

新潟沖沿海成堆積物における有機物の初期続成分解の地球化学的研究

寺島美南子* 古宮正利** 池原 研*** 中嶋 健*** 片山 肇***

TERASHIMA Minako, KOMIYA Masatoshi, IKEHARA Ken, NAKAJIMA Takeshi and KATAYAMA Hajime (1997) Organic geochemical study on the degradation processes of organic matter during early diagenesis: A case study in the sediments from the continental shelf and trough off Niigata. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 48 (5), p. 263-275, 10figs., 3tables.

Abstract: Various organic constituents were analyzed within Holocene sediments collected from 3 sites on the continental shelf off Niigata and the Mogami trough. The accumulation and degradation process of organic matter is discussed based on the distribution of the organic constituents.

The organic carbon, nitrogen, amino acid-carbon and carbohydrate-carbon contents in the core 188 sediments (Mogami trough) were two to six times higher than those in the cores 126 and KI-3 sediments (continental shelf off Niigata). The C/N ratios show a decreasing trend with distance from the land (core126 > core KI-3 > core 188). The ratios of amino acid-carbon plus carbohydrate-carbon to total organic carbon are larger in core 188 compared to core KI-3. Unstable chlorophyll a and b were detected in core 188. The relatively stable pheo compounds were detected in core KI-3.

Whithin the Mogami trough, the sedimentary conditions were probably suitable for the supply and preservation of organic matter at low temperatures. In contrast, in the continental shelf off Niigata, the organic matter may have been diluted by the addition of detrital matter supplied from rivers, with a large fraction decomposed due to the relatively high temperature of the bottom water and the high porosity of the sediments. Organic matter in core 188 is mostly marine in origin whereas the organic matter in core KI-3 is derived mainly from terrestrial higher plants.

The decomposition rate constants for organic matter are as follows; total organic carbons < total carbohydrate-carbons < total amino acid-carbons in core 188 and KI-3. The decomposition rate constants for organic matter in core KI-3 are two to three times larger than those in core 188. This indicates that the decomposition of organic matter is dependent on the depositional environment between the trough and continental shelf.

要 旨

新潟沖の大陸棚とその北方に位置する最上トラフから採取された3本のコアの現世堆積物について、各種の有機成分の分析を行い、それらの分布状態から大陸棚とトラフにおける有機物の集積と分解過程について解析を行った。

最上トラフで採取されたコア中の全有機炭素、窒素、アミノ酸-炭素、炭水化物-炭素含有量は新潟沖大陸棚のそれらより2-6倍多い。C/N比は新潟沖コア126>新潟沖コアKI-3>最上トラフコア188の順に陸地から遠ざかるに従って低い値を示した。アミノ酸-炭素と炭水化物-炭素含有量の全有機炭素含有量に占める割合はコアKI-3よりコア188において高い。また、最上トラフコア

から比較的不安定なクロロフィルa,bが検出されたが、新潟沖コアからは比較的安定なフェオ化合物のみ検出された。

最上トラフは陸地に近い窪地で低温であるため、有機物の供給と保存に適していたと考えられる。一方、新潟沖大陸棚においては、有機物は河川によって運ばれる多量の碎屑物により希釈され、また、有機物の多くは暖かい底層水と粗い堆積物のもとで分解されたと考えられる。最上トラフコア188に含まれる有機物は海洋起源の、新潟沖コアKI-3のそれは陸起源の寄与が相対的に多かったと判断される。

新潟沖大陸棚と最上トラフにおける有機物の分解速度は全有機炭素<全炭水化物-炭素<全アミノ酸-炭素の順に大きくなっていた。新潟沖コアKI-3の有機物は最上

*地質情報センター (Geological Information Center, GSJ)

**燃料資源部 (Fuel Resources Department, GSJ)

***海洋地質部 (Marine Geology Department, GSJ)

Keywords : core sediment, off Niigata, organic carbon, total nitrogen, amino acid, carbohydrate, chlorophyll, Holocene, early diagenesis

トラフコア188の有機物より約2-3倍速く分解する。有機物の分解速度定数はトラフと大陸棚の堆積環境の違いに依存すると考えられる。

1. はじめに

海底堆積物中の有機物の組成とその含有量は過去の海洋における有機物の生産、集積、移動や保存に関して重要な情報を与える。また、海底堆積物中の有機物は海洋で生産された有機物と陸地より運ばれた有機物を起源としており、両者の割合はその海域の地形、陸地からの距離や海洋環境に支配される。

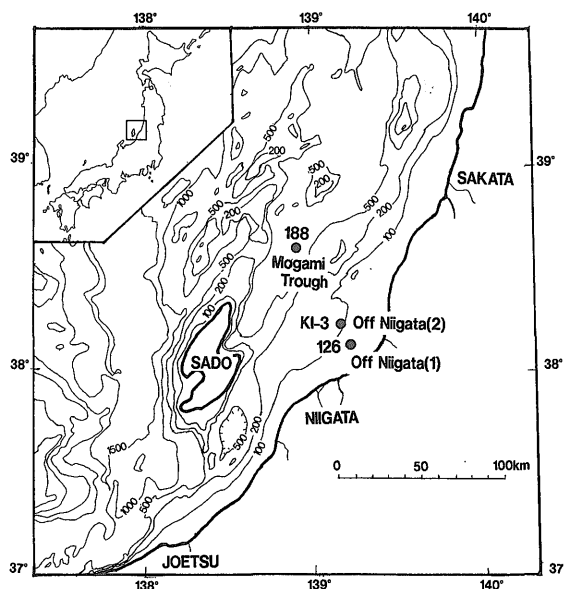
日本海の堆積物中の有機物に関する研究について、古くは Niino *et al.* (1969) が日本海の堆積物における有機炭素の広域的な測定を行っている。大場 (1983, 1984)、大場・赤坂 (1990) は日本海の隠岐堆から得られた2本のピストン・コアの有孔虫の化石とその炭素と酸素の同位体組成や有機炭素含有量の変化をもとに、過去8.5万年の日本海的环境変動を明らかにしている。沿岸域の有機物に関しては、新潟沖 (野村, 1991)、山形・秋田沖 (野村, 1992; 横田, 1989) における有機炭素と窒素の研究例がある。日本海における堆積物中の有機物に関する研究は、これまで主として、全有機炭素、窒素に関するものであり、個々の有機化合物については、矢田ほか (1988)、平川・石渡 (1992)、石渡 (1993) が隠岐堆コアの炭化水素、ヒドロキシ酸や長鎖アルケノンについて、Ishiwatari *et al.*, (1994) が同コアのホパン、ホペン、*n*-アルカン、 $\delta^{13}\text{C}$ の研究報告を行っているが、いずれもまだ予察的な研究である。また、沿岸海域の堆積物についての研究はほとんど見当たらない。

本調査海域には陸地に近い細長いトラフがあり、その前面には河川から運ばれる堆積物が堆積する大陸棚が広がっている。トラフと大陸棚における有機物の堆積機構、輸送、分解過程、起源を解明することを目的として、新潟沖の大陸棚とその北方に位置する最上トラフから得られたコアについて、有機炭素、窒素、アミノ酸、炭水化物、クロロフィル、脂質などの分析を行い地球化学的考察を行った。結果について報告する。

本研究に用いた試料は、地質調査船白嶺丸によるGH-92及び93航海において採取された。試料の採取や保存及び関連データの取得に関しては、当所の「日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究」グループ及び乗船員の方々に大変お世話になった。これらの方々に厚くお礼申し上げる。

2. 試料及び試料採取地点周辺の海洋環境

柱状試料 (以下コアという) は金属鉱業事業団所有の地質調査船白嶺丸によるGH-92, 93航海において新潟市の北方海域で採取された。コアの採取地点を第1図に示す。コア126とKI-3の採取地点は大陸棚に位置し、コア



第1図 コア試料採取地点

188: 最上トラフ, 126: 新潟沖(1), KI-3: 新潟沖(2)

Fig. 1 Map showing the location of the core samples.

188: Mogami Trough, 126: Off Niigata (1), KI-3: Off Niigata (2)

188の採取地点は最上トラフに位置する。

これらのコア及び周辺海域の詳細は池原ほか (1994)、中嶋ほか (1995) により報告されているが、その概要は以下の通りである。

コア188 (水深769m, コア長36cm) : 新潟市の北方約100km沖で採取された。すべてオリーブ灰色の粘土層よりなるが、表層1cmは茶褐色の酸化層である。表面の酸化還元電位は+225mVであるが、海底下5cmで負の値になる。本海域では分岐した対馬海流が夏期には佐渡島北方沖と新潟沿岸を北東に流れている。そのため、表層水の温度 (14℃, 1990年4-5月) と塩分濃度は高く溶存酸素は低い。水深200m付近に温度躍層があり、深層水は溶存酸素に富み、温度は低く1℃以下 (1990年4-5月) である。コア188付近の泥質堆積物の堆積速度は、珪藻の化石群集に基づいて約0.3mm/年と見積もられている (池原ほか, 1994)。

コア126 (水深81m, コア長35cm) とKI-3 (水深105m, コア長約300cm) : 新潟沖の大陸棚から採取され、前者はオリーブ灰色から暗緑灰色、後者はオリーブ緑色から暗オリーブ灰色のシルトよりなる。コアを採取した海域の表層水の温度 (14℃, 1990年4-5月及び1991年6-7月) は最上トラフと変わらない。底層水の温度は10℃ (1990年4-5月及び1991年6-7月) で、水深と調和的に沖に向かって低下する。表層水の塩分濃度は沖合いで高く、沿岸部で低い傾向があるが、特に、信濃川・阿賀野川の沖合いで低く、河川の影響が強く現われている。

酸化還元電位は-100~+200mVの間にあり、泥質堆積物分布域と斜面域でマイナス、砂質堆積物分布域でプラスの値を示す。コア126の最上部の酸化還元電位は+30mVである。金井(1995)はPd-210法により、コア126及びKI-3地点における平均の堆積速度を4.0mm/年と計算している。

3. 分析方法

分析試料は船上では-5℃で、実験室では-15℃で冷凍保存されたものを凍結乾燥し、100メッシュ以下に粉砕した。

全有機炭素と全窒素：柳本CHNコーダーMT-5を用いて分析を行った。有機炭素の測定には1N HClで炭酸塩を除去処理した試料を用いた。

全アミノ酸：ピアース製加水分解管に乾燥試料と6N塩酸を入れ、管内を脱気した後封管し、108℃で22時間加水分解後、イオン交換樹脂を通して脱塩し、1.5Nアンモニア水でアミノ酸混合物を溶出させた。溶出液をニンヒドリン法により発色させ、530nmにおける吸光度を測定し、含有量はロイシン当量(C₆H₁₂NO₂,炭素含有率55%)で計算した(市原, 1969)。

全炭水化物：ピアース製加水分解管に乾燥試料と1N硫酸を入れ、管内を脱気した後封管し、110℃で8時間加水分解し、水酸化バリウムとイオン交換樹脂で硫酸と塩類を除いた。溶出液をオルシノール硫酸で発色させ、460nmにおける吸光度を測定し、含有量はグルコース当量(C₆H₁₂O₆,炭素含有率44%)で計算した。

クロロフィル類：クロロフィル類の抽出は芳竹ほかの

方法(1987)を改良した方法を用いた(寺島・井内, 1992)すなわち湿試料からのアセトン抽出物を飽和食塩水で洗い、石油エーテルに移した後濃縮し、多波長検出器を装備した日本分光高速液体クロマトグラフ800シリーズによりクロロフィル類の分離定量を行った。

n-アルカン, n-脂肪酸, n-アルコール：コアKI-3の一部試料について福島ほか(1990)の方法に従って、n-アルカン, n-脂肪酸, n-アルコールの分析を行った。凍結乾燥試料から超音波抽出器を用いて得たベンゼン/メタノール(6:4)抽出物を減圧乾燥後ピアース製加水分解管に移し、0.5N水酸化カリウム/メタノール溶液を加え100℃で4時間ケン化した。ケン化した脂質成分に水とn-ヘキサン：ジエチルエーテル(85:15)を加えて抽出し、中性成分と酸性成分に分離した。中性成分をシリカゲルカラムによりアルカンとアルコールに分離した。酸性成分を三フッ化ホウ素メタノールを加えメチル化(80℃, 1hr)し、シリカゲルカラムで脂肪酸とヒドロキシ酸に分離した。これらの各成分はアルカンとn-脂肪酸はそのまま、アルコールはN,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamideでTMS化した後、Hewlett Packard社HP 5890 Series・ガスクロマトグラフを用い、HP社製キャピラリーカラム Ultra-2 (内径0.2mm×長さ50m)で分析を行った。

4. 結果

全有機炭素, 全窒素, 全アミノ酸-炭素, 全炭水化物-炭素, クロロフィル類の分析結果を第1-3表に示す。全有機炭素, 全窒素, C/Nを深度に対してプロットし

第1表 コア188の分析結果

-: 未分析, Org.C: 全有機炭素, Total N: 全窒素, Amino-C: アミノ酸-炭素, Carbo-C: 炭水化物-炭素, Bide a: フェオフォルビド a, Chl b: クロロフィル b, Chl a: クロロフィル a, Phe b: フェオフィチン b, Phe a: フェオフィチン a, P-phe a: ピロフェオフィチン a.

Table 1 Analytical results for core 188.

-: Not determined, Org.C: Total organic carbon, Total N: Total nitrogen, Amino-C: Amino acid-carbon, Carbo-C: Carbohydrate-carbon, Bide a: pheophorbide a, Chl b: chlorophyll b, Chl a: chlorophyll a, Phe b: pheophytin b, Phe a: pheophytin a, P-phe a: pyropheophytin a

Depth (cm)	Org. C (%)	Total N (%)	C/N	Amino-C (mg/g)	Carbo-C (mg/g)	Chlorophylls (μg/g)						
						Total	Bide a	Chl b	Chl a	Phe b	Phe a	P-phe a
0	2.12	0.29	7.3	3.33	1.45	0.59	0.04	0.07	0.35	0.02	0.05	0.07
1	2.22	0.29	7.7	2.73	1.55	0.16	0.00	0.00	0.06	0.00	0.04	0.07
3	2.04	0.27	7.6	2.55	1.35	0.32	0.00	0.04	0.13	0.00	0.09	0.05
5	2.06	0.27	7.6	2.62	1.37	0.20	0.00	0.02	0.06	0.02	0.05	0.05
7	2.00	0.26	7.7	2.47	1.35	-	-	-	-	-	-	-
9	2.03	0.26	7.8	3.02	1.35	-	-	-	-	-	-	-
13	1.83	0.24	7.6	2.24	1.45	0.33	0.06	0.00	0.07	0.03	0.09	0.10
17	1.85	0.25	7.4	2.39	1.21	0.23	0.06	0.00	0.08	0.02	0.05	0.03
21	1.80	0.24	7.5	2.03	1.14	0.22	0.03	0.00	0.03	0.03	0.06	0.06
25	1.72	0.24	7.2	2.13	1.01	0.12	0.04	0.00	0.00	0.01	0.03	0.05
29	1.71	0.23	7.4	2.25	0.94	0.31	0.07	0.00	0.06	0.02	0.07	0.09
31	1.67	0.22	7.6	1.92	1.08	0.09	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.04
35	1.61	0.21	7.7	1.76	1.05	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	0.10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.05
37	1.72	0.22	7.8	2.14	1.02	-	-	-	-	-	-	-

第2表 コア126の分析結果

Table 2 Analytical results for core 126.

Depth (cm)	Org. C (%)	Total N (%)	C/N
0	1.40	0.14	10.0
1	1.36	0.12	11.3
3	1.36	0.13	10.5
7	1.39	0.13	10.7
9	1.37	0.12	11.4
15	1.37	0.13	10.5
17	1.21	0.11	11.0
23	1.13	0.11	10.3
25	1.16	0.11	10.5
31	1.05	0.10	10.5
34	1.06	0.10	10.6

たものが第2図である。

4.1 有機物分布の特徴と堆積環境

4.1.1 全有機炭素及び窒素

第2図に示されるように、3本のコアの表層における全有機炭素含有量はコア188が最も多く、コアKI-3が最も少ない。コア188の全有機炭素含有量はコアKI-3の約2倍、コア126の約1.5倍である。全窒素含有量はコア188で最も多く、コアKI-3と126はほとんど変わらず、最上トラフコアの全窒素含有量は新潟沖コアのそれらの約2倍である。これらの全有機炭素及び窒素含有量は野村(1991)や寺島ほか(1995)が求めた本海域の表泥中のそれらの範囲内にあり、妥当な値であると考えられる。3

本のコアとも全有機炭素含有量と全窒素含有量は下部に向かって減少する傾向を示し、その傾向はコア188が最も大きい。C/N比はコア126, KI-3, 188の順に陸から遠ざかるに従って低い値を示しており、これは陸から遠いほど海洋起源有機物の寄与が相対的に大きく、陸起源有機物の寄与が小さくなることを示唆している。

一般に海洋堆積物中の有機物量は、1) 海域及び陸からの有機物の供給量、2) 堆積環境(地形、海流、水深、温度、溶存酸素濃度、塩分濃度、堆積物の粒度等)、3) 堆積速度、などに規制される。本海域において堆積物は大陸棚では粘土及びシルト、トラフ内では粘土が卓越していて(中嶋ほか, 1995)、有機物含有量は粘土からなるコア188で高く、コアKI-3と126のシルトで低い。

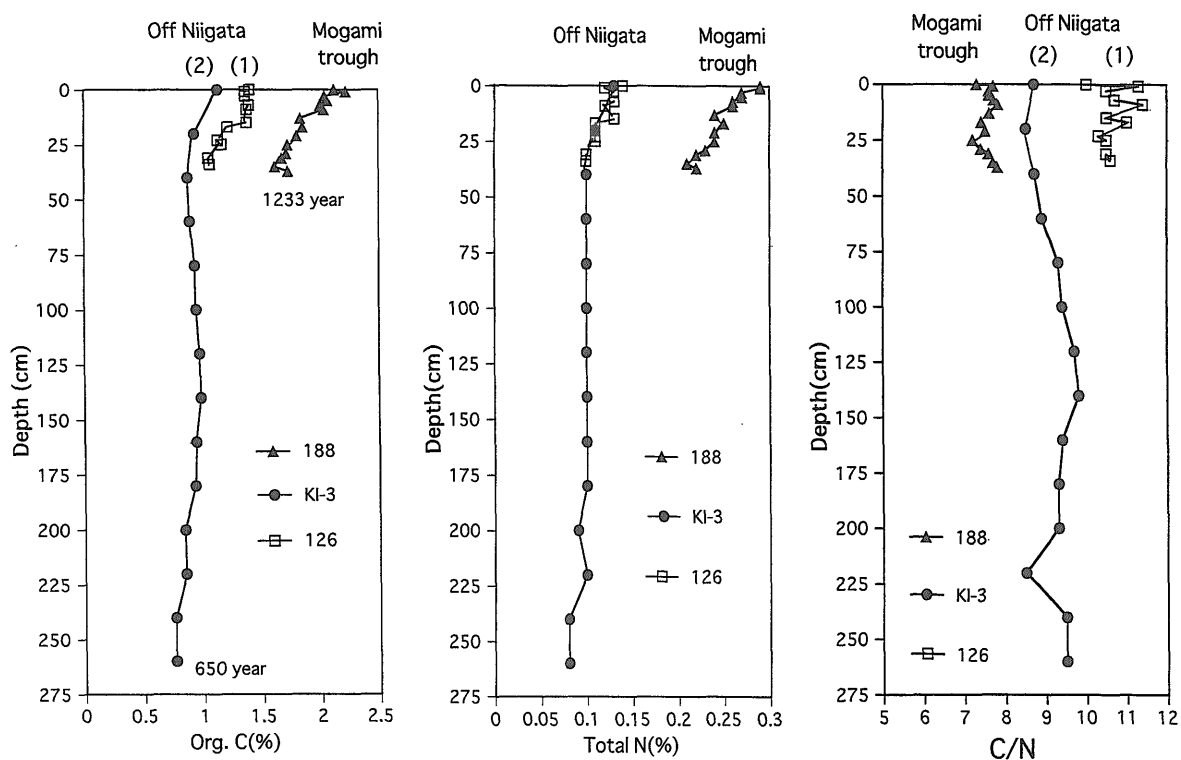
前述のようにトラフのコアの全有機炭素含有量は大陸棚コアよりも多い。これは、トラフという地形的特徴が、海洋表層で生産された有機物と、陸起源の有機物の効果的な流入と集積を促進したということ、および最上トラフが適度に陸地から離れた場所に位置していて、流入する陸上碎屑物の量が比較的少なく、有機物の濃度が希釈されなかったことによるものと推測される。また、トラフ下部の水温が低いことは、酸化的環境にもかかわらず、有機物が効果的に保存されることを促したと考えられる。

大陸棚コアの有機物は、そのC/N比が高いことから、阿賀野川と信濃川による陸起源有機物の寄与が大きいことが予想される。しかし、河川により運ばれる碎屑物の量も多く、大陸棚の堆積速度はトラフより約10倍速い。一方大陸棚における全有機炭素含有量および全窒素含有量はトラフにおけるそれらの約2分の1であり、これは

第3表 KI-3の分析結果

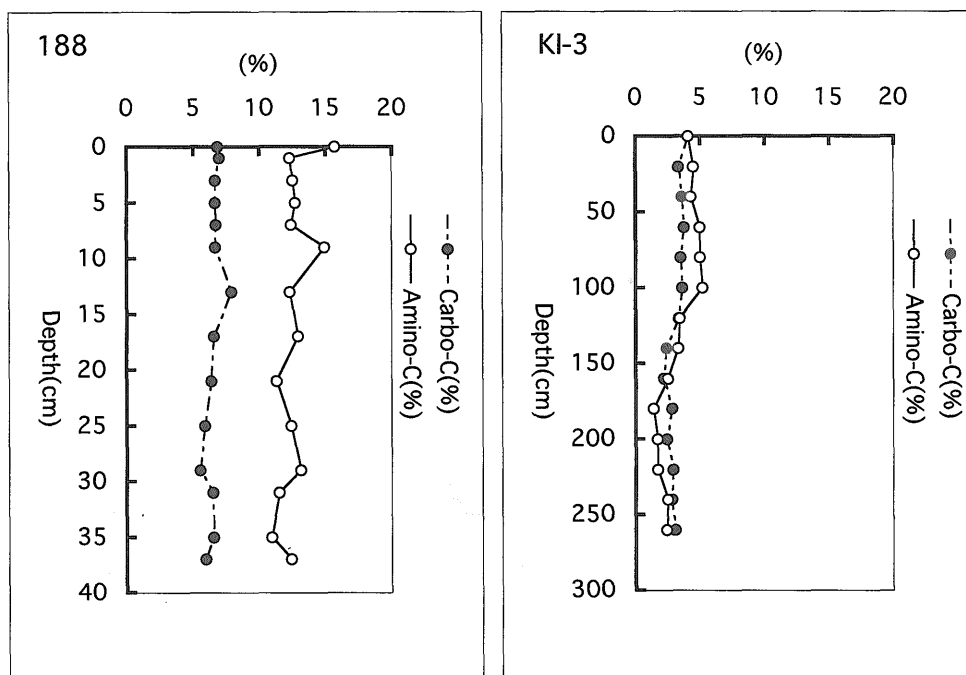
Table 3 Analytical results for core KI-3. Abbreviations are the same as in Table 1.

Depth (cm)	Org. C (%)	Total N (%)	C/N	Amino-C (mg/g)	Carbo-C (mg/g)	Chlorophylls (μg/g)				
						Total	Bide a	Phe b	Phe a	P-phe a
0	1.13	0.13	8.7	0.52	0.46	0.60	0.12	0.06	0.20	0.18
20	0.93	0.11	8.5	0.42	0.31	0.43	0.10	0.05	0.09	0.14
40	0.87	0.10	8.7	0.38	0.31	0.28	0.08	0.04	0.09	0.05
60	0.89	0.10	8.9	0.45	0.33	0.40	0.10	0.02	0.09	0.14
80	0.93	0.10	9.3	0.47	0.32	0.27	0.05	0.05	0.04	0.11
100	0.94	0.10	9.4	0.49	0.34	-	-	-	-	-
120	0.97	0.10	9.7	0.33	0.32	-	-	-	-	-
130	-	-	-	-	-	0.18	0.04	0.01	0.03	0.07
140	0.98	0.10	9.8	0.33	0.23	-	-	-	-	-
160	0.94	0.10	9.4	0.24	0.20	-	-	-	-	-
170	-	-	-	-	-	0.34	0.05	0.07	0.05	0.13
180	0.93	0.10	9.3	0.13	0.26	-	-	-	-	-
200	0.84	0.09	9.3	0.14	0.20	-	-	-	-	-
210	-	-	-	-	-	0.25	0.05	0.03	0.03	0.12
220	0.85	0.10	8.5	0.15	0.25	-	-	-	-	-
230	-	-	-	-	-	0.13	0.04	0.00	0.03	0.06
240	0.76	0.08	9.5	0.19	0.21	-	-	-	-	-
260	0.76	0.08	9.5	0.18	0.23	-	-	-	-	-



第2図 全有機炭素含有量, 全窒素含有量とC/N比の鉛直分布

Fig. 2 Vertical distribution of total organic carbon, total nitrogen and C/N ratio.



第3図 全有機炭素含有量に対するアミノ酸-炭素含有量と炭水化物-炭素含有量の割合

Fig. 3 Ratios of amino acid-carbon and carbohydrate-carbon contents to total organic carbon content.

大陸棚において単位時間あたりに供給される有機物の量が、トラフより多いことを示唆する。

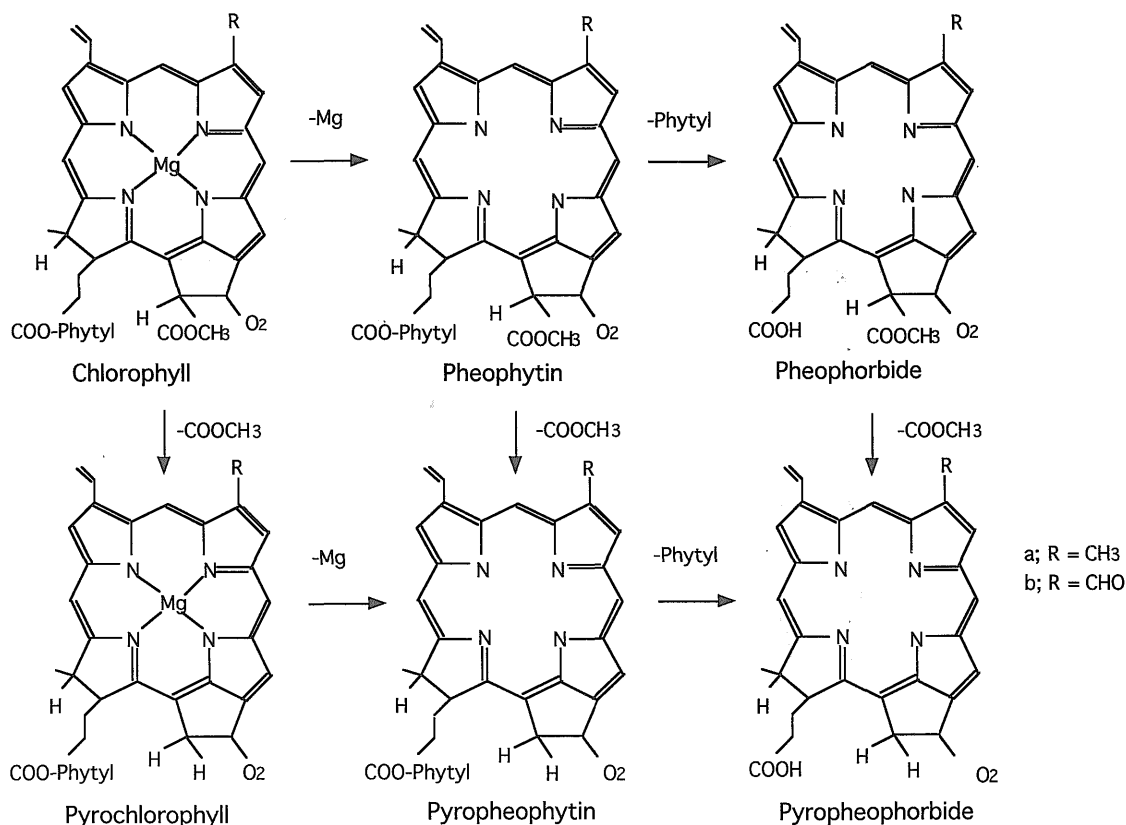
4.1.2. アミノ酸及び炭水化物中の炭素

コア188の全アミノ酸-炭素含有量 (アミノ酸として含まれる炭素量) はコアKI-3の約6倍, 全炭水化物-炭素含有量 (炭水化物として含まれる炭素量) は約3倍で, コア188はコアKI-3よりこれらの成分, 特にアミノ酸に富んでいる (第1表). すなわち, 全アミノ酸-炭素含有量は全炭水化物-炭素含有量の約2倍であり, ばらつきがあるが下部に行くに従って減少する傾向を示し, その減少の程度はアミノ酸-炭素含有量の方が炭水化物-炭素含有量より大きい. コアKI-3では160cm以浅では全アミノ酸-炭素含有量の方が全炭水化物-炭素含有量より多いが, それ以深では全炭水化物-炭素含有量の方が多い (第3表, 第3図)

第3図に全有機炭素含有量に対する全アミノ酸-炭素含有量と全炭水化物-炭素含有量の占める割合を示す. 両成分の全体に対する割合はコア188の方がKI-3より高い. この事実にはコア188の有機物がタンパク質を多く含む海洋起源の有機物を多く含み, コアKI-3は陸の高等植物起源の有機物をコア188より多く含むことを示しており, C/N比の傾向と調和的である.

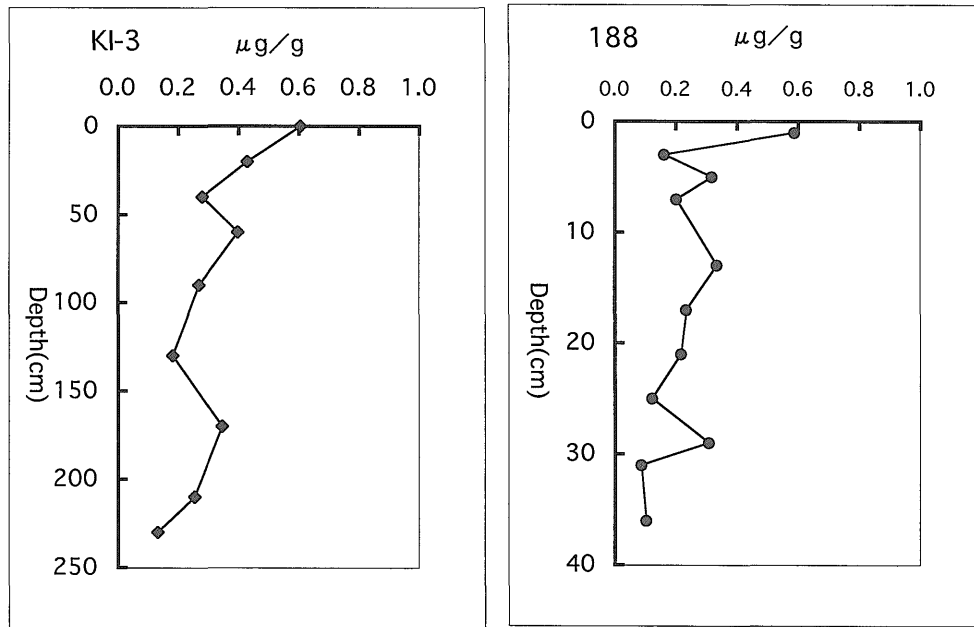
4.1.3. クロロフィル類

クロロフィルは植物の光合成色素で地球上に遍在しているので, 例えば, 水圏におけるプランクトンの生産量を見積もる手段としてしばしば用いられている. 本海域より検出されたクロロフィル類の構造と一般に認められている分解経路 (芳竹ほか, 1987; Keely *et al.*, 1990) を示す (第4図). 本海域における二本のコア中のクロロフィル含有量は非常に少なく, 霞ヶ浦, 手賀沼 (寺島・井内, 1992) や諏訪湖 (寺島・井内, 1993) に比べて1-2桁低い. これは一般に湖 (富栄養湖) の方が有機物の生産量が高いことと, 海洋ではwater columnが長く海水中で大部分のクロロフィル類が分解してしまうことによると考えられる. 全クロロフィル含有量は第5図に示されるようにコア188とコアKI-3とはあまり変わらないが, クロロフィル類の組成はかなり異なっている (第6図). すなわち, クロロフィルa, b (クロロフィルaはほとんどの光合成植物に存在するが, クロロフィルbが認められるのは一部の藻類である) はコア188からは検出されたが, コアKI-3からは検出されなかった. テトラピロール環からマグネシウムが脱離しクロロフィルa, bからフェオフィチンa, bに変化する反応は速く, ほとんどwater column中で進行すると考えられる (秦ほ



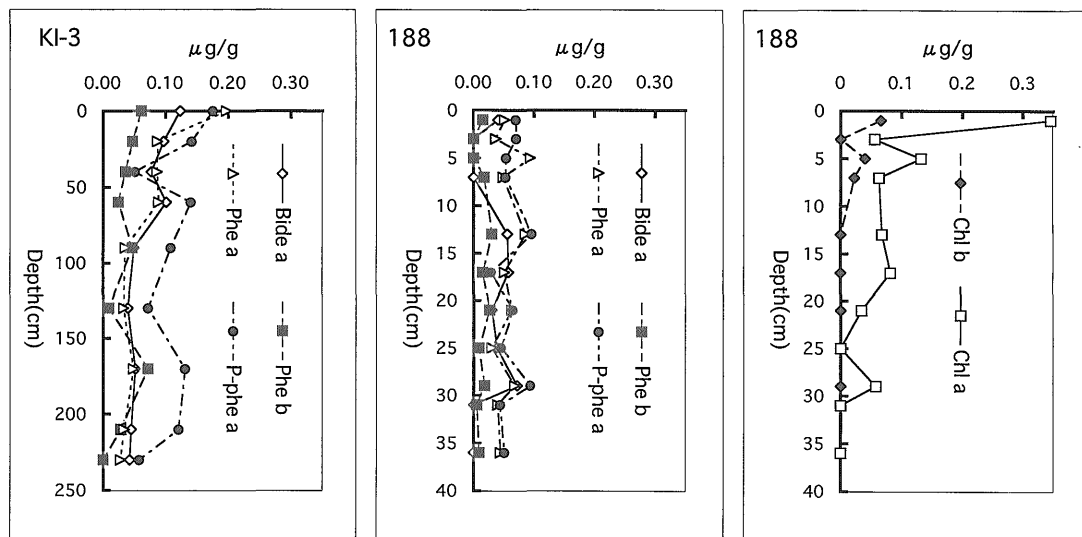
第4図 クロロフィル類の構造と分解経路

Fig. 4 Structures of the chlorophylls and their degradation processes. (after Yoshitake *et al.*, 1987.)



第5図 全クロロフィル類濃度の鉛直分布

Fig. 5 Vertical distribution of the total chlorophyll contents.



第6図 クロロフィル類濃度の鉛直分布

Bide a: フェオフォルビド a, Chl b: クロロフィル b,
Chl a: クロロフィル a, Phe b: フェオフィチン b,
Phe a: フェオフィチン a, P-Phe a: ピロフェオフィチン a

Fig. 6 Vertical distribution of the chlorophyll contents.

Bide a: pheophorbide a, Chl b: chlorophyll b, Chl a: chlorophyll a, Phe b: pheophytin b, Phe a: pheophytin a, P-phe a: pyropheophytin a

か, 1980). したがって, クロロフィルa,bは湖の堆積物中にはかなりの量が存在するが, 水深の深い海洋堆積物においては非常に少ないと予想される. 例えば, クロロフィルaは, 富栄養湖などではフェオフィチンaと同程度存在していたが (Keely and Brereton, 1986; 寺島・井内, 1992, 1993), 瀬戸内海堆積物ではフェオフィチンa含有量より少なく (芳竹ほか, 1987), 酸化的環境のDabob湾の堆積物 (Washington, U.S.A., Furlong and Carpenter, 1988) からは検出されていない. しかし, 本海域においては水深のより小さい大陸棚にクロロフィルa,bが存在せず, むしろ水深の大きいトラフから検出された. これは, 最上トラフにおいては主として海洋のプランクトンを起源とするクロロフィルa,bの一部がトラフ内の低温により分解を免れたものと推測される.

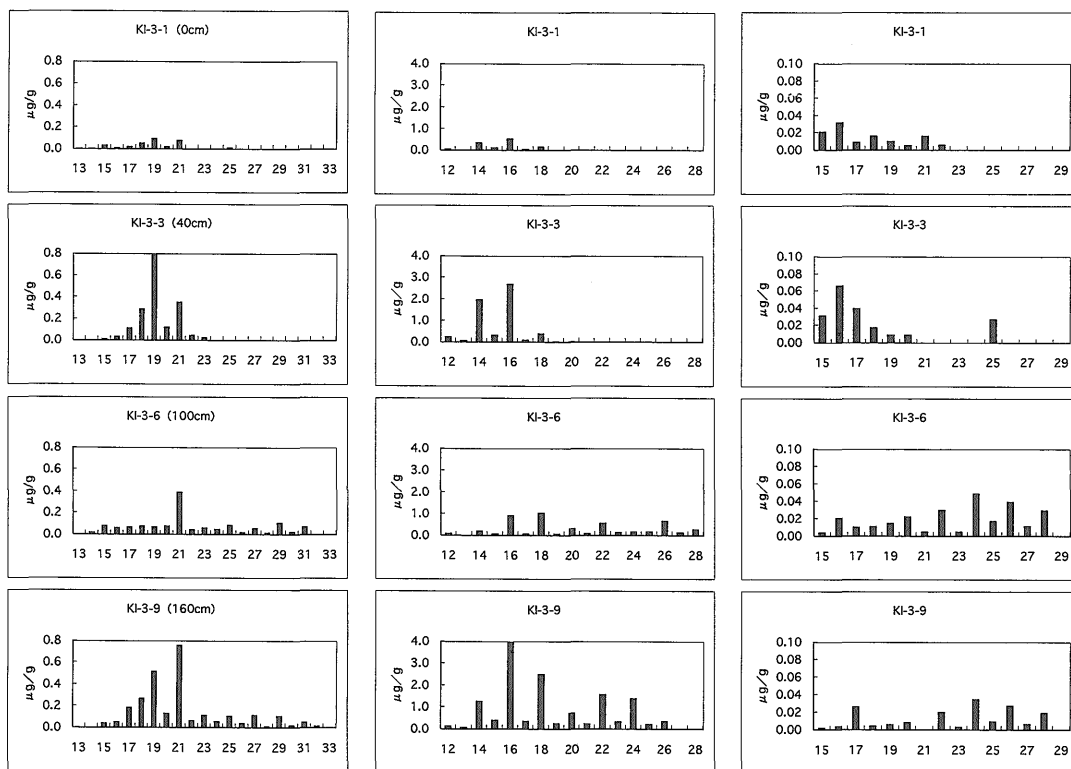
コアKI-3からは, フェオフィチンa,bやフェオフォルビドaなどのフェオ化合物のみが検出された. 大陸棚においては, 海洋起源のクロロフィルa,bは, 比較的高い水温のもとで十分な酸素と光のエネルギーを得てほとんど分解されるか, 又はラジカル反応によりメトキシカルボニル基やフィチル基が脱離してフェオ化合物に変化したと考えられる. 一方, 陸起源のクロロフィルa,bは長い輸送経路の間にほとんど分解し, またフェオ化合物に変化した一部は腐植物質のマトリックスに取り込まれたと推定される. Furlong and Carpenter (1988) は生物

擾乱などで再堆積したか, あるいは腐植物質と結びついたフェオ化合物は初生的に堆積したものよりも分解し難く, 安定であると述べている.

フェオフォルビドaは本海域の2本のコアからフェオフィチンaと同程度検出された. 瀬戸内海の堆積物からはフェオフィチンaよりも1桁多い値が示されている (芳竹, 1987). 湖沼の堆積物からはほとんど検出されないか検出されても非常に微量である (Keely and Brereton, 1986; 寺島・井内, 1992, 1993). フェオフォルビドaの起源についてクロロフィルaを食べる動物の腸の中で生ずるという説 (Shumen and Lorenzen, 1975) がある. しかし, 秦ほか (1980) によるとフェオフォルビドaは, 琵琶湖堆積物では深度15mにおいて初めて出現しており, 水界においては生成しえないとしている. フェオ化合物の生成に際しては微生物が関与していることも考えられ, その起源については, さらに検討する必要がある.

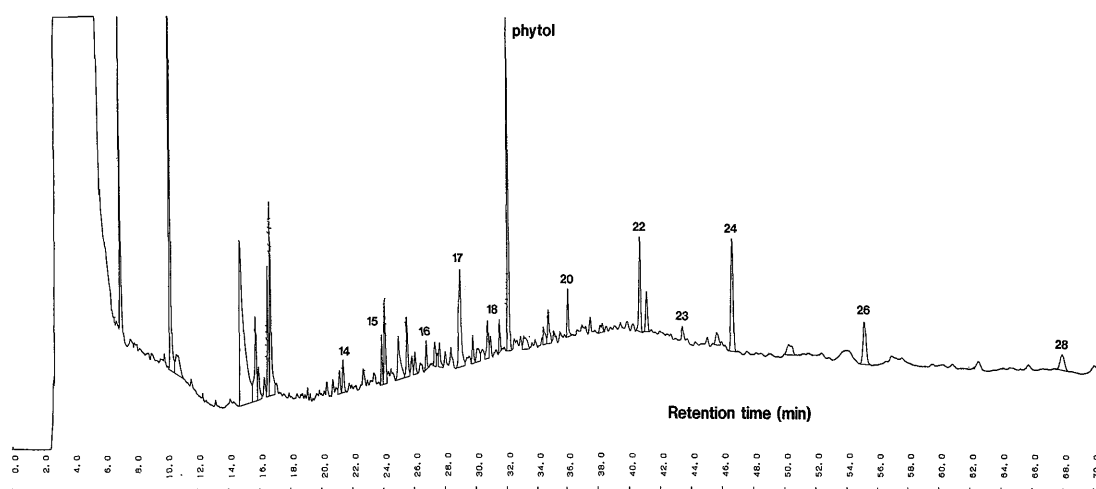
4.1.4 n-アルカン, n-脂肪酸, n-アルコール.

コアKI-3における脂質成分の検出量は非常に少なく, その中でアルコール類が最も少なく脂肪酸が最も多い. n-アルカン及びn-アルコールはそれぞれ高分子領域において, n-アルカンは奇数炭素優位性, n-脂肪酸とn-アルコールは偶数炭素優位性を示した (第7図). 上部2試料においては, n-アルカンはC₁₉, n-脂肪酸はC₁₆,



第7図 n-アルカン, n-脂肪酸, n-アルコールのヒストグラム

Fig. 7 Histograms of the n-alkanes, n-fatty acids and n-alcohols from left to right.



第 8 図 KI63-9試料中のn-アルコールのガスクロマトグラム

Fig. 8 Gas-chromatogram of n-alcohols in sample KI-3-9.

n-アルコールはC₁₆に極大値があるモノモーダル分布を示したが、下部2試料は高分子側にも極大があるバイモーダル分布を示した。一般に現世堆積物中の脂質類は、コアの上部においては低分子が卓越するが、埋没深度あるいは地質年代が古くなるに従って高分子側が卓越するようになる (Kawamura and Ishiwatari 1984; Haddad *et al.*, 1992)。これは低分子脂質が微生物活動によって分解されたためと解釈されている (Haddad *et al.*, 1992)。前述のように、一般に現世堆積物においてはn-アルカンは奇数炭素優位性を示すが、本研究試料においてはガスクロマトグラム上でC₁₈のピークが高いため低分子側でその特徴が不明瞭になっている。同様にn-アルコールはC₁₇のピークが高いため低分子側で偶数炭素優位性が失われている。これらのピークは他の化合物のピークと重なっている可能性があり、今後GC-MSによる化合物の詳細な同定が必要であると考えらる。

n-アルコールのGCクロマトグラム上では、コアKI-3の4試料ともフィトールのピークが一番高く、C₁₈n-アルコールの含有量の5-8.5倍の値を示した(第8図)。フィトールはクロロフィルのフィチル基の加水分解により生じたと考えられ、多量の植物プランクトンの供給が示唆される。

有機炭素含有量、全窒素含有量、アミノ酸や炭水化物はコアの最上部において最も含有量が多いが、炭化水素、脂肪酸、アルコールなどの脂質成分は最も少ない。この理由については、現在のところ解釈出来ていない。

4.2 有機炭素の分解速度

4.2.1 分析試料における有機炭素の分解速度

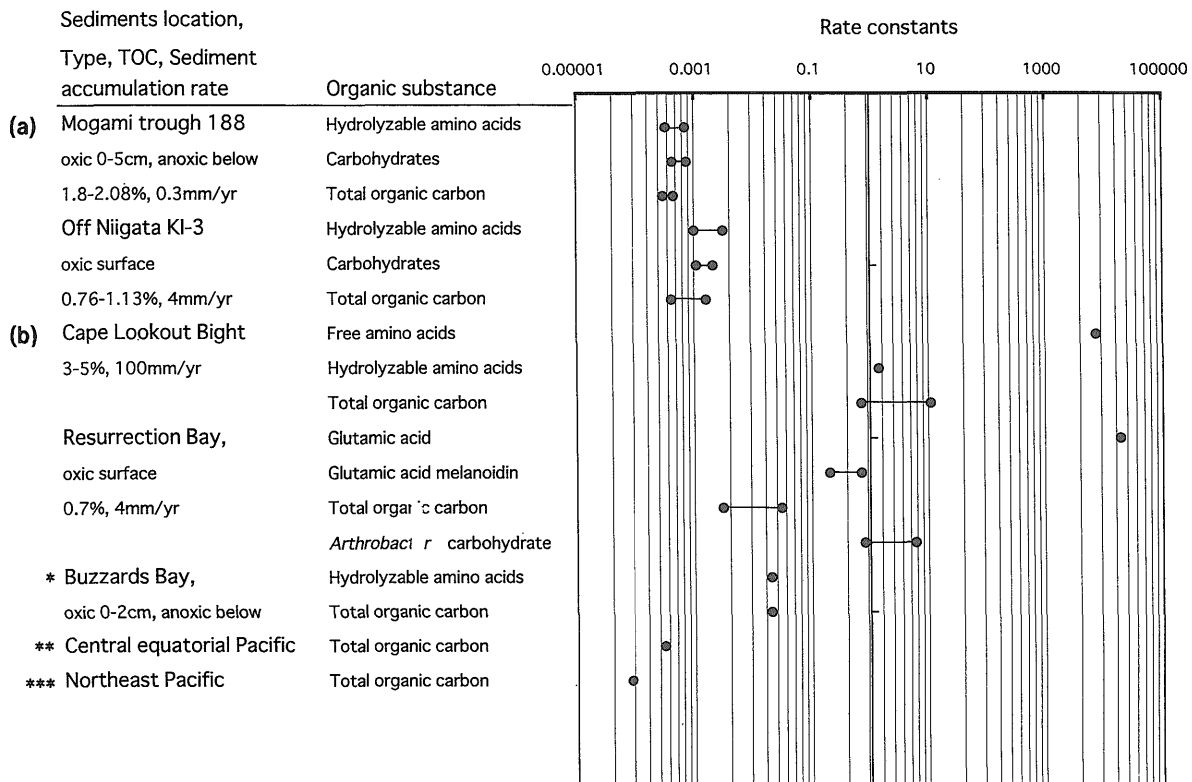
第2図に示される様にコア188, KI-3, 126ともに、有機炭素含有量は深度が増すに従って減少する傾向を示し

ており、有機物の供給量が一定であるならば、この減少は続成作用により起こったものと考えられる。コア188とKI-3の有機炭素の鉛直分布を比較すると、第2図に見られるように最上トラフの方が減衰直線の傾きは大きく、分解が速いように見受けられる、はたしてそうであろうか！ 前述のように最上トラフと新潟沖大陸棚では堆積速度はおおよそ1桁異なり、同一深度における両コアの年代は異なる。したがって第2図の有機炭素の減衰直線の勾配だけでは、有機炭素の分解速度を比較出来ない。分解速度を比較するためには、深度にかわって年代の目盛をいれなければならない。コア188付近の堆積速度0.3mm/年(池原ほか, 1994)から計算するとコアの最深部は1223年前となる。同様にコアKI-3の堆積速度は4mm/年(金井, 1995)であるのでの最深部は650年前となる。

一般に有機化合物の分解速度を比較する方法として、分解速度定数を比較する方法がしばしば用いられる。有機炭素を一つの成分として、その減少の程度を1次の反応として捉えて、両コアにおける有機炭素の分解速度を比較する事を試みてみる。有機炭素の1次の分解速度定数は次式によって求められる。

$$k = t^{-1} \ln (C_0/C) \quad \text{-----} \quad (1)$$

ここに、C₀は有機炭素の初期濃度、Cはt時間後における濃度である。コア深度を堆積速度で割った時間とその時の濃度を上式に代入して分解速度定数を求めた。その場合、両コアの年代をほぼ一致させるために、コア188は深度5-21cm(167-700年)、コアKI-3は深度60-260cm(150-650年)を対象とした。その結果、コア188の深度5-21cmにおける有機炭素の分解速度定数は3.0-4.5 × 10⁻⁴/年(平均3.6 × 10⁻⁴/年)に、コアKI-3の深度



第9図 a: コア188とコア KI-3における全有機炭素, 全アミノ酸-炭素, 全炭水化物-炭素の1次の分解速度定数, b: 種々の環境における有機化合物の1次の分解速度定数 (Henrichs, 1993)

Fig. 9 a: First-order decomposition rate constants for total organic carbon, total amino acid-carbon and total carbohydrate in sediments from cores 188 and KI-3. b: First-order decomposition rate constants for organic substances in sediments from various environments (Henrichs, 1993).

*: 1.1-2%, 3mm/yr.

** : red clay and carbonate ooze, oxic,
0.05-07%, 1-10mm/1000yr.

*** : red clay, oxic, 0.1-0.4%, 1mm/1000yr.

60-260cmにおけるそれらは $4.1 \times 10^{-4} \sim 1.6 \times 10^{-3}$ /年 (平均 6.8×10^{-4} /年) になる (第9, a 図)。

コア KI-3における有機炭素の分解速度定数はかなりばらついたが, これは厳密にはこのコアにおける有機炭素の分解が一次の反応式に従わないことによるものと考えられる。しかし, コア KI-3における有機炭素の分解速度は, コア188のそれらの約2倍であるという見積りは妥当ではないかと考える。

4.2.2 有機炭素の分解速度と堆積環境

第9, b 図には Henrichs (1993) によるいろいろな環境における有機炭素の分解速度定数を示した。分解速度定数は酸化するか還元のかという環境の違いによるよりも, 湾か外洋か又は深海かという違いに支配されているように見受けられる。Henrichs (1993) によると, 有機炭素の無機化の速度と無機化される量は, 湾などの堆積速度が大きいところで大きく, 堆積速度の小さい深海で小さい。本海域のコアにおける有機炭素の分解速度定数は湾

と深海との中間の値になる。前述のように日本海の底層水は酸素に富んでおり, 最上トラフにおいては表層に酸化層が認められる。しかし, 一般にあらゆるコアにおいて, 数センチメートル (最上トラフでは約5cm) で酸素がなくなり, それ以深では有機物は嫌氣的に分解される。埋没してしまえば Kristensen and Blackburn (1987) が述べているように, 有機物の供給量と堆積物が似ていれば酸化的環境と還元的環境における分解速度定数の差は小さい。したがって, コア188とコア KI-3における分解速度定数の差は温度と堆積物の違いに由来するものが大きいと考える。

分解速度定数は温度が一定ならば時間に反比例するが, 温度の関数であるので, 温度が高ければ分解速度は大きくなる。また, 一般に有機化合物は粘土鉱物とむすびついて安定化すると考えられており, アミノ酸などは粘土質堆積物中において分解が遅い (Terashima, 1991)。したがって, 堆積物の種類は有機物の分解速度を規制し

ている要素の一つであり、両コアの底質の違い (コア188:粘土, コアKI-3:シルト) が有機物の分解速度に影響を与えているものと判断される。

4.3 アミノ酸-炭素と炭水化物-炭素の分解速度

コア188とKI-3について、(1)式を用いて全有機炭素の時と同じ条件でアミノ酸-炭素の分解速度定数を求めた。アミノ酸含有量はかなりばらついたので、コア188は深度5cmと7cmの値を除き、コアKI-3はアミノ酸の供給量が上下層より多かったと考えられる深度80cmと100cmの値を除いた。その結果、コア188におけるアミノ酸-炭素の分解速度定数は $3.3\text{--}7.1 \times 10^{-4}$ /年 (平均 6.3×10^{-4} /年), コアKI-3のそれらは $1.0\text{--}3.1 \times 10^{-3}$ /年 (平均 1.9×10^{-3} /年) になった (第9, a 図)。

両コアにおける炭水化物-炭素の分解速度定数を、(1)式を用いて全有機炭素と同様の深度 (年代) について求めた。コア188における炭水化物-炭素の分解速度定数は $4.3\text{--}7.5 \times 10^{-4}$ /年 (平均 5.4×10^{-4} /年), コアKI-3におけるそれらは $1.1\text{--}2.1 \times 10^{-3}$ /年 (平均 1.5×10^{-3} /年) となった。

コア188とコアKI-3において分解速度定数の大きさは、全有機炭素 < 全炭水化物-炭素 < 全アミノ酸-炭素の順になった。第9, b 図に示したHenrichs (1993) によるいろいろな環境における分解速度定数も同様の順序を示している。コアKI-3のアミノ酸-炭素と炭水化物-炭素の分解速度定数はコア188のそれらの約3及び2.8倍で、アミノ酸や炭水化物などの可溶性成分は大陸棚の方がト

ラフよりおよそ3倍の速さで分解すると考えて差し支えないと考える。

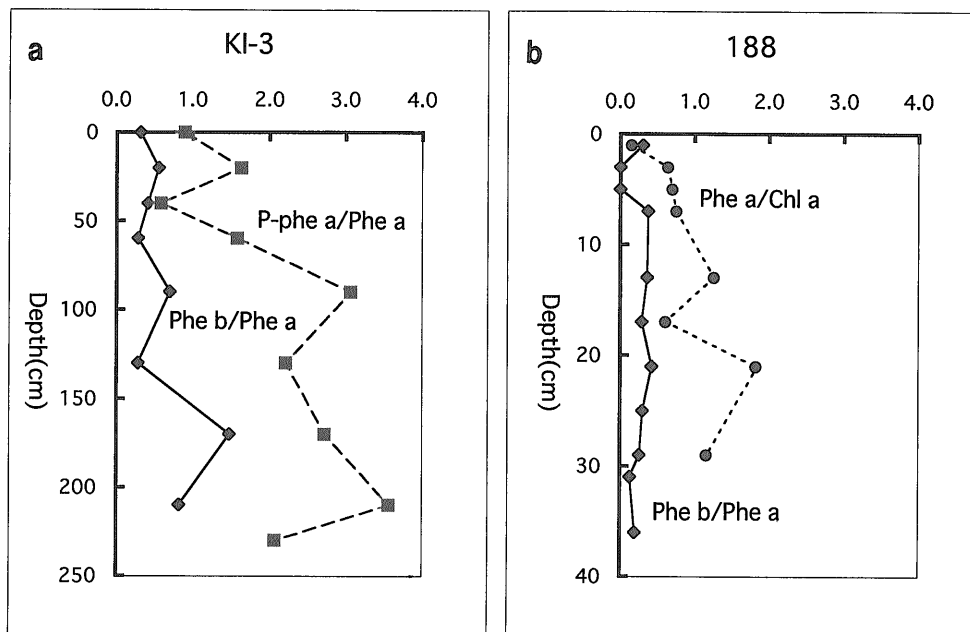
4.4 クロロフィル類の統成作用

クロロフィル類は含有量が非常に少ないことと、ばらつきが大きいことにより、分解速度定数は求められなかった。

第6図に示される様にクロロフィルaは他の成分に比べて急激に減少する。第10, b 図にフェオフィチンa/クロロフィルa比の鉛直分布を示す。変動しているが下部に行くに従ってその比は増加し、明らかにフェオフィチンaよりクロロフィルaの方が速く分解している。Keely and Brereton (1986), 芳竹ほか (1987) や寺島・井内 (1992) も同様な結果を示しており、芳竹ほか (1987) は広島湾から採取したコアのクロロフィル類の鉛直分布より、クロロフィルaからフェオフィチンaへの変化の速度を0.5-0.7年と計算している。

フェオフィチンb/フェオフィチンa比の鉛直分布はコア188では一定の傾向が認められないが (第10, b 図), KI-3においては変動しているが下部へ行くに従って増加している (第10, a 図)。Keely and Brereton (1986) も同様な結果を示し、b化合物よりa化合物の方が不安定であると述べている。

コアKI-3におけるピロフェオフィチンa/フェオフィチンa比は変動しているが下部へ行くに従って増加しており (第10, b 図), 霞ヶ浦, 手が沼 (寺島・井内, 1992), や諏訪湖 (寺島・井内, 1993) においても同様な傾向が



第10図 フェオフィチンa/クロロフィルa, フェオフィチンb/フェオフィチンa, ピロフェオフィチンa/フェオフィチンa比の鉛直分布

Fig. 10 Vertical distribution of Pheophytin a/Chlorophyll a, Pheophytin b/Pheophytin a and P-pheophytin a/Pheophytin a ratios.

認められた。しかし、コア188についてはこのような傾向は認められなかった。芳竹ほか (1987) はフェオフィチン a からピロフェオフィチン a への変化の速度を 75-80年と見積もっている。

クロロフィル a の分解は①クロロフィル a → フェオフィチン a → フェオフォルピド a, ②クロロフィル a → フェオフィチン a → ピロフェオフィチン a の 2 つ経路が考えられており (芳竹ほか, 1987; Keely *et al.*, 1990; 寺島・井内, 1992), 湖においては主として②の経路が想定されている (Keely and Brereton, 1986; 寺島・井内, 1992)。本研究において一部のコアについてクロロフィル a → フェオフィチン a, フェオフィチン a → ピロフェオフィチン a への変化が認められたが, 理論どりの分解経路を確認することが出来なかった。これはクロロフィル類の変化は非常に速いため, 本海域のような沿岸の海洋環境においては, 上記のようなクロロフィルの分解過程は, 主に水圏において進行するものと解釈される。

5. まとめ

大陸棚 (新潟沖) とその沖の窪地 (最上トラフ) の 3 本のコアについて種々の有機物 (有機炭素, 窒素, アミノ酸, 炭水化物, クロロフィル類, n-アルカン, n-脂肪酸, n-アルコール) の分布を調べ, それぞれの環境におけるこれらの有機物の集積と分解過程について考察を行った。

1) 全有機炭素含有量はコア188 > コア126 > コア KI-3 の順に, 全窒素含有量はコア188 > コア126 ≧ コア KI-3 の順になった。最上トラフは陸地に近い窪地で低温であるため有機物が保存されやすく, 一方, 大陸棚にはおいて有機物はトラフよりも供給が多かったと推定されるが, 河川によって運ばれた大量の堆積物により希釈されたと考えられる。

C/N 比はコア188 < 126 < KI-3 の順になっており, 陸に近づくに従って高い値を示した。この事実はトラフにおいては海洋起源有機物の割合が高く, 陸に近づくに従って陸起源有機物の割合が高くなることを示す。

2) アミノ酸-炭素含有量と炭水化物-炭素含有量の全有機炭素含有量に対する割合はコア188 > コア KI-3 であった。蛋白質や炭水化物などの可溶性成分の占める割合は, コア KI-3 の方がコア188 より低く, 陸起源物質を多く含むことを裏付けている。

3) 最上トラフコアからは比較的不安定なクロロフィル a, b が検出され, 新潟沖コアのクロロフィル類は比較的安定なフェオ色素のみであった。トラフにおいては海洋起源有機物の供給が多く, 底層水が低温であるため不安定なクロロフィル a, b の一部は分解を免れたと予想される。

コア188においてはフェオフィチン a / クロロフィル a 比が, コア KI-3 においてはフェオフィチン b / フェオフィ

チン a 比とピロフェオフィチン a / フェオフィチン a 比がコアの深度が増すに従って増加する傾向が認められた。

4) n-アルカンは奇数炭素優位性, n-脂肪酸と n-アルコールは偶数炭素優位性であった。上部 2 試料では低分子化合物が卓越するが, 下部 2 試料においては微生物活動により低分子化合物が失われ, 低分子と高分子側で極大を持つバイモーダル分布を示した。

5) コア188とコア KI-3 の有機化合物の分解速度定数は, 全有機炭素 < 全炭水化物-炭素 < 全アミノ酸-炭素の順に大きくなっていった。コア KI-3 の有機炭素はコア188 の約 2 倍, アミノ酸や炭水化物の可溶性有機化合物は約 3 倍の速度で分解しているものと予想される。両コアにおける有機物の分解速度定数の差は, 主として水温や底質などの違いに起因するものと解釈される。

脂質成分はアミノ酸等の加水分解成分とは異なった挙動をとるように見受けられる。これらの成分についてはさらに研究を行い詳細な検討を加える必要がある。

文 献

- 福島和夫・近藤 寛・落合正宏・上村 仁・鶴崎 実・小椋和子 (1990) 鹿児島県上甕島湖沼群の地球化学的研究 - 1. 予報. 陸水雑, **51**, 261-268.
- Furlong, E.T. and Carpenter, R. (1988) Pigment preservation and remineralization in oxic coastal marine sediments. *Geochim Cosmochim. Acta*, **52**, 87-99.
- Haddad, R.L., Martins, C.S. and Farrington, J.W. (1992) Quantifying diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulating coastal marine sediments. *Org. Geochem.*, **19**, 205-216.
- 秦 健吾・半田暢彦・太田啓一 (1980) 琵琶湖湖底堆積物におけるクロロフィル a の初期続成的変化. 地球化学, **14**, 23-29.
- Henrichs, M.S. (1993) Early diagenesis of organic matter: The dynamics (rates) of cycling of organic compounds. In Engel, M.H. and Macko, S.A., eds., *Organic geochemistry*. Plenum Press, New York, 101-114.
- 平川善行・石渡良志 (1992) 日本海の環境変化に伴う堆積有機物の変動 1, 炭化水素. 日本地球化学会1992年会講演要旨, p. 122
- 池原 研・片山 肇・中嶋 健 (1994) 栗島周辺表層堆積図, 説明書(1:200,000). 地質調査所, 56p.
- 市原優子 (1969) 堆積岩に含まれているアミノ酸の分析法. 地球科学, **23**, 53-62.
- 石渡良志 (1993) 古海洋学への有機地球化学からのアプローチ - 日本海堆積物コアの解析 -. 海洋, **25**, 315-320.

- Ishiwatari, R. Hirakawa, Y. Uzaki, M. Yamada, K. and Yada, T. (1994) Organic geochemistry of the Japan sea sediments-1: Bulk organic matter and hydrocarbon analyses of core KH-79-3, C-3 from the Oki ridge for paleoenvironment assessments. *Jour. Oceanogr.*, **50**, 179-195.
- 金井 豊・池原 研 (1995) 新潟沖大陸棚のPd-210及びCs-137法による堆積速度. 地調月報, **46**, 269-282.
- Kawamura, K. and Ishiwatari, R. (1984) Fatty acid geochemistry of a 200m sediment core from Lake Biwa, Japan. Early diagenesis and paleoenvironmental information. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 251-266.
- Keely, B.J. and Brereton, R.G. (1986) Early chlorin diagenesis in a Recent aquatic sediment. *Org. Geochem.*, **10**, 975-980.
- Keely, B.J. and Prowse, W.G. and Maxwell, J.R. (1990) The Treibs Hypothesis: An evaluation based on structural studies. *Energy and Fuels*, **4**, 628-634.
- Kristensen, E., and Blackburn, T.H. (1987) The fate of organic carbon and nitrogen in experimental marine sediment systems: Influence of bioturbation and anoxia. *J. Mar. Res.*, **45**, 231-257.
- 中嶋 健・片山 肇・池原 研 (1995) 佐渡島北方表層堆積図, 説明書 (1:200,000), 地質調査所, 56p.
- Niino, H., Emery, K.O and Kim, C.M. (1969) Organic carbon in sediments of Japan Sea. *Jour. Sed. Petr.*, **39**, 1390-1398.
- 野村正弘 (1991) 佐渡島周辺海域から得られた表層堆積物中の炭素・窒素含有量. 日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究, 平成2年度研究概要報告, 地質調査所, 173-175.
- 野村正弘 (1992) 山形・秋田県沖日本海から得られた表層堆積物中の炭素・窒素含有量. 日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究, 平成3年度研究概要報告, 地質調査所, 197-202.
- 大場忠道 (1983) 最終氷期以降の日本海の高環境. 月刊地球, **5**, 37-46.
- 大場忠道 (1984) 最終氷期以降の日本海-酸素・炭素同位体比-KH-79-3, C-3コアの解析を中心にして. 月刊地球, **6**, 558-566.
- 大場忠道・赤坂紀子 (1990) 2本のピストン・コアの有機炭素量に基づく日本海の高環境. 第四紀研究, **29**, 417-425.
- Shuman, F.R. and Lorenzen, C.J. (1975) Quantitative degradation of chlorophyll by a marine herbivore. *Limnol. Oceanogr.*, **20**, 580-586.
- Terashima, M. (1991) Abundance of acidic amino acids and non-protein amino acids in carbonates and muddy sediments, and their relationship to diagenetic decomposition. *Chem. Geol.*, **90**, 123-131.
- 寺島美南子・井内美郎 (1992) 霞ヶ浦, 手賀沼堆積物中のクロロフィル類の初期続成分解作用. 地調月報, **43**, 153-164.
- 寺島美南子・井内美郎 (1993) 堆積物中のクロロフィル類の初期続成分解作用. 日本地球化学会1993年会講演要旨集, p.290.
- 寺島 滋・中嶋 健・片山 肇・池原 研・今井登・谷口政碩 (1995) 秋田-山形沖海底堆積物における重金属等の地球化学的研究. 地調月報, **46**, 153-176.
- 矢田 隆・奈良岡浩・平川善行・石渡良志 (1988) 日本海堆積物中のCuO分解生成物 (ヒドロキシ酸). 日本地球化学会1988年会講演要旨集, p. 198
- 横田節也 (1989) 秋田沖表層堆積物の重金属元素. 秋田沖の海底地形と堆積物, 「開口性沿岸海域開発に伴う堆積物汚染予測技術に関する研究」成果報告, 地質調査所, 71-85.
- 芳竹良彰・垣内喜久子・合田四郎・山崎秀夫・重松恒信・西川泰治 (1987) 高速液体クロマトグラフィーによる堆積物中のクロロフィル分解過程の研究. 日本化学会誌, 1987, 678-983.

(受付: 1997年2月27日; 受理: 1997年5月9日)