



会長講演：総説

陸上の熱水環境（温泉）における脂質バイオマーカーの 有機地球化学的研究

井上源喜¹⁾

(平成26年11月3日受付, 平成26年11月21日受理)

Organic Geochemical Studies of Lipid Biomarkers in Inland Hydrothermal Environments (Hot Springs)

Genki I. MATSUMOTO¹⁾

Abstract

Hydrothermal environments are analogous to those in ancient times of earth's history, and interested in the origin and evolution of life in the earth. Geochemical features of lipid biomarkers in inland hydrothermal environments are expected to be much different from those in ordinary inland aquatic environments because of difference of source organisms such as thermophilic bacteria, Archaea and microalgae. Here I reviewed our organic geochemical studies of lipid biomarkers in inland hydrothermal environments including hot springs of Japan. In addition, further studies on biomarkers of Archaea, molecular stable isotope studies, aroma compounds as well as humic substances in inland hydrothermal environments including hot spring waters are proposed. Low total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) contents in sediments revealed that biomass in extreme environments are limited. Wide variety of the TOC/TN weight ratios reflects that organic matter is derived from a mixture of various ratios of *in situ* microorganisms and vascular plants surroundings of the hydrothermal environments. Long-chain (C₂₀-C₃₅) *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids and C₂₉ sterols in the environments are often predominant, showing the large contribution of vascular plants in the environments. Tetraether lipids derived from Archaea such as *Sulfolobus* spp. are distributed as major lipids in hydrothermal environments. The presence of various degrees of epimerized triterpanes and steranes revealed that organic matter is affected with thermal stress for long period of time in hydrothermal environments, although some sediment samples may be influenced from petroleum product pollution such as diesel fuels, lubricants and asphalts.

Future studies on biomarkers of tetraether lipids of Archaea, molecular isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$, δD and $\delta^{15}\text{N}$) of biomarkers, aroma compounds in hot springs are required. Geochemical features and sources of humic substances (humic acid and fulvic acid) in so-called Mohl hot

¹⁾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. ¹⁾Department of Environmental Studies, School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, Karakida 2-7-1, Tama-shi, Tokyo 206-8540, Japan. E-mail genki@otsuma.ac.jp

springs and Kuroyu hot springs are interested in geochemical viewpoints.

Key words : Inland hydrothermal environments, hot springs, extreme environments, sediments, lipid biomarkers, thermal stress

要 旨

陸上の熱水環境中には好熱性のアーキア（古細菌）、真正細菌、シアノバクテリア、微細藻類などが分布し、脂質バイオマーカーなどの有機成分の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。特に好熱性微生物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。本稿では著者らが研究を実施してきた日本各地の温泉を含む熱水環境の有機成分の特徴、起源および有機成分の熱の影響を総括した。また、今後の温泉を含む熱水環境の有機地球化学的研究を提案した。一般に熱水環境の堆積物中の全有機炭素（TOC）および全窒素（TN）濃度はかなり低く、極限環境では生物生産量が小さくバイオマスが少ないことが示された。また、TOC/TN重量比は大きく変動し、微生物の寄与が多い試料から周囲の維管束植物の寄与の多い試料があることが明らかになった。熱水環境の堆積物中には長鎖（ $C_{20}\sim C_{35}$ ）*n*-アルカンや*n*-アルカノイック酸がかなり多い試料もしばしばみられ、落葉などによる周囲の維管束植物の寄与が多い場合があることが判明した。このことは維管束植物のバイオマーカーである C_{29} ステロールが多い試料があることとも調和的である。また、アーキア（スルフォローバス等）のテトラエーテル脂質が主要な成分として熱水環境に存在することが示された。熱水環境中ではトリテルパンやステランのエピ化の程度が異なる多種多様な化合物がみられ、主として現地でエピ化が進んだ試料の他に、一部では石油系炭化水素の汚染と思われる試料もみられる。今後の研究課題としては、陸上の熱水環境中のアーキアのバイオマーカー、脂質バイオマーカーの分子レベル安定同位対比、温泉水中の香気成分ならびにわが国に広く分布する腐食物質を多く含むモール温泉や黒湯などの、有機地球化学的特徴や起源生物の解明なども重要と考えられる。

キーワード：陸上の熱水環境、温泉、極限環境、脂質バイオマーカー、堆積物、有機成分の熱変性

1. はじめに

日本列島は北米プレート、太平洋プレート、ユーラシアプレートおよびフィリピン海プレートの境界に位置するため地殻変動が活発で、火山や温泉などの熱水環境が多数存在する。熱水環境は高温ばかりでなく、強酸性からアルカリ性など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。特に好熱性微生物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。一方、地球表層環境はかつて2,450~2,220 Ma および730~580 Ma に全球凍結（snowball earth）をしたことが明らかになりつつある（Kirschvink, 1992 ; Hoffman and Schrag, 2002）。当時は熱帯地域の海洋表層も全面凍結したと考えられ、陸上の温泉を含む熱水環境は光合成生物の生命の継承と生存にとっては、最も重要な生息場所であったと考えられる。

地球環境中の有機成分は、その地域の現在および過去の生物活動や人間活動により供給され、それらの環境条件の特徴を反映していると考えられる。有機成分に関する地球化学的研究は、多数の研究者により実施され多くの情報が蓄積されてきている。特に一連の炭化水素、脂肪酸、ステロールおよび/またはヒドロキシ酸は、バクテリアから高等動物まで生物圏に普遍的に存在する生物種に特異的な化合物である。これらの有機化合物（一部を除く）はプレカンブリアから現世に至るまで地球環境に広く分布し、地球上における有機物の起源や続成作用、堆積環境、環境変動や石油生成過程などを解明するためのバイオマーカーとして利用されている（Matsumoto *et al.*, 1987,

2003; Peters *et al.*, 2005; Bachtel *et al.*, 2007; Medeiros and Simoneit, 2008). 井上 (松本) らは生物活動にとって極限の低温環境である南極大陸のマクマードドライバレーにおける有機成分に関する研究を実施してきた (Matsumoto *et al.*, 1979, 1981, 1982, 2004; Matsumoto, 1993; 井上, 2008). 南極大陸には南極半島の北部を除き維管束植物が存在しないにも関わらず, 維管束植物のバイオマーカーである 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), 長鎖 (C_{20} ~ C_{35}) の *n*-アルカンや *n*-アルカノイック酸が卓越することや, 岩石内微生物群には一連の長鎖アンチイソ-アルカンやアルカノイック酸が存在することを明らかにしている.

陸上の熱水環境には好熱性アーキア (古細菌), 真正細菌や好熱性のシアノバクテリアなどが分布し, バイオマーカーなどの有機成分の有機地球化学的特徴は, 通常の陸水環境とは大きく異なると考えられ興味もたれる. このような環境下で生育可能な生物は限られており競合する生物が少ない. 水環境中における水質情報は一定の傾向を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 (松本) と共同研究者は, 1986 年より秋田県の焼山や富山県の立山 (Matsumoto and Watanuki, 1990), 群馬県の草津白根山の湯釜 (Matsumoto and Watanuki, 1992), 草津温泉の白旗の湯, 湯畑, 西の河原, 島根県の温泉津温泉の元湯源泉沈殿物 (井上ら, 2009), 神奈川県箱根火山の噴気地帯である早雲山や大涌谷 (井上ら, 2012), ならびに北海道の登別温泉地域の奥の湯, 大湯沼, 大正地獄および地獄谷 (井上ら, 2013; 井上智ら, 2014) などの熱水環境の堆積物などを用い, 有機地球化学的研究を実施してきている. また, 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り, これらが生物種構成や生息条件の指標となる可能性を検討している. また, Naraoka *et al.* (2010) は宮城県の鳴子温泉で, 微生物マットから得られた脂肪酸の炭素・水素同位体比の 2 次元プロットから, 水素酸化バクテリアと硫酸化バクテリアの炭素固定経路と水素源の相違が, 脂肪酸の同位体組成に反映されることを示している.

本稿では主として井上らが研究を実施してきた陸上の温泉を含む熱水環境における脂質バイオマーカーの有機地球化学的特徴, 有機成分の起源, トリテルパンやステランのエピ化による熱変性のレベルなどの研究の成果を総括した. また, 今後における陸上の温泉や熱水環境における有機地球化学的研究としては, アーキア (スルフォローバス等) のテトラエーテル脂質, 脂質バイオマーカーの分子レベルの安定同位体比 ($\delta^{13}C$, δD , $\delta^{15}N$ など), 温泉水中のセスキテルペン類などの香気成分, モール温泉や黒湯に含まれる腐植物質の特徴や起源生物などの解明が必要であることを提案した.

2. 陸上の熱水環境における生物の分布と特徴

生物共通のリボソーム RNA 遺伝子の配列をもとに, 地球上の全生物の進化系統樹をみると, 生命の起源で誕生した生物は, 全生物の共通の祖先 (commonote) から 2 つに分岐する (Fig. 1; Woese *et al.*, 1990; Yamagishi *et al.*, 1998). その一方は現在のバクテリア (Bacteria) である真正細菌, もう一方はさらに 2 つに分かれ, アーキア (Archaea) と真核生物 (Eukarya) になる. アーキアはメタン細菌や高度好熱菌でエーテル結合の脂質を有している. 真核生物は動物, 植物および菌類 (カビ) の仲間である. 生物種名の後の数字はそれぞれの生物種の生育温度で, 系統樹の根本付近には 80°C 以上の高温に生息する超高熱菌が多い (Yamagishi *et al.*, 1990; 山岸, 2006). すなわち, 全生物の共通祖先は超好熱菌であると考えられており, 生命の起源や進化と関連して興味もたれている. 海底熱水環境中には 122°C でも生育できるアーキアも知られている (Takai *et al.*, 2008).

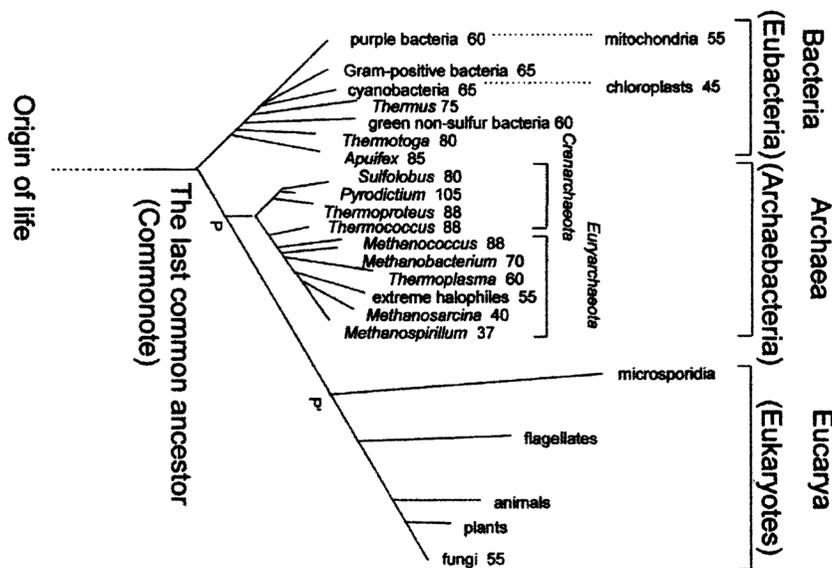


Fig. 1 General phylogenetic tree of life with optimum growth temperatures (°C) of microorganisms (Woese *et al.*, 1990 ; Yamagishi *et al.*, 1998 ; Yamagishi, 2006).

地熱地帯などの熱水環境では地中から硫化水素、二酸化硫黄あるいは塩化水素を含む熱水や火山ガスが噴出している。硫化水素や二酸化硫黄は空気中の酸素と反応して硫酸となるため、熱水環境の温泉水は高温ばかりでなく硫酸や塩酸により酸性にもなる。陸上から深海底に至る温泉や熱水環境に生息する生物については、多数の研究者が取り組んでいる。杉森 (2010) は陸上の温泉に生息する蘚苔類、地衣類、珪藻類、紅藻類などの真核生物、シアノバクテリア、硫黄を酸化する硫黄芝、化学合成細菌、ならびにアーキアについて詳細にまとめている。バクテリアやアーキアの多くは分離や培養が困難であり、これらの微生物の特徴は16S rRNA やバイオマーカーの研究により明らかになると考えられる。

3. 研究地域の地球化学的特徴

井上らは1986年より秋田県の焼山や富山県の立山、群馬県の草津白根山の湯釜、草津温泉の白旗の湯、湯畑、西の河原、鳥根県の温泉津温泉の元湯源泉沈殿物、神奈川県箱根火山の噴気地帯である早雲山や大涌谷、ならびに北海道の登別温泉地域の奥の湯、大湯沼、大正地獄および地獄谷などの熱水環境の堆積物などを用い、有機地球化学的研究を実施してきている (Fig. 2~Fig. 6, Table 1)。

秋田県八幡平の玉川温泉 (標高770m)、焼山 (1,280m)、後生掛温泉 (1,010m) には、多数の噴気地帯や酸性温泉が分布している。富山県の立山地獄谷は標高が2,310mにある噴気地帯である。宮城県の濁沼は標高が310mに位置する東西約500m、南北約400m、水深20mの強酸性湖 (pH 2) で、鳴子火山群の火口湖と考えられている。湖底や湖の周辺からは噴気ガスが出ているが、珪藻などが分布する (Satake and Saijo, 1978 ; Matsumoto and Watanuki, 1990)。

群馬県の草津白根山は活発な火山で1805年以来18回以上の噴火の記録がある (Takano and Watanuki, 1990)。湯釜は山頂付近の標高2,000mにある東西約300m、南北約260m、水深27mの

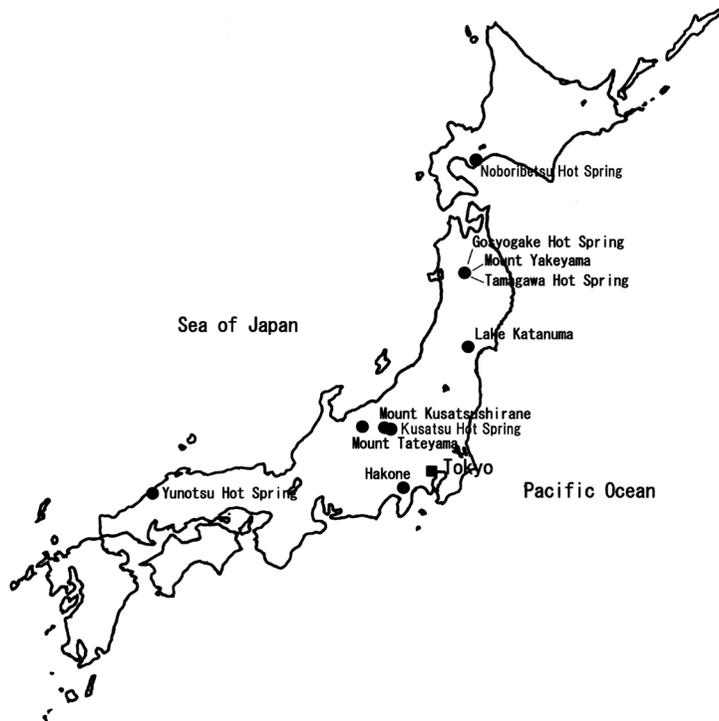


Fig. 2 Sampling sites of inland hydrothermal environments in Japan.

火口湖である (Fig. 3). 湖は強酸性 (pH 0.90~1.8) で、硫黄粒子や硫黄コロイドがみられ光合成生物は生息していない (Satake and Saijo, 1974; Matsumoto and Watanuki, 1992).

草津温泉は草津白根山の東側山麓の標高 1,200 m 付近に位置する、わが国の代表的酸性泉の 1 つで、主な泉質は、酸性・含硫黄-アルミニウム-硫酸塩・塩化物温泉 (硫化水素型) で、泉温は 45~95℃, pH は 1.7~2.1 である (Fig. 4; 長島, 2008; 井上ら, 2009). 綿抜 (1997) は草津温泉の湯畑における酸性度の 78.9% が硫酸イオン, 21.1% が塩化物イオンによるとしている. 草津温泉の湯畑および西の河原の微細藻類については長島 (2008) が詳細な報告をしている. それによると、高温で酸性環境には常に紅藻イデユコゴメ *Cyanidium caldarium* (Tilden) Geitler がみられたが、しばしば、紅藻 *Galdieria sulphuraria* (Galdieri) や珪藻 *Pinnuralia braunii* var. *amphicephala* が混在している (長島, 1995, 1997).

島根県の泉薬湯・温泉津温泉元湯は 1,400 年前から知られている温泉で、日本海に面した島根県中央部に位置する自然湧出泉で、泉温が 49.6℃, 泉質はナトリウム・カルシウム-塩化物泉 (低張性中性高温泉) である (島根県環境保健公社, 2003; 井上ら, 2009). 源泉には黄褐色の大きな沈殿物がみられた.

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). 箱根火山の中央火口丘神山には大涌谷・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さ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℃ 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

Table 1 Water temperature and pH of sampling sites of inland hydrothermal environments in Japan.

Sampling site	Sampling date	Water temp.		Remarks
		°C	pH	
Oyunuma Pond, Goshogake hot spring, Akita Prefecture *1	12/06/1987	93.5	3.9	Sediment
Boiling mud pool, Mt. Yakeyama, Akita Prefecture *1	12/06/1987	83	1.6	Sediment
Boiling mud pool, Tamagawa hot spring, Akita Prefecture *1	11/06/1987	96	1.9	Sediment
Lake Katanuma, Miyagi Prefecture *1	13/06/1987	23.3	2.2	Sediment
Hot water pool-1, Jigokudani, Mt. Tateyama, Toyama Prefecture *1	13/08/1986	59.8	2.2	Sediment
Hot water pool-2, Jigokudani, Mt. Tateyama, Toyama Prefecture *1	13/08/1986	76.5	2.8	Sediment
Lake Yugama, Mt. Kusatsu-Shirane Volcano, Gunma Prefecture *2	27-28/08/1988	22.3	1.2	Sediment
Kusatsu hot spring, Gunma Prefecture *3				
Shirahatanoyu	06/07/2007	48.9	2.16	Sediment
Kusatsu-W	06/07/2007	50.0	2.15	Sediment
Yubatake-1	06/07/2007	50.9	2.15	Sediment
Yubatake-2	06/07/2007	45.6	2.11	Pebbles with algae
Sainokawara-1	06/07/2007	43.5	2.18	Pebbles with algae
Sainokawara-2	06/07/2007	30.8	2.00	Pebbles with algae
Rurinoike	06/07/2007	47.8	2.21	Sediment
Oninohagama	06/07/2007	65.0	1.96	Sediment
Tourounoike-1	06/07/2007	48.1	1.93	Sediment
Tourounoike-2	06/07/2007	44.5	1.93	Sediment
Yunotsu hot spring, Shimane Prefecture *3				
Yunotsu-1 - Yunotsu-3	28/11/2006	49.6	6.07	Deposit
Sounzan, Hakone volcano, Kanagawa Prefecture *4	06/12/2007			
Sounzan-1	06/12/2007	ND	ND	Soil
Sounzan-2	06/12/2007	35.8	7.16	Sediment
Sounzan-3	06/12/2007	85.4	3.30	Sediment
Sounzan-4	06/12/2007	53.7	7.94	Sediment
Sounzan-5	06/12/2007	45.0	3.75	Sediment
Sounzan-6	06/12/2007	ND	ND	Moss
Sounzan-7	06/12/2007	ND	ND	Algae
Sounzan-8	06/12/2007	75.4	3.92	Sediment
Sounzan-9	06/12/2007	44.6	7.31	Sediment
Owakudani, Hakone volcano, Kanagawa Prefecture *4				
Owakudani-1	06/12/2007	79.9	2.50	Sediment
Owakudani-2	06/12/2007	75.5	2.40	Sediment
Owakudani-3	06/12/2007	ND	ND	Sediment
Owakudani-4	06/12/2007	85.7	2.55	Sediment
Noboribetu hot spring, Hokkaido *5				
Okunoyu-1	29/09/2012	64.2	4.28	Sediment
Okunoyu-2	29/09/2012	9.4	5.30	Sulfur-turf bacteria
Okunoyu-3	29/09/2012	9.4	5.30	Epibenthic algae
Oyunuma-1	29/09/2012	49.8	2.26	Sediment
Oyunuma-2	29/09/2012	49.9	2.32	Sediment
Oyunuma-3	29/09/2012	-	-	Foam
Oyunuma-4	29/09/2012	84.5	1.75	Sediment
Oyunuma-5	29/09/2012	82.2	2.07	Sediment
Oyunuma-6	29/09/2012	-	-	Attached algae
Taishojigoku-1	29/09/2012	58.3	2.97	Sediment
Jigokudani-1	29/09/2012	81.0	2.73	Sediment
Jigokudani-2	29/09/2012	95.0	2.58	Attached algae
Jigokudani-3	29/09/2012	92.8	2.20	Sediment
Jigokudani-4	29/09/2012	66.4	2.25	Sediment
Jigokudani-5	29/09/2012	60.1	1.71	Sediment
Jigokudani-6	29/09/2012	44.2	1.68	Sediment
Jigokudani-7	29/09/2012	63.8	1.90	Sediment
Jigokudani-8	29/09/2012	70.2	2.08	Sediment

*1 Matsumoto and Watanuki (1990).

*2 Matsumoto and Watanuki (1992).

*3 Inoue *et al.* (2009).*4 Inoue *et al.* (2012).*5 Inoue *et al.* (2013).

ND: No data.

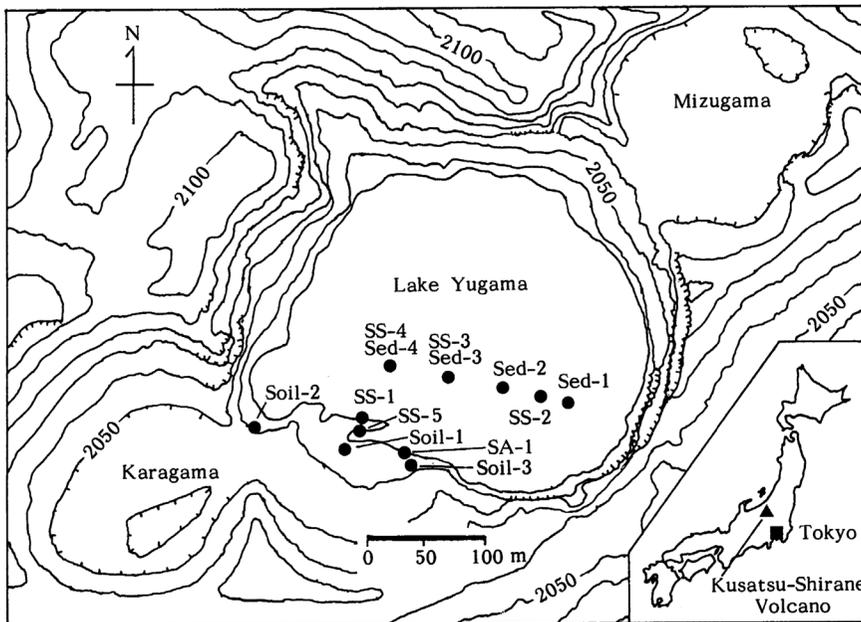


Fig. 3 Topographic map showing sampling locations in Lake Yugama and the surroundings of the lake, Kusatsu-Shirane Volcano, Japan (Matsumoto and Watanuki, 1992). Suspended solid : SS-1—SS-5. Sulfur aggregate : SA-1. Sediment : Sed-1—Sed-4. Soil : Soil-1—Soil-3.

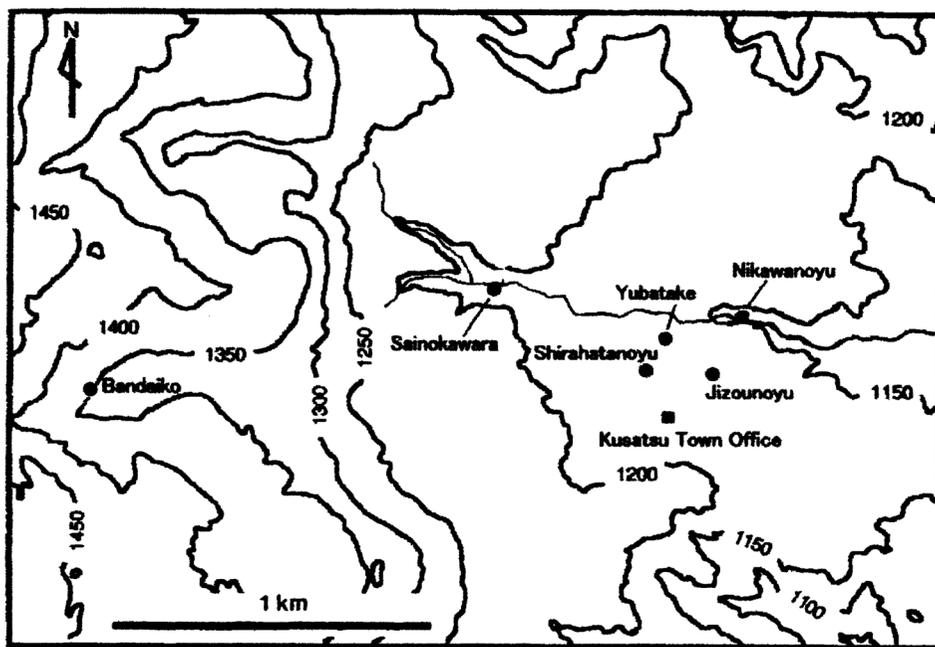


Fig. 4 Sampling sites of sediment samples from Kusatsu hot spring in Gunma Prefecture (Fuse and Nagashima, 2008 ; Inoue *et al.*, 2009).

最も活発であることを示している (Fig. 5; 井上ら, 2012).

登別温泉地域は地熱活動が活発で、日和山、奥の湯、大湯沼、大正地獄および地獄谷では噴気や熱水が常時噴出している (鈴木ら, 2008). 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付近においては、さらに日和山の溶岩、大湯沼および地獄谷の爆発掘出物などの洪積世 (完新世) の火山噴出物も分布している (Fig. 6; 石川, 1965; 井上ら, 2013; 井上智ら, 2014). 登別温泉ではイデユコゴメなどの藻類が生息している (広瀬, 1965).

熱水環境の水温は雨水が流入していた登別温泉地域の奥の湯-2や奥の湯-3、宮城県の大湯沼および草津白根山の湯釜を除き、多くは 40℃ 以上で最高温度は秋田県の玉川温泉のマッドプールの 96℃ や登別温泉地獄谷の地獄谷-3 が 95.0℃ と高い (Table 1). pH は湯釜が 1.2 と最も低く、秋田

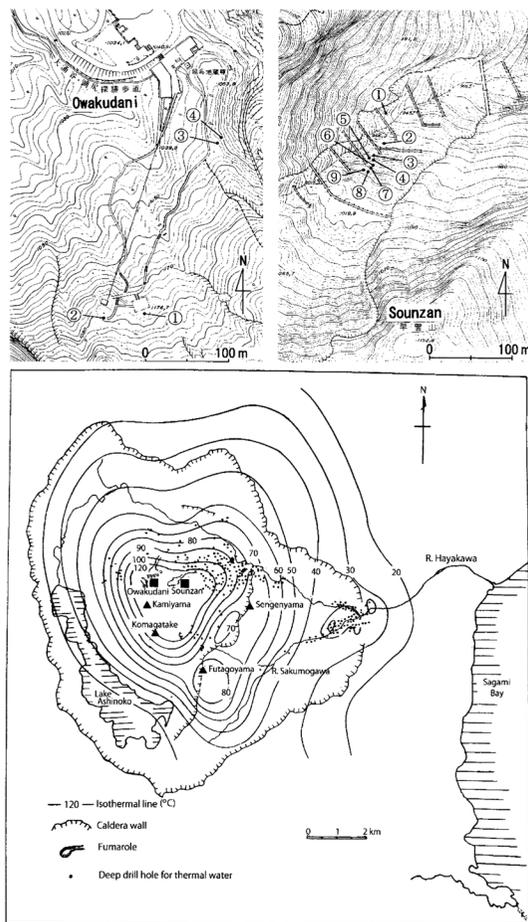


Fig. 5 Sampling sites of sediment samples in Sounzan and Owakudani, along with isothermal map of the Hakone Volcano at sea level and distribution of drill holes (revised from Oki and Hirano, 1970; Inoue *et al.*, 2012).

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.

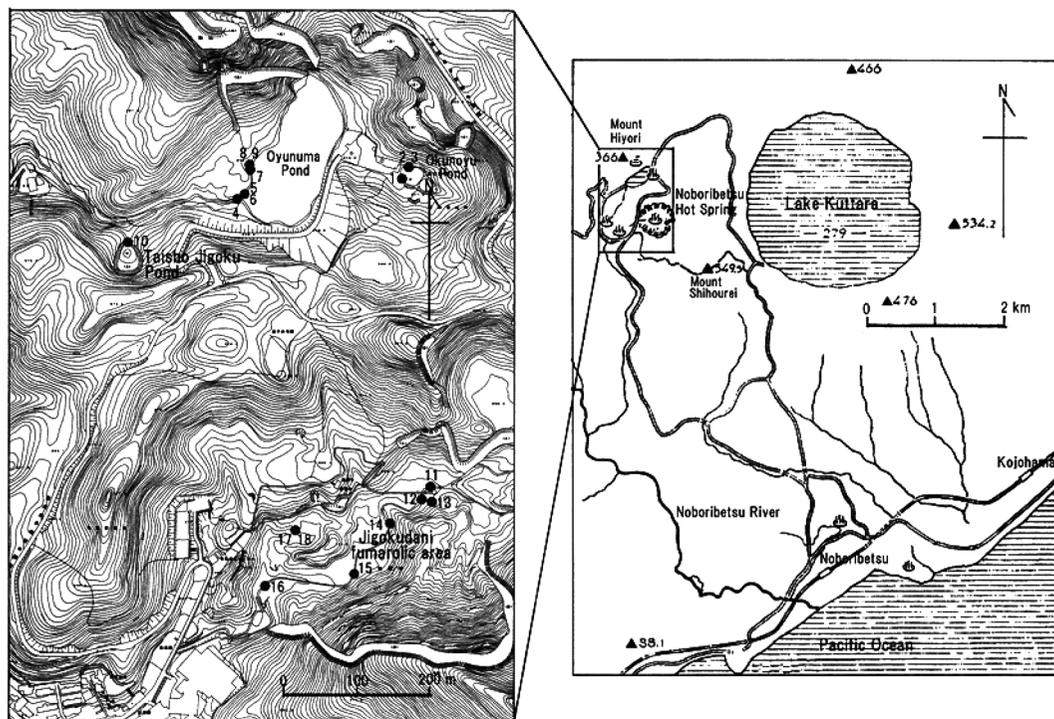


Fig. 6 Sampling sites of Okunoyu, Oyunuma and Taishojigoku Ponds, and Jigokudani fumarolic area in the Noboribetsu hot spring area (Ishikawa, 1965 ; Inoue *et al.*, 2013).

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 Taishojigoku-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.

県焼山のマッドプールが1.6, 登別温泉の地獄谷-5が1.71と著しく低いが, 草津温泉や登別温泉では2前後が多い. このように多くはpHが3以下であるが, 箱根火山の早雲山のように7以上の場合もある.

4. 全有機炭素 (TOC) 濃度, 全窒素 (TN) 濃度および TOC/TN 重量比

堆積物中の全有機炭素 (TOC) 濃度 (乾重ベース) や全窒素 (TN) 濃度は, その地域の生物生産量やバイオマスの指標となる. また, 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).

草津温泉の堆積物における TOC および TN 濃度は, それぞれ 0.57~2.83% (平均±標準偏差 1.62±0.98%) および 0.021~0.151% (0.065±0.054%) と試料間で大きく異なる (Table 2 ; 井上ら, 2009). 草津温泉の堆積物の TOC/TN 重量比は 9.14~109 (38.3±34.1) と大きく変動する (Table 2). TOC/TN 重量比が 40 以上と高い白旗の湯, 鬼の茶釜, 湯畑-1 では, 周囲の植物の影響がかなりあると考えられる. それに対し燈籠の池-1 では 9.14 と小さく藻類などの微生物が主として寄与しているといえよう (Matsumoto *et al.*, 2000, 2003 ; 松本ら, 2006).

Table 2 Total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) contents, and TOC/TN weight ratios in sediments and deposits of inland hydrothermal environments in Japan.

Sample	TOC/%	TN/%	TOC/TN	Remarks
Kusatsu hot spring ^{*1}				Sediment
Shirahatanoyu	2.24	0.021	109	Sediment
Kusatsu-W	0.57	0.030	19.2	Sediment
Yubatake-1	1.16	0.027	42.6	Sediment
Yubatake-2 [#]	ND	ND	ND	Pebbles with attached algae
Sainokawara-1 [#]	ND	ND	ND	Pebbles with attached algae
Sainokawara-2 [#]	ND	ND	ND	Pebbles with attached algae
Rurinoike	2.82	0.124	22.6	Sediment
Oninochagama	1.02	0.022	46.8	Sediment
Tourounoike-1	0.72	0.078	9.14	Sediment
Tourounoike-2	2.83	0.151	18.7	Sediment
Average±SD	1.62±0.98	0.065±0.054	38.3±34.1	Sediment
Yunotsu hot spring ^{*1}				
Yunotsu-1	1.54	0.470	3.29	Deposit
Yunotsu-2	0.928	0.258	3.60	Deposit
Yunotsu-3a	0.049	0.019	2.53	Deposit (top layer 1 cm)
Yunotsu-3b	0.085	0.026	3.28	Deposit (middle layer 1 cm)
Yunotsu-3c	0.066	0.026	2.55	Deposit (inner layer 1 cm)
Average±SD	0.53±0.68	0.16±0.20	3.05±0.48	
Hakone volcano				
Sounzan ^{*2}				Sediment
Sounzan-1 [#]	1.58	0.020	80.8	Soil
Sounzan-2	1.86	0.425	4.4	Sediment
Sounzan-3	0.02	0.000	-	Sediment
Sounzan-4	0.56	0.111	5.1	Sediment
Sounzan-5	1.16	0.212	5.5	Sediment
Sounzan-6 [#]	2.69	0.130	20.6	Moss
Sounzan-7 [#]	15.9	1.91	8.3	Algae
Sounzan-8	0.38	0.024	15.9	Sediment
Sounzan-9	0.19	0.025	7.6	Sediment
Average±SD	0.70±0.70	0.13±0.16	7.7±4.7	Sediment
Owakudani ^{*2}				
Owakudani-1	0.30	0.006	47.1	Sediment
Owakudani-2	0.24	0.009	27.5	Sediment
Owakudani-3	0.05	0.000	-	Sediment
Owakudani-4	0.34	0.019	18.3	Sediment
Average±SD	0.23±0.13	0.085±0.008	31.0±14.7	Sediment
Nboribetsu hot spring				
Okunoyu・Oyunuma・Taishojigoku ^{*3}				
Okunoyu-1	0.172	0.049	3.5	Sediment
Okunoyu-2 [#]	2.79	0.533	5.2	Sulfur-turf bacterial mat
Okunoyu-3 [#]	0.730	0.162	4.5	Epibenthic algae
Oyunuma-1	0.245	0.055	4.5	Sediment
Oyunuma-2	0.204	0.048	4.3	Sediment
Oyunuma-3 [#]	0.170	0.032	5.3	Foam, near the above
Oyunuma-4	0.156	0.049	3.2	Sediment
Oyunuma-5	0.357	0.058	6.2	Sediment
Oyunuma-6 [#]	0.901	0.185	4.9	Attached algae
Taishojigoku-1	0.252	0.073	3.5	Sediment
Average±SD	0.231±0.073	0.055±0.10	4.2±1.1	Sediment
Jigokudani ^{*3}				
Jigokudani-1	0.328	0.089	3.7	Sediment
Jigokudani-2 [#]	0.281	0.059	4.8	Attached algae
Jigokudani-3	0.153	0.089	1.7	Sediment
Jigokudani-4	0.199	0.041	4.9	Sediment
Jigokudani-5	0.074	0.033	2.2	Sediment
Jigokudani-6	0.354	0.060	5.9	Sediment
Jigokudani-7	0.347	0.081	4.3	Sediment
Jigokudani-8	0.113	0.045	2.5	Sediment
Average±SD	0.224±0.118	0.063±0.024	3.6±1.5	Sediment

*¹Inoue *et al.* (2009).*²Inoue *et al.* (2012).*³Inoue *et al.* (2014).

#Excluded for calculation of average and standard deviation(SD).

温泉津温泉は沈殿物であるが、TOC および TN 濃度は、それぞれ 0.049~1.54% ($0.53 \pm 0.68\%$) および 0.019~0.470% ($0.16 \pm 0.20\%$) と低く、TOC/TN 重量比は 2.53~3.29 (3.05 ± 0.48) と著しく低く、バクテリアなどの微生物由来であることが判明した (Table 2; 井上ら, 2009). 温泉津温泉-3 の 3 層 (表層 = 温泉津-3a, 中層 = 温泉津-3b, 内層 = 温泉津-3c) については、系統的な濃度変動がみられなかった (Table 2).

箱根火山の早雲山試料の TOC 濃度は 0.020~1.86% ($0.70 \pm 0.70\%$), TN 濃度は 0.000~0.425% ($0.13 \pm 0.16\%$) と試料採取地点で大きく異なった (Table 2). 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% ($0.23 \pm 0.13\%$) および 0.000~0.019% ($0.085 \pm 0.008\%$) であった. これらの TOC 濃度は特に水温の高い早雲山-3, 大涌谷-1, 大涌谷-2, 大涌谷-4 では極めて低いといえよう (Table 1, Table 2). 早雲山試料の TOC/TN 重量比は 4.4~15.9 (7.7 ± 4.7) であるが、大涌谷試料のそれらは 18.3~47.1 (31.0 ± 14.7) と大きく変動し、有機物の起源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 重量比が 80.8 と極めて高く維管束植物の寄与が大きい. 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.

登別温泉地域における奥の湯・大湯沼・大正地獄の堆積物試料の TOC 濃度は、0.156~0.357% ($0.231 \pm 0.073\%$), TN 濃度は 0.048~0.073% ($0.055 \pm 0.010\%$) であった (Table 2). また、地獄谷では TOC および TN 濃度が、それぞれ 0.074~0.354% ($0.224 \pm 0.118\%$) および 0.033~0.089% ($0.063 \pm 0.024\%$) であった. 地獄谷-5 の TOC 濃度が 0.074% と最も低く、地獄谷-1, 地獄谷-6, 地獄谷-7 では 0.3% を超えていた (Table 2). 奥の湯・大湯沼・大正地獄および地獄谷の堆積物試料の TOC/TN 重量比は、それぞれ 3.2~6.2 (4.2 ± 1.1) および 1.7~5.9 (3.6 ± 1.5) と極めて小さく、有機物全体としては大部分がバクテリアや微細藻類などの微生物由来であると判断される (Table 2; Matsumoto *et al.*, 2000, 2003; 松本ら, 2006). 一方、堆積物試料の全イオウ (TS) 濃度は 0.33~90.9% ($39.5 \pm 32.4\%$) で場所により大きく変動した (井上智ら, 2014).

これらの熱水環境における堆積物の TOC 濃度は通常の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), 貧栄養湖であるモンゴルのフブスグル湖が 3.16~5.85% (Matsumoto *et al.*, 2012), 中栄養湖のミシガン湖が約 2.5% (Meyers and Ishiwatari, 1993), 富栄養湖の諏訪湖が 5.62~5.77% (Nishimura, 1977), 西印旛沼が 3.4~7.2% (松本ら, 2006) なので、登別温泉の堆積物試料の TOC 濃度 (平均 0.227%) 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の堆積物 (平均 1.62%) 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 (75.5~85.7°C) 大涌谷の堆積物 (平均 0.23%) とは同様の値を示した (井上ら, 2009, 2012). このことから、通常の湖環境に比べ熱水環境のような極限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.

5. バイオマーカーの特徴と起源生物

5.1 炭化水素

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_{20} ~ 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 (C_{15} ~ 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, 1980a; 松本・高松, 1998; 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 -アルカンには奇数炭素優位性がみられないが、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 (Matsumoto, 1982a; 松本ら, 2006)。

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

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, 1982a; 松本ら, 2006)。原油や堆積岩に含まれる未分離の複雑な組成の炭化水素である UCMH (unresolved complex mixture of hydrocarbons) 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し、人為汚染の指標と考えられている (Matsumoto, 1982a; 松本ら, 2006)。

一般に陸上の熱水環境の堆積物中には炭素数 n - C_{17} と n - C_{27} または n - C_{29} に頂点を有する一連の n -アルカン (n - C_{15} ~ n - C_{35}) が奇数炭素優位で、イソプレノイドアルカン (プリスタン, フィタン, スクアランなど) とともに検出されることが多い (Matsumoto and Watanuki, 1990, 1992; 井上ら, 2009, 2012; 井上智ら, 2014)。また、試料によっては UCMH が検出されることがある。熱水環境の堆積物中の n -アルカンおよび非環式アルカンは、それらの組成の特徴から次のように4つに分類される。①主成分が長鎖 n -アルカンで CPI_H が2以上, ②主成分が短鎖 n -アルカンで CPI_H が2以上, ③主成分が長鎖 n -アルカンで CPI_H が2以下, ④ UCMH を含み CPI_H が2以下。

①主成分が長鎖 n -アルカンで CPI_H が2以上に相当する n -アルカンは秋田県の玉川温泉, 焼山, 富山県の立山, 宮城県の潟沼, 群馬県草津白根山の湯釜の懸濁物 (SS-5), 硫黄凝集物 (SA-1), 堆積物 (Sed-1~Sed-4), 土壌 (Soil-2, Soil-3), 草津温泉の堆積物 (瑠璃の池, 灯籠の池-1), 箱根火山の早雲山の土壌 (早雲山-1), 堆積物 (早雲山-2, 早雲山-3, 早雲山-5), 大涌谷の堆積物 (大涌谷-1, 大涌谷-2, 大涌谷-4), 登別温泉の地獄谷の堆積物 (地獄谷-3, 地獄谷-4, 地獄谷-5) である (Table 3)。これらの炭化水素は主として維管束植物のワックス起源と考えられる。ただし、登別温泉の堆積物 (地獄谷-8) では、長鎖 n -アルカンが50%以下であるが、この試料では UCMH がかなり多く検出されているため、 n -長鎖/ n -短鎖比は2以上で長鎖成分が多く維管束植物の寄与が多いと判断される。

②主成分が短鎖 n -アルカンで CPI_H が2以上の早雲山-2 や藻類が付着した小石の草津温泉の湯畑-2, 西の河原-1 があるが、これらは藻類やシアノバクテリアが主な起源生物である。湯畑-2 や西の河原-1 は酸性で pH2 程度 (Table 1) なので紅藻類の *Cyanidium caldarium* (Tilden) や *Galdieria sulphuraria* (Galdieri) によると考えられる (Table 3; Nagashima *et al.*, 1986; 井上ら, 2009)。

③主成分が長鎖 n -アルカンで CPI_H が2以下の秋田県の後生掛温泉の大湯沼, 草津白根山の湯釜の懸濁物 (SS-1~SS-4), 土壌 (Soil-1), 草津温泉の堆積物 (白旗の湯, 草津-W, 湯畑-1, 鬼の茶釜) と藻類が生息する小石 (西の河原-2) では、周囲からの維管束植物の他にバクテリアの寄与があると考えられる (Table 3; 井上ら, 2009)。特に湯畑-1, 鬼の茶釜および灯籠の池-2 では、 CPI_H が1以下で偶数炭素が優位で熱水環境や淡水環境では報告された例はない。海底堆積物では Nishimura and Baker (1986) が、著しく偶数炭素優位の n -アルカンを検出し、これらは未知のバ

Table 3 Normal alkanes and acyclic isoprenoid alkanes found in sediment samples from inland hydrothermal environments in Japan.

	Composition (%)					
	<i>n</i> -Short(C ₁₇ -C ₁₉)	<i>n</i> -Long(C ₂₀ -C ₃₅)	Isoprenoid	UCMH	<i>n</i> -Long/ <i>n</i> -Short	CPI ₁₇
Tamagawa hot spring ^{*1}	5.50	89.60	4.90	Present	16.0	8.20
Yakeyama ^{*1}	8.00	87.30	4.70	Present	11.0	5.20
Oyunuma, Goshogake hot spring ^{*1}	1.00	98.70	0.30	Present	76.0	1.40
Tateyama-1 ^{*1}	9.00	88.10	2.90	Present	9.8	3.30
Tateyama-2 ^{*1}	23.30	64.90	11.80	Present	2.8	2.20
Lake Katanuma ^{*1}	33.90	52.70	13.40	Large	1.6	2.00
Lake Yugama ^{*2}						
Suspended solid						
SS-1	2.90	92.90	4.20	ND	31.0	1.00
SS-2	0.00	98.30	1.70	ND	Large	1.20
SS-3	4.90	91.60	3.50	ND	19.0	1.10
SS-4	4.70	91.70	3.60	ND	19.0	1.10
SS-5	2.80	95.40	1.80	ND	34.0	2.30
Sulfur aggregate				ND		
SA-1	11.80	81.60	6.60	ND	7.0	2.30
Sediment				ND		
Sed-1	7.30	89.10	3.00	ND	12.0	3.80
Sed-2	7.20	88.10	4.70	ND	12.0	3.60
Sed-3	6.10	91.00	2.90	ND	16.0	3.40
Sed-4	8.60	87.20	4.20	ND	10.0	2.70
Soil				ND		
Soil-1	26.70	57.90	15.40	ND	2.2	1.60
Soil-2	28.40	63.10	8.50	ND	2.2	2.20
Soil-3	7.70	86.10	6.20	ND	11.0	2.80
Kusatsu hot spring ^{*3}						
Shirahatanoyu	4.90	92.60	2.49	0.00	18.9	1.74
Kusatsu-W	15.90	77.16	6.94	0.00	4.9	1.27
Yubatake-1	0.48	99.39	0.13	0.00	208	0.90
Yubatake-2 (pebbles with algae)	62.71	36.89	0.39	0.00	0.6	4.52
Sainokawara-1 (pebbles with algae)	55.54	41.89	2.57	0.00	0.8	3.20
Sainokawara-2 (pebbles with algae)	19.76	77.77	2.47	0.00	3.9	1.66
Rurinoike	22.13	76.49	1.37	0.00	3.5	5.12
Oninochagama	13.91	33.02	1.01	52.60	2.4	0.82
Tourounoike-1	35.28	60.16	4.56	0.00	1.7	2.30
Tourounoike-2	14.38	82.77	2.85	0.00	5.8	0.84
Yunotsu hot spring ^{*3}						
Yunotsu-1 (deposit)	39.75	52.81	7.43	0.00	1.3	1.35
Yunotsu-2 (deposit)	1.88	24.16	0.33	73.63	12.8	1.51
Yunotsu-3 (deposit)	29.94	56.93	13.13	0.00	1.9	1.06
Hakone volcano						
Mount Souzan						
Souzan-1 (soil)	9.34	87.00	3.66	0.00	9.3	4.59
Souzan-2	65.90	29.94	4.16	0.00	0.5	5.30
Souzan-3	13.26	71.70	15.04	0.00	5.4	2.53
Souzan-4	35.38	44.34	20.28	0.00	1.3	1.09
Souzan-5	24.67	65.53	9.80	0.00	2.7	2.55
Souzan-6 (moss)	9.51	85.92	4.57	0.00	9.0	3.23
Souzan-7 (algae)	17.83	80.56	1.61	0.00	4.5	3.61
Owakudani						
Owakudani-1	10.44	86.01	3.55	0.00	8.2	2.97
Owakudani-2	14.89	81.23	3.88	0.00	5.5	3.51
Owakudani-3	38.57	57.32	4.11	0.00	1.5	1.03
Owakudani-4	15.81	79.53	4.66	0.00	5.0	3.23
Noboribetsu hot spring ^{*5}						
Okunoyu, Oyunuma						
Okunoyu-1	3.78	52.70	ND	43.52	13.9	1.36
Okunoyu-2 (sulfur-turf bacteria)	16.44	53.26	ND	30.30	3.2	6.49
Okunoyu-3 (epibenthic algae)	23.41	76.59	ND	0.00	3.3	4.23
Oyunuma-1	5.77	62.84	ND	31.39	10.9	1.62
Oyunuma-2	4.42	65.80	ND	29.78	14.9	3.01
Oyunuma-3 (foam)	0.63	78.89	ND	20.48	125	1.22
Oyunuma-4	5.55	54.01	ND	40.44	9.7	1.24
Oyunuma-5	5.54	63.00	ND	31.46	11.4	1.80
Oyunuma-6 (attached algae)	9.00	82.76	ND	8.23	9.2	7.89
Taishojigoku-1	2.18	70.05	ND	27.76	32.1	2.40
Jigokudani						
Jigokudani-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Jigokudani-2 (attached algae)	28.97	71.03	ND	0.00	2.5	2.18
Jigokudani-3	23.58	76.42	ND	0.00	3.2	3.47
Jigokudani-4	7.18	92.82	ND	0.00	12.9	6.95
Jigokudani-5	6.66	93.34	ND	0.00	14.0	2.92
Jigokudani-6	15.80	67.93	ND	16.27	4.3	3.67
Jigokudani-7	16.00	56.45	ND	27.56	3.5	5.96
Jigokudani-8	7.88	48.74	ND	43.38	6.2	4.42

*1)Matsumoto and Watanuki (1990).

*2)Matsumoto and Watanuki (1992).

*3)Inoue *et al.* (2009).*4)Inoue *et al.* (2012).*5)Inoue S. *et al.* (2014).

UCMH: Unresolved complex mixture of hydrocarbons.

ND: Not determined.

クテリアなどの微生物が合成したと考えている。草津温泉で検出された偶数炭素優位の n -アルカンの起源生物は今後の研究課題である。

④ UCMH を含み CPI_H が 2 以下の草津温泉の堆積物（鬼の茶釜）、登別温泉の堆積物（奥の湯-1, 奥の湯-2, 大湯沼-1~大湯沼-6, 大正地獄-1, 地獄谷-6~地獄谷-8）は周囲にアスファルト舗装道路や人為活動があり、少なくとも一部の炭化水素はアスファルトや自動車関連の石油製品による人為的汚染の可能性がある（Table 3；井上ら, 2009；井上智ら, 2014）。一方、温泉津温泉の沈殿物中の n -アルカンは、 CPI_H が 1.05~1.51 と低く、長鎖成分が多いことからバクテリアに由来する可能性が高い（Matsumoto and Watanuki, 1990；井上ら, 2009）。

陸上の熱水環境には通常の陸水環境と同様にイソプレノイド-アルカンであるプリスタン、フィタンまたはスクアランが検出されている（Table 3）。プリスタンやフィタンは主としてクロロフィルのフィトール由来であるが、スクアランは原油にも含まれるが、一部はアーキアによることも考えられる（松本・高松, 1998；井上ら, 2009）。

草津温泉の湯畑-2, 西の河原-1, 西の河原-2, 登別温泉の大湯沼-6, 地獄谷-2 は、小石表面に藻類が生息している試料（*C. caldarium*, 長島, 1995；広瀬, 1965）である。これらには長鎖 n -アルカンがかなり多く含まれるが、周囲の維管束植物の影響があるものと考えられる（Table 3；井上ら, 2009；井上智ら, 2014）。登別温泉の奥の湯-2 は硫黄芝（細菌集合体；Maki, 1991；牧, 1995）であるが、奇数炭素優位の長鎖 n -アルカンが主成分である。早雲山のコケ（早雲山-6）と藻類（早雲山-7）は未同定であるが、奇数炭素優位の長鎖 n -アルカンが主成分である。登別温泉の藻類（奥の湯-3）は奇数炭素優位の長鎖 n -アルカンが主成分である。このことは奇数炭素優位の長鎖 n -アルカンの一部は、維管束植物の他に藻類由来の炭化水素が含まれている可能性がある（井上ら, 2012）。

5.2 脂肪酸

脂肪酸はアーキア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} ~ C_{19} ）で偶数炭素優位の n -アルカノイック酸は、藻類のバイオマーカー、長鎖（ C_{20} ~ C_{34} ）で偶数炭素優位の n -アルカノイック酸は、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} ~ 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）。一方、不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸と比較して生物分解や化学的酸化分解を受け消失しやすく、有機物の分解の程度を反映する指標と考えられる（Kawamura and Ishiwatari, 1981；Matsumoto *et al.*, 2004）。したがって、生細胞や新鮮な有機物が多ければ不飽和脂肪酸の割合が高く、分解が進むにしたがって不飽和脂肪酸の比率は減少する。

陸上の熱水環境や通常の陸水環境の堆積物では、通常 n - C_{16} と n - C_{24} に頂点を有するバイモダルの一連の n -アルカノイック酸（ n - C_{12} ~ n - C_{34} ）が、一連の分岐脂肪酸（イソ, アンチイソ- C_{12} ~ C_{18} ）と不飽和脂肪酸（ $C_{16:1-2}$, $C_{18:1-3}$, 炭素数：不飽和数, など）と共に検出される（井上ら, 2009；井上智ら, 2014）。また、草津白根山の湯釜の試料の一部ではプロパン環を有する脂肪酸も検出されている（Matsumoto and Watanuki, 1992）。湯釜には光合成生物が存在せず、また周囲にはほとんど植物が繁茂していないので、ここでは分けて考察する。

後生掛温泉の大湯沼, 草津温泉の灯籠の池-2, 箱根火山の大涌谷-1, 登別温泉の大湯沼-2, 大正地獄-1 は、長鎖 n -アルカノイック酸が多く含まれ、 n -長鎖/ n -短鎖比が 1 より大きな試料で、脂肪酸からみた場合維管束植物の寄与が大きいとみることができる（Table 4）。逆に短鎖 n -アルカノイック酸が多く含まれ、 n -長鎖/ n -短鎖比が小さく（ <0.1 ）、分岐脂肪酸が少ない（ $<10\%$ ）、箱根

火山の早雲山-9, 大涌谷-4 試料では, 微細藻類・シアノバクテリアなどの寄与が大きいとみることができる. n -長鎖/ n -短鎖比が 0.1~1 以下で分岐脂肪酸が少ない (<10%) 玉川温泉, 焼山, 立山-1, 立山-2, 湯沼, 白旗の湯, 草津-W, 湯畑-1, 瑠璃の池, 鬼の茶釜, 早雲山-3, 大涌谷-2, 大湯沼-1, 大湯沼-4, 地獄谷-3~地獄谷-8 は, 維管束植物と微細藻類・シアノバクテリアの両方の寄与があるといえる. 分岐脂肪酸が 10% 以上の草津温泉の灯籠の池-1, 温泉津温泉の温泉津-1~温泉津-3, 箱根火山の早雲山-1 (土壌), 早雲山-2, 早雲山-4, 早雲山-5, 大涌谷-3, 登別温泉の大湯沼-3 (泡), 大湯沼-5, 大湯沼-6 (藻類生息), 地獄谷-1, 地獄谷-2 (藻類生息) ではバクテリアの寄与が大きいと判断できる. 特に分岐脂肪酸が 20% 以上の早雲山-2, 早雲山-4, 大涌谷-3, 大湯沼-3 (泡) では著しくバクテリアの寄与が大きいと言える (Table 4).

不飽和脂肪酸が 20% 以上の試料は, 玉川温泉, 立山 (立山-1, 立山-2), 湯沼, 草津温泉の白旗の湯-1, 箱根火山の大涌谷-4 では, 生細胞や新鮮な有機物が多く含まれていると考えられる (Table 4). 逆に不飽和脂肪酸が 5% 以下の草津温泉の草津-W, 湯畑-1, 箱根火山の早雲山-3, 早雲山-9, 大涌谷-1~大涌谷-3, 登別温泉の大湯沼-1~大湯沼-4, 大正地獄-1 では, 有機物の分解がかなり進んでいると言えよう.

ノルマルー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. 草津温泉の堆積物の CPI_A 値は 6.59~30.9 と大きく変動し, 温泉津温泉の値 (19.7~25.5) より変動幅が大きかった (Table 4). CPI_A 値は起源生物や有機物の熟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 4).

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

草津白根山の湯釜の土壌試料では, 不飽和脂肪酸の二重結合の位置を決めるために, dimethyl disulfide adduct を行ったところ, 興味深いことに *trans* 体の n -C_{16:1} ($\Delta 7$), n -C_{16:1} ($\Delta 9$), n -C_{18:1} ($\Delta 9$), n -C_{18:1} ($\Delta 11$) が存在するが, ポリエンは存在しないことが判明した (Nichols *et al.*, 1986; Matsumoto and Watanuki, 1992). また, ジアゾメタンでメチル化した懸濁物試料では, シクロプロピル C₁₉ アルカノイック酸が存在することが確認されている (Table 4). この脂肪酸は三フッ化ホウ素で加熱 (80°C, 2 時間) してメチル化した場合は検出されず, 加熱などにより分解したものである. 湯釜の全試料 (懸濁物, 硫黄凝集物, 堆積物, 土壌) の脂肪酸組成をみると, n -短鎖成分が多く (39.3~81.3%), n -長鎖成分がかなり少なく (0.3~5.7%), n -長鎖/ n -短鎖比は著しく小さく (0.0054~0.10), 大部分の脂肪酸はバクテリアなどの微生物に由来すると考えられる (Table 4; Matsumoto and Watanuki, 1992). 分岐脂肪酸は懸濁物試料では少ない試料もあるが, 硫黄凝集物, 堆積物および土壌試料では 10% 以上とかなり多い. 懸濁物試料の SS-1 および SS-2 では分岐脂肪酸が著しく少ないが, メチル化の加熱でシクロプロピル C₁₉ アルカノイック酸が分解されたためであろう. 不飽和脂肪酸は存在しない試料から著しく多く 42.5% に達する試料もある.

湯釜に n -長鎖アルカノイック酸が少ないのは, 周囲にはほとんど維管束植物が分布しないためと考えられる. また, 分岐脂肪酸が多くポリエンが存在しないのは, 湖内に光合成生物が存在せず, 脂肪酸のかなりの部分がバクテリアに由来するためと思われる. 湯釜では硫黄酸化細菌の *Thiobacillus thiooxidans* (現在は *Acidithiobacillus thiooxidans* に変更) 以外のバクテリアの存在は確認されていない (Takayanagi *et al.*, 1988; Takano and Watanuki, 1990). しかしながら, *A. thiooxidans* の

Table 4 Fatty acids found in sediment samples from inland hydrothermal environments in Japan.

	Composition (%)				CPI _A	
	<i>n</i> -Short(C ₁₂ -C ₁₆)	<i>n</i> -Long(C ₂₀ -C ₃₄)	Branched	Unsaturated		
Tamagawa hot spring ^{#1}	58.2	14.9	3.5	23.4	0.27	5.09
Yakeyama ^{#1}	69.1	9.9	5.9	15.1	0.15	7.18
Oyunuma, Goshogake hot spring ^{#1}	23.1	57.4	1.0	18.6	2.50	4.50
Tateyama-1 ^{#1}	45.9	5.2	3.4	45.6	0.12	15.00
Tateyama-2 ^{#1}	39.3	4.9	2.0	53.8	0.13	22.00
Lake Katanuma ^{#1}	40.3	27.5	4.2	28.0	0.70	4.49
Lake Yugama ^{#2}						
Suspended solid						
SS-1	55.0	0.3	2.2	42.5	0.0054	9.9
SS-2	56.3	0.8	3.2	39.7	0.014	19.0
SS-3	43.2	0.4	2.9 (+20.3 [§])	33.2	0.010	7.9
SS-4	39.3	1.0	2.3 (+22.9 [§])	34.5	0.024	6.5
SS-5	81.3	1.4	17.2	0.0	0.017	8.7
Sulfur aggregate						
SA-1	77.1	3.0	19.9	0.0	0.038	8.9
Sediment						
Sed-1	59.4	2.4	13.8	24.4	0.041	39.0
Sed-2	62.8	2.5	11.0	23.7	0.040	17.0
Sed-3	55.0	5.7	10.7	28.6	0.100	13.0
Sed-4	54.4	4.6	15.7	25.3	0.084	19.0
Soil						
Soil-1	47.9	1.6	11.1	39.4	0.034	30.0
Soil-2	51.4	1.8	12.3	34.5	0.034	3.1
Soil-3	68.6	5.0	15.0	11.4	0.075	20.0
Kusatsu hot spring ^{#3}						
Shirahatanoyu	53.52	16.67	0.48	29.33	0.312	22.55
Kusatsu-W	64.18	24.66	6.83	4.33	0.384	12.63
Yubatake-1	65.09	26.12	4.84	3.96	0.401	9.79
Yubatake-2 (pebbles with algae)	82.31	1.40	5.92	10.37	0.017	17.51
Sainokawara-1 (pebbles with algae)	85.33	0.79	5.59	8.29	0.009	30.92
Sainokawara-2 (pebbles with algae)	74.27	3.89	4.27	17.56	0.052	18.19
Rurinoike	49.30	40.21	3.65	6.84	0.816	13.58
Oninochagama	54.97	35.33	3.24	6.47	0.643	6.59
Touronnoike-1	54.44	24.81	11.45	9.29	0.456	8.80
Touronnoike-2	41.95	44.54	8.49	5.02	1.06	7.62
Yunotsu hot spring ^{#3}						
Yunotsu-1 (deposit)	76.66	1.24	16.29	5.81	0.016	20.64
Yunotsu-2 (deposit)	77.25	1.15	15.31	6.29	0.015	19.69
Yunotsu-3 (deposit)	80.59	2.00	14.56	2.85	0.025	25.47
Hakone volcano ^{#4}						
Mount Souzsan						
Sounzan-1 (soil)	43.02	36.22	12.49	8.27	0.842	6.11
Sounzan-2	67.09	3.12	20.39	9.40	0.047	17.25
Sounzan-3	53.51	40.41	4.36	1.72	0.755	8.72
Sounzan-4	65.65	3.24	24.59	6.52	0.049	16.29
Sounzan-5	74.58	2.80	12.67	9.95	0.038	21.09
Sounzan-6 (moss)	74.68	5.94	7.60	11.78	0.080	17.56
Sounzan-7 (algae)	77.58	7.37	1.01	14.04	0.095	30.94
Sounzan-9	82.10	6.54	6.59	4.77	0.080	7.81
Owakudani						
Owakudani-1	36.86	56.62	3.81	2.71	1.54	4.94
Owakudani-2	55.08	35.15	7.30	2.47	0.638	6.19
Owakudani-3	63.54	4.06	28.49	3.91	0.064	14.02
Owakudani-4	70.78	6.07	0.95	22.20	0.086	26.16
Noboribetsu hot spring ^{#5}						
Okunoyu, Oyunuma						
Okunoyu-1	79.19	7.78	1.18	11.85	0.098	13.98
Okunoyu-2 (sulfur-turf bacteria)	56.00	6.48	7.70	29.83	0.116	6.50
Okunoyu-3 (epibenthic algae)	55.85	6.59	5.35	32.21	0.118	15.40
Oyunuma-1	55.95	36.34	4.05	3.66	0.649	18.57
Oyunuma-2	22.72	71.27	1.32	4.70	3.14	11.54
Oyunuma-3 (foam)	38.50	35.08	26.08	0.34	0.911	7.32
Oyunuma-4	76.06	16.99	3.77	3.18	0.223	28.60
Oyunuma-5	60.84	20.04	13.17	5.95	0.329	13.93
Oyunuma-6 (attached algae)	55.60	8.50	18.79	17.11	0.153	3.08
Taishojigoku-1	34.02	63.05	0.83	2.11	1.85	7.66
Jigokudani						
Jigokudani-1	63.39	7.37	12.96	16.29	0.116	4.87
Jigokudani-2 (attached algae)	67.84	15.15	11.67	5.33	0.223	13.66
Jigokudani-3	60.15	27.85	5.29	6.71	0.463	9.64
Jigokudani-4	66.39	17.23	9.86	6.53	0.260	13.37
Jigokudani-5	62.80	21.28	7.89	8.03	0.339	14.68
Jigokudani-6	55.61	28.29	7.86	8.24	0.509	11.94
Jigokudani-7	62.84	18.12	6.11	12.93	0.288	16.53
Jigokudani-8	61.17	24.87	7.42	6.54	0.407	10.30

^{#1}Matsumoto and Watanuki (1990).^{#2}Matsumoto and Watanuki (1992).^{#3}Inoue *et al.* (2009).^{#4}Inoue *et al.* (2012).^{#5}Inoue *S. et al.* (2014).[§]Cyclopropyl-C₁₉ alkanolic acid.

主要な脂肪酸はシクロプロピル C_{19} アルカノイック酸で、分岐脂肪酸 (イソ, アンチイソ) は存在しない (Katayama-Fujimura *et al.*, 1982). したがって、懸濁物試料 (SS-3, SS-4) 中のシクロプロピル C_{19} アルカノイック酸は *A. thiooxidans* によるといえよう (Table 4). そのため、湖底堆積物や土壌中の分岐脂肪酸は湖内に分布する未分離の細菌由来と考えられる。

不飽和脂肪酸がかなり多く含まれる (>20%) 懸濁物 (SS-1~SS-4), 堆積物 (Sed-1~Sed-4), 土壌 (Soil-1, Soil-2) 試料は、現在微生物が活発に活動しているか、または死後余り時間がたっていない新鮮な有機物が存在することを意味する (Table 4). 一方、通常生物体中に存在する不飽和脂肪酸は *cis* 体であるが、*trans* 体の $n-C_{16:1}$ ($\Delta 7$), $n-C_{16:1}$ ($\Delta 9$), $n-C_{18:1}$ ($\Delta 9$), $n-C_{18:1}$ ($\Delta 11$) の存在および比較的高い *trans/cis* $-C_{16:1}$ 比 (0.24~0.52) は、微生物が栄養欠乏などのストレス状態にあることを反映すると考えられる (Guckert *et al.*, 1986; Matsumoto and Watanuki, 1992),

5.3 ステロール

一般に陸上の熱水環境の堆積物には、炭素数 C_{27} ~ C_{29} 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)] が検出される (井上ら, 2009, 2012; 井上智ら, 2014). 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 (井上ら, 2009, 2012; 井上智ら, 2014).

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自生性の藻類間の寄与を反映する (Matsumoto *et al.*, 2003; 井上ら, 2009).

陸上の熱水環境堆積物中の $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$ ステロール比 (%) が 50% 以上の試料は、草津温泉の全試料 (7 試料), 温泉津温泉の温泉津-1 および温泉津-3 (2/3 試料), 箱根火山の土壌 (早雲山-1), 早雲山-5, 大涌谷-1, 大涌谷-2, 登別温泉の奥の湯-1, 大湯沼-1, 大湯沼-2, 大湯沼-5, 大正地獄-1, 地獄谷-1, 地獄谷-3~地獄谷-7 である (Table 5; 井上ら, 2009, 2012; 井上智ら, 2014). これらの試料では維管束植物の落葉などがかなり多く寄与していると考えられる。なお、箱根火山のコケ類 (早雲山-6), 藻類 (早雲山-7), 登別温泉の藻類が付着した小石 (大湯沼-6, 地獄谷-2) でも $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$ ステロール比 (%) が 50% 以上である。このことは維管束植物以外の藻類などでも C_{29} ステロールの起源生物として考える必要があると思われる (Matsumoto *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1998; 井上ら, 2009, 2012; 井上智, 2014).

5.4 フェノールカルボン酸

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, シリング酸, *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, 1981b). また、*p*-ヒドロキシ安息香酸は微細藻類やシアノバクテリアなどに、バニリン酸は裸子植物と被子植物に、シリング酸は被子植物に分布する (Matsumoto *et al.*, 1979; Matsumoto, 1982b). 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グ酸の存在比は、それぞれ主として微細藻類・シアノバクテリア, 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。

通常の陸水環境や熱水環境の堆積物中には、一般に一連のフェノールカルボン酸 [*o*-ヒドロキシ

Table 5 Sterols found in sediment samples from inland hydrothermal environments in Japan.

Sample	Sterol composition (%)			$C_{29}/(C_{27} + C_{29}) / \%$
	$C_{27}^{\#1}$	$C_{28}^{\#2}$	$C_{29}^{\#3}$	
Kusatsu hot spring ^{*1}				
Shirahatanoyu	11.5	4.7	83.7	87.9
Kusatsu-W	25.5	13.0	61.4	70.6
Yubatake-1	30.1	12.1	57.8	65.8
Yubatake-2 (pebbles with algae)	-	-	-	
Sainokawara-1 (pebbles with algae)	-	-	-	
Sainokawara-2 (pebbles with algae)	-	-	-	
Rurinoike	7.7	15.5	76.9	90.9
Oninochagama	18.7	6.8	74.4	79.9
Tourounoike-1	6.1	20.1	73.9	92.4
Tourounoike-2	9.0	15.4	75.6	89.4
Yunotsu hot spring ^{*1}				
Yunotsu-1 (deposit)	47.0	4.9	48.1	50.6
Yunotsu-2 (deposit)	54.9	2.5	42.6	43.7
Yunotsu-3 (deposit)	41.8	8.1	50.0	54.5
Hakone volcano ^{*2}				
Mount Sounzan				
Sounzan-1 (soil)	28.6	24.7	46.7	62.0
Sounzan-2	52.0	16.4	31.6	37.8
Sounzan-3	67.7	5.7	26.6	28.2
Sounzan-4	21.1	59.6	19.3	47.7
Sounzan-5	20.9	45.7	33.3	61.4
Sounzan-6 (moss)	8.7	61.0	30.3	77.8
Sounzan-7 (algae)	6.7	46.7	46.5	87.4
Owakudani				
Owakudani-1	39.7	16.8	43.5	52.3
Owakudani-2	23.6	17.3	59.0	71.4
Owakudani-3	-	-	-	
Owakudani-4	87.5	2.1	10.4	10.6
Noboribetsu hot spring ^{*3}				
Okunoyu, Oyunuma, Taishojigoku				
Okunoyu-1	27.8	13.2	59.0	68.0
Okunoyu-2 (sulfur-turf bacteria)	47.3	6.1	46.6	49.6
Okunoyu-3 (epibenthic algae)	42.8	25.1	32.0	42.8
Oyunuma-1	16.7	39.1	44.2	72.6
Oyunuma-2	32.9	17.4	49.7	60.2
Oyunuma-3 (foam)	78.9	8.8	12.3	13.5
Oyunuma-4	62.8	11.9	25.4	28.8
Oyunuma-5	21.0	36.0	43.0	67.2
Oyunuma-6 (attached algae)	3.2	17.2	79.5	96.1
Taishojigoku-1	19.3	7.2	73.4	79.2
Jigokudani				
Jigokudani-1	2.9	33.9	63.2	95.6
Jigokudani-2 (attached algae)	9.3	24.4	66.3	87.7
Jigokudani-3	13.2	6.3	80.6	86.0
Jigokudani-4	1.2	27.3	71.4	98.3
Jigokudani-5	17.6	23.4	59.0	77.1
Jigokudani-6	9.5	21.8	68.7	87.8
Jigokudani-7	3.0	28.7	68.3	95.8
Jigokudani-8	50.0	15.8	34.3	40.7

^{#1}Cholest-5-en-3 β -ol + 5 α -cholestan-3 β -ol.

^{#2}24-Methylcholest-5-en-3 β -ol + 24-Methyl-5 α -cholestan-3 β -ol.

^{#3}24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol + 24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol.

^{*1}Inoue *et al.* (2009).

^{*2}Inoue *et al.* (2012)

^{*3}Inoue S. *et al.* (2014).

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*)] が存在する (Matsumoto and Hanya, 1980b; 井上ら, 2009, 2012). 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 (Table 6; 井上ら, 2009, 2012). 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, 1980b).

草津温泉の堆積物中の *p*-ヒドロキシ安息香酸, バニリン酸およびシリंगा酸の存在比をみると, すべてバニリン酸が最も卓越するフェノールカルボン酸であるが, 温泉津温泉の沈殿物 (温泉津-2, 温泉津-3) では *p*-ヒドロキシ安息香酸が最も卓越する成分である (Table 6; 井上ら, 2009, 2012). 箱根火山の早雲山および大涌谷の堆積物ではすべてバニリン酸が最も卓越するフェノールカルボン酸となっている. 草津温泉の藻類が生息する岩石試料 (湯畑-2, 西の河原-1) および早雲山-7 (藻類) 試料では, *p*-ヒドロキシ安息香酸が最も卓越するフェノールカルボン酸として検出されている. 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する成分であった (井上ら, 2012). しかしながら, 藻類が生息する小石の西の河原-2 や温泉津-1 では, バニリン酸が卓越するが維管束植物残渣が付着していた可能性がある.

Table 6 Three component phenolcarboxylic acids found in sediment samples from inland hydrothermal environments in Japan.

Sample	Three component composition (%)		
	<i>p</i> -Hydroxy benzoic acid	Vanillic acid	Syringic acid
Kusatsu hot spring ^{*1}			
Shirahatanoyu	26.8	61.6	11.6
Kusatsu-W	16.4	65.1	18.5
Yubatake-1	12.1	76.7	11.1
Yubatake-2 (pebbles with algae)	89.3	10.4	0.4
Sainokawara-1 (pebbles with algae)	78.1	21.3	0.6
Sainokawara-2 (pebbles with algae)	33.2	65.4	1.3
Rurinoike	26.4	71.6	2.1
Oninohagama	40.3	53.1	6.6
Tourounoike-1	23.6	67.2	9.1
Tourounoike-2	22.9	63.0	14.1
Yunotsu hot spring ^{*1}			
Yunotsu-1 (deposit)		60.5	1.6
Yunotsu-2 (deposit)	37.9	26.2	0.7
Yunotsu-3 (deposit)	73.1	40.9	2.3
Hakone volcano ^{*2}			
Mount Sounzan			
Sounzan-1 (soil)	16.4	82.1	1.5
Sounzan-2	11.7	86.8	1.5
Sounzan-3	9.7	90.1	0.2
Sounzan-4	3.2	96.7	0.1
Sounzan-5	13.0	86.5	0.4
Sounzan-6 (moss)	37.8	56.4	5.9
Sounzan-7 (algae)	54.9	43.5	1.5
Sounzan-8	21.3	78.6	0.1
Sounzan-9	5.2	94.7	0.1
Owakudani			
Owakudani-1	15.6	82.1	2.3
Owakudani-2	13.4	82.8	3.7
Owakudani-3	8.1	91.8	0.2
Owakudani-4	20.2	77.7	2.1

^{*1}Inoue *et al.* (2009).

^{*2}Inoue *et al.* (2012).

温泉津温泉では、微生物由来の有機物が多く存在し、草津温泉や箱根火山の早雲山や大涌谷では、マツヤスギなどの裸子植物起源のフェノールカルボン酸が多く存在することを示唆するが、被子植物に固有の成分であるシリング酸の存在比はかなり低く分解しやすいためと思われる（井上ら, 2012）。

5.5 ヒドロキシ酸

ヒドロキシ酸については、草津白根山の湯釜についてのみ研究を行い、2-, 3-, (ω -1) および ω -ヒドロキシ酸の測定を試みたが、*n*-, *iso*- および *anteiso*-3-ヒドロキシ酸のみが検出されている (Fig. 7; Matsumoto and Watanuki, 1992)。主なヒドロキシ酸は *n*-3-C₁₀, 3-C₁₄, 3-C₁₆ または/および *anteiso*-C₁₅ などの短鎖成分であった。このような3-ヒドロキシ酸はバクテリア、シアノバクテリア、藻類、高等植物などが合成することが知られているが、湯釜にはシアノバクテリアや藻類は強酸性のために現在は生息していない。ノルマル 3-C₁₄ ヒドロキシ酸は湯釜に生息することが確認されている *A. thiooxidans* に由来すると考えられるが、その他の3-ヒドロキシ酸はこのバクテリアにはほとんど存在しない (Katayama-Fujimura *et al.*, 1982)。したがって、他のヒドロキシ酸は湯釜に生息する未確認の微生物や湖の周辺からもたらされたものと推定される (Matsumoto and Watanuki, 1992)。

5.6 テトラエーテル脂質

北アメリカの熱水環境や温泉についてはアーキアのテトラエーテル脂質の研究がなされているが、わが国の陸上の温泉や熱水環境におけるこれらの研究例はほとんどない。Glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) の一種である crenarchaeol は、海水や海底堆積物に広く存在するアーキアの Crenarchaeota のバイオマーカーとして知られていたが、Pearson *et al.* (2004) は crenarchaeol を含む GDGTs が、北アメリカの Nevada のアルカリ性および中性の温泉（水温 40~85°C, pH 5.9~9.2）の微生物バイオマス中に存在することを示し、好熱性の Crenarchaeota によることを明らかにした。Schouten *et al.* (2007) は、Yellowstone National Park のアルカリ性および中性の温泉

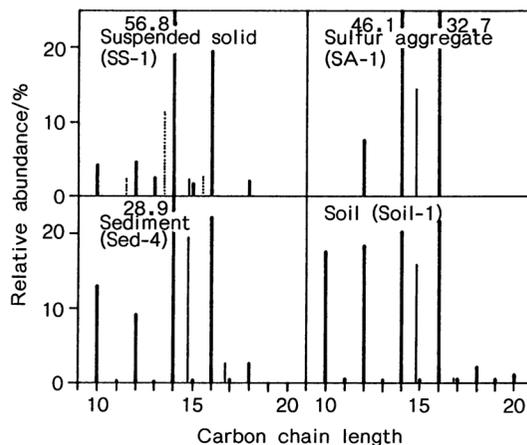


Fig. 7 Relative abundance of 3-hydroxy acids for selected samples of suspended solid, sulfur aggregate and sediment from Lake Yugama, and of soil from the south side of the lake, Kusatsu-Shirane Volcano (Matsumoto and Watanuki, 1992). Bold solid line : *n*-3-hydroxy acids, Dotted line : *Iso*-3-hydroxy acids. Solid line : *Anteiso*-3-hydroxy acids.

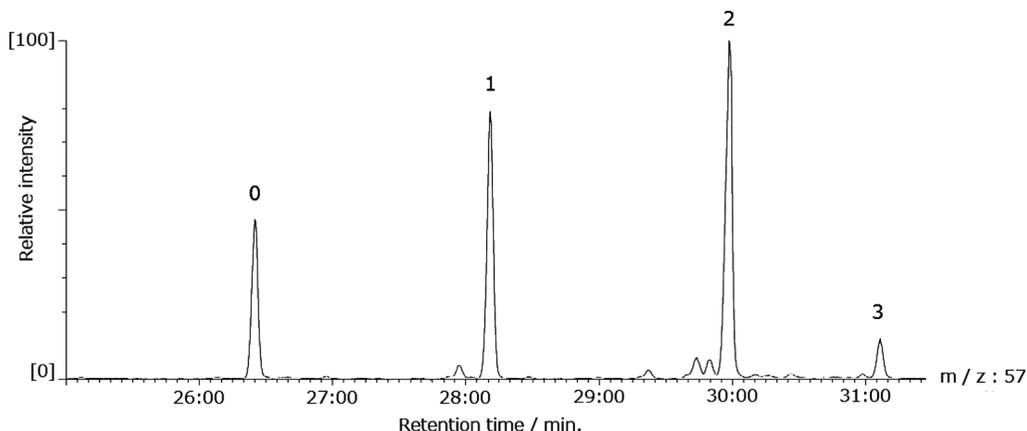


Fig. 8 Mass chromatogram (m/z 57) of biphytanes released from intact polar lipids by ether cleavage and subsequent reduction from hydrothermal environments of Noboribetsu hot spring. Peak identifications are shown in Fig. 9.

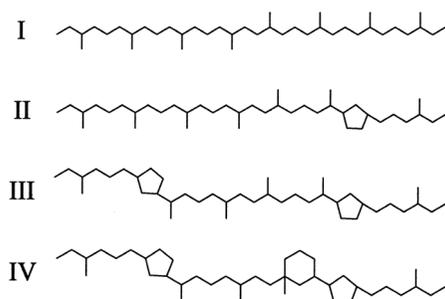


Fig. 9 The identified structures of C_{40} -isoprenoids. I: biphytane. II-IV: C_{40} -isoprenoids with 1-3 rings.

(47~83°C) に存在するバクテリアの分岐 GDGTs 分布が、温泉周囲の加熱された土壌に由来することを示唆した。Pitcher *et al.* (2009) は、カリフォルニアの 2 つの温泉から採取された極性脂質、堆積物コア中の脂質および近くの土壌中の crenarchaeol を定量し、この GDGT は温泉を含む広い温度範囲 (12~89°C) に存在するアンモニア酸化アーキアであることを示唆している。

登別温泉地域の地獄谷試料の極性画分 (井上智ら, 2014) をヨウ化水素酸でエーテル結合を切断し、ヨウ化アルキルとし水素化リチウムアルミニウムで還元して C_{40} イソプレノイドとした。これをガスクロマトグラフィー—マススペクトルメトリー (GC/MS) で測定した。マスキロマトグラム (m/z 57) には、4 種類の C_{40} イソプレノイドが検出され、それらの構造は環数が 0~3 と推定された (Fig. 8, Fig. 9; Sinnighe Damsté *et al.*, 2002; 萩原, 2009)。環化数 3 の C_{40} -イソプレノイドは環化数 2 の C_{40} -イソプレノイドとの組み合わせで GDGTs の crenarchaeol を形成していたと考えられる。Crenarchaeol はアーキアの Crenarchaeota や Thaumarchaeota に含まれているが、Thaumarchaeota のほとんどはアンモニア酸化に関するもののため Crenarchaeota が主で、特に好熱好酸性アーキアの *Sulfolobus* spp. の影響が強いと考えられる (Sinnighe Damsté *et al.*, 2002)。

6. 有機成分の熱変性

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). 生物が合成したバクテリオホパンポリオールなどに由来するトリテルパンは (22R)-体の絶対配置を有するが、地熱などの影響により (22S)-体へとエピ化し、その平衡値 (22S/22R=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 ($C_{27}\sim C_{29}$) は、(20R)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) 構造を有するが、地熱などの影響により安定な (20S)-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) 体へと変化する. ステランの20Rから20Sへのエピ化の平衡値は(20S/20R=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、トリテルパンやステランのエピ化のレベルは、陸上の熱水環境におけるは堆

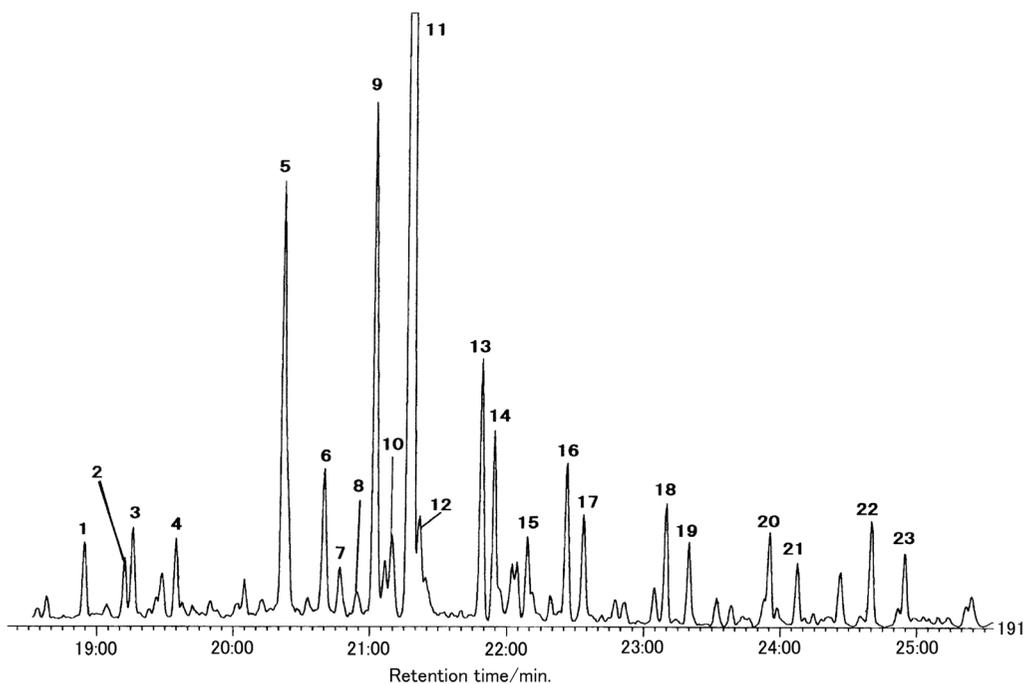


Fig. 10 Mass chromatogram (m/z 191) of triterpanes obtained from Rurinoike sediment of Sainokawara in Kusatsu hot spring (Inoue *et al.*, 2009).

1 : 18 α (H)-22, 29, 30-trisnorneohopane. 2 : 22, 29, 30-trisnorhop-17(21)-ene. 3 : 17 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopane. 4 : 17 β (H)-22, 29, 30-trisnorhopane. 5 : 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopane. 6 : Hop-17(21)-ene. 7 : 17 β (H), 21 α (H)-30-normoretane. 8 : 18 α (H)-oleanane. 9 : 17 α (H), 21 β (H)-hopane. 10 : Neohop-13(18)-ene. 11 : $C_{30:1}$ Hopene. 12 : $C_{30:1}$ Hopene. 13 : (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopane. 14 : (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopane. 15 : 17 β (H), 21 β (H)-Hopane. 16 : (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-Bishomohopane. 17 : (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-Bishomohopane. 18 : (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-Trishomohopane. 19 : (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-Trishomohopane. 20 : (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-Tetrakishomohopane. 21 : (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-Tetrakishomohopane. 22 : (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-Pentakishomohopane. 23 : (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-Pentakishomohopane.

積物・沈殿物の長期間にわたる、地熱の影響や石油関連物質であるグリースやアスファルトまたは燃焼生成物による人為的汚染の指標としても用いられる (井上ら, 2009; 井上智ら, 2014)。

草津温泉の西の河原・瑠璃の池堆積物から得られたトリテルパン, トリテルペンおよびモレタンのマスキロマトグラム (m/z 191) には、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] 等が検出されている (Fig. 10; 井上ら, 2009)。トリテルパンなどの主成分は、主として 17 α (H), 21 β (H)-30-ノルホパン, 17 α (H), 21 β (H)-ホパンおよび/または C_{30:1} ホペンである。これらのパターンは立山や焼山の熱水環境の堆積物と同様であった (Matsumoto and Watanuki, 1990)。温泉津温泉の沈殿物でも同様であったが、温泉津-3 試料ではトリテルパンは低濃度のため検出されなかった (井上ら, 2009)。これらの一連のトリテルパン, トリテルペンおよびモレタンは登別温泉の堆積物などでも検出されたが (井上智ら, 2014)、箱根火山の試料では低濃度のため検出されなかった (井上ら, 2012)。

草津温泉の西の河原・瑠璃の池堆積物から得られた堆積物のステランおよびジアステランのマスキロマトグラム (m/z 217) には、一連のステランおよびジアステラン [(20S)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-C₂₇~C₂₉-ステラン] が検出されている (Fig. 11)。草津温泉における堆積物中のステランの主成分は、主として (20R)-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタンであった。ステランのパ

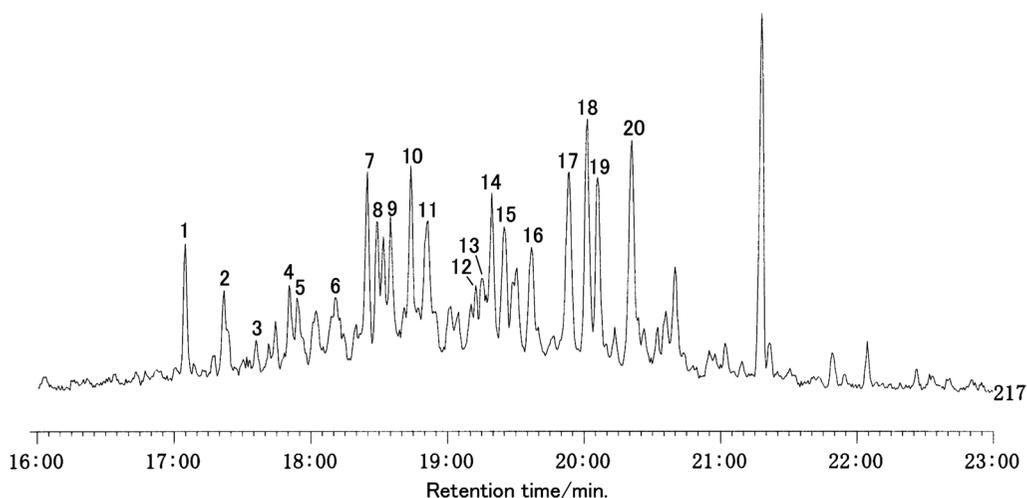


Fig. 11 Mass chromatogram (m/z 217) of steranes and diasteranes obtained from Rurinoike sediment of Sainokawara in Kusatsu hot spring (Inoue *et al.*, 2009).

1 : (20S)-13 β (H), 17 α (H)-Diacholestane. 2 : (20R)-13 β (H), 17 α (H)-Diacholestane. 3 : (20S)-13 α (H), 17 β (H)-Diacholestane. 4 : (20R)-13 α (H), 17 β (H)-Diacholestane. 5 : (20S)-24Methyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane. 6 : (20R)-24Methyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane. 7 : (20S)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Cholestane. 8 : (20S)-24-Methyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane+(20R)-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Cholestane. 9 : (20S)-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Cholestane+(20R)-24-methyl-13 α (H), 17 β (H)-diacholestane. 10 : (20R)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Cholestane. 11 : (20R)-24-Ethyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane. 12 : (20S)-24-Ethyl-13 α (H), 17 β (H)-diacholestane. 13 : (20S)-24-Methyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane. 14 : (20R)-24-Methyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane+(20R)-24-methyl-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane. 15 : (20S)-24-Methyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane. 16 : (20R)-24-Methyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane. 17 : (20S)-24-Ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane. 18 : (20R)-24-Ethyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane+(20R)-24-ethyl-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane. 19 : (20S)-24-Ethyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane. 20 : (20R)-24-Ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane.

ターンはトリテルパン等と同様に立山や焼山の堆積物と同様であった (Matsumoto and Watanuki, 1990). 温泉津-1 試料の主成分は (20R)-24-メチル-13 β (H), 17 α (H)-ジアコレスタンと異なる (井上ら, 2009). これらの一連のステランは登別温泉の堆積物などでも検出されている (井上智ら, 2014). なお, 西の河原-1 および温泉津-3 試料および箱根火山の早雲山や大涌谷の堆積物などでは, ステランが低濃度のため検出されなかった (井上ら, 2009, 2012).

これらのトリテルパンやステランは熱変成を受けた炭化水素画分にみられるパターンである. エピ化の値はトリテルパンについては (22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパン比が 1.21~1.59 で, ステランについては (20S/20R)-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-C₂₇~C₂₉-ステラン比が 0.28~1.71 であった (Fig.12). これらの一部は平衡値を越えているものもみられるが, 未分離の共存化合物の影響によると思われる. エピ化の程度は試料間で大きく異なり, 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. 草津温泉の堆積物, 温泉津温泉の沈殿物ならびに登別温泉の奥の湯, 大湯沼, 大正地獄および地獄谷では, 熱水環境中で生成したため, 熱の影響を受けていることが考えられる. したがって, これらのトリテルパンおよびステランは, 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環境の影響を受け今日に至ったと判断される. Brault *et al.* (1988) は East Pacific Rise 13°N のハイドロサーマルヴェント (熱水噴出孔) の水柱で, 熱変成を受けたトリテルパンやステランを報告している. これらのデータから計算すると, (22S/22R)-C₃₂-ホパン比は 1.0~1.4 および (20S/20R)-C₂₉ ステラン比は 1.0 が得られる.

秋田県の後生掛温泉の大湯沼, 焼山, 玉川温泉, 宮城県の高沼, 富山県の立山および草津白根山の湯釜における, (20S/20R)-5 α (H), 17 α (H), 21 α (H)-C₂₉ ステラン比と (20R+20S)-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)/5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-C₂₉ ステラン比はかなりよい相関関係にある (Fig. 13; Matsumoto and Watanuki, 1992). エピ化のレベルが最も小さいのは大湯沼で焼山, 玉川温泉, 立山, 湯釜と

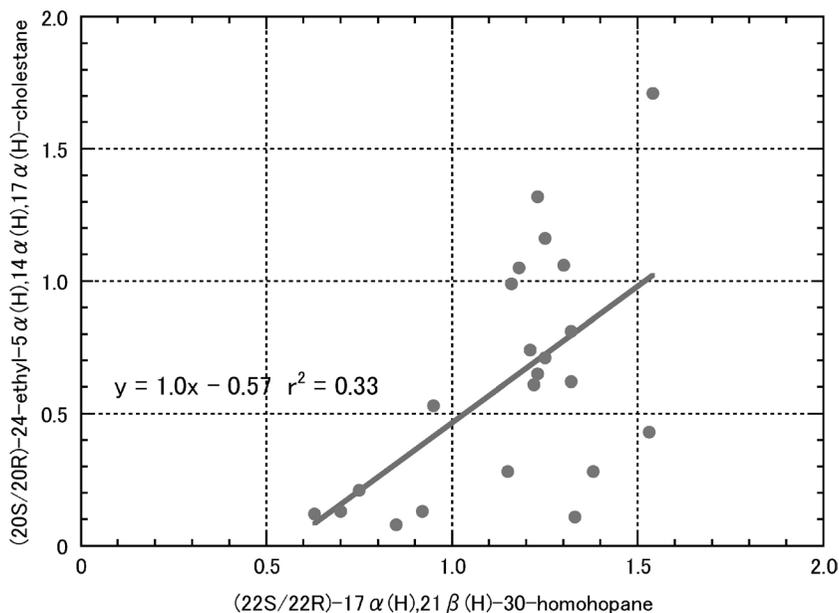


Fig. 12 Relationship between thermal maturation parameters of (22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30-homohopane and (20S/20R)-24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane for hydrothermal environments from Kusatsu hot spring, Yunotsu hot spring and Noboribetsu hot spring areas in Japan.

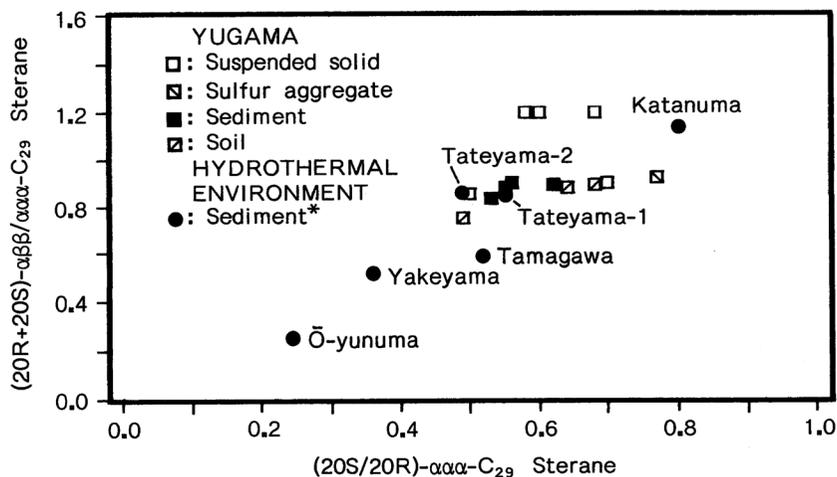


Fig. 13 Relationship between thermal maturation parameters of C₂₉ steranes from the Yugama samples, as compared with various sediment samples from inland hydrothermal environments, Japan (Matsumoto and Watanuki, 1992).

次第に大きくなり、最も大きいのは潟沼である。ステランのエピ化レベルの相違は、潟沼を除き有機成分中の炭化水素が石油関連の汚染成分によるものではなく、各地域で熱の影響により生成したものと考えられている (Matsumoto and Watanuki, 1990, 1992)。潟沼には大きな熱源はなく、炭化水素の一部は湖岸のアスファルト道路や駐車場からの石油系炭化水素の汚染によると考えられる (Matsumoto and Watanuki, 1990)。

(22S/22R)-ホモホパン比は、エピ化の平衡値に近い値 (約 1.5) であったが、(20S/20R)-ステラン比はエピ化の平衡値である 1.2 に達していなかった。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 22R から 22S 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 20R から 20S 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)。

7. 今後の研究課題

7.1 アーキアのエーテル脂質バイオマーカー

アーキアは動物や植物などの真核生物、通常のバクテリアなどの原核生物である真正細菌とはリボソーム RNA が異なる第 3 の生物界で、陸上や海洋環境に広く生息する原核生物である。かつてアーキアは高温環境、強酸性環境、嫌気的環境、高塩分環境など極限環境に特異的に生息すると考えられてきたが、最近の研究ではこのような特異な極限環境ばかりでなく、広汎に地球上のあらゆるところに生息する生物であることが明らかになってきた。従来アーキアはメタン細菌などのユーリアーキオタ門 (Euryarchaeota) と好熱性アーキアなどのクレンアーキオタ門 (Crenarchaeota) の 2 大門 (Phylum) に分類されてきたが、新しい分類群のアーキアのタウムアーキオタ門 (Thaumarchaeota)、コルアーキオタ門 (Korarchaeota)、ナノアーキオタ門 (Nanoarchaeota) の存在も認証されつつある (Alberts and Meyer, 2011 ; Cavicchioli, 2011 ; 高野ら, 2012)。アーキアの大きな特徴としては、通常の真核生物や真正細菌の脂質はエステル結合であるが、特有のエーテル結合脂質の存在である。一分子内にエーテル結合を 2 つ有するジエーテル型、4 つ有するテト

ラエーテル型が主なエーテル脂質である。ただし、陸上に生息する一部の真正細菌でもエーテル脂質を有するものも報告されているが、それらの構造はアーキアとは異なる (Weijers *et al.*, 2006)。

海底熱水噴出孔、海底堆積物および海水などの海洋環境におけるアーキアに関する研究は、多数の研究者により行われており、それらの有機地球化学的特徴が明らかにされてきている。アーキアの GDGTs などの分子レベルの安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$, δD) の研究も行われている (金子・奈良岡, 2011; 高野ら, 2012)。Takano *et al.* (2010) は、分子内同位体比測定法を用い、相模湾海底堆積物中で ^{13}C ラベルしたグルコースで 405 日間培養し、アーキアはエーテル脂質のグリセロール部位は生合成しているが、イソプレノイド鎖は既存のものを再利用していることを明らかにしている。最近、Nakamura and Takai (2014) は、アーキアを含む熱水生態系と熱水化学組成の関係性を化学的に系統立てて説明ができ、今後の地球生命初期の研究や地球外生命研究における重要な理論的基盤を与えることを提案している。一方、Shouten *et al.* (2012) は GDGTs のシクロプロパン環数の増加がアーキアの生育温度を反映し、海底堆積物中の GDGTs が古海水温度の指標になることを示唆している。

陸域の熱水や温泉におけるアーキアの有機地球学的研究は、上に述べたように北米の温泉などにおける研究は行われているが、国内における研究はほとんどない。著者らは登別温泉の地獄谷でアーキアに関する研究を行い、それらの一部を紹介したが、今後はわが国の温泉を含む熱水環境における環化数の増加による熱水環境の温度変動の推定、ならびに分子レベル同位体比のアーキアの有機地球化学的研究の展開が望まれる。

7.2 温泉水中の香気成分

カネボウのビューティケア研究所とカネボウ化粧品の化粧品研究所は、温泉の香りに関する共同研究を行い、温泉の香りには硫化水素臭以外に、セスキテルペン類や硫黄化合物など多くの香気成分が影響を与えていることを示している (カネボウ, 2004)。箱根 (小涌谷、芦之湯)、白浜、草津という 4 カ所の温泉で源泉水を採取し、溶媒抽出法を用い香気成分の分析を行ったところ、香気成分の含有量は温泉により異なり、草津では、ジメチルジスルフィドを始めとした硫黄化合物が香りに大きく寄与している。小涌谷、白浜、草津は、 β -エレメンを始めとしたセスキテルペン類が特徴付けをしており、芦之湯ではセスキテルペンアルコールの含有量が高い。また、白浜はジテルペンアルコールも香りの特徴の 1 つとなっている。温泉の香りにはセスキテルペン類などの香気成分が入っており、森をイメージさせる心地よい香りだった。これは温泉地周辺の豊かな自然の香気成分が温泉水中に溶解したものと考えられている。温泉地は温泉水の健康や美容への他に、このような香気成分も大きく寄与しているものと思われる。

温泉水中の香気成分には沸点の低い揮発性化合物も寄与していると考えられる。揮発性化合物の分析にはパージトラップ GC/MS 法やヘッドスペース GC/MS 法が最も有効である。福本ら (2003) はヘッドスペース GC/MS 法により、水中の 23 種の揮発性有機化合物の迅速な分析方法を検討している。また、飛塚ら (2009) はラ・フランス果汁およびアルコールエステル混合水溶液のヘッドスペース GC 分析における塩析効果の検討を行い、ほぼ全ての香気成分の検出感度が向上することを確認している。

温泉水中の香気成分の研究は極めて限られているが、有機溶媒抽出後濃縮し GC/MS で測定する方法では、セスキテルペン類などの香気成分の温泉毎の特徴が明らかになるであろう。ヘッドスペース GC/MS 法の温泉水中の揮発性香気成分の研究はほとんどなされていない。これらの方法による香気成分の研究は、今後の温泉の評価をする際の重要な指標になると期待される。

7.3 温泉水 (モール温泉, 黒湯) 中の腐食物質

温泉水は琥珀色, 紅茶色, コーラ色およびブラックコーヒー色などの腐植物質 (フミン酸, フルボ酸) を含む温泉が日本全国に分布しており, 俗称モール温泉 (Moor はドイツ語で湿原) や黒湯などと呼ばれている (例えば, 青柳, 2006). モール温泉や黒湯については, 適切な文献がなかったため, 多数の Web 情報を参考にした. 北海道の十勝川温泉は代表的なモール温泉であるが, 青森県 (東北温泉他), 秋田県 (大潟モール温泉他), 新潟県 (佐渡佐和田温泉他), 宮城県 (東鳴子温泉他), 千葉県 (養老渓谷温泉他), 東京都 (大田区の温泉他), 神奈川県 (横浜市の温泉, 稲村ヶ崎温泉他), 山梨県 (甲府盆地の温泉他), 石川県 (金沢市の温泉他), 福岡県 (大川市の温泉他), 大分県 (別府温泉北浜地区他), 熊本県 (人吉市の温泉他), 鹿児島県 (吉松温泉郷他) などが挙げられる.

有機物は分子的に同定可能な生体有機物 (炭水化物, タンパク質, アミノ酸, 脂質, リグニン) と化学構造が特定されない非生体有機物 (腐植物質) に分けて考えることができる. 腐植物質は生物の死後, 生体有機物が微生物・化学的作用を受けて生成した物質の総称である. 土壌や堆積物からの腐食物質は, 一般にアルカリおよび酸に対する溶解性により, 腐植酸 (フミン酸) はアルカリ可溶・酸不溶画分, フルボ酸はアルカリ可溶・酸可溶画分, ヒューミンはアルカリ不溶・酸不溶画分と定義されて研究が行われているが, これらには生体有機物の混入が避けられない (石渡, 2008). モール温泉や黒湯に含まれる腐食物質は, フミン酸やフルボ酸と考えられるが, それらの有機地球化学的性質特徴や起源生物に関する研究はほとんど行われていない. これらの腐食物質を合成樹脂 (Superlite DAX-8, PVP 樹脂など) で濃縮分離後熱分解メチル化法 (長尾, 2008; 山本・石渡, 2008; Matsumoto *et al.*, 2010) などによる方法の適用により, 生成物の GC/MS による解明が期待できる.

一方, 環境省自然保護局 (2014) の鉱泉分析法指針 (平成 26 年改訂) には, 腐食質の重量法による定量がある. 本法は試料水中の塩酸で沈殿するフミン酸を定量しているのみで, 塩酸で沈殿しないフルボ酸は定量できない. 腐食質は COD 法や BOD 法では測定が困難なので, 有機炭素濃度を燃焼法などで測定する必要がある. また, 腐植物質の含量による温泉 (鉱泉) の新しい分類なども考慮する必要があるのではなかろうか.

8. おわりに

陸上の熱水環境や温泉の水温は常温から沸点近くまで大きく異なり, また, pH はアルカリ性から強酸性の場所もあり生物にとっては極めて過酷な環境である. このような熱水環境における有機成分の有機地球化学的特徴, 起源および熱の影響ならびに今後のバイオマーカーの有機地球化学的研究は次のようにまとめられる. 堆積物中の TOC および TN 濃度は通常の湖環境などと比較し, かなり低く生物生産量が小さくバイオマスも少ないことを反映する. 堆積物中の TOC/TN 比は, 3 程度から 20 以上と大きく異なり, 微生物が主体の試料ばかりでなく, 周囲の維管束植物の影響を強く受けている試料もある. ノルマル-アルカンや *n*-アルカノイック酸はバイモダル分布を示し, 微生物の寄与と周囲の維管束植物の寄与, また, ステロールは微細藻類などの微生物の寄与と, 維管束植物の寄与があることが示された. 分岐脂肪酸 (イソ, アンチイソ) は全ての試料で種々の割合で検出され, 真正バクテリアの寄与の相違を反映するが, これらの寄与がかなり大きい試料もある. フェノールカルボン酸ではバニリン酸が多く, 見かけ上被子植物の寄与が小さく, 裸子植物の寄与が多く残存している. アーキアの指標となるエーテル脂質が登別温泉の地獄谷などで検出され, 好熱性の *Sulfolobus* spp. などの存在を反映すると考えられる.

有機成分の熱変性の指標である、トリテルパンおよびステランのエピ化のレベルは試料間で大きく異なり、試料採取地点の熱の影響を反映する。一部の試料では未分離の炭化水素 (UCMH) とエピ化のレベルの高い試料がみられ、石油関連物質による人為汚染があることが示唆された。

今後の有機地球化学的研究の課題としては、陸上の熱水環境中に存在するアーキアのバイオマーカーであるエーテル脂質の特徴と、これらの環化のレベル (環数) による生育温度の推定が期待される。また、バイオマーカーの分子レベルの $\delta^{13}\text{C}$, δD , $\delta^{15}\text{N}$ などの研究の展開も望まれる。温泉水中にはテルペンやエステルなどの香気成分が含まれるので、これらの特徴の解明とリラックス効果の検証が必要である。モール温泉や黒湯に含まれる腐植物質 (フミン酸, フルボ酸) の燃焼法などによる有機炭素含量の測定と、測定法の鉱泉分析法指針に含めるかどうかの検討が今後の課題である。また、腐食物質を含む温泉の健康への効能などの検証も必要と考えられる。一方これらの熱分解メチル化 GC/MS 法などによるバイオマーカーを用いる起源生物の研究も望まれる。

謝 辞

熱水環境や温泉における試料採取に際しては多数の皆様のお世話になった。草津温泉源泉の試料採取の際には、草津町温泉課の中沢 隆課長 (当時)、布施医院の故布施正美医師、草津館の山口 誠 代表のお世話になった。また、温泉津温泉源泉の試料採取に当たっては、温泉津温泉の元湯泉葉湯・温泉主 伊藤昇介氏のご尽力を頂いた。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する。登別温泉の調査では、登別温泉株式会社の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のお世話になったので御礼申し上げる。また、査読者 2 名には貴重なコメントを頂き深謝する。

引用文献

- Albers, S.-V. and Meyer, B.H. (2011) : The archaeal cell envelope. *Nature Rev. Microbiol.*, **9**, 414-426.
- 青柳直樹 (2006) : 北海道遺産「モール温泉」. 北海道立衛生研究所, http://www.iph.pref.hokkaido.jp/charivari/2006_06/2006_06.htm (2014 年 10 月 26 日閲覧).
- 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.
- Braut, M., Simoneit, B.R.T., Marty, J.C. and Saliot, A. (1988) : Hydrocarbons in waters and particulate material from hydrothermal environments at the East Pacific Rise, 13°N. *Org. Geochem.*, **12**, 209-219.
- Cavicchioli, R. (2011) : Archaea-timeline of the third domain. *Nature Reviews Microbiology*, **9**, 51-61.
- Eartel, J.R. and Hedges, J.I. (1985) : Sources of sedimentary humic substances : Vascular plant debris. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2097-2107.
- Guckert, J.B., Hood, M.A. and White, D.C. (1986) : Phospholipid, ester-linked fatty acid profile changes during nutrient deprivation of *Vibrio cholera*: increases in the *trans/cis* ratio and proportions of cyclopropyl fatty acids. *Appl. Environ. Microbiol.*, **52**, 794-801.
- 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** (2), 65-70.

- 福本真治, 斎藤良弘, 岡村嘉之, 橘和丘陽 (2003): 揮発性有機化合物による高速 GC/MS 分析の検討. *Mass Spectrometry*, **51**, 224-228.
- 布施正美, 長島秀行 (2008): 群馬県草津温泉の湯畑系源泉と万代鉱源泉における水温, pH および湧出量の経年変化. *温泉科学*, **58**, 99-110.
- Hoffman, P.F. and Schrag, D.P. (2002): The snowball earth hypothesis : testing the limits of global change. *Terra Nova*, **14**, 129-155.
- 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.
- 石川俊夫 (1965): 登別温泉の地質学的特徴. *温泉科学*, **16** (2), 29-50.
- 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 (松本源喜, 2008): 南極マクマードドライバレーの有機地球化学的研究. *Res. Org. Geochem.*, **23**, 53-71.
- 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.
- 井上 智, 井上源喜, 島津夏実, 内野栄治, 杉森賢司, 長島秀行, 竹村哲雄 (2014): 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. *温泉科学*, **64**, 24-41.
- 石渡良志 (2008): 自然界の腐食物質. 環境中の腐食物質 その特徴と分析法 (石渡良志, 米林甲陽, 宮島 徹編), pp. 2-9, 三共出版, 東京.
- 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.
- カネボウ (2004) 「温泉の香りの秘密を解明, 研究成果を今秋発売の入浴剤に」, カネボウ <http://www.nikkeibp.co.jp/archives/318/318392.html> (2014年8月10日閲覧).
- Kaneko, M., Kitajima, F. and Naraoka, H. (2011): Stable hydrogen isotope measurement of archaeological ether-bound hydrocarbons. *Org. Geochem.*, **42**, 166-172.
- 金子雅紀, 奈良岡浩 (2011): 微生物バイオマーカーの炭素・水素同位体組成. *Res. Org. Geochem.*, **27**, 55-72.
- 環境省自然保護局 (2014): 鉱泉分析法指針 (平成 26 年改訂), 163 p., 環境省, 東京.
- Katayama-Fujimura, Y., Tsuzaki, N. and Kuraishi, H. (1982): Ubiquinone, fatty acid and DNA base composition determination as a guide to the taxonomy of the genus *Tiobacillus*. *J. Gen. Microbiol.*, **128**, 1599-1611.
- Kawamura, K. and Ishiwatari, R. (1981): Experimental diagenesis of fatty acids in a sediment : changes in their existence forms upon heating. *Geochem. J.*, **15**, 1-8.
- Kirschvink, J.L. (1992): Late Proterozoic low-latitude global glaciation : the snowball earth. *The Proterozoic Biosphere* (eds. Schoopf, J.W. and Klein, C.), pp. 51-52, Cambridge University Press, Cambridge.

- 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.
- 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. (1982a) : 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. (1982b) : Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments-III. Phenols and aromatic acids in polluted and unpolluted waters. *Water Res.*, **16**, 551-557.
- Matsumoto, G.I. (1993) : Geochemical features of the McMurdo Dry Valley lakes. *Physical and Biogeochemical Processes in Antarctic Lakes*. *Antarct. Res. Ser.* 59 (eds. Green, W. and Friedmann, E.I.), pp. 95-118, Amer. Geophys. Union, Wash. D. C.
- 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) : Presence of squalane in urban aquatic environment. *J. Chromatogr.*, **194**, 199-204.
- Matsumoto, G. and Hanya, T. (1980b) : Gas chromatographic-mass spectrometric identification of phenolic acids in recent sediments. *J. Chromatogr.*, **193**, 89-94.
- Matsumoto, G.I., Kanou, R., Sato, C., Horiuchi, K. and Kawai, K. (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., 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 Ross Desert (McMurdo Dry Valleys), Antarctica. *Cellular 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. 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 (井上源喜, 柏谷健二, 箕浦幸治編), pp. 149-161, 古今書院, 東京.
- 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. (1981) : High abundance of long-chain normal alkanolic acids in Antarctic soil. *Nature*, **290**, 688-690.
- 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.
- 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.
- 長尾誠也 (2008) : 水中腐食物質の分離精製法. 環境中の腐食物質—その特徴と分析法 (石渡良志, 米林甲陽, 宮島 徹編), pp. 98-106, 三共出版, 東京.
- 長島秀行 (1995) : 群馬県草津温泉の微細藻類. *温泉科学*, **45**, 26-30.
- 長島秀行 (1997) : 草津温泉の微生物. 草津温泉—草津白根山・気象・微生物・歴史・医学 (白倉卓夫編著), pp. 65-92, 草津町温泉研究会, 高崎.
- 長島秀行 (2008) 草津温泉の微生物. 草津温泉—温泉を科学する (白倉卓夫編著), pp. 67-87, 上毛新聞社, 前橋.
- Nagashima, H., Matsumoto, G.I. and Fukuda, I. (1986) : Hydrocarbons and fatty acids in a hot spring alga *Cyanidium caldarium*. *Phytochemistry*, **25**, 2339-2341.
- Nakamura, K. and Takai, K. (2014) : Theoretical constraints of physical and chemical properties of hydrothermal fluids on variations in chemolithotrophic microbial communities in seafloor hydrothermal systems. *Progress in Earth and Planetary Science* 2014, 1, 5, doi:10.1186/2197-4284-1-5.
- Naraoka, H., Uehara, T., Hanada, S. and Kakegawa, T. (2010) : $\delta^{13}\text{C}$ - δD distribution of lipid biomarkers in a bacterial mat from a hot spring in Miyagi Prefecture, NE Japan. *Org. Geochem.*, **41**, 398-403.
- Nichols, P.D., Guckert, J.B., White, D.C. (1986) : Determination of monounsaturated fatty acid double-bond position and geometry for microbial monocultures and complex consortia by

- capillary GC-MS of their dimethyl disulfide adducts. *J. Microbial. Methods*, **5**, 49-55.
- Nishimura, M. (1977) : The geochemical significance in early sedimentation of geolipids obtained by saponification of lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1817-1823.
- Nishimura, M. and Baker, E.W. (1986) : Possible origin of *n*-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 299-305.
- 萩原成騎 (2009) : メタン涌出点周辺堆積物中の C₄₀ ビフィタンの GC/MS による解析. *Res. Org. Geochem.*, **25**, 85-90.
- 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.
- Pearson, A., Huang, Z., Ingalls, A.E., Romanek, C.S., Wiegel, J., Freeman, K.H., Smittenberg, R.H. and Zhang, C.L. (2004) : Nonmarine crenarchaeol in Nevada hot springs. *Appl. Environ. Microbiol.*, **70**, 5229-5237.
- 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.
- Pitcher, A., Schouten, S. and Sinninghe Damsté, J.S. (2009) : In situ production of crenarchaeol in two California hot springs. *Appl. Environ. Microbiol.*, **75**, 4443-4451.
- 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 polaris* 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.
- Satake, K. and Saijo, Y. (1974) : Carbon dioxide content and metabolic activity of microorganisms in some acid lakes in Japan. *Limnol. Oceanogr.*, **19**, 331-338.
- Satake, K. and Saijo, Y. (1978) : Mechanisms of lamination in bottom sediment of the strongly acid Lake Katanuma. *Arch. Hydrobiol.*, **83**, 429-442.
- Schouten, S., Hopmans, E.C., Schefuß, E. and Sinninghe Damsté, J.S. (2002) : Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids : a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth Planet. Sci. Lett.*, **204**, 265-274.
- Shouten, S., van der Meer, M.T.J., Hopmans, E.C., Rijipstra, W.I.C., Reysenbach, A.-L., Word, D.M. and Sinninghe Damsté, J.S. (2007) : Archaeal and bacterial glycerol dialkyl glycerol

- tetraether lipids in hot springs of Yellowstone National Park. *Appl. Environ. Microbiol.*, **73**, 6181-6191.
- Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., Hopmans, E.C., van Duin, A.C.T. and Geenevasen, J.A.J. (2002) : Crenarchaeol: the characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota. *J. Lipid Res.*, **43**, 1641-1651.
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. (1981) : Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 783-794.
- 島根県環境保健公社 (2003) : 2003 年県決定温泉津元湯泉薬湯諸事項. 島根県, 松江.
- 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.
- 鈴木隆広, 岡崎紀俊, 柴田智郎, 村山泰司, 石丸 聡, 札幌管区気象台・登別市役所 (2008) : 2007 年 5 月 3 日に登別温泉大正地獄で発生した「泥混じり熱水噴出」. *北海道立地質研究所報告*, **79**, 71-76.
- 飛塚幸喜, 安食雄介, 野内義之 (2009) : ラ・フランス果汁およびアルコールエステル混合水溶液のヘッドスペース GC 分析における塩析効果. *日本食品工学会誌*, **10** (3), 155-162.
- Takai, K., Nakamura, K., Toki, T., Tsunogai, U., Miyazaki, M., Miyazaki, J., Hirayama, H., Nakagawa, S., Nunoyama, T. and Horikoshi, K. (2008) : Cell proliferation at 122°C and isotopically heavy CH₄ production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 10949-10954.
- Takano, B. and Watanuki, K. (1990) : Monitoring of volcanic eruptions at Yugama crater lake by aqueous sulfur oxyanions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **40**, 71-87.
- Takano, Y., Chikaraishi, Y., Ogawa, N.O., Nomaki, H., Morono, Y., Inagaki, F., Kitazato, H., Hinrichs, K.-U., and Ohkouchi, N. (2010) : Sedimentary membrane lipids recycled by deep-sea benthic archaea. *Nature Geosci.*, **3**, 858-861.
- 高野淑識, 力石嘉人, 大河内直彦 (2012) : 分子内同位体比で観る海底下のアーキアの生態 : エーテル脂質分子内のサルベージ経路と新生経路を例として. *地球化学*, **46**, 113-128.
- Takayanagi, S., Sugimori, K. and Takano, B. (1988) : Microorganisms in Yugama crater lake at Kusatsu-Shirane Volcano. *Onsen Kagaku (J. Balneolol. Soc. Jpn)*, **38**, 94-95 (in Japanese).
- 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.
- 綿抜邦彦 (1997) : 草津白根火山と草津温泉. 草津温泉—草津白根山・気象・微生物・歴史・医学 (白倉卓夫編), pp. 3-21, 草津町温泉研究会, 高崎.
- Weijers, J.W.H., Shouten, S., Hopmans, E.C., Geenevasen, J.A.J., David, O.R.P., Coleman, J.M., Pancost, R.D. and Shinninghe Damsté, J.S. (2006) : Membrane lipids of mesophilic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits. *Environ. Microbiol.*, **8**, 648-657.
- 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.
- Woese, C.R., Kandler, O. and Wheelis, M.L. (1990) : Towards a natural system of organisms : Proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **87**,

4576-4579.

山岸明彦 (2006) : 酵素の低温適応と分子進化. *Netsu Sokutei*, **33** (1), 2-9.

Yamagishi, A., Kon, T., Takahashi, G. and Oshima, T. (1998) : From the common ancestor of all living organisms to protoeukaryotic cell. *Thermophiles : The keys to molecular evolution and the origin of life?* (eds. Wiegell, J. and Adams, M.), pp. 287-295, Taylor & Francis Ltd., London.

山本修一, 石渡良志 (2008) : 化学分解分析法. 環境中の腐食物質 その特徴と分析法 (石渡良志, 米林甲陽, 宮島 徹編), pp. 174-192, 三共出版, 東京.

(2014年9月5日 日本温泉科学会第67回大会にて発表)