



Title	海洋堆積物中のアミノ酸の分布に及ぼすフミン物質の役割
Author(s)	米田, 義昭; MAITA, Yoshiaki; 門谷, 茂 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 33(2), 94-105
Issue Date	1982-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23790
Type	departmental bulletin paper
File Information	33(2)_P94-105.pdf



海洋堆積物中のアミノ酸の分布に及ぼすフミン物質の役割[†]

米田 義昭*・門谷 茂**・深瀬 茂***

Role of Humic Substances on Amino Acid
Distribution in Marine Sediments

Yoshiaki MAITA*, Shigeru MONTANAI** and Shigeru FUKASE***

Abstract

Humic acid (HA) and fulvic acid (FA) were extracted from the Okhotsk Sea sediment. Elementary composition (C, H, N), amino acid contents and infrared spectra of HA and FA were examined.

The elementary composition of HA and FA are C: 44.2, H: 4.9, N: 3.5 and C: 6.2, H: 2.1, N: 0.52% on the average, respectively. The infrared analyses show the characteristic absorption at 1640 cm^{-1} (peptide amide).

The abundance of amino acids present in humic compounds indicates that they are the main structural constituents of the peripheral portion. Seventeen different amino acids were found in the acid hydrolysate of HA and FA. The total quantity of amino acids ranged from 26 to 560 $\mu\text{g/g}$ and from 50 to 217 $\mu\text{g/g}$ dry sediments in HA and FA, respectively.

In a deeper layer of sediment core, the amino acids of FA increased relative to HA and finally occupied 34% of total amino acids in sediment samples. This suggests that FA serves as a reservoir of amino acids in marine sediments.

結 言

海洋堆積物中の窒素化合物は、蛋白質とその分解生成物および他化合物との重・縮合化合物が主要なものであり、存在形としては変質したり、あるいはそのままの形で保持されている蛋白質や、分解生成成分としてのアミノ酸やアミノ糖・アミンなどがこれまでに報告されている¹⁾⁻⁹⁾。

アミノ化合物は、続成変化の中でフミン化反応と呼ばれる複雑な経路を通して重・縮合化合物を形成してゆくことが知られている。フミンやケロジェンと呼ばれている高分子有機物は、海洋堆積物中では、有機窒素化合物の大きな部分を占めている。

近年、この海洋性フミン物質によって種々のアミノ酸が取り込まれることが報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。この事実は個々のアミノ酸の海洋性フミン物質との親和性を明らかにする手懸りとなる。

† 北海道大学水産学部北洋水産研究施設業績第 148 号
(Contribution No. 148 from the Research Institute of North Pacific Fisheries, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

* 北海道大学水産学部北洋水産研究施設海洋生産学部門
(Division of Marine Biochemical Science, Research Institute of North Pacific Fisheries, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

** 香川大学農学部海水利用学講座
(Laboratory of Sea Water Chemistry, Faculty of Agriculture, Kagawa University)

*** 北海道大学水産学部海洋化学講座
(Laboratory of Marine Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

そこで、本研究では、海洋性フミン物質中のアミノ酸の分布を調べ、このフミン物質が海洋堆積物中のアミノ酸の保存にどのような役割をはたしているのかについて見積ることを目的とした。

試料および分析方法

分析に供した柱状堆積物試料の採取位置・水深・柱状試料の長さ等を Table 1 に示す。柱状試料は、ソビエト連邦の海洋調査船 D. Mendeleev 号による 1974 年 7~8 月の航海 (13th Cruise) によって得た。試料採取にはピストンコアラーを用いた。柱状試料は、船上にて一定間隔に切断し、冷蔵保存 (3°C) したものを、実験室内で室温にて減圧乾燥し、0.25 mm の篩にかけ分別した。堆積物中の有機態炭素、窒素については、0.25 mm の篩を通過したものについて、柳本社製の MT-500 型 CN アナライザーを用いて同時定量した。

Table 1. General description of sediment core collected from the Okhotsk Sea.

St. 945	
Latitude (N)	53°53'
Longitude (E)	149°00'
Water depth (m)	1070
Core length (cm)	527
Sediment type	0-60 cm; diatom-ooze 60 cm<; clayey
Colour	light olive

フミン酸とフルボ酸の単離

海洋堆積物からのフミン酸およびフルボ酸の単離は Kononova の方法¹²⁾に準じて、以下の様な方法で行なった。0.25 mm の篩を通過した乾燥堆積物試料約 60 g を精秤し、円筒濾紙に入れ、ソックスレー抽出器を用いて、ベンゼン・メタノール・アセトン混合液 (5:1:1) を試料の約 10 倍量入れ約 14 時間連続抽出した。この様な有機溶媒処理によって、ピチューメン (Bitumen) と呼ばれる物質を抽出除去した試料をデシケーター中にて減圧乾燥し、三角フラスコに移す。これに 0.1 M ピロリン酸ナトリウムと 0.1 N 水酸化ナトリウムの混液 (V/V1:1) を試料の約 10 倍量加えて、時々振盪させながら約 24 時間抽出を行った。この操作は 4 回繰り返した。この様にして得られた抽出液を GF/C フィルターで濾過し、濾液を希硫酸で pH 1 に調整した後、30~40°C の湯浴で温浸後、約 18 時間室温にて放置し沈澱を熟成した。

この沈澱物を遠心分離し、よく水洗した後、減圧乾燥したものをフミン酸区分とした。溶液は透析チューブを用いて流水中で 2 昼夜透析した後、減圧乾燥したものをフルボ酸区分とした。分析手順の概要は、Fig. 1 に示すとおりである。

元素分析

フミン酸約 2 mg およびフルボ酸約 5 mg を精秤し、CHN コーダー (柳本社製 MT-2 型) を用いて炭素・水素・窒素の同時定量を行なった。

アミノ酸

アミノ酸とフルボ酸の各 20~50 mg を精秤し、試料 10 mg につき 1 ml の 6 N-HCl を加えて、24 時間加水分解した。総べての加水分解は、窒素ガスで満した密閉ガラス管内で 105°C にて行なった。加水分解後、GF/C フィルターで濾過して残渣を除去し、濾液は硫酸デシケーター中で乾固させた。これに pH 2.2 のクエン酸緩衝液 2 ml を加えて溶かし、その一部を液体クロマトグラフ (日立製作所製 034 型) に供し、アミノ酸の定性および定量を行った。

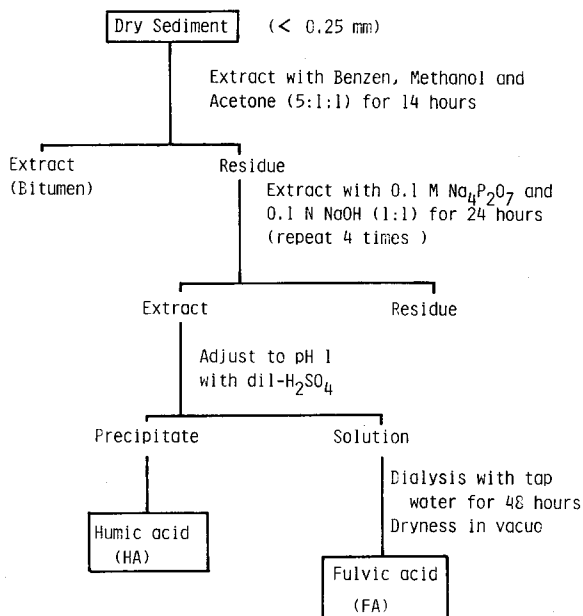


Fig. 1. Sequence of sediment handling procedures.

赤外分光分析

フミン酸およびフルボ酸の加水分解前後のものを試料として、各々 3mg 程度を精秤し、700mg の KBr に混入し、充分混合し微粉にしたものを脱気しながら高圧をかけ透明な錠剤を作り、赤外分光分析機（日本分光社製 DS-301 型）を用いて分析した。

結 果

元素分析

オホーツク海堆積物 St. 945 の上下 9 層のフミン酸およびフルボ酸中の炭素・水素および窒素の重量百分率の総和は、Table 2, 3 に示す様に、フミン酸で平均 52.6%，フルボ酸では平均 8.8% であ

Table 2. The contents of organic carbon, hydrogen, and nitrogen in humic acid.

Depth (cm)	H wt. %	C wt. %	N wt. %	C/N wt. ratio
0- 10	5.0	41.0	3.8	10.7
60- 70	5.3	41.6	3.9	10.6
120-130	6.1	51.0	4.2	12.2
180-190	6.2	52.6	4.4	12.1
230-240	4.6	38.8	3.5	11.1
310-320	5.0	45.2	3.4	13.3
370-380	3.9	43.5	2.8	15.5
440-454	4.8	49.5	3.4	14.6
505-515	3.3	34.9	2.2	15.9
Ave.	4.9	44.2	3.5	—

Table 3. *The contents of organic carbon, hydrogen, and nitrogen in fulvic acid.*

Depth (cm)	H wt. %	C wt. %	N wt. %	C/N wt. ratio
0-10	1.5	3.1	0.32	9.7
60-70	2.0	5.4	0.60	9.0
120-130	1.8	4.4	0.61	7.2
180-190	1.6	3.0	0.34	8.8
230-240	2.3	5.4	0.61	8.9
310-320	2.1	6.8	0.55	12.4
370-380	2.1	6.8	0.55	12.6
440-454	2.3	8.4	0.58	14.5
505-515	3.1	12.5	0.49	25.5
Ave.	2.1	6.2	0.52	—

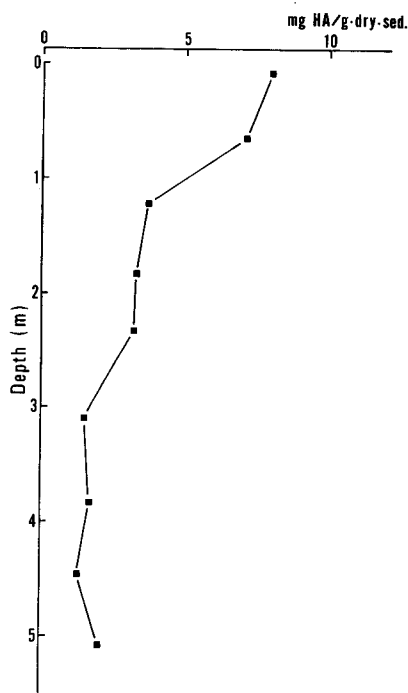


Fig. 2. Vertical distribution of humic acid extracted from marine sediment core.

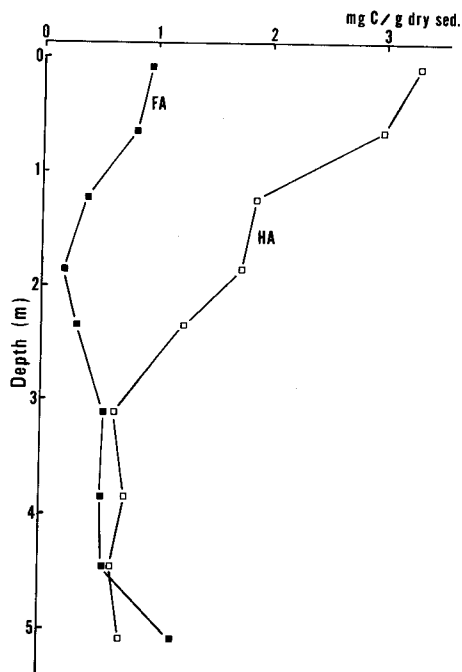


Fig. 3. Vertical distribution of humic-carbon and fulvic-carbon in marine sediment core.

り、フルボ酸については、非常に有機物含有量の小さいものだった。

堆積物から単離したフミン酸量の鉛直変化を Fig. 2 に示す。フミン酸の収量は、8.0~1.3mg/g dry sediment の範囲で下層に向かって減少してゆく傾向がみられた。堆積物中のフミン酸とフルボ酸の含有量を収量から比較することはできないので、有機炭素含有量を使い、それらの堆積物乾重量1グラム当りのミリグラムに換算したのについてみると、Fig. 3, Table 4 および Table 5 の様になる。

これから明らかな様に、フミン酸の方がフルボ酸より有機炭素含有量が多い。その差の大きい表層では、フミン酸の方が4倍程度大きい値となっていた。フルボ酸については、0.19~1.14 mg C/g dry sediment の範囲で変動し、その変動幅はあまり大きくなく、また、変化の傾向もきわだつたものはなかった。しかしながら、フミン酸の方は表層より深層に向けて急激に減少し、変動幅は約2.6 mg C/g dry sediment であり、最深部ではフルボ酸を下まわっていた。

Table 4. Percent distribution of organic carbon in humic acid and fulvic acid.

Depth cm	HA-C	FA-C	Total-C	HA-C/ Total-C	FA-C/ Total-C	(HA+FA)-C/ Total-C
	mg/g dry sediment			wt. %	wt. %	wt. %
0-10	3.28	0.91	21.0	16	4.3	20
60-70	2.95	0.79	20.0	15	4.0	19
120-130	1.89	0.38	4.45	43	8.5	51
180-190	1.74	0.19	4.35	40	4.4	44
230-240	1.24	0.33	4.56	27	7.2	34
310-320	0.68	0.58	5.04	14	12	25
370-380	0.74	0.54	5.55	13	9.7	23
440-454	0.64	0.58	7.04	9.1	8.2	17
505-515	0.70	1.14	5.60	13	20	33

Table 5. Percent distribution of organic nitrogen in humic acid and fulvic acid.

Depth cm	HA-N	FA-N	Total-N	HA-N/ Total-N	FA-N/ Total-N	(HA+FA)-N/ Total-N
	μg/g dry sediment			wt. %	wt. %	wt. %
0-10	304	91	1.48	21	6.1	27
60-70	277	88	1.38	20	6.4	26
120-130	155	53	0.60	26	8.8	35
180-190	145	22	0.59	25	3.7	28
230-240	112	38	0.71	16	5.4	21
310-320	51	47	0.71	7.2	6.6	14
370-380	48	43	0.73	6.6	5.9	13
440-454	44	40	0.81	5.4	4.9	10
505-515	44	45	0.72	6.1	6.3	12

次にフミン酸とフルボ酸の各々の中に含まれている有機態炭素・水素および窒素の相対量の鉛直変化についてみてみる (Table 2, 3)。フミン酸中での窒素と水素は、下層に向かってほぼ同じ減少率であり、相対量は若干減少していたが、炭素については変動幅が非常に大きかった。C/N についてみると、下層に向かって漸増する傾向がみられた。

またフルボ酸については、前述した様に大部分が無機成分であるために、炭素・水素および窒素の相対量は、フミン酸に比べて非常に小さな値となっていた。窒素については0~10cm, 180~190cm層で、いくぶん小さな値となっていたが、他はほとんど同じ値で一定とみなすことができる。炭素と水素は、下層に向かって相対的に増加しており、C/N もフミン酸と同様に下層に向かって増加していた。以上のことから、フミン酸、フルボ酸ともに深層になる程、炭素の豊富な有機物へと変化していることがうかがえる。

アミノ酸

フミン酸およびフルボ酸を酸加水分解することにより、それらの構成アミノ酸の種類と量的変化に

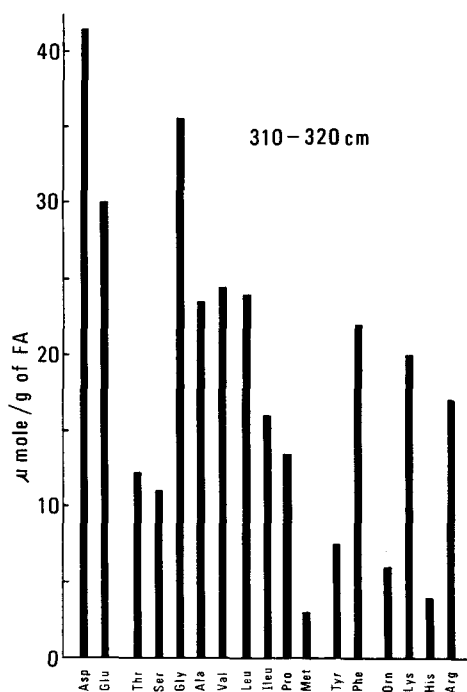


Fig. 4. Histograms of amino acid composition in humic acid.

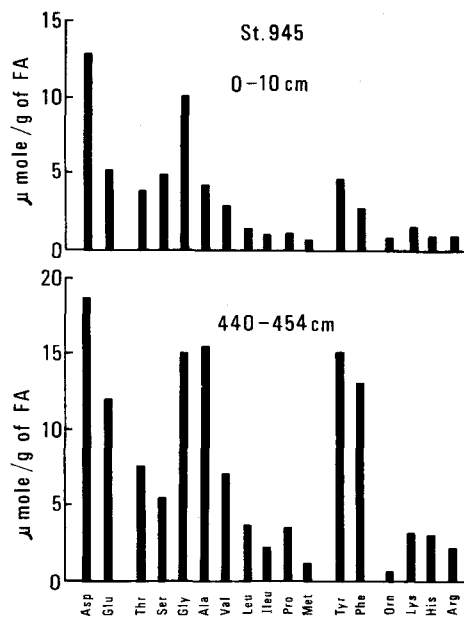


Fig. 5. Histograms of amino acid composition in fulvic acid.

Table 6. Interpretation of infrared spectra of humic acid and fulvic acid in sediment.

Peak No.	Wave No.	Interpretation
1	3400-3450	Water, OH stretch
	3330	Peptide NH
2	3000-3330	Amide II
3	2920	Aliphatic CH ₂ , CH ₃
4	1720	Aliphatic ketone
5	1640	Peptide amide
6	1620	Aromatic or quinone C=C, conjugated C=O
7	1540	Amide II
8	1410-1460	Aliphatic chain
9	1405	NH ₄ ⁺
	1205	-C-O- band (acid, phenol, aromatic ether)
10	1170	-O-C- band (ether)
11	1100	Amorphous silica
12	1050	Glycosidic linkage
13	910	Olefinic OH

ついて検討した。フミン酸・フルボ酸から 17 種類のアミノ酸が検出された。一例を Fig. 4 と 5 に示す。

フミン酸の各試料中のアミノ酸含有量は、下層にいく程減少している (Fig. 6)。検出されたアミノ酸を、酸性アミノ酸・中性アミノ酸・芳香族アミノ酸・塩基性アミノ酸 (含硫アミノ酸は絶対量が少

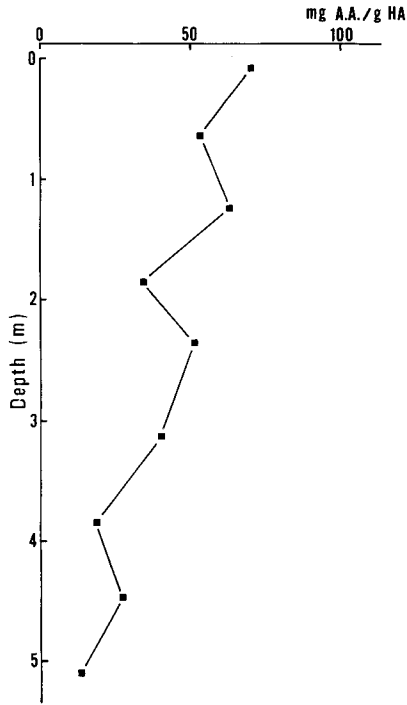


Fig. 6. Vertical distribution of amino acid in humic acid.

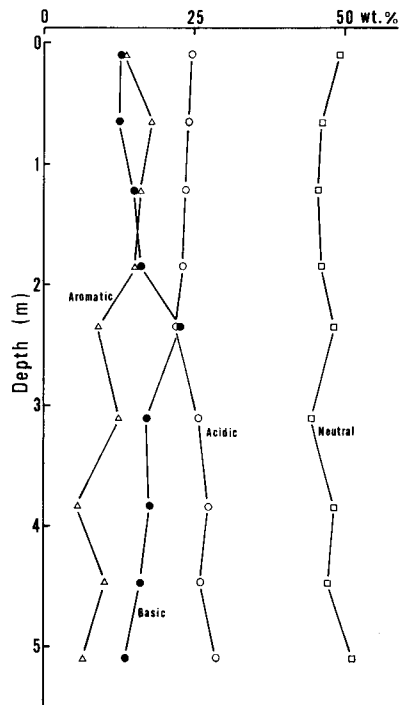


Fig. 7. Vertical changes in the relative abundance of acidic, basic, neutral, and aromatic group to total amino acid in humic acid.

Table 7. Comparison of elementary composition of humic acid.

Location	C	H	N	Reference
	(%)			
Bering Sea	49.2-54.8	6.1-7.2	2.8-3.6	13)
Atlantic Ocean (Nova Scotia)	52.8-54.1	5.7-6.6	5.6	14)
Sagami Bay, Suruga Bay	52.7-53.6	5.5-6.0	4.3-5.8	15)
East China Sea	40.8-54.3	5.4-6.2	3.8-5.8	16)
Okhotsk Sea	34.9-52.6	3.3-6.2	2.2-4.4	This work

ないので除く) の4つのグループに分類し, それぞれの総量に占める割合を重量パーセントで示す (Fig. 7)。

中性アミノ酸は, ほぼ一定の値で全層を通じて約40から50%を占め最も多い。塩基性アミノ酸については表層から2.4m深まで増加し, それで深から最深部まで漸減していた。酸性アミノ酸は, 塩基性アミノ酸と逆の傾向を示していた。各深度とも, 塩基性アミノ酸と酸性アミノ酸の相方を合計すると, 総量の約40%を占めていた。芳香族アミノ酸は, 変動しながら下層に向かって漸減していた。

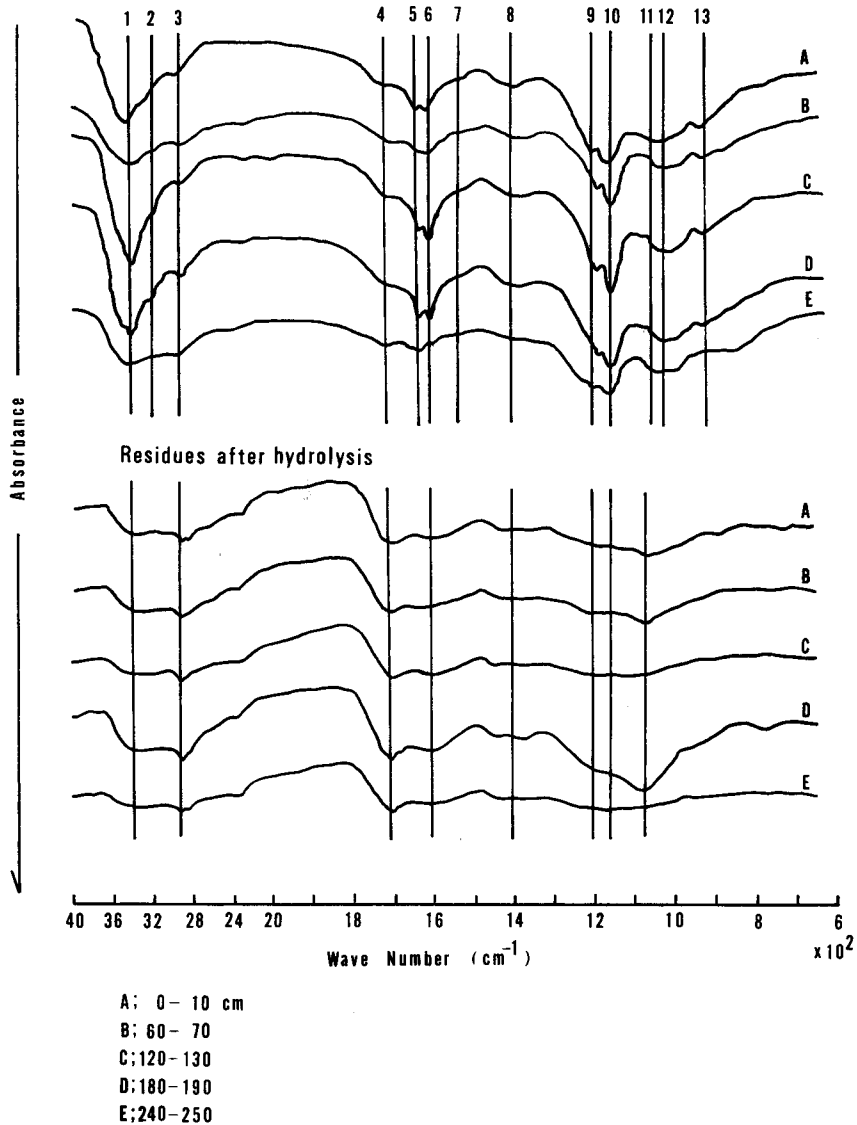
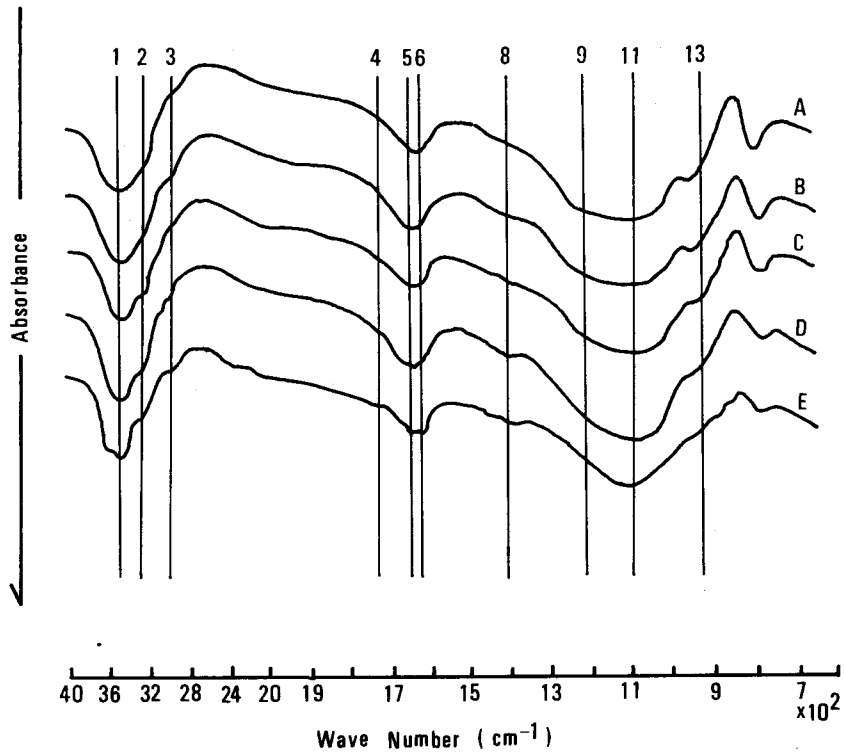


Fig. 8. Infrared spectra of humic acids and of the residues after hydrolysis.

フルボ酸のアミノ酸組成については、Fig. 5にも一部示した様に、酸性アミノ酸に比べて塩基性アミノ酸の含有量が少ないこと、また下層部で芳香族アミノ酸の占める割合が増加しているのが特徴であった。

赤外分光分析

フミン酸とフルボ酸およびフミン酸の加水分解残渣について赤外分光分析を行なったところ、Fig. 8, 9およびTable 6に示した様に、フミン酸については13個、フルボ酸では10個、フミン酸の加水分解残渣では、8個の特徴的なピークが得られた。



- A: 0-10 cm
- B: 60-70
- C: 120-130
- D: 180-190
- E: 240-250

Fig. 9. Infrared spectra of fulvic acids.

3400~3450 cm^{-1} 付近の幅広い吸収帯は、N-H の結合によっても一部引き起こされるが、大部分は水素結合した水酸基によっていると思われる。アルカンの特性吸収としては、メチレン基およびメチル基の伸縮振動によるものが 2920 および 1410~1460 cm^{-1} 付近に現われている。1640 と 1540 cm^{-1} の吸収は、ペプチド鎖の鍵吸収帯のアミド I とアミド II にそれぞれ帰属すると考えられる。1050 cm^{-1} の吸収帯は、多糖類やセルロースのエーテルの C-O 伸縮振動によっているものと思われる。いずれの試料にも共通して認められる 1720 cm^{-1} のものは、カルボニル基の特性吸収である。

考 察

フミン酸中に含まれている有機態炭素・水素および窒素の相対量の鉛直変化を Table 2 に示したが、他の海域の堆積物から抽出されたフミン酸の元素組成と比較してみると Table 7 の様にまとめることができる。

Bordovskiy¹³⁾ の報告しているベーリング海堆積物の値は、炭素 49.2~54.8%・水素 6.1~7.2% お

よび窒素 2.8~3.8% であり、著者らのオホーツク海堆積物の値と比較的良く似ていた。また、Rashid と King¹⁴⁾ が報告している大西洋堆積物についての値と、Saito と Hayano¹⁵⁾ による駿河湾と相模湾から得たフミン酸の値は、非常に良く一致していた。渡辺ら¹⁶⁾ の報告による東支那海のフミン酸組成は、オホーツク海のものに似ていた。

これらの元素組成の差異をもたらしている要因については、フミン酸の原料物質と生成の場の相違が上げられるが、今のところ個々のフミン酸の元素組成を決める主要因を特定するまでには至っていない。

Table 4 に示すように、物理化学的な変質過程へ移行していると思われる 1.2 m 以深で、フミン酸中の炭素 (HA-C) と全有機態炭素 (Total-C) の比は、深度と共に漸減傾向にあった。また、フミン酸中の炭素とフルボ酸中の炭素 (FA-C) を加えたもの (HA+FA) と全有機態炭素の比についても同様であり、これは 1.2 m 以深でアルカリ抽出不可能な有機物が増加しているものと考えられる。

このアルカリで抽出できない不溶性の重合体は、一般にケロジェン (Kerogen) と呼ばれているものである。上記のことを言い換えると、1.2 m 以深では有機物の物理化学的な分解の後、新しい別の有機物の再合成が行なわれているものと推察される。量的にみてフルボ酸よりは、フミン酸の方がケロジェンに変化している可能性が大きい。このことについては、Nissenbaum ら¹⁷⁾ が ¹³C を用いたフミン酸・フルボ酸およびケロジェンの分析の結果、既に言及している。そして、この深層部分でアルカリ抽出できなかった有機物を総べてケロジェンだとすると、堆積物中の有機物の 40~70% がそれに相当することになる。

炭素の場合と同様に、窒素についても全窒素に対するそれらの比は、Table 5 に示すように、おおむね炭素と同様なことが言えるが、フミン酸はフルボ酸に比べて、より窒素の脱離の傾向が強い。フミン酸・フルボ酸を単離したものと同一の柱状堆積物中での全アミノ酸が、表層から急激に分解を受け減少することは、すでに報告¹⁸⁾したが、フミン酸中の窒素の脱離はアミノ酸の分解あるいは遊離に帰因するものと考えられる。

堆積物から抽出したフミン酸・フルボ酸中には多量のアミノ酸が含まれている (Fig. 4, 5)。その存在形については、フミン酸・フルボ酸の赤外分光分析の結果によると、1640 cm⁻¹ 付近にペプチド鎖のものと思われる吸収帯が存在するので、この帰属を明確にする目的で、6 N-HCl 加水分解後のフミン酸の赤外分光分析を行なった。その結果、加水分解処理によって 1640 cm⁻¹ の吸収帯は、ほぼ完全に消失することから、この吸収帯は、ペプチド結合によるものと推定した。これが正しければ、フミン酸中のアミノ酸は一部ペプチドとして保持されていると推察することが可能である。

これまでにフミン物質中のアミノ酸組成についての報告は数少ないが、Rashid¹⁹⁾ は、フミン酸とフルボ酸のアミノ酸組成をそれぞれ、塩基性アミノ酸；18.10%・酸性アミノ酸；26.34%・中性アミノ酸；45.38%・芳香族アミノ酸；9.12% と報告している。オホーツク海堆積物では、Fig. 5~7 にも示した様に、フミン酸でもフルボ酸についても組成比がこれに良く類似したものである。フミン酸とフルボ酸のアミノ酸組成の相違として、フルボ酸には芳香族アミノ酸が濃縮される傾向がみられ、このアミノ酸がフルボ酸の骨格形成に関与している可能性も考えられる。

このフミン酸・フルボ酸中のアミノ酸が、堆積物中のアミノ酸総量に占める割合 (Table 8) は比較的深度の浅い部分では、フミン酸に含まれているアミノ酸が多く、全アミノ酸に対して 15~44% を占めているが下層部になると逆にフルボ酸態のアミノ酸が相対的に増えていることがわかる。表層から数十 cm までは急激な微生物分解を受けている層であり、微生物に利用され易い形態のアミノ酸が多いと思われ、フミン物質 (フミン酸+フルボ酸) 中に保持されているアミノ酸は、高々 20% 程度に過ぎないが、下層部では 40% 近くを占めており、アミノ酸の堆積物中での保存に果たすフミン酸、フルボ酸の役割がきわめて大きいことを示している。

Table 8. Depth distribution of amino acid in humic acid, fulvic acid, and sediment core.

Depth (cm)	TAA*	HA-AA**	FA-AA***	HA-AA/TAA	FA-AA/TAA
	($\mu\text{g/g-dry sediment}$)			(%)	
0-10	3333	560	217	16.8	6.5
60-70	2737	376	191	13.7	7.0
120-130	527	233	65	44.2	12.3
180-190	433	112	70	25.9	16.2
240-250	490	163	50	33.2	10.2
310-320	396	60	170	15.2	43.0
370-380	537	31	152	5.8	28.3
440-454	471	35	124	7.4	26.3
505-515	557	26	191	4.7	34.3

*; Total amino acids, **; Amino acids in humic acid,
***; Amino acids in fulvic acid

フミン酸およびフルボ酸中の全窒素に対してアミノ酸の形で含まれている窒素の割合を深度についてみると (Table 8). フミン酸における Amino-N/HA-N の値は、下層に行く程減少しており変動範囲は 44~5% であり, Rashid¹⁹⁾ が報告している平均 26% と比べ、その変動巾が大きい。つまり我々の研究では、フミン酸中の窒素の数%から数十%が結合した形のアミノ態窒素であり、残りの窒素はフミン酸を構成している骨格元素として存在しているものと考えられる。

一方、フルボ酸についてはアミノ態窒素は堆積物表層で最も小さな値 6.5% から、下方に向い変動しながらも増加を示した。フルボ酸中のアミノ酸は下層部で濃縮されている傾向があり、フルボ酸自体がアミノ酸を骨格としていると思われる程である。Rashid¹⁹⁾ は Amino-N/FA-N の値を平均 24% と報告しているが、オホーツク海の下層部の値にはほぼ一致している。フルボ酸は、Table 3 にも示した様に窒素は平均して約 0.5% しか含んでおらず、そのほとんどは無定形のシリカを中心とした無機物であったが、下層部ではアミノ酸総量の約 30~40% を担っており、堆積物中でのアミノ酸の良いリザーバーとなっていることがわかる。

謝 辞

この研究に当り、オホーツク海堆積物試料の採取および前処理をしていただいた東海大学札幌校舎、石井次郎教授に対し、また、研究遂行上助力いただいた広川明子並びに清水洋一の両氏 (水産学士、北海道大学) に対し、厚く感謝の意を表します。なお、この研究の一部は昭和 53 年度文部省科学研究費補助金 (課題番号 364190, 代表者、米田義昭) によった。

文 献

- 1) Degens, E.T., Reuter, J.H., and Shaw, K.N.F. (1964). Biochemical compounds in offshore California sediments and sea waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 45-66.
- 2) Erdman, J.G., Marlett, E.M., and Hansen, W.E. (1956). Survival of amino acids in marine sediments. *Science* **124**, 1026.
- 3) Rittenberg, S.C., Emery, K. O., Hülsemann, J., Degnes, E.T., Fay, R.C., Reuter, J.H., Grady, J.R., Richardson, S.H., and Bray, E.E. (1963). Biogeochemistry of sediments in experimental mohole. *Jour. Sed. Petr.* **33**, 140-172.
- 4) Bordovskiy, O.K. (1965, a). Sources of organic matter in marine basins. *Mar. Geol.* **3**, 5-31.

- 5) Bordovskiy, O.K. (1965, b). Accumulation of organic matter in bottom sediments. *Mar. Geol.* **3**, 33-82.
- 6) Clarke, R.H. (1967). Amino-acids in recent sediments off south-east Devon, England. *Nature* **213**, 1003-1005.
- 7) Aizenshtat, Z., Baedeker, M.J., and Kaplan, I.R. (1973). Distribution and diagenesis of organic compounds in JOIDES sediment from Gulf of Mexico and western Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1881-1898.
- 8) Schroeder, R.A. and Bada, J.L. (1976). A review of the geochemical applications of the amino acid racemization reaction. *Earth-Sci. Rev.* **12**, 347-391.
- 9) Rosenfield, J.K. (1979). Amino acid diagenesis and adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.* **24**, 1014-1021.
- 10) Abelson, P.H. and Hare, P.E. (1971). Reactions of amino acids with natural and artificial humus and kerogen. *Karnegie Inst. Yearbook, Wash. No.* **69**, 327-334.
- 11) Hare, P.E. (1972). Amino acid geochemistry of a sediment core from the Cariaco Trench. *Karnegie Inst. Yearbook, Wash. No.* **71**, 592-596.
- 12) Kononova, M.M. (1966). *Soil Organic Matter*. 544p. 2nd English edition, Pergamon Press.
- 13) Bordovskiy, O.K. (1960). Organic matter in recent sediments of the Bering Sea. *Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk S.S.S.R.*, **42**, 89-106.
- 14) Rashid, M.A. and King, L.H. (1969). Molecular weight distribution measurements on humic and fulvic acid fractions from marine clays on the Scotian Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 147-151.
- 15) Saito, Y. and Hayano, S. (1980). Distribution of oxygen-containing functional groups and elements in humic acids from marine sediments. *J. Oceanogr. Soc. Japan* **36**, 59-67.
- 16) 渡辺 浩・近藤 務・水野篤行 (1973). 東支那海東部海域の海底表層堆積物中の腐植物質——フミン酸の元素組成, 光学的性質および化学構造について——地質学雑誌, **79**, 23-32.
- 17) Nissenbaum, A., Baedeker, M.J., and Kaplan, I.R. (1972). Organic geochemistry of Dead Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 709-727.
- 18) Maita, Y., Montani, S. and Ishii, J. (1982). Early diagenesis of amino acids in Okhotsk sediments. *Deep-Sea Res.* **29**, 485-498.
- 19) Rashid, M.A. (1974). Humic compounds of the sedimentary environment: their chemical nature and geochemical significance. *Geol. Surv. Can.* **1**, 123-132.