

αキチンの「生合成の謎」に迫る

中川 裕子

自然界に広く分布し、第二のバイオマスとして注目されているキチンは直鎖構造のポリ(1,4)-*N*-アセチル-β-D-グルコサミンで、昆虫・甲殻類・無脊椎動物の外骨格を構成する主要な多糖である。化学構造はセルロースに似ており、2位の炭素に結合する官能基がセルロースではヒドロキシ基(-OH)、キチンではアセトアミド基(-NHCOCH₃)になっている。

キチンにはα, βの結晶形があるが、自然界に圧倒的に多く見られるαキチンはMinke, BlackwellらのX線結晶構造解析によって原子座標が決定され、結晶内の隣り合う分子鎖が逆平行構造を取ることが示された¹⁾。このモデルでC7=O7とアミド基の水素結合が説明され、また、このときは未解明だったO6と周囲の原子との水素結合についても、Sikorskiらによる高度に結晶化したαキチンファイバーの詳細なX線結晶構造解析によって、C6-O6ヒドロキシメチル基の新しい配置の可能性が示された²⁾。

こうして明らかとなったαキチンの構造であるが、その逆平行鎖の生合成については今も論争が続いている。αキチンはいったいどのようにして逆平行構造を取るのだろうか。

逆平行構造の2本の鎖の伸長には、新たな単糖をキチン結晶の*ab*面から突き出した還元末端と非還元末端に付加する必要があるが、その仕組みは分かっていない。一方、珪藻やハオリムシの棲管などに分布が限られているβキチンは、セルロース同様に分子鎖の極性が揃った平行構造を取っており、生合成もセルロースに近いことが推測される。また、βキチンは化学処理によってαキチンに変化するが、逆にαキチンがβキチンになることはない³⁾。

キチン鎖の元であるキチンオリゴ糖は、鎖長6までが水溶性を示す。3糖以上になると水溶性が急落するが、5糖、6糖は低温下で溶解度が上がる。αキチン合成の際、この溶解度が増える温度周辺でキチン鎖の5糖、もしくは6糖ごとに単位ができていくと、キチン合成を行う生物にとって都合が良いと考えられる。

また、キチンをナノファイバー化したものは酸性度が高くなると透明化し、見た目上は水に溶けたような状態

になるが(実際はナノファイバーのまま存在している)、中性に近付くと白く析出してくることから、pHの調整を利用して生合成が行われている可能性も考えられる。タンパク質から成るクモの糸は中性から弱酸性に変わることによって繊維化するので⁴⁾、pHの向きとしては逆だが、同じような仕組みでキチン繊維が作りだされているのかもしれない。

次に、酵素分解の面から考察する。一つの菌株でもキチンの種類や結晶化度の違いによってさまざまな分解能を示す複数の酵素が産生されることから、基質に対して効率の良い酵素を組み合わせ、分解を進めていると考えられる。結晶性の高いキチンの分解には、主にキチン結合ドメイン、活性部位の深いクレフト、場合によってはフィブロネクチンIII様ドメインが必要であり、キチン結合ドメインを失ってもキチン分解能が完全に消失するわけではないが、結晶性キチンの分解活性は明らかに弱まる⁵⁾。

近年報告のあったCBP21 (chitin binding protein) は、糖結合タンパク質の一種でありながら、結晶性βキチンの加水分解と還元末端の酸化を触媒する特異な酵素で、結晶性キチンの溶解度を高め、他のキチナーゼによる分解を促進する⁵⁾。複数の水素結合を持ち、分子鎖間の距離が近いため、強固かつ安定で分解が困難とされているαキチンに対してもCBP21が同様の反応を示すか、興味深いところである。

以上、これらを総合すると、キチンそのものの解析だけでなく、αとβの結晶化度の異なるそれぞれのキチンを基質とした際の酵素反応性の違いから、αキチン鎖の構造の謎が解けるのかもしれない。セルロースに比べると未解明な点の多いキチンは、今後の展開が楽しみな、古くて新しいバイオマスと言えよう。

- 1) Minke, R. and Blackwell, J.: *J. Mol. Biol.*, **120**, 167 (1978).
- 2) Sikorski, P. et al.: *Biomacromolecules*, **10**, 1100 (2009).
- 3) 平野監修: キチン・キトサン開発技術, シーエムシー出版 (2004).
- 4) Askarieh, G. et al.: *Nature*, **465**, 236 (2010).
- 5) Vaaje-Kolstad, G. et al.: *Science*, **330**, 219 (2010).