

原 著

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

井上源喜¹⁾, 佐藤隆行²⁾, 長島秀行³⁾, 杉森賢司⁴⁾, 竹村哲雄²⁾

(平成 20 年 12 月 28 日受付, 平成 21 年 2 月 5 日受理)

Environmental Geochemical Characteristics and Sources of Organic Components in Hydrothermal Environments, Japan 1. Kusatsu and Yunotsu Hot Spring Sources

Genki I. MATSUMOTO¹⁾, Takayuki SATO²⁾, Hideyuki NAGASHIMA³⁾,
Kenji SUGIMORI⁴⁾ and Tetsuo TAKEMURA²⁾

Abstract

Organic components in sediment samples from Kusatsu hot spring sources (Shirahatanoyu, Yubatake and Sainokawara, etc.) in Gunma Prefecture, and deposit samples from Yunotsu hot spring source in Shimane Prefecture were studied to clarify their environmental geochemical features, sources and thermal stresses. Total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) contents in sediment samples from Kusatsu hot spring sources ranging from 0.568–2.83% and 0.021–0.151%, respectively, were relatively low, while TOC/TN weight ratios of the samples ranging from 9.13 to 109 were very high. Environmental geochemical features of organic compounds, in addition, revealed that organic components are derived from microorganisms, such as bacteria and algae, vascular plant debris in various ratios, and are derived from human activity. Especially, Shirahatanoyu, Oninochagama and Yubatake-1 samples are largely derived from vascular plant debris, while Yubatake-2,

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.

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

³⁾ 東京理科大学理学部教養・生物学研究室, 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3. ³⁾ Department of Biology, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Kagurazaka 1-3, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan.

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

Sainokawara-1 and Sainokawara-2 samples are mainly attributed to unicellular red alga (*Cyanidium caldarium*).

TOC and TN contents in deposit samples from Yunotsu hot spring source ranging from 0.094 to 1.54% and 0.019 to 0.470%, respectively, were very low, revealed that deposits were mainly composed of inorganic substances. Very low TOC/TN weight ratios (2.53–3.60) along with high relative abundance of branched (*iso*- and *anti-iso*-) alkanoids showed that organic components in the samples are mainly originated from thermophilic bacteria.

Thermally epimerized triterpanes and steranes were found both in Kusatsu and Yunotsu hot spring samples with various thermal maturities. They suggest strongly that organic components in the samples are affected by thermal stresses in the long period of time, together with some influences of petroleum products pollution by human activities, such as heavy oils, lubricants and asphalts.

Key words : Kusatsu hot spring source, Yunotsu hot spring source, sediment, organic components, hydrothermal environments, thermal stress

要 旨

本研究では熱水環境である群馬県草津温泉源泉の堆積物（白旗の湯, 湯畑, 西の河原源泉等）や、島根県温泉津（ゆのつ）温泉の元湯源泉沈殿物中に存在する有機成分 [全有機炭素 (TOC), 全窒素 (TN), 炭化水素, 脂肪酸, ステロール, フェノールカルボン酸] の環境地球化学的特徴を明らかにし, 環境条件と関連しそれらの起源および熱の影響について検討を行った. 草津温泉源泉の堆積物中の TOC 濃度は 0.568–2.83% と低かったが, TOC/TN 重量比は 9.1~109 とかなり高く大きく変動した. これらの堆積物における有機化合物の特徴より, バクテリア, 単細胞藻類などの微生物, 周囲の植物および人為汚染に由来する有機成分が, 種々の割合で混合していることが明らかになった. 特に西の河原の燈籠の池-1 では微生物の寄与が大きく, 白旗の湯, 湯畑-1, 西の河原の鬼の茶釜では維管束植物の寄与が大きいと判断される. 一方, 温泉津温泉の元湯源泉沈殿物の TOC 濃度は 0.049–1.54% とかなり低く, TOC/TN 重量比は 2.53–3.60 と著しく小さく, 分岐脂肪酸や *p*-ヒドロキシ安息香酸が多いことより, 有機成分は主として好熱性バクテリアなどの微生物に由来することが明らかになった.

草津温泉源泉の堆積物および温泉津温泉の元湯源泉沈殿物中には, 熱により熟成されたトリテルパンやステランが存在し, 熱水活動がこれらのバイオマーカーのエピ化に大きな影響を与えていることに加え, 石油関連物質 (重油, 潤滑油, アスファルト等) による人為汚染が示唆された.

キーワード : 草津温泉源泉, 温泉津温泉源泉, 熱水環境, 堆積物, 有機成分, 熱の影響

1. はじめに

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植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 (例えば, 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 (例えば, Matsumoto *et al.*, 1981, 1982, 2004 ; Matsumoto, 1993 ; 井上, 2008). 南極大陸には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ソー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.

わが国は火山国で地熱地帯や温泉などの熱水環境が豊富に存在する. 熱水環境中には好熱性細菌や好熱性のシアノバクテリアが分布し, バイオマーカー等の有機成分の環境地球化学的特徴は, 通常の陸水環境とは大きく異なると考えられ興味もたれる. 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は有するものの大きく変動するが, 堆積物や沈殿物は水と異なり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. Matsumoto and Watanuki (1990) は, 秋田県の焼山や富山県の立山の熱水環境中の堆積物中に存在する炭化水素や脂肪酸を分析し, これらが好熱性細菌や周辺の維管束植物等に由来することを明らかにしている. また, 強酸性環境である群馬県の草津白根山の湯釜における堆積物や土壌の有機地球化学的研究を行い, 有機成分は硫黄バクテリア等に由来すると報告している (Matsumoto and Watanuki, 1992). また, これらの熱水環境中に存在するトリテルパンやステランは, かなりの熱変性作用を受けており, 17 α (H) 17 β (H)-ホパンや 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-ステランが多く含まれていることを明らかにしている (Matsumoto and Watanuki, 1990, 1992). 本研究では群馬県草津温泉源泉の白旗の湯, 湯畑や西の河原 (瑠璃の池, 鬼の茶釜, 燈籠の池) の表層堆積物等, および島根県温泉津 (ゆのつ) 温泉の元湯源泉沈殿物における有機成分の環境地球化学的特徴を明らかにし, 環境条件と関連しそれらの起源および熱の影響について検討した.

2. 材料と方法

2.1 試料

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ひとつで, 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°C, pH は 1.7~2.1 である (長島, 2008). 綿抜 (1997) は草津温泉湯畑源泉における酸性度の 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. 白旗の湯, 湯畑および西の河原源泉における 2005 年の湧出量は, それぞれ 659, 4,040 および 1,073 L/min である (長島, 1997 ; 布施・長島, 2008). 草津温泉源泉の堆積物試料は, 白旗の湯, 湯畑および西の河原 (瑠璃の池, 鬼の茶釜, 燈籠の池) 源泉などでシルト質の場所を選び, 2007 年 7 月 6 日に採取し, 現地で pH, 水温を測定した (Fig. 1, Photo 1, Photo 2).

島根県の泉葉湯・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°C, 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). 元湯源泉の黄褐色の沈殿物は, 源泉を浴槽に配湯するための分け箱より 2006 年 11 月 3 日に杉森により採取された (Fig. 1, Photo 3). これらの試料は -30°C で冷凍保存し, 分析直前に室温で解凍した.

2.2 方法

1) 全有機炭素, 全窒素, 全炭素および全イオウの測定

草津温泉源泉の堆積物試料は自然解凍後約 0.3 g をガラス製スクリュウ管瓶 (3.5 ml) に入れ, 乾燥器中 110°C で 2 時間放置して乾固後, デシケーターに保存し全有機炭素 (TOC) 全窒素 (TN) 測

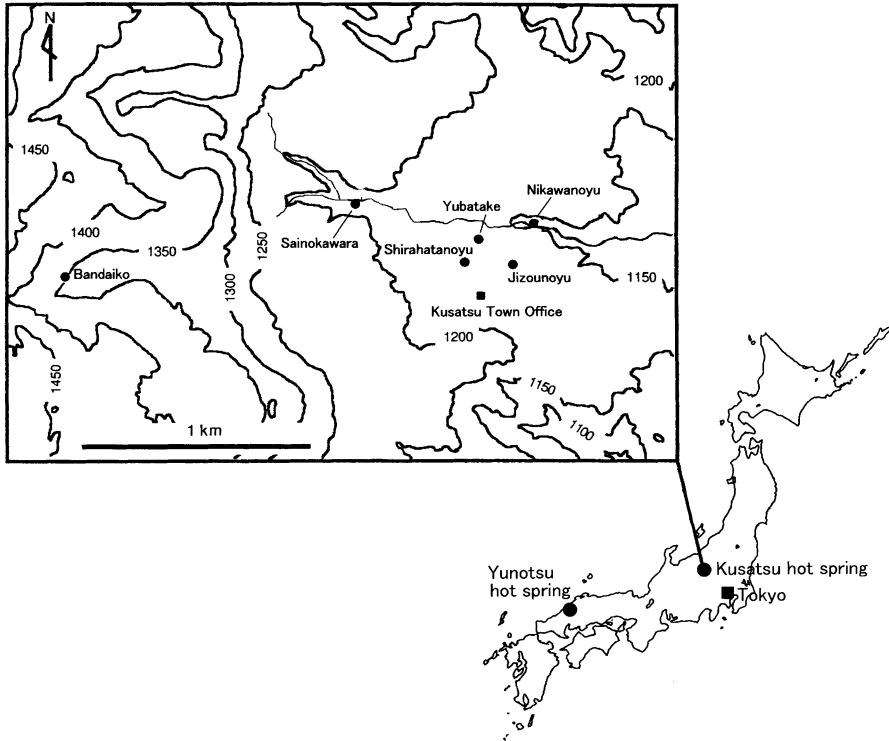


Fig. 1 Sampling sites of sediment samples from Kusatsu hot spring (Fuse and Nagashima, 2008) in Gunma Prefecture, and deposit samples from Yunotsu hot spring in Shimane Prefecture.



Photo 1 Yubatake hot spring source in Kusatsu hot spring, Gunma Prefecture.

定用試料とした。これらの試料は酸性のため無機炭酸塩除去のための塩酸処理を省略した。温泉津温泉源泉の沈殿物試料は草津温泉源泉の堆積物試料と同様の処理後、全炭素 (TC) および全イオン (TS) の測定用試料とした。試料は3個あったが、1個については表層から約1 cm 毎に表層, 中層, 内層の3層に分けて分析した。TOC, TN, TC または TS 濃度の測定は、自動元素分析計 (Fisons NA2500 Automatic Elemental Analyzer) を用いて行った。すなわち、試料5~10 mg をスズ製コンテナに入れて精秤し、これに触媒として五酸化バナジウムを数 mg 加

えた。1,800°C で燃焼後、ガスクロマトカラム (ポラパック Q, 3.0 m×3 mm i.d., 70°C) で分離したものを、熱伝導度検出器を用いて定量した。温泉津温泉源泉の沈殿物試料は TC および TS 測定後、無機炭酸塩を除去するため 6M 塩酸で処理し、ドラフト内のホットプレートで、突沸を避けるために徐々に温度を上げ、110°C で2時間おいて乾固し、TOC および TN 濃度の測定を自動元素分析計で行った。

2) 有機化合物の分析

有機化合物の分析は, Matsumoto *et al.* (1979, 1982, 2003) および Matsumoto and Watanuki (1992) の方法に準じて行った. 試料をケン化 (80°C, 2 時間) 後酢酸エチルで抽出し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー (160×5 mm i.d., 100 メッシュ, 水 5%) により, 炭化水素フラクションと極性 (脂肪酸・ステロール・フェノールカルボン酸) フラクションに分離した. 極性フラクションの 1/2 画分は, 脂肪酸をメチルエステルにするためにジアゾメタンで処理した (Matsumoto *et al.*, 2003). 残りの 1/2 画分はステロール・フェノールカルボン酸をトリメチルシリル (TMS) 誘導体にするために, 25% *N,O*-Bis (trimethylsilyl) acetamide アセトニトリル溶液で処理した. 有機化合物の測定は, ヒューズド・シリカキャピラリーカラム (J & W DB5, 30 m×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 K9 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, GC-MS) を使用して行った.

GC-MS 測定は, カラムオープン温度を 70 から 120°C までは 30°C/min, 120 から 320°C までは 8°C/min で昇温し, 最終温度で 3.34 分間保持し, 測定時間を 30 分として行った.

ヘリウムキャリアガス流量は 1.2 ml/min, 注入部温度は 280°C とした. GC-MS のインターフェイス温度は 300°C, イオン源温度は 250°C に設定した. イオン化電圧は 70 eV, フィラメント電流は 0.300 mA, フォトマル検出器電圧を -1200 V とした.

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



Photo 2 Sainokawara hot spring source in Kusatsu hot spring, Gunma Prefecture.



Photo 3 Deposit at Motoyu source of Yunotsu hot spring, Shimane Prefecture.

3. 結果および考察

3.1 試料採取地点の環境地球化学的特徴

草津温泉源泉の白旗の湯, 湯畑, 西の河原 (瑠璃の池, 鬼の茶釜, 燈籠の池) などの水温は 30.8~65.0°C であった (Table 1). 草津-W は湯畑近くのホテルの源泉である. 西の河原の鬼の茶釜が 65.0°C と最も高温であった. 西の河原-2 試料は湯川の河川水の混入がみられ 30.8°C と低温であった. 調査地点の pH は 1.93~2.21 とかなり酸性が強かった. 湯畑および西の河原の微細藻類については長島 (1995, 1997, 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

Table 1 Water temperature, pH, total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) concentrations in sediment samples from Kusatsu hot spring sources

Sample	Water temp./°C	pH	TOC/%	TN/%	TOC/TN	Remarks
Shirahatanoyu	48.9	2.16	2.24	0.021	109	Sediment
Kusatsu-W	50.0	2.15	0.57	0.030	19.2	Sediment
Yubatake-1	50.9	2.15	1.16	0.027	42.6	Sediment
Yubatake-2	45.6	2.11	ND	ND	ND	Pebbles with attached algae
Sainokawara-1	43.5	2.18	ND	ND	ND	Pebbles with attached algae
Sainokawara-2	30.8	2.00	ND	ND	ND	Pebbles with attached algae
Rurinoike	47.8	2.21	2.82	0.124	22.6	Sediment
Oninochagama	65.0	1.96	1.02	0.022	46.8	Sediment
Tourounoike-1	48.1	1.93	0.72	0.078	9.14	Sediment
Tourounoike-2	44.5	1.93	2.83	0.151	18.7	Sediment

ND: Not determined.

Table 2 Total carbon (TC), total sulfur (TS), TOC, TN and total inorganic carbon (TIC) concentrations in deposit samples from Yunotsu hot spring source*¹

Sample	TC/%	TS/%	TOC/%	TN/%	TIC/%	TIC/TC/%	TOC/TN	TS/TOC
Y-1	3.79	0.511	1.544	0.470	2.25	59.3	3.29	0.33
Y-2	1.95	0.288	0.928	0.258	1.03	52.5	3.60	0.31
Y-3a* ²	0.36	0.075	0.049	0.019	0.31	86.5	2.53	1.54
Y-3b* ²	0.33	0.078	0.085	0.026	0.24	74.2	3.28	0.93
Y-3c* ²	0.41	0.074	0.066	0.026	0.34	83.7	2.55	1.12

*¹ Samples were taken on 28 November 2006. Water temperature and pH were 49.4°C and 6.07, respectively.

*² 3a, 3b and 3c are top (1 cm), middle (1 cm) and inner (1 cm) layers, respectively.

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* が混在していた.

温泉津温泉の元湯源泉は 2005 年 11 月 3 日に測定したところ, 水温は 49.4°C で pH は 6.07 と弱酸性であった (Table 2). 温泉沈殿物は黄褐色の固体で容易に粉碎できた (Photo 3).

3.2 TC, TOC, TN, TIC および TS の特徴

草津温泉源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% および 0.021~0.151% と試料間で大きく異なった (Table 1). 草津-W 試料の TOC 濃度が 0.57% と最も低く, 白旗の湯, 瑠璃の池および燈籠の池-2 では 2% を超えていた. これらを湖底堆積物と比較すると, 貧栄養湖のバイカル湖が 2.0~3.1% (Williams *et al.*, 1993; Matsumoto *et al.*, 2000, 2003), 中栄養湖のミンガン湖が約 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, 草津温泉源泉の堆積物試料は, 貧栄養湖の TOC 濃度がそれ以下であることが判明した. このことから, 湖環境に比べ熱水環境のような特殊な環境に存在する生物量は少ないことが推測できる.

草津温泉源泉の堆積物の TOC/TN 重量比は 9.1~109 と大きく変動した (Table 1). 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 9.1 と藻類が主として寄与していると考えられる (例えば, Matsumoto

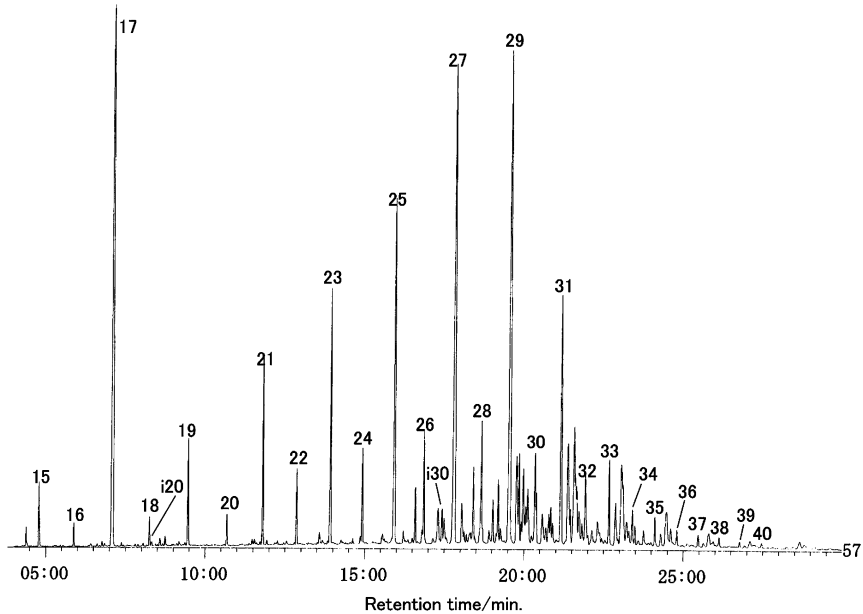


Fig. 2 Mass chromatogram (m/z 57) of hydrocarbons obtained from Rurinoike sediment of Sainokawara source in Kusatsu hot spring sources. Arabic figures on the peaks denote carbon chain length of n -alkanes. i: Isoprenoid alkanes.

et al., 2000, 2003; 松本ら, 2006). なお, 湯畑および西の河原で採取された小石に付着した藻類については TOC および TN の測定は行わなかった。

草津温泉源泉の沈殿物の TC, TS, TOC, TN および全無機炭素 (TIC=TC-TOC) 濃度は, それぞれ 0.33~3.79%, 0.074~0.511%, 0.049~1.54%, 0.019~0.470% および 0.24~2.25% であった (Table 2). TC 中の TIC は 52.5~86.5% とかなり高く, 炭酸塩がかなり多く含まれていることが明らかになった. TOC 濃度は草津温泉源泉の堆積物と比較しかなり低かった (Table 2). Y-3 の 3 層 (表層=Y-3a, 中層=Y-3b, 内層=Y-3c) については, 系統的な濃度変動がみられなかった. 沈殿物の TOC/TN 重量比は 2.53~3.60 の範囲で著しく低く, 有機成分の大部分がバクテリアなどの微生物由来であると判断される (例えば, Matsumoto *et al.*, 2000, 2003; 松本ら, 2006).

3.3 有機化合物の特徴

1) 炭化水素

草津温泉源泉の西の河原・瑠璃の池堆積物から得られた炭化水素フラクションのマスキロマトグラム (m/z 57) には, 炭素数 n -C₁₇ と n -C₂₉ に頂点を有する一連の n -アルカン (n -C₁₅~ n -C₄₂) が奇数炭素優位で, イソプレノイドアルカン (i -C₂₀, i -C₃₀) とともに検出された (Fig. 2). 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. 草津温泉源泉の堆積物中の n -アルカン (n -C₁₅~ n -C₄₀) の主成分 (>10%) は, 主として n -C₁₇, n -C₂₅, n -C₂₆, n -C₂₇, または n -C₂₉ であった (Table 3). 湯畑-2, 西の河原-1 および西の河原-2 は小石に付着した藻類を分析したが, 湯畑-2 および西の河原-2 では n -C₁₇ アルカンが著しく多く, 試料採取地点に分布する *C. caldarium* の特徴を反映している (Nagashima *et al.*, 1986). イソプレノイドアルkanは, プリスタン (i -C₁₉), フィタン (i -C₂₀) またはスクアラン (i -C₃₀) が検出されている. 鬼の茶釜の堆積物では, n -アルカンとともに 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、キャピタリーカラムでも分離できない成分である (例えば, 松本ら, 2006)。鬼の茶釜の UCMH は炭化水素全体の 52.1% を占めていた。

温泉津温泉源泉の沈殿物中の *n*-アルカンは, 1 成分が 10% を超える成分はみられず奇数炭素優位性も小さかった (Table 3)。イソプレノイド-アルカンは草津温泉と同様に, *i*-C₁₉, *i*-C₂₀ または *i*-C₃₀ が検出された。温泉津-2 試料では UCMH が検出され, 炭化水素全体の 73.6% を占めていた。

草津温泉源泉の西の河原・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クロマトグラム (*m/z* 191) を Fig. 3 に示す。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。これらの化合物の同定結果は他の堆積物試料の分析結果とともに Table 4 に示す。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} ホペンであった。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)。温泉津温泉源泉の沈殿物でも同様であったが, Y-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。

草津温泉源泉の西の河原・瑠璃の池堆積物から得られた堆積物のステランのマスクロマトグラム

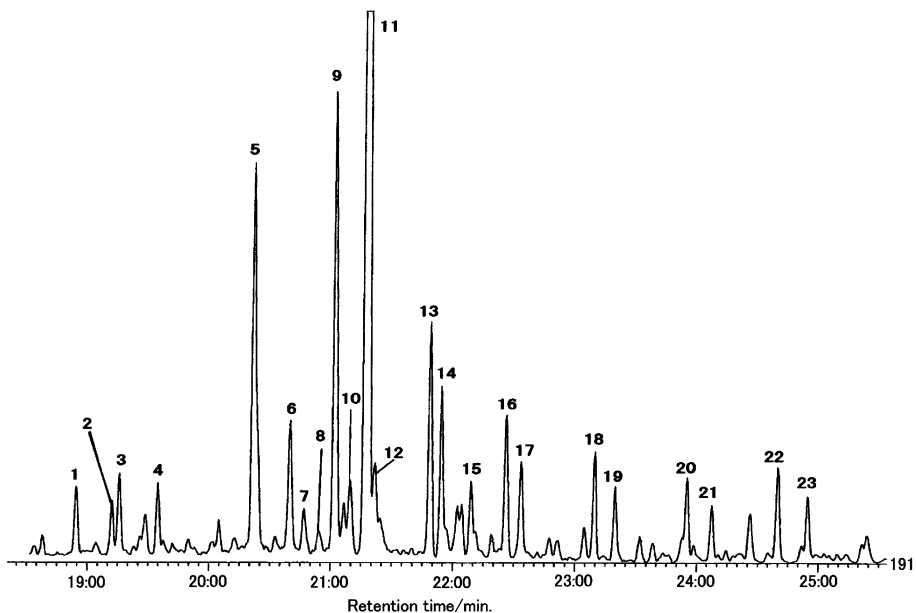


Fig. 3 Mass chromatogram (*m/z* 191) of triterpanes obtained from Rurinoike sediment of Sainokawara source in Kusatsu hot spring sources. 1: 18 α (H)-22, 29, 30-trisnorneohopane. 2: 22, 29, 30-trisnorhop-17 (21)-ene. 3: 17 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopane. 4: 17 β (H)-22, 29, 30-trisnorhopane. 5: 17 α (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.

Table 4 Triterpanes, triterpenes and moretanes found in sediment samples from Kusatsu hot spring sources, and deposit samples from Yunotsu hot spring source

Compound	Kusatsu					Yunotsu								
	Shirahata-noyu	Kusatsu-W	Yubatake-1	Yubatake-2*	Saino-kawara-1**	Saino-kawara-2**	Ruri-noike	Onino-chagama	Tourou-noike-1	Tourou-noike-2	Y-1	Y-2	Y-3*	
Composition/%*														
1: 18 α (H)-22,29,30-Trisnorhopane	4.02	3.11	4.94	1.30	1.27	2.35	1.28	1.02	1.24	3.74	1.75	3.12	—	—
2: 22,29,30-Trisnorhop-17(2)-ene	0.22	0.17	0.41	2.36	2.97	1.09	0.93	5.28	1.41	0.24	0.83	0.59	—	—
3: 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopane	3.03	2.91	3.24	2.65	1.79	2.20	1.49	1.27	0.81	2.10	2.84	2.73	—	—
4: 17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopane	1.18	1.16	0.81	9.86	3.38	2.35	1.08	1.55	0.19	0.28	1.25	0.98	—	—
5: 17 α (H), 21 β (H)-30-Norhopane	17.30	17.43	17.94	10.95	10.76	16.28	9.19	10.57	4.91	18.23	16.34	15.17	—	—
6: Hop-17(2)-ene	3.59	4.41	3.33	1.25	3.00	0.91	2.78	6.48	4.97	3.18	4.62	2.15	—	—
7: 17 β (H), 21 α (H)-30-Normoretane	1.54	1.71	1.43	2.43	1.36	1.76	0.93	1.93	0.00	1.08	1.16	1.16	—	—
8: 18 α (H)-Oleanane	0.79	1.69	0.68	0.00	0.63	0.63	0.51	1.89	0.00	0.58	1.46	0.54	—	—
9: 17 α (H), 21 β (H)-Hopane	13.92	15.90	14.61	11.90	10.96	14.16	8.39	0.44	5.00	12.11	11.29	13.19	—	—
10: Neohop-13(18)-ene	1.07	1.58	1.35	2.19	4.17	2.42	1.53	0.00	0.95	3.91	2.68	1.82	—	—
11: C _{30:1} Hopene	3.48	9.54	7.85	20.37	43.39	12.17	47.28	8.57	63.44	15.43	13.00	15.34	—	—
12: C _{30:1} Hopene	2.82	3.58	3.68	5.76	0.00	2.54	2.66	10.38	6.25	2.12	1.20	2.08	—	—
13: (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopane	8.16	6.99	7.85	4.51	4.90	6.82	3.97	2.37	2.10	8.02	7.57	7.70	—	—
14: (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopane	6.74	5.74	6.30	3.82	3.08	5.88	3.19	6.48	1.36	5.83	4.96	5.90	—	—
15: 17 β (H), 21 β (H)-Hopane	0.94	1.16	0.93	7.16	3.37	2.80	1.75	8.29	0.00	0.90	1.09	0.84	—	—
16: (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30,31-Bishomohopane	6.10	4.18	5.49	2.82	0.99	4.73	2.66	3.20	1.24	4.46	6.38	5.14	—	—
17: (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30,31-Bishomohopane	4.18	3.26	3.33	1.90	2.10	2.95	1.87	1.62	0.69	2.86	4.15	3.45	—	—
18: (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-Trishomohopane	4.65	3.32	3.80	1.79	1.67	3.25	1.81	1.34	0.96	3.06	4.51	4.08	—	—
19: (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-Trishomohopane	2.93	2.19	2.33	1.36	0.00	2.50	1.32	7.67	0.63	2.57	1.76	2.68	—	—
20: (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33-Tetrakisomohopane	3.47	3.24	3.16	1.35	0.00	3.01	1.47	2.10	1.43	3.12	3.21	3.06	—	—
21: (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33-Tetrakisomohopane	2.25	1.63	1.97	1.33	0.00	2.02	1.03	11.60	0.48	1.89	3.17	2.08	—	—
22: (22S)-17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34-Pentakisomohopane	3.68	3.08	2.51	1.55	0.00	3.62	1.69	1.99	0.72	2.17	1.97	3.33	—	—
23: (22R)-17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34-Pentakisomohopane	3.93	2.02	2.05	1.42	0.00	3.54	1.16	3.97	1.25	2.11	2.79	2.87	—	—
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopane	1.21	1.22	1.25	1.18	1.59	1.16	1.25	0.36	1.54	1.38	1.53	1.30	—	—
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30,31-Bishomohopane	1.46	1.28	1.65	1.48	0.47	1.60	1.42	1.98	1.80	1.56	1.54	1.49	—	—
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-Trishomohopane	1.59	1.52	1.63	1.32	—	1.30	1.37	0.17	1.53	1.19	2.57	1.52	—	—
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33-Tetrakisomohopane	1.54	1.99	1.61	1.02	—	1.49	1.42	0.18	3.00	1.65	1.01	1.47	—	—
(22S/22R)-17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34-Pentakisomohopane	0.94	1.52	1.22	1.09	—	1.02	1.45	0.50	0.57	1.03	0.71	1.16	—	—

*1 Arabic figures correspond peak numbers in Fig. 3. *2 Pebbles with attached algae. *3 Not detected.

(m/z 217) を Fig. 4 に示す. 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. これらの化合物の同定結果は他の草津温泉源泉の堆積物および温泉津温泉源泉の沈殿物試料の分析結果とともに Table 5 に示す. 草津温泉源泉の堆積物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). Y-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った. なお, 西の河原-1 および Y-3 試料ではステランは低濃度のため検出されなかった.

2) 脂肪酸

草津温泉源泉の西の河原・瑠璃の池堆積物から得られた脂肪酸のガスクロマトグラム (TIC) およびマスプロマトグラムを (m/z 74) を Fig. 5 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 -C₃₄) 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. 草津温泉源泉の堆積物における脂肪酸の主成分は, n -C₁₆, n -C₂₂, n -C₂₄, n -C_{16:1} (炭素数: 不飽和数) または n -C_{18:1} で, 最も卓越する脂肪酸はすべての試料で n -C₁₆ アルカノイック酸であった (Table 6). 不飽和脂肪酸の割合が比較的小さく, 堆積物中の有機物に占める生細胞が少ないためと考えられる. すなわち, 不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸より分解されやすく, 有機物の蓄積過程で消失したと思われる (例えば, Matsumoto *et al.*, 2004). 温泉津温泉源泉の沈殿物における脂肪酸の主成分は, n -C₁₆ のみで 56.7~60.5% を占めており, 草津温泉源泉の堆積物とは大きく異なっており, 特に長鎖 n -アルカノイック酸および不飽和脂肪酸の割合もかな

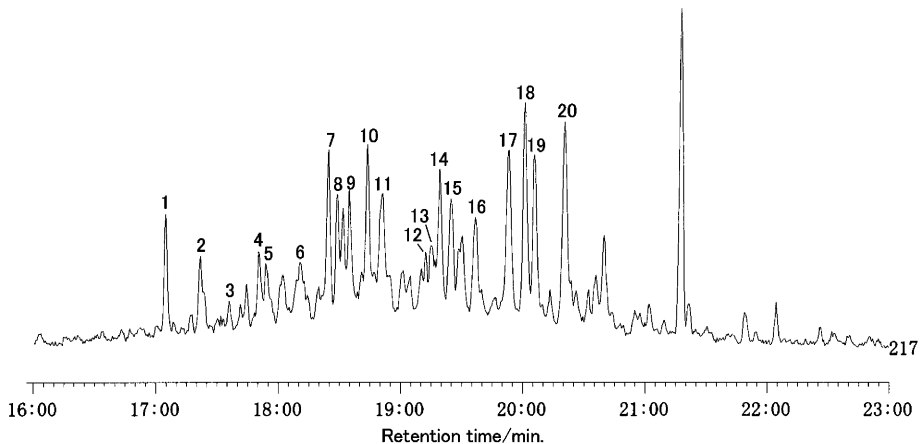


Fig. 4 Mass chromatogram (m/z 217) of steranes and diasteranes obtained from Rurinoike sediment of Sainokawara in Kusatsu hot spring sources. 1 : (20S)-13 β (H), 17 α (H)-Diacholestane. 2 : (20R)-13 β (H), 17 α (H)-Diacholestane. 3 : (20S)-13 α (H), 17 β (H)-Diacholestane. 4 : (20R)-13 α (H), 17 β (H)-Diacholestane. 5 : (20S)-24-Methyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane. 6 : (20R)-24-Methyl-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.

Table 5 Steranes and diasteranes found in sediment samples from Kusatsu hot spring sources, and deposit samples from Yunotsu hot spring source

Composition/% ^{*1}	Compound	Kusatsu							Yunotsu					
		Shirahata-noyu	Kusatsu-W	Yubatake-1	Yubatake-2	Saino-kawara-1 ^{*2,*3}	Saino-kawara-2 ^{*2}	Ruri-noike	Onino-chagama	Tourou-noike-1	Tourou-noike-2	Y-1	Y-2	Y-3 ^{*3}
1 : (20S)-13 β (H), 17 α (H)-Diacholestane		4.64	4.46	3.66	10.02	—	2.57	4.80	0.00	4.44	4.84	7.39	3.59	—
2 : (20R)-13 β (H), 17 α (H)-Diacholestane		2.91	3.36	3.06	0.00	—	2.64	4.42	0.00	3.56	3.18	2.10	2.69	—
3 : (20S)-13 α (H), 17 β (H)-Diacholestane		0.71	0.84	1.61	0.00	—	1.12	0.78	0.00	0.64	2.81	0.00	0.81	—
4 : (20R)-13 α (H), 17 β (H)-Diacholestane		2.90	2.02	1.04	0.00	—	3.14	2.47	0.00	2.64	2.22	0.00	2.94	—
5 : (20S)-24-Methyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane		2.42	1.98	2.41	0.00	—	1.56	2.57	0.00	3.74	9.14	0.00	2.71	—
6 : (20R)-24-Methyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane		1.53	1.68	3.27	0.00	—	4.25	5.35	0.00	2.42	0.00	28.38	3.31	—
7 : (20S)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Cholestane		6.51	6.65	5.78	8.40	—	9.10	5.38	8.84	6.21	11.52	5.63	5.96	—
8 : (20S)-24-Methyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane + (20R)-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane		4.96	3.97	5.68	9.39	—	4.17	3.55	0.00	4.05	8.19	3.33	4.20	—
9 : (20S)-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Cholestane + (20R)-24-methyl-13 α (H), 17 β (H)-diacholestane		3.45	1.93	3.72	9.60	—	3.62	3.25	0.00	5.08	3.55	3.56	3.94	—
10 : (20R)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Cholestane		7.39	9.66	5.66	8.96	—	5.16	4.24	34.97	3.99	12.04	0.00	7.08	—
11 : (20R)-24-Ethyl-13 β (H), 17 α (H)-diacholestane		6.93	6.64	5.24	8.44	—	5.22	6.32	0.00	6.77	0.00	0.00	7.99	—
12 : (20S)-24-Ethyl-13 α (H), 17 β (H)-diacholestane		2.56	2.35	4.24	0.00	—	0.66	1.69	0.00	2.32	0.00	0.00	2.00	—
13 : (20S)-24-Methyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane		3.32	2.28	3.08	0.00	—	1.86	3.72	0.00	2.79	0.00	0.00	4.74	—
14 : (20R)-24-Methyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane + (20R)-24-methyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane		4.12	5.94	5.32	0.00	—	3.07	6.18	0.00	6.86	5.61	2.08	5.21	—
15 : (20S)-24-Methyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane		3.51	4.26	9.72	0.00	—	3.55	5.72	0.00	4.45	0.00	0.00	4.75	—
16 : (20R)-24-Methyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane		3.65	6.72	2.69	0.00	—	4.81	5.85	0.00	2.90	6.55	0.00	4.09	—
17 : (20S)-24-Ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane		8.67	8.26	9.08	14.67	—	11.67	7.51	0.00	12.28	3.48	6.99	8.84	—
18 : (20R)-24-Ethyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane + (20R)-24-ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane		9.52	8.34	9.46	16.61	—	11.24	8.83	0.00	10.26	9.43	14.48	9.30	—
19 : (20S)-24-Ethyl-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-cholestane		8.52	5.14	7.45	0.00	—	8.84	6.85	0.00	7.45	5.07	9.90	7.52	—
20 : (20R)-24-Ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane		11.79	13.54	7.82	13.91	—	11.75	10.51	56.19	7.17	12.36	16.15	8.32	—
Relative abundance of (20R)-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-sterane/%														
C ₂₇		32.4	32.3	35.0	39.2	—	23.8	20.6	38.4	28.4	38.9	0.0	36.3	—
C ₂₈		16.0	22.5	16.6	0.0	—	22.2	28.4	0.0	20.7	21.2	0.0	21.0	—
C ₂₉		51.6	45.2	48.3	60.8	—	54.1	51.0	61.6	51.0	39.9	100.0	42.7	—
(20S)/(20R)-24-Ethyl-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-cholestane		0.74	0.61	1.16	1.05	—	0.99	0.71	—	1.71	0.28	0.43	1.06	—

*1 Arabic figures correspond peak numbers in Fig. 4. *2 Pebbles with attached algae. *3 Not detected.

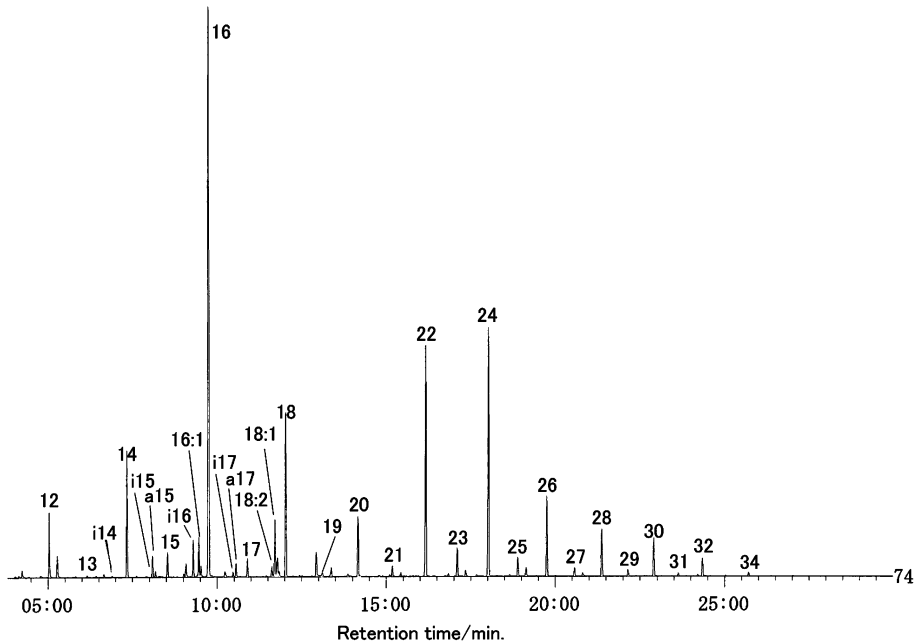


Fig. 5 Mass chromatogram (m/z 74) of fatty acids obtained from Rurinoike sediment of Sainokawara source in Kusatsu hot spring sources. Arabic figures on the peaks denote carbon chain length of n -alkanoic acids. i : iso. a : anti-iso. m : n : Carbon chain length : number of unsaturation.

り低いのが特徴である (Table 6).

3) ステロール

草津温泉源泉の西の河原・瑠璃の池堆積物から得られたステロールのガスクロマトグラム, ステノール (m/z 129) およびスタノール (m/z 215) のマスプロマトグラムを Fig. 6 に示す. 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 -コレストアン-3 β -オール (コレスタノール), 24-メチル-5 α -コレストアン-3 β -オール (24-メチルコレスタノール), 24-エチル-5 α -コレストアン-3 β -オール (24-エチルコレスタノール)] が検出されている (Fig. 6). これらのステロールは草津温泉源泉のすべての堆積物試料で検出された (Table 7). 草津温泉源泉の堆積物で最も卓越するステロールはすべて 24-エチルコレステロールであった. 温泉津温泉源泉の沈殿物でも同様にこれらの 6 種のステロールが検出されたが, 最も卓越するステロールはコレステロールまたは 24-エチルコレステロールであった (Table 7).

4) フェノールカルボン酸

草津温泉源泉の西の河原・瑠璃の池堆積物から得られたフェノールカルボン酸のガスクロマトグラム (TIC) およびマスプロマトグラム (m/z 267, m/z 293, m/z 297, m/z 327, m/z 338) を Fig. 7 に示す. 一連のフェノールカルボン酸 [*o*-ヒドロキシ安息香酸, *m*-ヒドロキシ安息香酸, *p*-ヒドロキシ安息香酸, バニリン酸, シリंगा酸, *p*-クマル酸 (*cis*), *p*-クマル酸 (*trans*), フェラル酸 (*cis*), フェラル酸 (*trans*)] がマスプロマトグラム上に検出されている. これらの一連のフェノールカルボン酸は草津温泉源泉の全ての試料で検出された (Table 8). 最も卓越するフェノールカルボン酸

Table 6 Fatty acids found in sediment samples from Kusatsu hot spring sources, and deposit samples from Yunotsu hot spring source

Fatty acid	Kusatsu						Yunotsu						
	Shirahata-noyu	Kusatsu-W	Yubatake-1	Yubatake-2 ^{#1}	Saino-kawara-1 ^{#1}	Saino-kawara-2 ^{#1}	Ruri-noike	Onino-chagama	Tourou-noike-1	Tourou-noike-2	Y-1	Y-2	Y-3
<i>n</i> -Short													
12	0.24	11.13	15.53	0.78	1.09	1.63	2.46	2.66	3.98	2.56	2.58	2.69	8.24
13	0.02	0.39	0.36	0.08	0.07	0.14	0.08	0.14	0.13	0.11	0.08	0.12	0.16
14	0.43	3.97	3.56	1.57	2.28	21.05	5.15	2.65	7.98	5.17	5.51	5.48	8.32
15	0.20	1.25	1.27	1.43	1.17	1.27	2.99	1.48	3.77	2.98	1.32	1.42	1.11
16	39.95	33.17	30.35	61.27	70.38	44.54	32.03	26.25	31.25	24.30	60.36	60.47	56.58
17	0.50	0.94	1.44	2.66	1.27	0.38	0.82	2.37	0.94	1.00	1.89	1.96	1.23
18	12.09	13.12	12.39	14.35	8.99	3.27	7.41	19.06	6.19	5.44	4.79	4.97	4.81
19	0.09	0.22	0.19	0.17	0.08	0.08	0.25	1.01	0.38	0.38	0.13	0.13	0.14
<i>n</i> -Short/%	53.52	64.18	65.09	82.31	85.33	74.27	49.30	54.97	54.44	41.95	76.66	77.25	80.59
<i>n</i> -Long													
20	6.05	2.14	1.03	0.47	0.21	0.34	2.77	3.89	1.56	2.93	0.41	0.41	0.50
21	0.46	0.34	0.29	0.04	0.03	0.06	0.48	0.84	0.54	0.82	0.04	0.03	0.06
22	2.68	3.90	4.72	1.12	1.14	1.14	11.46	5.19	5.72	11.93	0.43	0.42	0.39
23	0.62	1.01	1.30	0.05	0.04	0.11	1.32	2.43	0.89	1.82	0.03	0.03	0.07
24	3.18	7.83	9.08	3.34	2.13	1.76	12.74	8.91	9.62	14.91	0.13	0.11	0.35
25	0.47	0.85	1.22	0.05	0.03	0.05	0.99	1.98	0.57	1.37	0.01	0.01	0.06
26	1.26	3.20	3.62	0.23	0.10	0.17	4.01	4.63	2.50	4.09	0.05	0.04	0.16
27	0.12	0.39	0.50	0.02	0.01	0.02	0.42	0.88	0.36	0.38	0.01	0.01	0.03
28	0.66	1.81	1.53	0.05	0.05	0.09	2.31	2.51	1.26	2.34	0.08	0.08	0.12
29	0.33	0.31	0.35	0.01	0.00	0.35	0.02	0.74	0.22	0.48	0.01	0.00	0.02
30	0.39	1.38	1.32	0.39	0.00	0.08	1.99	2.04	0.95	2.05	0.05	0.00	0.13
31	0.16	0.16	0.26	0.00	0.00	0.01	0.18	0.30	0.10	0.20	0.00	0.00	0.01
32	0.27	1.05	0.89	0.00	0.00	0.05	0.94	0.73	0.41	0.82	0.00	0.00	0.10
33	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.08	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00
34	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.18	0.09	0.16	0.00	0.00	0.00
<i>n</i> -Long/%	16.67	24.66	26.12	1.40	0.79	3.89	40.21	35.33	24.81	44.54	1.24	1.15	2.00
Branched													
i13	0.01	0.07	0.09	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	0.06	0.37	0.32	0.26
i14	0.02	0.46	0.86	0.10	0.11	0.10	0.06	0.04	0.09	0.10	0.53	0.44	0.39
i15	0.20	0.42	0.99	0.24	0.18	0.33	0.87	0.30	1.79	1.45	6.74	6.40	7.24
i16	0.10	3.26	1.89	4.64	4.23	2.75	1.52	2.03	7.02	4.88	1.65	1.62	2.33
i17	0.06	0.67	0.24	0.08	0.06	0.11	0.22	0.28	0.48	0.43	4.52	4.43	2.50
a13	0.01	0.15	0.13	0.18	0.18	0.03	0.09	0.04	0.24	0.14	0.04	0.03	0.07
a15	0.03	0.49	0.21	0.08	0.13	0.40	0.26	0.09	0.38	0.39	1.84	1.57	0.89
a17	0.06	1.32	0.42	0.59	0.68	0.54	0.63	0.44	1.38	1.05	0.60	0.51	0.88
Branched/%	0.48	6.83	4.84	5.92	5.59	4.27	3.65	3.24	11.45	8.49	16.29	15.31	14.56
Unsaturated													
16:1	0.45	0.26	0.28	0.03	0.18	14.90	1.77	0.10	2.69	1.85	3.73	4.21	1.23
18:1a	17.83	2.00	1.13	0.64	5.12	1.64	3.02	4.29	3.19	1.29	0.18	0.22	0.59
18:1b	9.91	1.82	1.43	0.36	0.33	0.46	1.57	0.86	1.73	0.94	1.54	1.53	0.42
18:2	0.00	0.00	0.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.62	0.35	0.08	0.08	0.14
18:3	1.14	0.24	0.22	1.87	2.67	0.57	0.48	1.22	1.06	0.59	0.28	0.25	0.45
Unsaturated/%	29.33	4.33	3.96	10.37	8.29	17.56	6.84	6.47	9.29	5.02	5.81	6.29	2.85
Total/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
<i>n</i> -Long/ <i>n</i> -Short	0.312	0.384	0.401	0.017	0.009	0.052	0.816	0.643	0.456	1.062	0.016	0.015	0.025
CP ₁₇ (C ₁₇ -C ₃₀) ^{#2}	22.5	12.6	9.8	17.5	30.9	18.2	13.6	6.59	8.80	7.62	20.6	19.7	25.5

*¹ Pebbles with attached algae. *² Carbon preference index for *n*-alkanoic acids.

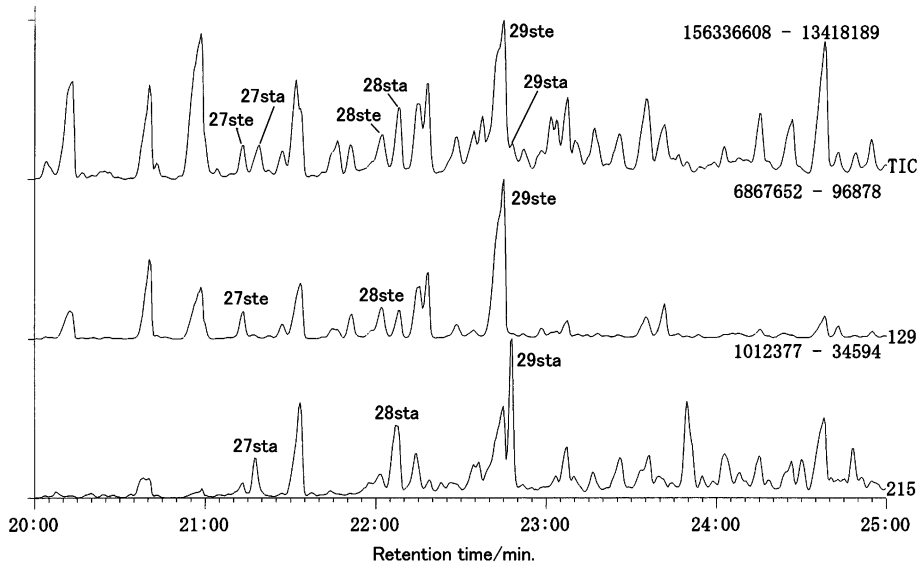


Fig. 6 Gas chromatogram (TIC) and mass chromatograms (m/z 129, 215) of sterols found in Rurinoike sediment of Sainokawara source in Kusatsu hot spring sources. 27ste : Cholesterol. 27sta : Cholestanol. 28ste : 24-Methylcholesterol. 28sta : 24-Methylcholestanol. 29ste : 24-Ethylcholesterol. 29sta : 24-Ethylcholestanol.

は *p*-ヒドロキシ安息香酸またはバニリン酸であった。温泉津温泉源泉でもこれらの一連のフェノールカルボン酸が検出されたが、最も卓越するのは *p*-ヒドロキシ安息香酸または *p*-クマル酸 (*trans*) であった (Table 8)。熱水環境におけるフェノールカルボン酸の分析例はほとんどないが、多摩川等の堆積物では *p*-クマル酸が最も卓越し組成はかなり異なる (Matsumoto and Hanya, 1980a)。

3.4 有機成分の起源

TOC/TN 重量比は有機物の起源を反映し、外来性の維管束植物で 15 以上、藻類等の微生物で 4 ~10 である (Eartel and Hedges, 1985 ; Krishnamurthy *et al.*, 1986 ; Meyers and Ishiwatari, 1993 ; Matsumoto *et al.*, 2003)。草津温泉源泉の堆積物の TOC/TN 重量比は 2.53-109 の範囲で大きく変動するが (Table 1)、温泉津温泉源泉の沈殿物の TOC/TN 重量比は 2.53~3.60 と極めて小さい (Table 2)。特に草津温泉源泉の白旗の湯、鬼の茶釜、湯畑-1 および瑠璃の池の堆積物は、TOC/TN 重量比が 20 以上で、維管束植物片を含む外来性有機物の影響がかなり大きいと判断される。草津-W、燈籠の池-2 および燈籠の池-1 では外来性有機物と、*C. caldarium* (Tilden) Geitler や *G. sulphuraria* (Galdieri) などの現存藻類 (長島, 1995, 1997, 2008) に由来する自生性有機物の両方が寄与していると考えられる。特に *n*-C₁₇ アルカンが多く含まれる湯畑-1、西の河原-2、瑠璃の池および燈籠の池では紅藻 *C. caldarium* の寄与が大きいといえよう (Table 3, Nagashima *et al.*, 1986)。それに対し、温泉津温泉源泉の沈殿物中の有機物の大部分は、自生性のバクテリア等の微生物の寄与によると判断される。

炭化水素は自然界に広く分布し有機成分の起源や熟成度のバイオマーカーとして広く用いられている。長鎖 (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

Table 7 Sterols founds in sediment samples from Kusatsu hot spring sources, and deposit samples from Yunotsu hot spring source

Sterol	Kusatsu						Yunotsu						
	Shirahata- noyu	Kusatsu-W	Yubatake-1	Yubatake-2*1	Saino- kawara-1*1	Saino- kawara-2*1	Ruri- noike	Onino- chagama	Tourou- noike-1	Tourou- noike-2	Y-1	Y-2	Y-3
Composition/%													
Stenol													
Cholest-5-en-3 β -ol (A)	10.7	23.3	27.1	—	—	—	6.3	16.5	5.7	7.9	26.0	53.3	39.7
24-Methylcholest-5-en-3 β -ol (B)	4.0	8.4	8.7	—	—	—	12.0	4.8	16.8	12.1	3.4	1.6	5.8
24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (C)	76.1	45.4	48.7	—	—	—	72.3	63.9	70.8	71.6	66.3	41.7	45.3
Stanol													
5 α -Cholestan-3 β -ol (D)	0.8	2.2	3.0	—	—	—	1.4	2.3	0.4	1.1	1.0	1.6	2.2
24-Methyl-5 α -cholestan-3 β -ol (E)	0.7	4.6	3.4	—	—	—	3.5	2.0	3.2	3.4	1.5	0.9	2.3
24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol (F)	7.7	16.0	9.1	—	—	—	4.6	10.6	3.0	4.0	1.8	0.8	4.7
Total/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
C ₂₇ -C ₂₉ sterol composition/%													
C ₂₇ sterol (A+D)	11.5	25.5	30.1	—	—	—	7.7	18.7	6.1	9.0	47.0	54.9	41.8
C ₂₈ sterol (B+E)	4.7	13.0	12.1	—	—	—	15.5	6.8	20.1	15.4	4.9	2.5	8.1
C ₂₉ sterol (C+F)	83.7	61.4	57.8	—	—	—	76.9	74.4	73.9	75.6	48.1	42.6	50.0
Ratio/%													
C ₂₉ /(C ₂₇ +C ₂₈ sterol)/%	87.9	70.6	65.8	—	—	—	90.9	79.9	92.4	89.4	50.6	43.7	54.5
Stanol/sterol/%													
C ₂₇ stanol/sterol	7.0	8.8	10.0	—	—	—	18.4	12.1	7.0	12.4	3.7	3.0	5.2
C ₂₈ stanol/sterol	14.8	35.3	28.0	—	—	—	22.6	29.2	16.2	21.8	30.3	34.6	28.6
C ₂₉ stanol/sterol	9.1	26.0	15.8	—	—	—	5.9	14.2	4.1	5.3	2.6	2.0	9.4

*1 Pebbles with attached algae. Not determined.

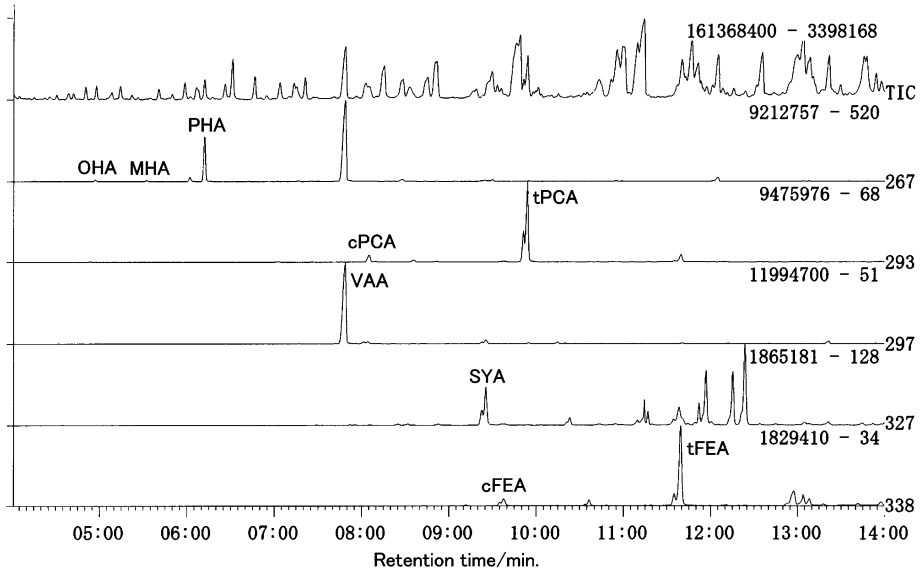


Fig. 7 Gas chromatogram (TIC) and mass chromatograms (m/z 267, 293, 297, 327 and 338) of trimethylsilyl derivatives of phenolcarboxylic acids found in Rurinoike sediment of Sainokawara source in Kusatsu hot spring sources. OHA : *o*-Hydroxybenzoic acid, MHA : *m*-Hydroxybenzoic acid, PHA : *p*-Hydroxybenzoic acid, cPCA : *p*-Coumaric acid (*cis*), tPCA : *p*-Coumaric acid (*trans*), VAA : Vanillic acid, SYA : Syringic acid, cFEA : Ferulic acid (*cis*), tFEA : Ferulic acid (*trans*).

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（例えば、Matsumoto and Hanya, 1980b ; 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（例えば、Matsumoto, 1982a ; 松本ら, 2006）。

草津温泉源泉の堆積物中の *n*-アルカンの CPI_H は、0.82~5.1 で、バクテリア、藻類および高等植物等の生物由来と石油汚染性のもの、および/または熱変性を受けたものの混合物であると考えられる。西の河原の瑠璃の池は CPI_H 値が 5 以上で長鎖成分が多く、植物片の影響が大きいと判断される。それに対し、湯畑-1, 鬼の茶釜, 燈籠の池-2 の CPI_H 値は 1 以下で、淡水環境や熱水環境では報告例がほとんどない。特異な例ではあるが海洋堆積物中に偶数炭素優位の *n*-アルカンが報告されているが、これらは脂肪酸などの分解生成物によるのではなく、バクテリアなどの海洋の微生物が直接合成したのと考えられている (Nishimura and Baker, 1986)。草津温泉源泉の堆積物中の CPI_H 値が 1 以下の *n*-アルカンは、未同定のバクテリア等に由来すると推定されるが今後の研究が

Table 8 Phenolcarboxylic acids found in sediment samples from Kusatsu hot spring sources, and deposit samples from Yunotsu hot spring source

Phenolcarboxylic acid	Kusatsu										Yunotsu		
	Shirahata-noyu	Kusatsu-W	Yubatake-1	Yubatake-2 ^{*1}	Saino-kawara-1 ^{*1}	Saino-kawara-2 ^{*1}	Ruri-noike	Onino-chagama	Tourou-noike-1	Tourou-noike-2	Y-1	Y-2	Y-3
Composition/%													
<i>o</i> -Hydroxybenzoic acid	1.64	1.82	0.00	3.09	2.84	1.77	0.87	1.36	1.15	1.02	4.00	0.24	0.54
<i>m</i> -Hydroxybenzoic acid	0.81	1.18	0.76	7.74	7.67	2.12	0.57	1.09	0.64	0.46	3.15	0.58	0.75
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	18.48	8.73	6.99	69.88	47.44	18.07	19.97	19.41	11.94	11.36	12.10	34.42	30.73
<i>p</i> -Coumaric acid (<i>cis</i>)	2.07	7.12	4.85	1.42	8.82	9.91	4.38	6.59	7.09	2.35	11.15	8.05	9.10
<i>p</i> -Coumaric acid (<i>trans</i>)	22.47	28.30	24.51	9.29	19.57	20.17	13.06	22.84	27.63	25.04	24.44	21.23	16.77
Vanillic acid	42.50	34.58	44.19	8.11	12.97	35.59	54.21	25.54	33.95	31.27	19.31	12.33	22.14
Syringic acid	8.01	9.82	6.40	0.30	0.36	0.73	1.57	3.19	4.62	7.01	0.50	0.31	1.24
Ferulic acid (<i>cis</i>)	0.60	2.48	3.26	0.00	0.10	4.70	1.00	4.09	3.82	2.64	10.26	8.87	8.00
Ferulic acid (<i>trans</i>)	3.42	5.98	9.05	0.17	0.22	6.94	4.38	15.90	9.17	18.85	15.09	13.96	10.74
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Three components/%													
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	26.78	16.43	12.14	89.26	78.06	33.22	26.36	40.33	23.64	22.89	37.92	73.14	56.79
Vanillic acid	61.61	65.08	76.74	10.36	21.34	65.43	71.56	53.06	67.21	63.00	60.51	26.20	40.92
Syringic acid	11.61	18.48	11.12	0.38	0.60	1.35	2.07	6.62	9.14	14.11	1.57	0.66	2.29

*1 Pebbles with attached algae.

必要である。湯畑の周囲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、石油汚染性の炭化水素の可能性は否定できない。一方、温泉津温泉の CPI_H 値は 1.06~1.51 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。

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 (例えば, Matsumoto, 1982a; 松本ら, 2006)。草津温泉源泉の鬼の茶釜堆積物や温泉津温泉源泉の沈殿物中の UCMH は、少量ではあるが人為起源による石油関連物質の影響があるためであろう。

脂肪酸は古細菌を除くあらゆる生物に広く存在し、炭化水素と同様にバイオマーカーとして重要である。短鎖 ($C_{12}\sim C_{19}$) で偶数優位の直鎖飽和脂肪酸は、藻類のバイオマーカーで、長鎖 ($C_{20}\sim C_{34}$) で偶数優位の直鎖飽和脂肪酸は、維管束植物のバイオマーカーとして利用される (例えば, Matsumoto and Watanuki, 1992; 松本ら, 2006)。また、分岐脂肪酸 ($C_{12}\sim C_{18}$, イソ, アンチイソ) はバクテリアのバイオマーカーである (例えば, O'Leary, 1982; Reddy *et al.*, 2000, 2003a, 2003b)。草津温泉源泉の藻類が付着した礫では、予想通り短鎖成分が卓越しているが、燈籠の池-2, 瑠璃の池および鬼の茶釜では長鎖成分が多く維管束植物の寄与が大きいと判断できる (Table 6)。白旗の湯, 草津-W, 湯畑-1, 燈籠の池-1 では、維管束植物と藻類等の微生物の両方が寄与しているといえる。分岐脂肪酸は燈籠の池で多くバクテリアの寄与が大きいといえよう。それに対し、温泉津温泉源泉の沈殿物中の脂肪酸は、短鎖 n -アルカノイック酸と分岐脂肪酸が多く含まれ、バクテリア (特に好熱性バクテリア等) が主として寄与していると考えられる (Table 6)。ノルマルアルカノイック酸の偶数/奇数炭素比を示す CPI_A (carbon preference index for n -alkanoic acids) を式 (2) に示す。草津温泉源泉の堆積物の CPI_A 値は 6.59~30.9 と大きく変動し、温泉津温泉源泉の値 (19.7~25.5) より変動幅が大きかった (Table 6)。 CPI_A 値は起源生物や有機物の変成作用を反映すると思われるが、 n -アルカンの CPI_H 値との明確な関連はみられず今後の検討が必要である (Table 3)。

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

C_{27} ステロールは主として植物プランクトンや動物プランクトンに由来し、 C_{28} ステロールは珪藻類に豊富に存在する。 C_{29} ステロールは主として維管束植物に由来する (Matsumoto *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1998)。したがって、 $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$ ステロール比 (%) は、外来性の維管束植物と自生性の藻類間の寄与を反映する (例えば, Matsumoto *et al.*, 2003)。草津温泉源泉の堆積物中の $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$ ステロール比 (%) は、65.8~92.4% で、維管束植物の寄与がかなり大きいことが示された (Table 7)。ステロール組成からみると、温泉津温泉源泉の沈殿物でも $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$ ステロール比 (%) は、43.7~54.5% で維管束植物の寄与ばかりでなく、藻類由来の 24-エチルコレステロールの寄与があると考えられる (Matsumoto *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1998)。

一連のフェノールカルボン酸 (p -ヒドロキシ安息香酸, バニリン酸, シリング酸, 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 (例えば, Matsumoto and Hanya, 1980a)。また、 p -ヒドロキシ安息香酸はシアノバクテリア等の微生物に、バニリン酸は裸子植物と被子植物に、シリング酸は被子植物に分布する (例えば, 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生物, 裸子植物・被子植物および被子植物の寄与の割合を反映すると思われる。草津温泉源泉の堆積物では、白旗の湯, 草津-W, 湯畑-1, 瑠璃の池, 燈籠の池-1, 燈籠の池-2 ではバニリン酸が最も卓越するが、藻類の付着した小石である湯畑-2 と西の河原-1 では p -ヒドロキシ安息香酸が多い (Table 8)。しかしながら、西の河原-2 試料でバニリン酸が卓越するが、この試料には維

管束植物残渣が付着していた可能性がある。フェノールカルボン酸については、草津温泉の堆積物ではバニリン酸の割合が大きい、温泉津温泉の沈殿物では *p*-ヒドロキシ安息香酸の割合が大きかった。温泉津温泉では、微生物由来の有機物が多く存在し、草津温泉では、マツヤスギといった高等植物である裸子植物が起源となる有機物が多く存在することを示唆する。

3.5 トリテルパンとステランの熱水による熟成

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（例えば、Seifert and Moldowan, 1981; Mackenzie *et al.*, 1982; Peters *et al.*, 2005）。生物が合成したトリテルパンは (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（例えば、Seifert and Moldowan, 1981; Matsumoto *et al.*, 1987）。また、ステロールに由来するステラン (C₂₇~C₂₉) 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（例えば、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（例えば、Matsumoto *et al.*, 1987; Peters *et al.*, 2005）。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性炭化水素の存在を推定するのに有用である。

草津温泉源泉の堆積物および温泉津温泉源泉の沈殿物には、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 等や、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] がみられた (Table 7, Table 8)。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。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 (Table 7, Table 8)。トリテルパンはエピ化の平衡値に達している試料が多いが、ステランはエピ化の平衡値に達していない試料が多かった。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。草津温泉源泉の堆積物や温泉津温泉源泉の沈殿物は、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。

(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. 結 論

熱水環境の草津温泉源泉（白旗の湯、湯畑および西の河原など）の堆積物および温泉津温泉源泉の沈殿物中における有機成分の環境地球化学的特徴、起源および熱の影響は次のようにまとめられる。

1) 草津温泉源泉の堆積物中の TOC および TN 濃度はかなり低く生物生産量は小さいことが判明した。また TOC/TN 重量比はかなり高く大きく変動し、周囲の植物片が堆積物に種々の割合で混入していると考えられる。特に白旗の湯、湯畑-1、鬼の茶釜では植物片の混入が多いと考えられる。一方、温泉津温泉源泉の沈殿物の TOC および TN 濃度は、極めて低くかつ TOC/TN 重量比はかなり小さく、有機物の大部分が好熱性のバクテリア等の微生物に由来すると考えられる。

2) 草津温泉源泉の堆積物中のアルカン ($n-C_{15} \sim n-C_{40}$) の主成分 (>10%) は、 $n-C_{17}$, $n-C_{25}$, $n-C_{26}$, $n-C_{27}$ または $n-C_{29}$ で奇数炭素優位性が高かった。温泉津温泉源泉の沈殿物中のアルカンは、1 成分が 10% を超える成分はみられず奇数炭素優位性も小さかった。 n -アルカンはバクテリア、藻類 (*C. caldarium* など) および高等植物等の生物由来と石油汚染性のもの、および/または熱変性を受けたものの混合物であると考えられる。

3) 草津温泉源泉の堆積物の脂肪酸は偶数炭素優位で $n-C_{16}$ および $n-C_{24}$ に極大ピークを有する一連の n -アルカノイック酸 ($n-C_{12} \sim n-C_{34}$) が、分岐 (イソ、アンチイソ, $C_{13} \sim C_{17}$) および不飽和脂肪酸 (C_{16} , C_{18}) とともに検出され、主成分は、 $n-C_{16}$, $n-C_{22}$, $n-C_{24}$, $n-C_{16:1}$ または $n-C_{18:1a}$ であった。温泉津温泉源泉の沈殿物試料中における脂肪酸の主成分は、 $n-C_{16}$ のみであった。草津温泉源泉の堆積物中の脂肪酸は藻類、維管束植物およびバクテリアの混合物であるが、温泉津温泉では大部分がバクテリア等の微生物に由来するといえる。

4) 草津温泉源泉の堆積物からは $C_{27} \sim C_{29}$ ステノールおよびスタノールが検出されたが、最も卓越するステノールは 24-エチルコレステロールであった。それに対し、温泉津温泉源泉の沈殿物では最も卓越するステノールはコレステロールまたは 24-エチルコレステロールであった。草津温泉では維管束植物の寄与がかなり大きい試料が多いが、温泉津温泉では微生物の寄与が大きい。

5) 草津温泉源泉の堆積物および温泉津温泉源泉の沈殿物からは、リグニン関連の一連のフェノールカルボン酸が検出された。草津温泉源泉では維管束植物起源のバニリン酸が多いが、温泉津温泉源泉では微生物起源の p -ヒドロキシ安息香酸が多かった。

6) 草津温泉源泉の堆積物および温泉津温泉源泉の沈殿物からは、熱変成を受けた一連のトリテルパン類およびステラン類が検出されたが、エピ化の程度は試料間で異なり、自生性および外来性の有機物が熱水環境に堆積後、それぞれの場所で異なる温度の影響を受け今日に至ったと判断されるものの、一部は石油関連物質などの混入もありうる。

謝 辞

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。関係各位のご厚情に心より御礼申し上げます。査読者 2 名には貴重なコメントを頂き感謝致します。

引用文献

- 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.
- Brault, 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

- Eartel, J.R. and Hedges, J.I. (1985) : Sources of sedimentary humic substances : Vascular plant debris. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2097-2107
- 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.
- 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.
- 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.
- 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) : Gas chromatographic-mass spectrometric identification of phenolic acids in recent sediments. *J. Chromatogr.*, **193**, 89-94.
- Matsumoto, G. and Hanya, T. (1980b) : Presence of squalane in urban aquatic environment. *J. Chromatogr.*, **194**, 199-204.
- Matsumoto, G.I., 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. 井上源喜, 柏谷健二, 箕浦幸

- 治編「地球環境変動の科学—バイカル湖ドリリングプロジェクト」, 149-161, 古今書院, 東京.
- Matsumoto, G., Torii, T. and Hanya, T. (1979) : Distribution of organic constituents in lake waters and sediments of the McMurdo Sound region in the Antarctic. Mem. Natl. Inst. Polar Res. Spec. 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. 白倉卓夫編「草津温泉—草津白根山・気象・微生物・歴史・医学」, 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. 白倉卓夫編「草津温泉—温泉を科学する」, 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.
- 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.
- O'Leary, W.M. (1982) : Lipoidal contents of specific microorganisms. CRC Handbook of Microbiology, 2nd Ed., Vol. IV. Microbial composition : Carbohydrates, Lipids, and Minerals (eds. Laskin A.I. and Lechevalier, H.A.), pp. 391-434, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. (eds., 2005) : The Biomarker Guide, Vol. 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, Vol. 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, 1155 p., Cambridge University Press, Cambridge.
- Reddy, G.S.N., Aggarwal, R.K., Matsumoto, G.I. and Shivaji, S. (2000) : *Arthrobacter flavus* sp. nov., a psychrophilic bacterium isolated from a pond in McMurdo Dry Valley, Antarctica. Int. J. Sys. Evol. Microbiol., **50**, 1553-1561.
- Reddy, G.S.N., Prakash, J.S.S., Prabaha, 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.
- 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.
- Suzuki, N. (1984) : Estimation of maximum temperature of mudstone by two kinetic parameters ; epimerization of sterane and hopane. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2273-2282
- Volkman, J.K., 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.
- 綿拔邦彦 (1997) : 草津白根火山と草津温泉. 白倉卓夫編「草津温泉—草津白根山・気象・微生物・歴史・医学」, 3-21, 草津町温泉研究会, 高崎.
- 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.

(2007 年 9 月 20 日 日本温泉科学会第 60 回大会にて発表)