

フジツボが嫌う有機化合物の化学

松田 冬彦

はじめに

フジツボ、イガイ、ホヤなどの付着生物は海洋に広く分布し、幼生期は浮遊生活を送り、成体へ変態する時に適切な場所を選択して付着します。一度、付着するとその場所から一生動きません。海洋生物の付着は船底、魚網、発電所冷却系などに大きな損害を与えています。たとえば、船底に生物が付着したまま航行すると摩擦抵抗が増大し、航行速度が低下します(写真 1)。1905 年(明治 38 年)に日本海軍連合艦隊が日本海海戦においてロシアのバルチック艦隊を破りましたが、この時、バルチック艦隊は船底が付着生物で汚れていたため、航行速度が思うように上がらなかったといわれています。船底への生物の付着により航行速度が低下すると燃費が悪化します。経済的に問題であることはもちろんですが、二酸化炭素排出削減が必要とされる昨今では、その面からも問題です。生物が付着して困るのは船舶だけではなく、魚網にも多数の生物が付着し、特に、長期間、海に設置される養殖網や定置網では大きな問題



写真 1 船底に付着生物がビッシリ



写真 2 タテジマフジツボ

となっています。また、発電所は冷却水を必要とするため海岸に立地されますが、その給排水管にも生物が付着します。写真 2 はタテジマフジツボの成体です。特徴的な縦縞模様が名前の由来です。世界中の熱帯から温帯までの海域に広く分布している代表的なフジツボです。日本では 1930 年代後半には定着が確認された外来種で、要注意外来生物に指定されています。タテジマフジツボなどのフジツボ類は強力なセメントのような化学物質を出して強固に付着するため、付着生物の中でも特に厄介者です。

船舶や漁網などに海洋生物が付着するのを防ぐために、付着を防ぐ化学物質(付着防除剤)を含む塗料(防汚塗料)を塗布することが通常行われています。有機ヒ素化合物や

水銀などが防汚塗料に使われていた時代もありましたが、1960年代に入り開発された有機スズ化合物を含む防汚塗料が抜群の防汚性能を示したことから、世界中で広く使われていました。ところが、1980年代後半から防汚塗料に含まれる有機スズ化合物の海洋環境に与える影響が大きな問題として取り上げられるようになりました。たとえば、1986年の生物モニタリング調査により海洋生物中に有機スズの蓄積が確認され、防汚塗料に含まれていた有機スズ化合物がその原因ではないかと指摘されました。また、1990年代末に「環境ホルモン」が大きな問題となった時期に、イボニシという巻貝の雌が雄性化するという現象がみられ、有機スズ系防汚塗料が原因ではないかとの報告もありました。このようなことにより国際的な有機スズ化合物規制の枠組み作りが始まり、2001年に国際海事機関で採択された「船舶についての有害な防汚方法の管理に関する国際条約」では、2003年以降の有機スズ系防汚塗料の塗布を禁止し、2008年以降に船舶表面に存在することを禁止しました。以上の背景から、近年、有機スズ化合物に代わる「環境にやさしい」付着防除剤の開発に関する研究が盛んに行われています。ところで、海底に棲息している生物にとって他の生物の付着はその個体の死を意味しますので、フジツボなどが嫌う有機化合物(付着阻害物質)を作り、身を守っています。そこで、海洋生物由来の付着阻害物質を利用した「環境にやさしい」付着防除剤の開発を目指した研究が活発に行われています。この講義では私たちの付着阻害物質に関する研究を紹介します。まず、生物が作る有機化合物についてまとめます。

フジツボが嫌う有機化合物

地球上には様々な生物が生存し、互いに関わり合って生態系が保たれています。生態系の中では、生物が作る有機化合物が生物と生物の間の様々な相互作用(生物間相互作用)を司る上で重要な役割を担っている場合が少なくありません。生物が作る有機化合物には、大雑把に分けて、タンパク質や核酸(DNAやRNA)など分子量が大きい化合物と分子量の小さい化合物の二種類があります。後者は一般に天然有機化合物をよばれています。生物間相互作用を司る有機化合物は天然有機化合物に属します。前項で述べたように、海底に棲息している生物にとって他の生物の付着はその個体の死を意味するため、フジツボが嫌う天然有機化合物(付着阻害物質)による防御機構を備えています。天然有機化合物による防御機構は付着阻害に限らず多くの生物、特に、無脊椎動物に見られる防御機構で、一般に、化学防御機構といわれています。また、化学防御機構を担う天然有機化合物を化学防御物質とよびます。

一般に、天然有機化合物の作用を解明するには、生物からその作用を示す化合物を純度良く取り出すことが出発点となります。この種の有機化合物は極めて微量で作用を示すことが多いため、十分な量を生物から取り出せず、多くの場合に人工的に作る(有機合成)が必要になります。また、実用化を視野に入れた研究、たとえば、付着阻害物質を利用した「環境にやさしい」付着防除剤に関する研究では有機合成が欠

かせません。私たちの研究室では有機合成を使って付着阻害物質(フジツボが嫌う有機化合物)に関する研究に取り組んでいます。以下、二つのトピックスを紹介します。

コイボウミウシの付着阻害物質

ウミウシ類は貝の仲間ですが貝殻を持っていません。そのため、化学防御機構が発達した生物で、他の生物が好まないある種の海綿を食べて、化学防御物質として蓄えて、身を守っています。ウミウシ類について調べてみると、コイボウミウシ(写真 3)から得られたイソシアノカジネン(図 1)という天然有機化合物が $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ ($0.0000001 \text{ g}/\text{mL}$) くらいの極めて低い濃度でタテジマフジツボの付着を防ぐことがわかりました。しかも、付着する直前のタテジマフジツボの幼生(キプリス幼生)に対して毒性が低く、キプリス幼生はイソシアノカジネンの濃度がかかなり高い状態でも遊泳を続け、ほとんど影響を受けないという特長がありました。



写真 3 コイボウミウシ

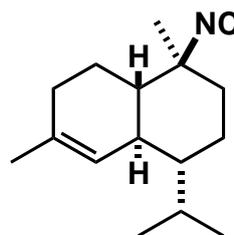


図 1 イソシアノカジネン

図 1 はイソシアノカジネンの構造式です。構造式を理解するためには有機化学の基礎知識が必要です。講義の中で詳しくお話ししますが、ここで簡単にまとめておきたいと思います。有機化合物とは「炭素の化合物、ただし、二酸化炭素など一部の単純な化合物を除く」が一般的な定義です。有機化合物は分子(有機分子)として存在します。有機分子の中では、炭素原子が共有結合により炭素原子どうしとつながったり、水素、酸素、窒素などの原子と共有結合しています。構造式は有機分子を構成する原子と原子の間の共有結合のつながり方を表します。有機化合物には含まれる炭素と水素の数が多過ぎるため、炭素と水素の元素記号(CとH)と炭素と水素の間の共有結合を省略します。たとえば、図 1 で二つの六角形の各々の頂点には炭素原子があり、辺は炭素と炭素が共有結合でつながっていることを表します。有機化合物には、分子内の共有結合のつながり方が同じでも、三次元構造(立体化学)が異なる化合物があり、立体異性体をよばれています。図 1 で太線と点線は有機分子の三次元構造を表していません。なお、図 1 では三次元構造を表す場合には水素原子を省略していません。

イソシアノカジネンはコイボウミウシから十分な量得られませんでしたので、有機合成を行いました。有機合成では色々な化学反応を用いて複雑な有機分子を簡単な有機分子からを作ります。イソシアノカジネンには立体異性体が16種可能で、注意深く化学反応を選択しないと立体異性体の混合物が出来てしまいます。紆余曲折を経て合成したイソシアノカジネンはコイボウミウシ由来のイソシアノカジネンと全く同じようにタテジマフジツボの付着を阻害しました。したがって、イソシアノカジネンがコイボウミウシの付着阻害を担う化学防御物質そのものであることが確認できました。また、有機合成によりイソシアノカジネンの立体化学を確定することもできました。

ソゾ属の紅藻の付着阻害物質

ソゾ属の紅藻(写真4)には臭素を含む天然有機化合物が豊富であることが知られています。他の生物には見られないソゾ属の紅藻に特有の天然有機化合物で、150種類以上の類似した天然有機化合物がみつかりられています。また、ソゾ属の紅藻を分類する場合に重要な指標になっています。このような臭素を含む天然有機化合物についてフジツボに対する付着阻害を調べてみると、オマエザレンがタテジマフジツボ(キプリス幼生)の付着を0.2 μg/mL (0.0000002 g/mL)くらいの大変に低い濃度で阻害することがわかりました。図2にはオマエザレンの構造式を示しています。赤く示したところが臭素原子(Br)で、三つの臭素原子が炭素原子と共有結合しています。



写真4 ソゾ属の紅藻

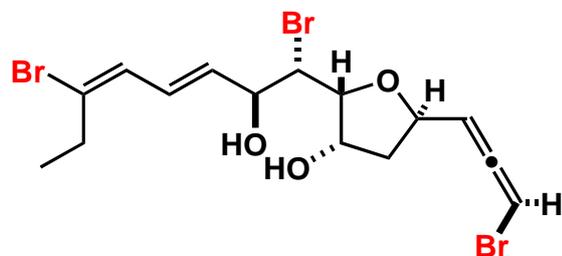


図2 オマエザレン

研究を進めるために必要な量を紅藻から確保できませんでしたので、有機合成を行いました。オマエザレンは前述のイソシアノカジネンに比べて分子構造がはるかに複雑で、立体異性体が256種も可能です。色々な化学反応を注意深く選択して用いることで、オマエザレンを作ることができました。合成したオマエザレンはソゾ由来のオマエザレンと同じような低濃度でタテジマフジツボの付着を阻害しました。したがって、オマエザレンがソゾの付着阻害を司る化学防御物質そのものであることが確認できました。また、有機合成によりオマエザレンの立体化学を決めることもできました。