

# 水産廃棄物からの機能性化合物の構造決定と合成研究

沖野 龍文 [北海道大学大学院地球環境科学研究院/助教授]

堀田 清 [北海道医療大学薬学部/助教授]

## 背景・目的

北海道では最近ヒトデが大量に発生し、毎年1万トン以上のヒトデが漁業で混獲されたり、より積極的に漁場から駆除されている。食用とされないヒトデは有効利用されず、水産廃棄物となっている。ところが、アイヌの伝承文化によるとヒトデは幼虫の成育を阻害したり、植物の生長を促進するとのことである。したがって、それらの作用を示す機能性成分を活用することが望まれる。本事業では、それらの機能性物質を純粋な化合物として単離し、構造決定することとその合成研究を目的とした。

## 内容・方法

凍結保存したキヒトデを温水あるいはメタノールで抽出した。温水抽出物は、凍結乾燥・溶媒分画後、水溶性画分からコマツナの初期生育試験を指標に、各種クロマトグラフィーにより精製し、機器分析により活性成分を同定した。

メタノール抽出物を溶媒分画後、水溶性画分にはコマツナ初期成育阻害活性、脂溶性画分には促進活性を認めた。水溶性画分は各種クロマトグラフィーで精製し、機器分析により構造を決定した。脂溶性促進画分も、各種クロマトグラフィーにより活性物質を精製し、NMRおよびMSIにより構造を決定した。

水溶性促進物質として得られたアステルピンは、タウリンとdimethylcyanamideを水溶液中で縮合反応させることにより得た。合成品と天然物を生物試験により比較した。

また、得られた活性物質をブロッコリーやカイワレに対しても試験した。

## 結果・成果

本事業の結果、ヒトデの抽出物から、植物生育制御活性を指標に2種の新規物質と6種の既知物質を得た。うち1種については合成し、天然物と同等の活性を確認した。

まず、ヒトデの水抽出物からは、コマツナ生育促進物質として、タウリンを前駆体とし、グアニジン骨格とスルホ基を有するアステルピンを得た。これは50年以上前に報告されている物質であるが、その後まったく研究論文がなく、生物活性が不明であった。活性はそれほど強くないが、植物の生理活性を高める活力剤的な働きをすると推測している。本化合物は合成も実施し、天然物と同等の活性を確認した。また、この水抽出物の活性の中心はカリウム塩である。

次に、メタノール抽出物には水溶性阻害物質が認められた。

分離困難であったため、既知アステロサポニンの3種を同定した。なお、アステロサポニンはイエバエ幼虫に対する阻害作用ももつことが予想される。

さらに、メタノール抽出物の脂溶性画分には2種の植物生育促進活性が認められた。分子量625の新規セラミドには根伸長活性が認められた。また、スフィンゴ糖脂質であるセブレロシドが3種得られ、メチレン鎖の違いにより活性の強弱があるものの全体的な促進能を示した。得られた3種の化合物のうち2種は、既知のasteriacerebroside AとBであり、分子量741の新規物質はAよりメチレン鎖が一つ少ない構造であった。構造活性相関について検討してみると、糖鎖のグルコースには活性が見られなかったことから、活性には脂肪酸鎖もしくは長鎖塩基側鎖が関与していると思われる。ヒトデ由来のスフィンゴ糖脂質は、神経突起伸長作用や細胞の生存維持作用などの生物活性で広く知られているが、植物の生育に関する機能性の報告は全くない。本実験より得られたセブレロシドの新たな機能性は注目される。新規のセラミドは根を著しく伸ばす効果をもつことが確認できたが、植物が伸長する際には、細胞壁中に含まれる低pHで働く非セルロース性多糖分解酵素などによって細胞壁がゆるむという説(酸生長説)もあり、得られたセラミドがそのような伸長に関与する酵素などを活性化させている可能性が考えられる。植物に含まれるある種のテルペン類が、植物の発根促進効果を有することで知られているが、セブレロシド同様にセラミドにおける植物生育促進作用の報告はなく、今回の実験によって新たな知見が得られた。

さらに、本研究で得られた活性物質は、コマツナ以外のスプラウトであるブロッコリーやカイワレなどにも効果を示した。

## 今後の展望

ヒトデから得られたアステルピン、セラミド、セブレロシドの植物生育促進機能は、全く知られていなかった機能性であり、今後の発展が期待される。ヒトデ混和肥料の実用化は一部で始まっているが、現場での効果は安定して得られているわけではない。効果の向上のために生産方法の開発が必要であり、本事業で得られた化学的知見がそのベースとなる。ヒトデ混和肥料が普及すれば、水産廃棄物であるヒトデを農業に活用することにより、同じ1次産業に活用するという陸と海をつなぐ新たなリサイクルシステムを構築することが可能になる。