

吉田久美



略生
年
歷月

名古屋大学農学部食品工業化学科卒業
名古屋大学大学院農学研究科博士前期課程修了
天野製菓（株）研究部研究員（昭和六三年三月まで）
椋山女学園大学家政学部助手
椋山女学園大学生生活科学部助手
博士（農学）（名古屋大学）
ドイツ・コンスタンツ大学生物学部客員研究員（平成
名古屋大学大学院人間情報科学研究科助教
名古屋大学大学院情報科学研究科助教
名古屋大学大学院情報科学研究科准教授
名古屋大学大学院情報科学研究科教授
名古屋大学大学院情報科学研究科教授
名古屋大学名誉教授
愛知工業大学工学部客員教授（現在に至る）
愛知淑徳大学食健康科学部教授（現在に至る）

化の研究

(Ⅲ) アジサイの青色色素と色変異の研究

以下、順次その成果について述べる。

博士（農学）吉田久美氏の「アントシアニンによる青色花色発現機構の研究」に対する授賞審査要旨

花の色は青く紫く赤色と多彩で美しく、古来より人の心を潤してきた。花色のほとんどを担う色素分子はアントシアニンと呼ばれ、フラボノイド化合物に糖鎖や有機酸が結合した構造をもち、着色細胞の液胞に存在する水溶性で不安定な物質である。花色の化学研究は一九世紀末に始まるが、二〇世紀初頭には、ドイツの化学者と日本の化学者の間でpH説と金属錯体説の論争があった。しかし、その決着はついていなかった。

吉田久美氏は、こうした状況のもと、天然物有機化学者の立場から、青色花色に興味を持ち、アントシアニンによる多彩な青色色素の構造とその発現機構を解明すべく、有機化学と植物生理学を融合した手法を用いて、永年にわたり研究を続けてきた。その業績は以下の三項目に分類される。

- (Ⅰ) ツユクサなどの金属錯体アントシアニンによる青色花色の研究
- (Ⅱ) アサガオを含む多アシル化アントシアニンの青色花色と色変

(Ⅰ) ツユクサなどの金属錯体アントシアニンによる青色花色の研究

吉田氏はまず、ツユクサの青色色素コンメリニンの研究を行った。吉田氏はこの色素を構成する二種の有機化合物を大量の植物材料から単離し、それらとマグネシウムイオンを混合することで、超分子金属錯体色素（メタロアントシアニン）であるコンメリニンを人工的に再構成した。そして、得られたコンメリニンの単結晶を用いて、X線結晶構造解析により世界で初めてその超分子構造を明らかにする事に成功した。これにより、アントシアニンが金属錯体となり青色を発色することを証明し、金属錯体説の正しいことを示した。引き続き吉田氏は、ヤグルマギク、サルビア、ネモフィラなども、ツユクサと同様の超分子金属錯体によって青色が発色することを証明し、これらの花々では、普遍的に、アントシアニンおよびフラボノイド類の助色素とマグネシウムなどの金属イオンの三成分が自己組織化に集合し、一定比率で構成された規則的な会合分子となることによって、その青色色素が生成されてくることを明らかにした。

(Ⅱ) アサガオを含む多アシル化アントシアニンの青色花色と色変化の研究

空色西洋アサガオは、ツボミは赤く咲くと青色になる。しかし、ヘブンリーブルーアントシアニンと呼ばれるその青色色素の構造は、開花前後では変化しない。吉田氏は、花卉の表層細胞だけが青く内側細胞は無色であること、青色花卉を搾ると瞬時に紫色になることから、生きた花卉での青色細胞の液胞pHを測定できる細胞内微小電極装置を考案して、世界で初めて花卉の液胞pHを測定することに成功した。そして赤いツボミの着色細胞の液胞のpHは六・六であるが、開花するとアルカリ化して七・七となり、花は青色となることを示した。これによりpH説もまた正しいことを実証した。さらに、吉田氏は花卉の着色細胞について、細胞内イオンの変化やイオン輸送体タンパク質を解析した。そして、開花前の二四時間に急激に細胞が成長するアサガオでは、水を細胞内へ取り入れて体積を増大させるためにカリウムイオンを流入させる機構が働き、その結果液胞のpHが上昇し、青色の花色に変化することを明らかにした。

(Ⅲ) アジサイの青色色素と色変異の研究

吉田氏は、続いて日本原産で原種が青色のアジサイの花色の研究を展開した。この花は、酸性土壤に植えると青くなり、中性や塩基

性では赤くなる。そして赤と青の花では全く同じ有機化合物が関わっていること、また、アルミニウムイオンが関与する事が知られていた。しかし、青色色素の構造も色変異の仕組みも不明であった。吉田氏はまず、化学的手法で青色色素がアントシアニン、ネオクロゲン酸、アルミニウムイオンの……の錯体であることを初めて明らかにした。さらに、中性条件で栽培して紫色に変色したアジサイでは、着色細胞のプロトプラストが青、紫、赤とモザイク状であることを見出した。そこで吉田氏は顕微鏡下でこれら多様な色のプロトプラストを取得し、自ら考案した極ミクロ分析法によって、単一細胞ごとにその色と各種の成分等の相関分析を行った。その結果、細胞ごとのアルミニウムイオン量や助色素組成、およびpHのわずかな違いが、アジサイ青色錯体の生成に大きく影響して色変異が起きる事を示した。

以上のように吉田氏は、多くの花々の青色花色の色素分子の構造とその発現機構について、その普遍性と多様性を示すと共に、一〇〇年を超える花色に関する疑問に明快な答えを提示した。その学術的な成果は、自然の神秘を解き明かしたものとして、きわめて高く評価されている。また、吉田氏は、この分野に関する国際シンポジウムを国内で二度にわたり主催するなど、国際的にもこの分野を牽

引してきた。こうした業績に対して吉田氏は、日本農芸化学会賞や世界的なポリフェノール研究者の団体からの Scientific Prize を授与されている。これらの吉田氏の業績は日本学士院賞の授賞に値するものである。

主要論文

(一) シュウサなどの金属錯体アンチアントニンジによる青色花色の研究

シュウサ青色花弁色素の構造研究

1. Goto, T., Yoshida, K., Yoshikane, M. and Kondo, T. Chiral stacking of a natural flavone, flavocommelin, in aqueous solutions. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 713–716 (1990).
2. Kondo, T., Yoshida, K., Yoshikane, M. and Goto, T. Mechanism for color development in purple flower of *Commelina communis*. *Agric. Biol. Chem.*, **55**, 2919–2921 (1991).
3. Kondo, T., Yoshida, K., Nakagawa, A., Kawai, T., Tamura, H. and Goto, T. Structural basis of blue-colour development in flower petals: structure determination of commelinin from *Commelina communis*. *Nature*, **358**, 515–518 (1992).
4. Kondo, T., Ueda, M., Yoshida, K., Tiani, K., Isobe, M. and Goto, T. Direct observation of a small-molecule associated supramolecular pigment, commelinin, by electrospray ionization mass spectroscopy. *J. Amer. Chem. Soc.*, **116**, 7457–7458 (1994).
5. Kondo, T., Oyama, K.-i. and Yoshida, K. Chiral molecular recognition on for-

mation of a metalloanthocyanin: A supramolecular metal complex pigment from blue flower of *Salvia patens*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 894–897 (2001).

6. Mori, M., Kondo T. and Yoshida, K. Cyanosalvinian, a supramolecular blue metalloanthocyanin, from petals of *Salvia uliginosa*. *Phytochemistry*, **69**, 3151–3158 (2008).
7. Yoshida, K., Tojo, K., Mori, M., Yamashita, K., Kitahara, S., Noda, M. and Uchiyama, S. Chemical mechanism of petal color development of *Nemophila menziesii* by a metalloanthocyanin, nemophilin. *Tetrahedron*, **71**, 9123–9130 (2015).
8. Yoshida, K., Teppabut, Y., Sugita, C. and Oyama, K.-i. Blue flower coloration of *Salvia macrophylla* by the metalloanthocyanin, protodelphin. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **86**, 1349–1352 (2022).

金属錯体が関与する青色花色の発現

9. Yoshida, K., Kitahara, S., Ito, D. and Kondo, T. Ferric ions involved in the flower color development of the Himalayan blue poppy, *Meconopsis grandis*. *Phytochemistry*, **67**, 992–998 (2006).
10. Shoji, K., Miki, N., Nakajima, N., Momono, K., Kato, C. and Yoshida, K. Petalanth bottom-specific blue color development in tulip cv. Murasakizuisho requires ferric ions. *Plant Cell Physiol.*, **48**, 243–251 (2007).
11. Momono, K., Yoshida, K., Mano, S., Takahashi, H., Nakamori, C., Shoji, K., Nita, A. and Nishimura, M. A vacuolar iron transporter in tulip, TgVti1, is responsible for blue coloration in petal cells through iron accumulation. *Plant J.*, **59**, 437–447 (2009).
12. Yoshida, K. and Negishi, T. The identification of a vacuolar iron transporter involved in the blue coloration of cornflower petals. *Phytochemistry*, **94**, 60–67 (2013).
13. Yoshida, K., Oniduka, T., Oyama, K.-i. and Kondo, T. Blue flower coloration of

超分子金属錯体色素メタロアンチアントニンジによる青色発現

Corydalis ambigua requires ferric ion and kaempferol glycoside. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **85**, 61–68 (2020).

(Ⅱ) アサガオを含む多アシル化アントシアニンの青色花色と色変化の研究
アサガオ花弁細胞のpH測定と花色変化の機構

1. Yoshida, K., Kondo, T., Okazaki, Y. and Katou, K. Cause of blue petal colour. *Nature*, **373**, 291 (1995).
2. Yoshida, K., Osanai, M. and Kondo, T. Mechanism of dusky reddish-brown “kaki” color development of Japanese morning glory, *Ipomoea nil* cv. Danjuro. *Phytochemistry*, **63**, 721–726 (2003).
3. Yoshida, K., Kawachi, M., Mori, M., Maeshima, M., Kondo, M., Nishimura M. and Kondo, T. The involvement of tonoplast proton pumps and $\text{Na}^+(\text{K}^+)/\text{H}^+$ exchangers in the change of petal color during flower opening of morning glory, *Ipomoea tricolor* cv. Heavenly Blue. *Plant Cell Physiol.*, **46**, 407–415 (2005).
4. Yoshida, K., Miki, N., Momonoi, K., Kawachi, M., Katou, K., Okazaki, Y., Uozumi, N., Maeshima M. and Kondo, T. Synchrony between flower opening and petal-color change from red to blue in morning glory, *Ipomoea tricolor* cv. Heavenly Blue. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **85**, 187–197 (2009).

多アシル化アントシアニンの分子内結合による青色安定化と機能性

5. Yoshida, K., Kondo, T. and Goto T. Intramolecular stacking conformation of geniodelphin, a diacylated anthocyanin from *Gentiana makiinoi*. *Tetrahedron*, **48**, 4313–4326 (1992).
6. Yoshida, K., Toyama, Y., Kamada, K. and Kondo, T. Contribution of each caffeoyl residue of the pigment molecule of geniodelphin to blue color development. *Phytochemistry*, **54**, 85–92 (2000).
7. Yoshida, K., Okuno, R., Kamada, K., Mori, M. and Kondo, T. Influence of *E,Z*-isomerization and stability of acylated anthocyanins under the UV irradiation.

Biochem. Eng. J., **14**, 163–169 (2003).

8. Yoshida, K., Mori, M., Kawachi, M., Okuno, R., Kamada, K. and Kondo, T. A UV-B-resistant polyacylated anthocyanin, HBA, from blue petals of morning glory. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 7875–7880 (2003).
9. Mori, M., Ito, D., Miki, N., Kondo, T. and Yoshida, K. Structure of tecophilin, a tri-caffeoyl anthocyanin from the blue petals of *Tecophilaea cyanocrocus*, and the mechanism of blue color development. *Tetrahedron*, **70**, 8657–8664 (2014).
10. Mendoza, J., Basilio, N., Pina, F., Kondo, T. and Yoshida, K. Rationalizing the color in heavenly blue anthocyanin: A complete kinetic and thermodynamic study. *J. Phys. Chem. B*, **122**, 4982–4992 (2018).

(Ⅲ) トビハヤの靑色色素と靑酸糖の生成
トビハヤの靑色色素の構造解析

1. Kondo, T., Toyama-Kato Y. and Yoshida, K. Essential structure of co-pigment for blue sepal-color development of hydrangea. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 6645–6649 (2005).
2. Toyama-Kato, Y., Kondo, T. and Yoshida, K. Synthesis of designed acylquinic acid derivatives involved in blue color development of hydrangea and their co-pigmentation effect. *Heterocycles*, **72**, 239–254 (2007).
3. Oyama, K.-i., Watanabe, N., Yamada, T., Suzuki, M., Sekiguchi, Y., Kondo, T. and Yoshida, K. Efficient and versatile synthesis of 5-*O*-acylquinic acids with a direct esterification using a *p*-methoxybenzyl quinate as a key intermediate. *Tetrahedron*, **71**, 3120–3130 (2015).
4. Oyama, K.-i., Yamada, T., Ito, D., Kondo, T. and Yoshida, K. Metal-complex pigment involved in the blue sepal color development of hydrangea. *J. Agric. Food Chem.*, **63**, 7630–7635 (2015).
5. Ito, T., Oyama, K.-i. and Yoshida, K. Direct observation of hydrangea blue-complex composed of 3-*O*-glucosylideldphinidin, Al^{3+} and 5-*O*-acylquinic

- acid by ESI-Mass Spectrometry. *Molecules*, **23**, 1424 (2018).
6. Ito, T., Aoki, D., Fukushima, K. and Yoshida, K. Direct mapping of hydrangea blue-complex in sepal tissues of *Hydrangea macrophylla*. *Sci. Rep.*, **9**, 5450 (2019).

アビスの色素異機構の解明

7. Yoshida, K., Toyama-Kato, Y., Kameda, K. and Kondo, T. Sepal color variation of *Hydrangea macrophylla* and vacuolar pH measured with a proton-selective microelectrode. *Plant Cell Physiol.*, **44**, 262–268 (2003).
8. Yoshida, K., Ito, D., Shinkai, Y. and Kondo, T. Change of color and components in sepals of chameleon hydrangea during maturation and senescence. *Phytochemistry*, **69**, 3159–3165 (2008).
9. Ito, D., Shinkai, Y., Kato, Y., Kondo, T. and Yoshida, K. Chemical studies on different color development in blue- and red-colored sepal cells of *Hydrangea macrophylla*. *Biochem. Biotech.*, **73**, 1054–1059 (2009).
10. Yoshida, K., Ito, D., Miki, N. and Kondo, T. Single-cell analysis clarifies mosaic color development in purple hydrangea sepal. *New Phytologist*, **229**, 3549–3557 (2021).

アビスの酸性土壌耐性の研究

11. Negishi, T., Oshima, K., Hattori, M., Kanai, M., Mano, Shoji, Nishimura, M. and Yoshida, K. Tonoplast- and plasma membrane-localized aquaporin-family transporters in blue hydrangea sepals of aluminum hyperaccumulating plant. *Plos One*, **7**, e73189 (2012).
12. Negishi, T., Oshima, K., Hattori, M. and Yoshida, K. Plasma membrane-localized Al-transporter from blue hydrangea sepals is a member of the anion permease family. *Genes Cells*, **18**, 341–352 (2013).