

## 細菌のアクリル酸代謝

麻生 祐司

アクリル酸は高吸水性樹脂などの原料として用いられるもっとも単純な不飽和カルボン酸であり、その多くはプロピレンの直接酸化により工業生産される。アクリル酸はその構造中に電子不足な不飽和結合を有することから、ラジカル重合反応のモノマーやマイケル付加反応のアクセプターとして利用されており、高分子合成や有機合成における基幹化合物となっている。一方、アクリル酸は毒性を示すと考えられており、日本では劇物指定されている。アクリル酸の毒性メカニズムについては諸説あるが、 $\beta$ -酸化に関わる $\beta$ -ケトアシルCoAチオラーゼや抗酸化作用を担うグルタチオンに対して阻害活性を示すことがわかっている。このように、アクリル酸は生物にとって有毒と考えられるため、生物と関わりのない化合物のように見えるが、自然界にはアクリル酸を代謝する細菌が普遍的に存在している。

ジメチルスルホニオプロピオネート (DMSP) は海洋に含まれる有機硫黄化合物である。DMSPは植物プランクトンや海藻などがオゾモライト (浸透圧調節物質) として生合成しており、海水中での濃度は1 nM以下と極めて低いが、地球規模での生産量は年間約 $10^9$ トンと膨大である。海洋生物が放出したDMSPの一部は非酵素的分解あるいはDMSPリアーゼによる酵素的分解を受けて、アクリル酸とジメチルスルフィド (DMS, いわゆる“磯の香り”の成分) となる。非酵素的分解ではDMSPの半減期は約8年と長期間であることから、酵素による分解が海洋でのアクリル酸の生成を促進していると考えられている。DMSPリアーゼは、DMSPからのDMSの生成に関わる酵素群 (DMSP-dependent DMS (Ddd) 酵素) に含まれ、これまでにDddY, DddD, DddL, DddP, DddQ, DddWなどが見つかった。ただし、DddDはDMSPから3-ヒドロキシプロピオン酸 (3-HP) とDMSを生成する反応を触媒しており、他のDMSPリアーゼと機能が異なっている。一般に、ddd遺伝子はアクリル酸の代謝に関わるacu遺伝子とともにddd-acu遺伝子クラスターを形成している。ddd-acu遺伝子クラスターを有する海洋細菌はDMSPからアクリル酸を生成し、これを炭素源または電子受容体として利用する。これまでに、*Alcaligenes faecalis* M3Aと*Halomonas* sp.

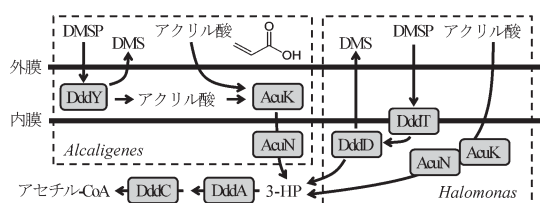


図1. *A. faecalis* M3Aと*Halomonas* sp. HTNK1のアクリル酸代謝<sup>1)</sup>

HTNK1におけるアクリル酸の生成および資化の機構が推定されている (図1)<sup>1,2)</sup>。M3A株において、海水中のDMSPはDddYによりアクリル酸とDMSに変換された後、アクリル酸はアクリル酸加水酵素AcuNKにより3-HPとなる。3-HPはアルコール脱水酵素DddAによりマロン酸セミアルデヒドに変換された後、メチルマロン酸セミアルデヒド脱水酵素DddCによりアセチル-CoAとなる。このとき、アクリル酸と3-HPはddd-acu遺伝子クラスター発現の誘導剤として機能する。HTNK1株では、DMSPはDMSPトランスポーターDddTを介して細胞内に取り込まれた後、DddDにより3-HPとDMSに変換される点が異なる。一方、アクリル酸の電子受容体としての利用は硫酸還元菌*Desulfovibrio acrylicus* W218において報告されている<sup>3)</sup>。W218株において、DMSPはDddYによりアクリル酸とDMSに変換された後、アクリル酸は電子受容体として還元されプロピオン酸になる。このように、本株はアクリル酸を炭素源としてではなく、嫌気呼吸の電子受容体として利用する。

DMSP以外の化合物からアクリル酸を生成する細菌も存在する。海泥土および牛や羊などの胃にそれぞれ生息する*Clostridium propionicum*や*Megasphaera elsdenii*は乳酸もしくはアラニンを取り込み、プロピオン酸に変換する過程でアクリル酸を生成し、細胞外に排出すると考えられている<sup>4)</sup>。両菌において、乳酸はプロピオン酸CoA転移酵素Pctによりラクチル-CoAに変換された後、ラクチル-CoA脱水酵素Lcdによりアクリル-CoAになる。アクリル-CoAはアクリル-CoA還元酵素Acrにより電子受容体として還元されプロピオン酸となり、再びPctの作用を受けてプロピオン酸となる。この過程で生じるアクリル-CoAの一部は何らかの機構でアクリル酸となり細胞外へと移行する。逆に、両菌は細胞外のアクリル酸を取り込み、プロピオン酸に変換することもできる。

アクリル酸は人間にとって重要な基幹化合物であるが、細菌にとっては重要な代謝化合物となっている。一方、細菌のアクリル酸代謝機能を利用することで、グルコースからアクリル酸を発酵生産できる可能性も示唆されている<sup>4)</sup>。細菌のアクリル酸代謝の全容を明らかにすることで、生物機能を利用したアクリル酸生産法の開発につながるかもしれない。

- 1) Curson, A. R. et al.: *ISME J.*, **5**, 1191 (2011).
- 2) Curson, A. R. et al.: *Nat. Rev. Microbiol.*, **9**, 849 (2011).
- 3) van der Maarel, M. J. E. C. et al.: *Arch. Microbiol.*, **166**, 109 (1996).
- 4) Straathof, A. J. J. et al.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **67**, 727 (2005).