



土壌アントラキノンの分布特性と機能に関する研究

鈴木, 武志

(Degree)

博士 (農学)

(Date of Degree)

1997-03-31

(Date of Publication)

2007-11-12

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲1673

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3129783>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1001673>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	鈴木武志 (大阪府)
博士の専攻分野の名称	博士(農学)
学位記番号	博い第28号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与の日付	平成9年3月31日
学位論文題目	土壌アントラキノンの分布特性と機能に関する研究

審査委員	主査 教授 王子善清		
	教授 藤井聰	教授 大塚紘雄	
	教授 畑武志		

論文内容の要旨

第1章 序論

天然有機物化学の分野においては、生物を対象に構造や機能についての研究が盛んに行われているが、土壌を対象としたものは少ない。化合物の反応に関与すると考えられる各種の無機化合物を包含する土壌では、生物とは違った化合物の生成過程があり、土壌固有の有機化合物が存在し、それらがある種の機能を持つことが考えられる。その代表例が土壌アントラキノンである。すなわち、生体から単離された例のないchrysotalunin (CLN) が土壌で普遍的に存在することから、土壌のアントラキノンは生物由来のアントラキノンの生成過程や挙動とは全く違うことが予想されている。

本研究では、土壌のアントラキノンの生成過程や挙動を明らかにすることを目的に以下の研究を行った。

第2章 日名倉山土壌からのアントラキノンの単離・同定

兵庫県下の黒ボク土(日名倉山土壌)の表層試料(約15kg)についてクロロホルム抽出並びに各種クロマトグラフィーと再結晶などの操作を用いて2種類の未同定のアントラキノンを単離した。次いで、これらの化合物の化学構造を検討した結果、microcarpin (MCP) 並びに, hinakurin (HKR) であると同定された。MCPは土壌中から初めて、また、HKRは天然物として、初めて単離された化合物であった。主要な土壌アントラキノン単量体であるchrysophanol (CPL), physcion (PYS) および、それらの二量体であるCLN, MCP, 7,7'-biphyscion (7BP), HKRであり、しかもこれらの二量体は自然界では特殊な化合物であることが明らかになった。

第3章 主要な土壌アントラキノンの定量法の開発

前章で単離同定したHKR, MCPと7BP, PYS, CPL, CLNの土壌中での分布・組成を明らかにするために、既に定量法の存在するCLNを除いた5種のアントラキノンの同時定量法の開発を試みた。その結果、2ステージ展開TLCとデンストメトリーを組み合わせることにより、5種のアントラキノンの分離定量が可能となることを見いだした。これにより、簡便かつ、迅速に測定でき、定量性にも優れた方法を確立した。

第4章 土壌中の主要アントラキノンの分布特性

土壌中の主要なアントラキノンであるCLNはアセチル化HPLC法により、また、他の5種のアントラキノンは3章で確立した2ステージ展開TLC-デンストメトリー法によって、それぞれの分布様式を明らかにすることを試みた。

北海道から、九州までの広範囲にわたる日本各地の24地点と、ネパール王国の土壌2地点の表層試料の各種アントラキノン含量を測定した。その結果、CLNが土壌で最も主要なアントラキノンであることを発見した。CLN以外のものは10分の1から1000分の1にすぎないが普遍的に広く各地に存在することがわかった。また、CLNは非アロフェン質黒ボク土に多い傾向を見いだした。

次に、黒ボク土5地点、褐色森林土2地点について、6種のアントラキノンの土壌断面における分布様式を調べた。その結果、黒ボク土における垂直分布では、CPLとその二量体は最表層部よりもむしろ、表層下部に含量の最大値をもち、それから下層に向けて減少する傾向があり、PYSとその二量体は土壌によって、種々の分布様式を示した。また、ススキ草地下と、その植生が遷移し成立したアカマツ林下での土壌中のアントラキノン含量を比較すると、単量体のアントラキノンは、この植生遷移に伴って減少する傾向が見られたが、それらの二量体は増加する傾向が見られた。

第2章の結果と、本章の結果から、土壌中の二量体のアントラキノンは、単量体のアントラキノンの二量化に由来すると推定した。

第5章 土壌アントラキノンの機能

CLN含量の多い非アロフェン質黒ボク土は、植物に対するアルミニウムの害が大きいことから、CLNとアルミニウムの相互作用を検討した。

まず、硝酸アルミニウム九水和物とCLNを用いて、CLNがアルミニウムと錯体を形成することを明らかにした。

次に、CLNとアルミニウムの錯体(CAC)の機能をアルファアルファ苗床試験でアルミニウム単独培地と比較し、検討した。その結果、アルミニウム単独培地と比較すると、CACは、幼根伸長阻害を軽減した。このことより、CLNはアルミニウムと錯体を形成し、アルミニウム毒を軽減することを明示した。CLNはアルミニウムの害がある非アロフェン質黒ボク土に多いことから、植物や微生物等がアルミニウムストレスを受けてCLNを生産する可能性を推定した。

第6章 総合考察

主要な単量体の土壌アントラキノンであるPYS、CPLは、多くの高等植物、糸状菌や地衣類、昆虫などによって生産されることが知られている。主要な二量体の土壌アントラキノンはPYSとCPLの二量体であるが、今までの知見では、これらの生産者は極限られた地域に自生する植物や担子菌、あるいは生産者が不明である。さらに、土壌中での分布が二量体と単量体で、またPYSおよびその二量体とCPLおよびその二量体との間で異なっている。以上のことから、土壌中のアントラキノンの含量から考えると、CPLからは主としてCLNが、副産物としてMCPが二量化酵素により生産され、PYSからは主として7BP、副産物としてHKRが二量化酵素により生産されるとの仮説を提唱した。

さらに、CLNはアルミニウム害が大きい土壌で含量が高く、第5章では植物に対するアルミニウム害を軽減することが予想された。したがって、植物の害となる交換性アルミニウムの多い土壌で、アルミニウムストレスにより二量化酵素が生産、もしくは活性化され、PYSの二量体はpHが5.3前後の黒ボク土での含量が高いため、pHの影響によりその二量化酵素が特に活性化されるという仮説について言及した。

論文審査の結果の要旨

土壌中の有機化合物は、化合物の反応に関与すると考えられる各種の無機化合物との共存下で存在している。従って生体内とは異なった過程で生成される特異な有機化合物も存在する可能性がある。実際、そのような化合物としてchrysotalunin (CLN) という土壌アントラキノンが知られている。本研究は、土壌アントラキノンの実体 (生成過程や挙動, 機能) を明らかにするために、その分布特性と無機化合物との複合体形成に基づく機能を明らかにしたものである。

第1章の序論では、当該研究の背景と着想に至った理由ならびに研究の意義について述べられている。

第2章では主要な土壌アントラキノンのうち、これまで未同定であった2種類の土壌アントラキノンについての単離・同定をおこなっている。すなわち、兵庫県下の黒ボク土 (約15kg) からクロロホルム抽出並びに各種クロマトグラフィーと再結晶などの操作を用いて単離し、これらの化合物の化学構造を検討した結果から、いずれもアントラキノンの二量体であるmicrocarpin (MCP) 並びに、hinakurin (HKR) であると同定している。

MCPは土壌から初めて、また、HKRは天然物として初めて単離された化合物であり、すでに土壌アントラキノンとして報告のあるCLN, 7,7'-biphyscion (7BP), と並んで天然物として非常に稀少な化合物であることから、土壌に存在するアントラキノンの特殊性を明らかにしている。

第3章では土壌アントラキノンとして既知のCLN, 7BP, chrysophanol (CPL), physcion (PYS) に前章で単離同定したHKR, MCPを加え、これらの土壌中での分布・組成を明らかにするために、既に定量法が確立されているCLNを除く5種のアントラキノンの同時定量法の開発をおこなっている。

その結果、2ステージ展開TLCとデンストメトリーを組み合わせることにより、5種のアントラキノンの分離定量が可能となることを見出している。なお、本法は迅速かつ簡便で高い定量性を持ち合わせていることを検証している。

第4章では土壌中の主要アントラキノンの分布特性を明らかにしている。なお、CLN含量の測定にはアセチル化HPLC法を、また、他の5種のアントラキノンには3章で確立した2ステージ展開TLC-デンストメトリー法を適用している。

北海道から、九州までの広範囲にわたる日本各地の24地点と、ネパール王国の土壌2地点の表層試料について各種アントラキノン含量を測定し、CLNが土壌で最も主要なアントラキノンであることを見出している。また、CLN以外の含量は10分の1から1000分の1にすぎないが、いずれの化合物も普遍的に広く各地に存在することを明らかにしている。さらに、CLNは非アロフェン質黒ボク土に多い傾向も見出している。

一方、黒ボク土6地点、褐色森林土2地点について、各アントラキノンの土壌断面における分布様式についても検討している。その結果、黒ボク土における垂直分布では、CPLとその二量体は最表層部よりもむしろ表層下部に含量の最大値をもつ傾向があり、PYSとその二量体は土壌によって種々の分布様式を示すことを明らかにしている。

また、ススキ草地下と、その植生が遷移し成立したアカマツ林下での土壌アントラキノン含量につ

いても比較検討し、単量体のアントラキノン含量は植生遷移に伴って減少するが、二量体は増加するという傾向を見出している。以上の結果と第2章の結果から、土壌中の二量体アントラキノンは、単量体のアントラキノンの二量化に由来することを推定している。

第5章では土壌中でのアントラキノンの機能について検討している。CLN含量の多い非アロフェン質黒ボク土は、植物に対するアルミニウムの害が大きいことに着目し、はじめにCLNとアルミニウムの相互作用を検討し、CLNがアルミニウムと錯体を形成することを明らかにしている。次に、CLN-アルミニウム錯体（CAC）の機能を明らかにするために、アルファアルファ根伸長試験をCLN-アルミニウム錯体（CAC）培地とアルミニウム培地とで比較し、CAC培地での根伸長率がアルミニウム培地でのそれを大きく上まわることからCACの形成がアルミニウムによる幼根伸長阻害を軽減することを見出している。

以上の結果から、植物あるいは微生物がアルミニウムストレスを受けることで土壌にCLNが生じ、そのCLNはアルミニウムと錯体を形成し、結果としてアルミニウム毒が軽減されるという仮説を提唱している。

第6章の総合考察では本研究の結果に基づき、土壌アントラキノンの生成から機能の発現に至るまでの過程を総合的に論議し、整理している。

本研究は、土壌に存在する未同定アントラキノンの化学構造を明らかにし、定量法の開発とそれに基づく分布様式の解析をおこない、その結果から生成過程、機能にまで言及したものである。土壌を天然物有機化学的な視点でとらえた数少ない研究に位置付けられ、独創性と他分野にまたがる多くの知見を含んでいる。よって学位申請者鈴木武志は、博士（農学）の学位を得る資格があると認める。