

化合物と特徴づけられた。この未知化合物は質量分析から分子式が $C_{12}H_{18}O_{11}$ と推定され、既知のリング成分とは一致しなかった。さらに MS² 解析やデータベース検索、¹H-NMR 解析の結果、この化合物が AsA 配糖体 (AAG) である可能性が示唆された。クラブアップルの果実から AAG を単離する際、共存するスクロースにより解析が困難であったため、AAG の水酸基のアセチル化を行った。このことにより、AAG のクロマトグラフィーによる精製が容易となり、さらに ¹H-NMR 解析においてもシグナルが明瞭化した。結果として、クラブアップル由来 AAG の構造が AA-2βG と同定された。

4. クラブアップルの AA-2βG の定量と他の果樹との比較

2021 年には、クラブアップルとその他の果樹について、AA-2βG の分布が調査された⁷⁾。Richardson らは、まず、バラ科であるクラブアップルと商業用リング品種 (Royal Gala, Braeburn) のそれぞれの果実と葉について、LC-MS により AA-2βG を定量し、比較を行った。その結果、クラブアップル果実では高濃度の AA-2βG (>100 mg/100 g fr. wt.) が認められ、商業用リング品種「Braeburn」や「Royal Gala」では低濃度 (<10 mg/100 g fr. wt.) であった。果実の成熟期による季節変化も確認され、クラブアップルでは春から初夏にかけて濃度が増加し、晩夏に減少する傾向が見られた。一方、リングの葉においては、品種に関わらず AA-2βG が検出され、生育期を通じて濃度は比較的安定していた。

次に、クラブアップル、商業用リングに加え、その他の果樹作物 (バラ科であるアンズ、スモモ、モモ、チェリー、ラズベリー、ナシ、スイートブライアー、ツツジ科であるブルーベリー、マタタビ科であるキウイベリー)、ニュージーランド原産のマオリの伝統食用作物 (チャセンシダ科である pikopiko の若芽、キク科である pūhā の葉、コショウ科である kawakawa の葉、ナス科である poroporo の葉と果実) を対象に、LC-MS により AA-2βG の定量を行った。果実の分析において、クラブアップル果実に高濃度の AA-2βG (79 mg/100 g fr. wt.) が確認されたが、その他の果実ではほとんど検出されなかった。一方、葉の AA-2βG 濃度はバラ科果樹で高く (クラブアップルは 6.1 mg/100 g fr. wt.)、ブルーベリーやキウイベリーでは低かった (約 0.5 mg/100 g fr. wt.)。さらに、マオリ伝統食用作物では、分析したすべての食用作物で AA-2βG が検出され、最も高濃度を示したのは、ナス科である poroporo の葉 (約 35 mg/100 g fr. wt.) であった。これにより、AA-2βG はクラブアッ

プルにおいて特に高濃度で含まれることが確認され、加えて、多様な植物種にも存在することが示された。

5. AA-2βG の機能性研究

AA-2βG は 2004 年に初めてクコの果実より単離され³⁾、その後、抗壞血病作用⁴⁾、抗酸化作用⁸⁾⁻¹⁰⁾、抗腫瘍作用¹¹⁾などの生物作用が報告されている。これらの知見より、AA-2βG は多様な機能性を有する天然由来の安定型アスコルビン酸として注目されるようになった。2020 年になり、クラブアップルにおいて新たに AA-2βG の存在が明らかとなり、研究の流れは再び加速した。クラブアップルからの AA-2βG 発見以降は、2020 年に免疫抑制マウスで免疫指標の回復効果¹²⁾、2020 年と 2024 年に腸内細菌叢の調整効果¹³⁾¹⁴⁾、さらには 2025 年にチロシナーゼ阻害効果¹⁵⁾や抗老化作用¹⁶⁾が見いだされ、その機能性の幅が一層注目されている。

また、AA-2βG の植物における生理的役割に関しても議論が展開され、AA-2βG は AsA の輸送に関与している可能性が指摘されている⁷⁾¹⁷⁾。AsA は不安定な分子であるが、2 位水酸基にグルコースが結合して配糖体になることで高い安定性を示す。このため、AA-2βG は葉などのソース器官から果実などのシンク器官へ、AsA を安定な形で輸送する分子として機能しているのではないかと考えられている。ただし、多くの果実は自ら AsA を合成できる¹⁷⁾¹⁸⁾ため、この輸送は果実の AsA を補う程度にとどまっている可能性がある。現時点では、この仮説を直接的に実証するような研究は報告されていない。今後は、植物体内における AA-2βG の動態解析や関連酵素の関与を調査するなど、さらなる研究が求められる。

6. おわりに

AA-2βG は 2020 年にクラブアップルから再び発見されたことにより、研究は新たな局面を迎えている。再発見後、様々な生物活性が次々に明らかとなり、AA-2βG は幅広い機能を有する安定型 AsA 誘導体として注目を集めている。今後は、植物体における生合成解明や生理的役割の解明に加え、食品、化粧品、医薬品といった応用分野への展開が進むことで、AA-2βG の研究はさらなる飛躍を遂げると期待される。

Key words: vitamin C, 2-O-β-D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid, crab apple, fruits, LC-MS

Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University, 770-8513, Japan

Takeru Koga, Akihiro Tai

徳島大学大学院社会産業理工学研究部

古賀 武尊, 田井 章博

利益相反自己申告：申告すべきものなし

(2025.9.3 受付)

文 献

- 1) Gill SS, Tuteja N (2010) Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic stress tolerance in crop plants. *Plant Physiol Biochem* **48**, 909–930
- 2) Aga H, Yoneyama M, Sakai S, Yamamoto I (1991) Synthesis of 2-O- α -D-glucopyranosyl L-ascorbic acid by cyclomaltodextrin glucanotransferase from *Bacillus stearothermophilus*. *Agric Biol Chem* **55**, 1751–1756
- 3) Toyoda-Ono Y, Maeda M, Nakao M, Yoshimura M, Sugiura-Tomimori N, Fukami H (2004) 2-O-(β -D-Glucopyranosyl) ascorbic acid, a novel ascorbic acid analogue isolated from *Lycium* fruit. *J Agric Food Chem* **52**, 2092–2096
- 4) Toyoda-Ono Y, Maeda M, Nakao M, Yoshimura M, Sugiura-Tomimori N, Fukami H, Nishioka H, Miyashita Y, Kojo S (2005) A novel vitamin C analog, 2-O-(β -D-glucopyranosyl)ascorbic acid: examination of enzymatic synthesis and biological activity. *J Biosci Bioeng* **99**, 361–365
- 5) von Saint Paul V (2010) Stress inducible glycosyltransferases in *Arabidopsis thaliana* and their impact on plant metabolism and defense mechanisms. Doctoral Dissertation, Ludwig Maximilians University, Munich, Germany
- 6) Richardson AT, Cho J, McGhie TK, Larsen DS, Larsen DS, Schaffer RJ, Espley RV, Perry NB (2020) Discovery of a stable vitamin C glycoside in crab apples (*Malus sylvestris*). *Phytochemistry* **173**, 112297
- 7) Richardson AT, McGhie TK, Cordiner SB, Stephens TTH, Larsen DS, Laing WA, Perry NB (2021) 2-O- β -D-Glucopyranosyl L-ascorbic acid, a stable form of vitamin C, is widespread in crop plants. *J Agric Food Chem* **69**, 966–973
- 8) Takebayashi J, Yagi Y, Ishii R, Abe S, Yamada K, Tai A (2008) Antioxidant properties of 2-O- β -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid. *Biosci Biotechnol Biochem* **72**, 1558–1563
- 9) Zhang Z, Liu X, Zhang X, Liu J, Hao Y, Yang X, Wang Y (2011) Comparative evaluation of the antioxidant effects of the natural vitamin C analog 2-O- β -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid isolated from goji berry fruit. *Arch Pharm Res* **34**, 801–810
- 10) Wang SF, Liu X, Ding MY, Ma S, Zhao J, Wang Y, Li S (2019) 2-O- β -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid, a novel vitamin C derivative from *Lycium barbarum*, prevents oxidative stress. *Redox Biol* **24**, 101173
- 11) Zhang Z, Liu X, Wu T, Liu J, Zhang X, Yang X, Goodheart MJ, Engelhardt JF, Wang Y (2011) Selective suppression of cervical cancer HeLa cells by 2-O- β -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid isolated from the fruit of *Lycium barbarum* L. *Cell Biol Toxicol* **27**, 107–121
- 12) Huang K, Yan Y, Chen D, Zhao Y, Dong W, Zeng X, Cao Y (2020) Ascorbic acid derivative 2-O- β -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid from the fruit of *Lycium barbarum* modulates microbiota in the small intestine and colon and exerts an immunomodulatory effect on cyclophosphamide-treated BALB/c mice. *J Agric Food Chem* **68**, 11128–11143
- 13) Dong W, Huang K, Yan Y, Wan P, Peng Y, Zeng X, Cao Y (2020) Long-term consumption of 2-O- β -D-Glucopyranosyl-L-ascorbic acid from the fruits of *Lycium barbarum* modulates gut microbiota in C57BL/6 mice. *J Agric Food Chem* **68**, 8863–8874
- 14) Dong W, Peng Y, Xu W, Zhou W, Yan Y, Mi J, Lu L, Cao Y, Zeng X (2024) *In vivo* absorption and excretion in rats and *in vitro* digestion and fermentation by the human intestinal microbiota of 2-O- β -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid from the fruits of *Lycium barbarum* L. *Food Funct* **15**, 8477–8487
- 15) Gao T, Wang W, Wang M, He X, Ma F, Zhang W, Zhang S, Wilson G, Yang Z, Sa Y, Zhang Y, Chen G, Ma X (2025) Innovative dopamine-modified carbon quantum dot fluorescence sensor meets affinity chromatography: A breakthrough in tyrosinase inhibitor screening in food. *Food Chem* **481**, 144038
- 16) Fang J, Dong W, Zheng J, Han B, Zhang Y, Wang J, Zeng X (2025) Antiaging effect of 2-O- β -D-glucopyranosyl ascorbic acid derived from *Lycium barbarum* L. Through modulating the IIS pathway and gut microbiota in *Caenorhabditis elegans* *Foods* **14**, 1875
- 17) Bulley SM, Rassam M, Hoser D, Otto W, Schünemann N, Wright M, MacRae E, Gleave A, Laing W (2009) Gene expression studies in kiwifruit and gene over-expression in *Arabidopsis* indicates that GDP-L-galactose guanylyltransferase is a major control point of vitamin C biosynthesis. *J Exp Bot* **60**, 765–778
- 18) Li M, Chen X, Wang P, Ma F (2011) Ascorbic acid accumulation and expression of genes involved in its biosynthesis and recycling in developing apple fruit. *J Amer Soc Hort Sci* **136**, 231–238