



## 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

井上源喜<sup>1)\*</sup>, 佐藤隆行<sup>2)</sup>, 大山正雄<sup>3)</sup>, 竹村哲雄<sup>2)</sup>

(平成 24 年 3 月 2 日受付, 平成 24 年 4 月 14 日受理)

## Environmental Geochemical Characteristics and Sources of Organic Components in Hydrothermal Environments, Japan

### 2. Sounzan and Owakudani sediments in Hakone Volcano, Kanagawa Prefecture

Genki I. MATSUMOTO<sup>1)\*</sup>, Takayuki SATO<sup>2)</sup>, Masao OHYAMA<sup>3)</sup>,  
and Tetsuo TAKEMURA<sup>2)</sup>

#### Abstract

Organic components in hydrothermal sediment samples from Sounzan and Owakudani in Hakone Volcano, Kanagawa Prefecture were studied to clarify their environmental geochemical features and sources. Water temperatures of the hydrothermal environments ranged from 35.8 to 85.7°C. pH values ranged from 2.40 to 7.94, showing strong acidic to weakly alkaline conditions. Total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) contents ranged from 0.02 to 1.86% and from 0.000 to 0.425%, respectively, reflecting low biological production of organic matter in the environments. The TOC/TN weight ratios varied largely from 4.4 to 47.1 showing that organic components are derived from microorganisms and vascular plants with various ratios.

A series of *n*-alkanes (*n*-C<sub>15</sub>~*n*-C<sub>35</sub>) with the predominance of odd-carbon numbers were found in sediment samples, along with the major components of *n*-C<sub>17</sub>, *n*-C<sub>21</sub>, *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> or *n*-C<sub>31</sub> alkanes. A series of *n*-alkanoic acids with the predominance of even-carbon numbers were detected in the samples, along with a suite of branched alkanolic acids (*iso*- and *anteiso*-C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub> and *n*-alkenoic acids (C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>). The most predominant fatty acid was all *n*-C<sub>16</sub> alkanolic

<sup>1)</sup>大妻女子大学社会情報学部環境情報学専攻 〒206-8540 東京都多摩市唐木田 2-7-1. <sup>1)</sup>Department of Environmental Studies, School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, Karakida 2-7-1, Tama-shi, Tokyo 206-8540, Japan. \*Corresponding author: E-mail genki@otsuma.ac.jp, TEL +42-339-0088, FAX +42-339-0044.

<sup>2)</sup>東京理科大学理学部化学科 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3. <sup>2)</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Kagurazaka 1-3, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan.

<sup>3)</sup>昭和女子大学 〒154-8533 東京都世田谷区太子堂 1-7. <sup>3)</sup>Showa Women's University, 1-7, Taishido, Setagaya-ku, Tokyo, 154-8533, Japan.

acid. The major sterols were cholesterol, 24-methylcholesterol, 24-ethylcholesterol, 24-methylcholestanol or 24-ethylcholestanol in the samples. A series of phenolcarboxylic acids (*o*-, *m*- and *p*-hydroxybenzoic acid, vanillic acid, syringic acid, *p*-coumaric acid and ferulic acid) were detected with the predominance of vanillic acid suggesting that gymnosperms are apparently largely contributed to the samples. The predominance of *p*-hydroxybenzoic acid in moss (Sounzan-6) and microalgae (Sounzan-7) reflects the features of non-vascular plants. Environmental geochemical features of organic compounds revealed that organic components are derived from microorganisms, such as bacteria, cyanobacteria and microalgae, and vascular plants with various ratios. Especially, Sounzan-1, Owakudani-1 and Owakudani-2 samples were largely derived from vascular plants, while Sounzan-2 – Sounzan-5 and Owakudani-3 samples were chiefly derived from microorganisms including bacteria. The relationships between TOC/TN weight ratios, *n*-Long/*n*-Short-alkane ratios, *n*-Long/*n*-Short-alkanoic acid ratios, and  $C_{29}/C_{27}$  sterol ratios revealed the positive correlation of the contribution of vascular plants in hydrothermal sediments.

Key words : Hakone Volcano, Sounzan, Owakudani, Hydrothermal environments, Sediments, Organic components

## 要 旨

本研究では神奈川県箱根火山の早雲山および大湧谷の噴気地帯における堆積物中の有機成分の環境地球化学的研究を行った。試料採取地点の水温は 35.8~85.7°C で、pH は 2.40~7.94 と酸性から弱アルカリ性であった。全有機炭素 (TOC) 濃度は 0.02~1.86%、全窒素 (TN) 濃度は 0.000~0.425% とかなり低く、生物生産量が小さいことが示された。TOC/TN 重量比は 4.4~47.1 と大きく変動し、微生物が主体の試料から維管束植物が大きく寄与している試料まで存在することが明らかになった。

一連の *n*-アルカン ( $n-C_{15} \sim n-C_{35}$ ) は奇数炭素優位で堆積物中に検出され、主成分は *n*-C<sub>17</sub>, *n*-C<sub>21</sub>, *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub>、または *n*-C<sub>31</sub> と試料間で大きく異なった。一連の *n*-アルカノイック酸 ( $n-C_{12} \sim n-C_{34}$ ) は偶数炭素優位で検出され、最も卓越する脂肪酸は全て *n*-C<sub>16</sub> であった。これらの試料には一連の分岐脂肪酸および不飽和脂肪酸が検出された。ステロールはコレステロール、24-メチルコレステロール、24-エチルコレステロール、24-メチルコレスタノールまたは 24-エチルコレスタノールが主成分であった。一連のフェノールカルボン酸 (*o*-ヒドロキシ安息香酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、バニリン酸、シリング酸、*p*-クマル酸およびフェルラ酸) が検出された。バニリン酸が多く含まれ、見かけ上裸子植物の寄与が大きかった。一方、TOC/TN 重量比、長鎖 *n*-アルカン、長鎖 *n*-アルカノイック酸および  $C_{29}$  ステロールには正の相関がみられ、維管束植物の寄与の大きさと調和的であることが示された。

キーワード：箱根火山、早雲山、大湧谷、熱水環境、堆積物、有機成分

## 1. はじめに

日本列島は太平洋プレート、フィリピン海プレート、ユーラシアプレートおよび北米プレートとの境界に位置し、地殻変動が活発で、火山、地熱地帯、温泉などの熱水環境が多数存在する。熱水環境中には好熱性のシアノバクテリア、藻類や細菌が分布し、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。熱水環境は高温ばかりでなく、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い。このような環境下では生育可能な生物は限られており、競合する生物が少ない。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を持たれる。

一連の非環式および環式の炭化水素、脂肪酸、ステロール類、フェノールカルボン酸は、地球上

の様々な自然環境下において, 至る所に存在する有機化合物である. これらは, 地球上における有機物の起源, 沈殿物・堆積物や熱による熟成, 地質学における有機物の変化を解明するためのバイオマーカーとして, 広く用いられている (Peters *et al.*, 2005 ; Bachtel *et al.*, 2007 ; Medeiros and Simoneit, 2008 ; Allen *et al.*, 2010 ; Matsumoto *et al.*, 2010 ; Romero-Sarmiento *et al.*, 2011 ; Oliveira *et al.*, 2012).

水環境中における水質情報は一定の傾向は有するものの大きく変動するが, 堆積物や沈殿物は過去数十年間の平均的な環境情報を有していると期待される (井上ら, 2009). Matsumoto and Watanuki (1990) は, 秋田県の焼山や富山県の立山の熱水環境における堆積物中の炭化水素や脂肪酸を分析し, これらが好熱性細菌や周辺の維管束植物などに由来することを明らかにしている. また, 強酸性環境である群馬県の草津白根山の湯釜における堆積物や土壌の有機地球化学的研究を行い, 有機成分は硫黄バクテリアなどに由来すると報告している (Matsumoto and Watanuki, 1992). また, これらの熱水環境中に存在するトリテルパンやステランは, かなりの熱変性作用を受けており, 17 $\alpha$  (H) 17 $\beta$  (H)-ホパンや5 $\alpha$  (H), 14 $\beta$  (H), 17 $\beta$  (H)-ステランが多く含まれていることを明らかにしている (Matsumoto and Watanuki, 1990, 1992). 福島ら (1999) は群馬県の草津温泉, 長野県の中ノ湯温泉, 湯俣温泉, 岐阜県の平湯温泉および新潟県の糸魚川温泉で藻類等を採取し, 鎖状分岐炭化水素の異性体組成が試料採取地点で大きく異なることを示し, これらが生物種構成や生息条件の指標となる可能性を示唆している. さらに, 井上ら (2009) は群馬県の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, 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の影響の他に, 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が判明した. 一方, 温泉津温泉源泉の沈殿物は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. 本研究では神奈川県内の代表的な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で堆積物を採取し, それらに含まれる有機成分の特徴を明らかにし, 環境条件と関連しこれらの起源について考察を行った.

## 2. 箱根火山の早雲山および大涌谷

箱根火山は伊豆・小笠原弧最北端である伊豆半島北部に位置する第四紀火山で, この地域はフィリピン海プレートに属する伊豆半島と本州弧の衝突帯にあたる (伊藤・萬年, 2008). 箱根火山の活動は, 天昭山玄武岩が箱根火山の基底部とする解釈が提案されていることから約 65 万年前から始まったと考えられる (平田, 1999 ; 伊藤・萬年, 2008). 箱根の神山は 3,000 年前に大規模な水蒸気爆発を起こし, 山体の北西部が岩屑流となって古期カルデラの西壁に達し, 早川をせき止めて芦ノ湖が形成された (大木, 1986). 箱根火山の中央火口丘神山に大涌谷・早雲地獄, 駒ヶ岳に湯ノ花沢・硫黄山などの噴気地帯があり, カルデラ東壁を深くきざむ早川と須雲川に沿って多数の温泉が湧出しており, 箱根の地熱活動は活発である (大木, 1986). Oki and Hirano (1970) は海拔 0 m における箱根・湯河原両火山の地中温度分布から, 地中温度の最も高い 120°C 等温線内には早雲山や神山近くの大涌谷が含まれ, この地域の地熱活動が最も活発であることを示している (Fig. 1).

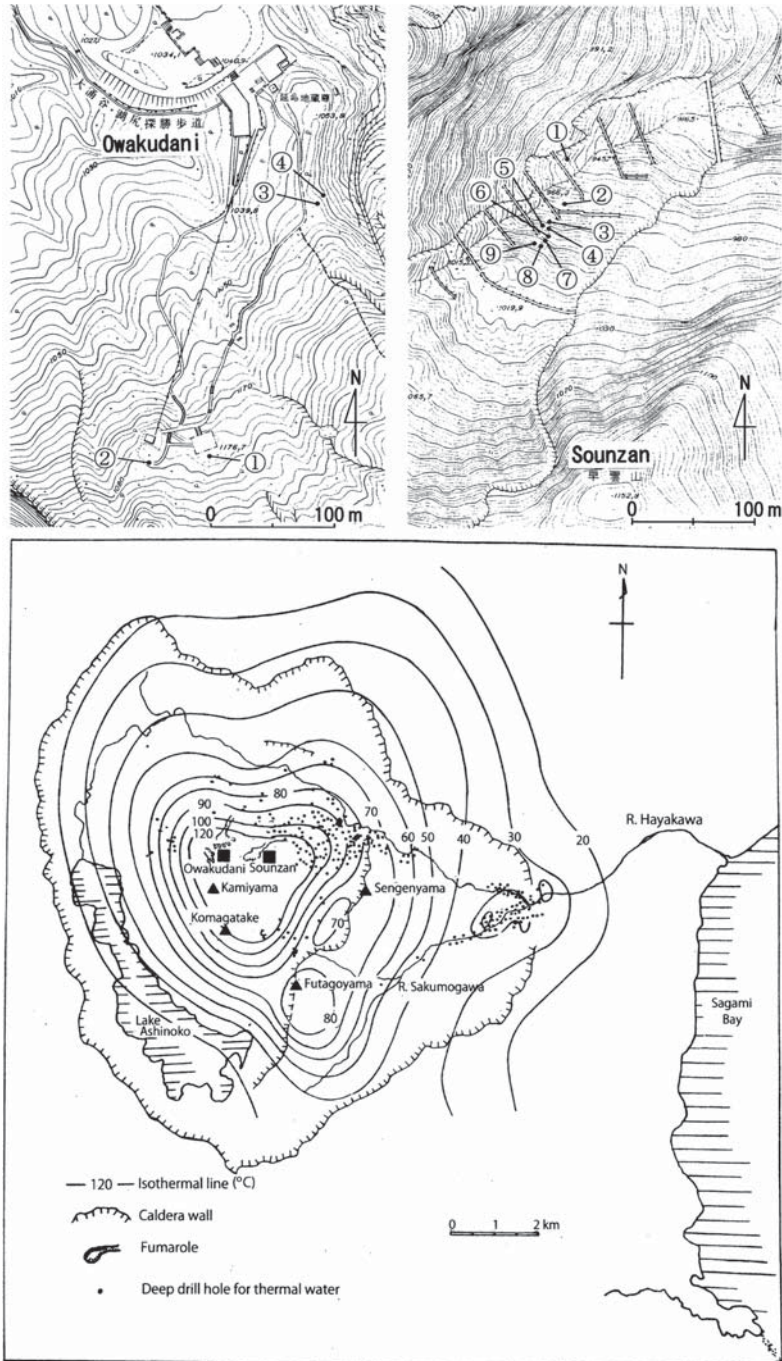


Fig. 1 Sampling sites of hydrothermal sediments in Sounzan and Owakudani, along with isothermal map of the Hakone Volcano at sea level and distribution of drill holes (revised from Oki and Hirano, 1970).

Sounzan : ①, Sounzan-1 ; ②, Sounzan-2 ; ③, Sounzan-3 ; ④, Sounzan-4 ; ⑤, Sounzan-5 ; ⑥, Sounzan-6 ; ⑦, Sounzan-7 ; ⑧, Sounzan-8 ; ⑨, Sounzan-9. Owakudani : ①, Owakudani-1 ; ②, Owakudani-2 ; ③, Owakudani-3 ; ④, Owakudani-4.

### 3. 材料と方法

#### 3.1 堆積物試料

本研究で用いた表層堆積物試料は、2007年12月6日に神奈川県箱根火山噴気地帯の早雲山 (Photo 1) で9カ所, 大涌谷 (Photo 2) で4ヶ所より採取した (Fig. 1). ただし, 早雲山-1 は土壌, 早雲山-6 はコケ類 (Photo 3), 早雲山-7 は藻類 (Photo 3) である (Table 1). コケ類は岩石表面の一部に鮮やかな緑色で一面に分布していた. また, 隣接した岩石表面には糸状の暗緑色の藻類 (またはシアノバクテリア) が生息していた. これらの試料は分析まで大妻女子大学で冷凍保存 (-28°C) した. なお, 試料採取地点における水温は棒状ガラス製温度計で測定し, pH および電気伝導度は Horiba D54 pH/Cond meter で測定した (Table 1).

#### 3.2 方法

##### 1) 全有機炭素 (TOC) および全窒素 (TN) の測定

TOC および TN の測定は井上ら (2009) の方法に準じて行った. 早雲山および大涌谷の堆積物試料は自然解凍後 6 M 塩酸で無機炭酸塩を除去後徐々に温度を上げ 110°C で乾固し, デシケーターに保存し TOC および TN 測定用試料とした. TOC および TN 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 をスズ製コンテナーに入れて精秤し, 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, スルファニルアミドを標準化合物として熱伝導度検出器を用い定量した.

##### 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 (160 x 5 mm i.d., 100 メッシュ, 水 5%) により, 炭化水素フラクションと極性 (脂肪酸・ステロール・フェノールカルボン酸) フラクションに分離した. 極性フラクションの 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・フェノールカルボン酸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, ヒューズド・シリカキャピラリーカラム (J & W DB5, 30 m x 0.25 mm i.d., 膜厚 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 (Matsumoto *et al.*, 1979, 1982; Matsumoto and Watanuki, 1992). 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 ソフトウェアで求めることにより行った.



Photo 1 Sounzan of the fumarolic field of Hakone Volcano (December 6, 2007).



Photo 2 Owakudani of the fumarolic field of Hakone Volcano (December 6, 2007).



Photo 3 Mosses and microalgae distributed in the rock surface of Sounzan (December 6, 2007).

Table 1 Water temperature, pH, electric conductivity, total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) results of sediment samples from the fumarolic field of Hakone Volcano.

Sample	Water temp./ °C	pH	Electric cond./ mS/m	TOC/%	TN/%	TOC/TN	Remarks
Sounzan							
Sounzan-1	ND	ND	ND	1.58	0.020	80.8	Soil
Sounzan-2	35.8	7.16	245	1.86	0.425	4.4	
Sounzan-3	85.4	3.30	178	0.02	0.000	—	
Sounzan-4	53.7	7.94	246	0.56	0.111	5.1	
Sounzan-5	45.0	3.75	240	1.16	0.212	5.5	
Sounzan-6	ND	ND	ND	2.69	0.130	20.6	Moss
Sounzan-7	ND	ND	ND	15.88	1.913	8.3	Algae
Sounzan-8	75.4	3.92	251	0.38	0.024	15.9	
Sounzan-9	44.6	7.31	222	0.19	0.025	7.6	
Average ± SD	56.7 ± 19.5	5.56 ± 2.12	230 ± 28	0.70 ± 0.70	0.13 ± 0.16	7.7 ± 4.7	
Owakudani							
Owakudani-1	79.9	2.50	254	0.30	0.006	47.1	
Owakudani-2	75.5	2.40	379	0.24	0.009	27.5	
Owakudani-3	ND	ND	ND	0.05	0.000	—	
Owakudani-4	85.7	2.55	200	0.34	0.019	18.3	
Average ± SD	80.4 ± 5.1	2.48 ± 0.08	278 ± 92	0.30 ± 0.05	0.010 ± 0.007	31.0 ± 14.7	

ND : No data.

## 4. 結果および考察

### 4.1 試料採取地点の環境地球化学的特徴

箱根火山の早雲山の試料採取地点の水温は 35.8~75.4°C で、平均 56.7°C ± 19.5°C (標準偏差) となり、試料採取地点により大きく異なった (Table 1)。大涌谷の試料採取地点の水温は 75.5~85.7°C で、平均 80.4 ± 5.1°C となり、早雲山よりかなり高温であった。早雲山の試料採取地点の pH は、3.30~7.94 で平均 5.56 ± 2.12 となり、酸性から弱アルカリ性であった。それに対し大涌谷試料採取地点の pH は 2.40~2.55 で、平均 2.48 ± 0.08 となり、かなり酸性が強かった。早雲山と大涌谷の熱水の起源は大きく異なると考えられる。Oki and Hirano (1970) は箱根温泉の泉質を第 I 地帯~第 IV 地帯に分類している。早雲山では第 I 地帯の酸性硫酸塩泉 (pH < 3) および第 II 地帯の重碳酸塩硫酸塩泉 (pH 6~8) があり、大涌谷付近は第 I 地帯に分類されており調和的である。さらに、菊川ら (2011) や板寺ら (2011) は箱根強羅潜在カルデラ内に湧出する泉質を 6 種類に分類しているが、早雲山付近の酸性泉については記載していない。

早雲山試料の TOC 濃度は 0.02~1.86% で平均 0.70 ± 0.70%、TN 濃度は 0.000~0.425% で平均 0.13 ± 0.16% と試料採取地点で大きく異なった (Table 1)。大涌谷試料の TOC 濃度および TN 濃度は早雲山試料よりかなり低く、それぞれ 0.05~0.34% で平均 0.30 ± 0.05% および 0.000~0.019% で平均 0.010 ± 0.007% であった。これらの TOC 濃度は貧栄養湖や富栄養湖の湖沼堆積物 (2.0~7.2%) と比較してかなり低く、また草津温泉源泉の湯畑や西の河原の堆積物 (0.57~2.83%) よりも低い傾向がみられた (井上ら, 2009)。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、特に水温の高い早雲山-3, 大涌谷-1, 大涌谷-2, 大涌谷-4 では極めて少ないといえよう。早雲山試料の TOC/TN 重量比は 4.4~15.9 で平均 7.7 ± 4.7 であるが、大涌谷

試料のそれらは 18.3~47.1 で平均  $31.0 \pm 14.7$  と大きく変動し、有機物の性質が大きく異なることが明らかになった。早雲山-1 の土壌試料では TOC/TN 重量比は 80.8 と極めて高く、コケ類 (早雲山-6) では 20.6 と中程度の値であるが、藻類 (早雲山-7) では 8.3 と低かった。

## 4.2 有機化合物の特徴

### 1) 炭化水素

一連の *n*-アルカン (*n*-C<sub>15</sub>~*n*-C<sub>37</sub>) が奇数炭素優位で、非環式イソプレノイドアルカン (プリスタン (i-C<sub>19</sub>), フィタン (i-C<sub>20</sub>) またはスクアラン (i-C<sub>30</sub>)) とともに、堆積物試料中に検出されたがステランおよびトリテルパンは低濃度のため検出されなかった (Table 2)。ノルマル-アルカンの主成分 (>10%) は *n*-C<sub>17</sub>, *n*-C<sub>18</sub>, *n*-C<sub>19</sub>, *n*-C<sub>20</sub>, *n*-C<sub>21</sub>, *n*-C<sub>23</sub>, *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> または *n*-C<sub>31</sub> で試料間で大きく異なった。早雲山-2, 早雲山-4 および早雲山-5 では *n*-C<sub>17</sub> が多く含まれるが、早雲山-5 では *n*-C<sub>21</sub> や *n*-C<sub>23</sub> が多かった。また、早雲山-1 (土壌), 大涌谷-1, 大涌谷-2 および大涌谷-4 では、*n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> または *n*-C<sub>31</sub> が主成分であった。一方、早雲山-3 では *n*-C<sub>31</sub> が主成分であった。早雲山-6 (コケ類) では *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> および *n*-C<sub>31</sub> が主成分であるが、早雲山-7 (藻類) では *n*-C<sub>29</sub> および *n*-C<sub>31</sub> が主成分であった。通常藻類の場合、短鎖の *n*-アルカンが主成分であるが、このように維管束植物と同様の炭化水素組成を有することは興味深い。

### 2) 脂肪酸

一連の *n*-アルカノイック酸 (*n*-C<sub>12</sub>~*n*-C<sub>36</sub>) が偶数炭素優位で、分岐脂肪酸 (イソ-, アンチイソ-C<sub>12</sub>~C<sub>17</sub>) および不飽和脂肪酸 (*n*-C<sub>16</sub> および *n*-C<sub>18</sub>) とともに堆積物試料に検出された (Table 3)。ノルマル-アルカノイック酸の主成分 (>10%) は *n*-C<sub>12</sub>, *n*-C<sub>14</sub>, *n*-C<sub>16</sub>, *n*-C<sub>18</sub>, *n*-C<sub>24</sub>, *n*-C<sub>28</sub>, *n*-C<sub>30</sub>, *i*-C<sub>15</sub>, *i*-C<sub>16</sub> または *n*-C<sub>18:1</sub> (炭素数: 不飽和数) で、試料間で大きく異なった。最も卓越する脂肪酸は測定した全試料で *n*-C<sub>16</sub> アルカノイック酸であった。早雲山-3 では長鎖 *n*-アルカノイック酸 (>C<sub>19</sub>) の *n*-C<sub>24</sub>, 大涌谷-1 では *n*-C<sub>28</sub> および *n*-C<sub>30</sub> が主成分として検出されている。さらに、分岐脂肪酸の *iso*-C<sub>15</sub> が早雲山-2, 早雲山-4 および大涌谷-3 で検出された。一方、大涌谷-4 では不飽和脂肪酸の *n*-C<sub>18:1a</sub> が主成分として検出された。

最も卓越する脂肪酸は全て *n*-C<sub>16</sub> であった。これらの試料には一連の分岐脂肪酸 (イソ-, アンチイソ-C<sub>12</sub>~C<sub>17</sub>) および不飽和脂肪酸 (C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>) が検出された。特に早雲山-2, 早雲山-4 および大涌谷-3 試料では、短鎖成分 (<C<sub>20</sub>) および分岐脂肪酸が多く、主としてバクテリアを含む微生物が大きく寄与しているといえる。不飽和脂肪酸の割合が比較的小さいのは、堆積物中の有機物に占める生細胞が少ないためと考えられる。すなわち、不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸より分解されやすく、有機物の蓄積過程で消失したものと思われる (Matsumoto *et al.*, 2004)。

### 3) ステロール

炭素数 C<sub>27</sub>~C<sub>29</sub> のステノール [コレスト-5-エン-3β-オール (コレステロール), 24-メチルコレスト-5-エン-3β-オール (24-メチルコレステロール), 24-エチルコレスト-5-エン-3β-オール (24-エチルコレステロール)], およびスタノール [5α-コレスタン-3β-オール (コレスタノール), 24-メチル-5α-コレスタン-3β-オール (24-メチルコレスタノール), 24-エチル-5α-コレスタン-3β-オール (24-エチルコレスタノール)] が、早雲山および大涌谷のすべての堆積物試料で検出されている (Table 4)。ステロールの主成分はコレステロール, 24-メチルコレステロール, 24-エチルコレステロール, 24-メチルコレスタノールまたは 24-エチルコレスタノールで、試料間で大きく異なる。特に早雲山-4, 早雲山-5 では 24-メチルコレスタノール, 大涌谷-1 および大涌谷-2 では 24-エチルコレスタノールが最も卓越する成分であった。



Table 2. Normal and acyclic isoprenoid alkanes found in sediment samples from the fumarolic fields of Hakone Volcano.

Sample	Sounzan-1	Sounzan-2	Sounzan-3	Sounzan-4	Sounzan-5	Sounzan-6	Sounzan-7	Owakudani-1	Owakudani-2	Owakudani-3	Owakudani-4
<i>n</i> -Short											
15	0.95	1.20	1.60	4.72	3.12	0.87	1.59	0.97	1.57	3.63	2.05
16	1.18	1.66	2.56	5.49	2.75	1.24	1.55	1.50	2.31	3.57	2.54
17	4.25	57.32	3.24	15.99	12.80	4.26	5.72	3.43	5.35	7.60	6.71
18	1.53	3.32	2.30	6.69	2.86	1.61	2.04	2.24	2.49	13.64	2.76
19	1.43	2.40	3.56	2.49	3.14	1.53	6.93	2.30	3.17	10.13	1.75
<i>n</i> -Short	9.34	65.90	13.26	35.38	24.67	9.51	17.83	10.44	14.89	38.57	15.81
<i>n</i> -Long											
20	0.84	2.20	2.06	11.28	5.76	4.37	1.20	2.70	2.91	8.79	1.82
21	1.88	1.98	2.64	4.48	20.84	3.14	9.23	4.00	2.69	6.92	1.70
22	2.67	2.16	4.10	5.50	5.85	2.97	1.76	3.72	3.08	8.11	1.20
23	3.72	2.81	5.78	4.65	11.40	5.21	2.82	6.90	3.98	8.60	3.11
24	1.93	2.08	4.13	4.10	3.26	2.94	2.07	3.33	2.92	6.42	1.97
25	3.63	2.57	5.26	2.97	2.63	5.29	2.18	7.08	4.63	4.38	5.53
26	1.84	1.18	2.82	1.04	1.36	2.30	1.33	3.18	2.24	1.81	3.75
27	24.73	2.44	5.15	2.53	2.79	12.92	5.89	11.61	10.30	2.22	14.44
28	4.05	1.18	2.53	1.36	1.32	3.23	1.89	3.35	2.30	2.42	3.14
29	28.24	4.22	7.22	2.51	4.49	23.78	21.08	17.52	21.93	2.57	17.91
30	2.43	1.47	2.68	1.70	1.82	2.96	7.40	2.84	2.32	1.05	2.48
31	8.99	4.90	24.50	1.74	3.10	13.56	17.72	14.61	17.15	3.21	13.98
32	0.80	0.46	1.42	0.27	0.51	1.05	1.89	1.54	1.21	0.55	1.59
33	0.86	0.24	1.41	0.21	0.30	1.86	3.08	3.21	3.31	0.27	3.95
34	0.27	0.05	0.00	0.00	0.10	0.18	0.45	0.24	0.15	0.00	1.10
35	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.47	0.18	0.11	0.00	0.76
36	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	1.10
37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>n</i> -Long	87.00	29.94	71.70	44.34	65.53	85.92	80.56	86.01	81.23	57.32	79.53
Isoprenoid											
i19	0.00	0.00	4.47	8.04	2.36	1.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
i20	2.64	1.42	4.85	9.70	6.09	1.53	0.47	0.97	2.40	0.51	2.12
i30	1.02	2.74	5.72	2.54	1.35	1.50	1.14	2.58	1.48	3.60	2.54
Isoprenoid	3.66	4.16	15.04	20.28	9.80	4.57	1.61	3.55	3.88	4.11	4.66
Total	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> -Short/Total (%)	9.3	65.9	13.3	35.4	24.7	9.5	17.8	10.4	14.9	38.6	15.8
<i>n</i> -Long/Total (%)	87.0	29.9	71.7	44.3	65.5	85.9	80.6	86.0	81.2	57.3	79.5
Isoprenoid/Total (%)	3.7	4.2	15.0	20.3	9.8	4.6	1.6	3.6	3.9	4.1	4.7
<i>n</i> -Long/ <i>n</i> -Short	9.31	0.45	5.41	1.25	2.66	9.03	4.52	8.24	5.46	1.49	5.03
CPI <sub>19</sub> (C <sub>17</sub> -C <sub>35</sub> )	4.59	5.30	2.53	1.09	2.55	3.23	3.61	2.97	3.51	1.03	3.23

Table 3 Fatty acids found in sediment samples from the fumarolic fields of Hakone Volcano.

Sample	Sounzan-1	Sounzan-2	Sounzan-3	Sounzan-4	Sounzan-5	Sounzan-6	Sounzan-7	Sounzan-9	Owakudani-1	Owakudani-2	Owakudani-3	Owakudani-4
<i>n</i> -Short												
12	388	522	517	660	543	034	000	923	453	1212	1068	105
13	035	006	039	014	013	001	000	092	079	072	000	008
14	453	243	692	350	311	124	000	1282	572	828	659	247
15	132	120	202	141	085	137	000	293	203	182	146	081
16	2219	4650	2718	3582	5247	6591	7325	3088	1735	2395	3702	4884
17	121	167	111	146	170	125	146	146	103	103	077	078
18	887	983	1021	1645	1068	447	352	2302	525	681	656	1638
19	069	018	051	027	021	009	006	084	042	035	018	036
<i>n</i> -Short	4302	6709	5351	6565	7458	7468	7758	8210	3686	5508	6354	7078
<i>n</i> -Long												
20	208	090	340	155	087	007	049	155	086	077	069	157
21	092	011	094	010	014	012	020	025	025	035	045	018
22	366	059	532	034	045	070	148	081	243	108	081	085
23	210	018	226	012	013	044	097	035	033	052	033	018
24	744	057	1328	049	055	240	354	060	525	255	076	049
25	172	010	125	009	008	096	065	036	178	092	018	012
26	674	026	763	024	028	101	001	009	816	459	033	048
27	116	005	062	004	004	007	003	064	202	151	008	016
28	406	018	487	013	014	010	000	012	1009	644	024	075
29	087	003	017	003	003	001	000	082	267	185	006	101
30	336	011	064	007	006	005	000	008	1060	669	013	057
31	041	001	004	001	001	001	000	087	217	148	000	006
32	159	003	019	003	002	000	000	000	605	395	000	043
33	004	000	000	000	000	000	000	000	083	066	000	003
34	004	000	000	000	000	000	000	000	185	149	000	012
35	003	000	000	000	000	000	000	000	000	016	000	000
36	000	000	000	000	000	000	000	000	000	014	000	000
<i>n</i> -Long	3622	312	4041	324	280	594	737	654	5662	3515	406	607
Branched												
112	037	068	049	008	099	000	000	105	031	038	019	000
113	010	031	004	024	003	004	000	005	003	007	000	000
114	066	086	078	051	018	011	000	083	078	075	000	002
115	471	1040	061	1235	418	222	000	077	058	157	1213	028
116	421	326	079	271	246	227	070	133	099	298	1166	026
117	072	192	029	436	292	055	000	000	018	029	082	009
al3	014	006	019	017	009	004	000	030	026	029	000	000
al5	092	210	067	196	077	110	021	081	047	050	152	009
al7	065	080	050	221	105	127	010	074	021	047	217	022
Branched	1249	2039	436	2459	1267	760	101	659	381	730	2849	095
Unsaturated												
16:1	040	256	045	119	109	057	093	075	038	029	000	159
18:1a	142	218	078	284	273	690	688	269	080	088	168	1500
18:1b	110	377	000	178	438	186	153	089	082	084	138	371
18:1c	035	054	000	023	000	019	000	000	000	046	029	039
18:2	500	035	049	048	087	226	470	044	071	000	056	151
Unsaturated	827	940	172	652	995	1178	1404	477	271	247	391	2220
Total	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
<i>n</i> -Short/Total (%)	430	671	535	657	746	747	775	821	369	551	635	708
<i>n</i> -Long/Total (%)	3622	312	4041	324	280	594	737	654	5662	3515	406	607
Branched/Total (%)	125	204	44	246	127	76	10	66	38	73	285	09
Unsaturated/Total (%)	827	940	172	652	995	1178	1404	477	271	247	391	2220
<i>n</i> -Long/ <i>n</i> -Short	0842	0047	0755	0049	0038	0080	0095	0080	154	0638	0064	0086
CPI <sub>F</sub> (C <sub>17</sub> -C <sub>20</sub> )	6.1	17.2	8.7	16.3	21.1	17.6	30.9	7.8	4.9	6.2	14.0	26.2

Table 4 Sterols founds in sediment samples from the fumarolic fields of Hakone Volcano.

Sample	Sounzan-1	Sounzan-2	Sounzan-3	Sounzan-4	Sounzan-5	Sounzan-6	Sounzan-7	Owakudani-1	Owakudani-2	Owakudani-3	Owakudani-4
Composition (%)											
Stanol											
Cholest-5-en-3 $\beta$ -ol (A)	2645	5092	6033	2035	1986	806	660	3549	1746	ND	8737
24-Methylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol (B)	1521	1042	422	932	2572	6019	4625	1174	946	ND	198
24-Ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol (C)	3707	2951	1896	1634	3145	2979	4527	3289	4234	ND	988
Stanol											
5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol (D)	212	107	737	078	106	060	014	417	618	ND	013
24-Methyl-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol (E)	954	597	149	5028	2002	086	046	505	788	ND	015
24-Ethyl-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol (F)	962	211	763	292	189	050	128	1066	1668	ND	049
Total	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> sterol composition (%)											
C <sub>27</sub> sterol (A+D)	2857	5199	6770	2114	2092	866	674	3966	2364	—	8749
C <sub>28</sub> sterol (B+E)	2475	1638	571	5961	4574	6105	4671	1679	1734	—	213
C <sub>29</sub> sterol (C+F)	4668	3162	2659	1926	3334	3029	4655	4354	5902	—	1037
Ratios (%)											
C <sub>29</sub> /(C <sub>27</sub> +C <sub>28</sub> ) sterol	6204	3782	2820	4767	6145	7776	8735	5233	7140	—	1060
Stanol/sterol											
C <sub>27</sub> stanol/sterol	008	002	012	004	005	008	002	012	035	—	000
C <sub>28</sub> stanol/sterol	063	057	035	539	078	001	001	043	083	—	008
C <sub>29</sub> stanol/sterol	026	007	040	018	006	002	003	032	039	—	005

ND : No data.

Table 5 Phenolcarboxylic acids found in sediment samples from the fumarolic fields of Hakone Volcano.

Sample	Soumzan-1	Soumzan-2	Soumzan-3	Soumzan-4	Soumzan-5	Soumzan-6	Soumzan-7	Soumzan-8	Soumzan-9	Owakudani-1	Owakudani-2	Owakudani-3	Owakudani-4
Composition (%)													
<i>o</i> -Hydroxybenzoic acid	1.22	0.00	18.97	2.37	1.03	1.92	1.38	0.99	1.40	2.92	3.34	3.26	0.69
<i>m</i> -Hydroxybenzoic acid	1.74	2.77	1.56	1.24	2.24	2.26	0.93	2.34	1.93	2.58	2.55	2.51	1.25
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	13.34	10.15	7.63	3.08	12.02	4.04	17.77	20.06	4.89	11.87	10.71	7.40	4.97
<i>p</i> -Coumaric acid ( <i>cis</i> )	3.57	0.00	0.41	0.27	1.73	20.92	17.70	0.48	0.43	3.25	3.56	0.55	13.16
<i>p</i> -Coumaric acid ( <i>trans</i> )	11.43	4.84	0.53	0.58	2.39	44.53	37.83	1.98	1.50	13.78	9.12	1.71	56.32
Vanillic acid	66.70	75.31	70.71	92.33	79.76	6.02	14.09	73.88	89.52	62.55	66.14	84.27	19.16
Syringic acid	1.22	1.32	0.13	0.08	0.40	0.63	0.50	0.05	0.12	1.73	0.00	0.16	0.51
Ferulic acid ( <i>cis</i> )	0.25	0.44	0.03	0.02	0.22	6.17	3.51	0.01	0.04	0.41	0.69	0.02	1.19
Ferulic acid ( <i>trans</i> )	0.53	0.41	0.02	0.02	0.21	13.53	6.30	0.20	0.18	0.90	0.90	0.11	2.75
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
Composition (%)													
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	16.42	11.70	9.73	3.22	13.04	37.79	54.93	21.34	5.18	15.59	13.41	8.06	20.17
Vanillic acid	82.08	86.78	90.11	96.69	86.53	56.35	43.53	78.60	94.70	82.14	82.85	91.77	77.75
Syringic acid	1.50	1.52	0.17	0.08	0.43	5.86	1.54	0.05	0.13	2.27	3.74	0.17	2.08
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

4) フェノールカルボン酸

一連のフェノールカルボン酸 [*o*-ヒドロキシ安息香酸, *m*-ヒドロキシ安息香酸, *p*-ヒドロキシ安息香酸, バニリン酸, シリंगा酸, *p*-クマル酸 (*cis*), *p*-クマル酸 (*trans*), フェラル酸 (*cis*), フェラル酸 (*trans*)] が, 早雲山および大涌谷のすべての堆積物試料に検出された (Table 5). 主成分 (>10%) は *o*-ヒドロキシ安息香酸, *p*-ヒドロキシ安息香酸, バニリン酸, *p*-クマル酸 (*cis*), *p*-クマル酸 (*trans*), またはフェラル酸 (*trans*) であるが, 最も卓越するフェノールカルボン酸は *p*-クマル酸 (*trans*) またはバニリン酸であった. 熱水環境におけるフェノールカルボン酸の分析例は限られているが, 草津温泉源泉堆積物および温泉津温泉沈殿物について井上ら (2009) が報告している. 草津温泉源泉ではバニリン酸が多かったが, 温泉津温泉沈殿物では *p*-ヒドロキシ安息香酸が主成分で, 早雲山および大涌谷試料では草津温泉源泉との類似点がみられる (井上ら, 2009, Table 5). 一方, 多摩川等の堆積物では *p*-クマル酸が最も卓越し組成はかなり異なる (Matsumoto and Hanya, 1980a).

4.3 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 (Matsumoto *et al.*, 2003, 2012; 松本ら, 2006). 早雲山および大涌谷の堆積物の TOC/TN 重量比は 4.4~47.1 の範囲で大きく変動した (Table 1). 特に早雲山-1 (土壌), 大涌谷-1 および大涌谷-2 の TOC/TN 重量比は 20 以上で, 維管束植物を含む外来性有機物の影響がかなり大きいと判断されるが, 早雲山-2, 早雲山-4, 早雲山-5 および早雲山-9 のそれらは, 8 以下で主として微生物に由来すると考えられる (Table 1). 早雲山-8 および大涌谷-4 試料では 10~20 の範囲で微生物と維管束植物の混合物と考えられる.

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 (C<sub>20</sub>~C<sub>35</sub>) 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 ( $C_{15}\sim C_{19}$ ) の  $n$ -アルカンやアルケンは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. また, スクアランはメタン細菌や人為汚染の指標となる (Matsumoto and Hanya, 1980b; Matsumoto *et al.*, 2003).

石油に含まれる  $n$ -アルカンやバクテリア由来の  $n$ -アルカンにはしばしば奇数炭素優位性がみられないが, 一般に維管束植物由来の  $n$ -アルカンには奇数炭素優位性がみられる. ノルマル-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. 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, 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 (松本ら, 2006).

$$CPI_H = \frac{1}{2} \left( \frac{\sum_{i=8}^{17} C_{2i+1}}{\sum_{i=8}^{17} C_{2i}} + \frac{\sum_{i=8}^{17} C_{2i+1}}{\sum_{i=9}^{18} C_{2i}} \right) \dots\dots\dots (1)$$

早雲山および大涌谷の堆積物中の  $n$ -アルカンの  $CPI_H$  は, 1.03~5.30 で, バクテリア, 微細藻類および維管束植物等の生物由来と石油汚染性のもの, および/または熱変性を受けたものの混合物であると考えられる (Table 2). 早雲山-1 (土壌試料) は  $CPI_H$  値が 4 以上で長鎖成分が多く, 維管束植物の寄与が大きいと判断される. それに対し, 早雲山-4 および大涌谷-3 の  $CPI_H$  値は 2 以下で, バクテリアや石油汚染性の炭化水素の寄与の可能性ある. 早雲山-4 試料の TOC/TN 重量比は 5.1 で微生物由来の有機物なので, これらの炭化水素はバクテリアに由来すると考えられる. 大涌谷-3 試料の有機炭素濃度は極めて低く, 以下に述べるように分岐脂肪酸 ( $C_{12}\sim C_{18}$ , イソ, アンチイソ) がかなり多く含まれる (28.49%, Table 3) ことより, バクテリアに由来すると考えられる. また,  $n$ - $C_{31}$  アルカンが若干多いことから, 維管束植物由来の炭化水素も含まれているといえよう.

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 ( $C_{12}\sim C_{19}$ ) 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 ( $C_{20}\sim C_{34}$ ) 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 ( $C_{12}\sim C_{18}$ , イソ, アンチイソ) 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). 早雲山-2, 早雲山-4, 早雲山-5, 早雲山-9, 大涌谷-3, 大涌谷-4 では, 短鎖脂肪酸が 60% 以上と多いが, 逆に早雲山-3, 大涌谷-1, 大涌谷-2 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 (Table 3). コケ類 (早雲山-6) および藻類 (早雲山-7) では, 短鎖成分 (74% 以上) が卓越していることが判明した. 早雲山-3 や大涌谷-2 試料には短鎖成分と長鎖成分の両方が含まれ, 維管束植物と微生物等の両方が寄与しているといえる. 分岐脂肪酸は早雲山-2, 早雲山-4, 大涌谷-3 で 20% 以上と多くバクテリアの寄与が大きいといえよう. ノルマル-アルカノイック酸の偶数/奇数炭素比を示す  $CPI_A$  (carbon preference index for  $n$ -alkanoic acid) を式(2)に示す. 早雲山-5 と大涌谷-4 の  $CPI_A$  値は 20 以上と大きい, 早雲山-1, 早雲山-3, 早雲山-9, 大涌谷-1 および大涌谷-2 では, 10 以下と小さい. ノルマル-アルカノイック酸の  $CPI_A$  値は, 起源生物や有機物の変成作用によるものと思われるが,  $n$ -アルカンの  $CPI_H$  値との明確な関連はみられず今後の検討が必要である (Table 3).

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

$C_{27}$  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,  $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$  ステロール比 (%) は, 外来性の維管束植物と

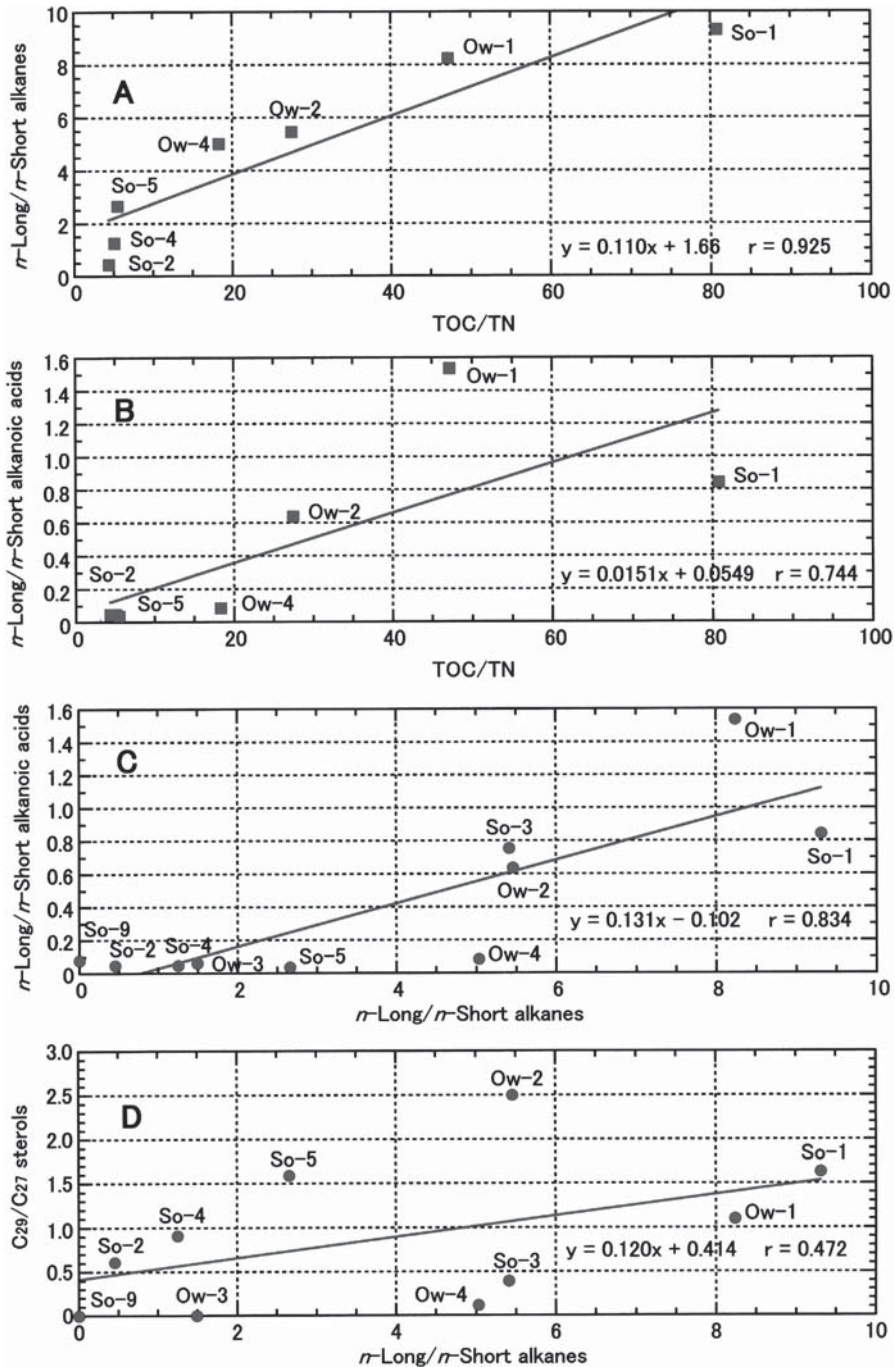


Fig. 2 Relationships between TOC/TN weight ratios and *n*-Long/*n*-Short-alkane ratios (A), TOC/TN weight ratios and *n*-Long/*n*-Short-alkanoic acid ratios (B), *n*-Long/*n*-Short-alkane ratios and *n*-Long/*n*-Short-alkanoic acid ratios (C) as well as *n*-Long/*n*-Short-alkane ratios and  $C_{29}/C_{27}$  sterol ratios in hydrothermal sediments from Sounzan and Owakudani in the geothermal fields of Hakone Volcano.

So-1, Sounzan-1 ; So-2, Sounzan-2 ; So-3, Sounzan-3 ; So-4, Sounzan-4 ; So-5, Sounzan-5 ; So-9, Sounzan-9 ; Ow-1, Owakudani-1 ; Ow-2, Owakudani-2 ; Ow-4, Owakudani-4.

自生性の微細藻類間の寄与を反映する (Matsumoto *et al.*, 2003). 箱根火山噴気地帯の堆積物中の  $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$  ステロール比 (%) は, 10.6~87.4% で, 維管束植物の寄与が大きく異なることが示された (Table 4). 大涌谷-4 では維管束植物の寄与が小さいが, 早雲山-1, 早雲山-5, 大涌谷-2 ではこれらの値は 60% 以上で維管束植物の寄与がかなり大きいと考えられる (Table 4). しかしながら, コケ類 (早雲山-6, 77.8%) や藻類 (早雲山-7, 87.4%) でもこれらの値はかなり大きく興味もたれる. 早雲山や大涌谷の堆積物中のステロールは, 維管束植物の寄与ばかりでなく, 藻類やコケ類由来の 24-エチルコレステロールの寄与がある可能性がある (Matsumoto *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1998).

一連のフェノールカルボン酸 (*p*-ヒドロキシ安息香酸, バニリン酸, シリンガ酸, *p*-クマル酸およびフェルラ酸) は, 維管束植物のリグニンに存在する (Matsumoto and Hanya, 1980a). また, *p*-ヒドロキシ安息香酸はシアノバクテリア等の微生物に, バニリン酸は裸子植物と被子植物に, シリンガ酸は被子植物に分布する (井上ら, 2009). したがって, *p*-ヒドロキシ安息香酸, バニリン酸およびシリンガ酸の存在比は, それぞれ主として微生物, 裸子植物・被子植物および被子植物の寄与の割合を反映すると考えることができる. 箱根火山の熱水堆積物では全試料でバニリン酸が最も卓越するが, 藻類試料 (早雲山-7) では *p*-ヒドロキシ安息香酸の割合 (54.9%) が最も大きかった (Table 5). コケ類 (早雲山-6) についてはフェノールカルボン酸のデータがほとんどないが, バニリン酸が最も卓越 (54.9%) していた. これらの結果からは裸子植物の寄与が最も大きいと考えられるものの, この地域には落葉樹が多くみられることから, シリンガ酸の保存性が悪い可能性がある.

TOC/TN 重量比と *n*-アルカンの長鎖/短鎖比および *n*-アルカノイック酸の長鎖/短鎖比の相関係数は, それぞれ 0.925 および 0.744 で, TOC/TN 重量比が高く維管束植物の寄与が大きいと考えられる試料は, *n*-アルカンおよび *n*-アルカノイック酸の長鎖成分が大きく調和的である (Fig. 2). また, *n*-アルカンの長鎖/短鎖比と *n*-アルカノイック酸の長鎖/短鎖比およびステロールの  $C_{29}/C_{27}$  比との相関係数は, それぞれ 0.834 および 0.472 と有意水準であり, 長鎖 *n*-アルカンや長鎖 *n*-アルカノイック酸および  $C_{29}$  ステロールは主として維管束植物に由来することとよく対応していることが示された (Fig. 2).

## 7. 結 論

箱根火山噴気地帯の早雲山地獄谷および大涌谷における堆積物中の有機成分の特徴およびそれらの起源を解明するために環境地球化学的研究を行った. おもな研究成果は以下の通りである.

1) 堆積環境の水温および pH は, それぞれ 35.8~85.7°C および 2.40~7.94 と試料採取地点で大きく異なった.

2) 堆積物中の TOC および TN 濃度は, それぞれ 0.02~1.86% および 0.000~0.425% とかなり低く, 熱水環境のためか生物活動に伴う有機物量は小さかった.

3) TOC/TN 重量比は 4.4~47.1 と大きく変動しており, 有機物は大部分が微生物由来の成分から構成されるものから, 周囲の維管束植物の影響を大きく受けている試料まで存在する. 特に大涌谷-1 と大涌谷-2 では維管束植物の寄与が大きく, 早雲山-2, 早雲山-4, 早雲山-5 では微生物の寄与が大きいと言えよう.

4) 早雲山-2, 早雲山-4, 早雲山-9 および大涌谷-3 の *n*-アルカンや *n*-アルカノイック酸は短鎖成分が多く, 主として微細藻類を含む微生物に由来すると考えられる. 特に早雲山-2, 早雲山-4 および大涌谷-3 試料では分岐脂肪酸が多く, バクテリアが大きく寄与しているといえる.

5) フェノールカルボン酸ではバニリン酸が多く、見かけ上裸子植物の寄与が大きく反映されている。

6) TOC/TN 重量比と *n*-アルカンの長鎖/短鎖比, *n*-アルカノイック酸の長鎖/短鎖比およびステロールの  $C_{29}/C_{27}$  比には正の相関がみられ, 維管束植物の寄与の大きさとよく一致していることが示された。

## 謝 辞

箱根火山の早雲山地獄谷および大涌谷の試料採取に際し, 便宜を図って頂いた箱根登山鉄道株式会社および箱根温泉供給株式会社のご厚意に深く感謝いたします。また, 2 名の査読者に深謝します。

## 引用文献

- Allen, M.A., Neilan, B.A., Burns, B.P., Jahnke, L.L. and Summons, R.E. (2010) : Lipid biomarkers in Hamelin Pool microbial mats and stromatolites. *Org. Geochem.*, **41**, 1207-1218.
- Bachtel, A., Gawlick, H.-J., Gratzner, R., Tomaselli, M. and Puttmann, W. (2007) : Molecular indicators of palaeosalinity and depositional environment of small scale basins within carbonate platforms : The Late Triassic Hauptdolomite Wiestalstausee section near Hallein (Northern Calcareous Alps, Austria). *Org. Geochem.*, **38**, 92-111.
- 福島和夫, 大岩朋子, 太田啓一 (1999) : 陸上生態系の有機地球化学的研究. *Res. Org. Geochem.*, **14**, 51-59.
- 平田由紀子 (1999) : 箱根火山の発達史. 神奈川県立博物館調査研究報告 (自然科学), **9**, 153-178.
- 井上源喜, 佐藤隆行, 長島秀行, 杉森賢司, 竹村哲雄 (2009) : 熱水環境中の堆積物における有機成分の環境地球化学的研究. 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.
- 板寺一洋, 菊川城司, 吉田明夫 (2011) : 酸素同位対比および主要アニオンから見た箱根強羅温泉水の成因. *温泉科学*, **60**, 459-480.
- 伊藤順一, 萬年一剛 (2008) : 箱根. 日本地方地質誌 3 関東地方 (日本地質学会編), pp. 453-455. 朝倉書店, 東京.
- 菊川城司, 板寺一洋, 吉田明夫 (2011) : 箱根強羅潜在カルデラ内に湧出する温泉の新しい分類. *温泉科学*, **60**, 445-458.
- 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. and Hanya, T. (1980a) : Gas chromatographic-mass spectrometric identification of phenolic acids in recent sediments. *J. Chromatogr.*, **193**, 89-94.
- Matsumoto, G. and Hanya, T. (1980b) : Presence of squalane in urban aquatic environment. *J. Chromatogr.*, **194**, 199-204.
- Matsumoto, G.I., Kanou, R., Sato, C., Horiuchi, K. and Kawai, T. (2012) : Paleoenvironmental changes in northwest Mongolia during the last 27 kyr inferred from organic components in



- the Lake Hovsgol sediment core record. *Limnology*, **13**, 55-63.
- 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 Ross Desert (McMurdo Dry Valleys), Antarctica. *Cellar Molecular Biol.* **50**, 591-604.
- Matsumoto, G.I., Tani, Y., Seto, K., Tazawa, T., Yamamuro, M., Watanabe, T., Nakamura, T., Takemura, T., Imura, S. and Kanda, H. (2010) : Holocene paleolimnological changes in Lake Skallen Oike in the Syowa Station area of Antarctica inferred from organic components in a sediment core (Sk4C-02). *J. Paleolimnol.*, **44**, 677-693.
- 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 Iss*, **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. (1990) : Geochemical features of hydrocarbons and fatty acids in sediments of the inland hydrothermal environments of Japan. *Org. Geochem.*, **15**, 199-208.
- 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.
- Medeiros, P.M. and Simoneit, B.R.T. (2008) : Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. *Org. Geochem.*, **39**, 52-74.
- 大木靖衛 (1986) : 箱根温泉. 日本の地質 3 関東地方 (日本の地質「関東地方」編集委員会編), pp. 234-235, 共立出版, 東京.
- Oki, Y. and Hirano, T. (1970) : The geothermal system of Hakone Volcano, *Geothermics-Special Issue 2*, U.N. Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa, Vol. 2, Part 2, 1157-1166.
- 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.
- Oliveira, C.R., Ferreira, A.A., Oliveira, C.J.F., Azevedo, D.A., Santos Neto, E.V. and Aquino Neto, F.A. (2012) : Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry : Depositional paleoenvironment proxies. *Org. Geochem.*, **46**, 154-164.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. (eds., 2005) : In : *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.
- 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. Sys. Evol. Microbiol.*, **50**, 1553-1561.
- Reddy, G.S.N., Prakash, J.S.S., Prabakar, V., Matsumoto, G.I., Stackebrandt, E. and Shivaji, S. (2003a) : *Kocuria polaris* sp. nov., an orange-pigmented psychrophilic bacterium isolated from an Antarctic cyanobacterial mat sample. *Int. J. Sys. 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.
- Romero-Sarmiento, M.-F., Riboulleau, A., Vecoli, M. and Versteegh, G.J.-M. (2011) : Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age : An early terrestrialization approach. Org. Geochem., **42**, 605-617.
- Volkman, J.K., S.M. Barrett, S.I. Blackburn, M.P. Mansour, E.L. Sikes and F. Gelin (1998) : Microbial biomarkers. A review of recent research developments. Org. Geochem., **29**, 1163-1179.

(2008 年 9 月 26 日 日本温泉科学会第 61 回大会にて一部を発表)