

多摩川下流域における
有機物除去機構の研究

1987年

落合正宏

東京都立大学理学部化学教室助手

目 次

1. 本研究のまとめ	1
2. 多摩川下流域におけるアミノ酸態化合物	2
落合正宏、岡沢 剛	
3. 多摩川下流域におけるけん濁態有機物の分布	10
落合正宏、荻野将信、佐々木かおる、岡沢 剛	
4. 多摩川下流域河口部におけるけん濁炭水化物とアミノ酸化合物の挙動	23
5. 多摩川下流域における溶存態アミノ酸の分布および測定データ	36
落合正宏、荻野将信、佐々木かおる、岡沢 剛、鶴崎 実	

1. 本研究のまとめ

- 1) 多摩川水中の全アミノ酸量は水中のけん濁態アミノ酸量により左右される。
- 2) 多摩川河口域において、アミノ酸が吸着したけん濁粒子は他のたとえば、糖類が吸着したけん濁粒子にくらべ塩分変化に敏感であり、海水との混合域において急速に減少する。
- 3) 溶存態アミノ酸は溶存有機炭素と類似の挙動を示すが、溶存有機炭素にくらべ季節的変動が大きく、溶存有機炭素全体よりも細菌にとり利用し易い成分といえる。
- 4) 溶存態アミノ酸が河口域の海水との混合域において塩析効果により凝集、沈殿を生じる証拠は見いだされなかった。

2. 多摩川下流域におけるアミノ酸態化合物

落 合 正 宏 岡 沢 剛

緒 言

多摩川のような都市河川の水中における有機物の存在については、その存在を規定する様々な因子が考えられる。水中の有機物を増加させる要因とし；水中での光合成生物（プランクトン、付着性藻類など）による一次生産、家庭、工場、処理場からの廃水等の人間活動による流入、流域土壌からの流入、底泥からの溶出、舞い上がり、降水などによる大気降下物。減少させる要因として；水中での微生物による分解ならびに生物自身の呼吸や自己分解、粘土粒子などのけん濁物への吸着と沈殿、さらに感潮領域においては、水中の塩分度の変化による荷電を有する特定化合物の凝集効果による沈殿がある。

天然水中に存在する荷電を有する化合物の代表としてタンパク質、アミノ酸がある。天然水中におけるタンパク質、アミノ酸の存在については数多くの報告がなされており、¹²⁾多摩川についてもいくつかの報告がある。小倉らは多摩川丸子調布取水せきにて約 10 の有機化合物種について分析を行い、タンパク質、アミノ酸が炭水化物とともに水中の溶存有機炭素の重要な成分であることを示した。落合らは多摩川水中のアミノ酸成分を比色法、蛍光法にて分析を行い、アミノ酸態炭素が溶存有機炭素の 3-7% を占めることを報告している。小倉は⁷⁾多摩川のカス橋より河口部にかけてタンパク質をローリー法にて分析し、タンパク質濃度の河口部における急激な低下を塩分度の変化にともなう塩析効果であろうと示唆した。このように多摩川水中におけるタンパク質、アミノ酸の分布について少なからぬデータがある。しかしながら、これらのデータは全て比色法あるいは蛍光法によるタンパク質、アミノ酸の全量についての分析であり、タンパク質を構成する個々のアミノ酸組成についての報告はない。

我々は荷電を有する有機物としてタンパク質、アミノ酸に注目し多摩川、丸子調布取水せきより河口までの下流部にて、これらの化合物を流れに沿い 1985 年 7 月より 1985 年 12 月の間に 5 回の測定を行い、タンパク質、アミノ酸の分布と構成アミノ酸の組成を明らかにした。

試料および方法

多摩川下流域の丸子調布取水せきより河口部の川崎フェリー埠頭までの 7 地点にて、1985 年 7 月 31 日より 12 月 11 日までの間に 5 回のサンプリングを行った（第 1 図）。試水は岸辺あるいは橋の上より表面水を採取し、アミノ酸の汚染に注意し現場にて直ちに 1 ml のマイクロピペットを用いて 10 ml アンブル（あらかじめ 450℃ にて 2 時間焼いたもの）に入れ、氷冷して実験室へ持ち帰り、アミノ酸分析用の濃塩酸を等量加え（6 N 塩酸となる）、アンブルを封じ 100℃、20 時間加水分析を行った。加水分解物を試験管（アンブルと同様にあらかじめ 450℃、2 時間焼いたもの）に一定量取り、減圧下にて塩酸を蒸発し、蒸留水 100 μ l、OPT（オルトフタルアルデヒド）試薬 500 μ l、を加え高速液体クロマトグラフ

ィーにより分析した。

高速液体クロマトグラフィーは日立 655 液体クロマトグラフ、日立 655-61 プロセッサ、F 1000 蛍光分光光度計を用い、以下の分析条件にて分析を行った。カラム：BIO-RAD社

HPLC Reverse Phase Column BIO-SIL ODS-5S 内径 4 mm、長さ 25 cm。分離のグラジェントは基本的には Lindroth and Mopper²⁾

の 2 液グラジェントの方法に従い、0.05 M クエン酸ナトリウム溶液、メタノールの 3 液グラジェントにより行った。そのためグラジェント条件に若干の変更を加えた。Lindroth and Mopper²⁾

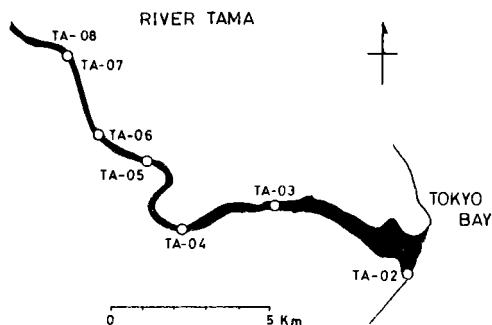
の方法では緩衝液 B の保存により酢酸ナトリウムの沈殿を生じ、使用する日毎に B 液を調製しなくてはならないが、本法においては B 緩衝液中のメタノールを C 液として独立させた結果、A、B 両緩衝液とも使用后冷蔵庫に保存することにより後日再度使用でき、毎日調製しなくてもよい。また B 液を保存できることにより、B 液に多量に使用していたメタノールを節約できることになる。溶離液 A はクエン酸ナトリウム溶液：メタノール：THF = 44 : 5 : 1

(pH = 5.8)、溶離液 B は酢酸ナトリウム溶液：メタノール：THF = 44 : 5 : 1 (pH = 7.1) 溶離液 C はメタノール。(THF：テトラヒドロフラン) アミノ酸標準として和光純薬工業株式会社製、アミノ酸自動分析用アミノ酸混合標準液を用い、15 種類のアミノ酸を分離定量した。

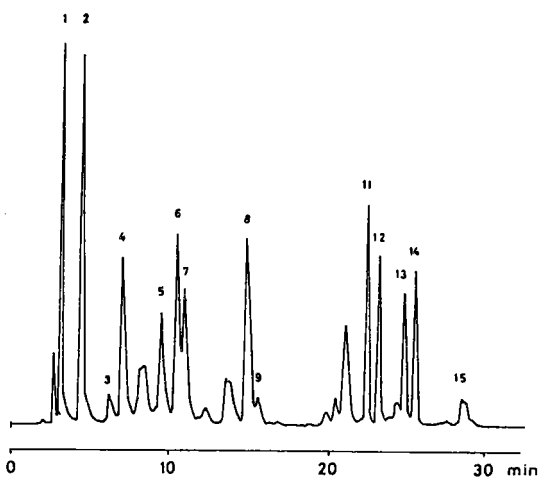
メチオニンは加水分解過程における分解が大き

いためアミノ酸分析の測定にかからないことが多かった。1985年7月31日の河口部におけるアミノ酸分析のクロマトグラフを第2図に示す。

アンプルの他に試水を採取し、全有機炭素、硝酸、亜硝酸、アンモニア、塩化物イオンの分析に用いた。全有機炭素は過硫酸カリウムによる湿式酸化法³⁾、亜硝酸はGR法、硝酸はヒドラジン還元後GR法、アン



第1図：採水地点 (TA-02：河口，TA-03：大師橋，TA-04：六郷橋，TA-05：多摩川大橋，TA-06：ガス橋 (R：右岸，C：中央，L：左岸)，TA-07 丸子調布取水せき下，TA-08：丸子調布取水せき上)



第2図：アミノ酸のクロマトグラム

1985年7月31日，多摩川河口 (TA-02)

ピーク：1：アスパラギン酸，2：グルタミン酸，3：セリン，4：ヒスチジン，5：アルギニン，6：グリシン，7：スレオニン，8：アラニン，9：チロシン，11：バリン，12：フェニルアラニン，13：ロイシン，14：イソロイシン，15：リジン

モニアはインドフェノールブルー法¹¹⁾、塩化物イオンは掘場イオンメータ N-8 F、掘場塩素電極 8002-06 T イオン電極を用いて測定した。

結果と考察

多摩川丸子調布取水せきより河口部までの全有機炭素と無機態窒素の濃度を第 1-A-第 1-E 表に示す。全有機炭素は全期間を通し、4-6 mg C/l であり、採取時期により変動はあるが、河口部において低い値を示す。また例外的に 9 月 29 日の丸子調布取水せき下で 8.35 mg C/l と高く、11 月 12 日の大師橋と河口において各々 0.94、0.27 mg C/l と極めて低い値を示した。河口部におけるこの様に低い値は多摩川流域、東京湾内においても観測されたことがほとんどない。この低い例外的な値を除くと、本実験において観測された全有機炭素濃度は 1978-1979 年の同水域における全有機炭素濃度⁹⁾とほぼ同じレベルであり、1979 年より 1985 年にかけて全有機炭素濃度はあまり変動していない。

無機態窒素の一つであるアンモニア態窒素の濃度は、本実験においては夏期の 7 月 31 日には 0.27-1.13 mg N/l、平均 0.59 mg N/l、また冬期の 11 月 12 日には、河口での例外的に低い値を除くと、1.79-3.08 mg N/l、平均 2.16 mg N/l であった。アンモニア態窒素濃度は夏期に比べ冬期に高い値を示し、多摩川における一般的傾向と一致した(小椋、私信)。本実験における値を 1978、1979 年の値⁹⁾と比較すると、アンモニア態窒素は夏期において 3 倍、冬期において 6 倍と大幅に増加した。この様にアンモニア態窒素が増加した原因についてはまだ明らかでないが、本実験において同時に測定した硝酸態窒素のレベルがアンモニア態窒素の値とほぼ同じであり、この 5、6 年の間に多摩川水中の無機態窒素濃度がかなり増加したことは確かであろう。全有機炭素濃度がこの間に増加を示していないことと対称的である。

第 1-A 表：多摩川下流域における全有機炭素、無機態窒素、塩化物イオン (1985 年 7 月 31 日)

	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-05	TA-03	TA-02
TOC mg-C/l	3.83	5.27	4.28	3.63	5.50	3.37
AMINO ACID C % /TOC	9.54	8.94	11.49	22.80	22.74	32.74
NH-4/N mg-N/l	0.27	0.64	0.30	0.62	1.13	0.58
NO-2/N mg-N/l	0.25	0.29	0.30	0.21	0.23	0.11
NO-3/N mg-N/l	0.64	0.91	0.90	0.55	0.52	0.25
AMINO ACID N % /TIN	9.40	7.70	10.20	18.50	21.10	37.20
CHLORIDE ION mg/l	44	42	45	858	3810	13010

第 1-B 表：多摩川下流域における全有機炭素、無機態窒素、塩化物イオン (1985 年 9 月 3 日)

	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-06C	TA-06L	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
TOC mg-C/l	5.01	5.10	4.98	4.62	3.74	3.50	3.94	3.56	3.42
AMINO ACID C % /TOC	6.89	11.19	9.25	13.74	11.47	18.85	12.80	9.48	14.70
NH-4/N mg-N/l	1.20	1.33	1.33	1.11	0.62	0.78	0.57	0.62	0.66
NO-2/N mg-N/l	0.29	0.32	0.31	0.29	0.27	0.18	0.19	0.16	0.10
NO-3/N mg-N/l	0.47	0.68	0.63	0.70	0.72	0.44	0.75	0.42	0.23
AMINO ACID N % /TIN	4.90	7.50	6.20	9.40	8.50	14.80	9.00	8.70	16.30
CHLORIDE ION mg/l	59	62	54	52	50	507	720	3197	9160

第1-C表：多摩川下流域における全有機炭素，無機態窒素，塩化物イオン（1985年9月27日）

	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-06C	TA-06L	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
TOC mg-C/l	3.93	8.35	2.73	4.61	3.99	5.15	3.30	3.23	3.15
AMINO ACID C % /TOC	1.48	0.92	1.92	1.16	1.22	1.40	1.75	12.70	28.96
NH-4/N mg-N/l	1.16	3.91	1.00	0.92	0.92	1.32	1.37	2.87	2.88
NO-2/N mg-N/l	0.36	0.54	0.34	0.33	0.30	0.26	0.23	0.15	0.15
NO-3/N mg-N/l	1.50	1.24	1.49	1.28	1.43	1.21	1.07	0.64	0.52
AMINO ACID N % /TIN	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.70	0.60	3.70	8.40
CHLORIDE ION mg/l	70	67	70	79	103	1153	1431	9572	9995

第1-D表：多摩川下流域における全有機炭素，無機態窒素，塩化物イオン（1985年11月12日）

	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
TOC mg-C/l	3.63	2.73	3.46	2.46	2.80	0.94	0.27
AMINO ACID C % /TOC	1.40	1.91	1.55	2.01	1.67	30.21	34.88
NH-4/N mg-N/l	1.85	1.79	2.29	1.84	2.33	3.08	0.19
NO-2/N mg-N/l	0.32	0.32	0.32	0.25	0.27	0.19	0.03
NO-3/N mg-N/l	1.61	1.64	1.57	1.30	1.35	0.88	0.15
AMINO ACID N % /TIN	0.40	0.40	0.30	0.40	0.30	2.30	8.10
CHLORIDE ION mg/l	56	56	392	1431	2982	7075	22708

第1-E表：多摩川下流域における全有機炭素，無機態窒素，塩化物イオン（1985年12月11日）

	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
TOC mg-C/l	5.40	5.23	5.00	5.48	4.52	2.95	2.23
AMINO ACID C % /TOC	0.55	0.51	0.53	0.46	0.53	2.12	8.25
NH-4/N mg-N/l	2.20	2.93	2.95	2.72	2.33	3.12	1.30
NO-2/N mg-N/l	0.23	0.22	0.22	0.20	0.14	0.14	0.17
NO-3/N mg-N/l	2.49	2.17	2.18	2.26	1.80	1.75	1.22
AMINO ACID N % /TIN	0.20	0.20	0.10	0.20	0.20	0.30	2.20
CHLORIDE ION mg/l	49	49	530	1104	2509	9572	17524

7月31日より12月11日の間のアミノ酸濃度を第2-A-第2-E表に示す。アミノ酸濃度は7月31日、9月3日に高く、9月27日以降の特に丸子調布取水せきより六郷橋にかけては $1 \mu\text{mol/l}$ 以下の低い値を示した。本実験においては実験操作中のコンタミネーションを防ぐために、ろ過操作を省いており、また分析に高速液体クロマトグラフィーを用いたため、1978、1979年の値と直接比較することは無理があると考えられるが、本実験におけるレベルとほぼ同じである。しかし小倉⁷⁾による多摩川下流域でのローリー法によるタンパク質の濃度は蛍光法による値にくらべかなり高い値を示している。ローリー法によるタンパク質の測定では加水分解後にアミノ酸として測定される物質の他に多くの物質に反応するためであろう。アミノ酸の組成はアミノ酸濃度が高い時期、地点と低い時期、地点により大きく二つに分けられる。アミノ酸濃度が高いグループのアミノ酸組成は一つのアミノ酸が相対組成比において20%を超えることが無く、加水分解時に失われるメチオニン、チロシン以外の全てのアミノ酸が分析される。しかしながら、アミノ酸濃度が低いグループにおいては相対組成比が20%を大きく超えるアミノ酸が存在する。この相対組成比の大きいアミノ酸が常に同じアミノ酸ではなく時期、地点により異なる。LaaneはEms-Dollart¹⁾

第2-A表：多摩川下流域におけるアミノ酸 (1985年7月31日)

AMINO ACID	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-05	TA-03	TA-02
%						
GLYCINE	15.80	15.99	15.39	14.32	13.85	12.64
ALANINE	19.61	15.09	15.09	13.76	12.78	10.71
VALINE	11.57	8.03	8.24	7.74	6.93	5.68
LEUCINE	11.30	7.60	9.09	8.82	7.89	6.71
ISOLEUCINE	6.39	4.56	5.43	5.30	4.55	4.13
SERINE	1.87	7.62	5.68	5.54	5.56	7.00
THREONINE	0.07	4.26	3.92	4.59	4.29	6.08
METHIONINE	0.28	0.16	0.12	0.06	0.04	0.05
ASPARTIC ACID	1.95	5.27	5.61	7.90	9.98	11.03
GLUTAMIC ACID	6.82	7.69	7.41	8.97	10.89	12.97
ARGININE	5.04	4.57	5.42	5.58	5.68	4.68
LYSINE	7.34	5.59	7.36	6.53	7.69	9.12
PHENYLALANINE	11.55	12.34	10.16	9.68	8.62	6.63
TYROSINE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01
HISTIDINE	0.42	1.23	1.08	1.22	1.24	1.56
TOTAL $\mu\text{mol/l}$	6.29	8.36	8.69	14.61	22.22	19.72

第2-B表：多摩川下流域におけるアミノ酸 (1985年9月3日)

AMINO ACID	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-06C	TA-06L	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
%									
GLYCINE	14.57	16.65	14.26	12.71	16.14	15.01	15.84	16.72	14.09
ALANINE	16.81	16.08	14.59	12.35	14.11	13.61	12.82	12.27	11.47
VALINE	11.04	9.89	8.89	6.42	7.46	7.01	6.85	6.38	5.60
LEUCINE	8.69	10.18	8.59	7.35	7.95	9.37	7.52	6.79	6.68
ISOLEUCINE	6.34	6.22	5.50	4.57	4.84	4.80	4.81	4.38	4.06
SERINE	1.00	1.69	4.02	6.78	4.56	4.54	7.31	5.09	6.85
THREONINE	0.17	0.15	2.69	6.96	5.28	4.69	6.24	7.17	6.86
METHIONINE	0.23	0.16	0.15	0.07	0.15	0.15	0.10	0.08	0.06
ASPARTIC ACID	2.48	3.52	4.54	5.64	4.77	5.60	5.99	5.37	8.66
GLUTAMIC ACID	4.59	7.52	5.61	5.09	6.39	7.22	6.85	7.41	9.70
ARGININE	3.27	4.39	4.35	4.98	4.88	4.71	4.75	4.60	4.66
LYSINE	14.11	12.65	14.09	13.59	13.13	12.79	9.93	10.86	10.98
PHENYLALANINE	16.27	10.33	11.78	11.57	9.36	9.03	9.46	11.59	8.39
TYROSINE	0.07	0.05	0.03	0.26	0.08	0.47	0.13	0.13	0.32
HISTIDINE	0.37	0.51	0.90	1.65	0.89	1.02	1.41	1.15	1.61
TOTAL $\mu\text{mol/l}$	5.57	9.78	7.78	10.79	7.55	11.48	7.72	5.89	8.95

第2-C表：多摩川下流域におけるアミノ酸 (1985年9月27日)

AMINO ACID	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-06C	TA-06L	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
%									
GLYCINE	2.65	15.18	1.36	1.86	1.14	5.17	4.57	20.98	14.98
ALANINE	7.95	40.78	11.30	12.29	11.18	28.70	15.68	15.46	13.42
VALINE	17.46	7.26	22.53	20.33	24.71	9.34	10.46	5.60	5.59
LEUCINE	0.00	3.79	0.00	0.00	0.00	2.22	0.00	9.44	8.42
ISOLEUCINE	47.12	4.91	46.87	47.21	48.18	38.34	43.27	6.93	5.33
SERINE	7.19	2.03	3.46	4.57	2.76	1.57	6.64	6.74	7.48
THREONINE	1.69	1.58	0.88	1.13	1.04	0.00	1.11	0.70	5.99
METHIONINE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ASPARTIC ACID	3.97	1.28	1.92	2.44	1.83	0.82	2.75	7.76	8.96
GLUTAMIC ACID	1.19	2.61	0.51	0.58	0.57	0.48	0.73	11.45	13.44
ARGININE	0.60	2.02	0.30	0.41	0.43	0.55	0.52	3.70	4.33
LYSINE	5.26	16.26	8.08	6.30	6.19	10.59	10.97	7.10	6.45
PHENYLALANINE	0.20	0.07	0.14	0.13	0.16	0.58	0.11	2.79	3.88
TYROSINE	1.40	1.56	1.05	1.11	0.98	1.05	1.45	0.23	0.15
HISTIDINE	3.31	0.67	1.59	1.64	0.83	0.58	1.75	1.13	1.56
TOTAL $\mu\text{mol/l}$	0.93	1.60	0.83	0.86	0.77	1.25	0.96	8.06	17.27

第2-D表：多摩川下流域におけるアミノ酸（1985年11月12日）

AMINO ACID	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
%							
GLYCINE	5.14	1.60	2.80	2.12	2.59	21.31	16.56
ALANINE	16.06	9.85	11.26	14.82	15.09	16.34	14.18
VALINE	7.87	15.27	15.40	14.93	11.99	7.62	6.92
LEUCINE	1.48	11.56	0.00	1.20	0.00	6.70	3.46
ISOLEUCINE	36.71	38.66	47.42	46.78	45.09	4.42	2.27
SERINE	9.40	3.69	4.79	1.82	1.83	5.95	8.94
THREONINE	2.36	1.71	1.66	1.04	0.94	0.44	8.01
METHIONINE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ASPARTIC ACID	4.46	2.67	2.95	1.48	1.99	9.50	12.69
GLUTAMIC ACID	1.72	0.50	0.56	0.36	0.54	12.47	11.99
ARGININE	0.69	0.30	0.34	0.42	0.26	4.11	3.12
LYSINE	6.00	5.29	7.28	12.84	17.27	6.64	4.13
PHENYLALANINE	0.52	0.78	0.44	0.00	0.00	3.10	3.15
TYROSINE	0.98	1.10	0.97	0.71	0.79	0.27	2.28
HISTIDINE	6.61	7.03	4.12	1.49	1.61	1.13	2.30
TOTAL $\mu\text{mol/l}$	0.87	0.81	0.86	0.79	0.74	5.64	1.84

第2-E表：多摩川下流域におけるアミノ酸（1985年12月11日）

AMINO ACID	TA-08	TA-07	TA-06R	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
%							
GLYCINE	14.10	14.68	14.17	15.58	18.11	6.49	24.80
ALANINE	20.53	15.02	20.56	18.45	25.51	30.67	18.67
VALINE	44.01	53.95	46.91	47.84	40.92	7.23	6.67
LEUCINE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	39.22	15.64
ISOLEUCINE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.92	4.91
SERINE	1.41	1.66	1.53	1.00	0.94	0.56	3.42
THREONINE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.54	0.00
METHIONINE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ASPARTIC ACID	3.35	3.42	3.23	4.43	3.46	2.05	3.06
GLUTAMIC ACID	3.57	3.84	4.69	4.97	4.90	3.03	11.51
ARGININE	1.43	1.24	0.84	1.16	0.62	0.63	3.88
LYSINE	11.20	5.69	7.42	6.07	5.20	4.52	5.01
PHENYLALANINE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.04
TYROSINE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
HISTIDINE	0.40	0.52	0.65	0.50	0.34	0.13	0.23
TOTAL $\mu\text{mol/l}$	0.58	0.52	0.52	0.50	0.50	1.13	3.67

河口におけるけん濁態、溶存態アミノ酸を測定し夏期にアミノ酸濃度が増加することを示している。特に、けん濁態アミノ酸は夏期においてけん濁態有機炭素の60-80%を占め、クロロフィル濃度の変化とも関連し、この夏期におけるけん濁態アミノ酸が藻類に由来していると結論付けている。本実験においてはアミノ酸をろ過せずに分析したため夏期におけるアミノ酸濃度のけん濁と溶存の割合を求めることができないが、多摩川において夏期の昼間に高い生物生産が行われていることが知られており、本実験の夏期の期間においても同様であったと考えられる。Sigleo et al.¹⁰⁾はPatuxent 河口においてコロイド態アミノ酸を分析し、アミノ酸相対組成比において主要アミノ酸はアラニン-グリシン、アスパラギン酸-グルタミン酸、ロイシンの順番であり、このアミノ酸相対組成比が珪藻 (*Amphora* sp.) のアミノ酸相対組成比と類似しており、Patuxent 河口におけるコロイド態アミノ酸の起源を珪藻 (*Amphora* sp.) によるものであ

るとした。天然水中におけるプランクトンのタンパク質組成は、その成長段階により異なるが、かなり一定している⁴⁾。本実験においてもアミノ酸の相対組成比において、アミノ酸濃度が高い試料におけるアミノ酸の起源が水中のプランクトンによると考えられる。アミノ酸濃度が低い場合には測定されるアミノ酸の数が限られ、常に特定のアミノ酸が高い相対組成比を示すとはかぎらない。この様に様々なアミノ酸相対組成比を示す物については現在のところその化合物が何であるか明らかでない。

アミノ酸濃度と水中の塩分度との関係について、本実験においてはアミノ酸濃度は塩分の高い大師橋、河口部において高く、塩分度の増加にともなうタンパク質の塩析効果を見ることはできなかった。本実験では試水をろ過することなくアミノ酸を測定したため、けん濁態と溶存態のアミノ酸を一緒に測定したことになる。そのため特に生物生産が高い時期においては、測定されたアミノ酸の主な部分がけん濁態である生物体を直接測定したことになり、仮に塩析があったとしても生物による影響が大きいため塩析効果を観測できなかったかもしれない。また生物生産が低い時期においてはアミノ酸濃度が全体として低く、測定限界に近くなり、クロマトグラム上での各種の妨害がありアミノ酸濃度、組成の明確な相違を読み取ることができず、観測地点によるアミノ酸濃度、組成の違いより塩析効果により除去されたと考えられるアミノ酸を特定することはできなかった。淡水と海水の混合により連続的に塩分度が変化する感潮領域におけるタンパク質、アミノ酸の様に荷電を有する有機化合物の実際のフィールドにおける挙動を明らかにすることは、今後この様な地域における有機物汚濁の研究を進めるに当たり重要なことである。

謝 辞

採水の補助をしていただいたフランス、サボア大学の Patrick, V. 氏に感謝いたします。

文 献

- 1) Laane, P. W. P. M., (1983) : Seasonal distribution of dissolved and particulate amino acids in Ems-Dollart estuary, *Oceanological Acta*, 6, 105-110.
- 2) Lindroth, P. and Mopper, K., (1979) : High performance liquid chromatographic determination of subpicomole amounts of amino acids by precolumn fluorescence derivatization with o-phthalaldehyde, *Anal. Chem.*, 51, 1667-1674.
- 3) Menzel, D. W. and Vaccaro, R. F., (1964) : The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater, *Limnol. Oceanogr.*, 9, 138-142.
- 4) Mopper, K. and Degens, E. T., (1972) : Aspects of the biogeochemistry of carbohydrates and proteins in aquatic environments, *Woods Hole Report WHIO-72-68*, 170 pp.
- 5) 小倉和子、黒田良隆、塩谷 真、浜名 浩、田名部修弘、安孫子春彦、山崎正夫、落合正宏、(1976) : 夏期多摩川における水質の時間変動ならびにそれによって推定された光合成量および分解量について、

- 用水と廃水、18, 445-454.
- 6) 小倉紀雄、安部喜也、小椋和子、石渡良志、水谷達夫、佐藤泰哲、松島 肇、片瀬隆雄、落合正宏、田所孝生、高田利彦、杉原慶一、松本源喜、中本信忠、船越真樹、半谷高久、(1975) : 多摩川水中の有機化合物の化学組成、陸水雑、36, 23-30.
 - 7) 小倉紀雄、(1978) : 内湾の有機物とその分解、海洋科学、10, 807-812.
 - 8) 落合正宏、山崎正夫、黒田良隆、小椋和子、(1979) : 多摩川水中の溶存有機物組成の時間変化、水処理技術、20, 407-409.
 - 9) 落合正宏、浮谷融、大橋章雄、(1983) : 多摩川水中の溶存アミノ酸、水処理技術、24, 297-301.
 - 10) Sigleo, A. C., Hare, P. E. and Helz, G. R., (1983) : The amino acid composition of estuarine colloidal material, Estuarine, Coastal and Shelf Sci., 17, 87-96.
 - 11) Solorzano, L., (1969) : Determination of ammonia in natural water by the phenylhypochlorite method, Limnol. Oceanogr., 14, 799-801.
 - 12) Thurman, E. M., (1985) : Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht / Boston / Lancaster, 151pp.

3. 多摩川下流域におけるけん濁態有機物の分布

Distribution of particulate organic matter in the lower part of the Tama River

落合正宏、萩野将信、佐々木かおる、岡沢 剛

Masahiro OCHIAI, Masanobu OGINO, Kahoru SASAKI
and Tuyoshi OKAZAWA

要 旨

多摩川丸子調布取水せきより下流域河川水中のけん濁態炭水化物、アミノ酸、クロロフィル a、を測定し、けん濁態炭水化物、アミノ酸を上流より流下してきた部分と現場にて生産された部分とに区別し、各地点における各々の割合を求めた。上流より流下してきたけん濁態炭水化物とアミノ酸の感潮下流域での挙動は異なる。けん濁態炭水化物は多摩川大橋より下流で徐々に低下し、けん濁態アミノ酸は大師橋より下流にて急激に低下した。これらの化合物の塩化物イオンに対する挙動の違いによるものであろう。

緒 言

河川水中には多くの種類の有機物が存在し、それらの有機物は流入、生産、分解、たい積、流出作用によりそれぞれ異なる挙動を示す。多摩川下流域は川崎河口より海水の逆流があり、河口より約 15 Km 上流の丸子調布取水せきの下まで海水の影響がおよび、その結果、河口より丸子調布取水せきの下まで塩分が段階的に変化する。この塩分の段階的変化にともない上流部からの有機物は丸子調布取水せきより下流部において沈降、たい積等を起こし、これらの有機物の感潮河川水中での挙動を研究する上で適当なフィールドとなっている。多摩川はその流域の大部分において、多くの人口をかかえる典型的な都市河川であり、家庭雑廃水、下水処理場からの処理水に起因する栄養塩類を多く含み、富栄養化している。富栄養化にともない、水中での生物生産がさかんとなり(小原他、1976)、大師橋付近における海水と河川水との混合域の塩分が $S = 10\%$ の地点における高い生物生産が観測されている(鎌谷、1986)。このため各地点における水中有機物を上流部より流入した有機物と現場において生産された有機物とに区別することを困難にしている。これまで多摩川下流域における有機物の分布、特にタンパク質、アミノ酸の分布に関し、いくつかの報告があるが(落合他、1983、落合、岡沢、1986、小倉、1978)、川崎河口付近におけるタンパク物質の塩析効果による減少を観測した例は 1 例しかない(小倉、1978)。落合、岡沢(1986)は多摩川水中のアミノ酸をろ過をせず、全アミノ酸として測定した。そのため測定されたアミノ酸のどの部分が上流部より流下してきたかについて、アミノ酸組成のみからでは特定することができず、結果とし

てアミノ酸の上流より流下してきた部分の多摩川下流域における挙動を示すことはできなかった。

本研究においては多摩川下流域にて、けん濁態の炭水化物、アミノ酸、クロロフィル-aの測定を行い、炭水化物とアミノ酸について、丸子調布取水せきの上流部より流入した部分と各地点にて生産された部分に区別することを試みた。上流部より流下した炭水化物、アミノ酸の河川感潮域における挙動について考察を行った。

試料および方法

試料は1986年2月26日に多摩川の丸子調布取水せき、ガス橋、多摩川大橋、六郷橋、大師橋、川崎フェリー埠頭の6地点にて表面水を採取した(Fig. 1)。試水は一定量をワットマンGF/F グラスファイバーフィルター(あらかじめ450℃にて2時間加熱したもの)にてろ過し、フィルター上のけん濁物およびろ液につき以下の項目の分析を行った。

けん濁態炭水化物(PCHO)：フィルターを1N塩酸、100℃にて7時間加水分解を行い、無水酢酸にてアルジトールアセテート化し、島津GC-6Aガスクロマトグラフにて分析を行った(Ochiai, 1980)。

けん濁態アミノ酸(PAA)：フィルターを6N塩酸(和光純薬工業株式会社製アミノ酸自動分析用塩酸)、100℃にて20時間加水分解を行い、その上澄み液の一定量を取り、塩酸を完全に蒸発し、蛍光試薬オルトフタルアルデヒド溶液を加え、日立655型高速液体クロマトグラフにて分析を行った(落合、岡沢、1986)。

クロロフィル-a：フィルターを固液抽出器(リッド-X)中、メタノールにて12時間以上抽出し、日立655型高速液体クロマトグラフにて分析を行った(大槻他、1985)。

けん濁態有機炭素、有機窒素(POC、PON)：フィルターを乾燥後元素分析計、柳本CHNコーダーMT-3型にて分析を行った。

けん濁態有機炭素(DOC)：ニペルオキシ硫酸カリウムにて湿式分解後、発生した二酸化炭素を非分散赤外ガス分析計にて測定した(Menzel and Vaccaro, 1964)。

塩化物イオン：堀場塩素電極8002-06 Tイオン電極を用い、堀場イオンメータN-8Fにて測定した。

結果と考察

1) 溶存有機炭素(DOC)、けん濁態有機炭素(POC)、けん濁態有機窒素(PON)、クロロフィル-a、塩化物イオン、硝酸、亜硝酸、アンモニウム態-N：

これらの測定結果をTable 1に示す。DOCは丸子調布取水せきの $9.33 \text{ mg} \cdot \text{Cl}^{-1}$ より川崎河口での $3.11 \text{ mg} \cdot \text{Cl}^{-1}$ へと河口へ下るにしたがい低い値を示した。POC、PONはともに類似の変化を示し、多摩川大橋にて最も高く、川崎河口にて最も低い値を示した。しかしその変動は全く同じと言うわけではなく、C/N比を見ると、丸子調布取水せきにて8.0と高く、大師橋、川崎河口においては各々、5.3、5.4

と下流部に向かうにつれて低い値を示した。塩化物イオン濃度は当然のことながら、丸子調布取水せきにて低く、川崎河口では大きい値を示し、採水日において塩化物イオン濃度より海水がガス橋地点まで侵入していたことを示す。クロロフィル-aは多摩川大橋において $33.0 \mu\text{g l}^{-1}$ であった。クロロフィル-aの結果はPOC、PAA、PCHO（次の項で述べる）が多摩川大橋地点にて最大の値を示したと一致を示した。

2) けん濁態炭水化物（PCHO）：

PCHOを構成する中性糖成分のうち分析を行った8つの中性糖（ラムノース、フコース、リボース、アラビノース、キシロース、マンノース、ガラクトース、グルコース）の結果をTable 2に示す。PCHOは丸子調布取水せきにて $302.5 \mu\text{g l}^{-1}$ 、多摩川大橋にて $331.8 \mu\text{g l}^{-1}$ と増加し、その下流部では漸減し川崎河口では $157.8 \mu\text{g l}^{-1}$ を示した。POCに対するPCHO-Cの割合は川崎河口にて6.6%と最も高く、多摩川大橋では4.8%と低い値を示した。PCHO中の中性糖成分の相対組成（Fig. 2）を見ると、全体として、大きな変化は少なく、丸子調布取水せきより川崎河口まで見かけ上一定の組成を持ったPCHOが流下していた。

3) けん濁態アミノ酸（PAA）：

PAAを構成するアミノ酸として14種（グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルジニン、リジン、フェニルアラニン、チロシン、ヒスチジン）のアミノ酸を分析した（Table 3）。PAAもPCHOと類似の変化を示し、多摩川大橋にて最大の $15.3 \mu\text{mol l}^{-1}$ 、川崎河口にて、 $4.0 \mu\text{mol l}^{-1}$ の最小値を示した。またPAA-CのPOCに対し占める割合は、多摩川大橋にて、30.4%、川崎河口にて22.0%であった。POCに対するPAA-Cの割合は平均で25.4%とPCHO-Cの平均値5.7%の約4.5倍と、POC中においてPAAがPCHOよりもかなり大きな割合を占めていた。PAA-CのPOCに占める割合は多摩川大橋にて最も大きい値を示したが、PCHO-Cの割合は同地点で最小であった。川崎河口においては、PAA-Cの割合は最小であったが、PCHO-Cの割合は最大であり、逆の傾向を示した。PONに対するPAA-Nの割合は、丸子調布取水せきでは80%以上がPAA-Nにより占められ、川崎河口においても48%といずれの地点においてもPONの多くの部分をPAA-Nが占めていた。

4) 上流より供給された有機物と現場にて生産された有機物の区別：

多摩川河川水中におけるけん濁態有機物は丸子調布取水せきより川崎河口に向い、すなわち塩分が増大するにつれ、減少してゆく傾向を示した。しかし分布のみからだけでは、けん濁態有機物のうちどの部分が丸子調布取水せきより上流から供給された部分であり、どの部分が現場にて生産された部分であるかを区別することができない。

ここでは以下の仮定を置いて、丸子調布取水せきより上流から供給された部分と現場にて生産された有機物を区別する試みを行った。

けん濁態炭水化物における条件：

- 1) PCHO を構成する中性糖のうちアラビノースは全て上流部より供給されたものとする。
- 2) 上流部より供給された炭水化物は分解が進んだ成分であり、同じ相対組成比の中性糖よりなる。すなわち、上流からの炭水化物量はアラビノース量のX倍により計算される。
- 3) クロロフィル-*a* 当りの現場にて生産された炭水化物量は一定であるとする。但し、クロロフィル-*a* 含有生物は丸子調布取水せき、ガス橋と六郷橋、大師橋、川崎河口の2つのグループに分かれるものとし、多摩川大橋はこれら2つのグループのクロロフィル-*a* 含有生物が混合している地点と考える。

炭水化物と同様に、アミノ酸の分布においても以下の仮定を置いた。

けん濁態アミノ酸における条件：

- 1) 丸子調布取水せきの上流部より供給されたPAA成分は、上流部においては下流部よりも常に大きい値をとるものとする。
- 2) クロロフィル-*a* 当りの現場にて生産されたPAAは一定とする。クロロフィル-*a* 含有生物をPCHOの場合と同様に2つのグループに分類する。
- 3) 各グループ間でのクロロフィル-*a* 含有生物中におけるPAAとPCHOの比は一定であるとする。

以上の仮定をもとにPCHOとクロロフィル-*a* に関し、次の連立方程式を解くことにより、上流部より供給されたPCHOと現場にて生産されたPCHOを区別した。

$$A_1 X + B_1 Y = C_1$$

$$A_2 X + B_2 Y = C_2$$

A₁ : 丸子調布取水せき地点におけるクロロフィル-*a* 量 (μg l⁻¹)

B₁ : 丸子調布取水せき地点におけるアラビノース量 (μg l⁻¹)

C₁ : 丸子調布取水せき地点におけるPCHO量 (μg l⁻¹)

A₂ : 他の地点におけるクロロフィル-*a* 量 (μg l⁻¹)

B₂ : 他の地点におけるアラビノース量 (μg l⁻¹)

C₂ : 他の地点におけるPCHO量 (μg l⁻¹)

X : クロロフィル-*a* 1 μg 当りのPCHO量 (μg)

Y : アラビノース 1 μg 当りのPCHO量 (μg)

この連立方程式を解くと Table 4 の様な結果となる。この結果より丸子調布取水せき、ガス橋については $X = 3.0 \mu\text{g}$ 、多摩川大橋については $X = 3.7 \mu\text{g}$ 、六郷橋、大師橋、川崎河口についてはこの3地点の平均として $X = 7.3 \mu\text{g}$ 、の値を得た。Yの値として、ガス橋より川崎河口まで5地点を平均し、 $Y = 34.1 \mu\text{g}$ を得た。この値をもとに計算されたPCHOの2つの成分を Table 5 に示す。PAAについてはPCHOにおけるアラビノースのような指標化合物が14種のアミノ酸中に存在しないため、PCHOにおけるクロロフィル-*a* と指標化合物との連立方程式を解く方法により2つのPAA成分を計算することができない。PAAにおいては、各地点に存在するPAAの100%がクロロフィル-*a* 含有生物にもとづくと仮定した値とPAAの100%が丸子調布取水せきより上流より供給された部分と仮定した値を計算し、

この間を 200 等分 (0.5% きざみ) し、全地点においてクロロフィル a、1 μg 当りの PAA とクロロフィル a にもとづく PAA 量を計算した。丸子調布取水せき地点とガス橋地点において PAA に関する 3 つの条件が成立する値を求め、さらに六郷橋、大師橋、川崎河口での値を求めた。これらの 2 つのグループの求められた値より、多摩川大橋地点での値として取ることの出来る数値を求めると、多摩川大橋地点における値はクロロフィル a 含有生物にもとづく PAA の割合が現場にて測定された PAA の 60 - 65% の間の値となる。Table 5 においてはこれらの値の中間値である 62.5% の値を採用した。これらの計算は NEC パーソナルコンピュータ PC-9801-VM2 により行った。PCHO について、六郷橋、大師橋、川崎河口では X と Y の値にこれら 3 地点の平均値を用いた。そのため、クロロフィル a 含有生物および上流起源の PCHO の合計が実測値と合わない部分があったが、これはそれほど大きな違いではないのでそのまま採用した。これらの値を実測値に対して比例配分しても良いかもしれない。

丸子調布取水せきの上流より供給された PCHO は丸子調布取水せき地点で、283.0 $\mu\text{g l}^{-1}$ 、川崎河口で 98.9 $\mu\text{g l}^{-1}$ と丸子調布取水せき地点を 100 とした場合の飽れぞれ、63.9、34.9 となる。また同様にして、PAA は六郷橋と川崎河口では丸子調布取水せき地点を 100 とした場合、各々、82.2、34.3 となる (Fig. 3)。上流部より供給された PCHO (PCHO-AL)、PAA (PAA-AL) はともに川崎河口においてはほぼ同じ様な値を示すが、低下の傾向は各々異なっていた。PCHO-AL では六郷橋より下流にて急激に低下した。PCHO-AL と PAA-AL の計算に多くの仮定が入っており、この結果が全て正しいとは言いきれないかも知れないが、本結果より PAA-AL が河口付近にて急激な低下を示すことは、アミノ酸、タンパク質成分に対する感潮領域における塩析効果の存在を示唆している。しかしこれについてもさらに PAA-AL の良い指標成分を見だし計算することが必要であろう。

本研究において用いた炭水化物やアミノ酸以外の化合物、例えば高等植物起源のリグニンを用いたり (Hedges and Parker, 1976)、炭素安定同位体比を用いた方法を同時に行い有機物の起源について検討を行うことが必要である。

本研究の計算を行うに当たり、多くの仮定を用いた。

PCHO 仮定 1 について： 鶴崎、石渡 (1986) は日光湯の湖の柱状たい積物中の炭水化物の分析より、アラビノースが外来性有機物の指標となることを示した。すなわちアラビノースが湯の湖の植物プランクトン中にほとんど含まれていないことを示唆している。Cowie and Hedges (1984) は沿岸環境中への炭水化物の供給源の一つである高等植物の被子植物中にアラビノースが多く含まれていることを示した。一方、植物プランクトン中の中性糖成分を考えた場合、Hecky et al. (1973) は海洋けいそう中にアラビノースがほとんど含まれていないことを示した。これらのことより、アラビノースを指標として上流より供給された PCHO と現場にて生産された PCHO の区別を試みた。

PCHO の仮定 2 について： PCHO、特にそう類起源の PCHO は水中で急速に分解を受け一定の中性糖組成を持つ炭水化物へと変化することが知られている (落合、他、1986)。松枝、小倉 (1981) は多摩川の支川の一つである南浅川において、河川水中の PCHO の分解実験を行い PCHO の中性糖組

成が平均化された相対組成を持つ炭水化物へと変化することを示した。これらのことは天然水中のPCHOが分解にともない一定の中性糖相対組成を持つ炭水化物へ変化する傾向のあることを示唆するものである。起源となる炭水化物により最終的な中性糖の相対組成は異なると考えられるが、本研究のように一つのフィールド、一定の時期を限定した場合この最終的な中性糖相対組成として各地点で同一な相対組成を示すと考えられる。上流部からのPCHOが分解され一定の相対組成を持ち、かつアラビノースを上流部より供給される炭水化物の指標とするならば、上流部より供給されるPCHOはアラビノースのX倍により計算することができる。

PCHOの仮定1でアラビノースが全て上流より供給されたものとして計算されているため、仮に現場にて生産された炭水化物にアラビノースが含まれているならば、計算された上流より供給された炭水化物量は上限の値を示すことになる。

PCHOの仮定3およびPAAの仮定2について：本研究において河川水中のそう類の組成を顕微鏡にて観察していないが、小椋（私信）は丸子調布取水せきのそう類の観察よりけいそう類が主体であるとしている。アラビノース、クロロフィル-aの連立方程式の結果より、クロロフィル-aに対するPCHO、PAAの比率が異なる2つのグループのそう類の存在を仮定した。そう類のクロロフィル-a、色素に対する炭水化物、アミノ酸（タンパク質として）量はそう類により異なりクロロフィル-aに対し炭水化物、タンパク質は、各々、3-21、23-75（Hellebust and Lewin, 1977）、色素量に対し各々、4.4-11.6、11.4-34（Reiley, 1971）、クロロフィル-aに対しタンパク質は8.3-46.3（Iwamura et al. 1967）と広い範囲にわたっている。また前田、尾形（1977）は本州中部の湖沼におけるクロロフィル-aとタンパク質を測定し、クロロフィル-a当りのタンパク質を14.2-328としている。Hino and Tada（1985）は富栄養化した北海道の湖けん濁物中のクロロフィル-aに対する炭水化物とタンパク質を42.5、41.2であるとしている。本研究におけるクロロフィル-aに対する炭水化物、アミノ酸量は地点により異なるが、各々3.0-8.3、28.4-80.0で、これまでに示されている値とほぼ同じレベルであり、計算値が妥当な範囲内にあると考えられる。測定地点により、そう類を2つのグループに分けて計算を行ったが、これは連立方程式の解と丸子調布取水せき、ガス橋と六郷橋、大師橋、川崎河口での塩分の大きな相違の2点より推定したものである。同じそう類であっても環境条件によりクロロフィル-a当りの有機物量は異なる。本研究の場合そう類の種が2つ存在すると考えるよりは、塩分、pH等の環境条件の相違により同じそう類ではあるが、異なる有機物/クロロフィル-a比を示したと考えられる。クロロフィル-aに対するPAA/PCHO比が想定した2つのグループで大きく異なる。特に、丸子調布取水せきとガス橋では他の地点にくらべPAA/PCHO比が大きい。丸子調布取水せきとガス橋での硝酸態、亜硝酸態-N濃度は大師橋、川崎河口にくらべ高いが、調査時点での多摩川水中の無機態-Nはアンモニア態-Nが80%以上を占め、無機態-Nとして見た場合、各地点とも大きな差はない。クロロフィル-aに対するPAA/PCHO比が地点によりこの様に大きく異なる原因がどこにあるのかは現在のところ不明である。

本論文では上流から供給された PCHO の成分を主に PCHO 中のアラビノース量より計算しており、丸子調布取水せきから川崎河口の間での河床からのたい積物の舞い上がりの影響について考慮していない。六郷橋より下流部における河床たい積物のアミノ酸分析の結果はアミノ酸成分としてグリシンが 18% と河川けん濁物中でのアミノ酸分析結果(グリシン、平均 11%)とは大きく異なり、下流部における河床たい積物が舞い上がり、けん濁物中に多量に含まれるならば、PAA 中のグリシンの相対割合が測定された値よりもより大きくなると考えられ、今回の計算について河床からの舞い上がり寄与は小さいと考えた。

本研究においては本文中においても述べたように、計算の前提として多くの仮定が含まれており、これらの仮定が検証されることが必要である。今後、多摩川以外のフィールドにおいてもこのような仮定のもとで計算することができるかどうかをデータを集積、検討し、このような仮定が成立するためにはどのような条件が必要であるか考察することが必要である。さらに仮定にもとづき感潮領域におけるけん濁態炭水化物、アミノ酸、けん濁態有機物の挙動を推定するためのシュミレーション・モデルを作成することが必要である。

文献

- Cowie, G.L. and Hedges, J.I. (1984): Carbohydrates sources in the coastal marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2075-2087.
- Hecky, R.E., Mopper, K., Kilham, P. and Degens, E.T. (1973): The amino acid and sugar composition of diatom cell walls. *Mar. Biol.*, 19, 323-331.
- Hedges, J.I. and Parker, P.L. (1976) : Land derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1019-1029.
- Hellebust, J. A. and J. Lewin (1977): Heterotrophic nutrition. In: Werner, D. (eds), *The Biology of Diatoms*. Blackwell Scientific Publications. Oxford. pp169-197.
- Hino, S. and M. Tada (1985): Seasonal changes in nutrients, chlorophyll-a, and organic matter concentrations in highly

- eutrophic Lake Barato, Japan. Jpn. J. Limnol., 46: 268-278.
- Iwamura, T., T. Kanazawa, K. Shibata, Y. Morimura, S. Ichimura, O. Maeda and H. Tamiya (1967): Preliminary studies on the feasibility of microanalytic measurement of planktonic populations. Journ. Oceanogr. Soc. Japan, 23: 247-251.
- 鎌谷明善 (1986): 河口及び内湾における燐と珪素の挙動 In 文部省環境科学研究報告集 B-284、陸起源物質の沿岸海域への移行過程の評価 II. pp54-73.
- 前田修、尾形一法 (1977): 本州中部湖沼の夏期におけるけん濁態蛋白質・核酸・クロロフィル a 濃度の相互関係. 陸水雑、38、116-121.
- 松枝秀和、小倉紀雄 (1981): 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.
- Menzel, D.W. and Vaccaro, R.F. (1964): The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. Limnol. Oceanogr., 9, 138-142.
- Ochiai, M. (1980): Determination of dissolved carbohydrates in natural water by gas-liquid chromatography. J. Chromatogr., 94, 224-227.
- 落合正宏、浮谷融、大橋章雄 (1983): 多摩川水中の溶存アミノ酸. 水処理技術、24、297-301.
- 落合正宏、山本修一、林 秀剛、福島和夫、小椋和子、石渡良志 (1986): 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. 陸水雑、47、115-120.
- 落合正宏、岡沢剛 (1986): 多摩川下流域におけるアミノ酸態化合物. 水処理技術、27、825-831.

- 小椋和子、黒田良隆、塩谷真、浜名浩、田名部修弘、安孫子春彦、山崎正夫、落合正宏 (1976) : 夏期多摩川における水質の時間変動ならびにそれによって推定された光合成量および分解量について。 用水と廃水、18、445-454.
- 小倉紀雄 (1978) : 内湾の有機物とその分解。 海洋科学、10、807-812.
- 大槻晃、白石寛明、高村典子 (1985) : 逆相高速液体クロマトグラフィによるクロロフィル a、b 及びフェオフィチン a、b 同時定量。 日本陸水学会第50回大会講演要旨集、pp 52.
- Riley, J. P. and R. Chester (1971): Dissolved and particulate organic compounds in the sea. In: Introduction to Marine Chemistry. Academic Press. London. pp182-218.
- 鶴崎実、石渡良志 (1986) : 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、47、257-267.

Figures

Figure 1: Sampling location. TA-02: KAWASAKI, TA-03: DAISHI, TA-04: ROKUGOU, TA-05: TAMAGAWA-OHASHI, TA-06: GASU-BASHI, TA-08: CHOHU WATER-INTAKE AT MARUKO.

Figure 2: Relative percent of neutral sugars in the water from the lower part of the Tama River.
R: Rhamnose, F: Fucose, Rb: Ribose, A: Arabinose, X: Xylose
M: Mannose, Ga: Galactose, G: Glucose.

Figure 3: Relative concentrations of particulate carbohydrates and amino acids flowed down from the upper part of Chofu Water-intake, in the lower part of the Tama River

Particulate carbohydrates: —□—

Particulate amino acids: —○—

abscissa: Concentration of chloride ion

Tables

Table 1: Concentrations of particulate organic carbon (POC), particulate organic nitrogen (PON), dissolved organic carbon (DOC), chlorophyll-a (CHL-a), chloride ion (Cl⁻) in the lower part of the Tama River.

Table 2: Concentration of particulate carbohydrates in the lower part of the Tama River.

Table 3: Concentration of particulate amino acids in the lower part of the Tama River.

Table 4: Particulate carbohydrates per chlorophyll-a and arabinose (X, Y) and particulate amino acids per chlorophyll-a (PAA/CHL-a) calculated by chlorophyll-a and particulate arabinose.

Table 5: Concentrations of particulate carbohydrates (PCHO-CA) and amino acids (PAA-CA) produced in situ by chlorophyll-a containing organisms and particulate carbohydrates (PCHO-AL) and amino acids (PAA-AL) flowed down from the upper part of the Tama River in the lower part of the Tama River.

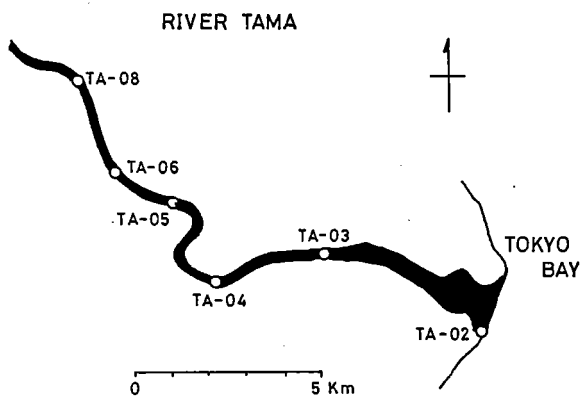


Figure 1

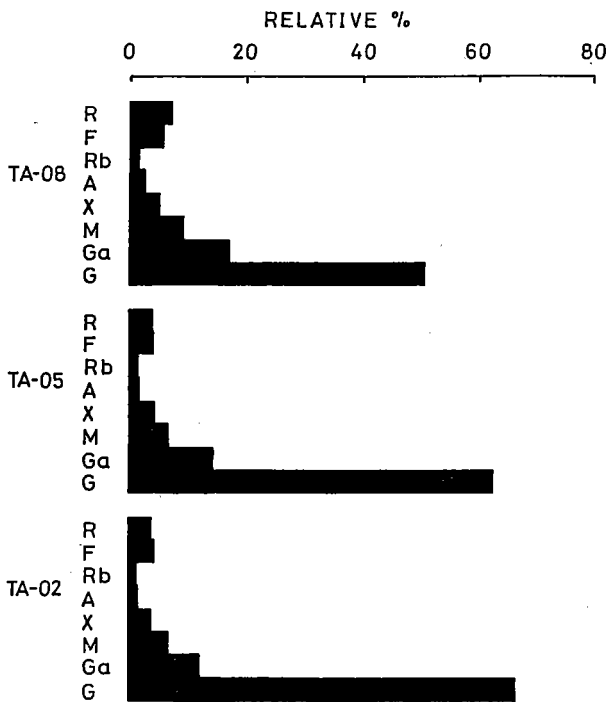


Figure 2

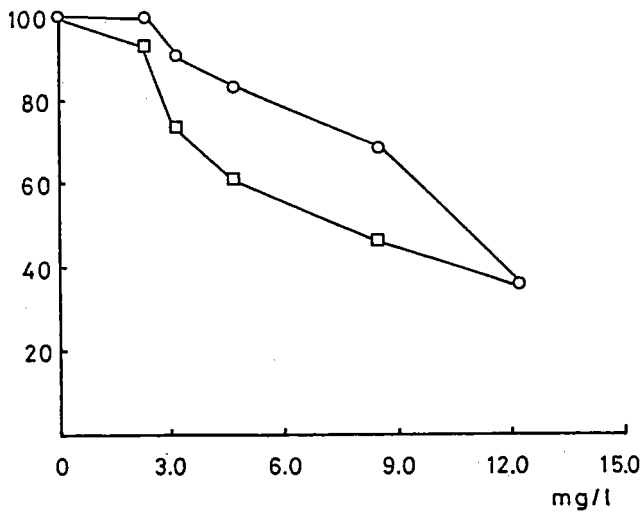


Figure 3

Table 1

	MARUKO	GASU	TAMA-OHASHI	ROKUGOU	DAISHI	KAWASAKI
POC mgC l^{-1}	1.887	2.240	2.769	1.960	1.635	0.959
PON mgN l^{-1}	0.203	0.305	0.410	0.294	0.264	0.151
C/N RATIO	8.0	6.3	5.8	5.7	5.3	5.4
DOC mgC l^{-1}	9.33	7.75	7.11	5.81	4.36	3.11
CHL-a $\mu\text{g l}^{-1}$	3.65	7.41	33.04	13.40	12.92	7.59
Cl ⁻ mg l^{-1}	67.1	2226	3072	4594	8402	12070

Table 2

	MARUKO	GASU	TAMA-OHASHI	ROKUGOU	DAISHI	KAWASAKI
			$\mu\text{g l}^{-1}$			
RHAMNOSE	22.41	23.91	13.53	16.63	8.99	6.03
FUCOSE	17.57	16.01	14.40	12.36	9.79	5.58
RIBOSE	4.93	7.09	4.78	6.05	3.20	1.85
ARABINOSE	8.26	7.59	6.05	5.29	3.95	2.88
XYLOSE	15.55	12.92	14.95	11.40	8.86	6.06
MANNOSE	27.79	31.32	22.10	23.56	15.20	11.13
GALACTOSE	51.83	48.80	48.02	40.10	26.75	18.73
GLUCOSE	154.15	142.27	207.98	156.19	139.04	105.53
TOTAL	302.50	289.91	331.81	271.59	215.77	157.80
PCHO-C $\mu\text{g l}^{-1}$	122.56	117.52	133.81	109.77	87.04	63.57
PCHO-C/POC %	6.50	5.25	4.83	5.60	5.33	6.63

Table 3

	MARUKO	GASU	TAMA-OHASHI	ROKUGOU	DAISHI	KAWASAKI
	$\mu \text{ mol l}^{-1}$					
GLY	0.988	1.192	1.554	0.922	0.777	0.424
ALA	1.038	1.451	2.010	1.307	1.132	0.641
VAL	0.634	0.890	1.144	0.634	0.552	0.293
LEU	0.750	0.952	1.394	0.814	0.717	0.345
ILE	0.517	0.530	0.704	0.437	0.383	0.215
SER	0.534	0.676	0.806	0.552	0.481	0.255
THR	0.659	0.924	1.211	0.739	0.638	0.337
ASP	0.861	1.126	1.364	0.743	0.684	0.388
GLU	0.970	1.201	1.671	0.820	0.764	0.476
ARG	0.601	0.754	1.079	0.610	0.502	0.280
LYS	0.778	0.928	1.339	0.425	0.361	0.199
PHE	0.276	0.395	0.613	0.341	0.283	0.108
TYR	0.049	0.045	0.173	0.062	0.037	0.011
HIS	0.128	0.160	0.278	0.120	0.107	0.056
TOTAL	8.783	11.224	15.340	8.526	7.418	4.027
PAA $\mu \text{ g l}^{-1}$	1062.2	1356.3	1844.8	1013.5	884.4	480.5
PAA $\mu \text{ g C l}^{-1}$	475.6	605.0	842.1	456.0	395.4	211.1
PAA $\mu \text{ g N l}^{-1}$	162.7	206.3	286.6	154.3	133.0	72.5
PAA-C/POC %	25.16	27.01	30.40	23.27	24.26	21.99
PAA-N/PON %	80.14	67.63	69.90	52.48	50.38	48.00

Table 4

	MARUKO	GASU	TAMA-OHASHI	ROKUGOU	DAISHI	KAWASAKI
X $\mu \text{ g}$	---	3.00	3.66	7.03	6.38	8.33
Y $\mu \text{ g}$	---	35.29	35.01	33.51	33.80	32.94
PAA/CHL-a $\mu \text{ g}$	80.01	80.52	34.90	28.35	28.40	28.46

Table 5

	MARUKO	GASU	TAMA-OHASHI	ROKUGOU	DAISHI	KAWASAKI
	$\mu \text{ g l}^{-1}$					
PCHO-CA	10.95	22.23	120.93	98.31	94.79	55.69
PCHO-AL	291.53	267.67	211.74	174.84	131.86	96.17
TOTAL	302.48	289.90	332.67	273.15	226.65	151.86
PAA-CA	292.1	596.6	1153.1	379.9	366.9	216.0
PAA-AL	770.0	759.4	691.9	633.1	517.1	264.0
TOTAL	1062.1	1356.0	1845.0	1013.0	884.0	480.0

4. 多摩川下流域河口部におけるけん濁態炭水化物 とアミノ酸化合物の挙動

Behavior of particulate carbohydrates and amino acids in
estuary of the Tama River

落合正宏、荻野将信、佐々木かほる、岡沢 剛

Masahiro OCHIAI, Masanobu OGINO, Kahoru SASAKI
and Tuyoshi OKAZAWA

1. 結 言

本報告の第三章において述べたように、河川水中のけん濁態有機物はその構成する有機化合物により河川水中、特に淡水と海水が混合する河口部においてそれぞれ挙動が異なることが推測された。しかしながら挙動の相違が常に観測されるわけではなく、ある一定の条件下においてのみ観測されると考えられる。我々は多摩川、下流域の河口部において数回の観測を行ない観測結果を落合他(1987)の解析方法にもとづき計算を行なった。この結果多摩川下流域における7回の観測のうち降雨直後の採水の2回を除くと5回のうち3回この解析方法においてけん濁態有機物の化合物の違いによるけん濁物の挙動の違いを明らかにすることができた。第四章においては1986年6月3日の観測結果について述べる。

2. 試料および方法

試料は1986年6月3日に多摩川の丸子調布取水せき、ガス橋、多摩川大橋、六郷橋、大師橋、川崎フェリー埠頭の6地点にて表面水を採取した(Fig. 1)。試水は一定量をワットマンGF/Fグラスファイバーフィルター(あらかじめ450℃にて2時間加熱したもの)にてろ過し、フィルター上のけん濁物およびろ液につき以下の項目の分析を行った。

けん濁態炭水化物(PCHO)：フィルターを1N塩酸、100℃にて7時間加水分解を行い、無水酢酸にてアルジトールアセテート化し、島津GC-6Aガスクロマトグラフにて分析を行った(Ochiai, 1980)。

けん濁態アミノ酸(PAA)：フィルターを6N塩酸(和光純薬工業株式会社製アミノ酸自動分析用塩酸)、100℃にて20時間加水分解を行い、その上澄み液の一定量を取り、塩酸を完全に蒸発し、蛍光試薬オルトフタルアルデヒド溶液を加え、日立655型高速液体クロマトグラフにて分析を行った(落合、岡沢、1986)。

クロロフィル色素：フィルターを固液抽出器(リッド-X)中、メタノールにて12時間以上抽出し、日立655型高速液体クロマトグラフにて分析を行った(大槻他、1985)。

けん濁態有機炭素、有機窒素 (POC、PON) : フィルターを乾燥後元素分析計、柳本 CHN コーダ - MT-3 型にて分析を行った。

溶存有機炭素 (DOC) : 二ペルオキソ硫酸カリウムにて湿式分解後、発生した二酸化炭素を非分散赤外ガス分析計にて測定した (Menzel and Vaccaro, 1964)。

塩化物イオン : 堀場塩素電極 8002-06 T イオン電極を用い、堀場イオンメータ N-8F にて測定した。

3. 結果と考察

1) 溶存有機炭素 (DOC)、けん濁態有機炭素 (POC)、けん濁態有機窒素 (PON)、クロロフィル-色素、塩化物イオン、硝酸、亜硝酸、アンモニア態-N :

これらの測定結果を Table 1 に示す。DOC は丸子調布取水せき (TA-08) より大師橋 (TA-03) まで大きな変化はなく平均濃度は 4.25 mg-C l^{-1} であった。しかし海水による河川水の希釈のため、川崎河口 (TA-02) において急激な低下を示し、塩化物イオン濃度は TA-08 と TA-06 では低く、海水がこれらの地点までは侵入していなかったことを示す。TA-05 地点より下流では海水と河川水の混合がみられ、TA-03 と TA-02 の間で塩化物イオン濃度は急激に変化した。DOC、塩化物イオン、硝酸、亜硝酸、アンモニアの様な溶存成分は TA-03 から TA-02 にかけて急激な低下を示し、TA-03 までは河川水が優先しているが TA-02 においては海水の性質が優先する。POC、PON は TA-03 において他の地点より少し高い値を示すが、各地点とも大きな変化はない。C/N 比は 4.8 から 6.0 であり、天然水中の生物の持つ C/N 比と類似の値を示した。クロロフィル-色素は $2.7 - 13.3 \mu\text{g l}^{-1}$ で、TA-03 において最も高い値を示した。TA-03 において POC、PON が高い値を示したことで良い一致をしており、TA-03 で高い生物生産が存在したことを推測させる。

2) けん濁態炭水化物 (PCHO) :

PCHO を構成する中性糖成分のうち分析を行った 8 つの中性糖 (ラムノース、フコース、リボース、アラビノース、キシロース、マンノース、ガラクトース、グルコース) の結果を Table 2 に示す。PCHO 濃度は $247.6 - 634.2 \mu\text{g l}^{-1}$ で最も高い値は TA-03 において観測された。PCHO は中性糖相対組成より 2 のグループに分類できる。一つのグループは TA-08、TA-06、TA-05 の 3 地点である。これらの地点における中性糖相対組成はグルコースが少し高い相対組成を示すものの、全体としては各中性糖がほぼ同じ様な相対割合を示す。一方、他のグループは TA-04、TA-03、TA-02 の地点であり、グルコースの相対組成が大きい中性糖相対組成を示す。(Fig. 2)

3) けん濁態アミノ酸 (PAA) :

PAA を構成するアミノ酸として 14 種 (グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルジニン、リジン、フェニルアラニン、チロシン、ヒスチジン) のアミノ酸を分析した (Table 3)。PAA も PCHO と類似の変化を示し、TA-03 にて最大の $10.68 \mu\text{mol l}^{-1}$ を示し、全体としては $5.97 - 10.68 \mu\text{mol l}^{-1}$ であった。

4) 上流より供給された有機物と現場にて生産された有機物の区別：

多摩川河川水中におけるけん濁態有機物は丸子調布取水せきより川崎河口に向い、すなわち塩分が増大するにつれ、減少してゆく傾向を示した。しかし分布のみからだけでは、けん濁態有機物のうちどの部分が丸子調布取水せきより上流から供給された部分であり、どの部分が現場にて生産された部分であるかを区別することができない。

ここでは以下の仮定を置いて、丸子調布取水せきより上流から供給された部分と現場にて生産された有機物を区別する試みを行った。

けん濁態炭水化物における条件：

- 1) PCHO を構成する中性糖のうちアラビノースは全て上流部より供給されたものとする。
- 2) 上流部より供給された炭水化物は分解が進んだ成分であり、同じ相対組成比の中性糖よりなる。すなわち、上流からの炭水化物量はアラビノース量のX倍により計算される。

炭水化物と同様に、アミノ酸の分布においても以下の仮定を置いた。

けん濁態アミノ酸における条件：

- 1) 丸子調布取水せきの上流部より供給されたPAA成分は、上流部においては下流部よりも常に大きい値をとるものとする。
- 2) 現場にて生産されたPAAとPCHOについて、クロロフィル-色素当りのPAA/PCHO比は一定とする。

以上の仮定をもとにPCHOとクロロフィル-色素に関し、次の連立方程式を解くことにより、上流部より供給されたPCHOと現場にて生産されたPCHOを区別した。

$$A_1 X + B_1 Y = C_1$$

$$A_2 X + B_2 Y = C_2$$

A₁：丸子調布取水せき地点におけるクロロフィル-色素量 ($\mu\text{g l}^{-1}$)

B₁：丸子調布取水せき地点におけるアラビノース量 ($\mu\text{g l}^{-1}$)

C₁：丸子調布取水せき地点におけるPCHO量 ($\mu\text{g l}^{-1}$)

A₂：ガス橋地点におけるクロロフィル-色素量 ($\mu\text{g l}^{-1}$)

B₂：ガス橋地点におけるアラビノース量 ($\mu\text{g l}^{-1}$)

C₂：ガス橋地点におけるPCHO量 ($\mu\text{g l}^{-1}$)

X：クロロフィル-色素1 μg 当りのPCOH量 (μg)

Y：アラビノース1 μg 当りのPCHO量 (μg)

この連立方程式を解いて $X = 7.9 \mu\text{g}$ 、 $Y = 19.2 \mu\text{g}$ を得た。PAAについてはPCHOにおけるアラビノースのような指標化合物が14種のアミノ酸中に存在しないため、PCHOにおけるクロロフィル-色素と指標化合物との連立方程式を解く方法により2つのPAA成分を計算することができない。PAAにおいては、各地点に存在するPAAの100%がクロロフィル-色素含有生物にもとづく仮定した値と

PAAの100%が丸子調布取水せきより上流より供給された部分と仮定した値を計算し、この間を200等分(0.5%きざみ)し、全地点においてクロロフィル色素、1 μ g当りのPAAとクロロフィル色素にもとづくPAA量を計算した。これらの計算はNECパーソナルコンピュータPC-9801-VM2により行った。これらの計算結果をTable 4に示す。Fig. 3、4にTable 4の結果より計算されたPCHO、PAAの2つの成分の変化を示す。Fig. 5に上流より供給されたPCHO、PAA成分(PCHO-AL、PAA-AL)のTA-08を100とした場合の相対変化を示す。PCHO-ALはTA-08よりTA-06にかけてゆるやかに減少し、TA-03からTA-02にかけては急激な減少を示した。PCHO-AL、PAA-ALはともにTA-02に向い低下するが、低下の傾向は各々異なっていた。PCHO-ALとPAA-ALの計算に多くの仮定が入っており、この結果が全て正しいとは言い切れないかも知れないが、本結果よりPAA-ALが河口付近にて急激な低下を示すことは、アミノ酸、タンパク質成分に対する感潮領域における塩析効果の存在を示唆している。しかしこれについてもさらにPAA-ALの良い指標成分を見だし計算することが必要であろう。本研究において用いた炭水化物やアミノ酸以外の化合物、例えば高等植物起源のリグニンを用いたり(Hedges and Parker, 1976)、炭素安定同位体比を用いた方法(小倉他、1986、Fontugne and Jouanneau, 1987)を同時に行い有機物の起源について検討を行うことが必要である。

本研究の計算を行うに当たり、多くの仮定を用いた。

PCHOの仮定1について： 鶴崎、石渡(1986)は日光湯の湖の柱状たい積物中の炭水化物の分析より、アラビノースが外来性有機物の指標となることを示した。すなわちアラビノースが湯の湖の植物プランクトン中にほとんど含まれていないことを示唆している。Cowie and Hedges(1984)は沿岸環境中への炭水化物の供給源の一つである高等植物の被子植物中にアラビノースが多く含まれていることを示した。一方、植物プランクトン中の中性糖成分を考えた場合、Hecky et al.(1973)は海洋けいそう中にアラビノースがほとんど含まれていないことを示した。1987年4月23日にTA-04にて採取された試水をろ過し(ワットマン GF/F グラスファイバーフィルター)、1 ℓ フラスコ中にて0.5 mlの未ろ過水を添加し10日間17 $^{\circ}$ Cにて蛍光灯下にて培養。フラスコ中に増殖したそう類の中性糖を分析した。また1986年5月26日に多摩川河口外の東京湾表面海水中のけん濁物中の中性糖を分析した。培養されたそう類中、および東京湾表面海水けん濁物中のアラビノースの全中性糖に対する相対組成はそれぞれ、0.04%、0.4%であり、多摩川河口域および東京湾海水中のそう類中でのアラビノース含量が少ないことが示された(Table 5)。これらのことより、アラビノースを指標として上流より供給されたPCHOと現場にて生産されたPCHOの区別を試みた。

PCHOの仮定2について： PCHO、特にそう類起源のPCHOは水中で急速に分解を受け一定の中性糖組成を持つ炭水化物へと変化することが知られている(落合、他、1986)。松枝、小倉(1981)は多摩川の支川の一つである南浅川において、河川水中のPCHOの分解実験を行いPCHOの中性糖組成が平均化された相対組成を持つ炭水化物へと変化することを示した。これらのことは天然水中のPCHO

が分解にともない一定の中性糖相対組成を持つ炭水化物へ変化する傾向のあることを示唆するものである。起源となる炭水化物により最終的な中性糖の相対組成は異なると考えられるが、本研究のように一つのフィールド、一定の時期を限定した場合この最終的な中性糖相対組成として各地点で同一な相対組成を示すと考えられる。上流部からの PCHO が分解され一定の相対組成を持ち、かつアラビノースを上流部より供給される炭水化物の指標とするならば、上流部より供給される PCHO はアラビノースの X 倍により計算することができる。

PCHO の仮定 1 でアラビノースが全て上流より供給されたものとして計算されているため、仮に現場にて生産された炭水化物にアラビノースが含まれているならば、計算された上流より供給された炭水化物量は上限の値を示すことになる。

PAA の仮定 2 について：本研究において河川水中のそう類の組成を顕微鏡にて観察していないが、小椋（私信）は丸子調布取水せきのそう類の観察よりけいそう類が主体であるとしている。アラビノース、クロロフィル色素に対する PCHO、PAA の比率を 7.9-61.3、14.9-115.4 と仮定した。そう類のクロロフィル a、色素に対する炭水化物、アミノ酸（タンパク質として）量はそう類により異なり広い範囲に広がっており、本研究におけるクロロフィル色素に対する炭水化物、タンパク質の割合は従来値の範囲内に入り（Table 6）、計算値が妥当な範囲内にあると考えられる。

本論文では上流から供給された PCHO の成分を主に PCHO 中のアラビノース量より計算しており、丸子調布取水せきから川崎河口の間での河床からのたい積物の舞い上がりの影響について考慮していない。六郷橋より下流部における河床たい積物のアミノ酸分析の結果はアミノ酸成分としてグリシンが 18% と河川けん濁物中でのアミノ酸分析結果（グリシン、平均 11%）とは大きく異なり、下流部における河床たい積物が舞い上がり、けん濁物中に多量に含まれるならば、PAA 中のグリシンの相対割合が測定された値よりもより大きくなると考えられ、今回の計算について河床からの舞い上がり寄与は小さいと考えた。

これらの結果より河口域における PAA、PCHO の挙動について次のことが推測される。

- 1) PCHO-AL はより小さな粒子に吸着しており、塩分希釈効果と類似の挙動を示す。一方、PAA-AL 大きな粒子に吸着しており、河口域において急激に水中より失われる。
- 2) タンパク質が高塩分により塩析効果により凝集をする事は広く知られており、けん濁粒子に吸着した PAA 成分がその電氣的性質によりけん濁粒子の挙動を左右する。

本研究においては本文中においても述べたように、計算の前提として多くの仮定が含まれており、これらの仮定が検証されることが必要である。現在、多摩川以外のフィールド、鶴見川（神奈川県）、隅田川、荒川（東京都）においてもこのような仮定のもとで計算することができるかどうかをデータを集積、検討しており、このような仮定が成立するためにはどのような条件が必要であるかの考察を進めている。さらに仮定にもとづき感潮領域におけるけん濁態炭水化物、アミノ酸、けん濁態有機物の挙動を推定するためのシミュレーション・モデルを作成することが必要である。

東京農工大学の小倉紀雄教授より東京湾けん濁物を提供していただき、ここに感謝致します。

本章は同名の英文論文を Marine Chemistry に投稿中の論文を日本語に翻訳し若干の手直しをしたものである。

文献

Cowie, G.L. and J.I. Hedges (1984): Carbohydrates sources in the coastal marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2075-2087.

Fontugne, M. R. and Jouanneau, J-M. (1987): Modulation of the particulate organic carbon flux to the ocean by a macrotidal estuary: Evidence from measurements of carbon isotopes in organic matter from the Gironde System. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 24, 377-387

Hecky, R.E., K. Mopper, P. Kilham, and E.T. Degens (1973): The amino acid and sugar composition of diatom cell walls. *Mar. Biol.*, 19, 323-331.

Hedges, J.I. and P.L. Parker (1976) : Land derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1019-1029.

Hellebust, J. A. and J. Lewin (1977): Heterotrophic nutrition. In: Werner, D. (eds), *The Biology of Diatoms*. Blackwell Scientific Publications. Oxford. pp169-197.

Hino, S. and M. Tada (1985): Seasonal changes in nutrients, chlorophyll-a, and organic matter concentrations in highly eutrophic Lake Barato, Japan. *Jpn. J. Limnol.*, 46: 268-278.

Iwamura, T., T. Kanazawa, K. Shibata, Y. Morimura, S. Ichimura, O. Maeda and H. Tamiya (1967): Preliminary studies on the feasibility of microanalytic measurement of planktonic populations. *Journ. Oceanogr. Soc. Japan*, 23: 247-251.

- 前田修、尾形一法 (1977) : 本州中部湖沼の夏期におけるけん濁態蛋白質・核酸・クロロフィル a 濃度の相互関係. 陸水雑、38、116-121.
- 松枝秀和、小倉紀雄 (1981) : 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.
- Menzel, D.W. and R.F. Vaccaro (1964): The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 9, 138-142.
- Ochiai, M. (1980): Determination of dissolved carbohydrates in natural water by gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 94, 224-227.
- 落合正宏、山本修一、林 秀剛、福島和夫、小椋和子、石渡良志 (1986) : 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. 陸水雑、47、115-120.
- 落合正宏、荻野将信、佐々木かほる、岡沢 剛 (1987) : 多摩川下流域におけるけん濁態有機物の分布. 陸水雑、48、187-194.
- 小倉紀雄、木村健司、関川朋樹、山田和人、南川雅男 (1986) : 東京湾内湾部における懸濁有機物の炭素安定同位体比. *地球化学*、20、13-19
- 大槻晃、白石寛明、高村典子 (1985) : 逆相高速液体クロマトグラフィによるクロロフィル a、b 及びフェオフィチン a、b 同時定量. 日本陸水学会第50回大会講演要旨集、pp 52.
- Riley, J. P. and R. Chester (1971): Dissolved and particulate organic compounds in the sea. In: *Introduction to Marine Chemistry*. Academic Press. London. pp182-218.
- 鶴崎実、石渡良志 (1986) : 日光湯ノ湖堆積物中の炭水化物一深度分布および供給源について一. 陸水雑、47、257-267.

Tables

- Table 1 : Concentrations of particulate organic carbon (POC), particulate organic nitrogen (PON), dissolved organic carbon (DOC), chlorophyll pigments (CHL), chloride ion (Cl^-), ammonium (NH_4), nitrate (NO_3) and nitrite (NO_2) in the lower Tama River.
- Table 2 : Concentration of particulate carbohydrates in the lower Tama River
- Table 3 : Concentration of particulate amino acids in the lower Tama River
- Table 4 : Particulate carbohydrates per chlorophyll pigments and arabinose (X, Y) and particulate amino acids per chlorophyll pigments (PAA/CHL) calculated by chlorophyll pigments and particulate arabinose.
- Table 5 : Relative percent of neutral sugars of particulate carbohydrates in TA-04 sample collected on 23 April 1987, incubated sample and Tokyo Bay surface water sample collected on 26 May 1986.
- Table 6 : Amount of carbohydrates and proteins per chlorophyll-a or chlorophyll pigments in algae or particulate organic matter.
- a: Amount of algal carbohydrates and proteins per chlorophyll-a
- b: Amount of algal carbohydrates and proteins per chlorophyll pigments
- c: Amount of particulate carbohydrates and amino acids per chlorophyll-a

Figures

Figure 1 : Sampling location of the lower Tama River

Figure 2 : Relative percent of neutral sugars in the water from the lower Tama River (TA-02 and TA-08)

R:Rhamnose, F:Fucose, Rb:Ribose, A:Arabinose, X:Xylose, M:Mannose, Ga:Galactose and G:Glucose.

Figure 3 : Concentrations of particulate carbohydrates : PCHO-AL, PCHO-CA and PCHO-T in the lower Tama River

PCHO-AL:PCHO supplied from upper river --○--

PCHO-CA:PCHO produced in situ --□--

PCHO-T :Total PCHO --△--

abscissa : distance from the river mouth (TA-02)

Figure 4 : Concentrations of particulate amino acids : PAA-AL, PAA-CA and PAA-T in the lower Tama River

PAA-AL:PAA supplied from upper river --○--

PAA-CA:PAA produced in situ --□--

PAA-T :Total PAA --△--

abscissa : distance from the river mouth (TA-02)

Figure 5 : Relative concentrations of particulate carbohydrates and amino acids supplied from the upper part of river, in the lower Tama River.

Particulate carbohydrates (PCHO-AL) : --□--

Particulate amino acids (PAA-AL) : --○--

Chlorinity dilution : --△--

abscissa : distance from the river mouth (TA-02)

Table 1

	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
POC mgC/l	1.46	1.06	1.14	1.36	1.95	1.19
PON mgN/l	0.22	0.17	0.16	0.21	0.32	0.21
C/N RATIO	5.8	5.2	6.0	5.5	5.2	4.8
DOC mgC/l	4.24	4.20	4.62	4.35	3.84	2.56
CHL μ g/l	6.59	4.56	2.68	11.62	13.27	6.49
Cl mg/l	29	43	336	1,430	3,608	11,136
NO ₃ -N mg/l	1.81	1.87	1.35	1.36	0.99	0.09
NO ₂ -N mg/l	0.47	0.42	0.30	0.30	0.20	0.04
NH ₄ -N mg/l	1.14	0.82	0.92	1.38	2.27	0.46

Table 2

	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
				μ g/l		
RHAMNOSE	42.4	35.2	30.6	32.8	28.7	12.5
FUCOSE	28.0	23.9	20.5	23.7	22.8	15.3
RIBOSE	14.9	10.7	8.3	14.0	15.5	13.0
ARABINOSE	14.3	12.1	10.6	10.2	9.1	3.8
XYLOSE	20.7	16.4	15.8	17.2	17.5	14.1
MANNOSE	44.0	37.1	33.5	37.2	33.1	22.6
GALACTOSE	60.0	50.3	44.9	59.7	64.9	44.3
GLUCOSE	102.4	83.2	83.2	264.9	442.5	344.9
TOTAL	326.8	268.9	247.6	459.8	634.2	470.6
PCHO-C μ g/l	133.5	109.9	101.0	186.1	255.7	189.3
PCHO-C/POC %	9.1	10.3	8.9	13.7	13.1	15.9

Table 3

	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
	$\mu\text{ mol/l}$					
GLY	1.05	0.64	0.70	0.90	1.19	0.82
ALA	1.19	0.73	0.75	1.10	1.50	0.88
VAL	0.84	0.48	0.50	0.49	0.71	0.41
LEU	0.90	0.54	0.54	0.66	0.94	0.56
ILE	0.50	0.31	0.32	0.34	0.49	0.29
SER	0.76	0.42	0.44	0.60	0.90	0.42
THR	0.75	0.44	0.46	0.58	0.82	0.46
ASP	1.09	0.72	0.86	0.73	1.09	0.66
GLU	1.21	0.67	0.73	0.77	1.04	0.90
ARG	0.69	0.43	0.45	0.56	0.74	0.47
LYS	0.63	0.34	0.39	0.51	0.72	0.43
PHE	0.34	0.19	0.20	0.25	0.40	0.22
HIS	0.11	0.06	0.07	0.10	0.15	0.11
TOTAL	10.05	5.97	6.41	7.60	10.68	6.65
PAA $\mu\text{ g/l}$	1,226	727	782	911	1,281	801
PAA $\mu\text{ gC/l}$	540	319	341	398	562	350
PAA $\mu\text{ gN/l}$	181	108	116	140	195	122
PAA-C/POC	37.0	30.1	29.9	29.3	28.8	29.4
PAA-N/PON	84.0	62.2	70.9	65.8	60.1	57.4

Table 4

	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
X (PCHO/CHL)	7.9	8.0	16.2	22.8	34.6	61.3
Y (PCHO/ARAB)	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2
PAA/CHL	14.9	15.1	48.1	42.7	65.6	115.4

Table 5

TA-04 INCUBATE TOKYO BAY			
%			
RHAMNOSE	2.35	1.52	2.74
FUCOSE	4.39	1.09	3.32
RIBOSE	2.20	1.27	5.96
ARABINOSE	1.05	0.04	0.38
XYLOSE	1.69	1.34	2.55
MANNOSE	3.47	4.89	5.36
GALACTOSE	11.72	9.49	16.47
GLUCOSE	73.13	80.35	63.22

Table 6

CARBOHYDRATES	PROTEIN	
	8.3- 46.3	a Iwamura et al. (1967)
4.4-11.6	11.4- 34	b Reiley (1971)
3 -21	23 - 75	a Hellebust and Lewin (1977)
	14.2-328	a Maeda and Ogata (1977)
42.5	41.2	c Hino and Tada (1985)
3.0- 8.3	28.5- 80.0	a Ochiai et al. (1987)
7.9-61.3	14.7-115.4	b This study

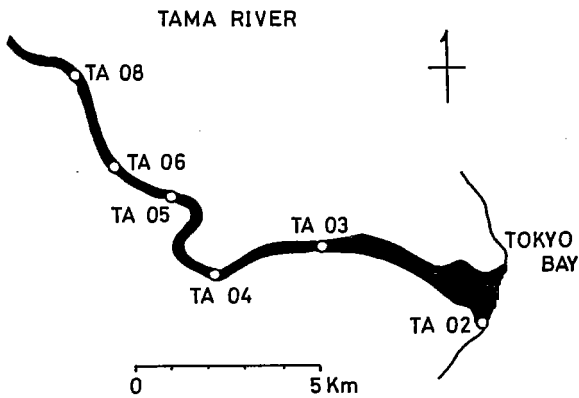


Figure 1

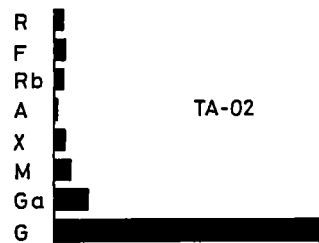
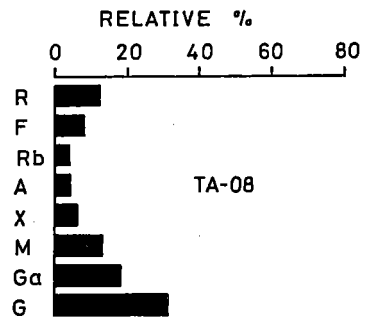


Figure 2

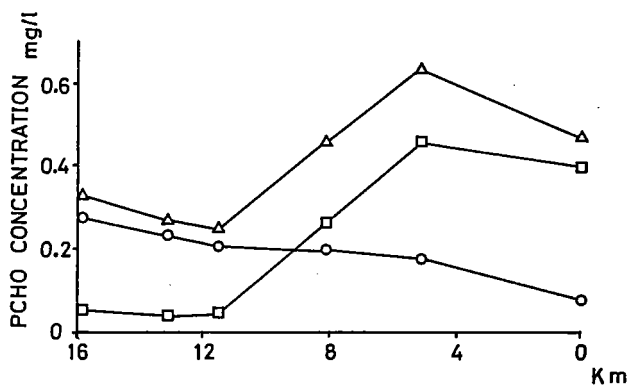


Figure 3

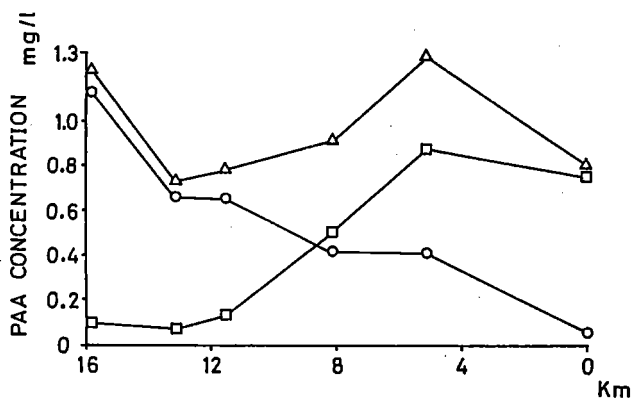


Figure 4

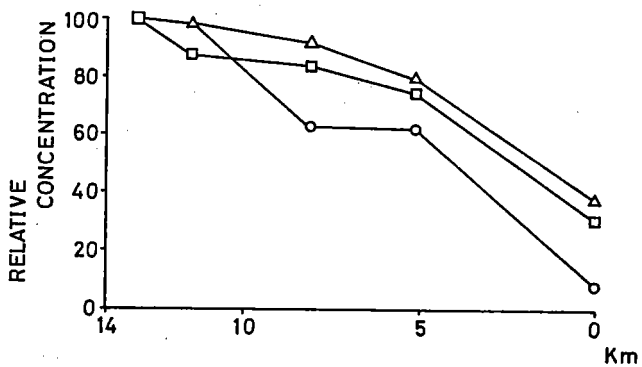


Figure 5

5. 多摩川下流域における溶存態アミノ酸の 分布および測定データ

落合正宏、岡沢 剛、佐々木かほる、

荻野将信、鶴崎 実

緒 言

天然水中の有機物は大きくけん濁態と溶存態有機物に分類される。けん濁態有機物は生物との関連が大きく、特に富栄養化した水域ではけん濁態有機物の50%以上は生体由来とする。一方、溶存態有機物は生物により生産された有機物が生体から直接に、または生物の死後、水中に溶出、流域土壌からの浸出、大気からの降下物等の天然起原が存在する。また、人為汚濁の進んだ都市河川においては家庭雑廃水、工場廃水、下水処理場からの排水による人為起原が存在する。

多摩川下流域は流域に大きな人口をかかえ、家庭雑廃水、下水処理場からの廃水により人為的に汚染されその栄養塩類は富栄養化した湖と同等以上の濃度を示す。富栄養化にともない、水中での生物生産がさかんとなり(小椋、他、1976)、大師橋付近における海水と河川水との混合域の塩分が約 $S = 10\%$ の地点において高い生物生産が観測されている(鎌谷、1986)。

多摩川水中の有機物についてこれまでいくつかの報告がある。小倉ら(1975)は多摩川丸子調布取水せきにて約10の有機化合物種について分析を行い、タンパク質、アミノ酸が炭水化物とともに水中の溶存有機炭素の重要な成分であることを示した。落合ら(1979、1983)は多摩川水中の溶存態アミノ酸成分を比色法、蛍光法にて分析を行い、アミノ酸態炭素が溶存有機炭素の3-7%を占めることを報告している。落合ら(1986)は多摩川下流域において全アミノ酸を塩酸加水分解後、高速液体クロマトグラフィーにより測定し、夏期においては全アミノ酸における生物起原アミノ酸が重要であることを示唆した。

多摩川は川崎河口にて東京湾に流入し、東京湾の海水は塩水くさびとして川崎河口より約15 Km上流の丸子調布取水せきの下まで逆流する。このため多摩川下流域は水中の塩分が潮の干満により段階的に変化する典型的な感潮河川となっている。金属イオンとフミン質化合物が河口域の海水との混合域において、海水の塩分の影響により凝集することは知られている(Eckert and Sholkovitz, 1976, Moore et al., Sholkovitz et al., 1981, Mayer, 1982, Sholkovitz and Copland, 1978, Zutic and Legovic, 1987)。タンパク質、アミノ酸はフミン質化合物とともに荷電を有する化合物の代表であり、小倉(1978)、Ogura et al. (1984)は多摩川のガス橋より河口部にかけてタンパク質をローリー法にて分析し、タンパク質濃度の河口部における急激な低下を塩分度の変化にともなう塩析効果であろうと示唆した。落合ら(1987)は多摩川下流域においてけん濁態有機物の分布を測定し、アミノ酸を吸着したけん濁粒子は相対的に河口部混合域において選択的に沈殿することを示唆した。

多摩川および同支流河川水中におけるタンパク質、アミノ酸の分布について少なからぬデータがある。しかしながら、これらのデータの多くは比色法あるいは蛍光法によるタンパク質、アミノ酸の全量についての分析であり、タンパク質を構成する個々のアミノ酸組成についての報告は少ない（河野、小倉、1987）。

本報告において荷電を有する有機物としてタンパク質、アミノ酸に注目し多摩川下流部にて、これらの溶存態物質の測定を行い、タンパク質、アミノ酸の分布とその構成アミノ酸の組成を明らかにした。

試料および方法

多摩川下流域の丸子調布取水せきより河口部の川崎フェリー埠頭までの6地点にて1986年2月26日より12月10日までの間に7回のサンプリングを行った（第1図）。試水は岸辺あるいは橋の上より表面水を11ポリエチレンびんに採取し、氷冷して実験室へ持ち帰り、ワットマンGF/Fグラスファイバーフィルターにてろ過。ろ液1mlとアミノ酸分析用の濃塩酸1mlを10mlアンプルに入れ（6N塩酸となる）、アンプルを封じ100℃、20時間加水分解を行った。加水分解物を25mlナスフラスコに移しロータリーエバポレータ（40℃）にて蒸発乾固し、蒸留水100μl、OPT（オルトフタルアルデヒド）試薬500μl、を加え高速液体クロマトグラフィーにより分析した。高速液体クロマトグラフィーによるアミノ酸分析はLindroth and Mopper（1979）の方法を一部変更し行なった（落合、岡沢、1986）。高速液体クロマトグラフィーは日立655液体クロマトグラフ、日立655-61プロセッサ、F-1000蛍光分光光度計、カラム：BIO-RD社HPLC Reverse Phase Column BIO-SIL ODS-5S 内径4mm、長さ25cmを用い、分析を行った。アミノ酸分析に用いたフィルター、アンプル、ナスフラスコはあらかじめ450℃にて2時間、加熱し有機物を除去した物を用いた。

溶存態アミノ酸の他、溶存有機炭素、硝酸、亜硝酸、アンモニア態窒素、塩化物イオンを分析した。溶存有機炭素は二ベルオキソ硫酸カリウムによる湿式酸化法（Menzel and Vaccaro, 1964）、亜硝酸はGR法、硝酸はヒドラジン還元後GR法、アンモニアはインドフェノールブルー法（Solozano, 1969）、塩化物イオンは堀場イオンメータN-8F、堀場塩素電極8002-06Tイオン電極を用いて測定した。

結果と考察

多摩川丸子調布取水せき（TA-08）より川崎河口部（TA-02）までの水温、電導度、塩化物イオン、PH、試料採取時間（第1-A、B表）、溶存有機炭素、全有機炭素、けん濁有機炭素、けん濁有機窒素（第2-A、B表）、無機態窒素（第3表）、溶存態アミノ酸（第4-A-G）の濃度を表に示す。

アンモニア態窒素：アンモニア態窒素の濃度は、海水の影響の大きいTA-02を除いて考えると、夏の8月7日、9月1日には5地点平均でそれぞれ0.49、0.53mgN/l、また冬の2月26日、12月10日には、それぞれ4.94、3.74mgN/lであり、夏期にくらべ冬期に高い値を示した。この傾向は1985年の調査においても同様であり、多摩川における一般的傾向と一致した（小椋、私信）。本実験に

おけるアンモニア態窒素の値は1985年調査時とほぼ同じレベルであり、1978、1979年の値（落合、他、1983）にくらべ、夏期、冬期ともに大幅に増加した（3-6倍）。

硝酸態窒素：硝酸態窒素濃度はTA-02を除く5地点の平均で2月26日の0.56 mg N/1の低い値以外は1.4-2.0 mg N/1と大きな変動は示さなかった。

亜硝酸態窒素：亜硝酸態窒素濃度はTA-02を除く5地点の平均で8月7日に0.07 mg N/1と低い値を示したが、他の調査日においては0.11-0.34 mg N/1と全体に低く、大きな変動は示さなかった。

多摩川下流域における無機態窒素の季節的変動は、冬期にはアンモニア態窒素が、夏期には硝酸態窒素が高い濃度を示し春、秋期にはアンモニア、硝酸態窒素がそれぞれほぼ同じ濃度を示し、亜硝酸態窒素は一年を通してそれほど高い値を示さない。1978、1979年にくらべアンモニア態窒素が増加した原因についてはまだ明らかでないが、本実験において同時に測定した硝酸態窒素のレベルがアンモニア態窒素の値とほぼ同じであり、1985年においても本実験結果とほぼ同じレベルであることより、この5、6年の間に多摩川水中の無機態窒素濃度がかなり増加したといえる。溶存有機炭素濃度がこの間に増加を示していないことと対称的である。

溶存有機炭素：溶存有機炭素濃度は無機態窒素の分布とは異なり、海水の影響が大きいTA-02においても、それ以外の採水地点とくらべ極端に低い値を示すことはなかった。溶存有機炭素濃度は冬期に高く（2月26日、12月10日の6地点平均濃度、それぞれ6.25、4.88 mg C/1）、夏期には低い（8月7日、平均、2.74 mg C/1）傾向を示した。冬期に高く夏期に低い傾向はアンモニア態窒素と同一の傾向であり、溶存有機炭素とアンモニア態窒素の変動に対し細菌の作用が関係していることを示すものである。溶存有機炭素濃度の変動幅は夏期に対し冬期の最も高い時期で2.28倍である。しかし、けん濁態有機炭素濃度はけん濁態有機物が河口の手前において沈殿するために、平均で計算するわけにはゆかないが、TA-06地点における最大と最小の変動幅は4月23日の6.09 mg C/1に対し最小は10月13日の0.68 mg C/1と8.96倍の大きな差が観測された。4月23日の最大値はこの採水日が降雨直後のために水が濁っており観測されたものである。けん濁態有機炭素は流量と良い相関を示すが、溶存有機炭素は流量にかかわらず一定であるとされており（Pocklington and Tan, 1987）、多摩川丸子調布せきにおいて斉藤（私信）はけん濁態多環芳香族炭化水素の負荷量が同せきでの流量とよい相関を示すことを述べており、本研究結果と合わせて考えると、多摩川においても類似の傾向が観測されたことが示された。本実験において観測された溶存有機炭素濃度は1978-1979年の同水域における溶存有機炭素濃度とほぼ同じレベルであり（落合、他、1983）、1979年より1985年にかけて溶存有機炭素濃度はあまり変動していない。溶存態アミノ酸：溶存態アミノ酸は全体としてきわめて低い濃度でしか存在せず、測

溶存態アミノ酸：溶存態アミノ酸は全体としてきわめて低い濃度でしか存在せず、測定を行なった13種のアミノ酸のうち、一部のアミノ酸しか測定できないことが多かった。溶存態アミノ酸濃度は2月26日、12月10日には1 μ mol/1以上の値を示したが、他の観測日においては1 μ mol/1以下の値であった。全ての観測日において検出されたアミノ酸はAla、Val、Ile、Pheであり、

アミノ酸濃度が低い観測日に Phe がかなり高い濃度で検出されたが、これは Phe が検出されるピークの近傍に多くの妨害ピークが出現するため、Phe 以外の OPT 発色物質を誤同定している可能性がある。この Phe の存在については今後より詳細な検討が必要となる。溶存態アミノ酸濃度が最も高い観測日の 2 月 26 日について TA-08 と TA-02 でのアミノ酸組成を見ると、Gly、Ala、Val、Leu の中性アミノ酸では大きな差はないにもかかわらず、Asp、Glu、Arg の様な極性の高いアミノ酸は TA-02 での相対組成が高い。河野、小倉 (1987) は多摩川の支流、南浅川での溶存アミノ酸の地点による組成変化において、流下にもない酸性アミノ酸の増加がみられ、けん濁アミノ酸にくらべ溶存アミノ酸が水中にて変化を受けやすい成分であると推定した。本研究での地点によるこの様なアミノ酸相対組成の相違がアミノ酸の起原によるものであるのか、それとも水中でのこれらのアミノ酸を含むタンパク質成分の挙動、変化の受けやすさの相違によるものであるかはこれまで明かでないが、今後、さらにデータの集積により地点間でのアミノ酸相対組成変化の原因を解明することが必要である。

2 月 26 日のアミノ酸濃度の水平分布は TA-08 で 3.64、TA-02 で 1.17 $\mu\text{mol/l}$ と TA-08 にくらべ TA-02 で低い値を示した。TA-02 の濃度は TA-08 の約 32% で、この割合は溶存有機炭素における同一地点間での割合 (33%) とほぼ同じ値であった (第 2 図)。溶存態アミノ酸は TA-08 から TA-02 にかけて溶存有機炭素のような一定割合での減少を示さないが、TA-08 と TA-02 間での減少割合が溶存有機炭素と同じ値であることは溶存態アミノ酸が溶存有機炭素全体の中で特別な挙動を示すものではないといえる。しかしながら溶存態アミノ酸を構成する各アミノ酸についてみると、必ずしも溶存態アミノ酸と同じ挙動を示すわけではない。感潮河口域において溶存有機炭素は良い保存成分として挙動することが知られている。本研究において、1986 年 2 月 26 日試料においては、溶存有機炭素、溶存態アミノ酸の塩化物イオンに対する減少割合が良い一致を示すことより、多摩川においても溶存態有機物は保存的に挙動することが示された。しかし他の採水時においては溶存有機物が保存的に挙動を示した証拠はない。溶存態有機物はいずれの成分においても、すなわち溶存態アミノ酸、溶存有機炭素ともにその起原として、上流より供給された部分、現場にて生産された部分、底泥から供給された部分が一緒に存在し、これらの部分はそれぞれ別の挙動を示すと考えられる。本研究において測定された部分はこれらを全て一緒に測定しているため、またアミノ酸組成のみからはこれらの寄与を計算することができないため、溶存態アミノ酸と溶存有機物は見かけ上同じ挙動を示した。

溶存態アミノ酸の起原として水中のそう類による体外生産やそう体からの溶出が考えられる。TA-02 において観測される高いけん濁態アミノ酸濃度は主としてそう類の増殖によると考えられる。たとえば 9 月 1 日の TA-03、TA-02 においては同日の他の地点にくらべけん濁態アミノ酸濃度は著しく高い値を示し、けん濁態有機炭素、有機窒素の値とともに、これらの地点におけるそう類の存在を示している。しかし、一方、同日の TA-03、TA-02 における溶存態アミノ酸濃度は他の地点とほぼ同じレベルであり、多摩川においてはそう類より溶存態アミノ酸が水中に放出されていないことを示唆している。あるいは多摩川においては水中の細菌による有機物の同化作用が速く、測定される溶存態アミノ酸が少なくなるため

かも知れない。

溶存有機炭素や溶存態アミノ酸などの溶存態有機物濃度が夏期に低く、冬期に高い。水中における細菌の活動は環境の温度により大きな影響を受け、水温の上昇により活性が高くなる (Fransolet et al. 1985)。多摩川の水温は夏期には 23.0 - 28.0℃、冬期においては 6.0 - 12.2℃ と変動を示す。多摩川における夏期、冬期の溶存態有機物濃度の変化に細菌の活動の差による効果が大きいと考えられる。すなわち、夏期には水温が高く、水中の細菌の活動が活発であり、そのため細菌により利用される溶存成分が冬期にくらべ低い濃度を示す。

溶存有機炭素、溶存態アミノ酸ともに濃度が夏期に低く、冬期に高い、類似の季節変動を示している。しかし、溶存有機炭素は夏期には冬期の約 45% 存在するが、溶存態アミノ酸は冬期には夏期の約 5% 程度しか存在しない。すなわち、溶存態アミノ酸の冬期、夏期間の変動割合は溶存有機炭素にくらべ大きいことが特徴である。落合ら (1979) は茨城県の小湖沼である中沼において、溶存有機炭素、溶存炭水化物の季節変動を測定し溶存炭水化物が溶存有機炭素にくらべその変動幅が大きいことより、溶存炭水化物が溶存有機炭素全体にくらべ細菌等による影響を受けやすい部分であると推定した。多摩川においても溶存態アミノ酸の変動幅が溶存有機炭素にくらべ大きいことは溶存有機炭素全体と溶存態アミノ酸の細菌に対する利用され易さの差といえる。溶存有機炭素は細菌により利用され易い部分、易分解性有機物と利用され難い部分、難分解性有機物が混在しており、溶存態アミノ酸はかなりの部分が易分解性であることをしめすものである。河野、小倉 (1987) は南浅川での溶存有機炭素と溶存態アミノ酸の流下による濃度変化より溶存態アミノ酸の易分解性を推定した。Ochiai et al. (1980) は溶存有機炭素において溶存態アミノ酸、炭水化物がこれら以外の有機物にくらべ微生物に利用されやすいことを示しており、多摩川における溶存態アミノ酸も溶存有機物全体にくらべ易分解性であると推定することが出来る。

謝 辞

本研究を行うに当たり、採水の補助をしていただいた東京都立大学の山下泰蔵氏、塩化物イオン測定のアドバイスをいただいた東京都立大学の箕浦茄穂嬢に感謝いたします。

参考文献

- Eckert, J. M. and Scholkovitz, E. R. (1976): The flocculation of iron, aluminum and humates from river water by electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 847-848.
- Fronsolet, G., Villers, G. and Masschelein, W.J. (1985): Influence of temperature on bacterial development in waters. *Ozone Science. Engineering*, 7, 205-227
- 鎌谷明善 (1986): 河口及び内湾における燐と珪素の挙動 In: 文部省環境科学研究報告集 B-284、陸起源物質の沿岸海域への移行過程の評価 II. pp54-73.
- 河野はるみ、小倉紀雄 (1987): 南浅川におけるアミノ酸の存在量と組成。水質汚濁研究、10, 495-502
- Lindroth, P. and Mopper, K. (1979): High performance liquid chromatographic determination of submicromole amounts of amino acids by precolumn fluorescence derivatization with o-phthalaldehyde. *Anal. Chem.*, 51, 1667-1674
- Mayer, L. M. (1982): Aggrigation of colloidal iron during estuarine mixing: Kinetics, mechanism, and seasonality. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2527-2535
- Menzel, D.W. and R.F. Vaccaro (1964): The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 9, 138-142.
- Moore, R. M., Burton, J. D., Williams, P. J. LeB and Young, M. (1979): The behaviour of dissolved organic material iron and manganese in estuarine mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 919-926

- 落合正宏、中島拓男、半谷高久 (1979) : 中沼における溶存有機物の季節変化。陸水雑、40, 185-190
- 落合正宏、山崎正夫、黒田良隆、小椋和子 (1979) : 多摩川水中の溶存有機物組成の時間変化。水処理技術、20, 407-409
- Ochiai, M., Nakajima, T. and Hanya, T. (1980): Chemical composition of labile fraction in DOM. *Hydrobiologia*, 71, 95-97
- 落合正宏、浮谷融、大橋章雄 (1983) : 多摩川水中の溶存アミノ酸。水処理技術、24, 297-301
- 落合正宏、岡沢剛 (1986) : 多摩川下流域におけるアミノ酸態化合物。水処理技術、27, 825-831.
- 落合正宏、荻野将信、佐々木かおる、岡沢剛 (1987) : 多摩川下流域におけるけん濁態有機物の分布。陸水雑、48, 187-194
- 小椋和子、黒田良隆、塩谷真、浜名浩、田名部修弘、安孫子春彦、山崎正夫、落合正宏 (1976) : 夏期多摩川における水質の時間変動ならびにそれによって推定された光合成量および分解量について。用水と廃水、18, 445-454.
- 小倉紀雄、安部喜也、小椋和子、石渡良志、水谷達夫、佐藤泰哲、松島肇、片瀬隆雄、落合正宏、田所孝生、高田利彦、杉原慶一、松本源喜、中本信忠、船越真樹、半谷高久 (1975) : 多摩川水中の有機化合物の化学組成、陸水雑、36, 23-30
- 小倉紀雄 (1978) : 内湾の有機物とその分解。海洋科学、10, 807-812.
- Ogura, N., Tanaka, Y., Itoh, J. and Takahashi, K. (1984): Behaviour of proteinaceous substances in the Estuary of the Tama River. *Journ. Oceanogr. Soc. Japan*, 40, 184-191
- Pocklington, R. and Tan, F. C. (1987) : Seasonal and annual

- variations in the organic matter contributed by the St. Lawrence River to the Gulf of St. Lawrence.
- Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 2579-2586
- Scholkovitz, E. R., Boyle, E. A. and Price, N. B. (1978): The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. Earth and Planetary Science Letters, 40, 130-136
- Scholkovitz, E. R. and Copland, D. (1981): The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 181-189
- Solorzano, L. (1969) : Determination of ammonia in natural water by the phenolhypochlorite method. Limnol. Oceanogr., 14, 799-801
- Zutic, V. and Legovic, Tarzan (1987) : A film of organic matter at the fresh-water/sea-water interface on an estuary. Nature, 328, 612-614

本研究における測定データ

第 1 図 : 多摩川下流域採水地点

第 2 図 : 多摩川下流域における塩化物イオン濃度に対する溶存有機炭素、溶存態アミノ酸濃度の変化 (1986年2月26日)

—○— : 溶存有機炭素、—□— : 溶存態アミノ酸

縦軸 : TA-08 を 100 とした時の相対濃度 横軸 : 塩化物イオン

第 1 表-A : 多摩川における水温、電導度、塩化物イオン、pH (1986)

第 1 表-B : 多摩川における水温、電導度、塩化物イオン、pH (1986)

第 2 表-A : 多摩川における溶存有機炭素、全有機炭素、けん濁有機炭素、けん濁有機窒素 (1986)

第 2 表-B : 多摩川における溶存有機炭素、全有機炭素、けん濁有機炭素、けん濁有機窒素 (1986)

第 3 表 : 多摩川における無機態窒素

第 4 表-A : 多摩川における溶存態アミノ酸 (1986/02/26)

第 4 表-B : 多摩川における溶存態アミノ酸 (1986/04/23)

第 4 表-C : 多摩川における溶存態アミノ酸 (1986/06/03)

第 4 表-D : 多摩川における溶存態アミノ酸 (1986/08/07)

第 4 表-E : 多摩川における溶存態アミノ酸 (1986/09/01)

第 4 表-F : 多摩川における溶存態アミノ酸 (1986/10/13)

第 4 表-G : 多摩川における溶存態アミノ酸 (1986/12/10)

第 5 表-A : 多摩川におけるけん濁態アミノ酸 (1986/02/26)

第 5 表-B : 多摩川におけるけん濁態アミノ酸 (1986/04/23)

第 5 表-C : 多摩川におけるけん濁態アミノ酸 (1986/06/03)

第 5 表-D : 多摩川におけるけん濁態アミノ酸 (1986/08/07)

第 5 表-E : 多摩川におけるけん濁態アミノ酸 (1986/09/01)

第 5 表-F : 多摩川におけるけん濁態アミノ酸 (1986/10/13)

第 5 表-G : 多摩川におけるけん濁態アミノ酸 (1986/12/10)

第 6 表-A : 多摩川におけるけん濁態炭水化物 (1986/02/26)

第 6 表-B : 多摩川におけるけん濁態炭水化物 (1986/04/23)

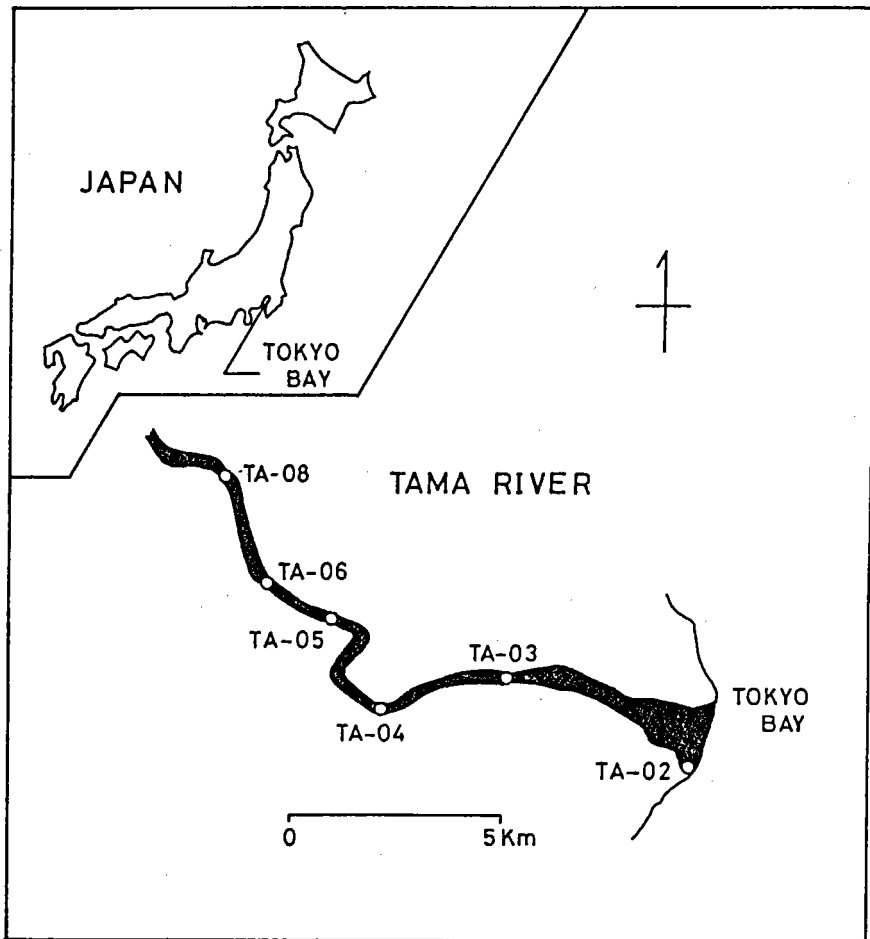
第 6 表-C : 多摩川におけるけん濁態炭水化物 (1986/06/03)

第 6 表-D : 多摩川におけるけん濁態炭水化物 (1986/08/07)

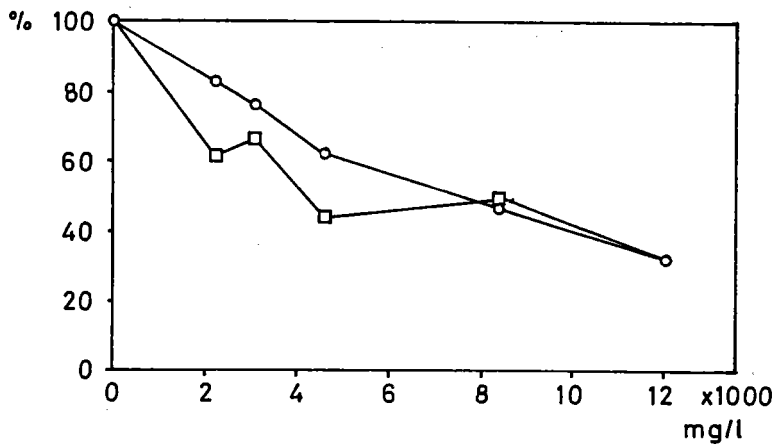
第 6 表-E : 多摩川におけるけん濁態炭水化物 (1986/09/01)

第 6 表-F : 多摩川におけるけん濁態炭水化物 (1986/10/13)

第 6 表-G : 多摩川におけるけん濁態炭水化物 (1986/12/10)



第 1 図



第 2 図

TEMP-86.TAM

WATER TEMPERATURE, CONDUCTIVITY AND PH IN TAMAGAWA RIVER WATER (1986)

DATE			TA-08	TA-07	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
02.26	WATER TEMP	°C	6.5	6.0	7.0	7.0	6.5	8.0	8.0
	CONDUCTIVITY	μ S/cm	290	1980	6800	8800	12200	21500	28000
	CHLORIDE ION	mg/l	67		2226	3072	4594	8402	12070
	PH		7.2	7.3	7.3	7.5	7.6	8.1	8.3
	SAMPLING TIME		10:20	10:20	10:55	11:10	11:30	12:20	12:45
04.23	WATER TEMP	°C	17.0		16.0	18.0	16.0	16.0	17.0
	CONDUCTIVITY	μ S/cm	182		188	220	250	3680	21000
	CHLORIDE ION	mg/l	24		33	49	49	1169	6089
	PH		7.0		7.0	7.1	6.8	7.1	7.5
	SAMPLING TIME		11:15		11:50	12:15	12:40	13:10	13:40
06.03	WATER TEMP	°C	22.0		22.0	23.0	22.4	22.1	19.0
	CONDUCTIVITY	μ S/cm	260		310	1600	5000	14800	35000
	CHLORIDE ION	mg/l	29		43	336	1430	3608	11136
	PH		7.0		7.1	7.1	7.2	7.4	8.3
	SAMPLING TIME		11:00		11:35	12:00	12:30	12:50	13:30
08.07	WATER TEMP	°C	23.0		23.0	24.0	25.4	25.0	26.0
	CONDUCTIVITY	μ S/cm	224		195	245	238	960	7900
	CHLORIDE ION	mg/l	24		25	30	28	150	4413
	PH		7.2		7.2	7.1	7.1	7.2	7.6
	SUSPENDED SOLID	mg/l	18.30		17.85		13.37	14.74	14.73
SAMPLING TIME		10:45		11:30		12:00		13:15	13:40

第 1 表 - A

TEMP-86.TAM

WATER TEMPERATURE, CONDUCTIVITY AND PH IN TAMAGAWA RIVER WATER (1986)

DATE			TA-08	TA-07	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
09.01	WATER TEMP	°C	25.0		25.0	26.0	25.5	28.0	28.0
	CONDUCTIVITY	μ S/cm	278		284	1600	5100	17600	28000
	CHLORIDE ION	mg/l	31		34	310	1123	4413	6599
	PH		7.1		7.2	7.2	7.2	7.6	8.4
	SUSPENDED SOLID	mg/l	5.22		6.22	3.94	5.16	19.76	19.32
SAMPLING TIME		10:10		10:35	11:05	11:40	12:10	12:35	
10.13	WATER TEMP	°C	18.3		19.2	19.5	20.2	20.5	20.0
	CONDUCTIVITY	μ S/cm	160		630	1170	4400	17800	25800
	CHLORIDE ION	mg/l	37		139	243	1079	4413	8070
	PH		7.1		7.1	7.0	7.2	7.4	7.6
	SUSPENDED SOLID	mg/l	3.11		2.70	2.52	3.89	11.67	8.19
SAMPLING TIME		10:17		10:40	11:05	11:45	12:15	12:45	
12.10	WATER TEMP	°C	9.5		9.5	9.2	9.2	12.0	12.2
	CONDUCTIVITY	μ S/cm	350		1120	1040	2100	17200	28500
	CHLORIDE ION	mg/l	57		310	350	814	6599	11594
	PH		7.1		7.2	7.2	7.2	7.4	8.0
	SUSPENDED SOLID	mg/l	5.39		5.58	5.23	4.56	11.14	9.64
SAMPLING TIME		10:10		10:40	11:05	11:35	12:10	12:45	

第 1 表 - B

TEMP-86.TAM

DOC, TOC, POC AND PON CONCENTRATIONS IN TAMAGAWA RIVER WATER (1986)

DATE		TA-08	TA-07	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
02,26	DOC mg-C/l	9.33		7.75	7.11	5.81	4.36	3.11
	TOC mg-C/l	10.45		8.87	9.10	7.23	5.61	3.81
	POC mg-C/l	1.89		2.24	2.77	1.96	1.63	0.96
	PON mg-N/l	0.20		0.31	0.41	0.29	0.26	0.15
04,23	DOC mg-C/l	3.93		3.77	4.03	4.38	4.75	4.15
	TOC mg-C/l	4.64		5.75	5.18	7.21	7.14	5.55
	POC mg-C/l	2.53		6.09	3.02	3.36	2.76	1.68
	PON mg-N/l	0.36		0.80	0.44	0.41	0.41	0.26
06,03	DOC mg-C/l	4.24		4.20	4.62	4.35	3.84	2.56
	TOC mg-C/l	5.50		5.06	5.53	5.76	5.77	3.94
	POC mg-C/l	1.46		1.06	1.14	1.36	1.95	1.19
	PON mg-N/l	0.22		0.17	0.16	0.21	0.32	0.21
08,07	DOC mg-C/l	3.12		2.78	2.45	2.48	2.36	3.24
	TOC mg-C/l	4.00		3.82	3.42	3.14	3.33	3.85
	POC mg-C/l	1.36		0.96		0.71	0.66	0.83
	PON mg-N/l	0.16		0.14		0.11	0.10	0.14

第 2 表 - A

TEMP-86.TAM

DOC, TOC, POC AND PON CONCENTRATIONS IN TAMAGAWA RIVER WATER (1986)

DATE		TA-08	TA-07	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
09,01	DOC mg-C/l	3.73		3.83	3.75	3.75	3.98	3.89
	TOC mg-C/l	4.47		4.63	4.28	4.68	7.24	6.68
	POC mg-C/l	0.79		0.94	0.87	1.01	2.83	2.29
	PON mg-N/l	0.14		0.15	0.14	0.16	0.48	0.40
10,13	DOC mg-C/l	3.72		3.81	3.86	4.05	3.57	3.23
	TOC mg-C/l	3.97		4.07	4.26	4.44	4.24	3.43
	POC mg-C/l	0.71		0.68	0.71	0.63	1.32	0.61
	PON mg-N/l	0.12		0.11	0.12	0.12	0.20	0.09
12,10	DOC mg-C/l	6.31		5.55	5.32	5.43	4.31	2.35
	TOC mg-C/l	7.95		6.40	6.07	6.18	4.86	2.74
	POC mg-C/l	2.01		1.51	1.46	1.27	1.02	0.35
	PON mg-N/l	0.30		0.24	0.24	0.19	0.18	0.06

第 2 表 - B

TEMP-86.TAM

INORGANIC NITROGEN CONCENTRATIONS IN TAMAGAWA RIVER WATER (1986)

DATE			TA-08	TA-07	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
02.26	NO-3	mg-N/l	0.875		0.632	0.532	0.431	0.323	0.261
	NO-2	mg-N/l	0.153		0.106	0.106	0.094	0.072	0.055
	NH-4	mg-N/l	5.085		4.314	5.204	4.906	5.204	4.786
04.23	NO-3	mg-N/l	1.582		1.502	1.471	1.461	1.234	0.701
	NO-2	mg-N/l	0.132		0.128	0.153	0.162	0.209	0.141
	NH-4	mg-N/l	0.943		0.937	1.440	1.143	1.944	1.983
06.03	NO-3	mg-N/l	1.809		1.871	1.348	1.360	0.988	0.090
	NO-2	mg-N/l	0.469		0.418	0.298	0.303	0.200	0.038
	NH-4	mg-N/l	1.139		0.818	0.919	1.381	2.273	0.455
08.07	NO-3	mg-N/l	1.774		1.750	1.698	1.581	1.323	0.866
	NO-2	mg-N/l	0.079		0.083	0.083	0.094	0.052	0.083
	NH-4	mg-N/l	0.461		0.479	0.545	0.476	0.509	1.007
09.01	NO-3	mg-N/l	2.002		2.084	1.651	1.499	1.101	0.761
	NO-2	mg-N/l	0.294		0.271	0.188	0.158	0.112	0.097
	NH-4	mg-N/l	0.501		0.467	0.497	0.566	0.623	0.466
10.13	NO-3	mg-N/l	2.470		2.388	2.002	1.873	1.264	1.007
	NO-2	mg-N/l	0.332		0.340	0.233	0.256	0.165	0.158
	NH-4	mg-N/l	0.904		0.968	0.927	1.115	1.683	1.466
12.10	NO-3	mg-N/l	1.533		1.483	1.538	1.545	0.964	0.262
	NO-2	mg-N/l	0.230		0.200	0.226	0.192	0.149	0.094
	NH-4	mg-N/l	4.324		3.868	3.510	3.298	3.700	0.978

第 3 表

DAA02	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04	TA-03	TA-02
	$\mu\text{mol/l}$					
GLY	0.334	0.209	0.167	0.195	0.194	0.202
ALA	0.510	0.329	0.314	0.340	0.309	0.236
VAL	0.341	0.329	0.249	0.281	0.220	0.108
LEU	0.273	0.136	0.286	0.241	0.222	0.093
ILEU	0.672	0.307	0.175	0.175	0.199	0.078
SER	0.003	0.001		0.001	0.006	0.045
THR						
ASP	0.016	0.007				0.039
GLU	0.068	0.032	0.023	0.031	0.047	0.112
ARG	0.040	0.061	0.056	0.072	0.107	0.161
LYS						
PHE	1.381	0.825	1.141	0.256	0.492	0.095
HIS						
TOTAL 1	3.638	2.236	2.411	1.592	1.796	1.169
TOTAL 2	2.257	1.411	1.270	1.336	1.304	1.074
DAA $\mu\text{g/l}$	481.63	294.09	331.55	191.76	230.38	141.30
DAA $\mu\text{g-C/l}$	272.11	164.43	192.26	98.56	123.28	64.26
DAA $\mu\text{g-N/l}$	52.61	33.87	36.11	25.31	29.64	23.13
DOC mg-C/l	9.33	7.75	7.11	5.81	4.36	3.11
DAA/DOC w%	5.16	3.79	4.66	3.30	5.28	4.54
DAA-C/DOC	2.92	2.12	2.70	1.70	2.83	2.07

第 4 表 - A

DAA04	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY						
ALA	0.051	0.053	0.056	0.056	0.119	0.034
VAL	0.043	0.038	0.040	0.045	0.087	0.025
LEU						
ILEU	0.028	0.026	0.017	0.025	0.116	0.102
SER						
THR						
ASP						
GLU						
ARG						
LYS						
PHE	0.321	0.331	0.364	0.368	0.270	0.206
HIS						
TOTAL 1	0.443	0.448	0.477	0.494	0.592	0.367
TOTAL 2	0.122	0.117	0.113	0.126	0.322	0.161
DAA $\mu\text{g/l}$	66.24	67.22	71.99	74.28	80.55	53.33
DAA $\mu\text{g-C/l}$	41.14	41.84	44.99	46.30	47.06	32.34
DAA $\mu\text{g-N/l}$	6.20	6.27	6.68	6.92	8.29	5.14
DOC mg-C/l	3.93	3.77	4.03	4.38	4.75	4.15
DAA/DOC w%	1.69	1.78	1.79	1.70	1.70	1.29
DAA-C/DOC	1.05	1.11	1.12	1.06	0.99	0.78

第 4 表 - B

DAA06	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY						0.361
ALA	0.059	0.071	0.081	0.077	0.153	0.285
VAL	0.043	0.045	0.044	0.035	0.077	0.100
LEU						0.072
ILEU	0.022	0.039	0.051	0.041	0.122	0.051
SER						0.086
THR						
ASP						0.055
GLU						0.171
ARG						0.091
LYS						
PHE	0.340	0.233	0.236	0.301	0.546	0.023
HIS						
TOTAL 1	0.464	0.388	0.412	0.454	0.898	1.295
TOTAL 2	0.124	0.155	0.176	0.153	0.352	1.272
DAA $\mu\text{g/l}$	69.30	55.17	58.01	66.02	128.76	141.39
DAA $\mu\text{g-C/l}$	43.05	33.26	34.75	40.37	77.95	58.87
DAA $\mu\text{g-N/l}$	6.50	5.43	5.77	6.36	12.57	21.95
DOC mg-C/l	4.24	4.20	4.62	4.35	3.84	2.56
DAA/DOC w%	1.63	1.31	1.26	1.52	3.35	5.52
DAA-C/DOC	1.02	0.79	0.75	0.93	2.03	2.30

第 4 表 - C

DAA08	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY						
ALA	0.027	0.024	0.026	0.030	0.018	0.020
VAL	0.014	0.011	0.008	0.009	0.005	0.007
LEU						
ILEU	0.006	0.012	0.014	0.004	0.019	0.003
SER						
THR						
ASP						
GLU						
ARG						
LYS						
PHE	0.137	0.119	0.176	0.186	0.197	0.194
HIS						
TOTAL 1	0.184	0.166	0.224	0.229	0.245	0.224
TOTAL 2	0.047	0.047	0.048	0.043	0.048	0.030
DAA $\mu\text{g/l}$	27.50	24.64	34.14	34.96	37.99	35.02
DAA $\mu\text{g-C/l}$	17.09	15.25	21.45	22.01	24.04	22.33
DAA $\mu\text{g-N/l}$	2.58	2.32	3.14	3.21	3.43	3.14
DOC mg-C/l	3.12	2.78	2.45	2.48	2.36	3.24
DAA/DOC w%	0.88	0.89	1.39	1.41	1.61	1.08
DAA-C/DOC	0.55	0.55	0.88	0.89	1.02	0.69

第 4 表 - D

DAA09	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY						
ALA	0.050	0.039	0.032	0.042	0.064	0.122
VAL	0.027	0.024	0.018	0.014	0.043	0.062
LEU						
ILEU	0.016	0.018	0.010	0.007	0.008	0.030
SER						
THR						
ASP						
GLU						
ARG						
LYS						
PHE	0.088	0.050	0.113	0.190	0.146	0.064
HIS						
TOTAL 1	0.181	0.131	0.173	0.253	0.261	0.278
TOTAL 2	0.093	0.081	0.060	0.063	0.115	0.214
DAA $\mu\text{g/l}$	24.24	16.89	24.92	37.66	35.88	32.61
DAA $\mu\text{g-C/l}$	14.09	9.55	15.17	23.40	21.25	17.20
DAA $\mu\text{g-N/l}$	2.53	1.83	2.42	3.54	3.65	3.89
DOC mg-C/l	3.73	3.83	3.75	3.75	3.98	3.89
DAA/DOC w%	0.65	0.44	0.66	1.00	0.90	0.84
DAA-C/DOC	0.38	0.25	0.40	0.62	0.53	0.44

第 4 表 - E

DAA10	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY						0.003
ALA	0.063	0.052	0.040	0.047	0.015	0.040
VAL	0.062	0.029	0.034	0.026	0.043	0.033
LEU						
ILEU	0.030	0.020	0.020	0.030	0.070	0.040
SER						
THR						
ASP						
GLU						
ARG						
LYS						
PHE	0.224	0.216	0.136	0.192	0.334	0.244
HIS						
TOTAL 1	0.379	0.317	0.230	0.295	0.462	0.360
TOTAL 2	0.155	0.101	0.094	0.103	0.128	0.116
DAA $\mu\text{g/l}$	53.78	46.30	32.61	42.86	70.69	53.17
DAA $\mu\text{g-C/l}$	32.37	28.41	19.63	26.17	44.27	32.75
DAA $\mu\text{g-N/l}$	5.31	4.44	3.22	4.13	6.47	5.04
DOC mg-C/l	3.72	3.81	3.86	4.05	3.57	3.23
DAA/DOC w\%	1.45	1.22	0.84	1.06	1.98	1.65
DAA-C/DOC	0.87	0.75	0.51	0.65	1.24	1.01

第 4 表 - F

DAA12	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY	0.025	0.005			0.011	0.037
ALA	0.251	0.023	0.009	0.014	0.058	0.075
VAL	0.111	0.066	0.068	0.054	0.039	0.022
LEU		0.003	0.025	0.016	0.010	
ILEU	0.179	0.130	0.160	0.121	0.109	0.013
SER			0.016			
THR						
ASP						
GLU	0.048					
ARG	0.010					0.025
LYS						
PHE	2.788	1.832	1.455	1.676	0.973	0.207
HIS						
TOTAL 1	3.412	2.059	1.733	1.881	1.200	0.379
TOTAL 2	0.624	0.227	0.278	0.205	0.227	0.172
DAA $\mu\text{g/l}$	529.76	330.04	274.91	302.23	186.79	52.26
DAA $\mu\text{g-C/l}$	334.17	212.52	175.59	194.78	118.44	30.03
DAA $\mu\text{g-N/l}$	48.19	28.83	24.26	26.33	16.80	6.36
DOC mg-C/l	6.31	5.55	5.32	5.43	4.31	2.35
DAA/DOC w\%	8.40	5.95	5.17	5.57	4.33	2.22
DAA-C/DOC	5.30	3.83	3.30	3.59	2.75	1.28

第 4 表 - G

PAA02	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY	0.988	1.192	1.554	0.922	0.777	0.424
ALA	1.038	1.451	2.010	1.307	1.132	0.641
VAL	0.634	0.890	1.144	0.634	0.552	0.293
LEU	0.750	0.952	1.394	0.814	0.717	0.345
ILEU	0.517	0.530	0.704	0.437	0.383	0.215
SER	0.534	0.676	0.806	0.552	0.481	0.255
THR	0.659	0.924	1.211	0.739	0.638	0.337
ASP	0.861	1.126	1.364	0.743	0.684	0.388
GLU	0.970	1.201	1.671	0.820	0.764	0.476
ARG	0.601	0.754	1.079	0.610	0.502	0.280
LYS	0.778	0.928	1.339	0.425	0.361	0.199
PHE	0.276	0.395	0.613	0.341	0.283	0.108
TYR	0.049	0.045	0.173	0.062	0.037	0.011
HIS	0.128	0.160	0.278	0.120	0.107	0.056
TOTAL 1	8.78	11.22	15.34	8.53	7.42	4.03
PAA $\mu\text{g/l}$	1,062	1,356	1,845	1,013	884	480
PAA $\mu\text{gC/l}$	475.6	605.0	842.1	456.0	395.4	211.1
PAA $\mu\text{gN/l}$	162.7	206.3	286.6	154.3	133.0	72.5
POC mgC/l	1.89	2.24	2.77	1.96	1.63	0.96
PAA/POC Wt%	56.2	60.5	66.6	51.7	54.3	50.0
PAA-C/POC %	25.2	27.0	30.4	23.3	24.3	22.0
PON mgN/l	0.20	0.31	0.41	0.29	0.26	0.15
PAA-N/PON %	80.1	67.6	69.9	52.5	50.4	48.0

第 5 表 - A

PAA04	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY	1.445	2.810	1.578	1.440	1.349	0.997
ALA	1.481	2.799	1.659	1.560	1.532	1.001
VAL	0.793	1.589	0.881	0.842	0.820	0.580
LEU	0.983	1.936	1.124	1.077	0.971	0.718
ILEU	0.504	0.952	0.542	0.524	0.486	0.379
SER	0.791	1.520	0.964	0.901	0.844	0.555
THR	0.937	1.948	1.029	0.972	0.957	0.690
ASP	1.445	2.281	1.531	1.494	1.370	0.903
GLU	1.424	2.641	1.529	1.434	1.369	0.931
ARG	0.804	1.602	0.993	0.928	0.886	0.541
LYS	0.982	1.770	1.283	1.246	1.156	0.617
PHE	0.438	0.901	0.502	0.475	0.436	0.278
TYR	0.017	0.109	0.027	0.058	0.025	0.000
HIS	0.221	0.309	0.176	0.165	0.159	0.095
TOTAL 1	12.26	23.17	13.82	13.12	12.36	8.28
PAA $\mu\text{g/l}$	1,480	2,794	1,683	1,597	1,506	1,003
PAA $\mu\text{gC/l}$	649.2	1,240.8	741.5	708.1	663.3	439.9
PAA $\mu\text{gN/l}$	225.4	425.1	258.0	244.7	230.9	150.0
POC mgC/l	2.53	6.09	3.02	3.36	2.76	1.68
PAA/POC Wt%	58.5	45.9	55.7	47.5	54.5	59.7
PAA-C/POC %	25.7	20.4	24.6	21.1	24.0	26.2
PON mgN/l	0.36	0.80	0.44	0.41	0.41	0.26
PAA-N/PON %	61.9	53.1	59.3	59.8	55.8	58.1

第 5 表 - B

PAA06	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY	1.052	0.642	0.699	0.900	1.191	0.819
ALA	1.192	0.730	0.753	1.097	1.502	0.884
VAL	0.840	0.475	0.502	0.492	0.714	0.409
LEU	0.903	0.540	0.537	0.659	0.945	0.562
ILEU	0.496	0.311	0.315	0.342	0.488	0.291
SER	0.759	0.415	0.444	0.605	0.898	0.423
THR	0.745	0.435	0.462	0.583	0.819	0.463
ASP	1.088	0.720	0.855	0.730	1.087	0.664
GLU	1.206	0.672	0.732	0.774	1.037	0.903
ARG	0.691	0.435	0.446	0.563	0.735	0.467
LYS	0.627	0.341	0.394	0.506	0.715	0.433
PHE	0.344	0.189	0.203	0.251	0.396	0.219
TYR	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HIS	0.106	0.061	0.068	0.102	0.151	0.106
TOTAL 1	10.05	5.97	6.41	7.60	10.68	6.65
PAA $\mu\text{g/l}$	1,226	727	782	911	1,281	801
PAA $\mu\text{gC/l}$	539.6	318.8	341.2	398.5	562.4	349.8
PAA $\mu\text{gN/l}$	181.5	108.3	115.9	140.1	194.6	121.7
POC mgC/l	1.46	1.06	1.14	1.36	1.95	1.19
PAA/POC Wt%	84.0	68.6	68.6	67.0	65.7	67.3
PAA-C/POC %	37.0	30.1	29.9	29.3	28.8	29.4
PON mgN/l	0.22	0.17	0.16	0.21	0.32	0.21
PAA-N/PON %	84.0	62.2	70.9	65.8	60.1	57.4

第 5 表 - C

PAA08	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY	0.599	0.500	0.560	0.399	0.369	0.579
ALA	0.633	0.503	0.572	0.401	0.381	0.504
VAL	0.318	0.242	0.281	0.198	0.188	0.278
LEU	0.388	0.307	0.339	0.258	0.237	0.371
ILEU	0.218	0.168	0.190	0.145	0.135	0.211
SER	0.248	0.202	0.233	0.162	0.154	0.257
THR	0.329	0.271	0.306	0.219	0.207	0.303
ASP	0.504	0.415	0.503	0.367	0.335	0.515
GLU	0.533	0.408	0.505	0.347	0.318	0.523
ARG	0.343	0.274	0.309	0.212	0.192	0.286
LYS	0.243	0.198	0.215	0.186	0.165	0.226
PHE	0.136	0.096	0.116	0.071	0.060	0.128
TYR	0.005	0.001	0.001	0.000	0.001	0.006
HIS	0.058	0.043	0.053	0.040	0.035	0.059
TOTAL 1	4.55	3.63	4.18	3.01	2.78	4.25
PAA $\mu\text{g/l}$	546	434	501	360	332	509
PAA $\mu\text{gC/l}$	238.4	188.1	217.1	156.3	143.7	222.0
PAA $\mu\text{gN/l}$	83.2	66.3	76.0	54.7	50.2	76.3
POC mgC/l	1.36	0.96	0.97	0.71	0.66	0.83
PAA/POC Wt%	40.2	45.2	51.7	50.8	50.3	61.4
PAA-C/POC %	17.5	19.6	22.4	22.0	21.8	26.8
PON mgN/l	0.16	0.14		0.11	0.10	0.14
PAA-N/PON %	51.0	47.7		50.2	50.7	56.1

第 5 表 - D

PAA09	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{ mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY	0.569	0.602	0.661	0.571	1.777	1.525
ALA	0.607	0.613	0.672	0.595	1.821	1.806
VAL	0.310	0.312	0.361	0.310	0.950	0.975
LEU	0.376	0.391	0.466	0.399	1.167	1.244
ILEU	0.196	0.208	0.254	0.211	0.739	0.714
SER	0.283	0.283	0.310	0.288	0.968	0.867
THR	0.341	0.340	0.374	0.340	1.078	0.993
ASP	0.568	0.537	0.630	0.592	1.663	1.731
GLU	0.558	0.520	0.629	0.561	1.446	1.637
ARG	0.248	0.256	0.287	0.243	0.854	0.870
LYS	0.211	0.208	0.242	0.194	0.925	0.664
PHE	0.152	0.151	0.180	0.150	0.703	0.604
TYR	0.008	0.002	0.012	0.015	0.237	0.218
HIS	0.061	0.061	0.073	0.060	0.226	0.215
TOTAL 1	4.49	4.48	5.15	4.53	14.55	14.06
PAA $\mu\text{ g/l}$	535	533	614	539	1,720	1,674
PAA $\mu\text{ gC/l}$	233.1	232.0	269.6	235.9	786.0	761.3
PAA $\mu\text{ gN/l}$	77.9	78.2	89.5	78.0	258.9	248.7
POC mgC/l	0.79	0.94	0.87	1.01	2.83	2.29
PAA/POC Wt%	67.7	56.7	70.6	53.4	60.8	73.1
PAA-C/POC %	29.5	24.7	31.0	23.4	27.8	33.2
PON mgN/l	0.14	0.15	0.14	0.16	0.48	0.40
PAA-N/PON %	56.5	51.4	65.8	49.4	53.9	62.3

第 5 表 - E

PAA10	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{ mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY	0.523	0.592	0.559	0.581	1.102	0.417
ALA	0.604	0.641	0.613	0.588	1.021	0.456
VAL	0.295	0.313	0.307	0.302	0.518	0.239
LEU	0.407	0.430	0.416	0.402	0.723	0.327
ILEU	0.212	0.229	0.222	0.217	0.359	0.170
SER	0.240	0.250	0.246	0.255	0.456	0.200
THR	0.332	0.356	0.347	0.343	0.555	0.263
ASP	0.516	0.538	0.531	0.509	0.877	0.400
GLU	0.503	0.515	0.511	0.491	0.933	0.459
ARG	0.301	0.310	0.300	0.309	0.501	0.226
LYS	0.277	0.292	0.267	0.241	0.591	0.246
PHE	0.137	0.151	0.145	0.142	0.294	0.102
TYR	0.009	0.004	0.006	0.002	0.041	0.017
HIS	0.058	0.058	0.058	0.054	0.112	0.046
TOTAL 1	4.41	4.68	4.53	4.44	8.08	3.57
PAA $\mu\text{ g/l}$	531	562	544	532	966	430
PAA $\mu\text{ gC/l}$	233.7	246.7	238.7	232.7	428.4	190.0
PAA $\mu\text{ gN/l}$	79.9	84.3	81.3	80.0	145.6	64.1
POC mgC/l	0.71	0.68	0.71	0.63	1.32	0.61
PAA/POC Wt%	74.5	82.4	76.6	83.9	73.1	71.0
PAA-C/POC %	32.8	36.2	33.6	36.7	32.4	31.4
PON mgN/l	0.12	0.11	0.12	0.12	0.20	0.09
PAA-N/PON %	69.3	75.5	70.3	66.6	71.5	68.5

第 5 表 - F

PAA12	TA-08	TA-06	TA-05 $\mu\text{mol/l}$	TA-04	TA-03	TA-02
GLY	1.308	1.069	0.793	0.822	0.773	0.280
ALA	1.489	1.162	0.947	0.832	0.752	0.264
VAL	0.793	0.600	0.494	0.444	0.423	0.143
LEU	1.050	0.792	0.633	0.362	0.526	0.185
ILEU	0.587	0.448	0.368	0.346	0.347	0.121
SER	0.597	0.480	0.409	0.372	0.341	0.125
THR	0.812	0.645	0.527	0.478	0.440	0.158
ASP	1.151	1.057	0.875	0.786	0.725	0.253
GLU	1.156	1.013	0.881	0.770	0.771	0.296
ARG	0.751	0.604	0.513	0.440	0.384	0.146
LYS	0.731	0.586	0.297	0.348	0.377	0.117
PHE	0.459	0.353	0.266	0.225	0.204	0.031
TYR	0.107	0.044	0.045	0.013	0.012	0.000
HIS	0.192	0.130	0.108	0.081	0.082	0.030
TOTAL 1	11.18	8.98	7.15	6.32	6.16	2.15
PAA $\mu\text{g/l}$	1,334	1,082	861	758	742	258
PAA $\mu\text{gC/l}$	604.0	481.6	381.9	330.2	326.8	111.2
PAA $\mu\text{gN/l}$	203.7	163.0	128.9	114.0	109.9	38.7
POC mgC/l	2.01	1.51	1.46	1.27	1.02	0.35
PAA/POC Wt%	304.1	243.6	237.5	189.7	184.6	56.4
PAA-C/POC %	30.0	31.9	26.1	25.9	32.1	31.3
PON mgN/l	0.30	0.24	0.24	0.19	0.18	0.06
PAA-N/PON %	67.0	66.9	54.3	60.1	59.5	68.6

第 5 表 - G

PCHO2	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04 $\mu\text{g/l}$	TA-03	TA-02
RHAMNOSE	22.41	23.91	13.53	16.63	8.99	6.03
FUCOSE	17.57	16.01	14.40	12.36	9.79	5.58
RIBOSE	4.93	7.09	4.78	6.05	3.20	1.85
ARABINOSE	8.26	7.59	6.05	5.29	3.95	2.88
XYLOSE	15.55	12.92	14.95	11.40	8.86	6.06
MANNOSE	27.79	31.32	22.10	23.56	15.20	11.13
GALACTOSE	51.83	48.80	48.02	40.10	26.75	18.73
GLUCOSE	154.15	142.27	207.98	156.19	139.04	105.53
TOTAL	302.5	289.9	331.8	271.6	215.8	157.8
PCHO-C $\mu\text{g/l}$	122.6	117.5	133.8	109.8	87.0	63.6
POC mgC/l	1.89	2.24	2.77	1.96	1.63	0.96
PCHO-C/POC %	6.50	5.25	4.83	5.60	5.33	6.63

第 6 表 - A

PCH04	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04 μg/l	TA-03	TA-02
RHAMNOSE	81.71	162.26	80.99	87.47	70.02	40.36
FUCOSE	50.61	93.51	44.83	49.74	43.70	28.59
RIBOSE	21.05	55.71	30.32	23.54	21.50	11.99
ARABINOSE	26.46	76.27	27.74	23.83	24.31	10.21
XYLOSE	41.94	85.13	38.02	39.79	31.17	22.22
MANNOSE	59.92	178.68	77.63	74.04	61.12	33.62
GALACTOSE	78.72	210.56	97.35	96.88	87.26	50.23
GLUCOSE	174.39	397.70	188.79	205.40	193.46	98.97
TOTAL	534.8	1259.831	585.683	600.701	532.540	296.194
PCHO-C μg/l	219.1	513.9	239.2	245.6	217.5	121.2
POC mgC/l	2.53	6.09	3.02	3.36	2.76	1.68
PCHO-C/POC %	8.66	8.44	7.92	7.31	7.88	7.21

第 6 表 - B

PCH06	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04 μg/l	TA-03	TA-02
RHAMNOSE	42.43	35.25	30.57	32.78	28.74	12.55
FUCOSE	28.02	23.90	20.54	23.75	22.76	15.29
RIBOSE	14.91	10.71	8.35	14.03	15.48	12.98
ARABINOSE	14.32	12.14	10.64	10.19	9.10	3.77
XYLOSE	20.75	16.36	15.84	17.20	17.51	14.13
MANNOSE	43.98	37.05	33.53	37.19	33.14	22.63
GALACTOSE	59.99	50.28	44.94	59.74	64.93	44.34
GLUCOSE	102.39	83.17	83.20	264.90	442.50	344.93
TOTAL	326.8	268.9	247.6	459.8	634.2	470.6
PCHO-C μg/l	133.5	109.9	101.0	186.1	255.7	189.3
POC mgC/l	1.46	1.06	1.14	1.36	1.95	1.19
PCHO-C/POC %	9.12	10.32	8.89	13.70	13.09	15.86

第 6 表 - C

PCH08	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04 μg/l	TA-03	TA-02
RHAMNOSE	23.67	32.45	35.35	16.85	14.08	12.72
FUCOSE	10.30	13.80	15.68	6.48	5.39	7.99
RIBOSE	13.46	12.89	14.90	8.49	7.52	13.55
ARABINOSE	16.76	21.27	23.38	8.55	6.95	4.75
XYLOSE	20.35	25.56	28.16	10.21	8.29	8.44
MANNOSE	35.98	48.19	51.08	20.42	18.23	18.03
GALACTOSE	39.92	52.98	55.67	25.21	21.25	24.14
GLUCOSE	109.59	130.77	132.14	48.51	37.10	174.22
TOTAL	270.0	337.9	356.4	144.7	118.8	263.8
PCHO-C μg/l	109.3	137.0	144.5	58.8	48.3	106.3
POC mgC/l	1.36	0.96		0.71	0.66	0.83
PCHO-C/POC %	8.05	14.24		8.25	7.28	12.83

第 6 表 - D

PCH09	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04 $\mu\text{g/l}$	TA-03	TA-02
RHAMNOSE	13.73	17.87	19.68	12.76	18.98	19.85
FUCOSE	6.65	9.88	9.67	8.66	12.35	18.34
RIBOSE	0.00	1.80	3.71	3.08	0.42	3.21
ARABINOSE	3.00	7.35	13.08	6.62	7.60	4.49
XYLOSE	4.92	6.13	13.23	2.09	16.39	14.74
MANNOSE	18.87	29.50	21.93	22.81	42.37	38.70
GALACTOSE	22.35	41.71	24.30	21.85	73.84	75.43
GLUCOSE	61.51	95.37	97.13	105.41	759.62	669.63
TOTAL	131.0	209.6	202.7	183.3	931.6	844.4
PCHO-C $\mu\text{g/l}$	47.2	77.2	73.7	68.7	365.5	330.7
POC mgC/l	0.79	0.94	0.87	1.01	2.83	2.29
PCHO-C/POC %	5.98	8.23	8.50	6.78	12.90	14.42

第 6 表 - E

PCH10	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04 $\mu\text{g/l}$	TA-03	TA-02
RHAMNOSE	45.03	30.80	35.20	40.53	37.31	31.25
FUCOSE	18.71	12.86	13.21	18.20	26.41	25.76
RIBOSE	9.14	7.52	9.16	6.74	14.59	14.87
ARABINOSE	13.32	9.94	9.87	13.98	18.89	7.60
XYLOSE	10.64	12.63	13.54	15.44	24.60	13.98
MANNOSE	28.83	25.39	28.54	34.00	41.23	32.48
GALACTOSE	34.25	30.58	36.56	46.70	72.31	52.66
GLUCOSE	65.82	63.79	74.29	86.64	610.21	268.79
TOTAL	225.7	193.5	220.4	262.2	845.5	447.4
PCHO-C $\mu\text{g/l}$	92.8	79.1	90.0	107.2	340.7	181.2
POC mgC/l	0.71	0.68	0.71	0.63	1.32	0.61
PCHO-C/POC %	13.01	11.59	12.68	16.89	25.78	29.94

第 6 表 - F

PCH12	TA-08	TA-06	TA-05	TA-04 $\mu\text{g/l}$	TA-03	TA-02
RHAMNOSE	54.00	29.20	39.16	43.32	21.56	5.87
FUCOSE	30.46	17.11	29.78	29.64	13.49	4.40
RIBOSE	16.10	11.60	11.36	12.04	15.08	3.64
ARABINOSE	8.51	7.94	7.01	6.91	5.53	1.78
XYLOSE	11.44	11.77	11.97	15.77	9.41	3.68
MANNOSE	35.28	35.37	35.91	36.33	23.51	8.85
GALACTOSE	49.88	52.33	53.94	52.08	33.39	13.04
GLUCOSE	181.84	196.77	208.21	182.93	87.16	127.35
TOTAL	387.5	362.1	397.3	379.0	209.1	168.6
PCHO-C $\mu\text{g/l}$	158.3	146.6	161.6	154.4	85.0	67.8
POC mgC/l	2.01	1.51	1.46	1.27	1.02	0.35
PCHO-C/POC %	7.84	9.73	11.06	12.17	8.34	19.12

第 6 表 - G