

## 霞ヶ浦湖底堆積物中のアミノ酸と単糖類

寺島美南子\* 井内美郎\*\*

TERASHIMA, M. and INOUCHI, Y. (1990) Geochemistry of amino acids and monosaccharides in bottom sediments from Lake Kasumigaura, Central Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 41 (12), p. 641-655.

**Abstract** : In order to investigate the process of accumulation and decomposition of organic constituents in five sediments cores from the Lake Kasumigaura and some surface sediments from rivers, ponds and lotus fields which are situated in the catchment area were analyzed for amino acids, monosaccharides, organic carbon, organic nitrogen and sulfur.

The contents of total carbon (4-6%), total nitrogen (0.5-0.8%) and amino acids (ca. 20 mg/g) in the bottom surface sediments from the central part of the Lake Kasumigaura were clearly higher than those in the sediments from rivers, ponds and lotus fields. This may be related to the evidence that the lake sediments contained both the detrital organic matter transported by rivers and the remnants of plankton produced in the lake.

Amino acids, organic carbon and organic nitrogen increased sharply from 50-70 cm depth upward. The vertical distribution of total surfur indicated the reverse relationship with those of organic constituents. These facts suggest that the environment of Lake Kasumigaura has been changed gradually from open sea to the closed lake with fresh water, and that its eutrophication has been advanced with the progress of the closed conditions of the lake.

As for the amino acid compositions in interstitial water, fulvic acids and humic acids, all of which were extracted from a sediment core, large differences were recognized in the contents of acidic amino acid, non-protein amino acids and glycine. From summarized distributional pattern of total nitrogen, ammonia and amino acid compositions some of amino acids have been changed to other amino acids and most amino acids were decomposed.

The concentration of monosaccharides in core sediments was about half of amino acids, and the decompositional changes during diagenesis seems to similar to those of the amino acids.

## 1. はじめに

霞ヶ浦は、流域面積が茨城県の約3分の1を占め、わが国においては、琵琶湖に次ぐ大きな湖である。霞ヶ浦は農業、畜産業、水産業の水資源として利用されている他、鹿島コンビナート等への工業用水、土浦市やつくば学園都市などへの上水道水源ともなっている。一方、農業、水産業、工業等の産業廃水や生活排水の受け皿でもある。霞ヶ浦の平均水深は約4mと浅く、桜川、恋瀬

川等26の中小河川が流入しているが、流出河川は、常陸利根川しかないため、近年人為的影響が急速に進行していると言われている。

霞ヶ浦は日本でも有数の富栄養湖であるが、この富栄養化現象は、人為的な負荷の増大だけでなく、霞ヶ浦の水質が海水・汽水から淡水へと変化したことによる影響も考慮する必要がある(井内ほか, 1983, 1984 a)。富栄養化には、水に溶けている栄養塩類の他に、湖で生産される有機物や河川により搬入される有機物の集積と分解が大きく関わっている。

本研究の目的は、霞ヶ浦の湖底堆積物及びその間隙水

\* 地殻化学部  
\*\* 海洋地質部

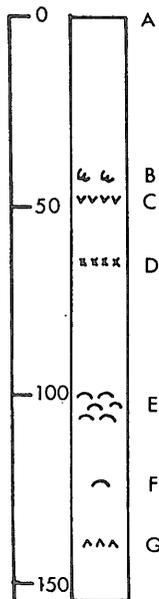
や腐植物質及び集水域の河川堆積物等に含有される有機炭素、有機窒素、アミノ酸や単糖類などの分布様式を調べることによって、これらの有機物の続成変化を解明すると共に、湖の堆積環境の変遷と富栄養化の過程を解明することにある。

## 2. 試料

霞ヶ浦は茨城県の南部に位置する面積約 168 km<sup>2</sup>、最大水深 7.3 m、平均水深約 4 m の浅い淡水湖である。第 1 図に霞ヶ浦湖底堆積物の模式柱状図を示す。珪藻化石の分析結果によると、霞ヶ浦は内湾的環境から次第に汽水湖へ、さらに淡水湖になったと推定される。すなわち、約 1 万年前は海の一部(入り江や湾)であったが、江戸時代の初期に潮来や佐原付近で自然の埋め立てが進み、更に、近年の干拓や河口堰の建設により、現在のよう淡水湖が形成されたものとみられる(井内ほか, 1983, 1984 a)。

第 2 図に試料採取位置図を示す。

柱状試料(以下コアという) No. 10 と 99 は 1982 年に湖沼調査用柱状採泥器により採取された 130-150 cm



第 1 図 霞ヶ浦湖底堆積物模式柱状図 (井内ほか, 1983)  
左側はスケール(単位は cm) A:湖底 B:ユスリカ幼虫 C:浅間山 A 火山灰(1783) D:富士山宝永火山灰層(1707) E:ヤマトシジミ F:シラトリガイ G:浅間山 B 火山灰層(1107)

Fig. 1 Typical schematic column of the core sample from Lake Kasumigaura. Showing the position of tephra (C,D,G) and fossils (B,E,F).

の凍結保存試料からサンプリングした。コア No. 45, 90, 52 は 1984 年の 2 月末に採取された 60-70 cm のものである。その他の試料はいずれも 1987 年に採取した表層試料であり、No. 1-4 は恋瀬川, 6, 7 は桜川の河川底質, 5, 7 は池底質, 9 a, 9 b は蓮田底質である。コア 10 と 99 は解凍後 70°C で 4 時間乾燥後粉碎し 100 メッシュ以下にした試料を分析に供した。コア 45, 90, 52 は試料採取後直ちに湿泥状態のものについて分析を行った。河川堆積物等は肉眼で認められる小石、植物破片等を取り除き、60 メッシュ以下のものを 70°C で 4 時間乾燥し、100 メッシュ以下に粉碎したものをを用いた。

なお、一般にアオコと呼ばれる藍藻類の一種であるミクロキステイスを主体とする“水の華”(以下本論文ではアオコと云う)は、1985 年の 7 月に土浦港付近で採取したものを水洗した後、凍結乾燥した。

## 3. 分析法

間隙水: 湿泥 50 g を 7000 rps, 20 分間遠心分離を行って間隙水を抽出した。

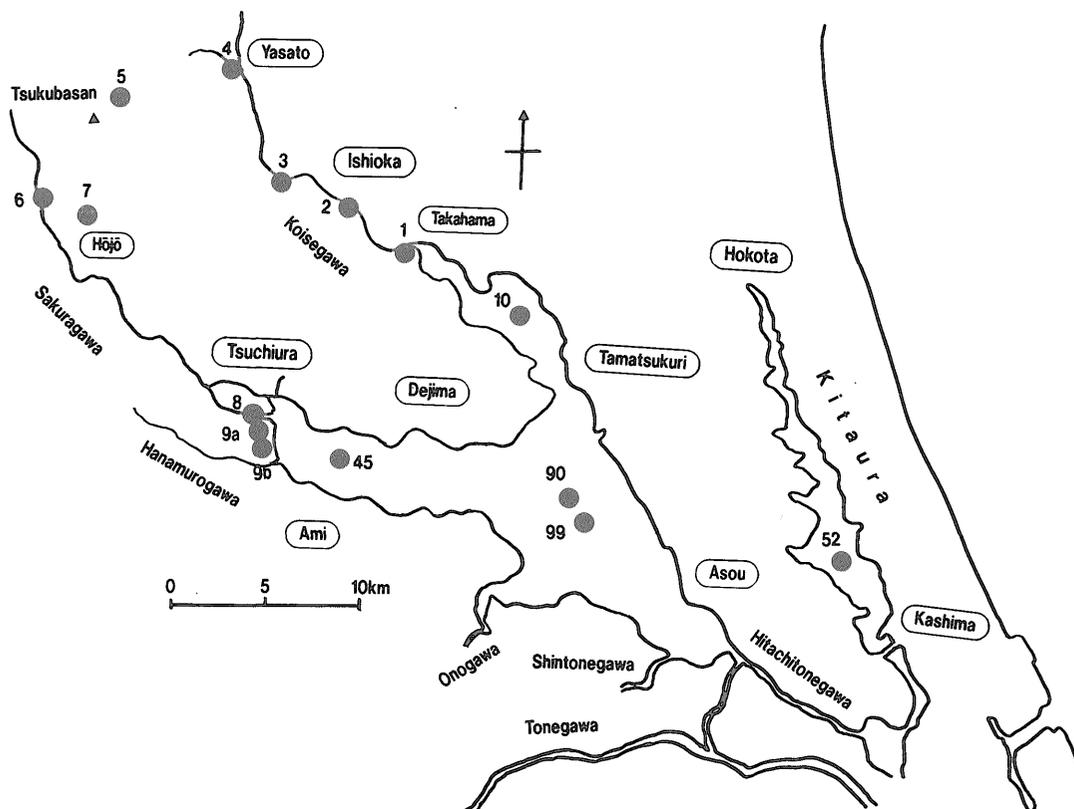
フルボ酸とフミン酸: 抽出法のフローチャートを第 3 図に示す。間隙水を抽出した後の乾燥試料 18-20 g を有機溶媒(ベンゼン:メタノール:アセトン, 2:1:1)で抽出してピチューメンを除いた後、0.1 N NaOH を加えて N<sub>2</sub> 気流中で 24 時間振とうして腐植物質を抽出した。この溶液に硫酸を加えてフルボ酸(溶液)とフミン酸(沈澱)に分離した。フミン酸の沈澱は洗浄後乾燥した。フルボ酸溶液は蒸発乾固した。これらの試料についてアミノ酸と単糖類の分析を行った。

炭素、窒素、硫黄: コア 10, 99 の全炭素、有機炭素(1 N HCl で無機炭素を除く)と全硫黄は、国際電気製 IR-Matic C-S による燃焼-赤外吸収法で分析した。コア 45, 90, 52 については有機炭素と有機窒素(1 N HCl で処理)、河川底質等については全炭素と全窒素を柳本 MT-2 CHN アナライザーにより分析した。

アンモニア(NH<sub>4</sub>): オリオン社製 Digital ion-analyzer 801 型で定量した。

アミノ酸: 間隙水は蒸発乾固したものを、堆積物は乾燥試料 0.1-0.2 g を 6 N HCl で 24 時間加水分解し、陽イオン交換樹脂で脱塩後、島津高速液体クロマトグラフ、アミノ酸分析システムにより分析を行った。

単糖類: 乾燥試料 0.4-0.8 g を 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で 8 時間加水分解を行い、次に Ba(OH)<sub>2</sub> で硫酸を除き、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂で脱塩後、島津高速液体クロマトグラフ、還元糖システムにより定量した。



第2図 試料採取位置図

Fig. 2 Index map showing the localities of the analyzed samples. Nos. 1 to 9 b are bottom surface sediments from rivers (1-4, 6, 8), ponds (5, 7) and lotus fields (9 a, b). Others are the core samples from Lake Kasumigaura.

#### 4. 結果と考察

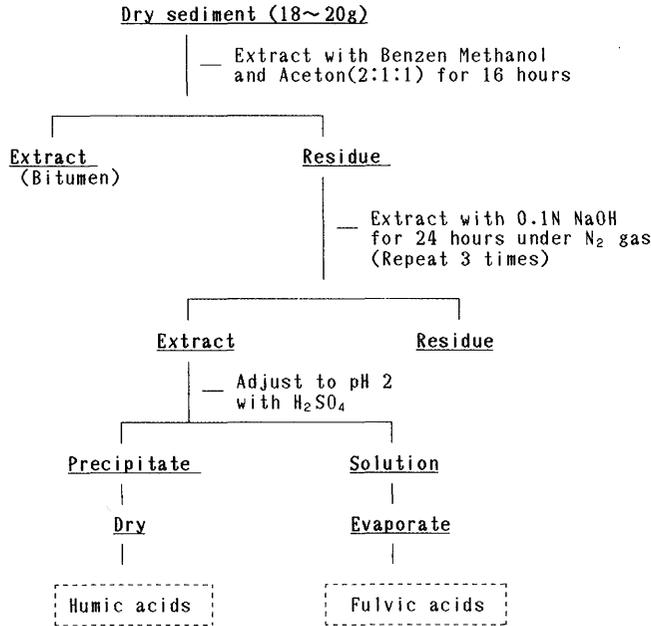
##### 4.1 霞ヶ浦における炭素、窒素、硫黄の分布の特徴

これまでの調査・研究 (井内ほか, 1983, 1984 a, b) によると, 霞ヶ浦の湖底表層堆積物中の全炭素濃度は一般の海域のものに比べて高く, 殆ど全域で4%を越えている。最も濃度が高いのは湖心部で7%を越えており, 周辺に向かって濃度が減少している。全窒素濃度も全炭素濃度と同じく高く, 殆ど全域で0.5%を越えている。両者ともに湖心部と高浜入の湾入部で特に高い値を示し, 周辺に向かって徐々に減少し, 河川の流入部で低い値を示す。

コア10, 99の堆積物中の全炭素, 全硫黄等の分析値を第1, 2表に, 鉛直分布を第4, 5図に示す。コア45, 90, 52のアンモニア, 有機炭素, 有機窒素等の分析値を第3表に, 鉛直分布図を第6図に示す。

コア99については, 全炭素と炭酸塩を除いた有機炭素の両方を測定した。コア99の試料は貝殻を少量含んでいたため, 有機炭素量は全炭素量より数%低い値を示す部分もあるが, 他の試料は貝化石を殆ど含まないので, 全炭素量と有機炭素量は一致すると考えてさしつかえない。

全炭素は, コア10においては, 表面近くで5-6%の高濃度を示し, 深度50cmまで急激に減少し, その下部では110cmまで増加し, その後再び減少する傾向を示している。コア99においても同様に, 表層の約6%から深度70cmの約2%に急激に減少し, 以下の深さでは最下部の高値を除いてコア10とほぼ同じ傾向を示している (第4, 5図)。コア45, 90, 52において, 有機窒素は有機炭素とほぼ同様の深度分布を示している (第6図)。全硫黄はコア10, 99共に表層より深度70-80cmまで0.26-0.70%の低い値を示し, 以下深度100



第3図 フルボ酸とフミン酸の抽出法

Fig. 3 Flow chart of extraction procedures for fulvic acids and humic acids.

cmまで急激に増加している。一般に硫黄の含有量は淡水において低く、海水-汽水において高い。霞ヶ浦の堆積環境が汽水から淡水に変わりはじめたのは浅間 A 火山灰層(1783噴出)の層準よりかなり前の15-16世紀と考えられ(井内ほか, 1984 b) このことは全硫黄含有量の急激な変化と対応している。

第4表に河川、池、蓮田底質中の全炭素と全窒素の分析値を示す。湖底堆積物より炭素も窒素も低い値を示している。特に砂質堆積物(No. 2, 3)において低い。C/N比は湖底の表泥の値(10前後)に近い。森林土壌が混じるNo. 5, 7や草の根の混入の疑いがあるNo. 8はやや高い。

#### 4.2 アミノ酸の分布の特徴

各種試料についてのアミノ酸の分析値は第5-7表の通りである。コア10, 99の全アミノ酸含有量の鉛直分布を第4, 5図に示す。ほぼ全炭素量の変化に平行して変動しているが、アミノ酸の深度による減少率は全炭素より大きい。すなわち、全炭素は深度70-75 cmにおいて、表層の値の約2-3分の1であるのに対して、アミノ酸は約5分の1になっている。

河川底質や蓮田底質中の全アミノ酸含有量は霞ヶ浦の2つのコアの表泥中の含有量(18.5-21.5 mg/g)に比べ非常に低い(1.24-6.23 mg/g, 第7表)。有機物が比

較的多いと思われる蓮田においても表泥の2-3分の1で、砂質堆積物は更に低い値を示している(第7表, 第7図)。第5表によれば、霞ヶ浦コア99のアミノ酸組成のうち塩基性アミノ酸のリジンの全体に占める割合は1.9-9.6%, アルギニンは0.3-7.5%の間を大きく変動している。酸性アミノ酸のアスパラギン酸の変動(5.1-15.3%)も大きい。芳香族アミノ酸のフェニルアラニン(5.5-12.2%)もかなりばらついている。他のアミノ酸についてはそれほど大きな変動は見られない。

霞ヶ浦コア90の間隙水、フルボ酸、フミン酸中のアミノ酸の分析値結果(第6表, 第8図)によれば、塩基性アミノ酸は、特に間隙水中で変動が著しい。アルギニンは90-2, 3の間隙水で非常に高い値を示す。酸性アミノ酸はフルボ酸とフミン酸中では最も多く含まれるアミノ酸(アスパラギン酸, 12.7-17.1%, グルタミン酸, 10.1-24.0%)であるが、間隙水中では非常に低い値を示し(アスパラギン酸0.4-2.0% グルタミン酸2.5-9.8%), 特にアスパラギン酸の減少が著しい。グリシンは一般に多く検出されるアミノ酸であり、特に間隙水中ではフルボ酸やフミン酸の倍近い値(14.4-23.9%)を示す。非たんぱく質構成アミノ酸もフルボ酸やフミン酸中では1-2%と低く、間隙中では高い。

河川、池、蓮田底質中のアミノ酸の分析結果を第7表

第1表 霞ヶ浦コア10中の全炭素, 全硫黄含有量と全炭素に対するアミノ酸-炭素含有率

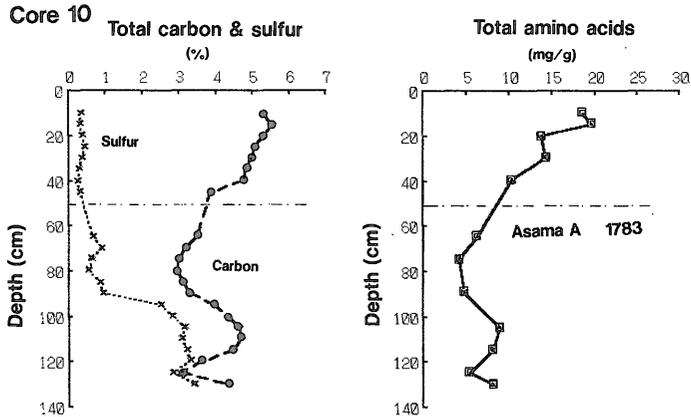
Table 1 Contents of total carbon and total sulfur and amino acid carbon/total carbon ratios in the core No. 10 of Lake Kasumigaura.

Sample No.	Depth(cm)	T.C. (%)	T.S. (%)	Total amino acids(mg/g)	Amino Acids C (%)
					T. C.
10-1	8-13	5.32	0.34	18.5	10.2
2	13-18	5.53	0.31	19.6	10.8
3	18-23	5.31	0.36	13.7	7.5
4	23-28	5.05	0.43		
5	28-33	4.96	0.36	14.2	7.8
6	33-38	4.81	0.27		
7	38-43	4.74	0.26	10.2	5.6
8	43-48	3.86	0.30		
9	63-68	3.48	0.64	6.29	3.5
10	68-73	3.16	0.88		
11	73-78	2.96	0.61	4.14	2.3
12	78-83	2.95	0.55		
13	83-88	3.11	0.86		
14	88-93	3.30	0.95	4.73	2.6
15	93-98	3.96	2.50		
16	98-103	4.30	2.82		
17	103-108	4.62	3.31	8.83	4.9
18	108-113	4.67	3.06		
19	113-118	4.48	3.19	8.14	3.9
20	118-123	3.60	3.28		
21	123-128	3.05	2.82	5.44	3.0
22	128-133	4.30	3.40	8.11	4.5

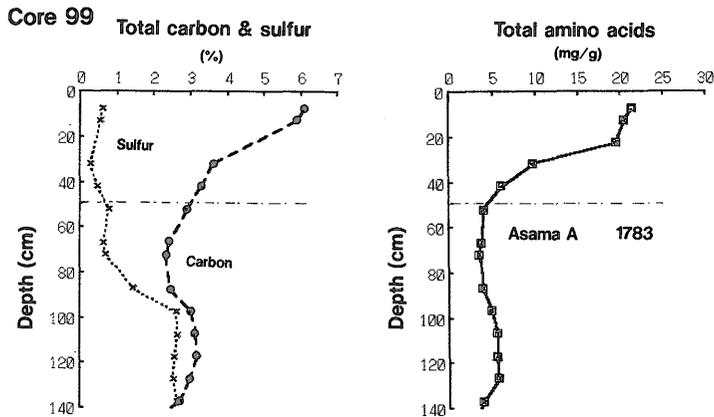
第2表 霞ヶ浦コア99中の全炭素, 有機炭素, 全硫黄と有機炭素に対するアミノ酸-炭素含有率

Table 2 Contents of total carbon, organic carbon and total sulfur, and amino acid carbon/total organic carbon ratios in the core No. 99 of Lake Kasumigaura.

No.	Depth(cm)	T.C. (%)	Org. C(%)	T.S.(%)	Amino acids C (%)
					Org. C
99-1	4.5- 9.5	6.16	6.09	0.60	11.8
2	9.5- 14.5	6.01	5.90	0.54	11.3
6	29.5- 34.5	3.78	3.60	0.27	5.4
8	39.5- 44.5	3.39	3.28	0.44	3.3
10	50 - 55	3.00	2.90	0.76	2.3
13	65 - 70	2.47	2.41	0.63	2.1
14	70 - 75	2.39	2.34	0.68	2.0
17	85 - 90	2.48	2.45	1.45	2.1
19	95 -100	3.11	3.02	2.61	2.7
21	105 -110	3.30	3.15	2.64	3.0
23	115 -120	3.24	3.20	2.57	3.0
25	125 -130	3.12	2.99	2.53	3.1
27	135 -140	2.89	2.72	2.64	2.2
29	145 -150	1.99	1.85	2.00	1.5



第4図 霞ヶ浦コア10中の全炭素, 全硫黄, 全アミノ酸含有量の鉛直分布  
 Fig. 4 Vertical distribution of total carbon, total sulfur and total amino acids in the core No. 10 of Lake Kasumigaura.



第5図 霞ヶ浦コア99中の全炭素, 全硫黄, 全アミノ酸の鉛直分布  
 Fig. 5 Vertical distribution of total carbon, total sulfur and total amino acids in the core No. 99 of Lake Kasumigaura.

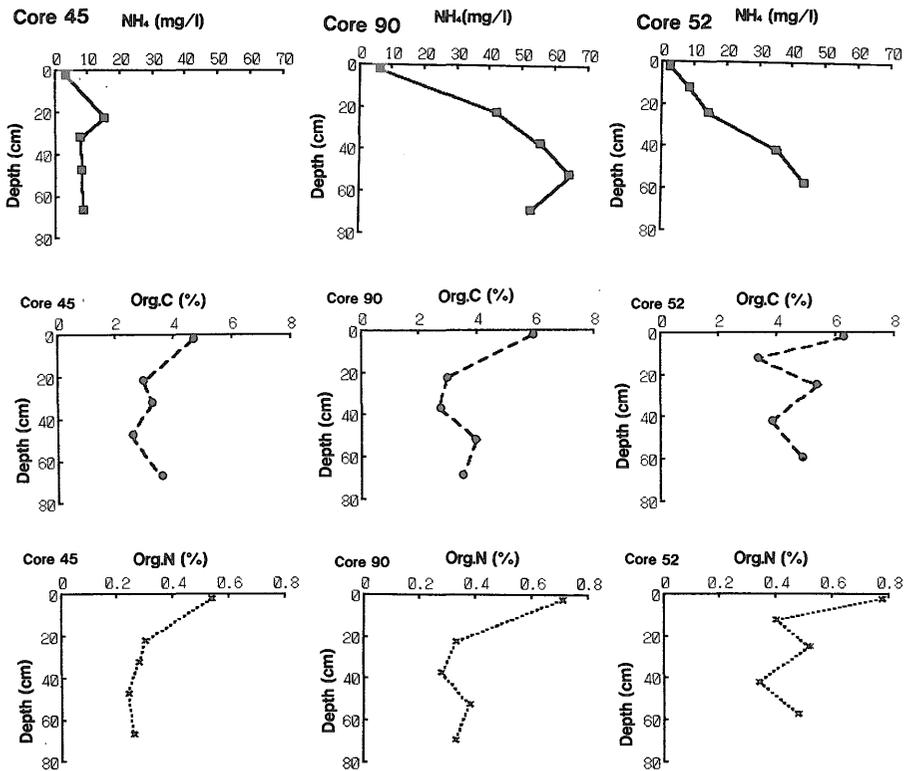
に, そのダイアグラムの一部を第9図に示す. 全アミノ酸含有量は1.24-6.23 mg/gの間にあり, 湖底堆積物より低い値を示す. 砂質堆積物において低く, 人為的影響の考えられる恋瀬川河口や蓮田で高い. 塩基性アミノ酸のリジンが大きく変動している. 酸性アミノ酸は一般に多く含まれ, 特にグルタミン酸が高い値(11.2-18.7%)を示す. グリシンは, 一般に多く検出されるアミノ酸であるが, 調査地域の北部で採取したNo. 4, 5では異常に低い値(2.8, 1.8%)を示す. 非たんぱく質構成アミノ酸は検出されないか, 非常に低い(1.9%以下).

### 4.3 アミノ酸の安定性

一般に湖の泥質堆積物は酸性のアミノ酸に非常に富んでいる(第5表). 第8図に示されているように, 酸性アミノ酸のアスパラギン酸とグルタミン酸は, フルボ酸とフミン酸においてその占める割合が最も高く(13-18%), 間隙水中で著しく低い(アスパラギン酸0.4-2.0%, グルタミン酸2.0-9.8%). 特に, アスパラギン酸においてその傾向が顕著である. 一方, 非たんぱく質構成アミノ酸について比較すると, フルボ酸, フミン酸中でその割合は低く, 間隙水中で高い(第6表).  $\beta$ -アラニン+ $\gamma$ -アミノ酪酸の値はフルボ酸中で1.8-3.4%, フ

第3表 霞ヶ浦コア 45, 90, 52 中の有機炭素と有機窒素含有量と間隙水中のアンモニア含有量  
 Table 3 Contents of organic carbon and organic nitrogen in sediments and ammonia contents in the interstitial water extracted from the core Nos. 45, 90 and 52 of Lake Kasumigaura.

Sample No.	Depth(cm)	Org. C(%)	Org. N(%)	C/N	NH <sub>4</sub> (mg/l)
45-1	0-5	4.68	0.53	8.8	3.8
-2	20-25	2.97	0.30	9.9	15.5
-3	30-35	3.28	0.28	11.7	8.0
-4	45-50	2.55	0.24	11	8.2
-5	65-69	3.58	0.26	14	8.5
90-1	0-5	5.90	0.71	8.3	6.2
-2	20-25	2.97	0.33	9.0	42.5
-3	35-40	2.71	0.28	9.7	56.0
-4	50-55	4.00	0.38	11	65.0
-5	67-72	3.48	0.33	11	52.5
52-1	0-5	6.29	0.78	8.1	2.6
-2	10-15	3.34	0.40	8.4	8.6
-3	23-28	5.43	0.52	10	15.2
-4	40-45	3.82	0.34	11	36.0
-5	52-57	4.86	0.48	10	44.0



第6図 霞ヶ浦コア 45, 90, 52 中の有機炭素, 有機窒素, アンモニアの鉛直分布

Fig. 6 Vertical distribution of total organic carbon, total organic nitrogen and ammonia in core Nos. 45, 90 and 52 of Lake Kasumigaura.

第4表 河川, 池, 蓮田底質中の全炭素含有量

Table 4 Contents of total carbon and total nitrogen, and C/N ratios in the sediments from rivers, ponds and lotus fields. Samples 2 and 3 are sandy, and 5 and 7 contain forest soils.

Sample No.	T.C.(%)	T.N.(%)	C/N
1 (River)	2.68	0.24	11
2 ( " )	1.81	0.18	10
3 ( " )	1.45	0.15	9.7
4 ( " )	2.15	0.20	11
5 (Pond)	3.54	0.27	13
6 (River)	2.72	0.27	10
7 (Pond)	1.82	0.13	14
8 (River)	1.86	0.12	16
9a (Lotus f.)	2.94	0.28	11
9b ( " " )	3.25	0.31	10

ミン酸中で1.0-1.9% (第6表), コア99の堆積物中で1.1-3.2%であるが(第5表), 間隙水では6.6-10.8% (第6表)と高い。

アスパラギン酸とグルタミン酸の $\alpha$ -炭素の位置で脱炭酸作用が起こった場合, それぞれ $\beta$ -アラニンと $\gamma$ -アミノ酪酸が生じる。従って, VALLENTYNE (1964)は化石や堆積物中において,  $\beta$ -アラニンと $\gamma$ -アミノ酪酸は続成作用によってアスパラギン酸とグルタミン酸から生成すると考えた。TERASHIMA and MIZUNO (1974)が調べた琵琶湖から得た200m柱状試料中の $\beta$ -アラニン+ $\gamma$ -アミノ酪酸/アスパラギン酸+グルタミン酸比( $\beta$ -Ala +  $\gamma$ -A.B.A./Asp + Glu)は深度の増大と共に大きくなっていった。また, 霞ヶ浦泥質堆積物の加熱実験においては, 加熱時間の増大と共に $\beta$ -Ala +  $\gamma$ -A.B.A./Asp + Glu比は増加した。CASAGRANDE and

第5表 霞ヶ浦コア99中のアミノ酸組成

Table 5 Amino acid compositions of the core No. 99 of Lake Kasumigaura.

Amino acid(W%)	Sample No.														
	99-1	99-2	99-4	99-6	99-8	99-10	99-13	99-14	99-17	99-19	99-21	99-23	99-25	99-27	99-29
Basic :															
Lysine	7.3	5.4	9.6	8.1	6.6	1.9	4.0	6.3	6.9	7.4	6.1	3.8	6.3	3.2	2.4
Histidine	2.0	1.5	1.1	1.4	4.8	1.4	1.3	1.4	1.8	3.3	1.1	1.6	1.1	0.8	0.9
Arginine	5.7	4.8	4.1	4.4	5.0	7.5	6.8	0.3	5.8	1.5	2.4	2.4	5.3	6.5	6.2
Acidic :															
Aspartic acid	12.5	8.8	15.3	14.7	13.3	5.5	5.1	11.6	10.8	12.9	14.6	14.8	12.2	12.0	10.5
Glutamic acid	12.8	14.0	14.0	13.7	15.4	15.8	18.1	15.1	14.6	14.1	14.8	14.0	12.7	13.0	13.2
Hydroxyl :															
Threonine	7.3	8.0	6.9	6.5	7.3	7.9	7.0	7.0	6.4	7.2	7.3	7.2	6.5	7.7	7.5
Serine	5.4	6.2	6.3	5.2	4.8	5.9	5.9	4.4	5.3	5.1	4.6	6.2	5.7	5.4	5.9
Neutral :															
Glycine	5.7	7.0	5.5	3.9	3.9	3.4	5.3	4.7	4.0	4.3	5.6	5.2	8.5	4.0	4.3
Alanine	7.8	9.6	7.8	7.7	7.9	8.1	9.2	7.7	7.9	7.4	8.2	8.6	7.7	8.4	8.8
Valine	6.8	8.2	6.7	6.4	7.3	7.7	7.3	6.9	6.9	7.6	8.1	7.0	6.0	7.7	7.3
Isoleucine	6.0	5.6	4.4	5.4	4.9	6.6	5.7	6.1	6.6	5.8	5.7	7.5	5.9	6.7	7.6
Leucine	7.7	8.6	6.2	9.1	6.9	8.5	8.0	8.8	7.6	7.4	7.4	8.8	7.7	10.0	9.8
Aromatic :															
Tyrosine	3.1	2.9	2.6	1.5	2.5	3.7	3.3	2.7	3.0	3.1	2.9	3.4	3.0	1.5	2.9
Phenylalanine	5.5	6.1	5.8	6.9	6.3	10.6	7.0	12.2	6.4	7.0	7.2	7.4	6.4	7.3	6.9
Non-protein amino acids :															
$\beta$ -alanine	0.5	0.2	0.6	0.7	0.7	1.1	0.7	0.7	0.6	0.9	0.6	0.7	0.6	0.6	0.7
$\gamma$ -aminobutyric acid	0.9	1.0	0.8	1.7	1.3	2.1	2.0	2.2	2.1	2.0	1.5	0.4	1.5	1.4	1.5
Ornithine	2.5	1.6	1.8	2.2	0.8	1.8	2.6	1.1	2.8	2.0	0.9	0.6	2.0	2.6	3.2
D-alloisoleucine	+	0.1	0.2	+	0.1	0.2	0.2	0.3	+	0.2	0.2	+	0.3	0.3	+
Total (mg/g)	21.46	20.52	19.58	9.75	6.05	3.88	3.73	3.55	3.88	4.92	5.48	5.43	5.63	3.96	2.70

Abbreviations of minus(-) and plus(+) for Tables 5 through 9 mean not detected and trace amounts respectively.

第6表 霞ヶ浦コア90から抽出した間隙水、フルボ酸、フミン酸中のアミノ酸組成  
 Table 6 Amino acid compositions of the interstitial water, fulvic acids and humic acids extracted from the core No. 90 of Lake Kasumigaura.

Sample No.	90-1	90-2	90-3	90-4	90-5	90-1	90-2	90-3	90-4	90-5	90-1	90-2	90-3	90-4	90-5
	Interstitial water					Fulvic acids					Humic acids				
Amino acid(W%)															
Basic :															
Lys	9.5	3.1	3.8	5.0	7.3	4.5	7.5	8.4	9.2	7.5	4.5	6.9	9.9	4.4	4.7
His	8.0	0.3	1.5	1.7	1.7	1.0	0.5	0.4	0.7	0.7	1.4	3.1	1.0	1.8	1.1
Arg	5.5	14.3	19.5	3.9	0.6	2.9	1.0	2.0	1.1	2.4	2.9	2.3	2.6	3.7	3.3
Acidic :															
Asp	2.0	1.4	0.4	0.9	1.6	12.7	15.7	16.9	17.1	16.8	16.3	16.4	16.5	15.9	16.2
Glu	4.4	9.4	2.5	7.3	9.8	16.1	24.0	20.7	19.3	18.9	12.7	10.1	12.0	11.8	11.8
Hydroxy :															
Thr	5.8	7.3	5.7	6.0	7.2	7.7	6.1	6.6	5.7	6.3	7.5	5.9	6.5	6.5	6.2
Ser	6.5	3.0	6.6	4.9	4.3	5.7	4.4	4.6	4.2	5.5	7.4	3.9	4.8	5.2	5.0
Neutral :															
Gly	17.2	21.7	23.9	16.1	14.4	9.3	9.6	9.7	10.2	11.8	7.9	7.1	8.9	9.9	9.5
Ala	8.6	11.5	8.4	9.7	10.4	8.8	7.2	8.5	6.6	7.9	7.9	6.2	7.0	7.0	7.1
Val	4.4	5.9	4.1	5.2	5.2	6.0	6.2	5.2	5.4	3.9	4.7	5.6	6.0	7.1	7.8
Ileu	4.3	3.2	2.3	5.7	5.9	3.5	2.7	2.5	2.7	2.9	4.7	4.7	4.0	4.7	5.5
Leu	7.5	4.2	4.7	9.5	11.3	6.1	3.9	4.7	3.5	4.3	7.6	6.5	5.8	6.9	7.5
Aromatic :															
Tyr	2.1	2.7	2.7	3.8	3.6	4.4	3.4	1.9	2.4	3.1	3.4	5.9	4.3	4.0	3.0
Phe	3.9	2.9	4.7	8.1	5.0	7.4	3.6	4.5	5.3	3.6	6.1	7.7	6.9	6.6	7.6
Non-protein :															
$\beta$ -Ala	4.2	6.8	5.2	5.6	4.8	1.0	1.2	1.2	1.5	2.0	0.9	0.8	0.9	0.6	0.9
$\gamma$ -A.B.A	2.4	2.2	3.2	5.2	5.0	1.5	0.9	0.6	1.9	0.7	0.5	0.9	0.5	0.4	1.0
Orn	3.7	+	0.8	1.4	1.9	1.1	1.5	1.2	2.5	1.4	1.3	5.1	2.1	2.1	1.6
D-alle	-	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.2	-	0.1	-
Total(mg/l) (mg/g)	1.99	0.839	0.837	2.58	4.00	2.99	0.470	0.996	0.540	0.406	1.40	1.04	0.598	0.914	0.927

Interstitial water (mg/l), Fulvic acids and Humic acid (mg/g)

GIVEN (1974) はフロリダ泥炭層中のアミノ酸の地球化学的研究を行って、①非たんぱく質構成アミノ酸は朽ちた葉に最も多い、②pH 1 で抽出されるフラクションに濃縮している、などの理由から、非たんぱく質構成アミノ酸は微生物の代謝に関連した生成物であるとした。市原(1967)は、これらの非たんぱく質アミノ酸は微生物による代謝産物であるとしている。以上の理由などから、酸性アミノ酸から非たんぱく質構成アミノ酸への変化が、特に、堆積物の間隙水フラクション中で活発に行われているものと予想される。

グリシンの組成パーセントは堆積物<フミン酸<フルボ酸<間隙水の順になっており、間隙水中で異常に高い(第5-6表)。フルボ酸、フミン酸の2-3倍、堆積物のそれらの4-5倍である。グリシンは最も簡単な構造のアミノ酸であり、セリン、スレオニン、バリン、チロシン、

ヒスチジンなどから、加熱により生成しうる。従って、続成作用によって他のアミノ酸より生じたとも考えられる。また、水の中での有機物の反応は、堆積物の中におけるより活発であると思われるので、不安定なアミノ酸が分解し安定なグリシンが多く残ったため、相対的にグリシンの量が増したとも考えられる。

#### 4.4 単糖類の分布の特徴

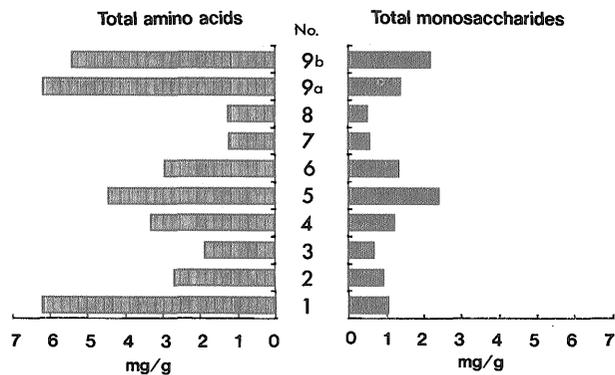
第8表に霞ヶ浦コア90の堆積物および堆積物から抽出したフルボ酸、フミン酸中の単糖類の分析結果を、第10図にそのダイアグラムの一部を示す。

分析値はかなりばらついている。フコースは非常に変動している。すなわち、フルボ酸とフミン酸においては含有量は低く、堆積物においては、90-1, 2において13.9, 16.5%と高い値を示すが、90-3からは検出されなかった。リボースは一般にごく微量検出されるのみで

第7表 河川, 池, 蓮田底質中のアミノ酸組成

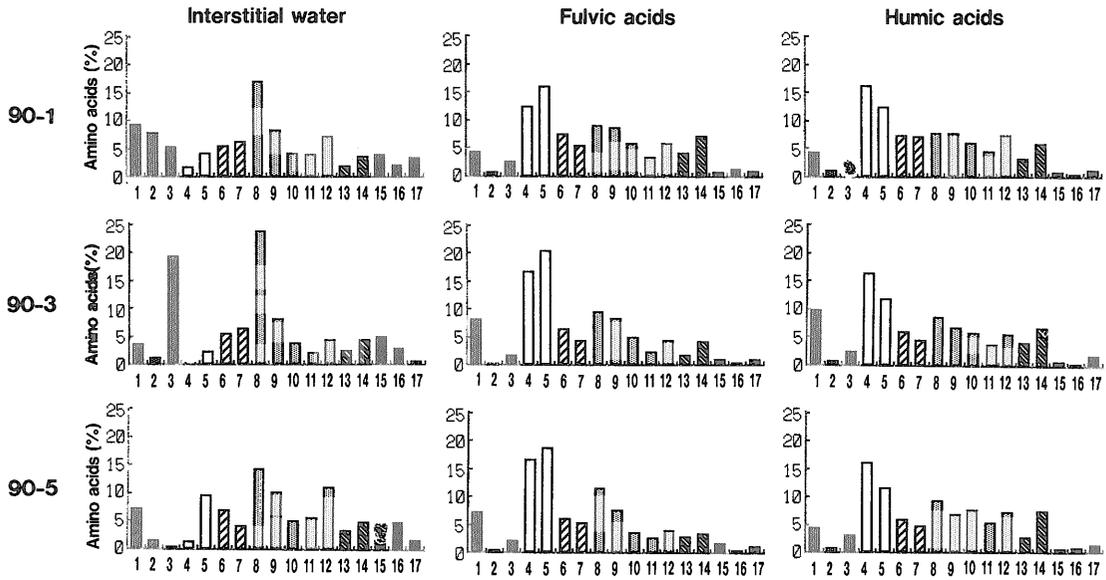
Table 7 Amino acid compositions in the sediments from rivers, ponds and lotus fields.

Amino acid(W%)	Sample No.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9a	9b	
<b>Basic :</b>											
Lys	5.5	6.5	6.4	6.7	9.0	2.8	11.0	10.0	7.1	9.2	
His	1.7	1.6	3.5	2.4	2.7	2.2	1.9	1.3	2.2	1.5	
Arg	2.5	3.2	3.7	5.7	5.1	7.9	5.6	7.7	3.2	2.0	
<b>Acidic :</b>											
Asp	13.9	13.2	6.4	14.3	9.9	8.4	5.3	8.9	12.5	13.1	
Glu	15.0	18.7	18.0	16.1	14.0	11.3	14.7	11.2	14.0	14.9	
<b>Hydroxy :</b>											
Thr	6.7	8.7	9.9	8.2	9.5	6.6	6.5	7.2	6.1	6.4	
Ser	5.6	6.5	5.8	5.0	4.6	3.3	3.8	2.9	5.0	4.9	
<b>Neutral :</b>											
Gly	12.0	7.5	4.1	2.8	1.8	6.9	7.1	7.1	7.1	6.1	
Ala	7.4	9.2	9.0	7.2	7.3	6.3	6.0	7.1	7.5	7.3	
Val	6.3	6.1	5.9	7.5	11.5	10.4	9.8	9.6	7.8	8.8	
Ileu	5.2	5.4	6.8	5.6	6.4	7.4	5.9	5.5	5.4	5.5	
Leu	7.4	6.9	7.7	8.6	4.7	11.3	8.8	7.6	8.0	8.6	
<b>Aromatic :</b>											
Tyr	2.1	2.9	2.0	2.4	2.7	3.1	2.6	2.1	2.4	2.5	
Phe	5.0	2.8	7.1	6.2	7.9	10.8	6.3	9.7	7.1	6.0	
<b>Non-protein :</b>											
$\beta$ -Ala	0.8	0.2	0.4	0.3	0.4	—	1.2	1.3	1.8	0.5	
$\gamma$ -A.B.A	1.1	0.6	1.4	1.0	0.7	—	2.4	0.3	1.9	1.1	
Orn	1.8	—	1.9	—	1.8	1.3	1.1	0.5	0.9	1.6	
D-allo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
<b>Total(mg/g)</b>	<b>6.23</b>	<b>2.72</b>	<b>1.91</b>	<b>3.34</b>	<b>4.46</b>	<b>2.98</b>	<b>1.24</b>	<b>1.28</b>	<b>6.19</b>	<b>5.42</b>	



第7図 河川, 池, 蓮田底質中の全アミノ酸と全単糖類含有量

Fig. 7 Contents of total amino acids and total monosaccharides in sediments from rivers, ponds and lotus fields.



第8図 霞ヶ浦コア90の堆積物から抽出した間隙水、フルボ酸、フミン酸中のアミノ酸組成  
 アミノ酸名: 塩基性アミノ酸; 1-リジン, 2-ヒスチジン, 3-アルギニン, 酸性アミノ酸; 4-アスパラギン酸, 5-グルタミン酸, 水  
 酸基アミノ酸; 6-スレオニン, 7-セリン, 中性アミノ酸; 8-グリシン, 9-アラニン, 10-バリン, 11-イソロイシン, 12-ロイシン,  
 芳香族アミノ酸; 13-チロシン, 14-フェニールアラニン, 非タンパク質構成アミノ酸; 15- $\beta$ -アラニン, 16- $\gamma$ -アミノ酪酸, 17-オ  
 ルニチン  
 Fig. 8 Amino acid composition of interstitial water, fulvic acids and humic acids extracted from the core No. 90  
 of Lake Kasumigaura.

ある。アラビノースは非常に大きく変動したが、フルボ酸においてその変動が著しい。これはこのピークがアラビノースと重なるためである。今回はフルクトースを定量しなかった。マンノースはフルボ酸に濃縮している(10.2-36.6%)が、堆積物においては非常に低い(4.0-5.5%)。ガラクトースは90-2のフルボ酸を除いて多く(14.5-30%)。グルコースはかなりばらついたが、高い値を示し、フルボ酸に多い。

第9表に河川等の堆積物とアオコの単糖類の分析値を示す。全単糖類含有量は湖底泥(0.766-7.19 mg/g)よりかなり低い値(0.543-2.42 mg/g)である。ラムノースは湖底泥よりやや低い値を示す。フコースは非常にばらついた。アラビノースは湖底泥の値よりやや高くグルコースやガラクトースと並んで多く検出される単糖類である。マンノースの値は湖底泥の2-3倍である。

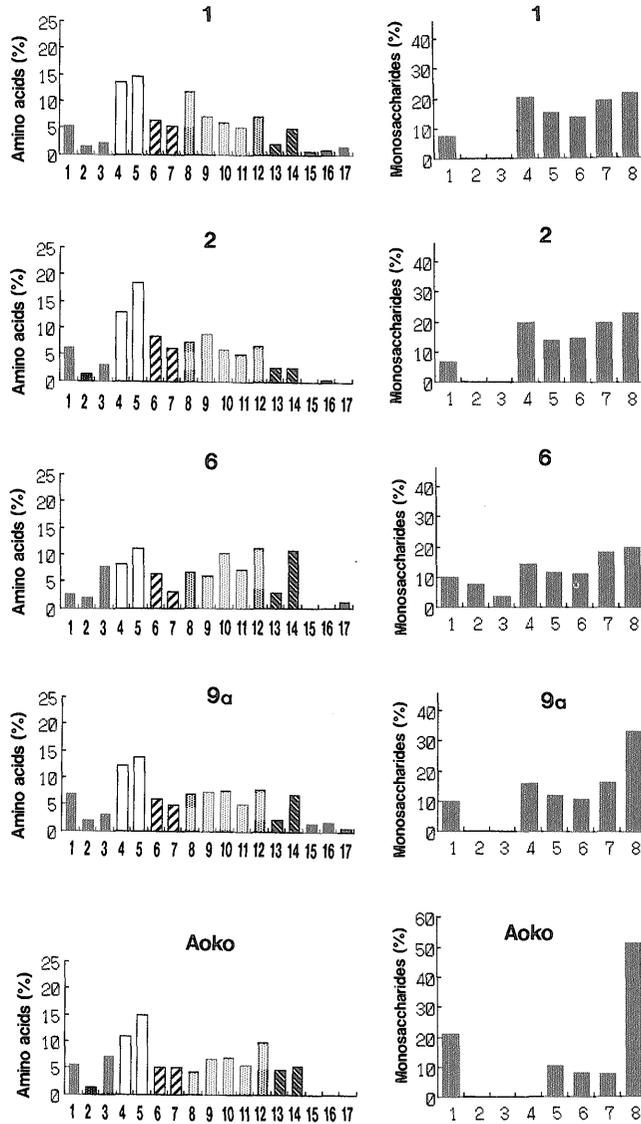
堆積物中の単糖類の安定性は、その存在量から推定すると、一般にメチル糖<ペントース<ヘキソースの順になっている様に見受けられる。8種の単糖類のうちメチル糖の1つであるリボースの存在量が最も少ない。フコースの組成パーセントは高かったり(16.5%)、検出されなかったりで非常に変動が大きく、フルボ酸フラクシ

ョンには濃縮していないように思われる。霞ヶ浦の堆積物においては、ラムノースの割合が高く、宍道湖、中海の堆積物(寺島,1980)や海洋堆積物(TERASHIMA, 1984)の2-3倍である。ペントースの1つであるアラビノースは変動が大きく、特にフルボ酸での変動が著しい(0.5-20.1%)が、この原因はよくわからない。一般にヘキソースのうちのガラクトースとグルコースは、その存在量が堆積物中で最も多く、安定であると見られる。

泥質堆積物中の単糖類の組成はアミノ酸に比べ非常にばらつきが大きい。これは、生物体のたんぱく質が多種類のアミノ酸から構成されているのに対して、炭水化物、多糖類の多くは、1個-少数の単糖類のポリマー(たとえば、セルロース:グルコース, マンナン:マンノース, ガラクタン:ガラクトースのポリマー等)であるためかも知れないが、今後の検討が必要である。

#### 4.5 湖底堆積物中の有機物の分解と濃縮

霞ヶ浦の湖底に堆積する有機物は、その集水域から河川によって運ばれる土壌有機物、田畑(湖周辺には広く蓮田が分布している)から流入する腐植物質、湖内で生産されるプランクトン、底生生物等が考えられる。4.1で述べたように霞ヶ浦湖底堆積物中の有機物含有量は非



第 9 図 河川底質 (1, 2, 6), 蓮田底質 (9 a) 及びアオコ中のアミノ酸組成と単糖類組成. アオコのアミノ酸組成は高木ら (1981) による. アミノ酸名と No. の関係は第 8 図と同じである.  
 単糖類名: 1; ラムノース, 2; フコース, 3; リボース, 4; アラビノース, 5; キシロース, 6; マンノース, 7; ガラクトース, 8; グルコース

Fig. 9 Amino acid and monosaccharide compositions in the sediments from rivers (1, 2, 6) and lotus field (9 a), and those in the Aoko from Lake Kasumigaura.

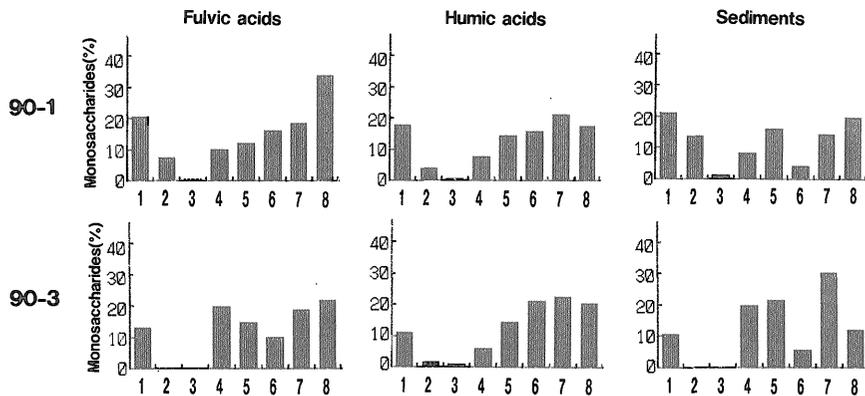
常に高く、周辺部から湖心部へ向かって増加していた。河川底質等の全炭素は 1.45-3.54%, 全窒素は 0.13-0.31% で、湖底堆積物中の全炭素 4-9%, 全窒素 0.5-0.9% (井内ほか, 1983, 1984 a, b) にくらべかなり低い。湖底堆積物に含まれる有機物では、河川により運ばれる detritus 系有機物のほかに、湖内で生産される有

機物の負荷が大きいことを示すと考えられる。炭素含有量にファクター 1.7 (岩淵, 1962) を掛けた値を有機物含有量とすると、コア 99 の表層においては、アミノ酸の全有機物含有量に占める割合は約 21% であり、コア 90 の表層において単糖類の占める割合は 7% である。炭化水素や脂質の割合は DEGENS and MUPPER (1979) の資

第8表 霞ヶ浦コア90の堆積物及び堆積物から抽出したフルボ酸、フミン酸中の単糖類組成

Table 8 Monosaccharide compositions of the bulk sediments, and the fulvic acids and humic acids extracted from the core No. 90 of Lake Kasumigaura.

Sample No.	90-1			90-2			90-3		
	Fulvic	Humic	Sediment	Fulvic	Humic	Sediment	Fulvic	Humic	Sediment
Rhamnose	20.8	18.0	21.3	19.2	15.8	19.0	13.4	11.1	10.9
Fucose	7.6	4.0	13.9	0.1	5.2	16.5	—	1.7	—
Ribose	0.6	0.4	1.1	0.2	—	1.1	—	1.1	—
Arabinose	10.1	8.0	8.5	0.5	2.7	14.1	20.1	6.3	19.9
Xylose	12.3	14.6	16.3	14.4	16.0	16.9	15.0	14.8	21.7
Mannose	16.5	15.9	4.4	36.6	18.4	4.0	10.2	21.5	5.5
Galactose	18.6	21.3	14.5	9.7	17.5	17.5	19.2	22.8	30.0
Glucose	33.9	17.8	19.9	19.3	24.4	10.9	22.2	20.7	12.1
Total ( $\mu\text{g/g}$ )	1039	926	7190	273	318	2410	373	121	766



第10図 霞ヶ浦コア90の堆積物及び堆積物から抽出したフルボ酸、フミン酸中の単糖類組成。単糖類名とNo.の関係は第9図と同じである。

Fig. 10 Monosaccharide compositions of the bulk sediments, and the fulvic acids and humic acids extracted from the core No. 90 of Lake Kasumigaura.

第9表 河川、池、蓮田底質とアオコ中の単糖類組成

Table 9 Monosaccharide compositions in the sediment from rivers, ponds and lotus fields and those in the Aoko from Lake Kasumigaura.

Monosaccharide(W%)	No.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9a	9b	Aoko
Rhamnose	8.2	7.3	9.3	9.5	3.3	10.2	11.5	11.8	10.2	12.2	21.5
Fucose	—	—	13.1	6.7	5.1	8.1	—	14.5	—	6.7	—
Ribose	—	—	—	3.4	—	4.1	—	—	—	2.8	—
Arabinose	20.6	20.2	17.2	14.4	15.6	14.9	17.6	19.5	16.3	18.6	—
Xylose	15.7	14.2	12.1	11.8	10.9	12.1	12.3	9.8	12.3	19.1	10.7
Mannose	14.1	15.0	11.5	12.4	15.0	11.7	14.6	13.1	11.0	9.2	8.5
Galactose	19.5	20.1	18.8	18.7	20.5	18.7	18.8	16.4	16.5	19.8	7.9
Glucose	21.8	23.3	17.9	23.2	25.3	20.2	25.2	14.9	33.6	11.6	51.5
Total (mg/g)	1.07	0.962	0.702	1.25	2.42	1.34	0.595	0.543	1.42	2.21	2.59

料からアミノ酸より低い値とみられるので、有機物の60%以上は不溶性有機物 Kerogen であると思われる。

霞ヶ浦は最近特に富栄養化が進行し、夏になるとアオコの大量発生が見られる年が多い。アオコは湖底堆積物中の有機物の根源物質の1つと推定される。第9図にアオコのアミノ酸組成(高木ほか, 1981)と単糖類組成を河川底質等と比較して示した。アミノ酸については非たんぱく質構成アミノ酸が殆ど含まれないことを除いて河川底質や湖底の泥質堆積物のそれらと余り変わらない。単糖類については、グルコースが全体の50%以上を占めている点で泥質堆積物のそれらと非常に異なっている。高木ほか(1981)によるとアオコの有機態炭素の60%以上はたんぱく態の炭素である。単糖類の寄与はアミノ酸に比べてあまり大きくないように思われる。湖底泥に含まれる有機物へのアオコの負荷量は現在分かっていない。

全炭素、有機炭素、全窒素、アミノ酸含有量は第4-6図に示されるように、深度の増大と共に急激に減少する傾向を示している(逆に表現すると、深度50-70 cmより表層に向かうに従って急激に増加している)。井内ほか(1983, 1984 b)も霞ヶ浦の他の数本のコアについて、最近200年の間に同様の傾向があることを示している。そして、霞ヶ浦の湖底堆積物における主な元素の垂直濃度変化を説明する仮説モデルを用いて、時代が新しくなるにしたがって湖の閉鎖性が進行し、重金属、全炭素、全窒素などが濃縮する機構を説明した。底質中の有機物は種々の有機化合物の集まりであり、その中の不安定な有機化合物は時間の経過にともなって分解する。有機物の供給量が同じであるならば、地質時代が古くなるに従って減少する傾向を示す。以上をまとめると、深度が浅くなる(時代が新しくなる)に従って閉鎖性が進行し、それと共に富栄養化が進み有機物は増加する。一方、分解しやすい有機物は深度が増大する(時代が古くなる)に従って分解し、減少する。この2つの要因が重なって図に示されるような鉛直分布のプロファイルが得られたものと思われる。

第1表に示すように全炭素含有量に対するアミノ酸態炭素の割合は表面近く(8-13 cm)では10.2%であるが128-133 cmの深さで4.5%に減少している。また、第4, 5図にも示される様に、アミノ酸の減少率の方が全炭素の減少よりシャープである。一方、第4図では全炭素は深度90-110 cmで再び増加しているがアミノ酸の増加率は全炭素に比べやや小さい。第4図において、もし、深度75 cm位まで全炭素と全アミノ酸含有量の減少が1次反応の速度式に従うと仮定して時間を深度に置き換えると、全炭素の分解の速度定数は $9.77 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 、

アミノ酸のそれは $2.25 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ となり、半減期は全炭素が深度70.9 cm、アミノ酸が30.8 cmとなる。即ち、全有機物のうち、アミノ酸は比較的早く分解するものと思われる。第6図には有機炭素、有機窒素、アンモニアの関係が示されている。コア中の有機炭素と有機窒素は深度が増すに従って減少しているが、アンモニアは深度の増加と共にある深度までは増加する傾向を示している。すなわち、有機炭素、有機窒素とアンモニアは逆相関の関係にある。堆積物中の有機窒素の主な根源物質はたんぱく質(アミノ酸)であると考えられるので、アミノ酸は分解してアンモニアとなり間隙水中に溶け出し消失するものと考えられる。

単糖類については、霞ヶ浦において長いコアの分析を行わなかった。しかし、宍道湖、中海の長い(11-18m)コアの単糖類の分析結果(寺島, 1980)によると、全単糖類含有量は全アミノ酸含有量の約2分の1で、深度が増すに従ってアミノ酸と同様減少する傾向を示した。

## 5. ま と め

霞ヶ浦の泥質堆積物及び集水域の河川底質等に含まれる有機物について、アミノ酸と単糖類を中心に分析を行い地球化学的挙動について研究した。

湖心部の表層堆積物に含まれる全炭素は4-6%、全窒素は0.5-0.8%、アミノ酸は約20 mg/gで非常に高い含有量を示した。そして、鉛直分布は深度50-70 cmから表層へ向かって急激に増加する傾向を示した。霞ヶ浦の閉鎖性の進行と近年の人為的負荷の増加により、富栄養化が進み有機物が増加したものと思われる。霞ヶ浦に流れ込む河川堆積物中の全炭素、全窒素、アミノ酸は湖底堆積物のそれらよりかなり低い。湖底泥に含まれる有機物には湖で生産される有機物の寄与があることを考慮する必要がある。

アミノ酸と有機炭素、窒素の鉛直分布を比較すると、アミノ酸は他の有機化合物より分解が速いと判断される。アミノ酸は統成作用の早い段階で、一部は他のアミノ酸(酸性アミノ酸→非たんぱく質アミノ酸, 他の多くのアミノ酸→グリシン)へ、大部分はアンモニアになり消失するものと思われる。

泥質堆積物中の単糖類含有量はアミノ酸の2-3分の1であり、単糖類組成のばらつきは大きい。根源物質における組成のばらつきとの関係を検討すべきであろう。

## 文 献

- CASAGRANDE, D.J. and GIVEN, P.H. (1974)  
Geochemistry of amino acids in

- some Florida peat accumulations-1. Analytical approach and total amino acid concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 38, p. 419-434.
- DEGENS, E.T. and MUPPER, K. (1979) Early diagenesis of sugar and amino acids in sediments. In *Diagenesis in sediments*, LARSEN, G. and CHILINGER, G.V. ed., Elsevier, Amsterdam, p. 143-205.
- 井内美郎・横田節哉・斉藤文紀・村上文敏・小野寺公児・大島和雄・青木市太郎・橋本知昌・斉藤英二・渡辺和明・宮崎純一・羽坂俊一 (1983) 湖沼堆積物の調査技術に関する研究. 環境庁環境保全研究成果集, p.67-1~67-23.
- ・———・小野寺公児・大島和雄・村上文敏・木下泰正・斉藤文紀・青木市太郎・斉藤英二 (1984 a) 湖沼堆積物の調査技術に関する研究. 環境庁環境保全研究成果集, p. 60-1~60-26.
- ・———・斉藤文紀 (1984 b) 湖底堆積物と古環境. 地球, vol. 6, p. 502-506.
- 市原優子 (1967) 沖積層に含まれるアミノ酸. 地質雑, vol. 73, p. 247-254.
- 岩淵義郎 (1962) 二, 三の海底土にみられる有機物の集積量. 地質雑, vol. 68, p. 585-596.
- 高木義親・野村和輝・萩原富司・平松 昭・矢木修身・須藤隆一 (1981) 霞ヶ浦に発生するアオコと *Microcystis aeruginosa* の化学組成について. 国立公害研究所研究報告, no. 25, p. 31-46.
- TERASHIMA, M. and MIZUNO, A. (1974) Preliminary results of amino acid and amino sugar determination on a 200 m core sample from Lake Biwa. In HORIE, S. ed., *Paleolimnology of Lake Biwa and the Japan Pleistocene*. Open file Rep., no. 43, p. 285.
- 寺島美南子 (1980) 宍道湖, 中海の第四紀堆積物に含まれる単糖類. 地調月報, vol. 31, p. 511-520.
- TERASHIMA, M. (1984) The distribution of amino acids and monosaccharides in deep sea sediments from the Japan Trench and slope area. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 35, p. 315-330.
- VALLENTINE, J.R. (1964) Biochemistry of organic matter II. Thermal reaction kinetics transformation products of amino compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 156-188.

(受付: 1990年7月24日; 受理: 1990年8月22日)