ミニレビュー

白色腐朽菌類による 塩素化芳香族化合物の生分解[†]

森 智夫, 近藤隆一郎

(九州大学大学院農学研究院)

Key Words : white-rot fungus, chlorinated aromatic compound, dioxin, biodegradation

木材腐朽菌類は、白色腐朽、褐色腐朽及び軟腐朽菌の3種に大別される。白色、褐色腐朽菌は担子菌類に属する。白色腐朽は木材細胞壁中のリグニンが主に分解され、白色であるセルロースが残存することに由来する。褐色腐朽菌は主にセルロースを分解し、リグニン等の褐色物質が残存する。軟腐朽菌は、主に子囊菌であり、ヘミセルロースを主に分解し木材を軟腐朽する。白色腐朽菌類は細胞外にペルオキシダーゼ、ラッカーゼを分泌し、これらの酵素を用いてリグニンの初期分解を行い、更に菌体内酵素系と複合してリグニンを効率的に分解する。

このようなリグニン分解酵素は、広範囲にわたる基質特異性を持ち、リグニンに類似した構造を持つ有機汚染物質を分解可能である。白色腐朽菌の分泌するリグニン分解酵素は、ポリ塩素化ビフェニル、多環式芳香族化合物、合成染料、合成ポリマー、及び木材保存剤などを分解する¹⁾。

近年白色腐朽菌による環境汚染物質の分解において、リグニン分解酵素の関与のみならず、菌体内の酵素による分解の報告がなされている。

Phanerochaete chrysosporium によるペンタクロロフェノール (PCP) の脱塩素反応は、リグニン分解酵素により開始される²⁾。PCP は、テ

トラクロロベンゾキノンへと酸化され、非酵素的にテトラクロロ-1,4-ヒドロキノン (TCHQ) へと還元される。TCHQ は、細胞内酵素である glutathione S-transferase 及び glutathione conjugate reductase によりトリクロロ-1,4-ヒドロキノンへと脱塩素される³⁾。また白色腐朽菌による有機塩素系化合物の還元的脱塩素反応は、*Coriolus versicolor* によるクロロニトロフェン (2,4,6-trichloro-4'-nitrodiphenyl ether; CNP) の分解時にも見られる⁴⁾。この CNP の分解反応では酸化的、還元的脱塩素反応以外にも水酸化反応及びニトロ基の還元等の反応が進行する。これらの反応の中で水酸化反応が主要反応経路であり、酵素阻害実験等から細胞内シトクロム P-450 モノオキシゲナーゼの関与が示唆されている。

難分解性有機塩素化合物としてダイオキシン類による環境汚染が問題となっているが、白色腐朽菌による分解の報告もなされている。*P. chrysosporium* による分解経路について詳しい検討がなされており、初期分解反応をリグニン分解酵素 (リグニンペルオキシダーゼ) が触媒することが明らかとなっている^{5), 6)}。

我々は種々の白色腐朽菌類からダイオキシン類を分解可能な菌株を選抜する試みを行ってきた。当研究室で保有する白色腐朽菌 136 菌株から dibenzo-*p*-dioxin (DD) の分解性を指標に一次選抜を行い、選抜された菌株を用いて、[U-¹⁴C]-2,7-diCDD の無機化試験を行った⁷⁾。その結果、未同定菌 MZ-227 株, *Phlebia* sp. MG-60 株, *Phlebia lindtneri*, 及び *Phanerochaete subceracea* において、2,7-diCDD に対する高い分解力が確認された (図 1)。これらの菌株中で、DD に対して極めて高い分解力を示した *P. lindtneri* について代謝物を探索したところ、DD からは 2-hydroxy-DD, 2,7-diCDD からは 2-hydroxy-3,7-diCDD (若しくは 2-hydroxy-3,8-diCDD) が推定分解産物として同定された⁸⁾。2,8-dichlorodibenzofuran (2,8-diCDF) を処理した際も、3-hydroxy-2,8-diCDF (若しくは 3-hydroxy-3,8-diCDF) が推定

[†]Biodegradation of Chlorinated Aromatic Compounds by White-rot Fungi. Toshio MORI and Ryuichiro KONDO: Faculty of Agriculture, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka Pref. 812-8581, Japan.

図1 DD分解力を指標に一次選抜した菌による [U- ^{14}C]-2,7-diCDDからの $^{14}\text{CO}_2$ の発生量

図2 *P. lindneri* による 2,7-diCDD (A) と 2,8-diCDF (B) の推定水酸化産物

割であるのかについて今後の研究に興味を持たれるところである。

文 献

- 1) Pointing, S. B. : *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **57**, 20-33 (2001)
- 2) Reddy, G. V. B., Gold, M. H. et al. : *Microbiology*, **146**, 405-413 (2000)
- 3) Reddy, G. V. B. and Gold, M. H. : *Biochemistry, Biophys. Res. Commun.*, **257**, 901-905 (1999)
- 4) Hiratsuka, N., Wariishi, H. et al. : *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **57**, 563-571 (2001)
- 5) Joshi, D. K. and Gold, M. H. : *Biochemistry*, **33**, 10969-10976 (1994)
- 6) Valli, K., Wariishi, H. et al. : *J. Bacteriol.*, **174**, 2131-2137 (1992)
- 7) Mori, T. and Kondo, R. : *FEMS Microbiol. Lett.*, **213**, 127-131 (2002)
- 8) Mori, T. and Kondo, R. : *FEMS Microbiol. Lett.*, **216**, 223-227 (2002)
- 9) Mori, T., Kitano, S. and Kondo, R. : *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **61**, 380-383 (2003)

分解産物として検出された (図2)。これらの反応は酵素阻害試験からシトクロム P-450 モノオキシゲナーゼ (CYP) が鍵酵素として関与していることが示唆された。また, *P. lindneri* は, chloronaphthalene (CN) のような多環式芳香族化合物も分解し, CN は幾つかの hydroxy, dihydroxy-CNs 及び CN-dihydrodiols へと代謝された⁹⁾。この反応も CYP の関与が示唆されており, アレーンオキシドを経由して上述の分解代謝物が生成したと推察される。

以上の様に, 白色腐朽菌類は菌体内外に種々の酵素を発現し塩素化芳香族化合物に対し高い分解力を発揮する。細胞内の芳香族化合物分解に関わる酵素群がリグニン分解に関わっているか否か, また, 関与するならば, どのような役