

シスプロペニルホスホン酸の 作用と切り花の鮮度保持

協和発酵工業㈱ 筑波研究所 山元 一弘

協和発酵工業㈱ 研究開発本部 大島 康平

1. はじめに

切り花をはじめとする多くの植物の成長・老化には、それら自身が生成する植物ホルモンの一つ「エチレン」の作用が深く関与している¹⁾。特に、カーネーションなどエチレンへの感受性の高い切り花においては、このホルモンの作用による老化現象の促進が著しい。したがって、エチレン作用を抑制することが、このホルモンによって引き起こされる切り花の老化の制御につながると期待される。そこでわれわれは、エチレン作用を抑制する物質を探索し、それによって切り花の老化を遅らせる、すなわち鮮度を保持しようと試みた。

2. カーネーションを用いた試験

まず、実験材料として、エチレンに対して感受性の高いカーネーションを用いてエチレン作用の抑制物質の探索を行った。

カーネーションは、老化過程において花卉の萎凋を生ずるとともに、エチレン生成の急激な増大が起こる。この生成したエチレンの作用によってさらに萎凋が進行する。エチレン生成の急増は、エチレン自身が自己触媒的にその生合成を活性化することによって引き起こされる。

また、この切り花は環境中（外生）のエチレンに対しても敏感に反応し、花卉の萎凋を生じる^{1, 2)}。したがって、エチレン生成の引金が何か

という論議は残るものの、いずれにせよエチレン作用がカーネーションの老化（萎凋）、言い換えるならば鮮度低下の主役であることに間違いはない。

エチレン作用の抑制手段としては、①エチレン生合成の阻害、及び②エチレン作用の直接阻害の大きく2通りが考えられる。前者の作用を有する化合物としてアミノオキシ酢酸（AOA）がよく知られている^{1, 2)}。これは自己触媒のエチレン生成の急増を抑えることにより結果的にエチレン作用を抑制する。しかし、この種の化合物は、確かにエチレンレベルを低下させることにより、カーネーションの萎凋（老化）を抑抑するが、外生エチレンの直接作用による萎凋を抑えることはできない。一方、後者のエチレン作用を直接阻害する化合物としてはチオ硫酸銀（STS）がよく知られており、現在カーネーション用の鮮度保持剤として広く用いられている^{1, 2)}。ただし、活性成分として重金属の銀を含んでいることから環境汚染が懸念され、その使用に際しては廃液の処理が必要である。

2-1. シスプロペニルホスホン酸（PPOH）の選抜とそのカーネーションに対する作用³⁾

このような中、われわれはシス-2-ブテン（CB）や2,5-ノルボルナジェン（NBD）のようなシスオレフィン構造を有するエチレン

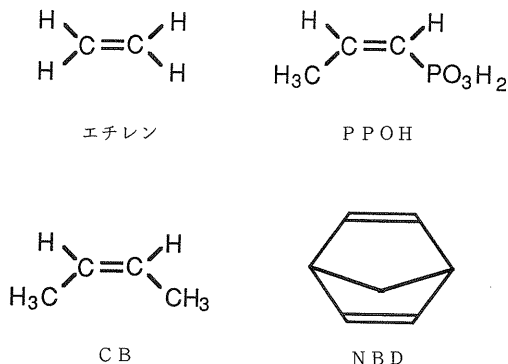


図1 エチレン、PPOH及び類似化合物

の構造類似化合物が、エチレン作用を競争的に阻害するという事実⁴⁾に着目し、カーネーションの萎凋抑制力を指標として、新しいエチレン作用抑制剤の選抜を試みた。その結果、活性化合物としてCBやNBDと同様シスオレフィン構造を有するPPOH(図1)を見出した³⁾。

採花直後のカーネーション(品種: コーラル)を、PPOHの5あるいは20mM水溶液にその茎を連続浸漬すると、20mM PPOH処理は対照の水処理の約3倍の萎凋抑制活性を示し、5mM処理でもわずかに抑制効果が認められた(表1: 萎凋抑制効果を実験開始から萎凋が始まる前日までの日数……花持ち日数……として示した)。ところが、面白いことにPPOHのトランス異性体は20mMでもその萎凋抑制力は

表1 PPOHの萎凋抑制活性

花持ち日数 ^a			
control (H ₂ O)		3.6 ± 0.4	
PPOH	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H}_3\text{C} & & \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$	5mM	20mM
		5.4 ± 0.4 *	9.0 ± 0.5 **
trans-PPOH	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$	3.2 ± 0.5	5.0 ± 0.3 *

^a 実験開始からカーネーションの萎凋が始まる前日までの日数(平均±標準誤差, n = 5)

^b controlに対して有意差あり; p < 0.05 (*), p < 0.005 (**)

わずかであり、5mMでは抑制効果は全く認められなかった。

次に、花卉のエチレン生成に対するPPOHの影響を検討したところ(図2)、対照の水処理が萎凋に伴い急激なエチレン生成の増大を見せたのに対して、PPOHの20mM処理はその生成を完全に抑制した。一方、そのトランス異性体(20mM)にはエチレン生成の急増を抑える効果は認められなかった。

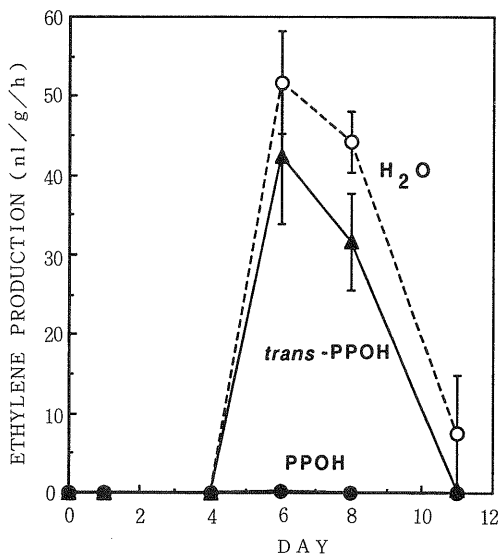


図2 カーネーション花卉のエチレン生成に対するPPOHの影響(平均±標準誤差, n = 4)

2-2 シスプロペニルホスホン酸のカーネーションの萎凋抑制作用機序の考察

カーネーションの萎凋現象は、急激に増大するエチレン作用に起因すると考えられる¹⁾。PPOHはこの自己触媒的エチレン生成の急増を顕著に抑制することから(図2)、このエチレン急増の抑制がPPOHの萎凋抑制作用の直接の原因と考えられる。しかし、自己触媒的エチレン生成もエチレン作用の一つとして起こることを考えると、PPOHのエチレン生成抑制作

用が、エチレン生成の阻害に基づくのか、あるいはエチレン作用の直接阻害に起因するのかは現段階では明らかでない。

Sisler と Yang⁴⁾ は、数種のエチレン構造類似化合物を用い、それらのエチレン作用及びエチレンとそのレセプターとの結合に及ぼす影響を調べた。その結果、CB はエチレン作用を阻害し、エチレンのレセプターへの結合も阻害したのに対し、そのトランスアナログ（トランス-2-ブテン）はエチレン作用もエチレンのレセプターへの結合にも影響を及ぼさなかった。このことから、シスオレフィン構造を有する化合物はエチレンレセプターには結合するものの、エチレン作用は発揮しないため、結果としてエチレン作用を阻害すると推定された。事実、この構造を含むサイクリックオレフィン、NBD もエチレンのレセプターへの結合を阻害し⁴⁾、また他の研究者によって、NBD がカーネーションの萎凋を顕著に阻害することも示された⁵⁾。

PPOH においても、そのトランス異性体のカーネーションの萎凋及び自己触媒的エチレン生成抑制活性はシス体の PPOH に比べてきわめて劣っており、PPOH のエチレン作用阻害活性は立体構造選択性を示すことが明らかとなった。以上の事実とその構造を考えると、PPOH は CB や NBD と同様、エチレン作用を拮抗的に直接阻害するものと推定される。この推定が正しいとするならば、カーネーションに対しては、PPOH はエチレン作用の直接阻害剤として働くことにより自己触媒的なエチレン生成の急増を抑制し、結果的に萎凋抑制効果を発揮するものと考えられる。しかし、この証明にはレセプター結合実験などによるより詳細な検討が必要である。ただ、現時点で PPOH が AOA のようにエチレンの生合成段階を阻害する

可能性も否定されない。この生合成段階への PPOH の影響も今後の研究における大きな関心事である。

3. バラを用いた試験

バラ切り花は、世界的にも最も人気の高い切り花の一つである。しかし、その鮮度を維持することは難しく、これを維持する試みが数多くなされてきた。バラはカーネーションに比べて老化に伴うエチレンの生成量は極めて少なく⁶⁾、老化過程におけるエチレンの役割やエチレンへの感受性についてはあまり明瞭ではない。したがって、鮮度低下の要因としては、微生物汚染や水分ストレスなどによる、首曲がりや萎凋などが中心に研究され、これを防ぐための試みは活発に行われてきた^{7, 8, 9)}。

しかし、最近になってバラにおいても、内生及び外生エチレンと老化の関係が指摘されるようになり、われわれは中でも、バラの開花にエチレン作用が影響するとの報告^{10, 11)} に注目した。バラは開花速度が速く、生産者、市場、小売店とつづく流通過程で満開近くにまで開花し、鮮度（商品価値）の失われるケースも多い。したがって、この開花速度の速さという点もバラの鮮度低下の重要な要因の一つと考えられる。低温流通あるいは低温保存によってある程度この問題に対応することは可能である。しかし、小売店の 10°C 前後のフラワーキーパー内でも、開花の進行は比較的速やかに起こり、長期の保存は難しい。したがって、開花速度を緩やかにすることができれば、切り花バラの鮮度を維持することが可能と考えられる。そこでわれわれは、PPOH のバラ開花速度に及ぼす影響を検討し、その結果、PPOH がバラの開花速度を遅くすること（われわれはこの作用を開花遅延

作用と呼ぶことにした)を見出し, その実用化を目指した検討を行った。ここでは, PPOHに抗菌剤を加えた製剤を用い, 実際の切りバラ生産地で実施した試験¹²⁾の一部を紹介する。

3-1. バラに対するシスプロペニルホスホン酸の作用とその実用化への試み¹²⁾

開花ステージ1~2(図3; 文献13を参考に作成)で採花したバラ(品種: カールレッド)を生産者の水揚げ用冷室(5℃)の中で, PPOHの5, 10mM水溶液または水道水で30時間, 浸漬処理(前処理)した。浸漬処理終了後, 室温24時間の湯水ストレス(模擬流通ストレス)を加えた後水道水に移し替え, 20℃または10℃の温度条件下で開花ステージの推移を観察した。その結果, PPOH処理により, バラの開花が緩やかに進行する現象が認められ, 面白いことに, この現象は, 20℃よりも10℃という, 実際の小売店の冷蔵キーパー内に近い温度で観察した場合の方がより明瞭であった(図4)。特に, 10℃では, 対照の水処理が3日目にはステージ3を大きく越えたのに対して, PPOH処理では5及び10mM処理ともに5日目でもステージ3の状態を維持しており, 小売店で求められる若い開花ステージ(2~3)の期間を顕著に引き伸ばすことが明らかとなった。これに対して, 20℃では, 開花ステージが若いうちはそれほどPPOHの開花遅延効果は明瞭ではなく, むし

ろ5および10mM処理とともに満開以降の開きの進行を抑制するようであった。なお, この10℃での試験ではいずれの試験区とも観察終了時点(12日目)まで首曲がり, しおれあるいは花色の変化などは観察されなかった。

PPOHの開花遅延効果が低温により明瞭という事実は, その実用化を考えた場合に重要な意味を持つ。すなわち, 流通過程における低温

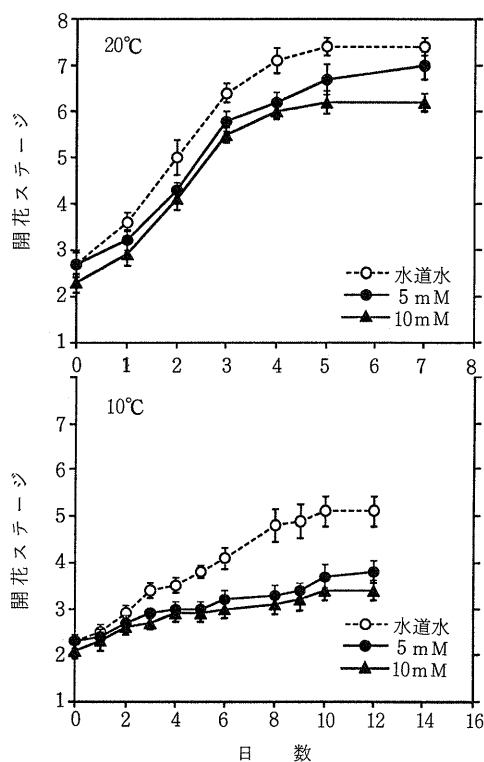


図4 PPOH前処理のバラ開花速度に及ぼす影響(平均±標準誤差, n=10)

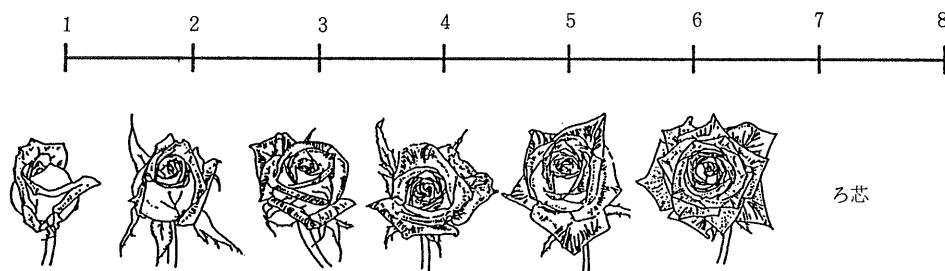


図3 開花ステージ(品種: カールレッド)

保存時、特に小売店のフラワーキーパー（10℃前後）内の開き過ぎによる商品価値の低下をPPOHの前処理により防ぐことが期待できる。小売店でのバラの滞留期間は現状では3日程度と考えられる。そこで次に、対照の水道水処理区を3日目に室温（20℃）に出し、PPOH 10 mM処理区を、その開花遅延効果により10℃での保存期間が延長できるものとして、4日目あるいは5日目に室温に出してその後の状態を観察した。その結果（図5）、対照区ではすでに3日目（10℃状態）で開花ステージ3を過ぎ、室温に出してからは急激に開花が進行し、4日目（室温に出して1日目）にはステージ6に達したのに対して、PPOH処理区では4日目（10℃）までステージは3以下であり、10℃、5日目でも対照区の2日目とほぼ同じ開花ステージであった。室温に出すと、開花は急激に進行し、4日目で出した区は7日目（室温に出して3日目）にステージ6に達し、5日目で出した区は7日目（室温に出して2日目）にステージ5を越えた。また、室温に出してからの開花の進行もPPOH処理により緩やかとなる傾向にあった。外観的には、対照区は5日目（室温に出して2日目）

に花卉の萎凋が始まり、PPOH処理区は8日目（室温に出して3または4日目）に萎凋が観察された。以上のことから、PPOHの前処理により小売店での商品価値が維持されることが示唆された。さらに観察0日目で、既に対照の水道水処理の方がPPOH処理に比べて開花ステージが高くなっていたのは、処理時から生け水に移し替えるまでの時間においてもPPOH処理の効果が現れたためと考えられ、このことは小売店に至るまでの流通経路上でもPPOHの効果が発揮される可能性を示唆している。

この結果を受け、PPOHを主成分とするバラ用前処理製剤を試作し、このものの市場や小売店レベルでの実用的な観点からの試験を実施した。その結果、上記の実験と同様、PPOHの開花遅延効果が再現された（平成6年春季園芸学会で報告予定）。これらの結果に加え、PPOH処理の、バラ生産者の実際の水挙げ処理工程への組み込みあるいは栄養剤や殺菌剤を主成分とする後処理剤との併用も可能であること、さらには現在流通されている主要品種にも同様の効果が期待されることなどから（データ省略）、この製剤を「フロレイン」という商品名で、昨年末バラ用鮮度保持剤（前処理剤）として上市するに至った。

3-2 PPOHのバラに対する作用機序の考察

PPOHは、カーネーションにおいては、その自己触媒的エチレンの生成を抑え、結果としてエチレン作用（萎凋）を抑制する。しかし、先にも触れたように、バラについては、老化におけるエチレンの役割やエチレンへの感受性についてはあまり明瞭でなく、したがってPPOHのエチレン作用抑制活性が開花速度に影響するか否かは明らかでない。しかし最近になって、

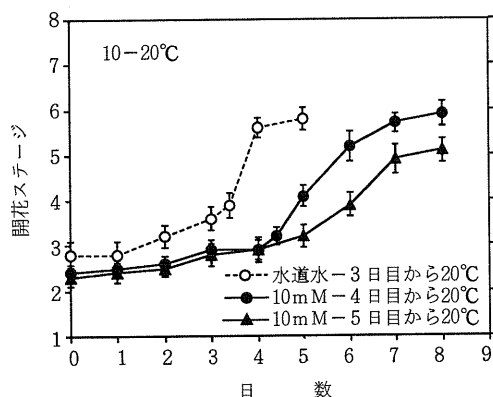


図5 観察温度を10℃から20℃に変化させた時のPPOH前処理の影響（平均±標準誤差，n=10）

内生及び外生エチレンとバラの老化の関係を指摘する報告がいくつか見られるようになった。Faragher et al.⁶⁾ は、カーネーションに比べて量的にはかなり少ないものの、保存時、特に低温保存時に老化の進行に伴いエチレン生成が上昇することを報告し、またエチレン作用の直接阻害剤 (STS) やその生成阻害剤 (AOA) の処理がバラの観賞期間を延長することも報告されている^{10, 14)}。さらには、バラの外生エチレンに対する感受性もかなり高いとの報告もある¹⁵⁾。さて肝心のバラの開花とエチレンとの関係については、STSが開花を阻害することからエチレンはバラ花卉の成長に必要であると指摘する報告¹⁰⁾や、外生エチレンが多くの品種の開花を促進するとの報告¹¹⁾がある。したがって、詳細は今後の研究に待たねばならないが、PPOHのバラの開花遅延作用も、そのエチレン作用の阻害に基づくことは十分に考えられる。ただ、シクロヘキシミドがバラの開花を抑制し、この作用はシクロヘキシミドのタンパク合成阻害に基づくと推定する報告¹⁶⁾もあり、PPOHについても他の作用が関連している可能性もある。

ところで、今回の実験でPPOHの前処理はバラの切り花重の変化には影響を及ぼさなかった¹²⁾。このことは、PPOHの開花を遅らせる作用が、しおれや首曲がりなどのマイナス作用には直接に結びつかないことを意味しており、実用的見地からも重要である。

4. お わ り に

現在切り花の鮮度を保持しようとする試みは非常に盛んになっており、本稿でもふれたような数多くの化合物がその候補として検討されている。特にエチレン作用の抑制を目的とするも

のは多く、その作用機序もかなり詳細に検討されている¹⁷⁾。この状況の中で、今のところPPOHはエチレン作用の直接阻害剤として知られるSTSやNBDと同様の作用機序を持つタイプに分類され、AOAのようなエチレン生合成の阻害とは異なるものと推定している。STSやNBDはエチレン作用を直接阻害することから、環境中のエチレンの作用に対しても抑制効果を発揮する。しかし、実面的な面から考えると、STSはその活性成分である銀の環境汚染に対する懸念があり、またNBDは揮発性物質であるため取り扱いが極めて困難であること及び悪臭の問題が大きな障害となっている^{1, 2)}。これらの物質に比べ、PPOHは水溶性が高く操作性に優れ、また安全性の面でも有用な物質と考えられる。さらには、エチレン作用の研究における面白い実験材料となるとともに、新しいエチレン作用抑制化合物創出へのヒントを与えてくれるものと期待される。実用化の面を考えると、カーネーションに対しては活性強度の問題など、まだまだ多くの課題がある。しかし一方で、バラへの作用はこれまでにほとんど知られることのなかった活性であり、実用的にも本稿で述べた通り、大いに期待できる素材である。今後はPPOH作用機序の詳細な検討が必要であるとともに、バラ以外の多くの花への効果についての検討が期待される。

引 用 文 献

- 1) S. F. Yang: HortSci. **20**, 41 (1985).
- 2) M. S. Reid & M-J Wu: Plant Growth Regul. **11**, 37 (1992).
- 3) K. Yamamoto et al.: Plant Growth Regul. **11**, 405 (1992).
- 4) E. C. Sisler & S. F. Yang:

- Phytochem. **23**, 2765 (1984).
- 5) H. Wang & W. R. Woodson: Plant Physiol. **89**, 434 (1989).
- 6) J. D. Faragher et al.: Physiol. Plant. **67**, 205 (1986).
- 7) 宇田 明他: 園学要旨 p 442 (昭和63春).
- 8) W. G. Doorn & R. R. J. Perik: J. Amer. Soc. Hort. Sci. **115**, 979 (1990).
- 9) 土井元章他: 園学雑誌別 **1**, 356 (1993).
- 10) Y. Mor et al.: HortSci. **24**, 640 (1989).
- 11) M. S. Reid et al.: J. Amer. Soc. Hort. Sci. **114**, 436 (1989).
- 12) K. Yamamoto et al.: 園学雑誌 **63** (1), (1994) に印刷中.
- 13) 宇田 明他: 園学要旨 p 484 (昭和62秋).
- 14) A. J. Lukaszewska et al.: Gartenbauwissenschaft **55**, 118 (1990).
- 15) E. J. Woltering & W. G. Doorn: J. Exp. Bot. **39**, 1605 (1988).
- 16) H. C. M. Stigter & A. G. M. Broekhuysen: Act. Hort. **167**, 95 (1985).
- 17) 山元一弘: 化学と生物 **30**, 770 (1992).

1キロ

軽量で省力 1キロ粒剤新発売!

水田雑草の除草に

ゴルボ1キロ粒剤 $\frac{51}{75}$

- 10アール当り1kgの散布で安定した除草効果を示します。
- 広範囲の雑草を同時に防除できる水田の総合除草剤です。
- 除草効果が強く、長期間雑草の発生を抑えます。
- 水稻に対する安全性の高い除草剤です。
- 環境に対する影響が少ない除草剤です。

1. 軽いので散布作業が楽になります。
2. 小さいので持ち運びやすく、保管スペースの節約ができます。
3. 同じ薬量で従来の3倍の面積に散布できるので、詰め替え回数が少なくて済みます。
4. 少量化により資源の有効利用が可能になりました。



少量化で省力化。



農業は正しく使いましょう。

ゴルボ普及会

武田薬品工業株式会社・デュポン株式会社・日本チバガイギー株式会社