



原 著

北海道登別温泉の熱水地帯における堆積物中の 有機成分の環境地球化学的特徴とその起源

井上 智¹⁾, 井上源喜^{2)*}, 島津夏実²⁾, 内野栄治³⁾, 杉森賢司⁴⁾,
長島秀行⁵⁾, 竹村哲雄¹⁾

(平成 26 年 3 月 14 日受付, 平成 26 年 5 月 9 日受理)

Environmental Geochemical Characteristics and Sources of Organic Components in Sediments from the Hydrothermal Environment of the Noboribetsu Hot Spring Area in Hokkaido, Japan

Satoru INOUE¹⁾, Genki I. MATSUMOTO^{2)*}, Natsumi SHIMAZU²⁾, Eiji UCHINO³⁾,
Kenji SUGIMORI⁴⁾, Hideyuki NAGASHIMA⁵⁾ and Tetsuo TAKEMURA¹⁾

Abstract

Organic components [total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), total sulfur (TS), hydrocarbons, fatty acids and sterols] in sediment samples from the hydrothermal environments (Okunoyu, Oyunuma and Taisho Jigoku Ponds and Jigokudani fumarolic area) of the Noboribetsu hot spring area in Hokkaido were studied to clarify their environmental geochemical features and sources. TOC concentrations and TOC/TN weight ratios of the sediment samples ranging from 0.074-0.357% and 1.7-6.2, respectively, were very low. Biological production in the extreme environments is limited, and most of the organic components are derived from microalgae and bacteria. A series of *n*-alkanes (*n*-C₁₅~*n*-C₃₆) with the predominance of odd-carbon numbers were found in the sediment samples. A

¹⁾東京理科大学理学部 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3. ¹⁾Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan.

²⁾大妻女子大学社会情報学部 〒368-8540 東京都多摩市唐木田 2-7-1. ²⁾School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, 2-7-1 Karakida, Tama-shi, Tokyo 206-8540, Japan. *Corresponding author : genki@otsuma.ac.jp, TEL +81-42-339-0088, FAX +81-42-339-0044

³⁾北海道立衛生研究所 〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 12 丁目. ³⁾Hokkaido Institute of Public Health, North 19, West 12, Kita-Ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan.

⁴⁾東邦大学医学部生物学研究室 〒143-8540 東京都大田区大森西 5-21-16. ⁴⁾Department of Biology, Toho University Faculty of Medicine, 5-21-16 Omori-nishi, Oota-ku, Tokyo, 143-8540, Japan.

⁵⁾東京理科大学理学部 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3, 連絡先 : 〒349-0144 埼玉県蓮田市椿山 2-2-10. ⁵⁾Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan. Contact address : 2-2-10 Tsubakiyama, Hasuda-shi, Saitama 349-0144, Japan.

series of *n*-alkanoic acids ($n\text{-C}_{12}\sim n\text{-C}_{32}$) with the predominance of even-carbon numbers were found in the samples, along with a suite of branched alkanolic acids (*iso*- and *anteiso*-) and unsaturated fatty acids. A series of sterols ($\text{C}_{27}\sim\text{C}_{29}$; stanols and stenols) were found in all the samples. Their geochemical features reveal that organic components are derived from microorganisms, such as microalgae and bacteria, vascular plant debris with various ratios, and partly influenced by human activity such as petroleum products. Normal-alkanes in most sediment samples from Okunoyu, Oyunuma and Taisho Jigoku Ponds are derived from higher vascular plants, while Jigokudani samples are affected by herbaceous plants in addition to higher vascular plants. Also, Oyunuma Pond samples are largely influenced by microalgae such as *Cyanidium caldarium* and diatoms because of abundance of *n*- C_{17} alkane. Bacterial lipids are largely contributed on the formation of foam sample taken at the outflow point of Oyunuma Pond, because of the abundance of branched alkanolic acids and small predominance of odd-carbon *n*-alkanes. The various degrees of epimerization of triterpanes and steranes in the sediment samples reveal that organic components are influenced by different thermal stresses after deposition in the thermal environments.

Key words : Noboribetsu hot spring, hydrothermal environments, Jigokudani fumarolic area, sediments, organic components, biomarkers

要 旨

本研究では北海道登別温泉地域の熱水地帯（奥の湯，大湯沼，大正地獄，地獄谷）で採取された堆積物試料中に存在する有機成分〔全有機炭素（TOC），全窒素（TN），炭化水素，脂肪酸およびステロール〕の環境地球化学的特徴を明らかにし，環境条件と関連しそれらの起源について検討を行った．堆積物の TOC 濃度（乾重ベース）は 0.074～0.357% で TOC/TN 重量比は 1.7～6.2 と低く，有機物の含有量が少なくその大部分がバクテリアや藻類由来であると判断された．一連の *n*-アルカン ($n\text{-C}_{15}\sim n\text{-C}_{36}$) は奇数炭素優位で検出され，一連の *n*-アルカノイック酸 ($n\text{-C}_{12}\sim n\text{-C}_{32}$) は偶数炭素優位で分岐脂肪酸および不飽和脂肪酸とともに検出された．ステロールは $\text{C}_{27}\sim\text{C}_{29}$ ステロールが検出された．これらの有機化合物の特徴より，バクテリア，藻類および周囲の維管束植物に由来する有機成分が種々の割合で混合していることが明らかになった．また一部の試料では人為起源の石油関連物質による汚染が示唆された．ノルマル-アルカンの特徴から堆積物試料は高木植物の影響を受けており，地獄谷ではさらに草本植物の影響も受けていると考えられる．また大湯沼では *n*- C_{17} アルカンが多いことから温泉藻のイデユコゴメ (*Cyanidium caldarium*) や珪藻が大きく寄与していると判断される．大湯沼西岸の流出口付近で採取された泡は，*n*-アルカンの奇数炭素優位性が小さいことや分岐脂肪酸が多いことからバクテリア成分が泡の生成に寄与したと推測できる．トリテルパンとステランのエピ化の程度より，これらのバイオマーカーは堆積後それぞれの場所で熱水活動による熟成を受けている事が判明した．

キーワード：登別温泉，熱水環境，地獄谷，堆積物，有機成分，バイオマーカー

1. はじめに

熱水環境は強酸性からアルカリ性の特殊な環境を形成していることが多く，生育可能な生物は好熱性のシアノバクテリア，微細藻類や細菌に限られており，バイオマーカーなどの有機成分の環境地球化学的特徴は通常の陸水環境とは大きく異なると考えられる．特に好熱菌などの生息する熱水環境は，太古の地球環境に類似していると考えられ生命の起源や進化と関連して興味もたれる（井上ら，2012）．

水環境中における有機成分の情報は一定の傾向は有するものの大きく変動するが，堆積物や沈殿物は水と異なり，その地域の過去数十年間の平均的な有機成分の情報を有していると考えられる．

井上ら (2009) は群馬県草津温泉源泉の白旗の湯, 湯畑や西の河原の表層堆積物等, および島根県の温泉津 (ゆのつ) 温泉の元湯源泉沈殿物における有機成分の環境地球化学的特徴を明らかにしている. 草津温泉源泉の堆積物中の有機成分は, 主として熱水環境中のバクテリアや藻類および周囲の維管束植物に由来するが, 人間活動による重油, 潤滑油, アスファルトなどの石油製品の影響を受けていることも示唆されている. 一方, 温泉津温泉源泉の沈殿物はバクテリアなどの微生物由来の有機成分が低濃度で含まれていることが明らかになった (井上ら, 2009). また, 井上ら (2012) は神奈川県 대표적인 熱水環境である箱根火山の噴気地帯における早雲山および大涌谷の堆積物を分析し, 生物活動に由来する有機物量が少ないことやその有機成分の特徴を明らかにしている.

登別温泉の熱水地帯には, 広大な噴気地帯の地獄谷 (11 ha), 日和山 (ひよりやま) の噴火で生じた周囲 1 km で表面温度が 50°C 以上の大湯沼, 同じく日和山の噴火で生じた硫化水素を含む奥の湯, 湯量が大きく変動する大正地獄がある (日本温泉地域学会, 2008). 本研究では 2012 年 9 月 26 日に北海道登別温泉の熱水地帯 (奥の湯, 大湯沼, 大正地獄, 地獄谷) から井上ら (2013) が採取した堆積物の有機成分 (全有機炭素 TOC, 全窒素 TN, 炭化水素, 脂肪酸, ステロール) の環境地球化学的特徴を明らかにし, 環境条件と関連しそれらの起源について検討した. また, 堆積物中の有機成分の起源を推定するために藻類試料等の分析を行った. さらに, 熱水環境の影響を推定するため, トリテルパンおよびステランのエピ化についても検討を行った.

2. 材料と方法

2.1 試料

登別温泉地域は地熱活動が活発で, 日和山では噴気が, 奥の湯・大湯沼・大正地獄・地獄谷では熱水が常時湧出している. 登別温泉地域は倶多楽湖を中心として広く第四紀洪積世 (1~100 万年前) に活動した倶多楽火山の噴出物に被われ, またその西麓登別温泉附近においては更に日和山の熔岩, 大湯沼および地獄谷の爆発抛出物など沖積世 (現在より 1 万年以内) の火山噴出物も分布している (石川, 1965).

試料は 2012 年 9 月 26 日に井上ら (2013) が採取したものをを用いた (Fig. 1). 採取はその場所の特徴的な地点で行われた. 奥の湯の試料は南西岸の堆積物 (奥の湯-1) および北西岸の硫黄芝 (奥の湯-2; 牧, 1988, 1995; Maki, 1991; 杉森, 2010) と底生藻類 (奥の湯-3) で, 大湯沼の試料は西岸の流出口 (大湯沼-1) とその付近 (大湯沼-2) の堆積物および黒褐色の泡 (大湯沼-3), 少し北上した地点の堆積物 (大湯沼-4), マッドプールの泥 (大湯沼-5) およびマッドプール付近の岩に付着した単細胞紅藻類のイデユコゴメ (*C. caldarium*) と推定される青緑色の藻類 (大湯沼-6; 広瀬, 1965; 長島, 2009, 2010) である. 大正地獄の試料は緑黄色の底泥 (大正地獄-1) で, 地獄谷の試料は, 上部のメインプールの 2 箇所の堆積物 (地獄谷-1, 地獄谷-3) とその東側の青緑色の藻類 (地獄谷-2), 下部のメインストリームの 3 箇所の堆積物 (地獄谷-4~地獄谷-6) および西側の噴気地帯の白色マッドプール (地獄谷-7) と黒色マッドプール (地獄谷-8) の 2 箇所の泥である (井上ら, 2013). 微生物試料は付着生息していた岩石片や泥も一緒に粉砕して用いた.

2.2 方法

1) 全有機炭素, 全窒素および全硫黄の測定

TOC, TN および全硫黄 (TS) 濃度の測定は井上ら (2009) の方法に準じて行った. 試料は自然解凍し奥の湯の試料は 6 M 塩酸で無機炭酸塩を除去した. 大湯沼, 大正地獄および地獄谷の試料は酸性のため塩酸処理を省略した. 試料を徐々に加熱し 110°C で乾固し, デシケーターに保存し

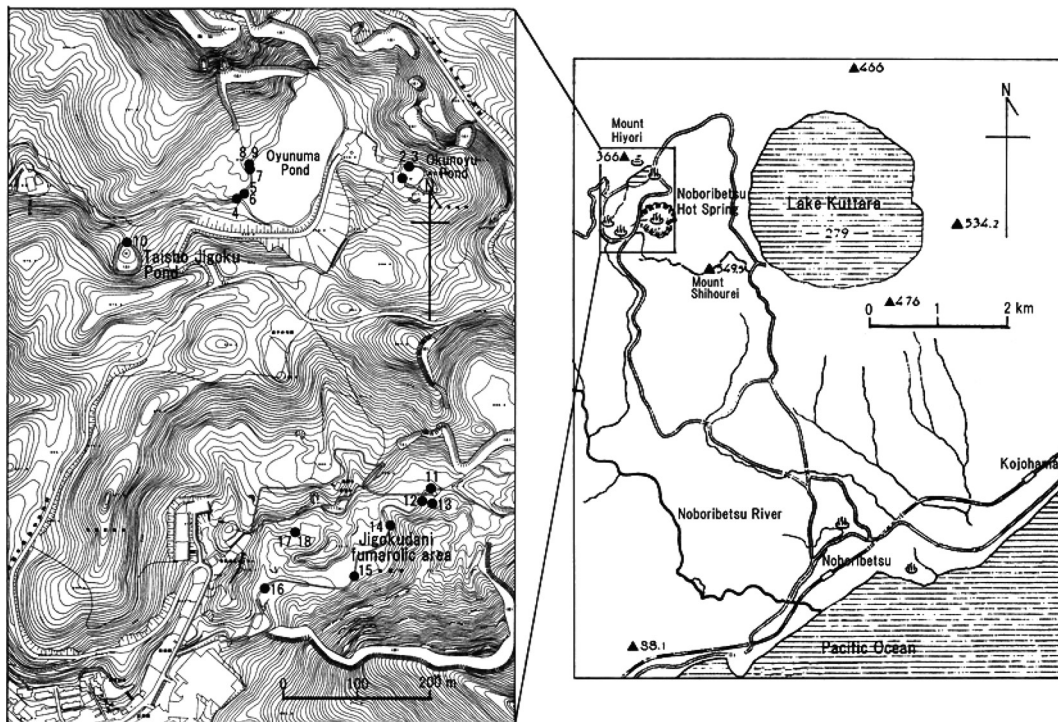


Fig. 1 Sampling sites of Okunoyu, Oyunuma and Taisho Jigoku Ponds, and Jigokudani fumarolic area in the Noboribetsu Hot Spring area (Ishikawa, 1965 ; Inoue *et al.*, 2013).
 1 Okunoyu-1, 2 Okunoyu-2, 3 Okunoyu-3, 4 Oyunuma-1, 5 Oyunuma-2, 6 Oyunuma-3, 7 Oyunuma-4, 8 Oyunuma-5, 9 Oyunuma-6, 10 Taisho Jigoku-1, 11 jigokudani-1, 12 Jigokudani-2, 13 Jigokudani-3, 14 Jigokudani-4, 15 Jigokudani-5, 16 Jigokudani-6, 17 Jigokudani-7, 18 Jigokudani-8.

TOC, TN および TS 濃度測定用試料とした。TOC, TN および TS 濃度の測定は、自動元素分析計 (Fisons NA2500 Automatic Elemental Analyzer) を用いて行った。試料 5~10 mg をスズ製コンテナに入れて精秤し、これに触媒として五酸化バナジウムを数 mg 加えた。1,800°C で燃焼後、ガスクロマトグラフィー (ポラパック Q, 3.0 m x 3 mm i.d., 70°C) で分離したものを、熱伝導度検出器 (TCD) で測定した。定量はスルファニルアミドを標準化合物とし、装置に組み込まれたプログラムにより検量線法を用いて行った。

2) 有機化合物の分析

有機化合物の分析は Matsumoto *et al.* (1979, 1982, 2003) および Matsumoto and Watanuki (1992) の方法に準じて行った。試料をケン化 (80°C, 2 時間) 後酢酸エチルで抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (200 x 5 mm i.d., 100 メッシュ, 水 5%) により、炭化水素画分と極性 (脂肪酸・ステロール) 画分に分離した。極性画分の 1/2 画分は、脂肪酸をメチルエステルにするためにジアゾメタンで処理した (Matsumoto *et al.*, 2003)。残りの 1/2 画分はステロールをトリメチルシリル (TMS) 誘導体にするために、25% *N,O*-bis(trimethylsilyl) acetamide アセトニトリル溶液で処理した。有機化合物の測定は、キャピラリーカラム (Agilent J&W DB-5ms, 30 m x 0.25 mm i.d., 膜厚 0.1 μm) を装着したガスクロマトグラフ-質量分析計 (JEOL JMS-Q1000 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GC-MS) を使用して行った。

GC-MS 測定は, カラムオープン温度を 70 から 120°C までは 30°C/min, 120 から 320°C までは 8°C/min で昇温し, 最終温度で 3.34 分間保持し, 測定時間を 30 分として行った. ヘリウムキャリアガス流量は 1.2 mL/min, 注入部温度は 280°C とした. GC-MS のインターフェイス温度は 300°C, イオン源温度は 250°C に設定した. イオン化電圧は 70 eV, フィラメント電流は 0.200 mA, フォトマル検出器電圧を -1,200 V とした.

有機化合物の同定は, 試料中のバイオマーカーを標準化合物のマススペクトルや文献と対比することにより行った (Henderson *et al.*, 1972; Matsumoto *et al.*, 1979, 1982; Matsumoto and Watanuki, 1992; Philp, 1985). 有機成分の組成は, ガスクロマトグラム (TIC) またはマスクロマトグラムのピーク面積を付属の GC-MS ソフトウェアで出力し, 相対比を計算することにより求めた (井上ら, 2012).

3. 結果および考察

3.1 試料採取地点の環境地球化学的特徴

井上ら (2013) は, 北海道の登別温泉地域の試料採取地点の水温は 9.4~95.0°C で, 平均 68.7°C ± 16.2°C (標準偏差, 一部試料除く) と試料採取地点により大きく異なり, pH は 1.68~5.30 で平均 2.34 ± 0.67 とかなり酸性が強いことを報告している (Table 1).

堆積物試料の TOC 濃度 (乾重ベース) は 0.074~0.357% で平均 0.227 ± 0.096%, TN 濃度は 0.033~0.089% で平均 0.059 ± 0.018%, TS 濃度は 0.33~90.9% で平均 39.5 ± 32.4% で, 特に TS 濃度は試料採取地点によって著しく異なった (Table 1). 地獄谷-5 の TOC 濃度が 0.074% と最も低く, 地獄谷-1, -6, -7 では 0.3% を超えていた. これらの TOC 濃度を湖底堆積物と比較すると, 貧栄養湖のバイカル湖が 2.0~3.1% (Williams *et al.*, 1993; Matsumoto *et al.*, 2000, 2003), 富栄養湖の諏訪湖が 5.62~5.77% (Nishimura, 1977) なので, 登別温泉の堆積物試料は貧栄養湖の TOC 濃度をはるかに下回ることが判明した. また, 同じ熱水環境である草津温泉源泉の堆積物 (平均 1.6%) や箱根火山の早雲山 (平均 0.70%) よりも低く, 登別温泉と同様に水温の高い (平均 80°C) 箱根火山の大涌谷の堆積物 (平均 0.30%) とは似た値を示した (井上ら, 2009, 2012). このことから, 湖環境に比べ熱水環境のような特殊な環境に存在するバイオマスは少なく, 水温が上がるにつれ極端に少なくなる傾向があるといえよう. 堆積物試料の TOC/TN 重量比は 1.7~6.2 で平均 3.9 ± 1.3 と著しく低く, 有機成分の大部分がバクテリアや藻類などの微生物由来であると判断される (Table 1; Matsumoto *et al.*, 2000, 2003; 松本ら, 2006).

3.2 有機化合物の特徴

1) 炭化水素

炭素数 n -C₂₇, n -C₂₉ または n -C₃₁ に頂点を有する一連の n -アルカン (n -C₁₅~ n -C₃₆) が検出され, 多くの試料で n -C₁₇ にも頂点を有する 2 極分布がみられた (Table 2). 地獄谷-1 については炭化水素の含有量が少なく正確な割合を求めることができなかった. 主成分 (>10%) は n -C₁₅, n -C₁₇, n -C₁₉, n -C₂₁, n -C₂₃, n -C₂₅, n -C₂₇, n -C₂₉ および/または n -C₃₁ で, 特に多い成分は n -C₂₇ や n -C₂₉ であった. 地獄谷-3~地獄谷-5 および生物試料の地獄谷-2 (藻類) ではさらに n -C₃₁ も多かった. 大湯沼-1, -2, -5, 大正地獄-1 および地獄谷-3~地獄谷-8 では長鎖 n -アルカン (n -C₂₀~ n -C₃₆) に奇数炭素優位性がみられ, これは生物試料の奥の湯-2 (硫黄芝), 奥の湯-3 (藻類), 大湯沼-6 (藻類) および地獄谷-2 (藻類) でもみられた.

UCMH (unresolved complex mixture of hydrocarbons) は 17 試料中 12 試料で検出された.

Table 1 Water temperature, pH, electric conductivity, total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and total sulfur (TS) concentrations per dry weight in samples from the hydrothermal environments of the Noboribetsu hot spring area (Sept. 26, 2012).

| No. | Sampling site | Water Temp. ^{*1} / °C | pH ^{*1} | Electric cond. ^{*1} / mS · m ⁻¹ | TOC / % | TN / % | TS / % | TOC / TN | Remarks ^{*1} |
|----------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 1 | Okunoyu-1 | 64.2 | 4.28 | 2.67 | 0.172 | 0.049 | 90.85 | 3.5 | Sediment |
| 2 | Okunoyu-2 | 9.4 | 5.30 | 0.09 | 2.790 | 0.533 | 0.82 | 5.2 | Sulfur-turf bacterial mat |
| 3 | Okunoyu-3 | 9.4 | 5.30 | 0.09 | 0.730 | 0.162 | 4.55 | 4.5 | Epibenthic algae, near the above |
| 4 | Oyunuma-1 | 49.8 | 2.26 | 4.10 | 0.245 | 0.055 | 67.94 | 4.5 | Sediment |
| 5 | Oyunuma-2 | 49.9 | 2.32 | 4.10 | 0.204 | 0.048 | 55.39 | 4.3 | Sediment |
| 6 | Oyunuma-3 | - | - | - | 0.170 | 0.032 | ND | 5.3 | Foam, near the above |
| 7 | Oyunuma-4 | 84.5 | 1.75 | 7.33 | 0.156 | 0.049 | 76.76 | 3.2 | Sediment |
| 8 | Oyunuma-5 | 82.2 | 2.07 | 4.05 | 0.357 | 0.058 | 61.35 | 6.2 | Sediment |
| 9 | Oyunuma-6 | - | - | - | 0.901 | 0.185 | 2.24 | 4.9 | Attached algae, near the above |
| 10 | Taisho Jigoku-1 | 58.3 | 2.97 | 25.96 | 0.252 | 0.073 | 48.71 | 3.5 | Sediment |
| 11 | Jigokudani-1 | 81.0 | 2.73 | 2.03 | 0.328 | 0.089 | 0.33 | 3.7 | Sediment |
| 12 | Jigokudani-2 | 95.0 | 2.58 | 0.79 | 0.281 | 0.059 | 4.61 | 4.8 | Attached algae |
| 13 | Jigokudani-3 | 92.8 | 2.20 | 3.76 | 0.153 | 0.089 | 9.89 | 1.7 | Sediment |
| 14 | Jigokudani-4 | 66.4 | 2.25 | 2.31 | 0.199 | 0.041 | 6.06 | 4.9 | Sediment |
| 15 | Jigokudani-5 | 60.1 | 1.71 | 6.37 | 0.074 | 0.033 | 6.19 | 2.2 | Sediment |
| 16 | Jigokudani-6 | 44.2 | 1.68 | 6.62 | 0.354 | 0.060 | 5.24 | 5.9 | Sediment |
| 17 | Jigokudani-7 | 63.8 | 1.90 | 6.62 | 0.347 | 0.081 | 66.06 | 4.3 | Sediment |
| 18 | Jigokudani-8 | 70.2 | 2.08 | 3.53 | 0.113 | 0.045 | 19.23 | 2.5 | Sediment |
| Average ± S.D. | | 68.7 ± 16.2 ^{*2} | 2.34 ± 0.67 ^{*2} | 5.73 ± 6.14 ^{*2} | 0.227 ± 0.096 ^{*3} | 0.059 ± 0.018 ^{*3} | 39.5 ± 32.4 ^{*3} | 3.9 ± 1.3 ^{*3} | |

^{*1}Inoue *et al.* (2013)

^{*2}except for No. 2, 3, 6 and 9 samples.

^{*3}only sediments.

S.D.: Standard Deviation.

ND: Not Determined.

Table 2 Hydrocarbons found in samples from the hydrothermal environments of the Noboribetsu hot spring area.

| Hydrocarbons | Okuno- yu-1 | Okuno- yu-2 | Okuno- yu-3 | Oyu- numa-1 | Oyu- numa-2 | Oyu- numa-3 | Oyu- numa-4 | Oyu- numa-5 | Oyu- numa-6 | Taisho Jigoku-1 | Jigoku- dani-1 ^{*1} | Jigoku- dani-2 | Jigoku- dani-3 | Jigoku- dani-4 | Jigoku- dani-5 | Jigoku- dani-6 | Jigoku- dani-7 | Jigoku- dani-8 |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <i>n</i> -Short | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | 0.18 | 2.54 | 13.10 | 0.13 | 0.20 | 0.00 | 0.29 | 0.36 | 0.10 | 0.00 | - | 5.35 | 5.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.76 | 0.48 |
| 16 | 0.47 | 0.80 | 5.10 | 0.28 | 0.53 | 0.12 | 0.25 | 0.25 | 0.10 | 0.00 | - | 5.64 | 5.37 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.41 | 0.59 |
| 17 | 1.30 | 6.71 | 0.00 | 3.30 | 1.15 | 0.20 | 3.94 | 4.52 | 7.26 | 0.00 | - | 11.03 | 5.53 | 0.00 | 2.31 | 4.07 | 12.95 | 4.65 |
| 18 | 1.02 | 0.00 | 0.00 | 0.74 | 1.27 | 0.18 | 0.54 | 0.00 | 0.31 | 1.00 | - | 4.22 | 3.95 | 0.00 | 1.23 | 0.00 | 0.41 | 1.08 |
| 19 | 0.81 | 6.40 | 5.22 | 1.32 | 1.27 | 0.13 | 0.54 | 0.41 | 1.23 | 1.19 | - | 4.33 | 3.61 | 7.18 | 11.73 | 1.47 | 1.08 | |
| <i>n</i> -Short / % | 3.78 | 16.44 | 23.41 | 5.77 | 4.42 | 0.63 | 5.55 | 5.54 | 9.00 | 2.18 | - | 28.97 | 23.58 | 7.18 | 6.66 | 15.80 | 16.00 | 7.88 |
| <i>n</i> -Long | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | 0.84 | 0.76 | 1.89 | 0.77 | 1.29 | 0.24 | 0.45 | 0.53 | 0.19 | 1.72 | - | 4.42 | 2.96 | 0.00 | 7.74 | 1.75 | 0.87 | 0.85 |
| 21 | 1.17 | 1.78 | 9.56 | 1.26 | 1.27 | 0.45 | 0.46 | 0.46 | 0.87 | 2.26 | - | 4.06 | 2.87 | 12.25 | 0.57 | 0.00 | 2.70 | 1.20 |
| 22 | 1.53 | 0.98 | 2.55 | 1.67 | 1.35 | 1.49 | 0.48 | 0.77 | 0.88 | 3.43 | - | 4.81 | 3.16 | 3.15 | 3.96 | 2.87 | 2.09 | 1.12 |
| 23 | 3.11 | 3.03 | 7.13 | 2.97 | 2.02 | 2.58 | 0.87 | 0.97 | 10.77 | 4.70 | - | 6.81 | 4.69 | 6.87 | 8.34 | 7.80 | 4.41 | 2.70 |
| 24 | 3.42 | 1.54 | 4.06 | 4.26 | 2.49 | 6.23 | 1.09 | 1.81 | 3.30 | 4.54 | - | 4.22 | 2.09 | 2.68 | 3.32 | 2.39 | 1.95 | 1.23 |
| 25 | 4.09 | 5.62 | 13.22 | 5.94 | 5.13 | 8.09 | 1.74 | 3.33 | 14.29 | 6.07 | - | 4.74 | 4.85 | 6.83 | 7.60 | 6.96 | 5.58 | 3.78 |
| 26 | 4.91 | 1.72 | 2.83 | 6.76 | 3.55 | 9.89 | 2.20 | 2.97 | 1.57 | 3.90 | - | 4.68 | 1.83 | 3.61 | 3.06 | 2.64 | 1.56 | 1.14 |
| 27 | 7.56 | 7.46 | 10.92 | 10.28 | 18.07 | 12.05 | 4.05 | 9.19 | 19.21 | 13.66 | - | 9.89 | 19.40 | 20.00 | 16.15 | 15.34 | 13.89 | 7.96 |
| 28 | 5.95 | 2.23 | 1.66 | 6.64 | 4.40 | 9.95 | 4.71 | 5.07 | 2.84 | 3.42 | - | 2.80 | 1.91 | 3.14 | 3.09 | 2.73 | 1.52 | 1.54 |
| 29 | 10.19 | 23.76 | 18.01 | 10.54 | 18.07 | 12.19 | 7.73 | 12.20 | 23.42 | 14.76 | - | 11.33 | 15.16 | 18.11 | 17.40 | 19.39 | 12.16 | 11.00 |
| 30 | 4.16 | 1.31 | 0.68 | 3.63 | 2.07 | 5.72 | 7.29 | 6.38 | 0.81 | 2.13 | - | 2.67 | 1.02 | 0.00 | 2.06 | 1.10 | 1.08 | 1.73 |
| 31 | 3.43 | 3.07 | 3.14 | 5.32 | 4.35 | 6.27 | 7.85 | 8.15 | 3.88 | 6.50 | - | 10.60 | 11.10 | 12.68 | 14.60 | 0.51 | 6.63 | 9.81 |
| 32 | 1.41 | 0.00 | 0.25 | 1.19 | 0.64 | 1.69 | 6.21 | 4.60 | 0.27 | 0.92 | - | 0.00 | 1.27 | 0.00 | 1.05 | 4.46 | 0.59 | 1.33 |
| 33 | 0.69 | 0.00 | 0.69 | 1.14 | 0.77 | 1.48 | 3.34 | 2.85 | 0.29 | 1.49 | - | 0.00 | 4.10 | 3.51 | 4.40 | 0.00 | 1.42 | 3.35 |
| 34 | 0.24 | 0.00 | 0.00 | 0.25 | 0.06 | 0.33 | 2.54 | 1.61 | 0.09 | 0.21 | - | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 35 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.21 | 0.25 | 0.24 | 1.87 | 1.40 | 0.08 | 0.32 | - | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 36 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.14 | 0.72 | 0.00 | 0.00 | - | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| <i>n</i> -Long / % | 52.70 | 53.26 | 76.59 | 62.84 | 65.80 | 78.89 | 54.01 | 63.00 | 82.76 | 70.05 | - | 71.03 | 76.42 | 92.82 | 93.34 | 67.93 | 56.45 | 48.74 |
| UCMH ^{*2} / % | 43.52 | 30.30 | 0.00 | 31.39 | 29.78 | 20.48 | 40.44 | 31.46 | 8.23 | 27.76 | - | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 16.27 | 27.56 | 43.38 |
| Total / % | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | - | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| <i>n</i> -Long / <i>n</i> -Short | 13.95 | 3.24 | 3.27 | 10.89 | 14.88 | 124.94 | 9.73 | 11.38 | 9.19 | 32.07 | - | 2.45 | 3.24 | 12.93 | 14.02 | 4.30 | 3.53 | 6.18 |
| CPI _H (C ₁₇ -C ₃₅) ^{*3} | 1.36 | 6.49 | 4.23 | 1.62 | 3.01 | 1.22 | 1.24 | 1.80 | 7.89 | 2.40 | - | 2.18 | 3.47 | 6.95 | 2.92 | 3.67 | 5.96 | 4.42 |

*1)Not detected. *2)Unresolved complex mixture of hydrocarbons. *3)Carbon preference index for *n*-alkanes.

UCMHは無数の炭化水素異性体の混合物で、キャピラリーカラムでも分離できない成分である(松本ら, 2006)。奥の湯-1では炭化水素全体の43.5%を占めており、奥の湯-3(藻類)、地獄谷-2(藻類)および地獄谷-3~地獄谷-5では検出されず、平均して20.6%のUCMHが含まれていた(Table 2)。

地獄谷-1, 地獄谷-2(藻類)および地獄谷-3~地獄谷-6を除いた試料では、一連のトリテルパン[22S-C₃₁~C₃₅ ホモホパンや17 α (H), 21 β (H)-ホパン]および一連のステラン[20S-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-C₂₇~C₂₉-ステラン]などが検出された(Table 3, Table 4)。トリテルパンの主成分は17 β (H)-22, 29, 30-トリスノルホパン, 17 α (H), 21 β (H)-30-ノルホパン, 17 α (H), 21 β (H)-ホパン, C_{30:1}ホペン, 17 β (H), 21 β (H)-ホパン, 22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-ビスホモホパンおよび/または17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-ペンタキスホモホパンで、特に多い成分はC_{30:1}ホペンまたは22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-ペンタキスホモホパンであった。ステランの主成分は20S-13 β (H), 17 α (H)-ジアコレスタン, 20R-24-メチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタンおよび24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタンそして20R-24-エチル-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタンおよび/または20R-24-エチル-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタンで、特に多い成分は20R-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタンであった。

2) 脂肪酸

脂肪酸は偶数炭素優位でn-C₁₆またはn-C₁₈およびn-C₂₄にピークを有する2極分布で一連のn-アルカノイック酸(n-C₁₂~n-C₃₂)が、分岐(イソ, アンテイソ, C₁₂~C₁₉)および不飽和脂肪酸(C₁₆, C₁₈, C₂₀)と共に検出された(Table 5)。脂肪酸の主成分はn-C₁₂, n-C₁₄, n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀, n-C₂₂, n-C₂₄, n-C₂₈, iso-C₁₆, anteiso-C₁₇, C_{16:1}(炭素数:不飽和数)および/またはC_{18:1}で、堆積物試料の不飽和脂肪酸の割合は比較的少なく、試料中の有機物に占める生細胞は少ないと考えられる。すなわち、不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸よりも分解されやすいため有機物の蓄積過程で消失すると考えられるためである(Matsumoto *et al.*, 2004)。大湯沼-5および大湯沼-6(藻類)ではiso-C₁₉が検出され、奥の湯-1, 大湯沼-4および生物試料の奥の湯-2(硫黄芝)および大湯沼-6(藻類)では主成分にn-C₁₂が含まれていた。

3) ステロール

炭素数C₂₇~C₂₉のステノール[コレスト-5-エン-3 β -オール(コレステロール), 24-メチルコレスタ-5,22-ジエン-3 β -オール, 24-メチルコレスト-5-エン-3 β -オール(24-メチルコレステロール), 24-エチルコレスタ-5,22-ジエン-3 β -オール, 24-エチルコレスト-5-エン-3 β -オール(24-エチルコレステロール)]およびスタノール[5 α -コレスタン-3 β -オール(コレスタノール), 24-メチル-5 α -コレスタン-3 β -オール(24-メチルコレスタノール), 24-エチル-5 α -コレスタン-3 β -オール(24-エチルコレスタノール)]が検出されている(Table 6)。コレステロールまたは24-エチルコレステロールが主成分の試料が多く、奥の湯-1, 大湯沼-4および地獄谷-8を除きスタノールの含有率は低かった。大湯沼-3(泡)ではコレステロールが、大正地獄-1と地獄谷-3では24-エチルコレステロールが突出して多く、ステロール組成の半分以上を占めていた。

3.3 有機成分の起源

TOC/TN重量比は有機物の起源を反映し、外来性の維管束植物で15以上、藻類等の微生物で4~10である(Eartel and Hedges, 1985; Krishnamurthy *et al.*, 1986; Meyers and Ishiwatari, 1993; Matsumoto *et al.*, 2003)。登別温泉の堆積物のTOC/TN重量比は1.7~6.2と極めて低く、大部分の有機物は微生物由来と考えられ(Table 1)、特にTOC/TN重量比が4以下の生物は考えがたく、硝酸態窒素などの無機態窒素が影響している可能性がある。生物試料中のTOCおよびTN濃度が低いのは泥や岩石片を含むためである。

Table 3 Triterpenes, triterpenes and moretanes found in samples from the hydrothermal environments of the Noboribetsu hot spring area.

| Compound | Okuno- yu-1 | Okuno- yu-2 | Okuno- yu-3 | Oyui- numa-1 | Oyui- numa-2 | Oyui- numa-3 | Oyui- numa-4 | Oyui- numa-5 | Oyui- numa-6 | Taisho Jigoku-1 | Jigoku- dani-1* | Jigoku- dani-2* | Jigoku- dani-3* | Jigoku- dani-4* | Jigoku- dani-5* | Jigoku- dani-6* | Jigoku- dani-7 | Jigoku- dani-8 | |
|--|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--|
| Composition / % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane | 2.42 | 1.19 | 0.94 | 0.70 | 2.41 | 0.75 | 0.23 | 0.00 | 0.40 | 0.60 | - | - | - | - | - | - | 0.53 | 0.85 | |
| 22,29,30-trisnorhop-17(21)-ene | 0.00 | 2.18 | 3.13 | 0.76 | 0.00 | 0.38 | 0.20 | 0.47 | 1.42 | 0.51 | - | - | - | - | - | - | 0.40 | 0.18 | |
| 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane | 2.60 | 1.38 | 1.31 | 2.58 | 3.96 | 3.84 | 0.95 | 1.36 | 1.33 | 5.37 | - | - | - | - | - | - | 1.83 | 2.44 | |
| 17 β (H)-22,29,30-trisnorhopane | 2.63 | 7.94 | 15.10 | 2.80 | 2.30 | 2.86 | 0.96 | 1.93 | 4.17 | 6.03 | - | - | - | - | - | - | 9.64 | 13.68 | |
| 17 α (H),21 β (H)-30-norhopane | 6.46 | 3.91 | 4.15 | 6.67 | 12.94 | 10.07 | 2.75 | 2.38 | 3.26 | 8.45 | - | - | - | - | - | - | 4.96 | 7.79 | |
| hop-17(21)-ene | 3.45 | 7.13 | 5.85 | 4.85 | 1.19 | 0.75 | 0.71 | 2.78 | 1.48 | 4.93 | - | - | - | - | - | - | 7.42 | 4.96 | |
| 17 β (H),21 α (H)-30-normoretane | 2.75 | 2.48 | 2.98 | 1.80 | 2.19 | 3.37 | 1.23 | 1.84 | 2.31 | 4.22 | - | - | - | - | - | - | 2.52 | 3.17 | |
| 18 α (H)-siteneane | 0.97 | 0.34 | 0.00 | 1.12 | 4.95 | 1.22 | 0.29 | 0.40 | 0.48 | 0.99 | - | - | - | - | - | - | 0.00 | 0.48 | |
| 17 α (H),21 β (H)-hopane | 9.19 | 6.73 | 7.30 | 8.64 | 20.45 | 13.19 | 4.81 | 5.23 | 6.78 | 10.33 | - | - | - | - | - | - | 8.95 | 11.60 | |
| neohop-13(18)-ene | 1.54 | 1.80 | 2.00 | 1.36 | 0.42 | 0.00 | 0.75 | 2.67 | 2.16 | 3.56 | - | - | - | - | - | - | 2.15 | 1.44 | |
| C _{30,1} hopene | 0.98 | 34.95 | 31.52 | 36.00 | 1.72 | 0.92 | 0.62 | 4.71 | 7.29 | 0.97 | - | - | - | - | - | - | 38.11 | 6.71 | |
| C _{30,1} hopene | 3.25 | 3.09 | 2.49 | 1.94 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.40 | 0.00 | - | - | - | - | - | - | 0.00 | 0.20 | |
| 22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane | 4.35 | 2.10 | 1.65 | 4.33 | 7.65 | 5.53 | 2.58 | 2.14 | 2.37 | 6.26 | - | - | - | - | - | - | 2.49 | 5.01 | |
| 22R-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane | 5.13 | 1.71 | 1.73 | 3.76 | 5.81 | 6.03 | 3.43 | 3.40 | 3.40 | 4.70 | - | - | - | - | - | - | 2.02 | 3.79 | |
| 17 β (H),21 β (H)-hopane | 2.49 | 7.72 | 17.51 | 2.27 | 1.29 | 2.27 | 1.72 | 3.91 | 5.20 | 4.09 | - | - | - | - | - | - | 9.63 | 12.99 | |
| 22S-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane | 5.51 | 1.69 | 1.02 | 3.14 | 5.79 | 6.21 | 4.64 | 3.14 | 3.15 | 3.65 | - | - | - | - | - | - | 1.13 | 3.59 | |
| 22R-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane | 15.33 | 2.59 | 1.33 | 4.30 | 5.93 | 10.72 | 8.95 | 7.41 | 7.13 | 6.18 | - | - | - | - | - | - | 2.01 | 4.87 | |
| 22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopane | 1.90 | 1.00 | 0.00 | 1.49 | 3.77 | 2.90 | 2.69 | 1.84 | 1.67 | 1.62 | - | - | - | - | - | - | 0.67 | 1.88 | |
| 22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopane | 4.56 | 1.65 | 0.00 | 1.97 | 3.25 | 4.86 | 5.98 | 5.08 | 4.59 | 4.22 | - | - | - | - | - | - | 0.61 | 1.92 | |
| 22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopane | 2.04 | 0.78 | 0.00 | 1.04 | 2.31 | 1.81 | 4.02 | 5.76 | 1.98 | 6.45 | - | - | - | - | - | - | 1.10 | 2.37 | |
| 22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopane | 2.72 | 0.89 | 0.00 | 1.29 | 2.04 | 3.20 | 6.01 | 5.44 | 4.66 | 2.73 | - | - | - | - | - | - | 0.57 | 1.33 | |
| 22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopane | 4.68 | 2.08 | 0.00 | 2.09 | 3.76 | 4.70 | 12.24 | 8.21 | 7.17 | 4.42 | - | - | - | - | - | - | 1.28 | 2.97 | |
| 22R-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopane | 15.05 | 4.70 | 0.00 | 5.10 | 5.89 | 14.42 | 34.24 | 29.92 | 24.18 | 9.71 | - | - | - | - | - | - | 1.96 | 5.76 | |
| (22S/22R)-17 α (H),21 β (H)-30-homohopane | 0.85 | 1.23 | 0.95 | 1.15 | 1.32 | 0.92 | 0.75 | 0.63 | 0.70 | 1.33 | - | - | - | - | - | - | 1.23 | 1.32 | |
| (22S/22R)-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopane | 0.36 | 0.65 | 0.77 | 0.73 | 0.98 | 0.58 | 0.52 | 0.42 | 0.46 | 0.59 | - | - | - | - | - | - | 0.56 | 0.74 | |
| (22S/22R)-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopane | 0.42 | 0.60 | - | 0.76 | 1.16 | 0.60 | 0.45 | 0.36 | 0.36 | 0.38 | - | - | - | - | - | - | 1.09 | 0.98 | |
| (22S/22R)-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopane | 0.75 | 0.87 | - | 0.81 | 1.13 | 0.56 | 0.67 | 1.06 | 0.43 | 2.36 | - | - | - | - | - | - | 1.93 | 1.78 | |
| (22S/22R)-17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopane | 0.31 | 0.44 | - | 0.41 | 0.64 | 0.33 | 0.36 | 0.27 | 0.30 | 0.45 | - | - | - | - | - | - | 0.65 | 0.52 | |

*Not detected.

Table 4 Steranes and diasteranes found in samples from the hydrothermal environments of the Noboribetsu hot spring area.

| Compound | Okuno- yu-1 | Okuno- yu-2 | Okuno- yu-3 | Oyu- numa-1 | Oyu- numa-2 | Oyu- numa-3 | Oyu- numa-4 | Oyu- numa-5 | Oyu- numa-6 | Taisho Jigoku-1 | Jigoku- dani-1 ⁺ | Jigoku- dani-2 ⁺ | Jigoku- dani-3 ⁺ | Jigoku- dani-4 ⁺ | Jigoku- dani-5 ⁺ | Jigoku- dani-6 ⁺ | Jigoku- dani-7 | Jigoku- dani-8 |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|
| Composition / % | 3.77 | 10.58 | 5.32 | 4.68 | 5.54 | 3.21 | 3.10 | 0.88 | 2.13 | 2.84 | - | - | - | - | - | - | 4.73 | 4.68 |
| 20S-13β(H),17α(H)-diacholestane | 2.19 | 6.45 | 6.96 | 2.25 | 2.97 | 1.36 | 1.55 | 0.00 | 1.62 | 1.93 | - | - | - | - | - | - | 3.04 | 2.77 |
| 20R-13β(H),17β(H)-diacholestane | 0.94 | 3.42 | 0.00 | 0.73 | 0.99 | 0.60 | 0.72 | 0.00 | 0.80 | 1.70 | - | - | - | - | - | - | 1.61 | 1.16 |
| 20R-13α(H),17β(H)-diacholestane | 4.83 | 0.00 | 6.11 | 3.66 | 3.95 | 2.17 | 3.23 | 2.38 | 1.44 | 3.75 | - | - | - | - | - | - | 4.66 | 1.05 |
| 20S-24-methyl-13β(H),17α(H)-diacholestane | 0.94 | 0.00 | 2.79 | 2.78 | 3.38 | 2.24 | 1.13 | 1.83 | 1.66 | 1.66 | - | - | - | - | - | - | 0.93 | 1.17 |
| 20R-24-methyl-13β(H),17α(H)-diacholestane | 0.85 | 5.35 | 5.31 | 1.76 | 1.67 | 1.52 | 1.21 | 0.31 | 1.03 | 1.39 | - | - | - | - | - | - | 5.57 | 2.61 |
| 20S-5α(H),14α(H)-cholestane | 0.82 | 5.57 | 3.90 | 5.86 | 7.50 | 4.60 | 1.02 | 1.16 | 2.17 | 3.43 | - | - | - | - | - | - | 5.41 | 7.06 |
| 20S-24-methyl-13α(H),17β(H)-diacholestane | 0.56 | 3.04 | 0.00 | 2.44 | 3.46 | 0.52 | 0.00 | 0.38 | 0.64 | 1.21 | - | - | - | - | - | - | 2.86 | 2.63 |
| + 20R-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| + 20S-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20R-5α(H),14α(H),17α(H)-cholestane | 1.46 | 6.92 | 4.50 | 2.95 | 5.49 | 2.03 | 1.63 | 0.98 | 1.44 | 0.00 | - | - | - | - | - | - | 2.86 | 5.78 |
| + 20S-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20R-5α(H),14α(H),17α(H)-cholestane | 4.68 | 0.00 | 6.17 | 5.93 | 5.97 | 6.74 | 3.03 | 3.68 | 3.30 | 4.90 | - | - | - | - | - | - | 6.59 | 6.50 |
| 20R-24-ethyl-13β(H),17α(H)-diacholestane | 4.84 | 5.90 | 2.62 | 4.31 | 3.65 | 6.00 | 5.11 | 3.65 | 3.29 | 0.00 | - | - | - | - | - | - | 1.81 | 3.17 |
| 20S-24-ethyl-13α(H),17β(H)-diacholestane | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.62 | 2.45 | 0.93 | 0.00 | 0.69 | 0.53 | 0.00 | - | - | - | - | - | - | 1.57 | 0.00 |
| 20S-24-methyl-5α(H),14α(H)-cholestane | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.86 | 2.98 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.33 | 3.03 | - | - | - | - | - | - | 0.00 | 1.56 |
| 20R-24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane | 1.85 | 6.01 | 4.65 | 3.33 | 8.34 | 1.75 | 0.91 | 0.00 | 0.00 | 2.51 | - | - | - | - | - | - | 5.35 | 3.78 |
| + 20R-24-methyl-5β(H),14α(H),17α(H)-cholestane | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20S-24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane | 1.09 | 0.00 | 0.00 | 3.52 | 6.57 | 2.35 | 1.46 | 0.61 | 1.07 | 1.26 | - | - | - | - | - | - | 2.70 | 3.91 |
| 20R-24-methyl-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane | 5.82 | 8.65 | 14.83 | 8.81 | 6.78 | 12.62 | 9.99 | 15.96 | 16.15 | 6.99 | - | - | - | - | - | - | 10.57 | 7.81 |
| 20S-24-ethyl-5α(H),14α(H),17α(H)-cholestane | 3.39 | 9.38 | 8.36 | 6.67 | 5.97 | 4.36 | 9.16 | 5.46 | 5.02 | 4.86 | - | - | - | - | - | - | 17.59 | 10.15 |
| 20R-24-ethyl-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane | 17.09 | 8.36 | 10.12 | 9.43 | 7.92 | 11.77 | 11.74 | 13.48 | 16.67 | 13.29 | - | - | - | - | - | - | 8.78 | 12.04 |
| + 20R-24-ethyl-5β(H),14α(H),17α(H)-cholestane | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20S-24-ethyl-5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane | 2.68 | 5.99 | 2.65 | 2.58 | 5.38 | 2.03 | 0.74 | 2.44 | 1.95 | 1.93 | - | - | - | - | - | - | 0.00 | 9.68 |
| 20R-24-ethyl-5α(H),14α(H),17α(H)-cholestane | 42.20 | 14.38 | 15.72 | 23.84 | 9.64 | 33.20 | 43.84 | 46.81 | 38.60 | 43.33 | - | - | - | - | - | - | 13.36 | 12.48 |
| Relative abundance of 20R-5α(H),14α(H),17α(H)-sterane / % | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C ₂₇ | 8.89 | 0.00 | 16.82 | 15.37 | 26.65 | 12.83 | 5.33 | 5.54 | 5.69 | 8.88 | - | - | - | - | - | - | 21.59 | 24.26 |
| C ₂₈ | 11.05 | 37.55 | 40.38 | 22.84 | 30.28 | 24.01 | 17.57 | 24.01 | 27.81 | 12.66 | - | - | - | - | - | - | 34.64 | 29.15 |
| C ₂₉ | 80.07 | 62.45 | 42.80 | 61.79 | 43.07 | 63.17 | 77.10 | 70.45 | 66.50 | 78.46 | - | - | - | - | - | - | 43.77 | 46.59 |
| (20S)-20-ethyl-5α(H),14α(H),17α(H)-cholestane | 0.08 | 0.65 | 0.53 | 0.28 | 0.62 | 0.13 | 0.21 | 0.12 | 0.13 | 0.11 | - | - | - | - | - | - | 1.32 | 0.81 |

⁺Not detected

Table 5 Fatty acids found in samples from the hydrothermal environments of the Noboribetsu hot spring area.

| Fatty acid | Okuno-Okuno- | | Oyu- | | Oyu- | | Oyu- | | Taisho | | Jigoku- | | Jigoku- | | Jigoku- | | Jigoku- | | |
|--|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|--|
| | yu-1 | yu-2 | yu-3 | numa-1 | numa-2 | numa-3 | numa-4 | numa-5 | numa-6 | Jigoku-1 | dani-1 | dani-2 | dani-3 | dani-4 | dani-5 | dani-6 | dani-7 | dani-8 | |
| <i>n</i> -Short | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | 52.44 | 10.85 | 4.53 | 3.90 | 0.00 | 1.15 | 11.86 | 5.38 | 13.09 | 0.01 | 0.30 | 4.97 | 0.08 | 0.45 | 0.04 | 0.38 | 0.12 | 1.23 | |
| 13 | 0.30 | 0.36 | 0.14 | 0.13 | 0.00 | 0.06 | 0.38 | 0.20 | 0.71 | 0.02 | 0.09 | 0.21 | 0.06 | 0.08 | 0.00 | 0.07 | 0.04 | 0.23 | |
| 14 | 4.38 | 12.89 | 19.49 | 5.27 | 2.35 | 2.04 | 6.62 | 5.54 | 5.21 | 0.19 | 6.96 | 7.62 | 1.47 | 6.08 | 1.10 | 2.52 | 2.56 | 4.62 | |
| 15 | 0.51 | 4.52 | 1.58 | 0.69 | 0.34 | 1.30 | 1.37 | 4.74 | 0.13 | 5.56 | 1.50 | 1.46 | 1.88 | 0.67 | 0.71 | 0.86 | 1.71 | 0.86 | |
| 16 | 5.60 | 12.77 | 19.54 | 26.34 | 11.97 | 13.58 | 43.29 | 41.16 | 13.02 | 6.98 | 28.33 | 41.13 | 41.33 | 45.86 | 42.80 | 37.31 | 40.87 | 41.14 | |
| 17 | 0.27 | 1.79 | 0.96 | 1.01 | 0.98 | 1.11 | 0.00 | 1.03 | 5.06 | 1.21 | 0.90 | 1.18 | 1.20 | 1.16 | 1.16 | 1.07 | 1.78 | 1.06 | |
| 18 | 15.43 | 12.81 | 9.42 | 17.95 | 6.65 | 16.04 | 12.62 | 5.94 | 12.78 | 22.96 | 16.62 | 10.92 | 13.49 | 10.53 | 16.50 | 12.93 | 16.91 | 10.06 | |
| 19 | 0.27 | 0.00 | 0.18 | 0.68 | 0.00 | 4.18 | 0.00 | 0.21 | 0.97 | 3.22 | 0.47 | 0.28 | 0.35 | 0.31 | 0.48 | 0.53 | 0.40 | 0.39 | |
| <i>n</i> -Short / % | 79.19 | 56.00 | 55.85 | 55.95 | 22.72 | 38.50 | 76.06 | 60.84 | 55.60 | 34.02 | 63.39 | 67.84 | 60.15 | 66.39 | 62.80 | 55.61 | 62.84 | 61.17 | |
| <i>n</i> -Long | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | 3.48 | 1.21 | 1.07 | 20.68 | 10.61 | 16.08 | 3.50 | 0.76 | 1.32 | 17.55 | 0.84 | 2.04 | 1.43 | 1.99 | 3.01 | 3.40 | 2.54 | 1.34 | |
| 21 | 0.08 | 0.10 | 0.20 | 0.43 | 0.60 | 1.05 | 0.24 | 0.21 | 1.85 | 0.15 | 0.45 | 0.44 | 0.49 | 0.66 | 0.77 | 0.27 | 0.40 | 0.40 | |
| 22 | 0.50 | 1.57 | 1.50 | 6.22 | 13.37 | 9.04 | 1.94 | 2.63 | 1.32 | 13.74 | 1.50 | 3.23 | 2.57 | 3.83 | 5.07 | 5.51 | 2.80 | 3.32 | |
| 23 | 0.09 | 0.27 | 0.26 | 0.75 | 2.06 | 0.96 | 0.00 | 0.69 | 0.00 | 3.17 | 0.35 | 0.85 | 0.97 | 0.81 | 1.16 | 1.23 | 0.67 | 0.79 | |
| 24 | 0.81 | 2.48 | 1.84 | 4.06 | 12.37 | 3.62 | 4.22 | 9.69 | 3.40 | 16.00 | 3.43 | 4.38 | 6.40 | 5.26 | 6.51 | 7.95 | 6.36 | 9.33 | |
| 25 | 0.16 | 0.00 | 0.15 | 0.49 | 1.52 | 0.58 | 0.77 | 0.70 | 0.38 | 1.50 | 0.27 | 0.48 | 1.35 | 0.62 | 0.69 | 1.00 | 0.82 | 1.18 | |
| 26 | 0.77 | 0.34 | 0.75 | 1.57 | 9.37 | 1.55 | 1.65 | 2.44 | 0.55 | 4.84 | 0.53 | 1.52 | 5.59 | 1.86 | 2.17 | 3.40 | 2.24 | 3.67 | |
| 27 | 0.69 | 0.00 | 0.08 | 0.24 | 0.87 | 0.26 | 0.00 | 0.47 | 0.09 | 0.53 | 0.07 | 0.23 | 1.04 | 0.26 | 0.29 | 0.57 | 0.34 | 0.61 | |
| 28 | 0.76 | 0.31 | 0.47 | 0.97 | 14.90 | 1.00 | 2.42 | 1.81 | 0.40 | 2.42 | 0.13 | 0.99 | 4.91 | 1.36 | 0.98 | 2.41 | 1.19 | 2.60 | |
| 29 | 0.10 | 0.00 | 0.04 | 0.15 | 0.60 | 0.16 | 0.50 | 0.24 | 0.03 | 0.25 | 0.03 | 0.16 | 0.57 | 0.15 | 0.16 | 0.34 | 0.12 | 0.37 | |
| 30 | 0.35 | 0.20 | 0.19 | 0.60 | 4.70 | 0.60 | 1.47 | 0.78 | 0.21 | 1.01 | 0.06 | 0.62 | 2.08 | 0.46 | 0.43 | 1.31 | 0.56 | 1.47 | |
| 31 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.04 | 0.11 | 0.04 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.05 | 0.16 | 0.03 | 0.04 | 0.10 | 0.04 | 0.14 | |
| 32 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.16 | 0.21 | 0.15 | 0.53 | 0.19 | 0.00 | 0.16 | 0.01 | 0.16 | 0.36 | 0.10 | 0.11 | 0.30 | 0.18 | 0.64 | |
| <i>n</i> -Long / % | 7.78 | 6.48 | 6.59 | 36.34 | 71.27 | 35.08 | 16.99 | 20.04 | 8.50 | 63.05 | 7.37 | 15.15 | 27.85 | 17.23 | 21.28 | 28.29 | 18.12 | 24.87 | |
| Branched ¹⁾ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>i</i> 12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.72 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| <i>i</i> 13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.23 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| <i>i</i> 14 | 0.00 | 0.38 | 0.36 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.21 | 0.19 | 0.00 | 0.25 | 0.30 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| <i>i</i> 15 | 0.29 | 2.33 | 2.90 | 0.43 | 0.00 | 0.56 | 0.00 | 2.74 | 0.68 | 0.39 | 1.62 | 2.99 | 1.15 | 2.08 | 1.79 | 1.53 | 0.95 | 1.23 | |
| <i>i</i> 16 | 0.24 | 2.97 | 0.00 | 1.34 | 1.32 | 7.81 | 3.77 | 7.10 | 12.91 | 0.13 | 9.17 | 5.01 | 2.80 | 4.84 | 3.21 | 3.38 | 3.42 | 3.61 | |
| <i>i</i> 17 | 0.39 | 1.12 | 0.82 | 0.28 | 0.00 | 2.39 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| <i>i</i> 18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.54 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| <i>i</i> 19 ²⁾ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.35 | 2.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| <i>a</i> 13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.44 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| <i>a</i> 15 | 0.12 | 0.55 | 0.79 | 0.21 | 0.00 | 0.17 | 0.00 | 0.74 | 0.26 | 0.04 | 0.44 | 1.02 | 0.31 | 0.92 | 0.42 | 0.67 | 0.32 | 1.03 | |
| <i>a</i> 17 | 0.14 | 0.36 | 0.47 | 1.25 | 0.00 | 15.10 | 0.00 | 0.91 | 0.99 | 0.15 | 9.99 | 11.16 | 0.67 | 0.98 | 1.29 | 1.26 | 0.92 | 1.23 | |
| Branched / % | 1.18 | 7.70 | 5.35 | 4.05 | 1.32 | 26.08 | 3.77 | 13.17 | 18.79 | 0.83 | 12.96 | 11.67 | 5.29 | 9.86 | 7.89 | 7.86 | 6.11 | 7.42 | |
| Unsaturated ³⁾ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 16:1 (total) | 0.57 | 18.92 | 15.31 | 1.07 | 0.00 | 0.34 | 0.00 | 1.83 | 0.73 | 0.12 | 1.44 | 1.25 | 0.52 | 1.58 | 0.87 | 1.37 | 0.59 | 0.50 | |
| 16:2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| 18:1 (total) | 7.80 | 8.68 | 12.58 | 2.08 | 1.77 | 0.00 | 3.18 | 3.09 | 11.57 | 1.17 | 12.79 | 3.80 | 4.92 | 4.59 | 6.68 | 6.43 | 5.21 | 4.20 | |
| 18:2 | 0.00 | 1.44 | 2.51 | 0.51 | 1.12 | 0.00 | 0.00 | 1.03 | 4.32 | 0.37 | 2.06 | 0.28 | 1.27 | 0.36 | 0.48 | 0.44 | 1.84 | 1.84 | |
| 20:1 ²⁾ (total) | 3.49 | 0.79 | 0.00 | 0.00 | 1.82 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.30 | 0.45 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.29 | 0.00 | |
| 20:2 ²⁾ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| Unsaturated / % | 11.85 | 29.83 | 32.21 | 3.66 | 4.70 | 0.34 | 3.18 | 5.95 | 17.11 | 2.11 | 16.29 | 5.33 | 6.71 | 6.53 | 8.03 | 8.24 | 12.93 | 6.54 | |
| Total / % | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | |
| <i>n</i> -Long / <i>n</i> -Short | 0.10 | 0.12 | 0.12 | 0.65 | 3.14 | 0.91 | 0.22 | 0.33 | 0.15 | 1.85 | 0.12 | 0.22 | 0.46 | 0.26 | 0.34 | 0.51 | 0.29 | 0.41 | |
| CPI _n (C ₁₆ -C ₂₀) ⁴⁾ | 13.98 | 6.50 | 15.40 | 18.57 | 11.54 | 7.32 | 28.60 | 13.93 | 3.08 | 7.66 | 4.87 | 13.66 | 9.64 | 13.37 | 14.68 | 11.94 | 16.53 | 10.30 | |

¹⁾*i*: iso; *a*: ante-iso. ²⁾Tentative identification. ³⁾*n*:n: Carbon chain length:number of unsaturation. ⁴⁾Carbon preference index for *n*-alkanoic acids

Table 6 Sterols found in samples from the hydrothermal environments of the Noboribetsu hot spring area.

| Sterol | Okuno- | | Okuno- | | Oyu- | | Oyu- | | Taisho | | Jigoku- | | Jigoku- | | Jigoku- | | Jigoku- | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | yu-1 | yu-2 | yu-3 | numa-1 | numa-2 | numa-3 | numa-4 | numa-5 | numa-6 | Jigoku-1 | dani-1 | dani-2 | dani-3 | dani-4 | dani-5 | dani-6 | dani-7 | dani-8 |
| Composition / % | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Stenol | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cholest-5-en-3 β -ol (A) | 23.57 | 42.85 | 37.40 | 15.31 | 30.24 | 77.85 | 32.64 | 18.35 | 3.24 | 18.33 | 2.53 | 7.76 | 10.05 | 0.00 | 15.75 | 7.91 | 0.00 | 17.95 |
| 24-Methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol (B) | 1.69 | 1.31 | 18.08 | 28.55 | 0.88 | 2.99 | 3.20 | 24.73 | 7.88 | 1.60 | 17.99 | 7.98 | 2.10 | 9.61 | 6.90 | 7.66 | 10.21 | 4.38 |
| 24-Methylcholest-5-en-3 β -ol (C) | 3.85 | 4.66 | 4.67 | 6.64 | 11.49 | 4.95 | 5.60 | 8.25 | 7.27 | 4.99 | 13.56 | 14.07 | 2.25 | 15.71 | 13.32 | 11.77 | 12.81 | 7.79 |
| 24-Ethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol(D) | 4.12 | 0.92 | 5.46 | 21.35 | 1.91 | 1.97 | 5.46 | 13.63 | 28.70 | 5.04 | 39.59 | 17.34 | 1.79 | 18.61 | 24.70 | 19.10 | 26.67 | 9.37 |
| 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (E) | 25.55 | 40.41 | 24.80 | 19.18 | 30.69 | 8.81 | 15.02 | 26.88 | 48.98 | 63.18 | 21.69 | 44.33 | 64.67 | 48.28 | 30.72 | 45.16 | 39.12 | 22.20 |
| Stanol | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 α -Cholestan-3 β -ol (F) | 4.22 | 4.48 | 5.43 | 1.40 | 2.65 | 1.08 | 30.12 | 2.61 | 0.00 | 0.99 | 0.40 | 1.52 | 3.11 | 1.23 | 1.81 | 1.61 | 2.99 | 32.02 |
| 24-Methyl-5 α -cholestan-3 β -ol (G) | 7.68 | 0.10 | 2.38 | 3.87 | 5.01 | 0.84 | 3.05 | 3.06 | 2.07 | 0.66 | 2.36 | 2.33 | 1.94 | 2.01 | 3.18 | 2.38 | 5.66 | 3.60 |
| 24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol (H) | 29.32 | 5.27 | 1.79 | 3.70 | 17.14 | 1.52 | 4.90 | 2.48 | 1.86 | 5.22 | 1.88 | 4.67 | 14.10 | 4.54 | 3.62 | 4.42 | 2.53 | 2.69 |
| Total / % | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| C ₂₇ -C ₂₉ sterol composition / % | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C ₂₇ sterol (A-F) | 27.78 | 47.33 | 42.84 | 16.71 | 32.89 | 78.93 | 62.75 | 20.97 | 3.24 | 19.32 | 2.93 | 9.27 | 13.15 | 1.23 | 17.56 | 9.52 | 2.99 | 49.97 |
| C ₂₈ sterol (B+C+G) | 13.22 | 6.07 | 25.12 | 39.06 | 17.38 | 8.78 | 11.85 | 36.05 | 17.22 | 7.25 | 33.90 | 24.38 | 6.28 | 27.33 | 23.40 | 21.81 | 28.68 | 15.77 |
| C ₂₉ sterol (D+E+H) | 58.99 | 46.60 | 32.04 | 44.23 | 49.74 | 12.30 | 25.39 | 42.99 | 79.54 | 73.43 | 63.17 | 66.35 | 80.57 | 71.43 | 59.05 | 68.68 | 68.33 | 34.26 |
| Ratios | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C ₂₉ / (C ₂₇ + C ₂₈) sterol | 1.44 | 0.87 | 0.47 | 0.79 | 0.99 | 0.14 | 0.34 | 0.75 | 3.89 | 2.76 | 1.72 | 1.97 | 4.15 | 2.50 | 1.44 | 2.19 | 2.16 | 0.52 |
| Stanol / sterol | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C ₂₇ stanol / stenol | 0.18 | 0.10 | 0.15 | 0.09 | 0.09 | 0.01 | 0.92 | 0.14 | 0.00 | 0.05 | 0.16 | 0.20 | 0.31 | - | 0.11 | 0.20 | - | 1.78 |
| C ₂₈ stanol / stenol | 1.39 | 0.02 | 0.10 | 0.11 | 0.41 | 0.11 | 0.35 | 0.09 | 0.14 | 0.10 | 0.07 | 0.11 | 0.45 | 0.08 | 0.16 | 0.12 | 0.25 | 0.30 |
| C ₂₉ stanol / stenol | 0.99 | 0.13 | 0.06 | 0.09 | 0.53 | 0.14 | 0.24 | 0.06 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.08 | 0.21 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.04 | 0.09 |

炭化水素は自然界に広く分布し有機成分の起源や熟成度のバイオマーカーとして広く用いられている。長鎖 ($n\text{-C}_{20}\sim n\text{-C}_{35}$) で奇数炭素優位の n -アルカンは、維管束植物のバイオマーカーとして利用され、それに対し短鎖 ($n\text{-C}_{15}\sim n\text{-C}_{19}$) の n -アルカンやアルケンが藻類やプランクトンのバイオマーカーとして利用されている (松本・高松, 1998; Matsumoto *et al.*, 2003)。藻類試料の大湯沼-6 および地獄谷-2 ではイデユコゴメ (*C. caldarium*, Nagashima *et al.*, 1986) や珪藻 (Kolattukudy, 1976) の特徴である $n\text{-C}_{17}$ アルカが多く、大湯沼-1, -4, -5 および地獄谷-7, -8 も同様の特徴を示した。炭素数 $n\text{-C}_{27}$ や $n\text{-C}_{29}$ のアルカンに極大ピークを有するパターンはマツやシラカンバなどの高木植物にみられ、炭素数 $n\text{-C}_{31}$ のアルカンは草本植物に多く、周辺の植物の影響を表すと考えられる (Matsumoto *et al.*, 2003)。大湯沼-4 を除き高木植物の影響があり、さらに地獄谷-3~地獄谷-5 では草本植物の影響があると考えられる。生物試料でも維管束植物の影響がみられるのは、生物試料に混在する岩石片や泥中の有機物によると考えられる。

一般に生物由来の n -アルカンには奇数炭素優位性がみられ、 n -アルカンの奇数/偶数炭素比を示す CPI_H [Carbon preference index for n -alkanes, 式(1)] は、炭化水素の起源の指標として用いられている (Matsumoto, 1982; 松本ら, 2006)。

$$\text{CPI}_H = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum_{i=8}^{17} \text{C}_{2i+1}}{\sum_{i=8}^{17} \text{C}_{2i}} + \frac{\sum_{i=8}^{17} \text{C}_{2i+1}}{\sum_{i=9}^{18} \text{C}_{2i}} \right) \dots\dots\dots (1)$$

石油やそれらの燃焼生成物およびバクテリア由来の n -アルカンの CPI_H はほぼ1であり、藻類や維管束植物由来の n -アルカンの CPI_H は1よりかなり大きく5程度である (Matsumoto, 1982; 松本ら, 2006)。登別温泉堆積物中の n -アルカンの CPI_H は1.24~6.95で、バクテリア、藻類および高等植物などの生物由来物質と石油汚染性物質の混合物であると考えられ、地獄谷は他の地点より比較的 CPI_H が高く、藻類および植物片の寄与が大きいと考えられる。微生物試料の CPI_H は2.18~7.89で、地獄谷-2が2.18と低いと全体的に高く、藻類および高等植物由来の n -アルカンが混在していることが確認された。

UCMHは重油、グリースおよびアスファルトなどの石油製品や、それらの燃焼生成物中に存在する (Matsumoto, 1982; 松本ら, 2006)。登別温泉のUCMHは湖水環境である印旛沼に比べると少ない割合で有機物量自体も少ないが、人為起源による石油関連物質の影響が否定できない (松本ら, 2006)。奥の湯と大湯沼の周囲にはアスファルト舗装された道路が通っており、石油汚染性の炭化水素が含まれている可能性がある。

脂肪酸は古細菌を除くあらゆる生物に広く存在し、炭化水素と同様にバイオマーカーとして重要である。短鎖 ($n\text{-C}_{12}\sim n\text{-C}_{19}$) で偶数優位の直鎖飽和脂肪酸は藻類のバイオマーカーで、長鎖 ($n\text{-C}_{20}\sim n\text{-C}_{34}$) で偶数優位の直鎖飽和脂肪酸は、維管束植物のバイオマーカーとして利用される (Matsumoto and Watanuki, 1992; 松本ら, 2006)。また、分岐脂肪酸 ($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$, イソ, アンテイツ) はバクテリアのバイオマーカーである (O'Leary, 1982; Reddy *et al.*, 2000, 2003a, 2003b)。分岐脂肪酸の $iso\text{-C}_{19}$ は硫酸還元細菌の *Desulfovibrio desulfuricans* に含まれている事が知られているが (Boon *et al.*, 1977)、高温強酸性の環境に生息できるかは調査が必要である。奥の湯や地獄谷では短鎖成分が多く藻類の寄与が大きく、大正地獄-1や大湯沼-2などでは長鎖成分が多く維管束植物の寄与が大きいと判断される。また、大湯沼-3(泡)は分岐脂肪酸が多く、バクテリア成分(特に好熱性バクテリア等)が大きく寄与していると考えられる (Table 5)。一般の環境試料中には $n\text{-C}_{12}$ 脂肪酸が主成分として検出されることは少ないが (Matsumoto *et al.*, 1979; Matsumoto, 1981, 1989)、草津温泉源泉や箱根火山の大涌谷では主成分として検出されており (井上ら, 2009, 2012)、熱水環境

によくみられる特徴と考えられる。これは藻類では少ないが、一部の渦鞭毛藻には多く含まれることが知られており (Chen *et al.*, 2011), 微細藻類による影響の可能性はある。しかし市販洗浄剤などの界面活性剤として利用されている成分でもあるため (三原ら, 1992), 人為的汚染の可能性も否定できない。 *n*-アルカノイック酸の偶数/奇数炭素比を表す CPI_A [carbon preference index for *n*-alkanoic acids, 式(2)] は起源生物や有機物の熱変性作用を反映すると思われるが、登別温泉試料の CPI_A は 3.08~28.6 と大きく変動しており、*n*-アルカンの CPI_H 値との明確な関連は見られず今後の検討が必要である (Table 5)。

$$CPI_A = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum_{i=7}^{16} C_{2i}}{\sum_{i=6}^{15} C_{2i+1}} + \frac{\sum_{i=7}^{16} C_{2i}}{\sum_{i=7}^{16} C_{2i+1}} \right) \dots\dots\dots (2)$$

C_{27} ステロールは主として植物プランクトンや動物プランクトンに由来し、 C_{28} ステロールは珪藻類に豊富に存在する。 C_{29} ステロールは主として維管束植物に由来する (Matsumoto *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1998)。したがって、 $C_{29}/(C_{27}+C_{28})$ ステロール比は、外来性の維管束植物と自生性の藻類間の寄与を反映する (Matsumoto *et al.*, 2003)。登別温泉試料中の $C_{29}/(C_{27}+C_{28})$ ステロール比は 0.14~4.15 で試料によって大きく異なる (Table 6)。全体的に維管束植物の影響を受けており、特に 24-エチルコレステロールの多い大正地獄-1 と地獄谷-3 ではその特徴が顕著である。反対に、 $C_{29}/(C_{27}+C_{28})$ ステロール比が 1 以下の大湯沼の堆積物などでは藻類由来のコレステロールの寄与が大きいと考えられる。特に大湯沼-3 (泡) は C_{27} ステロールが多く、微細藻類の影響が強いと考えられる。

3.4 熱の影響

生物が合成した化合物は地熱などの長時間にわたる熱の影響により複雑な変化を受ける (Seifert and Moldowan, 1981; Mackenzie *et al.*, 1982; Peters *et al.*, 2005)。生物が合成したトリテルパンは 22*R*-体の絶対配置を有するが、地熱などの影響により 22*S*-体へとエピ化し、その平衡値 (22*S*/22*R* = 1.5) に達する (Seifert and Moldowan, 1981; Matsumoto *et al.*, 1987)。また、ステロールに由来するステラン (C_{27} ~ C_{29}) は 20*R*-体であるが、地熱などの影響により安定な 20*S*-体へと変化する。ステランの 20*R*-体から 20*S*-体へのエピ化の平衡値は (20*S*/20*R* = 1.2) である (Mackenzie *et al.*, 1982; Matsumoto *et al.*, 1987)。トリテルパンやステランのエピ化は、堆積環境における有機物の移動や熱による熟成の指標として用いられている (Matsumoto *et al.*, 1987; Peters *et al.*, 2005)。したがって、これらの化合物は堆積物の長期間にわたる地熱の影響や人為汚染を含めた石油性炭化水素の存在を推定するのに有用である。

登別温泉のエピ化の値はトリテルパンについては (22*S*/22*R*)-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパン比が 0.63~1.33 で、ステランについては (20*S*/20*R*)-24エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- C_{29} -ステラン比が 0.08~1.32 であった (Table 3, Table 4)。トリテルパンはエピ化の平衡値に近い試料が多いが、ステランは地獄谷-7 を除きエピ化の平衡値よりも低かった。これはエピ化の活性化エネルギーの違いによって説明することができる。ホパンの 22*R*-体から 22*S*-体にエピ化するときの活性化エネルギーは 98 kJ/mol であるが、ステランの 20*R*-体から 20*S*-体へのエピ化の活性化エネルギーはホパンよりも高く、147 kJ/mol であることに帰着すると考えられる (Suzuki, 1984)。ステランのエピ化の程度は試料間で大きく異なり、有機物は堆積後にそれぞれの場所で異なる熱の影響を受けて変性したと考えられ、石油関連物質などの共通の起源物質に由来するとは考えにくい。いくつかの試料で (22*S*/22*R*)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-テトラキスホモホパン比が平衡値を超えたが、

これは 22S-体のピークと未分離の未知成分のピークが重なったためと考えられる。

4. 結 論

熱水環境の北海道登別温泉（奥の湯，大湯沼，大正地獄，地獄谷）の堆積物試料中における有機成分の環境地球化学的特徴，起源および熱の影響は次のようにまとめられる。

- 1) 登別温泉の試料中の TOC 濃度は極めて低く，生物生産量は少ないことが判明した。また TOC/TN 重量比はかなり小さく，有機物の大半が好熱性のバクテリアや藻類などの微生物に由来すると考えられる。
- 2) 生物試料は TOC 濃度が少ないことや維管束植物の特徴を示すことから，分析時に一緒に粉碎した土台となる岩石片や泥の影響を受けていると考えられる。
- 3) 大湯沼4と地獄谷-1の試料を除き，試料中の n -アルカン (n -C₁₅~ n -C₃₆) の主成分には， n -C₂₇ および n -C₂₉ が含まれ，周辺の高木植物の影響を受けていた。地獄谷では更に多くの試料で n -C₃₁ を主成分として含まれ，草本植物の影響も考えられる。大湯沼では n -C₁₇ が多く，イデユコゴメ (*C. caldarium*) や珪藻などの影響を受けていた。 n -アルカンはバクテリア，藻類および高等植物由来であると考えられる。
- 4) 試料中の脂肪酸は偶数炭素優位で，一連の n -アルカノイック酸 (n -C₁₂~ n -C₃₂) と分岐 (イソ，アンテイソ，C₁₂~C₁₉) および不飽和脂肪酸 (C₁₆, C₁₈, C₂₀) が検出された。多くの試料で n -C₁₆ をピークとし，主成分は試料により差があったが， n -C₁₆ および n -C₁₈ を主成分とするものが多かった。脂肪酸は藻類，維管束植物およびバクテリアの混合物であり，大正地獄-1や大湯沼-2では維管束植物の寄与が大きく，大湯沼-3 (泡) では他の試料よりもバクテリアの寄与が大きかった。
- 5) 試料中のステロールは C₂₇~C₂₉ のスタノールおよびステノールが検出され，コレステロールまたは 24-エチルコレステロールが主成分であった。大正地獄や地獄谷では維管束植物の寄与の大きい試料が多く，奥の湯や大湯沼では藻類の寄与の大きい試料が多かった。
- 6) 熱変性を受けた一連のトリテルパン類およびステラン類が検出されたが，エピ化の程度は試料間で異なり，自生性および外来性の有機物が熱水環境に堆積後，それぞれの場所で異なる温度の影響を受け今日に至ったと判断される。

謝 辞

本研究の実施にあたりお世話になった，登別温泉株式会社常務取締役の竹内芳郎氏，営繕センター長の大宮一哉氏および三木陸人氏に深く感謝致します。また，匿名の2名の査読者には貴重なコメントを頂き深謝致します。

引用文献

- Boon, J.J., de Leeuw, J.W., Hoek, G.J. and Vosjan, J.H. (1977) : Significance and taxonomic value of *iso* and *anteiso* monoenoic fatty acids and branched beta-hydroxy acids in *Desulfovibrio desulfuricans*. J. Bacteriol., **129**, 1183-1191.
- Chen, C.-Y., Yeha, K.-L., Aisyah, R., Leec, D.-J. and Chang, J.-S. (2011) : Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production : A critical review. Bioresour. Technol., **102**, 71-81.
- Eartel, J.R. and Hedges, J.I. (1985) : Sources of sedimentary humic substances : Vascular plant

- debris. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2097-2107.
- Henderson, W., Reed, W.E. and Steel, G. (1972) : The origin and incorporation organic molecules in sediments as elucidated by study of the sediment sequence from a residual Pleistocene Lake. *Organic Geochemistry*. 1971, pp. 335-352, Pergamon Press (Oxford).
- 広瀬弘幸 (1965) : 登別温泉の温泉生物, 特に植物について. *温泉科学*, **16**, 65-70.
- 石川俊夫 (1965) : 登別温泉の地質学的特徴. *温泉科学*, **16**, 29-50.
- 井上源喜, 佐藤隆行, 長島秀行, 杉森賢司, 竹村哲雄 (2009) : 熱水環境中の有機成分の環境地球化学的特徴と起源に関する研究—1. 草津温泉源泉堆積物および温泉津温泉源泉沈殿物. *温泉科学*, **58**, 217-240.
- 井上源喜, 佐藤隆行, 大山正雄, 竹村哲雄 (2012) : 熱水環境中の有機成分の環境地球化学的特徴と起源に関する研究—2. 箱根火山の早雲山および大涌谷の堆積物. *温泉科学*, **62**, 22-39.
- 井上源喜, 内野栄治, 杉森賢司, 長島秀行 (2013) : 北海道登別温泉地域の熱水環境の調査. *温泉科学*, **62**, 318-326.
- Kolattukudy, P.E. (1976) : *Chemistry and biochemistry of natural waxes*. 439 p., Elsevier, Amsterdam.
- Krishnamurthy, R.V., Bhattachary, S.K. and Kusumgar, S. (1986) : Palaeoclimatic changes deduced from $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and C/N ratios of Karewa lake sediments, India. *Nature*, **323**, 150-152.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G. and Maxwell, J.R. (1982) : Chemical fossils : The geological fate of steroids. *Science*, **217**, 491-504.
- 牧陽之助 (1988) : 硫黄芝とは何か? 遺伝, **42**, 40-43.
- Maki, Y. (1991): Study of the "sulfur-turf" : a community of colorless sulfur bacteria growing in hot spring effluent. *Bull. Jap. Soc. Microbial. Ecol.*, **6**, 33-43.
- 牧陽之助 (1995) : 細胞長分布と生育環境からみた A 型硫黄芝自然個体群における大鎌型細菌の型別について. *温泉科学*, **45**, 268-276.
- Matsumoto, G. (1981) : Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments—II, features of fatty acids for polluted and unpolluted waters. *Water Res.*, **15**, 779-787.
- Matsumoto, G. (1982) : Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments-IV. Indicators of Hydrocarbon pollution for waters. *Water Res.*, **16**, 1521-1527.
- Matsumoto, G.I. (1989) : Biogeochemical study of organic substances in Antractic lakes. *Hydrobiologia*, **172**, 265-289.
- 松本源喜, 阿久津由記, 高松信樹 (2006) : 千葉県西印旛沼の湖底堆積物中に存在する有機成分の特徴と起源. *陸水学雑誌*, **67**, 1-11.
- Matsumoto, G.I., Fujimura, C., Minoura, K., Takamatsu, N., Takemura, T., Hayashi, S., Shichi, K. and Kawai, T. (2003) : Paleoenvironmental changes in the Eurasian continental interior during the last 12 million years derived from organic components in sediment cores (BDP-96 and BDP-98) from Lake Baikal. *Long Continental Records from Lake Baikal* (ed. Kashiwaya, K.), pp. 75-94, Springer-Verlag, Tokyo.
- Matsumoto, G.I., Kosaku, S., Takamatsu, N., Akagi, T., Kawai, T. and Ambe, Y. (2000) : Estimation of paleoenvironmental changes in the Eurasian continental interior during the past 5 million years inferred from organic components in the BDP-96/1 sediment core from Lake Baikal.

- Lake Baikal—A Mirror in Time and Space for Understanding Global Change Processes (ed. Minoura, K.), pp. 119–126, Elsevier, Amsterdam.
- Matsumoto, G.I., Machihara, T., Suzuki, N., Funaki, M. and Watanuki, K. (1987) : Steranes and triterpanes in the Beacon Supergroup samples from southern Victoria Land in Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2663–2671.
- Matsumoto, G.I., Nienow, J.A., Friedmann, E.I., Sekiya, E. and Ocampo-Friedmann, R. (2004) : Biogeochemical features of lipids in endolithic microbial communities in the Rose Desert (McMurdo Dry Valleys), Antarctica. *Cellar Molecular Biol.* **50**, 591–604.
- 松本源喜, 高松信樹 (1998) : バイオマーカーによる環境変動の解析. 井上源喜, 柏谷健二, 箕浦幸治編「地球環境変動の科学—バイカル湖ドリリングプロジェクト」, pp. 149–161, 古今書院, 東京.
- Matsumoto, G., Torii, T. and Hanya, T. (1979) : Distribution of organic constituents in lake waters and sediments of the McMurdo Sound region in the Antarctic. *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Spec. Issue*, **13**, 103–120.
- Matsumoto, G., Torii, T. and Hanya, T. (1982) : High abundance of algal 24-ethylcholesterol in Antarctic lake sediment. *Nature*, **299**, 52–54.
- Matsumoto, G.I. and Watanuki, K. (1992) : Organic geochemical features of an extremely acid crater lake (Yugama) of Kusatsu-Shirane Volcano in Japan. *Geochem. J.*, **26**, 117–136.
- Meyers, P.A. and Ishiwatari, R. (1993) : Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.*, **20**, 867–900.
- 三原祐一, 萩生田克枝, 古沢奈緒美, 小笠原知子, 横田勝司 (1992) : 活性汚泥に対する化学物質の影響と毒性評価法 (第3報) 酸素吸収速度に及ぼす市販洗浄剤の影響. *衛生化学*, **38**, 523–528.
- 長島秀行 (2009) : 温泉微生物. *温泉図鑑—自然編一*, 34–37, 日本温泉協会, 東京.
- 長島秀行 (2010) : 温泉微生物と社会. *温泉科学*, **60**, 278–286.
- Nagashima, H., Matsumoto, G.I. and Fukuda, I. (1986) : Hydrocarbons and fatty acids in a hot spring alga *Cyanidium caldarium*. *Phytochemistry*, **25**, 2339–2341.
- 日本温泉地域学会 (2008) : 登別温泉の地獄谷. *日本温泉地域資産*, p. 8, 日本温泉地域学会, 鴨川 (千葉).
- Nishimura, M. (1977) : The geochemical significance in early sedimentation of geolipids obtained by saponification of lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1817–1823.
- O’Leary, W.M. (1982) : Lipoidal contents of specific microorganisms. *CRC Handbook of Microbiology*, 2nd Ed., Vol. IV. Microbial composition : Carbohydrates, Lipids, and Minerals (eds. Laskin A.I. and Lechevalier, H.A.), pp. 391–434, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. (eds., 2005) : *The Biomarker Guide*, Vol. 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, Vol. 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, 1155 p., Cambridge University Press, Cambridge.
- Philp, R.P. (1985) : *Fossil Fuel Biomarkers—Applications and Spectra*, 294 p., Elsevier, Amsterdam.
- Reddy, G.S.N., Aggarwal, R.K., Matsumoto, G.I. and Shivaji, S. (2000) : *Arthrobacter flavus* sp. nov.,

- a psychrophilic bacterium isolated from a pond in McMurdo Dry Valley, Antarctica. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **50**, 1553–1561.
- Reddy, G.S.N., Prakash, J.S.S., Prabahar, V., Matsumoto, G.I., Stackebrandt, E. and Shivaji, S. (2003a) : *Kocuria Polar* sp. nov., an orange-pigmented psychrophilic bacterium isolated from an Antarctic cyanobacterial mat sample. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **53**, 183–187.
- Reddy, G.S.N., Prakash, J.S.S., Srinivas, R., Matsumoto, G.I. and Shivaji, S. (2003b) : *Leifsonia rubra* sp. nov. and *Leifsonia aurea* sp. nov., psychrophiles from a pond in Antarctica. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **53**, 977–984.
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. (1981) : Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 783–794.
- 杉森賢司 (2010) : 温泉・熱水・噴気と生命. *温泉科学*, **60**, 177–194.
- Suzuki, N. (1984) : Estimation of maximum temperature of mudstone by two kinetic parameters : epimerization of sterane and hopane. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2273–2282.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L. and Gelin, F. (1998) : Microbial biomarkers. A review of recent research developments. *Org. Geochem.*, **29**, 1163–1179.
- Williams, D.F., Qui, L., Karabanov, E. and Gvozdkov, A. (1993) : Geochemical indicators of productivity and sources of organic matter in surficial sediments of Lake Baikal. *Rus. Geol. Geophys.*, **33** (10–11), 111–125.