

## 別府温泉, 雲仙温泉の堆積物中の脂質成分

近藤 寛・隈部 由美

長崎大学教育学部地学教室

(2001年3月15日受理)

## Lipid Compounds in the Sediments from the Hot Springs in Beppu City and Mt. Unzen

Hiroshi KONDO and Yumi KUMABE

Department of Geology, Faculty of Education

Nagasaki Univ., Nagasaki, 852-8521, Japan

(Received March 15, 2001)

### Abstract

N-alkanes, n-alcohols, sterols and fatty acids were studied for sediment samples from the hot springs in Beppu city and Mt. Unzen. The concentration of n-alkanes were 0.8~8.7  $\mu\text{g/g}$  and the concentration of n-alcohols were 1.4~31.8  $\mu\text{g/g}$ . These concentrations are higher in the samples from Myouban, Konjikiya, Bouzu and Kajiya hot springs.

Fatty acids consist of saturated fatty acids, unsaturated fatty acids and branched fatty acids. The % contents of saturated fatty acids are 65.6~95.9%.

Anteiso-compounds as biological marker of acidification of lakes are not detected in the samples. The composition of n-alkanes, n-alcohols indicates a contribution of the organic matter of higher plants around the hot springs.

### 1. はじめに

火山活動が盛んな九州には九重・阿蘇・雲仙・霧島・桜島などの火山があり、火口湖が形成されたり、温泉が湧出している。そのうち九州南部の霧島火山にある大浪池、大幡池、不動池などの火口湖は、酸性の水を湛えた酸性湖であり、酸性水という厳しい条件によって生物相が極めて貧弱（水野，1963；佐竹，1980）である。筆者らは、湖沼環境の違いによる堆積物中の脂質組成の特徴を明らかにするために、これらの酸性湖から堆積物を採取し、その中に含まれる脂質組成を明らかにしてきた。その結果、酸性湖堆積物中の脂質組成は、陸上の高等植物を起源とする外来性の有機物が優勢であり、湖内の動物・植物プランクトンなどを起源とする自生の有機物が少ないことを示していた（近藤ほか，1994a, b, 1995）。また、湖水の酸性化の化学的指標とされる長鎖 anteiso-化合物（福島ほか，1993；

Fukushima et al., 1993)は、不動池の柱状堆積物からのみ微量が検出された(近藤ほか, 1994a)。さらに厳しい環境である熱水環境下における脂質組成について、Matsumoto and Watanuki (1990)は、東北地方および立山の熱水酸性湖沼の堆積物に含まれる有機成分の特徴を明らかにしている。しかし、九州の温泉堆積物中の脂質組成についての研究資料はないと思われる。そこで本研究は別府温泉および雲仙温泉の堆積物に含まれる脂質組成を明らかにし、温泉の環境や泉質との関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 別府温泉, 雲仙温泉の概要

別府温泉, 雲仙温泉は新しい火山が分布する別府-島原地溝内にある。熱源である火山体やその周辺地下の高温部で、地下水が温泉化されて湧出する火山性温泉である。

別府温泉は、湧出範囲東西8 km, 南北12 km, 泉孔6,400, 活動中の泉孔1,000, 湧出量40,000 t /日に達し、本邦でも有数の規模を有する。この温泉は鶴見岳の後火山作用といわれ、別府市内での温泉の湧出は南北二区に分かれている(第1図)。南部地区山麓の温泉は、噴気を主とした高温な単純泉であるが、海岸付近の温泉は含土類食塩重曹泉, 含土類弱食塩泉などで特徴づけられる。一方、北部地区の明礬地獄, 海地獄, 血の池地獄などの温泉は、高温で強酸性の酸性硫化水素泉, 含食塩酸性緑礬泉であり、鉄輪温泉などは含石膏・含芒硝性の食塩泉が多い。このように北部地区の温泉は、泉質からも南部地区のものとは明らかに異なっている(木下・露木, 1961)。

雲仙温泉は、雲仙岳の西側中腹の標高約700mに湧出している。熱源は普賢岳に求められ、降水による地下水が温泉化した硫酸酸性の硫黄泉である。温泉の湧出地区は別所～古湯～新湯地区と小地獄地区に分かれているが、それらの面積は約6ヘクタールである(第2図)。高温の水蒸気や熱水が噴き出している「地獄」の数は29ヶ所であり、自然湧出量は全体で400t/日である(長崎県衛生公害研究所, 1989)。

雲仙温泉から約6 km西の小浜海岸に小浜温泉がある。泉質は弱アルカリ性の含臭素食塩泉であり、100℃近い高温の温泉が湧出している。この高温泉から僅かしか離れていない所に刈水鉍泉(冷鉍泉)があり、泉質は含硫化水素炭酸泉である(長崎県衛生公害研究所, 1989)。

別所ダムは1970年(昭和45年)に建設された農業用ダムである。標高640m, 湖面積0.25 km<sup>2</sup>, 最大水深12.5mである。このダムは雲仙温泉街に隣接しているために、生活排水, 温泉排水が流入し、湖水のpHが3.4~6.7の酸性湖である(宮本ほか, 1988)。

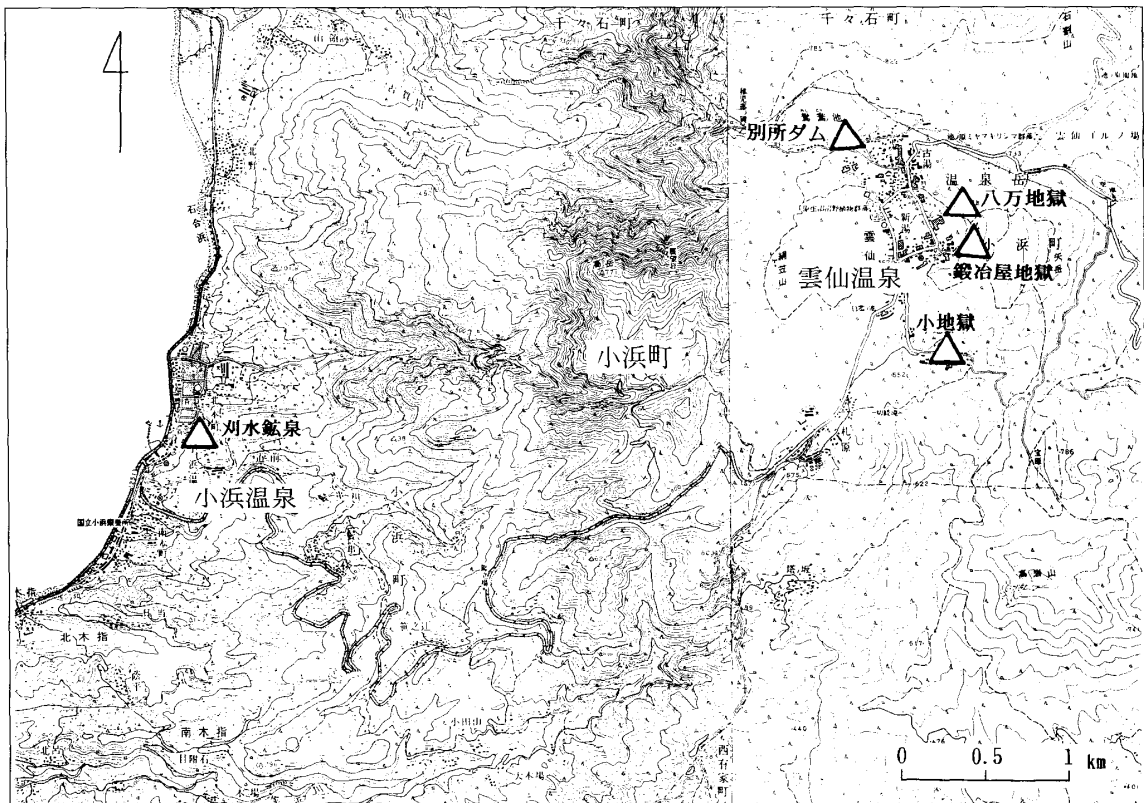
## 3. 試料の採取

試料採取地点は第1, 2図に示した。温泉水の池の底にある堆積物は、柄杓を用いてすくい採った。試料採取にあたっては、温泉の記載と温度の測定を行った。なお、採取した試料は分析まで-30℃の冷凍庫で保存した。

別府温泉では1995年3月27日、明礬地獄, 紺色屋地獄, 坊主地獄, 海地獄, 血の池地獄の温泉から堆積物を採取した。①明礬地獄(写真1)：大きさは直径1 m~1.5 m, 水温は87.0℃, 硫酸酸性, 泥は灰色である。②紺色屋地獄(写真2)：大きさは直径約25 m, 水温は35.4℃, 硫酸酸性, 水は黒味をおびた灰色である。泥は黄鉄鉍を含み灰黒色である。



第1図 試料採取地点（別府温泉）



第2図 試料採取地点（雲仙温泉，小浜温泉）

## 写真 別府温泉、雲仙温泉の堆積物試料の採取地



写真1 別府温泉：明礬地獄（1995.3.27）



写真2 別府温泉：紺色屋地獄（1995.3.27）



写真3 別府温泉：坊主地獄（1995.3.27）



写真4 別府温泉：血の池地獄（1995.3.27）

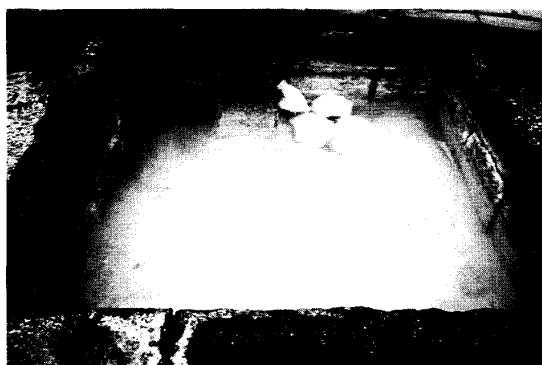


写真5 雲仙温泉：鍛冶屋温泉・湯桝（1995.9.10）



写真6 小浜温泉：刈水鉾泉（1995.9.10）

池の近くまで周囲には木、草が茂っている。③坊主地獄（写真3）：泥水の池から泥が吹き上げられ、半球状に泥が重なっている。いわゆる泥火山である。泥の温度は84.0℃である。泥は灰色であり、静置すると上澄み液がでてくる。④海地獄：大きさは直径20m～25m、水温は60.0℃、温泉水の色は澄んだ青色である。硫酸イオンを含む酸性の食塩泉である。堆積物は白～褐色である。⑤血の池地獄（写真4）：大きさは直径約40m、水温は63.0℃、温泉水は透明であるが、泥は赤褐色である。泉質は、硫酸イオンを含む食塩泉である。

雲仙温泉では1995年12月15日、鍛冶屋地獄、小地獄、八万地獄、別所ダムから堆積物を採取した。刈水鉾泉からは1995年9月10日に堆積物を採取した。⑥鍛冶屋地獄（写真5）：大きさ約1.5m×1.5mの湯桝より採取した。水温は63.0℃、泥は黄白色、水面には虫の死

骸や木の葉が浮いていた。⑦八万地獄：約2 m×3 mの長方形の池である。水温は70℃，泥は乳褐色である。⑧小地獄：大きさ約20mの温泉の池である。共同浴場のために水が注がれ，温泉水が取られている。温泉水と泥は乳白色，水温は53.0℃であった。周囲には木や草が茂っていた。⑨刈水鉱泉(写真6)：約1 mの大きさの冷鉱泉であり，水温は24.0℃であった。砂質堆積物は黒灰～灰色である。⑩別所ダム：湯里川などから生活排水，温泉排水が流れ込み汚染が進んでいる。この湯里川の河口近くで採泥した。泥はこげ茶～黒であり悪臭がした。なお，土壌試料は別府ダムの南の林より採取した。

## 4. 分析 方 法

粒度分析は，泥質部をピペット法，砂質部を篩分法により行った。pHは，文献値または実験室で測定したものである。脂質の分析方法は次の通りである(近藤ほか，1994a)。メタノールで水分を除いた試料1～3 gを1 N KOH/メタノールで75℃，3時間環流してケン化する。このケン化抽出液から，脂質の中性成分をヘキサン/ジエチルエーテル混合溶媒(9：1)により抽出した。次に抽出液に塩酸を加えてpH=1以下とし，同じ混合溶媒により脂質の酸性成分を抽出した。抽出した脂質は濃縮後，薄層クロマトグラフィーにより，中性成分は炭化水素，芳香族炭化水素・ケトン，アルコール，ステロールに分画した。酸性成分は脂肪酸，ジカルボン酸，ヒドロキシ酸に分画した。なお，アルコールとステロールはBSA(N, O-Bis(trimethylsilyl)acetamide)により，トリメチルシリルエーテルとした。各成分の定量はHewlett Packard GC 5890-IIを用いた。なお，一部の試料についてはFinniganmat INCOS 50 GC/MSにより同定の確認を行った。

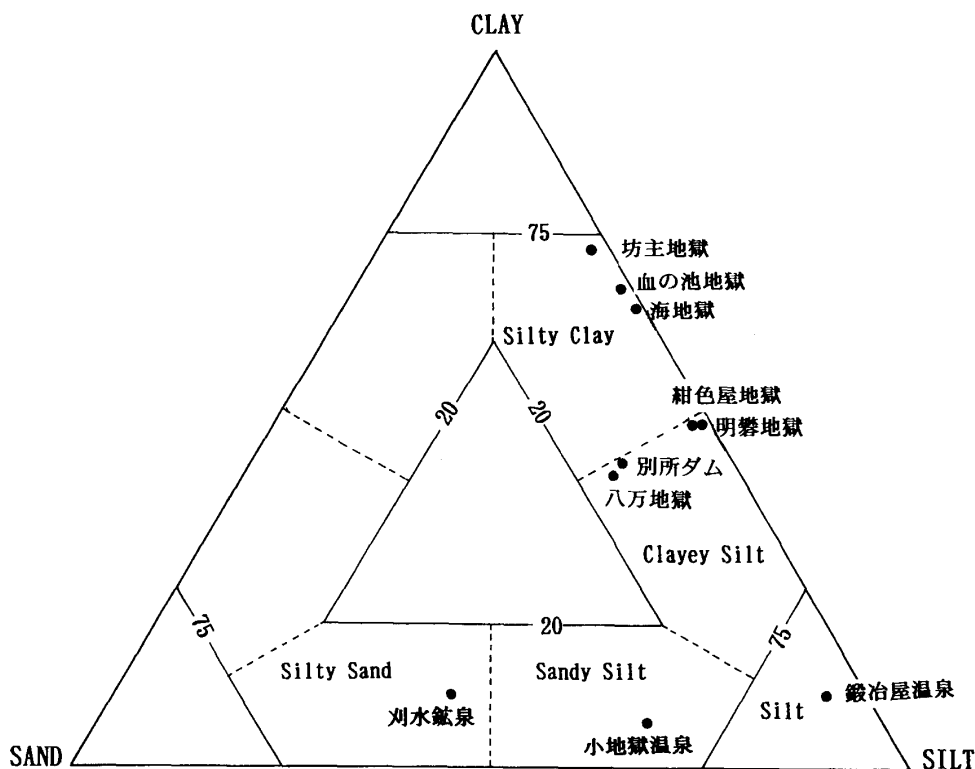
## 5. 結 果 と 考 察

### 4-1. 温泉の水質と堆積物

調査地の水質と堆積物の性状は第1表に示した。温泉の温度は別府温泉の紺色屋地獄では最も低く36℃である。ほかの温泉では53～87℃であり，高温泉(日本鉱泉分析法では42℃以上)である。pHについては，雲仙温泉の鍛冶屋地獄では最も低く，pH=1.9の強酸性

第1表 調査地の水質と堆積物の性状

調査地	水質			堆積物			
	温度 ℃	pH	泉質	色	中央粒径値 Mdφ	含泥量 %	名称
明礬地獄	87	2.5	硫酸塩泉	灰色	7.9	99.8	Clayey Silt
紺色屋々	36	—	硫酸塩泉	灰色	7.7	99.5	Clayey Silt
坊主々	84	2.3	硫酸塩泉	灰色	11.1	97.9	Silty Clay
海地獄	60	2.1	食塩泉	褐色	9.2	99.3	Silty Clay
血の池々	63	2.8	食塩泉	赤色	9.4	99.7	Silty Clay
鍛冶屋々	63	1.9	イオウ泉	黄白色	6.7	95.2	Silt
八万々	70	—	イオウ泉	乳褐色	7.5	85.0	Clayey Silt
小地獄々	53	4.3	イオウ泉	乳白色	6.3	71.6	Sandy Silt
刈水鉱泉	24	—	炭酸泉	灰色	4.1	51.2	Silty Sand
別所ダム	—	4.0	(酸性湖)	こげ茶色	7.3	87.1	Clayey Silt



第3図 Sand-silt-clay の三角ダイヤグラム

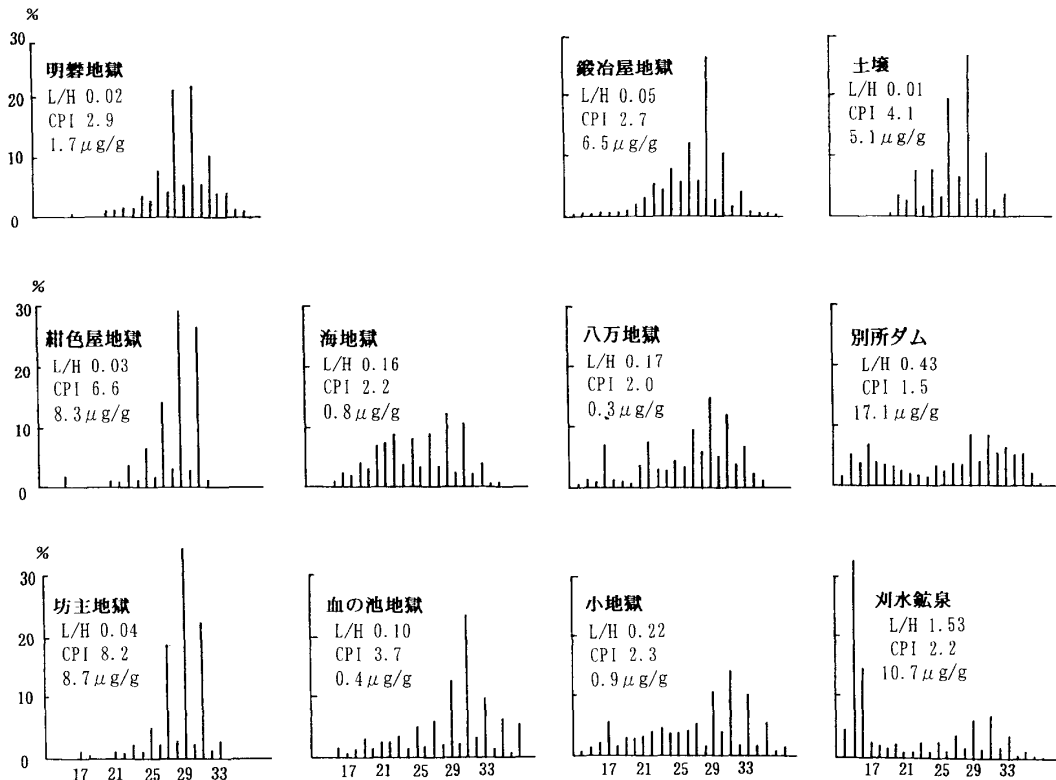
泉である。小地獄では最も高く  $\text{pH}=4.3$  の弱酸性泉である。このほかの地獄では  $\text{pH}=2.1 \sim 2.8$  の酸性泉である。温泉水中の溶解成分をしめす泉質については、硫酸塩泉、食塩泉、イオウ泉に区分される。刈水鉱泉は炭酸泉である。

堆積物の色は泉質により異なっている。硫酸塩泉である別府温泉の明礬・紺色屋・坊主地獄の堆積物は、硫化鉄が含まれて灰色である。食塩泉である海地獄、血の池地獄では堆積物は白色～褐色～赤色である。褐色～赤色は酸化鉄の色である。イオウ泉である雲仙温泉の鍛冶屋・八万・小地獄の堆積物は、黄白色～乳白色であった。刈水鉱泉の堆積物は、砂粒子の色の灰色であった。

堆積物の粒度をしめす中央粒径値は、坊主地獄では最も大きく  $11.1 \phi$ 、刈水鉱泉では最も小さく  $4.1 \phi$  であった。含泥量は別府温泉の堆積物では高く、 $97.9 \sim 99.8\%$  である。sand-silt-clay 三角ダイヤグラム（第3図）では、シルト質粘土（3試料）、粘土質シルト（4試料）およびシルト・砂質シルト・シルト質砂（各1試料）であった。

#### 4-2. 炭化水素

n-アルカンは  $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{37}$  が検出され、奇数炭素優位性である。n-アルカンの炭素数の分布（第4図）は、温泉と土壌の試料では  $\text{C}_{29}$  や  $\text{C}_{31}$  をピークとし、 $\text{C}_{27}$  や  $\text{C}_{33}$  も大きい。とくに明礬地獄、紺色屋地獄、坊主地獄などは顕著であり、アルカン量が多い。しかし海地獄、小地獄などは、 $\text{C}_{29}$  や  $\text{C}_{31}$  のピークがやや小さく、炭素数が小さい  $\text{C}_{15}$ 、 $\text{C}_{17}$  などのピークが相対的にやや大きくなり、アルカン量が少ない。別所ダムでは  $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{23}$ 、 $\text{C}_{24} \sim \text{C}_{31}$  に二つの高まりがある。刈水鉱泉では  $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{17}$  が大きい、この付近にベースラインの上昇（ハン



第4図 n-アルカンの炭素数の分布 (%)

プ)があり、汚染物質があることを示している。

n-アルカン含有量は温泉と土壌試料では、0.3~8.7μg/gである。含有量が高いものは、硫酸塩泉である明礬・紺色屋・坊主地獄、イオウ泉である鍛冶屋地獄であり、1.7~8.7μg/gである。土壌では5.1μg/gである。含有量が低いものは食塩泉である海地獄，血の池地獄，イオウ泉である八万地獄，小地獄であり、0.4~0.9μg/gである。これらのn-アルカン量は、熱水湖沼堆積物の炭化水素量0.0021~0.57μg/g (Matsumoto and Watanuki, 1990) に比較すると高くなっている。しかし霧島の酸性湖堆積物での含有量13.5~59.7μg/g (近藤ほか, 1994a, b, 1995) と比べるとかなり低い。n-アルカン量は硫酸塩泉である明礬・紺色屋・坊主地獄，イオウ泉である鍛冶屋地獄には多い。これらの温泉は水量が少ない。n-アルカンが少ない食塩泉の海地獄，血の池地獄，イオウ泉の小地獄は水量が多い。従ってn-アルカン量は、水量が少ない温泉では流出が少なく、水量が多い温泉では流出が多いものと考えられる。なお泉質の影響については今後の検討課題である。

Matsumoto and Watanuki (1990) は、熱水湖沼堆積物からプリスタン0.01~16.0ng/g, ファイタン0.02~10.3ng/gを検出し、好熱好酸性の古細菌 *Sulfolobus* sp. などの寄与を推定している。本研究においても温泉の堆積物にはプリスタン *pristane*, ファイタン *phytane* が認められた。その含有量はプリスタンが2.3~16.0ng/g, ファイタンが1.8~25.4ng/gであり、Matsumoto and Watanuki (1990) の値に近い。プリスタンとファイタンは、クロロフィル a の側鎖に由来するフィトール *phytol* から続成作用で生成し、還元環境下では Pr/Ph 比は1より小さくなる (Didyk et al., 1978)。本研究ではプリスタン/ファイタン (Pr/Ph) 比は0.5~1.6であった。なお、プリスタンやファイタンは、フィトールの加熱実

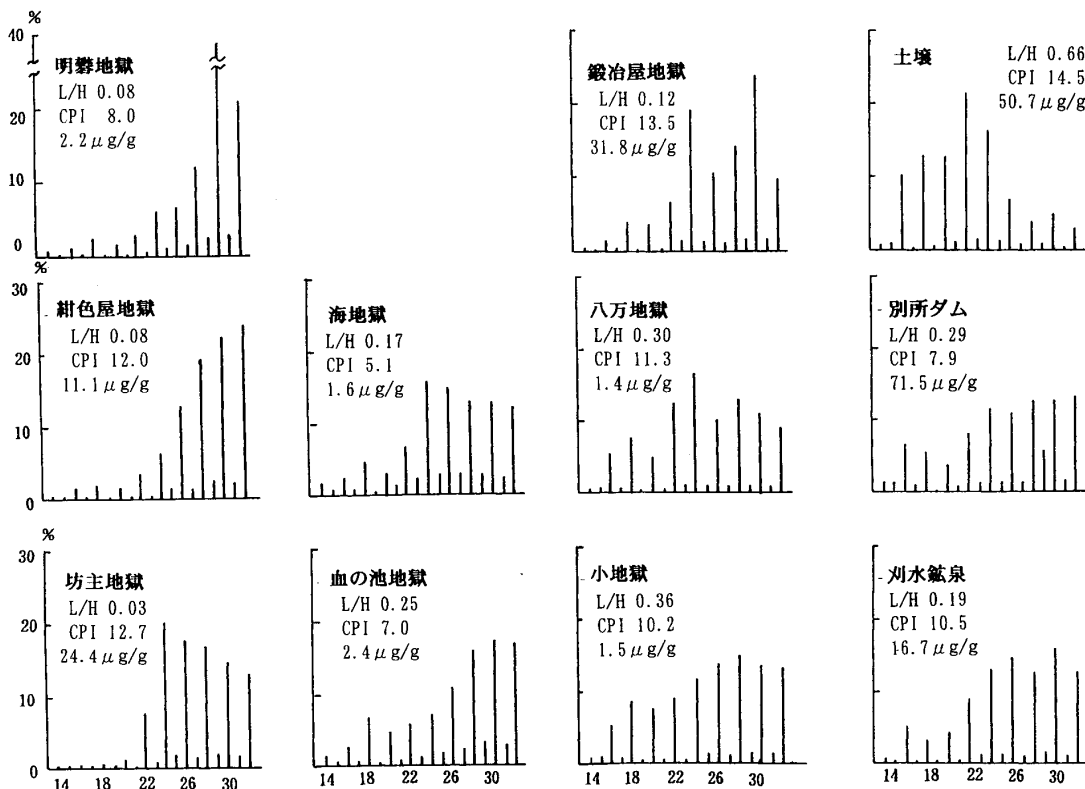
験によって、生成することが指摘されている (Ikan et al., 1975)。

n-アルカンの起源については陸上の高等植物の n-アルカンは  $C_{21} \sim C_{33}$ -アルカンに富み、 $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  がピークであり、奇数炭素優位性であり CPI 値が高い (Tulloch, 1976; Rieley et al., 1991)。明礬地獄、紺色屋地獄、坊主地獄、鍛冶屋地獄および土壌試料の炭素数分布は、 $C_{29}$  や  $C_{31}$  をピークとし  $C_{27}$  や  $C_{33}$  が大きい。また、CPI 値についても紺色屋地獄、坊主地獄では 6.6, 8.2 と大きい。従って n-アルカンは陸上の高等植物起源の有機物を示している。なお紺色屋地獄、坊主地獄、鍛冶屋地獄などでは近くに樹木が茂っている。しかし海地獄、血の池地獄、八万地獄、小地獄の試料の n-アルカンは、 $C_{29}$  や  $C_{31}$  がやや小さくなり、アルカン量も少ない。また、 $CPI_{14-37}$  値が小さく、L/H 比が大きくなっている。従って、これらの試料は、陸上の高等植物起源の有機物が少ないことを示している。

炭素数が小さい  $C_{15}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{19}$  などの n-アルカンは、湖沼などでは藻類などの植物プランクトン起源とされている (Weete, 1976)。別所ダムでは  $C_{14} \sim C_{23}$  のアルカンが認められるが、 $C_{15}$ ,  $C_{17}$  などの n-アルカンは植物プランクトンに由来したものと考えている。また、n-アルカンの奇数優位性が弱く、ハンプも認められるので、汚染物質に由来した n-アルカンが含まれることを示している。

#### 4-3. アルコール

飽和で直鎖のアルコールは  $C_{12} \sim C_{36}$  が検出された。偶数炭素優位性である。アルコール含有量は  $C_{14} \sim C_{32}$  について求めた。炭素数の分布 (第 5 図) は、温泉 (地獄) 試料は、 $C_{28}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{32}$  または  $C_{24}$  をピークとする。坊主地獄、海地獄、八万地獄の試料では  $C_{24}$  がピークであっ



第 5 図 n-アルコールの炭素数の分布 (%)



た。土壌は  $C_{22}$ , 別所ダムは  $C_{32}$ , 刈水鉱泉は  $C_{30}$  がそれぞれアルコールのピークである。

n-アルコールの含有量は, 温泉試料では  $1.4\sim 31.8\mu\text{g/g}$  である。n-アルカン同様に含有量が高いものは, 硫酸塩泉である明礬・紺色屋・坊主地獄, イオウ泉である鍛冶屋地獄であり,  $2.2\sim 31.8\mu\text{g/g}$  である。土壌では  $50.7\mu\text{g/g}$  である。含有量が低いものは食塩泉である海地獄, 血の池地獄, イオウ泉である八万地獄, 小地獄であり,  $1.4\sim 2.4\mu\text{g/g}$  である。これらの n-アルコール量は, 霧島の酸性湖堆積物での含有量約  $30\sim 350\mu\text{g/g}$  (近藤ほか, 1994a, b, 1995) と比べるとかなり低くなっている。

n-アルコールの起源については陸上の高等植物は  $C_{22}$  以上が多く,  $C_{26}$ ,  $C_{28}$  が優位である (Tulloch, 1976)。藻類などの植物プランクトンは  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  など炭素数が小さいものが多い (Cranwell, 1982)。明礬地獄, 紺色屋地獄, 血の池地獄, 鍛冶屋地獄, 小地獄では, アルコールの炭素数分布は,  $C_{28}\sim C_{32}$  をピークとする。また別所ダムは  $C_{32}$  がピーク, 刈水鉱泉は  $C_{30}$  がピークである。このように n-アルコールは炭素数が多いものが多いので, 温泉堆積物中の有機物は, 陸上の高等植物起源を示している。なお坊主地獄, 海地獄, 八万地獄では, n-アルコールは  $C_{24}$  がピークを示しているが, 有機物は陸上の高等植物が起源であろう。なお土壌のアルコールのピークは  $C_{22}$  であった。

温泉の堆積物からは, 葉緑素のクロロフィル a の側鎖に由来するフィトール phytol が検出された。フィトールの含有量は別所ダムでは  $47.7\mu\text{g/g}$ , 土壌では  $11.9\mu\text{g/g}$  であるが, 温泉試料では少なく海地獄の  $0.01\sim$  刈水鉱泉の  $2.85\mu\text{g/g}$  である。アルカンやアルコールの組成では, 温泉堆積物中の有機物は陸上の高等植物起源をしめしている。フィトール量は霧島の不動池では  $4.3\sim 32.2\mu\text{g/g}$  (近藤ほか, 1994a), 大幡池では  $7\sim 91\mu\text{g/g}$  (近藤ほか, 1995) であり, 別府や雲仙の温泉堆積物には少ない。フィトールは加熱実験により比較的容易に変化する (Ikan et al., 1975) ことから, 高温の温泉ではフィトールが変化を受けのために, 堆積物中のフィトールが少ないと考えられる。

アルコールの GC/MS において,  $C_{31}$ -アルコールの前に質量数 498 (TMS-エーテル) のピークが 2 本認められる。ベースピークは  $m/z 218$  であり,  $m/z 498, 483, 408, 393, 279, 271, 257, 203, 189$  などが強く, これらは  $\beta$ -アミリン amyirin (olean-12-en-3 $\beta$ -ol) と  $\alpha$ -アミリン amyirin (olean-12-en-3 $\alpha$ -ol) と考えられる (Volkman et al., 1987; Fernandes-ferreira et al., 1990)。これらの同定, 分布などは今後の課題であるが, 本研究では全ての試料にみられた。含有量は明礬地獄では  $0.7\mu\text{g/g}$ , 紺色屋地獄では  $7.3\mu\text{g/g}$ , 鍛冶屋地獄では  $6.6\mu\text{g/g}$  であった。アミリンは高等植物起源であり (Volkman et al., 1987), 温泉堆積物などにアミリンが含まれることは, 温泉堆積物中の有機物が高等植物起源であることを示している。

#### 4-4. ステロール

アルコール分画の後半部に現れる 4-メチルステロールは, 別所ダムの堆積物から 5 種類検出された。別所ダムにおける 4-メチルステロールは, 近藤ほか (1995) で報告されている。本研究では 4-メチルステロールは, 温泉, 刈水鉱泉, 土壌の堆積物試料には認められなかった。

ステロール (4-デスメチルステロール) については, n-アルコールが混在していたために定量できたステロールは, n-アルコールと重ならないコレステロール (G) cholesterol: cholest-5-en-3 $\beta$ -ol, コレスタノール (H) cholestanol: 5 $\alpha$ (H)-cholestan-3 $\beta$ -ol,  $\beta$ -シトステ

第2表 ステロールの含有量 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) と組成比

調査地	cholesterol (G)	cholestanol (H)	$\beta$ -sitosterol (U)	stigmastanol (V)	計 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	G/H	U/V
明礬地獄	0.01	0.02	0.29	0.12	0.54	5.5	2.4
紺色屋々	0.26	0.10	1.86	0.15	2.37	2.6	12.4
坊主々	0.20	0.05	4.39	0.39	5.03	4.0	11.3
海地獄	0.06	0.02	0.09	0.02	0.19	3.0	4.5
血の池々	0.20	0.01	0.22	0.04	0.47	20.0	5.5
鍛冶屋々	1.39	0.11	10.51	0.43	12.44	12.6	24.4
八万々	0.19	0.03	0.45	0.04	0.71	6.3	11.3
小地獄々	0.16	0.04	0.19	0.02	0.41	4.0	9.5
刈水鉱泉	1.25	0.31	3.30	0.52	5.38	4.0	6.3
別所ダム	93.42	15.65	50.01	7.71	166.79	6.0	6.5
土壌	1.09	0.06	13.39	6.55	21.09	18.2	2.0

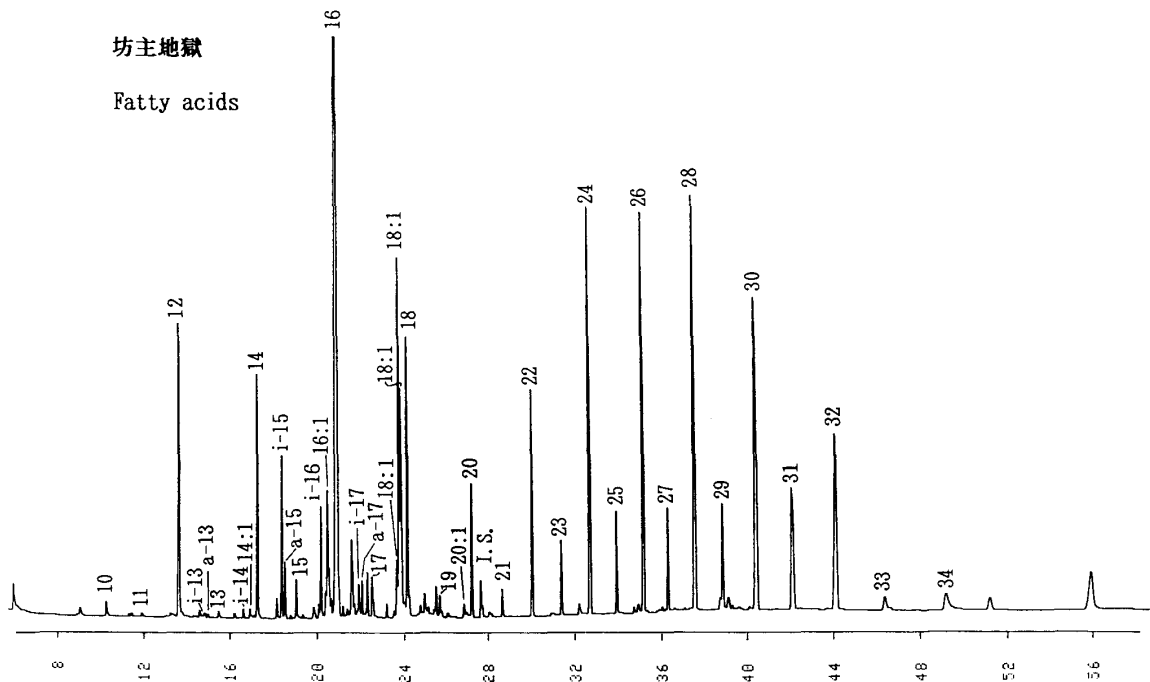
ロール(U) $\beta$ -sitosterol : 24-ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol, ステイグマスタノール(V) stigmastanol : 24-ethyl-5 $\alpha$ (H)-cholestan-3 $\beta$ -ol の4種類であった。これらの他に、アルコールの分離がよかつた小地獄, 刈水鉱泉, 別所ダムの試料には6種類のステロールが認められた。ステロール量や組成は第2表に示した。4種類のステロール量は温泉試料では0.19~12.44 $\mu\text{g}/\text{g}$ である。含有量が高いものは、硫酸塩泉である紺色屋・坊主地獄, イオウ泉である鍛冶屋地獄である。別所ダムでは最も多く、166.79 $\mu\text{g}/\text{g}$ である。土壌, 刈水鉱泉でもステロールが多い。含有量が低いものは明礬地獄, 海地獄, 血の池地獄, 八万地獄, 小地獄である。

湖沼や海洋堆積物に含まれるステロールの起源については、 $\beta$ -シトステロール(U), ステイグマスタノール(V)は陸上の高等植物に多い(秋久, 1989)。コレステロール(G)は海洋動物, 動物プランクトン, 藻類に多い(Volkman, 1986)。本研究では温泉堆積物に含まれるステロール(第2表)は、 $\beta$ -シトステロール(U)が最も多く0.09~10.51 $\mu\text{g}/\text{g}$ である。4種類のステロールにおいて $\beta$ -シトステロール(U)の割合(%)は、45.7~87.3%を占めている。とくに硫酸塩泉である明礬・紺色屋・坊主地獄, イオウ泉である鍛冶屋・八万地獄では $\beta$ -シトステロール(U)の量と割合が大きい。 $\beta$ -シトステロールは陸上の高等植物に多いので、これらの温泉堆積物に含まれる有機物が高等植物起源であることを示している。

コレステロール(G)は海洋動物, 動物プランクトン, 藻類に多いものであるが、温泉堆積物にも比較的多く、0.06~1.39 $\mu\text{g}/\text{g}$ の含有量である。温泉堆積物のコレステロール(G)がどのような有機物に由来するかは不明である。なお別所ダムではコレステロール(G)は93.42 $\mu\text{g}/\text{g}$ である。これは別所ダムが富栄養湖であり、植物, 動物プランクトンが多く生育しているためと考えられる(近藤ほか, 1995)

#### 4-5. 脂肪酸

第6図は、坊主地獄堆積物の脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラムである。検出されたものは直鎖の飽和脂肪酸 $\text{C}_{10}$ ~ $\text{C}_{24}$ と不飽和脂肪酸(14:1, 16:1, 18:1, 20:1), および分枝脂肪酸(イソ:i-13~i-17, アンテイソ:a-13, a-15, a-17)であった。直鎖の飽和脂肪酸が $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{24}$ ,  $\text{C}_{26}$ ,  $\text{C}_{28}$ などのピークが高い。

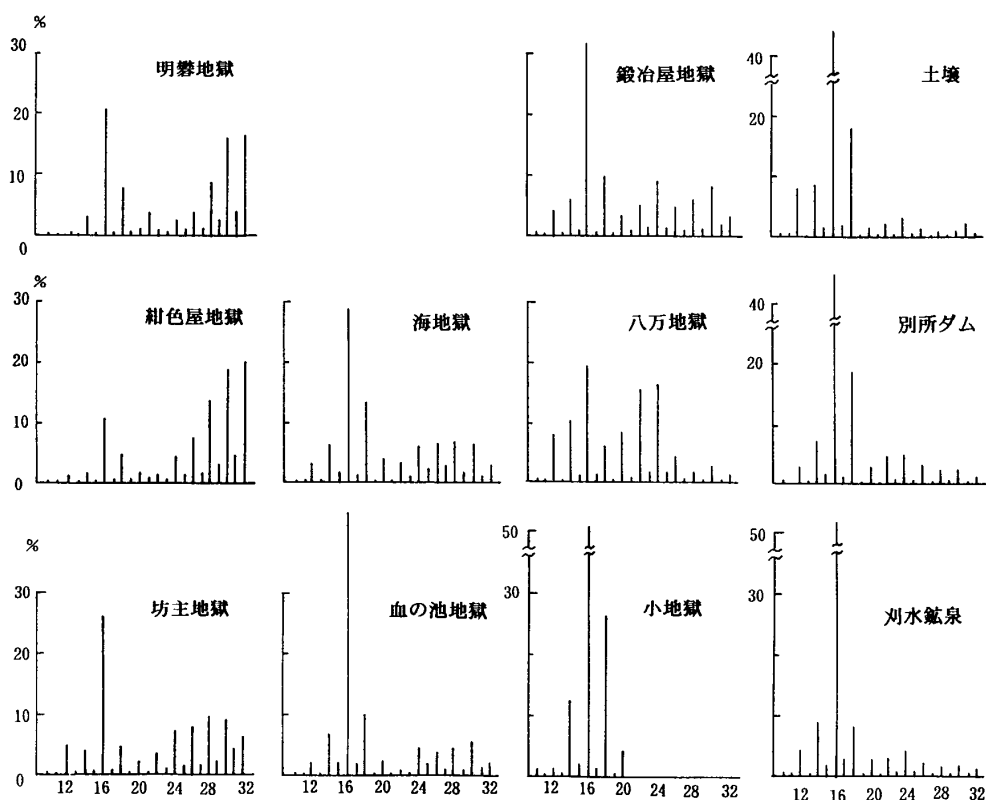


第6図 脂肪酸のガスクロマトグラム

温泉堆積物における脂肪酸含有量（第3表）は，飽和脂肪酸(n-sat.)は3.52~47.46 $\mu\text{g/g}$ ，不飽和脂肪酸(mono.)は0.08~21.01 $\mu\text{g/g}$ ，イソ脂肪酸(i-)は0.14~3.50 $\mu\text{g/g}$ ，アンテイソ脂肪酸(a-)は0.03~0.58 $\mu\text{g/g}$ である。それらの割合は，飽和脂肪酸が最も大きく65.6~95.5%である。不飽和脂肪酸は2.2~32.8%であり，分枝脂肪酸の割合が最も小さくなっている。別府温泉と雲仙温泉の比較では，飽和脂肪酸は別府温泉の堆積物では多く，不飽和脂肪酸は雲仙温泉の堆積物の方が多くなっている。これらの脂肪酸含有量は，熱水湖沼堆積物の脂肪酸量0.062~32 $\mu\text{g/g}$  (Matsumoto and Watanuki, 1990)に比較して高くなっている。刈水鉱泉では脂肪酸量は161 $\mu\text{g/g}$ である。飽和脂肪酸(n-sat.)は51.6%であり，不飽和脂肪酸(mono.)が36.5%，分枝脂肪酸が12.9%である。別所ダムの堆積物は脂肪酸含有量もっとも高い。土壤に含まれる脂肪酸は少ない。

直鎖脂肪酸の炭素数の分布（第7図）は，全ての試料で偶数炭素優位性である。炭素数の分布は，多くの試料ではC<sub>16</sub>をピークとし，またC<sub>28</sub>，C<sub>30</sub>，C<sub>32</sub>付近にもピークをもつ双峰型のパターンを示している。しかし小地獄や土壤試料ではC<sub>22</sub>以上のピークが少ない。

脂肪酸の起源となる生物については，陸上の高等植物はC<sub>24</sub>，C<sub>26</sub>，C<sub>28</sub>を頂点とし偶数炭素優位性である (Eglinton and Hamilton, 1967)。しかし現地性の藻類，動物・植物プランクトンはC<sub>16</sub>，C<sub>16:1</sub>，C<sub>18:1</sub>などが多い (Johns et al., 1979)。従って，温泉堆積物に含まれるC<sub>24</sub>，C<sub>26</sub>，C<sub>28</sub>，C<sub>30</sub>の脂肪酸は，陸上の高等植物起源の有機物を示している。とくに明礬地獄，紺色屋地獄はC<sub>28</sub>，C<sub>30</sub>，C<sub>32</sub>の脂肪酸が多いのは，陸上の高等植物起源の有機物が多いことを示している。炭素数が少ない脂肪酸については，C<sub>16</sub>が最も多い。とくに小地獄，土壤，別所ダム，刈水鉱泉の堆積物ではC<sub>16</sub>脂肪酸は50%前後の含有量である。C<sub>16</sub>脂肪酸は動物・植物プランクトンに多いものである。高温な温泉堆積物中のC<sub>16</sub>脂肪酸は，周辺部から温泉に流れ込んだ有機物によると思われる。



第7図 直鎖脂肪酸 (mono.) の炭素数の分布 (%)

不飽和脂肪酸 (mono.) は海洋の藻類などに多く、その存在は有機物の破壊、変質があまり進んでいないことを示している (Smith et al., 1983)。雲仙温泉の鍛冶屋地獄、八万地獄、小地獄では不飽和脂肪酸の含有量およびその割合が多いが、これらの堆積物では温泉にもたらされた有機物の変質が進んでいない、または有機物の違いによるものか不明である。分枝脂肪酸 (イソ、アンテイソ) はバクテリア活動を反映するものとされている (Gillan et al., 1986)。温泉堆積物の分枝脂肪酸 (branch) の含有量は低く、どの温泉においても違いが少ない。刈水鉱泉は不飽和と分枝の脂肪酸が多くなっている。

第3表 脂肪酸の含有量 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) と組成 (%)

調査地	total $\mu\text{g}/\text{g}$	n-sat.			mono. branch			%			
		$\mu\text{g}/\text{g}$	L/H	CPI	$\mu\text{g}/\text{g}$	i- $\mu\text{g}/\text{g}$	a- $\mu\text{g}/\text{g}$	n-sat.	mono.	i-	a-
明礬地獄	6.37	5.90	0.51	5.3	0.16	0.27	0.03	92.7	2.5	4.3	0.5
紺色屋々	17.46	16.68	0.25	5.6	0.41	0.24	0.12	95.5	2.4	1.4	0.7
坊主々	34.70	28.59	0.77	6.0	4.45	1.30	0.36	82.4	12.8	3.8	1.0
海地獄	3.79	3.52	1.38	6.0	0.08	0.14	0.05	92.8	2.2	3.7	1.3
血の池々	5.01	4.26	2.27	7.1	0.40	0.25	0.11	85.1	7.9	4.9	2.1
鍛冶屋々	64.02	42.02	1.28	9.7	21.01	0.67	0.31	65.6	32.8	1.1	0.5
八万々	63.72	47.46	1.18	12.0	12.18	3.50	0.58	74.5	19.1	5.5	0.9
小地獄々	6.72	4.49	8.55	14.6	1.80	0.32	0.12	66.8	26.7	4.7	1.7
刈水鉱泉	161.0	81.47	4.16	10.6	58.84	13.99	6.71	50.6	36.5	8.7	4.2
別所ダム	1310.68	935.18	3.47	13.4	289.48	58.45	27.57	71.4	22.1	4.5	2.1
土壌	10.87	8.79	5.81	11.0	1.45	0.35	0.28	80.9	13.3	3.2	2.6

## 6. ま と め

熱水環境下にある九州の別府温泉，雲仙温泉の温泉堆積物に含まれる有機成分の特徴は，次の通りである。

湖水の酸性化の指標とされる長鎖 anteiso-化合物は検出されなかった。n-アルカン，n-アルコールは温泉の水量が少ない明礬地獄，紺色屋地獄，坊主地獄，雲仙の鍛冶屋地獄の堆積物に多い。これは水量が少なく有機物の流出が少ないためと考えられる。n-アルカン，n-アルコールの組成は高等植物起源の有機物を示している。

葉緑素のクロロフィル a の側鎖に由来するフィトールが認められたが，湖沼の堆積物に比べて少なく，高温の温泉水中では変質により減少したものと考えられる。高等植物起源とされる  $\alpha$ -， $\beta$ -アミリンが検出された。

ステロールはコレステロール，コレスタノール， $\beta$ -シトステロール，ステイグマスタノールの4種類について測定した。含有量は，紺色屋地獄，坊主地獄，雲仙の鍛冶屋地獄の堆積物に多い。 $\beta$ -シトステロールが最も多く，4種のステロール量の45.7~87.3%を占めている。 $\beta$ -シトステロールが多いので温泉堆積物の有機物は，高等植物起源であることを示している。動物プランクトン，藻類などに多いとされるコレステロールが認められるが，その起源は不明である。

脂肪酸は直鎖の飽和脂肪酸，不飽和脂肪酸，分枝脂肪酸が認められる。飽和脂肪酸は最もおおく，脂肪酸の65.6~95.5%を占めている。不飽和脂肪酸は2.2~32.8%であり，分枝脂肪酸は5.5%以下である。飽和脂肪酸は別府温泉では多く，不飽和脂肪酸は雲仙温泉では多いのが特徴である。刈水鉱泉では脂肪酸が多く，不飽和と分枝の脂肪酸が約50%である。

## 謝 辞

京都大学理学部附属地球物理学研究施設の大沢信二助教授には，別府温泉についての御教示と現地調査の案内でお世話を頂いた。厚く感謝申し上げます。

## 参 考 文 献

- 秋久俊博 (1989) : 植物ステロール 総合脂質科学, 131-142, 恒星社厚生閣.
- Cranwell P.A. (1982) : Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Prog. Lipid Res.* **21**, 271-308.
- Didyk B.M., Simoneit B.R.T. Brassell S. C. and Eglinton G. (1978) : Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, **272**, 16, 216-222.
- Eglinton G. and Hamilton R.J. (1967) : Lead epicuticular waxed. *Science* **156**, 1322-1335.
- Fernandes-ferreira M., Novais J.K. and Rais M.S.S. (1990) : Free triterpenols and sterols produced by in vitro cultures and laticifer cells from Euphoria Characias. *Phytochem.* **29**, 1855-1860.
- 福島和夫・石川理恵・上村 仁・小椋和子・林 秀剛 (1993) : 本邦の中程度に酸性化した湖沼の地球化学 日本地球化学会1993年会講演要旨, 315.
- Fukushima K., Uemura H., Kawai T. and Nojiri Y. (1993) : Organic geochemical indicators of acidification of fresh-water lakes in Japan. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **25**, 835-840.
- Gillan F.T. and Johns R.B. (1986) : Chemical markers for marine bacteria: fatty acids and pigments. In *Biological markers in the sedimentary record* (ed. Johns R.B.), 291-309, Elsevier.

- Ikan R., Baedeker M.J. and Kaplan I.R. (1975) : Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediment- II. Isoprenoids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 187-194.
- Johns R.B., Nichols P.D. and Perry G.J. (1979) : Fatty acid composition of ten marine algae from Australian waters. *Phytochem.*18, 799-802.
- 木下亀城・露木利貞 (1961) : 地熱および温泉 日本地方鉱床誌9「九州地方」, 朝倉書店, 489-512.
- 近藤 寛・山内直美・福島和夫・上村 仁・石渡良志 (1994a) : 不動池の酸性湖堆積物における脂質成分の特徴 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 (1994b) : 六観音御池, 白紫池, 大浪池の酸性湖堆積物における脂質成分の特徴 長崎大教育自然研報, 51, 37-49.
- 近藤 寛・坂谷友佳子・福島和夫・石渡良志 (1995) : 霧島大幡池, 雲仙別所ダムの酸性湖堆積物における脂質成分 長崎大教育自然研報, 53, 41-55.
- Matsumoto G. and Watanuki K. (1990) : Geochemical features of hydrocarbons and fatty acids in sediments of the inland hydrothermal environments of Japan. *Org. Geochem.*15, 2, 199-208.
- 水野寿彦 (1963) : 霧島火口湖群および薩南湖沼の陸水生物学的研究陸水雑, 23, 22-30.
- 宮本真秀・谷村義則・山口道雄 (1988) : 別所ダム貯水池の水質について 長崎県衛生公害研究所報 31, 110-114.
- 長崎県衛生公害研究所 (1989) : 雲仙・小浜温泉誌
- Rieley G., Collier R.J., Jones D.M. and Eglinton G. (1991) : The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Org. Geochemistry*, **17**, 6, 901-912.
- 佐竹研一 (1980) : 日本の無機酸性湖研究 陸水雑, **41**, 1, 41-50.
- Smith D.J., Eglinton G. and Morris R.J. (1983) : The lipid chemistry of an interfacial sediment from the Peru Continental Shelf: Fatty acids, alcohols, aliphatic ketones and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 2225-2232.
- Tulloch A.P. (1976) : Chemistry of waxes of higher plants. In *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, 394-418, Elsevier, Amsterdam.
- Volkman J.K., Farrington J.W. and Gagosian R.B. (1987) : Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15° S: Sterols and triterpene alcohols. *Org. Geochem.* **11**, 463-477.
- Volkman J.K. (1986) : A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* **9**, 83-99.
- Weete J.D. (1976) : Algal and fungal waxes. In *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, 349-418, Elsevier, Amsterdam.