	$C_{15}H_{30}O_3$	258	$C_{21}H_{46}O_3S_{12}$	402	2257	147, 235, 271(M-131), 387(M-13) 117, 122, 227(M, 15), 342(M ⁺)	3	B
92	6-OH br-C15 monoacid	$C_{17}H_{34}O_2$	258	$C_{20}H_{42}O_2SI$	402	2265	117, 132, 327(M-13), 342(M) 147, 233, 271(M-131), 387(M-15)	3	B
93 93	br-C17 monoacid	$C_{12}H_{24}O_{2}$	270	$C_{21}H_{46}O_3SI_2$ $C_{20}H_{42}O_2Si$	342	2275	117, 132, 327(M-15), 342(M ⁺)	3	В
93a	α -OH <i>n</i> -C15 monoacid	$C_{15}H_{30}O_3$	258	$C_{21}H_{46}O_3Si_2$	402	2275	147, 285(M-117), 387(M-15)	2	M
95	β-OH n-C15 monoacid	$C_{15}H_{30}O_3$	258	$C_{21}H_{46}O_3Si_2$	402	2292	147, 233, 271(M-131), 387(M-15)	3	В
96	n-C17 monoacid	$C_{17}H_{34}O_2$	270	$C_{20}H_{42}O_2Si$	342	2301	117, 132, 327(M-15), 342(M ⁺)	3	M
98	n-C18 alcohol	$C_{18}H_{38}O$	270	$C_{21}H_{46}OSi$	342	2314	75, 103, 327(M-15)	4	S
99a	α-OH <i>n</i> -C11-1,11- diacid	$C_{11}H_{20}O_5$	232	$C_{20}H_{44}O_5Si_3$	448	2318	117, 147, 331(M-117), 433(M-15)	2	M
102	n-C13-1,13-diacid	$C_{13}H_{24}O_4$	244	$C_{19}H_{40}O_4Si_2$	388	2342	117, 147, 257(M-131), 373(M-15)	3	M
103	ω-OH C14 monoacid	$C_{14}H_{28}O_3$	244	$C_{20}H_{44}O_3S_{12}$	388	2353	103, 117, 283(M-105), $373(M-15)$	3	P(M)
104a	n-C18:1 monoacid	$C_{18}H_{34}O_2$	282	$C_{21}H_{42}O_2S_1$	334 416	2365	117, 129, 359(M-15), 554(M) 147, 299(M-117), 401(M-15)	2	M
104D	n-C18:1 monoacid	$C_{16}\Pi_{32}O_3$	282	$C_{22}\Pi_{48}O_{3}SI_{2}$ $C_{21}H_{42}O_{2}Si$	354	2303	117, 129, 339(M-15), $354(M^+)$	4	P(M)
105	B-OH n-C16 monoacid	$C_{18}H_{34}O_2$ $C_{16}H_{32}O_3$	272	$C_{22}H_{48}O_{3}Si_{2}$	416	2376	147, 233, 285(M-131), 401(M-15)	3	В
108	n-C18 monoacid	$C_{18}H_{36}O_{2}$	284	$C_{21}H_{44}O_2Si$	356	2388	117, 132, 341(M-15), 356(M ⁺)	4	P(M)
109a	α-OH n-C12-1,12-diacid	$C_{12}H_{22}O_5$	246	$C_{21}H_{46}O_5Si_3$	462	2400	117, 147, 345(M-117), 447(M-15)	2	Μ
110a	n-C14-1,14-diacid (I.S.)	$C_{14}H_{26}O_4$	258	$C_{20}H_{42}O_4Si_2$	402	2427	117, 147, 271(M-131), 387(M-15)	4	
110b	β-OH br-C17 monoacid	$C_{17}H_{34}O_3$	286	$C_{23}H_{50}O_3Si_2$	430	2427	147, 233, 299(M-131), 415(M-15)	3	B
112	β-OH br-C17 monoacid	$C_{17}H_{34}O_3$	286	$C_{23}H_{50}O_{3}Si_{2}$	430	2431	147, 233, 299(M-131), 415(M-15)	3	B
112a	α-OH n-C17 monoacid	$C_{17}H_{34}O_3$	286	$C_{23}H_{50}O_{3}Si_{2}$	430	2442	147, 515(M -117), 415(M -15) 117, 132, 355(M -15), 370(M ⁺)	2	M
11/	n-C19 monoacid	C19H38O2	290	C22H460201	570	2405	111, 152, 555(141-15), 570(141)	,	-/*

 Table 1. Alkaline CuO degradation products (aliphatic compounds as TMS-derivatives) of a marine sediment identified by GC/MS

Table 1. (Continued)

Peak Num	Compound	Composition	MW	Composition (as TMS)	MW (TMS)	Retention Index ^b	Diagnostic ion (m/z)	Idetificatio n level°	Possible source ^d
119	n-C20 alcohol	$C_{20}H_{42}O$	298	C23H50OSi	370	2473	75, 103, 355(M-15)	3	S
119a	α-OH n-C13-1,13-diacid	$C_{13}H_{24}O_5$	260	$C_{22}H_{48}O_5Si_3$	476	2473	117, 147, 359(M-117), 461(M-15)	2	Μ
123	n-C15-1,15-diacid	$C_{15}H_{28}O_4$	272	$C_{21}H_{44}O_4Si_2$	416	2496	117, 147, 285(M-131), 401(M-15)	3	M
124	ω-OH n-C16 monoacid	$C_{16}H_{32}O_3$	272	$C_{22}H_{48}O_3Si_2$	416	2505	103, 117, 311(M-105), 401(M-15)	3	S
124a	α-OH n-C18 monoacid	$C_{18}H_{36}O_3$	300	$C_{24}H_{52}O_3Si_2$	444	2510	147, 327(M-117), 429(M-15)	2	M
125a	β-OH n-C18 monoacid	$C_{18}H_{36}O_3$	300	$C_{24}H_{52}O_3Si_2$	444	2521	147, 313(M-131), 429(M-15)233	3	B
127	n-C20 monoacid	$C_{20}H_{40}O_2$	312	$C_{23}H_{48}O_2Si$	384	2534	117, 132, 369(M-15), 384(M ⁺)	3	S
128a	α-OH n-C14-1,14-diacid	$C_{14}H_{26}O_5$	274	$C_{23}H_{50}O_5Si_3$	490	2539	117, 147, 373(M-117), 475(M-15)	2	M
129a	n-C21 alcohol	$C_{21}H_{44}O$	312	C24H52OSi	384	2542	75, 103, 369(M-15)	3	S
132	n-C16-1,16-diacid	$C_{16}H_{30}O_4$	286	$C_{22}H_{46}O_4Si_2$	430	2563	117, 147, 299(M-131), 415(M-15)	3	S
132a	5-OH n-C14-1,14-diacid	$C_{14}H_{26}O_5$	274	$C_{23}H_{50}O_5Si_3$	490	2563	129, 261, 331, 475(M-15)	2	C?
132b	6-OH n-C14-1,14-diacid	$C_{14}H_{26}O_5$	274	$C_{23}H_{50}O_5Si_3$	490	2563	129, 275, 317, 475(M-15)	2	C?
132c	7-OH n-C14-1,14-diacid	$C_{14}H_{26}O_5$	274	$C_{23}H_{50}O_5Si_3$	490	2563	129, 289, 303, 475(M-15)	2	C?
133	ω-OH n-C17 monoacid	C17H34O3	286	$C_{23}H_{50}O_3Si_2$	430	2570	103, 117, 325(M-105), 415(M-15)	3	S
135	α-OH n-C19 monoacid	$C_{19}H_{38}O_3$	314	$C_{25}H_{54}O_3Si_2$	458	2576	147, 341(M-117), 443(M-15)	2	M
139	n-C21 monoacid	$C_{21}H_{42}O_2$	326	C24H50O2Si	398	2599	117, 132, 383(M-15), 398(M ⁺)	3	S
139a	α-OH n-C15-1,15-diacid	$C_{15}H_{28}O_5$	288	$C_{24}H_{52}O_5Si_3$	504	2599	117, 147, 387(M-117), 489(M-15)	2	M
140	n-C22 alcohol	$C_{22}H_{46}O$	326	C25H54OSi	398	2604	75, 103, 383(M-15)	3	S
142a	6-OH n-C15-1,15-diacid	$C_{15}H_{28}O_5$	288	$C_{24}H_{52}O_5Si_3$	504	2614	129, 275, 331, 489(M-15)	2	С
142b	7-OH n-C15-1,15-diacid	$C_{15}H_{28}O_5$	288	$C_{24}H_{52}O_5Si_3$	504	2614	129, 289, 317, 489(M-15)	2	С
142c	8-OH n-C15-1,15-diacid	$C_{15}H_{28}O_5$	288	C24H52O5Si3	504	2614	129, 303, 489(M-15)	2	C
143	9,16-diOH C16 monoacid	$C_{16}H_{32}O_4$	288	$C_{25}H_{56}O_4Si_3$	504	2621	103, 289, 317, 489(M-15)	2	С
143a	10,16-diOH C16 monoacid	$C_{16}H_{32}O_4$	288	$C_{25}H_{56}O_4Si_3$	504	2621	103, 275, 331, 489(M-15)	2	С
143b	8,16-diOH C16 monoacid	$C_{16}H_{32}O_4$	288	$C_{25}H_{56}O_4Si_3$	504	2621	103, 303, 489(M-15)	2	С
143b	n-C17-1,17-diacid	$C_{17}H_{32}O_4$	300	$C_{23}H_{48}O_4Si_2$	444	2623	117, 147, 313(M-131), 429(M-15)	3	S
144	ω-OH n-C18 monoacid	$C_{18}H_{36}O_3$	300	$C_{24}H_{52}O_3Si_2$	444	2630	103, 117, 339(M-105), 429(M-15)	3	S
145a	α-OH n-C20 monoacid	$C_{20}H_{40}O_3$	328	$C_{26}H_{56}O_3Si_2$	472	2634	147, 355(M-117), 457(M-15)	2	M
146	β-OH n-C20 monoacid	$C_{20}H_{40}O_3$	328	$C_{26}H_{56}O_3Si_2$	472	2641	147, 233, 341(M-131), 457(M-15)	3	S
148	n-C22 monoacid	$C_{22}H_{44}O_2$	340	$C_{25}H_{52}O_2Si$	412	2656	117, 132, 397(M-15), 412(M ⁺)	3	S
148a	α-OH <i>n</i> -C16-1,16-diacid	$C_{16}H_{30}O_5$	302	$C_{25}H_{54}O_5Si_3$	518	2656	117, 147, 401(M-117), 503(M-15)	2	M
149	n-C23 alcohol	$C_{23}H_{48}O$	340	C26H56OSi	412	2661	75, 103, 397(M-15)	3	S
151	8-OH C16-1,16-diacid	$C_{16}H_{30}O_5$	302	$C_{25}H_{54}O_5Si_3$	518	2668	129, 303, 317, 503(M-15)	2	С
151a	7-OH C16-1,16-diacid	$C_{16}H_{30}O_5$	302	$C_{25}H_{54}O_5Si_3$	518	2668	129, 289, 331, 503(M-15)	2	C
152	n-C18-1,18-diacid	$C_{18}H_{34}O_4$	314	$C_{24}H_{50}O_4Si_2$	458	2678	117, 147, 327(M-131), 443(M-15)	3	S
155a	n-C23 monoacid	$C_{23}H_{46}O_2$	354	$C_{26}H_{54}O_2Si$	426	2709	117, 132, 411(M-15), 426(M ⁺)	3	S
156	n-C24 alcohol	$C_{24}H_{50}O$	354	C ₂₇ H ₅₈ OSi	426	2715	75, 103, 411(M-15)	3	M
158a	11,18-diOH C18:1 monoacid	$C_{18}H_{34}O_4$	314	$C_{27}H_{58}O_4Si_3$	530	2721	103, 289, 343, 515(M-15)	1	P?
159a	11,18-diOH C18 monoacid	$C_{18}H_{36}O_4$	316	$C_{27}H_{60}O_4Si_3$	532	2725	103, 289, 345, 515(M-15)	1	P?
159b	n-C19-1,19-diacid	$C_{19}H_{36}O_4$	328	$C_{25}H_{52}O_4Si_2$	472	2730	117, 147, 341(M-131), 457(M-15)	3	S
160	ω-OH n-C20 monoacid	$C_{20}H_{40}O_3$	328	$C_{26}H_{56}O_3Si_2$	472	2735	103, 117, 367(M-105), 457(M-15)	3	S
161	α-OH n-C22 monoacid	$C_{22}H_{44}O_3$	356	$C_{28}H_{60}O_3Si_2$	500	2738	147, 383(M-117), 485(M-15)	2	M
164a	n-C24:1 monoacid	$C_{24}H_{46}O_2$	366	$C_{27}H_{54}O_2Si$	438	2748	117, 129, 423(M-15), 438(M ⁺)	3	S
165a	11,18-diOH C18:1 monoacid	$C_{18}H_{34}O_4$	314	$C_{27}H_{58}O_4Si_3$	530	2751	103, 289, 343, 515(M-15)	1	P ?
166	n-C24 monoacid	$C_{24}H_{48}O_2$	368	$C_{27}H_{56}O_2Si$	440	2759	117, 132, 425(M-15), 440(M ⁺)	1	S
169	n-C20-1,20-diacid	$C_{20}H_{38}O_4$	342	$C_{26}H_{54}O_4Si_2$	486	2778	117, 147, 355(M-131), 471(M-15)	3	S
169a	9,10,18-triOH C18 monoacid	$C_{18}H_{36}O_5$	332	$C_{30}H_{68}O_5Si_4$	620	2778	103, 303, 317, 605(M-15)	2	C
174a	3,11,18-triOH C18 monoacid	$C_{18}H_{36}O_5$	332	C30H68O5Si4	620	2797	103, 233, 289, 433, 605(M-15)	1	P?
177	n-C25 monoacid	$C_{25}H_{50}O_2$	382	$C_{28}H_{58}O_2Si$	454	2805	117, 132, 439(M-15), 454(M ⁺)	3	S
178	n-C26 alcohol	$C_{26}H_{54}O$	382	$C_{29}H_{62}OSi$	454	2809	75, 103, 439(M-15)	3	S
179	9,10-diOH C18-1,18-diacid	$C_{18}H_{34}O_{6}$	346	C30H66O6Si4	634	2815	129, 147, 317, 619(M-15)	2	C
181	ω-OH n-C22 monoacid	$C_{22}H_{44}O_3$	356	$C_{28}H_{60}O_3Si_2$	500	2826	103, 117, 395(M-105), 485(M-15)	3	S
182	α-OH n-C24 monoacid	$C_{24}H_{48}O_3$	384	$C_{30}H_{64}O_3Si_2$	528	2828	147, 411(M-117), 513(M-15)	2	M
185	n-C26 monoacid	$C_{26}H_{52}O_2$	396	$C_{29}H_{60}O_2Si$	468	2848	117, 132, 453(M-15), 468(M ⁺)	3	S
189	n-C22-1,22-diacid	$C_{22}H_{42}O_4$	370	$C_{28}H_{58}O_4Si_2$	514	2865	117, 147, 383(M-131), 499(M-15)	3	S
194	n-C27 monoacid	$C_{27}H_{54}O_2$	410	$C_{30}H_{62}O_2Si$	482	2889	117, 132, 467(M-15), 482(M ⁺)	3	S
195	n-C28 alcohol	$C_{28}H_{58}O$	410	$C_{31}H_{66}OSi$	482	2892	75, 103, 467(M-15)	3	S
199	ω-OH n-C24 monoacid	$C_{24}H_{48}O_3$	384	$C_{30}H_{64}O_3Si_2$	528	2907	103, 117, 423(M-105), 513(M-15)	3	S
203	n-C28 monoacid	$C_{28}H_{56}O_2$	424	$C_{31}H_{64}O_2Si$	496	2928	117, 132, 481(M-15), 496(M ⁺)	3	S
218	n-C30 monoacid	$C_{30}H_{60}O_2$	452	$C_{33}H_{68}O_2Si$	524	3000	117, 132, 509(M-15), 524(M ⁺)	3	S

Abbreviation: Ca:b; a=carbon number, b=number of double bond; monoacid: alkanoic acid; diacid: alkanedioic acid; α -OH: α -hydroxy; β -OH: β -hydroxy; ω -OH: ω -hydroxy; diOH: dihydroxy; triOH: trihydroxy; n=:nnormal chain; br: branched chain.

* Peak number is reffered to Ishiwatari et al. (1992) and Yamamoto et al. (1992)

^b Retention Index was measured by the programmed temperature GC-MS analysis same as in the text using the retention times of n-C₈ and n-C₂₀ fatty acids.

^c 1: interpretation of mass fragmentation pattern, 2: comparison with mass spectrum from libraly (Nist02 and Wiley7n) or literature (Eglinton et. a. 1968; Göni and

Hedges, 1990a; Ishiwatari et al. 1992; Yamamoto et al., 1992), 3: interpretation of mass chromatogram / retention time, 4: identification by authentic standard. ^d C: cutin-derived, S: suberin- and plant wax-derived, P: plankton-derived, P(M): predominantly plankton-derived, B: bacteria-derived, M: mixed origin or unknown origin ノカルボン酸 (n- $C_6 \sim n$ - C_{24}), β -ヒドロキシモノ カルボン酸 (n- $C_8 \sim n$ - C_{22} ; 分枝型: br- C_{13} , br- C_{14} , br- C_{15} , br- C_{17}), ω -ヒドロキシモノカルボン酸 (n- $C_{10} \sim n$ - C_{24}), α -ヒドロキシー α , ω -ジカルボ ン酸 (n- $C_4 \sim n$ - C_{17}) およびクチン酸 (C_{14} , C_{15} , C_{16} のヒドロキシー α , ω -ジカルボン酸, C_{16} のトリヒド ロキシモノカルボン酸, C_{18} の α , ω -ジヒドロキ シジカルボン酸), 約130化合物が見出される。

植物ワックスは一連のモノカルボン酸とアル コールからなるエステルで、C32~C52の炭素数の ものが典型的なものである(Kolattukudy, 1980)。 その内 C₃₆~C₄₀のものが主要なもので、これら は C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₄のモノカルボン酸と C₁₈, C₂₀, C_{22} のアルコールからなっている (de Leeuw, 1986)。植物の葉の細胞壁は、細胞壁のセルロー スとクチンが結合したものがクチクラ層で、スベ リンと結合したものがコルク層である。コルクガ シのように木質部の周皮層に発達したコルク層を 形成する植物もある。クチンおよびスベリンを構 成する化合物は、現在のところ不明確な部分もあ るが、ここではKokattukudy (1980) に従って 述べる。スペリンは植物の表皮の内側を構成し、 C₁₈~C₃₀のモノカルボン酸, C₁₈~C₃₀のアルコー ル, $C_{14} \sim C_{20} \sigma \alpha$, $\omega = ジ \pi \nu \pi \omega$, $C_{14} \sim C_{20} \sigma$ ω-ヒドロキシモノカルボン酸からなるポリエス テルポリマーと考えられている (Kolattukudy, 1980)。クチンは植物の表皮を構成する物質で主 に C_{16} および C_{18} のモノカルボン酸, $C_{14} \sim C_{18}$ の ω-ヒドロキシモノカルボン酸, C₁₆, C₁₈のクチ ン酸からなるポリエステルポリマーである

(Kolattukudy, 1980)。高等植物(被子+裸子植物)の葉や果実のクチン酸として, 9,16- or 10,16-ジヒドロキシ- C_{16} モノカルボン酸, 7- or 8-ヒドロキシ- C_{16} -1,16-ジカルボン酸, 8,18-, 9,18- or 10,18-ジヒドロキシ- C_{18} モノカルボン酸類, 9,10,18-トリヒドロキシ- C_{18} モノカルボン酸, 9,10-ジヒドロキシ- C_{18} -1,18-ジカルボン酸等が見出されている(Baker and Holloway, 1970;

Hunneman and Eglinton, 1972; Holloway, 1973; Gōni and Hedges, 1990a, 1990b)。この 他に裸子植物や蘚苔類からは, 6- or 7-ヒドロキ シ-C₁₅-1,15- ジカルボン酸も見出されている (Hunneman and Eglinton, 1972; Caldicott and Eglinton, 1976) $_{\circ}$

Table 1 に示すように、本試料で見出されるモ ノカルボン酸のうち、主要な生成物である C_{14} , C_{16} , $C_{16:1}$, C_{18} , $C_{18:1}$ のモノカルボン酸は一部陸 起源の植物に由来する可能性はあるが、大部分は 自生性のプランクトンに由来する。 C_{20} 以上のモ ノカルボン酸および C_{18} 以上のアルコールは、主 に植物ワックスとスベリン起源である。また、 Kolattukudy (1980) によれば、 C_{16} および C_{18} の ω -ヒドロキシモノカルボン酸等は一部クチンに も由来するが、一連の ω -ヒドロキシモノカルボ ン酸および C_{14} 以上の α , ω -ジカルボン酸はいず れもスベリンからもたらされたものである。

海洋堆積物と河川堆積物の CuO 分解生成物の クロマトグラムの後半部を Fig. 2 に示す。海洋 および河川堆積物からは、クチン酸として 5-, 6- or 7-ヒドロキシ-C₁₄-1,14-ジカルボン酸 (ピーク番号 # 132a), 6-, 7- or 8-ヒドロキシ -C₁₅-1,15-ジカルボン酸(# 142a), 8,16-, 9,16or 10,16-ジヒドロキシ-C₁₆モノカルボン酸(# 143), 7- or 8-ヒドロキシ-C₁₆モノカルボン酸(# 143), 7- or 8-ヒドロキシ-C₁₆-1,16-ジカルボン 酸(#151), 11,18-ジヒドロキシ-C₁₈モノカルボ ン酸(#159a) および11,18-ジヒドロキシ-C₁₈モノカルボ ン酸(#159a) および11,18-ジヒドロキシ-C₁₈モノカルボ リヒドロキシ-C₁₈モノカルボン酸(# 169), 3,11,18-トリヒドロキシ-C₁₈モノカルボン酸(# 174a), 9,10-ジヒドロキシ-C₁₈-1,18-ジカルボン 酸(#179) が見出される。

Fig. 2 に明らかなように、河川堆積物にはない が、海洋堆積物では11,18-ジヒドロキシ- C_{18} モノ カルボン酸(#159a)および11,18-ジヒドロキシ - $C_{18:1}$ モノカルボン酸(#158a、#165a)(2 種)、 3,11,18-トリヒドロキシ- C_{18} モノカルボン酸(#174a)が顕著に認められる。これら11位にヒドロ キシル基のついたものはこれまで陸上植物には見 出されていないことから、11,18-ジヒドロキシ - C_{18} モノカルボン酸、11,18-ジヒドロキシ- $C_{18:1}$ モノカルボン酸(2 種)、3,11,18-トリヒドロキ シ- C_{18} モノカルボン酸は陸上植物起源ではなく、 海洋生物に由来する可能性がある(山本ら、1992)。

分枝型のモノカルボン酸 (C₁₅, C₁₇等) および 一連 (C₈~C₂₂) のβ-ヒドロキシモノカルボン酸



Fig. 2. Partial total ion chromatograms of cutin-derived aliphatic compounds (TMS- derivatives) obtained by alkaline CuO degradation of River Otsuchi (RO2) and Off Sanriku (SR-68-1) sediments.

はバクテリア起源の有機物と考えられ,特に分枝 型の β -ヒドロキシモノカルボン酸の存在度が高 いので (Fig. 3(b)),これらの化合物はバクテリ ア活動の有力な指標になる (Boon et al., 1977; Kawamura and Ishiwatari, 1982; Klok et al., 1988; Goossens et al., 1989)。一連 ($C_7 \sim C_{24}$) の α -ヒドロキシモノカルボン酸は,動物組織, 植物,微生物に見出されているので (Boon et al., 1977), Table 1 に示したように混合起源の 有機物として分類した。 アルコール、モノカルボン酸、ヒドロキシ モノカルボン酸、α、ω-ジカルボン酸、 ヒドロキシ-α、ω-ジカルボン酸のマスス ペクトルと解釈

Fig. 3(a)-(g) に代表的な脂肪族化合物, $n-C_{18}$ アルコール(#98, Fig. 3(a)), $n-C_{16}$ モノカルボ ン酸(#84, Fig. 3(b)), α -ヒドロキシ- C_{22} モノ カルボン酸(#161, Fig. 3(c)), β -ヒドロキシ - C_{16} モノカルボン酸(#106, Fig. 3(d)), ω -ヒ ドロキシ- C_{22} モノカルボン酸(#181, Fig. 3(e)), $n-C_{18}$ -1,18-ジカルボン酸(#152, Fig. 3(f)), α -ヒドロキシ- C_{10} -1,10-ジカルボン酸(#87, Fig.

-40 -



Fig. 3. Mass spectra of TMS derivatives of selected alcohol, monocarboxylic acid, α -, β -, or ω -hydroxy acids, α , ω -dicarboxylic acid and α -hydroxy dicarboxylic acid.

3(g))のマススペクトルを示す。

アルコールのTMS誘導体はm/z 75, 103, (M-15) に特徴的なイオンが現れる (Fig. 3(a) およびTable 1)。(M=15) イオンは,ほとんど のTMS誘導体に現れ,TMS基からメチル基が 脱離したものである。m/z 103 イオンは [CH₂=O⁺-Si(CH₃)₃]に由来する (Budzikiewicz ら, 1967)。

モノカルボン酸の TMS 誘導体では、分子イオ

ン (M⁺), (M-15) の他にm/z 117,129,132,145 のフラグメントイオンが強く現れる (Fig. 3(b) およびTable 1)。m/z 117は [O⁺ = C-O-Si (CH₃)₃] に由来する。



Fig. 3. (continued)

先に示したモノカルボン酸と同様に、カルボキシ ル基に由来する。m/z 147, 204, 217 イオンは, \mathcal{E} $C(^{+}OTMS)=CH_{2}$, [TMS-O-C-(= $^{+}OTMS$)-CH= CH₂]に相当し、いずれのイオンにも TMS 基が 2つ入っていることから,分子内に2つ以上のト リメチルシリル化された官能基をもつ場合に現わ れる。α-ヒドロキシ-C₁₀-1.10-ジカルボン酸 (Fig. 3(g))の場合には. m/z 204 および 217 は ほとんどみられないが,これは炭素鎖が短いため である。そのためα-ヒドロキシ-C14-1,14-ジカル ボン酸(#128a)では, m/z 204 および 217 が現 れる。m/z 147 イオンの場合には、メチレン鎖の 長短に依存にしないため、いずれのヒドロキシモ ノカルボン酸, α, ω-ジカルボン酸. α-ヒドロキ シ-α, ω-ジカルボン酸でも見出される。これは α, ω-ジカルボン酸でも確認されており, *n*-C₄-1,4-ジカルボン酸では, *m*/z 147 は現れるが, *m*/z 204, 217 はみられない。

α-, β-, ω-ヒドロキシモノカルボン酸および α, ω-ジカルボン酸をマススペクトルで区別する には,次の特徴的なフラグメントイオンを確認す る必要がある。α-ヒドロキシモノカルボン酸では, 分子イオンからカルボキシル基 (COOTMS) が 脱離した (M-117)の特徴的で強いフラグメント が現れる (Fig. 3(c))。β-ヒドロキシモノカルボ ン酸では,ヒドロキシル基の両側で切断が起こり, 一方は m/z 233 [+CH(OTMS)-CH₂-COOTMS] の強いイオンを,他方は分子イオンから [+CH₂COOTMS] が脱離した (M-131)のイオ ンが現れる (Fig. 3(d))。m/z 233 イオンはβ-ヒ ドロキシモノカルボン酸に共通のイオンであるた め, m/z 233 のマスクロマトグラムから一連の β -ヒドロキシモノカルボン酸の同定が可能であ る。 ω -ヒドロキシモノカルボン酸 (Fig. 3(e)) では, ω 位にあるヒドロキシル基はアルコールと 同様にm/z 103 イオンを生じる。また ω -ヒドロ キシモノカルボン酸では (M-105) イオンが共通 に現れるが, これは一方の TMS 基からメチル基 が脱離した後, もう一方の TMS 基から (CH₃)₃) SiO⁺H が脱離したもの (M-15-90) と推定される。 ジカルボン酸では分子イオンから [⁺ CH₂ COOTMS] が脱離した (M-131) のフラグメン トイオンが出現する (Fig. 3(f))。

同定の結果, ヒドロキシモノカルボン酸および α , ω-ジカルボン酸のガスクロマトグラフィーの 保持時間は, 炭素数が等しい場合, α -ヒドロキ シモノカルボン酸<β-ヒドロキシモノカルボン 酸< ω-ヒドロキシモノカルボン酸< α , ω-ジカ ルボン酸の順に大きくなることが分かった。また, α -ヒドロキシー α , ω-ジカルボン酸の場合には, α -ヒドロキシモノカルボン酸と同様に, (M-117) イオンが特徴である (Fig. 3(g))。

3.3. クチン酸のマススペクトルと解釈

海洋堆積物および河川堆積物に見出されたクチン酸のマススペクトルを Fig. 4(a)~(j) に示す。 クチン酸は,分子内にヒドロキシル基およびカル ボキシル基を3個以上もつ。クチン酸 TMS 誘導 体のマススペクトルには共通したフラグメントイ オンが見出され,この規則性は同定する場合に役 に立つ。

先に述べた長鎖のヒドロキシ酸やジカルボン酸 と同様に、1分子内に TMS 基が 3 個以上あるため、 m/z 147、204 および 217 のフラグメントイオン が検出される。これは Fig. 4(a)-4(j) に示すすべ てのクチン酸のマススペクトルに見られる。ω位 にヒドロキシル基がある場合、アルコールやω-ヒドロキシモノカルボン酸と同様に m/z 103 の フラグメントイオンが現れる。カルボキシル基は、 モノカルボン酸と同様に m/z 117 あるいは m/z 129 が現れる。クチン酸ではメチレン鎖の中ほど にヒドロキシル基が存在する。一つのヒドロキシ ル基がある場合には、その両側で切断が起こる。 隣り合わせた位置にヒドロキシル基が 2 つある場 合には、その間で切断が起こる。クチン酸では、 一つの GC ピークの中に異性体が含まれている ことが多いが、以上のことを組み合わせてマスス ペクトルを解釈し、異性体の同定を行うことが可 能になる。以下に具体的な解釈の結果を示す。

5, 6-または7-ヒドロキシ-C₁₄-1,14-ジカル ボン酸(#132a), 6-, 7-または8-ヒドロキシ -C₁₅-1,15-ジカルボン酸(#142a), 7-または8-ヒドロキシ-C₁₆-1,16-ジカルボン酸(#151)の3 同族体化合物は、ヒドロキシジカルボン酸である。 たとえば、7- or 8-ヒドロキシ-C₁₆-1,16-ジカル ボン酸 (Fig. 4(d)) の場合, m/z 129, 147, 204,217 があり, m/z 103 がほとんどない。ゆえ にジカルボン酸構造をもつと判断される。Fig. 4(d)のマススペクトルには、特徴的なフラグメ ントイオンm/z 289, 303, 317, 331 が見られる。 m/z 317 kt, [+CH(OTMS)(CH₂)₇COOTMS] b るいは [⁺CH(OTMS)(CH₂)₉OTMS] のように末 端にカルボキシル基をもつ場合とヒドロキシル基 をもつ場合が考えられるが、ジカルボン酸である ことから [+CH(OTMS)(CH₂)₇COOTMS] に由 来すると判断される。同様にしてm/z 303は [⁺CH(OTMS)(CH₂)₆COOTMS] に由来すると 考えられる。分子量からこの化合物は、7-ヒドロ キシ-C16-1,16-ジカルボン酸と解釈される。他の 異性体は、 ヒドロキシル基の位置を一つ移動する ことによって、8-ヒドロキシ-C16-1.18-ジカルボ ン酸として m/z 289 および m/z 331 を説明する ことができる。また7-または8-ヒドロキシ-C16 -1,16-ジカルボン酸の異性体の割合は、マスクロ マトグラムの面積比から求めることも可能である。 他の 5-, 6-または 7-ヒドロキシ-C14-1,14-ジカ ルボン酸, 6-, 7-または8-ヒドロキシ-C15-1,15-ジカルボン酸も同様にして推定される。

8,16-, 9,16-または10,16-ジヒドロキシ-C₁₆ モノカルボン酸(‡143), 11,18-ジヒドロキシ -C₁₈モノカルボン酸(‡159a)および11,18-ジ ヒドロキシ-C₁₈₋₁モノカルボン酸(‡158a, ‡165a) の4同族体は、ジヒドロキシモノカルボン酸であ る。たとえば、8,16-, 9,16-または10,16-ジヒド ロキシ-C₁₆モノカルボン酸(Fig. 4(c))の場合, m/z103, 129, 147, 204, 217 イオンがみられる。 m/z103 と129 が見られること、またm/z399 は



Fig. 4. Mass spectra of TMS derivatives of cutin acids.

M-105 に相当することから,ω-ヒドロキシモノ カルボン酸構造をもつと判断される。もう一つの ヒドロキシル基の位置を決める情報は,特徴的な フラグメントイオン m/z 275,289,303,317, 331 から得られる。たとえば,m/z 317 フラグメ ントイオンは,[+CH(OTMS)(CH₂)₇COOTMS] あるいは[+CH(OTMS)(CH₂)₉OTMS]のように 末端にカルボキシル基をもつ場合とヒドロキシル 基をもつ場合が考えられる。この化合物は,ジヒ ドロキシモノカルボン酸であることから,図中に 示した*m/z* 289 および 317 のフラグメントイオ ンのどちらかがω位にヒドロキシル基をもつ。こ れまで同定されたジヒドロキシモノカルボン酸の マススペクトル (Gōni and Hedges (1990);石 渡ら (1992);山本ら (1992))から判断して,末 端にカルボキシル基をもつフラグメントがかなり 強い強度で観察される。そのことから*m/z* 317 のフラグメントイオンを与える方にカルボキシル



Fig. 4. (continued)

基があることわかる。ゆえに,図に示したように m/z 289 と 317 のフラグメントイオンをもつもの は、9,16-ジヒドロキシ-C₁₆ モノカルボン酸と判 断される。

同様にして, m/z 275 と 331 のフラグメントイ オンを与えるものは, 10,16-ジヒドロキシ- C_{16} モ ノカルボン酸であり, 弱いイオンであるがm/z303 を与えるものは, 8,16-ジヒドロキシ- C_{16} モ ノカルボン酸と解釈される。ゆえに Fig. 4(c) の 化合物は, 8,16- または 9,16- or 10,16-ジヒドロ キシ-C₁₆モノカルボン酸の異性体を含むことを 示している。

また 8,16- または 9,16- or 10,16-ジヒドロキ シ-C₁₆ モノカルボン酸のそれぞれの異性体の割 合は, m/z 303, m/z 289+317, m/z 275+331 のマスクロマトグラムの面積比から求めることが 可能である。Fig. 4(f) のマススペクトルでは, メチレン鎖中のヒドロキシル基の位置を示すフラ グメントイオンとして m/z 289 と 345 が現れて おり, m/z 345 が強いことから, 11,18-ジヒドロ



Fig. 4. (continued)

キシ-C₁₈ モノカルボン酸と推定される。

Fig. 4(e) および 3(g) のマススペクトルは,よ く類似していることから異性体であると推定され る。またこれらのマススペクトルでは Fig. 4(f) にみられる m/z 345 より 2 amu 小さい m/z 343 が出現していることから,二重結合が存在するこ とが考えられる。このことから,両者 (Fig. 4(e) と 4(g)) は 11,18-ジヒドロキシ-C₁₈₋₁ モノカルボ ン酸と解釈される。二重結合の位置は,カルボキ シル基側にあることを示しているが,位置は不明 である。また,両者の異性体は,シスおよびトラ ンスの幾何異性体と二重結合の位置の異なる異性 体が考えられるが,いずれかは不明である。

ピーク # 169 (Fig. 4(h)) と # 174 (Fig. 4(i)) は トリヒドロキシモノカルボン酸である。9,10,18-トリヒドロキシ-C₁₈ モノカルボン酸 (Fig. 4(h)) の場合, m/z 103, 129, 147, 204, 217 イオンが みられる。m/z 103 と 129 が見られること, また m/z 515 は (M-105) に相当することから、 ω -ヒドロキシモノカルボン酸構造をもつと判断され る。もう一つのヒドロキシル基の位置を決める情 報は,特徴的なフラグメントイオンm/z 303, 317 である。この場合, m/z 303 と 317 の和が, 分子量に相当することから、メチレン鎖に結合し ている 2 つのヒドロキシル基は隣にあり, その間 で切断されることで説明できる。そしてm/z 317 が強いフラグメントイオンであることから,この フラグメントにカルボキシル基があることを示し ている。以上のことから,9,10,18-トリヒドロキ シ-C₁₈モノカルボン酸と推定される。

3,11,18-トリヒドロキシ- C_{18} モノカルボン酸 (Fig. 4(i))の場合,m/z233が現れていること から、 β -ヒドロキシモノカルボン構造をもつと 推定される。もう一つのヒドロキシル基は,m/z289と433から、11位にあると考えられ、これは さらにHOTMS(m/z90)を失って、m/z343 を生じることで説明できる。ゆえに、図に示すよ うな3,11,18-トリヒドロキシ- C_{18} モノカルボン酸 と推定される。

9,10-ジヒドロキシ-C₁₈-1,18-ジカルボン酸 (Fig. 4(j))は、m/z 129,147,204,217があり、 m/z 103がほとんどない。ゆえにジカルボン酸構 造をもつと判断される。また、ヒドロキシル基の 位置を示すフラグメントイオンはm/z 317のみ である。分子量がm/z 317の2倍であることから、 Fig. 4(j)に示すように対称的な構造をもつもの と判断される。

引用文献

Baker E. A. and P. J. Holloway (1970) The constituent acids of angiosperm cutins. *Phytochemistry*, **9**, 1557-1562.

- Boon J. J., F. de Lange, P. J. W. Schuyl, J.
 W. de Leeuw and P. A. Schenck (1977)
 Organic Geochemistry of Walvis bay diatomaceous ooze II. Occurrence and significance of the hydroxy fatty acids. In *"Advances in Organic Geochemistry, 1975"* (eds. R. Campos and J. Goni), Enadimsa, pp 255-272.
- 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) *有機化合物のマススペクトル*, pp699, 丸善株式会社
- Caldicott A. B. and G. Eglinton (1976) Cutin acids from Bryophytes: An ω-1 hydroxy alkanoic acids in two liverword species. *Phytochemistry*, **15**, 1139-1143.
- Eglinton G., D. H. Hunneman and K. Douraghi-Zadeh (1968) Gas chromatographic-mass spactrometric studies of long chain hydroxy acids-II. The hydroxy acids and fatty acids of a 5000-year-old lacustrine sediment. *Tetrahedron*, **24**, 5929-5941.
- Gõni M. A and J. I. Hedges (1990a) Cutinderived CuO reaction products from purified cuticles and leaves. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3065-3072.
- Gõni 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 conifer needles and sediments from a coastal marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3083-3093.
- Goossens H., J. W. de Leeuw, W. I. C. Rijpstra, G. J. Meyburg and P. A. Schenck (1989) Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments-II. Lipids in the sediment of a stratified, freshwater lake. *Org. Geochem.* 14, 27-41.

- Hamilton S. E. and J. I. Hedges (1988) The comparative 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 (1979) The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1803-1807.
- Holloway P. J. (1973) Cutins of Malus Pumila fruits and leaves. *Phytochemistry*, **12**, 2913-2920.
- Hunneman D. H. and G. Eglinton (1972) The constituent acids of gymnosperm cutins. *Phytochemistry*, **11**, 1989-2001.
- 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.
- Kawamura K. and R. Ishiwatari (1982) Tightly bound β -hydroxy acids in a recent sediment. *Nature*, **297**, 144-145.
- Klok J., M. Baas, H. C. Cox, J. W. de Leeuw, W. I. C. Rijpstra and P. A. Schenck (1988) The mode of occurrence of lipids in a Namibian Shelf diatomaceous ooze with emphasis on the β-hydroxy fatty acids. Org. Geochem. 12, 75-80.
- Kolattukudy, P. E. (1980), Cutin, Suberin, and Waxes, in "The Biochemistry of Plants, vol. 4, Lipids: Structure and Function", Edited by Stumpf, P. K., Academic Press, New York, p571-645.
- de Leeuw J. W. (1986b) Higher-molecularweight markers. In "Biological markers in

the sedimentary record". (ed. Johns R.B.), elsevier, pp249-259.

- 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.
- 鵜崎実・石渡良志(1984)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/高分解能 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(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, Res. Org. Geochem., 10, 27-31.
- 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 I:リグニンフェノール, Res. Org. Geochem., 19, 47-57.