

ヨウ素酸化細菌 —その分離から応用まで—

天知誠吾

千葉大学大学院園芸学研究科応用生命化学領域 〒271-8510 千葉県松戸市松戸 648

Key words: Iodide, oxidation, molecular iodine, multicopper oxidase, *Iodidimonas muriae*

はじめに

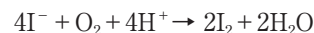
炭素や窒素, リン, 硫黄, 鉄といった主要元素の生物地球化学的循環に関してはすでに多くのことがわかっている. 微生物はこれら元素の酸化還元反応を触媒することで, 可溶化, 不溶化, さらに大気中への揮発など環境中の挙動に大きく影響を与えている. また長期的に見ると, 必須元素の動植物への供給や, 有毒元素の取り込み・蓄積にも無視できない影響を及ぼしている. ヨウ素はハロゲンの1種だが, 生物地球化学的循環の詳細はいまだ明らかにされていない. ヨウ素は甲状腺ホルモン (T_3 , T_4) の成分として脊椎動物にとって必須の元素であり, その欠乏は発育不全や知能障害, 甲状腺肥大などを引き起こす. 一方, 大気中ヨウ素はオゾン層の破壊や海洋エアロゾルの形成に寄与するとされ (Solomon *et al.*, 1994; O'Dowd *et al.*, 2002), また原発事故や原子力燃料の再処理に伴い環境に放出される放射性ヨウ素 (^{131}I , ^{129}I) への関心も社会的に高まっている (Landis *et al.*, 2012; Kaplan *et al.*, 2014). このため, 地球規模での物理・化学・生物反応を含めたヨウ素サイクルの解明は重要な課題である.

環境中のヨウ素の化学形態は, 主として-1価のヨウ化物イオン (I^-) と+5価のヨウ素酸イオン (IO_3^-) である (Kaplan *et al.*, 2014; Fuge & Johnson, 2015). この他に, +1価の次亜ヨウ素酸 (HIO), 0価の分子状ヨウ素 (I_2), ヨウ化メチル (CH_3I) やジヨードメタン (CH_2I_2) などの有機態ヨウ素も存在する. 筆者はヨウ素によるオゾン層の破壊に関連して, ヨウ素を大気中に揮発する微生物の研究を行い, 微生物とヨウ

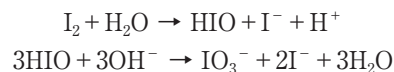
素の知られざる関係に興味を持つに至った (Amachi *et al.*, 2001, 2003). これまでにヨウ素の異化的還元(呼吸) (Amachi *et al.*, 2007a), ヨウ素の蓄積・濃縮 (Amachi *et al.*, 2005a, 2007b), 還元的脱ヨード反応 (Oba *et al.*, 2014) など興味深い反応を触媒する微生物を対象に, その系統や生理・生態について明らかにしてきた (Amachi, 2008). 本稿では, 天然ガス鹹水という特異な環境から分離されたヨウ化物イオン酸化細菌 (ヨウ素酸化細菌) について, その分布と系統関係, 生理・生態, さらに応用の可能性についても述べてみたい.

ヨウ素酸化細菌の分離

ヨウ化物イオンの酸化反応は, ヨウ素サイクルにおいて最も不明な点が多い反応の1つである. 一般に, ヨウ素の酸化反応は熱力学的に進行が難しく, 特に以下に示すヨウ化物イオンから分子状ヨウ素への酸化反応が律速とされる (Wong, 1991).



一方, もし上記反応が進行すれば, I_2 の加水分解による HIO の生成を経て, 最終的に HIO の不均化反応により IO_3^- が自発的に生成するとされる.



このため以前より, ヨウ化物イオンから分子状ヨウ素への酸化には何らかの生物が関与すると推察されてきたが, 一部の藻類を除いてその詳細は不明であった (Küpper *et al.*, 2008). 筆者らは微生物, 特に細菌類が環境中のヨウ素酸化反応に寄与するのではと考え,

種々の環境試料を用いてヨウ素酸化細菌の分離を試みた (Amachi *et al.*, 2005b). 分離培地には Marine Agar 2216 や PTYG 培地を用い、これにヨウ化物イオンと可溶性デンプンを加えた。これにより、もしヨウ素酸化細菌が生育した場合、ヨウ素デンプン反応によりコロニーが紫色に呈色すると考えた。多くの土壤懸濁液、海水、海藻の抽出液などをこれら培地に塗抹したが、残念ながら期待したような紫色のコロニーは出現しなかった。諦めかけていた時に、共同研究者より預かっていた環境試料をなにげなく塗抹したところ、図 1 に示すように初めて紫色のコロニーが出現した。この試料こそが天然ガス鹹水であった。

日本はチリに次いで世界第 2 位のヨウ素生産国である。ヨウ素は地下 200~2,000 メートルから湧出する化石海水、いわゆる鹹水に豊富に含まれている (Muramatsu *et al.*, 2001)。日本の鹹水は天然ガス (主にメタン) や石油と共に湧出することが多い。特に千葉県房総半島の天然ガス鹹水には、海水の 2,000 倍にあたる 1 mM ものヨウ素 (化学形態はヨウ化物イオン) が含まれ、その埋蔵量は世界最大といわれている。ヨウ素はレントゲン造影剤、防黴剤、工業用触媒、液晶関連、医薬品、飼料添加物、安定剤、除草剤など幅広い産業用途を持つ。ヨウ素酸化細菌は、千葉県、宮崎県、新潟県、秋田県、北海道、ニュージーランドなど広範囲な鹹水から分離され、ヨウ素酸化細菌がヨウ



図 1 Isolation of iodide-oxidizing bacteria from natural gas brines. The brine waters were diluted and spread on Marine agar 2216 medium supplemented with 1 g L^{-1} potassium iodide and 1.2 g L^{-1} soluble starch. Purple bacterial colonies indicate that the bacteria oxidized iodide to molecular iodine (I_2), and I_2 then formed a purple complex with starch.

化物イオン濃度の高い鹹水中に広く分布することが示唆された。

ヨウ素酸化細菌の系統分類

16S rRNA 遺伝子に基づく系統解析より、ヨウ素酸化細菌は全て *Alphaproteobacteria* 綱に属するものの、*Roseovarius* 属に近縁なグループ A と、*Kordiimonas* 属に近縁なグループ B から構成されることがわかった (図 2)。また最近 Iino *et al.* (2016) は、グループ B ヨウ素酸化細菌に属する C-3^T 株の分類学的検討を行い、本菌に対し新属新種 *Iodidimonas muriae* を命名し、*Iodidimonadales* 目を設けた (Iino *et al.*, 2016)。*Iodidimonas muriae* は好気性の化学合成従属栄養細菌で、近縁の *Kordiimonas* 属、*Rhodothalassium* 属、*Eilatimonas* 属、*Temperatibacter* 属細菌とは 16S rRNA 遺伝子の相同性は 88~91% 程度であった。至適生育温度、pH、塩濃度はそれぞれ 30°C、7.5、3% (w/v) であった。ヨウ化物イオンを酸化するものの、ヨウ化物イオンを唯一の電子供与体とした化学合成無機栄養による生育はできない。また近縁のヨウ素酸化細菌 (Q-1 株、後述) のドラフトゲノム解析では、およそ 45 kbp に及ぶ光合成遺伝子クラスターが見つかったものの、RuBisCO をはじめとする炭酸固定経路は欠くため、いわゆる好気性酸素非発生源型光合成細菌 (AAPB) の 1 種と推察される (Ehara *et al.*, 2014)。

ヨウ素酸化細菌の生態

それではヨウ素酸化細菌は、鹹水のような極めて限定された環境にしか生息しないのだろうか？ そのような考えを持ち始めた頃、共同研究者から「海水に鹹水と同じ程度のヨウ化物イオンを添加すれば、ヨウ素酸化細菌が生えてくるのでは？」と助言された。そんなことは起こるはずがないと思いつつ、ヨウ素酸化細菌が分離できなかった海水試料に鹹水と同程度のヨウ化物イオン (1 mM) を添加して数週間から数ヶ月培養してみると、本当にヨウ素酸化細菌が分離できることがわかった。PCR-DGGE や qPCR 解析より、ヨウ化物イオンを添加した海水では培養に伴ってヨウ素酸化細菌が高度に集積され、その存在割合は時に全細菌の 70% 以上に達することがわかった (Arakawa *et al.*, 2012)。先にも述べたように、ヨウ素酸化細菌はヨウ化物イオンを電子供与体とした chemolithotrophic な生育はできないため、この集積現象はエネルギー代謝や熱力学的考察からは説明がつかない。その後の解析により、この集積現象の鍵となる物質はヨウ化物イオ

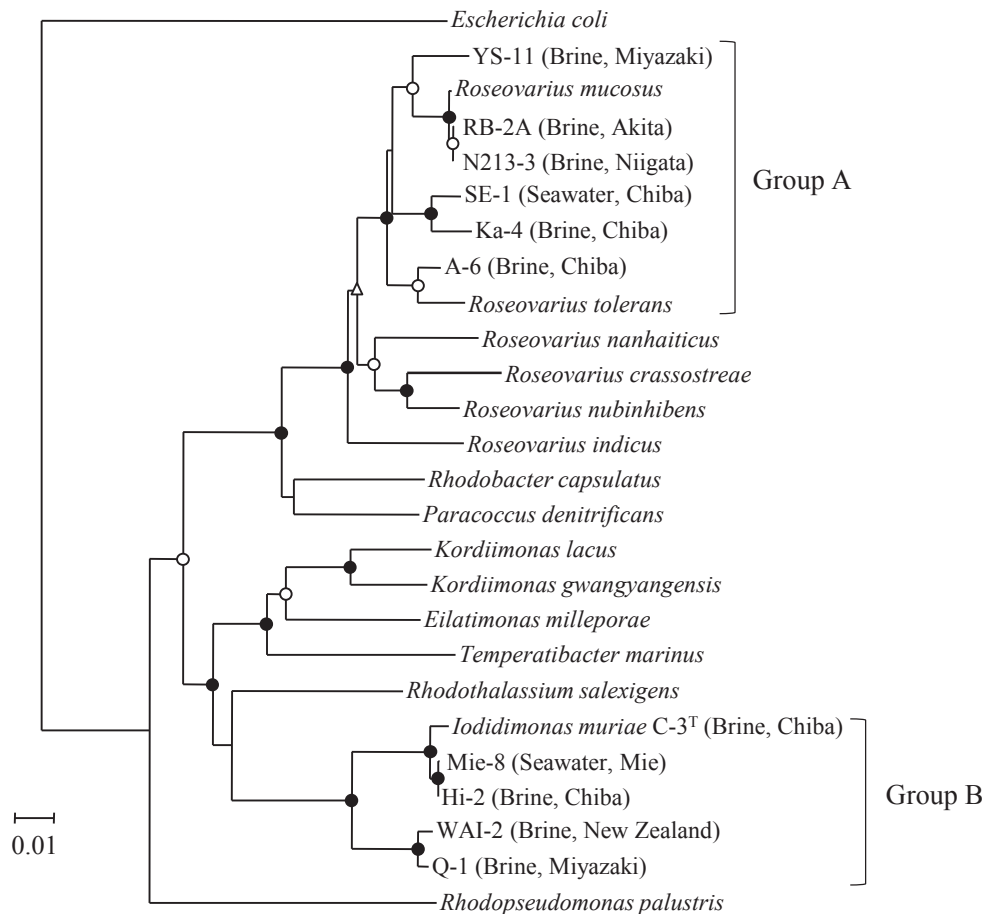


図2 Phylogenetic tree showing the relationship between iodide-oxidizing bacteria and related species within the *Alphaproteobacteria* on the basis of 16S rRNA gene sequences. The tree was constructed using the neighbor-joining method. Circles and triangles at the branch nodes represent bootstrap percentages (1,000 replicates): filled circles, 90-100%; open circles, 70-89%; open triangles, 50-69%. Values <50% are not shown. The scale bar represents the estimated number of substitutions per site.

ンではなく、分子状ヨウ素であることが明らかになった。よく知られているように、分子状ヨウ素（うがい薬の主成分）には強い酸化力があり、幅広い微生物に対し殺菌力を示す。これに対し、ヨウ素酸化細菌は他の多くの細菌では死滅する $40 \mu\text{M}$ 程度の分子状ヨウ素にも耐性を示す。以上のことから、ヨウ素酸化細菌は高ヨウ素環境下で積極的に分子状ヨウ素を生産することで競合細菌を駆逐し、ニッチを獲得しているものと考えられる。

ヨウ素酸化酵素の生化学

筆者らは最近、グループ B ヨウ素酸化細菌 Q-1 株よりヨウ素酸化酵素を精製しその性質を明らかにした

(Suzuki *et al.*, 2012)。本酵素は分泌性のオキシダーゼで、培地への銅イオンの添加により酵素の生産量が約 20 倍上昇した。精製酵素は、320 nm と 590 nm に type 3 および type 1 銅に由来する吸収極大を有し、その活性は NaN_3 , KCN, EDTA, 銅キレーターのおフェナンスロリンによって強く阻害された。またヨウ化物イオン以外に種々のメトキシフェノール、*p*-ジフェノール、芳香族ジアミンにも酸化活性を示した。以上の結果より、ヨウ素酸化酵素はマルチ銅オキシダーゼ (Multicopper oxidase, 以下 MCO と記載) と呼ばれるタンパク質ファミリーに属することが強く示唆された。MCO はラッカーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ、フェロオキシダーゼ、セルロプラスミンな

どを含む多様な銅タンパクファミリーの1種である。細菌由来のMCOの機能としてはこれまで銅耐性の付与、紫外線耐性の付与、マンガン酸化などが報告されているが、ヨウ素酸化能を触媒するMCOは知られていない。ヨウ素酸化酵素の内部アミノ酸配列、およびLC-MS/MS解析より得られたペプチド配列をQ-1株のドラフトゲノムと比較した結果、ヨウ素酸化酵素にはゲノム上の2つのORF (*ioxA* と *ioxC*) が関与することが強く示唆された。このうちIoxAはグループAヨウ素酸化細菌と近縁な *Roseovarius* sp. 217の推定MCOと高い相同性を示し、MCOに特徴的な4つの銅結合モチーフも保存されていた。分子系統解析の結果、IoxAは細菌由来の既知MCO (CopA, CotA, CueO など) とは系統的に異なることも明らかとなった。一方、IoxCの機能はいまだ不明である。またこれら2つの遺伝子の近傍には、銅シャペロンとして知られるSCO1/SenC family proteinが複数存在する (*ioxB*, *ioxD*, *ioxF*) ことは興味深い。今後これら遺伝子群の発現解析により、ヨウ素酸化反応に及ぼす環境因子の影響等について理解が深まることが期待される。

土壤環境におけるヨウ素酸化反応

福島第一原発から放出された放射性ヨウ素 (^{131}I) のおよそ半分は土壤に吸着したとされる (Landis *et al.*, 2012)。このように、土壤は一般にヨウ素を強く吸着するが、その吸着メカニズムの詳細は不明である。以前より、土壤を滅菌、乾燥、または燻蒸処理するとヨウ素の吸着が顕著に阻害されるため、ヨウ素の吸着には土壤中の微生物が直接または間接的に関与すると考えられてきた (Bors & Martens, 1992; Muramatsu & Yoshida, 1999)。また、最近のX線吸収微細構造 (XAFS) 解析より、土壤中ヨウ素は腐植質などの有機物とC-I結合を形成することが明らかとなっている (Yamaguchi *et al.*, 2010; Shimamoto *et al.*, 2011)。

筆者らは、土壤中のヨウ化物イオンがMCOによって酸化され、生成した分子状ヨウ素が腐植のような土壤有機物をヨード化し、吸着・蓄積するのではないかと考えた。これを証明するために、まず放射性のヨウ化物イオン ($^{125}\text{I}^-$) を用いたバッチ吸着実験を行った (Seki *et al.*, 2013)。その結果、ヨウ素の吸着はオートクレーブ滅菌の他に、嫌気処理、還元剤の添加、MCOの一般的な阻害剤である NaN_3 や KCN によっても強く阻害された。また、土壤中MCO活性 (ABTSを基質として測定) と土壤のヨウ素分配係数 (K_d) に高い相関があることもわかった。さらに、滅菌土壤

にQ-1株由来のヨウ素酸化酵素を添加するとヨウ素の吸着能が復帰した。XAFS解析より、ヨウ素酸化酵素は土壤中でヨウ化物イオンを有機態ヨウ素へ変換することも直接的に示された。*ioxA* のホモログは、海洋細菌のみならず土壤細菌 *Rhodanobacter denitrificans* 等のゲノムにもコードされており、これら細菌の一部では表現型としてヨウ素酸化能を示すことも確認されている (Shiroyama *et al.*, 2015)。以上の結果より、土壤微生物の生産するIoxAのようなMCOがヨウ化物イオンを酸化し、生成した分子状ヨウ素が土壤中の有機物と反応し固定化するというシナリオが考えられた。原発事故等により放出された放射性ヨウ素の挙動を考えた場合、このようなヨウ素の酸化・固定化は、地下水や農作物への放射性ヨウ素の移行を遅らせる働きがあると考えられる。今後、土壤をはじめとする陸圏環境中におけるIoxAの多様性や存在量を把握する必要がある。

ヨウ素酸化酵素の除菌剤への応用

最近筆者らは、ヨウ素酸化細菌の資源としての利用を目的とした応用研究にも着手している。ヨウ素酸化酵素の生成物である分子状ヨウ素は、種々の細菌、カビ、酵母、一部の細菌芽胞に対しても殺菌力がある。現在広く普及しているヨウ素系除菌剤はポビドンヨード (PVP-I) であるが、天然由来の酵素を利用した除菌剤も需要が伸びつつある。すでにペルオキシダーゼやハロペルオキシダーゼを用いた分子状ヨウ素の生産に関する報告があるが、これら酵素は過酸化水素を必要するため安全性に問題がある。一方、ヨウ素酸化酵素は酸素とヨウ化物イオンさえあれば分子状ヨウ素を生産可能なため、より安全で簡便な除菌システムとなり得る。筆者らはヨウ素酸化酵素とヨウ化物イオンからなる除菌システムの抗菌スペクトルを確認したところ、種々の食中毒細菌や酵母を5分以内に検出限界以下にまで除菌できた (Yuliana *et al.*, 2015)。また *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Geobacillus stearothermophilus* の芽胞に対する除菌効果をPVP-Iと比較したところ、ヨウ素酸化酵素の方が最大で7倍の優れた効果を持つことがわかった (図3)。そこで、ヨウ素の殺菌力の本体とされる非結合型の分子状ヨウ素 (いわゆる遊離ヨウ素) を定量したところ、ヨウ素酸化酵素は遊離ヨウ素をより多く発生できることがわかった。ヨウ素酸化酵素を用いた除菌システムは長期冷凍保存が可能で、マウスに対する LD_{50} も $2,000 \text{ mg kg}^{-1}$ 以上と安全性にも問題がないため、食品製造現場

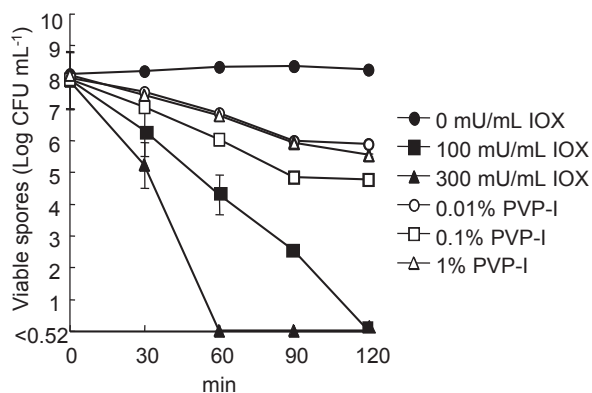


図3 Sporicidal activity of the iodide-oxidizing enzyme (IOX) system and povidone iodine (PVP-I) against *Bacillus subtilis* spores. The spores were incubated in 50 mM potassium phosphate buffer (pH 6.5) with either the IOX system or PVP-I. The system consisted of 10 mM KI and 100 or 300 mU mL⁻¹ of IOX. PVP-I was added at final concentrations of 0.01%, 0.1%, and 1%. Symbols represent the mean values obtained for triplicate determinations, and error bars indicate standard deviations.

等における今後の応用が期待される。

ヨウ素酸化酵素の人工色素脱色への応用

ラッカーゼのようなMCOは基質特異性が低く、種々のフェノール性化合物を酸化できる。このためラッカーゼを利用した繊維の漂白処理、パルプの脱リグニン化、色素脱色など様々な応用研究が行われている。現在、世界中で1万を超える色素が市販され、その量は年間80万トンに上る。このうち少なくとも10%が使用後に廃水を経て環境中に放出される。ほとんどの人工色素は難分解性で、動植物に対し毒性もある。工業用廃水から色素を除去する種々の物理化学的手法が提案されているが、コスト高などの問題がある。このため、微生物またはその酵素を用いた安価でエコフレンドリーな脱色技術の開発が求められている。ABTSやHOBtのようなメディエーター存在下で、ある種のラッカーゼは顕著に基質範囲を拡大できる(ラッカーゼ・メディエーターシステム)。筆者らは、ヨウ素酸化酵素による色素脱色を検討すると共に、新規メディエーターとしてのヨウ化物イオンの評価も試みた。

ヨウ素酸化酵素を用いて、代表的なアントラキノン系色素であるレマゾールブリリアントブルー(RBBR)の脱色を試みた。メディエーターが存在しない場合、ヨウ素酸化酵素はRBBRを脱色できなかったが、ABTSを添加すると10時間で50%程度脱色された。

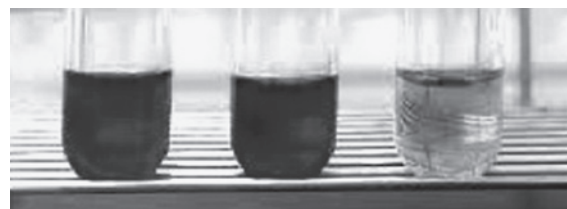


図4 A photograph taken after the decolorization of RBBR by the IOX-iodide system. Left and middle tubes indicate negative controls in which RBBR was incubated without IOX and without potassium iodide, respectively. In right tube, RBBR was incubated with both IOX and potassium iodide.

興味深いことに、ABTSの代わりにヨウ化物イオンを添加すると、90%以上の脱色が見られた(図4)。ヨウ化物イオンの添加効果は、アズ色素であるオレンジG、アミドブラック、メチルレッド、インディゴ系色素であるインディゴカルミンでも観察され、全ての色素において5時間以内に70~100%の脱色が可能であった。このようなヨウ化物イオンのメディエーター的な振る舞いは、カワラタケやヒラタケ由来の市販ラッカーゼでは全く認められなかった。以上のことから、ヨウ素酸化酵素はメディエーター存在下で種々の人工色素を脱色できること、また特にヨウ化物イオンをメディエーターとした際に優れた脱色能を示すことがわかった。これまでにヨウ化物イオンをメディエーターとした脱色システムの報告はない。ヨウ化物イオンは自然界に豊富に存在し、毒性がなく、かつ一般的な合成メディエーターに比べてはるかに安価である。またヨウ素酸化酵素は市販のラッカーゼに比べて耐塩性が高く、至適pH範囲も広いことがわかっていく。このため、ヨウ素酸化酵素は色素脱色のみならず、種々の工業利用の可能性を秘めており、今後の発展が期待できる。

おわりに

ここまで、天然ガス鹹水という特異な環境から分離された細菌の分類、生理、生態、生化学さらに応用的利用の可能性について述べてきた。筆者らが行った研究はほんの一例に過ぎないが、地球上にはまだまだ知られていない「資源化を待つ微生物」が多数存在することは疑いの余地がない。例えば筆者らは、トリヨードベンゼン骨格を持つ物質を還元的に脱ヨード化する微生物の集積・分離を進めている(Oba *et al.*, 2014)。脱塩素化細菌の分離と同様、このような微生物の分離も容易ではないが、レントゲン造影剤(トリヨードベ

ンゼン骨格を持つ) 廃液から貴重な資源であるヨウ素を回収し、リサイクルするのに役立つものと期待される。今後も「ヨウ素と微生物」をキーワードに、知られざる微生物の分離と資源化に貢献していきたいと考えている。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は産業技術総合研究所生命工学領域 鎌形洋一研究戦略部長、理化学研究所バイオリソースセンター微生物材料開発 大熊盛也室長および飯野隆夫研究員との共同研究成果に基づくものであり、ここに感謝の意を表します。また、本文中「共同研究者」とあるのは、元・学習院大学理学部化学科教授 村松康行博士ですが、本年7月、志半ばにしてご逝去されました。ヨウ素研究の世界的権威であった博士より生前頂戴した無数のご厚情、および研究上の貴重な議論とアイデアに対し、この場をお借りして心より御礼を申し上げます。

文 献

- Amachi, S. 2008. Microbial contribution to global iodine cycling: volatilization, accumulation, reduction, oxidation, and sorption of iodine. *Microbes Environ.* **23**: 269-276.
- Amachi, S., Kamagata, Y., Kanagawa, T. & Muramatsu, Y. 2001. Bacteria mediate methylation of iodine in marine and terrestrial environments. *Appl. Environ. Microbiol.* **67**: 2718-2722.
- Amachi, S., Kasahara, M., Hanada, S., Kamagata, Y., Shinoyama, H., Fujii, T. & Muramatsu, Y. 2003. Microbial participation in iodine volatilization from soils. *Environ. Sci. Technol.* **37**: 3885-3890.
- Amachi, S., Mishima, Y., Shinoyama, H., Muramatsu, Y. & Fujii, T. 2005a. Active transport and accumulation of iodide by newly isolated marine bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* **71**: 741-745.
- Amachi, S., Muramatsu, Y., Akiyama, Y., Miyazaki, K., Yoshiki, S., Hanada, S., Kamagata, Y., Ban-nai, T., Shinoyama, H. & Fujii, T. 2005b. Isolation of iodide-oxidizing bacteria from iodide-rich natural gas brines and seawaters. *Microbial. Ecol.* **49**: 547-557.
- Amachi, S., Kawaguchi, N., Muramatsu, Y., Tsuchiya, S., Watanabe, Y., Shinoyama, H. & Fujii, T. 2007a. Dissimilatory iodate reduction by marine *Pseudomonas* sp. strain SCT. *Appl. Environ. Microbiol.* **73**: 5725-5730.
- Amachi, S., Kimura, K., Muramatsu, Y., Shinoyama, H. & Fujii, T. 2007b. Hydrogen peroxide-dependent uptake of iodine by a marine *Flavobacteriaceae* bacterium strain C-21. *Appl. Environ. Microbiol.* **73**: 7536-7541.
- Arakawa, Y., Akiyama, Y., Furukawa, H., Suda, W. & Amachi, S. 2012. Growth stimulation of iodide-oxidizing α -*Proteobacteria* in iodide-rich environments. *Microb. Ecol.* **63**: 522-531.
- Bors, J. & Martens, R. 1992. The contribution of microbial biomass to the adsorption of radioiodide in soils. *J. Environ. Radioact.* **15**: 35-49.
- Ehara, A., Suzuki, H., Kanasaki, Y., Yoshikawa, H. & Amachi, S. 2014. Draft genome sequence of strain Q-1, an iodide-oxidizing Alphaproteobacterium isolated from natural gas brine water. *Genome Announc.* **2**: e00659-14.
- Fuge, R. & Johnson, C.C. 2015. Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. *Appl. Geochem.* **63**: 282-302.
- Iino, T., Ohkuma, M., Kamagata, Y. & Amachi, S. 2016. *Iodidimonas muriae* gen. nov. sp. nov., an aerobic iodide-oxidizing bacterium isolated from brine of a natural gas and iodine recovery facility, and proposals of *Iodidimonadaceae* fam. nov., *Iodidimonadales* ord. nov., *Emcibacteraceae* fam. nov. and *Emcibacterales* ord. nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* (in press).
- Kaplan, D.I., Denham, M.E., Zhang, S., Yeager, C., Xu, C., Schwehr, K.A., Li, H.P., Ho, Y.F., Wellman, D. & Santschi, P.H. 2014. Radioiodine biogeochemistry and prevalence in groundwater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **44**: 2287-2335.
- Küpper, F.C., Carpenter, L.J., McFiggans, G.B., Palmer, C.J., Waite, T.J., Boneberg, E.M., Woitsch, S., Weiller, M., Abela, R., Grolimund, D., Potin, P., Butler, A., Luther III, G.W., Kroneck, P.M., Meyer-Klaucke, W. & Feiters, M.C. 2008. Iodide accumulation provides kelp with an inorganic antioxidant impacting atmospheric chemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**: 6954-6958.
- Landis, J.D., Hamm, N.T., Renshaw, C.E., Dade W.B., Magilligan, F.J. & Gartner, J.D. 2012. Surficial

- redistribution of fallout ^{131}I in a small temperate catchment. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **109**: 4064-4069.
- Muramatsu, Y. & Yoshida, S. 1999. Effects of microorganisms on the fate of iodine in the soil environment. Geomicrobiol. J. **16**: 85-93.
- Muramatsu, Y., Fehn, U. & Yoshida, S. 2001. Recycling of iodine in fore-arc areas: evidence from the iodine brines in Chiba, Japan. Earth Planet. Sci. Lett. **192**: 583-593.
- Oba, Y., Futagami, T. & Amachi, S. 2014. Enrichment of a microbial consortium capable of reductive deiodination of 2,4,6-triiodophenol. J. Biosci. Bioeng. **117**: 310-317.
- O'Dowd, C.D., Jimenez, J.L., Bahreini, R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S.G. & Hoffmann, T. 2002. Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions. Nature **417**: 632-636.
- Seki, M., Oikawa, J., Taguchi, T., Ohnuki, T., Muramatsu, Y., Sakamoto, K. & Amachi, S. 2013. Laccase-catalyzed oxidation of iodide and formation of organically bound iodine in soils. Environ. Sci. Technol. **47**: 390-397.
- Shimamoto, Y.S., Takahashi, Y. & Terada, Y. 2011. Formation of organic iodine supplied as iodide in a soil-water system in Chiba, Japan. Environ. Sci. Technol. **45**: 2086-2092.
- Shiroyama, K., Kawasaki, Y., Unno, Y. & Amachi, S. 2015. A putative multicopper oxidase, IoxA, is involved in iodide oxidation by *Roseovarius* sp. strain A-2. Biosci. Biotechnol. Biochem. **79**: 1898-1905.
- Solomon, S., Garcia, R.R. & Ravishankara, A.R. 1994. On the role of iodine in ozone depletion. J. Geophys. Res. **99**: 20491-20499.
- Suzuki, M., Eda, Y., Ohsawa, S., Kanesaki, Y., Yoshikawa, H., Tanaka, K., Muramatsu, Y., Yoshikawa, J., Sato, I., Fujii, T. & Amachi, S. 2012. Iodide oxidation by a novel multicopper oxidase from the *Alphaproteobacterium* strain Q-1. Appl. Environ. Microbiol. **78**: 3941-3949.
- Wong, G.T.F. 1991. The marine geochemistry of iodine. Rev. Aquat. Sci. **4**: 45-73.
- Yamaguchi, N., Nakano, M., Takamatsu, R. & Tanida, H. 2010. Inorganic iodine incorporation into soil organic matter: evidence from iodine K-edge X-ray absorption near-edge structure. J. Environ. Radioact. **101**: 451-457.
- Yuliana, T., Ebihara, K., Suzuki, M., Shimonaka, C. & Amachi, S. 2015. A novel enzyme-based antimicrobial system comprising iodide and a multicopper oxidase isolated from *Alphaproteobacterium* strain Q-1. Appl. Microbiol. Biotechnol. **99**: 10011-10018.

Iodide-oxidizing bacteria
—From discovery to application—

Seigo Amachi

Department of Applied Biochemistry, Graduate School of Horticulture, Chiba University

Iodide-oxidizing bacteria are able to catalyze the oxidation of iodide ion (I^-) to molecular iodine (I_2), and they have been isolated from natural gas brine water containing very high concentrations (up to 1.2 mM) of iodide. They are aerobic heterotrophic bacteria in the class Alphaproteobacteria and are divided into two phylogenetic groups. One of the groups is most closely related to *Roseovarius mucosus*, whereas the other group is closely related to the Kordiimonadales and *Rhodothalassium salexigens*, with relatively low 16S rRNA gene identity levels of 89% to 91%. Iodide-oxidizing bacteria can also be enriched from natural seawater supplemented with iodide, because their I_2 tolerance is much higher than that of other heterotrophic bacteria in seawater. The enzyme catalyzing the oxidation of iodide (IOX) is an extracellular oxidase; it also has marked activity towards various phenolic compounds, including ABTS, syringaldazine, and 2,6-dimethoxy phenol. Further studies have revealed that IOX is a putative multicopper oxidase (MCO) but is phylogenetically distinct from other known bacterial MCOs such as CueO, CumA, CopA, and CotA. The fact that IOX has the highest catalytic efficiency (k_{cat}/K_m) for iodide among the known MCOs makes it a suitable candidate for a wide range of applications, including enzyme-based antimicrobial systems and decolorization of recalcitrant dyes.