

不動池の酸性湖堆積物における脂質成分の特徴

近藤 寛・山内直美*

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

上村 仁・石渡良志

東京都立大学理学部化学教室

(平成5年10月29日受理)

Geochemical Studies of Lipid Compounds in Sediments

from Acidic Lake Fudo, Kirishima

Hiroshi KONDO, Naomi YAMAUCHI*

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

Kazuo FUKUSHIMA

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

Hitoshi UEMURA, Ryoshi ISHIWATARI

Department of Chemistry, Faculty of Science
Tokyo Metropolitan Univ., Hachioji, 192-03, Japan
(Received October 29, 1993)

Abstract

Long-chain, singly-branched anteiso-alkanes, anteiso-alcohols and anteiso-fatty acids have been found in moderately acidified lake sediments (Fukushima *et al.*, 1991 a, b, 1993). In this paper, we made an attempt to find these compounds in core samples taken from 3 acidic lakes, Fudo, Rokkannon and Onami in the Kirishima volcanos, and we analyzed the dredge samples from acidic lake Kutcharo and non-acidic lake Akan in Hokkaido for comparison.

Four consecutive 2cm thick sections from acidic Lake Fudo were analyzed for hydrocarbons, alcohols, sterols and fatty acids. In section 4cm to 6cm and 6cm to 8cm, anteiso-alkanes and anteiso-alcohols were identified, with anteiso-alkanes representing 7.8% of the n-alkanes and anteiso-alcohols representing 1.7% of the n-alcohols. In these 4-8 cm sections, anteiso-fatty acids were also present. However, anteiso-compounds were not present in the 0-4cm sections. These anteiso-compounds may have been derived from microbial synthesis related to the specific conditions of this acidic

* 岡山大学教育学部

lake. In the 0-10cm sections from acidic Lake Rokkannon and acidic Lake Onami, anteiso-compounds were not found.

In Lake Fudo, sediments show a unimodal n-alkanes distribution, maximizing at C₂₉ and an n-alcohols distribution pattern maximized in the C₂₂-C₂₈ region both of which have been attributed to higher plant sources. Predominant 4-desmethyl-sterols are stigmasterol(Q), β -sitosterol(U) both of which may also be attributed to higher plant detritus. The dominant 4-methyl-sterol is dinostanol(c). The ratio of stanols to stenols in the sediments from Lake Fudo are higher than the ratio at Lake Kutcharo and Lake Akan.

1. はじめに

わが国は火山活動がさかんであり、各地にカルデラ湖、火口湖が形成されている。その数は環境庁(1989)によると、カルデラ湖16、火口湖59である。それらのうち、カルデラ湖2と火口湖11は、温泉水の流入などによって、硫酸や塩酸などの無機塩を溶かしこんだ酸性水をたたえる酸性湖となっている。このような酸性湖は東日本に多く、屈斜路湖、宇曾利山湖(恐山湖)、田沢湖、猪苗代湖、宮城県の瀧沼などはよく知られている。西日本では酸性湖は霧島火山に集中し、不動池、六観音池、白紫池、新燃池は酸性湖である。また、環境庁(1989)では貧栄養湖に区分されている大浪池、大幡池も酸性湖である。

酸性湖では、その特異な環境下に生育する生物により、特有な脂質が生成され、炭化水素などの脂質組成が特徴的になると考えられる。福島ほか(1991a, b, 1993)は、硫酸酸性の温泉水が流入して pH=3~4 の強酸性であるが、生物相が豊かな宇曾利山湖、約50年前に塩酸酸性の温泉水が人為的に導入されて酸性化した田沢湖(1970年頃の pH=4.2)、沿岸部に温泉水が湧きだしている屈斜路湖(pH=4.7)の堆積物中に C₂₃以上の一連の長鎖 anteiso-炭化水素、anteiso-アルコール、anteiso-脂肪酸が存在すること、n-アルカンは奇数炭素優位性が著しく低下することを見いだした。そして、これらの長鎖 anteiso-化合物(第1図)と奇数炭素優位性が低い n-アルカンは、酸性の湖水中で優占する微生物(耐酸性細菌)により生成されたもので、湖水の酸性化を示す化学的指標になる、と指摘している。

本研究では、霧島火山の酸性湖において、堆積物中にこのように特徴的な長鎖 anteiso-化合物が認められるか、n-アルカンの奇数炭素優位性は低いか、およびその他の脂質成分の特徴を調べることを目的として不動池堆積物の脂質を分析した。比較のために屈斜路湖、阿寒湖(富栄養湖)についても脂質を分析した。六観音池、白紫池、大浪池堆積物の脂質は分析中であり、結果の一部を述べる。

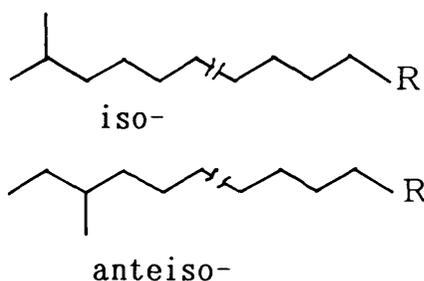


Fig.1 Chemical biomarker : anteiso - compound for acidic lake.

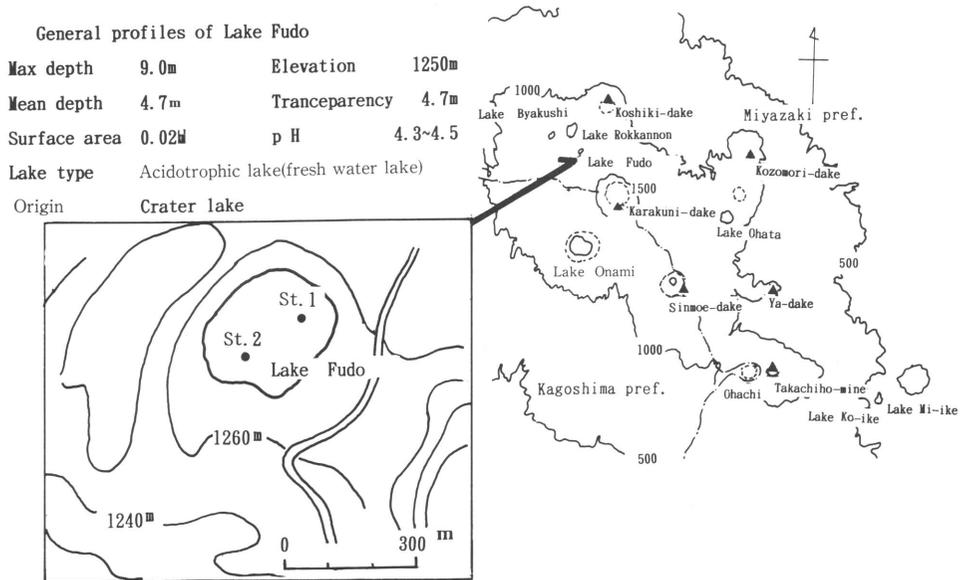


Fig.2 Map of the lakes in the Kirishima volcanos and sampling locations of the Lake Fudo.

2. 不動池の概要

不動池は、霧島屋久国立公園のなかの霧島火山に形成された火口湖の一つである。行政上は宮崎県に属し、標高1,000mを越すえびの高原に位置する(第2図)。不動池の南東には爆裂火口を有する韓国岳(標高1669.8m)がある。北東には酸性湖の白紫池と六観音池がある。不動池の概要は、水面標高1,250m、面積0.02km²、水深9.0m、平均水深4.7m、湖岸線延長0.7km、透明度8.0m~全透、自然湖岸71.43%、半自然湖岸28.57%である(環境庁, 1989)。流出入する河川はない。周囲は急な斜面に囲まれ、樹木や雑草が茂っている。南東側の斜面からは土砂が流れこみ、湖岸に堆積している。この斜面の上部に霧島道路が通じている。道路付近には噴気孔があり、水蒸気などを噴き出している。湖水は硫酸イオンを多く含み(鈴木, 1963), pH=2.9(吉村, 1976), 1979年 pH=4.5, 1985年 pH=4.3(環境庁, 1987)の強~弱酸性を示す。湖沼型は無機酸性湖(酸栄養湖)に分類されている。

屈斜路湖は湖面積79.48km²のカルデラ湖で、

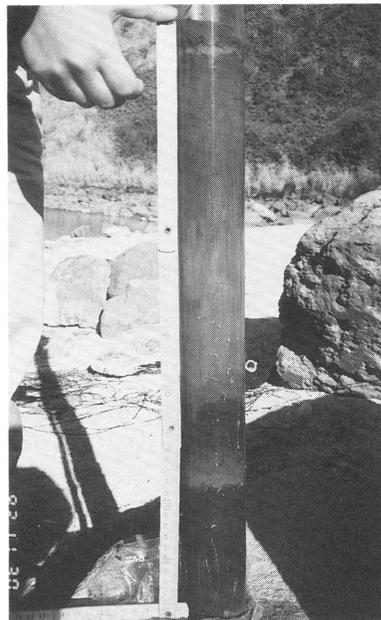


Photo.1. Core sample St-1 from Lake Fudo. Core length is 50 cm.

pH は4.7の弱酸性の貧栄養湖である(北海道公害防止研究所, 1990)。阿寒湖は湖面積13.00 km²のカルデラ湖であり, 酸性湖ではなく, 富栄養湖である(環境庁, 1989)。

3. 試料・分析法

1992年11月30日, 不動池より佐竹式コアサンプラーを用いて柱状試料 St-1 (2本), St-2 を採取した。コア長は St-1 が12cmと50cm, St-2 が50cmである。試料は20cmまでは2cm間隔, 20cmからは2.5cm間隔で切り, 分析時まで-20°Cで凍結保存した。水質は水質チェッカー(東亜電波工業, WQC-20A)により測定した。

屈斜路湖の試料は, 1992年8月26日, 南東部湖岸と中島の間付付近で, エクマン・バージ採泥器により採取した。阿寒湖の試料は, 1992年8月26日湖心付近においてエクマン・バージ採泥器により採取した。いずれも表層部数cmまでの泥を試料とした。試料は分析時まで-20°Cで凍結保存した。

脂質分析は, anteiso-化合物の有無および脂質組成の特徴を調べることとし, St-2の表層部0~8cmについて行った。酸性成分および柱状試料全体の分析結果は, 六観音池, 白紫池, 大浪池などの柱状試料の分析結果と比較検討ののち報告する予定である。

脂質の分析方法は, 次の通りである。メタノールで水分を除いた試料約1gを1N 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(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。酸性成分は三ふっ化ほう素メタノール(BF₃-MeOH)によりメチル化した。次に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, 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

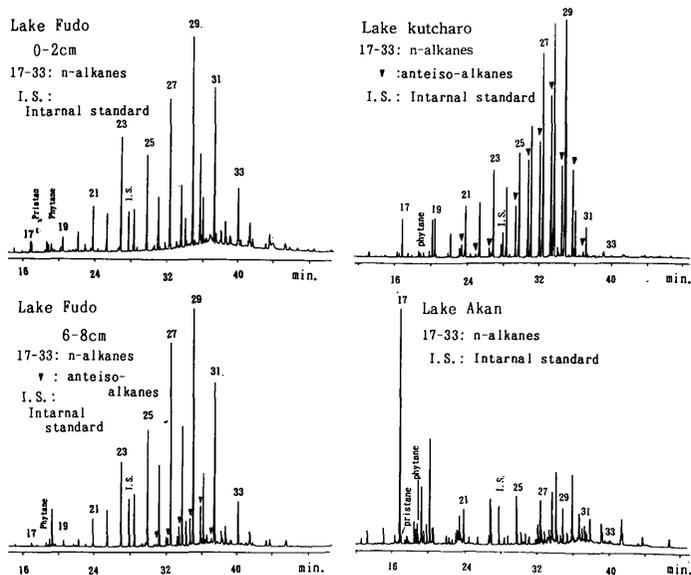


Fig.3 Gas chromatograms of aliphatic hydrocarbons.

Table 1 n-Alkanes and anteiso-alkanes data for sediments from L. Fudo, L. Kutcharo and L. Akan.

Sediments	n-Alkanes			anteiso-Alkanes			C %	N %	C/N
	$\mu\text{g/g}$	L/H	CPI	$\mu\text{g/g}$	ai/n	CPI *			
Lake Fudo 0-2 cm	13.5	0.05	2.5	—	—	—	2.7	0.25	10.8
2-4 cm	3.9	0.10	2.7	tr	—	—	1.4	0.13	10.8
4-6 cm	15.6	0.03	2.5	0.8	5.1	0.7	2.1	0.17	12.4
6-8 cm	15.4	0.02	2.4	1.2	7.8	0.8	4.5	0.36	12.5
Lake Akan	61.4	0.99	3.7	—	—	—	—	—	—
Lake Kutcharo	266.3	0.06	1.6	103.7	38.6	0.7	—	—	—

L/H : $L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$ CPI : $C_{14}-C_{34}$ CPI * : $C_{26}-C_{30}$
 ai/n : anteiso-alkanes $\times 100 / n$ -alkanes C, N, C/N : St-1

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。

4. 結果と考察

4-1. 水質・堆積物の状況

表層と水深4mの水質は変化がほとんどなく、pHは3.8~3.9、溶存酸素は9.8~10.0mg/l、伝導度は0、濁度は0~2 mg/lであった。測定されたpH値3.8~3.9は、過去の測定値pH=2.9(吉村, 1976)より大きく、1979年(pH=4.5)、1985年(pH=4.3)(環境庁, 1987)より小さく、強酸性である。透明度は測定しなかったが、湖水は透き通り、採泥の際に水深約8mの湖底にあるコアサンプラーが見分けられた。

柱状試料 St-1(12cm)は、0-2cm淡茶色泥、2-10cm灰色粘土、10-12cm火山灰である。50cm長のコアは、0-2cm淡茶色泥、2-10cm灰色粘土、10-14cm火山灰、14-30cm灰色泥で22.5-25cmに火山灰、30-37.5cm褐色泥、37.5-50cm褐色泥である(写真2)。St-2(50cm)は0-2cm淡茶色泥、2-12cm灰色粘土、12-15cm火山灰、15-40cm灰色泥で20-22cmに火山灰、40-50cm褐色泥であった。St-1(50cm)試料の炭素率C/Nは、0-4cmでは10.8、4-8cmでは12.4-12.5である(第1表)。これらのコアの10~15cmにある火山灰の起源は不明であるが、不動池の南約5kmにある新燃岳では、1717年、1959年などに火山灰を噴出する大きな噴火があった。

屈斜路湖の堆積物は有機質な黒色の軟泥、阿寒湖の堆積物は黒色の粘土であった。

4-2. 脂肪族炭化水素

飽和の直鎖炭化水素 n-アルカン質量分析により $C_{13} \sim C_{35}$ が検出された。ガスクロマトグラフィ-では $C_{14} \sim C_{34}$ -アルカンを定量した。ガスクロマトグラム(第3図)において、不動池では n-アルカンは 0-2cm、6-8cmとも、 C_{29} をピークとし、 C_{27} 、 C_{31} などが高く、奇数炭素優位性を示す。n-アルカンのピークとほぼ重なって不飽和の n-アルケンの低いピークも認められる。n-アルカン含有量は 2-4cm で少なくとも $3.9 \mu\text{g/g}$ であり、ほかは $13.5 \sim 15.6 \mu\text{g/g}$ とほぼ同じである。n-アルカンの炭素数分布は、0~8cm で類似するが、

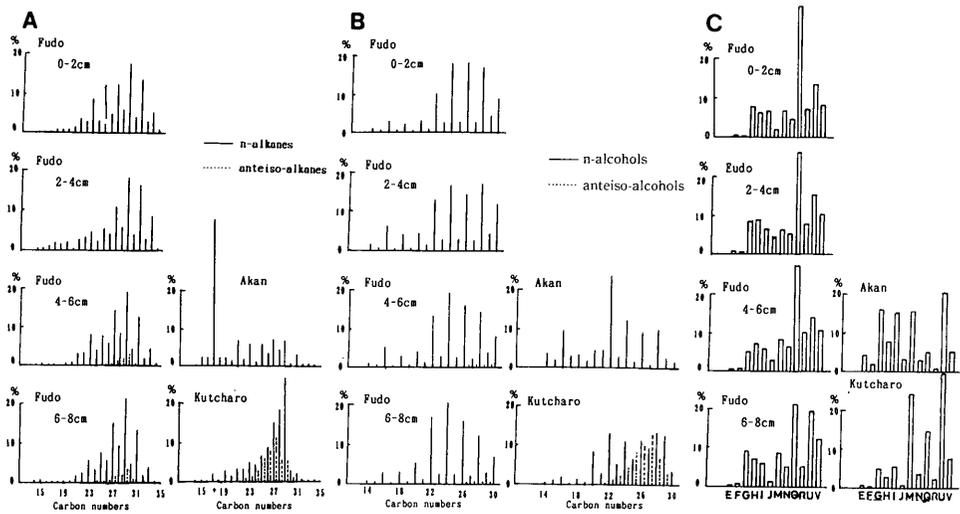


Fig.4 Percentage compositions of A : n-alkanes and anteiso-alkanes, B : n-alcohols and anteiso-alcohols, C : 4-desmethyl-sterols.

2-4 cmでは炭素数が小さいものも多く、L/H($L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$)は0.10と大きい(第4-A図)。CPI₁₄₋₃₄値も、2-4 cmではやや大きく2.7である(第1表)。

飽和の anteiso-アルカンは、不動池6-8 cm, 屈斜路湖のガスクロマトグラフのように、n-アルカンの前にピークが現れる(第3図)。この anteiso-アルカンは、マスフラグメントがn-アルカンに比べて、 $m/z = M-29$ 、ベースピーク $m/z = 57$ が大きい。不動池では4 cm以深で anteiso-アルカンが検出された。6-8 cmでは含有量が多くなり、 $C_{25} \sim C_{32}$ の anteiso-アルカン量は1.2 $\mu\text{g/g}$ である。これはn-アルカン量の7.8%に相当する。anteiso-アルカンの炭素数分布は、奇数炭素優位性がなく、CPI₂₆₋₃₀値は0.7-0.8である(第1表)。

不動池、屈斜路湖、阿寒湖の脂肪族炭化水素を比較する。屈斜路湖ではn-アルカンは、 C_{24} までは奇数炭素優位であるが、 C_{25} 以上では奇数炭素優位性を示さず(第3図)、n-アルカン全体のCPI₁₄₋₃₄は1.6であるが、 C_{24} 以上にかぎるとCPI₂₄₋₃₄は低くなり1.1である。阿寒湖では C_{17} -アルカンとn-アルケンが多い。n-アルカンのCPI₁₄₋₃₄は3.7である。この値に比べて不動池4-8 cmのCPI₁₄₋₃₄値は小さく2.4-2.5である。また川原大池でのCPI₁₄₋₃₄値4.1(近藤ほか, 1993a)よりも小さい。屈斜路湖では、 $C_{22} \sim C_{31}$ の anteiso-アルカンの量がおおく、n-アルカンの38.6%に相当している。また奇数炭素優位性がなく、CPI₂₆₋₃₀は0.7である(第1表)。以上のように不動池4-8 cm, 屈斜路湖では、anteiso-アルカンが存在し、n-アルカンは奇数炭素優位性がやや小さい。これらは、福島ほか(1991a, b, 1993)によって報告された酸性湖堆積物の特徴と一致している。

n-アルカンの起源について、陸上の高等植物は $C_{21} \sim C_{33}$ -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CPI値が高い(Tulloch, 1976; Rieley *et al.*, 1991)。藻類などの植物プランクトンは $C_{15} \sim C_{19}$ -アルカンに富み、 C_{17} がピークとなる(Weete, 1976)。不動池のn-アルカンは、 C_{29} , C_{27} , C_{31} など C_{20} 以上が多く、奇数炭素優

Table 2 n-Alcohols and anteiso-alcohols, phytol and sterols data for sediments from L. Fudo, L. Akan and L. Kutcharo.

Sediments	n-Alcohols			ai-Alcohols		Phytol	4-m-st	Sterols
	$\mu\text{g/g}$	L/H	CPI	$\mu\text{g/g}$	ai/n	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Lake Fudo 0-2 cm	29.6	0.13	6.0	—	—	24.2	16.3	16.8
2-4 cm	9.8	0.20	6.9	—	—	4.3	2.5	4.4
4-6 cm	33.5	0.17	6.2	0.4	1.2	26.4	8.7	19.4
6-8 cm	47.6	0.17	6.3	0.8	1.7	32.2	8.6	8.8
Lake Akan	208.2	0.42	4.2	—	—	468.3	26.8	539.6
Lake Kutcharo	281.3	0.16	2.1	131.9	46.9	556.4	62.8	323.1

L/H : $L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$ CPI : $C_{15}-C_{29}$ 4-m-st : 4-methyl-sterols(a,b,c)
 ai/n : anteiso-alcohols $\times 100$ / n-alcohols Sterols : 4-desmethyl-sterols

位性であり、 C_{17} など C_{19} 以下は少ない。これらは、不動池の有機物は陸上の高等植物起源が優勢で、藻類などの植物プランクトン起源が少ないことを示している。

不飽和のn-アルケンは藻類(Gelpi *et al.*, 1970 ; Youngblood *et al.*, 1971), 植物の葉のワックス(Giger and Schaffner, 1975)などに由来し、富栄養湖ではn-アルカン量ほどが含まれる(Giger *et al.*, 1980)。しかし、不動池0-2 cm, 屈斜路湖ではn-アルケンが少ない。これらの湖では、酸性水の環境下で藻類などの生物相が弱いためにn-アルケンが少ないものとみられる。

anteiso-化合物はバクテリア活動の指標物質とされている(Goossens *et al.*, 1989) が、一連の長鎖 anteiso-炭化水素は福島ほか(1991 a, b, 1993)により酸性湖堆積物から初めて見いだされたもので、現在のところその起源、生成プロセスは不明である。福島ほか(1991 a, b, 1993)によると、anteiso-炭化水素はpHが3~5程度の酸性湖に限って産出し、その環境下で優占する微生物に由来すると考えられている。また、鶴崎ほか(1992)は、田沢湖ではn-アルカン、n-アルケンの $\delta^{13}\text{C}$ が酸性化後に10%ほど低くなることから新たな生物種の出現を推定している。

4-3. アルコール

飽和で直鎖のn-アルコールは $C_{14} \sim C_{32}$ を検出して定量した。ガスクロマトグラム(第5図)において、不動池では C_{24} をピークとし偶数炭素優位性を示す。CPI₁₅₋₂₉は2-4 cmがやや大きく6.9であるが、ほかは6.0~6.3である。n-アルコールの炭素数分布は0-8cmでは似ているが、表層0-2 cmは炭素数が小さいものが少ないのでL/H($L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$)が小さくなり、0.13である(第4-B図)。n-アルコール含有量は2-4 cmでは目だって少なく9.8 $\mu\text{g/g}$ である(第2表)。

anteiso-アルコールは屈斜路湖堆積物に豊富に認められ、ガスクロマトグラムではn-アルコールの前にピークが現われる。anteiso-アルコールは偶数炭素優位性がほとんどなく、CPI₂₁₋₂₉は1.1である。anteiso-アルコールのマスフラグメントグラムは、n-アルコールとほとんど同じであるが、 $m/z=57$ がやや大きい。不動池では4-8 cmに $C_{27} \sim C_{30}$ の anteiso-アルコールがわずかに検出された。その量は6-8 cmで0.8 $\mu\text{g/g}$ であり、n-アルコール量の1.7%の量であった(第2表)。

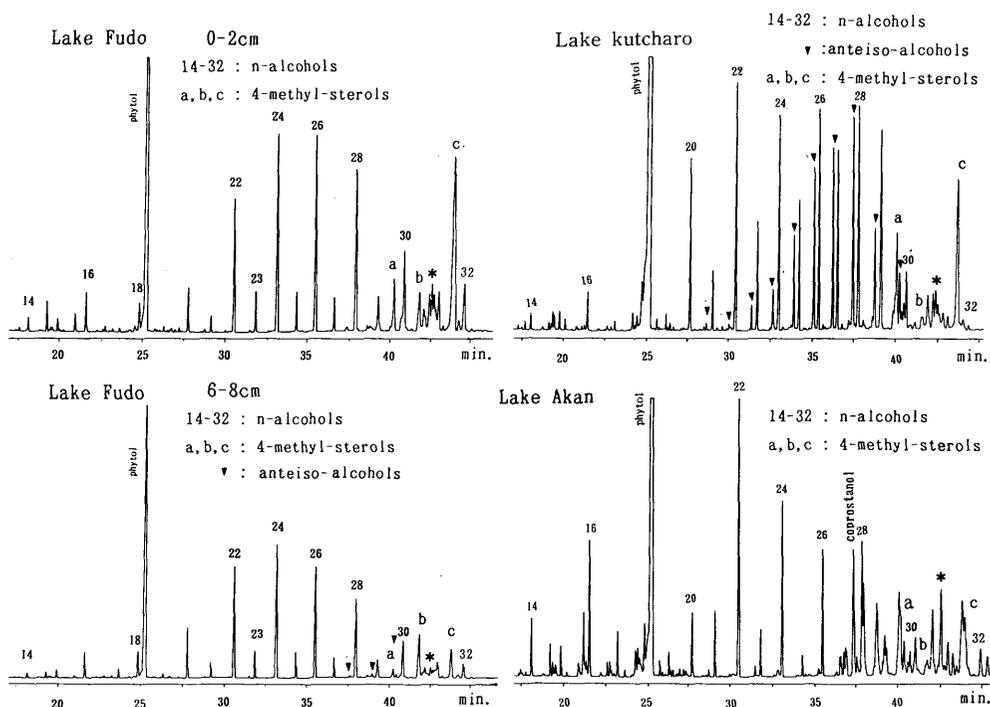


Fig.5 Gas chromatograms of n-alcohols, phytol and 4-methyl-sterols.

不動池、屈斜路湖、阿寒湖のアルコールを比較する。屈斜路湖、阿寒湖ではn-アルコールに富み、それぞれ $281.3\mu\text{g/g}$ 、 $208.2\mu\text{g/g}$ である。また phytol 量はn-アルコール量の約2倍である。これらに比べて不動池からのn-アルコールと phytol の量はかなり少ない。屈斜路湖では、n-アルコールは偶数炭素優位性であるが、 CPI_{15-29} は小さく2.1である。また、 $\text{C}_{21}\sim\text{C}_{30}$ の anteiso-アルコールが豊富であり、含有量 $131.9\mu\text{g/g}$ はn-アルコール量の46.9%に相当する。このように屈斜路湖では、anteiso-アルコールの豊富な存在、n-アルコールは偶数炭素優位性が低い、という特徴がある。一方、不動池においては anteiso-アルコールは微量であり、それが検出される4-8cmでのn-アルコールの偶数炭素優位性は高く、 CPI_{15-29} は6.2-6.3となっている。このように不動池のアルコールには屈斜路湖におけるような酸性湖堆積物の特徴は明瞭には認められなかった。

生物体のアルコール組成について、陸上の高等植物は C_{22} 以上が多く、 C_{26} と 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} など炭素数が小さなものが多い(Cranwell, 1982)。不動池のn-アルコールは、 C_{20} 以上が多く、 C_{16} など炭素数が小さなものは少ないことから、陸上の高等植物起源が優勢であり、藻類などの植物プランクトン起源は少ないと考えてよい。

一連の長鎖 anteiso-アルコールは、福島ほか(1991a,b,1993)によって酸性湖堆積物から見いだされたもので、その起源は不明である。しかし、anteiso-化合物はバクテリア活動に由来するとされるので(Goossens *et al.*, 1989)、酸性水のなかで生育する微生物が、anteiso-アルコールを生成した(Cranwell, 1980)と考えてよいであろう。

4-4. 4-メチルステロール

4-メチルステロールは、GC 保持時間、GC/MS の文献(Smith *et al.*,1982 ; DeLeeuw *et al.*,1983 ; 近藤ほか, 1993a) により同定を行なった。ガスクロマトグラム(第5図)では、4-メチルステロールはC₂₉-アルコールの後にピークが現われている。同定できたものは、4 α -methyl-5 α -cholestan-3 β -ol(a), 4 α -24-methylene-5 α -cholestan-3 β -ol(?) (b), 4 α -23,24-trimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol : dinosterol(*), 4 α -23,24-trimethyl-5 α -cholestan-3 β -ol : dinostanol(c)など7種類である。不動池0-2cm, 屈斜路湖ではdinostanol(c)が最も多く、それぞれ12.9 μ g/g, 46.4 μ g/gである。dinosterol(*)はC₃₁-アルコールとほぼ同じ位置にピークが現われている。dinosterol(*)は阿寒湖では比較的多い。

dinosterol(*)は植物プランクトンの渦鞭毛藻類 dinoflagellates に特徴的に含まれている(Shimizu *et al.*,1976)。そのため、堆積物への渦鞭毛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(DeLeeuw *et al.*,1983)。dinosterol(*)は富江湾の堆積物に豊富に含まれ、4-メチルステロールの約40%を占めている(近藤ほか, 1993a)。また、川原大池の汽水~淡水期の堆積物(近藤ほか, 1993b)や淡水湖の堆積物(Robinson *et al.*,1984)にも多く含まれている。dinosterol(*)は阿寒湖の堆積物には多いが、不動池0-8cmや屈斜路湖においては少ない。これは富栄養湖である阿寒湖では淡水性の渦鞭毛藻類などの植物プランクトンが多く、酸性湖である不動池、屈斜路湖ではそれらが少ないことを反映したものと考えられる。

dinostanol(c)は、dinosterol(*)の22位の二重結合が単結合になったものである。渦鞭毛藻類はdinostanol(c)も含むので(Alam *et al.*,1981), 堆積物中のdinostanol(c)は渦鞭毛藻類起源とされている。しかし、湖成堆積物中のdinostanol(c)の起源はよくは解っていない(Robinson *et al.*,1984)。dinostanol(c)は不動池0-6cmと屈斜路湖では最も多く、dinosterol(*)は微量である。同様に川原大池の汽水~淡水堆積物ではdinostanol(c)はdinosterol(*)の1.2~3.5倍の量である(近藤ほか, 1993b)。このようにdinostanol(c)が多くなる理由として、渦鞭毛藻類の量と種類を反映したもの、還元環境下で嫌気性バクテリアによりdinosterol(*)から生成されたもの、または酸化環境下でdinosterol(*)が選択的に減少したことなどが考えられるが、いずれによるものか不明である。

不動池、屈斜路湖は、n-アルカンとn-アルコールの炭素数分布の特徴では、藻類の寄与が阿寒湖よりも少ないと考えられる。しかしdinostanol(c)は、不動池、屈斜路湖では阿寒湖よりも豊富である。従って、不動池、屈斜路湖では渦鞭毛藻類の量が多いためにdinostanol(c)が多くなると考えにくい。渦鞭毛藻類の種類については、不動池の藻類組成が調べられていないようであり、今後の調査を要する。酸化、還元の状態については、堆積物の性質からは不動池は酸化的、屈斜路湖と阿寒湖は還元的な環境にあると思われる。従って、不動池と屈斜路湖でdinostanol(c)が多いことと酸化、還元的环境とは関連していないように思われる。dinostanol(c)の起源については、今後の検討問題である。

阿寒湖ではC₂₈-アルコールの直前には、4-メチルステロールではないが5 β -cholestan-3 β -ol : coprostanolがある。その量は0.2 μ g/gである。このcoprostanolは、哺乳動物の腸内でバクテリアによりcholesterol(G)が還元されて生成されるもので、汚染の指標物質とされている(Kanazawa and Teshima,1978 ; 小椋,1983)。coprostanolは不動池、屈斜路湖では認められなかった。

4-5. 4-デスメチルステロール

同定した12種類の4-デスメチルステロールと含有量は第3表に示した。ガスクロマトグラム(第6図)では brassicasterol (I) と C_{29} アルコール, stigmasterol (Q) と C_{30} アルコールのピークの重なりが認められた。従って, brassicasterol (I) からは C_{27} アルコール量, stigmasterol (G) からは C_{29} アルコール量の半分を便宜的に差し引き補正を施した。

不動池 0-8 cm で主要なものは, stigmasterol (Q), β -sitosterol (U) である。cholesterol (G), brassicasterol (I), campesterol (M) はやや少ない。屈斜路湖では campesterol (M), stigmasterol (Q), β -sitosterol (U) が多く, cholesterol (G), brassicasterol (I) は少なく不動池 6-8 cm と似ている。阿寒湖では stigmasterol (Q) は少なくなり, cholesterol (G), brassicasterol (I), campesterol (M), β -sitosterol (U) が多くな

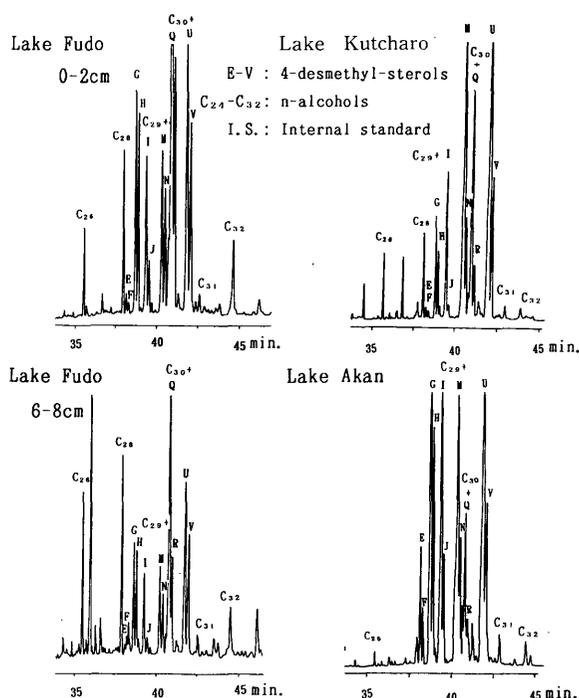


Fig. 6 Gas chromatograms of 4-desmethyl-sterols. Peaks assignments are given in Table 3.

Table 3 Assignment of sterols for sediments from L. Fudo, L. Akan and L. Kutcharo.

Peak no.	Identification	Cn	D.B.	F-1	F-4	A	K
E	cholesta-5,22E-dien-3 β -ol(22-dehydrocholesterol)	27	5.22	0.11	0.05	24.2	1.7
F	5 α (H)-cholest-22E-en-3 β -ol	27	22	0.06	0.08	10.3	1.2
G	cholest-5-en-3 β -ol(cholesterol)	27	5	1.38	0.81	88.8	16.9
H	5 α (H)-colestan-3 β -ol(cholestanol)	27	—	1.12	0.69	42.6	9.9
I	24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol(brassicasterol)	28	5.22	1.08	0.54	82.5	17.8
J	24-methyl-5 α (H)-cholest-22E-en-3 β -ol(spongesterol)	28	22	0.35	0.15	17.9	1.9
M	24-methylcholest-5-en-3 β -ol(campesterol)	28	5	1.20	0.78	84.0	79.8
N	24-methyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol(campestanol)	28	—	0.80	0.49	16.8	13.2
Q	24-ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol(stigmasterol)	29	5.22	5.65	1.89	28.7	48.1
R	24-ethyl-5 α (H)-cholest-22E-en-3 β -ol	29	22	1.24	0.50	4.1	7.6
U	24-ethylcholest-5-en-3 β -ol(β -sitosterol)	29	5	2.38	1.76	109.8	99.4
V	24-ethyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol(stigmastanol)	29	—	1.40	1.11	29.9	25.7

Cn : carbon number D.B. : double bond positions F-1 : L. Fudo 0-2 cm(μ g/g)
 F-4 : L. Fudo 6-8 cm(μ g/g) A : L. Akan(μ g/g) K : L. Kutcharo(μ g/g)

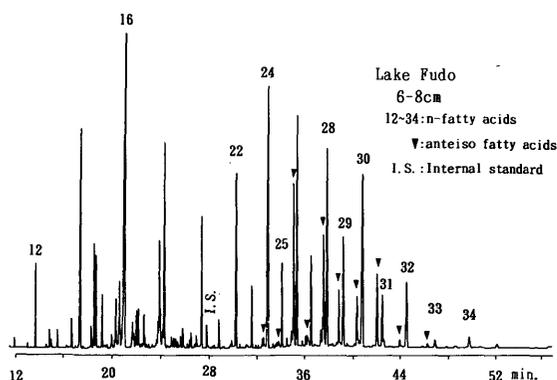


Fig.7 Gas chromatogram of fatty acids.

っている(第3表, 第4-C, 6図)。4-デスメチルステロール量は不動池では4.4~19.4 $\mu\text{g/g}$ であり, 2-4 cm, 6-8 cmでは少ない。屈斜路湖では323.1 $\mu\text{g/g}$, 阿寒湖では539.6 $\mu\text{g/g}$ である。これらの6試料について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を比較すると, 不動池6-8 cm, 屈斜路湖では4-デスメチルステロールの含有量の割合が少ない。

H/G, V/Uなどのスタノール/ステノール比については, 不動池はH/Gが0-6 cmは0.81-1.36, 6-8 cmは0.86, V/Uが0-6 cmは0.59-0.78, 6-8 cmは0.63である。これらの値は, 屈斜路湖(H/G=0.58, V/U=0.26), 阿寒湖(H/G=0.48, V/U=0.27)よりも大きい。

4-デスメチルステロールの起源について, 陸上の高等植物には campesterol(M), stigmasterol(Q), β -sitosterol(U)が多い(秋久, 1989)。これらは珪藻類, 緑藻類にも含まれている(Volkman, 1986)。これらの3種を合計した組成%は, 不動池では48.5~55.0%, 屈斜路湖では70.3%であり, いずれも阿寒湖での41.2%よりも大きい。brassicasterol(I)は珪藻類の指標化合物とされ, cholesterol(G)は動物プランクトンに多く, 藻類からも検出されている(Volkman, 1986)。brassicasterol(I)は不動池では6.0~6.4%, 屈斜路湖では5.5%であり, 阿寒湖における15.3%より少ない。また, cholesterol(G)は不動池では5.3~9.1%, 屈斜路湖では5.2%であり, 阿寒湖での16.5%よりかなり少ない。これらのことから, 不動池, 屈斜路湖堆積物の有機物は, 陸上の高等植物起源が多く, 一方, 阿寒湖堆積物の有機物は陸上の高等植物起源のものに加えて, 珪藻類, 動物プランクトン類起源が多いことが推測される。また, 不動池が屈斜路湖, 阿寒湖と campesterol(M), stigmasterol(Q), β -sitosterol(U)の組成%が異なるのは, 起源となる陸上の高等植物の種類の違いを示すものと考えられる。

阿寒湖は, 4-デスメチルステロール量が多く, また珪藻類, 動物プランクトンに由来するとされる brassicasterol(I), cholesterol(G)が多い。これは富栄養湖を反映したものと認められる。

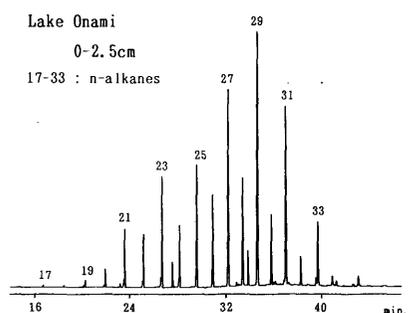
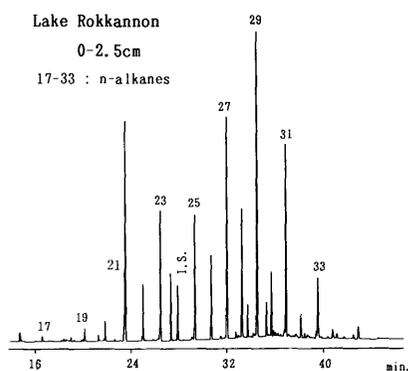


Fig.8 Gas chromatograms of aliphatic hydrocarbons.

二重結合が分子内にない cholestanol(H), stigmastanol(V) などのスタノールの起源については、生物体にスタノールが少ないことから、堆積物中で不飽和ステロールであるステノールが微生物的、化学的に水素化されて生成した(Gaskell and Eglinton, 1976), または堆積の過程で生物からのステノールが酸化的条件下で選択的に壊された結果による(Nishimura, 1977)とされている。不動池では0-2 cm ではH/Gが0.81, V/Uが0.59であり4-6 cmまでは増大する。これらの値は、Nishimura(1977)による白駒湖表層のH/G=0.82, V/U=0.95に近い。不動池においてもスタノールは堆積の過程で微生物的、化学的に生成され、屈斜路湖、阿寒湖よりもスタノールが多いのは、その堆積環境を反映したものであると考えられる。

4-6. 脂質組成の特徴

不動池は、霧島火山に形成された火口湖であり、pHが3.8~3.9(本研究による測定値)の酸性水をたたえている。採取した柱状堆積物0-8 cmの脂質成分の特徴は、屈斜路湖(酸性湖)、阿寒湖(貧栄養湖)との比較などから次の通りである。

福島ほか(1991a,b,1993)は、本邦の中程度に酸性化した湖沼堆積物から一連の長鎖 anteiso-炭化水素, anteiso-アルコール, anteiso-脂肪酸を見いだした。これらの anteiso-化合物は、不動池の堆積物4-8 cmに存在する。anteiso-脂肪酸は、詳しい検討は続報にまわすがC₂₁~C₃₄が同定できた(第7図)。不動池6-8 cmでの anteiso-アルカン量は、n-アルカン量の7.8%, anteiso-アルコール量はn-アルコール量の1.7%と僅かである。n-アルカンの奇数炭素優位性, n-アルコールの偶数炭素優位性の低下は明瞭には認められなかった。屈斜路湖の堆積物は、anteiso-化合物が多く、n-アルカンの奇数炭素優位性, n-アルコールの偶数炭素優位性の著しい低下が見られた。酸性湖堆積物中の anteiso-化合物の生成, 炭素の偶奇優位性の低下は、バクテリア活動によるものと考えられている(Cranwell, 1980; Goossens *et al.*, 1989; 福島ほか, 1991a,b,1993)。しかし、その起源はまだ解明されていない。なお、海洋堆積物中のn-アルカンが、炭素数の大きい部分で奇数炭素優位性が著しく低下することがあり、これはバクテリア起源によるとの報告(Nishimura and Barker, 1986)がなされてる。

不動池の堆積物0-4 cmには、anteiso-化合物が認められない。この柱状堆積物0-8 cmには、性状、脂質組成に大きな変化は見られない。従って、anteiso-化合物が検出されないのは、湖水のpHなどの微妙な変化によって生物相が変わり anteiso-化合物が生成されなかったためと考えられる。

1993年9月11, 12日に六観音池, 白紫池, 大浪池から採取した柱状堆積物0-10cmからの炭化水素, アルコール, 脂肪酸には anteiso-化合物は検出されなかった。それらの湖の堆積物0-2.5cmにおける炭化水素のガスクロマトグラムは、不動池0-2 cmに類似し、n-アルカン以外のピークが少なく単調である(第8図)。

福島ほか(1991a,b,1993)によると、一連の長鎖 anteiso-化合物は、pHが3~5の中程度に酸性化した湖沼の堆積物に存在する。霧島火山の酸性湖の多くは、湖水のpHが4.3~5.5であり、中程度ないし弱く酸性化した湖といえる。しかし、anteiso-化合物は現在のところ不動池の堆積物4-8 cmにしか検出されない。このことは、pHが中程度であること、および何等かの別の要因が整った限られた条件下で生育する生物種が、一連の長鎖 anteiso-化

合物を生成し、また n-アルカンの奇数炭素優位性、n-アルコールや脂肪酸の偶数炭素優位性を低下させるものと考えられる。

不動池では、n-アルカンと n-アルコールの炭素数分布、4-デスメチルステロール組成の検討により、堆積物中の有機物は外来性である陸上の高等植物起源が優勢であり、藻類などの植物プランクトン起源は少ないと判断される。これは陸上の高等植物起源の有機物は、周囲から入り込むが、酸性水という厳しい条件のため動物、植物プランクトンなど自生の生物相は極めて貧弱であること(佐竹, 1980)によると考えられる。

不動池、屈斜路湖の堆積物では、渦鞭毛藻類に特徴的に含まれる 4-メチルステロールは、阿寒湖に比べて、飽和の dinostanol(c) が多く、不飽和の dinosterol(*) は微量である。また、不動池の堆積物は、飽和の 4-デスメチルステロールの割合が高いので、スタノール/ステノール比(H/G, V/U)は屈斜路湖、阿寒湖よりも大きい。不動池の堆積物でこのようにスタノールの比率が高くなる理由は不明であり、他の湖沼型をもつ湖沼堆積物のステロール組成と併せて検討する必要がある。

5. ま と め

霧島火山の不動池は、湖水の pH が 3.9 程度の酸性湖であり、柱状堆積物 0-8cm 中の脂質成分の特徴は次の通りである。

一連の長鎖 anteiso-炭化水素、anteiso-アルコール、anteiso-脂肪酸は柱状堆積物 4-8 cm から検出された。それらの量は僅かであり、anteiso-アルカンは n-アルカンの 5.1~7.8 %、anteiso-アルコールは n-アルコールの 1.2~1.7% に相当する。n-アルカンの奇数炭素優位性、n-アルコールの偶数炭素優位性の低下はほとんど認められなかった。anteiso-化合物は 0-4 cm では認められない。また六観音池 (pH=4.7~5.2)、白紫池 (pH=5.0~5.5)、大浪池 (pH=4.4~4.9) の柱状堆積物 0-10cm にも、anteiso-化合物は検出されなかった。従って、一連の長鎖 anteiso-化合物は、pH が中程度であること、および別の諸要因が整ったときに限って、生成されるものと考えられる。

n-アルカンと n-アルコールの炭素数分布、4-デスメチルステロール組成から、不動池堆積物中の有機物は、陸上の高等植物起源が優勢であり、自生の動植物プランクトン起源は少ないと判断される。これは、不動池は酸性湖であり、自生の生物相が貧弱であるためと考えられる。

4-メチルステロールは、阿寒湖などに比べて飽和の dinostanol などが多く、不飽和の dinosterol は微量であった。また、4-デスメチルステロールはスタノール/ステノール比 (H/G, V/U) が、屈斜路湖、阿寒湖より高い。不動池においてスタノールが多い理由は不明であり、今後の検討を要する。

参 考 文 献

- 秋久俊博(1989) : 総合油脂科学, 131-142, 恒星社厚生閣.
ALAM M., SANSING T.B., GUERRA J.R. and HARMON A.D.(1981) : *Steroids* **38**, 4, 375-382.
CRANWELL P. A.(1980) : *Chem. Geol.* **30**, 15-26.

- CRANWELL P. A.(1982) : *Prog.Lipid Res.* **21**, 271-308.
- DELEEUW J.W., RIJPSRA W.I.C., SCHENCK P.A and VOLKMAN J.K.(1983) : *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 455-465.
- 福島和夫・無藤直子・上村 仁・近藤 寛・石渡良志 (1991a) : 日本地球化学会1991年会講演要旨集 265.
- 福島和夫・上村 仁・河合崇欣・野尻幸宏 (1991b) : 日本陸水学会第56回大会講演要旨集 152.
- 福島和夫・石川理恵・上村 仁・小椋和子・林 秀剛 (1993) : 日本地球化学会1993年会講演要旨集 315.
- GASKELL S.J. and G.EGLINTON (1976) : *Geochim.Cosmochim. Acta* **40**, 1221-1228.
- GELPI E., SCHNEIDER H., MANN J.and ORO J.(1970) : *Phytochem.* **9**, 603-612.
- GIGER W. and SCHAFFNER C.(1975) : In *Advances in Organic Geochemistry* 1975. 375-390.
- GIGER W., SCHAFFNER C. and WAKEHAM S.G,(1980) : *Geochim.Cosmochim.Acta* **44**. 119-129.
- GOOSSENS H., DUREN R.R., DELEEUW J.W. and SCHENCK P.A.(1989) : *Org.Geochem.* **14**, 27-41
- 北海道公害防止研究所 (1990) : 北海道の湖沼.
- 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.
- 環境庁 (1989) : 日本の湖沼環境 1-196.
- 近藤 寛・石渡良志・福田久美子(1993a) : 長崎大教育自然研報 48, 47-64.
- 近藤 寛・板倉麻子・石渡良志(1993b) : 同上 49, 13-25.
- NISHIMURA M.(1977) : *Nature* **270**, 711-712.
- NISHIMURA M. and BARKER E.W.(1986) : *Geochim.Cosmochim. Acta* **50**, 299-305.
- 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
- ROBINSON N.,CRANWELL P.A.,FINLAY G.J. and EGLINTON G.(1984) : *Org. Geochem.* **6**, 143-152.
- 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.
- 鈴木静男(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.
- 鶴崎 実・福島和夫・上村 仁・山田桂太・石渡良志 (1992) : 日本地球化学会 1992 年会講演要旨集 146.
- VOLKMAN J.K.(1986) : *Org. Geochem.* **9**, 83-99.
- WEETE J.D.(1976) : In *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, 349-418, Elsevier,Amsterdam.
- 吉村信吉(1976) : 湖沼学 (増補版) 生産技術センター.
- YOUNGBLOOD W.W.,BLUMER M.,GUILLARD R.L. and FIORE F.(1971) : *Marine Biology* **8**,190-201.