

霞ヶ浦, 手賀沼底質中のクロロフィル類の初期続成作用

寺島美南子* 井内美郎**

TERASHIMA, Minako and INOUCHI, Yoshio (1992) Early diagenesis of chlorophylls in bottom sediments from Lake Kasumigaura and Lake Teganuma. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 43 (3), p. 153-164, 9fig., 2tab.

Abstracts : Chlorophylls and their degradation products in sediments from the Lakes Kasumigaura and Teganuma were analyzed by high-performance liquid chromatography. Chlorophyll a, pyrochlorophyll a, pheophytin a, pyropheophytin a, pheophorbide a and pyropheophorbide a were identified in the lake sediments.

Total contents of chlorophylls were higher in the sediments from the Lake Teganuma than in those from the Lake Kasumigaura. This may be related to the larger supplies and better preservation of chlorophylls in the Lake Teganuma than in the Lake Kasumigaura. The eutrophication of the Lake Teganuma has been more advanced than that of the Lake Kasumigaura.

For both lakes, the higher contents of chlorophylls were recognized for the sediments inside the dredging hollows than for those outside the hollows. These results indicate the slow decomposition rate of chlorophylls in the anoxic conditions of the dredging hollows.

Several distinctive differences were recognized also for the composition of chlorophylls within each lake. Pyrochlorophyll a / chlorophyll a and pyropheophytin a / pheophytin a ratios were lower for the sediments inside the hollows than for those outside, and the both ratios in the latter showed the increasing trend with increasing depth down to 30-40 cm depth. As pyrochlorophyll a has not been detected in the bottom sediments from river, above results indicate that the alteration of chlorophylls to "pyro" compounds are difficult under oxic conditions.

From our results, the following diagenetic processes are proposed for the anoxic or slightly anoxic conditions: (1) chlorophyll a → pyrochlorophyll a → pyropheophytin a → degradation products, (2) chlorophyll a → pheophytin a → pyropheophytin a → degradation products.

要 旨

霞ヶ浦と手賀沼の浚渫域と非浚渫域の底質中のクロロフィル類について、逆相高速液体クロマトグラフィーにより分析を行った。クロロフィル a, ピロクロロフィル a, フェオフィチン a, ピロフェオフィチン a, フェオホルビド a, ピロフェオホルビド a 等が湖底堆積物から検出された。

手賀沼の浚渫域の底質中のクロロフィル総量は霞ヶ浦よりも多い。これは、手賀沼の方がクロロフィル類の供給量が多く、保存が良かったことを示している。そして、手賀沼は霞ヶ浦よりも富栄養化がより進んでいるとみら

れる。霞ヶ浦と手賀沼双方の浚渫域の底質中のクロロフィル類は、非浚渫域の底質よりも含有量が多いが、これは、浚渫穴においては、嫌気的環境のためクロロフィル類の分解が遅いことによると思われる。

それぞれの湖の間に、いくつかのクロロフィル組成の目立った違いが認められた。ピロクロロフィル a/クロロフィル a 比とピロフェオフィチン a/フェオフィチン a 比は非浚渫域よりも浚渫域において低い。後者における両比は深度 30~40 cm までは深さと共に増加する傾向を示す。しかも、ピロクロロフィル a は河川堆積物からは検出されていない。酸化的環境においては、クロロ

Keywords: early diagenesis, chlorophyll, bottom sediments, High-performance liquid chromatography, Lake Kasumigaura, Lake Teganuma

* 地殻化学部

** 海洋地質部

フィル類のピロ化合物への変化は起こりにくいものと思される。嫌気的あるいはやや嫌気的環境においては、(1)クロロフィルa→ピロクロロフィルa→ピロフェオフィチンa→分解生成物、(2)クロロフィルa→フェオフィチンa→ピロフェオフィチンa→分解生成物、のような分解過程が考えられる。

1. はじめに

クロロフィル類は植物の重要な光合成色素であり地球上に広く存在している。クロロフィルは植物が枯死すると、長い水柱を通り水底に到達し堆積物中に埋没するが、その過程において中心金属(Mg)を離脱しながら、堆積及び底質環境の違いにより様々な分解過程をたどり多様なクロロフィル誘導化合物になる。そして、やがて堆積物中において、続成作用を受けてペトロポルフィリンに変化する。

水圏においては、クロロフィル類は主として植物プランクトンの現存量を知る手段として用いられており、標準的分析法が確立されている。一方、Treibs (1934) がオイルシェール中にクロロフィル分解物を発見して以来、ペトロポルフィリンの研究は石油の生成の研究とむすびついて発展し、非常に多くのデーターの蓄積が見られる。しかし、クロロフィル類からペトロポルフィリンに到るまでの初期続成作用についての系統的な研究は、ほとんど行われておらず不明な点が多い。

最近のめざましい高速液体クロマトグラフ分析法の発展により、逆相 HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 法によるクロロフィル類の分析が可能になった。そこで、クロロフィル類の分解過程について系統的に解明する研究に着手した。

本研究では、日本の代表的富栄養湖である霞ヶ浦と手賀沼の浚渫域及び非浚渫域から採取した柱状試料(以下コアという)と霞ヶ浦周辺の河川底質、池底質、蓮田底質、アオコ等に含まれるクロロフィル類を定量するために分析法の改良を行うと共に、各種底質中のクロロフィル類の分布と起源、初期続成作用について検討した。その結果、クロロフィル類の分解と生成に関していくつかの新しい知見が得られたので報告する。

柱状試料の採取に当たっては、当所の「湖沼汚染底質の浄化手法に関する研究」グループの方々のご協力をいただいた。厚くお礼申し上げる。

2.1 試料採取水域の概要

霞ヶ浦は茨城県の南部に位置する面積 168 km²、平均水深 4 m の浅くて広い淡水湖である。農業、水産業、畜産業の水資源として利用されている他、つくば市や土浦

市などの上水道源となっている。一方、様々な産業廃水や生活排水の受け皿にもなっている。約 26 の中小河川が霞ヶ浦へ流入しているが、流出河川は常陸利根川しかなく、近年富栄養化が急速に進行していると言われている。

手賀沼は、上沼、下沼よりなる湖面積 12 km²、最深部 2.9 m の浅い富栄養湖である。主な流入河川は大堀川、大津川で、その他いくつかの小排水路があり、出口は手賀水門である。灌漑期には農業用水として利用されている。

昔、霞ヶ浦、利根川、手賀沼、印旛沼を含むこの地域は香取海の一部であり、太平洋の入江の一つとして存在していた。霞ヶ浦が海から汽水湖、そして淡水湖へと変化しはじめたのは室町時代から江戸初期であったとされており、さらに、江戸時代に東京湾に注いでいた利根川、渡瀬川を一つにして香取海につけかえる工事が行われた結果、川の運ぶ大量の土砂による埋め立てにより、この地域の東部一帯の淡水化が進んだ(豊崎, 1970)。そして、近年の干拓や河口堰の建設により霞ヶ浦は完全に淡水化した。

2.2 試料

第1図に試料採取位置を示す。霞ヶ浦のコア K-99 は 1982 年に採取された凍結保存試料からサンプリングした。コア K-20 B と K-23 WB は 1990 年 10 月に、K-20 B は浚渫域から、K-23 WB は非浚渫域から採取した。K-20 B の上部は浚渫穴にたまった泥であり、深度 40-50 cm、60-95 cm あたりに数枚の砂層を挟む(第2図)。K-23 WB はコアの観察によると深度 35-50 cm 付近に多数の貝殻片が認められ、全硫黄含有量は深度 30 cm あたりから下部で高濃度を示し海水の影響が認められる(井内, 1990)。コア K-99 についても全硫黄含有量は深度 40 cm あたりから下部へ向かって増加しており、また、化石などの資料からも霞ヶ浦が海水環境から、次第に淡水化してきたことが知られている。深度 50 cm 付近に浅間 A (1783 年噴出) の火山灰層を挟む(井内ほか, 1983 a, b)。

K-1~10 の試料は 1987 年 12 月に採取した凍結保存試料からサンプリングした。いずれも表層堆積物であり、K-1~4 は恋瀬川、6, 8 は桜川の河川底質、5, 7 は池底質、9, 10 は蓮田底質である。コア K-11 は 1989 年 9 月 3 日に採取し、一部は直ちに分析に供し、残りは -15°C において 98 日間凍結保存した。

手賀沼コア T-1, T-4 は 1989 年 11 月 27 日に採取した。T-1 は近くの住宅団地造成のため、昭和 42-43 年頃に砂利を採取したため深くなった浚渫穴に堆積した堆積物で、殆ど黒色泥よりなり、厚さは約 80 cm である。T-4

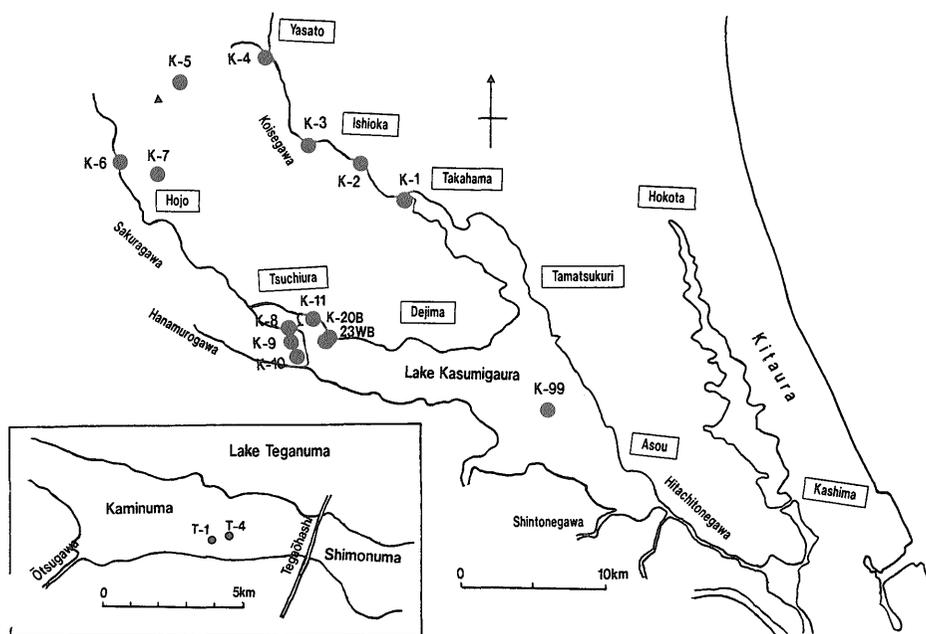


Fig. 1 Index map showing the localities of the analyzed samples. Nos. 1 to 10 are bottom surface sediments from rivers (1-4, 6, 8), ponds (5, 7) and lotus fields (9, 10). K-11, K-20B, K-23WB and K-99, and T-1 and T-4 are core samples from the Lakes Kasumigaura and Teganuma.

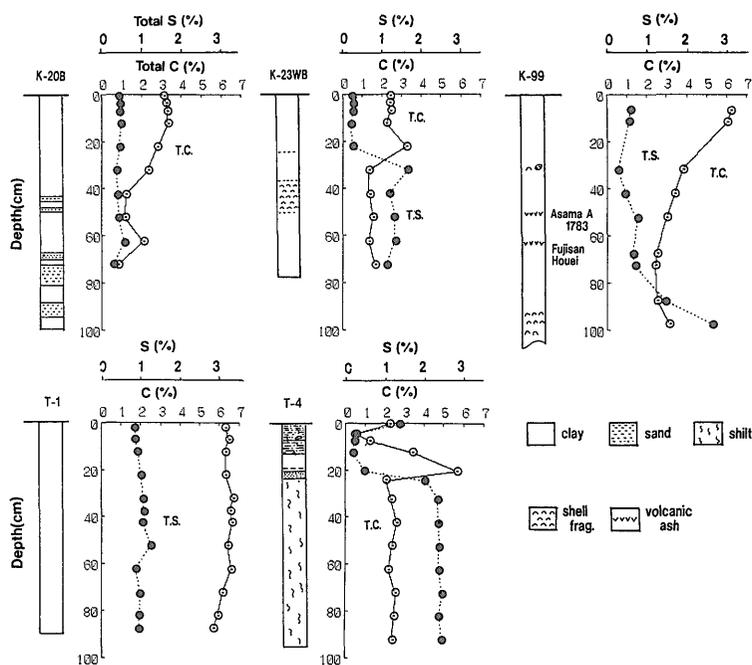


Fig. 2 Vertical distribution of total carbon and sulfur in the core sediments from the Lakes Kasumigaura and Teganuma.

は浚渫穴脇より採取した。上部に砂層を挟むが、殆ど灰色シルトよりなる。全硫黄含有量は深度 30 cm 以下で急に高い値を示し、海水の影響が認められる(第2図)。

全炭素と硫黄の分析に用いた試料は、湿泥ないしは解凍試料を 70°C で 4 時間乾燥後、粉碎して 100 メッシュ以下にした。クロロフィル類の分析では、霞ヶ浦コア K-20 B, 23 WB, K-11 (1部), 手賀沼コア T-1, 4 はコア採取後直ちに湿泥状態のものを分析に供した。霞ヶ浦コア K-99, K-1~11 の凍結試料は、解凍した湿泥を分析に用いた。アオコは浮遊洗浄し、凍結乾燥した。これらの凍結試料中のクロロフィル類の分析は 1989 年 5-8 月に試料の解凍後直ちに行った。

3. 実 験

3.1 全炭素, 全硫黄, クロロフィル類の分析

全炭素, 全硫黄: 寺島ほか (1990) の方法に従って燃焼-赤外吸収法で定量した。

クロロフィル類の分析: Bidigare *et al.* (1985), Zapata *et al.* (1987), 芳竹ほか (1987) の方法を参考にして改良を加えた。

クロロフィル類の抽出: フラスコに湿泥 2-7 g をとり, アセトン 20-50 ml を加え, 振とう機を用いて 10 分間ふりまぜた後, 遠心分離を行って上澄み液と堆積物に分離する。この抽出操作を 5 回繰り返す, 抽出液に石油エーテル 10-30 ml, 飽和食塩水 70~150 ml を加え, ふり混ぜてクロロフィル類を石油エーテル層に移す。石油エーテル層をロータリエバポレーターにより 25°C 以下で乾燥し, 高速液体クロマトグラフィー用の試料とした。

標準物質の調整: フェオホルビド a, クロロフィル a,

フェオフィチン a は和光純薬製, ピロフェオホルビド a, メチルフェオホルビド a はタマ生化学製をアセトンに溶かし標準物質とした。

ピロクロロフィル a の作成: アンプルにごく少量のアセトンで溶かしたクロロフィル a を入れ, ピリジン 80% を加えて封管し 110°C で 2 日間加熱する。

ピロフェオフィチン a の作成: アンプルにごく少量のアセトンで溶かしたフェオフィチン a を入れ, ピリジン 80% を加えて封管し 110°C で 3 日間加熱する。

高速液体クロマトグラフィー: カラム: ZORBAX ODS 4.6 mm × 25 cm, 移動相: ①液 アセトン・アセトニトリル (55:45 V/V): イオンペア-水 (テトラアンモニウムアセテート 15 g, 酢酸アンモニウム 77 g を 1 l の水に溶かしたもの): 水, 80:10:10 V/V, ②液 アセトン: アセトニトリル, 55:45 V/V. 流速 0.9 ml/min, 検出器 RF-510 LC 蛍光スペクトロモニタ励起波長 410 nm, 蛍光波長 670 nm. 島津高速液体クロマトグラフ LC 3 A により, 上記の条件で①液を 5 分間流した後, ②液に切り換えて分析を行った。クロロフィル類のクロマトグラムを第 3 図に示す。物質の同定は, 標準物質のリテンションタイムと比較することによって, 更に, 未知試料に標準物質を加えて溶出し位置を確認することによって行い, 定量は標準物質のクロマトグラムの面積と比較することにより計算した。ピロクロロフィル a とピロフェオフィチン a は標準物質の純度が悪く, 定量にあたってはそれぞれクロロフィル a, フェオフィチン a 当量として計算した。未確認ピーク③はクロロフィル当量として求めた。クロロフィル b とフェオフィチン b は蛍光検出器に対しては非常に感度が悪いため, 今回は定量

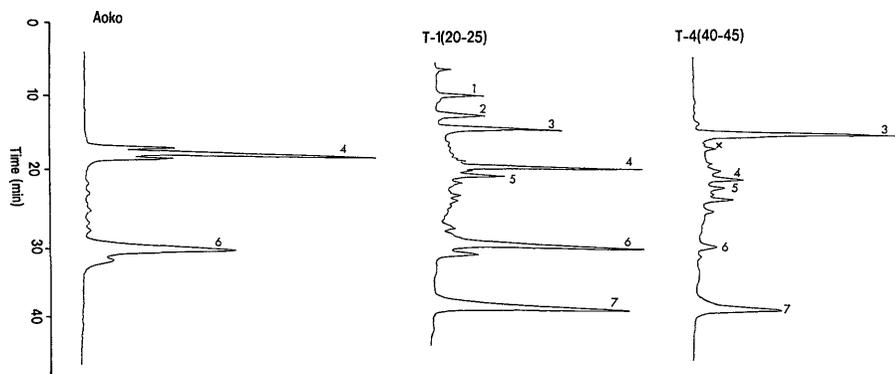


Fig. 3 Reverse phase HPLC chromatograms of chlorophylls in Aoko and the core sediments from the Lake Teganuma.

① Pheophorbide a, ② Pyropheophorbide a, ③ Unknown, ④ chlorophyll a, ⑤ Pyrochlorophyll a, ⑥ Pheophytin a, ⑦ Pyropheophytin a. × Methylpheophorbide a

Table 1 Contents of chlorophylls in the fresh and frozen sediments from the Lake Kasumigaura.

Name	K-11-4		K-11-8	
	Fresh	Frozen	Fresh	Frozen
Pheophorbide a	0.16	N.D.	0.09	N.D.
Pyropheophorbide a	0.13	N.D.	N.D.	N.D.
Chlorophyll a	1.78	1.92	1.74	1.66
Pheophytine a	4.55	4.39	4.10	4.01
Pyropheophytine a	1.66	1.70	1.63	1.47

N.D.: Not detected. ($\mu\text{g/g-wet sediments}$)

を行わなかった。但し、クロマトグラフィーの流路の途中、蛍光検出器の次にスペクトロフォットメトリックディテクターSPD-1を接続することによりb化合物がかなり多く存在することを認めた。

3.2 凍結試料におけるクロロフィル類の保存性

試料を凍結保存した場合のクロロフィル類の保存性について、Keely and Brereton (1986) は、Briest pot (Cumbria, U.K., 富栄養湖) の堆積物中のクロロフィル類は3週間凍結保存しても損失は全くなかったと報告した。一方、Jeffrey (1981) は6週間の凍結保存により平均8%のクロリン類の損失を認めている。これらの結果から、凍結保存期間の影響が大きいのと思われるので、本研究ではさらに長期間の凍結保存を行った試料を分析してみることにした。

霞ヶ浦で採取したコア K-11 について採取直後の生試料と、同一コア試料の一部を -15°C で98日間凍結保存したのものについてクロロフィル類の分析を行い、結果を第1表に示した。この結果は、各試料についてそれぞれ3回の分析を行い、平均値を算出したものである。フェオホルビドaとピロフェオホルビドaは、生試料中の含有量も非常に少ないが、凍結保存により殆ど失われた。また、フェオフィチンaも僅かに減少した。これらの結果から、長期間の凍結保存を行うことにより分解しやすいクロロフィル類は損失することが明らかになった。

4. 結果と考察

4.1 霞ヶ浦底質中のクロロフィル類の分布の特徴

霞ヶ浦においては表層堆積物中の全炭素含有量は高く、ほぼ全域で4%を越えている。湖心部で高く、水質の汚濁がすすんでいるとみられる土浦港付近でむしろ低く、3%前後である(井内ほか, 1983 b, 1984 a, b; 寺島・井内, 1990) 第2図に3つのコアの全炭素の鉛直分布を示す。無機炭素含有量は有機炭素含有量に比べて非常に少ないので、全炭素含有量は有機炭素含有量とみなされ

る(寺島・井内, 1990)。全炭素含有量は湖心部で採取したコア K-99 において高い値を示し、土浦入りのコア K-20 B, 23 WB ではあまり高くない。これは、土浦入りのコアがシルトないしは砂質堆積物を多く含むことと、霞ヶ浦においては、有機物は湖心部に濃縮される傾向があることによる。コア K-20 B (浚渫域) と K-23 WB (非浚渫域) の全炭素含有量の間あまり大きな差はみられない。3つのコア試料中の全炭素含有量は共に下部へ向かって減少する傾向を示す。

第2表にクロロフィル類の分析結果を、第4図にコア K-20 B と 23 WB 中のクロロフィル類の鉛直分布を示す。霞ヶ浦の非浚渫域のコア中のクロロフィル含有量は浚渫域のコアの約半分である。コア K-20 B は深度40 cm まで、コア K-23 WB は25 cm くらいまでは比較的高含有量を示すが、それ以深では非常に少なくなっている。フェオホルビドaはK-20 Bの上部にごく微量存在するが、ピロフェオホルビドaは両コアから検出されなかった。クロロフィルa, フェオフィチンa, ピロフェオフィチンaの鉛直分布は総量と同様の傾向を示し、K-20 Bは深度40 cm, K-23 WBは深度30 cm 以下で急に減少している。この急激な減少は、K-23 WBの深度30 cm 以下は硫黄含有量から見て海水汽水環境下の古い堆積物であるためとみられる。K-20 Bではフェオフィチンa>ピロフェオフィチンaであるが、K-23 WBにおいては上部20 cmを除き、フェオフィチンa<ピロフェオフィチンaである。

湖心部付近で採取したコア K-99 の表泥中のクロロフィル含有量の総量は K-23 WB と同程度でさほど多くはない(第2表)。そして、主な成分はフェオフィチンa, ピロフェオフィチンaと未確認成分であり、前2者の存在比は K-23 WB と同様にフェオフィチンa<ピロフェオフィチンaである。また、フェオホルビドa, ピロフェオホルビドaが極少量検出された。

霞ヶ浦に流入する河川、池、蓮田底質中のクロロフィル類の総量は霞ヶ浦コア K-20 B, 23 WB に近い値を示す。砂質堆積物 (K-7, 8) で低く、恋瀬川河口 (K-1), 山林土壌の影響が認められる試料 (K-5, 6) で高い値を示す。この傾向はアミノ酸や単糖類の結果と同様である(寺島・井内, 1990)。過半数の試料から微量のフェオホルビドa, ピロフェオホルビドaが検出された。クロロフィルaは、恋瀬川河口, 山林土壌の影響がある K-5, 蓮田 K-9, 10 に多い。ピロクロロフィルaは全試料から検出されなかった。フェオ色素が主な色素であるが、ピロフェオフィチンa/フェオフィチンa比は0.64を越えるものはなく、フェオフィチンaが圧倒的に多い。

Table 2 Analytical results of samples.

Station No.	Sample No.	Depth (cm)	Chlorophylls ($\mu\text{g/g}$)							Total ($\mu\text{g/g}$)
			Bide a	P-bide a	Unknown	Chlo a	P-Chlo a	Pheo a	P-pheo	
Kasumigaura core										
K-20B (3.4m) *	1	0-2	0.16	N.D.	2.03	3.35	0.16	3.58	2.43	11.7
	2	2-5	0.16	〃	2.59	3.27	0.20	3.60	2.49	12.3
	3	5-10	0.06	〃	2.29	3.01	0.32	3.75	2.62	12.1
	4	10-15	N.D.	〃	1.62	1.51	0.37	2.86	2.24	8.60
	5	20-25	〃	〃	1.37	2.06	0.61	4.62	3.05	11.7
	6	30-35	0.11	〃	1.75	1.60	0.50	3.94	2.33	10.2
	7	40-45	N.D.	〃	0.19	0.24	0.06	0.71	0.78	1.98
	8	50-55	〃	〃	0.14	0.23	0.06	0.83	0.71	1.97
	9	60-65	〃	〃	0.36	0.29	0.12	1.13	1.27	3.17
	10	70-75	〃	〃	0.13	0.17	0.06	0.55	0.63	1.54
K-23WB (3.4m) *	1	0-2	N.D.	N.D.	1.43	1.40	0.10	1.61	1.43	5.97
	2	2-5	〃	〃	0.94	1.59	0.23	1.88	1.55	6.19
	3	5-10	〃	〃	1.29	1.11	0.15	1.57	1.44	5.56
	4	10-15	〃	〃	1.51	0.92	0.31	1.44	1.60	5.78
	5	20-25	〃	〃	0.92	0.34	0.22	1.00	1.16	3.64
	6	30-35	〃	〃	0.26	0.02	0.07	0.10	0.52	0.97
	7	40-45	〃	〃	0.39	0.06	0.10	0.04	0.32	0.91
	8	50-55	〃	〃	0.35	0.02	0.03	0.06	0.36	0.82
	9	60-65	〃	〃	0.27	0.01	0.05	0.03	0.24	0.60
	10	70-75	〃	〃	0.26	N.D.	0.01	0.05	0.23	0.55
K-99 (5.8m) *	1	5-10	0.37	0.29	3.60	0.27	N.D.	0.98	1.08	6.59
	2	10-15	0.13	0.14	2.76	N.D.	〃	1.04	1.17	5.24
	3	20-25	0.10	0.16	1.37	0.03	〃	0.46	0.65	2.77
	4	30-35	0.03	0.44	1.04	0.04	0.12	0.37	0.49	2.13
	5	40-45	0.02	N.D.	0.56	0.03	0.05	0.21	0.64	1.51
	6	50-55	0.02	0.02	0.82	0.03	0.04	0.31	0.94	2.18
	7	60-65	0.03	0.03	1.35	0.27	0.25	0.51	1.03	3.47
	8	70-75	N.D.	N.D.	0.80	0.05	0.08	0.22	0.54	1.69
	9	80-85	〃	〃	1.64	0.08	0.08	0.31	0.70	2.81
	10	90-95	0.36	〃	1.99	0.12	0.10	0.24	0.83	3.64
	11	100-105	N.D.	〃	1.07	0.01	0.02	0.14	0.77	2.01
River, Pond, Lotus f.										
K-1 (River)	Surface	0.53	0.47	0.26	1.70	N.D.	3.83	0.81	7.60	
K-2 (〃)	do.	0.60	0.35	0.27	0.13	〃	6.07	0.44	7.86	
K-3 (〃)	〃	0.16	0.19	1.01	0.17	〃	2.76	1.23	5.52	
K-4 (〃)	〃	0.46	0.28	0.18	0.04	〃	3.91	0.46	5.33	
K-5 (Pond)	〃	0.84	0.37	0.24	1.26	〃	5.30	0.90	8.91	
K-6 (River)	〃	0.72	0.49	1.89	0.18	〃	10.9	1.06	15.2	
K-7 (Pond)	〃	0.03	N.D.	0.03	0.13	〃	0.33	0.11	0.63	
K-8 (River)	〃	N.D.	〃	0.11	0.08	〃	0.14	0.09	0.42	
K-9 (Lotus f.)	〃	0.11	〃	0.26	2.11	〃	2.60	0.94	6.02	
K-10 (〃)	〃	0.24	〃	0.39	1.36	〃	5.07	1.56	8.62	
Teganuma core										
T-1 (2.5m) *	1	0-5	0.99	1.09	3.48	2.61	1.69	6.03	6.98	22.9
	2	10-15	0.91	0.70	2.22	2.42	1.00	5.44	6.38	19.1
	3	20-25	1.10	1.80	2.59	3.60	1.42	7.22	8.08	25.8
	4	30-35	1.18	1.09	2.47	1.68	0.62	9.07	8.77	24.8

Table 2 Continued

Station No.	Sample No.	Depth (cm)	Chlorophylls ($\mu\text{g/g}$)							Total ($\mu\text{g/g}$)
			Bide a	P-bide a	Unknown	Chlo a	P-Chlo a	Pheo a	P-pheo	
	5	40-45	0.79	0.76	1.13	1.59	0.82	8.13	10.50	23.7
	6	50-55	0.42	0.25	0.84	1.54	0.51	6.10	6.67	16.3
	7	60-65	0.75	0.92	2.98	3.88	3.85	21.4	24.7	58.4
	8	70-75	N.D.	N.D.	1.95	1.07	0.54	5.93	8.14	17.6
	9	80-85	〃	〃	1.02	0.55	0.45	4.02	5.46	11.5
<hr/>										
T-4	1	0-5	0.19	0.34	1.71	2.87	0.45	2.06	3.81	11.4
(1.0m) *	2	10-15	N.D.	N.D.	0.75	0.37	0.34	0.29	1.60	3.35
	3	20-25	〃	〃	0.84	0.22	0.21	0.21	1.06	2.54
	4	30-35	〃	〃	0.80	0.07	0.08	0.09	0.67	1.71
	5	40-45	〃	〃	1.22	0.12	0.25	0.10	0.96	2.65
	6	50-55	〃	〃	1.20	0.06	0.10	0.07	0.63	2.06
	7	60-65	〃	〃	1.14	0.04	0.02	0.07	0.40	1.67
	8	70-75	〃	〃	1.63	0.04	0.04	0.07	0.61	2.39
	9	80-85	〃	〃	1.51	0.03	0.04	0.06	0.53	2.17
	10	90-95	〃	〃	1.46	0.12	0.21	0.14	0.99	2.92

N.D.: Not detected. * : Water depth. ($\mu\text{g/g}$ -wet sediments)

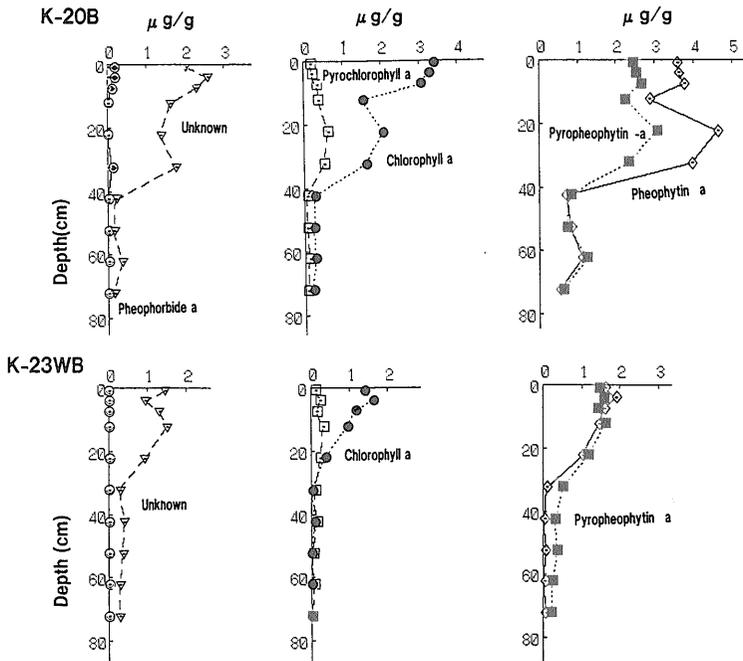


Fig. 4 Vertical distribution of chlorophylls in cores K-20B and K-23WB from the Lake Kasumigaura.

4.2 手賀沼底質中のクロロフィル類の分布の特徴

手賀沼の底質の有機炭素含有量は非常に高く, 特に大堀川, 大津川流入域の表層においては8%を越えており, コア T-1 付近の表泥は約6%である(小林・楠田, 1984). コア T-1 は最近約20年間にたまった黒色泥で, 全炭素

含有量は非常に高く, あまり大きな変動を示さない(第2図).

コア T-1 のクロロフィル類の総量は, 全体的に他のコアに比べ非常に含有量が多い(第2表). 特に深度60 cm 付近において高い値を示す. 小林・宇田川(1975)は手

手賀沼底質中のクロロフィル分解物の含有量を求めているが、やはりコア T-1 付近で採取したコアにおいては、深度 40-60 cm で極大値を示していた。フェオホルビド a、ピロフェオホルビド a は他のコアより多く検出された。

手賀沼コア T-4 は硫黄含有量の鉛直分布 (第 2 図) によると、深さ 20 cm 以浅の堆積物は淡水域の堆積物であるが、それ以深の灰色シルト層に海水の影響が認められる。全炭素含有量は特に上部において不規則に変化し、深度 15-20 cm の間で高いが、灰色シルト層においては 2%前後の一定の値を示している。

手賀沼コア T-4 のクロロフィル類含有量は、T-1 に比べ非常に低く、深度 20 cm ぐらいまでに著しく減少している。これは 20 cm 以下の灰色シルト層が海水の影響下で堆積した古い堆積物であるためと思われる。フェオホルビド a とピロフェオホルビド a はほとんど検出されない。クロロフィル a も著しく減少し、主な成分はピロクロロフィチン a と未確認ピークとなっている。

4.3 浚渫域と非浚渫域におけるクロロフィル類の組成の違い

クロロフィル総量は、霞ヶ浦、手賀沼共に非浚渫域よりも浚渫域で採取した試料において含有量が多い (第 2 表)。陸近くに掘られた浚渫穴のような凹地は、夏期においては湖水が停滞し嫌気的環境になりやすい (寺島・上田, 1982)。特に、手賀沼のような狭くて細長い湖の窪地

は、嫌気的環境になりやすいものと考えられる。手賀沼の浚渫穴にたまった無酸素状態の黒色泥の厚さは約 20 年間に 80 cm もあり、堆積速度は 40 mm/年と見積もられ、付近の非浚渫域に比べ約 20 倍の堆積速度を示している (井内, 1990)。手賀沼における浚渫域は堆積速度が速いため、多量のクロロフィル類が供給され、嫌気的環境下で保存されたものと思われる。

霞ヶ浦の浚渫域の底質は手賀沼のような黒色の粘土層はみられず、シルトや砂質層を挟む。コア K-20 B のクロロフィル類総量はコア K-23 WB の約 2 倍で、浚渫域と非浚渫域の間の差は手賀沼ほど大きくはない。霞ヶ浦の浚渫域における環境は手賀沼におけるほど強い嫌気状態では無かったように思われる。第 4 図のクロロフィル類の鉛直分布から、浚渫域にたまった新しい堆積物は 30-40 cm と予想される。浚渫穴が掘られた年代が不明であるが、井内ら (1983 a) の火山灰層を用いた堆積速度算定法によると、霞ヶ浦における堆積速度は 0-4.1 mm/年 (平均 1.5 mm/年) で、手賀沼に比べ堆積速度は遅い。

クロロフィル類の構造の相互関係を第 5 図に示す。クロロフィル a から中心金属のマグネシウムが取れる以前に、C₁₀ のメトキシカルボニル基がとれるとピロクロロフィル a となる。第 6 図にピロクロロフィル a/クロロフィル a 比を示す。ピロクロロフィル a/クロロフィル a 比は、浚渫域ではコア K-20 B も T-1 も非常に低い値を

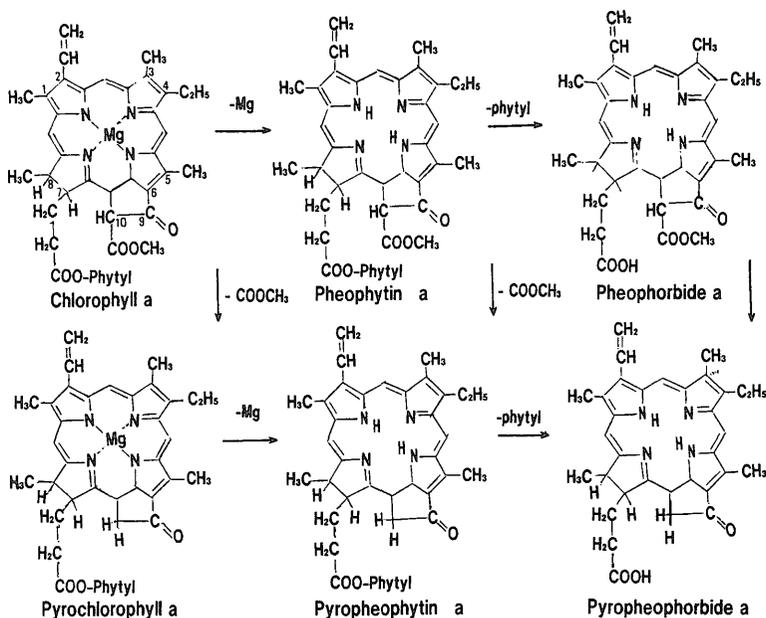


Fig. 5 Possible degradation processes of chlorophyll a in the lake sediments. (modified after Baker and Louda, 1983, Yoshitake *et al.*, 1987 and Keely *et al.*, 1988).

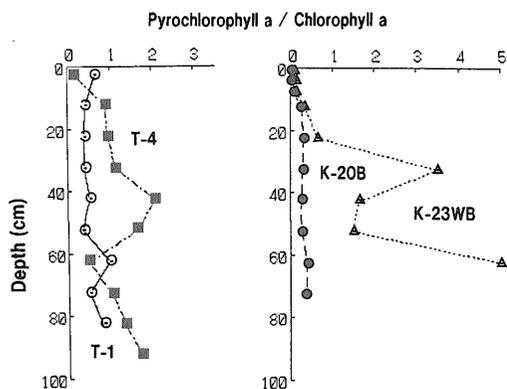


Fig. 6 Depth profiles of Pyrochlorophyll a / Chlorophyll a in cores K-20B, K-23WB, T-1 and T-4.

示す。非浚渫域においては、コア K-23 WB では深度 40-50 cm で、コア T-4 は深度 50-70 cm で一度減少しているが、ほぼ深くなるに従って増加する傾向を示している。

Pennington *et al.* (1964) はクロロフィル a, フェオフィチン a などのクロリンをピリジン中で 110°C において加熱すると“ピロ”シリーズの化合物が生じることを証明した。またこれらの反応が天然において酵素による脱カルボキシル作用により起こりうることを示唆した。Keely *et al.* (1988) は小さな富栄養湖 Priest Pot, からの現世堆積物中にピロクロロフィル a, ピロフェオフィチン a, ピロフェオホルビド a などの“ピロ”化合物が存在することを示した。彼らのピロクロロフィル a とクロロフィル a の鉛直分布は手賀沼と霞ヶ浦のそれらと同じであった。Keely *et al.* (1988) によると、クロロフィル a からは急激にマグネシウムが失われてフェオフィチン a になるが、ピロフェオフィチン a からマグネシウムがとれる速さは明らかではないとしている。また、彼らは、僅かに酸化的環境においては、クロロフィル a は C₁₀ についたメトキシカルボニル基の存在によって allomerization を起こしやすく、ピロ化合物は出来にくいと述べている。酸化的な環境下でのクロロフィル a の allomerization 効果については Baker and Louda (1983) も指摘している。ピロクロロフィル a は本研究においては、最も酸化的環境下で堆積したと思われる河川堆積物中からは見つかっていない (第 2 表)。また、Keely *et al.* (1988) は水柱中での生成を示唆しているが、本研究において、湖水の懸濁物からピロ化合物を検出できなかった。

ピロクロロフィル a の生成には還元的環境を必要と

すると思われる。しかし、第 6 図はピロクロロフィル a / クロロフィル a 比の鉛直分布は浚渫域の還元環境においてむしろ低く、非浚渫域においては埋没深度が進んでから増加している。これは続成作用の影響の違いによるものと考えられる。すなわち、浚渫域の新しい堆積物の層は厚くて、堆積環境の影響を反映しているが、非浚渫域においては、浚渫域と同じ深度の堆積域のものよりも古く (特に手賀沼において)、クロロフィル類は続成作用によりかなり変化していると予想される。その結果、第 6 図に示される鉛直分布になったものと思われる。

フェオフィチン a の C₁₀ のメトキシカルボニル基がとれるとピロフェオフィチン a となる (第 5 図)。第 7 図に霞ヶ浦と手賀沼の浚渫域と非浚渫域のコア中のピロフェオフィチン a / フェオフィチン a の比の鉛直変化を示す。浚渫域においては、霞ヶ浦と手賀沼ともにその値は低く一定である。非浚渫域においては、霞ヶ浦では上部の新しい堆積物は低い値であるが、深度 30 cm 以下では高い値を示し、手賀沼においては、最上部を除き高い値を示し深度 40 cm までは深さと共に増加する傾向を示す。Baker and Louda (1983) はピロフェオフィチン a とピロフェオホルビド a が検出された珪藻軟泥はカリフォルニア湾の溶存酸素が最小のところに堆積したものであるとしている。第 2 表に示すように、酸化的環境下で堆積したと思われる河川堆積物中のピロフェオフィチン a の含有量は少なく、ピロフェオフィチン a / フェオフィチン a 比は浚渫域の堆積物中の値よりもさらに低い値を示した。ピロフェオフィチン a は酸化的環境でも検出されるが、ピロクロロフィル a は還元的環境のみに存在することから、中心金属が存在する状態でメトキシカルボニル基がとれるのは、ピロフェオフィチン a の生成環境よりも、より還元的環境を必要とするものとみられる。

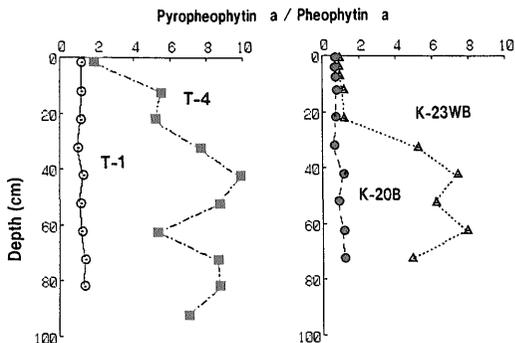


Fig. 7 Depth profiles of pyropheophytin a / pheophytin a in cores K-20B, K-23WB, T-1, and T-4.

第7図に示される鉛直分布において、非浚渫域におけるピロフェオフィチン a/フェオフィチン a 比の深度による増加は、ピロクロロフィル a/クロロフィル a 比の場合と同様に、続成作用の影響が大きいと考える。

4.4 湖底及び河川低質中のクロロフィル類の分解経路

クロロフィル a は、植物が枯死するとやがて中心金属のマグネシウムを失ってフェオフィチン a になる(第5図)。クロロフィル a は酸に弱く、また、生物が枯死すると、早い段階でフェオフィチン a になるので、海洋では、長い水柱を通る間に殆どフェオフィチン a に変わっている(Baker and Louda, 1983)。第3図にアオコのクロロフィル類のクロマトグラムを示す。手賀沼の湖水懸濁物からもアオコのクロロフィル類と同様のクロマトグラムが得られた(未公開試料)。クロロフィル a は、霞ヶ浦と手賀沼においては海洋の場合と異なって、水深が浅いため一部がフェオフィチン a に変化するが他の一部はクロロフィル a として湖底に到着し、嫌気的環境において堆積物中に効率よく保存される。

河川堆積物のような酸化的環境では、クロロフィル a は河口の一部と蓮田底質を除き保存が悪く、殆どフェオフィチン a に変化している。また、フェオフィチン a のクロロフィル類総量に対する割合は湖底泥のそれよりも高く、酸化的環境においては、クロロフィル a からフェオフィチン a への変化はより速いものと思われる。

分解をまぬがれたクロロフィル a の一部は水柱あるいは底泥中でフェオフィチン a に変化し、さらに、フェオホルビド a に変化する。また一部は、僅かに還元的環境においてピロフェオフィチン a に変わる。また、クロロフィル a の他の一部は、より還元的環境において、ピロクロロフィル a を経てピロフェオフィチン a になる。フェオホルビド a は、本研究においては、K-20 B, 23 WB, T-4(最上部を除く)から検出できなかった(第2表)。芳竹ほか(1987)は海底堆積物から多く検出している。しかし、Keely and Brereton (1986) にも、湖底泥中のフェオホルビド含有量は、上層において急激に減少しており、しかも Unknown peak と重なったためその鉛直分布は明らかでないとしている。フェオホルビド a はクロロフィル類の中では比較的安定な物質と考えられるが、湖底底質中ではこれらの含有量が非常に少ないこと、ピロフェオフィチン a/フェオフィチン a や Unknown/クロロフィル a などの鉛直分布などから、フェオホルビド a に変化する前にピロフェオフィチン a を経て Degradation products に変化する可能性も考えられる。ピロフェオホルビド a は河川底質 5 試料と池底

質 1 試料中に認められた。このような環境下では、堆積後の部分的な還元的環境への変化により、あるいは生物遺骸内で、続成作用により生じた可能性がある。

4.5 未確認ピークについて

今回高速液体クロマトグラフ法により分析した試料のクロマトグラム中に多くの未確認物質ピークが認められた。中でも、第3図のクロマトグラムに示されている様に、ピーク③が特に顕著である。

第8図に浚渫域と非浚渫域のコアにおける、未確認ピーク/クロロフィル a 比の鉛直分布を示す。浚渫域のコアにおいては、その比は非常に低く、ほぼ一定である。非浚渫域については、両コア共に表層部で低く下部へ行くに従って増加する傾向を示している。これは第7図のピロフェオフィチン a/フェオフィチン a と同様の傾向である。Keely and Brereton (1986) も湖底堆積物からのこの未確認ピークが埋没深度が増加するに従って他のピークと比べて高くなることを認めている。しかし、彼らはこのピークを Unknown peak として、物質の同定をしていない。

このピークはクロマトグラム上では、メチルフェオホルビド a (第3図, ×印) のすぐ前に溶出する。このピーク位置での吸収スペクトルをストップ・フローズキャンニング方式で求めると、410 nm (blue), 665 nm (red) 付近で吸収極大を持つスペクトルが得られた(第9図)。このピークの blue/abs. red 比はクロロフィル a (1.26) よりもメチルフェオホルビド a (2.36) に近い値になるものと予想される。このピークの吸収スペクトルがクロロフィル a などに類似のパターンを示すことや、第8図に示されるように、深度が増すに従ってクロロフィル a に対する割合が増加する事などから、初期続成作用によって生じたクロロフィル類の一つではないかと考える。こ

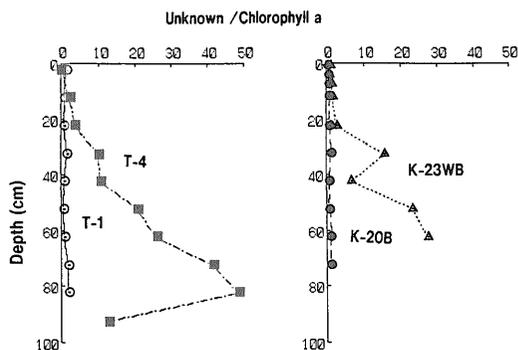


Fig. 8 Depth profiles of Unknown / Chlorophyll a in core K-20B, K-23WB, T-1 and T-4.

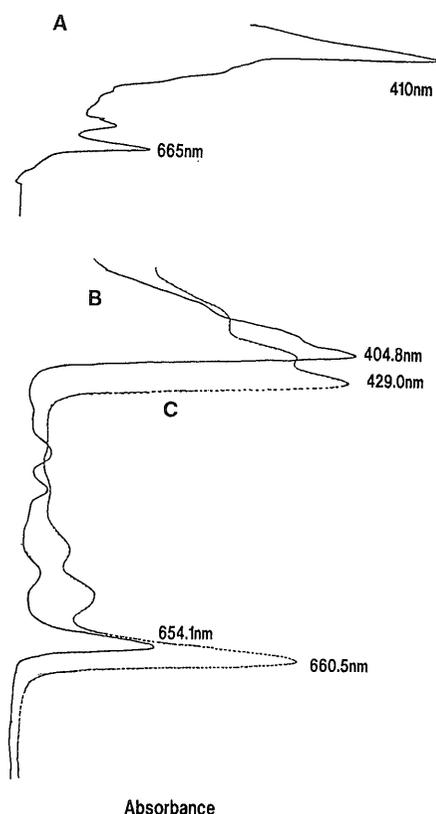


Fig. 9 Absorption spectrum of chlorophyll a, methylpheophorbide a and Unknown peak.

A: Unknown, B: methylpheophorbide a and C: chlorophyll a.

Solvent: Acetone. A: Shimadzu Spectrophotometric Detector SPD-1 B,C: Hitachi Recording Spectrophotometer 340.

のピークの留分を集め，更に NMR，質量分析計などにより，物質の同定をする必要がある。

5. ま と め

手賀沼と霞ヶ浦の浚渫域と非浚渫域のコア中のクロロフィル類の分布を調べ，湖底環境の違いによるクロロフィル類の集積と分解過程の違いについて比較した。また，霞ヶ浦に流入する河川堆積物や蓮田，水，アオコ等の中のクロロフィル類の分布を調べ，湖沼底質中クロロフィル類の起源や続成作用についても考察を行った。

(1) 霞ヶ浦の浚渫域のコアと非浚渫域のコアにおいて，炭素含有量はあまり大きな差は認められなかった。クロロフィル類は，浚渫域のコアが非浚渫域に比べて約

2倍高い値を示した。手賀沼においては，有機炭素含有量とクロロフィル類の浚渫域と非浚渫域の間の含有量の差は，霞ヶ浦におけるよりも大きかった。

全炭素含有量はケロジェンや腐植物質などの比較的安定な有機化合物が主成分であるので，酸化的環境においても分解されにくい，クロロフィル類は分解が速く，浚渫穴のような嫌氣的環境で，しかも堆積速度の速い所でのみ効率良く保存される。全炭素とクロロフィル類の含有量や組成などの相違から，手賀沼の浚渫穴の方がより効果的にクロロフィル類を集積し保存したと想定される。

(2) ピロクロロフィル a は河川堆積物等からは検出されなかった。ピロクロロフィル a/クロロフィル a 比は浚渫域のコアにおいて低く，非浚渫域では，ある深度までで深くなるに従って増加する傾向を示した。ピロクロロフィル a は酸化的環境では生成しにくい。非浚渫域におけるピロクロロフィル a/クロロフィル a 比の深度による増加は，続成作用による影響が大きいと考えられる。

(3) フェオフィチン a/クロロフィル a 比は湖底堆積物よりも河川堆積物等で高い値を示す。クロロフィル a は酸化的環境において，より速くフェオフィチン a に変化するものと見られる。

(4) ピロフェオフィチン a/フェオフィチン a 比は河川堆積物等く浚渫域底質く非浚渫域底質の順であり，鉛直分布は，非浚渫域では深度の増大と共に高くなる傾向を示した。ピロフェオフィチン a も還元環境で生成しやすいが，一部は続成作用によって生成したと考えられる。

(5) クロロフィル a の分解経路は堆積環境の酸化-還元環境の違いに大きく支配される。湖沼底質においては，①クロロフィル a →ピロクロロフィル a →ピロフェオフィチン a，②クロロフィル a →フェオフィチン a →ピロフェオフィチン a を経てクロロフィルの分解生成物ができる続成過程が仮定できる。

文 献

- Baker, E.W. and Louda, J.W. (1983) Thermal aspects of chlorophyll geochemistry. In: *Advances in Organic Geochemistry*. 1981 (ed. Bjoroy et al.), Wiley chichester, p. 401-421.
- Bigigare, R.R., Kennicutt II, M.C. and Brooks, J. M. (1985) Rapid determination of chlorophylls and their degradation products by high-performance liquid chromatography. *Limnol. Oceanogr.*,

- vol. 30, p.432-435.
- 井内美郎・斎藤文紀・横田節哉(1983 a) 霞ヶ浦湖底泥の堆積速度—火山灰層を用いた堆積速度算定法. 地質雑, vol.89, p.125-128.
- ・横田節哉・斎藤文紀・村上文敏・小野寺公児・大嶋和雄・青木市太郎・橋本知昌・斎藤英二・渡辺和明・宮崎純一・羽坂俊一(1983 b) 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, no. 67, p.1-23.
- ・小野寺公児・大嶋和雄・村上文敏・木下泰正・斎藤文紀・青木市太郎・斎藤英二(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, no. 60, p.1-26.
- ・斎藤文紀(1984 b) 湖底堆積物と古環境. 地球, vol.6, p.502-506.
- (1990) 手賀沼における「ヘドロトラップ」の有効性に関する予察調査結果. 第16回産業公害総合推進会議資料, p. 102-103.
- Jeffrey, S.W. (1981) An improved thin layer chromatographic technique for marine phytoplankton pigments. *Limnol. Oceanogr.*, vol.26, p.191-197.
- Keely, B.J. and Brereton, R.G. (1986) Early chlorin diagenesis in a Recent aquatic sediments. *Org. Geochem.*, vol.10, p.975-980.
- , ——— and Maxwell, J.R. (1988) Occurrence and significance of pyrochlorins in a lake sediments. *Org. Geochem.*, vol.13, p.801-805.
- 小林節子・宇田川理(1975) 手賀沼底質中のクロロフィル分解物. 陸水学雑, vol. 36, p.65-75.
- ・楠田 隆(1984) 手賀沼の底質—汚染泥の堆積と性状. 千葉県水保研資料, no.39, 49p.
- Pennington, F.C., Strain, H.H., Sevec, W.A. and Katz, J.J. (1964) Preparation and properties of pyrochlorophyll a, methyl pyrochlorophyllide a, pyropheophytin a, and methyl pyropheophorbide a derived from chlorophyll by decarbomethoxylation. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.86, p.1418-1426.
- 寺島 彰・上田孝明(1982) 琵琶湖南湖盆の浚渫が水質および底生動物に及ぼす影響. 陸水雑, vol.43, p.81-87.
- 寺島美南子・井内美郎(1990) 霞ヶ浦湖底堆積物中のアミノ酸と単糖類. 地調月報, vol.41, p.641-655.
- 寺島 滋・井内美郎・中尾征三・米谷 宏(1990) 諏訪湖底質中の重金属, 有機炭素, 硫黄, りん等 14 金属元素の地球化学的研究. 地調月報, vol.41, p.147-172.
- 豊崎 卓(1970) 霞ヶ浦の歴史. 工業用水, vol.146, p.61-67.
- Treibs, A. (1934) Organic mineral substances, 11. Occurrence of chlorophyll derivatives in an oil shale of the Upper Triassic. *Ann. Chem.*, vol.509, p.103-114.
- 芳竹良彰・垣内喜久子・合田四郎・山崎秀夫・重松恒信・西川泰治(1987) 高速液体クロマトグラフィーによる堆積物中のクロロフィル分解過程の研究. 日化, vol.4, p.678-683.
- Zapata, M., Ayala, A.M., Franco, J.M and Garrido, J.L. (1987) Separation of chlorophylls and their degradation products in marine phytoplankton by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Chromatographia*, vol. 23, p.26-30.

(受付: 1991年8月12日; 受理: 1991年9月12日)