

## 東京湾堆積物中の陸起源有機物と脂質組成

近藤 寛\*・倉橋 淑子\*\*・石渡 良志\*\*\*

\*長崎大学教育学部地学教室

\*\*長崎市立佐古小学校

\*\*\*東京都立大学名誉教授

(平成15年10月31日受理)

## Land derived Organic Matter and Lipid Compounds in the Sediments from the Tokyo Bay

Hiroshi KONDO\*, Toshiko KURAHASHI\*\* and Ryoshi ISHIWATARI\*\*\*

\*Department of Geology, Faculty of Education, Nagasaki University

\*\*Nagasaki Municipal Sako Elementary School

\*\*\*Tokyo Metropolitan University, Emeritus

(Received October 31, 2003)

### Abstract

Muddy sediment samples from the Arakawa river and the Tokyo bay were analyzed for n-alkanes, n-alcohols, 4-methyl-sterols and 4-desmethyl-sterols. Broad humps that are related to oil pollution were found in the hydrocarbon fraction of the sediment samples. The content of n-alkanes, n-alcohols, 4-desmethyl-sterols of 14 samples averaged  $3.93\mu\text{g/g}$ ,  $18.2\mu\text{g/g}$ ,  $23.03\mu\text{g/g}$ , respectively. Larger contents occur in the sediments from the Tokyo bay than the Arakawa river. In the triangular diagram of  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$ -sterols, the sediments of the Arakawa river are plotted on open marine and estuarine or bay, the sediments of the Tokyo bay are plotted on estuarine or bay and open marine.

The distribution pattern-1; the contents of coprostanol ( $\mu\text{g/g}$ ), 4-desmethyl-sterols(%); G, M, N, U, H, S and V (Table 5) are decreased with increasing water depth and farther seaward from the coast. Conversely, the contents of 4-desmethyl-sterols(%); A, B, E, F, I, J, L, O, Q and R (Table 5) are increased.

The distribution pattern-2; the highest contents ( $\mu\text{g/g}$ ) of n-alkanes, n-alcohols, phytol, dinosterol and 4-desmethyl-sterols are found in the muddy sediments on the central part of the Tokyo bay. L/H and CPI ratio of n-alkanes, n-alcohols did not show regional trends.

## 1. はじめに

現世の海底堆積物の種々の組成は、海底地形、水深、離岸距離、陸の地形、流入河川などの地理的要因と海流、潮流、海水温度、塩分濃度などの海況的要因に支配され、いろいろな堆積環境を特徴づけている。堆積物に含まれる有機物と脂質の組成は、堆積環境の違いによって多様であり、有機物の起源と堆積状況を示す指標になると考えられる。筆者らは大村湾（近藤ほか，1990）、伊万里湾（近藤ほか，1992a）、富江湾（近藤ほか，1992b）などの内湾の堆積物に含まれる脂質組成を報告した。

東京湾は多摩川、荒川、養老川などの多くの河川が流入し、陸起源の種々の碎屑性堆積物と有機物が運び込まれている。また、首都圏の人間生活に由来する種々な汚染物質が入り込んでいる（石渡，1993）。これらの物質は東京湾の堆積環境に応じて堆積するが、東京湾の中央部は、有機物が多い泥質堆積物が広く分布している（石渡，1993）。東京湾の堆積物について、1983～1985年に「陸起源物質の沿岸海域への移行過程の評価」（代表者；石渡良志）が行われた（石渡，1985；1986）。その研究で挙動を明らかにしようとした陸起源有機物は非汚染陸源有機物としてリグニン物質、セルロースであり、汚染有機物として多環芳香族炭化水素（PAH）、アルキルベンゼンスルホン酸塩（ABS）、アルキルベンゼン（AB）であった（石渡，1988）。筆者らはそれらの研究に用いられた試料に含まれる脂肪族炭化水素、脂肪族アルコール、ステロールの脂質成分を分析し、東京湾における分布と挙動について検討した。

## 2. 東京湾の概要

東京湾は東の房総半島と西の三浦半島に囲まれ、南は浦賀水道により太平洋と連絡する袋状の内湾である。本論では房総半島の富津岬と三浦半島の観音崎を結ぶ線より北側の東京内湾を対象する。その規模は北北東から南南西の長さが約50km、東西に約30km、平均水深15mであり、面積は約960km<sup>2</sup>、容積は約15km<sup>3</sup>である。海底地形は単調であり、水深は岸から沖合いと湾口部にむかって緩やかに深くなる。水深10～40mの平坦地が広がり、富津岬沖の湾口部は50mより深くなる。東京湾の堆積速度は平均で約1.8kg/m<sup>2</sup>/年と見積もられている（松本，1983）。これは堆積物の厚さに換算すると約1cmである。5～10mの平坦な泥底では、夏季に湾内水が成層し、海底泥中の有機物が分解することによって海底付近の溶存酸素が著しく低下して、湾内の約1/3近くの海底が無酸素の状態になる。堆積物は湾中央部から湾奥部に広く泥の底質があり、沿岸部は水深10m以浅で砂が多くなる。なお調査地域を便宜的に荒川河口域、東京湾の湾奥部、湾中央部、湾口部の4つに区分した。

## 3. 堆積物試料

堆積物試料は、湾奥部に流入する荒川河口域と東京湾で採取した（石渡，1985；1986）。荒川河口域の試料は、1984年9月にエクマン・バージ採泥器により採取された4902、4903、4904、4905、4908の5試料である。東京湾の試料は1984年から1985年に東京大学海洋研究所の淡青丸KT-84-16、KT-85-17航海で採取された（第1図、第1表）。採泥器は松本一青

木式重力採泥器である。分析には柱状試料9本の表層部0-2.5cmの9試料を用いた。試料の地域区分として荒川河口域は4902~4908の5試料、湾奥部はKT-84-1-1の1試料、湾中央部はKT85-S1-1~KT85-S6-1の4試料、湾口部はKT-84-20-1~KT85-S10-1の4試料である。肉眼観察によると荒川の堆積物は、細粒砂を含む泥であり植物片が少量認められる。

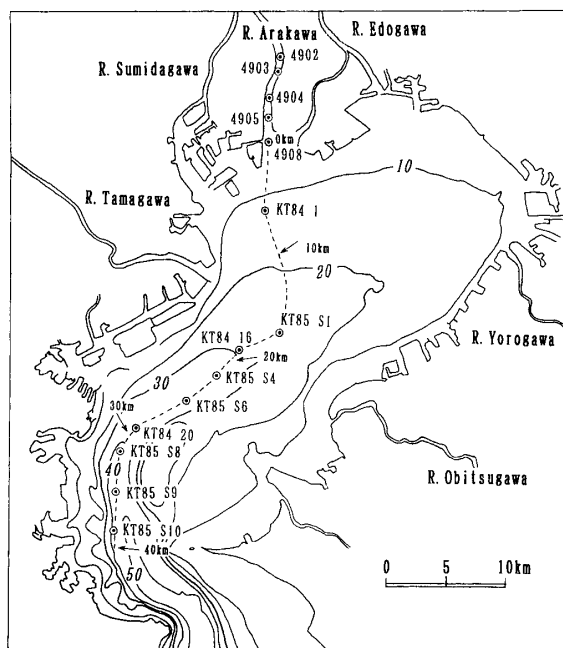


Fig. 1 Bottom topography and location of the sediments samples in the Tokyo Bay.

湾奥部のKT-84-1-1は砂と植物片を少し含み、貝殻片が混じる泥である。湾中央部の4試料と湾口部のKT-84-20-1, KT85-S8-1試料は、砂や植物片が殆んど見られない泥である。湾口部のKT85-S9-1, KT85-S10-1の2試料は、砂がやや多い泥となっている。

分析に用いた試料は、採取後 $-20^{\circ}\text{C}$ で保存し凍結乾燥したものである。試料採取地点は第1図に示した。試料の概要と有機物のデータは第1表に示した。有機炭素 Org.C, 全窒素 Total N, 炭素率 C/N 比, リグニン lignin,  $\delta^{13}\text{C}$  (‰), ft (%: 陸成有機物の占める割合)は石渡ほか(石渡, 1985; 1986)による測定値である。

Table. 1 Sediment samples from the Arakawa and the Tokyo Bay.

	Sta. No.	Distance (km)	W.D. (m)	Org.C (%)	Total N (%)	C/N	Lignin ( $\mu\text{g/g}$ )	Lignin (%/Org.C)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	ft (%)
Arakawa	4902	-7.3	5	1.74	0.21	8.3	852	4.90	-25.0	88.9
	4903	-5.7	6	1.76	0.19	9.3	663	3.77	-24.9	87.8
	4904	-3.7	6	1.48	0.17	8.7	241	1.63	-24.7	85.6
	4905	-2.1	7	1.83	0.21	8.7	435	2.38	-24.0	77.8
	4908	0	8	1.73	0.22	7.9	388	2.24	-23.4	71.1
Tokyo Bay	KT84 1-1	5.6	14	2.14	0.25	8.6	165	0.77	-20.3	36.7
	KT85 S1-1	16.2	27	2.68	0.35	7.7	110	0.41	-18.7	18.9
	KT84 16-1	18.9	31	3.06	0.38	8.0	122	0.40	-17.8	8.9
	KT85 S4-1	21.8	33	2.48	0.32	7.7	114	0.46	-18.8	20.0
	KT85 S6-1	25.1	31	2.01	0.26	7.8	118	0.59	-19.0	22.2
	KT84 20-1	29.7	36	2.12	0.25	8.5	118	0.56	-18.7	18.9
	KT85 S8-1	32.2	41	2.17	0.29	7.6	124	0.57	-18.6	17.8
	KT85 S9-1	35.6	46	1.35	0.18	7.6	103	0.76	-18.6	17.8
	KT85 S10-1	38.8	56	1.65	0.22	7.5	89	0.54	-18.5	16.7
mean values (n=14)			24.79	2.01	0.25	8.1	260.1	1.43	-20.8	42.1
Arakawa (n=5)			6.4	1.71	0.20	8.6	515.8	2.98	-24.4	82.2
Toyko Bay (n=9)			35	2.18	0.28	7.9	118.1	0.56	-18.8	19.8

#### 4. 脂質の分析方法

脂質の分析方法は次の通りである。乾燥試料1～3 gを1 N KOH / メタノール溶液により70°C, 3時間でケン化する。ケン化液から中性成分はn-ヘキサン / ジエチルエーテル(9 : 1)により抽出した。中性成分は薄層クロマトグラフィーTLCにより炭化水素, 多環芳香族炭化水素・アルデヒド・ケトン, 脂肪族アルコール・4-メチルステロール, 4-デスメチルステロールの4つに分画した。

脂質成分の定量は, ガスクロマトグラム (Hewlett Packard 社製, 5890シリーズII) を用いた。カラムはDB-5 (内径0.32mm×長さ30m, 微極性) である。昇温条件は初期温度50°C(2分), 120°Cまで30°C/分, 310°Cまで6°C/分, 保持時間は30～40分である。脂質成分の同定はFinniganmat INCOS-50 GC / MSにより行った。カラムはDB-5, 昇温条件は初期温度60°C(1分), 120°Cまで30°C/分, 310°Cまで6°C/分, 保持時間40分である。

#### 5. 結果と考察

##### 5-1. 陸起源有機物

第1表は試料の採取地点, 水深, 有機物の測定値である。距離 Distance (km) は荒川河口4908地点を基点として上流側をマイナスで示した。従って調査範囲は, 荒川河口から上流7.3kmまで, 東京湾では荒川河口から38.8km沖合いまでである。水深 W.D. は荒川4902では5 m, 最南端の東京湾湾口部 KT85-S10-1では56mである。湾央部としたKT-85-S1-1～KT85-S6-1の4地点では27～33mである。

有機炭素 Org.C (%) は, 荒川の5試料と湾口部 KT85-S9-1, KT85-S10-1の2試料では少なく1.35～1.83%以下である。これらの試料は全窒素 Total N (%) も少なく0.17～0.22%以下である。湾奥部から湾口部の7試料は, 有機炭素 Org.C が2.01～3.06%, 全窒素 Total N が0.25～0.38%であり含有量が高い。炭素率 C/N 比は, 荒川で大きく7.9～9.3であるが東京湾の湾央部, 湾口部で小さく, 湾口部 KT85-S10-1は最も小さい7.5である。

荒川において有機炭素 Org.C と全窒素 Total N の含有量 (%) が低いのは, 河川では有機物粒子が運び去られ, また砂を含む堆積物による希釈によると考えられる。有機物粒子は細粒な泥粒子と類似した沈降速度をもつために (Trask, 1939), 泥が広く分布する湾央部は, 有機物による有機炭素と全窒素が多いと考えられる。

炭素率 C/N 比は, 供給された有機物の相違および有機物分解の相違を反映するとされる (市原・黒田, 1964)。C/N 比は荒川で大きく7.9～9.3であり, 湾央部の7.7～8.0, 湾口部の7.5～8.5よりも大きい。荒川では陸起源有機物である植物片が多いので C/N 比が大きく, 東京湾ではプランクトンなどの現地性生物からの有機物が加わり C/N 比が小さいことや有機物の分解が進み C/N 比が小さいことが考えられる。市原・黒田 (1964) によると C/N 比は砂試料が大きく泥試料は小さい。同様に荒川の試料は粗粒で C/N が大きく, 東京湾の試料は細粒で C/N が小さくなっている。

リグニン lignin は陸上高等植物の維管束に特有な有機物であり, 微生物による分解を他の有機物に比べて受けにくいので, 陸起源有機物の堆積物への負荷の指標として適してい

る(石渡, 1988)。荒川の試料のリグニン量 ( $\mu\text{g/g}$ ) は上流の地点4902では最も多く, 荒川河口をへて東京湾湾央部から湾口部に向けて少なくなる。有機炭素 Org-C で規格化したリグニン量 ( $\%/org-C$ ) も同様な傾向を示す。リグニン量 ( $\%/org-C$ ) は湾央部の3試料で最小である。

炭素同位対比  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) は陸起源有機物と海洋起源有機物で大きく異なることを利用して, 陸起源有機物の割合が求められる。陸起源有機物の占める割合  $ft(\%)$  は,  $\delta^{13}\text{C}$  値として陸成有機物  $-26\%$ , 海成有機物  $-19\%$  を用いて算出した(第1表)。陸起源有機物の占める割合  $ft(\%)$  は, 荒川では71.1~88.9%であるが, 東京湾では湾奥部のKT84-1-1は36.7%, 湾央部で8.9~22.2%, 湾口部で16.7~18.9%へと急激に減少する。従って東京湾堆積物の有機物の多くは湾内で作られた海成有機物で占められていることがわかる(石渡, 1988)。

## 5-2. 脂肪族炭化水素

脂肪族炭化水素 n-アルカンのガスクロマトグラムは第2図に示した。荒川の試料4902と東京湾のKT85-S4-1のガスクロマトグラムには石油汚染の指標とされるベースラインの大きな上昇 UCM (ハンプ hump) が認められる。ハンプは, 荒川4902ではゆるく盛り上がる形であるが, 東京湾のKT85-S4-1では  $C_{29}$  付近が尖る形である。n-アルカンは  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  などの奇数炭素数のものが多い(奇数炭素優位性)。

炭素数の分布は荒川では  $C_{29}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{31}$  が多いが, 東京湾ではやや異なり  $C_{29}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{27}$  が多くなっている(第3図, 第2表)。n-アルカン量 ( $\mu\text{g/g}$ ) は荒川上流側の4試料は1.50~3.17  $\mu\text{g/g}$  と少ない。荒川河口の4908は5.85  $\mu\text{g/g}$  と東京湾9試料は3.18~6.88

$\mu\text{g/g}$  と多くなる。

L/H ( $L \leq C_{20}$ ,  $H \geq C_{21}$ ) は荒川では大きく平均0.21, 東京湾では小さく平均0.09となっている。CPI<sub>15-35</sub> 値は荒川では平均1.79であるが, 東京湾ではやや大きくなり平均1.91である。これらの値は信楽・石渡(1981)による東京湾泥の n-アルカンの L/H ( $L \leq C_{20}$ ,  $H \geq C_{21}$ ) 0.13, CPI 値 1.9に近い。

第2図においてイソプレノイド炭化水素であるプリスタン pristane は,  $C_{17}$  の直後にあり, ファイタン phytane は  $C_{18}$  の直後に見られる。プリスタン量 ( $\mu\text{g/g}$ ) は荒川と東京湾であまり違いはないが, ファイタン量 ( $\mu\text{g/g}$ ) は荒川で大きく平均0.16  $\mu\text{g/g}$  であり, 沖合いに向けて少なくなる。従ってプリスタン/

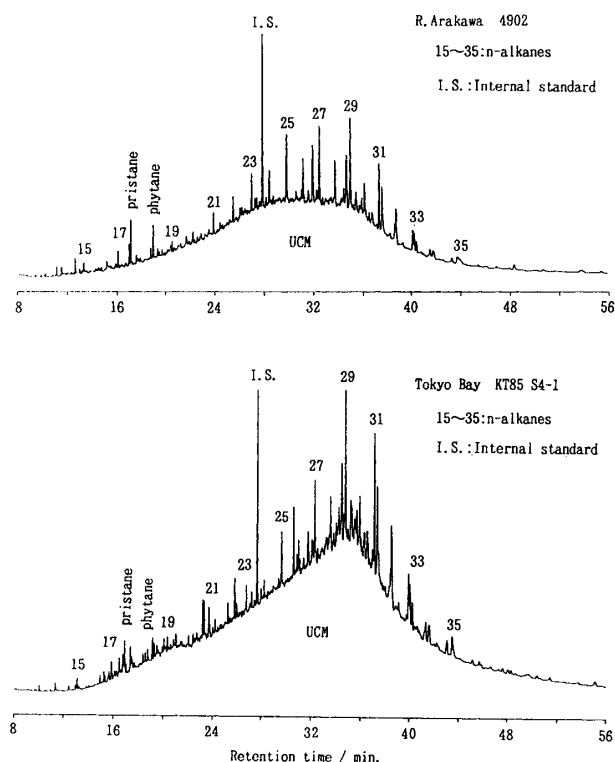


Fig. 2 Gas chromatograms of alkanes fraction.

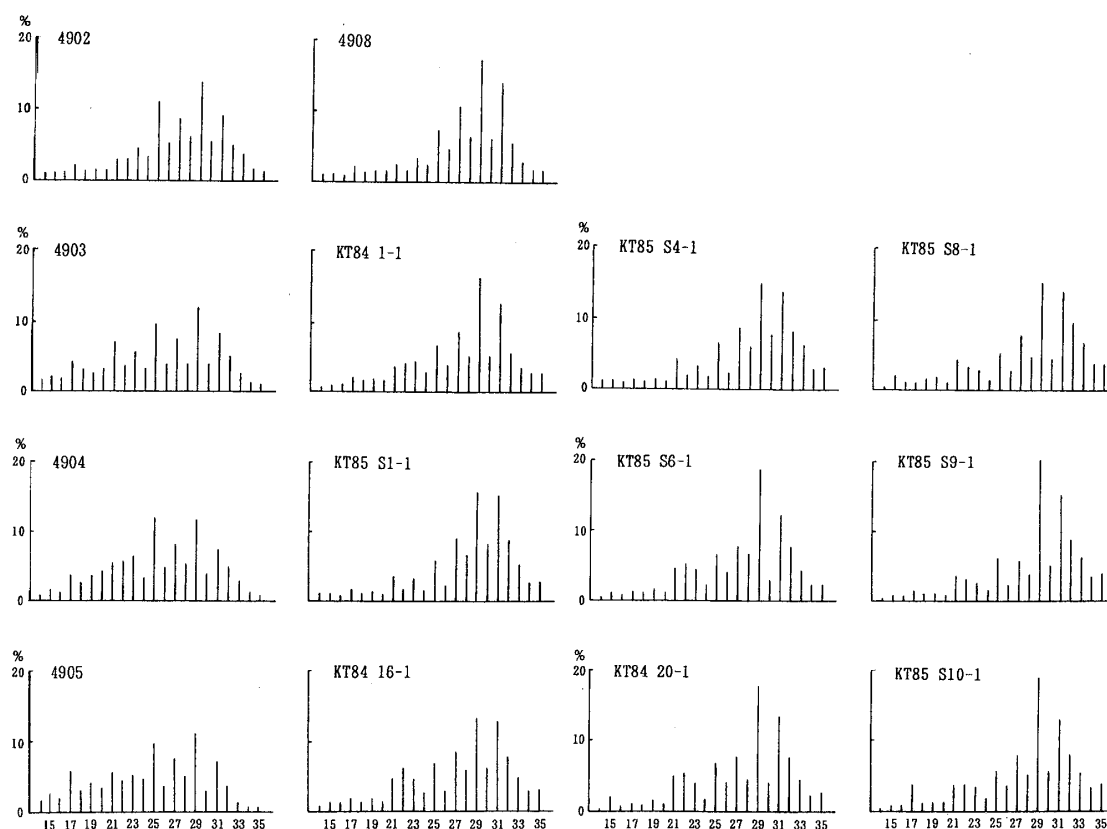


Fig. 3 Percentage compositions of n-alkanes.

Table. 2 n-Alkanes data of surface sediments from the Arakawa and the Tokyo Bay.

	Sta. No.	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g-C}$	L/H	CPI	Pristane ( $\mu\text{g/g}$ )	Phytane ( $\mu\text{g/g}$ )	Pr/Ph	Peaks
Arakawa	4902	3.17	182.0	0.13	1.69	0.16	0.14	1.1	29,27,25
	4903	2.76	156.6	0.24	1.85	0.26	0.22	1.2	29,25,31
	4904	1.50	101.4	0.22	1.68	0.07	0.10	0.7	25,29,27
	4905	2.13	116.3	0.32	1.73	0.15	0.18	0.8	29,25,27
	4908	5.85	338.1	0.12	1.99	0.19	0.16	1.2	29,31,27
Tokyo Bay	KT84 1-1	3.18	148.4	0.11	1.87	0.10	0.07	1.4	29,31,27
	KT85 S1-1	6.88	256.9	0.09	1.80	0.18	0.09	2.0	31,29,27
	KT84 16-1	4.72	154.4	0.10	1.69	0.19	0.08	2.4	29,31,27
	KT85 S4-1	5.11	206.1	0.09	1.89	0.15	0.09	1.7	29,31,27
	KT85 S6-1	3.74	186.0	0.08	1.90	0.15	0.05	3.0	29,31,27
	KT84 20-1	3.80	179.1	0.09	1.98	0.18	0.07	2.6	29,31,27
	KT85 S8-1	4.36	200.8	0.10	1.97	0.27	0.08	3.4	29,31,27
	KT85 S9-1	4.22	312.6	0.07	2.13	0.12	0.04	3.0	29,31,27
	KT85 S10-1	3.58	217.1	0.11	1.96	0.29	0.05	5.8	29,31,27
mean values (n=14)		3.93	196.8	0.13	1.87	0.18	0.10	2.2	—
Arakawa (n=5)		3.08	178.9	0.21	1.79	0.17	0.16	1.0	—
Tokyo Bay (n=9)		4.40	206.8	0.09	1.91	0.18	0.07	2.8	—

ファイトン比(Pr/Ph)は荒川では小さく0.7~1.2であるが、湾中央部では1.7~3.0, 湾口部では2.6~5.8と徐々に大きくなっている。プリスタンとファイトンは海や湖の堆積物に広く分布し (Simoneit, 1978), 藻類 (Youngblood et al., 1971), 動物プランクトン, 陸上の高等植物にも含まれる (Gearing et al., 1976)。とくにプリスタンは動物プランクトンの橈脚類 Copepod の Calanus 属に多い (Blumer et al., 1964)。プリスタン/ファイトン比は荒川では小さく, 東京湾湾中央から湾口部で大きくなっている。プリスタン/ファイトン比の違いは, 起源となる有機物の違いを反映していると思われる。

### 5-3. 脂肪族アルコール

脂肪族アルコール (n-アルコール) のガスクロマトグラムは第4図に示した。脂肪族アルコールはC<sub>12</sub>~C<sub>34</sub>が認められた。偶数炭素数のものが多い(偶数炭素優位性)。4-メチルステロールはC<sub>27</sub>の後に現れる。東京湾 KT85-S4-1のガスクロマトグラムで特徴的に高いピーク(a)はディノステロール dinosterol (4 $\alpha$ , 23, 24-trimethyl-5 $\alpha$ (H)cholest-22-en-3 $\beta$ -ol) である。C<sub>28</sub>の直前にはコプロスタノール coprostanol (5 $\beta$ (H)-cholestane-3 $\beta$ -ol)が認められる。C<sub>18</sub>の直後に葉緑素クロロフィルに由来するフィトール phytol の大きなピークがある。

n-アルコールの炭素数の分布は全試料において類似し, C<sub>16</sub>とC<sub>24</sub>が多い双峰型である。

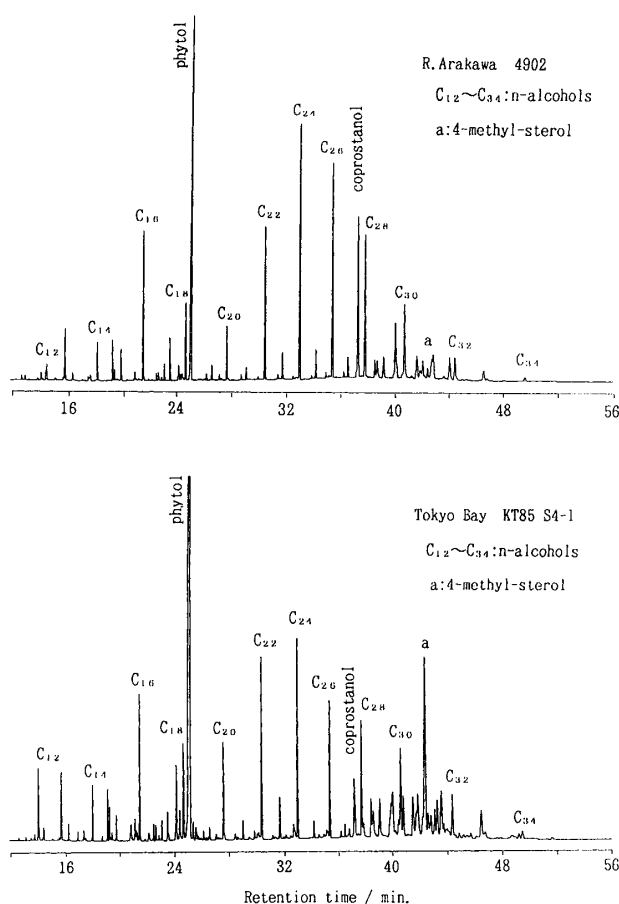


Fig. 4 Gas chromatograms of n-alcohols, Phytol, coprostanol and 4-methyl-sterols fraction.

最大のピークはC<sub>24</sub>である。C<sub>24</sub>の次に荒川と湾奥部 KT84-1-1はC<sub>26</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>16</sub>が多い。湾中央部と湾口部の8試料はC<sub>24</sub>の次にC<sub>22</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>16</sub>が多い(第5図, 第3表)。

n-アルコール量( $\mu\text{g/g}$ )は荒川では9.19~19.84 $\mu\text{g/g}$ であり変化の幅が大きく, 平均15.2 $\mu\text{g/g}$ である。湾奥部でやや少なくなるが, 湾中央部の4試料は含有量が最も大きい。湾口部は含有量が低下する。有機炭素 Org.C で規格化した n-アルコール量( $\mu\text{g/g-C}$ )の平均値は荒川より東京湾でやや大きい。L/H (L $\leq$ C<sub>20</sub>, H $\geq$ C<sub>21</sub>)は荒川と湾口部でやや大きく, 湾奥部で小さい。CPI値は荒川で大きく, 湾中央部で小さくなり湾口部で再び大きい。フィトール量( $\mu\text{g/g}$ )と有機炭素で規格化したフィトール量( $\mu\text{g/g-C}$ )は, 荒川において少なく, 東京湾では荒川のおおよそ5~6倍の量であり, 湾中央部で最大となり湾口部で少なくなる。

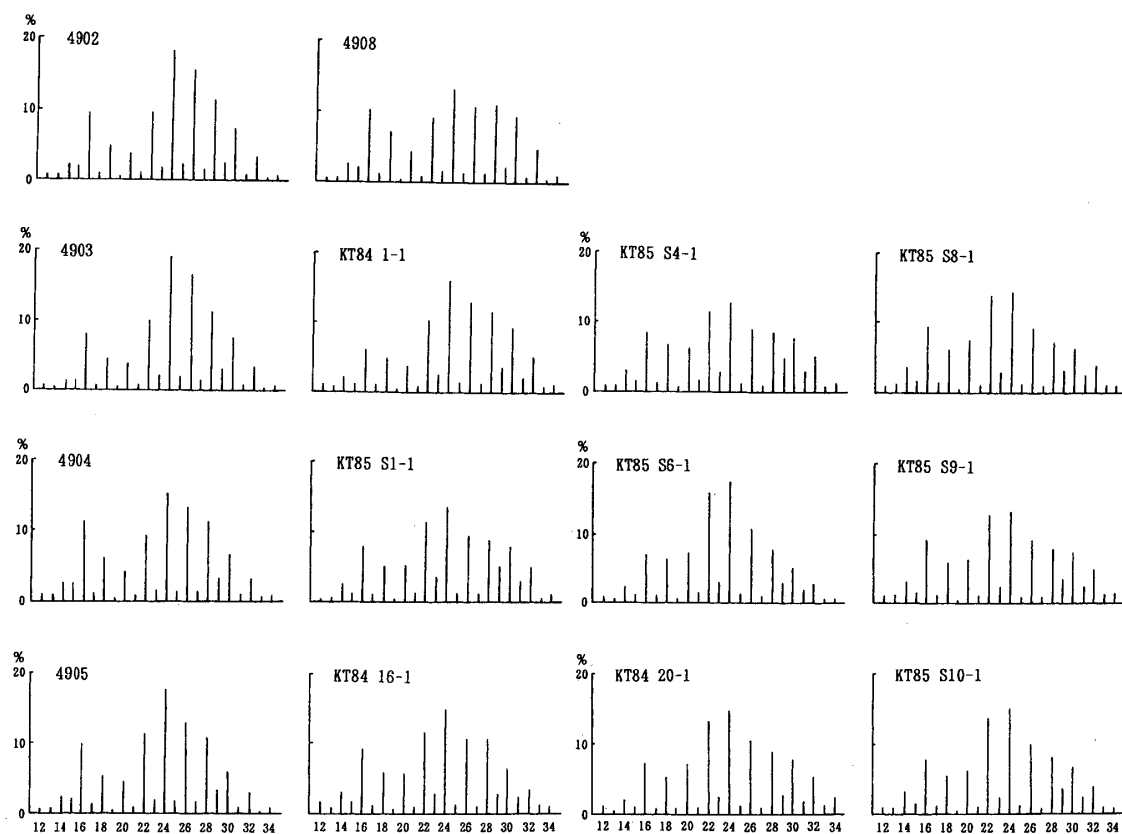


Fig. 5 Percentage compositions of n-alcohols.

Table. 3 n-Alcohols data of surface sediments from the Arakawa and the Tokyo Bay.

	Sta. No.	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g-C}$	L/H	CPI	Phytol ( $\mu\text{g/g}$ )	Phytol ( $\mu\text{g/g-C}$ )	Peaks
Arakawa	4902	14.76	848.1	0.33	6.71	4.7	268.0	24,26,22
	4903	13.47	765.4	0.28	6.97	3.2	182.3	24,26,22
	4904	9.19	621.2	0.44	5.95	3.3	223.3	24,26,16
	4905	19.84	1084.2	0.37	6.04	9.9	538.8	24,26,22
	4908	18.75	1083.8	0.44	6.65	8.0	464.4	24,26,16
Tokyo Bay	KT84 1-1	15.07	704.0	0.26	5.87	22.3	1039.9	24,26,28
	KT85 S1-1	25.93	967.4	0.34	4.10	44.5	1670.6	24,22,26
	KT84 16-1	25.18	823.0	0.42	5.75	43.4	1418.0	24,22,26
	KT85 S4-1	22.26	897.4	0.42	4.65	39.0	1571.9	24,22,16
	KT85 S6-1	20.68	1028.9	0.38	5.71	32.8	1634.1	24,22,26
	KT84 20-1	17.06	804.5	0.36	6.86	26.3	1238.9	24,22,26
	KT85 S8-1	20.04	923.3	0.48	5.51	32.2	1485.3	24,22,16
	KT85 S9-1	20.02	1482.9	0.44	5.56	29.7	2203.3	24,22,26
	KT85 S10-1	13.58	822.8	0.40	5.21	20.5	1242.0	24,22,26
mean values (n=14)		18.27	918.4	0.38	5.82	22.8	1084.3	—
Arakawa (n=5)		15.20	880.5	0.37	6.46	5.8	335.4	—
Tokyo Bay (n=9)		19.98	939.4	0.39	5.47	32.3	1500.4	—



#### 5-4. 4-メチルステロール

第4図のガスクロマトグラムに示されたディノステロール dinosterol (a) は植物プランクトンである渦鞭毛藻類 dinoflagellates に特徴的に含まれる (Shimizu et al., 1976; Alam et al., 1979)。dinosterol 量 ( $\mu\text{g/g}$ ) および有機炭素で規格化した dinosterol 量 ( $\mu\text{g/g-C}$ ) は、荒川では最も少なく、東京湾の湾中央部で大きくなり湾口部で少ない。湾中央部は最も泥が多いので dinosterol を特徴的に含む渦鞭毛藻類が泥と共に堆積しているために、湾中央部の試料は dinosterol に富むと考えられる。

#### 5-5. 4-デスメチルステロール

ステロイド骨格の4位にメチル基がない4-デスメチルステロール (ステロール) は東京湾堆積物からは主要な18種を決定した (第6, 7図, 第5表)。18種を合計した含有量は  $3.91\sim 45.76\mu\text{g/g}$  である (第4表)。荒川では平均  $6.05\mu\text{g/g}$  であるが、東京湾では平均  $29.35\mu\text{g/g}$  と多い。主要な4-デスメチルステロールは24-norcholesta-5, 22E-dien-3 $\beta$ -ol (A), 22-dehydrocholesterol (E), cholesterol (G), cholestanol (H), brassicasterol (I), 24-methylcholesta 5, 24(28)-dien-3 $\beta$ -ol (I), campesterol (M), stigmasterol (Q),  $\beta$ -sitosterol (U), stigmasterol (V) の10種である (第5表)。これら10種の含有量は、平均値の合計は  $17.2\mu\text{g/g}$  であり、18種の合計の

59%を占めている。

第7図は4-デスメチルステロール組成を示す。荒川の試料にはステロイド骨格の5位に2重結合を有し、高等植物起源と考えられる  $\beta$ -sitosterol (U), 動物類に由来すると考えられる cholesterol (G), campesterol (M), 23, 24-dimethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol (S) がおおい。また2重結合がない cholestanol (H), campestanol (N) の割合 (%)が多くなっている。一方、東京湾の試料には  $C_{26}$ ステロール (A, B), 24位に2重結合  $\Delta^{24}$ があるステロールは I, v Z, 22位に二重結合  $\Delta^{22}$ があるステロールは E, F, I, J, O, Qが多い。

4-デスメチルステロールを用いて起源物質と堆積環境を知る方法として、動物プランクトンなどの動物、甲殻類、藻類は  $C_{27}$ ステロールに富み、菌類、原生動物、土壌は  $C_{28}$ ステロールが多く、陸上の高等植物は  $C_{29}$ ステロールが多いことから、Huang and Meinschein

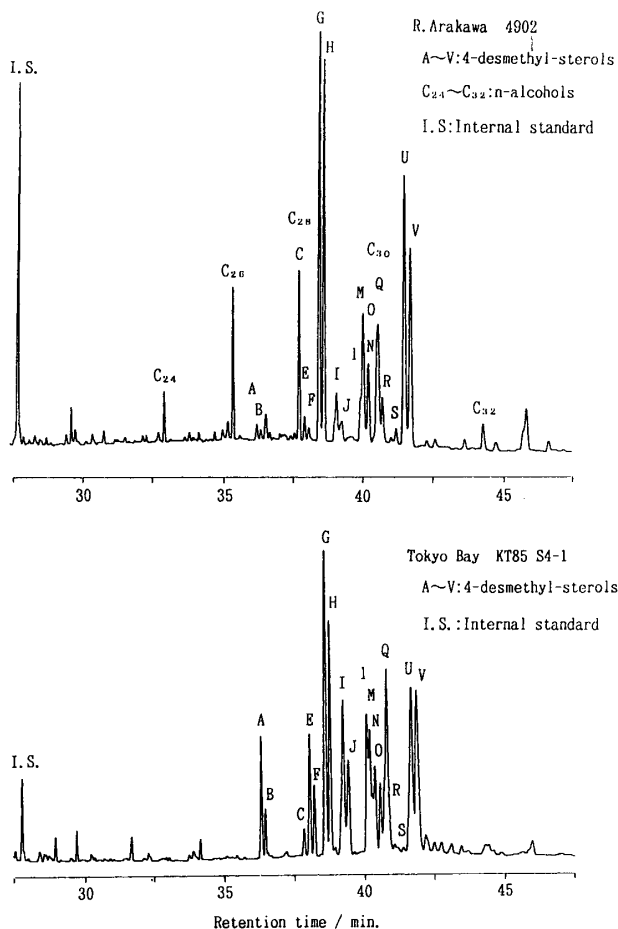


Fig. 6 Gas chromatograms of 4-desmethyl-sterols fraction.

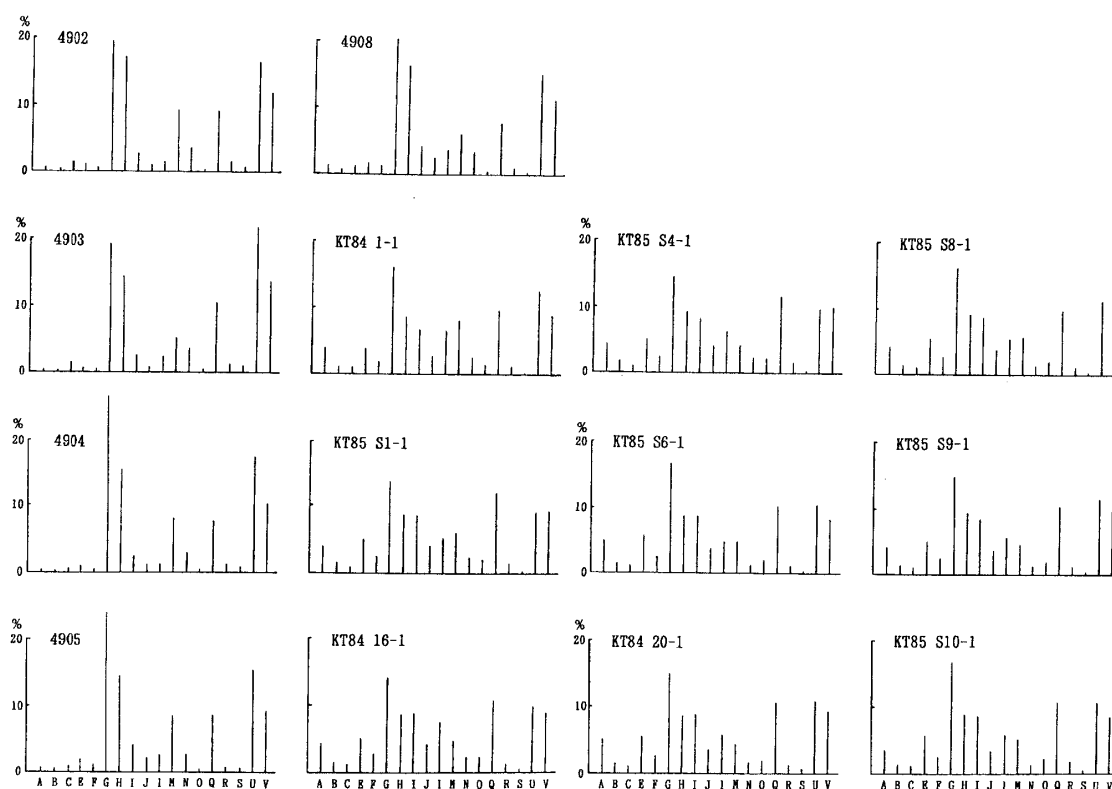


Fig. 7 Percentage compositions of 4-desmethyl-sterols.

Table. 4 Sterols data of surface sediments from the Arakawa and the Tokyo Bay.

	Sta. No.	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g-C}$	dinosterol ( $\mu\text{g/g}$ )	dinosterol ( $\mu\text{g/g-C}$ )	coprostanol ( $\mu\text{g/g}$ )	coprostanol ( $\mu\text{g/g-C}$ )	MQU/ABL
Arakawa	4902	4.84	278.0	0.01	0.9	2.22	127.7	12.40
	4903	3.91	222.3	0.04	2.4	2.40	136.3	12.51
	4904	4.00	270.2	0.04	3.0	2.13	144.1	15.22
	4905	9.18	501.7	0.39	21.2	4.14	226.1	7.11
	4908	8.34	510.9	0.24	13.8	1.83	105.8	5.11
Tokyo	KT84 1-1	14.86	694.2	1.58	73.6	1.49	69.8	2.55
Bay	KT85 S1-1	42.00	1567.0	6.77	252.6	2.33	86.8	2.42
	KT84 16-1	45.76	1495.5	3.89	127.0	1.58	51.7	1.88
	KT85 S4-1	37.18	1499.4	5.21	210.2	1.65	66.5	2.10
	KT85 S6-1	24.84	1235.8	3.20	159.0	1.43	71.1	2.23
	KT84 20-1	24.42	1152.1	2.12	100.1	0.50	23.6	2.05
	KT85 S8-1	30.52	1406.2	3.71	171.2	1.38	63.6	2.41
	KT85 S9-1	25.81	1911.8	4.13	306.3	1.41	104.3	2.32
	KT85 S10-1	18.77	1137.7	3.00	181.5	1.08	65.5	2.45
	mean values (n=14)	21.03	991.6	2.45	115.9	1.83	95.9	5.20
	Arakawa (n=5)	6.05	356.6	0.14	8.3	2.54	226.1	10.47
	Tokyo Bay (n=9)	29.35	1344.4	3.73	175.7	1.43	67.0	2.27

Table. 5 Assignment of 4-desmethyl-sterols.

Peak <sup>a</sup>	Identification <sup>b</sup>	Cn <sup>c</sup>	D. B. <sup>d</sup>	MW (TMS)	$\mu\text{g/g}^e$
A	24-norcholesta-5, 22E-dien-3 $\alpha$ -ol	26	5, 22	442	0.85
B	24-norcholest-22E-en-3 $\beta$ -ol	26	22	444	0.31
C	27-nor-24-methylcholesta-5, 22E-dien-3 $\beta$ -ol	27	5, 22	456	0.25
E	cholesta-5, 22E-dien-3 $\beta$ -ol (22-dehydrocholesterol)	27	5, 22	456	1.03
F	5 $\alpha$ (H)-cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol	27	22	458	0.53
G	cholest-5-en-3 $\beta$ -ol (cholesterol)	27	5	458	3.33
H	5 $\alpha$ (H)-cholestan-3 $\beta$ -ol (cholestanol)	27	—	460	2.05
I	24-methylcholesta-5, 22E-dien-3 $\beta$ -ol (brassicasterol)	28	5, 22	470	1.70
J	24-methyl-5 $\alpha$ (H)-cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol	28	22	472	0.73
I	24-methylcholesta-5, 24(28)-dien-3 $\beta$ -ol	28	5, 24	470	1.21
M	24-methylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol (campesterol)	28	5	472	1.16
N	24-methyl-5 $\alpha$ (H)-cholestan-3 $\beta$ -ol (campestanol)	28	—	474	0.45
O	23, 24-dimethylcholesta-5, 22E-dien-3 $\beta$ -ol	29	5, 22	484	0.44
Q	24-ethylcholesta-5, 22E-dien-3 $\beta$ -ol (stigmasterol)	29	5, 22	484	2.25
R	24-ethyl-5 $\alpha$ (H)-cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol	29	22	486	0.30
S	23, 24-dimethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol	29	5	486	0.08
U	24-ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol ( $\beta$ -sitosterol)	29	5	486	2.35
V	24-ethyl-5 $\alpha$ (H)-cholestan-3 $\beta$ -ol (stigmastanol)	29	—	488	1.99

a: See Fig. 6. b: Trivial names are in parentheses. c: Number of carbon atoms

d: Positions of double bond e: Mean values (n=14)

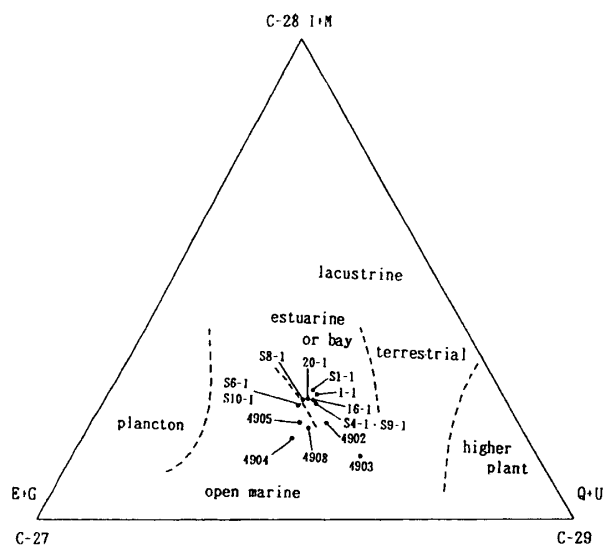


Fig. 8 Distribution of  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  sterols in the sediments.

(1979)は $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$ ステロールの3成分比によって堆積環境を区分できると報告した。この方法に従って、 $C_{27}$  (E + G),  $C_{28}$  (I + M),  $C_{29}$  (Q + U)を3成分として三角ダイアグラムを描いた(第8図)。荒川の2試料は河口または湾の範囲にはいる。しかし荒川の3試料は外洋域にはいり、実際の堆積環境と一致しない。東京湾の7試料は河口または湾(estuarine or bay)の範囲に含まれる。湾中央部のKT85-S6-1, 湾口部のKT85-S10-1の2地点は外洋(open marine)となっている。

n-アルコールのガスクロマトグラムに認められたコプロスタノール coprostanol (5 $\beta$  (H)-cholestane-3 $\beta$ -ol) は、哺乳動物の腸内においてコレステロールの還元により生成する。糞便とともに環境中に排出されるステロールであり、し尿汚染の指標とされる。東京湾堆積物から報告されている(小倉・市川, 1983)。コプロスタノール量( $\mu\text{g/g}$ )は、荒川では1.83~4.14 $\mu\text{g/g}$ (平均2.54 $\mu\text{g/g}$ )と多く、東京湾では0.50~2.33 $\mu\text{g/g}$ (平均1.43 $\mu\text{g/g}$ )と少なくなる(第4表)。

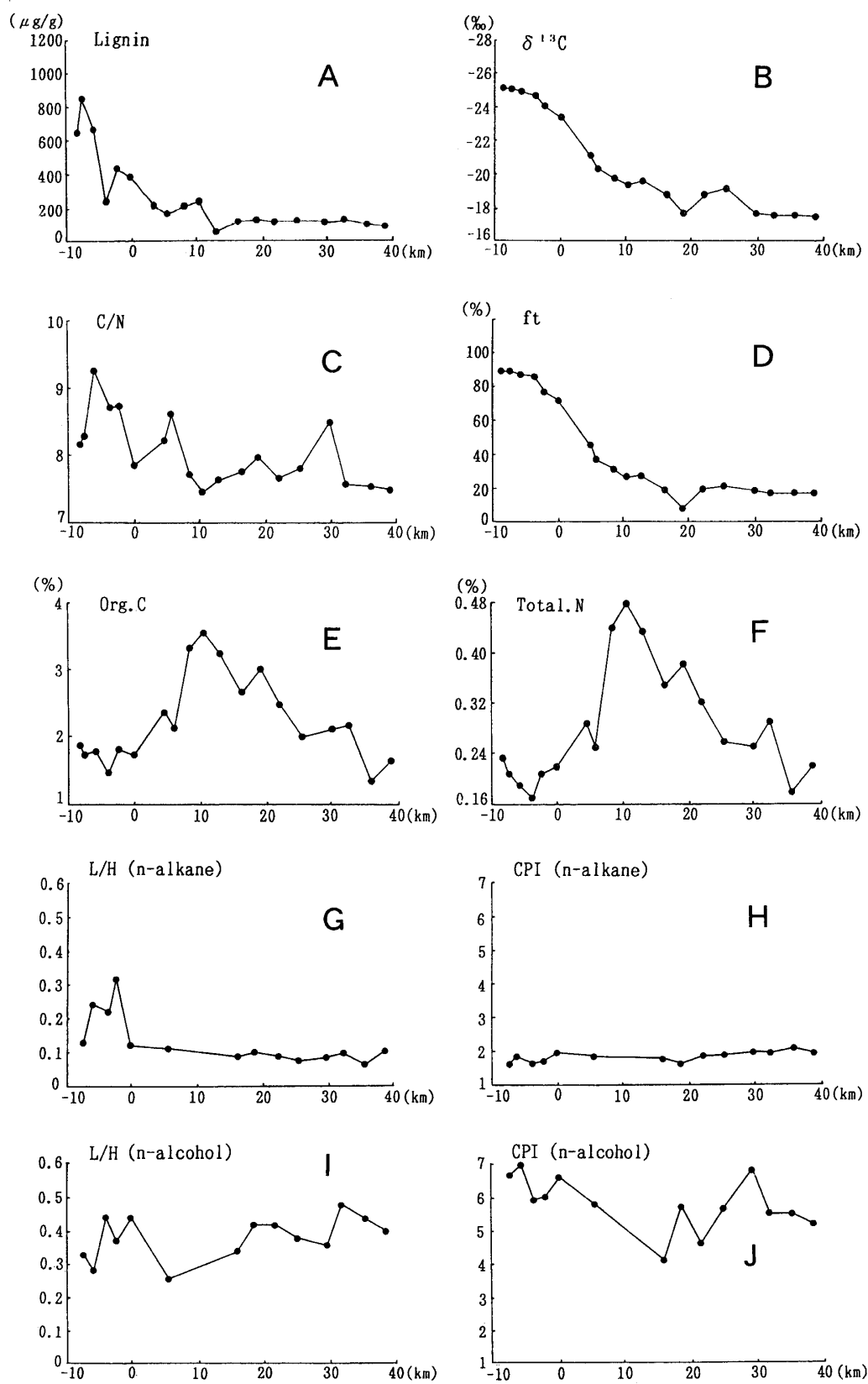


Fig. 9 Horizontal distributions of land derived organic matter and lipid compounds.

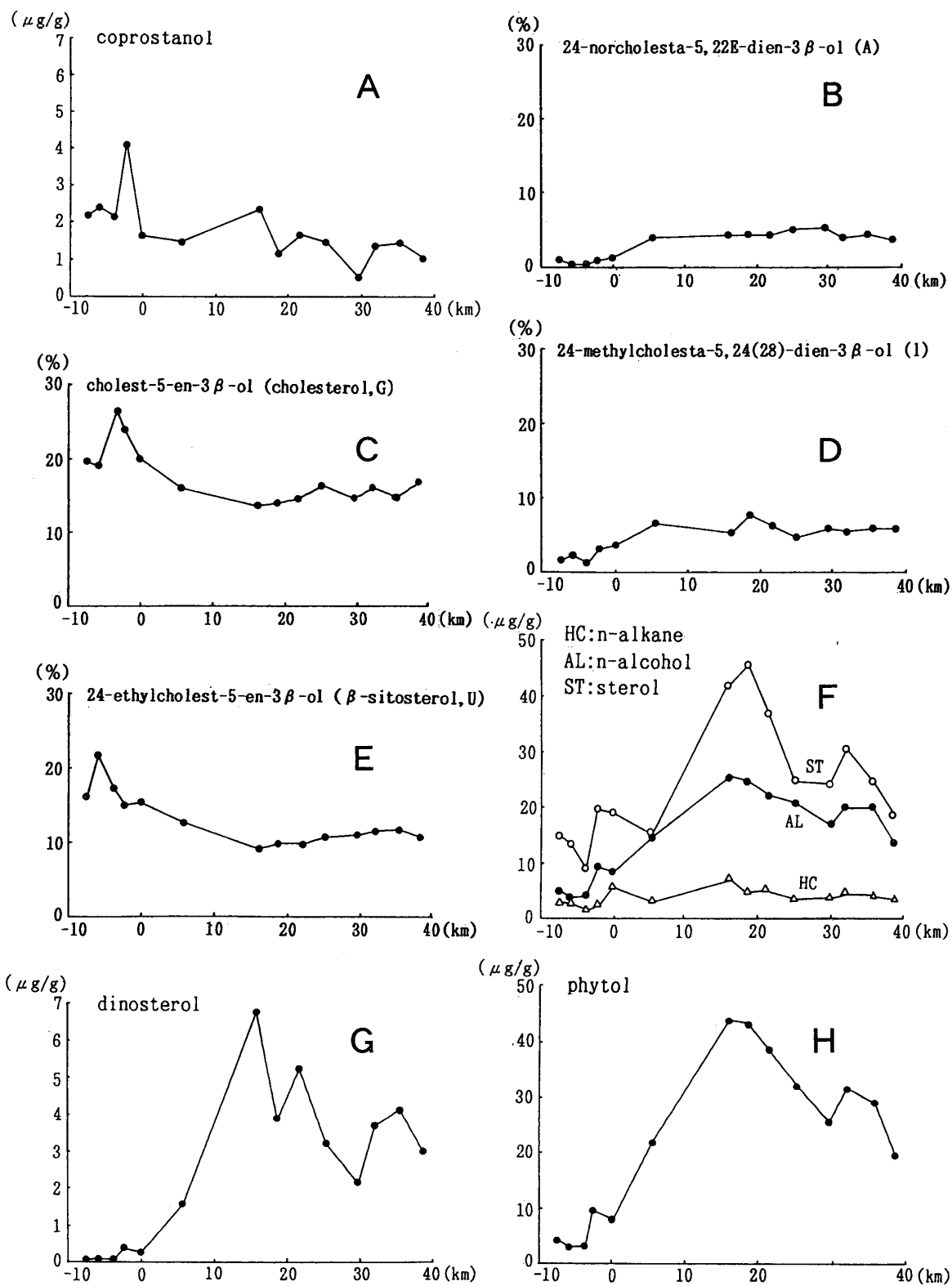


Fig. 10 Horizontal distributions of lipid compounds.

### 5-6. 陸起源有機物と脂質の分布

東京湾における陸起源有機物の分布と挙動を知るために、石渡 (1986; 1988; 1993) は、陸起源有機物で非汚染陸源有機物としてリグニン物質、セルロース、汚染有機物として多環芳香族炭化水素 (PAH)、アルキルベンゼンスルホン酸塩 (ABS)、アルキルベンゼン (AB) を分析し、有機物の分布は分布パターン1, 分布パターン2に分けられることを報告した。

分布パターン1は多環芳香族炭化水素 (PAH)、リグニン (第9図A)、セルロースの含有量に見られるもので、河口から湾内に向かって濃度がほぼ一方的に減少するのが特徴である。 $\delta^{13}\text{C}$  (‰) 値 (第9図B)、陸成有機物の占める割合 (寄与率 ft : %) (第9図D) の分布は、分布パターン1である。炭素率 C/N 比の分布 (第9図C) も同様に分布パターン1と考えられる。なお第9図A, B, C, D, E, Fは脂質分析をしなかった5試料を含む。その5試料は荒川4902の上流に1試料、荒川4908とKT84-1-1間に1試料、KT84-1-1とKT85-S1-1間に3試料である。

分布パターン2はアルキルベンゼン (AB) に見られるもので、荒川の上流部で濃度が高く、湾中央部に向かって一旦濃度の極小値があり、湾中央部付近で最大値が現れるもので、有機炭素 (第9図E)、全窒素 (第9図F) は、分布パターン2である。

陸起源有機物の分布パターンに脂質組成の分布状況を照合させると、分布パターン1を示すものはコプロスタノール ( $\mu\text{g/g}$ ) (第10図A)、全ステロールに対する割合 (%) で示した cholesterol (G) (第10図C)、campesterol (M)、campestanol (N)、 $\beta$ -sitosterol (U) (第10図E) である。Cholestanol (H)、23, 24-dimethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol (S)、stigmastanol (V) もこの分布パターンと思われる。これらの4-デスマチルステロール G, M, N, U, H, S, V は、5位に二重結合  $\Delta^5$  をもつステロールまたは二重結合がないステロールである。

分布パターン2を示すものは、n-アルカン (第10図F)、n-アルコール (第10図F)、フィトール ( $\mu\text{g/g}$ ) (第10図H)、4-デスマチルステロール ( $\mu\text{g/g}$ ) (第10図F)、ディノステロール ( $\mu\text{g/g}$ ) (第10図G) である。4-デスマチルステロール ( $\mu\text{g/g}$ ) の殆んどは、分布パターン2である。

分布パターン1とは逆に、河口から湾口部に向かって増加するものは、4-デスマチルステロール (%) の A, B, E, F, I, J, l, O, Q, R である。これらは5位, 22位, 24位に二重結合をもつ  $\Delta^{5,22}$ ,  $\Delta^{5,24}$ ,  $\Delta^{22}$  のステロールである。これらは河口から約20km地点までは緩やかに増加するが、それ以降はほぼ一定している。

n-アルカン, n-アルコールの L/H (第9図G,I)、CPI 値 (第9図H, J) の分布パターンは、一定の傾向を示していない。

## 6. ま と め

東京湾は多くの都市河川が流入する閉鎖的な内湾で、有機物に富む泥質堆積物が広く分布する。陸起源有機物の東京湾における移行過程は、リグニン、炭素同位対比  $\delta^{13}\text{C}$  などで調べられている。筆者らは荒川、東京湾の底質試料の n-アルカン, n-アルコール, 4-メチルステロール, 4-デスマチルステロールについて分布と挙動を検討した。

n-アルカンは強いハンプがあり、底質の油汚染を示している。ハンプの形は荒川と東京湾で異なる。脂質量の平均 (n=14) は、n-アルカン (3.93 $\mu\text{g/g}$ )、n-アルコール (18.27 $\mu\text{g/g}$ )、4-デスメチルステロール18種類の合計 (21.03 $\mu\text{g/g}$ ) である。含有量は荒川よりも東京湾で高い。C<sub>27</sub>、C<sub>28</sub>、C<sub>29</sub>ステロールの3成分比による堆積環境の区分は、荒川の5試料は外洋域～河口または湾である。外洋域の区分は東京湾の堆積環境と一致しない。東京湾の7試料は河口または湾である。湾中央部の1試料、湾口部の1試料は外洋域に区分される。

リグニン、 $\delta^{13}\text{C}$  値、陸起源有機物の寄与率、C/N 比の分布のように河口から湾口部に向けて減少する分布パターン1は、コプロスタノール ( $\mu\text{g/g}$ )、 $\Delta^5$  または二重結合がない4-デスメチルステロール (%) G, M, N, U, H, S, V である。これと逆に増加するものは、 $\Delta^{5,22}$ 、 $\Delta^{5,24}$ 、 $\Delta^{22}$  の4-デスメチルステロール (%) A, B, E, F, I, J, l, O, Q, R である。これらは河口から約20kmまでは減少または増加するが、それ以降はほぼ一定となる。

有機炭素、全窒素に見られ、川の上流部で濃度が高く、湾中央部に向かって一旦濃度の極小値があり湾中央部で最大となる分布パターン2は、n-アルカン ( $\mu\text{g/g}$ )、n-アルコール ( $\mu\text{g/g}$ )、フィトール ( $\mu\text{g/g}$ )、ディノステロール ( $\mu\text{g/g}$ ) および殆どどの4-デスメチルステロール ( $\mu\text{g/g}$ ) である。n-アルカン、n-アルコールのL/H、CPI 値の分布パターンは、一定の傾向を示さない。

### 参 考 文 献

- Alam M., Sansing T.B., Busby E.L., Martiniz D.R. and Ray S.M. (1979): Dinoflagellate sterols I: sterol composition of the dinoflagellates of *Gonyaulax* species. *Steroids* **33**, 197-203.
- Blumer M., Mullin M.M. and Thomas D.W. (1964): Pristane in the marine environment. *Helgol. Wiss. Meeresunters*, **10**, 187-201.
- Gearing P., Gearig J.N., Lytle T.F. and Lytle J.S. (1976): Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1005-1017.
- Huang W.Y. and Meinschein W.G. (1979): Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 739-745.
- 市原優子・黒田紀子 (1964): 有明海海底の沖積層に含まれる有機物 地質雑, **70**, 572-579.
- 石渡良志 (1985): 陸起源物質の沿岸海域への移行過程の評価 I—データ集—「環境科学」研究報告集 B-249, 1-63.
- 石渡良志 (1986): 陸起源物質の沿岸海域への移行過程の評価 II 「環境科学」研究報告集 B-284, 1-114.
- 石渡良志 (1988): 東京湾の陸源有機物の流入と堆積 沿岸海洋研究ノート, **25**, 2, 127-133.
- 石渡良志 (1993): 湾底の最新堆積物 「東京湾の地形・地質と水」(貝塚爽平編), 187-206.
- 近藤 寛・石渡良志・山本修一 (1990): 大村湾湾堆積物中の脂質成分の分布 *Res. Org. Geochem.*, **7**, 21-26.
- 近藤 寛・石渡良志・山本修一 (1992a): 伊万里湾堆積物中の脂質成分の分布 長崎大教育自然研報, **46**, 23-42.
- 近藤 寛・石渡良志 (1992b): 富江湾炭酸塩堆積物中の脂質成分の特徴 長崎大教育自然研報, **47**, 31-48.
- 松本英二 (1983): 東京湾の底質環境 (総説) 地球化学, **17**, 27-32.

- 小倉紀雄・市川陽子 (1983) : 東京湾堆積物中のコプロスタノール 地球化学, **17**, 76-81.
- 信楽義夫・石渡良志 (1981) : 環境試料中の直鎖飽和の脂肪酸・アルコール・炭化水素の分布と起源 *Jap. J. Limnol.*, **42**, 2, 72-81.
- Shimizu Y., Alam M. and Kobayashi A. (1976): Dinosterol, the major sterol with a unique side chain in the toxic dinoflagellate, *Gonyaulax tamarensis*. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1059-1060.
- Simoneit B.R.T. (1978): The organic chemistry of marine sediments. In *Chemical Oceanography*, 7 (eds. Riley J.P. and Chester R.), 233-311, Academic Press, London.
- Trask, P.D. (1939) : Organic content of recent marine sediments. *Recent Marine Sediments* (Trask, P.D. ed.), 428-453.
- Youngblood W.W., Blumer M., Guillard R.L. and Fiore F. (1971): Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Mar. Biol.*, **8**, 190-201.