

大阪層群・上総層群から検出されるアミノ糖*

市 原 優 子**

I まえがき

大阪層群・上総層群の泥質堆積物からえた試料の大部分に、未同定のニンヒドリン陽性物質“a”が検出されることを前に報告した(市原・三梨, 1969)。“a”はそれらの試料の加水分解物をフェノール・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に近い位置に、また同じ溶媒を用い、フェノール・水による展開をアンモニア気相中でおこなうと、アラニンに近い位置にあらわれるニンヒドリン陽性物質である。

その後ひきつづいておこなった実験によって、その未同定物質“a”はアミノ糖であることがほぼ確実と思われるのでここに報告する。

この実験に用いた試料は大阪層群のMa3層・Ma0層、上総層群の梅ヶ瀬層下部・太田代層下部から採取した泥質堆積物で、すでにおこなったアミノ酸分析において、“a”のスポットがクロマトグラム上に顕著に認められた試料である(市原優子・市原実, 1968; 市原・三梨, 1969)。

II 実 験

ニンヒドリン陽性物質“a”がアミノ糖であることは次の3段階の実験によって推定された。

1. ニンヒドリン反応に対する発色位置の比較

以下に記す4種のニンヒドリン陽性物質をえらび、ペーパー・クロマトグラム上での展開位置を“a”のそれと比較した。

i) ジアミノプロピオン酸

ii) ジアミノ酪酸

* 1969. 7. 4. 受理

** 大阪市立大学理学部

iii) ジアミノピメリン酸

iv) グルコサミン

これらをえらんだ理由は塩基性物質であること、フェノール・水およびブタノール・酢酸・水の両溶媒に対するRf値が“a”に類似すること、にもとづいている。またそのうちの2種、ジアミノピメリン酸とグルコサミンは土壌に存在しており(BREMNER, J. M., 1950; STEVENSON, F. J., 1956), 地質時代の堆積物からも検出されたという報告(RITTENBERG *et al.*, 1963)がある。

以上4種のアミノ化合物(ニンヒドリン陽性物質)および試料から抽出したアミノ化合物を、ブタノール・酢酸・水を溶媒として一次元展開し、ニンヒドリンで発色させる。アミノ化合物それぞれについてえられたクロマトグラムを比較するとi)からiii)までの3種のジアミノ酸のスポットはあきらかに“a”とことなる位置にあらわれる。一方、グルコサミンのスポットがあらわれる位置は“a”のあらわれる位置に近い。したがって、“a”はジアミノプロピオン酸・ジアミノ酪酸・ジアミノピメリン酸ではなく、グルコサミンあるいはそれとRf値が類似する物質、たとえばガラクトサミン*であると推定される。

2. 硝酸銀に対する反応

“a”がグルコサミンあるいはガラクトサミンのようなアミノ糖であるならば、糖の性質を示すはずである。そこで、試料から抽出したアミノ化合物をペーパー・クロマト法で展開し、硝酸銀反応をこころみた。この反応はペーパー・クロマト法によって糖を検出する場合に広く用いられている鋭敏な反応である(TREVELYAN, W. E. *et al.*, 1950; 日本化学会, 1957)。その結果、ニンヒドリンによって“a”が検出される位置**近くに、あきらかに褐色のスポットが認められた。したがって、“a”はニンヒドリンに対しても硝酸銀に対しても陽性を示す物質、すなわちアミノ糖である可能性が大きい。

写真1は梅ヶ瀬層下部の試料から抽出したアミノ化合物をペーパー・クロマト法で二次元展開し、硝酸銀反応をおこなってえたクロマトグラムである。

3. Elson-Morgan 反応

1および2の実験によって、“a”がアミノ糖である可能性はかなり確実性をもつにいたったが、さらに正確な判断を下すためにElson-Morgan 反応をおこなった。この反応はニンヒドリン反応や硝酸銀反応にくらべて感度が劣るけれども、アミノ糖独得の反応である(日本化学会, 19

* ブタノール・酢酸・水を溶媒とした場合のガラクトサミンのRf値はグルコサミンと変わらない。

** 同時に展開した別の濾紙について、ニンヒドリン反応をおこない、“a”のあらわれる位置をたしかめる。

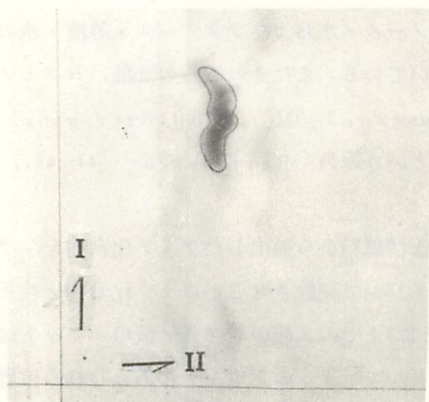


写真1 梅ヶ瀬層下部の試料から抽出したアミノ化合物を二次元展開し、硝酸銀反応をおこなってえたクロマトグラム

溶媒：

一次元(I)……フェノール・水(4:1)

二次元(II)……ブタノール・酢酸・水
(4:1:2)

矢印は展開方向

57)。前の2反応に用いた量の数倍のアミノ化合物を展開し、Elson-Morgan 反応をおこなうと、ニンヒドリンにより“a”が検出される位置あるいは硝酸銀反応によって褐色のスポットがあらわれる位置近くに、あきらかに桜色のスポットが認められる。したがって、この反応からも“a”はアミノ糖であることが確実と思われる。

写真2は、大阪層群Ma0層の試料から抽出したアミノ化合物およびグルコサミンの標準試料を同時に一次元展開し、ニンヒドリン反応・硝酸銀反応・Elson-Morgan 反応をおこなってえたクロマトグラムである。

III 結 論

以上3段階の実験により、大阪層群・上総層群の試料から検出されたニンヒドリン陽性物質“a”はアミノ糖であることがほぼ確実となった。アミノ糖の種類はグルコサミン・ガラクトサミンのいずれかあるいはその両方ではないかと推定している。

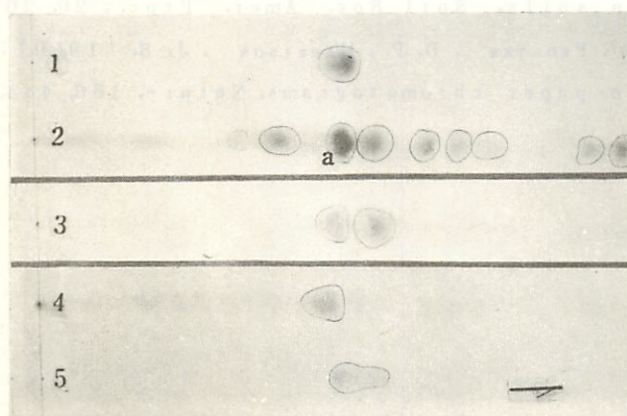


写真2 大阪層群 Ma0 層の試料から抽出したアミノ化合物
を一次元展開し、ニンヒドリン反応・硝酸銀反応・El-
son-Morgan 反応をおこなってえたクロマトグラム

- 1 : グルコサミン(Marker)……ニンヒドリン反応
2 : 大阪層群 Ma0 層……ニンヒドリン反応
3 : 同 上 ……硝酸銀反応
4 : 同 上 ……Elson-Morgan 反応
5 : グルコサミン(Marker)……Elson-Morgan 反応
a : ニンヒドリン陽性物質“a”

矢印は展開方向

文 献

- BREMNER, J. M. (1950): The amino acid composition of the pro-
tein material in soil. *Biochem. J.*, 47, 538-542.
市原優子・市原実(1968): 大阪層群に含まれているアミノ酸. *地質雑*, 74巻, 4号, 233-
238.
市原優子・三梨昂(1969): 房総半島の新世代層に含まれているアミノ酸. *地質雑*, 75巻, 5号,
241-245.
日本化学会編(1957): 実験化学講座, 23巻, 383, 388. 丸善.
RITTENBERG, S. C. *et al.* (1963): Biogeochemistry of sediments in
Experimental Mohole. *J. Sediment. Petrol.*, 33, 140-172.

STEVENSON , F. J. (1956): Isolation and identification of amino compounds in soils. Soil Soc. Amer. Proc., 20, 201-204.

TREVELYAN , W. E., PROCTER , D. P., HARRISON , J. S. (1950): Detection of sugars on paper chromatograms. Nature, 166, 444.