

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第	号
------	-------	---

氏 名 伊 藤 誉 明

論 文 題 目

アジサイの花色を担う青色色素錯体の化学構造解明及び
マスイメージングによるガク片組織内分布の解析

論文審査担当者

主 査 名 古 屋 大 学 教 授 吉 田 久 美

委 員 名 古 屋 大 学 教 授 古 賀 伸 明

委 員 名 古 屋 大 学 准 教 授 青 木 撰 之

アジサイ(*Hydrangea macrophylla*)の原種の花色(実際にはガク片の色)は青であるが、栽培条件などにより容易に紫や赤色へと変化する。酸性土壌で栽培すると花色が青くなる一方、青色、赤色、紫色のいずれの色も同じアントシアニンのデルフィニジン 3-グルコシドと同じ助色素類(キナ酸エステル類)によって発色することがわかっている。2000年以降、着色細胞だけの化学分析や助色素類の化学合成、ならびに色再現実験によって、デルフィニジン 3-グルコシドと 5-アシル化キナ酸、および Al^{3+} を pH 4 の条件下 1 : 2 : 1 の比率で混合するとアジサイの青色が再現されることがわかった。しかし、アジサイの青色発色を担う分子の化学構造は特定されておらず、なぜ色が変化するかも未解明であった。本論文で伊藤誉明氏は、アジサイ青色色素錯体(HBC)の化学構造の解明と、色変異の機構の研究を行った。色素の再構成と高分解能質量分析に関し独自の工夫を加え、極めて壊れやすい HBC の分子式を $C_{37}H_{35}AlO_{21}$ と決定した。これにより、HBC の組成がデルフィニジン 3-グルコシド : 5-アシル化キナ酸 : Al^{3+} = 1 : 1 : 1 と初めて明らかにした。さらに、HBC が青色ガク片の青色細胞だけに局在することを、cryo-TOF-SIMS を用いた質量分子イメージングで証明した。これらの結果より、青色アジサイの色は、HBC によることを実証した。

本論文は三章から成る。第一章には、これまでの青色花色研究およびアジサイガク片の青色発色研究を概観し、残された課題とその解決法が述べられている。第二章では、質量分析を指向したアジサイ青色色素錯体(HBC)の *in vitro* での再構成と HBC の質量分析の研究結果が記述された。色の指標となる細胞液の調製とスペクトル分析、および再構成条件の検討の結果、極めて薄い 2 mM という塩濃度で HBC の再構成を実現した。これにより、質量分析が成功し、化学構造の決定へとつながった。さらに、HBC の化学平衡に関する研究により、微妙な pH 変化や構成成分の濃度変化で HBC の生成量は変化し、この変化こそが、花色の多様さ、移ろいやすさの根源であるとの結論を得た。第三章では、生きたアジサイガク片組織を急速凍結して得た凍結切片で cryo-TOF-SIMS 分析を行った研究が記述された。HBC の他、助色素や金属の局在を示すイメージ像を得て、HBC と Al が青色ガク片の 2 層目の着色細胞だけに局在し、赤色ガク片には存在しないことを明らかにした。その結果、HBC こそがアジサイの青色を示す分子本体であることを証明した。第四章では、本研究を総括し、今後の研究課題とその展望について述べられている。

本論文は、アジサイ青色色素錯体(HBC)の化学構造の決定とアジサイの青色を担う色素であるとの新たな発見が記述されているのみならず、cryo-TOF-SIMS 測定が、植物組織において分子や原子の局在情報を得ることのできる極めて有用な方法であることを明らかにしたものである。今後の cryo-TOF-SIMS を利用したバイオイメージング研究の展開、錯形成によるダイナミックな色変化を用いた微量金属の検出指示薬としての有用性なども示唆されており、関連研究分野へも大きな影響を与える成果と言える。本研究の結果は国際的論文誌に複数掲載され、国際学会、国内学会においても発表済みである。以上より、本審査委員会は伊藤誉明氏が博士(情報科学)の学位を授与されることが相当であると一致して判定した。