

5. 琵琶湖-淀川水系に与える影響

5.4 琵琶湖堆積物における安定同位体、リグニン由来フェノール、化石色素の変化：過去100年間の人間活動の影響

兵藤不二夫¹⁾、槻木(加)玲美²⁾※¹⁾、東順一³⁾占部城太郎⁴⁾、中西正己⁵⁾、和田英太郎¹⁾※²⁾

1) 総合地球環境学研究所、2) 京都大学生態学研究センター、3) 京都大学大学院農学研究科、

4) 東北大学大学院生命科学研究科、5) 元 総合地球環境学研究所

※¹⁾ (現所属) 佐賀大学有明プロジェクト、※²⁾ (現所属) 海洋研究開発機構地球環境フロンティア研究センター

1. はじめに

人間活動の増加は富栄養化や水環境の変化など様々な形で湖の生態系に影響を与えている^{1~6)}。しかしながら、これらの攪乱が湖の生態系に対して、どのように、また、どの程度影響を与えたのかを理解するためには、長期的なデータに基づいて分析を行わなければならない。幸い、湖の生態系において、過去の生物活動や人為攪乱を解き明かす様々な手がかりは堆積物に記録されている^{7~9)}。堆積物の植物プランクトンの遺骸や化石色素は過去の湖の群集構造を再構築するために広く用いられている (e.g., Leavitt and Findlay¹⁰⁾, Leavitt and Hodgson¹¹⁾)。炭素・窒素安定同位体 ($\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$) も過去の湖の栄養状態や集水域における人間活動の状態を推定するために用いられている^{1, 12, 8)}。なぜなら、自生性有機物の炭素・窒素安定同位体比は富栄養化の進行や栄養塩の負荷の増大とともに変化することが知られているからである¹⁾。

しかしながら、堆積物に堆積した有機物の同位体の歴史的な変化を解釈する際には注意が必要である。というのも、堆積物は湖で生産された有機物(自生性)だけではなく、集水域由来の有機物(外来性)も含むからである。したがって、歴史的あるいは長期の安定同位体の変化が意味するところを理解するには、陸上有機物を評価できる指標も同時に分析することが望ましいと考えられる。その一つとして、フェノール類の重合体であるリグニンが挙げられる。リグニンは主に陸上に生息する維管束植物によって合成されるために、その堆積物中に占める量は陸上有機物のインプットを反映すると考えられる。実際リグニンをを用いて、Hedges and Mann^{13, 14)} は陸上由来有機物の

海洋堆積物に対する割合を定量的に推定した。加えて、リグニンのアルカリ酸化銅による酸化分解は植物分類群(裸子植物と被子植物)、組織(木材組織と非木材組織)特異的及び酸化分解の程度を表す一連のフェノール化合物を生成することが知られている。よって、湖のリグニンの組成は集水域の過去の植物組成に関する情報を与えると考えられる。本研究はこれらの手がかりを用いて、琵琶湖の過去100年の湖環境を調べた。

琵琶湖は日本で最も大きな湖であり、約50種の固有種を有する古代湖である¹⁵⁾。琵琶湖は本州の中心部に位置し、表面積674km²、体積約27.5km³、最大深度104mであり、6月から10月にかけて水温躍層が形成される温暖一循環湖である^{16, 17)}。郊外地域にある他の湖と同様、琵琶湖は1960年代以降富栄養化し、結果として生態系の特性が大きく変化したことが知られている^{18~20)}。しかし、集水域の人間活動に伴い、琵琶湖への陸上起源有機物の流入も変化したのかどうかは明らかではない。また富栄養化以外にも、水温や栄養塩循環の変化によって植物プランクトン群集や一次生産速度を変化させる気象の変化の影響を湖の生態系が受けていることが近年の研究によって明らかにされている^{5, 6)}。琵琶湖一帯では年間気温が過去40年間の間に上昇を続けており、湖底の水温はより速い速度で上昇している²¹⁾ (Tsugeki et al. in prep.)。しかしながら、これらの気象の変化が琵琶湖の藻類生産や陸上有機物の流入にどのような変化を与えたのかもまた明らかではない。本研究の目的は炭素・窒素安定同位体、リグニン由来フェノールそして化石色素を調べることにより、これらの点を明らかにすることである。

2. 材料と方法

2.1 堆積物の採集

Tsugeki et al.²⁰⁾と同様に琵琶湖北湖の水深75mの地点(35°15'N, 136°04'E)において、26cmのコアを採集した。本コアの堆積速度はOgawa et al.¹⁹⁾のコアよりも速いために高い時間解像度での解析が可能となる。堆積物は一センチごとに切り取りフリーザーに入れて保存した。凍結乾燥後、乳鉢を用いて粉碎した。堆積物の年代はTsugeki et al.²⁰⁾に従った。

2.2 炭素窒素安定同位体と全炭素窒素含量

炭素窒素安定同位体比は元素分析計(FlashEA 1112)に接続した質量分析計(Delta plus XP, Germany)を用いて分析を行い、その測定時の標準偏差は±0.2‰であった。¹³C及び¹⁵N同位体の自然存在比は標準物質からのズレとして次のように表される。 $\delta^{13}\text{C}$ or $\delta^{15}\text{N} = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000$, ここでRは $\delta^{13}\text{C}$ あるいは $\delta^{15}\text{N}$ それぞれについて、¹³C/¹²Cと¹⁵N/¹⁴Nを表す。PDBと大気中窒素が炭素と窒素の国際的標準物質である。全炭素窒素濃度は元素分析計を用いて分析を行った。

a. リグニンフェノール分析

リグニンフェノールはGoni and Hedges²²⁾とGoni and Montgomery²³⁾によって修正されたHedges and Ertel^{24, 25)}の手法に基づき酸化銅酸化によって得られた。得られたフェノールは誘導化した後、ガスクロマトグラフィー(Shimadzu, GC-14B)を用いて分析された。リグニンフェノール濃度は100mg有機態炭素量に対するバニルフェノール(V; バニリン・アセトバニロン・バニリン酸)、シリングルフェノール(S)(シリングアルデヒド・アセトシリングン・シリング酸)及びシナミルフェノール(C)(p-クマル酸・フェルラ酸)の合計ミリグラム量として表した(mg/100mg TOC)^{13, 14)}。S/VとC/V比はシリングルフェノール：バニルフェノール比、シナミルフェノール：バニルフェノール比を表す。バニルフェノールは高等植物に存在するが、シリングルフェノールは被子植物にのみ、またシナミルフェノールは非木材組織にのみ存在する。よって、S/VとC/V比は陸上由来有機物の高等植物の分類群の違い(裸子植物と被子植物)と組織の違い(木材組織と非木材組織)を表す²⁶⁾。さらに、バニリン酸とバニリンの比(Ad/Al) v及びシリン

ガ酸とシリングアルデヒドの比(Ad/Al) sは酸化リグニン分解の指標として用いられている²⁷⁾。リグニンの各パラメーターの分析精度は10%以下であった。

b. 化石色素分析

化石色素の濃度の分析はKohata et al.²⁸⁾の方法に基づき、高速液体クロマトグラフィー(Shimadzu LC-10A, Japan)によって行った。色素分析の詳細や色素のプロファイルは(Tsugeki et al. in prep.)に詳しく述べられている。本研究ではクロロフィルaとその分解産物(フェオフィチンaとクロロフィリドa)、ルテインとフコサンチンに焦点を当てた。ルテインは緑藻綱(緑藻)に、そしてフコサンチンは珪藻といくつかの黄金色藻綱と渦鞭毛藻に特異的なカノテノイドである¹¹⁾。全有機態炭素あたりのクロロフィルaとその分解産物の量($\mu\text{g}/100\text{mg TOC}$)を全藻類の指標として用いた。琵琶湖では緑藻綱は一般に夏の初めから秋にかけて(6月から11月)優占するが、珪藻と黄金色藻綱は主に冬から春の初めにかけて(1月から3月)優占する²⁹⁾。よって、本研究ではルテイン：フコサンチンの比を循環期に対する成層期における藻類の量として用いた。

3. 結果

3.1 有機態炭素と窒素

全有機態炭素濃度(TOC)は26cmから表層にかけて次第に増加した(図1)。しかしながら、その増加は1970年代後半から1980年代初期に対応する10から8cmあたりで停滞しているようである。10cmより表層の堆積物におけるTOCの値はこれらの表層堆積物の有機物が十分に分解を受けていないことを意味すると考えられる³⁰⁾。C/N比は8.6から10.7の幅を示し、1960年以降の堆積物でやや上昇傾向を示した。

堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値は26cmから21cm(1990年から1930年)にかけて、約4‰であったが、20cmから16cm(1930年から1950年)にかけて、やや上昇した。14cmから9cm(1960年から1980年)にかけて、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は急速に増加した。9cm以降は $\delta^{15}\text{N}$ 値は約7‰で一定であった。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は18cmから9cm(1945年から1980年)にかけて、-26‰から-24‰へと急激な上昇を示したが、それ以降は1950年代と同様の値まで減少した。

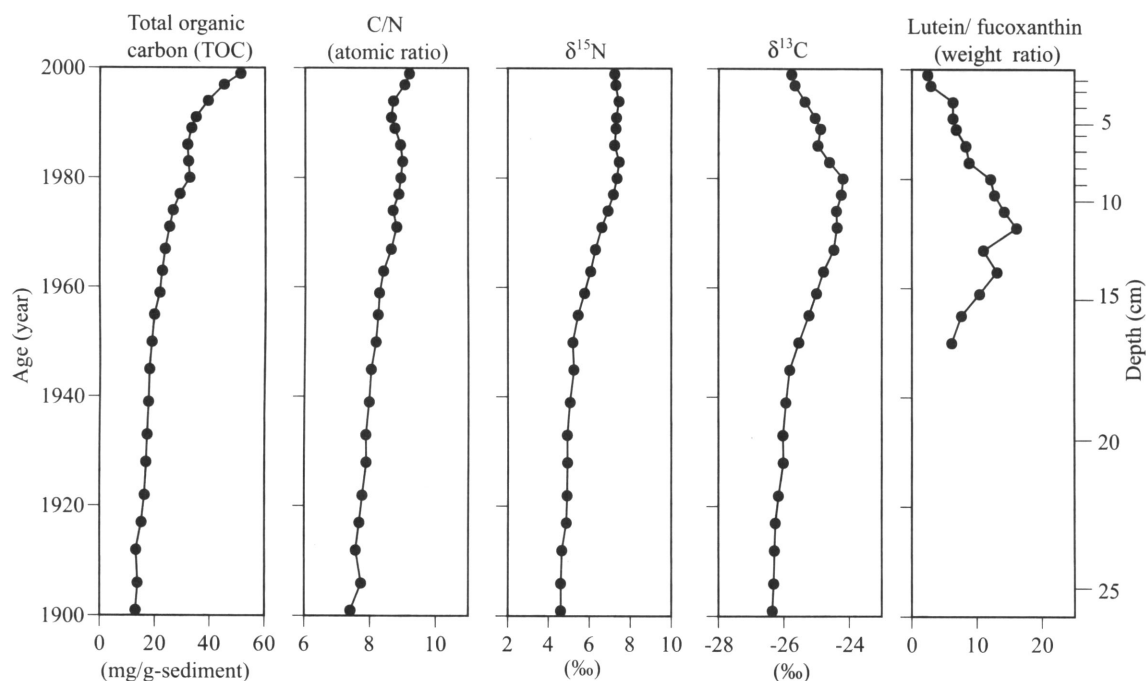


図1 琵琶湖の堆積物コアの全有機態炭素、C/N比、安定窒素炭素同位体比及びルテイン：フコサンチン比の鉛直プロファイル

3.2 リグニン由来フェノール

リグニンフェノール濃度 (mg/100mg-TOC) は約0.95で15cm (1959年) まで一定であった (図2)。14cmから10cm (1960年から1980年) にかけて、0.62 mg/100mg TOCにまで急な減少を示し、7cmでやや増加した。しかしその後再び減少傾向を示した。表層の10cmのリグニン濃度を後述するように10cmの深さのTOCを用いて評価すると、過去25年間、ほぼ一定の値を示した (図2の白丸)。リグニンフェノール濃度と対照的に、他のリグニンパラメーターは明瞭な傾向を示さなかった。S/V比、C/V比、(Ad/Al) v比及び (Ad/Al) s比の平均値はそれぞれ0.92、0.25、0.46及び0.33であった。

3.3 化石色素

HLPC分析の結果、有機態炭素あたりのクロロフィル合計値は1960年代以前は比較的低かったが、1960年代から1980年代初めにかけて約3倍に増加した (図2)。その後、1980年代の中頃に減少し、未だ分解が起こっていると考えられる表層の3点を除いて、安定した。堆積物のフコサンチン量は1950年代以前は極めて低かったが、1960年代以降増加し、1980年中頃に一旦減少するが、1990年代初めには再び増加した (Tsugeki et al. in

prep.)。対照的に、ルテイン量も1960年代から1980年代にかけて劇的に増加するが、それ以降近年にかけて連続的に減少した (data are not shown)。その結果、ルテイン：フコサンチン比は1950年代から1970年にかけて増加し、その後徐々に減少した (図1)。

これらの化石色素の相対量が安定同位体とリグニンフェノールとどのように関係しているかを明らかにするために、単回帰分析を行った。クロロフィルaとその分解産物の合計はリグニンフェノール濃度と強い負の相関を示した (図3; $r = -0.89$, $p < 0.0001$)。しかしながら、 $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{15}\text{N}$ 値とは正の相関を示した (それぞれ $r = 0.65$, $p < 0.001$, $r = 0.84$, $p < 0.0001$)。また $\delta^{13}\text{C}$ 値はルテイン：フコサンチン比と強い正の相関を示した (図4; $r = 0.88$, $p < 0.0001$)。表層堆積物の3点を除いた場合、クロロフィルaとその分解産物の合計量とリグニンフェノール量、 $\delta^{13}\text{C}$ 値及び $\delta^{15}\text{N}$ 値の相関係数はそれぞれ -0.92 、 0.86 、 0.86 と改善した。

4. 考察

琵琶湖では、多くの研究が1960年代以降富栄養化が生じたことを明らかにしている^{18~20)}。1960年代は一連の第一次全国総合開発計画が施行された時期である³¹⁾。本研究はこの富栄養化の傾向を

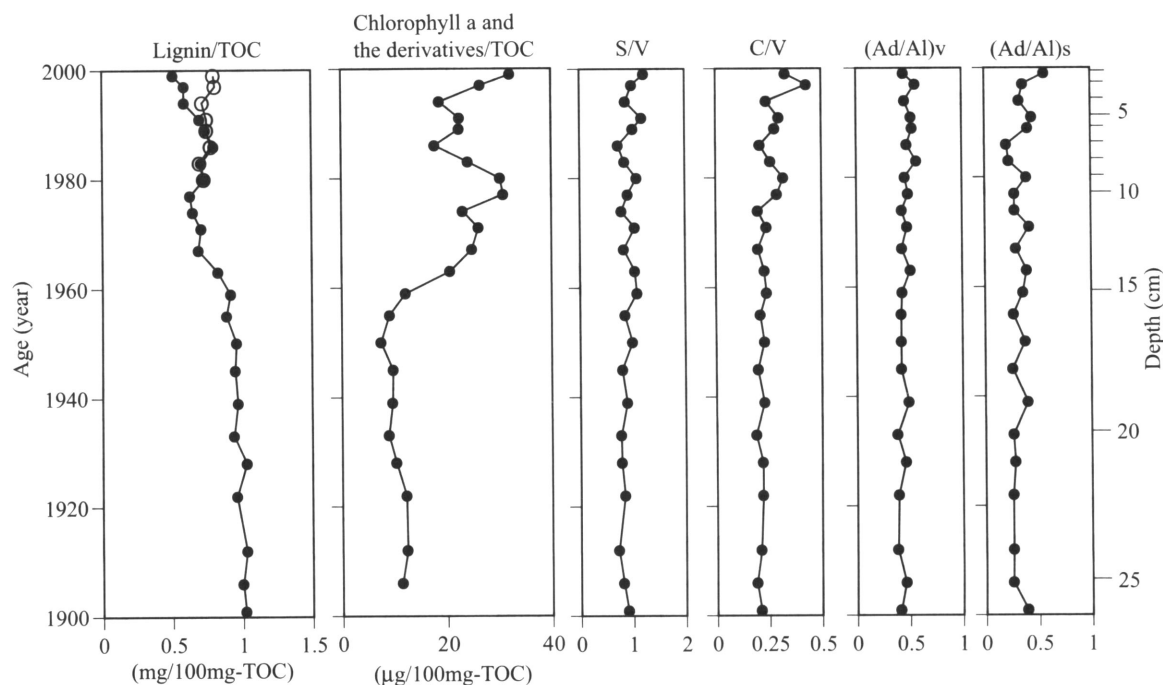


図2 琵琶湖の堆積物コアのリグニン由来フェノール濃度、クロロフィルaとその分解産物の合計濃度及びその他のリグニンパラメーターの鉛直プロファイル。

略語：S/V：シリングルフェノール：パニルフェノール比、C/V：シナミルフェノールとパニルフェノールの比、(Ad/Al)v：パニリン酸とパニリンの比、(Ad/Al)s：シリング酸とシリングアルデヒドの比

堆積物に記録された化学的・生物学的パラメーターを用いて確認した。従来の研究の中で、Ogawa et al.¹⁹⁾ は1960年代から1980年代にかけて堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値が上昇することを明らかにしている。彼らはこの増加を、増大した窒素負荷と深水層において増加した有機物負荷によって引き起こされる酸素消費の結果、脱窒作用が増大したためであると考えた。しかしながら、彼らはコアの低い時間的な解像度のため、1980年代以降明瞭な傾向を見つけることはできなかった。Ogawa et al.¹⁹⁾ と比較して、本研究では堆積速度が速いサイト²⁰⁾ の堆積物を用いたため時間解像度が高かった。本研究では $\delta^{15}\text{N}$ 値は実際1960年代から増加し、その後1980年以降一定であることを示した。よって、もし $\delta^{15}\text{N}$ 値の増加が栄養塩や有機物の増加の直接的、間接的結果として引き起こされたものだとすると、1980年代以降の一定な値は富栄養化の進行が1980年代に止まったことによるものと考えられる。

この可能性は $\delta^{15}\text{N}$ 値と有意な相関を示した化石色素の量によっても支持される。 $\delta^{15}\text{N}$ 値と同様に、クロロフィルaとその分解産物の合計量は1960年代に劇的に増加した。しかし、その合計量は1960

年代よりは依然高い値を示すものの1980年に減少した。本研究と一致するように、1970年代以降、琵琶湖の観測データは有光層のクロロフィルa濃度の年平均値と日一次生産速度は増加傾向にはないことを示している³²⁾。集水域の人口の増加を反映して、全窒素及び硝酸濃度は1960年代から今日にかけて連続的に増加している^{19, 33)} が、湖水の全リン濃度は少なくとも1980年以降は比較的一定である³³⁾。リンは琵琶湖に於いてほとんどの季節、藻類生産を制限しているため^{34, 35)}、藻類量及び一次生産速度の年平均は窒素負荷にも関わらず1980年代以降増加していないと考えられる。

クロロフィルaとその分解産物の合計量の変化と同様に、全有機態炭素に対するリグニン由来フェノール量は1960年に減少し、1980年に回復傾向を示した。しかし、再び表層に向かい減少した。この減少は主に堆積物の有機態炭素の増加によるものである。ここで留意すべきは堆積物の有機態炭素濃度が10cmの深さで一旦安定するが、表層に向かって指数関数的に増加することである。表層の高い有機態炭素濃度は、その新鮮な有機物がより深い場所にある堆積物に比べて未だ分解を受けていないことを反映しているのであろう³⁰⁾。よ

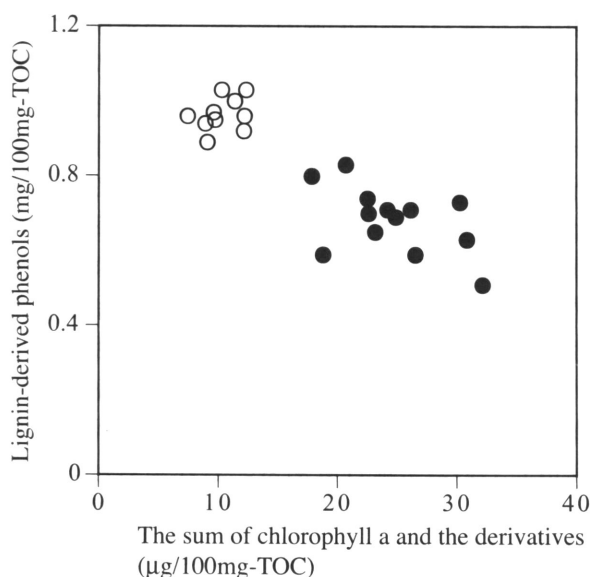


図3 リグニン由来フェノール濃度 (mg/100mg-TOC) とクロロフィルaとその分解産物の合計濃度 (μg/100mg-TOC) の関係

白丸と黒丸はそれぞれ1960年の前後のそれらの値を示す。

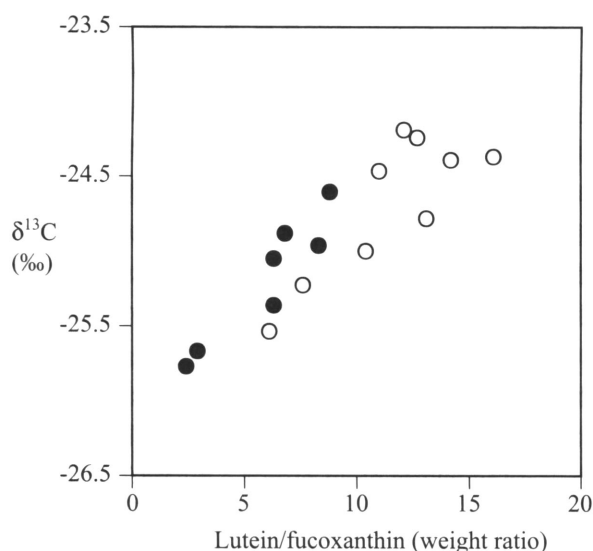


図4 炭素安定同位体比とルテイン：フコサンチン比の関係

白丸と黒丸はそれぞれ1980年前後のそれらの値を示す。

って、我々は表層の10cmまでの堆積物のリグニンフェノール濃度を10cmの深さの堆積物のTOC濃度で割ることで評価した。なぜなら、10cmより深い堆積物はほとんど分解を受けていないと考えられるからである³⁰⁾。この見積もりの結果、リグニンフェノール濃度は1980年代以降比較的安定

な値を示した(図2)。これらの結果は、陸上植物由来である外来性有機物の琵琶湖への流入がこの100年間大きくは変化していないこと、そして、これらの有機物の湖の堆積物への寄与は自生性有機物の増加によって1960年代から1980年代の間低下していたことを示唆している。

リグニン由来フェノールの組成から琵琶湖集水域の陸上植物を特徴づけることが可能である^{13, 14, 26)}。シリリングル：バニルルフェノール比 (S/V) とシナミル：バニルルフェノール比 (C/V) は高等植物の分類群の相対的な量(裸子植物と被子植物)及び組織の種類(木材組織と非木材組織)を表す²⁶⁾。本研究ではS/V及びC/V比に顕著な変化は見られなかったが、このことは琵琶湖の集水域で陸上植物の組成が過去100年間大きく変化していないことを示唆している。また、Hedges and Mann^{13, 14)}の図によれば、S/V及びC/V比の値は裸子植物と被子植物が混合したものであることを示している。Ishiwatari and Uzaki³⁶⁾も琵琶湖の堆積物のS/V及びC/V比を測定して、約60万年に相当する表層250mの堆積物のそれぞれの平均値は 0.53 ± 0.16 と 0.14 ± 0.06 (平均値±標準偏差)であることを報告している。これらの値と比べて、本研究の比は幾分高く、被子植物と非木材組織を含む植物が現在の集水域で優占していることを示唆している。あるいは、これらの比がやや高いのは単に他のフェノールに比べて、バニルルフェノールが長期の続成作用を受けにくいことを意味している可能性もある^{37, 38)}。Hedges et al.^{24, 25)}によれば、(Ad/Al) v比と(Ad/Al) s比は酸化分解の程度を示す良い指標として用いることができる。本研究で得られたこれらの比は比較的安定でIshiwatari and Uzaki³⁶⁾によって測定されたより深い堆積物の値よりも明らかに低い。このことはリグニンフェノールの分解の状態が過去100年間大きく変化していないことを意味している。

湖の堆積物の炭素同位体比は堆積物が自生性有機物で構成されている場合、その生産の変化を示す指標としてよく用いられている⁸⁾。本研究では $\delta^{13}\text{C}$ 値はクロロフィルaとその分解産物の合計と非常に強く相関していた。加えて、堆積物のC/N比は比較的低く、堆積物中の有機物が主に自生性有機物であることを示唆している。 $\delta^{15}\text{N}$ 値と同様に、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は湖が富栄養化した1960年代から1980年代にかけて、増加していた。一般的に植物プランクトンは溶存無機態炭素(DIC)から軽い同位

体 ^{12}C を取り除き、その結果、新しく生産された有機物はより高い $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比をもつ。さらに、藻類生産速度が高い場合、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ の利用可能性は消費によって減少し、その結果藻類は ^{13}C を多く利用するようになり、結局生産された有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は増加する³⁹⁾。そのような藻類の同位体に関与する生理特性によって、湖が極端に富栄養化した場合における堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の上昇は説明される。実際、オンタリオ湖において、Schelske and Hodell¹⁾も増大したリン負荷によって一次生産が高まった際に、堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ 値が上昇したことを明らかにしている。

1980年以降、琵琶湖の堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ 値が1960年以前と同様のレベルに急速に減少している。過去25年のこの $\delta^{13}\text{C}$ 値の減少は幾分不可解である。1980年以降の $\delta^{13}\text{C}$ 値の急速な減少が一次生産速度の低下によるものであると考えられるかもしれない。実際、クロロフィルaとその分解産物の量は1980年以降に一旦減少している。しかしながら、それ以降、その量は1980年と同じレベルにまで増加している。酸化的環境の間隙水帯において、続成作用が堆積物中の有機態炭素を減少させることがあるが、炭素同位体比には影響を与えないことが知られている¹²⁾。よって、過去25年間の $\delta^{13}\text{C}$ 値の急速な減少は堆積物中での有機物の続成作用によるものではないと考えられる。上記のように過去25年間、リグニンフェノールの相対量が一定か、あるいは減少している。従って、過去25年間の $\delta^{13}\text{C}$ 値の減少は外来性有機物によっても説明がつかない。

近年の $\delta^{13}\text{C}$ 値の低下を説明する一つの可能性として、全DICに対する自生性有機物の分解に伴い発生した CO_2 の割合が高まったことが挙げられる。自生性有機物は大気平衡している $\text{CO}_2(\text{aq})$ 及び溶存態 HCO_3^- よりも $\delta^{13}\text{C}$ 値が小さいため、自生性有機物の分解による CO_2 発生の増加は、DICの $\delta^{13}\text{C}$ 値の減少につながる⁴⁰⁾。しかしながら、琵琶湖では表層水の CO_2 分圧は循環期においては、過飽和になっているにも係わらず、成層期には大気よりもずっと小さい値を示すことが知られている³⁰⁾。この事実は藻類は成層期には大気由来の CO_2 を利用していることを示唆している。実際、Miyajima et al.⁴⁰⁾は表水層のDICの $\delta^{13}\text{C}$ 値は深水層のそれよりも約3%ほど高いことを示した。ほとんどの自生性有機物は成層期の表水層において作られるため、堆積物の近年の $\delta^{13}\text{C}$ 値の減少を藻

類生産に使われるDIC源の変化によって説明するのは困難であろう（ただし、以下参照）。

近年の堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の減少を説明できるもう一つの可能性として、藻類生産の季節性の変化（成層期：循環期の生産比）が挙げられる。湖ではDICや懸濁態有機態炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値が季節的に（最大20%ほど）変化することが報告されている^{39, 41)}。一般に、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は藻類の活性が高まる成層期に増加し、循環期には減少することが知られている。さらに、循環期には植物プランクトンは深水層で自生性有機物の分解によって生じた CO_2 を利用している可能性もある。これまでと同様にYamada et al.⁴²⁾は琵琶湖のセストンの $\delta^{13}\text{C}$ 値が循環期に減少することを示している。よって、植物プランクトンに作られた有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、循環期に比べて成層期に藻類生産が低い年には低くなると考えられる。

この可能性は堆積物中の化石色素の組成の変化によって支持されている。本研究では、 $\delta^{13}\text{C}$ 値はフコサンチンに対するルテインの量的比と正の相関を持つことを示した。この結果は緑藻綱に対して珪藻やいくつかの黄金色藻綱と渦鞭毛藻が量的に多い年には、 $\delta^{13}\text{C}$ 値が低いことを意味する。琵琶湖では緑藻綱は夏から秋にかけて優占する植物プランクトンであるのに対し、珪藻は冬から初春にかけて優占する^{43, 44)}。よって、堆積物における近年の $\delta^{13}\text{C}$ 値の急激な低下は藻類生産の季節性の変化を反映している、つまり、循環期の藻類生産が成層期のそれに比べて増加したことを反映していると考えられる。琵琶湖の一带では、年間気温が過去40年間で、毎年 0.031°C 上昇し、その上昇は冬場の水温でより顕著であることが知られている²¹⁾ (Tsugeki et al. in prep.)。冬の気温の上昇は藻類の生長を促進する。他方では、冬の気温の上昇は春の藻類のブルームの時期を早め、自生性有機物由来の低い $\delta^{13}\text{C}$ 値をもつ CO_2 を藻類が利用する機会をもたらす。冬場の気温の上昇に伴い、これらのプロセスは近年の堆積物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の減少をもたらすかもしれない。

結論として、本研究は琵琶湖の堆積物中の $\delta^{13}\text{C}$ 値、 $\delta^{15}\text{N}$ 値、リグニンフェノール及び化石色素量が過去100年間大きく変化したことを示した。これらの変化は藻類生産が富栄養化のため1960年代から1980年代まで増加したことを示している。しかしながら、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は富栄養化の進行が止まった1980年以降も、連続的に変化している。我々は

1980年以降の $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化は温暖化に関連した藻類生産の季節性の変化を反映しているものと考えている。もしそうだとすれば、同様の現象が温暖化に面した他の湖でも観察されるであろう。

謝辞

小板橋忠俊氏、宮野貴広氏、石田聖二氏、戸荻純氏にはコア採集の際にご協力を、また吉岡崇人博士、山田佳裕博士、中野孝教博士、関野樹博士、井桁明丈氏には本研究をまとめる際に有益なコメントをいただきました。ここに深謝いたします。

引用文献

- Schelske, C. L., and D. A. Hodell, Recent changes in productivity and climate of Lake Ontario detected by isotopic analysis of sediments. *Limnol. Oceanogr.* (1991) 36 : 961-975.
- Verschuren, D. and others, History and timing of human impact on Lake Victoria, East Africa. *Proc. Roy. Soc. B.* (2002) 269 : 289-294.
- Schindler, D. W. and others, Effects of climatic warming on lakes of the western Boreal forest. *Science* (1990) 250 : 967-970.
- Schindler, D. W. and others, The effects of climatic warming on the properties of boreal lakes and streams at the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario. *Limnol. Oceanogr.* (1996) 41 : 1004-1017.
- Findlay, D. L., S. E. M. Kaisian, M. P. Stainton, K. Beaty, and M. Lyng, Climatic influences on algal populations of boreal forest lakes in the Experimental Lakes Area. *Limnol. Oceanogr.* (2001) 46 : 1784-1793.
- O'Reilly, C. M., S. R. Alin, P. D. Plisnier, A. S. Cohen, and B. A. MC Kee, Climate change decreases aquatic ecosystem productivity of Lake Tanganyika, Africa. *Nature* (2003) 424 : 766-768.
- Meyers, P. A., and R. Ishiwatari, Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* (1993) 20 : 867-900.
- Meyers, P. A., Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* (2003) 34 : 261-289.
- Leavitt, P. R., P. R. Sanford, S. R. Carpenter, J. F. Kitchell, and D. Benkowski, Annual fossil records of food-web manipulation, In: S. R. Carpenter and J. F. Kitchell [eds.], *The trophic cascade in Lakes.* (1993) p. 278-309. Cambridge University Press.
- Leavitt, P. R., and D. L. Findlay, Comparison of fossil pigments with 20 years of phytoplankton data from eutrophic lake 277, Experimental lakes Area, Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* (1994) 51 : 2286-2299.
- Leavitt, P. R., and D. A. Hodgson, Sedimentary pigments, In: J. P. Smol, H. J. B. Birks and W. M. Last [eds.], *Tracking environmental change using lake sediments.* (2001) p. 295-325. Kluwer Academic Publishers.
- Hodell, D. A., and C. L. Schelske, Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. *Limnol. Oceanogr.* (1998) 43 : 200-214.
- Hedges, J. I., and D. C. Mann, The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1979a) 43 : 1803-1807.
- Hedges, J. I., and D. C. Mann, The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1979b) 43 : 1809-1818.
- Horie, S., Introduction of Lake Biwa, In: S. Horie [ed.], *Lake Biwa.* (1984) p. 1-2. Dr.W. Junk Publishers.
- Okuda, S., and M. Kumagai, Introduction, In: S. Okuda, J. Imberger and M. Kumagai [eds.], *Physical processes in a large lake: Lake Biwa, Japan.* (1995) p. 1-13. American Geophysical Union.
- Gurung, T. B., M. Kagami, T. Yoshida, and J. Urabe, Relative importance among biotic and abiotic factors affecting bacterial abundance in Lake Biwa: an empirical analysis. *Limnology* (2001) 2: 19-28.
- Nakanishi, M., and T. Sekino, Recent drastic changes in Lake Biwa bio-communities, with

- special attention to exploitation of the littoral zone. *GeoJournal* (1996) 40 : 63-67.
- 19) Ogawa, N. O., T. Koitabashi, H. Oda, T. Nakamura, N. Ohkouchi, and E. Wada, Fluctuations of nitrogen isotope ratio of gobiid fish (Isaza) specimens and sediments in Lake Biwa, Japan, during the 20th century. *Limnol. Oceanogr.* (2001) 46 : 1228-1236.
- 20) Tsugeki, N., H. Oda, and J. Urabe, Fluctuation of the zooplankton community in Lake Biwa during the 20th century: a paleolimnological analysis. *Limnology* (2003) 4 : 101-107.
- 21) Hayami, Y., and T. Fujiwara, Recent warming of the deep water in Lake Biwa. *Oceanogr. Jpn.* (1999) 8 : 197-202.
- 22) Goni, M. A., and J. I. Hedges, Lignin dimers: structures, distribution, and potential geochemical applications. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1992) 56 : 4025-4043.
- 23) Goni, M., and S. Montgomery, Alkaline CuO oxidation with a microwave digestion system: lignin analyses of geochemical samples. *Anal. Chem.* (2000) 72 : 3116-3121.
- 24) Hedges, J. I., and J. R. Ertel, Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Anal. Chem.* (1982a) 54 : 174-178.
- 25) Hedges, J. I., and J. R. Ertel, Lignin geochemistry of a Late Quaternary sediment core from Lake Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1982b) 46 : 1869-1877.
- 26) Farella, N., M. Lucotte, P. Louchouart, and M. Roulet, Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajos, Brazilian Amazon. *Org. Geochem.* (2001) 32 : 1443-1458.
- 27) Opsahl, S., and R. Benner, Early diagenesis of vascular plant tissues: lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1995) 59 : 4889-4904.
- 28) Kohata, K., M. Watanabe, and K. Yamanaka, Highly sensitive determination of photosynthetic pigments in marine in situ samples by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* (1991) 558 : 131-140.
- 29) Ichise, S., T. Wakabayashi, Y. Matsuoka, S. Yamanaka, N. Fujiwara, and K. Nomura, Succession of phytoplankton in Northern Basin of Lake Biwa, 1978-1995. Rep. Shiga Pref. Inst. Publ. Hlth Environ. Sci. (1996) 31 : 84-100.
- 30) Urabe, J. and others, The production-to-respiration ratio and its implication in Lake Biwa, Japan. *Ecol. Res.* (2005) 20 : 367-375.
- 31) Yamamoto, K., and M. Nakamura, An examination of land use controls in the Lake Biwa watershed from the perspective of environmental conservation and management. *Lakes & Reserv.* (2004) 9 : 217-228.
- 32) Nakanishi, M., K. Nozaki, M. Kagami, and Y. Kohmatsu, Changes of phytoplankton communities in Lake Biwa during the past 40 years. *Trans. Res. Inst. Oceanchem.* (2001) 14 : 104-111.
- 33) Yamada, Y., and M. Nakanishi, Regional development, urbanization and water, and changes in material cycling, In: E. Wada and T. Yasunari [eds.], *Changes in systems of water and material cycling*. (1999) p. 89-113. Iwanami-Shoten.
- 34) Tezuka, Y., Seasonal variations of dominant phytoplankton, chlorophyll-a and nutrient levels in the pelagic region of Lake Biwa. *Jpn. J. Limnol.* (1984) 53 : 139-144.
- 35) Urabe, J. and others, Light, nutrients and primary productivity in Lake Biwa: an evaluation of the current ecosystem situation. *Ecological Research* (1999) 14 : 233-242.
- 36) Ishiwatari, R., and M. Uzaki, Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediment (Lake Biwa, Japan). *Geochim. Cosmochim. Acta* (1987) 51 : 321-328.
- 37) Hedges, J. I., R. A. Blanchette, K. Weliky, and A. H. Devol, Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: a controlled laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1998) 52 : 2717-2726.
- 38) Hedges, J. I., and K. Weliky, Diagenesis of conifer needles in a coastal marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1989)

- 53 : 2659-2673.
- 39) Zohary, T., J. Erez, M. Gophen, I. Berman-Frank, and M. Stiller, Seasonality of stable carbon isotopes within the pelagic food web of Lake Kinneret. *Limnol. Oceanogr.* (1994) 39 : 1030-1043.
- 40) Miyajima, T. and others, Distribution of greenhouse gases, nitrite, and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Lake Biwa: Implications for hypolimnetic metabolism. *Biogeochemistry* (1997) 36 : 205-211.
- 41) Yoshioka, T., Stable Isotope Studies, In: S. Y. and H. Hayashi [eds.], *Lake Kizaki*. (2001) p. 173-181. Backhuys Publishers.
- 42) Yamada, A., T. Ueda, T. Koitabashi, and E. Wada, Horizontal and vertical isotopic model of Lake Biwa ecosystem. *Jpn. J. Limnol.* (1998) 59 : 409-427.
- 43) Nakanishi, M., Seasonal variations of chlorophyll-a amounts, photosynthesis and production rates of macro- and microphytoplankton in Shiozu Bay, Lake Biwa. *Physiol. Ecol. Jpn.* (1976) 17 : 535-549.
- 44) Urabe, J., T. Yoshida, T. B. Gurung, M. Kagami, T. Sekino, and M. Nakanishi, Biomass ratio of plankton and current status in Lake Biwa. *Glob. Environ. Res.* (2002) 7 : 237-245.
- 45) Murase, J., and M. Sakamoto, Horizontal distribution of carbon and nitrogen and their isotopic compositions in the surface sediment of Lake Biwa. *Limnology* (2000) 1 : 177-184.
- 46) Robbins, J. A., and D. N. Edgington, Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochim. Cosmochim. Acta* (1975) 39 : 285-304.