

樹木の個性 —抽出成分—

鈴木 史朗^{1*}

Chemical identities of tree species –extractives–

Shiro Suzuki^{1*}

概要

樹木は、抽出成分という微量ではあるが樹種ごとに量や構造が異なる化学成分をつくり、それぞれの樹種の特徴となっている。これらの抽出成分は、ヒノキやスギの心材の色の原因となる物質や、いわゆる森林の爽やかな香りのフィトンチッドと呼ばれる香気成分、松脂など工業原料となる成分などを含んでおり、産業的や生態的にも重要である。今回は、抽出成分とは何かについて記述すると共に、抽出成分の生合成に関する研究について紹介する。

1. はじめに

抽出成分とは、樹木の材などを中性の溶媒で抽出することによって得られる多種多様な化合物の総称である¹⁾。抽出成分は、木材の細胞壁を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンといった成分と比較すると微量であるが、樹種により生産される種類や量が異なり、いわば樹木の個性を表していると言える。

宇治市の黄檗山万福寺の黄檗（おうばく）とは、ミカン科樹木的一种であるキハダの異名である。その樹皮（内樹皮）は鮮やかな黄色をしており、アルカロイドの一種であるベルベリンを含み、オウバクという名前の生薬として利用される。また、常緑の街路樹として植えられるヤマモモでは、その樹皮（ヨウバイヒという生薬名が付いている）にジアリルヘプタノイドの一種であるミリカノールやミリカノンが蓄積し、薬効成分の一種となっている。このように様々な種類の樹木が和漢薬の生薬の基原植物として認知されている。

一方、樹木は、樹木特異的に材の中心に心材と呼ばれる組織を形成し、心材には樹種ごとに異なる抽出成分（心材成分）を蓄積することが知られている。コーストレッドウッドやスギ（図1）の心材にはノルリグナンの一種であるセクイリン-Cなどが蓄積し、ヒノキの心材にはノルリグナンの一種であるトランス-ヒノキレジノールといった成分が蓄積する。これらの成分は、心材色の原因物質として知られている^{2,3)}。

心材成分は、心材の耐久性付与にも貢献している。例えば、木曽ヒノキ、秋田スギと並び、日本の三大美林として称される青森ヒバ（ヒノキアスナロ）の心材には、ヒノキチオール⁴⁾と呼ばれるテルペノイドの一種が蓄積し、心材への優れた耐朽性の付与に貢献している。この特性を生かし、有名な木橋である岩国市の錦帯橋の橋杭（橋を支えて川の水と接し得る部材）にはヒノキアスナロ材（ヒバ材）が使われている。

抽出成分は、材の寸法安定性や音響・振動特性などの材の物理的特性において重要な役割を果たしていることも明らかになってきている。例として、バイオリンの弓に使われるペルナンブーコ材の抽

2019年7月8日受理.

¹⁾ 〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所 森林代謝機能化学分野.

* E-mail: shiro-s@rish.kyoto-u.ac.jp



図 1：コーストレッドウッド (*Sequoia sempervirens*) の林 (左図) とスギの心材と辺材 (右図)
右図は生存圏研究所・梅村研二准教授のご厚意による

出成分には、プロトサップニン B やブラジリンが含まれているが、プロトサップニン B を含まない材に、プロトサップニン B や、ブラジリンと構造が類似しているヘマトキシリンを注入すると、音響・振動特性が変化することが挙げられる⁵⁾。筆者も、当時、京都府立大学の湊教授が行っていた、南米のクワ科の樹木で材が打楽器などに使用されるムイラピランガの抽出成分を同定する研究に参加し、主な抽出成分がピラノクマリンのキサントレチンやルヴァンゲチンであることを示した。同定されたキサントレチンや、ルヴァンゲチンの代わりに構造が類似したフラノクマリンであるメトキサレンを木材に注入すると、音響・振動特性が変化することが見出されている⁶⁾。

このように、樹木の抽出成分は、細胞壁成分と比較し微量であっても、様々な面で色々な働きをしている。樹木の抽出成分に関する研究は、学術的には樹木の樹木たる所以を明らかにすることにつながるるとともに、人間社会や環境においても重要な研究であると言えるだろう。

2. 抽出成分の分類

抽出成分は、その化学的構造より、リグナン、ネオリグナン、ノルリグナン、フラボノイド、スチルベノイド、縮合型タンニン、イソプレノイド、そしてその他の成分、に大まかに分類できる。これらの成分は一般に植物二次代謝成分と呼ばれるもので、多くの場合、特定の植物種に特定の構造をした化合物が見出される。

2.1 リグナン、ネオリグナン、ノルリグナン

リグナン、ネオリグナン、ノルリグナンは、いずれもフェニルプロパノイド（ベンゼン環の 6 炭素原子と側鎖の 3 炭素原子）2 分子に由来する低分子化合物であり、樹木の代表的な抽出成分である。リグナンは、側鎖の真ん中（C8-C8'）でフェニルプロパノイド単位が結合した二量体を指し、ネオリ

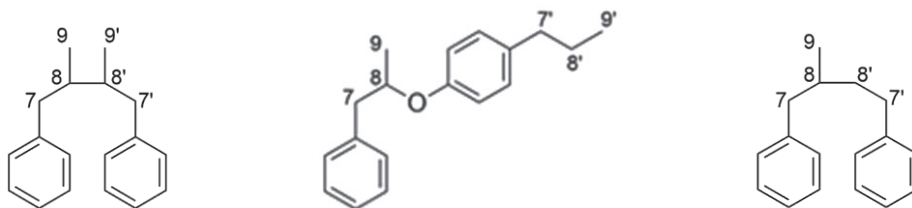


図 2：(左から) リグナン、ネオリグナン、ノルリグナンの炭素骨格の例

グナンは 8 位同士以外で結合したフェニルプロパノイド二量体を指す。ノルリグナンはフェニルプロパノイド二量体から側鎖の炭素原子が一つ失われている分子をいう (図 2)。リグナンが見出される植物の科は多く、真正双子葉類のセリ科、ゴマ科、ウコギ科、キク科、アブラナ科、キツネノマゴ科、マメ科、ミカン科などや基部被子植物のモクレン科、クスノキ科、ハスノハギリ科、マツブサ科、また、針葉樹のヒノキ科、そしてシダ植物やコケ植物からの単離例もある⁷⁾。ノルリグナンは、単子葉植物のアスパラガス科、針葉樹のヒノキ科やナンヨウスギ科、真正双子葉類のヒシ科などから単離されているが、リグナンと比べるとノルリグナンが単離されている植物種の数はい少ない³⁾。

2.2 フラボノイド、スチルベノイド、縮合型タンニン

フラボノイドは、リグナン以上に多くの植物の科から見いだされており、通常その芳香環に複数の水酸基が置換するポリフェノール化合物の代表的な物質で、6,500 種類以上が知られている⁸⁾。代表的なフラボノイドはアントシアニンであり、多くの植物の花や果実の色素として見出されている。樹木の抽出成分としては、マメ科樹木のアカシア・サキサティリスより、フラバン-3,4-ジオール誘導体 (図 3) が単離されている⁹⁾。



図 3 : フラバン-3,4-ジオール類

スチルベノイドは、抽出成分としては、裸子植物のマツ科、単子葉植物のラン科、ショウブ科、ヤマノイモ科、真正双子葉類のフトモモ科、ツバキ科、クワ科、ブドウ科、さらにはコケ類などからの単離例がある¹⁰⁾。樹木の抽出成分としては、マツ科樹木の心材成分であるピノシルビンおよびその誘導体が知られている (図 4)。

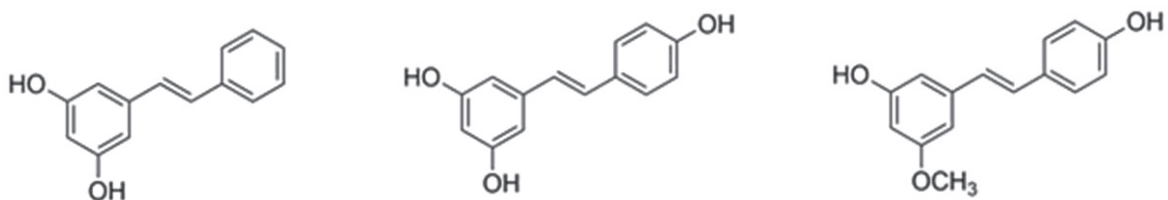


図 4 : ピノシルビンおよびその誘導体
(左から) ピノシルビン、レスベラトロール、ピノスチルベン

縮合型タンニンは、フラボノイドであるフラバン-3-オール類が多数縮合した分子量 500~3,000 のポリフェノールである。一般に樹皮や果皮に多く含まれ、塩酸と加熱するとアントシアニン色素を生ずることから、プロアントシアニンと呼ばれる。植物種によって生成される縮合型タンニンの構造は異なり、アカシア類ではプロフィゼチニン型およびプロロビネチニン型、スギ、ヒノキ、カラマツなどの針葉樹皮には主にプロアントシアニン型が多く含まれる (図 5)¹¹⁾。

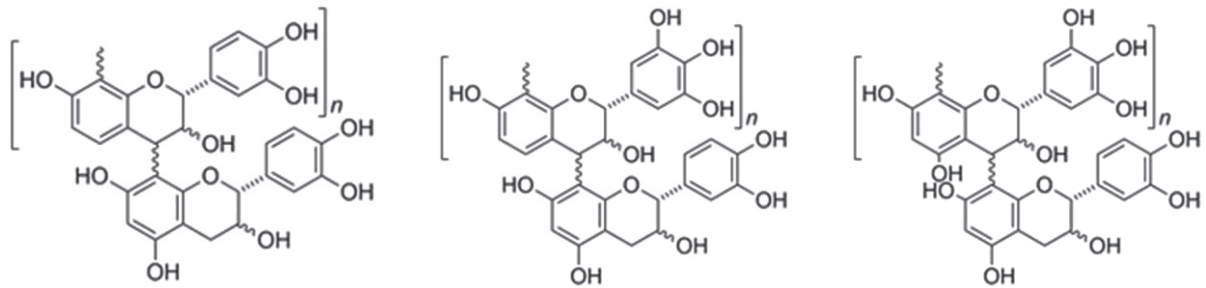


図 5：縮合型タンニンの化学構造
(左から) プロフィゼチニジン型、プロロビネチニジン型、プロシアニジン型

2.3 イソプレノイド

イソプレノイドは、イソペンテルニリン酸を経由して生成する化合物の総称である。イソペンテルニリン酸は 5 個の炭素原子からなる骨格を持つ。従ってイソプレノイドは、多くの場合、イソプレン単位が結合して生成しているように解釈できる（イソプレン則）¹²⁾。イソプレノイドのうち、イソプレンユニット 2 単位 (C10) から炭素骨格が形成されている化合物をモノテルペン、3 単位 (C15) から形成されている化合物をセスキテルペン、4 単位 (C20) から形成されるものをジテルペン、6 単位 (C30) から形成されるものをトリテルペンと呼ぶ。

モノテルペンやセスキテルペンはヨーロッパアカマツなどの針葉樹から採取した精油に多く含まれている。代表的なものにモノテルペンである α -ピネン、 β -ピネン、カンフェン、リモネン、セスキテルペンである β -カリオフィレンがある（図 6）。

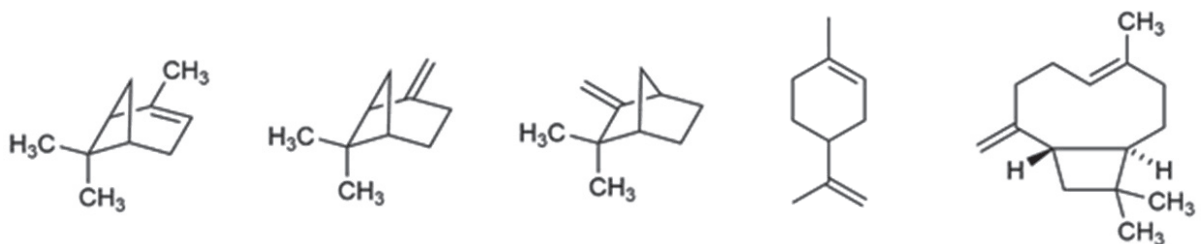


図 6：モノテルペンとセスキテルペン
(左から) α -ピネン、 β -ピネン、カンフェン、リモネン、 β -カリオフィレン

松脂には、 α -ピネン、 β -ピネンを主成分とするテレピン油のほか、三環形ジテルペンのカルボン酸である樹脂酸類が含まれている。代表的な樹脂酸は、アビエチン酸やピマール酸（図 7）である。な

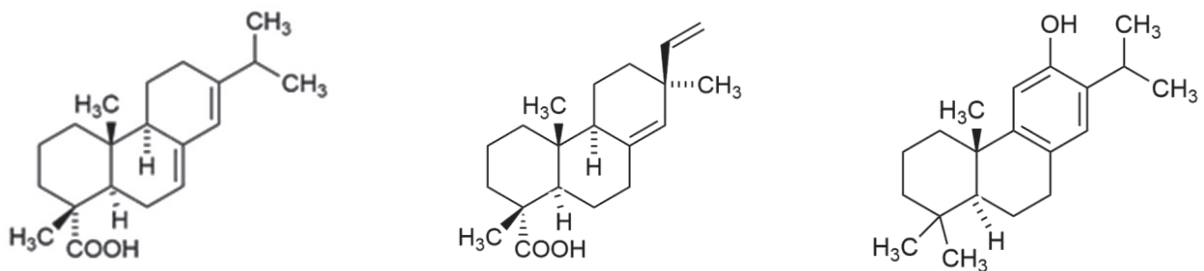


図 7：(左から) アビエチン酸、ピマール酸、フェルギノール

お、スギ心材やコーストレッドウッドの針葉には、三環形ジテルペンの一つの環が芳香核となったフェルギノールが蓄積している。

3. 抽出成分の生物活性

抽出成分は、耐朽性、耐虫性、細胞毒性などの様々な生物活性を有しており、このような生物活性が、樹木の生体防御に重要な役割を果たしていると考えられている¹³⁾。また、針葉樹等から採取される精油成分は、リラックス効果をもたらす¹⁴⁾、ヒトの健康に有用であることが経験的にも知られており、古くからアロマセラピーなどの療法にも使われている。さらにごく限られた一部の樹種（イチイの仲間）しか生産しないタキソールのように、有用な抗腫瘍活性を示す成分もある。このように、抽出成分は、病害抵抗性などを通じて森林の生態系ならびに林木生産において重要な役割を果たすと共に、ヒトの健康維持や疾病治療にも役立っている。

4. 抽出成分の生合成研究

次世代シーケンサーの登場により、この10年間で、植物二次代謝成分の生合成に関与すると推定される遺伝子配列（cDNA配列）の取得や、このような遺伝子の発現レベルでの解析が劇的に容易になった。さらに、ここ数年は、遺伝子発現レベル（RNAレベル）のみでなく、ゲノムの塩基配列が解読されたことで、ゲノムレベルでの二次代謝成分生合成に関わる遺伝子同定も盛んになりつつある。

2004年の時点で、ゲノムの塩基配列が明らかとなった樹木はポプラ（ゲノムサイズ：550Mb）のみであったが、2018年9月の時点では、広葉樹にとどまらず、ヒトのゲノムサイズ（3.1Gb）よりはるかに大きなドイツトウヒ（19.6Gb）やテーダマツ（22Gb）などの針葉樹類のゲノム塩基配列も明らかにされており、抽出成分の生合成がゲノムレベルでも理解できるようになりつつある。筆者らも、次世代シーケンサーによって、抗腫瘍性リグナンを蓄積する針葉樹であるヒノキアスナロのRNAレベルでの解析を行い、リグナン合成酵素遺伝子の探索を行っている。その結果、*O*-メチル基転移酵素やシトクロムP450などのタンパク質ファミリーに分類される興味深い配列を見出している¹⁵⁾。

次世代シーケンサー解析により、探索したい遺伝子の候補塩基配列が容易に入手できるようになれば、これらの配列を使ってどのように機能同定を行うか、が鍵となる。従来、入手した塩基配列を用いて組換えタンパク質を作らせる宿主として、大腸菌などの微生物が使われてきた。実験操作が容易で、成功すれば精製タンパク質を大量に得られる。しかし、活性を有するタンパク質の発現成功率は高くなく、発現の最適化に時間を要するという欠点がある。一方、近年盛んに用いられるベンタムタバコ葉を使ったアグロインフィльтраーション法^{16,17)}は、操作が簡便であり、アグロバクテリウムにより一過的に発現した酵素により代謝された成分を直接機器分析により検出できることから、入手した候補遺伝子配列の初期段階のスクリーニング法として有用である。

一方、近年ゲノムの塩基配列を直接「取り除く」あるいは「加える」などの「編集」が可能な「ゲノム編集」がCRISPR/Cas9法の発見¹⁸⁾により、安価かつ劇的に容易になってきた。植物においても、動物などにおけるゲノム編集より応用展開は遅れてはいるものの、CRISPR/Cas9法の適用により以前よりもゲノム編集がはるかに容易になっている¹⁹⁾。さらに、作出過程で用いた外来遺伝子を除去したゲノム編集植物は、従来の放射線やDNA変異試薬を用いて得られた変異体とDNAレベルで比較した場合に区別が困難であることから、遺伝子組換え植物として特別に取り扱う必要がないとの意見も出ている。つまり、ゲノム編集は、樹木に限らず、様々な有用植物の機能を容易に改変し、向上させることのできる可能性を持っている。

以上、抽出成分の生合成研究は、今後は上述のような最先端技術を取り入れ、いかに迅速に目標とする合成酵素遺伝子の機能解析を行い、有用植物の作出や抽出成分の生産を行うことができるか、がポイントになると考えられる。

参考文献

- 1) 梅澤俊明, 「抽出成分とは」, “木質の形成”, 福島和彦, 高部圭司, 船田良, 梅澤俊明, 杉山淳二, 山本浩之編, 海青社, 2011, pp. 403.
- 2) Balogh and Anderson (1965) Chemistry of the genus *Sequoia*—II: Isolation of sequirins, new phenolic compounds from the coast redwood (*Sequoia sempervirens*). *Phytochemistry* 4: 569-575.
- 3) Suzuki and Umezawa (2007) Biosynthesis of lignans and norlignans. *J Wood Sci* 53: 273-284.
- 4) Fujii et al. (1995) Hinokitiol production in suspension cells of *Thujopsis dolabrata* var. *hondai* Makino. *Plant Tissue Culture Lett* 12: 55-61.
- 5) Matsunaga et al. (2000) Vibrational property changes of spruce wood by impregnation with water-soluble extractives of pernambuco (*Guilandina echinata*) II: structural analysis of extractive components. *J Wood Sci* 46: 253-257.
- 6) Minato et al. (2009) Extractives of muirapiranga (*Brosimum* sp.) and its effects on the vibrational properties of wood. *J Wood Sci* 56: 41-46.
- 7) Umezawa (2003) Diversity in lignan biosynthesis. *Phytochem Rev* 2: 371-390.
- 8) 河合真吾, 「フラボノイド」, “木質の形成”, 福島和彦, 高部圭司, 船田良, 梅澤俊明, 杉山淳二, 山本浩之編, 海青社, 2011, pp. 408-411.
- 9) Fourie et al. (1974) 8-*O*-methyl and the first 3-*O*-methylflavan-3,4-diols from *Acacia saxatilis*. *Phytochemistry* 13: 2573-2581.
- 10) 河合真吾, 「スチルベノイド」, “木質の形成”, 福島和彦, 高部圭司, 船田良, 梅澤俊明, 杉山淳二, 山本浩之編, 海青社, 2011, pp. 411-413.
- 11) 光永徹, 「タンニン」, “木質の形成”, 福島和彦, 高部圭司, 船田良, 梅澤俊明, 杉山淳二, 山本浩之編, 海青社, 2011, pp. 413-417.
- 12) 伊藤和貴, 藤田弘毅, 「イソプレノイド」, “木質の形成”, 福島和彦, 高部圭司, 船田良, 梅澤俊明, 杉山淳二, 山本浩之編, 海青社, 2011, pp. 417-422.
- 13) 横田信三, 「生体防御」, “木質の形成”, 福島和彦, 高部圭司, 船田良, 梅澤俊明, 杉山淳二, 山本浩之編, 海青社, 2011, pp. 449-454.
- 14) 谷田貝光克 (1991) 木材の化学と利用技術 II, 日本木材学会編, 東京, pp. 13-20.
- 15) Suzuki et al. (2019) *De novo* transcriptome analysis of needles of *Thujopsis dolabrata* var. *hondae*. *Plant Biotechnol* 36: 113-118.
- 16) Lau and Sattely (2015) Six enzymes from mayapple that complete the biosynthetic pathway to the etoposide aglycone. *Science* 349: 1224-1228.
- 17) Munakata et al. (2016) Molecular evolution of parsnip (*Pastinaca sativa*) membrane-bound prenyltransferases for linear and/or angular furanocoumarin biosynthesis. *New Phytol* 211:332-344.
- 18) Cong et al. (2013) Multiplex genome engineering using CRISPR/Cas9 systems. *Science* 339: 819-823.
- 19) Takeda et al. (2019) Lignin characterization of rice *CONIFERALDEHYDE 5-HYDROXYLASE* loss-of-function mutants generated with the CRISPR/Cas9 system. *Plant J* 97: 543-554.

著者プロフィール



鈴木 史朗 (Shiro Suzuki)

＜略歴＞ 1997 年京都大学農学部林産工学科卒業／2002 年京都大学大学院農学研究科博士後期課程修了、博士（農）／同年木質科学研究所（現在：生存圏研究所）非常勤研究員／2004 年日本学術振興会海外特別研究員（派遣先：米国ノースカロライナ州立大学 Vincent L. Chiang 研究室）／2006 年生存基盤科学研究ユニット助教／2010 年生存圏研究所助教、現在に至る。＜研究テーマと抱負＞抽出成分生合成機構の解明とその応用、木質バイオマス形成機構の解明とその応用。オリジナリティのある「おもろい」研究をしたい。＜趣味など＞登山、植物観察、音楽鑑賞。