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

Analyses of Land-Derived Organic Matter in Recent Sediment by Chemical Degradation/Gas Chromatography Mass Spectrometry

石渡良志*・牛久保公平・鶴崎 実

Ryoshi ISHIWATARI, Kohei USHIKUBO, and Minoru UZAKI

(平成3年8月24日受理)

Alkaline CuO degradation products of a recent lacustrine sediment were analyzed by gas chromatography mass spectrometry. (1) Approximately 80 compounds were identified in the degradation products. They include $C_{10}\sim C_{32}$ fatty acids, $C_{18}\sim C_{32}$ fatty alcohols, $C_4\sim C_9$ and $C_{16}\sim C_{28}$ α,ω -dicarboxylic acids, $C_{16}\sim C_{30}$ ω -hydroxy acid, lignin-derived phenolics (vanillyl phenols, syringyl phenols, *p*-coumaric and ferulic acids), and cutin-derived acids (9,16- and 10,16-dihydroxyhexadecanoic acids, 8-hydroxyhexadecan-1,16-dioic acid, 9,10,18-trihydroxyoctadecanoic acid, and 9,10-dihydroxyoctadecan-1,18-dioic acid). (2) Dimers of vanillyl phenols were inferred to be present in the degradation products. (3) Alkaline CuO oxidation method was concluded to be very powerful for tracing land-derived organic matter in the aquatic environment.

1. はじめに

近年における大気中の二酸化炭素の増加や地球温暖化の問題に関連して、地球上の炭素循環の実態を正確に把握する必要性が認識されてきた。地球の炭素の大循環においては、海洋が重要な役割を果していることが指摘されている¹⁾。

海洋における炭素循環像を把握するには、海洋に存在する有機物の動態を明らかにすることが重要である。海洋では有機物が光合成で作られ、主としてバクテリアによって無機化されている。また、海洋には大気、河川を通して有機物が運ばれている²⁾。陸から運ばれる有機物は一般に「陸起源有機物」または「陸源有機物」と呼ばれている。

海洋における有機物の動態を明らかにするに

は、陸起源有機物の質の量と把握する必要がある。陸起源有機物は海洋に入る前に陸上において分解を受けるために、分解しやすいものは無くなり、難分解性有機物が残ると考えられる³⁾。植物プランクトンが作る「自生性有機物」と陸起源（外来性）有機物との間の微生物学および化学的安定性の差異は、海洋における炭素の消長の速度の差異を意味する。

一方、海洋堆積物中の陸起源有機物の存在量は、地球環境の変遷の研究に関連して測定されてきた。存在量の推定には、有機炭素と窒素との比(C/N比)や炭素安定同位体比($^{13}C/^{12}C$: $\delta^{13}C$ 値)、窒素安定同位体比($^{15}N/^{14}N$: $\delta^{15}N$ 値)などが用いられている^{4)~6)}。最近ではリグニンの測定も行われており、Hedges らによる一連の研究が

* 東京都立大学理学部化学教室 (〒192-03 東京都八王子市南大沢 1-1)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University (1-1 Minami Ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-03, Japan)

ある^{7),8)}。また, Meyers-Schulte および Hedges (1986) は太平洋海水中に溶存する有機物にリグニン由来有機物を見いだした⁹⁾。

リグニンは高等植物中に広く特有に存在する有機物であることから陸起源有機物の指標物質として有力である。著者らも湖沼および沿岸域における陸起源有機物の動態を明らかにするために、リグニンの陸起源指標性に注目して湖沼、河川および海洋堆積物について測定し、その有効性を明らかにしてきた^{10)~12)}。

リグニンの測定法の一つにアルカリ酸化銅による酸化分解がある。この方法は高分子中のエーテル結合を切断する方法として用いられている。しかし、この方法を堆積物試料に応用するとリグニンの化学分解物のみならず、多種類の有機化合物が生成し、時としてリグニン分解物の測定を妨害することがある。しかし、堆積物試料からの非リグニン性分解産物は他の情報を与えてくれる可能性がある。これまで著者らは分解産物中に一連の ω -ヒドロキシ酸の存在をガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) で確認した¹³⁾が、分離用カラムとして充填カラムを使用したために化合物の相互分離が不完全であったこともあってそれ以上の研究は行わなかった。最近になって Goni および Hedges (1990) は堆積物のアルカリ酸化銅分解産物中の一連の ω -ヒドロキシ酸の存在と堆積物試料への応用を発表した^{14), 15)}。

著者らは、堆積物有機物のアルカリ酸化銅分解法で生じる多種類の有機化合物に GC/MS 法を適用した結果、Goni および Hedges (1990)^{14), 15)} が報告した化合物をはじめとして陸起源有機物の指標となりうる有機化合物を見いだしたので報告する。

なお、アルカリ酸化銅分解生成物の解析は、湖沼堆積物をはじめ海洋堆積物について行ったが、いずれの試料においてもほぼ類似した結果を与えたので、本研究では、多くの化合物について良好なマススペクトルが得られた湖沼堆積物(榛名湖)について詳しく解析した。他の試料の解析結果および定量結果について続報で述べる予定である。

2. 研究試料および方法

2.1 試料

堆積物試料として、榛名湖(群馬県)堆積物を用いた。榛名湖は、榛名山頂上のカルデラ湖で、高度 1084 m, 面積 1.23 km², 水深 13 m, 体積 0.01 km³ の中栄養湖である。著者らは長年この湖の有機物の研究を行ってきた。試料は採取後 -20℃ 冷凍庫に保存し、分析時に凍結乾燥した。乾燥試料を乳鉢ですり潰して均一にした後分析に用いた。

2.2 アルカリ酸化銅分解

パイレックスのガラス管に 8% 水酸化ナトリウム水溶液を入れ、窒素ガスを吹き込み溶液中の酸素を追い出した後、乾燥堆積物試料約 100 mg, 酸化銅約 500 mg, 硫酸鉄(II) アンモニウム約 50 mg を加えた。これに再度窒素ガスを吹き込んだ後封管し、ついで 170℃ で 3 時間加熱して酸化分解した。加熱後のガラス管を開管し、内容物を前もって 6 N 塩酸 3 ml を入れた 50 ml 遠沈管に移し、次に分解生成物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗した後、溶媒を留去してからトリメチルシリル化剤 (Silyl-8) を 50 μ l 加え、誘導体化し、GC/MS 測定を行った。

2.3 測定

GC/MS の測定には高分解能ガスクロマトグラフ (Varian 4300 型) を直結した四重極質量分析計 (Finnigan INCOS 50 型)・コンピュータシステムを使用した。ガスクロマトグラフィー用カラムには、0.25 mm i.d.×30 m 溶融シリカキャピラリー (Phenylmethyl silicon 化学結合型 DB-5) を使用した。ガスクロマトグラフの条件は以下のとおり: 注入口温度 300℃, カラム温度 最初 60℃ で 1 分間保ち、次に 60℃~120℃ まで毎分 30℃ で昇温した。さらに 120~235℃ では毎分 4℃, 235~310℃ では毎分 6℃ 昇温であった。

質量分析条件は以下のとおり: イオン化は電子イオン化モード, 電子加速電圧 70 V, イオン化室温度 180℃. マススペクトルの測定範囲は m/z 50~650 で、1.5 sec/scan であった。

有機化合物の同定は、(1) 標準物質とのマス

ペクトルおよびクロマトグラフィーにおける保持時間の一致, (2) 文献値およびイオン開裂の規則性, (3) マススペクトルライブラリー (NBS) からの標準スペクトルとの対比により行った。

3. 結果および考察

アルカリ酸化銅生成物の全イオンクロマトグラムを Fig. 1 に示す。Fig. 1 から分かるようにクロマトグラム上に約 240 のピークを認められた。その内で比較的存在量が多いものは 90~100 ピークである。マススペクトルの解析から同定した化合物を Table 1 にまとめた。Table 1 に示したように、同定できた化合物群は、(1) 脂肪族モノカルボン酸、(2) 脂肪族ジカルボン酸、(3) 脂肪族 ω -ヒドロキシ酸、(4) 脂肪族アルコール、(5) フェノール類、(6) その他の化合物に分類され、その数は約 80 である。以下のその特徴について記述する。

3.1 脂肪族モノカルボン酸

脂肪族モノカルボン酸 (脂肪酸) の TMS エステルは、分子イオン (M^+), ($M-15$) $^+$, さらに m/z 117, 129, 132, 145 のフラグメントイオンが出現するのが特徴的である。一例として、炭素数 26 (以下 C_{26} と略称) の脂肪酸のマススペクトルを、Fig. 2a に示す。

一般に TMS 誘導体は 1 個のメチル基が脱離したフラグメントイオン ($M-15$) $^+$ が出現する。 m/z 117, 129, 132, 145 のイオンは、下に示すようにいずれも分子中のカルボキシル基の存在に基づくものである¹⁶⁾。

脂肪酸 TMS エステルに共通フラグメントイオン (m/z 117) のマスキロマトグラム (Fig. 3), マススペクトルの解釈, 保持時間の規則性から C_{12} ~ C_{32} の一連の脂肪族モノカルボン酸の存在が確認された。

3.2 脂肪族ジカルボン酸および ω -ヒドロキシ酸

脂肪族 α,ω -ジカルボン酸が同定された。1 例として C_{26} α,ω -ジカルボン酸と同定されたマススペクトルを Fig. 2b に示す。 α,ω -ジカルボン酸 TMS エステルのマススペクトルには、($M-15$) $^+$ および下記のような m/z 204, 217 のイオンが出現する。これは長鎖の分子内に二つの TMS 基が存在する分子に共通する特徴である¹³⁾。

マススペクトルの解釈から、 $C_{4:0}$, $C_{5:0}$, $C_{5:1}$, $C_{6:0}$, $C_{7:0}$, $C_{9:0}$ の α,ω -ジカルボン酸が、また m/z 217 のマスキロマトグラム (Fig. 3) から C_{16} ~ C_{28} の一連の偶数炭素の脂肪族 α,ω -ジカルボン酸が確認された。

脂肪族 ω -ヒドロキシ酸の場合も長鎖ジカルボン酸の場合と同じ理由から、 m/z 204, 217 のイオンが出現する。1 例として、 C_{26} ω -ヒドロキシ酸と同定されたマススペクトルを Fig. 2c に示す。 m/z 217 のマスキロマトグラム (Fig. 3), 保持時間の規則性およびマススペクトルの特徴から C_{16} ~ C_{30} の一連の脂肪族 ω -ヒドロキシ酸が確認された。

上記化合物の他にマススペクトルの解釈および文献値¹⁷⁾との比較から、以下に述べるように脂肪族ジヒドロキシ酸およびトリヒドロキシ酸、モノヒドロキシジカルボン酸およびジヒドロキシジカルボン酸が同定された。それらのマススペクトルを Fig. 4 に示す。

ピーク No. 143 (Fig. 4a) は ($M-15$) $^+$ の質量数は 489 であり、 m/z 331, 317 の強度の大きいイオンが認められた。これらのイオンは下記の開裂によって生ずると解釈される¹⁷⁾。したがって、このピークは 9,16- および 10,16-ジヒドロキシ C_{16} 酸であると同定された。この酸は, Hunneman および Eglinton (1969) が湖沼堆積物中に発見したヒ

Fig. 1. Total ion chromatogram of alkaline CuO degradation products (TMS ether/esters) of a lacustrine sediment. The peak numbers refer to compounds listed in Table 1.

Table 1. Alkaline CuO Degradation Products (TMS-derivatives) of a Lacustrine Sediment Identified by GC/MS

Peak No.	Scan No. in Fig. 1	Molecular weight	(M-15) ⁺ Base peak		Compound ⁽¹⁾	Probable origin ⁽²⁾
			<i>m/z</i>			
1	216	194	179	179	Benzoic acid*	M
5	249	262	247	147	C _{4:0} diacid*	M
10	283	194	179	179	<i>p</i> -OH benzaldehyde (Ph)	M
12	299	274	259	147	C _{5:1} diacid*	M
13	302	276	261	147	C _{5:0} diacid*	M
15	335	244	229	229	C _{10:0} monoacid*	M
17	345	208	193	193	<i>p</i> -OH acetophenone (Po)	M
19	373	290	275	147	C _{6:0} diacid*	M
22	394	224	209	194	Vanillin (Vh)	L
26	418	282	267	267	<i>m</i> -OH benzoic (Ma)	M
29	448	304	289	147	C _{7:0} diacid*	M
30	458	238	223	223	Acetovanillon (Vo)	L
32	466	282	267	267	<i>p</i> -OH benzoic acid (Ma)	M
35	483	272	257	257	<i>n</i> -C _{12:0} monoacid*	M
40	524	254	239	224	Syrigaldehyde (Sh)	L
47	578	312	297	297	Vanillic acid (Va)	L
48	580	268	253	238	Acetosyringone (So)	L
52	603	332	317	317	C _{9:0} diacid*	M
55	627	370	355	370	3,5-diOH benzoic acid	M
56	631	310	295	295	α -OH benzenepropanoic acid*	M
57	640	300	285	285	C _{14:0} monoacid*	P (M)
65	696	342	327	327	Syringic acid (Sa)	L
66	689	314	299	299	br-C _{15:0} monoacid*	B
67	695	314	299	299	br-C _{15:0} monoacid*	B
69	712	308	293	293	<i>trans-p</i> -coumaric acid (Pc)	L
84	793	328	313	313	<i>n</i> -C _{16:0} monoacid*	P (M)
91	830	338	323	338	<i>trans</i> -ferulic acid (Vc)	L
96	865	342	327	327	<i>n</i> -C _{17:0} monoacid*	P
97	869		423			
98	875	342	327	327	<i>n</i> -C _{18:0} alcohol*	S
108	936	356	341	341	<i>n</i> -C _{18:0} monoacid*	P (M)
113	987		499			
114	995		499			
115	997		499			
117	1004	370	355	147	<i>n</i> -C _{19:0} monoacid*	S
119	1012	370	355	355	<i>n</i> -C _{20:0} alcohol*	S
124	1042	416	401	401	ω -OH C ₁₆ monoacid*	S
127	1070	384	369	369	<i>n</i> -C _{20:0} monoacid*	S
132	1098	430	415	415	C _{16:0} diacid*	S
139	1134	398	383	383	<i>n</i> -C _{21:0} monoacid*	S
140	1140	398	383	383	<i>n</i> -C _{22:0} alcohol*	S
143	1158	504	489	331	10,16-diOH C _{16:0} monoacid*	C

Table 1. (Continued)

Peak No. in Fig. 1	Scan No.	Molecular weight	(M-15) ⁺ Base peak		Compound ⁽¹⁾	Probable origin ⁽²⁾
			<i>m/z</i>			
144	1168	444	429	429	ω -OH C _{18:0} monoacid*	S
148	1195	412	397	397	<i>n</i> -C _{22:0} monoacid*	S
149	1200	412	397	397	<i>n</i> -C _{23:0} alcohol*	S
150	1208	446	431	431	Vh-Vh	L
151	1209	518	503	317	8-OH C ₁₆ 1,16-dioic acid*	C
152	1220	458	443	443	<i>n</i> -C _{18:0} diacid*	S
153	1231	460	445	445	Vo-Vh*	L
155	1254	474	459	459	Vo-Vo+C _{23:0} monoacid*	L
156	1260	426	411	411	<i>n</i> -C _{24:0} alcohol*	S
158	1271	534	519	357	Vh-Va*	L
160	1284	472	457	457	ω -OH C ₂₀ monoacid*	S
162	1290	548	533	371	Vo-Va*	L
166	1312	440	425	425	<i>n</i> -C _{24:0} monoacid*	S
167	1320	622	607	445	Va-Va*+?	L
169	1336	620	515	317	9,10,18-triOH C _{18:0} monoacid (+C ₂₀ diacid)*	C
177	1368	454	439	439	<i>n</i> -C _{25:0} monoacid*	S
178	1373	454	439	439	<i>n</i> -C _{26:0} alcohol*	S
179	1382	506	491	317	9,10-diOH C ₁₈ 1,18-dioic acid*	C
181	1395	500	485	485	ω -OH C _{22:0} monoacid*	S
185	1423	468	453	453	<i>n</i> -C _{26:0} monoacid*	S
189	1443	514	499	499	<i>n</i> -C _{22:0} diacid*	S
190	1448	514	499	147	ω -OH C _{23:0} monoacid*	S
194	1476	482	467	467	<i>n</i> -C _{27:0} monoacid*	S
195	1479	482	467	467	<i>n</i> -C _{28:0} alcohol*	S
199	1500	528	513	513	ω -OH C _{24:0} monoacid*	S
203	1528	496	481	481	<i>n</i> -C _{25:0} monoacid*	S
205	1547	542	527	527	<i>n</i> -C _{24:0} diacid*	S
206	1550	542	527	527	ω -OH C _{25:0} monoacid*	S
210	1580	510	495	495	<i>n</i> -C _{29:0} monoacid*	S
211	1582	510	495	495	<i>n</i> -C _{30:0} alcohol*	S
214	1601	556	541	541	ω -OH C _{26:0} monoacid*	S
218	1629	524	509	509	<i>n</i> -C _{30:0} monoacid*	S
220	1648	570	555	555	<i>n</i> -C _{26:0} diacid*	S
221	1651	570	555	555	ω -OH C _{27:0} monoacid*	S
224	1683	538	523	523	<i>n</i> -C _{32:0} alcohol (+ <i>n</i> -C ₃₁ monoacid)*	S
228	1704	584	569	569	ω -OH C _{28:0} monoacid*	S
231	1738	552	537	552	<i>n</i> -C _{32:0} monoacid*	S
232	1761	598	583	583	<i>n</i> -C _{28:0} diacid*	S
236	1836	612	597	597	ω -OH C _{30:0} monoacid*	S

⁽¹⁾ Abbreviations: C_{a:b}, a=carbon number, b=number of double bond; diacid, dicarboxylic acid; monoacid = monocarboxylic acid; *n*, normal chain; ω -OH, omega hydroxyl; diOH, dihydroxyl; triOH, trihydroxyl; Vh-Vh, Vo-Vh, Vo-Vo, Vh-Va, Va-Va, phenolics dimer (see the text).

⁽²⁾ L, lignin-derived; 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.

* Not reported previously as a CuO degradation product of lacustrine sediment.

Fig. 2. Mass spectra of TMS ether/esters of aliphatic mono- and dicarboxylic acids, ω-hydroxy acid, fatty alcohol from alkaline CuO degradation products.

Fig. 3. Mass chromatograms (m/z 117 and 217) of TMS ether/esters of alkaline CuO degradation products.

10,16-Dihydroxy C₁₆ acid

9,16-Dihydroxy C₁₆ acid

ドロキシ酸とも一致する¹⁸⁾.

ピーク No. 151 (Fig. 4b) の場合は、 $(M-15)^+$ の質量数は 503 で、 m/z 303, 317 に強度の大きいフラグメントイオンが現れた。このことからこの物質は、8-ヒドロキシ C_{16} 1,16-ジカルボン酸と判定された。推定される開裂部位を Fig. 4b に示した。この推定は、他の試料（土壌試料）について行ったメチルエステルのマススペクトルからも裏付けられた。すなわち、その試料では、

259 $[(\text{CH}(\text{OTMS})-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3^+]$

の強度の大きいイオンが認められたことから 8-ヒドロキシ C₁₆ 1,16-ジカルボン酸ジメチルエステル (MW=402) と同定された。

ピーク No. 169 (Fig. 4c) の (M-15)⁺ の質量数は 605 で, m/z 303, 317 に強度の大きいフラグメントイオンが存在する。マススペクトルは文献値¹⁷⁾とも一致し, 9,10,18-トリヒドロキシ C₁₈ 酸と同定された。推定される開裂部位を Fig. 4c に示す。

ピーク No. 179 (Fig. 4d) では $(M-15)^+$ の質量数は 619 で、 m/z 317 に唯一の強度の大きいフラグメントイオンが認められた。他の土壌試料について行ったメチルエステルのマススペクトルの解釈（すなわち、

に基づくフラグメントイオンの出現)とも一致したので、このピークは 9,10-ジヒドロキシ C₁₈-1,18-ジカルボン酸と同定された。

3.3 脂肪族アルコール

脂肪族アルコールの TMS エーテルのマススペクトルは m/z M-15 の非常に大きな強度のフラグメントピークが出現し、分子ピークはほとんど

Fig. 4. Mass spectra of TMS ether/esters of α,ω -di- and trihydroxy acids ($x = 9, 10$) and mono- and dihydroxy dicarboxylic acids from alkaline CuO degradation products.

Fig. 5. A part of total ion chromatogram of alkaline CuO degradation products (TMS ether/esters) representing lignin-derived compounds.

5, C_4 diacid; 10, *p*-hydroxybenzaldehyde; 17, *p*-hydroxyacetophenone; 22, vanillin; 26, *m*-hydroxybenzoic acid; 30, actovanillon; 32, *p*-hydroxybenzoic acid; 40, syringaldehyde; 47, vanillic acid; 48, acetosyringone; 55, 3,5-dihydroxybenzoic acid; 65, syringic acid; 69, *p*-coumaric acid; 84, *n*- C_{16} fatty acid; 91, ferulic acid; 108, *n*- C_{18} fatty acid. Asterisk indicates the contamination from TMS-reagent.

現れない。 C_{26} *n*-アルコールと同定されたマスペクトルを Fig. 2d に示す。個々のマスペクトルおよび GC における保持時分の規則性から C_{16} ~ C_{32} に至る 9 種類の脂肪族アルコールが確認された。

3.4 フェノール化合物

フェノール化合物は堆積物の主要な分解産物である。Fig. 1 から生成物の相対的な存在量が分からないので、全イオンクロマトグラムの前半部のみを Fig. 5 に示す。同定したフェノール、化合物は、*p*-ヒドロキシフェノール類 (3 種類)、バニルフェノール類 (3)、シリングルフェノール類 (3) およびケイ皮酸フェノール類 (2)、他のフェノール類 (4) である。これらについては標準物質とのマスペクトルおよびクロマトグラフィーにおける保持時間との比較から同定した。その他芳香族カルボン酸が確認された。さらに未同定のピーク中でもフェノール類または芳香族カルボン酸と推定されるものが存在する。なお、Fig. 5 中の * の 2 本のピークは上記フェノール化合物の標準物質の TMS 化においても出現したことから TMS 化剤に起因する汚染物質であると判断された。この化合物の同定はできなかったが窒素を含むと推定された。

さらに、マスペクトル (Fig. 6) の解釈からだけではあるが、Fig. 7 に示すようなバニルフェノールの 2 量体と推定される一連のピークが認められた。Fig. 6 のマスペクトルの m/z 300 以下の質量部は m/z 73 (TMS イオン) 以外にはおおむね強度の小さなイオンのみから成り、2 量体に基づくと解釈されるイオンは出現しなかった。

Fig. 6 のマスペクトルから明らかに、バニルフェノールの 2 量体の分子イオン (M^+) および $(M-15)^+$ のフラグメントイオンが明瞭である。また、 $R_2=COOH$ の場合、 M^+ および $(M-15)^+$ 以外に $(M-177)^+$ に相当する強度の大きいフラグメントイオンが認められた。このフラグメントイオンは 2 量体分子から $[TMS+OTMS+CH_3=177]$ が脱離したものに相当するが、開裂の詳細は不明である。Peak No. 155 では m/z 426, 411 のイオンが存在するが、これらのフラグメントイオンは C_{23} モノカルボン酸 (TMS エステル, $MW=426$) が重なっていることによると解釈される。また Peak No. 167 での m/z 476, 461 のイオンはそれらの質量差が 15 であることおよび他の 2 量体のマスペクトルからの類推から、これらのイオンは Va-Va に由来するイオンではなく他の化合物が重なっていることによると考えられ

Fig. 6. Mass spectra of TMS ethers/esters of lignin-derived compounds (probably dimers of vanillyl phenols).

Fig. 7. Structures of dimers of vanillyl phenols.

る。これらの化合物の中で、(Vh-Vh)と(Va-Va)についてはリグニンのアルカリ酸化銅分解物中に見いだされている¹⁹⁾。ただし、本法においては、2量体の同定はマススペクトルの解釈のみによっているので、最終的確認までには慎重な検討を要する。

3.5 分解生成物の起源について

本研究の堆積物のアルカリ酸化銅分解では多種類の生成物が確認された。これらの化合物は堆積物有機物エステルの加水分解およびエーテル結合の開裂によって生成したと考えられる。前述したように、従来堆積物のアルカリ酸化銅分解は主としてHedgesらのグループによって行われ、研究対象の化合物はリグニン由来の化合物(フェノール化合物)であった^{7), 8), 20)}。最近になってHedgesらはクチン由来のヒドロキシ酸のGC/MSによる研究を発表した^{15), 16)}。特に、湖沼堆積物の研究はHedgesらのWashington湖²⁰⁾、著者らの日光湯の湖²¹⁾、琵琶湖^{22), 23)}、榛名湖²⁴⁾についてなされているのみで、しかもリグニン由来化合物が測定されているにすぎない。本報は湖沼堆積物のアルカリ酸化分解生成物の初めての詳しい同定結果である。

分解生成物の起源としては以下の四つがある：

- (1) 外来性物質(リグニン)を起源すると化合物、
- (2) 外来性物質(非リグニン：植物ワックス、スベリン、クチン)を起源すると化合物、
- (3) 自生性物質(プランクトンなど)を起源する化合物、
- (4) 起源未確定の化合物。

検討の結果、推定される生成物の起源をTable 1に示す。Table 1には推定される起源を記してあるが、多くの化合物は唯一の起源というわけに

はいかず、多かれ少なかれ混合起源である。

(1) リグニンを起源とする化合物：明らかなリグニン由来物質はバニルフェノール類(ピークNo. 22, No. 33, No. 47：以下同じ)、シリングルフェノール類(No. 40, No. 48, No. 65)、ケイ皮酸フェノール(No. 69, No. 91)、およびバニルフェノール2量体(No. 150, No. 153, No. 155, No. 158, No. 162, No. 167)である。バニルフェノール2量体以外のフェノール類は前述のように湖沼および海洋堆積物のアルカリ酸化銅分解生成物に存在することが知られている^{7), 8), 20)~24)}。バニルフェノール2量体については堆積物では報告例がない。陸源有機物の寄与の指標になり得る有望な物質である。*p*-ヒドロキシフェノール類(No. 10, No. 17, No. 32)、他のフェノール類(No. 26, No. 55)も堆積物のアルカリ酸化銅分解生成物に存在することが知られている^{7), 8), 20)~24)}。これらは主としてリグニンから生ずると考えられるがリグニン以外の物質からも生成する可能性がある^{7), 25)}ので、ここではリグニン由来化合物には分類せず、混合起源に分類した。これらの化合物の起源についてはさらに検討を要する。

(2) 非リグニン(植物ワックス、スベリン、クチン)を起源とする化合物：クチン(Cutin)は植物の表皮を構成する物質で主としてC₁₆およびC₁₈ヒドロキシ酸のポリマー(ポリテステル)であり、スベリン(Suberin)も表皮の内側に存在する脂肪酸、アルコール、ヒドロキシ酸のポリエステルである²⁶⁾。一連のモノヒドロキシおよびジヒドロキシカルボン酸(No. 151, No. 179)、ジヒドロキシおよびトリヒドロキシモノカルボン酸(No. 143, No. 169)はクチン由来の化合物と解釈される²⁶⁾。

10,16-ジヒドロキシC₁₆モノカルボン酸(No. 143)が湖沼堆積物中に存在することがHunneanおよびEglinton¹⁸⁾によって報告されている。彼らは堆積物(約5000年前)をメタノール性KOH加水分解しこの化合物をGC/MSで測定して確認した。またGoniおよびHedges¹⁵⁾は沿岸海洋堆積物のアルカリ酸化銅分解中に上記の化合物および9,16-ジヒドロキシC₁₆モノカルボン

酸の存在を GC/MS で確認している。その他のモノヒドロキシおよびジヒドロキシジカルボン酸 (No. 151, No. 179), トリヒドロキシモノカルボン酸 (No. 169) については報告例がない。

$C_{16}\sim C_{32}$ モノカルボン酸, $C_{18}\sim C_{32}$ アルコール, $C_{16}\sim C_{25}$ α,ω -ジカルボン酸, $C_{16}\sim C_{30}$ ω -ヒドロキシ酸は、主としてスベリンおよび植物ワックスに由来すると推定される²⁷⁾。しかし、 C_{16} および C_{18} モノカルボン酸の一部は植物プランクトンに由来すると思われる (Table 1 参照)。これらの化合物が堆積物中に存在することはよく知られている²⁸⁾が、湖沼堆積物のアルカリ酸化銅分解物中の存在の報告は本報が最初である。

(3) 自生性物質 (プランクトンなど) を起源とする化合物: 前述したように、 C_{14} , C_{16} および C_{18} 脂肪酸 (No. 57, No. 84, No. 108) は一部植物プランクトンなどの自生性物質に由来する。分枝型 C_{15} 脂肪酸 (No. 66, No. 67) はバクテリア起源物質と推定される²⁹⁾。これらの化合物は堆積物の加水分解生成物中に見いだされている²⁸⁾が、アルカリ酸化銅分解物中の存在の報告例はない。

(4) 起源未確定の化合物: 安息香酸 (No. 1) はタンパク質の一部 (フェニルアラニン) からの寄与が大きい。他の化合物 ($C_4\sim C_9$ ジカルボン酸; C_{10} , C_{12} 脂肪酸) の起源は特定できない。これらの化合物についても堆積物中のアルカリ酸化銅分解物中に存在するとの報告例はない。

4. 結 論

海洋における陸起源有機物の動態を解析する上で必要な指標物質を明らかにする一環として、陸成有機物の影響を大きく受けた湖沼堆積有機物のアルカリ酸化銅分解生成物を詳細に解析し、次の知見を得た。

(1) 分解生成物のクロマトグラム上に約 240 のピークが認められた。その内で約 80 化合物が同定された。同定できた化合物群は、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族 ω -ヒドロキシ酸、脂肪族アルコール、フェノール類、で

(2) 分解生成物は、(1) 外来性物質 (リグニン)

を起源とする化合物、(2) 外来性物質 (非リグニン: 植物ワックス, スベリン, クチン) を起源とする化合物、(3) 自生性物質 (プランクトンなど) を起源とする化合物、に分類できた。分解生成物には多くの種類の高等植物起源と推定される化合物が存在することが分かったことは特記に値する。

(3) 従来報告のないバニリルフェノールの 2 量体と推定される化合物が分解生成物中に認められた。これらの化合物は陸源有機物の指標になり得る有望な物質である。

(4) 以上の事実から、本法は湖沼および海洋における陸起源有機物の挙動解析の有力な方法となることが分かった。

謝 辞 本研究の一部は、文部省科学研究補助金 [重点領域研究 (海洋フラックス)] によってまかなわれたものである。

追 加 本論文の投稿後、Goni および Hedges が高等植物のアルカリ CuO 分解中のリグニン由来フェノール 2 量体の GC/MS 分析結果の論文を投稿中であることを知った (Goni からの私信)。それによれば、本研究で見いだしたバニリルフェノール 2 量体を含む 30 種類のフェノール 2 量体の存在が確認または推定されている。

文 献

- 1) 角皆静男, 科学, 59, 593 (1989).
- 2) 半田暢彦, 地球化学, 11, 24 (1977).
- 3) V. Ittekkot, *Nature*, 332, 436 (1988).
- 4) A. Nissenbaum and I.R. Kaplan, *Limnol. Oceanogr.*, 17, 570 (1972).
- 5) K.E. Peters, R.E. Sweeney, and I.R. Kaplan, *Limnol. Oceanogr.*, 23, 598 (1978).
- 6) I.R. Kaplan, *Proc. R. Soc. Lond.*, B189, 183 (1975).
- 7) J.I. Hedges and D.C. Mann, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1809 (1979).
- 8) S.E. Hamilton and J.I. Hedges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 129 (1988).
- 9) K.J. Meyers-Schulte and J.I. Hedges, *Nature*, 321, 61 (1986).
- 10) 鶴崎 実・石渡良志, 海洋科学, 16, 111 (1983).
- 11) 石渡良志, 沿岸海洋研究ノート, 25, 127 (1988).

- 12) 石渡良志・久武潤子・鶴崎 実, *Res. Org. Geochem.*, **15**, 57 (1986).
- 13) 鶴崎 実, 石渡良志, 未発表(1983).
- 17) M. A. Goni and J. I. Hedges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 3073 (1990).
- 15) M. A. Goni and J. I. Hedges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 3083 (1990).
- 16) G. H. Draffan, R. N. Stillwell, and J. A. McCloskey, *Org. Mass Spectrom.*, **1**, 669 (1968).
- 17) M. A. Goni and J. I. Hedges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 3065 (1990).
- 18) D. H. Hunneman and G. Eglinton, "Advances in Organic Geochemistry 1988," ed. by P. A. Schenck and I. Havenaar, Pergamon Press (1969), p. 157.
- 19) 中野準三・林 暁・榊原 彰・樋口隆昌, "リグニン", 「木材化学(右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄編)」, 共立出版(1968), p. 317.
- 20) J. I. Hedges and J. R. Ertel, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1869 (1982).
- 21) 鶴崎 実・石渡良志, 陸水学雑誌, **47**, 257 (1986).
- 22) R. Ishiwatari and M. Uzaki, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 321 (1987).
- 23) R. Ishiwatari, *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **23**, 893 (1988).
- 24) M. Uzaki, Doctoral thesis, Tokyo Metropolitan Univ., pp. 138 (1990).
- 25) O. Lehto, M. Tuhkanen, R. Ishiwatari, and M. Uzaki, *Suo*, **36**, 101 (1985).
- 26) P. E. Kolattukudy, *Science*, **208**, 990 (1980).
- 27) A. P. Tulloch, "Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes," ed. by P. E. Kolattukudy, Elsevier (1976), p. 236.
- 28) P. A. Cranwell, *Prog. Lipid Res.*, **21**, 271 (1982).
- 29) T. Kaneda, *J. Bacteriol.*, **93**, 894 (1967).