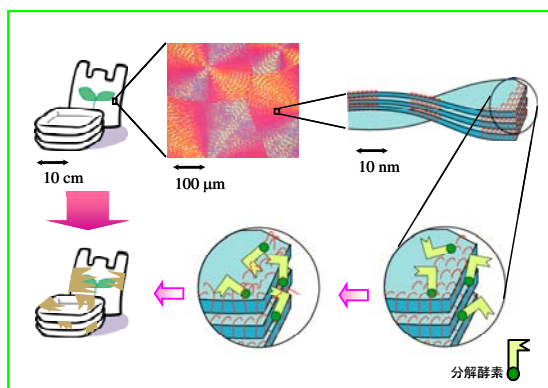


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-12. 高分子の分解
小項目	1-12-1. 酵素分解

概要（200字以内）

各種材料の高機能化、高性能化、高集積化が進む中で、生分解性高分子に対しても、環境低負荷材料としてのみならず、分解性を精密に制御した高機能性材料としての期待が高まっている。この中で、精密生分解性制御確立に向けて、ポリヒドロキシブタン酸(PHB)分解酵素を中心に、分子レベル、ナノ構造体レベルでの高分子酵素分解メカニズム解明が進展を続けている。



現状と最前線

高分子量物質は生体の細胞膜を透過できないため、高分子の生分解は、加水分解によるモノマー(オリゴマー)化、細胞内への取り込み、代謝・資化による二酸化炭素と水への変換という経路をたどる。材料としての高分子の生分解性解明では、この経路のうちのモノマー(オリゴマー)化が最重要ポイントである。モノマー(オリゴマー)化には化学的な加水分解も関与するが、バクテリア等が菌体外に分泌する分解酵素の寄与が大きい。近年、自然界で微生物産生ポリエステル分解を担っているポリヒドロキシブタン酸(PHB)分解酵素を中心に、分子レベル、ナノ構造体レベルでの高分子酵素分解メカニズム解析が大きく進展している。本項ではこれについて述べる。生分解性高分子については大項目「生体・環境関連高分子」内に関連項目があるので、そちらも参照してほしい。

これまでに、種々の PHB 分解菌が自然環境中から単離・同定されており、これらの分解菌が菌体外に分泌した PHB 分解酵素の一次構造が明らかにされている。分解酵素の分子量は 38,000 から 60,000 と様々であるが、明確に区別された 3 つのドメイン、すなわち、触媒活性ドメイン、基質結合ドメイン、及び、そのリンカーからなるという点、活性中心がセリン、アスパラギン酸、ヒスチジン残基の 3 残基から構成されており、活性セリン残基周辺にはリパーゼボックスと呼ばれるペントペプチドが存在する点では共通している。

PHB 分解酵素による高分子分解反応は、まず、基質結合ドメインがポリエステル表面に吸着し、その後、触媒ドメインが分子鎖を切断するという 2 段階機構による。ポリエステルは水に

不溶であるため、基質結合ドメインの存在は酵素の機能上重要である。セルラーゼ、キチナーゼ等、不溶性多糖の分解酵素にも同様の基質結合ドメインが存在することが知られている。基質結合ドメインの基質認識能は比較的 low、結晶性高分子やガラス状態の高分子であれば、非分解性高分子を含む幅広い種類の高分子表面に吸着する。ただし、表面の分子運動性の影響は大きく、ガラス転移温度以上の非晶性高分子表面にはほとんど吸着しない。一方、触媒活性ドメインは分子鎖を構成するモノマーユニットの化学構造と 4 量体程度までの連鎖構造を認識していると考えられており、酵素の高い基質特異性を担っている。

生分解性ポリエステルの酵素分解性は、分子鎖の化学構造に加え、材料中の固体構造によっても影響を受ける。非晶相のほうが結晶相より加水分解が速く、結晶相の中でも格子欠陥の多い領域ほど分解が速いことが実験的に明らかとなっている。つまり、秩序性が高く分子運動性の低い領域ほど加水分解速度が低い。

さて、最後に述べた結晶相格子欠陥と分解性の関係は、ポリエステル単結晶の分解経過を走査電子顕微鏡や原子間力顕微鏡 (AFM) を使ってナノスケールで観測した成果である。また、水晶振動子マイクロバランスや AFM 法を使った、分子レベルでの酵素—高分子間相互作用測定を試みも報告されるようになってきた。さらに、最近、PHB 分解酵素の立体構造 (結晶構造) 解析も第 1 例目が報告された。このように、高分子酵素分解機構については分子レベルでの全容解明に向けて着実に進展を続けている。最近、各種材料の高機能化、高性能化、高集積化が進む中で、生分解性高分子に対しても環境低負荷材料としてのみならず、高機能性材料としての期待が高まっている。中でも、精密生分解性制御に対する要求が大きいが、最近の研究の進展は、高度な要求に応えられる日が近いことを予感させるものである。

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

PHB 分解酵素の立体構造解析や 酵素-高分子間の相互作用 (メカニズム、相互作用力など) 解析を通じた分子レベルでの高分子酵素分解機構の全容解明

高分子固体構造的制御による酵素分解性制御法の確立

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

精密生分解性制御技術の確立

キーワード

高分子酵素分解、PHB 分解酵素、高分子固体構造、原子間力顕微鏡

(執筆者：吉江 尚子)