房総半島の新生代層に含まれているアミノ酸

市原 優子*・三 梨 昂**

(1969 年 1 月 7 日 受理)

I ま え が き

既報において、大阪沖積層・大阪層群に含まれている有機物・アミノ酸等の分析結果を報告した(市原優子, 1967; 市原優子・市原 実, 1968)。ここでは、房総半島の新生代層に含まれているアミノ酸を分析した結果について報告する。

研究の進め方については東京経済大学井尻正二博士から御助言をいただき、試料採集については東京教育大学藤田至則博士・地質調査所鈴木尉元博士にお世話になった。また大阪市立大学市原実博士は現地での採集作業に協力され、房総半島と大阪の新生代層の対比について意見をよせられた。これらの方がたに厚く御礼申し上げる。

第 1 図 試料の採取地点を示す図

1. 東谷層, 2. 佐貫層, 3. 柿の木台層, 4. 国本層上部, 5. 国本層下部, 6. 梅ヶ瀬層上部, 7. 梅ヶ瀬層下部, 8. 太田代層上部, 9. 太田代層下部, 10. 黄和田層, 11. 安野層, 12. 清澄層, 13. 天津層上部, 14. 天津層下部, 15. 木の根層, 16. 保田層群

II 試料と分析法

房総半島に分布する前期中新世より中期更新世にかけての地層から泥質岩試料を採集し、中新統 6 試料・鮮新統 4 試料・更新統 6 試料を選んで分析試料とした。試料の採取地点を第 1 図に、その地層名・地質年代を第 2 図に示す。

分析法はすでに発表されている(市原優子, 1969)ので省略する。

III 分析結果

第 2 図・第 1 表にアミノ酸含有量とアミノ酸組成の分析結果を示す。

a. アミノ酸含有量

試料 1g に含まれているアミノ酸の量は相模層群の東谷層(中期更新統)で $60 \mu\text{g}$ であるが、古い地層ほど減少する傾向を示し、上総層群の黄和田層(前期鮮新統)では $18 \mu\text{g}$ である。それより古い三浦層群・保田層群(中新統)では減少する傾向がみとめられず、これらの地層のアミノ酸含有量は $10 \mu\text{g}$ 内外である。したがって、房総半島の新生代層に含まれているアミノ酸含有量は上位の層準から下位の層準に向かって減少し、前期鮮新統でほぼ一定値に達し、それより下位の層準では減少しなくなるものと思われる。

b. アミノ酸組成

二次元ペーパークロマト法により 15 試料についてアミノ酸の種類を同定した。同定されたアミノ酸は α -アミノ酸 16 種と γ -アミノ酪酸・アラニンの計 18 種である(第 1 表)。それら 18 種のアミノ酸のうちロイシン・バリン・ γ -アミノ酪酸・ β -アラニン・スレオニン・グリシン・セリン・リジン・オルニチン等は大部分の試料から明瞭に検出される。11 試料については、さらにその一次元ペーパークロマトグラム*をデンシトメーターにかけて(市原, 1969)アミノ酸組成百分率** (重量)を求め、個々のアミノ酸について、アミノ酸組成百分率と地質年代との関係を検討した。その結果、鮮新統・更新統にくらべて中新統の試料にはセリン・スレオニ

* 大阪市立大学理学部地学教室

** 地質調査所

* 長さ 60cm の沓紙を用い、展開を 2 回くりかえした。

** 明瞭に同定できたアミノ酸について求めた概略の含有比である。

第1表 アミノ酸組成を示す表

試料	アミノ酸含有量 μg/g	アミノ酸組成 (重量%)																	
		中																	
		性																	
		Phe	Tyr	Leu	Val	ABuA	Pro	β-Ala	Ala	Thr	Gly	Ser	Hypro	Glu	Asp	Arg	His	Lys	Orn
* 谷層 佐貫層 榑木層 榑木層上部 榑木層下部 榑木層上部 榑木層下部 榑木層上部 榑木層下部 榑木層上部	60.4	11	+	13	10	5	+	4	9	4	14	4	+	4	3	+	7	10	2
	43.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	35.6	○	○	29	17	3	+	2	12	○	13	5	○	1	?	○	○	7	3
	24.0	○	+	○	8	8	+	5	14	○	7	○	○	○	7	+	?	○	○
	28.8	14	12	19	10	4	+	8	7	4	11	2	+	+	+	+	+	13	5
	23.2	13	+	10	9	11	+	7	2	+	14	6	+	5	+	+	11	5	5
	35.0	12	+	18	9	10	+	6	11	+	10	8	+	+	+	+	12	4	4
	28.0	○	+	9	○	10	+	○	7	○	12	○	+	1	?	?	7	○	○
	25.5	22	+	14	13	3	+	2	○	2	12	4	+	+	+	+	+	8	4
	17.5																		
** 貴和田層 安野層 清澄層 天津層 木根層	4.5	6	○	12	10	3	+	4	15	6	15	14	+	+	?	+	+	11	3
	14.8	○	9	13	11	+	+	○	9	15	12	11	+	+	?	+	+	14	6
	6.2	○	+	○	○	○	+	+	12	8	19	9	+	+	+	+	+	○	○
	9.1	14	+	10	10	+	+	+	6	9	15	6	+	+	+	+	+	12	5
	9.0	29	+	8	9	2	+	+	○	9	15	6	+	+	+	+	+	5	5
* 保田層 根層	14.9																		
大阪層群	*** 10~520	7		16	9	7		5	9	3	8	2		4	5	8	8		

Phe: フェニルアラニン, Tyr: チロシン, Leu: ロイシン, Val: バリン, ABuA: γ-アミノ酪酸, Pro: プロリン, β-Ala:

β-アラニン, Ala: α-アラニン, Thr: スレオニン, Gly: グリシン, Ser: セリン, Hypro: ハイドロキシプロリン, Glu:

グルタミン酸, Asp: アスパラギン酸, Arg: アルギニン, His: ヒスチジン, Lys: リジン, Orn: オルニチン, +: 存在する

ことは確実であるけれども, 量が少いかまたは分離が不完全であるために, その相対量を求めなかったもの, -: 存在が確

認できないもの, ?: そのアミノ酸であるとするのに多少の疑問があるもの, ○: 定性だけを行なってその存在を確認したも

の.

* 2 次元ペーパークロマト法によって, 定性だけを行なった試料.

** 安野層からは新鮮な試料がえられず, アミノ酸含有量も少なかったもので, その組成をしらべていない.

*** 大阪層群のアミノ酸組成は 16 試料の平均値である (市原ほか, 1968).

第2図 試料の地層名・地質時代およびアミノ酸含有量を示す図

ンが多く、 β -アラニン・ γ -アミノ酪酸が少ない傾向がみられた。しかし、それ以外のアミノ酸には地質年代と関係をもつような変化がみられない。

IV 大阪層群との比較

房総半島の新生代層についてえられた分析結果を、すでに報告されている大阪層群のボーリング・コア試料の分析結果（市原優子・市原 実, 1968）と比較検討する。

a. アミノ酸含有量

アミノ酸含有量は上位の層準から下位の層準に向かって減少し、ある層準で一定値に達し、それより下位の層準では減少傾向がみられないことを分析結果の項で記したが、この傾向は大阪層群の分析結果にも明瞭にみとめられている。次に、鮮新世と更新世の境を上総層群では梅ヶ瀬層上部と下部の間に、大阪層群では MaO 層準付近にあるものとして、鮮新世以前の地層のアミノ酸含有量を比較すると、試料 1g に含まれているアミノ酸の含有量は房総半島の鮮新統（黄和田層・太田代層・梅ヶ瀬層下部）では 18~35 μg 、中新統（保田層群・三浦層群の各層）では 5~15 μg 、大阪の鮮新統（大阪層群最下部）では 10~20 μg であるから、鮮新世以前の地層では房

総・大阪ともに同程度のアミノ酸を含有することがわかる。大阪の鮮新統である大阪層群最下部は湖成堆積物、房総の鮮新統である黄和田層・太田代層・梅ヶ瀬層下部の各層は遠海堆積物であるから、房総と大阪とは堆積環境が極端に異なる。それにもかかわらず、両者のアミノ酸含有量には大きい違いがみられない。さらに、中新統である保田層群・三浦層群のアミノ酸含有量も房総・大阪の鮮新統の値と比較して大差がない。

次に、更新統のアミノ酸含有量を比較すると、上総層群の梅ヶ瀬層上部から佐貫層にいたる各層では試料 1g 中のアミノ酸含有量は 23~44 μg 、大阪層群の MaO より上位の各層では 20~520 μg であるから、更新統の試料に含まれているアミノ酸の量は房総と大阪とでいちじるしく異なる。そして、その差は新しい地層ほど大きい。たとえば、梅ヶ瀬層上部・国本層のアミノ酸含有量は 23.29 $\mu\text{g/g}$ で、ほぼこの層準に相当すると思われる大阪層群下部では 20~70 $\mu\text{g/g}$ であるから、房総と大阪との差はこの層準附近ではそれほど大きくない。しかし、安全に大阪層群上部に対比される佐貫層のアミノ酸含有量 44 $\mu\text{g/g}$ は、大阪層群 Ma 4 層の 100 $\mu\text{g/g}$ 、Ma 10 層の 520 $\mu\text{g/g}$ と比べるとあきらかに少ない。さらに、大阪層群よりも新しい相模層群の東谷層が示すアミノ酸含有

量 $60 \mu\text{g/g}$ は、大阪層群や大阪沖積層の値*（市原, 1967）から期待される量よりいちじるしく少ない。

更新世以降の地層特に佐貫層や東谷層に含まれているアミノ酸含有量が、大阪層群・大阪沖積層の値から期待される量よりいちじるしく少ない原因については、堆積環境と風化作用の両面から検討する必要がある。前者に原因を求めるならば、有機物の供給に対して無機物の供給が多かったこと、堆積環境が酸化であったために有機物が堆積後急速に分解消失したこと等をあげることができる。一方、後者に原因を求めるならば、固結の進んでいない地層が地表近くにおかれている場合には、そこに含まれている有機物は風化作用によって、急速に分解消失していると考えることができる。もし、地表における風化作用が主因となってアミノ酸含有量が減少しているならば、固結の進んでいない地層に関しては、露頭から採取した試料のアミノ酸含有量は風化の程度に応じて種々の値を示すことになり、地質学的な意味を失う。東谷層の試料はきりひらいたばかりの新しい大きな崖から採取したもので、一般には新鮮な試料といえるものである。それにもかかわらず東谷層のアミノ酸含有量は大阪層群・大阪沖積層のボーリング・コアの値と比較しても、またカリホルニア沖のボーリング・コアの値** (DEGENS *et al.*, 1964; DEGENS, 1965) と比較しても非常に少ない。その原因が堆積環境・風化作用のいずれにあるかを定めることは今後の問題としてのこされる。

b. アミノ酸組成

房総半島の新生代層についてあきらかにされたアミノ酸組成を大阪層群のアミノ酸組成と比較すると、1. 検出されるアミノ酸の種類がシスチンを除いて全く一致し（房総半島の試料から検出されないシスチンは大阪層群においても 19 試料中 2 試料からしか検出されない）、2. 大部分の試料から明瞭に検出される主要なアミノ酸の種類（ロイシン・バリン・ γ -アミノ酪酸・ β -アラニン・アラニン・スレオニン・セリン・グリシン・リジン・オルニチン）が一致している。3. また、房総半島の鮮新世以降の地層のアミノ酸組成百分率は大阪層群 16 試料の平均アミノ酸組成百分率（第 1 表）に類似している。したがって、アミノ酸組成には、堆積盆地・堆積環境の相違が反映されていないことがわかる。

* 大阪沖積層（梅田粘土層）のアミノ酸含有量は約 $1400 \mu\text{g/g}$ である。

** モホール計画によっておこなわれた水深 3720 m における海底ボーリングのコアの分析値。ボーリング深度は 170m、アミノ酸含有量は現世堆積物で $350 \mu\text{g/g}$ 、深度 170 m の中期中新世堆積物で $15 \mu\text{g/g}$ で、埋没深度に対して指数函数的に減少している。

V 未同定ニンヒドリン陽性物質について

第 1 表に示されている 18 種のアミノ酸のほかに、未同定のニンヒドリン陽性物質(a)* が、房総半島の試料の大部分から検出される。この物質(a)はフェノール水(一次元)とブタノール・酢酸・水(二次元)を溶媒として二次元ペーパークロマト法で展開すると、アスパラギン酸と間違いやすい位置に明瞭なスポットをあたえる。(図版 I, A 中セリンの下にあるスポット)。また長さ 60 cm の汙紙を使用して、ブタノール・酢酸・水(4:1:2)で一次元展開を 2 回おこなうと、アルギニンとほとんど同位置に現われる。一方、二次元法でフェノール・水を溶媒とする場合に、アンモニア気相中で展開をおこなうと、アンモニア気相とせずに展開したときアスパラギン酸附近に現われるスポットがアラニンに近い位置に移る(図版 I, B)。すなわち、アルカリ性で展開すると R_f 値(溶媒に対する溶質の移動率)が大となる。したがって未知物質(a)は塩基性物質であろうと思われる。同様の性質をしめすスポットが大阪層群のペーパークロマトグラムからも検出されている(図版 I, C・D)ので、この物質(a)は堆積岩の中に広く存在している可能性がある。

VI ま と め

房総半島の新生代層から採取した泥岩 16 試料(前期中新世～中期更新世)についてアミノ酸含有量を、また、そのうちの 11 試料についてアミノ酸組成百分率を測定した。そして、その結果を大阪層群についてすでに報告されている結果と比較した。この研究によってあきらかになったことは次のとおりである。

1. アミノ酸含有量は上位の層準から下位の層準に向かって減少し、前期鮮新統ではほぼ一定値に達し、それより下位の層準では減少しなくなる。

2. ペーパークロマト法によって同定されたアミノ酸の種類は 18 種である。アミノ酸組成百分率と地質年代との関係を検討すると、鮮新統・更新統の試料に比して、中新統の試料にはセリン・スレオニンが多く、 γ -アミノ酪酸・ β -アラニンが少ない。

3. 房総半島の新生代層から採取した試料のアミノ酸分析結果を、大阪層群のボーリング・コア試料についてえた結果と比較すると、a. 鮮新世以前の地層は房総・大阪ともに同程度のアミノ酸含有量をしめす。しかし、更新統のアミノ酸含有量は房総の方が少なく、その差は新しい地層ほど大きい。この原因は堆積環境と風化作用

* 図版中に記号 a で示した。

の両面から検討する必要がある。b. アミノ酸の種類は房総の試料と大阪の試料とではほぼ一致し、その上、鮮新世以降の地層にかぎれば、アミノ酸組成百分率も類似している。したがって、アミノ酸の組成には堆積盆地堆積環境の相違が反映されていない。

4. 房総半島の試料からは、その大部分に未同定のニンヒドリン陽性物質（図版中のa）が検出される。この未同定物質（a）はフェノールによる展開をアンモニア気相中でおこなうと、アンモニア気相とせずに展開した場合とくらべて R_f 値が大となるので、塩基性物質であろうと思われる。同様の性質を示す物質が大阪層群からも検出されているので、未同定物質（a）は堆積岩に広く存在している可能性がある。

文 献

- DEGENS, E. T. (1965), *Geochemistry of sediments*. p. 206—224, Prentice-Hall.
- , REUTER, J. H. and SHAW, K. N. F. (1964), Biochemical compounds in off shore California sediments and sea waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 45—66.
- 市原優子 (1967), 沖積層に含まれているアミノ酸. 地質雑, vol. 73, p. 247—254.
- (1969), 堆積岩に含まれているアミノ酸の分析法. 地球科学, vol. 23, p. 53—62.
- ・市原 実 (1968), 大阪層群の泥質堆積物に含まれているアミノ酸. 地質雑, vol. 74, p. 233—238.

Amino Acids in Cenozoic Sediments of the Boso Peninsula

Yuuko ICHIHARA and Takashi MITSUNASHI

(Abstract)

The total amount of amino acids and the amino acid composition were investigated on the samples prepared from the Cenozoic muddy sediments of the Boso Peninsula (upper Miocene~middle Pleistocene). The results are as follows.

1. The total amount of amino acids ($\mu\text{g/g}$) in the samples tends to decrease with the geological age up to Pliocene, but the value seems to be roughly constant in the Miocene samples.

2. Eighteen amino acids were identified from the samples by paper chromatography after acid hydrolysis, and all agreed with those in the samples of the Osaka

Group (late Pliocene~Pleistocene).

3. In addition to those amino acids, an unidentified Ninhydrine-reacting compound (a) is always detected in the samples tested. Since the compound was detected also in the sediments of the Osaka Group, this may be extensively distributed in sedimentary rocks.

4. Compared with the relative amount of amino acids in the Pliocene and Pleistocene sediments, the amount of serin and threonine is large and that of γ -aminobutyric acid and β -alanine is small in the Miocene sediments.