

化石燃料とキノコ酵素のややこしい関係

阪本 鷹行

近年、化石燃料に代わる有機資源として木質バイオマスを利用する技術が盛んに研究されている。リグニンは木質バイオマス中の約30%を担う構成成分であり、非フェノール性芳香環が脱水素重合によってランダムにエーテル結合や炭素-炭素結合を形成して三次元網目構造を取っている難分解性巨大分子ポリマーである。また、リグニンはセルロースやヘミセルロースなどの加工しやすい糖鎖を被覆するように存在するため、木質バイオマス利用において大きな障害となっている。

担子菌のうちシイタケやナメコなどを含む白色腐朽菌は地球上で唯一木質バイオマスを完全分解することができる生物として知られている。白色腐朽菌のリグニン分解機構においてリグニン分解酵素 (LME) と称される酸化酵素群がその初発反応を担っているとされ、マンガンペルオキシダーゼ (MnP)、リグニンペルオキシダーゼ (LiP)、パーサチルペルオキシダーゼおよびラッカーゼが知られる。これらの酵素はリグニン分解だけでなく、ダイオキシン類などの難分解性環境汚染物質や色素類の分解といった生体分子を用いた環境修復などへの応用も期待される。LiPの特徴や働きにおいては本誌第92巻第3号のバイオメディアにおける三木氏の紹介が新しく、酵素の働きを補助する分子にも触れられているので一読されたい¹⁾。ここでは、改めてMnPについて触れる。

さまざまな種類や性質が見いだされてきたLMEだが、白色腐朽菌のLME獲得はMnPが最初であったという報告がある。Floudasらは、主に白色腐朽菌から成る31種類の真菌類においてペルオキシダーゼのアミノ酸配列などにおける系統樹を作成し、分子的な差異から進化過程における分岐した年代を推定した結果、古生代石炭紀末期 (約2.9億年前) に初めてハラタケ亜門からMnP遺伝子を持ったハラタケ綱が分岐したことを示した²⁾。これは、最古の白色腐朽菌の化石がペルム紀 (約2.6億年前) から見つかったことに概ね一致する。また、この時代以降の地層において有機炭素貯蔵量が激減しており、MnPの誕生による木質バイオマス分解の始まりが化石燃料資源の蓄積に歯止めを掛けたと考えられる。このことは石油の生物由来説を強く支持しているといえる。

MnPは過酸化水素によって2電子酸化されてCompound Iと呼ばれる酸化状態となり、さらにMn²⁺をMn³⁺へと酸化、あるいはフェノール基質を酸化して

自身はCompound IIと呼ばれるもう一つの酸化状態となる。Compound IIはさらに別のMn²⁺をMn³⁺へと酸化し、元の休止型酵素へと戻る。*Pleurotus eryngii*などのMnPはCompound IIから休止型に戻る際の還元においてもフェノール基質を電子供与体とすることができ、また、LiPで知られる触媒性トリプトファン残基を有しているため、高分子基質を直接酸化できることが報告されている³⁾。この反応によって生成されたMn³⁺はシュウ酸やマロン酸などの有機酸によってキレート化されて酵素から拡散し、リグニンを切断する。ただし、このMn³⁺-有機酸錯体はリグニンの非フェノール型エーテル結合を切断するには酸化力が足りない。しかし、*Ceriporiopsis subvermispora*において、分泌した脂質をMnPあるいはMn³⁺によってより強力な過酸化ラジカルにすることで非フェノール型エーテル結合を開裂することが明かされている⁴⁾。

白色腐朽菌におけるLME生産は二次代謝的に行われ、環境要因などによって複雑に調節されていることが知られている。モデル白色腐朽菌*Phanerochaete chrysosporium*はゲノム上に5個のMnP遺伝子が見いだされており、同様に*Pleurotus ostreatus*では6個のMnP遺伝子が見いだされている。最近、これら両菌のMnP遺伝子発現において、Ca²⁺シグナル系因子であるカルモデュリンを介した同様の調節機構が存在し、しかし両菌でまったく逆の調節を行っていることが報告された⁵⁾。先のMnP反応機構の違いも含め、MnPを生産する白色腐朽菌同士といえども、今やそのリグニン分解戦略は斯くもさまざまである。

白色腐朽菌においてMnPをはじめ、LMEの多様性、あるいは共通のメカニズムを理解し、上手に利用することでリグニンが織り成す複雑な結合様式を細部まで分解することができ、木質バイオマスの効率的な利用につながると期待される。しかし、化石燃料資源の生産を終わらせた白色腐朽菌を用いて、その代替資源の開発を目指しているのは、何とも皮肉な話である。

- 1) 三木佑太: 生物工程, **92**, 116 (2014).
- 2) Floudas, D. et al.: *Science*, **29**, 1715 (2012).
- 3) Heinfling, A. et al.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 2788 (1998).
- 4) Watanabe, T. et al.: *Eur. J. Biochem.*, **267**, 4222 (2000).
- 5) Suetomi, T. et al.: *Curr. Genet.*, **61**, 127 (2014).