

健康文化

青色の花

近藤忠雄、吉田久美

健康と文化に関する花の話題といえば、生活に潤いを与える花、日本の伝統文化である生け花、そして、病者を見舞う花だろうか。現在日本は園芸ブームで、各地の花の展示、フェスタなどは盛況、家庭の花壇で、マンションのプランターで、花作りを楽しむ人も増えている。老健施設や障害児の集団でも、花卉園芸を取り入れて生活の質の向上に多くの成果が挙げられていると聞く。種苗会社の新規参入も含めて、各社が新しい品種、色の花を競い、鉢花、切り花共に消費もどんどん伸びている。花を買うとき、ツボミの硬い花を選ぶのは、まだ、生活文化的に余裕の無い時代という。余裕が増すにつれ、開花期に近い花、満開時の花を買うようになってくる。日本でも、花を買う、贈ることがずいぶん日常化してきた。老若男女、花をプレゼントされてうれしくない人はいないであろう、多少は気恥ずかしくとも。

さて、花の色である。生花市場で最も重視されるのは、実は形でなく色である。多少花形が悪くとも、鮮やかな色の花がよいとされる。赤なら鮮やか赤、青なら透き通った青、白は黄色を帯びない純白が評価される。では、様々な花の多彩で美しい色は、どのように発現されるのであろうか？

花の色のうち、赤、紫、青色は、そのほとんどをアントシアニンという化学分子が担う。花以外にも、ナス、梅干しを漬ける際に使うシソ、リンゴやブドウの果皮、さらには、金時豆や黒豆の表皮もアントシアニンである。植物の色素が数あるなかで、これほど広い範囲の色を示す色素は他に無い。葉の緑色のクロロフィルは緑色から黄緑色、ニンジンに代表されるカロチノイドは黄色から朱色までの色しか発色しない。ではアントシアニンは化学分子として色の数だけ種類があり、それによって多彩な色が現れるのだろうか？否、色に関与する発色団の化学構造は、自然界にはたかだか6種類ほどしかない。しかも、いずれも分子全体からみれば僅かな違いである。では、多彩な色の発色する機構はどのようなものであろうか？

この現象には、19世紀後半から多数の化学者、生物学者が興味を持ってきた。今世紀の始めには既に、ドイツの化学者 Willstätter (クロロフィルの研究

で1915年にノーベル化学賞受賞)が、赤いバラと青いヤグルマギクの花の色素が同じであることから、花色の違いを細胞の水素イオン濃度(pH)の違いによるとするpH説を提出した。実際に、アントシアニンは、酸性、中性、アルカリ性の水にそれぞれ溶かすと、赤色、紫色、青色を示す。リトマス試験紙の変色と全く同じで、pH変化によって色素分子が構造変化をおこすためである。これから彼らは、赤色のバラの細胞液は酸性、青色のヤグルマギクの細胞液はアルカリ性であると結論した。pH説は、アントシアニンの化学的変色現象と生物現象をうまくつなげたもので、その後長年にわたり、教科書にも載るほどで、今でも多くの人が信じている。

しかし、こんなpH変化が、本当に細胞内で起こりえるのだろうか、疑問を持った科学者が日本にいた。植物生理学者の柴田桂太である。細胞内pHは、生物が生きるために、本来厳密にコントロールされているもので、色素の存在する液胞はふつう弱酸性である。いくら青い花卉であろうとも、アルカリ性になることは生理的に矛盾があると考えた。彼は、多くの青色の花びらを集めその搾汁のpHを測定し、いずれも弱酸性を示すことを報告した。さらに、弟の錯体化学者柴田雄次の協力を得て、フラボンを還元して得たアントシアニンが金属と反応すると青色になることを確かめ、青い花はアントシアニンの金属錯体によるものだとする金属錯体説を提唱した。残念ながら、1910~20年代の日本の科学全体のレベルは、当時最先端であったヨーロッパには及びもつかない。そのため、柴田らの説は、完全に無視されてしまった。

柴田の弟子の林孝三らは青色の花の研究を続け、1950年代には、ツユクサの青色花卉色素コンメリニンがマグネシウムイオンを含む金属錯体であることがわかった。この青色色素は、無色のフラボンも含んだ弱い分子間力による分子集合体であろうと推定され、メタロアントシアニンと命名された。その頃になると、重金属やアルミニウムイオンがアントシアニンと錯体を作り青色になることが知られ、花色と金属錯体との関わりが無視できないことは認識されていた。しかし、マグネシウムイオンとアントシアニンだけでは青色錯体はできないとして、再びドイツの化学者から反撃された。この問題は最終的に1990年代にまで持ち越され、後藤俊夫を中心とした筆者らの研究で解決をみた。もし、ツユクサの青色色素が極めて弱い会合により成る集合分子であるなら、花びらからの色素精製途中でどんどん分解が進むため、純化は非常に困難である。そこで我々は発想を逆転させ、構成成分をまず単離して、それらを混合することにより青色色素を再合成できれば、色素の組成も同時に明らかにすることができるのではと考えた。1980年から10年以上にわたり、合計数百kgにおよぶツ

ユクサ（実際には、倍数体の栽培品種オオボウシバナ）の青色花卉を琵琶湖湖畔の草津で入手し、そこからアントシアニンを純粹に取りだした。無色のフラボンも精製し、これらをさまざまな金属イオンと混合することにより、ツユクサの青色再現を検討した。結果、錯体中心の金属はやはりマグネシウムであることが決定でき、アントシアニンとフラボンが6分子ずつ、マグネシウムイオンが2原子含まれることが明らかになった。しかし、それぞれの構成分子やイオンがどのように会合し、配位しているのかという、集合分子全体の形、構造は不明である。そこで次に、単結晶を作ることに力を注いだ。結晶が得られれば、X線結晶構造解析により分子全体の形を知ることができる。幸い、X線解析には当時日本最強の巨大分子用の装置、つくばの高エネルギー物理学研究所の素粒子研究用加速器に併設された、フォトンファクトリーの放射光回折装置を使うことができた。この強力な白色X線を用いることにより、初めて、精密解析可能な回折像が得られ、コンメリニン分子の精密構造がわかった（図1）。花びらの中に、整然とした美しい花のような色素超分子が存在し、どのように青色となるのかも化学的に明らかになった。柴田らの金属錯体説の80年後の実証である。日本の科学には模倣、欧米の後追いは多いが、創造的な研究がないという批判が多い。しかし、花色の研究は、日本で創造され花開いた研究で、どこの借り物でもない。

日本原産で、欧米で育種が進み再び帰ってきた花にアジサイがある（実は装飾花は萼で、真の花は中心の小さな丸い部分）。青色のアジサイを作るには酸性土壌がよく、園芸農家は硫酸アルミを加えて育てる。アジサイは七変化することが特徴で、買った鉢を庭に下ろしても翌年はきれいな青色にならないことも多い。この花色変異の謎も未だ解かれていない。酸性土壌がよい理由は、アルミニウムがイオンとして溶けやすいからである（pH 5～8でアルミニウムイオンはほとんど不溶化する）。従って、青色発色にアルミニウムイオンが関与することは確実である。しかし、どのような錯体を作っているのかは全く不明であった。

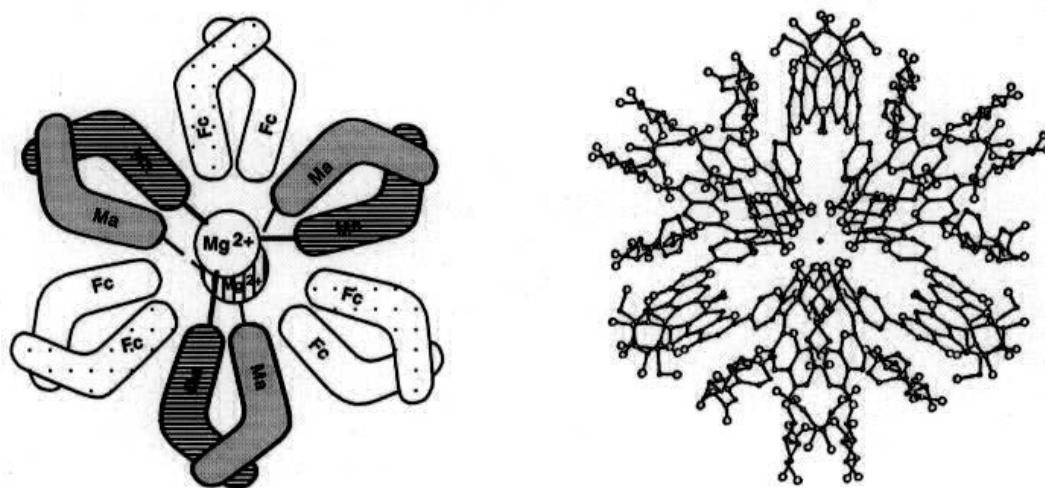
我々は、赤色と青色のアジサイの萼の成分をそれぞれ分析した。すると、赤も青も全く同じアントシアニン色素しか含まれていなかった。青色でアルミニウムイオン含量が高い傾向はあったものの、はっきりしなかった。顕微鏡でアジサイの萼の細胞を見ると着色した細胞は極く僅かで、大半が無色である。青色のあるいは、赤色の細胞だけの成分を比較しなければ、正確なデータは得られず、色の違う理由も明らかにできない。そこで、萼の細胞を酵素処理によりばらばらにして、顕微鏡下マイクロマニピュレータを使って、一つずつ細胞

を選び分けた。青色、赤色別に数百個の着色細胞を取り出し、有機成分、無機成分を調べたところ、3種の無色ポリフェノール成分含量に差が認められた。それぞれの成分割合で混合すると、萼の青色、赤色を再現できることも明らかになった。しかし、この発色はpHにして0.5程度の微妙な違いにも大きく影響されることから、生きた細胞の直接pH測定を行なった上での発色機構の精密説明が今後必要であろう。

ヤグルマギクの青色も、Willstätterが提案したpHのアルカリ化によるものではなく、鉄とマグネシウムイオンを含む金属錯体色素であることを、最近明らかにした。その一方で、空色の西洋アサガオ花卉は、開花にともない液胞pHが上昇して花色が赤から青色へと変化することが、微小ガラス電極による直接pH測定により説明された。最近では、遺伝子組み換えなどのバイオテクノロジーを活用した分子育種により、青いカーネーションのような従来法では決して生まれまいであろう花も出現した。花色研究の延長線上には、青いバラも決して見果てぬ夢ではない時代が来ることであろう。それでもなお花色は、「謎」というにふさわしい様々な未説明の現象を含んでおり、巧みな生命機能にその都度驚かされる。

近藤忠雄（名古屋大学化学測定機器センター）

吉田久美（相山女学園大学生生活科学部）



ツユクサの青色色素コンメリニン
会合模式図（左）とX線結晶解析図（右）