

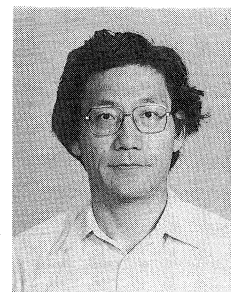
総 説

古細菌エーテル脂質の多様性と系統関係

古 賀 洋 介

産業医科大学・医学部・生体物質化学教室

(〒807 北九州市八幡西区医生が丘 1-1)



Structural Diversity of Archaeal Ether Lipid and Phylogenetic Relationship

Yosuke KOGA

Department of Chemistry

University of Occupational and Environmental Health

(Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, 〒807)

Abstract : Ether lipid is one of the most distinctive markers that discriminate *Archaea* and *Bacteria*. Among *Archaea*, there are diversity in their core lipid structure, phosphate-containing polar-head groups, and glycolipid-sugar moieties. For example, non-methanogenic thermophilic *Archaea* contain mainly tetraether type core and inositol as a sole phosphate-containing polar-head group, lipids of extreme halophiles are composed of only diether type core lipid and glycerophosphate and its derivatives as polar head groups, and all methanogens so far analyzed are characterized by the presence of nitrogen-containing polar groups. The diversity of lipids in *Archaea* is not random but is determined by a phylogenetic relationship. Therefore qualitative lipid composition is used as a chemotaxonomic marker of extreme halophiles and methanogens. The most fundamental phenotypic marker that distinguishes *Archaea* and *Bacteria*, which is the highest taxonomic rank of living organisms, is the enantiomeric difference of glycerophosphate backbone structure of their polar lipids. It could be assumed that this difference has been kept since the time when organisms of the two domains had been differentiated.

Key words : archae bacteria, ether lipid, phylogeny, chemotaxonomic marker, *sn*-glycerol-1-phosphate

1 エーテル脂質の生物界での分布

エーテル脂質は古細菌とその他の生物を識別する最もはっきりしたマーカーのひとつである。古細菌の脂質は確かにグリセロールと炭化水素鎖のすべての結合がエーテル結合である。しかし、グリセロールと炭化水素鎖がエーテル結合で結ばれた脂質は真正細菌にも真核生物にも一部ではあるが存在し、古細菌だけのものではない (Fig. 1)。真核生物では、ほ(喃)乳類や鳥類の脳組織、アンチョビーなどの魚類、イカなどの軟体動物、*Tetrahymena* などの原生動物などに 1-アルキル-2-アシル-グリセロホスホコリン (1-アルキル-2-アシル-GPC), 1-アルキル-2-アシル-グリセロホスホエタノールアミン (1-アルキル-2-アシル-GPE), 1-アルキル-2-アシル-グリセロホスホセリン (1-アルキル-2-アシル-

GPS) などのエーテルリン脂質がリン脂質の 1~数十% 存在している^{1)~4)}。また、1-アルク-1'-エニル-2-アシル-GPC, 1-アルク-1'-エニル-2-アシル-GPE, 1-アルク-1'-エニル-2-アシル-GPS などのプラスマローゲン型リン脂質も多い場合には数十% 存在している^{1)~4)}。植物にもプラスマローゲン型リン脂質が存在するという。真正細菌の場合、プラスマローゲン型と 1-アルキル-2-アシル型脂質は嫌気性細菌にだけ分布している⁵⁾。その量はプラスマローゲン型で全リン脂質の 9~100%, 1-アルキル-2-アシル型脂質はせいぜい数%で、真核生物における含有量と似ている¹⁾。好気性細菌には一般的にはどちらのエーテル脂質も存在しない。好熱性真正細菌である *Thermodesulfotobacterium commune*⁶⁾ や *Aquifex pyrophilus*⁷⁾ などにはグリセロール骨格と 2 本の炭化水素鎖の結合が両方ともエーテル結

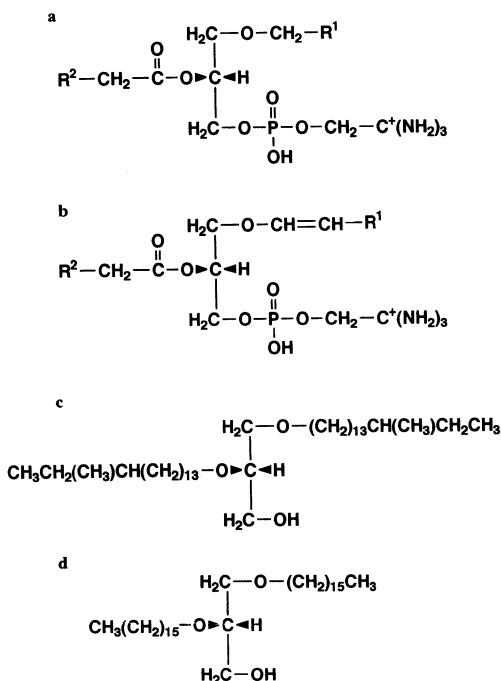


Fig. 1 Eucaryal and Bacterial Ether Lipids. a) 1-alkyl-2-acyl-*sn*-glycerol-3-phosphocholine; b) 1-alk-1'-enyl-2-acyl-*sn*-glycerol-3-phosphocholine (plasmalogen); c) 1,2-di-*O*-anteisoheptadecyl-*sn*-glycerol (bacterial diether lipid from *Thermodesulfotobacterium*⁶⁾); d) 1,2-di-*O*-hexadecyl-*sn*-glycerol (bacterial diether lipid from *Aquifex pyrophilus*⁷⁾).

合であるジエーテル脂質が見いだされた。古細菌のエーテル脂質に関する小文の冒頭にこのような古細菌以外のエーテル脂質のことを述べるのは、エーテル脂質が古細菌に限って存在するものではないこと、しかし、古細菌のエーテル脂質は他の生物のエーテル脂質とは異なった特徴を持っていること、その特徴を明確に認識するために、単にエーテル型=古細菌という図式をもっと精密に示さなくてはならないことを強調するためである。

これらのエーテル脂質の特徴は古細菌のエーテル脂質の炭化水素鎖がイソプレノイドであるのとは対照的に、炭化水素鎖が脂肪酸に由来する直鎖のものか、モノメチル分枝のものであり、炭化水素鎖の結合位置が真核生物のジアシル型脂質と同じく *sn*-1位、*sn*-2位である。これらの特徴が古細菌の脂質を他の生物の脂質から区別する際だった特徴であることを明確にしておかなければならない。

2 古細菌エーテル脂質の4つの特徴

古細菌のエーテル脂質を真正細菌、真核生物のグリセ

ロリン脂質と比較したとき、次の4点の特徴を指摘することができる (Fig. 2)。

1) グリセロール骨格と炭化水素鎖の結合がすべてエーテル結合である。真正細菌などではこれは、上述のような例外もあるが、基本はエステル結合である。

2) 炭化水素鎖がイソプレノイドである。真正細菌などでは脂肪酸である。イソプレノイドも脂肪酸もアセチル CoA を出発物質として合成されるが、イソプレノイドはメバロン酸を経由して炭素5原子からなる単位が付加して伸張していくのに対し、脂肪酸は炭素2原子からなる単位で伸張していく。このように現行の生化学的合成経路では両者は著しく異なる経路で合成される炭化水素鎖である。

3) グリセロリン酸骨格が古細菌の脂質では *sn*-グリセロール-1-リン酸 (G-1-P)、真正細菌と真核生物では *sn*-グリセロール-3-リン酸 (G-3-P) であり、両者は対掌体の関係にある。つまり2位の炭素原子の周囲に関して反対の立体構造を持っている。

4) 古細菌にはジエーテル型の脂質2分子が炭化水素鎖の末端で縮合した構造のテトラエーテル型脂質が広く存在している。テトラエーテル型の脂質は膜内では2つの極性基を膜の両側に配置して単分子膜を形成しているといわれている。これに対して、他の生物の脂質にはこのような両極性の脂質は一般的には存在しない。

これらの4つの特徴は一般的なものであって一部に例外はある。なお、極性脂質の極性基(糖脂質の糖鎖部分やリン脂質のリン酸含有極性基)を化学的に除去した残りの部分 (*O*-アルキルグリセロールエーテル) をコア脂質と称する。また、ジエーテル型およびテトラエーテル型のコア脂質に我々はそれぞれアーキオール (archaeol)、カルドアーキオール (caldarchaeol) という名称を与えている⁸⁾。その他の古細菌の脂質の命名法については原報を参照されたい⁸⁾。以下の記述にこの名称を使うことにする。

3 非メタン生成好熱性古細菌のエーテル脂質特徴

メタン生成しない好熱性古細菌は16 S rRNA による系統分類学的には *Sulfolobales*, *Thermoproteales* などの *Crenarchaeota* (*Archaea* 中の kingdom のひとつ) と、*Thermococcales*, *Archaeoglobus*, *Thermoplasma* などの *Euryarchaeota* (*Archaea* 中のもうひとつの kingdom) にまたがって存在する⁹⁾。これらのうち、*Sulfolobales* に属する好熱好酸菌の脂質構造が、Langworthy ら¹⁰⁾、DeRosa ら¹¹⁾、伊藤ら¹²⁾ によって最もよく解析されている。これらについて詳細は本特集の須貝らの論文に述べられるので、ここでは概括的な特徴にふれるにとどめる。コア脂質はテトラエー

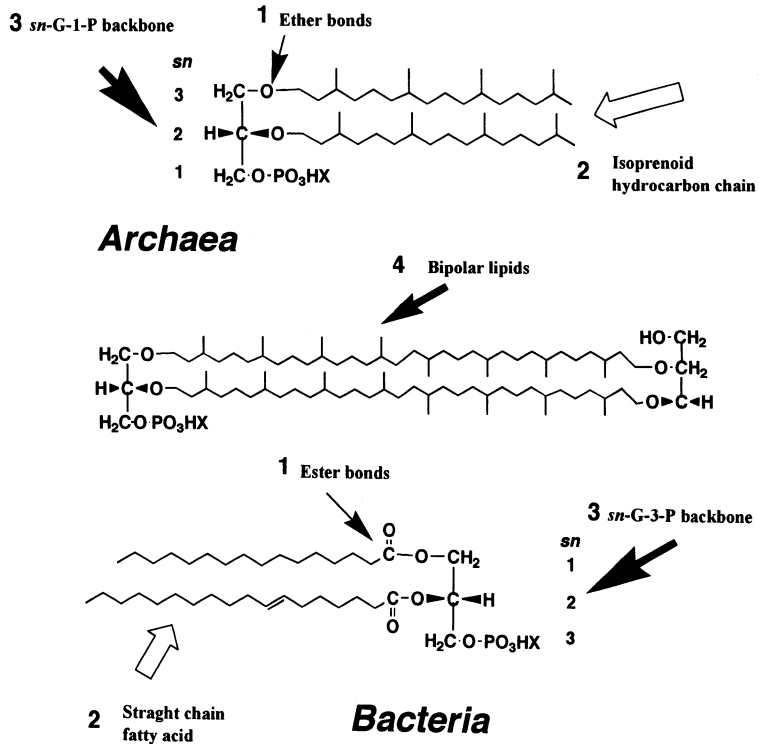


Fig. 2 Four Characteristic Features of Polar Lipids that are Different between *Archaea* and *Bacteria*.

テル型が大部分を占めるものが多いが、*Thermococcus* のようにジエーテル型だけであるものもある¹³⁾。また、超好熱性古細菌としては新奇な好気性の *Aeropyrum pernix* のコア脂質はすべて C₂₅ のイソプレノイドからなるアーキオールだけである点は従来知られている好熱性古細菌にはない脂質構造である¹⁴⁾。*Sulfolobus* にはグリセロールの代わりに炭素9原子を含むポリオール（カルジトール）がエーテル結合に関与して骨格を形成している脂質がある¹²⁾。さらにシクロペンタン環を1~4個含むイソプレノイド炭化水素鎖の存在もこの菌の

特徴である。リン酸含有極性基は *Thermoplasma* にはグリセロール（コア脂質に含まれるものではなく、エーテル結合に関与しない極性頭部として存在するものをさす）がある¹⁵⁾が、それ以外の菌ではイノシトールだけがリン酸含有極性基をなして、この点ではきわめて単純である。しかし、糖脂質の糖鎖はきわめて複雑である。

4 高度好塩古細菌のエーテル脂質の特徴

高度好塩菌の極性脂質のコア脂質はジエーテル型の

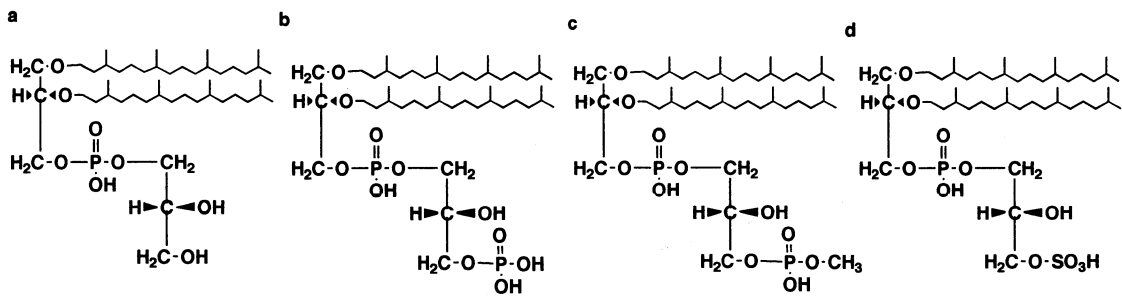


Fig. 3 Structure Diversity of Halobacterial Phospholipids.
 a) archaetidylglycerol ; b) archaetidylglycerophosphate ;
 c) archaetidylglycero(methyl)phosphate ; d) archaetidylglycerosulfate.

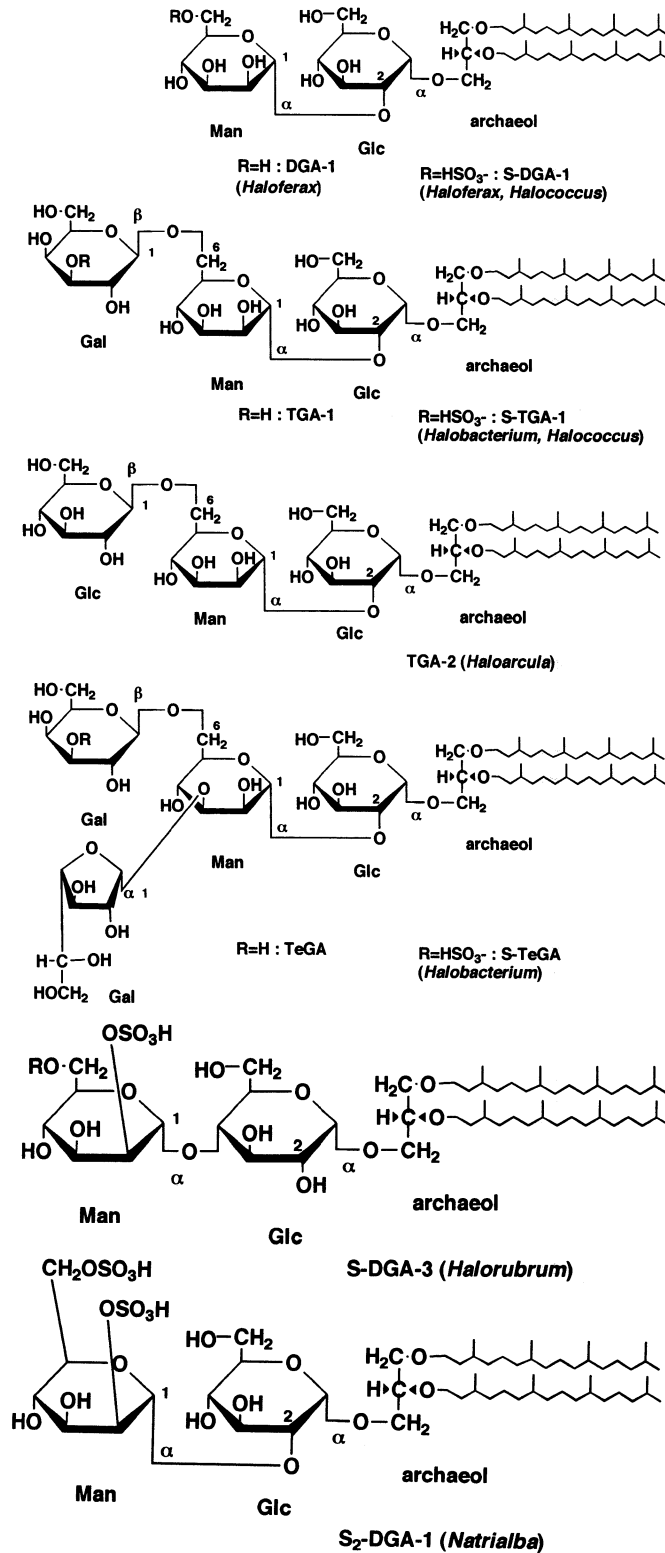


Fig. 4 Structure Diversity of Halobacterial Glycolipids.

アーキオールだけ¹⁶⁾で、高度好塩菌にはテトラエーテル型の脂質はこれまでに見いだされていない。

イソプレノイド鎖の長さは *Halobacterium*, *Haloarcula* など中性菌では C₂₀, *Natronobacterium*, *Natronococcus* など好アルカリ菌では C₂₀ と C₂₅ の両方が存在する¹⁶⁾。リン酸含有極性基はグリセロールとその誘導体だけで (Fig. 3)^{16),17)}, イノシトールやアミノ基含有化合物はない。糖脂質はコア脂質の sn-1 位に α -マンノシル-(1-2)- α -グルコシル基が結合したものが共通の根幹をなしている。マンノシル基の 3 位, 6 位にガラクトースやグルコース, さらにその硫酸エステル化されたものなどが結合している (Fig. 4)¹⁶⁾。

5 高度好塩古細菌におけるエーテル型糖脂質の分布

高度好塩菌の分類のマーカーとして極性脂質組成が利用されている。極性脂質の構造は完全に解析されており, 分類学的に簡便に調べるには TLC の移動度で判定できるので, 菌体から抽出した全脂質を 1 回の TLC にかけて各スポットの呈色反応と R_f 値の比較だけで必要な情報は得られる¹⁸⁾。中性の高度好塩菌はアーキチルグリセロール (archaeetidylglycerol) とアーキチル(メチル)グリセロリン酸 [archaeetidyl(methyl) glycerophosphate] を共通して持っている。従ってこれらは分類のマーカーにはならない。リン脂質で分類群に特徴的なのはアーキチルグリセロ硫酸 (archaeetidylglycerosulfate, AGS) であり, *Halobacterium* 属と *Haloarcula* 属の好塩菌には AGS があり, その他の属の菌にはこの硫リン脂質はない¹⁹⁾。高度好塩菌の分類で大きな役割を果たしている脂質は糖脂質である。糖脂

質の種類は高度好塩菌の属レベルで特徴的な組成を示す¹⁹⁾。*Halobacterium* 属の好塩菌は三糖単位をもつ糖脂質 (TGA-1) と硫酸化された三糖脂質 (S-TGA-1) と四糖脂質 (S-TeGA) の存在で特徴づけられる。*Haloarcula* 属の好塩菌は TGA-1 のガラクトースをグルコースに置き換えた糖脂質 (TGA-2) が存在することが特徴である。*Haloferax* 属の場合は硫酸化された二糖脂質 (S-DGA-1) とその硫酸基のないもの (DGA-1) を持ち, *Halococcus* 属の場合は硫酸化された二糖脂質 (S-DGA-1) と硫酸化された三糖脂質 (S-TGA-1, *Halobacterium* 属と共通) がある。新しく分類された中性高度好塩菌の属である *Halorubrum* 属ではマンノースとグルコースが 1-4 結合と通常とは異なる結合位置の, 硫酸化された二糖脂質 (S-DGA-3) が特徴的である (Fig. 4)。*Natronobacterium* 属と *Natronococcus* 属の好アルカリ好塩菌は糖脂質をほとんど持っていない。

6 メタン生成古細菌のエーテル脂質の特徴²⁰⁾

メタン菌の脂質は骨格としてジエーテル型とテトラエーテル型の両方をもつ菌種とジエーテル型だけのものがある。テトラエーテル型のコア脂質はシクロペンタン環もカルジトールもなく, 通常のもので大部分であるが, 最近テトラエーテル型の骨格で炭化水素鎖の中央付近で 2 本の炭化水素鎖が共有結合した形の, いわゆる H 字型コア脂質が超好熱性の *Methanothermus fervidus* から発見された (森井ら, 未発表データ)。一方, ジエーテル型コア脂質にはさまざまな変種が知られている (Fig. 5)。すなわち, 通常のもの他, 2 本の炭化水素鎖の末端が結合して大きな環状になったもの (マクロサ

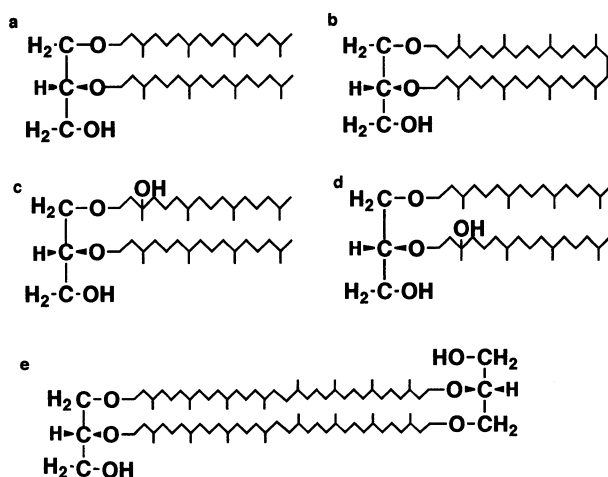


Fig. 5 Structure Diversity of Methanogen Core Lipids.
 a) archaeol ; b) macrocyclic archaeol ; c) α -hydroxyarchaeol ; d) β -hydroxyarchaeol ; e) caldarchaeol.

イクリックアーキオール), グリセロールの *sn*-3 位 (α 位) または *sn*-2 位 (β 位) の炭化水素の 3' 位にヒドロキシル基が結合したものの (α -ヒドロキシアーキオールまたは β -ヒドロキシアーキオール) などがある。

メタン菌の脂質の極性頭部基は他の古細菌のものと同異なり, 窒素含有原子団 (エタノールアミン, セリン, *N*-アセチルグルコサミンやアミノペンタンテトロールなど) が広く見いだされる。イノシトールもグリセロールも極性頭部として存在し, 好熱性古細菌や高度好塩菌との共通性も見られる。

7 メタン生成細菌におけるエーテル脂質構成部品の分布

メタン菌の脂質は上述のようにジエーテル型とテトラエーテル型, あるいは通常ジエーテル型とヒドロキシル基を持つジエーテル型, 通常ジエーテル型とマクロサイクリックなジエーテル型など 2 種類以上のコア脂質があり, それらのコア脂質にそれぞれ同じ極性基が結合したり, テトラエーテル型の場合には両側のグリセロール残基にそれぞれ極性基が結合することによって多数の組み合わせが存在し, 極性脂質の種類は 20 種以上にのぼることも珍しくない (ヘプタッド説²¹⁾)。このように多数の脂質があると, 全脂質を 2 次元 TLC で展開した

だけでは個々の脂質を簡便に同定することは困難である。従って, 高度好塩菌の場合のように全脂質の TLC パターンを比較して分類に用いることはあいまい (曖昧) さがつかまい, 現実的でない。そこで, 我々は極性脂質の構成部品をコア脂質部分とリン酸含有極性基, 糖の 3 部分に分け, それぞれを同定することによって, 大まかにその菌の脂質構成を推定することにした²²⁾。極性脂質の構造は上述のようにこれら構成部品の組み合わせでできあがっていることを考えれば, その菌の脂質の構造は構成部品の分析でおよその見当をつけられる。このような簡便法は多数の菌株の脂質を分析しなければならない分類学的研究には有効な方法である。菌体から抽出した全脂質を三分し, ひとつはアセトリシスまたは HF 分解と弱メタノリシスで極性基を除去し, TLC または蛍光標識した後に HPLC で分析同定した。二番目の試料は酸性メタノリシスにより糖鎖を単糖まで分解し, 還元後アセチル化して GLC で分析同定した。最後の試料は BCl_3 でエーテル結合 (と糖鎖) を分解して, 極性基をつけたままのグリセロリン酸エステルを調製し, 電気泳動と TLC により極性基の種類によって分離して同定した。これまでに分析した 30 数種のメタン菌のいずれかに見いだされた脂質部品の構造を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。これら脂質構成部品のすべてが 1 種類のメタン菌に存在することはなく, 1 種のメタン菌にはせいぜいコア脂質 2~3 種, 極性基 1~5 種, 糖 1~3 種である。これらの組み合わせがメタン菌の科または属ごとに一定しており, かつ特徴的であることが明らかになった (Table 1)。各科の特徴的な脂質部品構成は次の通り。なお, ここで用いたメタン菌の分類体系と分類群の名称はまだ正式のものにはなっていないが, Boone らの 16 S rRNA による新分類によるもので, おおむね文献²³⁾による。Boone らは 16 S rRNA の配列比較を主な基準にしてメタン菌の分類体系を改め, 新しく多くの目, 科, 属を創設した。これらの新分類は *Methanosarcinales*, *Methanocaldococcaceae*, *Methanothermococcus* の新設などの点で脂質構成部品分析によるグループ分けとよく対応する (Fig. 7)。

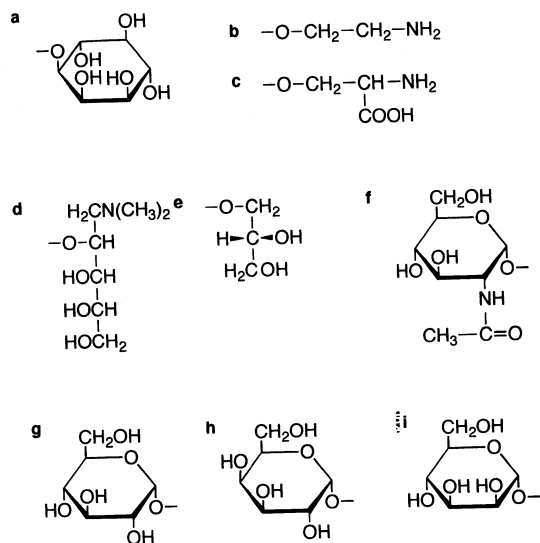


Fig. 6 Structures of Phosphate-containing Polar-head Groups (a-f) and Glycolipid Sugars (g-i) from Methanogens.

- a) *myo*-inositol ; b) ethanolamine ;
c) L-serine ; d) *N,N*-dimethylaminopentantetrol ; e) glycerol ; f) *N*-acetylglucosamine ; g) glucose ; h) galactose ;
i) mannose.

Methanobacteriaceae : カルドアーキオールがあり, 糖脂質にはグルコースしか含まれていず, リン酸含有極性基にイノシトール, セリンが共通に見いだされる。エタノールアミンとヒドロキシアーキオールは一部の属に存在する。従って, この二つの存否によって属の識別が可能になる。カルドアーキオール, グルコース, イノシトールが結合したリン糖脂質がこの科のメタン菌に特徴的に大量に存在し, TLC でもはっきり識別できるため, これがこの科のメタン菌のマーカー脂質になっている。

Methanothermaceae : この科のメタン菌は 1 種 1 株

Table 1 Family and Genus-specific Distribution of Lipid Component Parts in Methanogens.

Family	Core lipid				Sugar				Polar head group				
	Ar	CA	Hy	Mc	Glc	Gal	Man	GlcNAc	Ino	EtN	Ser	Gro	APT
<i>Methanobacteriaceae</i>													
<i>Methanobacterium</i>	+	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-
<i>Methanobrevibacter</i>	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	-	-
<i>Methanosphaera</i>	+	+	+	-	+	-	-	-	+	-	+	-	-
<i>Methanothermaceae</i>	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-
<i>Methanococcaceae</i>													
<i>Methanococcus</i>	+	-	+	-	+	-	-	+	-	±	+	-	-
<i>Methanothermococcus</i>	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-
<i>Methanocaldococcaceae</i>	+	+	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-
<i>Methanomicrobiaceae</i>	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+
<i>Methanocorpusculaceae</i>	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+
<i>Methanospirillaceae</i>	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+
<i>Methanosarcinaceae</i>													
<i>Methanosarcina</i> & others	+	-	+	-	+	±	-	-	+	+	±	+	-
<i>Methanosalsus</i>	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-
<i>Methanosaetaceae</i>													
<i>Methanosaeta</i>	+	-	+	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-
<i>Methanothermosaeta</i>	+	+	-	-	-	+	-	-	+	+	-	-	-
<i>Methanopyraceae</i>	+	-	-	-									

+, present; -, absent; ±, present or absent depending on genus or species. Ar, archaeol; CA, caldarchaeol; Hy, hydroxyarchaeol; Mc, macrocyclic archaeol; Glc, glucose; Gal, galactose; Man, mannose; GlcNAc, *N*-acetylglucosamine; Ino, inositol; EtN, ethanolamine; Ser, serine; Gro, glycerol; APT, aminopentetetrol and its derivatives.

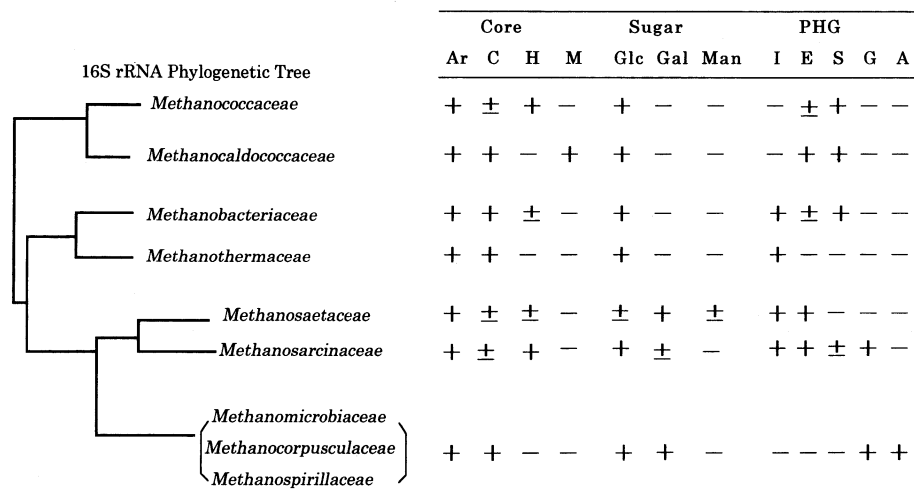


Fig. 7 Coincidence of the Distribution of Lipid Component Parts in Families of Methanogens with Phylogenetic Tree Constructed by 16S rRNA Sequence Homology²³⁾.

しか分析していないので、これが科の特徴を全体的に表現しているかどうか分からないが、分析した *M. fervidus* では、コア脂質はアーキオールとカルドアーキオールで、セリン、エタノールアミンがなく、極性基はグルコースとイノシトールのみで、コア脂質にH型構造をとっているものと思われるテトラエーテル型の新規化合物が見いだされた。

Methanococcaceae (中温性と中等度好熱性)：もとの分類による *Methanococcaceae* のメタン菌は16 S rRNA でもコア脂質組成でも菌の生育至適温度のちがう3つのグループに分けられた。中温性と中等度好熱性の *Methanococcaceae* のメタン菌のコア脂質はアーキオールとヒドロキシアーキオール (α 型と β 型の両方)である。中等度好熱性の *M. thermolithotrophicus* のコア脂質はアーキオールとヒドロキシアーキオール (α 型と β 型の両方)の他に、カルドアーキオールが加わり、3種のコア脂質を持つ。3種のコア脂質を持つ古細菌の例はあまり多くはない。そのため、この菌は *Methanothermococcus* という新属に再分類された。なお、*Methanococcaceae* の脂質の糖はグルコースのみ、リン酸エステルとしてはイノシトールがなく、エタノールアミン、セリンに加えて *N*-アセチルグリコサミンが共通に見いだされている。

Methanocaldococcaceae：もとの *Methanococcus* 属のメタン菌のうち超好熱性のものはこの新しい科に分類された。この科のメタン菌のコア脂質にはヒドロキシアーキオールがなく、マクロサイクリックアーキオールがある。このコア脂質はこのグループだけに見いだされる特有のものである。コア脂質の種類のような相違と系統関係の相違はよく対応しており、脂質部品分析結果は16 S rRNA に基づく新分類を支持する表現形質となっている。

Methanomicrobiaceae, *Methanocorpusculaceae*, および *Methanospirillaceae*：これらの科のメタン菌の脂質は他の科のメタン菌と非常に異なっている。コア脂質はアーキオールとカルドアーキオール、糖はグルコースとガラクトース、リン酸含有極性基には、他の科のメタン菌のようなイノシトール、エタノールアミン、セリンはなく、新規化合物であるアミノペンタントロールとそのジないしトリメチル化物とグリセロールがある。これらの脂質部品分布はこの科のメタン菌の中で全く例外なく同一である。なお、高度好塩菌はメタン菌の中ではこの科と最も類縁性が高いといわれているが、高度好塩菌の脂質の極性基に特徴的なグリセロールがこの科のメタン菌にも共通していることは類縁性を裏付けるものである。

Methanosarcinaceae：この科のメタン菌は *Methanomicrobiaceae* のメタン菌とともに同じ目 (order)

である *Methanomicrobiales* に分類されていた。しかし、この科のメタン菌の脂質は *Methanomicrobiaceae* など3科のメタン菌のそれとは全く異なっている。この科のメタン菌のうち、メチル化合物からメタン生成できるメタン菌 (*Methanosarcina* 属など) は、コア脂質ではカルドアーキオールは大部分の種で存在せず、 β -ヒドロキシアーキオールがある。糖はグルコースのみで、リン酸含有極性基はイノシトール、エタノールアミン、セリンとグリセロールがあり、アミノペンタントロールはない。すべてに共通なアーキオールとグルコースを除くと、どちらかに存在する8種の脂質構成部品のうち、共通のものはグリセロールだけである。*Methanobacteriales* と *Methanococcales* のメタン菌のいずれかに存在する脂質構成部品5種のうち、両科のメタン菌に共通しているのは2種であることを考えると、*Methanomicrobiaceae* と *Methanosarcinaceae* は異なる目に分類するべきである、と考えられ、ここでも16 S rRNA による分類とよく合致する。

Methanosarcinaceae のうち、酢酸だけからメタンを生成し、メチル化合物を利用できないグループのメタン菌 (*Methanosaeta*) はコア脂質が α -ヒドロキシアーキオールで、糖としてガラクトース、マンノースをもつ点で *Methanosarcina* 属のメタン菌などと異なる。

このようにメタン菌における脂質の多様性を整理することができたが、この多様性はバラバラの無秩序で雑多な多様性ではなく、メタン菌の16 S rRNA の塩基配列の相同性に基づく系統関係を基礎にした分類と対応しており、科または属レベルで共通性のある分布をしていることが明らかになった²³⁾。言い換えると、脂質の多様性は少なくともメタン菌において系統関係を反映し、系統関係によって決まっている、といえる。

8 古細菌の生息温度と脂質構造の関係

メタン菌あるいは古細菌のエーテル脂質あるいはテトラエーテル脂質の存在意義を考察する議論で一般的なのは、その化学的安定性と、多くの古細菌が極限環境に生息していることを結びつけてこの脂質が極限環境への適応の結果存在するのであるとするものである。しかし、前節で詳しく調べたように、脂質は生息環境よりは系統ごとに同じ組成を示していて、例えば、環境の一要素である生息環境の温度(生育の至適温度)とは関係がない。そのことを Table 2 に示す。テトラエーテル型のコア脂質であるカルドアーキオールをもつメタン菌を集めて、生育の至適温度の順に並べた。80℃以上の超好熱菌からメタン菌としては最低の生育温度の23℃の *Methanogenium cariaci* まで好熱菌、中温菌を問わず、各種生育温度のメタン菌が等しくカルドアーキオールを持っている。つまり、テトラエーテル型脂質は高温環

Table 2 Core Lipid Composition of Thermophilic and Mesophilic Methanogens that Contain Archaeol and Caldarchaeol.

Species	Opt. Growth Temp. (°C)	Archaeol	Caldarchaeol	Hydroxy archaeol	Cyclic archaeol
<i>Mcc. jannaschii</i>	85	+	+	-	+
<i>Mtm. fervidus</i>	84	+	+	-	-
<i>Mba. thermoautotrophicum</i>	65	+	+	-	-
<i>Mtc. thermolithotrophicus</i>	65	+	+	+	-
<i>Mts. thermophila</i>	55	+	+	-	-
<i>Msl. zhilinae</i>	45	+	+	+	-
<i>Mcu. oldenburgensis</i>	42	+	+	-	-
<i>Mba. formicicum</i>	37	+	+	-	-
<i>Mbr. arboriphilus</i>	37	+	+	-	-
<i>Mmi. mobile</i>	37	+	+	-	-
<i>Mcp. parvum</i>	37	+	+	-	-
<i>Msp. hungatei</i>	37	+	+	-	-
<i>Mge. cariaci</i>	23	+	+	-	-

+, present ; -, absent. *Mcc.*, *Methanocaldococcus* ; *Mtm.*, *Methanothermus* ; *Mba.*, *Methanobacterium* ; *Mtc.*, *Methanothermococcus* ; *Mts.*, *Methanothermosaeta* ; *Msl.*, *Methanosalsus* ; *Mcu.*, *Methanococcus* ; *Mbr.*, *Methanobrevibacter* ; *Mmi.*, *Methanomicrobium* ; *Mcp.*, *Methanocorpusculum* ; *Mge.*, *Methanogenium*.

Table 3 Core Lipid Composition of Thermophilic and Mesophilic Archaeobacteria that Contain Either Archaeol or Caldarchaeol.

Species	Temperature (°C)	Archaeol	Caldarchaeol	Hydroxy archaeol	Cyclic archaeol
<i>Sul. solfataricus</i>	70	+	+	-	-
<i>Tpl. acidophilum</i>	55	-	+	-	-
<i>Mpy. kandleri</i>	100	+	-	-	-
<i>Tco. celer</i>	88	+	-	-	-
<i>Hal. cutrubrum</i>	37	+	-	-	-

+, present ; -, absent. *Sul.*, *Solfobolus* ; *Tpl.*, *Thermoplasma* ; *Mpy.*, *Methanopyrus* ; *Tco.*, *Thermococcus* ; *Hal.*, *Halobacterium*.

境に適応したために出現したのではないであろう。また、超好熱性古細菌でもテトラエーテル型のコア脂質を持たず、アーキオールだけの古細菌も存在する (Table 3)。

このように古細菌のコア脂質の基本的な構成は温度という環境条件との相関関係はない、といえる。このことは1種類の古細菌の生育温度を変えたときにコア脂質組成が量的に変動しない、ということの意味するものではない。ここで主に取り上げているのは、ある種の構造の脂質を合成する能力をその菌が持っているかどうか、ということであって、どのくらいの量合成するかということではない。

エーテル脂質が好熱性の古細菌に限ったものではないことは、1で述べた。エーテル結合をもつ脂質はほとんどが中温性である真核生物にも、中温性、好熱性を問わ

ず真正細菌にも存在している。

テトラエーテル型脂質は、細胞膜においては膜を横断した単分子膜を形成し、その分子の両端の2個の極性基を膜の両側に出している、と考えられている。このような両極性の橋かけ構造の脂質はエステル型脂質 (当然それは真正細菌に存在する) にもある。中温性の嫌気性真正細菌 *Butyrivibrio* sp. の C₃₂ のジカルボン酸 (ジアボリン酸 diabolic acid) をもつ複雑なプラスマローゲン型脂質がそれである²⁴⁾。これと同じジアボリン酸は超好熱性の真正細菌 *Thermotoga* 属細菌にも見いだされている²⁵⁾。

9 グリセロリン酸脂質骨格の立体構造の意義

地球上の生物の最も高いレベルの分類群は、Ar-

chaea, Bacteria, Eucarya の3ドメインである。最近の見解では、生化学的あるいは分子生物学的には、このうちの Archaea と Bacteria が基本的な二大系統であり、Eucarya は Archaea と Bacteria のキメラまたはハイブリッドとみられている^{26),27)}。この二大系統におけるグリセロ脂質の多様性の最も根本的なものはグリセロリン酸骨格の立体構造である。すなわち、古細菌では G-1-P, 真正細菌では G-3-P である。これまで、脂質のさまざまな多様性 (相違) が生物の属, 科あるいは目などの系統分類群を分ける指標になることを述べてきた。最高レベルの分類群 (Archaea と Bacteria) を識別する脂質の指標は、グリセロリン酸骨格の立体構造である、と考えられる。2で述べた古細菌と真正細菌の脂質の4つの特徴のうち、3つは、上述したように、例外が見つかったので最も根本的なものとは思えない。

グリセロリン酸骨格は膜グリセロ脂質の背骨をなす基本構造である。この化合物の立体異性体 (対掌体) はアキラルな物理化学的性質には影響せず、どちらの異性体であっても膜をつくるという機能は果たせるはずである。しかし、生合成的には、2つの対掌体に作用する酵素は全く異なる酵素 (遺伝子) ファミリーに属していることが知られており²⁸⁾、その一次構造は全く相同性がない。このような酵素は相互に突然変異で置き換わる、または立体特異性を転換するという事はあり得ず、膜脂質のグリセロリン酸骨格は一度いずれかの対掌体を採用した生物 (古細菌あるいは真正細菌) はそれ以後変わることなくその立体構造を保持してきた、と考えられる。ではグリセロリン酸骨格の対掌体は古細菌、真正細菌によっていつ採用されたのか。タンパク質のアミノ酸や糖とは違って、膜をつくるリン脂質は細胞が「小さな袋」であるために不可欠の物質であることをここで想起すべきである。一度出現して細胞に組み込まれたら不変であり、かつ、これによって細胞が発する物質である、ということ結びつけて考えれば、グリセロリン酸骨格は細胞の出現とともに両対掌体があり、そのときに古細菌と真正細菌の先祖の分化は始まった、と考えざるを得ない。これでは古細菌と真正細菌は共通の祖先細胞無しに分化出現したことになり、両者の生化学的共通性はどうか説明するか、という問題が生ずる。このことは本小文の論題をはずれるので一言だけ、Wächtershäuser の表面代謝体^{29),30)}を共通祖先として想定することで説明できることをつけ加えておく。Wächtershäuser の表面代謝体についてふれる余裕がないので、引用文献^{29),30)}およびその解説論文³¹⁾を参照されたい。

(受付: 1997年1月6日, 受理: 1997年1月27日)

文 献

- 1) L. A. Horrocks, "Ether Lipids", Academic Press,

- New York (1972) p. 177.
- 2) D. C. Malins, U. Varanasi, "Ether Lipids", Academic Press, New York (1972) p. 297.
- 3) G. A. Thompson, Jr., "Ether Lipids", Academic Press, New York (1972) p. 313.
- 4) G. A. Thompson, Jr., "Ether Lipids", Academic Press, New York (1972) p. 321.
- 5) H. Goldfine, "Ether Lipids", Academic Press, New York (1972) p. 330.
- 6) T. A. Langworthy, G. Holzer, J. G. Zeikus, T. G. Tornabene, *Syst. Appl. Microbiol.*, 4, 1 (1983).
- 7) R. Huber, T. Wilharm, T. Huber, A. Trincone, S. Burggraf, H. Konig, R. Rachel, I. Rockinger, H. Frick, K. O. Stetter, *Syst. Appl. Microbiol.*, 15, 340 (1992).
- 8) M. Nishihara, H. Morii, Y. Koga, *J. Biochem.*, 101, 1007 (1987).
- 9) C. R. Woese, O. Kandler, M. L. Wheelis, *Proc. Ntnl. Acad. Sci. USA*, 87, 4576 (1990).
- 10) T. A. Langworthy, J. L. Pond, *Syst. Appl. Microbiol.*, 7, 253 (1986).
- 11) M. De Rosa, A. Gambacorta, A. Gliozzi, *Microbiol. Rev.*, 50, 70 (1986).
- 12) A. Sugai, R. Sakuma, I. Fukuda, Y. Itoh, K. Kon, S. Ando, T. Itoh, *Lipids*, 30, 339 (1995).
- 13) M. De Rosa, A. Gambacorta, A. Trincone, A. Basso, W. Zillig, I. Holz, *Syst. Appl. Microbiol.*, 9, 1 (1987).
- 14) Y. Sako, N. Nomura, A. Uchida, Y. Ishida, H. Morii, Y. Koga, T. Hoaki, T. Maruyama, *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 46, 1070 (1996).
- 15) T. A. Langworthy, "The Bacteria" Vol. 8, Academic Press, Orlando (1985) p. 459.
- 16) M. Kamekura, M. Kates, "Halophilic Bacteria" Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, Florida (1988) p. 25.
- 17) M. Kates, N. Moldoveanu, L. C. Stewart, *Biochim. Biophys. Acta*, 1169, 46 (1993).
- 18) M. Torreblanca, F. Rodoriguez-Valera, G. Juez, A. Ventosa, M. Kamekura, M. Kates, *Syst. Appl. Microbiol.* 8, 89 (1986).
- 19) M. Kates, "The Biochemistry of Archaea (Archaeobacteria)", Elsevier, Amsterdam (1993) p. 261.
- 20) Y. Koga, M. Nishihara, H. Morii, M. Akagawa-Matsushita, *Microbiol. Rev.*, 57, 164 (1993).
- 21) M. Nishihara, H. Morii, Y. Koga, *Biochemistry*, 28, 95 (1989).
- 22) Y. Koga, M. Akagawa-Matsushita, M. Ohga, M. Nishihara, *Syst. Appl. Microbiol.*, 16, 342 (1993).
- 23) D. R. Boone, W. B. Whitman, P. Rouviere, "Methanogenesis. Ecology, Physiology, Biochemistry & Genetics", Chapman & Hall, New York (1993) p. 35.
- 24) N. G. Clark., G. P. Hazlewood, R. M. C. Dawson, *Biochem. J.*, 191, 561 (1980).
- 25) M. De Rosa, A. Gambacorta, R. Huber, V. Lanzotti, B. Nicolaus, K. O. Stetter, A. Trincone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1300.

- 26) W. Zillig, *Current Opinion in Genetics and Development*, 1, 544 (1991).
- 27) A. Yamagishi, T. Oshima, "Chemical Evolution : Self-Organization of the Macromolecules of Life" A. Deepak Publishing, Hampton, VA (1995) p. 155.
- 28) H. Taguchi, T. Ohta, *J. Biol. Chem.*, 266, 12588 (1991).
- 29) G. Wächtershäuser, *Microbiol. Rev.*, 52, 452 (1988).
- 30) G. Wächtershäuser, *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, 58, 85 (1992).
- 31) 古賀洋介, 科学, 66, 641 (1996).
-

日本油化学会誌本号掲載 論文要旨

[総説] 古細菌エーテル脂質の多様性と系統関係

古賀 洋介

産業医科大学・医学部・生体物質化学教室(〒807 北九州市八幡西区医生が丘 1-1)

エーテル脂質は古細菌と真正細菌を区別する最も明確な指標のひとつである。古細菌の中では、コア脂質の構造、リン酸含有極性頭部基、糖脂質の糖残基の種類に多様性が認められる。例えば、非メタン生成好熱菌は主にテトラエーテル型のコア脂質を含み、リン酸含有極性基としてはイノシトールだけを持っており、高度好塩菌の脂質はジエーテル型のコア脂質と極性頭部基としてはグリセロリン酸およびその誘導体のみから成っている。メタン菌の脂質はこれまで分析された限りではすべて極性基として窒素原子含有基を持っている。このような古細菌の脂質の多様性はランダムなものではなく、系統関係によって決定されているので、定性的な脂質組成は高度好塩基やメタン菌で化学分類学的マーカーとして用いられている。生物の世界の最高階級である二つのドメインである古細菌と真正細菌を分ける最も基本的な表現形質は極性脂質のグリセロリン酸骨格の対掌体構造である。この相違はこの二つのドメインが分化した時点以来ずっと保たれていたと仮定することができる。

(連絡者: 古賀洋介) Vol. 46, No. 5, 485 (1997)

[総説] 好熱性古細菌のエーテル脂質

須貝 昭彦

北里大学一般教育総合センター化学研究室(〒228 相模原市北里 1-15-1)

常温で生育する古細菌の脂質は、基本的にはグリセリンの *sn*-2 と *sn*-3 に C_{20} のフィタノールがエーテル結合した archaeol であるが、高温下で生育する菌株では、2分子の archaeol が炭化水素同士を向き合い、炭化水素鎖のメチル末端が結合した構造の caldarchaeol を基本構造とするものが多い。好熱性古細菌は、強酸性下に生息するものと、中性付近に生息しているものとに分けることができるが、強酸性下で生育するものでは、全てテトラエーテル型脂質を主要とするものからなっている。これに対し、中性で生育するものでは、テトラエーテル型脂質を主要なものとするもの他に、ジエーテル型脂質を主要脂質とする菌株も検出されている。特に強酸性高温下に生育する *Sulfolobaceae* 科に属する菌株の主要脂質は、caldarchaeol の片側のグリセリンがカルジトールと置き換わった calditocaldarchaeol を脂質骨格としており、この特殊な構造が耐酸耐熱性に寄与している可能性が考えられる。また、好熱性古細菌の脂質におけるリンを含む極性頭部は、イノシトールリン酸などの負電荷のものからなっている。

(連絡者: 須貝昭彦) Vol. 46, No. 5, 497 (1997)

[総説] エーテル脂質生合成の初期段階

西野 徳三

東北大学工学部(〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)

古細菌の膜脂質は他の生物の膜脂質がリン脂質のエステル型であるのに対しエーテル型脂質であり、それらの生物が過酷な条件においても生育できることを可能にしている。これらの脂質はグリセロールに C_{20} や C_{40} の飽和イソブレン(フィタニル基やジフィタニル基)が結合している。