



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	海洋底質の化學的研究：第6報 淺海底土に含まれている海底腐植の有機成分について
Author(s)	加藤, 健司; KATO, Kenji
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 3(2), 121-127
Issue Date	1952-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22746
Type	departmental bulletin paper
File Information	3(2)_P121-127.pdf



海洋底質の化學的研究

第 6 報 淺海底土に含まれている海底腐植の有機成分について

加 藤 健 司 (無機化學, 海藻化學教室)

CHEMICAL STUDIES ON MARINE DEPOSITS.

VII. ON THE ORGANIC CONSTITUENTS OF MARINE HUMUS OF SHALLOW-WATER DEPOSITS.

Kenji KATO

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

In the cycle of life in the sea, the organic matters in marine deposit, "marine humus", play an important role. Their distributions have intimate connection not only with biological environments, but also with oceanographical factors, as sea current or bottom configuration.

The chemical composition of marine humus is influenced by such geographical conditions, as water depth, distance from land or terrigenous sedimentation, and by such biological conditions, as sea weeds, plancton or benthos.

On the organic matter of shallow-water deposits, taken from Usu-Bay, Hokkaido, approximate analyses have been carried out by means of S. A. Waksman's method⁽⁷⁾.

According to the results of analyses, the stable humus-compounds make up the principal portion of organic matter in the deposit, as much as $1/2 \sim 1/3$.

The humus-compounds were extracted from the deposits by 2.5% NaOH aqution, and then were separated chemically into four humus fractions, α -, β_1 -, β_2 -and γ -humus.

The contents of organic carbon, total nitrogen and ash were determined on each fraction. It was found that the α -fraction comprised the main portion of humus, as well as γ -fraction, and the constituents of them might be inferred from their analysed values;

α -fraction.....ligno-protein complex

γ -fraction carbohydrate-protein complex

and these inductions were identical to Waksman's report on the deposits of the eastern coast of United States.

The paper-chromatographical detection of amino-acids on each fraction was carried out, confirming the existence of several amino-acids of like kinds to those in land soil humus.

I. 緒 論

海底堆積物に含まれている有機物は、廣義に海底腐植 (Marine Humus) と總稱されているが、海底における有機物の分布状態は、海潮流、海底地形、陸地よりの河川による土砂の搬入などの地理學的條件や、その海域に棲息する生物分布などにより支配されるが、また一方その分布の状況は漁場環境要因として、その海域の資源學的重要因子となつている。これらの諸問題について

は、著者は主として陸奥灣⁽¹⁾、有珠灣⁽²⁾、及び武蔵堆を中心とした北海道北西海域⁽³⁾⁽⁴⁾などを対象として調査研究を進め、それらの相互の関連性について考察を續けて來た。また、海底における接觸分解作用⁽⁵⁾や、溶存酸素の吸収⁽⁶⁾などの問題からも、海底腐植の化學的意義について検討を試みた。

しかるに、かくの如く海洋學的に、或は資源學的に重要な意義をもっている海底腐植自體の化學的性質については、未だ充分の検討がなされて居らず、殊に本邦においては、殆どその化學的研究がなされていない様に思われる。

而して、海底腐植の化學的組成が、その成因や環境により支配されるであろうことは、當然予測されるところであるが、本報においては、先づ陸性要因を最も多く反映し、また資源學的にも最も重要な役割を果たしている内灣の浅海底土を取上げ、S. A. Waksman⁽⁷⁾の方法に基き、その中に含まれている有機成分を研究し、その化學的組成や存在状態などについて、二三の考察を行つた結果について報告する。

なお、本研究の遂行に際し、御援助を賜つた本學鈴木昇教授、並に東北海區水産研究所谷田專治博士に對して深甚の謝意を表すると共に、終始協力を惜しまなかつた奥田泰造、中澤三武兩君に感謝する次第である。また、本研究費の一部は文部省科學研究費に仰いだ、ここに記して謝意を表する。

II. 試 料

本研究の實驗に供した底質試料は、昭和25年8月16日北海道膽振國有珠灣⁽²⁾より採取し、風乾した試料である。有珠灣は噴火灣奥に存在する胃袋狀の1灣で、海苔養殖場として知られてい

る。灣口の狹隘で割合深い(水深5.0米)個所と、灣奥の浅く、塩分の低い水域とより、試料を選定したが、それらの試料の性状を第1表に掲げた。

Table 1. Characters of air-dried samples.
(Deposits of Usu-bay, Hokkaido, Aug. 1950)

Sample number	U5	U7
Location	Neck of the bay	Inner part of the bay
Water depth (M)	5.0	1.2
Sight	M	M
organic carbon (%)	2.053	0.825
Total nitrogen (%)	0.171	0.067
NH ₃ -N (%)	0.002	0.001
NO ₃ -N (%)	0.001	0.009
Ignition loss (%)	8.829	4.593
Water (%)	6.262	4.042

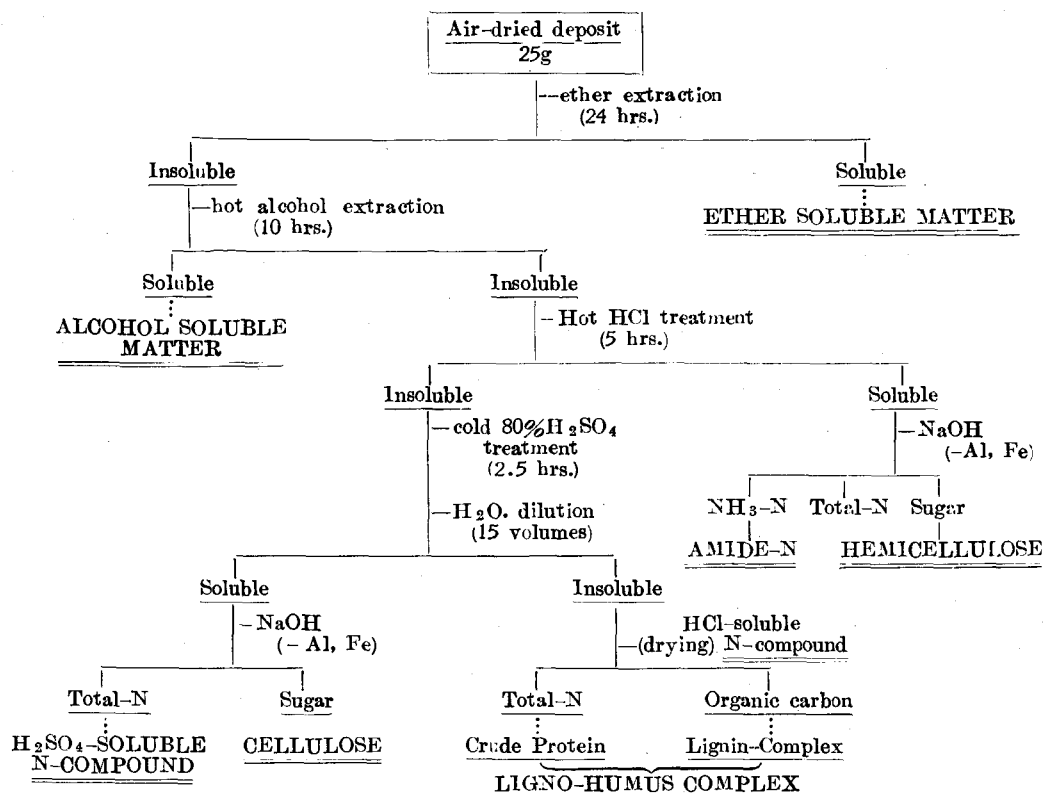
III. 實驗經過

(A) 浅海底土の有機成分の化學的組成：——

試料中に含まれている

主なる有機成分の組成を明かにするために、系統的有機分析を行つたが、その方法は主として、S. A. Waksman⁽⁷⁾が Buzzard-Bay 及び Gulf of Maine の底質試料について試みた近似的分析法を準用した。その方法の概要は第2表に示した通りである。即ち、先づ、風乾試料25gを24時間エーテル抽出を行う。抽出を終つた試料を更に95%熱アルコールを以て湯煎上で10時間浸出する。次に残滓に2%塩酸を加え、5時間溫浸、濾過、水洗する。濾液及び洗液を合して一定量とする。この一部について、夫々還元糖、NH₃-N 及び全窒素を定量する。この還元糖は Hemicellulose の、NH₃-N は Amide の含量を推定するのに役立つ。この際塩酸處理により

Table 2. Approximate organic analysis of marine humus.



多量の Fe 及び Al が溶出する。この Fe 及び Al は糖の定量を妨げるから、予め中和して沈澱除去する。塩酸処理後の試料は乾燥し、その 10g をとり、80%硫酸 10c.c. を加え、冷所で 25 時間作用せしめ、次に 15 倍容の水 (約 150c.c.) を加えて稀釋した後、3 時間煮沸し、濾過水洗する。その濾液及び洗液を合して、その一部をとり、それぞれ還元糖及び全窒素を定量する。その還元糖より、Cellulose 量を算出する。

Table 3. Organic composition of air-dried deposit (mg per 100g sample).

Constituent	U 5	U 7
Ether soluble matter	140	155
Alcohol soluble matter	680	573
Hemicellulose	124	9
Cellulose	199	20
Cold 80% H ₂ SO ₄ soluble N-compound	517	236
Lignin-humus complex	1,563	468
{ Insoluble crude protein	{ (99)	{ (18)
{ Lignin-complex	{ (1464)	{ (450)
Total	3,223	1,461

硫酸処理後の試料は乾燥し、その一部をとり、それぞれ有機炭素及び全窒素を定量する。この部分に残存している有機物は、抵抗性的大で、狭義の海底腐植と稱せられるものである。その含窒素化合物の C と N との % が動植物の蛋白質と同一と見做し、全窒素量に 6.25 を乗じて含窒素化合物の量とし、また全有機炭素量から含窒素化合物中の炭素量を減じて無窒素化合物中の炭素量を算出する。而して Waksman は、この

無窒素化合物はリグニン及びその變成物を主成分とするものであるとし、その炭素率は62%として計算している。

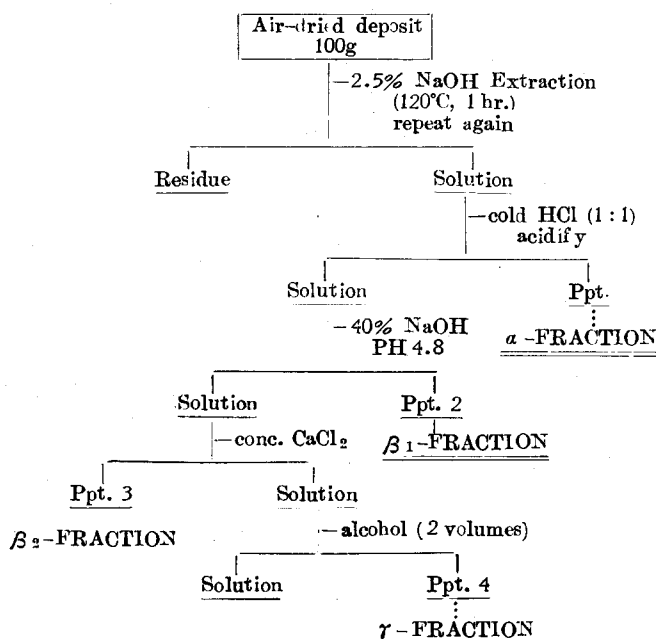
第3表は、この方法による分析結果を掲げたもので、風乾試料 100g 中に含まれている有機成分の組成を mg で表わしてある。

これらの結果より、灣口の深みの堆積物たる U5 と、灣奥の極めて浅い砂泥質の U7 とを比較して見ると、エーテル及び酒精に可溶性の脂肪様成分については余り差が認められないが、Cellulose 及び Hemicellulose については、有機質の沈積の多寡が明瞭に認められ、殊に抵抗性の強い腐植態の有機物の含量については確然たる差違が認められる。U7 においては腐植含量が全有機物量の約 $\frac{1}{2}$ であるのに対して一方 U5 においては約 $\frac{1}{3}$ を占めている。かゝる事實は、灣口においては、有機物の沈積が旺盛であると共に、その腐植化作用も進捗して、有機物の組成も漸次變化し、安定な Lignin- 腐植の形態となり海底に貯積されて行くことを示すものと考えてよいであろう。

(B) 海底腐植の分別：——

以上の有機成分の近似的分析結果によつても明かなように、海底土の有機物の約 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ が安定な腐植態をなしているのので、これらの腐植を抽出して、Waksman の方法⁽⁷⁾によつて4つのフラクションに分別した。その方法は第4表に示してあるが、風乾土 100g に 2.5% NaOH 溶液を加え、120°C で1時間抽出を行い、試料中の腐植を可溶化せしめる。この操作を反覆して、充分

Table 4. Fractional separation of marine humus



抽出を行う。その濾液を冷塩酸 (1:1) で中和し、更に中和に用いられた塩酸の量の半量を過剰に添加して充分酸性にすると、暗褐色の沈澱が出来る。この沈澱は α- 腐植と稱せられるフラクションで、これを水洗乾燥する。次に濾液を 40% NaOH 溶液で中和し、その pH を約 4.8 とする。この時、淡褐色の沈澱を生ずるが、これを分離水洗乾燥する。このフラクションを β₁- 腐植と稱する。更に濾液を濃 CaCl₂ 溶液で処理すると、褐色の沈澱が得られる。これが β₂- 腐植である。終りに、濾液に約 2 倍量の 95% 酒精を添加して放置すると沈澱が得ら

れる。これを分離し、酒精とアセトンで充分洗滌した後乾燥すると、γ- 腐植が得られる。第5表は、かくの如くして分離された腐植フラクションの収量の一例を示したものである。

(C) 海底腐植フラクションの化学組成：——

以上の如く分離した腐植フラクションについて、それぞれ有機炭素、全窒素及び灰分を定量し

Table 5. An example of humus-separation
(mg per 100g of air-dried deposit).

fraction	U5	U7
α -fraction	836	205
β_1 -fraction	9,818	5,302
β_2 -fraction	235	494
γ -fraction	664	215

Table 6. Chemical compositions of humus fractions.

	fraction	organic carbon (%)	total-N (%)	C/N	ash (%)
U5	α	60.29	3.963	15.7	5.01
	β_1	3.70	0.312	11.9	90.71
	β_2	14.52	0.946	15.4	71.36
	γ	15.82	1.242	12.7	64.05
U7	α	63.31	3.971	15.7	4.83
	β_1	2.10	0.182	11.5	86.02
	β_2	3.24	0.201	16.2	88.72
	γ	3.72	0.675	12.9	76.03

Table 7. Presumption of chemical constituents of humus fractions.

(1) α -fraction

	organic constituent	Content (%) of the constituent	Organic-C (%) in the constituent	C-ratio of the constituent
U5	crude protein	24.77 (A)	12.39 (B)	50 (C)
	Non-N-compound	70.23 (D)	47.90 (E)	68 (F)
U7	crude protein	24.82	12.41	50
	Non-N-compound	70.93	49.90	71

$\therefore$ Non-N-compound.....Lignin-complex (?)

$\therefore$ α -fractionLigno-protein complex (?)

(2) γ -fraction

	organic constituent	Content (%) of the constituent	Organic-C (%) in the constituent	C-ratio of the constituent
U5	crude protein	7.76	3.88	50
	Non-N-compound	64.05	11.94	42
U7	crude protein	4.22	2.11	50
	Non-N-compound	80.03	6.61	41

$\therefore$ Non-N-compound..... carbohydrate (?)
(uronic polymer)

$\therefore$ γ -fraction.....carbohydrate-protein complex (?)

Note: (A)=(total-N) $\times$ 6.25; (B)=(A) $\times$ (C)
(D)=100-(A)-(ash); (E)=(organic-C)-(B)
(F)=(E)/(D)

た結果が第6表である。

これによれば、 β_1 -及び β_2 -フラクションの主成分となるものは無機物で、有機物は10～15%にすぎない。この無機成分の主體をなすものは、酸にも不溶で珪酸の様に思われる。従つてフラクションの収量に於て、 β_1 -及び β_2 -が大量を占めているように見えるが、その主體が無機成分であつて見れば、NaOH可溶の腐植成分の重要なフラクションは、むしろ α -フラクションと考えるのが至當で、 γ -フラクションがこれに亞ぐ。而して、こゝに甚だ興味ある點は、それぞれ海底形態や海洋學的條件を異にする二試料より分離された α -及び γ -フラクションのC/Nがいづれも極めて類似していることである。これは、それらの各個のフラクションの化學的組成の一致を示唆する様に思われるので、次に、これらの二つのフラクションの化學組成を更に吟味して、その具體的な存在形態について推定を試みた。

(D) 海底腐植フラクションの化學組成の吟味：——

海底腐植の主要成分たる α -及び γ -フラクションについて、その有機炭素、全窒素、灰分などの量から、それぞれ含窒素化合物(粗蛋白質)及び無窒素化合物の量を算出し、兩者の結合形態を推定した。その方法及び結果は第7表に掲げた通りである。即ち、粗蛋白質量は常法の如く、全窒素量に6.25を乗じ、その中に含まれている炭素量は粗蛋白質の50%とした。また、無窒素化合物量は、100より粗蛋白質量及び灰分を減じて求められ、また、その中に含まれ

Table 8. Amino-acids in humus fractions.

Amino-acid	α	β_1	β_2	γ
Glutamic acid	+	+	+	+
Aspartic acid	+	+	+	+
Glycine	-	+	-	-
Tyrosine	+	-	-	-
Alanine	+	+	+	+
Valine	+	+	+	+
Leucine	+	+	+	+
Iso-leucine	+	-	-	-
Cystine	+	+	+	+

Waksman⁽⁷⁾が Gulf of Maine 其他の底質について行つた結果と極めてよく一致して甚だ興味深いものがある。而して、有珠灣底質の場合も、米國における結果と同様、 α -フラクシオンはリグニン蛋白複合体 (Ligno-Protein Complex), γ -フラクシオンは炭水化物・蛋白複合体 (Carbohydrate-Protein Complex) と推定してよいであろう。また、 γ -フラクシオンの炭水化物は Waksman が他の報告⁽⁸⁾⁽⁹⁾ において指摘しているように、ウロン酸重合體を主體としたものと思われるが、確認を行わなかつた。

(E) 海底腐植フラクシオンのアミノ酸組成：—

D. I. Davidson 等⁽¹⁰⁾が土壤有機物のフラクシオンについて行つた方法に基き、海底腐植の各フラクシオンについて、ペーパークロマトグラフ法によるアミノ酸の検出を試みた。即ち、分離した各フラクシオンを稀塩酸で加水分解した後、減壓濃縮を反覆して残存している塩酸の大部分を除去してから、更に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で中和したものについて、ペーパークロマトグラフ法を行つた。展開剤としては、石炭酸 (90% 水飽和) 及びルチジン (水飽和) を用いて、二次元法で展開させ、常法によりアミノ酸を検出した。その確認されたアミノ酸は第8表に掲げたグルタミン酸、アスパラギン酸、グリシン、チロシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン及びシスチンなどであるが、これらは土壤有機物の場合と類似している。この他に二、三の未確認のスポットが存在するが、これらについては別の機会に検索したいと思つている。

IV. 總 括

北海道有珠灣の浅海底土の有機成分を分析して、その有機組成の概要を明かにした。その結果海底土の有機質の $\frac{1}{2}$ 乃至 $\frac{2}{3}$ が海底に於て變成された安定な腐植態の有機質によつて占められていることが判つた。次に 2.5% NaOH 溶液を以て腐植を可溶化抽出し、 α -, β_1 -, β_2 - 及び γ - の4つのフラクシオンに分別した。更にこれらのフラクシオンの有機炭素、全窒素及び灰分を定量した。而して、海底腐植の主要成分たる α - 及び γ - フラクシオンについて、その構成々分の推定吟味を試み、その存在形態が、それぞれリグニン蛋白複合体及び炭水化物・蛋白複合体であろうと推論した。これらの結果は、いづれも S. A. Waksman が米國東海岸の底質試料について行つた結果と、極めてよく一致して甚だ興味深い。更に、各フラクシオンのアミノ酸組成を知るため、ペーパークロマトグラフ法によりアミノ酸の検索を行つた。それによれば、大體9種のアミ

ている炭素量は全有機炭素量より、粗蛋白質態-炭素量を減じて計算される。かくの如き推定に基き計算を行うと、 α -フラクシオンの無窒素化合物の炭素率は、U5及びU7について、それぞれ68%及び71%となり、リグニンの平均炭素率と類似し、また γ -フラクシオンについては、その無窒素化合物の炭素率は、それぞれ42%及び41%で、炭水化物の平均組成と類似している。かゝる結果は、

ノ酸が確認されたが、その他にも、二、三の未確認のスポットが存在した。この確認された構成アミノ酸は、陸上の土壤有機物フラクションに関する検索の結果と類似して、この浅海底土の有機成分の起源が、多く陸性因子に歸因することを示して居る様に見える。

V. 文 献

- (1) 加藤健司, 石塚孝成 (1949): 海洋底質の化學的研究. 第1報 陸奥灣に於ける底質腐植の分布に就いて. 水産學雜誌. 第54號, 7—12頁.
- (2) 加藤健司, 谷田專治, 奥田泰造 (1951): 有珠灣の水質及び底質について. 北水試研究報告. 第8報. 39—68頁.
- (3) 加藤健司, 奥田泰造 (1950): 北海道北西海域漁場の環境要因としての海洋底質について. 北部日本海深海魚田調査報告, 第1報, 15—35頁. (小樽市北部日本海深海魚田調査協會)
- (4) 加藤健司 (1951): 海洋底質の化學的研究 第3報 北海道北西海域に於ける海底腐植の分布に就いて. 北大水産學部研究彙報, 第2卷, 第3號, 10—30頁.
- (5) 加藤健司, 奥田泰造 (1949): 同上, 第2報 海洋底質の接觸分解作用に就いて. 水産學雜誌, 第54號, 13—20頁.
- (6) 加藤健司, 奥田泰造 (1952): 同上, 第5報 海底土による海水溶存酸素消費作用について. 北大水産學部研究彙報, 第2卷, 第4號, 281—292頁.
- (7) Waksman, S. A. (1932): On the distribution of organic matter in the sea bottom and the chemical nature and origin of marine humus. *Soil Sci.* Vol. 36, pp. 125—147.
- (8) Waksman, S. A., Carey, C. L., and Reuszer, H. W. (1933): Marine bacteria and their role in the cycle of life in the sea; I. Decomposition of marine plant and animal residues by bacteria: *Biol. Bul.* vol. 65, pp. 57—79.
- (9) Waksman, S. A., and Reuszer, H. W. (1932): On the origin of the uronic acids in the humus of soil, peat and composts. *Soil Sci.* Vol. 33, pp. 145—151.
- (10) Davidson, D. I., Sowden, F. J., and Atkinson, H. J. (1951): Application of paper chromatography to identification and quantitative estimation of amino acids in soil organic matter fractions. *Soil Sci.* Vol. 71 pp. 347—352.

(水産科學研究所業績 第116號)