榛名湖における水中有機物の初期続成作用

II. セジメントトラップ試料、浮遊懸濁物および堆積物中の 炭水化物とアミノ酸

落合正宏・山本修一・林 秀剛・福島和夫・小椋和子・石渡良志

Early diagenesis of organic matter in water of Lake Haruna

II. Carbohydrates and amino acids in suspended particle, sinking particle and sediment

Masahiro OCHIAI, Shyuichi YAMAMOTO, Hidetake HAYASHI,
Kazuo FUKUSHIMA, Kazuko OGURA and Ryoshi ISHIWATERI

Abstracts

The very early diagenesis of particulate organic matter, particularly that of carbohydrates and amino acids, was studied in the course of the transportation of particulate organic matter through the water column with sediment traps in Lake Haruna. There was a great difference in neutral sugar and amino acid composition ratio between suspended particles and sinking particles. However, there was a similarity in the composition ratio between sinking particles and surface sediment. The results on neutral sugar and amino acid composition ratio suggest that carbohydrates and amino acids in sinking particles were the residual fractions of particulate organic matter which had been degraded. Particulate carbohydrates and amino acids are considered to be rapidly subject to degradation process in the water column and sediment traps. The remaining refractory fractions may be slowly degraded in the sediment.

Key words : sediment trap, carbohydrates, amino acids.

1. 緒 言

水圏における懸濁、堆積有機物は多くの種類の有機化合物より成り、その詳細は現在まで充分には解明されていない。これらの有機物のうち炭水化物とアミノ酸は生体を構成する主要な化合物で、懸濁物、堆積物においても主要な構成成分である。懸濁物の堆積物への輸送過程における有機物の水柱中でのごく初期の分解、変化に関する知識を得るため、我々は群馬県榛名湖において、セジメントトラップを用い有機物の量的、質的な変化を炭水化物、アミノ酸、脂肪酸、アルコール、炭化水素の組成の相違より研究した。セジメントトラップの設置、沈降粒子のフラックス(小椋ら, 1985)、脂質成分に関しては別に述べる。

2. 試料および分析法

試料の採取：群馬県榛名湖の湖心の 12 m 層に 1980

年 10 月 23 日より 11 月 12 日までの 25 日間、高さ 45 cm、内径 14.5 cm の塩化ビニール製のセジメントトラップ 2 基を約 10 m 離して設置した。回収されたトラップ内の試料を約 10°C、12,000 rpm で遠心分離を行い、沈殿物を得、トラップ試料とした。懸濁物はあらかじめ 500°C で数時間加熱し、有機物を除いたグラスファイバーフィルター(Whatman GF/C)にて、湖心にて各層より採水した湖水をろ過して得た。湖心にてエックマン採泥器で採取した表層堆積物を上澄みと、固相部分に分け、固相部分を堆積物とした。これらのトラップ試料、懸濁物、堆積物は分析時まで -20°C にて凍結保存した。試料採取の詳細については第一報に述べた(小椋ら, 1985)。

分析法

炭水化物：懸濁物、トラップ試料、堆積物とも 1 N 塩酸にて 100°C、7 時間加水分解し、加水分解物をアセチル化し、GLC にて分析した(OCHIAI, 1980)。8 種の

中性糖を分析し、これらの糖の合計を全炭水化物量とした。

アミノ酸：懸濁物，トラップ試料，堆積物とも1N塩酸にて抽出処理し，抽出成分と残渣成分に分けた。抽出物，残渣とも6N塩酸にて110°C，24時間加水分解し，加水分解物をN-TFA，n-propyl化しGLCにて分析した（山本・石渡，1981）。タンパク質，非タンパク質アミノ酸19種を分析し，これらのアミノ酸の合計を全アミノ酸量とした。

分解実験：1980年11月16日の榛名湖8m層の懸濁有機物を用いた。Whatman GF/Cフィルター上の懸濁物をフィルターをそのまま蒸留水を入れたアンプル中にて，暗所，室温にて保存し，一定時間毎に取り出し，炭水化物を分析した。

3. 結果と考察

1980年11月16日の榛名湖における懸濁有機炭素(POC)，クロロフィル-*a*，全炭水化物(CHO)，全アミノ酸(AA)の鉛直分布をFigure 1に示す。POCは4m層にて急激な増加を示し，8，10m層では低下した。POCほど急激ではないが，CHO，AAも4m層で最大値を示した。一方，クロロフィル-*a*は4m層よりも8m層で大きく，クロロフィル-*a*当たりのPOCは8m層で最小を示した。藻類細胞数（らん藻2種，珪藻9種，緑藻4種，べん毛藻1種の合計細胞数）は3.6m層で，それぞれ18,900，26,300 cells 100 ml⁻¹であり，クロロフィル-*a*の深度分布と良く一致した。8m層にくらべて4m層でクロロフィル-*a*が低かったにもかかわらず，POC，CHO，AAが多量に存在したことは，4m層の藻類が1細胞当たり最も多くの有機成分を保持していたことを示す。

Fig. 1. Amino acids, carbohydrates, chlorophyll-*a* and particulate organic carbon profile in Lake Haruna on 16 November 1980

単位重量当たりのCHO, AAは懸濁物にくらべトラップ試料，堆積物において急激に減少した（Table 1）。このことは懸濁物からトラップ試料への沈降過程で，あるいはトラップ中でCHO，AAが急激に分解されていることを示す。単位重量当たりのCHO，AAは堆積物中においてトラップ試料中よりもさらに低い。これらの有機物の量を基本とすると，トラップ試料は堆積物に近いが懸濁物と堆積物の中間の試料と言うことができる。このことは有機炭素当たりのこれらの化合物の割合の変化からも推定される。CHO，AAの有機炭素に占める割合は懸濁物，トラップ試料，堆積物の順序で低下するが，その低下の割合はあまり大きくはない。このことはCHO，AA以外の有機物もこれらの化合物と同様に分解されるからであろう。しかし，

Table 1. Amino acids and carbohydrates in particulate matter, sinking particles and surface sediment from Lake Haruna

Sample	Total A.A. nmo l/mg	A.A. μmo l/mg-C	A.A.-N/Total-N × 100 (%)	Total CHO μg/mg	CHO μg/mg-C	CHO-C/Total-C × 100 (%)
Particulate matter						
Oct. 22, 1980						
0 m	1200	5.00	44.2	77.4	322	12.8
10	1200	4.80	41.1	56.7	226	9.0
Nov. 16, 1980						
0	942	3.87	36.6	105.1	432	17.3
4	1760	5.85	49.1	99.0	330	13.2
8	1730	6.30	52.5	110.0	400	16.0
10	1740	4.97	55.4	76.9	288	11.5
Sinking pfrticle						
# 1	461	4.30	45.4	33.6	314	12.6
# 2	431	4.03	42.5	33.3	311	12.4
Surface sediment						
	259	2.54	30.8	22.9	225	9.0

有機炭素に対する CHO, AA の割合が低下することは、これらの化合物が他の有機物よりも、より早く失われることを示している。

榛名湖懸濁物中の炭水化物は分解実験において、3 日目には初期に存在した CHO の 50% が失われていた (Fig. 2)。HANDA (1969) は珪藻の *Skeletonema costatum* を用いた暗条件下での培養実験において、暗条件にする直前に珪藻中に存在した CHO の約半分が 4 日間で減少し、それ以後 6 日間はあまり変化のなかったことを示した。落合ら (1981) は多摩川付着性藻類抽出物の分解実験において、初期に存在した CHO の 60% が 1 日で分解されることを示した、これらの結果はそれぞれ分解速度は異なるが、懸濁物中の CHO が代謝され、また微生物により分解された急速に失われることを示している。本実験ではセジメントトラップを 25 日間現場に設置しておいたため、初期にセジメントトラップに捕らえられた懸濁物は大半が分解されてしまったと考えられる。1980 年 11 月 16 日、10 m の懸濁物、トラップ試料、堆積物の炭水化物を構成する中性糖の相対組成比を Figure 3 に示す。懸濁物試料は 1980 年 10 月 22 日に 2 層、11 月 16 日に 4 層分析を行った。これらの中性糖の組成比はすべて類似していた。諏訪湖の植物プランクトン (HANDA and MIZUNO, 1973)、多摩川の付着性藻類 (松枝, 小倉, 1981) の中性糖組成はグルコースが卓越した組成比を示し、本研究での榛名湖懸濁物の中性糖組成比と良く一致した。この時期における懸濁物中の炭水化物は中性糖組成よりみれば、藻類の生体あるいは、死後間もない藻類、すなわち自生性起源炭水化物が主体であり、外来性起源の炭水化物量はそれほど多いとは言えない。

トラップ試料中の有機炭素に対する炭水化物態炭素の割合は 12.5% で、この値は KHRIPOUNOFF and ROWE

Fig. 2. Changes in carbohydrates and glucose concentrations during the decomposition experiment of particulate matter collected on 16 November 1980 at 8 m layer from Lake Haruna

Fig. 3. Neutral sugars composition of particulate matter, sinking particles and surface sediment from Lake Haruna. Particulate matter was collected 16 November 1980 at 10 m layer

(1985) が熱帯大西洋にて行なったセジメントトラップ実験での炭水化物態炭素の割合 8—19% とほぼ同じ値であった。

トラップ試料中の中性糖組成比は懸濁物中の組成比とくらべて大きく異なる。すなわち、懸濁物中では多量に存在していたグルコースが減少し、他の中性糖が相対的に高い割合を占めた。この組成比は堆積物中の中性糖組成比と良く一致した。

1980 年 11 月 16 日、榛名湖 8 m 層の懸濁物の分解過程において、その中性糖組成比は 11 日間の分解の結果、グルコースが急激に減少し、トラップ試料、堆積物中の中性糖組成比と類似した組成比を示した (Fig. 4)。このことは中性糖組成比よりみると、トラップ試料、堆積物はすでに分解を受けたもので、比較的抵抗

Fig. 4. Changes in neutral sugars composition during the decomposition experiment of particulate matter collected on 16 November 1980 at 8 m layer from Lake Haruna

性のある部分が残留していると考えられる。培養の初期に藻類中で大きな割合を占めるグルコースが、暗条件下で急激に減少することはすでにいくつかの報告があり (HANDA, 1969; 松枝・小倉, 1981), 本分解実験の結果と良く一致する。グルコースは光合成により生産され、主要なエネルギー源であるでんぷん質様な構造を持ち、藻類細胞の溶解後、急速に分解を受けると考えられる。北部北太平洋でのセジメントトラップ実験において、半田, 田上 (1980) は表層水中の懸濁炭水化物を構成する中性糖としてグルコースが最も多く、ついでガラクトース, マンノース, キシロースの多いことを示しており、この中性糖組成比は榛名湖懸濁炭水化物の中性糖組成比と類似していた。しかしトラップ試料中の中性糖組成比はマンノースとキシロースが他の糖にくらべ卓越しており、榛名湖トラップ試料中のものとは異なっていた。この相違は海洋と湖沼における懸濁粒子の質, 粒子の輸送時間, セジメントトラップ中での微生物活動など各種の要因の違いによるものかもしれない。また本実験では炭水化物の加水分解に 1 N の塩酸を用いた。このためトラップ試料や堆積物中の炭水化物の内, 1 N の塩酸では加水分解を受けない部分, 例えば結晶性のセルロースを構成するグルコースが 72% 硫酸処理を行なったものよりも低めに測定されることが考えられる。72% 硫酸処理により測定される炭水化物量は日光, 湯の湖表層堆積物において, 1 N 塩酸を用いた場合より約 10% 多い量であり (鵜崎・石渡, 1986) 炭水化物全量からするとそれほど大きくはないが中性糖組成比をくらべる場合には加水分解の方法が問題になる。

1980 年 11 月 16 日, 10 m の懸濁物, トラップ試料, 堆積物のアミノ酸組成を Figure 5 に示す。炭水化物の中性糖組成同様, 懸濁物中のアミノ酸組成はいずれの深度においても大きな相違はみられなかった。懸濁物のアミノ酸組成はアスパラギン酸, グルタミン酸, グリシン, アラニン, ロイシン, バリンに富み, 海洋における珪藻 *Skeletonema costatum* のアミノ酸組成 (DEGENS, 1970) と類似していた。また主として藻類を含んだカリフォルニア沖の懸濁物アミノ酸組成 (SIEZEN and MAGUE, 1978) とも類似しており, 榛名湖懸濁アミノ酸は主として藻類の生体によるものである。榛名湖懸濁アミノ酸がグルタミン酸の分解生成物である γ -アミノ酪酸をほとんど含んでいないことは, 懸濁物アミノ酸の分解があまり進行していないことを示唆している。

トラップ試料のアミノ酸組成はグリシン, アラニン, アスパラギン酸が主体であり, このアミノ酸組成の傾向は, ALBERIC and KHRIPOUNOFF (1984) が大西洋にて採取したトラップ試料のアミノ酸組成と類似していた。またトラップ試料中のアミノ酸態炭素は有機炭素の約 22% であり, 熱帯大西洋 (KHRIPOUNOFF and ROWE, 1985), Panama 湾 (LEE *et al.* 1983) の沈降粒子中にお

Fig. 5. Amino acids compositions of particulate matter, sinking particles and surface sediment from Lake Haruna. Particulate matter was collected on 16 November 1980 at 10 m layer

けるアミノ酸態炭素の割合とはほぼ同じ値であった。トラップ試料のアミノ酸に関して、榛名湖と大西洋や Panama の様に沈降粒子に対する条件が大きく異なっても有機炭素当たりのアミノ酸態炭素の量とアミノ酸組成が類似していることは、炭水化物同様に懸濁物中に存在していたアミノ酸のうち、分解されやすい部分は水柱中にて急速に分解されることを示唆している。トラップ試料のアミノ酸組成は懸濁物の組成とは異なり、堆積物のアミノ酸組成と類似していた。懸濁物中にはほとんど存在しなかった γ -アミノ酪酸がトラップ試料, 堆積物中には見いだされ、トラップ試料中のアミノ酸の分解が進行していることが示唆された。藻類の細胞壁に含まれているヒドロキシプロリン (GOTTELI and CLELAND, 1968) は懸濁物中には見いだされないが、トラップ試料, 堆積物中には存在した。またヒドロキシプロリンは高等植物にも含まれており (DARLEY, 1977), トラップ試料中にこの化合物が見いだされたことはトラップに捕えられたアミノ酸化合物に一部周辺土壌からの流入した外来起源のアミノ酸が存在する可能性も示唆される。本実験にて測定された炭水化物, アミノ酸成分は, 自生性, 外来性の区別をするためには適当な指標でなく本実験結果のみよりトラップ試料の自生性, 外来性の寄与を推定するこ

とには若干の無理があると考えられる。しかし榛名湖におけるトラップ試料中のアミノ酸や炭水化物の有機炭素に対する割合が主に自生起源の有機物の寄与が大きいと考えられる海洋におけるこれらの化合物の割合とはほぼ同じであることは、アミノ酸や炭水化物の量、質より考える限り榛名湖にて得られたトラップ試料も自生性起源有機物を主体としたもので、外来性有機物の寄与は少ないであろう。

4. 結 論

懸濁物、トラップ試料、堆積物中の炭水化物、アミノ酸の量と質（中性糖、アミノ酸組成）より、トラップ試料は懸濁物がトラップ中に捕えられ、トラップ中にてかなり分解が進行したものであり、懸濁物よりもむしろ堆積物に近い。LEEら（1983）はPanama湾にて行ったセジメントトラップ実験において、トラップ試料中のムラミン酸の量より細菌量を推定し、トラップ中に捕集された有機物の50%以上を細菌が占めると計算しており、トラップ試料の炭水化物、アミノ酸組成が堆積物の組成に類似していることは榛名湖のトラップ中において細菌による有機物の分解が急速に進行しているという推定と一致している。しかしトラップ試料は堆積物よりも有機物含量が高く、さらに分解されうるポテンシャルをもっている。

本報では炭水化物、アミノ酸の質的な面を主に議論したが、今後この様な化合物レベルでの沈降粒子のフラックスについても解明されねばならない。

謝 辞

本研究は文部省、科学研究費、総合研究A“続成過程の初期における有機物の変質機構に関する総合研究”の一環として行うことができた。代表者の名古屋大学、半田暢彦教授にお礼を申し上げます。また、試料の採集にあたり、東京都立大学、理学部、分析化学研究室の皆様が協力いただきましたことを深く感謝いたします。

摘 要

群馬県榛名湖にてセジメントトラップを用い湖水中の懸濁有機物、特に炭水化物とアミノ酸の初期続成変化を研究した。懸濁物とトラップ試料中の中性糖、アミノ酸組成比は大きく異なっていたが、トラップ試料と表層堆積物の間では類似していた。中性糖、アミノ酸組成比より、トラップ試料中の炭水化物とアミノ酸はすでに分解を受けた懸濁有機物の残渣成分と考えられる。懸濁炭水化物とアミノ酸は水柱中やセジメントトラップ中ですみやかに分解を受け、残った難分解性成分がゆっくりと分解を受けると考えられる。

文 献

ALBERC, P. and A. KHRIPOUNOFF, (1984): Relation

between amino acid composition of sinking particles, gut content of abyssal holothurians and surrounding sediment. *Mar. Chem.*, **14**: 379-394

DARLY, W.M., (1977): Biochemical composition. In D. WERENER, (ed.), *The biology of diatoms. Blackwell Scientific. Publi.*, Oxford, pp. 198-223

DEGENS, E.T., (1970): Molecular nature of nitrogenous compound in sea water and recent marine sediments. In D.W. HOOD, (ed.) *Organic Matter in Natural Waters*. University of Alaska, Fairbanks, pp. 77-106

GOTTELI, I.B. and R. CLELAND, (1968): Differences in the occurrence and distribution of hydroxyproline-proteins among the algae. *Amer. J. Bot.*, **55**: 907-914

HANDA, N., (1969): Carbohydrate metabolism in the marine diatom *Skeletonema costatum*. *Mar. Biol.*, **4**: 208-214

HANDA, N. and K., MIZUNO, (1969): Carbohydrates from lake sediments. *Geochem. J.*, **7**: 215-230

半田暢彦, 田上英一郎, (1980): 海洋における炭素の循環. *うみ*, **18**: 30-39

KHRIPOUNOFF, A. and G.T. ROWE, (1985): Les apports organiques et leur transformation en milieu abyssal a l'interface eau-sediment dans l'Ocean Atlantique tropical. *Oceanol. Acta*, **8**: 293-301

LEE, C., S.G. WAKEHAM, and J.W., FARRINGTON, (1983): Variations in the composition of particulate organic matter in a time-series sediment trap. *Mar. Chem.*, **13**: 181-194

松枝秀和, 小倉紀雄, (1980): 南浅川における懸濁態炭水化物の分布と挙動. *水質汚濁研究*, **4**: 37-42

OCHIAI, M., (1980): Determination of dissolved carbohydrates in natural water by gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, **194**: 224-227

落合正宏, 中島拓男, 小椋和子, (1981): 多摩川河床付着藻類抽出有機物の分解. *水処理技術*, **22**: 689-695

小椋和子, 落合正宏, 河村公隆, 福島和夫, 塩谷 真, 山本修一, 石渡良志, (1985): 榛名湖における水中有機物の初期続成作用, 1. セジメントトラップ試料, 浮遊懸濁物および堆積物中の炭素および窒素からみた有機物の鉛直輸送. *陸水雑*, **46**: 297-302

SIEZEN, R.J. and T.H., MAGUE, (1978): Amino acids in suspended matter from oceanic and coastal waters of the Pacific. *Mar. Chem.*, **6**: 215-231

鶴崎 実・石渡良志, (1986): 印刷中, 日光湯ノ湖堆積物中の炭水化物: 深度分布および供給源について. *陸水雑*, 印刷中

山本修一・石渡良志(1981):河川および湖底堆積物中の高分子有機物(ケロージェン)の化学的特徴。地球化学, **15**: 60-69

(著者:落合正宏*・山本修一*・林 秀剛**・福島和夫*・小椋和子*・石渡良志*, *東京都立大学理学部化学教室, 158 東京都世田谷区深沢 2-1-1; **信州大学理学部生物学教室; Masahiro OCHIAI*, Shyuichi YAMAMOTO*, Hidetake HAYASHI**, Kazuo

FUKUSHIMA*, Kazuko OGURA* and Ryoshi ISHIWATARI*, *Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukasawa, Setagaya-Ku, Tokyo, 158 Japan)

1985 年 11 月 20 日 受付

1986 年 1 月 14 日 受理