



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	海洋堆積物中のアミノ酸の初期続成過程に関する研究
Author(s)	門谷, 茂
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(水産学)
Dissertation Number	甲第1805号
Issue Date	1982-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32707
Type	doctoral thesis
File Information	1805.pdf



海洋堆積物中のアミノ酸の
初期脱羧過程に関する研究

1982年

北海道大学大学院・水産学研究科
水産化学専攻・博士課程

門谷 茂

目 次

I. 緒論	1
II. 試料の採取および調製法	12
1. 噴火湾堆積物	12
2. オホーツク海堆積物	14
3. 間隙水	18
III. 分析方法	20
1. 堆積物中の有機態炭素・窒素	20
2. 堆積物中の全アミノ酸	20
3. 間隙水中のアンモニア態窒素	23
4. フミン酸とフルボ酸の単離	23
5. フミン酸とフルボ酸の元素分析	24
6. フミン酸とフルボ酸中のアミノ酸	26
7. フミン酸とフルボ酸の赤外分光分析	26
8. 堆積物中の生物起源シリカ	27
9. 堆積物の真比重	27
10. 堆積物の含水率と間隙率	28
11. 高温・高圧下での室内実験	28

IV. 結果

1. 有機態炭素・窒素の分布	31
a. 噴火湾堆積物	31
b. オホーツク海堆積物	31
2. アミノ酸総量の鉛直分布	38
a. 噴火湾堆積物	38
b. オホーツク海堆積物	40
3. アミノ酸の組成変化	45
i 蛋白構成アミノ酸	45
a. 噴火湾堆積物	45
b. オホーツク海堆積物	45
ii 非蛋白構成アミノ酸	54
4. 間隙水中のアンモニア態窒素の分布	54
a. 噴火湾堆積物	54
b. オホーツク海堆積物	58
5. フミン酸とフルボ酸の元素分析	58
6. フミン酸とフルボ酸中のアミノ酸	66
7. フミン酸とフルボ酸の赤外分光分析	72
8. フッ酸処理区分のアミノ酸	79
9. 噴火湾堆積物の真比重・含水率・間隙率	82

10. 高温・高圧下での室内実験	84
V 考察	89
1. 有機物の分解過程	89
2. 間隙水からのアンモニア態窒素の溶出	95
3. 堆積物中のアミノ酸の分解過程	100
4. 堆積物中のアミノ酸の分布におよぼす フミン物質の役割	109
5. 堆積物中のアミノ酸の存在状態	117
6. アミノ酸組成を決める非生物的反応	124
7. 非蛋白構成アミノ酸の存在とその起源	130
VI 結論	136
VII 要約	141
VIII 謝辞	146
IX 文献	148

I 緒論

海洋環境下における物質循環、とりわけ有機物質の地球化学的収支および循環を考える場合、その最終的なシンクと考えられる海洋底の堆積物に含まれる有機物の分布、並びに存在形に関する知見は、さわめて重要なものとなる。

この海洋堆積物中に存在する有機物質は、海洋表層部において光合成によって生産された有機物質が、水中を沈降する過程で分解とまぬがれたもの、および河川・雨などによってもたらされた陸上起源のものの二種類に大別できる。

また、海洋堆積物中の有機物含量は、全海洋の平均では約0.7%であり、現存量は 0.75×10^{12} トンと推定されており、その大部分は、ケロジェン (kerogen) と呼ばれる不溶性重合体とされている (Skopintsev, 1950)。

海水-堆積物の界面において、有機物質は再び微生物による激しい分解を受け、大半が

無機化され海水中に回歸している。分解をまぬがれ、地質学的時間を経て堆積物中に埋藏されている有機物の量は、海洋の表層で生産されたものの1%以下である。しかしながら、堆積物中に残存している有機物質の堆積物中での変化過程を知ることは、堆積環境や堆積物中で生起している地球化学的過程の良き指標を得ることになる。

また、海底に堆積後分解を受けるこゝ、有機態窒素の方が炭素よりもすみやかに無機化されることがわかっている (Sekiら, 1968)。この窒素化合物は、その錯体形成能力からみて堆積物中における物質の移動と、再配分に重要な作用を及ぼすと考えられる。したがって、この窒素化合物の堆積物中での挙動を明らかにすることは、海洋における有機地球化学の研究を行なう上で重要な位置を占めると言える。

そこで、本研究では以下の3つの視点に基づき、堆積物中のアミノ酸の初期生成過程に

ついて研究・考察を行なった。

1 沿岸海域における栄養塩類の循環は、外洋のそれと比べて大きく異なっている。その理由の一つとして、沿岸海域では水深が浅く分解をまぬがれた有機物が海底に到達する可能性が大きいことや、陸上起源の有機物の供給があることなどがあげられる。

一般的に、海洋表層部で生産された有機物の大部分は、海水中を沈降してゆく間に分解されて無機態の栄養塩の形で海水中に回歸している。Menzel (1974) は、有光層中で生産された有機物のうちの約4%が、微生物による分解をまぬがれて水柱で安定な有機物として存在していると報告している。Uspensky (1956) は、有光層中で生産された全有機物のうち、外洋域では約0.2%、沿岸域でも2%程度しか海底に到達しないとしている。

最近、Cobler と Dymond (1980) は、太平洋赤道域のガラパゴスリフトでセディメント・トラップ実験を試みた。その結果として彼ら

は、赤道域では基礎生産の約1.5%が有機態炭素のフラックスとしてトラップに捕集されており、このことから堆積物中に埋没する量は、基礎生産のほんの0.15%に過ぎないだろうと報告している。

これらのことから、外洋域に比べて沿岸域では、より多くの有機物が分解をまぬがれて海底に蓄積してゆくことが予想される。このことが事実ならば、沿岸の堆積物表層で起こる無機化過程は、外洋に比べて微量栄養塩類の供給や、ひいては基礎生産に非常に大きな影響を与えることになる。

近年、数多くの研究者によって堆積物中の鉛直分布と鉛直方向のフラックスのデータを使って、底泥堆積物からの栄養塩類の直上水への回帰が議論されている（例えば、Benderら、1977；Roweら、1977）。

レがレながら、現時点では海洋堆積物中に保持されている種々の有機物の分解速度に関する報告は、さゆめて少い状態である。そこ

で、本研究では堆積物および間隙水の相方から有機物（とりわけ蛋白様物質・アミノ酸）の分解と、それに伴う栄養塩（アンモニア）の溶出について見積ることとを目的とした。

2. 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、分解生成物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（Erdmanら, 1956; Degensら, 1964; Rittenbergら, 1963; Bordovskiy, 1965a,b; Clarke, 1967; StevensonとTilo, 1970; Nissenbaumら, 1972; Aizenshtatら, 1973; ShroederとBada, 1976; Rosenfeild, 1979）。

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る高分子化合物

は、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ことが知られている。

これまでに報告されている加水分解後の全アミノ酸量の堆積物中での鉛直分布は、表層部で高濃度であり、深度とともに次第に減少してゆく傾向のもの (Rittenberg ら, 1963 ;

Degens ら, 1964 ; Brown ら, 1972) の他に、不規則な変化を示すもの (Degens ら, 1961 ;

Stevenson と Cheng, 1969・1972) の相方がある。このことは、アミノ酸の残存量が現場における微生物活性によりコントロールされていることを示唆している。不規則な変化は、堆積物が形成される過程での有機物供給量の変化、もしくは分解条件の変化 (例えば、pH・酸化還元電位など) に基づくものと予想されている。

Degens (1965) は、アミノ酸の含有量が酸化的環境から得られた堆積物では、表層から 2 m 深までに急激に減少しているが、還元的環境下にある堆積物では、表層から 4 m 深に

かけてほとんど変化が無いことを報告している。

堆積物中のアミノ酸を分解させ、その含有量を減少させる要因としては、先ず微生物によるものが考えられる。一般的に、海水と堆積物の界面では微生物の固体数は多いが、（通常表層堆積物中の細菌数は、湿泥1グラム当たり $10^5 \sim 10^{10}$ 個と言われている。）深度にともない還元的な環境に移行してゆくとともに指数関数的に減少することがこれまでに明らかになっている（Zobell, 1942; Kriss, 1963; Wood, 1965）。したがって、微生物による有機物の分解作用は、主として堆積直後から還元環境に移行するまでの続成作用の初期に行なわれると言える。

ここで、堆積物表層部におけるアミノ酸含有量は供給量と微生物による分解量との平衡により、供給が無くなれば次第に減少してゆくことになる。本研究では、このアミノ酸および全有機態窒素の鉛直的な分布から

その減少量・分解速度を求め、堆積物表層部における微生物による有機物分解の程度を見積ることも一つの目的とした。

堆積物表層部での上記の微生物による有機物の分解は、深度が増すにつれて細菌数が指数関数的に減少することによって終了し、地質学的時間の経過と共に、物理化学的に変質する段階に移行するものと予想される。

続成作用の過程でみられるアミノ酸組成の変化として、深度の増加に伴う酸性アミノ酸の相対的減少と、塩基性アミノ酸の相対的増加がある。この要因について、Brownら(1972)や Nissenbaumら(1972)は、微生物活動に起因する酸性アミノ酸の速い減少が、前記の量的な逆転を生み出したと説明している。

しかしながら、Terashimaと Mizuno(1974)は、琵琶湖より得られた 200 m の柱状堆積物試料を分析し、深度 125 m という微生物の関与がほとんど無いと考えられる層で、酸性アミノ酸量と塩基性アミノ酸量が逆転することを報

告している。この堆積物中でのアミノ酸組成の変化は、物理化学的な反応が主要因であろうことが推測される。

そこで本研究では、微生物による初期続成過程での分解をまぬがれた有機物質（蛋白様物質）の物理化学的分解過程の規模・機構を解明するために、アミノ酸総量や組成の変化を手懸りとして実験室的に高圧状態を作り出し、温度および時間を変化させ、現場における変化の要因を推定した。

3. 海洋堆積物中のアミノ酸の存在形態に関する知見は、何人かの研究者によって報告されている（Erdmanら, 1956; Clarke, 1967; Brownら, 1972; Mitterer, 1972）。Degensら(1961)は、サンタ・バーバラ海盆から得られた堆積物中のアミノ酸組成が、鉛直的に非常に大きく変動していることを見出した。この変動を彼らは、懸濁態物質が海底に堆積した初期における酸化還元的条件の変動によるものと説

明した。

一方、Sterenson と Chang (1969, 1970) は、従来行なわれていた 6N-HCl 加水分解法では抽出できないアミノ酸区分が存在することを報告し、フッ酸で前処理した試料を酸加水分解すれば、堆積物中のアミノ酸の本来の全量が見積もれるとした。

その後、同方法で求めたアミノ酸総量を報告した報文がいくつか出た（例えば、Dungworth ら, 1977）が、どの程度フッ酸処理区分（粘土鉱物粒子の格子中に存在していると思われるものなど）に含まれているかの正確な見積りは行なわれていない。そこで、この区分のアミノ酸含有量の総量に占める割合いを求めると同時に、個々のアミノ酸の定量を行ない、その起源を推定した。

海洋環境下では、表層部で生産された有機物が堆積物中で変成し、再結合する中で複雑な有機物であるフミン酸・フルボ酸やケロジエンと呼ばれる高分子有機物を形成すること

が知られている。

近年、この海洋性フミン物質により、種々のアミノ酸が取り込まれることが報告されている (Abelson と Hare, 1971; Hare, 1972)。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力を明らかにする手懸りとなる。

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りを果たしているのかについて見積ることも目的とした。

Ⅱ. 試料の採取および調製法

Ⅱ-1. 噴火湾堆積物

柱状堆積物試料の採取位置を Fig. 1. に示す。柱状試料は、北海道大学水産学部所属の調査船ラレお丸により、1974年～1976年の航海の際、内径37mmインナーチューブ付小型グラビティコーラーを用いて採取した。柱状試料は、インナーチューブごと取り出し、チューブの上下にゴム栓をして数時間以内に実験室に持ち帰り、一部はそのまま処理（切断・乾燥）し、他の一部は -20°C で冷凍保存したものを分析時に処理した。篩のメッシュサイズは、0.25mmのものを使用した。

堆積物を採取した噴火湾は、人為的汚染が比較的少なく、年2回春と秋に外洋水による水塊交替が規則的にみられる（大谷・秋葉，1970）。堆積物の形状は、10～15cm層に有珠山の噴火によるもの（松本・富樫，1980）と思われる火山灰層が少量みられる他は、ほぼ均一な Grayish green の泥質堆積

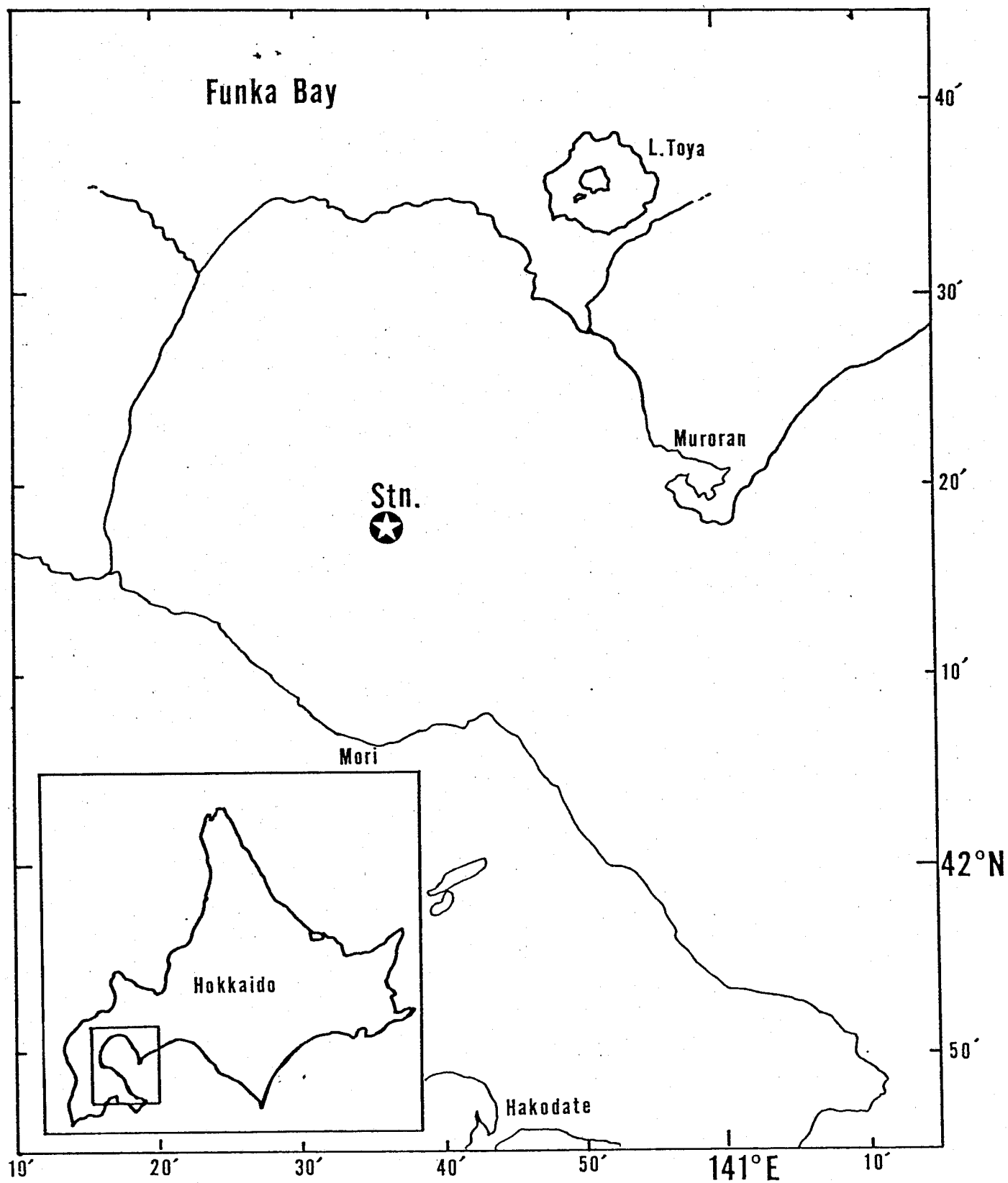


Fig. 1. Location of the sampling station in Funka Bay.

物であった。酸化層の厚さは、ほぼ2.5 cm程で2.5 cm以深では、かすかに硫化水素臭が感じられた。

II-2. オホーツク海堆積物

分析に供した柱状堆積物試料の採取位置をFig. 2に示す。また、詳細な採取位置・水深・堆積物試料の長さを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)によつて得た。試料採取には、グラビティ・コアラーとピストンコアラーを併用した。柱状堆積物試料は、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。

試料を採取したオホーツク海は、千島列島により太平洋と区分される縁海の一つであり、総面積 $1.53 \times 10^5 \text{ km}^2$ 、平均水深 838 m の海である。

海水の流出入は、千島列島の島間の海峡(

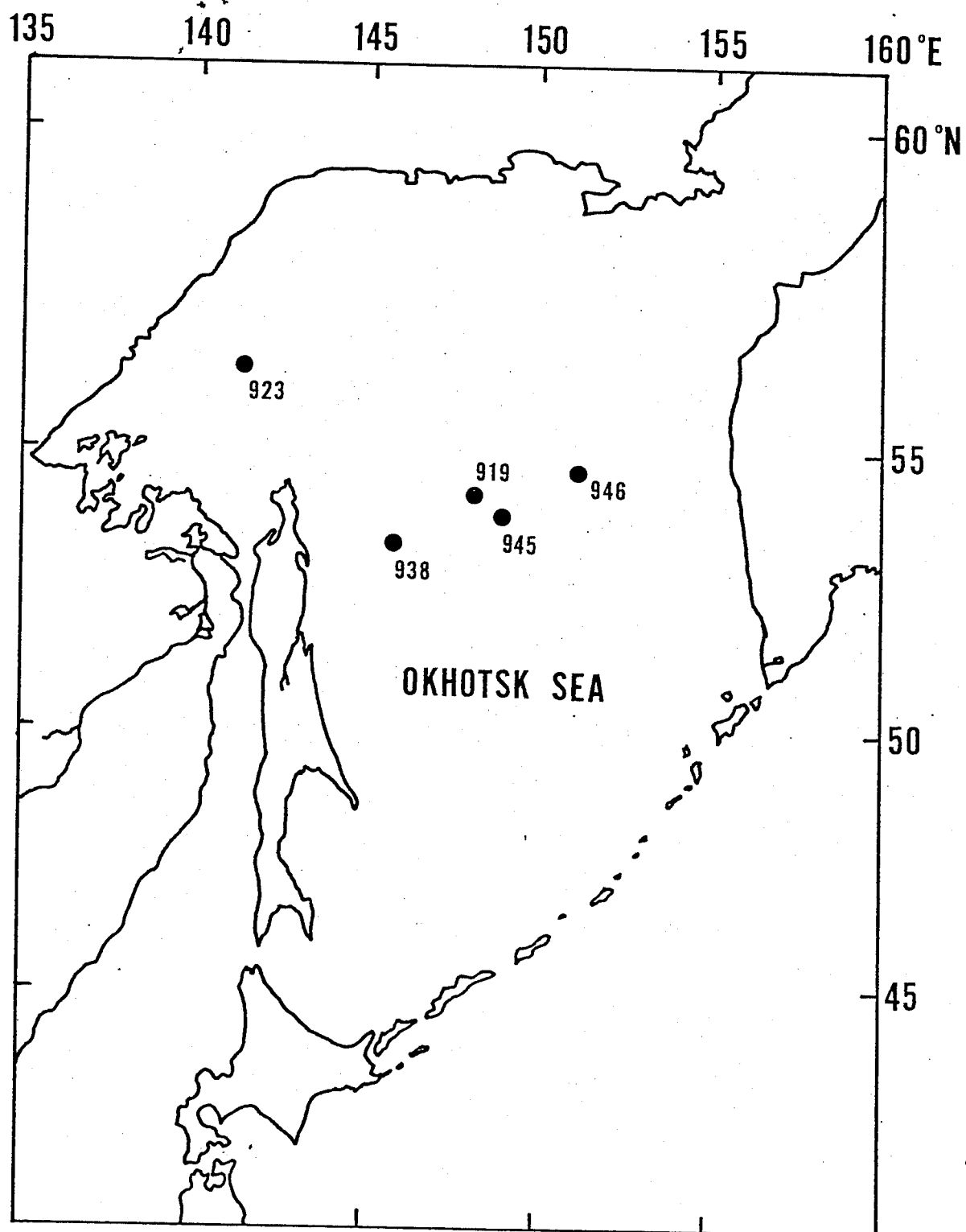


Fig. 2. Location map of the samples from the Okhotsk Sea.

Table 1. General description of the sediment cores taken from the Okhotsk Sea.

Station No.	919	923	938	945	946
Latitude (N)	54°17'	56°25'	53°29'	53°53'	54°37'
Longitude (E)	148°09'	141°51'	145°51'	149°00'	151°15'
Water depth (m)	992	180	1760	1070	460
Core length (cm)	330	177	450	527	213
Sediment type	clayey	diatom- ooze	silty- clay	0-60 cm diatom- ooze 60 cm < clayey	alternate configuration of silty-clay and silt
Colour	dark- olive- green	light- olive	0-20 cm dark- olive- green 20 cm < grayish- green	light- olive	light- olive

とりわけ、ウルップ水道とオンネコタン海峡)によって太平洋と、また宗谷海峡によって日本海と結ばれ、対馬暖流末端の一部が流入している。流入河川のうち最大のものは、北西部に開口するアムール川であり、底質にかなり大きな影響を与えている(井上, 1968)。

オホーツク海の基礎生産は、外洋に比べてかなり高く、植物プランクトンの種については、周年を通して珥藻類が最も卓越している(Kawarada, 1960)。

分析に供した柱状堆積物試料の形状は、中央部の st. 919 (水深 992 m) は、全層にわたってほぼ均一な dark-olive-green の泥質堆積物であった。また、grayish-yellow-brown の表層 (0~7.5 cm) は、酸化層と思われる。大陸棚上 (水深 180 m) の st. 923 は、全層を通じて light-olive の珥藻軟泥堆積物であった。中央部の st. 938 (水深 1760 m) では、表面から 20 cm 層までが dark-olive-green のシルト-泥質堆積物で、20 cm 以深では grayish-green

のシルト-泥質および泥質の堆積物であった。同じく中央部の st. 945 (水深 1.070 m) では、表層から 60 cm 深までが light-olive の珪藻軟泥堆積物であり、60 cm 以深は、light-olive の泥質堆積物であった。東部の st. 946 は、他の試料に比べて不均一さが目立つ。表層から 65 cm 深までは、olive ~ light-olive の泥質堆積物で、65 cm 以深では、20 ~ 40 cm ごとに light-olive, dark-olive-green, grayish-green のシルト-泥質・シルト質・シルト-泥質と交代し、100 cm・140 cm 層には、砂質堆積物が認められた。

II-3 間隙水

間隙水の採取には、いづれの試料についても、久保田社製の冷凍遠心分離機を用いて、3°C・30 分間・10,000 回転 (12,000 g) を与えて固相と液相を分離した。上澄みの間隙水は、すばやく別のアンフルに移し、必要なものについては GF/C グラスフィルターを用いて濾

過した。この方法で、堆積物 30~50 g から 5~15 ml の間隙水が得られた。間隙水採取後分析までの期間は、3℃で冷蔵保存した。

Ⅲ. 分析方法

Ⅲ-1. 有機態炭素・窒素

堆積物中の有機態炭素および窒素は、0.25 mmの篩を通過した試料について、柳本社製のMT-500型C・Nアナライザーを用いて同時定量した。試料は、500~1000 mgを精秤して用いた。分析精度については、炭素については、約±1%、窒素では、約±2%の誤差範囲であった。

Ⅲ-2. 全アミノ酸

堆積物中のアミノ酸の総量および個々のアミノ酸量については、以下の方法で定性・定量を行なった。0.25 mmの篩を通過した乾燥堆積物試料2~3 gを精秤し、内容量50 mlのガラスアンフルに入れ、試料1 gにつき、10 mlの6N-HClを加え、N₂ガスで5分間通気後、密封し oil bath 中で105°C, 24時間加水分解したものをGF/C フィルターを用いて分別し、濾液をpH 2.0~2.2に調整した後、イオン交換樹脂(Dowex 50W, X8, 100~200 mesh, H

type) を用いて脱塩処理した。試料液中のアミノ酸は、イオン交換樹脂に吸着させた後、 0.01 N-HCl で $\text{pH } 2.0 \sim 2.2$ に調整し、樹脂の約5倍量の $2\text{ N-NH}_4\text{OH}$ を用いて滲出させた。この試料液を 45°C 以下で減圧乾固し、再蒸留水 5 ml に溶解し、 $\text{pH } 2.0 \sim 2.2$ に調整したものを、日立製作所製 D34 型液体クロマトグラフを用いて、Moore-Stein 法 (1951) の改良法で定性・定量を行なった。この方法での個々のアミノ酸の繰り返し分析精度については、Table 2 に示した。

以上の操作で定量されるものを (A) 区分とし、加水分解物を GF/C フィルターで濾別後、濾紙上に残っている固相部は、蒸留水で洗浄後乾燥させ、この試料 1 g につき数 ml の $5\text{ N-HF} + 0.1\text{ N-HCl}$ 溶液を添加し、テフロンビーカー中で 24 時間、時々振りながら放置し、粘土鉱物の結晶格子を破壊する。この試料を乾燥後、再び 6 N-HCl を用いて加水分解を行ない、(A) 区分と同様の手順でアミノ酸分析を行

Table 2. Analytical precision of individual amino acids.

Amino acids	S.D.*	Amino acids	S.D.*
Asp	2.8 %	Met	8.9 %
Thr	4.4	Ileu	7.5
Ser	5.6	Leu	7.6
Glu	7.3	Tyr	8.5
Pro	2.6	Phe	9.8
Gly	6.7	Lys	4.3
Ala	1.6	His	6.1
Cys	2.4	Arg	6.3
Val	13.9	(Ave.)	(6.3)

*; S.D. was calculated from the repeated analyses using the equimolar mixture of 17 kinds of authentic amino acids.

なった。これを(B)区分とした。

st. 945 を除くすべての柱状試料では、(A)区分をアミノ酸総量として取り扱ひ、st. 945 については、(A)区分と(B)区分の合計量を全アミノ酸量とした。

Ⅲ-3. 間隙水中のアンモニア態窒素

間隙水中のアンモニア態窒素に関しては、再蒸留水で適当量に希釈した試料を、Richards と Kletsch の方法を改良した Matsunaga と Nishimura (1974) の方法で定量した。

Ⅲ-4. フミン酸とフルボ酸の単離

堆積物からのフミン酸およびフルボ酸の単離を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 (Toyo filter paper No. 84) に入れ、ソックスレー抽出器を用い、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。湯浴の温度は、90-95°C を維持した。このような有機溶媒処理によつて、ビチューメン (

bitumen)と呼ばれる物質を抽出除去し、残渣をデシケネーター中にて減圧乾燥し、三角フラスコに移す。これに 0.1M ピロリン酸ナトリウムと 0.1N 水酸化ナトリウムの混液(容1:1)を試料の約10倍量加えて、時々振盪させながら、約24時間アルカリ抽出した。この操作を4回繰り返してフミン物質の抽出液を得た。このようにして得られた抽出液を GF/C フィルターで濾過し、濾液を濃硫酸で pH1 に調整した後、30~40°C の湯浴で温浸後、約18時間室温で放置し、沈澱を熟成した。

この沈澱物をよく水洗いした後、遠心分離し、減圧乾燥してフミン酸試料を得た。溶液中に残っているフルボ酸区分は、透析後減圧乾燥して固体フルボ酸試料を得た。分析手順の概要は、Fig. 3 に示したとおりである。

III-5. フミン酸とフルボ酸の元素分析

フミン酸約 2 mg. およびフルボ酸約 5 mg を精秤し、柳本製 MT-2 型 C·H·N コーダーを用いて、炭素・水素・窒素の同時定量を

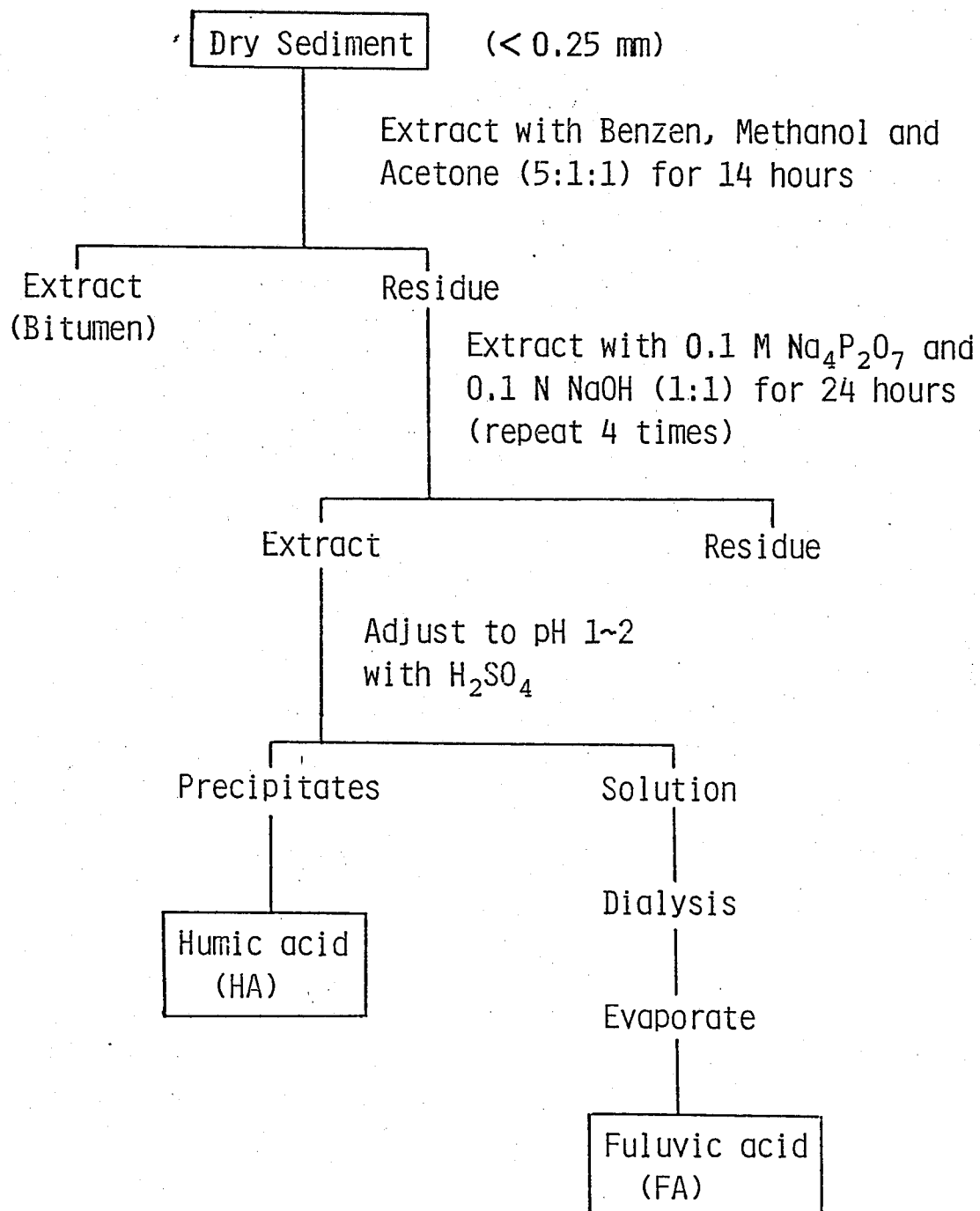


Fig. 3. Sequence of handling procedures of humic and fulvic acid.

行なった。

Ⅳ-6. フミン酸とフルボ酸中のアミノ酸
フミン酸・フルボ酸各 20~50 mg を精秤し、
試料 10 mg につき、1 ml の 6N-HCl を加えて、
24時間加水分解した。加水分解は、窒素
ガスで満たした密封管内で 105°C で行なった。
加水分解後に、溶液を GF/C フィルターで濾
過し、濾液を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、日立 034 型液体クロマトグラフを用
いて定性・定量を行なった。

Ⅳ-7 フミン酸とフルボ酸の赤外分光 分析

フミン酸とフルボ酸の加水分解前後のものを
試料として、各々 3 mg 程度を精秤し、700
mg の KBr に混入して充分混合し、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、日本分光社製の DS-301 型赤外分光
分析機で分析した。

Ⅳ-8 堆積物中の生物起源シリカ

堆積物中の生物起源シリカの定量は、Hurd (1973) の方法に準じて行なった。すなわち、20~50 mg の堆積物乾燥試料に 125 ml の 5% Na_2CO_3 溶液を添加し 85°C で 5 時間、時々振り混ぜながら放置し、遠心分離した後上澄みから 1 ml を取り、再蒸留水で 25 ml にメスアップした後、Strickland と Parsons (1968) の方法で定量した。

Ⅳ-9 堆積物粒子の真比重

乾燥した堆積物試料 3~5 g を精秤 (W_s とする) し、その試料をピクノメーターに入れ、蒸留水を約 $\frac{1}{2}$ ままで加えてから、気泡を除くために湯浴中で時々ピクノメーターを振りながら、10 分間以上煮沸する。加熱されたピクノメーターを室温まで放冷後、蒸留水を満たし、全重量 (W_b) を測定する。次に、内容物を出し、よく洗浄した後、再びピクノメーターを蒸留水で満たし、その全重量 (W_a) を測定する。これらの測定値を用い、次の式によって

堆積物粒子の真比重を求めた。

$$\rho_s (\text{真比重}) = \frac{W_s}{W_s + (W_a - W_b)}$$

Ⅲ-10 堆積物の含水率と間隙率

堆積物の含水率は、一定容積当りの湿重量を量り、先に算出した堆積物粒子の真比重を ρ_s 、単位容積当りの湿重量を W_w 、含水率を ω 、含泥率を s とすると次の様な式が立てられる。

$$\begin{cases} \rho_s \cdot s + \rho_w \cdot \omega = W_w \\ s + \omega = 1 \end{cases}$$

ここで、 ρ_s 、 ρ_w 、 W_w は既知であるから、 s と ω が計算できる。

間隙率 (ϕ) は、単位容積当りに含まれる間隙水の重さを W_0 、堆積物粒子の重さを s_0 とすると、次の式から求めることができる。

$$\phi = \left(\frac{W_0 \cdot \rho_s}{W_0 \cdot \rho_s + s_0} \right) \times 100, (\%)$$

Ⅲ-11 高温・高圧下での室内実験

堆積物中のアミノ酸の物理化学的な経成変化過程を知るために、実験室的に高圧状態を

作り出し、温度および反応時間を変えた条件下での分解量および変化過程（アミノ酸の組成変化）をみた。

0.25 mm のメッシュを通過した堆積物試料約 2 g を精秤し、現場での含水率になる様に再蒸留水を加えた試料を、100 ml 容量の新坂下製作所製のオートクレーブ（work press, 300 ATM, work temp. 300°C）に入れる。N₂ ガスで容器内を 20 気圧とした後、オートクレーブ内の空気を追い出す。繰り返し 2 回この操作を行なう。その後、容器内の空気圧を 1/400 気圧とした後、再び N₂ ガスを用いて 100 気圧まで加圧する。このオートクレーブを湯浴および電気炉中で、45°C から 150°C までの一定温度に保ち、1 時間および 3 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却してから脱気し、試料を取り出して冷蔵保存した後、分析時に再蒸留水を加え GF/C フィルターを用いて、固相と液相を分離した。固相部については、アミノ酸総量と個々のアミノ酸の定性・定量を、液相

部については、アンモニア態窒素量の定量を、
前述した方法でそれぞれ行なう。

IV 結 果

IV-1. 有機態炭素・窒素の分布

1-a 噴火湾堆積物

噴火湾堆積物中の有機態炭素・窒素の鉛直分布は、Fig. 4. に示す様に、表層で有機態炭素は 18 mg/g 、窒素は 2.6 mg/g であり、表層から 25 cm 層までに炭素については約 45% 、窒素については約 60% の減少を示している。この層内での変化は、主に微生物による分解と思われる。 25 cm 以深では、炭素が 10 mg/g 、窒素が 1.0 mg/g の値をとりほぼ一定となっていた。

有機態炭素と窒素の原子比（以下 C/N と略す）は、表層での 8 から 25 cm 以深の 12 まで漸増していた。これは、堆積物中では有機態窒素の方が、炭素よりもすみやかに無機化されることを示している。

1-b オホーツク海堆積物

オホーツク海堆積物中の有機態炭素と窒素量の鉛直分布を Table 3 に示した。概観すると、

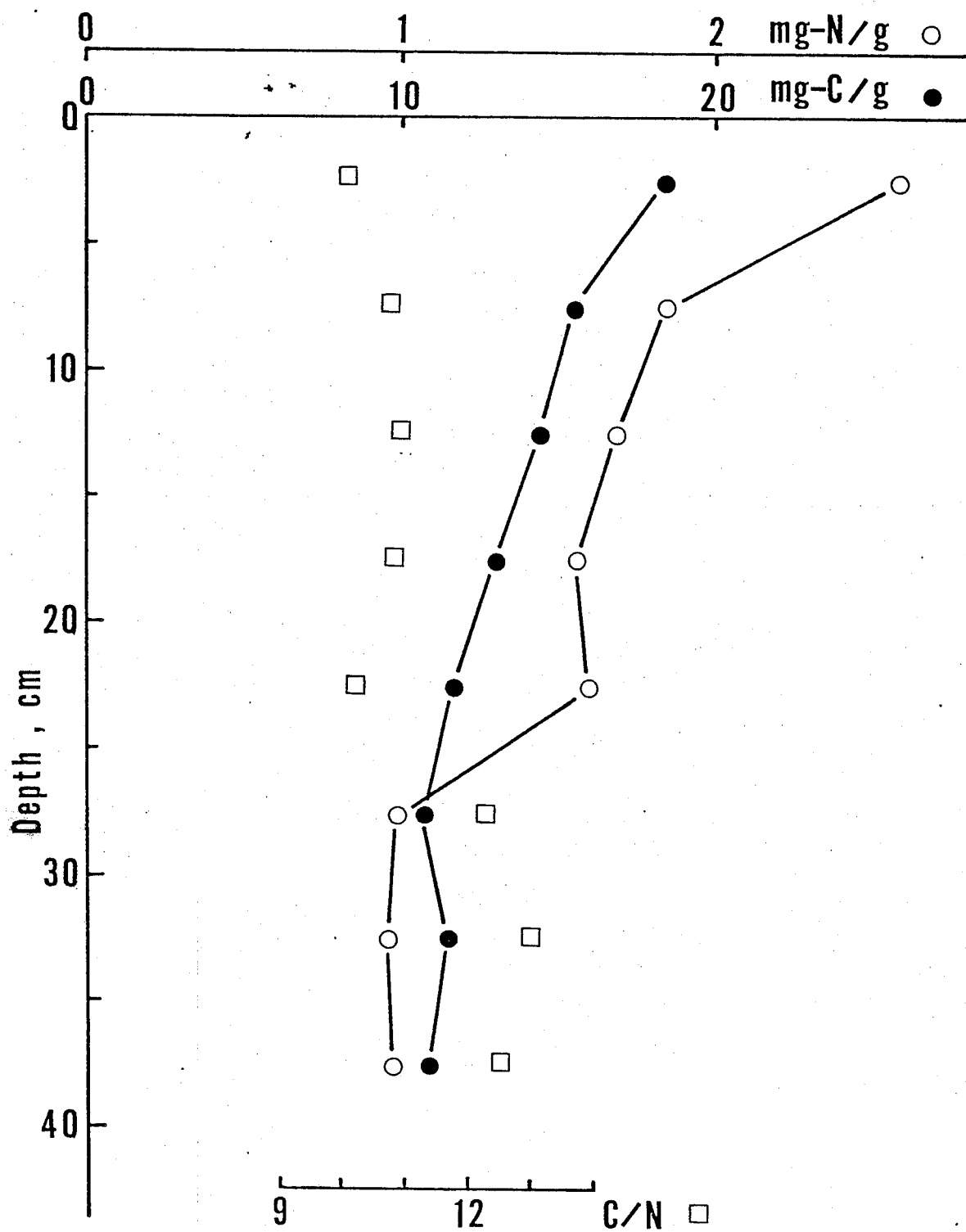


Fig. 4. Vertical distribution of organic-C and total-N, and the ratio of C/N in sediment sample from the Funka Bay.

表層での有機物含有量の最も多いのは、珪藻軟泥堆積物である st. 923 および st. 945 であり、炭素は 21.0 mg/g 、窒素では 2.90 mg/g であった。他の泥質堆積物は、おおむね炭素で $14 \sim 17 \text{ mg/g}$ 、窒素で $1.2 \sim 1.8 \text{ mg/g}$ の範囲であった。

鉛直的には、いづれの柱状試料とも表層部で最も高濃度であり、下方に向かって減少してゆく傾向がみられた。中央部に位置する st. 919 では、表層の有機態炭素量は 15 mg/g であり、 1.5 m 深において $5 \sim 6 \text{ mg/g}$ まで減少し、それ以深ではほぼ一定の値となる。有機態窒素量は、表層の 1.2 mg/g から多少変動しながら $1.0 \sim 1.1 \text{ mg/g}$ の値となる。C/N は、堆積物表層より 1.3 m 深までとそれ以深では、明確な差異がみられ、上層部では $10 \sim 15$ 、下層部では約 6 であり、下方に向かって C/N は減少していた。

北西部の大陸棚上に位置する st. 923 は、珪藻軟泥堆積物であり、先に述べた様に他の地質に比べて有機物含有量は多い。有機態炭素

Table 3. Contents of organic-C, total-N, and the ratio of C/N in the Okhotsk Sea sediment.

St. 919			
Depth (cm)	Org.C mg g ⁻¹	Total-N	C/N
0- 10	15.9	1.24	15
10- 20	15.4	1.12	16
20- 30	16.9	1.06	19
30- 40	14.1	0.95	17
40- 49	20.4	1.26	19
49- 62	9.19	1.07	10
62- 70	7.75	1.10	8.2
70- 80	7.91	1.15	8.0
80- 95	7.91	1.21	7.7
95-110	8.89	1.34	7.7
110-121	12.3	1.25	12
121-130	14.7	1.26	14
130-145	4.74	0.82	6.7
145-160	4.75	0.83	6.7
160-170	4.82	0.84	6.7
170-182	5.05	0.95	6.2
182-195	6.09	1.07	5.7
195-210	6.03	1.07	6.6
210-225	6.26	1.12	6.5
225-240	6.32	1.14	6.6
240-255	6.24	1.16	6.3
255-270	6.18	1.15	6.3
270-285	6.26	1.16	6.3
285-304	6.38	1.20	6.2
304-322	6.18	1.16	6.2
322-330	5.80	0.80	8.5

Table 3. continued.

St.923			
Depth (cm)	org.C (mg g ⁻¹)	Total-N	C/N
0- 5	19.9	2.90	8.0
5- 15	20.5	2.96	8.1
15- 25	18.6	2.75	7.9
25- 40	18.2	2.62	8.1
40- 55	17.4	2.37	8.6
55- 70	16.6	2.38	8.1
70- 85	16.0	2.31	8.1
85-100	16.6	2.38	8.1
100-115	16.6	2.31	8.4
115-130	16.0	2.39	7.8
130-140	15.3	2.30	7.8
140-155	15.3	2.18	8.2
155-169	14.5	2.11	8.0
169-177	13.9	1.95	8.3
St.938			
0- 2.5	14.0	1.66	9.8
2.5- 5	13.7	1.62	9.9
5- 10	13.9	1.57	10
10- 15	13.8	1.49	11
15- 20	13.3	1.40	11
20- 25	14.5	1.42	13
25- 30	18.4	1.58	14
30- 35	16.0	1.42	13
35- 40	15.7	1.40	13
40- 45	14.8	1.40	12
45- 50	14.0	1.21	14
50- 55	8.96	0.86	12
95-100	9.36	0.93	12
130-135	13.9	1.15	14
170-175	13.8	1.13	14
210-215	14.5	1.11	15
250-255	13.3	1.01	15
290-295	9.38	0.80	14

Table 3. continued.

St.945

Depth (cm)	Org.C (mg g ⁻¹)	Total-N	C/N
0- 10	21.0	1.48	14
30- 40	19.0	1.23	15
60- 70	20.0	1.38	15
90-100	12.2	1.00	12
120-130	4.45	0.60	7.4
180-190	4.35	0.59	7.4
310-320	5.04	0.71	7.1
370-380	5.55	0.73	7.6
440-454	7.04	0.81	8.7
505-515	5.60	0.72	7.8

St.946

0- 15	14.2	1.78	9.3
15- 30	7.27	0.69	12
30- 41	7.41	0.46	19
44- 55	7.85	0.99	9.2
55- 62	5.72	0.60	11
62- 75	4.89	0.50	11
75- 90	4.94	0.52	11
90-105	3.81	0.35	13
105-118	4.41	0.47	11
118-131	4.32	0.50	10
134-145	4.19	0.43	11
145-155	4.63	0.51	11
155-165	3.66	0.43	9.8
165-177	4.17	0.51	9.7
177-190	4.41	0.53	9.7
190-200	3.62	0.43	9.7
200-213	3.98	0.49	9.5

および窒素は、表層ではそれぞれ 20 mg/g 、 2.9 mg/g であり、深度と共にゆるやかに減少し、最下層 (1.7 m) では、それぞれ表層の $2/3$ の値の 14 mg/g 、 2.0 mg/g となっていた。有機態窒素の鉛直分布から見ると、表層から 0.5 m までの微生物による分解の激しい層と、 0.5 m から 1.3 m までの比較的均一な層、およびそれ以深のゆるやかに減少する層の3層に区分することができる。C/N は、ほぼ全層にわたって 8.1 であり、有機態炭素と窒素が同じ比率で分解されていることを示している。

中西部に位置する st. 938 では、有機態炭素窒素とも、ほぼ同じ鉛直分布のパターンをとっている。表層での含有量は、それぞれ 14 mg/g 、 1.55 mg/g であつたが、深度と共に減少し 3 m 層では、約半分の 8 mg/g 、 0.75 mg/g となっていた。C/N は、表層での約 10 から次第に増加し、窒素の方がより速かに分解されていることを示している。

中央部に位置する st. 945 では、 $1 \sim 1.2 \text{ m}$ 層

に大きなギャップがあり、表層～1m深では有機態炭素で $12.2 \sim 21.0 \text{ mg/g}$ 、窒素で $1.00 \sim 1.48 \text{ mg/g}$ と比較的高濃度であつたが、1.2m以深最下層部の5.1m深まで、炭素で $4.4 \sim 7.0 \text{ mg/g}$ 、窒素で $0.6 \sim 0.8 \text{ mg/g}$ と大きく減少していた。C/Nは、表層～1m層で $12 \sim 15$ 、下層部で減少し $7.1 \sim 8.7$ の範囲であつた。

中央東部カムチャッカ半島寄りに位置するst. 946では、有機態炭素・窒素とも表層から0.5mまでに微生物による激しい分解を受けており、表層の 14 mg/g 、 1.85 mg/g から0.5m以深での $4 \sim 5 \text{ mg/g}$ 、 $0.4 \sim 0.5 \text{ mg/g}$ へと約 $1/3$ に減少していた。C/Nは、表層から0.5mまでは変動が大きいが、0.5m以深ではすべて $10 \sim 11$ の範囲であつた。

IV-2 アミノ酸総量の鉛直分布

2-a 噴火湾堆積物

噴火湾堆積物中のアミノ酸総量の鉛直分布は、Fig. 5 に示した様に、表層での約 5 mg/g

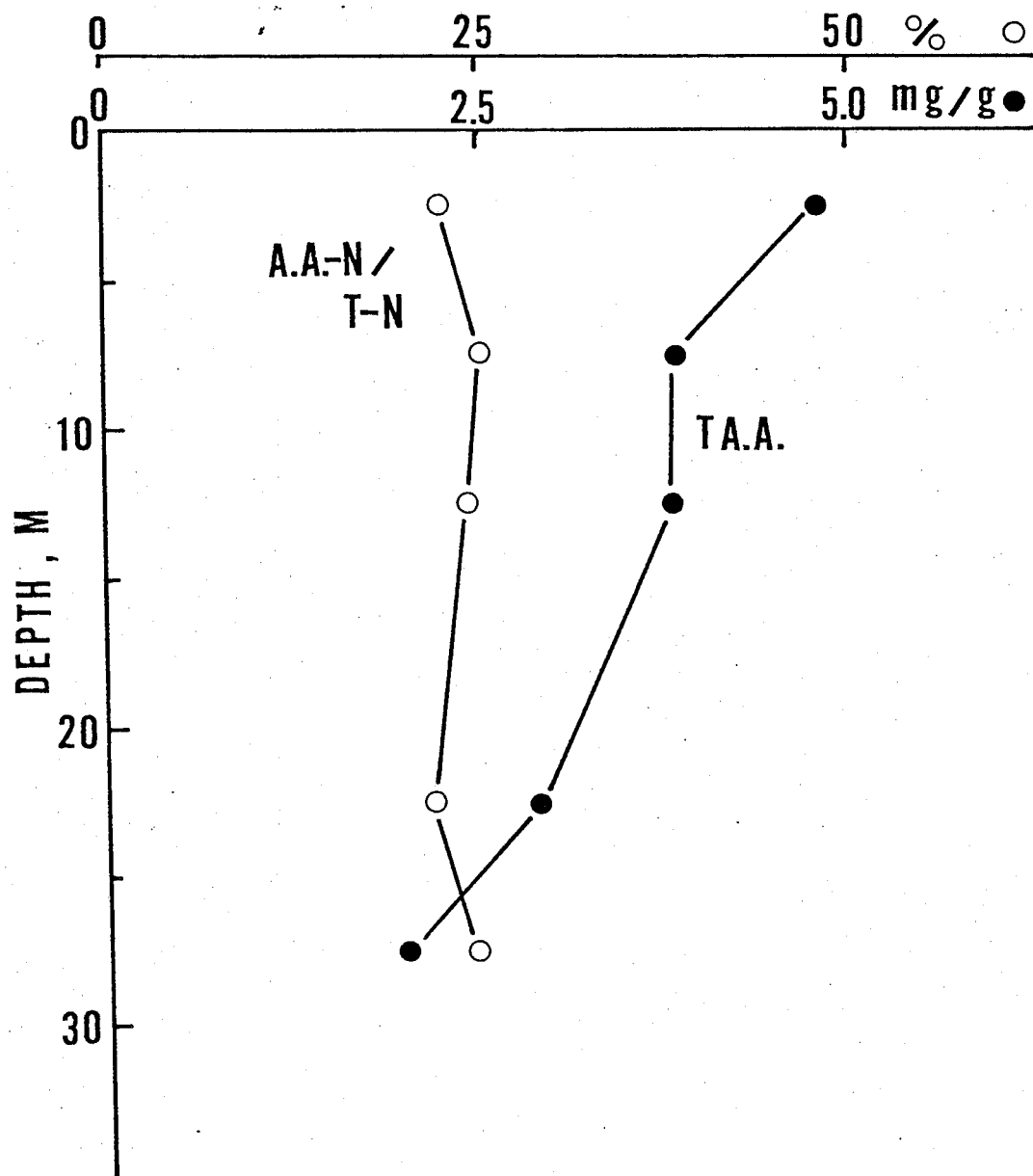


Fig. 5. Vertical distribution of amino acids and the ratio of amino-N/total-N sediment sample from the Funka Bay.

からほぼ直線的に減少し、最下層（ここでは、20-30 cm）では、約 2mg/gとなっていた。

全有機態窒素量に占めるアミノ酸態窒素量の割合は、Fig. 4 にも示した様に、全層を通じてほぼ 22-25% であり、全有機態窒素とアミノ酸の分解速度がほぼ等しいことを示している。

2-b オホーツク海堆積物

Fig. 6 に示した様に、オホーツク海堆積物では、アミノ酸総量は分析した全試料とも、全有機態窒素の鉛直分布と良く似た傾向を示し、表層では激しい微生物分解を受けるため、下に向かって急減しており、微生物活動が終了すると思われる深度（0.5~1.0m）以深では、減少量は非常に小さくなっていた。海域による堆積物中のアミノ酸含有量の差異は、直上水での有機物生産量と堆積物中での分解量の多寡を反映しているものと思われるが、今回分析した試料の中では、珪藻軟泥堆積物から成る st. 923 の表層部で、全試料中最高値の 8.3

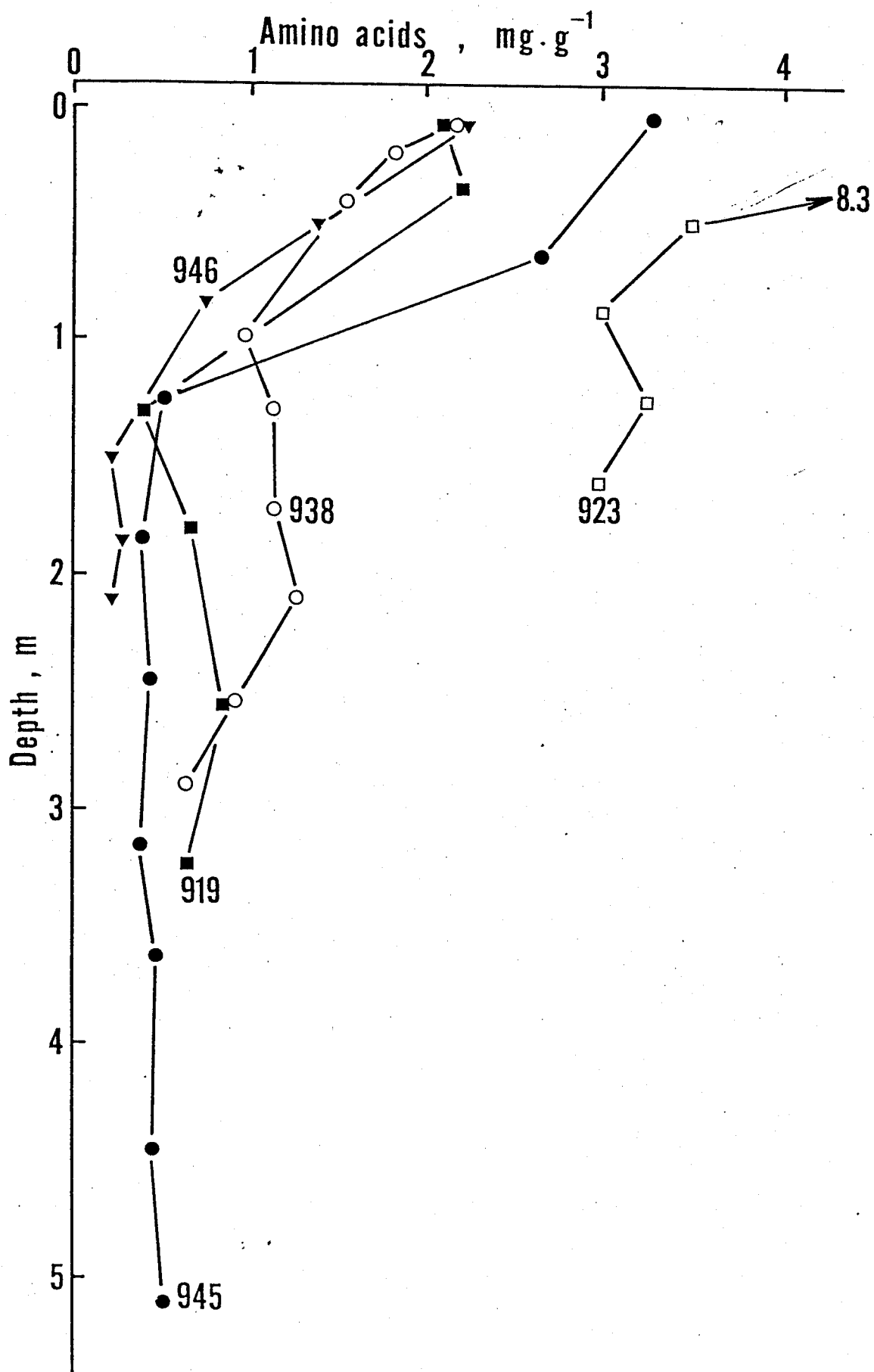


Fig. 6. Vertical distribution of total amino acid in the Okhotsk Sea sediments.

mg/g のアミノ酸が含まれていた。他の柱状試料中には、表層においてもたかだか 2~3 mg/g のアミノ酸を含むに過ぎなかった。

分析したすべての柱状試料中では、微生物活動が終了したと思われる層内でのアミノ酸量は、表層の約 $\frac{1}{3}$ となっており、地質学的時間を経た堆積物中のアミノ酸保持量は、堆積直後のいわゆるアミノ酸初期濃度に依存するものと思われる。

有機態窒素量に対するアミノ酸態窒素量の割合を、オホーツク海堆積物中のアミノ酸平均分子量 116 を用いて計算した。その結果、分析したすべての柱状試料で、Fig. 7 に示した様に、表層で高く下に向かって減少する傾向がみられた。個々の柱状試料についてみると、st. 923 が表層で 33.6% と全試料中最も高い値である。だが、深度が増すにつれて急減し、0.5 m 以深では、15~17% となっていた。st. 919 では、表層において 20% を占めるが、1 m 以深では 5~8% 前後に減少していた。st.

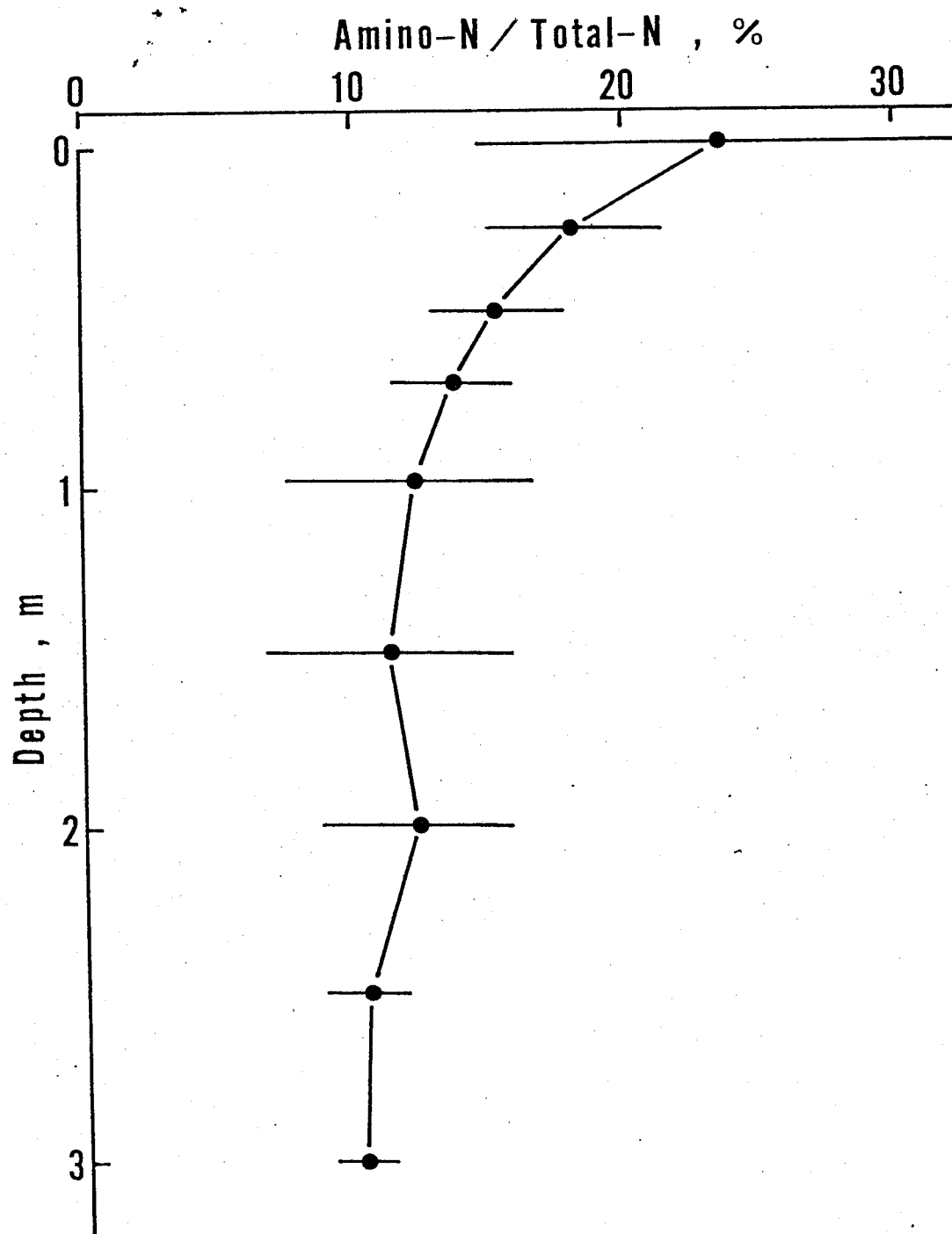


Fig. 7. Vertical distribution of the ratio of amino-nitrogen to total-nitrogen.

938 は、減少の割合が比較的ゆるやかであるが、表層の 17% から 10~12% 前後へと減少していた。st. 945 は、表層部で 26% と比較的高く、1.2m 以深では、9~10% に急減していた。st. 946 は、表層から 1m までは、15~17% であるが、1m 以深では、5~6% までに減少していた。

以上みてきた様に、オホーツク海堆積物中では、各柱状試料の上層部における全有機態窒素に占めるアミノ酸態窒素の割合は、15~33.6% (平均 23%)、1m 深以下で 5~12% (平均 10%) であった。この事実は、微生物により、て利用され易い部分が、堆積物中で、有機態窒素化合物の絶対量の多寡によらず、一定の比率 (全有機態窒素に占めるアミノ酸態窒素の割合が約 10%) まで消費されることを反映しているものと思われる。

IV-3 アミノ酸の組成変化

3-1. 蛋白構成アミノ酸

a 噴火湾堆積物

噴火湾堆積物中の個々の蛋白構成アミノ酸の分布を Table 4 に、アミノ酸組成比の鉛直的な変化を Fig. 8 に示した。全層を通じて中性アミノ酸の割合が最も高く、表層での 64% から、下層部の 55% まで深度と共に漸減していた。酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸は、表層でほぼ等しく、共に約 15% であったが、深度とともに酸性アミノ酸の相対量が増加し、30% 近くになっていた。塩基性アミノ酸は、鉛直的にほとんど変動せず、15% 前後であった。芳香族アミノ酸は、深度による組成比の変動がみられず、全層を通じて約 5% を占めていた。含硫アミノ酸は、非常に微量しか含まれていなかった。

b. オホーツク海堆積物

オホーツク海堆積物中のアミノ酸組成比の鉛直変化を Fig. 9a, b, c, d, e に示した。st. 919

Table 4. Individual amino acid contents in Funka Bay sediments.

Amino acid ($\mu\text{g/g}$ dry sed.)	0- 5	5-10	10-15 (cm)	20-25	25-30
Aspartic acid	338	434	546	383	314
Glutamic acid	388	385	350	307	275
Threonine	384	291	283	224	151
Serine	413	320	272	250	156
Proline	321	245	245	158	81
Glycine	611	493	489	335	243
Alanine	405	287	341	230	171
Valine	322	225	195	170	113
Methionine	31	25	21	15	3
Isoleucine	211	145	133	108	89
Leucine	337	228	186	142	118
Tyrosine	78	43	36	34	22
Phenylalanine	218	211	167	126	63
Lysine	308	211	228	190	104
Histidine	101	61	67	53	23
Arginine	307	223	218	159	68
Total	4776	3821	3377	2883	1993

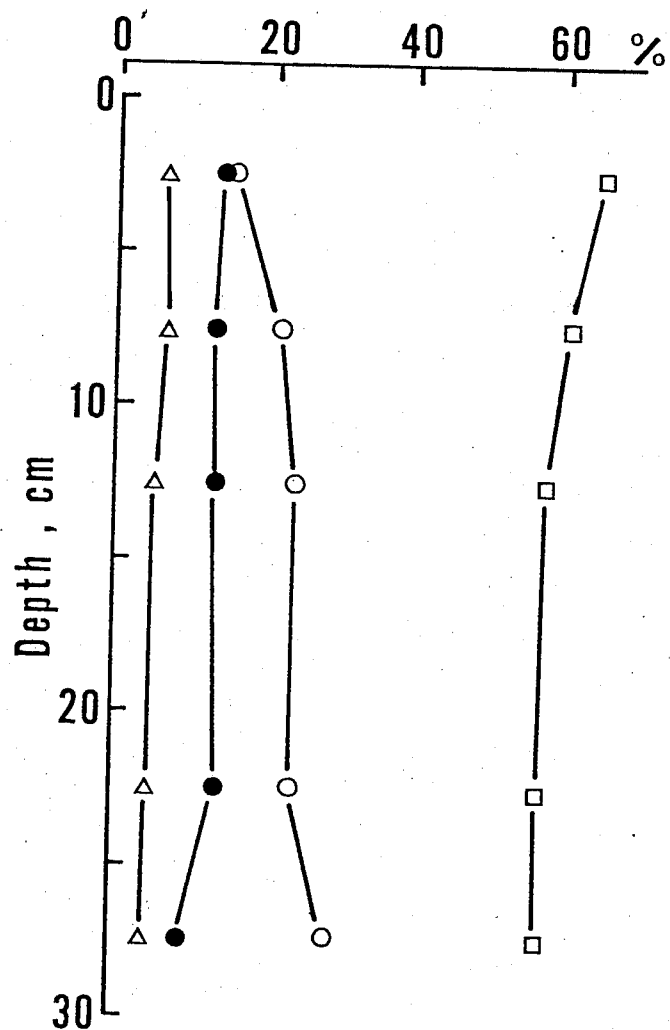


Fig. 8. Relative abundance of amino acids in sediment sample of the Funka Bay.

では、中性アミノ酸は多少変動しながら、全層を通じて約40~60%を占めており最も多かった。酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸は全層で、逆相関の分布をしており、表層から1.5m深までは、酸性アミノ酸が相対的に多かったが、深層では逆転して塩基性アミノ酸の相対的增加がみられた。各深度とも両者を合計すると約40%となっていた。芳香族アミノ酸と含硫アミノ酸については、絶対量が少くはっさりとした傾向は把握できなかった。

st. 923では、中性アミノ酸は表層の60%から次第に減少し、最下層(1.7m)では、約50%になっていた。酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸は、ここでも逆相関の分布をしており、合計すると全体の約40%を占めていた。表層では塩基性アミノ酸が約25%で、酸性アミノ酸の約10%と比較して著しく多かったが、0.5~1.0m層では一度逆転し、酸性アミノ酸が優越していた。1m以深では、再び塩基性アミノ酸が相対的に増加していた。芳香族アミノ

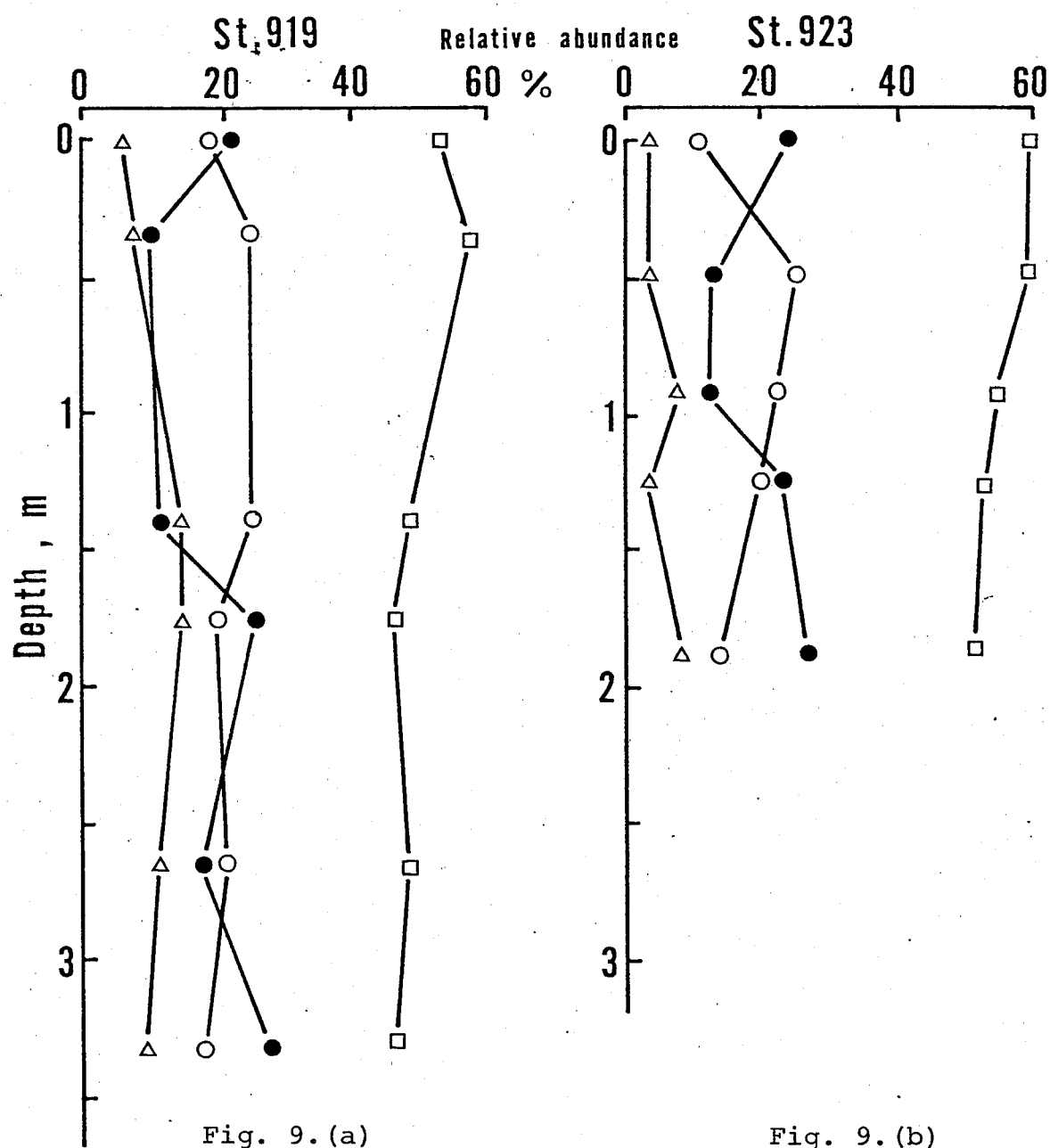


Fig. 9. Vertical changes in the relative abundance of a, b, c, d, e, acidic, basic, neutral, and aromatic group to total amino acid in sediment cores of the Okhotsk Sea.

酸は、全層を通じて 5~10% の間を変動していた。

st. 938 では、中性アミノ酸は表層の約 50% から深度と共に漸増し、最下層 (3m) では、約 65% を占めていた。酸性アミノ酸は、表層では約 25% で深度と共に次第に減少し、下層部 (2.5m 以深) では 10% を占めていたに過ぎない。これに対し、塩基性アミノ酸は深度による変動はあまり無く、約 10~15% の範囲に入っていたが、2.5m 以深では、酸性アミノ酸とは逆に 17% まで増加しており、相対量は逆転していた。芳香族アミノ酸は、約 5% から 15% まで変動しており、酸性アミノ酸とは逆相関の分布傾向をしていた。

st. 945 では、中性アミノ酸は全層を通じてあまり変動が無く、55~65% の範囲であった。酸性アミノ酸も大きな変動は無かったが、2.4m 深の約 20% を極大値として下方に向かって漸減し、5m 深では約 12% であった。塩基性アミノ酸は、表層部の 10% から深度と共に漸

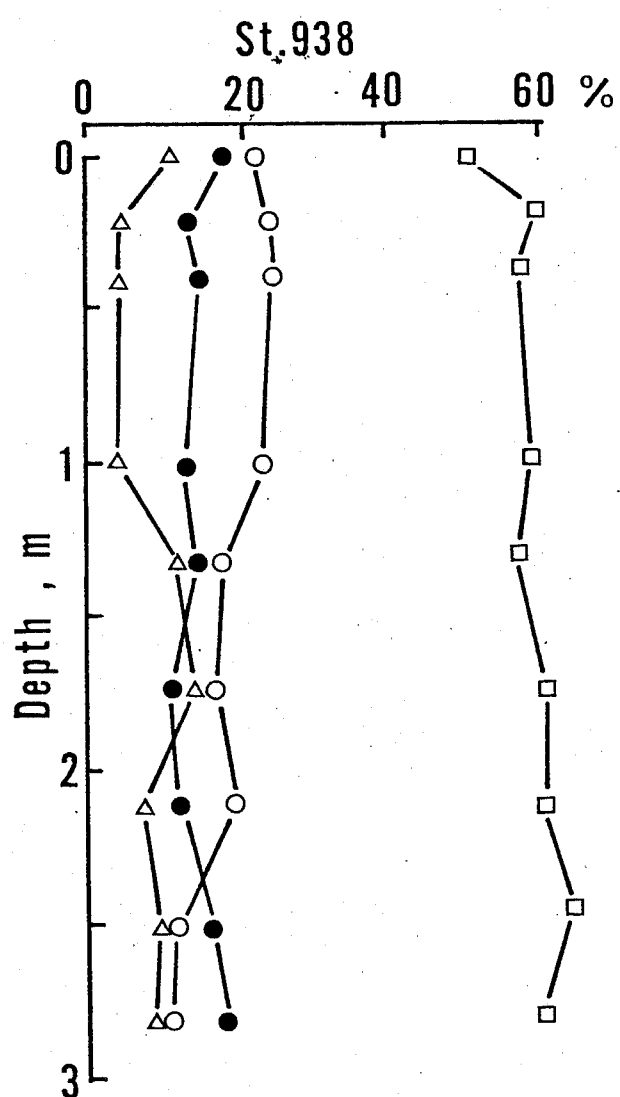


Fig. 9.(c)

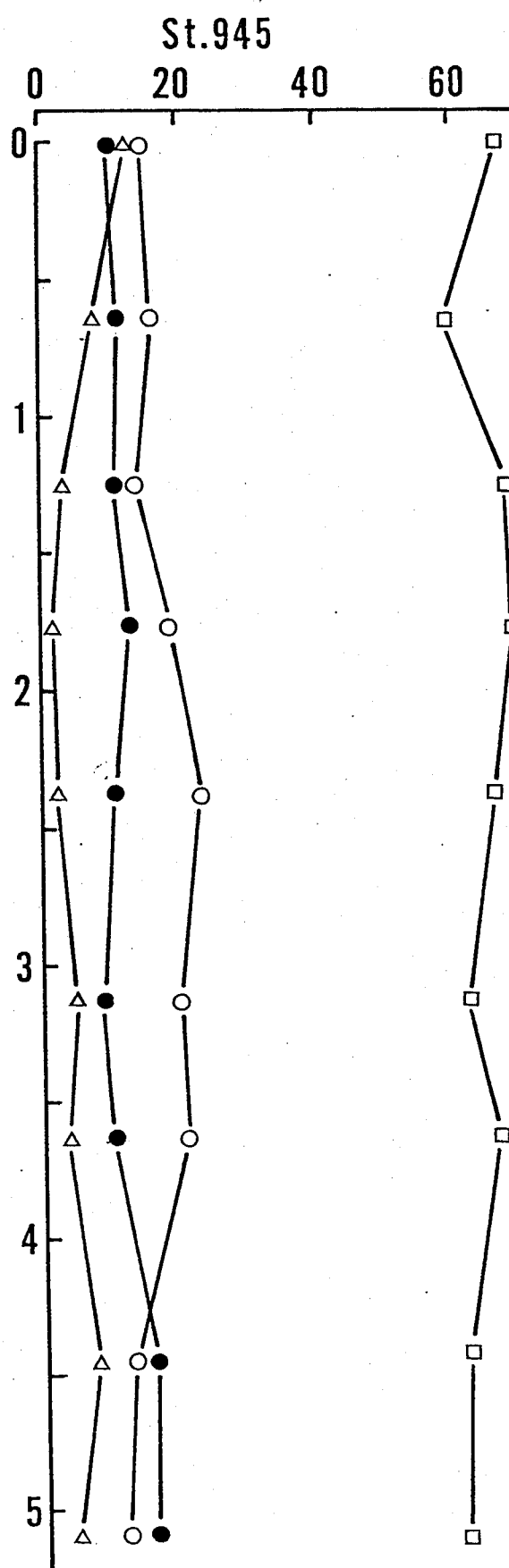


Fig. 9.(d)

増し、4.5m 深では約15%となり、酸性アミノ酸量を上まわっていた。芳香族アミノ酸は、表層部で塩基性アミノ酸より多く、約12%を占めるが、下層部では減少し2~7%程度であった。

5t. 946 では、中性アミノ酸は、他の柱状試料に比べて総量に占める割合が小さく、表層では55%であったが、下層部では40~45%を占めていたに過ぎない。酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸は、全層で逆相関の分布パターンをとっており、表層では酸性アミノ酸が多く、深層では塩基性アミノ酸の相対量が増加していた。

以上述べた様に、すべての柱状試料中で、表層部では酸性アミノ酸含有量が塩基性アミノ酸に比べ多いが、総量の減少率が小さくなる下層部で、この量比の逆転が起こっていた。また、酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸の両者を加えると、アミノ酸総量に占める割合は、いづれの試料についても約40%程度であった。

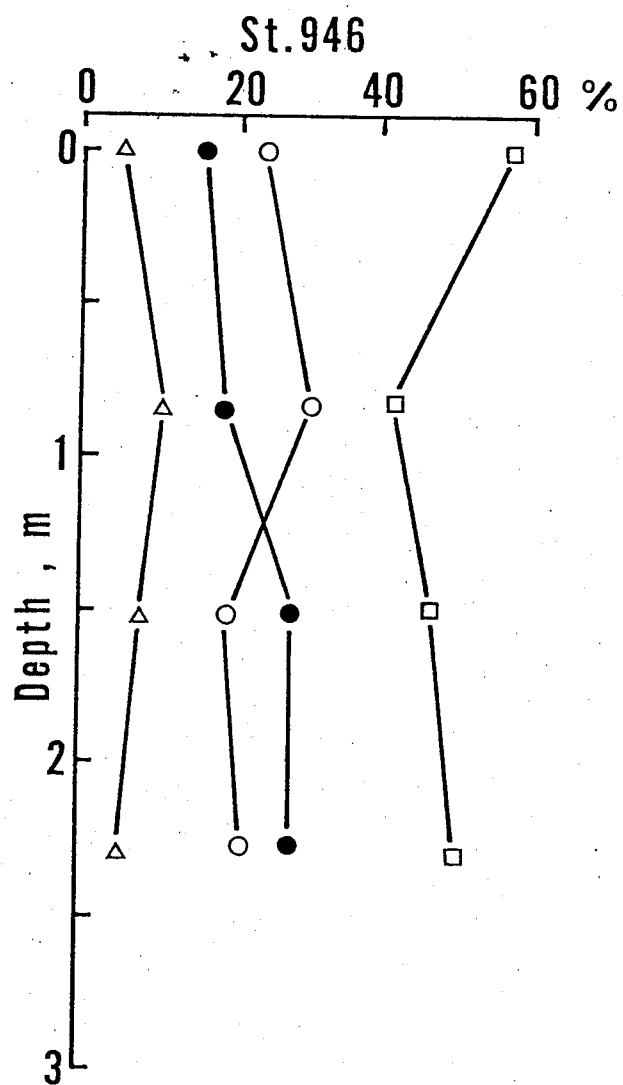


Fig. 9.(e)

3-2 非蛋白構成アミノ酸

オホーツク海堆積物の加水分解物中には、非蛋白構成アミノ酸の β -アラニン、 γ -アミノ酪酸、オルニチンが確認同定された。

分析例の一部を Fig. 10 に示した。 β -アラニンは、アスパラギン酸から、 γ -アミノ酪酸は、グルタミン酸から、オルニチンは、アルギニンから、それぞれ側鎖の変化によって形成される。

アミノ酸総量に占めるこれらのアミノ酸の割合は、おおむね1%前後であったが、Fig. 32 に示す様に、 γ -アミノ酪酸は、下層部で急激に増加する傾向がみられ、St. 945 の2 m 以深では、アミノ酸総量の5~9%を占めていた。

IV-4 間隙水中のアンモニア態窒素

a 噴火湾堆積物

噴火湾堆積物の間隙水中のアンモニア態窒素の鉛直分布は、Fig. 11 に示した様に、表層で $170 \mu\text{g-at/l}$ の濃度で、深度と共に増加する

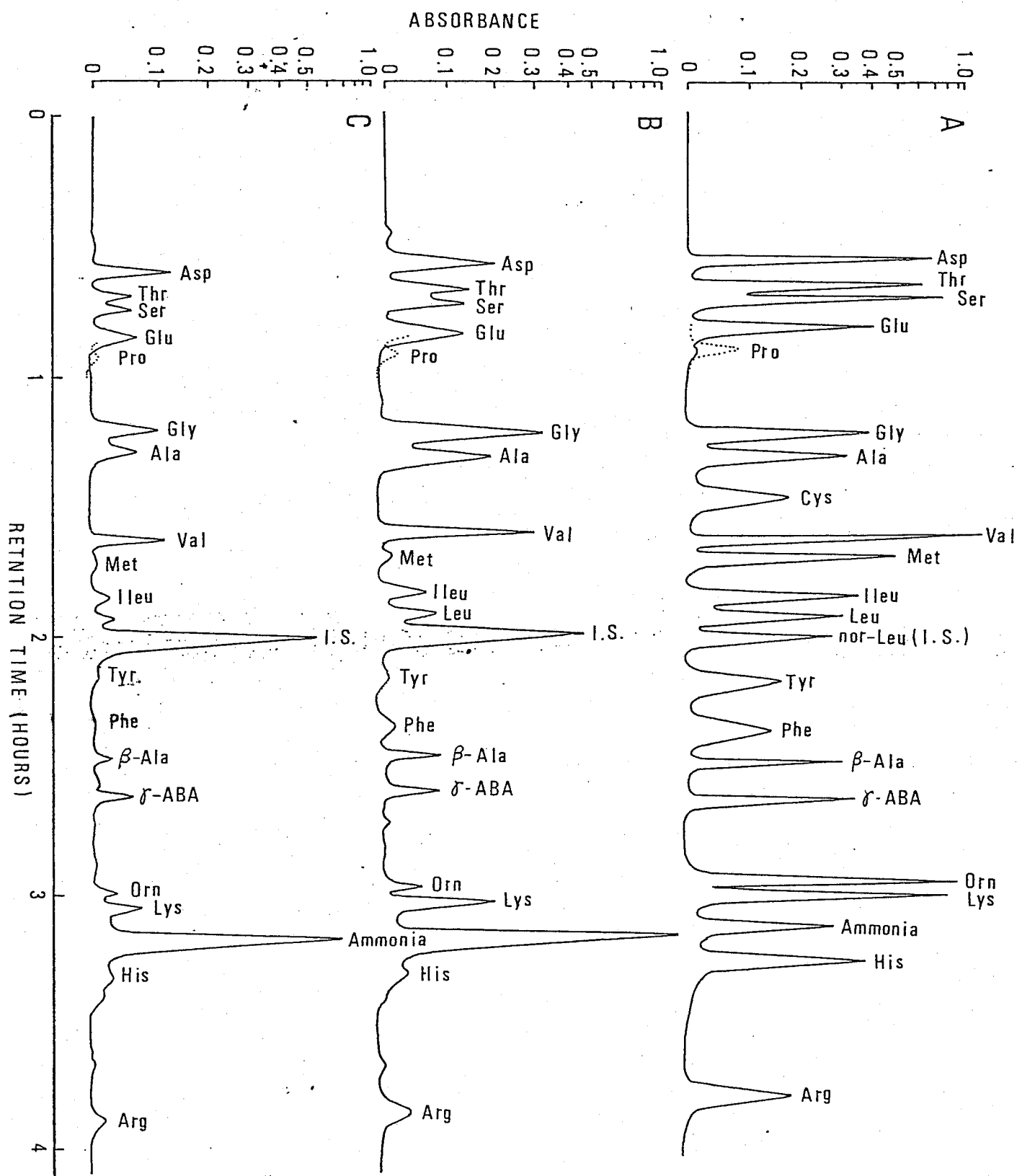


Fig. 10. Liquid chromatograms of amino compounds of standard amino acids and acid hydrolyzate of Okhotsk Sea sediment.
(A, Standard; B, 20-25 cm depth at St.938; C, 370-375 cm depth at St.938)

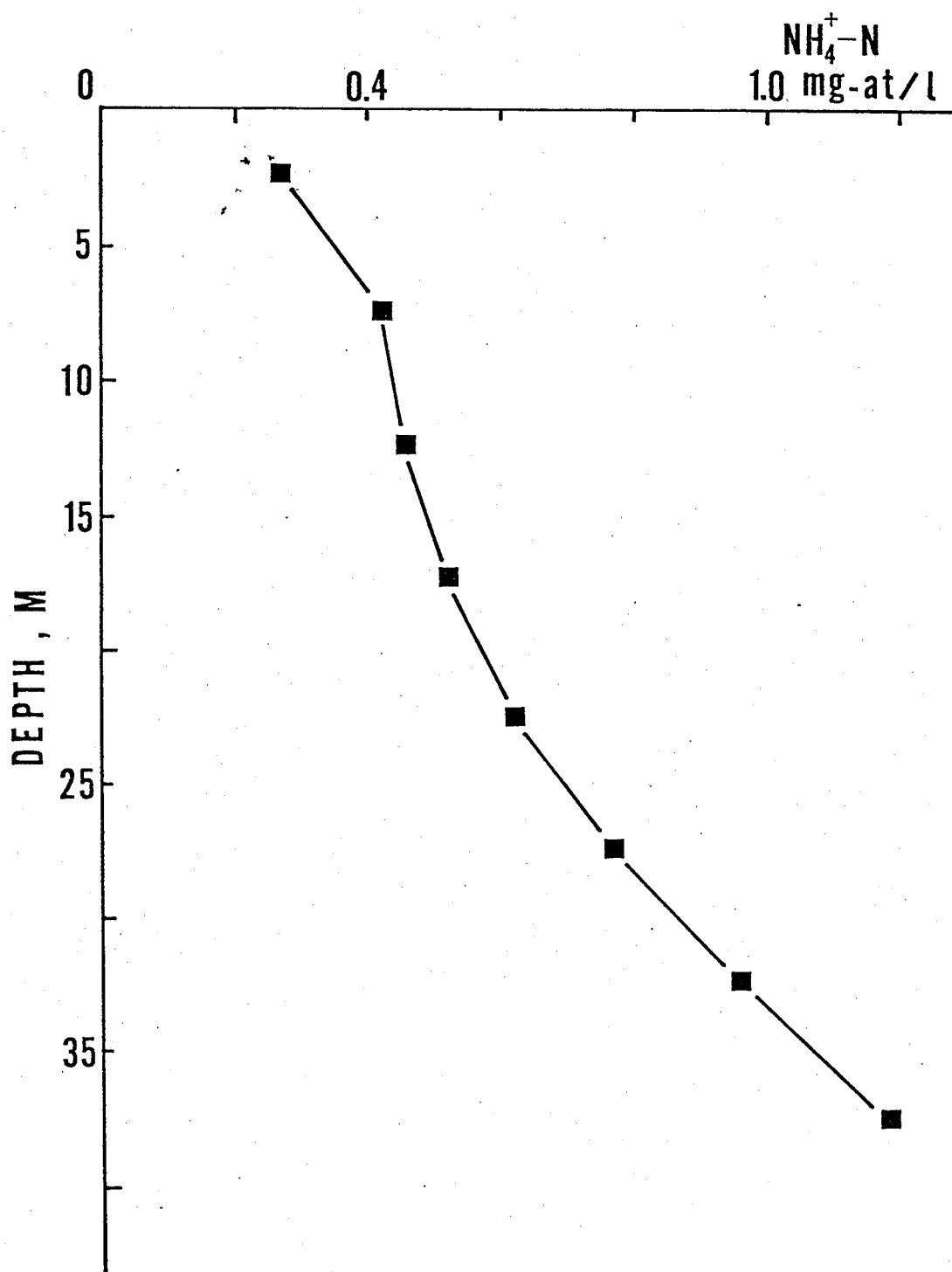


Fig. 11. Vertical distribution of dissolved $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in pore water collected from the Funka Bay sediment.

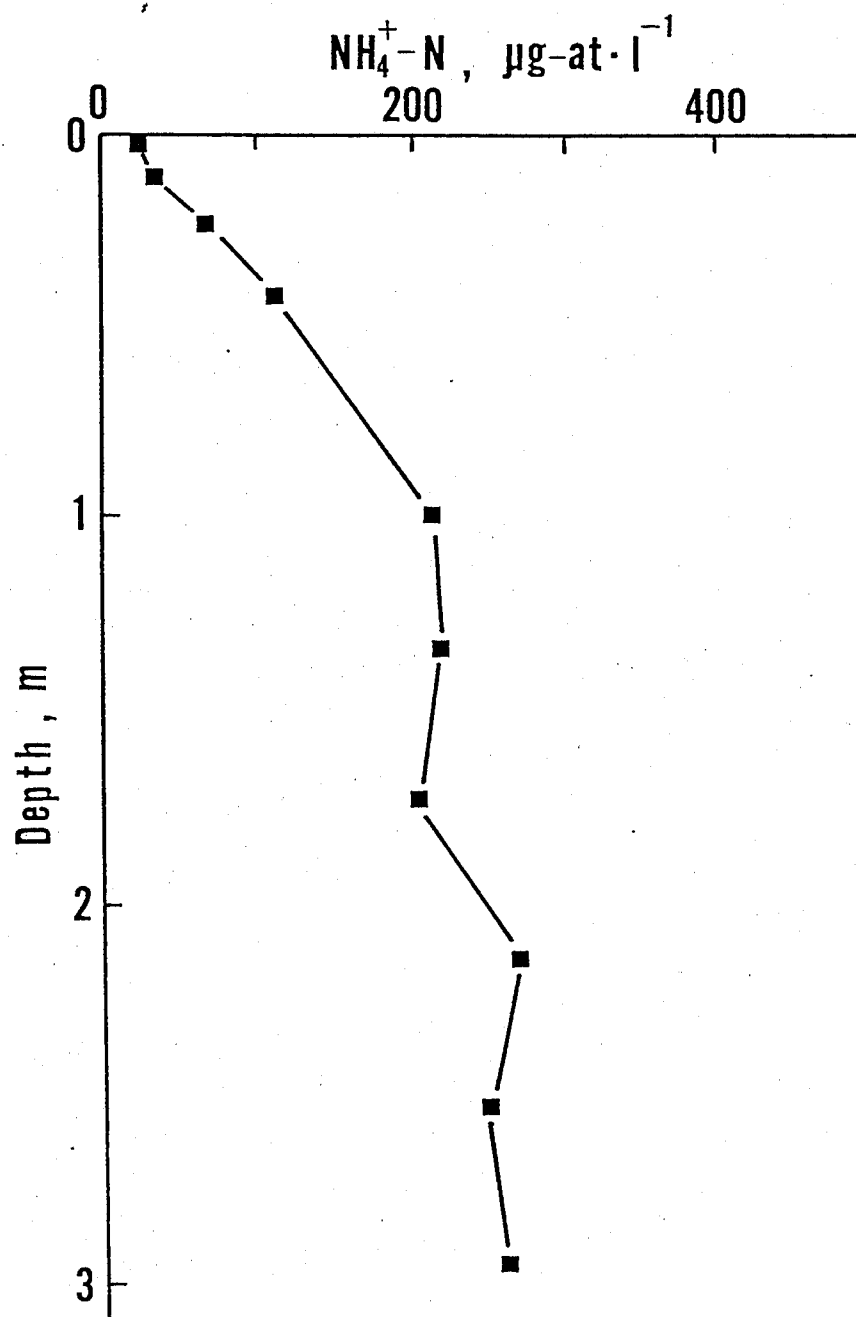


Fig. 12. Vertical distribution of ammonium nitrogen in the pore water collected at St.938.

傾向にあり、その濃度勾配は一次の直線で示すことができ、下層の 25~30 cm 層では、約 1 mg-at/l となっていた。

6 オホーツク海堆積物

Fig. 12 にオホーツク海堆積物 (st. 938) の間隙水中のアンモニア態窒素の鉛直分布を示した。表層では、 24 mg-at/l と非常に少ないが、深度と共に急激に増加し、3 m 層では、 250 mg-at/l となっていた。

IV-5 フミン酸とフルボ酸の元素分析

st. 945 の上下 9 層の試料について、フミン酸・フルボ酸の元素分析を行なった。炭素・窒素および水素の重量百分率の総和は、Table 5, 6 に示した様に、フミン酸で平均 52.6%、フルボ酸では平均 8.8% であり、フルボ酸については非常に小さな値となっていた。

単離したフミン酸収量の鉛直変化を Fig. 13 に示した。収量は、 $8.0 \sim 1.3 \text{ mg/g dry sediment}$ 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、有機態炭素について、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もののについてみると、Fig. 14・Table 7.8の様になる。明らかにフミン酸の方が、フルボ酸より有機態炭素含有量は多い。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、 $0.19 \sim 1.14 \text{ mgC/g dry sediment}$ という範囲で変動し、変動幅はあまり大きくなく、変化の傾向もきわだつたものはなかった。しかし、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 $2.6 \text{ mgC/g dry sediment}$ であり、最深部ではフルボ酸を下まわっていた。

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・窒素および水素の相対量の鉛直変化についてみてみる (Table 5.6)。

フミン酸中での窒素と水素は、若干減少していたが、炭素については変動幅が非常に大

Table 5. Contents of organic-C, -H, and -N 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 6. Contents of organic-C, -H, and -N 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. 13. Vertical distribution of humic acid extracted from the Okhotsk Sea sediments.

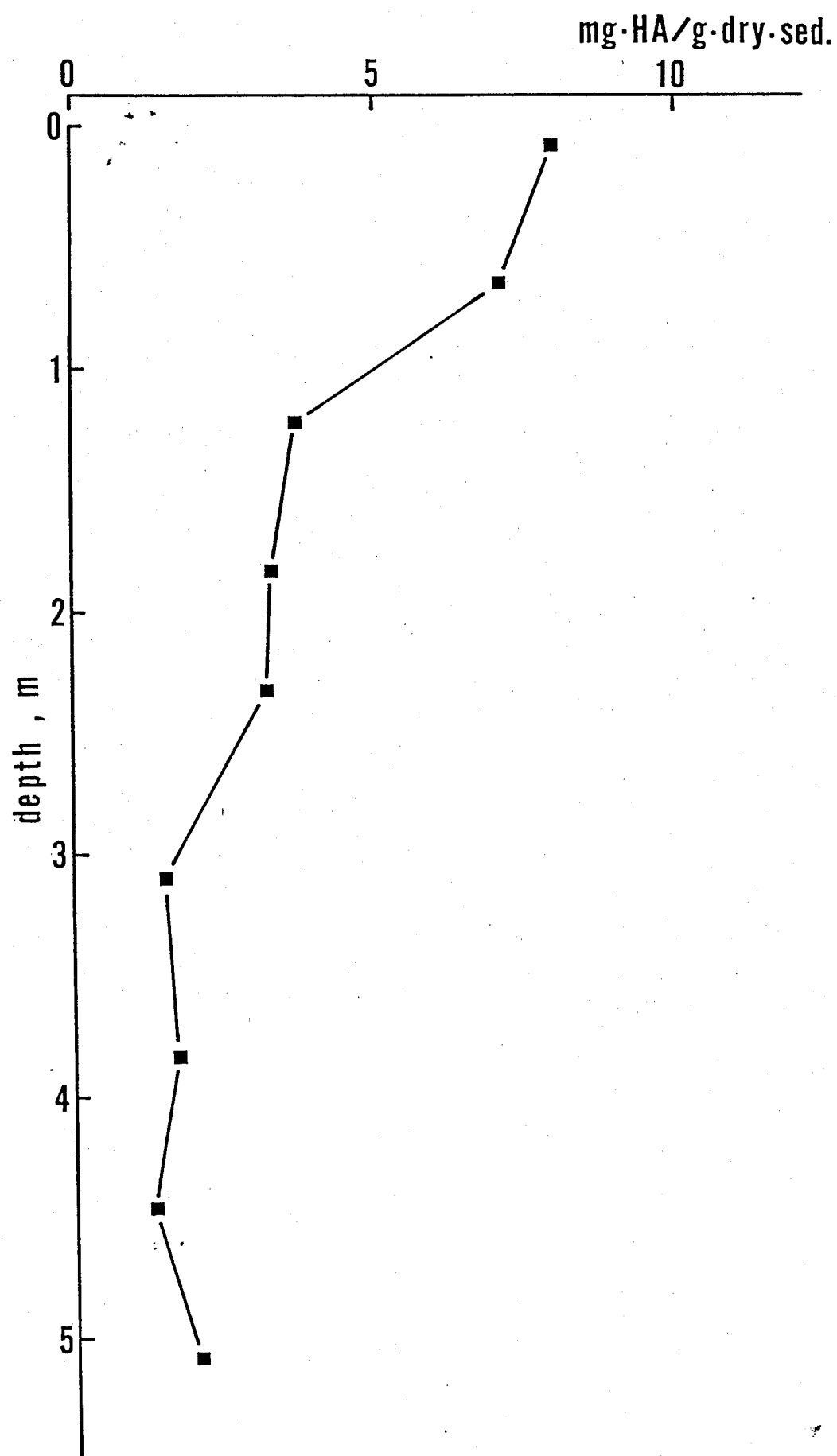


Fig. 14. Vertical distribution of humic-carbon and fulvic-carbon in the Okhotsk Sea sediments.

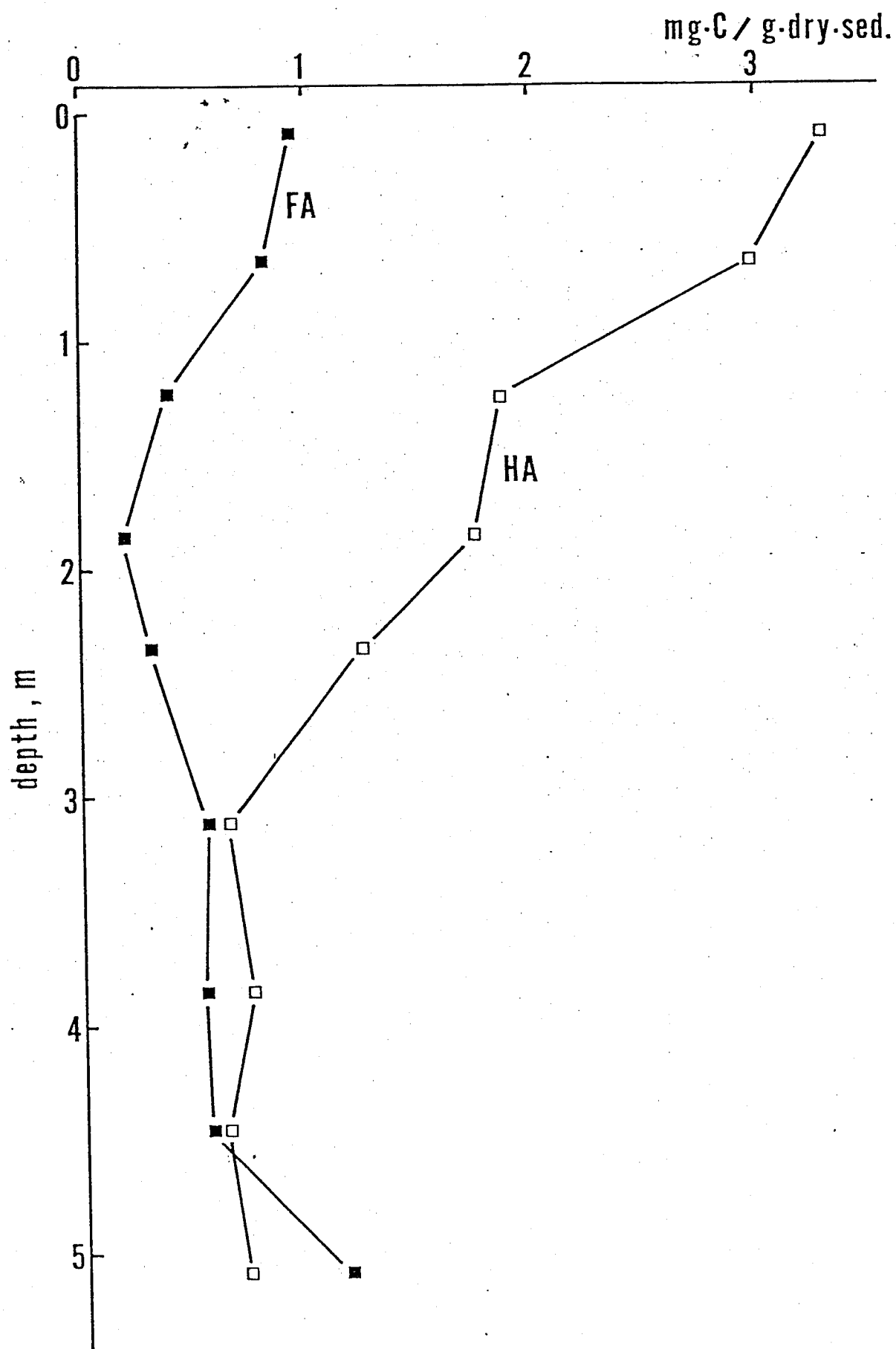


Table 7. Percent distribution of organic ^{nitrogen}carbon in humic acid and fulvic acid.

Depth cm	HA-N µg/g dry sediment	FA-N	Total-N mg/g	HA-N/ Total-N wt. %	FA-N/ Total-N wt. %	(HA+FA) -N/ Total-N 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

Fig. 8. Percent distribution of organic ^{carbon} nitrogen in humic acid and fulvic acid.

Depth cm	HA-C mg/g dry sediment	FA-C mg/g dry sediment	Total-C mg/g dry sediment	HA-C/ Total-C wt. %	FA-C/ Total-C wt. %	(HA+FA)-C/ Total-C 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

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・窒素および水素の相対量は、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、0~10 cm および 180~190 cm 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。水素と炭素は、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。

IV-6 フミン酸とフルボ酸中のアミノ酸

フミン物質を酸加水分解すると、窒素はアミノ酸・アンモニアおよびアミノ糖などとして溶解する。フミン酸については、17種類のアミノ酸を、フルボ酸については、16種類の

アミノ酸を同定および定量した。一例を Fig. 15, 16 に示した。

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. 17)。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ないので除く) の4つのグループに分類し、それぞれのアミノ酸総量に占める割合を重量パーセントで示した (Fig. 18)。

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%を占めており最も多い。塩基性アミノ酸については、表層から2.4 m深まで増加し、それ以深から最深部までは漸減していた。酸性アミノ酸は、塩基性アミノ酸と逆の分布傾向を示していた。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。

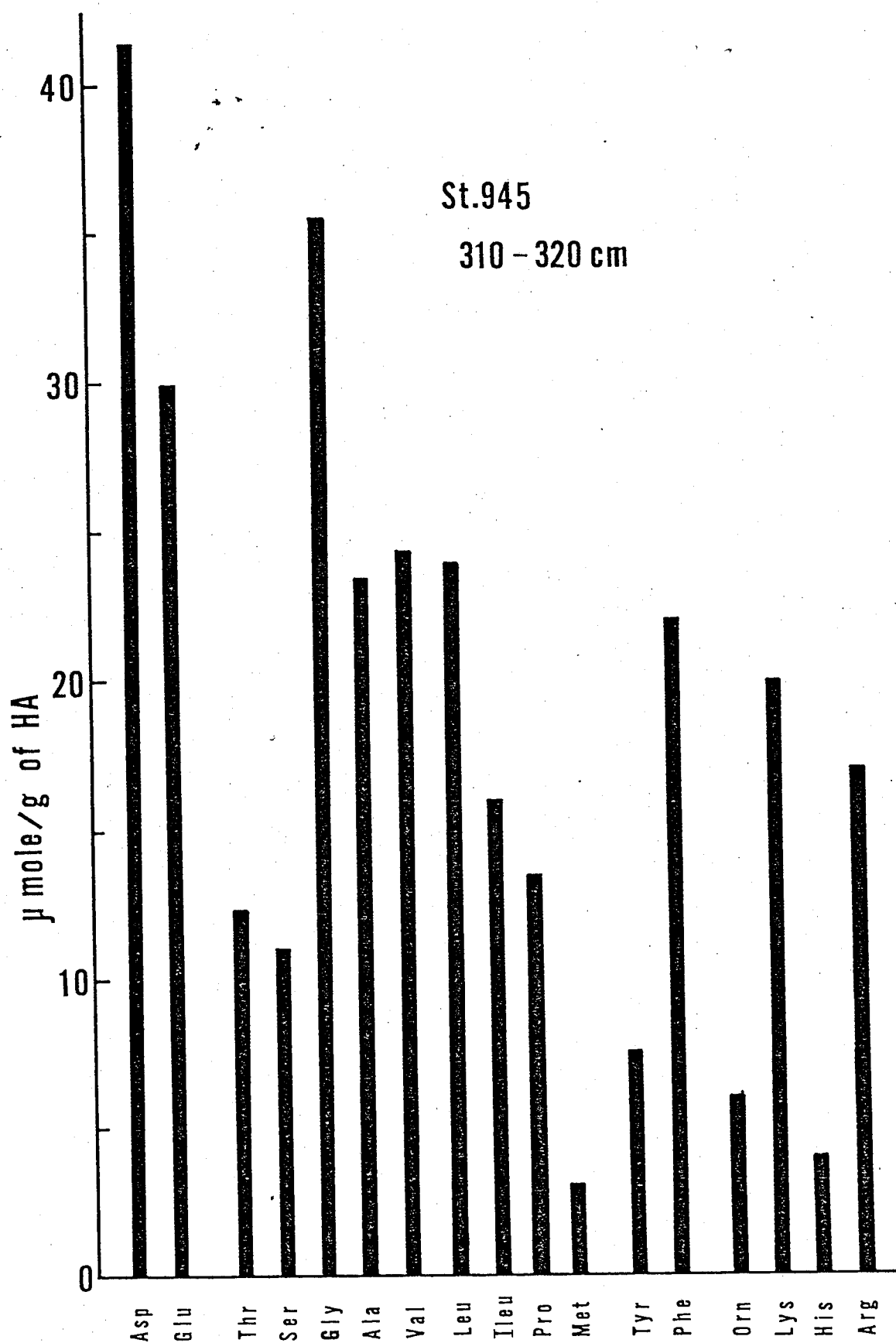


Fig. 15. Histograms of amino acid composition in humic acid.

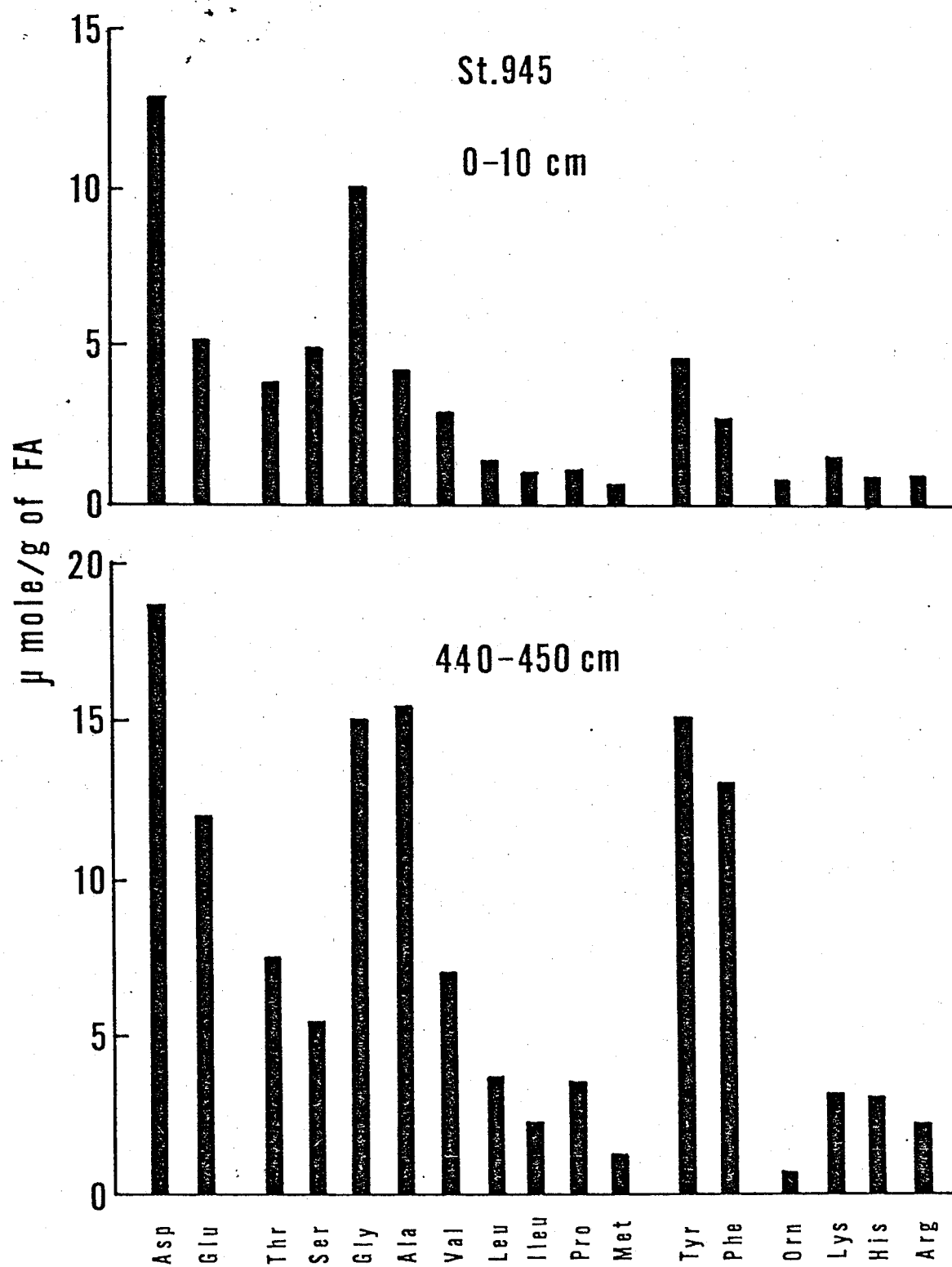


Fig. 16. Histograms of amino acid composition in fulvic acid.

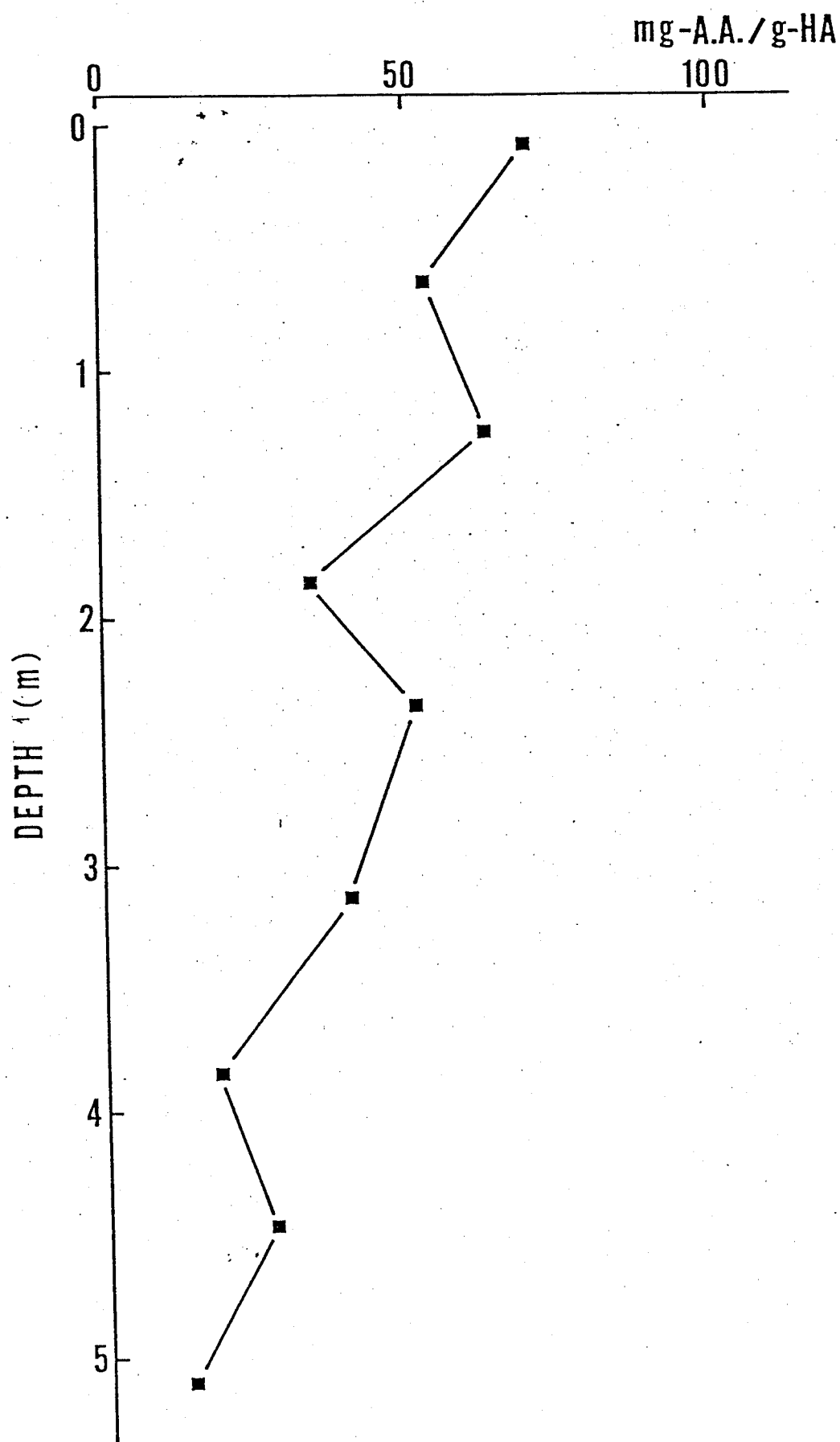
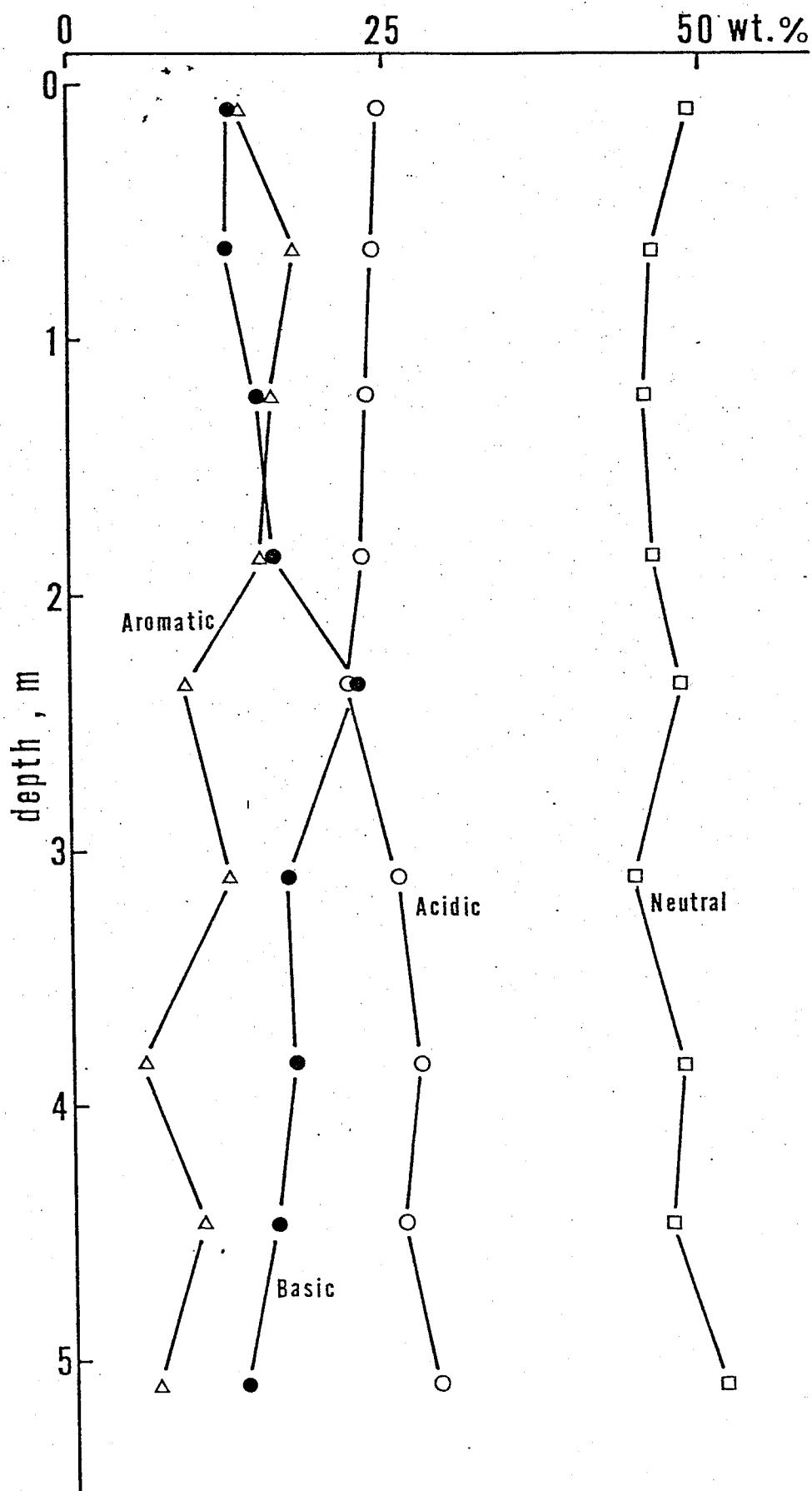


Fig. 17. Vertical distribution of amino acid in humic acid.

Fig. 18. Vertical changes in the relative abundance of acidic, basic, neutral, and aromatic group to total amino acid in humic acid.



フルボ酸のアミノ酸組成については、Fig. 16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。

IV-7 フミン酸とフルボ酸の赤外吸収分析

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吸収分析を行なったところ、Fig. 19, 20, 21, 22, 23、Table 9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は8個の特徴的なピークが得られた。

Table 9に13個の主要な吸収帯を示したが、 $3400 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ 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 cm^{-1} および $1410 \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現

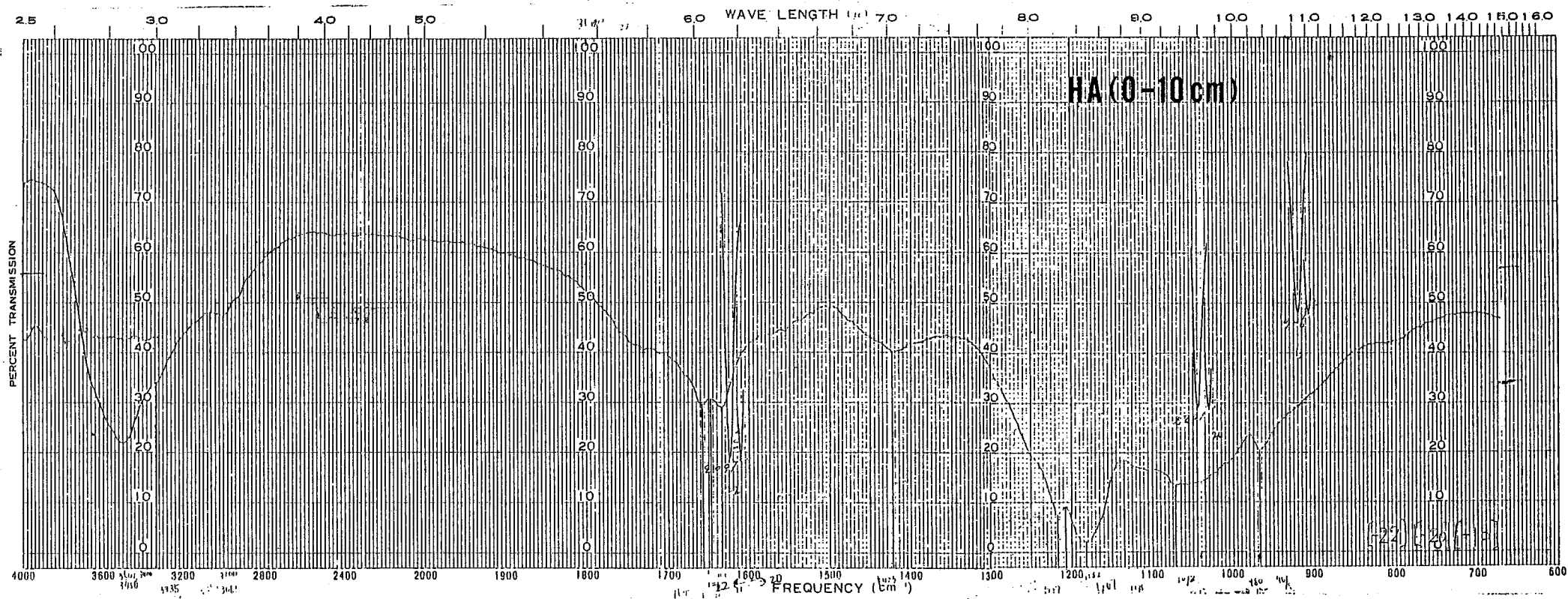


Fig. 19. Infrared spectra of humic acid from St.945 (0-10cm) sediment sample.

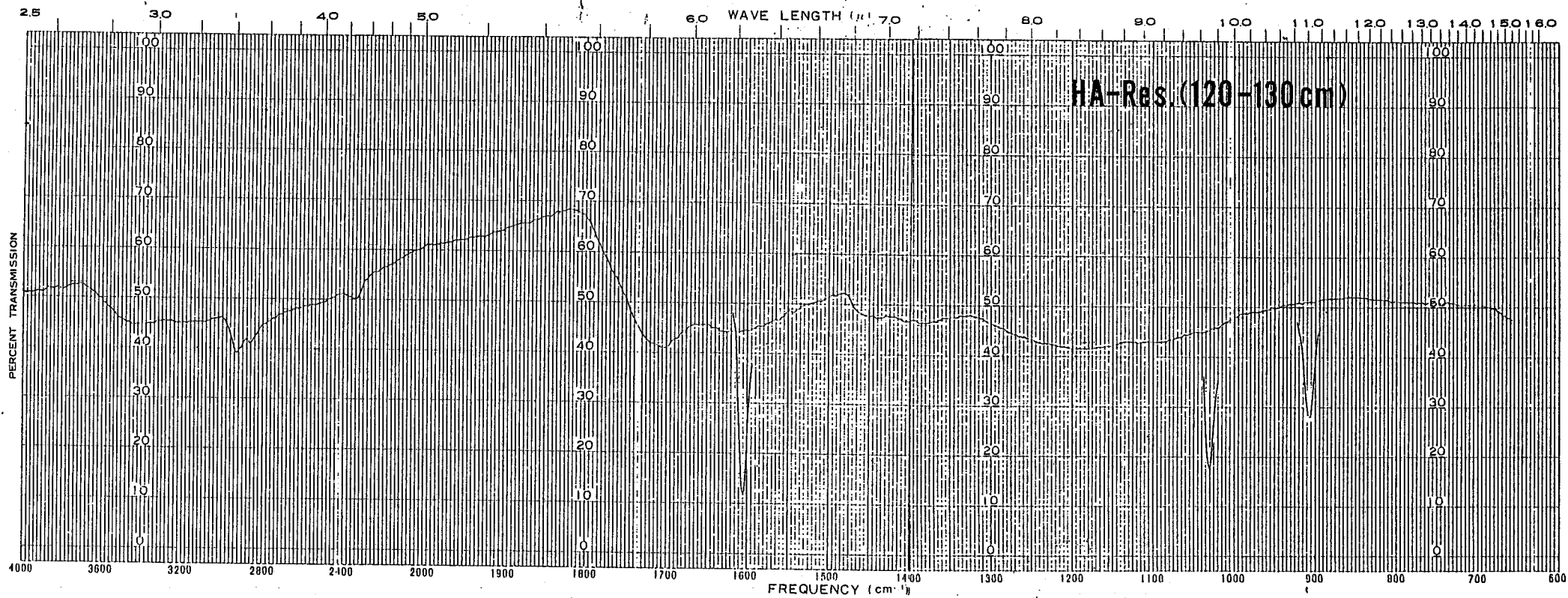


Fig. 20. Infrared spectra of hydrolyzed humic acid from St.945 (120-130cm) sediment sample.

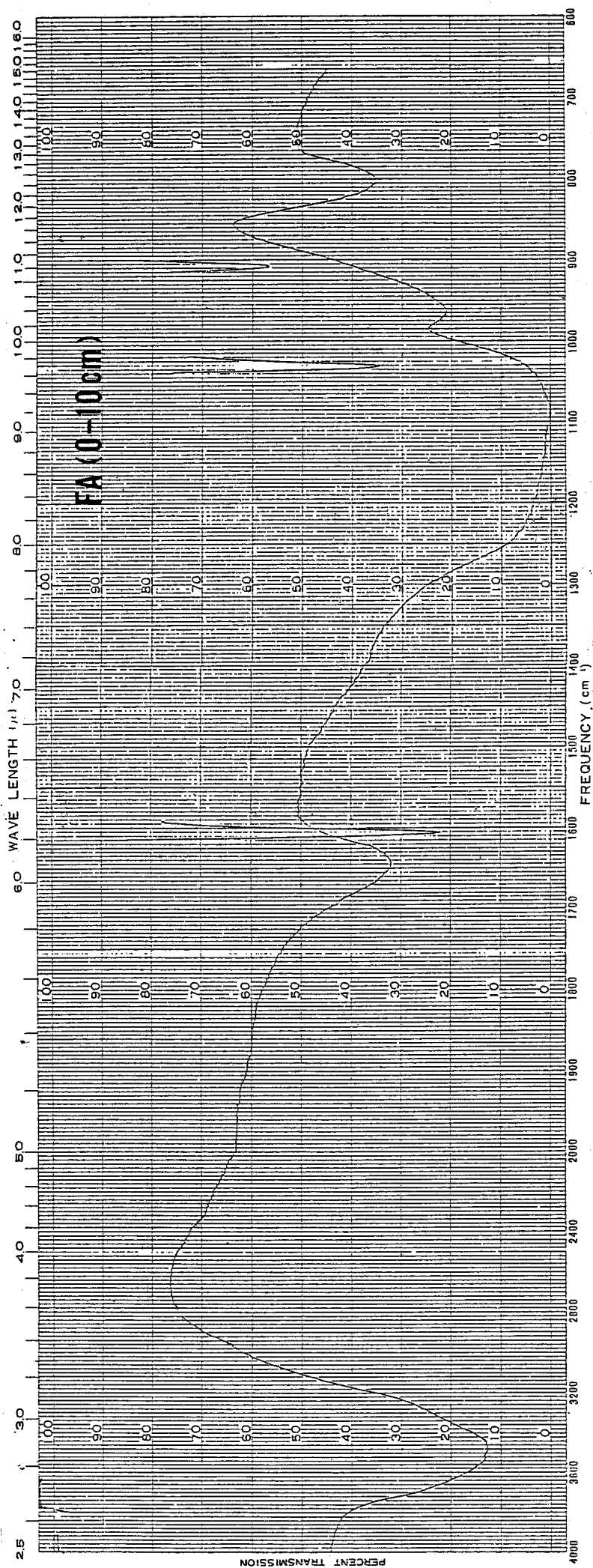
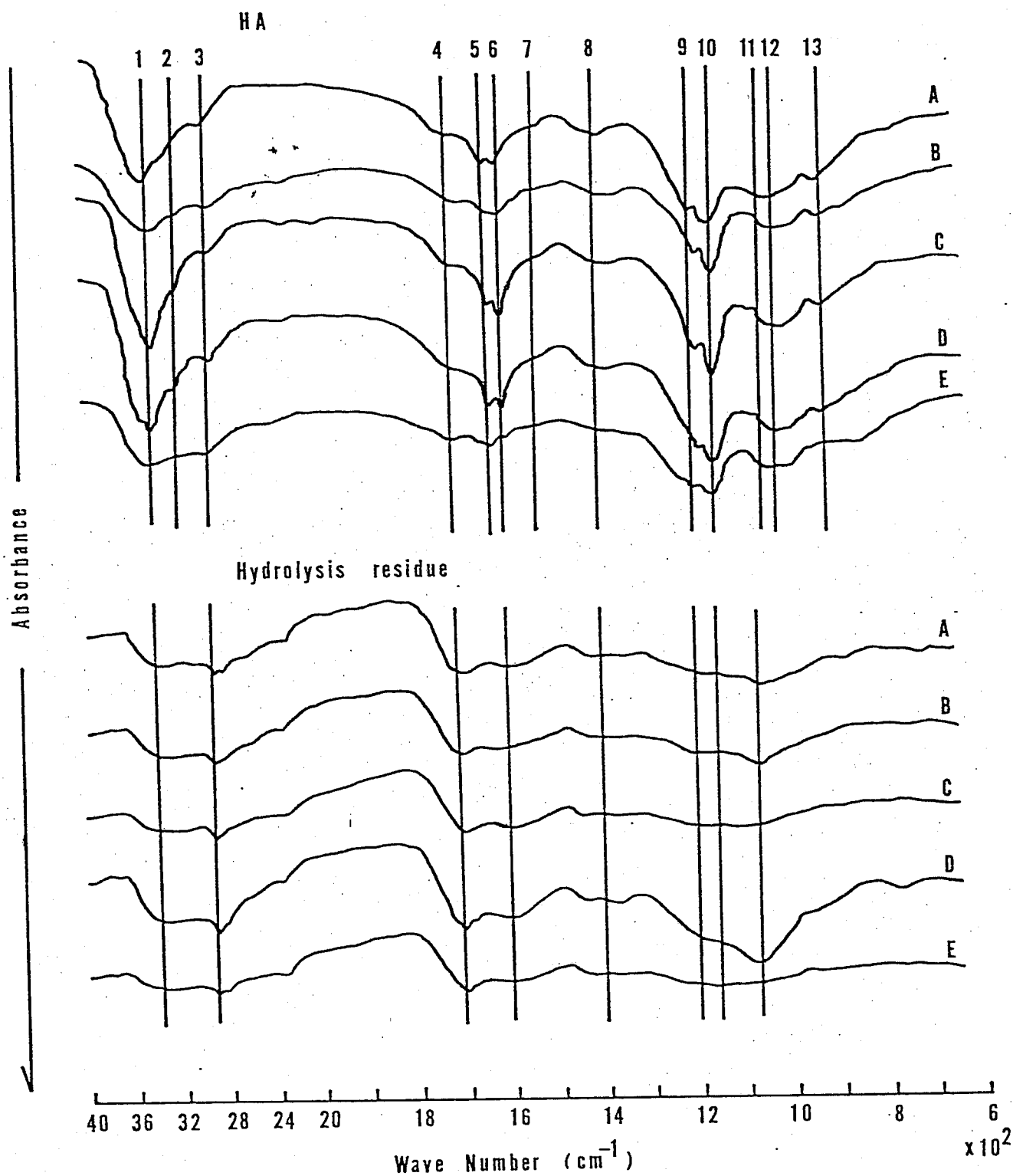


Fig. 21. Infrared spectra of fulvic acid from St. 945 (0-10cm) sediment sample.



A; 0-10 cm

B; 60-70

C; 120-130

D; 180-190

E; 240-250

Fig. 22. Comparison of infrared spectra pattern of humic acids and the residues after hydrolysis.

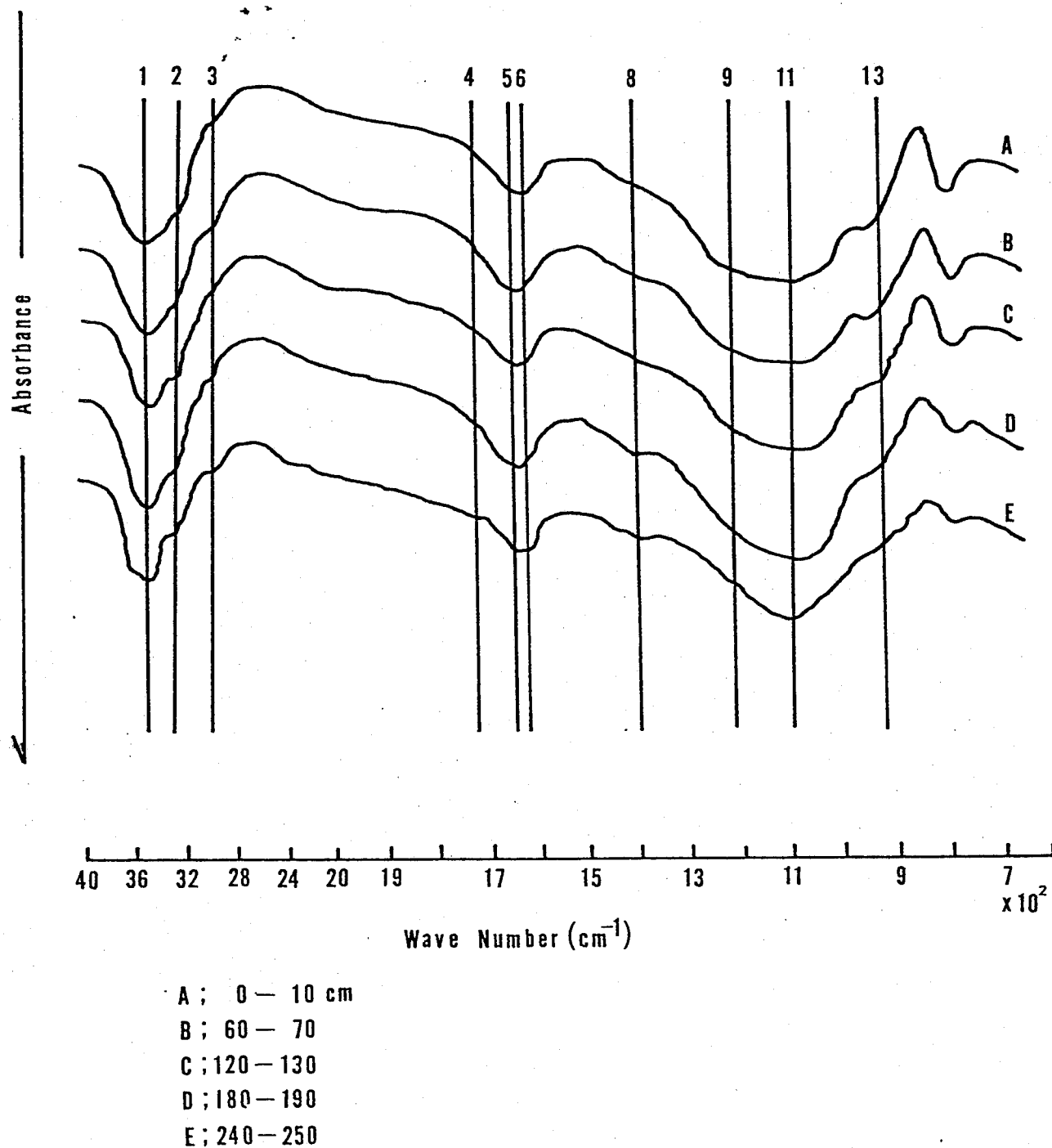


Fig. 23. Comparison of infrared spectra pattern of fulvic acids.

Table 9. Interpretation of infrared spectra of humic acid and fulvic acid in sediment.

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

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帯とアミドII帯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。いづ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。

IV-8 フッ酸処理区分のアミノ酸

Table 10に従来から行なわれている塩酸加水分解によつて溶出してくるアミノ酸(A区分)と、フッ酸処理によつて溶出するアミノ酸(B区分)の組成のSt. 945における鉛直分布を示した。また、B区分のアミノ酸と炭素・窒素および生物起源シリカの鉛直分布をFig. 24に示した。

これによると、アミノ酸総量(A+B)は、1 m以深で急減していたが、組成の変化は、あまり顕著では無かった。表層(0~10 cm)は、生物起源シリカを50%以上含む珪藻軟泥

Table 10. Distribution of amino acids in (A) and (B) fractions, expressed in $\mu\text{mole/g}$.

Depth (cm)	0-10		60-70		120-130		180-190		240-250	
Amino acid (mole %)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
Asp	7.3	2.7	8.9	5.0	7.4	7.1	9.5	tr.	13.2	5.3
Glu	5.6	2.3	7.5	5.8	4.6	12.8	8.6	tr.	10.7	7.5
Thr	7.3	22.2	8.2	5.6	6.5	8.0	7.8	tr.	7.6	6.4
Ser	7.0	5.8	5.6	7.1	6.0	22.1	6.4	24.1	7.1	17.6
Gly	22.4	54.2	20.7	19.7	21.5	27.0	22.4	28.6	21.6	24.5
Ala	11.1	1.6	11.3	7.2	19.0	4.4	13.1	tr.	13.8	9.0
Val	4.5	3.7	5.3	7.5	7.0	8.0	5.8	33.2	4.2	2.7
Ileu	3.1	1.0	3.0	6.8	2.5	tr.	3.1	tr.	1.8	3.2
Leu	3.8	tr.	3.9	5.2	8.0	tr.	4.6	tr.	3.8	1.1
Pro	4.9	n.d.	6.2	n.d.	3.1	n.d.	5.2	n.d.	3.5	n.d.
Met	0.5	n.d.	0.2	tr.	2.0	n.d.	0.3	n.d.	1.2	2.7
Tyr	2.8	n.d.	6.0	n.d.	n.d.	n.d.	tr.	tr.	0.3	n.d.
Phe	8.4	3.3	2.4	8.9	1.8	n.d.	0.7	tr.	2.8	n.d.
Lys	5.6	3.2	5.5	12.8	5.2	tr.	6.0	14.1	5.8	9.6
His	1.2	tr.	1.0	2.0	1.1	n.d.	1.2	tr.	0.5	2.7
Arg	4.6	tr.	4.2	6.5	4.5	10.6	5.4	tr.	2.2	8.0
Total ($\mu\text{mole/g}$)	27.7	3.8	22.3	0.93	2.39	0.23	3.50	0.20	3.76	0.19

tr. trace; n.d. not detected

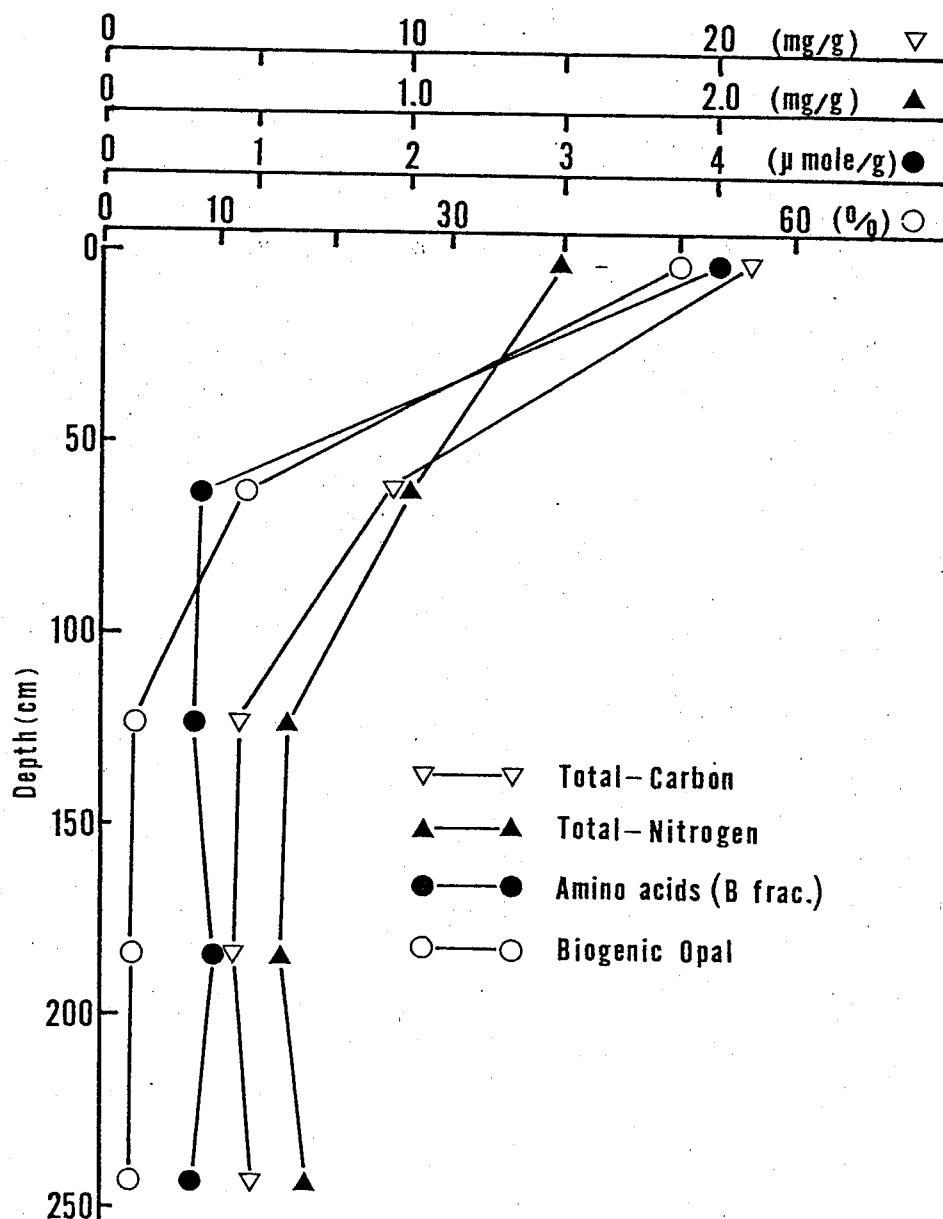


Fig. 24. Vertical distribution of total carbon, nitrogen, amino acids (B fraction) and biogenic opal in sediment core at St.945.

堆積物であり、 3.65 mg/g と最もアミノ酸に富んでいた。60~70 cm 層は、珪藻殻-シルト-細砂の混合層で、 2.76 mg/g 、1.2m 以深は、珪藻殻混じりの泥質堆積物で、有機物含有量が少なく約 0.5 mg/g であった。

フッ酸処理したB区分では、水酸基を持つアミノ酸（スレオニン、セリン）が非常に豊富に含まれており、分析を行なった5試料の平均で、全アミノ酸量の約 $1/4$ を占めていた（Table 10）。また、このフッ酸処理区分（B）の全アミノ酸量に占める割合は、表層（0~10 cm）で約 10%、下層部では、4~5%であった。

IV-9 堆積物の真比重・含水率・間隙率

Fig. 25 に示した様に、噴火湾堆積物の堆積物粒子の真比重は、2.3 から 2.5 の間を変化し、各層の算術平均値は、2.43 であった。

含水率は、表層（0~1 cm）で最も高く 82% であり、7 cm 以深で急減し 45% であった。

間隙率は、表層の 91% から下方に向か、て

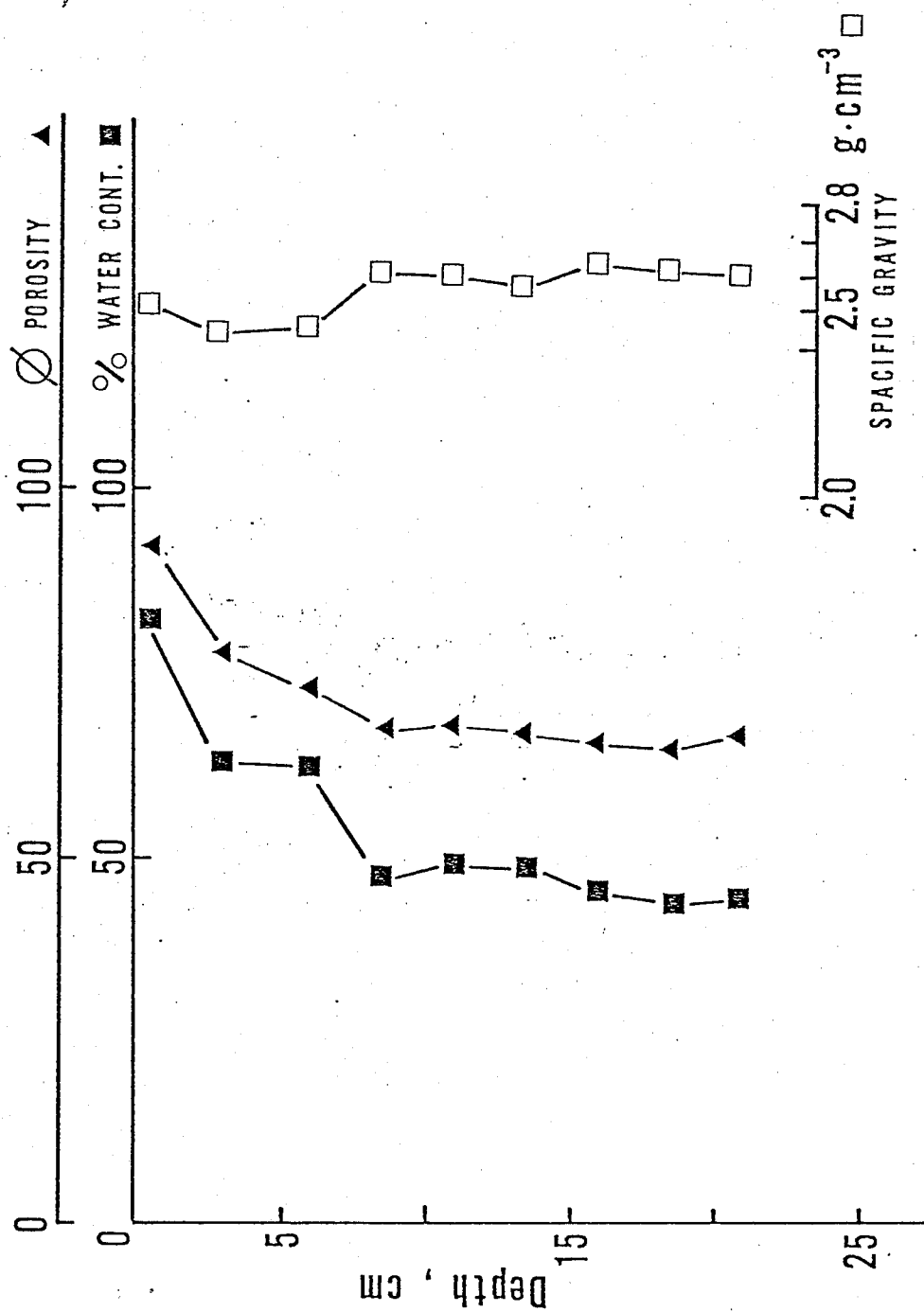


Fig. 25. Vertical profile of porosity, moisture and specific gravity in sediment sample of the Funka Bay.

漸減しており、7cm以降では、66%でほぼ一定の値であった。

IV-10 高温・高圧下での室内実験

高温・高圧下におけるインキュベーション実験は、St. 938 (5~10 cm)の試料についてのみ行なった。100気圧下で、温度を45℃、65℃、95℃、150℃と変化させて行ない、温度保持時間は、45℃については1時間と3時間、その他の設定温度では、1時間についてのみ行なった。

アミノ酸総量の変化は、Fig 26に示した様に、45℃、65℃(1時間)処理のものは、未処理の試料のアミノ酸総量(2.158 $\mu\text{g/g}$)に比べてほとんど変化は無かった。これに対して、95℃、1時間処理の試料は、約1.700 $\mu\text{g/g}$ と未処理の試料のアミノ酸含有量に比べて、約20%分解していた。150℃では、約1.600 $\mu\text{g/g}$ であり、約25%の分解に当り、45℃(3時間)のもののアミノ酸総量は、約1.400 $\mu\text{g/g}$ で約35%が分解していたことになる。これは、

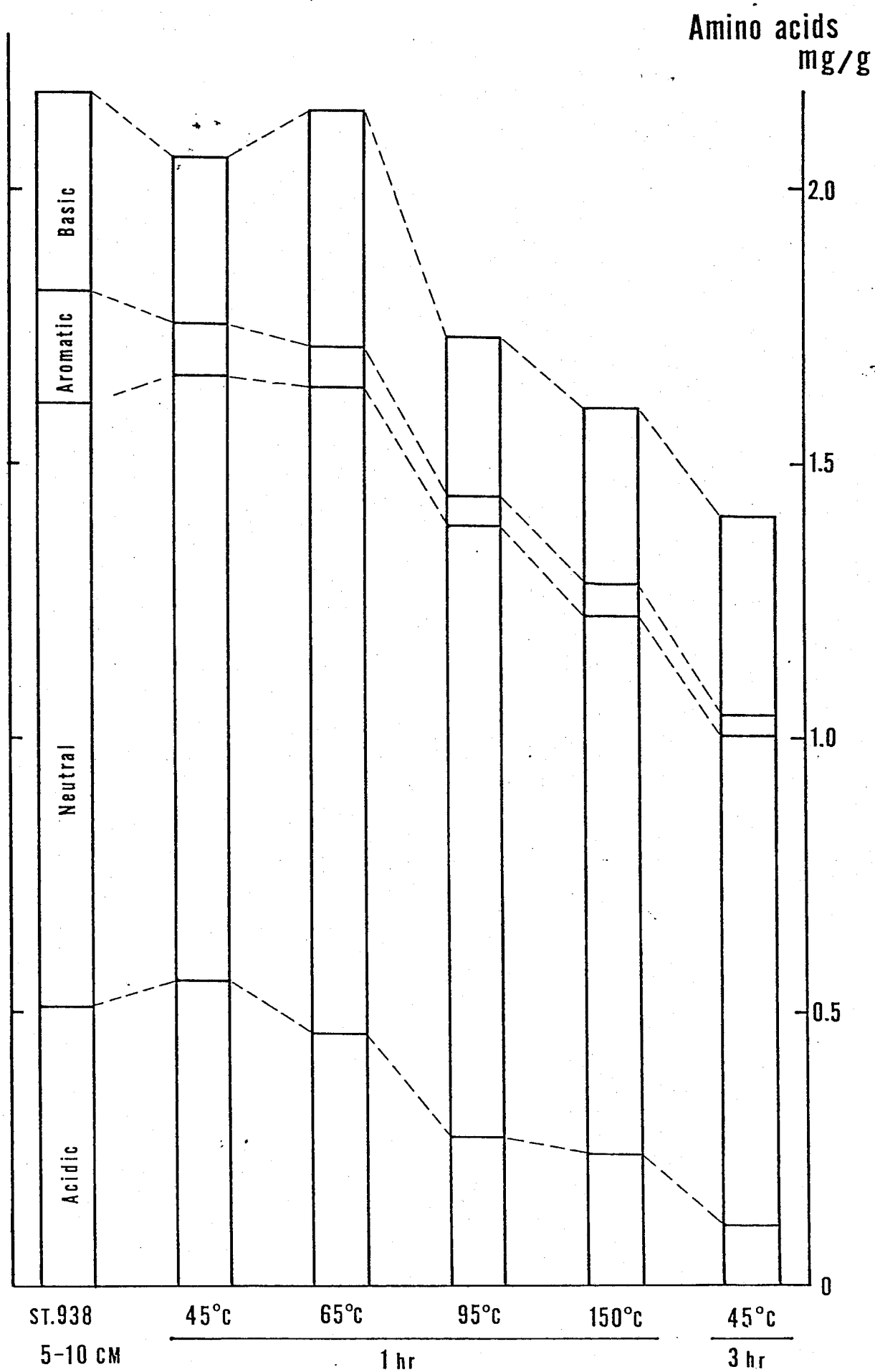


Fig. 26. Change of amino acids observed at high pressure experiments.

st. 938のアミノ酸総量の鉛直分布から見れば、それぞれ、30 cm, 40 cm, 60 cmの深度における量に相当する。Fig. 26からわかる様に、インキュベート処理試料中のアミノ酸総量の減少量の約 $\frac{1}{2}$ は、酸性アミノ酸の減少によってもたらされたものである。

アミノ酸組成比の変化をFig. 27に示した。これからわかる様に、酸性アミノ酸と芳香族アミノ酸が主に減少し、塩基性アミノ酸とイミノ酸が相対的に増加していた。

アンモニア態窒素量については、Fig. 27とTable 11に示した様に、加えた温度とともにまた、反応時間の長さに応じて増加する傾向があり、 45°C (1時間) では、 $0.35 \mu\text{g-at/g}$ が溶出してきたが、3時間の反応時間では、 $0.61 \mu\text{g-at/g}$ と約2倍となり、 150°C (1時間) では、 $0.94 \mu\text{g-at/g}$ が溶出していた。

これらの値は、アミノ酸の平均分子量を116とし、アミノ酸1モルに窒素が1モル含まれているとして換算すれば、アミノ酸の減

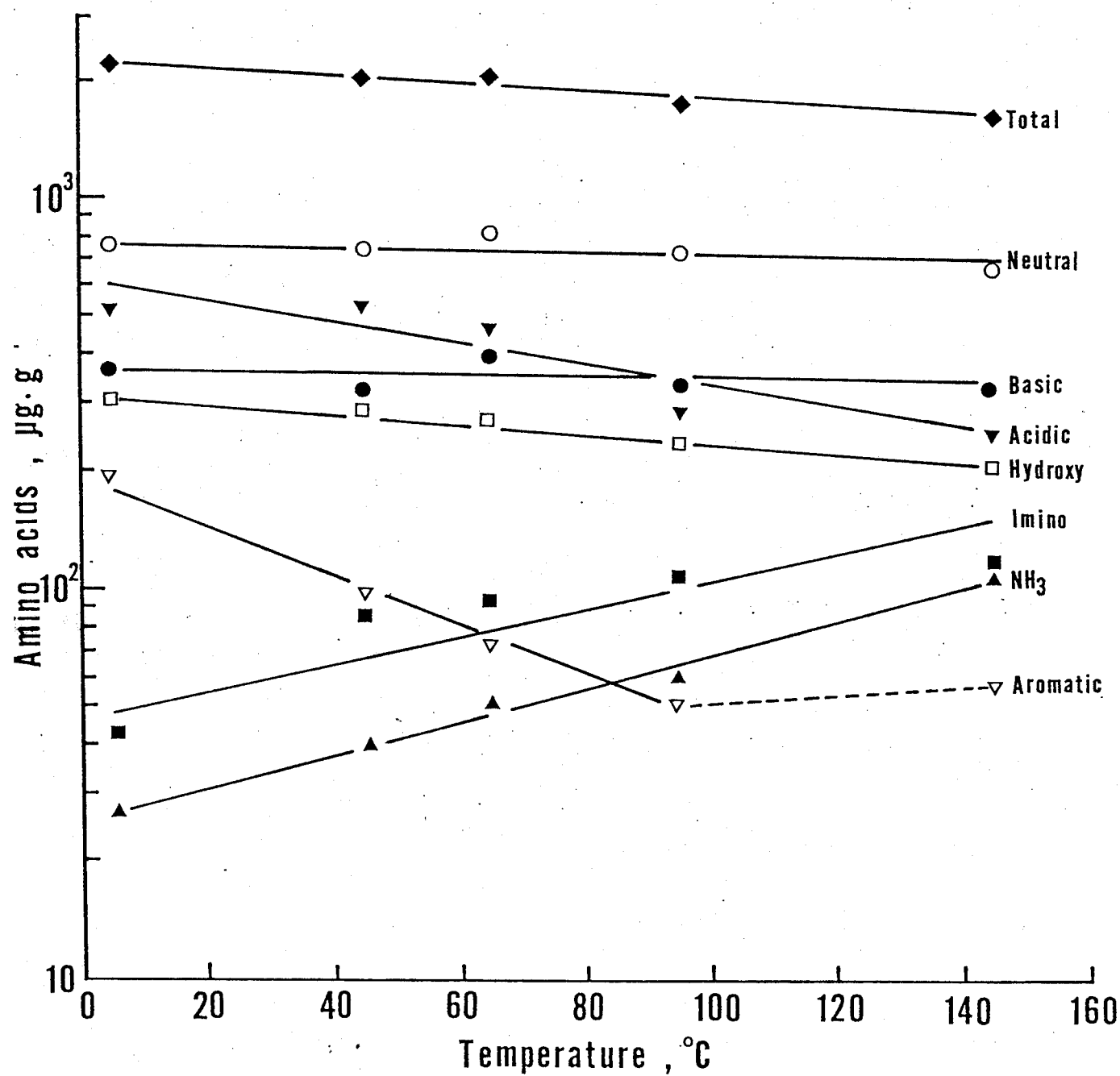


Fig. 27. Decomposition of amino acids in the sediment samples treated under high pressure and high temperature for 1 hr.

少量の約10%から20%に相当する量と言うことができる。

Ⅶ 考 察

Ⅶ-1. 有機物の分解過程

オホーツク海堆積物の有機態炭素・窒素の含有量は、鉛直的にはいづれの柱状試料とも表層部で最も高濃度で、下方に向かって減少してゆく傾向がみられる。

表層部での炭素および窒素含有量は、それぞれ $14 \sim 21 \text{ mg/g}$ 、 $1.2 \sim 2.9 \text{ mg/g}$ であり、

Chester (1965) が報告している深海堆積物に比して高く、Bordovskiy (1965, b) が報告しているベーリング海堆積物の値と良く一致している。

他の基礎生産力が高いと言われている海域と比べてみると、サンディエゴ湾 (Degens ら, 1963)、キャリアユ・トレンチ (Hare, 1972; Degens と Mopper, 1976) や、Rosenfeld (1979) が報告しているごく沿岸堆積物に対しても、このオホーツク海堆積物の方が、おおむね高い値を示している。

また、オホーツク海堆積物のいづれの試料

においても、表層部から約1m深にかけて、急激な有機物含有量の減少が見られるが、1m以深では、減少率が小さくなり、微生物による分解が、終息に向かっていることを示しているものと思われる。この深度まで、表層の有機物量の約20-50%が分解を受けていることになる。

また、 C/N はいくつかの試料を例外とすれば8~12の範囲に入っている。 C/N の鉛直的变化については、下方に向かって増加する場合(1例)と、逆に減少または一定の場合(4例)が認められる。このことは、従来主張されてきた、有機窒素成分の速やかな減少により、 C/N が下方に向かって増大するという普遍性は、必ずしも見出されないことを意味するものである。このような現象を説明する確実な証拠は無いが、主な要因としては、海水中を沈降、海底に達するまでに、易分解性の有機窒素化合物がどの程度消失したかが、重要ではないかと推測される。

海洋堆積物中の有機物質の主要な起源は、植物プランクトンと考えられるが、Bordovskiy (1965, a)によると、植物プランクトンの平均的な C/N は、6と与えられている。しかしながら、有光層中で生産された有機物のほんの一部しか、水柱を沈降する際の微生物による無機化をまぬがれて、堆積物表層に到達できない。海水中では、窒素化合物の選択的な分解のため、粒子状有機物 (POM) の C/N は、深度とともに増加する傾向があると報告されている。

Holm-Hansen ら (1966) や Gordon (1971) によると、外洋域の POM の C/N は、表層部で5から6、100 m 深で約10となり、それ以深では約15にまで増加する。したがって、オホーツク海表層堆積物の約10 (平均値) は、この変動幅の中間的な値 (比) を拵つと言える。また、Stevenson と Cheng (1972) によるアルゼンチン海盆堆積物の C/N : 8 ~ 14、Degens ら (1961) のサンタ・バーバラ海盆の 7.3 ~ 8.3 や、

Bordovskiy (1965, b) のベーリング海堆積物の 7 ~ 10 など、比較的基礎生産の高い海域での値と良く一致している。

これらのことは、オホーツク海が非常に生産力の高い海域の一つであることを堆積物の方からも、証明していることになると考えられる。

全有機窒素に対するアミノ酸窒素の存在割合は、Fig. 7 に示した様に、オホーツク海堆積物では、平均化すると表層で 24 ± 9 、1.0m で 13 ± 5 、1.5m で $11 \pm 6\%$ と漸減傾向にある。

このことは、アミノ酸窒素が他の窒素化合物より素早く深度とともに減少していることを示すものであり、この原因としては、アミノ酸が他の窒素化合物に変化したのか、あるいは他の有機窒素化合物の方がアミノ酸よりも堆積物中では安定なためかどちらかであろう。

前述した様に、アミノ酸の存在量を決定す

る主要な因子の一つは、酸化還元の状態と考えられている。そこで、堆積物中での質的な変化に注目して、過去に得られているデータと著者の結果をまとめてみる。

Table 11 にアミノ酸態として存在する窒素の全窒素に対する割合をパーセンテージで表わしたものを示す。一般的に言って、酸化のおよび還元的環境の相方からの試料を比べてみると、アミノ酸態窒素の含有比に明確な差異はみられない。また、ある一定の普遍性もないことがわかる。すなわち、酸化環境であっても微細環境は還元的な部分もあるし、乱れていない堆積物は、時間の経過とともに、次第に酸素欠乏の状態に移行する。したがって、このアミノ酸の消失は、酸化・還元環境にかかわらず、普遍的に起こっている現象とみなすことができる。

Table. 11. Contents of amino acid nitrogen in marine sediments.

Sample	N as A.A. (%)	Reference
Oxidizing sediment		
Mohole ,		Rittenberg et al.
surface	13	(1963)
170 m	0.8	
San Diego Basin		Degens et al. (1963)
0 - 15 cm	88	Emery et al. (1964)
350 -360 cm	1.0	
Argentine Basin		Mopper & Degens
0 cm	13	(1972)
100 cm	2.8	
500 cm	10.1	
Bermuda		
Surface	9.6	Mopper & Degens (1972)
Surface	0.4	Whelan (1977)
Mariana and Palau		Itihara & Kondo
Surface to 30 cm	16	(1973)
Reducing sediment		
Santa Barbara Basin		Degens et al. (1961,
195-210 cm	16	1965, 1970)
297-312 cm	1.4	
438-448 cm	13	
Cariaco Trench		Mopper & Degens
15- 20 cm	31	(1972)
130-135 cm	21	
Black Sea	11-38	Mopper & Degens (1972)
Okhotsk Sea		This work
St.919 Surface	20	
1 m	5-8	
St.923 Surface	33.6	
0.5 m	15-17	
St.938 Surface	17	
1 m	10-12	
St.945 Surface	26	
1.2 m	9-10	
St.946 0-1 m	15-17	
1 m	5- 6	

V-2 間隙水からのアンモニア態窒素の 溶出

Fig. 4に示した様に、噴火湾堆積物中の有機態窒素は、明らかに深度とともに減少する傾向にあることがわかる。微生物による分解が、ほぼ終了すると思われる 27.5 cm 層までの値を使って回帰直線を求めると、

$$Y (\text{mg-N/g}) = 2.45 - 0.05X (\text{cm})$$

$$(r = -0.91) \quad \text{となる。}$$

ここで、Fig. 12に示した堆積物粒子の真比重と間隙率および、松本(1976)によって報告されている噴火湾中央部の堆積速度(0.27 cm/yr)から、単位時間・単位面積当りの堆積物の沈降量を Matsumoto(1975)による式を使って計算した。

$$W = S_0 \cdot (1 - \phi_0) \cdot \rho_s \quad \dots (1)$$

但し、 W : 堆積物粒子の沈降量 ($\text{g/cm}^2/\text{yr}$)

S_0 : 堆積速度 (cm/yr)

ϕ_0 : 堆積物表層の間隙率

ρ_s : 堆積物粒子の真比重 (g/cm^3)

(1) 式に、必要な値を代入して計算すると、

$$W = 0.0525 \text{ (g/cm}^2\text{/yr)} \quad \text{となる。}$$

ここで、堆積環境が定常状態であると仮定すると、堆積物中での有機態窒素の分解量は、以下の式によって求めることができる。

$$M_N = W \cdot (C_0 - C_z) \quad \dots (2)$$

但し、 M_N : 有機態窒素の分解量 ($\text{mg/cm}^2\text{/yr}$)

W : 堆積物粒子の沈降量 ($\text{g/cm}^2\text{/yr}$)

C_0 : 堆積物表層の有機態窒素量 (mg/g)

C_z : 濃度が一定となる深度の有機態
窒素量 (mg/g)

ここで、必要な値を (2) 式に代入して計算すると、 $M_N = 0.0772 \text{ (mg/cm}^2\text{/yr)}$ となる。この値をモル単位に換算すると、 $5.5 \mu\text{M/cm}^2\text{/yr}$ となり、これが噴火湾堆積物中における有機態窒素の分解量となる。

堆積物中でのアミノ酸分解量を有機態窒素と同様な手法で計算する。Fig. 4 および 5 から、アミノ酸総量が、ほぼ一定の値となる深度を有機態窒素と同様と考えて、その深度の

アミノ酸総量を約 2 mg/g とみなし、前述した (2) 式を用いて、アミノ酸の堆積物中での分解量を求めると、 $M_A = 146 (\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{yr})$ となる。

ここで、噴火湾堆積物中のアミノ酸の平均分子量は、Table 4 の組成から計算すると、116 となるから、この分子量を使ってモル単位に換算すると、 $1.26 \mu\text{M}/\text{cm}^2/\text{yr}$ が分解量ということになる。この値は、全有機態窒素の分解量の約23%に相当し、残りの77%は、蛋白様物質以外の有機窒素化合物の分解によって占められていることがわかる。

間隙水を通してのアニモニア態窒素の上方向の flux の見積りは、Fig. 11 に示した間隙水中のアニモニア態窒素の鉛直分布より計算した。鉛直分布から回帰直線を求めると、

$$Y (\mu\text{g-at}/\ell) = 177 + 23.6 X (\text{cm})$$

$$(r = 0.97)$$

となる。

アニモニア態窒素の上向きの flux は、次の式により求めることができる。

$$F = D_s \cdot dc/dx \quad \dots (3)$$

但し、 F : 単位時間・単位面積当りの flux
($\mu M/cm^2/yr$)

D_s : アンモニア態窒素の分子拡散係数
(cm^2/sec)

dc/dx : アンモニア態窒素の濃度勾配
($\mu M/cm^4$)

ここで、Fig. 11では、濃度は $\mu g-at/l$ 単位であるから、現場の含水率と比重 (Fig. 25) を用いて、単位を $\mu M/cm^3$ に換算する。そこで、0 cm から 25 cm までの濃度勾配は、

$$dc/dx = 2.13 \times 10^{-2} \text{ } (\mu M/cm^4) \text{ となる。}$$

拡散係数は、Berner (1974) が報告している間隙率 0.8 の堆積物で得られた値 $D = 3.5 \times 10^{-6} cm^2/sec$ を用いて計算した。これらの値を、(3) 式に代入して計算すると、

$$F = 7.46 \times 10^{-8} \text{ } (\mu M/cm^2/sec)$$

となり、これを一年間当り換算すると、

$$F = 2.36 \text{ } (\mu M/cm^2/yr) \text{ となる。}$$

この値は、琵琶湖堆積物について Kamiyama ら

(1976, 1977) が報告している、 $4.2 \mu\text{M}/\text{cm}^2/\text{yr}$ に匹敵する。しかしながら、この値より一桁高い値 ($n \times 10 \mu\text{M}/\text{cm}^2/\text{yr}$) が、西アフリカ沿岸や北海堆積物について、それぞれ Rowe ら (1977) と Vanderborght ら (1977) によって報告されている。これらの値の不一致は、直上水からの有機物の負荷量および、現場での分解速度の違いによるものと思われる。

上記のアンモニア態窒素の上向きフラックスは、全有機態窒素の分解量 ($5.5 \mu\text{M}/\text{cm}^2/\text{yr}$) の約 43% に相当する。言い換えれば、全有機態窒素の分解量の半分がアンモニア態窒素の形で、直上水へ回歸していることになる。

噴火湾の堆積物直上水中のアンモニア態窒素量は、著しく高濃度であることが知られている。事実、この柱状試料を得た近傍の直上水中に、数十マイクロモルのアンモニア態窒素と硝酸態窒素量が観測されている (Maity と Yanada, 1978)。全有機態窒素の分解量の残

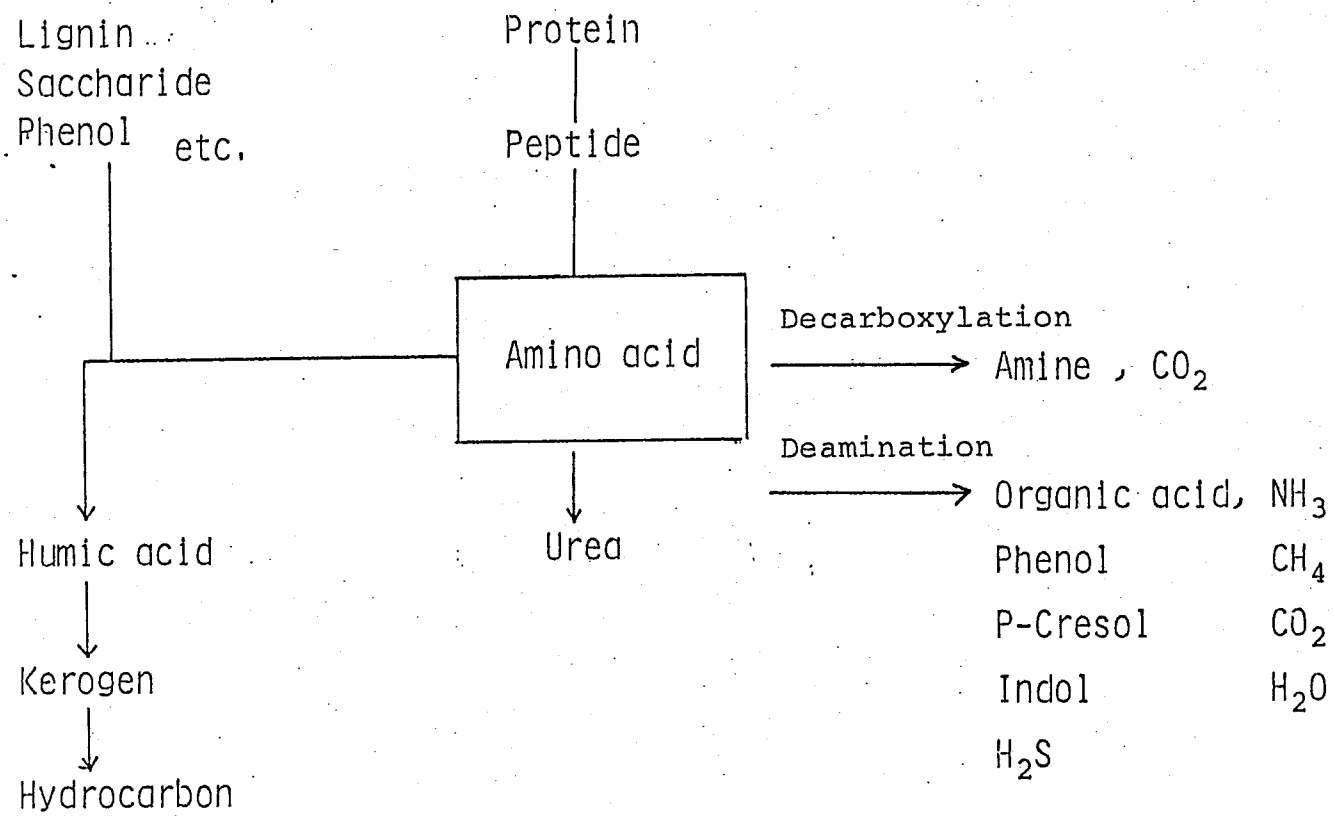
りの半分については、脱窒による直上水への
回帰が考えられるが、現在のところ直接的な
証拠は得られていない段階であり、この点に
関しては、今後の課題である。

V-3 堆積物中のアミノ酸の分解過程

堆積物中でのアミノ酸の生成・分解・変質
過程は、萩山(1972)によつて Fig. 28 の様に
整理されている。これからわかる様に、堆
積物中では、生体を構成していた高分子物質
から低分子物質への分解・消失の方向だけで
なく、アミノ酸などの低分子物質が、糖やリ
グニンなどと縮合反応を起こし、フミン酸の
様な高分子化合物を形成し、さらに安定なケ
ロジェンと呼ばれる高分子化合物まで変成し
て堆積物中に保存されていることが知られて
いる。

オホーツク海堆積物のアミノ酸の鉛直分布
(Fig. 6) から、すべての柱状堆積物試料で、
深度はそれぞれ異なるが、共に濃度勾配が変

Fig. 28. Diagenesis of amino acid in sediment.



化する層があることに気付く。著者は、この深度を微生物による分解の影響が無視できる様になる深度と考えた。

この微生物活動の影響が、無視できる様になると思われる深度は、それぞれ、st. 919では1.2 m、st. 923で0.5 m、st. 938で1.0 m、st. 945で1.2 m、st. 946では0.8 mである。

Kriss (1963) は、オホーツク海の深海水域(1000 ~ 3500 m) から採取された堆積物表層部から、湿泥1グラム当り、1000 ~ 40,000 個の従属栄養細菌が検出されたが、約1 mの柱状試料の底層部では、菌数が湿泥1グラム当り、100 個以下であったと述べている。この結果から推察すると、微生物による有機物の分解は、オホーツク海堆積物では、1 m以浅で生起しているものと予想される。

また、一般に浅海域では、堆積物表層の菌数は、比較的多いと考えられるので、それぞれの水深、st. 919 (992 m)、st. 923 (180 m)、st. 938 (1760 m)、st. 945 (1070 m)、st. 946 (

460 m) と、微生物的分解の影響を無視できる深度とを考え併わせると、著者の推論と Kniss の結果は、非常に良い一致をみせることがわかる。

各柱状試料とも、上記の深度までに表層のアミノ酸総量の約 $1/2$ から $1/10$ まで減少しており、分解反応が重・縮合反応等による保存を大きく上回ることを示している。この深度以深では、全有機態窒素に占めるアミノ酸態窒素の割合も変化が少ないことから、微生物的には安定な形のものが残存しており、非常にゆっくりとした分解反応が生起していて、さらに地質年代を經過も同様な分解速度が続くものと思われる。

既に述べてきた様に、アミノ酸の鉛直分布は、5 臭とも下方に向かって激しい微生物的变化を受けて減少傾向がみられるが、1 m 以深では、減少量は非常に小さい。

鉛直変化の大きさを基準化し、平均化して議論するため、各試料の表層の値を 100 とし、

5本の柱状試料の各深度における表層の値に対する相対量を、深度についてプロットすると、Fig. 29の様になる。これをみると、1m深で 37.6 ± 8.1 、1.5m深で 27.8 ± 14.5 であり、平均的にみて、この層までで約 $2/3$ の蛋白様物質が、分解消失していることがわかる。

分解が一次反応により推移していると考え、埋没深度を推定絶対年代に置き換え、分解速度定数を求めてみた。まず、Fig. 30に示した様に、現存量を対数値とし、深度に対してプロットすると良い直線関係が得られる。ここで、推定絶対年代を Lisitzin (1972) による $30 \sim 100 \text{ mm}/10^3 \text{ yr}$ を用いて計算すると、 $k = 2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \cdot \text{yr}^{-1}$ となる。Fig. 31の曲線は、 $k = 1 \times 10^{-4} \cdot \text{yr}^{-1}$ を用いて描いたものであるが、現存量との良い一致をみせている。

Table 12 に、これまで報告されているアミノ酸の分解速度定数を示した。これによると、長い地質学的時間を経た、大阪平野と琵琶湖の柱状試料のものが分解速度定数は最も

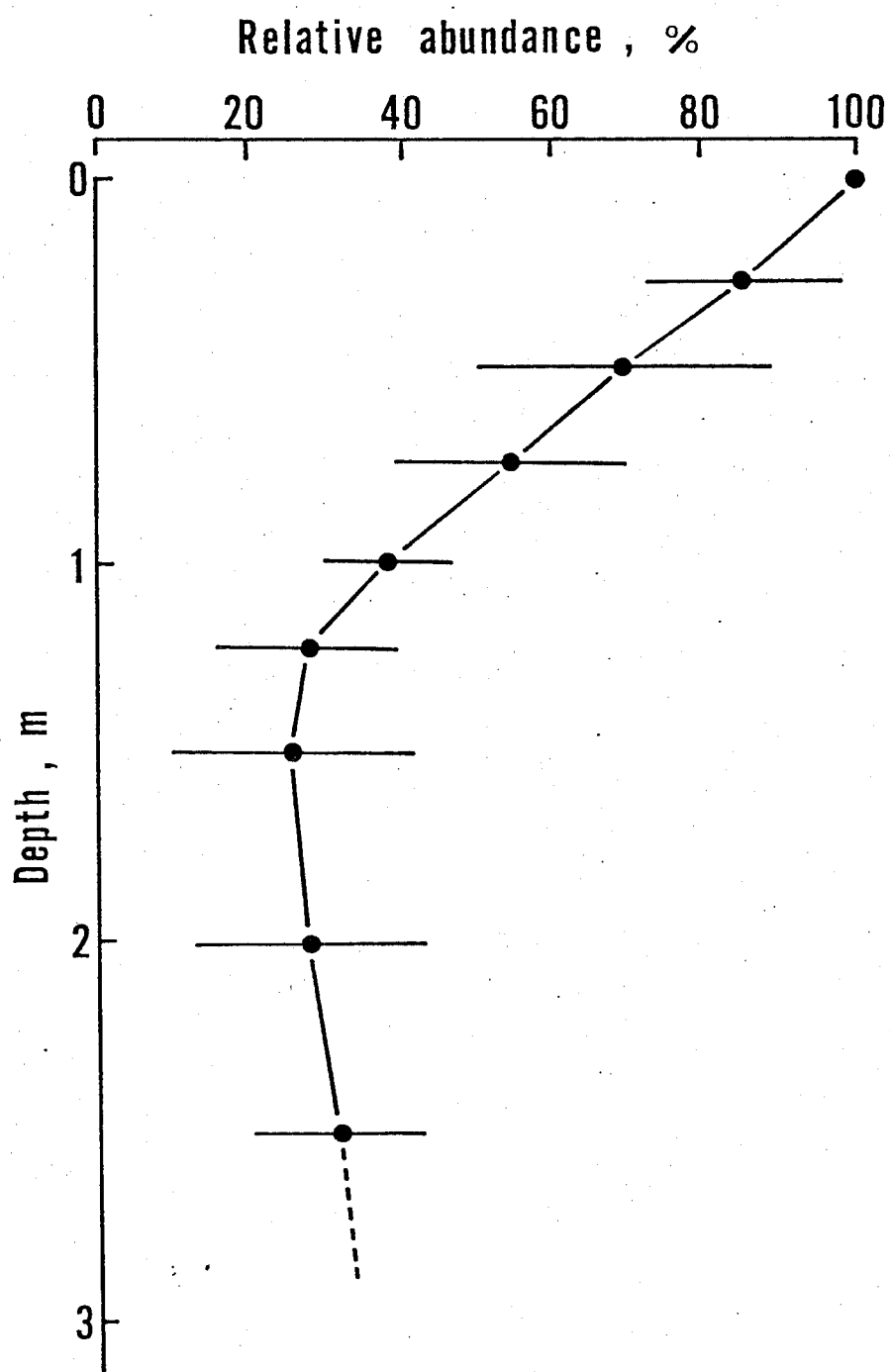


Fig. 29. Vertical distribution of the relative abundance of total amino acid, expressed as 100% of surface samples.

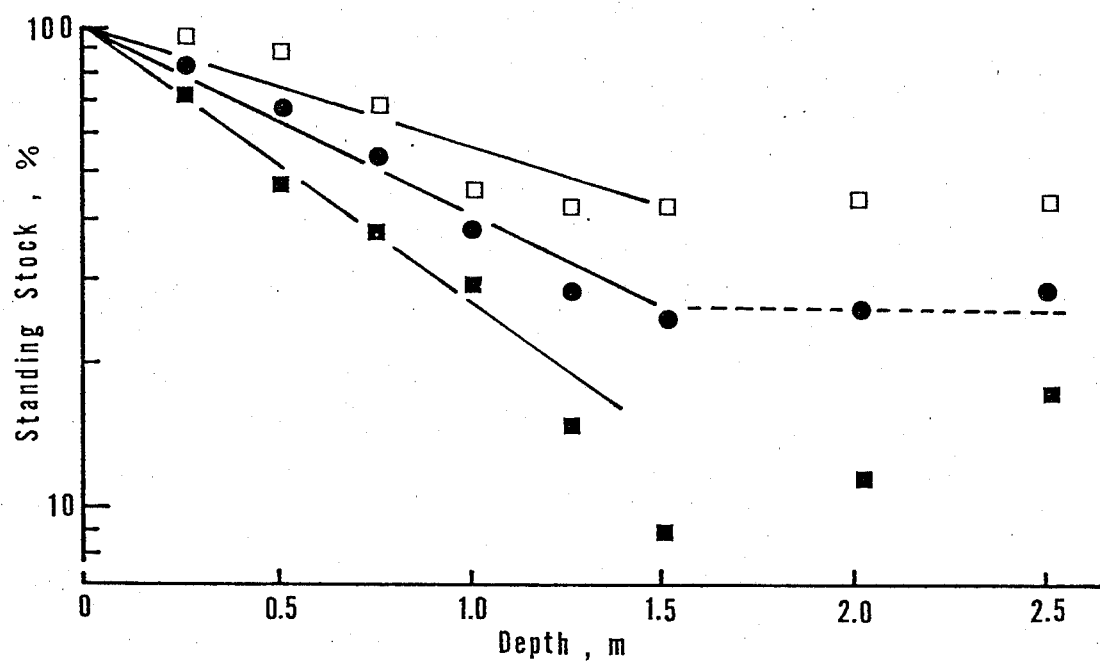


Fig. 30. Semilogarithmic plot of amino acids standing stock versus sediment depth.

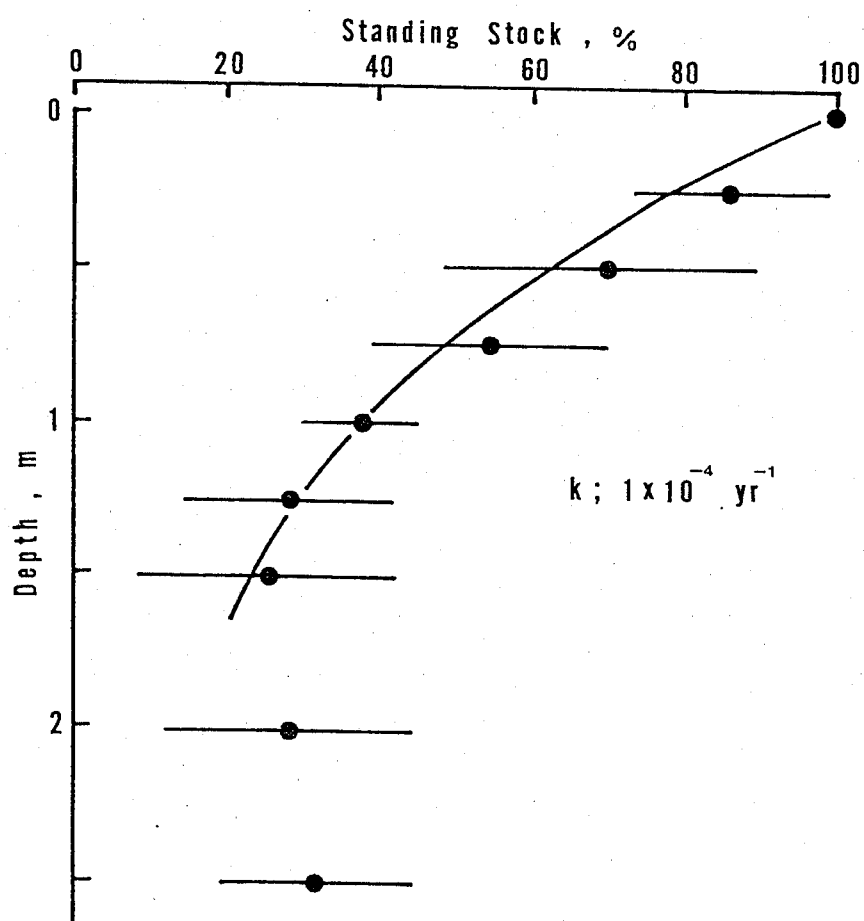


Fig. 31. Hypothetical degradation curve and in situ standing stock of amino acids in sediment core.

Table 12. Rate constant of decomposition of amino acids in sediment.

Rate constant	Region	Reference
$5 \times 10^{-4} \text{ y}^{-1}$	off California below 1.5 m	Degens et al. (1961) Rittenberg et al. (1963)
1.14×10^{-6}	Drilling at Osaka (22-400 m)	Itihara (1972,1976)
$n \times 10^{-7}$	Lake Biwa (10-200 m)	Handa (1973)
1×10^{-4}	Okhotsk Sea (0-1.5 m)	This work

小さく、他はおおむね同じ様な値と言える。
カルホルニア沖 (Degensら, 1961; Rittenbergら, 1963) に比べて、オホーツク海堆積物の方が、若干小さい値であるのは、低い水温が影響しているのではないかと考えられる。

V-4 堆積物中のアミノ酸の分布に及ぼす フミン物質の役割

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 5 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 13 の様にまとめることができる。

Bordovskiy (1961) 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、著者のオホーツク海堆積物の値と比較的良く似ている。また、Rashid と King (1969) が報告している大西洋堆積物についての値と、Saito と Hayano (1980) による駿河湾と相模湾から

Table 13. 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	Bordovskiy (1960)
Atlantic Ocean (Nova Scotia)	52.8-54.1	5.7-6.6	5.6	Rasid & King (1969)
Sagami Bay, Suruga Bay	52.7-53.6	5.5-6.0	4.3-5.8	Saito & Hayano (1980)
East China Sea	40.8-54.3	5.4-6.2	3.8-5.8	Watanabe et al. (1973)
Okhotsk Sea	34.9-52.6	3.3-6.2	2.2-4.4	This work

得たフミン酸の値は、非常に良く一致している。渡辺ら(1973)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と似ている。

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の主要因を特定するまでには至っていない。

Table 7 に示した様に、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とができる。

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) と呼ばれる

ているものであることは、前述した通りである。上記のことを言い換えると、1.2m 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、Vissenbaum ら (1972) が、 ^{13}C 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、この浮層部分でアルカリ抽出できなかつた有機物をす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フミン酸・フルボ酸中の窒素の比は、Table 8 に示す様に、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、既に前述したが、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・フルボ酸には多量のアミノ酸が含まれている (Fig. 15, 16)。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} 付近にペプチド鎖による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、 $6N\text{-HCl}$ 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、Rashid (1974) は、フミン酸とフルボ酸のアミノ酸組成をそれぞれ

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. 15, 16, 18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 14) 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、アミノ酸総量に対して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

Table 14. Vertical distribution of amino acid in humic acid, fulvic acid, and sediment core.

Depth	TAA*	HA-AA**	FA-AA***	HA-AA/TAA	FA-AA/TAA
(cm)	(µg/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 acids

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。

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 14)、フミン酸における $\text{Amino-N} / \text{HA-N}$ 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、Rashid (1974) が報告している平均 26% と比べ、その変動幅が大きい。つまり、オホーツク海堆積物中では、フミン酸中の窒素の数% から数十% が、結合した形のアミノ酸態窒素であり、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、アミノ酸態窒素は堆積物表層で最も小さな値の 6.5% から、下方に向い変動しながらも増加傾向を示して

いた。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。

Rashid (1974) 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ほぼ一致している。フルボ酸は、

Table 6 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。だが、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リザーバーとなっていることがわかる。

V-5 堆積物中のアミノ酸の存在状態

堆積物を 6N-HCl で加水分解した残渣を、さらにフッ酸で処理したところ、溶出してくるアミノ酸総量の約 $1/4$ を水酸基を持つアミノ酸（スレオニン、セリン）が占めていたことは、既に述べた (Table 10, Fig. 24)。

この2つのアミノ酸（スレオニン、セリン

) は、Abelson (1959) によると、水溶液中では最も不安定なアミノ酸のグループに位置付けられている。したがって、このフッ酸処理区分に、スレオニンとセリンが大量に存在している現象について、何らかの合理的な説明が必要となってくる。

Heckeyら (1973) は、6種の珪藻のアミノ酸を分析して、スレオニンとセリンが珪藻の殻に豊富に含まれており、逆に酸性アミノ酸のアスパラギン酸とグルタミン酸は、細胞内容物に多く、殻には比較的少量しか含まれていないことを報告している。

そこで、堆積物中のアミノ酸の前述したA・B兩区分と Heckeyらによる6種の珪藻に含まれている、スレオニン+セリンおよびアスパラギン酸+グルタミン酸のそれぞれについて、アミノ酸総量に占める割合を比較すると、Table 15の様になる。また、堆積物のB区分のアミノ酸組成と、3種の珪藻の殻のアミノ酸組成を、比較した結果を Fig. 32 に示す。

Table 15. Characteristics of amino acid in (A) and (B) fractions and compositions of amino acid in diatom cell walls and cell contents.

(Thr+Ser)/Total (mole %)	Depth (cm)	HCl-frac. (A)	HF-frac. (B)	Diatom*	
				cell wall	cell content
	0- 10	14.3	28.0	(a) 16.7	15.5
	60- 70	13.8	12.7	(b) 19.0	-
	120-130	12.5	30.1	(c) 31.8	20.5
	180-190	14.2	24.1	(d) 31.6	16.1
	240-250	14.7	24.0	(e) 33.2	17.1
				(f) 16.4	13.3
	mean S.D.	13.9±0.84	23.8±6.7	24.8±8.2	16.5±2.6
(Asp+Glu)/Total (mole %)	0- 10	12.9	5.0	(a) 16.5	21.5
	60- 70	16.4	10.8	(b) 17.8	-
	120-130	12.0	9.9	(c) 14.6	19.6
	180-190	14.7	tr.	(d) 12.4	19.0
	240-250	23.4	12.8	(e) 15.4	20.6
				(f) 18.5	21.1
	mean S.D.	15.9±4.5	9.6±3.3	15.9±2.2	20.4±1.0

* after Heckey et al. (1973) ; (a) Navicula pelliaulosa, (b) Melosira nummuloides (c) Melosira granulata, (d) Cyclotella stelligera, (e) Cyclotella cryptica, (f) Nitzschia brevirostris

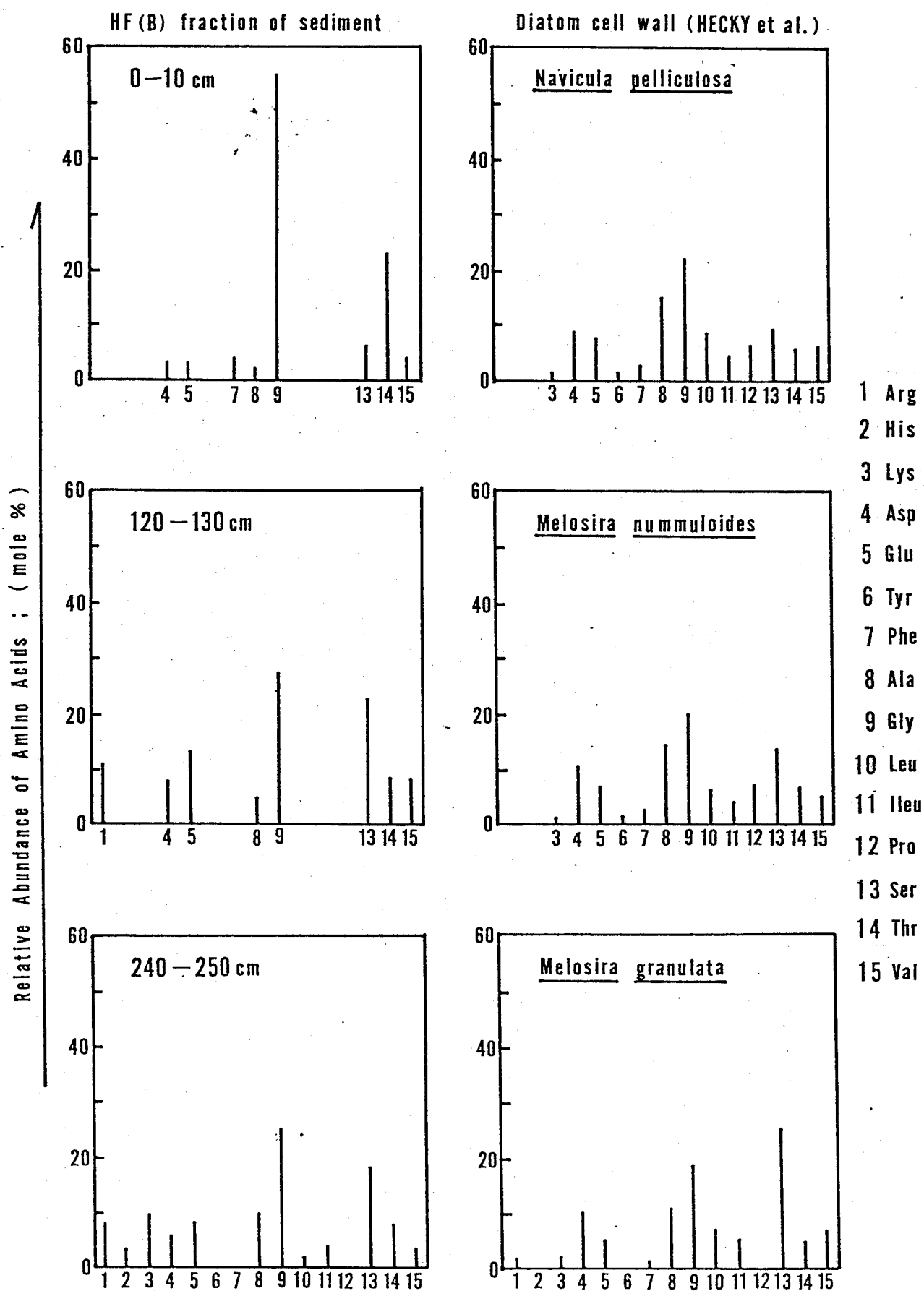


Fig. 32. Relative abundance of amino acids in HF(B) fraction of sediment and diatom cell walls.

これらによると、珪藻殻とB区分に含まれるアミノ酸組成は、非常に良く一致しており、A区分とは明らかに異なる。ていることがわかる。これは、Fig. 24にも示した様な、生物起源シリカとB区分のアミノ酸の鉛直分布の非常に良く似た傾向や、Heckeyらの述べているケイ酸と水酸基を併つアミノ酸との親和力の強さなどから考えて、水酸基を併つアミノ酸が、鑄型の形で珪藻殻に濃縮し、安定化して堆積後も、微生物による分解を被ることなく保存されていることを示唆している。

堆積物中のアミノ酸の存在形態を、フッ酸処理区分 ($HF=B$)、フルボ酸に含まれているもの (FA)、フミン酸中に存在するもの (HA) と、塩酸加水分解で溶出し、(FA) と (HA) の値を差し引いたもの (HCl) の4つの画分に分け、それぞれの st. 945 における堆積物中の相対量で表示した (Fig. 33)。

表層では、フミン酸・フルボ酸の両画分は、比較的少なく、アミノ酸総量は非常に多いこ

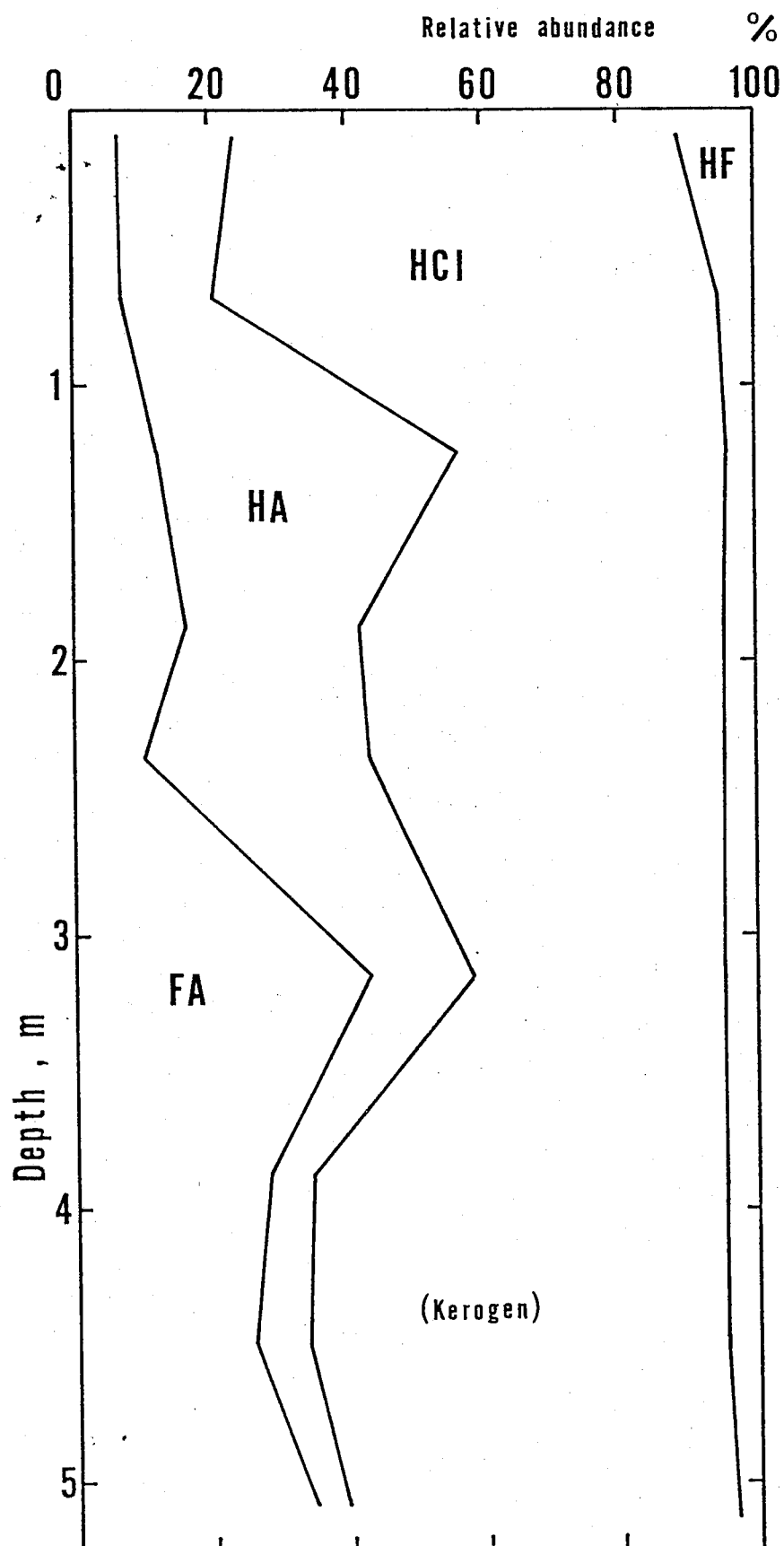


Fig. 33. Vertical distribution of relative abundance of amino acids in fulvic acid, humic acid, both fractions of HCl and HF treatment of sediment sample at St.945.

とから、未だに微生物分解を受けていない植物プランクトンの遺骸様の物質が多く存在しているものと思われる。微生物分解の終了する1m以深では、フミン酸に含まれるものが増加するが、深度とともに減少し、3m以深ではフルボ酸に含まれているアミノ酸が相対的に増加し、アミノ酸の再編成が行なわれていることを示している。

また、(HCl)の画分は、1m以深では、ほとんどケロジェン様のアルカリ不溶物質に含まれているものと思われるが、深度とともに相対量が増加する傾向がみられる。このことは、ケロジェンの形成にアミノ酸も関与していることを示している。

また、珪藻殻や粘土鉱物の格子間に取り込まれたアミノ酸(HF)は、非常に安定な状態で存在しており、常にアミノ酸総量の4~5%を占めていることがわかる。

V-6 堆積物中のアミノ酸組成を決める ... 非生物的反応

今回分析に供したすべてのオホーツク海堆積物は、アミノ酸の分解速度が変化する層以深 (st. 919, 923, 938, 946 は 1.5 ~ 2 m; st. 945 では 4 m) において、酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸の相対量の逆転が起こっていることは前述した。

この層内では、アミノ酸総量の減少量は少なく、微生物の影響はほとんど無視できる深度であること、および st. 946 を除く他の地塊では、堆積物を形成している粒子の径や質が、全層を通じてほとんど均質であることから、地質学的時間経過の中で同様な絶対量と組成をもつ有機物が、堆積物上層に供給されていたものと推測される。

以上の2点の理由から、この酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸の相対量の逆転の説明には、何らかの物理化学的要因を考える必要が生じてくる。

高温および高圧下での室内モデル実験では、Fig. 26 に示す様に、分解消失したアミノ酸総量のうち約半分が、酸性アミノ酸の減少によっている。

この実験から、酸性および芳香族アミノ酸のグループは、中性・塩基性およびイミノ酸のグループと比較して不安定であることがわかる。このことは、ポリペプチド鎖の酸性および芳香族アミノ酸のサイトが選択的に加水分解を受け、それによつてこれらの末端グループが優先的に、脱アミノ反応を受けて減少してゆくことを想像させる。Partridge と Davis (1950) と Schultz ら (1962) は、アスパラギン酸のペプチドボンドが、他のペプチドボンドよりも容易に加水分解されることを報告している。

オホーツク海堆積物中において、ポリペプチドや蛋白質が存在するという直接的な証拠は、今のところ得られてはいないが、別の項で述べた生物起源シリカの存在量や、顕微

鏡的觀察結果および、堆積物試料から抽出されたフミン物質の赤外吸収パターンなどから、蛋白質もしくは、ポリペプチド鎖の存在が示唆されている。

堆積物中でのアミノ酸の脱アミノ反応は、堆積物柱の下層部で進行していることが、1.5 m以深で間隙水中のアンモニア態窒素量がわずかに増加傾向にあること (Fig. 12)、および室内における高温・高圧下でのインキュベーションサンプルの液相部に、アンモニア態窒素が増加してくる (Fig. 27, Table 17) ことから推測される。

ここで、固相部での加水分解の結果生じた遊離アミノ酸が、すべて液相に留まると仮定し、Abelson (1959) のアミノ酸の熱安定性を考慮して、経成変化について考えてみる。

Abelsonの結果は、Table 16 に示す様に、一般に知られているアミノ酸の分解温度、すなわち、酸性アミノ酸のアスパラギン酸 (270°C)、グルタミン酸 (248°C)、塩基性のアミノ酸で

Table 16. Stability of amino acids in aquatic medium.

Stable	Ala*, Gly*, Glu#, Leu*, Ileu*, Pro*, Val*
Metastable	Asp#, Lys**, Phe##
Unstable	Ser*, Thr*, Arg**

*; Neutral, **; Basic, #; Acidic,

##; Aromatic amino acid

Table 17. Ammonium nitrogen regenerated under high pressure and high temperature.

	45°C	65°C	95°C	150°C	45°C
	1hr				3 hr
NH_4^+-N ($\mu\text{g-at/g}$)	0.35	0.44	0.49	0.94	0.61
Calculated as amino acids* ($\mu\text{g/g}$)	41	51	57	109	71

*; Average molecular weight of amino acids (=116)

あるリジン (224°C)、アルギニン (238°C) となっており、これらのことを考え併わせると、液相中では、酸性アミノ酸よりもむしろ、塩基性のアミノ酸の方が不安定であることが予想される。

このことだけから考えれば、遊離アミノ酸が、すべてそのまま液相中に留まった場合、塩基性アミノ酸の消失の方が速くなくてはならないから、前述した室内下の高温・高圧の実験結果と矛盾することになる。

Abelson と Hare (1970, 1971) は、堆積物からケロジェンと腐植酸を分離し、アミノ酸と反応させ、その反応生成物が酸加水分解に強い抵抗性を示すことを明らかにした。そして、ケロジェンと反応する程度は、ニスチン (含硫アミノ酸)、塩基性アミノ酸、芳香族アミノ酸、水酸基を持つアミノ酸の順に低下し、酸性アミノ酸は、ほとんどケロジェンと反応しないことを報告している。

また、Stevenson と Cheng (1970) は、塩基性

アミノ酸の方が、酸性アミノ酸に比べて粘土鉱物の格子中に保持され易いことを室内実験で示している。

これらの実験事実から、以下の様な推論をすることが出来る。堆積物中で、物理化学的な分解反応によつて、液相に移行した遊離アミノ酸のうち、ケロジェンや粘土鉱物と反応し易いアミノ酸は、安定な形で再度固相に保持されるが、これらとの反応性に乏しい酸性アミノ酸は、液相中に留まりさらに脱アミノ反応を受けて、アンモニアと有機酸へ、あるいは、脱炭酸作用によりアミンや他のアミノ酸に変化する過程が考えられる。

7-7 非蛋白構成アミノ酸の存在とその起源

蛋白質構成に関与していないアミノ酸は、多種類あり、オホーツク海堆積物中では、 β -アラニン、 γ -アミノ酪酸、オルニチンを同定・定量することができた。これら4種の非

蛋白構成アミノ酸の中で最も量的に豊富に存在する、 γ -アミノ酪酸について、その存在と起源について論議する。

γ -アミノ酪酸は、これまでに Sasaki (1973)、Terashima と Mizuno (1974) らによつて、堆積物中に存在することが報告されてきたが、オホーツク海堆積物中에서도存在が確認できたので、st. 945 の柱状試料について、その鉛直変化をみると、Fig. 34 の様になる。

従来、 γ -アミノ酪酸は、Vallentyne (1964)、Hare (1969) らにより、グルタミン酸からその脱羧変化により生じたものとされていた。これに対して、市原 (1972) は、アスパラギン酸の生物代謝生成物であるとし、Sasaki は、陸生生物起源の γ -アミノ酪酸が、単に海洋堆積物へ直接供給されたものにすぎないとし、対立していた。

しかしながら、Fig. 34 に示した様に、オホーツク海の柱状堆積物試料中では、 γ -アミノ酪酸 (γ -ABA) は、深度とともにその存

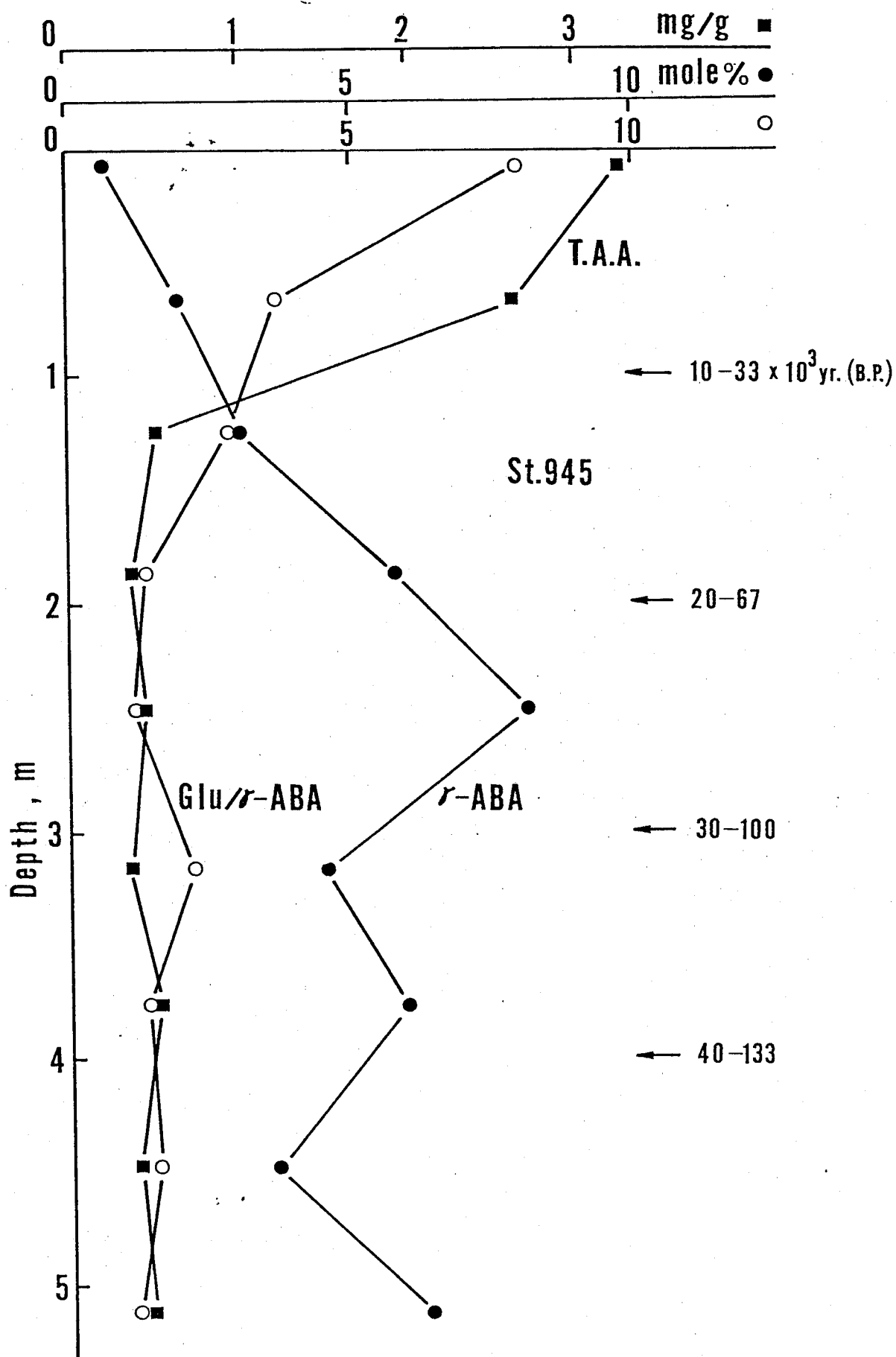


Fig. 34. Vertical distribution of *r*-ABA and Glu/*r*-ABA in st.945 sediment core sample.

在此が増加している。対称的に、起源物質と考えられるグルタミン酸 (Glu) との比は、深度に伴い急減しており、アミノ酸総量の分布傾向と良い一致を見せている。

このことは、堆積物中では γ -アミノ酪酸が、脱炭酸過程の間にグルタミン酸の脱炭酸により生じ、 γ -アミノ酪酸の存在量は、起源物質であるグルタミン酸の初期濃度に依存している様に思われる (Fig. 34)。

そこで、これまでに報告されているいくつかの研究報告の中から、 γ -アミノ酪酸の存在量と、グルタミン酸と γ -アミノ酪酸の存在比 (Glu/ γ -ABA) について、再評価することを試みた。結果は、Table 18 にまとめている。

これから明らかな様に、植物フラク톤は、 γ -ABA = 0.2%、Glu/ γ -ABA $\approx$ 38 であるが、堆積物中での時間経過に伴い、 γ -アミノ酪酸の相対的含有量は増加し、Glu/ γ -ABA は減少している。そして、これまでに得られ

Table 18. Vertical changes of γ -ABA and Glu/ γ -ABA in three sediment cores.

		γ -ABA cont. (mol %)	Glu/ γ -ABA	Age ($\times 10^4$ yr)
(A) Phytoplankton		~ 0.2	~ 38	—
Location	Core depth(m)			
(B) Lake Biwa	11	0.93	7.9	1.5
	35	2.9	2.9	8.0
	95	3.4	1.9	17.5
	150	6.1	0.9	35.0
(C) Okhotsk Sea	0.05	0.7*	7.9	0.025-0.08**
	0.7	2.0*	3.7	0.7-2.2**
	1.3	3.1*	2.8	2.5-5.2**
	3.2	4.6*	1.1	5.2-11**
(D) DSDP site 148 (Caribbean Sea)	232	33	0.17~	200~

A; Chuecas & Riley¹³, B; Terashima & Mizuno¹⁴, C; This work, D; Schroeder & Bada¹⁵
 *; Expressed as leucine equivalent, **; Calculated with sedimentation rate
 (30-100 mm/10³ yr) after Lisityn¹²

た最も古い堆積物のデータ（第三紀のもの）では、 γ -ABA 含有量はアミノ酸総量の $1/3$ を占め、 $Glu/r-ABA \simeq 0.17$ となっていた。これらのことから、 γ -ABA の相対含有量と $Glu/r-ABA$ は、堆積後の時間経過の一つの指標となるのではないかと考えられる。

Ⅵ 結 論

アミノ酸の堆積物中での続成過程は、Fig. 35にまとめられた様に、3つの段階に分けることができる。

第一の段階は、堆積物のごく表層で生起している微生物による急激な分解で特徴づけられ、外洋堆積物では、その厚みは非常に小さいので正確に評価するのは非常に難しい。

第二段階は、堆積物柱の表層近くから、1ないし1.5m深までの層内で生起している過程であり、この層では表層で存在していたアミノ酸量の約2/3が分解消失しており、微生物による分解と、物理・化学的分解が併存しており、微生物の鉛直分布などから考えれば、物理・化学的過程が優越しているものと推定される。この段階でのアミノ酸の分解は、一次反応によっていることがわかり、その反応速度定数は、 $k = 1 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}$ と推定される。

第三段階は、微生物分解が終了すると思われる第二段階（1～1.5m深）以深を指し、

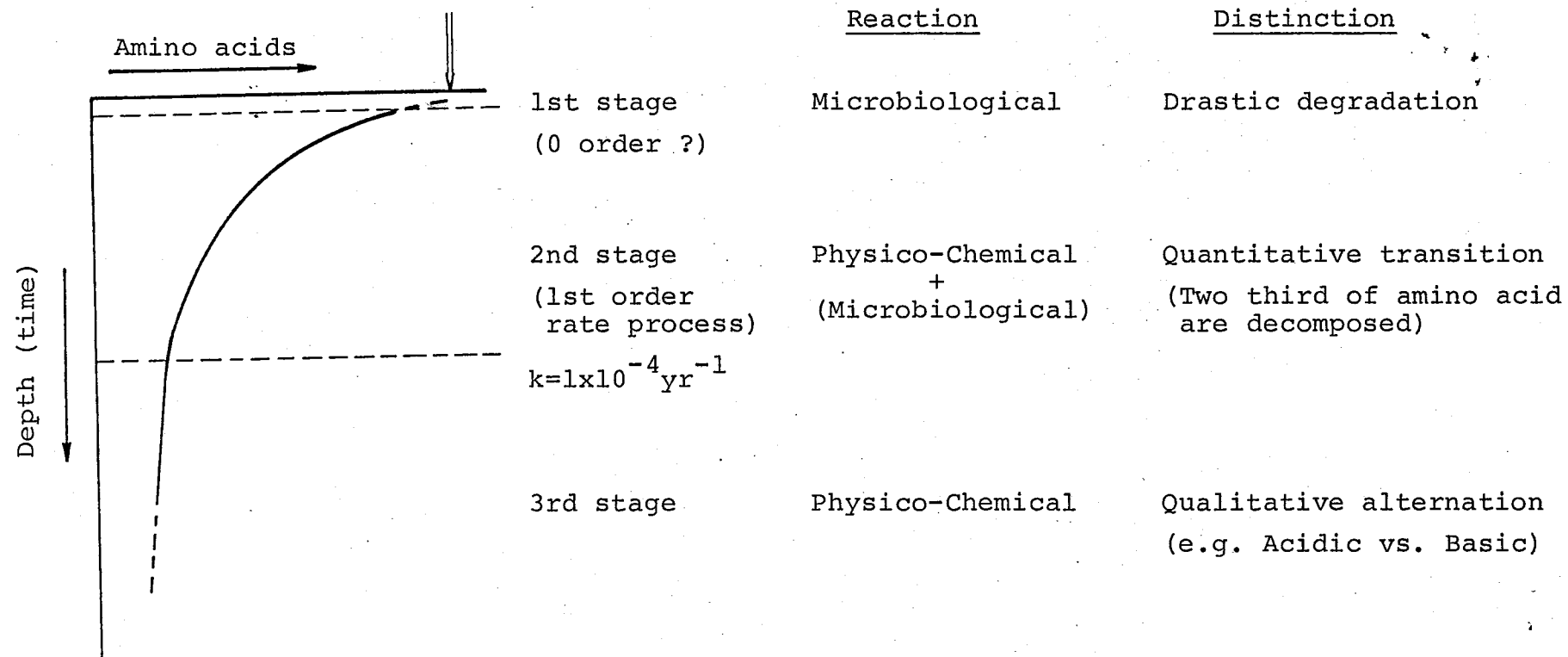
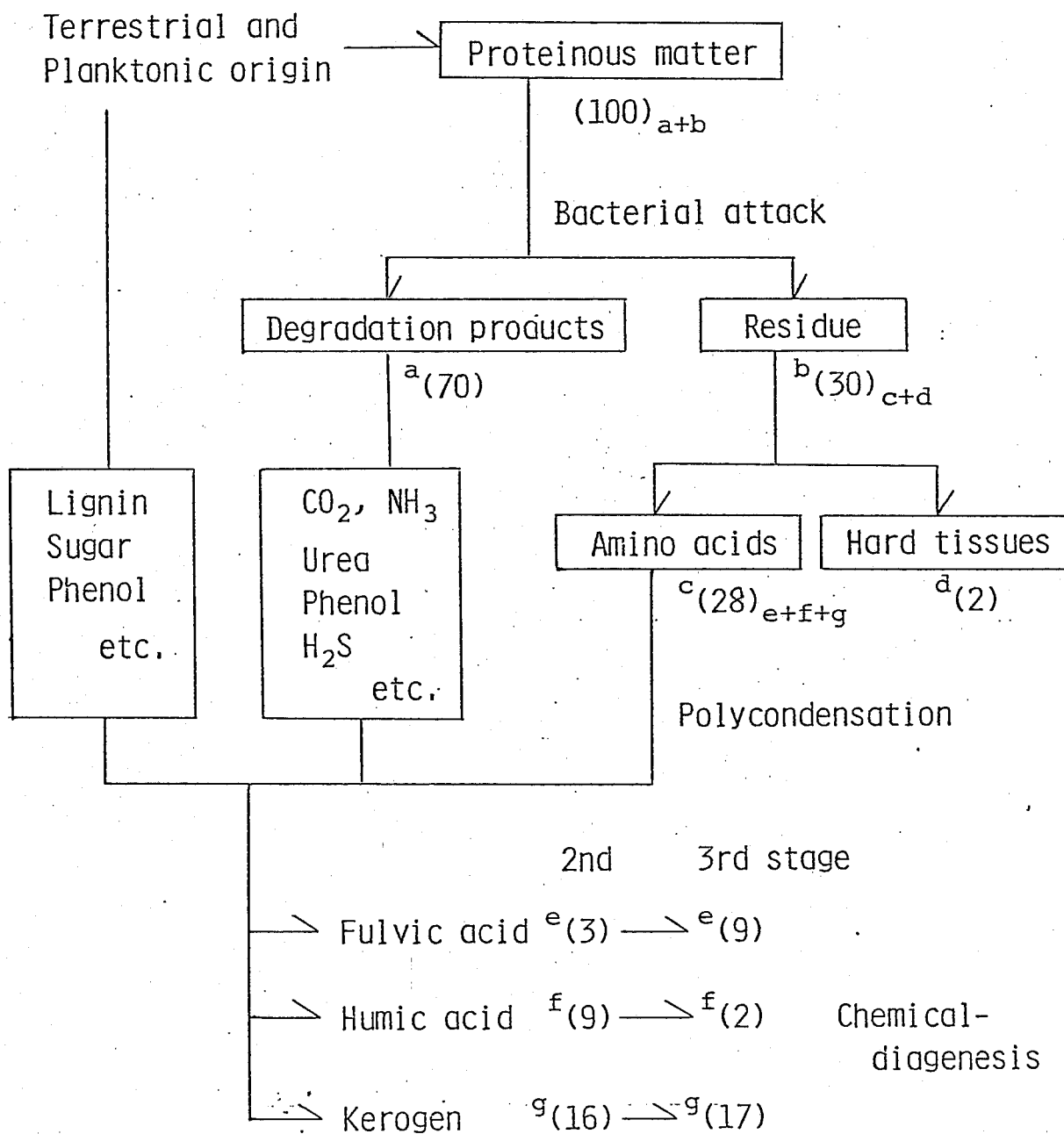


Fig. 35. Diagenetic model of amino acids in marine sediment.

アミノ酸の分解速度は、非常に小さくなっており、微生物によって利用された残りのものが安定に存在していることを示している。この層内で生起しているアミノ酸の続成過程は、アミノ酸の組成の変化が主要なものであり、酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸の相対量の逆転が特徴として上げられる。これは、ペプチド鎖の切れ方と、ケロジェンや粘土鉱物などとの親和力の差が主原因であることがわかり、室内実験においても同様の傾向が観察された。この層内では、アミノ酸を保持している担体としてフルボ酸が非常に重要であり、アミノ酸総量の4割近くが、フルボ酸態のアミノ酸であることがわかった。

以上にまとめられたことを、量的な観点から見てみると、Fig. 36の様にまとめることができる。これによると、表層に存在していたアミノ酸量を100とすると、第二段階の1mないし1.5m深さまでの層内で、70にあたる量があり、二酸化炭素やアンモニア、尿素などの分

Fig. 36. Diagenetic process of proteinous matter in marine sediment



解物となり、30に当たる量しか残存しないことがわかる。このうちの2については、粘土鉱物粒子の格子中や珪藻殻などに安定に保存されているアミノ酸であり、残りの28は、リグニンや糖などとの重縮合反応で生成するフルボ酸・フミン酸やケロジェンなどに、それぞれ分配されている。

この分配率は、前述した様に、第三段階ではさらに変化し、Fig. 36に示した様な数字となり、引き続き続成変化を受け、長大な地質学的時間を経たものは、ケロジェンを最も大きなリザーバーとすることになり、堆積物中に含まれている有機物量の90~95%が、このケロジェン画分に含まれていることになる。

Ⅶ 要 約

海洋堆積物中のアミノ酸の初期続成過程を総合的に解明する目的で、噴火湾およびオホーツク海堆積物を試料として、種々の分析を行ない、以下の様な結果・結論を得ることができた。

1. オホーツク海堆積物中の有機物含有量は、他の海域と比べて多く、表層での炭素・窒素量は、それぞれ $14-21 \text{ mg/g}$ 、 $1.2-2.9 \text{ mg/g}$ であった。鉛直的には、表層から $1 \sim 1.5 \text{ m}$ 深まで急減しており、 $2 \sim 5$ 割の有機物が、この層内で分解・消失していた。 C/N は、平均すると約 10 であり、試料によつては、下方に向かつて減少してゆく傾向もみられた。堆積物中の有機物含有量が、海洋表層部の基礎生産力の良い指標となることが示された。

2. 噴火湾堆積物を用いた、堆積物中での有機態窒素およびアミノ酸の分解速度と、間隙水を通してのアミノ酸態窒素の直上水

への回帰量の見積りでは、それぞれ、5.5、1.26、2.36 $\mu\text{M}/\text{cm}^2/\text{yr}$ の値が得られ、有機態窒素の分解量の約半分が、アンモニア態窒素の形で直上水へ回帰していることが分かった。

3. オホーツク海堆積物中のアミノ酸の鉛直分布から、表層付近から1mないし1.5m深までの層内で、表層のアミノ酸量の約2/3が微生物などによる分解を受けており、その分布から、分解は一次反応的に進んでいることが推定された。推定絶対年代を導入してアミノ酸の分解速度定数を計算すると、 $k = 1 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}$ の値が得られた。
4. オホーツク海堆積物からアルカリ抽出して得られた、フミン酸・フルボ酸から多量のアミノ酸が検出された。このアミノ酸は、赤外分光分析の結果から、一部はペプチド鎖を有するものが確認され、フミン酸・フルボ酸の形成にアミノ酸・ペプチドが大きく関与していることが証明された。堆積物

中のアミノ酸は、フミン酸・フルボ酸態としてそれぞれ、表層部では約17, 7%であり、深部(4~5m層)では約6, 30%を占めており、これらのフミン物質が、堆積物中でのアミノ酸の良いいりザーバーになっていることがわかった。

5. 従来行なわれていた6N-HCl加水分解では溶出しないうアミノ酸が存在することは、既に知られていたが、この加水分解残渣をさらにフッ酸で処理し、溶出してくるアミノ酸を定性・定量した。この画分には、アミノ酸総量の4~10%が含まれていることがわかり、その鉛直分布が生物起源シリカの鉛直分布と非常に良く似ていること、アミノ酸組成の点では、珪藻殻に多く含まれているスレオニン・セリンが非常に多いことなどから、この画分のアミノ酸は、鑄型として珪藻殻に濃縮したものが、安定化して堆積後も分解を被ることなく保存されていたものと推定した。

6. 微生物活動が終了した堆積物中では、ゆっくりとした物理・化学的な分解反応が進行しており、アミノ酸総量の減少はあまり顕著ではなく、むしろその組成比が大きく変化していることがわかった。分析したすべての柱状堆積物試料中で、上層部では塩基性アミノ酸に比べて酸性アミノ酸が多いが、深度が増すとともに、この関係は逆転していた。この現象を解明するために、実験室的にシュミレートし、以下の様な結論を得た。

堆積物中で生起している物理・化学的な加水分解反応の際に、ある程度の分解選択性が働くことと、この分解に付随して他の有機物との重・縮合反応が起こる時、分解を受けて遊離アミノ酸の形になった後の酸性アミノ酸は、ケロジェンや粘土鉱物との反応性へしいため液相に留まり易い。この結果、液相に残った酸性アミノ酸は、更に分解を被るので、深度とともに次第に

減少するものと推定される。

7. 非蛋白構成アミノ酸の一つであるトーアミノ酪酸が、深度とともに増加していることを見出した。このアミノ酸の起源については、続成作用によって生成したものとする説と、単に陸性起源のものが海洋堆積物に、直接供給されただけという報告などがある。だが、オホーツク海堆積物中では、トーアミノ酪酸の深度に伴う存在比の増加とともに、その起源物質と考えられるグルタミン酸との比が減少していることから、このトーアミノ酪酸は、堆積物中での続成作用の際にグルタミン酸の脱炭酸により生じ、その存在量は、起源物質であるグルタミン酸の初期濃度に依存していることがわかった。

Ⅷ 謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始御懇篤なる御指導をいただき、且つ、本論文をまとめるに際し、御校閲していただいた北海道大学水産学部澤瀬茂教授に深甚の謝意を表します。

また、本研究のテーマを与えていただき、その方向性を定めて下さるとともに、多大なる御指導、御助言をいただいた、北海道大学水産学部米田義昭助教授にばかり感謝いたします。

そして、本論文を御校閲いただいた、北海道大学水産学部角皆静男教授にばかり御礼申し上げます。

加うるに、本研究は、北海道大学水産学部海洋化学講座にて遂行したものであり、本研究を進めるにあたり、多くの御援助、御助言をいただいた、同講座松永勝彦博士に深謝いたします。さらに、多大の御協力をいただいた同講座の戸屋健治技官はじめ、大学院生、専攻生諸兄にばかり感謝の意を表します。

また、本研究で使用したオホーツク海の堆積物柱状試料を提供していただいた、東海大学石井次郎教授に感謝いたします。

さらに、噴火湾における堆積物試料採取に際し、北海道大学水産学部研究調査船うしお丸の乗組員の皆さんに負うところが大きかったことを記して感謝いたします。

最後に、現在、著者が所属・勤務している香川大学農学部海水利用学講座の岡市友利教授をはじめとする、同講座の皆さんの暖かい励ましと御助言に比よりの謝意を表します。また、本論文をまとめる際に、物心両面での支えにな、てくれた妻こよえに対し、記して感謝します。

文献

- 1) Abelson, P.H. (1959) Geochemistry of organic substances.
In: Researches in Geochemistry, P.H. Abelson (ed.),
pp. 79-103, John Wiley & Sons.
- 2) Abelson, P.H. and P.E. Hare (1970) Uptake of amino acids by
kerogen. Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 68, 297-303.
- 3) Abelson, P.H. and P.E. Hare (1971) Reactions of amino acids
with natural and artificial humus and kerogens. Carnegie
Inst. Wash. Yearbook, 69, 327-334.
- 4) Aizenshtat, Z., W.J. Baedeker and I.R. Kaplan (1973) Distribution
and diagenesis of organic compounds in JOIDES sediment from
Gulf of Mexico and Western Atlantic. Geochim. Cosmochim.
Acta, 37, 1881-1898.
- 5) 秋山雅彦 (1972) 海洋堆積物中のアミノ酸
海洋科学, 4, 26-31.
- 6) Bender, M.L., K.A. Fanning, P.N. Froelich, G.R. Heath and V. Maynard
(1977) Interstitial nitrate profiles and oxidation of
sedimentary organic matter in the Eastern Equatorial Atlantic.
Science, 198, 605-609.

- 7) Berner, R.A. (1974) Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus, and silicon in anoxic marine sediments. In: The Sea, E.D. Goldberg (ed.), Vol. 5, pp. 427-450, Interscience, New York.
- 8) Bezrukov, P.L., Ye. M. Yemel'yanov, A. P. Lisityn and Ye. A. Romankevich (1977) Organic carbon in the upper sediment layer of the World Ocean. Oceanology, 17, 561-564.
- 9) Bordovskiy, O.K. (1960) Organic matter in recent sediments of the Bering Sea. In: Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk S.S.S.R., 42, 89-106.
- 10) Bordovskiy, O.K. (1965, a) Sources of organic matter in marine basins. Mar. Geol., 3, 5-31.
- 11) Bordovskiy, O.K. (1965, b) Accumulation of organic matter in bottom sediments. Mar. Geol., 3, 33-82.
- 12) Bordovskiy, O.K. (1965, c) Transformation of organic matter in bottom sediments and its early diagenesis. Mar. Geol., 3, 83-114.
- 13) Brown, F.S., M. J. Baedeker, A. Nissenbaum and I. R. Kaplan (1972) Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia - III. Changes in organic constituents of sediment.

Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 1185-1203.

- 14) Chester, R. (1965) Elemental geochemistry of marine sediments.

In: Chemical Oceanography, 1st Ed., J.P.Riley and G.Skirrow
(eds.), Vol.2, pp.23-80, Academic Press.

- 15) Chuecas, L. and J.P.Riley (1969) The component combined amino
acids of some marine diatoms. Jour. Mar. Biol. Ass. U.K.,
49, 117-120.

- 16) Clarke, R.H. (1967) Amino-acids in recent sediments off
south-east Devon, England. Nature, 213, 1003-1005.

- 17) Cobler, R. and J.Dymond (1980) Sediment trap experiment on
the Galapagos Spreading Center, Equatorial Pacific.
Science, 209, 801-803.

- 18) Degens, E.T. (1965) Geochemistry of sediments. A Brief
Survey, pp.206-224. Prentice-Hall.

- 19) Degens, E.T. (1970) Molecular nature of nitrogenous compounds
in sea water and recent sediments. In: Organic Matter in
Natural Waters, D.W.Hood (ed.) pp.77-106. Inst. Mar. Sci.,
Univ. of Alaska.

- 20) Degens, E.T., K.O.Emery and J.H.Reuter (1963) Organic materials
in recent and ancient sediments. Part III. Biochemical

- compounds in San Diego Trough, California. Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte, 10, 231-248.
- 21) Degens, E.T. and K. Mopper (1976) Factors controlling the distribution and early diagenesis of organic material in marine sediments. In: Chemical Oceanography, 2nd Ed., J.P. Riley and R. Chester, (eds.), Vol. 6, pp. 59-113, Academic Press.
- 22) Degens, E.T., A. Prashnowsky, K.O. Emery and J. Pimenta (1961) Organic materials in recent and ancient sediments. Part II. Amino acids in marine sediments of Santa Barbara Basin, California. Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte, 8, 413-426.
- 23) Degens, E.T., J.H. Reuter and K.N.F. Shaw (1964) Biochemical compounds in offshore California sediments and sea waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 45-66.
- 24) Dungworth, G., M. Thijssen, J. Zuurveld, W. Van der Velden and A.W. Schwartz (1977) Distribution of amino acids, amino sugars, purines and pyrimidines in a lake Ontario sediment core. Chem. Geol., 19, 295-308.

- 25) Emery, K.O., C. Stitt and P. Saltman (1964) Amino acids in basin sediments. *Jour. Sed. Petr.*, 34, 433-437.
- 26) Erdman, J.G., E.M. Marlett and W.E. Hanson (1956) Survival of amino acids in marine sediments. *Science*, 124, 1026.
- 27) Gordon, D.C., Jr. (1971) Distribution of particulate organic carbon and nitrogen at an oceanic station in the Central Pacific. *Deep-Sea Res.*, 18, 1127-1134.
- 28) Handa, N. (1973) Organogeochemical studies of a 200-meter core sample from Lake Biwa II. The determination of protein and lipid. *Proc. Japan Acad.*, 49, 265-270.
- 29) Hare, P.E. (1972) Amino acid geochemistry of a sediment core from the Cariaco Trench. *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, 71, 592-596.
- 30) Heckey, R.E., K. Mopper, P. Kilham and E.T. Degens (1973) The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. *Mar. Biol.*, 19, 323-334.
- 31) Holm-Hansen, O. and C.R. Booth (1966) The measurement of adenosine triphosphate in the ocean and its ecological significance. *Limnol. Oceanogr.*, 11, 510-519.

- 32) Hurd, D.C. (1973) Interactions of biogenic opal, sediment and seawater in the Central Equatorial Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2257-2282.
- 33) Itihara, Y. (1972) Amino acids in the Cenozoic sediments of Japan. *Pacific Geology*, 6, 51-63.
- 34) 市原優子 (1976) 堆積物の形成過程でのアミノ酸の変化 地球化学, 10, 32-36.
- 35) 市原優子・近藤寛 (1973) アリアス・パラオ諸島海域の深海堆積物中のアミノ酸 地質学雑誌, 79, 61-68.
- 36) 井上雅夫 (1968) オホーツク海堆積物とその層序 海洋地質, 4, 27-39.
- 37) Kamiyama, K., S. Okuda and A. Kawai (1976) Studies on the release of ammonium nitrogen from the bottom sediments in freshwater bodies - I. A preliminary experiment using an annular channel. *Jap. Jour. Limnol.*, 37, 59-66.
- 38) Kamiyama, K., S. Okuda and A. Kawai (1977) Studies on the release of ammonium nitrogen from the bottom sediments in freshwater regions. I. Generation of ammonium nitrogen in the bottom sediments in Lake Biwa. *Jap. Jour. Limnol.*, 38, 62-69.

- 39) Kawarada, Y. (1960) A contribution of microplankton observations to the hydrography of the Northern North Pacific and adjacent sea - III. Plankton diatoms of the Western Okhotsk Sea in the period from June to August 1957. Mem. Kobe Mar. Obs., 14, 73-80.
- 40) Kononova, M.M. (1966) Soil Organic Matter, 544p. 2nd. English edition, Pergamon Press.
- 41) Kriss, A.E. (1963) Marine Microbiology (Deep Sea), 536p. Oliver and Byd, Edinburgh.
- 42) Lisityn, A.P. (1972) Sedimentation in the world ocean. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication, No.17, 218p.
- 43) Maita, Y. and M. Yanada (1978) Particulate protein in coastal waters, with special reference to seasonal variation. Mar. Biol., 44, 329-336.
- 44) Matsumoto, E. (1975) ^{210}Pb geochronology of sediments from Lake Shinji. Geochem. Jour., 9, 167-172.
- 45) 松本 英二 (1976) 堆積物中の有機物の初期
続成作用に関する kinetic model. 地球化学,
10, 23-26.

- 46) 松本英二・高樫茂子 (1980) 噴入湾における堆積速度、日本海洋学会誌, 35, 261-267.
- 47) Matsunaga, K. and M. Nishimura (1974) A rapid and sensitive method for determination of submicrogram amounts of ammonia in fresh and sea water. Anal. Chim. Acta, 73, 204-208.
- 48) Menzel, D.W. (1974) Primary productivity, dissolved and particulate organic matter, and the sites of oxidation of organic matter. In: The Sea, Vol.1, E. Goldberg (ed.), pp.659-678. Wiley-Interscience, New York.
- 49) Mitterer, R.M. (1972) Calcified proteins in the sedimentary environment. In: Adv. in Org. Geochem., 1971, H.R. Gaertner and H. Wehner (eds.), pp.441-451. Pergamon Press.
- 50) Moore, S. and W.H. Stein (1951) Chromatography of amino acids on sulfonated polystyrene resins. Jour. Biol. Chem., 192, 663-681.
- 51) Mopper, K. and E.T. Degens (1972) Aspects of the biogeochemistry of carbohydrates and proteins in aquatic environments. In: Technical Report, Woods Hole Oceanogr. Inst., Reference No.72-68. Woods Hole, Massachusetts.

- 52) Nissenbaum, A., M.J. Baedeker and I.R. Kaplan (1972) Organic geochemistry of Dead Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 709-727.
- 53) 大谷清隆・秋葉芳雄 (1970) 噴火湾の海況変動の研究 I. 湾水の周年変化. *北大水産研究彙報*, 20, 303-312.
- 54) Partridge, S.M. and H.F. David (1950) Preferential release of aspartic acid during hydrolysis of proteins. *Nature*, 165, 62.
- 55) Rashid, M.A. (1974) Humic compounds of the sedimentary environment: their chemical nature and geochemical significance. *Geol. Surv. Can.*, 1, 123-132.
- 56) Rashid, M.A. and L.H. King (1969) Molecular weight distribution measurements on humic and fulvic acid fractions from marine clays on the Scotian Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 147-151.
- 57) Rittenberg, S.C., K.O. Emery, J. Hülsemann, E.T. Degens, R.C. Fay, J.H. Reuter, J.R. Grady, S.H. Richardson and E.E. Bray (1963) Biogeochemistry of sediments in experimental moxhole. *Jour. Sed. Petr.*, 33, 140-172.

- 58) Rosenfeld, J.K. (1979) Amino acid diagenesis and adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 24, 1014-1021.
- 59) Rowe, G.T., C.H. Clifford and K.L. Smith, Jr. (1977) Nutrient regeneration in sediments off Cap Blanc, Spanish Sahara. *Deep-Sea Res.*, 24, 57-63.
- 60) Saito, Y. and S. Hayano (1980) Distribution of oxygen-containing functional groups and elements in humic acids from marine sediments. *Jour. Oceanogr. Soc. Jap.*, 36, 59-67.
- 61) Sasaki, K. (1973) Sedimentological study on amino acids in Neogene Tertiary sediments of Niigata Province, Japan. *Sci. Rept., Tohoku Univ. Ser. III.* 12, 121-171.
- 62) Schroeder, R.A. and J.L. Bada (1976) A review of the geochemical applications of the amino acid racemization reaction. *Earth-Sci. Rev.*, 12, 347-391.
- 63) Schultz, J., H. Allison and M. Grice (1962) Specificity of the cleavage of proteins by dilute acid - I. Release of aspartic acid from insulin, ribonuclease and glucan. *Biochem.*, 1, 694-698.

- 64) Seki, H., J. Skelding and T. R. Parsons (1968) Observation on the decomposition of a marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 13, 440-447.
- 65) Skopintsev, B. A. (1950) Organic matter in natural waters (water humus). *Tr. Geol. Inst. Akad. Nauk., S.S.S.R.* 17, (29).
- 66) Stevenson, F. J. and C.-N. Cheng (1969) Amino acid levels in the Argentine Basin sediments: correlation with Quaternary climatic changes. *Jour. Sed. Petr.*, 39, 345-349.
- 67) Stevenson, F. J. and C.-N. Cheng (1970) Amino acids in sediments: Recovery by acid hydrolysis and quantitative estimation by a colorimetric procedure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 77-88.
- 68) Stevenson, F. J. and C.-N. Ceng (1972) Organic geochemistry of the Argentine Basin sediments: carbon-nitrogen relationships and Quaternary correlations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 653-671.
- 69) Stevenson, F. J. and S. N. Tilo (1970) Nitrogenous constituents of deep-sea sediments. In: *Adv. in Organi Geochem., Proc. 3rd International Conference*, G. D. Hobson (ed.), 1966, Pergamon Press.

- 70) Strickland, J.D.H. and T.R. Parsons (1968) A Practical Handbook of Seawater Analysis, Fisheries Research Board of Canada, Bulletin, No. 167, pp. 311.
- 71) Terashima, M. and A. Mizuno (1974) Preliminary result of amino acid and amino-sugar determination on a 200-m core sample from Lake Biwa. In: Paleolimnology of Lake Biwa and the Japan Pleistocene, S. Horie (ed.), Open-file Rep. No. 43, pp. 219-224. Ministry of Education, Japan.
- 72) Uspensky, U.A. (1965) The carbon balance in the biosphere in relation to the distribution of carbon in the earth's crust. Gosbotekhizdat, Moscow.
- 73) Vallentyne, J.R. (1964) Biogeochemistry of organic matter - II. Thermal reaction kinetics and transformation products amino compounds. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 157-188.
- 74) Vanderborght, J.-P., R. Wollast and G. Billen (1977) Kinetic models of diagenesis in undisturbed sediments. Part I. Mass transfer properties and silica diagenesis. Limnol. Oceanogr., 22, 787-793.

- 75) 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、 α -フミニ酸の元素組成、光学的性質および化学構造について、地質学雑誌, 79, 23-32.
- 76) Welan, J.K. (1977) Amino acids in a surface sediment core of the Atlantic abyssal plain. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 803-810.
- 77) Wood, E.J.F. (1965) *Marine Microbial Ecology*. Chapman and Hall Ltd., 243p. London.
- 78) Zobell, C.F. (1942) Changes produced by microorganisms in sediments after deposition. *Jour. Sed. Petr.*, 12, 127-136.