

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

近藤 寛・坂谷友佳子

長崎大学教育学部地学教室

福島 和夫

信州大学理学部地質学教室

石渡 良志

東京都立大学理学部化学教室

(平成7年3月15日受理)

Geochemical Studies of Lipid Compounds in Core Sediments
from Acidic Lakes : Ohata in Kirisima and Bessho Reservoir in Unzen

Hiroshi KONDO, Yukako SAKATANI

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

Kazuo FUKUSHIMA

Department of Geology, Faculty of Science
Shinshu Univ., Matsumoto, 390, Japan

Ryoshi ISHIWATARI

Department of Chemistry, Faculty of Science
Tokyo Metropolitan Univ., Hachioji, 192-03, Japan
(Received March 15, 1995)

Abstract

Series of long-chain anteiso-compounds have been reported in moderately acidic lake sediments as biological markers of acidification (Fukushima *et al.*, 1991a, b, 1993). In this study, we attempted to detect these anteiso-compounds in sediment cores from two acidic lakes : Ohata (pH=5.2-5.4) in Kirisima and Bessho Reservoir (pH=3.4-6.7) in Unzen. Core lengths are 17.5cm and 10cm, respectively.

Anteiso-compounds were not identified in the cores from Lake Ohata or Bessho Reservoir. In the Lake Ohata, certain acidophilic bacterial communities which possibly produce the long-chain anteiso-compounds may be absent because this lake is oligotrophic. Although Bessho Reservoir is eutrophic, long-chain anteiso-compounds were also absent from the core. Anteiso-compounds may be found in lakes with biologically restricted environments.

The composition of n-alkanes, n-alcohols and sterols in sediment cores of Lake Ohata and Bessho Reservoir indicates a contribution of higher plants. In the Bessho Reservoir, low molecular weight n-alkanes, n-alcohols and 4-methyl-sterols which were probably derived from algae are also common in the core. The small uprise of baseline (UCM) of gaschromatograms of alkanes indicate that oil pollution is a small. Coprostanol was also detected in the sediments of Bessho Reservoir, probably polluted with the sewage from the Yunosata and Chijiwa rivers.

1. はじめに

九州南部の霧島火山には、不動池、六観音御池、白紫池、大浪池、大幡池、新燃池がある(第1図)。これらの湖は標高1200~1250mに位置し、面積0.02~0.25km²の火口湖であり、これらの湖の水質は、pHが低く酸性を示している(環境庁, 1987, 1989)。火山地方にみられる強い酸性の湖は、火山性酸性湖とよばれ、このような特殊な環境下では生物の種類は一般に極めて限られている(西條, 1992)。酸性水という特異な環境で生活する生物は特有の脂質組成を示し、それらの生物に由来する脂質が堆積物中に含まれていると考えられる。福島ほか(1991a, b), Fukushima *et al.* (1993)は酸性湖である宇曾利山湖(恐山湖)、田沢湖の堆積物からC₂₃以上の長鎖 anteiso-炭化水素, anteiso-アルコール, anteiso-脂肪酸を見だし、これらはある種の耐酸性細菌により生成されたもので、湖水の酸性化の指標になると考えている。筆者らは霧島火山の火口湖である不動池の柱状堆積物0~8 cmでは4~8 cmに長鎖 anteiso-化合物を検出した(近藤ほか, 1994a)。しかし、六観音御池、白紫池、大浪池の堆積物から長鎖 anteiso-化合物は検出できなかった(近藤ほか, 1994b)。本研究では大幡池および長崎県小浜町雲仙にある人工の酸性湖である別所ダムから採取した柱状堆積物中に長鎖 anteiso-化合物が含まれるか、また、脂質の中性成分の特徴を明らかにすることを目的とした。

2. 大幡池、別所ダムの概要

大幡池は宮崎県小林市に位置する。大幡池は標高1250m、面積0.01km²、最大水深13.8mであり、樹木が茂る緩やかな崖で周囲が囲まれている。1994年10月1日の調査時に大幡池は水位が低下していたために、湖岸は砂礫の浜となっていた(写真1)。流入する河川はないが、湖の北東部には灌漑用水のための流出部があり、コンクリート堰が設けられている。湖沼型は貧栄養湖である(環境庁, 1989)。湖水はpH=6.3(Ueno, 1938), pH=5.2~5.4(環

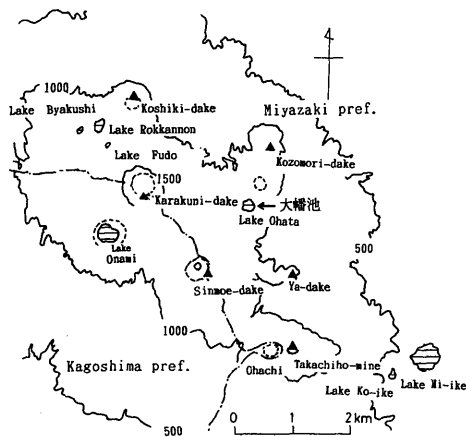


Fig. 1 Distribution of the lakes in the Kirishima volcanos.

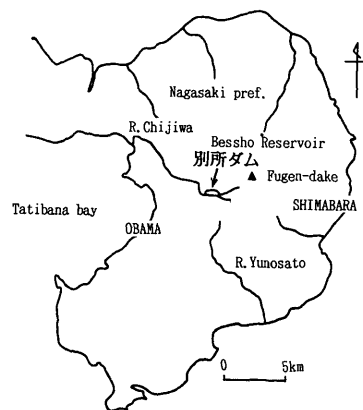


Fig. 2 Location of Bessho Reservoir in Shimabara Peninsula, Nagasaki Prefecture.

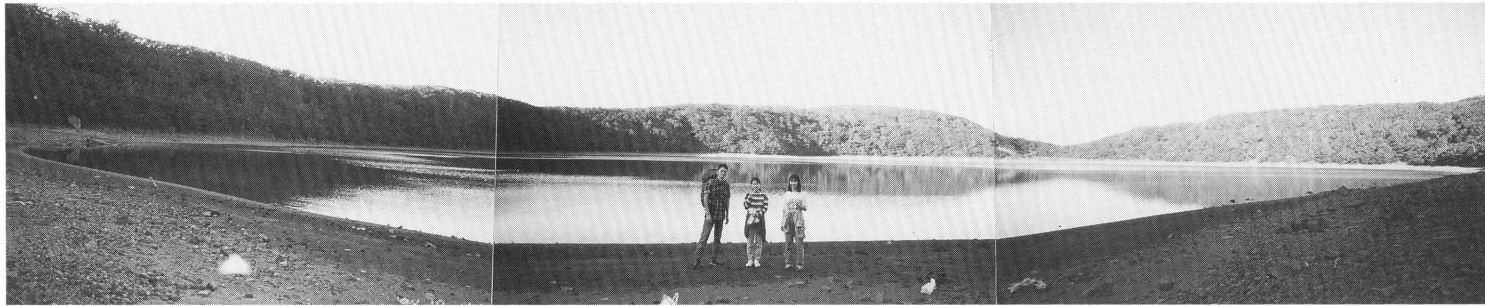


Photo. 1

Photo. 1 General profiles of Lake Ohata.
 Max depth : 13.8m Elevation : 1250m
 pH : 5.2~5.4 Transparency : 14m
 Surface area : 0.10km²
 Lake type : Acidotrophic lake
 Origin : Crater lake

Photo. 2 Core sample from Lake Ohata
 Core length is 22cm



Photo. 2

Photo. 3 Core sample from Bessho Reservoir
 Core length is 20cm

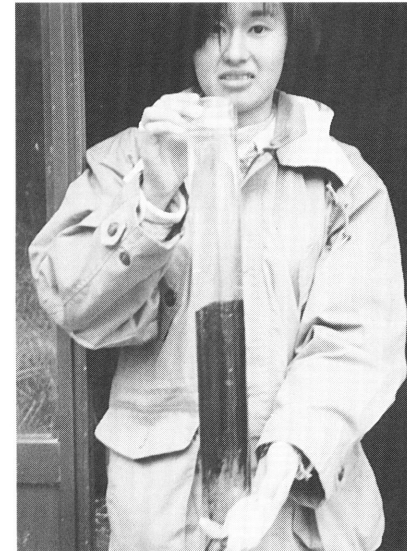


Photo. 3

境庁, 1987) であり, 弱酸性湖 (佐竹, 1980) である。

別所ダムは長崎県南高来郡小浜町雲仙に位置し, 標高640m, 面積0.25km², 最大水深12.5 mの人工湖である。1970年に農業用ダムとして建設された。流入河川は千々石川(流量0.041 m³/s, pH=5.5~7.2)と湯里川(流量0.014m³/s, pH=2.8~5.6)である。この湯里川を通じて温泉排水を含む生活排水が流入するため, 湖は汚染がかなり進んでいる。湖心部では表層水の pH は年間を通じて3.4~6.7であり, 5~8月は pH=4 以下である (宮本ほか, 1988)。

3. 試料・分析法

1994年10月1日, 大幡池の中央部において, 佐竹式コアサンプラー (内径54mm×長さ50 cm, アクリル管) により柱状試料 (コア) を採取した (写真2)。コアの長さは22cmであった。コアは深さ10cmまでは2 cm間隔, 10cm以深は2.5cm間隔で切り, 分析時まで-20°Cで凍結保存した。別所ダムでは1993年11月23日に柱状試料を採取した (写真3)。コアの長さは20cmであり, 2.5cm間隔で切り, 分析時まで-20°Cで凍結保存した。

堆積物試料の有機炭素 C, 窒素 N, は長崎大学計測・分析センターに依頼し, CHN コーダー (柳本製作所, MT-3) により測定した。

脂質の分析方法は次の通りである (近藤ほか, 1994 a)。メタノールで水分を除いた試料約1 gをIN KOH/メタノールで75°C, 3時間還流してケン化する。脂質の中性成分は, ケン化抽出液からヘキサン/ジエチルエーテル混合溶媒 (9:1) で抽出した。次に抽出液は pH=1 以下とし, 同じ混合溶媒で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-TLC 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。アルコール, 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。各成分の同定と定量は Finniganmat INCOS 50 GC/MS, Hewlett Packard GC 5890-IIを用いておこなった。

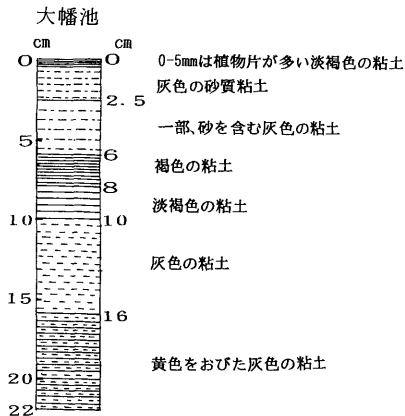


Fig. 3 Core sample from Lake Ohata.

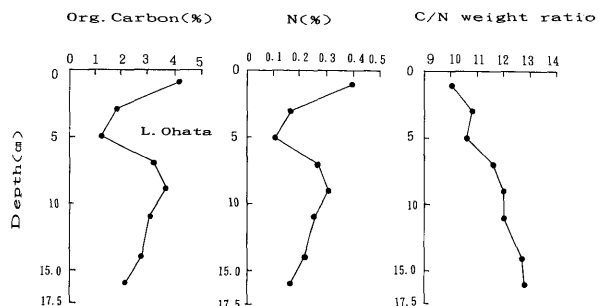


Fig. 4 Vertical distributions of organic C, N and C/N ratio.

4. 結果と考察

4-1. 大幡池、別所ダムの柱状堆積物

大幡池で採取した湖水は pH=5.2 であった。別所ダムでは pH は測定しなかった。大幡池の長さ 22cm のコアは、6 cm 付近を境として上部、下部に区分される。コアの上部は、0-2.5cm は淡褐色の粘土～灰色の砂質粘土であり、2.5-6 cm は、灰色の粘土となっている。下部は 6-8 cm は褐色の粘土であり、8-16cm は淡褐色～灰色の粘土、16cm へは黄色味をおびた灰色の粘土となる（写真 2, Fig. 3）。

別所ダムのコアは全部が黒色の粘土であった（写真 3）。最下部にはかつての畑の土壌とみられる土があった。従って 1970 年から 1993 年の間に、堆積物が 20cm 堆積したとすれば、湖心部における堆積速度は約 1 cm/年である。

4-2. C, N 量, C/N 比（炭素率）

大幡池のコアにおける有機炭素 C(%), 窒素 N(%), C/N (炭素率) の垂直分布は第 4 図に示した。C と N の含有量は表層の淡褐色粘土では最も多く、C 量 4.15%, N 量 0.40% である。4-6 cm の灰色の粘土は C, N が少なく、C 量 1.6%, N 量 0.11% である。6 cm 以深では C, N 量は共に増大する。8-10cm の淡褐色粘土は C 量 3.70%, N 量 0.31% である。10cm 以深の灰色の粘土は C, N 量が徐々に少なくなる。このように C と N の含有量は褐色の粘土では多く、灰色の粘土では少なくなる。これらは六観音御池の柱状試料にも認められている（近藤ほか, 1994 b）。C/N 比は表層部 0-2 cm の 10.43 から 15-17.5cm の 12.81 へと徐々に大きくなる。白紫池などでは褐色の粘土は C 量が多く、C/N が 12 以上であるので植物質有機物に富むと考えられた（近藤ほか, 1994 b）。しかし、大幡池の褐色の粘土では、C/N 比は必ずしも灰色の粘土より明瞭には大きくならない。第 4 図では C/N 比の垂直変化は、植物質な有機物の多少を示すよりはむしろ、深度と共に N 量の割合が徐々に減少することを示している。

4-3. 炭化水素

大幡池、別所ダムのコアから C₁₄～C₃₇ の n-アルカンを検出した。炭化水素のガスクロマトグラム（第 5 図）において、大幡池（第 5-A 図）では C₂₉ をピークとし、C₂₃, C₂₇, C₁₇ などが高く、また、別所ダム（第 5-B 図）では C₂₁ をピークとし、C₂₃, C₁₇, C₂₅ などが高くなっている（奇数炭素優位性）。C₂₁, C₂₃, C₂₅-アルカンなどのピークの前部には、同じ炭素数の n-アルケンが重なっている。この重なりは別所ダムのガスクロマトグラムでは明瞭にみられる。従って、n-アルカン量は、n-アルケンも含んだ量である。第 5 図のガスクロマトグラムには大幡池、別所ダムのいずれにおいても、本研究の目的である長鎖 anteiso-炭化水素は認められなかった。

また、anteiso-炭化水素は大幡池の 17.5cm までの柱状試料、別所ダムの 10cm までの柱状試料からも検出できなかった。大幡池のコア 8 試料では、n-アルカンの炭素数分布（第 6-A 図）は、深さ 0-10cm は C₂₃, C₁₇ が特徴的に高いピークを示している。8 試料に共通して、C₂₅ 以上では C₂₉ がピークであり、次のピークは C₂₇ または C₃₁ である。

別所ダムのコアにおける n-アルカン（第 6-B 図）は、0-7.5cm では、C₂₁, C₁₇, C₂₃

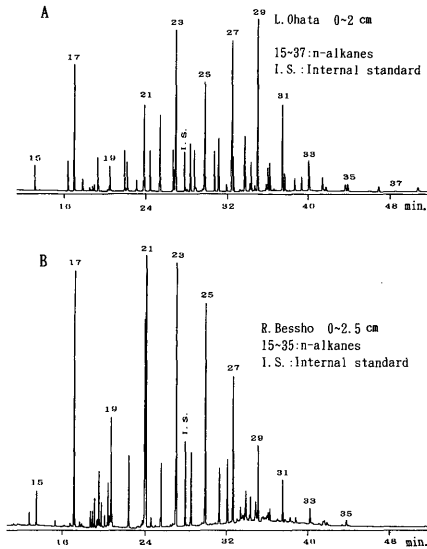


Fig. 5 Gas chromatograms of aliphatic hydrocarbon fraction.

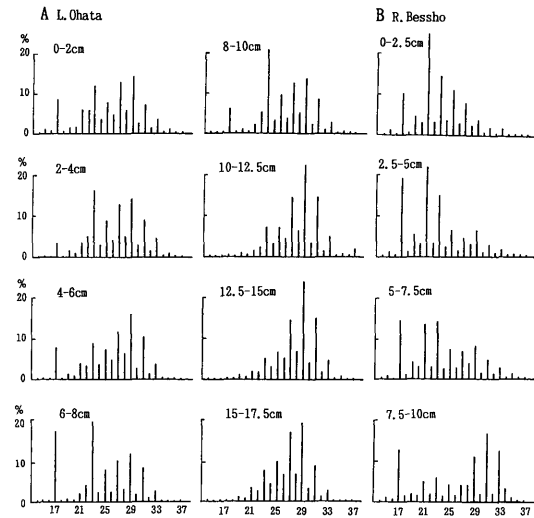


Fig. 6 Percentage compositions of n-alkanes from L. Ohata (A) and R. Bessho (B).

が高いピークを示し、 C_{29} 、 C_{31} のところに2次の高まりがわずかにみられる。しかし、7.5~10cmでは、 C_{17} が高いピークであり、また、 C_{31} 、 C_{29} 、 C_{33} も高いピークである。

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} ~ C_{37} の範囲にあり、 C_{29} 、 C_{31} 、 C_{33} を頂点とし、奇数炭素優位性である (Eglinton and Hamilton, 1963; Tulloch, 1976)。藻類などの植物プランクトンは、炭素数が少ない C_{15} 、 C_{17} 、 C_{19} が多く、 C_{17} がピークである (Weete, 1976)。大幡池ではコアーを通して、 C_{29} 、 C_{27} 、 C_{31} のn-アルカンが優勢であり、とくに、深さ10cm以深では C_{23} 、 C_{17} のピークが低くなり、 C_{29} のピークが高くなっている。従って、コアー試料中のn-アルカンは、湖の周囲から入り込んだ陸上の高等植物起源の有機物が多いものと判断できる。一方、深さ0~10cmは、 C_{17} -アルカンが高いピークを示し、藻類などの植物プランクトンを起源とする有機物が増えたものと思われる。なお、 C_{23} -アルカンの起源は明らかでないが、第6-A、B図では C_{17} が多いものは C_{23} も多くなっている。

別所ダムのn-アルカン(第6-B図)については、0-7.5cmでは、 C_{17} が高いピークを示すので、藻類などの植物プランクトン起源の有機物が多いことを示し、別所ダムの富栄養化を反映していると考えられる。炭素数が多い C_{29} などのピークは、陸上の高等植物起源の有機物に由来するものとされ、7.5-10cmは C_{29} が大きいので高等植物起源の有機物に富むことを示している。なお、ガスクロマトグラム(第5図)ではハンプは低く、底質の石油汚染は少ない。

C量、N量の垂直分布と同様にn-アルカン含有量(第7図)は、大幡池では6-8cmの褐色の粘土、0-2cmの淡褐色粘土に多く、灰色の粘土では少ない(近藤ほか, 1994b)。n-アルカンの含有量は0-2cmでは $21.8\mu\text{g/g}$ であり、6-8cmでは $35.3\mu\text{g/g}$ である。この値は六観音御池、白紫池、大浪池(0-15cm)のコアーにおける含有量に近い(近藤ほか, 1994

b)。一方，別所ダムでは含有量は，21.8～31.2 $\mu\text{g/g}$ であり，その差が少ない。表層 0-2.5cm では 24.1 $\mu\text{g/g}$ である。

n-アルカンの L/H ($L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$) は，大幡池では n-アルカン量と同様な変化を示す。表層 0-2 cm と 6-8 cm にある褐色の粘土は C_{17} -アルカンの量が多く，L/H は大きい。下部の 15-17.5 cm では， C_{17} が少ないので L/H は小さく 0.03 である。別所ダムにおいても， C_{17} が多い 2.5-5 cm などでは L/H は大きい。n-アルカンの CPI 値は，大幡池の 0-6 cm では 3 前後と低いが，それ以降では 6-8 cm の 4.7 から徐々に低下する。別所ダムでは CPI 値は深度とともに小さくなっている。このように CPI 値が低下することは，コアの下部では，微生物活動を多く受けたことによると考えられる (Cranwell, 1982)。

4-4. アルコール

脂肪族アルコールは GC/MS により C_{12} ~ C_{36} を検出し， C_{12} ~ C_{32} -アルコールを定量した。ガスクロマトグラム (第 8 図) では，長鎖 anteiso-アルコールは大幡池，別所ダムにおいて認められなかった。ガスクロマトグラムでは n-アルコールは偶数炭素のものが奇数炭素のものより多い (偶数炭素優位性)。大幡池 0-2 cm では， C_{24} -アルコールをピークとし， C_{22} が次に大きい。また， C_{26} ， C_{28} も比較的高いピークである。しかし， C_{14} ， C_{16} などは低い。このような n-アルコール組成は 2 cm 以深においても同様にみとめられる (第 8-A 図)。大幡池におけるこのような n-アルコール組成は，六観音御池，白紫池，大浪池の堆積物におけるアルコール組成とよく類似している (近藤ほか，1994b)。

別所ダムの 0-2.5 cm のガスクロマトグラム (第 8-B 図) では，n-アルコールは C_{24} が特にピークが大きく， C_{12} ~ C_{32} -アルコール量の 35% をしめている。このような高い C_{24} -アルコールは 2.5 cm 以下の試料にも認められ (第 9 図)，別所ダムの堆積物中の n-アルコール組成を特徴づけている。炭素数が小さい C_{14} ， C_{16} -アルコールは，大幡池の C_{14} ， C_{16} -アルコールのピークよりも大きい (第 8-B，第 9-A，B 図)。

n-アルコールの起源を考えると，陸上の高等植物は C_{22} 以上の n-アルコールが多く， C_{26} ， C_{28} が優位である (Tulloch, 1976)。一方，藻類は C_{12} ~ C_{18} が多く， C_{14} ， C_{16} に富んでいる (Henderson and Sargent, 1989)。大幡池では n-アルコールはコアを通して， C_{24} をピークとして C_{22} ， C_{28} ， C_{26} が多く， C_{14} ， C_{16} が少ない (第 8，9 図)。従って，n-アルコールは陸上の高等動物起源のものが優勢であり，藻類などの植物プランクトン起源のものが少ないと考えられる。一方，別所ダムの 0-2 cm では n-アルコールは C_{14} ， C_{16} が比較的多いので，藻類などの植物プランクトン起源の有機物が多いことが示される。 C_{16} は 2.5 cm 以深で

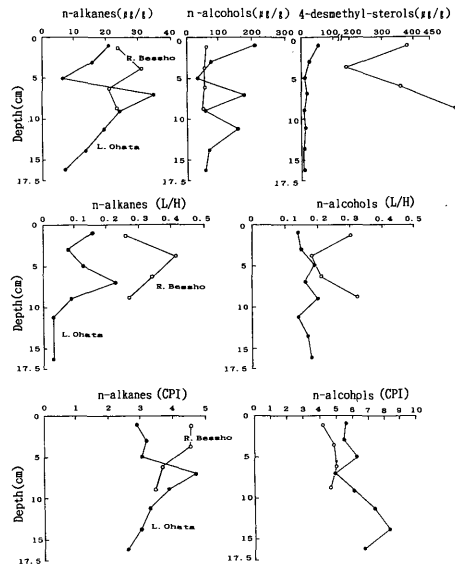


Fig. 7 Vertical profiles of lipid compounds in core sediments from Lake Ohata (●) and Bessho Reservoir (○).

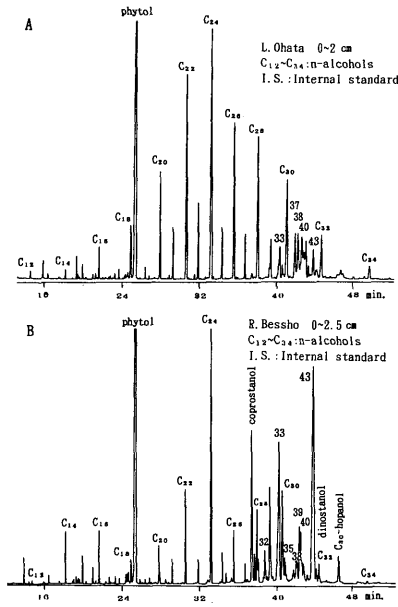


Fig. 8 Gas chromatograms of n-alcohols, phytol, coprostanol, 4-methyl-sterols, and hopanols fraction.

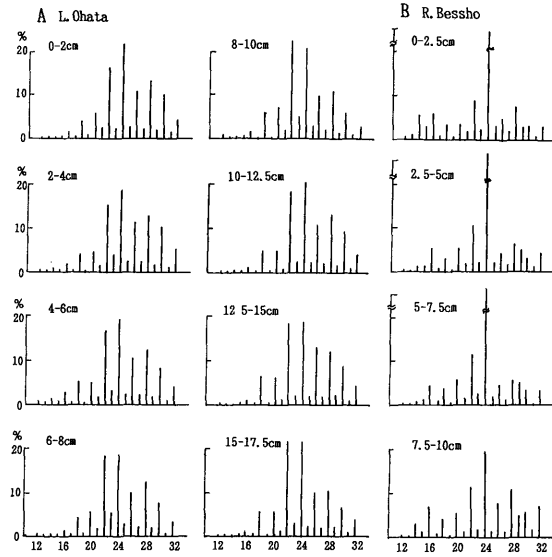


Fig. 9 Percentage compositions of n-alcohols from L. Ohata (A) and R. Bessho (B).

も、やや高くなっている (第9-B図)。

n-アルコール量は、大幡池のコアでは含有量の変動が大きく、31~222 $\mu\text{g/g}$ である(第7図)。この量は六観音御池、白紫池でのn-アルコール量に近い。別所ダムではn-アルコール量は少なく53~62 $\mu\text{g/g}$ であった(第7図)。n-アルコール量のL/H(L \leq C₂₀, H \geq C₂₁)は、大幡池、別所ダムのコア試料においては、深さと共にわずかに大きくなるようである。しかし、六観音御池、白紫池、大浪池ではL/Hは深さと共に徐々に小さくなっている(近藤ほか, 1994b)。CPI値はいずれも深さと共に大きくなり、六観音御池などでみられるCPI値の変化(近藤ほか, 1994b)と同様である(第7図)。

第8図のガスクロマトグラムには、クロロフィルに由来するフィトールの高いピークがある。フィトール量は、大幡池では7~91 $\mu\text{g/g}$ であるが、別所ダムでは122~241 $\mu\text{g/g}$ と多くなる。また、フィトール/C₁₂-C₂₈アルコール比は、大幡池では0.15~0.58であるが、別所ダムでは2.0~4.6と大きい。富栄養湖である別所ダムでは、植物プランクトンに由来する有機物が多いためにフィトールの量と割合が高いと考えられる。

4-5. 4-メチルステロール

アルコールのガスクロマトグラムにはC₂₈-アルコールの後に4-メチルステロールが認められる(第8図)。同定できた4-メチルステロールは第1表に示した。4-メチルステロールの同定はGC保持時間とGC/MSのマスペクトルを文献データ(Smith *et al.*, 1982, DeLeeuw *et al.*, 1983; 近藤ほか, 1993a)と比較検討して行なった。大幡池0-2cmの試

Table 1 Assignment of 4-methyl-sterols.

| Peak ^a | Identification | Cn ^b | MW(TMS) ^c | μg/g ^d | μg/g ^e |
|-------------------|---|-----------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| 32 | 4 α -methyl-5 α -cholest-22-en-3 β -ol | 28 | 472 | — | 3.46 |
| 33 | 4 α -methyl-5 α -cholestan-3 β -ol | 28 | 474 | 7.96 | 28.92 |
| 35 | 4 α , 24-dimethyl-5 α -cholest-22Z-en-3 β -ol | 29 | 486 | — | 11.68 |
| 37 | 4 α -24-methylene-5 α -cholestan-3 β -ol | 29 | 486 | 7.72 | 1.64 |
| 38 | 4 α , 24-dimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol | 29 | 488 | 9.78 | 3.01 |
| 40 | 4 α , 23, 24-trimethyl-5 α -cholest-22-en-3 β -ol | 30 | 500 | 2.35 | 4.40 |
| 43 | 4 α , 23, 24-trimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol | 30 | 502 | 5.26 | 61.37 |

a : See Fig. 8 b : Carbon numbers c : Molecular weight of TMS ethers.

d : Lake Ohata 0–2 cm e : Bessho Reservoir 0–2.5cm

料からは5種類の4-メチルステロールが認められ, その組成は六観音御池など(近藤ほか, 1994b)とほぼ同じである。また, 大幡池0–2cmにおける5種類の含有量は33.1μg/gであり, 0–2cmにおけるC₁₂-C₃₄アルコール量221.8μg/gの約7分の1程度である。このようなアルコールに対する4-メチルステロールの割合は, 六観音御池など(近藤ほか, 1994b)の値に近い。別所ダムの0–2.5cmの試料では, 4-メチルステロールは7種類が認められ, それらの含有量は120.0μg/gである(第1表)。この量は, 0–2.5cmにおけるアルコール量62.3μgの約2倍の量である。このように4-メチルステロールが多い堆積物は, 汽水湖である川原大池においても認められ, 4-メチルステロール量はアルコール量の1/2~1/3である(近藤ほか, 1993b)。

4-メチルステロールは海洋で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)。また, 4-メチルステロールは淡水湖の堆積物にも含まれ, 淡水性の渦鞭毛藻類に由来すると考えられている(Rieley *et al.*, 1991)。酸性湖である不動池, 六観音御池, 白紫池, 大浪池では動植物プランクトンは少なく(水野, 1963; 渡辺・大柳, 1978), 大幡池においても, 植物プランクトンの調査はなされていないようであるが, 渦鞭毛藻類などの植物プランクトンは少ないと考えられる。従って, 大幡池のコアの4-メチルステロールが渦鞭毛藻類に由来するか否か不明である。なお, Klink *et al.* (1992)は, 淡水湖付近で繁茂する食虫植物から4-メチルステロールを検出している。このように4-メチルステロールは渦鞭毛藻類以外から由来する可能性もある。

別所ダムにおいて4-メチルステロールは, dinostanol(43)が最も多く, 4-メチルステロール8種類の51%をしめている。別所ダムは流入する湯里川から多量の栄養塩が供給されて汚濁がかなり進み, 植物プランクトンも多く, 6~7月には湖水が輝緑色になりナノプランクトンの存在が予想される(宮本ほか, 1988)。別所ダムにおいて豊富な4-メチルステロールの存在は, 湖水中に渦鞭毛藻類が多いことを反映したものであろう。主要なものは, 分子内に二重結合がない dinodstanol(43)であり, 8種類の含有量の51%に達している。分子内に二重結合がある dinodsterol(40)の量の14倍である。このように dinostanol(43)が多い例は, 還元的な汽水湖である川原大池の堆積物にみられる(近藤ほか, 1993b)。別所ダムのコアは黒色の還元泥であるので dinostanol(43)は, 還元環境下で嫌気性細菌により dinodsterol(40)から生成したもの(Cranwell, 1982)であろう。しかし, 堆積物の性状では酸化的な堆積環境であると思われる不動池の表層堆積物は dinod-

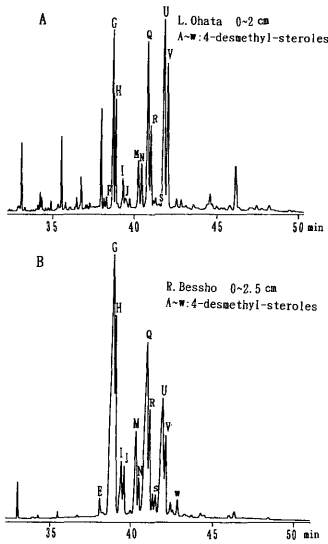


Fig. 10 Gas chromatograms of 4-desmethyl-sterols fraction.

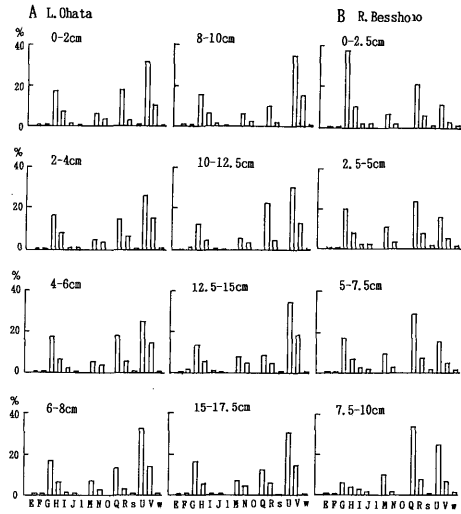


Fig. 11 Percentage compositions of 4-desmethyl-sterols from L. Ohata (A) and R. Bessho (B).

stanol(43)を多く含んでいる (近藤ほか, 1994 a)。従って, dinodstanol(43)が多いことが, 酸化, 還元, 堆積環境と関連するかどうかは, 今後の検討課題である。

別所ダムでのガスクロマトグラムには C_{28} -アルコールの直前に 4-メチルステロールでないコプロスタノール coprostanol (5β -cholestan- 3β -ol) があり, その量は $18.5\mu\text{g/g}$ である。コプロスタノールは哺乳動物の腸内で細菌が cholesterol(G) を還元することによって生成されるものであり, 汚染指標物質とされている (Kanagawa and Teshima, 1978; 小椋, 1983)。従って, 別所ダムの堆積物中にコプロスタノールが多いことは温泉排水を含む生活排水の流入による湖の汚染を示している。

4-6. デスメチルステロール

ステロイド骨格A環の4位にメチル基が付かない 4-デスメチルステロールは14種類が同定された (第10図, 第2表)。大幡池において 4-デスメチルステロール量は, 0~2 cm では $49.9\mu\text{g/g}$ であり, 深さと共に少なくなり, 15~17.5cm では $6.3\mu\text{g/g}$ となる。この含有量は六観音御池などにおける量に近い (近藤ほか, 1994 b)。一方, 別所ダムでは 4-デスメチルステロールが多く, $184.0\sim 472.2\mu\text{g/g}$ である (第2表)。

主要なステロールは, 大幡池では cholesterol(G), cholestanol(H), campesterol(M), stigmasterol(Q), β -sitosterol(U), stigmastanol(V) であり (第11-A図, 第2表), ステロール組成はコアーを通してよく似ている。また, 六観音御池などのステロール組成ともよく一致する (近藤ほか, 1994 b)。別所ダムのコアーは, 0~2.5cm では cholesterol(G) が最も多く37%を占めている。この cholesterol(G) や cholestanol(H) は深さと共に減少している。これとは逆に campesterol(M), stigmasterol(Q), β -sitosterol(U) は深さと共に増加している (第11-B図)。

Table 2 Assignment of 4-desmethyl-sterols.

| Peak ^a | Identification ^b | Cn ^c | D.B. ^d | $\mu\text{g/g}^e$ | $\mu\text{g/g}^f$ |
|-------------------|--|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| E | cholesta-5, 22E-dien-3 β -ol (22-dehydrocholesterol) | 27 | 5, 22 | 0.39 | 1.37 |
| F | 5 α (H)-cholest-22E-en-3 β -ol | 27 | 22 | 0.31 | 0.25 |
| G | cholest-5-en-3 β -ol (cholesterol) | 27 | 5 | 8.50 | 120.84 |
| H | 5 α (H)-cholestan-3 β -ol (cholestanol) | 27 | — | 3.51 | 31.49 |
| I | 24-methylcholesta-5, 22E-dien-3 β -ol (brassicasterol) | 28 | 5, 22 | 0.58 | 5.51 |
| J | 24-methyl-5 α (H)-cholest-22E-en-3 β -ol | 28 | 22 | 0.31 | 5.47 |
| I | 24-methylcholesta-5, 24(28)-dien-3 β -ol | 28 | 5, 24 | — | — |
| M | 24-methylcholest-5-en-3 β -ol (campesterol) | 28 | 5 | 3.00 | 19.80 |
| N | 24-methyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol (campestanol) | 28 | — | 1.65 | 4.69 |
| O | 23, 24-dimethylcholesta-5, 22E-dien-3 β -ol | 29 | 5, 22 | — | — |
| Q | 24-ethylcholesta-5, 22E-dien-3 β -ol (stigmasterol) | 29 | 5, 22 | 8.84 | 67.32 |
| R | 24-ethyl-5 α (H)-cholest-22E-en-3 β -ol | 29 | 22 | 1.39 | 18.62 |
| s | 23, 24-dimethylcholest-5-en-3 β -ol | 29 | 5 | 0.13 | 2.96 |
| U | 24-ethylcholest-5-en-3 β -ol (β -sitosterol) | 29 | 5 | 15.87 | 33.55 |
| V | 24-ethyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol (stigmastanol) | 29 | — | 5.02 | 9.35 |
| w | 24-ethyl-5 α (H)-cholest-7-en-3 β -ol | 29 | 7 | 0.35 | 3.00 |

a : See Fig. 10 b : Trivial names are in parentheses. c : Number of carbon atoms.
d : Positions of double bond. e : Lake Ohata 0–2cm f : Bessho Reservoir 0–2.5cm

4-デスマチルステロールの起源について, campesterol (M), stigmasterol (Q), β -sitosterol (U) は陸上の高等植物に多く (秋久, 1989), これらは珪藻類, 緑藻類にも含まれる (Volkman, 1986)。brassicasterol (I) は珪藻に多いために珪藻類の指標化合物とされる。cholesterol (G) は動物類, 動物プランクトンに多いが, 藻類からも検出されている (Volkman, 1986)。大幡池のコアは stigmasterol (Q), β -sitosterol (U), stigmastanol (V) が多いので陸上の高等植物起源の有機物を多く含むことを示している。一方, 別所ダムでは 0–2.5cm の試料は cholesterol (G) が特に多く, 動物プランクトンなどの動物類を起源とする有機物が多いと考えてよい。この cholesterol (G) は深さと共に減少する。7.5–10 cm では stigmasterol (Q) と β -sitosterol (U) が最も多くなるので陸上の高等植物起源の有機物の割合が高くなると考えられる。

二重結合がない cholestanol (H) や stigmastanol (V) などと二重結合をもつ cholesterol (G) や β -sitosterol (U) との比 (スタノール/ステロール比; H/G, V/U) は, 大幡池では H/G=0.31–0.49, V/U=0.32–0.59 であり, 変化の幅は小さい。表層 0–2 cm の方がやや低く H/G=0.41, V/U=0.32 である。これらの値は六観音御池 (H/G=0.2–0.5, V/U は 0.6 以下) の値に近い。しかし, 白紫池 (H/G=0.8–2, V/U=0.4–0.8), 大浪池 (H/G=0.6–1.2, V/U=0.3–0.7), 不動池 (H/G=0.8–1.4, V/U=0.6–0.8) の値よりも低い (近藤ほか, 1994b)。別所ダムでのスタノール/ステロール比は, H/G=0.26–0.66, V/U=0.26–0.31 である。表層 0–2.5cm は H/G=0.26, V/U=0.28 であり, 大幡池の表層と同様にスタノール/ステロール比が小さい。

分子内に二重結合がないスタノールは生物体に少ないことから, 不飽和のステノールが堆積物中で微生物的, 化学的に水素化されて生成し (Gaskell and Eglinton, 1976), ま

た、堆積の途中で酸化条件下でステノールが選択的に壊されてスタノールが多くなる (Nishimura, 1977) とされる。従って、大幡池、別所ダムの上層の堆積物は、スタノールが微生物的、化学的に作られたこと、また、ステノールの選択的な破壊が少ないために H/G, V/U などのスタノール/ステロール比が小さいのであろう。すでに述べたように白紫池、大浪池、不動池のコアーはスタノール/ステロール比が大きい。これらの湖は有機物が少なく、水深が浅いので堆積物が酸化的な堆積環境におかれているためと考えている (近藤ほか, 1994 b)。しかし大幡池は六観音御池と同様に酸化的な環境であると考えられるがスタノール/ステロール比はやや小さくなっている。

4-7. 脂質組成の特徴

霧島火山の火口湖である大幡池は、湖水の pH が 5.2~5.4 (環境庁, 1987) の火山性酸性湖であり、湖沼型は貧栄養湖に分類されている (環境庁, 1989)。一方、別所ダムは長崎県島原半島の小浜町雲仙にあり、湖水は pH=3.4~6.7 の人工の酸性湖で、温泉排水などが入り込み、富栄養湖となっている。これらの酸性湖から採取した柱状堆積物について、酸性湖を特徴づける長鎖 anteiso-化合物の有無、および炭化水素、アルコール、ステロール組成の特徴を調査した。

酸性湖に特徴的な長鎖 anteiso-化合物は、大幡池の長さ 17.5 cm のコアー、別所ダムの長さ 10 cm のコアー中に認められなかった。これまでに筆者らが調査した霧島湖沼群の酸性湖では、六観音御池、白紫池、大浪池の堆積物からは長鎖 anteiso-化合物は検出されず (近藤ほか, 1993 b)、不動池の長さ 8 cm のコアーからは 4-8 cm の試料中に長鎖 anteiso-化合物が確認できただけである (近藤ほか, 1993 a)。

酸性湖に特徴的な anteiso-化合物は、バクテリア起源によるものと考えられる (Goossens *et al.*, 1989) が、福島ほか (1991 a, b)、Fukushima *et al.* (1993) は、宇曾利山湖 (恐山湖)、田沢湖など pH=3~5 の中程度に酸性化した湖の堆積物中に長鎖 anteiso-化合物を見出し、酸性の湖水中で活動する微生物 (耐酸性細菌) により生成されているとしている。これらの湖の環境については、宇曾利山湖は硫酸酸性の温泉水が流れこんでいるが生物相が豊かであり (鈴木, 1963)、田沢湖は塩酸酸性である玉川温泉からの温泉水 (西条, 1992) が流れ込んで、有機物も多いものと思われる。しかし、六観音御池、白紫池、大浪池は、湖水の pH が 4.2~6.3 であり中程度に酸性化しているが、湖の周囲が閉ざされた火口湖であるために有機物が少ない貧栄養湖である。貧栄養湖であるためにこれらの酸性湖では、バクテリアの活動が制限され、堆積物から anteiso-化合物が検出されないものと推測した (近藤ほか, 1993 b)。同様に、大幡池は中程度に酸性化しているが貧栄養湖であるために長鎖 anteiso-化合物は、堆積物中から検出されないものと考えられる。

別所ダムは、湖水の pH が 3.4~6.7 であり中程度に酸性化され、温泉排水などが流れ込んだ有機物が多い富栄養湖であり、宇曾利山湖や田沢湖のように長鎖 anteiso-化合物の存在が予想された。しかし、長鎖 anteiso-化合物は検出されない。その理由として別所ダムでは、湯里川の酸性水は表層部に広がり、千々石川からの酸性でない水は下層に入り込み (宮本ほか, 1988)、湖央部の湖底は pH が低下していないことも考えられる。今後、湯里川からの酸性水と接する湖底部の堆積物を調査する必要がある。

以上のように、酸性湖堆積物中の anteiso-化合物は、限られた条件下にある湖沼におい

てのみ検出されると考えられる。今後、酸性湖堆積物中の有機物、湖水中の栄養塩類、無機成分などの量や組成と堆積物中の anteiso-化合物の有無の関係を調べる必要がある。

大幡池における n-アルカン、n-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組成は、不動池、六観音御池、白紫池、大浪池におけるこれらの脂質組成と類似し、堆積物中の有機物が主に陸上の高等植物を起源とし、藻類などの植物プランクトンや動物プランクトン起源のものは少ないことを示している。これらの脂質組成は、大幡池などの霧島湖沼群の酸性湖が標高1200mを越える火口湖であり、周囲には樹木や雑草が茂っているために、堆積物中の有機物は陸上の高等植物を起源とするものが多く、酸性水であるためにプランクトンなどの自生の生物相が極めて貧弱であること（佐竹，1980）を反映している。

大幡池 0-2 cmと別所ダム 0-2.5cmの試料について、脂質の含有量を比較すると、n-アルカンは大幡池では21.8 $\mu\text{g/g}$ 、別所ダムでは24.1 $\mu\text{g/g}$ であり、ほぼ等しい。n-アルコールは大幡池では224 $\mu\text{g/g}$ であり、別所ダムでの62 $\mu\text{g/g}$ の約3.6倍である。しかし、4-メチルステロールは大幡池では33.1 $\mu\text{g/g}$ 、別所ダムでは120.0 $\mu\text{g/g}$ であり、4-デスメチルステロールは大幡池では49.9 $\mu\text{g/g}$ 、別所ダムでは324.2 $\mu\text{g/g}$ である。これらのステロールが別所ダムの堆積物に多いことは、富栄養湖である別所ダムでは植物、動物プランクトン、また渦鞭毛藻類が多く生育していることを反映している。なお、別所ダムでは飽和の dinostanol (43)が最も多い。このように dinostanol (43)が多い例は、川原大池(近藤ほか，1993 b)、不動池、屈斜路湖(近藤ほか，1994 a)の堆積物に認められたが、酸化や還元などの堆積環境との関係については不明である。

大幡池堆積物の4-デスメチルステロールについて、H/G、V/Uなどのスタノール/ステノール比は、六観音御池の値に近く、白紫池、大浪池、不動池の値よりも小さい。また、別所ダムでもスタノール/ステノール比は小さい。スタノール/ステノール比が小さいことは、ステノールが微生物的、化学的に壊されてスタノールを生ずることが少ないためと思われる。

5. ま と め

霧島火山の酸性湖である大幡池の柱状試料17.5cm、島原半島小浜町雲仙の別所ダムの柱状堆積物10cmに含まれる脂質の中性成分にみられる特徴は次の通りである。

大幡池の試料から長鎖 anteiso-炭化水素、anteiso-アルコールは検出されない。大幡池は中程度に酸性化しているが、貧栄養湖であるために anteiso-化合物をつくる微生物が生育できず、堆積物中に anteiso-化合物が検出されないものと推測される。anteiso-化合物は霧島火山の酸性湖では不動池の堆積物だけに認められる(近藤ほか，1994 a, b)。n-アルカン、n-アルコール、ステロール組成は、陸上の高等植物起源の有機物が優勢であり、湖内の貧弱な自生の生物相を反映して動植物プランクトンなどを起源とする有機物が少ないことを示している。

別所ダムの試料にも長鎖 anteiso-炭化水素、anteiso-アルコールは検出されない。湖水は中程度に酸性化 (pH=3.4~6.7) した富栄養湖であるが、anteiso-化合物が検出されない。これは、湖中央部の湖底は千々石川からの非酸性水が流れ込むために pH が低下しないこ

によると思われるが、さらに調査を要する。n-アルカン, n-アルコール, ステロール組成は、陸上の高等植物起源の有機物が多いと共に、動植物プランクトン起源の有機物も多いことを示している。また、渦鞭毛藻類を特徴づける4-メチルステロールは含有量が高く、とくに dinostanol (43)に富んでいる。これらは富栄養湖である別所ダムにはプランクトンなどの自生の生物が多いことを反映している。なお、n-アルカンのガスクロマトグラムのハンプは低いので、底質は石油による汚染は少ないが、coprostanol が多く含まれるので、温泉排水を含む生活排水による汚染を示している。

参 考 文 献

- 秋久俊博 (1989) : 総合油脂科学 131-142, 恒星社厚生閣。
- CRANWELL P. A. (1982) : *Prog. Lipid Res.* **21**, 271-308.
- DE LEEUW J. W., RIJPSMA W.I.C., SCHENCK P.A. and VOLKMAN J.K. (1983) : *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 455-465.
- EGLINTON G. and HAMILTON R.J. (1963) : In *Chemical plant taxonomy* (ed. Swain T.), 187-217, Academic Press.
- 福島和夫・無藤直子・上村 仁・近藤 寛・石渡良志 (1991 a) : 日本地球化学会1991年会講演要旨集 265.
- ・上村 仁・河合崇欣・野尻幸宏 (1991 b) : 日本陸水学会第56回大会講演要旨集 152.
- FUKUSHIMA K., UEMURA H., KAWAI I. and NOJIRI Y. (1993) : *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **25**, 835-840.
- GASKELL S.J. and EGLINTON G. (1976) : *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1221-1228.
- GOOSSENS H., DUREN R.R., DE LEEUW J.W., and SCHENCK P.A. (1989) : *Org. Geochem.* **14**, 27-41.
- HENDERSON R.J. and SARGENT J.R. (1989) : *Phytochem.* **28**, 1335-1361.
- KANAZAWA A. and TESHIMA S. (1978) : *Oceanol. Acta* **1**, 39-44.
- 環境庁 (1987) : 第3回自然環境保全基礎調査 湖沼調査報告書。
- (1989) : 日本の湖沼環境 1-196.
- KLINK G., DREIER F., BUCHS A. and GULACAR F.O. (1992) : *Org. Geochem.* **18**, 6, 757-763.
- 近藤 寛・石渡良志・福田久美子 (1993 a) : 長崎大教育自然研報 48, 47-64.
- ・板倉麻子・石渡良志 (1993 b) : 同上 49, 13-25.
- ・山内直美・福島和夫・上村 仁・石渡良志 (1994 a) : 同上 50, 19-32.
- ・久保礼子・福島和夫・石渡良志 (1994 b) : 同上 51, 37-49.
- 宮本真秀・谷村義則・山口道雄 (1988) : 長崎県衛生公害研究所報 31, 110-114.
- 水野寿彦 (1963) : 陸水雑 **24**, 22-33.
- NISHIMURA M. (1977) : *Nature* **270**, 711-712.
- 小椋和子 (1983) : 地球化学 **17**, 68-75.
- RIELEY G., COLLIER R.J., JONES D.M. and EGLINTON G. (1991) : *Org. Geochem.* **17**, 6, 901-912.
- 西條八束 (1992) : 小宇宙としての湖 1-197, 大月書店。
- 佐竹研一 (1980) : 陸水雑 **41**, 41-50.
- SHIMIZU Y., ALAM M. and KOBAYASHI A. (1976) : *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1059-1060.
- SMITH D.J., EGLINTON G., MORRIS R.J. and POUTANEN E.L. (1982) : *Oceanol. Acta* **5**, 365-378.
- 鈴木静夫 (1963) : 日本の湖沼 内田老鶴圃。
- TULLOCH A.P. (1976) : In *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, 235-287, Elsevier,

Amsterdam.

UENO M. (1938): *Jap. J. Limnol.* **8**, 348-360.

VOLKMAN J.K. (1986): *Org. Geochem.* **9**, 83-99.

渡辺仁治・大柳実喜子 (1978) : 陸水雑 **39**, 156-162.

WEETE J.D. (1976): In *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, 349-418, Elsevier, Amsterdam.