

セレンオキサニオン還元酵素とその遺伝子

阪口 利文

大震災をはじめいやというほどの不幸に見舞われたせいで、救命や復興といった早急にまずやるべきことに目を向けざるをえなくなった。そのせいか、ひところよりは元素資源の確保について世間で取り上げなくなったような気がしないでもない。ただ、原発事故によるエネルギー資源についての関心はいやがおうにも高まっており、個人的な思いではあるが、この機会を通じて「日本とエネルギー」のみならず「日本と元素資源」の重要性についても考えを及ばせてほしい。そこで、今回そのような有用元素を含む化合物を特異的に酸化還元する酵素の存在とその最近の研究成果に触れてみたい。本記事で対象とする元素はセレン (Se)，そして、その酸化イオン種であるセレン酸イオン (SeO_4^{2-})，亜セレン酸イオン (SeO_3^{2-}) (セレンオキサニオン) であり、これらの微生物還元に関与する酵素と生体分子の研究状況について述べてみようと思う。

セレンは酸素属 (カルコゲン元素) の元素のひとつで、サプリメントとしてもなじみの栄養素になっている。動物では、グルタチオンペルオキシターゼなどの構成アミノ酸としてセレノシステインやセレノメチオニンが含まれていることが知られており、セレンは欠かせない栄養素である。近年では、円石藻をはじめとする藻類、植物種においてもセレノプロテインが見つかっており¹⁾、幅広い生物種においてセレンは必須元素であることが明らかになってきている。しかしながら、セレンは栄養素としての同化的側面と同時に、毒物としての有害性を持ち合わせている。先に述べたセレンオキサニオンは特に有毒陰イオン種であることから、土壤汚染対策法や水質汚濁防止法で環境や廃水への厳しい排出規制が設けられている²⁾ (ただし、セレンの産業用途・分野が幅広いことや有効な浄化・回収方法が少なかったことから、2009年1月まではセレン化合物製造業に対する暫定基準値 (0.3 mg/l) が設けられていた)。セレンは材料要素としても用途が広く、産業的にも安定供給が必要とされる元素であるが、専用鉱はなく、ほとんど塊状硫化鉱物や含ニッケル銅鉱を原料とする銅精錬過程から確保されている。そのため、国内で精錬セレンの確保は達成されているが、異種鉱物にたよる供給形態であるため、有効な回収技術が必要とされている。

環境中に排出されるセレンの形態についてはセレンオキサニオンであることが多く、その毒性が問題となる。そこで、いわゆるバイオレメディエーションやバイオリカバリー技術として、その無害化や回収に微生物のセレンオキサニオンに対する異化的代謝を利用する動きが活発になってきた³⁾。そもそも微生物によるセレンオキサニオンの異化的還元は、既存の硝酸・硫酸還元酵素に

よってアナログ元素的に行われていると考えられてきたが、最近に至り、セレンオキサニオンをほぼ特異的に還元するような酵素がいくつかの微生物種から見いだされるようになってきている。

たとえば、異化的還元によってセレン酸呼吸を行う微生物として最初に報告されたのは、セレン汚染地域の汚染水 (カリフォルニア, San Joaquin Valley) から分離された β -proteobacteria の *Thauera selenatis* である。この微生物では、セレン酸還元酵素 (SerABC) の遺伝子解析やセレン酸還元酵素の抽出が行われている。セレン酸還元酵素は、ペリプラズム局在性のシトクロム *b* を含みモリブデンを補酵素とするタンパク質 (モリブドプテリン, molybdopterin) で、シトクロム *c*₄ を介してセレン酸を亜セレンに還元することが明らかになっている⁴⁾。また、 γ -proteobacteria である *Escherichia coli* や *Enterobacter cloacae* (SLD1a-1株) からモリブドプテリンのセレン酸還元酵素遺伝子が見つかっており、これらの生体分子によって特異的なセレン酸還元を行うと考えられている。*Enterobacter cloacae* (SLD1a-1株) 由来のセレン酸還元酵素は硝酸還元反応とは独立しており、膜結合性タンパク質であることが明らかにされている⁵⁾。さらに、最近では、*Bacillus selenatarsenatis* (SF-1株) においてもセレン酸還元酵素をコードする遺伝子群 (*srdBCA*) が解析され、グラム陽性菌では初めてセレン酸還元酵素の様相が明らかにされている⁶⁾。その酵素反応は、膜結合性のモリブドプテリンにより進行するが、シトクロム *c*₄-シトクロム *b* を介さずにセレン酸が還元されることが知られている。還元酵素は外膜に露出していると考えられているが、このことは菌体外で元素体セレン微粒子が生成されるという点で他にはない優位性があると思われる。今後、さらなる研究の進展によって有害セレンオキサニオンのセレンナノ微粒子への変換・回収技術やそのナノファブリケーション、さらには同じく戦略元素であるモリブデンの回収技術⁷⁾の開発・改善に役立つ数多くの知見が得られると期待している。

- 1) Arie, H. et. al.: *J. Biol. Chem.*, **283**, 35329 (2008).
- 2) <http://www.env.go.jp/kijun/wt1.html>
- 3) 池：メタルバイオテクノロジーによる環境保全と資源回収, p.27, シーエムシー出版 (2009).
- 4) Lowe, E. C. et. al.: *J. Biol. Chem.*, **285**, 18433 (2010).
- 5) Ridley, H. et. al.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **72**, 5173 (2006).
- 6) Kuroda, M. et. al.: *J. Bacteriol.*, **193**, 2141 (2011).
- 7) Nishitani, T. et. al.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **86**, 641 (2010).