

氏名	か も つな し 加 茂 綱 嗣
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	農 博 第 1201 号
学位授与の日付	平成 13 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	農学研究科・応用生命科学専攻
学位論文題目	Phenylphenalenone Phytoalexins from Banana Fruit (バナナ果実のフェニルフェナレノン型ファイトアレキシン)
論文調査委員	(主査) 教授 大 東 肇 教授 坂 田 完 三 教授 津 田 盛 也

論 文 内 容 の 要 旨

ファイトアレキシンは、「ストレスを受けた植物組織で *de novo* 合成され蓄積される低分子の抗菌化合物」と定義されており、植物の動的な化学防御機構の一つと考えられている。バナナの未熟果実は、炭疽病菌に感染しても菌を静止感染に留めておくが、成熟するにつれて菌糸が生育し、発病に至る。この現象には、ファイトアレキシンが関与していることが示唆され、感染後の未熟果実や根茎より単離された複数のフェニルフェナレノン型化合物がファイトアレキシンであると推定されていたが、その詳細は不明であった。もしもバナナが成熟した後も未熟時の抗菌性を維持できれば、ポストハーベスト農薬の使用量および流通段階での炭疽病発病による廃棄量を減少させられると考えられる。本論文は、将来的にはそのような応用を視野に入れた、バナナ果実のフェニルフェナレノンの生物化学的研究をとりまとめたものであり、得られた結果は以下のように要約できる。

1. 傷害後に炭疽病菌を接種したバラゴンバナナの未熟果皮より、11種の新規化合物を含む23種類のフェニルフェナレノン誘導体を単離・構造決定した。光学活性であるフェニルフェナレノン誘導体の絶対構造は、オゾン分解などを用いて L-arabitol pentaacetate に変換する方法により確認した。関連化合物間の絶対構造には共通性が認められたため、これらは生合成経路上において互いに前駆体もしくは代謝物の関係にあることが示唆された。また、炭疽病菌に対する抗菌試験より、4位および9位置換フェニルフェナレノンでは、 α -ヒドロキシエノン構造を有すること、並びに側鎖が4'-ヒドロキシフェニル基であることが活性発現に必須であることを明らかにした。一方、酸無水物型の化合物では無水物構造が重要であることを示唆した。

2. 各種処理を施したバナナ未熟果実のフェニルフェナレノン含量を経時的に定量分析した。無処理の果皮ではフェニルフェナレノンの蓄積がほとんど認められなかったのに対し、傷害処理または炭疽病菌分生子の接種処理では主に hydroxyanigorufone が誘導された。このことから、hydroxyanigorufone がバナナ果実における主要なファイトアレキシンであることを見出した。傷害処理によるファイトアレキシン誘導後にエチレンにて追熟処理を行うと、hydroxyanigorufone の含量が大きく低下した。また、完熟果実のファイトアレキシン生成能は、未熟果実と比較して極めて低かった。これらのことから、果実の登熟に伴う抗菌活性の消失はファイトアレキシンの生成能低下によるものと結論した。

3. フェニルフェナレノンの生合成前駆体を明らかにするため、1位を ^{13}C でラベルしたケイ皮酸を傷害処理後のバナナ果実に投与し、培養後の果皮より hydroxyanigorufone を単離した。その ^{13}C NMR スペクトルを非標識体のそれと比較すると、6位と7位のシグナル強度が約60%増大していた。同様に、2位を ^{13}C でラベルしたマロン酸の投与によって6a位のシグナルが増大した。これらのことは、2分子のフェニルプロパノイドと1分子のマロン酸がフェニルフェナレノンに取り込まれたことを示している。バナナのファイトアレキシンのひとつであるフェニルフェナレノンの酸無水物型誘導体にも、hydroxyanigorufone と同様のラベルの取り込みが認められたことから、両者の生合成経路は同一であり、構造の比較より前者は後者の酸化物であると考えられた。そこで、hydroxyanigorufone およびその異性体である irenolone の両側鎖部水素

を重水素で置換したラベル体を合成した。それらを傷害接種処理果実に投与し、酸無水物型誘導体への取り込みをマススペクトルにて解析すると、酸無水物型誘導体は主に hydroxyanigorufone から生合成され、irenone からの生合成量は少ないと推定された。経時変化および取り込み実験の結果に基づいて、フェニルプロパノイドより hydroxyanigorufone が最初に生合成され、それが一方では脱炭酸によって酸無水物型誘導体に、他方では酸化や還元を経て irenone に変換されるといふ、バナナにおけるフェニルフェナレノンの新しい生合成経路を提唱した。

論文審査の結果の要旨

バナナの未熟果実はファイトアレキシンの生成により一部の病原菌による病害から身を守っていることが知られている。病原菌の感染を受けたバナナの未熟果実および根茎からは、抗菌活性を有するフェニルフェナレノン類が見いだされているが、その含量変化や生合成経路の解明はもとより、それらがファイトアレキシンか否かすらこれまで明らかにされていなかった。本研究では、バナナ果実に含まれるフェニルフェナレノン関連化合物を化学的に精査するとともに、各種処理が与えるこれら化合物の動態や生合成経路の解明を通じ、フェニルフェナレノン類が未熟果実のファイトアレキシンとして重要な役割を担っていることを明らかにしたものである。本論文の評価すべき主要な点は以下の通りである。

1. 傷害接種処理したバナナの未熟果皮より12種類の既知化合物と共に、11種類の新規フェニルフェナレノン類を単離・構造決定した。光学活性フェニルフェナレノン類の絶対構造はこれまで不明であったが、化学分解によりそれらを確認した。この成果は、フェニルフェナレノン生合成経路を推定する際に重要な知見であるとともに、天然フェニルフェナレノンの立体構造の解明に対し汎用できる化学的手法を提示したものと高く評価できる。また、炭疽病菌に対する抗菌活性発現に重要な官能基を明らかにするなど、新たな抗菌剤の開発への基礎的知見をも与えている。

2. 各種処理後の未熟バナナ果皮中のフェニルフェナレノン含量を定量し、特に hydroxyanigorufone が重要なファイトアレキシンであることを明らかにした。さらに、果実が熟するとその生成能が低下することから、バナナ果実の感染抵抗性を成熟後も維持するためには、ファイトアレキシンの生合成能を持続させる必要があることを示した。

3. 安定同位体による標識化合物を合成し、それらの投与によって hydroxyanigorufone の生合成および代謝経路を部分的に明らかにした。本研究で得られた知見を元に、バナナ果実におけるフェニルフェナレノン類の生合成経路全体像を示した。その経路の上流部分は、近年の遺伝子解析によって、バナナと近縁にあると示唆されたヘモドルム科植物のフェニルフェナレノンの生合成経路と共通であり、新たな系統分類を化学分類学的にも支持するものとなった。一方、下流部分はバナナに特異的に存在する経路と考えられる。

以上のように本論文は、植物の動的な化学防御機構の解明への一環として、バナナ未熟果実を取り上げ、含まれるフェニルフェナレノン類の化学的研究を端緒として多彩な知見を得たもので、生物有機化学や農薬生物学、さらには生産生態科学に貢献するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成13年3月8日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。