

海底堆積物における有機窒素化合物の形態と その分解過程*

小 池 勲 夫**

Chemical composition and mineralization of organic nitrogen in marine sediment*

Isao KOIKE**

Abstract: Amino acid nitrogen is a major component of the identified forms of nitrogen in coastal surface sediments, occupying up to two-thirds of total nitrogen in these sediments. Amounts of organic nitrogen in the interstitial waters of Tokyo Bay sediments were a minor fraction of the total nitrogen (ca. 1% in the surface), and this percentage decreased drastically with depth. Total amino acids in the surface sediments occupied ca. 50% of total interstitial organic nitrogen and 40% of the amino acids were free amino acids.

Recently the $^{15}\text{-N}$ ammonium isotope dilution technique has been applied to the study of organic nitrogen degradation in marine sediments. The rates of net and gross production of ammonium can be obtained simultaneously by this method. Previous studies using this approach are summarized with emphasis on their methodology.

1. はじめに

堆積物表層は、陸域から運ばれあるいは水中で生産され沈降して来た有機物質の終着駅であり、堆積物と水中との界面付近では、微生物を始めとする多くの生物群集が、水中から供給される有機物質を基にした食物連鎖を作っている。これら生物群集のエネルギー代謝の結果有機物中の炭素は最終的には炭酸まで酸化される。一方有機窒素化合物の代謝は、有機炭素の代謝と密接な関連を持ちながらも、それぞれの堆積物中の生物の持つ固体の代謝系により制御されている。すなわち有機炭素と有機窒素の分解は、必ずしも平行的には進行せず、またそれぞれの化合物によっても大きな異なりが生じてくる。

アンモニアは有機窒素化合物から最初の無機成分として生成されるものであり、さらに嫌気条件下では分解の最終生成物となる。一方、好気条件下では、アンモニアは亜硝酸・硝酸へと酸化され、さらに嫌気条に移行する

と、これらは窒素ガス、アンモニア等へ還元されて無機窒素サイクルが進行する。堆積物中の無機化過程で生成されたアンモニアの一部は堆積物粒子の表面に吸着され、また一部は間隙水中へ放出される。堆積物は間隙水によって底層水と結びついており、アンモニアの場合多くはその濃度勾配が堆積物の方へ高いので堆積物から水中へ拡散により移動し、さらに生物による代謝を水中で受ける。このように堆積物における窒素循環の中でアンモニアはその中心に位置しており、さらに水中へ回帰したアンモニアは海域での一次生産を支えるもっとも重要な窒素源として機能している。

ここではまず堆積物中の窒素化合物についてその組成や、海域における鉛直分布などについて概要を示した後、アンモニアの代謝を中心とした堆積物中の生物代謝活性についての知見を検討することにする。

2. 堆積物中の窒素化合物

海底堆積物には、極めて多様な結合形を持った窒素化合物が存在している。これらをすべてまとめて測定する方法として従来はケルダール分解法がよく用いられて来たが、近年は乾式法である Dumas 法を応用した元素

* 1985年11月25日受理

Received November 25, 1985

** 東京大学海洋研究所,

〒164 東京都中野区南台 1-15-1

Ocean Research Institute, University of Tokyo,
Nakano, Tokyo, 164 Japan

Table 1. Type of nitrogen in marine sediments.

Total nitrogen	Organic nitrogen	Acid soluble—Combined and free amino acids
		Combined and free amino sugars
	Others	
Inorganic nitrogen	Acid insoluble—Humic substances	
	Others	
		Ammonium, nitrate, nitrite, gaseous nitrogen

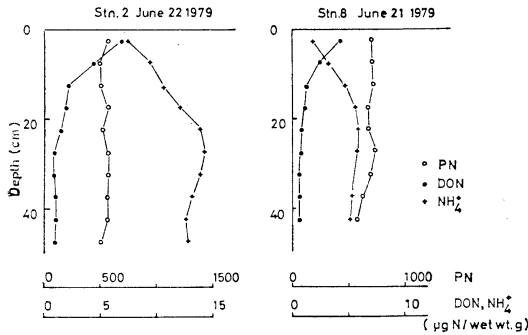


Fig. 1. Vertical profiles of particulate nitrogen (PN), dissolved organic nitrogen (DON) and free ammonium in the two sediments of Tokyo Bay.

分析計により測定されることが多くなって来た。堆積物表層における従来の全窒素測定値を我々の分析値を含めてまとめると、内湾沿岸域では砂質底を除き、約 0.2-0.5% (乾重当り) の値に入り、外洋域に行くに従ってこの値は減少し、深海底では約 0.05% 位までさがる。また同じ海域の堆積物でも表層から深層に向って全窒素の含量は減少し、四国海盆の深海掘削計画で得られた結果では 800m の深さまで減少し続けていることが報告されている (WAPLES and SLOAN, 1980)。

堆積物の全窒素をその化学形態別に区分する試みは、その研究目的により異なるが、Table 1 に一般的な区分法を示した。この内多くの研究者により測定されているのが加水分解されてアミノ酸を与えるアミノ酸態窒素であり、このアミノ酸態窒素が表層堆積物の全窒素に占める割合は、一般に内湾沿岸域が高く、ニューヨーク近海では平均 90% 近い値が示されている (DEGENS and MOPPER, 1976)。外洋域ではこの割合は低下し WHELAN (1977) はバーミューダ沖の 5454 m の表層堆積物中のアミノ酸態窒素は全窒素の 0.4% しかなかったことを報告している。

アミノ糖も堆積物中に存在しているがその割合は堆積物により大きく異なり、アミノ態窒素の約 10% からほぼ等量が検出されている (DEGENS and MOPPER, 1976)。このアミノ糖の割合も沈降してくる有機物の質、例えば

Table 2. Amino acid composition and total amino acids of sediment samples from the Ebro Delta (Spain) (GONZALES *et al.*, 1983).

Amino acid (mol %)	Embayment		Coastal area	
	A	B	A	B
Ornithine	2.6	4.4	3.8	10.7
Lysine	5.8	4.3	9.0	3.2
Histidine	2.9	2.9	6.8	5.4
Arginine	5.0	3.2	4.1	4.6
Total basics	16.3	14.8	23.7	23.9
Aspartic acid	3.0	2.0	4.1	7.4
Glutamic acid	13.0	8.8	10.4	14.1
Total acids	16.0	10.8	14.5	21.5
Threonine	11.1	7.0	8.4	2.9
Serine	7.6	4.8	8.6	10.4
Hydroxyproline	3.1	10.5	3.7	6.1
Proline	3.3	9.0	2.7	3.6
Glycine	15.3	13.2	11.7	4.2
Alanine	5.1	10.2	7.0	5.1
Valine	8.0	4.8	6.6	7.8
Leucine	2.7	2.7	3.9	3.5
Isoleucine	4.2	5.2	6.7	6.3
Total neutrals	60.4	67.4	59.3	49.9
Tyrosine	1.1	1.6	0.7	1.1
Phenylalanine	5.5	1.8	5.3	2.5
Cysteric acid	tr	2.8	tr	tr
Methionine	0.6	0.9	0.7	1.1
Total amino acid (% of dry wt.)	0.72	0.87	0.17	0.20

動物プランクトンにはアミノ糖が多い事などを反映していると考えられている。

さらに堆積物は固相成分と間隙水と呼ばれる液相成分とに分けられるが、窒素化合物はその化合物によってそれぞれへの分配比に大きな異なりがある。例えば有機窒素は固相にその大部分が入るが、無機成分のうち硝酸および亜硝酸イオンの大部分は間隙水成分として検出される。Fig. 1 に東京湾中央部の二つの測点で得られた堆積物中の固相全窒素 (PN)、間隙水有機窒素 (DON)、間隙水アンモニアの鉛直分布を示した (小池・服部, 未発

表)。これらの堆積物は極めて還元的なため、間隙水中の硝酸イオンは、アンモニアの量に比べて無視出来る量である。間隙水中の全窒素は固相にある窒素の約1% ならずであるが、表層 40 cm の間でも DON, アンモニア共大きく変化し、堆積物中の生物活動を敏感に反映して変化する窒素成分であることを示している。

Table 2 に GONZALES *et al.* (1983) により得られたスペインの内湾・沿岸域での堆積物表層の全アミノ酸組成の測定例を示した。得られたアミノ酸組成は多くの場合比較的一定の比率を持つ。すなわち約 60-70% が中性アミノ酸でもっとも多く、酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸が各々 10-20% の割合を占めている。また量的に多いアミノ酸としては glycine, aspartic acid, alanine, glutamic acid などがある。沿岸堆積物のアミノ酸組成比は海洋プランクトン (DEGENS and MOPPER, 1976) に類似しており、堆積物でのアミノ酸の初期分解過程が供給される有機窒素の元来の組成比を保存するようにして起っていることを示唆している。一方、深海底堆積物中では、アミノ酸が脱炭酸を受けた形態の β -alanine や γ -amino butyric acid の量比が多くなることが知られている (WHELAN, 1977)。堆積物の表層から深くなるに従って全窒素量は減少するが、全アミノ酸量もこれに伴ない減少する。噴火湾での MONTANI *et al.* (1980) の分析では表層から 30cm で全アミノ酸は約 60% 減少し、その減少の割合は全窒素の減少とほぼ等しかった。

堆積物中のアミノ酸態窒素の大部分は加水分解によりはじめてアミノ酸として検出されるいわゆる結合体のものであるが、堆積物の中での実際の存在状態についての研究はあまり進んでいない。予想されるこれらの存在状態としては(1)生物体中に存在するもの、(2)有機デトリタス中に存在するもの、(3)デトリタスや粘土鉱物に物理的・化学的に吸着しているもの(これには堆積物中の金属イオンと複合体を作っているものも含まれる)、(4)間隙水中に存在しているもの、等に分けることが出来る。この内(3)に関しては ROSENFELD (1979b) が単体のアミノ酸を使って実験を行い、酸性および塩基性アミノ酸の方が中性アミノ酸より堆積物に強く吸着し、さらにこれらの吸着は粘土鉱物に付着した有機物によるものであることを示唆している。また、同一濃度のアンモニアとアミノ酸の堆積物への吸着を比較した実験では、どのタイプのアミノ酸でも、アミノ酸の方が数倍高い吸着能を示した。堆積物のアミノ酸態窒素の大部分は粒子と何らかの形で関係していると考えられ、事実 ^{14}C -alanine を用いた実験でも現場濃度で与えた alanine の内、堆積物に吸

着された部分は間隙水中に存在する量の 2500 倍にも達した (CHRISTENSEN and BLACKBURN, 1980)。

また、(3)の堆積物中の金属イオンとアミノ酸態窒素の複合体については、DEGENS and MOPPER (1976) が検討している。彼等は EDTA 溶液で堆積物を処理することで、アミノ酸態窒素-金属複合体の量の見積りを行なっているが、アミノ酸の内、aspartic acid, serine, glycine などのはかなりの割合で金属と複合体を作っていた。例えば外洋の好気性堆積物では、aspartic acid の 60-70% が複合体として存在し、しかもその大部分は、単体の aspartic acid であると推定された。一方、嫌気的な堆積物ではアミノ酸態窒素中金属複合体の割合は低く、全アミノ酸の 5-15% がこのような存在状態をとっていると思われる。複合体を作っているアミノ酸態窒素は微生物による代謝を受けにくいと考えられるため、有機窒素の微生物による代謝分解過程において、アミノ酸態窒素の存在状態を明らかにすることは極めて重要である。

堆積物中の生物体に含まれる有機窒素量は、ATP 含量から推定すると堆積物表層で全窒素の 1-5% 位を占めると考えられる。従って、その量はわずかであるが生物体窒素のかなりの部分は微生物による代謝を受けやすい形態の窒素化合物から出来ているので、代謝分解を考える上からは無視出来ない。この生物体に含まれるアミノ酸、特に遊離アミノ酸は、間隙水中に存在する遊離アミノ酸を遠心分離などの方法で抽出する時、生物体から出て来やすいことが指摘されている (JØRGENSEN *et al.*, 1981)。

アンモニアの場合にも、堆積物中において次の三つの存在状態に分けられる。すなわち、(1) Free- NH_4^+ , (2) Exchangeable- NH_4^+ , (3) Fixed- NH_4^+ , である。この内 (2)はイオン交換反応により粘土鉱物あるいは有機物の表面に吸着しているもので、通常 2N の KCl で抽出可能なアンモニア画分をさす。一方、(3)は粘土鉱物の内層に入りこんでいるアンモニアで、フッ化水素処理によりはじめて抽出される部分である。この三つの状態のアンモニアはいずれも動的平衡状態にあるが、Free- NH_4^+ と Exchangeable- NH_4^+ の交換反応速度に比べると Fixed- NH_4^+ との交換は極めておそく、ROSENFELD (1979a) は Fixed- NH_4^+ は 2 日間位では殆んど動かないことを報告している。アンモニアがどの位の割合でこの三つの区画に分配されているかについては、堆積物の鉱物および粒度組成・有機物含量等により大きく変化する。例えばアメリカ、ロングアイランド沿岸の有機物に富んだ泥質堆積物の表層では、Free- NH_4^+ の約 1-2 倍

が Exchangeable+Fixed-NH₄⁺ として存在しており、さらにこの内の 1/2~1/3 が Fixed-NH₄⁺ として含まれている (ROSENFELD, 1979a)。また、デンマークの沿岸域 6 測点での表層堆積物では Free-NH₄⁺ と Exchangeable-NH₄⁺ の割合は 1:1 から 1:9 まで変化している (BLACKBURN and HENRICKSEN, 1983)。

すでに示した様に間隙水中の窒素化合物は量的には極めて少ないが、生物代謝の基質として機能しやすい状態にあること、また、拡散等により水塊と密接に結びついていることからその重要性が認識され、アンモニアの鉛直分布等についてはすでに多くの研究がある。またアミノ酸等の有機組成についても分析例が最近多くなっているが、間隙水中の全窒素と比較した例は極めて乏しい。Fig. 2 は東京湾中央部および北部北大平洋の水深 5270m における堆積物間隙水中のアミノ酸態窒素を間隙水中の全有機窒素、アンモニアの鉛直分布と比較したものである (小池・石塚, 未発表)。東京湾の 0-5 cm 層では全有機窒素の内約 50% がアミノ酸態窒素であり、さらにその内の 40% が遊離アミノ酸からなっている。全有機窒素中にアミノ酸態窒素の占める割合は深さと共に減少して

いく傾向にあるが、70-75 cm 層においても 30% 以上となっている。一方、外洋堆積物では、間隙水中の全有機窒素は東京湾の 1/5 に減少しているが、この内アミノ酸態窒素の占る割合は約 20-40% とあまり変化せず、さらにそのかなりの部分が遊離アミノ酸であることは、堆積物中における微生物のアミノ酸の代謝を考える上で興味深い。

間隙水中のアミノ酸組成の一例として東京湾堆積物での、全アミノ酸および遊離アミノ酸の組成を Table 3 に示した。表層 0-5 cm における遊離アミノ酸は valine, alanine, aspartic acid, glycine の順で多く、中性アミノ酸が大部分を占めるのに対して、全アミノ酸の組成では、glutamic acid, valine, aspartic acid, glycine と中性、酸性アミノ酸が同じ位の割合で存在していた。一方 55-60 cm 層では遊離アミノ酸、全アミノ酸の組成比は比較的近いことがわかる。HENRICHS and FARRINGTON (1979) は、堆積物中の遊離アミノ酸の組成を比較して、好氣的代謝の活発な堆積物では alanine, glycine, aspartic acid が多く、逆に嫌氣的代謝の進んだ堆積物では、glutamic acid, β-amino glutamic acid が多くなることを報告している。東京湾の堆積物では遊離アミノ酸として valine が全層にわたって多量に検出されたが、それを除くと、HENRICHS 等の報告と同様の傾向を示していた。

この東京湾堆積物では表層 0-5 cm の間隙水中の全有機窒素濃度は表層アンモニア濃度の 2 倍以上であり、一方底層水中の溶存有機窒素濃度は約 10-20 μg at. N/l と堆積物表層よりはるかに低い。このことは堆積物から底層水へアンモニアばかりでなく、遊離アミノ酸をも含む溶存有機窒素が溶出していることを示唆している。事実 CHRISTENSEN *et al.* (1983) は、アメリカ東海岸の内湾でベルジャーを用いて堆積物からのアミノ酸態窒素の溶出を測定し、これらの溶出がアンモニアの溶出を大幅に越す場合があることを報告している。

3. 堆積物中の有機窒素の分解速度

堆積物中の有機窒素の分解過程は、有機窒素そのものが極めて多様な化合物からなり、さらにこれらを代謝する生物群集も微生物から大型ベントスまで含まれるため、その解析は容易ではない。現在までに行なわれた研究法として、(1)堆積物中の全有機窒素量の鉛直分布から一次元の分解モデルをたてて分解速度を推定するもの (BERNER, 1974)、(2)堆積物からのアンモニア等有機窒素の分解産物の溶出をベルジャー等により直接測定し、その量から有機窒素の分解速度を求めるもの、(3) ¹⁴C や

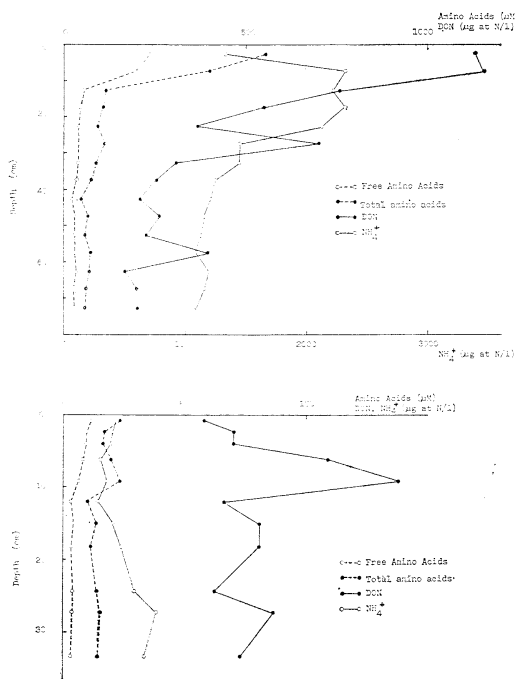


Fig. 2. Vertical profiles of total organic nitrogen, total and free amino acids and ammonium of the interstitial waters in the Tokyo Bay sediment (upper fig.) and Pacific Ocean (39°58'N, 245°26'E) sediment (lower fig.).

Table 3. Amino acid composition of interstitial waters of sediment samples from Tokyo Bay.

Amino acid	Depth			
	0-5 cm		55-60 cm	
	Total	Free	Total	Free
	($\mu\text{M}/\text{liter}$)			
Ornithine	1.71	0.47	0.16	0.14
Lysine	5.13	2.12	0.81	0.38
Histidine	1.69	0.00	0.20	0.00
Arginine	2.26	0.00	0.49	0.20
Total basics	10.8 (1.9%) ^a	2.59 (1.1%)	1.66 (2.3%)	0.72 (2.6%)
Aspartic acid	58.7	25.4	8.49	1.67
Glutamic acid	183	16.5	12.2	4.45
Total acids	242 (43%)	41.9 (18%)	20.7 (28%)	6.12 (22%)
Threonine	26.8	19.8	4.86	1.69
Serine	27.5	18.5	4.49	1.69
Hydroxyproline	nd	nd	nd	nd
Glycine	50.0	23.4	9.05	2.42
Alanine	72.3	45.4	9.52	3.30
Valine	77.9	54.1	8.00	4.00
Leucine	11.5	4.51	3.37	1.79
Isoleucine	13.3	6.46	3.03	1.54
Total neutrals	280 (50%)	172 (72%)	42.3 (58%)	16.4 (60%)
Tyrosine	5.92	0.00	1.47	0.56
Phenylalanine	0.40	0.43	0.85	0.85
γ -amino butric acid	10.3	4.55	0.45	0.30
Total amino acid and other primary amine	556	238	72.7	27.5

^a Fraction (%) in total amino acids and other primary amines are given in parentheses.

¹⁵N でラベルした有機窒素化合物の代謝速度を堆積物中で測定するものや、¹⁵N でラベルしたアンモニアの同位体希釈法により、堆積物中でのアンモニアの生成速度を推定する方法などが試みられている。ここでは最後の¹⁵N-アンモニアを用いた実験的手法による解析を中心にして有機窒素の分解過程を検討することにする。

有機窒素化合物の主なものは蛋白質、アミノ酸であるが、このアミノ酸からアミノ基がはずれてアンモニアが遊離生成される代謝系は大きく分けて次の二つに分けられる。その一つはアミノ基がとれてケト酸が残るもので、アミノ基転移、脱水素の脱アミノ、酸化脱アミノなどの反応がある。もう一つは、脱炭酸が始めに生じアミンが出来、次にアミン酸酸化酵素によりアンモニアが遊離する代謝系である。自然界では前者によるアンモニアの生成が大部分であると考えられている(勝沼, 1976)。しかしながら、いずれの代謝系をとるにしても生体内におけるアンモニアの生成、とりこみは、糖、脂肪酸、有機酸など

の炭素代謝と必然的に結びついている。従って¹⁵N-アンモニアを用いてそのとりこみとアンモニアの生成を測定することは、堆積物中の生物の窒素代謝と炭素代謝を考える上で重要な意味を持っている。

堆積物での¹⁵N-アンモニア同位体希釈法による有機窒素代謝の研究は BLACKBURN (1979) により始めて行なわれた。この方法の原理は、堆積物中に¹⁵N でラベルしたアンモニアを加え、現場に近い条件で放置すると堆積物中での生物活動により、有機物から¹⁵N/¹⁴N 比が自然存在比0.37%に近いアンモニアが生成され、堆積物中のアンモニアの¹⁵N/¹⁴N 比が希釈される。一方では付加された¹⁵N/¹⁴N 比を持つアンモニアが生物によりとりこまれて有機化されたり、酸化されたりしてアンモニアの絶対濃度が減少する。この後者の場合はアンモニアの同位体比はほとんど変らない。従って、堆積物に¹⁵N-アンモニアを加えた直後と一定時間放置した後の堆積物中のアンモニア濃度の変化、およびそのアンモニア中の

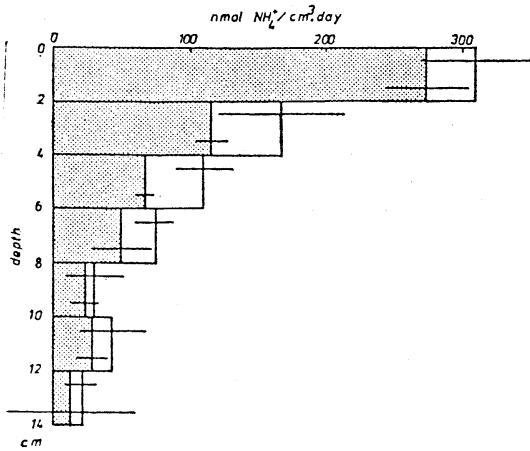


Fig. 3. Depth profile of mean rate of net (stippled) and total (stippled + nonstippled) ammonium production for four cores in Limfjord sediments. SDs are indicated. (BLACKBURN, 1979).

$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比を測定することにより、アンモニアの生成・消費速度さらにその回転速度を推定することが出来る。Fig. 3に BLACKBURN (1979) により測定されたデンマークの沿岸堆積物における嫌気条件下でのアンモニアの総生成速度および純生成速度の鉛直分布を示した。堆積物重さ当りのアンモニアの総生成量は、ほぼ指数関数的に減少している。また、総生成速度と純生成速度の差はアンモニアのとりこみ速度に対応する。この活性も表層の方が高いが、中層 12-14 cm でも生成したアンモニアの 30% 近くが再び有機化されている。BLACKBURN 達はこの手法を用いて堆積物におけるアンモニア代謝の季節変化 (BLACKBURN, 1980) や、海域のちがひによるアンモニア代謝の異なり (BLACKBURN and

HENRICKSEN, 1983) などの研究を行なっている。彼等はデンマークのフィヨルドでの年間を通じての測定で、アンモニアの生成速度は $3^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ まで変化する堆積物の温度と良い相関にあることを見出した。一方アンモニアのとりこみは 4 cm 以深で顕著であり、水温上昇時の 5 月から 7 月にかけてと水温低下時の 9 月頃においてアンモニアの純生成量がマイナスになる、すなわち堆積物中のアンモニアが減少する場合も観察された。このアンモニアの生成ととりこみ速度の相対比に関しては堆積物の C/N 比が重要である。事実 BLACKBURN and HENRICKSEN (1983) は、測定された有機窒素化合物の無機化速度および、微生物によるアンモニアのとりこみ速度を用いて微生物の炭素および窒素の代謝モデルを作り、そのモデルで堆積物中有機物の C/N 変化を説明している。

この ^{15}N -アンモニア同位体希釈法は、主にスラリー状にした堆積物を用いて実験が行なわれているが、堆積物のコアーに直接注射器で ^{15}N -アンモニアを少量注入し、その代謝を測定する方法が合わせて検討されている (BLACKBURN and HENRICKSEN, 1983)。泥質堆積物では、この二つの手法での結果はよく一致していたが、砂質堆積物では、スラリー状堆積物の方が有意に高いアンモニア生成速度を与えていた。同様の試みは塩沢地の堆積物を用いた BOWDEN (1984) の研究でも行なわれたが、彼も ^{15}N -アンモニアを堆積物と充分混合した場合、コアーへの直接注入法に比べてアンモニアの生成ととりこみ速度共 1~7.4 倍も高くなることを認めている。 ^{15}N -トレーサーを直接堆積物へ注入する方法は堆積物の 3 次構造をこわさない点ですぐれているが、一方では ^{15}N -アンモニアが堆積物中に均一に分布しているかどうか

Table 4. Rates of ammonia production and consumption of marine sediments estimated by ^{15}N -ammonium dilution method.

Location	NH_4^+		Remarks	References
	production (nmole/cm ³ /day)	consumption		
Limfjord (Denmark) 0-2 cm depth	287-367	22-47	Anaerobic, (17°C)	BLACKBURN (1979)
Danish coast 0-2 cm depth	32-80	12-48	July (4.8-11.8°C)	BLACKBURN and HENRICKSEN (1983)
	72-140	28-90	November (6.4-13.6°C)	
Tidal marsh 5-10 cm	96-727	0-727	From Sept. 80 to Dec. 81	BOWDEN (1984)
Seagrass bed (Alaska, 0-3 cm)	1390-4440	1080-2830	(11°C-17°C)	IIZUMI <i>et al.</i> (1982)

かの保証がなく、これにより低い値が得られる可能性もある。従って ^{15}N -アンモニア希釈法での結果を直接堆積物からのアンモニアの生成溶出速度と比較する場合には注意が必要である。また IZUMI *et al.* (1982) は堆積物有機物へのアンモニアのとりこみ速度を直接測定し、アラスカなどの海草藻場堆積物では、アンモニアの総生成量に対してこれが大きな比率を占めることを報告している。

最後に ^{15}N -アンモニア希釈法で測定された堆積物中のアンモニア生成、消費速度を Table 4 にまとめた。

文 献

- BERNER, R.A. (1974): Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus, and silicon in anoxic marine sediments. p. 427-450. *In: The Sea*, Vol. 5 (E.D. GOLDBERG ed.). John Wiley and Sons, N.Y.
- BLACKBURN, T.H. (1979): A method for measuring rates of NH_4^+ turnover in anoxic marine sediments using a ^{15}N - NH_4^+ dilution technique. *Appl. Environ. Microbiol.*, **37**, 760-765.
- BLACKBURN, T.H. (1980): Seasonal variations in the rate of organic-N mineralization in anoxic marine sediments. p. 173-183. *In: Biogéochimie de la matière organique à l'interface eau-sédiment marin*. Colloq. Int. CNRS 293.
- BLACKBURN, T.H. and K. HENRICKSEN (1983): Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters. *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 477-493.
- BOWDEN, W.B. (1984): A nitrogen-15 isotope dilution study of ammonium production and consumption in a marsh sediment. *Limnol. Oceanogr.*, **29**, 1004-1015.
- CHRISTENSEN, D. and T. H. BLACKBURN (1980): Turnover of ^{14}C alanine in anoxic marine sediments. *Mar. Biol.*, **58**, 97-103.
- CHRISTENSEN, J.P., G.T. ROWE and C.H. CLIFFORD (1983): The possible importance of primary amino nitrogen in nitrogen regeneration by coastal marine sediments in Buzzards Bay, Massachusetts. *Int. Revue ges. Hydrobiol.*, **68**, 501-512.
- DEGENS, E. T. and K. MOPPER (1976): Factors controlling the distribution and early diagenesis of organic material in marine sediments. p. 60-113. *In: Chemical Oceanography*, Vol. 6 (J.P. RILEY and R. CHESTER, eds.). Academic Press, London.
- GONZALES, J. M., J. GRIMALT and J. ALBAIGÉS (1983): Amino acid composition of sediments from a deltatic environment. *Mar. Chem.*, **14**, 61-71.
- HENRICH, S.M. and J.W. FARRINGTON (1980): Amino acids in interstitial waters of marine sedimentary environments. p. 435-443. *In: Advances in Organic Geochemistry* (A.G. DOUGLAS and J.R. MAXWELL, eds.). Pergamon Press.
- IZUMI, H., A. HATTORI and C.P. MCROY (1982): Ammonium regeneration and assimilation in eelgrass (*Zostera marina*) beds. *Mar. Biol.*, **66**, 59-65.
- JØRGENSEN, N.O.G., P. LINDROTH and K. MOPPER (1981): Extraction and distribution of free amino acids and ammonium in sediment interstitial waters from the Limfjord, Denmark. *Oceanol. Acta*, **4**, 465-474.
- 勝沼信彦 (1976): 窒素代謝と排泄. p. 139-154. 日本生化学会編, 生化学実験講座 11. 東京化学同人, 東京.
- MONTANI, S., Y. MAITA and S. FUKASE (1980): Flux of nitrogen compounds in coastal marine sediment and pore water (Funka Bay, Hokkaido). *Chemical Geology*, **30**, 35-45.
- ROSENFELD, J.K. (1979a): Ammonium adsorption in near-shore anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 356-364.
- ROSENFELD, J.R. (1979b): Amino acid diagenesis and adsorption in near-shore anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 1014-1021.
- WAPLES, D.W. and J.R. SLOAN (1980): Carbon and nitrogen diagenesis in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1463-1470.
- WHELAN, J.K. (1977): Amino acids in a surface sediment core of the Atlantic abyssal plain. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 803-810.