

海洋桿菌 SG-1 の休眠孢子表面によるマンガン 2 価イオンの酸化反応速度

Oxidation Kinetics of Manganese (II) by Spore Coats of Marine Bacillus sp. SG-1

豊田 和弘[1]; Tebo Bradley M. [2]

Kazuhiro Toyoda[1]; Bradley M. Tebo[2]

[1] 北大・院地球環境・物質; [2] スクリプス海洋研、UCSD

[1] Material Sci., GSEES, Hokkaido Univ.; [2] Scripps Inst.Oceanog.,UCSD

地球表層でマンガンは、水に可溶性の 2 価イオンか、酸化物などの水に不溶性化合物中の 3 価または 4 価のイオンとして存在している。また、マンガン酸化物は環境中に広く分布している化学種の中では酸素の次に強い酸化剤であるため、酸化還元反応に伴う物質循環に大きく影響する物質である。熱力学的にはマンガン酸化物の方が安定な酸化的な環境下でも無機化学反応によるマンガン 2 価イオンの酸化反応は大変遅い。一方微生物によるマンガン酸化速度はこの無機反応に比べて 3 桁から 5 桁も大きく、通常の水環境中でのマンガン酸化物の生成はマンガン酸化細菌によって支配されていると考えられている。しかし、その反応機構や反応速度を支配する要因については不明な点が多い。

既にマンガン酸化細菌として認定された菌株は 20 種類近くにも及び、分子系統樹の細菌類の範囲内でも広く分散して認定されているので、数多くの細菌がマンガン酸化酵素を生産していると推測される。これまでにマンガン酸化をおこなう菌株（遺伝子）とそれに対応する酵素について同定されたのは 3 種類（たとえばシュードモナス菌 GB-1 の cumA）しかないが、いずれの酵素も「マルチ銅オキシターゼ」と呼ばれる銅原子をいくつか含んだ酸化酵素であるので、他のマンガン酸化細菌の酵素も大部分が「マルチ銅オキシターゼ」だと予想されている。なかでも、今から 30 年前に米国サンディエゴのスクリプス海洋研の棧橋から採取された桿菌 SG-1 という菌株は丈夫な休眠孢子を作り、その孢子表面にはマルチ銅オキシターゼ (MnxG) が配置しているために、マンガン酸化触媒作用を持つ。この SG-1 の休眠孢子を用いて環境水のマンガン濃度、pH、温度、塩分濃度（イオン強度）、共存イオン、共存有機物などについて酸化速度との関係について調べれば、環境中でのマンガン 2 価イオンの酸化速度について理解が深まると考えて、室内実験を行った。

マンガン濃度を 0.03-0.05mM 含んだ溶液を入れた 8 つのフラスコに、その最終濃度が 2mM になるようにそれぞれ HEPES 緩衝液を添加した後、二酸化炭素を除去した空気を通じて、pH の値を調整した。初期 pH と初期マンガン濃度を確認した後、SG-1 の休眠孢子を投与して、適当な経過時間ごとに溶液中のマンガン濃度の変化を測定した。その結果、硫化物イオン、マグネシウムイオン、ストロンチウムイオン、カリウムイオンの濃度は酸化速度に全く影響しないのに対して、カルシウムイオンが共存することにより著しく反応速度が早まる事がわかった。カルシウムがある人工海水中では最適 pH が約 7.5 なのに対して、海水と同じ濃度の塩化ナトリウム溶液では最適 pH がずっとアルカリ側に片寄っている事からも、カルシウムイオンが酵素の補助因子であると考えられる。さらに海水組成溶液中のカルシウムイオンの有無により酸素濃度 (DO) にたいする Km 値、マンガン濃度に対する Km 値もやや異なる。しかしながら、カルシウムイオンの存在によって生成するマンガン酸化物の種類が異なりそのためにマンガンの酸化速度が促進されるという可能性も考えられる。

また、塩化ナトリウム濃度が高くなる事によって著しくマンガン酸化速度が阻害される事も確認された。マンガン酸化物の鉱物の同定は行っていないが、溶液のイオン強度の違いにより生成するマンガン酸化物の種類が左右される可能性がある。というのも、イオン強度が 0.2 よりも小さい溶液の場合はマンガンの価数が見かけ上 2 価から 4 価へ一気に進むと考えられるのに対して、イオン強度が 0.2 よりも大きい場合には 3 価から 4 価へ酸化される反応が律速段階であることを示唆する関係式が得られたのである。さらに初期マンガン濃度とマンガン酸化速度との関係も、塩化ナトリウム濃度により大きく異なる事がわかった。これらの事からマンガン酸化反応の機構について考察していく予定である。なお、人工海水と天然海水ではマンガン酸化速度が明らかに異なるが、これは天然海水中の有機物がマンガンの酸化反応を阻害しているためと考えられる。

ちなみに、北海道足寄郡足寄町「オンネトー湯の滝」は、陸上で微生物によるマンガン酸化物が大規模に沈澱している現場として有名であり、天然記念物に指定されている。その水質は中性に近く、カルシウムに富んだ硬水であると報告されているので、そこで大規模に沈澱が生じたのはその微生物の生産する触媒にとっても、その水質がマンガン酸化触媒作用に最適な条件である事が主要な要因かもしれない。