○ 森本 正則・杉原 直哉・駒井 功一郎 (近畿大・農化)

〔目的〕

近年、白化型除草剤として p-ヒドロキシビルビン酸ジオキシゲナーゼ (HPPD) を標的酵素とする化合物が開発されている。HPPD は植物色素であるプラストキノン生合成に関わる一酵素であり、p-ヒドロキシフェニルビルビン酸 (HPPA) からホモゲンチジン酸 (HGA) への変換を触媒する (図 1)。またプラストキノンはカロチノイドの生合成に間接的に関わっており、HPPD の減少によるプラストキノン量の減少はカロチノイド量の減少を引き起こし、植物に白化や黄化を引き起こす。HPPD 阻害剤の多くは共通の化学構造を持ち、阻害活性を示す天然物も見出されている (図 1)。また、レタス幼苗に対して黄化作用を示すある種のセスキテルペンケトンやベンゾキノン類も、その化学構造から HPPD 阻害活性を持つことが予想された。そこで、これらの化合物および類縁体を供試化合物として HPPD 阻害活性評価を行った。併せて、新たな HPPD 阻害剤探索源として、レタス幼苗に対して阻害活性を示す植物抽出の活性評価を行った。

〔方法〕

HPPD 阻害検定に用いる粗酵素は調製の容易なラット肝由来の酵素を用いた。調製した粗酵素を用いる酵素反応は HPLC と酸素電極を用いて活性をモニターし、それぞれの供試化合物については Probit 法を用いて半数阻害濃度 (I_{50}) を算出し、各供試化合物の阻害活性強度として比較検討を行った。セスキテルペンケトンは、アレロパシー作用を持つカヤツリグサ属植物ハマスゲ (*Cyperus rotundus*) 乾燥根部へキサン抽出物から精製した Cyperotundone (Patchoulene-3-one) を二酸化セレンによる酸化によって誘導体化 (1, 2) を行った。3,6,9-Sugetriol triketone (3) は、先述の抽出物に含まれる 3,6,9-Sugetriol triacetate より調製した (図 2)。ベンゾキノンである Hydroxydiétrichequinone (5) は、同属のオニクグ (*C. javanicus*) より単離したものを利用した。今回供試した植物抽出物は、タイ原産の生薬抽出物である。

〔結果〕

セスキテルペンケトンではレタス幼苗に対して幼根伸長活性を示し、黄化を引き起こさない Patchoulene-2,3-dione (2) は HPPD 阻害活性を示さなかったのに対し、レタス幼苗に対して黄化を引き起こす Patchoulene-2,3,6-trione (1) は、HPPD の酵素活性を阻害した (表 1)。また、供試した 2 種の植物由来のベンゾキノン、Embelin (4), Hydroxydiétrichequinone (5) にも HPPD 阻害活性が認められた (表 1)。さらに用いた数種の植物抽出物にも阻害活性が認められたことから (表 2)、今後これら抽出物中の阻害活性化合物の単離・同定が望まれる。

Morimoto, Masanori, Naoya Sugihara and Koichiro Komai: The HPPD inhibitory activity of natural products and plant extracts.

図 1. HPPDの酵素反応と阻害剤の活性発現必須構造

表 2 植物抽出物のHPPD阻害活性

Plant extracts	Inhibitory activity (%) at 100 ppm
<i>Cyperus javanicus</i> (Hexane extract)	Inactive
<i>Tectona grandis</i> (MeOH extract)	48.8
<i>Alpinia galanga</i> (CH ₂ Cl ₂ extract)	57.6
<i>Alpinia galanga</i> (MeOH extract)	Inactive
<i>Betula alnoides</i> (CH ₂ Cl ₂ extract)	Inactive
<i>Kaemferia galanga</i> (CH ₂ Cl ₂ extract)	Inactive
<i>Ventilago denticulata</i> (CH ₂ Cl ₂ extract)	59.8

図 2. 供試化合物と供試化合物の調製