

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 于 敏

論 文 題 目

Lignans and lignan glucosides in stems of *Ginkgo biloba* L.

(イチョウ樹幹中におけるリグナンおよびリグナングルコシドの研究)

論文審査担当者

主査 名古屋大学講師 青木 弾
委員 名古屋大学教授 福島和彦
委員 名古屋大学教授 山本浩之
委員 名古屋大学教授 土川 覚
委員 名古屋大学准教授 今井貴規

論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

植物中には特異な生理活性を示す様々な化合物が存在し、異なった分布状態で存在している。それらの成分は、目的・用途に応じて合目的な分布を有していると考えられる。しかしながら多段階の生合成経路すべてが同一細胞内で完結するかどうかは定かではなく、またその化合物を生合成する細胞と、必要とする細胞・組織は必ずしも同一ではない。リグナンは、そのような植物生体成分として天然に広く存在するフェノール性化合物のグループのひとつであり、その化学構造に基づいてリグナンあるいはネオリグナンに分類される。植物中においては主にグリコシル化を受けた配糖体の形で貯蔵されており、糖の脱離した遊離フェノール形態では抗酸化などの生理活性を有し、食品・医薬分野において重要な成分である。しかしながらリグナンおよびその誘導体の植物中での詳細な挙動、すなわち生合成、貯蔵、輸送については不明な点が多い。

本研究では、植物におけるリグナンおよびネオリグナンに関して、急速凍結されたイチョウ (*Ginkgo biloba* L.) 樹幹内における分布を、低温飛行時間形二次イオン質量分析/走査電子顕微鏡 (cryo-TOF-SIMS/SEM) システムを用いて可視化した。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による定量評価から、植物体内での挙動を調査し、生合成経路および制御機構について議論した。

イチョウ樹皮から数種のリグナンモノ/ジグルコシドを抽出・精製し、核磁気共鳴 (NMR) 分光法、電子スプレーイオン化質量分析 (ESI-MS)、および旋光度測定を行った。リグナン配糖体を脱グルコシル化して得られたアグリコン、すなわちリグナン類についても同様に分析し、構造を同定した。急速凍結したイチョウブロック試料を用いて、樹皮から髄までの板目面連続切片を作製した。各自切片からの抽出および HPLC 分析により、イチョウ樹幹内でのこれらのリグナンおよびリグナン配糖体の分布を定量的に評価した。

イチョウの樹皮および三年生の樹幹中において、HPLC 分析による定量で最も多く含まれていたのは(-)-Olivil 4,4'-di-O- β -D-glucopyranoside (オリビル DG) であった。Cryo-TOF-SIMS/SEM 分析によって可視化されたオリビル DG の樹幹内分布では、オリビル DG は師部、木部放射柔細胞、そして髄に偏在していた。この結果は板目面連続切片を用いた HPLC 定量分析の結果と一致した。三年生シュートの髄はまだ生きている組織であり、成熟した髄とは状況が異なるが、多量のリグナン配糖体が貯蔵されていることを示し、樹幹内において師部および髄が主要貯蔵組織であること、放射柔細胞が生合成あるいは輸送の場であることを明らかにした。一方、糖の脱離したアグリコン形態としてのリグナン類は、イチョウ樹幹中からはほとんど検出されなかった。一般的にリグナンは配糖体の形で貯蔵・輸送され、例えば敵性微生物侵入や物理的外傷への対応など、何らかの利用時に糖が脱離すると考えられている。本実験で用いた正常な試料中では、アグリコン形態での貯蔵様式は確認されなかった。

論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

最も多量に貯蔵されていたリグナン配糖体のアグリコンであるオリビルの構造を見ると、イチョウ中から検出される特徴的な化合物であるギンコールやシクロオリビルなどと構造が類似している。オリビル DG はイチョウのリグナン生合成経路における重要な中間体および貯蔵形態である可能性が提案された。

次に、2 種類のベンゾフランネオリグナン (2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(3-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran-3-carbaldehyde および 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(3-hydroxypropyl)-6-methoxybenzofuran-3-carbaldehyde) をイチョウの樹皮から初めて単離した。これらは別植物からは単離報告のある $C_{20}H_{20}O_6$ の構造異性体であり、二次元 NMR 分光法および ESI-MS によって構造が同定された。急速凍結したイチョウ樹幹に含まれるこれら 2 種のベンゾフランネオリグナンの分布および量を、cryo-TOF-SIMS/SEM、定量 NMR および HPLC 測定を用いてそれぞれ調査した。しかしながら質量が同一で、かつ構造が極めて類似しているため、個別の分布可視化・絶対定量は困難であり、二成分合わせての評価として実施した。結果より、これら 2 種類のベンゾフラン系ネオリグナンに由来する 2 次イオンが師部および髓に貯蔵されていることを明らかにした。リグナン配糖体であるオリビル DG の場合とは異なり、放射柔組織における明瞭な遍在は確認されなかった。

ベンゾフランネオリグナンは、コニフェリルアルデヒドとコニフェリルアルコールの組み合わせによる酸化的カップリング、あるいは代替生合成経路で生成されると考えられており、8-8'カップリングのリグナン生成とは異なったメカニズム制御下にあると想定される。ベンゾフラン系ネオリグナンは、イチョウに最も多く含まれるネオリグナンであり、その生合成経路はリグナンとは異なる可能性があるものの、それらの貯蔵組織として師部および髓が関与していることが明らかとなった。

以上のように、本研究はイチョウにおける様々なリグナンおよびネオリグナンを対象として、急速凍結試料を用いて生きている状態での分布を可視化し、それらの量的状況について明らかにしたものであり、当該分野に当該分野に新しい知見をもたらすものである。特に成熟樹木と大きく状況の異なる若い髓組織に着目し、生理活性物質の貯蔵組織として重要な働きをもつこと、放射柔細胞に比較的高濃度のリグナン配糖体が存在することを世界に先駆けて明らかにしたことは高く評価できる。よって、本審査委員会は本論文の内容が博士（農学）の学位論文として十分価値があるものと認め、論文審査に合格と判定した。