

御池, 鰻池堆積物中の2-ケトンと n-アルデヒドのGC/MS*

近藤 寛

長崎大学教育学部地学教室

石渡 良志

東京都立大学理学部化学教室

(平成6年10月31日受理)

GC/MS Analysis of n-Alkan-2-ones and n-Aldehydes in Sediments from Lake Miike in Kirishima and Lake Unagiike in Kagosima

Hiroshi KONDO

Department of Geology, Faculty of Education
Nagasaki Univ., Nagasaki, 852, Japan

Ryoshi ISHIWATARI

Department of Chemistry, Faculty of Science
Tokyo Metropolitan Univ., Hachioji, 192-03, Japan
(Received Oct. 31, 1994)

Abstract

An homologous series of n-alkan-2-ones (methyl ketones), C_{12} to C_{35} and a series of n-aldehydes, C_{12} to C_{34} were detected in surface sediments from oligotrophic Lake Miike in Kirishima and eutrophic Lake Unagiike in Kagoshima.

Mass spectra of the n-alkan-2-ones displayed the following general fragmentation pattern; base peak at m/z 58 or m/z 59, M^+-15 , M^+-18 , M^+-58 , M^+-60 , m/z 71, m/z 85, m/z 127 and a molecular ion (M^+). n-Aldehydes were recognized from the diagnostic mass fragment ions at M^+-18 , M^+-44 , M^+-46 , m/z 86, m/z 96, m/z 110 and base peak at m/z 57.

n-Alkan-2-ones series with a strong odd carbon preference show major peaks at C_{25} , C_{27} , C_{29} . n-Aldehydes series with a strong even carbon preference show major peaks at C_{26} , C_{28} , C_{30} . Values for CPI, L/H and contents of n-alkan-2-ones and n-aldehydes are given in Table 2.

A series of n-alkan-2-ones and n-aldehydes may be used as a possible source indicator of higher plant life. Friedelin was also detected which may have been derived from higher plants. Friedelin was abundant ($5.5 \mu\text{g/g}$) in the surface sediment from Lake Miike.

* 日本陸水学会第46回大会 (近畿大学農学部) にて一部講演 (1991年11月5日)

1. はじめに

南九州に多い淡水の火山湖は、湖の大きさ、水深、標高、周辺地形、湖水の水温や pH などの違いにより、多様な湖沼型を示している。すなわち霧島火山にある不動池、六観音御池、大浪池などの湖沼は酸栄養湖、御池は貧栄養湖、薩摩半島南部の池田湖は中～富栄養湖、鰻池は富栄養湖である。また、腐植栄養湖として蘭牟田池がある(環境庁, 1989)。これらの湖では湖底堆積物に含まれる脂質組成は、湖の生物相や周辺の植物相、流入する有機物の違いなどにより、それぞれの湖がもつ湖沼型に応じた特徴を示すと考えられる。筆者らは御池、鰻池、池田湖、蘭牟田池の堆積物、および不動池、六観音御池、白紫池、大浪池の酸性湖堆積物に含まれる脂質の中性成分 (n-アルカン、アルコール、ステロール) について、脂質組成の特徴を明らかにしてきた(近藤ほか, 1993, 1994a, b)。これらの研究において、比較的多くの 2-ケトン (n-alkan-2-ones, methyl ketones) と n-アルデヒド (n-aldehydes) が多環芳香族炭化水素 (PAH)・2-ケトンの画分にみいだされた。本研究では御池、鰻池から採取した堆積物中に認められた 2-ケトンと n-アルデヒドについて、GC/MS による同定、GC による定量、およびこれらの起源についての予察的な検討をおこなった。

2. 御池・鰻池の概要

御池は霧島火山の南東部山麓にあり、霧島屋久国立公園のなかの火口湖である。御池は、水面標高305m、面積0.72km²、最大水深93.5m、平均水深57.7m、湖岸線延長3.9km、透明度3.5-3.6m、自然湖岸79%、半自然湖岸11%であり、周囲が樹林地で、流出入する河川がそれぞれ1つである(環境庁, 1989)。最大水深93.5mは火口湖としては大きい(吉村, 1976)。湖の周囲は樹木が茂った崖となっているが、東部と北西部の湖岸には砂礫が堆積し、おみやげ店、キャンプ場が設けられている。湖水は pH が8.7(表層)～6.8(水深90m)であり、魚類相は14魚種である(環境庁, 1987)。湖沼型は貧栄養湖に分類されているが、5～6月に赤潮が発生することがあり、徐々に富栄養化が進んでいるようである。

鰻池は鹿児島県薩摩半島の南端部に位置する火口湖であり、霧島屋久国立公園に含まれる。鰻池は、水面標高122m、面積1.15km²、最大水深56.5m、平均水深34.8m、湖岸線延長4.4km、透明度2.5-8.5m、自然湖岸79.5%、半自然湖岸20.5%であり、周囲の77%が樹林地、16%が農用地、7%が居住地である(環境庁, 1989)。流出入する河川はそれぞれ1つである。湖底地形は水深約45mまでは急傾斜であるが、中央部では水深50～55mの平坦な湖底となっている。湖の東側には道路があり、北東部の鰻池温泉まで延びている。湖水は pH が8.2(表層)～6.9(水深50m)であり、魚類は11種が認められている(環境庁, 1987)。湖沼型は富栄養湖に分類され、赤潮が発生することがある。

3. 試料・分析法

1991年4月29日、御池の中央部でフレーガー式コアサンプラー(内径34mm×長さ77cm, アクリル管)により長さ21cmの柱状試料(コア)を採取した。コアは黒灰色の粘土で

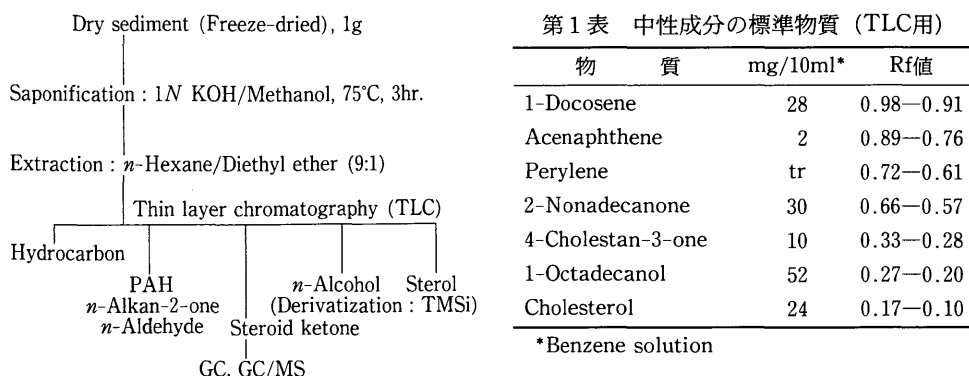


Fig. 1 Schematic flow chart of the analytical procedures.

ある。コアは 5 cm 間隔で切り、分析時まで -20°C で凍結保存した。

鰻池からは 1991 年 4 月 28 日、中央部でフレーガー式コアサンプラーによりコアを採取した。コアの長さは 41 cm であった。コアは全体的に灰黒色をした粘土であるが、灰色の粘土が 5–7 cm, 16–19 cm, 22–30 cm, 32 cm に見られた。コアは 5 cm 間隔で切り、 -20°C で凍結保存した。

脂質の分析方法は、次の通りである (第 1 図)。凍結乾燥した試料約 1 g を 1N KOH/メタノールで 75°C 、3 時間還流してケン化する。ケン化抽出液からヘキサン/ジエチルエーテル (9:1) により脂質 (中性成分) を抽出する。次に薄層クロマトグラフィー (TLC) により、炭化水素、PAH・2-ケトン・n-アルデヒド、ステロイドケトン、アルコール、ステロールに分離した。シリカゲル薄層プレートは Whatman 製の PLK5F, $20 \times 20 \text{ cm}$ を使用し、展開液は n-ヘキサン/酢酸エチル (9:1) である。TLC 用の標準物質 (ベンゼン溶液) の濃度と Rf 値は第 1 表に示した。PAH・2-ケトン・n-アルデヒドは薄層プレートで Rf 値 0.90–0.55 の範囲に展開している。脂質成分の同定は Finniganmat INCOS 50 GC/MS, 定量は Hewlett Packard GC 5890-II を用いておこなった。キャピラリーカラムは GC/MS, GC とともに J & W 社製の DB-5 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$ 内径) である。GC/MS の設定条件は、イオン化室内の圧力 0.739 torr, イオン化電圧 1050 V, イオン源の温度 180°C , スキャンスピード 1.5 sec/scan, 質量範囲 m/z 50–650 である。

4. 結果と考察

4-1. 2-ケトンの GC/MS

2-ケトンの同定は、GC/MS によるマススペクトルを文献データ (Sharkey *et al.*, 1956; De Leeuw *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1983; Cranwell, 1985) および特徴的なマスフラグメントイオン (Budzikiewicz *et al.*, 1967; McLafferty, 1973) を検討しておこなった。GC/MS により鰻池 0–5 cm の試料から C_{12} – C_{35} の 2-ケトンを検出した (第 3, 4 図)。

第2-A, B図は C_{17} , C_{26} の2-ケトンマススペクトル ($m/z50$ 以上) である。ベースピーク (B.p.) は $m/z58: [CH_3CH_2COH]^+$ であり、2-ケトンの特徴を示している (Sharkey *et al.*, 1956; Budzikiewicz *et al.*, 1967; McLafferty, 1973)。 $m/z58$ の次に $m/z59$ が強い (Volkman *et al.*, 1983; Cranwell, 1985)。炭素数が多い C_{30} , C_{31} , C_{34} の2-ケトンでは $m/z59$ がベースピークであった (Volkman *et al.*, 1981)。従って、2-ケトンを見いだすマスフラグメントグラムは $m/z58$ (第3-A図) または $m/z59$ (Volkman *et al.*, 1981) により描くことができる。なお、 $m/z59$ は $m/z58: [CH_3CH_2COH]^+$ に水素Hがつけ加わったものである (Lehtonen and Ketola, 1990)。分子イオン $[M]^+$ は明瞭に現われているが (McLafferty, 1973), その強さは B.p. $m/z58$ の2~10% である。2-ケトンに特徴的なフラグメントイオンのベースピーク B.p. に対する強度は, $[M-CH_3]^+$ (M-15) が0~3%, $[M-H_2O]^+$ (M-18) (McLafferty, 1973) が0~5%, $[M-CH_3CH_2COH]$ または $M-CH_2CH_2COH_2]^+$ (M-58) (Budzikiewicz *et al.*, 1967) が0~4%, $[M-60]^+$ が0~6% であった。また, $m/z71: [CH_3CH_3CHCO]^+$ (Sharkey *et al.*, 1956; McLafferty, 1973) は約30~40%, C_{30} 以上では50~70% である。同様なイオンである $m/z85$ は約10~15%, C_{31} 以上では25~50% である。また, $m/z99$, $m/z113$ は強度が小さいが, $m/z127$ は強度がやや大きくなっている。 $[M-CH_2CHO]^+$ (M-43) はどの2-ケトンにも認められなかった。

第3-C, 4-A図のガスクロマトグラムには C_{18} -isoprenoid ketone とフリーデリン Friedelin の高いピークがある。それらのマススペクトルは第2-C, D図に示した。 C_{18} -isoprenoid ketone は Ikan *et al.* (1973) によるデータ, フリーデリン Friedelin は McLafferty and Stauffer (1989) のデータとよく一致している。この他に第3図のマススペクトログラムには, scan1450~1700 の範囲にはジケトン Diketone とステロイドケトン Steroid ketone が認められるが, それらのマススペクトルの解析は進行中である。

4-2. n-アルデヒドの GC/MS

n-アルデヒドは, マススペクトルを文献データ (Gilpin and McLafferty, 1957; Prahl and Pinto, 1987) との比較と特徴的なマスフラグメントイオン (Budzikiewicz *et al.*, 1967; McLafferty, 1973) を解析することによって同定した。鰻池0-5 cmの試料からは C_{12} ~ C_{34} のn-アルデヒドが検出された (第3, 4図)。

第2-E, F図は C_{15} , C_{26} -アルデヒドマススペクトル ($m/z50$ 以上) である。ベースピーク (B.p.) は $m/z57: [C_3H_5O]^+$ であり, n-アルデヒドの特徴を示している (Gilpin and McLafferty, 1957; McLafferty, 1973)。従って, n-アルデヒドマスフラグメントグラムは $m/z57$ で示される (第3-B図)。次に $m/z82: [C_6H_{10}]^+$ (Prahl and Pinto, 1987) が強く, B.p. $m/z57$ に対して50~90%の強度である。同様なイオンである $m/z96$ は約30~60%, $m/z110$ は約10~15% である。分子イオン $[M]^+$ はほとんどのn-アルデヒドに現われなかった。 $[M-H_2O]^+$ (M-18) (Budzikiewicz *et al.*, 1967; Prahl and Pinto, 1987) はn-アルデヒドに特徴的なものであり, C_{21} までは4%以下, C_{22} からは6~11%の強さである。 $[M-C_2H_4]^+$ (M-28) はほとんど見られない。 $[M-C_2H_4O]^+$ (M-44) は C_{12} ~ C_{18} では6%から2%へと小さくなり, C_{19} 以上では見られない。 $[M-46]^+$ は1~4% であるが, C_{21} ~では2%以下である。

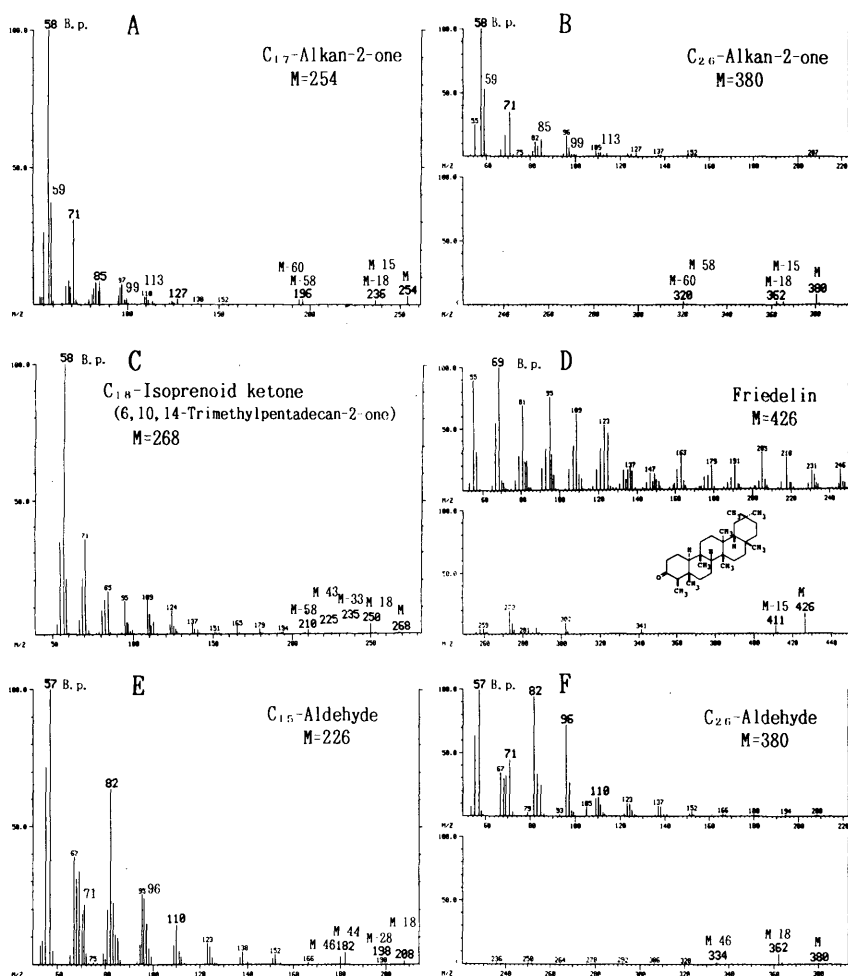


Fig. 2 Mass spectra of n-alkan-2-ones, isoprenoid ketone, friedelin and n-aldehydes.

4-3. 2-ケトン, n-アルデヒドのGCと含有量

ガスクロマトグラム (第3, 4図) において, 同じ炭素数の2-ケトンとn-アルデヒドでは2-ケトンが先に現われている (Prahl and Pinto, 1987)。2-ケトンとn-アルデヒドのピークの高さは, C_{22} 以下ではn-アルデヒドが大きく, C_{23} 以上では2-ケトンが大きくなっている。2-ケトンは奇数炭素優位性であり C_{25} , C_{27} , C_{29} が大きなピークである。最も高いピークは, 御池では C_{29} , 鰻池では C_{27} である (第4図)。2-ケトンの含有量は, 御池では $9.8\mu\text{g/g}$, 鰻池では $7.3\mu\text{g/g}$ である。CPI₁₉₋₃₁は御池では3.7, 鰻池では3.6である。L/H ($L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$)は御池では0.27, 鰻池では0.26である。これらの値は, いずれも御池の方がわずかに大きくなっている (第2表)。

湖の堆積物中の2-ケトン量について, Cranwell (1981) は, $9 \sim 40\mu\text{g/g}$, Robinson *et al.* (1984) は, $8.3\mu\text{g/g}$ などの値を報告している。これらの値は, 御池や鰻池での2-ケト

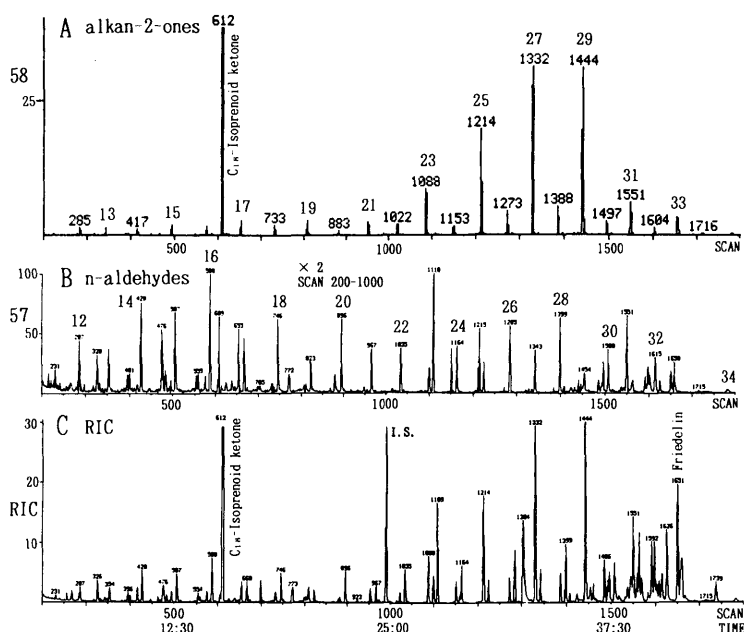


Fig. 3 RIC and mass fragmentgrams of n-alkan-2-ones and n-aldehydes.

ン量に近い値である。しかし、CPI 値は Cranwell (1981) による約 6 の値よりもかなり小さくなっている。

n-アルデヒドは、ガスクロマトグラム (第 4 図) では、 C_{26} 、 C_{28} 、 C_{30} などが大きい偶数炭素優位性である。各ピークは高さの差が少ないので、 CPI_{18-30} は小さく、御池では 2.3、鰻池では 1.9 である。この CPI 値は 2-ケトンの CPI 値よりも小さい。L/H ($L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$) は、御池では 0.54、鰻池では 0.73 である。n-アルデヒドの含有量は、御池では $6.7 \mu\text{g/g}$ 、鰻池では $5.3 \mu\text{g/g}$ である。富栄養湖である鰻池は、御池に比べて n-アルデヒド量が少なく、L/H は大きく、CPI 値が低い。これらのデータの解釈は、今後、ほかの湖における n-アルデヒドの分析結果をふまえて検討を加えたい。

湖の堆積物における n-アルデヒド量と CPI 値は、Albaiges *et al.* (1984) によると $87.8 \mu\text{g/g}$ 、CPI 値 6.4、また、Rieley *et al.* (1991) によると $0.5 \mu\text{g/g}$ 、CPI 値 3.6 などの報告がある。御池と鰻池の CPI 値は、これらに比べていずれも小さく、2.3 と 1.9 である。

4-4. 2-ケトン、n-アルデヒドの起源

2-ケトンは植物の葉からは検出されていない (Rieley *et al.*, 1991) が、ピートや土壌 (Morrison and Bick, 1966)、湖底堆積物 (Cranwell 1981; Rieley *et al.*, 1991)、海の沿岸堆積物 (Volkman *et al.*, 1981; Volkman *et al.*, 1983) に含まれている。それらの 2-ケトンの炭素数の分布は奇数優位性であり、 C_{27} 、 C_{29} などがピークであり、高等植物に由来する n-アルカンの炭素数分布とよく類似している (Rieley *et al.*, 1991)。このことから、2-ケトンは堆積物中の n-アルカンが微生物的に β 酸化をうけて生成されたものであり (Cranwell *et al.*, 1987; Lehtonen and Ketola, 1990; Rieley *et al.*, 1991)、底質中で 2-ケ

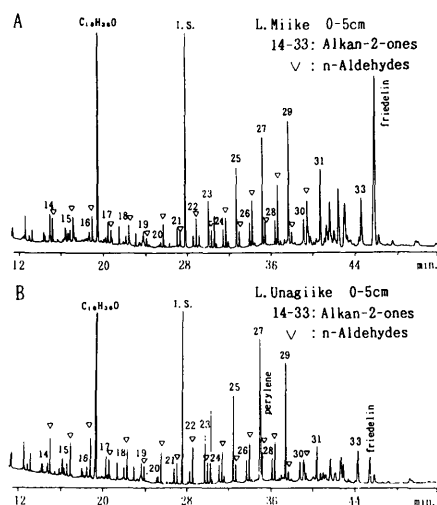


Fig. 4 Gas chromatograms of n-alkan-2-ones and n-aldehydes.

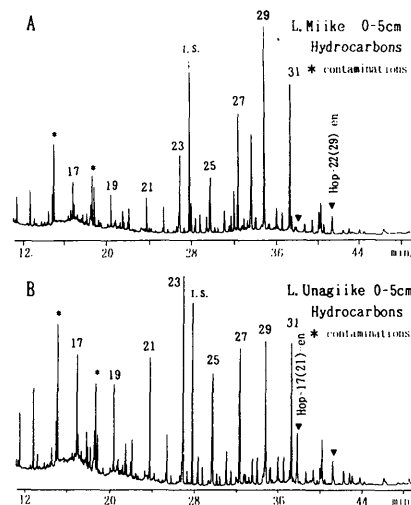


Fig. 5 Gas chromatograms of hydrocarbons.

トンは、比較的速く生成する (Rieley *et al.*, 1991) とされる。しかし, Volkman *et al.* (1983) は、2-ケトンが微生物活動によって生成されたものではなく、陸上から土壌などが流水や風で運ばれたことによる異地性起源であり、陸起源有機物の間接的な指標物質であると指摘している。また、堆積物中にプランクトン起源とされる C_{17} -アルカンが豊富にあっても、 C_{17} の 2-ケトンが少ないなどの実例も、2-ケトンが微生物的に生成されたものではないことを示す (Cranwell P.A., 1981) とされている。

御池、鰻池堆積物中の n-アルカンはいずれも C_{25} , C_{27} , C_{29} -アルカンが多く、奇数炭素優位性であり、陸上の高等植物に由来することを示している (第 5 図)。この n-アルカンのガスクロマトグラムは、2-ケトンのガスクロマトグラムと似ている。このことから、2-ケトンは、陸上の高等植物起源の有機物に由来するものであろう。この 2-ケトンが微生物により続成的に形成されたものか、土壌などとともに流入したものか明らかでない。しかし、2-ケトンは、表層堆積物に比較的多く含まれているので、土壌などとともに流入したものであろうと推定している。

第 4 図で含有量が最も多い C_{18} -イソプレノイドケトン $C_{18}H_{36}O$ は、クロロフィルを起源とするフィトール $C_{20}H_{40}O$ に由来するものである (Ikan *et al.*, 1973)。また、フリーデルン Friedelin は、高等植物起源を示すものであり (Cranwell, 1988)、御池においてフィトールは $5.8\mu\text{g/g}$ 、フリーデルンは $5.5\mu\text{g/g}$ 含まれている。これらは、湖の周囲から入りこんだ陸上の高等植物起源の有機物に由来するものと考えてよいであろう。

n-アルデヒドの起源については、高等植物起源のアルコールが微生物的に酸化されて生成すると考えられ、また、不飽和脂肪酸の酸化や植物のクチクラ層のワックスが酸化して生成することも提案されている (Albaiges *et al.*, 1984)。しかし、陸上の植物は、n-アルデヒドを比較的多く含み、 C_{26} , C_{28} , C_{30} が最も多く、CPI 値が大きい (Gülz *et al.*, 1989; Prasad and Gülz, 1990; Prasad *et al.*, 1990; Rieley *et al.*, 1991)。同じように湖成堆積物

Table 2. Values of contents, CPI and L/H of n-alkan-2-ones, n-aldehydes, n-alkanes in the surface sediments.

Lakes	n-alkan-2-ones			n-aldehydes			n-alkanes	
	$\mu\text{g/g}$	CPI ^a	L/H ^b	$\mu\text{g/g}$	CPI ^c	L/H ^d	$\mu\text{g/g}$ ^e	CPI ^f
L. Miike	9.8	3.7	0.27	6.7	2.3	0.54	20.7	5.1
L. Unagiike	7.3	3.6	0.26	5.3	1.9	0.73	12.1	3.9

a : C₁₉~C₃₁ b : L \leq C₂₀, H \geq C₂₁ c : C₁₈~C₃₀
d : L \leq C₂₀, H \geq C₂₁ e : C₂₁~C₃₃ f : C₂₂~C₃₂

中の n-アルデヒドは、C₂₆がピークで CPI が大きい。従って、n-アルデヒドの起源は、陸上の高等植物と考えられている (Rieley *et al.*, 1991)。海洋の堆積物中の n-アルデヒドについても、同様の理由によりおもな起源は陸上の高等植物であるとされている (Prah1 and Pinto, 1987)。御池、鰻池堆積物中の n-アルデヒドも湖の周囲から運ばれた高等植物に由来するものと考えてよいであろう。

なお、n-アルデヒドは、湖の堆積物 (Rieley *et al.*, 1991) や海成堆積物 (Prah1 and Pinto, 1987) から検出されているが、報告の例は少ない。それは、n-アルデヒドが不安定で、結合体でのみ存在し (Albaiges *et al.*, 1984)、分析操作の間に消滅することがあり (Rieley *et al.*, 1991)、また、2-ケトン、アルコール、脂肪酸などよりも分解しやすい (Prah1 and Pinto, 1987) ためと思われる。

5. ま と め

御池 (貧栄養湖)、鰻池 (富栄養湖) の表層堆積物には、比較的多くの 2-ケトン (n-alkan-2-ones, methyl ketones) と n-アルデヒド (n-aldehydes) が含まれている。これら 2-ケトンと n-アルデヒドについて、GC/MS, GC による同定と定量、およびこれらの起源についての検討をおこなった。

2-ケトンのマススペクトルは、ベースピークが m/z58 または m/z59 である。分子イオン M⁺は明瞭である。2-ケトンに特徴的なフラグメントイオンは M⁺-15, M⁺-18, M⁺-58, M⁺-60, m/z71, m/z85, m/z127 などである。

n-アルデヒドは、ベースピークが m/z57 である。分子イオン M⁺は認められない。特徴的なものは、M⁺-18, M⁺-44, M⁺-46, m/z82, m/z96, m/z110 などである。

ガスクロマトグラムでは、同一炭素数の 2-ケトンと n-アルデヒドは、2-ケトンが先に現われる。2-ケトンは奇数炭素優位性であり C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁ などが大きなピークである。2-ケトンの含有量は、御池では 9.8 $\mu\text{g/g}$ 、鰻池では 7.3 $\mu\text{g/g}$ である。CPI₁₉₋₃₁ は御池では 3.7、鰻池では 3.6 である。また、L/H は御池では 0.27、鰻池では 0.26 である。

n-アルデヒドは、C₂₆, C₂₈, C₃₀ などが大きい偶数炭素優位性である。CPI₁₈₋₃₀ は御池では 2.3、鰻池では 1.9 であり、L/H は御池では 0.54、鰻池では 0.73、また、n-アルデヒド含有量は御池では 6.7 $\mu\text{g/g}$ 、鰻池では 5.3 $\mu\text{g/g}$ である。

御池、鰻池堆積物中の 2-ケトンは、微生物により続成的に形成されたものか明らかでないが、2-ケトンの炭素数の分布は高等植物に由来すると考えられる n-アルカンの炭素数分

布と類似しているので, 陸上の高等植物起源の有機物に由来する 2-ケトンが土壌などとともに流入したものと考えられる。

n-アルデヒドは植物に含まれるものであり, 御池, 鰻池堆積物中の n-アルデヒドは湖の周囲から運ばれた高等植物を起源とするものであろう。

GC/MS により, 高等植物に含まれているフリーデリン Friedelin を御池と鰻池の堆積物より検出した。フリーデリンは御池の堆積物において多く, $5.5\mu\text{g/g}$ 含まれている。

参 考 文 献

- ALBAIGES J., ALGABA J. and GRIMALT J. (1984) : *Org. Geochem.*, **6**, 223-236.
- BUDZIKIEWICZ H., DJERASSI C. and WILLAMS D.H. (1967) : 有機化合物のマススペクトル (中川有造・池田正澄訳), 129-172, 丸善 (1973).
- CRANWELL P.A. (1981) : *Org. Geochem.*, **3**, 79-89.
- CRANWELL P.A. (1985) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1545-1551.
- CRANWELL P.A., EGLINTON G. and ROBINSON N. (1987) : *Org. Geochem.*, **11**, 513-527.
- CRANWELL P.A. (1988) : *Chem. Geol.*, **68**, 181-197.
- De LEEUW J.W., MEER F.W., RUPSTRA W.I.C. and SCHENCK P.A. (1980) : *Adv. Organic Geochemistry* 1979, 211-217.
- GILPIN J.A. and McLAFFERTY F.W. (1957) : *Analy. Chem.*, **29**, 990-994.
- GÜLZ P.-G., MÜLLER E. and PRASAD R.B.N. (1989) : *Z. Naturforsch.*, **44c**, 731-734.
- IKAN R., BAEDECKER M.N. and KAPLAN I.R. (1973) : *Nature*, **244**, 154-155.
- 環境庁 (1987) : 第 3 回自然環境保全基礎調査, 湖沼調査報告書。
- 環境庁 (1989) : 日本の湖沼環境, 1-196.
- 近藤 寛・石渡良志・上村 仁・木村孝之 (1993) : 日本陸水学会第56回大会講演要旨集, 151.
- 近藤 寛・山内直美・福島和夫・上村 仁・石渡良志 (1994 a) : 長崎大教育自然研報, 50, 19-32.
- 近藤 寛・久保礼子・福島和夫・石渡良志 (1994 b) : 同上, 51, 37-49.
- LEHTONEN K. and KETOLA M. (1990) : *Org. Geochem.*, **15**, 275-280.
- McLafferty F.W. (1973) : マススペクトルの解釈と演習 (上野民夫訳), 119-127, 化学同人 (1978).
- McLafferty F.W. and STAUFFER D.B. (1989) : *The Wiley/NBS registry of mass spectral data*, **5**, Wiley, New York.
- MORRISON R.I. and BICK W. (1966) : *Chem. Ind. April* 2, 596-597.
- PRAHL F.G. and PINTO L.A. (1987) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1573-1582.
- PRASAD R.B.N. and GÜLZ P.-G. (1990) : *Z. Naturforsch.*, **45c**, 599-601.
- PRASAD R.B.N., MÜLLER E. and GÜLZ P.-G. (1990) : *Phytochemistry*, **29**, 2101-2103.
- RIELEY G., COLLIER R.J., JONES D.M. and EGLINTON G. (1991) : *Org. Geochem.*, **17**, 901-912.
- ROBINSON N., CRANWELL P.A., FINLAY B.J. and EGLINTON G. (1984) : *Org. Geochem.*, **6**, 143-152.
- SHARKEY A.G., SHULTZ J.L. and FRIEDEL R.A. (1956) : *Analy. Chem.*, **28**, 934-940.
- VOLKMAN J.K., GILLAN F.T., JOHNS R.B. and EGLINTON G. (1981) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1817-1828.
- VOLKMAN J.K., FARRINGTON J.W., GAGOSIAN R.B. and WAKEHAM S.G. (1983) : *Advances in Organic Geochemistry 1981*, 228-240.
- 吉村信吉 (1976) : 湖沼学 (増補版), 生産技術センター。