

伊万里湾堆積物中の脂質成分の分布*

近藤 寛・石渡 良志**・山本 修一***

長崎大学教育学部地学教室

(平成3年10月31日受理)

Distribution of Lipid Compounds in Sediments from Imari Bay

Hiroshi KONDO, Ryoshi ISHIWATARI** and Shuichi YAMAMOTO***

Department of Geology, Faculty of Education
Nagasaki University, Nagasaki 852, Japan

(Received Oct. 31, 1991)

Abstract

Imari Bay lies in the north-western part of Kyushu with the Takasima Is. at the bay-mouth and the Fukushima Is. in the central bay, opening north-westward into Genkainada open sea. The bottom sediments were divided into four groups, that is, calcareous muddy sand, calcareous mud, mud, muddy sand, by the contents of mud and calcium carbonate. Eight sediment samples have been analysed for aliphatic hydrocarbons (n-alkanes), aliphatic alcohols (n-alcohols), 4-methyl-sterols and 4-desmethyl-sterols in term of their area distribution, and in relation to the types of sediments.

Distribution of n-alkanes having a high odd/even carbon number preference with a maximum at n-C₂₉ or n-C₃₁ show a predominant contribution of terrestrial higher plants. L/H values ($L \leq n-C_{29}$, $H \geq n-C_{21}$) of n-alkanes for the calcareous sediments from the strait and the bay-mouth area are relatively high (L/H=0.13 at St. 3, 5). Low L/H value for the muddy sand from the bay head (L/H=0.10 at St. 8) due to an influx of terrigenous higher plants which contain high concentrations of $\geq n-C_{21}$ from the Arita and Imari rivers.

n-Alcohols ranging from n-C₁₄ to n-C₂₈ show even carbon number predominance

* 日本地球化学会1991年度年会(愛媛大学教養部)にて講演(1991年10月2日)

** 東京都立大学理学部化学教室 Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University.

*** 創価大学教育学部児童教育学科 Department of Child Education, Faculty of Education, Soka University.

and a maximum at $n-C_{22}$ or $n-C_{24}$. These $\geq n-C_{22}$ alcohols were derived from the higher plants of terrestrial source. In the lower molecular weight range ($< n-C_{22}$), $n-C_{16}$ alcohol is major peak for the samples at St. 1, 2, 5.

A total of 7 different 4-methyl-sterols were identified and they comprise 7-19% of the total 4-methyl-sterols. In general, high amounts of dinosterol were found in muddy sediments around the Fukushima Is. in the central bay.

Eighteen 4-desmethyl-sterols were identified in concentrations up to $37.3 \mu\text{g/g}$ dry sediment. The predominant components are 22-dehydrocholesterol, cholesterol, cholestanol, brassicasterol, β -sitosterol and stigmasterol, comprising 74% of the total 4-desmethyl-sterols. β -Sitosterol is major 4-desmethyl-sterols at the St. 8 in the bay-head area, in concentrations up to 30.9% of the total sterols, which has been used as an indication of terrestrial input. Cholesterol is the predominant 4-desmethyl-sterol in the calcareous sediments from strait and the bay-mouth area.

1. はじめに

現世の海洋環境では海底地形、水深、離岸距離、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要因により海底堆積物は粒度、鉱物、生物などの組成および化学的状態が多様であり、それぞれの堆積環境を特徴づけている。また堆積物中の有機物を構成する脂質の組成は堆積場所や堆積環境の違いにより多様である。外洋水と沿岸水が接する沿岸域における堆積物中の脂質は、河口域では Killops and Howell (1988), Bigot *et al.* (1989), Grimalt and Albaiges (1990) など、湾では Requejo and Quinn (1983), Hostettler *et al.* (1989) など、大陸棚については Volkman *et al.* (1983), Prahl (1985), Prahl and Pinto (1987) らにより報告されている。

地質学的試料に含まれ、海洋や陸上の生物、あるいはバクテリアなどの生物と明瞭な因果関係が認められる有機化合物は生物指標化合物 (バイオマーカー; biomarker) とよばれている。現世の海洋堆積物において有機

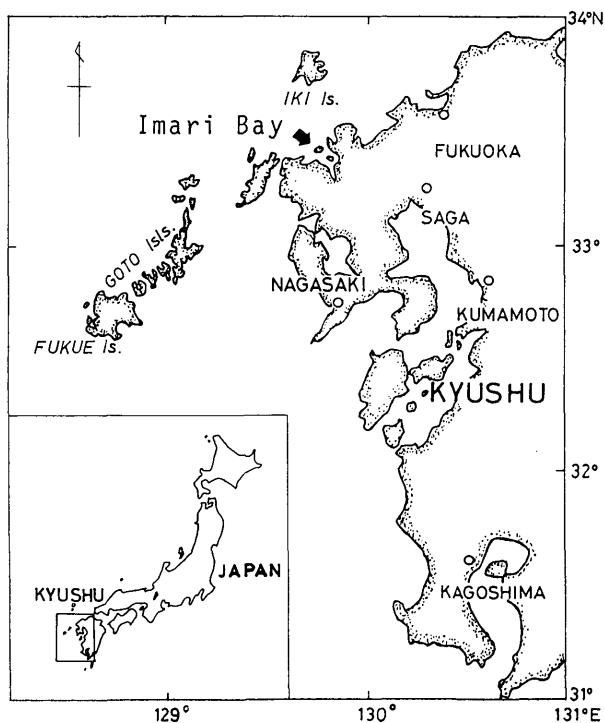


Fig. 1 Location map of Imari Bay.

物の起源を識別するのに利用される生物指標化合物は Brassell *et al.* (1980, 1984) らにより提案されている。なお堆積岩における生物指標化合物は石油の有機成因論、石油根源岩の熟成度指標と対比および古環境の推定などに用いられている。

著者らは長崎県大村湾の堆積物に含まれる脂肪族炭化水素とアルコールおよびステロールについて生物指標化合物の水平的な分布を大村湾の海況区分、堆積物の分布などに関連させて検討して堆積物中の有機物の起源について考察した (近藤ほか, 1990)。本論文では同様な生物指標化合物を用いて伊万里湾堆積物中の有機物の起源と分布について報告する (Fig. 1)。

2. 伊万里湾の概況

伊万里湾は東の佐賀県東松浦半島と西の長崎県北松浦半島にはさまれた内湾であり、湾口部は鷹島、湾中央～湾奥部は福島が広い面積を占めている。そのために湾内にはせまい水道が発達し、大飛島などの小島や浅瀬が散在している。伊万里湾は星鹿半島の北の津崎水道、鷹島の西の青島水道、鷹島の東にある日比水道の3か所で開口し、外洋水はこれらの水道を通して湾内に入る。津崎水道は最も水深が大きく、50m等深線で囲まれる海釜が存在する。海底地形は東側では水深30～40m内外の平坦面となり、西側では沈水谷の形状となっている。伊万里湾の最奥部は伊万里川と有田川が注ぐ河口域となっている。湾の南西部には志佐川が流入する (鎌田ほか, 1980)。

伊万里湾は溺れ谷によって形成された湾であり、海底地形は湾奥から湾口にかけてだいに水深が大きくなる。伊万里湾は第三紀層の杵島層群、佐世保層群とそれらを被覆する松浦玄武岩類から成る後背地に大きな平野をもたない比較的小さな湾である。

伊万里湾の恒流は第七管区海上保安本部 (1976) により報告されている。外洋水は津崎水道より流入して東に向い、日比水道より湾外に出るが一部は青島水道より流出する。湾奥部には福島と陸側の間を南西に向って侵入する。志佐川沖には環流が形成されている (Fig. 2) (鎌田ほか, 1980)。

伊万里湾は大村湾などと共に赤潮頻発水域である (佐賀県水試, 1980; 長崎県水試,

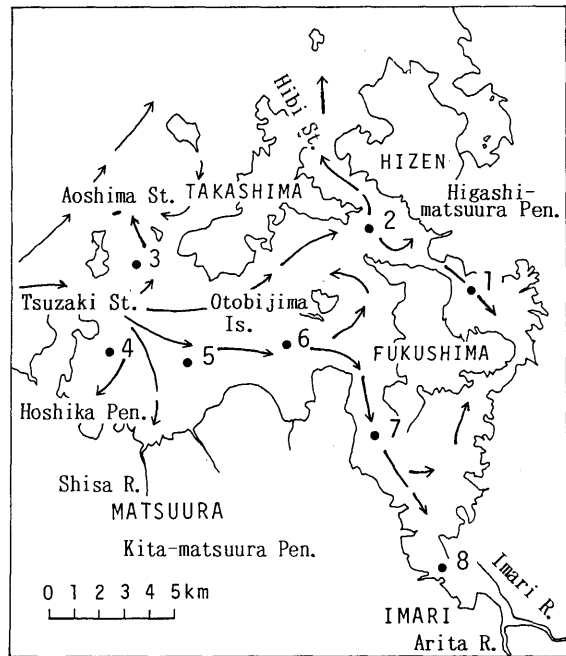


Fig. 2 Location of sampling sites and residual currents.

1986)。1985年の赤潮発生は3, 5月に *Gymnodinium* sp. (緑潮型), 5, 7月に *Heterosigma akashiwo*, 9~10月に *Prorocentrum sigmoides*, 3, 7月に不明種の計8件である。発生海域は伊万里湾西部の星鹿半島に近い海域および福島周辺の海域であった(長崎県水試, 1986)。

3. 試料と分析方法

1990年11月20日, 湾内の8地点からエクマン・バージ採泥器により採泥した。表層部約3 cmの深さまでの泥を試料として採取した。試料は分析時まで -20°C に凍結して保存した。含泥量は250mesh ($62\mu\text{m}$)の篩を通過した泥水に硫酸アルミニウム液を滴下して泥分を沈澱させ, 回収後に秤量して求めた。炭酸カルシウム量は, 蒸留水で脱塩分後に乾燥した試料を5%塩酸HClで脱灰後に重量を測定して求めた。

脂質成分の分析方法は次の通りである(近藤ほか, 1990, 1991)。脂質のケン化は凍結乾燥した試料4~5 gを1N KOH/メタノール(30ml)により 75°C で3時間環流して行った。ケン化した脂質成分は分液ロートに移し, 水(30ml)を加える。次に中性成分はn-ヘキサン/ジエチルエーテル(9:1)で抽出した。酸性成分は濃塩酸で $\text{pH}<1$ として同じ混合溶媒を用いて抽出した。

中性成分は薄層クロマトグラフィー(TLC)により4つに分画した。ジクロロメタン/メタノール(3:1)で洗浄した薄層プレート(Whatman, シリカゲル, PLK 5F)に試料と標準物質を塗布し, n-ヘキサン/酢酸エチル(9:1)で展開する。試料部分はアルミ箔で覆い, 標準物質はヨウ素により発色させる。試料は標準物質の展開位置に従って炭化水素(R_f 値0.86以上), 多環芳香族炭化水素(PAH)+ケトン(R_f 値0.51以上), 脂肪族アルコール・4-メチルステロール(R_f 値0.35以上), 4-デスメチルステロール(R_f 値0.35以下)に区切った(Smith *et al.* 1982)。各部のシリカゲルを薄層プレートから削り取りガラスカラムに入れる。各成分はn-ヘキサン/ジエチルエーテル(9:1)により流出させて回収した。

酸性成分は三フッ化ホウ素メタノールを添加して加熱によりカルボキシル基をメチル化した。メチル化物は中性成分と同様にn-ヘキサン/ジエチルエーテル(9:1)で抽出し, 次にTLCを用いてモノカルボン酸メチルエステル(R_f 値0.62以上), ジカルボン酸メチルエステル(R_f 値0.42以上), ヒドロキシ酸メチルエステル(R_f 値0.42以下)に分画した。

脂質の分析はガスクロマトグラフィー(GC)を用いた。脂肪族アルコール, ステロールおよびヒドロキシ酸メチルエステルはBSA (N, O-Bis(trimethylsilyl)acetamide; ジーエルサイエンス社製)と共に溶封し, 80°C で30分間加熱して水酸基をトリメチルシリル(TMS)エーテルに導いてGC分析に供した。GCはFID検出器を備えたHewlett Packard社製ガスクロマトグラフ5890Aに同社製の溶融シリカキャピラリーカラムUltra-2 ($0.32\text{ mm i.d.}\times 25\text{ m}$)を取付けて用いた。昇温条件は 50°C , 2分間保持後, 120°C まで $30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 昇温, 310°C まで $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 昇温, 310°C で30分間保持である。試料導入部温度は 310°C , FID温度は 315°C , キャリヤーガス(He)流量は $2\text{ ml}/\text{分}$ である。

各成分の同定はFinniganmat INCOS-50 GC/MSシステムによった。GCのカラムは

J&W社製のDB-5 (0.32mm i. d.×30m) である。昇温条件は60℃, 1分間保持後, 120℃まで30℃/分昇温, 310℃まで6℃/分昇温, 310℃で40分間保持である。質量分析計 (MS) はイオン化室内圧力0.739torr, イオン化電圧1050V, イオン源温度180℃, スキャンスピード1.5sec/scan, 質量範囲m/z50~650に設定した。

4. 結果と考察

4-1. 堆積物の区分

8地点における含泥量, 炭酸カルシウム量 (Table 1) は鎌田ほか (1980) による伊万里湾における測定値と合わせて分布図に示した (Fig. 3, 4)。含泥量の境界線は三角座標法による堆積物の分類法に基づいて75, 50, 25%で描いた。なお St. 2 の含泥量は77.6% であるが Fig. 3 では鎌

田ほか (1980) の図に従った。区分した堆積物名 (Table 1) は含泥量が75%を越える St. 1, 2, 4, 5, 6, 7は泥 (mud), 含泥量が25~50%である St. 3, 8は20%以下の礫量であり泥質砂 (muddy sand) とした。

Table 1. The values of the depth, mud(%), calcium carbonate(%) and bottom sediment names.

St.	Depth (m)	Mud (%)	CaCO ₃ (%)	Sediment name
1	13	98.2	11.5	mud
2	30	77.6	24.2	mud
3	40	42.6	49.8	muddy sand
4	38	84.0	23.1	mud
5	35	96.6	21.0	mud
6	35	98.1	10.8	mud
7	30	97.1	5.9	mud
8	5	34.5	3.3	muddy sand

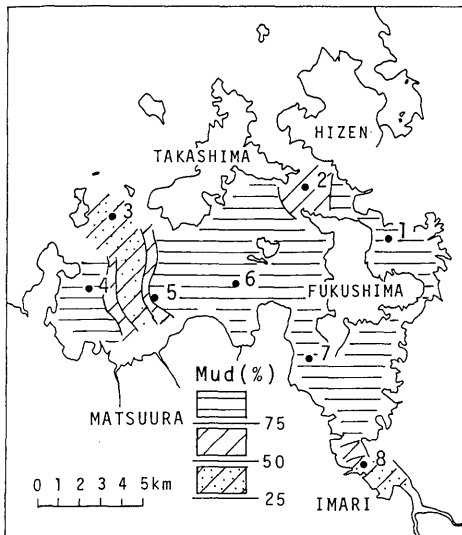


Fig. 3 Areal distribution of mud content.

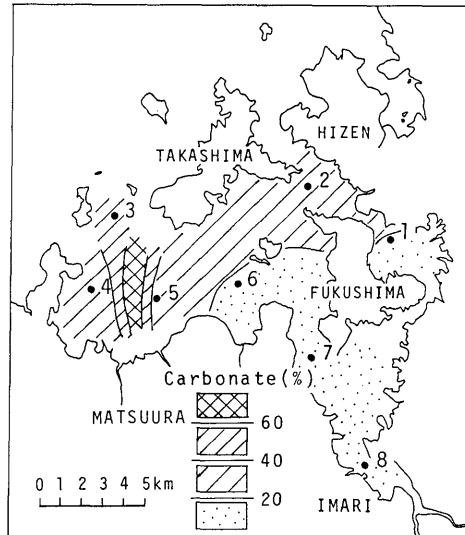


Fig. 4 Areal distribution of carbonate content.

泥 (mud) は湾中央部から福島周辺の広い範囲と湾の西部に分布する。含泥量は St. 1, 5, 6, 7は96%以上であり, St. 2, 4 はやや低く77.6, 84.0%である。泥質砂 (muddy sand) は湾奥の河口域と湾の西部の志々川河口沖から青島水道に細長く連なって分布する (Fig. 3)。泥質砂の含泥量は St. 8は34.5%, St. 3は42.6%である (Table 1)。

軟体動物の遺骸などに由来する炭酸カルシウムは海峡部あるいはその両端部に多い。伊万里湾において炭酸カルシウムに富む底質は青島水道から南へ帯状に分布する (Fig. 4)。St. 3 の泥質砂は炭酸カルシウム量が49.8%と最も高いために粒径が粗くなっている。この分布域に近い St. 4, 5 および日比水道付近の St. 2 の泥は炭酸カルシウム量が21.0~24.2%と比較的高い。湾奥の河口域にある St. 8 の泥質砂は炭酸カルシウム量が最も少なく3.3%である。これは淡水と海水とが接触する河口付近は生物の棲息に好適な環境ではなく、軟体動物類の遺骸が少ないためとみられる。

粒度組成の指標となる含泥量と軟体動物などの生物を起源とする炭酸カルシウムの地域的な分布により、伊万里湾の堆積物は、石灰質泥質砂 (St. 3), 石灰質泥 (St. 2, 4, 5), 泥 (St. 1, 6, 7), 泥質砂 (St. 8) に区分できる (Table 2)。脂質成分の組成と分布は、この堆積物の区分によって考察をする。なお脂質の酸性成分については別に報告する予定である。

Table 2. Classification of sediments from Imari Bay.

Regions	Stations	Sediment names	Mud (%)	Carbonate (%)
Strait	3	calcareous muddy sand	43	50
Bay-mouth	2, 4, 5	calcareous mud	78-97	21-24
Mid bay	1, 6, 7	mud	97-98	6-12
Bayhead (River mouth)	8	muddy sand	35	3

伊万里湾の湾奥部は炭素量 (C) の高い所があり、かつての炭鉱操業時の洗炭汚水の流入や現在の海岸付近にあるボタ山の侵食に起因する石炭の微粒子の混在によるものと考えられる (鎌田ほか, 1980)。

4-2. 炭化水素

Fig. 5 は St. 6 泥試料の炭化水素フラクションのガスクロマトグラムである。検出された脂肪族アルカン (n-アルカン) は $C_{13} \sim C_{36}$ である。n-アルカンは奇数炭素数のものが多く (奇数優位性)、分布の頂点は全て C_{29} である。ただし、ピーク面積法による n-アルカン (Table 3, Fig. 6) は St. 1, 6, 7 の泥試料以外は C_{31} がピークとなる。奇数炭素数分子と偶数炭素数分子の量比を示す CPI_{14-36} 値 (carbon preference index) は 1.3~1.9 (平均1.6) である。L/H ($L \leq C_{29}$, $H \geq C_{21}$) は 0.10~0.13 (平均0.12) である。n-アルカン含有量は 2.3~14.7 (平均8.0) $\mu\text{g/g}$ である (Table 3)。泥の堆積物である St. 1, 6, 7 の n-アルカン含有量は高く 10.5~14.7 $\mu\text{g/g}$ であり、大村湾の泥質堆積物における含有量 (8.5~11.9 $\mu\text{g/g}$) とほぼ等しい (近藤ほか, 1990)。

n-アルカンの起源について述べる。陸上の高等植物の n-アルカンは $C_{21} \sim C_{37}$ の範囲に

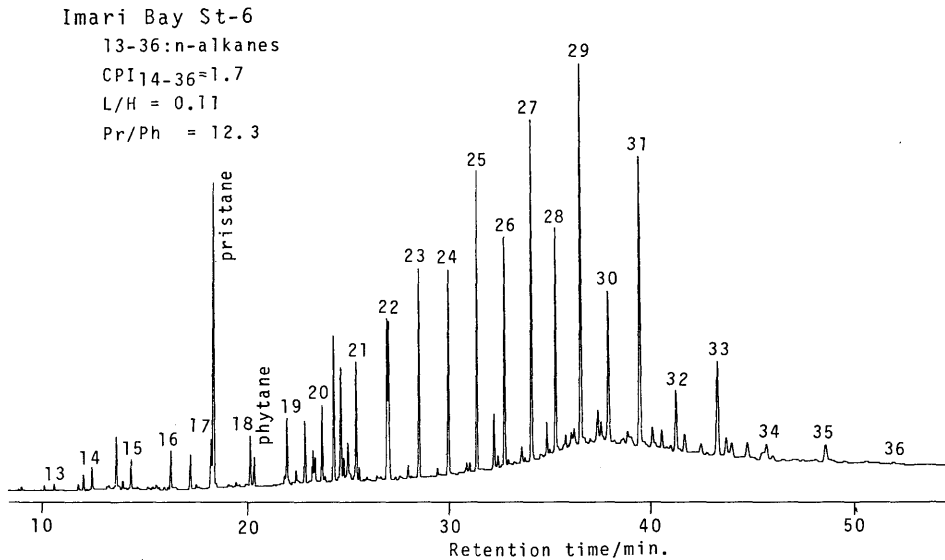


Fig. 5 Gas chromatogram of hydrocarbon fraction.

あり C_{29} , C_{31} , C_{33} を頂点とする (Eglinton and Hamilton, 1963; Johnson and Calder, 1973)。Prasad *et al.* (1990) によるとコナラ属 *Quercus robur* L. の葉のワックスに含まれる n-アルカンはワックス全量の 6.4% (乾燥重量で 0.082%) であり C_{27} (34.4%), C_{29} (20.1%), C_{25} (19.2%) の順に多い。CPI 値は高等植物の n-アルカンでは 10 を越える (Han and Calvin, 1969)。一方、海水中の植物プランクトンである藻類の n-アルカンは C_{17} または C_{15} に頂点を持ち (Han and Calvin, 1969; Gelpi *et al.*, 1970; Blumer *et al.*, 1971; Youngblood *et al.*, 1971), CPI 値は C_{17} を除いた値では 1~5 の範囲にある (Han and Calvin, 1969)。海草の n-アルカンは C_{17} に頂点があり, C_{19} , C_{15} も多くなっている (Nichols *et al.*, 1982)。バクテリア中の n-アルカンは C_{14} ~ C_{29} の範囲をもち C_{17} ~ C_{29} が多く, CPI 値は 1 に近いとされる (Han *et al.*, 1968b; Han and Calvin, 1969; Volkman *et al.*, 1980)。

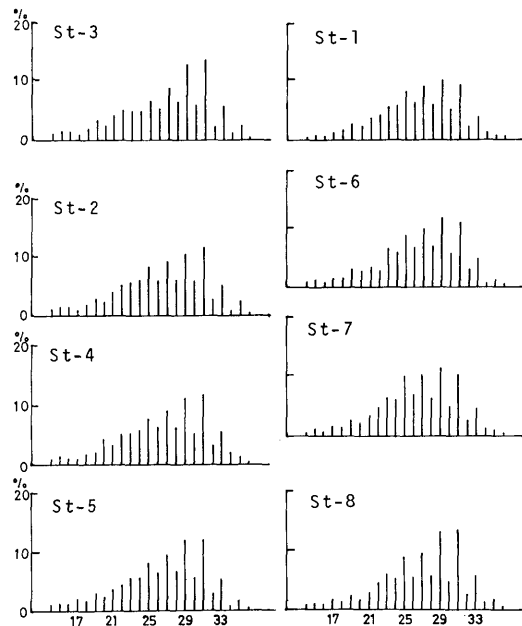


Fig. 6 Percentage composition of n-alkanes.

伊万里湾の底質に含まれる n-アルカンは炭素数の分布が奇数優位性であり、 C_{21} 以上が多く、 C_{20} または C_{31} を頂点とするので陸上の高等植物に多くの起源をもつことは明らかである。とくに砂の粒径部分に植物破片が最も多く観察された St. 8 試料の n-アルカンは C_{31} アルカンがピークを示し、 C_{20} の含有量 (%) が高く、また CPI_{14-36} 値 (1.9) も最大となっている (Fig. 6, Table 3)。

Table 3. n-Alkanes data for surface sediments from Imari Bay.

Sediments	St.	$\mu\text{g/g}$	L/H	CPI	Peaks	Hump/ $C_{22:1}$	Pr/Ph
calcareous muddy sand	3	2.3	0.13	1.7	31,29	0.07	8.0
calcareous mud	2	6.6	0.11	1.3	31,29	0.13	10.5
	4	2.6	0.12	1.4	31,29	0.09	7.5
	5	7.6	0.13	1.7	31,29	0.10	11.7
mud	1	13.9	0.12	1.5	29,31	0.18	13.0
	6	10.5	0.11	1.7	29,31	0.23	12.3
	7	14.7	0.12	1.9	29,31	0.14	13.2
muddy sand	8	5.8	0.10	1.9	31,29	0.16	10.3
mean values (n=8)	—	8.0	0.12	1.6	—	0.14	10.8

$\mu\text{g/g}$: $\mu\text{g/g}$ dry sediments.

L/H: $L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$ Pr/Ph: pristane to phytane ratio

CPI_{14-36} : $(C_{15} + C_{17} + \dots + C_{35}) / (C_{14}/2 + C_{16} + \dots + C_{34} + C_{36}/2)$

Peaks: Data are measured by peak area methods.

福島周辺の St. 1, 6, 7 は含泥量 (97.1%以上) が高く、炭酸カルシウム量 (11.4%以下) は低く、ピーク面積法による C_{20} アルカンがピークとなる。しかし、炭酸カルシウムが多く粒径が粗である他の試料は C_{31} がピークである (Table 3)。従って St. 1, 6, 7 の泥質堆積物と他の砂質堆積物においては、n-アルカンの起源となる有機物はやや違いがあると考えられる。大村湾においても炭酸カルシウムに富む粗粒な堆積物の n-アルカンは C_{31} が大きい傾向を示す (近藤ほか, 1990)。

現地性の生物である藻類、海草あるいはバクテリアに由来するとみられる C_{15} , C_{17} などの n-アルカンは伊万里湾の底質では量的に少なく、地域や堆積物の違いによる含有量 (%) の差はほとんどない。しかし、n-アルカンの L/H は湾奥の河口部 St. 8 の泥質砂では 0.10 であり、湾口部の St. 3 の石灰質泥質砂では 0.13 と大きくなる分布を示す (Fig. 13)。また、湾奥部では河川から運ばれた陸上の高等植物破片が多く含まれるために C_{20} 以上の n-アルカンの割合が高くなり L/H は低いと考えられる (Gearing *et al.*, 1976; 近藤ほか, 1990)。

沿岸域とくに内湾で油汚染を受けた底質では脂質の炭化水素フラクションは油起源の分枝や環状炭化水素からなる複雑な混合物を含むので GC では分離されずに、 C_{25} — C_{33} アルカンの範囲にベースラインの上昇、即ちハンプ (hump または UCM; unresolved complex mixture) を示す。また油の n-アルカンの CPI 値は 1 に近いため、油汚染を被った底

質ではn-アルカンはCPI値が低くなる (Farrington and Tripp, 1977)。伊万里湾ではハンブ (Fig. 5) は全てのクロマトグラムに認められる。C₂₀アルカンの位置で、ハンブとC₂₀アルカンの高さの比を示すと0.06~0.27、ハンブと内部標準であるC_{22:1}アルケン (n-docos-1-ene) の高さの比は0.07~0.23である。またCPI₁₄₋₃₆値は1.3~1.9 (平均1.6) である (Table 3)。ハンブ/C₂₀アルカンとCPI₁₄₋₃₆は各堆積物や湾内での分布に一定の傾向がないようである。ただし、ハンブ/C_{22:1}アルケンは湾口部 St. 3, 4, 5 の炭酸カルシウム質泥質砂と泥では低く0.07~0.10、湾央~湾奥部の泥~泥質砂では0.14~0.23と高い。湾奥部は伊万里市街に接し、工場や船舶の往来も多く、油汚染が進んでいるとみられるので、湾奥部でハンブ/C_{22:1}アルケンが高いのは油汚染によると考えられる。

Fig. 4 に認められるイソプレノイド炭化水素であるプリスタン (pristane) は比較的多く0.15~1.82 (平均0.86) $\mu\text{g/g}$ である。ファイタン (phytane) は0.02~0.14 (平均0.07) $\mu\text{g/g}$ である。プリスタン/ファイタン (Pr/Ph) は7.5~13.2である (Table 3)。プリスタンとファイタンは海や湖の堆積物に広く分布し、クロロフィル a の側鎖に由来するフィトール (phytol) から続成作用により生成する。また藻類 (Oró *et al.*, 1967; Han *et al.*, 1968a; Youngblood *et al.*, 1971)、動物プランクトン、陸上の高等植物、石油 (Gearing *et al.*, 1976)、バクテリア (Han *et al.*, 1968b; Han and Calvin, 1969) に含まれている。動物プランクトンである橈脚類 copepod、とくに Calanus 属はプリスタンに富む (Blumer *et al.*, 1964)。それはフィトールを持つ藻類を摂取した copepod の体内でプリスタンが生じるからである (Avigan and Blumer, 1968)。プリスタン、ファイタンは湾央~湾奥部 St. 1, 6, 7 の泥において多いので、ハンブ/C_{22:1}アルケンで認められる油汚染の分布と関係があると思われるが、多環芳香族炭化水素 (PAH)・ケトンの解析結果とあわせてあらためて報告する予定である。

なお大村湾の脂質分析では炭化水素と多環芳香族炭化水素 (PAH)・ケトンに分けていないので直接の比較はできないが、ハンブ/C₃₁アルカンの高さの比は0.2~0.8、CPI₁₄₋₃₆は2.8~3.4であった (近藤ほか, 1990)。

4-3. 脂肪族アルコール

脂肪族アルコール (n-アルコール) はGC, GC/MSによりC₁₂—C₃₂が確認された。このフラクションにある4-メチルステロールはC₂₇アルコールの後からあらわれ、dinos-terol (5) はC₃₁アルコールと一部重なる (Fig. 7)。n-アルコールは偶数炭素数のものが多く (偶数優位性)、最大となるピークは St. 1~6 はC₂₂, St. 7, 8 はC₂₄である。St. 1, 2, 5 はC₁₆アルコールに二次的な高まりを示す (Fig. 8)。C₁₄—C₂₈アルコール含有量は7.8~18.4 (平均14.2) $\mu\text{g/g}$, L/H (L \leq C₂₀, H \geq C₂₁) は0.26~0.65 (平均0.54), CPI₁₄₋₂₈は7.9~9.6 (平均8.9) である (Table 4)。C₁₄—C₂₈アルコール含有量とL/Hは大村湾の泥質堆積物での値7.0~16.7 (平均13.8) $\mu\text{g/g}$, L/H 0.49~0.63 (平均0.57) とよく一致する。しかし、伊万里湾でのCPI₁₄₋₂₈は大村湾の6.1~7.8 (平均7.1) より平均値で1.8高い (近藤ほか, 1990)。

生物をつくるn-アルコールの炭素数分布の特徴については、木の葉など陸上の高等植物はC₂₂以上が多く、C₂₄, C₂₆, C₂₈に富む (Eglinton and Hamilton, 1967; Prasad and Gülz, 1990; Prasad *et al.*, 1990)。海では藻類はC₁₂~C₁₈が多く、C₁₄, C₁₅, C₁₆に富み

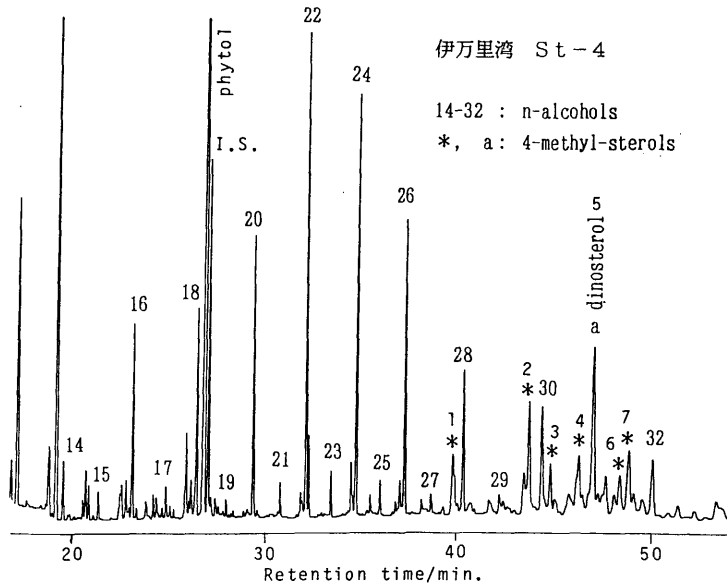


Fig. 7 Gas chromatogram of n-alcohols and 4-methyl-sterols.

(Henderson and Sargent, 1989), 動物プランクトン, 無せきつい動物は C_{20} 以下のn-アルコールが優勢である (Sargent and Gatten, 1976)。従って伊万里湾底質中の C_{22} , C_{24} , C_{26} などのn-アルコールは陸上の高等植物起源のものであり, C_{16} , C_{18} などのn-アルコールは藻類, 動物プランクトンなど海の生物に由来するとみなされる。

伊万里湾においてn-アルコールのL/HはSt. 1, 2, 5では0.60~0.65であり他の地点よりも大きい。これらSt. 1, 2, 5は C_{16} アルコールが多くなっている (Fig. 8)。前述したように C_{16} アルコールの起源の生物を考慮するとSt. 1, 2, 5では藻類, 動物プランクトンからの寄与が他の地点より大きいと解釈されるが, 湾内における動植物プランクトンの分布などの資料も加えて今後の検討を要する。湾奥の河口部にあるSt. 8は泥質砂であるが C_{14} — C_{28} アルコールは比較的多く, 13.1 $\mu\text{g/g}$ である。L/Hは C_{20} 以上のアルコールが多いので (Fig. 8), 0.26と最小, C_{24} アルコールは分布の頂点を示し, CPI_{14-28} は9.3とやや高い (Table 4)。なお福島周辺のSt. 1, 6, 7では CPI_{14-28} は低く7.9~8.8であり, 湾口部にある貝殻質なSt. 3, 4, 5の泥質砂と泥では CPI_{14-28} は9.2~9.6とやや高くなっている。

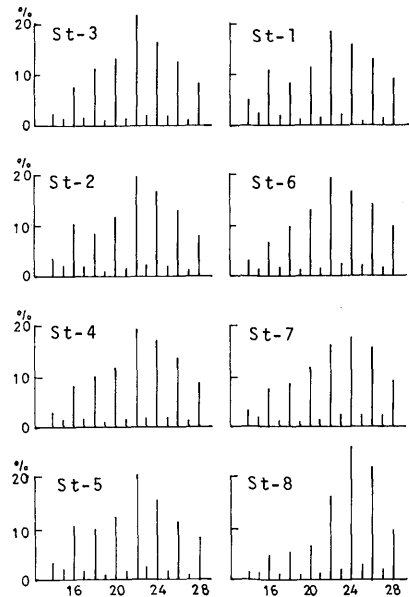


Fig. 8 Percentage composition of n-alcohols.

Table 4. n-Alcohols data for surface sediments.

Sediments	St.	$\mu\text{g/g}$	L/H	CPI	Peaks
calcareous muddy sand	3	7.8	0.57	9.6	22,24
calcareous mud	2	16.7	0.60	8.7	22,24
	4	13.7	0.56	9.2	22,24
	5	16.2	0.65	9.2	22,24
mud	1	18.4	0.65	8.8	22,24
	6	13.3	0.54	8.3	22,24
	7	14.5	0.52	7.9	24,22
muddy sand	8	13.1	0.26	9.3	24,26
mean values (n=8)	—	14.2	0.54	8.9	— —

$\mu\text{g/g}$: $\mu\text{g/g}$ dry sediments.

L/H: $L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$

CPI_{14-28} : $(C_{14}/2 + C_{16} + \dots + C_{28}/2) / (C_{15} + C_{17} + \dots + C_{27})$

4-4. 4-メチルステロール

ステロイド骨格 (sterol ring system) のA環の4位にメチル基 (CH_3) が結合した4-メチルステロールは植物プランクトンである渦鞭毛藻類 (dinoflagellates), 棘皮動物であるヒトデ (Goad, 1978) などに認められている。とくに dinosterol (Fig. 7のa) は渦鞭毛藻類に特徴的に含まれる (Shimizu *et al.*, 1976; Alam *et al.*, 1979)。従って Dinosterol (Table 5の5) は堆積物への渦鞭毛藻類起源の有機物を示す生物指標化合物とされている (De Leeuw *et al.*, 1983; Robinson *et al.*, 1984)。

4-メチルステロールの同定は, 4-メチルステロールトリメチルシリル (TMS) エーテルのキャピラリーカラムによるGC保持時間とGC/MSのマススペクトルを文献データ (Smith *et al.*, 1982; De Leeuw *et al.*, 1983) と比較検討して行った。4-メチルステロールのGC, GC/MSによるマススペクトルの解析結果については別に報告する。決定できた主要な4-メチルステロールは7種類であり, 炭素数は28~30である (Table 5)。

4-メチルステロール7種類の含有量は0.9~7.9 (平均6.0) $\mu\text{g/g}$ である。含有量はSt. 8の泥質砂では最小の0.9 $\mu\text{g/g}$ である。4-メチルステロールの含有量は, 南西アフリカの大陸棚 (水深127m) の珪藻にとむ堆積物 (約40 $\mu\text{g/g}$) よりはるかに少ない (Smith *et al.*,

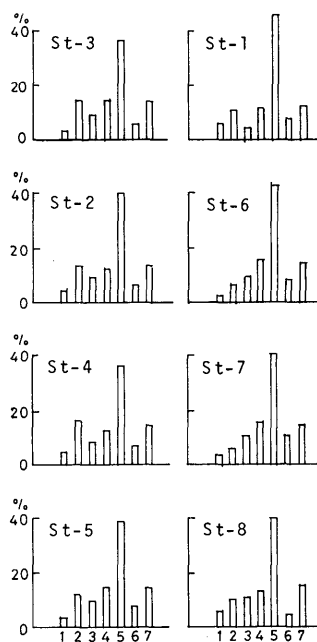


Fig. 9 Distribution patterns of 4-methyl-sterols.

Table 5. Assignment of 4-methyl-sterols.

Peak no.	Identification	Cn	MW(TMS)	%
1	27-nor-4 α , 24-dimethyl-5 α (H)-cholest-22-en-3 β -ol	28	472	4.4
2	4 α -methyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol	28	474	11.3
3	4 α , 24-dimethyl-5 α (H)-cholest-22E-en-3 β -ol	29	486	9.0
4	4 α , 24-dimethyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol	29	488	13.9
5	4 α , 23, 24-trimethyl-5 α (H)-cholest-22-en-3 β -ol	30	500	40.0
6	4 α -methyl-24-ethyl-5 α (H)-cholest-22-en-3 β -ol	30	500	7.3
7	4 α , 22, 23-trimethyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol	30	502	14.1

1982)。渦鞭毛藻類に特徴的に含まれる dinosterol (5) は、4-メチルステロール全量の 0.33~0.46 (平均0.39) の割合を占める。この値は黒海表層の石灰質な縞状の堆積物 (0~20cm) 中の dinosterol (5) の割合とほぼ等しい (De Leeuw *et al.*, 1983)。Table 6 において dinosterol (5) は福島周辺の St. 1, 2, 6, 7 の泥では含まれる比率が大きく 0.40以上である。同様に 4-デスメチルステロールに対しても比率は大きく 0.084~0.094 である。福島周辺は赤潮が比較的多く発生する海域 (佐賀県水試, 1980; 長崎県水試, 1986) であるので St. 1, 2, 6, 7 の泥は赤潮の原因となる渦鞭毛藻からもたらされた dinosterol (5) に富んでいるとの解釈ができるが、さらに詳しい調査が必要である。4 α -methyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol (2) は湾口部~海峡部の St. 2, 3, 4, 5 の試料において含有量 (%) が高くなる (Fig. 9)。この量は炭酸カルシウム含有量に関係するようである。dinosterol (5) と 4 α -methyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol (2) 以外の 4-メチルステロールは地域や堆積物の区分によって含有量に差はみられないようである。

4-メチルステロール量と全ステロール量の割合は St. 8 を除くと 0.156~0.189 (平均 0.161) であり (Table 6), St. 7 で最も高い。

Table 6. 4-Methyl- and 4-desmethyl-sterols data for surface sediments from Imari Bay.

Sediments	St.	4-me din 4-de cho β -si me-de din cho β -si din cho β -si 4-me 4-me													
		μ g/g						4-me	4-me	4-me	4-de	4-de	4-de	4-de	me-de
calcareous muddy sand	3	4.1	1.5	19.1	4.3	2.6	23.2	0.37	1.05	0.63	0.079	0.225	0.136	0.21	0.177
	2	6.7	2.7	32.0	5.9	5.0	38.7	0.40	0.88	0.75	0.084	0.184	0.156	0.21	0.173
calcareous mud	4	6.4	2.3	30.8	7.2	4.4	37.2	0.36	1.13	0.69	0.075	0.234	0.143	0.21	0.172
	5	7.8	3.0	35.8	6.9	5.0	43.6	0.38	0.88	0.64	0.084	0.193	0.140	0.22	0.179
	1	6.9	3.2	37.3	7.5	5.6	44.2	0.46	1.09	0.81	0.086	0.201	0.150	0.18	0.156
mud	6	7.9	3.4	37.0	6.7	5.1	44.9	0.43	0.85	0.65	0.092	0.181	0.138	0.21	0.176
	7	7.4	3.0	31.8	5.9	4.8	39.2	0.41	0.80	0.65	0.094	0.186	0.151	0.23	0.189
muddy sand	8	0.9	0.3	13.0	2.3	4.3	13.9	0.33	2.56	0.48	0.023	0.177	0.331	0.07	0.065
mean values(n=8)	—	6.0	2.4	29.6	5.8	4.6	35.6	0.39	1.16	0.66	0.077	0.198	0.168	0.19	0.161

4-me: 4-methyl-sterols din: dinosterol 4-de: 4-desmethyl-sterols

cho: cholesterol β -si: β -sitosterol me-de: 4-methyl-sterols and 4-desmethyl-sterols

4-5. 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(4-desmethyl-sterol)は現世の海洋堆積物から約40種が報告されている(Smith *et al.*, 1982; 近藤ほか, 1991)。伊万里湾底質からはGC保持時間, GC/MSによるマススペクトル(近藤ほか, 1991)によって主要な15種類の4-デスメチルステロールを決定した(Table 7, Fig. 10, 11)。15種を合計した含有量は13.0~37.3(平均29.6) $\mu\text{g/g}$ であり, 大村湾における含有量16.0~38.1(平均27.6) $\mu\text{g/g}$ とほぼ同じである。量が多い主な4-デスメチルステロールは22-dehydrocholesterol(E), cholesterol(G), cholestanol(H), brassicasterol(I), β -sitosterol(U)および stigmastanol(V)の6種類である。これら6種類のステロールの含有量は平均値(Table 7)の合計では21.9 $\mu\text{g/g}$ であり百分率(%)では74%である。

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 (1976, 1979)は, ステロール化合物は安定であり, 陸上の高等植物は C_{28} ステロール, β -sitosterol(U), stigmasterol(Q)が多く, 菌類, 原生動物, 土壌は C_{28} ステロール, campesterol(M)が多く, 甲殻類, 動物プランクトンは C_{27} ステロール, cholesterol(G)が多いことから, C_{27} , C_{28} , C_{29} の4-デスメチルステロールの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+E), C_{29} (Q+U)を3成分として三角ダイアグラム(Fig. 12-A)を描くとSt. 8のステロールは河口(estuarine)又は湾(bay)の範囲に入り, 他の地点のステロールは全て外洋(open marine)の範囲に集まる。次に C_{27} , C_{28} , C_{29} ステロールで各々最も多い cholesterol

伊万里湾 St-8

24, 26 : n-alcohols

A-W : 4-desmethyl-sterols

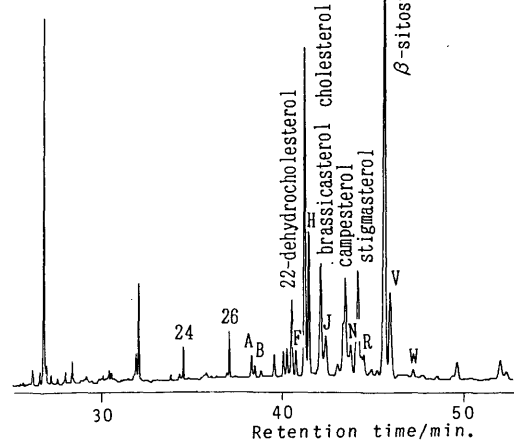


Fig. 10 Gas chromatogram of 4-desmethyl-sterols.

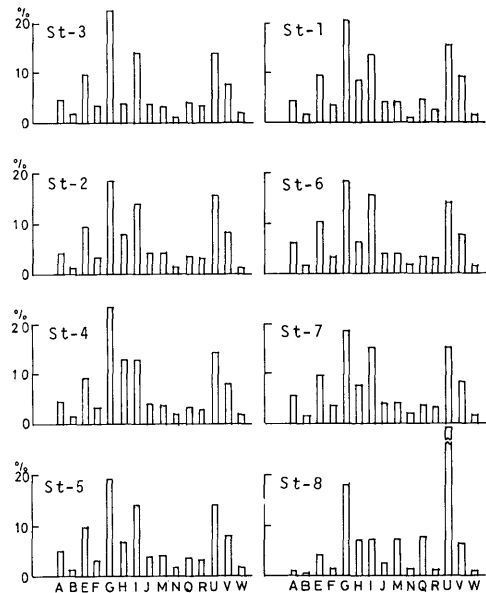


Fig. 11 Distribution patterns of 4-desmethyl-sterols.

Table 7. Assignment of 4-desmethyl-sterols.

Peak no.	Identification	Cn	MW (TMS)	$\mu\text{g/g}$
A	24-nor-cholesta-5, 22-dien-3 β -ol	26	442	1.4
B	24-nor-cholest-22-en-3 β -ol	26	444	0.4
E	cholesta-5, 22-dien-3 β -ol (22-dehydrocholesterol)	27	456	2.7
F	5-cholest-22-en-3 β -ol	27	458	0.9
G	cholest-5-en-3 β -ol (cholesterol)	27	458	5.9
H	5 α -cholestan-3 β -ol (cholestanol)	27	460	2.2
I	24-methylcholesta-5, 22-dien-3 β -ol (brassicasterol)	28	470	4.1
J	24-methyl-5 α -cholest-22-en-3 β -ol (spongesterol)	28	472	1.1
M	24-methylcholest-5-en-3 β -ol (campesterol)	28	472	1.2
N	24-methyl-5 α -cholestan-3 β -ol (campestanol)	28	474	0.4
Q	24-ethylcholesta-5, 22-dien-3 β -ol (stigmasterol)	29	484	1.1
R	23, 24-dimethyl-5 α -cholest-22-en-3 β -ol	29	486	0.9
U	24-ethylcholest-5-en-3 β -ol (β -sitosterol)	29	486	4.6
V	24-ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol (stigmastanol)	29	488	2.4
W	24-ethyl-5 α -cholest-7-en-3 β -ol	29	486	0.4

(G), brassicasterol(I), β -sitosterol(U) を3成分として描いた三角ダイアグラム (Fig. 12-B) では St. 3, 4 のステロールは外洋の範囲, St. 1, 2, 6, 7 のステロールは河口または湾の範囲, St. 5 のステロールは両者の境のところに位置し, Table 3 に示した堆積物の地域的な区分ともほぼ対応している。従ってこの方法も堆積環境の区分に用いられる可能性が考えられるがさらに今後の調査検討を要する。なお陸源と海洋起源の有機物を4-デスメチルスステロールによって分けることについて Volkman (1986) は, 海中の藻類には陸上の高等植物にみられる4-デスメチルスステロールが普通に含まれる場合があり, 起源となる生物および有機物を明らかにするためには十分な検証と他

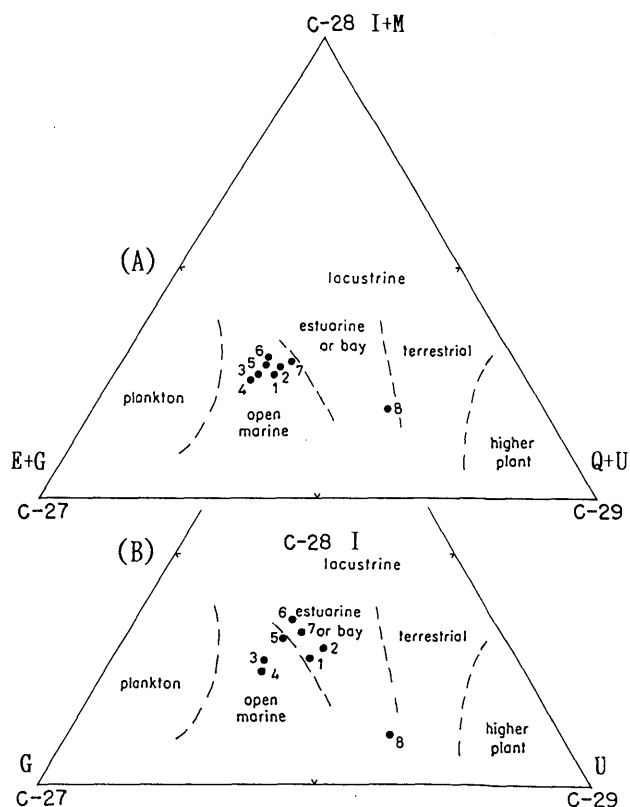


Fig. 12 Distribution of C_{27} , C_{28} , C_{29} sterols in sediments. Sterols are given in Table 7.

の脂質成分も考慮すべきだと指摘している。

4-6. 脂質の分布

伊万里湾堆積物の脂質について、大村湾（近藤ほか，1990）における分布図では堆積環境と関連性があると考えられる *n*-アルカンの L/H，dinosterol (5)，cholesterol (G) および β -sitosterol (U) は、水平分布図を描き (Fig. 13, 14) 大村湾との比較を行なう。なおステロールの含有量 (%) は、4-メチルステロールと4-デスマチルステロールを合計した量に対する百分率である。

n-アルカンの L/H ($L \leq C_{20}$, $H \geq C_{21}$) は前述したように陸上の高等植物の寄与が高い *n*-アルカンでは C_{20} 以上が増大するので L/H は低くなる。藻類など海の自生のプランクトン類を起源とする *n*-アルカンは C_{20} 以下が増し、L/H は高くなるであろう。大村湾では湾奥部から、外洋水が流入し炭酸カルシウムに富み粒径の粗い堆積物がある湾口部にむけて、*n*-アルカンの L/H は徐々に増えている（近藤ほか，1990）(Fig. 13)。伊万里湾では *n*-アルカンの L/H は、湾奥の河口部で 0.10，福島周辺では 0.12 と高まる。そこから 0.11 に下った後、外洋水が流入する湾口部に向けて高くなり、St. 3 では 0.13 である。L/H が湾口部で大きくなることは大村湾の場合と同様である。これは徐々に陸源の有機物の割合が低下し、海の自生の動物植物プランクトン由来の有機物の寄与が大きくなるからであろう。

β -sitosterol (U) は campesterol (M)，stigmasterol (Q) と同じく陸上の高等植物中に多く認められるステロールである (Burden *et al.*, 1989)。伊万里湾における β -sitosterol

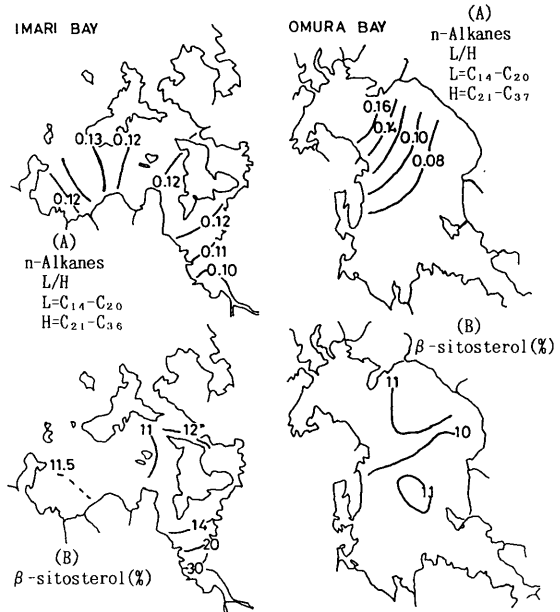


Fig. 13 Horizontal distribution of L/H ratio of *n*-alkane (A) and β -sitosterol (B)

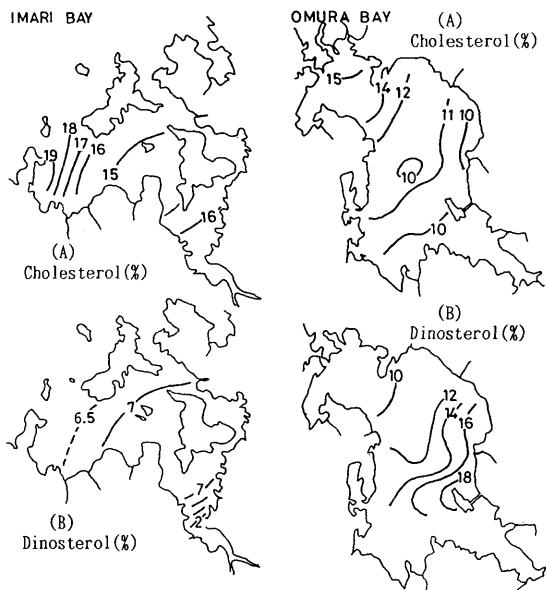


Fig. 14 Horizontal distribution of cholesterol (A) and dinosterol (B).

(U) は湾奥部の St. 8 では32.6%であり、湾口部に向けて徐々に低下し、湾口部の St. 3 では最も小さく12.7%となる。大村湾の β -sitosterol(U) に比較して、伊万里湾では β -sitosterol(U) の含有量 (%) の幅が大きい。 β -sitosterol(U) の分布図 (Fig. 13) は、*n*-アルカンの L/H と同じく湾口部にむかい陸上の高等植物起源の有機物の割合が減少することを示している。

cholesterol(G) は動物および動物プランクトンに広く含まれる C_{27} のステロールであり、植物プランクトンの藻類にも認められる (Volkman, 1986)。大村湾 (Fig. 14) では外洋水影響域では現地性の動物プランクトン、その他の動物などを起源とする有機物の割合が増えるので cholesterol(G) も増してくると解釈されている (近藤ほか, 1991)。伊万里湾での cholesterol(G) の値 (%) は、外洋水の影響が大きい湾口部付近の St. 4 の石灰質泥および St. 3 の石灰質泥質砂では19.4%, 18.5%と高い。cholesterol(G) は甲殻類、動物プランクトンなどの動物類に多い4-デスメチルステロールであり (Huang and Meinschein, 1979), 従って炭酸カルシウム量が高い St. 3, 4 では軟体動物類の遺骸が多いため cholesterol(G) は多く含まれるものと考えられる。湾中央から福島付近にある St. 2, 5 の石灰質泥と St. 6, 7 の泥では cholesterol(G) はやや少なく14.9~15.8%となるが、湾奥部の St. 1 と河口域の St. 8 では17.0%, 16.5%と多くなっている。

dinosterol(5) は植物プランクトンである渦鞭毛藻類に特徴的に含まれる4-メチルステロールであり (Shimizu *et al.*, 1976; Alam *et al.*, 1979), また赤潮の原因種となる。dinosterol(5) は福島周辺の泥の底質である St. 1, 6 で最も多く7.2~7.7%であり、湾口部の St. 3 の石灰質泥質砂と St. 4, 5 の石灰質泥では6.2~6.9%と低くなる。また湾奥の St. 8 の泥質砂は2.2%である。このように dinosterol(5) の含有量 (%) は含泥量に応じて高くなる傾向を示すので、流れの緩やかな海域では細粒な泥と渦鞭毛藻類起源の有機物が共に堆積していると考えられる。なお福島周辺海域などにおいて発生する赤潮 (佐賀県水試, 1980; 長崎県水試, 1986) との関係は現在のところ不明である。

伊万里湾と大村湾における *n*-アルカンの L/H, cholesterol(G) の値は、両湾とも外海水の影響を受ける湾口部に分布する石灰質泥質砂では高く、湾に入るに従い徐々に低くなる分布を示す (Fig. 13, 14)。これらとは逆に β -sitosterol(U) は伊万里湾では有田川、伊万里川が注ぐ河口域、大村湾では彼杵川が注ぐ北東部の底質において高くなる。河口域の底質は河川を通して運び込まれた陸起源の植物質な有機物に富むために、陸上の高等植物に多く含まれる β -sitosterol(U) が多いものと考えられる (Huang and Meinschein, 1976)。

4. ま と め

伊万里湾は湾口部に鷹島、湾中央~湾奥部に福島が広い面積を占めるやや閉鎖的な内湾である。底質は外洋水の影響が強い海峡部では石灰質泥質砂、湾口部付近では石灰質泥である。また湾中央~湾奥部には泥が広く分布し、湾奥の河口域には泥質砂がみられる。これらの底質から抽出し同定した *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と海洋環境を反映する底質の粒度、炭酸カルシウム量との関係および伊万里湾内における分布状況を検討した。その主な結果は次の通りである。

伊万里湾の底質中のn-アルカンは炭素数の分布が奇数優位性であり、 C_{21} 以上が多く、 C_{28} または C_{31} を頂点とするので陸上の高等植物に多くの起源をもっている。n-アルカンのL/H ($L \leq C_{28}$, $H \geq C_{21}$)は外洋水の影響を受ける海峡～湾口部で大きく、St. 3の石灰質泥質砂、St. 5の石灰質泥では0.13である。湾奥の河口域St. 8の泥質砂では陸上の高等植物に多く含まれる C_{28} 以上のn-アルカンが増えるためL/Hは小さく0.10である。n-アルコールは炭素数の分布では偶数優位性を示し、分布の頂点は C_{22} または C_{24} であるので陸上の高等植物起源を示している。藻類、動物プランクトンに多い C_{16} アルコールはSt. 1の泥、St. 2, 5の石灰質泥では2次のピークとして認められる。

4-メチルステロールは7種類が認められた。4-メチルステロール含有量はステロール全量の7～19%である。渦鞭毛藻類に特徴的に含まれるdinosterolは4-メチルステロールの33～40%を占め、含泥量と共に多くなる傾向を示し、福島周辺のSt. 1, 6, 7の泥とSt. 2の石灰質泥では40%を越えている。一方、4 α -methyl-5 α (H)-cholestan-3 β -olは海峡～湾口部の底質において含有量(%)が高くなっている。4-デスメチルステロールは15種類を同定し定量した。含有量は13.0～37.3(平均29.6) $\mu\text{g/g}$ であり、大村湾における含有量とほぼ等しい。主要な4-デスメチルステロールは22-dehydrocholesterol, cholesterol, cholestanol, brassicasterol, β -sitosterol, stigmasterolである。これら6種の含有量の平均値は合計で21.9 $\mu\text{g/g}$ 、百分率では74%である。陸上の高等植物に多く認められるステロールである β -sitosterolは湾奥の河口域St. 8では最も多く30.9%を示し、海峡～湾口部に向けて徐々に低下し、海峡部のSt. 3では11.2%である。一方、動物や動物プランクトンに多いcholesterolは外洋水の影響を受ける海峡～湾口部の石灰質な底質では多く18.5%を越えるが湾奥部では少ない分布を示す。

参 考 文 献

- ALAM M., SANSING T.B., BUSBY E.L., MARTINEZ D.R. and RAY S.M. (1979): Dinoflagellate sterols I: sterol composition of the dinoflagellates of *Gonyaulax species*. *Steroids*, 33, 197-203.
- AVIGAN J. and BLUMER M. (1968): On the origin of pristane in marine organisms. *J. Lipid Res.*, 9, 350-352.
- BIGOT M., SALIOT A., CUI X. and LI J. (1989): Organic geochemistry of surface sediments from the Huanghe estuary and adjacent Bohai Sea (China). *Chem. Geology*, 75, 339-350.
- BLUMER M., MULLIN M.M. and THOMAS D.W. (1964): Pristane in the marine environment. *Helgoländer Wiss. Meeresuntersuch.*, 10, 187-201.
- BLUMER M., LUILLARD R.R.L. and CHASE T. (1971): Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 8, 183-189.
- BRASSELL S.C., COMET P. A., EGLINTON G., ISAACSON P.J., MCEVOY J., MAXWELL J.R., THOMSON I.D., TIBBETTS P.J.C. and VOLKMAN J.K. (1980): The origin and fate of lipids in the Japan Trench. In *Adv. in Org. Geochem.* 1979, 375-392, Pergamon Press.
- BRASSELL S.C. and EGLINTON G. (1984): Lipid indicators of microbial activity in marine sediments. In *Heterotrophic activity in the sea* (eds. HOBIE J. and WILLIAMS

- P.J.), 481-503, Plenum.
- BURDEN R.S., COOKE D.T. and CARTER G.A. (1989): Inhibitors of sterol biosynthesis and growth in plants and fungi. *Phytochem.* 28, 1791-1804.
- 第七管区海上保安本部 (1976): 第30回西日本海洋調査技術連絡会会議資料.
- DE LEEUW J.W., RIJSTRA W.I.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.
- EGLINTON G. and HAMILTON R.J. (1963): The distribution of alkanes. In *Chemical plant taxonomy* (ed. SWAIN T.), 187-217, Academic Press.
- EGLINTON G. and HAMILTON R.J. (1967): Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-1335.
- FARRINGTON J.W. and TRIPP B.W. (1977): Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1627-1641.
- GEARING P., GEARING J.N., LYTLE T.F. and LYTLE J.S. (1976): Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1005-1017.
- GELPI E., SCHNEIDER H., MANN J. and ORÓ J. (1970): Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochem.*, 9, 603-612.
- GOAD L.J. (1978): The sterols of marine invertebrates: composition, biosynthesis, and metabolites. In *Marine natural products II, Chemical and biological perspectives*. (ed. SCHEUER P.J.), 75-172, Academic Press.
- GRIMALT J.O. and ALBAIGÉS J. (1985): n-Alkane distributions in surface sediments from the Arabian Gulf. *Naturwiss.* 72, 35-37.
- GRIMALT J.O. and ALBAIGÉS J. (1990): Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Mar. Geology* 95, 207-224.
- HAN J., MCCARTHY E.D., CALVIN M. and BENN M. H. (1968a): Hydrocarbon constituents of the blue-green algae *Nostocmu scorum*, *Anacystis nidulans*, *Phormidium luridum* and *Chlorogloea fritschii*. *J. Chem. Soc.* 1968, 2785-2791.
- HAN J., MCCARTHY E.D., HOEVEN W.V., CALVIN M. and BRADLEY W.H. (1968b): Organic geochemical studies, II. A preliminary report on the distribution of aliphatic hydrocarbons in algae, in bacteria, and in a recent lake sediment. *Proc. Natn. Acad. Sci. U.S.A.*, 59, 29-33.
- HAN J. and CALVIN M. (1969): Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 64, 436-443.
- HUANG W.Y. and MEINSCHEN W.G. (1976): Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 323-330.
- HUANG W.Y. and MEINSCHEN W.G. (1979): Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 739-745.
- HENDERSON R.J. and SARGENT J.R. (1989): Lipid composition and biosynthesis in ageing cultures of the marine cryptomonad, *Chroomonas salina*. *Phytochem.*, 28, 1355-1361.
- HOSTETTLER F.D., RAPP J.B., KVENVOLDEN A. and LUOMA S.N. (1989): Organic markers as source discriminants and sediment transport indicators in south San

- Francisco Bay, California. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1563-1576.
- 飯塚昭二・平山昭次 (1983): 大村湾. 沿岸域保全のための海の環境科学, 324-342, 恒星社厚生閣, 東京.
- JOHNSON R.W. and CALDER J.A. (1973): Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1943-1955.
- 鎌田泰彦・近藤 寛・堤由美子 (1980): 九州北西部伊万里湾・大村湾の底質とCHN組成. 長崎大教育自然研報, 31, 63-82.
- KILLOPS S.D. and HOWELL V.J. (1988): Sources and distribution of hydrocarbons in Bridgwater Bay (Severn estuary, U.K.) intertidal surface sediments. *Est. Coast. Mar. Sci.* 27, 237-261.
- 近藤 寛・石渡良志・山本修一 (1990): 大村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・上村 仁 (1991): 現世海洋堆積物中のステロール II, 4-デスマチルステロールのGC/MSによる解析. 長崎大教育自然研報, 45, 27-47.
- 長崎県水産試験場 (1986): 昭和60年度赤潮防止対策事業報告-II, 赤潮調査 (伊万里湾).
- NICHOLS P.D., KLUMPP D.W. and JOHNS R.B. (1982): Lipid components of the seagrasses *Posidonia australis* and *Heterozostera tasmanica* as indicators of carbon source. *Phytochem.*, 21, 1613-1621.
- ORÓ J., TORNABENE T.G., NOONER D.W. and GELPI E. (1967): Aliphatic hydrocarbons and fatty acids of some marine and freshwater microorganisms. *J. Bacteriol.*, 93, 1811-1818.
- PRAHL F.G. (1985): Chemical evidence of differential particle dispersal in the southern Washington coastal environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2533-2539.
- PRAHL F.G. and PINTO L.A. (1987): A geochemical study of long-chain n-aldehydes in Washington coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1573-1582.
- PRASAD R.B.N. and GÜLZ R.-G. (1990): Epicuticular waxes from leaves of Maple (*Acer pseudoplatanus* L.). *N. Naturforsch.*, 45C, 599-601.
- PRASAD R.B.N., MULLER E. and GÜLZ R.-G. (1990): Epicuticular waxes from leaves of *Quercus robur*. *Phytochemistry*, 29, 2101-2103.
- REQUEJO A.G. and QUINN J.G. (1983): Geochemistry of C₂₅ and C₃₀ biogenic alkenes in sediments of the Narragansett Bay estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1074-1090.
- ROBINSON R., EGLINTON G., BRASSELL S.C. and CRANWELL P.A. (1984): Dinoflagellate origin for sedimentary 4 α -methyl steroids and 5 α (H)-stanols. *Nature*, 308, 439-442.
- 佐賀県水産試験場 (1980): 佐賀県水産試験場業務報告書 (昭和48年度~昭和52年度).
- SARGENT J.R. and GATTEN R.R. (1976): The distribution and metabolism of wax esters in marine invertebrates. *Biochem. Soc. Trans.*, 4, 431-433.
- 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. (1977): Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 463-476.
- SMITH D.J., EGLINTON G., MORRIS R.J. and POUTANEN E. L. (1982): Aspects of the steroid geochemistry of a recent diatomaceous sediment from the Namibian

- Shelf. *Oceanol. Acta* 5, 365-378.
- VENKATESAN M.I., RUTH E., STEINBERG S. and KAPLAN I.R. (1987): Organic geochemistry of sediments from the continental margin off southern New England, U.S.A. - Part II. Lipids. *Mar. Chem.*, 21, 267-299.
- VOLKMAN J.K., FARRINGTON J.W., GAGOSIAN R.B. and WAKEHAM S.G. (1983): Lipid composition of coastal marine sediments from the Peru upwelling region. In *Adv. in Org. Geochem.* 1981, 228-240.
- VOLKMAN J.K., JOHNS R.B., CILLAN F.T., PERRY G.J. and BAVOR H.J. (1980): Microbial lipids of an intertidal sediments-I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1133-1143.
- YOUNGBLOOD W.W., BLUMER M., GUILLARD R.D. and FIORE F. (1971): Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Mar. Biol.* 8, 190-201.