

厚岸湖・厚岸湾堆積物中の脂質組成と分布

近 藤 寛*

*長崎大学教育学部地学教室
(平成16年10月29日受理)

Distribution and Lipid Compounds in Sediments from Akkeshi Lake and Akkeshi Bay

Hiroshi Kondo*

*Department of Geology, Faculty of Education, Nagasaki University
(Received October 29, 2004)

Abstract

Sediment samples from Akkeshi lake and Akkeshi bay were analyzed for mud contents, CaCO_3 , organic C, N, $\delta^{13}\text{C}$ and lipid compounds. Land derived organic matter in the sediments are over 71% at the river mouth of Akkeshi lake, 35.3~41.0% at the bay head of Akkeshi bay and 18.9% at the open sea.

n-Alkanes and n-alcohols in the sediments are rich, these L/H are small and these CPI are high at the river mouth of Akkeshi lake and the bay head of Akkeshi bay. The concentrations of dinosterol (a) are small at Akkeshi lake, but this is large at the bay head and mid bay of Akkeshi bay.

In a triangular diagram of C_{27} , C_{28} , C_{29} -steroles, 2 sediments of the river mouth of Akkeshi lake are plotted on terrestrial and a sediment of Akkeshi lake is plotted on estuarine or bay. Many sediments of Akkeshi lake and Akkeshi bay are plotted on open marine.

The distribution pattern-1; C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$, n-alkanes ($\mu\text{g/gC}$), cholesterol(G)(%) and β -sitosterol(U)(%) are decreased with increasing water depth and farther seaward from the coast. The distribution pattern-2; the higher concentrations of n-alkanes ($\mu\text{g/g}$), n-alcohols ($\mu\text{g/g}$) and dinosterol ($\mu\text{g/g}$) are found in the sediments of bay head and mid bay of Akkeshi bay.

The lipid contents in the sediments of Akkeshi lake are similar to the lipid contents at the Omura bay. The lipid contents at Akkeshi bay are similar to the lipid contents at the Tomie bay.

1. はじめに

現世の海底堆積物に含まれる有機物は、堆積環境に応じてその組成が特徴づけられ、脂質組成も堆積環境により特徴づけられるであろう。堆積物中の有機物には陸起源と海洋起源のものが混在しているが、それらの有機物が寄与する割合により脂質組成に違いが生じる。有機物の内どれほどが陸起源であるかを推定するには、有機炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ 値や有機分子をトレーサーとする方法がある(石渡, 1995)。

厚岸湖・厚岸湾の底質と有機物に関する研究には、粒度組成と鉱物組成(塩沢, 1969)、底質中の有機物(渡辺, 1969)があるが、 $\delta^{13}\text{C}$ 値や脂質組成についての研究はなされてい

ない。本研究では厚岸湖から厚岸湾において、堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ 値と脂質組成を明らかにして陸起源有機物と海洋起源有機物の組成と分布を明らかにすることを目的とした。

2. 厚岸湖・厚岸湾の概要

塩沢 (1969) によると厚岸湖・厚岸湾の概要は次の通りである。厚岸湖は北海道東部の南岸に位置し、東西約 7 km, 南北約 6 km, 周囲約 25 km, 面積約 35 km² である。別寒辺牛川などによる陸水の流入がある。干満により海水の流入が激しく、カキの棲息から全体としては高鹹水をたたえた潟湖である。水深は湖口付近を除いてほとんど 2 m 以浅であり、アマモが密生しているので風浪の作用はあまり大きくない。厚岸湾は南北約 13 km, 東西約 12 km, 面積約 120 km² である。湾奥部で幅約 700 m, 最大水深約 10 m の水路により厚岸湖と連なる。湾口部は最大水深約 10 m (大部分は 5 m 以浅) である。湾に流入する大きな河川はなく、干潮時に厚岸湖からの流入水で少し薄められる。湾内にはコンブ、ホタテガイが生育し、全体の水質は海水とほとんど変わらない。海底地形は岸から湾央に向けてしだいに深くなる。

1992年8月25日の調査時に厚岸湖の水はわずかに濁っていた。厚岸湖の湖口付近にはカキ礁がある。厚岸湖全域でアマモが観察された。別寒辺牛川河口付近にはヨシやアシが密生した低湿地がみられた。厚岸湾の海水はやや濁りが認められた。なお本論では調査地域を堆積物の粒度分析の結果も考慮して、便宜的に厚岸湖を河口域 river mouth, 厚岸湖 lake Akkeshi の 2 地域に区分した。また厚岸湾は湾奥部 bay head, 湾央部 mid bay, 沿岸部 bay coast, 湾口部 bay mouth, 外洋 open sea の 5 地域に区分した。

3. 試料採取と分析方法

堆積物試料は1992年8月25日に厚岸湖から6試料、厚岸湾から20試料をエクマン・バージ採泥器により採取した(第1表, 第1図)。得られた試料は -20°C の冷凍庫で分析時まで保存した。採取地点は厚岸湖では河口域(St. 4, 5), 厚岸湖(St. 1, 2, 3, 6)の4地点, 厚岸湾では湾奥部(St. 15, 16, 17, 18, 19, 20), 湾央部(6, 9, 10, 11, 14), 沿岸部(St. 7, 8, 12, 13), 湾口部(St. 4, 5), 外洋(St. 1, 2, 3)の20地点である(第1表, 第2図)。

粒度分析は砂質部を篩分法で行い、水篩により含泥量を求めた。貝殻などに由来する炭酸カルシウム CaCO_3 量は5%塩酸処理前後の重量の差から求めた。有機炭素C・有機窒素Nは、塩酸処理後の試料を長崎大学機器分析センターの柳本製CHNコーダーにより分析した。有機炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ 値は、東京都立大学理学部分析化学教室にて測定した。

脂質の分析方法は次の通りである。湿試料11~18g(乾重量6~14g)にメタノールを数回加えて水分を除去する。その後1NKOH/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を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

Table 1 Analytical data of sediments from Lake Akkeshi and Akkeshi Bay

St.	Depth (m)	CaCO ₃ %	C %	N %	C/N	δ ¹³ C ‰	ft. %	Mud %	Sediment name	Area
L-1	3	9.8	1.28	0.18	7.1	-21.2	31.3	79.9	mud	IA
L-2	2	10.9	1.18	0.16	7.4	-20.2	16.4	97.8	mud	IA
L-3	2	7.3	1.09	0.13	8.4	-21.3	33.3	97.6	mud	IA
L-4	2	6.2	1.04	0.11	9.5	-24.0	71.8	44.7	muddy sand	Rm
L-5	2	5.8	3.71	0.31	12.0	-27.2	100.0	79.1	mud	Rm
L-6	3	11.1	1.09	0.18	6.1	-20.8	26.0	42.3	muddy sand	IA
1	60	8.7	0.39	0.07	5.6	-20.3	18.9	11.6	sand	oS
2	58	—	—	—	—	—	—	5.6	sand	oS
3	48	8.5	0.32	0.16	2.0	-20.6	23.3	10.2	sand	oS
4	28	11.2	0.57	0.08	7.1	-21.4	33.9	63.6	sandy mud	Bm
5	25	10.2	0.69	0.12	5.8	-20.1	15.6	62.5	sandy mud	Bm
6	20	12.8	0.75	0.13	5.8	-21.1	30.1	67.1	sandy mud	mB
7	9	27.3	0.90	0.14	6.4	-20.7	24.9	31.6	muddy sand	Bc
8	3	9.8	0.24	0.04	6.0	-20.5	20.9	8.9	sand	Bc
9	9	12.0	0.48	0.07	6.9	-21.4	34.6	25.1	muddy sand	mB
10	16	12.4	0.48	0.08	6.0	-21.4	34.7	47.0	muddy sand	mB
11	17	11.4	0.55	0.11	5.0	-21.3	32.1	57.4	sandy mud	mB
12	12	14.4	0.08	0.03	2.7	-21.2	30.9	0.2	sand	Bc
13	11	8.2	0.20	0.04	5.0	-22.0	27.9	10.3	sand	Bc
14	11	12.3	0.77	0.12	6.4	-21.2	31.3	69.7	sandy mud	mB
15	7	9.9	1.19	0.19	6.3	-21.7	38.6	95.9	mud	Bh
16	3	9.4	0.34	0.07	4.9	-21.5	35.3	30.8	muddy sand	Bh
17	7	10.8	0.85	0.14	6.1	-21.5	35.3	73.1	sandy mud	Bh
18	8	7.1	0.32	0.07	4.6	-21.5	35.9	39.6	muddy sand	Bh
19	4	9.6	0.32	0.06	5.3	-21.9	41.0	23.8	sand	Bh
20	4	8.1	0.15	0.04	3.8	-21.5	36.3	17.2	sand	Bh
Mean	14	10.6	0.76	0.11	6.1	-21.5	34.4	45.9	—	—
L	2	8.5	1.57	0.18	8.4	-22.5	46.4	73.6	—	—
B	**	11.3	0.50	0.09	5.4	-21.2	30.6	37.6	—	—

*: Lake Akkeshi ** : Akkeshi Bay IA : Lake Akkeshi Rm : river mouth
 Bh : bay head mB : mid bay Bc : bay coast Bm : bay mouth oS : open sea

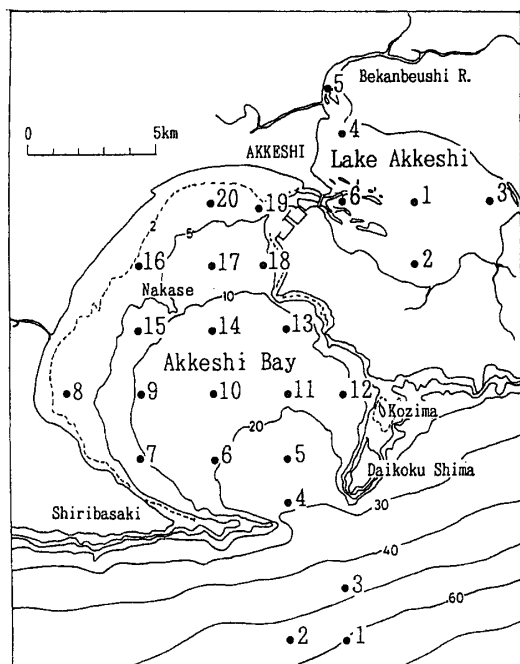


Fig.1 Bottom topography and sampling locations

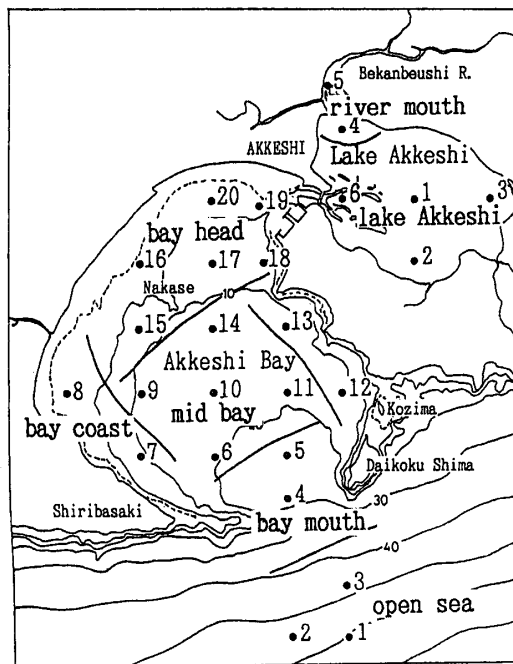


Fig.2 Areal classification of Lake Akkeshi and Akkeshi Bay

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。

4. 結果と考察

4-1 粒度組成, CaCO₃量, C・N量

含泥量(第1表)は, 厚岸湖の別寒辺牛川河口St. 4で44.7%, 湖口のSt. 6で42.3%であり泥質砂である。他の4試料は含泥量が79.1%以上の泥である。厚岸湾では含泥量が50%を

越えるのは湾奥部のSt.15, 17, 湾央部のSt. 6, 11, 14, 湾口部のSt. 4, 5である。沿岸部や外洋では含泥量が低い。

炭酸カルシウム CaCO_3 量(第1表)は、厚岸湖の別寒辺牛川河口で低い。厚岸湖の4試料は厚岸湾湾奥部の CaCO_3 量に近い。厚岸湾では湾央部から湾口部では CaCO_3 量はやや高く10.2~12.4%である。沿岸域はSt.7が27.3%で最大である。湾奥部と外洋の多くは CaCO_3 量が10%以下である。

有機炭素C(%)は厚岸湖の6試料で1.04~3.71%と多いが、厚岸湾ではSt.15以外は0.90%以下である。有機窒素N(%)も厚岸湖でやや多い。炭素率C/N比(第3図)は、厚岸湖の別寒辺牛川河口St.4が9.5, St.5が12.0と大きく湖口付近にむけて徐々に小さくなる。厚岸湾ではC/N比は厚岸湖よりも小さい。湾奥部と沿岸部ではC/N比は小さく、2.7~6.4である。C/N比が厚岸湖で大きいのは、植物破片など陸起源有機物の寄与が多いことを示している。厚岸湾の湾奥部と沿岸部でC/N比が小さいのは、プランクトンなど海洋起源の有機物によるものと考えられる。

4-2 有機炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$

有機炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)(第1表, 第4図)は、厚岸湖の別寒辺牛川河口域で最も小さく-27.2~-24.0‰である。河口付近で $\delta^{13}\text{C}$ 値が小さいことは、堆積物中の有機物の多くが植物破片など陸起源有機物であることを示している。厚岸湾において $\delta^{13}\text{C}$ 値は、湾奥部で-21.5~-21.9‰である。湾口部から外洋では $\delta^{13}\text{C}$ 値はわずかに大きく-21.4~-20.1‰である。外洋ではSt.1が大きく-20.3‰となっている。

有機炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)(第1表)が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。陸起源有機物の割合である寄与率ft(%)は、 $\delta^{13}\text{C}$ 値として陸起源有機物-26‰, 海起源有機物-19‰を用いて算出した(石

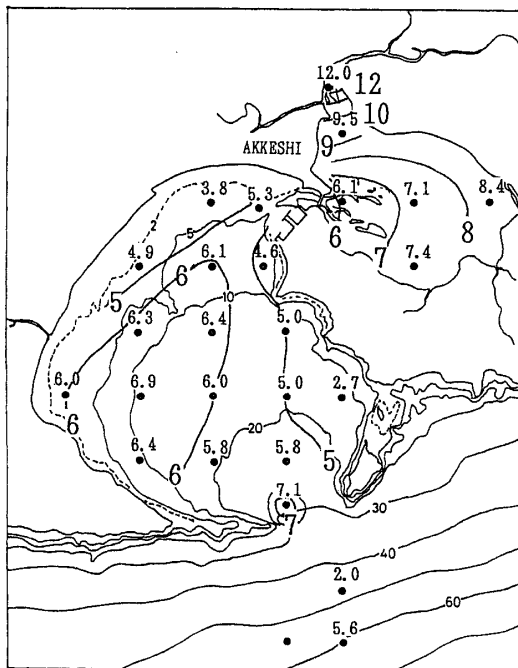


Fig.3 Distribution of C/N ratio

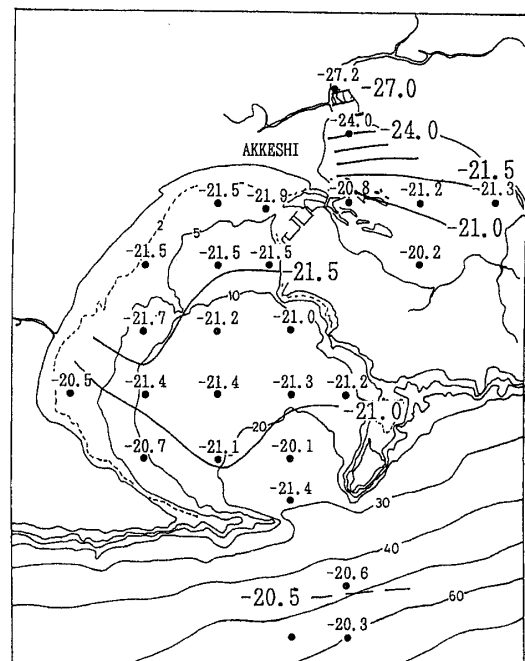


Fig.4 Distribution of $\delta^{13}\text{C}$ values

渡, 1988)。厚岸湖の別寒辺牛川河口域の泥～泥質砂では, 陸起源有機物の寄与率 f_t (%) は, St. 4 が71.3%, St. 5 が100%以上である。河口から3 km離れた湖央部のSt. 1 では寄与率は31.3%へと減少する。厚岸湾では陸起源有機物が占める寄与率は, 湾奥部では35.3～41.0%程度であり, 湾口部に向けて徐々に低下している。外洋のSt. 1 では寄与率が18.9%となっている。

4-3 脂肪族炭化水素

厚岸湾St. 5 試料の脂肪族炭化水素n-アルカンのガスクロマトグラムは第5図に示した。n-アルカンはC₁₄～C₃₅ が検出された。n-アルカンはC₂₉, C₂₇, C₃₁ などが高い奇数炭素優位性を示している。C₁₇ のあとに pristane, C₁₈ のあとに phytane が認められる。第5図にはC₂₁ の前後に不飽和炭化水素の高いピークが見られるが, その起源は不明である。C₃₃ の後には陸起源とされる diploptene (hop-22(29)-ene) (Prahl, 1985) が確認された。

n-アルカン量 ($\mu\text{g/g}$) (第6図) と有機炭素Cで規格化したn-アルカン量 ($\mu\text{g/gC}$) (第7図) は, 厚岸湖では別寒辺牛川河口域のSt. 4, 5, 厚岸湖のSt. 3では, 他の3試料St.

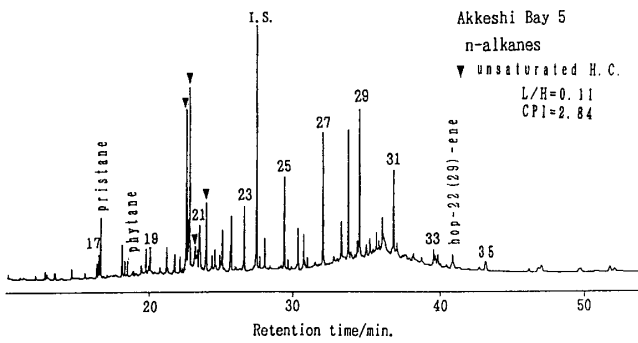


Fig.5 Gas chromatogram of hydrocarbon fraction

1, 2, 6 と比較して含有量が高い (第2表)。厚岸湾ではn-アルカン量が大きい試料は, 厚岸湖湖口から湾奥～湾央部にみられる。湾奥部St.15, 17のn-アルカン量 ($\mu\text{g/g}$, $\mu\text{g/gC}$) は, 厚岸湖に近い量である。このほかの地点のn-アルカン量は厚岸湖の試料よりも少ない。n-アルカン量は, 湾奥部～湾央部の砂泥～泥の堆積物に多い。湾奥部,

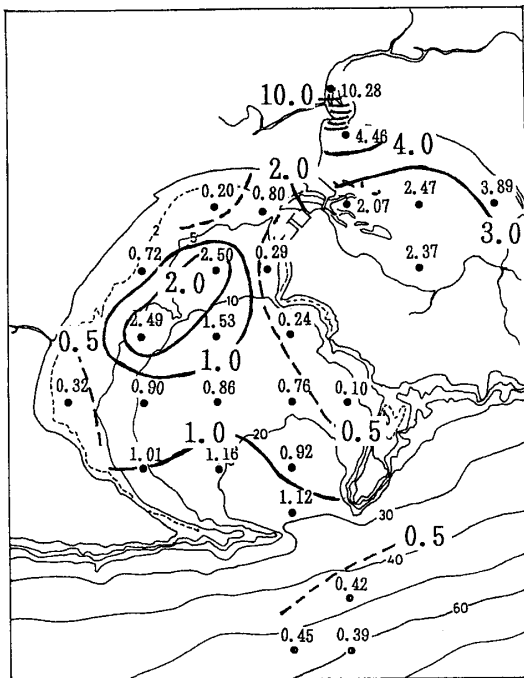


Fig.6 Distribution of n-alkanes ($\mu\text{g/g}$)

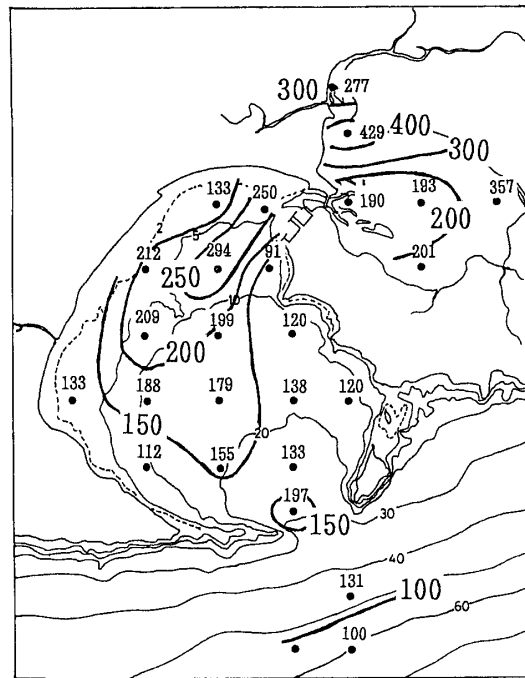


Fig.7 Distribution of n-alkanes ($\mu\text{g/gC}$)

Table 2 Hydrocarbons of sediments from lake Akkesi and Akkesi Bay

St.	n-alkanes			CPI	Peaks	Pr μg/g	Ph μg/g	Pr Ph
	μg/g	μg/gC	L/H					
L-1	2.47	193	0.10	2.97	27,29,25	84.6	49.6	1.71
L-2	2.37	201	0.12	2.75	27,29,25	73.1	51.1	1.43
L-3	3.89	357	0.25	4.13	29,25,27	65.0	43.6	1.49
L-4	4.46	429	0.05	5.61	29,27,31	34.8	29.3	1.19
L-5	10.28	277	0.04	4.60	27,29,25	59.6	48.2	1.24
L-6	2.07	190	0.18	2.67	29,27,31	106.3	40.3	2.64
1	0.39	100	0.18	2.07	29,31,27	62.6	4.0	15.52
2	0.45	—	0.20	2.12	21,29,22	23.7	6.6	3.57
3	0.42	131	0.17	2.08	29,27,31	18.6	10.5	1.77
4	1.12	197	0.15	2.43	29,31,27	70.7	30.2	2.34
5	0.92	133	0.11	2.84	29,27,31	54.1	16.8	3.22
6	1.16	155	0.19	2.49	27,21,31	80.8	31.1	2.59
7	1.01	112	0.14	2.52	29,27,31	58.7	19.3	3.04
8	0.32	133	0.13	2.16	29,27,31	13.4	7.2	1.86
9	0.90	188	0.08	2.72	29,27,31	28.2	12.4	2.27
10	0.86	179	0.13	2.23	29,27,31	42.2	17.9	2.36
11	0.76	138	0.14	2.57	29,27,31	41.6	17.6	2.37
12	0.10	120	0.27	1.14	22,29,31	3.1	2.2	1.41
13	0.24	120	0.16	2.16	29,27,31	11.9	6.2	1.93
14	1.53	199	0.15	2.62	27,29,31	85.4	34.8	2.45
15	2.49	209	0.13	2.80	29,27,25	571.5	57.1	10.01
16	0.72	212	0.18	2.24	27,29,31	67.9	21.9	3.11
17	2.50	294	0.10	2.86	29,27,31	45.8	59.5	0.77
18	0.29	91	0.11	2.20	29,27,31	12.6	7.6	1.67
19	0.80	250	0.12	2.04	27,29,31	31.6	15.8	2.00
20	0.20	133	0.18	1.89	27,29,25	11.5	10.4	1.11
Mean	1.64	190	0.14	2.64	— — —	67.7	25.0	2.89
L.*	4.26	275	0.12	3.76	— — —	70.6	43.7	1.62
B.**	0.86	161	0.15	2.31	— — —	66.8	19.5	3.27

沿岸部、外洋の砂では少ない。
n-アルカンのL/H ($L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$) について、別寒辺牛川河口域のSt. 4, 5は、陸上の高等植物起源とされる炭素数が多い C_{27} , C_{29} , C_{31} などのアルカンに富むのでL/Hが小さい。厚岸湾では湾奥部のSt. 17, 18, 19もL/Hが小さく、厚岸湖St. 1, 2の値に近い。L/Hが小さいことは、陸起源有機物の割合が高いことを示している。

n-アルカンのCPI値は、厚岸湖の別寒辺牛川河口域のSt. 4, 5, 厚岸湖St. 3では最も大きい。厚岸湾ではCPI値は湾奥部のSt. 15, 17, 湾口部のSt. 4, 5などで大きい。n-アルカンのCPI値が大きいことは陸起源であるとともに、有機物が新鮮であること (Bray and Evans, 1965) を示していると思われる。

別寒辺牛川河口域から厚岸湖は、n-アルカ

ン量 ($\mu\text{g/g}$, $\mu\text{g/gC}$) が高く、L/Hは小さく、CPI値が大きい。厚岸湾では湾奥部においてn-アルカン量 ($\mu\text{g/g}$, $\mu\text{g/gC}$) が多く、L/Hは小さく、CPI値が大きい。これらは厚岸湖と厚岸湾湾奥部では陸起源有機物に富むことを示す。

4-4 脂肪族アルコール

厚岸湾St. 5の脂肪族アルコールのガスクロマトグラムは第8図に示した。n-アルコールは $C_{14} \sim C_{32}$ -アルコールが確認された。n-アルコールは C_{22} , C_{16} , C_{26} , C_{28} などのピークが高い偶数炭素優位性を示す。 C_{18} の後には植物プランクトンなどの葉緑素に由来する phytol (Didyk et al., 1978) の高いピークがある。 C_{28} -アルコールの前には人など哺乳動物の腸内でコレステロールから生成されるコプロスタノールがある (小椋, 1983)。また、 C_{28} -アルコールの後には4-メチルステロールがあるが、dinosterol (a)のピークが最も大きい。

n-アルコール量 ($\mu\text{g/g}$) (第3表, 第9図) について、厚岸湖では別寒辺牛川河口域 (St. 4, 5) およびSt. 1, 2, 3はn-アルコール量が高く12.95~72.86 $\mu\text{g/g}$ である。厚岸湾ではn-アルコール量は、湾奥部St. 15, 17の泥に多い。厚岸湖の殆どどの地点で、n-アルコール量は厚岸湖よりも少ない。

n-アルコールのL/H ($L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$) (第3表) については、厚岸湖の別寒辺牛川河口域 (St. 4, 5), 厚岸湖St. 1, 2, 3はL/Hが小さい。また厚岸湾の湾奥部St. 15, 17もL/Hが小さい。これらL/Hが小さい試料は、陸起源有機物の寄与が大きいことを示している。

n-アルコールのCPI値 (第3表) についても、厚岸湖の別寒辺牛川河口域 (St. 4, 5) で大きく10.24~12.09である。厚岸湾では湾奥部St. 15, 17でCPI値が大きい。

植物の葉緑素に由来する phytol の量 ($\mu\text{g/g}$) (第3表) は、厚岸湖の別寒辺牛川河口域

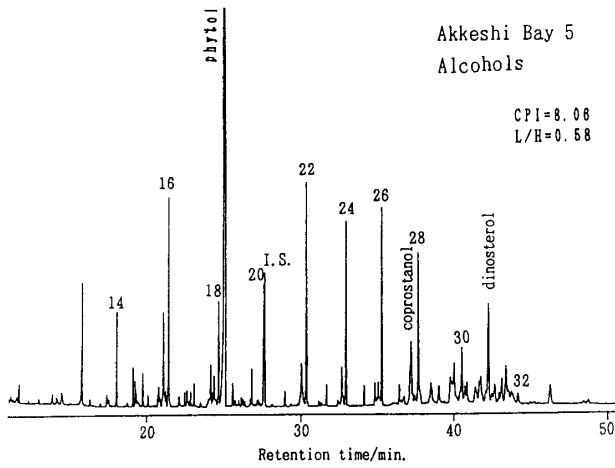


Fig.8 Gas chromatogram of alcohols fraction

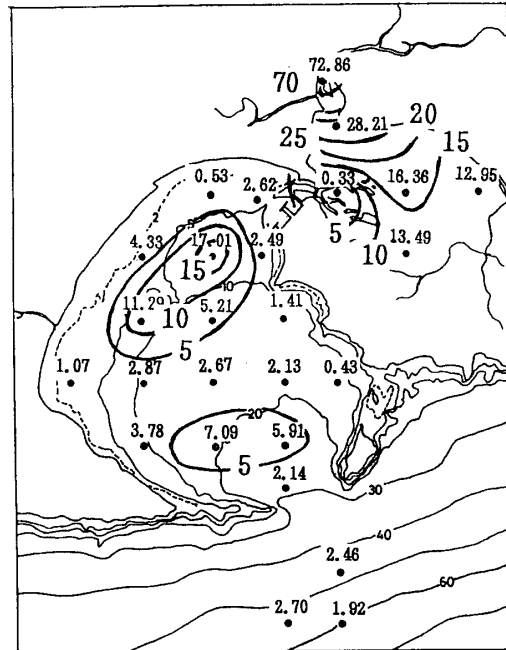


Fig.9 Distribution of n-alcohol(μg/g)

Table 3 Alcohols of sediments from Lake Akkesi and Akkesi Bay

St.	n-alcohols				peaks	Phytol		Sediments names	Area
	μg/g	mg/g-C	L/H	CPI		μg/g	mg/g-C		
L-1	16.36	1.28	0.27	8.09	26,28,24	7.06	0.55	mud	1A
L-2	13.49	1.14	0.40	7.83	22,24,26	12.82	1.09	mud	1A
L-3	12.95	1.19	0.36	6.08	22,24,26	6.79	0.62	mud	1A
L-4	28.21	2.71	0.17	12.09	24,22,26	15.14	1.46	mud	Rm
L-5	72.86	1.96	0.30	10.24	26,22,24	20.18	0.54	mud	1A
L-6	0.33	0.03	0.65	7.89	22,24,16	4.86	0.45	sandy mud	1A
1	1.92	0.49	0.66	4.95	16,26,24	1.11	0.29	sand	oS
2	2.70	—	0.87	7.66	22,16,24	5.00	—	sand	oS
3	2.46	0.77	1.05	5.36	16,14,22	3.98	1.24	sand	oS
4	2.14	0.38	0.70	7.55	22,16,24	3.11	0.54	muddy sand	Bm
5	5.91	0.86	0.58	8.06	22,16,26	10.95	1.59	sandy mud	Bm
6	7.09	0.95	0.44	7.51	22,26,24	8.69	1.16	muddy sand	mB
7	3.78	0.42	0.80	6.31	22,16,24	5.70	0.63	muddy sand	Bc
8	1.07	0.45	0.65	7.35	22,16,24	1.32	0.55	sand	Bc
9	2.87	0.60	0.63	6.66	22,16,24	3.32	0.69	muddy sand	mB
10	2.67	0.56	0.77	7.30	22,16,24	3.79	0.79	sandy mud	mB
11	2.13	0.39	0.88	6.61	16,22,24	3.73	0.68	muddy sand	mB
12	0.43	0.54	1.91	7.73	18,16,22	0.30	0.38	sand	Bc
13	1.41	0.71	0.60	6.11	22,16,26	1.68	0.84	sand	Bc
14	5.21	0.68	0.83	7.72	22,16,24	11.77	1.53	sandy mud	mB
15	11.29	0.95	0.36	9.23	26,28,22	15.36	1.29	mud	Bh
16	4.33	1.27	0.78	6.66	16,22,28	6.28	1.85	sandy mud	Bh
17	17.01	0.20	0.48	8.94	22,26,24	23.42	2.75	mud	Bh
18	2.49	0.78	0.60	7.52	22,24,16	3.71	1.16	muddy sand	Bh
19	2.62	0.82	0.53	7.31	22,24,26	2.37	0.74	sand	Bh
20	0.53	0.35	0.62	6.32	22,16,24	0.49	0.33	sand	Bh
Mean	8.63	0.82	0.65	7.50	—	7.04	0.95	—	—
L.*	24.03	1.39	0.36	8.70	—	11.14	0.79	—	—
B.**	4.00	0.64	0.74	7.14	—	5.80	0.76	—	—

*: Lake Akkeshi ** : Akkeshi Bay 1A: Lake Akkeshi Rm: river mouth
Bh: bay head mB: mid bay Bc: bay coast Bm: bay mouth oS: open sea

Table 4 Sterols of sediments from Lake Akkesi and Akkesi Bay

St.	4-desmethylsterols		dinosterol	coprostanol		
	μg/g	mg/g-C		μg/g	mg/g-C	
L-1	16.97	1.33	0.52	40.3	0.86	68.5
L-2	13.94	1.18	0.33	28.1	0.28	24.1
L-3	15.51	1.42	0.16	14.7	0.35	31.8
L-4	18.08	1.74	0.29	28.0	0.63	61.0
L-5	26.80	0.72	0.67	18.1	0.62	16.7
L-6	17.38	1.59	0.22	20.3	0.22	20.4
1	3.16	0.81	0.48	123.2	0.13	32.5
2	11.06	—	0.15	—	0.12	—
3	9.91	3.10	0.21	67.1	0.24	75.0
4	7.09	1.24	0.18	31.5	0.19	32.5
5	15.69	2.27	0.73	105.7	0.51	74.3
6	17.60	2.35	0.84	112.3	0.65	86.4
7	19.00	2.11	0.40	44.7	0.52	57.8
8	1.62	0.68	0.08	31.3	0.05	21.3
9	14.04	2.93	0.25	52.8	0.25	51.8
10	7.54	1.57	0.76	158.5	0.22	46.0
11	8.30	1.51	0.23	50.0	0.12	22.7
12	0.82	1.03	0.01	18.1	0.02	22.8
13	3.68	1.84	0.25	122.5	0.18	88.3
14	15.37	2.00	0.58	75.8	0.28	36.7
15	15.16	1.27	0.86	71.9	0.59	49.2
16	4.82	1.42	0.38	113.2	0.28	83.4
17	8.82	1.04	1.62	191.1	0.61	71.7
18	4.21	1.32	0.22	68.6	0.13	40.9
19	5.07	1.58	0.23	72.9	0.23	73.3
20	1.70	1.13	0.04	26.7	0.04	25.7
Mean	10.90	1.57	0.41	67.5	0.32	48.5
L.*	18.11	1.33	0.37	24.9	0.49	36.8
B.**	8.73	1.64	0.43	80.9	0.47	52.2

St. 4, 5, 厚岸湖St. 2, 厚岸湾の湾奥部St.15, 17にある泥では最も多い。また, 湾奥部St.14, 湾口部St. 5の砂質泥も phytol が多い。

厚岸湖の別寒辺牛川河口域や, 厚岸湾湾奥部の堆積物は, アルコール, phytol の含有量が大きく, L/H比が小さく, CPI値が大きい。従って, これらの堆積物は陸起源有機物の寄与が大きいことを示している。

4-5 4-メチルステロール

4-メチルステロールはC₂₈ -アルコールの後にみられる。dinosterol (a)のピークが高い(第8図)。このdinosterol (a)は植物プランクトンである渦鞭毛藻類起源の有機物の寄与を知る生物指標化合物とされている(De Leeuw et al., 1983; Robinson et al., 1984)。dinosterolの量(μg/g)(第4表)は、別寒辺牛川河口域と厚岸湖の泥には少ない。一方、厚岸湾ではdinosterol (a)量は、湾奥部～湾中央部に多く、湾岸部では少ない(第10図)。これらのことから厚岸湖は渦鞭毛藻類に適した湖水環境でないこと、厚岸湾は湾奥部～湾中央部において、渦鞭毛藻類起源の有機物が細粒な泥とともに堆積するためにdinosterol (a)が多いものと考えられる。

4-6 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)は主要な18種が確認された。第11図は厚岸湖St. 4, 第12図は厚岸湾St. 5のガスクロマトグラムである。厚岸湖St. 4では45分すぎにはC₃₂ - hopanolのピークが大きい。堆積物中の主要なステロールは厚岸湖で動物プランクトンなどに多いcholesterol(G), 陸上の高等植物起源とされるbrassicasterol(I)やβ-sitosterol(U)である。厚岸湾ではC₂₆ - ステロールである24-norcholesta-5,22E-dien-3β-ol(A), 24-norcholesta-22E-en-3β-ol(B)が多くなっている。これらC₂₆ - ステロールは海洋堆積物を特徴づけるものである。また、22-dehydrocholesterol(E), cholesterol(G), brassicasterol(I), 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol(I), campesterol(M)が多い。陸上の高等植物起源とされるβ-sitosterol(U)は、厚岸湖よりも低くなっている(第11, 12図)。

主要な10種のステロール含有量(μg/g)(第6表)について、厚岸湖で多いステロールは、cholesterol(G), cholestanol(H), brassicasterol(I), stigmasterol(Q), β-sitosterol(U), stigmastanol(v)である。厚岸湾では24-norcholesta-5,22E-dien-3β-ol(A)が多い。ほぼ同じ含有量は、22-dehydrocholesterol(E), 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol(I), campesterol(M)である。

ステロール含有量(μg/g)(第4表)は、厚岸湖では別寒辺牛川河口域St. 5が最大で27 μg/gである。有機炭素0rg.Cで規格化したステロール量(mg/gC)は、厚岸湖湖口St. 6で最も大きい。厚岸湾では、湾奥部St. 15, 湾中央部St. 6, 9, 14, 沿岸部St. 7, 外洋St. 2などでステロール量が大きい。

動物プランクトンなど動物に多いcholesterol(G)(%)の分布(第13図)は、厚岸湖湖口付近と厚岸湾の湾口付近の沿岸部、外洋の炭酸カルシウムが多いやや粗い堆積物で高い。これらの海域は、動物質の有機物が多いと考えられる。次に陸上の高等植物起源とされるβ-sitosterol(U)(%)の分布(第14図)は、厚岸湖の別寒辺牛川河口域で最も高く、湖口部にむけて低くなる。厚岸湾では湾奥部から湾口部で多い。このようなβ-sitosterol(U)の分布は、n-アルカンの分布と類似している。

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、Huang and Meinschein (1979)は、動物プランクトンなどの動物、甲殻類、藻類はC₂₇ステロールに富み、菌類、原生動物、土壌はC₂₈ステロールが多く、陸上の高等植物はC₂₉ステロールが多いことから、C₂₇, C₂₈, C₂₉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、C₂₇(E+G), C₂₈(I+M), C₂₉(Q+U)を3成分と

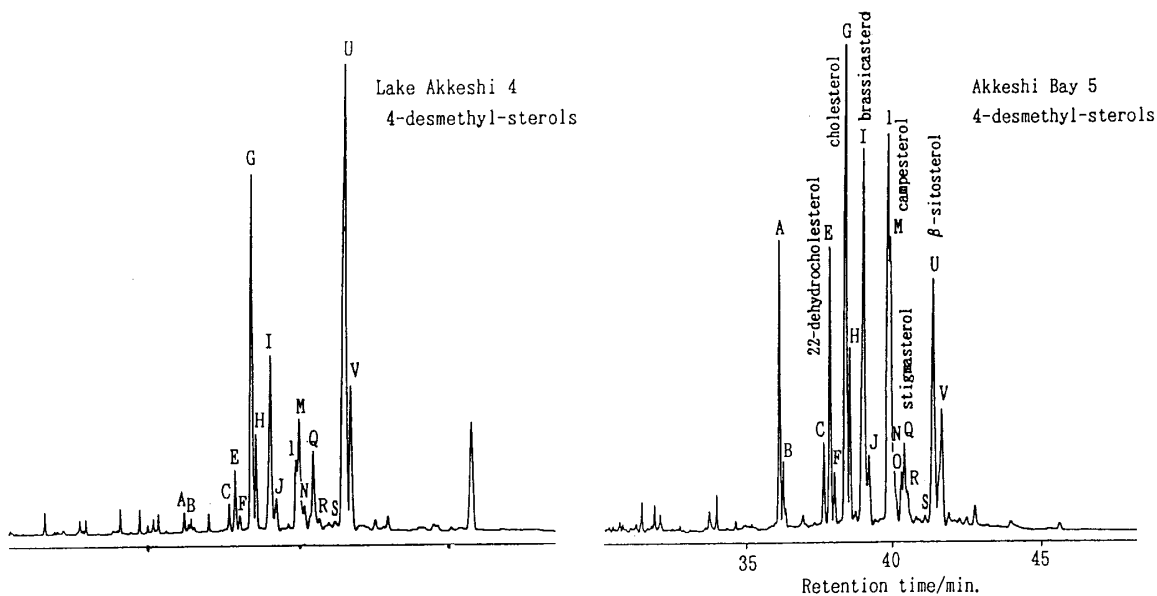


Fig.11 Gas chromatogram of sterols fraction Fig.12 Gas chromatogram of sterols fraction

Table 5 Assignment of 4-desmethyl-sterols.

Peak*	Identification ^b	Cn ^c	D. B. ^d	厚岸湖 n=8		厚岸湾 n=20	
				#1/1	#1/1-C	#1/1	#1/1-C
A	24-norcholesta-5, 22E-dien-3 β -ol	26	5, 22	0.28	22.5	0.47	76.9
B	24-norcholesta-22E-en-3 β -ol	26	22	0.10	7.8	0.19	21.5
C	27-nor-24-methylcholesta-5, 22E-dien-3 β -ol	27	5, 22	0.32	19.8	0.15	28.1
E	cholesta-5, 22E-dien-3 β -ol (22-dehydrocholesterol)	27	5, 22	0.82	50.0	0.52	99.0
F	5 α (H)-cholesta-22E-en-3 β -ol	27	22	0.20	14.7	0.11	16.1
G	cholesta-5-en-3 β -ol (cholesterol)	27	5	3.82	290.5	2.12	365.3
H	5 α (H)-cholesta-3 β -ol (cholestanol)	27	-	0.91	68.8	0.39	74.1
I	24-methylcholesta-5, 22E-dien-3 β -ol (brassicaster)	28	5, 22	2.18	171.1	1.18	214.9
J	24-methyl-5 α (H)-cholesta-22E-en-3 β -ol	28	22	0.40	29.5	0.10	23.0
I	24-methylcholesta-5, 24 (28)-dien-3 β -ol	28	5, 24	1.04	88.0	1.05	177.0
M	24-methylcholesta-5-en-3 β -ol (campesterol)	28	5	0.87	63.0	0.70	115.4
N	24-methyl-5 α (H)-cholesta-3 β -ol (campestanol)	28	-	0.32	24.6	0.21	39.1
O	28, 24-dimethylcholesta-5, 22E-dien-3 β -ol	29	5, 22	0.16	11.6	0.07	12.5
Q	24-ethylcholesta-5, 22E-dien-3 β -ol (stigmasterol)	29	5, 22	1.19	80.1	0.12	25.2
R	24-ethyl-5 α (H)-cholesta-22E-en-3 β -ol	29	22	0.15	10.0	0.05	6.4
S	28, 24-dimethylcholesta-5-en-3 β -ol	29	5	0.28	22.5	0.47	76.9
U	24-ethylcholesta-5-en-3 β -ol (β -sitosterol)	29	5	4.47	294.3	0.62	149.4
V	24-ethyl-5 α (H)-cholesta-3 β -ol (stigmastanol)	29	-	1.29	85.4	0.44	77.4

a: See Fig. b: Trivial names are in parentheses. c: Number of carbon atoms. d: Position of double bond.

Table 6 4-Desmethyl-sterols of sediments from Lake Akkeshi and Akkeshi Bay ($\mu\text{g/g}$)

St.	A	E	G	H	I	L	M	Q	U	V
L-1	0.40	0.76	4.60	0.97	2.65	1.63	0.74	0.83	1.87	0.84
L-2	0.16	0.55	2.51	0.89	1.81	0.93	0.80	1.31	2.44	0.88
L-3	0.16	0.55	3.73	1.15	1.80	1.13	0.85	1.27	2.52	0.78
L-4	0.17	0.50	3.55	0.66	1.95	0.13	0.53	0.92	7.13	1.49
L-5	0.24	0.43	2.81	1.13	2.04	0.72	1.38	1.96	10.51	2.87
L-6	0.57	0.91	4.49	0.66	2.82	1.70	0.94	0.51	2.32	0.87
1	0.11	0.21	0.78	0.12	0.59	0.31	0.23	0.03	0.29	0.18
2	0.69	0.21	2.20	0.61	1.51	1.42	0.58	0.07	0.93	0.69
3	0.24	0.89	2.82	0.60	1.40	0.93	0.54	0.28	1.11	0.47
4	0.38	0.47	1.60	0.44	0.77	0.81	0.55	0.08	0.66	0.39
5	1.05	0.50	2.95	0.61	2.14	2.03	1.47	0.28	1.46	0.78
6	1.00	1.21	4.63	0.79	2.71	1.78	1.09	0.29	1.47	0.78
7	0.83	1.14	6.37	0.84	2.95	2.05	1.34	0.26	1.21	0.56
8	0.10	0.11	0.41	0.09	0.19	0.20	0.10	0.03	0.14	0.08
9	0.72	0.96	3.21	0.65	2.10	1.75	1.04	0.14	1.31	0.67
10	0.44	0.48	1.49	0.43	0.91	0.87	0.57	0.18	0.82	0.42
11	0.40	0.49	2.65	0.32	1.03	0.82	0.50	0.08	0.73	0.44
12	0.03	0.04	0.29	0.06	0.13	0.05	0.02	0.02	0.08	0.04
13	0.21	0.24	0.95	0.18	0.73	0.35	0.18	0.04	0.28	0.15
14	0.91	1.00	2.70	0.42	1.73	2.50	2.35	0.14	1.67	0.83
15	1.03	0.94	3.22	0.56	1.78	2.38	1.54	0.18	1.61	0.87
16	0.24	0.30	1.27	0.21	0.71	0.50	0.30	0.06	0.48	0.28
17	0.49	0.58	1.73	0.28	1.05	1.08	0.92	0.12	1.13	0.50
18	0.19	0.25	0.87	0.20	0.50	0.66	0.39	0.04	0.45	0.22
19	0.19	0.31	1.83	0.24	0.55	0.41	0.26	0.10	0.49	0.25
20	0.06	0.09	0.42	0.12	0.17	0.18	0.09	0.06	0.17	0.11
Mean L.*	0.28	0.62	3.62	0.91	2.18	1.04	0.87	1.13	4.47	1.29
Mean B.**	0.47	0.52	2.12	0.39	1.18	1.05	0.70	0.12	0.82	0.44

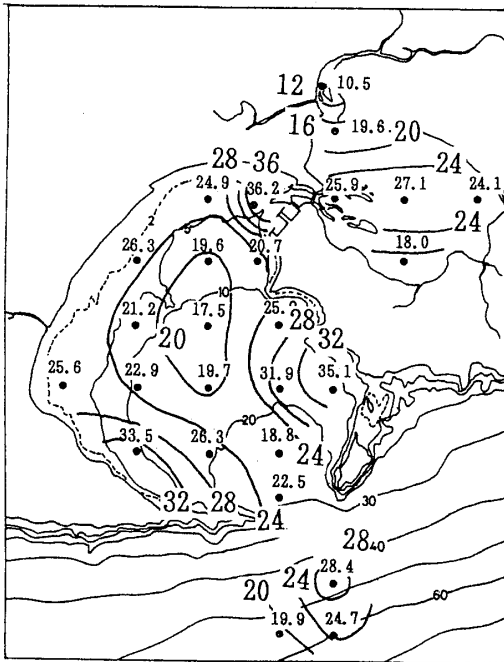
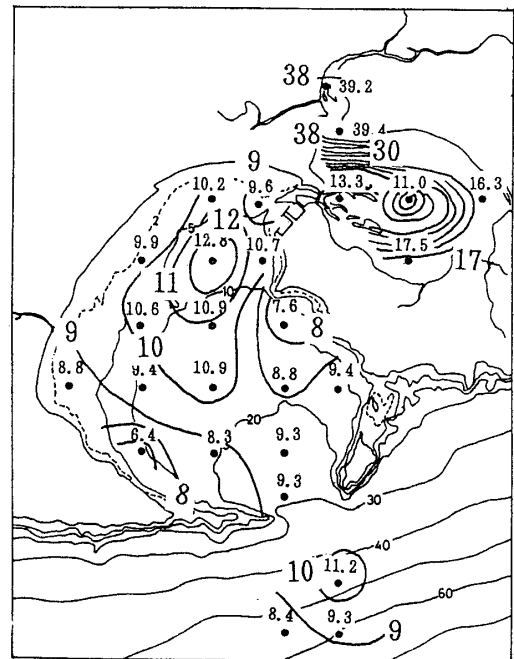
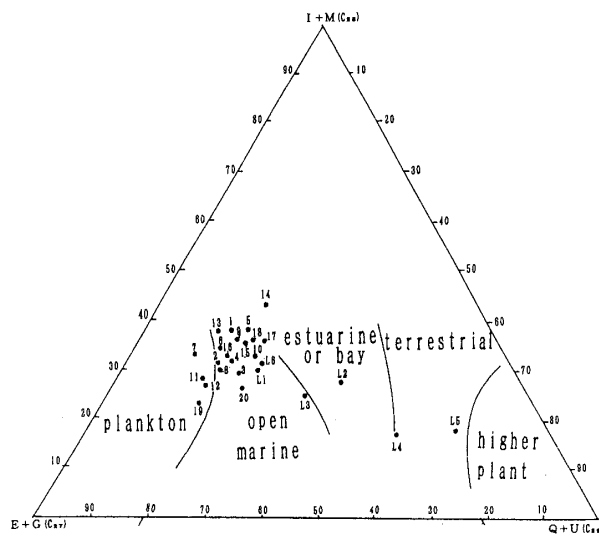


Fig.13 Distribution of cholesterol(%)

Fig.14 Distribution of β -sitosterol(%)Fig.15 C₂₆-C₂₇-C₂₉ sterols

して三角ダイアグラムを描いた (第15図)。厚岸湖別寒辺牛川河口域のSt. 4, 5は terrestrial 陸源, 厚岸湖St. 2は estuarine or bay 入り江~湾, 厚岸湖St. 1, 3, 6と厚岸湾の大部分は open marine 外洋に区分される (第15図)。

5. 陸起源有機物と脂質の分布

陸起源有機物の分布は, 東京湾堆積物では2つに分けられる (石渡, 1993)。分布パターン1は, 河口から湾内にむかって濃度がほぼ一方的に減少するもの。分布パターン2は, 川の上流部で濃度が高く, 下流で濃度の極小があり, 湾中央部で最大となるものである。

東京湾堆積物の脂質組成では, 分布パターン1はコプロスタノール ($\mu\text{g/g}$), 全ステロ-

ルでの割合 (%) で示した 4-デスメチルステロールの G, M, N, U, H, S, v である。分布パターン 2 は n-アルカン ($\mu\text{g/g}$), n-アルコール ($\mu\text{g/g}$), phytol ($\mu\text{g/g}$), 4-デスメチルステロール量 ($\mu\text{g/g}$), dinosterol ($\mu\text{g/g}$) などである。分布パターン 1 とは逆に湾口部にむけて増加するものは, 4-デスメチルステロール (%) の A, B, E, F, I, J, l, O, Q, R である (近藤他, 2004)。

厚岸湖, 厚岸湾でのそれぞれの分布図では, 分布パターン 1 を示すものは, C/N 比 (第 3 図), $\delta^{13}\text{C}$ 値 (第 4 図), 有機炭素で規格化した n-アルカン ($\mu\text{g/Cg}$) (第 7 図) である。cholesterol(G)(%) (第 13 図), β -sitosterol(U)(%) (第 14 図) は分布パターン 1 を示すとみられるが, 厚岸湖河口や厚岸湾湾口部で分布パターンが乱れている。この乱れは, 複雑な周辺地形や海底地形のためと考えられる。分布パターン 2 は n-アルカン ($\mu\text{g/g}$) (第 6 図), n-アルコール ($\mu\text{g/g}$) (第 9 図), dinosterol ($\mu\text{g/g}$) (第 10 図) に認められた。このように東京湾での陸起源有機物の分布パターンは, 厚岸湖, 厚岸湾の堆積物においても同様に認められた。

堆積物中の n-アルカン, n-アルコール, 4-デスメチルステロールの含有量 ($\mu\text{g/g}$) の平均値 (試料数) はそれぞれ, 厚岸湖 (6) では 4.26, 24.03, 18.11 $\mu\text{g/g}$, 厚岸湾 (20) では 0.86, 4.00, 8.73 $\mu\text{g/g}$ である。長崎県の大村湾 (14) では 9.8, 13.8, 27.6 $\mu\text{g/g}$ (近藤他, 1990), 富江湾 (8) では 0.34, 2.67, 8.8 $\mu\text{g/g}$ である (近藤他, 1992)。厚岸湖堆積物は閉鎖的な内湾の大村湾堆積物よりも n-アルカン, 4-デスメチルステロールが少なく, n-アルコールが多い。厚岸湾堆積物での脂質量は, 開放的な湾である富江湾の脂質量に類似している。

6. まとめ

厚岸湖・厚岸湾の堆積物について陸起源有機物の組成と分布を検討した。 $\delta^{13}\text{C}$ 値による陸起源有機物の寄与率は厚岸湖河口域で 71% 以上, 厚岸湾湾奥部で 35.3~41.0%, 外洋で 18.9% である。

厚岸湖河口域と厚岸湾湾奥部は, n-アルカン量, アルコール量が多く, それらの L/H が小さく, CPI 値が大きいので陸起源有機物に富むことを示す。

4-メチルステロールの dinosterol (a) は, 厚岸湖で少なく, 厚岸湾湾奥部~湾中央部において多い。渦鞭毛藻類起源の有機物は細粒な泥とともに堆積していると考えられる。

主なステロール 10 種で厚岸湖に多いステロールは, G, H, I, Q, U, v である。厚岸湾では A が多い。ほぼ同じ含有量は, E, l, M である。

C_{27} (E+G) - C_{28} (I+M) - C_{29} ステロール (Q+U) の 3 成分比による堆積環境を区分した。厚岸湖別寒辺牛川河口域の St. 4, 5 は陸源, 厚岸湖 St. 2 は入り江~湾, 厚岸湖 St. 1, 3, 6 と厚岸湾の大部分は外洋に区分される。

陸起源有機物が河口から湾内にむかって濃度がほぼ一方的に減少する分布パターン 1 は, C/N 比 (第 3 図), $\delta^{13}\text{C}$ 値 (第 4 図), 有機炭素で規格化した n-アルカン ($\mu\text{g/Cg}$) (第 7 図) である。cholesterol(G)(%) (第 13 図), β -sitosterol(U)(%) (第 14 図) も分布パターン 1 を示すとみられる。陸起源有機物が川の上流部で濃度が高く, 下流で濃度の極小があり, 湾中央部付近で最大となる分布パターン 2 は, n-アルカン (第 6 図), n-アルコール (第 9 図), dinosterol ($\mu\text{g/g}$) (第 10 図) に認められる。

厚岸湖堆積物の脂質量は、大村湾など閉鎖的な内湾の脂質量に似ている。厚岸湾堆積物の脂質量は、富江湾などの開放的な湾の脂質量に類似している。

参 考 文 献

- Bray E.E. and Evans D.E. (1965) : Hydrocarbons in non-reservoir-rock source beds. *Am. Assoc. Petroleum Geologists, Bull.*, **49**, 248-257.
- De Leeuw J.W., Irene W., Rijpstra C., Schenck P.A. and Volkman J.K. (1983) : Free, esterified and residual bound sterols in Black Sea Unit I sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 455-465.
- Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C. and Eglinton G. (1978) : Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* **272**, 216-222.
- Huang W.Y. and Meinschein W.G. (1979) : Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 739-745.
- 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.
- 石渡良志 (1995) : 海洋における陸起源有機物の堆積—研究法の現状と問題点—, 月刊海洋, 号外 No.8, 146-154.
- 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 (1992) : 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.
- 小椋和子 (1983) : 東京湾におけるし尿汚染の指標としてのコプロスタノールの挙動 (1969~1972年), 地球化学, **17**, 68-75.
- Prahl F.G. (1985) : Chemical evidence of differential particle dispersal in the southern Washington coastal environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2533-2539.
- Robinson R., Eglinton G., Brassell S.C. and Cranwell P.A. (1984) : Dinoflagellate origin for sedimentary 4α -methyl steroids and 5α (H)-stanols. *Nature*, **308**, 439-442.
- 塩沢孝之 (1969) : 厚岸湖および厚岸湾の底質—粒度組成と粘土鉱物組成—, 地質雑, **75**, 1-11.
- 渡辺 浩 (1969) : 北海道の内湾・潟湖底質中の有機物—サロマ湖・厚岸湖・厚岸湾—, 地質雑, **75**, 209-223.