びわ湖湖底 200m 柱状堆積物の化学的研究

小山忠四郎・半田 暢彦・石渡良志・小椋和子
水野 篤行・寺島美南子・小山睦夫・堀 智孝
奥田 潤・藤永太一郎・武内孝之・堀江正治

Chemical studies of a 200 meter core sample from Lake Biwa-ko

Tadashiro KOYAMA, Nobuhiko HANDA, Ryoshi ISHIWATARI, Kazuko OGURA, Atsuyuki MIZUNO, Minako TERASHIMA, Mutsuo KOYAMA, Tomotaka HORI, Jun OKUDA, Taichiro FUJINAGA, Takayuki TAKEUCHI and Shoji HORIE

Abstract

A deep core sample of 197.2 meters in length was obtained by the technical assistance of Mizuno and Aoki from the bottom of about 65 m in water depth at the central part of Lake Biwa-ko. Chemical analyses were conducted about the organic components and the inorganic elements in the core sample and the following results were obtained :

1). The content of total carbon (C_t) ranges from 4.4 to 14.7mgC/g of dry sediments and varies with core depth periodically showing four remarkable peaks at 15m, 90m, 140m and 180m. The vertical profile of the content, however, shows a decreasing tendency with depth.

2). Ratio of total carbon (C_t) to total nitrogen (N_t) ranges from 4.3 to 9.8 and fluctuates with core depth showing two remarkable peaks at 130m and 180m.

3). Total carbon (CH_2O_2) and total nitrogen (NH_2O_2) in the samples treated with H_2O_2 indicates carbonate carbon and ammonium nitrogen included in clay mineral lattices respectively. Ratio of CH_2O_2 to NH_2O_2 fluctuates vertically in a range from 1.8 to 8.9. This vertical distribution shows four remarkable peaks at 56m, 85m, 130m and 180m in core depth. Each of the former three peaks corresponds to each of the palaeomagnetic reversals of Blake, Biwa I and Biwa II discovered by KAWAI *et al.* (1972) respectively. These peaks also correspond to the peaks of percentage of sediment particles coarser than 44μ , which were found by YAMAMOTO.

4). The contents of organic carbon ($C_{org.}$) and organic nitrogen ($N_{org.}$) were estimated as follows : $C_{org.} = C_t - CH_2O_2$ and $N_{org.} = N_t - (NH_2O_2 + N_{NH_4})$, where N_{NH_4} denotes ammonium nitrogen.

The content of $C_{org.}$ varies similarly to C_t showing four remarkable peaks at 15m, 90m, 140m and 180m. The former three peaks correspond to the warm periods which were recognized by FUJI through his palynological study (FUJI and HORIE, 1972). The four peaks also correspond to the minimum values of $C_{org.}/N_{org.}$ ratio. This fact suggests that the four sediment layers corresponding to the four peaks are rich in proteinous substances, thus relatively high production of this substances has arisen in the lake water in the warm periods.

5). The organic carbon decreases with core depth exponentially. This suggests that the decomposition of the organic matter in the sediments takes place according to a first order reaction. If it takes a period from 2.5×10^5 years to 7.5×10^5 years for the formation of the sediments of 175 m in thickness, the decay constant of the organic matter was calculated as the order of 10^{-6}y^{-1} . This decay constant is considerably lower than that of the organic matter undergoing the microbial decomposition, which is the order of $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ day}^{-1}$. This may indicate that the decomposition processes of organic matter taking place in the sediments is caused by physico-chemical factors.

6). Total organic carbon, proteinous amino acid carbon, carbohydrate carbon and lipid carbon in the core sample were determined. The ratios of these organic carbons to total organic carbon vary with core depth periodically. The ratio of total sum of these organic carbons (Σ organic carbon) to total organic carbon also varies with core depth periodically showing six remarkable peaks. Some of these peaks correspond to cold periods and the other peaks to warm periods which were recognized by FUJII and HORIE (1972). The reason by which such a vertical variation of Σ organic carbon was caused is not yet disclosed at this moment.

7). Twenty four kinds of fatty acids ($\text{C}_{14:0}$ - $\text{C}_{32:0}$) were determined. Among them, $\text{C}_{16:1}$, $\text{C}_{18:1}$ and phytanic acid (C_{20} isoprenoid) were identified. Phytanic acid is considered to be derived from phytol in chlorophyll. The total amount of fatty acids was estimated as about 0.3% of the total organic matter.

8). The following sterols were determined: 5β -cholestane- 3β -ol, Cholesterol, Cholestanol, Brassicasterol, Campesterol, Campestanol, Stigmasterol, Stigmastanol, β -sitosterol, Sitostanol and Lanosterol. Total amount of these sterols ranges from 12.8 to 4.55 $\mu\text{g/g}$ and decreases with core depth, while each of these stanols increases with core depth.

9). Sixteen kinds of proteinous amino acids, two kinds of nonproteinous amino acids and two kinds of amino sugars were determined. Total amount of these amino acids ranges from 2,600 $\mu\text{g/g}$ to 130 $\mu\text{g/g}$ and decreases with core depth exponentially.

10). The decreasing tendency of nonproteinous amino acids with core depth is lower than that of proteinous amino acids and thus the ratio of nonproteinous amino acids to proteinous amino acids increases with core depth.

11). Amino sugars such as glucosamine and galactosamine were found mainly in deeper layers than 95 m in core depth and its total amount ranges from 2 to 20 $\mu\text{g/g}$.

12). Inorganic major elements such as Fe, Al, K and Na, and trace elements such as Mn, V, Co, Sc, Cs and La were determined by activation analysis. These major elements with an exception of Al are distributed uniformly as compared with the other lake sediments. The trace elements with an exception of V are also distributed uniformly. These phenomena might have been caused by the large buffer capacity of Lake Biwa-ko against the environmental changes.

13). Among the trace elements, La and Sc contents are considerably higher than those of the other lake sediments.

1. はじめに

柱状堆積物の各層の堆積物は、それが堆積した当時の環境条件に関する豊富な情報を担っている。堀江はこの発想のもとに、今回 200m の柱状試料をびわ湖

湖底より採取したが、これらの試料は採取後直ちに凍結保存され、物質の二次的分解をさけた。われわれ化学研究班は、これらの試料について、有機成分および無機成分の綿密な分析を行ないつつある。これまでに得られた結果について報告する。

2. 研究方法

柱状試料の分割は、試料を冷凍室より取り出し、直ちに汚染のないよう細心の注意を払いながら行なった。分割された試料はそれぞれ適当な容器に入れ、直ちにドライアイスによる凍結状態で実験室に持ち帰り分析に供した。

試料中の炭素と窒素成分およびアンモニウムの定量は小山が担当した。分析法の概略はつぎの通りである。

全炭素と全窒素：乾燥した粉末試料の約 80mg を円筒型ステンレス製燃焼ボートにとり、柳本製 CHN コーダー (MT1S) に挿入して全炭素 (C_t) と全窒素 (N_t) とを定量した。

過酸化水素処理後の試料中の全炭素と全窒素：乾燥試料を過酸化水素水で処理して有機物を除去した試料中の全炭素 (CH_2O_2) と全窒素 (NH_2O_2) を CHN コーダーで定量した。

アンモニウム：乾燥試料約 500mg を試験管にとり、塩化カリウム溶液を加えてアンモニウムを浸出する。この浸出液に硼砂溶液を加え pH 9.5 に調製してから沸騰水で加熱しながら通気し、アンモニアを少量の稀硫酸に吸収させる。このアンモニアをネスラー試薬と反応させ発色させて定量した。

全有機態炭素、炭水化物、タンパク質、アミノ酸および脂質の分析は半田が担当した。

全有機態炭素：重クロム酸酸化法 (STRICKLAND *et al.*, 1968) を適用して定量した。

炭水化物：フェノール 硫酸法 (HANDA, 1966) とアンスロン法を用いて定量した。

タンパク質・アミノ酸：試料を試験管にとり、これに 6N 塩酸を加え封管して、24 時間 100°C に加熱処理して、タンパク質をその構成アミノ酸に加水分解する。つぎに、この反応液をイオン交換樹脂を通して鉄イオンおよびアンモニウムを除去した後、ニンヒドリン法で全アミノ酸を定量した。

脂質：原試料を五酸化リンを入れた真空デシケーター中で真空乾燥する。この一部を用い、これにクロロホルム-メタノール (2:1 v/v) を加え 24 時間攪拌して試料中の脂質を抽出する。この抽出液を蒸発乾固し、残渣中の有機炭素を重クロム酸酸化法で測定した。

脂肪酸とステロールの定量は石渡と小椋が担当した。

脂肪酸：試料を KOH-メタノール 溶液で ケン化した後、メチル化してからガスクロマトグラフ・質量分析計 (島津-LKB 9000) を用いて分離、確認ならびに定量を行なった。この方法で 24 種類の脂肪酸を確

認定量した。

ステロール：試料中のステロールをメタノール・クロロホルム (1:1) 溶媒で抽出し、さらにこのステロールを n-ヘキサンに移行させてから KOH-エタノール 溶液でケン化する。不ケン化物を n-ヘキサンで抽出し、抽出物を TLC 法 (薄層クロマトグラフ法) でステロールの分画を得る。さらにその分画をガスクロマトグラフ法により各種のステロールに分離定量するとともに、分離した各分画を島津-LKB 9000 GC-MS で確認定量した。

アミノ酸とアミノ糖の定量は水野と寺島が担当した。

アミノ酸とアミノ糖：試料を塩酸で加水分解し、生成した各種アミノ酸とアミノ糖を液体クロマトグラフ (日本電子 5 AUH) を用いて分離定量した。

各種無機元素の放射化分析は小山 (睦)、堀、奥田、藤永および武田が担当した。

各種無機元素：乾燥試料 10~100mg を清浄なポリエチレンフィルムに封入し、京都大学原子炉実験所の圧気輸送管 No. 1 で 5 MW 運転時に中性子照射する。照射後非破壊と化学分離法を併用して γ 線スペクトロメトリーを行なって、Na, K, Al, Fe などの主要元素と Mn, V, Co, Sc, Cs, La などの微量元素を分離定量した。

3. 結果と考察

炭素と窒素成分の鉛直分布と考察 (小山担当)

全炭素 (C_t) と全窒素 (N_t) の鉛直分布は Fig. 1 に示す。 C_t は乾燥試料 1g あたり 4.4~14.7mg の範囲の値を示す。しかし 15m の極大から 22m に向う急激な減少、26m から 90m の極大に向う増加の傾向、95m から 140m の極大に向う増加、および 145m から 180m を極大とする変動などが周期的に分布しながら全体として深さとともに減少しているのが認められる。全窒素 (N_t) は 1~2.3mgN/g の値を示し、これも大きく変動しながら深さとともに徐々に減少している。 C_t/N_t 比は 4.3~9.8 の値を示しながら大きく変動しているが、130m と 180m に著しい極大がみられる。過酸化水素処理後の全炭素 (CH_2O_2) の鉛直分布は Fig. 2 に示す。炭酸塩炭素と考えられ CH_2O_2 は 1.2~4.5mgC/g の値を示すが、56m, 85m, 130m および 180m に著しい極大が認められる。 NH_2O_2 は 0.38~0.79mgN/g の値を示す。この成分は、安定な有機態窒素よりもむしろ粘土鉱物のラテス中に含まれているアンモニウムに由来するものと考えられる。その理由は、 CH_2O_2/NH_2O_2 比の大部分は 4.2~7.0 の

Fig. 1. Vertical distribution of total carbon and nitrogen in the core sample from Lake Biwa-ko.

範囲内にあり、いずれも割合低い値を示していることと、 CH_2O_2 の大部分は炭酸塩に由来するためである。 $\text{CH}_2\text{O}_2/\text{NH}_2\text{O}_2$ 比の鉛直分布で特に興味深いことは、56m, 85m, 130m および 180m に著しい極大が認められることである。しかも前の3つの極大は川井ら(1972)によって測定された地磁気逆転層の Blake, Biwa I, および Biwa II に一致しており、最後の極大も地磁気の変動の著しい堆積層に一致している。また、これらの極大は山本(HORIE ed. 1972)により測定された粒度分析の結果のうち、 44μ より粗粒の含有%の鉛直分布において、その含有%の大きい極大にも該当している。これらの理由についてはさらに検

討中である。

アンモニウム態窒素(N_{NH_4})は NH_2O_2 とほぼ同量の $0.4\sim 1.2\text{mgN/g}$ の値を示す。今有機態窒素($\text{N}_{\text{org}} = \text{N}_t - [\text{N}_{\text{NH}_4} + \text{NH}_2\text{O}_2]$)と有機態炭素($\text{C}_{\text{org}} = \text{C}_t - \text{CH}_2\text{O}_2$)を算定して、それらの鉛直変化を示したのが Fig. 3 である。

C_{org} の鉛直変化は C_t のそれに類似しているが、15m, 90m, 140m および 180m に著しい極大がみられる。特に 90m と 140m における顕著な極大は藤ら(FUJII and HORIE, 1972)の花分析の結果から推定された温暖な年代に該当している。 $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{org}}$ 比の大部分は 20 以上の大きな値を示している。プランク

Fig. 2. Vertical distribution of total carbon and nitrogen in the core sample from Lake Biwa-ko which was treated with hydrogen peroxide.

トンの C/N 比は約6であるのに対し著しく大きい。この堆積有機物の源はまだ不明であるが、これらの C/N 比の変化から、堆積有機物の窒素成分の方が炭素成分よりも分解しやすいという一般の現象がここでもうかがわれる。また 15m, 90m および 140m での C_{org} の極大における C_{org}/N_{org} 比はそれぞれ 12.5,

17.9 および 18.4 と低い値を示している。このことはこれらの堆積層が堆積した年代は温暖で蛋白性物質の豊富な有機物が多量に堆積したことを意味するものと考えてよいだろう。

全有機態炭素、炭水化物炭素、タンパク質・アミノ酸炭素および脂質炭素の鉛直分布と考察 (半田担当)

堆積物表層部における全有機態炭素、炭水化物炭素、タンパク質・アミノ酸炭素および脂質炭素はそれぞれ乾燥重量 1g あたり 10.1mgC, 1.84mgC, 1.80mgC, および 0.66mgC であった。しかしこれらの値は試料の深さとともに指数函数的に減少し、柱状試料の最深部 (197.2m) ではそれぞれ 4.53mgC, 0.41mgC, 0.30mgC および 0.16mgC であることを認めた。

上に述べた各種有機炭素量が試料の深度に対して指数函数的に変化することは、これらの有機物の分解が

一次反応にそっておこなっていることを示唆するものである。したがって、各炭素量と深度を片対数グラフにプロットしてその勾配から各有機物の分解速度定数を算定することができる。なおこの際、古地磁気の結果を参考にして 175m の堆積物が形成される時間が 2.5×10^5 年, 5.0×10^5 年および 7.5×10^5 年を要するとして分解速度定数を算定して、Table.1 に示す結果を得た。その結果はいずれの場合にも有機態炭素の分解速度定数は 10^{-6}y^{-1} 程度であることを認めた。

Fig. 3 Vertical distribution of organic carbon and nitrogen in the core sample from Lake Biwa-ko.

Table 1. Decay rate of organic matter of a 200m core sample

	$7.5 \times 10^5 \text{y}$ m^{-1}	$5.0 \times 10^5 \text{y}$ 10^{-6}y^{-1}	$2.5 \times 10^6 \text{y}$ 10^{-6}y^{-1}	$2.5 \times 10^6 \text{y}$ 10^{-6}y^{-1}
Organic Carbon	0.0012	0.12	0.18	0.36
Carbohydrate Carbon	0.0024	0.24	0.36	0.72
Protein Carbon	0.0032	0.32	0.48	0.96
Lipid Carbon	0.0028	0.28	0.42	0.84

生体有機物が微生物によって分解される場合も、一次反応にそって進行するが、その速度定数は $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ day}^{-1}$ 程度 (HANDA, 1969, MATSUNAGA *et al.*, 1970) であって、堆積物で認めた有機物の分解速度定数に比して数オーダー高い値を示している。この事実は、びわ湖堆積物中の有機物の分解が微生物によるのではなく、熱などの物理化学的要因によって惹起されていると考えられる。

堆積物中の全有機態炭素に対する各有機成分の炭素量の割合は堆積深度によって顕著な変動を示している。その変動は Fig. 4 にみられるように周期的におこっているようである。

炭水化物炭素量は、柱状試料の深度 26m の浅部では、全有機態炭素量に対する割合が 20.3% で、最も大きい値を示すが、それ以深では深度とともに減少し、最深部では 10% 以下になることを認めた。さらに 26m 以深では、5 つの極大値と 6 つの極小値がほぼ周期的に出現していることが認められた。

タンパク質・アミノ酸に関しても、その炭素量の全有機炭素量に対する割合が、炭水化物の場合と同様に周期的に変動し、極大値と極小値を与える深度もまた炭水化物の場合のそれとほぼ一致している。ただし、脂質に関しては基本的には炭水化物、タンパク質・アミノ酸と同様な挙動を示すようであるが、全有機態炭素に対する脂質炭素の割合の極大値と極小値を示す深度は、他の有機成分のそれと多少異なっている場合のあることも認められた。これは堆積物試料からの脂質抽出の不完全さに依拠するためか否か、現在検討中である。

今まで述べてきた有機成分の炭素を加算して Σ 有機態炭素 (Σ Organic carbon) とした。この値から判断して、堆積物の有機物のうちの 60~80% はいまだ化学的には不明の有機物として残されている。この有機物については今後さらに究明する計画である。

最後に、全有機態炭素に対する各有機成分炭素の割合の深度による変動についてはすでに述べたが、その

Fig. 4. Vertical profiles of the ratio of various organic components to total organic carbon in a 200 meter core sample from Lake Biwa-ko.

原因について考察したい。

一般に海洋では低水温の海域で生物生産量、現存量の多いのが特徴である。これは水の上下混合による栄養塩の供給がよいこと、生産された有機物が水温が低いこと微生物によって分解されにくいことで定性的には説明されている。そこで、びわ湖柱状試料について、植物プランクトンの主要有機物成分である炭水化物、タンパク質・アミノ酸、脂質などの炭素の総和 (Σ Organic carbon) の全有機態炭素に対する割合と、花粉分析から推定される古気候 (FUJI and HORIE, 1972) とを比較してみた。一般にこの値の極大値を示す深さは、現在かそれよりも寒い気候の場合に出現することを認めたが、逆に極小値の深さが温暖な時期に出現するとは限らなかった。したがって、 Σ Organic carbon と古気候との関係については現在のところ直ちに結論を下すことはできない。むしろ化石珪藻などの微細藻類の種類と数と Σ Organic carbon との関係を検討する必要があると考えられる。

なお、柱状試料の深度 50~55m, 80.5~85m, 130~132.5m に出現した古地磁気の逆転層 (KAWAI, *et al.*, 1972) と上述の割合の極少値とが一致していた。この点についても現在考察中である。

脂肪酸の結果と考察 (石渡担当)

確認された脂肪酸は Table 2 に示すように 24 種類であった。その量はわずかであるが、 $C_{16:1}$, $C_{18:1}$ および phytanic acid (C_{20} isoprenoid) が確認されたことは興味深い。後者はクロロフィル中の phytol から変

Table 2. Fatty acids in a core of Lake Biwa-ko

Peak no.	Identification*
1	14:0
2	ai+i 15:0
3	15:0
4	16:1
5	16:0
6	ai+i 17:0
7	17:0
8	18:1 (+Isoprenoid C_{20})
9	18:0
10	19:0?
11	20:0
12	21:0
13	22:0
14	23:0
15	24:0
16	25:0
17	26:0
18	27:0
19	28:0
20	29:0
21	30:0
22	31:0
23	32:0
24	unknown

* Symbols: i=iso; ai=anteiso. The first number represents the chain length; the second number represents the number of unsaturations.

Fig. 5. GLC-MS trace (total ion current) of fatty acids (methyl esters) from a core of Lake Biwa-ko.

Table 3. The sterol concentrations in the core sample from Lake Biwa-ko.
(μg sterol g^{-1} dry weight of sediment)

core depth m	14.8	39.5	73.5	104.5	119	141	178.5	197
Peak 1	0.40	—	—	0.45	0.43	—	0.18	—
Peak 2	2.5	2.4	3.1	2.4	1.9	2.4	1.1	1.4
Peak 3	1.5	1.0	1	1.1	1.4	2.5	0.80	0.70
Peak 4	2.6	0.8	2.0	1.2	0.95	0.70	0.52	0.50
Peak 5	1.2	2.0	2.5	1.4	0.70	1.4	0.40	0.90
Peak 6	3.8	3.8	3.1	1.7	1.7	2.5	1.6	1.3
Peak X	0.78	0.60	1.2	1.5	—	0.50	—	0.5
Total	12.8	11.8	13.0	9.75	7.08	10.0	4.55	4.8

Fig. 6. Total sterols in the sediment. (μg sterols g^{-1} dry weight of sediment)

化したものと考えられる。C₁₄ から C₂₄ の脂肪酸は植物プランクトンに、また、C₂₆ から C₃₂ の脂肪酸は植物中の wax に由来する可能性があるが、これらの量は試料番号 No. 75 (堆積深度 35m) と No. 171 (堆積深度 70m) の 2 試料間で差が認められた (Fig. 5)。このことは有機物の起源に差があることを示すのかも知れないので、さらに検討を加える計画である。なお脂肪酸は全有機物の約 0.3% を占めるものと推定された。

ステロールの結果と考察 (小椋 担当)

柱状試料中の主なステロールの種類は、新生堆積物中にあるものほとんど同じといってよい。またその存在量は深さ 20~200m の間では、各地の湖底新生堆積物の平均値の約 $\frac{1}{10}$ ~ $\frac{1}{100}$ であり、深さとともに減少している (Table. 3, Fig. 6)。

Fig. 7 は GC-MS (島津-LKB-9000) によるクロマトグラムと m/e:215 によるフラグメントグラムを示す。クロマトグラムのピークはそれぞれつぎのステロ

ールの混合物である。すなわち、ピーク 1: 5 β -cholestan-3 β -ol, ピーク 2: Cholesterol, Cholestanol, ピーク 3: Brassicasterol, ピーク 4: Campestanol, ピーク 5: Stigmasterol, stigmastanol, ピーク 6: β -Sitosterol, Sitostanol, ピーク X: Lanosterol 他。以上の化合物の他に未確認のものが若干ある。

各ピーク中のスタノールを深さに対してプロットしたものが Fig. 8 である。0m の黒丸印は湯の湖と榛名湖の新生堆積物中のスタノールを示したものである。明らかに深さとともにスタノールが増加することがわかった。

アミノ酸とアミノ糖の鉛直分布と考察 (寺島・水野 担当)

柱状堆積物 11m から 195m までの間の 14 個の試料について、タンパク質構成アミノ酸 16 種と、非タンパク質構成アミノ酸およびアミノ糖、それぞれ 2 種が定量された。Table. 4 はその結果を示す。

アミノ酸総量は 11m 層における約 2,600 $\mu\text{g}/\text{g}$ から 170m 層における 130 $\mu\text{g}/\text{g}$ までの範囲を示し、Fig. 9 にみられるように、大局的には上層から下層に向って指数函数的に減少しているのが認められる。しかし詳しくみると、11~25m, 35~110m, 125~150m, 170~195m の 4 グループにわけられる。また 25m の極小値の存在は、小山・半田および中井らの有機炭素の極小値にも該当しており、原有有機物の供給量に関連があるものと思われる。

4 グループの段階性を示す分布の成因については、いくつかの可能性が考えられるが、他の資料をもあわせて今後慎重に検討したい。洪積世末の 11m の層準で 2,600 $\mu\text{g}/\text{g}$ という含有量は、中海、宍道湖での例 (寺島・大嶋, 1972), あるいは、大阪の沖洪積層での例 (市原, 1967; 市原・市原, 1968) に比較して、かなり高い値であり、びわ湖におけるアミノ酸の良好な

Fig. 7. MS-fragmentgram and Gaschromatogram

保存あるいは原物質の大きな供給量を示すものであろう。

個々のアミノ酸はほぼ総量と同様な減少曲線を示す。タンパク質構成アミノ酸では、全般的に下層への減少率が多い。しかし、非タンパク質構成アミノ酸では減少率が小さい。したがって、そのアミノ酸総量に対する比率は Fig. 9 にみられるように、下層に向かって増加する傾向が認められる。この増加の傾向は深さとともに連続的ではなく、総量の4グループの変化にほぼ対応して、不連続的に変動している。この現象は本質的意義を有するかどうかについては、さらに検討を要する問題であろう。

酸性・塩基性、中性および環式のアミノ酸組成の鉛直分布は Fig. 10 に示した。酸性アミノ酸含有率は他の非海成堆積物(秋山, 1972)と同様にかなり高い値を示し、かつ下層に向かって漸減する。また、中性アミノ酸含有率は 100m をさかいとして、不連続的關係にあることも注目される。

アミノ糖としては、グルコサミン、ガラクトサミン

が検出された。しかし、これらは 75m の堆積層まではほとんど認められず、95m 以深で両者の含量が $2\sim 20\mu\text{g/g}$ であることを明らかにした。堆積物中のアミノ糖に関しては従来ほとんど正確な定量値がなく、アミノ糖の先駆物質、堆積環境、続成作用との関係についてもほとんど解明されていない。筆者らの資料によれば、中海、宍道湖(寺島・大嶋, 1972)および日本海盆(未発表)では、第四紀堆積物中にほぼ普遍的にこれらのアミノ糖が含まれている。この意味において、びわ湖堆積物について得られた結果は、それら化合物の成因に重要な示唆をあたえることになる。

放射化分析による無機元素の分布と考察(小山(睦)・堀・奥田・藤永・武内 担当)

各種湖底の柱状堆積物における主要無機元素の鉛直分布は Fig. 11 に示し、また微量元素のそれは Fig. 12 と 13 に示した。なお各湖底堆積物の試料番号と深度との対応関係は Table 5 に示した。

Al, V, Ca および Cs に関しては分析精度 $\pm 10\%$ で、その他の元素に関しては $\pm 5\%$ 以下と考えてよい。

Fig. 8. Relative increasing curves of stanols with depth in each fractions.

Fig. 9. Vertical distribution of amino acids in the core sample.

Table 4. Contents of amino acids and amino sugars in the core sample (in $\mu\text{g/g}$ dry sample).

Depth of sample (m)	10	15	20	25	35	45	75	95	110	125	130	150	170	195
Amino acids														
Lysine+Ornithine	199	39	50	31	73	66	61	41	28	28	16	25	19	15
Histidine	36	34	22	6	14	14	11	5	6	5	5	2	3	2
Arginine	75	106	10	14	35	30	14	16	5	3	5	5	3	2
Aspartic acid	325	325	214	69	157	109	80	57	32	19	20	16	7	—
Glutamic acid	244	209	122	41	115	78	50	40	21	12	13	13	13	—
Threonine	168	158	76	23	57	49	48	30	14	10	10	8	5	6
Serine	138	128	60	18	45	38	38	24	11	7	7	8	7	6
Proline	165	140	62	22	58	32	33	22	13	7	7	8	3	7
Glycine	297	260	104	52	116	82	64	57	23	20	17	21	16	15
Alanine	316	290	127	46	123	96	86	40	28	20	19	20	14	15
Cystine	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	+	—	—	—
Valine	176	166	76	23	66	61	59	30	16	13	12	13	9	12
Methionine	10	13	4	3	3	1	1	9	1	1	1	6	—	—
Iso Leucine	100	94	38	16	37	35	33	20	9	8	7	7	5	7
Leucine	150	144	63	17	55	51	42	29	14	10	10	10	7	9
Tyrosine	53	43	16	11	16	13	9	7	4	2	4	11	2	4
Phenylalanine	109	104	36	15	35	31	28	18	7	5	5	5	3	12
β -Alanine	41	36	16	15	26	21	8	26	9	13	14	12	6	10
γ -Aminobutyric acid	22	22	14	8	28	21	27	15	14	13	11	11	8	12
Total	2624	2311	1110	430	1059	828	692	486	255	196	183	201	130	134
Amino sugars														
Glucosamine	—	—	7	—	—	+	—	7	13	2	13	14	16	4
Galactosamine	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	4	2	4	—
Total	—	—	7	—	—	+	—	7	15	2	17	16	20	4

これらの諸元素の分布に対して第一近似で述べることは、1) びわ湖の堆積物は、アルミニウムを除く主成分に関しては、他の湖にくらべ比較的均一な分布を示している。2) 尾駁沼は海水の影響を受けている湖であり、ナトリウム>カリウムの関係を示すが、淡水湖ではカリウム>ナトリウムの関係を示す。3) 微量成分に関しては、バナジウムは一般に大きな変動を示すが、他の元素では、びわ湖の堆積物では概して均一に分布している。さらに、びわ湖について特徴的なことは、ランタンの濃度が他の湖にくらべ桁高い値を示していることである。このランタン濃度には、 ^{235}U の核分裂によって生成される ^{140}La の補正は行っていないが、希土類と化学的に性質の類似しているスカンジウムも、他の湖にくらべて約2倍程度の大きな値を示している。この事実から、びわ湖の堆積物は希土類の豊富な堆積物であるといえよう。4) 主要元素および微量元素ともびわ湖の堆積物中で均一に分

布していることは、びわ湖は他の湖にくらべて体積、面積ともに大きく、したがって環境変動に対する大きな緩衝作用をもつためと考えられる。また有機物や生物相の分布にみられるような湖の環境変動は、無機物には反映され難い。

バナジウムの大きな変動、その他の元素の小さな変動ならびにここに表わされていない10数種の元素の分布などに関しては目下解析を続行中である。

Fig. 10. Vertical distribution of amino acids in the core sample.

Fig. 11. Vertical distribution of major elements in the core sample.

Fig. 12. Vertical distribution of trace elements in the core sample.

Fig. 13. Vertical distribution of trace elements in the core sample.

Table 5. Relation between sample numbers and core depths of various lakes.

Lake Yogo-ko		Lake Obuchi-numa		Lake Suwa-ko		Lake Biwa-ko	
Sample No.	Core depth (m)	Sample No.	Core depth (m)	Sample No.	Core depth (m)	Sample No.	Core depth (m)
1	0	1	0	1	0.3	1	3.5
2	2.75	2	3	2	73	6	6.0
3	6.75	3	9	3	170	11	8.5
4	9.65					16	11.0
						21	13.5
						26	16.0
						31	18.5
						41	23.2
						51	28.5
						61	33.5

参 考 文 献

- 秋山雅彦 (1972) : 堆積岩中のアミノ酸と有機地球化学. 地球科学, 26 : 121-131.
- FUJI, N. and S. HORIE (1972) : Palynological study on 200 meters core sample of Lake Biwa in Japan. *Proc. Japan Acad.*, 48 (7) : 500-504.
- HANDA, N. (1966) : Examination on the applicability of the phenol sulfuric acid method on the determination of dissolved carbohydrate in sea water. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 22, (3) : 79-86.
- HANDA, N. (1969) : Carbohydrate metabolism in the marine diatom *Skeletonema costatum*. *Marine Biol.*, 4, (3) : 208-214.
- HORIE, S. (ed.) (1972) : Paleolimnology of Lake Biwa and the Japanese Pleistocene. pp.1-93.
- 市原優子 (1967) : 沖積層に含まれるアミノ酸. 地質雑, 73 : 247-254.
- 市原優子・市原実 (1968) : 大阪層群の泥質堆積物に含まれるアミノ酸. 地質雑, 74 : 233-238.
- KAWAI, N., YASUKAWA, K., NAKAJIMA, T., TORII, M. and S. HORIE (1972) : Oscillating geomagnetic field with a recurring reversal discovered from Lake Biwa. *Proc. Japan Acad.*, 48 (3) : 186-190.
- KOYAMA, T., MATSUNAGA, K. and T. TOMINO (1970) : Chemical studies on the decomposition process of organic carbon and nitrogen in a lake water from the view point of a laboratory-model. *Proc. Second Symp. on Nitrogen Fixation and Nitrogen Cycle* : 75-82.
- STRICKLAND, J. D. H. and T. R. PARSONS (1968) : *A Practical Handbook of Sea Water Analysis*. 207-212 pp. Fisheries Res. Bd., Canada.
- (著者 : 小山忠四郎, 半田暢彦, 名古屋大学理学部水質科学研究施設; 石渡良志, 小椋和子, 東京都立大学理学部; 水野篤行, 寺島美南子, 工業技術院地質調査所; 小山睦夫, 堀智孝, 奥田潤, 藤永太郎, 武内孝之, 堀江正治, 京都大学理学部; Tadashi Koyama & Nobuhiko Handa, Water Research Laboratory, Faculty of Science, Nagoya University, Nagoya-shi; Ryoshi Ishiwatari & Kazuko Ogura, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo-to; Atsuyuki Mizuno & Minako Terashima, Geological Survey of Japan, Kawasaki-shi; Mutsuo Koyama, Tomotaka Horie, Jun Okuda, Taichiro Fujinaga, Takayuki Takeuchi & Shoji Horie, Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto-shi)