

本邦新生代石灰岩に含まれるアミノ酸

寺島 美南子* 田中 峰雄**

Amino Acid in the Cenozoic Limestone from Japan

Minako TERASHIMA and Mineo TANAKA

Abstract

The writers have studied the distribution of the amino acids in the Recent corals and algae, the raised coral reefs and the Pleistocene limestone from Kikai-jima, and the Miocene limestone from the Sagara district. The results are summarized as follows:

The concentration of total amino acids is scattered widely in the Recent biogenetic carbonates. Total amino acids decrease rapidly with the geologic age.

The recent calcareous materials and the Pleistocene limestone contain protein comprised in large parts of the acidic amino acids, aspartic and glutamic acids. At least 20 percent of total amino acids is aspartic acid in the calcareous materials. The concentration of aspartic acid shows the rapid decreasing with the geologic age. The amino acid composition in the Miocene limestone is very similar to that in argillaceous rocks. β -alanine and γ -aminobutyric acid have not been detected in the Recent corals and algae. The small amount of these amino acids has been found in the Kikai-jima samples. β -alanine and γ -aminobutyric acid are not abundant in calcareous materials as compared with those in the argillaceous sediments.

The ratio of alloisoleucine to isoleucine for all Kikai-jima samples is 0-0.59. The average of Allo/iso ratio in the same stratigraphic unit increases progressively with the geologic age.

要 旨

現世さんごと石灰藻、喜界島の隆起さんご礁と更新世の石灰岩、相良の中新世の石灰岩に含まれるアミノ酸の分布を調べた。

総アミノ酸含有量は、現世の生物源炭酸塩においては、非常にばらつきを示している。アミノ酸総量は、時代とともに急激に減少する。

現世炭酸塩物質および更新世の石灰岩は、大部分が酸性のアミノ酸のアスパラギン酸とグルタミン酸からなっている。少なくとも、炭酸塩物質においては、総アミノ酸含有量の 20 パーセントは、アスパラギン酸である。アスパラギン酸含有量は、地質時代が古くなるとともに、急激に減少の傾向を示している。中新世の石灰岩のアミノ酸組成は、粘土質堆積岩の組成に非常に類似している。

β -アラニンと γ -アミノ酪酸は、現世さんごと石灰藻においては検出されない。これらのアミノ酸のごく少量が、喜界島の試料において検出された。 β -アラニンと γ -アミノ酪酸含有量は、粘土質堆積岩におけるほど多くはない。

喜界島試料における L-イソロイシンに対する D-アロイソロイシン比は、0-0.59 の間に分布している。同一層序内の Allo/iso 比の平均値は、地質時代が古くなるとともに増加している。

1. ま え が き

炭酸塩岩は、地球上の全堆積岩の 25-35% を占めている。多くの炭酸塩岩は直接、間接的に生物起源のものである。古くは無機的に沈殿したとされた non skeletal carbonate sediments でさえも、現在では、多くの研究者達が、その沈殿に有機物が重要な役割を果していると考えている (LOWENSTAM, 1955; LOWENSTAM et al., 1957; MITTERER, 1968, 1972)。

* 技術部

** 東海大学理学部 (現佐原市役所公舎課)

現在さんご礁は、熱帯から亜熱帯の潮間帯から亜潮間帯にのみ発達する。すなわち、かなり限られた地理的環境で生成するものと考えられる。現世炭酸塩物質中の有機物は、大半がたんばく質物質から成り立っている。これらのたんばく質物質は、上記のような限られた環境で集積し、保存され、炭酸塩という限られた環境下で続成変化を受ける。

一方、礁複合岩体は、多種類の生物の遺骸の集まりであり、炭酸塩碎屑物の集まりであるという多様な一面を持っており、岩石学的にも、古生物学的にも均一でない。著者らは礁性の石灰岩が集積し、固結し、続成作用を受けるなかで、アミノ酸組成がどのように変化するかについて、地球化学的考察を行った。

わが国は、周知のように、地理的条件からいっても、新生代石灰岩の産出は非常に限られているので、系統的に試料採集ができなかったのはやむをえない。したがって、研究対象として、現世から更新世にわたって分布している喜界島石灰岩(琉球石灰岩)と、第三紀中新世の相良石灰岩を選んだ。

喜界島は、琉球弧の一部奄美群島に属し、鹿児島県南西方洋上約 200 km に位置しており、北東-南西方向にのびる長さ 14.3 km, 最大幅約 6.5 km の島である。

喜界島の基盤は、鮮新世の早町層で、主として灰色がかったシルト岩、砂岩の互層からなる。琉球石灰岩は早町層の上位にあり、主に造礁さんごおよび深海さんごからなるほか、藓虫類、石灰藻、有孔虫の化石を多く含んでいる。白色ないし淡黄色の堅硬緻密な石灰岩からなっているが、ときに、孔隙に富んだ相鬆なものもある。隆起さんご礁は、島の周囲をかこみ、最低位段丘を形成している。主として、造礁さんごからなるが、有孔虫類、藓虫類の化石や海棲貝化石を含んでいる。

小西(1967)は同位体測定によって、次の4つに分割している。

Stratigraphic unit	Radiometric age (y) (²³⁰ Th/ ²³¹ Pa)
Raised coral reefs	5,000- 6,000
Araki limestone	40,000-45,000
Younger limestone	55,000-70,000
Older limestone	>200,000

同地区の微量元素の地球化学的研究は、すでに、FUJINUKI (1970) によって報告されている。

相良地区は御前崎の北方 20 km, 静岡県榛原郡相良町に位置する。相良地区は第三系の石灰岩としては、比較的規模が大きく、また、同地区はかつてわが国における太平洋側唯一の石油産地として知られた。

この地区の第三系中新統に属する地層は、大井川層

群、相良層群、掛川層群からなっている(横山, 1963)。

大井川層群は、下位の女神累層と上位の蓬来累層に分けられる。女神累層は、下部の砂岩層と上部の無層理泥岩層からなり、この両者の境に相良石灰岩が存在する。石灰岩体は、塊状または、レンズ状をなして点在する。

相良石灰岩は、白色・淡黄色・灰白色を呈し、石灰藻・さんご・有孔虫・二枚貝などの化石を多く含んでいるが、とくに、石灰藻が多い。大型有孔虫の *Lepidocyclina nipponica*, *L. angulosa*, *L. perovnata* などから、中新統中-下期のものとされている。小西(1970)は、生相(ことに藓虫動物)から、熱帯礁性型のものであることを指摘している。

相良石灰岩の微量元素についての地球化学的研究は、すでに、藤貫ら(1975)によって報告されている。

本研究を行うにあたり、試料採集には、鉱床部岡野武雄技官、富樫幸雄技官にご協力いただいた。化学課藤貫正技官には、本稿の校閲を得、数多くの有益な助言をいただいた。これらの方々には心からお礼申上げる。

2. 試料

現世生物源炭酸塩試料は、下記のさんご4試料と石灰藻3試料とであるが、海岸または海底から採取した。

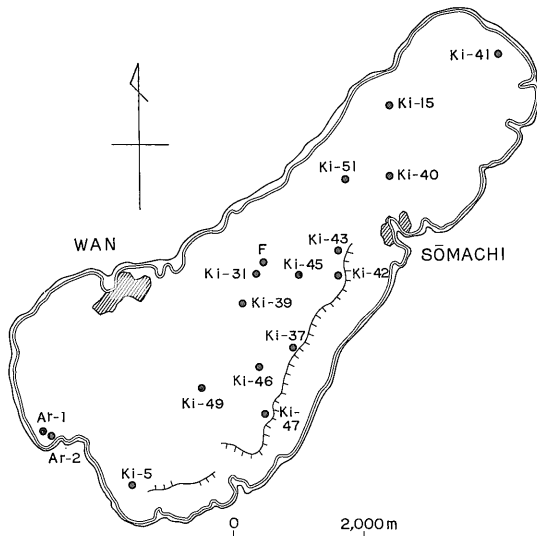
- Co-1 *Echinophyllia aspera*
- Co-2 *Caryophyllia compressus*
- Co-3 *Leptastrea purpurea*
- Co-4 *Fungia* sp.
- Al-1 *Lithophyllum* sp.
- Al-2 *Pahyarthron cyetaceum*
- Al-3 Unknown

現世生物源炭酸塩試料は5-10メッシュに砕き、30分間超音波洗浄装置によって水で洗浄し、70°Cで5時間乾燥させる。次にメノウ乳鉢で100メッシュ以下に粉砕し、70°Cで5時間乾燥して分析に供した。

喜界島試料の採取地点を第1図に示す。現世さんご1試料(Ar-1)、隆起さんご礁3試料(Ar-2, Ki-15, Ki-41)、Younger limestone 3試料(Ki-5, Ki-40, Ki-49)、Older limestone 9試料(Ki-31, Ki-37, Ki-39, Ki-42, Ki-43, Ki-45, Ki-46, Ki-47, Ki-51)である。

相良石灰岩の試料採取地点を第2図に示す。男神岩体から2試料(M-1, M-2)、女神岩体から7試料(W-7, W-9, W-12, W-13, W-14, W-16, W-18)である。

石灰岩試料は、風化していない新鮮な部分を露頭から採取した。カッターで表面をとり除き、2N塩酸で洗い、水で洗浄したのち乾燥する。次に、ジョークラッシャーで粗砕し、ボールミルに入れ、8-9時間粉砕して100メ



第1図 喜界島の試料採取位置図

ッシュ以下の粉末試料とし、さらに、これを70°C、5時間乾燥して分析試料とした。

3. 分 析

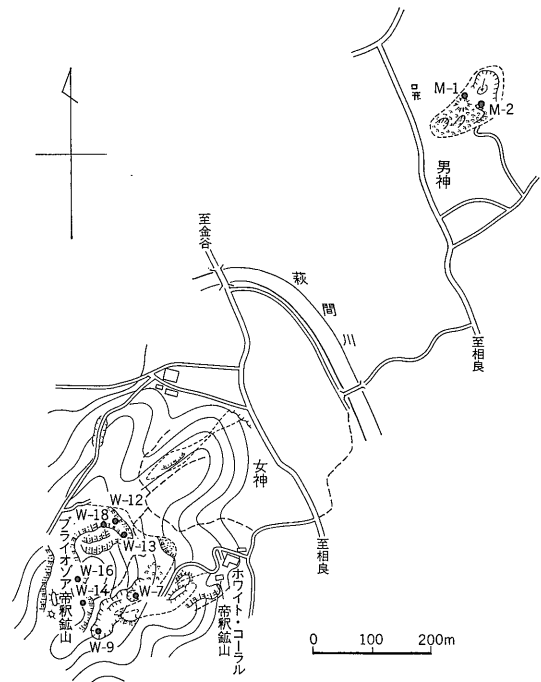
粉末試料 0.3-10 g を 6 N 塩酸に溶かし、110°C で、24 時間加水分解を行う。ロータリーエバポレーターで減圧して、塩酸を十分取除いたのち、強酸性陽イオン交換樹脂に吸着させる。つぎに、2 N アンモニア水でアミノ酸を溶出させ、ロータリーエバポレーターを用いて、アンモニアを取除く。このようにして得られたアミノ酸試料を 1/100 N 塩酸に溶かし、日本電子 5 AH 型アミノ酸アナライザーによって、アミノ酸の分離と定量を行う。塩基性のアミノ酸は、陽イオン交換樹脂を充填した 0.8×15 cm カラムを用い、pH 5.28 のクエン酸ナトリウム緩衝液で分離する。中・酸性のアミノ酸とアミノ糖は、0.8×70 cm カラムにより、pH 3.25, 4.25, 4.80 のクエン酸ナトリウム緩衝液を用いて分離する。チャート上に記録されたアミノ酸のピークと、標準物質のそれと比較することによって、アミノ酸の同定と濃度の計算とを行った。

4. 結 果

4.1 現世さんご

分析結果を第1表に示す。

現世さんご中の総アミノ酸含有量は、1.443-6.188 $\mu\text{M/g}$ (170.3-752.8 $\mu\text{g/g}$) の間に分布している。Co-4 は、海底より採取したものであるが、他の試料に比べて総アミノ酸含有量が非常に少なくなっているほか、アスパラ



第2図 相良地区の試料採取位置図

ギン酸が著しく減少している。

塩基性のアミノ酸含有量は非常に少なく、ヒスチジンとアルギニンは検出されないか(総アミノ酸含有量の2.9-4.4%)、検出されても痕跡程度である。

Co-4 試料を除いた他の試料においては、酸性アミノ酸のアスパラギン酸が最も多く、ついでグルタミン酸が多く含まれている。酸性アミノ酸の総アミノ酸含有量に対する割合は、28.5-49.4% を占めている。

酸性アミノ酸について、構造の最も簡単なグリシンが比較的多く含まれている。

含硫アミノ酸について、シスチンは少量(1.2-3.6%)検出されるが、メチオニンはほとんど検出されない。

非たんぱく質構成アミノ酸¹⁾のβ-アラニン、γ-アミノ酪酸、D-アロイソロイシン²⁾は、いずれの試料からも検出されなかった。

アミノ糖は Co-1 と Co-4 から、それぞれ 18.1, 21.7 $\mu\text{g/g}$ 検出された。両方とも検出量はグルコザミン<ガラクトザミンである。

注1) たんぱく質以外から分離されるアミノ酸で、天然における存在が確認されているアミノ酸の数は約260である。このうち、自然界に広く分布する非たんぱく質構成アミノ酸は、α-アミノ酪酸、γ-アミノ酪酸、β-アラニンなどである。

注2) L-イソロイシンの光学異性体の一つである。L-イソロイシンを加熱するかアルカリでラセミ化することによって生ずる。

第1表 現世さんごと石灰藻のアミノ酸組成
Amino acid composition of the recent coral and algae.

amino acid (%)		Co-1	Co-2	Co-3	Co-4	Al-1	Al-2	Al-3
塩基性	Ornithine+Lysine	2.7	3.0	2.9	4.1	7.4	4.7	4.8
	Histidine	1.3	—	+	—	1.2	1.3	0.4
	Arginine	0.5	—	+	—	4.6	3.4	8.0
酸性	Aspartic acid	29.2	40.0	30.5	4.7	14.2	15.9	31.1
	Glutamic acid	16.0	9.4	15.4	23.8	11.1	12.4	9.3
中性	Threonine	4.8	3.2	3.2	5.6	6.1	5.4	5.2
	Serine	5.1	7.1	4.0	7.6	6.7	6.3	3.4
	Proline	7.3	3.9	5.3	6.0	5.3	4.3	4.6
	Glycine	9.7	12.5	7.8	13.7	6.7	4.5	7.8
	Alanine	4.2	5.2	6.7	5.5	6.7	8.0	6.8
	Valine	4.4	4.2	6.5	7.3	7.5	9.5	6.5
	Allo-isoleucine	—	—	—	—	—	0.2	0.2
	Isoleucine	2.8	3.0	3.6	4.9	4.6	5.4	2.7
	Leucine	4.8	5.0	7.3	7.7	6.7	8.4	5.0
	Cystine	2.2	2.7	2.3	3.6	1.2	1.3	—
	Methionine	0.2	+	—	+	0.1	0.9	+
	Tyrosine	1.9	—	1.4	1.4	4.7	2.9	0.9
	Phenylalanine	2.8	1.0	3.3	4.0	5.3	5.3	3.5
	β -Alanine	—	—	—	—	—	+	—
γ -Aminobutyric acid	—	—	—	—	—	0.1	—	
Total (μ M/g)		6.188	2.334	3.699	1.443	35.56	153.1	5.489
(μ g/g)		752.8	273.8	451.2	170.3	4,401	19,027	672.5
Allo/ilo		—	—	—	—	—	0.03	0.07
amino sugar (μ g/g)								
Glucosamine		6.6	+	+	3.8	59	49	4.5
Galactosamine		11.5	+	+	17.9	+	+	—
Total		18.1	+	+	21.7	59	49	4.5
$\frac{\text{amino sugar}}{\text{amino acid}}$		0.024	—	—	0.127	0.013	0.003	0.007

さんごについてアミノ酸分析を行った例は非常に少ない。YOUNG (1971) は、14種のさんごについてアミノ酸分析を行っている。試料の pre-preparation が異なるが、彼らの得た値は、われわれが得た値よりも、アスパラギン酸(総アミノ酸含有量の19%)とグルタミン酸含有量が少なく、グリシン含有量が多い。われわれが分析を行ったさんごのクロマトグラムは、MITTERE (1972) の得た *Agaricia* と *Pleaura* のクロマトグラムと良い一致を示している。

4.2 石灰藻

分析結果を第1表に示す。

総アミノ酸含有量は 5.489-153.1 μ M/g (672.5-19,027 μ g/g) の間にあり、非常にばらつきを示す。しかし、アミノ酸組成については、酸性アミノ酸を除き、非常に良い一致を示している。

アスパラギン酸がやはり最も豊富なアミノ酸である。次に、グルタミン酸が多く含まれている。Al-1 と Al-2 のアスパラギン酸は全体の約 14-16% を占めているが、

Al-3 は 31.3% で、他の 2 試料の約 2 倍の値を示している。石灰藻についてのアミノ酸の研究はやはり非常に少ない。MITTERER は、Bermuda から採取した *Penicillus* sp. のアミノ酸分析を行っているが、この中の酸性アミノ酸は総アミノ酸含有量の 44.4% を占め、われわれの得た Al-3 の分析値に近似している。

塩基性のアミノ酸は、さんごに比べ多く、総アミノ酸含有量の 9.4-13.2% を占めている。芳香族アミノ酸のチロシンとフェニールアラニン、さんごにおけるよりも多く含まれている。グリシンは二枚貝、さんごや堆積物中においては最も豊富なアミノ酸であるが、石灰藻においては、スレオニン、セリン、アラニン、プロリン、バリン、ロイシン含有量と変わらない。

非たんぱく質構成アミノ酸の β -アラニンと γ -アミノ酪酸はほとんど検出されない。D-アロイソロイシンは Al-2, Al-3 から痕跡程度検出された。

アミノ糖について、グルコザミンは 4.5-59 $\mu\text{g/g}$ 検出されたが、ガラクトザミンは痕跡程度であった。

4.3 喜界島石灰岩

分析結果を第 2 表に示す。

総アミノ酸含有量は、現世さんご 3.320 $\mu\text{M/g}$ (392.3 $\mu\text{g/g}$)、隆起さんご礁 1.112-2.097 $\mu\text{M/g}$ (131.3-241.1 $\mu\text{g/g}$)、Younger limestone 0.570-0.755 $\mu\text{M/g}$ (67.1-89.2 $\mu\text{g/g}$)、Older limestone 0.181-1.492 $\mu\text{M/g}$ (20.3-175.7 $\mu\text{g/g}$) の間に分布している。Younger limestone と Older limestone の間に、一部 Younger limestone < Older limestone の関係があるが、地質時代が古くなるに従って概して減少する傾向をみせている。

一部の試料 (Ar-2 と Ki-31) を除くと、酸性アミノ酸のアスパラギン酸含有量が最も多く、つぎに、グルタミン酸含有量が多い。さらに、グリシン、アラニンがこれらについている。グルタミン酸含有量はあまり変化を示さない。しかし、アスパラギン酸は、多少のばらつきはあるが、時代が古くなるに従って減少の傾向を示している。

現世さんごと石灰藻に検出されなかった、非たんぱく質構成アミノ酸の β -アラニン、 γ -アミノ酪酸と D-アロイソロイシンとが、ほとんどすべての試料から検出される。Ar-2 と Ki-5, Ki-31 を除き、 β -アラニンは γ -アミノ酪酸より多く検出されている。D-アロイソロイシンは tr-1.6% 程度検出された。D-アロイソロイシン/L-イソロイシン比は、現世さんご 0.20、隆起さんご礁 0.08-0.31、Younger limestone 0.17-0.39、Older limestone 0-0.59 の間に分布していて、かなりのばらつきを示している。

アミノ糖は痕跡程度から 43.6 $\mu\text{g/g}$ 検出された。一般にグルコザミン > ガラクトザミンの関係にある。アミノ糖/アミノ酸比は 0-0.111 の間にあり、非常にばらつきを示している。

4.4 相良石灰岩

分析結果を第 3 表に示す。

アミノ酸総量は、0.082-0.193 $\mu\text{M/g}$ (9.3-22.1 $\mu\text{g/g}$) の間に分布している。

現世炭酸塩物質、喜界島石灰岩の中で一番多く含まれていたアスパラギン酸は、著しく減少し、総アミノ酸含有量に対する割合が 1.8-8.4% となっている。グルタミン酸、リジン+オルニチン、セリン、グリシン、アラニンが比較的多く含まれている。W-16 のバリン含有量は著しく少ない。含硫アミノ酸のシスチン、メチオニンは、約半数の試料から検出された。W-7 はシスチン含有量が非常に多い。

β -アラニンは痕跡程度、 γ -アミノ酪酸は 0.5-10.2% 検出された。相良石灰岩における β -アラニンの検出量は、 γ -アミノ酪酸より概して少ない。D-アロイソロイシンは、M-1, W-12, W-13, W-14 から検出された。D-アロイソロイシン/L-イソロイシン比は 0-0.25 の間にある。

アミノ糖は、W-7 において、0.38 $\mu\text{g/g}$ 検出されたのみで、他は、痕跡程度であった。

5. 考 察

5.1 総アミノ酸含有量

現世さんごと石灰藻に含まれる総アミノ酸含有量は、各個体により、また種の違いによって非常にばらつきを示している。DEGENS et al. (1967) の molluscan shells のデータにおいてもみられるように、一般に raw materials の分析値は非常にばらつきを示している。一方、現世の約 11,000 年の間における炭酸塩物質の保存環境の違いによるアミノ酸含有量の変化も見逃せない。

われわれの求めた分析結果では、アミノ酸含有量は石灰藻に多く、さんごに少ない。さんごは非常に多孔質であるので、より新しい時代の有機物によって汚染されやすい。また、同様の性質によって、有機物は溶脱されやすいと考えられる。

個々の試料における総アミノ酸含有量はかなりのばらつきを示すが、平均値をとると、現世生物源炭酸塩、隆起さんご礁、更新世琉球石灰岩、相良石灰岩の順で、すなわち、地質時代が古くなるに従って概して減少している。Younger limestone と相良石灰岩の総アミノ酸含有量は、それぞれ現世さんごの約 5 分の 1、約 25 分の 1

第 2 表 喜界島試料
Amino acid composition

amino acid (%)		coral Ar-1	Ar-2	raised coral reef Ki-15	Ki-41	Ki-5	younger limeston Ki-40	Ki-49	
塩基性	Orn+Lys	4.2	5.0	3.9	4.3	7.8	2.4	3.5	
	His	—	+	0.1	—	2.1	—	+	
	Arg	0.5	0.8	—	0.8	3.4	0.9	+	
酸性	Asp	43.0	15.3	25.5	21.8	13.2	32.5	22.0	
	Glu	3.5	21.0	16.0	15.4	13.4	15.1	16.7	
中性	Thr	3.9	3.1	3.5	2.9	4.9	2.4	3.5	
	Ser	4.8	4.6	4.6	4.0	10.5	3.3	4.9	
	Pro	8.1	7.8	4.1	5.7	5.8	5.6	5.5	
	Gly	9.9	12.1	11.3	8.4	9.4	9.2	9.8	
	Ala	5.8	7.7	11.6	10.3	8.8	8.2	12.5	
	Val	4.9	5.7	5.4	6.5	5.6	4.8	6.2	
	Allo	0.4	1.0	0.3	0.8	0.5	0.8	1.0	
	Ile	2.0	3.3	3.8	3.3	3.0	2.1	2.6	
	Leu	4.0	5.7	5.4	6.0	4.4	3.7	4.3	
	Cys	0.4	0.7	0.4	0.9	+	0.7	1.5	
	Met	0.3	0.3	0.6	0.8	+	0.6	2.6	
	Tyr	0.8	1.8	1.8	1.6	2.7	1.1	+	
	Phe	2.9	3.9	0.3	3.3	3.1	2.4	+	
	β -Ala	0.5	+	1.4	2.6	0.5	3.3	2.7	
	γ -A.B.A.	0.2	0.2	0.4	0.7	1.0	0.8	0.8	
	Total (μ M/g)		3.320	1.281	2.097	1.112	0.570	0.755	0.747
		(μ g/g)	392.3	151.4	241.1	131.3	67.1	89.2	85.8
Allo/iso		0.19	0.31	0.08	0.23	0.17	0.37	0.39	
amino sugar (μ g)									
Glc-NH ₂		31.9	6.0	2.3	1.8	3.5	4.4	1.9	
Gal-NH ₂		11.8	0.7	1.9	+	0.5	+	0.5	
Total		43.6	6.8	4.2	1.8	4.0	4.4	2.4	
$\frac{\text{amino sugar}}{\text{amino acid}}$		0.111	0.045	0.017	0.014	0.060	0.049	0.028	

になっている。総アミノ酸含有量の地質時代による変化を第 3 図に示す。

5.2 アミノ酸組成

現世炭酸塩物質に共通する第 1 の特徴は、酸性のアミノ酸、とくに、アスパラギン酸に富んでいることである。酸性アミノ酸は総アミノ酸含有量の 25.3-49.4% を占めている。なかでも、アスパラギン酸は、単独で平均して全体の 20% 以上を占める。こういった例は、粘土質堆積岩では見当たらない。一般に、molluscan shells も

酸性アミノ酸に富んでおり、酸性アミノ酸を多く含むことは、現世生物源炭酸塩の特徴とみられる。skeletal carbonate のみでなく、non skeletal carbonate sediments においても酸性アミノ酸に富んでいる (MITTERER, 1972)。MITTERER は、種々の薬品による前処理実験と吸着実験とによって、non skeletal carbonate sediments に酸性アミノ酸が富んでいる原因を、次のように考えている。「たんぱく質のところどころに存在しているアスパラギン酸のカルボキシル基が、わずかに塩基性の溶液

のアミノ酸組成
of Kikai-jima samples.

Ki-31	Ki-37	Ki-39	older Ki-42	limestone Ki-43	Ki-45	Ki-46	Ki-47	Ki-51	F (forami- nifera)
5.7	5.6	6.2	4.0	5.0	4.2	4.7	5.2	3.5	9.3
1.5	+	2.2	+	+	0.6	0.7	0.8	1.0	2.0
+	+	+	0.8	0.7	0.7	+	+	1.4	+
10.6	14.7	16.6	24.2	14.2	18.8	24.7	20.2	15.5	13.7
35.2	11.9	10.6	13.0	11.5	12.8	13.5	13.5	17.6	10.3
2.5	2.6	9.0	2.8	4.2	3.7	2.1	2.7	5.6	2.7
8.1	7.3	5.5	4.7	8.5	5.4	4.0	5.2	7.6	12.0
4.3	8.8	8.1	6.2	3.9	8.5	5.6	5.7	5.8	4.7
9.1	11.4	9.2	9.0	10.8	8.6	10.2	12.1	7.5	13.2
6.3	15.9	7.1	11.0	11.2	10.9	11.9	11.1	10.7	8.7
4.5	6.4	5.0	6.0	6.7	6.4	5.7	6.1	6.5	6.3
+	0.9	1.6	0.7	0.9	1.1	1.1	1.0	0.4	—
2.1	4.2	2.7	2.8	3.3	2.9	2.5	2.6	2.5	3.1
3.8	5.4	4.5	5.1	6.9	5.3	4.8	4.8	6.5	5.0
—	—	+	0.9	1.3	1.4	1.5	1.0	+	+
—	—	1.2	0.7	1.1	2.0	1.3	0.8	1.1	+
2.8	2.5	2.6	1.6	2.0	1.4	1.2	1.4	1.8	4.0
2.8	2.4	3.1	2.9	3.4	2.8	2.6	2.8	2.8	5.2
+	+	3.7	2.7	3.4	1.5	1.7	2.2	1.8	+
0.9	+	1.0	0.8	0.9	0.9	0.4	1.0	0.4	+
0.309	0.181	0.402	0.784	0.794	0.754	0.993	0.717	1.492	0.182
37.7	20.3	49.6	91.4	90.4	88.2	115.2	81.8	175.7	21.0
—	0.21	0.59	0.26	0.33	0.38	0.46	0.40	0.17	—
0.7	+	2.1	—	1.8	2.3	2.2	2.8	8.3	+
+	+	1.0	+	+	0.6	0.7	1.5	2.5	+
0.7	+	3.1	+	1.8	2.9	2.9	4.3	10.8	+
0.019	—	0.063	—	0.020	0.033	0.026	0.053	0.061	—

中で負にイオン化していて、炭酸塩の結晶または粒子の表面において、炭酸イオンのかわりをつとめる。その結果、アスパラギン酸に富んだたんぱく質が炭酸塩鉱物に濃縮する。酸性アミノ酸に富んだたんぱく質は炭酸塩鉱物を被覆しているのではない。藻類やさんごが酸性アミノ酸に富んだたんぱく質の起源物質とみられる。]

現世さんごは酸性アミノ酸に富んでいるが、前述のように、YOUNG (1971) の求めたさんごの酸性アミノ酸の値は、われわれの得た値や、MITTERER の値ほど大き

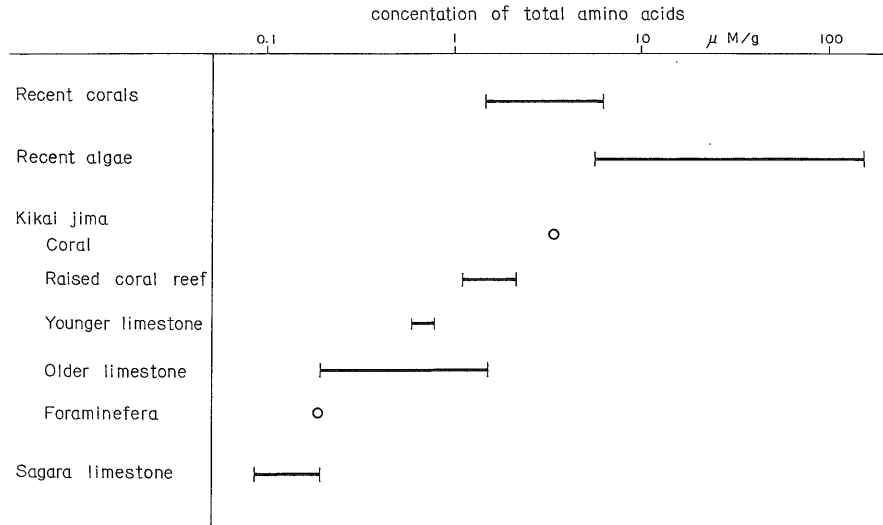
な値を示さない。彼らはできるだけさんごに寄生する藻類を除き、藻類の濃度を低くして分析している。造礁さんごは組織内に褐虫類 (*Zooxanthella*) が共生しているが、さんごの骨格に複雑に boring しているので、完全に取除くのは困難である。藻類は一般に酸性アミノ酸に富んでいるが、さんごが酸性アミノ酸に富んでいるのは、藻類の影響とも考えられる。また、前述のように、さんごは多孔質なので、他の有機物を吸着することによって、酸性アミノ酸含有量を増すとも考えられる。

第 3 表 相良試料のアミノ酸組成
Amino acid composition of Sagara samples.

amino acid (%)		M-1	M-2	W-7	W-9	W-12	W-13	W-14	W-16	W-18
塩基性	Lys+Orn	15.7	9.5	15.4	9.7	9.6	10.5	7.7	28.9	5.9
	His	3.2	2.7	2.4	1.8	1.0	+	1.9	1.5	1.4
	Arg	—	+	6.8	—	3.8	—	14.8	+	+
酸性	Asp	2.9	8.3	5.8	2.5	1.8	4.6	4.0	8.4	7.5
	Glu	7.9	9.0	5.3	22.3	20.5	15.1	8.7	13.8	19.6
中性	Thr	3.7	2.9	2.5	2.9	2.0	2.9	3.2	2.7	3.8
	Ser	15.2	11.3	11.8	12.3	6.5	21.4	9.5	11.3	7.8
	Pro	4.2	7.6	3.1	5.2	2.9	3.6	3.5	+	15.3
	Gly	11.6	14.9	8.8	10.6	12.0	9.8	9.5	12.8	1.2
	Ala	11.6	8.8	7.0	10.0	6.5	9.5	5.8	4.4	6.1
	Val	4.7	5.2	4.3	5.1	3.4	4.0	3.5	0.8	4.4
	Allo	0.6	—	+	+	0.3	0.2	0.6	+	—
	Ile	2.7	3.0	3.4	3.3	3.1	3.4	3.1	2.5	3.9
	Leu	5.1	6.0	5.3	6.1	4.9	6.0	5.3	4.6	7.3
	Cys	—	—	9.9	—	—	—	6.0	1.7	4.6
	Met	—	—	+	—	1.1	+	+	—	0.3
	Tyr	5.0	4.6	3.3	3.8	3.9	3.7	3.6	2.8	5.0
	Phe	3.8	4.9	3.5	3.8	4.3	4.4	4.0	2.7	5.1
	β -Ala	+	+	+	—	2.3	+	4.1	+	+
γ -A.B.A.	2.1	1.2	1.5	0.5	10.2	1.1	1.1	1.0	0.9	
Total (μ M/g)		0.193	0.082	0.172	0.140	0.182	0.088	0.158	0.161	0.098
(μ g/g)		22.1	9.3	21.7	16.4	21.2	10.2	19.6	19.5	12.7
Allo/iso		0.25	—	—	—	0.11	0.05	0.19	—	—
amino sugar (μ g/g)										
Glc.NH ₂		—	—	0.21	—	+	+	+	+	+
Gal.NH ₂		—	+	0.17	—	—	—	—	—	+
Total		—	+	0.38	—	+	+	+	+	+
$\frac{\text{amino sugar}}{\text{amino acid}}$		—	—	0.018	—	—	—	—	—	—

このように、現世炭酸塩物質は非常にアスパラギン酸を多く含んでいる。しかし、アスパラギン酸の総アミノ酸に占める割合は、現世生物炭酸塩 (平均 24.3%)、隆起さんご礁 (平均 20.8%)、Younger limestone (平均 22.6%)、Older limestone (平均 17.7%)、相良石灰岩 (平均 12.6%) と、地質時代が古くなるに従って減少している。現世さんご、石灰藻および更新世の石灰岩は、アスパラギン酸 > グルタミン酸であるが、相良石灰岩はアスパラギン酸 < グルタミン酸で、両アミノ酸の存

在量が逆転している。VALLENTYNE (1964) の熱分解実験では、アスパラギン酸はグルタミン酸に比べ熱的に不安定であるとされている。しかし、この実験は遊離のアミノ酸についての結果であり、一般に、不安定なアミノ酸でも、ペプチドやたんぱく質、またはケロジェン中に存在している場合は、地質時代はかなり古い時代まで安定に存在しうるといわれている。同様に不安定であるとされているスレオニン、セリン含有量と比較して、アスパラギン酸の極端に多い存在量と地質時代による急激な



第3図 現世さんご, 石灰藻, 新生代石灰岩に含まれるアミノ酸の分布

減少の仕方は, 現世の炭酸塩物質において, MITTERER (1972) が予想したようなアスパラギン酸の存在状態が可能なることを裏付けているのではなかろうか。

塩基性のアミノ酸は現世さんごと石灰藻に多い。ヒスチジン含有量は全体を通じて少ない。喜界島石灰岩のリジン+オルニチン含有量は, 平均して現世さんごより多く含まれている。アルギニン含有量は非常に少ない。相良石灰岩においては, リジン+オルニチンは, 喜界島石灰岩や現世石灰藻よりさらに多く含まれる。オルニチンはアルギニンから変化したものと考えられているが, 地質時代が古くなるに従ってリジン+オルニチン含有量は, 増加する傾向を示す。

脂肪族オキシアミノ酸について, スレオニンは全体を通じて比較的少ないが, セリンは, 相良石灰岩に多く含まれる。

石灰岩は多くの場合, 古生物学的に, 岩石学的に, また多くの点で不均一である。礁複合岩体は, 礁構成基材と, 堆積の場 (礁, 礁前面, 礁後面, 堆積盆, 礁湖, 海浜など) を異にしている。これらの違いは, あまり, アミノ酸組成に影響を及ぼしていない。むしろ, 組成において非常に類似性がある。しかし, 地質時代が古くなるに従って, アミノ酸組成は変化している。

5.3 非たんぱく質構成アミノ酸

非たんぱく質構成アミノ酸のオルニチン, β -アラニン, γ -アミノ酪酸, D-アロイソロイシンは, 現生の shell protein からは検出されない。微生物の活動によって生じたか, または, 続成作用により生じたと推定されている (VALLENTYNE, 1964; DEGENS et al., 1964;

HARE et al., 1968; 市原, 1972)。

オルニチンについては, 5.2 すでに述べたとおりである。

β -アラニンと γ -アミノ酪酸は, 現世さんごと石灰藻からはほとんど検出されないが, 隆起さんご礁, 更新世の石灰岩と相良石灰岩から検出される。しかし, 検出量は微量で, 総アミノ酸含有量の 2.2% を超えることはない。 β -アラニンと γ -アミノ酪酸の probable source は, それぞれ, アスパラギン酸とグルタミン酸と考えられる。石灰岩中の有機物は炭酸塩におおわれていて, 微生物の攻撃から守られているため, これらのアミノ酸は続成作用により生じたとも考えられる。しかし, 筆者の一人寺島は, かつて, 粘土質堆積物のアミノ酸分析を行う機会を得た。それによると, 粘土質堆積物においては, β -アラニン, γ -アミノ酪酸は, 石灰岩の 2-5 倍多く含まれ, しかも, 埋没深度を増すに従って増加する傾向がある (TERASHIMA et al., 1974)。粘土質堆積物における微生物の活動は活発で, これらのアミノ酸は微生物の代謝により生成された (市原, 1972) とする方が適当と思われる。

D-アロイソロイシンは, L-イソロイシンのジアステレオマーで, 続成作用により L-イソロイシンから変化したものと考えられている。

喜界島の試料においては, D-アロイソロイシン/L-イソロイシン比は, 現世さんご 0.20, 隆起さんご礁 0.08-0.31 (平均 0.21), Younger limestone 0.17-0.39 (平均 0.31), Older limestone 0-0.58 (平均 0.31) の間に分布している。個々の試料についてみると, 非常にばらつき

を示す。平均値をとると、時代が古くなるに従って大きい値を示す傾向がみられるが、Younger limestone と Older limestone の間に差は認められない。中新世の相良石灰岩の D-アロイソロイシン/L-イソロイシン比は、0-0.25 (平均 0.07) の間に分布しており、逆に喜界島の石灰岩より小さな値を示している。

WEHMILLER et al. (1970) は、日本とバルバドスの隆起さんご礁のラセミ化について調べ、次のように報告している。「より古い台地からの試料はラセミ化が進んでいたが、ある試料には明らかに汚染がみられた、バルバドスにおいては、約 600,000 年以内にラセミ化が完成している」。

反応速度定数を室内の加熱実験から求め、天然の試料の絶対年代を算出する方法は、地質時代が古くなるとあてはまらなくなる (2.2-4°C で, Allo/iso=0.25 または 0.35, 約 400,000 年まで⁹⁾。それ以後はラセミ化の速度が急激に減少する (WEHMILLER et al., 1971; BADA et al., 1972)。なぜならば、ラセミ化の速度は、遊離のアミノ酸、ペプチド、たんぱく質では異なるので、ラセミ化の反応が一次反応でなくなるためとされている (BADA et al., 1972)。古い地質時代の粘土質堆積岩からは、多くの場合、D-アロイソロイシンは検出されていない。ケロジェン中に存在する L-イソロイシンは、より長く安定に存在しうると考えられる (AKIYAMA et al., 1972; 秋山, 1972)。

L-イソロイシンと D-アロイソロイシンの反応は、非常に温度に鋭敏な反応であり、また、pH, 粘土鉱物、有機物の分解速度等々の条件が影響を及ぼす。これらの複雑な条件のからみあい、石灰岩中におけるアミノ酸の種々な存在状態 (遊離アミノ酸、ペプチド、たんぱく質、ケロジェン) が、D-アロイソロイシン/L-イソロイ

3) イソロイシンのラセミ化は、一次反応であって次のように書ける。

$$\text{iso} \xrightarrow{K_1} \frac{K_1}{K_2} \text{Allo} \dots\dots\dots(1)$$

K_1, K_2 は一次反応の速度定数である。

t 年後の速度は

$$-\frac{d[\text{iso}]}{dt} = K_1[\text{iso}] - K_2[\text{Allo}] \dots\dots\dots(2)$$

となる。

(2) 式を積分すると、次のようになる。

$$\ln \left[\frac{1 + (\text{Allo}/\text{iso})}{1 - K'(\text{Allo}/\text{iso})} \right] - \ln \left[\frac{1 + (\text{Allo}/\text{iso})}{1 \pm K'(\text{Allo}/\text{iso})} \right]_{t=0} = [1 + K']K_1 \cdot t \dots\dots\dots(3)$$

K' は $1/K$ (eq) で、平衡のときの Allo/iso=1.38 である。左辺の第二項は、加水分解時の Allo/iso で、0 とおくと

$$\ln \left[\frac{1 + (\text{Allo}/\text{iso})}{1 - 0.725(\text{Allo}/\text{iso})} \right] = 1.725K_1 \cdot t \dots\dots\dots(4)$$

となる。

K_1 は pH が一定ならば温度の関数である。Allo/iso と K_1 が決まれば絶対年代 t が決まる (BADA et al., 1972; 秋山, 1975)。

シン比にばらつきを与えていると考えられる。

5.4 アミノ糖

現世さんご 2 試料, 現世石灰藻 3 試料, 喜界島試料のほとんどすべてから、アミノ糖が検出された。相良石灰岩においては、検出量が認められたのは 1 試料のみであった。アミノ糖/アミノ酸比は 0-0.111 の間にあり、一定の傾向を示さない。Co-1, 2, 喜界島さんごのみグルコザミン<ガラクトザミンであるが、他の試料はすべてグルコザミン>ガラクトザミンであった。

D-グルコザミンと D-ガラクトザミンは、ムコ多糖類、糖たんぱく質の重要な成分で、動物界、微生物界に広く分布している。YOUNG (1972) はさんごの有機基質から、DEGENS et al. (1967) は種々の molluscan shells からアミノ糖を検出している。また、日本の新生代の地層に広く分布している (寺島ら, 1972; 市原, 1972)。

6. ま と め

現世のさんごと石灰藻、喜界島の隆起さんご礁と琉球石灰岩、中新世の相良石灰岩に含まれるアミノ酸の分布を調べた。そして、石灰岩に含まれるアミノ酸の続成作用について考察を行った。その結果、次のようにまとめられる。

1) 現世炭酸塩物質中の総アミノ酸含有量は、非常にばらつきを示すが、地質時代が古くなるに従って、急激に減少している。

2) 現世炭酸塩物質は、非常に酸性アミノ酸に富んでいる。とくに、アスパラギン酸含有量が多く、アスパラギン酸のみで、平均して総アミノ酸含有量の 20 パーセント以上を占める。

3) アスパラギン酸含有量は、現世さんご>隆起さんご礁>Younger limestone>Older limestone>相良石灰岩の順で、地質時代が古くなるに従って減少している。現世より更新世の石灰岩までは、アスパラギン酸>グルタミン酸であるが、相良石灰岩は、アスパラギン酸<グルタミン酸の関係にある。このようなアスパラギン酸の挙動は、他のアミノ酸と異なった存在状態 (吸着など) を暗示しているのではなからうか。

4) 非たんぱく質構成アミノ酸の β -アラニンと γ -アミノ酪酸は、現世のさんごと石灰藻には含まれないが、隆起さんご礁より古い試料から検出される。微生物活動の活発な粘土質堆積岩に比べ、含有量ははるかに少ない。

5) 石灰岩は古生物学的・岩石学的に、また多くの点で均一ではないが、アミノ酸組成はむしろ類似した組成を示している。

6) 酸性アミノ酸(とくに, アスパラギン酸)に富み, 非たんぱく質構成アミノ酸含有量が非常に少ないという石灰岩の特徴は, 地質時代が古くなるとともに失われる. そして, 相良石灰岩のアミノ酸組成は, アスパラギン酸含有量がむしろ少なく, グリシン, アラニン, グルタミン酸, リジン+オルニチン含有量が多くなり, 粘土質岩のアミノ酸組成に近似してくる.

7) D-アロイソロイシンは, 現世炭酸塩物質からほとんど検出されない. 地質時代が古くなるに従って検出されるようになる. D-アロイソロイシン/L-イソロイシン比は, 非常にばらつきを示す. 平均をとれば, 現世さんご<隆起さんご礁<Younger limestone=Older limestoneの順で増加の傾向を示す. しかし, Younger limestoneよりも古い岩石では, D-アロイソロイシン/L-イソロイシン比はかえって減少している.

8) アミノ糖のグルコザミンとガラクトザミンは, 現世炭酸塩物質と更新世の石灰岩に, ごく微量であるが, ほぼ不偏的に存在している.

なぜ古い地質時代の石灰岩から熱的に不安定なアミノ酸が多く検出されるのか, また, なぜ中新世の石灰岩のD-アロイソロイシン/L-イソロイシン比が更新世の石灰岩のD-アロイソロイシン/L-イソロイシン比より低い値を示すかについて疑問が残った. 古い地質時代の試料中のアミノ酸含有量は, 非常に微量であるので, 現世のアミノ酸による汚染が無視できない. 理論的にはD-アロイソロイシン/L-イソロイシン比により現世アミノ酸による汚染をチェックできる. しかし, 現状ではアロイソロイシン/L-イソロイシン比は, 非常にばらついていて, なぜならば, 前述のように天然試料中のアミノ酸は, いろいろな存在状態の混合物として存在しているためである. とくに, ケロジェン中に存在するアミノ酸についてはよくわかっていない. 汚染の問題とケロジェン中に存在するアミノ酸については, さらに検討する必要がある.

文 献

- 秋山雅彦 (1972) 堆積岩中のアミノ酸と有機地球化学. 地球科学, vol. 26, p. 120-130.
- (1975) イソロイシンのラセミ化と地質学への応用. 地球科学, vol. 29, p. 161-165.
- AKIYAMA, M. and JONSON, D. W. (1972) Amino acids in the Cretaceous Pierre shale of Eastern Wyoming, North America. *Pacific Geology*, vol. 4, p. 79-89.
- BADA, J. L. and SCHROEDER, R. A. (1972) Racemization of isoleucine in calcareous sediments: Kinetic and mechanism. *Earth planet. Sci. Lett.*, vol. 15, p. 1-11.
- DEGENS, E. T., RFUTER, J. H. and SHAW, N. F. (1964) Biochemical compounds in off-shore California sediments and sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 45-66.
- , SPENCER, D. W. and PARKER, R. H. (1967) Paleobiochemistry of molluscan shell protein. *Comp. Biochem. Physiol.*, vol. 20, p. 553-569.
- FUJINUKI, T. (1970) On the minor elements in Ryukyu limestone from Kikai-jima island, Kagoshima prefecture, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 21, p. 327-340.
- 藤貫 正・岡野武雄・五十嵐俊雄 (1975) 静岡県相良地区石灰岩の地球化学的研究. 地調月報, vol. 26, p. 243-255.
- HARE, P. E. and AERSON, D. H. (1968) Racemization of amino acids in fossil shells. *Carnegie Inst. Year Book*, no. 66, p. 526-528.
- 市原優子 (1972) 日本の新生代層に含まれるアミノ酸. 地球科学, vol. 26, p. 69-79.
- 小西健二 (1967) 太平洋周域相礫性石灰岩の年代測定と地殻変動率. 第四紀研究会, vol. 6, p. 207-223.
- (1970) 炭酸塩堆積岩に関する最近の話題. 地球化学, vol. 4, p. 27-38.
- LOWENSTAM, H. A. (1955) Aragonite needles secreted by algae and some sedimentary implication. *J. Sed. Petrol.*, vol. 25, p. 270-272.
- and EPSTEIN, S. (1957) On the origin of sedimentary aragonite needles of the Great Bahama Bank. *J. Geol.*, vol. 65, p. 364-375.
- MITTERER, R. M. (1968) Amino acid composition of organic matrix in calcareous oolites. *Science*, vol. 162, p. 1498-1499.
- (1972) Biochemistry of aragonite mud and oolite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 36, p. 1407-1499.
- 榎山次郎 (1963) 5 万分の 1 地質図幅「掛川地方」

および同説明書. 30 p., 地質調査所.

- 寺島美南子・大嶋和雄 (1972) 穴道湖, 中海の第四紀堆積物中のアミノ酸, アミノ糖について. 地質雑, vol. 78, p. 289-300.
- TERASHIMA, M. and MIZUNO, A. (1974) Preliminary results of amino acid and amino sugar determination on a 200 meter core sample from lake Biwa. in *Paleolimnology of lake Biwa and Japan Pleistocene*. Edited by HORIE, S.
- VALLENTYN, J. R. (1964) Biochemistry of organic matter II, Thermal reaction kinetics transformation products of amino compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 157-188.
- WHEMLLER, J. F. and HARE, P. E. (1970) Amino acid diagenesis in fossil carbonate. *Geol. Soc. Am. Abstr.*, 2 (no. 7), p. 718.
- and ———— (1971) Racemization of amino acids in marine sediments. *Science*, vol. 173, p. 907-911.
- YOUNG, S. (1971) Organic material from *Scleratinian* coral skeletons-1. Variation in composition between several species. *Comp. Biochem. Physiol.*, vol. 40B, p. 113-130.

(受付: 1976年3月19日; 受理: 1976年4月10日)