

大分県日田市地域の筑後川水系における泡状物質中の バイオマーカーの地球化学的特徴

Geochemical features of biomarkers in foam substances from the Chikugo River system
in the Hita City area, Oita Prefecture

井上 源喜¹, 川野 田實夫²

¹大妻女子大学社会情報学部, ²大分大学教育学部

Genki Inoue¹ and Tamio Kawano²

¹Faculty of Social Information Studies, Otsuma Women's University

2-7-1 Karakida, Tama City, Tokyo, Japan 206-8540

²Faculty of Education, Oita University

700 Dannoharu, Oita City, Oita Prefecture, Japan 870-1124

キーワード：日田市地域，筑後川水系，泡状物質，バイオマーカー

Key words : Hita City area, Chikugo River system, Foam substances, Biomarker

抄録

大分県日田市地域の筑後川（三隈川）水系における泡状物質の成因を明らかにするために、泡状物質中のバイオマーカーの炭化水素、脂肪酸およびステロールの分析を行った。非環式炭化水素は奇数炭素優位の *n*-アルカン (C₁₅~C₃₅) および未同定の分岐アルカンが卓越し、少量のイソプレノイドアルカンが存在する。また、熱変性を受けたトリテルパンやステランが UCMH (unresolved complex mixture of hydrocarbons) とともに検出された。脂肪酸は短鎖 *n*-アルカノイック酸 (C₁₂~C₁₉) が多く含まれ、少量の長鎖 *n*-アルカノイック酸 (C₂₀~C₃₀) と分岐脂肪酸 (イソ-, アンチイソ-C₁₃~C₁₇) が存在する。ステロールはコレステロールが主成分である。これらの特徴より、泡状物質中の有機物は珪藻を含むプランクトンなどの藻類起源の寄与が大きく、陸上植物や水生植物等の維管束植物および真正細菌の寄与は小さい。昆虫のユスリカ Chironomidae などのサナギが分岐アルカンの起源と考えられる。また、重油、潤滑油やアスファルトなどの石油関連物質やこれらの燃焼生成物が泡状物質の生成や安定性に寄与している可能性がある。

1. はじめに

日田市は大分県の西部に位置する人口約 7 万人の小都市で、周囲を山に囲まれた風光明媚な典型的な盆地である。日田市中心部を流れる筑後川は三隅川と呼ばれ、多くの河川が日田盆地に流れ込み水郷を形成している。日田市およびその周辺には温泉地があり、観光が重要な産業となっている。日田市は水郷の里と呼ばれているが、1987 年（昭和 62 年）頃より、三隅川に泡状物質が漂い景観を損ね、屋形船などに付着することにより汚らしいと問題になっている^[1]。

自然界における泡状物質の存在は、冬季の能登半島などにおける日本海沿岸では波の華と呼ばれる大量の泡状物質の発生が知られている。我が国

では多数の湖沼や河川で泡状物質が観測され景観上の問題となっている。日光国立公園の中禅寺湖では、1984 年 9 月~10 月に筋状、斑点状、大塊状の大量の泡状物質が湖内および湖岸に発生したが、その後泡状物質は徐々に減少し、1985 年 3 月にはほぼ消滅した^{[2][3]}。泡状物質の原因としては湖の水生植物や陸上植物の落葉などから溶出する多糖類が関与しているとされている^{[2][3]}。

一方、人為汚染のほとんどない南極大陸最大の露岩地帯であるマクマードドライバレーでは、夏期に氷河融水などの供給により湖岸に顕著な泡状物質がみられることがあった^[4]。これらの泡状物質に含まれる脂肪酸やステロールは、湖岸などに

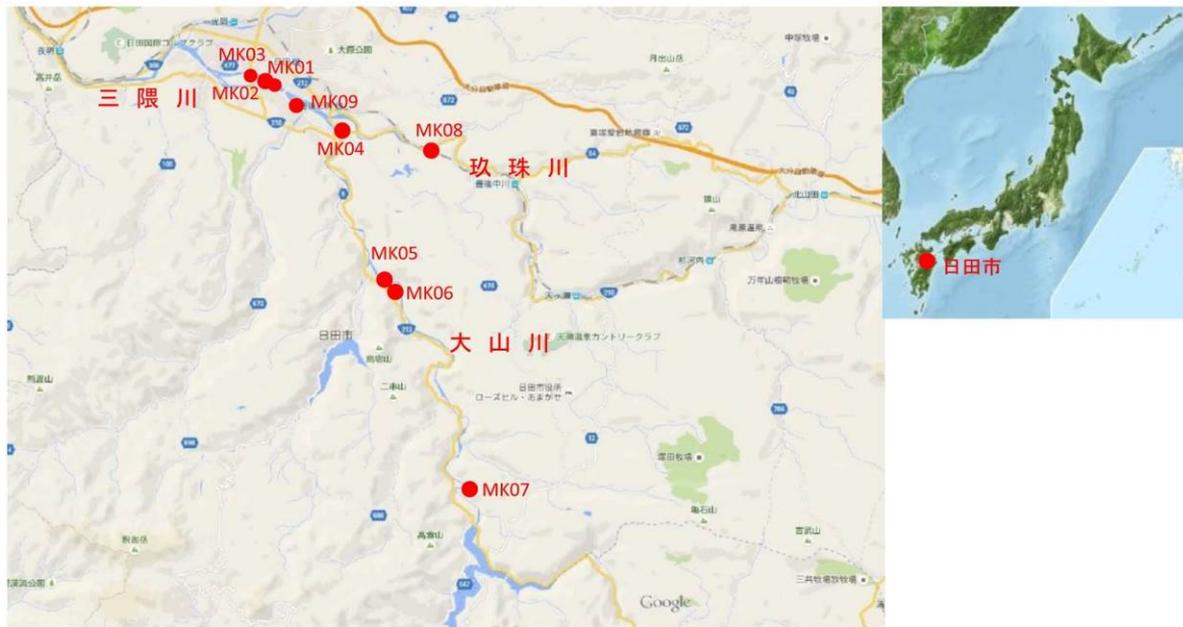


図1. 大分県日田市地域の筑後川水系における試料採取地点（筑後川は三隈川・大山川が本流）

試料採取場所	試料採取日時 年/月/日 時間	試料	気温 (°C)	水温 (°C)	電気伝導度 (mS/m)	pH	備考
三隈川・三隈大橋下流50 m	2015/2/3 16:54	MK01	8.8	8.8	12.10	7.72	泡状物質，データはMK02を使用
三隈川・三隈大橋下流50 m	2015/2/3 16:25	MK02	8.5	8.8	12.10	7.72	礫上の付着藻類
三隈川・亀山亭前	2015/2/4 9:13	MK03	6.8	9.3	12.37	7.45	屋形船の泡状物質
大山川・大宮沈橋	2015/2/4 9:48	MK04	6.5	5.5	15.15	7.23	マット状浮遊藻類
大山川・大山道の駅	2015/2/4 10:50	MK05	6.5	7.6	10.85	7.44	マット状浮遊藻類
大山川・大山道の駅	2015/2/4 11:13	MK06	6.5	7.6	10.85	7.44	泡状物質，データはMK05を使用
大山川・松原沈橋	2015/2/4 11:57	MK07	5.8	7.4	11.47	7.63	泡状物質で昆虫が浮遊
玖珠川・瀬野尾	2015/2/4 14:40	MK08	9.5	7.8	13.38	7.55	泡状物質
串川流末	2015/2/5 9:25	MK09	4.9	6.2	未測定	未測定	礫上の付着藻類

広く分布するシアノバクテリアに由来することを強く示唆する^[5]。最近，登別温泉の大湯沼（水温49.8°C）の湖岸にも泡状物質がみられたが，分岐脂肪酸がかなり多く含まれ真正バクテリアの寄与が大きいことが明らかになった^{[6][7]}。

本研究では大分県日田市地域の筑後川（三隅川）水系における泡状物質の起源を明らかにするために，三隅川，大山川および玖珠川などで，泡状物質，マット状浮遊藻類や礫上の付着藻類を採取し，これらの試料に含まれる脂質バイオマーカーの炭化水素，脂肪酸およびステロールの分析を行い，バイオマーカーの起源生物などの地球化学的特徴を明らかにした。

2. 材料と方法

2.1. 試料

日田市地域の筑後川水系の三隅川，大山川，玖珠川等における現地調査は，2015年2月3日～5日にかけて実施し，泡状物質，マット状浮遊藻類および礫上の付着藻類試料を採取した（図1，表1）。試料採取はステンレスパイプをつけたひしゃくやスパチュラを用い，スクリュウキャップ付ガラス瓶（100 mL）に採取し，冷凍し大学の研究室に輸送して冷凍保存した。気温は4.9～9.5°C，水温は5.5～9.3°C，電気伝導度は10.85～15.15 mS/m，pHは7.23～7.72であった（表1）。泡状物質の分布状況の主な写真を図2に示す。

2.2. 方法

バイオマーカーの分析は Matsumoto et al.^{[8][9][10]}および Matsumoto and Watanuki^[11]の方法に準じて行った。泡状物質および藻類懸濁物を含



三隈大橋下流 50 m の泡状物質 (MK01)



三隈川亀山亭の屋形船の泡状物質 (MK03)



大山川松原沈橋下の泡状物質 (MK07)



玖珠川瀬野尾の泡状物質 (MK08)

図 2. 日田市地域の筑後川水系における泡状物質の分布状況

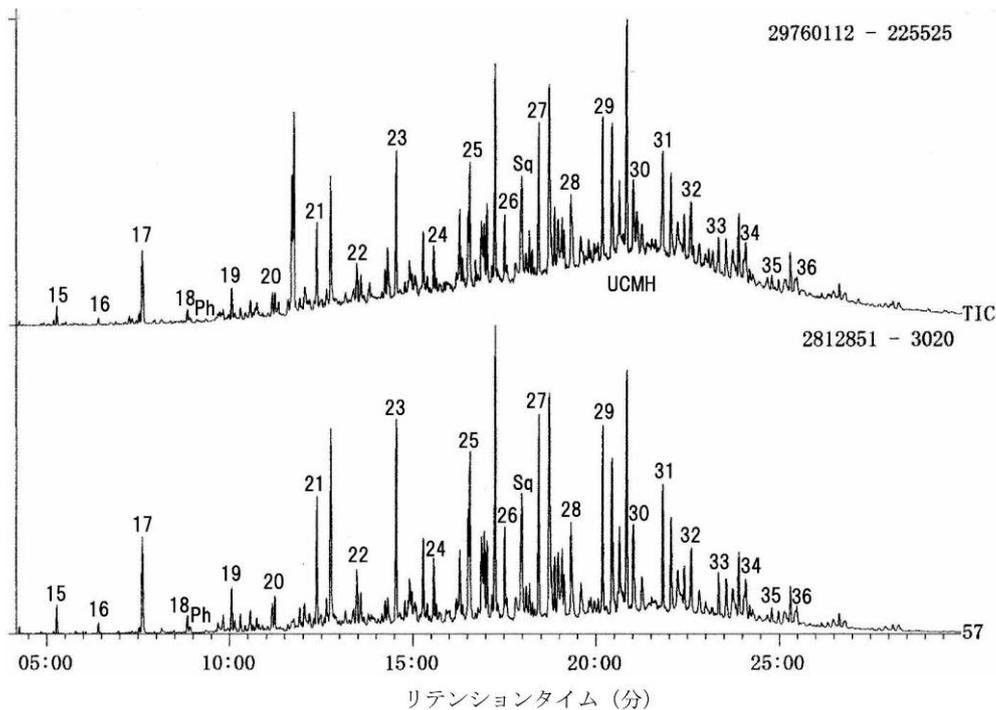


図 3. 日田市地域の三隈川の亀山亭前で採取された泡状物質試料 (MK03) 中の炭化水素画分のガスクロマトグラム (TIC) およびマスキングマトグラム (m/z 57). ピーク上の数字は *n*-アルカンの炭素鎖を示す. Ph, Sq および UCMH は、それぞれフィタン、スクアランおよび未分離炭化水素 (unresolved complex mixture of hydrocarbons) を示す.

む試料は有機物量により 10 mL または 20 mL を分液ロートに取り、塩酸酸性 (pH < 2) にし酢酸エチ

ル 30 mL を加え 1 回抽出した. 酢酸エチル抽出液は乾固後純水 1 mL と 1M KOH/メタノール 1 mL を

表2 三隈川水系における泡状物質中の*n*-アルカンおよび非環式炭化水素

試料記号	MK01	MK02	MK03	MK04	MK05	MK06	MK07	MK08	MK09
種類	泡状物質	付着藻類	泡状物質	浮遊藻類	浮遊藻類	泡状物質	泡状物質	泡状物質	付着藻類
<i>n</i> -Short									
15	0.17	0.61	1.14	0.41	1.23	0.91	0.00	0.82	0.28
16	0.06	0.77	0.43	1.01	0.58	0.72	0.05	0.67	0.28
17	1.90	4.46	3.69	4.47	40.64	17.42	0.70	0.82	3.02
18	0.27	1.08	0.69	1.86	1.68	0.83	1.49	1.10	0.45
19	1.90	1.61	1.75	1.34	1.10	0.77	2.09	0.70	0.49
<i>n</i> -Short (%)	4.30	8.53	7.69	9.09	45.22	20.65	4.33	4.11	4.53
<i>n</i> -Long									
20	0.88	0.77	1.34	1.19	0.77	0.83	0.70	0.59	0.51
21	6.53	5.00	4.96	2.76	2.71	3.59	19.17	2.07	1.38
22	2.11	1.84	2.05	2.16	1.35	1.94	2.39	1.14	1.01
23	11.91	5.59	7.87	5.12	4.56	10.39	20.11	4.35	2.34
24	3.19	1.99	2.66	2.82	1.53	3.05	1.08	2.24	1.77
25	12.25	5.52	7.35	5.86	4.19	9.71	9.65	27.45	3.61
26	5.18	2.55	4.35	4.58	2.14	3.30	3.06	3.85	2.85
27	10.25	9.35	9.78	11.35	6.85	7.18	8.28	14.13	7.59
28	5.31	3.34	5.03	4.17	2.62	3.95	7.81	9.65	4.23
29	9.61	20.21	11.13	15.80	8.82	8.83	5.90	8.63	18.93
30	5.44	3.17	5.77	3.84	0.81	4.38	4.11	4.85	5.44
31	6.95	17.15	9.40	13.88	6.51	7.40	3.38	6.08	23.40
32	5.86	3.13	5.30	3.75	2.48	4.26	8.74	3.35	5.42
33	2.69	4.75	3.57	4.76	2.20	3.42	0.00	2.42	7.07
34	4.11	2.14	4.21	2.39	2.88	2.55	0.00	2.40	3.31
35	3.38	2.88	2.03	3.43	1.76	2.73	0.00	1.33	4.04
<i>n</i> -Long (%)	95.64	89.39	86.79	87.86	52.20	77.49	94.37	94.52	92.90
Isoprenoid									
i18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
i19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00
i20	0.06	0.00	0.30	0.67	0.97	0.94	0.10	0.51	0.20
i30	0.00	2.08	5.22	2.38	1.61	0.91	1.19	0.51	2.37
Isoprenoid (%)	0.06	2.08	5.51	3.05	2.58	1.85	1.29	1.37	2.57
Total (%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<i>n</i> -Short/Total (%)	4.30	8.53	7.69	9.09	45.22	20.65	4.33	4.11	4.53
<i>n</i> -Long/Total (%)	95.64	89.39	86.79	87.86	52.20	77.49	94.37	94.52	92.90
Isoprenoid/Total (%)	0.06	2.08	5.51	3.05	2.58	1.85	1.29	1.37	2.57
<i>n</i> -Long/ <i>n</i> -Total* (%)	95.70	91.29	91.86	90.62	53.58	78.96	95.61	95.83	95.35
CPI _H [#]	2.12	3.82	2.02	2.51	5.16	2.85	2.36	2.36	2.90
* <i>n</i> -Short + <i>n</i> -Long.									
[#] Carbon preference index for <i>n</i> -alkanes.									

加え水浴中でケン化 (80°C, 2 時間) した。ケン化した溶液は塩酸酸性 (pH<2) にし, 酢酸エチル 20 mL で 1 回抽出した。酢酸エチル抽出液は濃縮後, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (200 メッシュ, 水 5%, 長さ 20 cm x 内径 6 mm) により, ヘキサンで炭化水素画分, 酢酸エチルで極性画分 (脂肪酸, ステロール等) を得た。極性画分は 1/2 をジアゾメタンエチルエーテル溶液で脂肪酸メチルエステルとし, 残り 1/2 はトリメチルシリル (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 (Agilent J&W DB5, 30

m × 0.25 mm i. d., 膜厚 1 μm) を装着した, ガスクロマトグラフィー質量分析計 (JEOL JMS 1000 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GC/MS) を使用して行った。

GC/MS 分析は, 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 分に設定して行った。ヘリウムキャリアガス流量は 1.2 mL/min, 注入部温度は 300°C, 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は -1200 V とした。マススペクトルは 0.6 秒

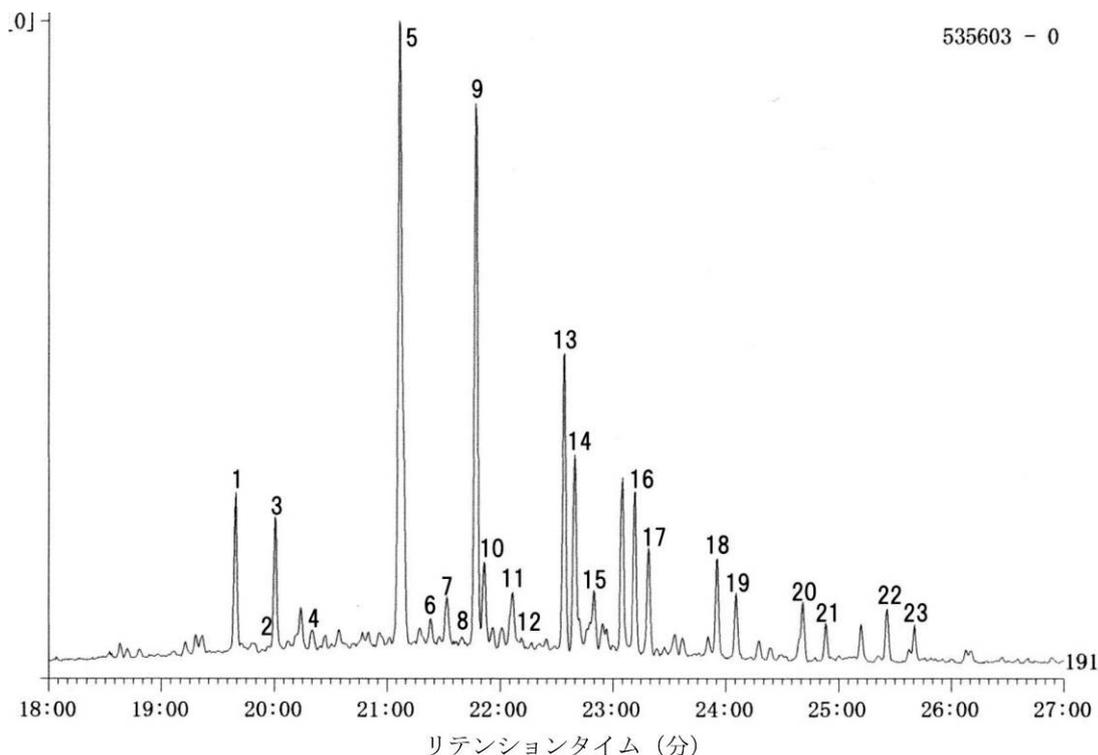


図4. 日田市地域の三隅川の亀山亭前で採取された泡状物質試料 (MK03) 中のトリテルパンおよびトリテルペンのマスプロトグラム (m/z 191). 1: 18 α (H)-22, 29, 30-トリスノルネオホパン. 2: 22, 29, 30-トリスノルホブ-17(21)-エン. 3: 17 α (H)-22, 29, 30-トリスノルホパン. 4: 17 β (H)-22, 29, 30-トリスノルホパン. 5: 17 α (H), 21 β (H)-30-ノルホパン. 6: ホブ-17(21)-エン. 7: 17 β (H), 21 α (H)-30-ノルモレタン. 8: 18 α (H)-オレアナン. 9: 17 α (H), 21 β (H)-ホパン. 10: ネオホブ-13(18)-エン. 11: C₃₀₋₁ ホペン. 12: C₃₀₋₁ ホペン. 13: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパン. 14: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパン. 15: 17 β (H), 21 β (H)-ホパン. 16: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-ビスホモホパン. 17: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-ビスホモホパン. 18: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-トリスホモホパン. 19: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-トリスホモホパン. 20: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-テトラキスホモホパン. 21: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-テトラキスホモホパン. 22: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-ペンタキスホモホパン. 23: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-ペンタキスホモホパン.

間隔で連続的に測定した。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^{[8][10][11]}。有機成分の組成は、ガスクロマトグラム (TIC) またはマスプロトグラムのピーク高さを計測するか、またはピーク面積を付属の GC/MS ソフトウェア (JEOL MS-660 10MPR) で求めることにより行った。

3. 結果および考察

3.1. 現地調査の状況

筑後川水系の三隅川、大山川および玖珠川の水は調査した上流から下流まで懸濁物質がみられ少し濁っており、河床の礫表面や礫上の付着藻類の表面には沈殿物が付着し白っぽくなっていた。こ

れらの懸濁物質は細粒で粘土・シルト質物質か、または沈殿物と思われ、どのような原因で生成しているのかは今後の調査が必要である。河岸の水深の浅い (<20 cm) 淀みの河床表面には藻類マットが分布する。マット状浮遊藻類には光合成により発生したと思われる気泡が含まれ、藻類マットが河床から浮上したものと思われる。三隅川、大山川、玖珠川の電気伝導度^[12]および pH^{[12][13]}は、大山川と三隈大橋付近では 2006 年および 2014 年のデータと同様であった (表 1)。泡状物質は早瀬や落差の大きいところや、急流が岩や大きい石にぶつかる場所で発生し、流速が急激に低下した河岸の草本の間や湛水域などに集積が見られる (図 2)。

表3 三隈川水系における泡状物質中のトリテルパンおよびトリテルペン

試料記号 種類	MK01	MK02	MK03	MK04	MK05	MK06	MK07	MK08	MK09
	泡状物質	付着藻類	泡状物質	浮遊藻類	浮遊藻類	泡状物質	泡状物質	泡状物質	付着藻類
組成 (%)									
1: 18 α (H)-22, 29, 30-トリスノルネオホパン	5.12	9.48	5.56	2.65	4.47	4.97	5.13	5.53	4.65
2: 22, 29, 30-トリスノルホブ-17(21)-エン	0.41	0.33	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3: 17 α (H)-22, 29, 30-トリスノルホパン	3.89	3.60	4.54	3.50	3.69	3.89	4.52	3.95	4.29
4: 17 β (H)-22, 29, 30-トリスノルホパン	0.92	3.43	0.67	12.55	0.87	2.16	0.90	1.38	3.76
5: 17 α (H), 21 β (H)-30-ノルホパン	20.08	16.02	21.57	23.40	18.66	19.65	21.72	18.77	16.82
6: ホブ-17(21)-エン	0.82	0.98	0.89	0.72	0.58	0.00	1.51	0.00	0.45
7: 17 β (H), 21 α (H)-30-ノルモレタン	1.64	1.47	1.56	1.21	1.55	2.59	1.81	2.37	1.25
8: 18 α (H)-オレアナン	0.41	0.49	0.33	0.00	0.39	0.00	0.30	0.00	0.36
9: 17 α (H), 21 β (H)-ホパン	17.01	14.71	18.67	12.55	18.66	19.22	17.80	16.80	17.17
10: ネオホブ-13(18)-エン	2.66	2.62	2.89	1.93	2.72	3.35	2.41	2.96	2.50
11: C _{30:1} ホベン	2.05	1.63	1.78	10.13	2.33	2.59	3.92	2.77	1.79
12: C _{30:1} ホベン	0.20	0.41	0.40	0.00	0.39	0.00	0.60	0.00	0.27
13: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパン	10.66	8.66	10.23	7.24	10.88	10.15	9.65	8.89	10.20
14: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパン	6.76	5.72	6.89	5.55	7.00	7.56	7.24	7.31	8.23
15: 17 β (H), 21 β (H)-ホパン	1.43	9.32	2.11	1.21	0.97	2.81	1.66	2.77	0.72
16: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-ビスホモホパン	6.35	4.82	5.78	4.83	6.22	7.45	5.13	5.53	6.08
17: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-ビスホモホパン	4.10	3.51	3.87	2.90	4.28	4.54	3.92	3.75	4.11
18: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-トリスホモホパン	4.20	3.14	3.38	7.24	4.08	5.83	4.22	3.95	4.20
19: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-トリスホモホパン	2.66	2.29	2.22	2.41	2.53	3.24	1.81	2.96	4.29
20: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-テトラキスホモホパン	2.66	2.29	2.00	0.00	2.92	0.00	2.11	2.77	2.33
21: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-テトラキスホモホパン	1.64	1.31	1.33	0.00	1.94	0.00	0.90	2.17	1.70
22: 22S-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-ペンタキスホモホパン	2.66	2.13	1.78	0.00	2.92	0.00	1.81	2.57	2.86
23: 22R-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-ペンタキスホモホパン	1.64	1.63	1.33	0.00	1.94	0.00	0.90	2.77	1.97
合計 (%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(22S/22R)比									
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパン	1.58	1.51	1.48	1.30	1.56	1.34	1.33	1.22	1.24
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31-ビスホモホパン	1.55	1.37	1.49	1.67	1.45	1.64	1.31	1.47	1.48
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32-トリスホモホパン	1.58	1.37	-	3.00	1.62	1.80	2.33	1.33	0.98
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33-テトラキスホモホパン	1.63	1.75	-	-	1.50	-	2.33	1.27	1.37
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30, 31, 32, 33, 34-ペンタキスホモホパン	1.63	1.30	-	-	1.50	-	2.00	0.93	1.45

3.2. 有機化合物の特徴

3.2.1 炭化水素

(1) アルカンおよびイソプレノイドアルカン

三隅川の亀山亭前で採取された泡状物質 (MK03) 中の炭化水素画分のガスクロマトグラム (TIC) およびマスクロマトグラム (m/z 57) には、炭素数 n -C₁₇ と n -C₂₇ に頂点を有する一連の n -アルカン (n -C₁₅- n -C₃₆) が奇数炭素優位で、イソプレノイドアルカン (フィタン, スクアラン) とともに検出された (図 3). マスナンバー (m/z) 57 は n -アルカンのベースピークである. ガスクロマトグラムには多数の未同定のピークがあるが、これらは m/z 57, 71, 85 など質量数 14 間隔 ($-CH_2-$) でピークがみられることにより分岐アルカンと考えられる. 通常の水環境試料ではこのような一連の分岐アルカンの存在は認められず、日田市地域の筑後川水系に特異的である. プリスタン, フィタンおよびスクアランなどのイソプレノイドアルカンは少量検出されている. また、未分離の炭化水素 (UCMH, unresolved complex mixture of hydrocarbons) が検出されている. UCMH は無数の炭化水素異性体の混合物で、キャピラリーカラムでも分離できない成分である^[14].

泡状物質中の n -アルカンの主要成分 (>10%) は、 n -C₁₇, n -C₂₁, n -C₂₃, n -C₂₅, n -C₂₇ および/または n -C₂₉ で、礫上の付着藻類 (MK02, MK09) や浮遊藻類 (MK04) と共通点がみられるが、別の浮遊藻類 (MK05) は n -C₁₇ のみが主成分でかなり異なる (表 2). 泡状物質の長鎖 n -アルカンは 77.49~95.64% とかなりの部分を占めるが、礫上の付着藻類や浮遊藻類でも長鎖 n -アルカンがかなりの割合を占めている. 泡状物質試料 (MK03) と同様の炭化水素パターンを示したのは、前日に採取した三隈大橋下流 50 m の試料 (MK01) であった. それに対し、三隈川大橋下流 50 m で採取された礫上の付着藻類試料 (MK02) の炭化水素パターンは、MK03 試料と類似性がみられ、泡状物質の起源生物の 1 つと推定される (表 2). また、大山川の大宮沈橋で採取された浮遊藻類試料 (MK04) では、炭化水素のパターンが MK03 試料とも類似性がみられる. 大山川の道の駅大山の泡状物質試料 (MK06) は n -C₁₇ に大きなピークがみられたが、 n -C₂₃~ n -C₃₆ 間には分岐アルカンが存在し MK03 試料と類似点がみられた (表 2). 大山川の松原沈橋試料 (MK07) と玖珠川の瀬野尾試料 (MK08) の n -C₂₃~ n -C₃₆ 間には分岐アルカンが含まれ MK03 試料と類似点がみられ、泡状物質に共通の特徴と思われる (表 2).

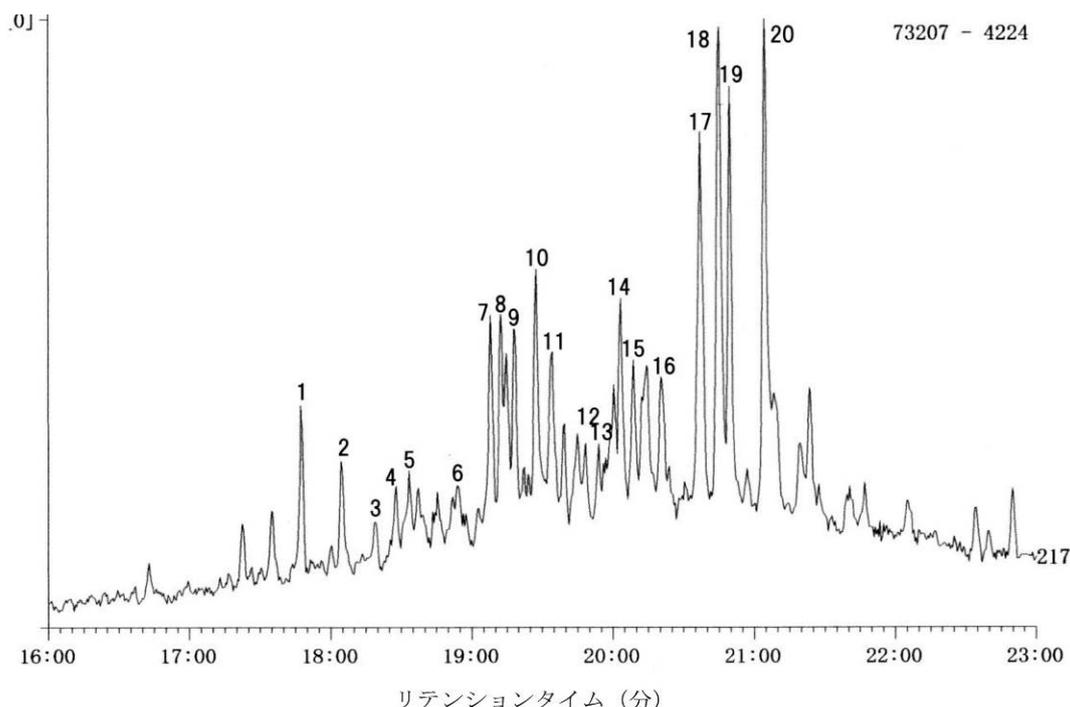


図 5. 日田市地域の三隅川の亀山亭前で採取された泡状物質試料 (MK03) 中のステランおよびジアステランのマスプロマトグラム (m/z 217). 1: (20S)-13 β (H), 17 α (H)-ジアコレスタン. 2: (20R)-13 β (H), 17 α (H)-ジアコレスタン. 3: (20S)-13 α (H), 17 β (H)-ジアコレスタン. 4: (20R)-13 α (H), 17 β (H)-ジアコレスタン. 5: (20S)-24-メチル-13 β (H), 17 α (H)-ジアコレスタン. 6: (20R)-24-メチル-13 β (H), 17 α (H)-ジアコレスタン. 7: (20S)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン. 8: (20S)-24-メチル-13 β (H), 17 α (H)-ジアコレスタン+(20R)-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタン. 9: (20S)-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタン+ (20R)-24-メチル-13 α (H), 17 β (H)-ジアコレスタン. 10: (20R)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン. 11: (20R)-24-エチル-13 β (H), 17 α (H)-ジアコレスタン. 12: (20S)-24-エチル-13 α (H), 17 β (H)-ジアコレスタン. 13: (20S)-24-メチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン. 14: (20R)-24-メチル-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタン+(20R)-24-メチル-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン. 15: (20S)-24-メチル-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタン. 16: (20R)-24-メチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン. 17: (20S)-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン. 18: (20R)-24-エチル-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタン+(20R)-24-エチル-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン. 19: (20S)-24-エチル-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタン. 20: (20R)-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン

(2) トリテルパンおよびトリテルペン

三隅川の亀山亭前で採取された泡状物質試料 (MK03) 中のトリテルパンおよびトリテルペンのマスプロマトグラム (m/z 191) を図 4 に示す. 一連のトリテルパン [(22R) および (22S)-C₃₁~C₃₅ ホモホパンや 17 α (H), 21 β (H)-ホパン] などが検出されている. トリテルパンなどの主成分は, 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 (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパンであった (表 3). トリテルパンおよびトリテルペンのパターンは他の試料でも検出レベルの差はかなり異なるが類似性がみられる. また, これらのパターンは石油関連物質による汚染があ

ると考えられる, 千葉県印旛沼の湖底堆積物^[14] や草津温泉源泉の一部の堆積物^[15] と同様であった.

(3) ステランおよびジアステラン

三隅川の亀山亭前で採取された泡状物質試料 (MK03) 中のステランおよびジアステランのマスプロマトグラム (m/z 217) を図 5 に示す. 一連のステランおよびジアステランが検出されている. 主成分は炭素数が C₂₉ の (20S)-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン, (20R)-24-エチル-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-コレスタン+(20R)-24-エチル-5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタン, (20S)-24-エチル-5 α (H), 14 β (H),

表4 三隈川水系における泡状物質中のステラン

試料記号 種類	MK01	MK02	MK03	MK04	MK05	MK06	MK07	MK08	MK09
	泡状物質	付着藻類	泡状物質	浮遊藻類	浮遊藻類	泡状物質	泡状物質	泡状物質	付着藻類
組成 (%)									
1: 20S-13β (H), 17α (H)-ジアコレスタン	4.94	4.18	4.48	3.84	4.60	-	4.95	6.70	4.96
2: 20R-13β (H), 17α (H)-ジアコレスタン	3.59	4.18	2.92	3.10	3.19	-	3.63	4.62	3.68
3: 20S-13α (H), 17β (H)-ジアコレスタン	1.27	1.39	1.23	2.11	1.53	-	1.90	0.00	1.44
4: 20R-13α (H), 17β (H)-ジアコレスタン	2.17	2.44	2.03	4.40	1.76	-	2.10	0.00	2.24
5: 20S-24-メチル-13β (H), 17α (H)-ジアコレスタン	1.65	2.09	2.33	2.66	2.15	-	3.84	0.00	2.27
6: 20R-24-メチル-13β (H), 17α (H)-ジアコレスタン	1.80	1.74	1.61	3.37	2.00	-	2.29	0.00	2.13
7: 20S-5α (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタン	6.69	5.57	0.54	6.18	5.52	-	5.85	7.97	5.49
8: 20S-24-メチル-13α (H), 17β (H)-ジアコレスタン + 20R-5α (H), 14β (H), 17β (H)-コレスタン	5.73	5.75	5.65	5.02	5.06	-	6.55	7.97	6.24
9: 20R-24-メチル-13α (H), 17β (H)-ジアコレスタン + 20S-5α (H), 14β (H), 17β (H)-ジアコレスタン	5.39	4.98	5.16	6.13	4.97	-	5.03	6.40	5.54
10: 20R-5α (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタン	6.89	5.22	6.60	7.98	7.75	-	6.22	9.83	5.76
11: 20R-24-エチル-13β (H), 17α (H)-ジアコレスタン	4.19	4.98	4.30	4.29	4.11	-	5.49	8.13	5.12
12: 20S-24-エチル-13α (H), 17β (H)-ジアコレスタン	1.95	2.23	2.00	3.55	2.61	-	2.39	0.00	2.24
13: 20S-24-メチル-5α (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタン	1.65	3.13	1.96	3.10	3.04	-	5.36	0.00	3.36
14: 20R-24-メチル-5α (H), 14β (H), 17β (H)-コレスタン + 20R-24-メチル-5β (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタン	5.09	5.57	5.59	6.50	5.06	-	3.96	0.00	5.52
15: 20S-24-メチル-5α (H), 14β (H), 17β (H)-コレスタン	3.89	3.83	3.99	4.73	3.99	-	3.81	0.00	4.32
16: 20R-24-メチル-5α (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタン	3.44	2.96	3.58	3.84	3.99	-	1.65	0.00	3.68
17: 20S-24-エチル-5α (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタン	7.93	8.70	9.82	6.80	7.46	-	6.40	10.57	7.44
18: 20R-24-エチル-5α (H), 14β (H), 17β (H)-コレスタン + 20R-24-エチル-5β (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタン	10.48	12.26	12.43	9.09	12.00	-	10.89	12.63	11.04
19: 20S-24-ethyl-5α (H), 14β (H), 17β (H)-コレスタン	8.83	9.75	11.05	6.21	9.24	-	7.92	11.61	7.78
20: 20R-24-エチル-5α (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタン	12.43	9.05	12.74	7.09	9.94	-	9.77	13.58	9.76
合計 (%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	-	100.00	100.00	100.00
20R-5α (H), 14α (H), 17α (H)-ステランの相対存在比 / %									
C ₂₇	30.26	30.30	28.80	42.19	35.74	-	35.26	41.98	30.00
C ₂₈	15.13	17.17	15.61	20.31	18.40	-	9.33	0.00	19.17
C ₂₉	54.61	52.53	55.59	37.50	45.86	-	55.40	58.02	50.83
(20S/20R)-24-エチル-5α (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタン	0.64	0.96	0.77	0.96	0.75	-	0.66	0.78	0.76

17β (H)-コレスタンおよび (20R)-24-エチル-5α (H), 14α (H), 17α (H)-コレスタンであった。これらステランのパターンおよび主成分は、他の試料でも検出レベルはかなり異なるが類似性がみられた (表4)。また、これらのパターンは千葉県印旛沼の湖底堆積物^[14]や草津温泉源泉の堆積物^[15]と同様であった。

3.2.2 脂肪酸

三隅川の亀山亭前で採取された泡状物質試料 (MK03) 中の脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラム (TIC) およびマスクロマトグラム (m/z 74) を図6に示す。マスナンバー74は *n*-アルカノイック酸のベースピークである。脂肪酸は偶数炭素優位で *n*-C₁₆ および *n*-C₂₄ に極大ピークを有する一連の *n*-アルカノイック酸 (*n*-C₁₂~*n*-C₃₀) が、分岐 (イソ, アンチイソ, C₁₃~C₁₇) および不飽和脂肪酸 (C₁₆, C₁₈) とともに検出されている。脂肪酸の分析結果を表5に示す。

泡状物質中の主要な *n*-アルカノイック酸は、*n*-C₁₄, *n*-C₁₆ および/または *n*-C₁₈ で、最も卓越するのはすべての試料で *n*-C₁₆ であった。不飽和脂肪酸

もかなり多く含まれ、*n*-C_{16:1} (炭素数: 不飽和数) および/または *n*-C_{18:1} が主要な成分であった (表5)。泡状物質の短鎖 *n*-アルカノイック酸 (*n*-C₁₂~*n*-C₁₉) および不飽和脂肪酸 (C_{16:1}, C_{18:1}, C_{18:2}) は、それぞれ 57.21~73.82% および 22.01~37.27% であり、かなり多く含まれるが、長鎖 *n*-アルカノイック酸 (*n*-C₂₀~*n*-C₃₀) および分岐脂肪酸 (イソ, アンチイソ-C₁₃~C₁₇) は、それぞれ 2.16~4.39% および 1.43~2.02% と少なかった (表5)。これらの特徴は礫上の付着藻類および浮遊藻類でも同様であった。

3.2.3 ステロール

三隅川の亀山亭前で採取された泡状物質試料 (MK03) 中のステロール TMS 誘導体のガスクロマトグラム (TIC) ならびにステノール (m/z 129) およびスタノール (m/z 215) のマスクロマトグラムを図7に示す。C₂₇~C₂₉ のステノール [コレスタ-5, 22-ジエン-3β-オール, コレスト-5-エン-3β-オール (コレステロール), ブラシカステロール, 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), ステグマステロール, 24-エ

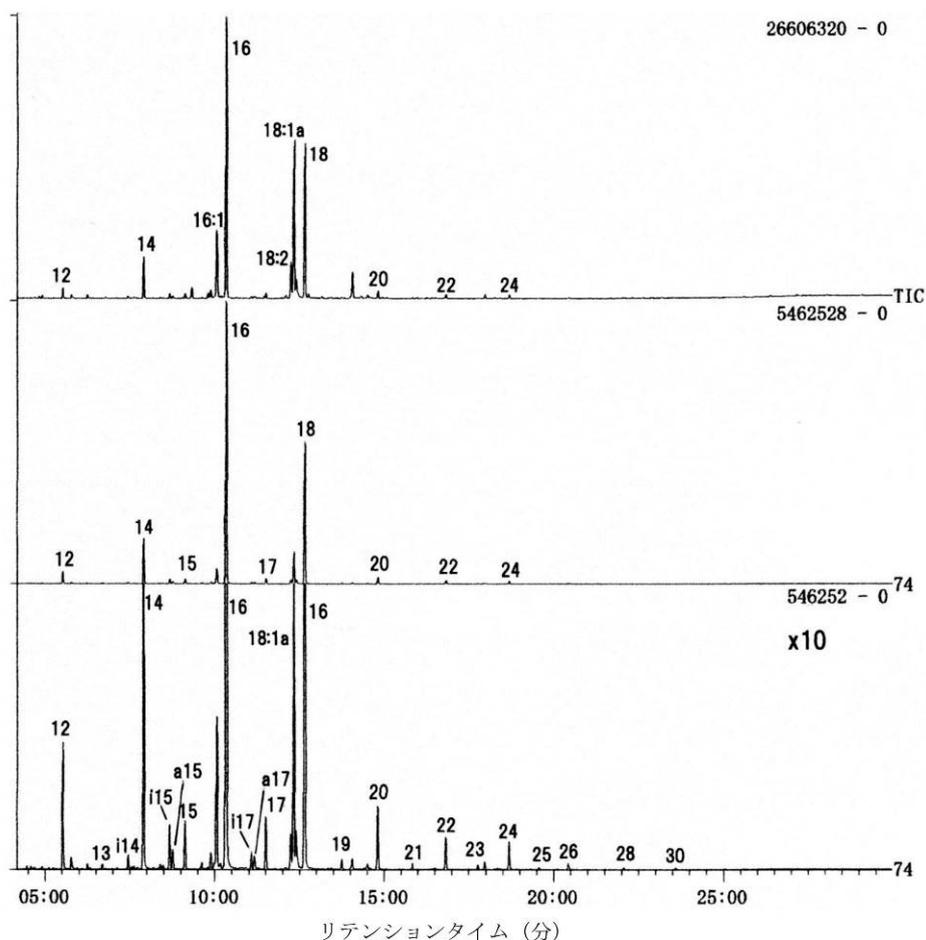


図6. 日田市地域の三隅川の亀山亭前で採取された泡状物質試料 (MK03) 中の脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラム (TIC) およびマスプロファイル (m/z 74). ピーク上の数字は *n*-アルカノイック酸の炭素数. i および a はそれぞれイソおよびアンチイソ分岐脂肪酸. m:n は炭素数:不飽和数.

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lestan-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)] が検出されている. これらのステロールは三隅川水系の泡状物質, 礫上の付着藻類および浮遊藻類のすべての試料で検出された (表6).

泡状物質で最も卓越するステロールは, すべての試料でコレステロールであるが, 付着藻類と浮遊藻類ではコレステロールの他にコレスタ-5, 22-ジエン-3β-オールとブラシカステロールが卓越するステロールである (表6).

3.3. バイオマーカーの起源

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 (C₂₀~C₃₅) 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 (C₁₅~C₁₉) 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^{[16][17]}. 石油関連物質に含まれる *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ことが多いが, 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. 石油やそれらの燃焼生成物およびバクテリア由来の *n*-アルカンの奇数/偶数炭素比はほぼ1に近いが, 藻類や維管束植物由来の *n*-アルカンの奇数/偶数炭素比は1よりかなり大きく5程度である^{[14][16]}.

三隅川水系の泡状物質中の *n*-アルカンは, 分析したすべての試料で奇数炭素優位性がみられるが, CPI 値は 2.02~2.85 と小さく, 藻類や維管束植物などの生物由来の *n*-アルカンと UCMH が存在することより石油系炭化水素による汚染性のもの, および/または熱変性を受けたものの混合物である

試料記号	MK01	MK02	MK03	MK04	MK05	MK06	MK07	MK08	MK09
種類	泡状物質	付着藻類	泡状物質	浮遊藻類	浮遊藻類	泡状物質	泡状物質	泡状物質	付着藻類
<i>n</i> -Short									
12	1.85	0.21	1.62	0.21	0.43	2.87	2.39	7.37	1.37
13	0.05	0.03	0.07	0.05	0.08	0.23	0.09	0.29	0.12
14	6.32	15.93	5.79	9.07	11.99	8.48	7.94	7.59	15.52
15	0.68	0.80	0.61	0.74	0.79	1.30	0.69	1.68	0.82
16	30.61	33.56	36.47	32.48	33.57	41.08	34.98	45.53	38.19
17	0.92	0.10	0.65	0.13	0.20	0.72	0.78	0.69	0.28
18	16.62	0.75	18.29	0.86	2.24	10.63	13.88	10.55	5.58
19	0.16	0.00	0.14	0.01	0.03	0.14	0.13	0.11	0.03
<i>n</i> -Short (%)	57.21	51.38	63.64	43.55	49.32	65.44	60.88	73.82	61.90
<i>n</i> -Long									
20	1.27	0.06	0.96	0.07	0.20	1.04	1.68	0.55	0.30
21	0.12	0.06	0.08	0.03	0.03	0.12	0.08	0.05	0.05
22	0.79	0.09	0.55	0.09	0.17	0.64	0.79	0.34	0.32
23	0.14	0.00	0.08	0.04	0.04	0.15	0.11	0.03	0.04
24	0.89	0.14	0.61	0.11	0.21	0.87	0.83	0.54	0.34
25	0.09	0.00	0.09	0.04	0.00	0.12	0.08	0.08	0.03
26	0.38	0.07	0.17	0.17	0.71	0.40	0.45	0.25	0.16
27	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.02	0.03	0.03
28	0.12	0.00	0.13	1.27	0.00	0.16	0.13	0.12	0.10
29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.03
30	0.01	0.00	0.09	0.00	0.00	0.16	0.17	0.11	0.09
<i>n</i> -Long (%)	3.83	0.42	2.76	1.83	1.36	3.73	4.39	2.16	1.50
Branched									
i13	0.07	0.03	0.07	0.03	0.10	0.20	0.09	0.14	0.07
i14	0.15	0.12	0.19	0.22	0.42	0.44	0.14	0.36	0.19
i15	0.49	0.18	0.58	0.28	0.68	0.72	0.36	0.46	0.61
i16	0.24	0.35	0.21	0.15	0.49	0.20	0.31	0.29	0.56
i17	0.30	0.03	0.23	0.06	0.13	0.20	0.17	0.14	0.16
a13	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.08	0.03	0.07	0.02
a15	0.23	0.09	0.24	0.10	0.24	0.37	0.19	0.38	0.27
a17	0.23	0.04	0.17	0.05	0.09	0.13	0.13	0.17	0.12
Branched (%)	1.70	0.83	1.71	0.90	2.17	2.32	1.43	2.02	2.01
Unsaturated									
16:1	11.17	43.52	9.03	44.49	37.33	16.82	14.94	5.59	24.66
18:1a	17.69	1.39	18.58	5.72	5.42	6.24	10.16	12.58	6.30
18:1b	3.55	1.05	2.14	1.50	2.77	2.78	4.48	1.39	1.99
18:2	4.86	1.41	2.14	2.01	1.63	2.67	3.73	2.44	1.64
Unsaturated (%)	37.27	47.37	31.90	53.72	47.14	28.51	33.31	22.01	34.59
Total (%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<i>n</i> -Short/Total (%)	57.21	51.38	63.64	43.55	49.32	65.44	60.88	73.82	61.90
<i>n</i> -Long/Total (%)	3.83	0.42	2.76	1.83	1.36	3.73	4.39	2.16	1.50
Branched/Total (%)	1.70	0.83	1.71	0.90	2.17	2.32	1.43	2.02	2.01
Unsaturated/total (%)	37.27	47.37	31.90	53.72	47.14	28.51	33.31	22.01	34.59

と考えられる (図 3, 表 2). MK01, MK03, MK04, MK07 および MK08 試料では, 長鎖 *n*-アルカンがかなり多く含まれるが, 未同定の分岐アルカンが *n*-C₂₃~*n*-C₃₅ の範囲に多数存在することより, 維管束植物の影響よりは, 昆虫のユスリカ Chironomidae のサナギなどがかなり寄与しているとみることができる. このことは長鎖 *n*-アルカノイック酸が少なく (表 5), コレステロールが主成分 (表 6) であることから支持される. 泡状物質中の実体顕微鏡による観察では, 多数のユス

リカのサナギとその抜け殻がみられる. 特に MK07 試料の懸濁物質はほとんどがユスリカのサナギであった. MK05 および MK06 試料では *n*-C₁₇ アルカンが多く含まれ藻類の寄与が大きいと考えられる [6][14][16].

UCMH は重油, グリースおよびアスファルトなどの石油製品や, それらの燃焼生物中に存在する [14][16]. 三隅川流域にはアスファルト舗装が施されており駐車場があり多数の自動車の往来もみられ, 石油系炭化水素による汚染の可能性が高い. 生物

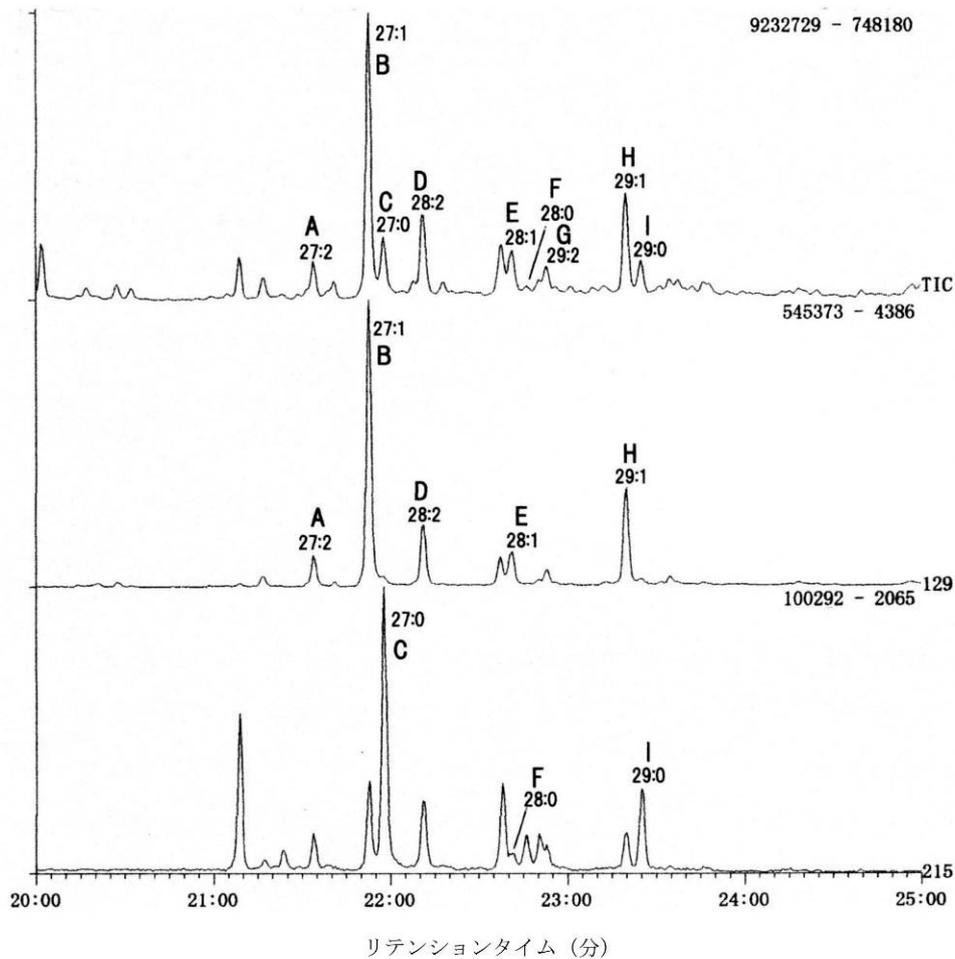


図7. 日田市地域の三隅川の亀山亭前で採取された泡状物質試料 (MK03) 中のステロール TMS 誘導体のガスクロマトグラム (TIC) ならびにステノール (m/z 129) およびスタノール (m/z 215) のマスクロマトグラム. A: コレスタ-5, 22-ジエン-3 β -オール, B: コlesteroール, C: コlestanoール, D: プラシカステロール, E: 24-メチルコレステロール, F: 24-メチルコレスタノール, G: ステグマステロール, H: 24-エチルコレステロール, I: 24-エチルコレスタノール.

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熱力学的に安定な(22S)-体へとエピ化する^{[18][19][20]}.

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^{[19][21]}. 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^{[19][20]}. したがって、これらの化合物は堆積物・沈殿物の長期間にわたる地熱の影響や、人為汚染を含めた石油系炭化水素の存在を推定するのに有用である. 三隈川水系の泡状物質中には、一連のトリテルパン[(22S)- $C_{31}\sim C_{35}$ ホモホパンや 17 α (H), 21 β (H)-ホパン]などや、ステランおよ

びジアステラン[(20S)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- $C_{27}\sim C_{29}$ -ステラン]がみられた(表3, 表4). これらは熱変成を受けた炭化水素にみられるパターンである. (22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30-ホモホパンの平衡値は1.5であるが、1.22~1.58でほぼ平衡値に達している試料が多い(表3). それに対し、(20S/20R)-24-エチル-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-コレスタンの平衡値は1.2であるが、0.64~0.96で平衡値には達していない(表4). これらの相違はステランのエピ化の活性化エネルギーが、トリテルパンのそれより大きいことによる^[22]. 玖珠川の上流には温泉地などの熱水環境があるが、温泉地のない大山川でも同様のパターンがみられることより、温泉の影響よりは石油関連物質などによる汚染の可能性が極めて高い.

脂肪酸は古細菌を除くあらゆる生物に広く存在

表6 三隈川水系における泡状物質中のステロール

試料記号	MK01	MK02	MK03	MK04	MK05	MK06	MK07	MK08	MK09
種類	泡状物質	附着藻類	泡状物質	浮遊藻類	浮遊藻類	泡状物質	泡状物質	泡状物質	附着藻類
ステロール組成 (%)									
ステノール									
コレスタ5, 22-ジエン-3 β -オール (A, 456)	3.4	26.6	5.3	11.2	5.1	6.1	11.8	4.1	6.0
コレステロール (B, 458)	43.0	20.8	43.5	27.2	37.0	37.4	40.5	48.4	33.5
ブラシカステロール (C, 470)	11.1	28.1	12.2	32.7	36.7	21.0	7.4	16.1	24.9
24-メチルコレステロール (D, 472)	6.8	5.0	6.1	6.4	4.8	6.5	7.9	5.9	7.8
ステグマステロール (E, 484)	4.1	1.3	3.9	3.5	1.8	4.7	4.3	3.5	3.7
24-エチルコレステロール (F, 486)	14.6	14.0	15.1	12.6	9.9	12.8	17.8	11.2	16.6
スタノール									
コレスタノール (G, 460)	11.4	2.0	8.5	3.0	3.0	6.1	5.5	6.0	3.2
24-メチルコレスタノール1 (H, 474)	0.7	0.4	0.7	1.3	0.0	0.3	0.5	0.7	0.5
24-エチルコレスタノール (I, 488)	4.9	1.7	4.7	2.2	1.7	5.0	4.3	4.1	3.7
合計 (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
3ステロール組成 (%)									
コレステロール (B)	66.8	52.3	67.2	58.9	71.6	66.0	61.2	73.9	58.0
24-メチルコレステロール (D)	10.6	12.6	9.5	13.8	9.3	11.4	11.9	9.0	13.4
24-エチルコレステロール (I)	22.6	35.1	23.4	27.3	19.2	22.6	26.9	17.0	28.6
合計 (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

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で、長鎖 ($C_{20} \sim C_{30}$) 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^{[12][14]}。また、分岐脂肪酸 ($C_{13} \sim C_{17}$, イソ, アンチイソ) は真正細菌のバイオマーカーである^{[23][24][25][26]}。

三隈川水系の泡状物質中の脂肪酸は、すべて短鎖 *n*-アルカノイック酸が卓越し、維管束植物の寄与は小さく藻類などの寄与が大きいと判断できる。また、分岐脂肪酸は少なく真正細菌の寄与は小さい (図 6, 表 5)。

コレステロールは主として藻類や動物プランクトンに由来し、24-メチルコレステロールは珪藻類に豊富に存在する。また、コレステロールは昆虫のワックスにも多く含まれるステロールとの報告もある^[27]。24-メチルコレステロールは一般に珪藻に豊富に存在するが、珪藻の種類 (例えば *Navicula* spp., *Nitzschia* spp.) によってはコレステロールを多く含むケースがある^[28]。*Navicula* spp., *Nitzschia* spp. は三隈川などに分布する珪藻である^[29] (矢野ほか, 2005)。24-エチルコレステロールは主として維管束植物に由来する^{[10][26][27]}。三隈川水系における泡状物質のステロールは、すべてコレステロールが卓越し、藻類などの寄与が大きく、維管束植物の寄与は小さいとみることができる (表 6)。一方、石油関連物質に由来するステランは、 C_{29} ステランが卓越し (表 4),

維管束植物起源と考えられ、ステロールとは起源が大きく異なる。

4. まとめと今後の課題

本研究では大分県日田市地域の筑後川 (三隈川) 水系における泡状物質の成因を明らかにするために、泡状物質中のバイオマーカーの炭化水素、脂肪酸およびステロールの分析を行った。

- 1) 炭化水素は奇数炭素優位の *n*-アルカンが未同定の長鎖分岐アルカンとともに検出され、ユスリカ *Chironomidae* のサナギなど昆虫が寄与していると考えられる。
- 2) 脂肪酸は短鎖 *n*-アルカノイック酸 ($C_{12} \sim C_{19}$) および不飽和脂肪酸が主要成分で、少量の長鎖 *n*-アルカノイック酸 ($C_{20} \sim C_{32}$) および分岐脂肪酸 (イソ-, アンチイソ- $C_{13} \sim C_{17}$) が存在し、プランクトンを含む藻類の寄与が大きい。
- 3) ステロールは4種のステロールと3種のスタノールが検出されたが、コレステロールが多く含まれ、藻類の寄与が大きい。
- 4) 熱変性を受けエピ化し平衡に達したトリテルパンと未平衡のステランが UCMH とともに検出された。ステランは C_{29} ステランが卓越し、維管束植物が主要な起源と考えられ、ステロールとは起源が異なる。
- 5) バイオマーカーの特徴より、泡状物質は珪藻を含むプランクトンなどの藻類起源が卓越し、陸上植物や水生植物等の維管束植物およ

び真正バクテリアの寄与は小さい。長鎖分岐アルカンが多く含まれることより、ユスリカなどの昆虫のサナギが泡状物質の生成に関与していることが示唆された。

- 6) 熱変性を受けたトリテルパンやステランおよび UCMH とともに検出され、重油、潤滑油やアスファルトなどの石油関連物質やこれらの燃焼生成物が、泡状物質の生成や安定性に寄与している可能性がある。
- 7) 今後は光合成色素やカロチノイド等の色素分析を行うことにより、藻類群組成が明らかになり泡状物質の起源生物の解明が期待できる。また、分岐アルカンの同定も必要である。

謝辞

日田市地域の筑後川水系の現地調査では、日田市市民環境部環境課の職員による補助をして頂いた。また、日田市からは調査費の一部の援助を受けた。これらに対し心より感謝致します。また、貴重なコメントを頂戴した2名の査読者にも感謝致します。

引用文献

- [1]大分合同新聞。“水郷日田”が泣いています。1988, 12月1日朝刊。
- [2]世取山守ほか。中禅寺湖のアワ発生機構(1) アワ成分とその起源についての検討。水質汚濁研究。1987, 10, 31-38。
- [3]小山次朗ほか。中禅寺湖の湖水中糖類の起源—アワ発生に関連して—。水質汚濁研究, 1989, 12, 353-357。
- [4]松本源喜ほか。1983-84年南極マクマードサウンド地域の地球化学的調査。南極資料。1985, 86, 108-118
- [5]Matsumoto, Genki, I. et al. Sterols and fatty acids in foams from Antarctic lakes of the Dry Valleys in south Victoria Land. *Geochem. J.* 1985, 19, 91-96.
- [6]井上 智ほか。北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。2014, 64, 24-41。
- [7]井上源喜。陸上の熱水環境(温泉)における脂質成分の有機地球化学的研究。温泉科学。2014, 64, 209-242。
- [8]Matsumoto, Genki et al. Distribution of organic constituents in lake waters and sediments of the McMurdo Sound region in the Antarctic. *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Spec. Iss.* 1979, 13, 103-120.
- [9]Matsumoto, Genki et al. High abundance of algal 24-ethylcholesterol in Antarctic lake sediment. *Nature.* 1982, 299, 52-54.
- [10]Matsumoto, Genki I. et al. 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.* Kashiwaya, Kenji(ed). Springer-Verlag, 2003, p.75-94.
- [11]Matsumoto, Genki I. et al. Organic geochemical features of an extremely acid crater lake (Yugama) of Kusatsu-Shirane Volcano in Japan. *Geochem. J.* 1992, 26, 117-136.
- [12]矢野真一郎ほか。第2章 付着藻類・水質調査。河川整備基金助成事業「維持流量の弾力的運用による河川環境の保全・改善効果」報告書。2006. 6-14, (公財)河川財団, 東京。
- [13]日田市市民環境部環境課。日田市環境白書。2014, 第12号(平成25年度版), p.84-87, 日田市。
- [14]松本源喜ほか。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, 2006, 67, 1-11。
- [15]井上源喜ほか。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。2009, 58, 217-240。
- [16]Matsumoto, Genki. Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments-IV. Indicators of hydrocarbon pollution for waters. *Water Res.* 1982, 16, 1521-1527.
- [17]松本源喜ほか。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, 古今書院。1998, p.149-161。
- [18]Seifert W. K. et al. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1981, 45, 783-794.

- [19]Matsumoto, Genki, I. et al. Steranes and triterpanes in the Beacon Supergroup samples from southern Victoria Land in Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1981, 51, 2663-2671.
- [20]Peters, K. E. et al. eds. *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*, Cambridge University Press, 1155 p.
- [21]Mackenzie, A. S. et al. Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science.* 1982, 217, 491-504.
- [22] Suzuki, Noriyuki. Estimation of maximum temperature of mudstone by two kinetic parameters; epimerization of sterane and hopane. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, 48, 2273-2282.
- [23]O' Leary, W. M. 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. CRC Press, 1982, p. 391-434.
- [24]Reddy, G. S. N. et al. *Arthrobacter flavus* sp. nov., a psychrophilic bacterium isolated from a pond in McMurdo Dry Valley, Antarctica. *Int. J. Sys. Evol. Microbiol.* 2000, 50, 1553-1561.
- [25]Reddy, G. S. N. et al. *Kocuria polaris* sp. nov., an orange-pigmented psychrophilic bacterium isolated from an Antarctic cyanobacterial mat sample. *Int. J. Sys. Evol. Microbiol.* 2003a, 53, 183-187.
- [26]Reddy, G. S. N. et al. *Leifsonia rubra* sp. nov. and *Leifsonia aurea* sp. nov., psychrophiles from a pond in Antarctica. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2003b, 53, 977-984.
- [27]Jackson, L. L. et al. Insect waxes. *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes* (ed. Kolattukudy P.E.). 1976, p.201-233, Elsevier, Amsterdam.
- [28]Rampen, S. W. et al. A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers for diatom productivity. *Limnol. Oceanogr.* 2010, 55, 91-105.
- [29]矢野真一郎ほか. 堰による湛水域の流動造が滞留特性や水質構造へ与える影響－筑後川上流域における現地観測による検討－. *水工学論文集.* 2005, 49, 1525-1530.
- [30]Volkman, John K. et al. Microbial biomarkers. A review of recent research developments. *Org. Geochem.* 1998, 29, 1163-117.

Abstract

We studied biomarkers (hydrocarbons, fatty acids and sterols) in foam substances from the Chikugo River system in the Hita City area, Oita Prefecture to elucidate their source organisms and materials. Normal-alkanes with a predominance of odd-carbon numbers were found together with unidentified branched alkanes and unresolved complex mixture of hydrocarbons (UCMH), and with small amount of isoprenoid alkanes. Abundance of short-chain *n*-alkanoic acids (C₁₂-C₁₉) and cholesterol were found, along with the small amounts of long-chain *n*-alkanoic acids (C₂₀-C₃₀) and branched acids (*iso*- and *anteiso*-C₁₃-C₁₇). Biomarkers in foam substances are, therefore, mainly derived from microalgae and cyanobacteria with small amounts of vascular plants and eubacteria. The occurrence of UCMH as well as epimerized triterpanes and steranes strongly suggest the contribution of petroleum products from automobiles and road runoff including asphalts in the Chikugo River basin. Branched alkanes may be derived from insects such as Chironomidae. These organic components are important in the formation of foam substances in the Chikugo River system of the Hita City area.

(受付日 : 2017 年 6 月 13 日, 受理日 : 2017 年 7 月 26 日)



井上 源喜 (いのうえ げんき)

現職：大妻女子大学社会情報学部教授

東京都立大学理学研究科博士後期課程修了。

専門は地球化学・陸水学・温泉科学で、人間と地球の関わりについての研究を行っている。

主な著書：Matsumoto, Genki 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.

井上源喜・柏谷健二・箕浦幸治編著 (1998) 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. 269 p. 古今書院 (東京).

井上源喜 (2010) 宇宙・生命・社会 137億年のサイエンス 補訂版, 150 p., 開成出版 (東京).